

## 5d 遷移金属酸化物を用いた高効率電流 - スピン流変換の開拓

大阪大学 大学院理学研究科物理学専攻 上田浩平

Highly-efficient Charge to Spin Current Conversion in 5d Transition Metal Oxides

Kohei Ueda

Department of Physics, Graduate School of Science, Osaka University

5d 遷移金属酸化物であるタングステン酸化物  $WO_3$  とイリジウム酸化物  $SrIrO_3$  を対象に、それらの薄膜特性と電流 - スピン流変換効率を調査した。 $WO_3$  膜は、酸素欠損量が小さく十分に電子ドーピングされていないことが要因となり高い電気抵抗率を持つため、スピン流測定に進めなかった。一方で、高品質なエピタキシャル  $SrIrO_3$  (001) 薄膜を作製し、二層膜デバイス  $SrIrO_3$  / 強磁性金属  $Co_{20}Fe_{60}B_{20}$  における電流 - スピン流変換効率を調査した。参照試料  $Pt/Co_{20}Fe_{60}B_{20}$  と比べ、 $SrIrO_3$  の変換効率は Pt の三倍に達し、エピタキシャル  $SrIrO_3$  は将来の省電力磁気メモリデバイス応用に有力であることを見出した。本研究成果は、 $SrIrO_3$  と強磁性酸化物の二層膜構造においてエピタキシャル界面を介した高効率電流 - スピン流変換を実現するための起点となる。

We investigated film characterization and efficiency of charge to spin current conversion in 5d transition metal oxides such as tungsten oxide  $WO_3$  and iridium oxide  $SrIrO_3$ . The  $WO_3$  did not exhibit reasonable electrical resistivity to measure spin-current measurement since the optimization revealed poor electron doping to the  $WO_3$  film with small amount of oxygen deficiency. Contrary, we fabricated high-quality epitaxial  $SrIrO_3$  (001) film to examine the charge to spin current conversion in bilayer  $SrIrO_3$  / ferromagnetic metal  $Co_{20}Fe_{60}B_{20}$  alloy. By comparison with the Pt control sample, the efficiency of  $SrIrO_3$  is three times higher than that of Pt, highlighting that the epitaxial  $SrIrO_3$  is promising for low-current and reliable magnetic memory device application. Thus, our work is a good starting point to archive highly-efficient charge to spin-current conversion through epitaxial interface combining the  $SrIrO_3$  and oxide ferromagnet.

### 1. はじめに

近年、情報化社会の発展に伴って電子デバイスの高密度化・省電力化が喫緊の課題になっており、電子のスピン角運動量の流れであるスピン流を利用したスピントロニクスが重要な研究対象となっている。中でも、強磁性層と非磁性層で構成される二層膜デバイスは、電流を流すだけで磁化制御が可能のため、省電力磁気メモリ開発に向けて注目されている。この機構の本質は、スピンホール効果を介した電流 - スピン流変換である<sup>1)</sup>。スピンホール効果は、強いスピン軌道相互作用を有する白金  $Pt^{2,3)}$  やタングステン  $W^{4)}$  などの非磁性 5d 遷移金属多結晶を中心として研究されてきた。ところが、現在提案されている金属二層膜デバイス構造には、金属の酸化によるデバイスの劣化、界面での構造インコヒーレン

スによる電流 - スピン流変換効率の低下、という二つの重要な問題があることが明らかとなってきた。

デバイス応用に向けて上記の問題を解決するために、エピタキシャル全酸化物構造を用いた高効率電流 - スピン流変換デバイスの創製が必須である。酸化物は金属と比べ、基板との格子整合性に優れているため、エピタキシャル成長しやすい利点がある。同じ構造を有する磁性層と非磁性層を用いれば、原子レベルで平坦なエピタキシャル界面が実現できる。室温で強磁性を示す酸化物は数多く知られているが、高い電流 - スピン流変換効率をもつ非磁性酸化物は少ない。そこで新規材料探索のため、電気電導性と強いスピン軌道相互作用を併せ持つ  $5d$  遷移金属の酸化物群が有力である。 $5d$  遷移金属酸化物は、フェルミ面近傍の状態密度が強いスピン軌道相互作用をもつ  $5d$  電子のみで支配され、 $5d$  と  $6s$  電子で支配されている  $5d$  遷移金属とは異なるスピン流物性が見込める。本研究では、 $5d$  遷移金属酸化物のタングステン酸化物  $\text{WO}_3$  とイリジウム酸化物  $\text{SrIrO}_3$  の2つの物質を対象として、薄膜作製と電流 - スピン流変換に関する結果を報告する。

## 2. 実験手順

### 2.1 成膜と薄膜構造の評価

パルスレーザー堆積法によりセラミックターゲットに波長 248nm のエネルギーを持つエキシマレーザーを照射することで薄膜作製を行う。チャンバー内の基板温度と酸素分圧を系統的に制御し、任意の基板の上にエピタキシャル成長する。次に、エックス線回折による  $2\theta$  スキャンを行い、基板と薄膜のピークを観測し、面直格子定数と厚さを決定する。薄膜試料によっては、面内の結晶配向を理解するために、逆格子空間図を得る。

### 2.2 デバイス加工とスピン流測定

スピン流測定には電気伝導率が高い薄膜試料が必要である。薄膜最適化が出来たところで、マグネトロンスパッタを用いて磁性層を蒸着する。実績のある強磁性金属として  $\text{Co}_{20}\text{Fe}_{60}\text{B}_{20}$  合金を用いる。従い、強磁性層と非磁性層で構成される二層膜構造が作製される。フォトリソグラフィとイオンミリングを用いてホールバー構造のデバイスを作製する。Fig.1 (a) は二層膜デバイス  $\text{SrIrO}_3/\text{CoFeB}$  の光学顕微鏡図を示し、その形状は幅  $10\mu\text{m}$  と長さ  $50\mu\text{m}$  である。スピン流測定は、ホール抵抗の二次高調波  $R_H^{2\omega}$  を測定することで、非磁性層由来のスピン流生成を観測する。高調波測定と呼ばれるこの測定法<sup>3)</sup>から、スピン流が磁化と相互作用することで生じるトルク～有効磁場が評価出来、電流 - スピン流変換効率を得られる。例として、 $\text{SrIrO}_3/\text{CoFeB}$  の高調波測定の結果を Fig.1 (b) に示す。印加磁場を  $xy$  面内で回転させた時の  $R_H^{2\omega}$  の角度依存性を調査し、 $R_H^{2\omega}$  が印加磁場の増大と共に増加することを観測した。この結果は、 $\text{SrIrO}_3$  においてスピン流が生成していることに加えて、スピン流の寄与が外部磁場により抑制されていることを示す。

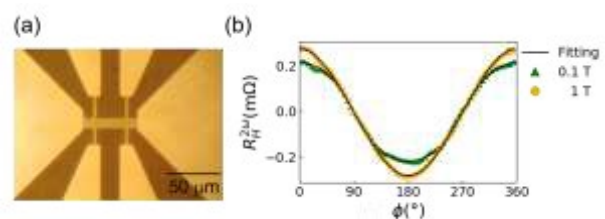


Fig.1: (a) ホールバー構造を持つデバイスの光学顕微鏡図。(b) 外部磁場印加時 0.1 T と 1 T におけるホール抵抗の二次高調波  $R_H^{2\omega}$  の面内角度依存性結果。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 WO<sub>3</sub>

酸化物 WO<sub>3</sub> は A サイトの無いペロブスカイト構造 ABO<sub>3</sub> に属する<sup>5,6)</sup>。金属 W のフェルミ面近傍は 5*d*, 6*s* 軌道で支配されているのに対し、酸化物 WO<sub>3</sub> はフェルミ面近傍に状態密度が存在しない 5*d*<sup>0</sup> の電子状態を示す<sup>7,8)</sup>。WO<sub>3</sub> はその絶縁性のためにこれまでスピントロニクス分野では未開拓の物質であった。WO<sub>3</sub> をスピントロニクスデバイスに展開するためには、金属相の実現が求められる。パルスレーザー堆積法によるエピタキシャル成膜を通して、WO<sub>3</sub> 薄膜中に酸素欠陥による電子ドーピングを行う。これまで酸素欠陥が導入された WO<sub>3- $\delta$</sub>  薄膜における電気抵抗率の大幅な減少は試みられているが、金属相の実現には至っていない<sup>9)</sup>。 $\delta$  は酸素欠損に関連する電子数を示す。酸素分圧制御と基板歪みを組み合わせることで酸素欠陥を自在に導入し、金属相を持つ WO<sub>3- $\delta$</sub>  薄膜を実現する。バルク WO<sub>3</sub> の格子定数は 0.3705 nm であるため、格子定数が近い LaAlO<sub>3</sub>(001) 基板 (以下 LAO) と大きい SrTiO<sub>3</sub>(001) 基板 (STO) を選んだ。それぞれの格子定数は、0.3970 nm (LAO 基板) と 0.3905 nm (STO 基板) となる。Fig 2 (a) は異なる酸素分圧下において LAO 上に成膜された WO<sub>3</sub> 薄膜のエックス線回折結果である。基板温度は 550°C である。基板近傍に生じる大きなピークは WO<sub>3</sub> 薄膜のピークに相当し、低酸素分圧下においては広角側に近づき、格子定数が短くなり、低酸素分圧で格子定数が長くなる先行研究の結果<sup>9)</sup>とは逆の傾向を示した。ここで、0.3708 nm (100 mTorr) < 0.3717 nm (120 mTorr) < 0.3764 nm (145 mTorr) である。明瞭なフリンジからエピタキシャル成長が見られ、膜厚は 20–25 nm と評価された。電気抵抗率は 120 mTorr と 145 mTorr では、絶縁性であるが、100 mTorr では 7.6  $\Omega$ cm を示しわずかに電気が流れている。理想的には 1 m $\Omega$ cm を下回る基準が金属相と定義されているため、金属相 WO<sub>3- $\delta$</sub>  には程遠い。

次に、STO 上に WO<sub>3</sub> 薄膜の成長を試みた。Fig. 2 (b) と 2 (c) は 120 mTorr と 40 mTorr の結果に対応している。全体の 2 $\theta$  スキャンから基板と薄膜のピークのみが観測され、エピタキシャル成長が得られている。120 mTorr の格子定数は、0.373 nm を示し、40 mTorr では薄膜ピークの位置が低角に寄り格子定数が増長し、0.3812 nm である。電気抵抗率は、0.8  $\Omega$ cm であるため理想的な金属状態には至っておらず、酸素欠損は小さいと言える。一方 120 mTorr では絶縁性を示した。LAO 基板と STO 基板上で酸素分圧を制御し WO<sub>3</sub> 薄膜の最適化を行ったが、金属相は実現されず、デバイス加工には進めなかった。先行研究<sup>9)</sup>では STO 上の WO<sub>3</sub> 薄膜において 1.5 m $\Omega$ cm の電気抵抗率が得られており、その格子定数が 0.401 nm に到達していることから、更なる格子定数の増長が金属相 WO<sub>3- $\delta$</sub>  の実現に必要な条件であると予想される。

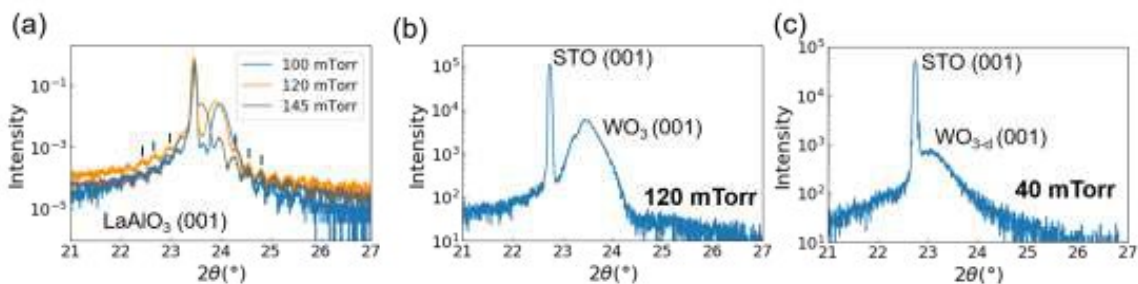


Fig. 2: (a) 異なる酸素分圧下における LAO 上の WO<sub>3</sub> 薄膜。(b) 120 mTorr と (c) 40 mTorr における STO 上の WO<sub>3</sub> 薄膜。基板温度は 550°C に固定。

### 3.2 SrIrO<sub>3</sub>

5d 遷移金属酸化物の代表であるイリジウム酸化物は、スピン-軌道モット絶縁体<sup>10)</sup>や半金属絶縁体転移<sup>11,12)</sup>のような多彩な物性を示すことで知られている。特にペロブスカイト構造を持つ SrIrO<sub>3</sub> (以下、SIO) は、半金属の物性を持つことが自明であり、エピタキシャル薄膜の合成により、デバイスに展開できスピン流測定が可能になる。パルスレーザー堆積法により、基板温度 630°C、酸素分圧 190 mTorr の条件で、110 に配向した DyScO<sub>3</sub> (DSO) 基板の上に SIO 薄膜を成膜した。Fig.3(a) はそのエックス線回折の結果を示している。Fig.3(b) は DSO (220) 基板周りの拡大図を示しており、基板の左側に SIO (002) 薄膜のピークが観測されている。全体的に基板と薄膜のみのピークが生じており、単相であり、SIO のエピタキシャル成長が確認された。Fig.3(b) より、薄膜ピーク周りに明瞭なフリンジが観測され、膜厚は 30nm と評価された。Fig.3(c) は、逆格子空間図を示し、薄膜と基板の面内格子定数が揃うコヒーレント成長が実現された。このようなエックス線回折から、デバイス化とスピン流測定に向けて、高品質な SIO 薄膜が得られた。

次に、Fig.2 で取り上げたようにスパッタ法を用いて二層膜 SIO/CFB デバイスを作製し、高調波測定を行った。この時の SIO と CFB の膜厚は、それぞれ 20nm と 3nm である。Fig.2 (b) で得られた  $R_H^{2\omega}$  に対して、スピン流が磁化に作用するトルクの成分を分離することで、dampinglike, DL トルクの寄与 (DL contribution) を見積る。Fig.4 (a) は、DL 成分

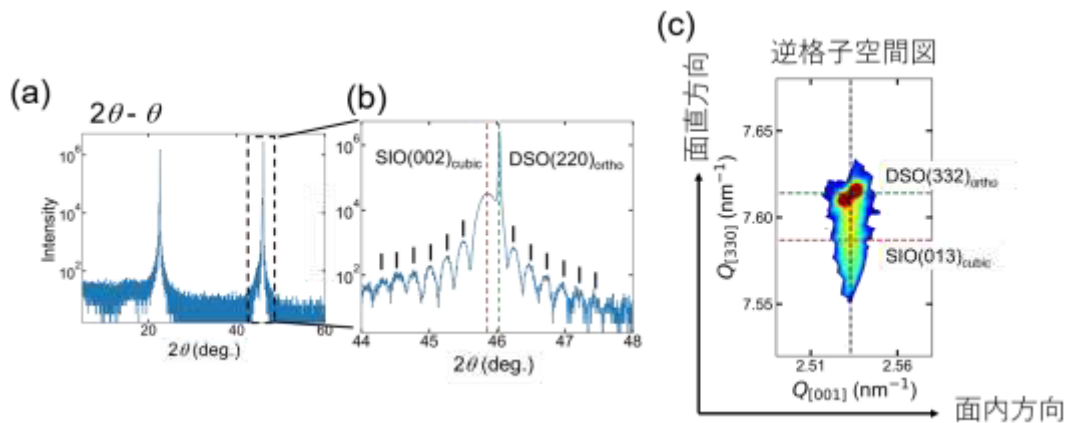


Fig.3: (a)  $2\theta$ - $\theta$  スキャン。(b) (a) の拡大図。SIO (002) 周りに明瞭なラウエフリンジ。(c) 逆格子空間図。薄膜と基板の面内格子定数が揃うコヒーレント成長。

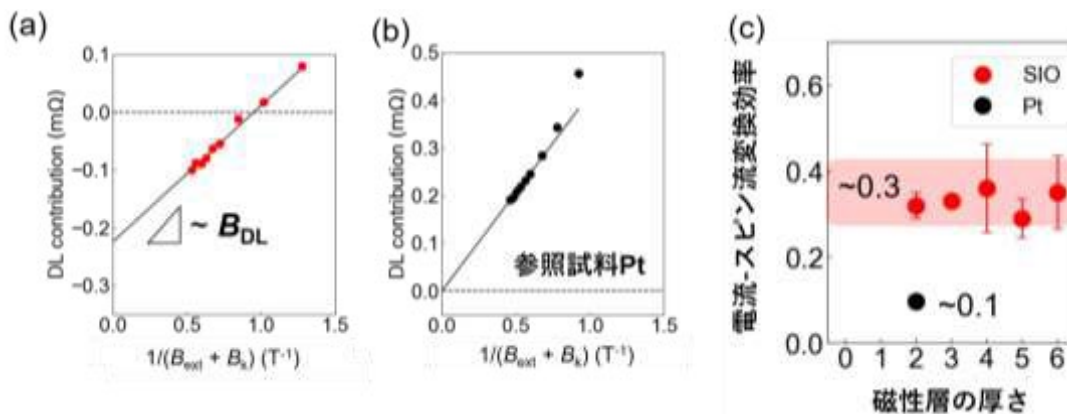


Fig.4: (a) SrIrO<sub>3</sub>/CoFeB における DL トルク成分の外部磁場依存性。(b) Pt (4)/CoFeB (2) における外部磁場依存性。(c) 電流-スピン流変換効率の CoFeB 膜厚依存性。

の外部磁場依存性であり、傾きから DL トルクに相当する有効磁場  $B_{DL}$  を評価する。Fig. 4 (b) はスピンホール効果を介したスピン流生成に実績のある Pt を用いた二層膜 Pt(4)/CFB(2) の結果である。 $B_{DL}$  から電流 - スピン流変換効率が決定され、その結果を Fig. 4 (c) にまとめる。近年、強磁性由来のスピンホール効果や異常ホール効果に起因するスピン流生成も議論されている<sup>13)</sup>。この影響を調べるため、CFB の厚さを系統的に制御したが、電流 - スピン流変換効率は一定の値を示した。SIO の電流 - スピン流変換効率は 0.3 であり、参照試料 Pt の 3 倍に達し、有力なスピン流生成物質であることを示唆している<sup>14)</sup>。今後は、SIO と同じペロブスカイト構造を有する強磁性酸化物とのエピタキシャル構造の作製に取り組むことで、金属二層膜デバイスが直面する界面構造の改善に迫る。このような原子レベルで平坦なエピタキシャル界面を用いることで界面が重要なスピン流生成の理解を深め、高効率電流 - スピン流変換デバイスの創出が現実のものとなる。

#### 4. 結論

本研究では、大きなスピン流生成が見込める  $5d$  遷移金属酸化物である  $WO_3$  と  $SrIrO_3$  を研究対象として薄膜作製から取り組んだ。 $WO_3$  薄膜では、金属相  $WO_{3-\delta}$  薄膜合成に向けて基板と酸素分圧を変えて最適化を行ったが、電気抵抗率は以前高くデバイス加工に望めなかった。一方で、 $SrIrO_3$  薄膜では、エピタキシャル成長された高品質薄膜が作製され、デバイスを加工し高調波測定を介して、スピン流由来の明瞭なシグナルを検出した。シグナルの大きさと理論モデルを元に解析した結果、 $SrIrO_3$  の電流 - スピン流変換効率は参照試料 Pt の 3 倍に達した。この結果は、 $SrIrO_3$  は、スピン流生成現象の更なる理解に迫るための有力なスピントロニクス物質であることを示唆している。例えば、本来の目的である強磁性酸化物を組み込んだ二層膜エピタキシャル酸化物構造を舞台としたスピントロニクス研究に展開できる。二層膜エピタキシャル構造では、スピン流の透過に関連する界面構造の改善に直結し、高効率電流 - スピン流変換の実現が期待できる。

#### 5. 謝辞

本研究は、令和 2 年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝いたします。

#### 6. 参考文献

- 1) Y. Otani, M. Shiraishi, A. Oiwa, E. Saitoh, S. Murakami, Nat. Phys. 13, 829 (2017).
- 2) I. M. Miron, K. Garello, G. Gaudin, P.-J. Zermatten, M. V. Costache, S. Auffret, S. Bandiera, B. Rodmacq, A. Schuhl, and P. Gambardella, Nature 476, 189 (2011).
- 3) C. O. Avci, K. Garello, M. Gabureac, A. Ghosh, A. Fuhrer, S. F. Alvarado, and P. Gambardella, Phys. Rev. B 90, 224427 (2014).
- 4) C.-F. Pai, L. Liu, Y. Li, H. W. Tseng, D. C. Ralph, and R. A. Buhrman, Appl. Phys. Lett. 101, 122404 (2012).
- 5) D.J. Palmer and P.G. Dickens, Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci. 35, 2199 (1979).
- 6) A. Gulino, S. Parker, F. H. Jones, and R. G. Egdell, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 92, 2137 (1996).
- 7) S. Santucci et al., J. Vac. Sci. Technol. A, 19, 4 (2001).

- 8) F. J. Wong and S. Ramanathan, *J. Mater. Res.* 28, 18 (2013).
- 9) G. Mattoni, A. Filippetti, N. Manca, P. Zubko, and A. D. Caviglia, *Phys. Rev. Mater.* 2, 053402 (2018).
- 10) B. J. Kim, H. Ohsumi, T. Komesu, S. Sakai, T. Morita, H. Takagi, T. Arima, *Science* 323, 6 (2009).
- 11) J. Matsuno, K. Ihara, S. Yamamura, H. Wadati, K. Ishii, V. V. Shankar, H.-Y. Kee, and H. Takagi, *Phys. Rev. Lett.* 114, 247209 (2015).
- 12) D. J. Groenendijk, C. Autieri, J. Girovsky, M. C. Martinez-Velarte, N. Manca, G. Mattoni, A. M. R. V. L. Monteiro, N. Gauquelin, J. Verbeeck, A. F. Otte, M. Gabay, S. Picozzi, and A. D. Caviglia, *Phys. Rev. Lett.* 119, 256403 (2017).
- 13) W. L. Yang, J. W. Wei, C. H. Wan, Y. W. Xing, Z. R. Yan, X. Wang, C. Fang, C. Y. Guo, G. Q. Yu, and X. F. Han, *Phys. Rev. B* 101, 064412 (2020).
- 14) S. Hori, K. Ueda, T. Kida, M. Hagiwara, J. Matsuno, *Appl. Phys. Lett.* 121, 022402 (2022).