

ニッポン放送賞

反強磁性体中の転位を用いた
原子スケール永久磁石の開発

東京大学 工学系研究科 マテリアル工学専攻
博士課程2年

杉山 一生

1. 緒言

コンピュータ、携帯電話を始めとする端末の基幹部品である半導体デバイスは、高速化や省電力化などの社会的要請に対応するため、急速に微細化が進められてきた。しかしながら、今後さらなる微細化が進むと、デバイス動作に必要なだけの十分に大きく安定した機能を発現できない可能性がある。例えば、次世代の磁気記録デバイスには、微細な磁石が必要とされている。通常の磁石は、図1(a)に示すように原子が周期的に配列した結晶からなっており、それぞれの原子における磁石としての性質は、他の原子におけるそれと強い相関を持っている。これにより、結晶全体として安定した磁石としての性質を示している。このような磁石の微細化が進むと、原子における磁石としての性質は次第に周囲の原子による「支え」を失い、ついに原子1つに至ると、磁石の向きは反転しやすく不安定となる。実際に、実験室レベルでは既に単原子磁石が開発されており [1]、超高密度磁気記録メモリなどへの応用が期待されているが、単原子磁石は上述の不安定性により、極低温においてさえ記録した情報を10分程度しか保持できない [2] ことが大きな課題となっている。このような状況の下、磁石の微細化を進めながらも安定して大きな物性を発現させるという、相反する2つの目標を同時に達成することが強く求められている。

原子レベルの微細さを維持しながら、大きくかつ安定した物性を発現させるための最も単純な方法として、奥行き方向のスペースを利用する方法が考えられる。即ち、原子レベルの微細な構造に1次元の長さを持たせることで、平面的な局所性と安定した物性を共存させることができると考えられる。更に、1次元の構造を、その構造と相関を持ちうる材料中に埋め込むことで、周囲との電子相関を利用した新規物性の付与につながることも期待される。このような条件を満たす構造として、結晶中の1次元の格子欠陥である転位が考えられる。

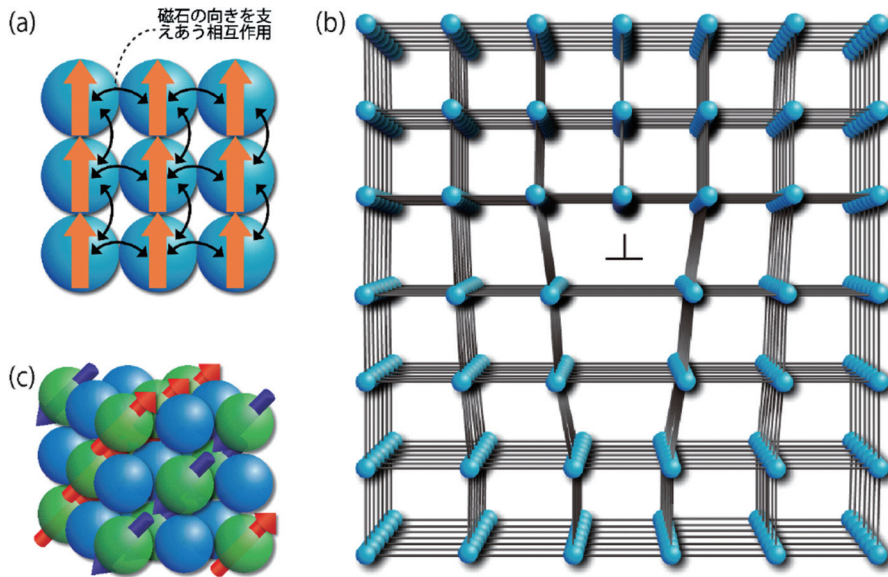


図1 (a)強磁性的な相互作用の模式図。(b)刃状転位の模式図。⊥の位置に転位コアがある。(c)反強磁性体の模式図。緑の球がNi原子、青の球がO原子を表す。

転位とは図1(b)に示すように結晶中に存在する、周期的な結晶構造が1次元的に乱れた欠陥である。この構造の乱れによって、転位のコア近傍では周辺領域とは異なる物性を示すことが知られている [3-5]。従来は、このように局所的に周囲と異なる物性を示すことは、材料全体の電気磁気物性を阻害する要因であるとして、材料やデバイスから排除するための努力がなされてきた [6,7]。本研究では、このような「欠陥」を意図的に導入し、原子レベルの局所的な領域においてデバイス応用可能な物性を発現させ、「機能性欠陥」を作製することを目標とした。特に上述のような課題がある磁性を対象とし、磁性を持たない材料中に転位を導入することで、局所的に磁石としての性質である強磁性を発現させることに挑戦した。

母材となる非磁性体には酸化ニッケルを選択した。酸化ニッケルは、NiO の組成で表わされる代表的な反強磁性材料 (図1(c)) であるが、NiO は Ni 欠損を生じやすい p 型の半導体であり、Ni が欠損し $Ni_{1-x}O$ の組成を取ることで強磁性を示すことが知られている [8]。一般に転位においてはバルク領域と組成が異なることから、転位に沿って Ni 欠損が形成されることで、転位において局所的に強磁性を示す可能性がある。また、反強磁性体は内部に強い磁気的な相関を有することから、強磁性転位を導入することにより、磁気的な相関を生かした特異な物性の付与も期待される。

2. 実験方法

NiO に高密度の転位を導入する手法として、格子定数が異なる基板上に NiO 薄膜を製膜する手法を用いた。基板には NiO と格子ミスマッチが7.3%の $SrTiO_3$ を用いることで、図2(a)に示すように、格子ミスマッチを緩和するために NiO 薄膜中に転位が自発的に導入されると考えられる。薄膜は、NiO のターゲットに強力なレーザーを照射し、ターゲット物質をプラズマ状態にして飛散させ、対面に設置した基板上に堆積させることで製膜を行うパルスレーザー堆積(PLD)法(図2(b))を用いて製膜した。この手法は強力なレーザーによってターゲットのレーザー照射領域を瞬間的に超高温まで加熱するため、融点が高い酸化物の製膜に適している。製膜後に大気中1100℃で熱処理を行うことにより、製膜中に導入される点欠陥を補償した [9]。NiO 薄膜の内部構造及び転位の構造は、透過型電子顕微鏡 (TEM) 及び走査透過型電子顕微鏡 (STEM) を用いて解析した。転位における磁性は非常に微弱であり、導入される転位密度を考慮すると一般的に用いられる磁化測定装置では磁気物性を測定できな

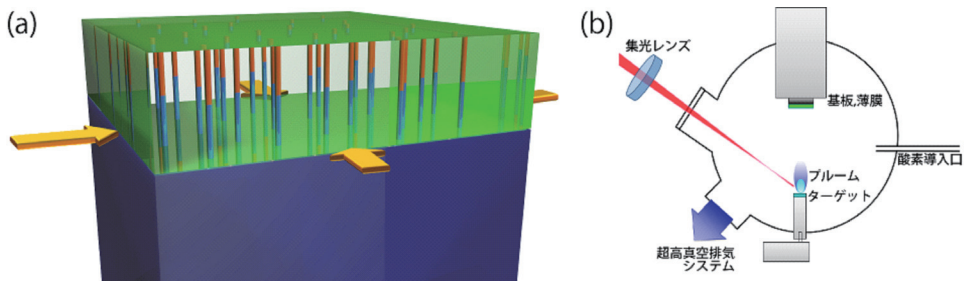


図2 (a) $SrTiO_3$ 基板上に成膜した NiO 単結晶薄膜の模式図。緑色の領域が NiO、青色の領域が $SrTiO_3$ を表す。矢印は格子ミスマッチによる歪みを表し、NiO 薄膜中の赤と青の線は強磁性を有する転位を示している。(b) PLD 法による薄膜製膜チャンバーの模式図。

いことが予想される。そこで、転位一本ごとの磁性を、磁気力顕微鏡 (MFM) を用いて測定した。MFM は原子間力顕微鏡 (AFM) の派生手法であり、先端の曲率半径が数十 nm のオーダーである細い針に磁性体をコーティングし、試料上を走査することで針にかかる磁気力を 10nm 程度の空間分解能で検出可能な手法である。更に、転位直上の局所領域で電子線エネルギー損失分光 (EELS) を用いて電子状態を解析し、密度汎関数法 (DFT) を用いた第一原理計算と組み合わせることで転位における磁性の起源を明らかにした。

3. SrTiO₃ 基板上的の NiO 薄膜中転位周辺における磁気分布の直接観察

NiO 薄膜の内部構造を、薄膜成長方向から観察した TEM 明視野像を図 3(a) に示す。基板と薄膜との格子ミスマッチを緩和する転位は薄膜成長方向に対して平行に導入されており、薄膜成長方向から観察した TEM 像中では黒い点として観察されている。NiO 薄膜中に導入された転位の密度を複数の TEM 像から見積もったところ、およそ $0.9 \times 10^{14}/\text{m}^2$ であり、高密度の転位を導入することに成功したといえる。次に、試料表面から漏れ出る磁場の分布を調べるため、MFM による観察を行った。MFM では、試料表面の凹凸形状 (高さ) 像と磁気力像との同時取得が可能である。図 3 (b) に AFM 高さ像、図 3 (c) に高さ像と同時取得した MFM 位相像を示す。AFM 高さ像中の明るい領域は表面が周辺と比べて高く、暗い領域は低いことを表している。AFM 高さ像中に観察されている黒い円形の領域は、製膜後の熱処理により形成された転位表面における窪みである。窪みの位置に転位があることは、AFM 高さ像中の窪みの密度と TEM 像中の転位密度が等しいことから確認される。この転位の位置に相当する領域で、MFM 位相像中に特異なコントラストが観察されている。NiO の転位が無い領域は反強磁性体であり、自発磁化を持たないことから、転位において観察されている特異なコントラストは転位における自発磁化の存在を示唆している。即ち、反強磁性体である NiO 中に導入された転位において、強磁性が発現している [10,11]。

4. NiO 薄膜中転位における特異な磁気特性

4.1 保磁力

材料全体としての保磁力やキュリー点など磁気物性の測定には、一般に超伝導量子干渉計

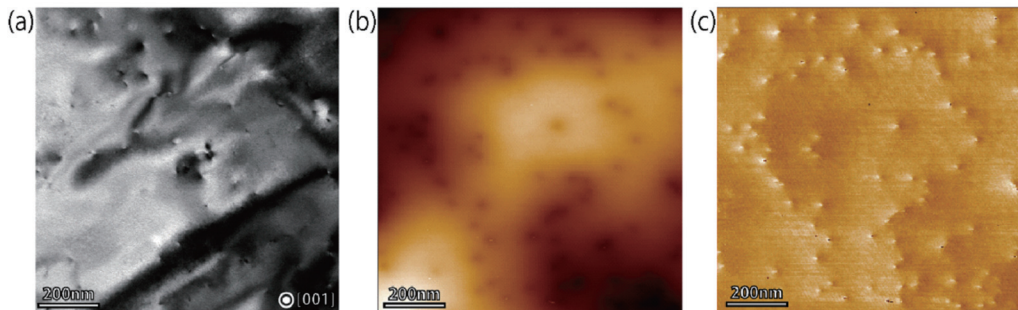


図 3 (a) NiO 薄膜を薄膜成長方向に平行な方向から観察した TEM 明視野像。(b) NiO 薄膜表面における AFM 高さ像。(c) AFM 高さ像 (b) と同時取得した MFM 位相像。

が用いられるが、本研究で対象とする磁性は発現領域が転位コアに限られるため、材料全体としてみるとごく限られた領域において強磁性が発現しているに過ぎない。このため、材料全体としての磁化は非常に小さく、超伝導量子干渉計の測定限界を下回る。そこで、3節で述べたように転位における強磁性の観察が可能なMFMを用いることとした。しかしながら、MFMには磁化などの磁気物性を定量的に測定することが難しいという欠点がある。本研究では、超伝導電磁石を併用した磁気特性の観察や高温におけるその場観察を行うことによりこの欠点を克服し、定量的な測定を行った。

保磁力は基本的な磁気特性の一つであり、磁石のN極とS極を反転させるために必要な外部磁場の大きさに相当する。即ち、自発磁化の向きを何らかの方法により測定することで、保磁力を測定することが出来る。ここでは、MFMを用いて磁化の向きを測定した。図4(c)に示すように、予め超伝導電磁石を用いて試料にのみ外部磁場を印加し、試料を超伝導電磁石から取り出した後、MFM観察を行った。MFM観察用の針は常に同じ向きに磁化しているため、MFM像のコントラストが反転する際の外部磁場がほぼ保磁力に一致する。

外部磁場を変更して行った一連の測定結果を図4に示す。各像は左側にAFM高さ像、右側に対応するMFM位相像を示している。まず、磁束密度-14Tの磁場を試料に印加した後、0磁場下でMFM位相像を取得したところ、図4(a)Aに示すように転位の位置で明るいコントラストが観察された。その後、印加磁場を反転して4Tを印加した後もBに示すように明るいコントラストが観察されたが、5T印加後にはCに示すようにコントラストが反転し、転位の位置で暗いコントラストが観察された。

一方で、14T印加後、-0.5Tを印加した後は図4(b)のEに示すように暗いコントラストが観察され、-0.6T印加後は反転して明るいコントラストが観察された。以上の観察結果をまとめて、図中緑の線で模式的なヒステリシス曲線を示している。ここで一方方向について得られた4Tを超える保磁力は、永久磁石の中でも特に硬質なネオ

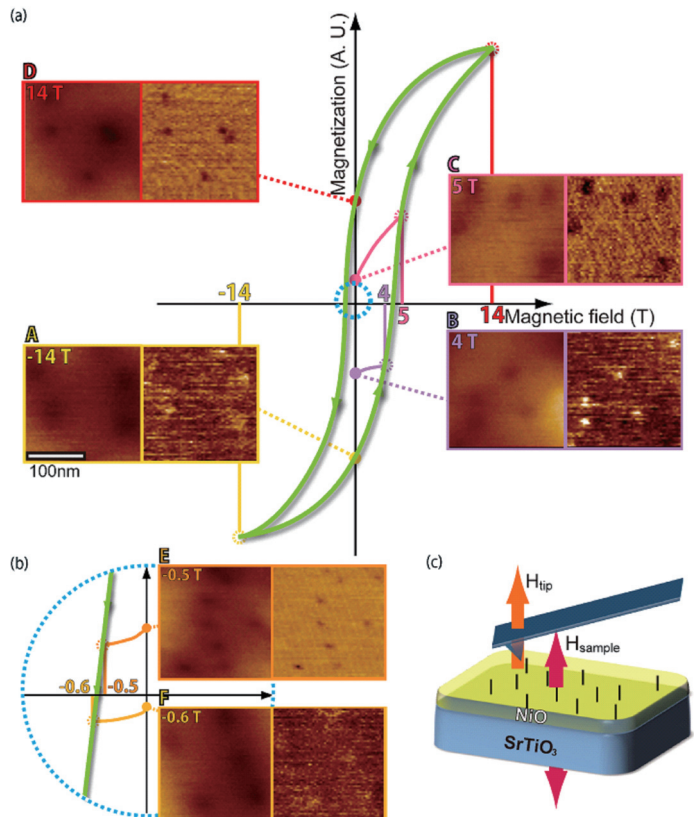


図4 (a) 各種磁場を試料に印加した後、0磁場下で測定したAFM高さ像(左)及びMFM位相像(右)。緑の線はヒステリシス曲線を模式的に描いたものである。(b) 図(a)中心部の青点線の丸部分を拡大して示した図。(c) 印加した磁場の模式図。カンチレバーへの印加磁場方向は固定し、試料への印加磁場を変更した。

ジム系磁石の保磁力が1T 前後であることと比較して非常に高いといえる。このように一方向について高い保磁力を示し、ヒステリシス曲線の中心が原点からずれる現象は、交換バイアスと呼ばれる現象と同様に説明できると考えられる。交換バイアスとは、反強磁性体の上に強磁性薄膜を成膜することで、両者の間で交換結合が生じ、強磁性層の磁化の向きが反強磁性体によって拘束される現象である。NiO 中の転位においてもバルク領域が反強磁性を示し、転位のみが強磁性を示しているため、この2相間の相関によって一方向に硬質な磁性が発現していると考えられる。

4.2 キュリー点

キュリー点は強磁性体試料の温度を上昇させた際、強磁性秩序が消失する温度のことである。本研究では、試料を加熱してその場 MFM 観察を行うことにより、キュリー点の測定を行った。針に施された磁性コーティングのキュリー点は823K であり、本測定に針のキュリー点による影響はない。予め試料に14T の磁場を印加して磁化を施した後、室温で観察を行ったところ、図5 に示すように転位の位置で MFM 位相像中に暗いコントラストが観察された。373K まで加熱を行っても同様に暗いコントラストが観察されている。513K まで加熱を行うと像質は悪化するが、やはり転位の位置で暗いコントラストが観察される。しかし、533K まで加熱を行い、513K での観察と全く同じ位置で観察を行うと MFM 位相像中のコントラストが消失した。このことから、513K と533K の間にキュリー点があると考えられる。このことを確認するため、試料を室温まで冷却した後再度 MFM 観察を行った結果、転位の位置で明るいコントラストが観察されており、533K 以下の温度で保磁力が外部擾乱以下にまで低下していたことが確認された。

ここで得られた、キュリー点が513K と533K の間にあるという結果は、NiO のネール点(反強磁性秩序が消失する温度)である525K とほぼ一致する。したがって、この結果も前項の保持力測定と同様に、転位における強磁性がバルクの反強磁性と強い相関を持っていることを示していると考えられる。

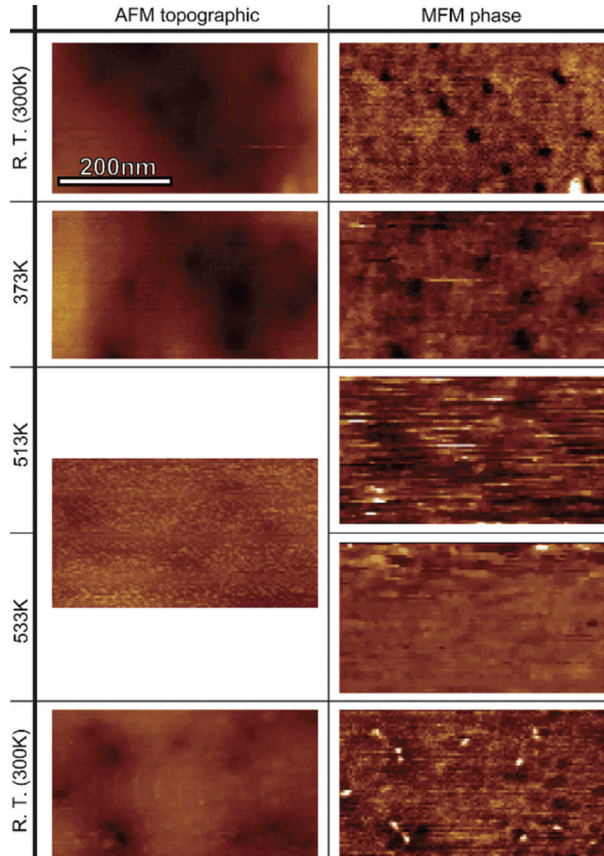


図5 高温その場測定を行った AFM 高さ像(左)及び MFM 位相像(右)。

5. NiO 薄膜中転位における強磁性発現のメカニズム

5.1 構造と組成の解析

NiO 薄膜中の転位における強磁性発現のメカニズムを明らかにするため、構造解析、電子分光及び理論計算を多角的に組み合わせてモデルの構築を行った。図6(a)に、球面収差補正装置を搭載した走査透過型電子顕微鏡(STEM)で観察した、転位コア付近の構造を示す。図は、NiO 薄膜を [001] 方向から観察した原子分解能高角環状暗視野(HAADF)-STEM 像に対応する。この手法は、サブ Å の細さに絞った電子線を試料上で走査し、高角度に散乱された電子線をドーナツ型の検出器で検出する手法であり、像中に観察されている輝点がNiとOが重なった原子カラムに相当する。像の中心部、↑で示した位置に転位コアが存在している。この像と通常の透過型電子顕微鏡で行った $g \cdot b$ 解析の結果から、転位のバーガスベクトルは $b = a/2 [110]$ と決定した。

電子状態及び組成の解析は電子線エネルギー損失分光(EELS)法により行った。EELSは試料を透過した際にエネルギーを失った電子線を、磁界プリズムによって分光する手法であり、透過型電子顕微鏡装置内において高い空間分解能で電子状態の解析ができるという特徴がある。図6(b)に転位コア及びバルク領域で取得したEELスペクトルをそれぞれ示す。ここに示した損失エネルギーの領域は、O-K端と呼ばれるエネルギー損失ピークの周辺であり、Oの1s軌道から2p軌道への電子遷移に必要なエネルギー及びその近傍に相当する。NiOはNi欠損を生じやすい材料であることが知られており、過去にNi欠損を生じるとEELSのO-K端直前にNi 3d軌道からO 2p軌道への電子遷移に相当するプレピークを生じると報告されている[12]ことから、この損失エネルギー領域に着目した。実際、転位コアで取得したEELスペクトルにおいてのみ矢印で示した位置にプレピークが観察されており、転位のコア領域においてのみNi欠損が生じていると考えられる。

5.2 理論計算

Ni欠損により強磁性が発現することを理論的に再現するため、第一原理計算を行った。第一原理計算は、電子が多数存在する現実的な材料系における電子状態をシュレディンガー方程式に立脚して数値的に解く手法である。本研究では密度汎関数法(DFT)にGGA+Uと呼ばれる近似法を用い、強い電子相関を導入した上で計算を実行している。

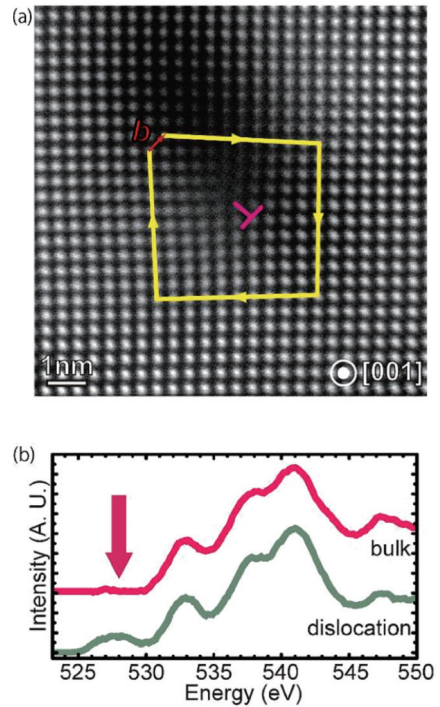


図6 (a) NiO 薄膜中転位コア周辺における原子分解能 HAADF-STEM 像。上の位置に転位コアがある。(b) 転位コア直上及びバルク領域における EEL スペクトル。転位コアにおいてのみ、矢印の位置にピークが観察されている。

第一原理計算を転位に適用するにあたり、図6(a)のHAADF-STEM像を元にスーパーセルを構築し、緩和後も図7(a)のように実験結果と同様の構造が保たれていることを確認した。まず、Ni空孔を導入していない状態で計算を行ったところ、図7(c)、(e)の状態密度が得られた。上下スピン(スピンは電子が持つ磁石としての性質)の状態密度がほぼ対称であり、バルク領域と同じ反強磁性が保たれていることがわかる。一方で、図7(a)の矢印で示した位置にある、上向きスピンのNiサイトに空孔を導入し、緩和を行った上で状態密度を求めたところ、図7(d)、(f)に示す結果が得られた。ここで、緑で示したバンドギャップに相当する位置付近で下向きスピンの状態密度が有限の値を持っており、上下スピンの状態密度のバランスが崩れている。以上の結果より、Ni空孔を導入することで強磁性を示すという機構が、理論計算によっても再現されることが確認された。

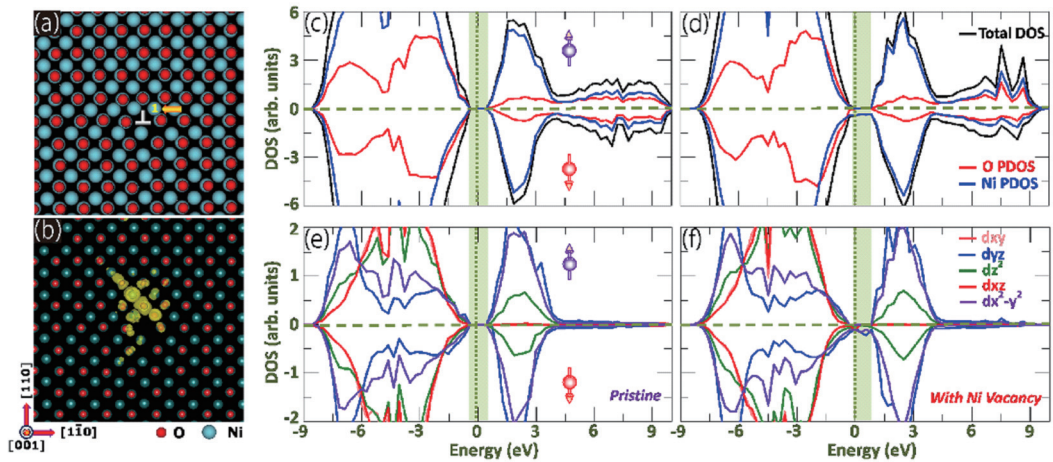


図7 (a) 緩和後の転位周辺における原子構造モデル。(b) 図(a)の矢印の位置に空孔を導入した場合の原子構造モデル及び波動関数の広がり。(c) 空孔を導入していない転位における全状態密度。(d) 空孔を導入した転位における全状態密度。(e) 空孔を導入していない転位における部分状態密度。(f) 空孔を導入した転位における部分状態密度。

5.3 強磁性転位のモデル

NiOがNi欠損を伴うと、強磁性を示すことが過去に報告されている[8]。これは、Ni空孔が一方のスピンを有するNiサイトにのみ選択的に導入されることで、上下スピンの数のバランスが崩れることに由来しており、NiO中転位における強磁性も同様に説明できると考えられる。これを模式的に表した図を図8(a)に示している。バルク領域においては、図8(c)のように、各原子カラムにおいて奥行き方向に向かって上向きスピンのNiサイトと下向きスピンのNiサイトが交互に並び、全体として磁化を持たない。これに対し、転位においては図8(b)に示すように、例えば下向きスピンのNiサイトにのみ選択的に空孔が導入されることで、上向きスピンの数が下向きスピンよりも多くなり、全体として自発磁化を生じる。

このモデルにより説明される転位における強磁性は、バルク領域における反強磁性的なスピン配列を崩していない。このため、転位における強磁性的なスピン配列とバルク領域における反強磁性的なスピン配列は境界なく接続されている。転位コアにおいてもバルクのスピン配列が保たれるため、反強磁性領域と強磁性領域との磁気的な相関が非常に強く、極端に

高い保磁力が実現されているものと考えられる。

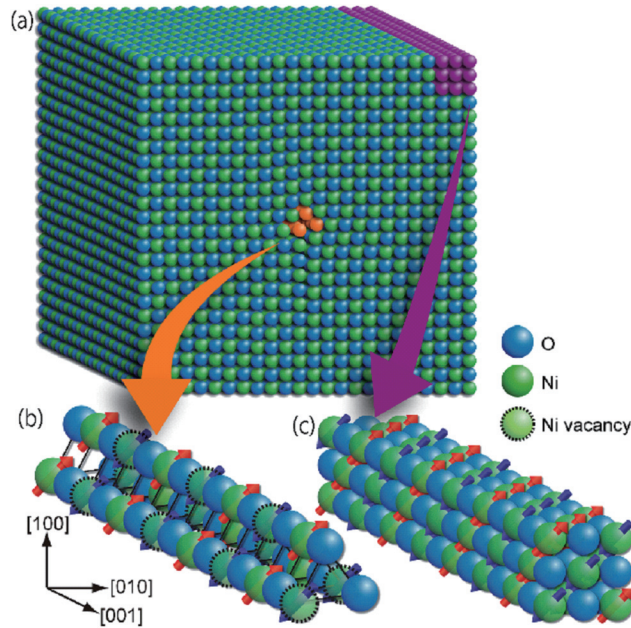


図8 (a) 転位コア周辺における原子構造の模式図。(b) 転位コアにおける原子構造の模式図。赤色矢印は上向きスピン、青色矢印は下向きスピンを表す。点線で描かれた緑色の球がNi空孔であり、下向きスピンのNiサイトにのみ導入された場合を描いている。(c) バルク領域における原子構造の模式図。

6. まとめと今後の展望

本研究では、反強磁性体であるNiO中に転位を導入することで、転位に局所的な強磁性を付与することに成功した。転位における強磁性は転位にそって、一方のスピンを有するNiサイトにのみ選択的に導入されたNi空孔によって発現しており、強磁性発現領域とバルクの反強磁性領域とが明確な界面無く接続されているために、強磁性相のスピン配列が反強磁性相による強い拘束を受け、室温で4T以上という非常に高い保磁力を示した。この成果は、原子レベルに微細でありながら、バルクと同等以上に安定した物性を持つ構造の作製が可能であることを示している。同等の物性は10nm厚の薄膜においても発現することを確認しており、奥行方向についても微細化が可能である。また、単に微細なだけではなく、結晶中の欠陥であることを生かし、バルクとの相関を用いた新奇的な物性を付与できる可能性を示しており、従来のナノテクノロジーの枠にとらわれない、全く新しいデバイスの創製をも実現し得る手法である。

更に、本研究成果は単独の転位における強磁性を観察することに成功した初めての例である。転位を始めとした線欠陥や点欠陥における強磁性は、一部の希薄磁性半導体における強磁性の起源として疑われてきた。これらの欠陥が強磁性の起源となり得ることは、幾つかの

間接的な証拠が示されてきたが、本研究は転位が強磁性の起源となりうる直接的な証拠を示したことになる。今後、スピントロニクス等の領域で応用が期待されている希薄磁性半導体に対して、より良い磁気物性を付与するための指針となると考えられる。

本研究成果を実際のデバイスへと応用するにあたっては、転位の位置の制御性や、物性の制御性など、未だ幾つかの課題がある。転位の位置については、転位間隔をサブ nm の精度で精密に制御して転位を配列させる手法が開発されている[13]。物性の制御には、様々な材料系における転位物性を明らかにすることが必要になると考えられるが、いずれの課題も今後の研究による解決が可能であり、将来的には転位における特異な物性を活かしたデバイスの創成も実現できるものと考えている。

謝 辞

本研究は、東京大学大学院 工学系研究科 総合研究機構の幾原雄一教授、柴田直哉准教授、東京大学大学院 新領域創成科学研究科 物質系専攻の山本剛久准教授(現 名古屋大学大学院 工学研究科 量子工学専攻 教授)のご指導のもと遂行されました。本研究の一部は、日本学術振興会、文部科学省の援助のもとに行われました。本研究の一部は、文部科学省の支援を受けた東京大学先端ナノ計測ハブ拠点において実施されました。また、本研究の一部は東京大学低温センター共同利用装置を使用して行いました。理論計算には東京大学物性研究所のスーパーコンピュータを使用しました。本論文をまとめるにあたり、ここに感謝の意を表します。

参考文献

- [1] P. Gambardella, S. Rusponi, M. Veronese, S.S. Dhesi, C. Grazioli, A. Dallmeyer, I. Cabria, R. Zeller, P.H. Dederichs, K. Kern, C. Carbone, H. Brune, *Science* **300** (2003) 1130-1133.
- [2] T. Miyamachi, T. Schuh, T. Märkl, C. Bresch, T. Balashov, A. Stöhr, C. Karlewski, S. André, M. Marthaler, M. Hoffmann, M. Geilhufe, S. Ostanin, W. Hergert, I. Mertig, G. Schön, A. Ernst, W. Wulfhekel, *Nature* **503** (2013) 242-246.
- [3] A. Nakamura, K. Matsunaga, J. Tohma, T. Yamamoto, Y. Ikuhara, *Nature Materials* **2** (2003) 453-456.
- [4] K. Szot, W. Speier, G. Bihlmayer, R. Waser, *Nature Materials* **5** (2006) 312-320.
- [5] Y. Ran, Y. Zhang, A. Vishwanath, *Nature Physics* **5** (2009) 298-303.
- [6] M.J. Hytch, J.L. Putaux, J.M. Penisson, *Nature* **423** (2003) 270-273.
- [7] J. Son, P. Moetaket, B. Jalan, O. Bierwagen, N.J. Wright, R. Engel-Herbert, S. Stemmer, *Nature Mater.* **6** (2010) 482-484.
- [8] Y. Shimomura, M. Kojima, S. Saito, *J. Phys. Soc. Jpn.* **11** (1956) 1136-1146.
- [9] U.S. Joshi, R. Takahashi, Y. Matsumoto, H. Koinuma, *Thin Solid Films* **486** (2005) 214-217.
- [10] I. Sugiyama, N. Shibata, Z. Wang, S. Kobayashi, T. Yamamoto, Y. Ikuhara, *Nature Nanotechnol.* **8** (2013) 266-270.

- [11] I. Sugiyama, S. Kobayashi, N. Shibata, Y. Ikuhara, T. Yamamoto, *AMTC Lett.* **3** (2012) 32-33.
- [12] Y. Koyama, T. Mizoguchi, H. Ikeno, I. Tanaka, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 10749-10755.
- [13] A. Nakamura, T. Mizoguchi, K. Matsunaga, T. Yamamoto, N. Shibata, Y. Ikuhara, *ACS Nano* **7** (2013) 6297-6302.