

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 29 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25790041

研究課題名(和文)鉄系酸化物の室温電子固体状態における電子相変化機能の実証

研究課題名(英文)Electric-field-induced phase transition in the charge-ordered state of LuFe2O4

研究代表者

藤原 宏平 (Fujiwara, Kohei)

大阪大学・産業科学研究所・助教

研究者番号：50525855

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：遷移金属酸化物が示す電子の相変化現象を取り入れたデバイスが次世代エレクトロニクスの担い手として期待されている。本研究では、室温で電荷秩序現象を示す鉄酸化物を用いて、高電界ストレス印加と静電キャリアドーピングによる電子相の電氣的制御を試みた。パルスレーザー堆積法で作製したLuFe2O4, YbFe2O4薄膜において、高電界ストレスによる電流スイッチング効果の観測に成功した。これら薄膜をチャネルとした電気二重層トランジスタを作製し、静電キャリアドーピングによる電気伝導度の変調を観測した。

研究成果の概要(英文)：Strongly correlated electrons in transition-metal oxides produce a rich variety of electronic phases including solid and liquid states of charges, spins and orbitals. These phases often compete with each other in a delicate balance, giving rise to dramatic phase changes upon application of external stimuli. In this work, the electric-field control of the electronic phases in charge-ordered LuFe2O4 was attempted. We observed a current switching effect in the 3D charge-ordered phase by applying an electric-field stress. By fabricating an electric-double-layer transistor structure, we also observed conductivity modulation due to electrostatic carrier doping.

研究分野：応用物性

キーワード：酸化物エレクトロニクス 抵抗変化メモリー 電界効果トランジスタ 酸化還元

1. 研究開始当初の背景

遷移金属酸化物中で電子の集団が形成する多彩な「電子相」(例えば、電子固体・液体・液晶)は、微妙なバランスの下でしばしば競合し、外場の印加により劇的な相変化を引き起こす。この電子の相変化に付随する巨大応答を利用したデバイスが次世代エレクトロニクスの担い手として囑望されている [H. Takagi and H. Y. Hwang, *Science* **327**, 1601 (2010)]。電子相制御のアプローチとして、超巨大磁気抵抗効果に代表される磁界に加え、デバイス動作に適した電界印加の手法において近年著しい進展が得られ、応用への期待が加速している。高電界ストレス印加による電荷秩序状態の融解 [S. Lee *et al.*, *Nature Materials* **7**, 130 (2008)] や電界効果ドーピングによる絶縁体 - 金属転移 [S. Asanuma *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 142110 (2010)] など、電子相変化ならではの現象をデバイスへと取り入れることが出来れば、半導体エレクトロニクスの枠組みを超えた革新的デバイスの創出が可能となる。しかし、電子固体状態(絶縁体)は一般に室温より低い温度領域で発現するため、室温での電界誘起相変化の報告は二酸化バナジウム VO_2 などごくわずかな物質に限られている [M. Nakano *et al.*, *Nature* **487**, 458 (2012)]。この様な背景の下、新たな候補物質の登場が強く求められている。

2. 研究の目的

本研究では、室温での電子相変化を可能にするユニークな電子状態として、層状鉄酸化物 LuFe_2O_4 が示す高温電荷秩序を取り上げる。本系の電子状態は、Fe 三角格子層内で Fe イオン間 ($\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+} = 1:1$) に生じる電荷・スピンフラストレーション(三角関係)によって特徴付けられる。電荷間のクーロン反発とフラストレーションの協奏の結果、特異な長周期電荷秩序が ~ 500 K 以下で安定化する。本物質に関する研究の多くはこれまで、電荷・スピンフラストレーションに関する基礎物性研究であったが、最近に入り、外場による相制御の可能性に着目した研究がバルク単結晶や焼結体試料において展開されるようになった。本研究では、これらに先駆け、薄膜構造において、電界による電荷秩序相から無秩序導電相への電子相変化を観測し、電子相変化デバイスのプロトタイプとして発信することを目指す。

3. 研究の方法

電荷秩序相から無秩序導電相への電子相変化を誘起する手法として、高電界ストレス印加と静電キャリアドーピングに着目し、両実験を可能にする二端子および三端子デバイス構造を作製することをプロジェクトの出発点とする。

(1) 薄膜合成と素子加工プロセスの確立

c 軸配向 LuFe_2O_4 薄膜上に金属電極を配置した平面型二端子構造を構築する。研究開始時点で高電界印加により電流スイッチング効果を示すことは確認できているため、動作原理の解明に意識を置いた試料作製を行う。具体的には、電極間距離・幅をパラメータとし、 $1\text{-}100\ \mu\text{m}$ スケールの素子を系統的に作製する。電極界面での酸化層の形成は、酸素イオン拡散などによる外因的な電気伝導変化につながるため、容量測定などで逐次界面を評価した上でプロセスの最適化を行う。 LuFe_2O_4 薄膜はイットリア安定化ジルコニア(111)基板上にパルスレーザー堆積法により作製する。デバイス加工には、所属研究室で蓄積のある Fe_3O_4 系のプロセスを参考に、フォトリソグラフィと Ar ミリングを用いる。金属電極は電子ビーム蒸着法 (Au, Pt, Ti など) により作製する。

(2) 電流スイッチング効果の評価

焼結体試料を用いた実験から、スイッチングに必要な閾電界の温度依存性が電荷密度波のデピンングに類似した振る舞いを示すことが報告されている [*Applied Physics Letters* **98**, 102102 (2011)]。 LuFe_2O_4 の電荷秩序は 320 K 以下で、Fe 三角格子の層内(二次元)から層間方向(三次元)へと広がるため、電荷の集団励起がスイッチング機能発現の本質であれば、この転移点近傍で閾電界に何らかの異常が生じると期待される。 c 軸配向 LuFe_2O_4 薄膜の面内での電流スイッチング効果を温度の関数として詳細に調べ、スイッチングの起源について検討する。

LuFe_2O_4 の関連化合物として、希土類イオンを置換した REFe_2O_4 ($\text{RE} = \text{Y, Ho, Er, Tm, Yb}$) が同様の電荷秩序を示すことが知られている YbFe_2O_4 薄膜を合成し、電流スイッチング効果が本物質系に共通の性質であるかを検証する。

(3) 電気二重層トランジスタを用いた静電キャリアドーピング

REFe_2O_4 薄膜上にゲート絶縁体、ゲート電極を積層し、電界効果によるキャリアドーピングを試みる。ゲート絶縁層形成にポイントを絞ることで効率的に実験を進め、トランジスタ動作の早期実現を図る。電子密度が高い電荷秩序相に対して有効なキャリアドーピングのアプローチとして、イオン液体を用いた電気二重層トランジスタ構造を採用する。一方で、イオン液体が薄膜試料表面に誘起する強電界に由来して、酸素イオン拡散などの化学変化が誘起される懸念もある。 REFe_2O_4 系よりも試料作製歩留まりの高い $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ を用いることで、Fe 系酸化物電気二重層トランジスタの基本的性質に関する知見を蓄積する。

4. 研究成果

(1) マイクロメートルスケールに加工した LuFe_2O_4 薄膜において、電流スイッチング効果の観測に成功した。電流電圧特性の温度依存性から、急峻な電流スイッチング効果が三次元電荷秩序相に特有の性質であること、この温度領域で電荷密度波のデピニングと同様の閾電界温度依存性が得られることを明らかにした。また、同様の振る舞いを YbFe_2O_4 薄膜においても観測し、電流スイッチング効果が本物質系の電荷秩序相に共通の性質であることを明らかにした。

整備した電流スイッチング評価システムを用いて Mn 系酸化物に対し同様の実験を行い、電流スイッチング効果の温度依存性から、電荷秩序転移温度を決定した(発表論文)。

(2) YbFe_2O_4 薄膜をチャネル、イオン液体 DEME-TFSI をゲート絶縁層とした電気二重層トランジスタ構造を作製した。静電キャリアドーピングにより数%の電気伝導度変調を観測したが、上述の電流スイッチング効果に比べると数桁小さい変化に留まった。空間不均一な電子相分離の形で導電相が誘起されている可能性を検討し、電子線リソグラフィーを用いたサブミクロン素子作製に向けた予備実験を行った。

(3) 当初計画にはなかった展開として、 $\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ 電気二重層トランジスタにおいて電界印加に伴いチャネル伝導度が不揮発的に変化する現象を見出した。種々の実験から、薄膜最表面での酸素組成変化がその起源であることが示唆され、メカニズムとして電気二重層の強電界による酸素イオン拡散を提案した。また、磁気抵抗も同様に不揮発的に変調できることを示した(発表論文)。さらに、Zn 組成依存性を評価したところ、低 Zn 組成では酸化還元の効果優勢である一方、高 Zn 組成では静電キャリアドーピングが支配的であることが分かった(発表論文)。これらの結果は本プロジェクトで目指した電界誘起電子相変化とは方向性は異なるが、酸化物に対する新たな物性制御手法として興味深い。電気二重層トランジスタの新たな機能として、他の物質系へと展開していきたい。

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5件)

T. Ichimura, K. Fujiwara, and H. Tanaka, Dual field effects in electrolyte-gated spinel ferrite: electrostatic carrier doping and redox reactions, *Scientific Reports* **4**, 5818-1-5 (2014). [査読有]

DOI:10.1038/srep05818

H. Tanaka, H. Takami, T. Kanki, A. N. Hattori, and K. Fujiwara, Artificial three dimensional oxide nanostructures for high performance correlated oxide nanoelectronics, *Japanese Journal of Applied Physics* **53**, 05FA10-1-10 (2014). [査読有]

DOI:10.7567/JJAP.53.05FA10

S. Asthana, K. Fujiwara, and H. Tanaka, Electrical switching to probe complex phases in a frustrated manganite, *Solid State Communications* **187**, 64-67, (2014). [査読有]

DOI:10.1016/j.ssc.2014.02.014

K. Fujiwara, T. Ichimura, and H. Tanaka, Nonvolatile transport states in ferrite thin films induced by field effects involving redox processes, *Advanced Materials Interfaces* **1**, 1300108-1-6 (2014). [査読有]

DOI:10.1002/admi.201300108

K. Horiba, K. Fujiwara, N. Nagamura, S. Toyoda, H. Kumigashira, M. Oshima, and H. Takagi, Observation of rebirth of metallic paths during resistance switching of metal nanowire, *Applied Physics Letters* **103**, 193114-1-3 (2013). [査読有]

DOI:10.1063/1.4829469

[学会発表](計16件)

K. Fujiwara and H. Tanaka, Gate-induced nonvolatile changes in the transport properties of spinel ferrite thin films, International Union of Materials Research Society-International Conference in Asia 2014, C11-028-006, Fukuoka, Japan, Aug. 28, 2014.

K. Fujiwara, K. Okada, A. N. Hattori, and H. Tanaka, Growth of Complex Nanostructures of Metal Oxides Using a Shadow Effect (Invited), International Union of Materials Research Society-International Conference on Electronic Materials 2014, F1-IT-0009, Taipei, Taiwan, Jun. 13, 2014.

K. Fujiwara, T. Ichimura, T. Hori, and H. Tanaka, Tuning the Transport Properties of Ferrite Thin Films by Electric-Double-Layer Gating (Invited), 23rd Annual Meeting of MRS-Japan, International Symposium, E-110-003, Yokohama, Japan, Dec. 2013. K. Fujiwara, T. Hori, and H. Tanaka, Current Switching Effect in the Insulating Charge-Ordered States of

Layered Ferrite Thin Films, 2013 Materials Research Society Fall Meeting R10.21, Boston, MA, USA, Dec. 4, 2013.

K. Fujiwara, T. Ichimura, T. Hori, and H. Tanaka, Control of Magnetotransport Properties of Zinc Ferrite Thin Films via Reversible Electrochemical Reactions, 2013 Materials Research Society Fall Meeting P3.04, Boston, MA, USA, Dec. 3, 2013.

K. Fujiwara, T. Hori, and H. Tanaka, Electric-Field-Induced Phase Transition in Charge-Ordered LuFe_2O_4 Thin Films (Invited), 21st International Conference on Composites/Nano Engineering, Session 7b, Tenerife, Spain, Jul. 2013.

藤原 宏平, 遷移金属ナノ構造の酸化還元を利用した抵抗変化デバイス (講演奨励賞受賞記念講演), 第74回応用物理学会秋季学術講演会 18a-D3-1(同志社大学、京田辺市 2013年9月)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

藤原 宏平 (FUJIWARA, Kohei)
大阪大学・産業科学研究所・助教
研究者番号: 50525855