

平成 30 年 6 月 11 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K14377

研究課題名(和文)室温で不揮発動作可能な反強磁性/絶縁体-強磁性/金属スイッチング素子の開発

研究課題名(英文) Development of electro-magnetic phase switching device with non-volatile operation at room temperature

研究代表者

片瀬 貴義 (KATASE, TAKAYOSHI)

東京工業大学・科学技術創成研究院・准教授

研究者番号：90648388

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：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開発を目的とし、含水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、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に挑戦した。SrCoO_x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_{2.5}と強磁性/金属SrCoO₃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_x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。

研究成果の概要(英文)：A reversibly switchable electro-magnetic phase switching device was demonstrated by using a thin film transistor (TFT) structure with a water-infiltrated nanoporous glass as a gate insulator, for the development of new functional switching device that can control electric and magnetic signals at the same time. The TFT structure was fabricated on SrCoO_x thin film and the electro-magnetic behavior of the device can be electrically switched from antiferromagnetic insulator to ferromagnetic metal at room temperature. In addition, it was found that the amorphous NaTaO_x films with nanopillar array structure work as leakage-free alkaline electrolyte, which enabled the reversible phase switching under DC voltage of ±3 V in 2-3 sec. at room temperature. The result provides a novel design concept for multi-functional memory devices.

研究分野：酸化物エレクトロニクス

キーワード：薄膜トランジスタ 酸化・還元 電気化学 不揮発メモリ 酸化物磁性体

1. 研究開始当初の背景

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(例えば Y. Yamada *et al.*, *Science* 332 (2011) 1065.) 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 ($>10^{21}\text{cm}^{-3}$)、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_x (SCO_x) に着目した。 SCO_x は、反強磁性絶縁体であるブラウンミラライト $\text{SCO}_{2.5}$ 相と、強磁性金属であるペロブスカイト SCO_3 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, T. Takeda *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* 33, 973 (1972).) これらを電氣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(H. Jeon *et al.*, *Nat. Mater.* 12 (2013) 1057.) や、強アルカリ電解液を用いた電気化学反応(P. Bezdzicka *et al.*, *Z. anorg. allg. Chem.* 619 (1993) 7.) が必要で、デバイス化には不向きであった。従って、従来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。

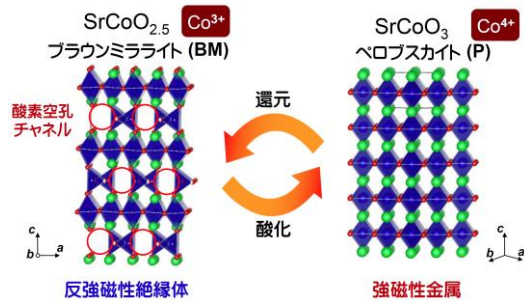


図 1: 酸化・還元による SCO_x の反強磁性絶縁体 ($\text{SCO}_{2.5}$) \leftrightarrow 強磁性金属 (SCO_3) 変調の模式図。

2. 研究の目的

本研究では、室温で電氣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を提案し、「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開発に挑戦した。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(H. Ohta *et al.*, *Nature Commun.* 1 (2011) 118.) を 1 次元の酸素空孔チャンネルを有する

$\text{SCO}_{2.5}$ 薄膜に適用し、ゲート絶縁体中の水 (H_3O^+ と OH^-) を利用して、電気化学的に SCO_x 薄膜の酸素空孔チャンネルに酸素脱挿入することで、 SCO_x の磁性と伝導性の不揮発な可逆制御を試みた。

3. 研究の方法

膜厚 30 nm の $\text{SCO}_{2.5}$ エピタキシャル薄膜上に、金属マスクを用いて、含水多孔性ガラス (CAN, 組成は $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$) をゲート絶縁体に用いた薄膜トランジスタ構造を作製した(図 2)。 $\text{SCO}_{2.5}$ 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_3 単結晶基板上に(基板温度 $T_s = 720^\circ\text{C}$, 酸素圧 $P_{\text{O}_2} = 10 \text{ Pa}$) 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 ($P_{\text{O}_2} = 5 \text{ Pa}$) で 200 nm 成膜した。電極(ソース、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。

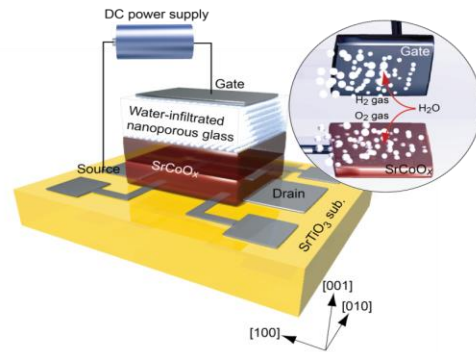


図 2: 含水多孔質ガラスをゲート絶縁体に用いた SCO_x 薄膜トランジスタの模式図。

4. 研究成果

4.1. 含水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_x 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 $\text{SCO}_{2.5}$ 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_x 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 $2\mu_B$ とバルクとほぼ同じ値が得

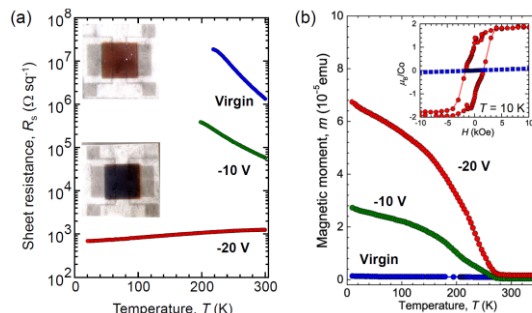


図 3: 各ゲート電圧印加後に測定した SCO_x 薄膜トランジスタのシート抵抗 (a) と磁化 (b) の温度変化。

られたことから、 SCO_x 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_3 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 $+200\mu\text{V/K}$ から $+10\mu\text{V/K}$ 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。

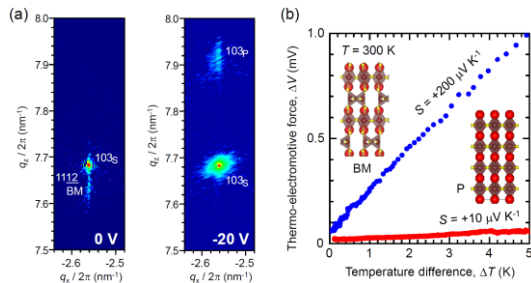


図 4: ゲート電圧印加前と -20V 印加後における SCO_x 薄膜トランジスタの逆格子マップ (a) と室温の熱電能 (b)。

4.2. 漏液しないアルカリ水溶液の開発と SrCoO_x 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_x 薄膜に適用し、ゲート電圧 ($\pm 20\text{V}$) 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^{-1}) 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ァス (a-) NaTaO_x 薄膜 (図 5) が NaOH 水溶液を

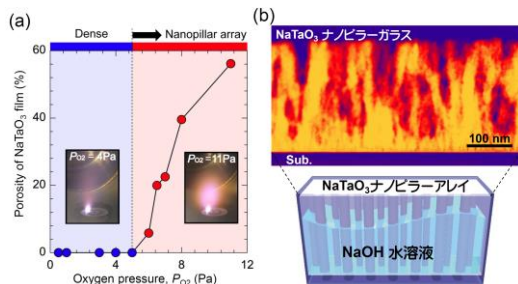


図 5: (a) 成膜時の酸素圧に対する NaTaO_x 薄膜の多孔質度の変化。(b) 酸素圧 10Pa で作製した a- NaTaO_x の断面 HAADF-STEM 像。高酸素圧下での成膜により、ナノピラー構造を持つ薄膜が得られる。

含んだアルカリ電解質として機能することを発見した。ナノピラー構造を有する a- NaTaO_x 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、 50 kHz 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 $2.5\mu\text{S cm}^{-1}$ であった (図 6 (b))。また 5 Hz で $\pm 3\text{V}$ 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_x ナノピラーの吸着水中に Na^+ イオンが溶出し、

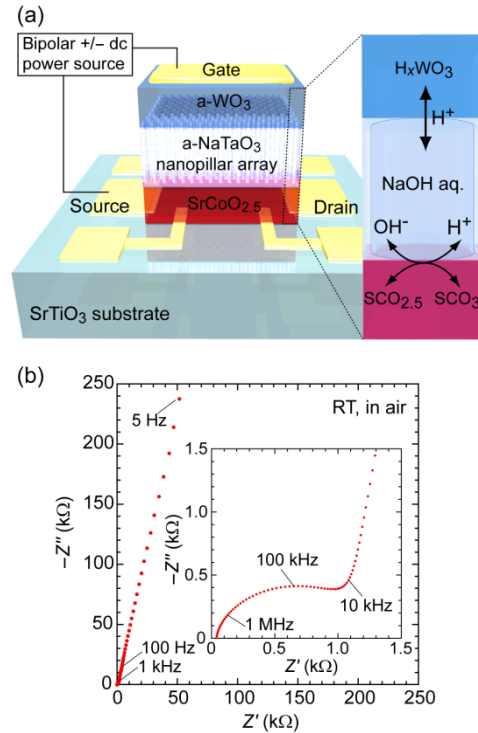


図 6 (a) 漏液しないアルカリ電解液を用いた SCO_x デバイスの概念図。ゲート絶縁体は、ナノピラー構造内に NaOH 水溶液を含んだ a- NaTaO_x 薄膜を用いる。(b) a- NaTaO_x 薄膜の室温におけるインピーダンスプロット。

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_x 薄膜をゲート絶縁体に用いた SCO_x 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_3 薄膜 (膜厚 20 nm) を成膜した (図 6 (a))。その結果、僅か $\pm 3\text{V} \cdot 2\text{--}3$ 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 ($\pm 20\text{V}$ 、 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。

まとめ

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_x 薄膜中の酸素比率を室温で制御し、反強磁性絶縁体 \leftrightarrow 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_x 薄膜を開発し、SCO_x 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. 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 10 件)

1. T. Katase, T. Onozato, M. Hirono, T. Mizuno, and H. Ohta, “A transparent electrochromic metal-insulator switching device with three-terminal transistor geometry”, *Sci. Rep.* 6 (2016) 25819. (DOI: 10.1038/srep25819) 査読有
2. T. Onozato, T. Katase, A. Yamamoto, S. Katayama, K. Matsushima, N. Itagaki, H. Yoshida, and H. Ohta, “Optoelectronic properties of valence-state-controlled amorphous niobium oxide”, *J. Phys. Condens. Mater.* 28 (2016) 255001. (DOI: 10.1088/0953-8984/28/25/255001) 査読有
3. N. Li, T. Katase, Y. Zhu, T. Matsumoto, T. Umemura, Y. Ikuhara, and H. Ohta, “Solid-liquid phase epitaxial growth of Li₄Ti₅O₁₂ thin film”, *Appl. Phys. Express* 9 (2016) 125501. (DOI: 10.7567/APEX.9.125501) 査読有
4. S. Katayama, T. Katase, T. Tohei, B. Feng, Y. Ikuhara, and H. Ohta, “Reactive solid-phase epitaxy and electrical conductivity of layered sodium manganese oxide films”, *Cryst. Growth Des.* 17 (2017) 1849-1856. (DOI: 10.1021/acs.cgd.6b01810) 査読有
5. T. Katase, K. Endo, and H. Ohta, “Infrared-transmittance tunable metal-insulator switching device on a glass substrate”, *APL Mater.* 5 (2017) 056105. (DOI: 10.1063/1.4983276) 査読有
6. T. Katase and H. Ohta, “Transition-metal-oxide based functional thin-film device using leakage-free electrolyte”, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 125 (2017) 608-615. *The 71st CerSJ Awards for Advancements in Ceramic Science and Technology: Review.* (DOI: 10.2109/jcersj2.17098) 査読有
7. T. Katase, Y. Suzuki, and H. Ohta,

“Highly conducting leakage-free electrolyte for SrCoO_x-based non-volatile memory device”, *J. Appl. Phys.* 122 (2017) 135303.

(DOI: 10.1063/1.5005520) 査読有

8. N. Watanabe, K. Ide, J. Kim, T. Katase, H. Hiramatsu, H. Hosono, and T. Kamiya, “Multi-color light-emitting thin films based on ultra-wide bandgap amorphous oxide semiconductor deposited at room temperature on glass”, *Physica Status Solidi (a)* 8 (2018) 1700833.

(DOI: 10.1002/pssa.201700833) 査読有

9. K.-K. Fu, R.-B. Wang, T. Katase, H. Ohta, N. Koch, and S. Duhm, “Stoichiometric and oxygen-deficient VO₂ as versatile hole injection electrode for organic semiconductors”, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 10 (2018) 10552-10559.

(DOI: 10.1021/acsami.8b00026) 査読有

10. K. Ide, K. Ishikawa, H. Tang, T. Katase, H. Hiramatsu, H. Kumomi, H. Hosono, and T. Kamiya, “Effects of impurity hydrogen in amorphous In-Ga-Zn-O: ultralow optimum oxygen supply for ultrahigh vacuum sputtering and bandgap widening by impurity hydrogen”, *Physica Status Solidi (a)* 8 (2018) 1700832.

(DOI: 10.1002/pssa.201700832) 査読有

[学会発表] (計 63 件)

主要な学会発表成果のみ記載

1. T. Katase, Y. Suzuki, and H. Ohta, “Electrochemical modulation of insulator to conducting magnet; A new Route for high-capacity information storage device”, International Research School: Electronic States and Phases Induced by Electric or Optical Impacts (IMPACT) 2016, Cargese (France), 2016 年 8 月 23 日-9 月 2 日. (Invited).
2. 片瀬貴義, 鈴木雄喜, 太田裕道, “絶縁体から導電性磁石への可逆切替デバイス-高密度情報記憶素子に向けて-”, 日本セラミックス協会第 29 回秋季シンポジウム、広島大学 東広島キャンパス、広島、2016 年 9 月 7 日-9 日 (依頼講演).
3. 片瀬貴義, 遠藤賢司, 太田裕道, “赤外線透過率-導電率同時切替デバイスの開発~多機能型スマートウィンドウに向けて~”, 第 22 回 クロモジェニック研究会、国立研究開発法人 産業技術総合研究所 中部センター、愛知、2016 年 11 月 11 日. (招待講演)
4. T. Katase, T. Onozato, Y. Suzuki, K. Endo, M. Hirono, T. Mizuno, T. Tohei, Y. Ikuhara, and H. Ohta, “Water-gated thin film transistors on functional oxides - Toward multifunctional memory devices -”, 2016 MRS Fall Meeting & Exhibit, Boston, USA, 2016 年 11 月 27 日-12 月 2 日

(Contributed oral).

5. **片瀬貴義**, “無機機能性材料の薄膜成長とデバイス化”, 第 17 回フロンティア材料研究所講演会 (第 10 回材料構造講演会)「構造と新規物質・新機能」, 東京工業大学フロンティア材料研究所、東京工業大学、すずかけ台キャンパス、神奈川県、2016 年 12 月 6 日 (招待講演) .
6. **片瀬貴義**, 太田裕道, “遷移金属酸化物の酸化・還元を利用した薄膜機能デバイスの開発 (平成 28 年度進歩賞受賞講演) ”, 日本セラミックス協会 2017 年 年会, 日本大学駿河台キャンパス, 東京, 2017 年 3 月 17 日-19 日 (招待講演)
7. **片瀬貴義**, 太田裕道, “遷移金属酸化物の電気化学反応を利用した機能変調デバイス”, 6 大学連携プロジェクト公開討論会, 名古屋大学, 名古屋, 2017 年 3 月 30 日 (招待講演)
8. **片瀬貴義**, 太田裕道, “含水多孔質ガラスを用いたオンデマンド赤外線透過率-導電率制御デバイス”, 日本真空学会 スパッタリングおよびプラズマプロセス技術部会, 機械振興会館, 東京都, 2017 年 10 月 31 日 (招待講演) .
- 9 . **T. Katase** and H. Ohta, “Room-temperature-protonation-driven optoelectronic device with water-gated thin-film-transistor structure”, the 8th International Conference and Exhibition on Lasers, Optics & Photonics, Las Vegas, USA, 2017 年 11 月 15 日-17 日 (Invited).

[その他]

ホームページ等

<http://functfilm.es.hokudai.ac.jp/>

新聞報道等 (計 6 件)

1. 「絶縁体の酸化物 電氣流れる磁石に 北大電子研が成果」、科学新聞 6 面 (2016 年 4 月 8 日)
2. 「色変化・電流の有無で動作 北大が記憶装置を開発」、日刊工業新聞 6 面 (2016 年 6 月 1 日)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

片瀬 貴義 (KATASE TAKAYOSHI)

東京工業大学・科学技術創成研究院・准教授

研究者番号 : 90648388