

「強相関酸化物の構造因子制御による柔軟応答性の創出」

兵庫県立大学大学院工学研究科

大坂 藍

1 研究の背景と目的

2050年までのカーボンニュートラル脱炭素社会の実現が宣言され、高機能を維持しながらもITデバイスの低消費電力駆動が必須となる。1つの解決方法が、**ある程度の適当さ(Approximate コンピューティング)を含むデバイス動作**で、計算の間違いを僅かに許容することで消費エネルギーの削減や実行時間の短縮から**エネルギーの過剰消費を防ぐ**ことができる。強相関酸化物のVO₂、SmNiO₃は温度等の外部刺激によって金属から絶縁体へ転移する(金属絶縁体相転移, Metal Insulator Transition; MIT)など状態が大きく変化し、これに伴い抵抗値が大きく変化する。VO₂を例に説明すると、MITを生じることで結晶構造が正方晶から単斜晶へと変化し、原子間の電子軌道の重なり度合い(=強相関性)が変化する結果、伝導特性が変化する。そのため、結晶中に導入される歪み量でVO₂のMIT特性は大きく変化し、歪みに対応して形成されたマイクロメートルサイズのドメイン(=電子相)が反応の最小単位である。**単一電子相は金属/絶縁体(=0/1)の単純応答**を示すがMITの過程で電子相は神経回路のような伝導経路構造を形成し(図1)、**系全体では非常に複雑な応答**を示す、**シナプスでの発火に類似した動作と構造を有する**。本研究では、薄膜成長基板のナノレベル表面加工でVO₂結晶内の歪み量を制御し、マイクロサイズサンプルに閉じ込めた**電子相の0/1応答をデザイン**することで、**ランダム性を内包し柔軟な応答を発信するデバイス動作に資するVO₂の相転移特性設計指針を確立**する。さらにデバイス応用の一例として、**応答特性を設計したVO₂を形状可変電極とした全く新しいダイオード構造を作製**し、ダイオード機能が飛躍的に向上することを実証した。

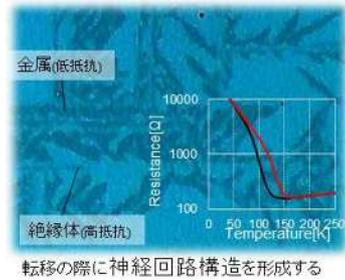


図1:VO₂の相転移中に現れる神経回路構造

2 研究方法・研究内容

強相関電子系酸化物であるVO₂を主対象に、電子相形成過程、及び**電子相物性を決定づける結晶内歪み量を薄膜成長基板の表面処理によって制御**し、**基板表面状態とVO₂の相転移特性との相関を明らかにする**。これにより任意のサイズ、機能を有したVO₂電子相の生成、制御が可能になる(=相転移特性の設計・機能化の方法論確立)。本研究では、最適デザインした電子相を切り出したデバイス構造の創製を実現するとともに、与えた情報刺激により履歴をマルチレベルで記憶する柔軟な応答の創出へと展開し、自発的あいまい動作を内包した応答の創出(図2)へと繋がるものづくり技術を確立する。

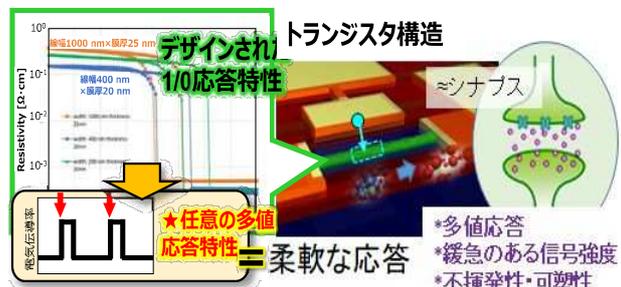


図2. 研究計画概要:VO₂による相変化デバイスでの柔軟応答性の創出

VO₂の内包ひずみは、基板/VO₂薄膜界面で導入される欠陥量=基板表面状態によって定義される。申請者が独自に開発した化学研磨技術によりVO₂薄膜成長基板に対し、原子レベルで平滑かつ残留加工ダメージの無い表面(=完全表面)を作製し、こ

の外乱要因の全くない基板表面を起点に、原理的にダメージレス加工が可能なプラズマ CVM 法² で表面状態(清浄度、粗さ、原子配列)を作り分けた領域を作製する。VO₂ 薄膜を成長させ、各粗さ領域の電気輸送特性、磁気秩序特性を評価する。得られた各領域の薄膜の金属絶縁体相転移³ 特性を解析し、表面処理条件へとフィードバックすることで、基板の表面状態を反映して変動する構造因子を制御し、最終的に基板表面粗さのデザイン通りに分布した伝導特性を生み出す。通常の薄膜試料では基板の表面清浄度と格子定数によってひずみ・欠陥量が自動的に決定されてしまい、制御することが不可能であった。本研究で積極的に表面状態の分布を持たせた加工基板を用いるアプローチで電子相の金属絶縁体転移特性(ナノ電子相サイズ分布、転移点分布)と基板の表面上体の相関を明らかにすることで VO₂ 電子相の相転移特性設計指針を確立する。

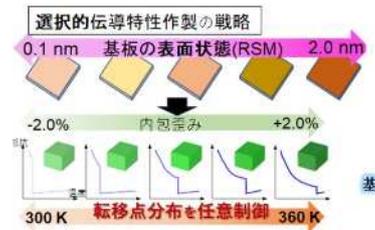


図 3. 基板表面上体の制御による相転移特性変調の戦略

3 研究成果

Si(100)基板表面のナノレベル制御実現のため、我々の研究グループ独自の化学研磨法(触媒表面基準エッチング, CARE 法)を使用して基板表面に残留する粗さや加工変質層を除去した表面(完全結晶表面)を作製した。CARE 加工後、プラズマ CVM(Cheical Vaporization Machining)を駆使し、ナノメートルオーダーの粗さ構造を作製した。図 4 (a)に CARE 法で研磨した表面の原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscope, AFM)像を示す。前加工によるダメージが除去された原子レベルの平滑表面が実現されており、表面粗さは 0.1 nm rms であった。図 4 (b), (c)には CARE 処理後の Si 基板に対し、プラズマ CVM 処理を行った後の表面 AFM 像を示す。粗さはそれぞれ 5 nm rms, 8 nm rms であり、観察エリア全体で均一に粗さ構造が付与されていることが観察できる。本結果はナノレベルでの粗さ構造制御にプラズマ CVM 法が有意であることを明示している。

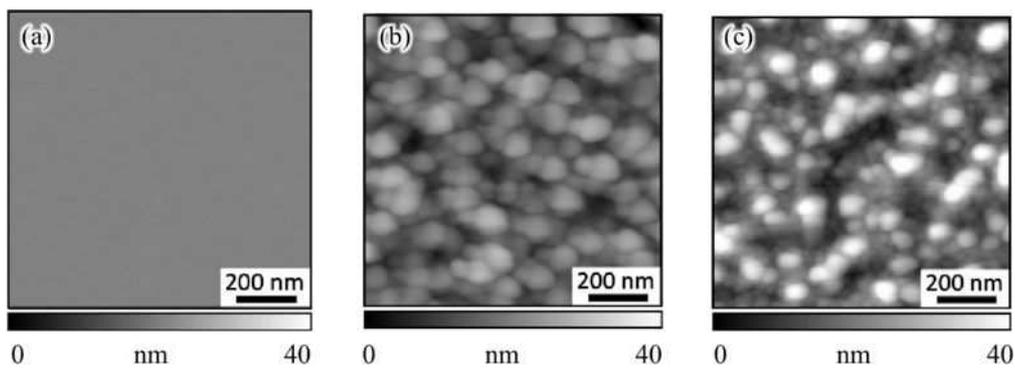


図 4 各種表面処理後の Si(100)基板の AFM 観察像
(a) CARE 加工後、(b), (c)プラズマ CVM 処理後

プラズマ CVM により粗さ構造を作り分けた Si 基板上(粗さ : 0.3 nm rms, 5 nm rms)に、パルスレーザー堆積(PLD)装置を使用して厚さ約 45 nm の VO₂ 薄膜を成長させた。作製した VO₂ 薄膜の結晶配向を X 線回折で評価した結果、今回作製した VO₂ 薄膜は主に[110]に配向した多結晶であることがわかった。さらに、薄膜の表面

形状を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した結果を図5(a)、(b)に、粒径のヒストグラムを図5(c)、(d)に示す。どちらのVO₂試料も粒状に成長していることが観察で、表面粗さが大きくなるほどVO₂の結晶粒径が小さくなる傾向が確認できた。付与した微細粗さが薄膜成長起点で構造的に不連続なポイントを生むことで、結晶粒の成長を抑制した結果、粗さの大きな基板では結晶粒が小さくなったと考えられる。

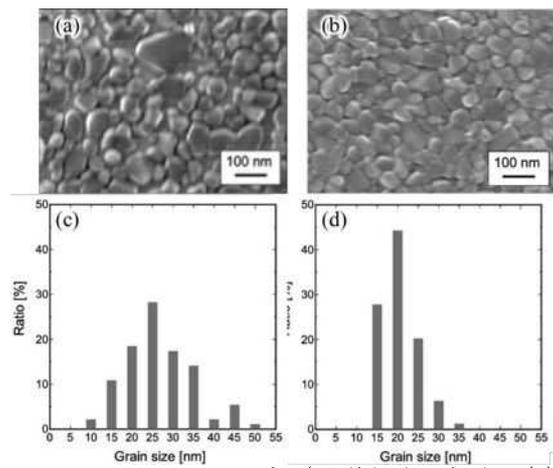


図5 VO₂/Siサンプル(Si基板表面粗さ：(a) 0.3 nm rms, (b) 5 nm rms)のSEM観察像とVO₂結晶粒径のヒストグラム。

これらのサンプルで計測した代表的な抵抗-温度曲線を図に示す。基板表面粗さが大きいサンプルでは加熱時の相転移温度(T_{MIT_heat})が低下した結果、MITに伴うヒステリシスループの温度幅($T_{MIT_heat} - T_{MIT_cool}$)が減少し、相転移温度($T_c = (T_{MIT_heat} + T_{MIT_cool})/2$)が低下した。同様の傾向は粗さの組み合わせが異なる試料間でも観察できたことから、定性的ではあるが、基板表面粗さを大きくすることでVO₂の結晶粒径は小さくなり、相転移温度が低下することを明らかにした。

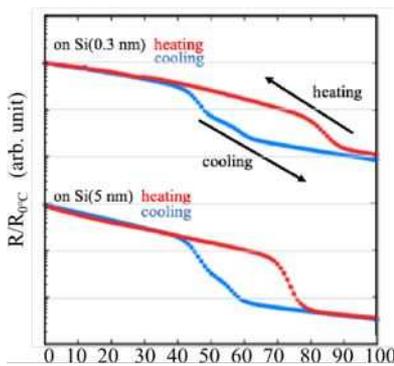


図6 VO₂/Siサンプルの抵抗-温度曲線

VO₂の結晶粒径とMITの単位であるドメインのサイズは同義ではないが、電気的・構造的性質が連続性を維持して変化する電子相ドメインのサイズに結晶粒径が影響することは明らかである。これは結晶粒界に欠陥などの電気的・構造的な不連続要因が高密度に含まれるためであり、結晶粒径が小さいほど電子相ドメインのサイズも小さくなると予想できる。大きなドメインを一度に変化させるMITにはより大きなエネルギーが必要であり、ドメインサイズが大きく、つまり、結晶粒径が大きくなるほど T_{MIT_heat} は高くなると考えられ、VO₂結晶粒形の大きなサンプルでヒステ

リシスループ幅が広がったものと考察した。 T_c の変化についても同様に説明でき、結晶粒径の小さいサンプルでは T_{MIT_heat} が低下するため、 T_c が低下するといえる。 T_{MIT_cool} について結晶粒径の影響が表れなかった理由は、金属(電子結晶が無秩序な状態)から絶縁体(電子結晶の秩序状態)へとエネルギー的に安定な相への変化であるため、ドメインサイズの影響が顕著に表れなかったものと考えられる。本結果はVO₂薄膜に対して基板表面処理による薄膜物性制御を実証するものであり、任意物性を持つVO₂薄膜作製の設計指針を明らかにした。

VO₂の機能設計を実証する実験として、上記設計指針に基づき、ドメインサイズを500 nmとしたVO₂/Si試料を構造可変電極に持つTHz光検出ダイオード(図7)を作製し、その性能を評価した。設計したVO₂ドメインが形成する電極ギャップを温度制御することで、in-situでのナノギャップ形成を実現し、局所的な電場強度を誘

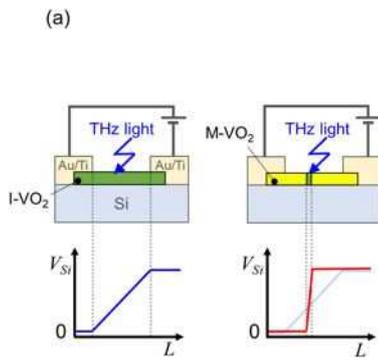


図7 (a)VO₂/Si デバイス構造の模式図と Si 表面上の電場分布(V_{Si})。 (b) VO₂/Si デバイスに基づく THz 光応答の等価回路モデル。

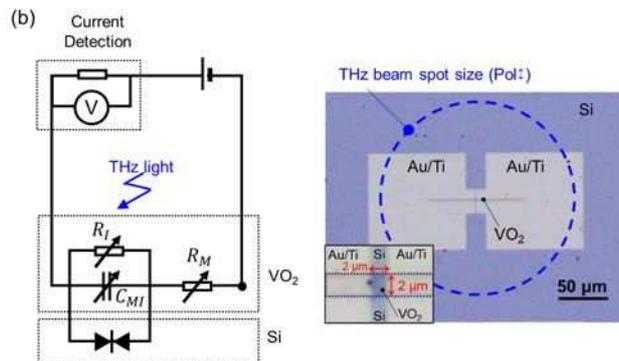


図8 VO₂/Si デバイス構造の光学顕微鏡像

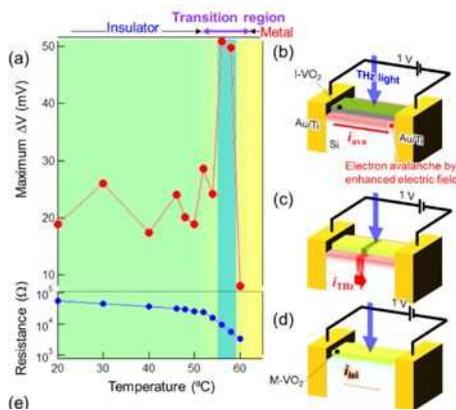


図9 (a)温度変化による THz 光照射時の応答特性(ΔV)。 (各温度域でのデバイス構造イメージ図(b) 低温領域: VO₂層が完全な絶縁層、(c)MITの過渡温度域: ナノギャップが形成される、(d)高温領域: 完全な金属相)

起する。これにより、Si 内部のインパクトイオン化が急激に加速され、これを電圧として検出することで、高感度光検出デバイスが実現可能であると考えた。

実験には、CARE 法を適用した極めて平滑な Si (001)基板に成膜した 50nm 厚さの VO₂膜を用い、2μm のチャンネル幅と長さを持つデバイス構造を作製した(図 8)。光学顕微鏡を用い、温度変化に伴う色の変化からドメインサイズを解析した結果、約 500 nm²の電子相ドメインが形成されていることを確認し、このドメインに基づく金属ネットワークが MIT の進行とともに形成される様子を観察した。この時、MIT の過渡状態に相当する 52~58°C の範囲では、金属ドメインが増加し、ナノギャップ構造の形成が観察できた。

THz 照射によるインパクトイオン化の実験では温度を変化させながら本サンプルに自由電子レーザー(FEL)による THz 光を照射し、電圧変化を検出感度として評価した。その結果、ナノギャップ構造が観察された温度域で顕著な電圧信号の増加が観察された(図 9)。これは、VO₂の金属ドメインによって形成された金属ナノギャップが局所的な電場増強を引き起こし、Si のキャリア生成を促進した結果であると考えられる。以上の結果は、電子相サイズを任意設計した VO₂/Si に基づくダイオード構造が、金属ドメインのネットワークによる構造的変性を利用して、光検出感度を制御できたことを実証するものであり、今後の高速・高感度デバイスの開発を加速させると期待できる。

4 生活や産業への貢献および波及効果

本研究は、強相関係電子材料の物性設計に特化した実験、評価を行ってきたが、モノづくり技術開発という点で、ナノレベルでの表面制御技術の革新に貢献しており、特に半導体産業や薄膜技術に対する影響が大きい。独自の表面処理方法を組み合わせることで、従来では不可能だった超精密な表面加工が可能となり、これまで扱いにくいと敬遠されてきた複雑な振る舞いをする材料を、物理現象をベースにデ

バイス構造として設計し、既存のデバイスに高度な微細加工技術で組み込むことで、新奇デバイスの実現を可能とし、IoT社会の発展に貢献する。さらに、ナノレベルでの材料特性の変調技術は、エレクトロニクスや光学機器、医療機器の分野においても新たなイノベーションを促進する可能性が高く、特に、製造プロセスの精度が向上することで、製品の信頼性や耐久性が高まり、市場での競争力が増すことが期待できる。このように、本研究は技術革新の種をまき、さまざまな産業分野でのさらなる発展を促す波及効果を生み出すと考えられる。