

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 7 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2014～2016

課題番号：26709046

研究課題名(和文) 電界による磁気光学効果制御技術の開発

研究課題名(英文) Development of the electric-field controlled magneto-optical effect

研究代表者

野崎 隆行 (NOZAKI, TAKAYUKI)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・スピントロニクス研究センター・研究チーム長

研究者番号：60452405

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 18,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題では電圧による強磁性金属層の磁気特性制御を用いた磁気光学素子開発を目的とした。high-k誘電層と、超薄膜磁性層を組み合わせた素子開発に取り組み、SrHfO<sub>3</sub>誘電層が比較的高い約25の比誘電率を有しつつ、リーク電流の小さい良好な特性を示すことを見出した。その結果、FeB磁性層を適用した素子において、異方性変化率約60 fJ/Vmに相当するカー回転角変調約0.03度を確認した。また、Fe/MgO界面へのPtドーピングが界面磁気異方性、および電圧効果向上に有効であることを示した。これらの技術を組み合わせることにより、高効率な電圧磁気光学効果特性制御が可能となると期待される。

研究成果の概要(英文)： This project aimed to develop the technique of electric-field control of magneto-optical effect in a ferromagnetic metal layer. We prepared junction structure by the combination of pulse laser deposition for dielectric materials and molecular beam epitaxy or sputtering techniques for metal materials. We found that SrHfO<sub>3</sub> can exhibit a relatively high dielectric constant of about 25 with low leak current, which is suitable for voltage-controlled devices. In the device with FeB ferromagnetic layer, we realized the modification of Kerr rotation angle of 0.03 degree, which corresponds to about 60 fJ/Vm as the voltage-induced anisotropy change. We also found that Pt doping at the Fe/MgO interface is effective to enhance the voltage effect as well as the interface magnetic anisotropy. By combining the developed technique, highly-efficient electric-field control of magneto-optical effects can be expected.

研究分野：スピントロニクス

キーワード：スピントロニクス 磁気光学効果 電圧制御

### 1. 研究開始当初の背景

スピントロニクスデバイスは磁石が有する情報不揮発性を利用した低待機電力電子デバイスの実現が期待されているが、現状で情報操作(磁化方向制御)に大きな電流通電を要するため、駆動電力の低減が課題となっている。近年、強磁性金属超薄膜において電圧による磁気異方性変化が見出され、電圧駆動型 MRAM などの新しい超低電力スピントロニクスデバイスの創製が注目されつつある。この電圧磁気異方性制御は超薄膜強磁性金属/誘電層界面において電荷蓄積や電界 4 重極モーメント誘起等により電子状態が変化し、磁気特性変化として現れる現象である。磁気異方性だけでなく、キュリー点やジャロシンスキー守屋相互作用など、様々な磁気特性変化が引き起こされる。そのため、磁気メモリ以外にも磁気光学素子など、様々な磁気デバイスの低駆動電力化を実現するキーテクノロジーとなると期待される。

### 2. 研究の目的

本研究では強磁性金属超薄膜/誘電層接合における電圧磁気効果を用いて磁気異方性やカー回転角を高効率で制御する材料・構造探索に取り組み、電界駆動型の新しい磁気光学デバイスを実現する基盤技術の確立を目的とする。

### 3. 研究の方法

強磁性超薄膜/誘電層接合における電圧効果は、上述したように界面に蓄積した電荷による電子占有状態の変化、および非一様電界による軌道の歪み等により誘起されると理解されている。この現象の効率化を図る単純なアプローチとして比誘電率の高い high-k 誘電層を用いることが考えられる。そこで本研究ではパルスレーザー蒸着(PLD)法を用いた high-k 誘電層と MBE もしくはスパッタリング成膜による超薄膜磁性層を組み合わせた複合素子により新材料の探索と電圧効果の実証を第1のアプローチとした。

一方、高品質な超薄膜磁性層の作製と原子レベルでの界面エンジニアリングには格子整合したエピタキシャル成長技術が有効である。そこでスタンダード構造における電圧効果の最大化としてエピタキシャル Fe/MgO 界面の最適化と異種元素ドーピング効果を第2のアプローチとして取り組んだ。

### 4. 研究成果

#### ① high-k 誘電層の導入

非常に高い比誘電率を有する材料の候補としてまずは SrTiO<sub>3</sub> 薄膜に着目した。素子の基本構造は Nb:SrTiO<sub>3</sub> 基板/SrTiO<sub>3</sub> (50 nm)/FeB (1.3 nm)/MgO (1.3 nm)/ITO (30 nm) であり、SrTiO<sub>3</sub> 層は PLD で作製し、FeB から ITO まではスパッタリング、および MBE を組み合わせ成膜した。FeB 層の磁気特性は SrTiO<sub>3</sub> 層の成長条件に強く依存し、高酸素圧

力下で成長した場合に垂直磁気異方性が向上することが分かった。図1に SrTiO<sub>3</sub> 層の成長時酸素圧力が 0.1 Pa および 10 Pa の場合の FeB (1.3 nm) の面直磁気ヒステリシスを示す。高酸素圧力下で成長した SrTiO<sub>3</sub> 上の FeB 層は明瞭な角型のヒステリシスを示し、強い垂直磁気異方性を有することが分かる。この結果は high-k 誘電層においても Fe の 3d<sub>z<sup>2</sup></sub> 軌道と酸素の p<sub>z</sub> 軌道間のバンド混成が界面磁気異方性を支配していることを示唆している。

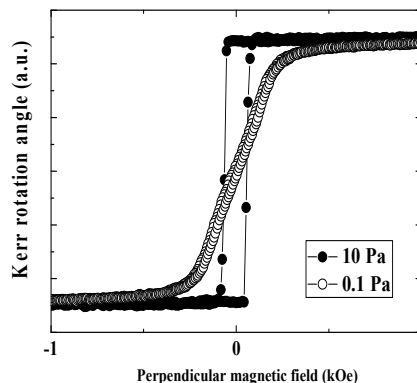


図1 異なる酸素雰囲気下で作製した SrTiO<sub>3</sub> 上の FeB (1.3 nm) 層の面直方向ヒステリシス

しかしながら一方で SrTiO<sub>3</sub> に関しては成膜条件を最適化しても酸素欠損を介したリーク電流の抑制が困難であることが明らかとなった。仮に大きな電圧効果が得られたとしてもリーク電流が大きいと実用的価値は期待できない。そのため、電圧磁気効果の観測に関しては比較的高い比誘電率とリーク電流の抑制制御が可能と期待される SrHfO<sub>3</sub> に着目することとした。

SrHfO<sub>3</sub> は PLD を用いて Nb:SrTiO<sub>3</sub> 基板上に作製した。0.1 Pa の酸素雰囲気中で室温成膜した後、800°C のポストアニールにより結晶化を行った。結晶相での比誘電率は約 25 となり、既存の MgO 誘電層と比較して 2.5 倍程度の大きな値が得られた。

電圧磁気効果用多層膜として、Nb:SrTiO<sub>3</sub> 基板/SrHfO<sub>3</sub> (11 nm)/Fe (0.2 nm)/FeB (1.3 nm)/MgO (1.3 nm)/ITO (30 nm) を作製し、バックゲート電圧を印加しながら磁気光学特性の評価を可能とする素子に微細加工を行った。

I-V 測定の結果、SrHfO<sub>3</sub> 膜は SrTiO<sub>3</sub> 膜と比較して、膜厚が 1/5 であるにも関わらずリーク電流が約 5 桁小さいことが分かった。SrHfO<sub>3</sub>/Fe 界面に MgO (1.3 nm) を挿入するとさらに 2 桁の低減が確認された。これは SrHfO<sub>3</sub> 中のリーク電流は SrTiO<sub>3</sub> と比較して飛躍的に抑制されているが、MgO と比べるとまだ酸素欠損を介したホッピング伝導の寄与が大きいことを示していると考えられる。

図2に誘電層を(a) SrHfO<sub>3</sub> (11nm) 単層膜、および SrHfO<sub>3</sub> (11nm)/MgO (1.3 nm) 積層膜と

した場合の極カーヒステリシスのバイアス電圧依存性を示す。磁界は面直方向に印加しており、変化分を見やすくするため正磁界下のデータのみを抽出している。

両構造ともに電圧印加による明瞭なヒステリシス変化が見られており、電圧磁気効果が生じていることが分かる。残念ながら期待していた high-k 誘電層との界面よりも、極薄 MgO を挿入した場合の方が変化量は大きくなっており、界面清浄度、格子マッチング等の影響がより電圧磁気効果に顕著に作用している可能性が高い。(b)の場合の電圧効果効率は約 60 fJ/Vm 程度であり、スタンダードな Fe 基合金/MgO 接合で観測されている値とほぼ同程度であった。最適な垂直磁界条件下における電圧カー回転角制御値は約 0.03 度程度であった。Fe/FeB の膜厚設計、もしくは誘電層表面の酸化状態制御により垂直磁気異方性を向上させれば、電圧による磁化容易軸の面内-面直間遷移の制御が可能となるため、約 0.1 度の回転角制御が可能となると予測される。一方、飽和磁界下におけるカー回転角強度自身の電圧印加による変化は、個々の材料系ではほとんど見られなかった。

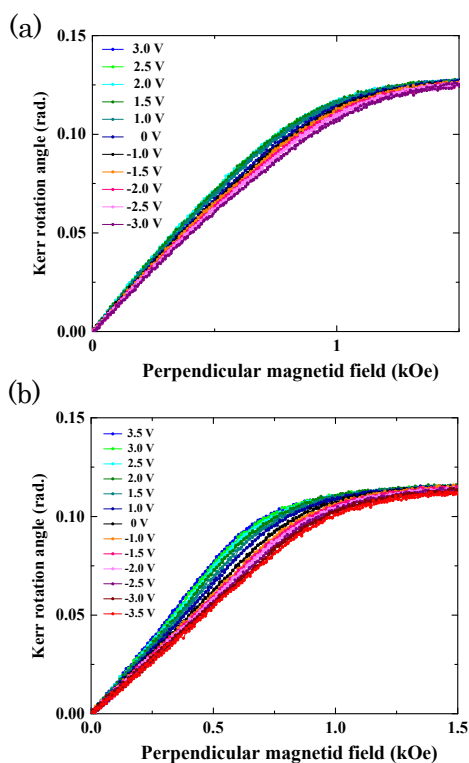


図 2 (a) SrHfO<sub>3</sub> (11nm) 単層膜、および SrHfO<sub>3</sub> (11nm)/MgO (1.3 nm) 積層膜を誘電層とした場合の電圧磁気効果の測定例

次にエピタキシャル Fe/MgO 界面の最適化と異種元素ドーピング効果に関する成果をまとめる。

理想的な Fe/MgO 界面を形成するために、まずは超薄膜 Fe 層の下地層探索を試み、Fe

と格子整合が良く平坦な表面が得られる Cr バッファ層に着目した。MgO(001) 基板上に Cr 層を成長させた後に 800 度での高温ポストアニールを施すと非常に平坦なバッファ層が形成されることが知られているが、同時に基板からのカーボン偏析が生じていることが確認された。MgO(001) 基板と Cr 層の間に MgO シード層を挿入するとこのカーボン偏析が抑制され、超薄膜 Fe の磁気特性は顕著に影響を与えることが分かった。最適化した Cr バッファ層上に形成した超薄膜 Fe では、界面磁気異方性エネルギー  $K_{i,0} = 2.1 \text{ mJ/m}^2$  と第 1 原理計算の理論予測値とほぼ一致する良好な垂直磁気異方性が得られた。

さらに、電圧磁気効果の向上を目指した原子レベルでの Fe/MgO 界面エンジニアリングを目的として、大きなスピン-軌道相互作用を有する遷移元素ドーピングを試みた。ここでは一例として Pt ドーピングの結果を示す。なお、異方性および電圧磁気効果の定量評価を高精度で行うため、以降の実験は磁気トンネル接合 (MTJ) 素子における磁気抵抗効果を用いている。

図 3 は Cr/Fe(0.72 nm)/Pt(t)/MgO(2.5 nm)/Fe(10 nm) 構造からなる磁気トンネル接合 (MTJ) 素子の面内磁界印加下における規格化 MR 曲線の例である。

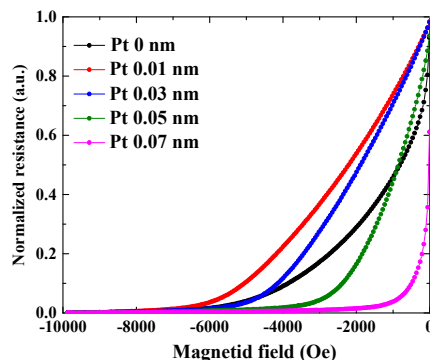


図 3 Cr(30 nm)/Fe(0.72 nm)/Pt(t)/MgO(2.5 nm)/Fe(10 nm) 構造における面内磁界下規格化 TMR 曲線の Pt 挿入層厚依存性。t は 0~0.07 nm で変化させた。

Pt ドープされた超薄膜 Fe はゼロ磁界において面直磁化を有するのに対し、上部厚膜 Fe は常に面内磁化となっているため、面内磁界印加によるトンネル抵抗の減少は超薄膜 Fe の磁化困難軸方向への磁化過程、つまり垂直磁気異方性の大きさを反映している。

純 Fe/MgO 界面 (黒線) に対し、0.03nm 以下程度の極薄 Pt をドーピングした場合に明瞭な飽和磁界の上昇が見られており、垂直磁気異方性が増大していることが分かる。これは Pt の大きなスピン-軌道相互作用と Fe との近接効果による磁気モーメント誘起が影響していると考えられる。ただし、より厚い Pt 層挿入、もしくはより薄い Fe 層領域での

Pt 層挿入においては異方性が低下する傾向が見られており、界面磁気異方性増大には最適なPt ドープ量が存在することも明らかとなった。

次に電気磁気効果の結果について示す。図4にFe膜厚0.72 nmでPt挿入層が(a)0 nm、および(b)0.03 nmの場合の面内磁界下における規格化MR曲線のバイアス電圧依存性を示す。

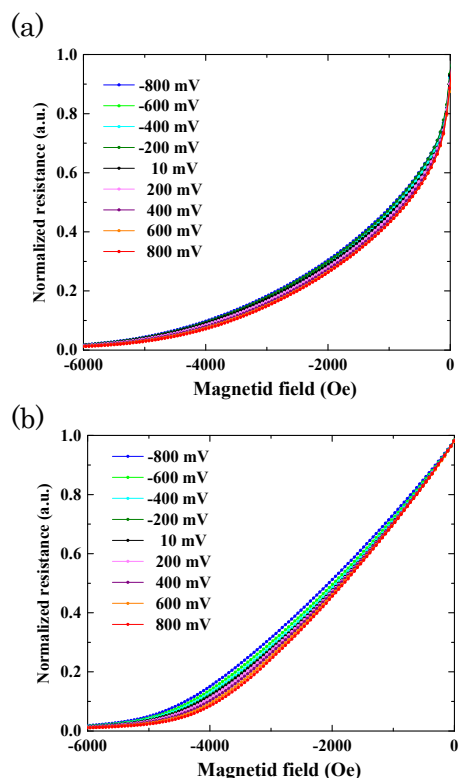


図4 Fe(0.72 nm)/Pt(t)/MgO(2.5 nm)/Fe(10 nm)構造のMTJ素子における電圧磁気効果のPt挿入層厚依存性。(a)はPt層無し、(b)はt=0.03 nm。

いずれにおいても電圧印加による飽和磁界のシフトが見られており、電圧による磁気異方性変化が生じていることが分かる。また、Pt0.03 nmを挿入した場合においてよりシフト幅が大きく、電圧磁気効果が増大することが分かった。

今回取り組んだPt層導入は1原子層以下と非常に薄い膜厚領域であり、界面への異種原子層挿入というよりはFe内への低濃度ドーピングと言える。このような低濃度ドーピングによっても、heavy metalの大きなスピン-軌道相互作用を利用することで界面磁気異方性、および電圧磁気効果を大きく変調できることは磁気光学効果の電圧制御においても有効なアプローチと考えられる。特に今回は磁気抵抗効果を用いて検出を行ったため、磁気抵抗効果が消失しない程度のドーピング濃度に維持する必要があったが、磁気光学効果の場合はより広い濃度範囲で最適化を行うことが可能であり、幅広

い材料探索により飛躍的な特性改善も期待できる。

今後はheavy metal界面ドーピングによる大きな電圧磁気効果とhigh-k誘電層を融合した素子において大きな電界磁気光学特性制御の実現を試みる予定である。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計2件)

1. A. Koziol-Rachwał, T. Nozaki, V. Zayets, H. Kubota, A. Fukushima, S. Yuasa, and Y. Suzuki, “The effect of the MgO buffer layer thickness on magnetic anisotropy in MgO/Fe/Cr/MgO buffer MgO(001)”, *J. Appl. Phys.* **120**, 085303 (2016).

2. T. Nozaki, A. Koziol-Rachwał, W. Skowroński, V. Zayets, Y. Shiota, S. Tamaru, H. Kubota, A. Fukushima, S. Yuasa, and Y. Suzuki, *Phys. Rev. Appl.* **5**, 044006 (2016)

[学会発表] (計8件)

1. T. Nozaki, W. Skowroński, A. Koziol-Rachwał, K. Yakushiji, Y. Shiota, V. Zayets, S. Tamaru, H. Kubota, A. Fukushima, Y. Suzuki, and S. Yuasa, “Voltage-control of magnetic anisotropy ~What’s the next target?~”, ICMFS2015 Krakow, Poland, July 16, 2015

2. T. Nozaki, A. Koziol-Rachwał, W. Skowroński, V. Zayets, Y. Shiota, S. Tamaru, H. Kubota, A. Fukushima, S. Yuasa and Y. Suzuki, “Large voltage-induced magnetic anisotropy change in epitaxial Cr/ultrathin Fe/MgO/Fe magnetic tunnel junctions”, MMM/INTERMAG 2016 Joint Conference, San Diego, USA, Jan. 14, 2016.

3. T. Nozaki, A. Koziol-Rachwał, W. Skowroński, V. Zayets, Y. Shiota, S. Tamaru, H. Kubota, A. Fukushima, S. Yuasa and Y. Suzuki, “Voltage-controlled magnetic anisotropy in an ultrathin Fe layer sandwiched between Cr and MgO layers”, ICAUMS2016, Tainan, Taiwan, Aug. 3, 2016.

4. A. Koziol-Rachwał, T. Nozaki, V. Zayets, H. Kubota, A. Fukushima, S. Yuasa and Y. Suzuki, “Influence of ultrathin Cr insertion on perpendicular magnetic anisotropy and its electric field induced change at the Fe/MgO interface”, MMM2016, New Orleans, USA, Nov. 3 2016

5. T. Nozaki, A. Koziol-Rachwał, W. Skowroński, V. Zayets, Y. Shiota, S. Tamaru, H. Kubota, A. Fukushima, S. Yuasa and Y. Suzuki, “Large voltage-induced anisotropy change in Cr/ultrathin Fe/MgO/Fe magnetic tunnel junctions”, JSAP Autumn Meeting 2015, Nagoya Congress Center, Nagoya, Sep. 14, 2015

6. T. Nozaki, A. Koziol-Rachwał, W. Skowroński, V. Zayets, Y. Shiota, S. Tamaru, H. Kubota, A. Fukushima, S. Yuasa and Y. Suzuki, “Large voltage-induced anisotropy change in Cr/ultrathin Fe/MgO/Fe magnetic tunnel junctions II”, JSAP Autumn Meeting 2015, Tokyo Inst. Of Tech. Ookayama, Tokyo, Mar. 22, 2016.

7. T. Nozaki, A. Koziol-Rachwał, W. Skowroński, V. Zayets, Y. Shiota, S.

Tamaru, H. Kubota, A. Fukushima, S. Yuasa and Y. Suzuki, “Large voltage-controlled magnetic anisotropy change in epitaxial Cr/ultrathin Fe/MgO/Fe magnetic tunnel junctions”, MSJ Annual Meeting 2016, Kanazawa Univ. Ishikawa, Sep. 5, 2016.

8. T. Nozaki, A. Koziol-Rachwał, Y. Shiota, S. Tamaru, H. Kubota, A. Fukushima, S. Yuasa and Y. Suzuki, “Influence of Cr doping on voltage-controlled magnetic anisotropy effect at an ultrathin Fe/MgO interface”, JSAP Spring Meeting 2017, Pacifico Yokohama, Kanagawa, Mar. 15, 2017

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

野崎隆行 (NOZAKI TAKAYUKI)

産業技術総合研究所・スピントロニクス研究センター・研究チーム長

研究者番号：60452405