



強相関電子系物性の 次世代ナノデバイス展開

ナノ構造で
電子の結晶を操る

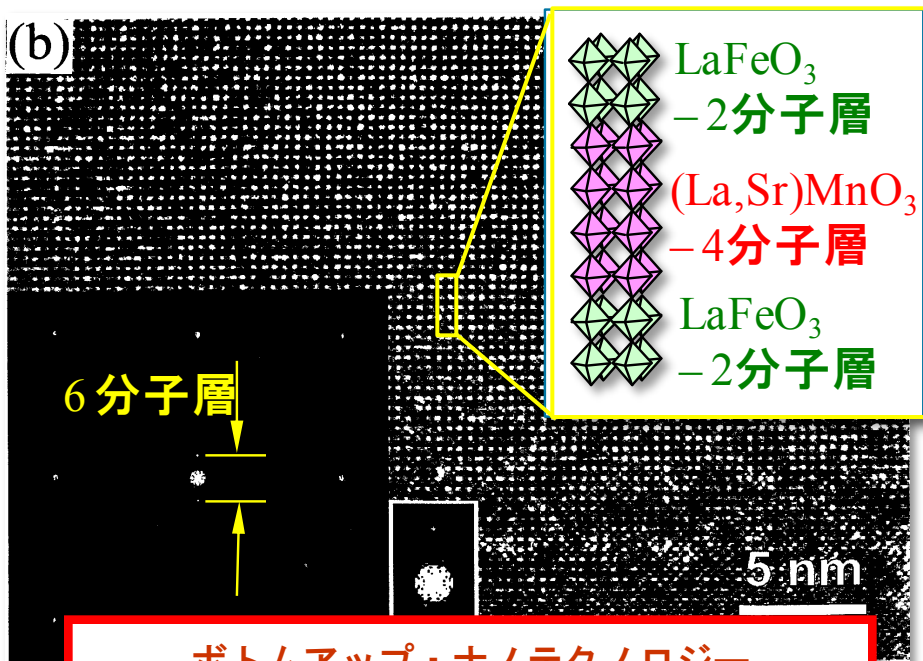
産業科学研究所
産業科学ナノテクノロジーセンター
田中 秀和



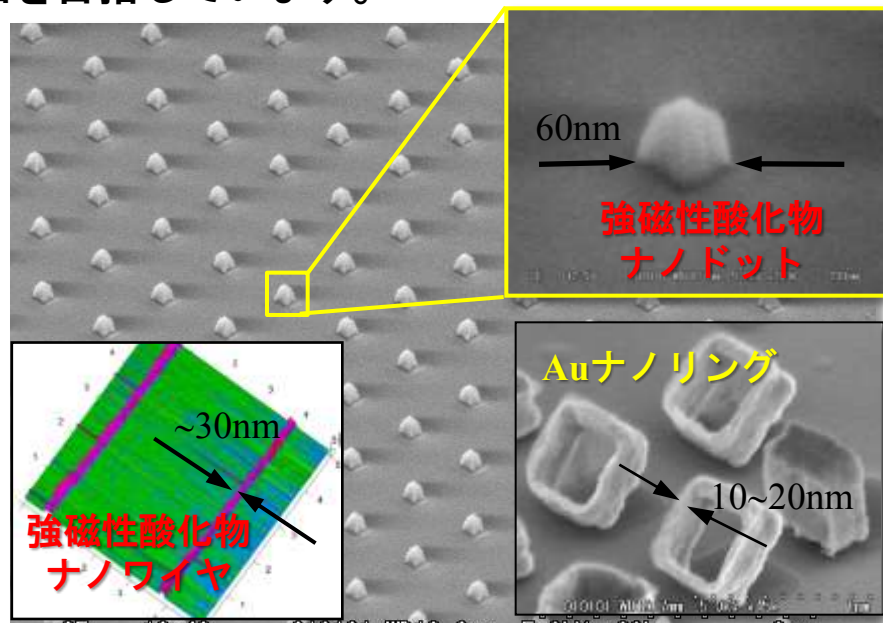
田中研究室

【目指すこと：ナノテクノロジーによる新物質・デバイスの創製】

物質・材料の機能はナノスケールの原子の配列・組み合わせおよびそれらに付随する電子・スピン状態から生じます。人の手により、この機能の根源から物質を設計・作製しこれまでにない優れた機能を創出することは、究極の夢とも言えます。田中研究室では、機能性酸化物を代表とするSiに無い機能を有するエキゾチックマテリアルに対し、原子・分子を積み上げ、その組み合わせ・配列を直接的に制御するボトムアップ・ナノテクノロジーにより特別仕立てのナノ構造を形成することにより、従来の原理を超えた機能を発現するナノマテリアルを創製すること、さらにそれらを用いた新奇ナノエレクトロニクスの開拓を目指しています。



ボトムアップ・ナノテクノロジー
～原子・分子の人工的な積み上げ～

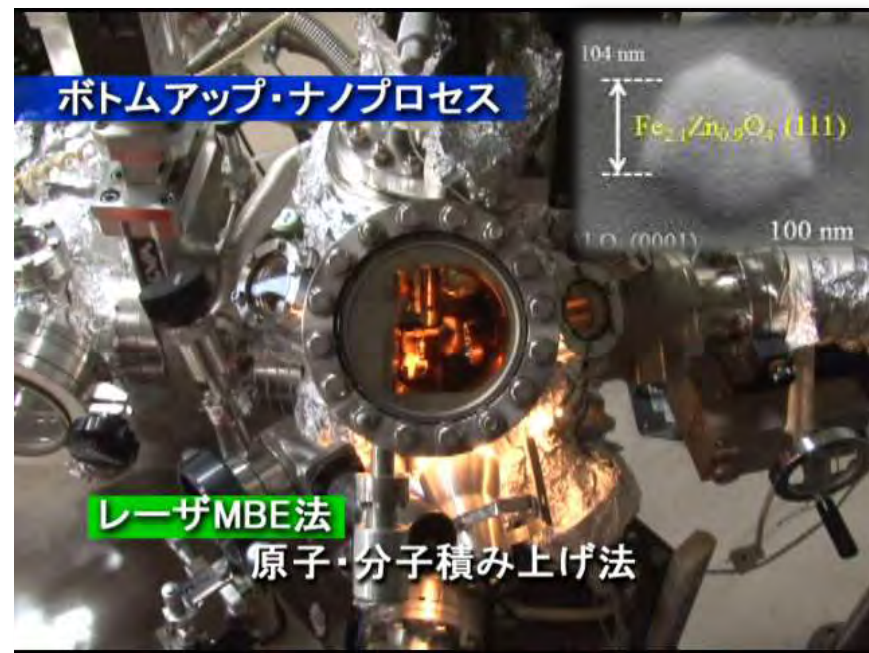


ボトムアップ・トップダウン融合ナノテクノロジー
～ナノマテリアルの完全形態・配置制御～

田中研究室

産業科学研究所(吹田キャンパス) ナノテクノロジー総合研究棟6階

<http://www.sanken.osaka-u.ac.jp/labs/bis/>



田中秀和(教授)、神吉輝夫(准教授)、服部梓(助教)、藤原宏平(助教)、
Alexis Borowiak (JSPS外国人特別研究員)、佐久間美智子(技術スタッフ)、

メンバー：岩城 文(技術補佐員)、奥本朋子(秘書)

Naguyen Thi Van Anh (D3)、Wei Tingting (D2)、山崎翔太(M2)、堀竜也(M2)

佐々木翼(M2)、左海 康太郎(M1)、中村拓郎(M1)、大江康子(M1)、

坪田智司 (B4)、中澤密(B4)、李明宇(研究生)



内容

- 遷移金属酸化物
- 相転移：水・氷・DVD・超伝導・金属・磁石
- 強相関電子系
- ナノスケールの相転移と電子デバイス
- 原子レベルでの薄膜結晶成長
- 3次元ナノ構造の創製
- 酸化物 “省・創・蓄” グリーンデバイス



機能性酸化物

瀬戸物、宝石

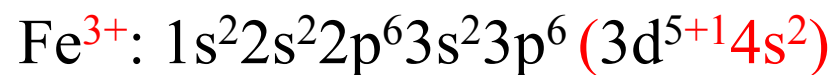
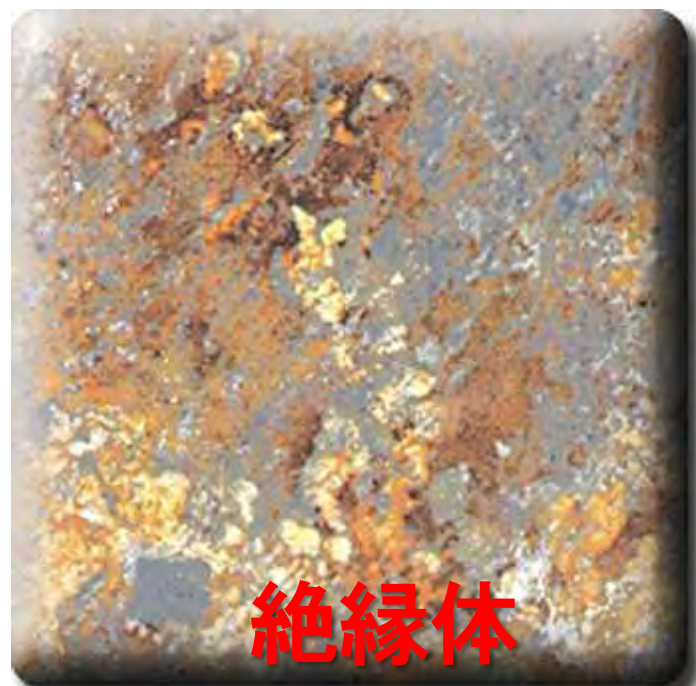
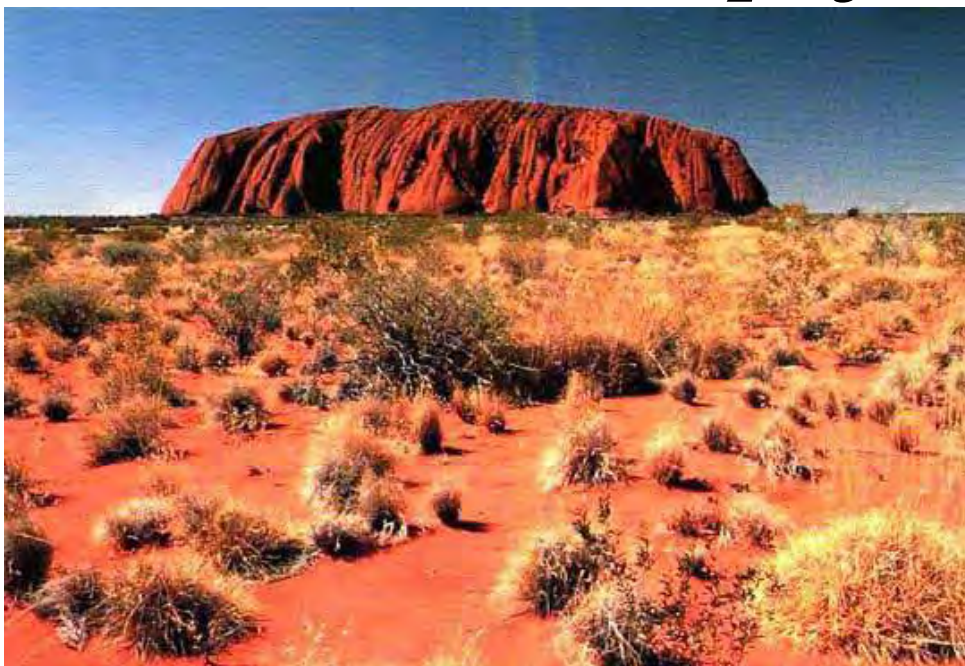




地球上に豊富に存在

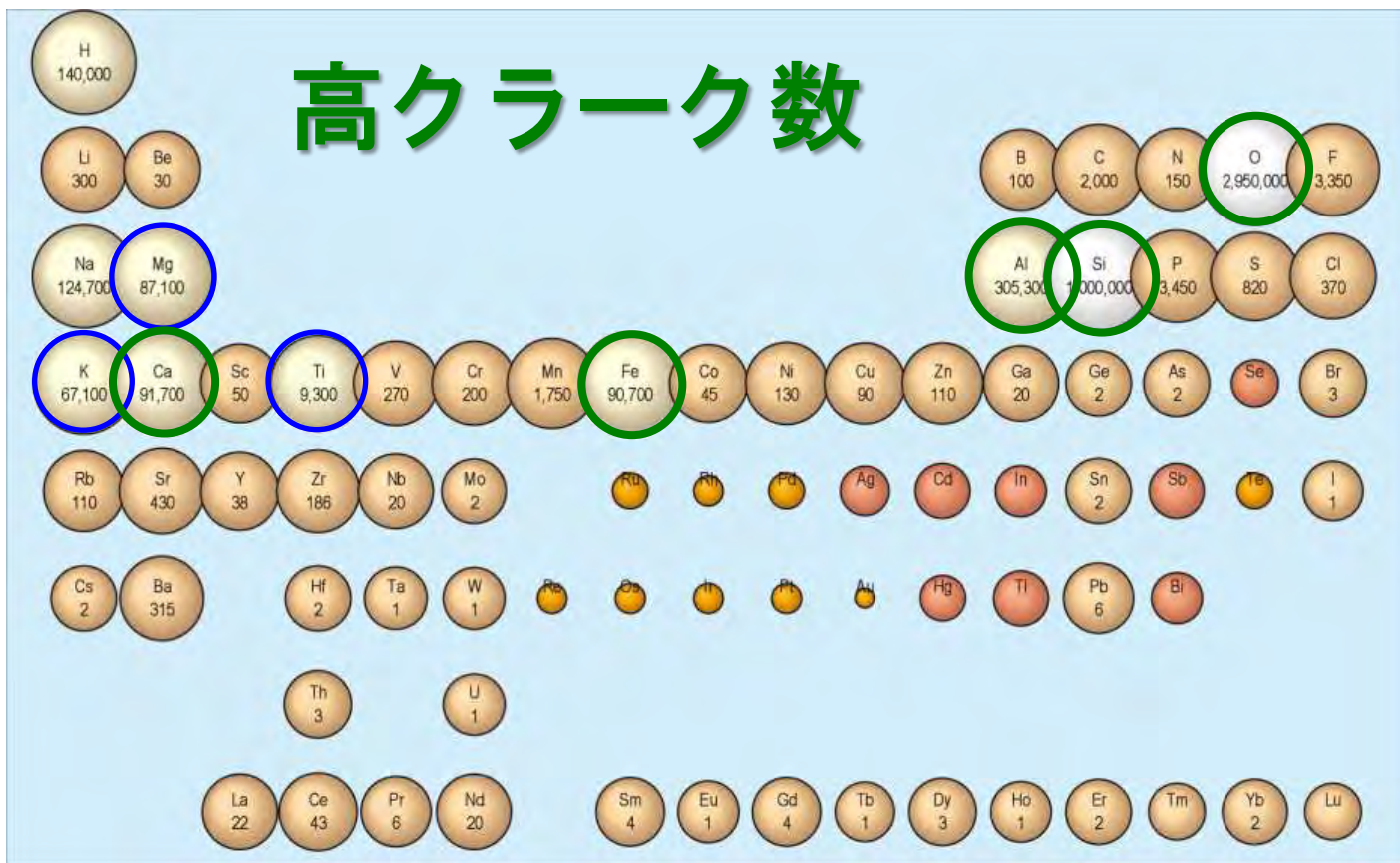
赤錆：磁鉄鉱（ヘマタイト）

酸化鉄(III) Fe_2O_3





環境調和・資源戦略



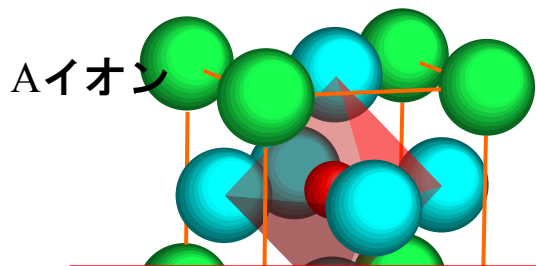
Rich natural resource, Very stable in air



遷移金属酸化物

多様な外場に応答する機能性物質

遷移金属イオン



22 Ti 47.87 チタン Titanium	23 V 50.94 バナジウム Vanadium	24 Cr 52.00 クロム Chromium	25 Mn 54.94 マンガン Manganese	26 Fe 55.85 鉄 Iron	27 Co 58.93 コバルト Cobalt	28 Ni 58.69 ニッケル Nickel	29 Cu 63.55 銅 Copper
--	---	--	--	------------------------------------	---	---	--------------------------------------

高/強誘電体
焦電体

強磁性体
(完全スピン偏極)

高温超伝導体
反強磁

半導体 圧電体 超巨大磁気抵抗 性導電体

多彩な機能を持つ天才児

Perovskite (ABO₃)構造

電子・スピン
(強相関電子系)

(DRAM, FRAM、RRAM)

フロン
接合

磁気ヘッド

圧電素子 インターコネクタ ポロメータ

不揮発性

赤外線センサ メモリ(MRAM) SQUID

ガス分子センサ 電極 磁束計



電子の固体：強相関電子系

Mott絶縁体

強い電子相関

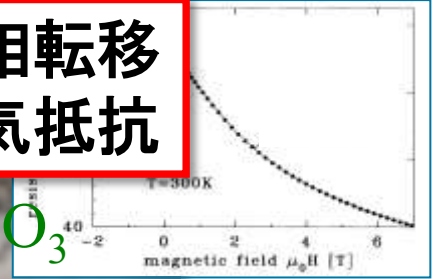
電子“液体”

絶縁体

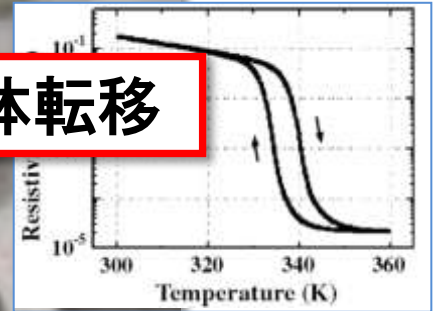


- バルク単結晶への元素置換賞理由：磁性体の
- 温度・磁場印加による研究電子構造の理論的

高温強磁性相転移
・超巨大磁気抵抗



金属・絶縁体転移

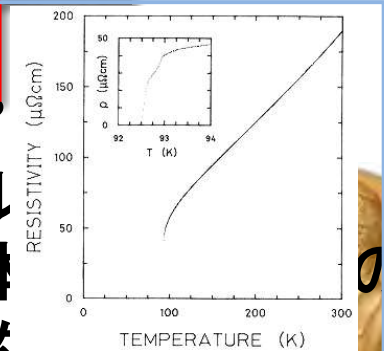


高温超伝導

Nobun Francis



1977年：ノーベル





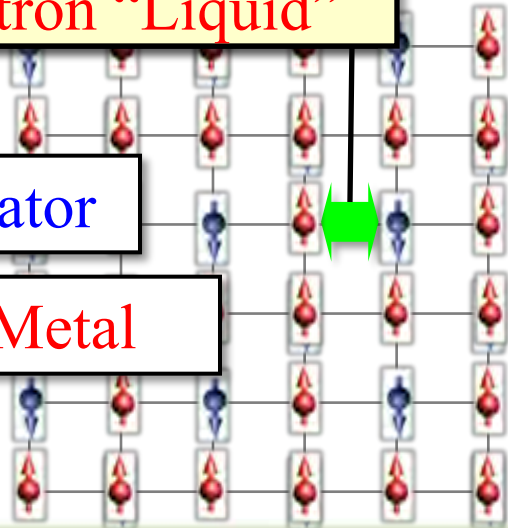
酸化物ナノエレクトロニクス

Strong electron correlation

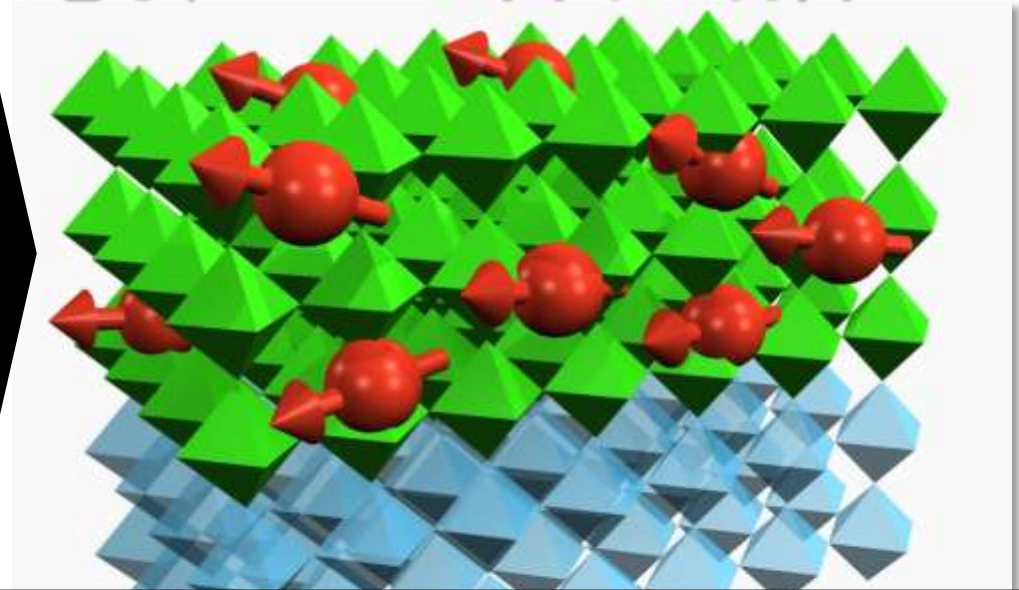
Electron "Liquid"

Insulator

Metal



ナノ構造(超薄膜・ナノワイヤ・ナノドット)による電子/スピン集団の制御



An Emergent Change of Phase for Electronics
 Science 327 (2010) 1601, PERSPECTIVE
 H. Takagi and H.Y. Hwang,

Electronic phases: Superfluid, Liquid crystal, Spin liquid, Orbital liquid

- 強相関ナノエレクトロニクス
- 酸化物ナノスピントロニクス

Periodic Table of the Elements

2

1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1s 1 1H Hydrogen	2s 2 2He Helium	3s 3 3Li Lithium	3s 3 3Be Beryllium	3s 3 3B Boron	3s 3 3C Carbon	3s 3 3N Nitrogen	3s 3 3O Oxygen	3s 3 3F Fluorine	3s 3 3Ne Neon	4s 4 4Na Sodium	4s 4 4Mg Magnesium	4s 4 4Al Aluminum	4s 4 4Si Silicon	4s 4 4P Phosphorus	4s 4 4S Sulfur	4s 4 4Cl Chlorine	4s 4 4Ar Argon
5s 5 5K Potassium	5s 5 5Ca Calcium	5s 5 5Sc Scandium	5s 5 5Ti Titanium	5s 5 5V Vanadium	5s 5 5Cr Chromium	5s 5 5Mn Manganese	5s 5 5Fe Iron	5s 5 5Co Cobalt	5s 5 5Ni Nickel	5s 5 5Cu Copper	5s 5 5Zn Zinc	5s 5 5Ga Gallium	5s 5 5Ge Germanium	5s 5 5As Arsenic	5s 5 5Se Selenium	5s 5 5Br Bromine	5s 5 5Kr Krypton
6s 6 6Rb Rubidium	6s 6 6Sr Strontium	6s 6 6Y Yttrium	6s 6 6Zr Zirconium	6s 6 6Nb Niobium	6s 6 6Mo Molybdenum	6s 6 6Tc Technetium	6s 6 6Ru Ruthenium	6s 6 6Rh Rhodium	6s 6 6Pd Palladium	6s 6 6Ag Silver	6s 6 6Cd Cadmium	6s 6 6In Indium	6s 6 6Sn Tin	6s 6 6Sb Antimony	6s 6 6Te Tellurium	6s 6 6I Iodine	6s 6 6Xe Xenon
7s 7 7Cs Cesium	7s 7 7Ba Barium	7s 7 7La-Lu Lanthanum-Lutetium	7s 7 7Hf Hafnium	7s 7 7Ta Tantalum	7s 7 7W Tungsten	7s 7 7Re Rhenium	7s 7 7Os Osmium	7s 7 7Ir Iridium	7s 7 7Pt Platinum	7s 7 7Au Gold	7s 7 7Hg Mercury	7s 7 7Tl Thallium	7s 7 7Pb Lead	7s 7 7Bi Bismuth	7s 7 7Po Polonium	7s 7 7At Astatine	7s 7 7Rn Radon

oxidation states in compounds important, most important! (for easier reading, arabic numerals are used instead of the correct roman ones)

electron configuration

atomic number

name (IUPAC)

- element essential to all biological species investigated
- essential to at least nine biological species
- biological function suggested
- essential to humans
- suggested to be essential to humans

atomic radius in pm (half the interatomic distance for the element; a-Fe in this example)

covalent radius for single bonds in pm (after Pauling; radii for polar and multiple bonds are shorter)

ionic radius in pm with oxidation number (Cr, Mn, Fe, Co: values for high-spin complexes)

van der Waals radius in pm

reduction potential E° in V with number (n) of electrons for:

$E^{n+} + ne^- \rightleftharpoons E(s) \text{ (metals)}$

$E^{n+} + nH^+ + ne^- \rightleftharpoons E(s) + n/2 H_2O$

$1/2 O_2(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O(l)$

electronegativity (Allred and Rochow)

abundance (mass fraction in %) of the element in the earth's lithosphere (upper 16 km) plus hydrosphere (oceans) plus atmosphere; mass fraction calculated from natural radioactive series or other natural nuclear reactions.

Distribution:
 VCH Verlagsgesellschaft, P.O. Box 1260/1280, D-6940 Weinheim (Federal Republic of Germany)
 USA and Canada: VCH Publishers, 303 N.W. 12th Avenue, Deerfield Beach, FL 33442-1705 (USA)
 Order number 10 10 109

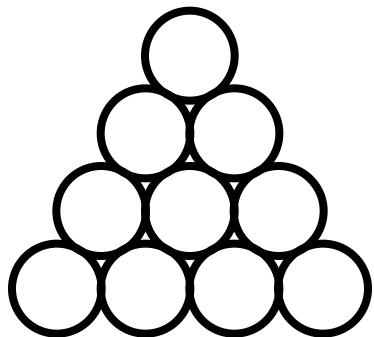
VCH: The international name in scientific publishing

6 57 La Lanthanum	58 Ce Cerium	59 Pr Praseodymium	60 Nd Neodymium	61 Pm Promethium	62 Sm Samarium	63 Eu Europium	64 Gd Gadolinium	65 Tb Terbium	66 Dy Dysprosium	67 Ho Holmium	68 Er Erbium	69 Tm Thulium	70 Yb Ytterbium	71 Lu Lutetium
7 89 Ac Actinium	90 Th Thorium	91 Pa Protactinium	92 U Uranium	93 Np Neptunium	94 Pu Plutonium	95 Am Americium	96 Cm Curium	97 Bk Berkelium	98 Cf Californium	99 Es Einsteinium	100 Fm Fermium	101 Md Mendelevium	102 No Nobelium	103 Lr Lawrencium

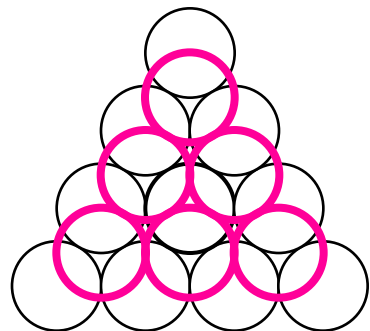




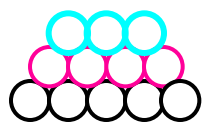
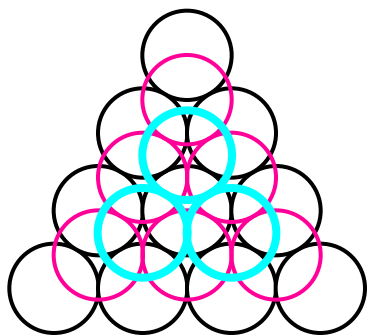
面心立方格子 \Rightarrow 最密充填構造



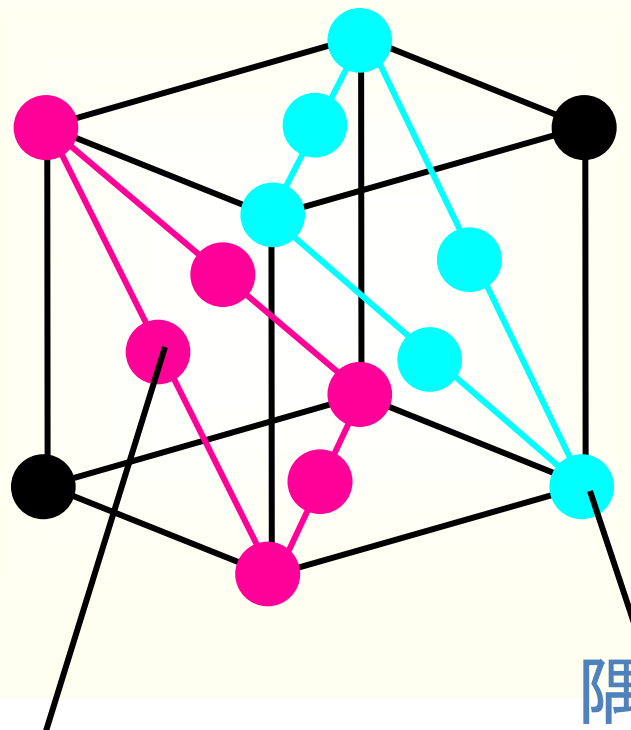
1層目



2層目



3層目



面中央

隅

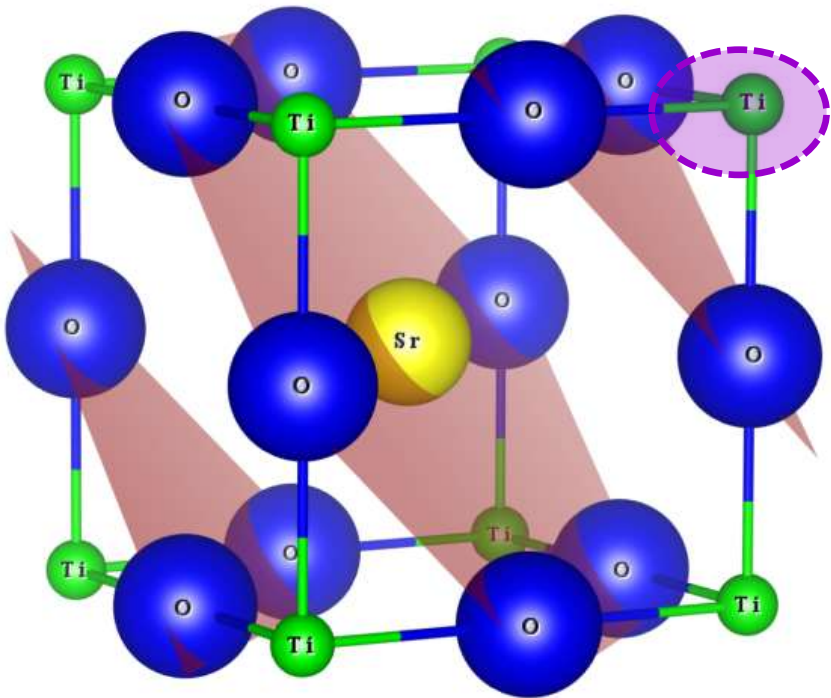
$1/2$ 個 \times 6カ所

$1/8$ 個 \times 8カ所

ペロブスカイト構造: ABO_3 e.g. $SrTiO_3$

酸素イオン最密充填構造の間隙：**八面体孔**

$\geq 0.414r$ $O^{2-}=1.40\text{\AA}$, $Sr^{2+}=1.26\text{\AA}$, $Ti^{4+}=0.61\text{\AA}$,





スピネル構造 AB_2O_4 e.g. $ZnFe_2O_4$

酸素イオン最密充填構造の隙間

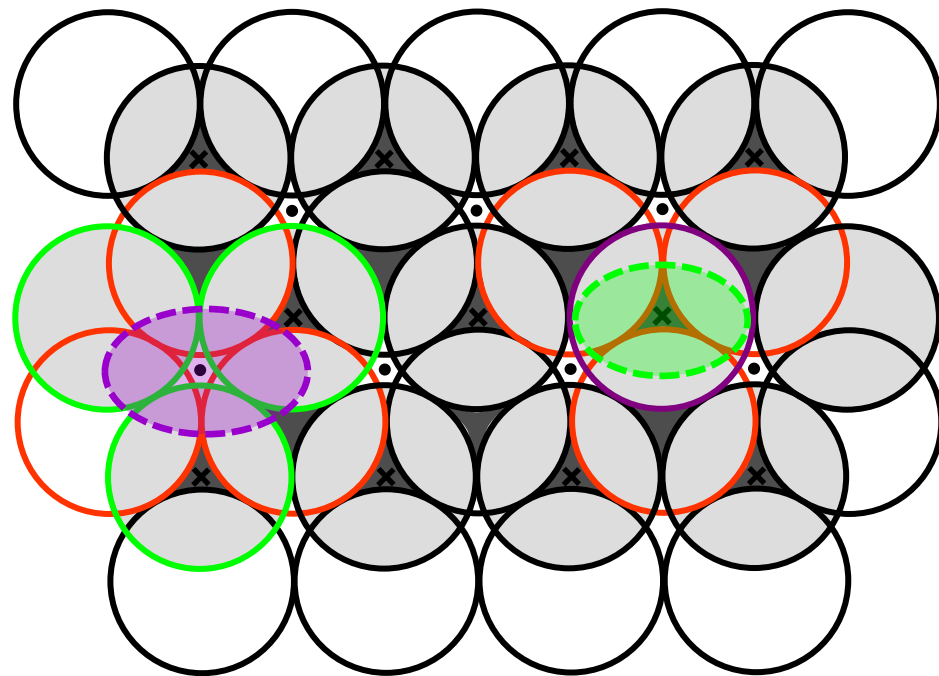
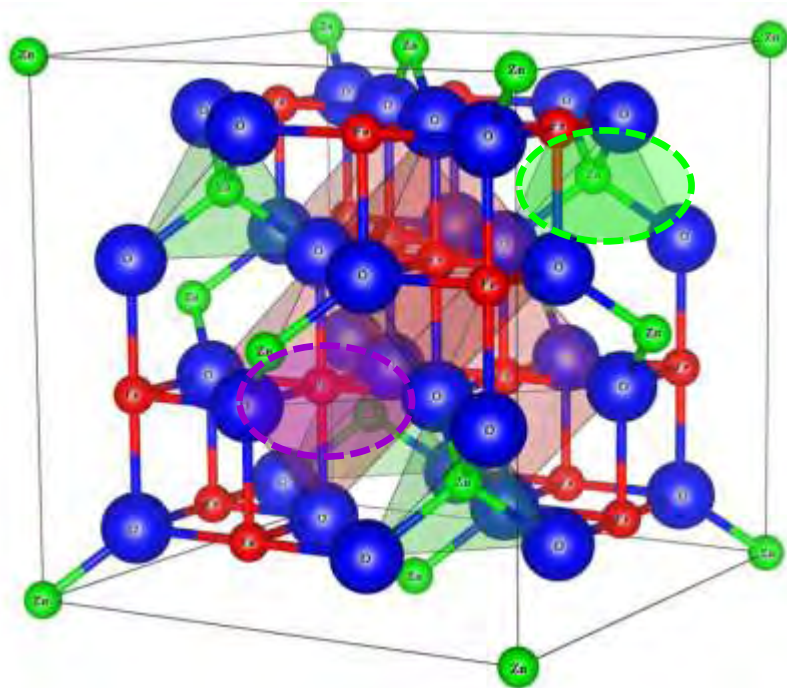
八面体孔

四面体孔

$$\geq 0.414r$$

$$\geq 0.225r$$

$$O^{2-}=1.40\text{\AA} : Fe^{3+}=0.78\text{\AA} : Zn^{2+}=0.74\text{\AA},$$





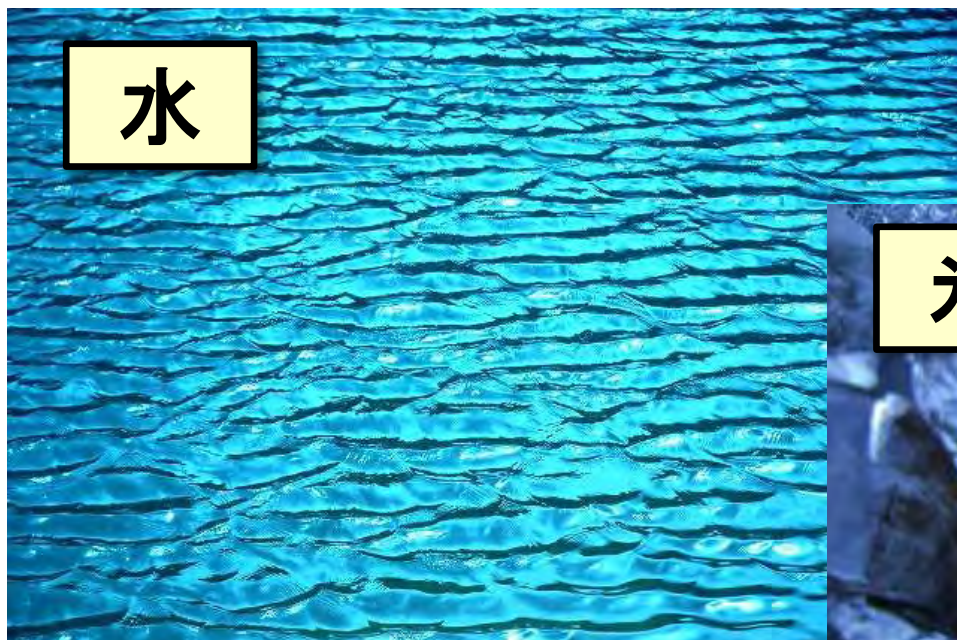
内容

- 遷移金属酸化物
- 相転移：水・氷・DVD・超伝導・金属・磁石
- 強相関電子系
- ナノスケールの相転移と電子デバイス
- 原子レベルでの薄膜結晶成長
- 3次元ナノ構造の創製
- 酸化物 “省・創・蓄” グリーンデバイス

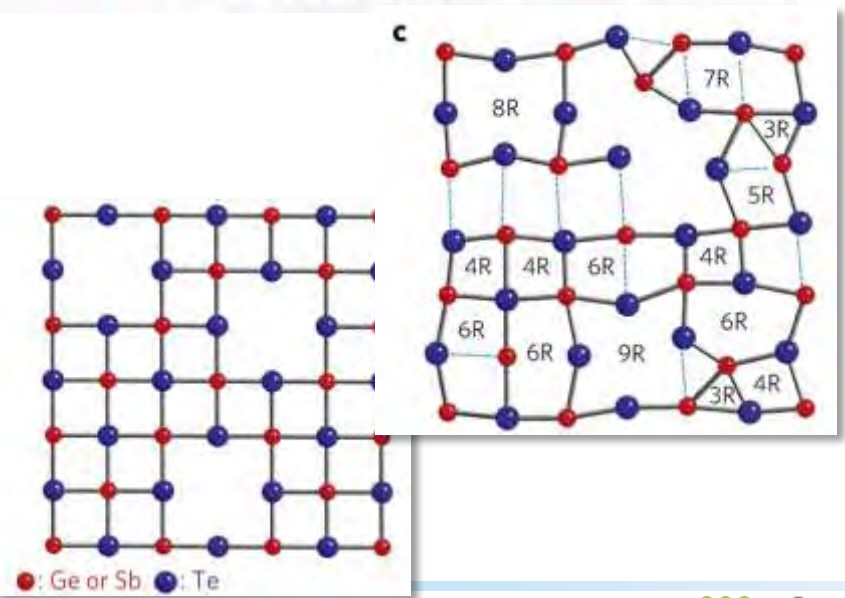
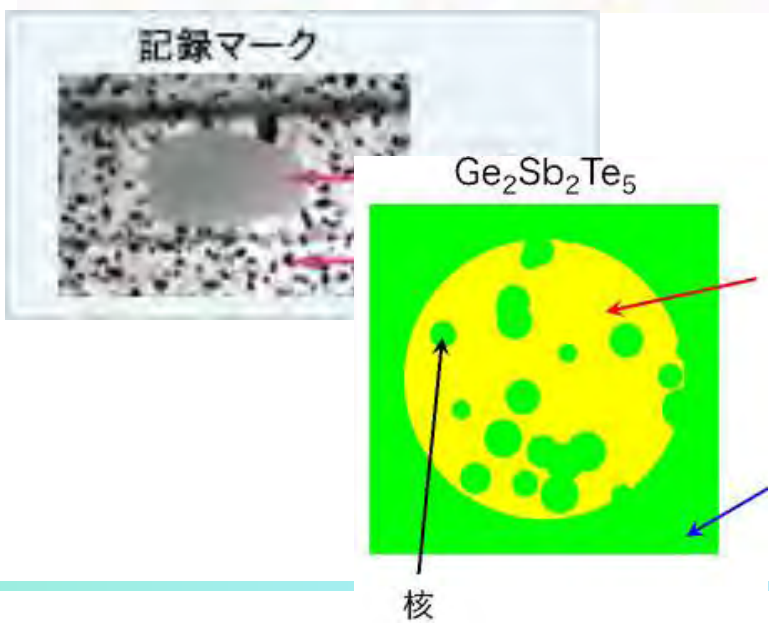


相転移

物質がある相から別の相に移ること。
融解・蒸発、凝縮・凝固など。相変化。



相変化：DVD・ブルーレイディスク



VO₂ : 金属 — 絶縁体相転移

強い電子相関

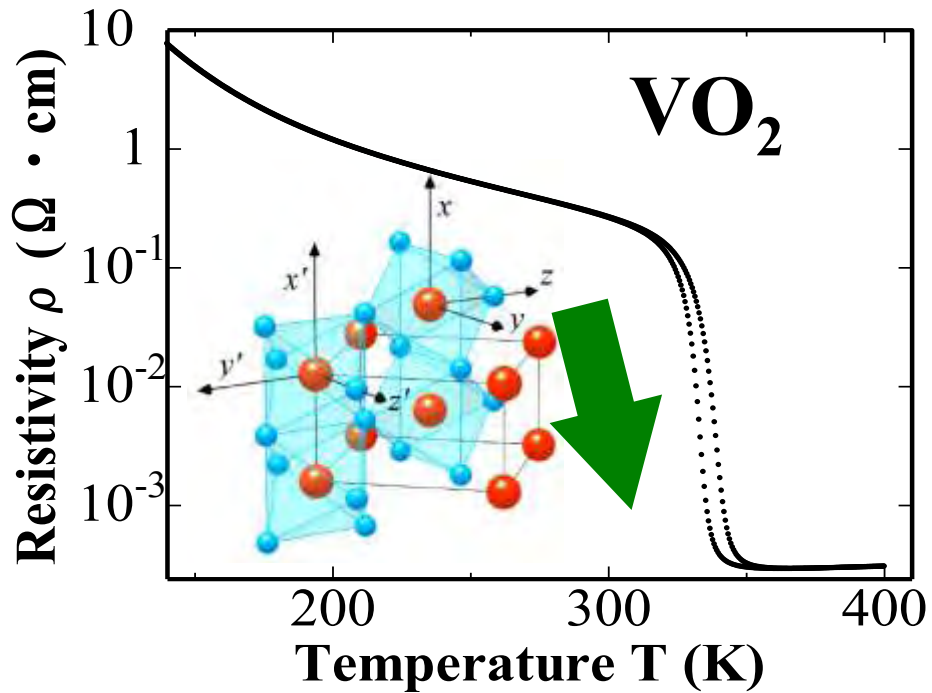
電子“固体”

絶縁体



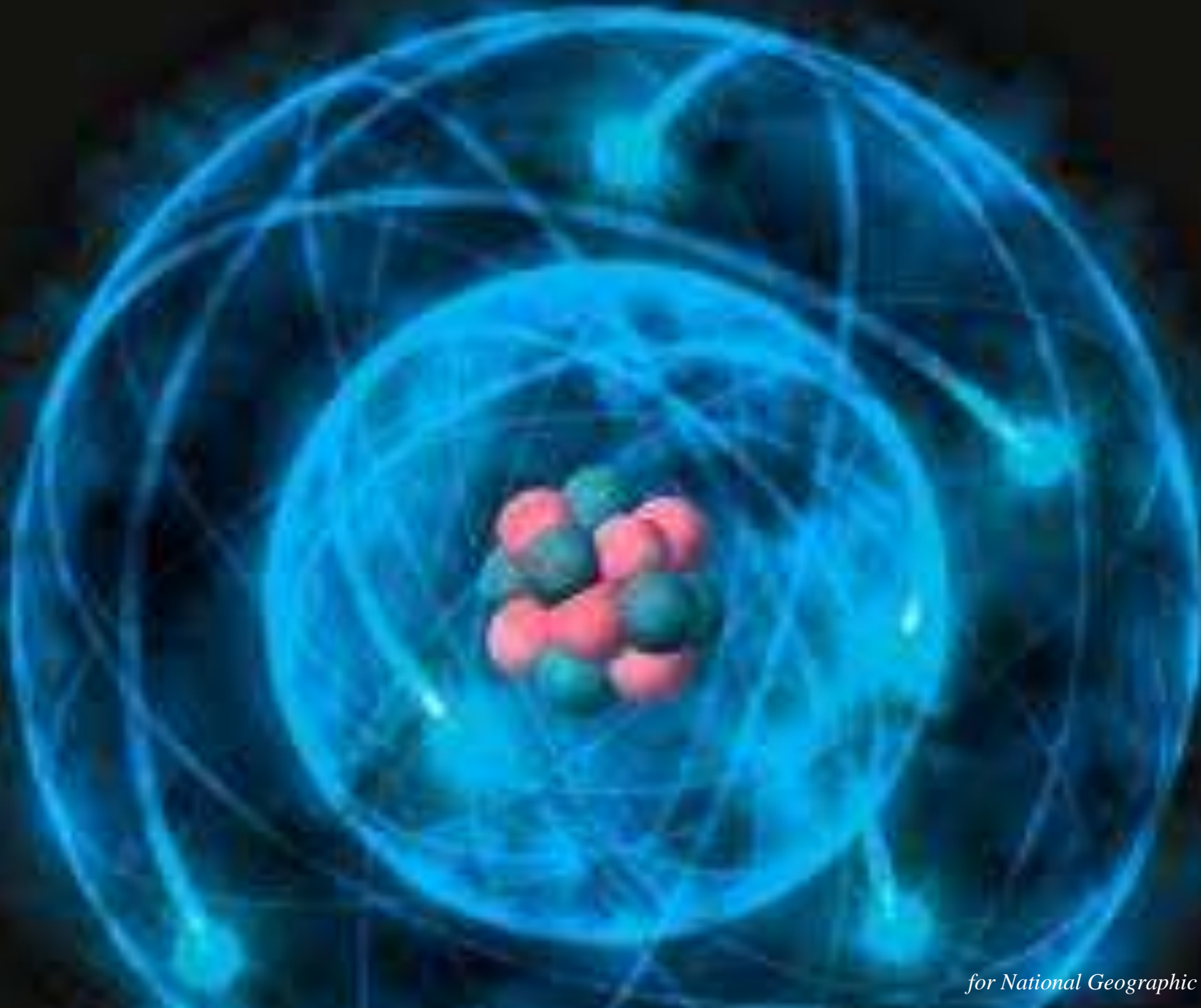
電子“液体”

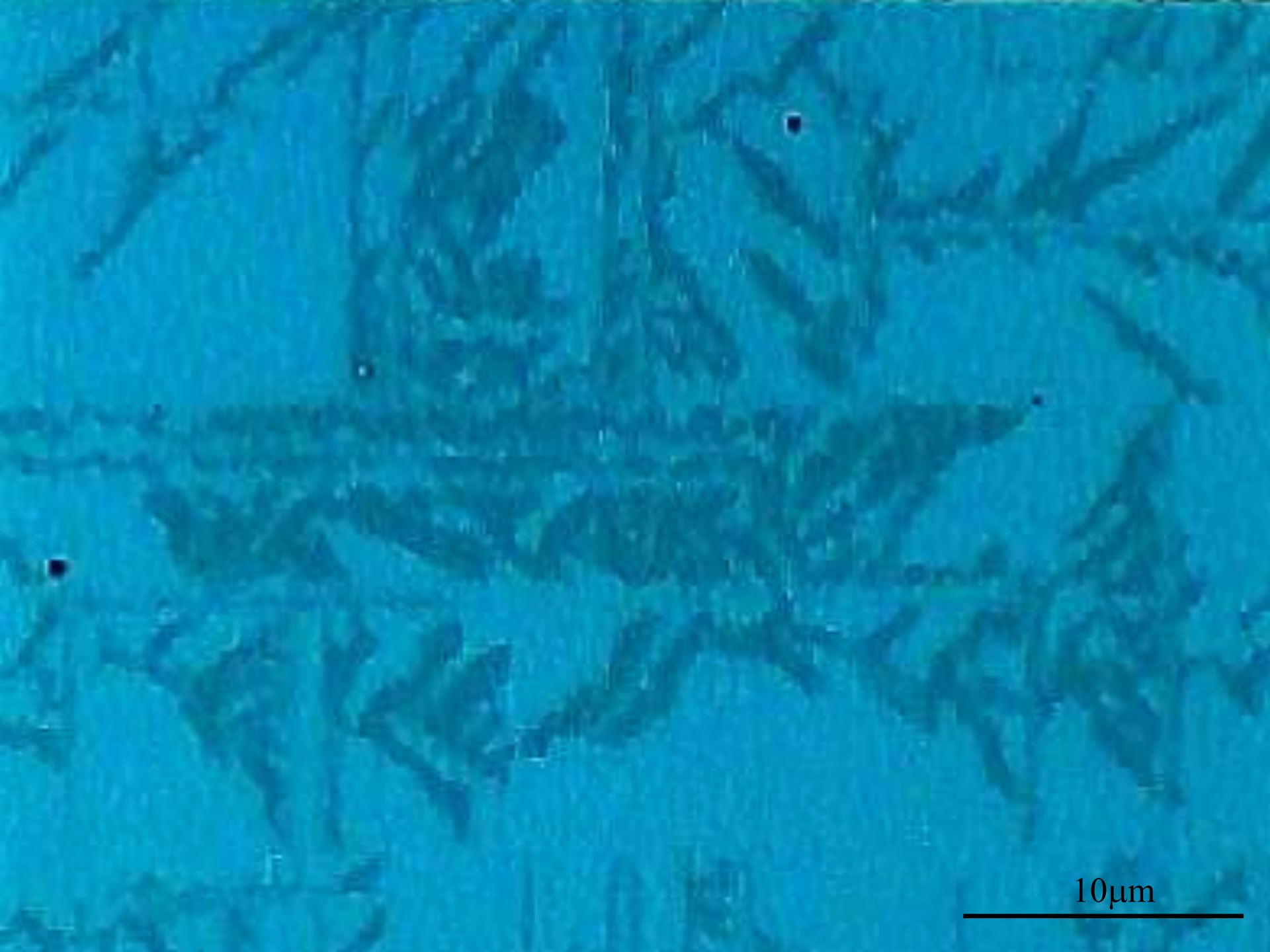
金属



Smart Window







次世代エレクトロニクス応用

2010 *ITRS* Load Map
(国際半導体技術ロードマップ)

Emerging Research Materials and Devices

Table 1: Class of application most suitable for each emerging research technology entry evaluated.

Emerging Research Memory Technology Entry	Stand-Alone	Embedded
Ferroelectric-gate FET	X	
Nanoelectromechanical RAM	X	X
Spin Transfer Torque MRAM		X
Nanoionic or Redox Memory (including Fuse/Antifuse Memory and Program Metallization Cell)	X	X
Nanowire Phase Change Memory (PCM)	X	X
Electronic Effect Memory		X
Molecular memory	X	X

Electronic Effect Memory

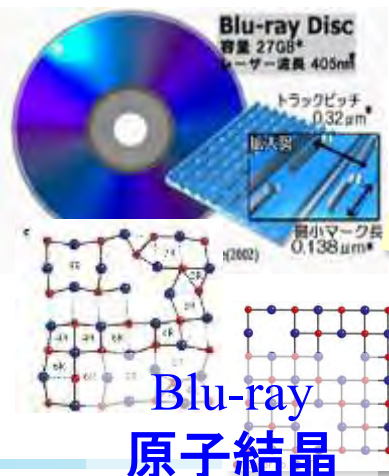
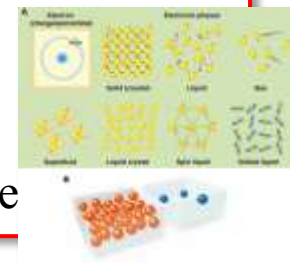
Pros and Cons of Electronic Memory
–Mott Insulator-Metal Transition

Pros	Cons
<ul style="list-style-type: none"> Very interesting concept. (believed by enthusiasts to be "the ultimate resistance-change device" is to exploit a purely electronic phase change such as the Mott transition) 	<ul style="list-style-type: none"> Although switching devices on the scale of 200 nm has been shown to have the characteristics similar to those observed in larger devices, this size is far from being competitive to existing memory technologies. What is the minimum number of atoms in a Mott memory element to provide retention and sensing properties? Low ON/OFF Ratio typically < 10 Switching energy typically high at 7×10^{10} J/bit

巨大電子・スピン相変化

The ultimate resistance change devices
-Pure electric phase change devices-

- Huge On-Off ratio by Small energy
- Ultra fast phase switching (~80fs in VO₂)
- Multifunctional
(Electric/Magnetic/Superconducting)
- Non Volatile
- High repeatability (~∞)
- Re-configurable
- Operation in sub (10nm)³ scale



Blu-ray
原子結晶

電子結晶を使えば
格段に良くなる

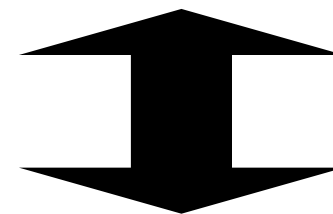
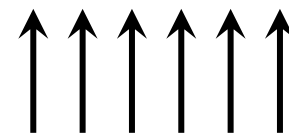




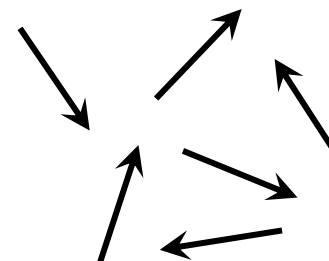
磁石



強磁性 (フェロ磁性)
Ferromagnetism



常磁性
paramagnetism

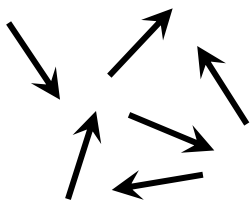




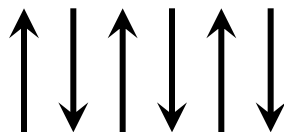
磁性

物質の磁性		χ_m の値と符号	永久双極子	隣接永久双極子間の相互作用
反磁性		-10^{-6} 程度	無	(誘導磁気モーメントによる)
弱磁性	常磁性	$+10^{-3} \sim +10^{-5}$	有	無視できる。普通は無秩序にならぶ
	反強磁性			等しい双極子の逆平行配列
強磁性	フェリ磁性	正で大磁界に依存	有	異なる双極子の交互逆平行配列
	フェロ磁性			等しい双極子の平行配列

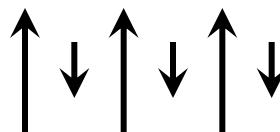
(a) 常磁性
paramagnetism



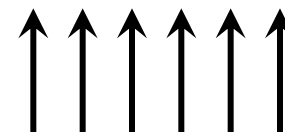
(b) 反強磁性
antiferromagnetism



(c) フェリ磁性
ferrimagnetism



(d) フェロ磁性 (強磁性)
ferromagnetism



黒錆：磁鉄鉱 (マグネタイト)

Fe_3O_4 : 酸化鉄(II,III)

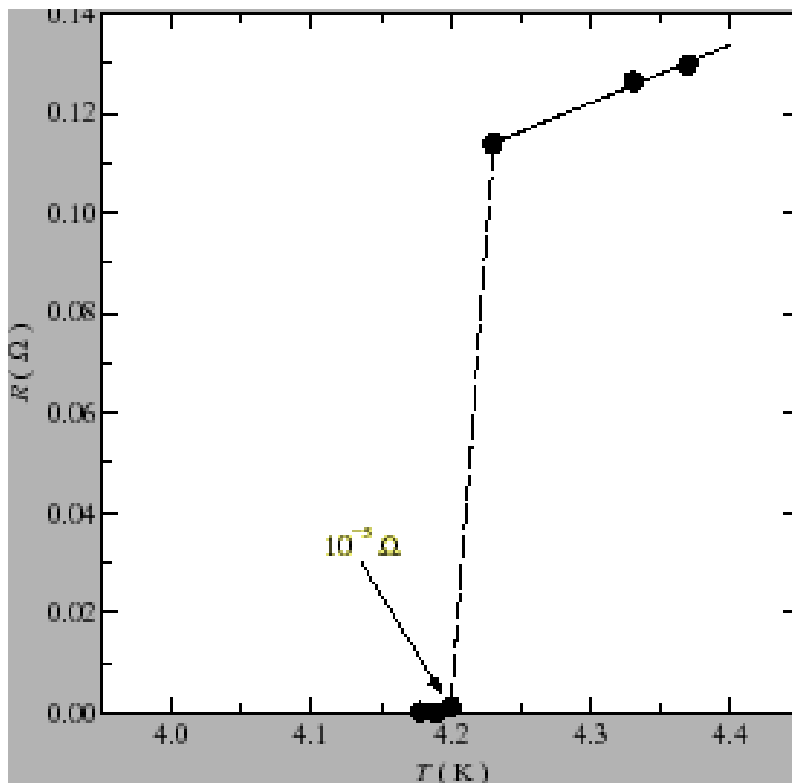




超伝導相轉移



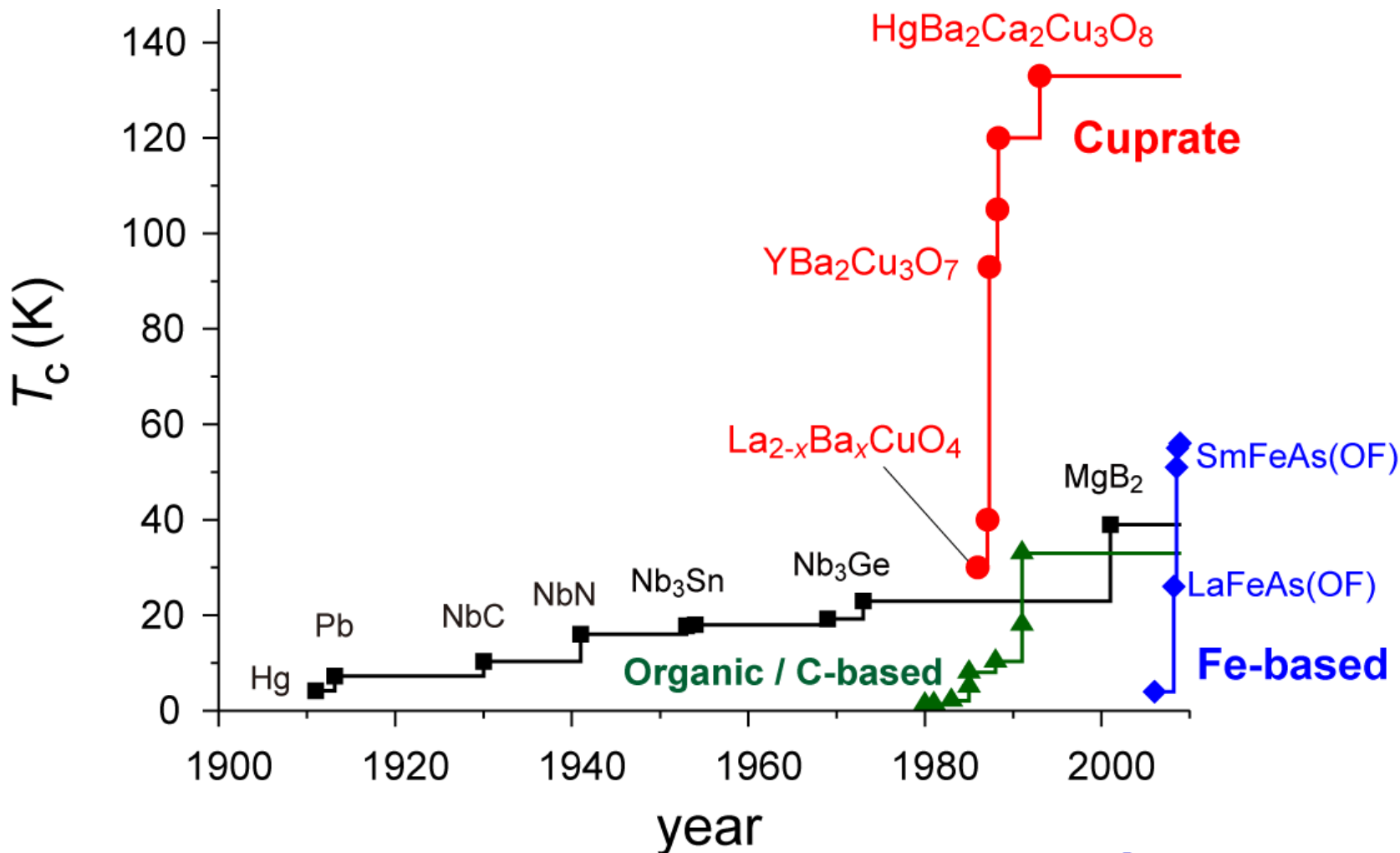
Prof. H. K. Onnes



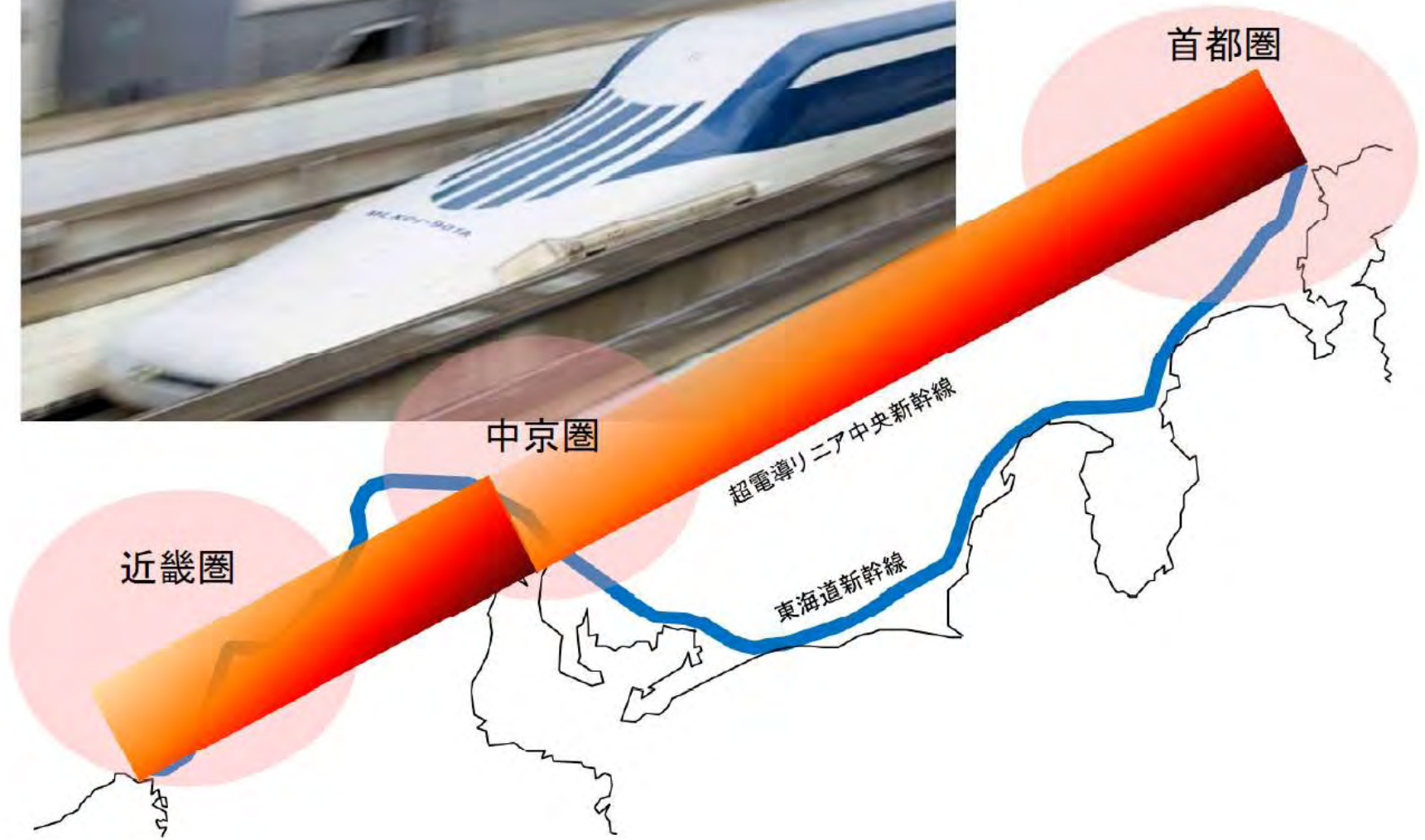
水銀, Hg, 1911



様々な超伝導体と発現温度

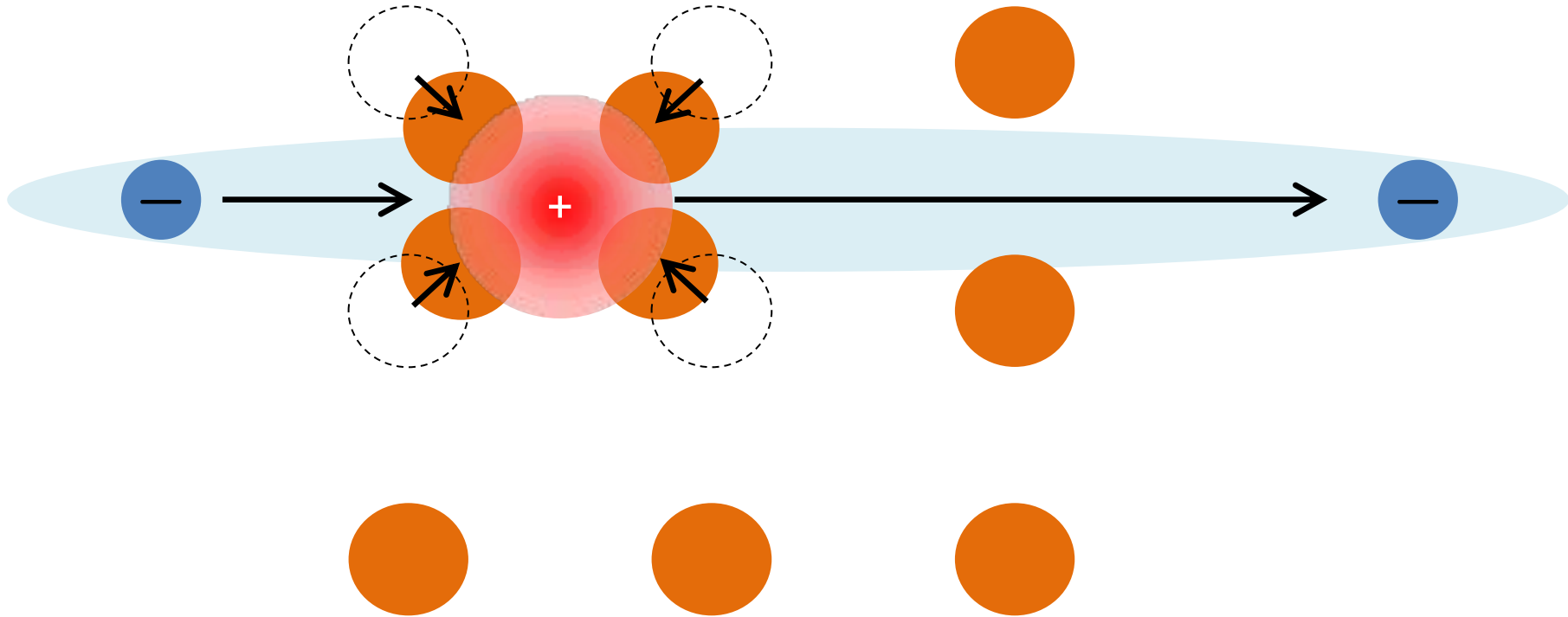


超電導リニアによる中央新幹線



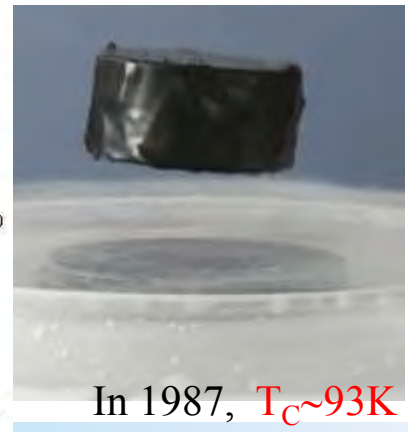
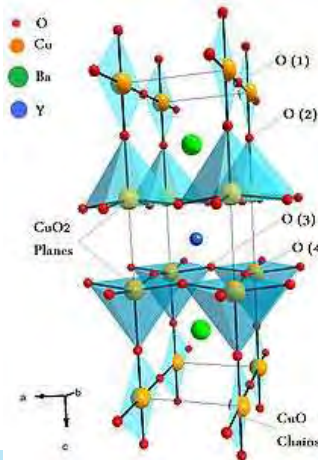
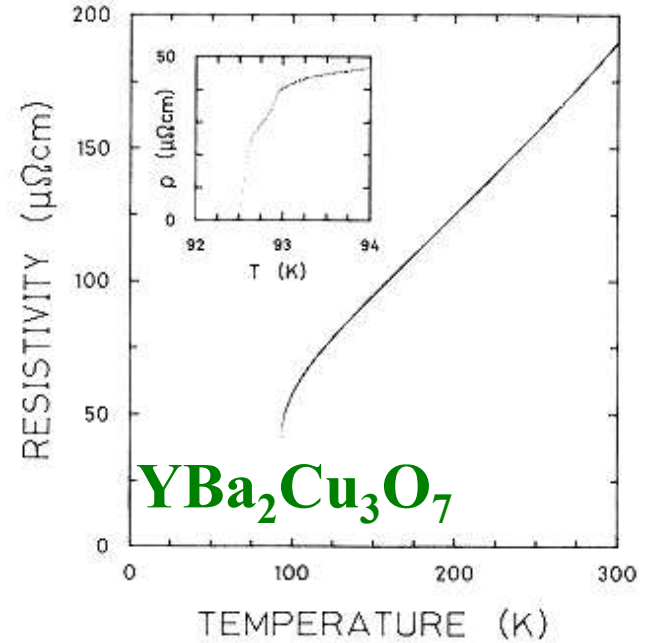
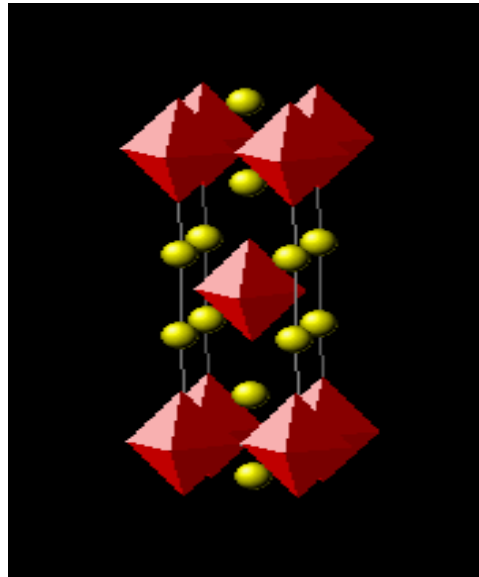
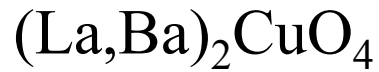
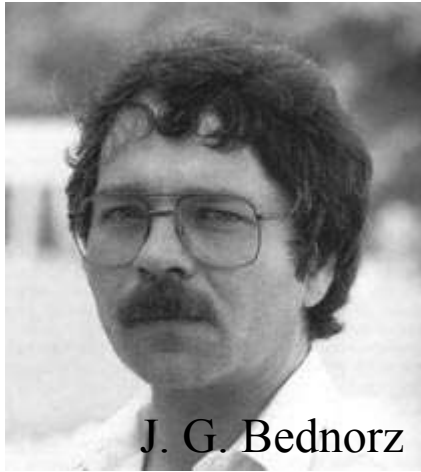


格子振動（フォノン）超伝導





酸化物高温超伝導体



In 1986, $T_c \sim 30\text{K}$!

In 1987, $T_c \sim 93\text{K}$!



いろいろな相転移

【分子・原子】

水－氷

結晶－非結晶

(アモルファス・ガラス)

【電子・スピン】

金属－非金属

超伝導－常伝導

強磁性－常磁性

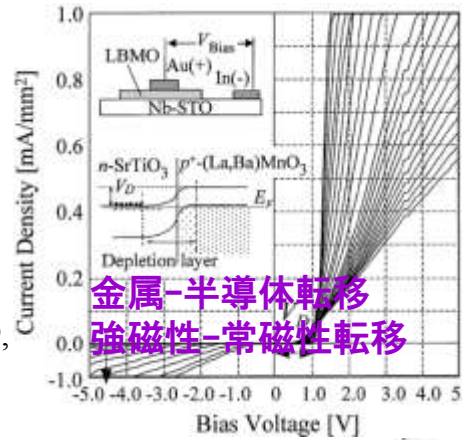
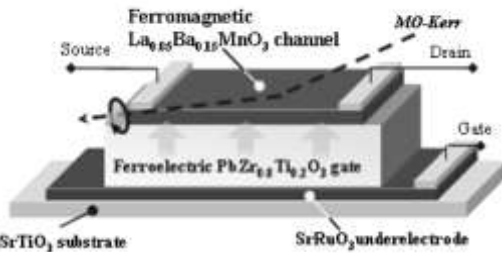


電界・光誘起相転移デバイス

Ferroelectric gate field effect transistor

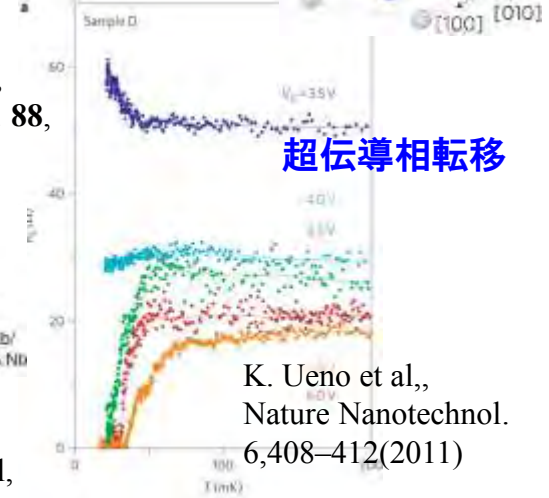
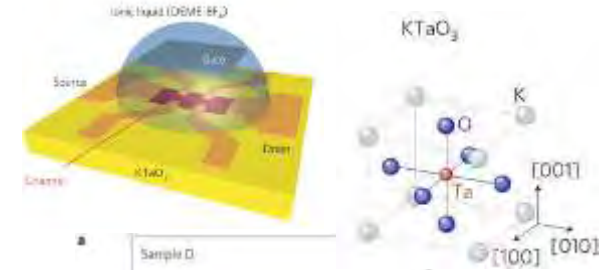
Diode: p-n, Schottky, photoconductive

Electric Double layer transistor



金属-半導体転移
強磁性-常磁性転移

H. Tanaka *et al*,
Phys. Rev. Lett. **88**,
027204 (2002)



金属-絶縁体相転移

Y. Muraoka *et al*,
J. Phys. Soc. Jpn.
72 (2003) 781-784

K. Ueno *et al*,
Nature Nanotechnol.
6,408-412(2011)

・秋永CREST：機能性酸化物を用いた界面相転移スイッチングデバイスの開発

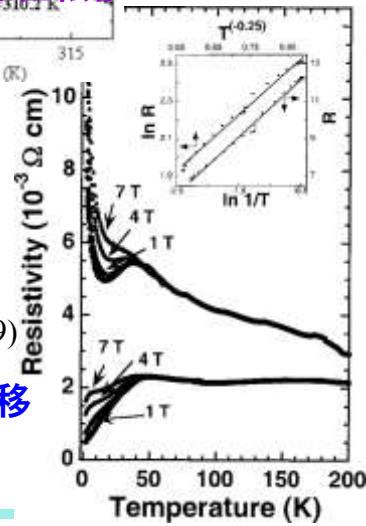
金属-絶縁体相転移

T, Kanki *et al*,
Appl. Phys. Lett. **89**,
242506 (2006)

金属-半導体転移
強磁性-常磁性転移

C.H. Ahn *et al*,
Science
284, 1152 (1999)

超伝導相転移



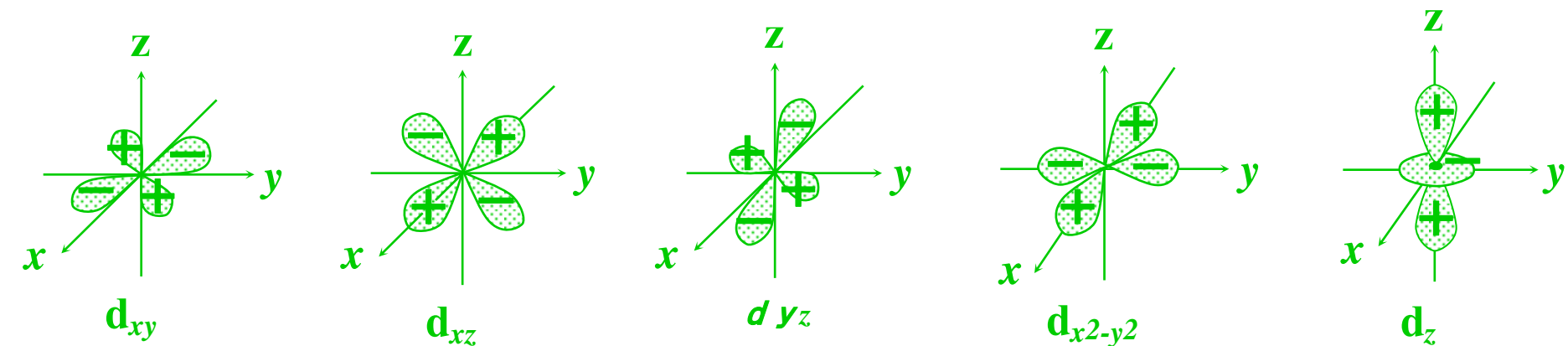
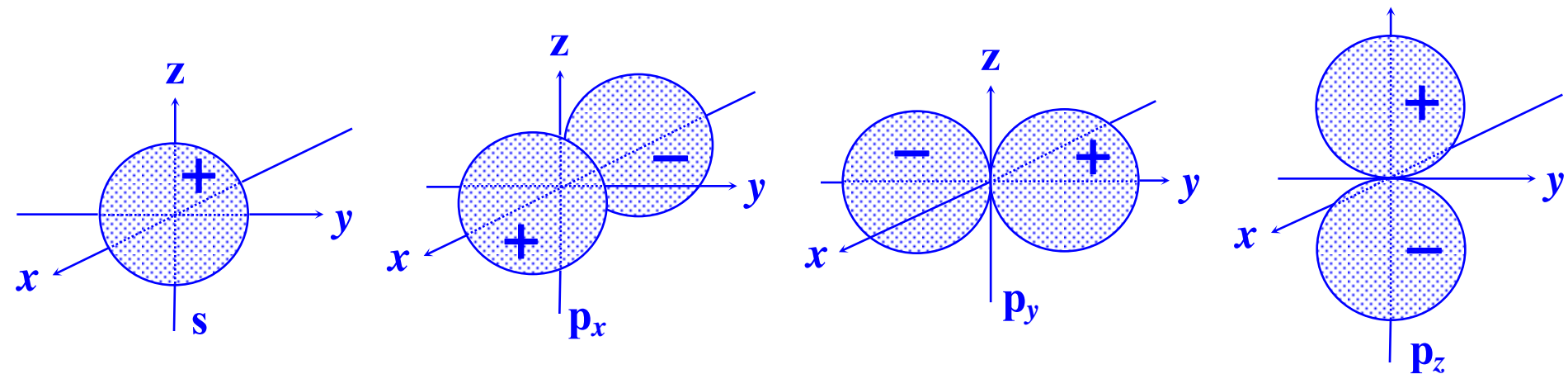


内容

- 遷移金属酸化物
- 相転移：水・氷・DVD・超伝導・金属・磁石
- 強相関電子系
- ナノスケールの相転移と電子デバイス
- 原子レベルでの薄膜結晶成長
- 3次元ナノ構造の創製
- 酸化物 “省・創・蓄” グリーンデバイス



電子の存在・軌道の型



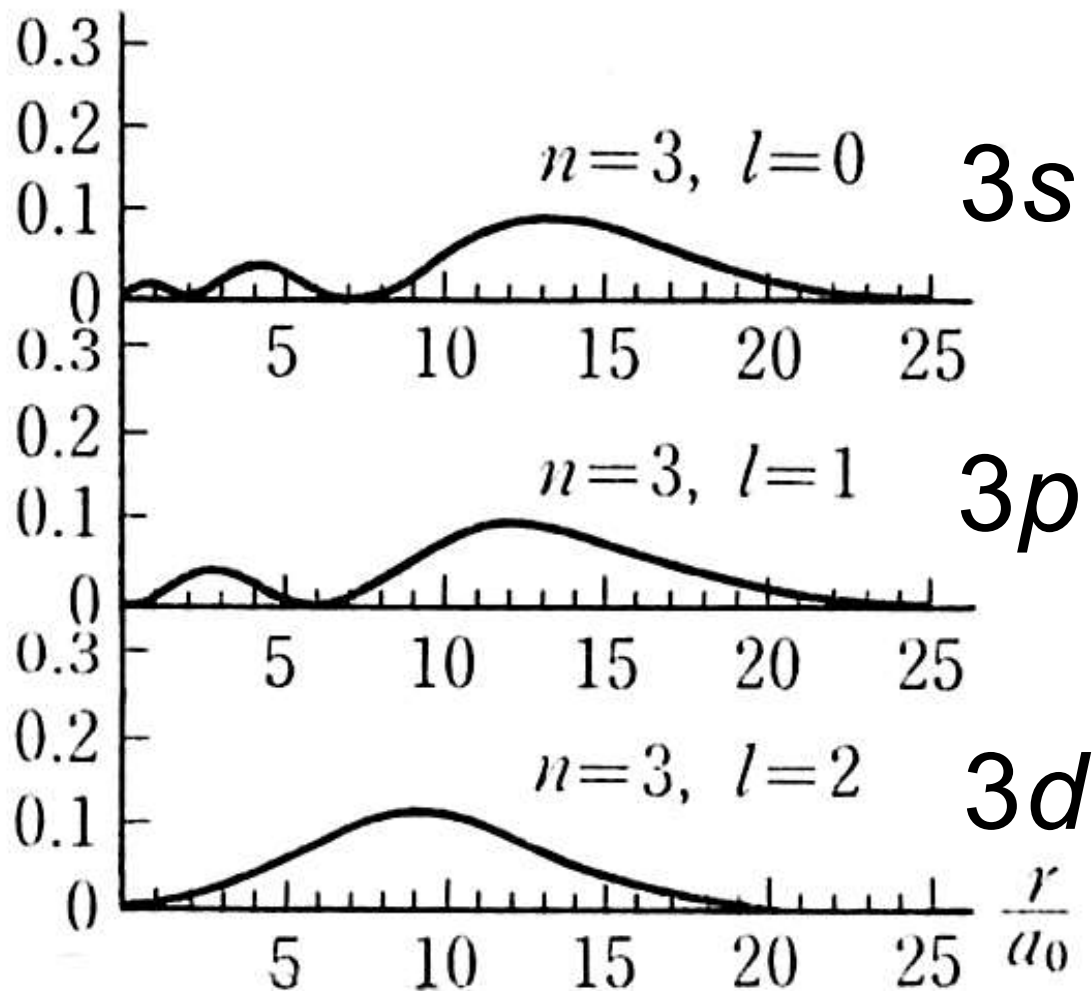
2

s,p,dオービタルの角度依存性（極座標図）



電子反発Uの大きさ (ハバードのU)

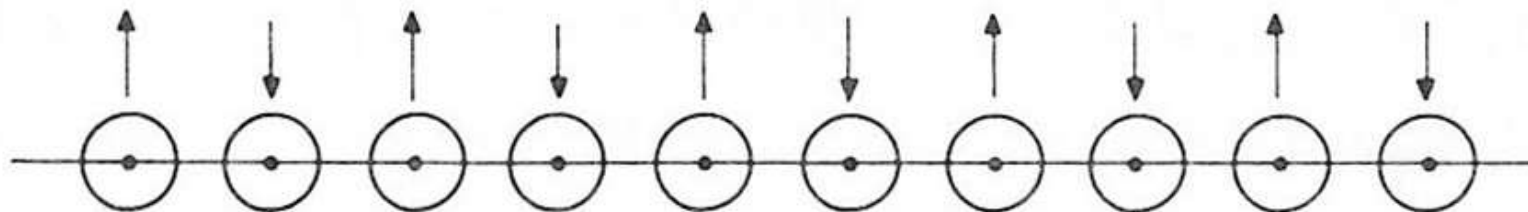
◆ sバンド < pバンド < dバンド < fバンド



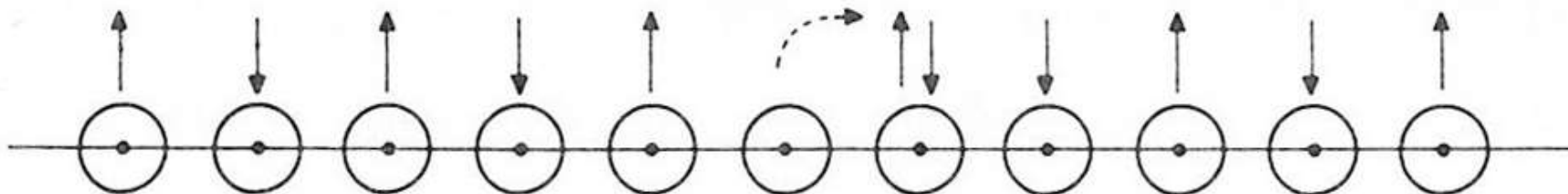
動径確率
密度



ハバードモデル



(a)



(b)

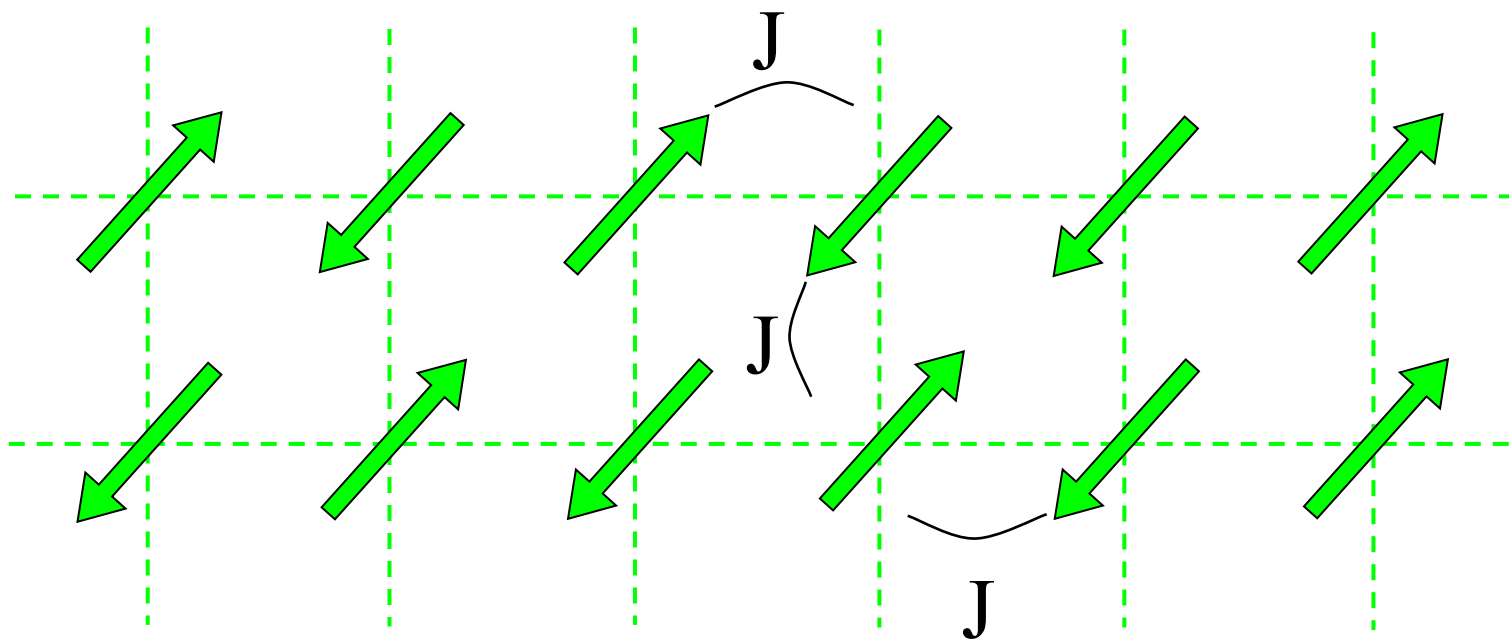
弱く相互作用している原子の鎖における電子反発の効果. (a) 1つの電子が各原子軌道に局在化した基底状態. (b) 電子の移動には二重に占有された軌道に基づく余分な電子反発が生じる.





絶縁体磁性

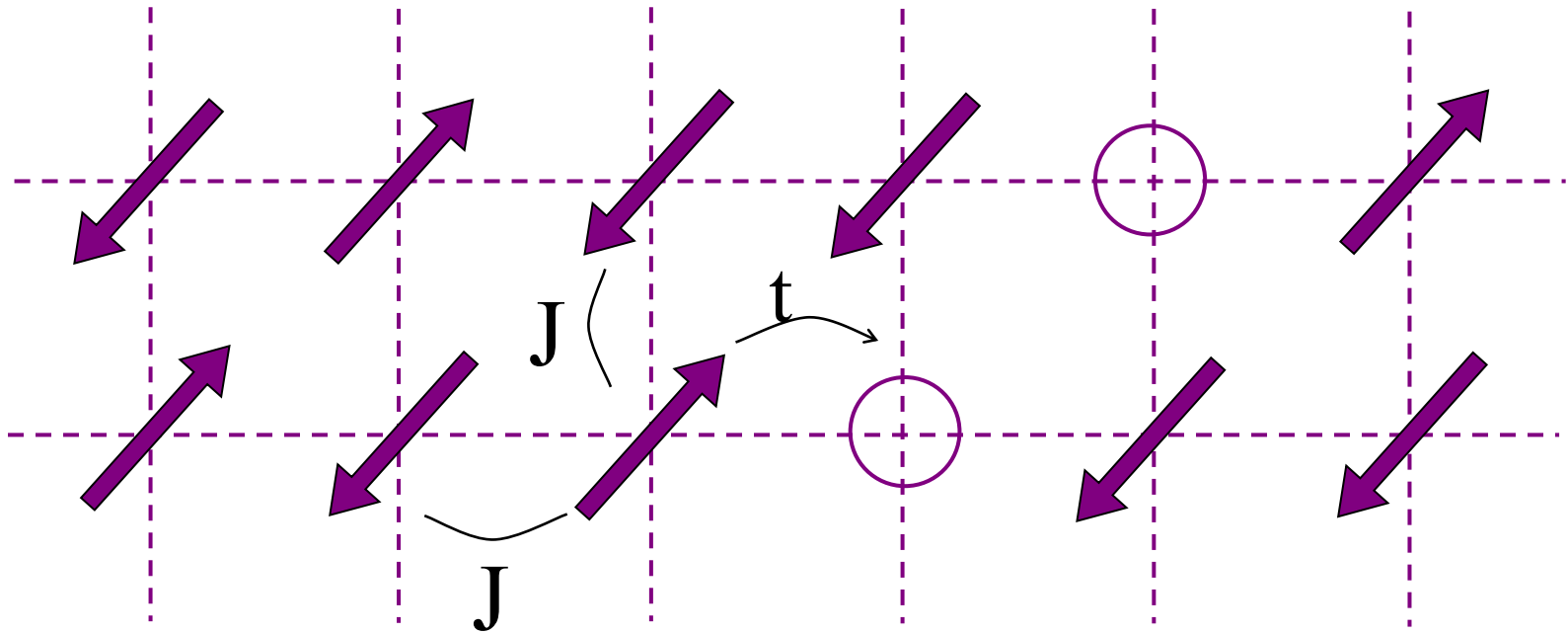
ハイゼンベルクモデル





強相関電子機構

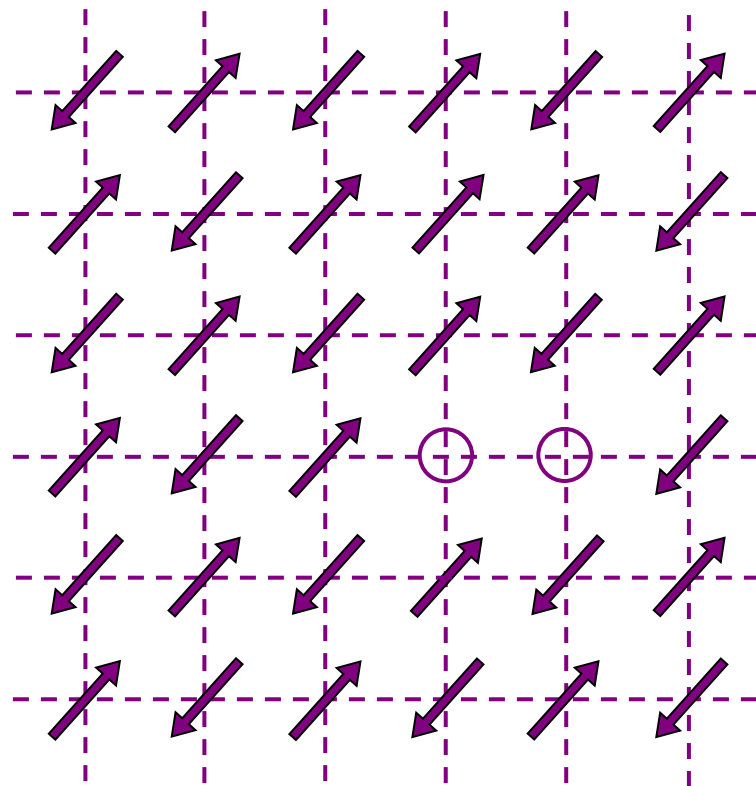
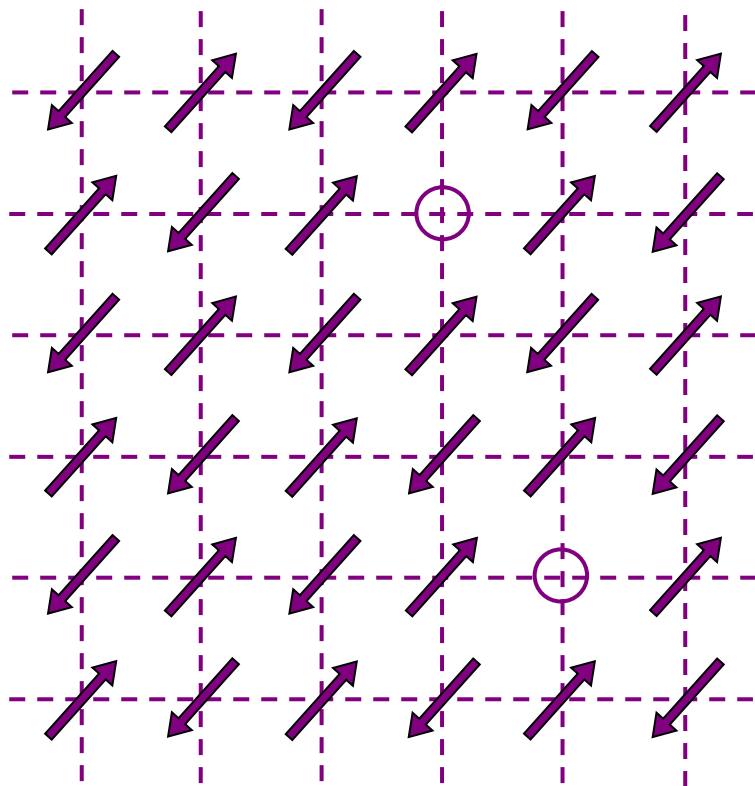
t - J モデル





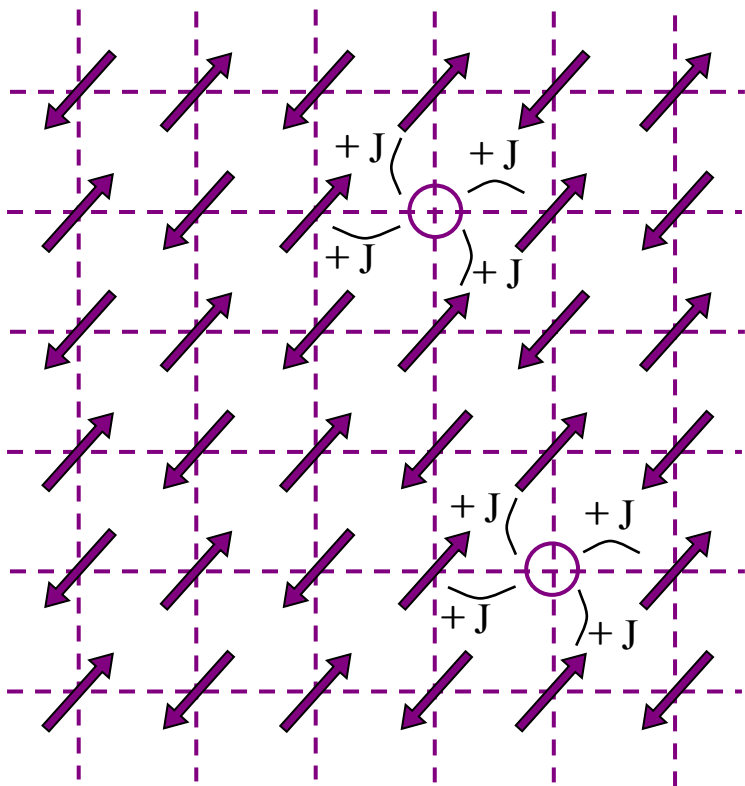
高温超伝導?

どちらが安定?

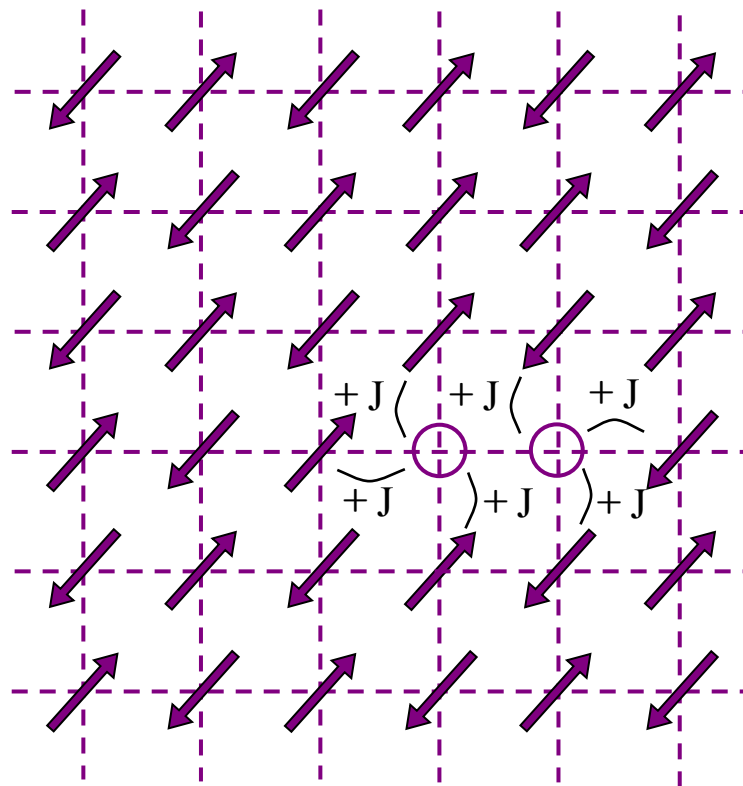




高温超伝導 ?



Total: $+8J$



Total: $+6J$

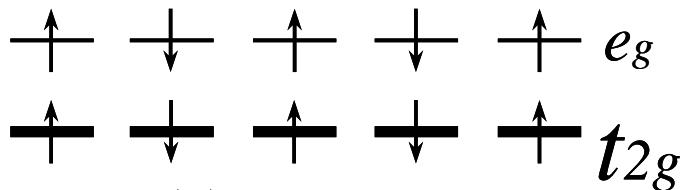
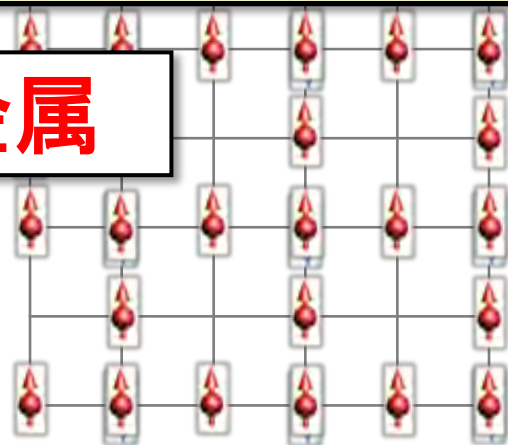


強磁性相転移

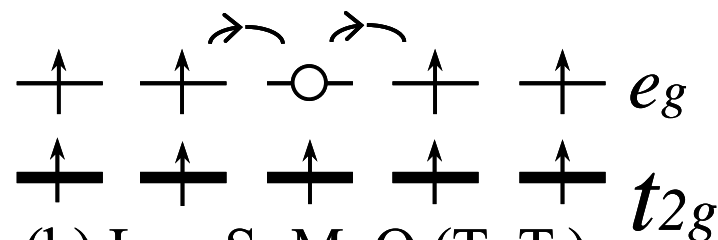
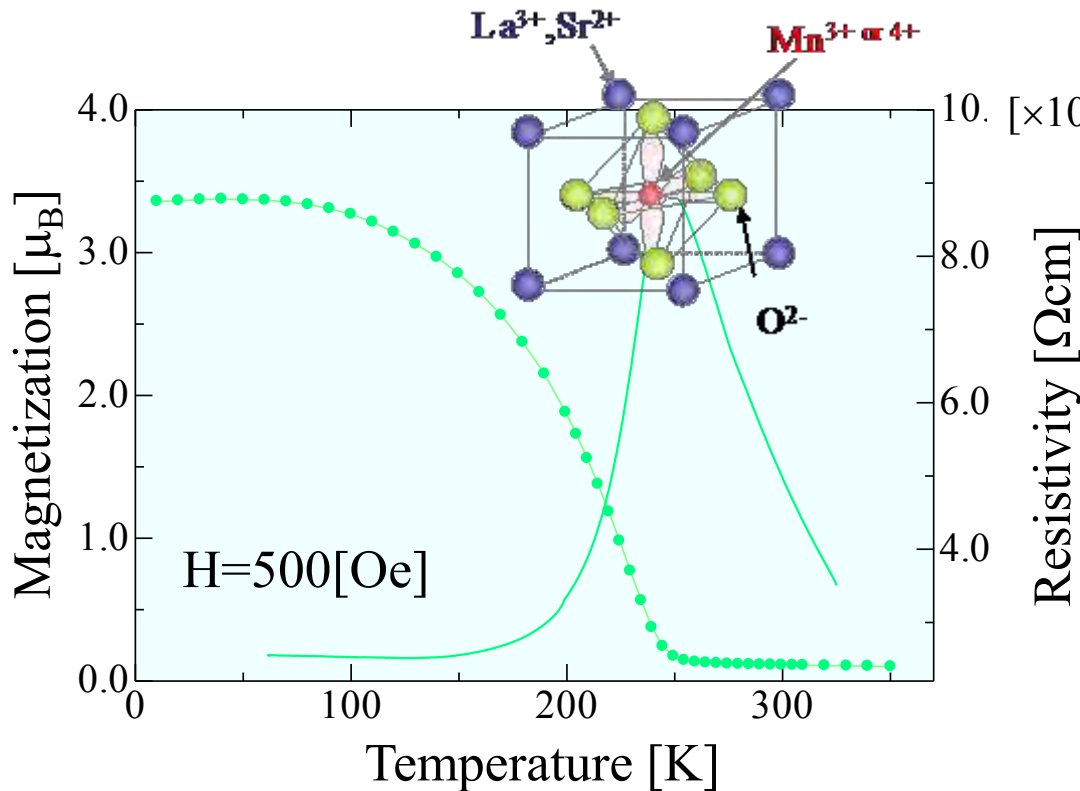
強い電子相関

スピン電子“液体”

金属



(a) LaMnO_3



(b) $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3 (T \ll T_c)$

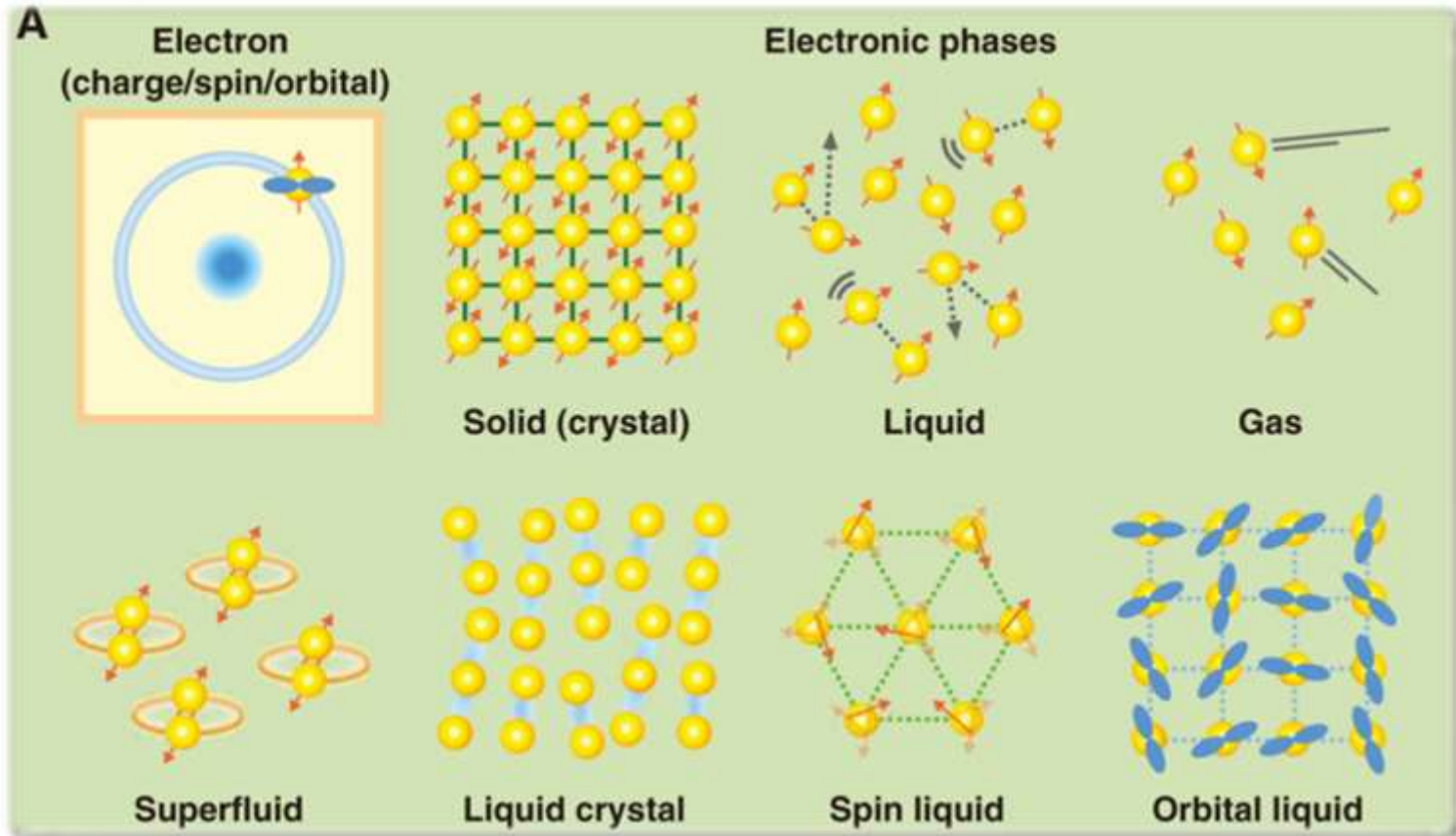


電子・スピン・軌道結晶と液体

An Emergent Change of Phase for Electronics

Science **327** (2010) 1601, *PERSPECTIVE*

H. Takagi and H.Y. Hwang,



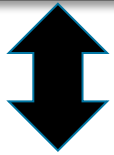


高温・超巨大相転移

強い電子反発 $U \sim 5eV$

融解

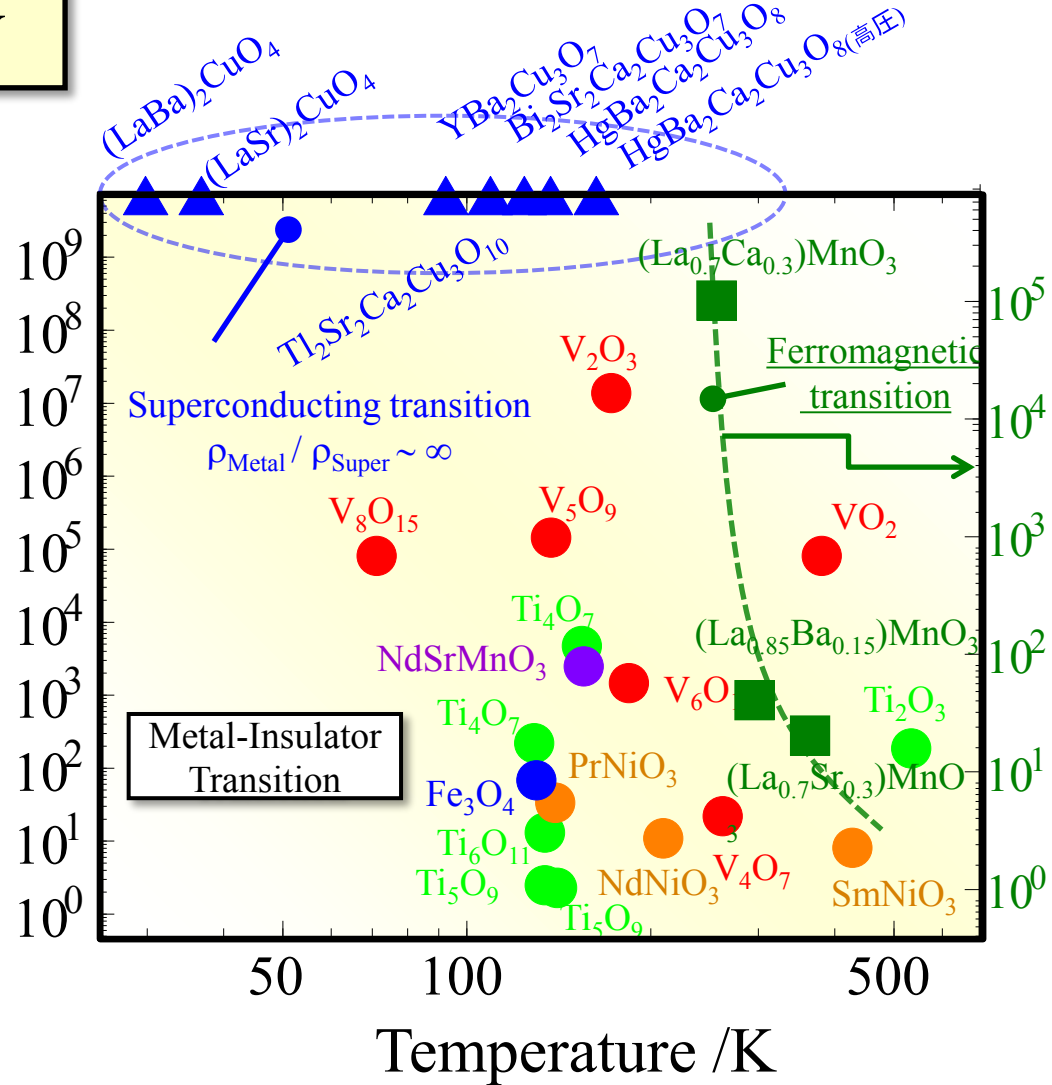
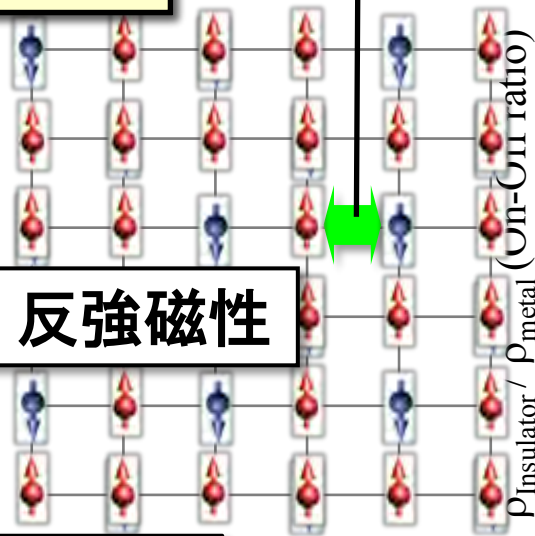
絶縁体・反強磁性



高温強磁性・
超巨大磁気抵抗

室温金属・絶縁体転移

高温超伝導





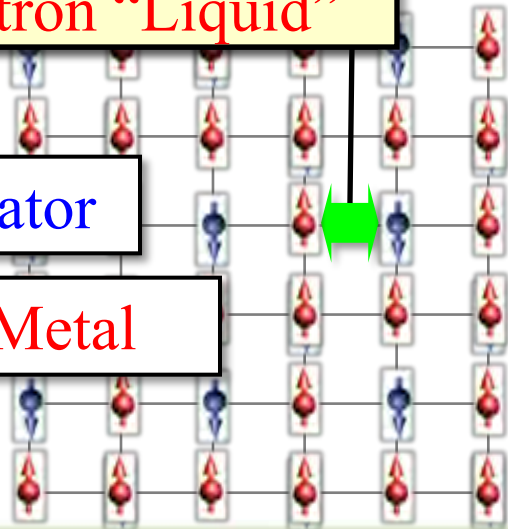
酸化物ナノエレクトロニクス

Strong electron correlation

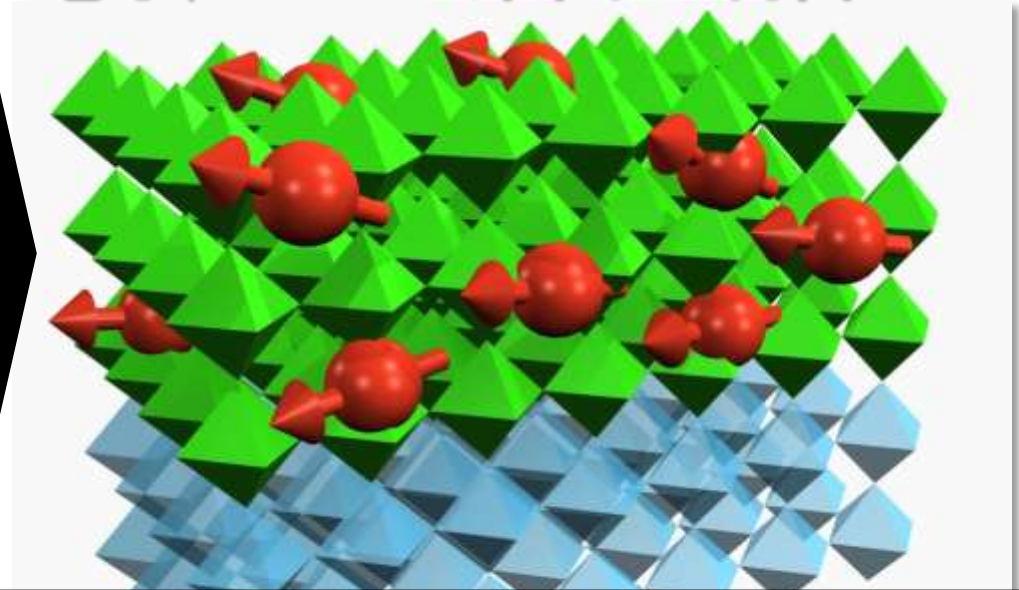
Electron "Liquid"

Insulator

Metal



ナノ構造(超薄膜・ナノワイヤ・ナノドット)による電子/スピン集団の制御



An Emergent Change of Phase for Electronics
 Science 327 (2010) 1601, PERSPECTIVE
 H. Takagi and H.Y. Hwang,

Electronic phases: Superfluid, Liquid crystal, Spin liquid, Orbital liquid

- 強相関ナノエレクトロニクス
- 酸化物ナノスピントロニクス

黒錆：磁鉄鉱 (マグネタイト)

Fe_3O_4 : 酸化鉄(II,III)





界面・薄膜の作製

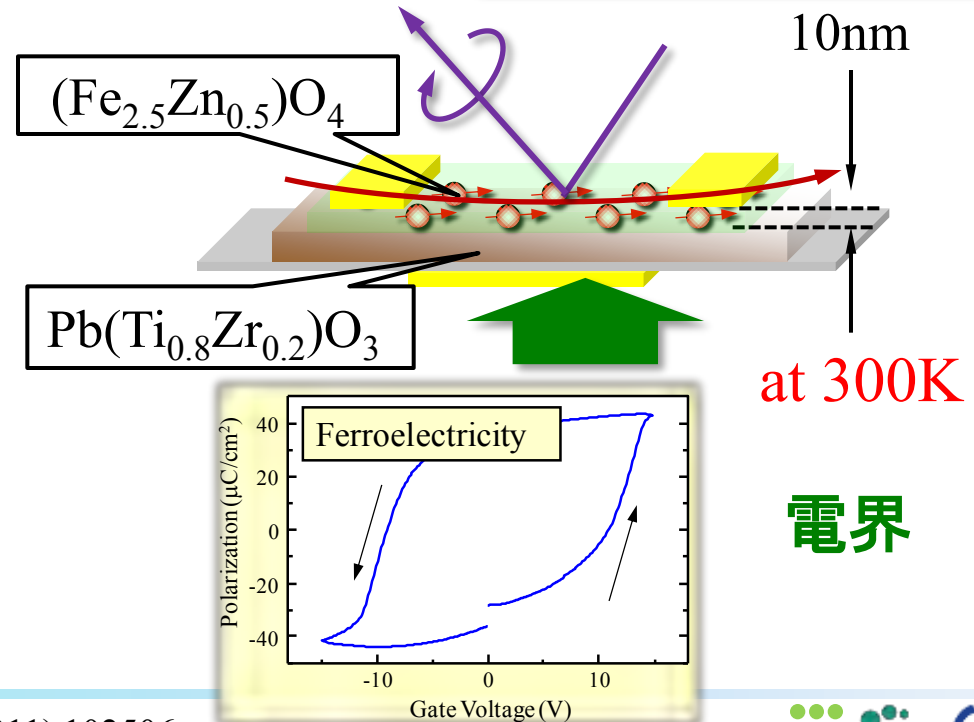
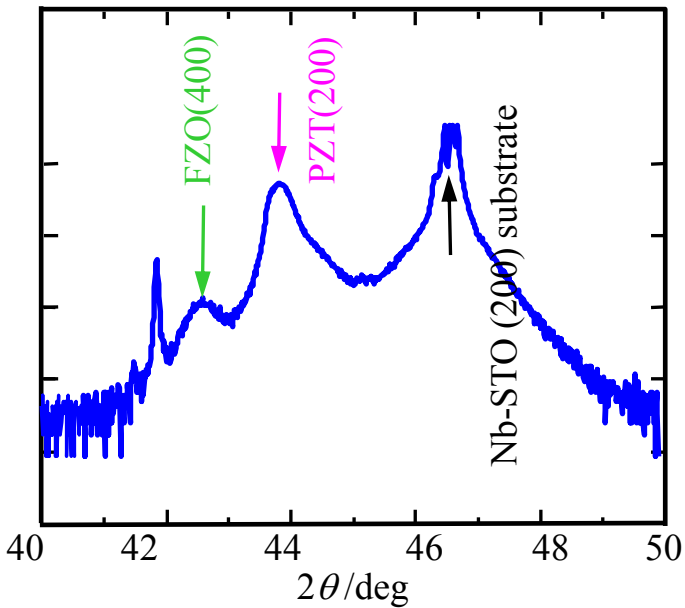
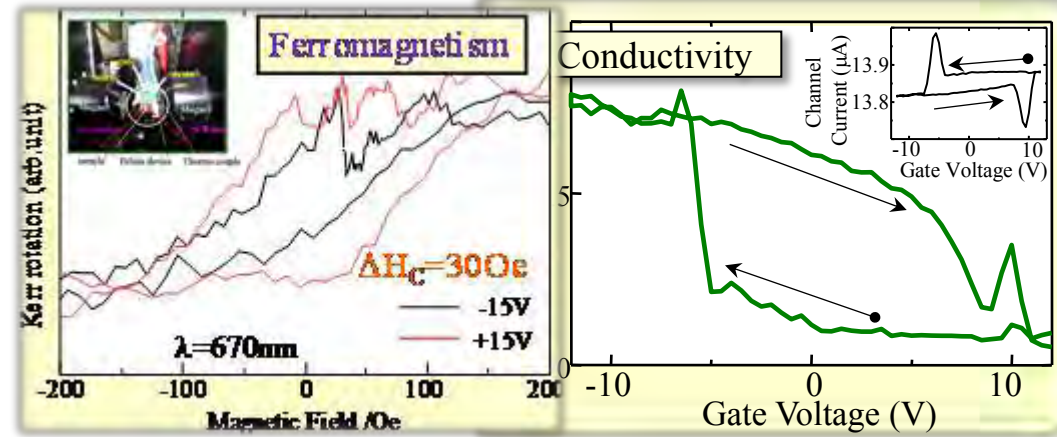
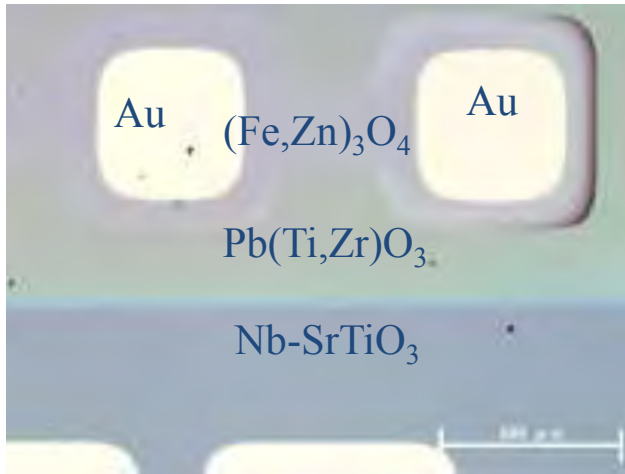
ボトムアップ・ナノプロセス

レーザーMBE法

原子・分子積み上げ法



$(\text{Fe,Zn})_3\text{O}_4$ 強誘電ゲートFET



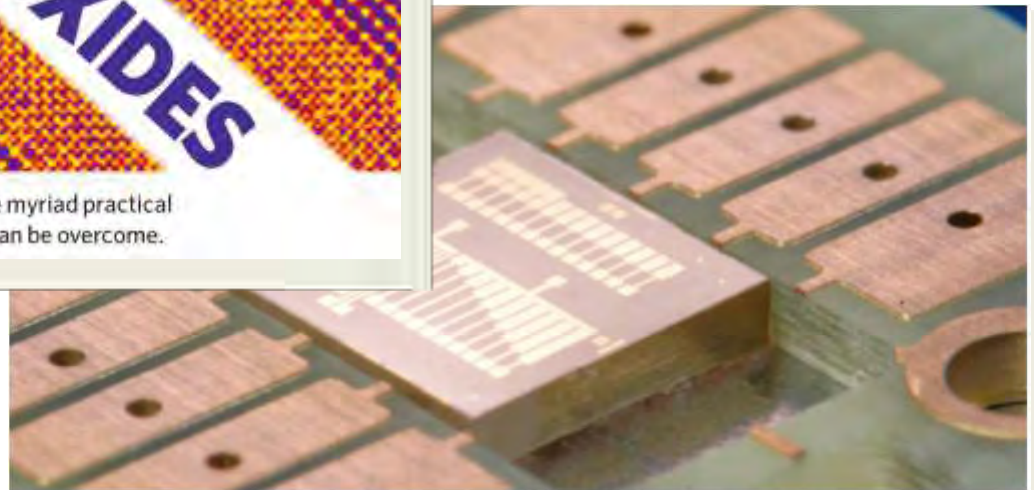


酸化物エレクトロニクス



News Feature
Materials science: Enter the oxides

NATURE|Vol 459|7 May 2009



Electronic circuits made from thin oxide layers are only starting to tap the potential of oxides.

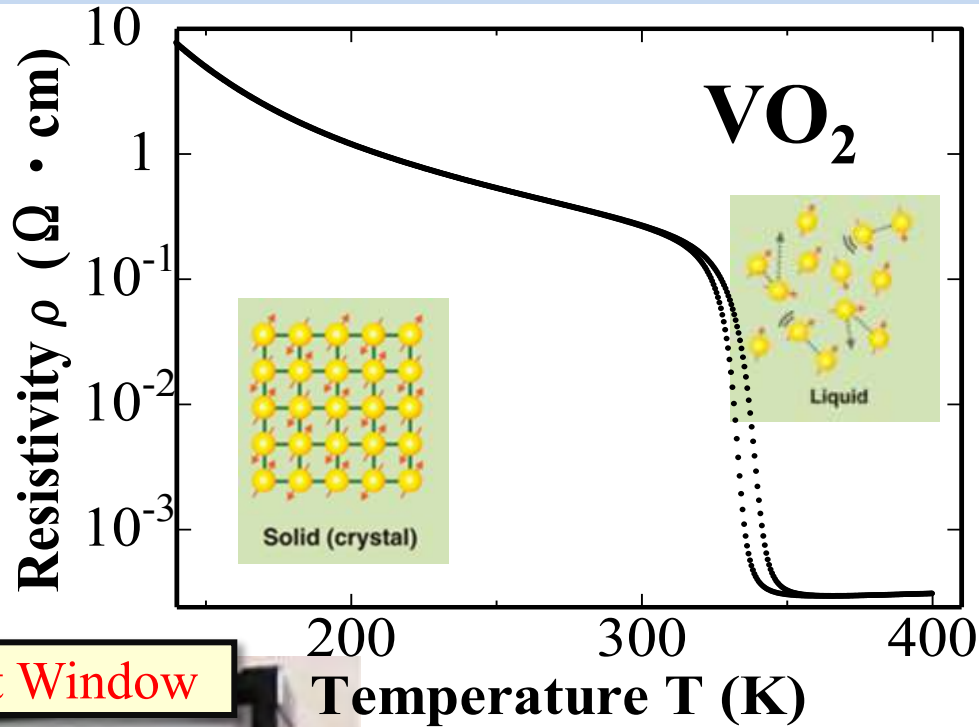


内容

- 遷移金属酸化物
- 相転移：水・氷・DVD・超伝導・金属・磁石
- 強相関電子系
- ナノスケールの相転移と電子デバイス
- 原子レベルでの薄膜結晶成長
- 3次元ナノ構造の創製
- 酸化物“省・創・蓄” グリーンデバイス



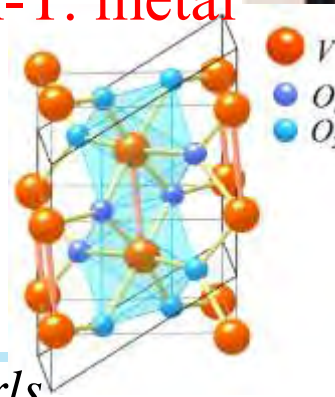
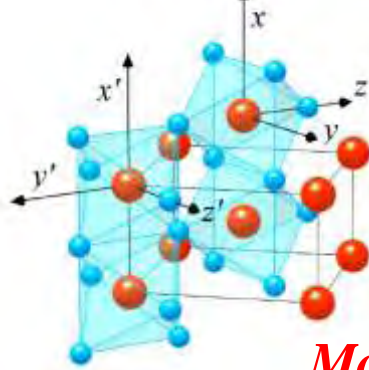
Vanadium dioxide ; VO_2



Smart Window

Low-T: insulator

High-T: metal

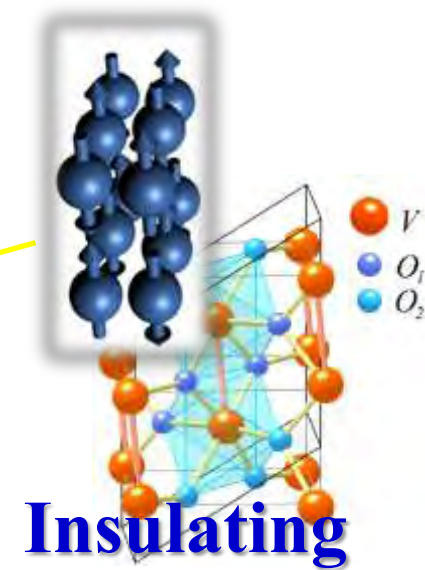
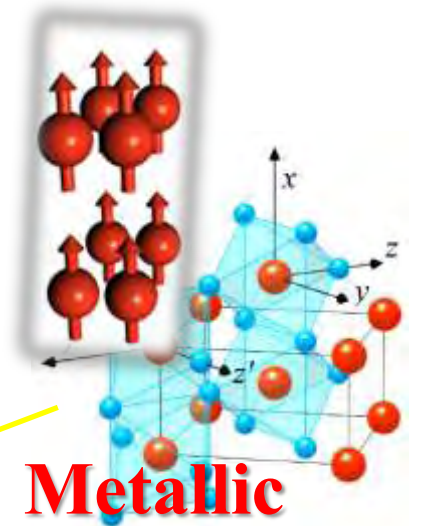
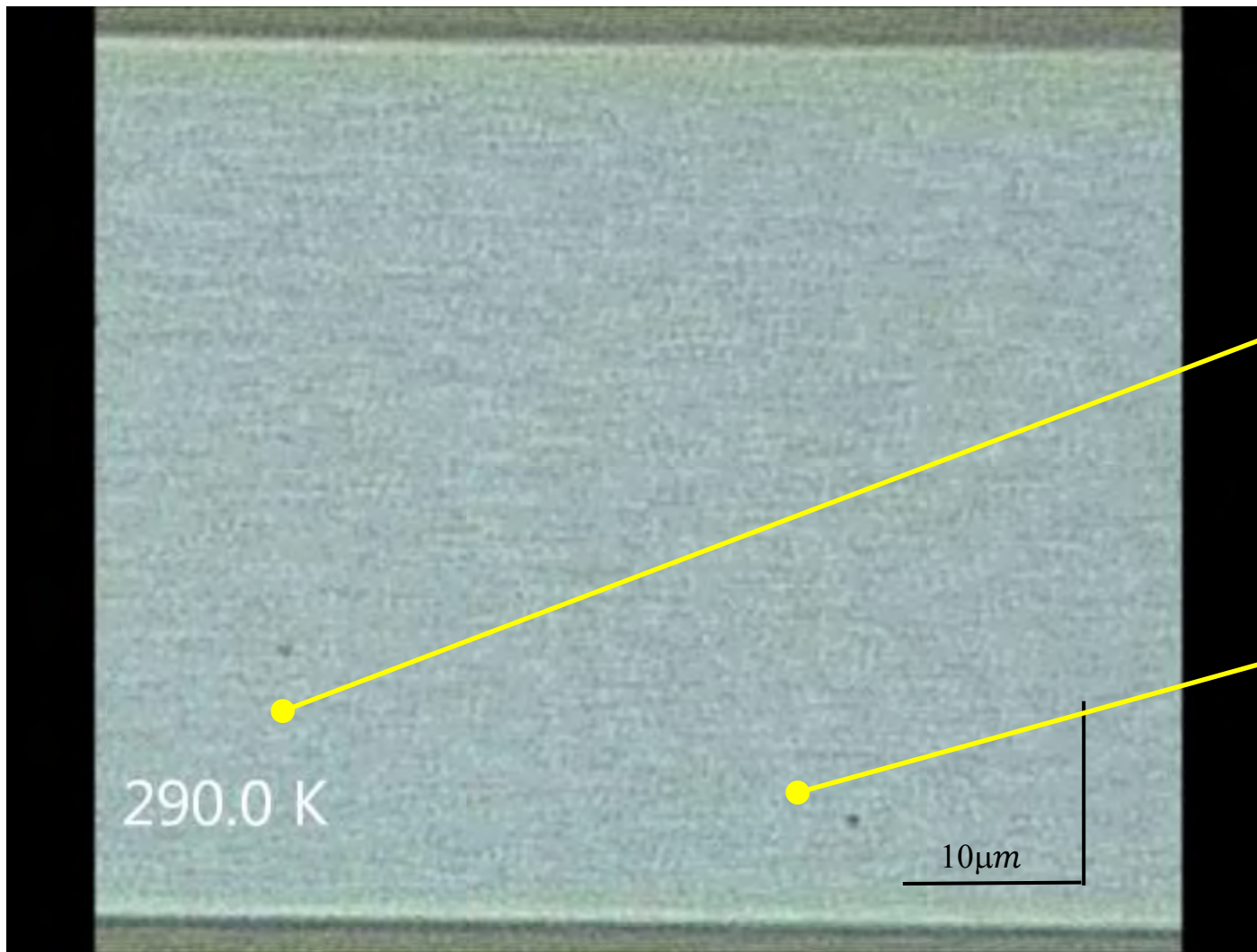


Mott or Peierls



巨大電子結晶

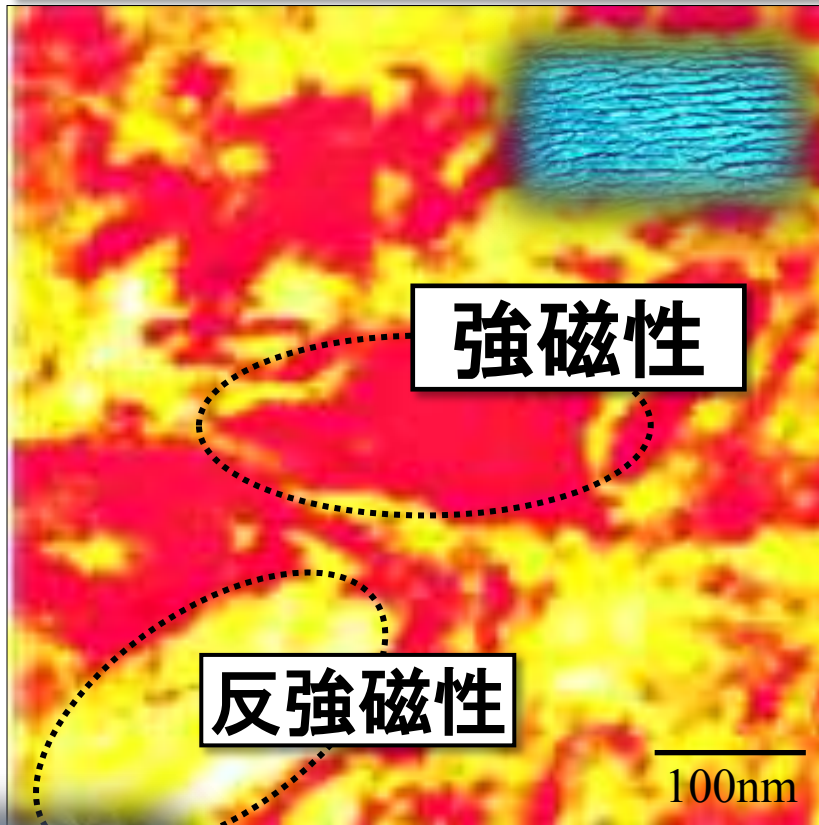
On TiO_2 (001) substrate





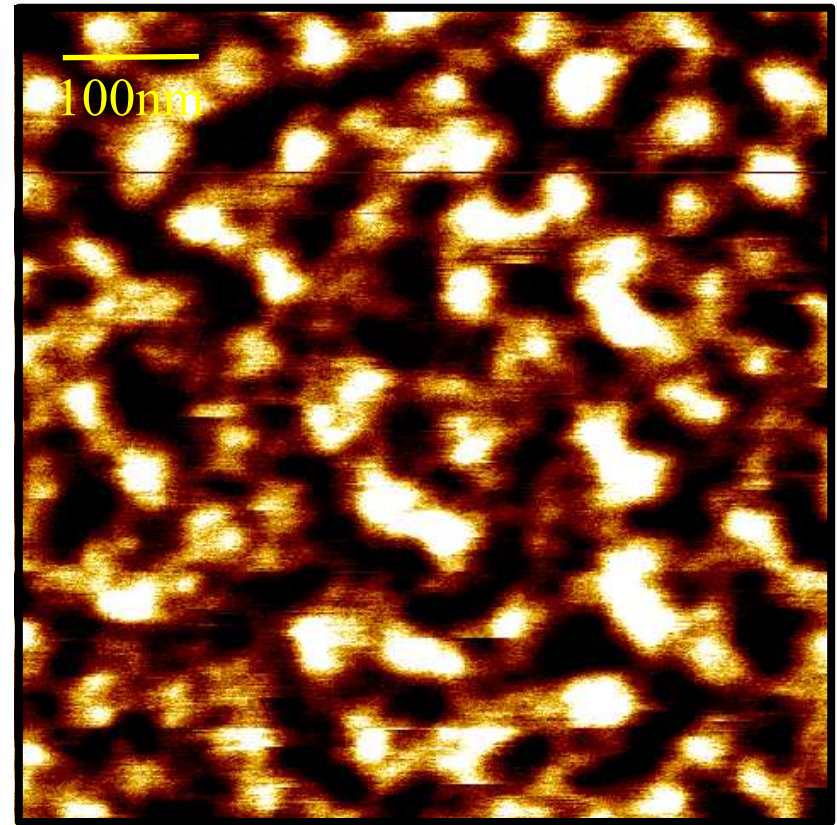
磁石（強磁性相）

(La, Pr, Ca)MnO₃ 薄膜
トンネル顕微鏡像



M. Fäth *et al*, Science **285** (1999)1540

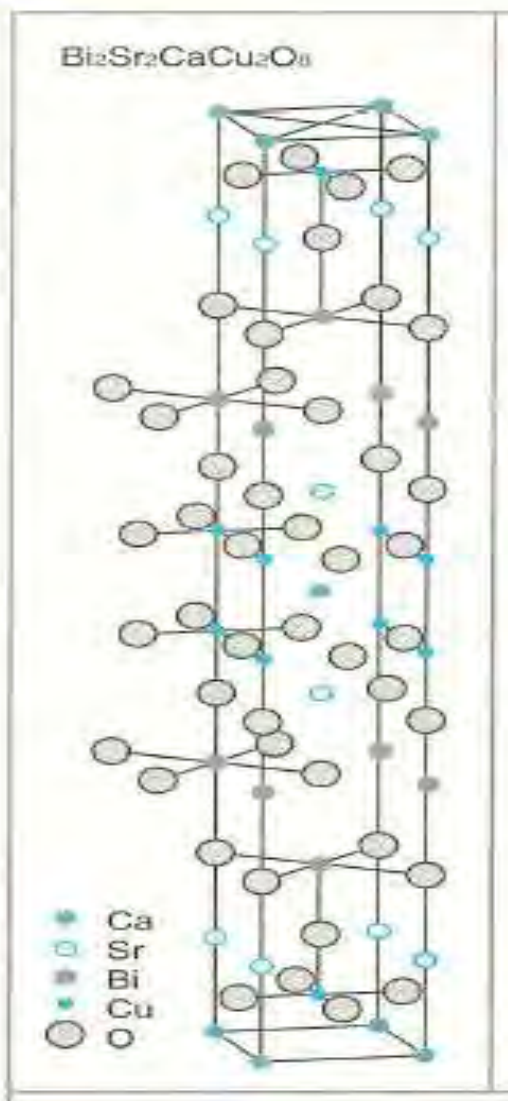
Fe₃O₄ 薄膜
磁気力顕微鏡像



Appl. Phys. Lett., 85 (2004) 1811-1813

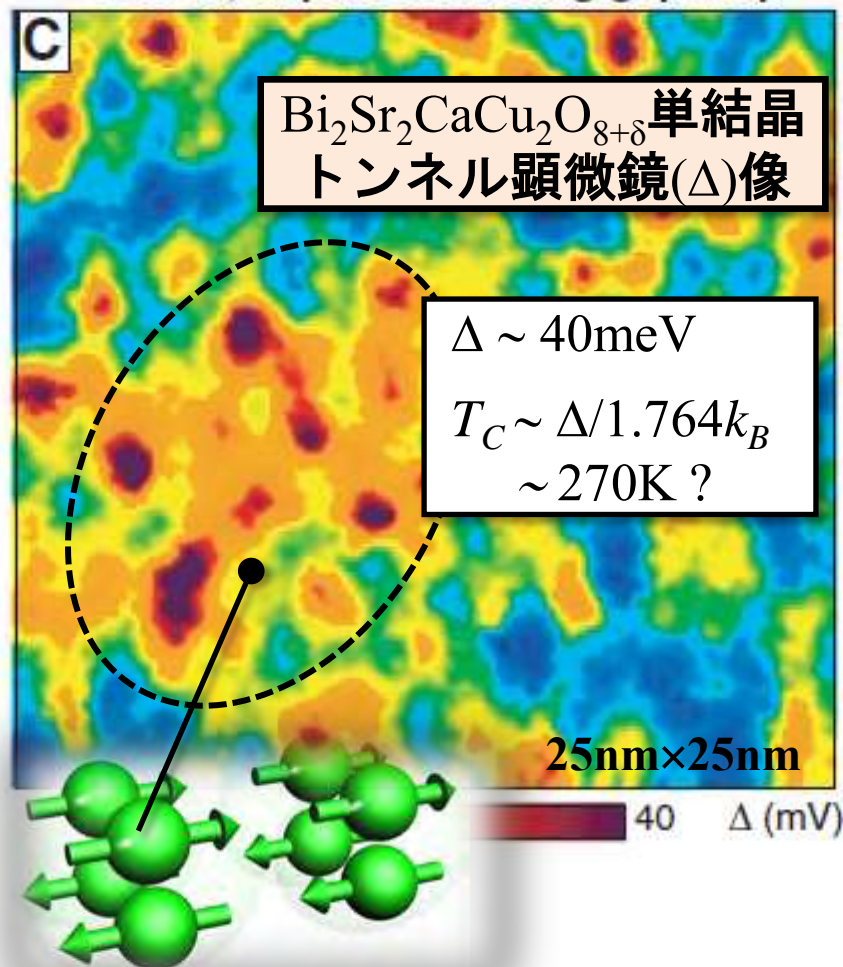


高温超伝導体とトンネル顕微鏡像

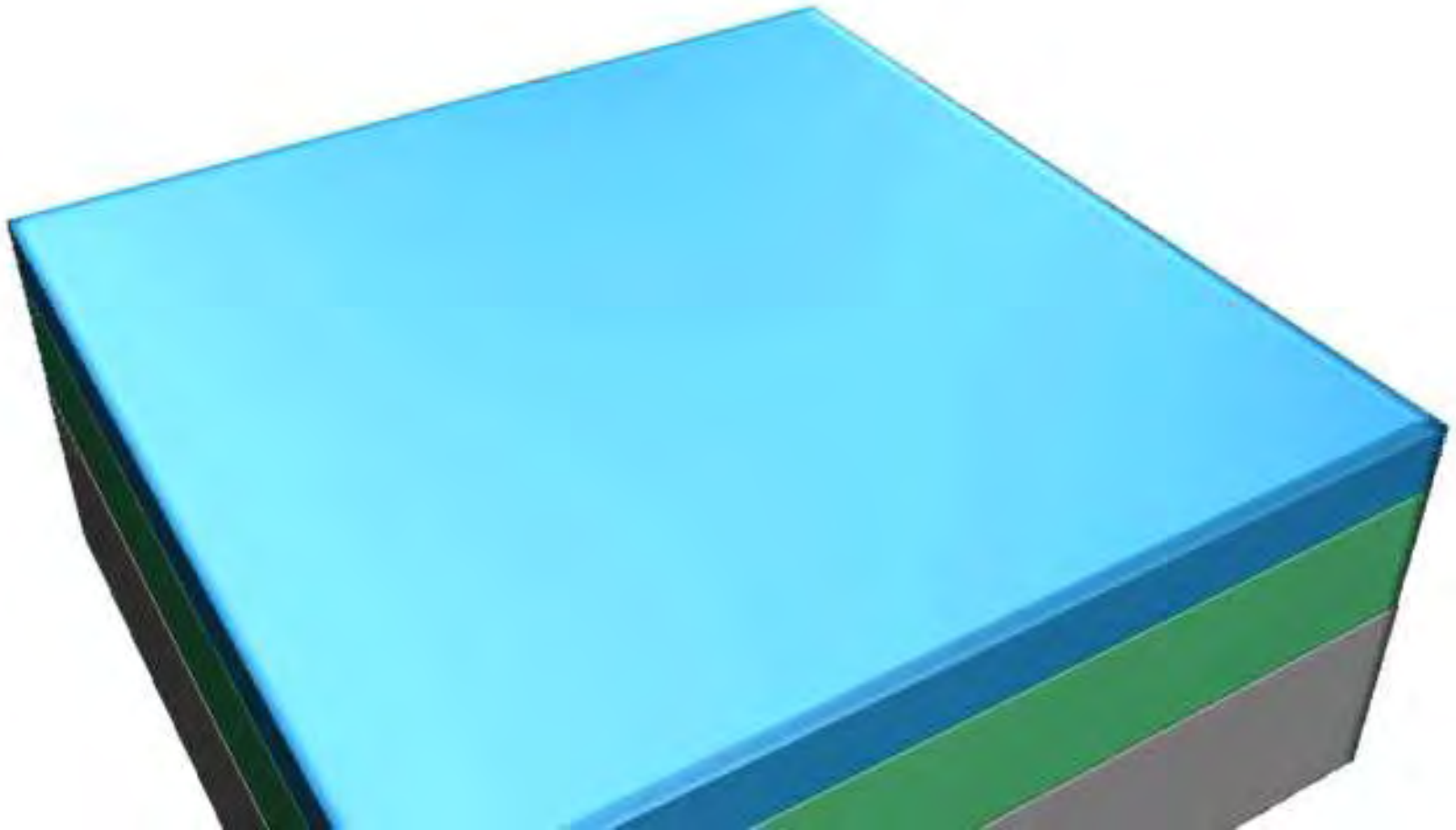


A N. Pasupathy *et al*, Science **320** (2008) 196

T=50 K, superconducting gap map

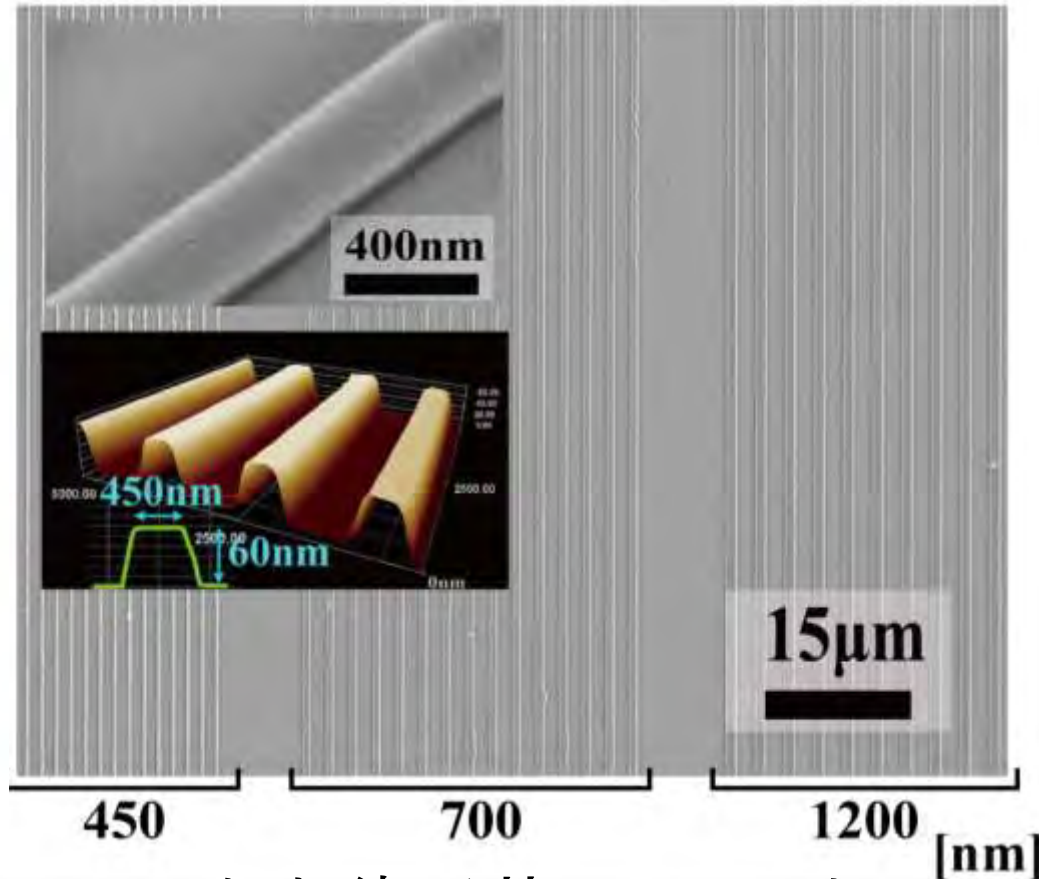
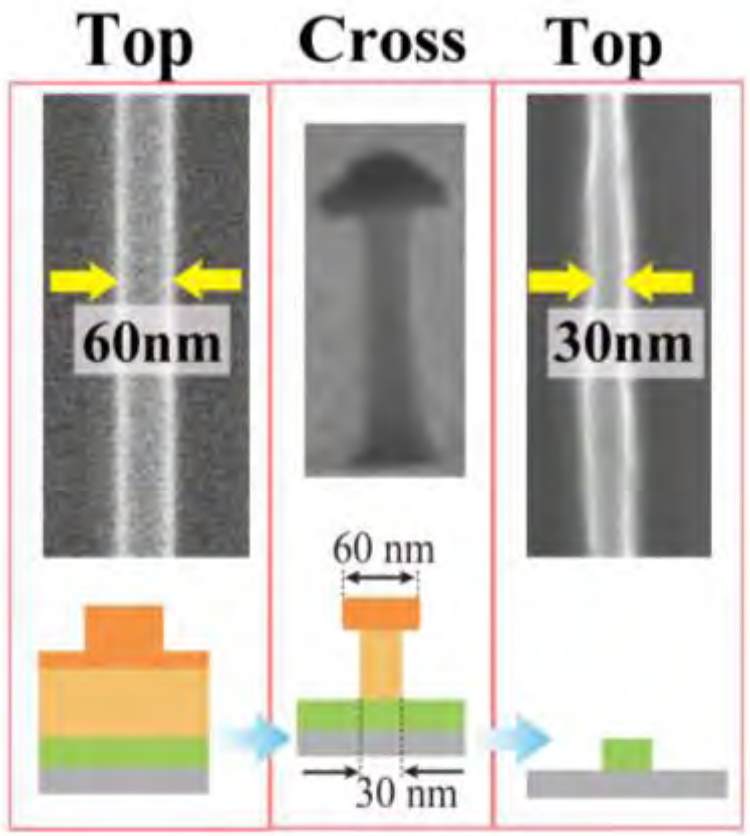


ナノインプリントリソグラフィ





VO₂ マイクロ・ナノワイヤ

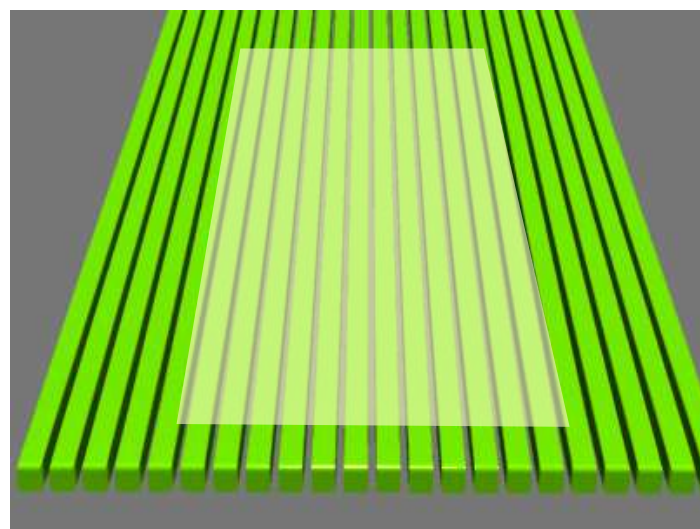
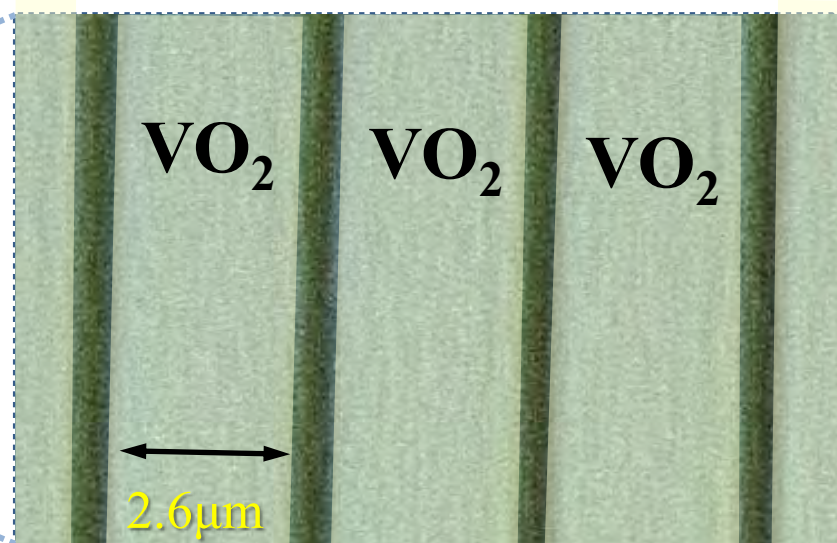
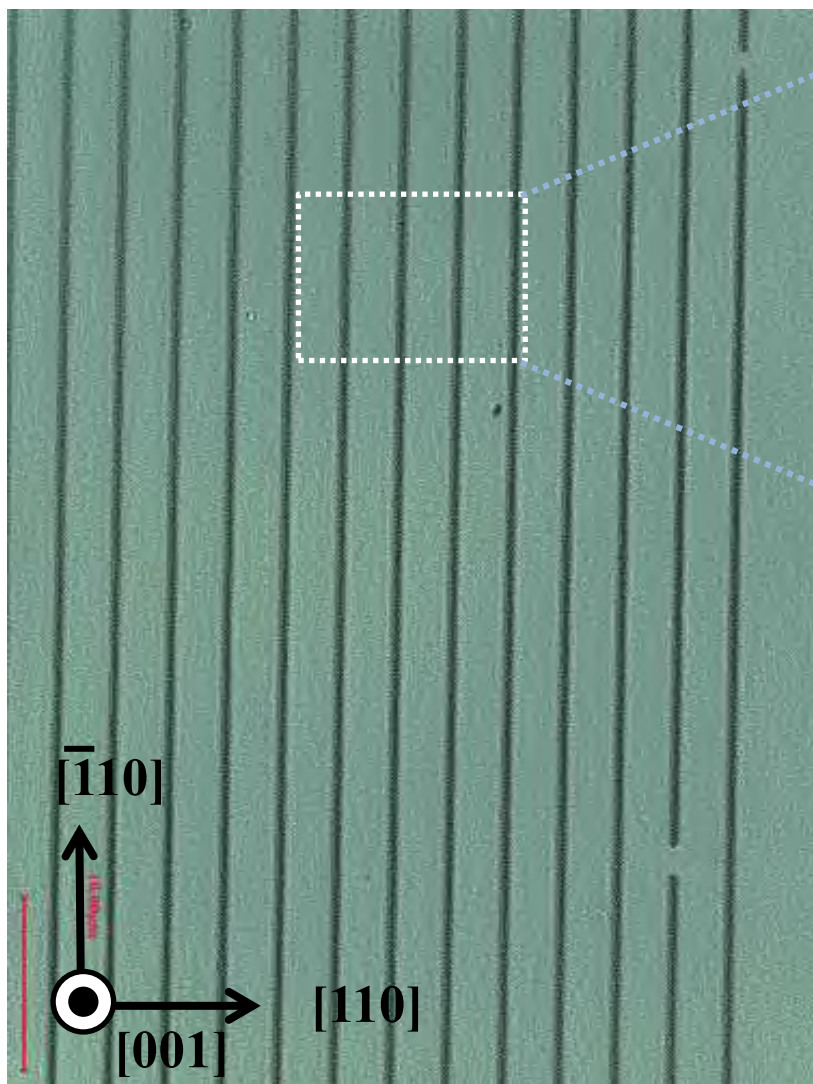


最小幅**30nm**を実現

直方体形状、大面積



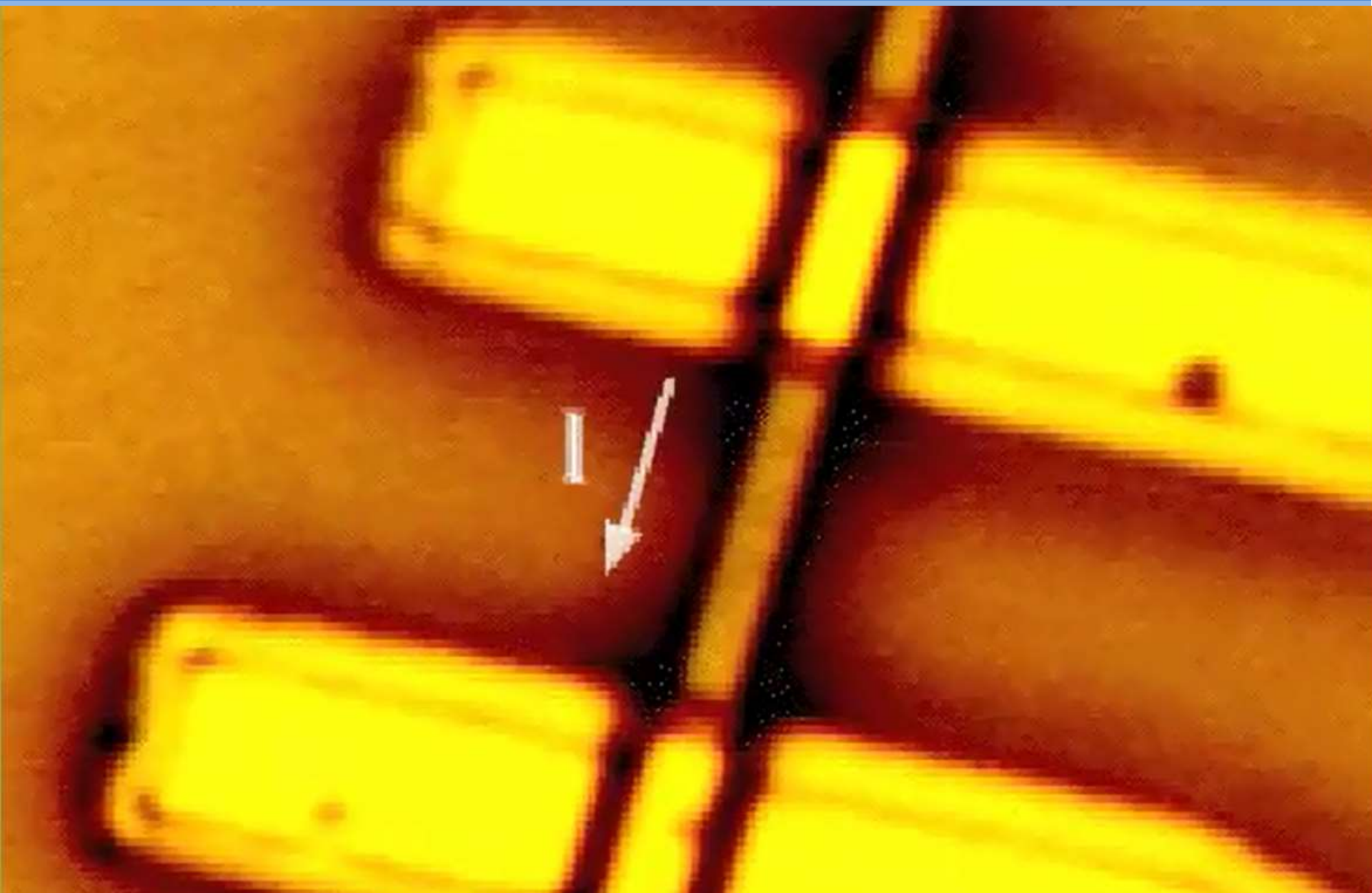
電子結晶を捉える (1)



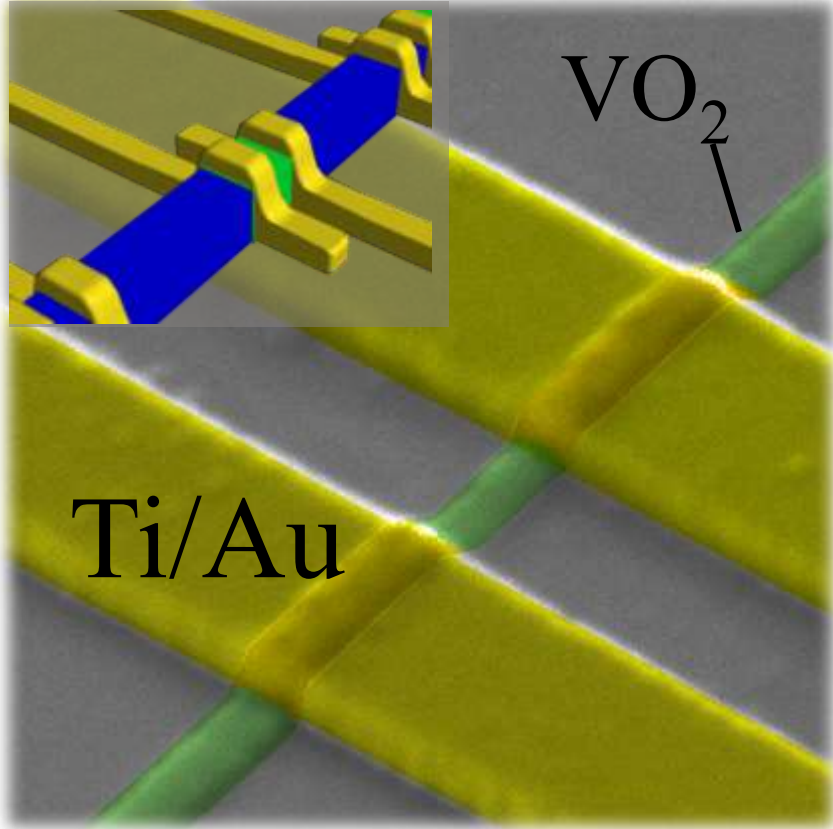
$17 \rightarrow 50^\circ\text{C}$



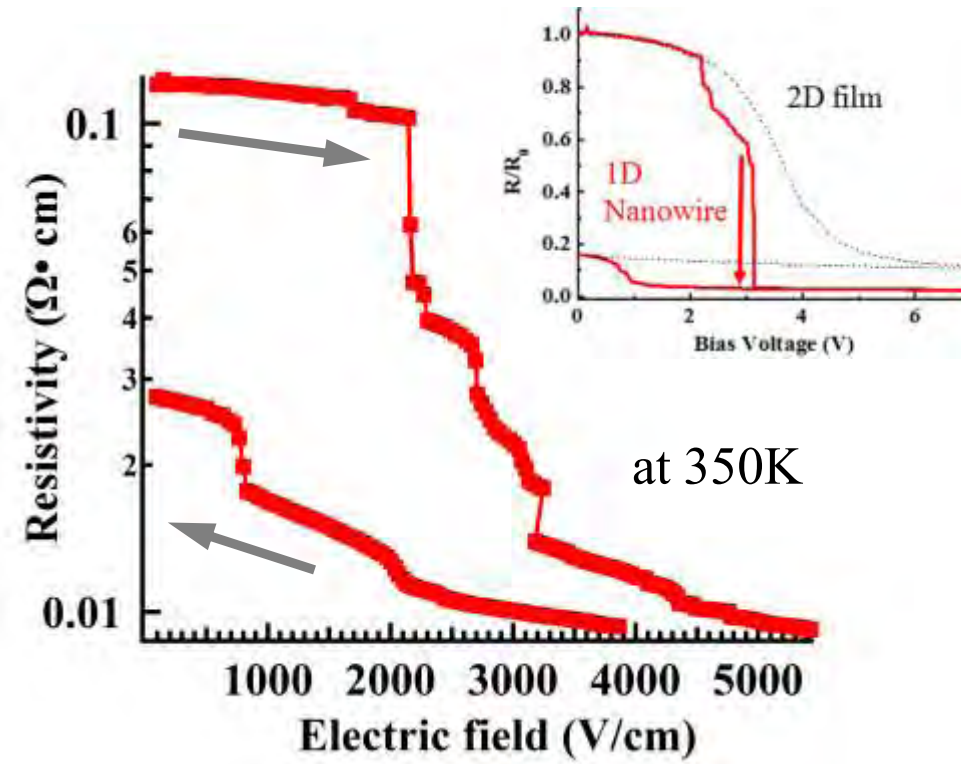
電子結晶を動かす



Voltage induced MIT in VO₂ nanowire



On Al₂O₃ (0001) substrate
 w=200nm, h=50nm, L=400nm



	$(R_{\text{off}}/R_{\text{on}})/P$ [W ⁻¹]
Nano-wire	$\sim 10^6$
Thin film	$\sim 10^2$ *



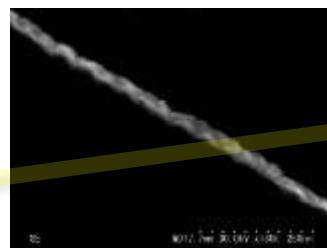
田中研 “酸化物ナノギャラリー”



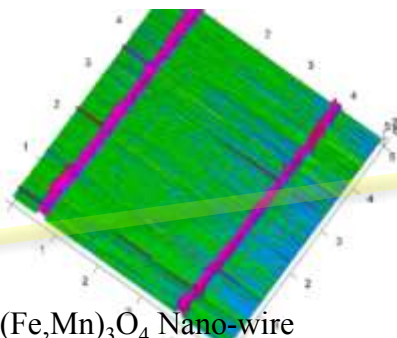
(Fe, Zn)₃O₄ Nano-dot array
Nanotechnol. 22 (2011) 415301



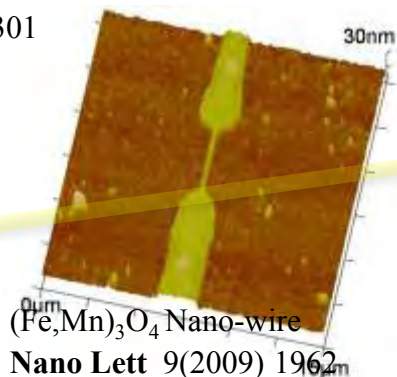
(Fe, Zn)₃O₄, ZnO Nano-Box array
Nanotechnol. 22 (2011) 185306



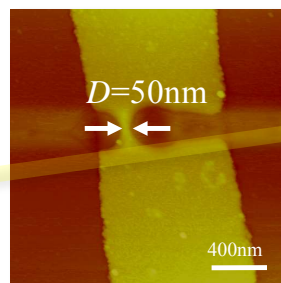
Now
down to 10nm scale !!



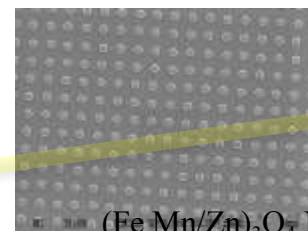
(Fe, Mn)₃O₄ Nano-wire
Adv Materials 20 (2008) 909



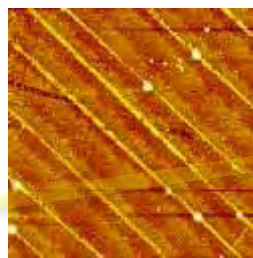
(Fe, Mn)₃O₄ Nano-wire
Nano Lett 9(2009) 1962



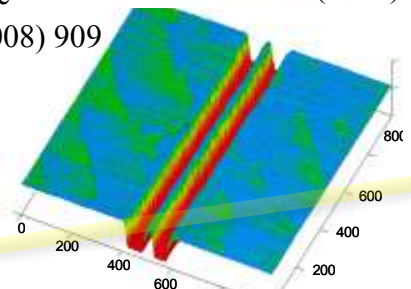
(Fe, Mn)₃O₄ Nano-constriction
Nano Lett 10 (2010) 2772



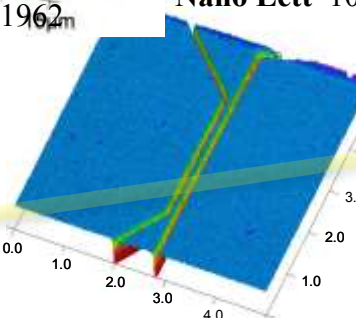
(Fe, Mn/Zn)₃O₄ Nano-dot array
Small 4 (2008)1611 ,
Nano Lett.11 (2011) 343



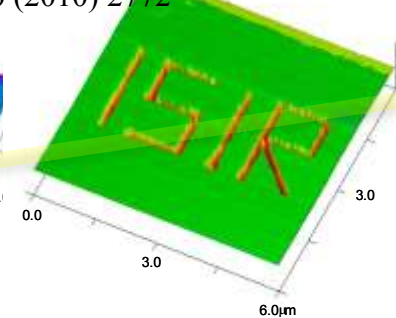
Line in Fe₃O₄ film
APL85 (2004)1811
for (La, Ba)MnO₃ **JAP** 95 (2004) 7091



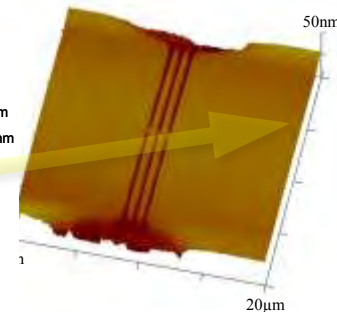
(La, Ba)MnO₃ Nano-Channel
APL89 (2006) 163113
for (La, Pr, Cs)MnO₃



(Fe, Mn)₃O₄ SG Nano-FET
Adv Materi.18 (2006) 3099



(Fe, Mn)₃O₄ sub-Micro dot
 (“within “R”)



(Fe, Mn)₃O₄ Nano-blanch
JAP., 105 (2009) 064301

APL 89 (2006) 253121, **JAP.**, 100 (2006) 124316

for SrTiO₃ **APL** 84 (2004) 2670



内容

- 遷移金属酸化物
- 相転移：水・氷・DVD・超伝導・金属・磁石
- 強相関電子系
- ナノスケールの相転移と電子デバイス
- 原子レベルでの薄膜結晶成長
- 3次元ナノ構造の創製
- 酸化物 “省・創・蓄” グリーンデバイス



強相関酸化物人工ナノ構造の作製

The combination of size reduction and use of materials exhibiting important properties is particularly promising. Unfortunately, controlling the size and position of nano-materials for fabricating nano-devices is still challenging.

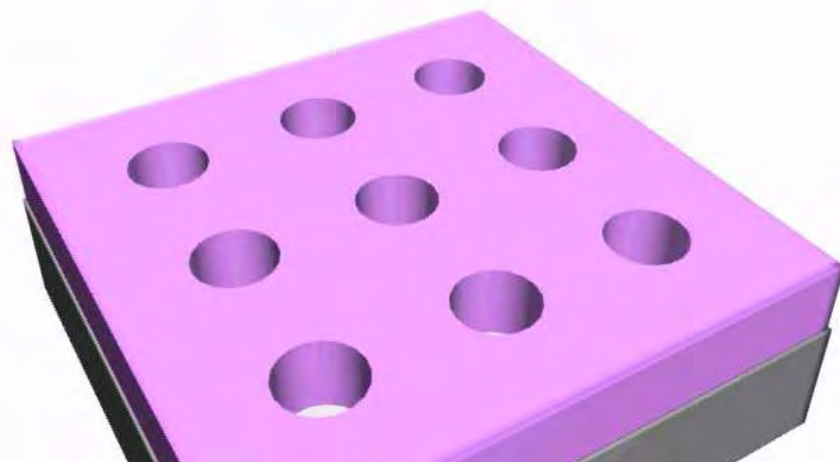
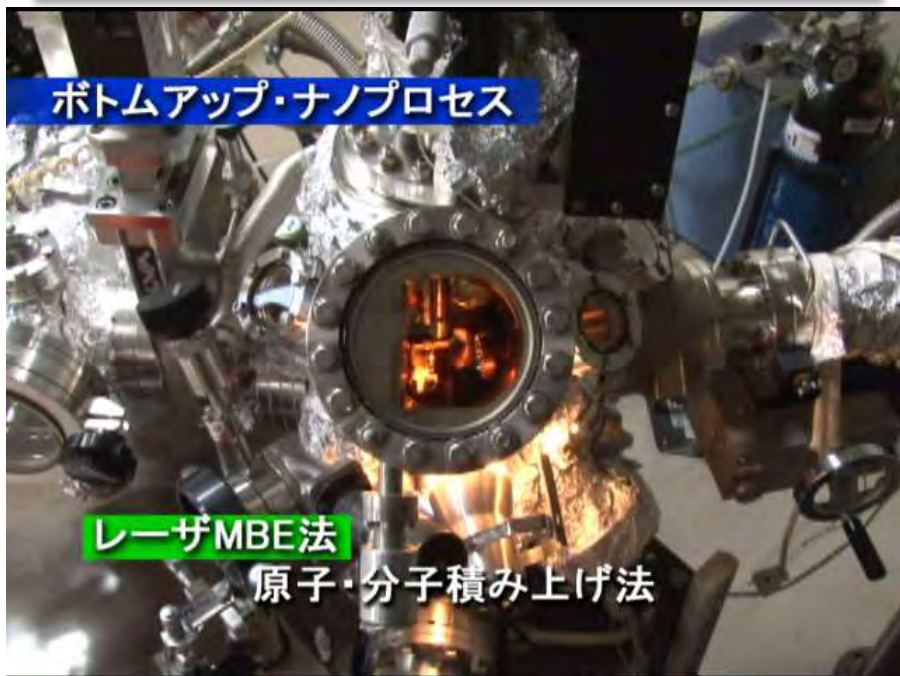
Bottom up- Nano process

~Artificial stacking of materials~

+

Top down Nano Process

~Perfect control of dimensionality & location





M. Faraday (1791-1867)

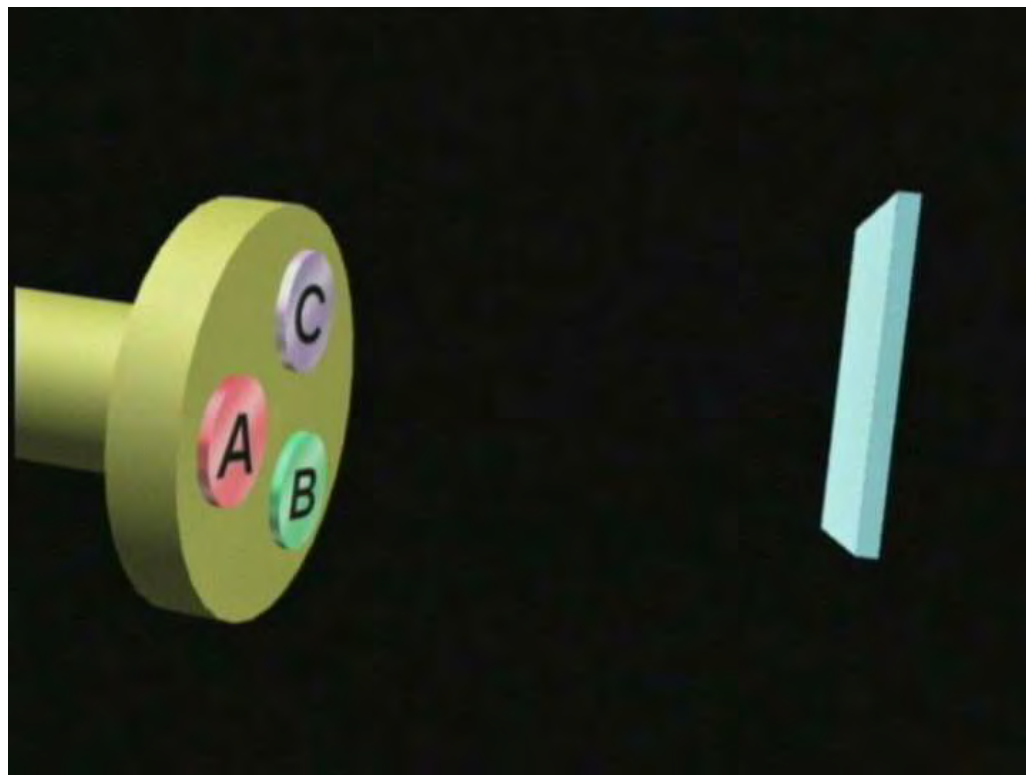
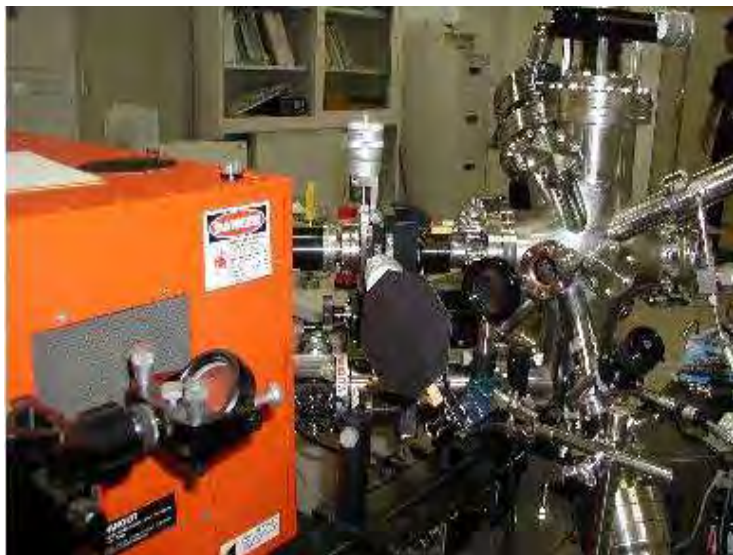
■ 1857年
真空蒸着法
最も古い真空中
での薄膜作成





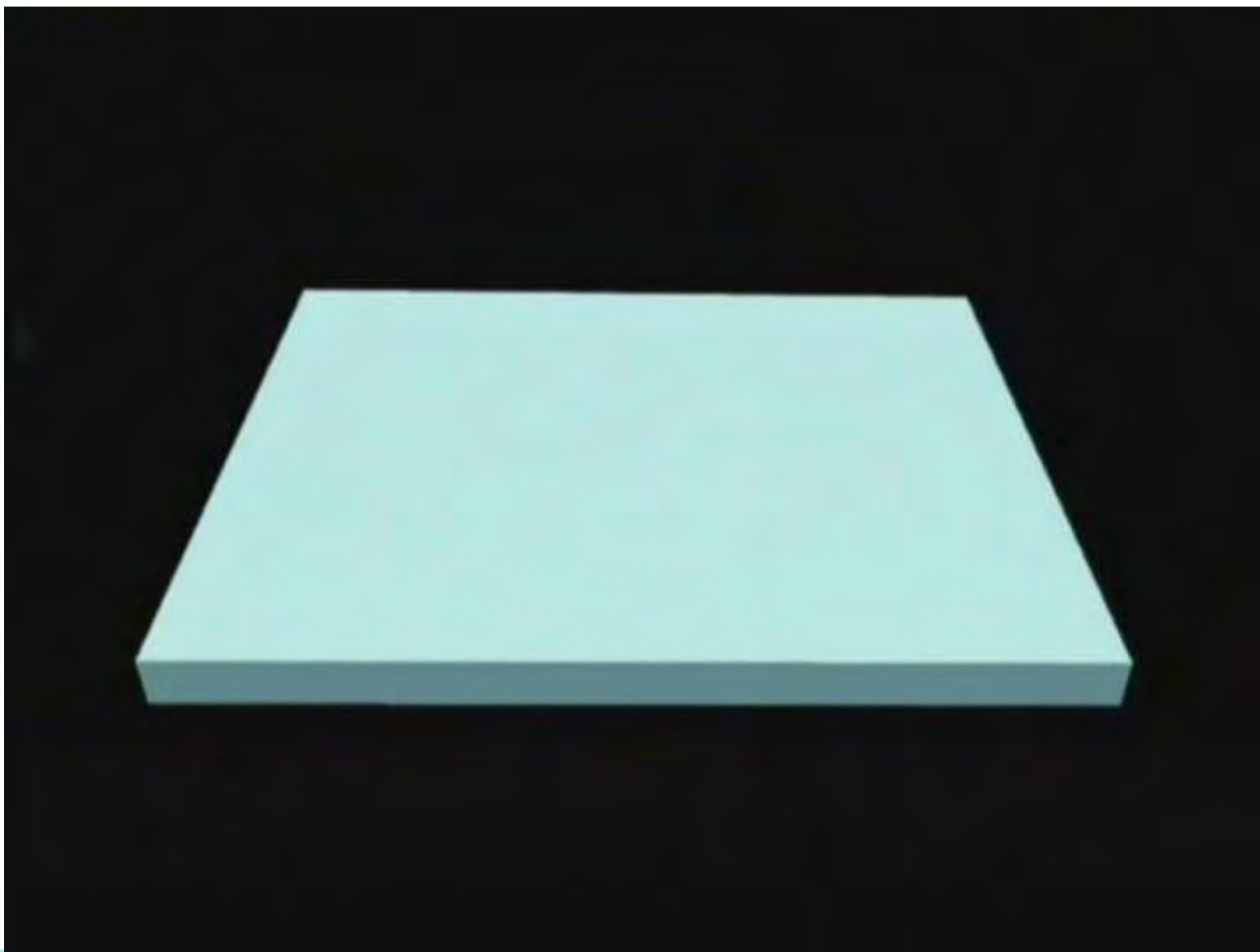
レーザーアブレーション法

Layer-by-Layer成長による
原子層制御人工格子の形成



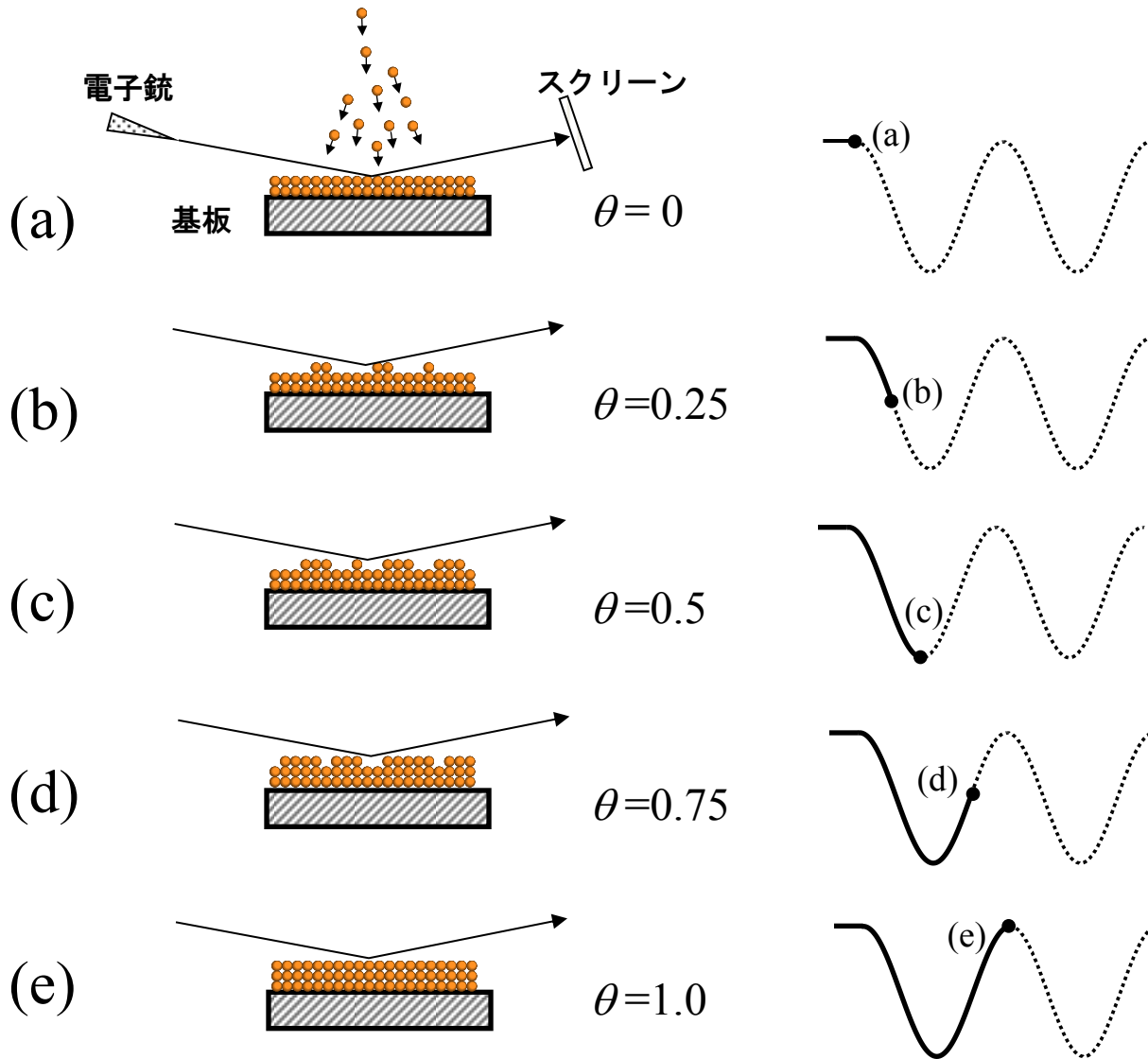


人工格子の結晶成長



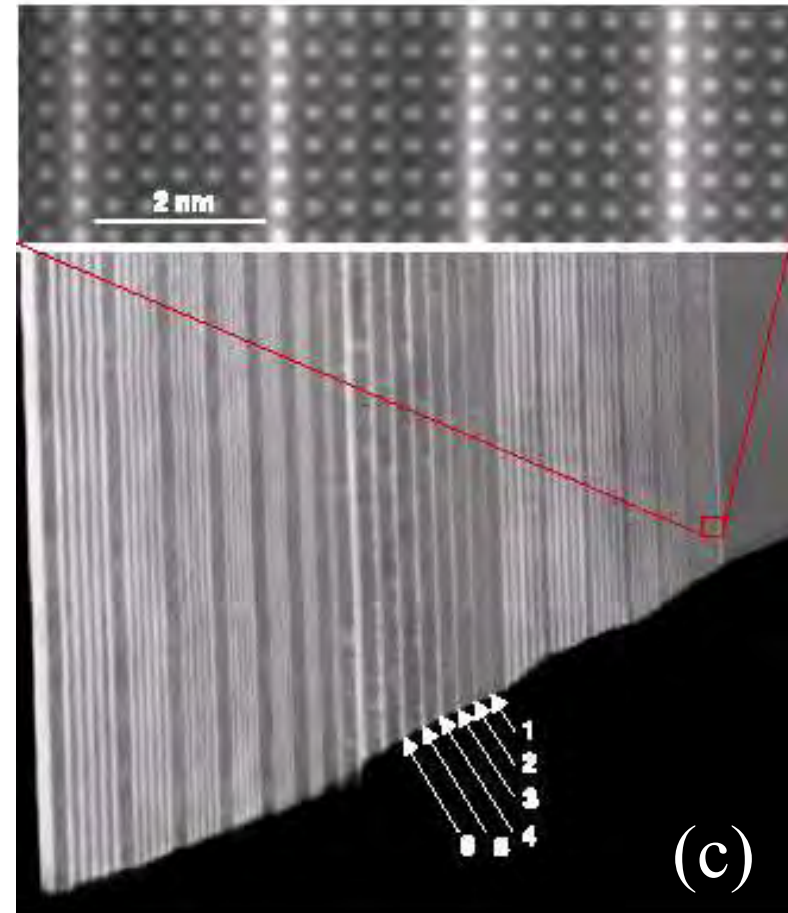
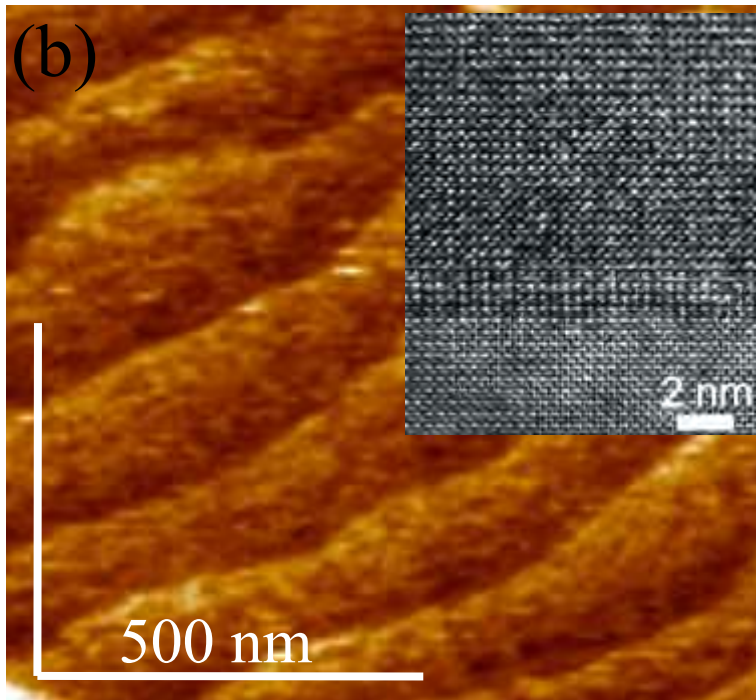
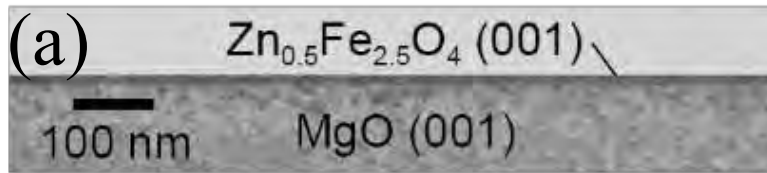


反射高速電子線回折法





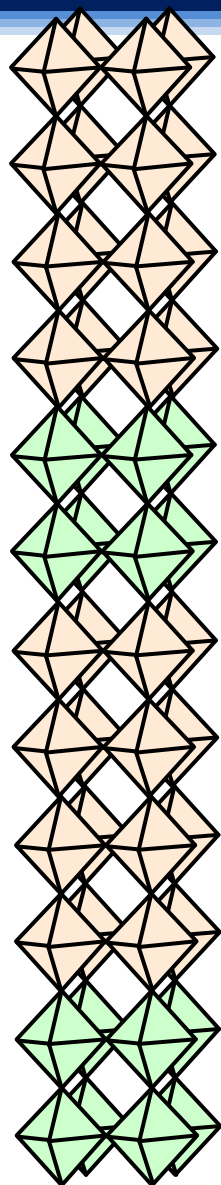
原子レベル超薄膜



(a) Cross-sectional TEM image of spinel $(\text{Zn,Fe})_3\text{O}_4$ ultra-thin film on MgO (001) substrate. (from K. Fujiwara, et al., *Advanced Materials Interfaces* 1 (2014) 1300108) (b) AFM image of $(\text{La,Ba})\text{MnO}_3$ ultra thin film on $\text{SrTiO}_3(001)$ substrate. Then inset shows its Cross-sectional TEM image (from J. Zhang et al, *Phys. Rev. B*, 64 (2001) 184404, T. Kanki et al, *Appl. Phys. Lett.*, 83 (2003) 1184). (c) Annular dark field (ADF) image of LaTiO_3 layers (bright) of varying thickness spaced by SrTiO_3 layers in $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ superlattice (A. Ohtomo et al, *Nature* 419(2002) 378-380).



遷移金屬酸化物人工超格子

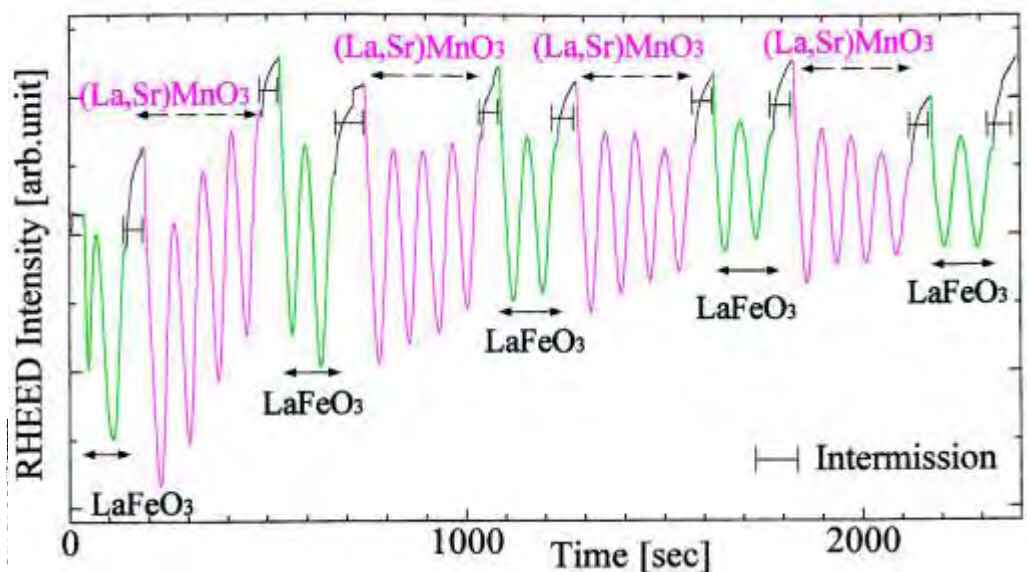


(La,Sr)MnO₃
× 4分子層

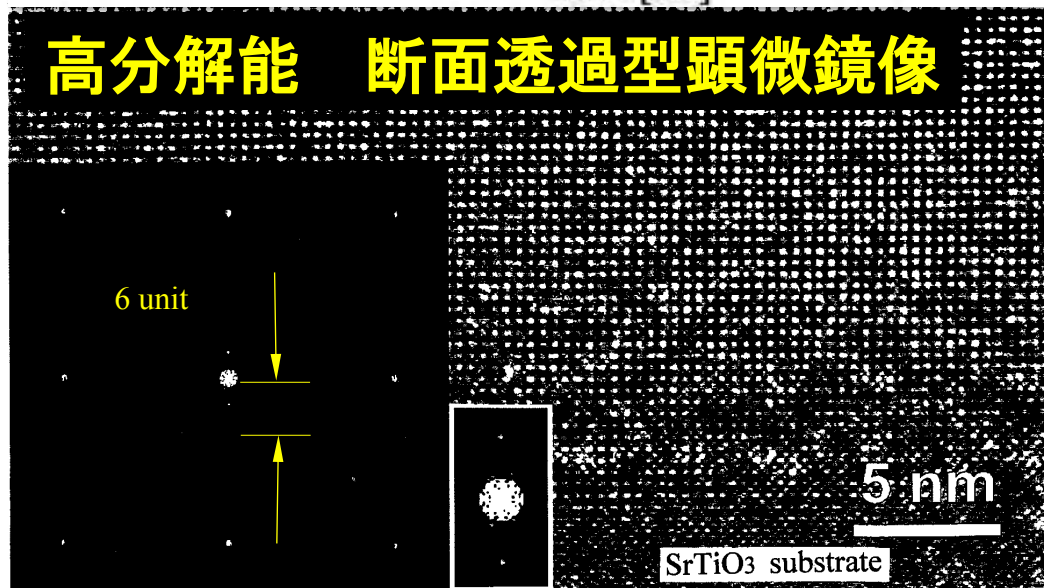
LaFeO₃
× 2分子層

(La,Sr)MnO₃
× 4分子層

LaFeO₃
× 2分子層



高分解能 断面透過型顯微鏡像



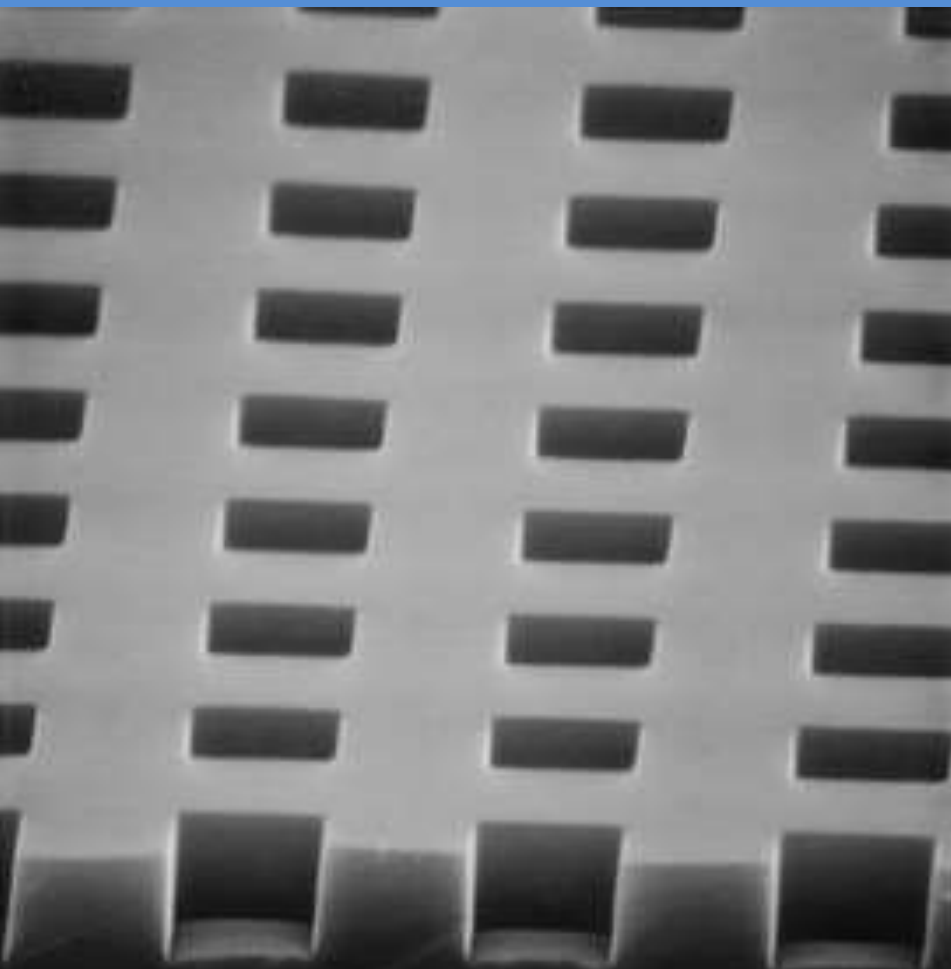


内容

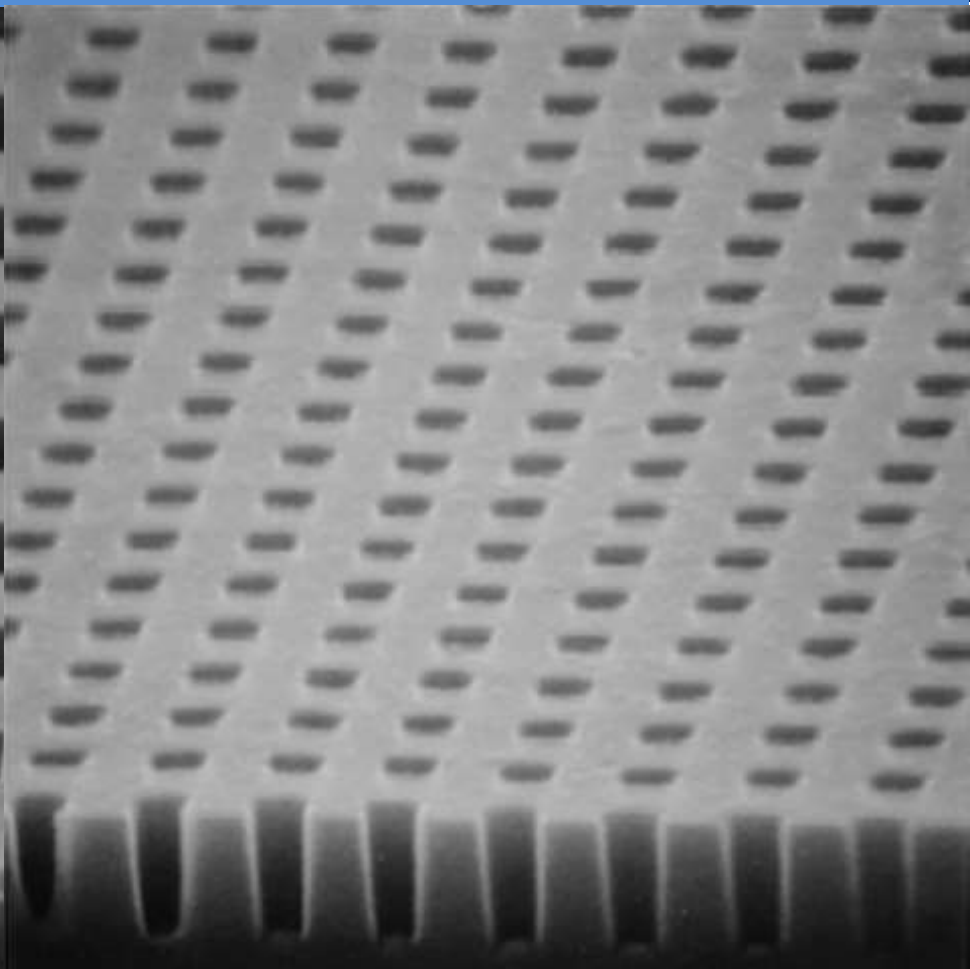
- 遷移金属酸化物
- 相転移：水・氷・DVD・超伝導・金属・磁石
- 強相関電子系
- ナノスケールの相転移と電子デバイス
- 原子レベルでの薄膜結晶成長
- 3次元ナノ構造の創製
- 酸化物“省・創・蓄” グリーンデバイス



ナノインプリントリソグラフィ

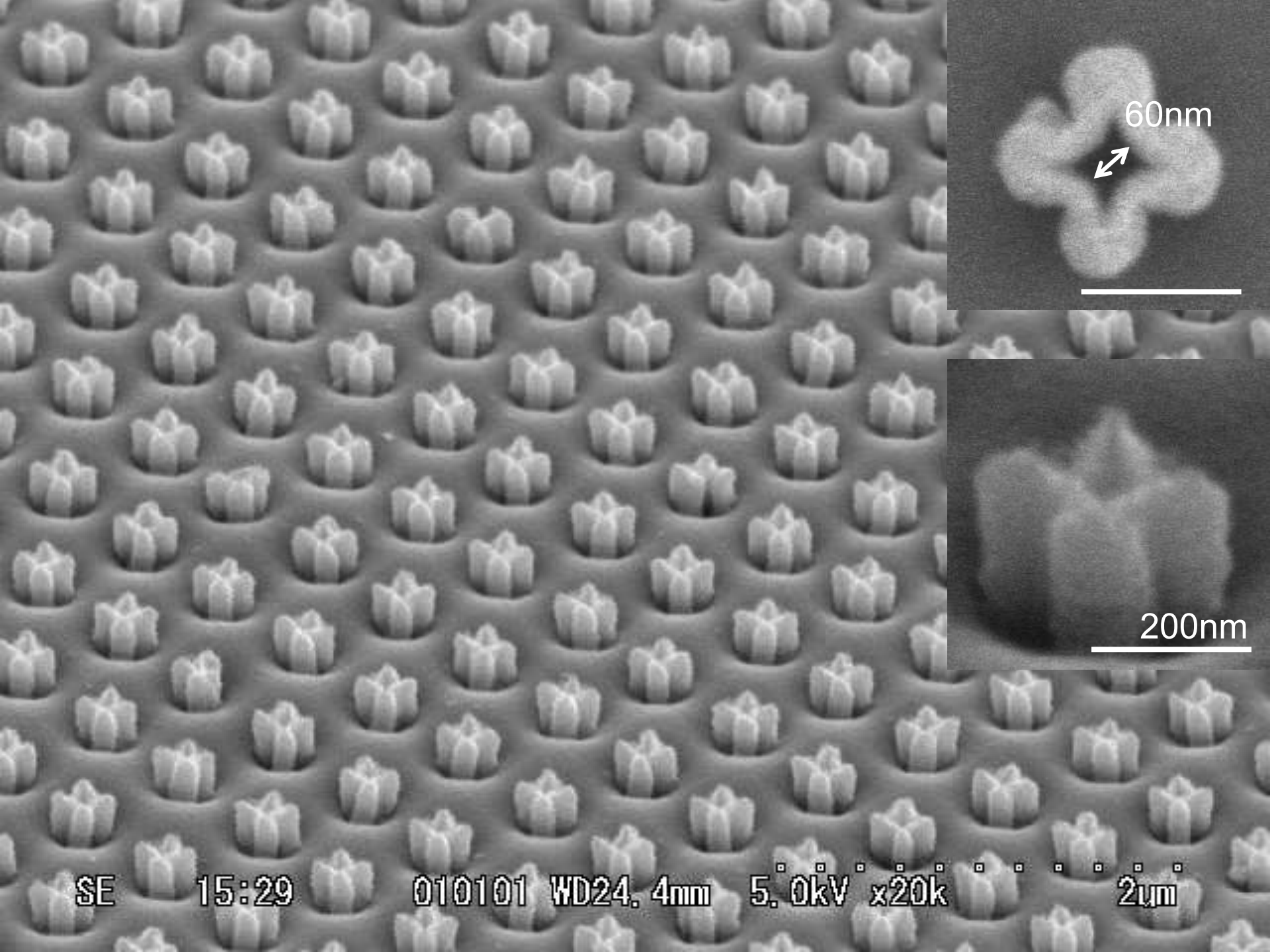


070101 10KV X300.0K 1.00um



070111 10KV X600.0K 0.50um

Copyright© 2011 NTT Advanced Technology Corporation



60nm



200nm



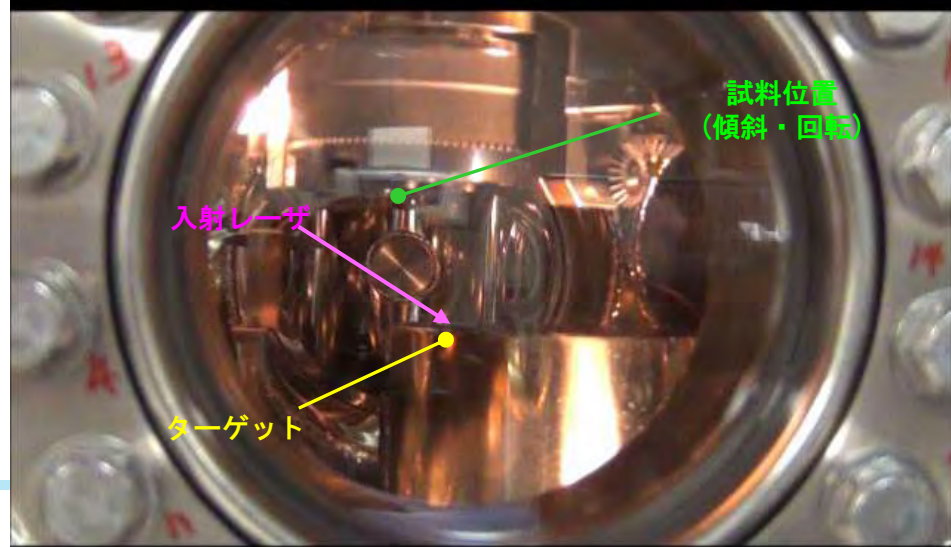
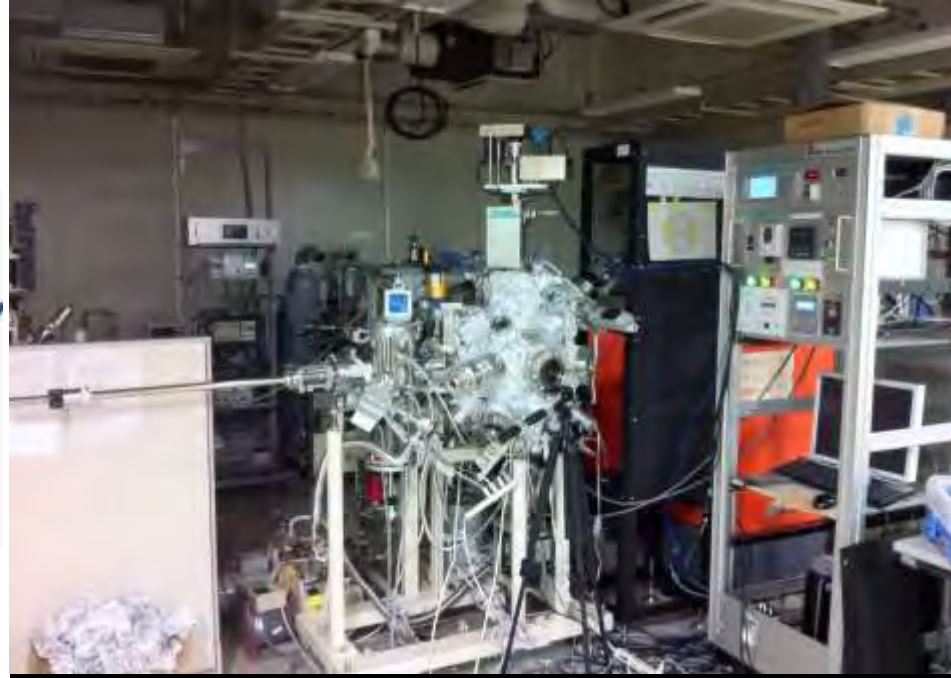
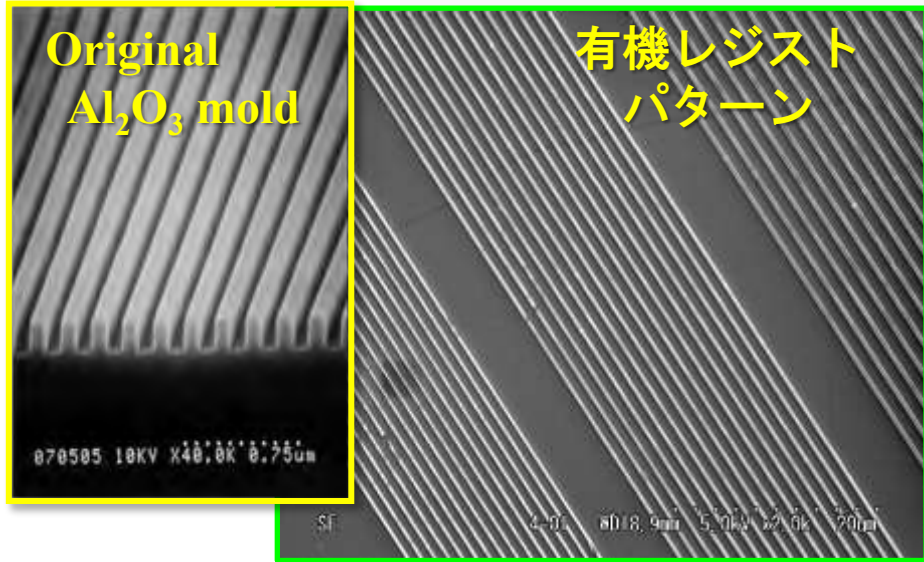
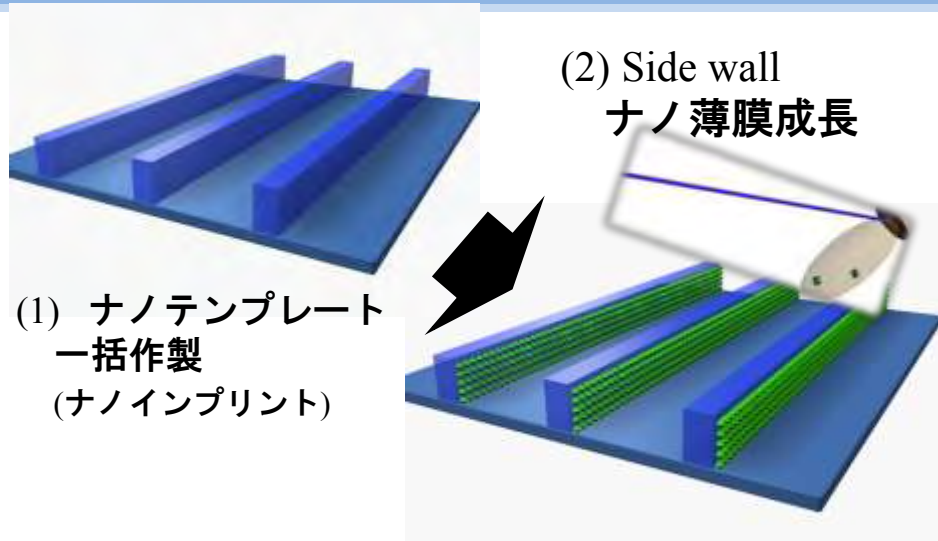
SE 15:29 010101 WD24.4mm 5.0kV x20k 2µm

強相関強磁性半導体 単結晶 $(\text{Fe,Mn})_3\text{O}_4$ ナノドット

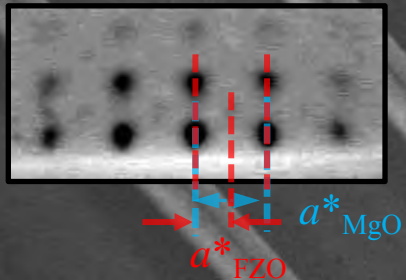
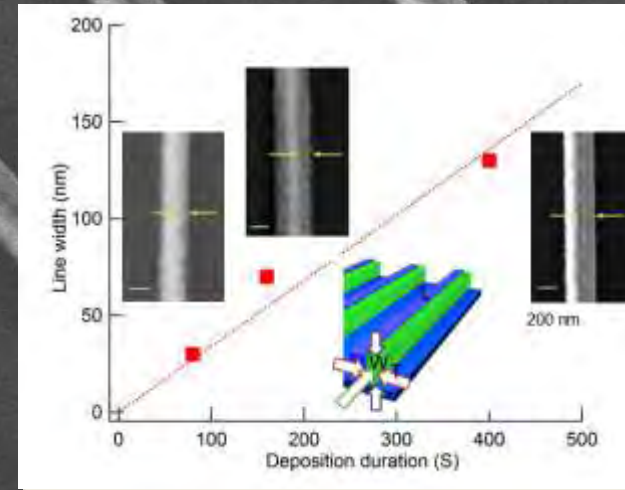
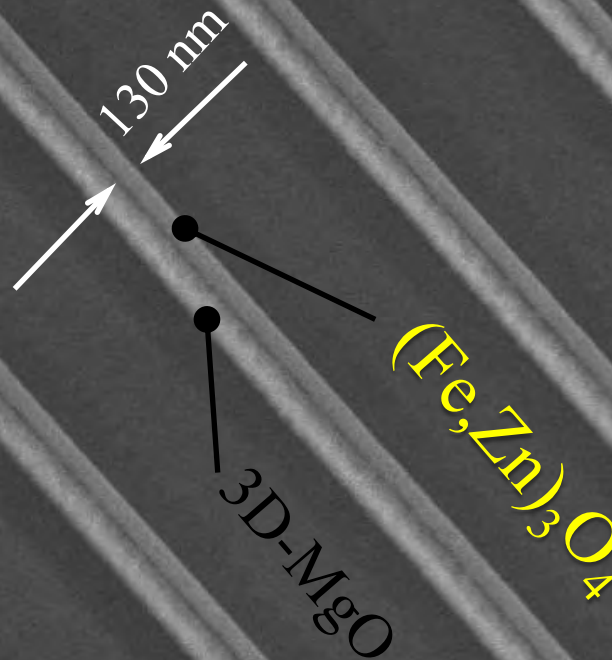
SE 12:48 010101 WD18.6mm 5.0kV x20k 2 μm



3DナノテンプレートPLD法



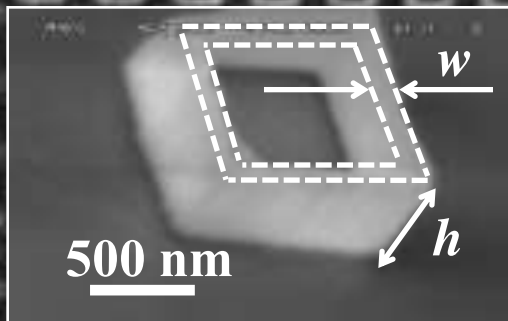
Epitaxial $(\text{Fe,Zn})_3\text{O}_4$ nanowall wire



PLD condition
 $T = 673$ [K]
 $P_{\text{O}_2} = 1 \times 10^{-4}$ [Pa]

Width-controlling of (La,Pr,Ca)MnO₃ nanoboxes

Appl. Phys. Lett. 103 (2013) 223105



$w=100$ nm
 $h=300$ nm

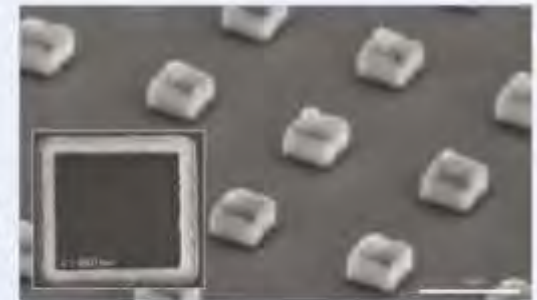
MINIATURE SOURCES

Light boxes

Atsuo Hattori and colleagues from Osaka University and Osaka Dental University in Japan have developed a technique for fabricating luminescent nanoscale boxes (Appl. Phys. Express 5, 025203, 2012). Their approach combines inclined pulsed laser deposition with a three-dimensional template prepared by nanoscale lithography. The wall thickness of the boxes can be controlled over the range of 20–100 nm by varying the laser alignment. Additionally, the researchers hope that the boxes, with their luminescence peak at around 380 nm, may prove useful candidates for nanoscale device applications such as a luminescent light source.

First, the researchers used reactive ion etching on a silicon substrate to obtain a pattern of cubic resist structures. Then they deposited ZnO onto the resist template pattern by inclined pulsed laser deposition using an ArF excimer laser (wavelength of 193 nm) with a ZnO ceramic target. Rotating the substrate in 90° steps ensured even ZnO deposition across the different surfaces of the cube. The researchers then used ion milling to etch the ZnO top surface of the cubes and remove unreacted ZnO from the silicon substrate. Finally, they employed acetone etching to remove the remaining resist material inside the cubes, thus forming the boxes.

Hattori explained to Nature Photonics that there is a balance between the size of the nanostructures and their



shape and position in terms of functional nanoscale fabrication.

"Many nanofabrication approaches have been proposed previously but they are often applicable only to limited materials and have poor controllability," Hattori told Nature Photonics. "Our three-dimensional nanotemplate pulsed laser deposition technique enables the construction of extremely small high-quality nanostructures of any type of material (metal, insulator or semiconductor) with well-defined shapes and locations. This approach allows for the production of extremely small ZnO nanostructures at arbitrary positions while controlling their size with nanometer resolution."

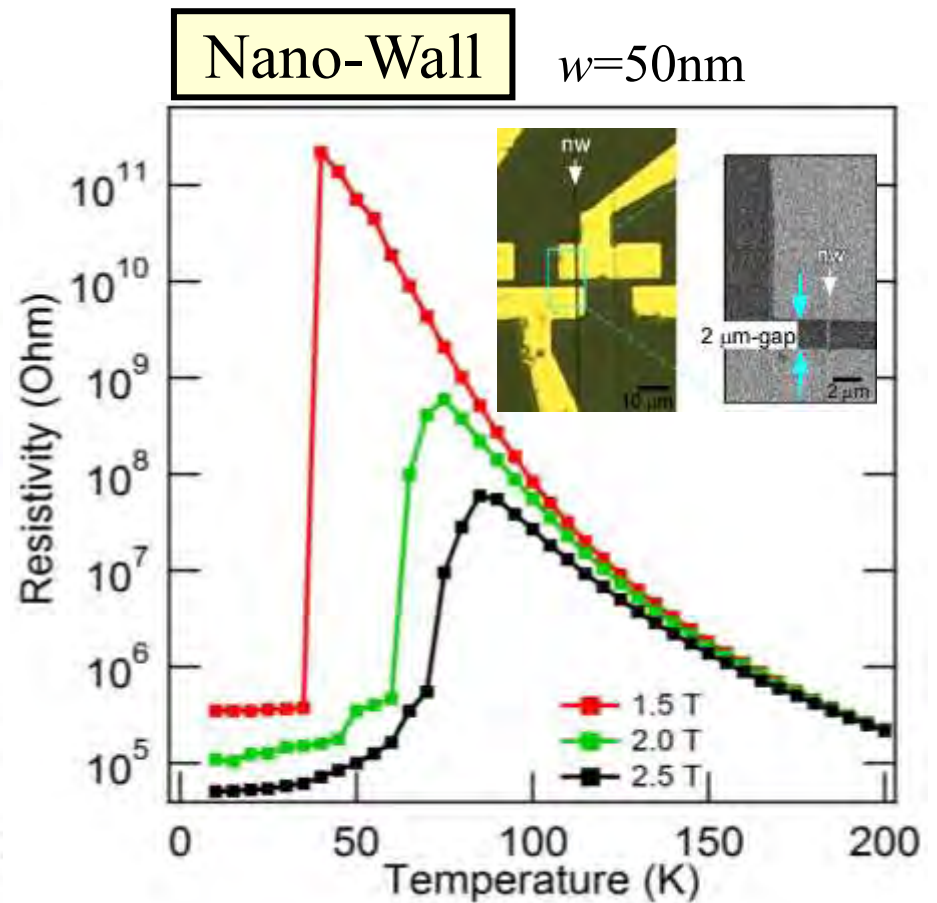
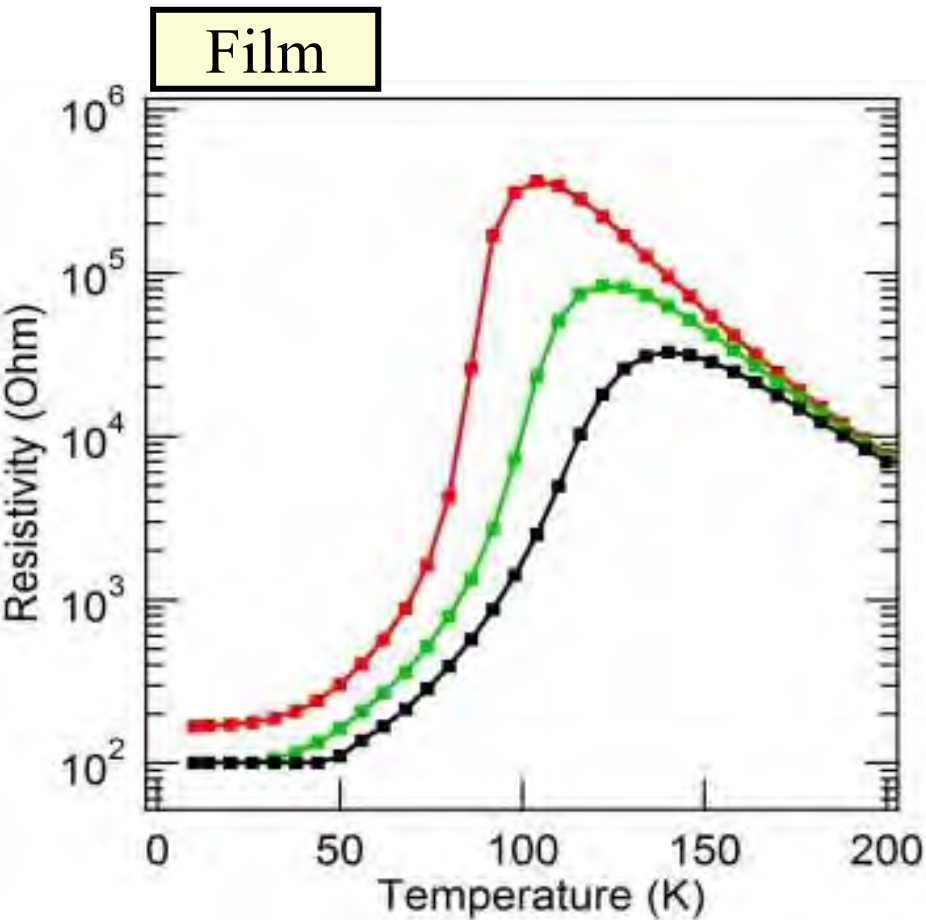
In the future, the researchers would like to fabricate large arrays of structures of various shapes, including nanowires, nanorings, and cone-shaped nanostructures, for use in applications such as magnetically tunable photonic crystals, metamaterials, lasers and light sources with angular momentum. Hattori explained that they have fabricated a ferromagnetic (Fe,Zn)₂O₄ semiconductor and a strongly correlated (La,Pr,Ca)MnO₃ nanobox/nanowire structure, which are good candidates for applications in magnetically tunable photonic crystals.

DAVID NG

2 μm



Temperature dependence



Manganite Nano-wall also exhibit temperature induced steep CMR

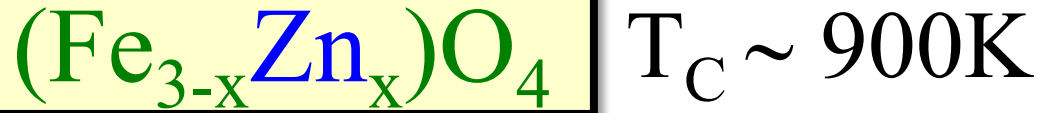


内容

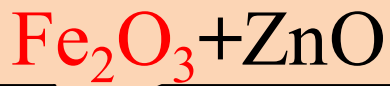
- 遷移金属酸化物
- 相転移：水・氷・DVD・超伝導・金属・磁石
- 強相関電子系
- ナノスケールの相転移と電子デバイス
- 原子レベルでの薄膜結晶成長
- 3次元ナノ構造の創製
- 酸化物 “省・創・蓄” グリーンデバイス



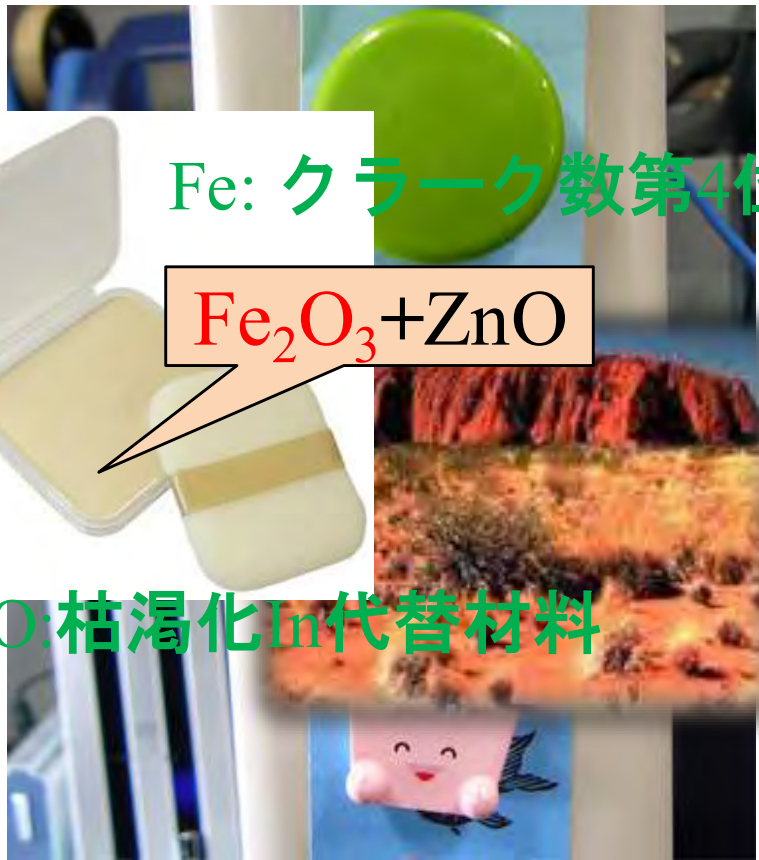
環境調和強磁性半導体



Fe: クラーク数第4位

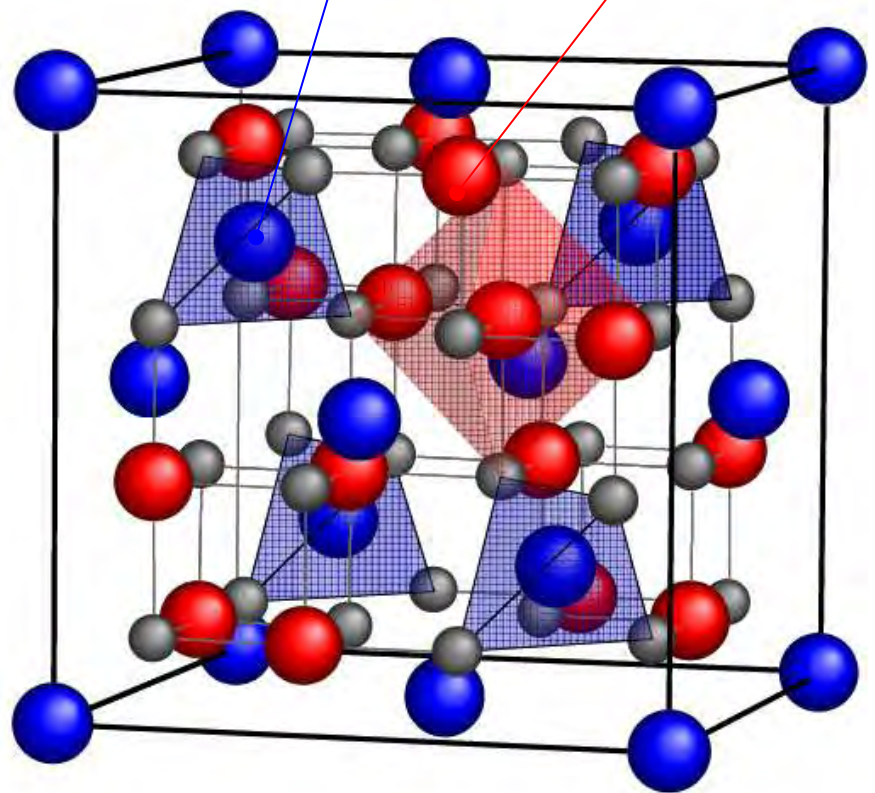


ZnO: 枯渴化In代替材料



A(酸素4面体)位置

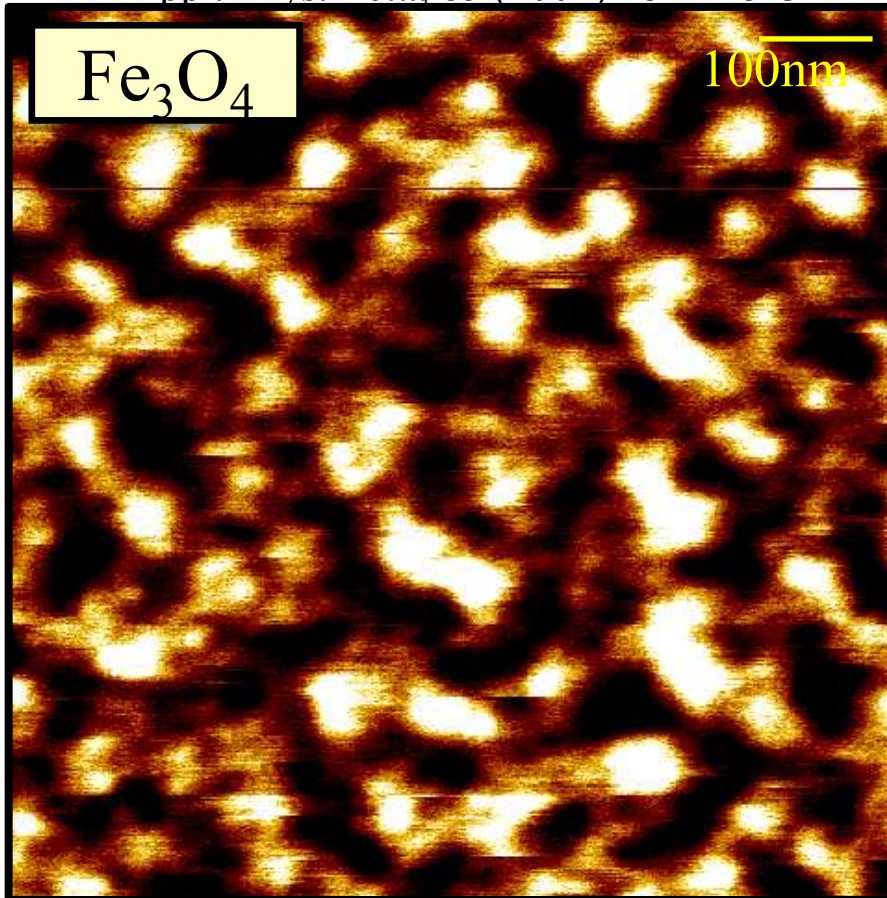
B(酸素8面体)位置



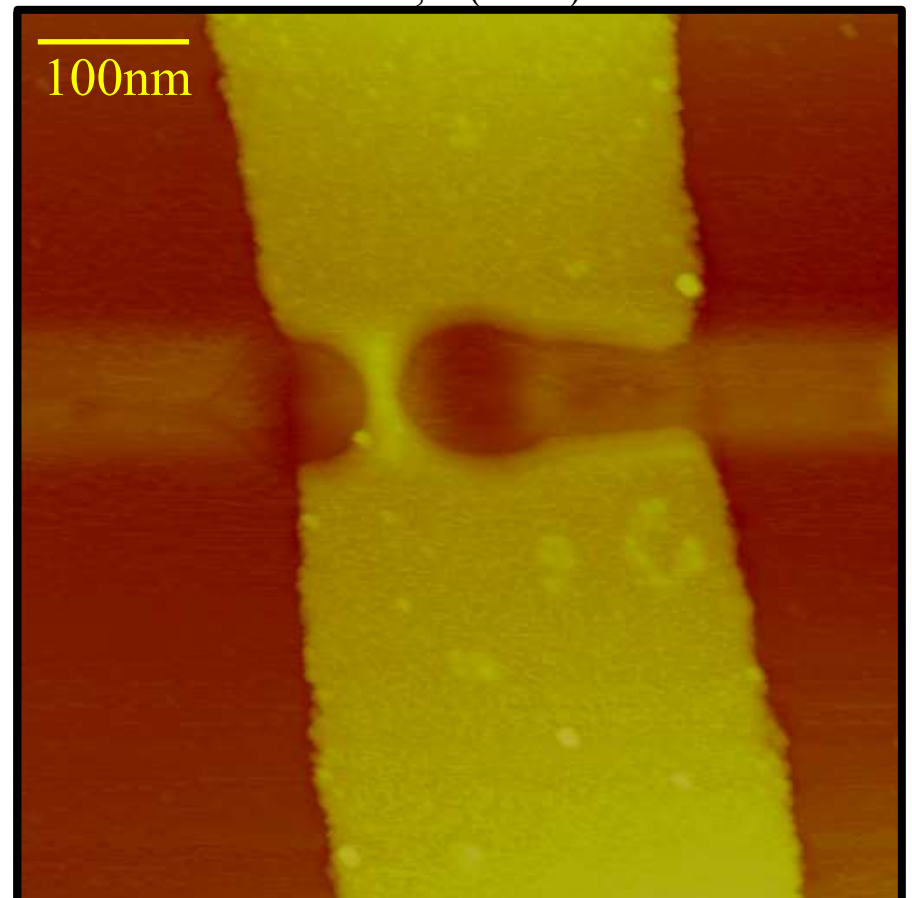
強磁性酸化物ナノスピントロニクス

高いスピン偏極物質：Fe酸化物

Appl. Phys. Lett., 85 (2004) 1811-1813



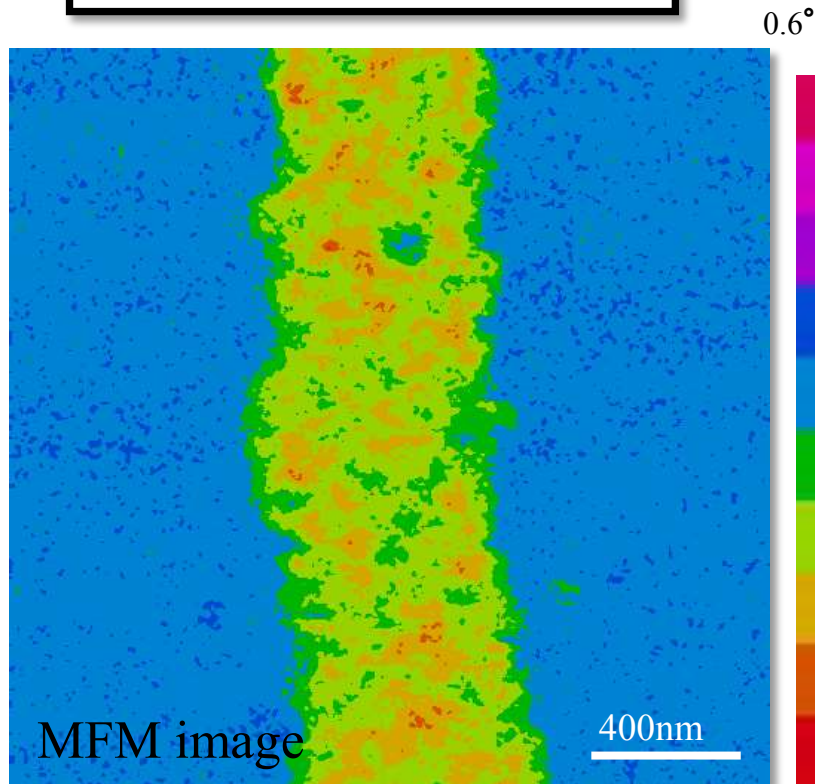
Nano Lett., 9 (2009) 1962



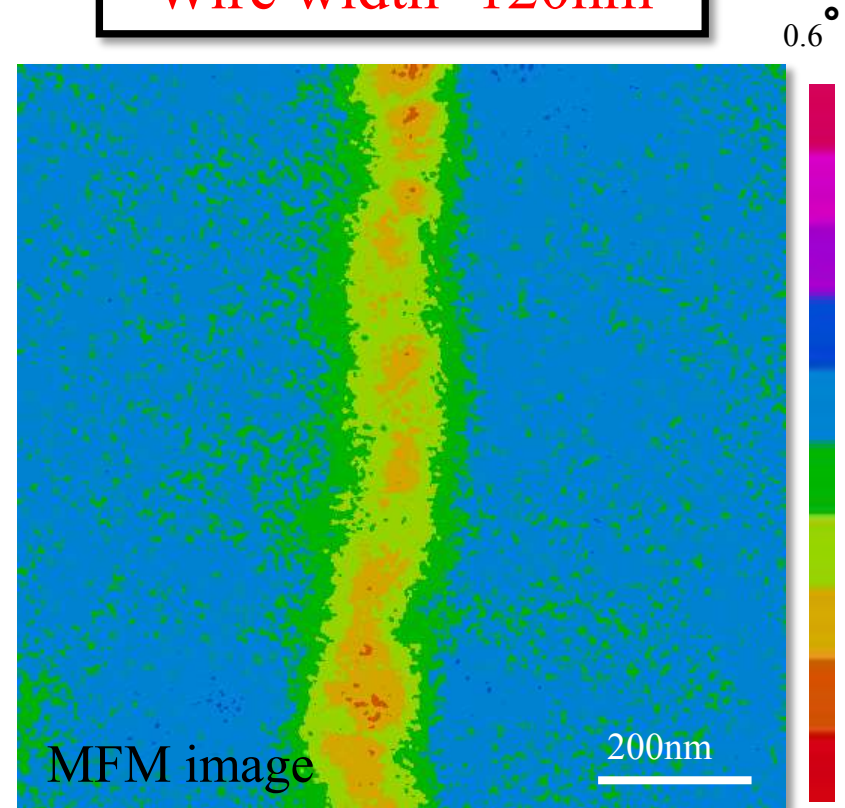


(Fe,Mn)₃O₄ ナノワイヤ中の磁気ドメイン

Wire width=630nm

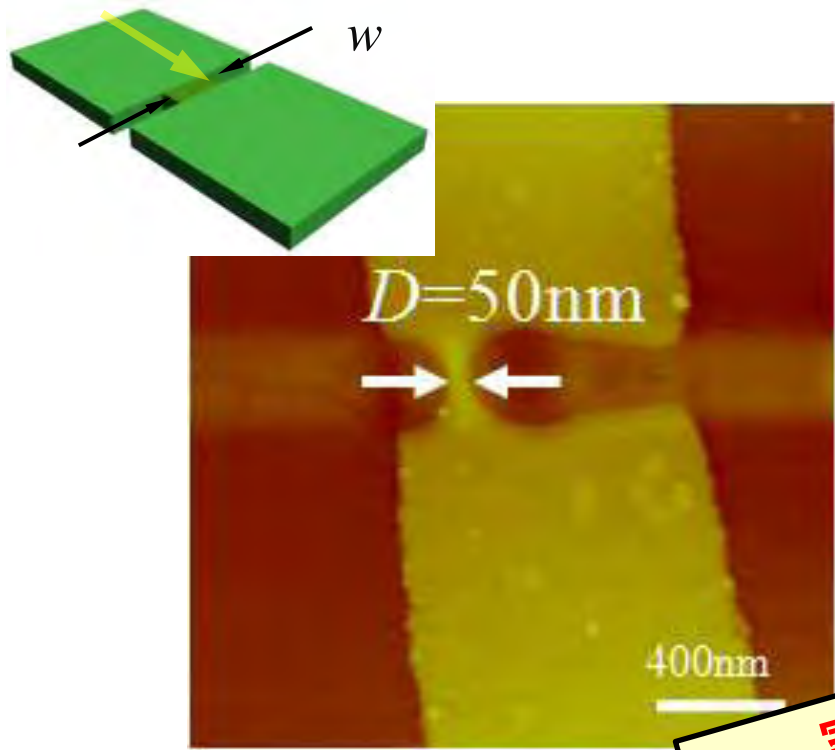


Wire width=120nm

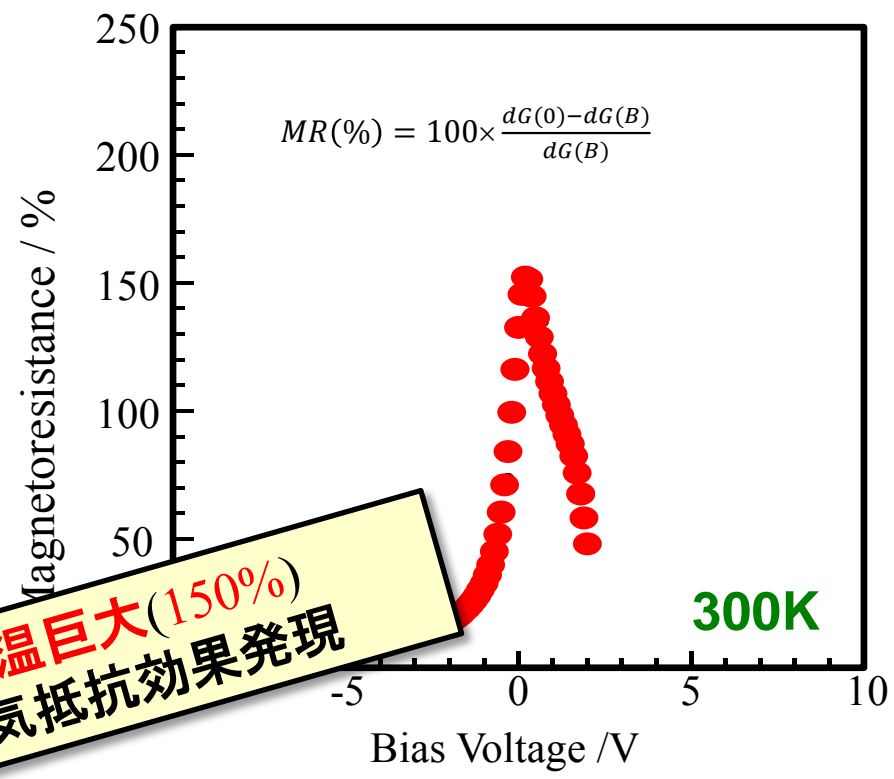


強磁性人工ナノボトルネック構造

(Fe,Mn)₃O₄酸化物平面ナノ狭窄型強磁性トンネル接合構造



MoリフトオフAFMリソグラフ



**室温巨大(150%)
磁気抵抗効果発現**

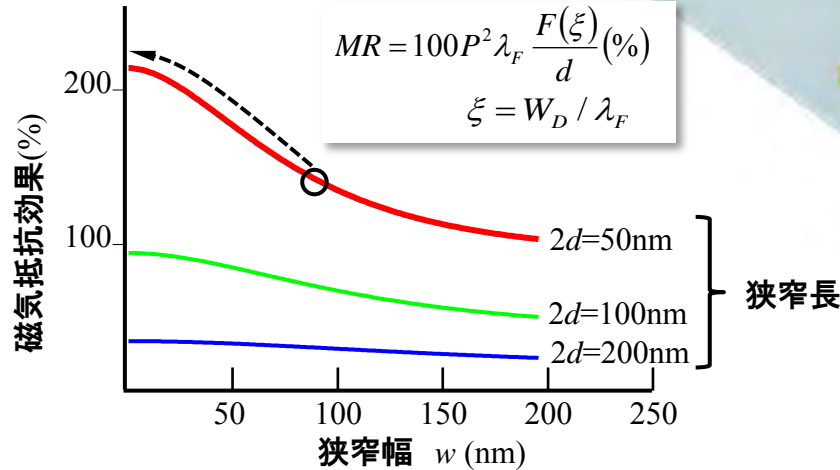


酸化物ナノ構造デバイス

キー技術：酸化物デバイスの極限ナノ構造化

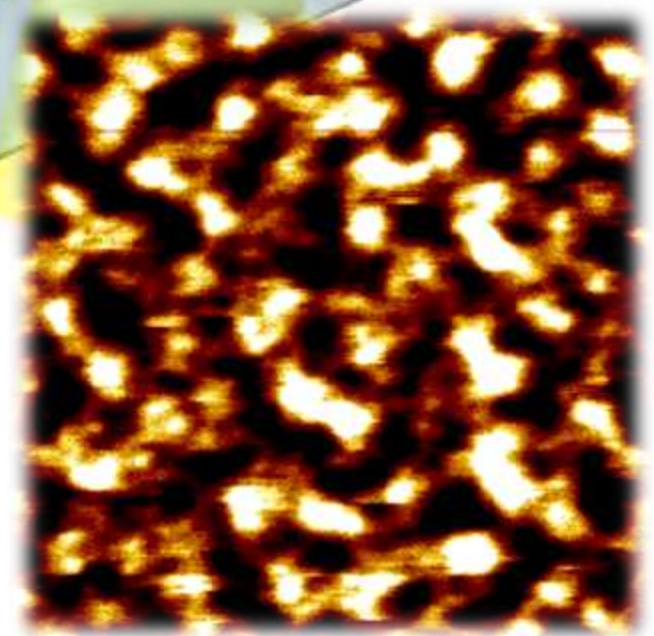
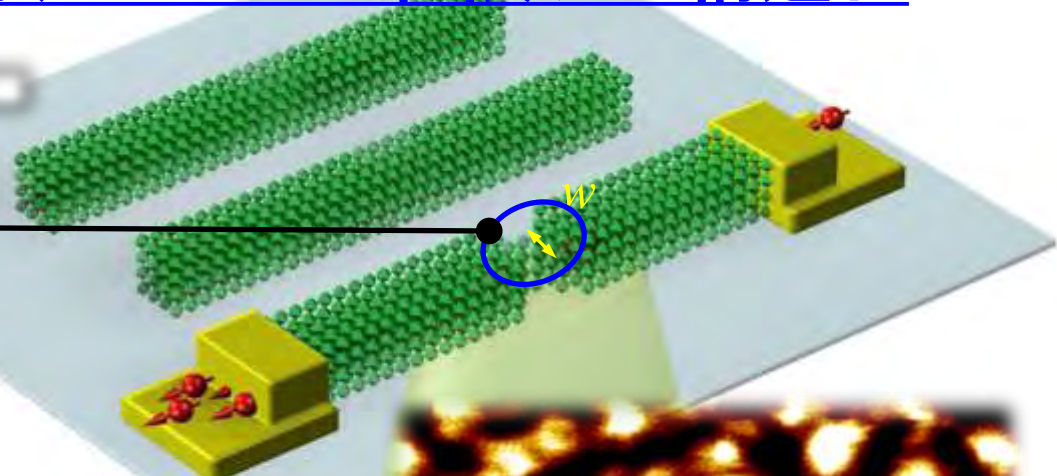
①磁気抵抗効果の向上(>200%)

酸化物ナノ狭窄細線
トンネル磁気抵抗デバイス



W_D : ナノ構造中での圧縮磁壁幅 = $W_0 / (\omega^3 + 3\delta\omega^2\sigma^2 + 3\omega\delta^2\sigma + \delta^3)$
 $(\sigma = S/S_0 = w/w_0)$
 λ_F : スピン散乱長~80nm, W_0 : 自然磁壁幅~160nm, P : スピン偏極率~0.9

→デバイスサイズ50nm以下を達成



※[1] 理論：磁壁圧縮, P. Bruno, Phys. Rev. Lett. 83, 2425 (1999)

[2] 理論：スピン蓄積誘起磁気抵抗, J. Ieda, S. Maekawa, et al., J. Magn. Magn. Mater. 310, 2058 (2007)



磁性スピントロニクス ロードマップ

量子情報

スピントロニクス

ストレージ

メモリ・ロジック

材料・物性

他領域の量子ビットメディアの進展
超伝導系、フォトン系量子ビットなど

量子ビットメディア
スピン系、超伝導系
さまざまな量子ビット
有望な量子メディア

基礎物理の探索
スピン系1量子ビットの物理・
コヒーレント状態の長寿命化

スピン系量子計算機

高周波エレクトロニクス
スピントロニクス
光科学

スピンフロンティア
スピン発振器
再プログラム可能な
偏光可変素子

記録密度 (bit/in²)

100 G → 1 T
35 x 180 → 25 x 25

TMR → TMR/CPP-GMR (高性能化) →
垂直グラニューラ → パターンメディア (微細化)

MRAM technology F

180nm → 45nm
25F² → 20F²

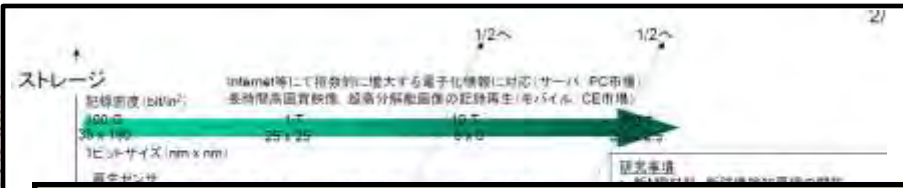
MRAM write energy

室温強磁性半導体

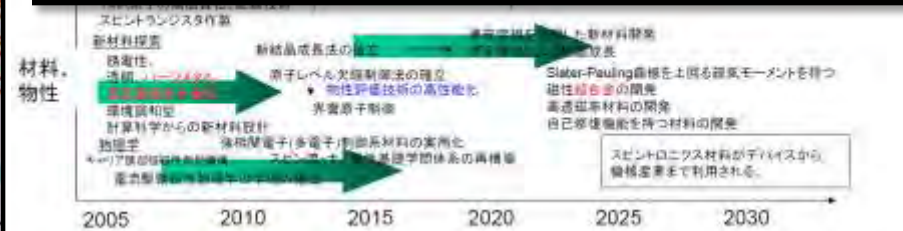
ハーフメタル

新材料探索

物理学
電流駆動磁性物理学の学理の確立
スピン流・ナノ磁性基礎学問体系の再構築



サステイナブル部材スピンデバイス開発(オール酸化物など)



出典：応用物理分野のアカデミック・ロードマップ（応用物理学会、2007年2月）

環境調和型

マルチフェットロイック多値化

不揮発性ロジック ⇒ 柔らかいハードウェア・脳型情報処理回路

スピン流デバイス・磁壁デバイス

強相関電子(多電子)制御系材料の実用化

2005 2010 2015 2020 2025 2030 2035

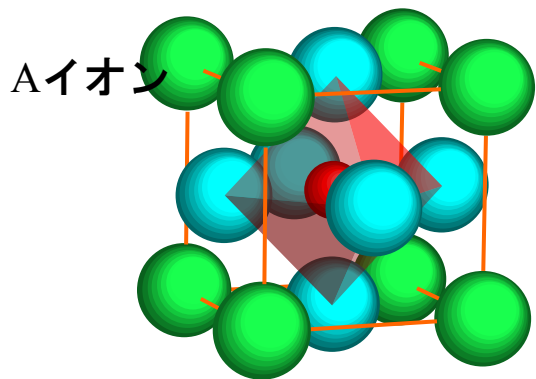




遷移金属酸化物

多様な外場に応答する機能性物質

遷移金属イオン



酸素イオン

Perovskite (ABO_3)構造

電子・スピン

(強相関電子系)

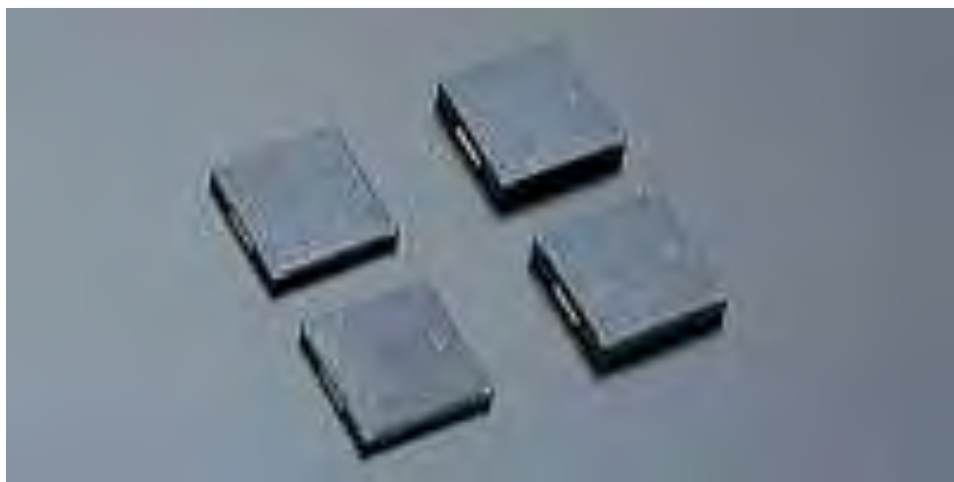
22 Ti 47.87 チタン Titanium	23 V 50.94 バナジウム Vanadium	24 Cr 52.00 クロム Chromium	25 Mn 54.94 マンガン Manganese	26 Fe 55.85 鉄 Iron	27 Co 58.93 コバルト Cobalt	28 Ni 58.69 ニッケル Nickel	29 Cu 63.55 銅 Copper
--	---	--	--	------------------------------------	---	---	--------------------------------------

高/強誘電体	強磁性体	高温超伝導体
焦電体	(完全スピン偏極)	反強磁性
半導体	圧電体	超巨大磁気抵抗
		導電体

メモリ (DRAM, FRAM、RRAM)	磁気記録	ジョセフソン 接合
	磁気ヘッド	
圧電素子	インターコネクタ	ボロメータ
赤外線センサ	不揮発性 メモリ	電極
ガス分子センサ	(MRAM)	SQUID 磁束計

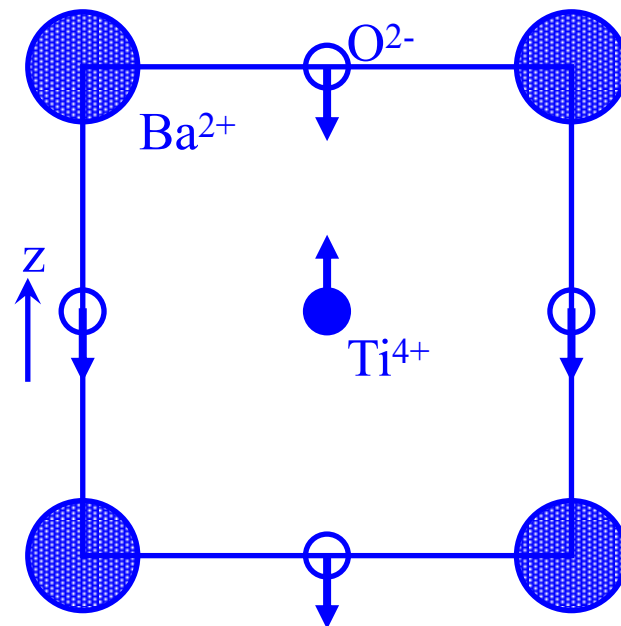


圧電体



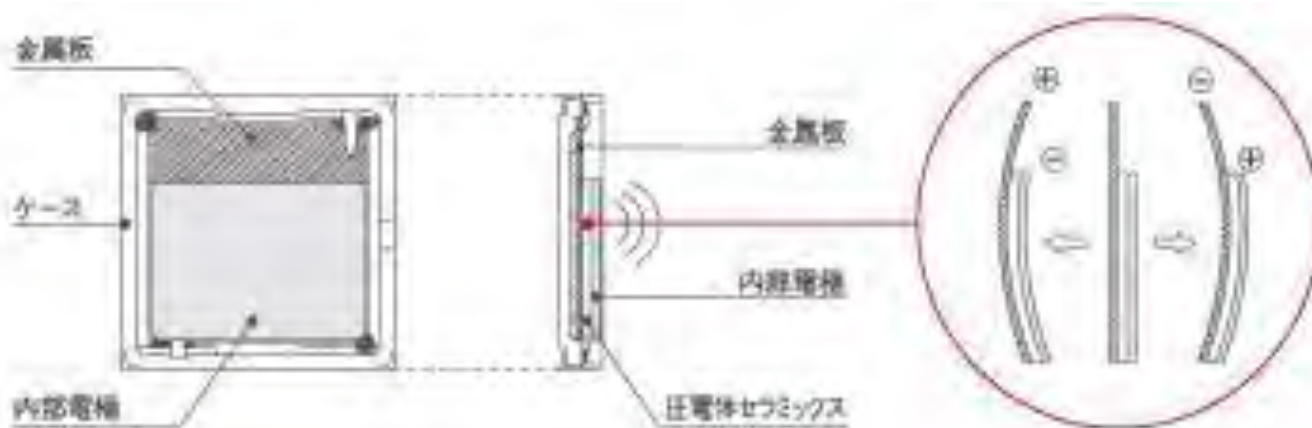
電気信号を振動へ

電圧をかけると伸び縮みし、逆に衝撃を与えると電圧が生じる圧電体セラミックスはセラミックフィルタや圧電振動ジャイロなどに利用され、テレビやデジカメなどの機能向上に役立っています。





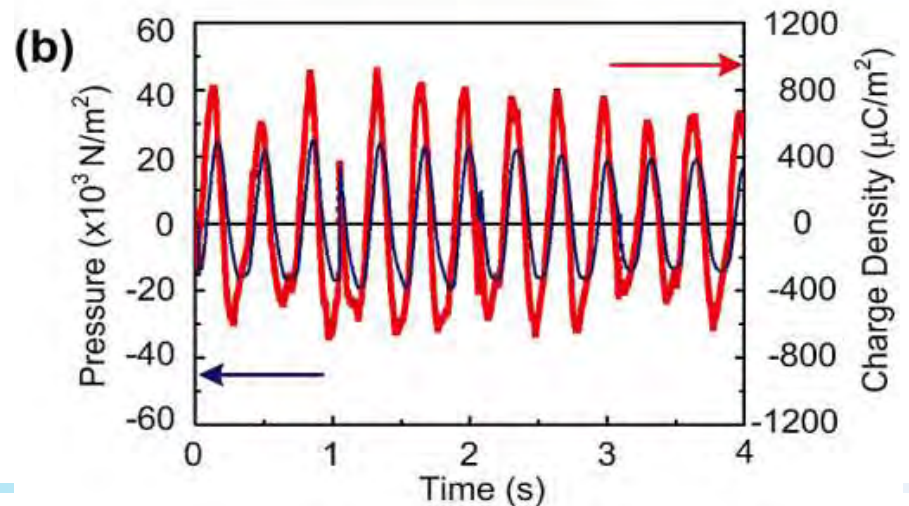
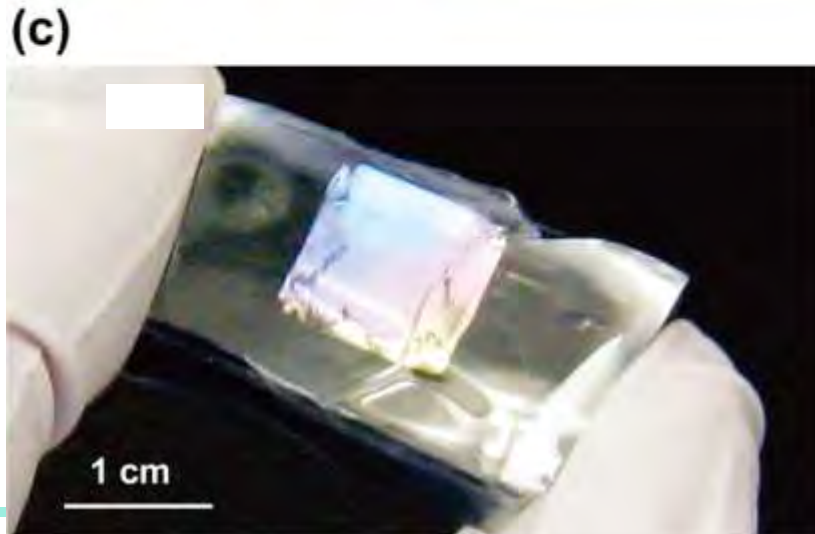
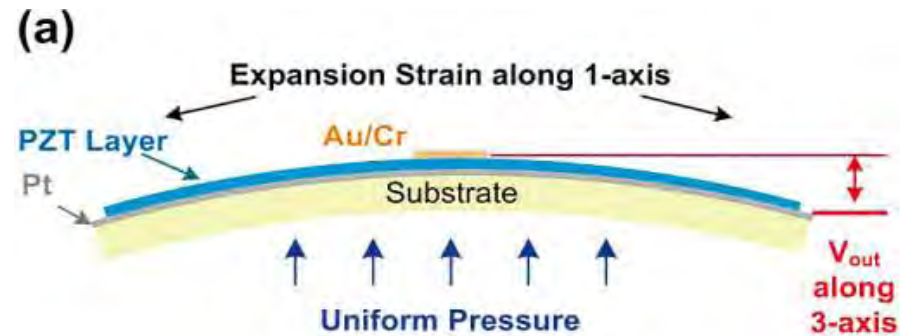
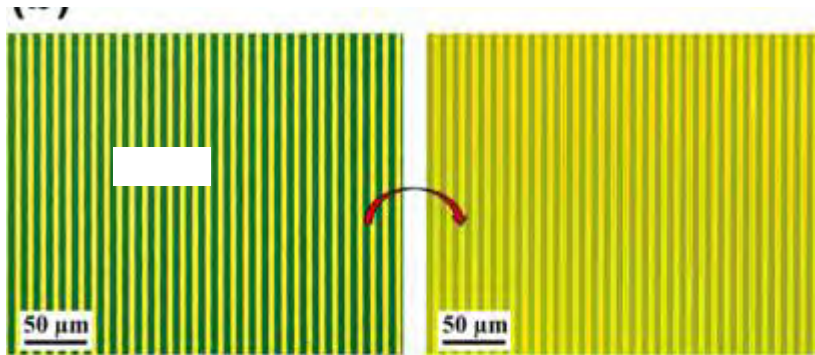
圧電体



ある種の結晶体は、圧力を加えると電気エネルギーを発生し、逆に電気エネルギーを加えると伸縮する性質をもっています。このような物質を圧電体といい、いくつかのセラミックスは際立った圧電特性を示します。テレビ・ラジオなどの電波を選別し、美しい映像や音声をもたらすセラミックフィルタ、マイコンの基準クロック、圧電発音部品、パソコンを衝撃から守るショックセンサ、デジタルカメラの手ぶれ補正やカーナビゲーションシステムに応用される圧電振動ジャイロ、バックソナーに使われる超音波センサなど、さまざまな圧電製品を生み出しています。

酸化物ナノジェネレーター

Piezoelectric Ribbons Printed onto Rubber for Flexible Energy Conversion, Yi Qi et al., Nano Lett. 2010, 10, 524-

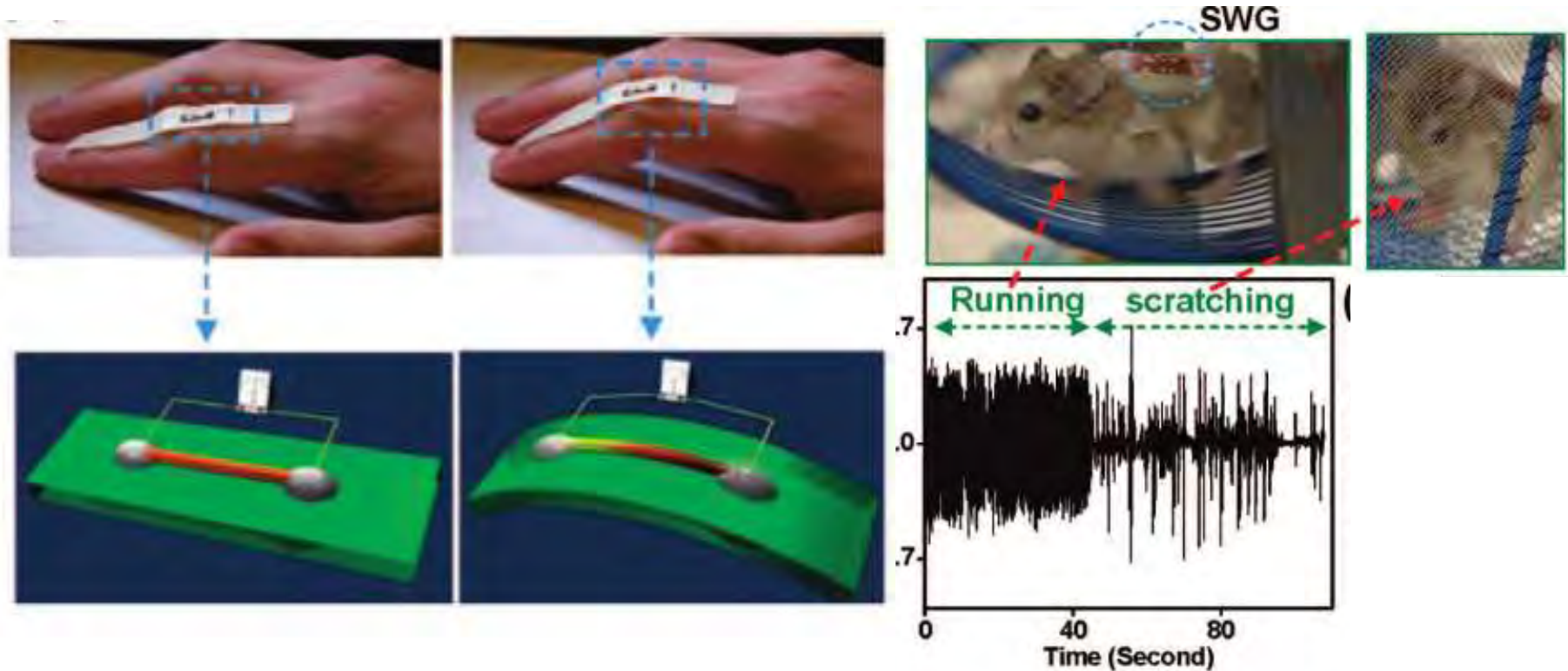




酸化物ナノジェネレーター

Converting Biomechanical Energy into Electricity by a Muscle-Movement-Driven Nanogenerator

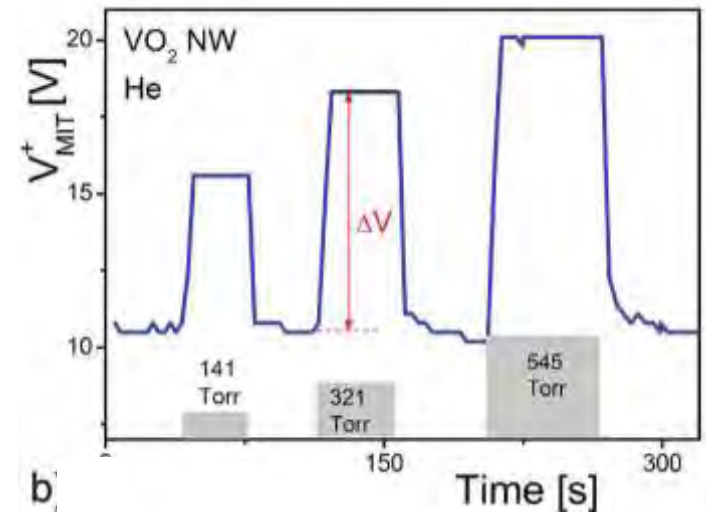
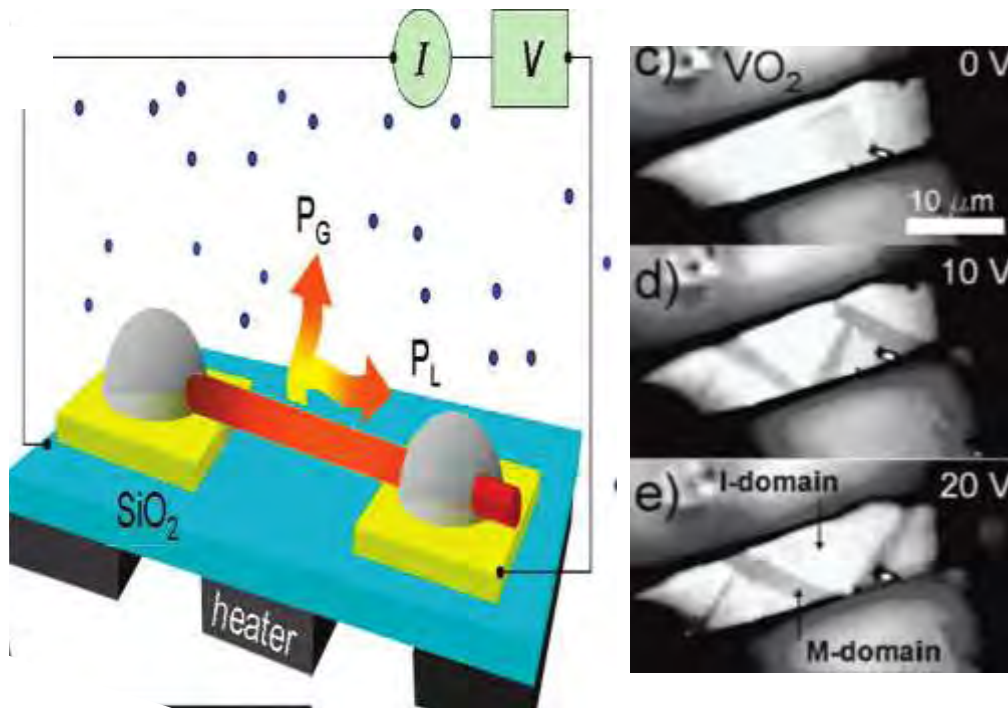
R. Yang *et al*, Nano Lett 9 (2009) 1201-1205





強相関ナノセンサー

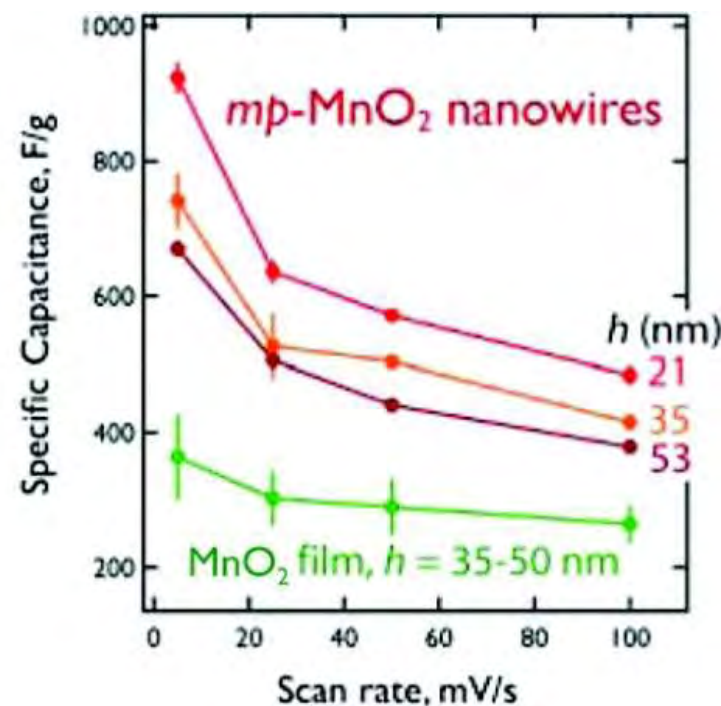
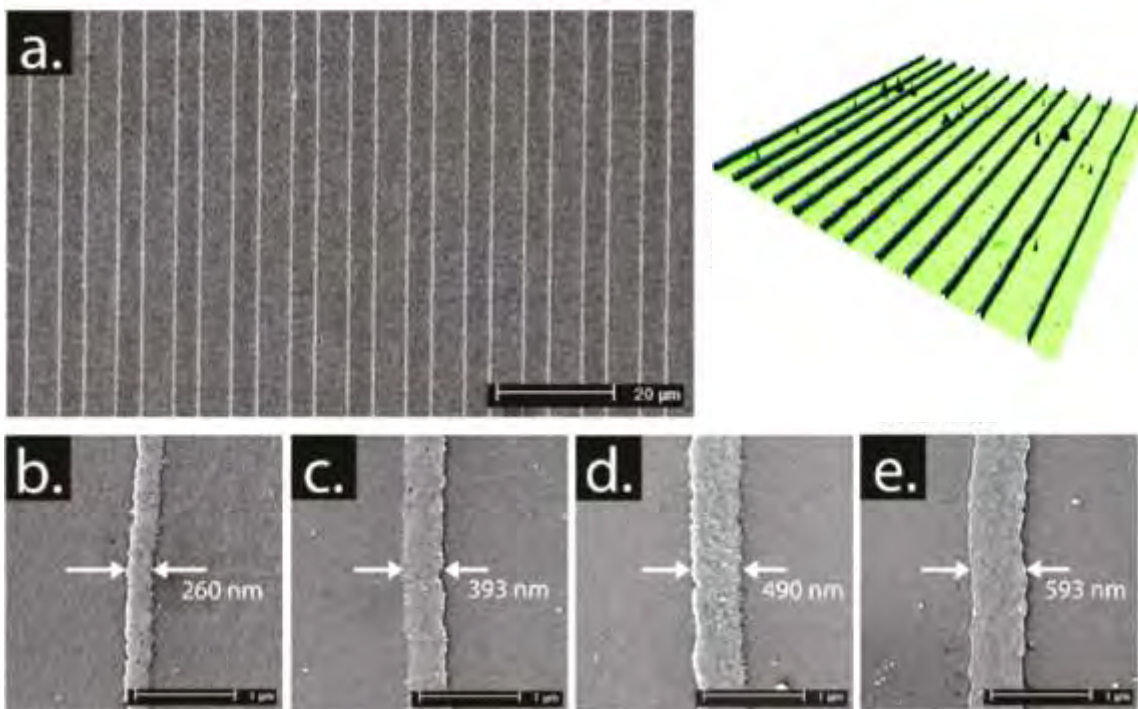
Gas Sensor Based on Metal-Insulator Transition in VO₂ Nanowire Thermistor, E. Strelcov *et al*, Nano Lett., 9 (2009) 2322-





酸化物ナノバッテリー

*Mesoporous Manganese Oxide Nanowires
for High-Capacity, High-Rate, Hybrid Electrical
Energy Storage,* Wenbo Yan et al, ACS Nano 5(2011) 8275–8287



まとめ：機能性材料による新たな価値の創造

【機能性酸化物】

- 省資源性：O, Fe, Cu, Zn, Ti, etc
- 大気安定性、環境調和性、高度製錬技術不要 (Low-CO₂)
- 豊富な機能性：半導体、透明伝導体、強磁性、強誘電体・絶縁体、超巨大磁気抵抗、高温超伝導
- (電子) 相転移のとその利用：センサ・メモリ
 - 環境調和ナノエレクトロニクス：V酸化物
 - 環境調和 ナノスピントロニクス：Fe酸化物
- 酸化物3Dナノ構造
 - 感受率 dR/dT , dR/dH , dR/dE の飛躍的向上
 - 微細限界への挑戦 50nm -> sub-10nm