

平成 22 年 5 月 1 日現在

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2008～2009

課題番号：20710087

研究課題名（和文） 酸化物ヘテロナノワイヤ構造体の創成と物性評価

研究課題名（英文） Fabrication and evaluation of oxide heterostructured nanowires

研究代表者

柳田 剛 (YANAGIDA TAKESHI)

大阪大学・産業科学研究所・准教授

研究者番号：50420419

研究成果の概要（和文）：本研究では、電場・光・磁場等の外場に対して巨大応答を示す遷移金属酸化物を用いた原子層制御されたヘテロナノワイヤ構造体を自己集合的な手法により実現し、トップダウン的な手法限界を遥かに凌駕したナノ領域において汎用性基板上で実現可能な遷移金属酸化物ヘテロナノワイヤデバイスを創成した。

研究成果の概要（英文）：This study aims to realize an atomically engineered heterostructured oxide nanowires, which exhibit a gigantic response when applying external stimuli including electric field\*light\*magnetic field, via self-assembling technique. Furthermore, nanodevices utilizing such metal oxide heterostructured nanowires were developed.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2009年度	900,000	270,000	1,170,000
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：材料科学

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：ナノ材料、マイクロデバイス、セラミックス

## 1. 研究開始当初の背景

金属酸化物は強い電子間相互作用に由来する多彩な諸物性（金属絶縁体転移、強磁性、超伝導、強誘電性等）や外場（電場、光、歪み、磁場等）に対する巨大応答性を示す。これらの興味深い機能を巧みに調和させたナノ構造体の創成は薄膜材料において主に行われてきたが、更に任意な次元性の遷移金属酸化物ナノ構造体を創成することは、①ナノ制限空間における遷移金属酸化物の物性に関する基礎物理学的な意義のみならず、②次

世代の高速・高密度化されたエレクトロニクス素子・センサ・メモリデバイス工学応用へのキーテクノロジーになるものと考えられる。しかしながら遷移金属酸化物ナノ構造体を従来の化学的液相法を用いて作製する場合、原子層レベルでの構造制御は困難であり低温合成のため結晶性が低いという問題がある。一方、高結晶性を実現するような高温薄膜成長過程においては低温性汎用基板への展開が困難であり、酸化物微細加工技術におけるサイズ下限が大きいという根本的な

問題点を抱えている。これらの問題を解決することができれば、遷移金属酸化物の巨大物性を利用した自由度の高いナノデバイスをナノ材料構造設計から素子構造設計に至るまで総合的に提案することができると考えるに至った。そこで、ナノスケール基板となる酸化物ナノワイヤ上に機能性遷移金属酸化物シェル層を高温プロセスにおいて原子層制御で堆積し、液中分散後に低温プロセスで低温性汎用基板へと展開する全く新たな手法により上記問題の打破を試みる。国内外で水熱合成法等の液相法や CVD 法等の気相法を用いて遷移金属酸化物ナノワイヤを作製している研究グループは幾つか存在するが、ヘテロ構造制御されたナノワイヤ物性測定にまで殆ど至っていないのが現状である。我々はこれまでにレーザ MBE 法を用いたそのナノスケール基板となる MgO ナノワイヤ（直径：5-30nm）の創製、一次元結晶成長物理メカニズム解明及びその形成制御に初めて成功している。（APL 91 (2007) 061502, APL 90 (2007) 233103）今後はこれらの成果を基に①原子層レベルで高度に規定されたヘテロ構造をナノワイヤ基板上に実現し、②単一ヘテロナノワイヤ構造体の物性評価及び素子化への展開を図ることが必要不可欠である。

## 2. 研究の目的

本研究では、①電場・光・磁場等の外場に対して巨大応答を示す遷移金属酸化物を用いた原子層制御されたヘテロナノワイヤ構造体を自己集合的な手法により実現し、②トップダウン的な手法限界を遥かに凌駕したナノ領域(30nm 以下)において汎用性基板上で実現可能な“遷移金属酸化物ヘテロナノワイヤデバイス”群を創成することを目的とする。

## 3. 研究の方法

これまでに構造及び形状制御が確立された MgO コアナノワイヤ (APL 90 (2007) 233103) 上に、in-situ で機能性遷移金属酸化物シェル層をレーザ MBE 法により堆積する。この in-situ 作製法はこれまでに全く報告されていないが、従来問題であった大気暴露に伴うヘテロ界面の劣化を防ぐことが初めて可能となる。このシェル層堆積過程は酸化物薄膜人工格子作製手法の次元性が変化したものであり、堆積時間変調法により原子層レベルでの厚み構造制御を行った。また、堆積過程における種々の条件（アブレーションフラックス、雰囲気温度、酸素分圧等）を制御し、均一な高品質シェル層を達成した。シェル層酸化物材料群として、NiO、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 及び Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を用いて、MgO コアナノワイヤ上におけるシェル層結晶成長メカニズム及びその結晶

形・格子定数の差異による影響を X 線回折や高分解能透過電子顕微鏡観察により多角的に評価・解析した。上記において作製されたコアシェルヘテロナノワイヤのマクロな電気輸送・磁気特性を評価した。電気輸送特性評価においては、非接触電気伝導測定法であるマイクロ波電気伝導測定法を用いて評価した。本手法ではナノスケール電気輸送特性評価で問題となっている電極との接触問題を排除して、その電気輸送特性を測定することが可能である。磁気特性評価は、現有装置である SQUID を用いて行った。コアシェルヘテロ構造作製における種々の条件（雰囲気温度・酸素分圧等）が、マクロな電気・磁気物性に与える影響について検討した。また、ヘテロ構造界面の構造解析結果と上記物性との対応を比較し、コアシェル層間の mixing 等が物性に与える影響について検討した。次いで、基板上に作製されたヘテロナノワイヤをイソプロパノール溶媒中で超音波処理を行い、液中に分散させた。本超音波法は基板上のシリコンナノワイヤを液中へ分散する際に既に確立された手法である。液中に分散されたナノワイヤを SiO<sub>2</sub> 基板上のナノ電極間にポジショニングする手法として、EB リソグラフィ法を用いた。

## 4. 研究成果

(1) 酸化物ヘテロナノワイヤ構造体の創製  
金属触媒を介した気液固 (VLS) 法により作製された単結晶 MgO ナノワイヤ上にニッケル酸化物(NiO)、コバルト酸化物(Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)、鉄酸化物(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)のシェル層を in-situ で堆積し、well-defined な酸化物ヘテロナノワイヤ構造体の作製に成功した。

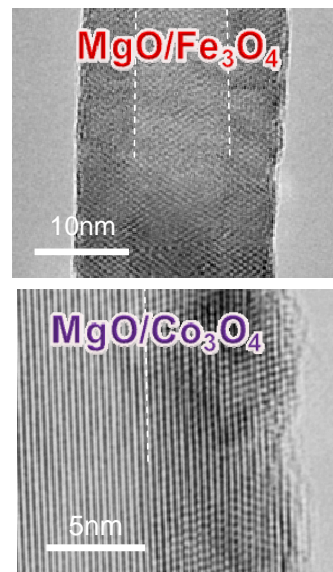


図 1 作製された酸化物ヘテロナノワイヤ構造体の透過電子顕微鏡像

(2) 酸化物ヘテロナノワイヤ構造体のマクロ電気輸送特性評価

上記で作製された酸化物ヘテロナノワイヤ構造体のマクロな電気・磁気特性を評価するために、非接触マイクロ波吸収法とSQUIDを用いた。各種条件を変化させた系統的な検討の結果、ヘテロ界面における僅かな原子混合がマクロな電気・磁気物性に大きな影響を与えることを明らかにした。

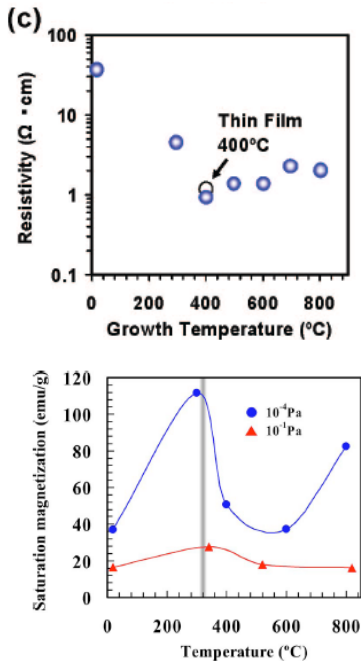


図2 作製された酸化物ヘテロナノワイヤ構造体の電気輸送特性及び磁気物性

(3) 単一酸化物ナノワイヤ構造体の電気輸送特性評価

単一の酸化物ナノワイヤ構造体の電気輸送特性を評価するシステムを構築した。次いで、本システムにおける電荷注入効率に関する検討を行った。その結果、電極界面における表面酸化に起因する絶縁層が電荷注入に大きな影響を与えていることが明らかとなった。

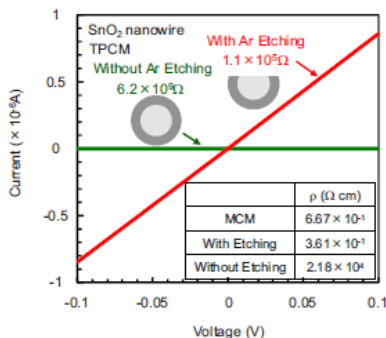


図3 作製された単一酸化物ナノワイヤデバイスにおける電極界面における電荷注入効率

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計21件)

1. Nagashima, K., T.Yanagida, H.Tanaka, S.Seki, A.Saeki, S.Tagawa, and T.Kawai, Effect of Heterointerface on Transport Properties of In-situ Formed MgO/titanate Core-shell Nanowires, J. Am. Chem. Soc., 130, 2008, pp5378-5382
2. Marcu, A., T.Yanagida, K.Nagashima, K.Oka, H.Tanaka and T.Kawai, Crucial Role of Inter-diffusion on Magnetic Properties of In-situ Formed MgO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4-δ</sub> Heterostructured Nanowires, Appl. Phys. Lett., 92, 2008, pp173119
3. Yanagida, T., K.Nagashima, H.Tanaka and T.Kawai, Mechanism of Critical Catalyst Size Effect on MgO Nanowire Growth by Pulsed Laser Deposition, J. Appl. Phys., 104, 2008, pp016101
4. Oka, K., T.Yanagida, K.Nagashima, H.Tanaka and T.Kawai, Growth Atmosphere Dependence on Transport Properties of NiO Epitaxial Thin Films, J. Appl. Phys., 104, 2008, pp013711
5. Nagashima, K., T.Yanagida, K.Oka, H.Tanaka and T.Kawai, Mechanism and Control of Sidewall Growth and Catalyst Diffusion on Oxide Nanowire VLS Growth, Appl. Phys. Lett., 93, 2008, pp153103
6. Yanagida, T., A.Marcu, H.Matsui, K.Nagashima, K.Oka, K.Yokota, M.Taniguchi and T.Kawai, Enhancement of Oxide VLS Growth by Carbon on Substrate Surface, J. Phys. Chem. C, 112, 2008, pp18923-18926
7. Marcu, A., M.Goyat, T.Yanagida and T.Kawai, ZnO Nanowire Morphology Control in Pulsed Laser Deposition, J. Optoelectron Adv. Mater., 11, 2009, pp421-424
8. Oka, K., T.Yanagida, K.Nagashima, H.Tanaka and T.Kawai, Non-volatile Bipolar Resistive Memory Switching in Single Crystalline NiO Heterostructured Nanowires, J. Am. Chem. Soc., 131, 2009, pp3434-3435
9. Nagashima, K., T.Yanagida, K.Oka and T.Kawai, Unipolar Resistive Switching Characteristics of Room Temperature Grown SnO<sub>2</sub> Thin Films, Appl. Phys. Lett., 94, 2008, pp242902
10. Klamchuen, A., T.Yanagida, K.Nagashima, S.Seki, K.Oka, M.Taniguchi and T.Kawai, Crucial Role of Doping Dynamics on

Transport Properties of Sb-doped SnO<sub>2</sub> Nanowires, Appl. Phys. Lett., 95, 2009, pp053105

11. Oka, K., T.Yanagida, K.Nagashima, H.Tanaka, S.Seki, M.Ishimaru, A.Hirata and T.Kawai, Specific Surface Effect on Transport Properties of MgO/NiO Heterostructured Nanowires, Appl. Phys. Lett., 95, 2009, pp133110
12. Nagashima, K., T.Yanagida, A.Klamchuen, M.Kanai, K.Oka, S.Seki and T.Kawai, Interfacial Effect on Metal/Oxide Nanowire Junctions, Appl. Phys. Lett., 96, 2010, pp073110
13. Nagashima, K., T.Yanagida, K.Oka, M.Taniguchi, T.Kawai, J.S.Kim and B.H.Park, Resistive Switching Multistate Non-volatile Memory Effects in a Single Cobalt Oxide Nanowire, Nano Lett., 2010 *in press*

[学会発表] (計 3 9 件)

1. Marcu, A., M.Goyat, T.Yanagida and T.Kawai, "Nanowire Morphology Control in Pulsed Laser Deposition", 2nd INDLAS International Conference, Modern Laser Applications, Bran, Romania, May 20-23 (2008)
2. Marcu, A., T.Yanagida and T.Kawai, Nanochannels Fabrication Using Kirkendall Effect, European Material Research Society, Fall Meeting, Warsaw, Poland, September 15-19 (2008)
3. Kawai, T., H.Tanaka T.Yanagida, N.Suzuki, S.Yamanaka, K.Goto, K.Nagashima and K.Oka, Heterostructured Nano-Oxides and Their Functionalities, 15th International Workshop on Oxide Electronics, Estes Park, Colorado, USA, September 14-17 (2008)
4. Nagashima, K., T.Yanagida, K.Oka, M.Taniguchi, H.Tanaka and T.Kawai, Drastic Reduction of Reset Current on Non-volatile Resistive Switching using Titanium Oxide Heterostructured Nanowire, 4th Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium, Osaka, Japan, September 29-30 (2008)
5. Yanagida, T., K.Nagashima, K.Oka, Y.Tsukahara, T.Yamauchi, H.Tanaka and T.Kawai, Oxide Nanowire VLS Growth using Organic-treated Au Nanoparticle, 4th Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium, Osaka, Japan, September 29-30 (2008)
6. Yanagida, T., A.Marcu, H.Matsui, K.Nagashima, K.Oka, K.Yokota,

M.Taniguchi, H.Tanaka and T.Kawai, Enhancement of Oxide VLS Growth by Carbon on Substrate Surface, 4th Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium, Osaka, Japan, September 29-30 (2008)

7. Oka, K., T.Yanagida, K.Nagashima, H.Tanaka, S.Seki, Y.Honsho, M.Ishimaru and T.Kawai, Surface Effect on Transport Properties of In-situ Formed MgO/NiO Heterostructured Nanowires, 4th Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium, Osaka, Japan, September 29-30 (2008)
8. Yanagida, T., Heterostructured Oxide Nanowires, 5th NSF-MEXT Young Researcher Exchange Program, Osaka, Japan, October 11 (2008) (Invited Talk)
9. Yanagida, T., K.Nagashima, K.Oka, S.Seki, H.Tanaka and T.Kawai, Heterointerface Effect on Transport and Magnetic Properties of Heterostructured Nanowires using Transition Metal Oxides Toward Ultimate Non-Volatile Memory Devices, 8th Japan-Korea Symposium on Materials & Interfaces, Sapporo, Japan, November 5-7 (2008)
10. Yanagida, T., K.Nagashima, K.Oka, S.Seki, H.Tanaka and T.Kawai, Heterointerface Effect on Transport and Magnetic Properties of Heterostructured Nanowires using Transition Metal Oxides, Material Research Society Fall Meeting, Boston, USA, December 1-5 (2008)
11. Nagashima, K., T.Yanagida, K.Oka, M.Taniguchi, S.Seki, H.Tanaka and T.Kawai, Transport Properties of Heterostructured Titanate Nanowires, Material Research Society Fall Meeting, Boston, USA, December 1-5 (2008)
12. Nagashima, K., T.Yanagida, K.Oka, M.Taniguchi and T.Kawai, Non-volatile Memory Switching on Individual Titanate Heterostructured Nanowire, The 12th Sanken International Symposium, Osaka, Japan, January 22 (2009)
13. Nagashima, K., T.Yanagida, K.Oka, and T.Kawai, Dynamic Mechanism of Oxide Nanowire VLS Growth, The 12th Sanken International Symposium, Osaka, Japan, January 22 (2009)
14. Nagashima, K., T.Yanagida, K.Oka, and T.Kawai, Unipolar Resistive Switching Characteristics of Low-Temperature Grown Tin Oxide Poly-crystalline Thin Films for Non-volatile Memory Application, The 12th Sanken International Symposium, Osaka,

- Japan, January 22 (2009)
15. Oka, K., T.Yanagida, K.Nagashima and T.Kawai, Non-volatile Bipolar Resistive Memory Switching in Single Crystalline NiO Heterostructured Nanowire, The 12th Sanken International Symposium, Osaka, Japan, January 22 (2009)
  16. Yanagida, T., K.Nagashima, K.Oka and T.Kawai, Strained Oxide Nanowires and the Non-volatile Memory Applications, Workshop on SAKURA Project, Lyon, France, March 4 (2009) (Invited Talk)
  17. Yanagida, T., K.Nagashima, K.Oka and T.Kawai, Metal Oxide Nanowires: Synthesis, Nano-properties and Non-volatile Memory Applications, Workshop on INL, Lyon, France, March 5 (2009) (Invited Talk)
  18. Yanagida, T., and T.Kawai, Metal Oxide Nanowires: Synthesis, Nano-properties and Non-volatile Memory Applications, Workshop on Oxide ReRAM, Seoul, Korea, March 26 (2009) (Invited Talk)
  19. Kawai, T., T.Yanagida, Heterostructured Oxide Nanowires and Their Interface Properties, Material Research Society Spring Meeting, San Francisco, USA, April 13-17 (2009) (Invited Talk)
  20. Yanagida, T., K.Nagashima, K.Oka and T.Kawai, Metal Oxide Nanowires: Synthesis, Nano-properties and Non-volatile Memory Applications, The 8th France-Japan Workshop on Nanomaterials, Tsukuba, Japan, June 15-17 (2009) (Invited Talk)
  21. Nagashima, K., T.Yanagida, K.Oka and T.Kawai, Nonvolatile Memory Effect In Heterostructured Nanowires Of Metal Oxides, The 8th France-Japan Workshop on Nanomaterials, Tsukuba, Japan, June 15-17 (2009) (Invited Talk)
  22. Kawai, T., T.Yanagida, K.Nagashima, K.Oka and, Composite Nanostructures using Transition Metal Oxide Nanowires, 15th International Conference on Composite Structures (ICCS15), Porto, Portugal, June 15-17 (2009)
  23. Marcu, A., T.Yanagida and T.Kawai, Iron Oxide Shell Layer Morphology in PLD, European Material Research Society, Spring Meeting, Strasbourg, France, June 8-12 (2009)
  24. Nagashima, K., T.Yanagida, K.Oka, M.Taniguchi and T.Kawai, Non-volatile Unipolar Memory Switching in TiO<sub>2</sub> Heteronanowire, The 10th International Symposium on Sputtering & Plasma Processes, Kanazawa, Japan, July 8-10 (2009)
  25. Oka, K., T.Yanagida, K.Nagashima and T.Kawai, Non-volatile Bipolar Resistive Memory Switching in Single Crystalline NiO Heterostructured Nanowire, The 10th International Symposium on Sputtering & Plasma Processes, Kanazawa, Japan, July 8-10 (2009)
  26. Yanagida, T., K.Nagashima, K.Oka and T.Kawai, Metal Oxide Nanowires: Synthesis, Nano-properties and Device Applications, The 10th International Symposium on Sputtering & Plasma Processes, Kanazawa, Japan, July 8-10 (2009)
  27. Marcu, A., T.Yanagida, C.Grigoriu and T.Kawai, Particles Flux Limitations in Nanostructures Growing Using PLD/VLS Technique, 10th International Balkan Workshop on Applied Physics, Constanta, Romania, July 6-8 (2009)
  28. Marcu, A., T.Yanagida, A.Mihailescu, C.Grigoriu and T.Kawai, Study on Nucleation Seeds for Pulsed Laser Ablation Oxide Materials, ROMOPTO 2009, Sibiu, Romania, August 31-September 3 (2009)
  29. Nagashima, K., T.Yanagida, K.Oka, M.Taniguchi and T.Kawai, Mechanism of Nonvolatile Bipolar Resistive Memory Switching in MgO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanowire and Multi-storage Memory Application, 5th Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium, Osaka, Japan, September 1-3 (2009)
  30. Yanagida, T., A. Klamchuen, K. Nagashima, S. Seki, K. Oka, M. Taniguchi and T. Kawai, Crucial Role of Doping Dynamics on Transport Properties of Sb-Doped SnO<sub>2</sub> Nanowires, 5th Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium, Osaka, Japan, September 1-3 (2009)
  31. Oka, K., T.Yanagida, K.Nagashima, M.Taniguchi and T.Kawai, Non-Volatile Resistive Memory Switching in Individual MgO/NiO Heterostructured Nanowire, 5th Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium, Osaka, Japan, September 1-3 (2009)
  32. Yanagida, T., A.Klamchuen, K.Nagashima, K.Oka and T.Kawai, Self-Assembling Oxide Nanowires: Growth Mechanisms and the Impact on Transport Properties of Impurity-Doped Nanowires, 16th International Workshop on Oxide Electronics, Tarragona, Spain, October 4-7 (2009)
  33. Nagashima, K., T.Yanagida, K.Oka,

- T.Kawai, J.S.Kim and B.H.Park, Resistive Switching Phenomena in MgO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Core/shell Nanowires, 16th International Workshop on Oxide Electronics, Tarragona, Spain, October 4-7 (2009)
34. Oka, K., T.Yanagida, K.Nagashima, T.Kawai, J.S.Kim and B.H.Park, Non-volatile Resistive Switching in Individual MgO/NiO Heterostructured Nanowire, 16th International Workshop on Oxide Electronics, Tarragona, Spain, October 4-7 (2009)
35. Yanagida, T., and T.Kawai, Non-Volatile Resistive Switching Memory Effects In Single Oxide Nanowire, WCU International Conference on Quantum Phases and Devices, Seoul, Korea, October 28-30 (2009) (Invited Talk)
36. Nagashima, K., T.Yanagida, K.Oka, M.Taniguchi and T.Kawai, Non-volatile Memory Switching using Atomically Controlled MgO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Heterostructured Nanowires, Second International Symposium on Atomically Controlled Fabrication Technology, Osaka, Japan, November 25-26 (2009)
37. Nagashima, K., T.Yanagida, K.Oka, A.Klamchuen, M.Taniguchi and T.Kawai, Extraction of Localized Non-volatile Memory Switching using MgO/Cobalt Oxide Heterostructured Nanowire, The 13th SANKEN International Symposium 2009 / The 8th SANKEN Nanotechnology Symposium / The 3rd SANKEN MSTEC Symposium / The 2nd SANKEN Alliance Symposium, Osaka, Japan, January 18-19 (2010)
38. Oka, K., T.Yanagida, K.Nagashima., A.Klamchuen and T.Kawai, Redox Reactions of Non-volatile Bipolar Resistive Memory Switching in Single Crystalline NiO Heterostructured Nanowire, The 13th SANKEN International Symposium 2009 / The 8th SANKEN Nanotechnology Symposium / The 3rd SANKEN MSTEC Symposium / The 2nd SANKEN Alliance Symposium, Osaka, Japan, January 18-19 (2010)
39. Klamchuen, A., T.Yanagida, M.Kanai, K.Nagashima, K.Oka and T.Kawai, Impurity induced mesostructures of Sb doped SnO<sub>2</sub> Nanowires, The 13th SANKEN International Symposium 2009 / The 8th SANKEN Nanotechnology Symposium / The 3rd SANKEN MSTEC Symposium / The 2nd SANKEN Alliance

Symposium, Osaka, Japan, January 18-19 (2010)

[産業財産権]  
○出願状況 (計 1 件)

名称：抵抗変化型不揮発性メモリ素子、および、抵抗変化型不揮発性メモリ素子の製造方法

発明者：柳田 剛、川合知二、長島一樹、岡敬祐

権利者：大阪大学

種類：特許

番号：特願 2 0 0 9 - 1 6 8 9 1 9

出願年月日：2 0 0 9 年 7 月 1 7 日

国内外の別：国内

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

柳田 剛 (YANAGIDA TAKESHI)

大阪大学・産業科学研究所・准教授

研究者番号：50420419

##### (2) 研究分担者

該当なし

##### (3) 連携研究者

該当なし