

# 研究報告書

## 「電界による磁化スイッチングの実現とナノスケールの磁気メモリへの応用」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 22 年 10 月～平成 26 年 3 月

研究者: 千葉 大地

### 1. 研究のねらい

研究のねらいは、磁石の磁極方向を磁界ではなく電界でスイッチさせ、それをナノスケールの磁気メモリの新しい書き込み手法へ応用しようというものである。磁極方向のスイッチ(磁化スイッチ)を、磁界ではなく電界で行おうという試み自体が、人類にとって新たな試みである。一方、この手法が実現すれば、素子に電流を故意に流さずに済むので、動作時の飛躍的な消費電力の削減が期待できる。故意に電流を流さずに電界を加えるとは？と疑問に思われると思うが、磁石に絶縁膜を介して電圧を加える構造を用いることで、これが可能となる。これはいわゆるキャパシタ構造であり、コンデンサーと同じで、電圧を加えると磁石の表面の電荷が増えたり減ったりすることになる。従って、電荷の充放電による電流以外の電流を要さない。

磁石の性質は、その磁性材料の原子一個あたりの電子の個数にも左右されるので、電圧を加える事によって磁石の電荷が増減することを利用して、磁極が向きやすい方向が制御できるはずである。詳細は「2. 研究成果」で述べるが、本研究を通し、このゴールへはあと一步のところに来ていると考えている。一方、研究途上で予期せぬ発見があった。電圧を加えると磁石の性質そのものが制御できる、つまり、磁力を消したり、元に戻したりできることを見出した。一度作った磁石を、後から電氣的に“非磁石状態”にできることが分かったわけである。これは磁石が磁石であるための条件を探る基礎研究への貢献はもちろんのこと、磁力のオンオフを利用した磁界発生器などへの応用も期待できるのではないかと考えている。そこで、本研究では、研究期間中盤から、電界による①「磁化スイッチング」及び②「磁力スイッチング」の実現と原理の解明の2本柱で研究を進めてきた。ナノスケールの磁石の応用はスピントロニクス分野として発展を遂げてきた。この分野の目指すところは、磁気記録技術の高度化であると考えている。①の実現はスピントロニクス分野の王道とも言える部分に大きな貢献ができると考えている。一方で、②の研究を進めることで、スピントロニクス研究のこれまでの枠を超えたものへと私の研究を発展させたいと考えている。将来的には、磁石だけでなく、一度作った様々な材料の物性を電氣的に自在に制御し、材料の使い方・作り方を根本から変える技術革新を引き起こしたい。

### 2. 研究成果

#### (1) 概要

まず、本研究の当初からの目指すべきゴールである、電界による①「磁化スイッチング」の実現について、(A)強磁性半導体を用いて、磁界を使わずに電界のみで磁化スイッチングを引き起こすことに成功した。外部磁界を全く用いない電界による磁化反転は、キャパシタ構造による電荷の充放電を利用する方法ではこれが世界で初めてであると考えている。また、この手法を用いて、メモリ動作を確認した。磁気異方性が電界によるキャリア濃度制御により変

化することが明らかとなり、磁気異方性に由来する2つの磁化安定方向間のエネルギー障壁の高さが電界により変化していることを突き止めた。また、その大きさの電界依存性を定量的に評価することができた。

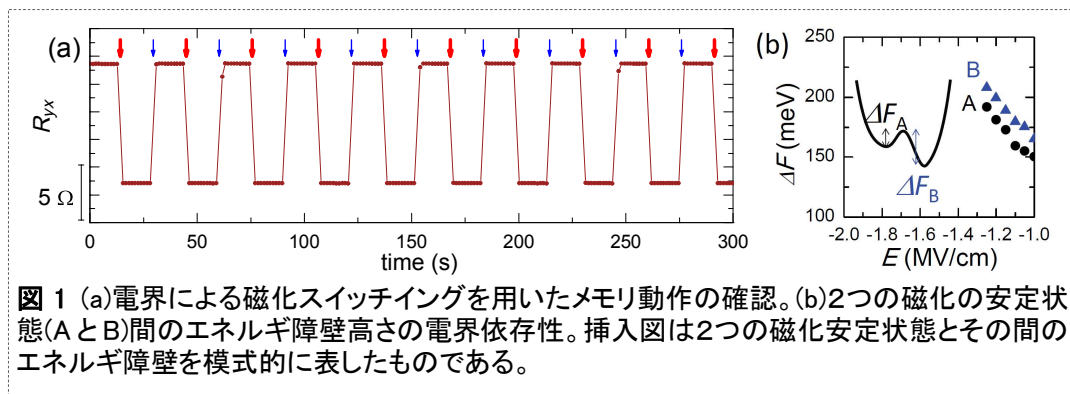
強磁性半導体はキュリー温度が依然として室温より低く、原理実証を行うことは出来たが、室温動作が現状では課題となっている。そのため、より身近で安価に作製できる強磁性金属において、室温での①の観測を同時に進めた。その結果、当初のもくろみの範疇を超える結果を得た。それは、「1. 研究のねらい」でも紹介した通り、電界による②「磁力のスイッチング」である。身近な遷移金属強磁性体であるコバルトの超薄膜において、(B)強磁性・常磁性相転移が室温付近で電界により誘起できることを見つけた。この相転移は一般に温度を上げることで引き起こされる現象であるが、室温で温度を変えることなく磁力を電氣的にオン・オフできることが分かったわけである(図 2(a))。構造の工夫を重ね、室温を挟んで 100 K もの温度範囲で相転移を電界により誘起できるようになった。つまり、キュリー温度を 100 K 変えることが出来るようになった。一度作った物質の性質を後から電氣的に自在に操るといふ大きな目的において、本結果は一つの大きな答えとなることができると考えている。

これらに加え、(C)磁壁の伝搬スピードを電界により桁違いに制御可能であることも明らかになり、ここではこれら3つの成果について紹介する。

## (2) 詳細

### ● 研究テーマ(A) 電界誘起磁化スイッチング

代表的な III-V 族化合物半導体である GaAs に Mn をパーセントオーダーでドーピングした強磁性半導体(Ga,Mn)As をボトム電極としたキャパシタ構造を作成した。面内の磁化方向を電氣的に検出する手法(プレーナホール効果)を用い、磁化方向のゲート電圧依存性をモニタした。図 1(a) は、プレーナホール抵抗  $R_{yx}$  の時間依存性である。太い矢印のタイミングで電圧パルスを加えると、磁界を加えていないにも関わらず、抵抗値が不連続に変化し、磁化スイッチングが起こっていることが確認できる。細い矢印のタイミングでは電圧パルス+磁界パルスにより磁化を初期方向に戻しており、これらを連続的に繰り返すことでメモリ動作が確認できる。2つの磁化の安定方向間にはエネルギー障壁が存在する。その高さは通常は磁界で制御できるものであるが、本実験では電界により小さくなったことで、磁化反転が引き起こされたものと考えられる。実際、磁界や電界を調整することで、磁化方向が熱活性的に揺らぐ領域を見つけ、その確率的挙動から、磁気異方性に由来するエネルギー障壁高さの電界依存性を求めることにも成功した(図 1(b))。同成果は Applied Physics Letters に掲載された。



●研究テーマ(B) 強磁性金属における強磁性相転移の電界制御

室温で電界効果を観察するために、強磁性金属を用いた研究を本さがけ研究ではメインテーマとして推し進めてきた。金属は半導体に比べ桁違いに大きなキャリア濃度を有することから、キャパシタ構造で増減できる電子濃度を全体量に対して目に見える割合にすることが極めて難しい。また、金属においては、トーマス・フェルミの遮蔽のため、キャパシタ構造の電極表面 1-2 原子層の電子濃度が変化するにすぎない。そこで、2 原子層程度のコバルトの超薄膜を用い、かつ誘電率の高い絶縁層を用いるなどしてキャパシタンスを高めた構造を作製して実験を行った。磁化状態を異常ホール効果(ホール抵抗が磁化の面に垂直な成分に比例)で検出するために、金属層をホールバー形状に加工した。その上に、高い誘電率を持つ高品質な絶縁膜(50 nm の  $\text{HfO}_2$ )を、原子層堆積装置を用いて成膜した。最後に Cr/Au ゲート電極を取り付け、キャパシタ構造とした。図 2(b)は各ゲート電圧( $V_G$ )下でホール抵抗に観測された磁化曲線である。 $V_G = +10 \text{ V}$  ( $\text{Co}$  表面の電子濃度が増大する向き)では明瞭な矩形のヒステリシス曲線が得られているのに対し、 $V_G = -10 \text{ V}$  では直線的な振る舞いを見せている。この状況は再現性良く得られ、強磁性 $\leftrightarrow$ 常磁性の相転移が温度を変えずに実現できていることを示している(図 2(a))。同試料では、同じく  $V_G = \pm 10 \text{ V}$  の印加で、室温付近で 12 K 程度  $T_C$  が変化することが確認された。用いた試料の  $T_C$  が、バルクの  $\text{Co}$  より低い室温付近にあるのは、 $\text{Co}$  が超薄膜であるためである。

より高いキャパシタンスを素子に持たせたとき、電界効果が実際に大きくなるのかを確認するため、 $\text{Co}$  超薄膜をボトム電極として用いた電気二重層(EDL)キャパシタを作製し、評価した。EDL を形成するために、本実験ではイオン液体を用いた。イオン液体は陽イオンと陰イオンで形成された液体である。例えばキャリア濃度を制御したい金属層とイオン液体に接したゲート電極の間に電圧を印加し、金属層を陰極とすると、イオンが移動し、金属層の表面に陽イオンが密集する。これにより、金属層表面に電子が引きつけられ、イオンが密集した層と電子の層によって EDL が形成される。EDL ではゲート絶縁層に相当する膜厚が 1 nm 程度になると言われており、高いキャパシタンスと強力な

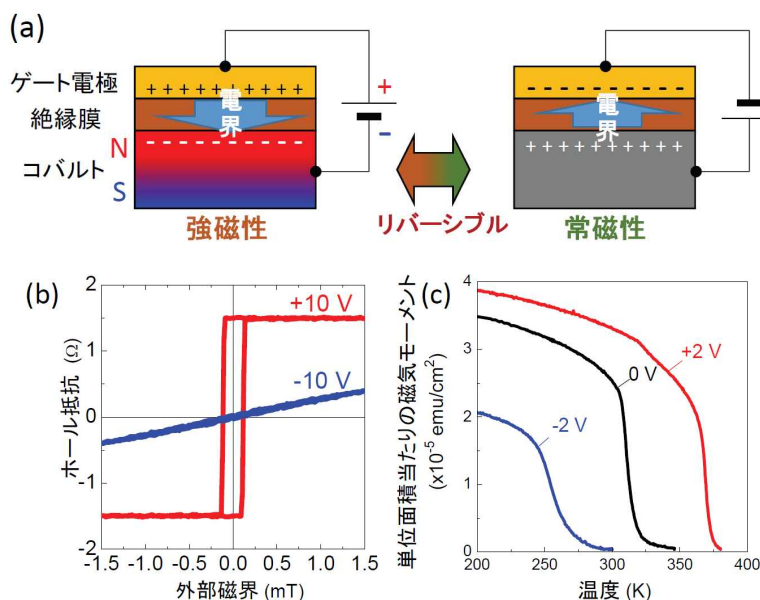


図 2 (a)電界による強磁性常磁性相転移の概念図。(b) ゲート電圧  $V_G$  を+10 V、-10 V 印加した時の、 $\text{Co}$  超薄膜のホール抵抗に観測された磁化曲線(321 K)。縦軸のホール抵抗は試料の垂直な磁化成分に比例する。(c)各ゲート電圧印加下での、残留磁化の温度依存性。

ート電極の間に電圧を印加し、金属層を陰極とすると、イオンが移動し、金属層の表面に陽イオンが密集する。これにより、金属層表面に電子が引きつけられ、イオンが密集した層と電子の層によって EDL が形成される。EDL ではゲート絶縁層に相当する膜厚が 1 nm 程度になると言われており、高いキャパシタンスと強力な

電界印加の両立が可能である。同実験では EDL 形成下で直接磁化測定を行った。磁化測定を簡便に行えるように、イオン液体を染み込ませたポリマーフィルムを、Co 超薄膜を成膜した基板(4 × 4 mm<sup>2</sup>)と Pt 箔で挟んだ構造を作製した。同構造のキャパシタンスは、HfO<sub>2</sub> 固体絶縁膜のそれと比べ、約 20 倍もの大きさであることを確認した。図 2(c)は残留磁化の温度依存性であるが、V<sub>G</sub> = ±2 V の印加により、T<sub>C</sub> が室温を挟んで 100 K もの変化を示していることが分かる。電子数を大きく変化させることでこのような巨大な T<sub>C</sub> 変化が得られることを実際に確認することができただけでなく、一度作った材料の物性を後から電氣的に操ることができる具体例として、インパクトの高い結果を示すことができたと考えている。研究テーマ(B)で紹介した結果は、Nature Materials, Applied Physics Letters, Applied Physics Express 等に掲載された。

●研究テーマ(C) ③磁壁速度の電界制御

電氣的な磁気記録手法としては、磁区と磁区の境界にできる磁化のねじれ構造＝“磁壁”を電流で駆動し、局所的な磁化方向をスイッチする手法も盛んに研究されている。磁区は磁界を加えることでも広がったり小さくなったりするが、それに伴い磁区の境界領域に存在する磁壁は移動する。Co 超薄膜の電界効果は T<sub>C</sub> や保磁力に限らず、磁界を加えた時の磁壁の伝搬速度にも現れた。図 3 は各一定磁界下での磁壁の伝搬速度の V<sub>G</sub> 依存性である。±10 V の V<sub>G</sub> 範囲において、最大で 20 倍も磁壁の伝搬速度

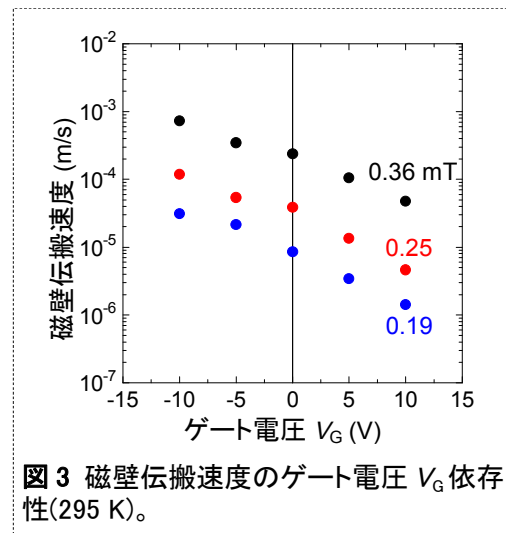


図 3 磁壁伝搬速度のゲート電圧 V<sub>G</sub> 依存性(295 K)。

が変化していることが確認された。観測された磁壁移動は、所謂クリープ領域に属する。つまり、細線状に加工された Co 内にランダムに存在するピンサイト間のエネルギー障壁を、磁壁は熱活性的に飛び越えながらゆっくりと移動している。このエネルギー障壁は磁気異方性や磁化の大きさなどの磁気特性に依存しており、磁壁伝搬速度の変化は、これらの特性が電界により変化していることの間接的な証拠であると言えるだろう。同成果は Nature Communications に掲載された。

3. 今後の展開

「2. 研究成果」で述べたとおり、強磁性体の様々な磁氣的性質が電界で変化することが分かってきた。これは、電界による電子濃度変調が要因である。つまり、磁性は、原子一個あたりの電子数によって決まっていると考えられる。その一例は、スレーター・ポーリング曲線(3d 遷移金属バルク合金における原子一個あたりの磁気モーメントと、電子数の関係)のように古くから知られている。では、銅(非磁性体)から電子を一個抜くと、ニッケル(強磁性体)になるのかという素朴な疑問が生じる。現時点では、電界効果により、コバルトから 0.1 個程度電子を抜いたり増やしたりすることができる。素子構造に工夫を重ねることで、銅から電子一個を抜くことが本当にできるようになるかもしれない。また、電子数を電界制御するということは、フェルミレベルの電界制御に相当する。金属強磁性体のキュリー温度は一般的にはフェルミレベルでの状態密度と、交換相互作用の大きさの積で決まる(ストーナーモデル)。フェルミレベルを電

界で上下させることで、フェルミレベルでの状態密度を変えることができ、 $T_0$  が変化している可能性があるというのが、これまで述べてきた実験に対する一つの説明になりうる。一方、材料に歪を加える事で、バンド構造そのものを制御し、フェルミレベルでの状態密度を変化させることも可能であると考えている。本研究の将来的な展開としては、上記のような手段の拡張が挙げられるが、材料範囲・制御対象の物性範囲の拡張も大きな試みである。半導体のドレイン電流を電界でオンオフする所謂電界効果トランジスタが舞台であった“電界効果”を、材料を問わない一つの分野として盛り上げていければと考えている。

#### 4. 評価

##### (1) 自己評価

磁界や電流に頼らない電界による磁化スイッチングを実現し、その技術をナノスケールの磁気メモリへ応用しようということが当初の目的であった。これは、強磁性半導体を用いて実現する事ができた。一方、強磁性金属を用いて研究を重点的に進めた結果、室温付近で磁力が電界によりスイッチするという新たな現象を見出すことができた。当初の予定からは多少方向転換の必要が生じたものの、それを許容していただいて研究を進めることができたため、この新たな研究が大いに進み、非常に興味深い展開や新たなアイデアへと繋げることができたと思っている。その点において、このさきがけ研究が、今後の自身の研究の方向性を左右する上で極めて有益なものであったと考えている。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

磁石の磁極方向を磁界ではなく電界でスイッチさせ、それをナノスケールの磁気メモリの新しい書き込み手法へ応用しようというのが研究のねらいであり、こういった試みはこれまでにない。この手法が実現すれば、素子に電流を故意に流さずに済むので動作時の飛躍的な消費電力の削減が期待できる。本さきがけにおける精力的な研究推進の結果、強磁性半導体を用いることによって、磁界を使わずに電界のみで磁化スイッチングを引き起こすことに見事成功した。外部磁界を全く用いない電界による磁化反転は、キャパシタ構造による電荷の充放電を利用する方法で、これは世界初の試みであると考えられる。次いでコバルトの超薄膜が強磁性・常磁性相転移を室温付近で電界により誘起されることを見いだした。この相転移は、室温で温度を変えることなく磁力を電氣的にオン・オフできることを示している。この知見を基礎に、100 Kもの広い温度範囲で相転移を電界により誘起できること、即ちキュリー温度を100 K変えることに成功した。これらに加え、磁壁の伝搬スピードを電界により数桁制御可能であることも明らかにした。

電界によるスイッチングは超小型のモーター、磁力スイッチなどの実現につながる次世代の基本技術として注目されていて、その学問的意義と技術的波及効果は計り知れない。これらの結果を含む成果は、Nature Materials, Applied Physics Letters, Applied Physics Express 等、極めてインパクトの高い雑誌に比較的短期間のうちに順次掲載されていて、世界をリードする極めて高いレベルの研究であると評価される。将来的には、磁石だけでなく、一度作った様々な材料の物性を電氣的に自在に制御し、材料の使い方・作り方を根本から変える技術革新を引き起こすという意欲的な構想を持っていて、その成果を注目したい。

## 5. 主な研究成果リスト

### (1)論文(原著論文)発表

1. D. Chiba, S. Fukami, K. Shimamura, N. Ishiwata, K. Kobayashi, and T. Ono, “Electrical control of the ferromagnetic phase transition in cobalt at room temperature”, <i>Nature Materials</i> <b>10</b> , 853–856 (2011).
2. K. Shimamura, D. Chiba, S. Ono, S. Fukami, N. Ishiwata, M. Kawaguchi, K. Kobayashi, and T. Ono, “Electrical control of Curie temperature in cobalt using an ionic liquid film”, <i>Applied Physics Letters</i> <b>100</b> , 122402 (2012).
3. D. Chiba, M. Kawaguchi, S. Fukami, N. Ishiwata, K. Shimamura, K. Kobayashi, and T. Ono, “Electric-field control of magnetic domain-wall velocity in ultrathin cobalt with perpendicular magnetization”, <i>Nature Communications</i> <b>3</b> , 888 (2012).
4. D. Chiba, T. Ono, F. Matsukura, and H. Ohno, “Electric field control of thermal stability and magnetization switching in (Ga,Mn)As”, <i>Applied Physics Letters</i> <b>103</b> , 142418 (2013).
5. T. Koyama, A. Obinata, Y. Hibino, and D. Chiba, “Sign Reversal of Electric Field Effect on Coercivity in MgO/Co/Pt System”, <i>Applied Physics Express</i> <b>6</b> , 123001 (2013).

### (2)特許出願

研究期間累積件数:2 件

1.

発 明 者: 千葉大地、小野輝男

発明の名称: 電圧駆動型電磁石

出 願 人: 京都大学

出 願 日: 2011/9/9

出 願 番 号: 2011-196860

2.

発 明 者: 深見俊輔、千葉大地

発明の名称: 不揮発磁性素子及び不揮発磁気装置

出 願 人: 日本電気株式会社、京都大学

出 願 日: 2012/6/13

出 願 番 号: PCT/JP2012/065674

### (3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

1. D. Chiba, K. Kobayashi, T. Ono, F. Matsukura, H. Ohno, “Electric field control of ferromagnetism in III-V ferromagnetic semiconductor structures”, Moscow International Symposium on Magnetism, 2011 年 8 月, モスクワ (招待講演)
2. D. Chiba, K. Shimamura, M. Kawaguchi, S. Ono, S. Fukami, N. Ishiwata, K. Kobayashi, T. Ono, “Electric field control of ferromagnetic phase transition in cobalt ultra-thin film”, Novel Phenomena in Narrow Gap Semiconductors, 2012 年 5 月, 北京 (招待講演)
3. D. Chiba, K. Shimamura, M. Kawaguchi, S. Ono, S. Fukami, N. Ishiwata, K. Kobayashi, T. Ono, “Electric field control of the ferromagnetic phase transition in cobalt”, Intermag 2012, 2012

- 年 5 月, バンクーバー (招待講演)
4. D. Chiba, “Electric field control of ferromagnetic properties in 3d-transition metal ultra-thin films”, 21th International Colloquium on Magnetic Films and Surfaces (ICMFS), 2012 年 9 月, 上海 (招待講演)
  5. 第 14 回 (2012 年度) サー・マーティン・ウッド賞, 2012 年 11 月, 英国大使館

<プレスリリース>

1. 「室温で電圧による磁力のスイッチに成功」(2011 年 11 月)  
<http://www.jst.go.jp/pr/announce/20111003-2/>
2. 「電圧で局所的な磁極反転スピードが 20 倍に向上」(2012 年 6 月)  
<http://www.jst.go.jp/pr/announce/20120607/>