

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 30 日現在

機関番号：13901

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26790052

研究課題名(和文)電気二重層トランジスタを用いた鉄酸化物の酸化還元反応制御

研究課題名(英文)Gate-induced redox reaction in an iron oxide based electric double layer transistor

## 研究代表者

畑野 敬史 (Hatano, Takafumi)

名古屋大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：00590069

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：鉄酸化物の一種 $\text{SrFeO}_x$ は、高圧合成、オゾンアニール、還元剤処理などの特殊な手法によって、酸素を欠損もしくは導入させ種々の酸化状態へ遷移させることができる。本研究では、このような酸素の出入りを、前述のような特殊処理を用いることなく、室温で、しかも数Vのゲート電圧によって実現することを目指す。すなわち、電界効果トランジスタ(FET)内部で、電界誘起することを提案するものである。

研究成果の概要(英文)：By means of the special treatments at high temperatures such as annealing in Ozone ambient, several oxidized states are realized in an iron oxide of  $\text{SrFeO}_x$ . Our goal is to realize this class of redox reaction without any special treatment. For this purpose, we adopt an ionic-liquid gating technique to  $\text{SrFeO}_{2.5}$  and realize the gate-induced redox reaction in a field effect transistor configuration at room temperatures.

研究分野：物質科学

キーワード：薄膜・表面界面物性 鉄酸化物 電界効果

### 1. 研究開始当初の背景

イオン液体を絶縁層に用いる新型の電界効果トランジスタ (FET) である電気二重層トランジスタ (EDLT) においては、イオン液体/チャネル界面に、従来型 FET をはるかに上回る静電的キャリア注入を実現できる。これを種々の材料系に適用することで、当該材料において電子物性を電圧印加によって制御することが可能となり、近年注目を集めている。その一方、材料とイオン液体の相性や、チャネル界面の平坦性など、実験状況によってはデバイス内で電気化学的反応が生じることが示唆されている。実際、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  基板上に成長させた  $\text{VO}_2$  薄膜、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SrTiO}_3$  等をチャネルとした EDLT においては、正のゲート電圧 ( $V_G$ ) 印加により、チャネル表面において酸素が欠損してしまうことが報告されている。このような現象は、EDLT を利用することで材料における還元反応を誘起したものと捉えることもできよう。とすれば、実験状況を整えることにより、還元のみならず、酸化反応をも能動的に誘起し、また制御することも可能と考えられる。本研究は、EDLT を利用することで材料の酸化や還元を積極的に電界誘起することを目指すものである。

### 2. 研究の目的

対象とする材料は鉄酸化物  $\text{SrFeO}_x$  (以下 SFO $x$ ) である。SFO $x$  は SFO $_3$ 、SFO $_{2.5}$ 、SFO $_2$  など種々の準安定な酸化状態が存在し、高压合成、高温オゾンアニール、高温還元剤処理などの特殊な手法によって酸素の欠損もしくは導入を誘起し、各状態へ遷移させることができる。このため、酸化還元反応の電界制御に挑戦するに適した題材であると考えた。

本報告では、本系を EDLT デバイスへと加工し、室温において  $V_G$  を印加することで、高温におけるオゾンアニールのような特殊処理を用いることなく、室温における電圧印加によって SFO $_{2.5}$  から SFO $_3$  への酸化反応を進めることを目指した。

### 3. 研究の方法

本研究に供する SFO $x$  単結晶薄膜は、パルスレーザー堆積 (PLD) 法により酸化物単結晶基板 LSAT 上に準備した。先行研究 [APL **80**, **622**] によれば  $x=2.5$  が安定状態であるが、x 線回折による物性評価の結果、確かに  $x=2.5$  のピークを有する単相薄膜を得ることができた (図 1(a))。これを適切な条件出しのもと、フォトリソグラフィおよびドライエッチングプロセスを用いて EDLT デバイスへと加工した。図 1 (b) にデバイスの様子を示す。チャネル部分のみ SFO $_{2.5}$  薄膜が露出しており、それに隣接してゲート電極を設置してある。これをサイドゲートと称する。チャネルとサイドゲート部分を共に覆うようにイオン液

体を滴下することにより、デバイス作製が完成する。以下、本デバイスを SFO-EDLT と称する。

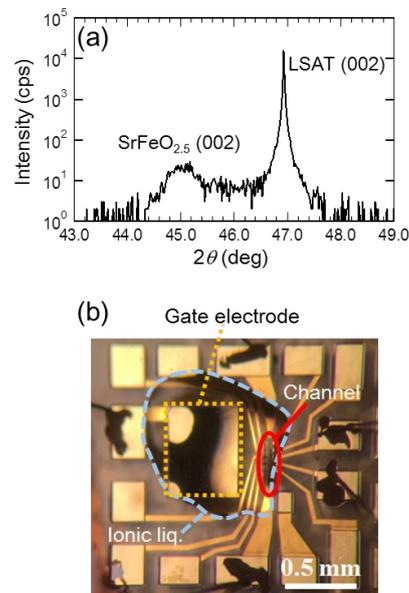


図 1: (a)パルスレーザー堆積法により作製した  $\text{SrFeO}_{2.5}$  (SFO $_{2.5}$ ) 単結晶薄膜の x 線回折スペクトル。(b) SFO $_{2.5}$  をチャネルとした電気二重層トランジスタ (SFO $_{2.5}$ -EDLT) の様子。

### 4. 研究成果

#### (1) SFO-EDLT のデバイス動作

これまで報告された EDLT における酸素欠損は、いずれも正の  $V_G$  を印加することによって誘起される。本実験では、これらとは逆に負の  $V_G$  を印加することで、酸素の導入を試みた。初期状態である SFO $_{2.5}$  が絶縁体であるのに対し SFO $_3$  は金属であるため、予想通り酸素が導入されれば  $V_G$  印加による金属絶縁体転移が期待される。[PRB **92**, 037202]。図 2(a) に、デバイスのドレイン電流 ( $I_D$ ) の  $V_G$  依存性 (トランスファー曲線) を示す。まず、赤色でプロットした 1 atm の空気 (air) 雰囲気中での結果に注目されたい。 $V_G = 0$  V においては、 $I_D$  は  $\sim 0.1$  nA のオーダーであり、非常に絶縁性の高い状態である。ここに  $V_G$  を負方向へ掃引していくと、 $V_G = -1.4$  V 付近より  $I_D$  の増幅が始まり、 $V_G = -2.4$  V において 70 nA まで増幅された。測定限界以上の高抵抗状態だったチャネル抵抗が、4 端子のシート抵抗にして 1 M $\Omega$  オーダーまで減少したことになる。この後、 $V_G = -2.5$  V において  $I_D$  はカスプ状の  $V_G$  依存性を示し、100 nA 付近にまで到達しているが、これはゲート電極からドレイン電極へ無視できない大きさのリーク電流が発生したことによるものである (イオン液体の分解が生じていると思われる)。図 2(b) に示したゲートリーク電流 ( $I_G$ ) の  $V_G$  依存性を見ると、この領域において  $I_D$  に匹敵する

ほどの巨大なリークが見られる。しかしながら、 $V_G$  印加による  $I_D$  増幅は確実に実現されていると考えられる。なぜなら、 $V_G = -2.5$  V から  $0$  V への掃引過程においては、 $I_G$  が直ちに減少する一方、 $I_D$  は依然として  $70$  nA 程度の値を保ち続けているからである。即ち、本系においてはゲーティングによるチャネル形成が  $V_G$  印加に対して大きな遅延を伴って誘起されており、本系におけるデバイス動作が静電的キャリア注入ではなく、むしろ電気化学反応（具体的には酸化反応）に起因することが示唆される。

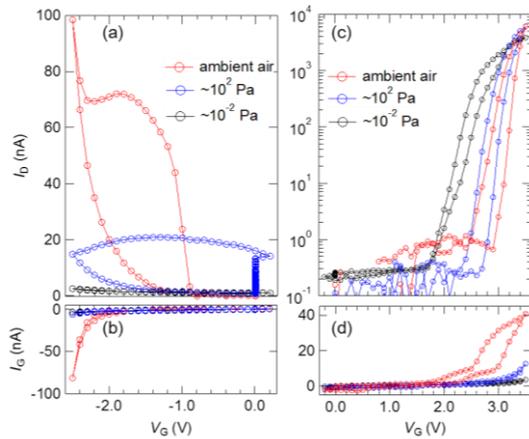


図 2: air 雰囲気、及び各真空度における (a)SFO-EDLT のドレイン電流( $I_D$ )のゲート電圧 ( $V_G$ )依存性、および(b) リーク電流( $I_G$ )の  $V_G$  依存性。ドレイン電圧  $V_D = 0.1$  V で実験を行った。SrTiO<sub>3</sub>-EDLT における同様の実験結果を(c), (d) に示す。(a), (b)いずれの  $V_G$  掃引も、掃引速度  $5$  mV/sec にて実験を行った。

## (2) デバイス動作の雰囲気依存性

静電的キャリア注入ではなく、電気化学反応によってチャネル抵抗が減少したのだとすれば、それは雰囲気中に含まれる酸素が界面付近の強電界によって SFO2.5 の酸化に供され、チャネルが金属相である SFO3 へと近づいたことが想像される。そうであるなら、デバイスが置かれている環境を真空状態にすれば酸化反応が引き起こされず、結果として  $I_D$  増幅が抑制されるはずである。これを確かめるべく、デバイス動作の真空度依存性を調査した。同図中青色 ( $10^2$  Pa) および黒色 ( $10^{-2}$  Pa) に示すが、デバイスを真空下に置くことにより、 $I_D$  増幅は急激に抑制され、 $10^{-2}$  Pa においては全くデバイスが動作しないことが分かった。以上の結果はこれまで報告されている EDLT デバイスと振る舞いを異にするものである。例えば、電界誘起の絶縁体金属相転移を示す SrTiO<sub>3</sub>-EDLT については、O<sub>2</sub>、He 雰囲気下での真空度依存性の報告があるが、いずれも真空度が良くなるほどデバイス動作は改善している [Nano Lett. 13, 4675.

PRB 92, 165304]。即ち、デバイス周囲にいずれのガスも存在しないことがデバイス動作に適している (申請者も SrTiO<sub>3</sub>-EDLT を作製し、SFO-EDLT における実験と全く同環境で air 雰囲気における真空度依存性を調査した (図 2(c,d))。結果、 $I_D$  の on/off 比には真空度に対して殆ど違いはないものの、閾値電圧が真空度の向上とともに低電圧側へシフトしただけでなく、 $I_G$  も減少し、デバイス動作が改善することが分かった)。これに対し、SFO-EDLT においては、デバイス動作を実現するためには air 中に含まれる成分の存在が不可欠であることを示しており、やはり電界誘起の酸化反応が示唆される。

この予想は雰囲気ガス依存性実験によっても支持される。雰囲気ガスを air 中に含まれる主成分である O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、Ar としたときのデバイス動作を図 3 に示す。図中 (a) N<sub>2</sub>、(b) Ar 雰囲気の場合、デバイスはほとんど動作しない。その一方、O<sub>2</sub> 雰囲気中では air 中とほぼ同程度のデバイス動作を示す。即ち、図 2(a) においては air 中に含まれる O<sub>2</sub> がデバイス動作の起源であり、SFO-EDLT 内では酸化

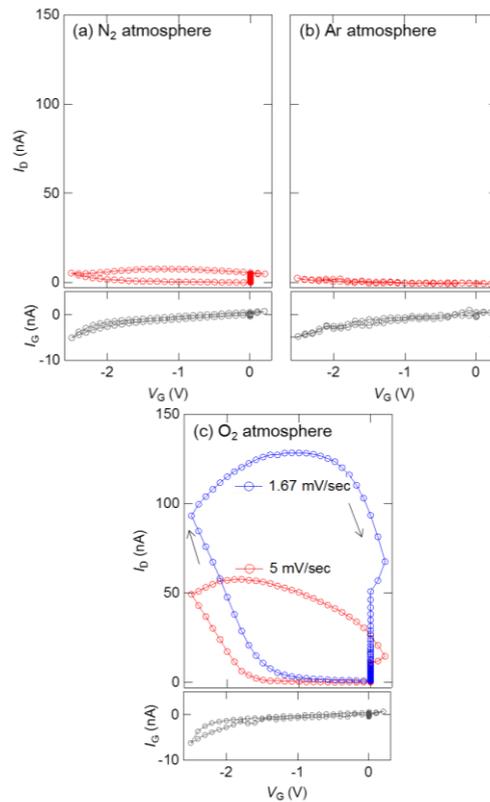


図 3: SFO-EDLT の(a)N<sub>2</sub> 雰囲気、(b)Ar 雰囲気、(c)O<sub>2</sub> 雰囲気における  $I_D$ - $V_G$  曲線と  $I_G$ - $V_G$  曲線。O<sub>2</sub> 雰囲気下においては、 $V_G$  掃引速度依存性も併せて示す。実験の際には真空容器を改造したパージボックスを準備し、当該のガスでボックス内を 3 度パージし、かつガスをフローさせた状態を 1 時間以上保った後にゲート掃引を行った。

反応が実現されているものと考えられる。ただし、air 雰囲気および O<sub>2</sub> 雰囲気下ではトランスファー曲線の形状に大きな違いがある。即ち、air 雰囲気では、V<sub>G</sub> を 0 V に戻す途中 (-1.0 V 付近) において I<sub>D</sub> が off 状態 (初期値の ~0.1 nA オーダー) へと急峻に復帰するのに対し、O<sub>2</sub> 雰囲気においてはゲート掃引を終えた後も I<sub>D</sub> が比較的高い値を保持しており、off 状態まで復帰するには、十分な時間を置かねばならない。① air 雰囲気中に含まれる N<sub>2</sub> や Ar 環境ではデバイスは動作しないこと、また② air 雰囲気でのデバイス動作において生じていた巨大なゲートリークが、O<sub>2</sub> 雰囲気では大幅に減じられていることを考えると、この差異は air 雰囲気に含まれる水分の影響によるものと考えられる。

### (3) 酸化反応の促進

酸化反応が誘起できたとはいえ、チャンネルの実測抵抗は MΩ オーダーであり、金属的伝導特性を示す SFO<sub>3</sub> には到底到達していないと思われる。そこで、さらに酸化反応を進めるべく以下の実験を行った。

① まず、O<sub>2</sub> 雰囲気において、I<sub>D</sub> が初期値に復帰する前に再度 V<sub>G</sub> 掃引を 3 度繰り返し、酸化反応をさらに進めることを試みた。図 4 に示す通り、掃引を繰り返すたびに on 状態の I<sub>D</sub> が大きくなり、より酸化反応が進み、低抵抗なチャンネルが形成されていると思われる。しかしながら、100 nA を超える状態までは到達せしめることはできなかった。

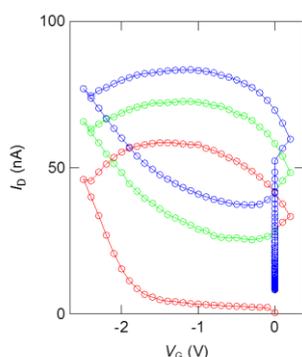


図 4: O<sub>2</sub> 雰囲気下における連続 V<sub>G</sub> 掃引による I<sub>D</sub> 増幅の様子。掃引速度は 5 mV/sec である。

② 次に、ゲート掃引速度を 1.67 mV/sec に下げ、酸化を進めることを試みた。これまでの掃引速度 5 mV/sec と比較すると、3 倍の時間をかけて V<sub>G</sub> 印加を施すことになる。図 3(a) の青線に結果を示す。これまでのトランスファー曲線と比較すると、2 倍以上の on/off 比が実現しており、酸化がさらに進んだと思われる。同様の実験を、air 雰囲気にて行ったところ、図 5(a) に示す通り、I<sub>D</sub> は 250 nA まで増幅されることが分かった。

ここで、ゲーティングによる酸化反応が 20 nm のチャンネル膜厚全体にわたって生じたと

仮定する。すると、チャンネルの抵抗率は 10<sup>-1</sup> Ωcm まで減少した計算となる (図 5(b))。SFO<sub>3</sub> の抵抗率は、バルクの報告によると 10<sup>-3</sup> Ωcm であり、未だに完全に SFO<sub>3</sub> には到達してはいないものの、低速掃引が酸化反応に効果的であることを示している。

### (4) 総括

本研究においては、SFO<sub>x</sub> 薄膜に EDLT を適用することで、室温環境であっても、わずか数 V の電圧によって、酸化反応を制御することが可能であることを示した。本デバイスは、O<sub>2</sub> 検出および O<sub>2</sub> 貯蔵技術としても応用できる可能性も考えられる。今後は、伝導特性のみならず、ゲート印加中に構造解析を行うなど、酸化が進んでいることを別実験からも如実にとらえることが必要と思われる。

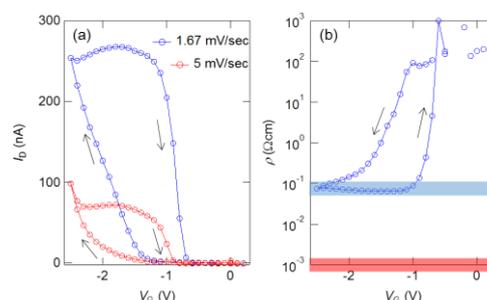


図 5: (a) air 雰囲気下におけるトランスファー曲線の掃引速度依存性。(b) (a) に示す 1.67 mV/sec における抵抗率 ( $\rho$ ) の V<sub>G</sub> 依存性。ただし、off 状態における測定限界以上の値を示した測定点についてはプロットしていない。

## 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)

### ①

[雑誌論文] (計 1 件)

S. Shimizu, S. Ono, T. Hatano, Y. Iwasa, Y. Tokura, “Enhanced cryogenic thermopower in SrTiO<sub>3</sub> by ionic gating”, *Phys. Rev. B*, **92**, 165304 (2015). 査読有

<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.92.165304>

[学会発表] (計 2 件)

1. (口頭) 阿部晃大、畑野敬史、スパンカチャクラパティ、生田博志、岩佐義宏、十倉好紀、“14a-2H-11: 電界効果を用いた SrFeO<sub>x</sub> 薄膜の酸化還元反応”、第 76 回応用物理学会秋季学術講演会、2015 年 9 月 14 日、於名古屋国際会議場 (愛知県・名古屋市) .

2. (招待) T. Hatano, “Electric field control of electronic properties in strongly correlated oxides”, 1st French and Japanese joint workshop

on Electric Field Effect, 19th June 2015, GNB

(French).

〔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

畑野 敬史（代表）

名古屋大学大学院・工学研究科・結晶材料

工学専攻・助教

研究者番号：26790052

### (2) 研究分担者

該当無し

### (3) 連携研究者

該当無し