

スピントロニクスと材料

佐藤勝昭

国立研究開発法人 科学技術振興機構

(102-8666 東京都千代田区四番町 5-1 サイエンスプラザ)

1. スピントロニクスとは何か¹

電子のもつ2つの性質である電荷とスピンの両者を利用するエレクトロニクスの分野を「スピントロニクス」と呼ぶ。スピンと電子輸送を結びつける研究は1950年代から行われていた。強磁性体の異方性磁気抵抗効果、異常ホール効果、キュリー温度付近のスピン無秩序散乱などがその例である。しかし、当時の技術では、人工的に材料を作ってスピン依存輸送を制御するということはできなかった。スピンと電子輸送の相互作用を積極的に制御しようという試みは1960年代に始まった。さらにナノテクノロジーが進展して初めて、スピントロニクス研究が本格化した。以下、その歩みを振り返ってみる。

磁性半導体²

スピントロニクスの草分けは1960年代に始まった磁性半導体の研究である。スピネル系カルコゲナイド(CdCr_2Se_4 など)やユーロピウムカルコゲナイド系(EuS など)に代表される第1世代の磁性半導体は局在スピンと伝導電子スピンの相互作用による「負の磁気抵抗効果」や「光学吸収端の磁気赤色移行」が話題を集めたが、キュリー温度の低さと、試料作製の困難さから実用的なデバイスには繋がらなかった。その後、1980年代になると、第2世代の磁性半導体として $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ が注目Mnサイトに束縛された磁気ポーラロンのイメージが提案される。この物質は、光学吸収端付近に大きな磁気光学効果を示すため、光アイソレータ材料として研究された。さらに1990年代になり、 $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ 、 $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ などMn添加のIII-V族磁性半導体に関心を集め、磁性の電氣的制御など多くの興味深い基礎研究が行われた。強磁性の起源について遍歴電子が局在スピンをそろえて回るRKKY型の相互作用が提唱されたが、最近の研究では、不純物準位が関与したハーフメタルとしての解釈が主流になりつつある。キュリー温度の低さや、低温成長に起因する結晶性の悪さが実用を阻んでいる。2000年になり、 $\text{CdGeP}_2\text{:Mn}$ 、 $\text{ZnSiAs}_2\text{:Mn}$ 、 $\text{TiO}_2\text{:Co}$ 、 ZnCrTe などいくつかの室温強磁性半導体が見出されたが、基礎研究の段階にとどまっている。

スピンFET³

1990年代に、半導体ヘテロ構造界面における2次元電子ガスを用いたスピンFETが提案された。ここでは、強磁性金属電極からのスピン注入、ラシュバ効果を用いたスピン軌道相互作用のゲート電界制御などの新しい概念が持ち込まれた。各要素技術の基礎研究は進んだが、提案通りのスピンFETは実現していない。

GMR, TMRの登場

スピントロニクスのイノベーションは、1988年Fertら⁴、Grünbergら⁵の磁性金属/非磁性金属ハイブリッド構造における巨大磁気抵抗効果(GMR)によって開かれた。数年のうちにGMRは、IBMのグループ⁶によりスピンバルブとしてハードディスクの高密度化に貢献した。これにより、人類はコイルを用いずに効率よく磁気情報を電気信号に変換する手段を得たのである。

引き続き、Miyazakiらにより室温におけるトンネル磁気抵抗効果(TMR)が見出され⁷、新たな不揮発性メモリ素子MRAMを生むきっかけとなる。

さらに、TMR は、MgO をトンネル障壁に採用する Yuasa ら⁸および Parkin⁹らの研究によって大幅な改善が得られ大きく進展した。MgO バリア TMR 素子は HDD の磁気ヘッド用のセンサーのほとんどに使われている。

スピン移行トルク(STT)

これに次ぐ革新的展開は、スピン移行トルク(STT)を用いた磁化反転現象の理論的予言^{10,11}と実験的検証¹²によりもたらされた。スピンの角運動量を強磁性電極に受け渡す現象を直接利用する STT-MRAM は、磁界発生用の電流線が不要であるため、DRAM をしのぐ高密度集積も可能となり、ついにサンプル出荷にまで至った。ついに人類は、コイルなしに電気信号を磁気情報へ変換する道を手にしたのである。STT はさらにスピントルク発振子(STO)という超小型発振子や、スピントルクダイオード(STD)など、高周波スピントロニクス分野を切り開いた。純粋スピン流の輸送はエネルギー散逸を伴わないが、STT では電流を流すのでジュール熱の発生を免れない。電流の代わりに電圧を用いて磁気を制御する道もひらかれつつある。

スピン流¹³

これまで、スピンの流れは電荷の流れに付随するものであったが、電荷の流れを伴わない純粋のスピン流の存在が理論予測され、ここ 10 年ほどの間に実験的に検証された。純粋スピン流を用いれば、ジュール熱を伴わずに情報を伝送できるので、集積回路の高密度化・微細化による金属配線によるエネルギー散逸の問題を解決できるものと期待されている。

スピン流の発生と検出には、スピントルク効果、逆スピントルク効果の理論と実験的検証が大きく寄与した。さらには、熱スピン流によるスピントルク効果の発見、磁性絶縁体におけるスピン波の運ぶスピン流、さらには、スピン波とフォノンの相互作用、トポロジカル絶縁体など、スピントロニクスのベースとなる学理は大きく飛躍しつつある。

2. スピントロニクスの物理と材料

巨大磁気抵抗素子

Fert, Grünberg らが見出した巨大磁気抵抗効果(GMR)は、強磁性体極(F)/非磁性体(N)/強磁性体(F)の構造をもち、強磁性電極材料としては Fe、非磁性材料としては Cr が使われた。図は電流が面内を流れる CIP (current-in-plane)-GMR の原理である。F 層同士の磁化が平行なら多数スピン電子は散乱を受けず、少数スピン電子のみ散乱され低抵抗である。隣り合う F 層の磁化が反平行だと両スピンの電子とも散乱を受けるので高抵抗である。

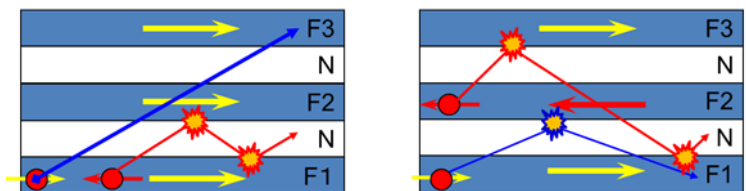


図 1 CIP-GMR の原理

その後、IBM で開発された GMR を用いたスピンバルブ素子は、図 2 のようにフリー層/非磁性層/ピン止め層からなっている。ピン止めのためには、反強磁性体との交換結合が使われた。

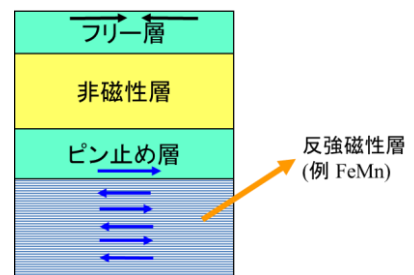


図 2 スピンバルブの仕組み

強磁性体としては、当初パーマロイ FeNi が使われ、その後、磁化の最も大きいとされる合金 CoFe が用いられる。非磁性体としては Cu が使われる。また、交換結合のための反強磁性層として Ru を強磁性体で挟んだ CoFe/Ru/CoFe という合成反強磁性構造(SAF)が使われる。

トンネル磁気抵抗素子

磁性と伝導の関係にさらなるブレークスルーをもたらしたのは、Miyazaki による 1995 年の磁気トンネル接合(MTJ)における室温でのトンネル磁気抵抗効果(TMR)の発見で、MR 比は 18%に及んだ。

TMR は図 3 に示すように強磁性体のバンド構造を使って説明される。フェルミ面における状態密度が上向きスピンと下向きスピンとで異なる。両電極のスピンの平行だと状態密度の大きな状態間の電子移動により低抵抗になる。一方、反平行では状態密度の大きな状態と小さな状態の間の移動のため高抵抗になる。

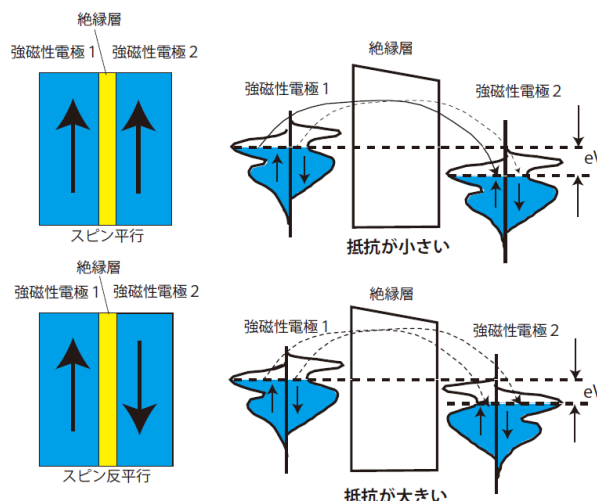


図 3 TMR の原理

MgO バリア TMR 素子

Miyazaki の素子は、トンネル障壁として Al を酸化して得られるアモルファス Al_2O_3 が使われた。2004 年、TMR は革命的なブレークスルーを迎える。Yuasa らはそれまで用いられてきた Al_2O_3 に代えて MgO 単結晶層をトンネル障壁に用いることで、200% におよぶ大きな TMR 比を実現した。その後も TMR は図 4 のように伸び続け、最近では 600% に達した。

Fe/MgO/Fe 構造において、1000%におよぶ TMR が理論的に予測され、これを受けて多くの研究機関が挑戦したが、成功しなかった。Yuasa らは、JST さきがけの研究者として Fe(001)/MgO(001)/Fe(001) のエピタキシャル成長に取り組み、トンネル層の乱れがほとんどない構造を得た。また、界面での Fe 酸化層も見られていない。結晶性のよい MgO の成膜技術の確立があって初めてブレークスルーが得られた。まさに結晶工学の成果と言えるだろう。

その後、キャノンアネルバの研究者との共同研究で、CoFeB/MgO/CoFeB 構造を用いて量産に成功、現在すべての HDD 読み取りヘッドにこの技術が使われている。

超高密度 HDD ヘッド用 CPP-GMR ヘッド

2Tb/in²を超える次世代高密度 HDD 用の磁気読み取りヘッドには、図 5 に示すように、MR 比が高く、かつ 01Ω 以下の低抵抗をもつ材料が要求される。この目的にかなう素子として、CPP (current-perpendicular-to-plane)-GMR が研究されている。CPP-GMR 素子とは、電流を層に垂直に流す配置での巨大磁気抵抗素子である。

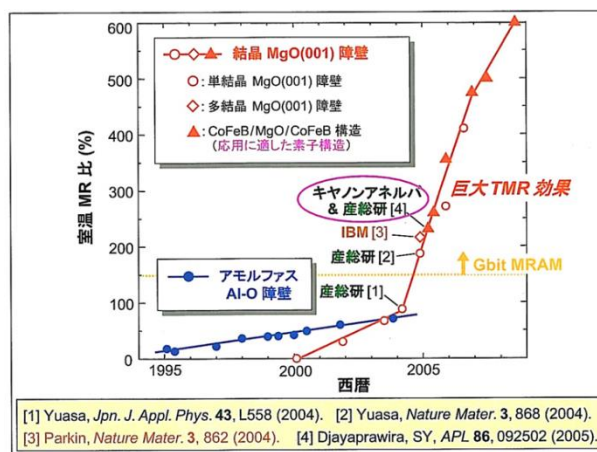


図 4. トンネル磁気抵抗効果の進展のグラフ [産総研資料 2011 による]

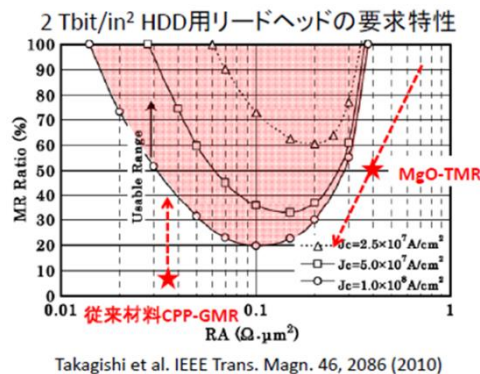
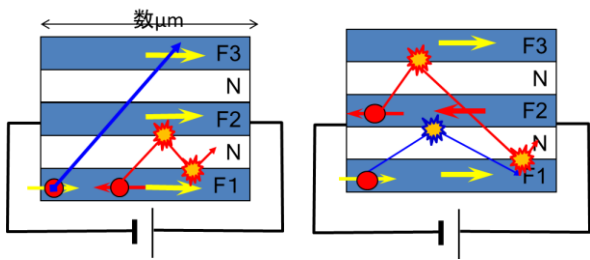
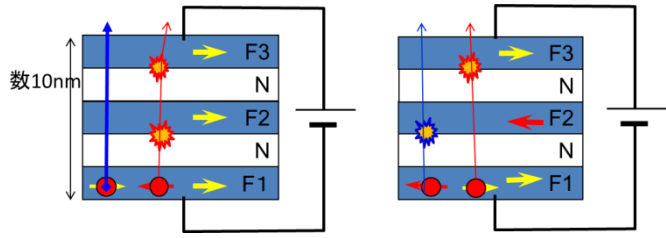


図 5 次世代磁気読み取りヘッドに求められる特性



(a) CIP-GMR 素子



(b) CPP-GMR 素子

図 6 CIP と CPP の比較

図 6 に示すように、CIP 素子では、電流を流す距離が数 μm であるのに対し、CPP 素子の電流パスの長さは数 10nm に過ぎず、抵抗が 1/100 になる。しかし、従来材料では、MR 比が小さく要求される特性を満たさない。MR 比は対向する 2 つの強磁性電極のスピンの偏極率の積に比例するので、高い MR 比を得るには強磁性体のスピン偏極率が高くなければならない。

高いスピン偏極率を目指すハーフメタル

高いスピン偏極率を持つ材料としてハーフメタルが研究されている。ハーフメタルにおいては、図 7 の状態密度に示すように、一方のスピンバンドにフェルミ面が存在し、もう一方のスピンバンドにフェルミ準位付近にバンドギャップが存在する。このため、理想的には 100% のスピン偏極率が生じる。

ハーフメタルとしては、 CrO_2 、 Fe_3O_4 、LSMO、ハーフホイスラー合金 NiMnSb などが知られているが、GMR の電極として最もよく研究されているのが Co_2FeAl などのフルホイスラー合金である。この合金の結晶構造は、本来、図 8 の L_{21} のように、 $\text{X}(\text{Co}$ など)、 $\text{Y}(\text{Fe, Mn}$ など)、 $\text{Z}(\text{Al, Si}$ など) の 3 つの副格子が規則正しく構造を作っているが、 B_2 のように Y と Z の規則が崩れたり、場合によっては A_2 のように X, Y, Z の秩序がなくなったりする。ハーフメタルになるのは、 L_{21} または B_2 のみである。

ホイスラー合金を TMR 電極として用いる多くの試みが行われた。図 9 に示すように実際に高い TMR が得られるようになったのは、精密な結晶構造制御が行われるようになった 2006 年頃からである。今では MgO 絶縁層を用いて 1000% を超える TMR が報告されている。

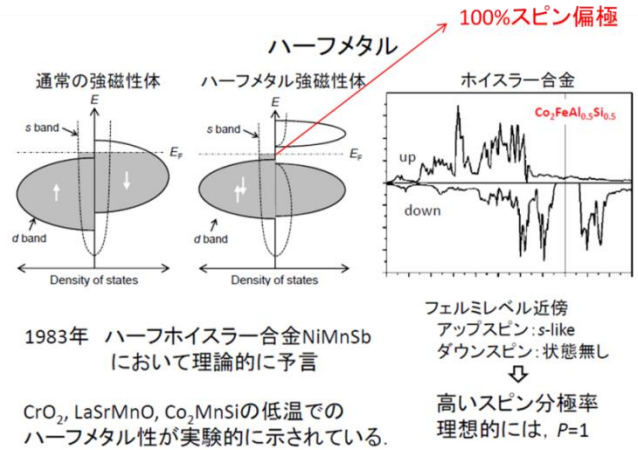


図 7 ハーフメタルとホイスラー合金

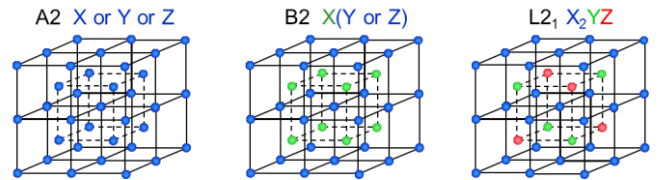


図 8 ホイスラー合金の結晶構造

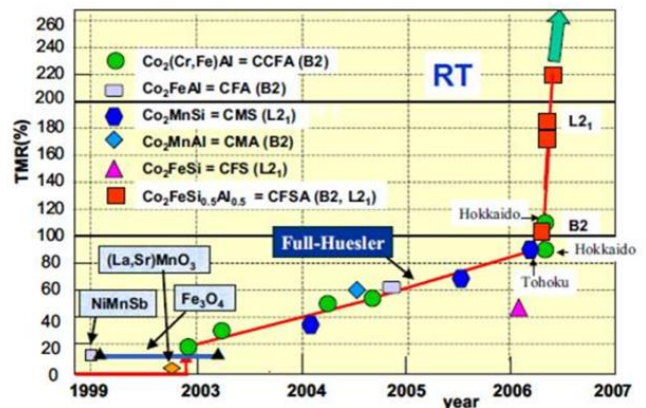


図 9 ホイスラー合金の TMR

MRAM

MRAM(magnetic random access memory)とは、記憶素子に磁性体を用いた不揮発性メモリ的一种である。TMR 素子を用いた磁気トンネル接合(MTJ)と半導体 CMOS が組み合わされた構造となっている。

直交する2つの書き込み線に電流を流し、得られた磁界が反転磁界 H_K を超えると、磁気状態を書き換えることができる。MRAM は、アドレスアクセスタイムが10ns 台、サイクルタイムが20ns 台とDRAMの5倍程度でSRAM 並み高速な読み書きが可能である。また、フラッシュメモリの10分の1程度の低消費電力、高集積性が可能などの長所があり、SRAM(高速アクセス性)、DRAM(高集積性)、フラッシュメモリ(不揮発性)のすべての機能をカバーする「ユニバーサルメモリ」としての応用が期待されている。

しかし、電流で磁界を発生している限りは高集積化が難しいという欠点がある。この問題を解決したのが次項に述べるスピン移行トルク(STT)である。

スピン移行トルク(STT)

1996年、新たなスピントロニクス分野としてスピン注入磁化反転のアイデアがSlonczewski および Berger らによって提案され、実験的に検証された。図11に示すように、強磁性電極FM1からスピン偏極した電流を、傾いた磁化をもつ対極強磁性電極FM2に注入すると、注入された電子のスピンの向きに傾けられるときの反作用として、スピン角のトルクが対極電極の磁化に移行して、それがきっかけで磁化反転をもたらすのである。

スピン注入磁化反転を実現するための素子は図12(a)のような非常に小さな断面(60nm×130nm)を持つ柱状のCPP-GMR構造である。この素子の電気抵抗の磁界依存性が図12(c)に示されている。二つのCo層の磁化が平行(P)であるか反平行(AP)であるかに応じて明瞭な抵抗変化が得られている。図12(d)は外部磁界をゼロにして、電流を変化させたとき、電気抵抗が電流によって変化する様子を示している。+2mA程度で磁化が平行配置から反平行配置にスイッチする様子が電気抵抗ジャンプとして現れている。この状態は電流をゼロにしても安定であり、-4mA程度で再び平行配置へ戻る。正の電流で反平行配置を、負の電流で平行配置を実現できる¹⁴。

開発当初は $10^8\text{A}/\text{cm}^2$ という大電流密度を必要としたので実用は無理であろうと言われたが、現在ではCoFeB/MgO/CoFeB 垂直磁化のTMR素子を用いて実用可能な電流密度 $3.8\text{MA}/\text{cm}^2$ にまで低減することができるようになった¹⁵。

従来のMRAMにおいては、電流が作る磁界を使って磁化反転を誘起して記録するので、微細化すると電流密度が増加し、電力消費が増えることが集積化のネックであった。これに対し、STTを使うと、MTJ素子に電流を流すことによって磁化反転でき、微細化した場合には電流密度も小さくなるので、高集積化することが可能になった。STTを用いたMRAMはSTT-MRAMと呼ばれる。

かくして、ついに人類は、コイルによらずに、電気を磁気に変換することに成功したのである。

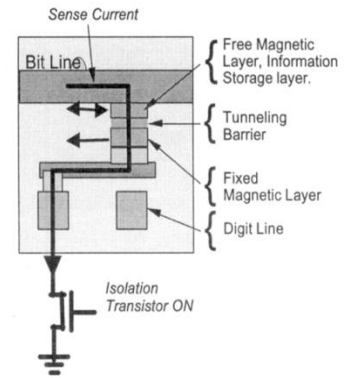


図10 MRAMの模式図

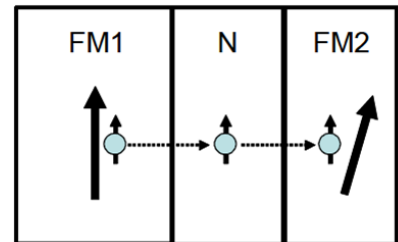


図11 STTの原理図

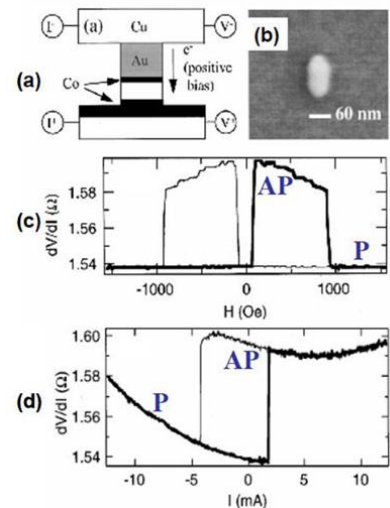


図12 スピン注入磁化反転

スピン移行トルクの動的解析

伝導電子のもつわずかなスピントルクだけで、なぜ相手の磁性体の磁気モーメントを反転できるのだろうか。それは、磁気モーメントが歳差運動をする力を使うから可能になるのである。図 13 に示すように、磁性体の磁気モーメント M は、外部磁界 H_{eff} を加えるとその外積 $M \times H$ で表されるトルクを受けて歳差運動を始めるが、 $M \times dM/dt$ に比例するダ

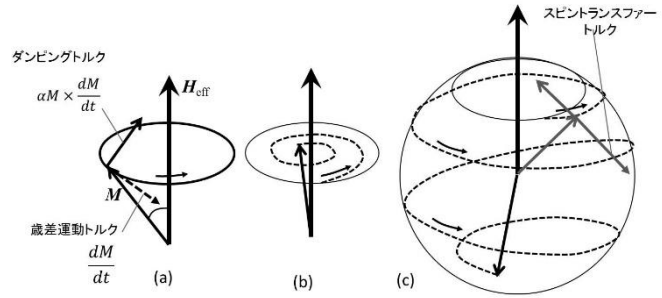


図 13 STT の動的解析

ンピングトルクを受けて回転しながら次第に磁界方向に傾いていく。もし、この磁気モーメントが、ダンプングトルクを丁度打ち消すような方向のスピン移行トルクを伝導電子スピンから受け取ると、歳差運動はいつまでも続く。これが、スピントルク振動子(STO)の原理である。

スピン移行トルクがさらに大きくなると歳差運動が増幅され、ついには反転してしまう。このように歳差運動の助けを借りて反転するので少ない電流での磁化反転が可能なのである。

このようなスピンの動的な振る舞いは角運動量のトランスファーの項を付け加えたランダウ・リフシッツ・ギルバート (LLG) 方程式によってよく説明できる。

スピン流とは

電荷の流れとしての電流は、平均自由行程 (1-10nm) で表される散乱を受けるのが、スピンの流れは電子の不純物やフォノンとの衝突による散乱が少ないためスピン拡散長は平均自由行程よりかなり長く、強磁性金属で 5-10nm、非磁性金属では 100nm~1μm もある。ただし、電荷の流れは連続であるがスピンの流れには連続性がない。非磁性の誘電体ではスピン拡散長は mm に達するものもある。

図 14 に示すように、強磁性体と非磁性体の接合を考え強磁性体から非磁性体に向かって電子を流すとして、↑スピンをもつ電子が強磁性体から非磁性体へ移動すると、非磁性体の中では本来↑スピンと↓スピンの電子の数は等しいはずなので、界面からスピン拡散長 λ_s 離れたところまでは↑スピンの数と↓スピンの数にアンバランスな状態が生じる。このことをスピン注入が起きているという。このような電流に伴うスピンの流れを電流スピン流という。スピン注入があると非磁性体にはスピン蓄積が起きている。GaAs にスピン注入して蓄積されたスピンを磁気光学効果によって観測したのが最初の実証と言われている。

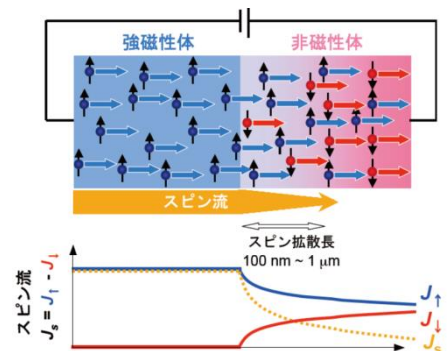


図 14 電流が運ぶスピン流

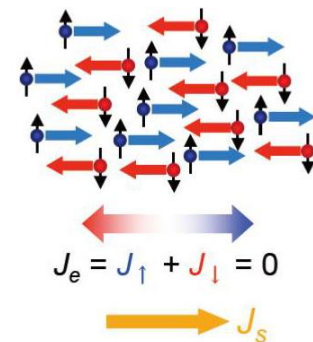


図 15 電流を伴わないスピン流

もし、図 15 に示すように、↑スピンの電子が右方向に進み↓スピンの電子が左方向に進むとすれば、電荷の流れとしての電流は流れないが、スピンだけを見ると、↑スピンは右側に、↓スピンは左側に流れるので、 $J_s = J_↑ - J_↓$ で定義されるスピン流は右に向かって流れる。このように電流を伴わないスピンの流れを純スピン流と呼ぶ。

スピントール効果・逆スピントール効果

スピントールの性質を端的に表しているのがスピントール効果である。普通のホール効果は磁界下に置かれたキャリアがローレンツ力で電流に垂直な方向に曲げられる効果である。これに対して、スピントール効果では、電流が流れるだけで、スピントール相互作用の効果で↑スピントールと↓スピントールが左右に分離され、電流 j_q と垂直方向にスピントール j_s を生じる。スピントール効果は 1971 年に Dyakonov ら¹⁶によって提案され、2003 年に Murakami ら¹⁷が n-GaAs において理論的に予言した。スピントール効果とは逆に、スピントール相互作用の大きな導体にスピントールを流すと、垂直方向に電場が生じることが発見され¹⁸、逆スピントール効果と名付けられた。図 16 右図のように x 方向にスピントール j_s があると、↑スピントールは左に、↓スピントールは右に曲げられる。その結果、スピントールと垂直方向に電流 j_q が生じる。非局所配置でのスピントールの検出、熱スピントールによるスピントールゼーベック効果など、スピントールの検出にこの逆スピントール効果が果たした役割は大きい。図 17 は、パーマロイ ($\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}$) から Cu へ注入されたスピントールをスピントール相互作用の大きな Pt により電圧に変換している¹⁹。逆スピントール材料としては、一般に Pt が使われるが、Au においても逆スピントール効果が観測されている²⁰。

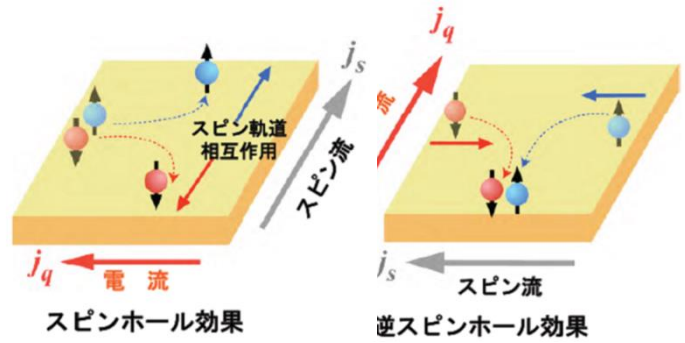
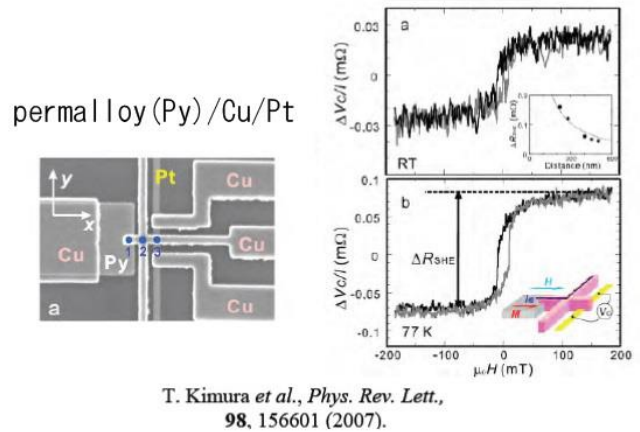


図 16 スピントール効果と逆スピントール効果



T. Kimura et al., Phys. Rev. Lett., 98, 156601 (2007).

図 17 パーマロイから Cu に注入されたスピントールの逆スピントール効果

スピントールゼーベック効果

図 18 の上の図は、通常の熱電対で、温度勾配のもとにおかれた 2 つの導体が異なるゼーベック係数をもつときに、温度差に依存する電圧が得られる。一方、下の図では、温度差をつけた 1 本の導体中で↑スピントールは右方向に流れ、↓スピントールは左方向に流れている。従って電荷の流れは打ち消され、熱勾配の方向にスピントールのみが流れる。このスピントールを逆スピントール効果で検出すれば、電圧として取り出せる。これがスピントールゼーベック効果である。

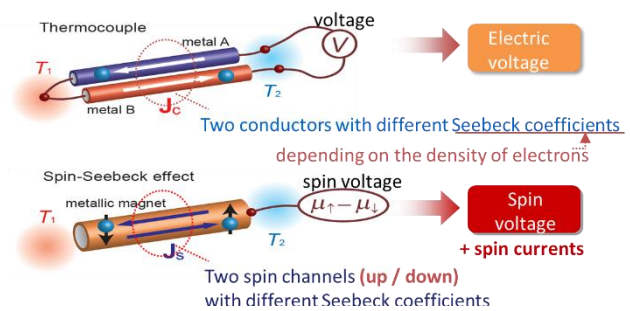


図 18 スピントールゼーベック効果と通常の熱電対の比較

Uchida らは、温度勾配をつけたパーマロイに Pt を付けることによってこの効果を初めて観測した²¹。図 19 の中央図に示すように、温度勾配の低温側と高温側でスピントールゼーベックの符号が反転している。右端のように Pt をつけないと電圧は現れない。

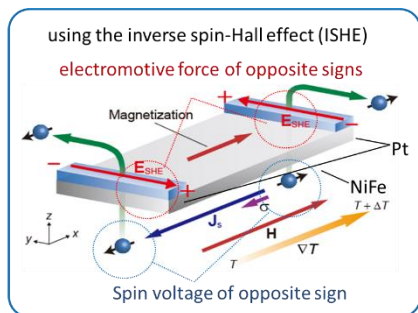


図 19 Pt 電極をつけたパーマロイにおけるスピントリック効果

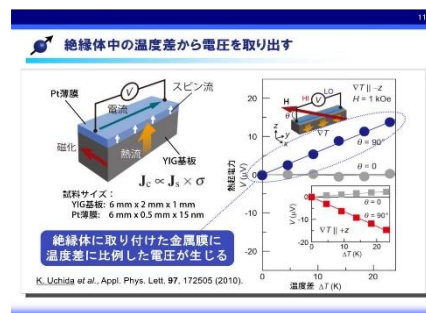
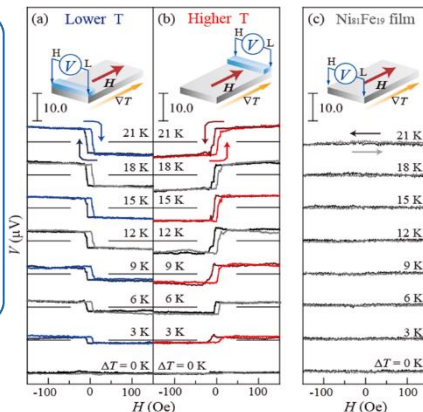


図 20 磁性絶縁体におけるスピントリック効果

その後、磁性絶縁体である磁性ガーネット YIG($\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$)においてもスピントリック効果が観測された。図 20 に示すように、試料の上下につけた熱勾配で運ばれるのは、YIG の局在モーメントに誘起されたスピン波スピン流で、このスピン流からスピントリックによって Pt 内に生じた上向きのスピン流を逆スピンホール効果で横方向の電流に変化して観測している²²。このデバイスでは、熱の流れと電流の流れを独立に設計できるというメリットがある。磁性絶縁体としては、ガーネットに限らず MnZn フェライト($\text{Mn,ZnFe}_2\text{O}_4$)でもスピントリック効果が観測されている²³。

3. おわりに

以上、主なスピントロニクス現象と用いられる無機材料について紹介した。ここでは分子スピントロニクスには触れなかった。カーボンナノチューブ、グラフェンなどナノカーボンにスピンが注入できることは Shiraishi らによって明確に実証された。炭素は軽元素なのでスピン軌道相互作用が小さく、理想的には長いスピン拡散長が期待されたが、現在までのところ数 $10\mu\text{m}$ にとどまっている。また、分子におけるスピントロニクスについてはまだ確証が得られていない。詳細は Shiraishi による解説²⁴を参照されたい。

この小文が材料的視点から、スピントロニクスを考えたときの参考になれば幸いである。

Reference

- 1 K. Sato, E. Saitoh eds.: "Spintronics for Next Generation Innovative Devices" (Wiley 2015).
- 2 K. Sato: "Advances in Crystal Growth Research", eds. Ki. Sato et al. (Elsevier, 2001) pp.303.
- 3 S. Datta, and B. Das: Appl. Phys. Lett. 56 (1990) 665.
- 4 M.N. Baibich et al.: Phys. Rev. Lett. 61 (1988) 2472.
- 5 G. Binasch et al.: Phys. Rev. B 39 (1989) 4828
- 6 B. Dieny et al.: Phys. Rev. B43 (1991) 1297.
- 7 T. Miyazaki et al.: J. Magn. Magn. Mater. 139 (1995) L231.
- 8 S. Yuasa et al.: Jpn. J. Appl. Phys. Pt2, 43 (2004) L558.
- 9 S. Parkin et al.: Nature Mater. 3 (2004) 862.
- 10 J. Slonczewski: J. Magn. Magn. Mater. 159 (1996) L1
- 11 L. Berger: Phys. Rev. B 54 (1996) 9353.
- 12 E. B. Myers, D. C. Ralph, J. A. Katine, R. N. Louie, R. A. Buhrman: Science 285 (2000) 865.
- 13 齊藤英治, 村上修一: スピン流とトポロジカル絶縁体 (共立出版, 2014)
- 14 F.J. Albert et al., Appl. Phys. Lett. 77(2000) 3809.
- 15 S. Ikeda et al., Nature Mat.M.I. Dyakonov 9 (2010) 721
- 16 M.I. Dyakonov et al.: JETP Lett. 13 (1971) 467; Phys. Lett. A35 (1971) 459.
- 17 S. Murakami et al.: Science 301 (2003) 1348.
- 18 E. Saitoh et al.: Appl. Phys. Lett. 88 (2006) 182509.
- 19 T. Kimura et al.: Phys. Rev. Lett. 98 (2007) 156601.
- 20 T. Seki et al.: Nature Mater. 7 (2008) 125.
- 21 K. Uchida et al.: Nature 455 [7214] (2008) 778.
- 22 K. Uchida et al.: Appl. Phys. Lett. 97 (2010) 172505.
- 23 K. Uchida et al.: Appl. Phys. Lett. 97 (2010) 262504.
- 24 M. Shiraishi: Carbon-based Spintronics in "Spintronics for Next Generation Innovative Devices" eds. K. Sato and E. Saitoh (Wiley, 2015) Chap. 9, pp.155-196.