



2021年11月24日 (オンライン)

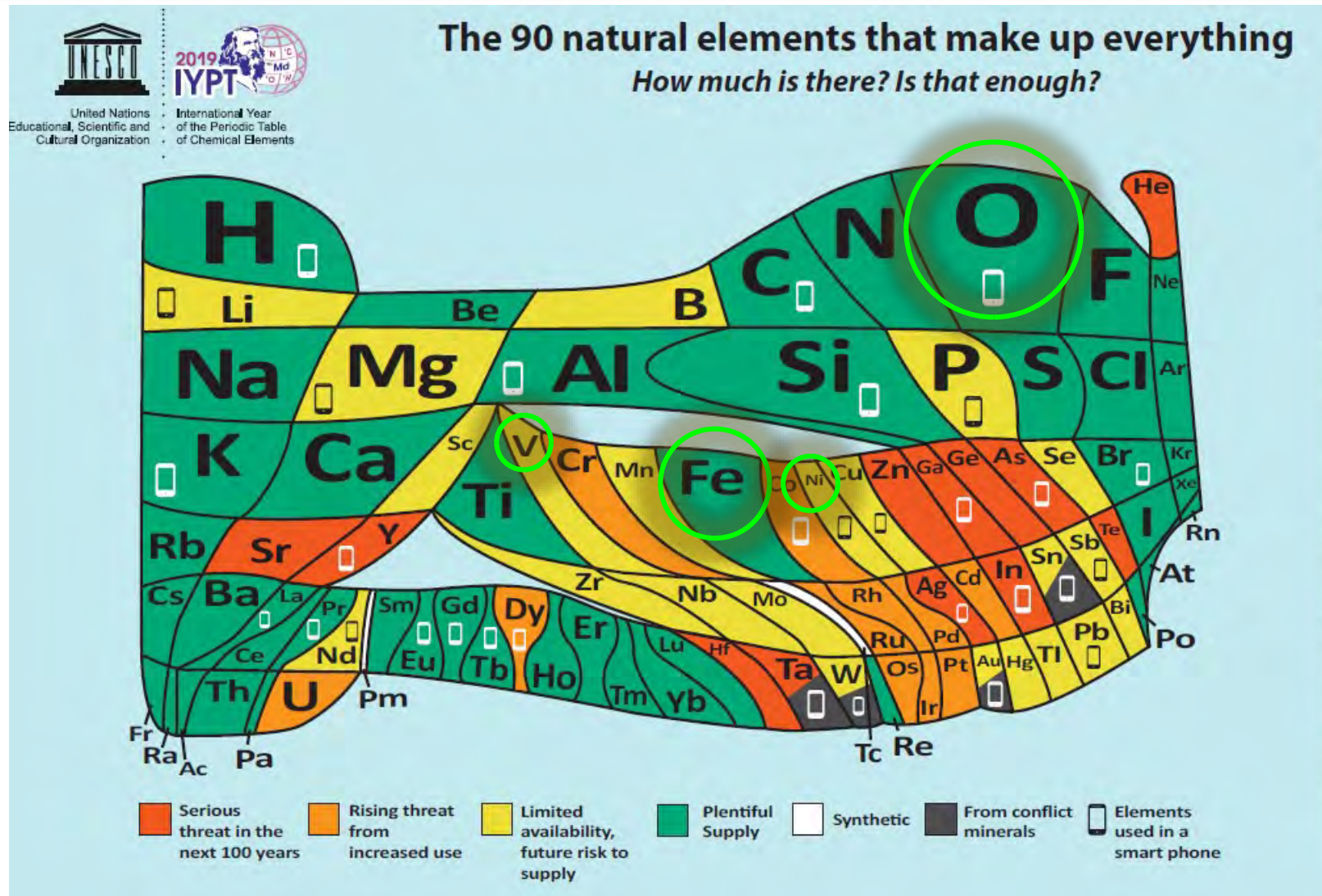
環境低負荷金属酸化物の ミクロ立体構造制御による 機能増大とデバイス応用



大阪大学 産業科学研究所

服部 梓

Azusa N. HATTORI

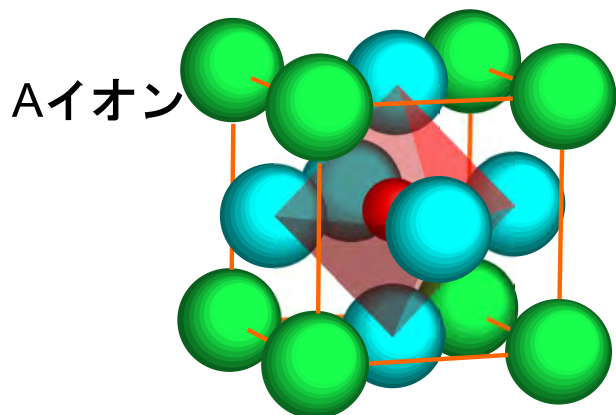


- 高いクラーク数の元素で構成
- 大気中で状態が変わらない(劣化・腐食しにくい)



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

焦電体

半導体

圧電体

強磁性体

(完全スピン偏極)

超巨大磁気抵抗

高温超伝導体

反強磁性

導電体

メモリ

(DRAM, FRAM, RRAM)

磁気記録

磁気ヘッド

ジョセフソン
接合

圧電素子

インターコネクタ

ボロメータ

赤外線センサ

ガス分子センサ

不揮発性
メモリ

(MRAM)

電極

SQUID
磁束計



Mott絶縁体

強い電子相関

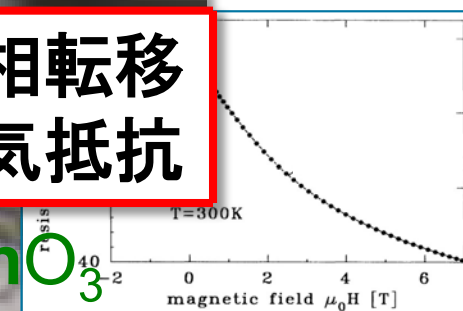
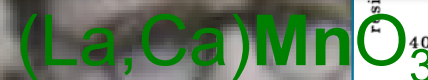
電子“液体”

絶縁体

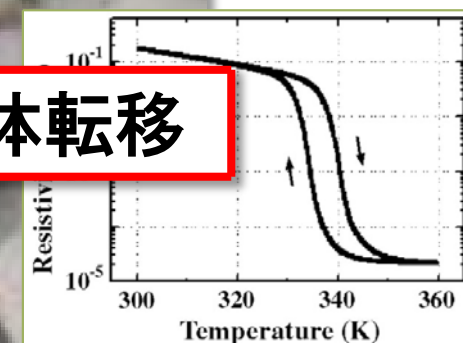


- バルク単結晶への元素置換
- 温度・磁場印加による研究

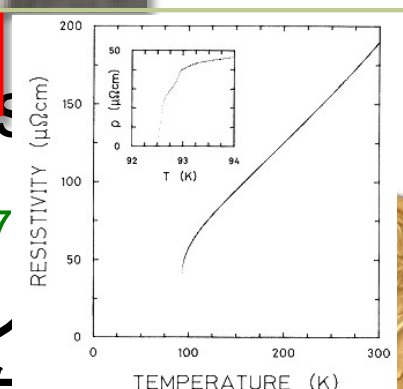
高温強磁性相転移
・ 超巨大磁気抵抗



金属・絶縁体転移



高温超伝導



1977年ノーベル
受賞理由: 磁性体と無秩序系の
電子構造の理論的研究



3d遷移

Aイオン

Pe

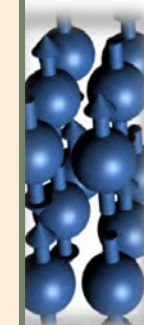
2021デバイスとシステムの国際ロードマップ (IRDS Load Map)

Emerging Materials for non-spin beyond-CMOS

Application/Need	Emerging Material or Process Solutions	Potential Advantages	Challenges/Status
Negative gate capacitance FET	HfO ₂ doped with Zr, Al, Si, SrTiO ₃ :STO, Pb(x)Zr(1-x)TiO ₃ :PZT [1-5]	Step up voltage transformer leading to subthreshold swing lower than 60 mV/dec for an otherwise conventional MOSFET. Potential for integrating memory with logic and for non-von Neumann architectures.	Reduction of hysteresis while maintaining steep SS behavior. Reduction of interface states. Further understanding of the mechanism. Optimizing materials properties for scaled technology nodes.
	VO ₂ , SmNiO ₃ , SrTiO ₃ ...	al for zero off-state e and zero subthreshold. Inherently ambipolar. temperature response. Potential for BEOL integration	Further development of refractory metals to minimize wear, stiction, materials transfer, and surface oxidation.
Mott FET	VO ₂ , SmNiO ₃ , SrTiO ₃ , La1-xSrx MnO ₃ [11-13]	Steep subthreshold swing with low off current. Potential for non-von Neumann architectures.	Understanding phase transition mechanisms. Achieving bulk electronic phase transition. Improve material growth to achieve low defect density and high carrier mobility. Improve gate oxide and interface.

存
I)

OFF



電子結晶
絶縁体)

電子・スピン
(強相関電子系)

Temperature (K)

金属-絶縁体転移

Metal-Insulator transition (MIT)

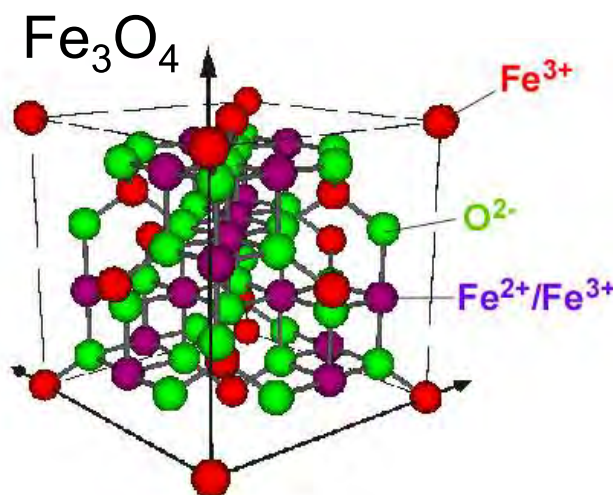
電気伝導
磁気

状態が劇的に変化

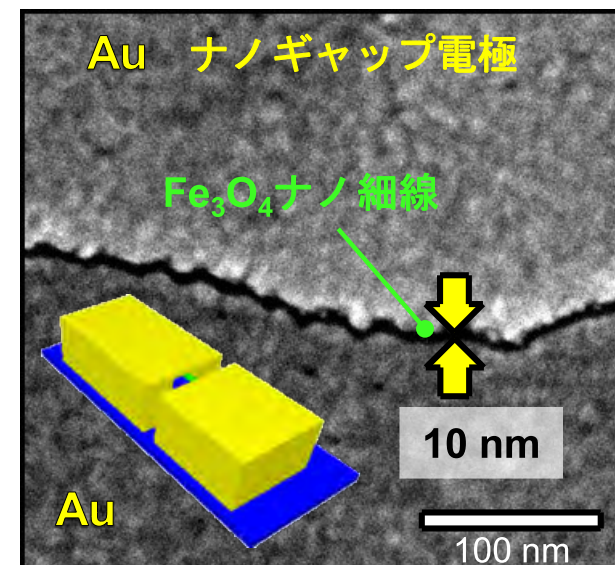
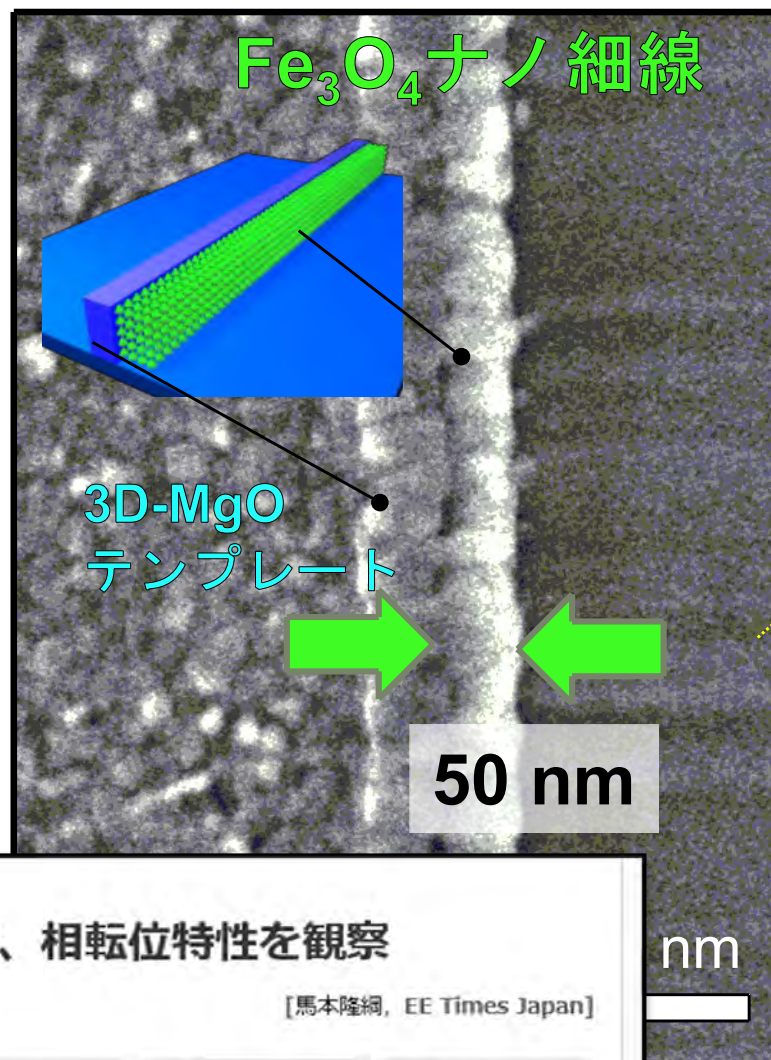


Fe₃O₄立体的ナノ構造でのフェルベーク転移

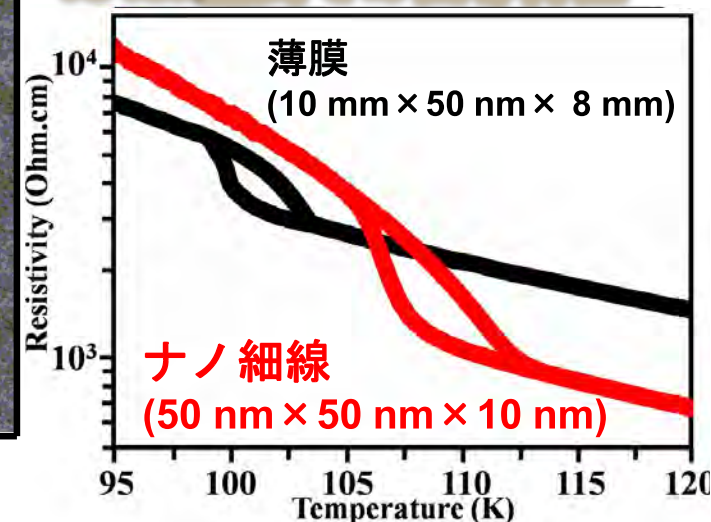
6



マグネタイトは古代ギリシア時代から既に知られており、磁石(magnet)の語源になった物質。スピントロニクス応用などの



10 nm空間での伝導特性



阪大らが通説を覆す：

ナノ構造体のマグネタイトで、相転位特性を観察

2019年07月19日 09時30分 公開

[馬本隆綱, EE Times Japan]

印刷する

クリップする

6

Share

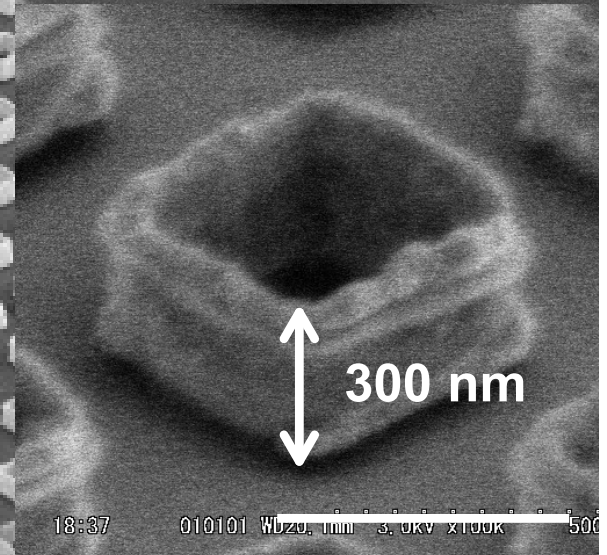
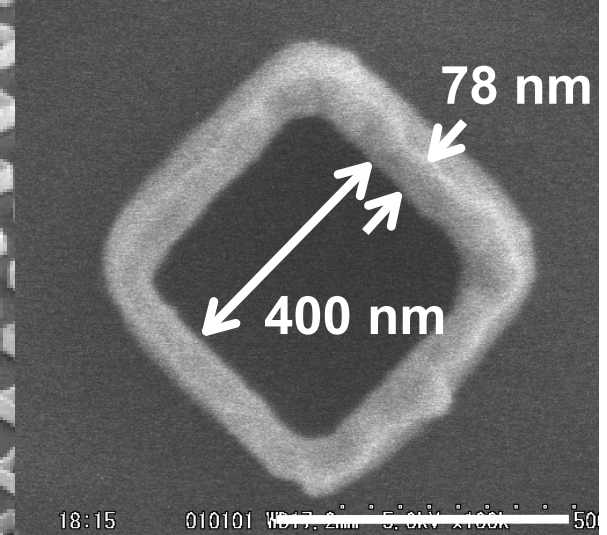
B! 0

3次元ナノテンプレートPLD法で高品質を実現

ナノサイズの金の箱

ナノサイズ化→機能向上

- 1 埋もれている特性を引き出す
- 2 反応/効果の集中
- 3 高集積化



10 μm

SE

22:51

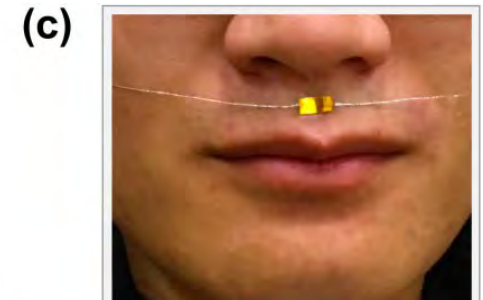
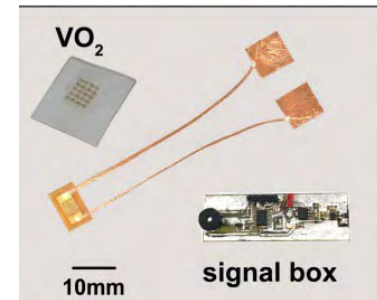
010101 WD24.1mm 5.0kV x5.0k

10 μm

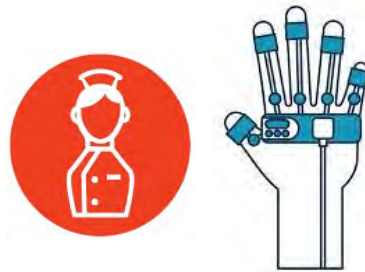


1. ボロメーター

焦電効果



F. Liao *et al.*, J. Breath Res., (2017), 11, 036002.

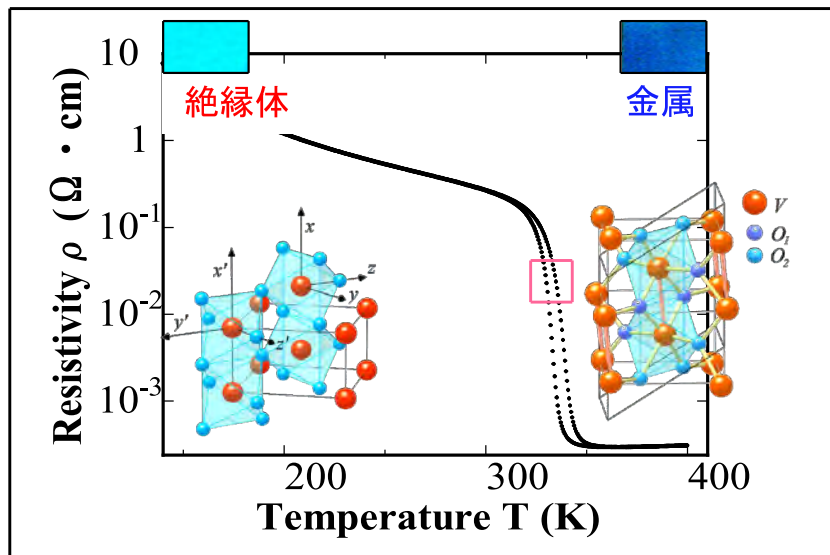


環境計測、医療・バイオ計測、
温度分布計測、排ガスモニタ

2. プロトンレジスタ

プロトエレクトロニクス/水素貯蔵



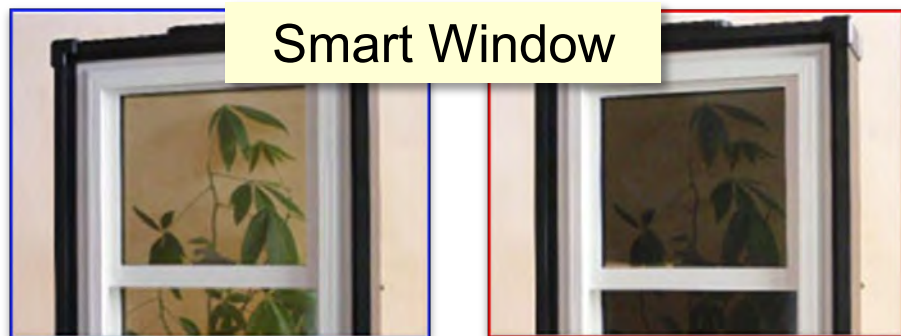


温度変化(赤外線吸収)



巨大な電気抵抗変化

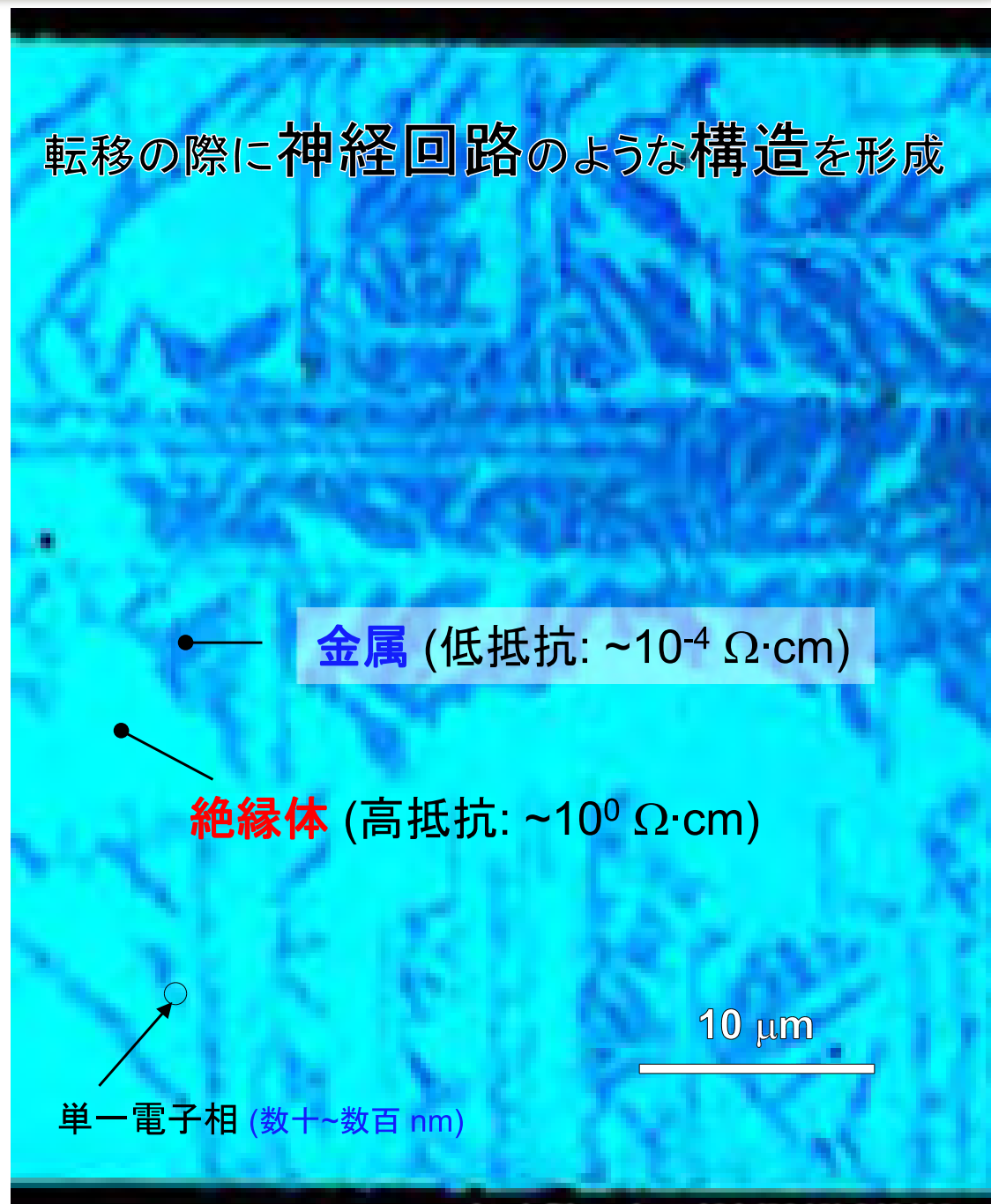
低温: 絶縁体(透明-光透過性)



Smart Window

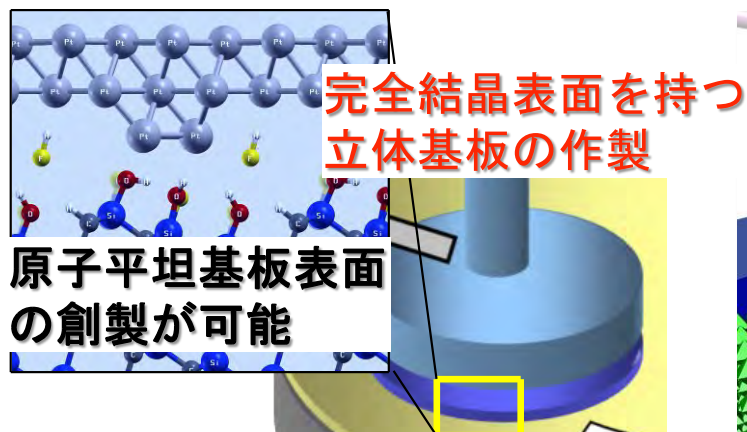
高温: 金属(灰黒色-光遮光性)

転移の際に神経回路のような構造を形成



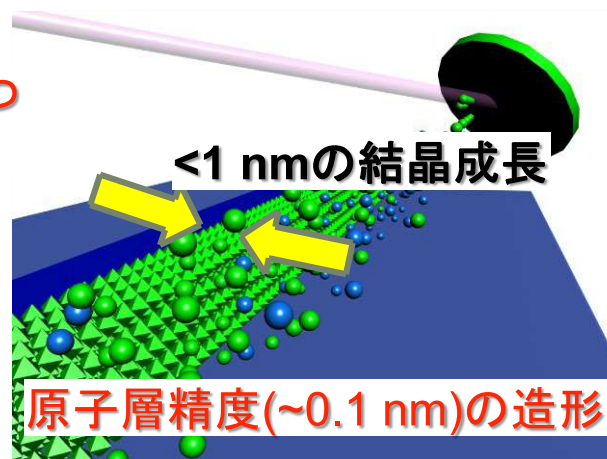


触媒表面基準エッチング法



A. Isohashi *et al.*, Appl. Phys. Lett.,
110, 201601 (2017)

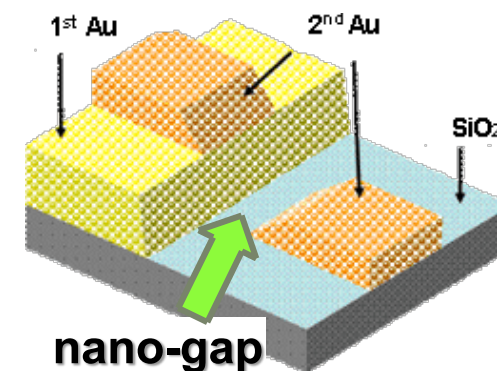
3DナノテンプレートPLD法



A. N. Hattori *et al.*, Appl. Phys.
Express 7, 045201 (2014)

ナノgap電極創製技術

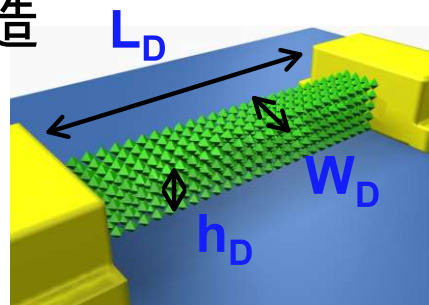
1-10 nm間隙を持つ電極作製



A. N. Hattori *et al.*, Nano Lett.
19, 5003 (2019)

位置・サイズ・形状をnm精度で
制御した3次元ナノ構造体創製を実現

デバイス構造

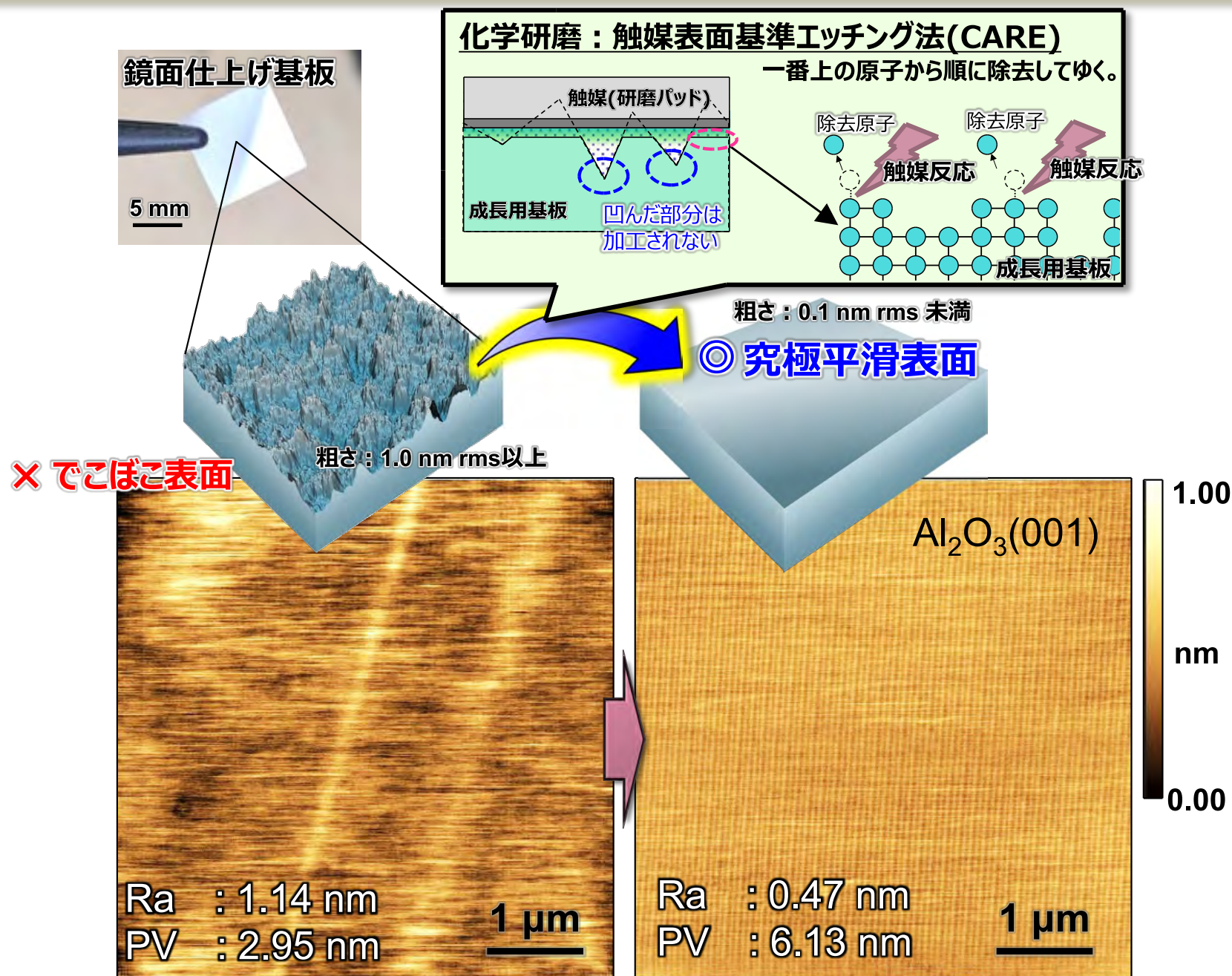


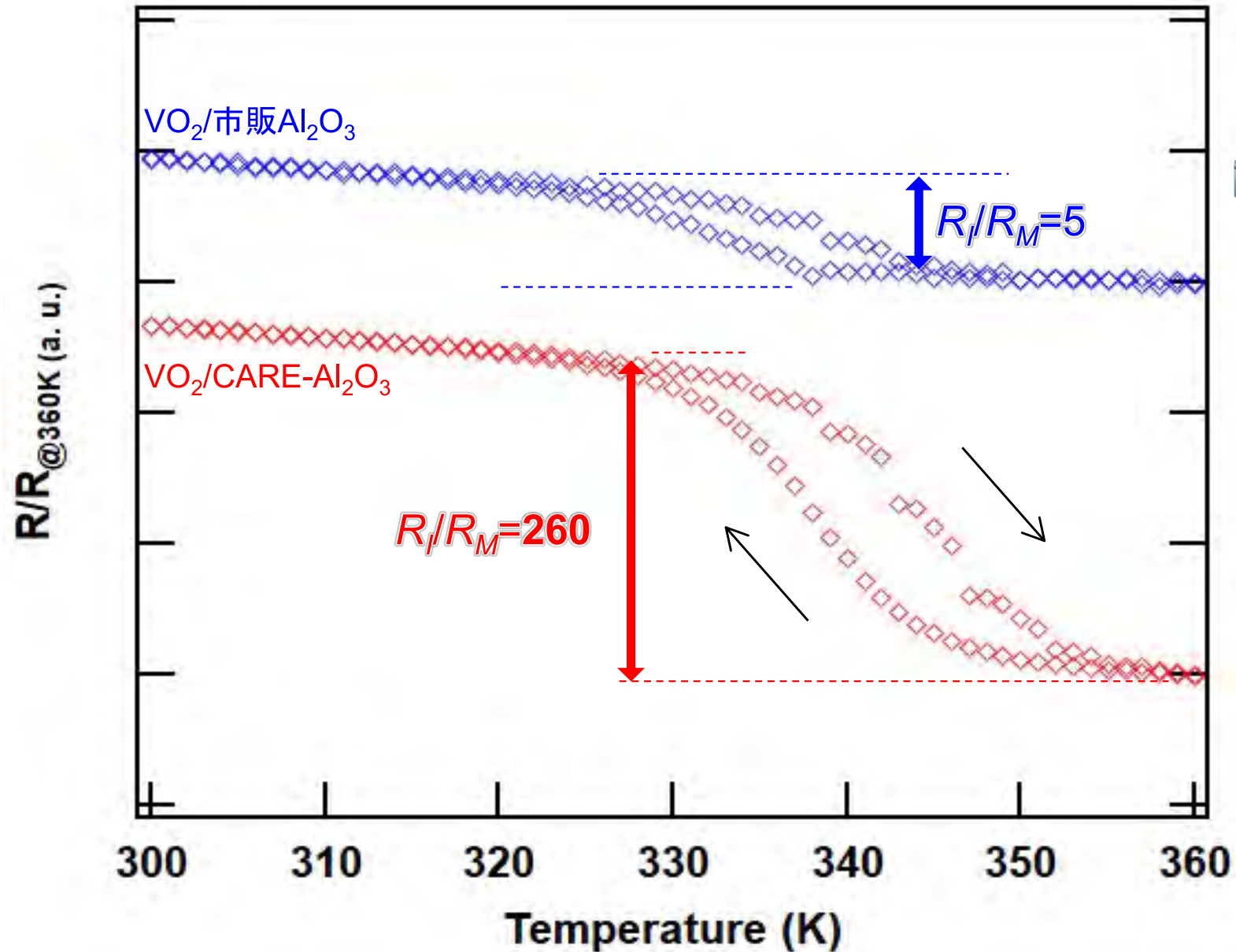
デバイスサイズ

W_D = 成長厚さ(a few nm)

L_D = 電極間距離(10 nm)

h_D = テンプレート高さ(10 nm)





金属絶縁体相転移時の抵抗変化比が向上 (約50倍)

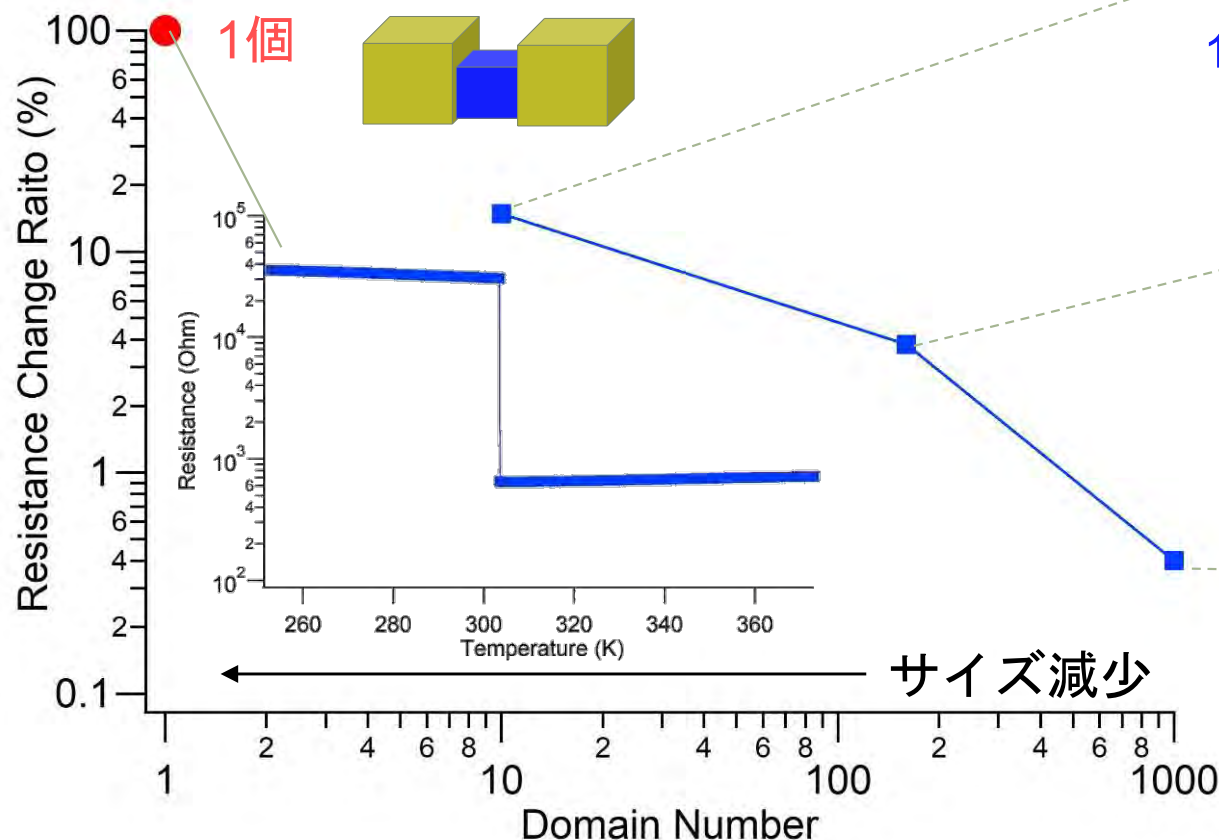


VO₂

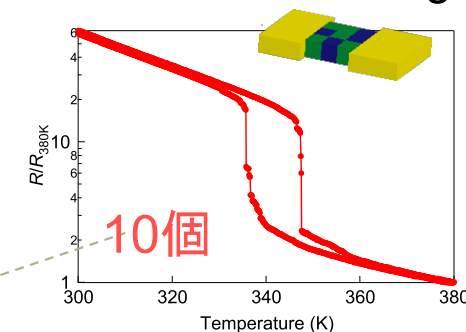
単一電子相の一次相転移
を確実に取り出せる。

原理的な最高値!

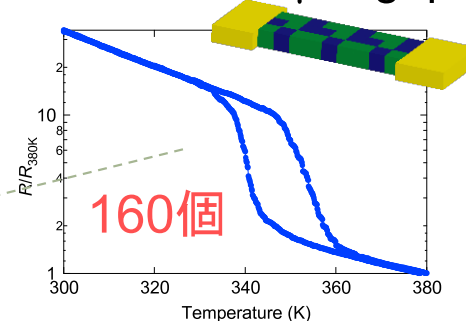
Nw + 20 nm-gap



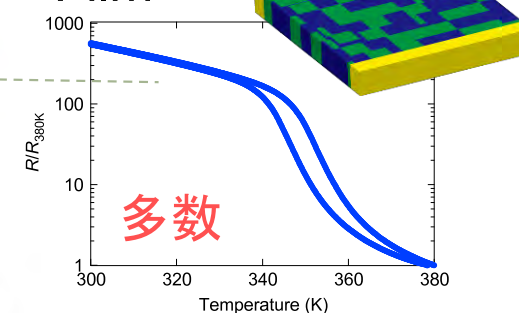
100 nm Nw + 150 nm gap



100 nm Nw + 2 μm gap



Film



試料サイズ/形状で
応答性を変調させられる。

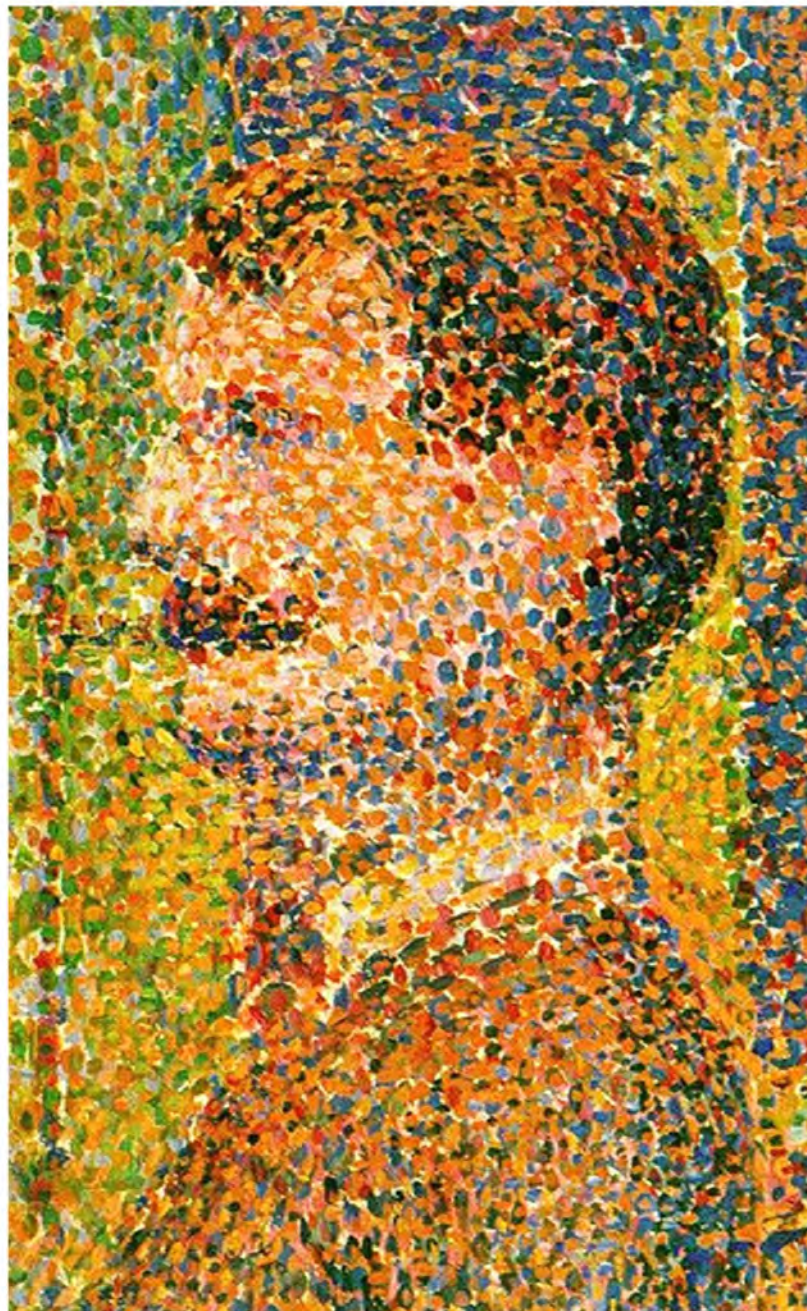
S. Tsubota, A. N. Hattori *et al.*, Appl. Phys. Express, **10** (2017) 115001
A. N. Hattori *et al.*, Crystals, **10** (2020) 631

「グランド・ジャット島の日曜日の午後」

14



ジョルジュ・スーラ 作
シカゴ美術館 蔵



強相関電子系金属酸化物
金属/絶縁体電子相

強誘電体
ドメイン構造 (常誘電/強誘電)

超伝導体
超伝導/常伝導相

層状結晶
電荷密度波/スピン密度波相



複雑な挙動を制御して扱うためには

人の場合

個性たっぷりの大人数



代表的な数人を抽出し制御

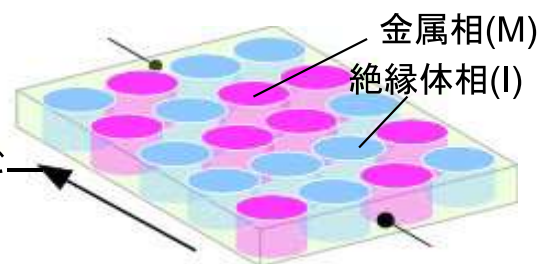
優秀な人を選別



金属酸化物

薄膜: 多数のスイッチ

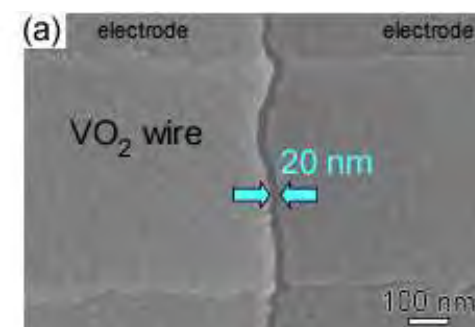
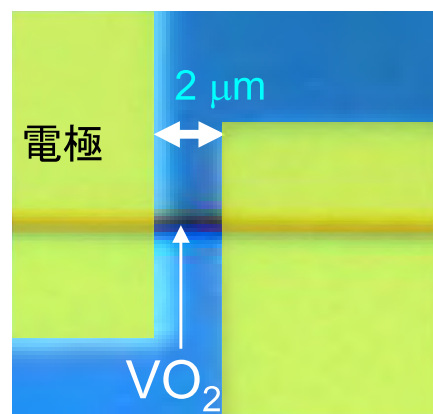
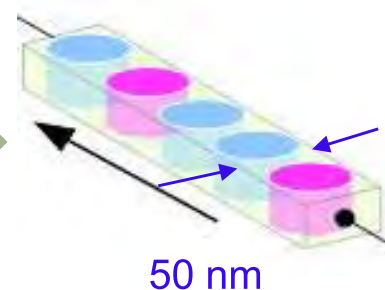
- ⊖ 緩慢な応答
- ⊖ 複雑な挙動
- ⊖ 高消費エネルギー

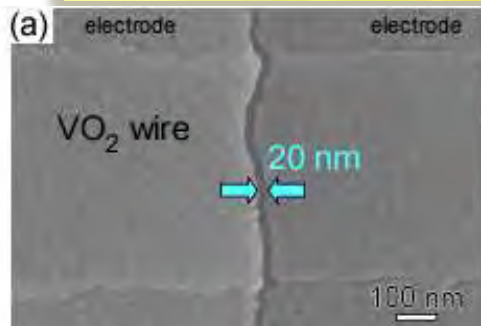


ナノ構造化

ナノ細線: 数個のスイッチ

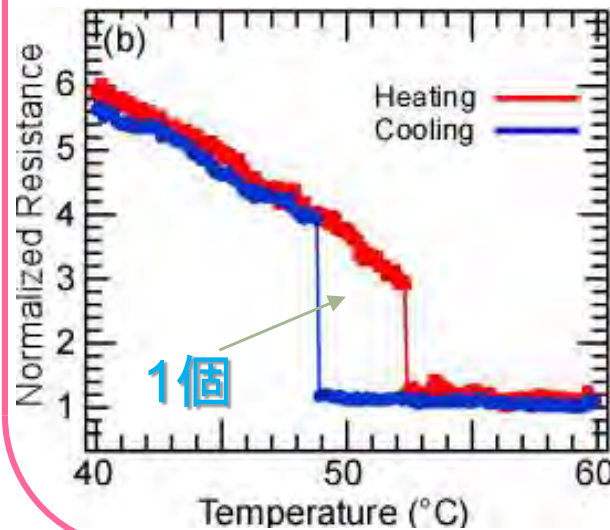
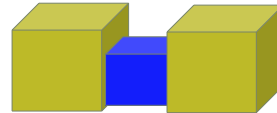
- 😊 急峻な応答
- 😊 単純な挙動
- 😊 低消費エネルギー



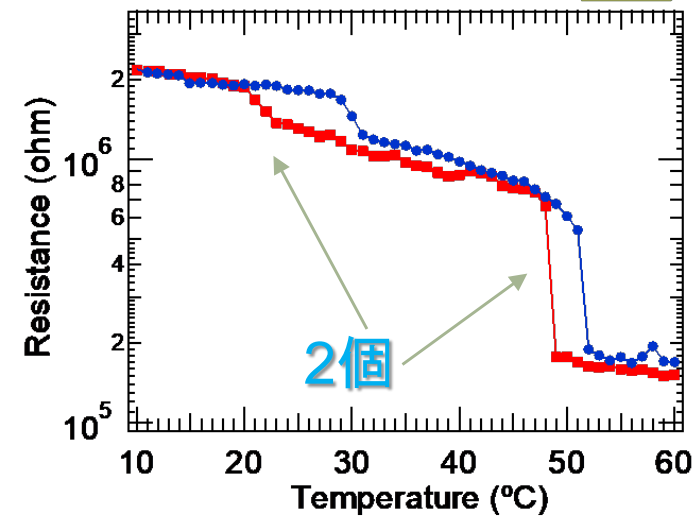
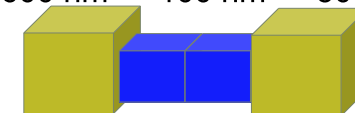


VO₂ナノ細線での立体ナノ空間閉じ込め

600 nm × 20 nm × 50 nm



600 nm × 100 nm × 50 nm



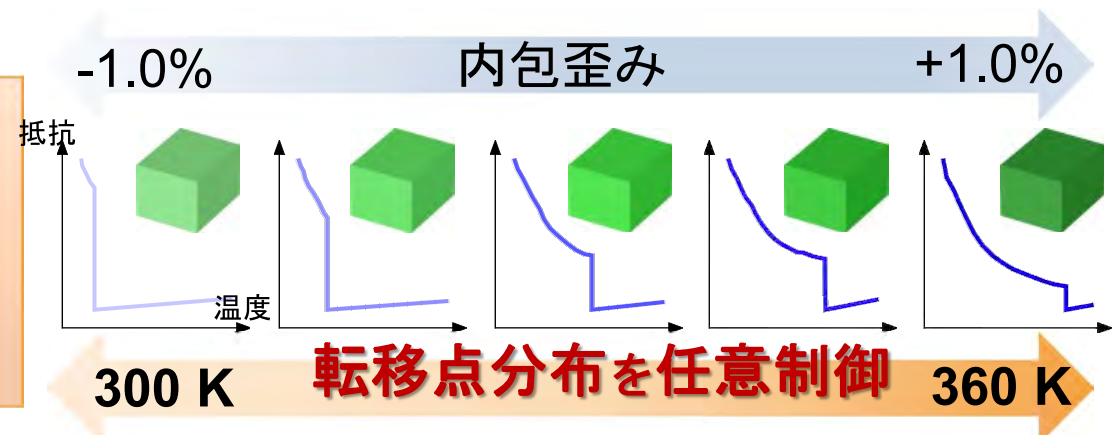
A. N. Hattori *et al.*, Crystals, **10** (2020) 631

*抵抗変化の急峻さ

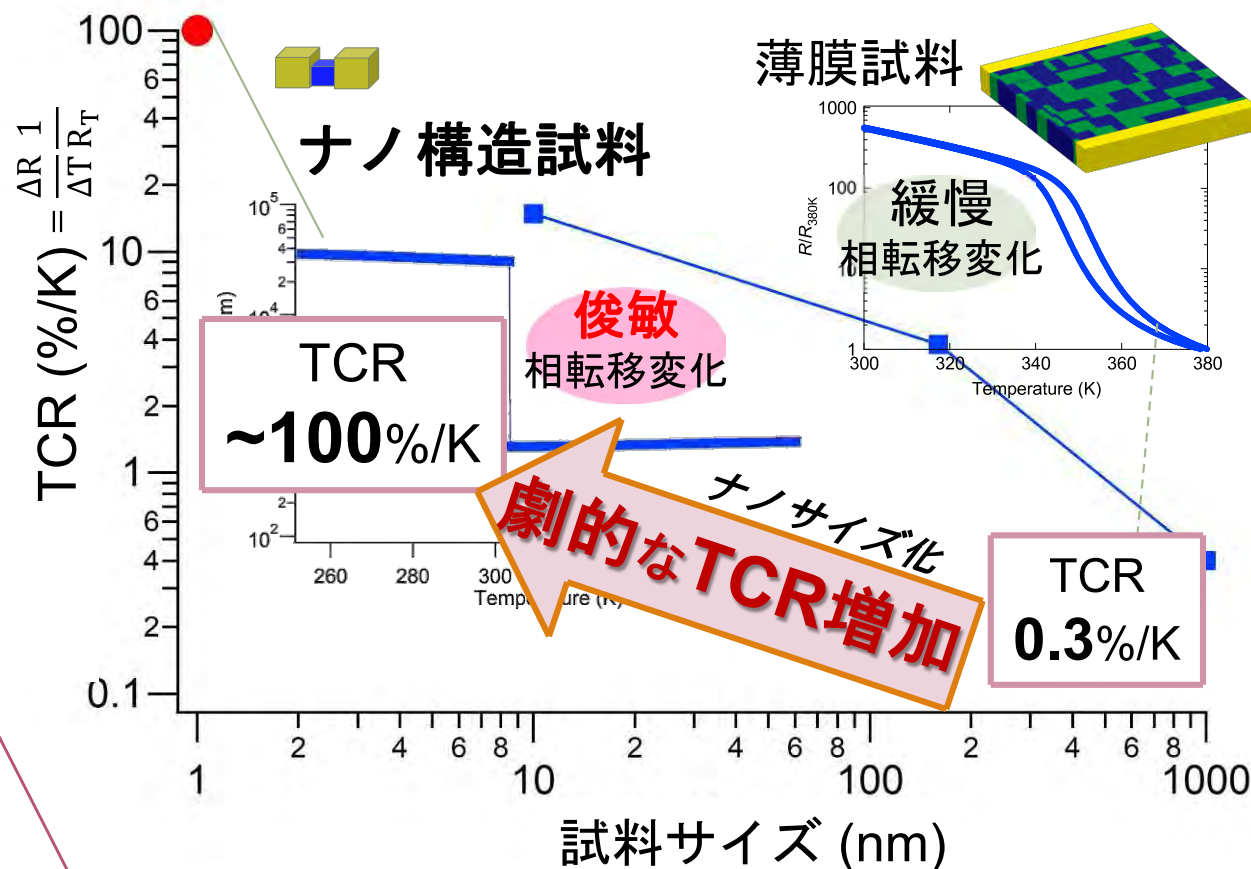
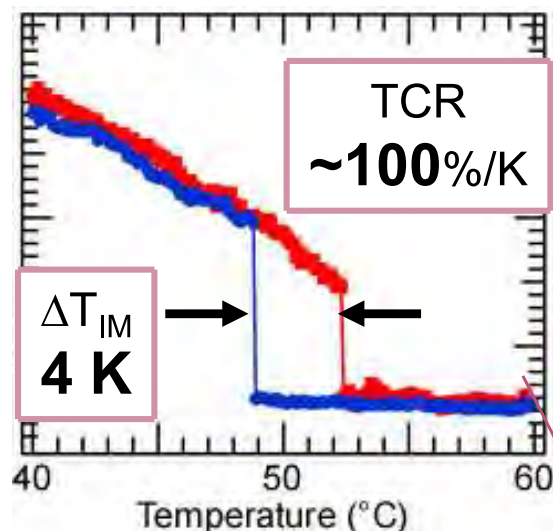
TCR: Temperature Coefficient of Resistance

*抵抗変化の起こる回数と温度

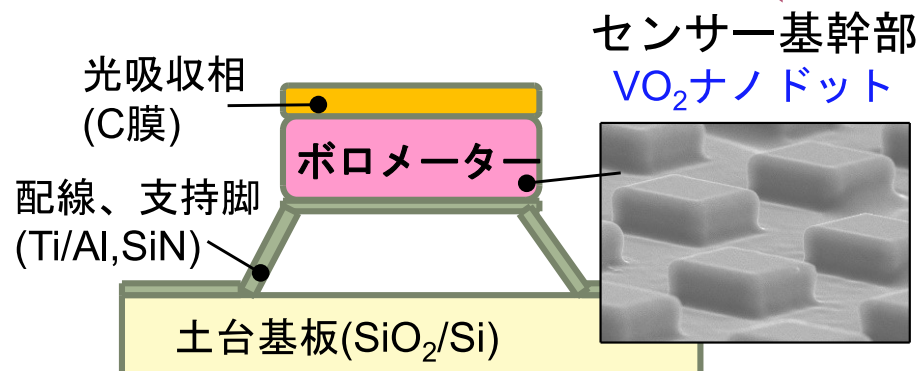
転移温度: T_{IM}



R. Li, A. N. Hattori *et al.*, *in-preparation*.



小型高感度マルチガスセンサ



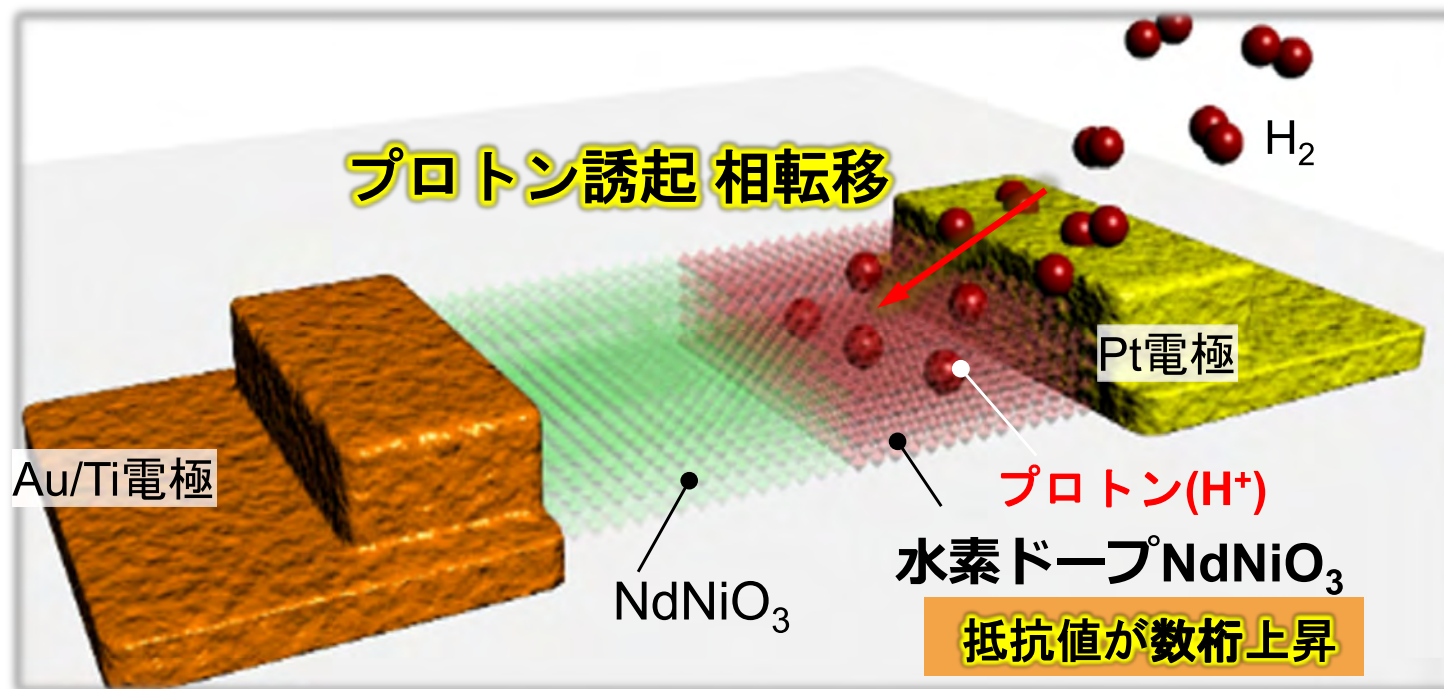
3次元ナノ構造体のサイズと形状の人為的コントロール



2. プロトンレジスタ

プロトエレクトロニクス/水素貯蔵

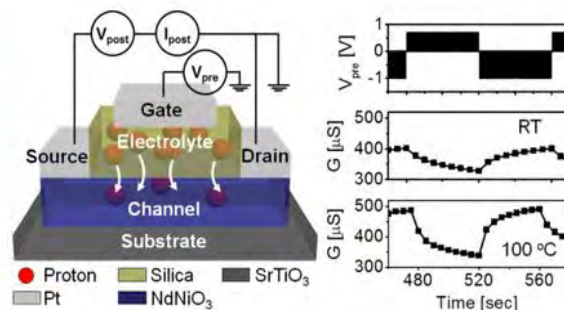
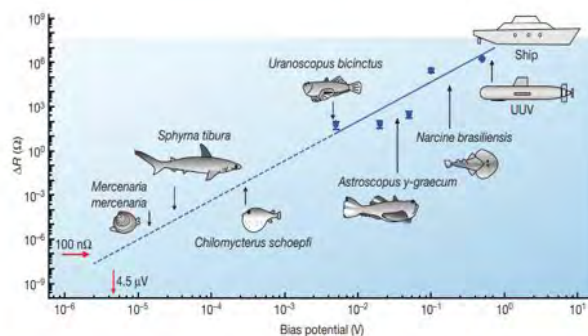
NdNiO_3





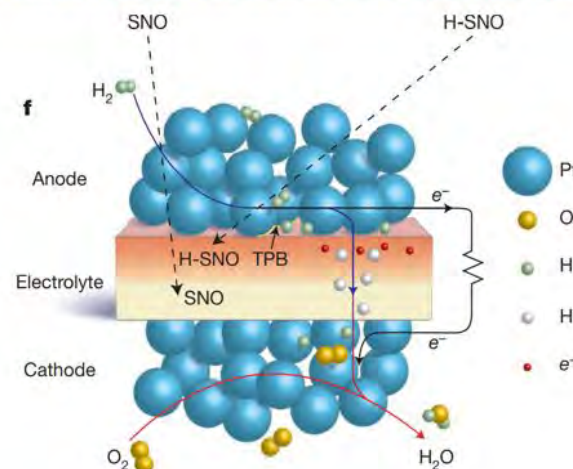
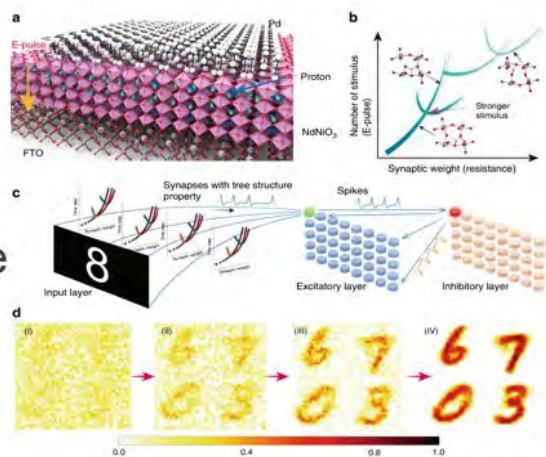
地球上で最も軽く、最も多く存在する原子

Bio-Sensor



Synaptic Transistor

Neural Tree

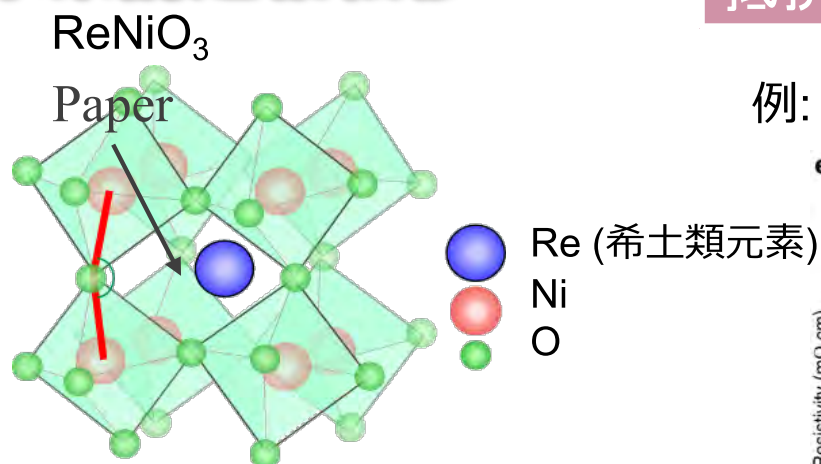


Fuel Cells



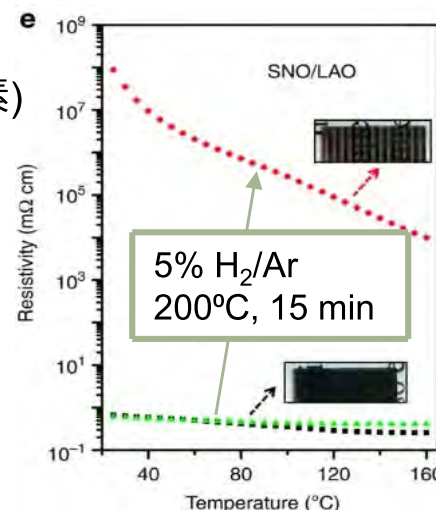
水素誘起相転移

抵抗値の変化: $10^1\text{-}10^8$ 倍



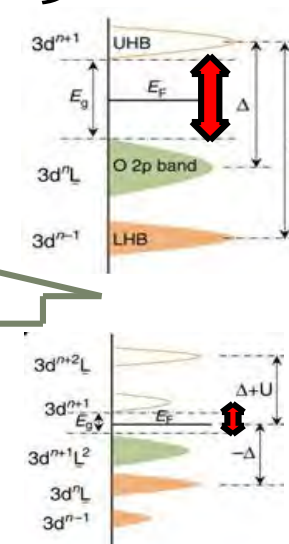
ペロブスカイト構造

例: SmNiO_3 (SNO)へのプロトンドーピング



E_g : 大
絶縁体

E_g : 小
金属



Nat. Commun. **5** (2014) 4860.

例: NdNiO_3 (NNO)へのプロトンドーピング



NNO ($5 \times 10\text{ mm}^2$)



水素ドーピングNNO-1



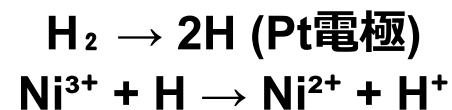
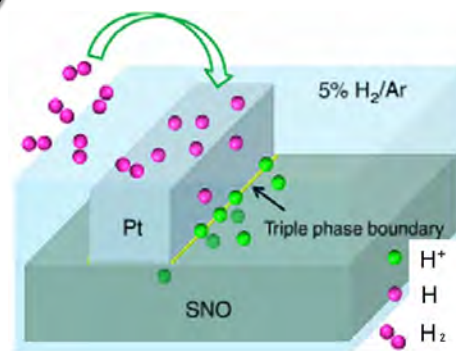
水素ドーピングNNO-2

色の変化: 黒→透明



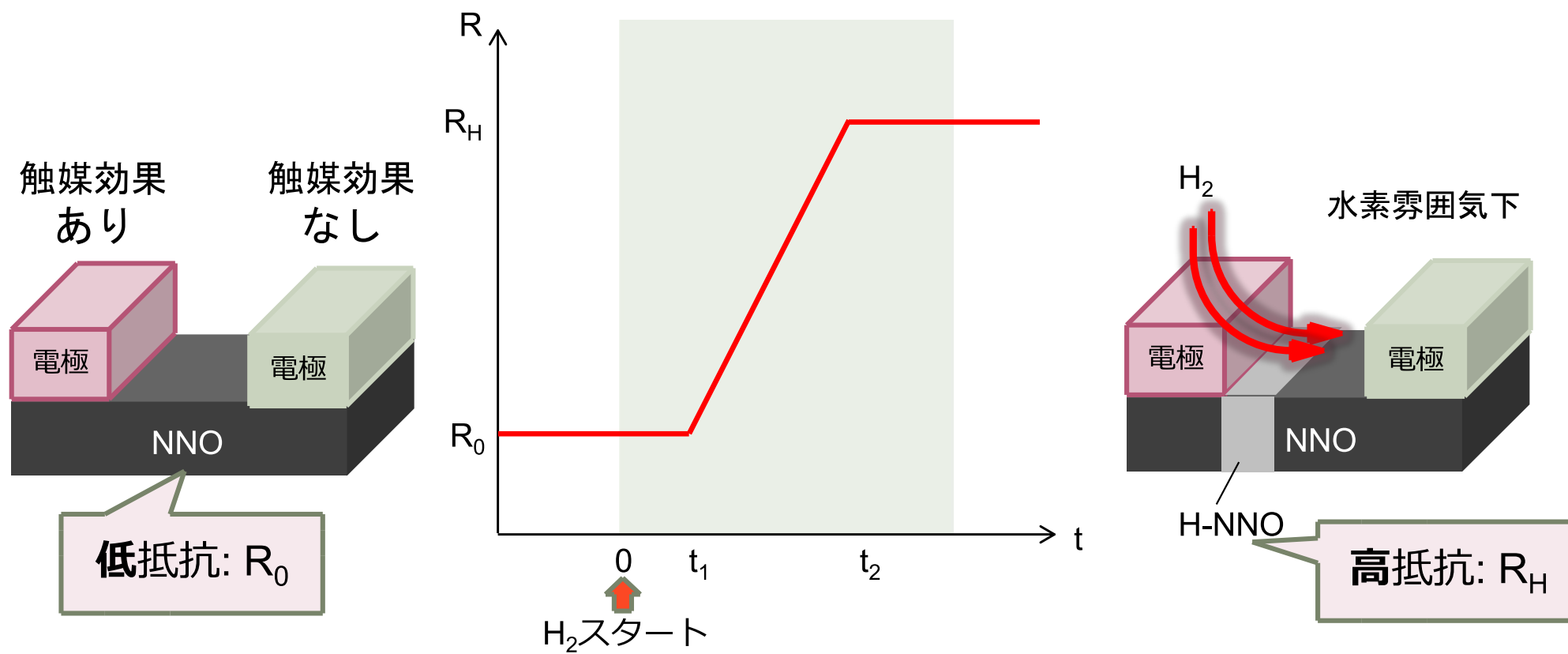
触媒効果を利用した水素ドーピング

Pt接触部分の水素とNiイオンの反応



Nat. Commun. **5** (2014) 4860.

水素雰囲気下での抵抗スイッチング



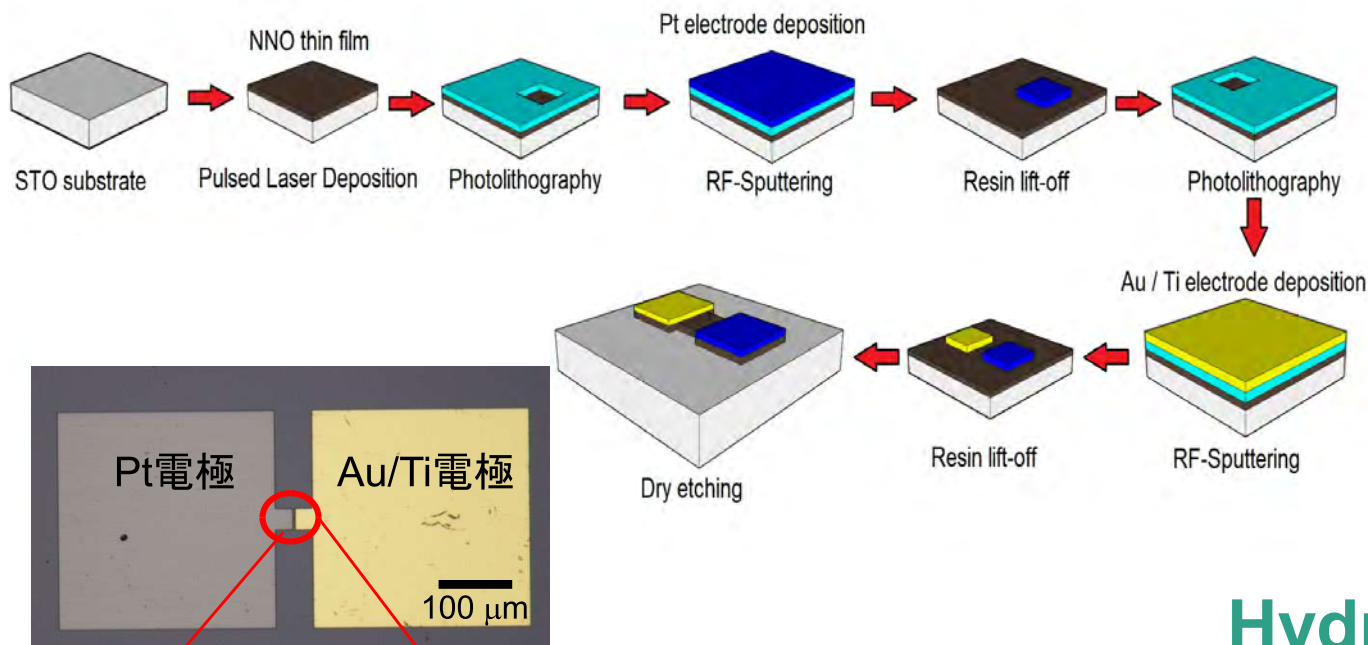
非対称電極構造: プロトンレジスター構造

22

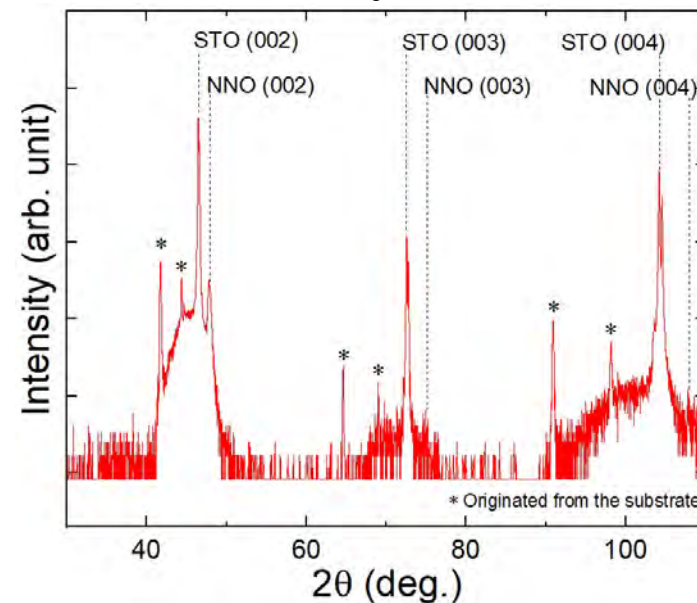


Device fabrication

PLD (ArF, $\lambda=193$ nm): $P_{\text{base}} = 10^{-6}$ Pa, $P_{\text{O}_2} = 30$ Pa, $T = 650^\circ\text{C}$, $f = 3$ Hz, $E = 90$ mJ

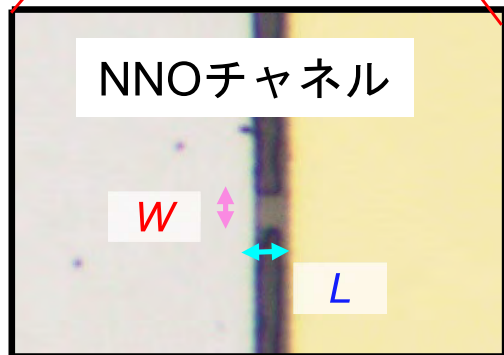
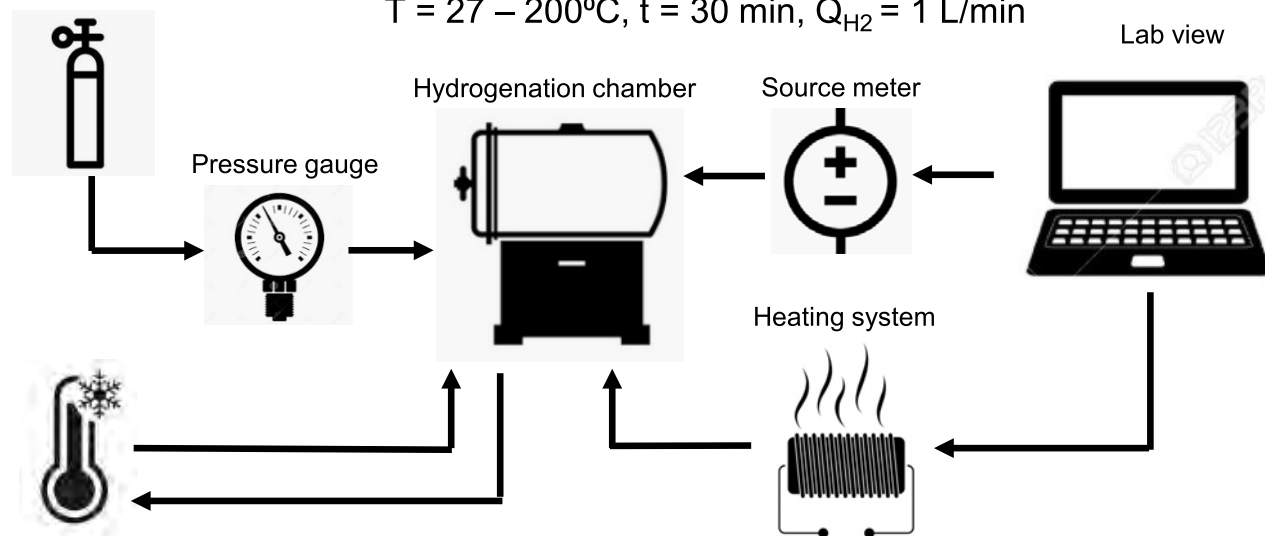


XRD of NdNiO₃ (NNO) thin film



Hydrogenation

$T = 27 - 200^\circ\text{C}$, $t = 30$ min, $Q_{\text{H}_2} = 1$ L/min

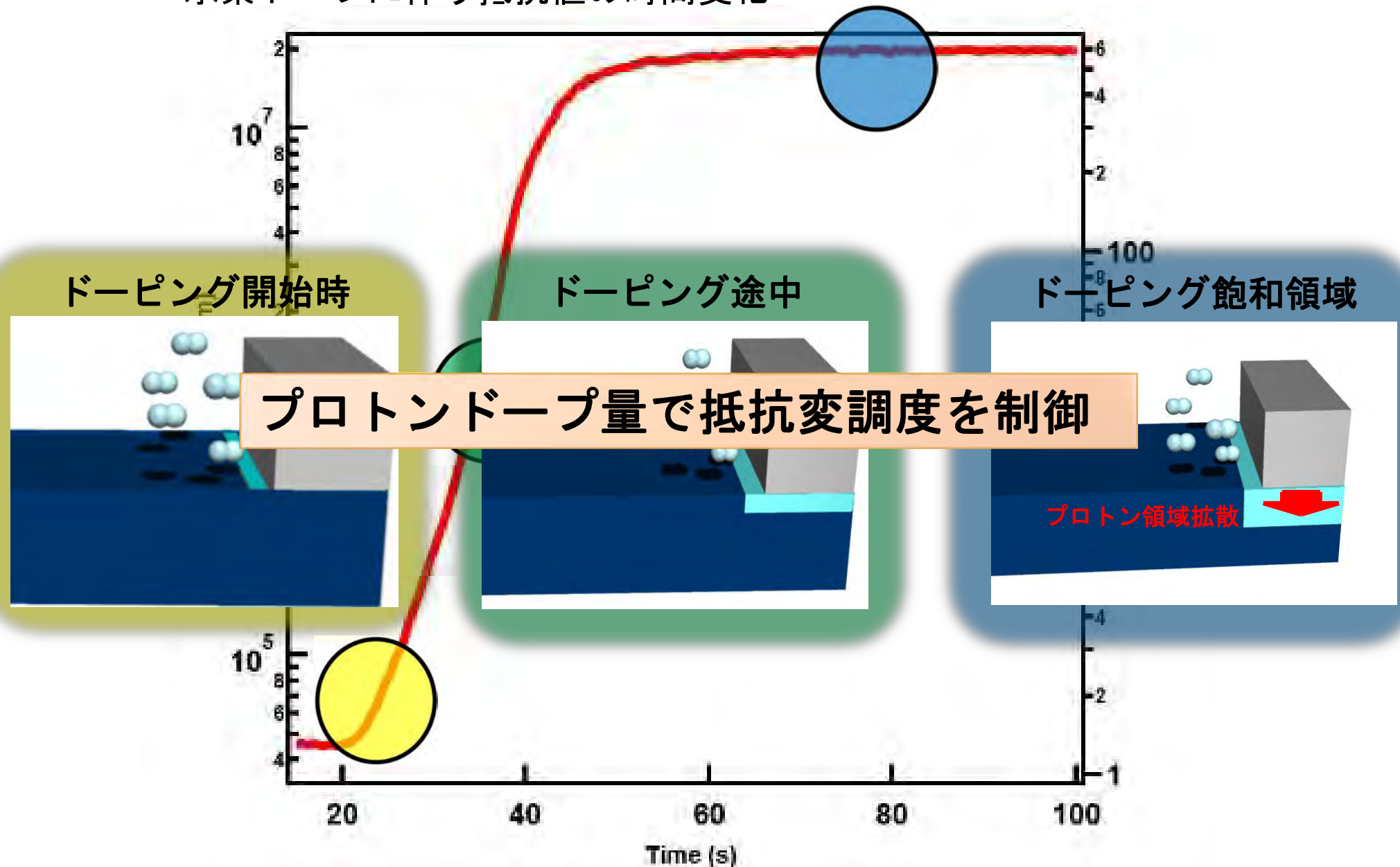


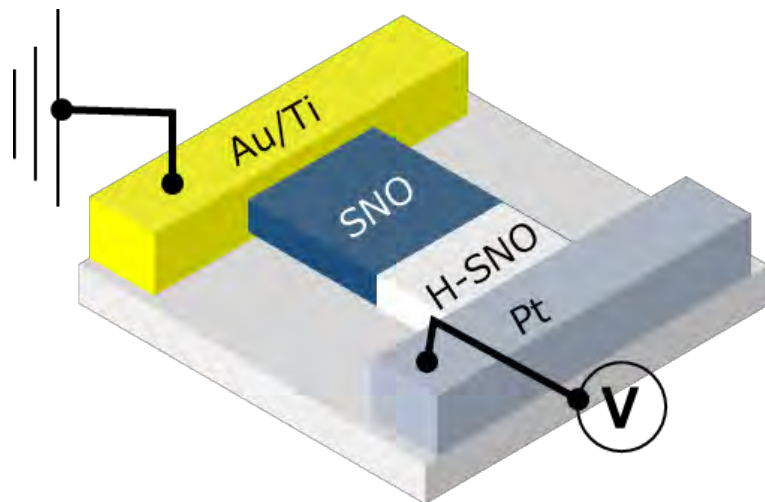
プロトンドーピングによる抵抗変調

23

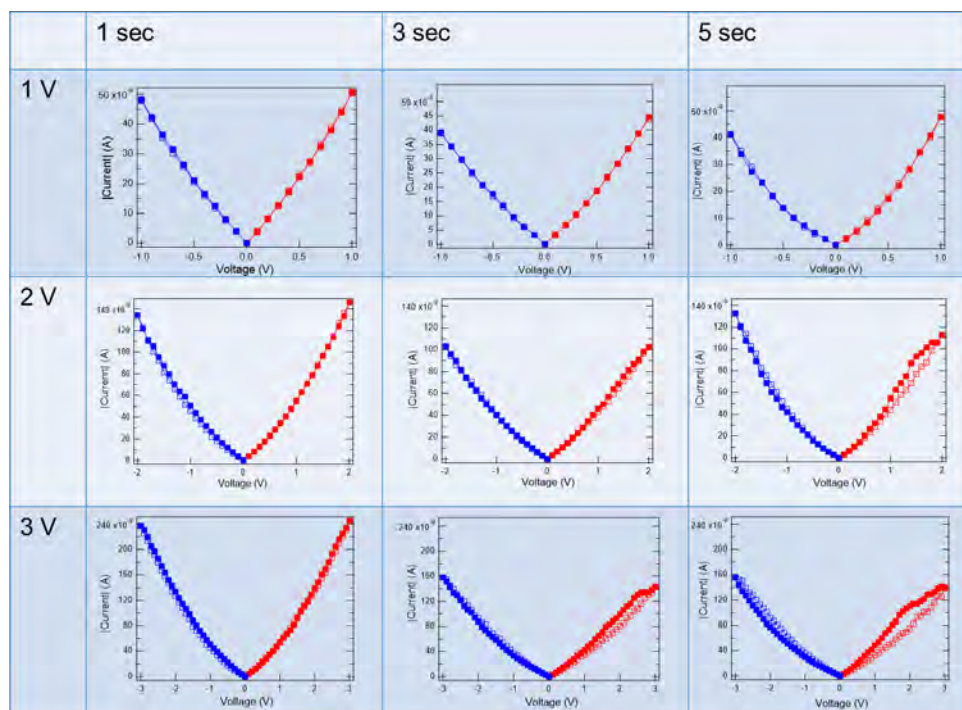


水素ドーピングに伴う抵抗値の時間変化





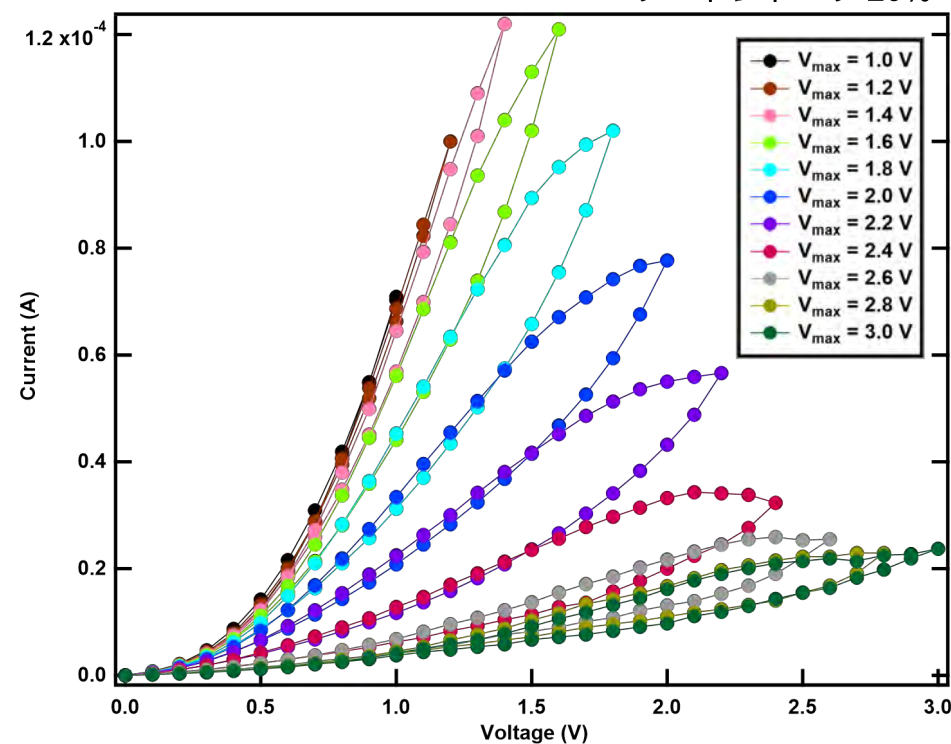
電圧時間依存のメモリ効果

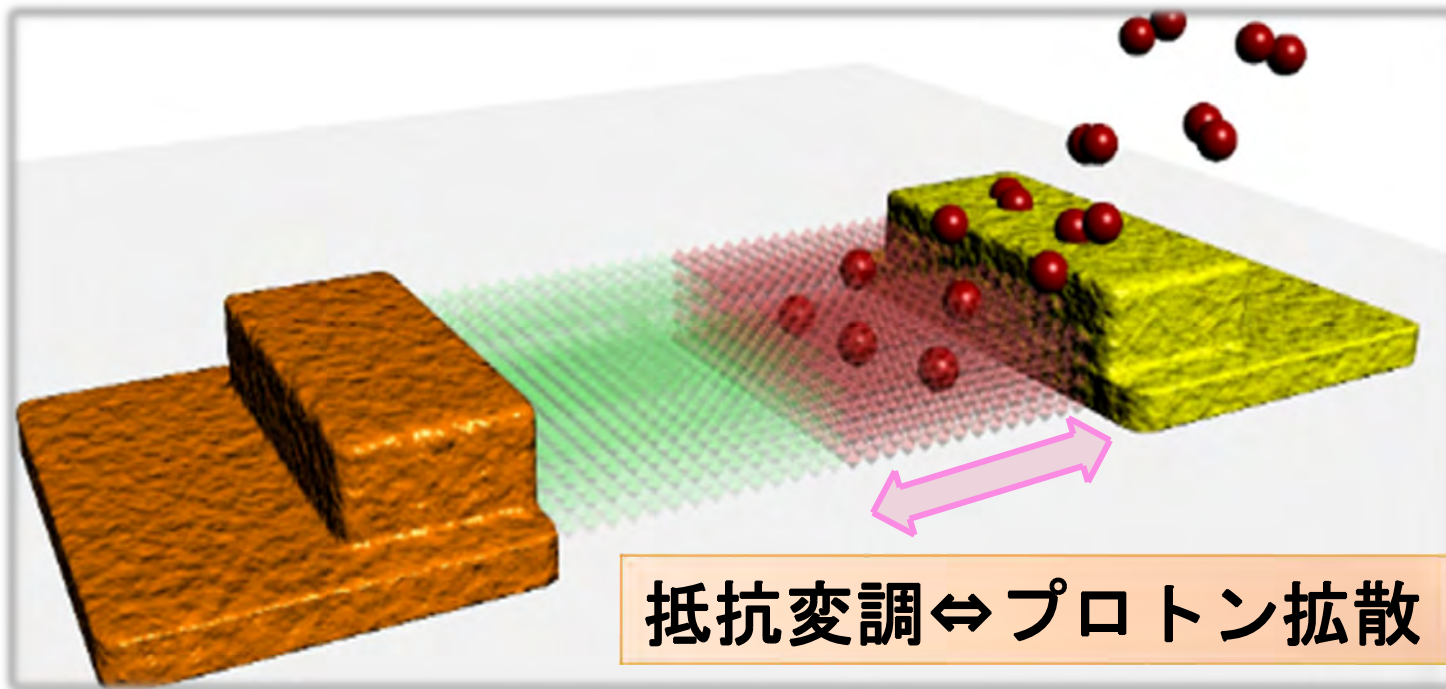


電圧履歴依存のメモリ効果

チャンネルサイズ : 5 μm
印加時間: 1 s

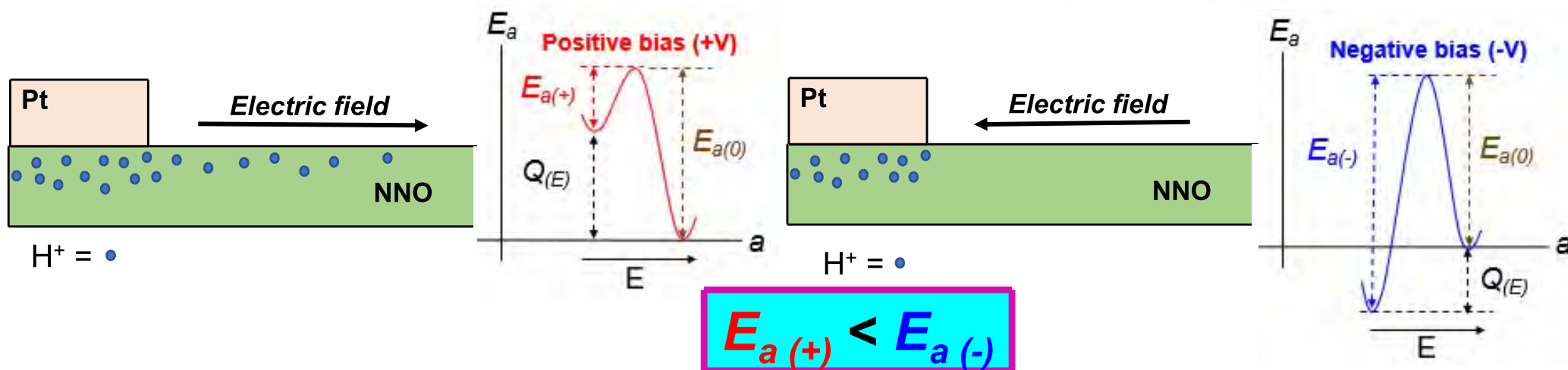
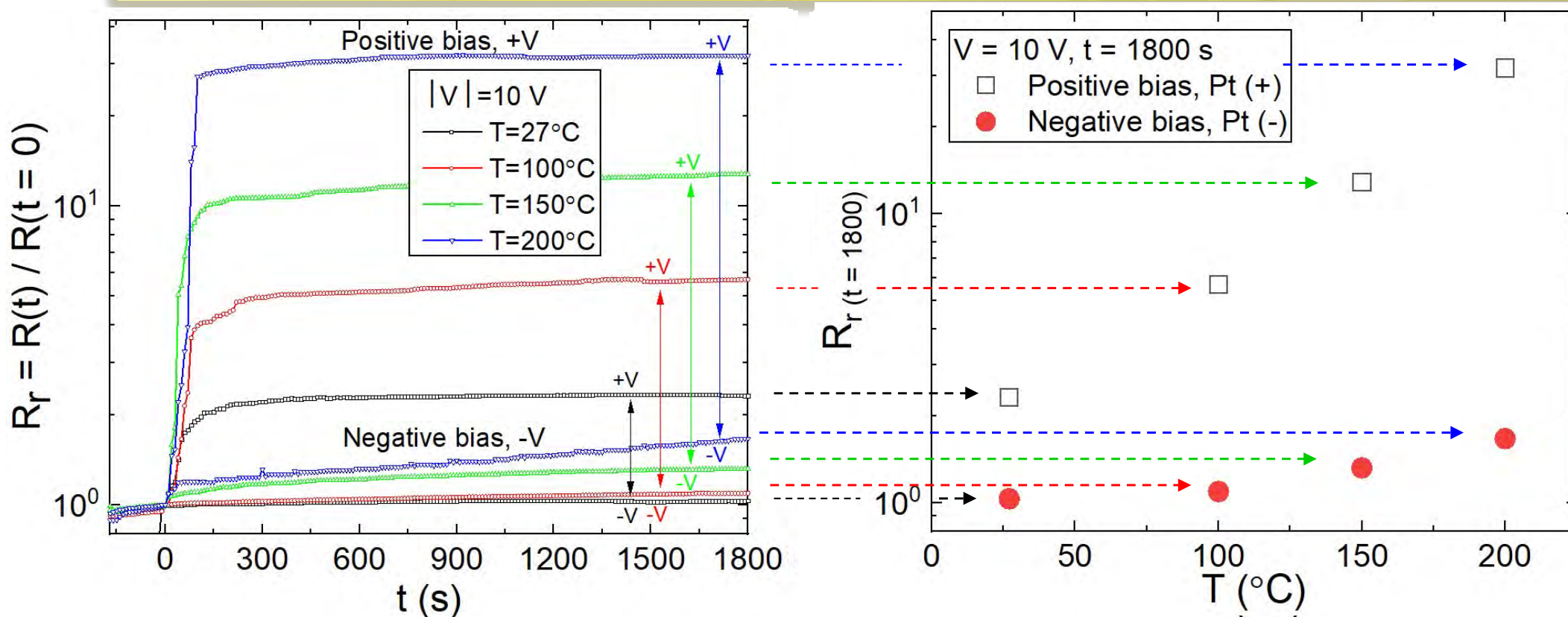
プロトンドーピング 20%

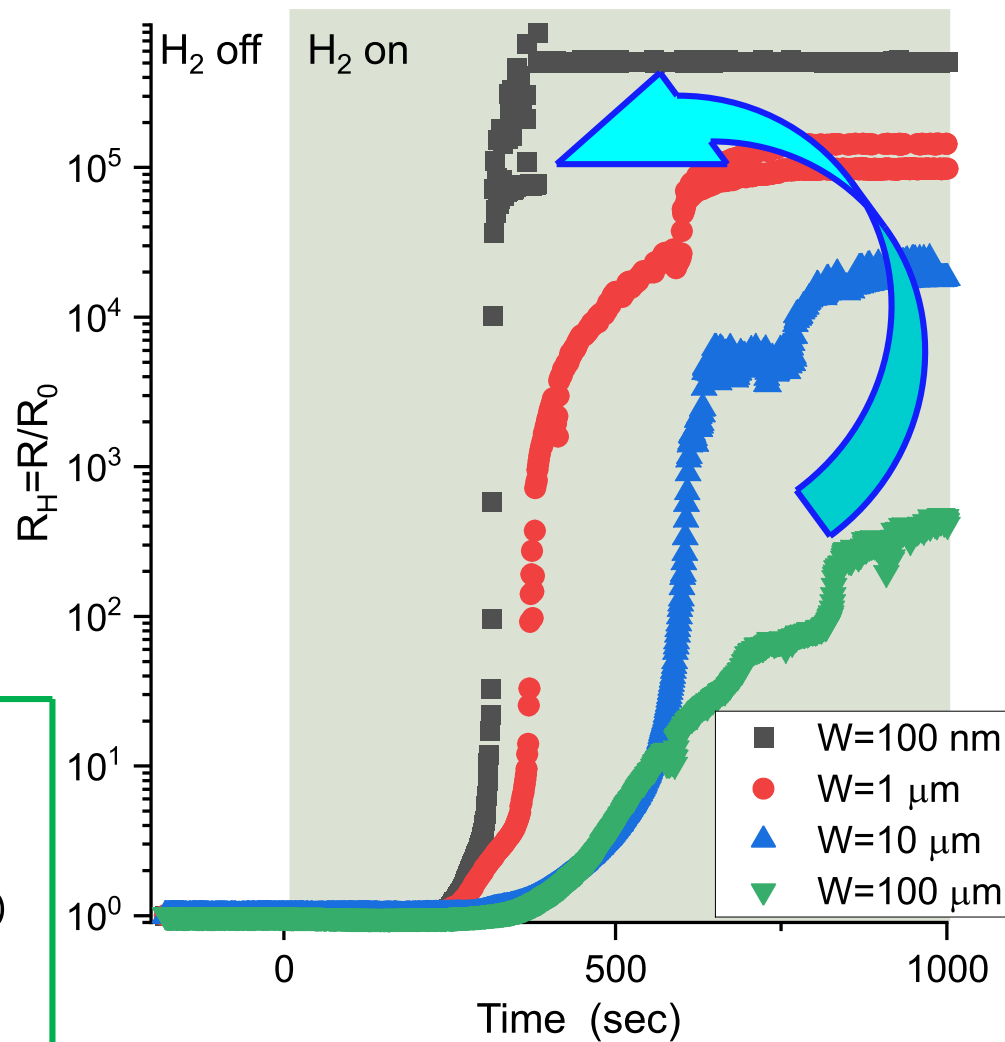
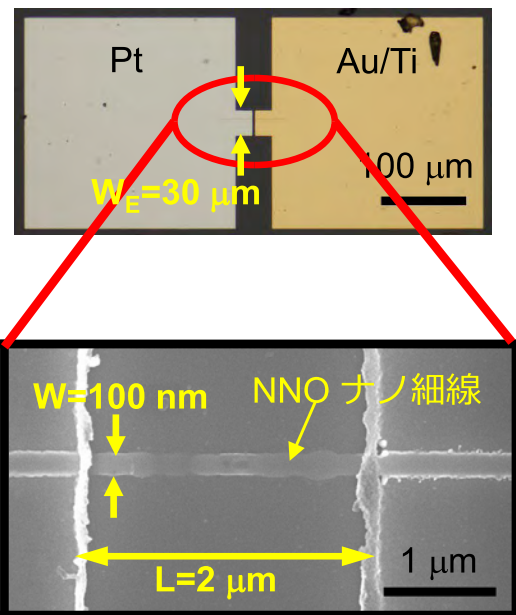




機能向上の方法

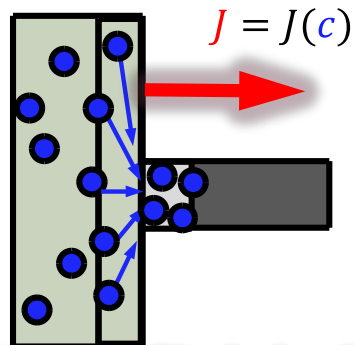
- 1 電圧アシストによるプロトン拡散促進
- 2 ナノ構造化によるプロトン密度の増加





吸収・拡散過程

拡散速度: J
プロトン供給密度: c



プロトン供給密度が増加し拡散速度が増加

ナノサイズ化→抵抗変調速度の増加

ナノ構造体の独自作製方法

28



Bottom-up: 蒸着



Top-down: 加工



成長条件の制御困難

位置、形状、サイズ、組み合わせ

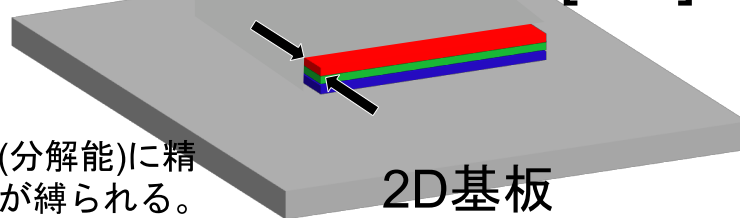
加工精度の限界

形状、サイズの分解能

従来法

成長方向

100 - 1000 [nm]



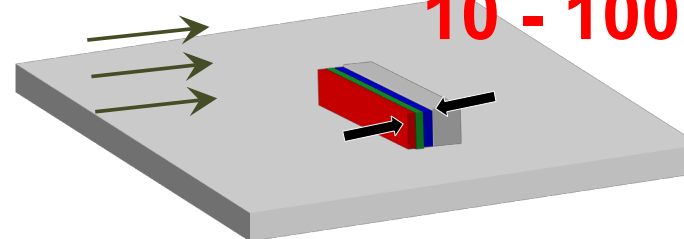
硬さ、手法(分解能)に精度・制御性が縛られる。

2D基板

我々の手法

成長方向

10 - 100 [nm]



3Dパターンした基板

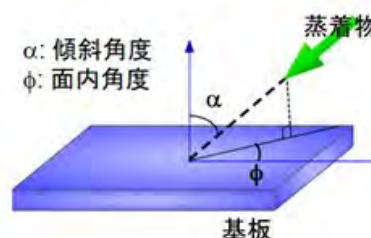
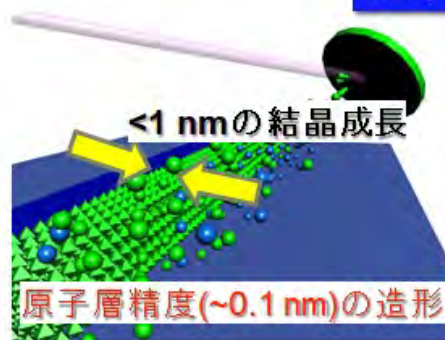
3Dナノ構造成長装置(服部自作)



蒸着時の立体角の精密調整可能

制御軸(5軸): x, y, z, 傾斜角度 α (0-90°), 面内角度 ϕ (0-360°)

3DナノテンプレートPLD法



従来の限界を超えた3次元ナノ構造の形成が可能



オリジナルデザイン
PLDチャンバー

5軸調節機構

装置全体像



エキシマ
レーザー

最大90°傾斜

加熱用
ランプ

試料周辺

蒸着時の立体角
の精密調整可能

サンプル

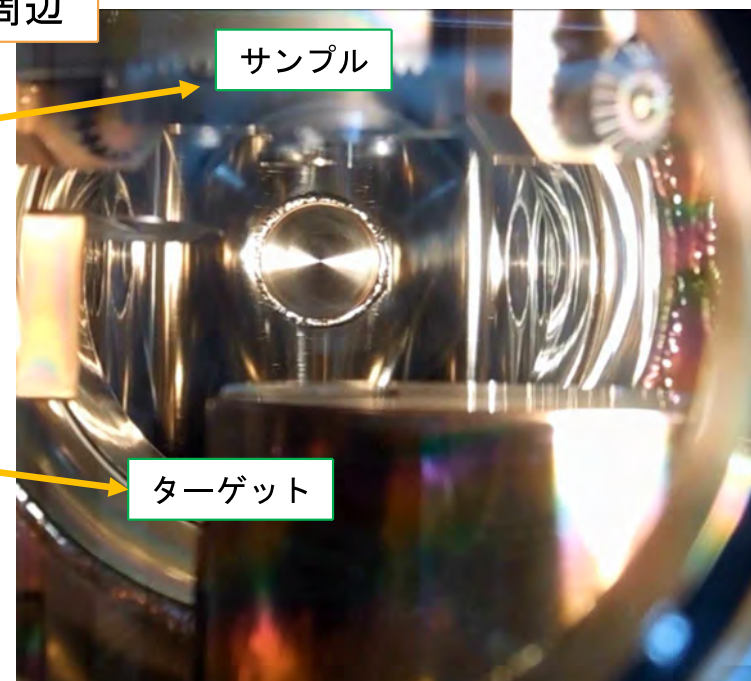
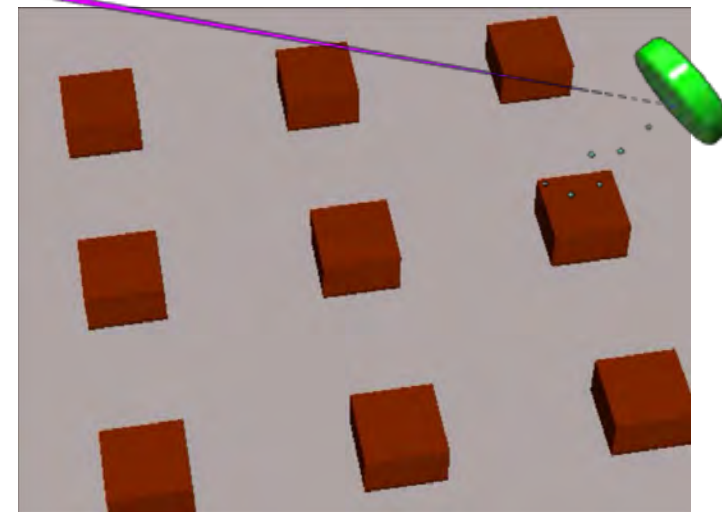
ターゲット

ベース真空度: 1×10^{-7} [Pa]

プロセスガス: 酸素、Ar (10^{-6} - 10^4 [Pa])

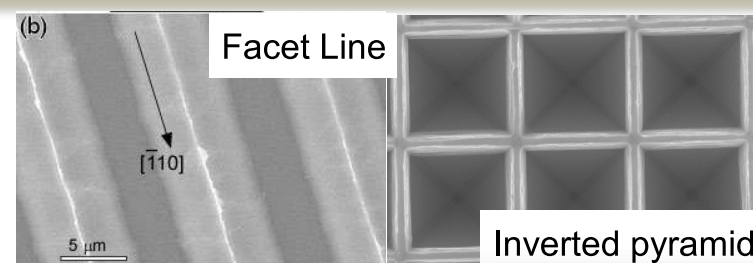
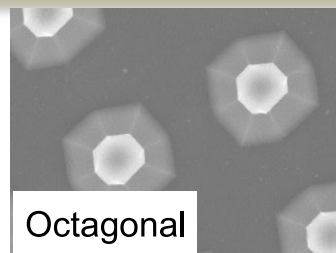
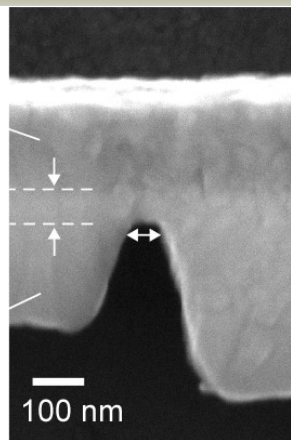
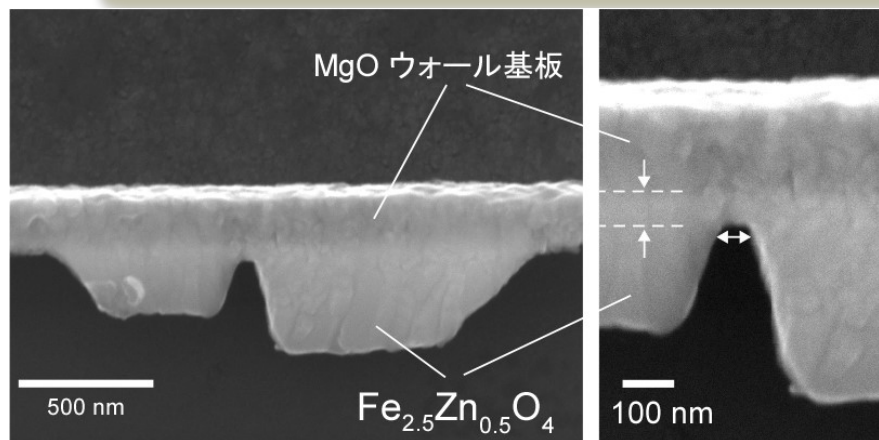
温度: 室温-800°C

制御軸(5軸): x, y, z,
傾斜角度 α (0-90°)
面内角度 ϕ (0-360°)

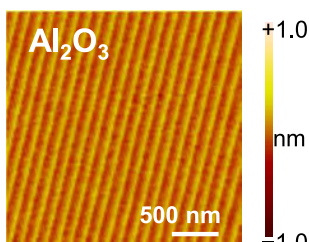
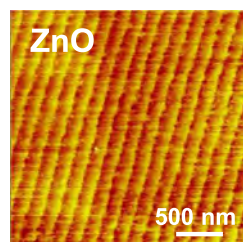
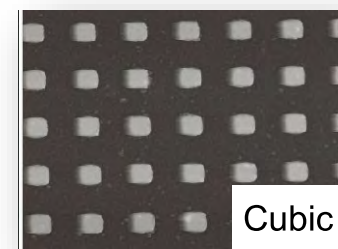
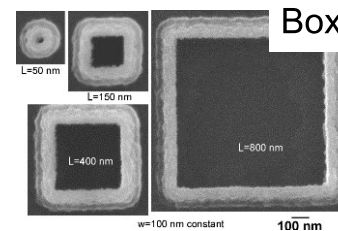
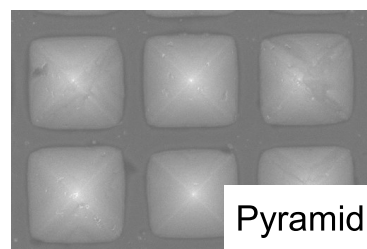


機能性材料の3次元ナノ立体構造

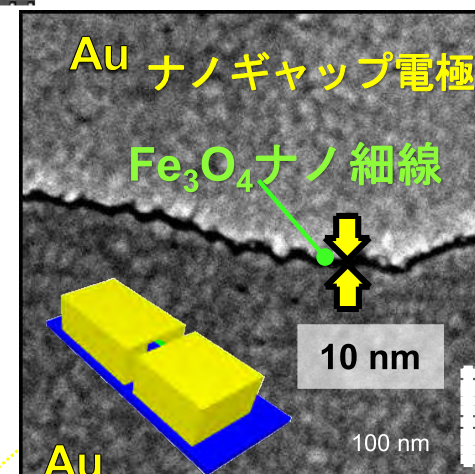
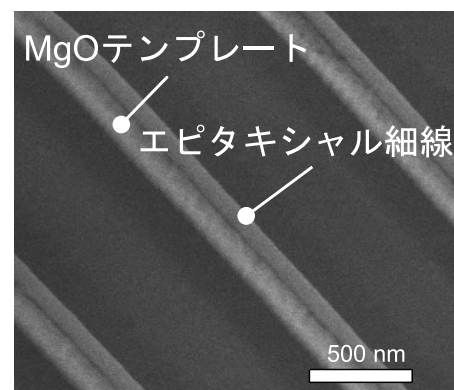
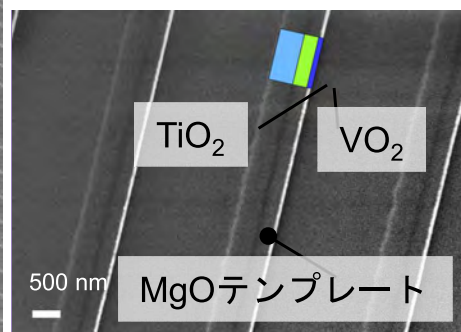
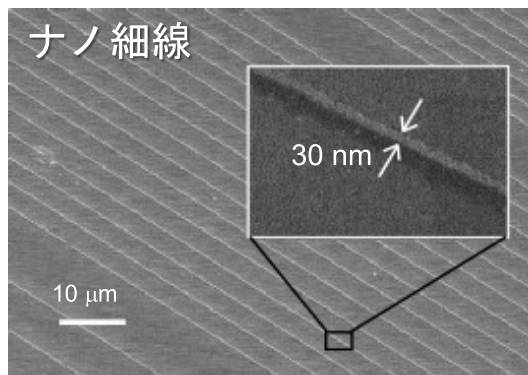
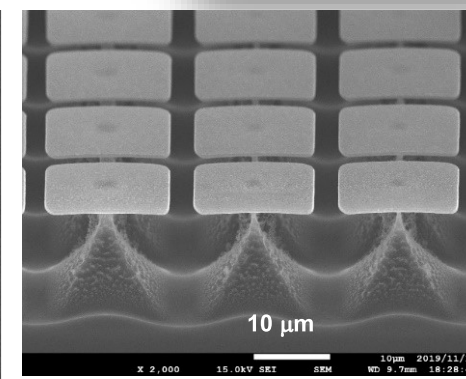
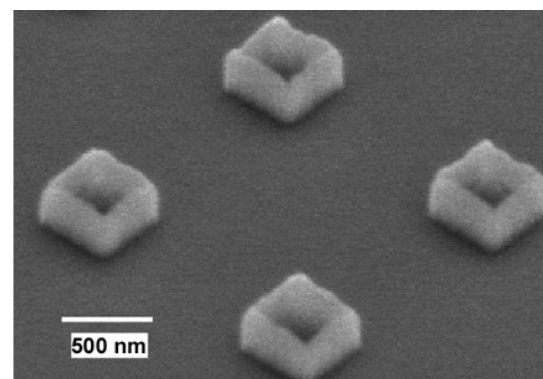
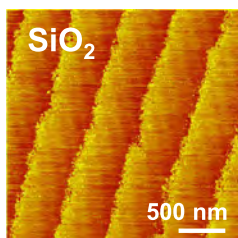
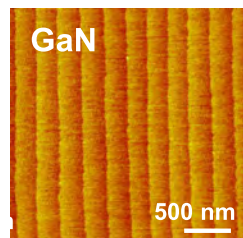
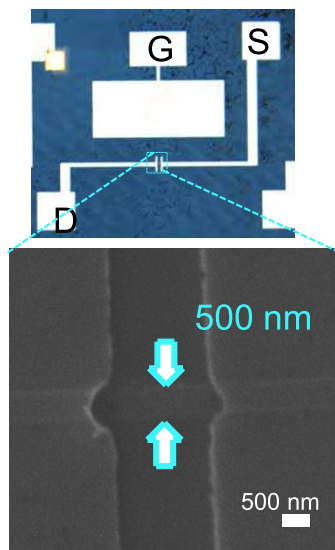
30



Inverted pyramid



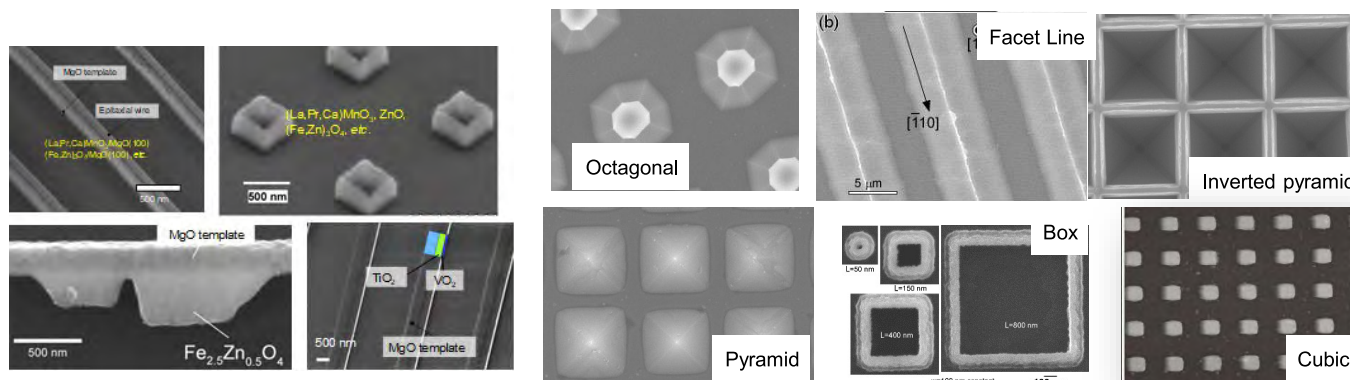
+1.0
nm
-1.0





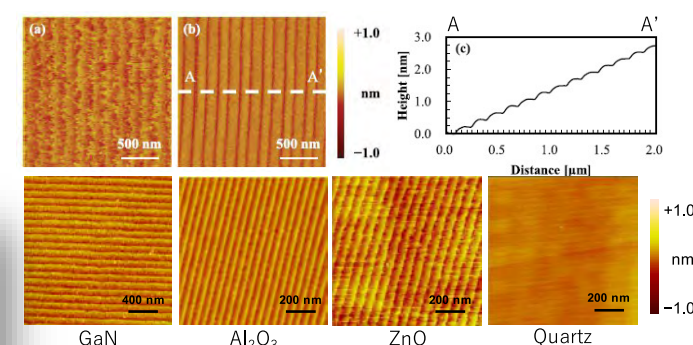
極限3次元ナノ構造形成技術の開発

Extremely small 3D nanostructure fabrication technique



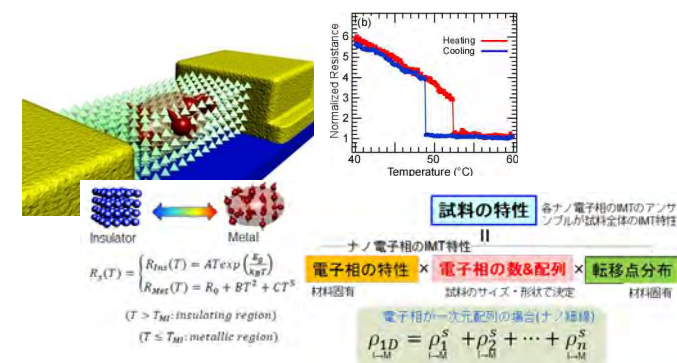
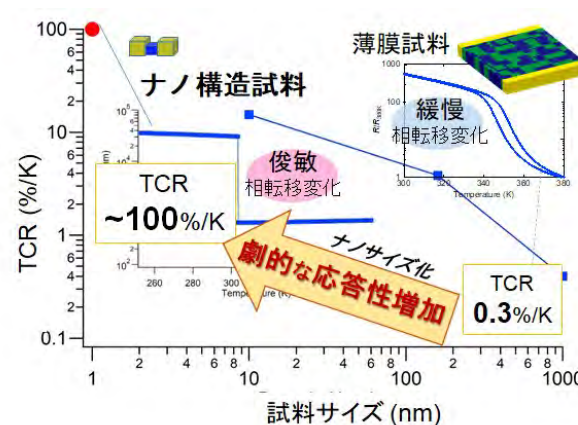
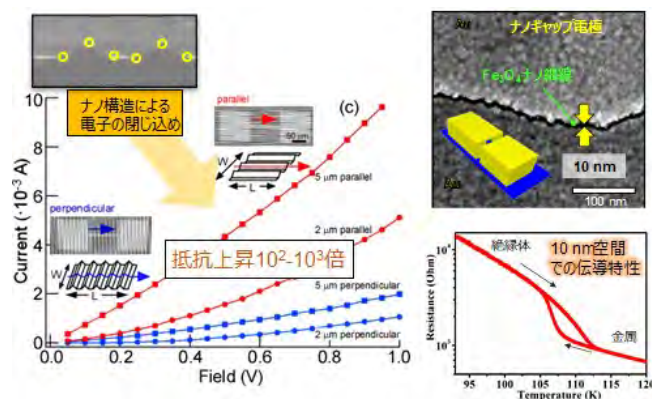
完全結晶表面の創製と機能性材料成長

Construction of crystallographically ordered surface



立体ナノ構造化試料のナノ物性研究・デバイス展開

Physical property research of 3D nanostructure materials and device application



感谢收听!