

関西学院大学大学院
物理学特殊講義XVI

磁性の基礎から スピントロニクスまで(3)

佐藤勝昭

東京農工大学名誉教授

科学技術振興機構

集中講義・スケジュール

- ▶ 第1日
- ▶ 13:30~14:30: 1. 身の回りの磁性
- ▶ 14:40~15:40: 2. 磁性の微視的起源
- ▶ 15:50~17:00: 3. 鉄はなぜ強磁性になるのか第2日
- ▶ 第2日午前
- ▶ 9:00~10:30: 4. 磁区と磁壁
- ▶ 10:40~12:10: 5. 磁気ヒステリシス
- ▶ 第2日午後
- ▶ 13:30~15:00: 6. 磁気共鳴入門
- ▶ 15:10~16:40: 7. スピントロニクス入門
- ▶ 第3日 (セミナー)
- ▶ 10:00~11:30: 「光とスピン」

第6章 磁気共鳴入門

磁界中におかれた磁気モーメントは歳差運動をしますが、ここに電波をあてたとき、電波の周波数と歳差運動が共鳴すると電波を吸収します。これを磁気共鳴とよびます。

磁気共鳴には、核スピンの主役になる核磁気共鳴(NMR)、常磁性体中の電子スピンの主役になる電子常磁性共鳴(EPR)、強磁性の磁気モーメントが主役になる強磁性共鳴(FMR)などがよく知られています。ここでは、化学分析や病気の診断になくてはならないNMRを中心に磁気共鳴を学びます。

磁界中に置かれた磁気モーメントの歳差運動

- ▶ 磁気モーメントMが磁界H0の中に置かれるとラーモアの定理により、歳差運動（コマにたとえると味噌すり運動）が起きます。磁気モーメントMと磁界H0に垂直な方向に磁気モーメントを変化させるトルクdM/dtが働くからです。運動方程式は

$$dM/dt = g[M \times H_0] \quad (6.1)$$

H0//zとすると、Mの各成分の式は、

$$dM_x/dt = g M_y H_0, \quad dM_y/dt = -g M_x H_0, \quad dM_z/dt = 0 \quad (6.2)$$

- ▶ これより、 $d^2M_x/dt^2 = -g^2 H_0^2 M_x$, $d^2M_y/dt^2 = -g^2 H_0^2 M_y$, $M_z = \text{const}$ となります。この式の解は、Mの傾きを α 、 $w = -gH_0$ として

$$M_x = M_0 \sin \alpha \cos(\omega t), \quad M_y = M_0 \sin \alpha \sin(\omega t), \quad M_z = M_0 \cos \alpha \quad (6.3)$$

x, y, z方向の単位ベクトルをi, j, kとして、Mは

$$M = M_0 [\sin \alpha (\cos \omega t \mathbf{i} + \sin \omega t \mathbf{j}) + \cos \alpha \mathbf{k}] \quad (6.4)$$

- ▶ となり、図4.34のように固有角振動数 ω をもって歳差運動をします。

$\omega = -gH_0$ なので、歳差運動の角振動数は、磁界の大きさに比例します。比例係数gを磁気回転比とよびます。

- ▶ 核スピンのgは正なので(a)に示すように時計回り、電子スピンのgは負なので(b)に示すように反時計回りです。

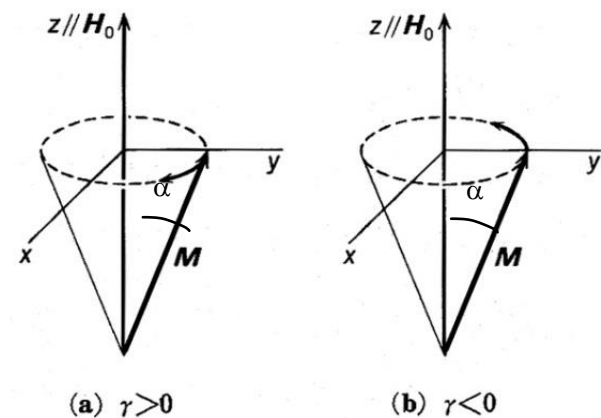


図6.1スピンの歳差運動

Q6.1 磁気回転比 g の大きさと符号は何によって決まるのですか

- ▶ γ は磁気モーメントとスピン角運動量の比を表します。
 - ▶ 磁気モーメントは電子の場合はボーア磁子 μ_B 、核の場合核磁子 μ_N に g 値をかけたものですから、オーダ的には電荷/(質量 \times 光速)で決まります。原子核の質量は電子の質量より3桁も大きいので、核スピンの γ は電子スピンの γ より3桁小さい値をもちます。電子の磁気回転比は γ_e と書かれ $\gamma_e/2\pi=2.8025\times 10^{10}$ [Hz/T]ですが、陽子の磁気回転比 γ_p は、 $\gamma_p/2\pi=4.2578\times 10^7$ [Hz/T]となり、3桁小さい値です。
 - ▶ 1-3[T]の磁界を加えたときの陽子の核スピンの共鳴周波数は、42.6-127.7[MHz]となります。このため、NMRにはVHF帯の電磁波が使われます。一方、電子スピンの共鳴周波数は321mTの磁界で9GHz(Xバンド)のマイクロ波となります。
- ▶ 符号については、原子核の電荷は正、電子の電荷は負ですから、核スピンの γ は正、電子スピンの γ は負です。

磁気モーメントの過渡応答(1)縦緩和時間

- ▶ 運動方程式(6.1)において、平衡状態において左辺は、 $d\mathbf{M}/dt=0$ 、従って

$$M_x=0, M_y=0, M_z=M_0=\chi \mathbf{H}_0 \quad (6.5)$$

となります。

- ▶ M_z が熱平衡状態にないとき、 M_z は、平衡状態 $M_z=M_0$ からの差に比例して平衡状態近づくので、過渡応答を表すには式(1)に

$$dM_z/dt=(M_0-M_z)/T_1 \quad (6.6)$$

という項を付け加えなければなりません。 T_1 は磁気モーメントの縦成分が平衡状態に向かって変化する様子を表すので縦緩和時間と呼ばれます。

- ▶ 式(6.6)の解は

$$M_z=M_0\{1-\exp(-t/T_1)\} \quad (6.7)$$

となります。

磁気モーメントの過渡応答(2)横緩和時間

▶ 磁界のもとで歳差運動している磁気モーメントは、式(6.3)に示したように x , y 方向の成分(横成分)を持ちますが、これらの成分は、平衡状態では式(6.5)に示したようにゼロとなります。この過渡応答を表すには、

$$dM_x/dt = -M_x/T_2, \quad dM_y/dt = -M_y/T_2 \quad (6.8)$$

という項を式(6.2)に付け加えなければなりません。 T_2 は磁気モーメントの横成分の平衡に向けた変化を表すので**横緩和時間**と呼ばれます。

▶ 別の見方をすると、 T_2 は M_x および M_y に寄与する個々の磁気モーメントの位相がそろっている時間のおよその目安となっています。この時間を過ぎるとスピン毎に歳差運動の位相がばらばらとなり、時間と共に M_x および M_y がゼロに近づきます。このため、 T_2 は位相緩和時間とも呼ばれます。

吸収線の半値幅

▶式(6.8)を考慮すると、式(6.2)は、

$$dM_x/dt = \gamma M_y H_0 - M_x/T_2, \quad dM_y/dt = -\gamma M_x H_0 - M_y/T_2 \quad (6.9)$$

となるので、式(6.3)は

$$M_x = M_0 \sin \alpha \exp(-t/T') \cos(\omega t), \quad M_y = M_0 \sin \alpha \exp(-t/T') \sin(\omega t)$$

という形で減衰振動します。代入して T' を求めると

$$\cos(\omega t)(1/T_2 - 1/T') - \sin(\omega t)(\omega - \gamma H_0) = 0$$

となり、自由歳差運動においては $T' = T_2$, $\omega = \gamma H_0$ となることが分かりました。

▶電波中におかれるとスピン系は $\omega = \gamma H_0$ 付近の角振動数で電波を共鳴吸収します。吸収線の半値幅は、横緩和時間の逆数すなわち $1/T_2$ で与えられます。

NMRスペクトルで化学種を同定する

▶核スピンの共鳴周波数は、表6.1に示すように核種によって異なった値をとります。また、同じ核種においても、図27に示すように置かれた環境に応じて共鳴周波数が異なります。これは化学シフトと呼ばれ、シフト量から化合物に含まれる官能基の種類を推定することができます。化学シフトを表すのに、周波数を用いると外部磁界の強さによって数値が異なるので、通常テトラメチルシラン (TMS) $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ の共鳴位置を基準にして、それからのずれを周波数で割算してppm 単位にして表します。

表6.1 代表的な核磁気共鳴を示す安定同位体

同位体	天然存在比(%)	スピン I ($h/2\pi$)	磁気回転比 γ ($10^7 \text{ radT}^{-1}\text{s}^{-1}$)	共鳴周波数(MHz)	
				(磁場強度2.348T)	
^1H	99.98	1/2	26.7519	100	1
^2H	0.016	1	4.1066	15.35	0.01
^{13}C	1.108	1/2	6.7283	25.19	0.016
^{14}N	99.63	1	1.9338	7.22	0.001
^{15}N	0.37	1/2	-2.712	10.13	0.001
^{17}O	0.037	5/2	-3.6279	13.56	0.03
^{19}F	100	1/2	25.181	94.08	0.83
^{29}Si	4.67	1/2	-5.3188	19.86	0.08
^{31}P	100	1/2	10.841	40.48	0.07

* 一定磁場中の同数の核に対する感度

パルスフーリエ変換法がNMRを変えた

- ▶ 以前のNMR分光装置では、試料を磁界中に入れ核スピンの向きを揃えた分子（核スピンはゼーマン分裂を受けている）に電波の周波数を掃引しながら順次共鳴を観測していましたが、測定に時間がかかりました。いまでは、磁界の中に試料を置き、パルス状の電波を照射し、核磁気共鳴させた後、分子がもとの安定状態に戻る際に発生するエコー信号を検知して、分子構造などを解析しています。
- ▶ パルス状の電波を照射することによって広い周波数帯域を一度に励起します。検出された信号には、個々の共鳴線に対応する周波数成分が含まれていますから、これをフーリエ変換することで一気にNMR スペクトルが得られるのです。
- ▶ パルスフーリエ変換法は、NMRスペクトルの測定時間を短縮し、信号のSN比を大幅に改善しただけでなく、数波数・位相・タイミングなど高周波パルスの操作によって、縦・横緩和時間などの情報も得ることも可能にし、NMRの有用性を高めました。

Q6.2. エコー信号を検出すると書かれていましたが、エコーとは何でしょうか、説明してください。

- ▶ 正確にはスピン・エコーと言って、2つのパルス電磁波を時間間隔Tで加えると、時間がさらにTだけ経ったときに信号が戻ってくる現象のことです。
- ▶ 図6.2(a)のように、はじめに全てのスピン磁気モーメントが静磁界（z軸方向）を向いていたとします。次に(b)のように「90°パルス」と呼ばれるパルス電磁波をスピンと直交する方向（回転系のX'方向）に印加して(d)のようにスピンを静磁場と電磁波の両方に直交する方向（図ではy'方向）に倒し横磁化を生じさせます。核スピンの受ける局所磁界がばらつくため、時間がたつにつれ、スピンの方向は静磁場のまわりに均一に分布してしまい、(e)のように横磁化は消失してしまいます。このため τ 時間後に今度は「180°パルス」と呼ばれる強い電磁波を(f)のように加えると、各スピンは180°回転し、その後は初めの τ 秒間と逆の運動を行うので180°パルスから τ 秒後にはスピンは再び揃い横磁化が回復します。この現象をスピン・エコーとよび、この回復した横磁化をコイルで検出することによって共鳴が観測できます。くわしくは専門書をお読みください

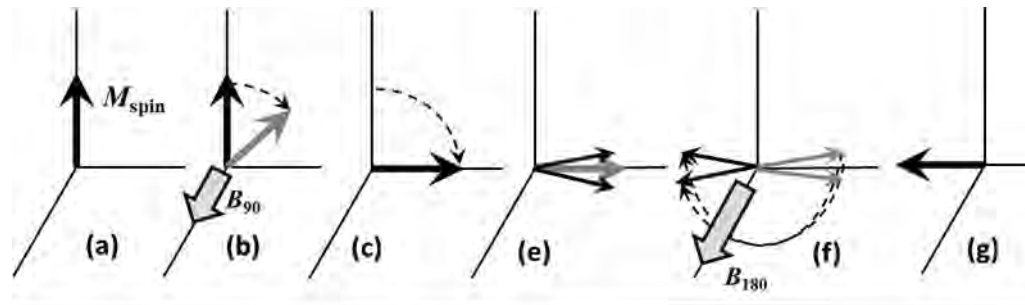


図6.2 スピン・エコーの原理を説明する図

医療診断になくてはならないMRI装置

- ▶ 生体を構成する分子の60～70%は水、20～30%は脂質ですが、水分子や脂質分子には H^+ イオンすなわち陽子(プロトン)が含まれます。陽子は核スピン $I=1/2$ をもっているため、磁界中で核磁気共鳴による歳差運動が起きますが、VHFの電波で磁気共鳴するので、これを用いて画像化し、病理診断に用いるのが磁気共鳴画像化法(MRI)です。陽子の密度の濃淡がMRIの濃淡になります。脂肪分子は C_nH_{2n} という組成式で表されるように多数の陽子を含み、強い信号が観測されます。
- ▶ MRIにおいては、パルス状の電磁波を使い、電磁波照射後、生体から戻ってくるエコー信号を解析することによって、共鳴信号の強度のほか、核スピンの歳差運動の縦緩和時間 T_1 と横緩和時間 T_2 を測定しています。
- ▶ 観測したい対象の性質に応じて、 T_1 強調画像、 T_2 強調画像などが用いられます。

MRIでは、傾斜磁界を用いて位置情報を得ている

- ▶ MRIでは、画像化のために、傾斜磁界を用いることによって位置情報を得ています。
- ▶ 図6.3(a)に示すように均一磁界のもとでは、同じ核種の信号はA, Bと位置が違っていても同じ周波数のところに現れます。これに対し、傾斜磁界を用いると(b)に示すように異なる位置からの信号は異なる周波数のところに現れますから、共鳴磁界から位置情報を得ることができます⁴⁵⁾。
- ▶ 実際は、直交する2方向に傾斜した磁界を使い、観測信号波形をフーリエ変換することによって画像化が行われています。

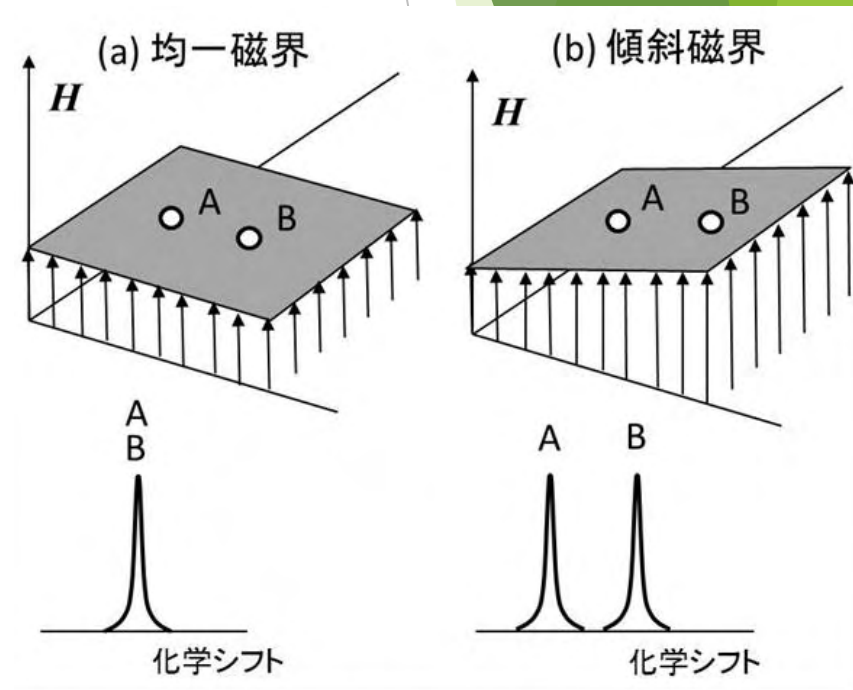


図6.3 傾斜磁界から位置情報への変換²⁰⁾

電子スピン共鳴で何がわかるか

- ▶ 電子スピンの状態を観察することによって、電子構造、格子欠陥、不純物などの情報を得ることができます。感度が高いので微量の不純物を検出することもできます。
- ▶ 半導体中の不純物の観察を紹介しておきます。結晶が微量の遷移金属原子を含むときは、d電子やf電子が不完全殻を作るため不対スピンが生じ、不純物原子に特有の電子常磁性共鳴EPRスペクトルを示します。
- ▶ 奇数個の電子系 $\text{Cr}^{3+}(3d^3)$ 、 $\text{Fe}^{3+}(3d^5)$ 、 $\text{Eu}^{2+}(4f^7)$ など
→結晶中にあっても常にスピン2重項 ($S=\pm 1/2$ の状態が縮退した状態) が存在し、磁界によって $\pm 1/2$ のスピン状態が分裂し、必ずEPRが観測されます。
- ▶ 偶数個の電子系 $\text{Cr}^{2+}(3d^4)$ 、 $\text{Fe}^{2+}(3d^6)$ 、 $\text{Tb}^{3+}(4f^8)$ など
→偶然に他の状態と縮退している場合に角度依存性の大きな共鳴線が見られますが、それ以外は共鳴線がほとんど観測されません。

EPRでは、微量不純物の特定ができる

- ▶ 図6.4は、故意に添加しないCuGaSe₂単結晶のEPRスペクトルです。
C共鳴線の位置は大きな角度依存性があり、偶数個の電子をもつ不純物によると推測され、6個のd電子をもつFe²⁺と考えると、共鳴線の角度シフトの実験結果がよく説明できました⁴⁸⁾。
- ▶ 電子線励起X線回折法（EDX）などでは見つからない微量不純物でも、EPRは捉えることができます。
- ▶ 図6.5は、CuAlS₂に1mol%のV³⁺を添加した単結晶のEPRスペクトルです。
核スピ共鳴線には8本の構造が見られますが、これはVの同位元素の⁵¹V(I=7/2)による2I+1=8本の超微細分裂と考えられ、この共鳴線がVからの信号であると同定されます⁴⁹⁾。
- ▶ 核スピンとの相互作用による微細構造を指紋として、不純物の特定ができるのです。

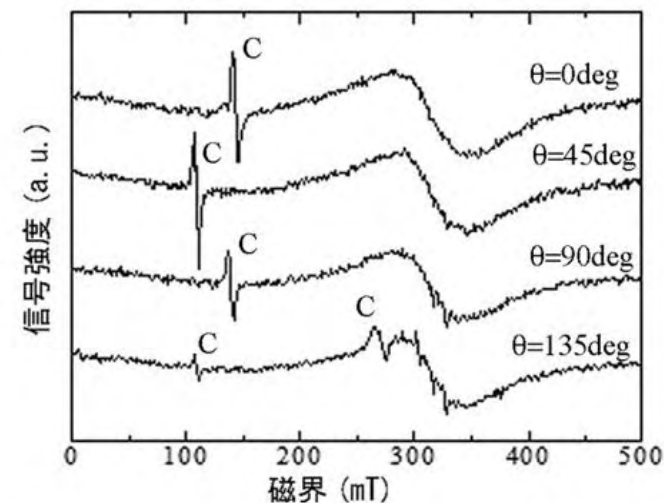


図6.4 CuGaSe₂中の微量Fe不純物のEPRスペクトル

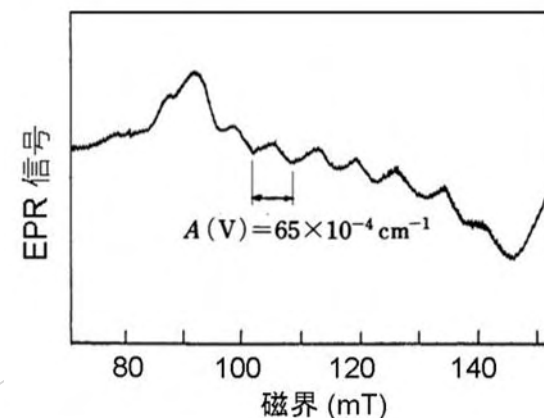


図6.5 CuAlS₂中のV不純物が示す超微細構造

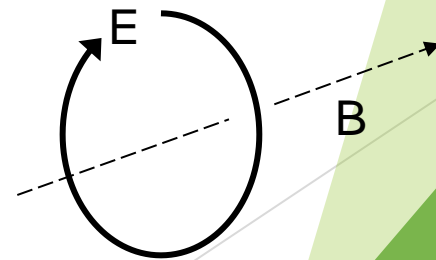
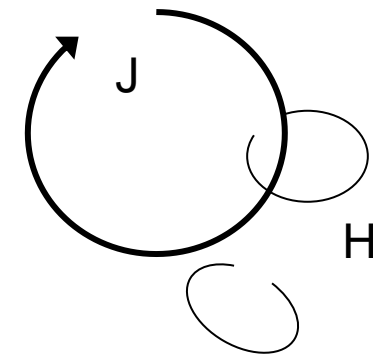
Q6.3: ふつうスペクトルの横軸は波長や周波数なのにEPRのスペクトルの横軸はなぜ磁界なのですか？

- ▶ 装置の都合上周波数を振ることがむずかしいので磁界の方を振るのです。
- ▶ EPRの標準的な装置では、信号強度を稼ぐためにキャビティ(空洞共振器)を用いていますが、キャビティを使うと使えるマイクロ波周波数が限定されるのです。それで、マイクロ波周波数を固定して、磁界の方を変化させるのが普通です。
- ▶ 常磁性共鳴(EPR)は信号が弱いのでキャビティが必要ですが、強磁性共鳴(FMR)では信号が強いので試料をマイクロストリップライン上に置き、磁界は固定してマイクロ波の周波数を変化させネットワークアナライザで検出することができますから、横軸を周波数にしたスペクトルも測定されています。

第7章 スピントロニクス入門

電気と磁気の相互変換

- ▶ これまで、電気→磁気、磁気→電気の変換にはいずれも電磁気学、したがって、コイルが使われておりました
- ▶ 電気→磁気：アンペールの法則
$$\nabla \times \mathbf{H} = \partial \mathbf{D} / \partial t + \mathbf{J}$$
- ▶ 磁気→電気：ファラデーの電磁誘導の法則
$$\nabla \times \mathbf{E} = -\partial \mathbf{B} / \partial t$$
- ▶ スピントロニクスは電気と磁気の相互変換からコイルを追放します。

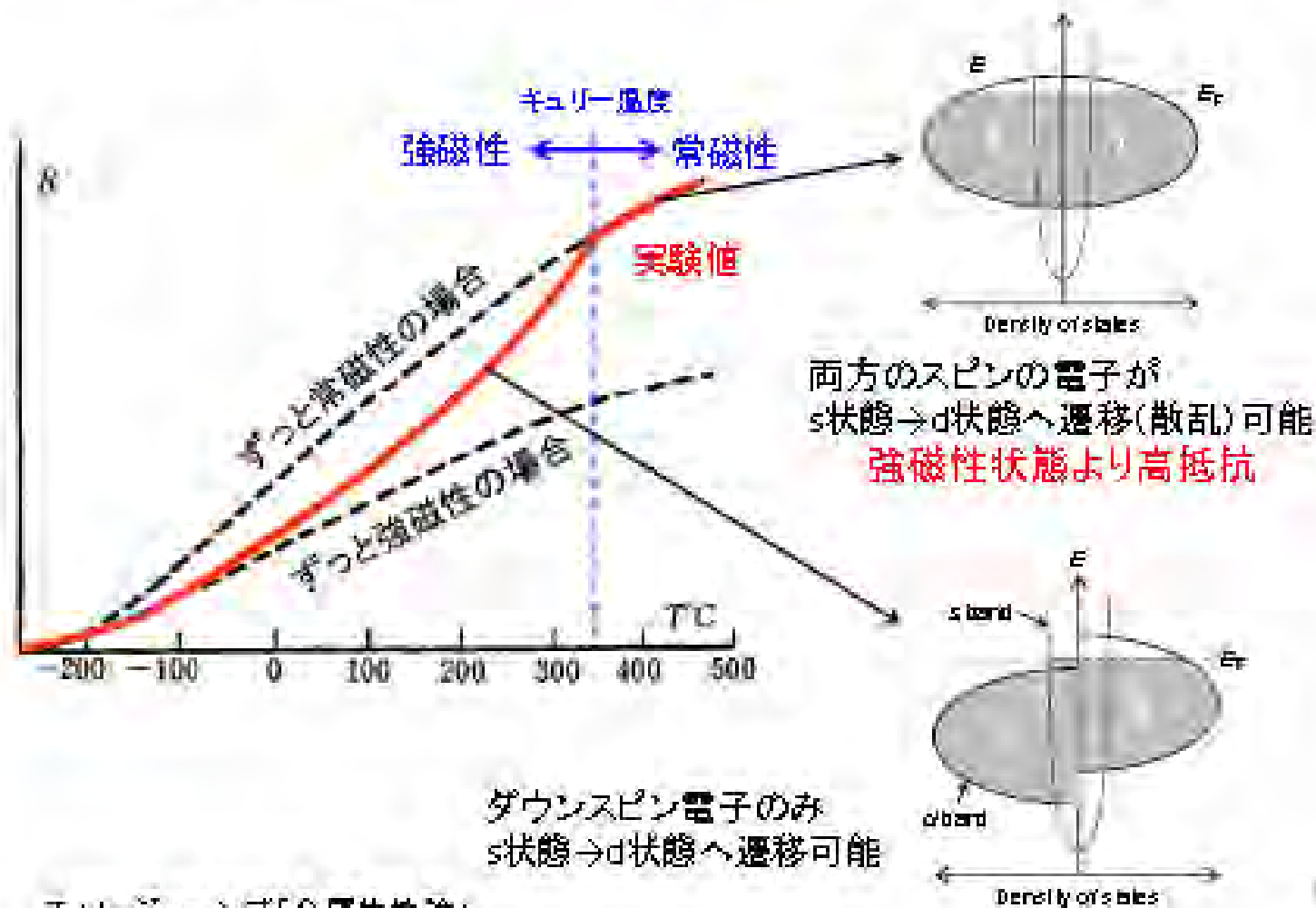


(1)磁気を電気に変える
磁気→電気抵抗

1960年代から知られていた電気輸送と磁気の関係

- ▶ Niの T_c 直下での抵抗の温度係数の増大：スピン2流体モデルとスピン散乱で説明されていました。
 - ▶ A. Fert and I.A. Campbell: Phys. Rev. Lett. 21 (1968) 1190.
- ▶ 強磁性体のAMR(異方性磁気抵抗効果) や異常ホール効果も1950年代から知られていました。
 - ▶ R.Karplus and J.M. Luttinger: Phys. Rev. 95 (1954) 1154
- ▶ 磁性半導体 $CdCr_2Se_4$ や EuO において T_c 付近ではスピンの揺らぎによる散乱が電気抵抗の増大をもたらすこと、磁界を加えると揺らぎが抑えられて電気抵抗が下がることがわかっていました。
 - ▶ C. Haas: Phys. Rev. 168, 531-538 (1968)
- ▶ しかし、そのころの認識では、これらは「作りつけ」の効果であって、人間が制御できるとは考えもしませんでした。

スピン依存散乱 ～Niの電気抵抗率の温度依存性～

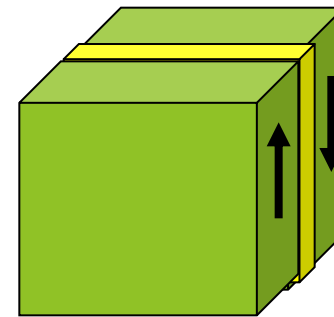
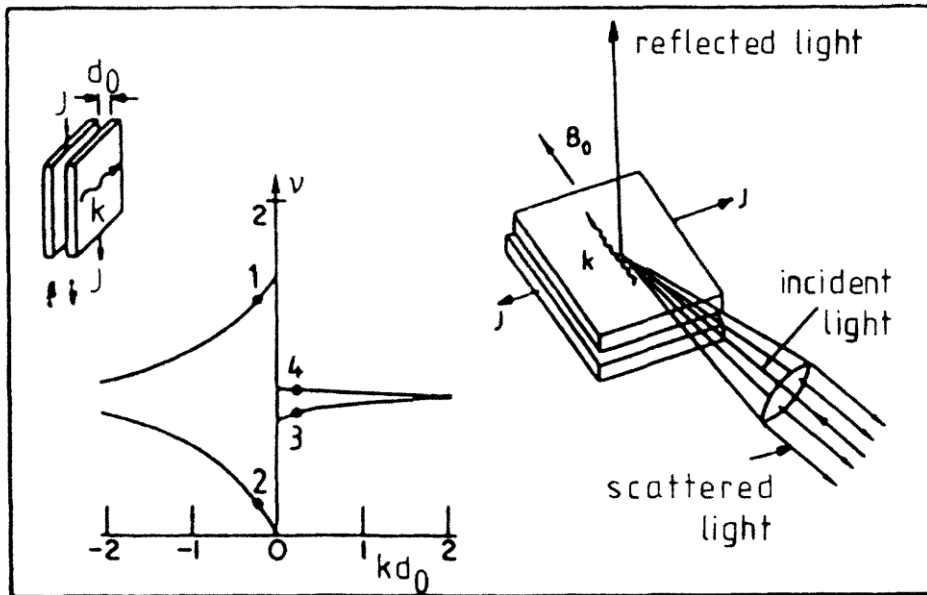


ナノサイエンスと磁性電子の出会い(1)

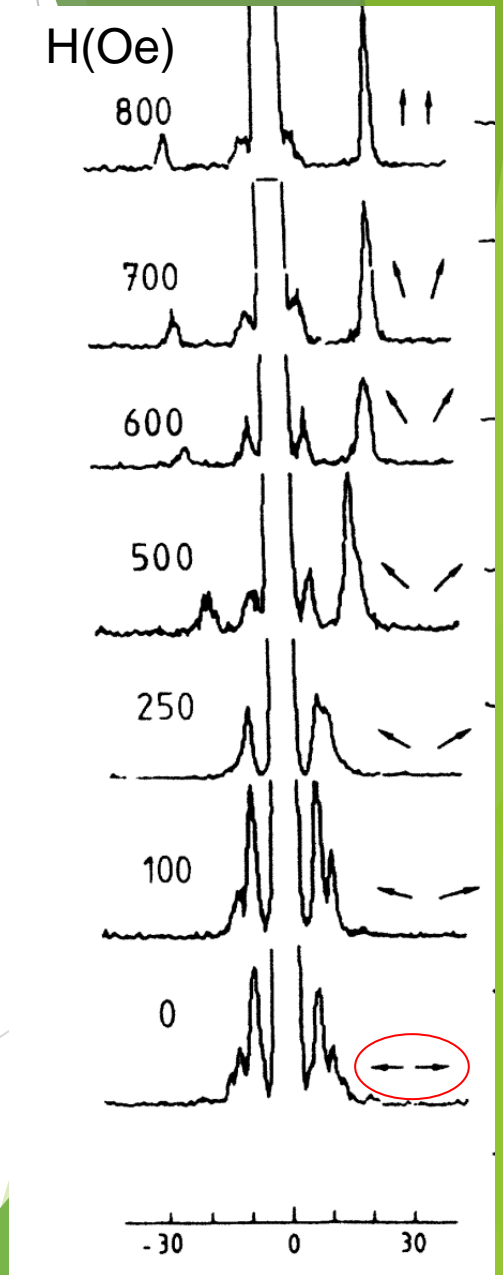
- ▶ 江崎によって拓かれた半導体超格子をはじめとするナノテクノロジーは、半導体における2次元電子ガス、量子閉じこめ、バンド構造の変調など半導体ナノサイエンスを切りひらき、HEMT, MQW レーザなど新しい応用分野を拓きました。
- ▶ 電子のドブロイ波長は半導体においては10nmのオーダーと長いため、比較的大きなサイズの構造の段階で量子効果が現れましたが、磁性体の3d電子はnm程度の広がりしか持たないため、nm以下の精密な制御が可能になった80年代まで待たねばなりませんでした。
- ▶ さらに、↑スピンと↓スピンの流れの差で定義されるスピン流は、せいぜい数nmの距離で消滅するので、ナノ構造が実現するまでは無視できる量だったのです。

ナノサイエンスと磁性電子の出会い(2)

- ▶ 1986年ドイツのグリーンベルグのグループは、Fe/Cr(8 Å)/Feの構造において、Feの2層の磁化が途中の非磁性金属を通して反強磁性的に結合していることを（光散乱法を使って）発見しました。



P. Grünberg, R. Schreiber and Y. Pang: Phys. Rev. Lett. 57 (1986) 2442.

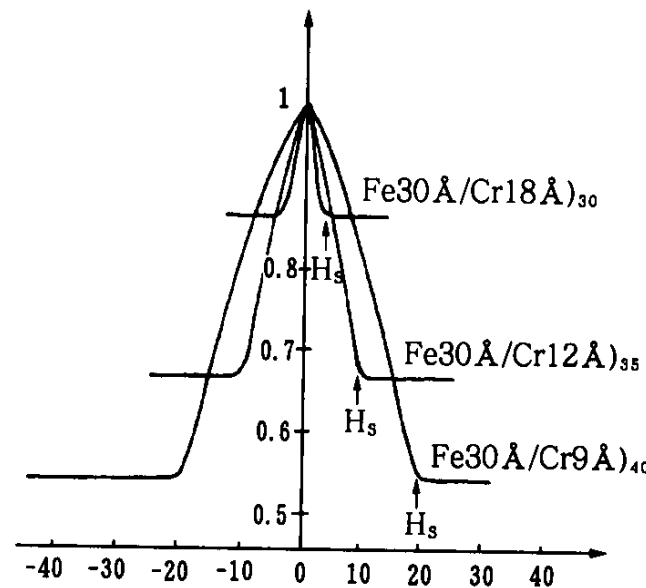
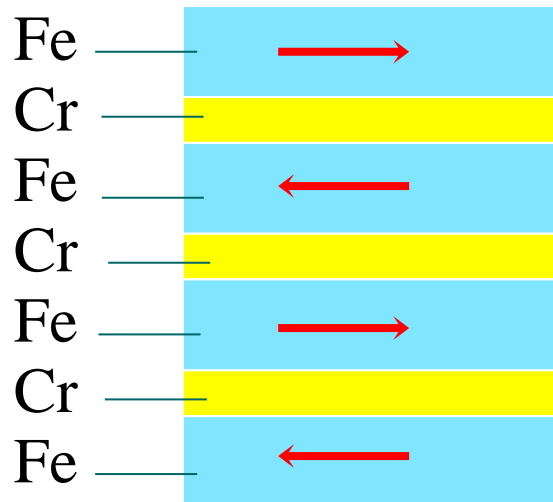


巨大磁気抵抗効果(GMR)の発見(1)

- ▶ フランスのフェールは、Fe/Cr/Fe₃層膜での反平行結合の実験結果を受けて、磁界印加で電気抵抗が低下するはずと確信。
- ▶ 1988年、Fe/Cr人工格子において電気抵抗値の50%もの大きな抵抗変化を発見し巨大抵抗効果GMRと名付けました。



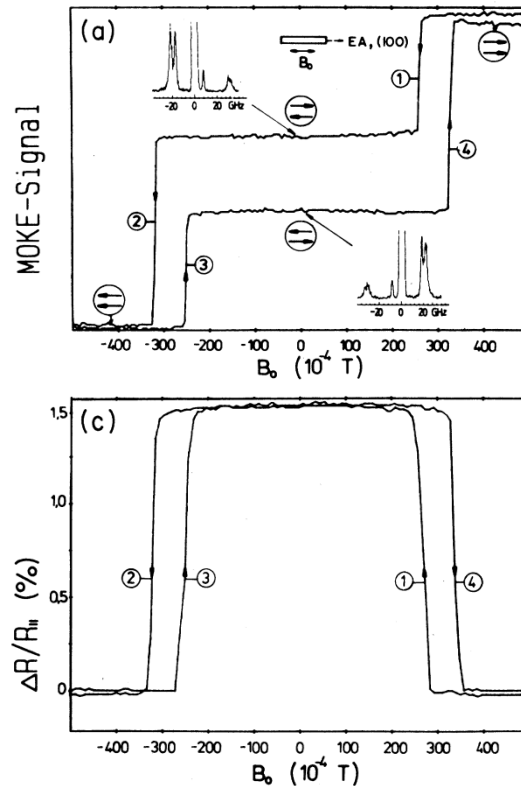
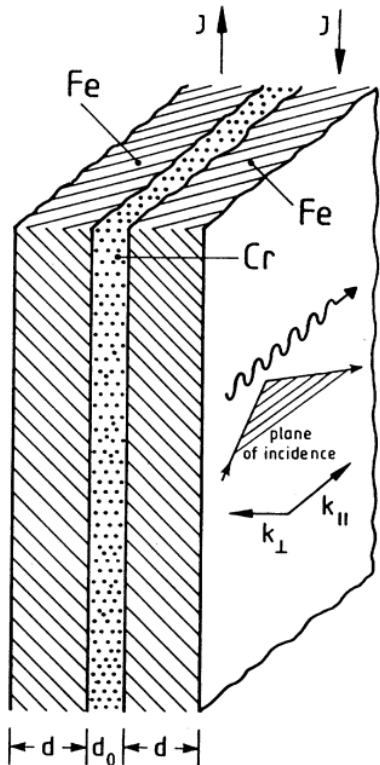
アルベール・フェール博士



M.N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friedrich, J. Chazelas: Phys. Rev. Lett. 61 (1988) 2472.

巨大磁気抵抗効果(GMR)の発見(2)

- ▶ 同じ時期、グリュンベルグのグループもFe-Cr-Feの3層膜で磁界印加による電気抵抗の低下を発見しましたが、その大きさは1.5%という小さなものでした。

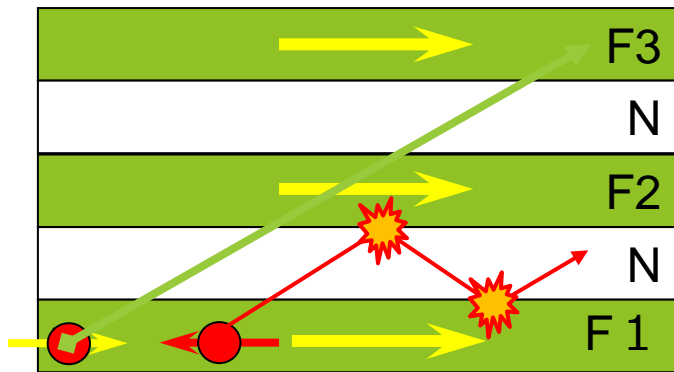


ペーター・グリュンベルグ博士

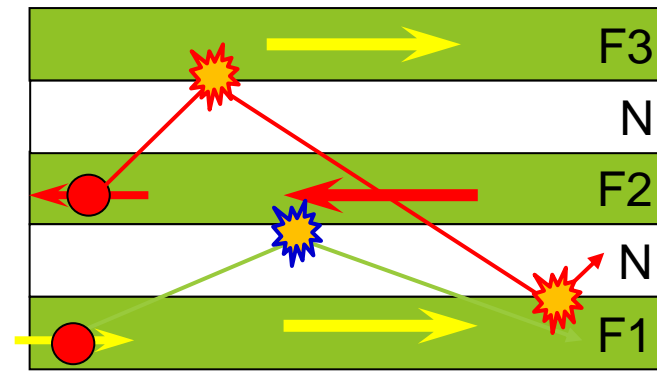
G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbad, W. Zinn: Phys. Rev. B 39 (1989) 4828.

巨大磁気抵抗効果GMRの原理

- ▶ フェールはGMRについて次のように説明しました。
- ▶ 強磁性体(F)/非磁性金属(N)/強磁性(F)/・・・の構造を考えます。



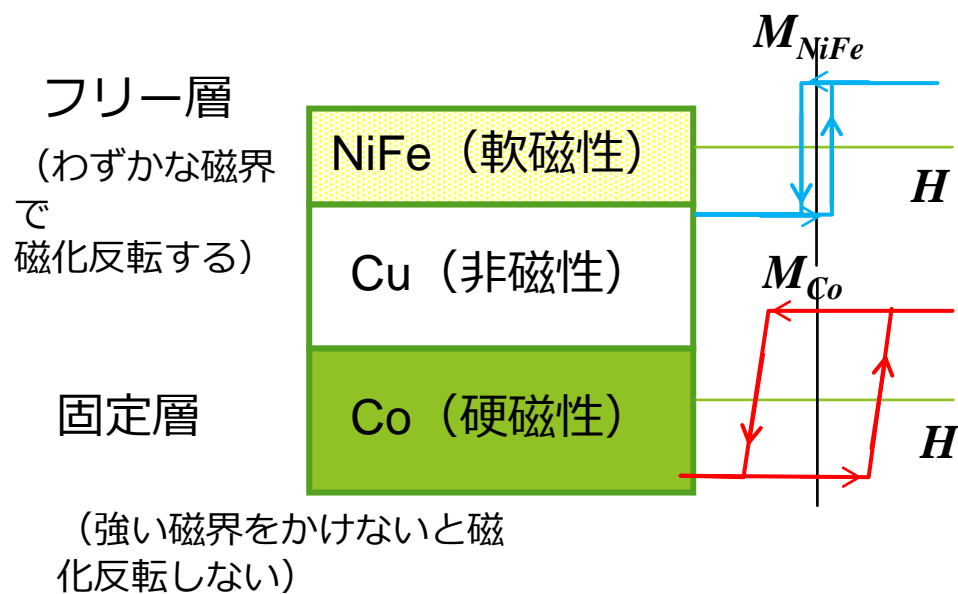
F層同士の磁化が平行なら多数スピン電子は散乱を受けず、少数スピン電子のみ散乱されますから低抵抗です。



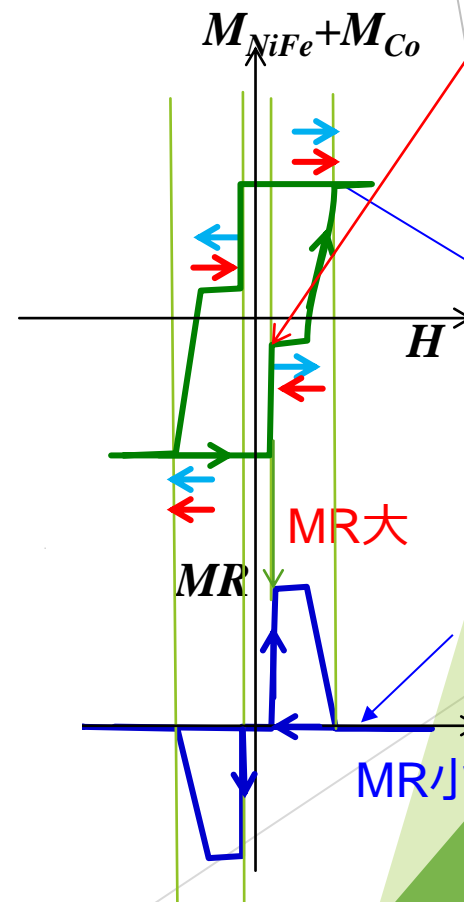
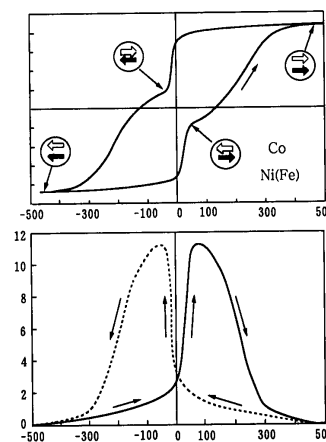
隣り合うF層の磁化が反平行だとどちらのスピンを持つ電子も散乱を受けるので高抵抗です。

非結合系でも保磁力が異なればGMRが出る

- ▶ 新庄らは、ソフト磁性体とハード磁性体との3層構造を作れば、弱い磁界でも反平行状態をすることができ、大きな磁気抵抗効果が得られることを見いだしました。1990年のことです。



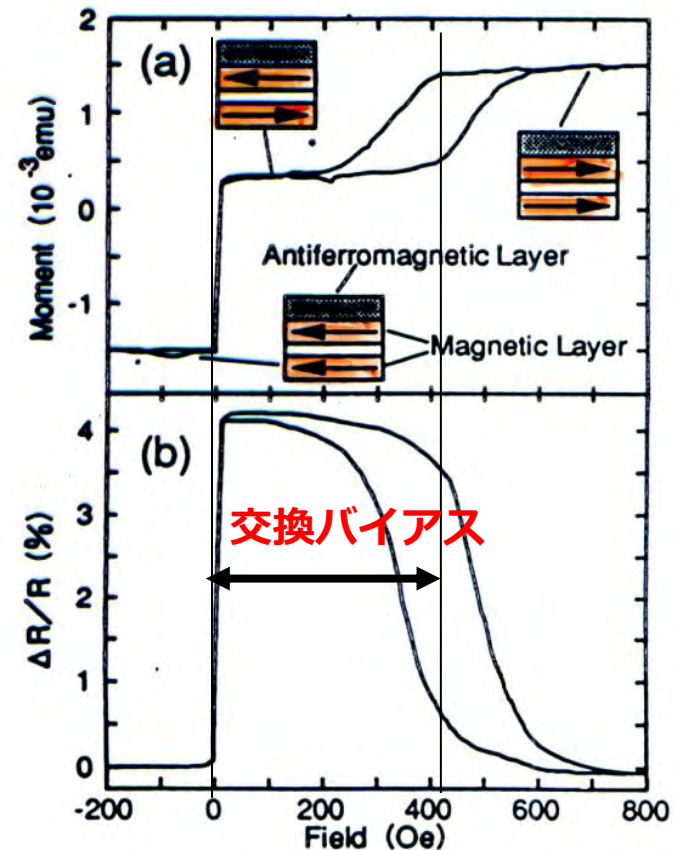
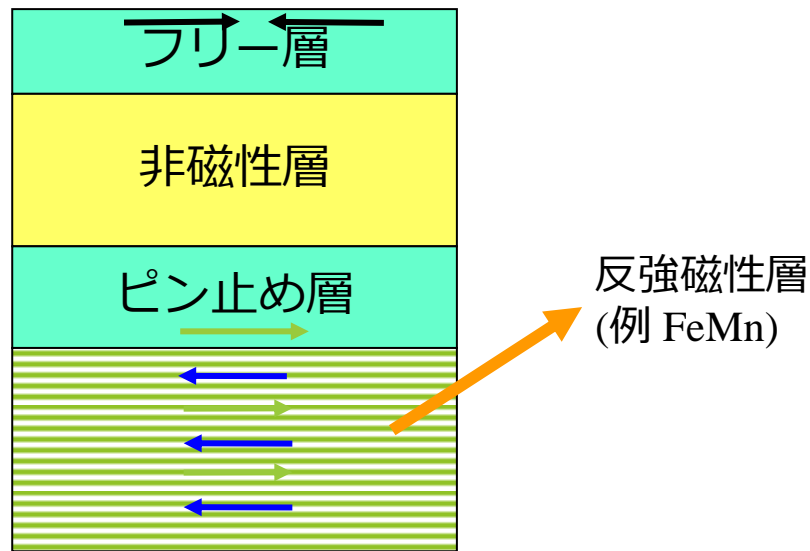
ここでNiFeは磁化反転するがCoは反転しないので反平行→抵抗高い。



ここでCoが磁化反転して平行になると抵抗が下がる

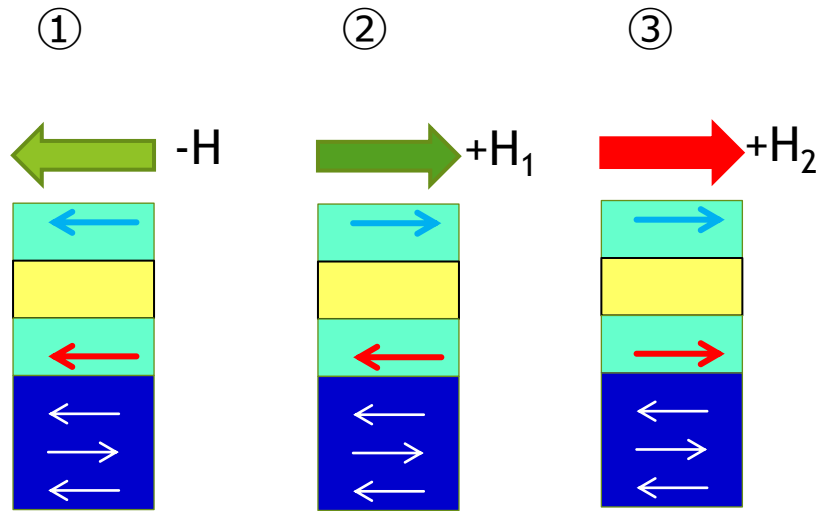
スピンバルブ

- ▶ IBMのParkinらは、非磁性層を挟む二つの磁性層に同じパーマロイを用いながら、片方だけに反強磁性体をつけることで、ピン留め層としたNiFe/Cu/NiFe/FeMnの非結合型サンドイッチ構造をつくりスピンバルブと名付けました。
- ▶ 反強磁性体と強磁性体の交換結合による交換バイアスを用いることにより、わずかな磁界でフリー層が反転する高感度なセンサーが実現しました。

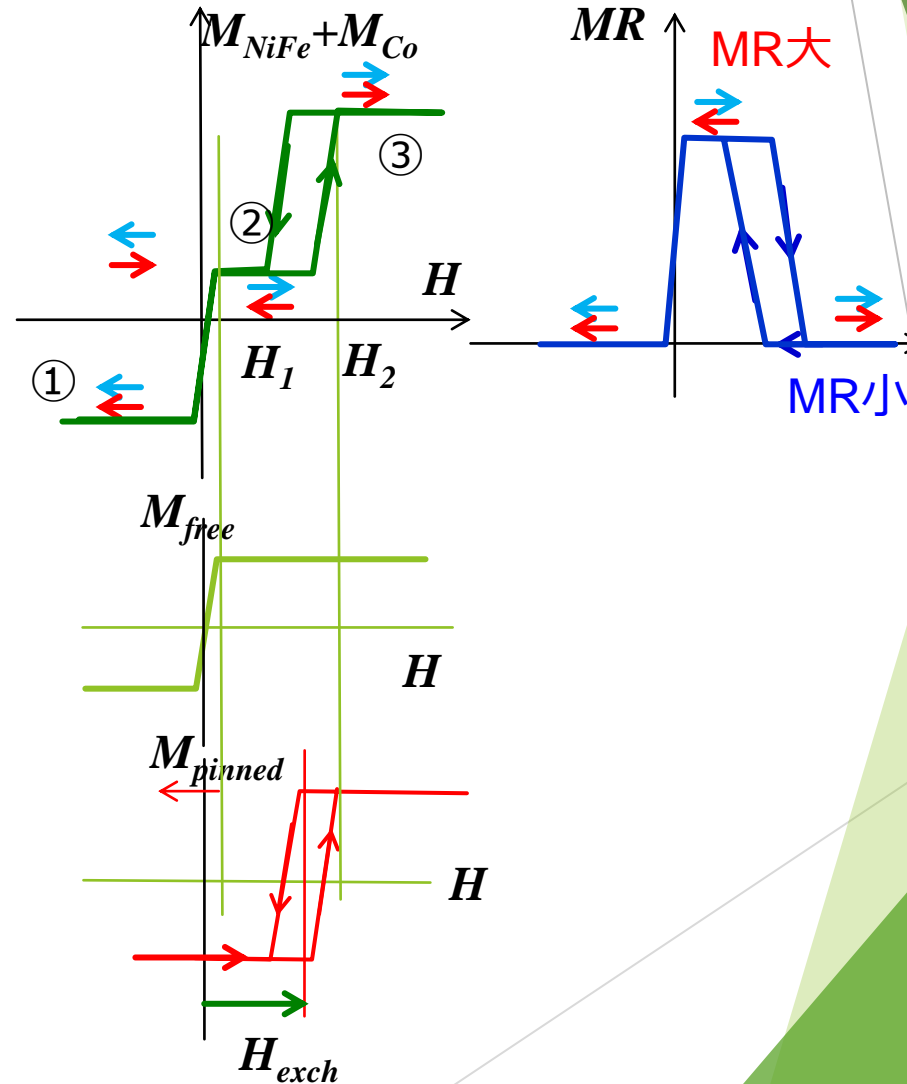


S. S. P. Parkin, Z. G. Li and David J. Smith: Appl. Phys. Lett. 58 (1991) 2710.

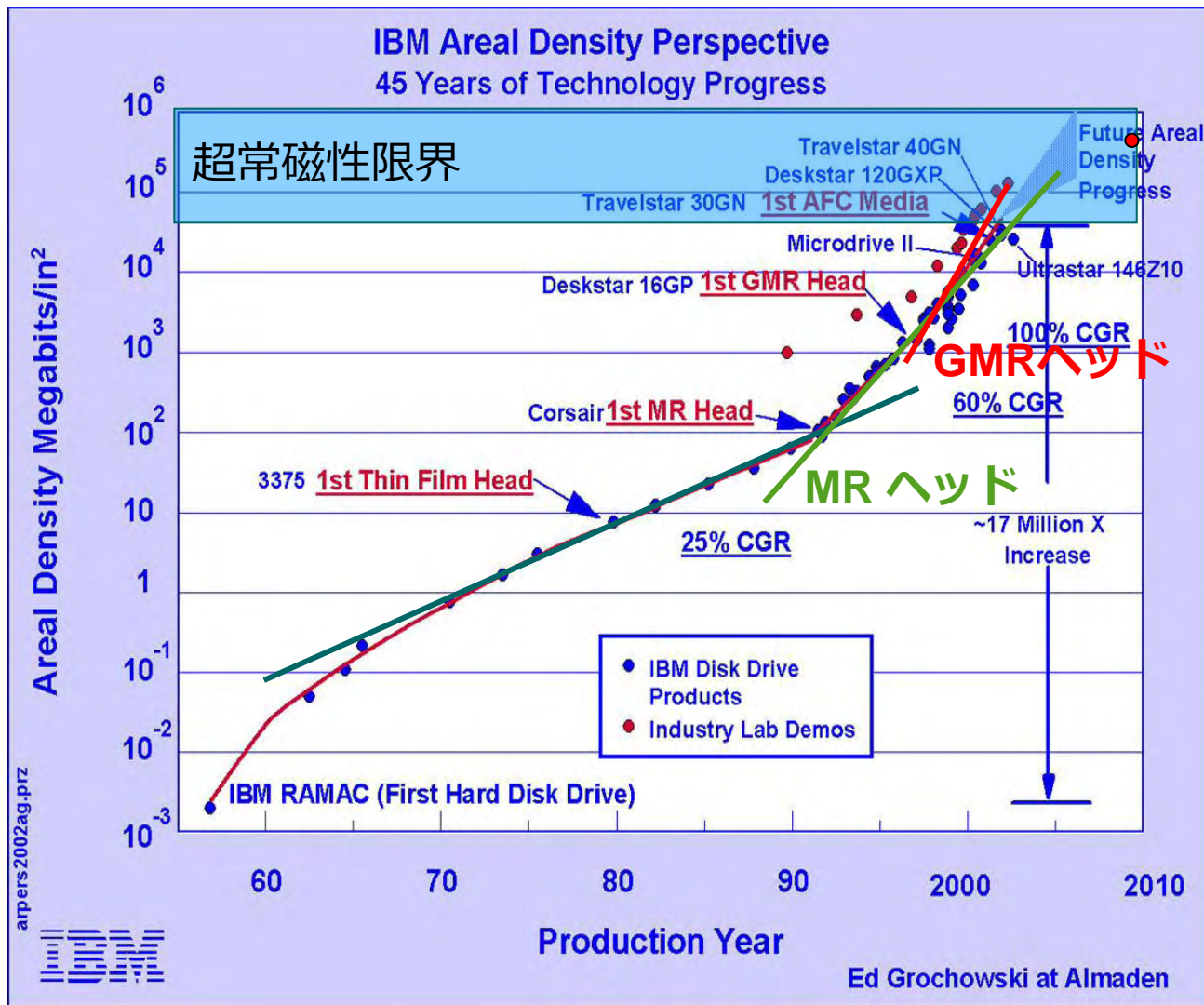
スピンバルブのキモは交換バイアス



交換バイアスとは、強磁性体が反強磁性体と界面で交換結合しているために見かけ上働く磁界のこと。



スピントラブルがハードディスクを変えた



Spin Valveの導入によって、微細な磁区から生じるわずかな磁束の検出が可能になり、HDDの高密度化が非常に加速された。

HDの記録密度の状況

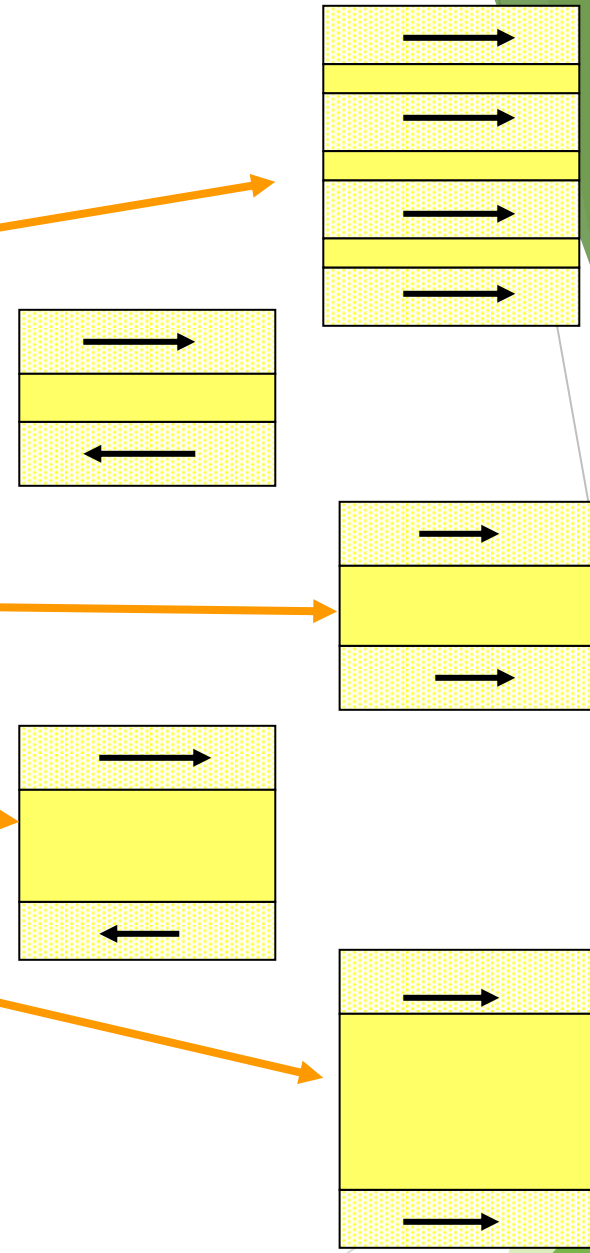
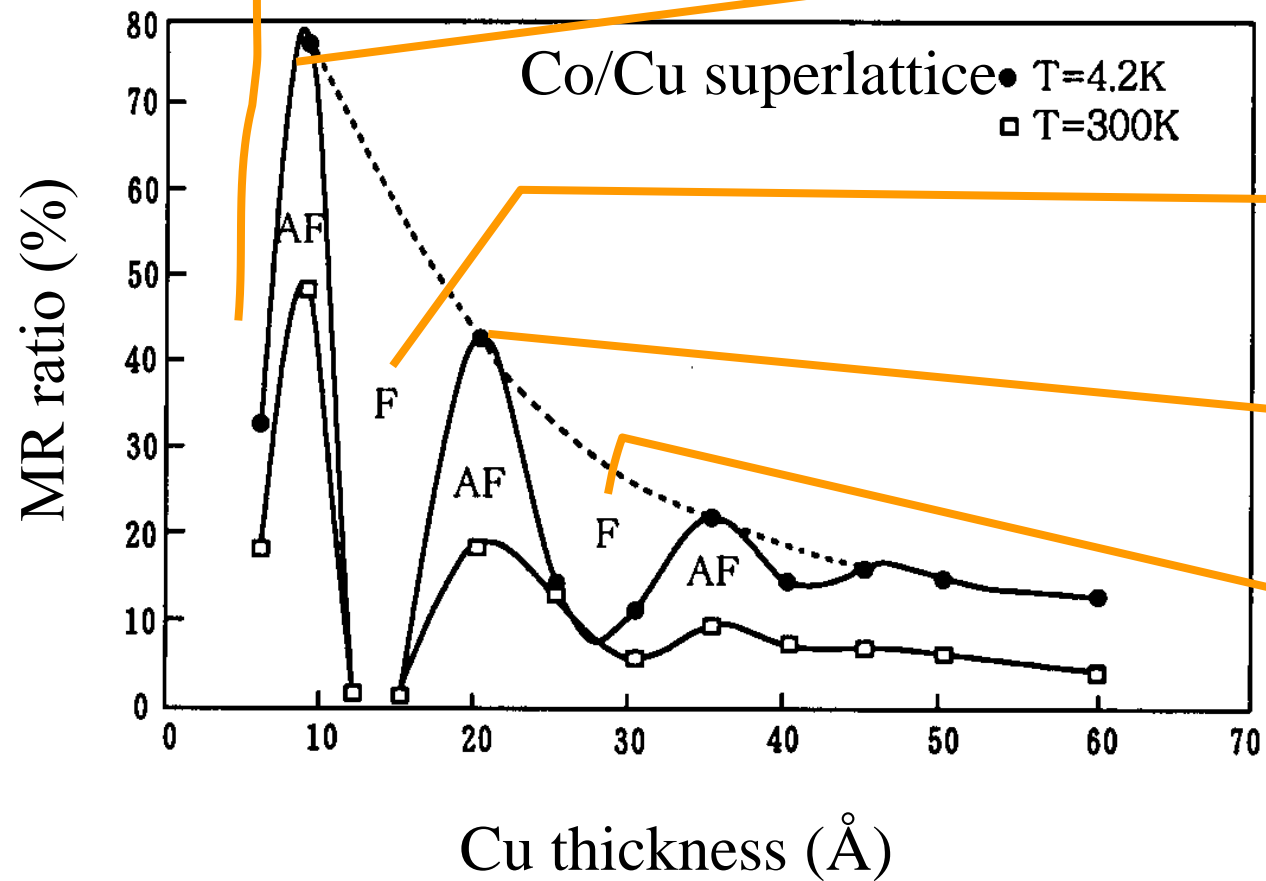
- ▶ HDの記録密度は、1992年にMRヘッドの導入によりそれまでの年率25%の増加率(10年で10倍)から年率60%(10年で100倍)の増加率に転じ、1997年からは、GMRヘッドの登場によって年率100%(10年で1000倍)の増加率となっています。
- ▶ **超常磁性限界**は、 $40\text{Gb}/\text{in}^2$ とされていたが、AFC(反強磁性結合)媒体の登場で、これをクリアし、実験室レベルの面記録密度は2003年時点ですでに $150\text{Gb}/\text{in}^2$ に達しました。しかし、面内磁気記録では十分な安定性を確保できず、市場投入された $133\text{Gb}/\text{in}^2$ を超える高密度記録は、**垂直磁気記録**によって実現しました。その後、 $200\text{Gb}/\text{in}^2$ のHDDが投入され、 $1\text{Tb}/\text{in}^2$ に向けて開発が進んでいます。
 - ▶ Y.Tanaka: IEEE Trans Magn. 41 (2005) 2834.



交換相互作用さえも人工的に制御

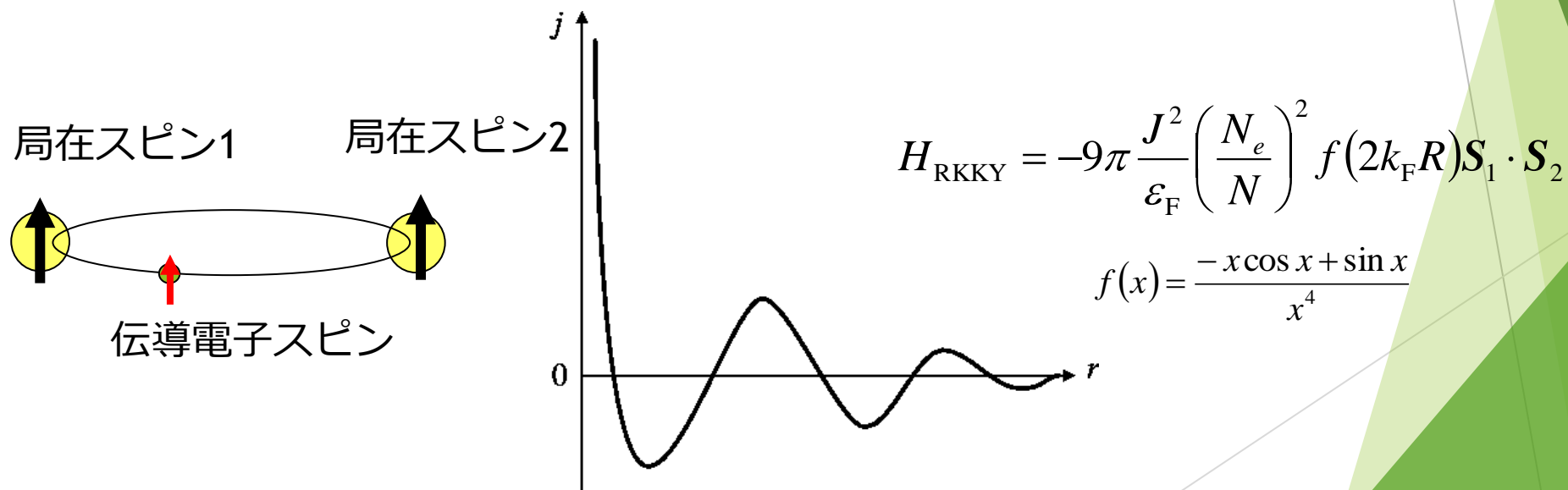
- ▶ 同じ時期に、磁性／非磁性の人工格子において、磁性層間に働く交換相互作用が非磁性層の層厚に対して数ナノメートルの周期で、強磁性→反強磁性→強磁性→・・・と振動的に変化することが発見されました[i]。
- ▶ ナノテクノロジーの確立によって、人類は、ついに交換相互作用さえも人工的に制御する手段を手にしたのです。
 - ▶ [i] S. S. P. Parkin, N. More, and K. P. Roche: Phys. Rev. Lett. 64 (1990) 2304.

GMR 振動と層間結合



間接交換(RKKY)相互作用

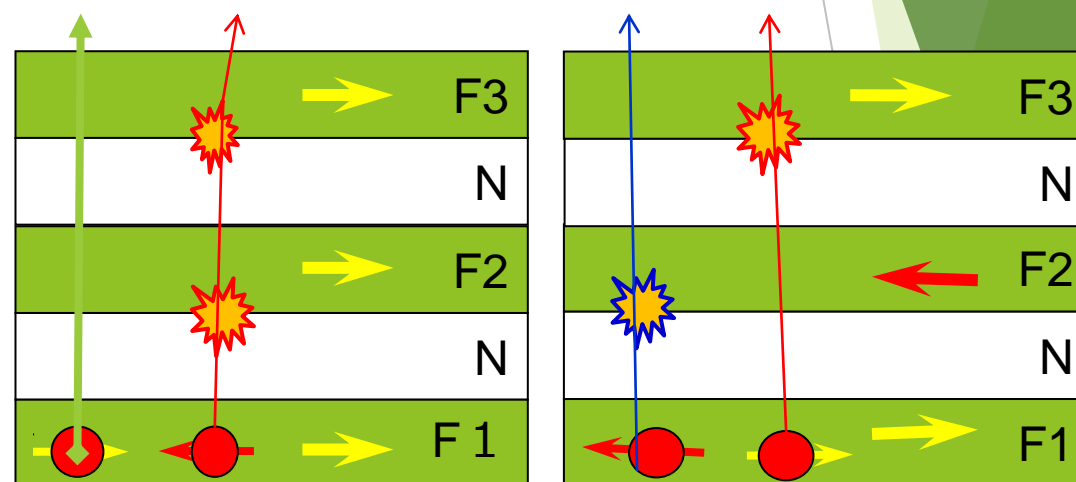
- ▶ 伝導電子を介した局在スピン間の磁氣的相互作用は、距離に対して余弦関数的に振動し、その周期は伝導電子のフェルミ波数で決められる。これをRKKY (Rudermann, Kittel, Kasuya, Yoshida)相互作用という。



CPP-GMR

(電流を層に垂直に流す配置での巨大磁気抵抗効果)

- ▶ 電流を層に垂直に流すので、磁気抵抗効果が顕著になる。
- ▶ 低抵抗なので次世代読み出しヘッドに使われる。



平行配置

反平行配置

室温での大きなトンネル磁気抵抗効果の発見

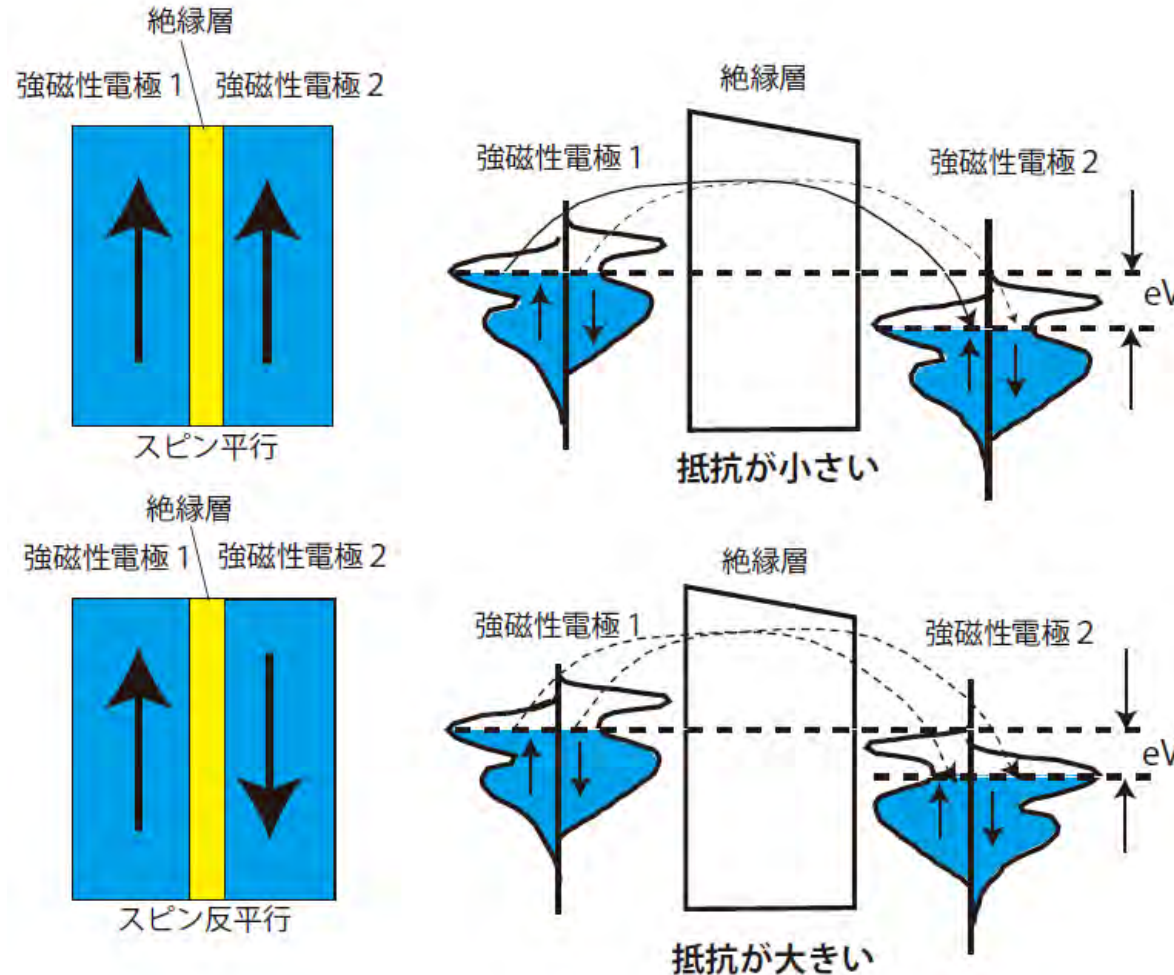
- ▶ 磁性と伝導の関係にさらなるブレークスルーをもたらしたのは、Miyazakiによる1995年の磁気トンネル接合(MTJ)における室温での大きなトンネル磁気抵抗効果(TMR)の発見で、TMR比[1]は18%におよびました[2]。
- ▶ [1] TMR比は、向かい合う2つの磁性層の磁化の向きが磁化の向きが平行のときの抵抗 $R_{\uparrow\uparrow}$ と反平行のときの抵抗 $R_{\uparrow\downarrow}$ との差を平行の抵抗で割った百分比で表されます。 $TMR(\%) = (R_{\uparrow\downarrow} - R_{\uparrow\uparrow}) / R_{\uparrow\uparrow} \times 100$
- ▶ [2] T. Miyazaki, N. Tezuka: J. Magn. Magn. Mater. 139 (1995) L231.

磁気トンネル素子(MTJ)とMRAM

- ▶ MTJとは2枚の強磁性体層で極めて薄い絶縁物を挟んだトンネル接合で、磁化が平行と反平行とで電気抵抗が大きく異なる現象です。スピン偏極トンネリング自体は、1980年代から知られていたおり [\[i\]](#)、磁性層間のトンネルについて先駆的な研究 [\[ii\]](#) も行われていたのですが、トンネル障壁層の制御が難しく、再現性のよいデータが得られていなかったのです。Miyazakiら [\[iii\]](#) は成膜技術を改良して、**平坦でピンホールの少ない良質のAl-O絶縁層の作製に成功**したことがブレークスルーとなりました。この発見を機にTMRは、世界の注目するところとなり、直ちに固体磁気メモリ(MRAM)および高感度磁気ヘッドの実用化をめざす研究開発が進められました。

- ▶ [\[i\]](#) R. Meservey, P.M. Tedrow, P. Flulde: Phys. Rev. Lett. 25 (1980) 1270.
- ▶ [\[ii\]](#) S. Maekawa, U. Gäfvert: IEEE Trans. Magn. MAG-18 (1982) 707.
- ▶ [\[iii\]](#) T. Miyazaki, N. Tezuka: J. Magn. Magn. Mater. 139 (1995) L231

TMR(トンネル磁気抵抗効果)の原理



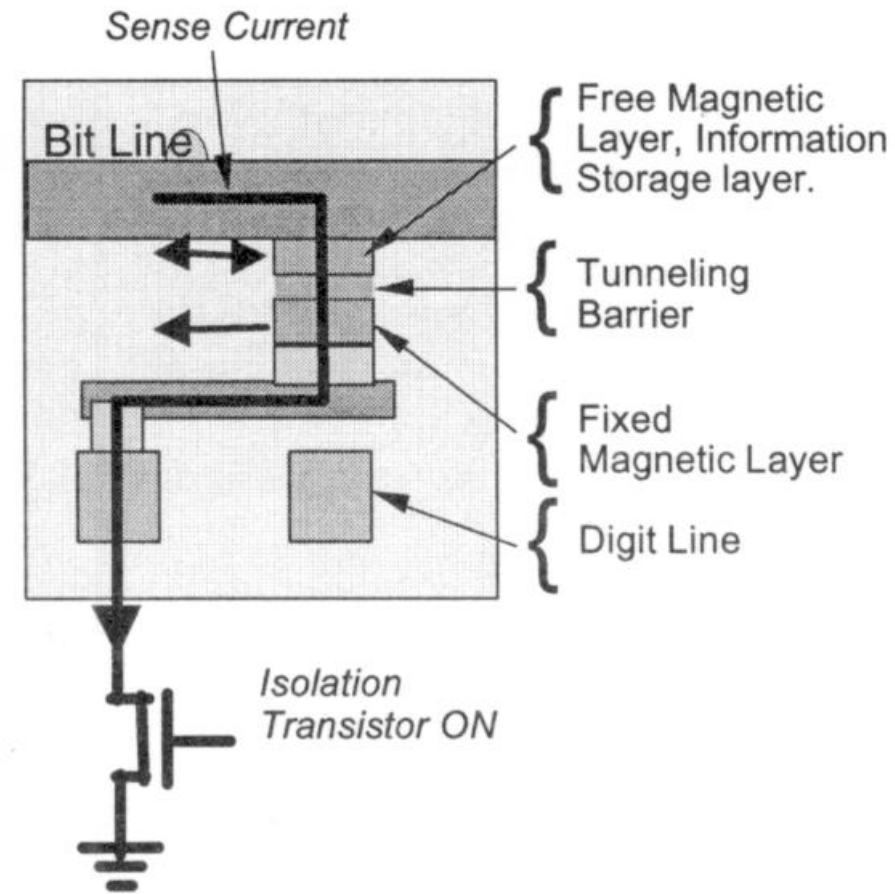
- ▶ TMRは磁性体のバンド構造を使って説明されます。
- ▶ フェルミ面における状態密度が上向きスピンと下向きスピンの間で異なります。
- ▶ 両電極のスピンの平行だと、状態密度の大きな状態間の電子移動により低抵抗になります。
- ▶ 反平行だと、大きな状態と小さな状態の間の移動なので高抵抗になります。

MRAM(磁気ランダムアクセスメモリ)

- ▶ 記憶素子に磁性体を用いた不揮発性メモリの一種です。
- ▶ MTJとCMOSが組み合わされた構造となっています。
- ▶ 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ます。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ります。
- ▶ 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す。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ます。このため、FeRAM(強誘電体メモリ)、OUM(カルコゲナイド合金による相変化記録メモリ)とともに、「ユニバーサルメモリ」としての応用が期待されています。

TMRを用いたMRAM

- ▶ ビット線とワード線でアクセス
- ▶ 固定層に電流の作る磁界で記録
- ▶ トンネル磁気抵抗効果で読出し
- ▶ 構造がシンプル



MRAMの回路図

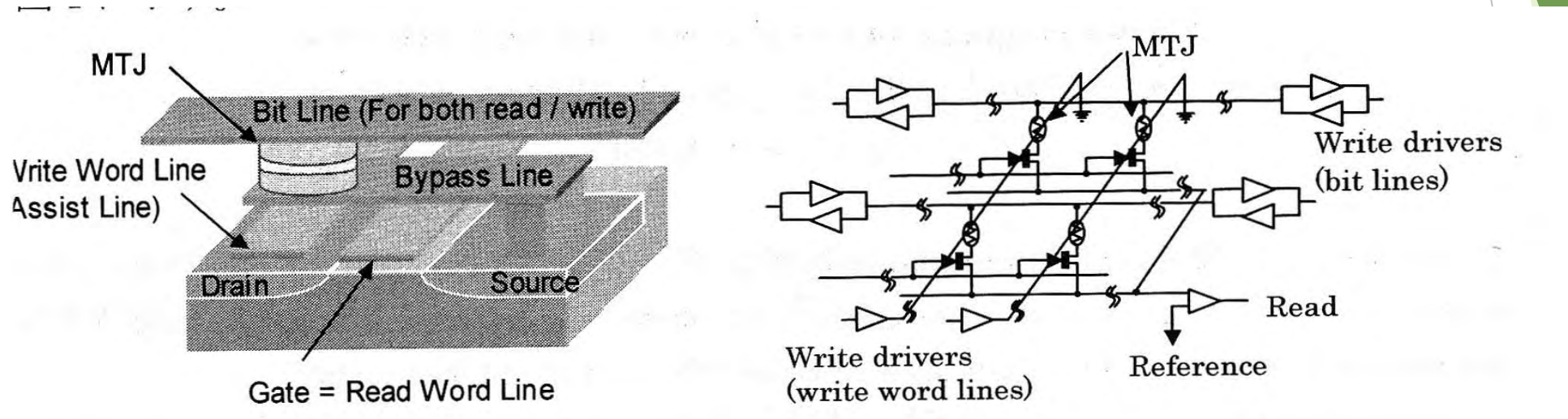


Fig. 1 Schematic of 1T1J type MRAM

- ▶ 鹿野他：第126回日本応用磁気学会研究会資料p.3-10

MRAM と他のメモリとの比較

	SRAM	DRAM	Flash	FRAM	MRAM
読出速度	高速	中速	中速	中速	中高速
書込速度	高速	中速	低速	中速	中高速
不揮発性	なし	なし	あり	あり	あり
リフレッシュ	不要	要	不要	不要	不要
セルサイズ	大	小	小	中	小
低電圧化	可	限	不可	限	可

MgO単結晶バリアの採用でブレークスルー

▶2004年、TMRは革命的なブレークスルーを迎えます。Yuasaらはそれまで用いられてきたアモルファスAl-O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比を実現しました。その後、TMRは図1のように伸び続け、最近では**600%**に達しています。

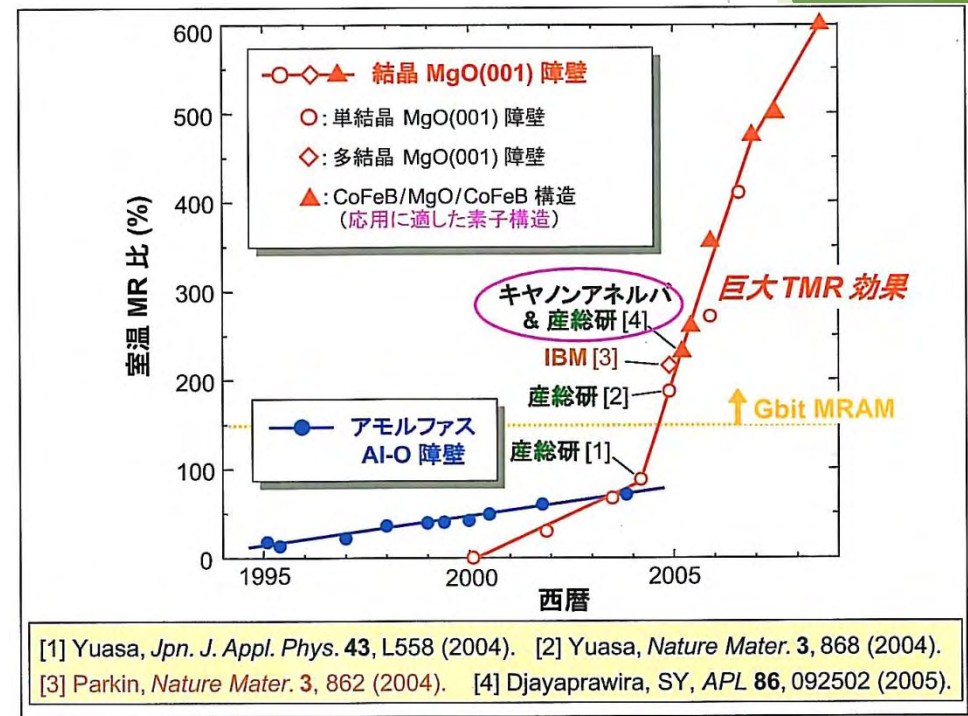


図. トンネル磁気抵抗効果の進展のグラフ
[産総研資料2011による]

散漫散乱トンネルとコヒーレント・トンネル

▶通常、トンネルする際スピンは保存され、散漫トンネルの場合TMRは一般に強磁性電極のスピン分極率 P ($i = 1, 2$) を用いて次のようなJullierの式で表されます。[1]

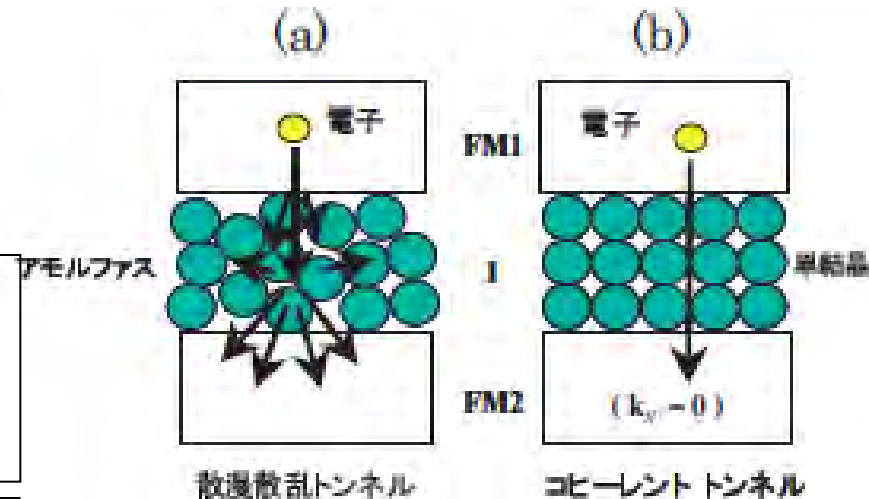
$$\text{TMR} = 2P_1 P_2 / (1 - P_1 P_2)$$

▶MTJにおけるスピン分極率は磁性体固有のものではなく界面電子状態と関係し、バリア材料や界面性状に依存します。

▶コヒーレントトンネルではエネルギーのほかに運動量が保存されるため、MRは電極のバンド構造を反映し、磁化が平行のときはトンネルできるが反平行のときはトンネルできません。そのため、1000%という巨大TMRが理論的に予測されました。[2]

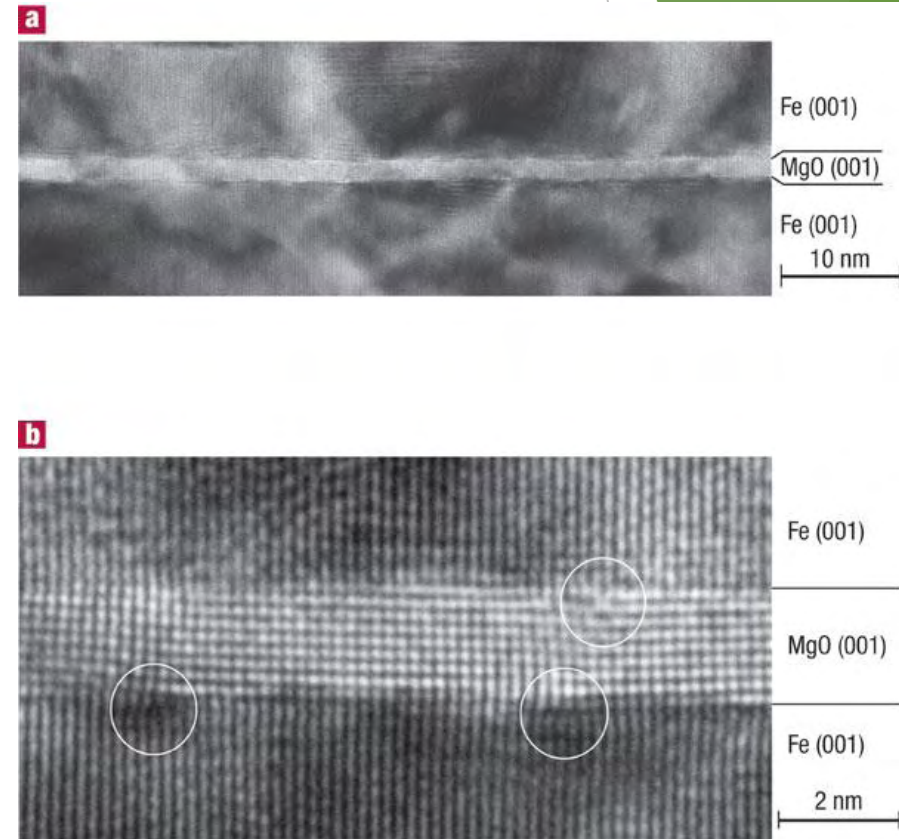
- [1] M. Jullier, Phys. Lett. 54A, 225 (1975).
[2] W. H. Butler et al., Phys. Rev. B 63 (2001) 054416,
J. Mathon and A. Umeski, Phys. Rev. B 63 (2001) 220403R

猪俣浩一郎：RISTニュースNo. 42(2006) 35.から引用



Fe/MgO/Fe構造のTEM像

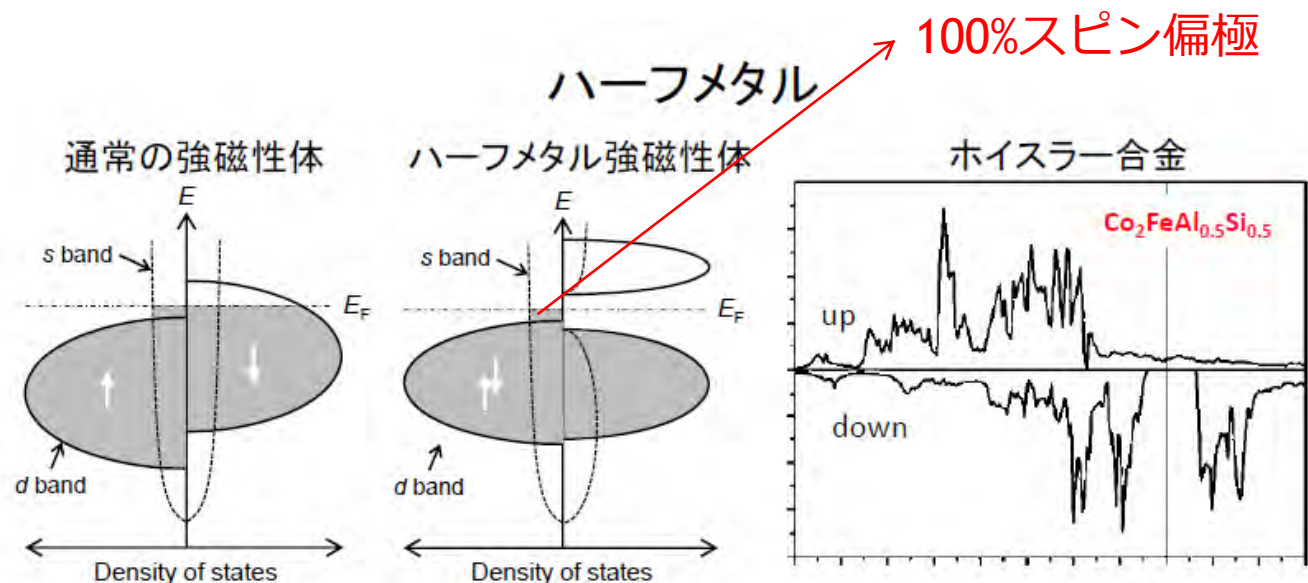
- ▶理論の予測を受けて多くの研究機関が挑戦しましたが、成功しませんでした。
- ▶YuasaらはFe(001)/MgO(001)/Fe(001)のエピタキシャル成長に成功し、トンネル層の乱れがほとんどない構造を得ています。また、界面でのFe酸化層も見られていません。
- ▶結晶性のよいMgOの成膜技術の確立があって初めてブレークスルーが得られたのです。まさに結晶工学の成果と言えるでしょう。



Nature Materials **3**, 868–871 (2004)

Yuasaのこの結果は、JSTさきがけ神谷領域（ナノと物性）の第2期（2002-2005）における課題「超Gbit-MRAMのための単結晶TMR素子の開発」の成果です。

ハーフメタル電極の採用



1983年 ハーフホイスラー合金NiMnSb
において理論的に予言

CrO_2 , LaSrMnO , Co_2MnSi の低温での
ハーフメタル性が実験的に示されている。

フェルミレベル近傍
アップスピン: s-like
ダウンスピン: 状態無し

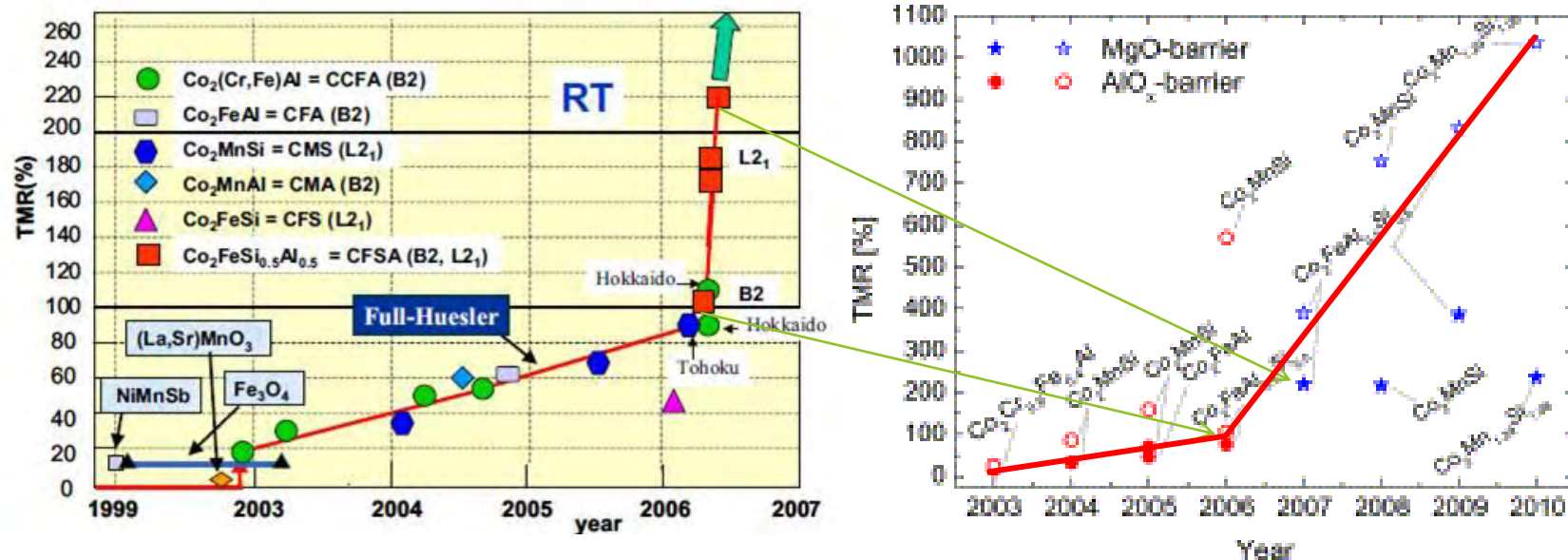


高いスピン分極率
理想的には, $P=1$

- ▶ ハーフメタルとは、↑スピンに対しては金属、↓スピンに対しては半導体のようなバンド構造をもつ物質です。
- ▶ このためフェルミ準位においては、100%スピン偏極していることが特徴です。
- ▶ TMR用ハーフメタルとしては、ホイスラー合金が最適候補とされています。

フルホイスラー合金とTMR

- ▶ ホイスラー合金をTMR電極として用いる試みは、多く行われました。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年頃からです。今ではMgO絶縁層を用いて1000%を超えるTMRが報告されています。



Tanja Graf, Claudia Felser, Stuart Parkin:
 Simple rules for the understanding of Heusler
 compounds;
 Progress in Solid State Chemistry 39 [1] (2011) 1-50

(II)電気を磁気に変える 電流→磁化反転

スピン注入磁化反転の提案と実現

- ▶ 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[i]およびBergerら[ii]によって提案され、実験的に検証されました[iii]。強磁性電極FM1からスピン偏極した電流を、傾いたな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がFM2の向きに傾けられるときの反作用として、スピン角運動量のトルクが対極電極の磁化にトランスファーされて、それがきっかけで磁化反転をもたらすというのです。

- ▶ [i] J. Slonczewski: J. Magn. Magn. Mater. 159 (1996) L1.
- ▶ [ii] L. Berger: Phys. Rev. B 54 (1996) 9353.
- ▶ [iii] E. B. Myers, D. C. Ralph, J. A. Katine, R. N. Louie, R. A. Buhrman: Science 285 (2000) 865.

$$\frac{d\mathbf{M}_2}{dt} = \gamma \mathbf{M}_2 \times \mathbf{H}_{eff} + \alpha \mathbf{m}_2 \times \frac{d\mathbf{M}_2}{dt} - g(\theta) \frac{\hbar I_e}{2e} \mathbf{m}_2 \times (\mathbf{m}_2 \times \mathbf{m}_1)$$

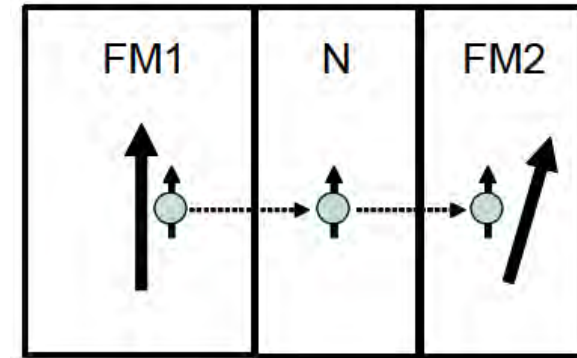


図7 スピン注入磁化反転の概念図

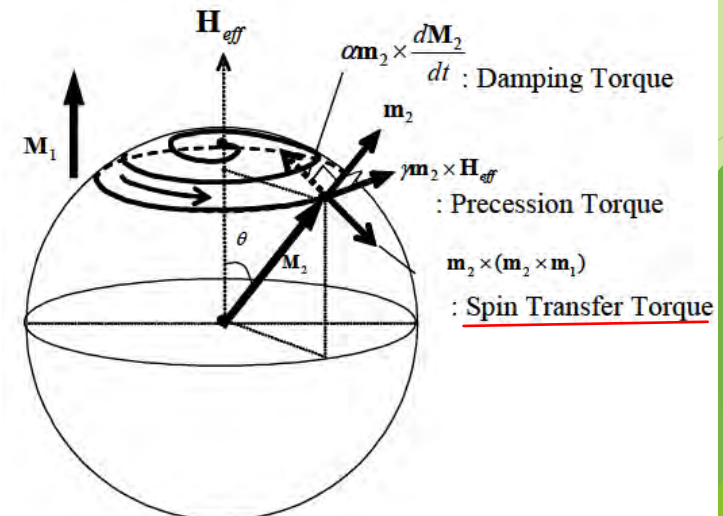


図8 スピン注入磁化反転のダイナミクス

スピン注入磁化反転の実例

▶ スピン注入磁化反転を実現するための代表的な素子は図 (a) のような非常に小さな断面 ($60\text{nm} \times 130\text{nm}$) を持つ柱状素子である。素子は2層の強磁性層(Co)とそれを隔てる非磁性層(Cu)からなる。

▶ この素子において膜面に垂直に電流を流して電気抵抗の磁場依存性を測定した結果が図(c)である。二つのCo層の磁化の平行 (P) ・反平行 (AP) に応じて明瞭な抵抗変化が得られている。

▶ 図 (d) は外部磁界がない状態で測定した電気抵抗の測定電流依存性である。+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。すなわち、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。

▶ サブナノ秒で磁化反転ができることから、磁気ランダムアクセスメモリ (MRAM) の新しい書き込み方式として期待され、既に、スピン注入書き込みを利用したMRAM(スピンRAM)の試作もなされている。

小野輝男: スピントロニクス入門セミナーテキスト(2011.12.16)

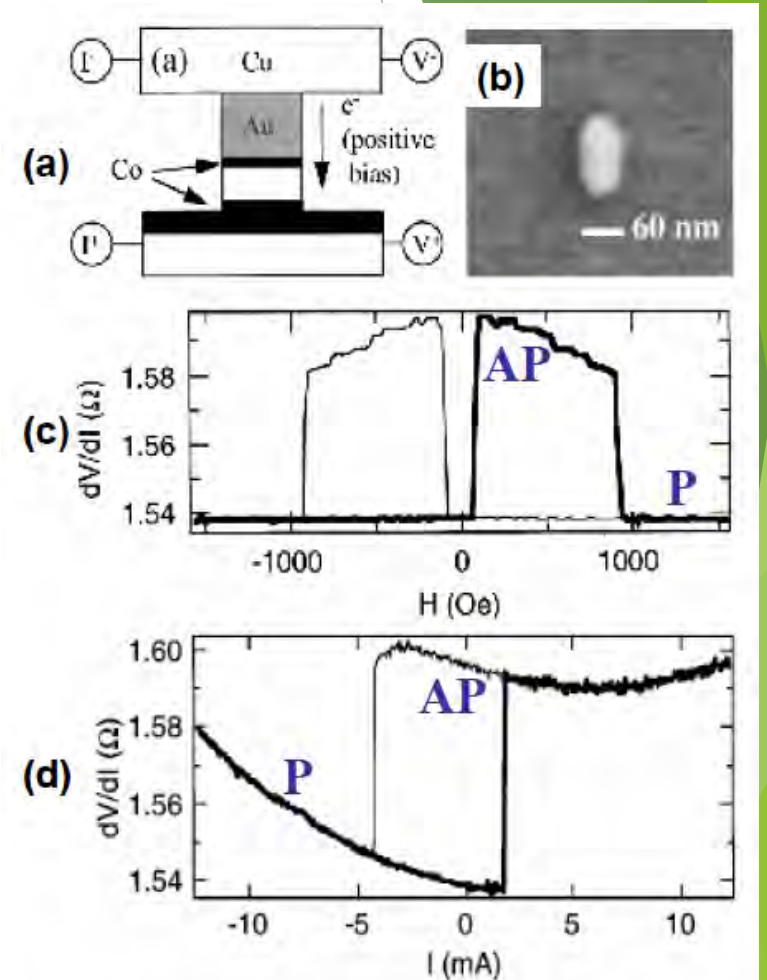
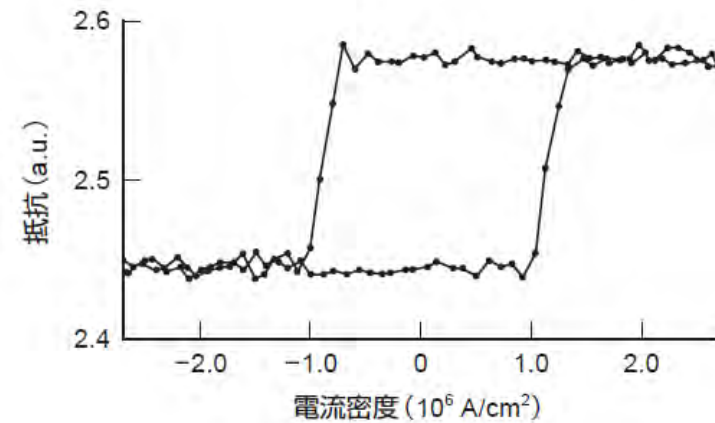
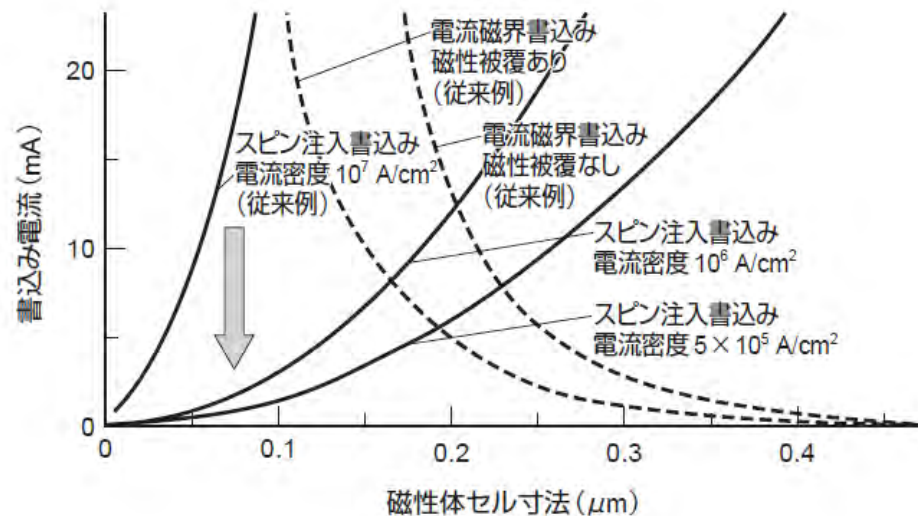
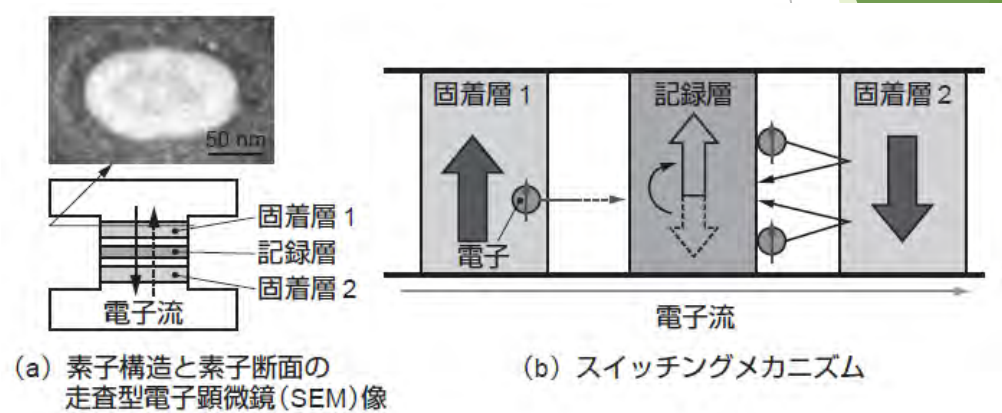


図9 スピン注入磁化反転の実験例[40]

F.J. Albert et al., Appl. Phys. Lett. 77(2000) 3809.

スピン注入磁化反転のメリット

- ▶ スピン注入磁化反転は、反転電流は素子面積に比例し、素子面積が小さいほど低電力化が可能になる。
- ▶ 素子寸法が $0.2\mu\text{m}$ 以下になると、電流磁界書き込みよりも書き込み電流が小さくなる。



スピントランスファーによる磁壁移動

▶ Onoらはスピントランスファー効果によって伝導電子スピンのトルクが磁壁に渡されることにより容易に磁壁移動が起きることを実験的に検証しました。

▶ 電流方向を反転すると移動方向が反転することが、温度ではなくスピン流によることを示しています。

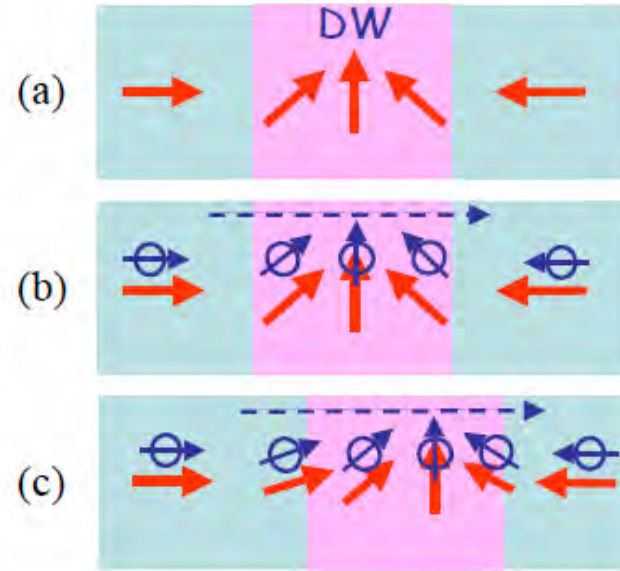


図5 スピントランスファー効果による磁壁の電流駆動の説明図

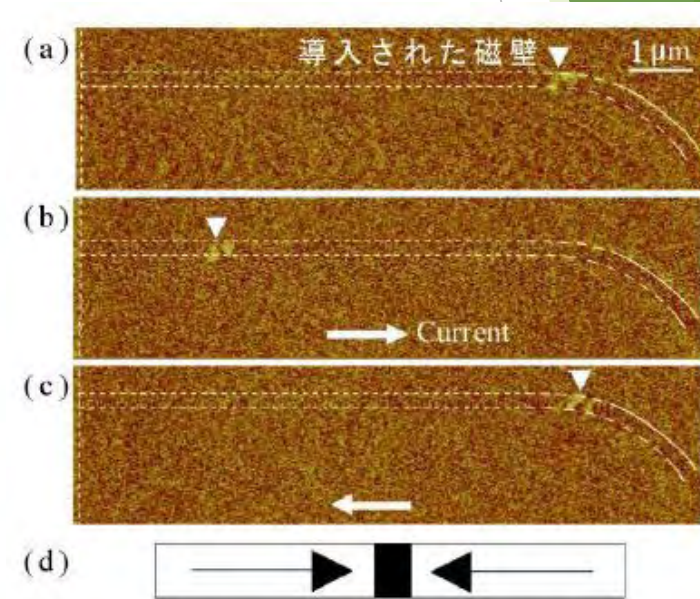


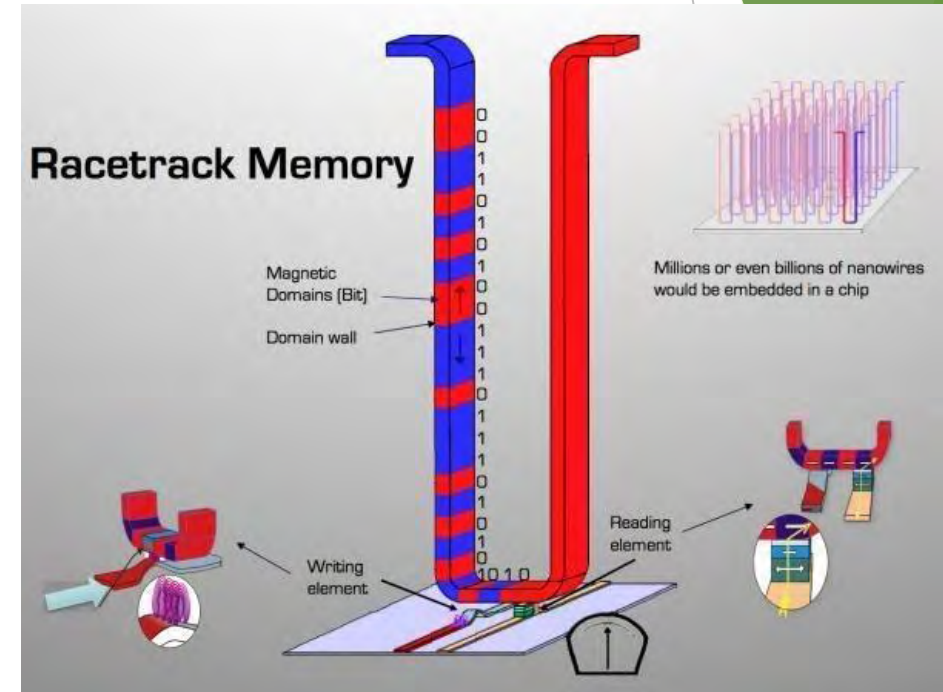
図6 磁気力顕微鏡による電流駆動磁壁移動の観察結果

A. Yamaguchi, T. Ono, S. Nasu, K. Miyake, K. Mibu, and T. Shinjo, Phys. Rev. Lett., 92 (2004) 077205.

Race track memory

- ▶ スピントランスファーによる磁壁移動の現象が注目されるきっかけとなったのは、IBMのParkinによるRace-track Memoryと名付けられた3次元メモリーの提案です。
- ▶ Race-track Memoryでは、一つの磁性細線中に多数の磁壁を導入し、これらを電流パルスで前後に移動させることで情報を伝達します。
- ▶ また、NECは、トンネル磁気抵抗素子を用いた磁気メモリーの情報書き込みに電流駆動磁壁移動を利用することで、スタティックランダムアクセスメモリ（Static Random Access Memory: SRAM）代替可能な高速メモリーが実現できるとしています。

S. S. P. Parkin, U.S. Patent 6,834,005 (2003); S. S. P. Parkin et al., Science 320 (2008) 190.



TECH.BLORGE

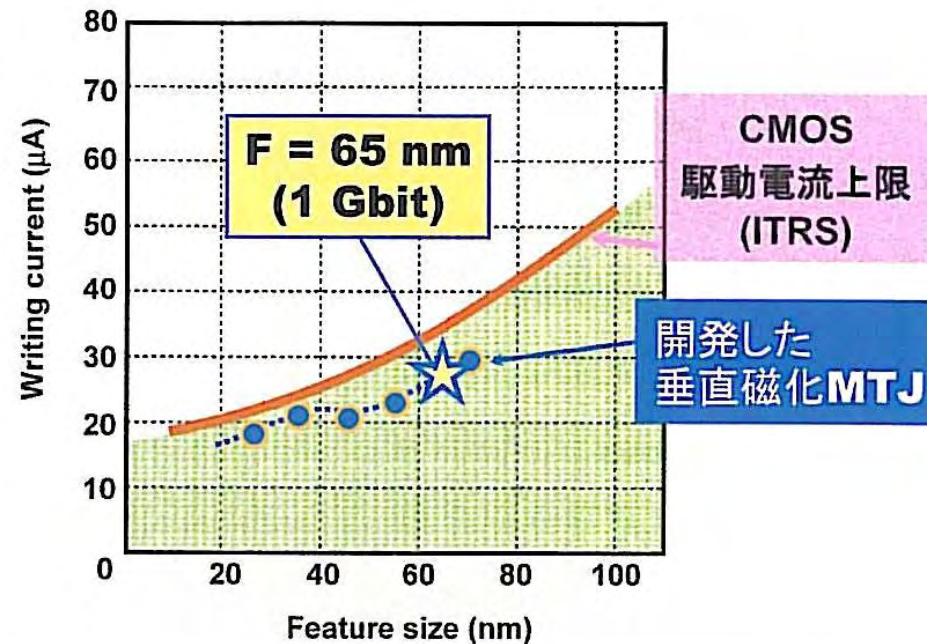
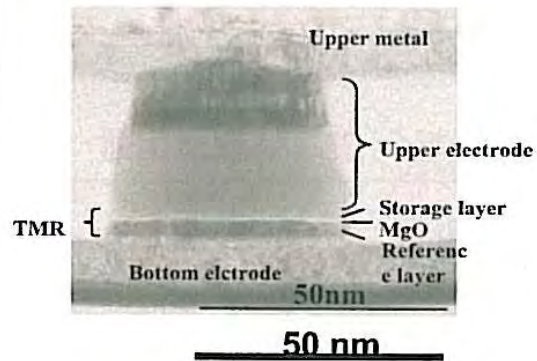
Racetrack memory is 100,000 times faster while using 300 times less energy, November 17, 2010

ここまで来たスピン注入磁化反転技術

垂直磁化MTJの開発: 第1世代(東芝)

IEDM 2008(岸, 薬師寺, 他)

50nmサイズ垂直磁化MTJ素子
1 kbit CMOS集積回路における評価



開発した垂直磁化MTJにより**1 Gbit**対応可能な書込電流を達成
(同時に、**50k_BT**以上の記録保持と**10ns**以下の高速書込も達成)

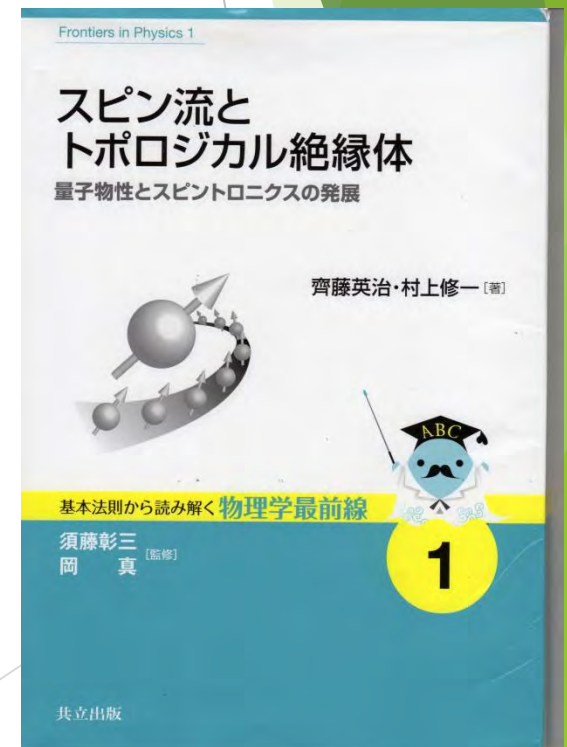
コイルによらず電流を磁気に変換

- ▶当初はGMR素子によって 10^7 - 10^8 A/cm²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てきましたが、現在ではMgO-TMR素子を用いて 10^6 A/cm²台の実用可能な電流密度にまで低減することができるようになりました[i]。
- ▶これまではMRAMの記録のためには電流を流してそれが作る磁界で磁化反転をして記録していたので電力消費が集積化のネックでしたが、スピントルクを使うとMTJ素子に電流を流すことによって磁化反転できるので、高集積化が可能になります。
- ▶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す。

[i] 久保田均, 福島章雄, 大谷祐一, 湯浅新治, 安藤功児, 前原大樹, 恒川孝二, D. Djayaprawira, 渡辺直樹, 鈴木義茂: 日本応用磁気学会第145回研究会資料「スピン流駆動デバイスの最前線」(2006.1)p.43

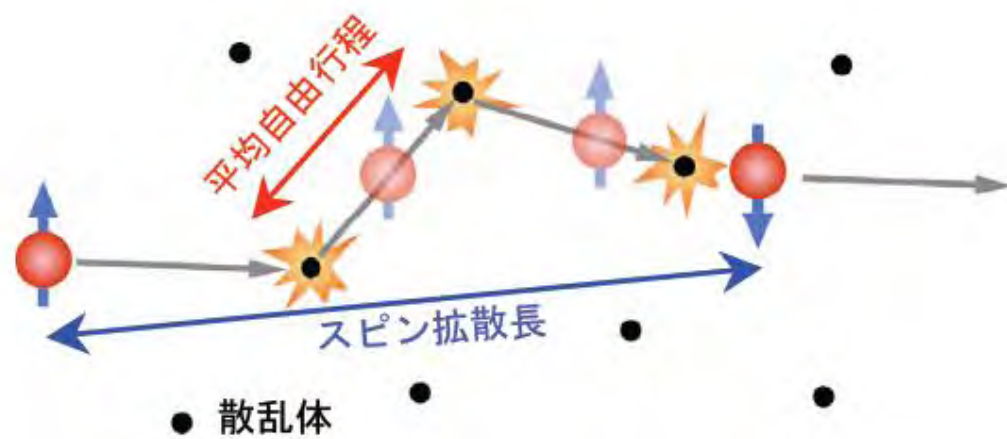
スピン流のもたらす新しい物理

熱スピン流が電気をつくる



大きなトピックス：「スピン流」

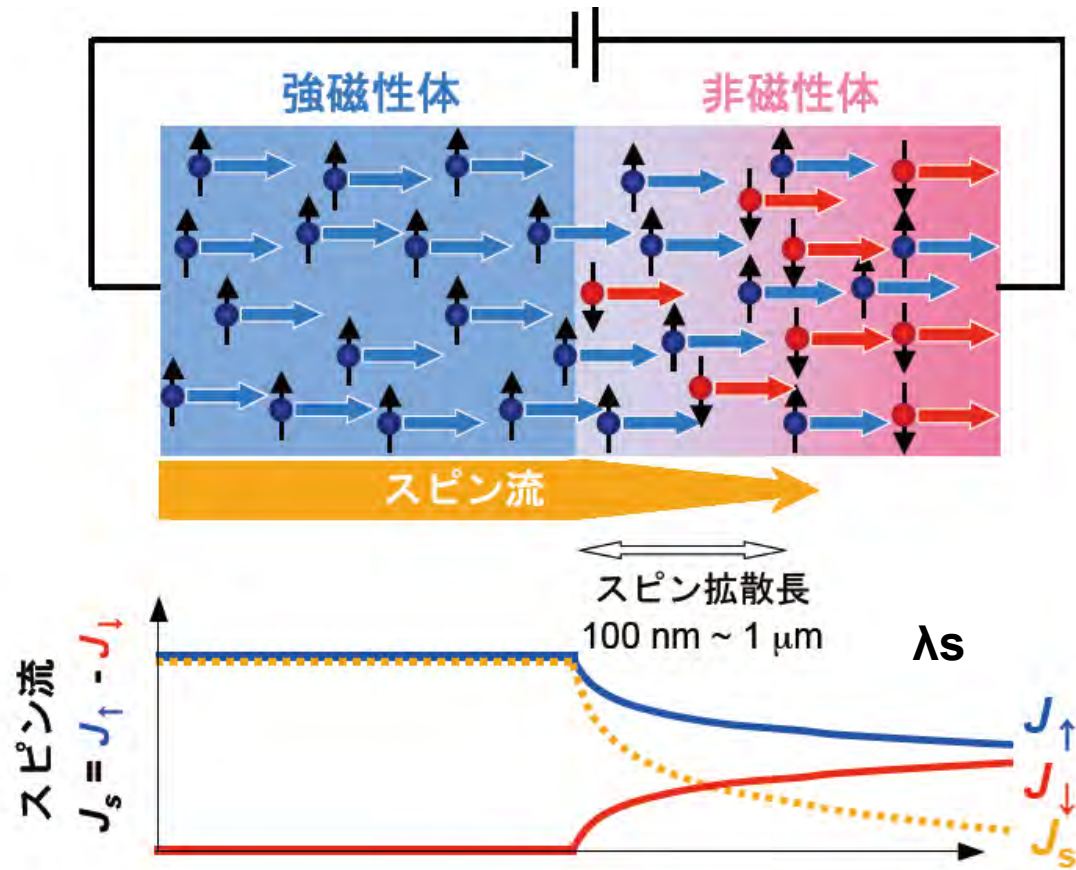
- ▶ 電荷の流れとしての電流は、平均自由行程（1-10nm）で表される散乱を受けますが、スピンの流れは電子の不純物やフォノンとの衝突の際にあまり散乱を受けないためスピン拡散長は平均自由行程よりかなり長く、強磁性金属で5-10nm、非磁性金属では100nm-1 μ mもあります。
- ▶ 非磁性の誘電体ではmmに達するものもあります。



ナノ磁性と密接不可分

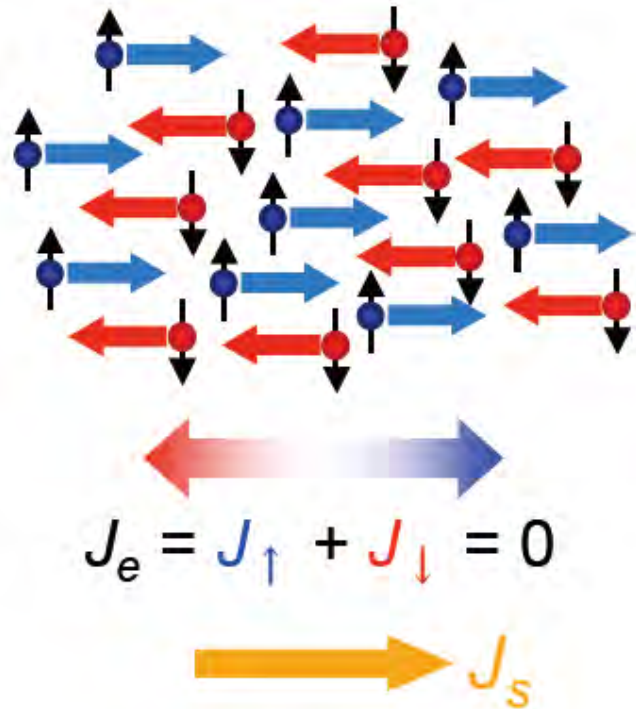
図は東北大高梨弘毅先生のご厚意による

(1) 電流を伴うスピンの流



- ▶ 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のです。
- ▶ 強磁性体から↑スピンをもつ電子が非磁性体への移動すると、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↓スピンの数がアンバランスな状態が生じます。
- ▶ このことをスピン注入が起きているといいます。

(2) 電流を伴わないスピンの流



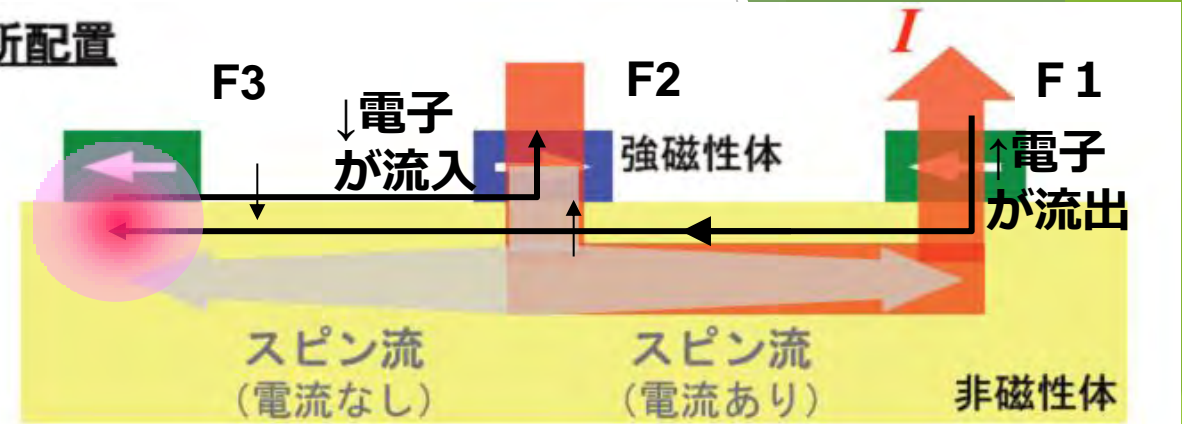
非局所スピン注入
スピンホール効果

- ▶ \uparrow スピンの電子が右方向に進み \downarrow 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ません。
- ▶ 一方、スピンだけを見ると、 \uparrow スピンは右側に、 \downarrow スピンは左側に流れますから、 $J_{\uparrow} - J_{\downarrow}$ で定義されるスピンの流は右に向かって流れるのです。
- ▶ これが純スピン流です。

図は東北大高梨弘毅先生のご厚意による

スピン流を作る

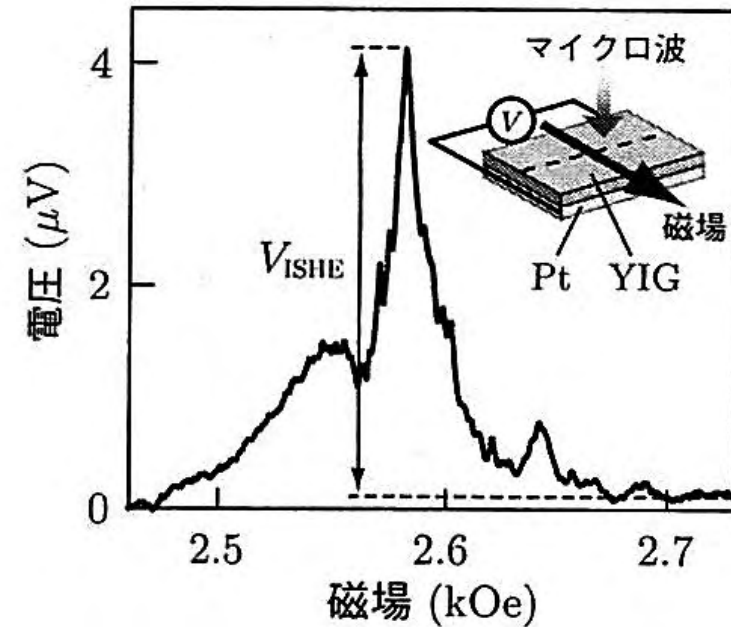
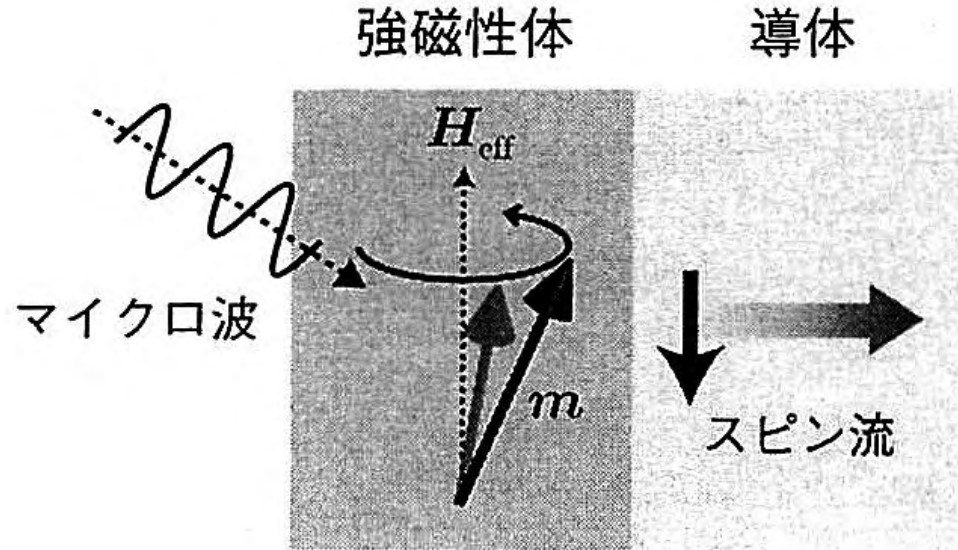
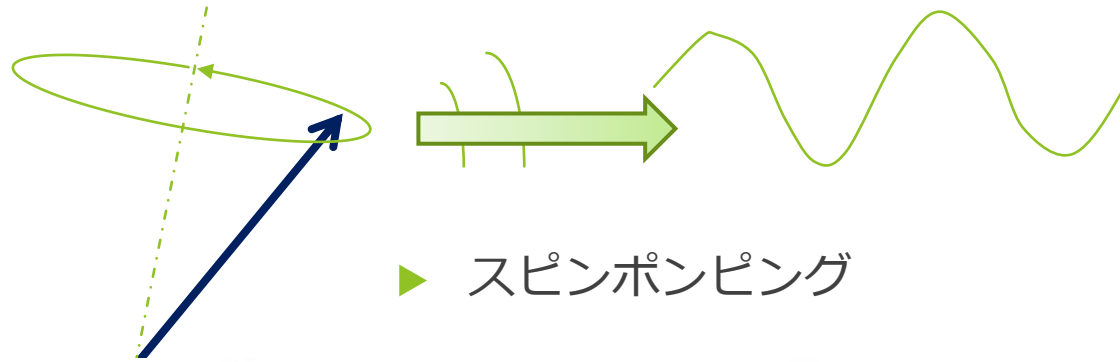
非局所配置



- ▶ 非磁性体に、3つの強磁性電極をつけて、F2の磁化はF1に反平行、F3の磁化はF1に平行としましょう。
- ▶ このとき、F2からF1に電流を流すと、F1から非磁性体に注入された \uparrow スピン電子はF2には入れませんからF2・F3間に流れ出します。
- ▶ それでもF2からF1に電流を流さなければなりませんから、F2・F3間から \downarrow スピン電子が流れ込みます。この結果、F2・F3間には正味の電流は流れませんが、スピン流 ($J_{\uparrow} - J_{\downarrow}$) は左に流れます。
- ▶ この結果、F3付近には**スピンの蓄積**が起きます。

東北大高梨弘毅先生の作られた図に書き加えました。

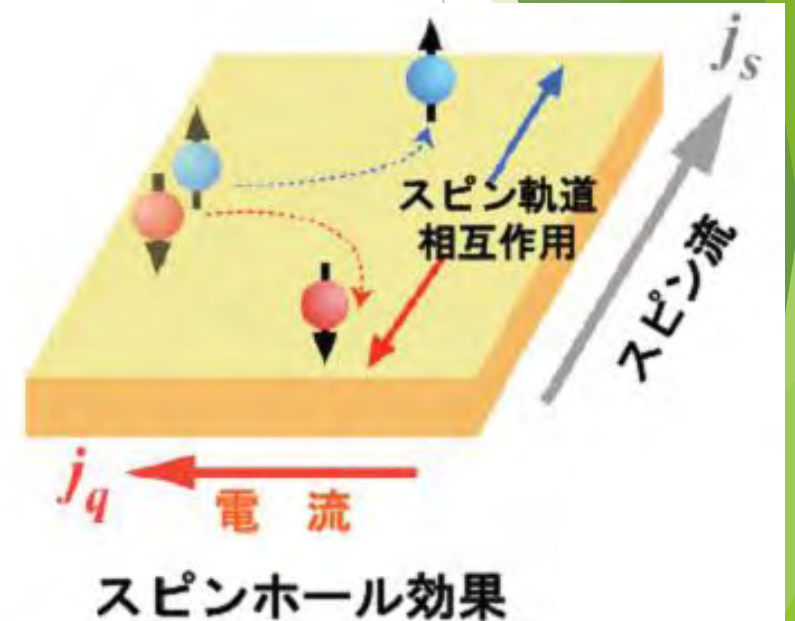
スピン流を作る



スピン流を観る

(1) スピンホール効果

- ▶ スピン流の性質を端的に表しているのがスピンホール効果です。
- ▶ 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す
- ▶ スピンホール効果では、電流が流れるだけで、スピン軌道相互作用の効果で↑スピンと↓スピンの分離され、電流 j_q と垂直方向にスピン流 j_s を生じるのです。

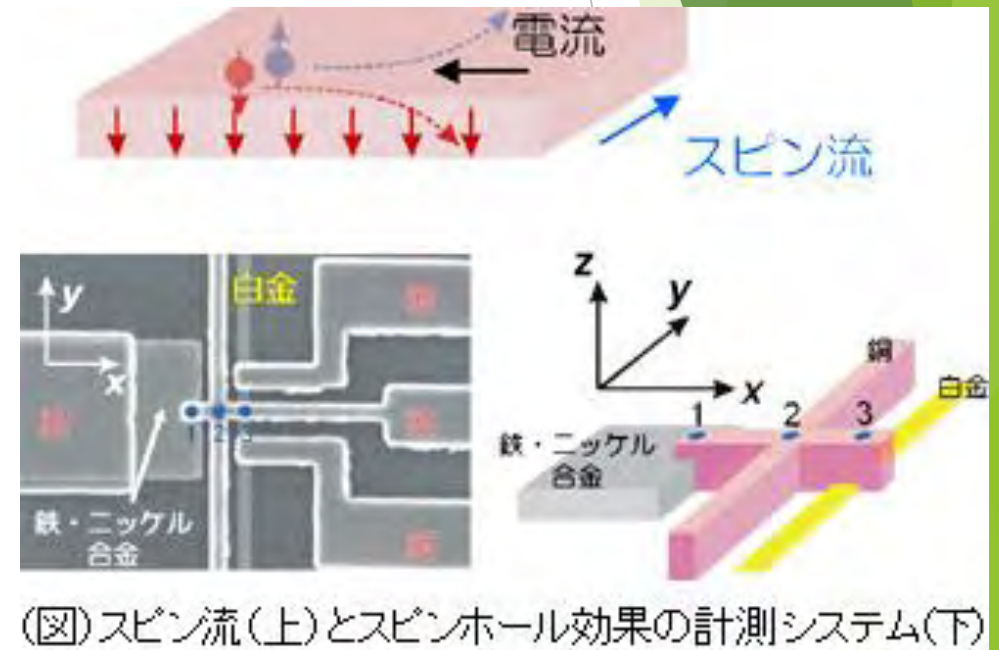


S. Murakami, N. Nagaosa, S.C.
Zhang: Science 301 (2003) 1348.

図は東北大高梨弘毅先生のご厚意による

スピンホール効果の実験

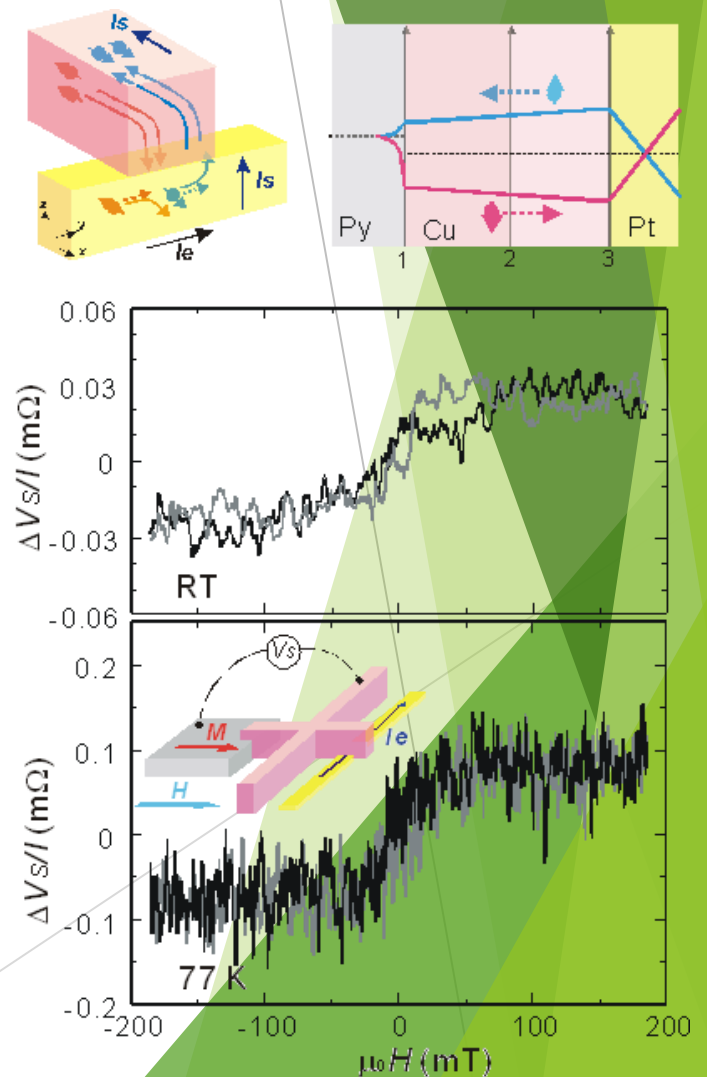
- ▶ 白金細線の長手方向（y方向）に沿って電流 I_e を流すと、スピンホール効果により、基板面に対し垂直方向（z方向）にスピン流 I_s が発生し、白金細線の上表面近傍に+x方向の上向き（青丸）スピン、そして下表面には-x方向の下向き（赤丸）スピンの掃き寄せられて蓄積します。
- ▶ このスピン蓄積を検出するため、白金細線の上部にスピン緩和の小さい銅細線をスピン蓄積情報の引き出し線として接続しました。このことで、銅細線内にもスピン蓄積が誘起されます。スピン蓄積の大きさは、それぞれ蓄積した上向きスピンの数密度と下向きスピンの数密度で与えられる全エネルギー（電気化学ポテンシャル）の差に相当します。



(図) スピン流(上)とスピンホール効果の計測システム(下)

スピンホール効果の検出結果

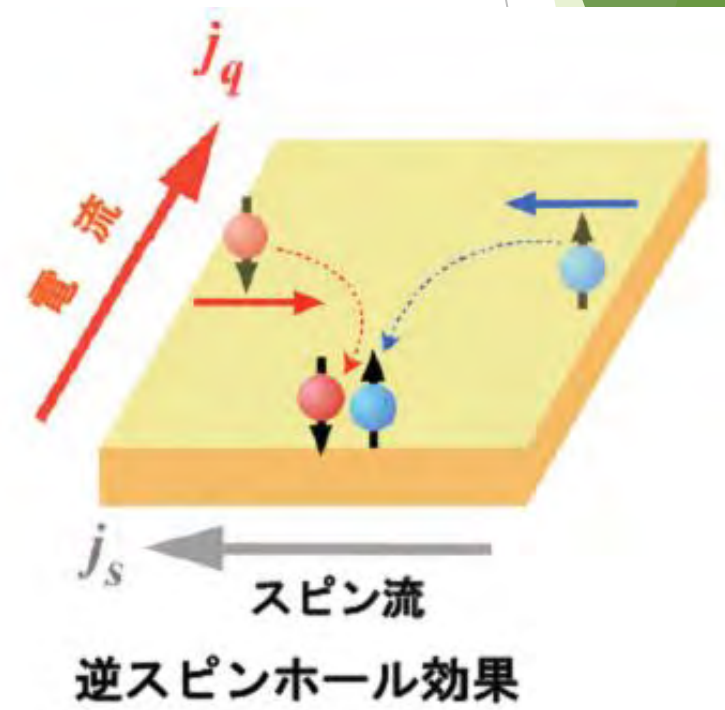
- ▶ 図2(b)に、室温、および77 K (ケルビン) での電圧の磁場依存性を示します。上述したようにスピン分極の大きさは電圧として測定されますが、その大きさは投入された電流の大きさ I_e に依存してしまうので、ここで縦軸は、電圧 ΔV を白金細線内に流す電流 I_e で除することで抵抗の単位 ($\Delta V/I_e$) に変換して示しています。
- ▶ また、横軸は外部から印加した磁場の大きさを表します^(b)。磁場をx軸正方向に加えてパーマロイの磁化をスピン分極と平行に配向させると抵抗が最大に、また、負方向の磁場を加え磁化を反転させると抵抗が最小になりました。
- ▶ つまり、前述の通り、白金細線のスピンホール効果によって、銅細線にスピン分極が生じていることが確認できます。この抵抗変化の大きさから、電流からスピン流への変換の指標となるスピンホール伝導率を計算すると $2.4 \times 10^4 \text{ } (\Omega\text{m})^{-1}$ となりました。この値は、これまでに報告されている半導体の値に比べて一万倍以上も大きい値であり、室温でこのような大きな値が得られたことは、スピンホール効果で発生するスピン流を、現実のスピン트로ニクス素子に将来的に十分適用できる可能性があることを示しています。



スピン流を観る

(2) 逆スピンホール効果

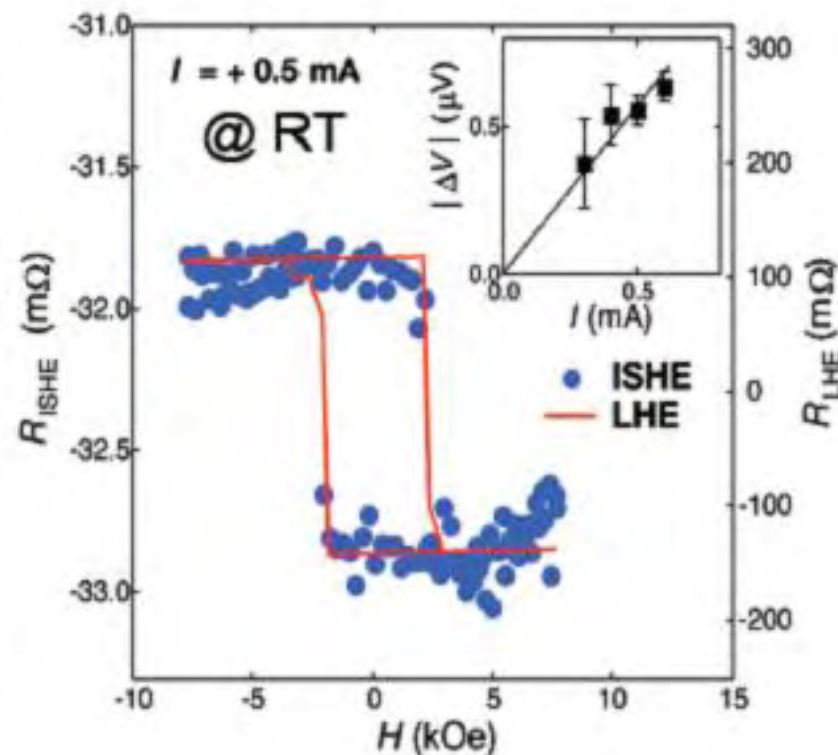
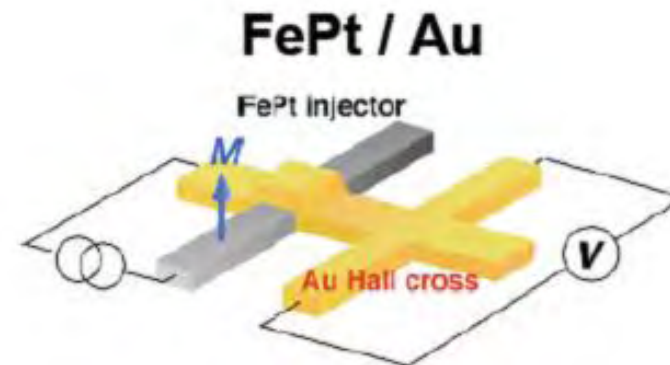
- ▶ スピンホール効果と逆にスピン流 j_s を流すと、垂直方向に電流 j_q が流れる効果があります。
- ▶ スピン軌道相互作用の効果で \uparrow スピンは左に、 \downarrow スピンは右に曲げられます。その結果、スピン流 j_s と垂直方向に電流 j_q が生じるのです。



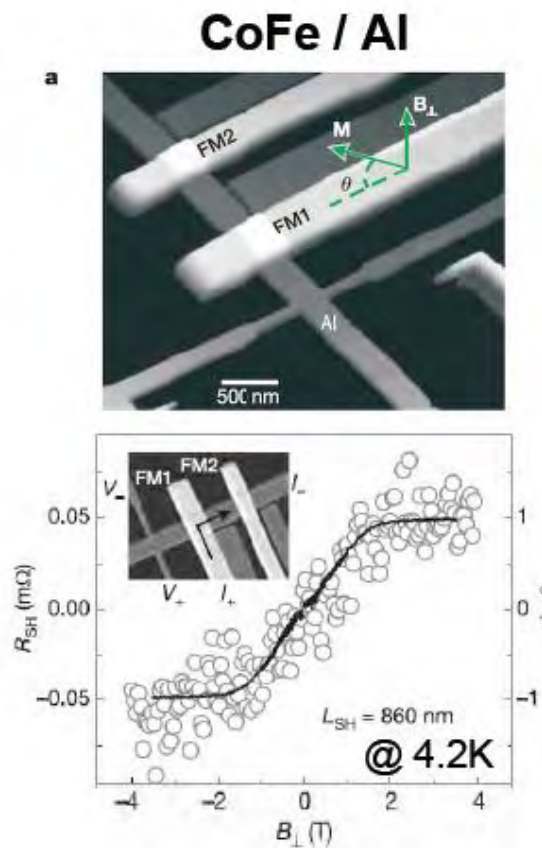
図は東北大高梨弘毅先生のご厚意による

逆スピンホール効果の実験

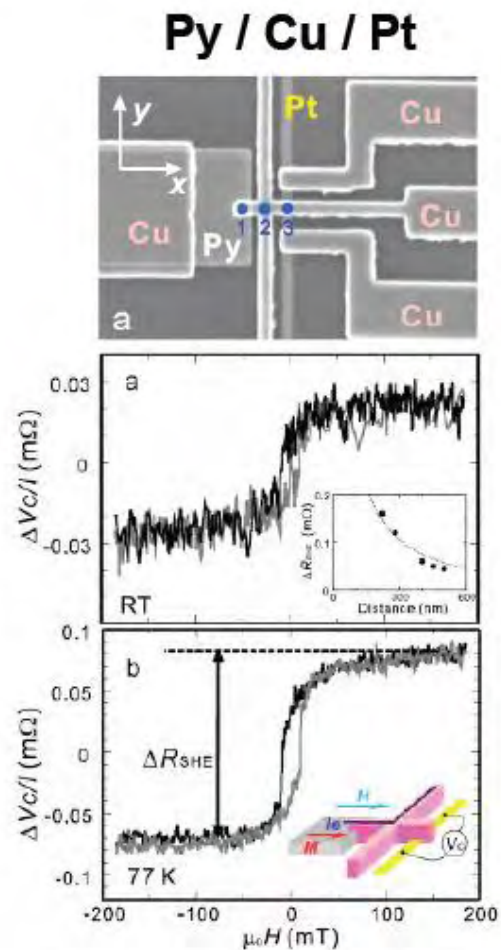
- ▶ 非局所配置において、磁性金属から非磁性金属にスピン流を流すと、逆スピンホール効果のために直交する金属の両端に電圧が生じる。



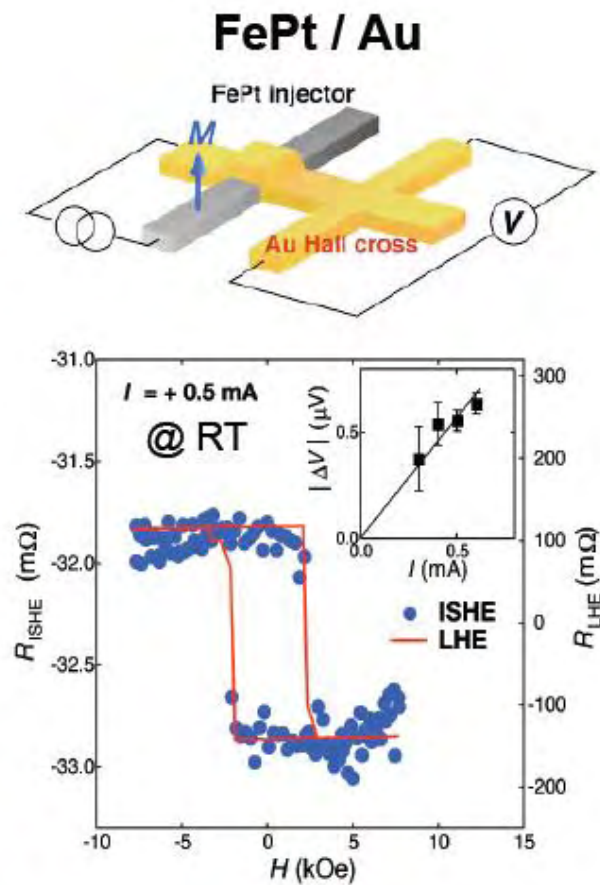
スピンホール効果



S. O. Valenzuela, M. Tinkham,
Nature **442**, 176 (2006).



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

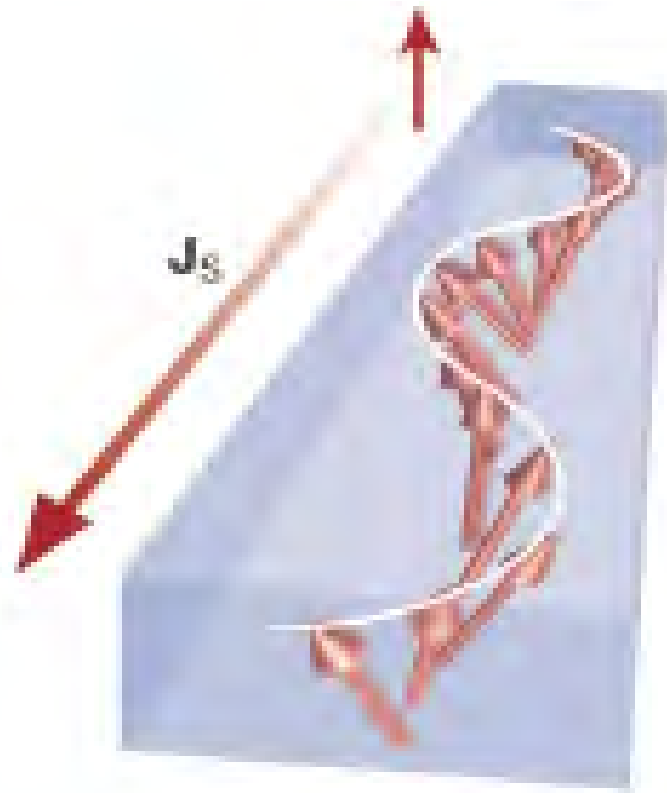


$\alpha_H \sim 0.1$

T. Seki *et al.*, **14pC-11**

スピン波スピン流が電気を運ぶ

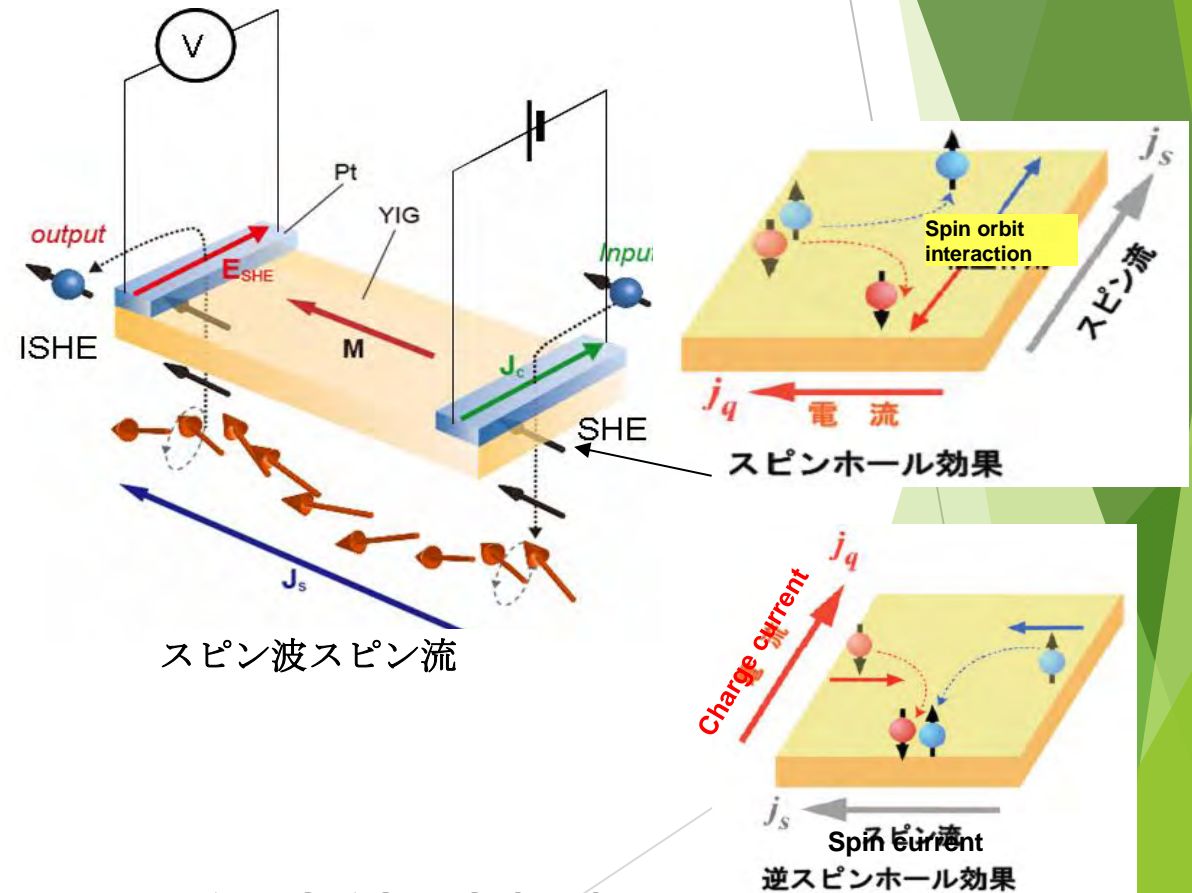
スピン波スピン流



スピン波とは磁性体中の磁化の波であり、ある種のスピン波はスピン流(スピン角運動量の流れ)を運ぶことができる。

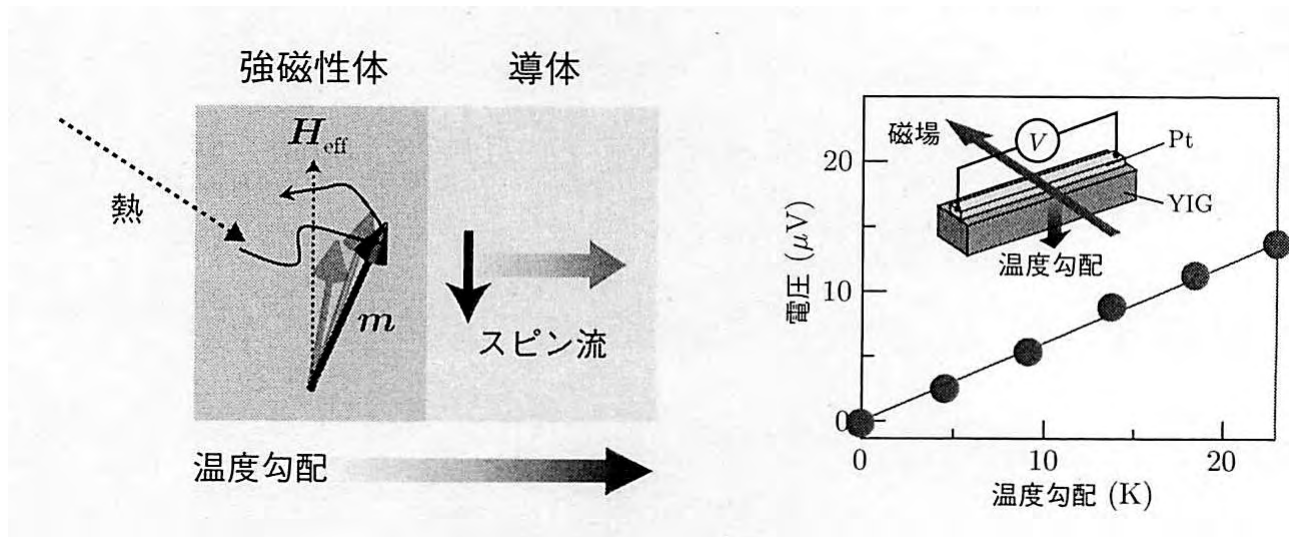
絶縁体が電気を通す？

- ▶ 白金電極に電流を流すと垂直方向にスピンの流が発生、
- ▶ これが磁性絶縁体のスピン波を誘起、スピン波が伝搬して対抗電極にスピン流を起し、
- ▶ 逆スピンホール効果で電流に変換



Y.Kajiwara et al., Nature 464 262 (2010)

熱スピンの流が電気を起こす —スピンゼーベック効果—



スピンゼーベック効果の概念図

磁性体に白金電極を取り付け、膜面に垂直に温度勾配をつけながら白金薄膜に生じる電圧を測定。

スピンゼーベック効果で白金にスピン流が注入され次いで逆スピンホール効果によって電圧に変換される。

スピンゼーベック効果の機構

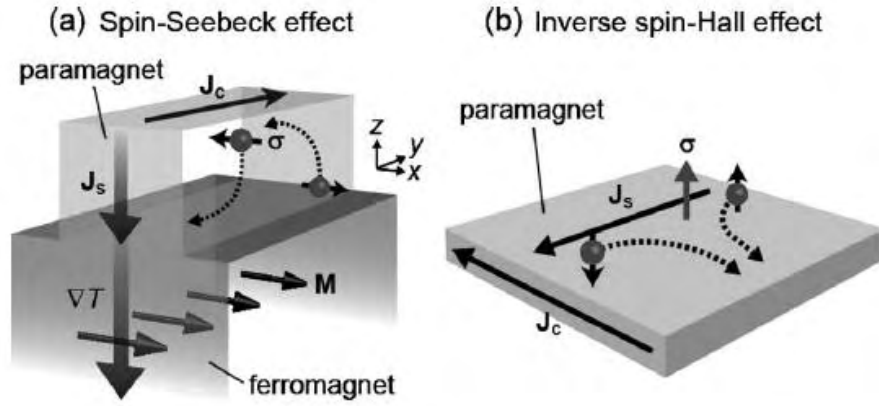
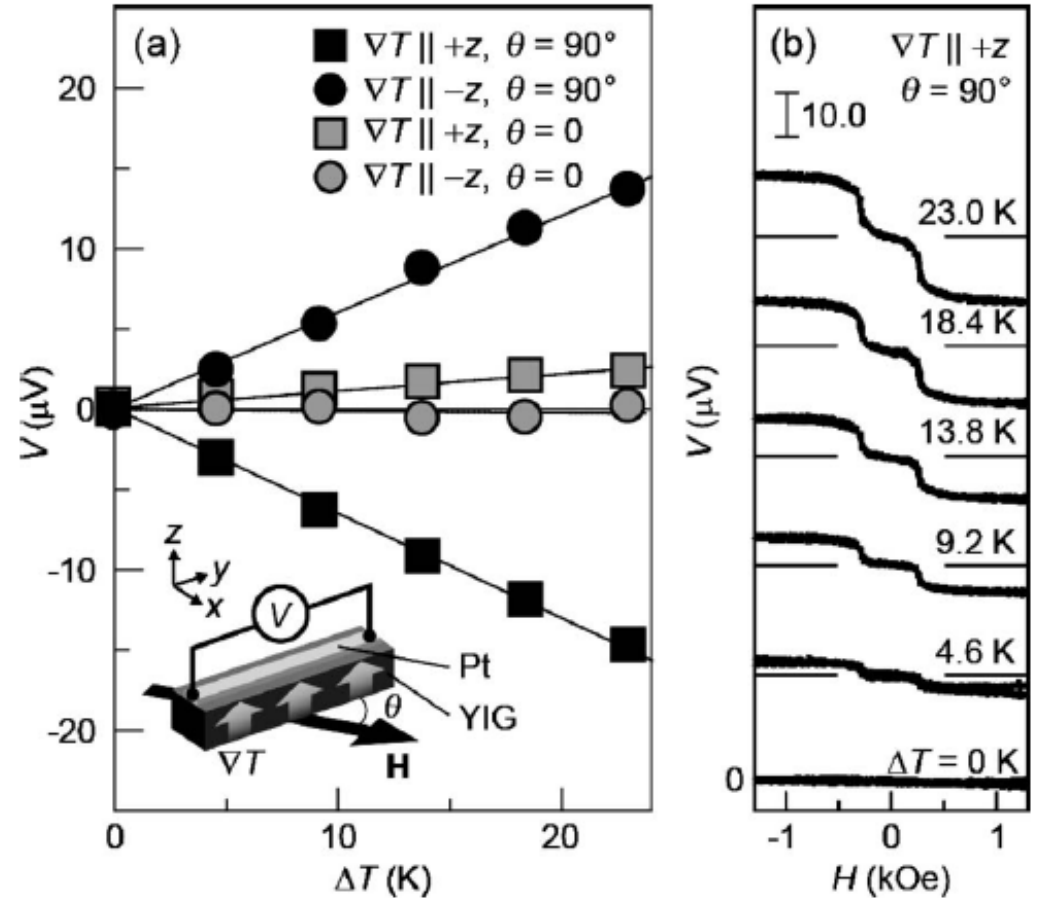
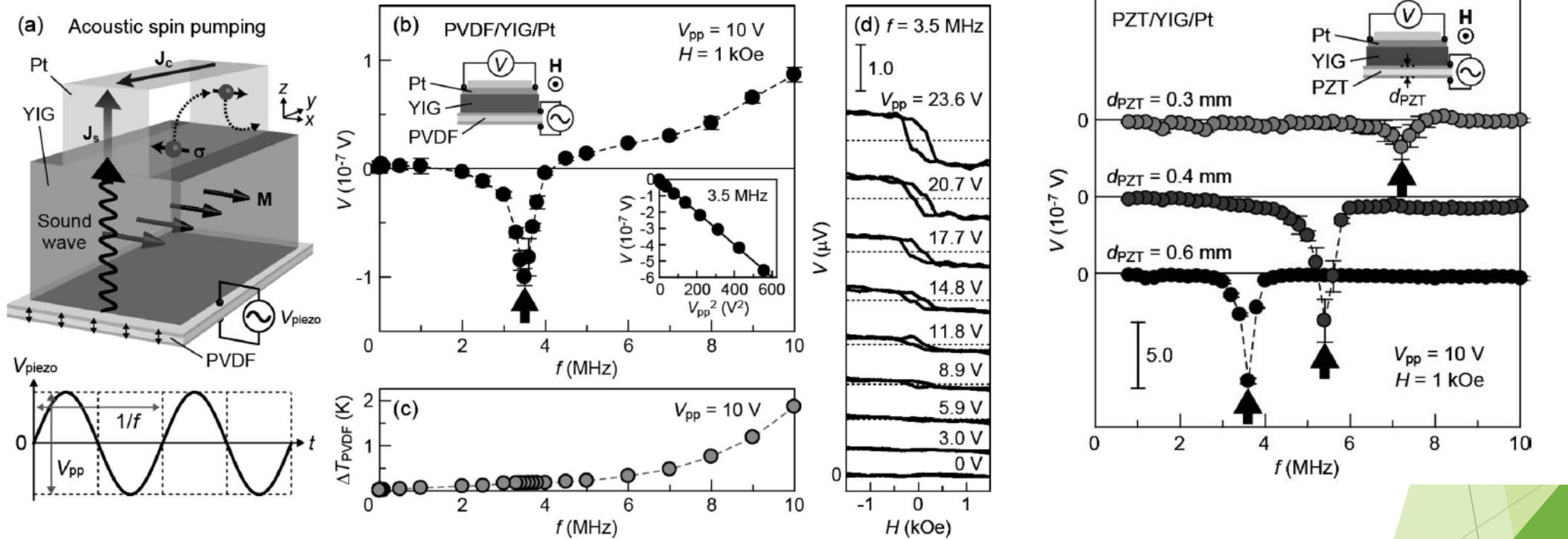


Fig. 1(a)に模式的に示したような強磁性体/常磁性体接合構造に温度勾配を付けた状況を考える。スピンゼーベック効果が発現すれば、強磁性層に生じたスピン圧によって常磁性層にスピン流が誘起される。このスピン流の起源は、強磁性中の局在スピン（マグノン）系と常磁性体中の伝導電子系との間に誘起される熱的非平衡性である



音響スピンプンピング



温度勾配を付ける代わりに、磁性絶縁体に音波を注入することでもマグノン有効温度を変調でき、スピンプを生成可能

K. Uchida, H. Adachi, T. An, T. Ota, M. Toda, B. Hillebrands, S. Maekawa, and E. Saitoh: Nature Mater., 10,737 (2011).

熱と音響の利用

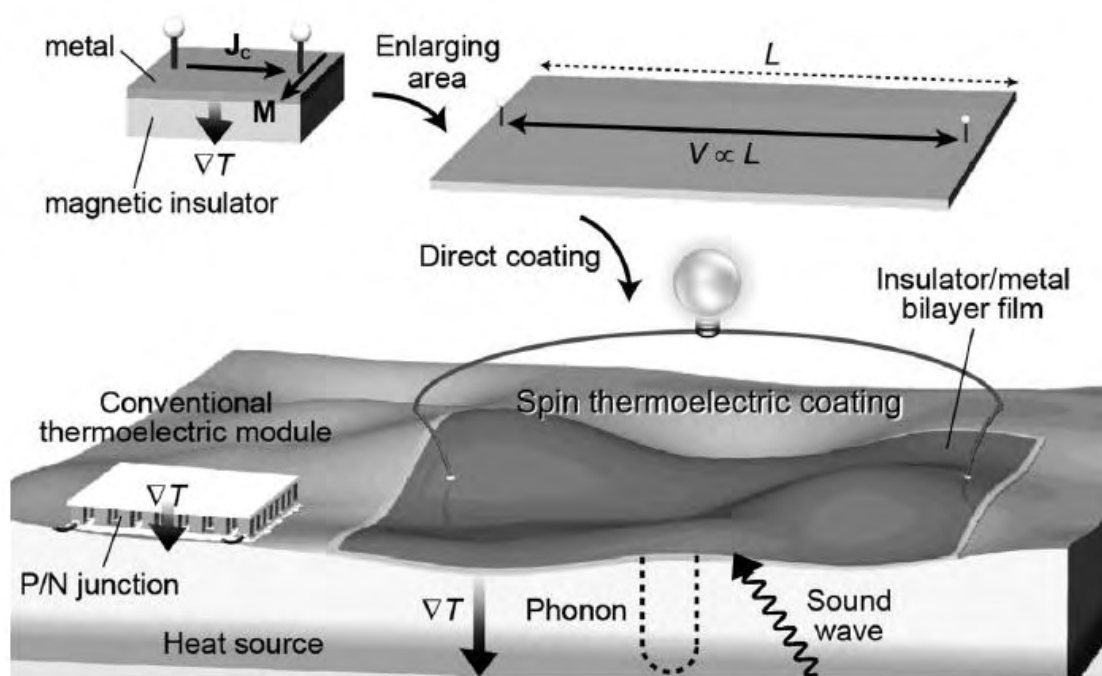


Fig. 6 Conceptual illustration of voltage generator based on SSE and ASP.

A. Kiriwara, K. Uchida, Y. Kajiwara, M. Ishida, Y. Nakamura, T. Manako, E. Saitoh, and S. Yorozu: Nature Mater., 11, 686 (2012).

スピンゼーベック効果や音響スピンプンピングに基づくスピン流生成は、既存のエネルギー利用技術とは全く異なる原理に基づくものであり、

- (1) 絶縁体からもスピン圧・電圧を生成可能
- (2) 熱・音波を単一デバイス構造において同時利用可能
- (3) シンプルな二層構造であるので、大面積化・積層構造化が容易で低コストなどの希少な特性を有する。

このような新規性を活かしたスピン流発電を実現するための要素技術として、2012年にNEC社との共同で、塗布プロセスにより作製したスピンゼーベック素子の動作実証実験を報告している

K.Sato and E.Saitoh eds. Spintronics for Next Generation Innovative Devices



- ▶ John Wileyから2015年6月22日刊行
- ▶ さきがけ「次世代デバイス」領域のスピントロニクス研究者による最新の研究成果を解説

熱い視線を浴びる発展途上分野

- ▶ このように、スピン注入、スピン蓄積、スピン緩和などスピン流の制御は、CMOSに代表されるSiのデバイスが限界を迎えつつあるいま、それに代わる新しい革新的次世代デバイス技術の芽として熱い視線を浴びているのです。
- ▶ スピン科学は、ナノという舞台を得て、大きく育ちつつあります。Nagaosaは、強磁性体における異常ホール効果をベリー位相という量子論の深淵のコンセプトで説明し、彼は固体の中に宇宙論が成立すると言っています^[i]。
- ▶ この分野は進歩が速すぎて一時も目が離せないほどです。理論と実験がかみ合って、新しい世界が開かれる予感を感じます。

^[i] 永長直人：固体物理41 (2006) 877, 同42 (2007) 1, 同42 (2007) 487.