

カルコゲナイド系トポロジカル材料を用いた スピン流生成源の開発

産業技術総合研究所 先端半導体研究センター 諸田美砂子

Development of Spin Current Sources
Using Chalcogenide-Based Topological Materials

Misako Morota
Semiconductor Frontier Research Center,
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

Sb_2Te_3 や Bi_2Te_3 などのカルコゲナイド材料は、結晶とアモルファスの相の違いにより抵抗率が変化する相変化材料で不揮発性メモリ (PCM) に利用されている一方で、これらの材料はトポロジカル絶縁体としての側面を持つ。トポロジカル絶縁体は強いスピン軌道相互作用を持ち、電流からスピン流への高効率な変換が期待される。本研究では、結晶相とスピン機能の二つの特性の相関性に着目した。代表的な相変化材料である Sb_2Te_3 の結晶、アモルファス相と強磁性体 CoFeB との二層膜を作製し、強磁性共鳴 (FMR) 測定により磁気緩和定数を調べた。その結果、結晶 Sb_2Te_3 では薄膜化に伴う磁気緩和定数の増大が確認されたが、アモルファス Sb_2Te_3 では膜厚に依存した変化はなかった。さらに、試料両端に電極を接続して、逆スピンホール電圧を測定し、逆スピンホール電圧の大きさが結晶相と膜厚に依存して変化することがわかった。この結果は、相変化とスピン特性を利用したデバイスの実現を支持するものである。

Chalcogenide materials such as Sb_2Te_3 and Bi_2Te_3 are known as phase-change materials, which can reversely change their phases between crystalline and amorphous by electrical stimuli, and the resultant resistivity contrast is used for nonvolatile memory (phase-change memory: PCM). In addition, these materials are a representative topological insulator, where the presence of intrinsic strong spin-orbit coupling is expected to provide highly efficient charge to spin current conversion. In this study, we focused on the relationship between the crystalline structure (atomic alignment) and the spin characteristics. The bilayer samples consisting of ferromagnetic CoFeB and topological insulator Sb_2Te_3 were fabricated with different phases of Sb_2Te_3 , and the magnetic relaxation constants were investigated by ferromagnetic resonance (FMR) measurements. Enhancement of the magnetic relaxation constant was observed for crystalline Sb_2Te_3 with thinning the layer thickness, while the amorphous sample showed the independent behavior on film thickness. In addition, electrodes were connected to both ends of the sample to measure the inverse spin Hall voltage, and the magnitude of the inverse spin Hall voltage varied depending on the crystalline phase and film thickness. These results support that the phase-changeable spintronic devices can be realized.

1. はじめに

カルコゲン元素から構成される Sb_2Te_3 や Bi_2Te_3 などは、アモルファス相と結晶相の抵抗の違いを利用した不揮発性メモリ用相変化材料(PCM)として利用されている¹⁾。これらの物質では、結晶相と原子配列が無秩序なアモルファス相の間で可逆的な相転移を示し、光反射率や電気抵抗率などの物理特性が大きく変化するため、光ディスクや相変化メモリの記録層に用いられている。一方、層状構造を呈するこれらの結晶相は、トポロジカル絶縁体としても知られ、強いスピン軌道相互作用(spin-orbit coupling: SOC)を持つことから、電荷とスピン流の高効率な変換が期待されている²⁻⁴⁾。このように層状カルコゲナイド物質は相変化とスピン機能の2つの特性を併せ持つことが知られているが、スピン特性に及ぼす相変化の影響については検討されてこなかった。そこで、本研究ではアモルファス相および結晶相 Sb_2Te_3 と強磁性体(FM)の CoFeB との積層試料を作製し、強磁性共鳴(FMR)により磁気緩和を調べた⁵⁾。

Fig.1 に積層構造における磁気緩和のメカニズムの概要を示す。強磁性層 FM 内で外部磁場 H_{ext} の向きを軸として歳差運動する磁気モーメント M は磁気緩和を受け、それに伴って散逸したスピン角運動量の一部が伝導電子に受け渡されてスピン偏極するスピンプンピングが起こる。このスピン偏極した伝導電子が強磁性層と Sb_2Te_3 の接合界面から、 Sb_2Te_3 中にスピン緩和しながら拡散するため、純スピン流 J_s が生じる。一般に、SOC が大きいほど、緩和されるスピンは多くなり、結果として強磁性体の磁気緩和が大きくなる⁶⁾。そのため、強磁性体の磁気緩和を調べることで、 Sb_2Te_3 に流れ込むスピン流の大きさを評価することができる。さらに本研究では、スピンプンピングにより Sb_2Te_3 に注入されたスピン流がスピン軌道相互作用により電流に変換されて試料両端に生じる起電力、すなわち逆スピンホール電圧の測定を試み⁷⁾、 Sb_2Te_3 のスピン流生成効率の結晶相と膜厚に対する依存性を検討した。

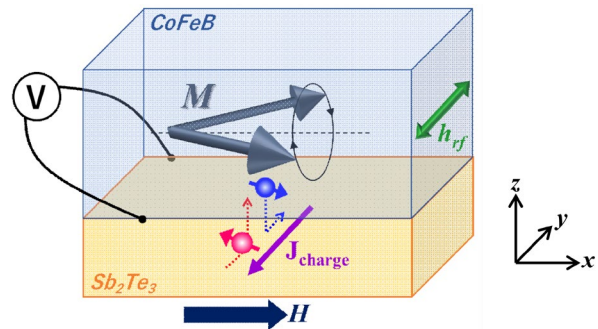


Fig.1 Schematic illustration of spin pumping at CoFeB/ Sb_2Te_3 interface and measurement system of inverse spin Hall voltage.

2. 試料作製方法

CoFeB と Sb_2Te_3 (t_{ST} nm) の積層試料は表面を熱酸化(SiO_2 (300nm))したシリコン基板上に高周波マグネトロンスパッタリング法を用いて作製した。結晶 Sb_2Te_3 薄膜は、室温でシード層として厚さ 3nm ($t_{\text{ST}}=3\text{nm}$ の Sb_2Te_3 薄膜では 2nm) の非晶質膜を成膜した後、基板を成膜チャンバー内で 230°C に昇温して結晶化させ、その後加熱しながら残りの膜厚を成膜した⁸⁾。アモルファス Sb_2Te_3 はすべて室温で成膜した。強磁性膜は、 $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$ のターゲットを用いて、 Sb_2Te_3 成膜後、室温で 10nm の厚さで成膜し、さらに酸化防止膜として厚さ 3nm の MgO で被覆した。これらの成膜はすべて大気暴露せずに行った。 Sb_2Te_3 の膜厚(t_{ST})は遷移金属のスピン拡散長と同程度の 3, 4, 5, 7, 10nm と変化させた。 Sb_2Te_3 膜の結晶性は X 線回折(XRD)測定と透過型電子顕微鏡(TEM)観察により確認した。

3. 結晶 Sb_2Te_3 の結晶構造

Sb_2Te_3 は Fig.2 (a) に示すようにファンデルワールスギャップを持つ層状結晶構造を示す。Fig.2 (b) には、5nm 及び 50nm の Sb_2Te_3 薄膜の XRD パターンと、(001) 配向を仮定したシミュレーションにおける XRD パターンを示す。厚さ 50nm の Sb_2Te_3 膜は理想的な XRD パターンを示している。5nm の薄膜では、ピーク強度は弱いものの、ピーク位置はシミュレーションパターンと同じ場所に位置し、本質的には厚い試料と変わらない。したがって、10nm 以下の超薄膜でも Sb_2Te_3 膜の品質が保たれていることが分かる。また、図 2 (c) に示す 5nm の Sb_2Te_3 の断面 TEM 像からは、層状構造を反映した基板表面に平行な特徴的な格子縞が観測できる。

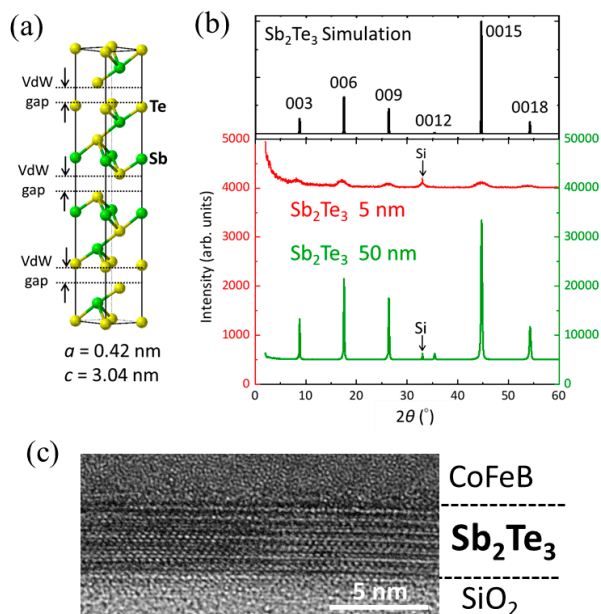


Fig.2 (a) Crystal structure of Sb_2Te_3 . (b) XRD patterns of 5-nm-thick (red) and 50-nm-thick (green) crystalline Sb_2Te_3 films. The simulated XRD pattern of the (001) preferred orientation is also shown. (c) TEM images of the 5-nm-thick Sb_2Te_3 sample for the crystal.⁵⁾

4. 結果と考察

4.1 磁気緩和定数の膜厚依存性

FMR 測定は、TE011 の空洞共振器を用いて、マイクロ波周波数 9.6GHz、パワー1mW で外部直流磁場を試料の面内方向に印加して掃引し、100kHz で変調させた交流磁場によるロックイン方式で測定した。FMR 測定はすべて室温で行った。

Fig.3 (a), (b) はそれぞれ結晶およびアモルファス Sb_2Te_3 と CoFeB の積層試料の FMR スペクトルを CoFeB (10nm) 単膜試料と比較したものである。どちらの試料でも CoFeB の参照試料と比較して線幅の広がり確認できる。また、FMR スペクトルをローレンツ関数の 1 次微分でフィッティングして共鳴線幅 ΔH を求めたところ、

結晶 Sb_2Te_3 、アモルファス Sb_2Te_3 でそれぞれ 166.0G、72.6G であった。結晶 Sb_2Te_3 の ΔH は、アモルファス試料の 2 倍以上大きく、 Sb_2Te_3 膜の結晶配向がスピン注入効率に重要な役割を果たしていることが分かる。Fig.4 は、両試料の線幅 ΔH を Sb_2Te_3 膜厚の

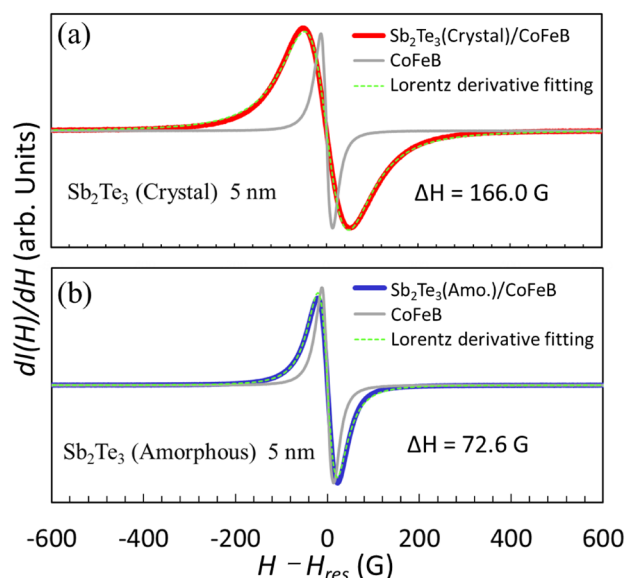


Fig.3 FMR spectra of (a) crystalline Sb_2Te_3 , (b) amorphous Sb_2Te_3 . [5]

関数としてまとめたものである。結晶試料の線幅は膜厚が薄くなるにつれて増加し、膜厚 4nm で最大値となり、さらに薄くなると再び減少した。一方、アモルファス Sb_2Te_3 の線幅は膜厚依存性が無視できるほど小さい。また、同図の右軸には積層膜($\text{CoFeB}/\text{Sb}_2\text{Te}_3$)と CoFeB のみの単層膜のダンピング定数の差 Δa を示す。通常、遷移金属では、スピンポンプ層の厚さがそのスピン拡散長よりも小さい場合、反対側の界面からスピンの逆流が起こり、ダンピング定数の増加が抑えられることが知られている⁹⁾。一方、結晶 Sb_2Te_3 では、厚さが 7nm 以下

になると減衰定数 Δa が増加し、従来の遷移金属とは減衰定数の厚さ依存性傾向が異なることがわかる。なお、Fig.4 の挿入図に示すように、アモルファス Sb_2Te_3 と結晶 Sb_2Te_3 のシート抵抗 R_s の膜厚依存性は、約 2 桁の抵抗差を一定に保ち、薄膜化による高抵抗化の傾向を示している。これは、 Sb_2Te_3 の結晶性がより薄い膜でも十分に維持されていることを意味する。ここで、厚さ 7nm 以下の結晶 Sb_2Te_3 試料で観測された ΔH と Δa の著しい増大の起源について考察する。これまでに、強磁性絶縁体イットリウム鉄ガーネット (YIG) 上に成長したトポロジカル絶縁体 Bi_2Se_3 膜において、膜厚 7nm 未満で Δa が急激に増加することが報告されている¹⁰⁾。 Sb_2Te_3 も Bi_2Se_3 と同じ典型的なトポロジカル絶縁体であるため、同様の効果が予想される。結晶 Sb_2Te_3 試料において、薄膜化に伴って ΔH と Δa が急激に増加する現象は、表面効果が支配的となることを示唆している。また、厚さ 3~4nm の範囲で Δa が急激に低下したのは、薄膜化によって上面と下面の波動関数が混成しディラック錐が開き、トポロジカル表面状態が消滅したためと考えられる^{11,12)}。実際、この閾値の膜厚は角度分解光電子分光法 (ARPES) による実験的観測や理論計算ともよく一致している¹³⁾。一方で、この挙動はアモルファス膜では観察されなかった。これは、アモルファス Sb_2Te_3 には長距離秩序が存在せず、トポロジカル特性を有していないためであると考えられる。一方で、7nm 以上の膜厚では結晶 Sb_2Te_3 とアモルファス Sb_2Te_3 の ΔH は同程度であることから、膜厚が増加すると表面効果よりもバルク効果が支配的になる。

4.2 逆スピンホール効果

逆スピンホール電圧に用いた試料は、結晶とアモルファス状態それぞれの結晶相で 5nm と 10nm の膜厚 (t_{ST}) の試料を用意した。その上に、強磁性体と酸化防止膜には膜厚 10nm の CoFeB と膜厚 3nm の SiO_2 を続けて積層した。

逆スピンホール電圧の計測は、Fig. 1 に示したように、試料両端に取り付けた電極を空洞共振器の外側に引き出してナノボルトメーターに接続し、 CoFeB 層の強磁性共鳴に伴い、 Sb_2Te_3 に流れ込んだスピン流から変換された電流によって誘起された起電力を測定する。

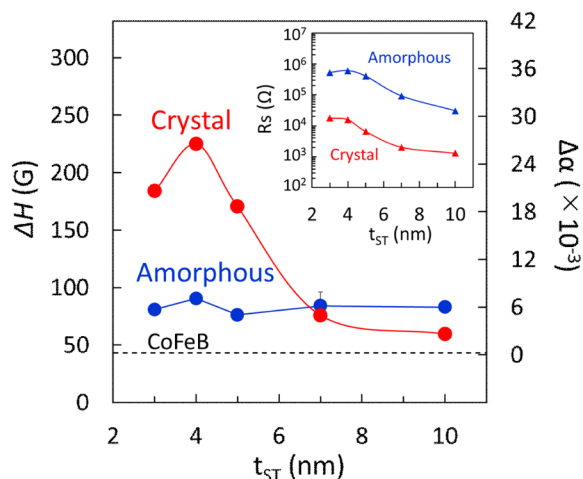


Fig. 4 FMR linewidth ΔH and difference of the damping parameter Δa ($=\alpha_{\text{CoFeB}/\text{Sb}_2\text{Te}_3}/\alpha_{\text{CoFeB}}$). The inset shows the dependence of sheet resistance on thickness for Sb_2Te_3 .⁵⁾

この測定はすべて室温で行い、マイクロ波パワーは 100mW で行った。

Fig.5 (a), (b) には膜厚 5nm の結晶性 Sb_2Te_3 試料およびアモルファス Sb_2Te_3 試料で測定された FMR スペクトルと起電力を示す。線幅 ΔH は共鳴スペクトルをローレンツ関数の 1 次微分形でフィッティングにより見積もった。また、起電力は、ローレンツ関数の対称成分と非対称成分に分解することができ、対称成分の V_{Sym} が逆スピンホール電圧、非対称成分の V_{Asym} が異常ホール電圧に相当する。Table 1 にそれぞれの試料の共鳴線幅 ΔH と V_{Sym} , V_{Asym}

および V_{Sym} を試料の抵抗値 R で割った値をまとめたものを示す。

まず、FMR スペクトルの線幅については、結晶性 Sb_2Te_3 では薄膜の膜厚 5nm 試料のほうが膜厚 10nm の試料に比べて増加する一方で、アモルファス Sb_2Te_3 では線幅の変化はほとんどない。これは、前記の結果と同様であり、強磁性体の膜厚、酸化防止膜に依存した効果はない。次に、起電力に着目すると、Fig.5 から、膜厚 5nm の試料ではアモルファス試料のほうが結晶試料に比べて大きく、対称成分 V_{Sym} でも同様であり、 V_{Sym}/R の値としては約 4 倍の差がある。膜厚 10nm 試料では、膜厚 5nm 試料ほど大きな差異はないが、結晶性試料のほうが大きくなっている。また、アモルファス試料の V_{Sym}/R は膜厚の違いに依存しないことがわかる。これもまた、結晶性 Sb_2Te_3 がトポロジカル絶縁体であることを考慮すれば、5nm 以下の膜厚で表裏面の波動関数が混成して、ディラック点が開き、トポロジカル表面状態が消失し、そのため、スピン注入効率が減少している可能性がある。一方で、膜厚 10nm ではトポロジカル表面状態が存在しており、アモルファス試料と比較して V_{Sym}/R の値が大きくなっているものと考えられる。

Table 1. Parameters obtained by fitting model to the voltage.

Crystal Structure	Thickness (nm)	ΔH (G)	V_{Sym} (μV)	V_{Asym} (μV)	V_{Sym}/R ($\mu\text{V}/\Omega$)
Crystal	5 nm	201.4 ± 0.3	3.06 ± 0.02	0.57 ± 0.01	5.40×10^{-3}
	10 nm	70.0 ± 0.6	10.6 ± 0.06	2.28 ± 0.03	2.51×10^{-2}
Amorphous	5 nm	80.4 ± 0.5	11.1 ± 0.06	2.31 ± 0.03	2.19×10^{-2}
	10 nm	65.4 ± 0.2	10.9 ± 0.04	2.43 ± 0.02	2.16×10^{-2}

5. まとめ

$\text{CoFeB}/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 積層膜におけるスピンポンピング効果を室温で FMR 法を用いて評価し、 Sb_2Te_3 の相の違いによる影響を調査し、さらに、これを応用して逆スピンホール電圧の測定を行った。7nm 以下の膜厚では結晶相 Sb_2Te_3 膜でのみ共鳴信号の線幅の急激な増大が観測され、アモルファス Sb_2Te_3 では膜厚にかかわらずほとんど変化がなかった。結晶

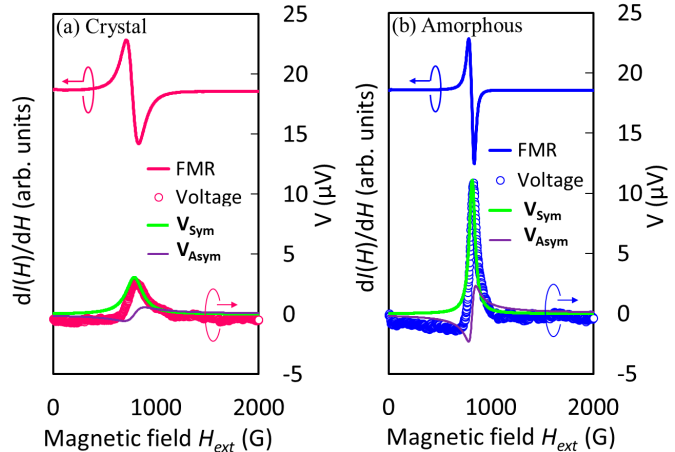


Fig.5 FMR spectra and the voltage signal of (a) crystalline and (b) amorphous Sb_2Te_3 samples. Symmetric and asymmetric components obtained by fitting are also shown by green and violet solid lines, respectively.

Sb₂Te₃では、膜厚 4nm で線幅の増大が顕著であり、アモルファス膜の 2 倍以上の大きさを示した。逆スピホール電圧は結晶性 Sb₂Te₃ では膜厚 5nm 試料よりも 10nm 試料の方が大きい起電力が観測され、アモルファス Sb₂Te₃ 試料では、膜厚に依存した変化はなく、結晶性とアモルファスでは膜厚 5nm と膜厚 10nm で起電力の大きさが逆転した。この結果は、結晶構造を制御することで注入するスピン量を変調できることを示したものであり、従来のスピン伝導制御に、“相変化”の自由度という新たな視点を提供するものである。

6. 謝辞

本研究は令和 3 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申し上げます。

7. 参考文献

- 1) M. Wuttig and N. Yamada, *Nat. Mater.* 6, 824 (2007)
- 2) Y. Shiomi, K. Nomura, Y. Kajiwara, K. Eto, M. Novak, K. Segawa, Y. Ando, and E. Saitoh, *Phys. Rev. Lett.* 113, 196601 (2014)
- 3) K. Kondou, R. Yoshimi, A. Tsukazaki, Y. Fukuma, J. Matsuno, K. S. Takahashi, M. Kawasaki, Y. Tokura, and Y. Otani, *Nat. Phys.* 12, 1027 (2016)
- 4) Q. Song, J. Mi, D. Zhao, T. Su, W. Yuan, W. Xing, Y. Chen, T. Wang, T. Wu, X. H. Chen, X. C. Xie, C. Zhang, J. Shi, and W. Han, *Nat. Commun.* 7, 13485 (2016)
- 5) M. Morota, Y. Saito, and N. Uchida, *Phys. Status. Solidi RRL* 15, 2100247 (2021)
- 6) S. Mizukami, Y. Ando, and T. Miyazaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* 40, 1580580 (2001)
- 7) E. Saitoh, M. Ueda, H. Miyajima, and G. Tatara, *Appl. Phys. Lett.* 88, 182509 (2006).
- 8) Y. Saito, M. Morota, K. Makino, J. Tominaga, A. V. Kolobov, and P. Fons, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 135, 106079 (2021)
- 9) A. Ruiz-Calaforra, T. Brächer, V. Lauer, P. Pirro, B. Heinz, M. Geilen, A. V. Chumak, A. Conca, B. Leven, and B. Hillebrands, *J. App. Phys.* 117, 163901 (2015)
- 10) Y. T. Fanchiang, K. H. M. Chen, C. C. Tseng, C. C. Chen, C. K. Cheng, S. R. Yang, C. N. Wu, S. F. Lee, M. Hong, and J. Kwo, *Nat. Commun.* 9, 223 (2018)
- 11) T. Förster, P. Krüger, and M. Rohlfing, *Phys. Rev. B.* 93, 205442 (2016)
- 12) Y. Jiang, Y. Wang, M. Chen, Z. Li, C. Song, K. He, L. Wang, X. Chen, X. Ma, and Q. -K. Q. K. Xue, *Phys. Rev. Lett.* 108, 016401 (2012)
- 13) Y. Zhang, K. He, C.-Z. Chang, C.-L. Song, L.-L. Wang, X. Chen, J.-F. Jia, Z. Fang, X. Dai, W.-Y. Shan, S.-Q. Shen, Q. Niu, X.-L. Qi, S.-C. Zhang, X.-C. Ma, and Q.-K. Xue, *Nat. Phys.* 6, 584 (2010).