

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 8 月 17 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26246013

研究課題名(和文) 強相関酸化物3Dナノ構造スケーリング物性解明と電子相変化デバイス応用

研究課題名(英文) 3D correlated oxide nano-structures for nano-scaling phenomena and electronic phase change memory application.

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) 31,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では100nmから10nmでの極微3Dナノ構造 デバイス形成により巨大電子相変化機能をデモンストレーションすることを目的とした。マイクロ/ナノV02ワイヤにおいて巨大な抵抗変化を創出できる【ナノ構造増感効果】を見出した。さらに三次元ナノテンプレートパルスレーザー蒸着技術確立により、最小幅20nmの酸化物ナノウォール形成、電流誘起相転移のナノ構造増感効果観測、顕微分光による50nm級ナノ電子相の直接観測、V02平面型FETおよびハイブリットゲートV02-FETの作製に成功した。これらを通じV02チャンネルFETにおいて最高の変調率を達成した。

研究成果の概要(英文)：We report to control nanoscopic electronic domains to produce gigantic metal-insulator transition phenomena on the strongly correlated oxides by fabrication of nanostructures. We investigated the dependence of spatial dimensionality on wire width in oxide nanostructures, and discovered the temperature induced steep multistep Metal-Insulator transition in V02 micro/nanowires and (La,Pr,Ca)MnO3 nanowall. In addition, we reported a new fabrication method of three-dimensional nanotemplate-PLD technique to create functional oxide nanowall wire devices with widths of 20-120 nm with excellent size controllability. As further developments, we successfully constructed V02 nanowire based FET with a planar type side gate or a hybrid solid gate insulator consisting of inorganic and organic materials. The enhanced maximum resistance modulation (~8.6%) near transition temperature were observed in these FET devices.

研究分野：機能性酸化物エレクトロニクス

キーワード：新機能材料 遷移金属酸化物 酸化物エレクトロニクス 金属-絶縁体転移 ナノドメイン ナノ構造デバイス

### 1. 研究開始当初の背景

遷移金属酸化物は、電子相関により電子スピ  
ンが強く結合している強相関電子系であり、  
僅かな摂動(温度、磁場、キャリア濃度)で絶  
縁体状態は雪崩的に融解し、金属相、強磁性、  
高温超伝導へ相転移する(Mott 転移)。すなわ  
ち極めて僅かな外部エネルギーの助けによ  
って自ら大きく変化し、大きなエネルギー変  
化を生じる物質である。この変化は劇的であ  
り、例えば VO<sub>2</sub>では抵抗変化が 3~5 桁にも  
及ぶ。この強相関電子相転移現象の電界制御  
実現により、巨大スイッチング、超高速動作  
が可能で次世代メモリ創製が期待されてい  
る。(Science 327(2010) 1601, Perspective, 国際  
半導体委員会ロードマップなど)。この可能性  
と相まって、界面電子状態を外場(電界、光、  
磁場、圧力)で制御する新機能デバイスに資  
する物性物理および薄膜デバイス研究が世  
界中で活発に行われている。

さらに本物質系の重要かつ興味深い性質  
は、多電子系であるため 10nm 以下のサイ  
ズのナノ構造体であっても 10<sup>4</sup> 個以上の電子を  
含み、巨大な相転移動作を示すと予想されて  
いる。この為、10nm 以下のスケールではド  
ーパント密度の空間揺らぎにより動作が不  
安定となる Si などの半導体デバイスと大き  
く異なり、ムーアの限界以下でも魅力的な強  
相関物性にに基づくデバイス動作が期待され  
ている。加えて、近年これら物質系において、  
導入された電子は半導体とは全く異なり均  
一分布せず、自己集合・相分離してナノサイ  
ズのドメイン(金属ナノ領域や Mott 絶縁体ナ  
ノ領域など)として存在することが相次いで  
報告されており、機能性酸化物におけるナノ  
スケールの物理現象は基礎学理および応用  
展開双方の観点から重要である。しかし、現  
在までの研究は数百μm サイズの薄膜デバイ  
スにおける研究が中心であり、200nm 以下  
の極微ナノ構造体における物性研究は、その  
ナノデバイス展開に向け不可欠であるにも  
関わらず殆ど進んでいないのが現状である。

### 2. 研究の目的

本研究では 100nm から 10nm での極微 3D  
ナノ構造(ナノワイヤ、ナノウォール)を形成  
し、強相関電子物性発現のスケールリミ  
ットを明らかにする。その上で極微サイズナ  
ノエレクトロニクスデバイス(2 端子電流/電

#### 強相関酸化物3次元ナノ構造デバイス

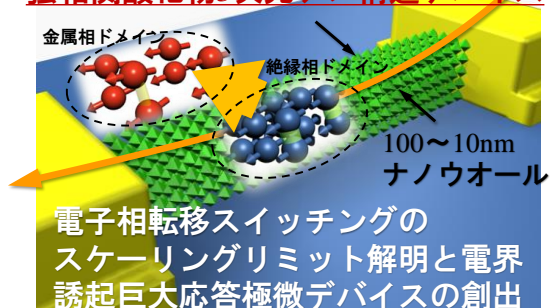


図1 強相関酸化物3次元ナノ構造デバイス概念図

圧制御デバイス)を形成し、スケール限界  
での電子相変化機能をデモンストレーショ  
ンし、先端物性物理を次世代新奇ナノエレクト  
ロニクスへと発展させることを目的とし  
た。

### 3. 研究の方法

- (1) 従来不可能で有った sub-10~100nm の微  
小空間領域に、金属-絶縁体相転移を発現す  
る強相関酸化物 VO<sub>2</sub>の 3D ナノ構造(ナノ  
ワイヤ・ナノウォール)構造体の創製を実  
現する。
- (2) 3D ナノ構造において外場金属-絶縁体相  
転移を測定し、ナノ構造増感物性およびそ  
のスケールリミットを明らかにする。
- (3) 電圧印加デバイス構造へと展開し、極限  
ナノ構造において電子相変化メモリ機能を  
実現する。

### 4. 研究成果

#### (1) 酸化物ナノワイヤ/ウォールの創製

室温で金属-絶縁体相転移を発現する酸化バ  
ナジウム(VO<sub>2</sub>)を代表例として、多様な外場  
に対し相転移を発現する強相関酸化物(VO<sub>2</sub>,  
(La,Pr,Ca)MnO<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)をナノインプリント  
で作製した三次元ナノテンプレート上へのパ  
ルスレーザ蒸着(PLD)により幅サブ 10nm  
サイズの三次元ナノ構造体(ナノウォール)を作  
製する。この手法の特徴は、リソグラフィ  
分解能に縛られず分子層レベルで更なるナ  
ノ構造のサイズ制御が可能となる点である。  
独自仕様の三次元成膜装置を用いて成長時  
間を制御することにより 20nm ウォール細線  
幅を達成した。

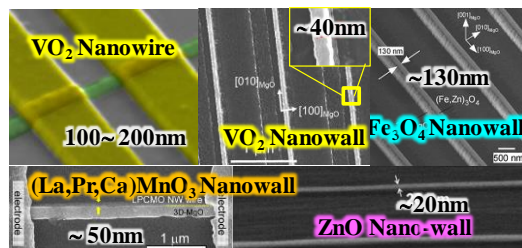


図2 ナノインプリント法および三次元ナノテンプレ  
ート上へのパルスレーザ蒸着(PLD)法で作製した遷移  
金属酸化物ナノワイヤ・ナノウォール構造

#### (2)酸化物ナノ構造における外場(温度磁場・ 電流・)誘起相転移の増感効果の発現

ナノインプリントより作製した VO<sub>2</sub> ナノワ  
イヤ(幅 200nm)、ナノテンプレート PLD 法に  
良い作製した VO<sub>2</sub> ナノウォール、  
(La,Pr,Ca)MnO<sub>3</sub> ナノウォールにおいて通常薄  
膜とは異なる、非常に急峻な温度誘起金属-  
絶縁体単位(VO<sub>2</sub> ナノワイヤ(図 3(a))、  
(La,Pr,Ca)MnO<sub>3</sub> ナノウォール(図 3(b))を見出  
した。電子相の共存を考慮にいれたランダム  
ネットワークモデルによる電気伝導シミュ  
レーションにより、金属ドメインをナノ制限  
空間に閉じ込め、巨大な抵抗変化を創出でき  
る【ナノ構造増感効果】を見出した。さらに  
デバイスに資する電流誘起金属-絶縁体相転

移においても VO<sub>2</sub> ナノワイヤ (図 3(c)) において、スイッチング抵抗比/投入電力において、薄膜に比して 10<sup>4</sup> 巨大なナノ増感効果を観測することに成功した。

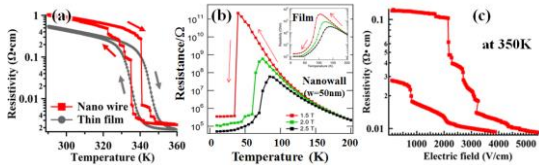


図 3 酸化バナジウムナノワイヤ/ナノウォールにおけるナノ構造増感効果(a)VO<sub>2</sub> ナノワイヤ：温度誘起 (b) (La,Pr,Ca)MnO<sub>3</sub> ナノウォール：温度誘起、(c) VO<sub>2</sub> ナノワイヤ：電流誘起

### (3) 物性ナノ空間マッピングによるナノスケール電子相ドメインの評価

物性ナノ空間マッピングにより、強相関酸化物薄膜および一次元的ナノウォール構造中の電子相の状態を明らかにすることを試みた。これまでも VO<sub>2</sub> や Mn 酸化物単結晶・薄膜において多くの電子相分離組織(金属・絶縁電子相ドメインの共存)の観測が近接場顕微鏡など主体に行われている(Qazibash *et al.*, Science, 2007 など)。

(i) ナノテンプレート PLD 法により作成した (La,Pr,Ca)MnO<sub>3</sub> ナノウォールにおいて、阪大基礎工学研究科との共同研究により SEM カソードルミネッセンスによるナノウォールに補足されたカソードルミネッセンス SEM によるナノウォール中に補足された 50nm 級電子相の直接観測に成功した (図 4(b))。これにより(2)で観測されたナノ構造増感効果がナノスケールの電子相結晶の補足に起因するものであることを示すことに成功した。

(ii) 韓国・梨花女子大との共同研究により、ケルビンフォース顕微鏡による TiO<sub>2</sub>(001)単結晶基板上に形成した良質な VO<sub>2</sub> 単結晶薄膜試料におい金属/絶縁体電子相の直接観測に成功し、様々な大きさの電子相はフラクタルの関係にあることを示唆するデータを得ており(図 4(a))、電子結晶相の秩序化の起源として興味深い。

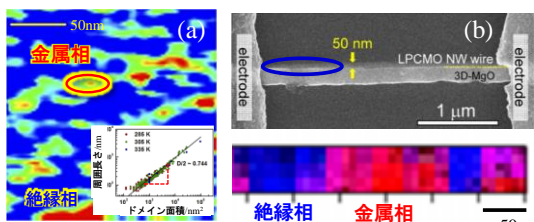


図 4 (a) VO<sub>2</sub> 単結晶薄膜試料のケルビンフォース顕微鏡図(inset:ドメインのサイズ分布)、(b) (La,Pr,Ca)MnO<sub>3</sub> ナノウォールの SEM 像(上図)、蛍光分子アシストカソードルミネッセンス像 (下図)

(iii) 電気伝導評価原子間力顕微鏡 (Conductive-AFM)により、上述の VO<sub>2</sub> 単結晶薄膜試料のナノ領域電子状態評価を行い、最小 5nm の金属電子相ドメインの存在を見出した。現状において世界最小サイズの観測例である。これにより従来の限界を超えた 5nm のサイズでも操作するスイッチングデバイスが実現可能であると示唆するデータを得

た。

### (4) Planer タイプナノスケール VO<sub>2</sub> 電界効果トランジスタの創製

ナノインプリント・リソグラフィを用いて平面型 VO<sub>2</sub> ナノワイヤダブルゲート電界効果トランジスタを形成した。制御されるチャンネル部分の幅(w)は 3μm~400nm である(図 5(a))。ゲート部分はエアギャップを隔てて電界が印加される。電磁界シミュレーションによりナノワイヤ部分に有効に電界が印加されることを確認した上で、(i)大気雰囲気下および乾燥 N<sub>2</sub> 雰囲気下で電界印加によるチャンネル抵抗の変調を測定した。

(i) 大気雰囲気中において印加電界(V<sub>G</sub>)20V 以上において、60%におよぶ抵抗現象を観測した(w=400nm デバイス)。応答速度および電圧依存性より吸着水の電気分解により水素ドーピングに VO<sub>2</sub> に電子がドーピングされたためと考えられる。(ii) 乾燥 N<sub>2</sub> 雰囲気下において、印加電圧 V<sub>G</sub>=20-30V おいて、変調率は 4%~5%を観測した(図 5(b))。乾燥 N<sub>2</sub> 中において、上述の吸着水の影響は排除でき、電界に対する応答性も高速であることより静電キャリア変調機構により制御されたと考えられる。キャリア濃度が 10<sup>20</sup>/cm<sup>3</sup> 程度の物質においては、自由電子モデルに基づく場合その変調率は 0.2%程度であり、本物質系はその理論値を大きく超えており、強相関電子系酸化物の外場に対する高い応答性が見て取れる。

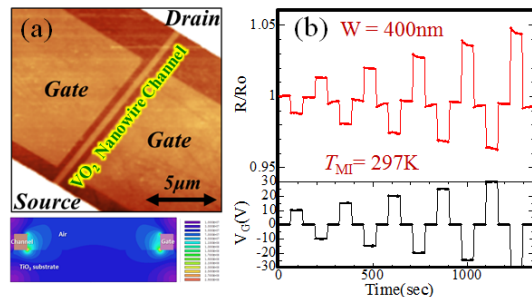


図 5 (a)平面型 VO<sub>2</sub> ナノワイヤダブルゲート電界効果トランジスタの AFM 像(下図：電界分布シミュレーション)、(b) 乾燥 N<sub>2</sub> 雰囲気下でのチャンネル抵抗のゲートバイアス依存性

### (5) ハイブリッドゲート強相関酸化物電界効果トランジスタの作製とナノ構造化

エアギャップに替えて、より高誘電率材料でのゲーティングを試みた。イオン液体 FET は、強力電界を印加可能でフレキシブルにナノ構造を包含できる点で興味深い。しかしイオン液体ゲートはしばしばチャンネル層表面変質を起こすことが知られている(J. Jeong *et al.*, Science, 2013, 339,1402,)。そこで本研究では、薄い有機誘電体と高誘電体を積層した「ハイブリッドゲート」によりこの問題を解決できると考え、パリレン有機誘電体とアモルファス高誘電率 Y-TaOx の厚さ系統的に変化させて複合したハイブリッドゲート層を(i)酸化物半導体 KaTiO<sub>3</sub> 単結晶、(ii)強相関酸化物 VO<sub>2</sub> 薄

膜チャンネル層上に作成し、良好な FET 特性を得た。

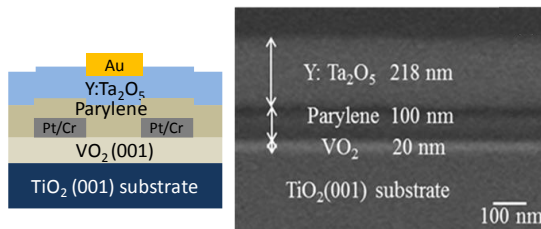


図 6 有機誘電体パリレン-C/酸化物誘電体 Y-TaOx ハイブリッドゲートを有する酸化物トランジスタ (左図: 模式図、右図: 断面 SEM 像)

(iii)さらにその上で、ナノインプリントで作製した VO<sub>2</sub> ナノチャンネル (w=100nm) と最適化したハイブリッドゲートを融合したナノワイヤ FET を作製した。V<sub>G</sub>=±30V において、変調率 8.58% を達成した。

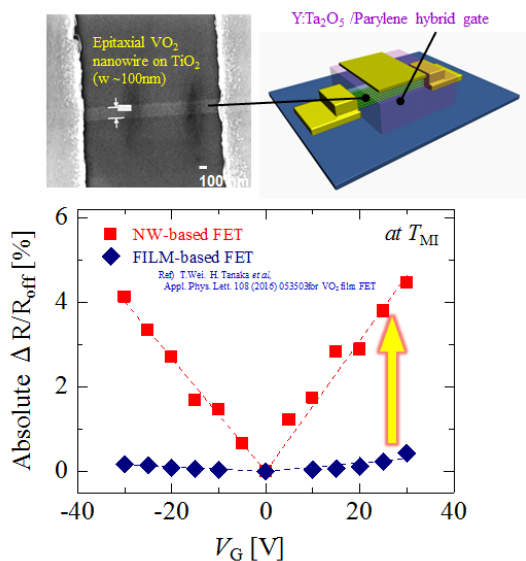


図 7 (上図)パリレンC/Y-TaOx ハイブリッドゲートを有する VO<sub>2</sub> ナノワイヤ FET (SEM 像および模式図)、(下図) ゲート電界によるチャンネル抵抗変調

これら研究を通じ、下図リストに示すようにこれまで報告された VO<sub>2</sub> チャンネル FET において最高の変調率を達成した。

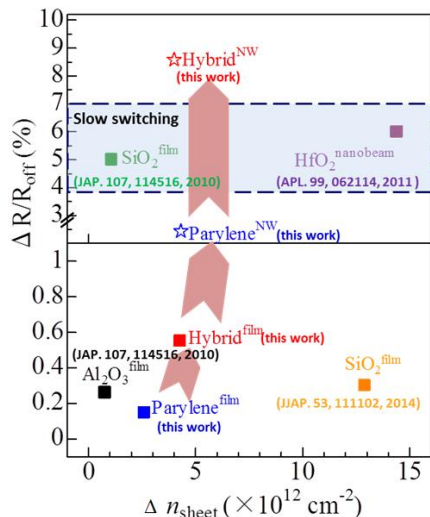


図 8 ゲート電界誘起キャリア濃度 ( $\Delta n_{sheet} = \epsilon_0 \epsilon_r V_G / (ed)$ ) に対する VO<sub>2</sub> チャンネル抵抗変調率の大きさの比較 (本研究および過去の報告値)。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 21 件)

- "Research Update: Nanoscale electrochemical transistors in correlated oxides", T. Kanki and H. Tanaka, *APL Mater.* 5 (2017) 042303(1-11)  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4974484>
- "Electric field-induced transport modulation in VO<sub>2</sub> FETs with high-k oxide/ organic parylene-C hybrid gate dielectric", T. Wei, T. Kanki, K. Fujiwara, M. Chikanari and H. Tanaka, *Appl. Phys. Lett.* **2016**, *108*, 053503 (1-4)  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4941233>
- "Local Peltier effect induced reversible metal-insulator transition in VO<sub>2</sub> nanowires", H. Takami, T. Kanki and H. Tanaka, *AIP Advances*, **2016**, *6*, 065118(1-8)  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4954734>
- "Impact of parylene-C thickness on performance of KTaO<sub>3</sub> field-effect transistors with high-k oxide/parylene-C hybrid gate dielectric", T. Wei, K. Fujiwara, T. Kanki and H. Tanaka, *J. Appl. Phys.* **2016**, *119*, 034502(1-4)  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4940387>
- "Identification of giant Mott phase transition of single electric nanodomain in manganite nanowall wire", A. N. Hattori, Y. Fujiwara, K. Fujiwara, T. V. A. Nguyen, T. Nakamura, M. Ichimiya, M. Ashida and H. Tanaka, *Nano Lett.*, **2015**, *15*, 4322-4328.  
DOI: 10.1021/acs.nanolett.5b00264
- "Electrochemical gating-induced reversible and drastic resistance switching in VO<sub>2</sub> nanowires", T. Sasaki, H. Ueda, T. Kanki, H. Tanaka, *Sci. Rep.*, **2015**, *5*, 17080 (1-7).  
DOI: 10.1038/srep17080
- "Fractal nature of metallic and insulating domain configurations in a VO<sub>2</sub> thin film revealed by Kelvin probe force microscopy", A. Sohn, T. Kanki, K. Sakai, H. Tanaka, D.-W. Kim, *Sci. Rep.*, **2015**, *5*, 10417 (1-7).  
DOI: 10.1038/srep10417
- "Visualization of local phase transition behaviors near dislocation in epitaxial VO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> thin films", A. Sohn, T. Kanki, H. Tanaka, D.-W. Kim, *Appl. Phys. Lett.*, **2015**, *107*, 171603 (1-4).  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4934943>
- "Influence of thermal boundary conditions on the current-driven resistive transition in VO<sub>2</sub> microbridges", N. Manca, T. Kanki, H. Tanaka, D. Marre, L. Pellegrino, *Appl. Phys. Lett.*, **2015**, *107*, 143509 (1-6).  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4933014>
- "Multistep metal insulator transition in VO<sub>2</sub> nanowires on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) substrates", H. Takami, T. Kanki, H. Tanaka, *Appl. Phys. Lett.*, **2014**, *104*, 023104 (1-4).  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4861720>
- "Formation mechanism of a microscale domain and effect on transport properties in strained VO<sub>2</sub> thin films on TiO<sub>2</sub>(001), K. Kawatani, T. Kanki, H. Tanaka, *Phys. Rev. B*, **2014**, *90*, 054203 (1-5).  
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.054203>
- "Dual field effects in electrolyte-gated spinel ferrite: electrostatic carrier doping and redox reactions", T. Ichimura, K. Fujiwara and H. Tanaka,

- Sci. Rep.*, **2014**, 4, 5818 (1-5)  
DOI :10.1038/srep05818
13. "Fabrication of three-dimensional well-defined (Fe,Zn)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> epitaxial nanowall wire structures and their transport properties", A. N. Hattori, Y. Fujiwara, K. Fujiwara, Y. Murakami, D. Shindo, \*H. Tanaka, *Appl. Phys. Exp.*, **2014**, 7, 045201 (1-4).  
DOI: <https://doi.org/10.7567/APEX.7.045201>
  14. "Artificial three dimensional oxide nanostructures for high performance correlated oxide nanoelectronics", H. Tanaka, H. Takami, T. Kanki, A. N. Hattori, K. Fujiwara, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2014**, 53, 05FA10 (1-10).  
DOI: <https://doi.org/10.7567/JJAP.53.05FA10>
  15. "Revealing magnetic domain structure in functional Fe<sub>2.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>O<sub>4</sub> wires by transmission electron microscopy", Y. Murakami, A. Ohta, A. N. Hattori, T. Kanki, S. Aizawa, T. Tanigaki, H. S. Park, H. Tanaka, D. Shindo., *Acta Material*, **2014**, 64, 144-153.  
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.10.015>
- [学会発表] (計 68 件)
1. *American Physical Society March Meeting*, 2017, 3. 13, New Orleans, USA, "Enhancement of electrical transport modulation in epitaxial VO<sub>2</sub> nanowire field effect transistor H. Tanaka, M. Chikanari, T. Kanki
  2. *Global Forum on Advanced Materials and Technologies for Sustainable Development* (HTCMC 9 – GFMAT 2016, American Ceramics Society), **2016**. 6. 29, Toronto, Canada, "Room temperature deposition of organic/oxide hybrid gate dielectrics for emergent oxide devices", H. Tanaka 【招待講演】
  3. *International Conference on Technologically Advanced Materials and Asian Meeting on Ferroelectricity* (ICTAM-AMF10), **2016**. 11. 6, Delhi, India, "Nanostructured correlated oxides with sensitize phase transition phenomena", H. Tanaka 【招待講演】
  4. *The 18th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy*, 2016. 8. 7, Nagoya, "Creation of atomically-ordered side-surfaces on the three-dimensionally patterned Si substrate", A. N. Hattori, K. Hattori, S. Takemoto, H. Daimon, H. Tanaka 【招待講演】
  5. *ElectroChemistry Society Meeting* (PRiME 2016), 2016. 10. 4, Hawaii USA, Electrochemical Gating-Induced Hydrogenation in VO<sub>2</sub> Nanowires at Room Temperature, T. Kanki, H. Tanaka 【招待講演】
  6. *American Physical Society March Meeting*, **2015**, Texas, USA, "Focus Session: Magnetic oxide thin films and heterostructures: electric field and magnetoelectric Effects", H. Tanaka 【招待講演】
  7. 応用物理学会シンポジウム, **2015**. 3.11, 春季、神奈川, "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創製", 服部 梓, 田中 秀和 【招待講演】
  8. *The 27th Symposium on Phase Change Oriented Science*, **2015**. 11. 26, Atami, "Strongly Correlated Oxide for Electronic Phase Change Electronics", H. Tanaka 【招待講演】 (Best Paper Award受賞)
  9. 応用物理学会関西支部セミナー **2015**, 大

- 阪, "電子相変化材料のナノ構造創製と次世代ナノデバイス展開", 2015. 3. 3, 田中秀和, 【招待講演】
10. *CEMS topical meeting on Oxide Interfaces 2015*, 2015.11.5-埼玉 "Nanostructured correlated oxides with sensitized phase transition phenomena" Hidekazu Tanaka, 【招待講演】
  11. *The 15th IUMRS-ICA*, **2014**. 8. 28, 福岡, "Nano-confinement effect in the extremely small 3D oxide nanostructures", H. Tanaka 【招待講演】
  12. *Collaborative Conference on 3D & Materials Research (CC3DMR2014)*, 2014. 6. 24, Seoul, Korea, "Nonvolatile Transport Properties Induced by a Field Effect Accompanying Redox Processes in Ferrite Thin Films", H. Tanaka, K. Fujiwara, 【招待講演】
  13. *The 15th IUMRS-ICA*, **2014**. 8. 28, 福岡, "Reversible and Memristive Modulation of Transport Property in VO<sub>2</sub> Nano-Wires by an Electric Field via Air Nano-Gap", T. Kanki, H. Tanaka, 【招待講演】

[図書] (計 3 件)

1. Handbook of Crystal Growth "Thin Films and Epitaxy: Basic Techniques"-Second Edition (2015)-, Hidekazu Tanaka (分担執筆) ELSEVIER
2. "酸化物ナノ構造で電子スピンを操る", 田中 秀和, 生産と技術 vol.66 No.4 (2014) 33-37
3. "単一電子相集団の相転移を利用した酸化物ナノエレクトロニクス", 神吉 輝夫, 田中 秀和, 生産と技術 vol.66 No.3 (2014)110-114

[その他] ホームページ:

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

6. 研究組織
  - (1)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
  - (3)連携研究者  
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
  - 服部 梓 (HATTORI Azusa)  
大阪大学・産業科学研究所・助教  
研究者番号: 80464238
  - (4)研究協力者  
Dong WooK Kim  
梨花女子大学 (韓国)・准教授
  - Luca Pellegrino  
Genova 大学 (イタリア)・研究員