文部科学大臣賞

高感度量子スピントロニクス磁気センサへの応用に向けた 超軟磁性センダスト合金薄膜に関する研究

~発見から90年目で再び脚光~

東北大学大学院 工学研究科 応用物理学専攻 大兼研究室 博士課程後期2年

赤松 昇馬

1. 緒 言

1.1 ブレインテックと量子スピントロニクス磁気センサ

近年、人工知能 (Artificial intelligence : AI) の進歩は目覚ましく、身の回りの様々なもの が AI で代替され、世界が大きく変化する様子を我々は目の当たりにしている。AI の進化 がソフトウェア面における革新である一方、ハードウェア面ではエレクトロニクスの進化に よりデバイスが小型化し、計測技術や信号処理技術が飛躍的に発展している。現在、それら AI と計測技術を組み合わせて脳神経科学を発展させる潮流が現れている。その技術は、 Brain (脳) と Technology (技術)を掛け合わせ、ブレインテック (またはニューロテック)と呼 ばれており、2040 年頃にはその市場規模が数兆~数十兆円まで拡大すると考えられている (図1)¹。2017 年にイーロンマスク氏が Neuralink²を創業したことをきっかけに、現在では、 ブレインテックは世界的に非常に注目度の高い次世代技術である。ブレインテックの応用領 域は非常に多岐に渡り、その一例としては医療、BMI (Brain-Machine Interface: 脳と機械を 繋ぎ、人間の脳から意思を読み取って機械・ロボットを操作する技術)、ニューロマーケティ ングなどがある (図2)。



図1 ブレインテック(ニューロテック)市場の投資規模(世界)¹

医療目的アプリケーション



非医療目的アプリケーション



図2 ブレインテックの応用例

脳活動を計測する技術は様々検討されているが、最も一般的な方法は脳に電極を配置し、 脳電場(脳波)を計測する方法である。しかしこの方法では、脳の表面部分の情報しか読み取 ることができず、深部の情報を読み取るためには電極を脳の深くまで差し込む侵襲型の計測 器でなくてはならない。そこで脳情報を取得する新しい方法として、脳磁場を検出する方法 に注目が集まっている。磁場は脳内を透過する性質があり、脳表面にセンサを配置した場合 でも、脳深部の情報を読み取ることが原理的に可能である。脳磁場を測る方法として、従来 は超伝導体を用いた SQUID (Superconducting quantum interface device)が主流であった。 しかし近年、トンネル磁気抵抗 (Tunnel magneto-resistance : TMR)効果を用いた量子スピ ントロニクスセンサ (通称: TMR センサ)の感度が飛躍的に向上し、SQUID と比較して圧 倒的に簡便にかつ室温下で脳磁場を検出する方法として注目されている (図3)³。



図3 SQUID と TMR センサの比較

1.2 TMR 磁気センサの可能性とその課題

TMR センサの最も大きな課題は SQUID に比較して、感度が数倍程度低いことである。 現在、測定データに対して積算処理を施すことで、体性感覚誘発反応 (電気刺激に対する脳 の応答)の観測には成功しているが³、積算処理を適用しないリアルタイムの測定はまだ実現 できていない。では、TMR センサの感度を向上させるためにはどうすればよいのか。TMR センサは、ナノメートルオーダーの極薄薄膜を用いた強磁性層 / 絶縁層 / 強磁性層の多層膜 構造を有し、二つの強磁性層の磁化の相対角度によって抵抗値が変わる TMR 効果によって 磁場の検出を行う。一方の強磁性層の磁化 (ピン層)を固定し、もう一方の強磁性層の磁化 (フ リー層)を外部磁場に応答させることにより、外部磁場に対して線形な応答が得られる (図 4)。ここで、センサ感度は TMR 比 /2*H*_k (%/Oe) と表される。つまり、TMR センサの感度 を向上させるためには、高い TMR 比と低い *H*_k の両立が求められる。ここで *H*_k は異方性 磁界と呼ばれる物理量であり、優れた軟磁性を有するフリー層材料を用いると、*H*_k は小さ い値となる。また、TMR 比は下の式で定義される。

$$\frac{R_{AP} - R_P}{R_P} \times 100 \,[\%] \tag{1}$$

ここで、R_P、R_{AP}は磁化平行・反平行時の TMR 素子の電気抵抗を表している。



図4 TMR センサの動作原理

図5に、従来のTMR センサ用に開発された材料のTMR 比と *H*_k をまとめている⁴⁻⁶。右上の領域に近づくほど、高感度なセンサ材料であることを示している。過去10年間で、NiFe 系、CoFeSiB アモルファス系、ホイスラー合金系などの磁性材料が検討されてきた。現在では、最も高感度を示す磁性材料である CoFeSiB が主に用いられている。しかし、SQUID レベルの感度にはまだ到達しておらず、さらなる感度の向上が求められている。私はこの課題に対し、飛躍的にTMR センサの感度を向上させるために、従来とは全く異なる材料系を探索するというアプローチで研究を行った。



図5 現存のセンサ材料それぞれの TMR 比と H_k の比較

2. TMR センサ用新材料の提案:センダスト合金薄膜

2.1 センダスト合金

センダスト合金は、1932年に東北大学金属材料研究所の増本量、山本達治により発見された軟磁性材料である。増本らは、FeAlSi合金の組成を微調整した数百種類の試料を作製し、 何度も実験を繰り返したことで、急激に軟磁性が向上する組成(センダスト中心組成、 Fe_{73.7}Al_{9.7}Si_{16.6})を発見した⁷。優れた軟磁性を示すセンダストは、バルク状態で HDD の磁 気ヘッドなどに用いられてきたが、以降長らくの間センダストに関する新たな研究報告例は なかった。バルクに関する先行研究から、センダストにおける軟磁性の起源は大きく分けて 二点あることが明らかとなっている。一点目は組成であり、前述したセンダスト中心組成に おいて結晶磁気異方性定数 K₁と磁歪定数 K₂が同時にゼロになることで優れた軟磁性が発現 する⁸⁻¹¹。二点目は結晶構造であり、体心立方構造が規則化した D0₃規則構造と呼ばれる構 造が、軟磁性発現に寄与すると考えられている¹²。したがって、センダストの軟磁性発現の ためには、センダスト中心組成と D0₃規則構造の両立が重要である。



図6 センダスト中心組成と DO₃規則構造

2.2 本研究の着想

センダスト合金は、TMR センサの感度を飛躍的に高める可能性がある。*H*_kに関しては、 一般的なフリー層材料である NiFe に匹敵する軟磁性をバルク状態で示す¹³。また、高 TMR 比を示す Fe と類似した結晶構造を持つことから、高い TMR 比の観測も期待できる¹⁴。 しかし、TMR 多層膜に応用可能な極薄膜に関する研究報告はなされていないため、本研究 ではセンダスト合金が最先端量子デバイス材料として応用可能という大胆な仮説のもと、薄 膜状態のセンダストの特性を世界で初めて詳細に調査した^{15,16}。他の TMR センサに関する 材料研究では、主に従来の材料に改良を加えることで性能の向上を図っている。しかし、本 研究では従来とは全く異なる材料に着目し、その材料の TMR センサへの応用可能性を一か ら模索している点において、着眼点が他の研究と大きく異なる。センダストを用いることに よって、従来材料を大きく上回る TMR 比と *H*_kが得られ、TMR センサの感度を飛躍的に 高める可能性を秘めている。

3. センダスト合金薄膜の作製

3.1 実験方法

薄膜の作製には DC/RF マグネトロンスパッタ法を用いた。作製素子の構造を図7に示す。 MgO(001)単結晶基板の上に MgO 膜を20nm 成膜し、良質なセンダスト薄膜を成長させる ための下地層とした。下地層上にセンダスト(FeAlSi)を30nm 成膜し、さらに酸化防止を目 的として Ta を5nm 成膜した。センダスト層の結晶化及び規則化を目的とした熱処理の温 度は、300~600℃で変化させた。

図7 実験に用いた膜構成と FeAlSi 組成

に示すような三種類の異なる組成を有するセンダスト薄膜を作製し、その特性の違いを調査 した。いずれもセンダスト中心組成付近に分布しているが、それぞれの組成は微妙に異なる。 作製したセンダスト薄膜の結晶構造、磁気特性及び磁歪定数の評価にはそれぞれ X 線構造 解析(XRD)、強磁性共鳴(FMR)及び光てこ法を用いた¹⁷。



図7 実験に用いた膜構成と FeAlSi 組成

3.2 結晶構造

XRD 測定において X 軸を54.7度、20 軸を27.1度、ω軸を13.55度とし、φ軸でスキャンを 行うことで、D0₃構造を有する FeAlSi 層の (111) 面由来のピークを観察することができる。 典型例として、薄膜 A の結果を図8に示す。FeAlSi(111) 面由来の D0₃ピークが熱処理温度 の上昇とともに大きくなっている様子が明確に現れている。これは、熱処理温度の上昇に伴 いセンダストの D0₃規則度(結晶全体の中で D0₃規則構造がどの程度含まれているか)が向上 していることを示している。また、センダストのピークは MgO 基板と45度ずれた位置に現 れており、センダスト層が MgO 上にエピタキシャル成長していることを示している。以上 の結果から、バルクと同様の D0₃規則構造を有する、理想的なセンダスト薄膜が作製できた ことを確認した。ナノメートルオーダーのセンダスト極薄膜の作製に成功したのは本研究が 世界初である。



図8 XRD φスキャンの結果

3.3 磁気特性

図9に FMR 測定の概念図を示す。磁性体試料に対して外部磁界を印加した状態で、その 外部磁界と垂直方向の交流磁界を同時に印加する。この時、外部磁界の振動周波数が磁性体 試料の歳差運動周波数と等しい場合に磁化の共振が起こり、その時の外部磁界の大きさを共 鳴磁場(*H*_{res})と呼ぶ。*H*_{res}を面内角度φでプロットしたのが図10である。磁化困難軸方向で は *H*_{res} は大きくなり、磁化容易軸方向では *H*_{res} は小さくなるため、*H*_{res} は磁気異方性の情 報を含んでいる。この性質を利用し、薄膜試料の *H*_k を以下の式を用いて求めることが可能 である。

$$\frac{\omega}{\gamma} = \frac{1}{M_s} \sqrt{\left[M_s H_{res} + K_1 \left(2 - \frac{1 - \cos 4\phi}{2}\right)\right] \left[M_s H_{res} + 2K_u \cos \phi + 2K_1 \cos 4\phi\right]}$$
(2)

ここで、 M_s 、 ω 、 γ はそれぞれ磁性体の飽和磁化、歳差運動角振動数、磁気回転比を表 している。 K_1 、 K_u は4回対称異方性及び一軸異方性を表しているが、 K_u に関しては大きさ が K_1 と比較して小さいため、ここでは無視し、詳細な議論は後述する。 K_1 を用いて H_k は 以下の式で表される。

$$H_k = \frac{2K_1}{M_s} \tag{3}$$

図11に FMR を用いて測定された H_k の値を T_a に対してプロットしたグラフを示す。いずれの試料においても、390度~450度付近の T_a において H_k が最小値をとり、バルクに匹敵する軟磁性を示している。薄膜Aの T_a =450度において最も低い H_k (=0.43Oe)を観測した。この値は他の一般的なフリー層材料の値よりも小さく、センダストの新規フリー層材料としての応用可能性を示している。ここで、一つの疑問が生じる。それは、3種類の試料それぞれで H_k が最小となる T_a が微妙に異なる点である。我々はこの点をさらに深く考察するこ

とで、バルクまで包含したセンダスト合金の軟磁性発現メカニズムを解明することに成功した^{15,18,19}。



図9 FMR の概念図







図11 各試料における H_kの T_a 依存性

3.4 薄膜実験から明らかとなったセンダスト合金の軟磁性発現メカニズム

前述したとおり、バルクセンダストの軟磁性発現条件は、センダスト中心組成と完全な D0₃規則構造の両立である。では、本研究の薄膜センダストに関して、その組成と D0₃規則 度はどうだろうか。各試料における組成と D0₃規則度 (以下、S_{D03})の T_a 依存性を図12にま とめている。まず、S_{D03}に着目すると、全ての試料に共通して、 T_a の上昇に伴って S_{D03}が 同じような振る舞いで向上している。しかし重要な点は、各試料で H_k が最小となる T_a が 異なる点である。つまり、優れた軟磁性を示す S_{D03}が各試料で異なるということである。ま た、組成も各試料でわずかに異なっている。したがって、優れた軟磁性を示す組成及び S_{D03} は全ての試料で異なり、さらにそれらの値はバルクとも異なる。そのため、薄膜センダスト ではセンダスト中心組成と完全な D0₃規則構造の両立が実現していないにも関わらず、優れ た軟磁性を示していることになり、先行研究による知見と矛盾しているように思われる。我々 はこの矛盾点を解消するために、センダスト合金の副構造を考え、その体積比率モデルを導 入した。図13に示すように、センダスト合金が Fe、Al、Si の不規則構造まで含めた5つの 副構造の複合構造であると仮定する。また、図13に示す表より、D0₃-Fe₃Al のみが唯一負 の K_1 を有し、他の構造は全て正でありオーダーもほとんど同じである²⁰²¹。したがって我々 は、センダストの K_1 は D0₃-Fe₃Al の割合でほとんど説明できると仮定した。



図12 各試料における S_{D03}の T_a 依存性



図13 センダストを構成する副構造とその K₁

D0₃-Fe₃Al の割合を定性的に S_{D03} × Al 濃度で評価できると考え、縦軸に S_{D03}、横軸に Al 濃度(atm.%)をとり、バルクも含めた各試料の結果をプロットしたものを図14に示す。赤で 示した領域は、D0₃-Fe₃Al の割合がバルクと等しい領域を示しており、本研究で作製した薄 膜試料はいずれもこの領域に存在していることが確認できる。すなわち、D0₃-Fe₃Al の割合 をバルクと等しくすることで、薄膜においても軟磁性が発現することが明らかとなった。バ ルクがほとんど完全な D0₃規則構造である一方で、薄膜試料においては規則度が低下するた め、不規則構造に含まれる Al も考慮すると、全体の Al 濃度はリッチ側にシフトする。こ れは言い換えると、Al 濃度がバルク中心組成からずれた場合でも、*T*_aを制御し S_{D03}を適切 な値に調整することで、優れた軟磁性を達成可能であるということを示している。図15に、 従来のセンダスト中心組成と、本研究によって明らかとなった軟磁性発現範囲をまとめてい る。従来、センダストの軟磁性が発現するのは組成図上の一点のみであり、その組成からわ ずかにずれると軟磁性がたきく劣化することが常識であった。しかし、本研究の成果により、 薄膜試料においてはその規則度を *T*_aで正確に制御することによって、軟磁性発現範囲が大 幅に拡大することがわかった。この事実は、優れた軟磁性を有するセンダスト合金の作製が 容易になるという実用上の大きな利点を生み出し、今後のセンダスト合金の研究が再び加速 するきっかけとなる可能性を示している。



図14 センダストにおける軟磁性発現メカニズム



図15 センダスト合金薄膜の軟磁性発現範囲

3.5 薄膜センダストにおける磁歪評価

ここまでは、センダスト合金の結晶磁気異方性に絞って議論してきた。しかし、第二章で 言及したとおり、センダスト合金における軟磁性の起源は結晶磁気異方性と磁歪が同時にゼ ロになることであり、磁歪による影響も考慮する必要がある。我々は初めに、FMR 測定で 観測された K_u が、磁歪由来の一軸磁気異方性であると仮定した。磁歪による磁気異方性定 数 K_λ は以下の式で表される。ここで、 E_{FeAISI} 、 λ 、 σ はそれぞれセンダストのヤング率、

$$K_{\lambda} = \frac{3}{2} E_{FeAlSi} \lambda \sigma \tag{4}$$

 K_{λ} が K_{u} の起源であるという仮説を証明するため、 $\lambda \ge \sigma$ をそれぞれ実験的に測定し、 K_{λ} の評価を行った。まず、光てこ法を用いて磁歪定数の測定をした。図16に結果を示す。外部磁場による試料のたわみをレーザー反射位置のずれから測定し、試料のたわみの ϕ 依存性を以下の式でフィッティングをすることで磁歪定数を求めた。

$$\frac{\delta l}{l_{110}} = \frac{3}{4} \lambda_{111} \sin 2\phi + \frac{1}{4} \lambda_{100} + a\phi$$
(5)

磁歪定数は10⁻⁷程度であり、この値は先行研究のバルクセンダストの値とほとんど同じで あった²²。



図16 磁歪測定結果

続いて格子歪みを評価するため、面内 XRD から逆格子マッピングを作成した (図17)。逆 格子空間上に、各結晶面に由来するピークが点として現れている。(100)面と(010)面のピー ク位置から格子定数を算出し、面内の格子歪を計算したところ、歪σは2.06×10⁻⁵であった。



図17 逆格子マッピング結果

以上の λ 、 σ から計算される K_{λ} は20.3[erg/cc]であり、この値はFMR 測定における $K_{u}(\sim 10 \text{ erg/cc})$ とほとんど矛盾しないことから、センダスト薄膜の面内一軸異方性は、磁歪によるものであると考えられる。つまり、センダスト薄膜における磁気異方性は結晶磁気異方性が支配的であり、磁歪の寄与は非常に小さいということがわかった。したがって、前節で議論した組成と規則度の制御により K_{1} を調整することが、センダスト薄膜の軟磁性実現のためには重要である。

4. センダスト合金薄膜を用いた強磁性トンネル接合素子の作製

最後に、センダスト合金薄膜を用いた TMR 素子の TMR 比を評価した結果を示す。 TMR 素子の膜構成に関して様々検討し^{16,23}、最適化した膜構成を図18に示す。ピン層には 一般的な構造である、反強磁性体によるピン止め効果と積層フェリ構造を組み合わせた構成 を採用している⁵。反強磁性体によるピン止め効果を機能させるため、全ての層を成膜した 後に、1T の強磁場下で325℃の熱処理を施している。これにより、強磁場の印加方向にピ ン止め効果を付与することが可能である。素子抵抗の測定には4端子法を用い、そのための 微細加工にはフォトリソグラフィと Ar イオンミリングを用いた。最適条件における素子抵 抗の外部磁場依存性を図19に示している。ピン止め効果は外部磁場が50mT 以下でよく機 能している。ゼロ磁場付近ではセンダストフリー層の磁化反転に伴い、TMR 効果による抵 抗変化が明確に現れている。センダストを強磁性層に用いた TMR 素子で室温 TMR 効果を 観測したのは本研究が初めてである。観測した TMR 比は121% であり、他の一般的な TMR 素子に匹敵する大きな TMR 比の観測に成功した。



図18 センダスト合金薄膜を用いた TMR 素子の膜構成



図19 素子抵抗の外部磁場依存性

5. 結論と今後の展望

本研究において、優れた軟磁性 (*H*_k=0.43Oe) を示すセンダスト薄膜の作製に世界で初め て成功し、丹念に実施した実験結果を深く考察することで、軟磁性メカニズムの解明に成功 した。また、センダストをフリー層に用いた TMR 素子で室温 TMR 効果の観測にも成功し た (TMR 比 =121%)。本研究によって観測された *H*_k 及び TMR 比の値を図20に示す。現在 主流として利用されている CoFeSiB を上回る特性を示しており、次世代の新規センサ材料 としての可能性を示すことができた。また、センダストを用いた素子の TMR 比には、大き な改善の余地があり¹⁶、SQUID に匹敵する TMR センサの実現が期待できる。

本研究により軟磁気特性を示すセンダスト薄膜を作製する方法が明らかとなったことで、 センダスト合金はバルク状態での軟磁性材料としてだけでなく、最先端量子デバイス材料と して再び脚光を浴びる可能性が高まった。このような新材料の登場は、量子デバイスの性能 を飛躍的に高める可能性を秘めており、近年目覚ましい向上を続けている TMR センサの感 度を、さらに飛躍させることが期待される。また、本研究をきっかけに、TMR センサ以外 の量子デバイスへの応用展開も考えられ、センダスト薄膜の研究が広範に展開されることが 期待される。



図20 TMR 素子フリー層材料としてのセンダスト合金のポテンシャル

6. 謝辞

本研究の遂行にあたり、懇切丁寧なご指導、ご鞭撻、ご討論を賜りました東北大学工学研 究科の安藤康夫教授、大兼幹彦教授、角田匡清准教授に心より感謝致します。本研究の一部 は、日本学術振興会、東北大学 NEDO 先導研究プロジェクト、東北大学 CSIS、東北大学 CIES、東北大学スピントロニクス国際共同大学院により遂行されました。

7. 参考文献

- ¹ NeurotechJP, (https://neurotechjp.com).
- ² Neuralink:Home, (https://neuralink.com/).
- ³ M. Oogane, K. Fujiwara, A. Kanno, T. Nakano, H. Wagatsuma, T. Arimoto, S. Mizukami, S. Kumagai, H. Matsuzaki, N. Nakasato, and Y. Ando, Appl. Phys. Express **14**, 123002 (2021).
- ⁴ D. Kato, M. Oogane, K. Fujiwara, T. Nishikawa, H. Naganuma, and Y. Ando, Appl. Phys. Express **6**, 103004 (2013).
- ⁵ K. Fujiwara, M. Oogane, S. Yokota, T. Nishikawa, H. Naganuma, and Y. Ando, J. Appl. Phys. **111**, 07C710 (2012).
- ⁶ N. Kudo, M. Oogane, M. Tsunoda, and Y. Ando, AIP Adv. 9, 125036 (2019).
- ⁷ H. Masumoto, J. Japan Inst. Metals **1**, 127 (1937).
- ⁸ M. Mino, T. Tanaka, and M. Homma, IEEE Trans. Magn. **21**, 1240 (1985).
- ⁹ T. Wakiyama, M. Takahashi, S. Nishimaki, and J. Shimoda, IEEE Trans. Magn. 17, 3147 (1981).
- ¹⁰ A.S. Zaimovsky and I.P. Selissky, J. Phys. 4, 563 (1941).
- ¹¹ M. Takahashi, H. Arai, T. Tanaka and T. Wakiyama, J. Jpn. Inst. Met. 10, 221 (1986).
- ¹² M. Takahashi, Ouyou Butsuri **56**, 1289 (1987).

- ¹³ S. Chikazumi, P390 (Asakura Shotenn, 1975) (1975).
- ¹⁴ W.H. Butler, X.-G. Zhang, T.C. Schulthess, and J.M. MacLaren, Phys. Rev. B Condens. Matter **63**, 054416 (2001).
- ¹⁵ S. Akamatsu, M. Oogane, M. Tsunoda, and Y. Ando, Appl. Phys. Lett. **120**, 242406 (2022).
- ¹⁶ S. Akamatsu, M. Oogane, M. Tsunoda, and Y. Ando, AIP Adv. **12**, 075021 (2022).
- ¹⁷ Y. Endo, T. Sakai, T. Miyazaki, and Y. Shimada, IEEE Trans. Magn. **53**, 1 (2017).
- ¹⁸赤松昇馬, 大兼幹彦, 東北大学プレスリリース https://www.tohoku.ac.jp/japanese/2022/06/press20220617-02-alloy.html, (2022.6).
- ¹⁹ 赤松昇馬, 日本磁気学会技術情報サービス第 200 号 https://www.magnetics.jp/tech-info/ 200-01/, (2022.7).
- ²⁰ M. Takahashi, S. Suwabe, T. Narita and T.Wakiyama, J. Jpn. Inst. Met. (1986).
- ²¹ M. Goto, T. Kamimori, Proceedings of the Spring Sectional Meeting **1982**, 198 (1982).
- ²² M. Takahashi, S. Suwabe, T. Narita, and T. Wakiyama, IEEE Translation Journal on Magnetics in Japan **2**, 905 (1987).
- ²³ S. Akamatsu, M. Oogane, Z. Jin, M. Tsunoda, and Y. Ando, AIP Adv. **11**, 045027 (2021).