



1. はじめに

これまで、磁性体が示す磁気的な諸性質について学んできました。今回のテーマはスピントロニクスです。化学系の読者にはなじみの薄い分野ですが、電子のもつ二つの性質である電荷とスピンの絡み合いを考える分野だと理解してください。

スピントロニクスの最も重要な成果が、巨大磁気抵抗効果の発見です。これによってハードディスクの面記録密度が飛躍的に向上しました。今回はここから始め、最近のスピンの科学までを紹介します。

2. 巨大磁気抵抗効果がハードディスクを変えた

図1はハードディスクの仕組みを描いたものです。磁気ヘッドは書き込みヘッドと読み出しヘッドから構成されています。書き込みヘッドはコイルを使って発生した磁場によって情報を記録媒体に磁気記録します。記録した情報の読み出

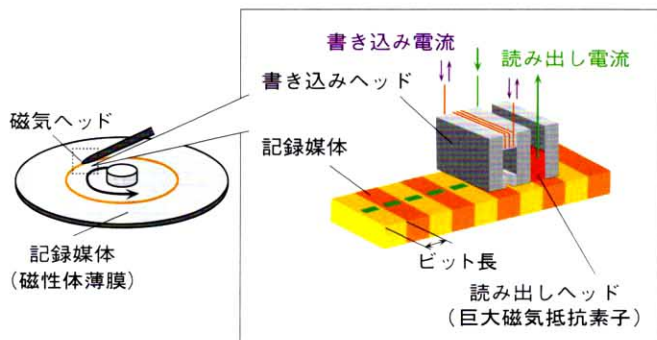


図1 ハードディスク (HDD) と磁気ヘッドの仕組み

しにも以前はコイルが使われていましたが、現在は、図1に示すように読み出しヘッドには巨大磁気抵抗素子が使われています。

図2は、ハードディスクの面記録密度の推移を表すグラフです。面記録密度を上げるには、記録されたビットの寸法を小さくしなければなりません。記録媒体からの漏れ磁場が弱いためコイルでは十分な電気信号が取出せなくなっていました。このため1998年までは、面密度は年55%程度の伸びしかありませんでしたが、巨大磁気抵抗効果 (GMR) を用いた読み出しヘッドが搭載された1998年を境に弱い漏れ磁場でも電気信号に変換できるようになり、年率100%を超える面記録密度の急上昇が起きたのです。

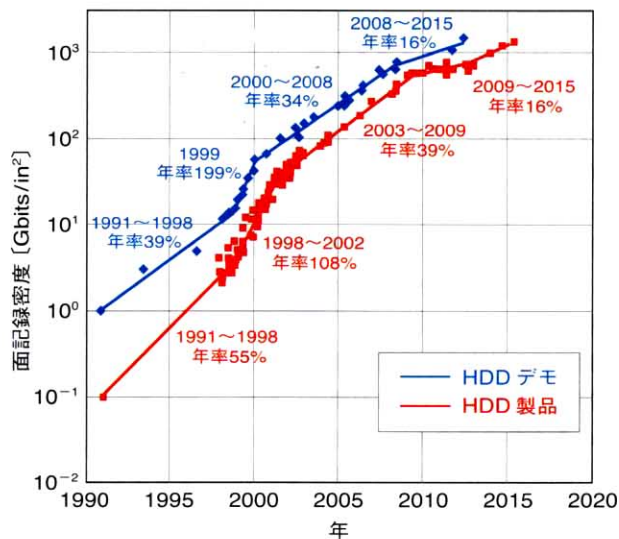


図2 ハードディスクの面記録密度の推移 (H. Li (米国カーネギーメロン大学) の学位論文を参考に作成)

GMRとは、二つの強磁性層で数Åの薄い非磁性層を挟んだデバイスの電気抵抗が磁場によって大きく変化する現象です。GMRは微細構造の作製が可能になった20世紀末になって、はじめて実現したのです。

3. 巨大磁気抵抗効果の発見

1986年ドイツのP. グリュンベルグのグループは、非常に薄い非磁性金属Cr層をFe層で挟んだFe/Cr(8Å)/Feの構造において、Feの2層の磁化がCr層を通して反平行に結合していることを見いだしました(文献1)。

この実験結果を受けてフランスのA. フェールのグループは、図3に示すようなFeとCrからなる人工格子を作製し、磁場の印加によって電気抵抗値が50%も変化する現象を発見し、巨大磁気抵抗効果(GMR)と名づけました(文献2)。1988年のことです。同じ時期、グリュンベルグのグループもFe/Cr/Feの3層膜を使い、磁場を印加することによって、電気抵抗が変化する効果を発見しています(文献3)。

フェールはGMRについて図4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層内において、多数スピン電子(F層の磁化と同じ向きのスピンをもつ電子)と少数スピン電子(磁化と逆向きのスピンをもつ電子)の2種類の電子の流れの寄与を別々に考えます。隣り合うF層どうしの磁化が平行なら、多数スピン電子は隣のF層に入っても散乱を受けないので低抵抗です。一方、少数スピン電子については隣のF層の界面で散乱されて高抵抗です。全体としては低抵抗と高抵抗の並列なので、低抵抗になります。

一方、隣り合うF層の磁化が反平行だと、どちらのスピンをもつ電子も隣のF層に入るとき界面で散乱を受けるので高抵抗になります。隣り合うF層の磁化が反平行の場合に磁場

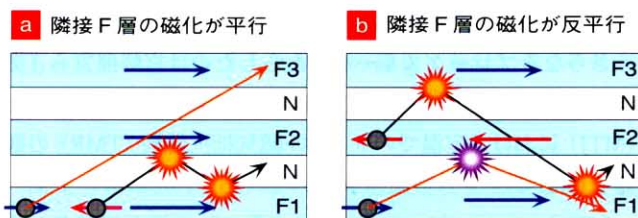


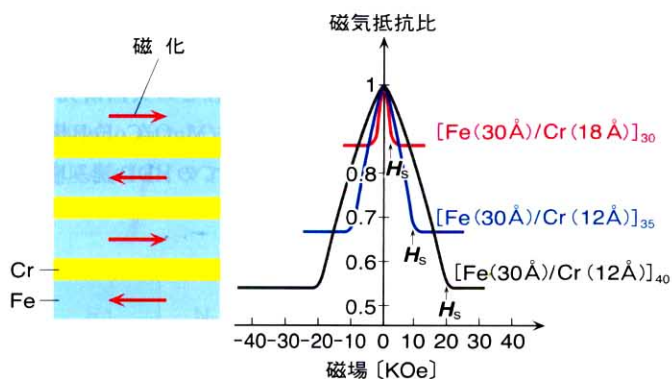
図4 巨大磁気抵抗効果の説明図

を加えて、磁化を平行にすると、図4の(b)から(a)への転移が起こり、磁場による大きな電気抵抗の変化をもたらすのです。しかし、このままでは、2Tもの強い磁場を印加しないと大きな抵抗変化を得られず、センサーとしては使えません。

この問題を解決したのがIBMのS. パーキンらです。彼らは、図5aのようなNiFe/Cu/NiFe/FeMnの非結合型サンドイッチ構造をつくり、スピンバルブと名づけました(文献4)。このデバイスには、外部磁場で磁化が変化するフリー層と外部磁場で磁化が変化しないピン層の二つの磁性層で、非磁性層のCuを挟む構造となっています。

二つの磁性層は同じパーマロイ(NiFe)ですが、一方の層に反強磁性体を堆積することで、反強磁性体と強磁性体の界面に働く交換結合により、図5bに示すように、わずかな磁界でフリー層が反転するのです。これを交換バイアスとよびます。こうして高感度なセンサーが実現し、GMRヘッドとしてハードディスクの面記録密度の飛躍的向上に寄与しました。

グリュンベルグとフェールは、ハードディスクの記録密度向上のきっかけとなったGMRを発見したことが評価され、2007年のノーベル物理学賞を授賞しました。



磁気抵抗比は $[R(H) - R(0)] / R(0)$ で定義されます。ここに $R(H)$ は磁場 H における抵抗、 $R(0)$ は磁場0の抵抗です。 H_s は飽和磁場。

図3 Fe/Cr人工格子の巨大磁気抵抗効果

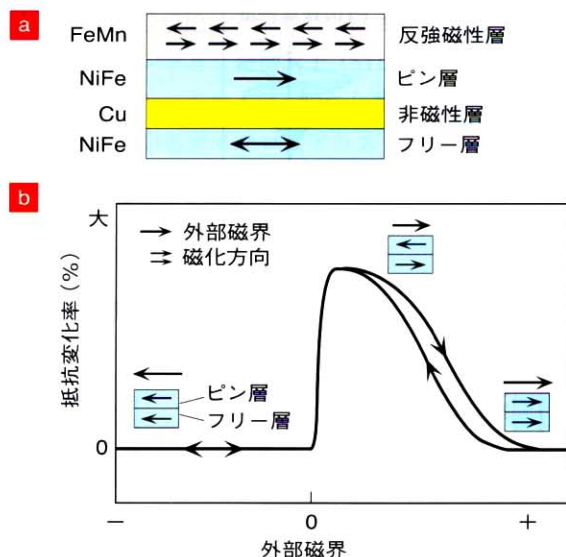


図5 スピンバルブの原理と動作

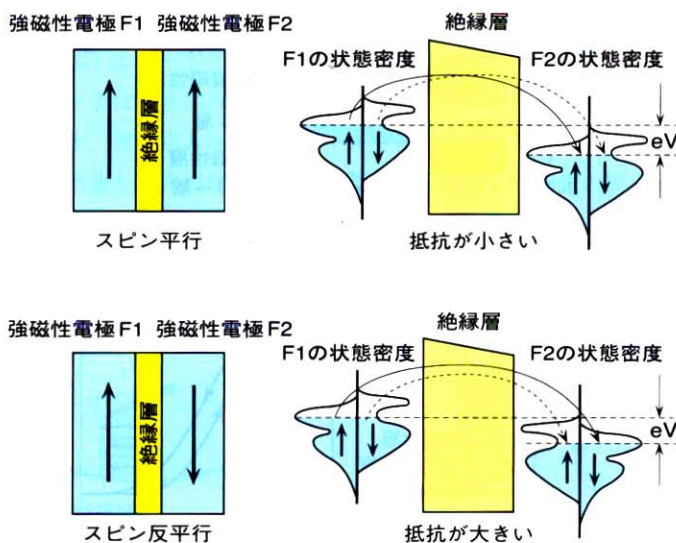
4. トンネル磁気抵抗効果の発見

さらなるブレイクスルーをもたらしたのは宮崎照宣ら(文献5)、J. S. ムーデラら(文献6)による磁気トンネル接合(MTJ)における室温でのトンネル磁気抵抗効果(TMR)の観測でした。

MTJとは、図6左に示すような2枚の強磁性電極で挟んで薄い絶縁層を挟んだトンネル接合素子です*。TMRとは、層に垂直方向の電気伝導が、両強磁性層の磁化が平行か反平行かで大きく異なる現象です。この現象(スピン偏極トンネリングとよびます)は、1980年代から知られており、先駆的な研究も行われていました(文献7)。しかし当時の技術では、トンネル障壁となる絶縁層の制御が難しく、再現性のよいデータが得られていなかったのです。

宮崎らは成膜技術を改良して、平坦で細孔の少ない良質のAl-O絶縁層の作製に成功し、室温での大きなTMRの観測につながりました。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目指す研究開発が進められたのです。

TMRの現象は、図6右図に示すように、金属強磁性体のバンド構造を使って説明されます。金属強磁性体では、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異なります。両電極の磁化が平行だと状態密度の大きなスピンバンド間の電子移動により低抵抗になります。一方、反平行では状態密度の大きなバンドと小さなバンドの間の移動のため高抵抗になります。



強磁性体のバンド構造の、スピン依存状態密度については9月号、p.64の図5を参照。

図6 トンネル磁気抵抗効果(TMR)の原理

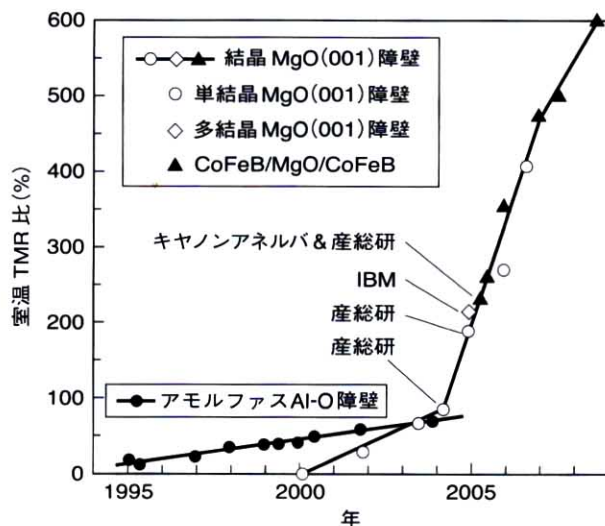


図7 トンネル磁気抵抗比の経緯

5. TMRのブレイクスルー

宮崎らの素子は、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 を使っていました。

2004年、TMRは革命的なブレイクスルーを迎えます。産業技術総合研究所の湯浅新治らは、トンネル障壁として非晶質の Al_2O_3 に代えてMgO単結晶層を用いることで、200%におよぶ大きなTMR比を実現したのです(文献8,9)。その後もTMRは図7のように伸び続け、2010年には600%に達しています。

もともと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ていましたが、検証できませんでした。そんななか湯浅らは、Fe(001)/MgO(001)/Fe(001)のエピタキシャル成長に取組み、トンネル障壁層の乱れがほとんどなく、界面でのFe酸化層も見られない結晶性のよいMgOの成膜技術を確立しました。ほぼ同時期にIBMのパーキンらもMgOを障壁層として大きなTMRを報告しています(文献10)。

その後、湯浅らは、キヤノンアネルバ社との共同研究で、量産型のスパッタ装置を用いて、CoFeB/MgO/CoFeB構造のMTJの作製に成功、現在ほとんどすべてのHDD読み取りヘッドにこの技術が使われています。

6. 固体磁気メモリの登場

固体磁気メモリ(MRAM, magnetic random access memory)は記憶素子に磁性体を用いた不揮発メモリの一種です。

* 電子がトンネル効果で絶縁層を通り抜けることを利用する素子。

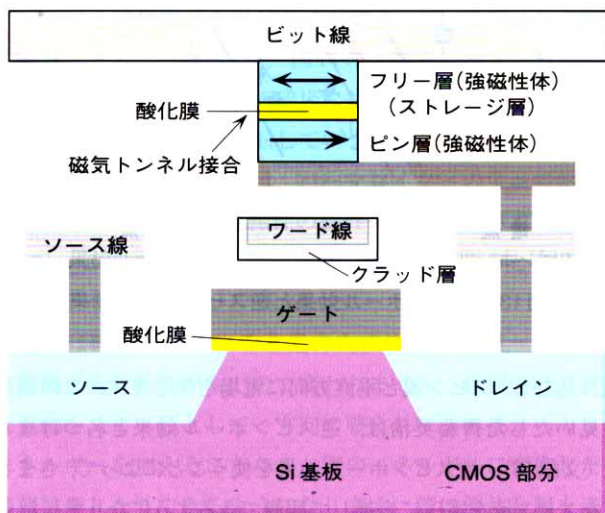


図8 MRAMの構成を表す図

MRAMは磁気トンネル接合素子と半導体のCMOSが組合わされた構造となっており、直交する二つの書き込み線に電流を流すことでつくられた磁場が反転磁場 H_R を超えると、磁気状態を書き換えることができます。

MRAMは読み出しにかかる時間が10 ns台で、繰返し読み出しが可能な時間が20 ns台と、DRAM（記憶保持動作が必要な随時読み出し書き込みメモリ）の5倍程度なのでSRAM（随時読み出し書き込みメモリ）並みに高速な読み書きが可能で、また、フラッシュメモリの1/10程度の低消費電力、高集積性が可能などの長所があり、SRAMの高速アクセス性、DRAMの高集積性、フラッシュメモリの不揮発性の機能を併せもつ「ユニバーサルメモリ」としての応用が期待されています。

しかし、電流で磁界を発生する方法では高集積化が難しいという欠点がありました。この問題を解決したのが次に述べるスピン移行トルク (STT) です。

7. スピン移行トルク

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J. スロンチェフスキー（文献11）およびL. バージェャーら（文献12）によって提案され、実験的に検証されました。図9に示すように、強磁性電極F1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F2に注入すると、注入された電子の

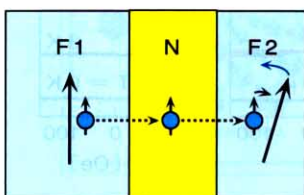


図9 スピン移行トルクの説明図

スピンの向きに傾けられますが、その反作用として電子がもっていたスピントルクがF2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とされています。これをスピン移行トルク (STT) とよびます。

開発当初は 10^8 A/cm²という大電流密度を必要としたので、実用は無理だろうと言われていましたが、現在ではCoFeB/MgO/CoFeB垂直磁化のTMR素子を用いて実用可能な 10^6 A/cm²台の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（文献13）。

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、微細化すれば電流密度も小さくできるので、高集積化が可能になりました。STTを用いたMRAMはSTT-MRAMとよばれ、最近1 Mbitの製品が市販されています（文献14）。

8. STTの動的解析とスピントルク発振素子

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でしょうか。それは、磁気モーメントが歳差運動をする力を使うからです。図10aに示すように、磁性体の磁気モーメント M は、外部磁場 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ます。そして、 $M \times dM/dt$ に比例するダンピングトルクを受けて回転しながらしだいに磁界方向に傾いていきます（図10b）。スピントルクがダンピングトルクより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のです（図10c）。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です。

もし、この磁気モーメントが、ダンピングトルクをちょうど打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取ると、歳差運動はいつまでも続きます。この現象を利用したのがスピントルク発振素子 (STO) です。スピントルク発振素子は、ハードディスクのさらなる記録密度向上のために研究されているマイクロ波アシスト磁気記録 (MAMR) 用の発振器として期待されています。

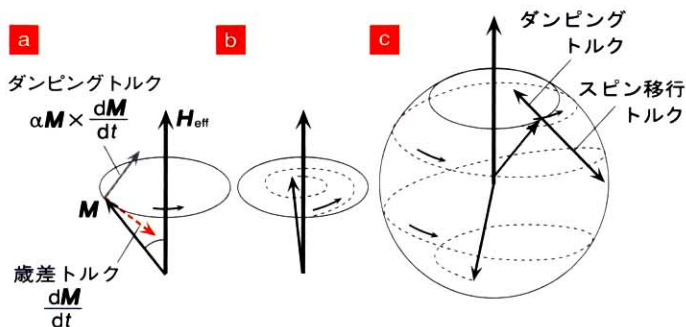


図10 スピン移行トルクと歳差運動

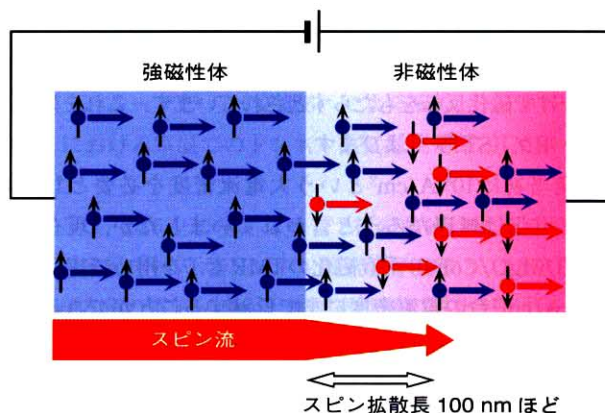
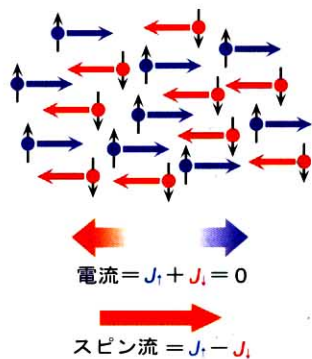


図11 強磁性体と非磁性体の界面に存在するスピンの流れ

9. スピン流が拓く新しい物理

電荷の流れである電流に対応して、スピンの流れであるスピン流が存在するはずですが、図11に示すように、強磁性体（たとえばFe）に非磁性体（たとえばAl）を付けて電圧を加えることを考えましょう。

Feの伝導電子は↑スピンの電子密度 n_{\uparrow} が↓スピンの電子密度 n_{\downarrow} より多いので、Alに流れ込んだところでは、↑スピン電流密度 J_{\uparrow} の方が下向きスピン電流密度 J_{\downarrow} より大きく、 $J_s = J_{\uparrow} - J_{\downarrow}$ で定義されるスピンの流れが生じます。しかし、Alなど非磁性金属の定常状態では、 n_{\uparrow} と n_{\downarrow} は等しいので、あるスピン拡散長の距離（100 nmの程度）だけスピン流が存在します。図12に示すように、↑スピンの電子が右方向に進み



電流 = $J_{\uparrow} + J_{\downarrow} = 0$

スピン流 = $J_{\uparrow} - J_{\downarrow}$

図12 純スピン流

↓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、 $J_s = J_{\uparrow} - J_{\downarrow}$ で定義されるスピン流は右に向かって流れます。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よびます。

10. スピンホール効果と逆スピンホール効果

図13左に示すようにPtなど周期表の下段にある重い金属に電子を流すと上向きスピンの電子と下向きスピンの電子の流れがスピン軌道相互作用で逆に曲げられ、電流と垂直の方向にスピン流が生じます。これをスピンホール効果とよびます（文献15）。

一方、右図のように何らかのかたちでスピン流がPtなどに

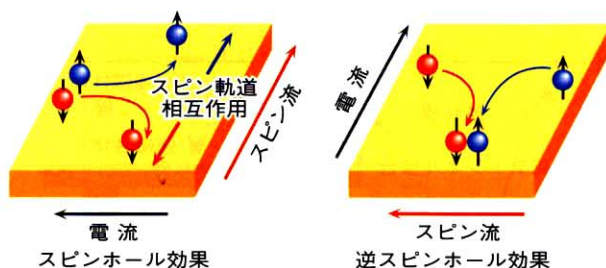


図13 スピンホール効果と逆スピンホール効果

流れ込むと、スピン流と垂直方向に電場を生じます。この現象を見いだした齊藤英治は、逆スピンホール効果と名づけた（文献16）。逆スピンホール効果を使うことによって、さまざまなスピン流を電圧に変換して観測できるようになりました。

11. スピンゼーベック効果

強磁性体に温度勾配をつけると熱流によるスピン流が生じます。このスピン流をPtなど周期表の下段の重い金属に注入すると、逆スピンホール効果によって電圧に変換することができます。これをスピンゼーベック効果とよびます。内田健一らは、図14の上図に示すように、温度勾配をつけた

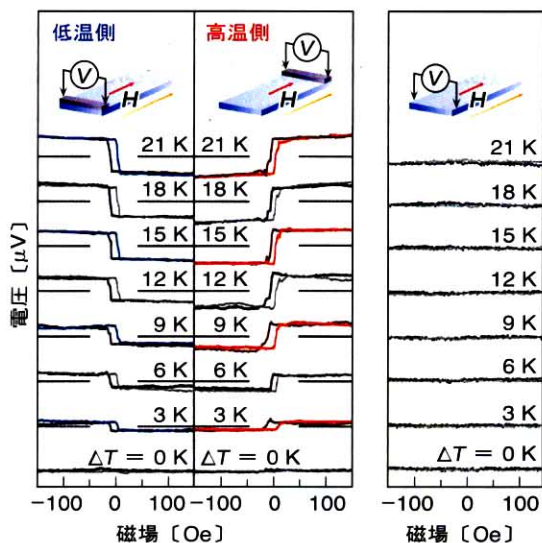
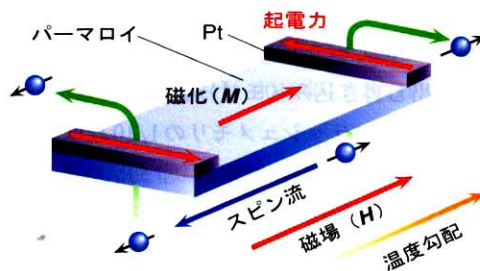


図14 Pt電極を付けたパーマロイにおけるスピンゼーベック効果（文献17を参考に作成）

パーマロイにPt電極を付けることによって、この効果の観測に成功しました(文献17)。図14の下図左に示すように、温度勾配の低温側と高温側で磁場に対するスピンゼーベック効果の電圧変化の符号が反転しています。

スピンゼーベック効果は、パーマロイなどの金属強磁性体だけでなく、YIGなど絶縁性の磁性体でも観察されます(文献18)。ここでは、スピン波スピン流が関与するとされています。

電流は時間を反転すると逆方向に流れますが、スピン流は時間反転対称性がないので変わりません。物質のランダムな運動をスピン流として一方向に整えれば、外部から大きなエネルギーを加えることなく、別のエネルギーに変換したり情報処理したりできるようになります。管に液体金属を流すだけで、管の壁付近で液体金属中に渦運動ができ、電気エネルギーを取出せるといふ、驚くべき現象も発見されています(文献19)。

12. おわりに

スピントロニクス領域で見いだされた数々の基礎物理法則は、新たなデバイス開発への道筋を示しており、次世代の革新的デバイス技術の芽として熱い視線を浴びています。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。理論と実験がかみ合って、新しい世界が拓かれる予感を感じます。

参考文献

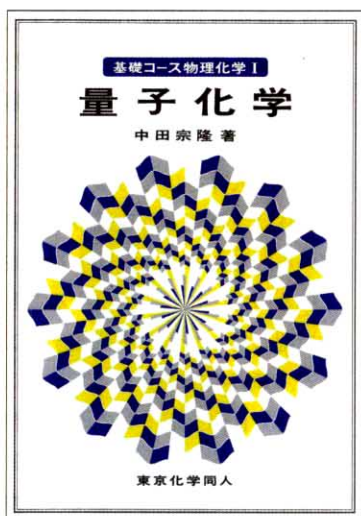
1. P. Grünbergほか, *Phys. Rev. Lett.*, **57**, 2442 (1986).
2. M. N. Baibichほか, *Phys. Rev. Lett.*, **61**, 2472 (1988).
3. G. Binaschほか, *Phys. Rev. B*, **39**, 4828 (1989).
4. B. Dienyほか, *J. Appl. Phys.*, **69**, 4774 (1991).
5. T. Miyazaki, N. Tezuka, *J. Magn. Magn. Mater.*, **139**, L231 (1995).
6. J. S. Mooderaほか, *Phys. Rev. Lett.*, **24**, 3273 (1995).
7. S. Maekawaほか, *IEEE Trans. Magn. MAG-18*, 707 (1982).
8. S. Yuasaほか, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43**, L558 (2004).
9. S. Yuasaほか, *Nat. Mat.*, **3**, 868 (2004).
10. S. S. P. Parkinほか, *Nat. Mater.*, **3**, 862 (2004).
11. J. Slonczewski, *J. Magn. Magn. Mater.*, **159**, L1 (1996).
12. L. Berger, *Phys. Rev. B*, **54** 9353 (1996).
13. S. Ikedaほか, *Nat. Mater.*, **9**, 721 (2010).
14. <https://www.everspin.com/spin-transfer-torque-mram-products>
15. M. I. Dyakonovほか, *JETP Lett.*, **13**, 467 (1971).
16. E. Saitohほか, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 182509 (2006).
17. K. Uchidaほか, *Nature*, **455**, 778 (2008).
18. K. Uchidaほか, *Appl. Phys. Lett.*, **97**, 172505 (2010).
19. R. Takahashiほか, *Nat. Phys.*, **12**, 52 (2016).

物理化学の重要な概念をかみくだいて解説した初学者向き教科書シリーズ

基礎コース 物理化学 全4巻

中田宗隆 著

A5判 各巻200ページ前後
各巻定価: 本体2400円+税



I. 量子化学

A5判 224ページ

波動関数や固有値などの、初学者がつまづきやすい量子化学の重要な概念を丁寧にわかりやすく解説。

II. 分子分光學

A5判 216ページ

スペクトルを理解するために、分子と電磁波の相互作用を解説。

III. 化学動力学 NEW

A5判 192ページ

気体分子運動論と反応速度論の基礎理論を解説。

IV. 化学熱力学

A5判 約200ページ
(2021年春刊行予定)

全巻 章末問題・解答 (HP掲載) 付。

東京化学同人