

# ファンデルワールス二次元層状材料を用いた ユニバーサル酸化物結晶成長基板の提案

大阪大学 産業科学研究所 田中秀和

## Universal Growth of Functional Oxide Thin Films on Van der Waals 2D Atomic Layered Material and Their Device Application

金属-絶縁体相転移、強磁性、超伝導性など多彩な物性を示す遷移金属酸化物( $\text{VO}_2$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{NdNiO}_3$ )薄膜を、2次元層状物質の1つである、六方晶窒化ホウ素(Hexagonal Boron Nitride : hBN)上へ成長させることに成功し、それらが良好な金属-絶縁体相転移を示すことを見いだした。これにより、その表面に非常に弱いファンデルワールス結合のみ存在する2次元層状物質は、結晶構造・格子定数の違いによらず様々な物質の薄膜結晶成長が可能となる【ユニバーサル基板】となりうることを示した。

The growth of functional oxide thin films on two-dimensional layered materials with van der Waals interactions can open their possibility of broadening the device applications. We report the growth of  $\text{VO}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{NdNiO}_3$  thin films on hexagonal boron nitride (hBN) flakes, and realization of good metal-insulator transition property of these thin films. Our results can offer 【universal substrate】 on which various kind of functional oxides could be crystalized beyond lattice mismatch.

### 1. はじめに

3d軌道に電子を有する遷移金属酸化物は、電子相関由来の様々な物性を持つ。例えば、相転移である金属-絶縁体転移(metal-insulator transition : MIT)を示す二酸化バナジウム( $\text{VO}_2$ )、マグネタイト( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )、ニッケレート( $\text{NdNiO}_3$ )、強誘電性を示す $\text{BaTiO}_3$ 、超伝導を示す $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ などが存在する。特にMITを示すものに関しては、その外場による巨大な電気抵抗変化を用いたセンサ、スイッチ、メモリ等への素子応用を見据えた良質な薄膜結晶の作製と物性研究が精力的に行われている。こうした酸化物薄膜は通常、格子整合性が良い酸化マグネシウム( $\text{MgO}$ )やアルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )等の単結晶基板上で薄膜結晶成長が行われるが、本研究では2次元層状物質を成長基板として用いている。まずその理由として、2次元層状物質もまた直接遷移半導体( $\text{WSe}_2$ 、 $\text{MoS}_2$ )、単原子層誘電体(六方晶窒化ホウ素 : hBN)、半金属(グラフェン)といった新奇物性を有し、遷移金属酸化物薄膜との融合は新奇な異種機能ヘテロ界面創製の観点から興味深い(Fig. 1(a))。また、2次元層状物質は一般的に表面に未結合手を有さず、かつ各層が弱いファンデルワールス結合で結合しており、層ごとの剥離や転写が容易である。酸化物単結晶基板上での酸化物薄膜の結晶成長では、界面での強固なイオン/共有結合により物質が固定され、格子歪みの影響がMIT特性等に顕著に現れる。対して、2次元層状物質上では弱いファンデルワールス結合が界面で支配的となり、格子整合性の制限を緩和して成長可能と期待できる。

本研究では、成長させる酸化物として $\text{VO}_2$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{NdNiO}_3$ を選定した。 $\text{VO}_2$ は単斜

晶 / 正方晶ルチル構造を有し、外場印加により MIT に伴う巨大抵抗変化や透過率変化を室温近傍で示す。また、VO<sub>2</sub> の MIT は格子歪みにも敏感である。こうした特性からスイッチ素子、スマートウィンドウさらには歪みセンサ等への応用が期待されている<sup>1)</sup>。一方、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> は立方晶スピネル構造を有する「マグネット」の語源にもなった磁性体であり、その MIT はフェルバー (Verway) 転移と呼ばれる<sup>2)</sup>。Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> もまた外場印加により磁化率・抵抗変化を示し、スピントロニクス等への応用が近年注目される<sup>3)</sup>。NdNiO<sub>3</sub> は、金属-絶縁体相転移を示すとともに、水素を大量に吸蔵し巨大な電気抵抗変化を示すため、エネルギー材料、スイッチング材料として注目されている<sup>4)</sup>。

こうした素子応用に適した薄膜成長の場として、本研究では hBN を採用している。hBN は耐酸化性、絶縁性、機械特性に優れた 2 次元層状物質であり<sup>5, 6)</sup>、遷移金属酸化物薄膜は高温の酸素分圧下で成膜するため基板材料として最適である。こうした背景より、hBN 上では種々の結晶構造や格子定数を有する薄膜を格子整合性に無関係に自由自在に成長させる可能性を期待している (Fig.1 (b))。本研究では、hBN 上で VO<sub>2</sub>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、NdNiO<sub>3</sub> の薄膜成長を試み、その MIT 特性評価等を通じて hBN のユニバーサル基板としての可能性およびフレキシブル素子等への応用展開を提案する。

## 2. サンプル作製

単結晶 hBN フレークは、高圧合成で作製されたバルク単結晶 hBN よりスコッチテープを用いて機械剥離して、MgO 等の基板の上に転写した。転写後の hBN フレークの大きさは最大で 100 μm 程度である。転写した hBN フレーク上にパルスレーザー堆積 (PLD) 法により VO<sub>2</sub>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、NdNiO<sub>3</sub> の成膜を行った (Fig.2 (a))。hBN 上の薄膜の MIT 特性評価にあたり、マイクロ細線加工を行った。Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 細線を例にすると、フォトリソグラフィとエッチングにより細線を切り出し、その後電極蒸着により電気伝導特性評価を行った (Fig.2 (b))。

## 3. 結果と考察

### 3.1 hBN 上の VO<sub>2</sub> と Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 薄膜の結晶性評価

VO<sub>2</sub> および Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の薄膜の結晶化はラマン分光を用いて確認した。Fig.3 (a), (b) にそれぞれ VO<sub>2</sub> と Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> のラマンスペクトルを示す。どちらも hBN のピークに加えて、VO<sub>2</sub>

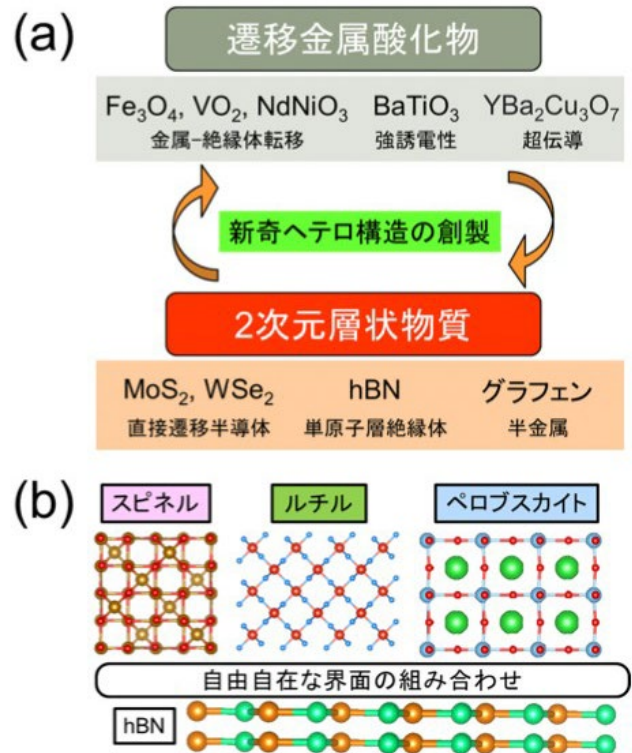


Fig.1 (a) 遷移金属酸化物と 2 次元層状物質の融合の模式図。(b) hBN 上での種々の結晶構造を有する薄膜成長の模式図。

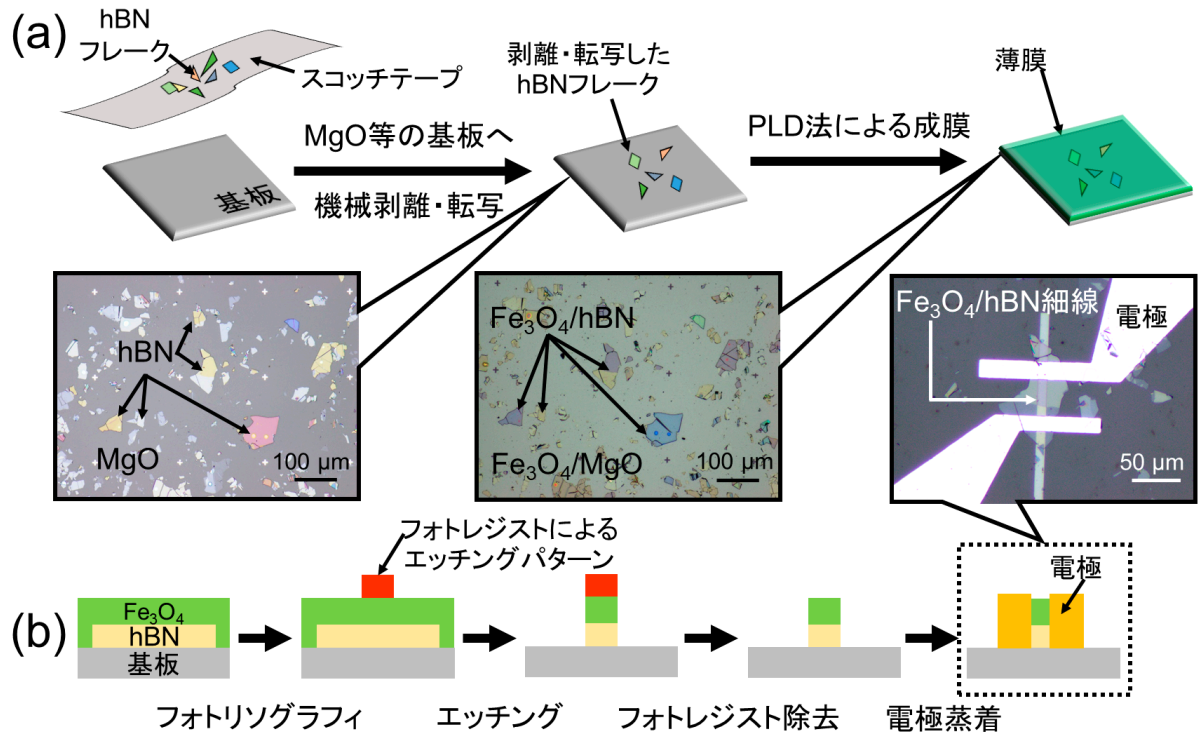


Fig. 2 (a) hBN フレークのスコッチテープによる機械剥離・転写と酸化物薄膜成長工程。(b) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/hBN の細線加工工程の模式図。

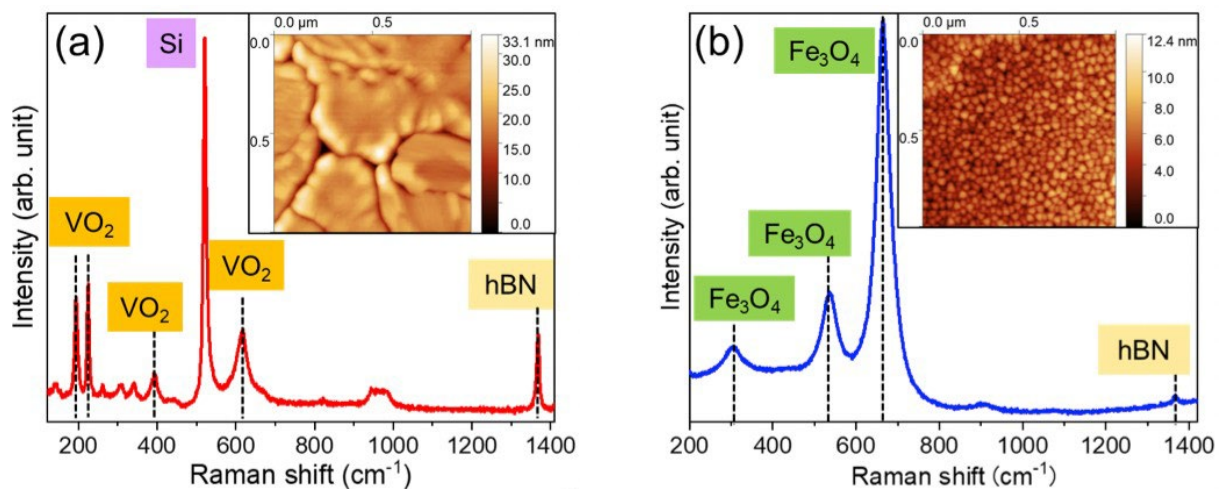


Fig. 3 (a) hBN 上の VO<sub>2</sub> 薄膜のラマンスペクトル。右上：表面 AFM 像。(b) hBN 上の Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 薄膜のラマンスペクトル。右上：表面 AFM 像。

および Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 由来の明瞭なラマンピークが観測されており、薄膜の結晶化が確認された。また、原子間力顕微鏡 (AFM) で観察した両者の薄膜表面構造を Fig. 3 (a), (b) のインセットにそれぞれ示す。hBN 上の VO<sub>2</sub> 薄膜では平均 490 nm の大きさの結晶粒 (グレイン) が観察され、これはよく薄膜成長に利用される Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基板上の VO<sub>2</sub> 薄膜のそれと比較して約 1 桁大きく、hBN による格子歪み緩和に伴う良質な結晶成長が示唆される<sup>7)</sup>。hBN 上の Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 薄膜に関して、VO<sub>2</sub> 薄膜ほどの大きさではないがグレイン構造が観察されている<sup>7)</sup>。なお、hBN 上での Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> と VO<sub>2</sub> の成長方位は透過型電子顕微鏡 (TEM) 像から同



定を行った。結果、hBN(001)面に対してVO<sub>2</sub>は正方晶[110]軸方向、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>は立方晶[111]軸方向にそれぞれ成長していた<sup>6,7)</sup>。VO<sub>2</sub>(110)面とFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(111)面はそれぞれの表面最安定結晶面で、hBN(001)面とそれぞれ最低でも10%、25%もの格子不整合を持つと推定されるが、このような成長様式はhBNが格子不整合によらずに薄膜成長可能な基板である可能性を示す。VO<sub>2</sub>/hBN細線とFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/hBN細線の電気伝導特性の結果、両者でMITに伴う数桁の抵抗変化が観測され、それぞれの転移温度は340K(バルク単結晶と同じ)と116Kであった<sup>6,7)</sup>。VO<sub>2</sub>薄膜の転移温度は特に基板からの格子歪みに大きく依存するため、この結果も格子歪み緩和の影響を支持するものである。

### 3.2 hBN上のVO<sub>2</sub>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、NdNiO<sub>3</sub>薄膜の電気的物性評価

VO<sub>2</sub>/hBNフレークもFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/hBNフレーク(さらにはNdNiO<sub>3</sub>/hBNフレーク)も共に、単結晶hBNフレークと同様に様々な場所に転写可能である。転写方法の一例としては、水蒸気に暴露させた高分子ポリマーを用いて、転写元の基板から剥離し、その後別基板(ここではSiO<sub>2</sub>基板)に接着させてフレークを任意の場所に転写する<sup>8,9)</sup>。Fig.4(a)の左下インセットと図4(b)のインセットは、それぞれ転写後のVO<sub>2</sub>/hBNフレーク、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/hBNフレーク、NdNiO<sub>3</sub>/hBNフレークの光学顕微鏡像で、図4(a),(b),(c)はそれぞれのフレークの電気伝導特性である。いずれも転写前後で抵抗変化率、転移温度はほとんど変化せず、転写後もMIT特性が維持されている点は特筆に値する。これらの結果は、MIT特性を用いたフレキシブル素子等への展開を期待させ、hBNが自由自在な薄膜成長の場のみならず酸化物エレクトロニクスの新奇展開も可能なフレキシブル基板であることを示す。

また、VO<sub>2</sub>/hBNフレークにおける電気伝導特性で、階段状の電気抵抗の跳躍変化が見られたことも注目する。MITは絶縁体領域中に金属ドメインと呼ばれる空間的単位が不均一に出現することで発現し、その挙動はドメインと素子のサイズによって決定される。例えば、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>基板上的VO<sub>2</sub>薄膜では金属ドメインは50–70nmであり、ナノ細線加工により初めて少数ドメインの捕捉に起因する階段状の電気抵抗の跳躍変化が見られる<sup>9)</sup>。一方、VO<sub>2</sub>/hBNフレークでは金属ドメインサイズは平均500nm程度であり、MITの様子が光学顕微鏡によりその場観察できる(Fig.4(a)の右上インセット)<sup>10)</sup>。このドメインサイズはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>基板上的VO<sub>2</sub>薄膜と比較して1桁程度大きいいため、マイクロスケール

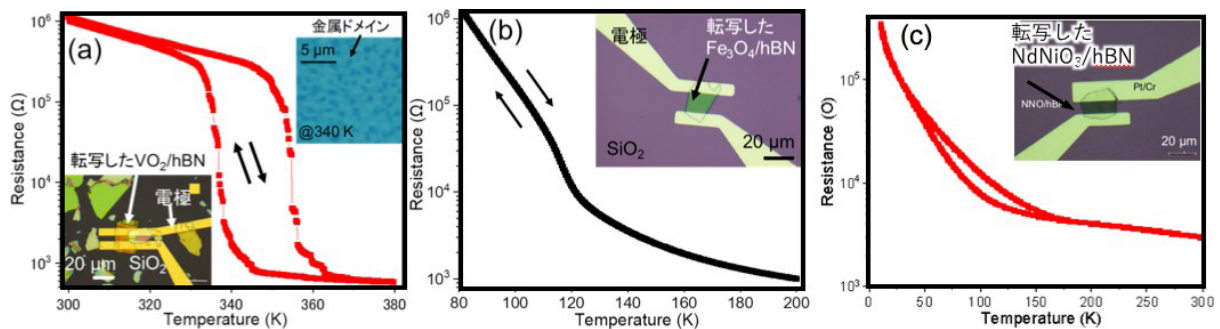


Fig.4 (a)転写後のVO<sub>2</sub>/hBNフレークの電気伝導特性。左下：転写後のVO<sub>2</sub>/hBNフレークの光学顕微鏡像。右上：340KにおけるVO<sub>2</sub>/hBNフレークの光学顕微鏡像。黒点が金属ドメインに対応する。(b)転写後のFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/hBNフレークの電気伝導特性。右上：転写後のFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/hBNフレークの光学顕微鏡像、(c)転写後のNdNiO<sub>3</sub>/hBNフレークの電気伝導特性。右上：転写後のNdNiO<sub>3</sub>/hBNフレークの光学顕微鏡像。

でも階段状の急峻な電気抵抗変化を引き出せる。こうした特性は、スイッチ素子等での素子応用上有用である。

### 3.3 hBN上のVO<sub>2</sub>薄膜のスィチング特性評価

VO<sub>2</sub>/hBN 薄膜 2 端子デバイス研究において、300K から 380K までの測定温度領域で、3 桁の抵抗変化を観測し、良質な VO<sub>2</sub> 薄膜が得られたことを確認した<sup>11)</sup>。また、相転移中 350K 付近に顕著な階段状の抵抗跳躍が観測された。これは、金属ドメインと電極間のチャネル領域サイズが同程度になると発現するドメイン閉じ込めに伴うもので、ドメイン閉じ込めに伴う急峻な抵抗変化が実現した。同一素子の電流 - 電圧特性(I-V 特性)を Fig.5 に示す。電圧上昇に伴い、黒色矢印で示すように階段状の電流上昇が観測された。これは、Fig.4 (a)における階段状の抵抗変化と良い一致を示しており、測定時に得ら

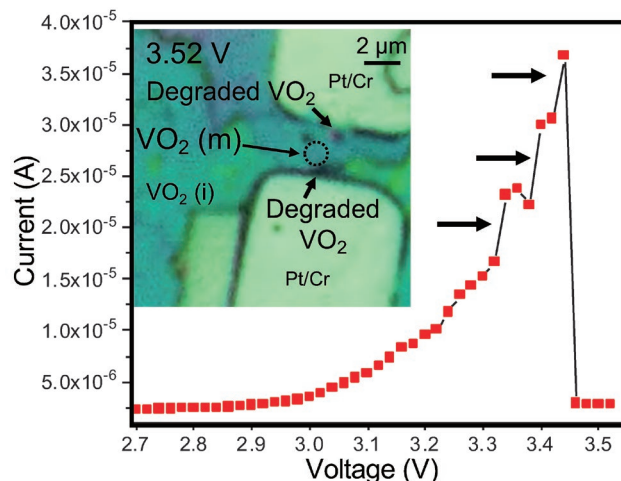


Fig.5 VO<sub>2</sub>/hBN 薄膜 2 端子デバイスにおける 3V 付近での VO<sub>2</sub>/hBN の I-V 特性(インセット: 3.52V の素子の拡大光顕像。絶縁領域 VO<sub>2</sub> (i) 中に金属ドメイン VO<sub>2</sub> (m) が生成している。)

れた光顕像(Fig.5 のインセット)からも金属ドメインが生成したことが確認された。以上より、金属ドメイン生成に伴い階段状電流上昇が発生したことが明らかになった。この成果は、金属ドメインを活用したドメインエンジニアリング等の展開を期待させるものである。

## 4. 結論

本研究では、hBN フレーク上で 3 種類の異なる酸化物材料の薄膜成長と MIT 特性評価から hBN のユニバーサル基板としての検討を行い、さらに転写によるフレキシブル素子展開の可能性を紹介した。遷移金属酸化物は金属 - 絶縁体相転移、強磁性、強誘電性、超伝導性など多彩な物性を示し、種々のデバイス応用が期待されている。その表面にファンデルワールス結合のみ存在する 2 次元層状物質の表面は、非常に束縛が弱く、異種物質の結晶構造・格子定数の違いによらず良質な結晶成長が可能となる新規合成場となり、異種物質の一層の高度機能物性を引き出せると期待され、また 2 次元層状物質の特性より、機能性酸化物とその複合材料は新規なフレキシブルエレクトロニクス材料としての展開が期待される。

## 5. 謝辞

本研究は、令和 3 年度日本板硝子材料工学助成会の助成を受けて行なったものである。同助成会に心より感謝いたします。また、バルク単結晶 hBN は物質・材料研究機構(NIMS)の渡邊賢司主席研究員、谷口尚フェロー・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点(MANA)拠点長よりご提供いただきました。

## 参考文献

- 1) Y. Zhang et al., *Nanomaterials* 11, 338 (2021).
- 2) E. J. W. Verwey, *Nature* 144, 327 (1939).
- 3) X. Wang et al., *J. Mater. Sci. Technol.* 34, 1259 (2018).
- 4) J. Shi, S. Ramanathan et al, *Nature Commun.* 5 4860 (2014)
- 5) A. G. F. Garcia et al., *Nano Lett.* 12, 4449 (2012).
- 6) G.-H. Lee et al., *Appl. Phys. Lett.* 99, 243114 (2011).
- 7) S. Genchi, H. Tanaka et al., *Sci. Rep.* 9, 2857 (2019).
- 8) S. Genchi, H. Tanaka et al., *ACS Appl. Electron. Mater.* 3, 5031 (2021).
- 9) H. Takami, H. Tanaka et al., *Appl. Phys. Lett.* 104, 023104 (2014).
- 10) S. Genchi, H. Tanaka et al., *Appl. Phys. Lett.* 120, 053104 (2022).
- 11) S. Genchi, H. Tanaka et al, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 62, SG1008 (2023)
- 12) 六方晶窒化ホウ素を用いた自由自在な機能性酸化物薄膜成長と素子応用展開への可能性、玄地真悟、田中秀和、*生産と技術* 2022 年夏号