

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 19 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25286058

研究課題名(和文) ナノスケール強相関電子相ドメインの相転移・動的・空間配列トータル制御

研究課題名(英文) Total control of the transition, dynamics and spatial configuration in nanoscale domains of strongly correlated electron materials

研究代表者

神吉 輝夫 (Kanki, Teruo)

大阪大学・産業科学研究所・准教授

研究者番号：40448014

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,200,000円

研究成果の概要(和文)：電子相転移により数桁にも及ぶ電気伝導変化を示す強相関電子系酸化物において、次世代エレクトロニクスの研究が活発に進められている。本研究では、従来ナノ空間上にランダムに自然発生していた個々の金属-絶縁体ドメインに対して、空間配置を人為的に精密制御できる方法論を確立してきた。また、電流・電圧バイアスにより、個々のドメインの相転移を制御し、ドメインの空間配列の違いにより大きく電気伝導特性を変化させることに成功した。

本研究の遂行により、微小エネルギーで高効率動作する多値スイッチング・メモリ応用やナノ電子相を操った回路等、新機能開拓に貢献できる成果である。

研究成果の概要(英文)：Research on next future electronics are actively conducted in strongly correlated electron materials with orders of magnitude change in conductance by electronic phase transitions. In this study, I have established the methodology for spatial control in Metal-Insulator domains randomly generating, which are elements of the transition. Furthermore, I controlled the transition of individual domains by applying current or voltage biases and succeeded in change of transport characteristics by controlling the domain configuration.

This achievement will contribute to realize new functional devices with low power consumption such as multi switching and memories.

研究分野：酸化物エレクトロニクス

キーワード：酸化物エレクトロニクス ナノテクノロジー 強相関電子 モット転移

1. 研究開始当初の背景

強相関電子系酸化物は、高温超電導や超巨大磁気抵抗効果、巨大金属-絶縁体転移等の特異な物性が発現する。これら魅力的な機能発現は、電子相関に由来した“電子相転移”(Mott 転移)が主役となっている。外部エネルギー(磁場・電場・温度)により、自ら大きく相を変化させる特徴を利用し、超高感度・高効率なセンサ・メモリ・スイッチング素子への応用が期待されている(2011年国際半導体技術ロードマップ等)。従来エレクトロニクス材料・デバイスの高性能化への追求は、単結晶化、不純物・欠損準位を極力抑えた高品質化を重視してきた。強相関エレクトロニクスにおいても同様の結晶工学的観点に立った研究に集中している。一方で、強相関電子系材料は、電子の多体効果により本質的に“電荷の斑”が存在し、全く性質の異なる電子相がナノスケールでランダムに相分離している。これは、高品質単結晶薄膜においても高効率な相転移制御を妨げる問題として内在していることを示している。この問題を解決するためには、“相転移が生じる空間最小単位であるナノドメイン”にピンポイントで外場を作用させることである。本研究では、数十~数百ナノサイズといわれている電子相ドメインと同等クラスのナノ微細化薄膜を作製し、個々のドメインに対し直接電流・電圧バイアスを印加できるようにし、電子相間の相互作用、及び電子相界面のナノ物性の解明によって高効率制御のための物理パラメータを見つける。微小外場によるナノ電子相「相転移」「動的移動」「空間配置」のトータル制御方法の確立と新たな機能の発掘を行うことによって、今後の電子材料・デバイス物性分野の発展に大きく貢献できる研究テーマであると考えた。

2. 研究の目的

酸化物のナノ微細加工技術の進展により、デバイスサイズを小さくすることによって、個々の電子集団の個性が観測できるようになってきた。その結果の一端として、一つの電子集団は、協調的に一次相転移を起こす空間最小単位を構成するドメインであることが示唆されている。相混合状態を、自然発生したアドレス空間とみなし個々のドメインの相転移制御が可能になれば、ナノ電子相ドメインをビットとする情報記憶、電子相配列を制御した電子相サーキット等、新規エレクトロニクスへの展開が開ける。しかしながら、従来の薄膜試料における電気伝導測定では、個々のドメインの個性は埋没し、全体を平均化した情報しか得ることができず、本来持つ電子相転移の最大の特徴を引き出すには至っていなかった。また、電子相ドメインの相転移・配置と電気伝導特性との対応関係は未だに分かっていない。

本研究の目的は、酸化物エレクトロニクス展開のキーとなる個々の電子相ドメインの

振る舞いに焦点を当て、典型的な遷移金属酸化物である二酸化バナジウム(VO_2)での研究を通して単一ドメインを自在に制御するための要素である「相転移」「動的移動」「空間配置」を中心に制御技術方法論の確立を行うことである。

3. 研究の方法

パルスレーザーデポジション法により、 VO_2 薄膜を作製し、ナノインプリント法を用いてナノ微細化技術によりデバイスを作製した。電子相ナノ物性モデル構築、及び単一ドメインの“相転移”、“動的”、“空間配置”の制御に必要な研究項目は、(I)微細化プロセスの深化:電子相ドメインの閉じ込め数を規定するためのナノインプリントモールド形状の最適設計と電極アライメント技術の発展。(II)電界効果電子相制御:ポイント電界トリガーによるドメイン相転移制御と物理モデル構築。(III)電子相界面制御:電子相界面状態を決定する物理パラメータの特定、及び界面と電荷流入による熱電効果の視点からの電子相ダイナミクス制御方法の確立を行う。各研究項目に適した装置・プログラムを開発し、実験を行った。

4. 研究成果

VO_2 は室温近傍で、金属-絶縁体相転移により数桁にも及ぶ抵抗変化を起こす材料であり(図1)、外場(熱、電気、光等)によって相転移を制御できることから、室温エレクトロニクス応用に向けた取り組みが多くの中研究者によってなされている。

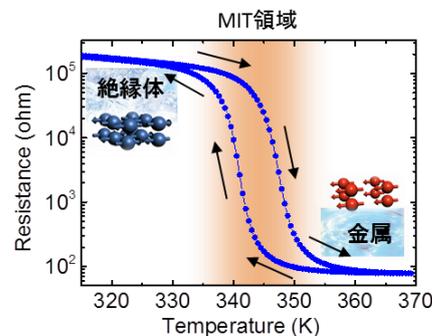


図1 VO_2 薄膜の抵抗の温度依存性

これまで、電子相ドメインの配置・相転移を観測するための空間物性計測と個々のドメイン相転移を評価する電気伝導測定は個別に行われてきた。両者の関係を完全対応付けるには、同時に両測定を行う必要がある。そこで、本研究で、 $\text{TiO}_2(001)$ 基板上に作製した VO_2 薄膜において、ドメインサイズがマイクロスケールにも及ぶことを発見し[論文④]、光学顕微鏡を用いて簡便にリアルタイムでドメインの観測ができ、顕微鏡下に配線済みのサンプルを置くことによって個々のドメインの振る舞いと電気伝導特性の同時観測が容易に行なえる装置を組み立てた(図2(a))。図2(b)には、温度上昇とともに金属ド

メインが生成する様子を示した。

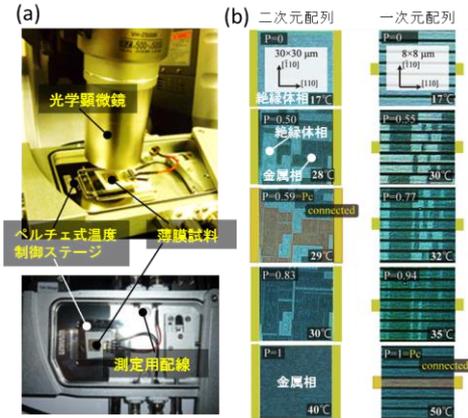


図2 (a)ドメイン挙動と電気伝導特性の同時評価システムセットアップ。(b)金属ドメインの生成の様子を観察した光学顕微鏡像。

ドメイン以上の大きな薄膜サイズでは、金属ドメインは、二次元的にランダムに出現するが、試料幅をドメインサイズ以下にしたマイクロワイヤー構造では、一次元的に出現する。これらのドメイン配列は、電気伝導特性を大きく左右する要素であることが、同時計測によってわかった。

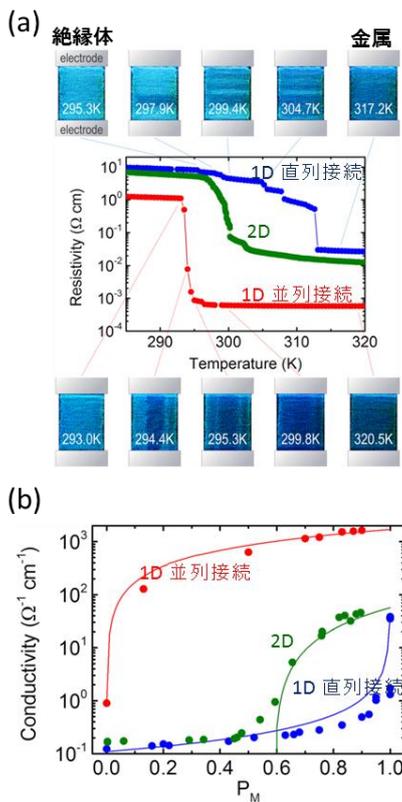


図3 (a)一次元ドメイン直列・並列配置の様子を観察した光学顕微鏡像と同時測定した3パターンドメイン配置(二次元:緑丸、一次元直列:青丸、一次元並列:赤丸)の電気伝導特性の温度依存性。(b)金属電子相の割合(P_M)と電気伝導率との関係。実線はそれぞれの理論曲線を示す。

図3(a)において、一次元配列した金属ドメインの発生の仕方に対する電気伝導特性の振

舞いを観てみる。一次元ドメイン配列においては、電極と平行に生成する場合(直列抵抗接続)と電極間を跨ぐ場合(並列抵抗接続)とが考えられる。直列抵抗接続における金属相ドメインの発生に対して、電気抵抗率は、温度上昇とともに徐々に段階的に減少していく。最後のボトルネックとなっている絶縁体ドメインの金属相転移に応じて一桁以上にも及ぶ急峻な相転移が起こっていることが確認できる。一方で、並列抵抗接続では、最初の金属ドメインが電極間を跨いだ瞬間に急峻で変化が大きい抵抗率の減少が起こっている。図3(b)は、光学顕微鏡像から見積もった金属相が占める割合(P_M)を横軸に、電気伝導度を縦軸にデータをプロットしたものである。同じ値の P_M においても、ドメインの配置・次元性によって電気伝導特性が大きく異なっていることが分かる。 P_M と電気伝導度との関係は、二次元薄膜においては、二次元サイトパーコレーションモデルに帰着できる。パーコレーションモデルは、ドメインの集合・分散状態を統計的に取り扱い、マクロな視点での機能性を評価できる理論である。電気伝導率評価においては、 P_M の関数として、 $\sigma(P_M) \propto (P_M - P_c)^t$ で表すことができる。 P_c は臨界浸透確率と呼ばれ、非浸透と浸透状態(金属ドメインの集合クラスターが電極間に跨いだ状態)の境界点における金属ドメインの割合を表し、臨界指数 t は相転移点近傍の伝導率の振る舞いを示す。二次元のサイトパーコレーションモデルでは、数値解析的に、 $P_c=0.59, t=1.4$ と求められており、理論曲線(緑線)は P_c を超えてからの実験値(緑丸)とほぼ完全に一致していることが確認できる。上記の2パターン(並列抵抗接続、直列抵抗接続)の一次元ドメイン配列における電気伝導率は、 σ_M, σ_I をそれぞれ、金属相、絶縁体相の電気伝導率とすると、並列抵抗モデル： $\sigma_p = \sigma_M P_M + \sigma_I (1 - P_M)$ 、直列抵抗モデル： $1/\sigma_s = P_M/\sigma_M + (1 - P_M)/\sigma_I$ 、で記述されるシンプルな抵抗器の等価回路で説明できる。実験値(赤丸、青丸)は、理論曲線(赤線、青線)と良い一致をしていることが分かる。

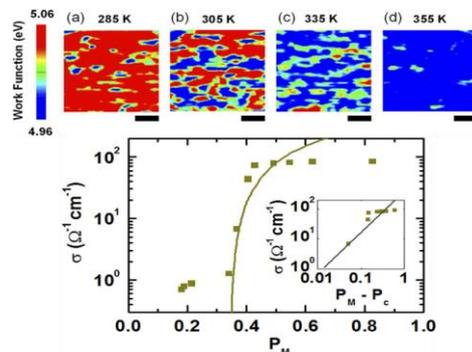


図4 (a)ケルビンフォースマイクロスコプ(KFM)像:青色が金属部、赤色が絶縁体部を示す。バーの長さスケールは100 nm。(b)KFM像から見積もった金属の割合(P_M)と電気伝導度プロット:2次元パーコレーション電気伝導を示す。

図 4(a)、及び(b)のナノドメインを持つ薄膜においても電気伝導計測を行ったところ同様のアナロジーが成り立つ結果を得た[論文③、⑦、⑧]。

ここまで、温度変化を通じて、金属ドメインの配置・相転移と電気伝導特性との関係を見てきたが、電氣的にドメイン相転移を制御することは、エレクトロニクス応用に向けて重要なことである。次の実験として、電界効果による抵抗変調の結果を示す。

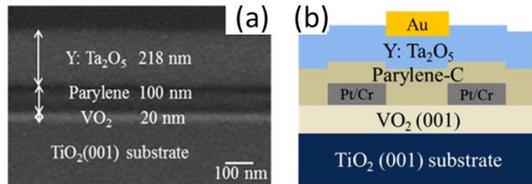


図 5 (a)単結晶 VO₂をチャネルとした Parylene/Ta₂O₅バイレイヤーゲート絶縁膜の電界効果トランジスタ(FET)の断面 SEM 像。(b)(a)に対応する FET 図

図 5(b)に電界効果トランジスタ (FET) の構造を示す。また、図 5(a)には、実際のデバイスの断面 SEM 像を示す。この FET を通して、ゲート電圧を印加しソース-ドレイン間抵抗を測定したところ、 $\Delta R/R$ が 0.2 % at $V_G=10$ V から 0.6 % at $V_G=30$ V の抵抗変調に成功した (図 6) [論文⑤]。

変化率はまだ小さいが、本結果は、将来、電界で金属・絶縁体ドメインの相転移を制御する基礎技術になっていくであろう。

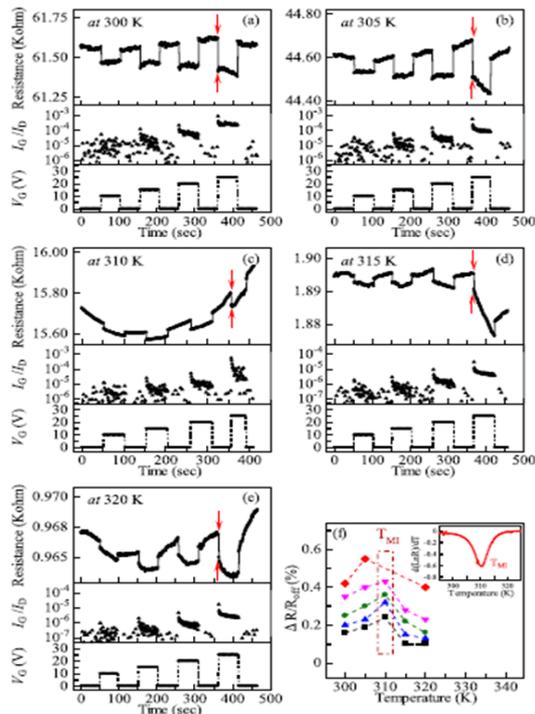


図 6 (a)-(e) 300K, 305K, 310K, 315 K, 320K におけるゲート電圧印加による抵抗変調の時間依存性。(f)ゲート電圧印加時 ($V_G=10$ V~30 V)での抵抗変化率($\Delta R/R$)の温度依存性。

ナノ電子相混合状態の魅力は、全く物性の異なる相が同一材料中に安定的に存在することである。酸化エレクトロニクス発展にとって重要なことは、この自然に与えられたアドレス空間を如何に利用するかである。個々の電子相ドメインの個性を重要視し、ナノ空間電子相の新規物性開拓、制御技術を確立することは、ドメイン間には相互作用が存在するのか？電子相界面の電子状態はどのようなになっているのか？というナノ空間に存在する未踏の問題に対しても結論を与え、電子相転移の究極の有効活用が期待される。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 9 件)

- ① N. Nicola, L. Pellegrino, T. Kanki, S. Yamasaki, H. Tanaka, A. S. Siri, D. Marre, Programmable Mechanical Resonances in MEMS by Localized Joule Heating of Phase Change Materials, 査読有, *Advanced Materials* **25**, 6430-6435 (2013).
- ② S. Yamasaki, T. Kanki, N. Manca, L. Pellegrino, D. Marre, Metal-insulator transition in free-standing VO₂/TiO₂ microstructures through low-power Joule heating, 査読有, *Applied Physics Express* **7**, 023201(4) (2014).
- ③ H. Takami, T. Kanki, H. Tanaka, Multistep metal-insulator transition in VO₂ nanowires on Al₂O₃(0001) substrates, 査読有, *Applied Physics Letters* **104**, 23104(4) (2014).
- ④ K. Kawatani, T. Kanki, H. Tanaka, Formation mechanism of a microscale domain and effect on transport properties in strained VO₂ thin films on TiO₂(001), 査読有, *Physical Review B* **90**, 054203(5) (2014).
- ⑤ T. Wei, T. Kanki, K. Fujiwara, M. Chikanari, H. Tanaka, Electric field-induced transport modulation in VO₂ FETs with high-k oxide/organic parylene-C hybrid gate dielectric, 査読有, *Applied Physics Letters* **108**, 053503(4) (2016).
- ⑥ T. Sasaki, H. Ueda, T. Kanki, H. Tanaka, Electrochemical gating - induced reversible and drastic switching in VO₂ nanowires, 査読有, *Scientific Reports* **5**, 17080(7) (2015).
- ⑦ A. Shon, T. Kanki, K. Sakai, H. Tanaka, D.-W. Kim, Fractal Nature of Metallic and Insulating Domain Configuration in a VO₂ Thin Film Revealed by Kelvin Probe Force Microscopy, 査読有, *Scientific Reports* **5**, 10417(7) (2015).
- ⑧ A. Shon, T. Kanki, H. Tanaka, D.-W. Kim,

Visualization of local phase transition behaviors near dislocations in epitaxial VO_2/TiO_2 thin films, 査読有, Applied Physics Letters **107**, 171603(4) (2015).

- ⑨ N. Manca, T. Kanki, H. Tanaka, D. Marre, L. Pellegrino, Influence of thermal boundary conditions on the current-driven resistive transition in VO_2 microbridges, 査読有, Applied Physics Letters **107**, 143509 (2015).

[学会発表] (計 40 件)

- ① T. Kanki, H. Tanaka, Design of metal-insulator transition characteristics in size- and aspect-controlled oxide thin films, 2013 EMN meeting, 2013 年 10 月 22 日 (北京, 中国) 【招待講演】
- ② T. Kanki, H. Tanaka, Design of electronic transport property through electronic phase manipulation in correlated electron materials, 3rd International Conference on Nanotek & Expo., 2013 年 12 月 2 日 (Las Vegas, US) 【招待講演】
- ③ 神吉 輝夫, VO_2 ナノワイヤーを用いた局所ペルチェ効果による金属-絶縁体相転移制御, 基盤研究 S 研究会「多自由度放射光 X 線二色性分光による強相関係界面新規電子相の研究」, 2014 年 7 月 14 日 (KKR ホテル熱海, 静岡) 【招待講演】
- ④ T. Kanki, T. Sasaki, H. Tanaka, Reversible and Memristive Modulation of Transport Property in VO_2 Nanowires by an Electric Field via Air Nano-Gap, IUMRS International Conference in Asia 2014, 2014 年 8 月 28 日 (福岡大学, 福岡) 【招待講演】
- ⑤ T. Kanki, Memristive metal-insulator switches in correlated electron oxide nanowires using electric field-induced redox reaction, 4th International Conference on Nanotek & Expo., 2014 年 12 月 1 日 (San Francisco, US) 【招待講演】
- ⑥ T. Kanki, H. Tanaka, Designing Transport Characteristics by Manipulating Metal-Insulator Domains through Oxide Nanostructures, The 18th SANKEN International Symposium, 2014 年 12 月 10 日 (コングレコンベンションセンター, 大阪) 【招待講演】
- ⑦ 神吉 輝夫, 走査型プローブ顕微鏡を用いた様々なナノ物性計測, 大阪大学 ナノテクノロジー設備共用拠点 分子・合成ナノプラットフォームセミナー, 2015 年 12 月 10 日 (大阪大学, 大阪) 【招待講演】
- ⑧ T. Kanki, Electrochemical gating-induced hydrogenation in oxide

nanowires at room temperature, EMN meeting on Titanium Oxide, 2016 年 3 月 27 日 (Honolulu, US) 【招待講演】

[その他]

<http://www.sanken.osaka-u.ac.jp/labs/bis/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

神吉 輝夫 (KANKI Teruo)

大阪大学 産業科学研究所 准教授

研究者番号 : 40448014

(2) 研究分担者

該当なし

(3) 連携研究者

該当なし