

酸化物の電界物性制御と不揮発性ナノデバイスへの応用に関する研究

Electrical control of physical properties in oxides and development of nano-devices with nonvolatile functionality

研究代表者 東北大学金属材料研究所 准教授 藤原 宏平*

Kohei Fujiwara

Electrical control of functional electronic properties in transition-metal oxides has been an area of active research for its potential use in electronics. A field-effect transistor structure that employs a transition-metal oxide thin film as the channel is an attractive approach to control the electronic properties via electrostatic carrier accumulation and also electric-field-induced redox reactions. To develop nonvolatile devices using these oxide field-effect devices, it is essential to search for new materials for the channel and the gate dielectric. In this study, we have studied 1) the sputtering growth of distorted rutile-type NbO_2 , MoO_2 , and WO_2 thin films for the channel layer and 2) the fabrication and characterization of solid electrolyte GdO_x films for the gate dielectric layer.

要旨

遷移金属酸化物を用いた電界制御型不揮発性ナノデバイスの実現に向けて、その要素となる電界効果トランジスタ (FET) 用材料の薄膜化と特性評価に取り組んだ。チャネル材料の候補として、絶縁体-金属転移を示す NbO_2 とスピントロニクス機能が期待される MoO_2 および WO_2 の反応性スパッタリング薄膜成長を実施した。各制御パラメータが NbO_2 相生成に与える影響とそれらの相関を調べ、準安定な Nb^{4+} 状態を安定化するためのスキームを考案した。これを MoO_2 および WO_2 に適用し、両酸化物の単相配向膜成長を確立した^[1]。ゲート絶縁膜材料の候補として、固体電解質 GdO_x の成膜プロセスの比較検討と特性評価を行った。また、パリレンをゲート絶縁膜に用いたトップゲート型 FET に関するこれまでの研究成果をまとめ、技術資料として誌上発表した^[2]。

1. まえがき

次世代省電力エレクトロニクスの担い手として、多彩な機能物性を示す遷移金属酸化物が囑望されている。これら物質中に存在する d 電子は、互いに強く絡み合い (クーロン相互作用)、物質の三態に似た電子の「相」を固体中に形成する^[1]。これら「電子相」は、エネルギースケールで拮抗するため、温度・光・電界・磁場などの外場印加の下で、相変化を引き起こす (図 1)。絶縁体-金属転移や超巨大磁気抵抗効果はその代表例であり、それぞれ電荷とスピンの「固体 (秩序状態)」から「液体 (無秩序状

態)」への転移に対応する。また、酸化還元などに伴うわずかな組成変化 (例: 酸素不定比性) によっても、同様の相変化が誘起される。これら外場に対する劇的な物性変化を素子原理として取り入れることができれば、半導体エレクトロニクスでは実現不可能な (あるいは難しい) 素子機能の創出が可能となる。特に、駆動源として電界を用いる素子は、半導体 FET のプロセスや素子構造を部分的に活用できることから、酸化物薄膜成長の発展に対応する形で、2000 年以降盛んに研究が進められてきた^(2,3)。

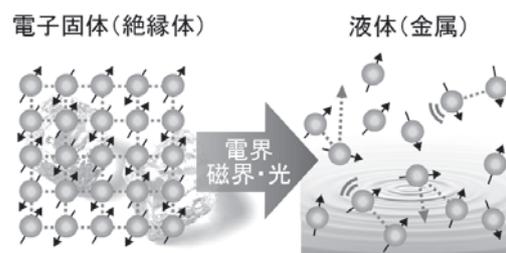


図 1. 電子の相と外場による相変化の模式図. 物質の三態のような様々な相が固体中に現れる。

電界制御型素子の基本構造は、二端子型キャパシタ構造⁽³⁾と三端子型 FET 構造⁽⁴⁾に大別される。本研究では、後者に着目する。半導体 FET では、電界印加によりゲート絶縁膜に蓄積される電荷と静電誘導を利用して、ゲート絶縁膜に隣接するチャネル層表面のキャリア密度を変調し、それに依存する電気伝導性を制御している⁽⁵⁾。強誘電性など、ゲート絶縁膜の電荷蓄積が不揮発的 (電界を切っても持続され

*助成決定時所属 東北大学金属材料研究所 講師

る)である場合、チャネル伝導度も不揮発的に変化するため、一種のメモリ素子として用いることができる。また、ゲート絶縁膜/チャネル界面において、電界により化学変化が可逆的に引き起こされるケースでも、不揮発メモリ応答が期待できる⁽³⁾。

本研究では、FET構造をベースに、遷移金属酸化物の物性を電気的かつ不揮発的に変調・制御・増幅するための要素開発として、チャネルおよびゲート絶縁膜の候補となる物質の薄膜化と特性評価に取り組んだ。以下に、具体的な研究実施項目と研究背景を述べる。

1) 反応性スパッタリング法による絶縁体-金属転移物質 NbO₂および電流-スピン流変換現象が期待される 4d, 5dルチル型酸化物の薄膜成長

ルチル型遷移金属酸化物の一つである VO₂は、巨大な抵抗率変化を伴う絶縁体-金属転移を 340 K 付近で示す⁽⁶⁾。転移温度が汎用的な物性評価装置で昇温可能な範囲であり、基礎物性評価が比較的容易なことから、早くから薄膜成長と素子応用に関する研究が進められてきた。一方で、将来的な実用化を考えた場合、転移温度が室温近傍であることは、環境温度の変化やジュール熱に伴う昇温による誤動作を引き起こすことにつながるため、より転移温度の高い絶縁体-金属転移物質の登場が望まれている。その候補の一つが、同じルチル構造を有する NbO₂である。NbO₂の転移温度は 1070 K (バルク値)⁽⁷⁾であり、一般的な素子の動作温度上限である 150 °C (= 423 K) に比べて十分な温度マージンを有する。最近、NbO₂薄膜への電界印加に基づく抵抗スイッチング素子動作 (二端子構造) が報告されるなど^(8,9)、素子応用に向けた期待が高まっている。一方で、その基盤となる薄膜成長技術には改善の余地がある。これまでに、反応性スパッタリング法⁽⁹⁾、分子線エピタキシー法⁽¹⁰⁾およびパルスレーザー堆積法⁽¹¹⁾による薄膜成長が報告されているが、単相膜成長が困難であることが指摘されている。その主な要因は、NbO₂中の Nb⁴⁺状態が Nb の最安定価数ではないことである (最安定価数 Nb⁵⁺)。過去の酸化物薄膜に関する研究から、酸化・還元雰囲気に対応する成長パラメータは経験的に知られているが⁽²⁾、この様な準安定状態をクリティカルに制御することは未だ難しい。

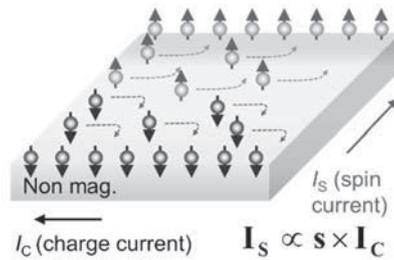


図2. 常磁性体への電流注入により生じるスピンホール効果。

ルチル型遷移金属酸化物には、スピントロニクス (磁性体などで生じるスピン輸送現象を演算・記憶処理に用いる技術分野) への応用が期待される物質も存在する。近年、スピン角運動量の流れであるスピン流を用いた新たな素子原理とそれを応用レベルにまで増強するための物質の探索が活発に進められている。電荷の操作に基づく従来エレクトロニクス体系との融合を進める上で、電流からスピン流、スピン流から電流への相互変換が不可欠となる。その要素技術として、Pt などの重元素を含む常磁性体で発現するスピンホール効果 (図2)⁽¹²⁾および逆スピンホール効果⁽¹³⁾が注目を集めている。スピンホール効果は、ホール効果のスピン版とも言えるもので、物質中を流れる (スピン偏極していない) 電子がスピン軌道相互作用による実効磁場を感じることで、試料端 (電流方向に対して垂直方向) にアップ・ダウンのスピンがそれぞれ蓄積される現象である。逆スピンホール効果は、その逆過程であり、常磁性にスピン流を注入すると、試料端に電圧が生じる。これら変換の源であるスピン軌道相互作用は、相対論効果の一種であり、周期表で下方に位置する重い元素を含む物質で顕著となる。研究代表者は、過去の研究において、ルチル型 5d 遷移金属酸化物 IrO₂において、逆スピンホール効果を見出し、5d 軌道から成る伝導バンドを有する導電性酸化物が有望な物質群であることを提唱した⁽¹⁴⁾。ルチル型酸化物⁽¹⁵⁾には、4d系も含めると、MoO₂, RhO₂, WO₂, ReO₂など、スピントロニクス物質として未開拓の物質が多く存在するが、これらも NbO₂と同様に、遷移金属イオンの価数が最安定価数ではなく、薄膜成長に関する報告は限られている。また、それら薄膜における電気特性についても評価はあまり進められていない。

これらの背景の下、本研究では、Nb, Mo, W 金属

ターゲットを用いた反応性スパッタリング法による薄膜成長において、各制御パラメータが準安定ルチル相の生成に与える影響とそれらの相関を調べ、 NbO_2 、 MoO_2 および WO_2 の単相配向膜成長に成功した。また、抵抗率温度特性を評価し、バルク物性との比較を行った。

2) 固体電解質 GdO_x の薄膜作製プロセスの比較と電気特性評価

前述した様に、ゲート絶縁膜/チャンネル界面において、化学変化が電気的かつ可逆的に制御できれば、電界制御型不揮発性デバイスへの道が拓ける。これは、異種物質界面における拡散やイオン伝導として捉えることができ、いくつかのゲート絶縁膜材料が提案されている。特に、酸素イオン導電体 GdO_x と強磁性体 Co との界面において、印加電界極性に応じて、 Co の磁気特性を電気的かつ可逆的に制御できることが報告されている⁽¹⁶⁾。本研究では、パルスレーザー堆積法および反応性スパッタリング法による GdO_x 薄膜の作製と $\text{Pt}/\text{GdO}_x/\text{Pt}$ キャパシタ構造における電気特性の評価を行った。

2. 実験手法

2.1 反応性スパッタリング法による絶縁体-金属転移物質 NbO_2 および電流-スピン流変換現象が期待される $4d$, $5d$ ルチル型酸化物の薄膜成長

RF スパッタリング装置を用い、 Nb 、 Mo 、 W 金属ターゲットを原料とした反応性スパッタリング成長を行った。基板には、両面研磨 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ 単結晶を用いた。ターゲット・基板間距離を 100 mm、 Ar-O_2 混合ガス圧を 0.5 Pa に固定し、基板温度 T_g 、 Ar-O_2 混合ガス中の酸素ガス比および RF 出力 P を成長パラメータとして、ルチル型 NbO_2 、 MoO_2 、 WO_2 薄膜の生成条件を調べた。薄膜の構造評価には X 線回折 (単色化 $\text{CuK}\alpha$)、電子状態評価には X 線光電子分光 (東北大学金属材料研究所新素材共同研究開発センターに設置) を用いた。X 線光電子分光のエネルギーの較正は、 $\text{C } 1s$ ピーク (284.8 eV) を参照エネルギーとして行った。電気伝導評価には、Quantum Design 社の Physical Property Measurement System および VersaLab を用い、電気抵抗を測定した。電極コンタクトは、圧着インジウムにより形成した。

2.2 固体電解質 GdO_x の薄膜作製プロセスの比較と電気特性評価

パルスレーザー堆積法により、 Gd_2O_3 焼結体ターゲットを用いて、 GdO_x 薄膜を作製した。基板温度は室温とし、酸素分圧は 10 mTorr とした。また、 Gd 金属ターゲットを用いた反応性スパッタリング法でも薄膜を作製した。得られた薄膜に対して、原子間力顕微鏡 (AFM) による表面形状評価とソースメータを用いた電気特性評価を行った。

3. 結果および考察

3.1 反応性スパッタリング法による絶縁体-金属転移物質 NbO_2 および電流-スピン流変換現象が期待される $4d$, $5d$ ルチル型酸化物の薄膜成長

まず、 NbO_2 を対象に、各制御パラメータが NbO_2 相の生成に与える影響を調べた。予備実験で結晶化が確認された $T_g = 800$ °C を起点に、酸素分圧と P を変化させた。図 3 (a) に、 T_g と P 一定の下、酸素ガス比を変化させたときの X 線回折パターンを示す。

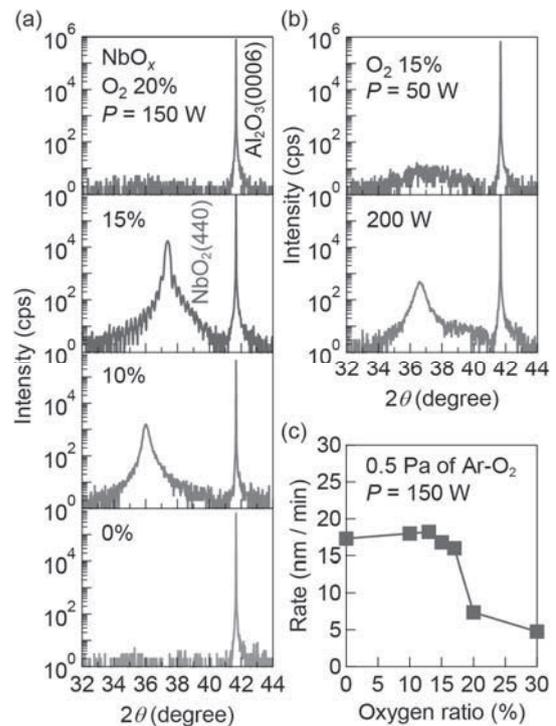


図3. (a) NbO_x の X 線回折パターン (a) T_g と P 一定の下、酸素ガス比を変化させたときの結果、(b) T_g と酸素ガス比一定の下、 P を変化させたときの結果、(c) 成膜レート酸素ガス比依存性。

酸素ガス比 15%では、フリッジを伴う NbO₂(440) ピークが観測された。酸素分圧の増加は回折ピークの消失、低減は回折角の低角シフトをもたらすことが分かる。次に、酸素ガス比一定の下、 P を変化させると (図 3 (b)), 高出力 P で回折角の低角シフト、低出力 P で回折ピークの消失が生じる。これらの結果から、NbO₂ 薄膜成長の最適条件は、 $T_g = 800$ °C, 酸素ガス比 15%, $P = 150$ W であることが分かる。図 3(c) に示すように、この条件では、成膜レートの高いメタルモードと呼ばれる原料供給モードにあり、ターゲット表面が金属に維持されている。スパッタされた金属粒子が、基板上への飛来・吸着・核形成の過程で適度に酸化されることで、NbO₂ 相が形成されているものと考えられる。

酸素ガス比と P が相形成に与える影響を比較すると、対照的な関係にあることが分かる。 T_g と酸素ガス比による自明な酸化・還元雰囲気 (高 T_g : 還元, 低 T_g : 酸化, 高酸素ガス比: 酸化, 低酸素ガス比: 還元) と合わせて、 P の影響をまとめたものを図 4 に示す。この模式図は、 T_g -酸素ガス比- P のパラメータ空間の中で、最適な酸化状態を探すための手がかりを与えてくれる。そこで、A) 結晶相が生成する T_g を予備実験により決定する、B) 図 4 を念頭に、酸素ガス比、 P および T_g の最適化を行う、というスキームの下、MoO₂ および WO₂ 薄膜において、最適なパラメータセットを探し出すことを試みた。その結果、図 5 に示すように、NbO₂ と同様に、強い回折ピークが生じる条件を決定することができた。

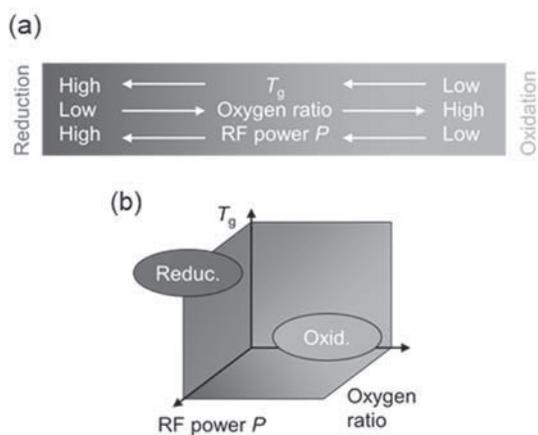


図 4. 各成長パラメータと酸化・還元雰囲気の (a) 対応関係と (b) その模式図。

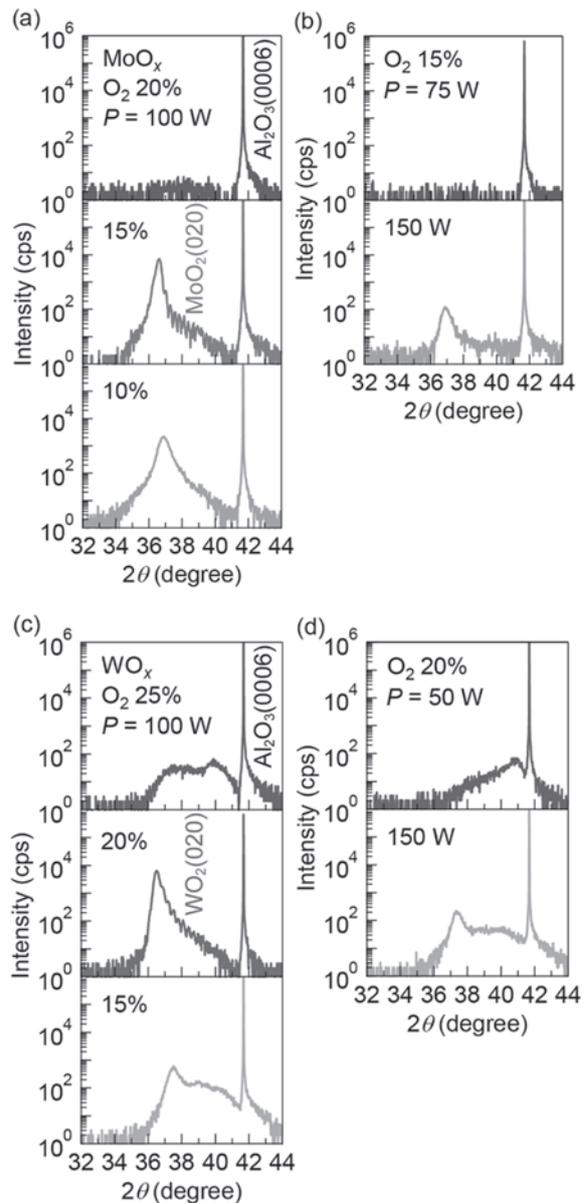


図 5. MoO_x の X 線回折パターン (a) T_g と P 一定の下、酸素ガス比を変化させたときの結果, (b) T_g と酸素ガス比一定の下、 P を変化させたときの結果, WO_x の X 線回折パターン (c) T_g と P 一定の下、酸素ガス比を変化させたときの結果, (d) T_g と酸素ガス比一定の下、 P を変化させたときの結果。

これらの X 線回折パターンにおいても、酸素ガス比と P の対照的な関係が観測された。反応性スパッタリング成長における P の役割は、おおよそ、高出力 P : 還元, 低出力 P : 酸化, と推測していたが、 T_g や酸素ガス比と同等に強い影響を与えることは、本研究における系統的な比較から明らかになった重要な知見である。今後、他の物質系での検証を通して、薄膜成長の基礎過程の理解につなげたい。

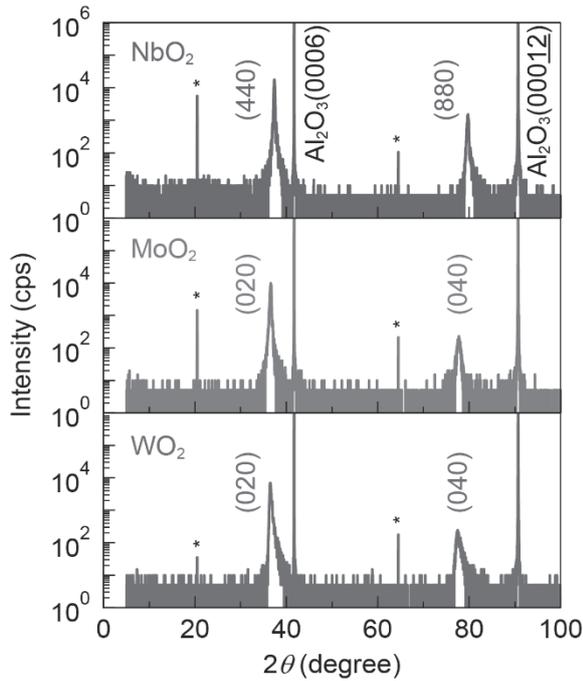


図6. 最適条件で作製した(a) NbO₂, (b) MoO₂, (c) WO₂薄膜のX線回折パターン. アスタリスクはAl₂O₃基板の禁制反射に由来するピーク.

最適と判断した T_g -酸素ガス比- P 条件を用いて作製した NbO₂, MoO₂, WO₂薄膜のX線回折パターンを図6に示す. NbO₂では(4 \bar{n} 4 \bar{n} 0), MoO₂およびWO₂では(0 2 \bar{n} 0)回折のみが観測されており, また, 不純物由来のピークも存在しないことから, 単相配向膜成長に成功したと結論付けた.

研究背景でも述べたように, これら薄膜中の遷移金属イオンは4+の価数をとるが, 最安定価数ではない. 実際に, Nb⁴⁺, Mo⁴⁺, W⁴⁺が生成しているかを確認するために, X線光電子分光による電子状態評価を行った. 図7(a), (b), (c)にそれぞれNb 3d, Mo 3d, W 4fの内殻スペクトルの測定結果を示す. 表面酸化に由来するNb⁵⁺, Mo⁶⁺, W⁶⁺成分 (実際に, Arミリングを用いた深さプロファイル測定により確認)に加え, Nb⁴⁺, Mo⁴⁺, W⁴⁺成分が明瞭に観測されている. 次に, 価電子帯スペクトルを評価した. NbO₂では, Nb⁴⁺が4d電子1つを有するため, σ 結合性 $d_{||}$ 軌道への電子フィリングを反映した一本のピークがフェルミ準位近傍の価電子帯に現れる⁽¹⁷⁾. 一方, MoO₂およびWO₂では, Mo⁴⁺が4d電子2つ, W⁴⁺が5d電子2つを有するため, π 結合性 d_{\perp} バンドにも電子が入り, 価電子帯ピークが二本になる⁽¹⁷⁾. 図7(d)に示

すように, d 電子数に対応する価電子帯ピークを検出することができた. これらの測定から, 電子状態の観点からも, NbO₂, MoO₂, WO₂薄膜の生成が裏付けられた.

次に, これら薄膜の電気特性を温度 $T = 2\text{--}400\text{ K}$ の範囲で評価した. バルクの結果に基づくと, NbO₂薄膜は絶縁体⁽⁷⁾, MoO₂薄膜とWO₂薄膜は金属⁽¹⁵⁾であることが期待される. 図8に, 膜厚 $d = 33\text{ nm}$ における抵抗率温度特性を示す. NbO₂薄膜では, 絶縁体的挙動が観測される一方, MoO₂薄膜とWO₂薄膜では, 低温に向けて緩やかに抵抗が増大する振る舞いが観測された. これは, 薄膜中に存在する粒界や試料表面・基板との界面における電子散乱による抵抗増加によるものと考えられる. そこで, 膜厚を大きく増やした $d = 280\text{ nm}$ (挿入図) の試料を測定したところ, 明瞭な金属的挙動 (抵抗率の温度微分係数が正と定義) を観測することができた. 以上の結果により, 三つ全ての薄膜でバルク特性と一致する電気特性を確認することができ, FETチャネル材料としての基礎物性評価を達成した.

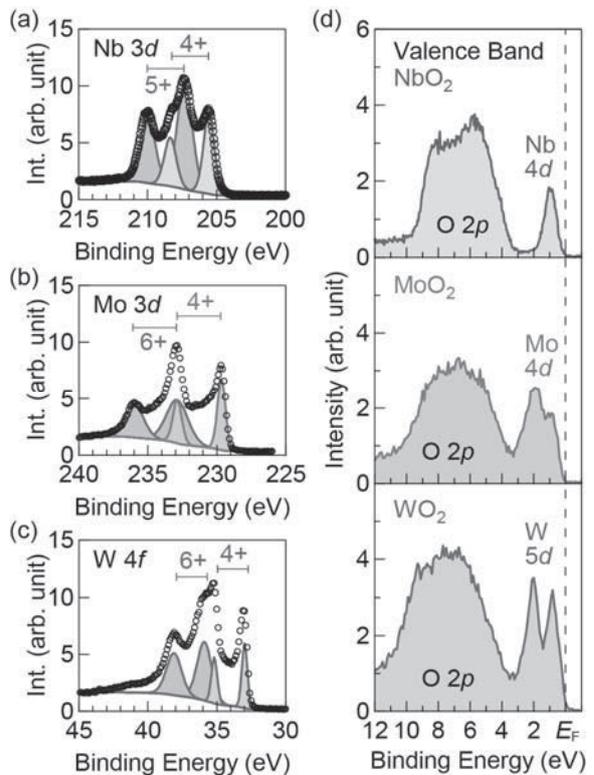


図7. 最適条件で作製した(a) NbO₂, (b) MoO₂, (c) WO₂薄膜のX線光電子分光内殻スペクトル. (d) 価電子帯スペクトル.

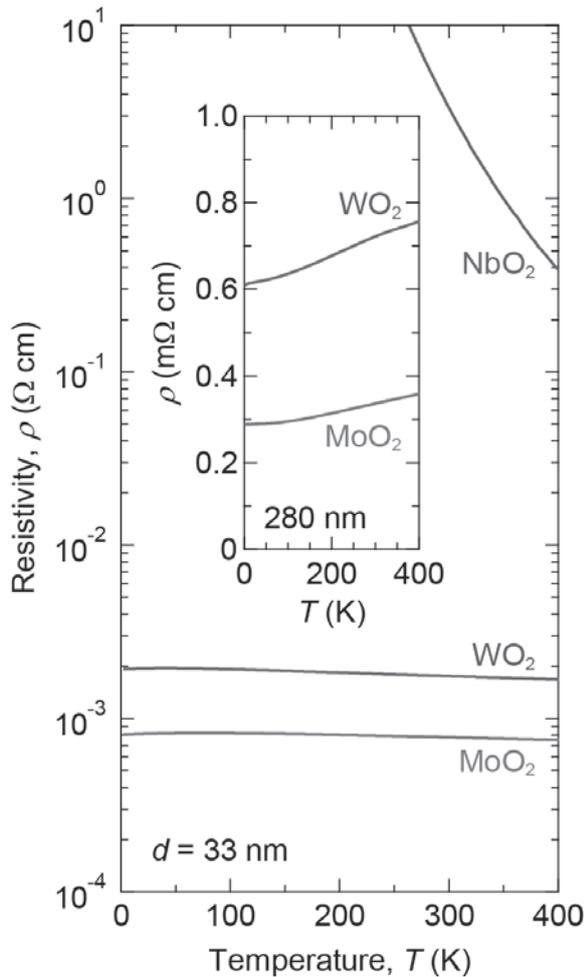


図8. NbO₂, MoO₂, WO₂薄膜の抵抗率温度特性 (膜厚 $d = 33$ nm).
 挿入図: 厚膜の結果 ($d = 280$ nm).

これらの薄膜を用いた酸化物デバイスの開発に向けた課題と展望を述べる。まず、今回の実験では、測定装置の温度上限のため、NbO₂薄膜の高温における絶縁体-金属転移は確認できなかった。電気炉ベースの電気測定ユニットなど、高温電気測定に対応可能な実験系の構築が求められる。また、高温での酸化を抑制するためのキャップ層（保護層）の導入なども検討する必要がある。化学的な相安定性は、FET構造を作製する際の積層プロセスとも関連するため、透過型電子顕微鏡による構造観察も重要と考えられる。これらの実験を通して、相変化型FET、さらには、ゲート絶縁膜の改良により、不揮発性メモリへと応用することを目指したい。FET構造に限定しなければ、MoO₂薄膜とWO₂薄膜は、逆スピントラップ効果実験を検討可能な段階にある。共同研究のチャンネルを活用し、手法や素子構造を検討する。

3.2 固体電解質 GdO_xの薄膜作製プロセスの比較と電気特性評価

パルスレーザー堆積法により作製したGdO_x薄膜では、ゲートリーク電流値が大きく、良好な絶縁特性をもつ試料が得られる歩留まりが低かった。大きなゲートリーク電流の存在は、FET素子特性の評価において、チャンネル伝導度に対応するドレイン電流を精確に評価することを難しくする。また、成膜レートの再現性が低く、設計膜厚値と実測膜厚値のズレが大きかった。図9にパルスレーザー堆積法でAl₂O₃(0001)基板上に作製したGdO_x薄膜の典型的な表面AFM像を示す。不均一な大きさの粒状組織が生成しており、二乗平均平方根(RMS)面粗さは3.4 nmであった。この表面粗さが、大きなゲートリーク電流の原因であると考え、レーザースポットサイズ、周波数、エネルギー密度などのパラメータを調整したが、RMS面粗さの改善には至らなかった。ターゲットに用いたGd₂O₃の焼結密度を向上することができれば、膜厚の均一化・膜組織の均質化につながる可能性はあると考えられるが、プロジェクト期間内に検証できなかった。そこで、出発原料と成膜プロセスの異なる反応性スパッタリング法による成膜を試みた。図10に示すように、スパッタ成膜したGdO_x薄膜でも、粒状組織は生成しているものの粒径の分布は比較的小さく、RMS面粗さは1.5 nmであった。また、成膜レートは、安定して1.4 nm/min ($P = 50$ W)であった。同程度の表面形状は、ゲートリーク電流の評価に用いるボトム電極構造(Pt/Ti/Al₂O₃基板)の上でも得られた(図11; RSM面粗さ1.6 nm)。このGdO_x薄膜を用いて、Pt/GdO_x/Ptキャパシタ構造を作製し、電流電圧特性を評価した(図12)。初期曲線では、リーク電流が大きいだが、0.6 V以上で電流が抑制され、絶縁性が向上する。繰り返し掃引後、±5 V下でリーク電流10⁻⁷ A、リーク電流密度約10⁻⁴ A cm⁻²まで低下した。この初期化操作は、GdO_x薄膜中に存在する導電性ピンホール・フィラメント領域が、電圧印加と局所的な電流発生・昇温により周囲と化学反応を起こし、電気抵抗の高い相へと変化していくことに対応しているものと考えられる。このことはGdO_x薄膜中の原子・イオン・欠陥が拡散しやすいことを示唆しており、不揮発性デバイス用ゲート絶縁膜への応用が期待される。

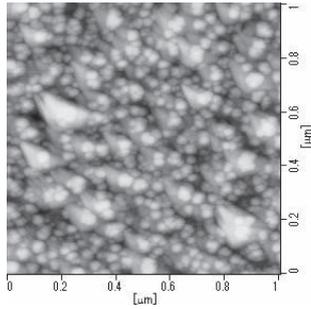


図9. パルスレーザー堆積法で $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 基板上に作製した GdO_x 薄膜の表面AFM像 (膜厚230 nm).

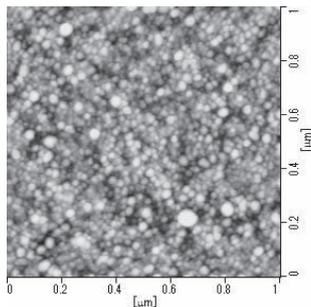


図10. 反応性スパッタリング法で $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 基板上に作製した GdO_x 薄膜の表面AFM像 (膜厚200 nm).

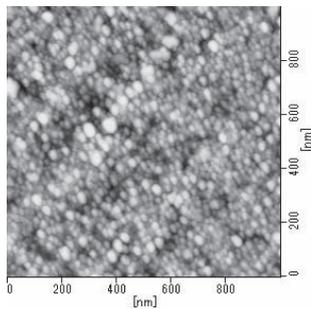


図11. 反応性スパッタリング法でPt/Ti/ $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 基板上に作製した GdO_x 薄膜の表面AFM像 (膜厚180 nm).

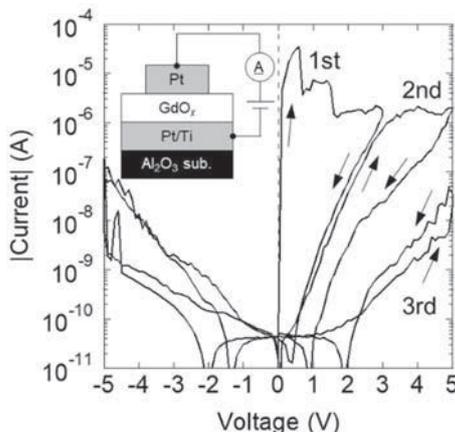


図12. Pt/ GdO_x /Pt キャパシタ構造の室温電流電圧特性 (円形Pt電極の直径 = 350 μm).

関連研究として、有機ポリマー絶縁体であるパリレンCをゲート絶縁膜に用いた酸化物FETに関する成果をまとめ、化学気相輸送法によるコーティング特性とゲート絶縁膜特性について電気学会論文誌に報告した^[2]。パリレン誘導体の一部は、コロナ放電処理などによって、永続的に電荷を保持するエレクトレット化することが知られている⁽¹⁸⁾。また、予備調査段階ではあるが、エレクトレットゲート絶縁膜への技術展開を検討している。

4. まとめ

酸化物FETをベースにした不揮発性ナノデバイスの実現に向けた要素材料の開発に取り組んだ。チャネル材料として、準安定ルチル型酸化物 NbO_2 、 MoO_2 および WO_2 の反応性スパッタリング薄膜成長に取り組む、単相配向膜成長を確立した^[1]。これら薄膜において、バルクと同様の電気伝導特性(NbO_2 :半導体、 MoO_2 、 WO_2 :厚膜で金属)を観測した。 NbO_2 が示す絶縁体-金属転移、 MoO_2 および WO_2 での発現が期待される電流-スピン流変換現象をFETに取り入れた電界制御型機能デバイスの創出が期待される。ゲート絶縁膜材料として、固体電解質 GdO_x のパルスレーザー堆積法と反応性スパッタリング法による薄膜成長を行い、反応性スパッタリング法で作製した薄膜において表面粗さが低減することを見出した。Pt/ GdO_x /Ptキャパシタ構造の電流電圧特性を評価し、初期化操作後に良好な絶縁特性が得られることを明らかにした。また、エレクトレットゲート絶縁膜の開発に資するパリレンコーティングプロセスについて、技術資料報告を行った^[2]。今後、これら要素材料を組み合わせた素子の開発に取り組む、機能性酸化物薄膜の省電力エレクトロニクス応用に貢献したい。

発表論文

- [1] K. Fujiwara and A. Tsukazaki, Formation of distorted rutile-type NbO_2 , MoO_2 , and WO_2 films by reactive sputtering, *J. Appl. Phys.* **125**, 085301 (2019).
- [2] 藤原 宏平, ポリマーゲート絶縁膜を用いた酸化物トランジスタの作製, *電気学会論文誌C* **139**, 207 (2019).

参考文献

- (1) H. Takagi and H. Y. Hwang, An Emergent Change of Phase for Electronics, *Science* **327**, 1601 (2012).

- (2) 鯉沼秀臣 編著, 酸化物エレクトロニクス, 培風館.
- (3) 澤章仁 著, 酸化物薄膜・接合・超格子—界面物性と電子デバイス応用, 内田老鶴圃.
- (4) C. H. Ahn, A. Bhattacharya, M. Di Ventura, J. N. Eckstein, C. D. Frisbie, M.E. Gershenson, A. M. Goldman, I. H. Inoue, J. Mannhart, A. J. Millis, A. F. Morpurgo, D. Natelson, and J.-M. Triscone, Electrostatic modification of novel materials, *Rev. Mod. Phys.* **78**, 1185 (2006).
- (5) S. M. Sze 著, 南日康夫・川辺光央・長谷川文夫 訳, 半導体デバイス—基礎理論とプロセス技術—, 産業図書.
- (6) F. J. Morin, Oxides Which Show a Metal-to-Insulator Transition at the Neel Temperature, *Phys. Rev. Lett.* **3**, 34 (1959).
- (7) T. Sakata, K. Sakata, G. Höfer, and T. Horiuchi, Preparation of NbO₂ single crystals by chemical transport reaction, *J. Cryst. Growth* **12**, 88 (1972).
- (8) M. D. Pickett and R. S. Williams, Sub-100 fJ and sub-nanosecond thermally driven threshold switching in niobium oxide crosspoint nanodevices, *Nanotechnology* **23**, 215202 (2012).
- (9) S. Kim, J. Park, J. Woo, C. Cho, W. Lee, J. Shin, G. Choi, S. Park, D. Lee, B. H. Lee, and H. Hwang, Threshold-switching characteristics of a nanothin-NbO₂-layer-based Pt/NbO₂/Pt stack for use in cross-point-type resistive memories, *Microelectronic Eng.* **107**, 33 (2013).
- (10) A. B. Posadas, A. O' Hara, S. Rangan, R. A. Bartynski, and A. A. Demkov, Band gap of epitaxial in-plane-dimerized single-phase NbO₂ films, *Appl. Phys. Lett.* **104**, 092901 (2014).
- (11) T. Joshi, T. R. Senty, P. Borisov, A. D. Bristow, and D. Lederman, Preparation, characterization, and electrical properties of epitaxial NbO₂ thin film lateral devices, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **48**, 335308 (2015).
- (12) Y. K. Kato, R. C. Myers, A. C. Gossard, and D. D. Awschalom, Observation of the Spin Hall Effect in Semiconductors, *Science* **306**, 1910 (2004).
- (13) E. Saitoh, M. Ueda, H. Miyajima, and G. Tatara, Conversion of spin current into charge current at room temperature: Inverse spin-Hall effect, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 182509 (2006).
- (14) K. Fujiwara, Y. Fukuma, J. Matsuno, H. Idzuchi, Y. Niimi, Y.C. Otani, and H. Takagi, 5d iridium oxide as a material for spin-current detection, *Nature Commun.* **4**, 2893 (2013).
- (15) D. B. Rogers, R. D. Shannon, A. W. Sleight, and J. L. Gillson, Crystal chemistry of metal dioxides with rutile-related structures, *Inorg. Chem.* **8**, 841 (1969).
- (16) U. Bauer, L. Yao, A. J. Tan, P. Agrawal, S. Emoril, H. L. Tuller, S. van Dijken, and G. S. D. Beach, Magneto-ionic control of interfacial magnetism, *Nature Mater.* **14**, 174 (2015).
- (17) A. Gulino, S. Parker, F. H. Jones, and R. G. Edgell, Influence of metal-metal bonds on electron spectra of MoO₂ and WO₂, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **92**, 2137 (1996).
- (18) A. Kahouli, A. Sylvestre, F. Jomni, E. André, J.-L. Garden, B. Yangui, B. Berge, J. Legrand, Dielectric properties of parylene AF4 as low-k material for microelectronic applications, *Thin Solid Films* **520**, 2493 (2012).