

次世代スピントロニクス実用材料へ向けた逆ペロブスカイト型軽元素含有遷移金属膜の開発現状～Fe₄N, Mn₄N 薄膜を例に～

Current Status and Perspective on Anti-perovskite Practical Spintronic Materials with Light Elements—For Example, Fe₄N and Mn₄N Thin Films—

磯上慎二 物質・材料研究機構 磁性・スピントロニクス材料研究拠点 磁気記録材料グループ

S. Isogami, Magnetic Recording Materials Group (MRMG), Research Center for Magnetic and Spintronic Materials (CMSM), National Institute for Materials Science (NIMS)

E-mail: isogami.shinji@nims.go.jp

Transition metal nitrides such as Fe₄N and Mn₄N thin films, families of anti-perovskite type compounds with light elements, were used, and the validity against recent spintronic engineering is discussed. Inverse tunneling magnetoresistance and inverse current-induced magnetization switching were observed for magnetic tunnel junctions (MTJs) with a Fe₄N electrode. On the basis of first-principles calculation, it was revealed that the perpendicular magnetic anisotropy for the Mn₄N thin films originates from not only the spin-conservation process but also spin-flip process. The anomalous Nernst voltage for Mn₄N thin films opens a new pathway for thermoelectric devices owing to its low saturation magnetization. The electrical switching for a (111)-oriented Mn₄N single layer was efficient due to its non-collinear magnetic structure. A recent study demonstrated topological states such as skyrmions for Mn₄N thin films. These results show the advantages of light elements for future practical spintronic materials.

Key words: anti-perovskite, nitrides, light elements, inverse TMR, PMA, magnetization switching

1. はじめに

逆ペロブスカイト型軽元素含有遷移金属（以下、簡単のため逆ペロブスカイト材料と称す）の単位胞には面心立方格子（FCC）の遷移金属元素と、ホウ素（B）、炭素（C）、窒素（N）などのいわゆる 2p 軽元素原子が体心位置に 1 個含まれている。このため遷移金属格子は軽元素との隣接原子間距離に応じて、面心サイトと頂点サイトの 2 つの副格子を形成し、それぞれ異なる磁性を示す。さらに、隣接原子スピン間の交換相互作用により母相金属とは明らかに異なる電子バンド構造を創発する（Fig. 1）。これは体心サイトに位置する軽元素の寄与があってこそその結果であり、個々の材料物性値は古くから網羅的に報告されてきた¹⁾。他方、薄膜磁石開発においても、磁気モーメント強化とその原理解明実験^{2)~4)}、保磁力増大手法⁵⁾として軽元素（B, C, N）が使われてきたことから、その有用性は強く認められている。しかし、もう一度 2p 軽元素系全体を俯瞰して、

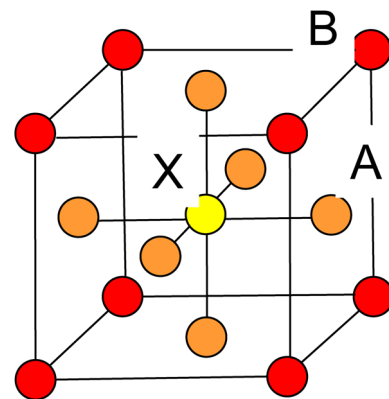


Fig. 1 Schematic of anti-perovskite unit cell (A₃BX) consisting of two sub-lattices A and B and light elements X.

Table 1 Chemical characteristics of 2p light-elements that contribute to bonding with transition metals.

	B	C	N	O
Electronegativity	2	2.5	3	3.5
First ionization energy	800 kJ/mol	1090	1400	1310
p-d orbital hybridization	Strong	gradual →		Weak
Electronic structure	(2p) ¹	(2p) ²	(2p) ³	(2p) ⁴
Atomic radius	77 pm	75	73	72
Lattice expansion	Long	gradual →		Short

遷移金属との化学結合に対するそれぞれの特徴を系統的に整理してみると、化合物中での軽元素組成比の操作によっては創発特性を徐々に／連続的に制御できる利点が新たに洞察される。具体的には Table 1 中の化学特性値が示すように、B 側（O 側）ほど共有結合（イオン結合）が徐々に強まったり、化合物の格子伸長が連続的であったりする。その上、骨子となる逆ペロブスカイト構造を崩すことがない。結果として電子バンド構造の微調整が可能になるため、スピントロニクスの立場からすると、逆ペロブスカイ

ト材料は所望のデバイス特性を導出する上で都合がよい材料候補と考えられる。さらに王道とも言える金属元素の操作に基づいた従来の実用材料では成し得なかった課題を解決する鍵となることも期待される。そこで本トピックスでは、種々の逆ペロブスカイト材料の中で最も典型的な遷移金属窒化物の Fe_4N と Mn_4N に焦点を絞り、開発現状と応用研究例を述べながらスピントロニクス実用材料としての位置づけを個別に示したいと思う。

2. 反応性スパッタリング法で作製された A_3BN ($\text{A}=\text{B}=\text{Fe}, \text{Mn}$) エピタキシャル薄膜の微細組織と磁気物性値の相関

逆ペロブスカイト Fe_4N および Mn_4N は、窒素熱分解温度がそれぞれ $\sim 700^\circ\text{C}$ および $\sim 880^\circ\text{C}$ と、化学的に安定な物質である。また、窒素反応性スパッタリング法、分子線エピタキシー (MBE) 法など様々な方法によってエピタキシャル薄膜の作製が可能となっている。ここでは生産性の観点で重要と考えられる窒素反応性スパッタリング成膜法を代表として、X線回折 (XRD) 解析では特定できない微細組織や、それによる磁気物性値への影響にまで踏み込んだ内容を紹介します。

一般に窒素反応性スパッタリングにおける窒素分圧と成膜中基板温度を最適化できれば、比較的簡単にエピタキシャル Fe_4N , Mn_4N 薄膜を作製することができる。しかし高い窒素規則性を追求する場合は、チャンバーへのガス導入経路を注意すべきである。我々の検討では、超高真空チャンバー壁よりもターゲット近傍もしくはカソード内

部にガス導入したときの方が、規則度の向上が得られた。同時に配向分散の劇的な改善も確認している。これは、窒化反応に寄与するイオンやラジカル以外の不活性窒素原子が、膜中にトラップされるのを抑制できたことが理由として考えられる。Fig. 2(a) と 2(b) にそれぞれ、成膜中基板温度 $T_{\text{sub}} = 450^\circ\text{C}$ および 400°C , $\text{N}_2 / (\text{Ar} + \text{N}_2)$ 流量比: 35% (成膜圧力 2 mTorr), 成膜レート: 0.2 \AA/s で最適化された Mn_4N エピタキシャル薄膜の面外 XRD プロファイルを示す。ここで、アセトンと IPA で超音波洗浄, 超高真空チャンパー内で 600°C の昇温クリーニングを施した $\text{MgO}(001)$ 単結晶を基板として用いた。いずれの基板温度においても, Mn_4N 001 および 002 回折ピークのみが認められたことから Mn_4N 薄膜は MgO 基板上に 001 配向していることがわかる。窒素原子の規則度 (S) は、以下の式を用いて見積った。

$$S = \sqrt{\frac{I_{001}^{\text{obs}}/I_{002}^{\text{obs}}}{I_{001}^{\text{cal}}/I_{002}^{\text{cal}}}} \quad (1)$$

$$I_{hkl}^{\text{cal}} = A \cdot |F_{hkl}|^2 \cdot LP \quad (2)$$

$$A = \frac{1}{2\mu} \left(1 - e^{-2\mu t/\sin\theta}\right) \quad (3)$$

$$LP = \frac{1 + \cos^2(2\theta)\cos^2(2\theta_M)}{\sin(2\theta)\{1 + (\cos^2\theta_M)\}} \quad (4)$$

$$F_{hkl} = f_{\text{Mn}} \{1 + (-1)^{h+k} + (-1)^{k+l} + (-1)^{l+h}\} + f_{\text{N}} (-1)^{h+k+l} \quad (5)$$

ここで、 I_{hkl}^{obs} と I_{hkl}^{cal} はそれぞれ擬フォークト関数によるフィッティングで求めた (hkl) 面の積分ピーク強度を示す (Fig. 2(a) と 2(b))。A および LP はそれぞれ吸収因子およびローレンツ偏光因子を示す。LP に含まれる θ_M の値にはモノクロ結晶 $\text{Ge}(220) = 22.65^\circ$ を用いた。 F_{hkl} は構造因子、 f は原子散乱因子である。2つのピーク積分強度比から Eqs. (1)–(5) を用いて見積られた S はそれぞれ $T_{\text{sub}} = 450^\circ\text{C}$ および 400°C の膜に対して、 ~ 0.7 および ~ 0.6 であった。Fig. 2(c) と 2(d) は、 $[100]$ 方向と $[001]$ 方向に測定した磁化曲線を示す。 $T_{\text{sub}} = 450^\circ\text{C}$ ($S = 0.7$) (Fig. 2(a)) の Mn_4N 薄膜においては、明らかに磁化容易軸が $[001]$ 方向に向いているのに対し、 $T_{\text{sub}} = 400^\circ\text{C}$ ($S = 0.6$) (Fig. 2(b)) の薄膜では明確な磁化容易軸が消失した。面直方向の一軸結晶磁気異方性エネルギー (K_u) を、

$$K_u = \frac{M_s H_k}{2} + \frac{M_s^2}{2\mu_0} \quad (6)$$

として定義すると、それぞれ、 0.003 MJ/m^3 および 0.13 MJ/m^3 と見積られた。以上のことから、わずか 50°C である T_{sub} の差は、規則度よりも垂直磁気異方性 (PMA) に対して敏感に作用すると判断できる。第一原理計算で求めたフェリ磁性 Mn_4N の K_u 値、約 4 MJ/m^3 と比較すると⁵⁾、実験値は 1 桁以上低い値になっている。これは K_u

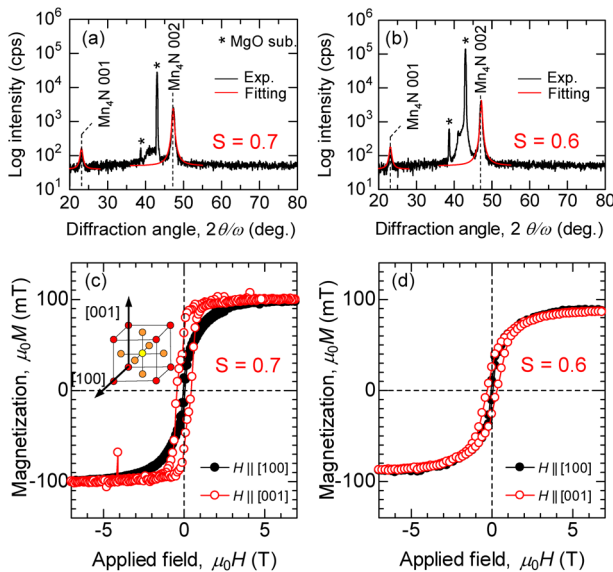


Fig. 2 (a, b) Out-of-plane XRD profiles for sample, MgO sub./ Mn_4N (30 nm)/Al (2 nm), fabricated at substrate temperatures of 450°C (a) and 400°C (b). (c, d) Magnetization hysteresis loops for same samples, where external magnetic fields point in $[001]$ (c) and $[001]$ (d) directions.

が負すなわち磁化容易軸が面内に向いた磁気構造の重畳によるものと考えられており、詳細は4.1節で述べる。

Fig. 3(a)は、 $T_{\text{sub}} = 450^\circ\text{C}$ に最適化された Mn_4N 薄膜中における副相の析出、および表面ラフネスなどの微細組織を確認するために観察した、断面方向の透過型電子顕微鏡 (TEM) による暗視野像、ならびにナノビーム電子回折像 (NBED) を示す。表面に見える数 nm 厚の比較的低コントラスト層は、 Mn_4N の自然酸化膜 (Mn-O) であることが、右に示す NBED パターンの解析から明らかにされている。この自然酸化膜を含めても最表面は平坦であることが見て取れる。さらに局所的な金属 Mn 相の析出も認められず一様な組織になっている。NBED パターンにおいて窒素原子の規則化を示す超格子スポットが明瞭であることは、Fig. 2(a)で議論したXRDによる超格子ピークの出現と一致する。ここで、比較のため窒素組成比を化学量論組成比から意図的に減らす操作を施して成膜された $\text{Mn}_4\text{N}_{1-\delta}$ 薄膜の断面TEM像をFig. 3(b)に示す。比較的低コントラストの異なる領域の析出が見られ、NBEDの解析の結果、それぞれは金属 $\alpha\text{-Mn}$ 相と S が低下した Mn_4N 相であることがわかった。金属 $\alpha\text{-Mn}$ 相に対応するXRDピークの出現や $\text{Mn}_4\text{N}_{1-\delta}$ 薄膜における実効的な K_u などの磁気特性については、文献5)を参照されたい。

Mn_4N 薄膜におけるPMAを導出するには(100)面配向制御が必要であるが⁶⁾、現在では主にMgO, STO, LAOなどの酸化物単結晶(100)面上に直接成膜する方法で高規則化膜が得られている⁷⁾。しかし基板との格子ミスマッチによっては歪みの導入と緩和過程が異なり、PMAやスピントル輸送特性に影響を及ぼす点において、他の金属磁性薄膜における報告と同様である。ここでは Mn_4N と同じ逆ペロブスカイト構造をもつ Fe_4N 薄膜を例に、格子ミスマッチの大きさに応じたミスフィット転移や歪み緩和過程を、高解像断面TEMにより直接観察した結果を紹介する。Fig. 4(a), 4(c), 4(d)はそれぞれ、MgO, STO, LSAT基板上に反応性スパッタリング法によりエピタキシャル成長させた Fe_4N 薄膜断面の、走査透過電子顕微鏡法による暗視野 (ADF-STEM) 像を示す。面内格子ミスマッチを $(a_{\text{Fe}_4\text{N}} - a_{\text{sub}})/a_{\text{sub}}$ と定義し、基板の格子定数 a_{sub} としてバルク値を用いると、それぞれの基板に対する値は-9.7%, -2.6%, -1.5%と見積もられた。転移の密度を数えるため、格子間隔の周期性を詳細に解析したSTEM像のフーリエ変換像をFig. 4(b), 4(d), 4(f)に示す。その結果、ミスマッチが最大のMgO基板近傍で最も多数の転移が認められ、ミスマッチの低下に伴ってその密度が減少していることを確認した。以上は一般によく知られた現象であるが、注目すべきは、膜厚方向での引っ張り応力による歪み緩和過程にある。Fig. 5は原子層毎に画像上の格子間隔を実測した値を示す。バルク Fe_4N の面内格子定数0.38 nmから異なるほど歪みは大きく、近づくほど緩和するもの

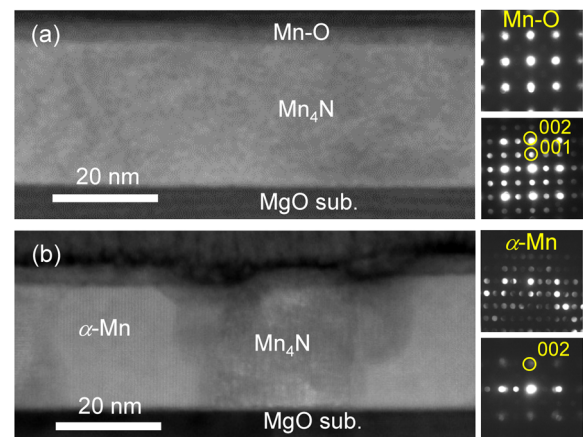


Fig. 3 (a, b) Cross-sectional transmission electron microscopy (TEM) images and selective-area nanobeam diffraction patterns for optimum Mn_4N film (a) and that with segregation of metal $\alpha\text{-Mn}$ phase (b). [(a) and (b) reproduced from PRMater. 4, 014406 (2020) with permission from American Physical Society].

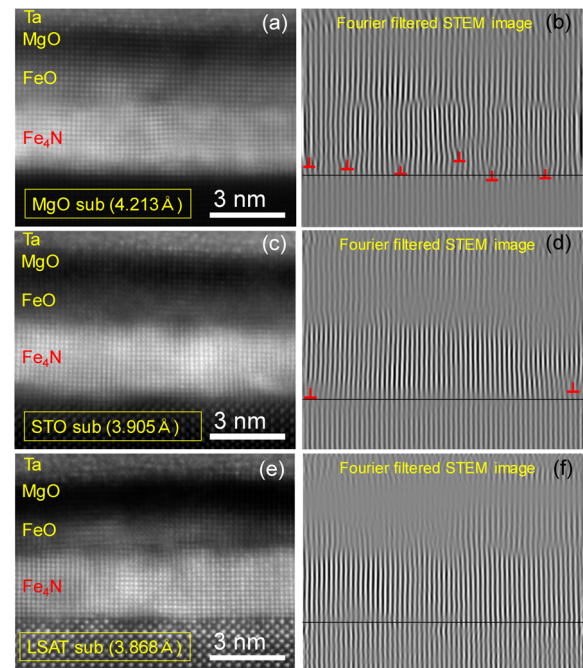


Fig. 4 Cross-sectional TEM images (a,c,e) and Fourier filtered TEM images (b,d,f) for 5-nm-thick Fe_4N epitaxial films deposited on MgO, STO, and LSAT substrates. [(a), (b), and (c) reproduced from Mater. Res. Express 6, 106446 (2019) with permission from Institute of Physics publishing].

と推察される。MgO基板の場合、転移発生のために Fe_4N 膜の4 MLで歪みが緩和し、それ以上の膜厚では歪みフリーの状態エピタキシャル成長したことがわかった。一方で、ミスマッチが中程度以下であるSTOやLSAT基板上では約2倍程度の膜厚まで歪みが残ることを明らかとした。したがって基板とのミスマッチが大きすぎず、数%程度である場合の方が、基板由来の磁気弾性効果が膜全体にわたって強く作用すると予測される。実際に、MgO,

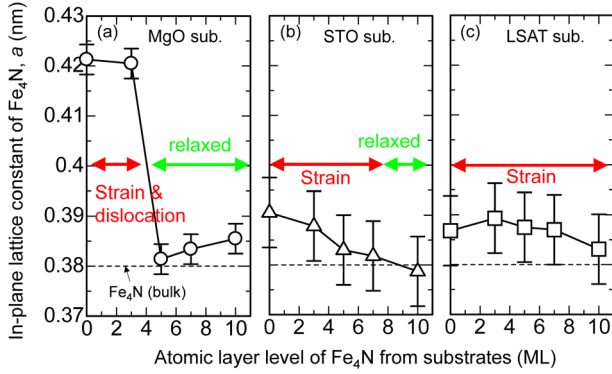


Fig. 5 In-plane lattice parameters for Fe₄N films grown on MgO (a), STO (b), and LSAT (c) substrates. [(a), (b), and (c) reproduced from Mater. Res. Express 6, 106446 (2019) with permission from Institute of Physics publishing].

STO, LSAT 基板/Fe₄N (5 nm)/cap の積層膜を作製し、強磁性共鳴法による面内一軸結晶磁気異方性、異方性磁気抵抗 (AMR) 効果を評価したところ、MgO 基板の上のサンプルだけ他と有意に異なる結果が得られた⁸⁾。この有意差は膜厚を 15 nm と大きくした場合に消滅したことから、磁気物性値に及ぼす面内歪みの影響は界面近傍が支配的であることを実証した。特に Fe₄N 薄膜の AMR 変化率においては、面内引っ張り応力によって低温での値が 20% 程度増大することから、高い AMR を引き出す技術としても期待される⁸⁾。

3. 強磁性 Fe₄N 薄膜を用いた新規スピントロニクスデバイス特性の導出

ビッグデータ、5G、デジタルトランスフォーメーションなどの時事用語に象徴されるように、高度デジタル社会では更なる大規模ストレージの必要性が増大する。これを支えるひとつの基盤技術としてスピントロニクスは今後も重点分野となっており、代表的現象の巨大トンネル磁気抵抗 (TMR) 効果^{9),10)} は、磁気ランダムアクセスメモリ、磁気センサ、再生ヘッドという明確な応用先と莫大な市場規模のため盛んに研究されてきた。例えば、ハードディスクドライブ再生ヘッドに応用される CoFeB/MgO/CoFeB 強磁性トンネル接合 (CoFeB-MTJ) の高 TMR 変化率、低 RA 値への技術開発^{11)~13)} がそれにあたる。また高スピン分極材料であるハーフメタルを強磁性電極とした高出力 MTJ¹⁴⁾ や垂直通電型磁気抵抗素子¹⁵⁾ の研究も行われている。一方我々は、Fe₄N 薄膜を強磁性電極に用いた際に期待されるインバース TMR 効果の導出に着眼してきた。同様の現象は LaSrMnO₃ や Fe₂O₃ を電極に含む積層膜で報告があるものの^{15)~19)}、Fe₄N では室温かつ比較的变化率が大きい点が新しい。ここでは、Fe₄N における室温インバース TMR 効果の発現原理および発展デバイスに関して紹介する。

3.1 インバーストンネル磁気抵抗効果

Fig. 6(a), 6(b) はそれぞれ、第一原理計算によって得られた Fe₄N の状態密度、軌道ごとに分解した部分状態密度の模式図を示す。両者を見比べると、Fig. 6(a) の $E = -5 \sim -2$ eV ($E = -2 \sim 2$ eV) 近傍の比較的高い up spin (down spin) の状態は主に Fe の 3d 軌道に対応することがわかる。特に E_F では 3d 軌道の down spin が支配的となっている。また、N 原子からの寄与を考察するため、N 原子を逆ペロブスカイト構造から強制的に除いた FCC-Fe モデルに対して同様の検討がなされている²⁾。比較の結果、Fe の 4s, 4p 軌道が高エネルギー側にシフトする特徴が認められた。これは N の 2p 軌道は Fe の 3d 軌道より 4s, 4p 軌道との結合が強いことを示唆する。

Fig. 6(c) は、室温で高い TMR 変化率を達成した Fe₄N-MTJ 積層構造を示す^{22)~24)}。MnIr 交換結合膜によるトップピンタイプ CoFeB-MTJ のフリー層を Fe₄N に入れ替え、他の積層構造は同一としたものである。Fig. 6(d) は TMR 変化率の印加バイアス電圧 (V_B) 依存性を示す。挿入図の MR 履歴曲線が示すように、通常と逆すなわち、磁化配列が平行 (反平行) のときに電気抵抗が高く (低く) なったことから、インバース TMR 現象であることが確かめられた。TMR 変化率を V_B に対してプロットしたところ、 $V_B = 0$ に対して左右対称ではなく、約 -300 mV 付近に極大値が観測された。これは状態密度の模式図 (Fig. 6(e)) で示すように、トンネル伝導先の Fe₄N の状態を反映したものと説明できる。室温で -76% だった TMR 変化率は 6 K でマイナス側に更に増大して -105% に到達した。試しに Julliere model に当てはめて解析したところ、

$$P_{\text{DOS}}^{\text{Fe}_4\text{N}} = \frac{D_{\uparrow} - D_{\downarrow}}{D_{\uparrow} + D_{\downarrow}} \approx -0.6$$

$$P_{\text{DOS}}^{\text{CoFeB}} \approx 0.65 \quad (7)$$

$$\text{TMR} = \frac{2P_{\text{DOS}}^{\text{Fe}_4\text{N}} P_{\text{DOS}}^{\text{CoFeB}}}{1 + P_{\text{DOS}}^{\text{Fe}_4\text{N}} P_{\text{DOS}}^{\text{CoFeB}}} \approx -1.28$$

のように低温で得られた結果 (-105%) に近い値が得られた。ここで CoFeB の状態密度のスピン分極率 $P_{\text{DOS}}^{\text{CoFeB}}$ は局所接点アンドレーエフ反射法 (PCAR) の実験で報告された値を用いた²¹⁾。

Fe₄N-MTJ におけるトンネル伝導機構を CoFeB-MTJ のそれと対比しながら考察するため、種々の測定温度下における微分コンダクタンス (dI/dV) の V_B 依存性を評価した。Fig. 7(a) と 7(b) は Fe₄N-MTJ における平行磁化配列 (P) と反平行磁化配列 (AP) の結果である。 $V_B < 0$ ($V_B > 0$) は電子のトンネル方向として、CoFeB から Fe₄N 層 (Fe₄N から CoFeB 層) に対応する。まず微分コンダクタンスが V_B 全体的に温度と共に低下するのは、低温で微分抵抗が上昇するトンネル伝導の一般原理に起因する。Zero bias

anomaly と呼ばれる $V_B = 0$ におけるディップ構造および、 Fe_4N の down spin の高い状態密度を反映した上に凸の構造 (Fig. 7(b) 矢印) は、いずれも低温ほど明瞭となった。これは電子エネルギーの揺らぎが低減するにつれ、微細な状態密度分布の特徴が顕在化したためと考えられる。Fig. 7(c), 7(d) はそれぞれ CoFeB-MTJ の結果を示す。平行配列の V_B 依存性は、反平行配列のそれより明確に弱いことが見て取れる。これは平行配列の際に、 Δ_1 対称性をもつ電子のトンネル確率が支配的であることに対応している。それに対し Fe_4N -MTJ の場合では平行、反平行いずれの場合においても強いバイアス電圧依存性を示すことから、MgO 障壁層を用いるものの、 Δ_1 電子のトンネルが支配的でないことを示唆する。これは E_F における up と down spin 両方の 4s, 4p 軌道の状態密度が 3d 軌道に対して無視できるくらい小さいことから理解できる (Fig. 6(b))。

3.2 インバース電流誘起磁化反転

スピン偏極した電流を注入することで磁化反転を実現する研究が古くから行われている。理論、実験共に非常に多くの報告がなされているため^{25)~30)}、ここでは Fe_4N -MTJ で観測されたインバース電流誘起磁化反転の現象と原理を、従来と対比しながら紹介するにとどめる³¹⁾。Fig. 8(a) と 8(b) は従来型 CoFeB-MTJ において電子をフリー層からピン層に流した時に得られた $R-I$ 曲線を示す。それに対し、フリー層を Fe_4N としたときに得られた結果を Fig. 8(c) と 8(d) に示す。スピン注入の方向が同一でありながら、 Fe_4N -MTJ の場合は磁化反転方向が CoFeB-MTJ と逆になる様子が見取れる。これはフリー層の反転に必要な電流誘起スピントルクの向きが従来と逆であることを示唆する。 $R-I$ 曲線では素子の短絡故障を避けるため、意図的に印加電流範囲を制限したが、スピントルク効果は

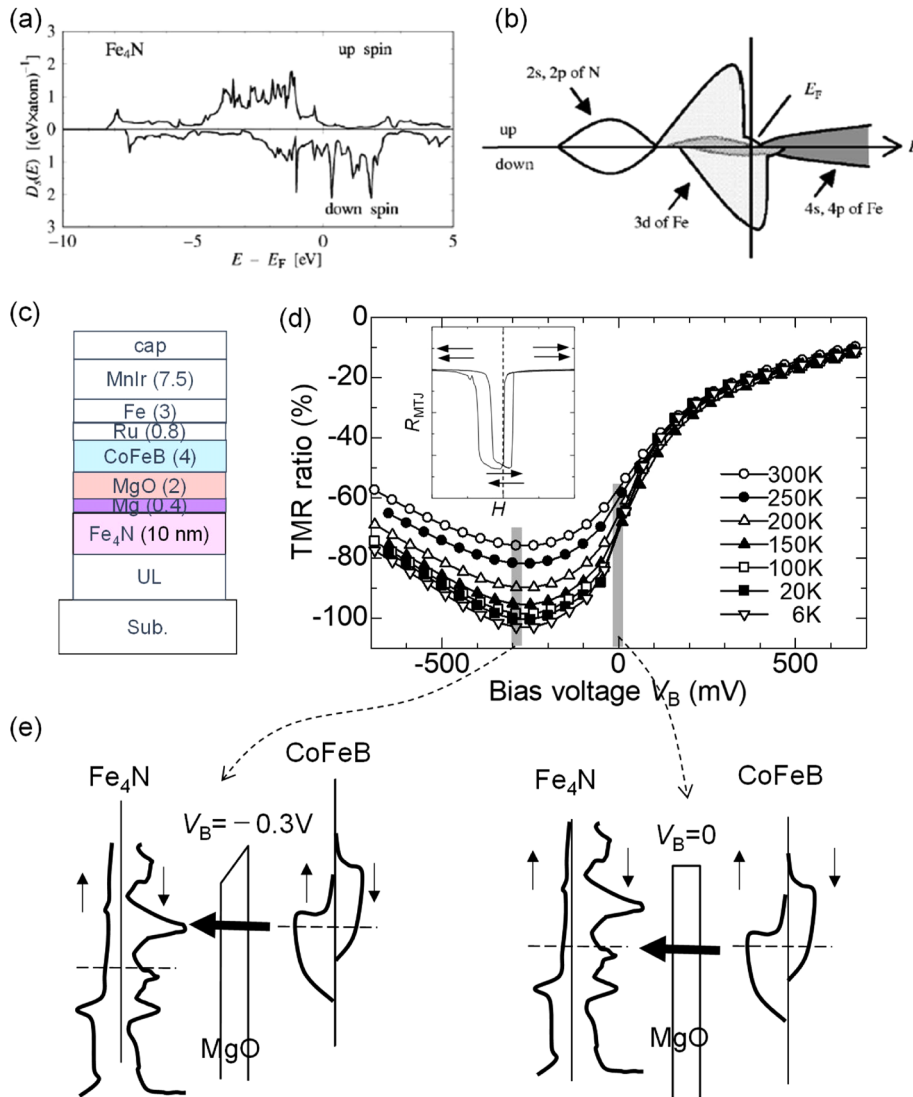


Fig. 6 (a) Density of states (DOS) for Fe_4N unit cell. (b) Schematic of partial DOS corresponding to Fig. 6(a) [(a) and (b) reproduced from PRB 73, 172410 (2006) with permission from American Physical Society]. (c) Stacking structure for magnetic tunnel junction (MTJ) with Fe_4N electrode. (d) Bias voltage (V_B) dependence of TMR ratio for Fe_4N -MTJ. (e) Schematics showing tunnelling process with two different V_B .

MR 曲線の印加電流シフトからも判断できる。MR 曲線において種々の印加電流に対する反転磁場の関係 (I - H 磁気相図) を調べたところ、従来 CoFeB-MTJ と Fe_4N -MTJ の傾向は正負逆転の関係となった。電極配線からの電流磁場を考慮しても、得られた現象はスピントルクの効果が支配的であることは別途確認済みである。Slonczewski によるスピントランスファートルク理論において²⁵⁾、MTJ フリー層磁化 (m_2) の電流注入時における運動は、ピン層磁化を m_1 と表記したとき、

$$\frac{dm_2}{dt} \propto \frac{1/2(-I)}{S_2} \frac{P_1}{e} \frac{P_1}{1+P_1P_2\cos\theta} (m_2 \times (m_2 \times m_1)) \quad (8)$$

のように表される。ここで、 $P_{1(2)}$ はピン層 (フリー層) の DOS のスピン分極率、 S_2 はフリー層の全角運動量、 I はフリー層からピン層への電流、 e は電気素量、 q はフリー層とピン層との成す角度を示す。よってフリー層に作用するスピントルクの符号が負 (逆) となるのは、ピン層のスピン分極率の符号が負 ($P_1 < 0$) のときであることがわかる。しかしながら、負のスピン分極率を有する Fe_4N 層はフリー層 ($P_2 < 0$) であるから、Eq. (8) だけではうまく説明できない。そこで印加電流の向きで符号が逆転する field-like トルクの効果を考察した。field-like トルクは、印加磁場による歳差運動トルクに重畳することで実効的な歳差運動トルクの大きさが増減される効果を及ぼす項である。つまり電流反転の実験でセットした外部磁場に付加的な磁場として作用し、磁化反転を促進または抑制させることになる。したがって Fe_4N フリー層の field-like トルクが、CoFeB フリー層のそれより逆向きに圧倒的に強い場合などはインバース電流誘起磁化反転を説明できる可能性がある。実際に W/ Fe_4N 、および W/CoFeB ヘテロ接合における field-like トルクを評価した実験が行われており、 Fe_4N では正の有限値³²⁾、CoFeB では負または微小な値³³⁾ が報告されている。

3.3 Fe_4N による次世代スピントロニクス実用材料への展望

スピントロニクス実用材料の観点から考えると、本材料系の特徴は、デバイス化したときに導出できる逆特性にあると考えられる。例えば紹介したインバース TMR 効果は同方向の外部磁場に対して抵抗変化が通常と逆であるため、抵抗変化のバリエーションを倍増することにつながる。例えば従来 MTJ との複合化によっては 4 つのロジック演算を 1 素子で賄う機能をもった、いわゆる 4-logic IC への応用が期待される^{34),35)}。その他にも磁気緩和定数の評価^{36),37)}、スピンプンピングによる Fe_4N 薄膜からのスピン流生成実験^{38),39)}、重金属ヘテロ接合でのスピン軌道トルクによる電流誘起磁化反転^{40),41)} など、デバイス特性のデモンストレーションは多岐にわたる^{42),45)}。実験で確かめられた薄膜 Fe_4N の窒素熱分解温度はおよそ 450°C 近傍にあると考えられ、例えば 150°C 程度と言われる HDD

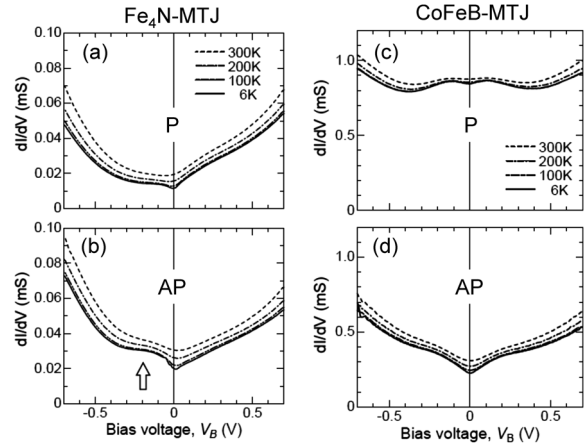


Fig. 7 Dependence of differential conductance (dI/dV) on bias voltage (V_B) for Fe_4N -MTJ (a,b) and CoFeB-MTJ (c,d)²⁴⁾.

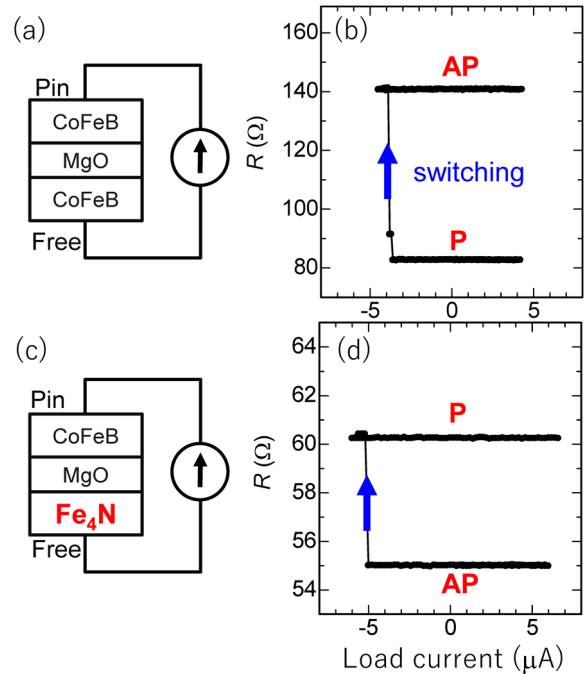


Fig. 8 Current induced magnetization switching in CoFeB-MTJ (a, b) and Fe_4N -MTJ (c, d).

の動作温度や、スピントロニクス素子の磁場中熱処理温度より十分に高い。また、シリコン単結晶基板、または多結晶 MgO(100) 下地層上でもスパッタリング成膜による規則化が確認されているため、生産性も高い。したがって、今後は冒頭に述べたようなデジタル社会で必要となる市場規模の大きい出口が明確化され、それに向けた研究開発に発展することが期待される。

4. フェリ磁性 Mn_4N 薄膜の磁気特性ならびに新規デバイス特性の導出

Mn_4N は単純に Fe_4N 構造の金属を Mn とした安定化合物である。薄膜形成の可能性が示されてから⁴⁶⁾、磁気特性

を中心に広く研究が行われてきた。中性子線回折実験からフェリ磁性の磁気構造が提案されるとともに^{47),48)}, Mnの磁気モーメントが面直方向にフェリ磁性配列し、垂直磁気異方性 (PMA) かつ飽和磁化の低減が得られる Mn₄N 格子では、1%程度の正方晶歪み ($c/a \approx 0.99$) が生じていることが明らかになっている^{5),49),50)}。以上の磁気特性は高効率磁化反転に有利であるばかりでなく、(111) 面配向させたとき^{51),52)} ノンコリニア磁気構造^{53)~55)} が理論的に示唆された。そのため近年注目されているトポロジカル諸現象や量子マテリアル開発分野への応用も期待される。このように Mn₄N も Fe₄N 同様にスピントロニクス実用材料に発展する可能性があるため、世界各国でデバイス特性のデモンストレーションが盛んに行われている。本章では、我々がやってきた垂直磁気異方性の原理解明、電流誘起反転、その他の輸送現象に関して紹介する。

4.1 垂直磁気異方性の起源解明

Mn₄N 薄膜の飽和磁化と、窒素反応性スパッタリング成膜時に導入する窒素分圧比 (Q) の関係を Fig. 9(a) に示す。作製したサンプルの膜構成は、MgO(100) 単結晶基

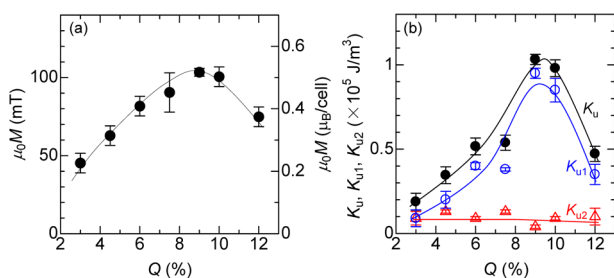


Fig. 9 Dependence of saturation magnetization (a) and perpendicular magnetic anisotropy energy (K_u, K_{u1}, K_{u2}) (b) on nitrogen flow ratio (Q) in reactive sputtering process for Mn₄N films. [(a) and (b) reproduced from PRMater. 4, 014406 (2020) with permission from American Physical Society].

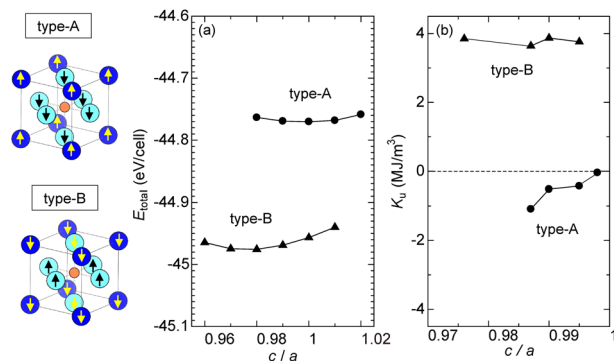


Fig. 10 Dependence of formation energy (a) and perpendicular magnetic anisotropy energy (K_u) (b) on c/a ratio for two different magnetic structures of Mn₄N films, type-A and type-B. [(a) and (b) reproduced from PRMater. 4, 014406 (2020) with permission from American Physical Society].

板/Mn₄N (20 nm)/Ta (2 nm)である。 $Q \approx 9\%$ 近傍で飽和磁化は ~ 100 mTで極大値をとり、その前後で減少することが見て取れる。次に垂直磁気異方性エネルギー (K_u, K_{u1}, K_{u2}) をトルク磁力計にて測定した結果を Fig. 9(b) に示す。飽和磁化の場合と同様に $Q \approx 9\%$ 近傍で極大値を示すことから、形成された Mn₄N 薄膜は化学量論組成比に近いものと考えられる⁵⁾。L1₀-MnGa フェリ磁性膜で観測されている ~ 1 MJ/m³ と比較すると Mn₄N 薄膜の K_u は 1桁程度小さい値であった⁵⁶⁾。

PMA を示す Mn₄N が取りうるコリニア磁気構造には 2 つあり、それぞれ type-A, type-B として Fig. 10 の挿絵で示した。Type-A は頂点サイトと面心サイトのモーメントが反強磁性結合している磁気構造、type-B は強磁性結合した面内のモーメントが c 軸方向に反強磁性秩序を成している磁気構造である。2 \times 2 \times 2 超格子モデルを仮定し、2 つの磁気構造に対する形成エネルギーを、格子定数比 c/a に対してプロットした結果を Fig. 10(a) に示す。 c/a の違いによる影響はいずれの形成エネルギーに対しても非常に緩慢であるのに対し、type-B の方が type-A より総じて安定であることがわかった。それぞれの磁気構造に対して算出された K_u は Fig. 10(b) に示されるように、type-B では c/a によらず $K_u \approx 4$ MJ/m³ の高い値が得られたのに対し、type-A では $K_u < 0$ となり PMA すら得られない結果となった⁵⁾。形成エネルギー的に安定、且つ PMA が算出された点を鑑みると、実際の薄膜における磁気構造は type-B が有力であると考えられる。実験で得られた $K_u \approx 0.1$ MJ/m³ が理論値より桁で小さい要因に関しては、窒素規則度が 100% から低減するにつれ、磁気構造の type-B からの乱れや面内磁気異方性を示す type-A の混入が大きく影響を及ぼしているものと推察される。

K_u の起源を理解するため、我々はさらに第 2 次摂動項解析^{57)~60)} を行い、スピン保存過程のみならず、スピン反転からの寄与を Mn サイト毎に分離してみた (Fig. 11)。Mn(I) は頂点サイト、Mn(II) は 6 つの Mn 原子を X/Y/Z 方向に区別した面心サイトを示す。正 (負) の値は垂直 (面内) 磁気異方性への寄与を示す。まずスピン保存項においては、面心サイト X/Y/Z の区別によらず $\uparrow \Rightarrow \uparrow$ および $\downarrow \Rightarrow \downarrow$ 両方の過程が PMA に寄与することがわかった。それに対し頂点サイトの Mn(I) は、 $\downarrow \Rightarrow \downarrow$ の過程で PMA に寄与する成分が存在するものの、面内磁気異方性を示す $\uparrow \Rightarrow \uparrow$ との差し引きでスピン保存項成分は PMA に寄与せず、一方で $\downarrow \Rightarrow \uparrow$ 過程のスピン反転項からの寄与が明確であった。また面心 Mn(II)X も同様にスピン反転項が支配的であることから、Mn の原子サイトに依存したスピン反転項が PMA の支配因子として無視できないことを明らかにした。以上の解析結果は原子サイトに分解した状態密度の構造からも説明できる。

4.2 異常ネルンスト効果, 異常ホール効果の解析

Fig. 2(c) の磁化過程が示すように窒素規則度を向上した Mn_4N 薄膜は, $K_u \approx 0.1 \text{ MJ/m}^3$ の PMA, 約 1 T の保磁力, 約 100 mT の飽和磁化をもつ. 飽和磁化が比較的小さく, 垂直磁化の安定性が必要とされるスピントロニクスデバイスにとって都合のよい材料系のひとつであるため, ここでは, 異常ネルンスト効果による熱電変換技術への可能性を示す. 異常ネルンスト効果を主導原理とした熱電変換素子の中には, 基板上に細線パターンが密に配列化されたものがある. 細線ピッチが非常に狭くなると隣接する磁性体からの漏洩磁場による磁気結合が無視できなくなり, 熱流センサなど磁化方向の敏感性が問われる際に問題が顕在化する⁶¹⁾. そのため飽和磁化の小さい材料ほど望ましい. また残留磁化が垂直容易軸方向に飽和し, 保磁力が大きい Mn_4N 本来の磁気特性は, 熱電素子が無磁場で動作するためには都合がよい.

膜面直方向の掃引磁場に対する異常ネルンスト起電力のヒステリシス曲線を Fig. 12(a) に示す. いずれも磁化曲線

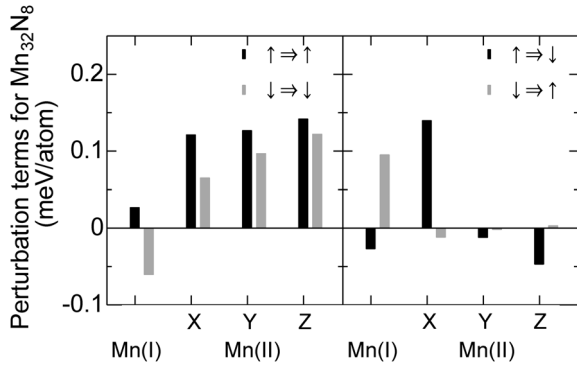


Fig. 11 Second order perturbation terms for Mn_{32}N_8 supercell. [Reproduced from PRMater. 4, 014406 (2020) with permission from American Physical Society].

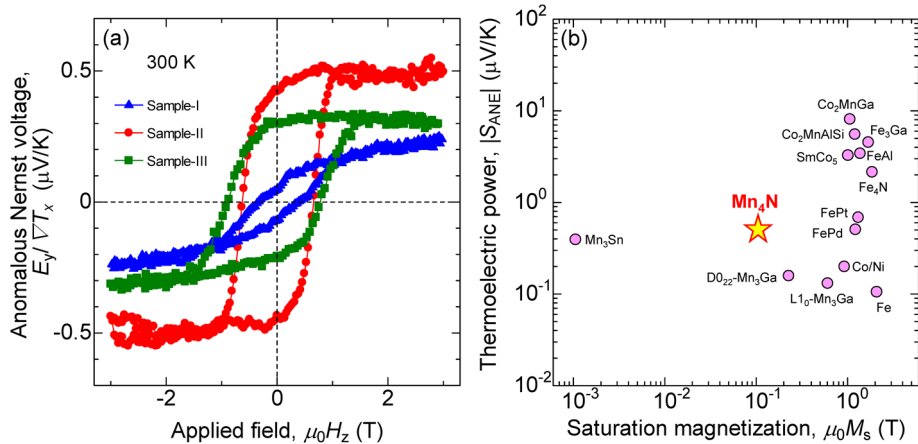


Fig. 12 (a) Anomalous Nernst voltage as function of applied field for three Mn_4N films fabricated under different substrate temperatures. (b) Relationship between thermoelectric power (S_{ANE}) and saturation magnetization (M_s) for various magnetic thin films reported to date^{42),61),64)~70)}. Data for present Mn_4N is shown by star symbol. [(a) and (b) reproduced from APL. 118, 092407 (2021) with permission from American Institute of Physics].

と同じヒステリシスになっていることを別途確認した. 最も高い値が得られた sample-II は, I や III と比較して窒素規則度が高い. よって起電力を増大するためには規則度の向上が必須であることが確かめられた. 異常ネルンスト効果による熱電能は, 異常ホール効果による項を含めて,

$$S_{\text{ANE}} = \rho_{xx} \alpha_{xy} + \rho_{xy} \alpha_{xx} \quad (9)$$

と与えられる. ここで, 右辺の第一項目は縦抵抗率 ρ_{xx} と横熱電係数 α_{xy} の積で与えられる異常ネルンスト項, 第二項目は異常ホール抵抗率 ρ_{xy} と縦熱電係数 α_{xx} の積で与えられる異常ホール項を示す. 測定された結果を Eq. (9) の 2 つの項に分けて解析したものを Table 2 にまとめた. まず ρ_{xx} , ρ_{xy} , α_{xx} を見ると 3 つのサンプル間における値の差は高々 20% 程度であり, S_{ANE} の差を説明するのが難しい. それに対し, sample-2 の α_{xy} は I や III の 2 倍近い値が観測されていることから, 異常ホール項 ($\rho_{xy} \alpha_{xx}$) よりもむしろ異常ネルンスト項 ($\rho_{xx} \alpha_{xy}$) が, Mn_4N 薄膜の熱電能を支配していることがわかった⁶²⁾.

3 つのサンプルに共通して特筆すべきは, 異常ネルンスト項と異常ホール項の符号が逆になっている点にある. よって実効的な熱電能 S_{ANE} は, Eq. (9) で示されるように差し引かれた結果の値となり, 本来の熱電能を損していたことになる. 最近の研究において, Mn の一部を Ni で置換していくと, 異常ホール係数の符号が反転する現象が報告されているが⁶³⁾, 仮にこの MnNiN 系でも異常ネルンスト項の値が Mn_4N と同等であれば, 異常ホール効果との重ね合わせによって, 更に高い熱電能が観測されると期待される.

ここで第一原理計算で得られた, 化学量論組成比 Mn_4N における 0 K での異常ホール伝導率 (σ_{xy}) と 300 K での横熱電係数 (α_{xy}) をそれぞれ Fig. 13(a) と 13(b) に示す. 実験で作製される磁気構造が type-B (実線) であることは

Table 2 Magnetic, electric, and thermoelectric properties for the three Mn₄N films.

Samples (T_{sub})	Sample-I (400°C)	Sample-II (450°C)	Sample-III (500°C)
ρ_{xx} ($\mu\Omega$ cm)	240	190	230
ρ_{xy} ($\mu\Omega$ cm)	2.6	2.8	3.8
σ_{xy} (S/cm)	-50 -10 (4 K)	-80 -100 (4 K)	-78 -98 (4 K)
θ_{AHE} (%)	1.1	1.5	1.65
S_{SE} ($\mu\text{V}/\text{K}$)	-14	-9.7	-11.8
$S_{\text{AHE}} = S_{\text{SE}} \tan \theta_{\text{AHE}}$ ($\mu\text{V}/\text{K}$)	-0.15	-0.15	-0.19
α_{xx} [A/(m·K)]	-5.7	-5.1	-5.0
α_{xy} [A/(m·K)]	0.16	0.34	0.21
$\rho_{xx}\alpha_{xy}$ ($\mu\text{V}/\text{K}$)	0.38	0.65	0.49
$\rho_{xy}\alpha_{xx}$ ($\mu\text{V}/\text{K}$)	-0.15	-0.15	-0.19
S_{ANE} ($\mu\text{V}/\text{K}$)	0.23	0.50	0.30

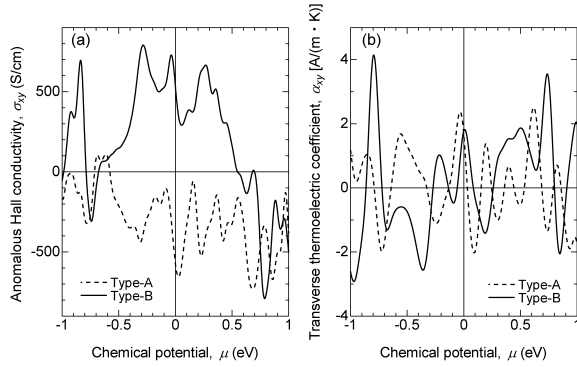


Fig. 13 Dependence of anomalous Hall conductivity (s_{xy}) (a) and transverse thermoelectric coefficient (a_{xy}) (b) on chemical potential (μ) for two different magnetic structures of Mn₄N: type-A and -B. [(a) and (b) reproduced from APL, 118, 092407 (2021) with permission from American Institute of Physics].

4.1節にて既述の通りであるが、比較のため type-A (破線)の結果も示した。まず σ_{xy} はフェルミ単位で約 500 S/cm (type-B) および -600 S/cm (type-A) の値になった。実験で得られた 4 K における sample-II (最も高い S_{ANE} が得られたサンプル) の -100 S/cm と比較して、符号、絶対値ともに type-B の計算値と整合性が異なるが、これは、実際の Mn₄N 薄膜の規則度が 100% でないことで負の値を持つ type-A が混在していると考えれば定性的に説明できるかもしれない。また、フェルミ単位近傍で鋭いピークになっていることから、規則度によるフェルミ単位のわずかな変動で σ_{xy} が大きく変化したことも原因として考えられる。一方、 α_{xy} は 1.7 A/m·K (type-B) および 2 A/m·K (type-A) となり、実験で得られた値と対比して符号は同じでも約 5 倍であった。これも σ_{xy} の場合と同様に規則度が 100% でないことで、実際のフェルミ単位が計算値と一致していないことが主要因と考えられる。Mn₄N の異常ホール効果に関する研究では実験が先行し、これまで第一原理計算との議論は行われてこなかった。本研究で明らかとし

たように、異常ネルンスト効果の熱電能を支配する σ_{xy} や α_{xy} は、フェルミ単位近傍で鋭いピークとなっているのが Mn₄N の特徴であると言ってよい。よって結晶構造の改善によっては更なる特性向上も期待できると考えられる。

Fig. 12(b) は種々の磁性膜における熱電能を飽和磁化に対してまとめたものである。 $M_s \approx 1$ T 程度の強磁性体に関する報告が大多数であるが、 M_s が微小な Mn₃Sn 反強磁性膜でも報告がなされている。フェリ磁性の Mn₄N は、どちらにも属さない物質として、マップ上の未踏領域を補填していくものと期待される。

4.3 Mn₄N による高効率磁化反転、トポロジカル現象への展望

デジタル社会が高度化するにつれ、大規模ストレージの需要は今後もますます拡大していく。そのため素子の動作電力を十分に削減しながら高集積化する技術が不可欠なのは、従来から続く課題である。低飽和磁化と PMA といった Mn₄N フェリ磁性膜の基本特性から一歩先を進めることで、どのように将来の課題に貢献できるか可能性を展望する。

最近の研究でノンコリニア磁気構造をもつ磁性層を小さな電流密度で反転や制御する実証実験が行われている。Hajiri らは Mn₃GaN/Pt 接合において安定なノンコリニア反強磁性である Mn₃GaN の磁化反転を 10⁵ A/cm² 台の電流密度で実現している⁷¹⁾。Takeuchi らは Mn₃Sn 薄膜のカイラル磁気構造を Pt 層のスピンホール効果で生成されるスピン流で回転制御できることを報告している⁷²⁾。これらは、外部磁場に対して安定で反転しにくい磁気構造であっても、電流で効率的に操作できることをデモンストレーションしたものである。

そこで我々はフェリ磁性 Mn₄N の磁気構造をコリニア型からノンコリニア型へと変化させ、面内書き込み電流による磁気ドメイン反転を試みた⁷³⁾。Fig. 14(a) は Mn₄N 薄膜の配向面を (111) 面としたときに得られる磁化曲線を示す。面内で等価でない [110] と [112] の 2 方向に対して測定したところ、いずれもよく一致するヒステリシスが得られた。面直 [111] 方向に測定したところ、面内と対比すれば若干ヒステリシスが明瞭に見えるが、異方性磁場に大きな差は認められなかった。この結果より、(001) 配向の Mn₄N 薄膜で得られていた面直方向への磁化容易軸は、(111) 面配向させた場合、面直の [111] 方向には存在しないことがわかった。これは Fig. 14(b) の極点図に示すように、(111) 面内で双晶構造を形成し、対称性が面内 6 回対称になったことで磁化容易軸をもつ結晶軸が増えたことに起因することがわかった。超常磁性との明確な区別は課題として残されているが、立方晶系の Mn₄N において安定なノンコリニア磁気構造が第一原理計算で示されている点と^{53),54)}、本実験で作製された Mn₄N の構造評価で立方対称性が確認された点を鑑みると、基底状態の磁気構

造としてノンコリニア型が有力と考えるのが妥当である。Fig. 14(c)は(111)配向 Mn_4N 薄膜を8端子ホールバー構造に微細加工した写真と、対応する面内結晶方位の関係を示す。面内の結晶軸に沿って0.5 sの書込みパルスDC電流(J_w)を流し、磁気ドメイン構造の変化をパルス間欠時間内で測定する異常ホール電圧信号として検出した。Fig. 14(d)は測定試行回数50回ごとに J_w の極性を反転させたときの異常ホール電圧をプロットしたものである。 J_w 極性反転の度ごとに急峻な反転が観測された。対照的に従来のPMAを示す(001)配向 Mn_4N 薄膜でも同様の実験を行ったところ、Fig. 14(e)と14(f)が示すように、急峻な反転は観測されなかった。これは電気的な反転制御の観点において、(111)配向 Mn_4N 薄膜の方が効率的であったことを示す結果である。同一のセットアップと測定方法によって得られた2つの結果を考察すると、電流制御に向いているのはPMAを示すコリニア型よりむしろ、ノンコリニア型などの磁気構造であると考えられ、この結果は、本節の冒頭で述べた Mn_3GaN や Mn_3Sn 反強磁性体の結果と定性的に一致している。

ノンコリニア型 Mn_4N 薄膜の反転実験において、応用上重要なもう一つの現象は、 Mn_4N 単一層にて実証された点にある。単一磁性膜における電気的磁化反転は、ほかにGodinho⁷⁴⁾やWadley⁷⁵⁾が反強磁性体で、Seki⁷⁶⁾やTang⁷⁷⁾が強磁性体で報告し、それぞれの原理も提案されている。 Mn_4N 単一膜における原理の理解は未だ完全ではないが、シンプルな構造の極限である単一構造での実用特性導出にこそ重要な意味があるといえる。例えば、大規模ストレージ概念の一つとして期待されるスキルミオン格子を用いた量子メモリ素子では、当然ながらMTJなどの現行デバイスが不要となり、高集積化に大きなメリットをもたらすであろう。 Mn_4N 薄膜におけるスキルミオンに関しては、磁気力顕微鏡(MFM)による観察⁷⁸⁾と理論計算によるトポロジカル状態⁷⁹⁾の予測にてその生成が報告されている。またFig. 15で示すように、スピンのトポロジカル状態を裏付けるトポロジカルホール効果(THE)が、実際の(111)配向 Mn_4N 薄膜で室温300 Kにて観測された⁸⁾。よって従来の Mn_4N が有する基本材料特性：低飽和磁化・PMAの範疇を超えて、新しいノンコリニア型フェリ磁性あるいは、新しいトポロジカル相物質として Mn_4N 薄膜への期待は大きい。現在では、窒素からホウ素・炭素へと裾野を広げ、第1節「はじめに」で述べたコンセプトに沿って軽元素操作による連続特性制御を追求しているが、今回は紙面の関係で割愛した。将来的に莫大な市場規模が想定される大規模(量子)ストレージ技術にとって、本トピックで首題とした逆ペロブスカイト型軽元素含有遷移金属系が不可欠な実用材料候補になれば幸いである。

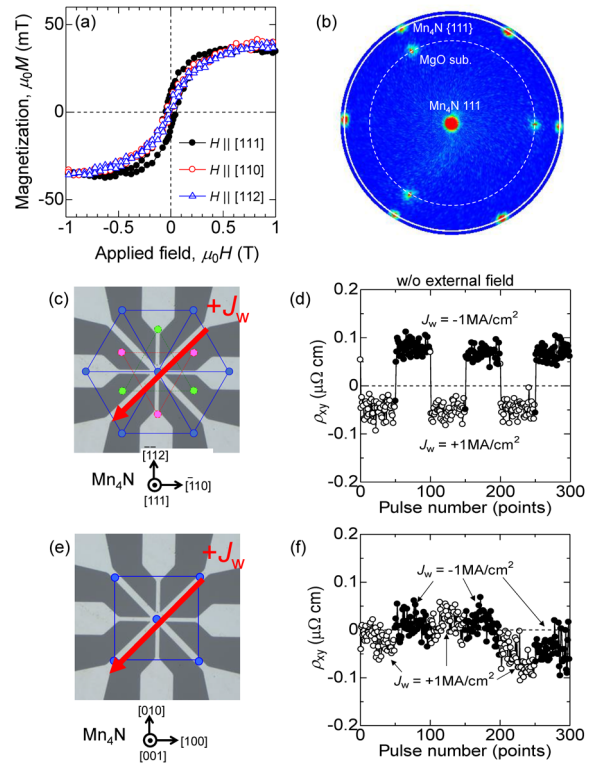


Fig. 14 (a) Magnetization hysteresis loops measured for three directions, namely, perpendicular to film plane [111] and in-plane [110] and [112], for 23-nm-thick Mn_4N single layer deposited on (111)-oriented MgO substrate. (b) XRD pole figure of Mn_4N (111). (c, d) Photograph of 8-terminal Hall-bar device (c) and anomalous Hall resistivity (ρ_{xy}) measured at interval of writing current pulses (J_w) (d) for (111)-oriented Mn_4N single layer with non-collinear magnetic structure. (e, f) same as (c, d), but data for (100)-oriented Mn_4N single layer with collinear magnetic structure⁷³⁾.

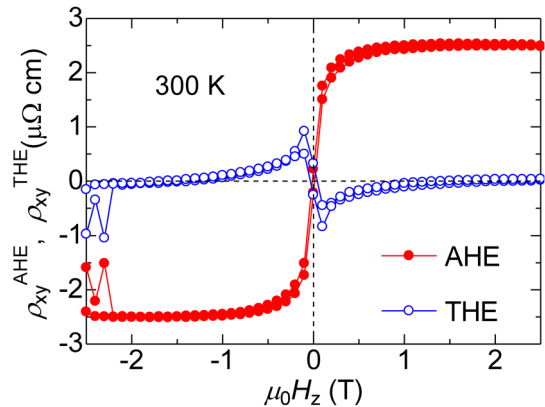


Fig. 15 Anomalous Hall resistivity (ρ_{xy}^{AHE}) and topological Hall resistivity (ρ_{xy}^{THE}) for (111)-oriented 23-nm-thick Mn_4N single layer measured at 300 K.

5. まとめ

反応性スパッタリング法で作製する逆ペロブスカイト構造の軽元素含有遷移金属薄膜 (A_3BX : A, B = 遷移金属,

X = B, C, N) の微細組織や構造制御を通して軽元素の規則化促進を追求し、その代表格である Fe_4N (A = B = Fe, X = N) と Mn_4N (A = B = Mn, X = N) を中心とした応用研究事例を紹介した。それを踏まえて、次世代スピントロニクス実用材料としての位置づけや展望に関して述べた。

Fe_4N は窒素 2p と鉄 4s, 4p との強い軌道混成の結果、フェルミ準位において 3d 軌道の down spin 状態が支配的となり、スピン分極率が負となる特徴を有した。スピントロニクスでは最も応用に近い TMR 効果の逆特性を $\text{Fe}_4\text{N}/\text{MgO}/\text{CoFeB}$ -MTJ で導出し、その値は室温で -75% 、4 K で -105% であった。同じ MTJ にて電流誘起磁化反転を試みたところ、スピン注入で好まれる磁化配列の方向が従来の $\text{CoFeB}/\text{MgO}/\text{CoFeB}$ -MTJ と逆になるインバース電流誘起磁化反転現象を導出し、その原理として Fe_4N に作用する field-like トルクが有望であることを議論した。これら逆特性の導出は、1つの外部磁場や印加電流の入力に対し、出力/応答が2種類に拡張されることにつながるため、新機能開拓に貢献できる。実際に発案・デモンストレーションした 4logic IC はその一例であった。また応用研究以外にも、磁気緩和定数の結晶方位依存性やスピンポンピングによるスピン流生成などを実証した。

Mn_4N はフェリ磁性特有の低飽和磁化 (~ 100 mT) と比較的高い垂直磁気異方性 (~ 0.1 MJ/m³) を有する。これまで未解明であった垂直磁気異方性の起源を第二次摂動解析により議論し、既知のスピン保存過程以外に、スピン反転過程からの寄与が無視できないことがわかった。異常ネルンスト効果による比較的高い熱電能が観測されたが、異常ホール効果を加味した解析の結果、両者逆符号の関係により出力が相殺されていることがわかった。異常ネルンスト項を維持しながら、異常ホール項の符号を逆にできれば更なる出力増大が期待されることを議論した。新しくノンコリニア型の磁気構造をもつ Mn_4N 薄膜を開発し、電流誘起磁化反転を試したところ、書込み電流方向に応じたホール電圧の急峻な変化を単一層にて観測した。また同材料系にてスキルミオンやトポロジカルホール効果が観測され始めており、新しい形態の大規模ストレージ応用が期待される。

謝辞 本成果は多くの研究者からの多大な協力によって得られたものである。旧所属での記載も含めて東北大学須永和晋氏、駒崎洋亮氏、高橋宏和氏、鹿原和樹氏、角田匡清氏、大兼幹彦氏、佐久間昭正氏、高橋研氏には薄膜作製、特性評価、研究方針着想の面で支援頂いた。物質・材料研究機構 鈴木一平氏、Nagalingam Rajamanickam 氏、高橋有紀子氏、増田啓介氏、三浦良雄氏、小塚祐介氏、桜庭裕弥氏、埋橋淳氏、大久保忠勝氏、三谷誠司氏には微細構造解析、理論計算の面で支援頂いた。静岡大学古門聡士氏、福島高専 小田洋平氏には伝導理論解釈で支

援頂いた。本研究の一部は JSPS 科研費 (No. 22810021; 24710154; 26249037; 19K21954; 19K04499)、東北大学金属材料研究所共同利用研究、同 電気通信研究所共同プロジェクト研究のもとで行われた。心より感謝申し上げます。

References

- 1) M. Mekata and T. Hideo: *Materia*, **4**, 379 (1965).
- 2) M. Takahashi and H. Shoji: *J. Magn. Magn. Mater.*, **208**, 145 (2000).
- 3) K. Sunaga, S. Kadowaki, M. Tsunoda, and M. Takahashi: *Phys. Stat. Sol. (b)*, **241**, 1701 (2004).
- 4) H. Sepehri-Amin, Y. Tamazawa, M. Kambayashi, G. Saito, Y. K. Takahashi, D. Ogawa, T. Ohkubo, S. Hirose, M. Doi, T. Shima, and K. Hono: *Acta Mater.*, **194**, 337 (2020).
- 5) S. Isogami, K. Masuda, and Y. Miura: *Phys. Rev. Mater.*, **4**, 014406 (2020).
- 6) K. M. Ching, W. D. Chang, T. S. Chin, J. G. Duh, and H. C. Ku: *J. Appl. Phys.*, **76**, 6582 (1994).
- 7) T. Hirose, T. Komori, T. Gushi, A. Anzai, K. Toko, and T. Suemasu: *AIP Adv.*, **10**, 025117 (2020).
- 8) I. Suzuki, J. Uzuhashi, T. Ohkubo, and S. Isogami: *Mater. Res. Exp.*, **6**, 106446 (2019).
- 9) S. Yuasa, T. Nagahama, A. Fukushima, Y. Suzuki, and K. Ando: *Nat. Mater.*, **3**, 868 (2004).
- 10) S. S. Parkin, C. Kaiser, A. Panchula, P. M. Rice, B. Hughes, M. Samant, and S.-H. Yang: *Nat. Mater.*, **3**, 862 (2004).
- 11) K. Tsunekawa, D. D. Djayaprawira, M. Nagai, H. Maehara, S. Yamagata, N. Watanabe, S. Yuasa, Y. Suzuki, and K. Ando: *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 072503 (2005).
- 12) Y. Nagamine, H. Maehara, K. Tsunekawa, D. D. Djayaprawira, N. Watanabe, S. Yuasa, and K. Ando: *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 162507 (2006).
- 13) S. Isogami, M. Tsunoda, K. Komagaki, K. Sunaga, Y. Uehara, M. Sato, T. Miyajima, and M. Takahashi: *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 192109 (2008).
- 14) S. Tsunegi, Y. Sakuraba, M. Oogane, K. Takanashi, and Y. Ando: *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 112506 (2008).
- 15) T. Iwase, Y. Sakuraba, S. Bosu, K. Saito, S. Mitani, and K. Takanashi: *Appl. Phys. Exp.*, **2**, 063003 (2009).
- 16) J. M. De Teresa, A. Barthélemy, A. Fert, J. P. Contour, R. Lyonnet, F. Montaigne, P. Seneor, and A. Vaurès: *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 4288 (1999).
- 17) C. Tiusan, M. Sicot, M. Hehn, C. Belouard, S. Andrieu, F. Montaigne, and A. Schuhl: *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 062512 (2006).
- 18) C. Kaiser and S. S. P. Parkin: *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 112511 (2006).
- 19) S. Yasui, S. Honda, J. Okabayashi, T. Yanase, T. Shimada, and T. Nagahama: *Phys. Rev. Appl.*, **15**, 034042 (2021).
- 20) S. Kokado, N. Fujima, K. Harigaya, H. Shimizu, and A. Sakuma: *Phys. Rev. B*, **73**, 172410 (2006).
- 21) S. X. Huang, T. Y. Chen, and C. L. Chien: *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 242509 (2008).
- 22) K. Sunaga, M. Tsunoda, K. Komagaki, Y. Uehara, and M. Takahashi: *J. Appl. Phys.*, **102**, 013917 (2007).
- 23) Y. Komasaki, M. Tsunoda, S. Isogami, and M. Takahashi: *J. Appl. Phys.*, **105**, 07C928 (2009).
- 24) Y. Komasaki, M. Tsunoda, S. Isogami, C. C. Chen, and M. Takahashi: *J. Magn. Soc. Jpn.*, **34**, 524 (2010).
- 25) J. C. Slonczewski: *J. Magn. Magn. Mater.*, 159 (1996).

- 26) J. A. Katine, F. J. Albert, R. A. Buhrman, E. B. Myers, and D. C. Ralph: *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 3149 (2000).
- 27) H. Kubota, A. Fukushima, Y. Ootani, S. Yuasa, K. Ando, H. Maehara, K. Tsunekawa, D. D. Djayaprawira, N. Watanabe, and Y. Suzuki: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44**, L1237 (2005).
- 28) Y. Huai, F. Albert, P. Nguyen, M. Pakala, and T. Valet: *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 3118 (2004).
- 29) G. D. Fuchs, N. C. Emley, I. N. Krivorotov, P. M. Braganca, E. M. Ryan, S. I. Kiselev, J. C. Sankey, D. C. Ralph, R. A. Buhrman, and J. A. Katine: *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 1205 (2004).
- 30) J. Hayakawa, S. Ikeda, Y. M. Lee, R. Sasaki, T. Meguro, F. Matsukura, H. Takahashi, and H. Ohno: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44**, L1267 (2005).
- 31) S. Isogami, M. Tsunoda, Y. Komasaki, A. Sakuma, and M. Takahashi: *Appl. Phys. Exp.*, **3**, 103002 (2010).
- 32) S. Isogami: *J. Magn. Magn. Mater.*, **501**, 166400 (2020).
- 33) Y. C. Lau and M. Hayashi: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **56**, 0802B5 (2017).
- 34) S. Isogami and T. Owada: *IEEEJ Trans.*, **9**(s1), S73 (2014).
- 35) S. Isogami: *Electrical Rev.*, **100**, 75 (2015).
- 36) S. Isogami, M. Tsunoda, M. Oogane, A. Sakuma, and M. Takahashi: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **52**, 073001 (2013).
- 37) S. Isogami, M. Tsunoda, M. Oogane, A. Sakuma, and M. Takahashi: *J. Magn. Soc. Jpn.*, **38**, 162 (2014).
- 38) S. Isogami, M. Tsunoda, M. Oogane, A. Sakuma, and M. Takahashi: *Appl. Phys. Exp.*, **6**, 063004 (2013).
- 39) S. Isogami and M. Tsunoda: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **55**, 043001 (2016).
- 40) H. Li, G. Wang, D. Li, P. Hu, W. Zhou, X. Ma, S. Dang, S. Kang, T. Dai, F. Yu, X. Zhou, S. Wu, and S. Li: *Appl. Phys. Lett.*, **114**, 092402 (2019).
- 41) H. Li, G. Wang, D. Li, P. Hu, W. Zhou, S. Dang, X. Ma, T. Dai, S. Kang, F. Yu, X. Zhou, S. Wu, and S. Li: *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11**, 16965 (2019).
- 42) S. Isogami, K. Takanashi, and M. Mizuguchi: *Appl. Phys. Exp.*, **10**, 073005 (2017).
- 43) L. Yin, X. Wang, and W. Mi: *Appl. Phys. Lett.*, **111**, 032404 (2017).
- 44) Z. Lai, Z. Li, X. Liu, L. Bai, Y. Tian, and W. Mi: *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **51**, 245001 (2018).
- 45) X. Li, H. Li, M. Jamali, and J. P. Wang: *AIP Adv.*, **7**, 125303 (2017).
- 46) S. Nakagawa and M. Naoe: *J. Appl. Phys.*, **75**, 6568 (1994).
- 47) W. J. Takei, G. Shirane, and B. C. Frazer: *Phys. Rev.*, **119**, 122 (1960).
- 48) W. J. Takei, R. R. Heikes, and G. Shirane: *Phys. Rev.*, **125**, 1893 (1962).
- 49) Y. Yasutomi, K. Ito, T. Sanai, K. Toko, and T. Suemasu: *J. Appl. Phys.*, **115**, 17A935 (2014).
- 50) K. Kabara and M. Tsunoda: *J. Appl. Phys.*, **117**, 17B512 (2015).
- 51) S. Dhar, O. Brandt, and K. H. Ploog: *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 112504 (2005).
- 52) Z. Zhang, Y. Cho, J. Singhal, X. Li, P. Dang, H. Lee, J. Casamento, Y. Tang, H. G. Xing, and D. Jena: *AIP Adv.*, **10**, 015238 (2020).
- 53) M. Uhl, S. F. Matar, and P. Mohn: *Phys. Rev. B*, **55**, 2995 (1997).
- 54) D. Fruchart, D. Givord, P. Convert, P. Heritier, and J. P. Senateur: *J. Phys. F: Metal Phys.*, **9**, 2431 (1979).
- 55) C. Li, Y. Yang, L. Lv, H. Huang, Z. Wang, and S. Yang: *J. All. Comp.*, **457**, 57 (2008).
- 56) S. Mizukami, T. Kubota, F. Wu, X. Zhang, T. Miyazaki, H. Naganuma, M. Oogane, A. Sakuma, and Y. Ando: *Phys. Rev. B*, **85**, 014416 (2012).
- 57) P. Bruno: *Phys. Rev. B*, **39**, 865(R) (1989).
- 58) G. V. D. Laan: *J. Phys.: Condens. Matter.*, **10**, 3239 (1998).
- 59) G. Autès, C. Barreateau, D. Spanjaard, and M. C. Desjonquères: *J. Phys.: Condens. Matter.*, **18**, 6785 (2006).
- 60) Y. Miura, S. Ozaki, Y. Kuwahara, M. Tsujikawa, K. Abe, and M. Shirai: *J. Phys.: Condens. Matter.*, **25**, 106005 (2013).
- 61) W. Zhou and Y. Sakuraba: *Appl. Phys. Exp.*, **13**, 043001 (2020).
- 62) S. Isogami, K. Masuda, Y. Miura, N. Rajamanickam, and Y. Sakuraba: *Appl. Phys. Lett.*, **118**, 092407 (2021).
- 63) T. Komori, T. Gushi, A. Anzai, L. Vila, J. P. Attane, S. Pizzini, J. Vogel, S. Isogami, K. Toko, and T. Suemasu: *J. Appl. Phys.*, **125**, 213902 (2019).
- 64) A. Sakai, S. Minami, T. Koretsune, T. Chen, T. Higo, Y. Wang, T. Nomoto, M. Hirayama, S. Miwa, D. N. Hamane, F. Ishii, R. Arita, and S. Nakatsuji: *Nature*, **581**, 53 (2020).
- 65) A. Sakai, Y. P. Mizuta, A. A. Nugroho, R. Sihombing, T. Koretsune, M. Suzuki, N. Takemori, R. Ishii, D. N. Hamane, R. Arita, P. Goswami, and S. Nakatsuji: *Nat. Phys.*, **14**, 1119 (2018).
- 66) Y. Sakuraba, K. Hyodo, A. Sakuma, and S. Mitani: *Phys. Rev. B*, **101**, 134407 (2020).
- 67) M. Ikhlas, T. Tomita, T. Koretsune, M. Suzuki, D. N. Hamane, R. Arita, Y. Otani, and S. Nakatsuji: *Nat. Phys.*, **13**, 1085 (2017).
- 68) H. Nakayama, K. Masuda, J. Wang, A. Miura, K. Uchida, M. Murata, and Y. Sakuraba: *Phys. Rev. Mater.*, **3**, 114412 (2019).
- 69) K. Hasegawa, M. Mizuguchi, Y. Sakuraba, T. Kamada, T. Kojima, T. Kubota, S. Mizukami, T. Miyazaki, and K. Takanashi: *Appl. Phys. Lett.*, **106**, 252405 (2015).
- 70) A. Miura, K. Masuda, T. Hirai, R. Iguchi, T. Seki, Y. Miura, H. Tsuchiura, K. Takanashi, and K. Uchida: *Appl. Phys. Lett.*, **117**, 082408 (2020).
- 71) T. Hajiri, S. Ishino, K. Matsuura, and H. Asano: *Appl. Phys. Lett.*, **115**, 052403 (2019).
- 72) Y. Takeuchi, Y. Yamane, J. Y. Yoon, R. Itoh, B. Jinnai, S. Kanai, J. Ieda, S. Fukami, and H. Ohno: *Nat. Mater.*, **20**, 1364 (2021).
- 73) S. Isogami, N. Rajamanickam, Y. Kozuka, and Y. K. Takanashi: *AIP Adv.*, **11**, 105314 (2021).
- 74) J. Godinho, H. Reichlová, D. Kriegner, V. Novák, K. Olejník, Z. Kašpar, Z. Šobáň, P. Wadley, R. P. Champion, R. M. Otxoa, P. E. Roy, J. Železný, T. Jungwirth, and J. Wunderlich: *Nat. Com.*, **9**, 4686 (2018).
- 75) P. Wadley, B. Howells, J. Železný, C. Andrews, V. Hills, R. P. Champion, V. Novák, K. Olejník, F. Maccherozzi, S. S. Dhesi, S. Y. Martin, T. Wagner, J. Wunderlich, F. Freimuth, Y. Mokrousov, J. Kuneš, J. S. Chauhan, M. J. Grzybowski, A. W. Rushforth, K. W. Edmonds, B. L. Gallagher, and T. Jungwirth: *Science*, **351**, 587 (2019).
- 76) T. Seki, Y. C. Lau, S. Iihama, and K. Takanashi: *Phys. Rev. B*, **104**, 094430 (2021).
- 77) M. Tang, K. Shen, S. Xu, H. Yang, S. Hu, W. Lü, C. Li, M. Li, Z. Yuan, S. J. Pennycook, K. Xia, A. Manchon, S. Zhou, and X. Qiu: *Adv. Mater.*, **32**, 2002607 (2020).
- 78) C. Ma, T. Hartnett, W. Zhou, P. Balachandran, and S. Poon: *Appl. Phys. Lett.*, **119**, 192406 (2021).
- 79) T. Bayarara, C. Xu, and L. Bellaiche: *Phys. Rev. Lett.*, **127**,

217204 (2021).

- 80) S. Isogami, M. Ohtake, and Y. K. Takahashi: *J. Appl. Phys.* 131, 073904 (2022). (2021).

(2022年1月5日受理)

磯上慎二 いそがみ しんじ

2007年 東北大学大学院工学研究科電子工学専攻, 同年 東北大学大学院工学系研究科 産学官連携ポスドク, 2010年 福島工業高等専門学校 一般教科(物理科)准教授, 2017年 物質・材料研究機構 磁性・スピントロニクス材料研究拠点主任研究員, 現在に至る

博士(工学)