

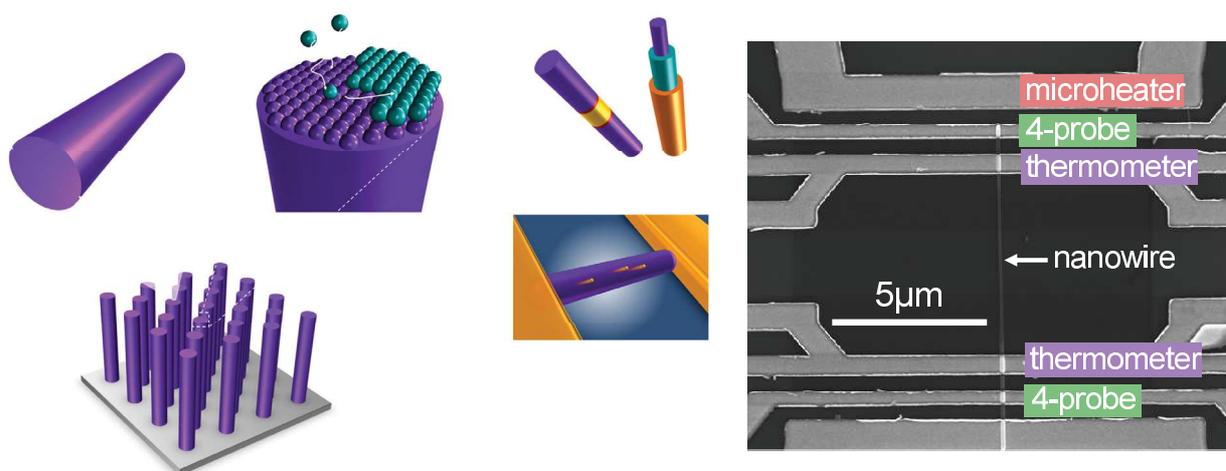
金属酸化物単結晶ナノワイヤの創製と機能ナノデバイスへの展開

九大・先導研 柳田 剛

IMCE, Kyusyu Univ., Takeshi Yanagida

E-mail: yanagida@cm.kyushu-u.ac.jp

近年、単結晶構造の優れた物性機能を使用する新しい科学技術が注目されている。従来は、格子整合性の制限から単結晶の機能物性を展開することが不可能だと考えられてきた材料群が様々な基板上でデバイス化することが可能になりつつある。その有望な単結晶ナノ構造の一つがナノワイヤである。極めて高品質な単結晶ナノワイヤ形成技術、単一ナノワイヤ物性評価技術、空間配列制御に関する新しい科学技術の目覚ましい進展がこれらの新しいサイエンス・テクノロジーの展開を可能にしてきた。本講演では、筆者の研究グループが最近展開してきた金属酸化物単結晶ナノワイヤに関する研究に関する内容を概説する。



関連する発表論文

[1] *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 3434 (2009), [2] *J. Am. Chem. Soc.*, 132, 6634 (2010), [3] *Nano Lett.*, 10, 1359 (2010), [4] *J. Am. Chem. Soc.*, 133, 12482 (2011), [5] *Nano Lett.*, 11, 2114 (2011), [6] *J. Am. Chem. Soc.*, 134, 134567 (2012), [7] *Nano Lett.*, 12, 5684 (2012), [8] *Sci. Rep.* 3, 1657 (2013), [9] *J. Am. Chem. Soc.*, 135, 7033 (2013), [10] *ACS Nano*, 7, 3029 (2013), [11] *Phys. Rev. E*, 87, 012405 (2013), [12] *Phys. Rev. E*, 83, 061606 (2011), [13] *Phys. Rev. E*, 82, 011605 (2010), [14] *Adv. Mater.*, 25, 5893 (2013), [15] *Sci. Rep.* 4, 5252 (2014), [16] *J. Am. Chem. Soc.*, 136, 14100 (2014), [17] *Sci. Rep.* 5, 10584 (2015)

金属酸化物単結晶ナノワイヤの創製と機能ナノデバイスへの展開

放射光による材料解析へ

九州大学 先導物質化学研究所
柳田 剛

単結晶ナノワイヤ

Ultrafast 3D Nanowire FET

Nature, 488, 189 (2012)

Discovery of Mayanara Fermion by Nanowire

Science, 336, 1003 (2012)

Nanowire Thermopower

Nature, 451, 163 (2008)

3D Nanowire Circuit

Nature, 470, 240 (2011)

Nanowire PRAM

Nature Nanotech, 7, 310 (2012)

Nanowire Solar cell

Nature Nanotech, 6, 568 (2011)

Nanowire Li Ion Battery

Nature Nanotech, 7, 310 (2012)

Nanowire-Catalysts

Nature, 458, 246 (2008)

単結晶ナノワイヤ

基板からの解放

高品質な単結晶物性機能

金属酸化物材料と単結晶ナノワイヤ：歴史

高温超伝導
強誘電性 室温強磁性
光触媒 透明電気伝導
メモリスタ 熱電変換

単結晶酸化物ナノワイヤの物質化学とその展開

空間設計された単結晶ナノワイヤ

単一ナノワイヤにおける輸送現象の解明

Electron Transport
Phonon Transport
Ion Transport

放射光による材料解析

省エネルギーメモリス

狭知素子の識別

既存の酸化物単結晶ナノワイヤ研究における問題点

原子が平面状に固化。

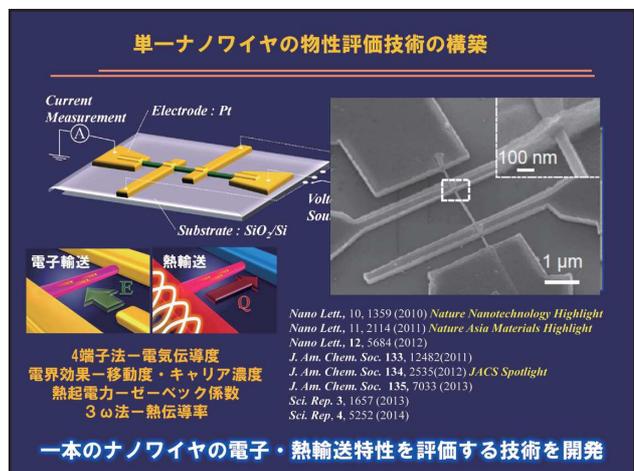
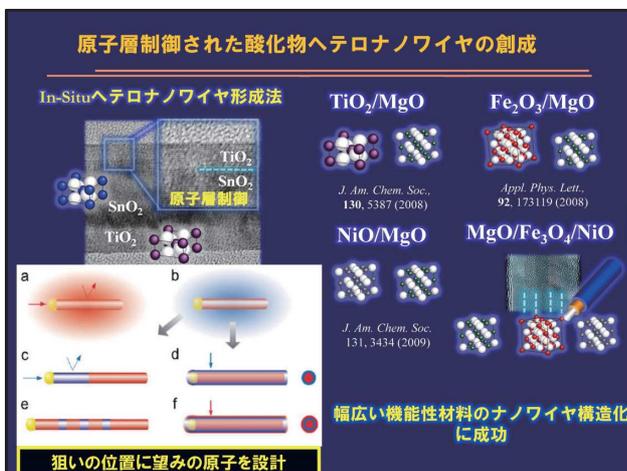
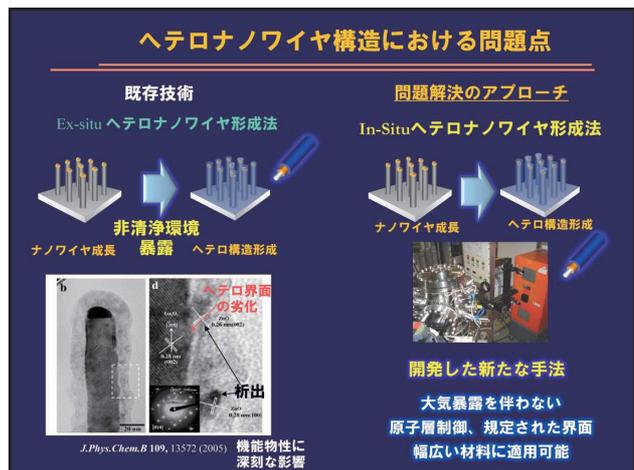
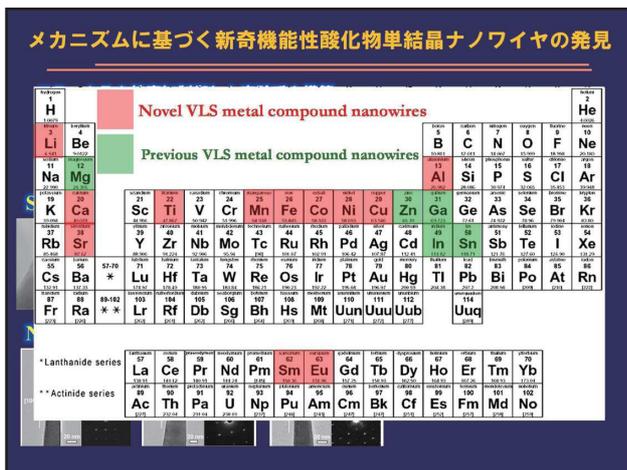
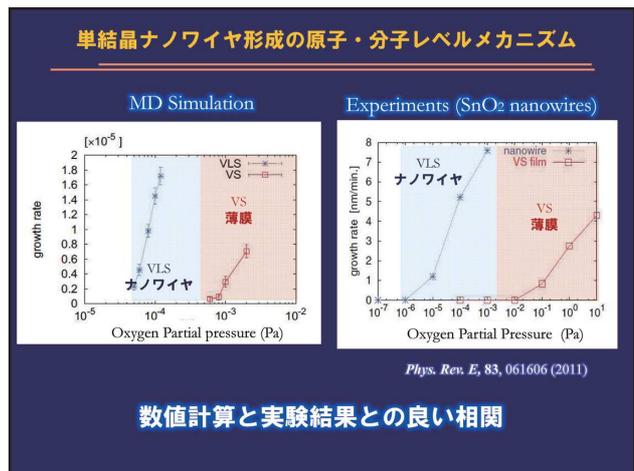
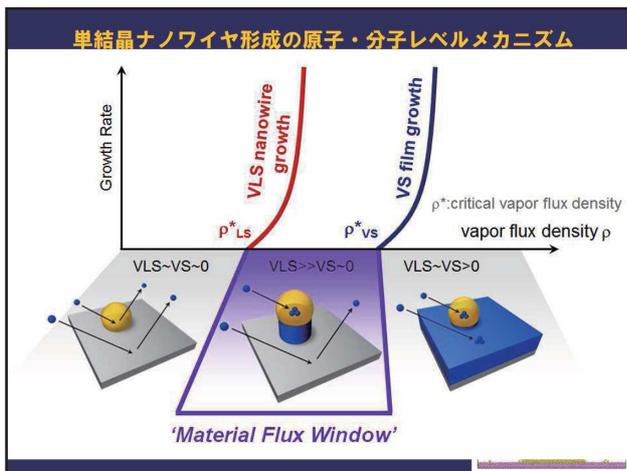
ナノワイヤ構造は勘・経験的に作製

原子を狙った空間位置だけに。原子の空間選択性

既存のナノワイヤ材料 ○
新機能性材料 ×

ナノワイヤ材料設計指針は全く無い

アプローチ 分子・原子レベルでナノワイヤ形成の本質を探索



高い結晶性・電気伝導性を有するITO単結晶ナノワイヤの創製

Most conductive ITO Nanowires down to $10^{-5}\Omega\text{ cm}$

Frequency (%)

Resistivity ($\Omega\text{-cm}$)

J. Am. Chem. Soc., 135, 7033 (2013)

超高結晶性のITO単結晶ナノワイヤの合成に成功 これまで報告されている中で、最も電気伝導度が高い

単結晶酸化物ナノワイヤの物質化学とその展開

空間設計された単結晶ナノワイヤ

単一ナノワイヤにおける輸送現象の解明

Electron Transport
Phonon Transport
Ion Transport

省エネルギー素子

創エネルギー素子

分子検知素子

メモリスタ

熱電変換

分子の識別

不揮発性メモリ効果-メモリスタ

抵抗変化不揮発性メモリ効果 (メモリスタ) 課題解決のアプローチ

膜中の領域素子

単一ナノワイヤ素子によるメモリスタ物性の検証

Approach Features:

- 10nm以下の動作検証が可能
- プラナー型素子で内部物性を抽出
- ナノ空間制限効果が期待 (低消費電力化?)

一本のヘテロナノワイヤにおける不揮発性メモリ効果の発見

Co_3O_4 (p-type) / MgO ナノワイヤ

特願2009-168919

Approach Features:

- 10nm領域におけるメモリ効果
- 極微な動作電流量: $100\text{pA} \sim 1\mu\text{A}$
- 10^8 回以上に及ぶ極めて安定なメモリ動作を証明。

J. Am. Chem. Soc., 131, 3434 (2009), *J. Am. Chem. Soc.*, 132, 6634-6635 (2010), *Nano Lett.*, 10, 1359-1363 (2010)

ナノワイヤ素子により抽出されたメモリスタ物性の本質

Not detectable

30-100μm Thin film

5-30nm Nanowire

Multi-probe measurement

Atmosphere control measurement

FET

空間不均一性

酸化還元

キャリアタイプ

Nature Asia Materials ハイライト

Nature Nanotechnology ハイライト

Nano Lett., 11, 2114 (2011) *Nature Asia Materials Highlight*

Nano Lett., 12, 5684 (2012)

J. Am. Chem. Soc. 133, 12482 (2011)

J. Am. Chem. Soc. 134, 2535 (2012) *JACS Spotlight*

Sci. Rep. 3, 1657 (2013)

独自のナノワイヤメモリスタにより
固体内部に埋もれていたメモリスタ物性の本質を抽出することに成功

Sci. Rep., 4, 5943 (2014)

単結晶酸化物ナノワイヤの物質化学とその展開

空間設計された単結晶ナノワイヤ *Electron Transport*
Phonon Transport
Ion Transport

単一ナノワイヤにおける輸送現象の解明

Single nanowire 1 μm

省エネルギー素子 創エネルギー素子 分子検知素子

メモリスタ 熱電変換 分子の識別

低次元ナノ構造化による熱電変換効率の増強

バルク熱電材料が抱える問題点

高い熱電性能
高電気伝導性、低熱伝導性
物性的に矛盾する特性

$$ZT = \frac{\sigma S^2 T}{\kappa_e + \kappa_L} T$$

バルク材料では熱電性能に物理的限界が存在
Nature Mater. 7, 105 (2008)

理論予測
電子を熱的ドブロイ波長より狭い制限ナノ空間に閉じ込めると巨大な熱起電力が生じ得ることが理論的に予測。
Hick's Theory

低次元ナノ構造化は有望な手法

ナノワイヤを用いた高効率な熱電変換素子

一本のナノワイヤ材料の熱起電力を計測するシステムを構築

ヘテロナノワイヤ

Natural VLS Si nanowire

High

Low

Power factor (mW/Kcm)

Seebeck coefficient (μV/K)

Resistivity (Ωcm)

Hole concentration p (cm⁻³)

Resistivity (Ωcm)

ホモナノワイヤ

熱電変換効率：
空間設計されたナノワイヤ > ナノワイヤ
熱伝導率：バルクの1/100

J. Am. Chem. Soc. 136, 14100 (2014)

単結晶酸化物ナノワイヤの物質化学とその展開

空間設計された単結晶ナノワイヤ *Electron Transport*
Phonon Transport
Ion Transport

単一ナノワイヤにおける輸送現象の解明

Single nanowire 1 μm

省エネルギー素子 創エネルギー素子 分子検知素子

メモリスタ 熱電変換 分子の識別

ナノワイヤによる生体分子の超高速分離・識別

a

I II III

1st catalyst deposition 1st nanowire growth 2nd catalyst deposition 2nd nanowire growth

Time / s

N cycles

ACS Nano, 7, 3029 (2013)

Sci. Rep., 4, 5252 (2014) NaturePG 注目論文
Sci. Rep. 5, 10584 (2015) NaturePG 注目論文

ナノワイヤの空間選択性 → 幅広い分子量のDNA・RNA・たんぱく質の高速分離・識別に成功 (世界最速)

名大・馬場研との共同研究

まとめ

空間設計された単結晶ナノワイヤ *Electron Transport*
Phonon Transport
Ion Transport

単一ナノワイヤにおける輸送現象の解明

Single nanowire 1 μm

省エネルギー素子 創エネルギー素子 分子検知素子

放射光による材料解析

メモリスタ 分子の識別

謝辭

