

電場-スピン相関材料を用いた 反強磁性スピントロニクスの新展開

白 土 優*

1. はじめに

磁性材料は、モーターや発電機等の輸送・エネルギー機器から、ハードディスクドライブや磁気ランダムアクセスメモリを始めとする微小・情報処理デバイスに渡って、広範囲に利用されている機能性材料である。磁性材料の機能は、方位磁針から上記の現代の機器・デバイスに至るほとんどの場合において、磁化と呼ばれるマクロな物理量を所望の向きに制御することを前提としている。磁化は、図1(a)に示すように各原子やイオンが持つ磁気モーメントが同じ向きに配列した集合体であり、単位体積当たりの磁気モーメントの総和として定義される。永久磁石をはじめとする強磁性材料では、磁気モーメントが図1(a)のように配列することで材料の外部

に磁束が漏れ(漏洩磁場)、この磁束が外部磁場や他の材料の磁化と相互作用することでデバイスが機能している。一方、スピントロニクスと呼ばれる学術分野が発展し始めて久しく、この学術分野では、マクロな磁化に加えて磁気モーメントを直接制御し検出することを可能にしつつある。例えば、強磁性薄膜にスピン偏極した電流⁽¹⁾⁽²⁾やスピン流⁽³⁾と呼ばれる磁気の流れを注入すると注入されるスピンの向きに応じて磁性層の磁気モーメント、および磁化の向きを制御できるようになっている。なお、「スピン」とは上記の磁気モーメントの起源となる電子の角運動量の一つで、軌道角運動量とスピン角運動量の内、磁気モーメントの大きさが主にスピン角運動量に起因することに由来しているものと思われる。スピントロニクスにおいても材料の主役は強磁性体であったが、上記のように、スピントロニクスにおける制御対象はもはやマクロな磁化である必要はなくなり、これにともなって、制御・検出の対象となる磁性材料の範囲も飛躍的に拡充しつつある。図1(b)に、隣接する磁気モーメントが反平行に配列した材料の模式図を示す。こうした磁気秩序を持つ物質は反強磁性体と呼ばれ、図から明らかなように、反対向きの磁気モーメントが互いに相殺されるため、マクロな磁化は生じない。このため、外部磁場や漏洩磁束をベースとする従来の技術では、反強磁性体は制御も検出もできない物質として認識されてきた⁽⁴⁾。スピントロニクスでは、上述したように原子(層)レベルでの磁気モーメントにアクセスできる可能性を秘めており、実際に、電流や電圧といった磁場ではない外的刺激によって反強磁性体の磁気モーメントを制御することも可能にしている⁽⁵⁾⁽⁶⁾。反強磁性体の動作周波数(反強磁性共鳴周波数)は、強い交換結合磁場のためにテラヘルツ領域にあり、この周波数は強磁性体の動作周波数(強磁性共鳴周波数)と比較して約3桁大きい。すなわち、反強磁性体をデバイス中での動的エレメントとして利用することで、テラヘルツ

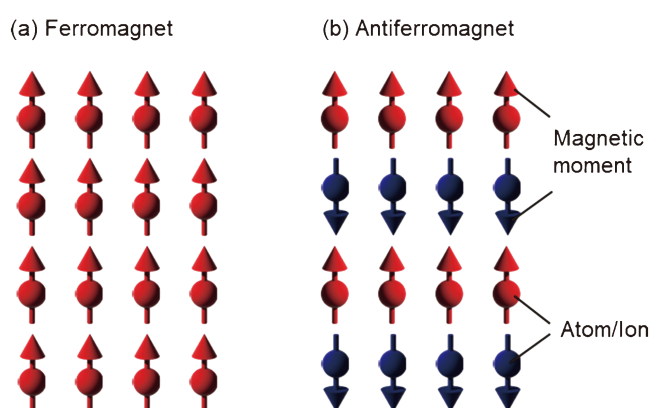


図1 強磁性材料と反強磁性材料における磁気モーメントの配列。丸は原子・イオンを表し、矢印は磁気モーメントを表す。反強磁性材料については、(b)に示した共線性の磁気構造に限らないが、ここでは、簡単のために(b)の構造で議論する。(オンラインカラー)

* 大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻; 准教授(〒565-0871 吹田市山田丘 2-1)
Recent Advances in Antiferromagnetic Spintronics Based on Correlation Between Dielectricity and Magnetism ; Yu Shiratsuchi (Graduate School of Engineering, Research Osaka University, Suita)
2024年12月12日受理[doi:10.2320/materia.64.227]

領域での高速デバイスが期待できる。さらに、駆動方式として電圧(電場)駆動を実現することは、電流を用いない点で低電力駆動が可能になるとともに、磁場のような空間的な外場の拡がりを抑制できることから単一素子アクセスにも適した方法となりえる。

上述した原理に基づく機能創出の場合は、材料の表面や界面であることが多い。図1(b)に示すように、反強磁性体の磁気モーメントは、完全結晶の場合は材料内部では補償されるが、表面(界面)においては隣接原子および磁気モーメントの欠如により、相殺されない非補償な磁気モーメント(界面非補償磁気モーメント)が生成する。反強磁性体の磁気特性を利用するには、この非補償磁気モーメントを如何に検出し制御するかが最も重要な課題となる。本稿では、著者らが取り組んできた研究の一部として、絶縁性反強磁性体である Cr_2O_3 を用いた界面磁性制御に関する最近の成果について述べる。まず、次節で Cr_2O_3 表面において形成される非補償磁気モーメントの特徴について述べ、その後、重金属非磁性体との界面におけるスピン依存伝導を利用した界面スピン検出(第3節)、低膜厚化による界面効果の増強(第4節)について概説し、これらを利用することで実現できる電圧(電場)による反強磁性スピン制御の例(第5節)について述べる。

2. Cr_2O_3 における表面形成と非補償磁気モーメント

非補償磁気モーメントが表面や界面で生成する(あるいは表面・界面での構造欠陥に由来して結晶内部で生じる)場合、表面を形成させることによる数的な不均衡⁽⁷⁾、表面・界面における電子状態の変化⁽⁸⁾、異種原子界面との交換結合⁽⁶⁾等が非補償磁気モーメントの形成原因となり得る。図2に、 Cr_2O_3 の結晶構造と各 Cr^{3+} サイトにおける磁気モーメント

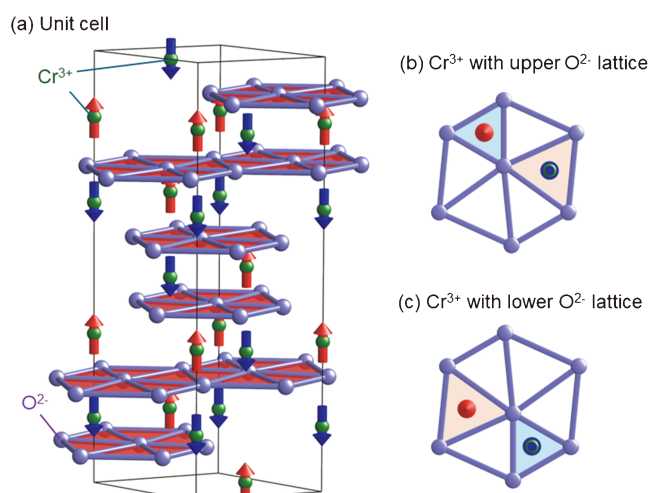


図2 Cr_2O_3 の結晶構造。(a)単位格子、(b)、(c)は磁気モーメントの向きが異なる Cr^{3+} と共に、その上下に位置する O^{2-} の格子を表している。(a)の実線は単位格子を表す。なお、本図は、結晶構造の空間反転対称性の破れを誇張して表記している。(オンラインカラー)

の向きを示す。 Cr_2O_3 内では、 Cr^{3+} の磁気モーメントは c 軸方向に平行となり、 c 面内では強磁性的に配列する。 c 軸方向の隣接する相関では、磁気モーメントが互いに反平行となることで反強磁性体となる。このような配列の場合、例えば、(0001)を形成した場合には、最表面は一方の磁気モーメントのみが現れる非補償面となる。有限の表面ラフネスがある場合には一部で磁気モーメントが補償されるが、 Cr_2O_3 (0001)においては、 Cr^{3+} 終端面が最低エネルギー面であることが予測されており⁽⁹⁾、表面ラフネスがある場合でも非補償磁気モーメントが得られることが期待できる。

Cr_2O_3 においてさらに重要なことは、 Cr^{3+} サイトにおいて結晶構造の空間反転対称性が破れていることにある。図2(b)、(c)には、 O^{2-} 層の[0001]からの上面図、[000 $\bar{1}$]からの下面図を示している。図には、同視野内に含まれる O^{2-} 層直上・直下の Cr^{3+} も示した。上向きの磁気モーメントを持つ Cr^{3+} は、直下の O^{2-} が形成する格子(ハッチングした三角形)のサイズが小さく、直上の O^{2-} が形成する格子(ハッチングした三角形)のサイズが大きい。一方、下向きの磁気モーメントを持つ Cr^{3+} においては、その関係性が逆転する。 Cr_2O_3 は、こうした磁気モーメントの向きと対応する結晶構造の対称性の破れのために、いわゆる、電気磁気効果を示す⁽¹⁰⁾。例えば、 Cr_2O_3 の c 軸方向に沿って電場を印加する場合、 Cr^{3+} と O^{2-} は逆向きに偏倚する。この時、逆向きの磁気モーメントを持つ Cr^{3+} は、それぞれ、大きさの異なる O^{2-} 格子に近づくことになり(図2(b)、(c))、その結果、磁気モーメントの向きに応じて Cr^{3+} に作用する有効場が変化する。有効場の変化は、有限温度下では磁気モーメントの電場印加方向の期待値を変化させることになるため、結果として、電圧(電場)による正味の磁化が生成する(電気磁気効果)。

電場の印加は、対称性操作の観点からは軸方向の対称性を低下させる操作に対応する。一方、材料に表面を生成させる操作も対称性の観点からは同様の効果を与える⁽¹¹⁾ことが示されており、この結果、電気磁気効果を示す材料の表面では、本質的に結晶内部とは異なる強磁性的な磁気状態が現れることが予測されている。この表面磁気状態は、表面磁化(surface magnetization)や境界磁化(boundary magnetization)⁽¹¹⁾と呼ばれ、この現象を利用した界面磁性の電場制御が試みられている⁽⁶⁾⁽¹²⁾。(以降、本稿では、異種原子間の界面を扱う場合でも、表記の統一のために表面磁化と称することとする。)次節では、第一段階として、表面磁化をどのように検出するかについて、従来研究も含めて概説する。

3. 界面非補償磁気モーメントの検出

界面非補償モーメントや表面磁化の大きさは、強磁性体の磁化と比較すると桁違いに小さい。また、表面・界面に局在しているためバルク敏感な計測方法での検出は困難である。この課題に対する一つの解決方法として、反強磁性薄膜と強

磁性薄膜を積層することで、界面での交換結合を介して界面磁化の情報を強磁性層の磁化にトレースする方法が用いられてきた⁽⁶⁾⁽¹²⁾。この手法は、スピンバルブ薄膜において活用されてきた交換バイアス⁽¹³⁾と呼ばれる現象を利用したものである。交換バイアスとは、反強磁性層の磁気構造が外部磁場に対してロバストであることを利用したものであり、通常の強磁性材料では、磁化曲線が原点对称になることに対して、反強磁性層と結合した強磁性薄膜においては、磁化曲線が磁場軸方向にシフトする現象として観測される。磁化曲線のシフトの向き(交換バイアスの極性)が反強磁性層の界面非補償磁化や表面磁化の向きを反映する。この手法は、強磁性層の強い磁化によって反強磁性層の界面磁化を検出できるため高いシグナルを得られるが、界面交換結合エネルギーが反強磁性層の表面磁化の制御に際しての余剰のエネルギーバリアになり得ることや、交換バイアスの生成のために反強磁性層の膜厚低下に限界があること等が課題となる⁽¹²⁾。Cr₂O₃の交換バイアス、ならびに本手法を用いた表面磁化検出の詳細は、著者の既報⁽¹²⁾を参照されたい。

交換バイアスは、通常の計測では検出が困難な反強磁性層の表面磁化を高感度に検出する手法として用いられてきたが、この手法に対して、重金属非磁性体の強いスピン軌道相互作用を利用することで重金属非磁性体/絶縁性磁性体の界面では、強磁性層の磁気情報を反映した界面スピン依存伝導が生じることが見出された⁽¹⁴⁾。この手法は、磁性層が絶縁体であるため電気伝導を担わないにもかかわらず、重金属非磁性体の電気伝導に磁性層のスピン情報が反映される点に特徴がある。この手法は、Pt/YIGを始めとする強磁性絶縁層を用いた研究に始まり、近年では、本研究で主眼としているCr₂O₃等の絶縁性反強磁性体にも適用可能であることが見出されている^{(15)–(17)}。以下では、特に異常ホール効果(Anomalous Hall Effect, AHE)測定を用いたCr₂O₃薄膜の界面磁化情報の検出例について記す。

図3に、Pt(111)/Cr₂O₃(0001)エピタキシャル薄膜に対するAHE測定結果⁽¹⁸⁾を示す。図には、Cr₂O₃膜厚が200 nmの薄膜に対する結果を示す。図3(a)に測定に用いたホール素子の光学顕微鏡像と等価回路、図3(b)に残留AHE抵抗の温度依存性を示す。ここで、残留AHE抵抗は磁場中冷却後、磁場を除荷した後のゼロ磁場状態で測定したAHE抵抗を表す。なお、ホール効果測定においては、デバイス形状の非対称性により、有限のオフセット電圧が生じることがあるが、著者らはオフセットを除去するためにマルチプレクサを用いたゼロオフセット法を用いることでホール抵抗の絶対値の評価を可能にしている。図3(b)から、Pt/Cr₂O₃薄膜において、約290 K以下で有限の残留AHE抵抗が観測されている。また、冷却時の磁場の向きによって、残留AHE抵抗の符号が反転していることが分かる。このことから、観測されたAHEがPt/Cr₂O₃界面におけるスピン情報を反映している、すなわち、重金属非磁性体/絶縁性反強磁性体積層構造においても、電気伝導により反強磁性体の界面磁化を検出できることが分かる。残留AHE抵抗が消失する温度は、反強

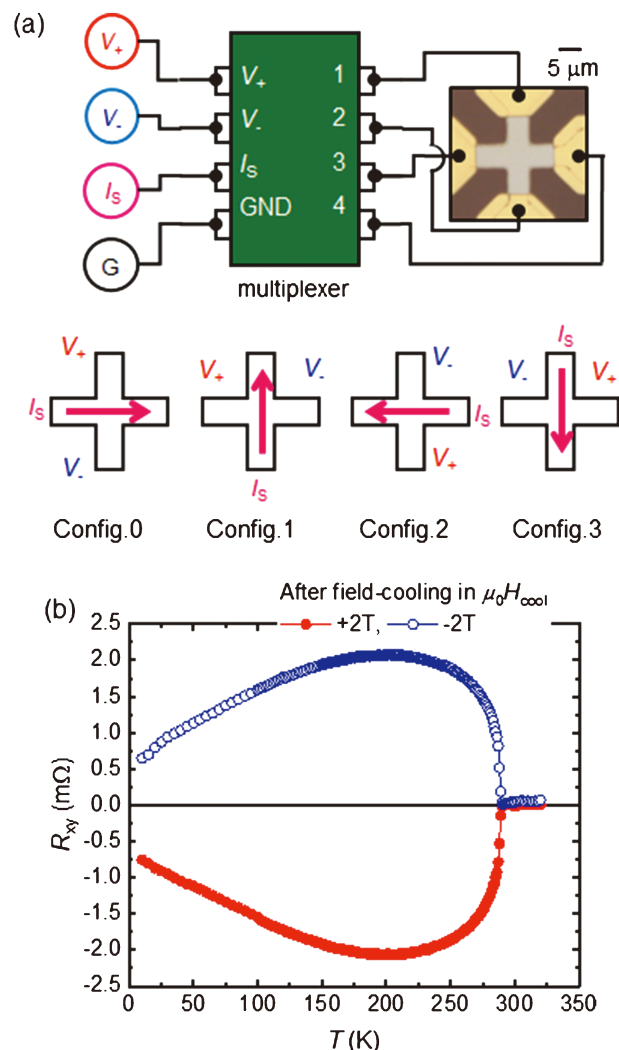


図3 (a) ホール素子の光学顕微鏡像とゼロオフセット法によるホール効果測定の概略図⁽¹⁸⁾。(b) Cr₂O₃膜厚が200 nmの薄膜に対するホール抵抗の温度依存性。赤(closed circle)と青(open circle)は、冷却時の磁場を±2 Tとした場合の測定値を表す。(オンラインカラー)

磁性-常磁性転移温度(Néel 温度)に対応する。

なお、重金属非磁性体/絶縁性反強磁性体界面でのスピン依存伝導の起源は、必ずしも統一的な理解に至っていない。例えば、強磁性体と重金属非磁性体界面では、重金属非磁性体がスピン偏極⁽¹⁹⁾することが知られており、同様の効果が生じているとの主張⁽¹⁶⁾の他、Pt/YIG等の系で現れるスピンホール磁気抵抗(Spin Hall Magneto-Resistance: SMR)効果⁽²⁰⁾や、界面の電子構造に由来する運動量空間でのスピンカイラリティ⁽¹⁷⁾等、様々な起源が提唱されている。図3(b)に示した残留AHE抵抗の温度依存性には、低温領域での低下が観測されており、この温度依存性と界面磁化の温度依存性との対応等、詳細な議論が待たれる状況にある。

4. 低膜厚化による磁場応答性の獲得

図3に示した測定では、表面磁化の向きを反転させる方

法として磁場中冷却を用いた。この方法は冷却中に印加する磁場の符号により表面磁化を反転させるものであり、磁化反転に温度履歴が必要になる。このため、高速性・単一素子アクセス・低エネルギー性等の観点で制御性に乏しく、磁場や電圧(電場)等の微小デバイスとの適合性の良い外場による表面磁化制御方法が必要となる。磁性体の磁化は、一般的には磁化と共役量である磁場によって制御される。磁場印加によるエネルギー利得は、単位体積当たりの非補償な磁気モーメントの総和(磁化)に比例する。反強磁性体における磁化を表面磁化の寄与も含めて表すと

$$M = M_{uc_bulk} + \frac{M_{surf_top} - M_{surf_bottom}}{t} \quad (1)$$

M_{uc_bulk} (Wb/m^2) は結晶内部での磁化(単位体積当たりの非補償モーメント)を表し、反強磁性体の場合はゼロと近似できる。 M_{surf_top} と M_{surf_bottom} は、薄膜の上下界面での表面磁化であり、単位面積当たりの磁気モーメント ($\text{Wb}\cdot\text{m}/\text{m}^2 = \text{Wb/m}$) を表す。 Cr_2O_3 においては、図2に示したように両者の向きは逆向きであることが予測されるため、正味の量は差分 ΔM で表される。上下界面が完全に同一である場合には、 ΔM はゼロとなるが、特に、薄膜においては、エピタキシャル成長過程での格子整合やミスフィット転位の形成により、上下界面の構造が完全に一致せず、 ΔM が有限の値となり得る⁽⁷⁾。この効果を効率的に利用するには、式(1)の第2項の寄与を増大させる必要があり、これには膜厚 t の低下が有効である。図4(a)–4(c)に、 Cr_2O_3 膜厚を200 nm, 40 nm, 10 nm とした Pt/ Cr_2O_3 (/Pt) 薄膜におけるホール抵抗の磁場

依存性(以下、ホール効果曲線と表記する)を示す。 Cr_2O_3 膜厚が200 nm の場合には、ホール抵抗は磁場に対してほぼ線形に変化し、Pt の正常ホール効果が観測されている。一方、 Cr_2O_3 膜厚を40 nm まで低下させると、ホール抵抗に磁場によるヒステリシスが観測されるようになる。上述のように、この系でのホール効果は Pt/ Cr_2O_3 界面にある Cr^{3+} のスピン情報を反映したものと考えられるため、ヒステリシスの生成は磁場により表面磁化が等温可逆的に反転していることを示している。さらに膜厚を低下させると表面磁化の反転に必要な磁場が低下し、反転磁場を1 T 以下にまで低下させることができる。なお、ホール効果曲線にヒステリシスが生じる場合でも、通常の磁化曲線測定や磁気光学 Kerr 効果測定においては磁化反転が観測されず、こうした試料においても、一般的な磁化測定装置で計測可能なレベルの磁化は生成していないことを確認している。膜厚低下によるヒステリシスの発現、および、反転磁場の低下は、表面磁化の寄与を増大させることで、小さいながらも正味の磁化を生成させ、磁場によって材料全体の反強磁性秩序を制御できることを示唆している。上述のように、正味の磁化は薄膜の上下界面の非対称性によるものであり、このため、反転磁場の絶対値も界面を構成する材料に依存する。Pt/ Cr_2O_3 /Pt 薄膜の場合には、図4(d)に示すように、概ね15 nm 以下まで低膜厚化することで、反転磁場を通常の電磁石で生成可能な2 T 以下に低下させることが可能になる。今後、界面構成材料の探索により、更なる高効率制御が期待される。

強磁性材料の磁化反転プロセスは、磁化の一斉回転と磁壁移動に大別されるが、一般的な強磁性材料では、磁化反転は磁壁移動によって生じる。強磁性材料における磁区や磁壁は、反磁界を低下させるために生じるが、反強磁性材料においては、上述のように自発磁化が生じないため反磁界も生成せず、磁気エネルギーを低下させる目的での磁区・磁壁の生成は必ずしも必要ではない。表面磁化による正味の磁化が生成する場合でも、その強度は 10^{-2} Wb/m^2 台(膜厚を10 nm と仮定)であるため、反磁界強度も非常に低い。すなわち、反強磁性薄膜における表面磁化の反転プロセスは、強磁性薄膜と類似したプロセスとして扱えるかどうかは自明ではない。以下に、異常ホール効果が試料の磁化の膜面垂直方向(z 成分)を反映することを利用して、反転磁場の磁場印加角度依存性の観点から、Pt/ Cr_2O_3 系薄膜の磁化反転プロセスについて検討した結果⁽²¹⁾を記す。図5に、磁場印加角度を変化させホール曲線と磁場印加角度に対する反転磁場の変化を示す。磁場印加角度の定義は、図5(b)上図に記した。磁場印加角度の増加(磁場印加方向が膜面垂直方向から膜面内方向に変化する)とともに、反転磁場が単調に上昇していることが分かる。また、反転磁場の変化は $1/\cos\theta$ に比例しており、これは、所謂、磁化反転プロセスが磁壁移動に支配されたとした Kondorsky モデル⁽²²⁾に一致する。

上記の結果は、ホール効果測定により表面磁化を間接的に検出した結果であるが、磁気モーメントの情報をより直接的に検出することで、異常ホール効果の起源や表面磁化の挙動

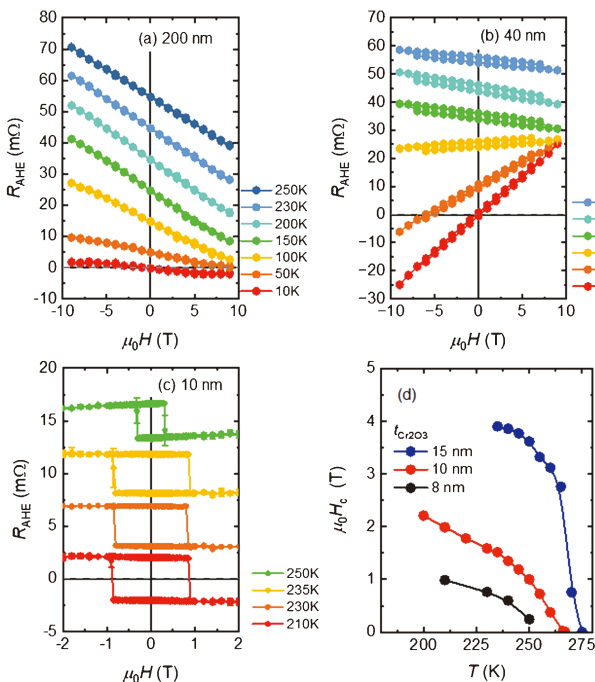


図4 (a)–(c) Cr_2O_3 膜厚の異なる薄膜に対するホール抵抗の磁場依存性(ホール曲線) Cr_2O_3 膜厚は(a) 200 nm, (b) 40 nm, (c) 10 nm とした。 (d) Cr_2O_3 膜厚が8–15 nm の薄膜に対する反転磁場の温度依存性⁽²¹⁾。(オンラインカラー)

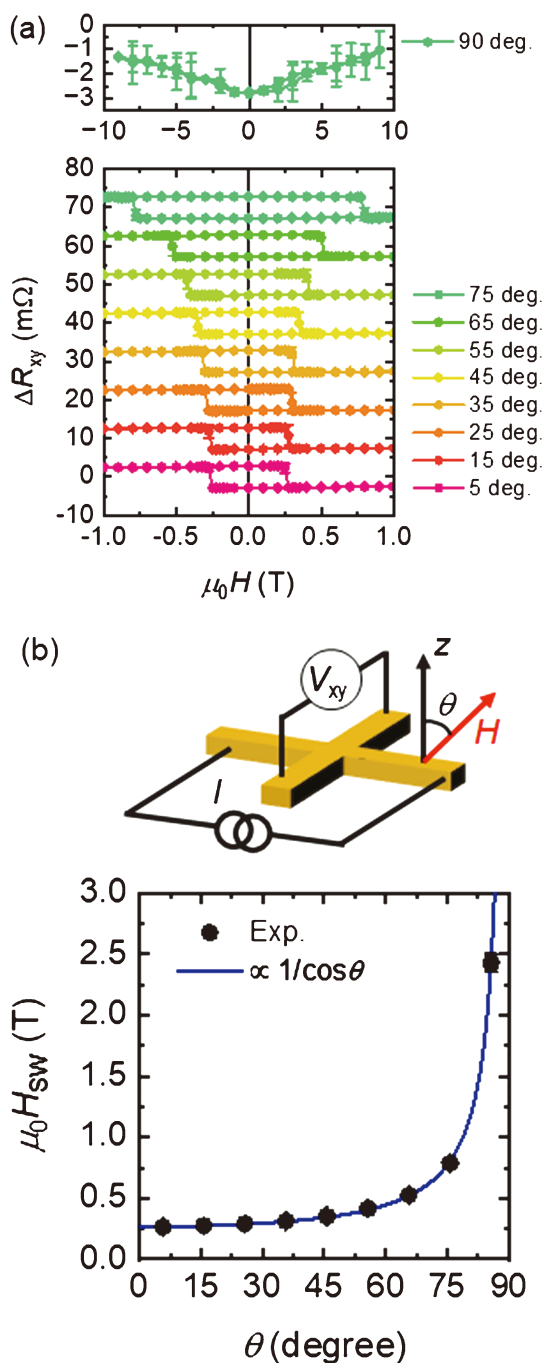


図5 (a) 磁場印加角度の異なるホール効果曲線と(b)反転磁場の磁場印加角度依存性⁽¹⁸⁾。角度の定義は、(b)上図に示した。(オンラインカラー)

の詳細を明らかにすることができる。磁気円二色性(Magnetic Circular Dichroism, MCD)は、円偏光を磁性材料に照射した際、磁化や磁気モーメントの向きに依存して左右円偏光に対する吸収率が異なる現象である。入射円偏光として放射光を用いれば、フォトンエネルギーを特定元素の吸収端にすることで、目的の元素に対するスピン情報を元素選択して検出することができる。また、X線吸収の検出手法として表面敏感な手法を用いることで、試料表面から数 nm 領域の情報を検出することも可能になる。以下では、異常ホール効

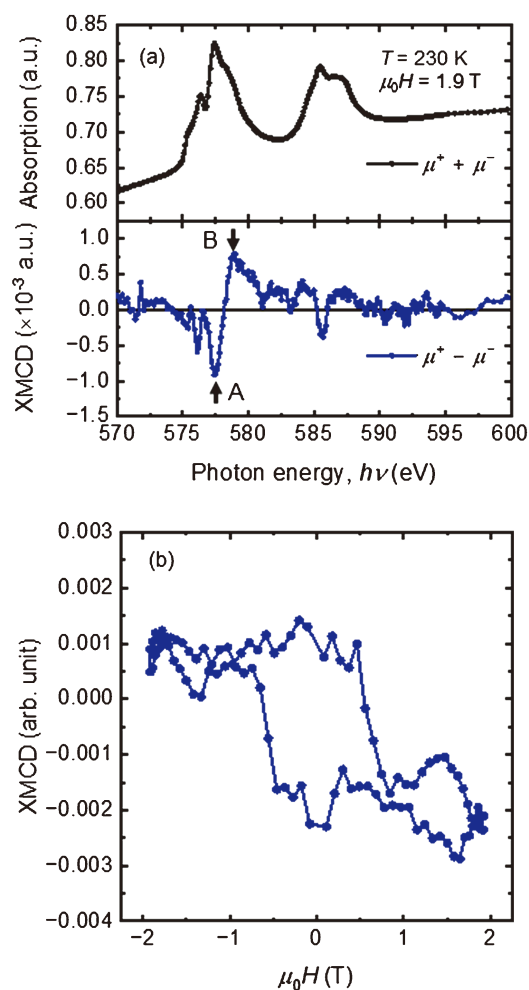


図6 (a) 軟X線吸収スペクトル(上段)およびXMCDスペクトル(下段)。(b) XMCDシグナルの磁場依存性(元素選択磁化曲線)シグナル/ノイズ比の向上のために、XMCDスペクトル内に示したA, Bのフォトンエネルギーで測定した2つの曲線の差分をとった⁽¹⁸⁾。測定に用いた積層構造は、Pt (2 nm) / Cr₂O₃ (10 nm) / Pt (20 nm)である。(オンラインカラー)

果の磁場依存性に明確なヒステリシスが現れた薄膜に対して、軟X線MCD(以下、XMCDと表記)を適用することで、磁場応答性の起源を検討するとともに、著者らが共同開発してきた軟X線ナノビームを用いたXMCDイメージング技術⁽²³⁾を用いて、表面磁化の反転プロセスを可視化した例を示す。

図6(a)に、Cr $L_{2,3}$ 吸収端付近でのX線吸収スペクトルとXMCDスペクトルを示す⁽²¹⁾。測定温度は230 K, 1.9 Tの磁場を膜面垂直方向に印加した状態で測定した結果である。X線吸収強度とXMCDは、それぞれ、

$$\text{absorption} = \mu_+ + \mu_-$$

$$\text{MCD} = \frac{\mu_+ - \mu_-}{\mu_+ + \mu_-} \quad (2)$$

と定義した。ここで、 μ_+ 、 μ_- は、それぞれ、右円偏光と左円偏光に対する吸収強度を表す。X線吸収スペクトルには、Crの3d軌道が結晶場により分裂していることを表すマルチ

ブレットが観察され、酸化物の形成を示している。X線吸収スペクトルの形状は、報告されている Cr_2O_3 に対する結果⁽²⁴⁾と類似しており、表面近傍においても Cr^{3+} の価電子状態が保たれている。下段に示したXMCDスペクトルにも明確なシグナルが観測されており、表面近傍の Cr^{3+} に非補償磁気モーメント(あるいは表面磁化)が生成していることが分かる。さらに、XMCDの磁場依存性(元素選択磁化曲線)によって、AHE曲線との対応を検討した。図6(b)に、XMCDの磁場依存性を示す。図に示した曲線は、シグナル・ノイズ比の上昇のために、XMCDスペクトル中に矢印で示したフォトンエネルギーで測定した2つの曲線の差分を示している。元素選択磁化曲線においても、ヒステリシスが観測され、図4に示したAHE曲線に表れるヒステリシスの起源が界面磁化にあることを強く示唆する。また、正の磁場領域において、 L_3 吸収端でのXMCDが負となるが、これは、界面磁化の向きが磁場に平行であることを示しており、図4の結果と合わせると、図4で定義したホール電圧の定義では、磁場平行方向の界面磁化が負のAHE抵抗を生成すること示している。

XMCDスペクトルと元素選択磁化曲線では、X線照射領域の平均シグナルが得られるが、軟X線をナノレベルまで集光し、試料上を走査する(あるいは、入射X線の位置を固定して、試料を走査する)ことで、試料表面のXMCD強度の2次元イメージングが可能になる。図7に、走査型XMCD顕微鏡によって観察したCr L_3 吸収端でのXMCD強度の2次元分布を示す。ゼロ磁場冷却後の像(図7(a))には、濃淡のコントラストが現れ、磁区構造が形成している。正方向に磁場を印加すると濃いコントラストの磁区が広がる。また、磁区の拡がりに際して矢印の向きに磁壁移動が生じていることが分かる。この結果は、図5に示した反転磁場の角度依存性から予測される磁化反転プロセスを可視化した結果に対応する。すなわち、反強磁性材料においても界面

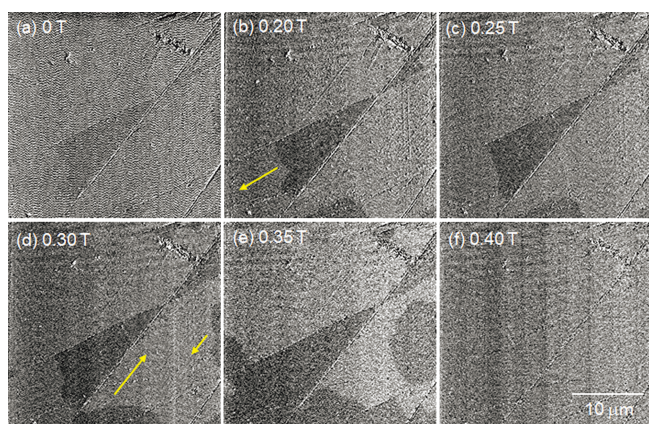


図7 走査型XMCD顕微鏡により観察したXMCDシグナルの2次元分布の磁場による変化⁽²¹⁾。図中のコントラストの濃い領域は表面磁化が上向き、薄い領域は下向きの領域を表す。測定に用いた積層構造は、図6と同一のPt(2 nm)/ Cr_2O_3 (10 nm)/Pt(20 nm)である。(オンラインカラー)

磁化反転プロセスは強磁性材料と同様に磁壁移動によって生じている。

この結果、を前述した電気磁気効果材料の視点で考察する。電気磁気効果材料では、磁気分極と誘電分極が結合する。磁気分極(磁化)の反転プロセスについては、上述の通りであるが、強誘電体の誘電分極プロセスについては、横方向(膜面内方向)分極壁移動が生じる場合やKAIモデルで記述されるような核生成と膜厚方向へのドメイン成長が生じるとされている⁽²⁵⁾。また、分極壁幅についても、磁気系では有限の厚さがあることに対して、誘電系では数原子層レベルにもなり得る⁽²⁶⁾。このように、磁性と誘電性が結合した電気磁気効果材料の分極反転プロセスについては、未解明な部分が多く、ここで示した結果を一助として、今後の更なる解明が期待される。

5. 電圧(電場)による反強磁性スピンの低電力制御

ここまで述べてきたように、電気磁気効果は熱力学的には非共役な磁化と電場を結合させることのできる効果である。前節までに、電気磁気効果材料である Cr_2O_3 に対して、重金属非磁性体との界面を形成することで表面磁化を電氣的に検出できること、また、 Cr_2O_3 層の低膜厚化により磁場による界面磁化の等温可逆反転が可能になることを示してきた。本節では、これらの結果をベースにして、電圧(電場)による界面磁化制御について、最近の成果を紹介する。

図8(a)に、実験に用いたデバイスの光学顕微鏡像、模式図と等価回路を示す。界面磁化検出のためのホール素子とともに、 Cr_2O_3 層に電場が印加可能な下部電極を備えた構造としている。図8(b)に、電圧印加状態で測定したホール効果曲線を示す⁽²⁷⁾。図4(c)と同様に、角型比の良い矩形のヒス

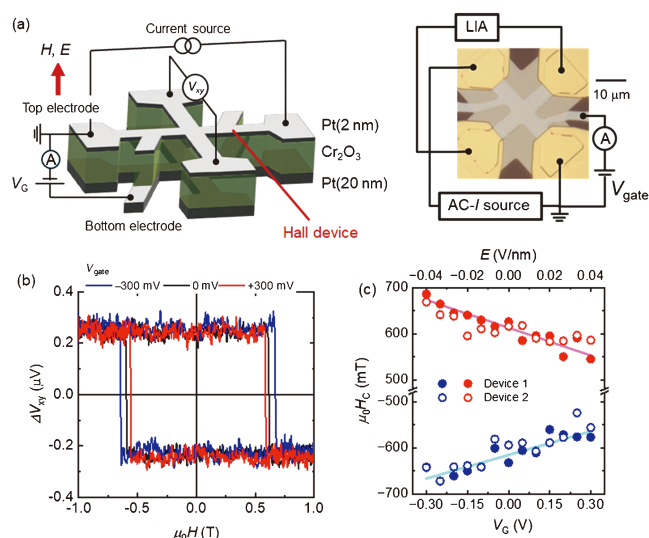


図8 (a) 電圧(電場)印加可能なホール素子の模式図と光学顕微鏡像。(b) 電圧(電場)状態で測定したホール曲線。(c) 反転磁場の電圧(電場)依存性⁽²⁷⁾。図に示した結果は、 Cr_2O_3 層の膜厚が8 nmの薄膜に対する結果である。(オンラインカラー)

テリシスが観測される。反転磁場は印加電圧によって変化しており、正の電圧印加により反転磁場が低下し、負の電圧印加により反転磁場が上昇していることが分かる。図8(c)に、反転磁場の印加電圧の変化を示す。図には異なるデバイスで測定した結果を記号を分けてプロットした。いずれのデバイスにおいても反転磁場は印加電圧の増加とともに単調に低下している。反転磁場が電圧に対して線形に変化すると仮定して変調効率を算出すると変調効率は -180 mT/V ($-1400 \text{ T} \cdot \text{nm/V}$)となる。電圧による磁化反転磁場の変調の原理として、磁気異方性エネルギーの電場制御(Voltage Control of Magnetic Anisotropy, VCMA)効果⁽²⁸⁾が知られているが、上述の変調効率をVCMA効果による報告値⁽²⁹⁾と比較すると10倍(電場あたりでは20倍)も高効率となる。以下では、観測された高い変調効率の起源がVCMA効果とは異なる起源である電気磁気効果にあることを示す。

まず、変調効率の温度依存性について検討した結果を示す。図9に上記の方法で見積もった反転磁場の変調効率の温度依存性を示す。図には、 Cr_2O_3 膜厚を10 nm, 8 nmとした場合の結果を示すが、前者に本系の特徴が顕著に表れている。温度が低下すると変調効率は増大した後、再度低下している。変調効率温度最大値は、250 Kにおいて -500 mT/V ($-4800 \text{ T} \cdot \text{nm/V}$)にも達し、この値はVCMA効果を用いた強磁性材料に対する変調効率と比較して約50倍となる。また、強磁性体におけるVCMA効果においては、その温度依存性は温度上昇とともに単調減少する⁽³⁰⁾ことに対して図9に示したように、反強磁性体を用いた本系では、ピークをとともなう複雑な温度依存性を示す。図9に示した変調効率の複雑な温度依存性は、変調効率の温度依存性を図8(c)のように直線近似によって求めたことに起因している。観測された反転磁場を電気磁気効果を含めた磁気エネルギーにより解釈する。式(1)で示した正味の磁化を用いて磁化反転のエネルギーは、

$$\left(\alpha E + \frac{\Delta M}{t}\right) H_{\text{SW}} = 2K_{\text{eff}} \quad (3)$$

と表される。 H_{SW} は反転磁場、 K_{eff} は実効的な磁気異方性エネルギーを表す。式(1)では、バルクサイトでの非補償磁化 $M_{\text{UC_bulk}}$ をゼロとしたが、電気磁気効果材料では、電場により正味の磁化を生成させることができるため、 $M_{\text{UC_bulk}} = \alpha E$ として、式(3)左辺の第1項にこの効果を明記した。 α は、電気磁気効果係数である。この場合、反転磁場の電場依存性を直線近似することは、式(3)のゼロ電場付近での1時微分を表し、

$$\frac{d\mu_0 H_{\text{SW}}}{dE} \Big|_{E=0} = -\frac{2\mu_0 K_{\text{eff}}}{\alpha E_0^2} \quad (4)$$

に対応する。 K_{eff} が電場に依存しないことを仮定して、式(3)を用いて反転磁場の電場依存性をフィッティングし、式(4)を評価した結果を図9に合わせて示した。直線近似によって得られた値と式(3)、(4)によって評価した値はよく一致しており、本研究で観測された反転磁場の電場変調が電気磁気効果によって生じていることを強く支持する。なお、式(4)における評価では、 K_{eff} が電場に依存しないことを仮定した。 K_{eff} の電場変調は上述のVCMA効果そのものであり、Pt/ Cr_2O_3 界面におけるVCMA効果を実験的に見積もることは困難であるが第一原理計算により、本界面におけるVCMA効果の強度として約 -98 fJ/m^2 を得ている。この値は、強磁性材料におけるVCMA効果⁽²⁸⁾とはほぼ同等となる。すなわち、Pt/ Cr_2O_3 系において観測される巨大な反転磁場の電場変調は、VCMA効果のみで説明することは困難であり、電気磁気効果が支配的であることを示している。

上述のように、VCMA効果では磁化反転のエネルギー障壁を電圧(電場)により変調するがこれに対して、電気磁気効果は正味の磁化を介して磁化反転の駆動力を電場で変調していることに対応している。さらに、電気磁気効果係数(α)の符号が反強磁性秩序パラメータと結合することを利用することで、VCMA効果では実現困難な機能性を創出することができる。 α の符号反転は、図2(b), (c)において、イオン位置を固定した状態で Cr^{3+} の磁気モーメントのみを反転させた場合でも、電場によるイオンの移動方向が変わらないことから理解できる。図8(c)に示した反転磁場の電場依存性は、正の電場印加によって正味の磁化が増大することで磁化反転の駆動力が上昇することに対応しており、すなわち、 α の符号は正となる。一方、式(3)から分かるように、負の電場を印加した場合は、バルクサイトで誘起される磁化の向きが反対方向となり、 $E=E_0$ において表面磁化とバルク磁化が相殺することで反転磁場が発散する。 E_0 よりさらに低い電圧(電場)を印加した場合には、界面磁化と逆向きに生成されるバルクサイトの磁化が M (式(1))を支配する。この効果は実験的には、ホール曲線における磁化反転の向きが反転することとして観測される。図10(a), (b)には、 Cr_2O_3 膜厚を40 nmとしたPt/ Cr_2O_3 /Pt薄膜に対する電場印加下で

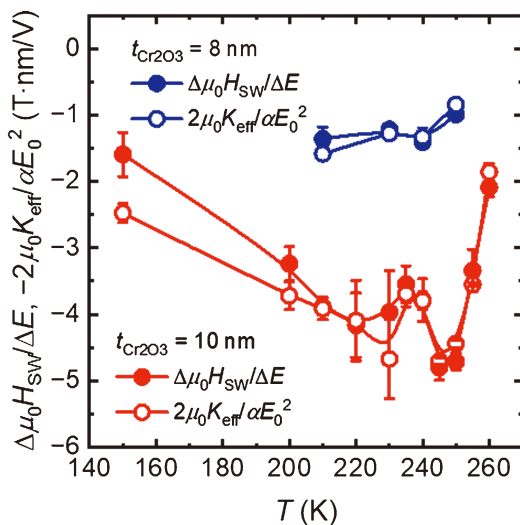


図9 反転磁場の電場変調効率の温度依存性⁽²⁷⁾。(オンラインカラー)

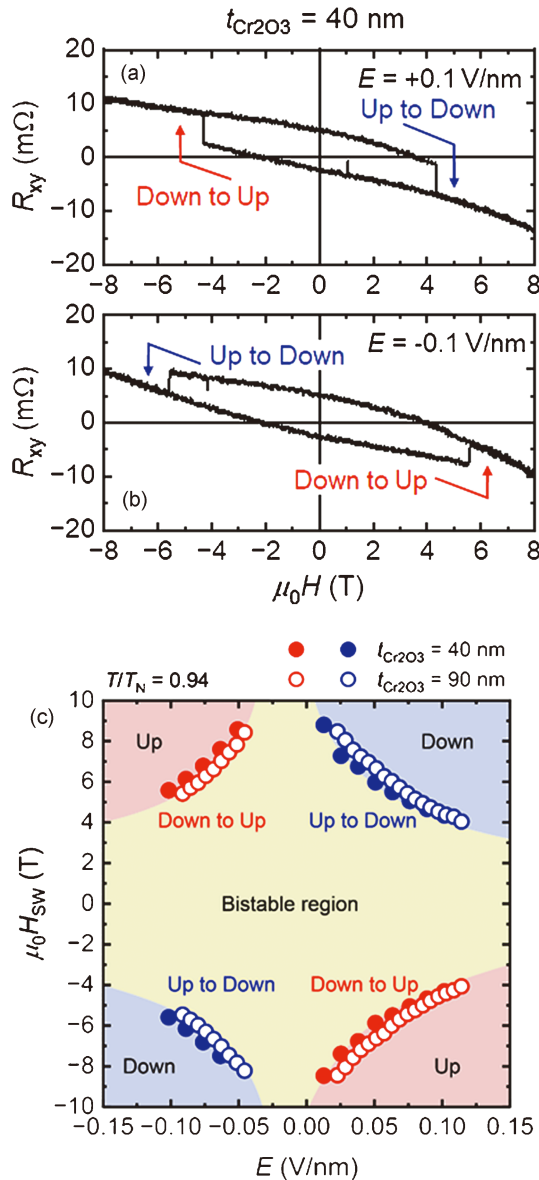


図10 (a), (b) 正負の電場印加状態でのホール曲線. (c) 反転磁場の電場依存性と各領域での安定磁化方向の相図⁽²⁷⁾. (オンラインカラー)

のホール効果曲線を示す. 正の電場を印加した場合は, 図4, 8に示したホール曲線と同じ向きの反転が観測される. これに対して負の電場を印加した場合は, ホール効果曲線におけるホール抵抗(界面磁化の向き)の反転が逆向きとなり, 上記の界面磁化と電気磁気効果によって誘起される磁化の競合が生じていることを支持する. ホール抵抗の反転方向について, 図10(c)を用いて補足する. 図10(c)中の矢印は, 各 Cr^{3+} サイトの磁気モーメントのうち, z 方向($[[0001]]$)の期待値を表すものとする. 図10(c)上段には, 電場の向きと同じ向きの磁化が生成される様子, すなわち電気磁気効果係数(α)が正の場合の磁化生成の様子を示している. この場合, 磁場と電場が同じ向きの場合, 生成された磁化はエネルギー安定状態となる. 一方, 図10(c)下段には, Cr^{3+} サイトの磁気モーメントを反転させた場合の模式図を示す. 電圧印

加の向きと生成される磁化の向きが逆向き, すなわち, 電気磁気効果係数(α)が負となり, この場合, 電場と磁場の向きが逆向きの場合に Zeeman エネルギーが低下することになる. 外部磁場に平行となる磁化は, 式(1)に示した電気磁気効果によって生成されるバルクサイトの磁化と表面磁化の和(両者が逆向きの場合は差)であることに対して, ホール効果測定で検出するスピン情報は, 界面 Cr^{3+} のスピン状態(表面磁化)である(図3を参照). このため, 電気磁気効果係数の符号によってホール曲線に現れる電圧反転の向きが反転することになる.

最後に, 反転磁場の電圧(電場)依存性を用いて電気磁気効果を利用した電場スピン制御によって可能になる新機能について述べる. 図10(c)に, Cr_2O_3 膜厚を40 nm, 90 nmとした $\text{Pt}/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Pt}$ 薄膜に対する反転磁場の電場依存性を示す. 図10(a), (b)に示した反転方向に対する値を別記号で示した. 図には, 式(3)で特徴づけられる双曲線が観測され, 2種類の双曲線はそれぞれ, 電気磁気効果係数(α)が正・負の場合の曲線に対応する. 通常の強磁性材料では磁場のみに応答し, 誘電体材料では電場のみに応答する. これに対して電気磁気効果材料においては, 安定分極方向が磁場・電場の積で決定論的に決まり, 電場-磁場平面内の全4象限を利用できる. これにより, 例えば, 磁場・電場の2入力に対して, 分極状態を反映する1出力を得る論理演算機能を模した機能が実現できる. さらに, 双曲線内部に双方向安定領域が存在することから, 入力情報を安定的に保持することも可能になる. こうした機能は, 熱力学的には非共役であり磁性-電場相関, 誘電性-磁場相関を利用した新機能である.

6. まとめと今後の展望

本稿では, 磁性材料としての利用価値が乏しいとされてきた反強磁性材料について結晶構造や界面効果を用いることで磁気機能の検出と制御ができ, さらに, 従来の強磁性材料では実現困難な新機能創出に関しての最近の成果を紹介した. 特に, 低エネルギーかつ高速制御の可能性を秘める電圧(電場)による磁性制御は, 将来的なスピンドバイスの駆動原理として期待されるものである. 一方, 現状では動作温度に課題があるが, 格子歪制御⁽³¹⁾や新奇な電気磁気効果材料⁽³²⁾⁽³³⁾によるアプローチも始まっており, こうした課題への糸口もつかめるものと期待している.

反強磁性材料の磁気モーメントの制御・検出が可能になることは, 従来は交換バイアス等の静的機能として用いられてきた反強磁性材料の磁気機能を動的機能へ展開させるものであり, 反強磁性材料の本質的な超高速ダイナミクスの利用など磁性材料の更なる発展に寄与する. 広義には, 従来の磁性材料で制御対象とされてきたマクロな磁化に基づく磁気機能開拓・材料開発からの脱却の可能性を秘めている. 磁性材料の学術分野は歴史の長い研究分野ではあるが, 上記のような学理・材料の未踏領域が残されており, さらなる発展を期待したい.

