

日本化学会R&D懇話会181回
スピントロニクス科学と化学
基礎から応用まで

スピントロニクスとは —基礎から応用まで—

佐藤勝昭

東京農工大学名誉教授

科学技術振興機構・研究広報主監

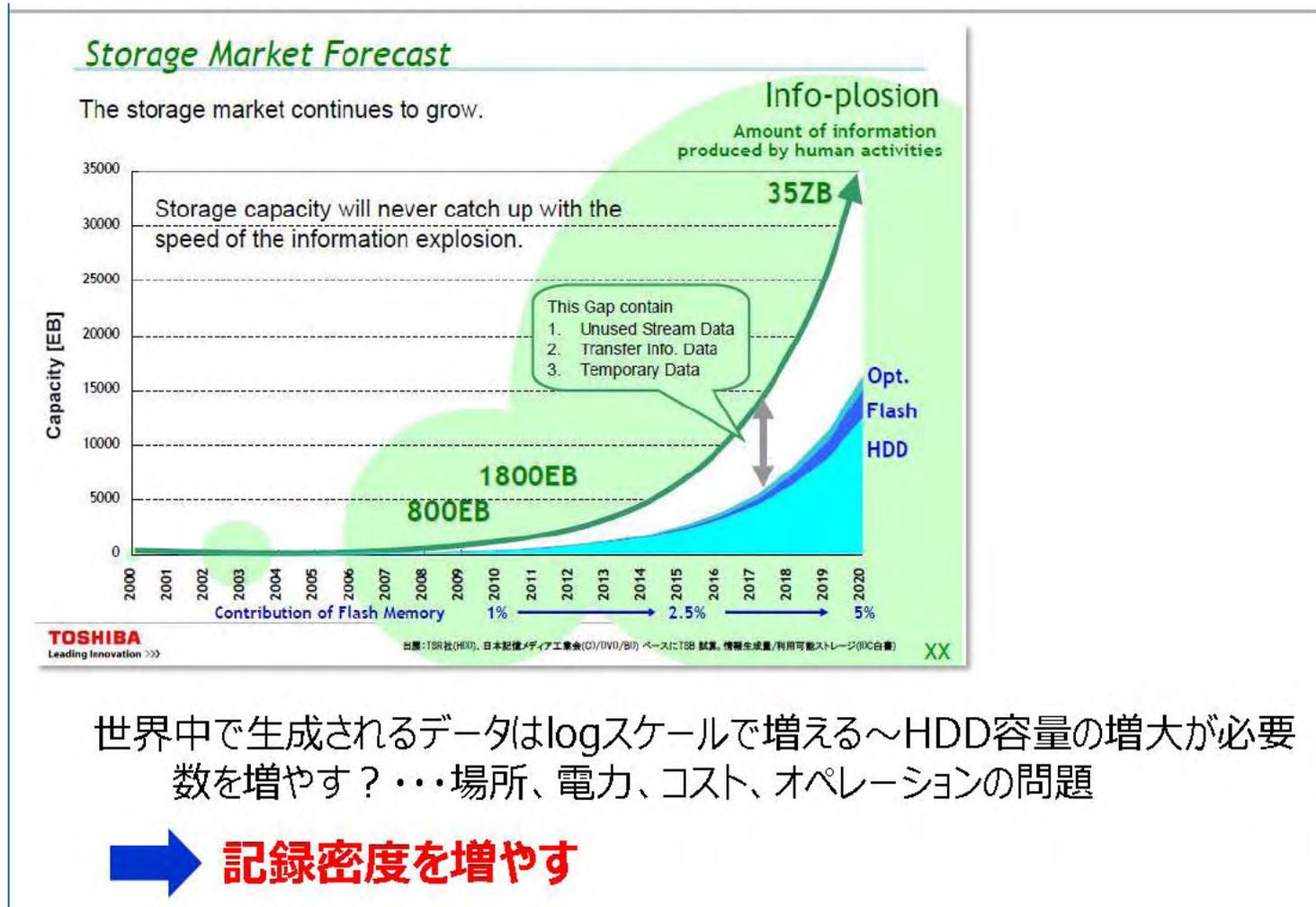
兼務 研究開発戦略センターフェロー

元 さきがけ「次世代デバイス」研究総括

CONTENTS

- 情報爆発とスピントロニクス
- 電気と磁気の相互変換
 - スピントロニクス1 磁気を電気に変える:磁気抵抗効果
 - スピントロニクス2 電気を磁気に変える:スピン移行トルク
- スピントロニクスの応用
- スピントロニクスとスピン化学

情報爆発とスピントロニクス



スピントロニクスは情報爆発の救世主

- 世界中を飛び回るデータは今後も指数関数的に増えていくと考えられ、2020年には35ZBになると予想されます。その何割かは保管しなければなりません、ハードディスクの高密度化・大容量化が求められます。
 - また、情報処理のためのコンピュータの処理能力向上のために、ジュール熱を伴わないデータ伝送や、不揮発性メモリを組み込んだ論理演算回路が求められます。
 - 情報端末のウェアラブル化を支える電源として空間にある微小なエネルギーの有効活用がもとめられます。
-  スピントロニクスはこれらの課題の救世主です。

スピントロニクスと磁性学の違い

- 物質の磁氣的性質は電子のもつ軌道運動とスピンのもたらしていますが、磁性学(magnetism)は物質の磁氣的性質のみを対象とし、電気伝導などの輸送現象との関係はあまり重視してきませんでした。
- スピントロニクスはスピンと輸送現象の両方を活用するというコンセプトをもっています。
- 電子スピンの電気輸送現象に及ぼす効果が磁気抵抗効果です。電気輸送を通じて電子スピンの磁性に及ぼす効果がスピントランスファートルクです。

電気と磁気の相互変換

電磁気学

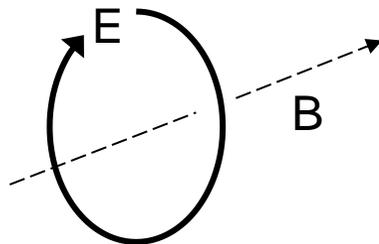
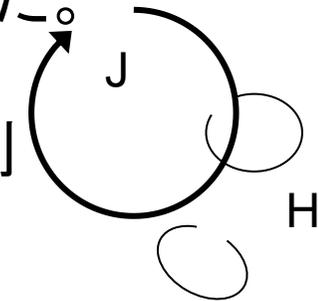
- これまで、電気→磁気、磁気→電気の変換にはいずれも電磁気学、したがって、コイルが使われておりました。

- 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

- 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。
- 電気→磁気:
磁気抵抗効果
- 磁気→電気:
スピントランスファートルク



スピントロニクス1

磁気→電気抵抗: GMR, TMR

スピントロニクス(I)

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

ナノサイエンスと磁性電子の出会い(1)

ナノサイエンスと磁性電子の出会い(2)

巨大磁気抵抗効果(GMR)の発見(1)

巨大磁気抵抗効果(GMR)の発見(2)

巨大磁気抵抗効果(GMR)の原理

非結合系でも保磁力が異なればGMRが出る

スピンバルブ

スピンバルブのキモは交換バイアス

スピンバルブがハードディスクを変えた

HDの記録密度の状況

CPP-GMR

CIP GMR と CPP GMR

トンネル磁気抵抗効果の発見

磁気トンネル素子(MTJ)とMRAM

TMR(トンネル磁気抵抗効果)の原理

MRAM(磁気ランダムアクセスメモリ)

TMRを用いたMRAM

MRAM と他のメモリとの比較

MgO単結晶バリアの採用でブレークスルー

散漫散乱トンネルとコヒーレント・トンネル

Fe/MgO/Fe構造のTEM像

ハーフメタル電極の採用

フルホイスラー合金とTMR

高橋有紀子研究者CMGGで74%の高偏極率達成

PCARS法で測定したハーフメタルのspin偏極度

点接触アンドレエフ反射(PCARS)とは？

1960年代から知られていた電気輸送と磁気の関係

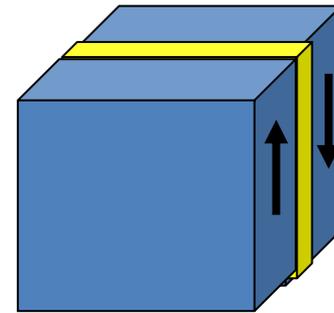
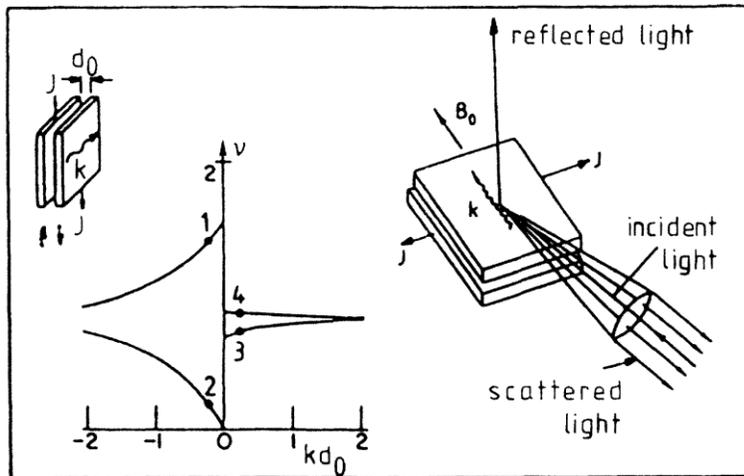
- Niの T_c 直下での抵抗の温度係数の増大: スピン2流体モデルとスピン散乱で説明されていました。
 - A. Fert and I.A. Campbell: Phys. Rev. Lett. 21 (1968) 1190.
- パーマロイなど強磁性体のAMR(異方性磁気抵抗効果)や異常ホール効果も1950年代から知られていました。
 - R.Karplus and J.M. Luttinger: Phys. Rev. 95 (1954) 1154
- 磁性半導体 $CdCr_2Se_4$ やEuOにおいて T_c 付近ではスピンの揺らぎによる散乱が電気抵抗の増大をもたらすこと、磁界を加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。

ナノテクはマグネの世界に遅れてやってきた

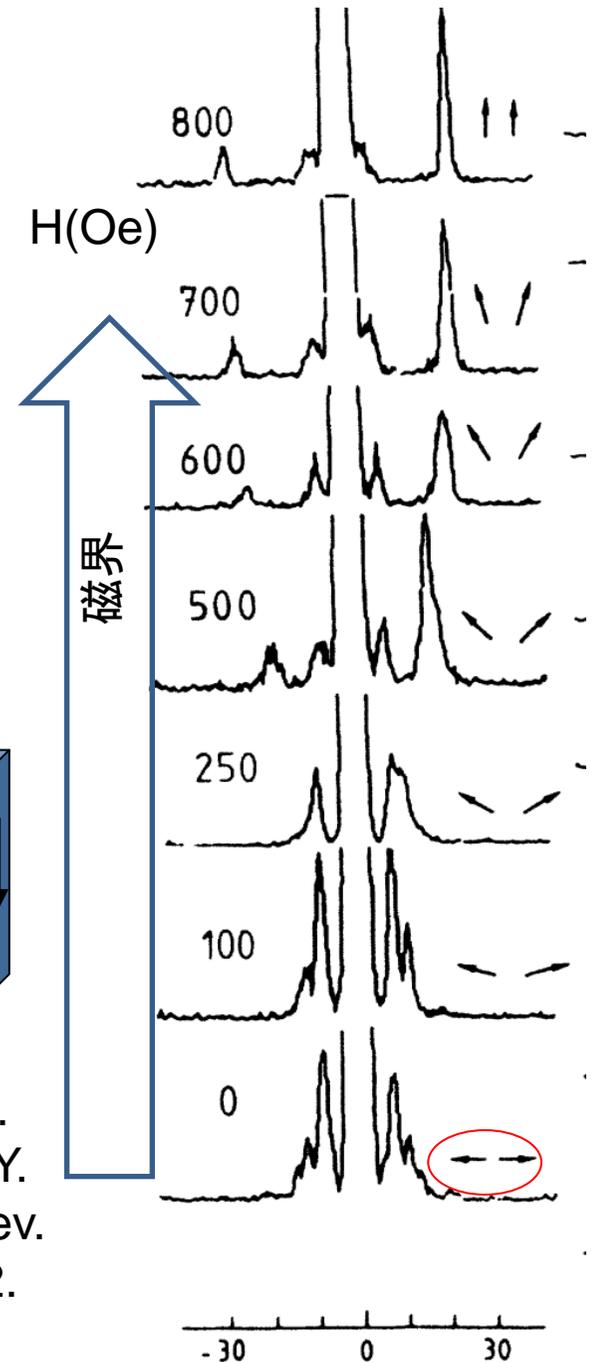
- 江崎によって拓かれた半導体超格子をはじめとするナノテクノロジーは、半導体における2次元電子ガス、量子閉じこめ、バンド構造の変調など半導体ナノサイエンスを切りひらき、HEMT, MQW レーザなど新しい応用分野を拓きました。
- 電子のドブロイ波長は半導体においては10nmのオーダーと長い
ため、比較的大きなサイズの構造の段階で量子的なサイズ効果
が現れましたが、磁性体の3d電子はnm程度の広がりしか
持たないため、nm以下の精密な制御が可能になった80年代ま
でサイズ効果は見られませんでした。
- 後に紹介するスピン流も、ナノ構造ではじめて観測されるもの
なので、マクスウェルの時代には考慮されなかったのです。

GMRの発見は基礎研究から

- 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BLSを使って)発見しました。



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

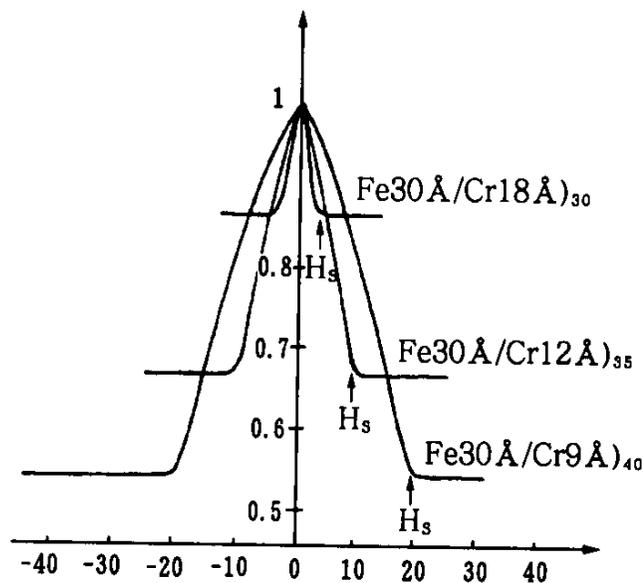
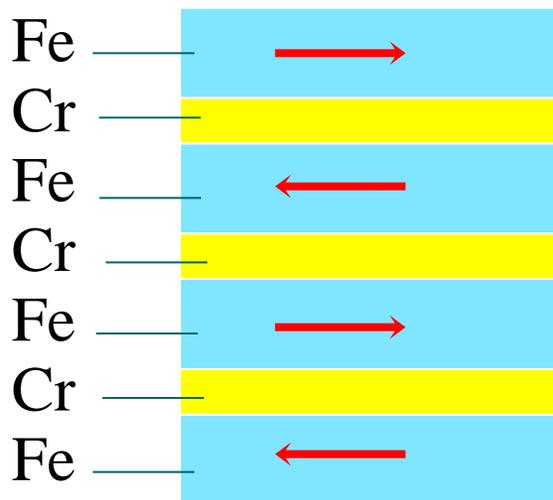


巨大磁気抵抗効果(GMR)の発見(1)

- 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。



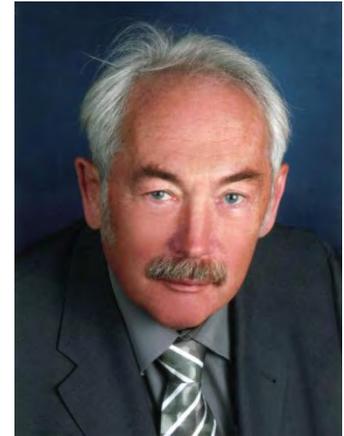
アルベール・フェール博士



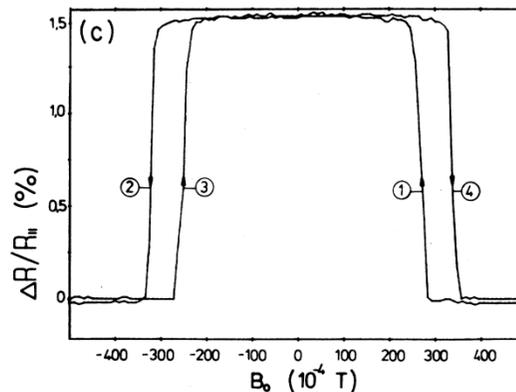
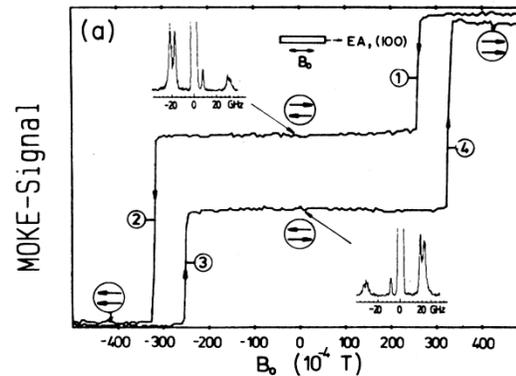
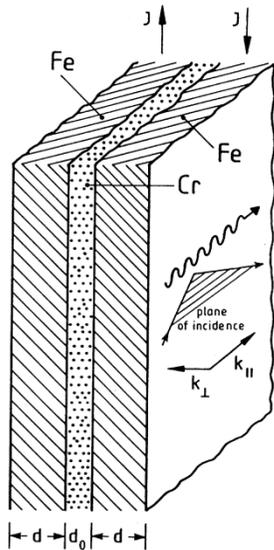
M.N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friedrich, J. Chazelas: Phys. Rev. Lett. 61 (1988) 2472.

巨大磁気抵抗効果(GMR)の発見(2)

- 同じ時期、グリー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。



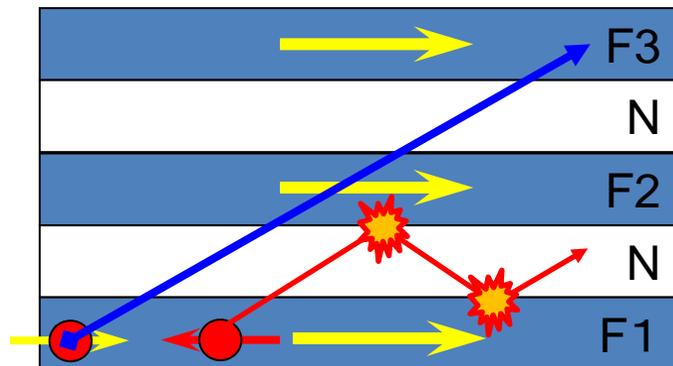
ペーター・グリーンベルク博士



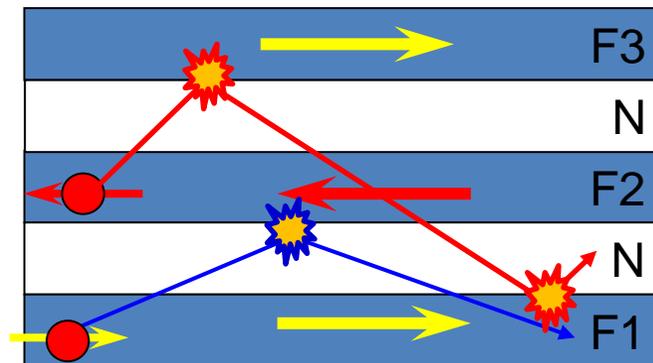
G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbad, W. Zinn: Phys. Rev. B 39 (1989) 4828.

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。



磁化が平行→低抵抗のパスあり



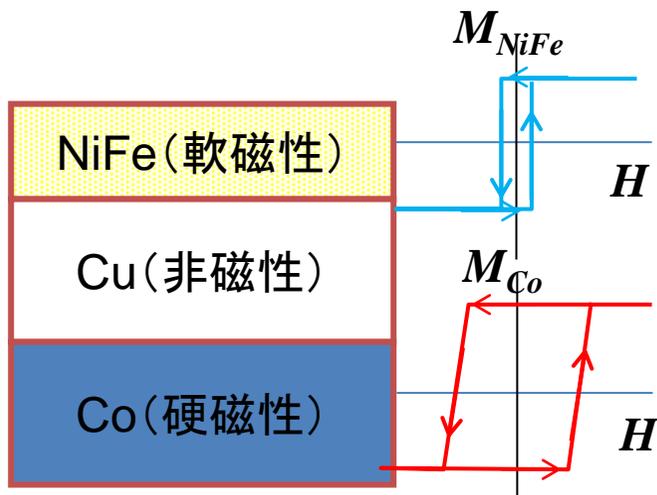
磁化が反平行→どちらのパスも高抵抗

非結合系でも保磁力が異なればGMRが出る

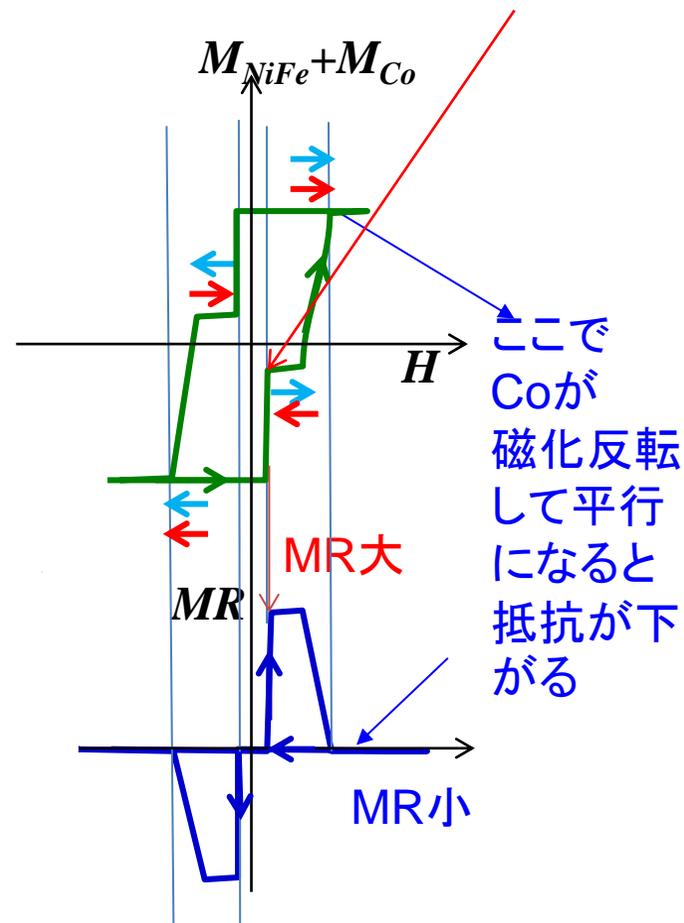
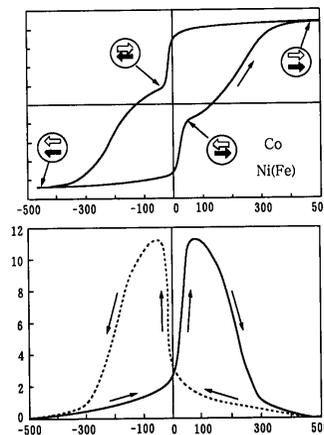
- 新庄らは、ソフト磁性体とハード磁性体との3層構造を作れば、弱い磁界でも反平行状態を作ることができ、大きな磁気抵抗効果が得られることを見いだしました。1990年のことです。

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。

フリー層
(わずかな磁界で磁化反転する)



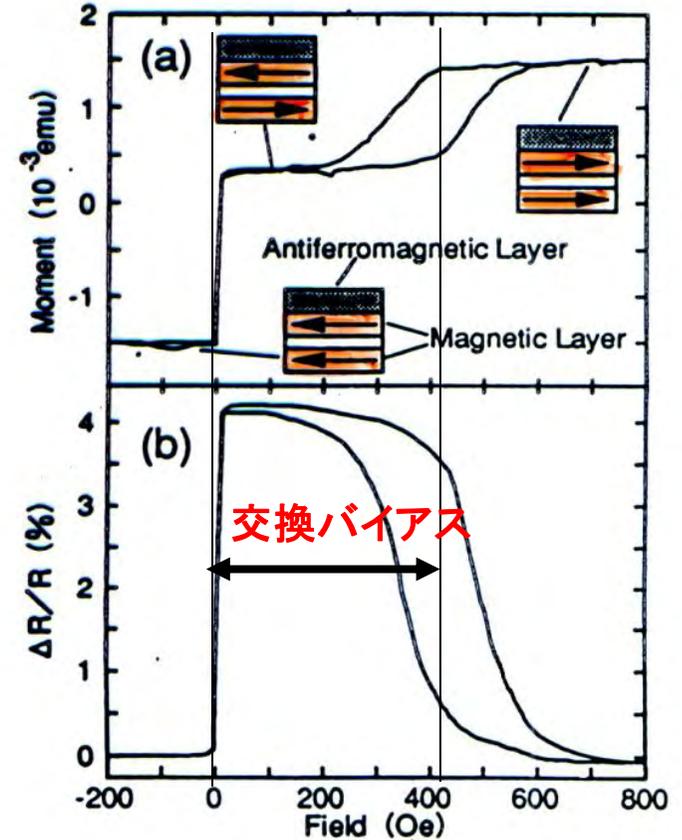
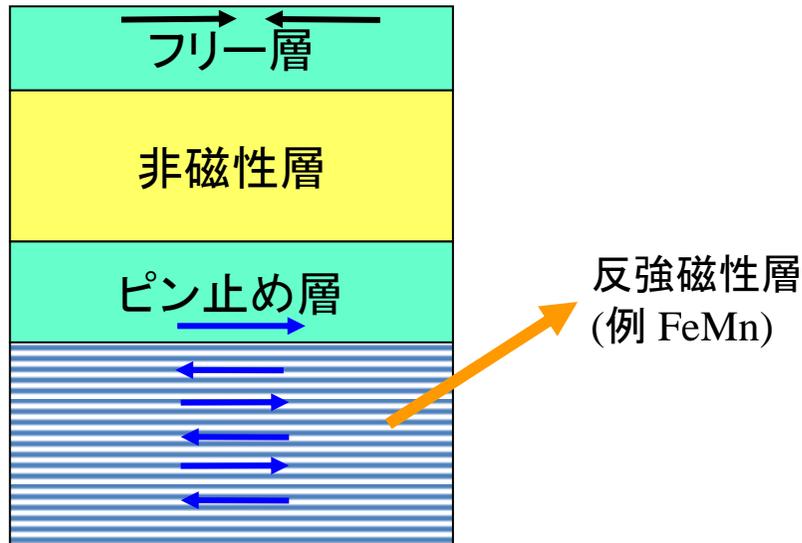
(強い磁界をかけないと磁化反転しない)



ここでCoが磁化反転して平行になると抵抗が下がる

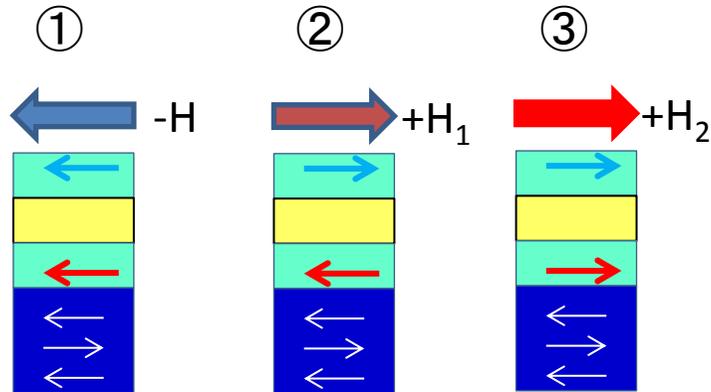
スピンバルブ

- 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。

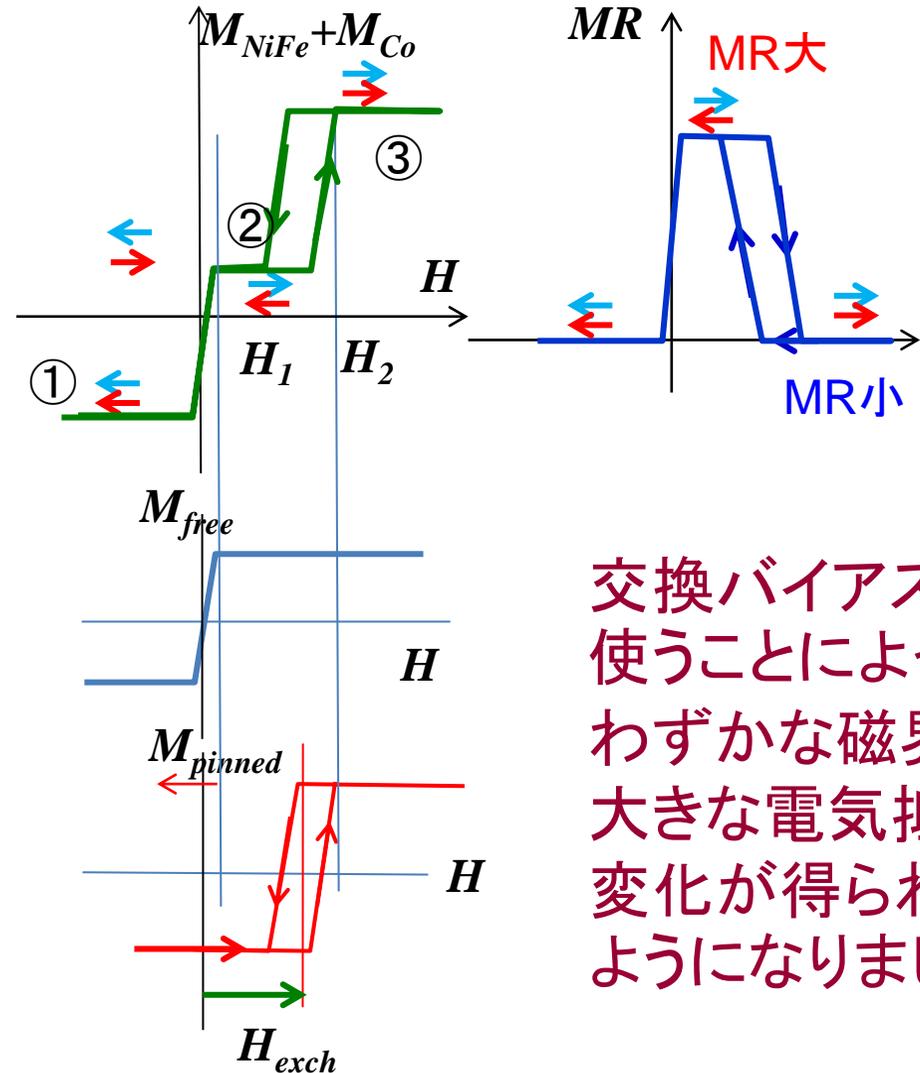


S. S. P. Parkin, Z. G. Li and David J. Smith: Appl. Phys. Lett. 58 (1991) 2710.

スピンバルブのキモは交換バイアス

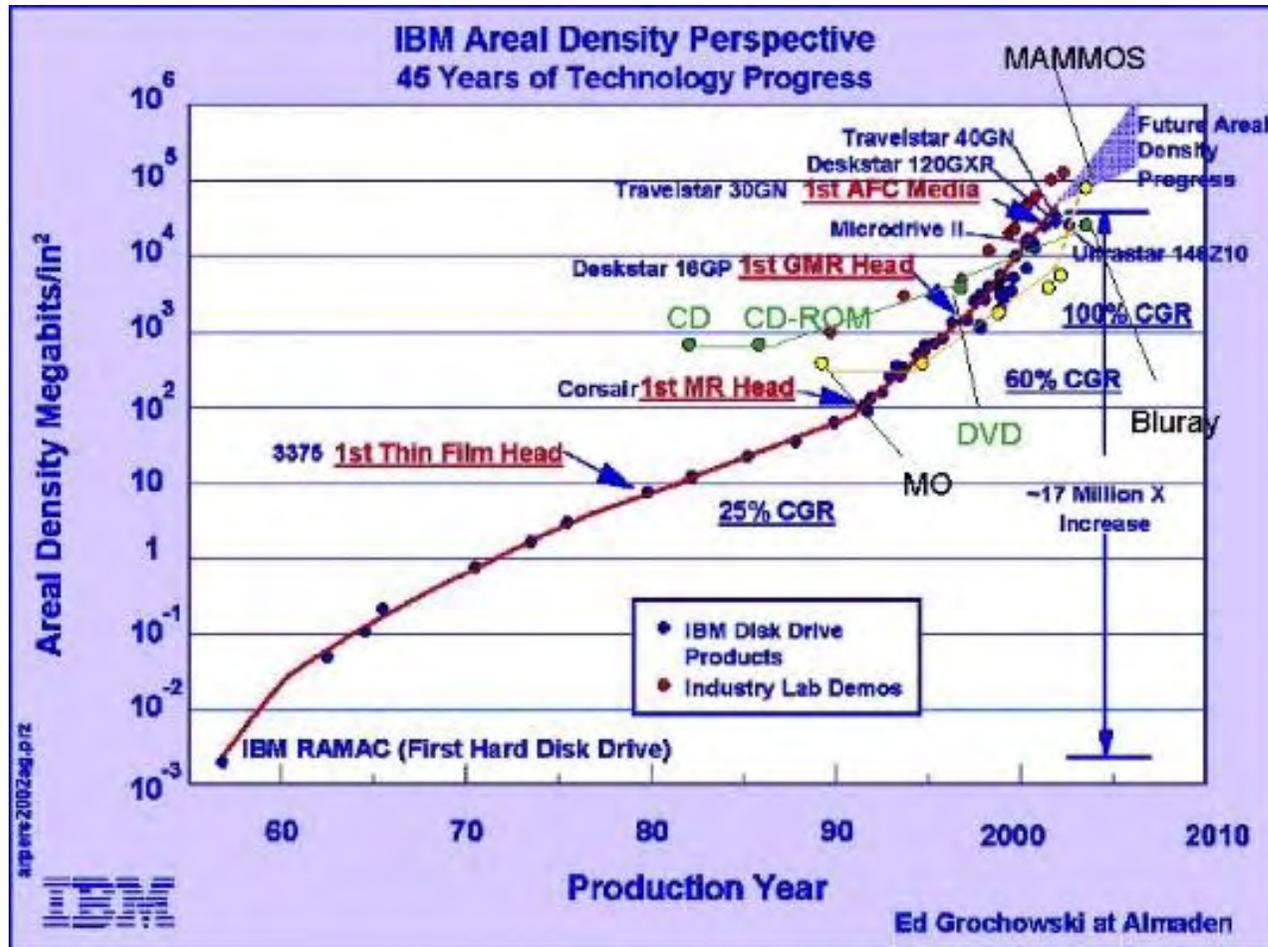


交換バイアスとは、強磁性体が反強磁性体と界面で交換結合しているために見かけ上働く磁界のこと。



交換バイアスを使うことによってわずかな磁界で大きな電気抵抗変化が得られるようになりました

スピバルブがハードディスクを変えた



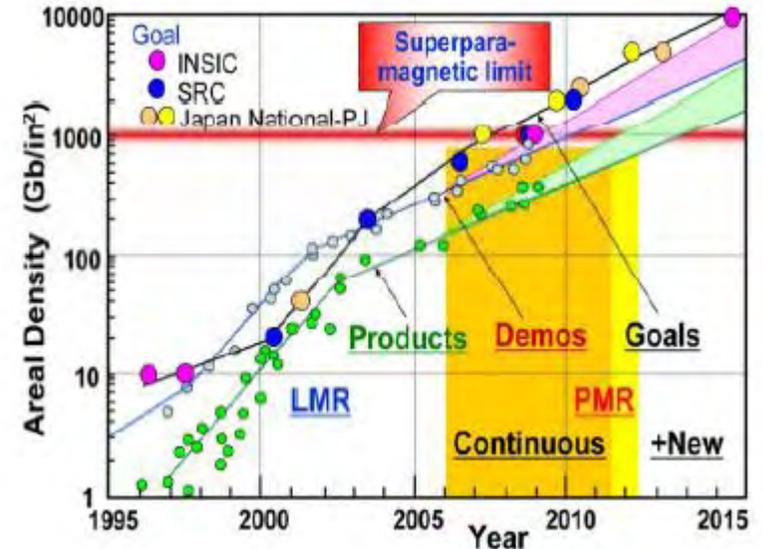
•Spin Valveの導入によって、微細な磁区から生じるわずかな磁束の検出が可能になり、HDDの高密度化が非常に加速されました。

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、40Gb/in²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、1Tb/in²まで伸びました。
- 実験室レベルの面記録密度は2003年時点ですでに150 Gb/in²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133Gb/in²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、200Gb/in²のHDDが投入され、1Tb/in²に向けて開発が進んでいます。
 - Y.Tanaka: IEEE Trans Magn. 41 (2005) 2834.



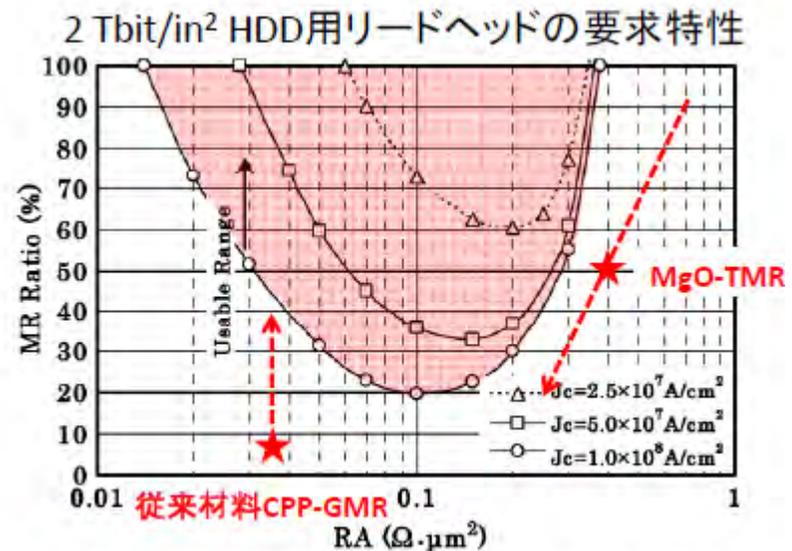
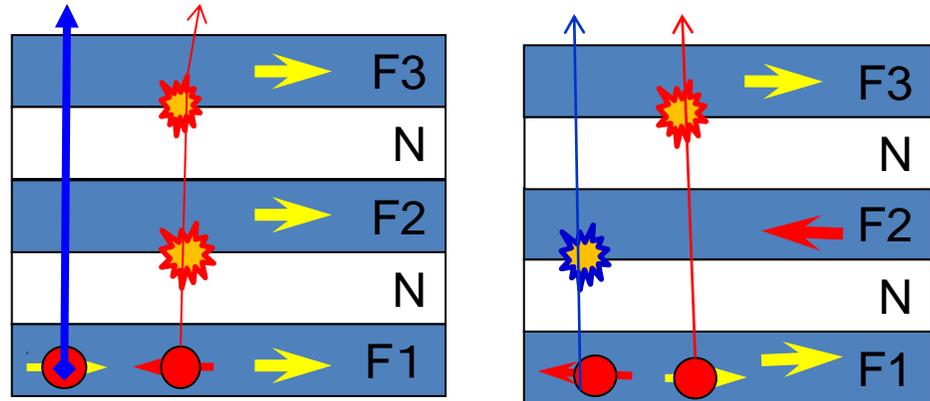
TOSHIBA
東芝 1.8型ハードディスクドライブ
[MK4007GAL] (40GB左側) [MK8007GAH] (80GB右側)



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ります。
- 低抵抗なので高周波特性がよく、MgO-TMRヘッドの次世代読み出しヘッドとして期待されます。

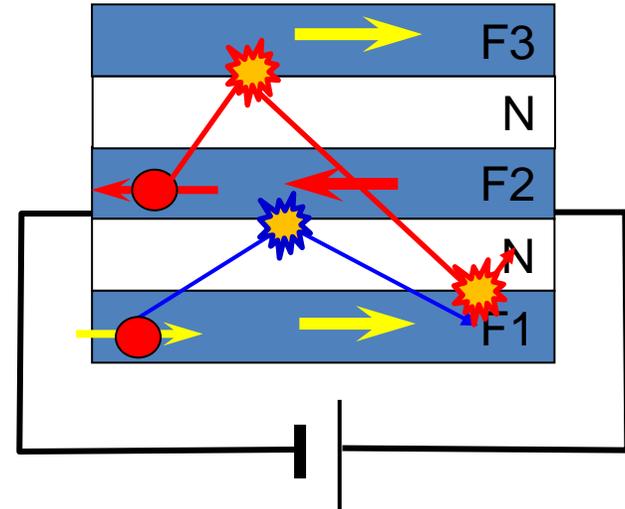
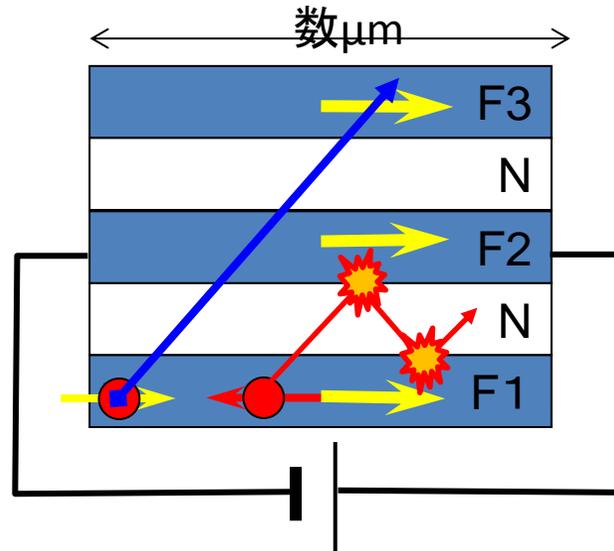


CIP GMR と CPP GMR

CIP GMR

電流を長手方向に流すので抵抗が高い

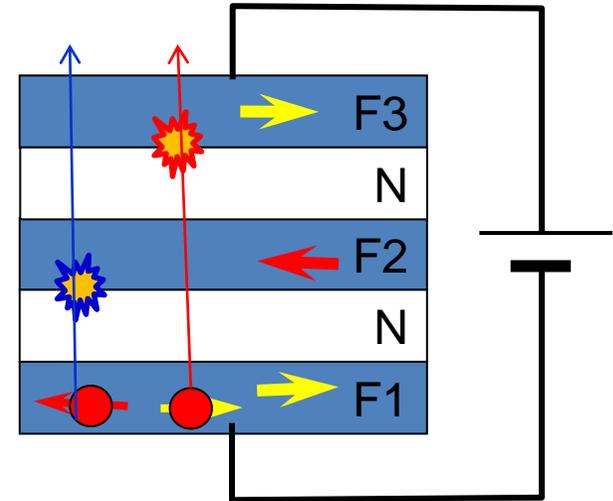
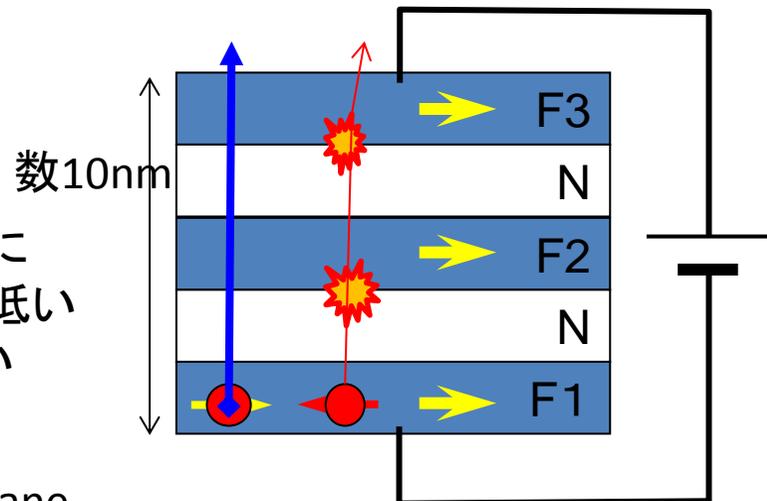
CIP=Current in-plane



CPP GMR

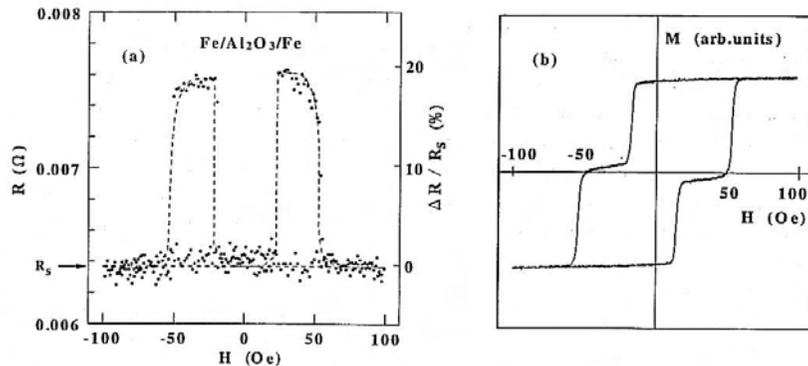
電流を面直方向に流すので抵抗が低い
ピンホールに弱い

CPP=Current perpendicular to plane



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]。



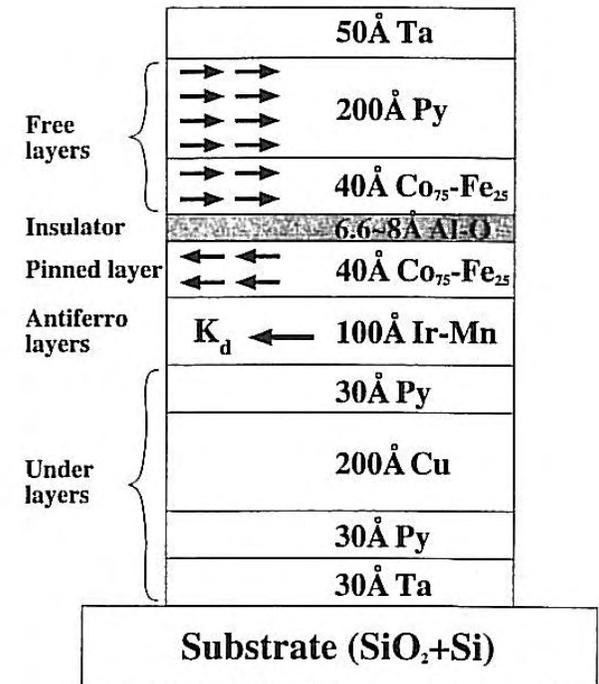
Magnetoresistance via magnetic tunneling (a) and corresponding magnetic hysteresis curve (b) in an Fe/Al₂O₃/Fe junction at room temperature.

- [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。 $TMR(\%) = (R_{\uparrow\uparrow} - R_{\uparrow\downarrow}) / R_{\uparrow\uparrow} \times 100$
- [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[iii]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[iiii]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。

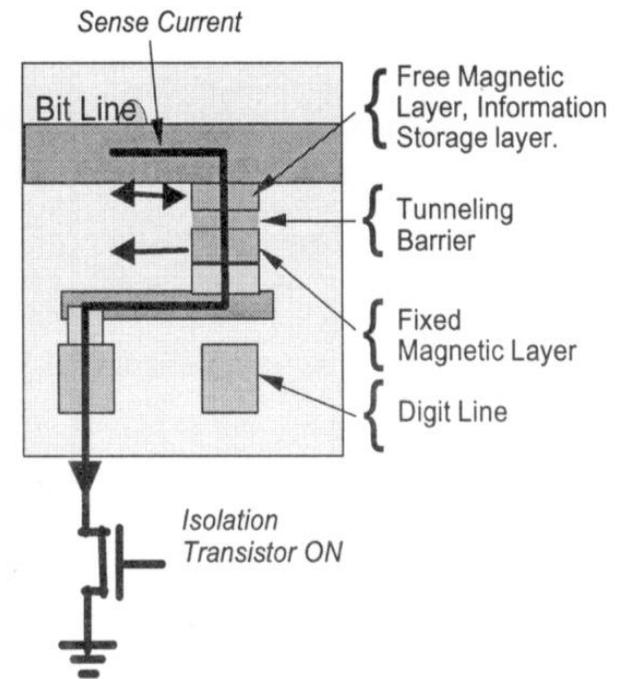
- [i] R. Meservey, P.M. Tedrow, P. Flude: Phys. Rev. Lett. 25 (1980) 1270.
- [ii] S. Maekawa, U. Gafvert: IEEE Trans. Magn. MAG-18 (1982) 707.
- [iii] T. Miyazaki, N. Tezuka: J. Magn. Magn. Mater. 139 (1995) L231



Schematic cross section of spin-valve-type junction.

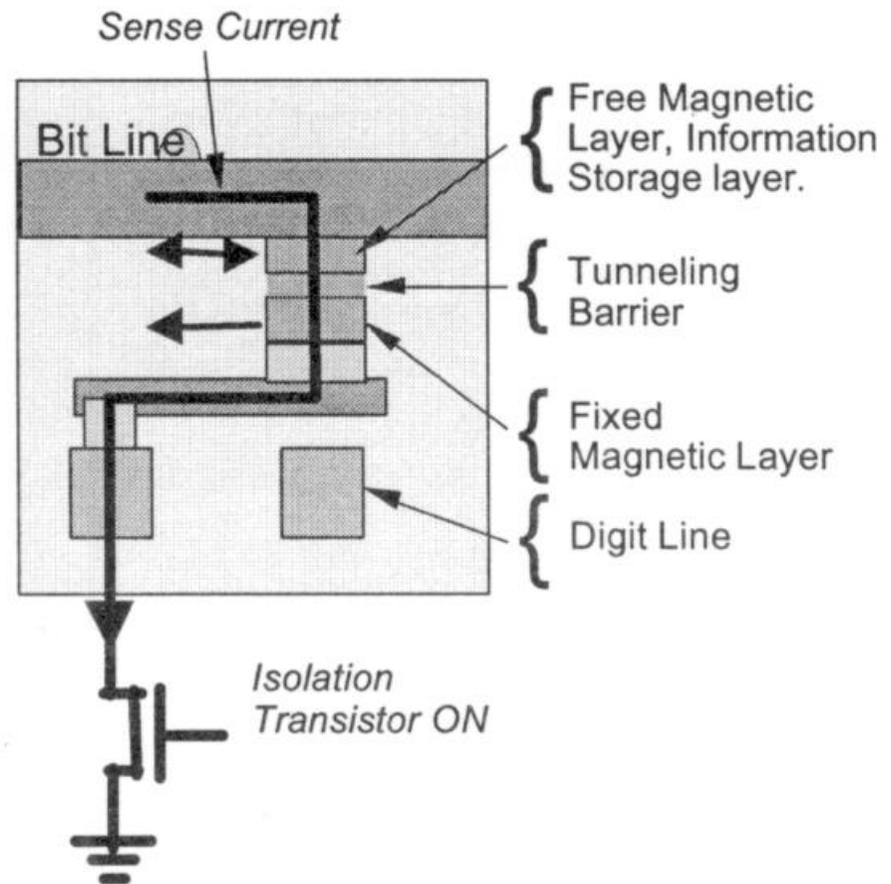
MRAM(磁気ランダムアクセスメモリ)

- 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 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。

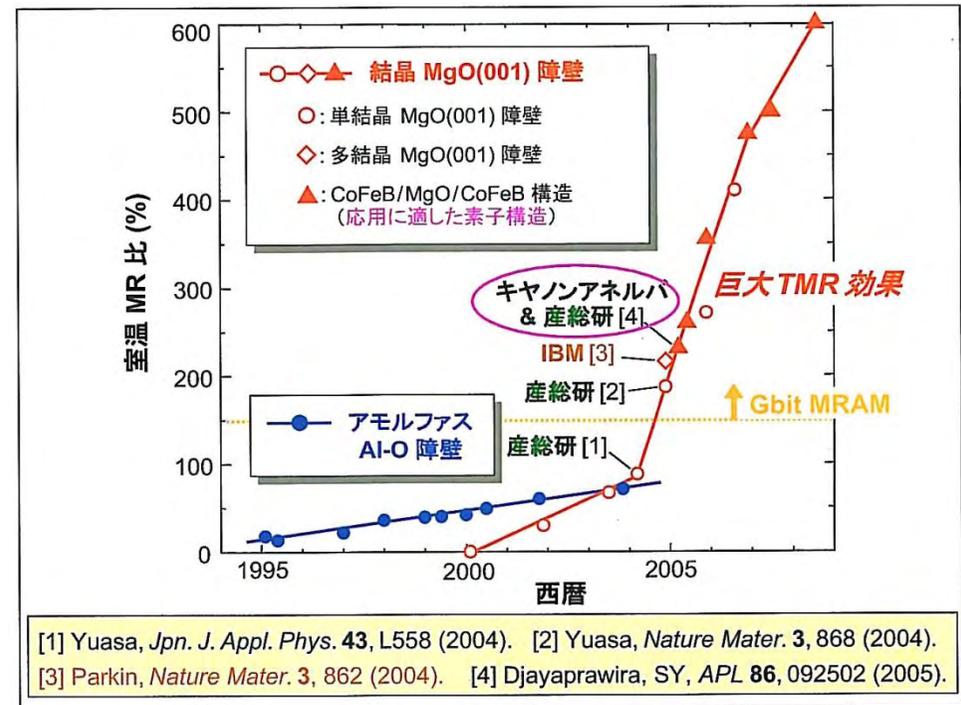


図1. トンネル磁気抵抗効果の進展のグラフ
[産総研資料2011による]

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]

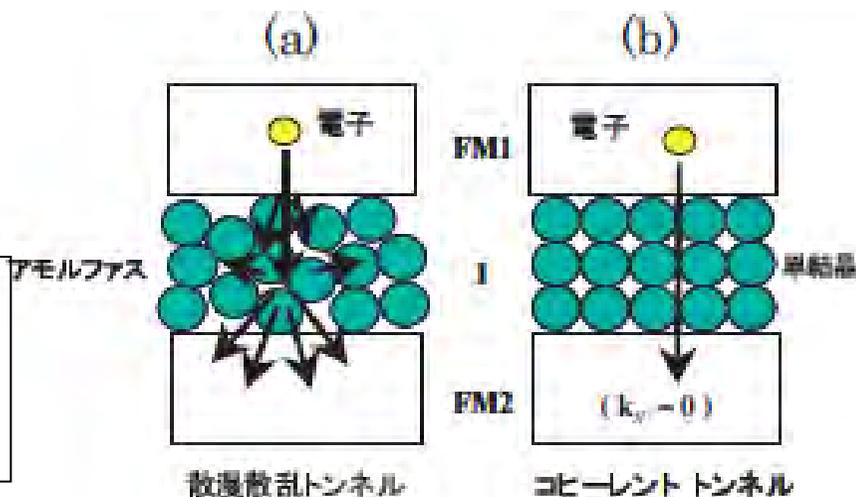
$$-TMR = 2P_1P_2 / (1 - P_1P_2)$$

•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]

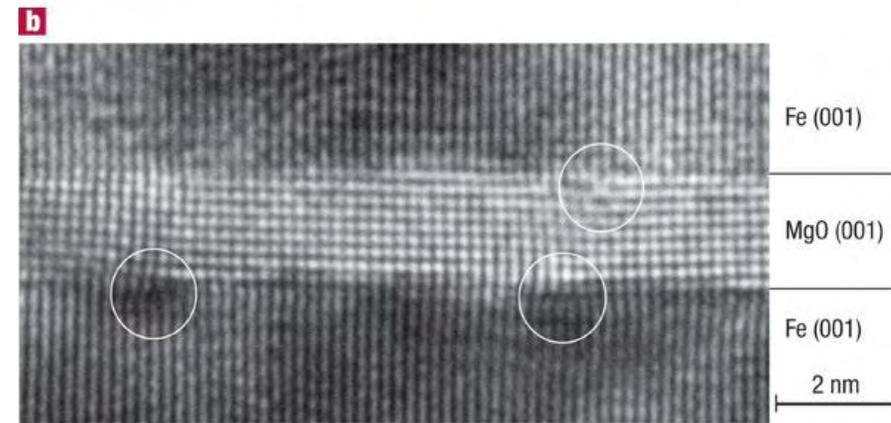
[1] M. Jullier, Phys. Lett. 54A, 225 (1975).

[2] W. H. Butler et al., Phys. Rev. B 63 (2001) 054416, J. Mathon and A. Umeski, Phys. Rev. B 63 (2001) 220403R



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)

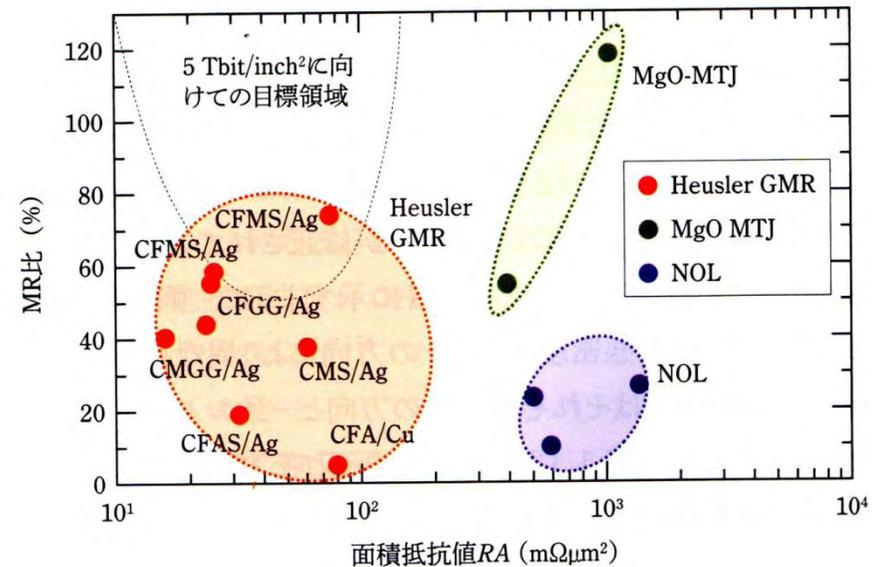
Yuasaのこの結果は、JSTさきがけ神谷領域(ナノと物性)の第2期(2002-2005)における課題「超Gbit-MRAMのための単結晶TMR素子の開発」の成果です。

CoFeB/MgO/CoFeBスパッタにより産業化

- MgO-MTJ素子の産業応用は、下部強磁性電極にアモルファスCoFeB合金を用いると、その上に高品質の配向性多結晶MgO (001)トンネル障壁層を室温で成長できることを発見したことで大きく進展しました。
- この成長様式を用いたCoFeB/MgO/CoFeB構造のMTJ素子は任意の下地層の上に室温成膜で作製でき、巨大TMR効果を示し、大面積ウエハ上の均一性や歩留まり、量産プロセス適合性、生産効率などもよいことが明らかになりました。
- なお、CoFeB/MgO/CoFeB構造のMTJ素子で巨大TMR効果が出現する機構として、アモルファスCoFeB層がポスト・アニールの過程でMgO(001)層と格子整合の良いbcc(001)構造に結晶化する“固相エピタキシー”の結晶化機構/が関係していることが明らかにされました
- 現在、このCoFeB/MgO/CoFeB構造のMTJ素子は、スピントロニクスの基礎と応用の両面で主流技術となっています。

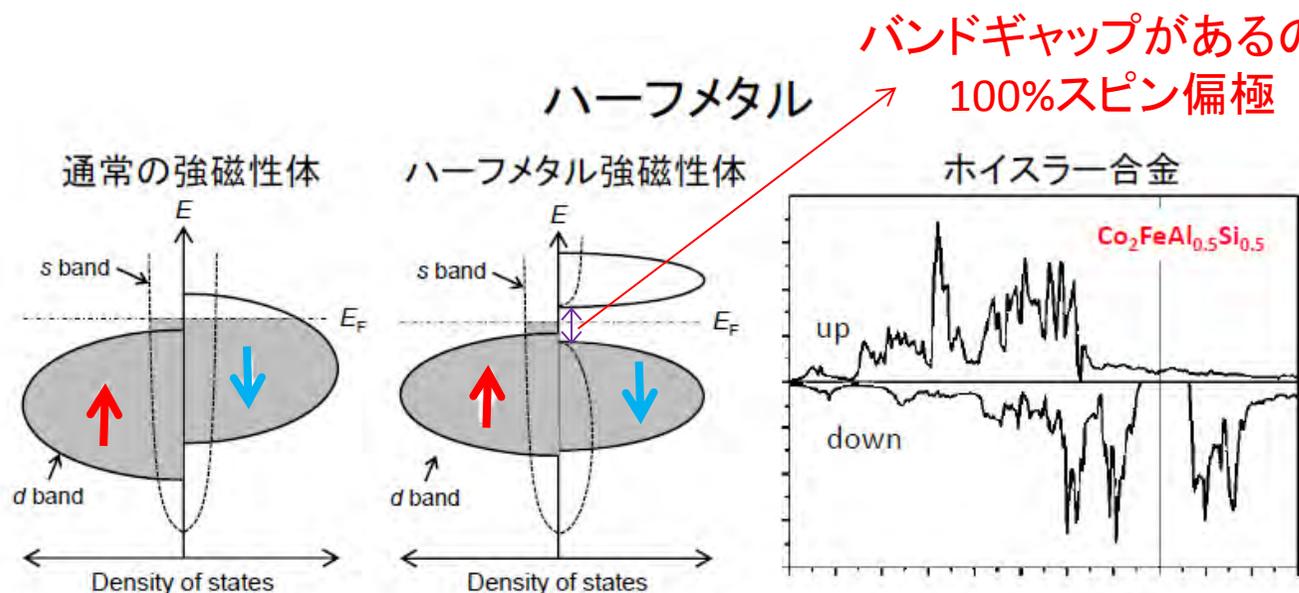
MR素子の課題：材料の観点

- デバイスの微細化とともに高抵抗化し限界が...
- GMR素子は低抵抗ですが、MR比が低いという問題がありました。
- スピン偏極率の高い電極を使ったCPP-GMRが今後の主流になると予想されます。
- ハーフメタル系の材料が探索されています。



磁気抵抗比 (GMR および TMR) と面積抵抗値 RA の関係.

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



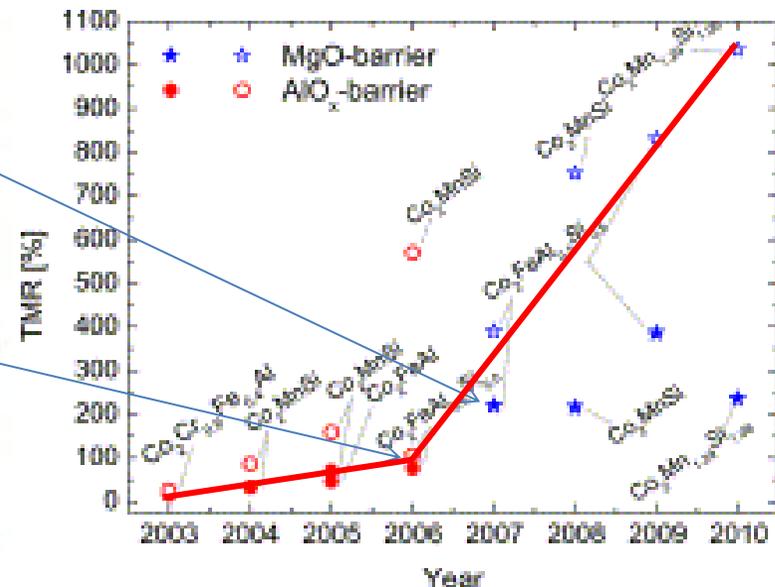
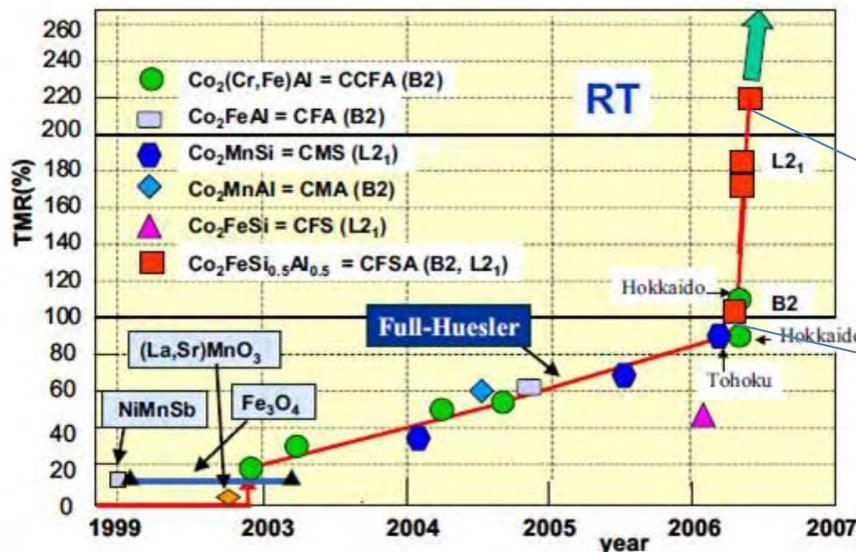
高いスピン分極率
理想的には, $P=1$

- 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。

ハーフメタル: 1方向のスピンのみが電気伝導に寄与する金属

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



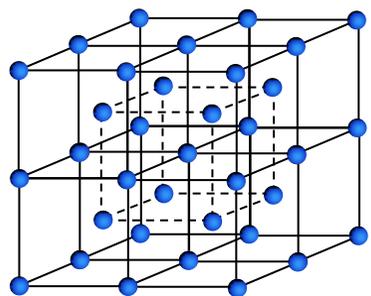
高橋有紀子研究者

CMGGで74%の高偏極率達成

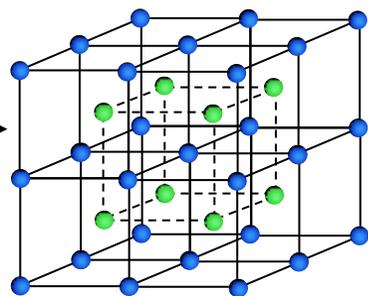
Co based Heusler alloy、 X_2YZ

【さきがけ佐藤領域】

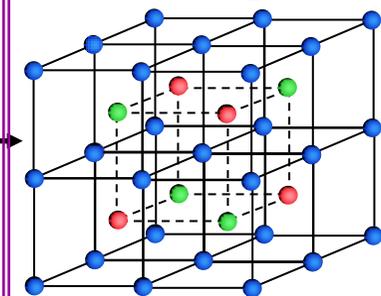
A2 X or Y or Z



B2 X(Y or Z)



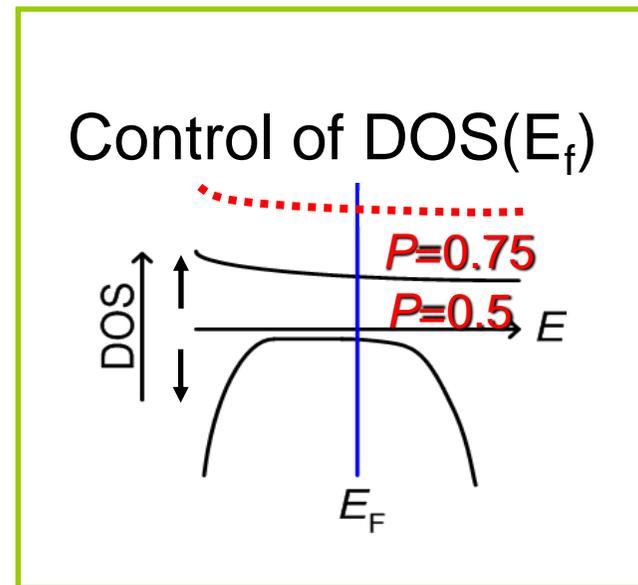
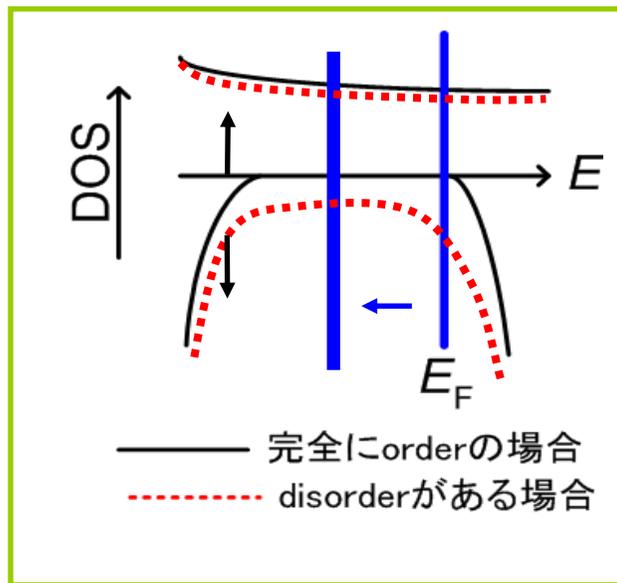
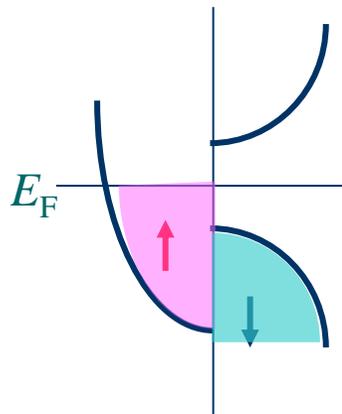
L2₁ X₂YZ



High T_c
Theoretical P=1

However,
Experimental P is low

How to search?



PCARS法で測定したハーフメタルの スピン偏極度

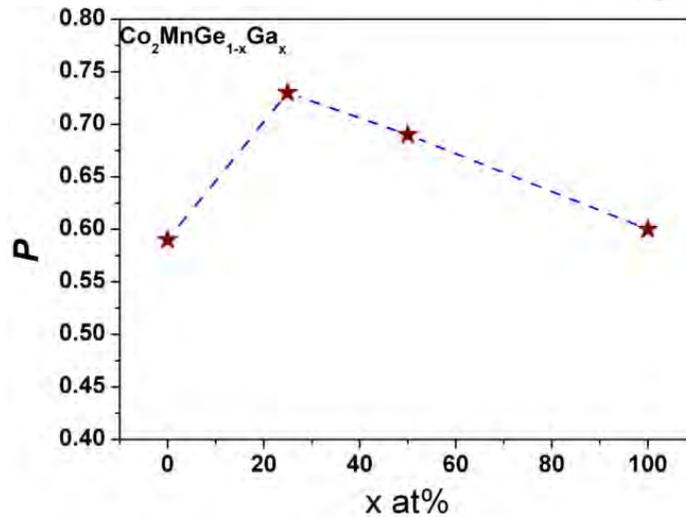
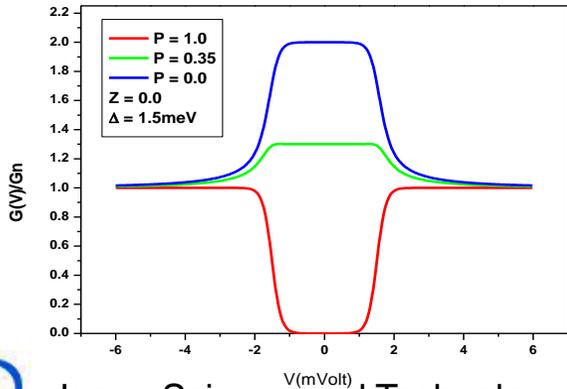
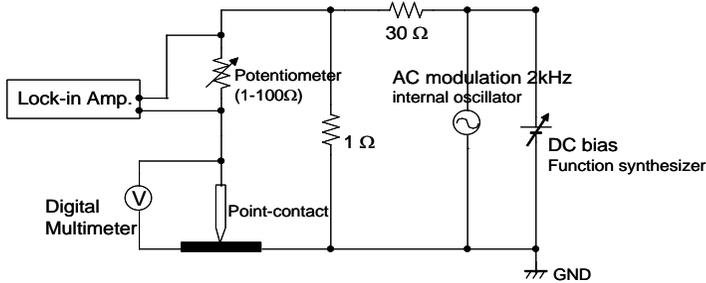
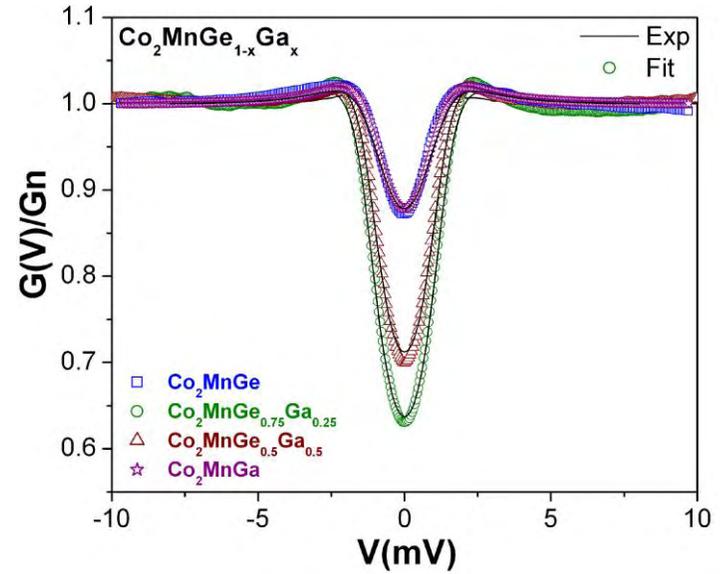
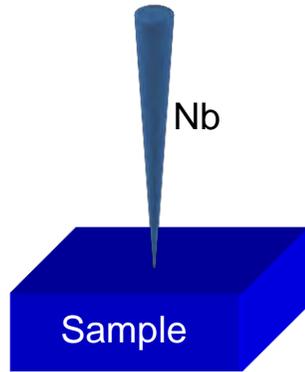
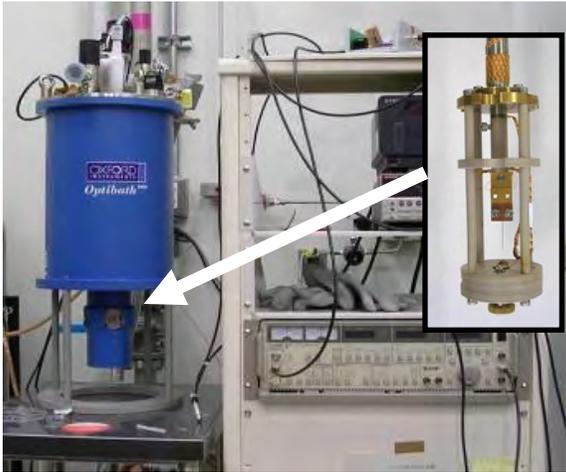
- 高橋研究者は32種類のフルホイスラー合金についてPCAR法でスピン偏極度を評価し、CoMnGeGa合金がP=74%という大きな値を示すことを明らかにしました。またP=68%のCFGGを用いて129%のCPP-GMRを達成しました。

| Metals and binary | P | Ref. |
|----------------------|----|------|
| Fe | 46 | |
| Co | 45 | |
| FeCo | 50 | |
| Co75Fe25 | 58 | |
| B2-FeCo | 60 | |
| [Co/Pd] _n | 60 | |

| Ternary alloys | P | Ref. |
|----------------------|----|------|
| Co ₂ MnSi | 56 | |
| Co ₂ MnGe | 58 | |
| Co ₂ MnSn | 60 | |
| Co ₂ MnAl | 60 | |
| Co ₂ MnGa | 60 | |
| Co ₂ CrAl | 62 | |
| Co ₂ FeAl | 59 | |
| Co ₂ FeSi | 60 | |
| Co ₂ FeGa | 58 | |
| Co ₂ CrGa | 61 | |
| Co ₂ TiSn | 57 | |
| Co ₂ VAI | 48 | |
| Fe ₂ VAI | 56 | |

| Quaternary alloys | P | Ref. |
|--|----|------|
| Co ₂ Mn(Ge _{0.75} Ga _{0.25}) | 74 | |
| Co ₂ Mn(Ga _{0.5} Sn _{0.5}) | 72 | |
| Co ₂ Fe(Si _{0.75} Ge _{0.25}) | 70 | |
| Co ₂ FeGa _{0.5} Ge _{0.5} | 68 | |
| Co ₂ (Cr _{0.02} Fe _{0.98})Ga | 67 | |
| Co ₂ MnGeSn | 67 | |
| Co ₂ (Mn _{0.95} Fe _{0.05})Sn | 65 | |
| (CoFe) ₂ MnGe | 65 | |
| Co ₂ (Mn _{0.5} Fe _{0.5})Ga | 65 | |
| Co ₂ (Cr _{0.02} Fe _{0.98})Si | 65 | |
| Co ₂ MnTiSn | 64 | |
| Co ₂ MnAl _{0.5} Sn _{0.5} | 63 | |
| Co ₂ MnGa _x Si _{1-x} | 63 | |
| Co ₂ FeAlGa | 63 | |
| Co ₂ MnSiGe | 63 | |
| Co ₂ (Mn _{0.5} Fe _{0.5})Si | 61 | |
| Co ₂ Mn(Al _{0.5} Si _{0.5}) | 60 | |
| Co ₂ FeGa _{0.5} Si _{0.5} | 60 | |
| Co ₂ Fe(Al _{0.5} Si _{0.5}) | 60 | |

点接触アンドレエフ反射(PCAR)とは？



Co₂MnGe_{0.75}Ga_{0.25} が最大のPを示す。



スピントロニクス(II)

電流→磁化反転

スピントロニクス(II)

電流→磁化反転

- スピン注入磁化反転の提案と実現
- スピントルクの理論
- スピン注入磁化反転の実例
- スピン注入磁化反転のメリット
- ここまで来たスピン注入磁化反転技術
- P-MTJ記憶素子のブレークスルー
- STO(スピントルク発振子)
- STD(スピントルクダイオード)
- スピントランスファーによる磁壁移動
- Race track memory
- コイルによらず電流を磁気に変換
- 磁性半導体による磁性の電気制御
- InMnAsの磁化を電界制御
- 福村研究者 室温で電圧による磁性半導体TiO₂:Coの磁気制御に成功

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[iii]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.
- [iii] 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.

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

電子のスピンの強磁性体の磁化によって傾けられると反作用で磁化を傾ける

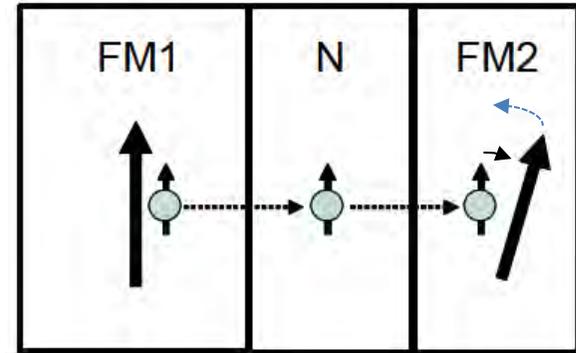


図7 スピン注入磁化反転の概念図

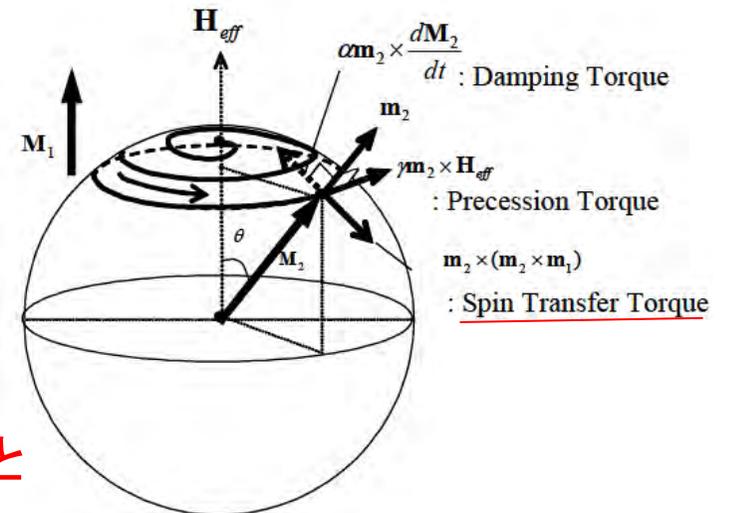
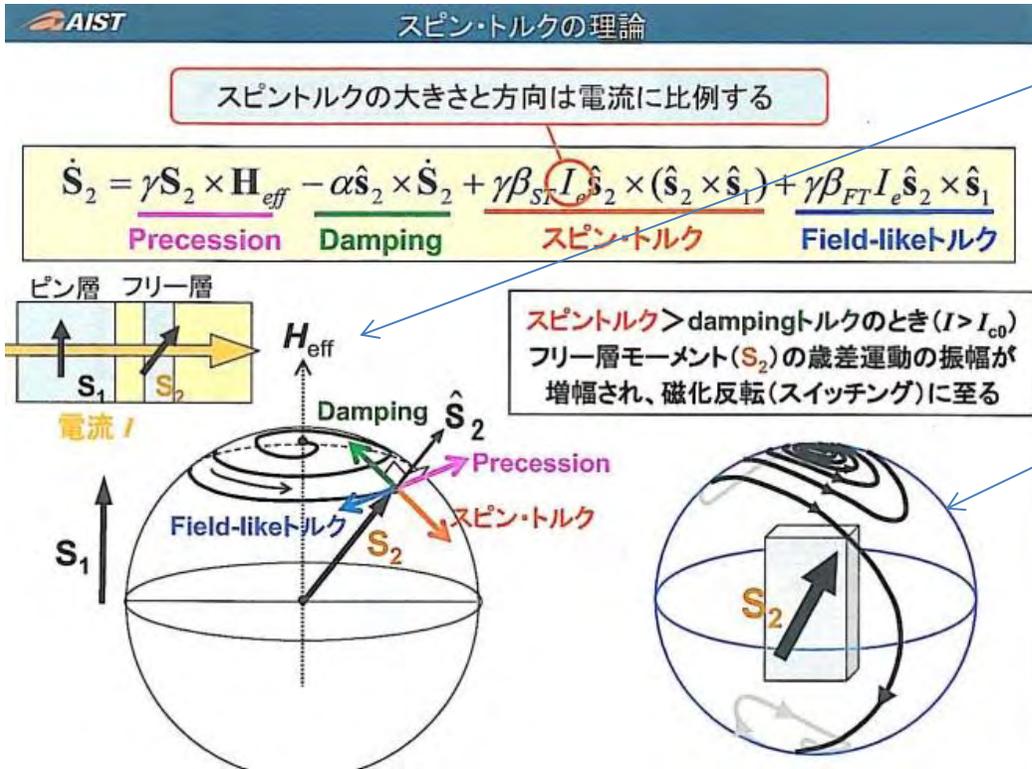


図8 スピン注入磁化反転のダイナミクス

スピントルクの理論



- 電流注入でスピントルクが発生。
- 外部磁界のもとでは、歳差運動が継続的に起きて、スピントルク発振子 (STO) となります。
- 外部磁界がないとき、ダンピングとトルクが適当な関係をもつと、磁化反転を起こします。

磁気モーメントに磁界を加えると味噌すり運動をしながら磁界方向に倒れる

スピン注入磁化反転の実例

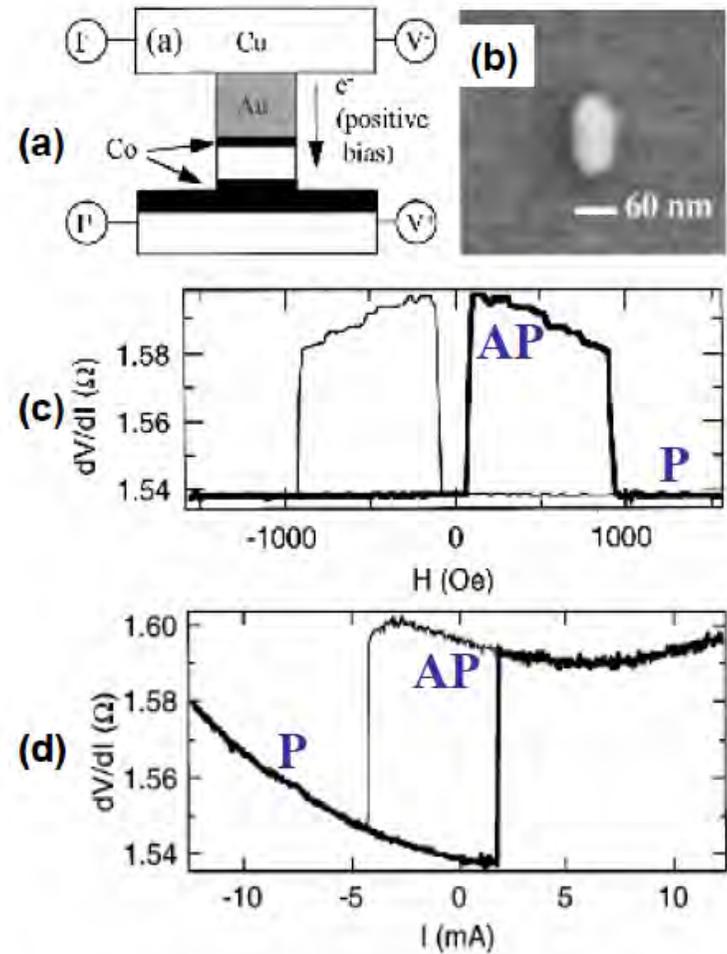
•スピン注入磁化反転を実現するための代表的な素子は図 (a)のような非常に小さな断面 ($60\text{nm} \times 130\text{nm}$) を持つ柱状素子です。素子は2層の強磁性層(Co)とそれを隔てる非磁性層(Cu)からなります。

•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)です。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ます。

•図 (d)は外部磁界なしの状態です。測定した**電気抵抗の測定電流依存性**です。+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**として現れています。

•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ります。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ます。



す

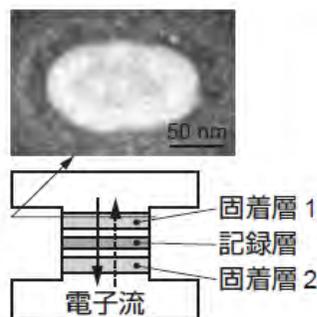
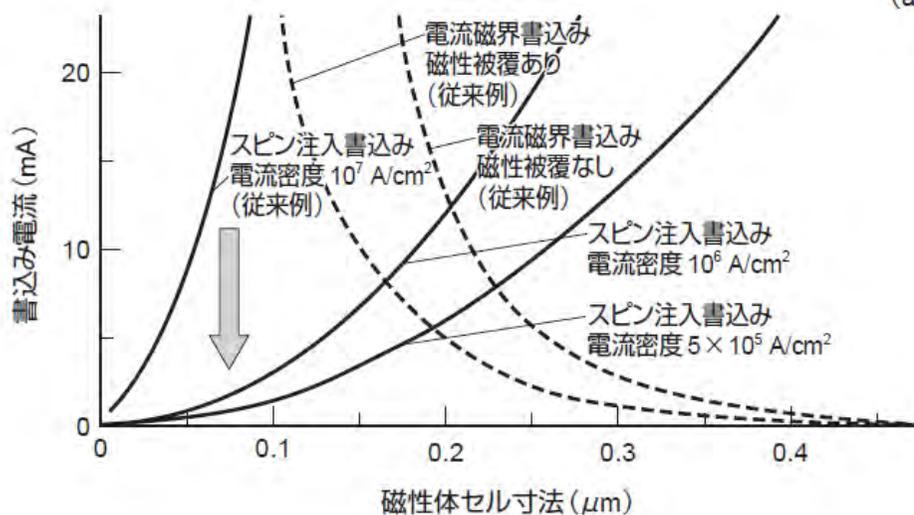
図9 スピン注入磁化反転の実験例[40]

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

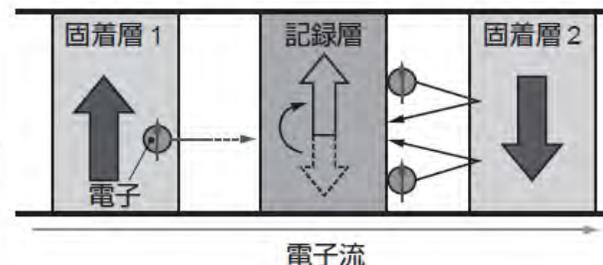
スピン注入磁化反転のメリット

スピン偏極した電流を流すことによって、磁気記録する

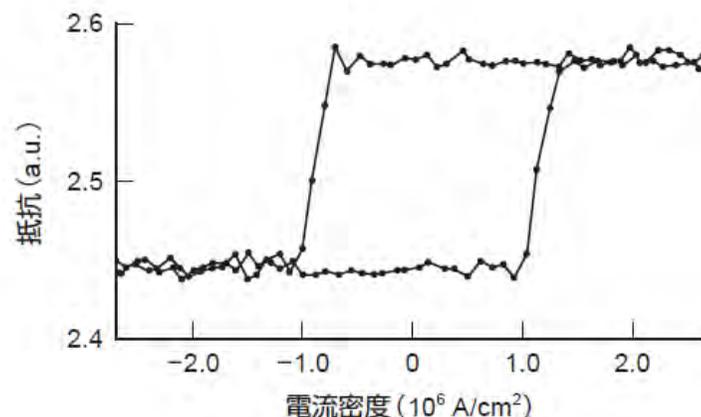
- スピン注入磁化反転は、反転電流は素子面積に比例し、素子面積が小さいほど低電力化が可能になります。
- 素子寸法が $0.2\mu\text{m}$ 以下になると、電流磁界書き込みよりも書き込み電流が小さくなります。



(a) 素子構造と素子断面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 像



(b) スイッチングメカニズム

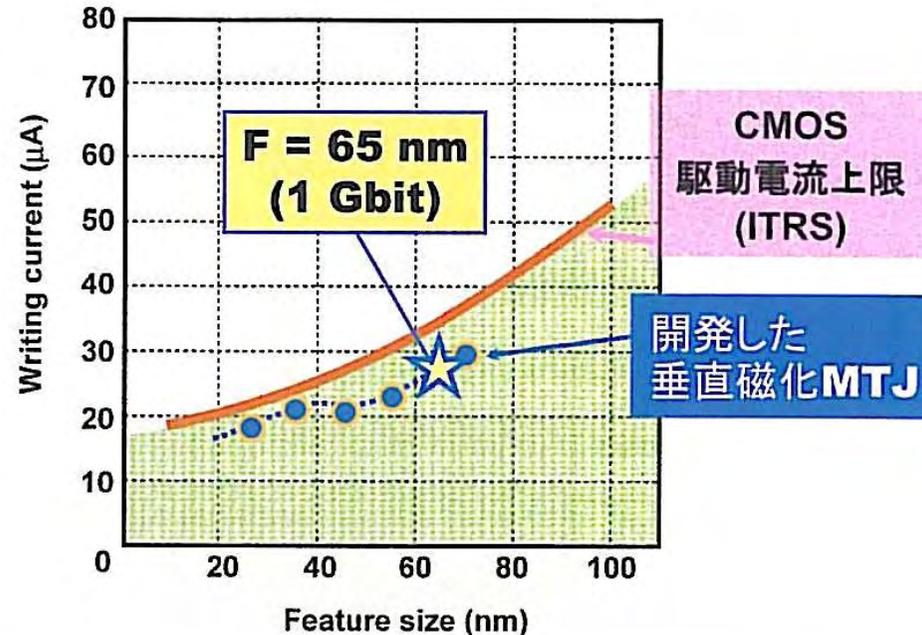
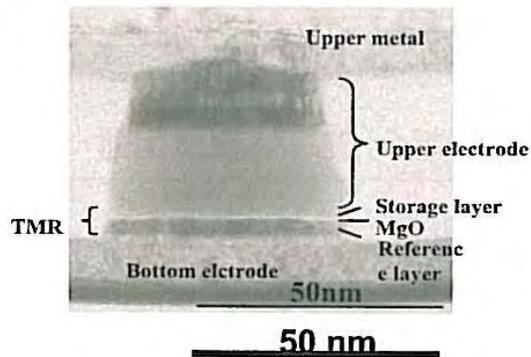


ここまで来たスピン注入磁化反転技術

垂直磁化MTJの開発: 第1世代(東芝)

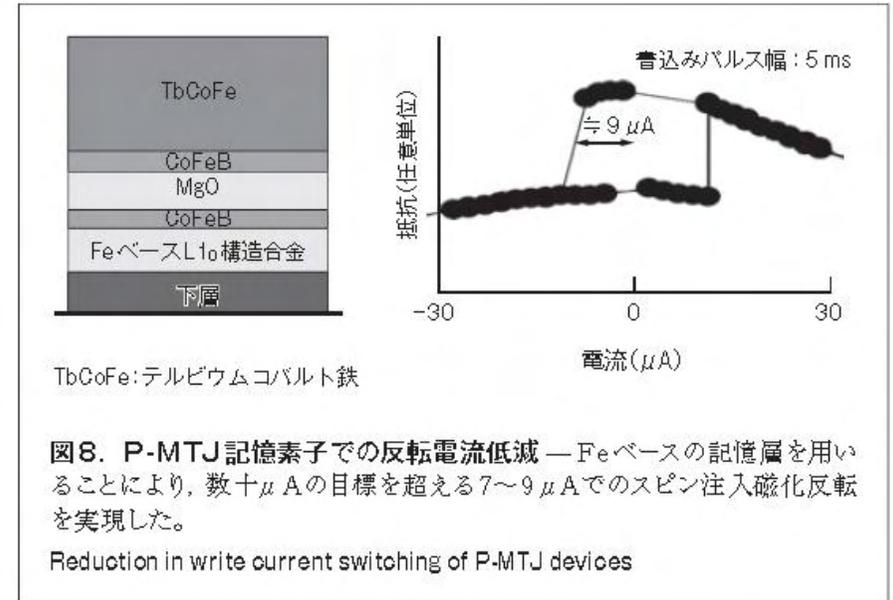
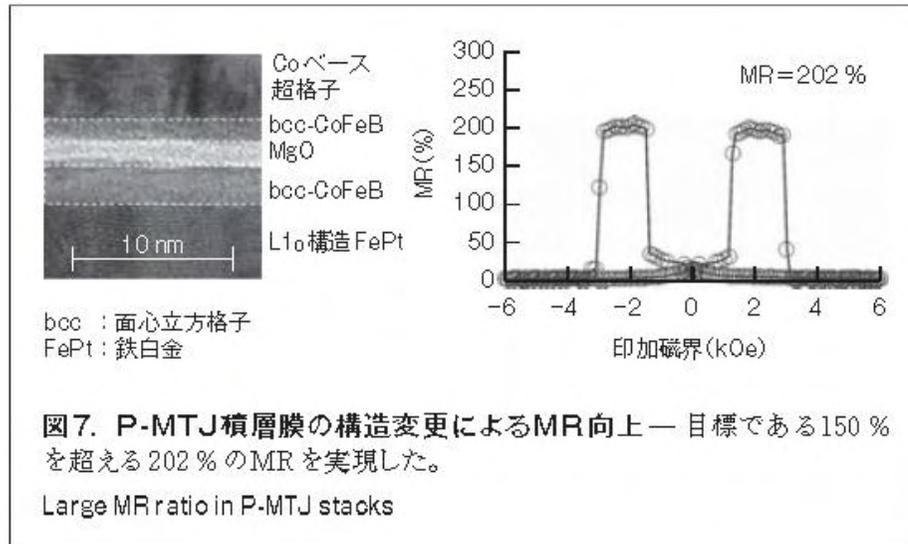
IEDM 2008(岸, 薬師寺, 他)

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、**50 $k_B T$** 以上の記録保持と**10ns**以下の高速書込も達成)

P-MTJ記憶素子のブレークスルー



- 與田博明(東芝): 垂直磁化方式のMTJ記憶素子を用いたスピン注入書き込みMRAM; 東芝レビュー2011/09による

STO(スピントルク発振器)

- スピン注入磁化反転を起こす素子において外部磁界で磁化反転を阻止すると、歳差運動が一定振幅で起きます。
- 素子の抵抗はGMR効果を通じて、歳差運動の振動数で振動するので一定電流を流すと、素子の電圧がこの振動数で変化します。これが、スピントルク発振器(STO)です。
- S.I.Kiselev et al., Nature 425 (2003) 380.

スピントルク発振器：最初の報告

2003年 Cornell大学

金属多層膜素子

MR (%)

H (kOe)

磁気抵抗(MR)比が小さい

Kiselev et al. Nature 2003

発振出力(arb)

3 mA

2.4 mA

1.7 mA

周波数 (GHz)

特徴

- マイクロ波の自励発振
共振器、フィルター回路不要
- サブミクロン、基板を選ばない
小型、低コスト
- 周波数可変 (電流, 磁界)
1素子で複数の帯域をカバー

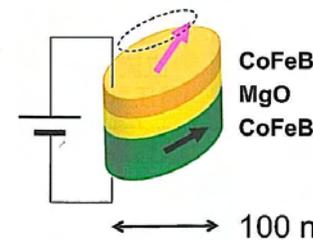
課題

- 出力の増大: pW→μW
金属多層膜素子
磁気抵抗比 < 1%
- 半値幅制御→Q値の増大

シンプルな構造で高周波の発振器を作ることができます。

産総研の開発動向 →

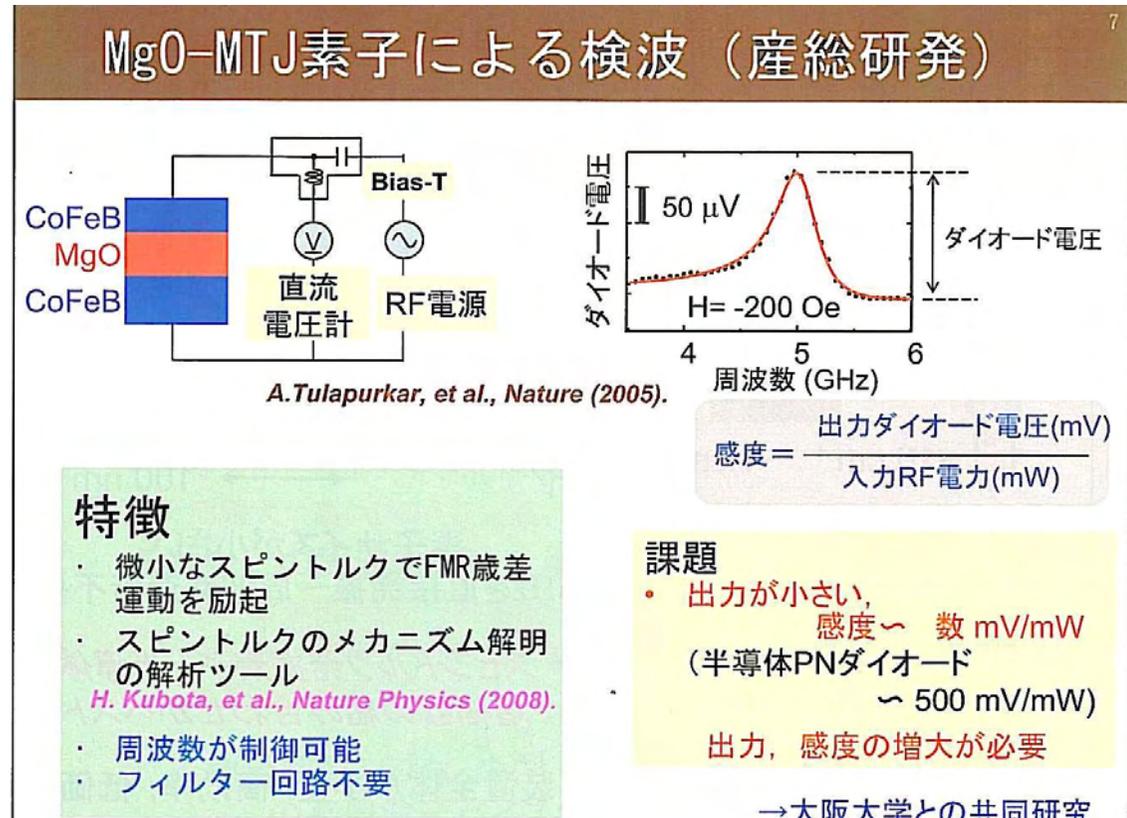
MgOトンネル接合(MTJ)素子



素子サイズが小さい
GHzを直接発振→周波数通倍不要

STD(スピントルクダイオード)

- 産総研グループは、スピン注入磁化反転を起こす素子に高周波電流を流すと、抵抗がその周波数で変化し、素子電圧には、直流成分が現れることを発見。
- この整流作用をスピントルクダイオード効果と名付けました。単純な素子でマイクロ波の検波ができるので応用上注目されます。
- A.A.Tulapurkar et al., Nature 438 (2005) 339.



トンネル接合に高周波を加えると直流電圧が出る

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。

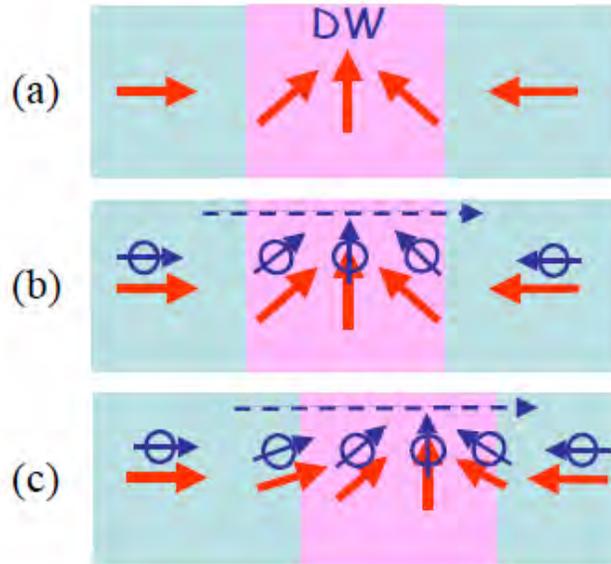


図5 スピントランスファー効果による磁壁の電流駆動の説明図

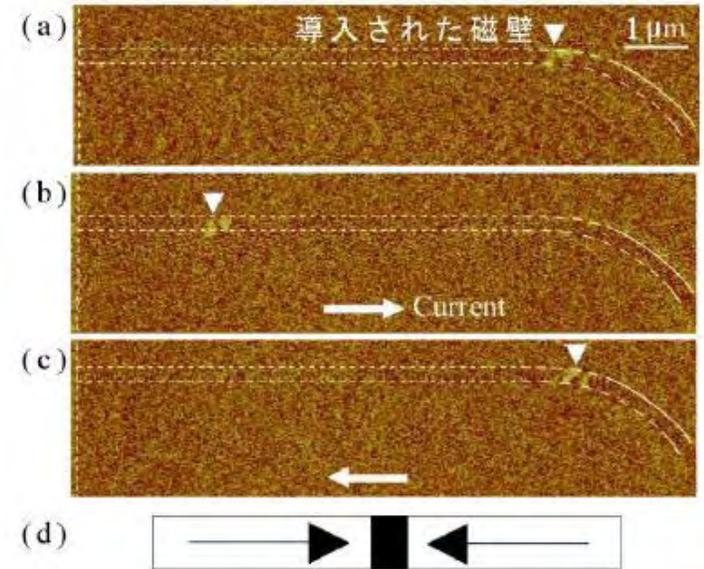


図6 磁気力顕微鏡による電流駆動磁壁移動の観察結果

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

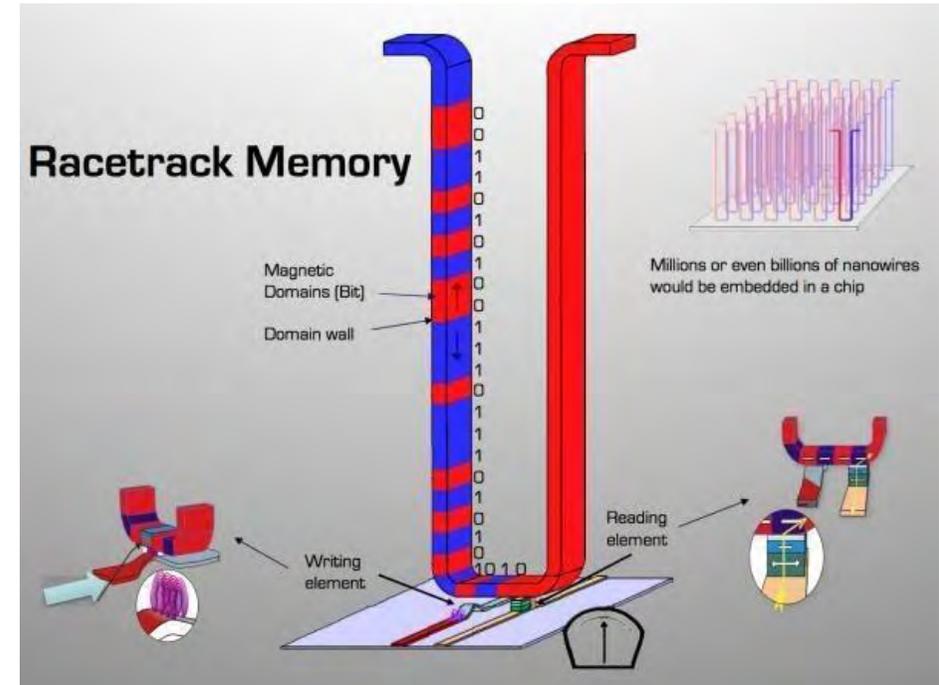
小野輝男:スピントロニクス入門セミナーテキスト(2011.12.16)

磁壁:磁区と磁区の境目、低電流でもスピントランスファーで移動

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

磁性細線に磁壁を導入し電流を流して動かして磁気記録する

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

磁気特性の電界制御

- 磁化方向の制御には
(a) 外部磁界による
(b) スピン偏極電流注入
があるが、いずれも高密度
の電流が必要
- 最近注目されるのが
(c) 電界による磁化方向の
スイッチングです。
- 電界によりキャリア密度を制
御し、交換相互作用を制御、
あるいは、磁気異方性を制
御する。

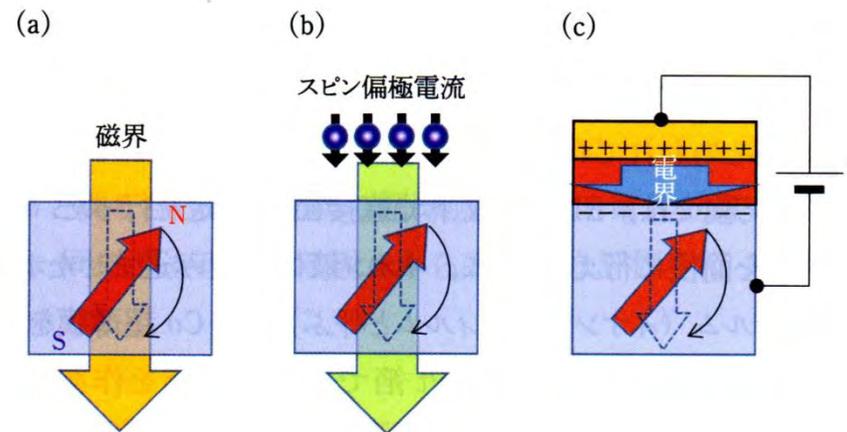


図1 (a)磁界, (b)スピン偏極電流, (c)電界による磁化反転の概念図.

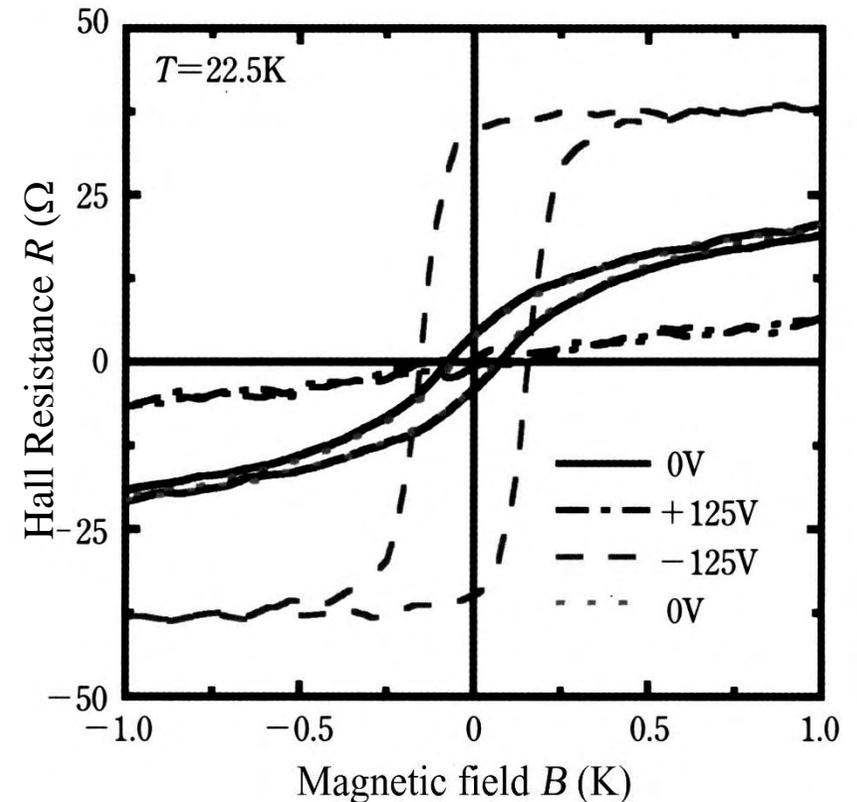
磁性半導体による磁性の電気制御

- 1991年、Munekata, Ohnoらは低温MBE成長によってInAsに大量のMnを添加することによってキャリア誘起強磁性を発現することに成功しました[i]。
- Ohnoは1996年にGaAs:Mnにおいてキュリー温度(T_c)が120Kの強磁性を発見しました[iii]。 T_c は、結晶成長技術の進展によってどんどん高くなり、 δ -ドーピングによって250Kにまで高くなっています[iiii]。
- 特筆すべきは、磁性半導体をLED構造へのスピン注入電極として用い、発光の円偏光性が制御できることがOhnoグループとAwschalomのグループの共同研究によって明らかにされたり[iv]、InMnAsの磁性がキャリア誘起であるために、FET構造を作ることによって、キャリア密度を制御し、そのキュリー温度、ひいては磁化をゲート電圧で制御できたりすることです[v]。
- ここでもコイルを使わずに電氣的に磁性を制御できることが実証されています。金属系と同様のトンネル接合が磁性半導体でもできています。Tanakaらは磁性半導体を用いてTMR素子を作ること成功しております[vi]。そして、磁性半導体の場合、 10^5 A/cm²台の低い電流密度で磁壁を動かせることが確認されています[vii]。

- [i] H. Munekata, H. Ohno, S. von Molnar, A. Segmüller, L.L. Chang, L. Esaki: Phys. Rev. Lett. 63 (1989) 1849.
- [iii] H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto, Y. Iye: Appl. Phys. Lett. 69 (1996) 363.
- [iii] A. M. Nazmul, T. Amemiya, Y. Shuto, S. Sugahara, M. Tanaka: Phys. Rev. Lett. 95 (2005) 17201.
- [iv] Y. Ohno, D.K. Young, B. Beschoten, F. Matsukura, H. Ohno and D.D. Awschalom, Nature **402** (1999) 790.
- [v] H. Ohno, D. Chiba, F. Matsukura, T. Omiya, E. Abe, T. Dietl, Y. Ohno, K. Ohtani: Nature **408** (2000) 944.
- [vi] M. Tanaka and Y. Higo: Phys. Rev. Lett. 87 (2001) 026602.
- [vii] 千葉大地, 北智洋, 山ノ内路彦, 松倉文礼, 大野英男: 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.7.

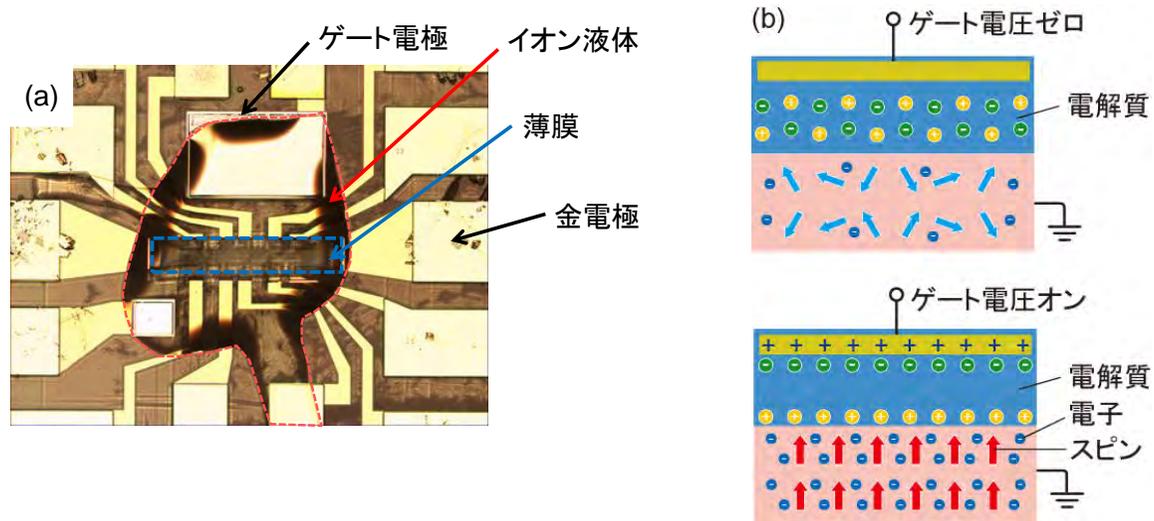
InMnAsの磁化を電界制御

- 希薄磁性半導体においては、キャリアが媒体となって磁性が生じています。
- 外部ゲートに電界を加えることによって、キャリア濃度を制御することができれば、キュリー温度が変えられ、電界によって磁気特性が制御できるはずです。
- OhnoらはIII-V族系磁性半導体 $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ において、磁気特性の電界制御に成功しました。(22.5K)



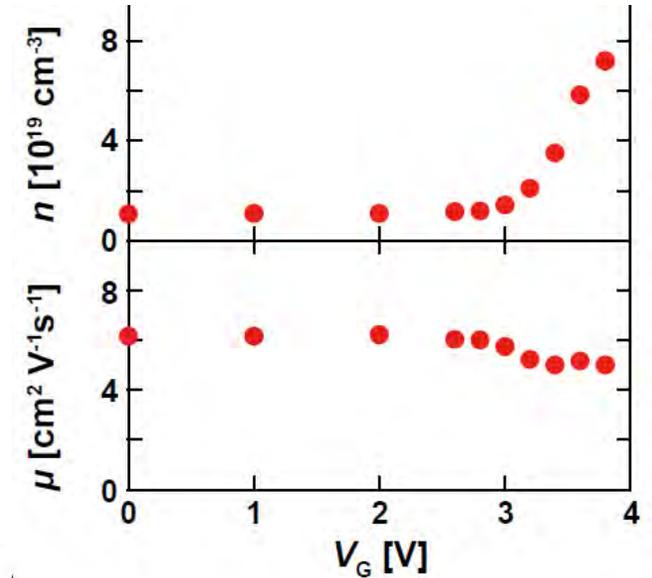
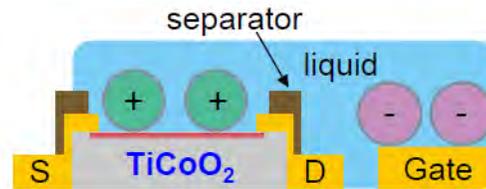
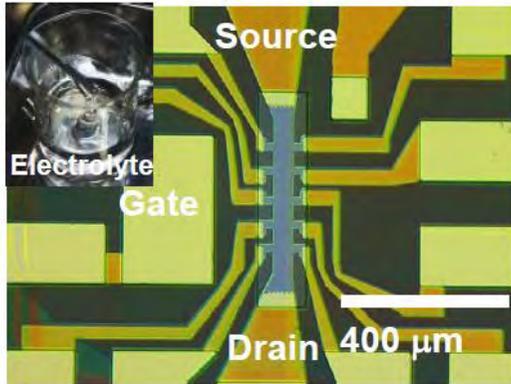
福村研究者:

室温で電圧による磁性半導体の磁気制御に成功

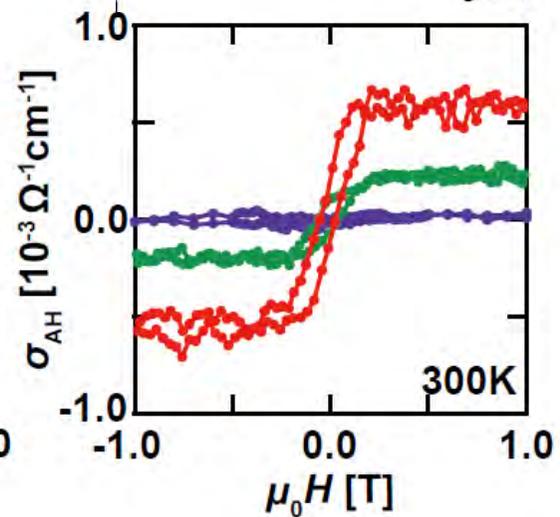
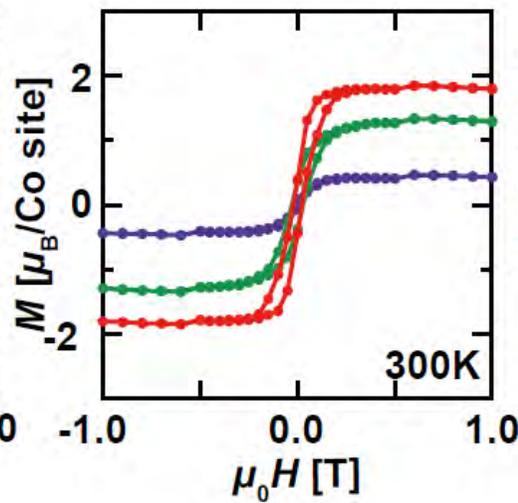
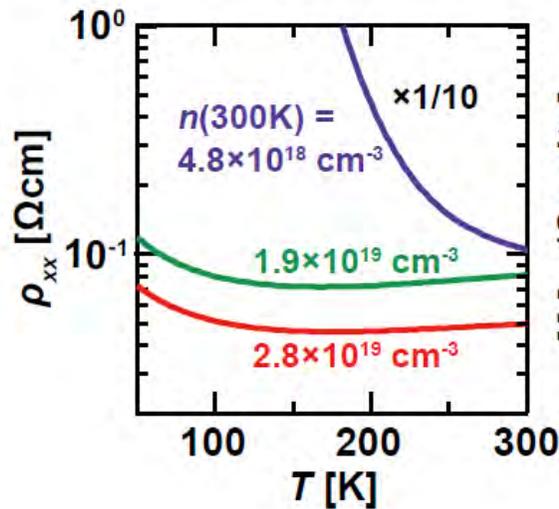


- 福村らは、コバルト添加酸化チタンを用いた電界トランジスタ構造を作製し、室温において強磁性がゲート電圧で誘起されることを見出しました。彼らはイオン液体をゲート絶縁体として用いることにより、わずかな電圧でチャンネルに強い電界を印加することに成功しました。
- Y.Yamada, K. Ueno, T. Fukumura, H.T. Yuan, H. Shimotani, Y. Iwasa, I. Gu, S. Tsukimoto, Y. Ikuhara, M. Kawasaki: Science 332, 1065 (2011).

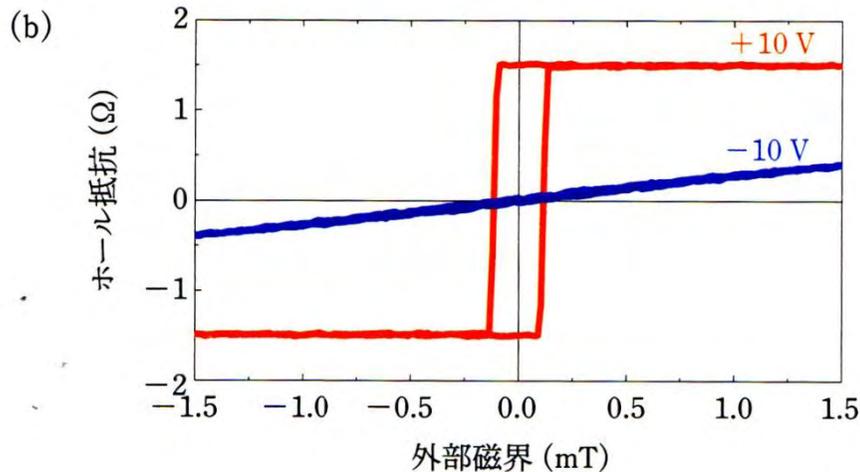
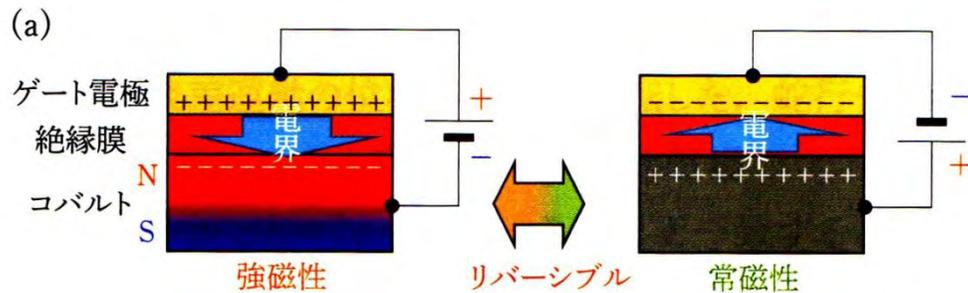
ゲート電圧によるTiO₂:Co の磁性制御



Ti_{0.90}Co_{0.10}O_{2-δ} PM insulator → FM metal



電界制御強磁性・常磁性転移



- コバルト超薄膜
- 絶縁膜を挟んだコンデンサ構造
- 室温において電界の極性を反転するだけで強磁性が常磁性に転移する。
- T_c が12Kほど低下する
- 電子密度の変化による

材料から見たスピントロニクス(1)

- **磁気抵抗素子 (磁気→電気)**

- CIP-GMR 磁性体/非磁性体/磁性体/反強磁性体

- 磁性体: NiFe, CoFe
- 非磁性体: Cr, Cu

- CPP-GMR

- 磁性体: ホイスラー合金; $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Al}, \text{Si})$, $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Ga}, \text{Ge})$, etc.
- 非磁性体: Cu

- TMR 磁性体/絶縁体/磁性体/反強磁性体

- 磁性体: Fe, CoFeB, FePt, ホイスラー合金
- 絶縁体: Al_2O_3 , MgO

- 反強磁性体:

- IrMn, FeMn, SAF(合成反強磁性体) CoFe/Ru/CoFe

材料から見たスピントロニクス(2)

- スピン注入磁化反転素子: 電流→磁気
 - CPP-GMR Co/Cu/Co
 - TMR CoFeB/MgO/CoFeB, CoFeB/MgO/CoFeB/L10FePt, TbCoFe/CoFeB/MgO/CoFeB/L10FePt
- スピントルク発振子・スピントルクダイオード
 - CPP-GMR Co/Cu/Co
 - TMR CoFeB/MgO/CoFeB
- スピン波スピン流
 - $Y_3Fe_5O_{12}$ (YIG)

材料から見たスピントロニクス(3)

- スピン流デバイス
 - スピンホール効果 Al/Pt, FePt/Au
 - スピン注入
 - 磁性体 : Fe, Fe₃Si, FeNi , YIG
 - 非磁性体 GaAs, Si, Graphene, Al, Cu
 - スピンゼーベック効果
 - FeNi/Pt
 - YIG/Pt

スピントロニクスの応用

- HDDヘッド→3D recording
- スピンMRAM→Universal memory
- スピンMOSFET→Normally off computer
- レーストラックメモリー
- 磁界センサー→Magnetic cardiograph
- スピントルク発振素子→Mobile communication
- スピントルクダイオード→Mobile communication
- スピンゼーベック素子→Energy harvesting

JST S-イノベ「スピン流」

| 課題名 | PM | 開発リーダー |
|--|----|--|
| | | 研究リーダー |
| 3次元磁気記録新ストレージアーキテクチャのための技術開発 | ○ | 佐藤 利江 株式会社東芝 研究開発センター フロンティアリサーチラボラトリー 室長 |
| | | 久保田 均 独立行政法人産業技術総合研究所 ナノスピントロニクス研究センター 金属スピントロニクス研究チーム 研究チーム長 |
| トンネル磁気抵抗素子を用いた心磁図および脳磁図と核磁気共鳴像の室温同時測定装置の開発 | | 西川 卓男 コニカミノルタオプト株式会社 LC事業推進室 マネージャー |
| | ○ | 安藤 康夫 東北大学大学院 工学研究科応用物理学専攻 教授 |

3次元磁気記録新ストレージアーキテクチャのための技術開発

- 記録ビットの極微化によって高密度化の限界に直面している磁気記録のブレークスルーを目指し、新原理に基づく3次元磁気記録技術の開発を行います。具体的には、スピン流を用いた新機能素子であるスピントルク発振素子が記録媒体中に誘起する磁気共鳴現象を利用して、多層磁気媒体への選択的記録・再生を行います。この技術により、磁気記録の飛躍的な高密度化を可能とし、新原理に基づいた超大容量ストレージを実現します。

トンネル磁気抵抗素子を用いた心磁図および 脳磁図と核磁気共鳴像の室温同時測定装置の開発

- 生体からの微小磁場検出装置の開発を行います。従来のSQUIDによる生体磁気計測では、液体ヘリウム容器が障害となりセンサーを生体に密着できませんでした。
- 本研究では、室温で動作する**多数のトンネル磁気抵抗素子**を鎧帷子状に配置し胸・頭部の皮膚に密着させて**心磁図・脳磁図を得ることができる装置**を開発します。これにより、近接計測による空間分解能を格段に向上できるため、安価で実用的な医療機器として飛躍的普及が期待できます。

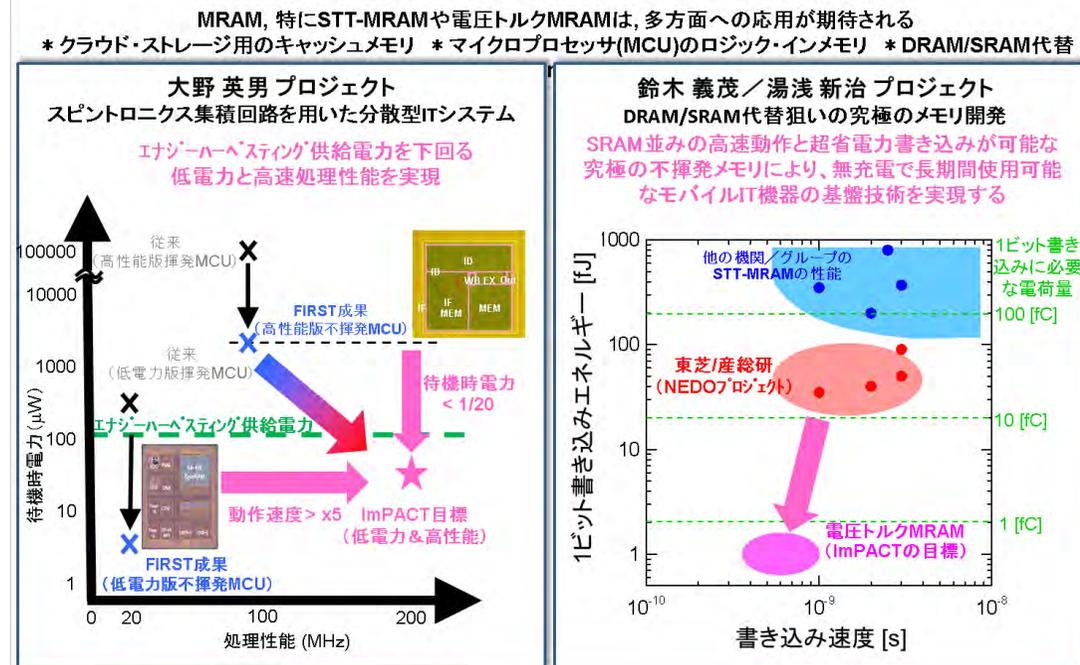
無充電で長期間使用できる究極のエコIT機器の実現

PM:佐橋政司

ImPACT



- 現在のコンピュータエレクトロニクスは、演算処理部も含めたメモリ階層のすべてが揮発性であり、電源オフで記憶情報が失われてしまうため、情報保持には電力を供給する必要があります。そのため待機電力、動作電力ともに大きく頻りに電力供給(充電)を行なう必要があります。本プログラムでは、すべての階層で、不揮発性をベースとする最先端のスピントロニクス物理を駆使して、電圧で情報を記憶させるスピンメモリなどのスピン素子の開発に挑み、IT機器の電力使用量を劇的に減らし、充電ストレスのないエコ社会を実現します。



スピントロニクスと化学

- スピン化学:
- 2つのラジカルからできたラジカル対は、エネルギー尺度では無視できるような弱い磁界の作用によって反応効率が変わります*。
- 基底状態では、反応で一重項(反平行スピンの)が実現しますが、ラジカルでは反応に三重項(平行スピンの)がかかわります。
- 反応がスピンの依存するのです。

*坂口喜生:
「スピン化学ー化学結合論再入門」
裳華房2005

- 磁性体から有機物へのスピン注入は、グラフェンで実証されています。
- スピンが注入された状態は、ラジカルと同じです。
- 従って、スピン注入を用いて化学反応を制御することは、原理的に可能です。
- ここでは、問題提起に留めます。ぜひチャレンジしてみてください。

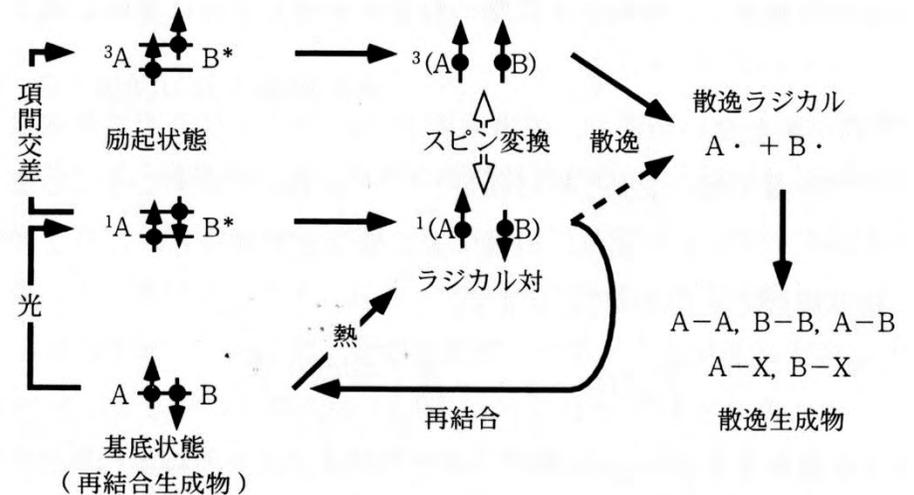
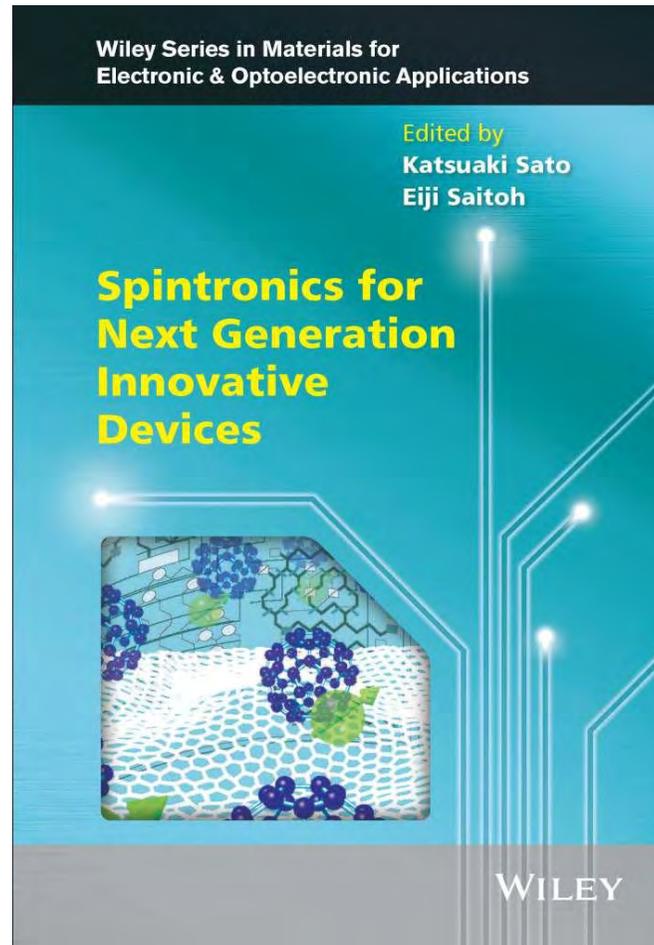


図3・10 ラジカル対生成を含んだラジカル対機構

Spintronics for Next Generation Innovative Devices



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**スピントロニクス**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。強磁性体における異常ホール効果、スピンホール効果、トポロジカル絶縁体などは、ベリー位相、ベリー接続という量子論における位相の概念で説明されます。
- 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。