

電流-スピン流-熱流変換材料の現状と課題

関 剛 斎*

1. はじめに

電荷の流れである電流とスピン角運動量の流れであるスピン流, この両者をいかに効率良く変換して利用するかが磁気ランダムアクセスメモリ (Magnetic Random Access Memory; MRAM) や磁気センサ等のスピントロニクス素子の動作の根幹を成しており, 高効率な変換を可能にする材料の創製が新たな機能性をもたらしてきた. 代表的なスピントロニクスデバイスである MRAM を例にとると, MRAM を構成する磁気トンネル接合 (Magnetic Tunnel Junction; MTJ) 素子にバイアス電圧を印加するとスピン偏極したトンネル電流が流れる. MTJ は強磁性層/絶縁障壁層/強磁性層を基本構造とし, 強磁性層と絶縁障壁層の界面におけるスピン偏極率に依存してトンネル電流のスピン偏極の度合いが決まる. つまり, スピン偏極率が電流-スピン流間の変換効率に相当し, フェルミ準位に片方のスピンバンドしか存在しないハーフメタルなどの高スピン偏極材料を開発することができれば, 2 つの強磁性層の磁化の相対角度によってトンネル抵抗が変化するトンネル磁気抵抗 (Tunnel Magnetoresistance; TMR) を増大させ, MRAM の性能向上につながる⁽¹⁾.

TMR 効果や強磁性金属層/非磁性金属層/強磁性金属層における巨大磁気抵抗 (Giant Magnetoresistance; GMR) 効果では, 無偏極の電流が強磁性体やその接合界面を通してスピン偏極電流になることから, 電流を伴うスピン角運動量の流れ (スピン流) を創出していることになる. この電流を伴うスピン流の他に, 電流を伴わないスピン流も存在する⁽²⁾. 一つの例が非局所スピン注入という手法であり, 上向きスピンの流れ ($\vec{J}_{\uparrow}$) と下向きスピンの流れ ($\vec{J}_{\downarrow}$) が $\vec{J}_{\uparrow} = -\vec{J}_{\downarrow}$ のとき正味の電荷の流れはゼロになるがスピン流は $\vec{J}_{\uparrow} - (-\vec{J}_{\downarrow}) \neq 0$ となり, 電流を伴わないスピン流が創出される⁽³⁾. これは純スピン流とも呼ばれる. スピン流は, 次節で詳細に述べるスピンホール効果 (spin Hall effect; SHE) やスピン異常ホール効果

(spin anomalous Hall effect; SAHE) によっても生成可能である. SHE や SAHE は物質中のスピン軌道相互作用を起源とする電流-スピン流変換現象として位置付けられ, スピンオービトロニクスという新しい分野の基盤となる効果である⁽⁴⁾.

電流-スピン流変換とは別に, スピン流と熱流の変換, あるいはスピン流を介して電流と熱流の変換を取り扱う分野もスピнкаロリトロニクスと呼ばれて注目を集めている⁽⁵⁾⁽⁶⁾. 2008 年のスピンゼーベック効果の発見⁽⁷⁾ を契機として勃興したスピнкаロリトロニクスに刺激を受け, 古くから知られている磁性体の熱電効果も再び脚光を浴びている. 特に, 強磁性体に温度勾配 (∇T) をつけると磁化 (M) と ∇T の外積方向に電圧 (電場) が生じる異常ネルンスト効果 (Anomalous Nernst Effect; ANE) は, 磁性体を使った電流-熱流変換現象として注目を集めており⁽⁸⁾⁽⁹⁾, 大きな ANE を示す材料の探索が盛んに進められている.

このように, 近年のスピントロニクスでは電流-スピン流-熱流の相互変換がキーワードとなっており, それらを高効率に変換できる材料の創製がスピントロニクスの更なる発展のために必要不可欠となっている. 本稿では, 入力に対してその横方向に出力が得られる電流-スピン流-熱流の相互変換現象について整理したのち, 強磁性規則合金を用いた電流-スピン流変換, および磁性層を有する金属人工格子を用いた電流-熱流変換について最近の我々の取り組みを紹介し, 電流-スピン流-熱流変換材料の現状と課題について述べる. これらの研究成果に関連して, 日本金属学会・功績賞を受賞し, まてりあに寄稿する機会を頂戴した. この場をお借りして関係の先生方に心より御礼申し上げます.

2. 電流-スピン流-熱流の相互変換

図 1 に, 電流-スピン流および電流-熱流の相互変換について代表的なものを整理した. 図 1(a) は電流 ($\vec{J}_C$) からスピン

* 東北大学金属材料研究所; 准教授 (〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1)
Recent Progress and Issues for Materials Enabling Interconversion between Electric Current, Spin Current, and Heat Current; Takeshi Seki (Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai)
Keywords: spin current, ordered alloy, spin Hall effect, anomalous Nernst effect, metallic superlattice
2022年10月25日受理 [doi:10.2320/materia.62.85]

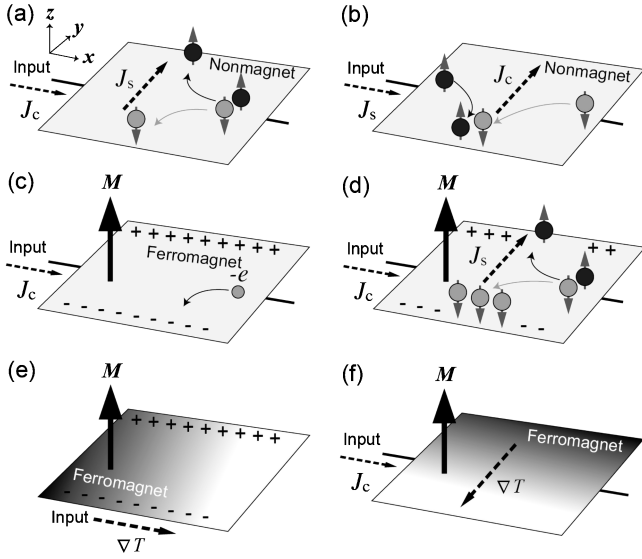


図1 電流-スピン流および電流-熱流の相互変換。(a) スピンホール効果と(b) 逆スピンホール効果。(c) 異常ホール効果とそれによってスピン流が生じる(d) スピン異常ホール効果。(e) 異常ネルンスト効果と(f) 異常エッチングスハウゼン効果。

流(J_s)へ変換する SHE であり、電流密度(j_c)とスピン流密度(j_s)を用いて

$$j_s = \left(\frac{\hbar}{2e}\right) \alpha_{SH} (s \times j_c) \quad (1)$$

の関係を持つ⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾。ここで、 e は素電荷、 $\hbar$ はディラック定数、 s はスピン量子化軸である。 α_{SH} はスピンホール角と呼ばれ、SHE による電流-スピン流の変換効率となる。また、 J_c は縦伝導率(σ_{xx})と電場(E)を用いて $J_c = \sigma_{xx} \cdot E$ となり、 J_s はスピン化学ポテンシャルのシフト($\delta\mu$)の勾配に沿って流れることから $J_s = -(\sigma_{xx}/e) \nabla \delta\mu$ と表せる。 J_s を x 方向、 J_c を y 方向として(ここでの座標の定義が図1(a)と異なっているので注意が必要である)伝導度テンソルをつかって J_s と J_c を表すと

$$\begin{bmatrix} J_{s,x} \\ J_{c,y} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & -\sigma_{xy} \\ \sigma_{xy} & \sigma_{xx} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -\nabla_x \delta\mu/e \\ E_y \end{bmatrix} \quad (2)$$

となる⁽¹²⁾。SHE は伝導度テンソルの非対角項に対応し、 σ_{xy} は $\alpha_{SH} \sigma_{xx}$ である。さらに式(2)からわかるように J_s から J_c への変換も可能であり、これが図1(b)に示した SHE と相反関係にある逆スピンホール効果(Inverse SHE; ISHE)である。SHE, ISHE とともに α_{SH} がキーパラメータであり、スピン軌道相互作用の大きさが関係している。SHE および ISHE は M に依らない効果であり、2000年代後半からこれまで非磁性材料を中心に様々な材料が研究され⁽¹³⁾⁻⁽¹⁷⁾、最近では強磁性材料や反強磁性材料にも研究対象が拡大している。

一方で M を有する強磁性体に J_c を流すと、図1(c)に示すように、 M と J_c の外積方向に異常ホール効果(anomalous Hall effect; AHE)によるホール電圧(V_H)が生じる。すなわち AHE による横方向電流を J_c^{AHE} とし、強磁性体の局在スピンの偏極を p とすると、

$$J_c^{AHE} = \alpha_{AH} (p \times j_c) \quad (3)$$

となる。 α_{AH} は異常ホール角である。ここで、強磁性体内部においては J_c および AHE による横方向電流(J_c^{AHE})とともにスピン偏極していると考え(図1(d))。AHE によって生じるスピン流(J_s^{AHE})は

$$J_s^{AHE} = \left(\frac{\hbar}{2e}\right) (\zeta - \beta) \alpha_{SH} (p \times j_c) \quad (4)$$

として表現でき、スピン異常ホール効果(SAHE)あるいは異常スピンホール効果と呼ばれる⁽¹⁸⁾。 ζ は J_c^{AHE} のスピン偏極率、 β は縦方向電流のスピン偏極率である。横方向を開回路とすると、 ζ のスピン偏極をもつ J_c^{AHE} と、反電場で駆動された β のスピン偏極をもつ反電流が打ち消しあうため、 $(\zeta - \beta) \alpha_{SH}$ が変換効率となる。これがスピン異常ホール角(α_{SAH})である。SHE と SAHE の違いは AHE の対称性を満足するか否か、言い換えると M に依存するかどうかであり、強磁性体では SHE と SAHE の寄与を分離して評価する必要がある。

上記した SAHE 以外にも M が関連する電流-スピン流の変換プロセスが存在する。強磁性層/非磁性層界面での散乱によってスピン歳差が誘起されスピン流を生成するプロセス⁽¹⁹⁾や、ノンコリニアな反強磁性体における磁気スピンホール効果⁽²⁰⁾、コリニアな反強磁性磁気構造における反強磁性スピンホール効果⁽²¹⁾などが報告されており、どの変換プロセスが支配的なのかを判断するには、次節に具体例を示すように J_c と M および生成される J_s の対称性に注意しなければならない。

ここまでは電流-スピン流の相互変換について述べてきたが、磁性体における電流-熱流変換にも横方向に出力を取れる現象がある。前節で述べた ANE による横方向電場(E^{ANE})は

$$E^{ANE} = S_{ANE} (\nabla T \times m) \quad (5)$$

で与えられ(図1(e))、 S_{ANE} は異常ネルンスト係数あるいは横ゼーベック係数、 m は磁化の単位ベクトルである。式(5)が意味するところは、磁性体に温度勾配をつけることが入力となり、熱流の横方向に電圧の出力が得られる。この ANE にも相反効果が存在する。図1(f)に示すように、磁性体に対して J_c を入力とすることで、異常エッチングスハウゼン効果(Anomalous Ettingshausen effect; AEE)により J_c と M の外積方向に温度勾配(∇T_{AEE})が生じる⁽²²⁾⁽²³⁾。 ∇T_{AEE} は

$$\nabla T_{AEE} = (\sigma/\kappa) \Pi_{AEE} (E \times m) \quad (6)$$

となる。 σ は電気伝導度、 κ は熱伝導度、 Π_{AEE} は異常エッチングスハウゼン係数である。 S_{ANE} と Π_{AEE} の間は $\Pi_{AEE} = S_{ANE} T$ の関係があり、ANE が大きい材料では効率良く熱を電気に変換でき、一方で AEE を使うことで電気により磁性体の加熱や冷却が可能となる。

以上のように α_{SH} 、 α_{SAH} および S_{ANE} はそれぞれ変換効率そのものである。これらが大きな材料を探索するという目的で取り組んだ研究の一例として、次節では L1₀ 型 FePt 規則合金において観測された大きな α_{SAH} ⁽²⁴⁾ について紹介する。

3. 強磁性規則合金における電流-スピン流変換

(1) スピンホール効果とスピン異常ホール効果

強磁性体中の電流-スピン流変換のプロセスを正しく理解するためには、 M に依存しないSHEと、 M に依存するSAHEなどの複数の変換機構を分離して考え、厳密に定量評価しなくてはならない。特にAHEを示す材料の場合にはSAHEの寄与を無視する訳にはいかず、むしろSAHEが主要な機構となって高い電流-スピン流変換効率を期待することができる。また、SAHEでは強磁性体の M によって創出される J_s のスピン量子化軸が決まるという特徴がある。この特徴は応用上有用な機能性をもたらす。電流-スピン流変換を基盤とする応用技術として、スピン軌道トルク (Spin orbit torque; SOT) 磁化反転 (図2(a))がある⁽²⁵⁾。SOT磁化反転は、スピン軌道相互作用に関係する現象を利用して J_s を創出する非磁性体層と、創出された J_s を検出する(J_s によって磁化反転が誘起される)強磁性体層を積層させた二層膜を中心に研究が進められている。ここで、磁化に依存しないSHEを起源とする J_s を使って垂直磁化膜のSOT磁化反転を実現しようとする、通常SOTに加え外部磁場を印加しないと決定論的な磁化反転を実現できない⁽²⁶⁾。しかしな

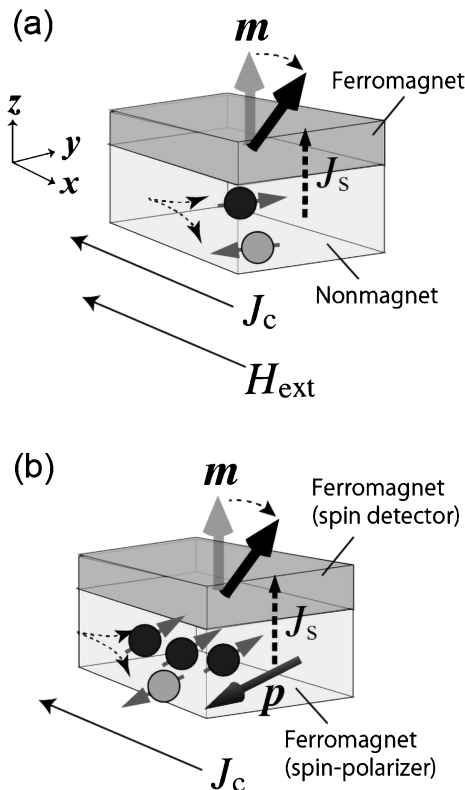


図2 (a) 強磁性層/非磁性層の二層構造においてスピンホール効果を使ったスピン軌道トルク (SOT) 磁化反転。外部磁場 (H_{ext}) を印加する必要がある。(b) スピン偏極用の強磁性体と検出用の強磁性体の二層構造においてスピン異常ホール効果を使った SOT 磁化反転。無磁場下で決定論的な磁化反転を実現できる。

がら、SAHEの J_s を使うと無磁場下でのSOT磁化反転が可能となる⁽¹⁸⁾。SAHEを示す強磁性層の磁化が薄膜面内から立ち上がる(面直成分を有する)と、仰角成分がゼロでない p によって J_s がスピン偏極される。つまり、膜面垂直方向に流れる J_s のスピン量子化軸も膜面内から立ち上がることになり(図2(b))、 J_s の膜面垂直方向成分の存在により外部磁場の印加を必要としない無磁場SOT磁化反転を実現できる。これはSAHEを使う大きな利点である。では、SAHEを増大させる、つまり α_{SAH} を大きくするための指針はどうか。式(4)から判断すると、AHEの大きな材料、さらには横方向電流のスピン偏極率と縦方向電流の差が顕著に大きい材料が有望となる。

(2) $L1_0$ 型FePt規則合金におけるスピン異常ホール効果

我々はSAHEの材料として、比較的大きなAHEを示す $L1_0$ 型FePt規則合金⁽²⁷⁾⁻⁽²⁸⁾(以下、 $L1_0$ -FePtと記す。)に着目し、SAHEの定量評価に取り組んだ。後述するように、 $L1_0$ -FePtの持つ大きな軸磁気異方性を活用し、 $L1_0$ -FePtの磁化方向を制御することでSAHEとSHEの分離を行った⁽²⁴⁾。

図3(a)に用いた薄膜試料の模式図を示す。スパッタリング法を用いて、 $L1_0$ -FePt (30 nm) | Cu (3 nm) | $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ (2 nm)のGMR構造をSrTiO₃(110)単結晶基板上にエピタキシャル成長させた。 $L1_0$ -FePtがSAHEにより J_s を創出する

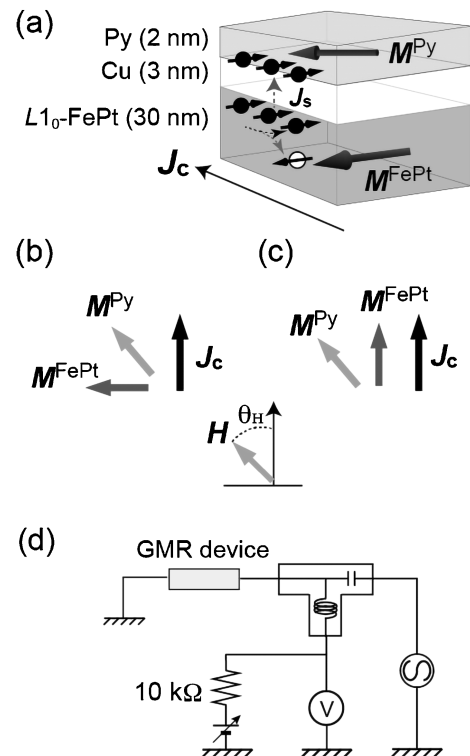


図3 (a) $L1_0$ -FePtにおけるスピン異常ホール効果の評価するための積層構造の模式図。(b) 電流 (J_c) に対してFePtの磁化 (M^{FePt}) が直交する Orthogonal 配置および (c) J_c と M^{FePt} が平行となる Parallel 配置。(d) スピントルク強磁性共鳴測定のセットアップ。

スピン偏極層、そして $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ (Permalloy と呼ばれ、以下では Py と記す) が SAHE による $\mathbf{J}_S$ を検出する層となる。ここで、 $\text{L1}_0\text{-FePt}$ 層は (110) 面がエピタキシャル成長しており、膜面内の [001] 方向に強い一軸磁気異方性を示す面内磁化膜となっている。一方で、Py はソフト磁性を示すため、磁化 (M^{Py}) が外部磁場 (H) 方向に容易に揃う。この $\text{L1}_0\text{-FePt}$ のハード磁性と Py のソフト磁性を上手く利用することで、電流に対して FePt の磁化 (M^{FePt}) が直交する Orthogonal 配置 (図 3(b)), および電流と M^{FePt} が平行となる Parallel 配置 (図 3(c)) を実現できる。Orthogonal 配置は AHE の対称性を満足するが、Parallel 配置では AHE による横方向電流は出現しない。したがって、両配置の結果を比較することで SAHE とその他の変換機構の寄与を分離することができる。

電流-スピン流変換の評価には、スピントルク強磁性共鳴 (Spin torque ferromagnetic resonance; ST-FMR) ⁽²⁹⁾ を用いた。図 3(d) に ST-FMR の測定セットアップを示した。μm サイズの矩形形状に微細加工した GMR 素子に対して、コプレーナ導波路形状の電極をもうけ、信号発生器から高周波電流 (I_{rf}) を GMR 素子へと印加する。この I_{rf} は GMR 素子の短手方向に高周波磁場を発生させ、 I_{rf} の周波数 (f) が $\mathbf{J}_S$ 検出用の磁性層 (本研究では Py 層) の磁気共鳴周波数と一致する条件で磁化が大きく歳差運動する。磁気共鳴は GMR 素子の抵抗 (R) 変化として現れ、時間的に変動する R と I_{rf} の積から、直流電圧 (V_{dc}) が出現する。つまり、 V_{dc} を H に対してプロットすることで Py 層の FMR スペクトルを得て、共鳴磁場 (H_{Res}) や共鳴線幅 (ΔH) を評価できる。ここで、直流電流 (I_{dc}) を I_{rf} に重畳させると I_{dc} がもたらす $\mathbf{J}_S$ が新たに M^{Py} に作用し、Py 層の磁化ダイナミクスが変調を受ける。特に I_{dc} による ΔH の変化を調べることで、Py 層に注入された $\mathbf{J}_S$ の量、すなわち α_{SAH} や α_{SH} を定量的に評価できる。

図 4(a) および 4(b) に Py 層の典型的な FMR スペクトルを示す。Orthogonal 配置の素子に対して $I_{\text{dc}} = +4$ mA および -4 mA を印加した結果である。+4 mA 印加時の ΔH が -4 mA と比較して広がっている。この共鳴線幅の変化は、正の I_{dc} で M^{Py} の磁気ダンピングが増加し、負の I_{dc} で磁気ダンピングが低下していることを意味しており、 $\text{L1}_0\text{-FePt}$ によって生成された $\mathbf{J}_S$ が M^{Py} のダイナミクスを変調している。このように Orthogonal 配置の素子では磁気ダンピングの変化が観測され、 $\text{L1}_0\text{-FePt}$ において電流-スピン流変換が生じていることが確認できたが、Parallel 配置の素子において同様の実験を行ったところ、 ΔH の明瞭な変化は見られなかった。Parallel 配置の素子は AHE の対称性を満足しないため SAHE の発現は期待できず、存在するとすれば $\text{L1}_0\text{-FePt}$ の磁化方向に依らない SHE による電流-スピン流変換である。しかしながら、Parallel 配置で磁化ダイナミクスの変調が生じなかった実験事実は、 $\text{L1}_0\text{-FePt}$ の SHE は寄与が小さいことを示唆している。したがって、 $\text{L1}_0\text{-FePt}$ において支配的な電流-スピン流変換の機構は SAHE であると考えられる。上記の Orthogonal 配置の素子で観測された

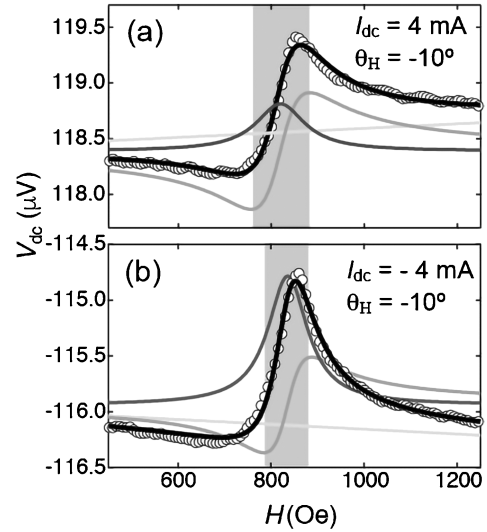


図 4 $\text{L1}_0\text{-FePt}$ (30 nm) | Cu (3 nm) | $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ (2 nm) の GMR 構造におけるスピントルク強磁性共鳴スペクトル。Orthogonal 配置の素子に対して (a) +4 mA および (b) -4 mA の直流電流を印加した結果である。白丸が測定データ、実線が数値フィッティングの結果を表している。 $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ 層 (Py 層) の強磁性共鳴を検出しており、灰色でハッチングした共鳴線幅が電流によってどのように変化するかを評価した。

ΔH の変化について、 I_{dc} さらには外部磁場角度を変えながら系統的に調べることで α_{SAH} の値を見積もったところ、 0.25 ± 0.03 という非常に大きな値が得られた。この値は、他の強磁性体で SAHE が報告されている CoFeB ⁽³⁰⁾ や非磁性体のスピンホール材料として有名な Pt ^{(29) (31)}, Ta ^{(25) (31)}, W ^{(31) (32)} と比較しても同等かそれ以上の値であり、 $\text{L1}_0\text{-FePt}$ の SAHE は高効率な電流-スピン流変換を可能にするものであることがわかる。

(3) 種々の電流-スピン流変換機構と課題

以上は $\text{L1}_0\text{-FePt}$ の SAHE と SHE にフォーカスした研究内容であるが、第 2 節でも述べたように、スピン歳差トルク ⁽¹⁹⁾ や、磁気スピンホール効果 ⁽²⁰⁾、反強磁性スピンホール効果 ⁽²¹⁾ など SAHE 以外にも磁化が関係する様々な機構が提案、そして実験的に観測されている。各々の変換機構の理解が進むと同時に、これらは複合して存在することが多々あり、実際に観測される現象は複雑さが増している。単一の強磁性金属層内における電流-スピン流変換だけに限定しても、表 1 に整理したように種々の材料において幾つかの対称性を有する機構が様々な手法によって報告されている ⁽³³⁾⁻⁽⁴⁰⁾。我々のグループでは、単一の Py 層を有する薄膜において界面での構造非対称性を利用することにより、電流-スピン流変換が可能であることを示してきた ⁽⁴¹⁾。ただし、スピントルク発振を励起できるほどの高い変換効率には達しておらず、狭窄構造において観測されている発振 ⁽⁴⁰⁾ の条件は明らかになっていないなど、十分な理解に至っていない課題がまだまだある。また、 $\text{L1}_0\text{-FePt}$ の SAHE に関して

表1 単一の強磁性金属層における電流-スピン流変換の報告例.

材料	観測された現象	観測手法	文献
Fe-Mn	AHE 起源のスピン蓄積	磁気抵抗	33
Fe-Mn	界面でのスピン回転	ホール電圧	34
Ni-Fe	SHE 様なスピン流と蓄積	磁気光学効果	35
Li ₀ -FePt	構造傾斜による有限な SHE	ホール電圧	36
Li ₀ -FePt	組成傾斜による有限な SHE	ホール電圧	37
Co-Pt	横スピン流の生成	ホール電圧/ST-FMR	38
Tb-Co	バルクスピン軌道相互作用	ホール電圧	39
Ni-Fe	スピントルク発振	高周波測定	40

も、スピン異常ホール伝導度の理論計算値⁽⁴²⁾と実験値が一致していないところもあり、引き続きの検討が必要とされる。最近では、強磁性状態に転移することで非磁性状態よりも電流-スピン流変換効率が向上することが見出され⁽⁴³⁾、強磁性体を用いた変換プロセスが効率の観点でも有用であることが示されている。複雑にからみあう現象を解きほぐし機構の理解を深めることで、より高効率で機能的な強磁性体の変換材料が実現されるものと期待したい。

4. 金属人工格子における電流-熱流変換

(1) 異常ネルンスト効果を用いた熱電変換の性能指数

前節では電流-スピン流変換について紹介してきた。本節では、磁性体における電流-熱流変換について、特に金属人工格子を用いた最近の研究を中心に説明する。2 節で述べたように、ANE は温度勾配と磁化の外積方向に横方向電場を生じる現象であり、ゼーベック効果を動作原理とする従来素子にはない新しい機能の熱電変換技術として注目を集めている。熱電変換の性能は、無次元性能指数 ZT を用いて評価されることが多いが、ANE の場合には

$$ZT = (\sigma_y S_{\text{ANE}}^2 / \kappa_x) \cdot T \quad (7)$$

となる⁽⁴⁴⁾。ここで ∇T の方向を x 軸、 $\mathbf{E}^{\text{ANE}}$ の方向を y 軸とし、 κ_x は x 方向の熱伝導率、 σ_y は y 方向の電気伝導率を表している。ここで、一般的な値を入れて現状でどの程度の ZT が得られるのか見積もってみる。通常の金属では、 $\kappa_x = 10 \sim 10^2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 、 $\sigma_y = 10^6 \sim 10^7 \text{ S m}^{-1}$ 程度であり、 S_{ANE} は $1 \mu\text{V K}^{-1}$ を超えるような物質がいくつか発見されているが、室温での値は $10 \mu\text{V K}^{-1}$ には到達していない⁽⁸⁾。これらの典型的な値を使って見積もると、 ZT は 10^{-3} 程度となり、ゼーベック効果を動作原理とする従来素子には及ばない。ANE の応用に向けて、この性能改善は喫緊の課題である。ではどのようにすれば ZT を向上できるか。式(7)からわかるように、ANE の場合、熱伝導率と電気伝導率の方向が直交していることが特徴である。この特徴に着目すると、磁性体の伝導特性が異方的で κ_x を抑制しながら σ_y を高く保つことができれば、 ZT の向上につながる。同時に、 S_{ANE} が大

きい材料、すなわち電流-熱流変換効率が低い材料を探索することも不可欠となる。

(2) 金属人工格子における異常ネルンスト効果

熱電変換への応用を視野に入れた際の材料への要求や課題を踏まえ、我々のグループでは金属人工格子の ANE に着目して研究を進めている。金属人工格子とは異種金属をナノメートルスケールで積層制御した多層膜のことを指し、1980 年代から界面磁気異方性⁽⁴⁵⁾や層間交換結合⁽⁴⁶⁾、そして GMR⁽⁴⁷⁾⁽⁴⁸⁾といったスピントロニクスの礎となる研究トピックスの舞台となってきた物質群である。まず、積層構造である金属人工格子は界面の集合体と捉えることができ、界面でのスピン軌道相互作用の増強によって磁気熱電効果も増強することが期待できる。つぎに、金属人工格子の構造的な異方性に着目すれば、 σ_y と κ_x を独立に制御することも原理的に可能となる。具体的には、 M が膜面内の一方向にあり、温度勾配が膜面垂直方向に印加される配置を考えると、面内で磁化と直交する方向に ANE 電圧が生じる。このとき、温度勾配が作られる膜面垂直方向は金属人工格子の積層方向であり、界面散乱や周期構造を利用して κ_x を抑制できることが期待される。一方で、電圧を測定する面内方向の σ_y は比較的高い値を維持することができるであろう。したがって、金属人工格子の構造的異方性によって、電気伝導率と熱伝導率の比が一定になるというヴィーデマン・フランツの法則から解放され、 σ_y と κ_x を独立に制御する道筋が見えてくる。以上より、金属人工格子は ANE を動作原理とする熱電変換技術に有用な材料になりうる⁽⁴⁹⁾。

(3) Ni/Pt 金属人工格子

我々のグループはこれまでに、様々な材料の組み合わせの金属人工格子において ANE を評価してきた。2015年に報告した Fe 系金属人工格子を用いた実験⁽⁵⁰⁾は、多層構造における ANE の先駆的研究として位置付けられる。Fe/Pt、Fe/Cu および Fe/Au の3種類の金属人工格子を研究対象とし、金属人工格子に特有の界面形成や多層構造化が ANE の増強に対し有効に働くことが示された。この研究を進展させ、最近では Ni 系金属人工格子⁽⁵¹⁾や Co 基ホイスラー合金を使った金属人工格子⁽⁵²⁾へと物質を展開させている。図5に Ni/Pt 金属人工格子における ANE の測定例を示す。この実験で用いた Ni/Pt 金属人工格子では、3 nm 厚の Ni 層および 1 nm 厚の Pt 層ともに SrTiO₃(100)単結晶基板上にエピタキシャル成長しており、垂直磁気異方性を有する垂直磁化膜である⁽⁵³⁾。図5(a)は ANE の測定セットアップの模式図、図5(b)は ∇T によって誘導された横方向電場($E^{\text{ANE}}/\nabla T$)の外部垂直磁場(H)依存性である。ヒータによって基板の一端を加熱、もう一端をヒートシンクとなる銅ブロックに接触させることで薄膜試料面内に温度差を付ける。薄膜試料面内の温度差は、サーモグラフィーによる熱画像とゼーベック電圧測定を組み合わせることで校正した。図5(b)に示すように、 $E^{\text{ANE}}/\nabla T$ は H の掃引に対して磁化曲線を反映し

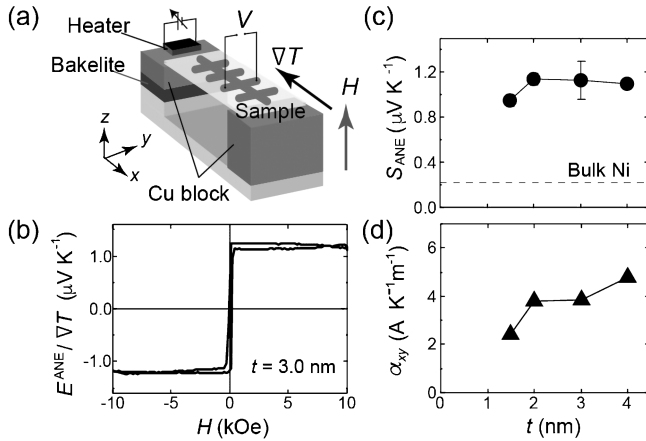


図5 (a) Ni/Pt 金属人工格子における異常ネルンスト効果を測定するためのセットアップの模式図。(b) 温度勾配 ∇T によって誘導された横方向電場 ($E_{ANE}/\nabla T$) の外部垂直磁場 (H) 依存性。Ni 層厚 (t) を 3 nm とした試料の結果である。(c) 異常ネルンスト係数 (S_{ANE}) の t 依存性。Ni バルクの報告値⁽⁵⁴⁾を点線で記した。(d) 横熱電伝導率 (α_{xy}) の t 依存性。

たヒステリシスを描いており、Ni/Pt エピタキシャル金属人工格子の垂直磁化に由来した ANE の電圧信号となっている。このようにして得られた $E_{ANE}/\nabla T$ について、 ∇T を系統的に変えながら計測することで S_{ANE} を見積もった。図 5 (c) に S_{ANE} の Ni 層厚 (t) 依存性をプロットした。 $t=1.5, 2.0, 3.0$ および 4.0 nm とした試料において、いずれも $0.9 \mu\text{V K}^{-1}$ 以上の比較的大きな S_{ANE} を示しており、最も大きな値は $t=2.0$ nm の $S_{ANE}=1.14 \pm 0.05 \mu\text{V K}^{-1}$ であった。比較のために図 5(c) 中に Ni バルクの報告値⁽⁵⁴⁾を点線で記したが、Ni バルクよりも一桁大きい ANE が発現している。このことは、Ni と Pt という物質の組み合わせにおいても、金属人工格子化が ANE の増大に有効であることを示している⁽⁵¹⁾。

大きな ANE 発現の微視的メカニズムの詳細は文献⁽⁵¹⁾に譲るが、ANE のプロセスをゼーベック効果によって駆動された電流が AHE によって横方向電圧に変換されるプロセスと、熱流から横方向電流への直接変換のプロセスの二つに分けて考えた場合、Ni/Pt 金属人工格子では後者のプロセスが支配的であることが明らかとなっている。直接変換のプロセスのパラメータとなる横熱電伝導率 (α_{xy}) は、図 5(d) に示すように、 $1.5 \text{ nm} \leq t \leq 4.0 \text{ nm}$ の範囲においていずれも高い値をとった。特に $t=4.0$ nm では $\alpha_{xy}=4.8 \text{ A K}^{-1} \text{ m}^{-1}$ が得られた。この値は巨大な ANE が報告されている Co_2MnGa ($2.4\text{--}3.0 \text{ A K}^{-1} \text{ m}^{-1}$)⁽⁵⁵⁾、 $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ ($\sim 2 \text{ A K}^{-1} \text{ m}^{-1}$)⁽⁵⁶⁾、 SmCo_5 ($4.6 \text{ A K}^{-1} \text{ m}^{-1}$)⁽⁵⁴⁾ に匹敵するほど大きく、Ni 系金属人工格子における ANE の増大の一因は高い α_{xy} にあることが実験的に示された⁽⁵¹⁾。

(4) Co 基ホイスラー合金を有する金属人工格子

Fe 系および Ni 系金属人工格子で得られた知見をもとに、金属人工格子の構成要素として規則合金を用いることを試み

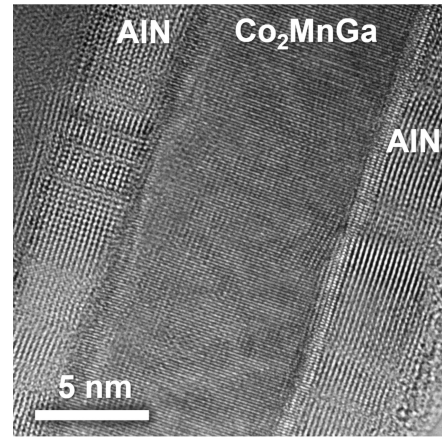


図6 熱酸化 Si 基板上に作製した AlN (20 nm) / [Co_2MnGa (12.5 nm) / AlN (5 nm)]_{x2} 薄膜の断面透過電子顕微鏡像。

た。本項では、強磁性物質自体が大きな S_{ANE} を示すことが報告されている Co_2MnGa ⁽⁵⁵⁾⁽⁵⁷⁾ (以下では CMG と記す) を用い、CMG 層と窒化 Al 層との人工格子を形成することで、多結晶で成長した CMG においても、単結晶と同等の大きな ANE を発現できること⁽⁵²⁾を紹介する。本研究において窒化 Al 層を CMG との組み合わせに採用したのは、窒化 Al 層は熱処理に対して化学的に安定であり且つ急峻な界面が得られ易いため、CMG の規則化のための熱処理プロセスを制限しないといった理由からである。また、窒化 Al 層は絶縁性であるため金属同士の人工格子とはならないが、本稿では金属磁性層を人工格子の要素とするものを広く金属人工格子と称している。

まず、超高真空対応マグネトロンスパッタ装置を用いて、熱酸化膜付き Si 基板上に AlN (20 nm) / [CMG (t_{CMG} nm) / AlN (5 nm)]_{xN} の積層構造を室温で成膜した。ここで CMG の層厚 t_{CMG} は、2.5, 5, 12.5 および 25 nm と変化させ、繰り返し回数 N は $25/t_{\text{CMG}}$ とした。CMG の合金組成は $\text{Co}_{52}\text{Mn}_{22}\text{Ga}_{26}$ である。成膜後に 500°C でアニールすることにより、CMG 層の規則化を促進した。図 6 に $t_{\text{CMG}}=12.5$ nm とした試料の断面透過電子顕微鏡像を示す。 500°C でアニールした後の試料であるが目立った相互拡散は生じておらず、急峻な界面が形成されていることがわかる。ここで界面での結晶方位関係に着目すると、 $(110)_{\text{CMG}} \parallel (0001)_{\text{AlN}}$, $[001]_{\text{CMG}} \parallel [10\text{--}10]_{\text{AlN}}$ のエピタキシャル関係があり、エピタキシャル歪みが導入されている。歪みの空間分布を調べたところ、CMG 層内に均一にひずみが導入されていることがわかった。

この Si 基板上の試料について、熱輸送特性の t_{CMG} 依存性を詳細に調べたところ、CMG の単結晶バルクや単結晶薄膜に匹敵する大きな異常ネルンスト係数が発現すること ($S_{ANE}=4.9 \mu\text{V K}^{-1}$)、そしてその大きな ANE は歪み誘起のゼーベック効果の増大がもたらしていることがわかった。これらの結果は、界面での歪みを活用することが CMG/AlN 超格子構造の S_{ANE} を増大させる有効な方策の一つであるということを示唆している。

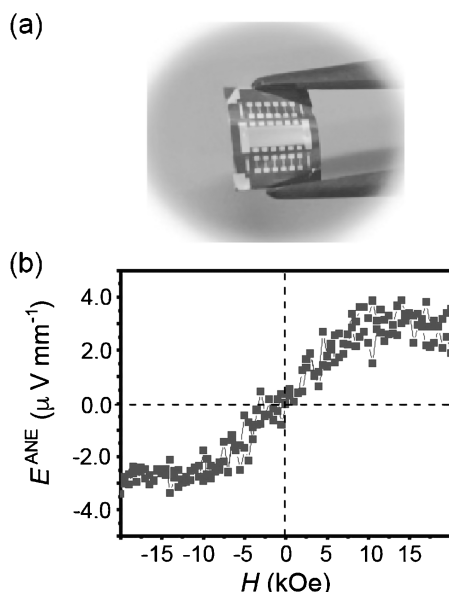


図7 (a) フレキシブル基板上に作製した AlN/Co₂MnGa 積層構造を有する異常ネルンスト効果素子の写真および (b) 横方向電場(E^{ANE})の外部垂直磁場(H)依存性。

上記の結果における重要なポイントは、AlN と積層化させることで単結晶の CMG でなくとも、言い換えると単結晶基板を用いなくとも、大きな ANE が得られることである。そこで、同様の構造をポリイミドのフレキシブル基板上に作製し熱輸送特性を調べた。図 7(a) はフレキシブル基板上に作製した折り曲げ可能な素子の写真である。AlN (20 nm) / CMG (25 nm) / AlN (5 nm) の積層構造の薄膜を微細加工して作製した。このフレキシブル素子における E^{ANE} の外部垂直磁場(H) 依存性を図 7(b) に示す。CMG の磁気ヒステリシスを反映した電圧の磁場依存性が観測されており、 S_{ANE} は $4.7 \mu\text{V K}^{-1}$ と見積もられた。このことから、CMG と AlN を組み合わせた積層構造では、フレキシブル基板上においても高い S_{ANE} を得ることが可能であり、エネルギーハーベスティング技術として不可欠なユビキタス性を満足するフレキシブル磁気熱電素子の候補になりうる⁽⁵²⁾。

5. まとめと今後の展望

本稿では、電流-スピン流-熱流変換材料の現状と課題と題して、強磁性規則合金および金属人工格子を用いた最近の我々の取り組みを中心に説明してきた。2000 年代になってから、スピン角運動量の流れであるスピン流や、スピンを介した準粒子間の相互変換を意味する「スピン変換」⁽⁵⁸⁾ という概念が生まれ、それらの物理的理解は飛躍的に進み、伴って興味深い新現象が次々に報告されてきている。ではそれらを実際にデバイスに応用しよう、と考えた時に必ずと言っていいほど効率の問題がボトルネックとなる。本稿が対象とした α_{SH} , α_{SAH} および S_{ANE} は変換効率に相当し、これらが大きい材料を見つけ出すことは応用研究を加速させるものであり大

変意義深い。勿論、応用を視野に入れた場合には他にも取り組むべき課題が山積しているが、スピントロニクス分野においても新物質・新材料の研究がブレイクスルーをもたらす応用につながった事例は多い。新しい高効率変換材料の発見が、スピントロニクスを新たなステージへと牽引することを期待したい。

本稿で紹介した研究内容は、東北大金研・高梨弘毅教授(現・原子力機構先端基礎研センター長)をはじめとする磁性材料学研究部門のメンバー、東北大通研・白井正文教授のグループ、東北大学際研・飯浜賢志助教、産総研・谷口知大氏、物材機構・内田健一氏、桜庭裕弥氏および三浦良雄氏の 3 名のグループリーダーと各グループのメンバーなど、多くの方との共同研究によって得られたものです。ここに関係各位に感謝いたします。本研究の一部は、科研費・基盤研究 (S) (JP18H05246), 基盤研究 (A) (課題番号: JP20H00299), 村田学術振興財団の研究助成の支援のもとに遂行されました。

文 献

- (1) B. Dieny, I. L. Prejbeanu, K. Garello, P. Gambardella, P. Freitas, R. Lehnndorff, W. Raberg, U. Ebels, S. O. Demokritov, J. Akerman, A. Deac, P. Pirro, C. Adelmann, A. Anane and A. V. Chumak, *et al.*: Nat. Elec., **3** (2020), 446–459.
- (2) K. Takanashi: Jpn. J. Appl. Phys., **49** (2010), 110001.
- (3) F. J. Jedema, A. T. Filip and B. J. van Wees: Nature, **410** (2001), 345–348.
- (4) X. Han, X. Wang, C. Wan, G. Yu and X. Lv: Appl. Phys. Lett., **118** (2021), 120502.
- (5) G. E. W. Bauer, E. Saitoh and B. J. van Wees: Nat. Mater., **11** (2012), 391–399.
- (6) S. R. Boona, R. C. Myers and J. P. Heremans: Energy Environ. Sci., **7** (2014), 885–910.
- (7) K. Uchida, S. Takahashi, K. Harii, J. Ieda, W. Koshibae, K. Ando, S. Maekawa and E. Saitoh: Nature, **455** (2008), 778–781.
- (8) K. Uchida, W. Zhou and Y. Sakuraba: Appl. Phys. Lett., **118** (2021), 140504.
- (9) 内田健一, 関 剛斎: 表面と真空, **64** (2021), 562–567.
- (10) M. I. Dyakonov and V. I. Perel: Phys. Lett. A, **35** (1971), 459–460.
- (11) J. E. Hirsch: Phys. Rev. Lett., **83** (1999), 1834–1837.
- (12) Concept in Spin Electronics (ed. S. Maekawa) Oxford University Press (2006).
- (13) A. Hoffman: IEEE Trans. Magn., **49** (2013), 5172–5192.
- (14) J. Sinova, S. O. Valenzuela, J. Wunderlich, C. H. Back and T. Jungwirth: Rev. Mod. Phys., **87** (2015), 1213–1259.
- (15) H. Masuda, R. Modak, T. Seki, K. Uchida, Y.-C. Lau, Y. Sakuraba, R. Iguchi and K. Takanashi: Commun. Mater., **1** (2020), 75.
- (16) Y.-C. Lau, T. Seki and K. Takanashi: APL Mater., **9** (2021), 081113.
- (17) K. Tang, Y.-C. Lau, K. Nawa, Z. Wen, Q. Xiang, H. Sukegawa, T. Seki, Y. Miura, K. Takanashi and S. Mitani: Phys. Rev. Research, **3** (2021), 033101.
- (18) T. Taniguchi, J. Grollier and M. D. Stiles: Phys. Rev. Applied, **3** (2015), 044001.
- (19) V. P. Amin and M. D. Stiles: Phys. Rev. B, **94** (2016), 104419.
- (20) M. Kimata, H. Chen, K. Kondou, S. Sugimoto, P. K. Muduli, M. Ikhlas, Y. Omori, T. Tomita, A. H. MacDonald, S. Naka-

