

戦略的創造研究推進事業 CREST
研究領域「実験と理論・計算・データ科学を融合し
た材料開発の革新」
研究課題「計算科学を用いた磁気抵抗スイッチ素
子基盤材料の創出」

研究終了報告書

研究期間 2017年10月～2024年03月

研究代表者: 水上 成美
(東北大学 材料科学高等研究所 教授)

§ 1 研究実施の概要

(1) 実施概要

本課題では、磁性体と絶縁体バリアからなる磁気トンネル接合の材料ならびに界面を、実験ならびに計算・データ科学の手法で研究した。具体的には、トンネル磁気抵抗(TMR)効果が飛躍的に大きくかつ実用に資する、独自の磁性材料や新バリア材料を創出し、磁気抵抗メモリや磁気抵抗センサー等を扱う企業との連携を目指した。材料、評価、計算の3つの研究グループ(以下 G)が、各々材料・素子の作製と開発、材料・素子の評価、材料・素子の理論的設計ならびに解析を担当し、緊密かつ有機的に連携することで目標の達成を目指した。また、5.5年という短い期間で材料と素子の開発、そして企業連携を目指すため、ハイスループットの設備を導入しつつベイズ推定や機械学習などのマテリアルインフォマティクス手法を取り込み、研究開発の迅速化を図った。

まず、材料 G と評価 G から成る実験 G は、計算 G の支援を受け、人が材料探索する手法にベイズ推定等のデータ科学的最適化手法を援用することで研究を進め、新しい「準安定」CoMn系磁性合金/MgOバリア素子を開発した。当該素子は400°C未満の加熱プロセスならびに大量生産に向けたスパッタ法で容易に作製でき、最終的に室温約350%以上、低温では1000%を越える巨大TMRを発現することを示した。低温とはいえ1000%を越えるTMRを報告した例は過去数件のみであり、新開発材料では世界初となった。またチーム内の連携により当該素子のソフト弾性が高特性を発現する一因であることを示し、さらなる巨大TMRを得るための指針も得た。開発した新材料の低ダンピング定数、垂直磁気異方性等、大容量磁気抵抗メモリ新産業創出にとって重要な諸物理特性のベンチマークも示した。既に開発から20年近く経て成熟している従来材料FeCoB/MgO素子に対し、開発した磁性材料は一部既に優位性を示しており、今後企業連携による社会実装を目指す。

他方、計算 G は4元素からなる磁性ホイスラー合金やbcc構造の遷移金属合金等のバルク物性データベース(約6千種類)や、磁性ホイスラー合金/MgOバリア素子の界面物性データベース(約千種類)の構築を達成した。また、これらのデータベースを用いたバルクないし界面仮想スクリーニングを用いることで、応用上有利な様々な磁性材料を予測するとともに、ホイスラー合金の強い温度依存性を克服できる新しいFe₂系ホイスラー合金/MgOバリア素子を見出すことに成功した。実験 G は、これら計算 G の予測する様々なホイスラー合金やその素子の実験実証を進めつつ、最終的にFe₂系ホイスラー合金/MgO素子でTMRの温度依存性の小さい素子を実証することに成功した。素子界面の仮想スクリーニングならびにそれに基づく素子の実験実証は世界初である。本取り組みが端緒となり、より広範囲な界面仮想スクリーニングの研究展開が期待できる。

これらに並行して、実験 G は計算 G の第一原理計算の支援を受け、多様な新規窒化物バリア材料素子の研究開発に取り組んだ。最終的に、厚みが数nmの準安定立方晶ワイドギャップ半導体を磁性体上にスパッタ法で室温形成する技術を開発することに成功し、そのコヒーレントトンネル特性を明らかにした。開発した新材料バリア素子のTMRや低抵抗特性等の物理特性等、科学的側面には未解明なところが多く、プロセス技術も未熟である。それらの学術的理解を深化させ、プロセス技術を成熟させつつ、他の窒化物半導体も取り込んでいくことで、本成果を端緒とした新しい窒化物半導体磁気抵抗素子を創成し、それに基づく新産業創出を目指す。

産業界を引き付ける実用特性の実証を目指して、1年間研究期間を延長し、磁気抵抗メモリ向け特性の研究を進めた。上述の「準安定」CoMn系磁性合金/MgOバリア素子を発展させ垂直磁化素子を実証した。また上述のバリア形成技術を用いて100%を超える室温TMRと低素子抵抗を示す準安定立方晶ワイドギャップ半導体バリア素子を実証した。また、実用上重要となる有限温度における素子界面仮想スクリーニング手法を目指し、素子界面の有限温度における磁気物性値の第一原理計算まで達成した。一部の研究については企業のアドバイスを得ながら取り組み、今後さらなる研究開発を進めることで社会実装を目指す。

(2) 顕著な成果

<優れた基礎研究としての成果>

1. 新準安定 bcc 磁性材料/MgO 素子の創出

概要: 新準安定 bcc-CoMn(Fe) 磁性薄膜を人力及びベイズ最適化で開発し、その MgO バリア素子で低温 1000%を越える特性を得た。これは新材料素子では世界初である。また結晶格子のソフト性が高特性を促す等、従来材料とは異なる新しい材料設計指針が生まれつつある。準安定相磁性合金探索とその磁気トンネル接合応用へ向けた新しい戦略を拓く成果である。

2. 仮想スクリーニングを用いた新等原子 4 元ホイスラー合金の創出

概要: 等原子 4 元ホイスラー合金新組成バルクならびに MgO バリア素子の機械学習を用いた仮想スクリーニング手法を開発した。前者では XCrMnSi (X=Ni, Co)や CoIrMnZ (Z=Al, Ga, Si, Ge)等、従来報告のない新しい組成の高キュリー温度ハーフメタルを見出すことに成功し、一部は実験実証された。また後者の手法により Fe₂CoAl/MgO 素子の高界面磁気ステイフネス特性を見出し実験実証した。界面機械学習を用いた素子開発は世界でも例がなく、有効な手法として今後の展開が期待できる。

3. 窒化物ワイドギャップ半導体バリア素子の創出

概要: 立方晶窒化物バリアの室温スパッタ製膜技術を開発し、新バリア磁気トンネル接合を創出した。MgO シード等を利用した立方晶窒化物バリア素子で室温約 50-200%の TMR を観測した。これまで酸化物結晶バリア材料の研究が多いが、結晶窒化物バリアのコヒーレントトンネルの実証は世界初である。本開発技術により他の窒化物半導体への展開も原理的に可能であり、磁性体/窒化物半導体素子の新展開を拓く成果である。加えて、低抵抗を示す準安定立方晶窒化物バリア素子の実証に成功した(*1年追加支援の成果)

<科学技術イノベーションに大きく寄与する成果>

1. 新準安定 bcc 磁性材料の磁気抵抗メモリへの応用

概要: 開発した bcc CoMn(Fe)は比較的低い熱処理温度、低抵抗領域でも従来材料 FeCoB に匹敵する高 TMR を示す。従来材料とは異なり熱処理による B 拡散がないため積層に向いている。スパッタ法で容易に作製でき大量生産に向いている。磁気抵抗メモリ応用で重要となる低ダンピング定数を示し、従来材料とは異なる原理で垂直磁気異方性を発現する。現代社会の省電力化に寄与する磁気抵抗メモリの高性能化に資する成果である。加えて、高い垂直磁気異方性を示す MgO/bcc CoMn(Fe)/非磁性金属構造を基軸とした垂直磁化素子を実証した(*1年追加支援の結果)。

2. 新準安定 bcc 磁性材料の大容量磁気抵抗メモリデバイス構造への応用

概要: 従来マンガン系規則合金材料は大容量磁気抵抗メモリにふさわしい特性を備えているものの TMR が小さいことが課題であった。本開発の準安定材料を界面層として用いて、当該材料素子の TMR を飛躍的に増大することに世界で初めて成功した。大容量磁気抵抗メモリ応用のみならず、特殊な磁気センサーや、高周波素子等の新産業展開をも拓く成果である。

3. 準安定相窒化物ワイドギャップ半導体極薄バリアのスパッタ成長技術の確立

概要: 1-2 nm 程度の極薄の立方晶窒化物バリアを磁性体電極上で安定化する技術を開発した。この技術はスパッタ法を用いておりかつ室温製膜可能であるため大量生産にも対応できる。立方晶窒化物バリアは準安定相であるが半導体プロセスで用いられる温度範囲では相変態しない。立方晶窒化物バリア磁気トンネル接合素子を展開する上で基盤となる技術成果である。加えて、実用上重要となる低抵抗・高 TMR を示す立方晶窒化物バリア形成を実証した(*1年追加支援の成果)。

<代表的な論文>

1. T. Ichinose, J. Ikeda, Y. Onodera, T. Tsuchiya, K. Z. Suzuki, S. Mizukami, Large tunnel magnetoresistance in magnetic tunnel junctions with magnetic electrodes of metastable body-centered cubic CoMnFe alloys, accepted in *J. Alloys Compd.* (2023).

概要: 本開発の bcc 準安定 CoMnFe 材料を電極として用いた磁気トンネル接合の報告で、350°C程度の素子熱処理温度で、室温約 350%の高 TMR、また低温では従来数例の報告しかない 1000%を越える巨大 TMR を報告した。(※1年追加支援期間に出版 *J. Alloys Compd.* 960, 170750 (2023))

2. K. Elphick, K. Yoshida, T. Roy, T. Ichinose, K. Kunimatsu, T. Tsuchiya, K.Z. Suzuki, M. Tsujikawa, Y. Nagai, S. Mizukami, M. Shirai, and A. Hirohata, *Phys. Rev. Appl.* **16**, 054052 (2021).

概要: bcc 準安定 CoMn/MgO/CoMn 磁気トンネル接合における CoMn 材料の弾性の界面構造に対する影響について研究した成果。bcc 準安定 CoMn 材料が柔らかい性質を持っており、界面で歪を緩和しやすいために高い TMR が発現すると考えられる。

3. R. Monma, T. Roy, K. Suzuki, T. Tsuchiya, M. Tsujikawa, S. Mizukami, and M. Shirai, *J. Alloys Compd.* **868**, 159175 (2021).

概要: 機械学習によって発掘された CoIrMnZ (Z=Al, Ga, Si, Ge)等原子 4 元ホイスラー新組成の理論ならびに実験の報告。機械学習探索や第一原理計算に関する研究報告は多いが、上述の組成はこれまでない。MgO との格子整合がよく、磁性元素の相対比が 50%であるが高いキュリー温度を示すため、実験実証することで計算・データ科学・実験を融合した新しい手法の展開に寄与した。

4. R. Okabe, M. Li, Y. Iwasaki, N. Regnault, C. Felser, M. Shirai, A. Kovacs, T. Schrefl, and A. Hirohata, *IEEE Magn. Lett.* **14**, 2500305 (2023).

概要: 本研究課題で遂行したバルクホイスラー合金の機械学習による探索ならびにホイスラー合金/MgO 界面の探索に関する報告も含めた、磁性材料全般のマテリアルインフォマティクスについて議論した成果論文。2023 年 5 月に開催された IEEE Intermag2023 において主たる共同研究者の企画・開催したシンポジウム内容を基にしている(※1年追加支援期間の成果)。

§ 2 研究実施体制

(1) 研究チームの体制について

①「材料」グループ

研究代表者: 水上 成美 (東北大学・材料科学高等研究所 教授)

研究項目

- ・ 新ハーフメタル材料素子の研究
- ・ 低温プロセスに向けた新絶縁体バリア材料の研究
- ・ 素子温度特性データ取得
- ・ 新材料を用いた素子の高度化ならびに絞り込み

②「評価」グループ

主たる共同研究者: 廣畑 貴文 (英国ヨーク大学・電子工学科 教授)

研究項目

- ・ 素子材料の結晶化プロセスと界面欠陥の研究
- ・ 素子界面構造・物性データ取得
- ・ 欠陥の少ない界面・結晶の低温プロセス開発

③「計算」グループ

主たる共同研究者: 白井 正文 (東北大学・電気通信研究所 教授)

研究項目

- ・ 素子ヘテロ接合の物性データベース構築
- ・ ベイズ最適化による高効率素子探索
 - ・ 高効率素子探索用ニューラルマシン開発

(2) 国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について

材料 G は領域内の関連研究者(以下敬称略)である谷山(名古屋大)、浜屋(大阪大)、能崎(慶應大)らと連携を進めた。特に谷山チームとはチーム間連携を推進し、電圧駆動型磁気抵抗素子の研究を進めた。準安定相合金のバルク磁性に関しては東北大の研究者とも連携した。東大の研究者とは高エネルギー加速器研究機構で元素別の放射光分析、特にマンガンに関するマイクロ磁性の分析を進め、共著論文を報告した。東北大金研の研究者とは、透過電子顕微鏡を用いた分析で連携研究を進め、共著論文を報告した。データ解析やベイズ最適化については、材料 G 所属の数学者らとも議論を進めた。評価 G を中心に海外の研究者らとネットワークを形成した(ドイツのマインツ大学やカイザースラウテルン工科大学、フランスのスピントック、シンガポール国立大学、中国科学院、米国ミネソタ大、スウェーデンのゲーテブルグ大等)。このネットワークも駆使した総説等も出版した。企業では、材料 G が国内数社と連携を進めている。評価 G では米シーゲート、ベルギーのアイメックとのコネクションを利用し、海外の技術動向の把握に努めた。TEM/SEM については日本電子と共同で高精度解析を目指した。このように国内外のネットワーク形成を十分に進めた。