

令和 4 年 6 月 10 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K04482

研究課題名(和文) 六方晶系スピントロニクス材料の電圧スピン操作への応用検討

研究課題名(英文) Investigation of hexagonal ferromagnet based systems toward voltage-controlled spintronics

研究代表者

野崎 友大 (Nozaki, Tomohiro)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・エレクトロニクス・製造領域・研究員

研究者番号：10610644

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：近年、超低消費電力を実現するスピンの操作方法として、電圧による界面垂直磁気異方性の変調効果(VCMA効果)が注目を集めている。本研究では、これまで限られた報告しかなかった六方晶Co系強磁性体のVCMA効果の系統的な調査とそのためのトンネル障壁層の開発に取り組んだ。アモルファストンネル障壁層を用いた検討で、界面酸化、Co膜厚、ポストアニール、異種元素挿入の効果について有用な知見を得、多結晶体としては大きなVCMA効果を得ることに成功し、六方晶系の強磁性体のポテンシャルを示した。加えて、六方晶結晶トンネル障壁の開発にも取り組んだ。

研究成果の学術的意義や社会的意義

スピントロニクス分野の材料開発は、立方晶系Fe/MgOトンネル接合が圧倒的な高い性能を示すことと、六方晶系強磁性材料に適したトンネル障壁層がないことから、そのほとんどが立方晶系の材料に限られてきた。その中で本研究では、電圧制御という切り口で、六方晶Co系スピントロニクス材料の有用性を示すための研究を行い、その第一歩となる高効率電圧スピン制御を示す成果を上げることができた。本成果は単に電圧制御型MRAMの実用化に向けて重要なだけでなく、スピントロニクス分野の材料選択や研究の幅を広げる点で大きな意義がある。

研究成果の概要(英文)：In recent years, the voltage controlled magnetic anisotropy effect (VCMA effect) has been attracting attention as a ultra-low power consumption spin manipulation technique. In this study, we worked on a systematic investigation of the VCMA effect of systems with hexagonal Co-based ferromagnets, through a development of suitable tunnel barrier layers. By investigating VCMA effect using an amorphous tunnel barrier layers, we clarified the effect of interfacial oxidation, Co film thickness, post-annealing, and heavy metal element insertion on VCMA effect. We demonstrated the high potential of VCMA effect in Co-based systems, by showing a large voltage induced coercivity change. In addition, we worked on the development of a hexagonal crystal tunnel barrier.

研究分野：スピントロニクス

キーワード：六方晶 電界制御 垂直磁気異方性 薄膜 界面

### 1. 研究開始当初の背景

近年、超低消費電力を実現するスピンの操作方法として、電圧による界面垂直磁気異方性の変調効果(VCMA 効果)が注目を集めている。磁気抵抗メモリ(MRAM)への適用を目指して、これまで立方晶 Fe 系強磁性体材料と MgO トンネル障壁を用いた構造で精力的な VCMA 効果の研究がなされてきたが、これまでに実現された VCMA 効果の大きさは最大で約 350 fJ/Vm であり、さらに 3 倍程度の向上が目標となり、材料開発に何らかのブレイクスルーが必要な状況である。一方、六方晶 Co 系の強磁性体材料はもともと磁気異方性が大きな材料であり、この大きな磁気異方性を電圧で変調することができれば、立方晶系を超える大きな VCMA 効果を実現できる可能性がある。しかし、これまで六方晶 Co 系の強磁性体材料に適合する適切なトンネル障壁層が開発されていなかったことがこの系での VCMA 効果の研究の障害となっており、VCMA 効果測定の報告例も限られていた。VCMA 効果の研究では系統的な調査が行われておらず、その電圧によるスピン制御効率のポテンシャルは明らかにされていなかった。

### 2. 研究の目的

これまでの六方晶 Co 系強磁性体を用いた VCMA 効果の研究では、トンネル障壁層(もしくはゲート誘電体層)に主に MgO が使われてきたが、MgO は Co との格子整合が悪い(格子ミスマッチ~19%)などの理由から、申請者の予備実験においても高品質な界面を作ることができなかった。VCMA 効果は強磁性体材料とトンネル障壁材料の界面で生じるため、界面の質の低さは直接特性の低下につながり、そのような系で VCMA 効果の本来のポテンシャルを評価することは難しい。一方、適切な結晶トンネル障壁層がないことは、長い間六方晶系スピントロニクス材料の用途を制限してきた難易度の高い課題である。このような状況を踏まえ、本研究では、格子整合性を気にせずに用いることができるアモルファス酸化物のトンネル障壁層を用いて、六方晶 Co 系の VCMA 効果の系統的な調査を行い、そのポテンシャルを調べるとともに、並行して結晶トンネル障壁層の開発も行い、結晶トンネル障壁層での VCMA 効果の観測も試みた。

### 3. 研究の方法

六方晶 Co 系強磁性体と酸化物トンネル障壁層の積層構造はスパッタリング法と分子線エピタキシー(MBE)法を組み合わせで行った。トンネル障壁層は下地へのダメージを抑えるため、MBE 法で作製した。アモルファスの Al-O<sub>x</sub> や Ti-O<sub>x</sub> トンネル障壁層は Al や Ti を蒸着源として用いた反応性蒸着法で作製した。アモルファス Ti-O<sub>x</sub> トンネル障壁層はラジカル酸化源を用いることで電圧を印加可能な絶縁性の高い膜を得た。Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 結晶トンネル障壁層は Cr を蒸着源としたラジカルアシスト MBE 法で、約 500°C の基板加熱を行うことで作製した。得られた Co 系強磁性体とトンネル障壁層の積層構造において、振動試料型磁力計(VSM)で室温の磁気特性や磁気異方性を調べた。また、8×10μm<sup>2</sup>の素子に微細加工したのちに、電圧を印加しながら面直磁場配置で磁気光学効果(MOKE)の測定を行い、電圧による保磁力(H<sub>c</sub>)の変化を調べた(図 1)。一部の試料については、VSM で得られた磁気異方性の値と MOKE で測定した電圧による H<sub>c</sub> の変化量から、VCMA 係数(単位電界当たりの磁気異方性変化量)を見積もった。

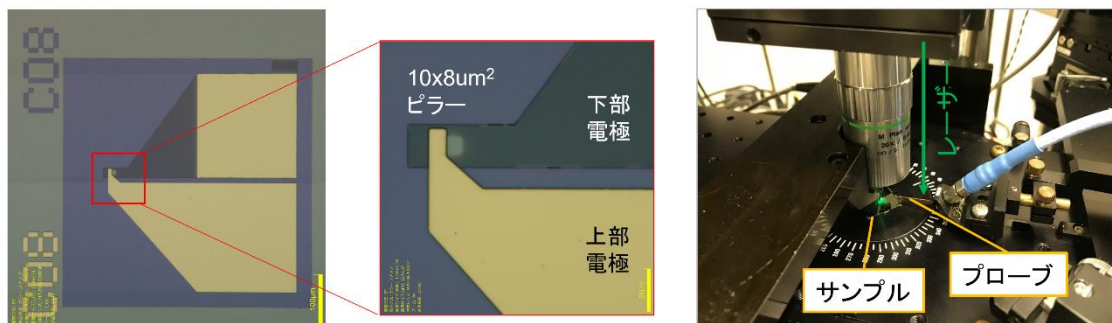


Fig. 1 微細加工後の試料の光学顕微鏡像(左図) および、MOKE による電圧印加磁化曲線測定のセットアップ(右図).

## 4. 研究成果

### (1)アモルファス酸化物トンネル障壁を用いた VCMA 効果の系統的な調査

Co 系強磁性体の VCMA 効果を調べるためのアモルファス酸化物トンネル障壁層として、過去に磁気トンネル接合(MTJ)の作製の実績もあるが VCMA 効果の測定はほとんど行われてこなかった Al-O<sub>x</sub> や Ti-O<sub>x</sub> を選び、Pt/Co/アモルファス Al-O<sub>x</sub> or Ti-O<sub>x</sub>/Pt 構造の VCMA 効果を調査した。これらのトンネル障壁層は Al や Ti を蒸着源として用いた反応性蒸着法で作製した。アモルファス Ti-O<sub>x</sub> トンネル障壁層は、通常の酸素のみの酸化では電圧を印加可能な絶縁性が得られず、ラジカル酸化源を用いて強く酸化することで電圧を印加可能な絶縁性の高い膜を得た。磁化測定や断面 TEM 測定から、アモルファス Ti-O<sub>x</sub> トンネル障壁試料では Co とアモルファス Ti-O<sub>x</sub> との界面に Co が酸化されて CoO が形成されていることが確認された。図 2 にこれら試料の電圧印加 MOKE 測定の結果を示す。アモルファス Al-O<sub>x</sub> トンネル障壁試料では電圧による磁化曲線の変化がみられないのに対して、アモルファス Ti-O<sub>x</sub> トンネル障壁試料では明確な電圧による H<sub>c</sub> の変化を観測することに成功した。これまでも Co が界面酸化された試料で VCMA 効果が增強されるという報告があり、今回の結果も、アモルファス Ti-O<sub>x</sub> トンネル障壁試料では、トンネル障壁成膜時の強い酸化で界面に CoO が形成されたことがこの VCMA 効果の観測に大きな役割を果たしていると考えられる。これにより、アモルファス Ti-O<sub>x</sub> トンネル障壁を利用することで安定して大きな電圧による H<sub>c</sub> の変化を得ることに成功した。以上の結果から、アモルファス Ti-O<sub>x</sub> が Co 系の VCMA 効果を調べるトンネル障壁として適していることを明らかにすることができたため、以降はこのアモルファス Ti-O<sub>x</sub> トンネル障壁を使って Co 膜厚の効果、ポストアニールの効果、界面への異種元素挿入の効果を系統的に調べた。

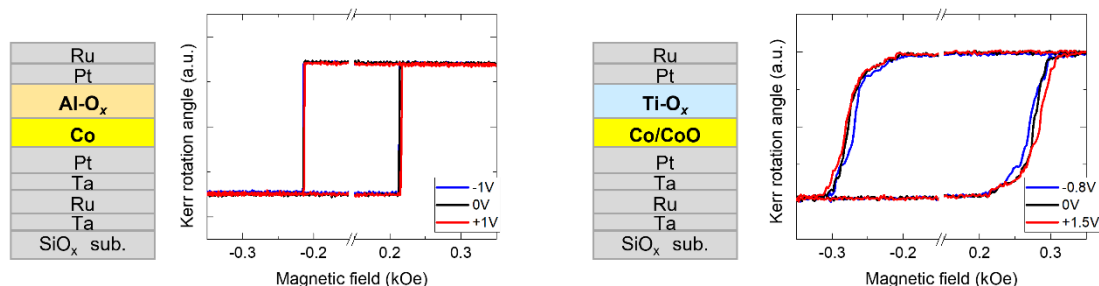


Fig.2 アモルファス Al-O<sub>x</sub> (左図)およびアモルファス Ti-O<sub>x</sub> (右図)トンネル障壁を用いた構造の Co の電圧印加 MOKE 測定結果.

VCMA 効果は界面の効果であるため、理想的には Co の膜厚によらず一定になる。しかし、Co 膜厚で界面の状態(平坦性など)や Co の特性が変化すれば、VCMA 効果も Co 膜厚依存性を持ちうる。例えば、強磁性体膜厚が薄い領域で界面垂直磁気異方性や VCMA 効果が劣化することは、立方晶 Fe 系の強磁性体でも報告されている。さらに Co 系強磁性体では、Co が 0.3nm 程度より薄くなるとキュリー温度が室温付近となるため、VCMA 効果(電圧印加による磁気異方性変化)に電圧印加によるキュリー温度の変化も重畳することも想定される。しかし、これまでの Co 系強磁性体の VCMA 効果の報告は薄い Co を使ったものが多く、Co 膜厚の効果は十分調べられてこなかった。本研究では、Pt/Co/アモルファス Ti-O<sub>x</sub> 構造の電圧誘起 H<sub>c</sub> 変化の Co 膜厚依存性とポストアニール温度依存性を詳細に調べ、Co が薄い領域では垂直磁気異方性や VCMA 効果が小さくなるだけでなく、ポストアニール時にこれらの劣化が激しいこと、Co が厚い領域では電圧誘起 H<sub>c</sub> 変化の値は小さくなり VCMA 効果を評価しにくくなることを確認した。Co 膜厚が約 0.9nm の試料(界面酸化前の設計 Co 膜厚は 1.7nm)で大きな電圧誘起 H<sub>c</sub> 変化が得られたため、この試料を用いて界面への異種元素挿入の効果を調べた。

これまでの体心立方晶 Fe 系強磁性体を用いた VCMA 効果の研究においては、強磁性体/トンネル障壁界面にスピン軌道相互作用の大きな 4d, 5d 元素を薄く挿入することで VCMA 効果が增強されることが報告されていた。Co 系強磁性体を用いた本研究でも類似の効果を期待し、界面への異種元素挿入の効果を調べた。本来なら Co/アモルファス Ti-O<sub>x</sub> 界面へ異種元素挿入をすることが望ましいが、酸化されにくい異種元素の挿入は界面の酸化状態を変えてしまい、系統的な比較が難しくなってしまうため、本研究では、Pt/Co 界面に Ir, Ru といった異種元素を挿入し、それが垂直磁気異方性と VCMA 効果に与える影響とそのポストアニール依存性を調べた(図 3)。最適温度でアニールした異種元素挿入試料では、残念ながらさらなる電圧誘起 H<sub>c</sub> 変化(VCMA 効果)の増強は見られなかったものの、同等の電圧誘起 H<sub>c</sub> 変化を保ちつつ、H<sub>c</sub> 自体(垂直磁気異方性)は小さくできることが分かった。VCMA 効果による磁化反転を MRAM の書き込みに利用するためには VCMA 効果と垂直磁気異方性のそれぞれを適切な値へ調整することが必要となるが、

Co 系の強磁性体では、挿入層を利用することでこれが容易にできるという利点を示すことができた。

最後に、今回得られた VCMA 効果の大きさについて議論する。Ir 挿入試料の VCMA 効果を、電圧誘起  $H_c$  変化とアニール前試料の磁気異方性から間接的に見積もると、最適アニール温度では $\sim 200$  fJ/Vm という値が得られたと予想される。六方晶系の多結晶試料で得られたこの値は、立方晶 Fe 系強磁性体の単結晶エピタキシャル試料の最大値には及ばないが、同多結晶試料を用いた場合の VCMA 効果と比ると 2 倍程度大きな値であり、六方晶 Co 系強磁性材料の VCMA 効果の高いポテンシャルを示すことができた。さらに本研究から、界面酸化の重要性や、Co 膜厚の設計、ポストアニール温度、挿入層導入の効果について有用な知見が得られたことから、次節で述べる結晶トンネル障壁の開発と合わせて、Co 系の VCMA 効果の研究をさらに進め、立方晶系の最大値を超える VCMA 効果の実現を目指していきたい。

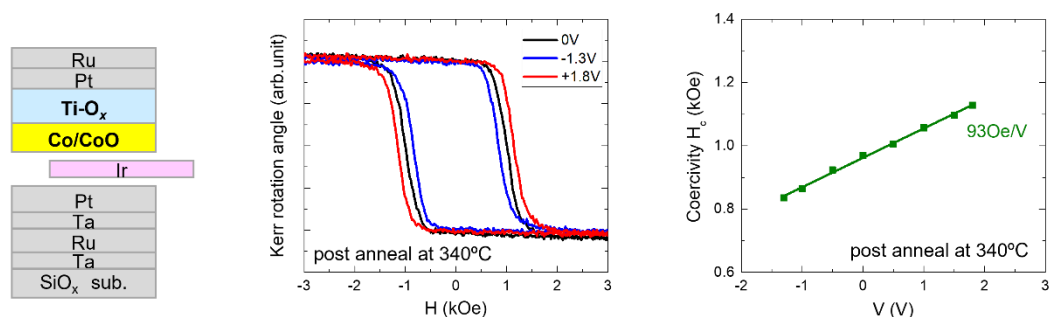


Fig. 3 Ir 挿入試料(340°Cアニール)の電圧印加 MOKE 測定結果と  $H_c$  の印加電圧依存性。

## (2) 六方晶結晶トンネル障壁の作製の試み

立方晶 Fe 系強磁性体を用いた VCMA 効果の研究においては、多結晶試料の VCMA 効果は単結晶エピタキシャル試料の約 1/3 程度にとどまっております、特性評価における単結晶エピタキシャル試料の重要性が示唆される。さらに、実際の MRAM への応用を考えると、読出しに必要となる巨大なトンネル磁気抵抗(TMR)効果の実現のために、アモルファスではなく結晶のトンネル障壁の実現が必須である。しかし、Fe 系に使われてきた岩塩型 MgO トンネル障壁は Co 系とはミスマッチが大きいというのに、(111)配向させるとエネルギー的に不安定な極性面が表面に出てしまい、平坦化が難しいという問題を抱えている。そのため、Co 系と格子整合し、かつ、六方晶系の結晶構造を持つ結晶トンネル障壁を開発することが必要となる。本研究では、その候補として、六方晶コランダム型  $Cr_2O_3$  トンネル障壁の開発に取り組んだ。ラジカルアシスト MBE 法によって高品質な単結晶  $Cr_2O_3$  を作製することには成功したが、 $Cr_2O_3$  上に Co を積層すると、格子ミスマッチを最小にする面内配向( $Cr_2O_3$ [10-10]//Co[11-2]、格子ミスマッチ $\sim 1\%$ )から  $30^\circ$ ずれた配向( $Cr_2O_3$ [10-10]//Co[1-10]、格子ミスマッチ $\sim 12\%$ )で成長してしまい、その比較的大きな格子ミスマッチと濡れ性の悪さから、界面の質がよくなるということが分かった。その結果、VCMA 効果の観測はできたものの、Co/アモルファス  $Ti-O_x$  構造で見られたような大きな電圧誘起  $H_c$  変化は得られなかった。この配向や濡れ性問題を解決するために、Co 上の  $Cr_2O_3$  トンネル障壁層の成膜や下地層の開発にも取り組んだが、完全な解決には至らなかった。他の結晶材料の検討を含め、六方晶結晶トンネル障壁の開発は今後も取り組むべき課題である。



5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Nozaki Tomohiro, Konoto Makoto, Nozaki Takayuki, Kubota Hitoshi, Fukushima Akio, Yuasa Shinji	4. 巻 58
2. 論文標題 Voltage-induced coercivity change in Co film grown on Cr2O3 barrier	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 100911 ~ 100911
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7567/1347-4065/ab4563	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Nozaki Tomohiro, Tamaru Shingo, Konoto Makoto, Nozaki Takayuki, Kubota Hitoshi, Fukushima Akio, Yuasa Shinji	4. 巻 11
2. 論文標題 Large voltage-induced coercivity change in Pt/Co/CoO/amorphous TiOx structure and heavy metal insertion effect	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 21448
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-021-00960-w	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 野崎友大, 甲野藤真, 野崎隆行, 久保田均, 福島章雄, 湯浅新治
2. 発表標題 Cr2O3バリア上のCoの電圧誘起保磁力変化
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 野崎友大, 甲野藤真, 野崎隆行, 久保田均, 福島章雄, 湯浅新治
2. 発表標題 六方晶Cr2O3バリア上のCo薄膜の電圧誘起保磁力変化
3. 学会等名 強制的秩序とその操作にかかわる研究グループ第10回研究会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 野崎友大, 田丸慎吾, 甲野藤真, 野崎隆行, 久保田均, 福島章雄, 湯浅新治
2. 発表標題 Pt/Co/CoO/アモルファスTiO <sub>x</sub> 構造における電圧誘起保磁力変化
3. 学会等名 磁気記録・情報ストレージ研究会(MRIS)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 崎友大, 田丸慎吾, 甲野藤真, 野崎隆行, 久保田均, 福島章雄, 湯浅新治
2. 発表標題 Pt/Co/CoO/TiO <sub>x</sub> 構造における電圧磁気異方性変調効果
3. 学会等名 強的秩序とその操作に関わる研究会第14回研究会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 崎友大, 田丸慎吾, 甲野藤真, 野崎隆行, 久保田均, 福島章雄, 湯浅新治
2. 発表標題 Pt/Co/アモルファスTiO <sub>x</sub> 構造の電圧誘起保磁力変化
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------