

情報記憶素子の仕組みをのぞきみた！

～次世代情報記憶素子の開発を加速～

ポイント

- ・電流と磁性で情報記憶する素子用材料の電気化学酸化反応を巨視的なスケールで可視化。
- ・熱電特性と導電性原子間力顕微鏡観察を組み合わせた新可視化手法を開発。
- ・次世代情報記憶素子の開発を加速。

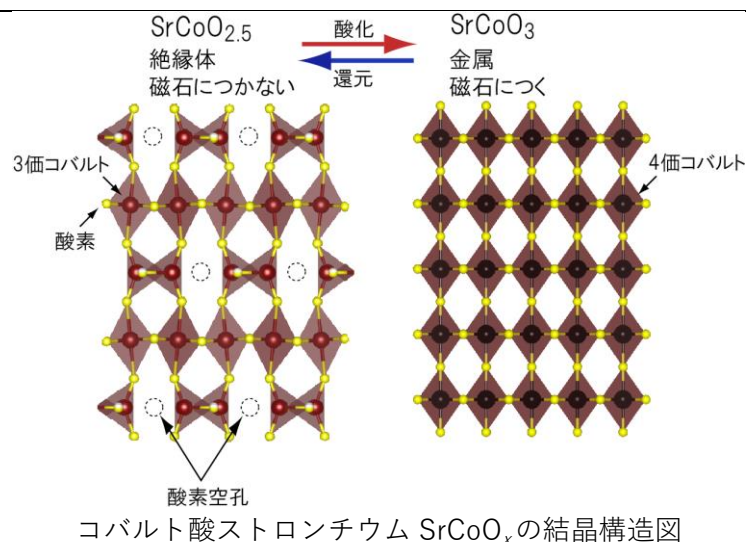
概要

北海道大学電子科学研究所の太田裕道教授と釜山大学校（韓国）のジン・ヒョンジン准教授らの研究グループは、電流と磁性で情報記憶する素子用の材料における電気化学酸化反応の可視化に成功しました。これは、次世代情報記憶素子の開発を加速する画期的な研究成果です。

研究グループは、2013年頃から酸素スポンジと呼ばれるコバルト酸ストロンチウム^{*1}薄膜の酸化・還元反応を利用した電流と磁性で情報記憶する素子の開発に取り組み、2016年には素子構造の提案・試作に成功しましたが、情報切り替えの高速化という課題が残されていました。電気化学反応において、時間に関する問題を解決するためには化学反応式のような原子のスケールではなく、巨視的なスケールで材料の酸化・還元反応を可視化する必要があります。コバルト酸ストロンチウムの場合、材料科学分野で一般に用いられる透過型電子顕微鏡観察を適用できません。本研究では、熱電特性（電気抵抗率・熱電能^{*2}）の計測と導電性原子間力顕微鏡（導電性 AFM）^{*3}観察を組み合わせた新しい可視化手法により、コバルト酸ストロンチウム薄膜の電気化学酸化反応を巨視的なスケールで可視化することに成功しました。

本研究成果は、コバルト酸ストロンチウム薄膜を用いた次世代情報記憶素子の開発を加速させるだけでなく、透過型電子顕微鏡観察が適用できない材料の電気化学酸化・還元反応の可視化を可能にします。

なお、本研究成果は、2019年10月22日（火）公開の Advanced Materials Interfaces 誌にオンライン掲載されました。



【背景】

化学式 SrCoO_x ($2.5 \leq x \leq 3$) で表されるコバルト酸ストロンチウム (1 ページ目図) は、酸素量 x により電氣的・磁氣的性質が大きく変化することが知られています。具体的には、 x が 2.5 の場合は電氣的に絶縁体で磁石につきませんが、 x が 3 の場合は金属のように電気を流し、磁石につきます。

2013 年、オークリッジ国立研究所 (アメリカ) のジン・ヒョンジン氏 (現・釜山大学校 (韓国) 准教授) と、北海道大学電子科学研究所の太田教授らの研究グループは、比較的低温である 200°C 程度でも SrCoO_x 薄膜の酸素量 x を制御できることを発見しました (参考文献[1])。その後、太田教授らは、コバルト酸ストロンチウムの酸化・還元反応を利用した電流と磁性で情報記憶する素子を提案・試作することに成功しました (参考文献[2][3])

コバルト酸ストロンチウム薄膜を使用した情報記憶素子を、磁石につかない絶縁体から磁石につく金属に切り替えるためには数秒程度かかります。化学反応式では、酸素量 x が 2.5 の SrCoO_x の酸化・還元反応は、 $\text{SrCoO}_{2.5} + 0.5\text{O}^{2-} \rightleftharpoons \text{SrCoO}_3 + \text{電子}$ と表され、時間に関する情報は含まれていません。

しかし、実際の情報記憶素子の大きさは原子のスケールよりもはるかに大きいため、時間に関する情報が必要不可欠です。そのため、まず、巨視的なスケールで酸化・還元反応を可視化する必要がありました。

【研究手法】

材料科学分野において、一般に巨視的スケールの可視化には、透過型電子顕微鏡観察が用いられます。しかし、コバルト酸ストロンチウムは電子線照射に対する耐性が低く、観察中に容易に酸素量 x が変化してしまうため、真空や電子線を用いる透過型電子顕微鏡観察を適用できないという問題がありました。

この問題に対し、本研究では、熱電特性と導電性原子間力顕微鏡観察を組み合わせた新しい可視化手法を開発しました。まず、 $1\text{cm} \times 1\text{cm}$ の面積の $\text{SrCoO}_{2.5}$ 薄膜を図 1 のように電気化学的に酸化し、酸化度合が異なる 6 種類の薄膜試料を作製しました。次に、これらの薄膜試料の熱電特性 (電気抵抗率・熱電能) を計測しました。研究グループは、得られた熱電特性を解析することにより、酸化反応が層状に起こるのか、それとも柱状に起こるのかを明らかにできると考えました。最後に、熱電特性の計測・解析から得られた知見をサイズを含めて分析するために、導電性原子間力顕微鏡観察を行いました。

【研究成果】

図 2 に電気抵抗率と熱電能の計測結果をまとめて示します。 $\text{SrCoO}_{2.5}$ 層と SrCoO_3 層が層状に重なった「層状成長モデル」を仮定した場合、点線のようになるため実測値を再現することはできませんが、「柱状成長モデル」を仮定すると実験データをほぼ完全に再現することができました。つまり、 $\text{SrCoO}_{2.5}$ 薄膜の電気化学酸化反応は柱状に起こることがわかりました。

次に、大きさに関する情報を直接取得するために、導電性原子間力顕微鏡観察を行いました (図 3)。走査範囲は $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ です。形状像には大きな変化は見られませんが、電流像には直径 100nm ほどの大きさの電気が流れる領域が酸化度合の増加につれて増えていく様子が見られます。

以上により、コバルト酸ストロンチウム薄膜の電気化学酸化反応を巨視的なスケールで可視化することに成功しました。これは、新しい情報記憶素子の開発を加速させる画期的な研究成果です。

【今後への期待】

電気化学酸化・還元反応を利用した素子（電池も含む）において、反応の様子を可視化することは非常に重要な研究課題です。本研究で提案した熱電特性（電気抵抗率・熱電能）の計測と導電性原子間力顕微鏡観察を組み合わせた可視化の新技术は、コバルト酸ストロンチウム薄膜を用いた次世代情報記憶素子の開発を加速させるだけでなく、透過型電子顕微鏡観察を適用できない材料の電気化学酸化・還元反応の可視化に大きく貢献するものと期待されます。

なお、次世代情報記憶素子の提案・試作については、アメリカ特許（US 10,032,892 B2）として権利化済みです。

【謝辞】

本研究は、文部科学省科学研究費補助金新学術領域研究（研究領域提案型）領域番号 6103「機能コアの材料科学」（2019-2023 年度，領域代表者：松永克志）（19H05791）における計画研究「界面制御による高機能薄膜材料創製」（研究代表者：太田裕道），文部科学省科学研究費補助金基盤研究（A）「熱電材料の高 ZT 化に向けたナノ周期平行平板構造の熱伝導率解明」（2017-2020 年度，研究代表者：太田裕道）（17H01314），日本学術振興会二国間交流事業（韓国との共同研究）「エネルギー応用に向けた層状遷移金属酸化物の機能化」（韓国側代表者：ジン・ヒョンジン，日本側代表者：太田裕道）及び人・環境と物質をつなぐイノベーション創出ダイナミック・アライアンスなどの支援を受けて実施されました。

【参考文献】

- [1] ジン・ヒョンジン，太田ら，"Reversible redox reactions in an epitaxially stabilized SrCoO_x oxygen sponge（和訳：エピタキシャル安定化された酸素スポンジ SrCoO_x の可逆酸化・還元反応）"，Nature Materials 12, 1057（2013）（DOI：10.1038/nmat3736）
- [2] 片瀬，太田ら，" Reversibly switchable electromagnetic device with leakage-free electrolyte（和訳：液漏れしない電解質を用いた可逆切り替え可能な電気磁気デバイス）"，Advanced Electronic Materials 2, 1600044（2016）（DOI：10.1002/aelm.201600044）
- [3] 北海道大学プレスリリース“絶縁体を電気が流れる磁石に一情報記憶容量の大幅向上に新たな道一”（<https://www.hokudai.ac.jp/news/2016/03/post-384.html>）

論文情報

論文名	Macroscopic Visualization of Fast Electrochemical Reaction of SrCoO _x Oxygen Sponge （酸素スポンジ SrCoO _x の高速電気化学反応の巨視的可視化）
著者名	楊 倩 ¹ ，ジョ・ヘジュン ² ，ジン・ヒョンジン ³ ，太田裕道 ² （ ¹ 北海道大学大学院情報科学 院， ² 北海道大学電子科学研究所， ³ 釜山大学校）
雑誌名	Advanced Materials Interfaces（ドイツの材料系科学誌 Advanced Materials の姉妹誌で 材料界面研究の専門誌として 2014 年に創刊）
DOI	10.1002/admi.201901260
公表日	2019 年 10 月 22 日（火）（オンライン公開）

お問い合わせ先

北海道大学電子科学研究所 教授 太田裕道（おおたひろみち）

T E L 011-706-9428 F A X 011-706-9428 メール hiromichi.ohata@es.hokudai.ac.jp

U R L <http://functfilm.es.hokudai.ac.jp/>

配信元

北海道大学総務企画部広報課（〒060-0808 札幌市北区北 8 条西 5 丁目）

T E L 011-706-2610 F A X 011-706-2092 メール kouhou@jimuhokudai.ac.jp

【参考図】

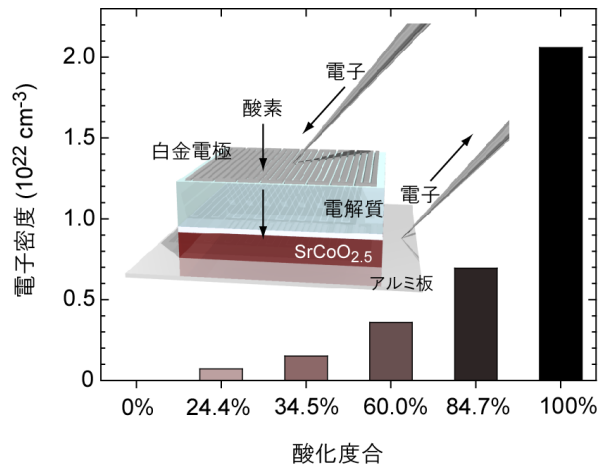


図 1. 酸化度合を変化させた SrCoO_x 薄膜の作製。巨視的なスケールで酸化・還元反応を可視化するため、 $1\text{cm} \times 1\text{cm}$ の面積の $\text{SrCoO}_{2.5}$ 薄膜を電気化学的に酸化し、酸化度合が異なる 6 種類の薄膜試料を作製。

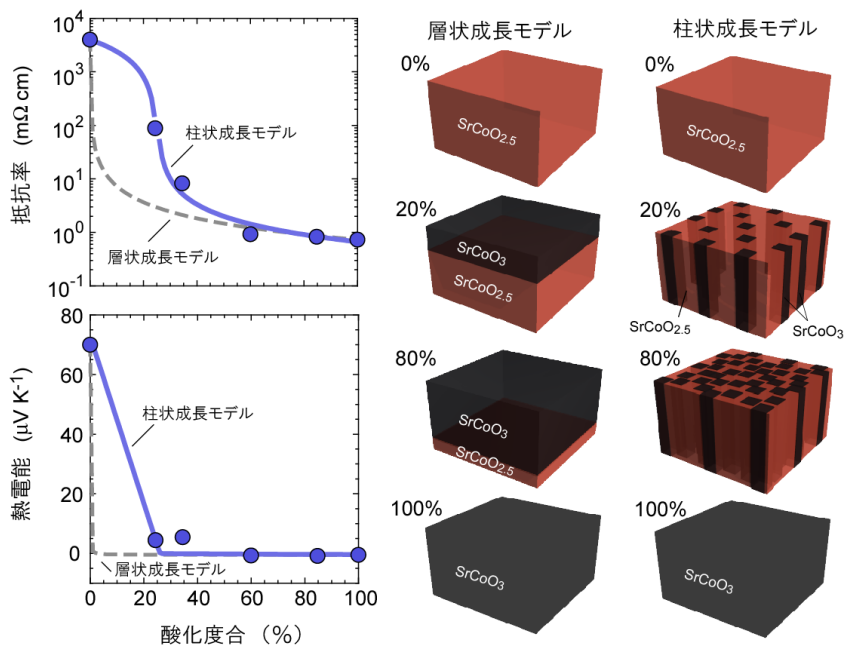


図 2. 酸化度合の異なる SrCoO_x 薄膜の熱電特性。電気抵抗率と熱電能の計測結果 (●印) を、 $\text{SrCoO}_{2.5}$ 層と SrCoO_3 層が層状に重なった層状成長モデルを仮定して解析することはできないが (黒点線)、柱状成長モデルを仮定すると実験データをほぼ完全に再現できる (青実線)。つまり、 $\text{SrCoO}_{2.5}$ 薄膜の電気化学酸化反応は柱状に起こることがわかった。

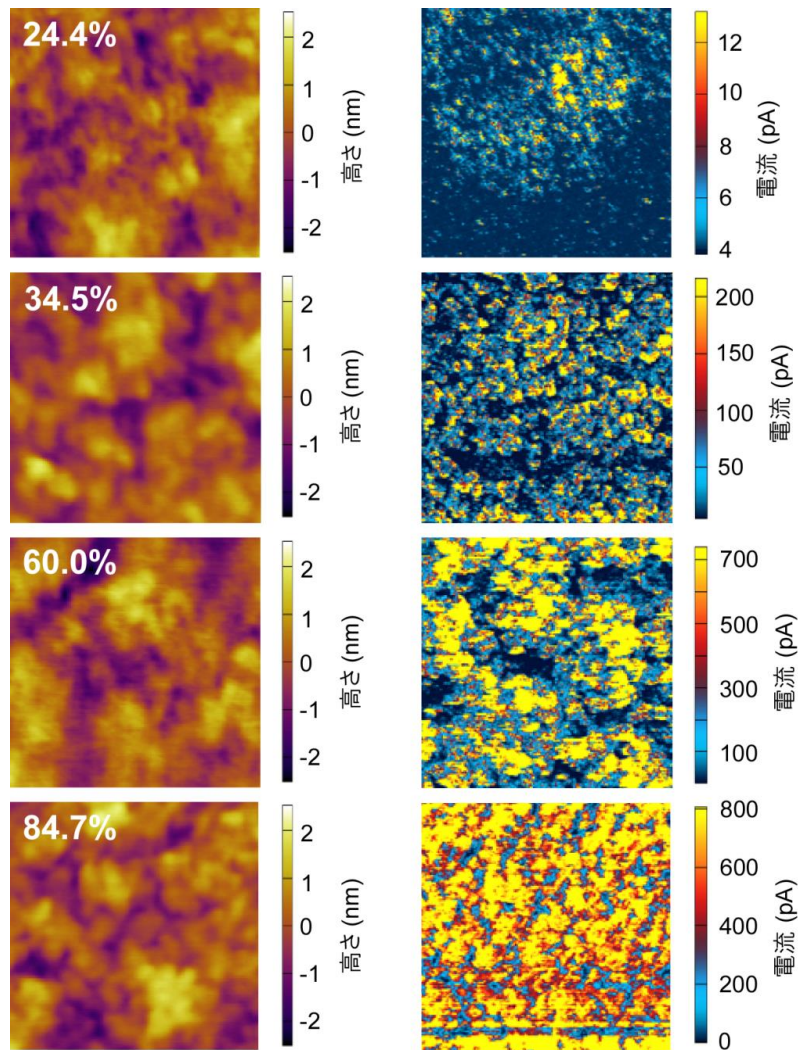


図 3. 酸化度合の異なる SrCoO_x 薄膜の導電性原子間力顕微鏡観察の結果。走査範囲は $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ 。形状像（左側）には大きな変化は見られないが、電流像（右側）には直径 100nm ほどの大きさの電気が流れる領域が酸化度合の増加につれて増えていく様子が見られる。

【用語解説】

- *1 コバルト酸ストロンチウム … 酸素スポンジと呼ばれる化学式 SrCoO_x ($2.5 \leq x \leq 3$) で表される酸化物。酸素量 x が 2.5 の場合は電気を通さない絶縁体で磁石につかない性質を示すが、酸化により x が 3 になると、金属のように電気を通し磁石につくようになることから、新しい情報記憶素子の材料として期待されている。
- *2 熱電能 … 熱起電力の温度係数のこと。Seebeck（ゼーベック）係数とも呼ばれる。半導体や金属の両端に温度差を与えると、温度差に比例した電圧が発生する。熱を電気に変える熱電変換材料の性能評価に利用されるが、本研究では導電率とともに計測することで、材料組織に関する情報を得るために使用した。
- *3 導電性原子間力顕微鏡（導電性 AFM） … 白金などの金属をコーティングしたカンチレバーと呼ばれる探針を材料表面上で走査しながら、探針に電圧を印加することで材料の導電性を数 10nm 程度の分解能で計測できる特殊な顕微鏡。