

スピントロニクス材料の発展と展望

高梨 弘毅*

1. スピントロニクス前史：金属人工格子

スピントロニクスの歴史を遡れば、金属人工格子の研究に行き着くことができる。金属人工格子とは、異なる金属をナノスケールで人工的に積層した薄膜状物質である。金属人工格子の研究は1980年頃から始まったが、これは実際に金属薄膜の成長をナノスケールで制御できるようになったという、真空技術や成膜技術の発展によるところが大きい。金属人工格子(以下、人工格子と略)は従来になく新物質として期待されたが、当初は大きな注目を集めるような新物性や新機能は見出されなかった。1986年には酸化物高温超伝導体が発見され、材料科学や物性物理を専門とする多くの研究者の注目がそちらに集まり、人工格子の研究は廃れていくのではないかと危惧される時期もあった。

人工格子の研究で一筋の光が見えたのは、磁気光学効果の増大⁽¹⁾と界面磁気異方性による垂直磁化の発見⁽²⁾であろう。当時(1980年代)の磁気記録分野では、ハードディスクドライブ(HDD)の将来がまだ見通せず、光磁気記録に多くの期待が寄せられていた。記録密度の向上には短波長化が不可欠であり、Co/PdやCo/Ptなどの人工格子は垂直磁化を示す上に、希土類-遷移金属系のアモルファス薄膜に比べて短波長側で大きな磁気光学効果を示すというメリットがあり、多くの研究が行われた。最終的には、粒界ノイズなどの問題によって、人工格子は光磁気記録材料として実用化に至らなかったが、材料学史の一つとして記憶に留めておいて良い⁽³⁾。また、界面磁気異方性による垂直磁化は、スピントロニクスの代表的なデバイスである磁気ランダムアクセスメモリ(MRAM)の高性能化のためのキーテクノロジーとして現在注目されており、再び多くの研究が行われていることは感慨深い。

2. 巨大磁気抵抗効果の発見

磁気光学効果と垂直磁化にやや遅れてもう一つ、人工格子の優れた機能が明らかにされた。それが1988年に報告されたFe/Cr人工格子における巨大磁気抵抗効果(GMR)である⁽⁴⁾。GMRはスピントロニクスの原点と考えられている。しかし、GMRの発見の前に層間交換結合の研究があったことを忘れてはならない。P. Grünbergらは、金属人工格子において非強磁性層を介した強磁性層間の交換結合に興味を持ち、ブリュアン散乱を用いたスピン波の研究から、ナノスケールのCr層を介してFe層の磁化が反強磁性的に結合することを見出し、1986年に発表した⁽⁵⁾。これを知ったA. Fertらは、隣接する強磁性層の磁化の相対的配置が電気伝導にどのような影響を及ぼすかに興味を持ち、電気抵抗は反強磁性的な配置で大きく、強磁性的な配置になると著しく減少することを見出した⁽⁴⁾。これがGMRである。P. Grünbergらも、論文発表はA. Fertらにやや遅れたが⁽⁶⁾、同時期に同様の現象を発見し、国際会議で発表していた。

Fe/Cr人工格子でGMRが発見されると、多くの研究者によってさまざまな人工格子で磁気抵抗効果の測定が行われ、隣接する強磁性層の磁化の相対的配置によって電気抵抗が変化することが確認された。また、特に大きな抵抗変化を示すのはFe/Cr系あるいはCo/Cu系(CoFe/Cuを含む)であることがわかり、理論的な裏付けも行われた。さらに、GMRの出現に必ずしも反強磁性的な交換結合が必要ではなく、磁化の反平行配置と平行配置を制御できれば良いことが認識された。そして、低磁場で磁化配置を制御できる構造としてスピンバルブが提案され、GMRの応用研究が一気に加速し、発見から僅か10年を経た1998年にはHDDの読取ヘッドとして完全に実用化された。P. GrünbergおよびA.

* 東北大学金属材料研究所；教授(〒980-8577 仙台市青葉区片平2-1-1)

Development and Prospect of Materials for Spintronics; Koki Takanashi (Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai)
Keywords: *metallic superlattices, giant magnetoresistance, tunnel magnetoresistance, spin current, half metals, spin-orbit interaction*
2016年7月19日受理[doi:10.2320/materia.56.190]

Fert は、GMR 発見から約20年、実用化からは約10年後の2007年にノーベル物理学賞に輝いた⁽⁷⁾⁽⁸⁾。

GMR の研究をここであらためて振り返ってみると、その主役は人工格子という新物質であり、材料であった。人工格子の研究は、草創期(1980年頃)から日本で盛んに行われており、日本はいわばパイオニア的存在であった。GMR が日本で発見されなかったことは残念なことであるが、日本は人工格子に関する基礎的な知見や技術を十分に持っていた。そこで、GMR 発見以後、盛んに行われるようになったスピン依存伝導の研究において、日本は主導的な役割を果たすことになった。1990年に藤森啓安教授(東北大学、当時)を代表として科学研究費重点領域研究「金属人工格子」が設定され、創製から構造評価、物性まで全国規模で研究が推進された⁽⁹⁾。ここで物性は GMR を含む磁性が中心であったが、超伝導や力学特性、X 線光学なども含まれていたことを注意しておきたい。1993年には、京都で第1回金属人工格子国際シンポジウム(The 1st Symposium on Metallic Multilayers: MML1993)が開催されたが、主催学会は日本金属学会である。GMR を含む人工格子の研究では、日本金属学会は大きな役割を果たし、多くの研究者が集う場であった。その後スピントロニクスの時代に入ると、中心が金属から応用物理に移った感があるが、後に述べるようにブレイクスルーのキーは材料であることに変わりはない。

3. スピントロニクスの誕生と発展

人工格子の研究が一段落つきかけていた1990年代の半ばには、室温における大きなトンネル磁気抵抗効果(TMR)が報告された⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾。TMR は、電子がトンネルできる程度の薄い絶縁体層を強磁性金属で挟んだときに、強磁性層の磁化の相対的な配置によってトンネル抵抗が変化する効果で、現象としてGMRと類似性がある。TMR 研究の歴史は長く、GMR 発見以前から研究されていた⁽¹²⁾のだが、1990年代まで室温で大きな値は報告されていなかった。室温における大きな TMR の発見はスピン依存伝導の研究をさらに加速させ、その応用範囲は HDD のみならず MRAM へと拡大した。

一方、この間、半導体分野でも独自の大きな発展があり、強磁性半導体の作製やキャリア誘起磁性の研究が盛んに行われるようになった。1990年代の末には、金属分野においても半導体分野においても、このようなスピンと電気伝導に関係する分野をスピントロニクス、あるいはスピントロニクスと呼ぶようになった。その頃から研究の方向にも多少変化が現れ始めた。それ以前は、スピン依存伝導の問題、すなわち磁化が電気伝導に与える影響が研究の中心であった。しかし、21世紀に入る頃から、逆に電気伝導が磁化に与える影響に興味を持たれるようになり、スピン注入磁化反転や自励発振、電流による磁壁駆動などの研究が勃興した。表1に、GMR の発見から始まり、スピントロニクスが大きく発展した2000年代半ばまでの顕著な研究成果を、金属系と半

表1 スピントロニクス年表(1)。

GMR 発見の1988年から2007年まで20年間の重要な発見、研究、出来事を金属系と半導体系に分けてまとめた。(文献(13)より採録)

<金属系>		<半導体系>		
1988	GMRの発見 (Fe/Cr人工格子) ⁽⁴⁾	依 存 ス ピ ン 伝 導	誘 起 マ ジ ニ テ ィ ア	
1995	室温におけるTMRの発見 ⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾		1990	スピンFETの提案 ⁽¹⁴⁾
1998	GMRヘッドの実用化		1992	強磁性半導体(In,Mn)Asの創製 ⁽¹⁵⁾
1999	スピン注入磁化反転 ⁽¹⁷⁾		1996	強磁性半導体(Ga,Mn)Asの創製 ⁽¹⁶⁾
2001	非局所スピン注入 ⁽²²⁾	スピントロニクス		
2003	スピン注入自励発振 ⁽²⁴⁾	磁 化 注 入 現 象	1999	スピン注入の光学的検出 ⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾
2004	TMRヘッドの実用化 電流による磁壁駆動 ⁽²⁵⁾		2000	磁性半導体のTMR ⁽²⁰⁾
2005	MgOトンネル接合の巨大TMR ⁽²⁶⁾⁻⁽²⁸⁾		2000	強磁性の電圧制御 ⁽²¹⁾
2005	金属ナノ粒子のスピン緩和 ⁽³³⁾		2002	光による磁化誘起 ⁽²³⁾
2006	MRAMの実用化 スピンホール効果 ⁽³⁵⁾⁻⁽³⁷⁾		2004	スピン注入磁化反転 ⁽²⁹⁾
2007	MgO-TMRヘッドの実用化		2004	電流による磁壁駆動 ⁽³⁰⁾
			2005	スピンホール効果 ⁽³¹⁾⁽³²⁾
			2005	スピン歳差運動の電氣的制御 ⁽³⁴⁾
			2007	スピン注入の電氣的検出 ⁽³⁸⁾
				Siへのスピン注入・検出 ⁽³⁹⁾⁽⁴⁰⁾

導体系に分けて模式的にまとめた⁽¹³⁾。これより、スピントロニクス研究の発展における日本の貢献の大きさを理解できるであろう。

4. スピン流研究の勃興とポストスピントロニクス

表1からもう一つわかることは、TMR、スピン注入、スピンホール効果など、金属系においても半導体系においても同様の物理現象が研究対象となっていることである。このような経緯の中で、金属や半導体といった既存の材料分野の枠を超えて、スピン流が注目されるようになった。スピン流とは電子のスピン角運動量の流れであるが、電流とは異なり、実験的にも電流と分離して生成・検出することができる。電気的には絶縁体であっても、スピン波(マグノン)によってスピン流を流すこともできる。スピン流はスピントロニクスにおける最も基本的な概念の1つで、磁気と電気、あるいは磁気と他の物理量との変換の基礎である。2007年から5年間、筆者が領域代表となり、科学研究費特定領域「スピン流の創出と制御」が設定され、スピン流創出源となる材料からナノヘテロ構造、スピン流に関わる物性と機能制御に至るまで、金属や半導体という既存分野の枠を超えて、全国のスピントロニクス研究者が結集して研究を進めた。そして、スピンゼーベック効果や巨大スピンホール効果の発見、スピン波スピン流やスピンダイナミクスに関する研究など、スピン流研究に大きな発展をもたらす成果が得られるとともに、ハーフメタル・ホイスラー合金の膜面垂直通電型(CPP)GMRなど、材料研究においても進展があった。また、それまであまり馴染みのなかったスピン流という言葉が一般的に使われるようになり、スピン流に関わる研究会やシンポジウムが多く開催されるようになった。日本金属学会においても、2010年春季講演大会で「スピン流の創出と制御のための材料創製と評価」と題する公募シンポジウムが開催され、さらに会報まてりあの49巻12号(2010年)にミニ特集「スピン流の創出

と制御のための材料研究最前線」が掲載された。

表2に、2007年以降現在までのスピントロニクス分野における注目すべき成果を私の独断と偏見で抽出し、年次毎にまとめた。日本人研究者の貢献が大きいことは表1と変わらないが、同時にスピントロニクスがスピン流研究の発展を経て、新しい段階に入っていることに気付く。スピントロニクスとは、本来スピンと電気伝導に関わる分野であり、言い換えればスピン流と電流に関する分野であったが、今では熱や力学的運動によってもスピン流が発生することが実験的に明らかにされ、エレクトロニクスに留まらず大きく分野を広げている。熱に関わる分野をスピнкаロリトロニクス、力学的運動に関わる分野をスピンメカニクスと呼ぶこともある。また、界面での結晶対称性の破れや、PtやTaなどの重い元素の使用によって、スピン軌道相互作用が従来の予想を超える大きな効果をもたらすことがある。スピン軌道トルクによる磁化反転はその一例である。また、空間の非反転対称性とスピン軌道相互作用を起源として磁気モーメント間に働くジャロシンスキー・守谷相互作用は、きわめて弱い相互作用と考えられていたが、磁性超薄膜の磁気構造やダイナミクスに顕著な影響を及ぼすことが明らかにされつつある。これらのスピン軌道相互作用が特に強い系に関する研究は、スピンオービトロニクスと呼ばれる。スピнкаロリトロニクスやスピンメカニクス、スピンオービトロニクスはスピントロニクスから発展した新しい分野であり、ポストスピントロニクスとすることができる。

5. 先端材料と将来展望

スピントロニクスはGMRの発見から始まり、TMRの研究によってさらに大きく発展した。GMRもTMRもHDDの読取ヘッドとして完全実用化され、ITの発展に貢献した。GMRやTMRは、薄膜の積層制御や界面制御など、まさに材料技術の結晶である。HDDのさらなる高記録密度化に対

表2 スピントロニクス年表(2)。

科研費特定領域「スピン流」が設定された2007年以後の重要な発見、研究、出来事をまとめた。

ス ピ ン 流 研 究 の 発 展	2007	金属磁性体の電界効果(電気2重層) ⁽⁴¹⁾	
	2008	室温巨大スピンホール効果 ⁽⁴²⁾ 純粋スピン流による磁化制御 ⁽⁴³⁾ 熱によるスピン流発生: スピンゼーベック効果 ⁽⁴⁴⁾	スピнкаロリトロニクス
	2009	ハーフメタルホイスラー合金を用いた室温巨大CPP-GMR ⁽⁴⁵⁾ 金属磁性体の電界効果(固体素子) ⁽⁴⁶⁾	
	2010	垂直磁化 CoFeB/MgO トンネル接合 ⁽⁴⁷⁾ 磁性絶縁体中のスピン波スピン流の実証 ⁽⁴⁸⁾	
	2011	スピン軌道トルク磁化反転・磁壁移動 ⁽⁴⁹⁾⁽⁵⁰⁾	スピンオービトロニクス
	2012	磁壁移動におけるジャロシンスキー・守谷相互作用の重要性 ⁽⁵¹⁾	
	2013	ジャロシンスキー・守谷相互作用によるスキルミオン発生 ⁽⁵²⁾ スピン流による熱輸送: スピンペルチエ効果 ⁽⁵³⁾	
	2016	スピン流の力学的発生の実証 ⁽⁵⁴⁾	スピンメカニクス

応する読取ヘッドとして、現在 CPP-GMR が注目されている。現在用いられている MgO トンネル障壁を用いた TMR は、抵抗変化率は大きい、電気抵抗も高いことが高記録密度化への障碍となっている。一方 CPP-GMR は全層が金属で構成されているのでそもそも電気抵抗は低いが、抵抗変化率も小さいことが問題であった。しかし、ハーフメタル・ホイスラー合金を電極材料として用いることによって、近年大きな抵抗変化率が得られるようになった⁽⁵⁵⁾。ハーフメタルとは、伝導電子のスピントロニクス率が100%となる特異なバンド構造を有した物質であり、究極のスピントロニクス材料と期待されている。Co₂MnSi などのホイスラー合金の一部や Fe₃O₄ などの酸化物の一部はハーフメタルと考えられている。これまでのスピントロニクスで使われてきた磁性材料は、Fe, Co, Ni をベースにした言わば従来型の合金であるが、今後のスピントロニクスには、ハーフメタルの使用など、磁性材料そのものの高度化が必須である。

HDD の読取ヘッドに加えて、スピントロニクスのもう一つの大きな応用として MRAM がある。MRAM のメモリーセルとして TMR 素子が使われるが、今後 MRAM がどれだけ高性能化し市場規模を伸ばせるかも、TMR 素子の電極となる磁性材料にかかっている。MRAM の高性能化に必要な磁性材料には、高い抵抗変化率と低電流による磁化反転および長時間の記録保持を実現するために、高いスピントロニクス率と高い磁気異方性、低い磁気ダンピング定数の3つの条件を満足しなければならない。高いスピントロニクス率を有するハーフメタル・ホイスラー合金は、ダンピング定数は低いが磁気異方性も低い。一方、高い磁気異方性を有する材料は、一般的に磁気ダンピング定数も高い。いまだに最適な材料は見出されていないのが実状である。

最近では、究極の低消費電力を実現するスピントロニクス素子への応用として、電流は流さず電圧印加による磁化の制御も注目されている⁽⁵⁶⁾。表1および表2にも示したように、磁性体の電圧制御(電界効果)はスピントロニクスの歴史とともに比較的早くから研究されてきているが、素子応用には電界効果のさらに大きな材料が求められている。

前節で述べたポストスピントロニクスは、現在基礎研究の段階であるが、素子としての応用を考えると材料の高度化が不可欠である。スピントロニクスやスピントロニクスでは、応用のためには熱(力学的運動)⇔スピントロニクス⇔電流の変換効率の桁違いの向上が必要であり、新物質の開発と原子レベルの界面制御が求められる。また、スピントロニクスでは、一般にスピントロニクス相互作用が高い元素は高価であり、応用には元素戦略的な観点が必要である。応用へのプレイクルーはあくまで材料であり、日本金属学会がスピントロニクスそしてさらにポストスピントロニクスにおいても、材料分野のコミュニケーションの場として、大きな役割を果たすことを期待したい。

文 献

- (1) T. Katayama, H. Awano and Y. Nishihara: J. Phys. Soc. Jpn., **55**(1986), 2539-2542.
- (2) P. F. Carcia: J. Appl. Phys., **63**(1988), 5066-5073.
- (3) 解説書として、佐藤勝昭: 光と磁気(改訂版), 朝倉書店, (2001).
- (4) M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau and F. Petroff: Phys. Rev. Lett., **61**(1988), 2472-2475.
- (5) P. Grünberg, R. Schreiber and Y. Pang: Phys. Rev. Lett., **57**(1986), 2442-2445.
- (6) G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach and W. Zinn: Phys. Rev. B, **39**(1989), 4828-4830.
- (7) 解説として、高梨弘毅: トピックスー磁性体の巨大磁気抵抗効果, 実験物理学講座 6 磁気測定 I, 近桂一郎, 安岡弘志編, 丸善, (2000), 第9章.
- (8) 解説として、高梨弘毅: 巨大磁気抵抗効果, スピントロニクスの基礎と材料・応用技術の最前線, 高梨弘毅監修, シーエムシー, (2009), 第1章.
- (9) 解説書として、金属人工格子, 一新素材を拓く一金属人工格子, 藤森啓安, 新庄輝也, 山本良一, 前川禎通, 松井正顕編, アグネ技術センター, (1995).
- (10) T. Miyazaki and N. Tezuka: J. Magn. Magn. Mater., **139**(1995), L231-L234.
- (11) J. S. Moodera, L. R. Kinder, T. M. Wong and R. Meservey: Phys. Rev. Lett., **74**(1995), 3273-3276.
- (12) 前川禎通: 固体物理, **15**(1980), 171.
- (13) 高梨弘毅: 応用物理, **77**(2008), 255.
- (14) S. Datta and B. Das: Appl. Phys. Lett., **56**(1990), 665-667.
- (15) H. Ohno, H. Munekata, T. Penney, S. von Molnar and L. L. Chang: Phys. Rev. Lett., **68**(1992), 2664-2667.
- (16) H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto and Y. Iye: Appl. Phys. Lett., **69**(1996), 363-365.
- (17) E. B. Myers, D. C. Ralph, J. A. Katine, R. N. Louie and R. A. Buhrman: Science, **285**(1999), 867-870.
- (18) R. Fiederling, M. Keim, G. Reuscher, W. Ossau, G. Schmidt, A. Waag and L. W. Molenkamp: Nature, **402**(1999), 787-790.
- (19) Y. Ohno, D. K. Young, B. Beschoten, F. Matsukura, H. Ohno and D. D. Awschalom: Nature, **402**(1999), 790-792.
- (20) T. Hayashi, H. Shimada, H. Shimizu and M. Tanaka: J. Cryst. Growth, **201/202**(1999), 689-692.
- (21) H. Ohno, D. Chiba, F. Matsukura, T. Omiya, E. Abe, T. Dietl, Y. Ohno and K. Ohtani: Nature, **408**(2000), 944-946.
- (22) F. J. Jedema, A. T. Filip and B. J. van Wees: Nature, **410**(2001), 345-348.
- (23) A. Oiwa, Y. Mitsumori, R. Moriya, T. Slupinski and H. Munekata: Phys. Rev. Lett., **88**(2002), 137202.
- (24) S. I. Kiselev, J. C. Sankey, I. N. Krivorotov, N. C. Emley, R. J. Schoelkopf, R. A. Buhrman and D. C. Ralph: Nature, **425**(2003), 380-383.
- (25) A. Yamaguchi, K. Mibu and T. Shinjo: Phys. Rev. Lett., **92**(2004), 077205.
- (26) S. Yuasa, A. Fukushima, T. Nagahama, K. Ando and Y. Suzuki: Jpn. J. Appl. Phys., **43**(2004), L588-L590.
- (27) S. S. P. Parkin, C. Kaiser, A. Panchula, P. M. Rice, B. Hughes, M. Samant and S.-H. Yang: Nat. Mater., **3**(2004), 862-867.
- (28) S. Yuasa, T. Nagahama, A. Fukushima, Y. Suzuki and K. Ando: Nat. Mater., **3**(2004), 868-871.
- (29) D. Chiba, Y. Sato, T. Kita, F. Matsukura and H. Ohno: Phys. Rev. Lett., **93**(2004), 216602.
- (30) M. Yamanouchi, D. Chiba, F. Matsukura and H. Ohno: Nature, **428**(2004), 539-542.
- (31) Y. K. Kato, R. C. Myers, A. C. Gossard and D. D. Awschalom: Science, **306**(2004), 1910-1913.
- (32) J. Wunderlich, B. Kaestner, J. Sinova and T. Jungwirth: Phys. Rev. Lett., **94**(2005), 047204.
- (33) K. Yakushiji, F. Ernult, H. Imamura, K. Yamane, S. Mitani, K.

