

# ランダム動作性を内包したニッケル酸化物 相変化ナノデバイスの開発

所属：大阪大学産業科学研究所三次元ナノ構造科学研究分野

助成対象者：服部 梓

共同研究者：大坂 藍

## 概要

人間の脳のように柔軟かつ低消費電力で動作できる新しい動作原理のデバイスが求められている。本質的不均一性を持つ強相関ニッケル酸化物を対象とし、ニッケル酸化物での金属-絶縁体相転移過程で発生する神経回路のようなナノ構造を、10 nm スケールのナノ空間制御により人為的に制御・機能する方法論を構築することで、自分で学習しランダムに信号を遮断するという新能力を持ったデバイスを開発する。機能を固定化した既存の半導体デバイスでは厳密解(0/1)しか出せないのに対し、ランダム動作性はデータを多様化させ、過学習を防ぐため、材料サイドからの Approximate コンピュータの実現へとつながる。

## abstract

The devices with a new operating principle that can operate flexibly and with low power consumption like the human brain are needed. While existing semiconductor devices with fixed functions can only produce exact solutions (0/1), the random operation can diversify the data and prevent over-learning, leading to an Approximate Computer.

## 研究内容

【研究背景】トランジスタの微細化(ムーアの法則)が終焉しつつあり、シナプス型の複雑な応答が出来る脳型デバイス等、新原理デバイスが求められている。強相関金属酸化物は、電子の強相関性から外部刺激により金属から絶縁体へ転移する金属絶縁体相転移(MIT)など状態が大きく変化し、これに伴い抵抗も  $10^1$ - $10^4$  倍以上変わるといった特異な性質を持っている。これ

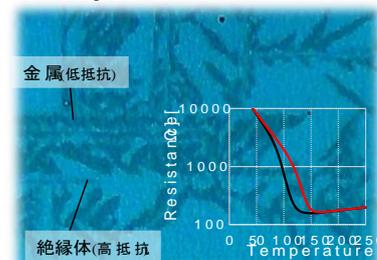
らの系では電子の性質特性は物質中で均一に分布せず、集合・相分離してナノメートルサイズのドメイン(ナノ電子相)として存在し、絶縁体中に金属の領域が神経回路のような構造を形成する(図 1)。ドメイン 1 つ 1 つは金属/絶縁体、つまり 0/1 の単純応答を示すが、系全体では非常に複雑な応答を示し、これはまさしくシナプスでの発火に類似した動作と構造である。この複雑な応答を利用して、材料科学分野からの脳型デバイス実現が可能と考えた。つまり、ナノ電子相の生成・消滅(金属 $\leftrightarrow$ 絶縁体)の原理を理解し制御法を確立する事で、神経回路構造を人為的に創製し、ランダム性を内包し柔軟な応答を発信する脳型デバイスの駆動を実現させることに取り組んだ。

【目的】本研究では、ナノ構造化による空間制御によりナノ電子相の生成・消滅をデザインし、記憶・学習機能を創出することでシナプス型応答を実現する。具体的には、申請者が持つ独自技術で三次元ナノ構造を作製し、サブ 10 nm 領域でナノ電子相を捉え・特性(特にランダム性)を制御する。つまり、ナノスケールの極微な【種】から始まり、外部刺激に応じて生成・消滅や体積変化を起こし、金属電子相の連結で生じる伝導経路の形態変化に起因する機構を、①「ナノ電子相」の生成・消滅(金属 $\leftrightarrow$ 絶縁体)の原理解明により理解し、②ナノ微小空間のデザイン、構造内での相転移の制御によりナノ電子相の生成・消滅を制御し、③ランダム応答性 $\leftrightarrow$ 外部信号入力を理解することで自分で学習しランダムに信号を遮断するというシナプス型応答デバイスを実現することを目的とした。

### 【得られた成果】

1. ニッケル酸化物ナノ構造体におけるナノ電子相制御 : パルスレーザー蒸着 (Pulsed laser deposition, PLD) 法、電子線リソグラフィー、Ar イオンミリングにより、50-500 nm で線幅を制御した 50 nm 厚さの  $\text{NdNiO}_3$  ナノ細線構造を作製し、その伝導特性を測定することで、単一ナノ電子相の MIT に由来する抵抗変化率の増大を観察した。図 2 に  $\text{NdNiO}_3$  薄膜と線幅 200 nm の  $\text{NdNiO}_3$  ナノ細線試料の抵抗の  $R$ - $T$  曲線を示す。両試料ともに 100 K 付近

### SmNiQのナノサイズ電子相造



転移の際に神経回路構造を形成する  
図 1 ニッケレートの相転移中に現れる神経回路構造。

で MIT に伴う抵抗変化が観察されるが、その挙動に違いがみられた。薄膜試料(図 2 挿入図)は MIT によるなだらかな抵抗変化を示したのに対し、ナノ細線はステップ抵抗変化が見られた。これはナノ細線中に電子相が閉じ込められ、ナノ電子相の一次相転移が顕在化したことに由来すると考えられる。これは  $\text{NdNiO}_3$  でナノ電子相閉じ込め効果を初めて観察した例である。さらにナノ電子相のサイズの定量的評価のため、ランダムレジスターネットワークを用いたシミュレーションを行ったところ電子相の大きさは  $\sim 50$  nm と見積もられた。さらに格子定数の異なる基板を用いてナノ電子相の特性変化を評価したところ、 $\text{NdNiO}_3$  が基板から受ける歪みが大きくなれば単一ナノ電子相サイズや抵抗変化比は小さく、転移温度の分布は広くなる、という  $\text{NdNiO}_3$  ナノ細線における電気伝導特性とナノ電子相との相関関係を定量的に明らかにした。これらの結果は、 $\text{NdNiO}_3$  の試料構造(サイズ、ひずみ、形状)制御によりナノ電子相の単離が可能であることを示唆しており、ナノ電子相の生成・消滅の制御に繋がる成果である。

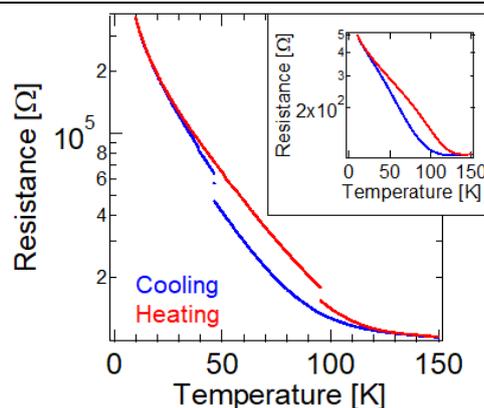


図 2 200 nm 線幅の  $\text{NdNiO}_3$  ナノ細線および薄膜(挿入図)の  $R$ - $T$  曲線。

## 2. 立体ナノ構造化による単一電子相の一次相転移の抽出とナノ電子相転移特性の解明:

$\text{VO}_2$  の転移過程でもニッケル酸化物同様、 $10^1$ - $10^3$  nm サイズのナノ電子相のネットワーク構造を有し、ナノ電子相サイズ以下の  $\text{VO}_2$  試料ではナノ電子相の閉じ込め効果からバルクや薄膜にはない特性を示すことが知られている。ナノ構造体創生による電子相制御技術をより詳細に調査するため、独自の原子レベル立体造形技術を  $\text{VO}_2$  へと適応し、 $\text{VO}_2$  ナノ構造体での物性研究を展開した。図 3 に  $\text{VO}_2$  の細線構造(線幅: 600 nm、電極間距離:

20 nm) の走査型電子顕微鏡 (Scanning electron microscope, SEM) 観察像と、単一細線で測定した抵抗の温度依存性 ( $R$ - $T$ ) 曲線を示す。単一ナノ電子相の、昇温過程での 52 °C (降温過程での 49 °C) でステップ変化: すなわち絶縁体→金属(金属→絶縁体)の一次相転移がはっきりと観察された。従来法では不可能な数十 nm サイズの

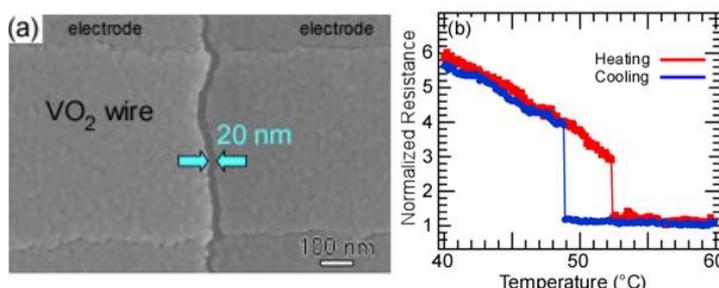


図 3 (a)  $\text{VO}_2$  細線構造(線幅: 600 nm、電極間距離: 20 nm)の SEM 観察像。(b) 単一細線からの抵

極微ナノ細線構造において、物性の起源であるナノ電子相転移特性の直接評価と、電子相数制御による応答性の急峻化を実現した。本質的不均一の起源、すなわち電子相での転移点の分布の起源は、試料の不完全性(欠陥、化学組成分布など)によると既に数多くの文献で報告されている。図3の成果は、欠陥の無い完全なナノ構造体試料が実現できれば、機能最小単位(ナノ電子相)1個からの純粋な絶縁体⇄金属相転移特性を抽出できることを実証する結果である。本研究ではさらに、ナノ電子相1個の理想的な一次相転移特性を基に、統計的MITモデルによってマクロサイズの試料が示すなだらかな抵抗変化を、矛盾なく記述できることを明らかにし、相転移点の分布特性を明らかにした(図4)。巨視的な相転移現象をナノ電子相の統計分布からボトムアップ式に直接記述する本成果は、VO<sub>2</sub>の相転移現象の理解を進めるだけでなく、ナノエレクトロニクス領域でのデバイス作製指針に繋がる成果である。

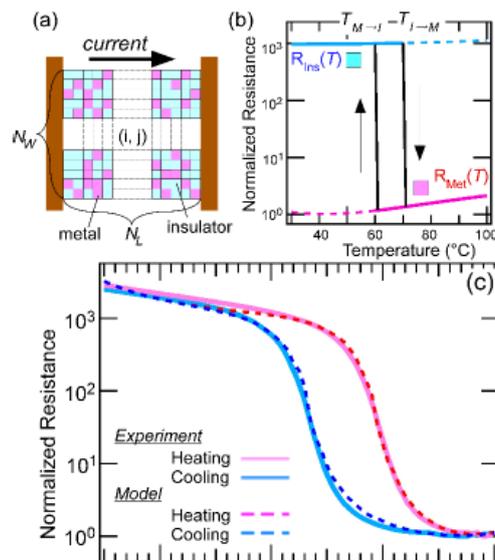


図4 (a) VO<sub>2</sub> 薄膜の電子相分布イメージ図及び、(b)単一電子相での理想的な R-T 曲線。ドメイン細線構造(線幅: 600 nm、電極間距離: 20 nm)の SEM 観察像。(b) 単一細線からの抵抗の R-T 曲線。(c) VO<sub>2</sub> 薄膜で観察した R-T 曲線(実践)と統計モデルから算出した R-T 曲線(破線)。

### 3. 完全結晶平坦面上での強相関金属酸化物極

薄膜の潜在的機能の顕現化: 一般的に薄膜成長に用いられる基板表面には研究者の意図しない粗さや欠陥が残存しており、薄膜物性の劣化は避けがたく、欠陥の無い完全なナノ構造体試料の実現には原子レベルで平坦かつ結晶性の良好な表面(完全結晶平坦面)が必要不可欠である。ニッケル酸化物同様、強相関酸化物材料である Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> では成長基板表面の粗さ、欠陥による薄膜特性の劣化が著しく、100 nm を切る膜厚の試料では相転移特性を喪失することが知られている。本研究では材料本来の潜在的機能を維持し

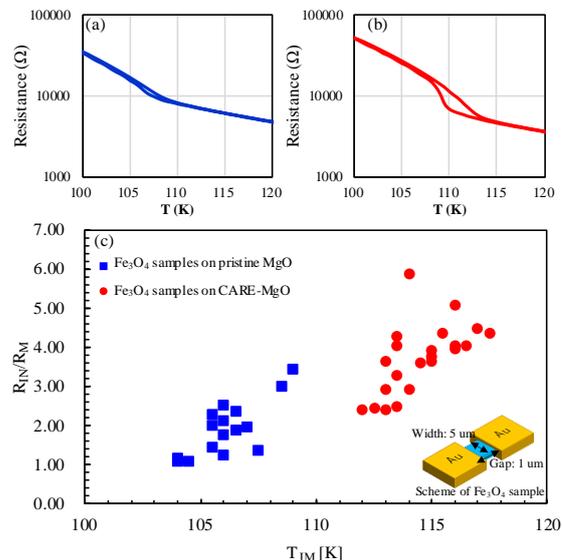


図5 (a)未処理、(b) CARE 処理した MgO (001) 基板上に成長した 50 nm Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 薄膜の抵抗の温度依存性(R-T)曲線。(c) 未処理(青四角)、CARE 処理(赤丸)基板上の転移特性の分布。

たナノ構造体実現のため、触媒表面基準エッチング (CAlyst-Referred Etching; CARE)

法を用いて完全結晶平坦面を MgO(100)基板上に作製し、その上に成長させた膜厚 50 nm の Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>極薄膜においてフェルベー転移を発現させることに成功した。図 5 に MgO 基板上に作製した Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>極薄膜の転移特性を示す。未加工基板上の Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>極薄膜に比べ、CARE 加工基板上では抵抗変化比 ( $R_{TN}/R_M$ ) が 5 倍以上に向上した転移特性を示した。それぞれの基板上での 50 nm 厚の Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>極薄膜の転移特性、抵抗変化比とその転移温度  $T_{IM}$  を図 5 (c) にまとめた。抵抗変化比と転移温度の上昇は、薄膜内の結晶性の向上を明確に示している。この結果は、薄膜成長、ひいてはナノ構造体創生における成長基板の完全結晶表面化の有意性を実証するものである。

【今後の方針】既に成果 1~3 から、高精度・高品質なナノ構造体創生によって強相関酸化物材料の①ナノ電子相の生成・消滅原理の解明を達成した。今後は、成果 4 に示した独自のナノ微小空間デザイン技術を駆使したナノ構造体特有の機能発現、またその学理の解明により、②構造内での相転移の制御によりナノ電子相の生成・消滅を実現させ、③ランダム応答性⇔外部信号入力を理解することで自ら学習しランダムに信号を遮断するシナプス型応答デバイスの実現に向けたデバイス検討を進めていく。

本助成に関わる成果物

[論文発表]

1. A. N. Hattori, A. I. Osaka, K. Hattori, Y. Naitoh, H. Shima, H. Akinaga, H. Tanaka, "Investigation of Statistical Metal-Insulator Transition Properties of Electronic Domains in Spatially Confined VO<sub>2</sub> Nanostructure" *Crystal*, **10** (8), 631 (2020).
2. U. Sidik, A. N. Hattori, R. Rakshit, S. Ramanathan, H. Tanaka, "Catalytic Hydrogen Doping of NdNiO<sub>3</sub> Thin Films under Electric Fields" *ACS Applied Mater. Interfaces*, **12**, 54955 (2020).
3. A. Irmikimov, L. N. Pamasi, A. N. Hattori, T. Higashi, S. Takahashi, E. E. Hashamova, X.Q. Shi, F.Z. Guo, N. Hosoi, A. I. Osaka, H. Tanaka, K. Hattori, "Atomically architected Si pyramid single-crystalline structure supporting epitaxial material growth and characteristic magnetism" *ACS Crystal Growth & Design*, **21**, 946 (2021).

[口頭発表]

1. 服部 梓, 山中 天志, 田中 秀和, 「NdNiO<sub>3</sub> ナノ細線での電子相閉じ込め効果と金属-

絶縁体相転移特性」, 第 5 回材料 week, 2019 年 10 月

2. A. N. Hattori, R. Rakshit, Y. Naitoh, H. Shima, H. Akinaga, H. Tanaka, “Verwey transition in three dimensional  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanowire at 10 nm length scale”, 11<sup>th</sup> International Symposium on Transparent Oxide and Related Materials for Electronics and Optics, 2019 年 10 月
3. 大坂 藍, 藤大雪, 山内和人, 佐野泰久, 田中秀和, 服部 梓, 「触媒表面基準エッチング法で平滑化した  $\text{MgO}$  基板上に成長させた  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  極薄膜における金属/絶縁体相転移特性の向上」, 2020 年度精密工学会秋季大会学術講演会, 2020 年 9 月
4. 服部 梓, 大坂 藍, 藤 大雪, 山内 和人, 佐野 泰久, 田中 秀和, 「完全結晶基板を利用した強相関電子系  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  極薄膜の金属-絶縁体相転移特性の向上」, 第 5 回材料 WEEK, 2020 年 10 月
5. A. N. Hattori, R. Rakshit, Y. Naitoh, H. Shima, H. Akinaga, H. Tanaka, “Prominent Verwey transition in three dimensional  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanowire at 10 nm length scale”, 2020 Virtual MRS Spring/Fall Meeting & Exhibit, 2020 年 11 月
6. A. N. Hattori, T. Yamanaka, A. Nanba, H. Tanaka, “Metal-insulator transition property for the nano-confined electric domain in the strongly correlated  $\text{NdNiO}_3$ ”, 2020 Virtual MRS Spring/Fall Meeting & Exhibit, 2020 年 11 月
7. A. N. Hattori, “Investigation of metal-insulator transition properties for the phase-separated electronic domains in strongly correlated oxides”, 6<sup>th</sup> Conference of Bangladesh Crystallographic Association, 2021 年 1 月(invited)
8. 大坂 藍, Bui Van Pho, 山内和人, 田中秀和, 服部 梓, 「完全結晶表面を作製した成長用単結晶基板上での  $50 \text{ nmVO}_2$  極薄の相転移特性の評価」, 2021 年度精密工学会春季大会学術講演会, 2021 年 3 月
9. 大坂 藍, 山内和人, 服部 賢, 田中 秀和, 服部 梓, 「 $\text{MgO}(001)$ 完全表面基板上での  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  極薄膜の金属絶縁体相転移特性向上」, 第 68 回応用物理学会春季学術講演会, 2021 年 3 月

[その他]

1. 服部 梓, 第 25 回 日本女性科学者の会 奨励賞受賞, 2020 年 9 月
2. 大坂 藍, 精密工学会 2020 年度秋季大会 ベストプレゼンテーション賞、2020 年 9 月
3. 服部 梓, 第 2 回兵庫・関西キャタピラーSTEM賞 一般部門 最優秀賞 2020 年 2 月