

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 3 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2012～2014

課題番号：24684024

研究課題名(和文)単一の金属-絶縁体ドメイン壁における新奇伝導現象の開拓

研究課題名(英文)Current-induced effects in a single metal-insulator domain wall

研究代表者

守谷 頼 (Moriya, Rai)

東京大学・生産技術研究所・助教

研究者番号：30548657

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 19,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題ではナノ構造を用いて制御された単一の金属-絶縁体境界面において発現する新規の伝導現象の開拓を目指して研究をおこなった。3年間の研究の成果として、本研究では1)高品質単結晶ナノ細線の作製、2)無歪ナノ細線における単一の金属-絶縁体境界面の観測、3)金属-絶縁体境界面の電流駆動、を達成した。これらの手法の開拓により、今後さらに金属-絶縁体境界面と電子相関現象の物理と応用の発展が期待できる。

研究成果の概要(英文)：We explored the novel conduction phenomena in a single metal-insulator domain wall confined in oxide nanowire. Within the three-year project, we demonstrated following results. 1) Fabricate high quality single crystalline oxide nanowire using home built vapour transport growth system. 2) Stabilize a single metal-insulator domain wall in suspended nanowire structure. 3) Current-controlled motion of a single metal-insulator domain wall. These results open up new possibility to utilize metal-insulator domain wall for both fundamental science and technology.

研究分野：ナノ材料科学

キーワード：強相関電子系 酸化物 ナノ細線

1. 研究開始当初の背景

強相関電子系酸化物における、単一の金属-絶縁体ドメイン境界面(ドメイン壁)は1) ナノサイズの細線、2) 単結晶、3) 歪のかからない構造、の3つの条件を満たした時のみ観測される特殊な現象である。単一のドメイン壁においては、図1に示すように、伝導電子がドメイン壁を通過する際に生じる界面での熱電効果によって、ドメイン壁の近傍が電流の向きによって加熱または冷却される。このことは、十分に大きな熱電効果を生じる材料中においては、この局所熱電効果によって電流の流れる方向に沿ってドメイン壁を運動させることが実現可能であるということをしめしている。通常、相転移は試料全体を転移温度まで昇降温させることにより実現される。このため熱が外界に逃げやすくエネルギーのロスが大きい。これに対し、ドメイン壁駆動方式では局所的な熱電効果によってドメイン壁近傍だけを昇降温し、ドメイン壁を移動させるため低消費電力で相転移を制御することができるはずである。熱電効果の符号は電流の向きに依存するため(図1)、ドメイン壁は電流の向きに沿って移動する。金属-絶縁体相転移を電流の向きによって制御する独自のスイッチング機構の確立につながる。

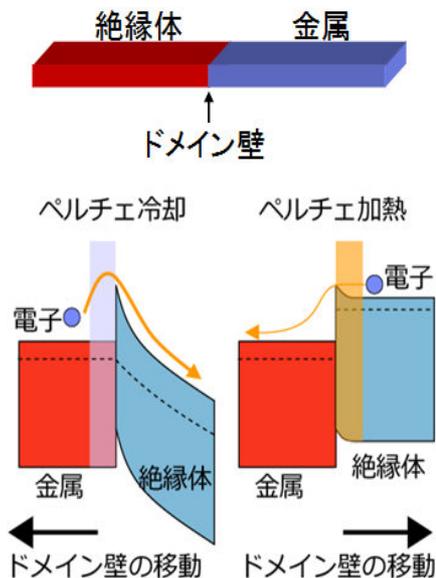


図1. 電流方向によるドメイン壁の運動制御

2. 研究の目的

本研究ではこの強相関電子系酸化物酸化バナジウム( $\text{VO}_2$ )の1次元ナノ細線を用いた、電流駆動による金属-絶縁体ドメイン壁の移動の実現と、さらにそのドメイン壁駆動を活用した新機能素子の創出を目的としている。

3. 研究の方法

(1) ナノ細線作製

単結晶  $\text{VO}_2$  細線の作製に関しては、Vapor

Transfer Growth(VTG)法を用いた。この方法は触媒反応を用いなくても酸化物ナノ細線を直接  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  基板上に作製できるという利点を持っており、 $\text{VO}_2$  ナノ細線だけでなく様々な酸化物単結晶ナノ細線の作製に有用であることが近年報告されている。 $\text{VO}_2$  のナノ細線の研究は海外のグループが先行しており研究を開始した当初日本では報告例がなかった。我々は図2に示すような VTG 装置を立ち上げ、さらにナノ細線作製技術の確立を行った。原料の  $\text{VO}_2$  粉末を、チューブ炉内でキャリアガス(アルゴン)を流しながら、 $1000^\circ\text{C}$  に加熱し蒸発させる。蒸発した  $\text{VO}_2$  はキャリアガスによって下流に流れ、下流の低温部に位置する  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  基板に到達した後、基板上に単結晶  $\text{VO}_2$  ナノ細線が自己形成的に成長する。結晶成長中の不純物の混入は結晶欠陥や不均一成長を促し、ドメイン壁の移動を妨げる欠陥の原因となりえるため、本研究では  $\text{VO}_2$  作製専用の VTG 装置を立ち上げた。

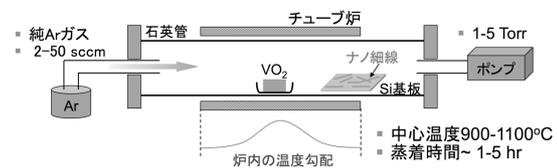


図2: 単結晶ナノ細線作製

(2) 単一ドメインの安定化

$\text{Si}$  基板上に作製された  $\text{VO}_2$  ナノ細線は表面の  $\text{SiO}_2$  と強く結合している。そのため結晶性成長後に基板の温度を降温する際に、基板との熱膨張の違いによりナノ細線には歪が導入される。そのため  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  基板上のナノ細線の金属-絶縁体転移の過程は図3に示すように複数の金属または絶縁体ドメインの生成とその拡大によるものとなる。この場合、多数のドメイン壁が細線中に存在するため、相転移は非常に複雑となり、その定量的な理解や電流によるドメイン壁の駆動の観測は困難となってしまふ。そのため研究では単一の金属-絶縁体ドメイン壁の安定化を目指し、歪のないナノ細線の作製を試みた。図4に示すような加工プロセスを用いてナノ細線下の  $\text{SiO}_2$  を取り除き、吊り橋型の構造のナノ細線を作製した。吊り橋型構造にすることにより歪を完全に取り除いたナノ細線を作製する

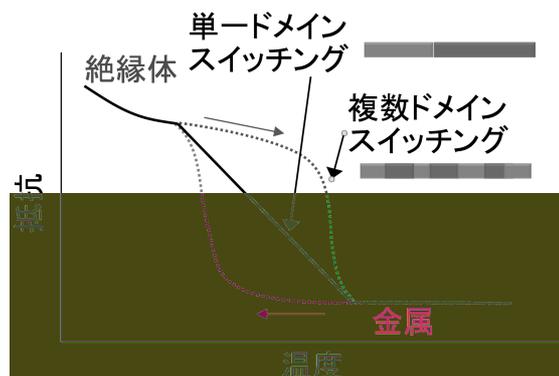


図3: ドメイン構造と金属-絶縁体転移の関係

ことが可能となる。図4においてまず  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  基板上に作製したナノ細線に、電子線描画と蒸着によって電極 (Au/Cr) の作製を行う。さらに、バッファードフッ酸(BHF)によって  $\text{SiO}_2$  を取り除くことによって、吊り橋型構造のナノ細線デバイスを作製した。BHF 処理後に基板をリンス・乾燥させる際に液体の表面張力によってナノ細線が破壊される恐れがあるため、乾燥には  $\text{CO}_2$  超臨界乾燥機または非常に表面張力の小さいヘキサンを窒素フローで乾燥させる手法を用いた。基板との接触による歪の影響を取り除くと単一ドメイン壁を安定化することができる。単一の金属-絶縁体ドメインデバイスとなっているかの確認をするために、ナノ細線の抵抗の温度依存性を測定する。図3には多数のドメインの核生成による金属-絶縁体転移時の抵抗の変化と単一ドメイン壁の注入と伝搬の場合の違いを示す。単一ドメイン壁の場合は、図中実線で示すようなヒステリシスを持たない変化を示す。

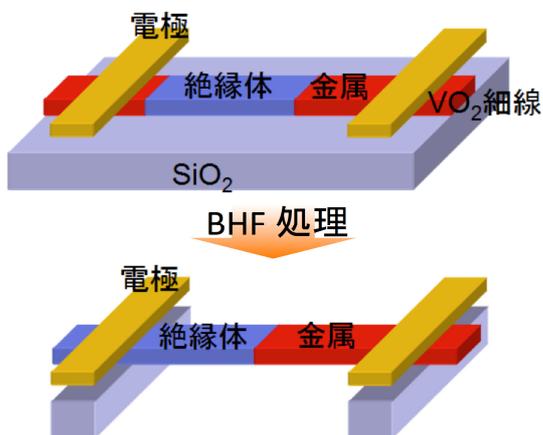


図4：吊り橋型構造による単一ドメイン構造

#### 4. 研究成果

##### (1) ナノ細線作製

図1で説明した計画に基づきナノ細線作製装置を立ち上げた。PC 制御によりチューブ炉内の真空度、温度、および Ar ガスの流量をコントロールしている。異なる条件でナノ細線を作製し、炉内の最高温度と最高温度での保持時間、およびそのときの Ar ガスの流量によってナノ細線が生成される量およびナノ細線のサイズが大きく変化することが分かった (図5)。これらより、最適条件下では高密度のナノ細線の作製が可能であることが分かった。成長温度とキャリアガスの流量により幅および高さが 100 nm から数  $\mu\text{m}$ 、長さは数  $\mu\text{m}$  から 200  $\mu\text{m}$  程度の直方体のナノ細線が制御よく作製できるといえる。

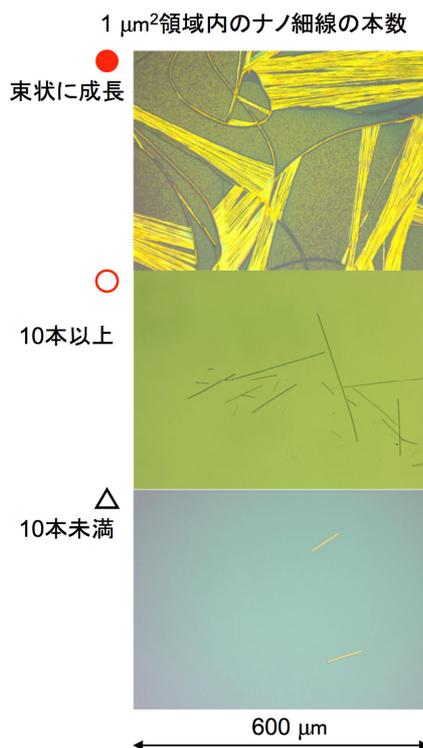


図5：成長条件によるナノ細線の形状制御

##### (2) 単一ドメインの安定化

作製したナノ細線の金属-絶縁体転移を光学顕微鏡により観測した。図6において、細線幅 1.4  $\mu\text{m}$  の  $\text{VO}_2$  を絶縁体の状態 (50  $^{\circ}\text{C}$ ) から昇温していった際の光学顕微鏡像を示す。ナノ細線の左にある赤と青の四角はガイドのために示している。作製直後のナノ細線は多数ドメインの生成とその拡張による絶縁体-金属への相転移が起こっていることが分かる。Si 基板上に作製された  $\text{VO}_2$  ナノ細線は表面の  $\text{SiO}_2$  に強く張り付いているため、強く歪を受けることが知られている。そのため作製直後の基板上的ナノ細線は図6 (a)に示すように複数のドメインの生成とその拡大によって相転移が起こる。この場合、多数のドメイン壁が細線中に存在するため、相転移は非常に複雑な過程を経由しその定量的な理解や電流によるドメイン壁の駆動の観測は困難である。そのため本研究課題ではバッファードフッ酸を用いて基板の  $\text{SiO}_2$  を取り除き吊り下げ構造の  $\text{VO}_2$  ナノ細線を作製した。

吊り下げ構造デバイスに加工した後、同様に光学顕微鏡によって金属-絶縁体転移を観測した結果を図6 (b)に示す。このときの細線の幅は 0.4  $\mu\text{m}$  である。吊り下げ構造のデバイスでは金属-絶縁体転移の様子が大きく異なっている。吊り下げ構造にする事によって単一ドメイン構造が安定となり、相転移が単一のドメイン壁の生成とその伝播による過程へと変化した様子が良く分かる。特に図3中で 55  $^{\circ}\text{C}$  の顕微鏡写真においては、絶縁体相において体積が増加したナノ細線が直線ではなく垂れ下がった状態になる、いわゆるバ

ックリング (Buckling) が観測されておりナノ細線の歪を取り除くことに成功したことを示している。

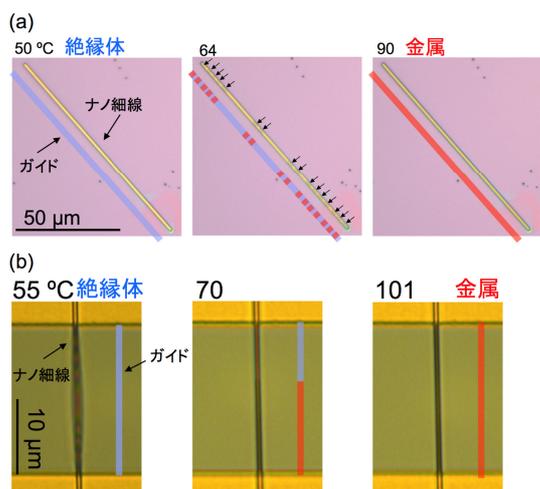


図6：ナノ細線構造による金属-絶縁体転移の違い。(a) 基板上 VO<sub>2</sub> ナノ細線。(b) 吊り橋構造ナノ細線。

(3) 抵抗検出による単一の金属-絶縁体ドメイン壁の運動

さらに、ナノ細線の金属-絶縁体転移の過程はその抵抗の温度特性によっても観測することが可能である。図7に作製した電気伝導用電極付きのデバイスの顕微鏡写真と、抵抗の log スケールでの温度特性を示す。作製したナノ細線は金属相から絶縁体相に転移する際に4桁の抵抗変化を示すことが分かった。これは非常に高い結晶性を持つ VO<sub>2</sub> ナノ細線が作製されていることをしめしている。

最後に我々は、抵抗の温度特性から多数のドメインの生成と単一のドメイン壁の伝搬による金属-絶縁体転移の違いを確かめた。SiO<sub>2</sub> 上のナノ細線の抵抗の温度依存性と、吊り橋型構造にしたナノ細線の温度依存性を図7(a)(b)に示す。図において、抵抗値は線形スケールでプロットしている。ナノ細線の幅はそれぞれ 0.5 μm および 0.4 μm である。図7(a)に示す SiO<sub>2</sub> 上のナノ細線においては多数ドメインの生成に起因する非常に非線形な抵抗の温度変化と、広い温度範囲にまたがるヒステリシスがみられる。一方図9(b)に示す吊り下げ構造デバイスにおいては低温側と高温側とでそれぞれ金属、絶縁体ドメインの生成、消滅に伴う狭いヒステリシスが存在し、その間にはヒステリシスのないほぼ抵抗が線形に変化する領域が存在する。この抵抗が線形に変化する領域が、単一ドメイン壁の伝搬による金属-絶縁体転移が起こっている領域である。この線形領域ではドメイン壁の位置は温度によって決定され、抵抗値によって数十 nm の精度でその位置を決定することができる。

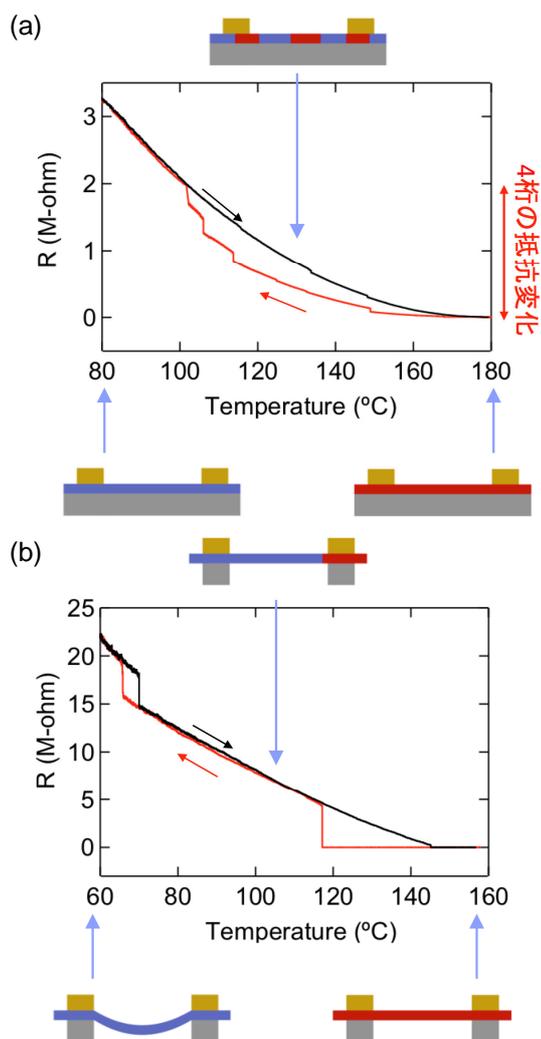


図7：(a) SiO<sub>2</sub> 基板上の VO<sub>2</sub> ナノ細線抵抗の温度依存性。(b) 吊り橋型構造のナノ細線の抵抗の温度依存性。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 0 件)

[学会発表] (計 0 件)

[図書] (計 0 件)

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

守谷 頼 (MORIYA, Rai)

東京大学・生産技術研究所・助教

研究者番号：30548657