

令和2年9月17日

報道機関 各位

東北大学多元物質科学研究所 (IMRAM)
高エネルギー加速器研究機構 (KEK)

酸化物ナノ構造に現れる新しい電子相の発見 ～二酸化バナジウムを用いたモットランジスタ開発に新しい知見～

【発表のポイント】

- ・二酸化バナジウム (VO_2) のナノ構造において、量子サイズ効果により新しい電子相が生じることを発見しました。
- ・高輝度放射光^(注1)を用いた軟 X 線^(注2)分光により、その起源を明らかにしました。
- ・この成果は、モットランジスタ^(注3)の開発に新しい展開をもたらすと期待されます。

【概要】

二酸化バナジウム (VO_2) は室温付近で巨大な金属・絶縁体転移を示すことから、次世代デバイス材料として盛んに研究されている機能性酸化物の一つです。しかし、 VO_2 の示す金属・絶縁体転移においては、デバイス設計に必須となるナノ領域における振る舞いはよく分かっていませんでした。東北大学多元物質科学研究所の志賀大亮大学院生、吉松公平講師、組頭広志教授らの研究グループは、高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所の北村未歩助教、堀場弘司准教授等と共同で、 VO_2 をナノレベルまで薄くすると従来とは異なる新しい電子相が現れることを明らかにしました。

今後、この知見に基づいて最適なデバイス構造を設計することが可能になり、BeyondCMOS^(注4) の有力候補であるモットランジスタの実現が期待されます。

本研究成果は、米国物理学会誌 *Physical Review B* の注目論文 (Editors' Suggestion) に選ばれ、2020年9月9日にオンライン掲載されました。

【研究の背景】

電子同士がお互いに強く影響し合う「強相関^(注5)電子」をもつ VO₂ は、室温付近で電気抵抗率が数桁も変わる巨大な金属・絶縁体転移 (図 1(a)) を示すことから、次世代デバイス応用に向けた研究が盛んに行われています。この転移は構造変化を伴って急激に起こるため、転移前後で電流を極めて大きく変化させることができ、消費電力の低いトランジスタが実現できると考えられています。しかしながら、この物質の金属・絶縁体転移では、強い電子相関 (モット転移^(注6)) と V イオンの二量化 (パイエルス転移^(注7)) という二つの要因が複雑に絡み合っているため、デバイス設計の基礎となるナノ構造体における振る舞いはよく分かっていませんでした。

VO₂ の面白さは、強い電子相関による効果 (モット不安定性) と V イオンの二量化による効果 (パイエルス不安定性) という 2 つの効果 that 協調的にはたらく事にあります (図 1(b))。この 2 つの不安定性がどのように金属・絶縁体転移に関わっているのか、発見から 60 年にもわたり研究がなされてきましたが、未だよく分かっておりません。

そのためデバイス応用する際に必要となるのが、「どのくらいの厚さまで元の特性を保つのか？」という問題です。一般に強相関電子の電子相転移を利用するモットトランジスタの場合、デバイスのオンとオフを切り替えるチャンネル層の厚さは、数 nm 程度の厚さになります。しかしながら、強相関電子をもつ物質では、この領域で特性が大きく異なることがよく知られています。そのため、VO₂ を用いたデバイスの設計のためには、数 nm の領域で電子状態がどのように変化するのかを調べる必要がありました。

特に VO₂ の場合、電子状態のみならず二量化形成 (構造変化) についても追跡していくことが必要になります。そのため、研究グループは KEK の高輝度軟 X 線放射光を用いて、光電子分光法^(注8)により電子状態を、X 線吸収分光法^(注9)により二量化状態 (結晶構造) を同時に調べることにしました。

【研究の内容】

今回、東北大学と KEK の共同研究グループは、放射光実験施設フォトンファクトリー (PF) に設置したレーザー分子線エピタキシ^(注10)装置と光電子分光装置からなる複合装置を用いて、VO₂ ナノ構造を作製し、その場で高輝度放射光を用いて電子及び結晶構造 (V イオンの二量化) の厚さ依存性を調べました。光電子分光測定の結果、特徴的な VO₂ の金属・絶縁体転移は、1.5 nm 厚 (面直方向に沿って V イオン 5 個分に相当) まで維持されることが明らかになりました (図 2(a))。このことは、VO₂ は 1.5 nm 程度まではその性質を維持することを示しています。一方で、それ以下の厚さでは単なる絶縁体として振る舞うことが明らかになりました。この極薄膜領域における V イオンの二量化の有無について調べるために X 線吸収分光測定による構造決定を行ったところ、絶縁体となった 1.5 nm 以下の厚さの VO₂ ナノ構造においては、もはや V イオンの二量体は形成されていないことが明らかになりました (図 2(b))。さらに、これらの放射光解析の結果に加えて、詳細な電気特性評価を行うことで、図 3

に示すような VO₂ ナノ構造の電子相図を決定しました。VO₂ を薄くすると強相関電子が 2 次元的に閉じ込められるため、サイズ効果としてモット不安定性が増大する一方、パイエルス不安定性が抑制されると考えられます。詳細な解析の結果、1.5 nm 以下の厚さで現れる二量化を伴わない VO₂ の絶縁化は、低次元化による影響でこの 2 つの効果のバランスが崩れた結果、モット不安定性がパイエルス不安定性に打ち勝つことで生じていることを突き止めました (図 4)。

【今後の展望】

今回の VO₂ のナノ構造における新たな電子相の発見は、モット不安定性とパイエルス不安定性のバランスがナノ領域で変化することを実験的に実証したものです。今回得られた知見に基づいて、VO₂ をチャンネル層とする最適なモットトランジスタを設計することが可能になります。さらに、強相関電子の電子相転移を利用した新しい原理に基づく強相関エレクトロニクスの実現に貢献するものと考えられます。基礎研究の側面からも、サイズ効果によるモット転移とパイエルス転移の制御を可能にした本研究の意義は極めて大きく、未だ議論が続いている VO₂ の金属・絶縁体転移の起源解明にも大きく貢献することが期待されます。

本成果は、日本学術振興会 科学研究費補助金 (No. 16H02115)、科学技術振興機構 (JST) 戦略的創造研究推進事業 チーム型研究 CREST (No. JPMJCR18T1)、文部科学省元素戦略プロジェクト<拠点形成型> (No. JPMXP0112101001) の一環として、KEK 物質構造科学研究所 放射光施設共同利用実験課題 (No. 2019T004、No. 2018S2-004) の元で実施しました。

【用語解説】

(注 1) 放射光

光速近くまで加速された電子の軌道を磁場によって曲げると、接線方向に光が放出されます。この光は放射光と呼ばれ、高い輝度や偏光性などの優れた特性をもつ光源として、科学技術の広い分野で大いに活用されています。近年、高輝度放射光施設が世界各地で建設されており、先端材料や次世代デバイスなどの研究で大いに活用されています。

(注 2) 軟 X 線

X 線とは一般に 5~20 keV (キロ電子ボルト) のエネルギーをもつ電磁波を指し、レントゲンなど私たちの身の回りで良く使われます。任意のエネルギーの電磁波を射出できる放射光では、さらに広いエネルギー範囲の電磁波を利用することができます。この範囲によって X 線の呼び方が変わり、0.3~2 keV を軟 X 線と呼びます。軟 X 線のエネルギー領域では、光と物質中の電子との相互作用が大きく、物質の電子状態や化学状態を調べるのに適しています。

（注3）モットトランジスタ

従来の電界効果トランジスタは、不純物を添加した半導体に電圧をかけて電子や正孔を注入することによって電気抵抗を切り替えています。一方、電圧による強相関電子のモット転移（金属・絶縁体転移）を利用する新しい原理のトランジスタをモットトランジスタと呼びます。モット転移を利用するため、従来のトランジスタに比べて高い素子性能を持つことが期待されています。

（注4）BeyondCMOS

現在の半導体素子は、CMOS（Complementary Metal Oxide Semiconductor：相補型金属-酸化物-半導体）と呼ばれる構造をもっています。CMOSでは、不純物を添加した半導体に電圧をかけて電子や正孔を注入することによって電氣的なスイッチング機能を実現しています。CMOS素子の性能は、長年進化し続けて来ましたが、近年では原理的な限界に近づきつつあります。そのため、新たな動作原理によって従来の半導体素子性能を超えるデバイスを作製しようという試みが行われており、それに向けた要素技術開発を総じて BeyondCMOS と呼びます。

（注5）強相関

電子は負の電荷をもつため互いにクーロン反発力を感じながら物質中を運動します。その力が強い場合は多数の電子が集団的に振る舞い、超伝導など様々な興味深い量子現象が発現します。このような場合、一般に強い電子相関があるといい、強い電子相関がある物質を強相関物質と呼びます。

（注6）モット転移

電子間の強いクーロン相互作用（強相関）によって電子が互いを避けるように局在化することで、電気が流れなくなった状態をモット絶縁体といいます。また、金属中の電子を空間的に閉じ込めるなどして電子相関を強めると、金属から絶縁体に転移します。この電子相転移をモット転移と呼びます。

（注7）パイエルス転移・パイエルス不安定性

もともと等間隔に並んでいた格子点に、周期的な対構造（二量体）が形成されると、系はエネルギーギャップを形成してエネルギー的に得をします。このとき、この電子系のエネルギー利得は、格子の配置が変調することによって生じるエネルギー損失分を上回る必要があります。この電子-格子系のエネルギーのトレードオフをパイエルス不安定性と呼び、パイエルス不安定性のために格子をひずませて絶縁体へ転移することをパイエルス転移と呼びます。

（注8）光電子分光法

物質に X 線などの光を照射すると「外部光電効果」によって物質中から電子（光電子）が放出されます。この光電子のエネルギーを測定することで物質中の電子の状態を調べる実験手法を光電子分光法と呼びます。

(注9) X線吸収分光法

X線を物質に照射し、その吸光度のエネルギー依存性を測定することで、注目したい原子の化学状態を元素選択的に調べる実験手法をX線吸収分光法と呼びます。

(注10) レーザー分子線エピタキシ

パルスレーザーを照射することでターゲット材料から原子(分子)の引き剥がしを行い、対向する基板上に堆積させることで薄膜を形成する手法です。融点の高い酸化物薄膜などの作製に広く用いられています。

【論文情報】

“Thickness dependence of electronic structures in VO₂ ultrathin films: Suppression of the cooperative Mott-Peierls transition”

D. Shiga, B. E. Yang, N. Hasegawa, T. Kanda, R. Tokunaga, K. Yoshimatsu, R. Yukawa, M. Kitamura, K. Horiba, and H. Kumigashira

Physical Review B **102**, 115114 (2020). (Editors' Suggestion)

DOI: 10.1103/PhysRevB.102.115114

URL: <https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.102.115114>

2020年9月9日 オンライン掲載

【参考図】

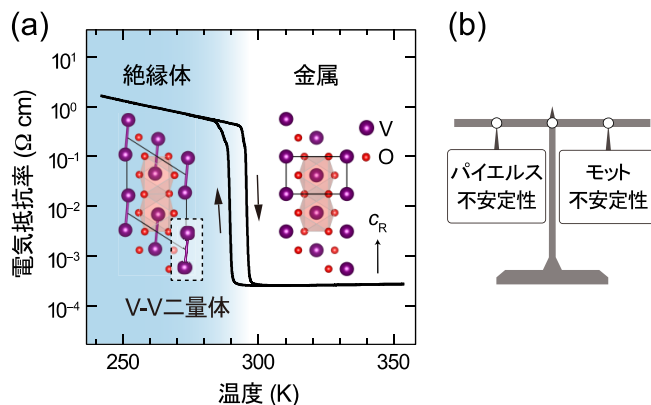


図 1: (a) VO₂ の電気抵抗の温度依存性

室温付近で、構造相転移（V イオンの二量化）を伴った金属・絶縁体転移を示すことで、電気抵抗率が急激に変化します。この巨大な相転移を利用した次世代デバイス開発が進められています。

(b) VO₂ の金属・絶縁体転移におけるモット転移不安定性とパイエルズ不安定性の均衡の概念図

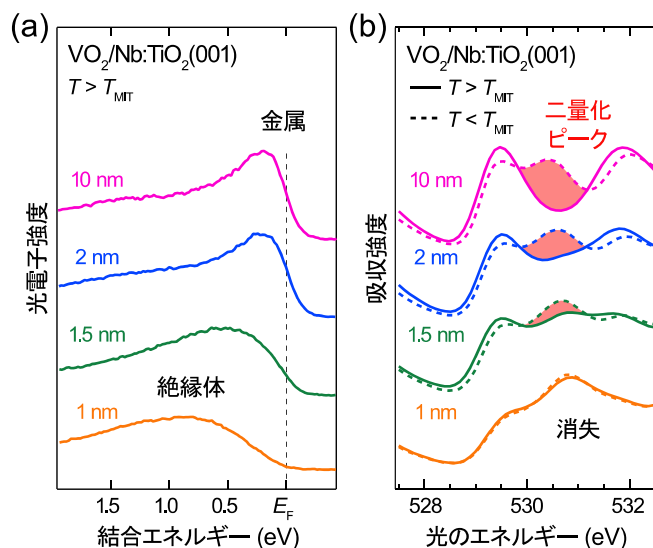


図 2: (a) 軟 X 線放射光を用いてその場で測定した VO₂ ナノ構造における光電子分光スペクトルの厚さ依存性

VO₂ の金属的な振る舞いは 1.5 nm 厚さまで維持される一方、1 nm では絶縁体に転移する様子が観測されています。

(b) VO₂ ナノ構造における X 線吸収スペクトルの厚さ依存性

V イオンが二量化していることを示す二量化ピーク（赤色の線影部）が 1 nm では消失していることから、極めて薄い 2 次元極限領域では二量体を形成しないことが分かります。

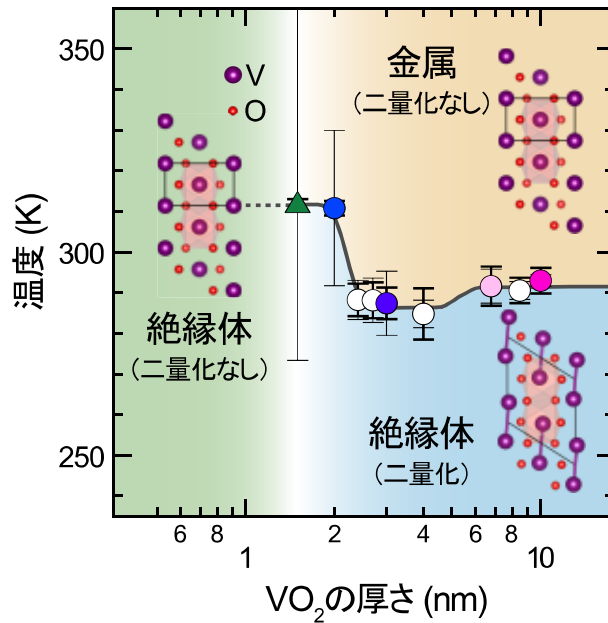


図 3: 今回の研究で決定した VO_2 ナノ構造の電子相図
 1 nm 以下の極薄膜領域では、V イオンの二量化を伴わない絶縁体状態が現れています。

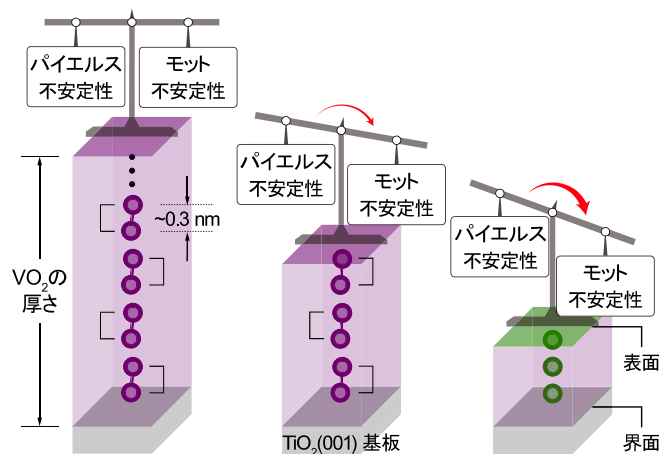


図 4: VO_2 ナノ構造に現れる新しい電子相の発現機構
 VO_2 におけるモット不安定性とパイエルス不安定性の均衡がサイズ効果により崩れ、二量化を伴わないモット絶縁相が極薄膜領域に現れます。これは、強相関電子が 2 次的に閉じ込められることで強相関効果（モット不安定性）が強くなる一方で、V イオン二量体の形成効果（パイエルス不安定性）が弱くなるため、あるサイズ極限でモット不安定性が支配的になるためであると考えられます。