

令和 3 年 5 月 24 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2019～2020

課題番号：19K22129

研究課題名(和文)単結晶酸化バナジウム超薄膜における超高速プロトニクスデバイスの創製

研究課題名(英文)Construction of ultra-fast protonic device using single crystalline VO<sub>2</sub> thin film

研究代表者

田中 秀和(Tanaka, Hidekazu)

大阪大学・産業科学研究所・教授

研究者番号：80294130

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 5,000,000円

研究成果の概要(和文)：究極的に小さいイオンであるプロトンに着目し、その強力な還元能と高速拡散に基づく新原理により、巨大動的物性制御の実現を目指し、パルスレーザー蒸着法により格子整合の良いTiO<sub>2</sub>(001)基板上において、VO<sub>2</sub>エピタキシャル単結晶超薄膜を作製し、通常バルク・薄膜とは異なる、数十マイクロメートルの広い領域において、4桁におよぶ抵抗の上昇を見出した。類似の水素誘起高抵抗化現象を示すSmNiO<sub>3</sub>薄膜において、Pt、Au/Tiの非対称二端子電極パターンを作製し、Pt触媒プロトンドーピング後に、大気中において電圧印加を行うことにより、薄膜試料中のプロトンを電氣的に拡散させ、メモリ効果を観測した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

水素イオンを効率的に利用し、機能材料中の電子、スピン、軌道、結晶構造を効果的に制御することにより、機能性酸化物の多様な相が制御でき、量子材料の新規創発機能デザインが可能となる。更に、その動的制御法の確立により、通常のエレクトロニクスでは困難な巨大応答エレクトロニクス、エネルギーデバイス適用が可能となる。通常の電子制御では不可能な巨大抵抗変調を示す新規エレクトロニクスなどの従来不可能であった広大な波及効果が期待される。その将来応用は、メモリ、センサ、機械学習デバイスなど、その波及効果は非常に大きい。

研究成果の概要(英文)：Vanadium dioxide (VO<sub>2</sub>) is a strongly correlated electron material that causes metal-insulator transition (MIT) near room temperature. Hydrogenate-electrochemical transistors using correlated electron materials indicate a new avenue for dramatic control in their physical properties. In this research, we investigated hydrogen diffusion ration and their transport behavior as a function of distance between Pt catalytic electrodes with micrometer order. It was found that the resistance changed order of magnitude even in 2μm-electrode gap. In the similar system of perovskite Nickelate, the electric-field-assisted hydrogenation and corresponding resistance modulation of SmNiO<sub>3</sub> thin-film resistors were systematically studied as a function of dc electric bias. An electric field, in addition to thermal activation, is demonstrated to effectively control the proton distribution.

研究分野：物性物理、酸化物エレクトロニクス

キーワード：プロトン エピタキシャル薄膜 ナノパターニング 相変化 第一原理計算

### 1. 研究開始当初の背景

遷移金属酸化物の相転移現象の利用により、巨大スイッチング、超高速動作、Moore の限界以下の微小サイズでの動作が可能な次世代メモリ創製が期待されている。例えば室温で 5 桁に及ぶ抵抗変化を伴う VO<sub>2</sub> を用いた電界効果トランジスタ研究はその代表的な研究例であり、IRDS (International Roadmap of Devices and Systems) 最新版等においても Beyond Moore デバイスとして期待されている。理研グループはイオン液体をゲートに用いて、表面に強力な電界印加により巨大な抵抗変化現象を報告しているが、IBM グループにより同現象は酸素欠損に起因する電子状態の変化との反論もなされている(Science 339 (2013) 1402)。活発な議論がなされている中、世界では従来の電子の制御にとどまらず、酸素イオンなどを利用したデバイス(イオントロンクス)によって巨大変調を利用しようとの試みが新たに始まっている。イオンを用いたデバイスは電子制御に比較し格段にスピードが遅くなる欠点を有すると考えられるものの、イオンドーピングは誘電体ゲーティングに比較し、多大なキャリアを導入できる可能性を有している。さらにそのユニークな動作(不揮発性、可塑性)は AI ハードウェア構築に資する神経機能を模倣する「ニューロモルフィックデバイス」として新たな用途が期待されている。ただしイオン液体を用いたイオントロンクスデバイスにおいては、界面での化学反応の未解明、イオン液体自体の非常に遅い電界応答性(数時間以上)、液体デバイスであることへの応用展開への障壁を有している。

### 2. 研究の目的

究極的に軽く、小さいイオンである H<sup>+</sup> (プロトン) に着目し、その強力な還元能と高速拡散に基づく新原理により、従来の電子制御系を超えた電界による巨大動的物性制御を実現する、新しい原理に基づく【酸化プロトンクス】デバイスを創製する。研究代表者は、代表的な電子相転移物質である酸化バナジウム (VO<sub>2</sub>) 高品質エピタキシャル超薄膜において、省電力で非常に巨大な電気物性を制御しうる新奇なデバイスを創製する。

### 3. 研究の方法

二酸化バナジウム (VO<sub>2</sub>) は室温近傍で金属-絶縁体転移 (MIT) を引き起こす強相関電子系材料である。VO<sub>2</sub> への不純物ドーピングは電気輸送特性と MIT 温度を劇的に変化させるため、基礎物性、及び応用両面での研究が盛んである。特に湿度雰囲気下でゲートバイアス印加による電気化学水素ドーピングは、アナログ的な抵抗減少を示し、動的な多値抵抗制御の新たな応用手法として示してきた。また、近年、Pt ナノ粒子を用いて高ドーピングに水素化された VO<sub>2</sub> は、モノクリニック VO<sub>2</sub> とは結晶構造が異なる絶縁化 HVO<sub>2</sub> となることが実験的に発見された。低ドーピングでの VO<sub>2</sub> の金属化、高ドーピングでの絶縁化の機構は明らかになっておらず、VO<sub>2</sub> から HVO<sub>2</sub> への構造変化を伴った H<sup>+</sup> の拡散速度、拡散長、及び結晶粒界による影響も未解明である。TiO<sub>2</sub> (001) 基板上のエピタキシャル単結晶 VO<sub>2</sub> 薄膜と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) 基板上の面内多結晶 VO<sub>2</sub> 薄膜において Pt 触媒電極間の距離 (μm 間隔) を変化させ水素化による抵抗変調を計測することにより、薄膜構造および拡散距離の影響を明らかにすることを試みた。

### 4. 研究成果

図 1 は 380K において、H<sub>2</sub> (5%) + Ar (95%) 雰囲気中で抵抗変化が飽和するまで水素化した VO<sub>2</sub> 薄膜の電気薄膜においては、10μm ギャップ試料において、これまで通常 VO<sub>2</sub> において報告されてきた絶縁相が金属化する様子が観測されるのに対し、2μm ギャップ試料においては全温度領域で絶縁化することが見出された。TiO<sub>2</sub> (001) 基板上の VO<sub>2</sub> 薄膜においては、10μm および 2μm ギャップ試料双方において全温度領域で絶縁化し、特に 2μm ギャップ試料において 3 桁近い抵抗上昇が観測された。単結晶状のエピタキシャル VO<sub>2</sub> 薄膜においては、数十 μm の領域に渡って高濃度にプロトンがドーピングされ絶縁化をもたらすことを見出した。図 2 に、水素ドーピングによる抵抗変調の時間依存性を示す。VO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> (001) と VO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) に比較においては、面内多結晶 VO<sub>2</sub> 薄膜に比して、単結晶 VO<sub>2</sub> 薄膜の方が、抵抗変調速度は速く、その変化率も大きい。また電極間距離が短いものほど、その速度および変化率は大きい。これらの結果より TiO<sub>2</sub> (001) 基板上の単結晶 VO<sub>2</sub> 薄膜においては、H<sup>+</sup> の拡散速度、拡散長が大きく効率的に HVO<sub>2</sub> が形成され大きな上昇がもたらさ

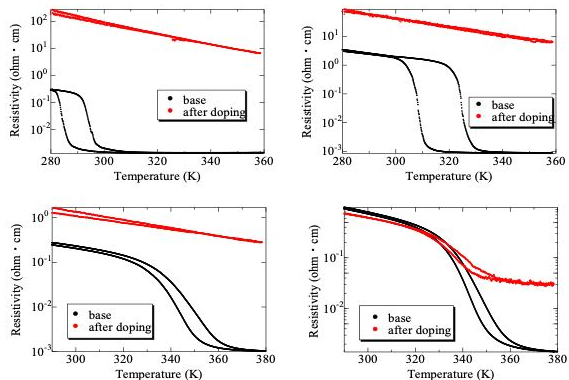


図 1 VO<sub>2</sub> 薄膜の電気抵抗の温度依存性の水素ドーピングによる変化

れることが示唆された。プロトンドーピング用の Pt 電極を付与した単結晶 VO<sub>2</sub> 薄膜結晶二端子デバイス構造に、複数の温度においてプロトンドーピン時間と電気抵抗変化の相関を評価し、活性化エネルギーを見積もりプロトニックデバイスの基礎パラメータを得ることを行った。また VO<sub>2</sub> におけるプロトンドーピングによる電子状態変化を第一原理密度汎関数計算 (GGA+U) により評価し、Nudged elastic band (NEB) 法によりプロトンの拡散経路・活性化障壁エネルギーを見積もった。

さらにプロトンドープデバイスの性能を定量的に評価可能とするために、非対称電極 (プロトン触媒ドープ用 Pt 電極および電気物性測定 Au 電極) を付与した 2 端子デバイスの作成法を、同様のプロトン誘起相変化を示すエピタキシャル Ni 酸化物薄膜確立した。パルスレーザー堆積法を用いて、SmNiO<sub>3</sub> 薄膜を作製し、フォトリソグラフィ及びスパッタリング法を用いてソース電極として Pt 電極を、ドレイン電極として Au/Ti 電極を、非対称二端子電極パターンを作製した。最後に室温・水素ガス雰囲気下で Pt 電極側にのみプロトンをドーピングした SmNiO<sub>3</sub> 薄膜プロトンレジスタを作製した (図 3(b))。図 3(c) に、チャンネルサイズ (電極間ギャップ長) L=2 μm, 最大印加電圧 V<sub>Max</sub> = 3 V, 電圧印加時間 Δt = 5 sec の条件での SmNiO<sub>3</sub> プロトンレジスタの電流 (I)-電圧 (V) 特性を示す。時計回りの I-V ヒステリシス曲線が得られ、Pt 電極付近に存在する正の電荷をもつプロトンの Pt 電極側から Au/Ti 電極方向への拡散に伴う不可逆的抵抗変調が見られた。すなわち、高抵抗なプロトンドープ SmNiO<sub>3</sub> (H-SmNiO<sub>3</sub>) 領域がチャンネル内に拡がることで素子全体の抵抗値が増加し、収縮することで抵抗値が減少する。制御パラメータに依存したメモリ効果の測定結果を基に、プロトン拡散に伴う H-SmNiO<sub>3</sub> 領域の拡大 (縮小) が抵抗変化をもたらすというモデルを立て (図 4(a))、プロトン拡散距離 (H-SmNiO<sub>3</sub> 領域面積) と抵抗変調度の相関関係を導出した。プロトン拡散前後での抵抗の差、すなわち抵抗変調度を ΔR とし、チャンネル内プロトン拡散と抵抗変調の関係を示すモデル式 (1) 式を得た。

$$\Delta R = A \frac{q}{k_B T} \exp\left(-\frac{E_a - \gamma V}{k_B T}\right) \frac{V \Delta t}{S} L^{-1} \quad (1) \text{式}$$

ここで、T: 動作温度、V: バイアス電圧、Δt: 電圧印加時間、S: 薄膜断面積、E<sub>a</sub>: 薄膜中のプロトンの温度拡散の活性化エネルギー、γ: 電界による活性化障壁変調パラメータ、L: 2 端子電極間距離、A: 比例係数である。L=2 μm のデバイスの実験結果のフィッティングより各パラメータを得、その値を用いて他のデバイスの特性の予測を試みた。図 4(b) は L=20 μm、V=2 V での抵抗変調の印加時間依存性結果と (1) 式で予想される抵抗変調の印加時間依存性を示す。印加時間の増加に伴う抵抗変調増加がチャンネル内プロトン拡散挙動から説明できた。

3 端子電界効果デバイスにむけて、TiO<sub>2</sub> 基板上エピタキシャル VO<sub>2</sub> 薄膜上に、化学的に安定な 2 次元原子層材料である六方晶窒化ホウ素 (hBN) を転写法により配置し、さらに強電界を印加することが可能なイオン液体を滴下したハイブリッドゲート電界効果トランジスタ構造を形成し、電界効果によるチャンネル抵抗変化を確認した。本研究では hBN-IL 複合ゲートデバイス (図 5) を作製し、物性評価を行った。ラマン分光測定と IL ゲーティング時の電子輸送特性評価を組み合わせることにより、hBN 挿入層による電気化学反応の抑制効果及びデバイス特性を明らかにした。

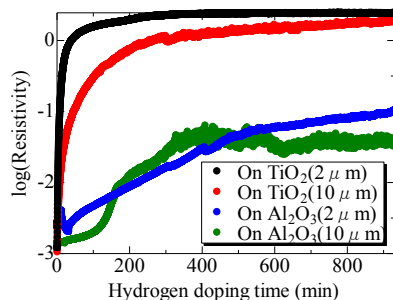


図 2 VO<sub>2</sub> 薄膜の水素ドーピングによる抵抗変化の時間依存性

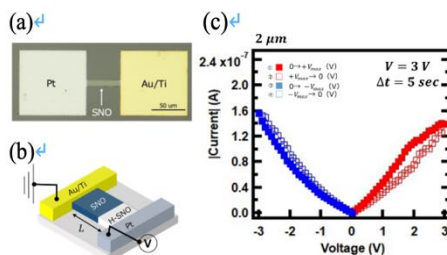


図 3 (a) SmNiO<sub>3</sub> プロトンレジスタの光学顕微鏡図及び (b) イメージ図 (c) SmNiO<sub>3</sub> プロトンレジスタの I-V 特性

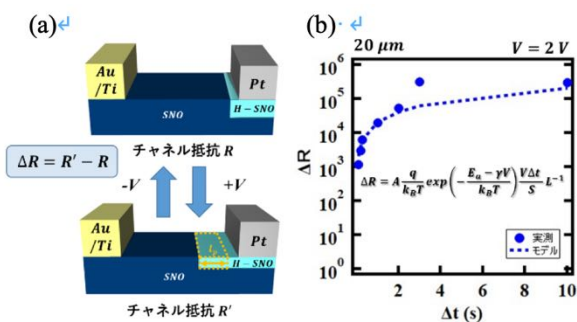


図 4 (a) SmNiO<sub>3</sub> プロトンレジスタのデバイス動作におけるプロトン拡散のイメージ図及び (b) 抵抗変調 ΔR の印加時間依存性

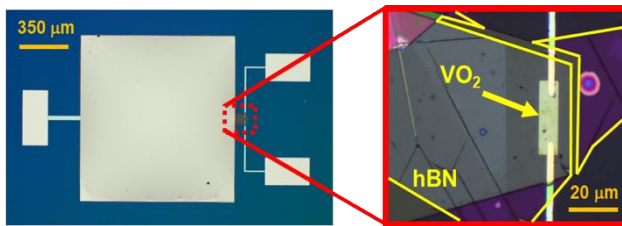


図 5 hBN-IL 複合ゲートデバイスの光学顕微鏡像

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 3件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 田中 秀和
2. 発表標題 相転移現象と酸化物ナノエレクトロニクス
3. 学会等名 強制的秩序とその操作に関わる研究グループ 第9回 研究会 -夏の学校-（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 TANAKA, Hidekazu, N. HATTORI, Azusa, YAMANAKA, Takashi, KAWAMOTO, Daiki, HAYASHI, Keiichiro
2. 発表標題 Control of electrical properties on transition metal oxide thin films via protonic-electronic coupling
3. 学会等名 The 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hidekazu Tanaka
2. 発表標題 Basic and Application of Electronic Phase Change Oxide the films
3. 学会等名 International Conference on Physics-2020 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山本 真人
2. 発表標題 原子層物質上へのVO <sub>2</sub> 薄膜成長と新奇トランジスタ応用
3. 学会等名 スパッタリングおよびプラズマプロセス技術部会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 野中 信、Umar Sidik、服部 梓、田中 秀和
2. 発表標題 非対称2端子電極を有するReNiO3プロトン駆動抵抗変調デバイスの作製とそのスイッチング特性
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

田中研ホームページ <a href="https://www.sanken.osaka-u.ac.jp/labs/bis/">https://www.sanken.osaka-u.ac.jp/labs/bis/</a>
--

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	佐藤 和則  (Sato Kazunori)  (60379097)	大阪大学・工学研究科・准教授    (14401)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------