

研究シーズ探索プログラム 研究課題別評価書

1. 研究課題名

酸化バナジウムナノ細線における金属-絶縁体ドメイン壁の電流駆動ダイナミクス

2. 研究代表者

守谷 頼 (東京大学生産技術研究所 基礎系部門 特任助教)

3. 研究シーズ探索成果の概要

本研究では、電流駆動による金属-絶縁体ドメインの境界面(Domain Wall)の運動制御という、これまでとは全く異なる新しい手法を用いて低消費電力での金属-絶縁体転移の制御を目指した。強相関電子系材料である酸化バナジウム(VO_2)の単結晶ナノ細線中では、電子がDWを通る際に生じる局所的熱電効果により、試料に電流を流すだけでDWが電流の流れる方向に沿って移動および制御可能であると期待される。本研究では Vapor Transfer Growth(VTG)法を用いて高品質の単結晶 VO_2 ナノ細線を SiO_2 基板上に直接成長することに成功した。さらに吊り下げ構造を作製することで単一の金属-絶縁体ドメイン壁の生成を確認した。今後さらに生成された単一 DW において実験を行うことで、電流駆動による DW の運動制御の可能性が見出されるはずである。

4. 研究シーズ探索のねらい

本研究課題では、金属相と絶縁体相の境界面である Domain Wall(DW)の運動を、電流駆動により制御することを目的として研究を行った。電流駆動による DW 駆動を実現するためには単一の DW を用いて研究を行うことが必要不可欠である。そのための材料として、室温近くに金属-絶縁体転移温度を持ち、最近の研究で単一の DW の生成が可能であることが明らかになった二酸化バナジウム(VO_2)を選択し研究を開始した。この材料に対し、以下の3段階のステップにより電流駆動による DW の位置制御の可能性を明らかにする計画で研究を行った。

- 1) VO_2 の単結晶ナノ細線の作製
- 2) 吊り下げ構造デバイスによる単一ドメインの安定化
- 3) 単一 DW の生成と電流による DW 駆動の観測

5. 研究シーズ探索の方法と成果

5.1 方法

ナノ細線作製

単結晶 VO_2 細線の作製に関しては、最近 VO_2 ナノ細線の作製に有用であることが発見された、Vapor Transfer Growth(VTG)法を用いる[1]。この方法は触媒反応を用いなくても酸化物ナノ細線を直接 SiO_2/Si 基板上に作製できるという利点を持っている。 VO_2 のナノ細線の研究は韓国、米が先行しており日本では報告例がない。そのため独自で結晶成長装置を用意し、その作製技術を確立する必要があった。今回立ち上げた VTG 装置の概要を図1に示す。原料の VO_2 粉末をチューブ炉内でキャリアガス(Ar)を流しながら、 1000°C に加熱し蒸発させる。 VO_2 蒸気はキャリアガスに乗って下流の低温部に位置する SiO_2/Si 基板に吹き付けられる。このとき基板上に単結晶 VO_2 ナノ細線が成長する。成長温度とキャリアガスの流量により幅および高さが 100 nm — $数\mu\text{m}$ 、長さは $数\mu\text{m}$ — $200\text{ }\mu\text{m}$ 程度の直方体のナノ細線が制御できる。特に結晶成長中の不純物の混入は結晶欠陥や不均一成長を促し、DW の移動を妨げる欠陥の原因となりえるため、本研究では VO_2 作製に特化した新しい作製装置の立ち上げを行った。

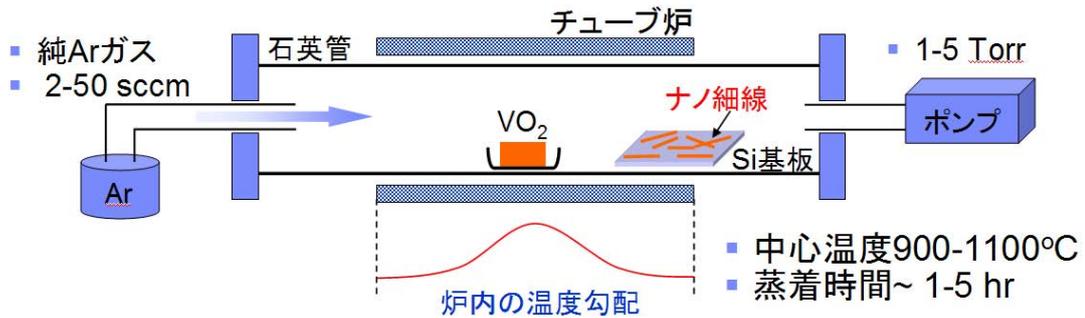


図1. 単結晶ナノ細線作製装置の概要

単一ドメインの安定化

以前の研究で、Si基板上に作製されたVO₂ナノ細線は表面のSiO₂に強く張り付いているため基板との熱膨張係数の違いにより、強く歪を受けることが知られている[2]。そのため作製直後のナノ細線は図2に示すように複数のドメインの生成とその拡大によって相転移が起こる。この場合、多数のDWが細線中に存在するため、相転移は非常に複雑な過程を経由しその定量的な理解や電流によるDWの駆動の観測は困難である。そのため本研究課題では単一ドメインが安定となる細線を用いて、細線中へのDWの生成と伝播により相転移が起こるようなデバイスの作製が必要不可欠である。

このような歪のないナノ細線を実現するために、本研究課題では図3に示すような作製プロセスを用いてナノ細線下のSiO₂を取り除きナノ細線の歪を完全に取り除いたデバイスを作製する。図3においてまずSiO₂/Si基板上に作製したナノ細線に、電子線描画と蒸着によって電極(Au/Cr)の作製を行う。さらに、バッファードフッ酸(BHF)によってSiO₂を取り除くことによって、吊り下げ構造のナノ細線デバイスの作製が可能である[3]。BHF処理後に基板をリンス・乾燥させる際に液体の表面張力によってナノ細線が破壊される恐れがあるため、乾燥にはCO₂超臨界乾燥機を用いる予定である。

基板との接触による歪の影響を取り除くと単一ドメイン壁を安定にすることができる。単一ドメインデバイス作製がうまくいった場合には、ナノ細線の抵抗と温度の関係はドメインの核生成過程を無視した場合、図2中実線で示すようなヒステリシスを持たない変化を示す。

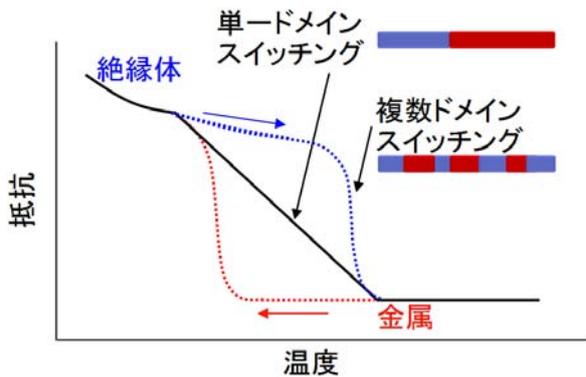


図2. ドメイン構造と金属-絶縁体転移の関係

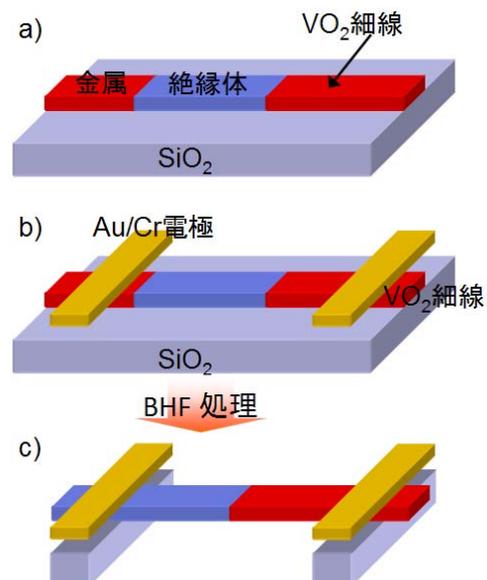


図3. 吊り下げ構造による単一ドメイン構造の安定化

ナノ細線への単一 DW の注入と電流駆動

電流によるドメイン壁の駆動を正確に理解するためには制御よく単一のドメイン壁をナノ細線に注入する技術が不可欠である。まず細線が均一に絶縁体になっている状態から始めて(図4a)、図4bに示すようにパルス電流(A)を右側の電極を通過して接地に向けて流す。このとき電流によるジュール熱から電極は発熱する。この局所加熱により電極の真下の絶縁体のみが金属に相転移するため、この方法により細線内には単一の金属-絶縁体ドメイン壁が制御よく作製される(図4b)。さらに、ナノ細線を通過するようにパルス電流(B)を流すことで、ナノ秒のパルス電流による単一ドメイン壁の運動を観測することができる。ナノ秒のパルスを用いることで細線の発熱を極力抑えた、熱電効果だけによるドメイン壁の駆動の観測を目指す。

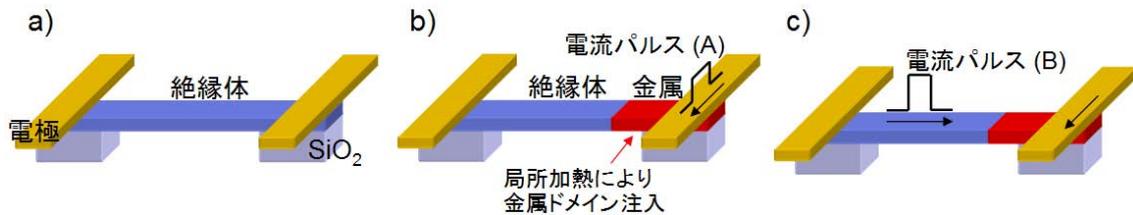


図4. パルス電流を用いた単一ドメイン壁の注入

5. 2 成果

ナノ細線作製

実際に図1のような設計に基づき立ち上げたナノ細線作製装置の写真を図5に示す。PC によりチューブ炉内の真空度、温度、および Ar ガスの流量を制御している。様々な条件の最適化の後、炉内の最高温度と最高温度での保持時間、およびそのときの Ar ガスの流量によってナノ細線の生成量とサイズが大きく変化することが分かった。図6その結果を示す。図6a)においては、は図5 b) 中の矢印の位置を0としてそこからの基板の位置に対するナノ細線の生成密度を示している。これらより、最適条件下では高密度のナノ細線の作製が可能であることが分かった。

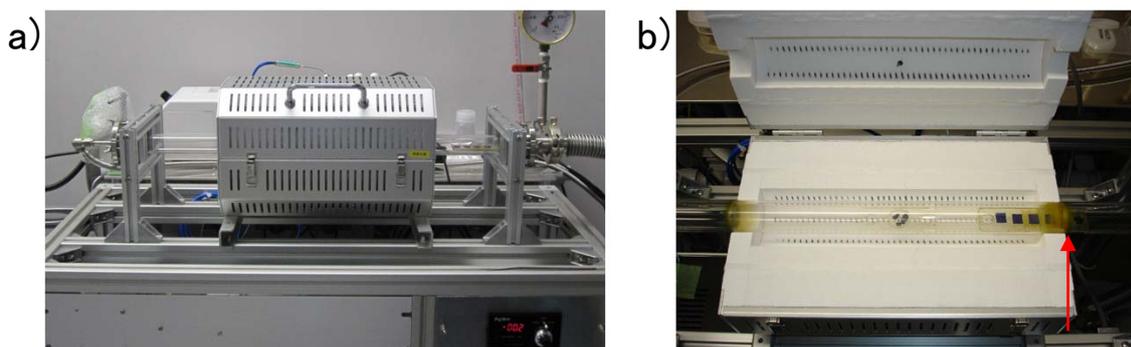


図5. 立ち上げたナノ細線作製装置の a) 外観と b) 内部の写真

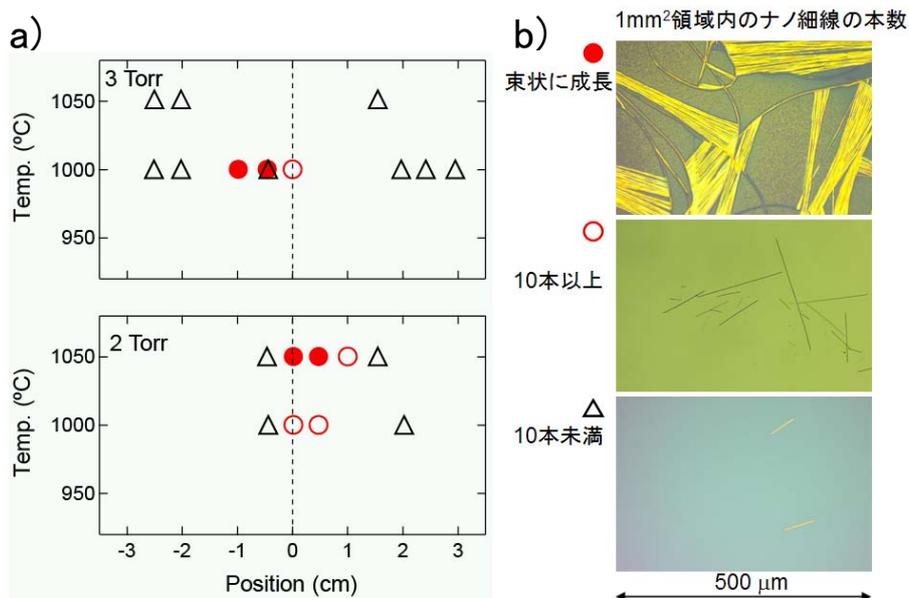


図6. ナノ細線の a) 生成密度と b) 対応する光学顕微鏡写真

単一ドメインの安定化

作製直後のナノ細線の金属-絶縁体転移を光学顕微鏡により観測した。図7において、細線幅 1.4 μm の VO_2 を絶縁体の状態 (50°C) から昇温していった際の光学顕微鏡像を示す。ナノ細線の左にある赤と青の四角はガイドの為に示している。図から明らかなように、作製直後のナノ細線は多数ドメインの生成とその拡張による絶縁体 \rightarrow 金属への相転移が起こっていることが分かる。

このようなナノ細線に対し、図3に示すような加工を行い吊り下げ構造にしたデバイスを作製した。作製にあたっては試行錯誤ののち、 VO_2 ナノ細線に対しては超臨界乾燥機より、非常に表面張力の小さいヘキサンを窒素フローで乾燥させる手法のほうが簡便、かつ高い成功確率を得られることが分かった。吊り下げ構造デバイスにおいて、同様に光学顕微鏡によって金属-絶縁体転移を観測した結果を図8に示す。このときの細線の幅は 0.4 μm である。吊り下げ構造のデバイスでは金属-絶縁体転移の様子が大きく異なっている。吊り下げ構造にする事によって単一ドメイン構造が安定となり、相転移が単一の DW の生成とその伝播による過程へと変化した様子が良く分かる。特に図 8 中で 55°C の顕微鏡写真においては、絶縁体相において体積が増加したナノ細線が直線ではなく垂れ下がった状態になる、いわゆるバックリング (Buckling) が観測されておりナノ細線の歪を取り除くことに成功したことを示している。

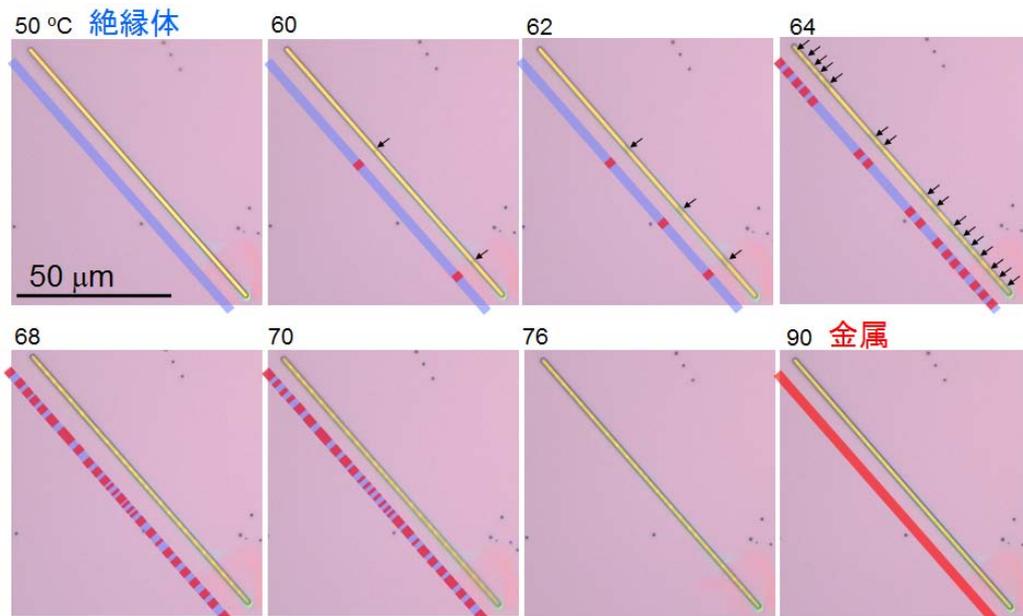


図7. 成長直後の VO_2 ナノ細線における金属-絶縁体転移

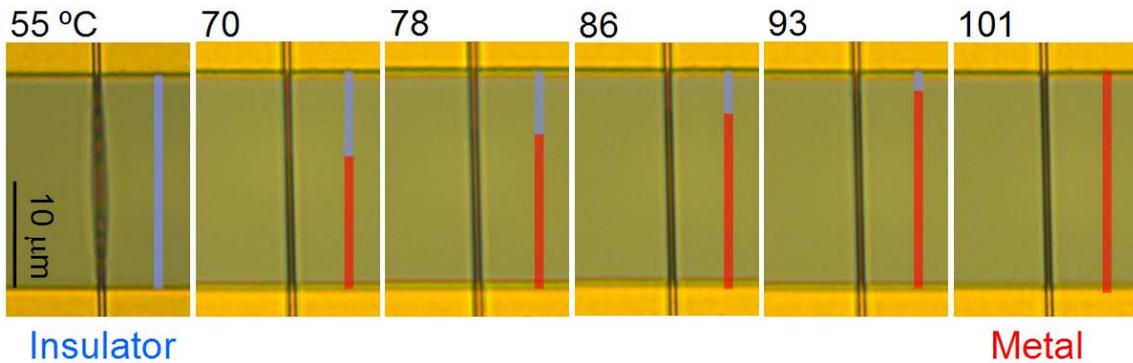


図8. 吊り下げ構造をもった VO₂ ナノ細線における金属-絶縁体転移

さらに、ナノ細線の特性和基板歪との関係を電気伝導測定により確かめた。図9に典型的な作製したデバイスの顕微鏡写真と、抵抗の log スケールでの温度特性を示す。作製したほとんどの細線において、抵抗の温度特性から金属相と絶縁体相の間で4桁の抵抗変化を示すことが分かった。これはこれまでに報告されている VO₂ 薄膜およびナノ細線における値に匹敵するものであり、非常に高品質な VO₂ ナノ細線が作製されていることが確かめられた[2,3]。

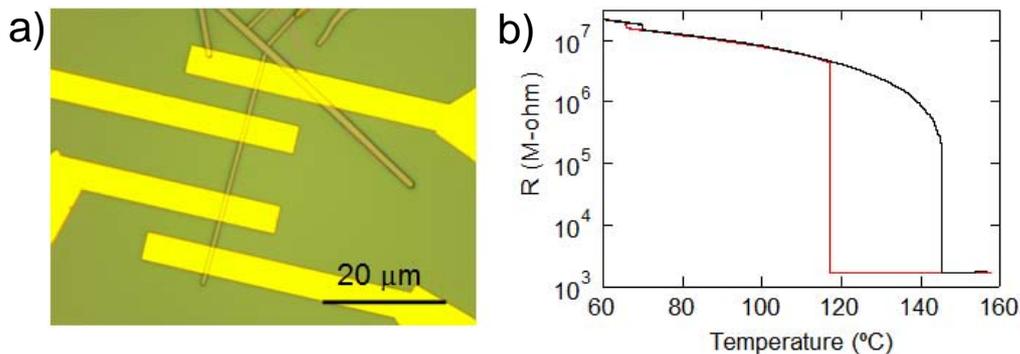


図9. 伝導測定デバイスの a) 顕微鏡写真と b) 細線抵抗の温度依存性

基板からの歪の効果を抵抗測定によってさらに確かめるため、吊り下げ構造を持つデバイスと吊り下げ構造を持たない、通常の細線が基板に直接張り付いているデバイスを比較した。図10において、抵抗値は linear スケールでプロットしている。図10a),b)のナノ細線の幅はそれぞれ 0.5 μm および 0.4 μm である。図10a)のような基板上的のナノ細線においては多数ドメインの生成に起因する、非常に非線形な抵抗の温度変化と、広い温度範囲にまたがるヒステリシスがみられる。一方吊り下げ構造デバイスにおいては低温側と高温側とでそれぞれ金属、絶縁体ドメインの生成、消滅温度の違いによるヒステリシスが観測され、その間はヒステリシスのないほぼ抵抗が線形に変化する領域が存在する。この抵抗が線形に変化する領域が、単一 DW の移動による金属-絶縁体転移が起こっている領域である。この線形領域では DW の位置は温度によって決定され、抵抗値によって数十 nm の精度でその位置を決定することができる。

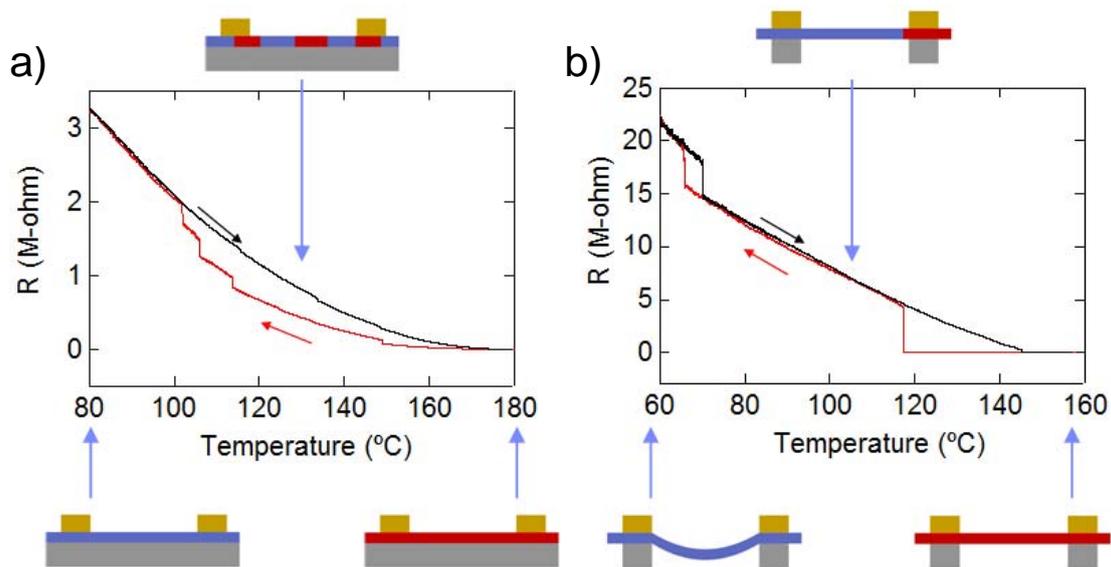


図10. 電気抵抗による a) 基板上的のナノ細線と b) 吊り下げ構造のナノ細線

ナノ細線への単一 DW の注入と電流駆動

現在、単一 DW の生成が可能なデバイスが作製できたため、このデバイスを用いて単一 DW の注入の実験を行っている。

- [1] B. S. Guiton et al. "Single-Crystalline Vanadium Dioxide Nanowires with Rectangular Cross Sections." J. Am. Chem. Soc. 127, 498 (2004).
- [2] J. Wu et al. "Strain-Induced Self Organization of Metal-Insulator Domains in Single-Crystalline VO₂ Nanobeams." Nano Lett. 6, 2313 (2006).
- [3] J. Wei et al. "New aspects of the metal-insulator transition in single-domain vanadium dioxide nanobeams." Nature Nanotechnology 4, 420 (2009).

6. 自己評価

研究開始当初、酸化バナジウムの単結晶ナノ細線の作製に関しては国外の有力グループから既に1年以上遅れていた。しかしながら、一年間という短い期間で材料の品質および伝導測定用のデバイス作製までは、完全にこれらのグループに引けを取らないレベルまで研究を推進できて非常に満足している。実際研究はあと一步の段階まで来ており、今後さらに研究を継続することで研究シーズ探索のねらいに関する回答が得られると信じている。

7. PO の見解

VO₂の室温近辺での金属・絶縁体転移の研究は、デバイス用途はともかく、構造相転移をとまなうことの結晶積変化が興味あるところである。微小糸状結晶を育成できて、基本的な物性を測定できたことは、バナジウム酸化物の多様性からみても驚異である。今後は制御性よく結晶がえられるような努力が必要である、また競争の激しい領域であるので、国内での関連研究者とのコラボレーションを視野に入れておくこと。

8. 研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

(2)特許出願

(3)口頭発表

①学会

国内 1 件, 海外 件

・守谷 頼、町田 友樹、「酸化バナジウムナノ細線中における単一の金属-絶縁体ドメイン壁の運動」、東京大学ナノ量子情報エレクトロニクス研究機構公開シンポジウム、2010年12月、東京大学

②その他

国内 件, 海外 件

(4)その他の成果(受賞、著書、招待講演、特記事項等)