

# 磁気トンネル接合における 電圧誘起磁気キャパシタンス効果

海住 英生\*

## 1. はじめに

近年、磁場によりキャパシタンス(=電気容量  $C$ )が変化する磁気キャパシタンス(MC)効果は、高感度磁気センサ、省エネメモリ、大容量蓄電材料への応用が期待されていることから、国内外で大きな注目を集めている。MC効果は時間反転対称性と空間反転対称性が破れている系で観測されることから基礎物理学の観点からも興味深い。これまでにMC効果はマルチフェロイック材料<sup>(1)-(4)</sup>、スピントロニクスデバイス<sup>(5)-(11)</sup>、磁気スーパーキャパシタ<sup>(12)(13)</sup>、有機ヘテロ接合<sup>(14)-(17)</sup>など、様々な物質・材料・デバイスにおいて発見されてきた。本稿では、まず初めにそれらのMC効果について紹介する。次に、著者がこれまで推進してきた磁気トンネル接合(MTJ)におけるトンネル磁気キャパシタンス(TMC)効果について、その発見から高性能化に至るまで概説し、その後、最近見出した電圧誘起TMC効果について紹介する。最後に、今後の展望について述べる。

## 2. 種々の材料におけるMC効果

MC効果は、上述のように、近年様々な系で見出されている。中でもマルチフェロイック材料は、MC効果を示す最も代表的な材料の1つであり、 $\text{BiFeO}_3$ 、 $\text{TbMnO}_3$ などの強磁性と強誘電性が共存する系がその一例である<sup>(1)(2)</sup>。特に、当該研究分野は2003年の木村らの発見を契機に著しい発展を遂げた。一方で、磁場を印加することにより強誘電分極を誘起する材料の1つである $\text{Cr}_2\text{O}_3$ は、無磁場下では強誘電性を示さないことから純粋なマルチフェロイック材料とは言え

ないが、磁場により誘電率が変化すること、そして、当該材料においてMC効果が初めて見出され、その延長線上にマルチフェロイックスが存在することから、マルチフェロイック材料の1つとして分類される場合が多い<sup>(18)-(21)</sup>。なお、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ は1959年にジャロシンスキーにより電気磁気(ME)効果の発現<sup>(18)</sup>が予測された材料であり、その後1960年にアストロフによりME効果(=電場により磁化が変化する現象)<sup>(19)</sup>が、1961年にラドラにより磁気誘電効果(MC効果に相当)<sup>(20)</sup>が実験的に観測された。マルチフェロイック材料は強磁性を示し、かつ、その結晶構造が空間反転対称性を破っているため、MC効果の発現要請を満たしている。表1に示すように、このような材料群は“Magnetic polar”と呼ばれている<sup>(22)</sup>。なお、強磁性を示すが空間反転対称性が破れていない材料は“Magnetic nonpolar”と呼ばれ、MC効果の発現要請を満たさない。また、空間反転対称性を破っているが強磁性を示さない材料は“Non-magnetic polar”と呼ば

表1 磁気キャパシタンス(MC)効果の発現要請。(オンラインカラー)

	Magnetic nonpolar	Non-magnetic polar	Magnetic polar	Magnetic interface
時間反転対称性?	No	Yes	No	No
空間反転対称性?	Yes	No	No	No
MC効果?	No	No	Yes	Yes
材料・デバイス			マルチフェロイックス	スピントロニクス

\* 慶應義塾大学理工学部物理情報工学科; 准教授(〒223-8522 横浜市港北区日吉 3-14-1)

Voltage-induced Magnetocapacitance Effect in Magnetic Tunnel Junctions; Hideo Kaiju\* (Department of Applied Physics and Physico-Informatics, Faculty of Science and Technology, Keio University, Yokohama)

Keywords: *spintronics, magnetocapacitance, magnetic tunnel junction, thin film, DF (Debye-Fröhlich) model, dielectric property, relaxation time, voltage-induced phenomenon*

2019年10月24日受理[doi:10.2320/materia.59.191]

れ、本系でも MC 効果の発現要請を満たさない。

一方、近年、MC 効果を示すデバイスとして、スピントロニクスデバイスも大きな注目を集めている。スピントロニクスとは、電子の電荷とスピンの2つの自由度を利用した新たな研究分野であり、今世紀に入り輝かしい発展を遂げてきた。その中で、MTJ<sup>(5)-(7)(23)-(26)</sup>、磁気ナノグラニューラー<sup>(8)(9)</sup>、強磁性単電子トランジスタ(SET)<sup>(10)</sup>、分子スピンバルブ素子<sup>(11)</sup>など様々な系でここ数年相次いで MC 効果が見出されており、スピントロニクス研究分野においてホットな話題の1つとなっている。これらの材料は、磁性体と絶縁体(あるいは、分子)の複合薄膜デバイスであり、磁性体と絶縁体(あるいは、分子)の界面(interface)で空間反転操作を行うと、その対称性を破っている。したがって、MC 効果の発現要請を満たしている。表1に示すように、このようなデバイス・材料群は“Magnetic interface”と呼ばれている<sup>(22)</sup>。

他にもカーボンマイクロチューブに Fe, Co, Ni コア/シェル磁気微粒子を分散させた磁気スーパーキャパシタではローレンツ力に由来した MC 効果が発現する<sup>(12)(13)</sup>。室温で40%程度の比較的大きな MC 比が得られており、磁石を遠近させることで蓄電容量を向上できることから、高性能蓄電材料への応用が期待されている。また、電子輸送有機材料(例えば、2,5-Bis(5-tert-butyl-2-benzoxazolyl) thiophene (BBOT) など)と正孔輸送有機材料(例えば、N,N'-diphenyl-N,N'-di(m-tolyl)benzidine(TPD) など)、そして、透明絶縁ポリマー(例えば、Polymethyl methacrylate(PMMA) など)を混合させてデバイス構造化した有機ヘテロ接合では、照射時のみ MC 効果が観測される興味深い現象が報告されている<sup>(14)-(17)</sup>。MC 効果の原理としては、現在のところ未解明な部分は多いが、シングレット/トリプレット励起子の生成確率が磁場により変化するメカニズムで説明されている。

このように、MC 効果は種々の材料で見出されており、その動作原理も様々である。その中で、筆者はスピントロニクスデバイスの MTJ に注目し、これまで研究を進めてきた。その理由として、(1)巨大な MC 効果が期待できること、(2)低磁場で駆動すること、そして、(3)室温で動作可能であることが挙げられる。次節以降、MTJ における TMC 効果について、その発見から最近の成果に至るまで概説する。

### 3. TMC 効果の発見とメカニズムの解明

2つの磁性層の間に極薄の絶縁層(膜厚:数 nm)が挟まれた MTJ (図1(a))は室温にて巨大なトンネル磁気抵抗(TMR)効果を示すことから国内外で盛んに研究が進められてきた。TMR 効果とは、両磁性層の磁化が平行であるとき抵抗  $R$  が小さくなり、反平行であるとき  $R$  が大きくなる現象であり、その抵抗変化率は TMR 比と定義される。1995年に、絶縁層として  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を用いた MTJ が開発され、18%の TMR 比が観測された<sup>(27)(28)</sup>。それ以来、当該研究分野は急速に発展し、2004年には  $\text{MgO}$  を用いた MTJ において

200%を超える TMR 比が観測された<sup>(29)(30)</sup>。現在では最大で604%の TMR 比が得られている<sup>(31)</sup>。

一方で、筆者は MTJ のキャパシタンスに着目することにより、2002年に TMC 効果を発見した<sup>(23)</sup>。TMC 効果とは、両磁性層の磁化が平行であるときキャパシタンス  $C$  が大きくなり、反平行であるとき  $C$  が小さくなる現象である。この発見を契機に、国内外では TMC に関する研究が精力的に進められた<sup>(24)(25)(32)-(34)</sup>。しかし、約10年間 TMC 比は伸び悩み、最大でも50%程度に留まっていた。また、TMC 効果のメカニズムには不明な点が多かった。

このような中、2014年に磁気ナノグラニューラーにおいて TMC 効果が見出された<sup>(8)</sup>。磁気ナノグラニューラーとは絶縁体中に磁性ナノ粒子が分散した材料である。ここでの TMC 比は3-6.2%程度と小さい値を示すが、興味深いことに、実験結果がデバイ-フレリッヒ(DF)模型を用いた理論計算により定量的に説明できることが報告された。DF 模型とは、電気双極子の誘電分散を記述する模型であり、絶縁体、半導体、金属、有機分子液体などの様々な系への適用が実証されている<sup>(35)-(38)</sup>。筆者はこの模型が極薄絶縁層を有する MTJ にも適用可能であると考えた。一般に、MTJ の等価回路はトンネル抵抗  $R$  とキャパシタンス  $C$  の並列回路で表すことができる(図1(b))。この  $C$  の算出に DF 模型を用いた。本模型によれば、複素誘電率は

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau)^\beta} \quad (1)$$

で表される<sup>(39)</sup>。ここで、 $\varepsilon_\infty$  と  $\varepsilon_0$  は、それぞれ高周波での誘電率と静的な誘電率である。 $\omega$  は角周波数で、 $\tau$  は電気双極子の緩和時間である。 $\beta$  は緩和時間の分散を表すパラメータ ( $0 < \beta \leq 1$ ) である。なお、この  $\beta$  の導入により上述の様々な系への適用が可能になった<sup>(35)-(38)</sup>。複素誘電率の実部は  $C$  に比例する。したがって、MTJ の両磁性層が磁化平行、反平行状態となるときのキャパシタンスをそれぞれ、 $C_P$ ,  $C_{AP}$  すると、

$$C_{P(AP)}(f) = \text{Re} \left[ C_\infty + \frac{C_0 - C_\infty}{1 + (i2\pi f\tau_{P(AP)})^\beta} \right] \quad (2)$$

で表すことができる。ここで、 $C_\infty$  と  $C_0$  は、それぞれ高周波でのキャパシタンスと静的なキャパシタンスである。 $f$  は周波数で、 $\tau_{P(AP)}$  は磁化平行(反平行)状態のときの磁性層/絶

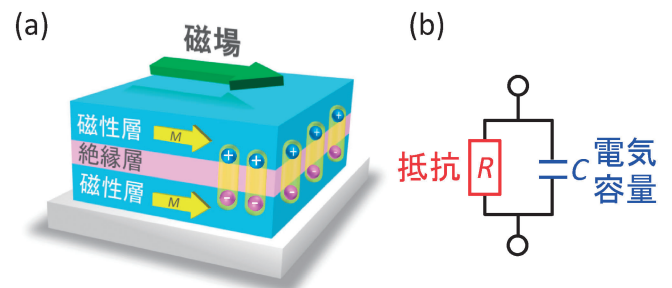


図1 磁気トンネル接合の(a)概略図と(b)等価回路。(オンラインカラー)

縁層界面に形成される電気双極子の緩和時間である。ジュリエの式より、 $\tau_P$  と  $\tau_{AP}$  の関係は、

$$\tau_{AP} = \frac{1+P^2}{1-P^2} \tau_P \quad (3)$$

で与えられる<sup>(8)(40)</sup>。ここで、 $P$ は磁性層のスピンの分極率である。TMC比は

$$\text{TMC ratio} = \frac{C_P(f) - C_{AP}(f)}{C_{AP}(f)} \quad (4)$$

で定義されるため、式(2)と式(3)の  $C_\infty$ 、 $C_0$ 、 $\beta$ 、 $\tau_P$ 、 $P$  を決定することで、TMC比の周波数特性を計算することができる。実際に、式(2)-(4)を用いてTMC比の周波数特性を計算し、従来の実験結果<sup>(23)</sup>と比較した。その結果を図2に示す。用いた計算パラメータはそれぞれ  $C_\infty = 5 \text{ nF}$ 、 $C_0 = 455 \text{ nF}$ 、 $\beta = 0.97$ 、 $\tau_P = 0.7 \mu\text{s}$ 、 $P = 15.6\%$  である。ここで、 $C_\infty$ 、 $C_0$  は、キャパシタンスの周波数特性における高周波側と低周波側の外挿値から求めることができる。また、 $P$  は第一原理バンド計算、あるいは、実験的には点接触アンドレーエフ反射法<sup>(41)</sup>から算出することができる。したがって、フィッティングのための計算パラメータは  $\beta$ 、 $\tau_P$  となる。図2からわかるように、従来の実験結果と計算結果が良い一致を示すことがわかる。ここでは示していないが、他の実験結果も概ねこの理論計算により説明できることがわかった。

このことからTMC効果の物理的描像を明らかにすることができる。図1(a)に示したように、交流電場下ではMTJの磁性層/絶縁層界面に正孔と電子からなる電気双極子が形成され、振動する。この双極子の動的な振る舞いが式(1)、あるいは、式(2)に示したDFモデルに従う。すなわち、低周波領域では外部電場の速度が遅いため、双極子は電場の変化に追従する。これは電気分極が大きいのことを意味する。したがって、図3(a)に示すように誘電率が大きくなり、キャパシタンスが大きくなる。一方、高周波領域では、その逆で、外部電場の変化が速いため、双極子は電場に追従することができず、電気分極が小さくなる。したがって、誘電率が小さ

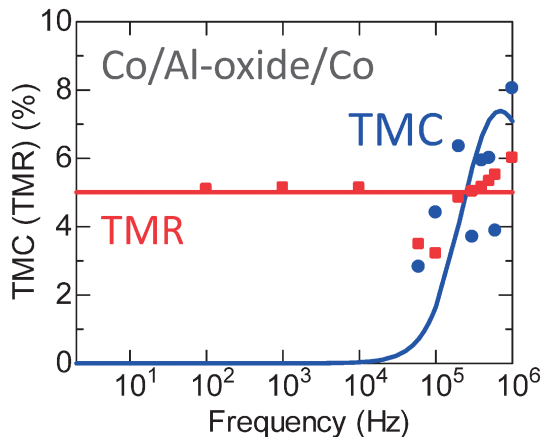


図2 TMCとTMRの周波数特性。プロットはTMC効果を発見したときに取得した実験データ、実線はDFモデルによる計算結果。(オンラインカラー)

くなり、キャパシタンスが小さくなる。ここで、式(3)より、磁化平行状態では緩和時間が短く、反平行状態では長いいため、キャパシタンスの周波数特性は磁化平行状態では高周波側にシフトし、反平行状態では低周波側にシフトする。このシフトした領域でMC効果が生じる(図3(b))。

つまり、周波数を固定した場合、磁化平行状態のときは、緩和時間が短いため、双極子の振動が俊敏となる。このとき、双極子は交流電場に対して追従する。したがって、電気分極は大きくなるため、誘電率(=キャパシタンス)が大きくなる(図4(a))。一方、反平行状態のときは、緩和時間が長いため、双極子の振動が緩慢となる。したがって、電気分極が小さくなるため、誘電率(=キャパシタンス)は小さくなる(図4(b))。これが約10年間未解明であったTMC効果のメカニズムである。

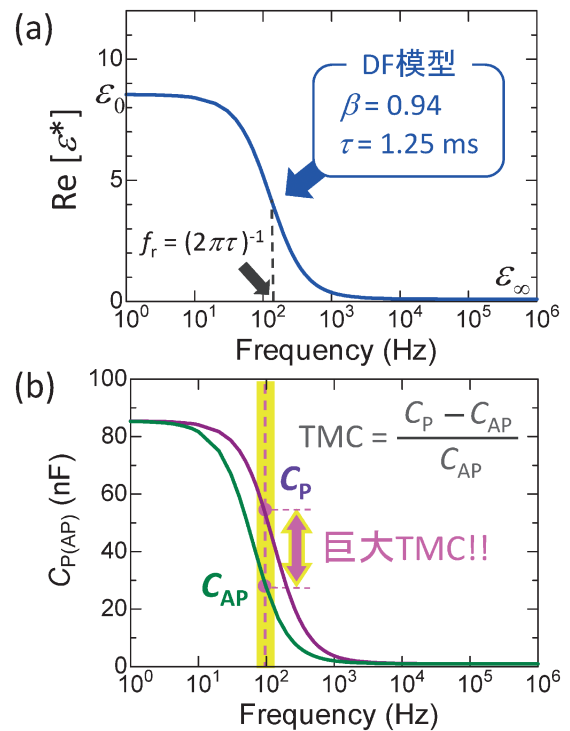


図3 (a)誘電率の実部と(b)MTJにおける磁化平行状態と反平行状態のときのキャパシタンスの周波数特性。(オンラインカラー)

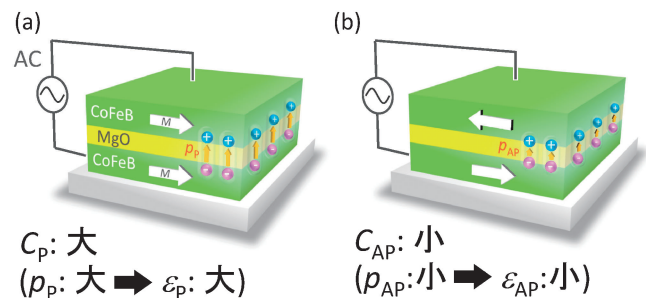


図4 TMCのメカニズム。(a)磁化平行状態と(b)反平行状態におけるキャパシタンス。(オンラインカラー)

#### 4. 巨大 TMC 効果の観測

TMC 効果のメカニズムが明らかになったので、巨大な TMC 効果の発現可能性について検討した。図 5 に TMC の計算結果を示す。計算パラメータはそれぞれ  $C_\infty = 0.95$  nF,  $C_0 = 85.5$  nF,  $\beta = 0.94$ ,  $\tau_p = 1.25$  ms,  $P = 58\%$  とした。図 5 からわかるように、300 Hz 付近で TMC が 150% 程度の大きな値を示すことがわかる。スピン分極率  $P$  が 58% であるとき、ジュリエの式<sup>(40)</sup>を用いて TMR を計算すると、TMR は 100% となることから、TMC は TMR よりも大きくなることもわかる。

そこで、DF 模型による理論予測のもと、MgO ベースの MTJ を作製し、TMC の周波数特性を調べた。図 6 に作製した MTJ の概略図を示す。膜構成は  $\text{SiO}_2/\text{Ta}(5\text{ nm})/\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50}(2\text{ nm})/\text{IrMn}(15\text{ nm})/\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50}(2\text{ nm})/\text{Ru}(0.8\text{ nm})/\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}(3\text{ nm})/\text{MgO}(2\text{ nm})/\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}(3\text{ nm})/\text{コンタ}$

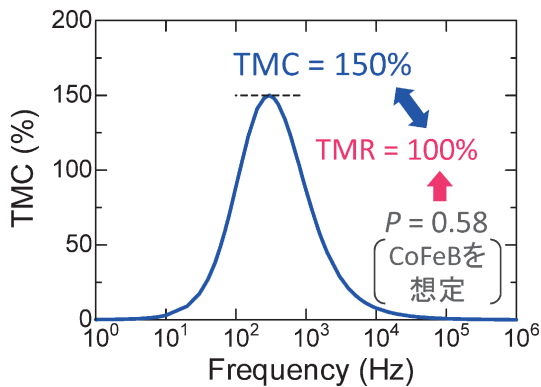


図 5 DF 模型による TMC の計算結果。(オンラインカラー)

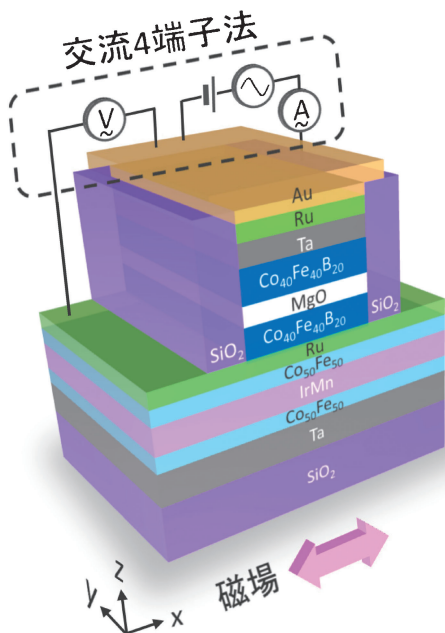


図 6 作製した MTJ の概略図。(オンラインカラー)

クト層である。成膜にはマグネトロンスパッタ法を用いた。最高到達真空度は  $2 \times 10^{-8}$  Torr である。スパッタ中の Ar ガス圧力は 1.0 mTorr 程度とした。MTJ の微細加工にはフォトリソグラフィと Ar イオンミリング法を用い、接合面積は  $1800 \mu\text{m}^2$  とした。素子作製の最終工程として、 $1 \times 10^{-6}$  Torr,  $310^\circ\text{C}$ , 4 h の条件で磁場中熱処理 ( $H = 4.5$  kOe) を行った。TMR と TMC の測定には磁場中交流 4 端子法を用いた。最大磁場は 1.4 kOe, 周波数帯域は 50–1 MHz, 交流振幅電圧は  $0.26$  mV<sub>rms</sub> とした。

作製した MTJ の TMR 効果を図 7(a) に示す。測定周波数は 200 Hz である。典型的な TMR 曲線が観測され、TMR 比は 108% であった。これらの結果は直流 4 端子法により得られた結果と良い一致を示した。図 7(b) に TMC 効果を示す。TMC 効果では磁化平行状態のときに  $C$  が大きくなり、反平行状態のときに  $C$  が小さくなる。その変化率である TMC 比は 155% となり、従来の最大値である 50% を大きく超えた。また、前節の理論予測の通り、TMR よりも TMC の方が大きくなることがわかった。

次に、TMC 効果が DF 模型により定量的に説明できることを明らかにするため、TMC の周波数特性を調べた。図 8 に TMC 比と TMR 比の周波数依存性を示す。図中の実線は式(2)–(4)による計算結果である。計算パラメータは、それぞれ  $C_\infty = 0.95$  nF,  $C_0 = 84.55$  nF,  $\beta = 0.95$ ,  $\tau_p = 1.25$  ms,  $P$

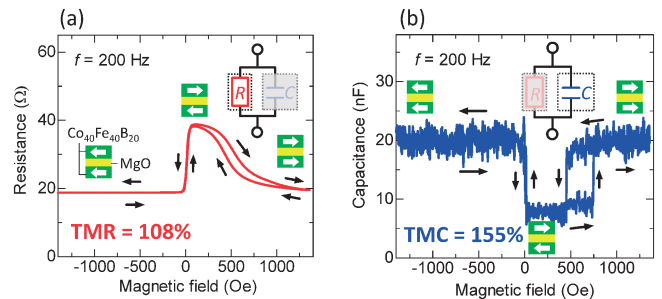


図 7 MTJ の (a) TMR 効果と (b) TMC 効果。(オンラインカラー)

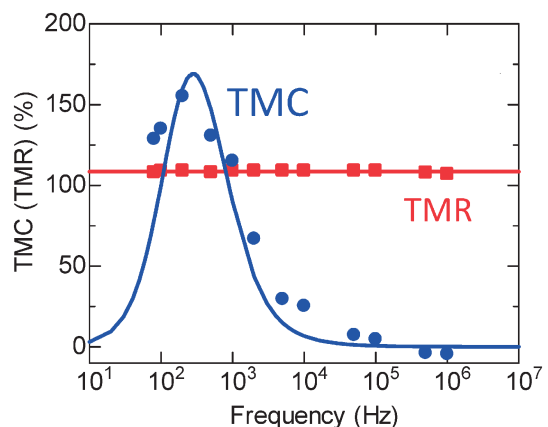


図 8 TMC 比と TMR 比の周波数特性。(オンラインカラー)

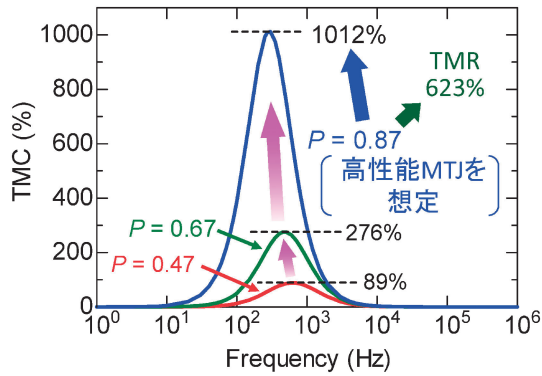


図9 巨大TMCの理論予測。(オンラインカラー)

=59.3%とした。図8より計算結果と実験結果が良い一致を示すことがわかる。これはTMC効果がDFモデルにより定量的に説明できたことを意味する。

このDFモデルを用いて、更に巨大なTMC効果の発現可能性について検討した。図9にTMC比の周波数特性に関する計算結果を示す。計算には、上述と同様、式(2)-(4)を用いた。計算パラメータは、それぞれ $C_{\infty}=0.85$  nF,  $C_0=30$  nF,  $\beta=1.0$ ,  $\tau_p=0.5$  msとした。図9より、 $P$ が大きくなるに従い、TMCの最大値が大きくなるのがわかる。特に、 $P=87\%$ ではTMCは1012%に達することがわかる。 $P=87\%$ では、ジュリエ模型によるとTMRは623%と見積もることができることから、TMRが623%であるMTJを用いれば、原理的にはTMCは1000%を超えることがわかった。TMRが600%程度のMTJは、技術的には作製可能<sup>(31)</sup>であることから、このような高性能MTJを用いれば、TMCは1000%を超えるものと期待できる。

## 5. 電圧誘起TMC効果の観測

前節において、TMRよりもTMCの方が理論的には大きくなることを述べた。ここで、磁気センサや磁気ヘッドへのデバイス応用を考える。応用を見据えた場合、信号(Signal)に相当するTMRやTMCのみならず、雑音(Noise)も重要な物理量となる。一般に感度の指標であるS/N比(=Signal-to-Noise比)は $20 \log V_S/V_N$ で表される。ここで $V_S$ は信号電圧、 $V_N$ は雑音電圧である。MTJに定電流を流し、その両端の電位差を検出する方式では、抵抗検出の場合、 $V_S$ は $TMR \times V_{DC}$ で表され、キャパシタンス検出の場合、 $TMC \times V_{DC}$ と表される。 $V_{DC}$ はMTJに印加される直流電圧である。一方で、MTJにおける $V_N$ は主にショット雑音となるため、 $\sqrt{V_{DC}}$ に比例する。したがって、S/N比は抵抗検出の場合、 $TMR \times \sqrt{V_{DC}}$ に比例し、キャパシタンス検出の場合、 $TMC \times \sqrt{V_{DC}}$ に比例する。つまり、感度を向上させるためには、TMRやTMCを大きくすると同時に、 $V_{DC}$ も大きくする必要がある。実際に、磁気ヘッド、センサ、磁気ランダムアクセスメモリ(MRAM)は数100 mVの直流電圧が印加され駆動している<sup>(42)</sup>。

一方、よく知られているように、 $V_{DC}$ を大きくするとTMRは低下する<sup>(29)(43)</sup>。これはジャンの理論によると磁化反平行状態のときにホットエレクトロンの影響でスピンのフリップすることに起因する<sup>(44)</sup>。つまり、 $V_{DC}$ に対して感度は極大値をもつことになる。それに対し、TMCでは、 $V_{DC}$ に対するロバスト性が報告されている。すなわち、TMRと比較すると、電圧に対するTMCの低下は緩やかとなる。これは、 $V_{half}$ (=ゼロバイアス付近のTMC比が1/2となる電圧)が大きくなることに相当する<sup>(6)(25)</sup>。例えば、 $Co_{70}Fe_{30}/MgO/Co_{40}Fe_{40}B_{20}$  MTJでは、TMRの $V_{half}$ は0.35 Vであるのに対し、TMCの $V_{half}$ は0.7 Vとなる<sup>(25)</sup>。また、 $Fe/AIO/Fe_3O_4$  MTJでは、電圧を印加すると、TMRは減少する一方、TMCは増加する<sup>(6)</sup>。つまり、TMCの $V_{half}$ は定義できないほど大きく、TMCは電圧に対してロバストであることを示している。

このロバスト性は応用工学の観点のみならず、基礎物理の観点からも興味深い。前節で述べたように、これまで他のグループによる従来のTMCの最大値は50%であった。しかし、ここではTMCのバイアス電圧依存性は調べられていなかった。TMCのバイアス電圧依存性が調べられ、かつ、ロバスト性を示すTMCの最大値はこれまで最大で17%であった<sup>(25)</sup>。それに対し、筆者らのグループは100%程度のTMCを示すMgOベースのMTJの開発に成功している。つまり、このMTJを用いれば、従来値を凌駕できると予想した。そこで、当該MTJにおけるTMCの電圧依存性を調べ、電圧誘起TMC効果の観測、並びに、最大TMCの達成を目指した<sup>(7)</sup>。

前節で示した同様の作製方法でMgOベースのMTJを作製した。初めに、ゼロバイアスでのTMCとTMRの周波数特性を調べた。その結果、TMRは周波数に依存せず一定で105%を示した。一方で、TMCは60 Hzで最大値となり、96%を示した。そこで、周波数を60 Hzに固定し、TMCの電圧依存性を調べた。図10にTMRとTMCの電圧依存性を示す。電圧が大きくなるに従い、TMRは減少する。 $V_{half}$ は184 mV程度である。一方で、TMCはゼロバイアス付近では下がるが、高バイアスでは上昇する。すなわち、電圧に対してロバスト性を示すことがわかる。これは電圧誘起TMC効果の観測に成功したことを意味する。また、TMCは最大で102%に達し、従来の最大値である17%を大きく超えた。

次に、この電圧誘起TMCのメカニズムを明らかにするため、理論的な検討を行った。 $V_{DC}$ を印加すると、絶縁層中のバリア高さが変化し、実効的な絶縁層膜厚 $d_{eff}$ が変化する。これによりキャパシタンスが変化すると考えられる。本計算では4次関数バリア近似(QBA)を用いた。QBAは交流電場下でのバリア形状を記述するための良い近似<sup>(8)</sup>とされている。QBAを用いると、磁化平行状態でのポテンシャルバリア $\phi_P$ は

$$\phi_P(x) = 16\phi_0px^4 - 8\phi_0px^2 + \phi_0p + eV_{DC}(1-2x)/2 \quad (5)$$

と表すことができる。 $x$ はバリア中心からの距離、 $\phi_0p$ は電圧が印加されていないときの $x=0$ のときのバリア高さ、 $e$

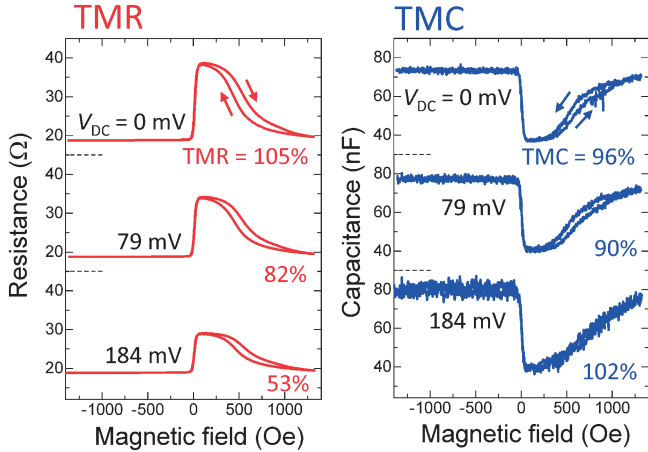


図10 TMR と TMC の電圧依存性. (オンラインカラー)

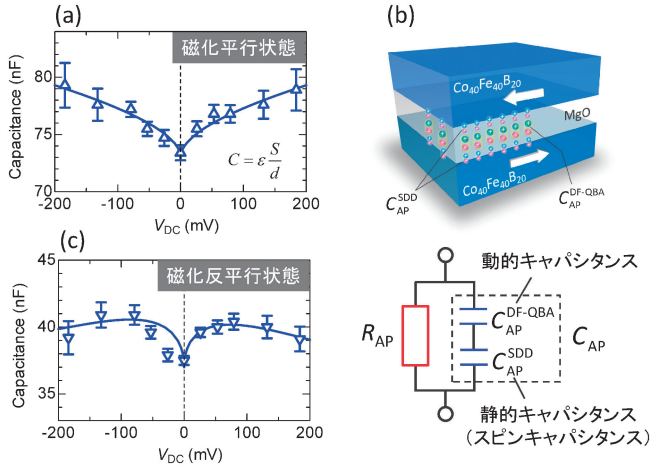


図11 (a) 磁化平行状態のキャパシタンス, (b) 磁化反平行状態のスピキャパシタンスと動的キャパシタンス, (c) 磁化反平行状態のキャパシタンス. (オンラインカラー)

は電気素量である. 式(5)からわかるように,  $V_{DC}$ を印加すると, 実効的な絶縁層膜厚  $d_{eff}$ は薄くなり, これによりキャパシタンスが大きくなる.  $\phi_P(x) = eV_{DC}$ の解はカルダノ法により求めることができる. したがって, 実効的な絶縁層膜厚  $d_{eff}$ を計算することができる. これにより磁化平行状態のときのキャパシタンス  $C_P$ は

$$C_P(f, V_{DC}) = \frac{d}{d_{eff}(V_{DC}, \phi_{0,P})} \left[ C_{\infty,P} + \frac{C_{0,P} - C_{\infty,P}}{2} \left( 1 - \frac{\sin h[\beta_P \ln(2\pi f \tau_P)]}{\cos h[\beta_P \ln(2\pi f \tau_P)] + \cos(\beta_P \pi/2)} \right) \right] \quad (6)$$

と計算することができる. 式(6)において,  $d$ は電圧が印加されていないときの絶縁層膜厚,  $C_{\infty,P}$ と  $C_{0,P}$ は, それぞれ磁化平行状態での高周波キャパシタンスと静的キャパシタンス,  $\tau_P$ と  $\beta_P$ は, それぞれ磁化平行状態での緩和時間とその分散を表すパラメータである.  $C_{\infty,P} = 1.45$  nF,  $C_{0,P} = 630$  nF,  $\beta_P = 0.998$ ,  $\tau_P = 7.5$  ms,  $f = 60$  Hz,  $\phi_{0,P} = 2.15$  eV とすると, 図11(a)に示すように, 実験結果と計算結果が良い一致を示す

ことがわかる.

磁化反平行状態のときは, 互いの磁性層における同スピン同士の化学ポテンシャルに差が生じることから, スピン蓄積が生じる. このスピン蓄積によるキャパシタンスはスピキャパシタンスと呼ばれる. スピキャパシタンスはスピン依存ドリフト拡散模型により記述できる. 詳細は文献(7)(10)(22)を参照して頂きたい. ここでは結果のみを記すと, スピキャパシタンスは

$$C_{AP}^{SDD}(V_{DC}) = eS \frac{n_{0,AP} \lambda}{\kappa V_{DC}} \quad (7)$$

で表すことができる. ここで,  $S$ は接合面積,  $n_{0,AP}$ は磁化反平行状態における磁性層/絶縁層界面のキャリア電荷密度,  $\lambda$ はキャリアの特性長,  $\kappa$ は全キャパシタンス中のスピキャパシタンスが寄与する割合である. スピキャパシタンスは, 図11(b)に示すように, DF模型で記述できる動的キャパシタンスに対して直列で繋がることから, 全キャパシタンスは

$$C_{AP}(f, V_{DC}) = \left( \frac{1}{C_{AP}^{DF-QBA}(f, V_{DC})} + \frac{1}{C_{AP}^{SDD}(V_{DC})} \right)^{-1} \quad (8)$$

となる. ここで, 磁化反平行状態での動的キャパシタンスは, 式(6)と同様にして,

$$C_{AP}^{DF-QBA}(f, V_{DC}) = \frac{d}{d_{eff}((1-\kappa)V_{DC}, \phi_{0,AP})} \left[ C_{\infty,AP} + \frac{C_{0,AP} - C_{\infty,AP}}{2} \left( 1 - \frac{\sin h[\beta_{AP} \ln(2\pi f \tau_{AP})]}{\cos h[\beta_{AP} \ln(2\pi f \tau_{AP})] + \cos(\beta_{AP} \pi/2)} \right) \right] \quad (9)$$

で表すことができる. 式(7)-(9)において,  $C_{\infty,AP} = 1.5$  nF,  $C_{0,AP} = 590$  nF,  $\beta_{AP} = 0.977$ ,  $\tau_P = 7.5$  ms,  $P = 0.46$ ,  $f = 60$  Hz,  $\kappa = 0.1$ ,  $S = 1800 \mu\text{m}^2$ ,  $\lambda = 0.1$  nm, 正(負)の電圧  $V_{DC}$ に対して,  $\phi_{0,AP} = 0.144$  (0.153) eV,  $n_{0,AP} = 0.94$  (0.92)  $\times 10^{23}$   $\text{cm}^{-3}$  とすると, 図11(c)に示すように, 実験結果と計算結果が良い一致を示すことがわかる. このとき200 mVの高い電圧では  $C_{AP}$ は下がる. この減少がスピキャパシタンスに由来する. これにより, 図12に示すように, 高バイアスではTMCが上昇する. さらに, この電圧誘起TMCを利用すると, 図13(a)に示すように, 最大で1100%のTMCが得られることも理論計算により明らかになった. また, その巨大なTMCは, 緩和時間が短くなると, 高周波側( $\sim$ MHz)にシフトすることもわかった(図13(b)).

以上のように, MTJでは, 100%を超える磁気キャパシタンス比が得られ, 室温で動作し, かつ, 磁場に対する感度も高い. また, TMRと比較すると, 電圧に対しTMCはロバスト性を示す他, 理論計算によるとTMRよりもTMCの方が大きくなり, TMCは1000%を超える. また, 最近の報告によるとTMCは温度に対してもロバスト性を示す<sup>(26)</sup>. このようにTMRとの差異が徐々に現れ始めており, ここからブレイクスルーが生み出される可能性は高い. 今後更なる発展が期待できる.

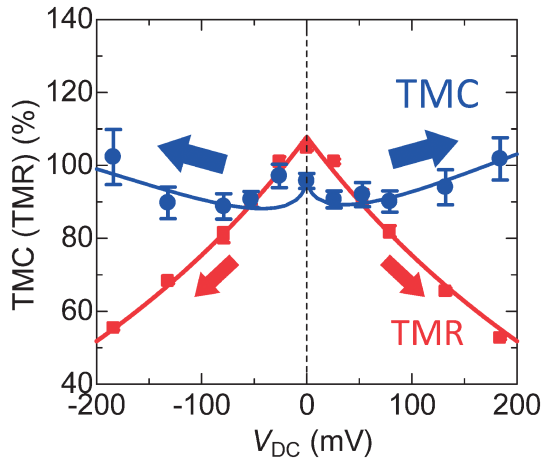


図12 TMC比とTMR比の電圧依存性。(オンラインカラー)

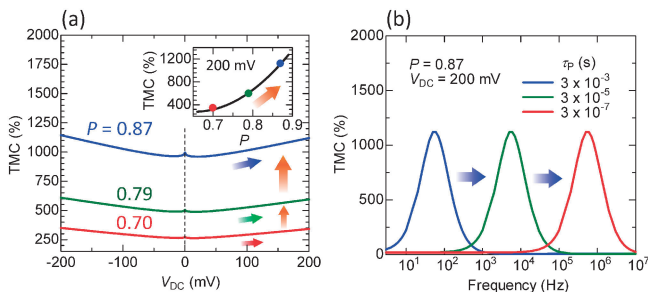


図13 電圧誘起TMCの計算結果。(a)電圧依存性, (b)周波数特性。(オンラインカラー)

## 6. おわりに

MC効果は、MTJやマルチフェロイック材料のみならず、ここ数年で、磁気ナノグラニューラー、強磁性SET、分子スピバルブ素子、磁気スーパーキャパシタ、有機ヘテロ接合などの様々な系で相次いで見出されている他、強磁性ナノシートとペロプスカイトナノシートの多層膜から構成される人工超格子<sup>(45)</sup>や通常の絶縁体とトポジカル絶縁体の積層膜から構成されるトポジカル超格子<sup>(46)</sup>においても発見されており、材料の観点から見ても大きな広がりを見せている。また、学術的な観点からも、これらの現象は空間反転対称性と時間反転対称性が同時に破れた系で見出されていることから普遍的な物理を議論する上でも興味深い<sup>(22)</sup>。さらに、研究分野としても、物理分野のみならず無機・有機化学分野を専門とする方々の参入も増えており、学術的な垣根を超えた新たな融合研究領域が立ち上がろうとしている。

工学的な観点からも、これまでの磁気センサでは、磁気ヘッド等で代表される「抵抗( $R$ )検出」や、アモルファスワイヤ<sup>(47)</sup><sup>(48)</sup>やフラックスゲートセンサ<sup>(49)</sup><sup>(50)</sup>等で代表される「インダクタンス( $L$ )検出」が利用され、幅広くその実用化が成功されてきた。その一方で、「キャパシタンス( $C$ )検出」に関する研究はまだ芽が出てきて間もない基礎的段階、かつ

未踏の領域にある。そのような状況の中、本稿で述べたように、キャパシタンス検出では高感度化が期待できることから、将来産業応用化に至る可能性は極めて高い。今後、当該研究が更に広がることを期待するとともに、筆者自身も当該分野の更なる発展に貢献していきたいと考えている。

本研究を推進するにあたり、慶應義塾大学の椎木一夫名誉教授、松本佳宣教授、伊藤公平教授、ブラウン大学のGang Xiao教授、北海道大学の西井準治教授、長浜太郎准教授、三澤貴浩博士、武井将志氏、東北大学の北上修教授、茨城大学の小峰啓史准教授には多大なるご協力、並びに、ご助言を頂きました。また、本研究の一部は、科学研究費補助金基盤研究(B)、挑戦的研究(萌芽)、「人・環境と物質をつなぐイノベーション創出ダイナミック・アライアンス」、「物質・デバイス領域共同研究拠点」、「スピントロニクス学術研究基盤と連携ネットワーク」拠点整備事業共同研究プロジェクト、「慶大スピントロニクス研究開発センター」共同研究プロジェクト、及びブラウン大学National Science Foundationの支援を受けて実施されました。ここに感謝の意を表します。

## 文 献

- (1) T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima and Y. Tokura: *Nature*, **426**(2003), 55–58.
- (2) J. Wang, J. B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S. B. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaithyanathan, D. G. Schlom, U. V. Waghmare, N. A. Spaldin, K. M. Rabe, M. Wuttig and R. Ramesh: *Science*, **299**(2003), 1719–1722.
- (3) Y. Kitagawa, Y. Hiraoka, T. Honda, T. Ishikura, H. Nakamura and T. Kimura: *Nat. Mater.*, **9**(2010), 797–802.
- (4) M. Tokunaga, M. Akaki, T. Ito, S. Miyahara, A. Miyake, H. Kuwahara and N. Furukawa: *Nat. Commun.*, **6**(2015), 5878.
- (5) H. Kaiju, M. Takei, T. Misawa, T. Nagahama, J. Nishii and G. Xiao: *Appl. Phys. Lett.*, **107**(2015), 132405.
- (6) H. Kaiju, T. Nagahama, S. Sasaki, T. Shimada, O. Kitakami, T. Misawa, M. Fujioka, J. Nishii and G. Xiao: *Sci. Rep.*, **7**(2017), 2682.
- (7) H. Kaiju, T. Misawa, T. Nagahama, T. Komine, O. Kitakami, M. Fujioka, J. Nishii and G. Xiao: *Sci. Rep.*, **8**(2018), 14709.
- (8) N. Kobayashi, H. Masumoto, S. Takahashi and S. Maekawa: *Nat. Commun.*, **5**(2014), 4417.
- (9) K. Ikeda, N. Kobayashi, K.-I. Arai and S. Yabukami: *J. Magn. Magn. Mater.*, **446**(2018), 80–86.
- (10) T.-H. Lee and C.-D. Chen: *Sci. Rep.*, **5**(2015), 13704.
- (11) J. Y. Hong, S. H. Chen, W. C. Chiang and M.-T. Lin: *SPIN*, **4**(2014), 1440015.
- (12) J. Zhu, M. Chen, H. Wei, N. Yerra, N. Haldolaarachchige, Z. Luo, D. P. Young, T. C. Ho, S. Wei and Z. Guo: *Nano Energy*, **6**(2014), 180–191.
- (13) S. Pal, S. Majumder, S. Dutta, S. Banerjee, B. Satpati and S. De: *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **51**(2018), 375501.
- (14) L. He, M. Li, A. Urbas and B. Hu: *Adv. Mater.*, **26**(2014), 3956–3961.
- (15) L. Luan, K. Wang, L. Xu and B. Hu: *Org. Electron.*, **49**(2017), 300–304.
- (16) L. Luan, K. Wang and B. Hu: *J. Mater. Chem. C*, **6**(2018), 4671–4676.
- (17) K. Kanemoto and T. Nakajima: *Polyhedron*, **136**(2017), 61–63.
- (18) I. E. Dzyaloshinskii: *Zh. Exp. Teor. Fiz.*, **33**(1959), 881–882

- [Sov. Phys. JETP, **10**(1960), 628-629].
- (19) D. N. Astrov: Sov. Phys. JETP, **11**(1960), 708-709.
- (20) T. Rado and V. J. Folen: Phys. Rev. Lett., **7**(1961), 310-311.
- (21) A. Iyama and T. Kimura: Phys. Rev. B, **87**(2013), 180408.
- (22) J. M. Rondinelli, M. Stengel and N. A. Spaldin: Nat. Nanotechnol., **3**(2008), 46-50.
- (23) H. Kaiju, S. Fujita, T. Morozumi and K. Shiiki: J. Appl. Phys., **91**(2002), 7430-7432.
- (24) P. Padhan, P. LeClair, A. Gupta, K. Tsunekawa and D. D. Djayaprawira: Appl. Phys. Lett., **90**(2007), 142105.
- (25) A. M. Sahadevan, K. Gopinadhan, C. S. Bhatia and H. Yang: Appl. Phys. Lett., **101**(2012), 162404.
- (26) S. Parui, M. Ribeiro, A. Atxabal, A. B.-Pinto, X. Sun, R. Llopis, F. Casanova and L. E. Hueso: Appl. Phys. Lett., **109**(2016), 052401.
- (27) T. Miyazaki and N. Tezuka: J. Magn. Magn. Mater., **139**(1995), L231-L234.
- (28) J. S. Moodera, L. R. Kinder, T. M. Wong and R. Meservey: Phys. Rev. Lett., **74**(1995), 3273-3276.
- (29) S. Yuasa, T. Nagahama, A. Fukushima, Y. Suzuki and K. Ando: Nat. Mater., **3**(2004), 868-871.
- (30) S. S. P. Parkin, C. Kaiser, A. Panchula, P. M. Rice, B. Hughes, M. Samant and S.-H. Yang: Nat. Mater., **3**(2004), 862-867.
- (31) S. Ikeda, J. Hayakawa, Y. Ashizawa, Y. M. Lee, K. Miura, H. Hasegawa, M. Tsunoda, F. Matsukura and H. Ohno: Appl. Phys. Lett., **93**(2008), 082508.
- (32) W. C. Chien, C. K. Lo, L. C. Hsieh, Y. D. Yao, X. F. Han, Z. M. Zeng, T. Y. Peng and P. Lin: Appl. Phys. Lett., **89**(2006), 202515.
- (33) K. M. Kuo, C. Y. Lin, C. T. Lin, G. Chern, C. T. Chao, L. Horng, J. C. Wu, T. Wu, C. Y. Huang, H. Ohyama, S. Isogami, M. Tsunoda and M. Takahashi: Solid State Commun., **150**(2010), 1856-1859.
- (34) M.-F. Kuo, C.-M. Fu, X.-F. Han, C.-O. Chang and C.-S. Chou: J. Appl. Phys., **109**(2011), 07C718.
- (35) C. J. Gorter and R. de L. Kronig: Physica, **3**(1936), 1009-1020.
- (36) H. B. G. Casimir and F. K. du Pre: Physica, **5**(1938), 507-511.
- (37) C. Zene: Phys. Rev., **53**(1938), 90-99.
- (38) K. S. Cole and R. H. Cole: J. Chem. Phys., **9**(1941), 341-351.
- (39) H. Fröhlich: Theory of Dielectrics: Dielectric Constant and Dielectric Loss, Clarendon, Oxford, (1958).
- (40) M. Julliere: Phys. Lett. A, **54**(1975), 225-226.
- (41) S. X. Huang, T. Y. Chen and C. L. Chien: Appl. Phys. Lett., **92**(2008), 242509.
- (42) M. J. Hall, V. Gruiev and R. D. Chamberlain: Proc. of 55th International Midwest Symposium on Circuits and Systems, (2012), 639-642.
- (43) L. Gao, X. Jiang, S.-H. Yang, J. D. Burton, E. Y. Tsymbal and S. S. P. Parkin: Phys. Rev. Lett., **99**(2007), 226602.
- (44) S. Zhang, P. M. Levy, A. C. Marley and S. S. P. Parkin: Phys. Rev. Lett., **79**(1997), 3744-3747.
- (45) B.-W. Li, M. Osada, Y. Ebina, S. Ueda and T. Sasaki: J. Am. Chem. Soc., **138**(2016), 7621-7625.
- (46) 鷺見 聡, 平野友市郎, Do Bang, 粟野博之, 齊藤雄太, 富永淳二: 第41回日本磁気学会学術講演概要集, (2017), 12.
- (47) R. S. Beach and A. E. Berkowitz: Appl. Phys. Lett., **64**(1994), 3652-3654.
- (48) L. V. Panina, K. Mohri, K. Bushida and M. Noda: J. Appl. Phys., **76**(1994), 6198-6203.
- (49) T. Seitz: Sens. Actuators A, **21**(1990), 799-802.
- (50) S. Kawahito, Y. Sasaki, H. Satoh, S. Choi, T. Nakamura and Y. Tadokoro: Sensors Mater., **5**(1994), 241-251.



海住英生

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★  
2004年 慶應義塾大学大学院理工学研究科博士課程  
単位取得退学(2005年博士(工学)取得)  
主な略歴  
2004年10月 北海道大学電子科学研究所助手(2007年  
助教に名称変更)  
2009年10月 JST さきがけ研究者兼任  
2013年10月 北海道大学電子科学研究所准教授  
2019年4月- 現職  
専門分野: 応用物理, スピントロニクス  
◎磁気物理と計算機科学を基軸とした新しい分野横断  
的学際領域を開拓。  
高感度磁気センサ, 高密度磁気・分子メモリ, フレ  
キシブル光磁気デバイスなどの革新的エレクトロニ  
クスの創出を目指している。  
★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★