

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 28 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：25800178

研究課題名(和文) 3d遷移金属酸化物のナノ超構造化技術構築と巨大磁気応答性評価

研究課題名(英文) Development of nanofabrication technique for 3d transition metal oxide and investigation their novel property

研究代表者

服部 梓 (Hattori, Azusa)

大阪大学・産業科学研究所・助教

研究者番号：80464238

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)：金属酸化物のナノ構造化による高機能創出を目的として、対象物質の成長位置、形状、サイズを3次元方向全てで精確に制御して作製する独自ナノ超構造創製技術「3次元ナノテンプレートPLD法」を確立した。金属-絶縁体転移(MIT)に伴う伝導度と相状態を解明するために、THz時間領域分光(THz-TDS)を計測手法としてLPCMOのTHz伝導度を求めた。得られたTHz伝導度スペクトルから、MIT過程の定量的な伝導度変化と相状態の割合変化と併せて導出することに成功した。イオン液体をゲート絶縁層に用いたLPCMO電界効果トランジスタ構造において、静電的キャリアドーピング効果でMIT特性のチューニングに成功した。

研究成果の概要(英文)：A novel nanofabrication technique, namely 3D nanotemplate pulsed laser deposition, that can typically be useful for metal oxides has been developed. This method enables the production of size-adjustable and extremely small functional oxide nanostructures with a high packing density over a large area, with high controllability of their shape, location, and alignment. We have established the reliable technique by proposing a model for the THz conductivity obtained from THz-TDS and succeeded to investigate the transport dynamics through the insulator-metal transition (IMT) for an (La,Pr,Ca)MnO₃ (LPCMO) film sample. To describe the THz conductivity behavior, we have proposed the insulator-metal composite model. This model enabled us to concurrently estimate dc conductivity and population of metal and insulator domains through IMT. On an electric double layer transistor utilizing LPCMO film, modulation of the IMT property of LPCMO was realized through the electrostatic effect.

研究分野：ナノ構造科学

キーワード：3次元ナノ構造 強相関金属酸化物

1. 研究開始当初の背景

3d 遷移金属酸化物は、超室温強磁性半導体性、超巨大強誘電性など、巨大物性を示す魅力的な物質系材料群であり、MRAM, ReRAM, FeRAM など次世代不揮発性メモリとして有望視されている。情報通信分野の消費電力は爆発的に増大し、従来のシリコン CMOS 技術に立脚した半導体エレクトロニクスは、超高集積、超高速、超省エネルギー化(不揮発性)に対して、集積回路の微細化も限界に達しつつあり 2018 年にはその性能限界が明らかになりつつある。これに対応する新しい物理・デバイス概念、いわゆる Beyond CMOS が求められ、シリコンに代わる強磁性・強誘電性体などの機能性酸化物、磁性化合物体などの新物質の探索が活発に行われている。機能性材料群で、既存の CMOS と同様に位置・形状を 3 次元的に制御したナノサイズの規則構造が達成され、その優れた機能をエレクトロニクスとして制御できれば、次世代新奇超省電力ナノエレクトロニクス実現への大きなブレークスルーが期待できる。しかし、遷移金属酸化物は難加工性物質であり、10 μm サイズ程度の大きなサイズの薄膜としての機能が主として評価されてきており、デバイス化の必須要素であるナノ領域における超微細・超高集積化などの観点が不足している。金属酸化物のナノ構造化には、シリコン技術で用いられる微細化技術は適応できず、また薄膜成長法などの構造作製手法をナノ構造体の創出に展開するには原理的な限界があり、現段階では金属酸化物のナノ構造化要素技術は確立されていなかった。

2. 研究の目的

金属酸化物系で Beyond CMOS の新原理ナノエレクトロデバイスを実現化するためには、ナノ構造の作製、ナノ物性の理解・物性制御法の確立が必須である。数十 nm スケールまで微細化された遷移金属酸化物では、d 電子同士の強い相互作用の結果産み出されるナノスケールでの電子相分離現象(1-100 nm)を、デバイス機能増幅原理として新たに取り入れることができる。ナノ構造化は微細化のみならず、高機能の創出への極めて有効なアプローチである。物質をナノ化することで、通常バルク・薄膜デバイスでは平均化・相殺され観察できなかった物質本来の機能が発現・増大し、その優れた機能を制御しデバイス化が出来れば、材料のポテンシャルを最大に引き出したナノエレクトロデバイスが実現する。

そこで本研究では、

(1)10nm レベルのナノスケールで望みの物質の空間的配置と次元性を任意に制御した酸化物ナノ超構造の形成を実現し、従来困難であった 3 次元ナノ構造体制御およびその学理を構築する。

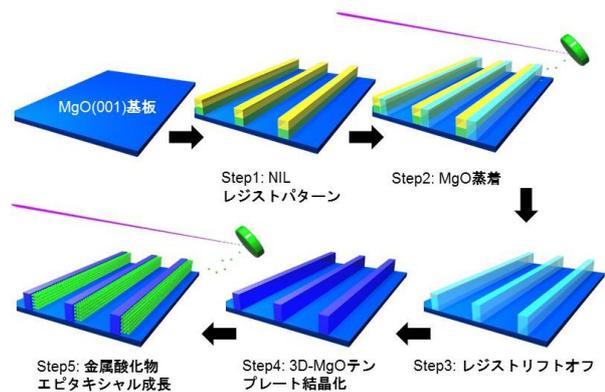
(2)電気伝導、磁気抵抗効果評価などのナノ超構造体の基礎物性評価、デバイス機能評

価を通じて、デバイスサイズと機能(増幅)特性の相関を明らかにする。

(3)上記(1)、(2)で得た知見を基に、材料の持つポテンシャルを最大限に発揮できる構造をデザイン、作製し新奇省エネルギーナノデバイスのデモンストレーションを行う。を研究目的に掲げ、遷移金属酸化物の構造的・物理学的知見をナノ構造創製へとフィードバックし、材料の最大ポテンシャルの顕現化を行い、ナノ構造科学の学理構築を試みた。

3. 研究の方法

位置・形状制御可能なトップダウン技術である ナノインプリントリソグラフィ



(nanoimprint lithography: NIL)とボトムアッププロセスであるパルスレーザー堆積法(pulse laser deposition: PLD)による薄膜結晶成長技術を融合させた独自の 3 次元(3D)ナノ構造作製技術である「3D ナノテンプレート PLD 法」(図 1)をもちいて、巨大電界・磁場・光応答を示すマンガン酸化物を対象とし、従来のサイズ制御限界(~50 nm)を超えた 10 nm 級のサイズで空間的配置と次元性を人工的に制御した酸化物ナノ構造の形成を行った。作製したナノ超構造体の伝導特性評価を、光分光法、電気伝導測定法によって行った。更に電界効果トランジスタデバイス構造を作製し、デバイス機能評価を行った。

4. 研究成果

(1) 10 nm 級サイズをもつ高品質金属酸化物ナノ構造体創製

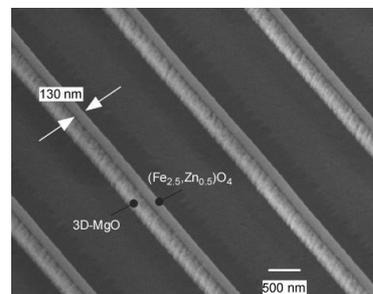


図 2 3D ナノテンプレート PLD 法で作製した Fe_{2.5}Zn_{0.5}O₄ エピタキシャルナノ細線構造。

独自技術 3D ナノテンプレート法で、成長

条件を最適化することで、線幅を 20 nm から自在に制御した室温強磁性半導体 $(\text{Fe,Zn})_3\text{O}_4$ (FZO)ナノ細線構造の作製に成功した(図 2)。基板表面とターゲット面に角度をつけた傾斜 PLD 蒸着によって、FZO は 3D-MgO の側面である(010)面から優先的に面内方向にエピタキシャル成長する。断面 TEM 観察により、FZO(010)[010]/MgO(010)[010]の結晶関係を確認しており、FZO は 3D-MgO とその側面で原子レベルで良好な面内ヘテロ界面をもち、均一な FZO 細線が形成されていることを確認した(論文 ,)。

(2) ナノ電子相物性評価

巨大磁気抵抗効果を発現する $(\text{La,Pr,Ca})\text{MnO}_3$ (LPCMO)では、ナノ相分離したドメイン状態が巨大応答の本質を担っており、強相関領域で数十-数百 nm サイズの強磁性金属相・電荷秩序絶縁体相の電子相が共存することが報告されている。光と電波の中間の周波数をもつテラヘルツ(THz)波を用いた THz 時間領域分光(THz-TDS)計測により、LPCMO の MIT 過程の伝導ダイナミクス解明に取り組み、定量的な伝導度変化と相状態の割合変化の導出法の確立に成功した。

THz-TDS 測定では、再生増幅されたチタンサファイアレーザーからの光を試料に入射し、その透過波の時間応答を測定した。パルスレーザー堆積法で MgO(001)基板にエピタキシャル成長させた $(\text{La}_{0.275}\text{Pr}_{0.35}\text{Ca}_{0.375})\text{MnO}_3$ 薄膜試料とリファレンスとして MgO 基板に対し、 $T = 10\text{-}250$ K の温度領域、 $\omega = 0.5\text{-}3.5$ THz の周波数領域で THz-TDS 測定を行い、LPCMO 薄膜の THz 伝導度を求めた。昇温過程の LPCMO 薄膜の THz 伝導度スペクトルでは、温度の上昇に伴い伝導度が低下し、系の金属から絶縁体へと転移したことを確認した。金属、絶縁体両相の伝導度への貢献度(組成比)を定量導出するために、金属-絶縁体合成モデル伝導を提案し、フィッティングにより金属相と絶縁体相の dc 伝導度(σ_0^M, σ_0^I)、及び金属相の体積割合 $X(T)$ の導出に成功した(図 3)。本手法により、金属-絶縁体転移過程の定量的な伝導度変化と相状態の割合変化の同時導出が実現した(論

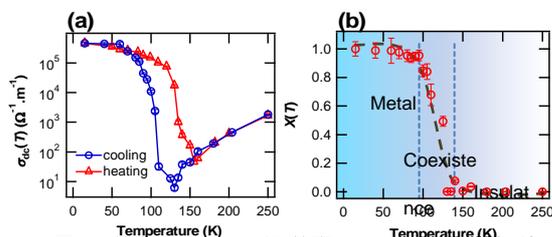


図 3 導出した(a)dc 伝導度 $\sigma_{dc}(T)$ と(b)金属相体積割合の温度依存性。

文)。

3D ナノテンプレート PLD 法で作製した線幅 50 nm の LPCMO 単一細線の抵抗の温度及

び磁場依存性測定で、2 次元薄膜とは異なる急峻な抵抗変化：ステップ抵抗変化を観察した。これは、ナノ細線内への電子相の閉じ込め、つまり電子相の一次元配列が形成され、単一ドメイン由来の物性を捉えることに成功したことによる。ドメインが直列配列した一次元構造であるために、観測している抵抗の変化は各ドメインの MIT に伴う抵抗変化と一対一対応する。このことから、単一電子相ドメインは一次の MIT を示し、MIT が起こる磁場 H_{MI} 及び臨界温度 T_{MI} に明確な分布があることを実験的に解明した(論文)。

(3) 電界効果デバイス動作

得られた知見を基に、電気二重層トランジスタ構造 (EDLT) を利用したキャリアドープによる LPCMO の MIT 特性変調を試みた。LPCMO エピタキシャル薄膜 (8 nm) は MgO (001) 基板上にパルスレーザー蒸着法で作製し、Ar イオンミリングによりホールパー構造を切り出した。ソース・ドレイン・ゲートとして Au/Ni 電極を作製し、イオン液体 (DEME-TFSI) をチャンネルとゲート電極を覆うように滴下することで EDLT 構造とした。

図 4 に、降下温過程におけるゲート電圧 V_G 印加時の抵抗の温度依存性と依存性を示す。 $V_G = 0$ V では絶縁体-金属転移温度 $T_{IM} = 120$ K を示しているが、正 (負) 電界の印加により T_{IM} が減少 (増加)、抵抗変化率が増加 (減少) し、キャリアドープによる転移特性の変化が観察された。以上の様に、電界効果によるキャリアドープに伴い、 T_{IM} が低温 (高温) にシフト、転移幅が拡大 (縮小) しており、IMT 特性を系統的に変調させることに成

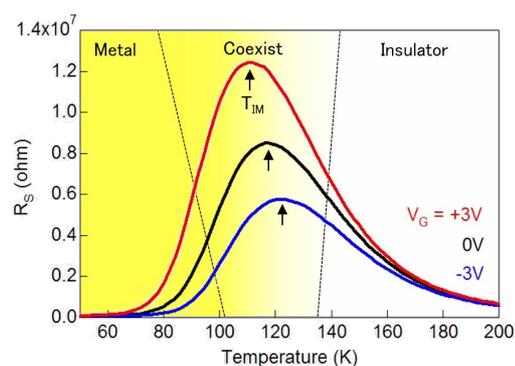


図 4 LPCMO 薄膜のゲート電圧下での抵抗の温度依存曲線 (降温過程)

功した。

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 6 件)

A. N. Hattori, Y. Fujiwara, K. Fujiwara, Y. Murakami, D. Shindo, H. Tanaka, “Fabrication of three-dimensional epitaxial $(\text{Fe,Zn})_3\text{O}_4$ nanowall wire structures and their transport properties”,

Appl. Phys. Express, 査読有, 7 (2014) 045201-1-4.

H. Tanaka, H. Takami, T. Kanki, A. N. Hattori, K. Fujiwara, “Artificial three dimensional oxide nanostructures for high performance correlated oxide nanoelectronics”, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, 53 (2014) 05FA10-1-10.

T. V. A. Nguyen, A. N. Hattori, M. Nagai, T. Nakamura, K. Fujiwara, M. Ashida, H. Tanaka, “Estimation of dc transport dynamics in strongly correlated (La,Pr,Ca)MnO₃ film using an insulator-metal composite model for THz conductivity”, Appl. Phys. Lett., 査読有, 105 (2014) 023502-1-4.

A. N. Hattori, Y. Fujiwara, K. Fujiwara, H. Tanaka, “3D-architected and integrated metal oxides nanostructures and beyond by three-dimensional nanotemplate pulsed-laser deposition”, e-J. Surf. Sci. Nanotech., 査読有, in-press.

T. Nakamura, A. N. Hattori, T. V. A. Nguyen, K. Fujiwara, H. Tanaka, “Discrimination between gate-induced electrostatic and electrochemical characteristics in insulator-to-metal transition of manganite thin films”, Appl. Phys. Express, 査読有, in-press.

A. N. Hattori, Y. Fujiwara, K. Fujiwara, T. V. A. Nguyen, T. Nakamura, M. Ichimiya, M. Ashida, H. Tanaka, “Identification of Giant Mott Phase Transition of Single Electric Nanodomain in Manganite nanowall wire”, 査読有, Nano Lett., in-press.

〔学会発表〕(計 15 件)

A. N. Hattori, “A new strategy to realize the three-dimensional functional metal oxide nanostructured electronics”, 244th ECS Meeting (Oct. 27-Nov. 1, 2013, San Francisco, USA)

A. N. Hattori, “ZnO luminescent nanobox by 3D-nanotemplate PLD”, SPIE Photonic-West 2014 (Feb. 7-12, 2014, San Francisco, USA)

A. N. Hattori, “Fabrication of the programmable three-dimensional nanostructures of functional metal oxides”, ECOSS30 (Aug. 31-Sep. 5, 2014, Antalya, Turkey)

A. N. Hattori, “Fabrication of three-dimensional epitaxial spinel ferrite nanowall wire structures by 3D-nanotemplate PLD technique”, 13th NNT (Oct.22-24, 2014, Kyoto, Japan)

A. N. Hattori, “Identification of giant phase transition of single electronic domain in (La,Pr,Ca)MnO₃ epitaxial nanowall wire”, ISSS7 (Nov. 2-6, 2014, Matsue, Japan)

A. N. Hattori, “Control of transition properties in nanoscale phase-separated (La,Pr,Ca)MnO₃ film by electric double layer gating”, 2014 MRS Fall Meeting(Nov.30-Dec.5, 2014, Boston, USA)

服部 梓, 「(La,Pr,Ca)MnO₃ 一次元ナノ細線

構造における単一電子相の相転移特性解明」第 74 回応用物理学会秋季大会(2013 年 9 月 16-20 日、同志社大学)

服部 梓, 「マンガン酸化物一次元ナノ細線構造における単一電子相の相転移特性解明」2013 年秋季日本物理学会(2013 年 9 月 25-28 日、徳島大学)

服部 梓, 「機能性酸化物 3 次元ナノ超構造体作製技術の構築」2013 年秋季日本物理学会(2013 年 9 月 25-28 日、徳島大学)

服部 梓, 「3 次元ナノテンプレート PLD 法による強磁性半導体(Fe,Zn)₃O₄ ナノ構造体の創製」第 33 回日本表面科学会学術講演会(2013 年 11 月 26-28 日、つくば国際会議場)

服部 梓, 「3 次元ナノテンプレート PLD 法による金属酸化物 3 次元ナノ機能構造の創製」第 5 回グリーンシステム技術分科会(2014 年 6 月 19 日、大阪大学)

服部 梓, 「ナノ電子相分離状態 (La,Pr,Ca)MnO₃ における金属-絶縁体特性の電界変調」日本物理学会 2014 年度秋季大会(2014 年 9 月 7-10 日、中部大学)

服部 梓, 「THz 時間分解分光によるナノ相分離 (La,Pr,Ca)MnO₃ の伝導ダイナミクス解明」第 75 回応用物理学会秋季学術講演会(2014 年 9 月 17-20 日、北海道大学)

服部 梓, 「強相関電子系 (La,Pr,Ca)MnO₃ ナノ電子相物性の解明とエレクトロニクスデバイス展開」第 58 回日本学術会議材料工学連合講演会(2014 年 10 月 27, 28 日、京都テルサ)

服部 梓, 「3 次元ナノテンプレート PLD 法による遷移金属酸化物微細構造体の創製」第 62 回 応用物理学会春季学術講演会(2015 年 3 月 11-14 日、東海大学)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0 件)

○取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者

服部 梓 (HATTORI Azusa)

大阪大学産業科学研究所・助教

研究者番号：80464238