# 固体電気化学反応を利用した遷移金属酸化物薄膜の 電気・磁気物性変調法の開発

# 東京工業大学 科学技術創成研究院フロンティア材料研究所 片瀬貴義

# Electro-Magnetic Property Switching of Transition Metal Oxide Thin Films by Solid-State Electro-Chemical Reaction

# Takayoshi Katase Laboratory for Materials and Structures, Institute of Innovative Research, Tokyo Institute of Technology

室温で電気と磁気の信号を同時に不揮発制御可能な新機能スイッチング素子の実現を目 指して、含水ナノ多孔質ガラスをゲート絶縁体とする薄膜トランジスタ(TFT)構造を利用 して、室温での固体電気化学反応により、ペロブスカイト酸化物の酸素濃度を自在変調す る薄膜固体デバイスの創製を目的とした。SrCoO<sub>x</sub> 薄膜を活性層に適用し、室温・大気中 でゲート電圧を印加することで、反強磁性 / 絶縁体 SrCoO<sub>2.5</sub> と強磁性 / 金属 SrCoO<sub>3</sub> の 不揮発な可逆制御に成功した。さらにナノピラー状アモルファス NaTaO<sub>x</sub> 薄膜が NaOH 水溶液を含んだアルカリ電解質として機能することを見出し、TFT のゲート絶縁体に用 いることで僅か± 3V、2 – 3秒での低電圧・高速動作に成功した。

Electro-magnetic property switching in transition metal oxide was demonstrated by using thin film transistor (TFT) structure with water-infiltrated nanoporous glass gate insulator, for the development of new functional switching device that can entrol electrical and magnetic signals at the same time. The TFT structure was fabricated on  $SrCoO_x$  thin film and the electro-magnetic property was switched from antiferromagnetic insulator to ferromagnetic metal at room temperature by solid-state electrochemical reaction. In addition, it was found that the amorphous NaTaO<sub>x</sub> film with nanopillar array structure works as a leakage-free alkaline electrolyte, which enabled the reversible electro-magnetic property switching under DC voltage of  $\pm 3$  V in 2-3 sec. at room temperature.

# 1. はじめに

磁気抵抗メモリに代表されるスピントロニクスは、次世代の高度情報化社会の中核を担 う情報デバイスとして期待されている。中でも、遷移金属酸化物を活性層に利用した酸化 物スピントロニクスが近年大きな注目を集めており、電気的な磁性の不揮発制御の実現が 応用に向けた鍵となっている。これまで電界誘起キャリア蓄積による磁化制御[1]が主に 進められているが、磁化やキュリー温度を大幅に変調するためには多くのキャリア蓄積が 必要で(>10<sup>21</sup> cm<sup>-3</sup>)、揮発動作である上に、薄膜極表面しか電界変調できない欠点があった。

そこで本研究では、ペロブスカイト遷移金属酸化物 SrCoO<sub>x</sub>(SCO<sub>x</sub>)に着目した。SCO<sub>x</sub>は、 反強磁性絶縁体であるブラウンミラライト SCO<sub>2.5</sub>相と、強磁性金属であるペロブスカイ

ト SCO<sub>3</sub>相を、内包される酸素比率(x)を 変えることで変調可能な磁性材料である (図1, [2])。これらを電気的に自在変調す ることができれば、電気信号と磁気信号を 同時に制御可能な複合機能メモリ素子の実 現が期待でき、情報記憶素子の高密度容量 化に繋がると考えられる。しかしながら、 これらを変調するためには、酸素 / 真空中 での高温熱処理 [3] や、強アルカリ電解液 を用いた電気化学反応[4]が必要で、デバ イス化には不向きであった。従って、従来



図1 酸化・還元による SCO<sub>x</sub>の反強磁性絶縁体 (SCO<sub>2.5</sub>)⇔強磁性金属(SCO<sub>3</sub>)変調の模式図。

とは異なる全く新しい手法で、遷移金属酸化物の酸素濃度を室温で変調(酸化・還元)可能 な全固体薄膜デバイスの実現が必要不可欠であった。

そこで本研究では、「磁性と伝導性」を不揮発に同時変調可能な新機能スイッチング素子 の実現を目指して、室温で電気化学的に遷移金属酸化物薄膜を酸化・還元可能な薄膜固体 デバイスの開発を試みた。具体的には、我々独自に開発した含水ナノ多孔質ガラス"CAN" (Calcium Aluminate with Nanopore)をゲート絶縁体とする全固体の3端子薄膜トランジス タ(TFT)構造 [5] を1次元の酸素空孔チャネルを有する SCO<sub>2.5</sub> 薄膜に適用し、ゲート絶 縁体中の水(H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> と OH<sup>-</sup>)を利用して、電気化学的に SCO<sub>\*</sub> 薄膜の酸素空孔チャネルに酸 素脱挿入することで、SCO<sub>x</sub>の磁性と伝導性の不揮発な可逆制御を行った。

#### 実験方法

膜厚 30nm の SCO25 エピタキシャル薄 膜上に、金属マスクを用いて、含水ナノ多 孔質ガラス(CAN, 組成は 12 CaO · 7 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) をゲート絶縁体に用いた TFT 構造を作製 した(図2)。SCO<sub>2.5</sub>エピタキシャル薄膜は、 パルスレーザー堆積(PLD)法により SrTiO<sub>3</sub>(001)単結晶基板上に(基板温度 Ts =720°C,酸素圧 P<sub>02</sub> = 10 Pa)作製した。ゲ ート絶縁体としてナノ細孔を持つ CAN 薄 膜を、PLD 法により室温・高酸素圧下 ( $P_{02}$ ) =5Pa) で 200nm 成膜した。電極(ソース、 図2 含水ナノ多孔質ガラスをゲート絶縁体に用い ドレイン、ゲート)は、厚さ 20nm の Ti 金 属薄膜を電子線蒸着法により室温で成膜し た。



た SCO<sub>\*</sub> 薄膜トランジスタの模式図。

#### 3. 研究成果

## 3.1 含水ナノ多孔質ガラスをゲート絶縁体とするTFT構造の作製

図3に、各ゲート電圧を10分間印加後に計測したSCO<sub>x</sub>薄膜のシート抵抗と磁気モー メントの温度変化を示す。ゲート電圧印加前の SCO25は、絶縁体で磁化のシグナルもほ とんど見られないが、負電圧(-20 V)を印加することで、SCO<sub>x</sub> 薄膜が金属化し、デバイス 写真からも茶色から黒色に変化していることが分かる。それと同時に強磁性転移が見られ、 温度 10K で測定した磁化の磁場依存性では、飽和磁化が約 2µ<sub>B</sub>とバルクとほぼ同じ値が 得られたことから、SCO<sub>x</sub> 薄膜全体が強磁性体に変化したことが分かった。一方、逆に正 の電圧を印加することで、また元の絶縁体になることが分かった。

次に、ゲート電圧印加による結晶構造と電子構造変化を、室温における逆格子マップ測 定と熱電能測定により評価した(図4)。電圧印加前のデバイスでは、ブラウンミラライト 構造による回折ピークが見られたが、-20V印加することでペロブスカイト構造に変化し た。この構造変化は、SrTiO<sub>3</sub> 基板とのコヒーレント成長を保ったまま、変化しているこ とが分かる。熱電能では、室温のゼーベック係数(S値)が+200µV/Kから+10µV/Kへ 大きく減少したことから、絶縁体の電子構造から金属の電子構造に変化したことが分かっ た。以上のことから、負電圧を印加することで、ブラウンミラライトからペロブスカイト 構造に変化し、反強磁性絶縁体から強磁性金属に制御できた。



図3 各ゲート電圧印加後に測定した SCO<sub>x</sub> 薄膜 トランジスタのシート抵抗(a)と磁化(b) の温度変化。



図4 ゲート電圧印加前と-20V印加後における SCO<sub>x</sub>薄膜トランジスタの逆格子マップ(a)と 室温の熱電能(b)。

#### 3.2 漏液しないアルカリ水溶液の開発とSCO<sub>x</sub>デバイスの高速動作への試み

CAN ゲート薄膜トランジスタ構造を SCO<sub>x</sub>薄膜に適用し、ゲート電圧( $\pm 20V$ ) を 10 分間印加することで、絶縁体 / 金属 と反強磁性 / 強磁性の同時切替を実現した が、低電圧・高速動作に向けた素子特性の 大幅な改善が必要であった。高ゲート電圧 を長時間印加しなければならなかったの は、CAN 中に含まれる純水のイオン伝導 度が低い(55 nS cm<sup>-1</sup>)ことが原因と考えら れる。

そこで、アルカリイオンを含む絶縁体を 探索し、ナノピラー構造を有するアモルフ



図5 (a) 成膜時の酸素圧に対する NaTaO<sub>x</sub> 薄膜の 多孔質度の変化。(b)酸素圧 10Pa で作製し た a-NaTaO<sub>x</sub> の断面 HAADF-STEM 像。高酸 素圧下での成膜により、ナノピラー構造を持 つ薄膜が得られる。

ァス(a-) NaTaO<sub>x</sub> 薄膜が NaOH 水溶液を含んだアルカリ電解質として機能することを発見 した(図 5)。ナノピラー構造を有する a-NaTaO<sub>x</sub> 薄膜を Au 電極で挟んだ平行平板構造の交 流インピーダンス測定を行ったところ、50kHz 以上の高周波領域に Na イオン伝導に起因 する半円が見られ、そのイオン伝導度は 2.5 $\mu$ Scm<sup>-1</sup>であった(図 6(b))。また5Hz で±3V印加したところ、水の電気分解に よるガス発生が明瞭に観察できた。 a-NaTaO<sub>x</sub>ナノピラーの吸着水中にNa+イ オンが溶出し、NaOH水溶液に変化したと 考えられる。

ナノピラー構造を有する a-NaTaO<sub>x</sub> 薄膜 をゲート絶縁体に用いた SCO<sub>x</sub> 薄膜トラン ジスタを作製した。ここで電気化学サイク ル性を改善するために、水素ガス発生を抑 制するプロトン吸収層としてゲート電極下 に a-WO<sub>3</sub> 薄膜(膜厚 20nm)を成膜した(図 6(a))。その結果、僅か±3V・2-3秒間の ゲート電圧印加により、絶縁体/金属と反 強磁性/強磁性の同時切替が可能となり、 CAN をゲート絶縁体として用いたデバイ ス(±20V、10分間)と比較して大幅な低電 圧・高速動作化に成功したと言える。



 図6(a)漏液しないアルカリ電解液を用いた SCO<sub>x</sub>デバイスの概念図。ゲート絶縁体は、 ナノピラー構造内に NaOH 水溶液を含んだ a-NaTaO<sub>x</sub>薄膜を用いる。(b) a-NaTaO<sub>x</sub>薄膜 の室温におけるインピーダンスプロット。

## 4. 結論

本研究では、含水ナノ多孔質ガラスをゲート絶縁体とする薄膜トランジスタ構造を用い て SCO<sub>x</sub> 薄膜中の酸素比率を室温で制御し、反強磁性絶縁体⇔強磁性金属を可逆的に切替 可能な薄膜デバイスの作製に成功した。さらにアルカリイオンを含む絶縁体を探索し、 NaOH 水溶液を含む漏液しないナノピラー状の a-NaTaO<sub>x</sub> 薄膜を開発し、SCO<sub>x</sub> 薄膜 TFT のゲート絶縁体に適用することで、絶縁体 / 金属と反強磁性 / 強磁性の同時切替を僅か± 3 V、2 - 3 秒間のゲート電圧印加で実現した。本デバイスは室温で遷移金属酸化物を酸化・ 還元可能であり、全固体の薄膜トランジスタ構造で漏液しない利点を持つ。"A"(強磁性)/ "B"(反強磁性)の情報と"1"(金属)/ "0"(絶縁体)の情報を同時に読み / 書き可能な、将来の 高密度情報記憶素子実現に向けた新しいデバイスコンセプトとしての展開が期待できる。

#### 5. 謝辞

本研究を実施するにあたり、日本板硝子材料工学助成会の研究助成から多大な支援を頂いた。また本研究成果は、北海道大学電子科学研究所の太田裕道教授、北海道大学大学院 情報科学研究科の鈴木雄喜氏との共同研究によるものである。TEM/STEM 分析は MEXT ナノテクノロジープラットフォーム事業の支援を受けて行ったものであり、北海道大学の 平井直美氏にご指導頂いた。

## 6. 参考文献

Y. Yamada, K. Ueno, T. Fukumura, H.T. Yuan, H. Shimotani, Y. Iwasa, L. Gu, S. Tsukimoto, Y. Ikuhara, and M. Kawasaki, Science 332, 1065 (2011).

- [2] T. Takeda, Y. Yamaguchi, and H. Watanabe, J. Phys. Soc. Jpn. 33, 973 (1972).
- [3] H. Jeen, W. S. Choi, M. D. Biegalski, C.M. Folkman, I-C.Tung, D.D. Fong, J. W.
- Freeland, D. Shin, H. Ohta, M. F. Chisholm, and H. N. Lee, Nat. Mater. 12, 1057 (2013).
- [4] P. Bezdicka, A. Wattiaux, J. C. Grenier, M. Pouchard, and P. Hagenmuller, Z. anorg. allg. Chem. 619, 7 (1993).
- [5] H. Ohta, Y. Sato, T. Kato, S.W. Kim, K. Nomura, Y. Ikuhara, and H. Hosono, Nat. Commun. 1, 118 (2010).