

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

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 H_0 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 H_0 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

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

$H_0 // z$ 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 、 $\omega = -gH_0$ 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

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

- ▶ 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。

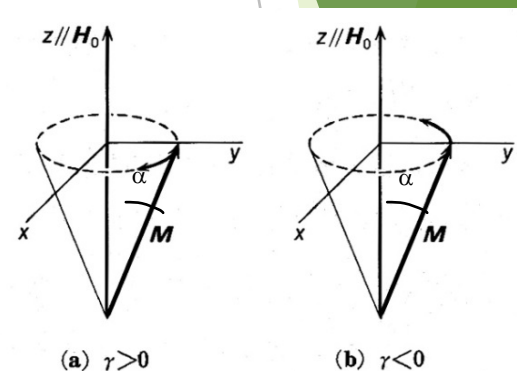


図6.1スピンの歳差運動

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 $\gamma_e/2\pi=2.8025\times 10^{10}[\text{Hz/T}]$ ですが、陽子の磁気回転比 γ_p は、 $\gamma_p/2\pi=4.2578\times 10^7[\text{Hz/T}]$ 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、

$$d\mathbf{M}_x/dt = \gamma M_y H_0 - M_x/T_2, \quad d\mathbf{M}_y/dt = -\gamma M_x H_0 - M_y/T_2 \quad (6.9)$$

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 ($10^7 \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	共鳴周波数(MHz)	相対強度*
				(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から、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

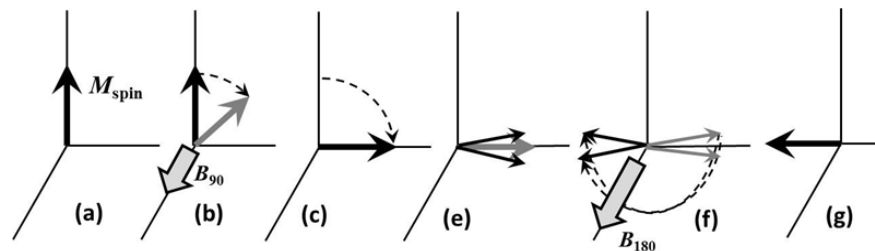


図6.2 スピン・エコーの原理を説明する図

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。

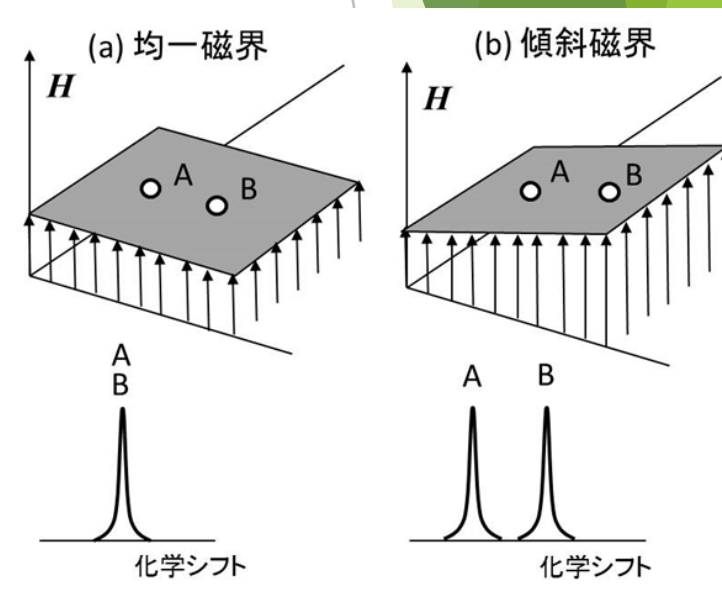


図6.3 傾斜磁界から位置情報への変換²⁰⁾

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。

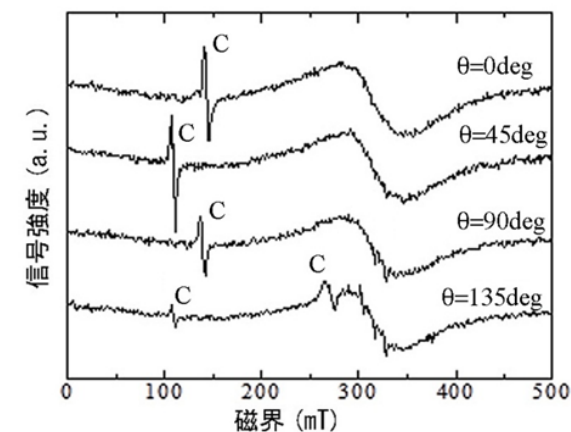


図6.4 CuGaSe₂中の微量Fe不純物のEPRスペクトル

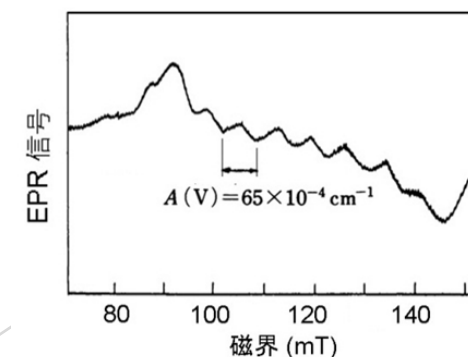


図6.5 CuAlS₂中のV不純物が示す超微細構造

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？

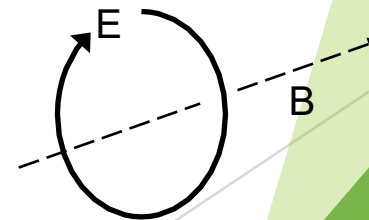
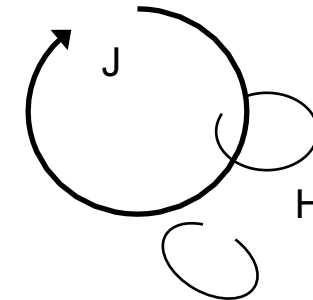
- ▶ 装置の都合上周波数を振ることがむずかしいので磁界の方を振るのです。
- ▶ EPRの標準的な装置では、信号強度を稼ぐためにキャビティ(空洞共振器)を用いていますが、キャビティを使うと使えるマイクロ波周波数が限定されるのです。それで、マイクロ波周波数を固定して、磁界の方を変化させるのが普通です。
- ▶ 常磁性共鳴(EPR)は信号が弱いのでキャビティが必要ですが、強磁性共鳴(FMR)では信号が強いので試料をマイクロストリップライン上に置き、磁界は固定してマイクロ波の周波数を変化させネットワークアナライザで検出することができますから、横軸を周波数にしたスペクトルも測定されています。

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。

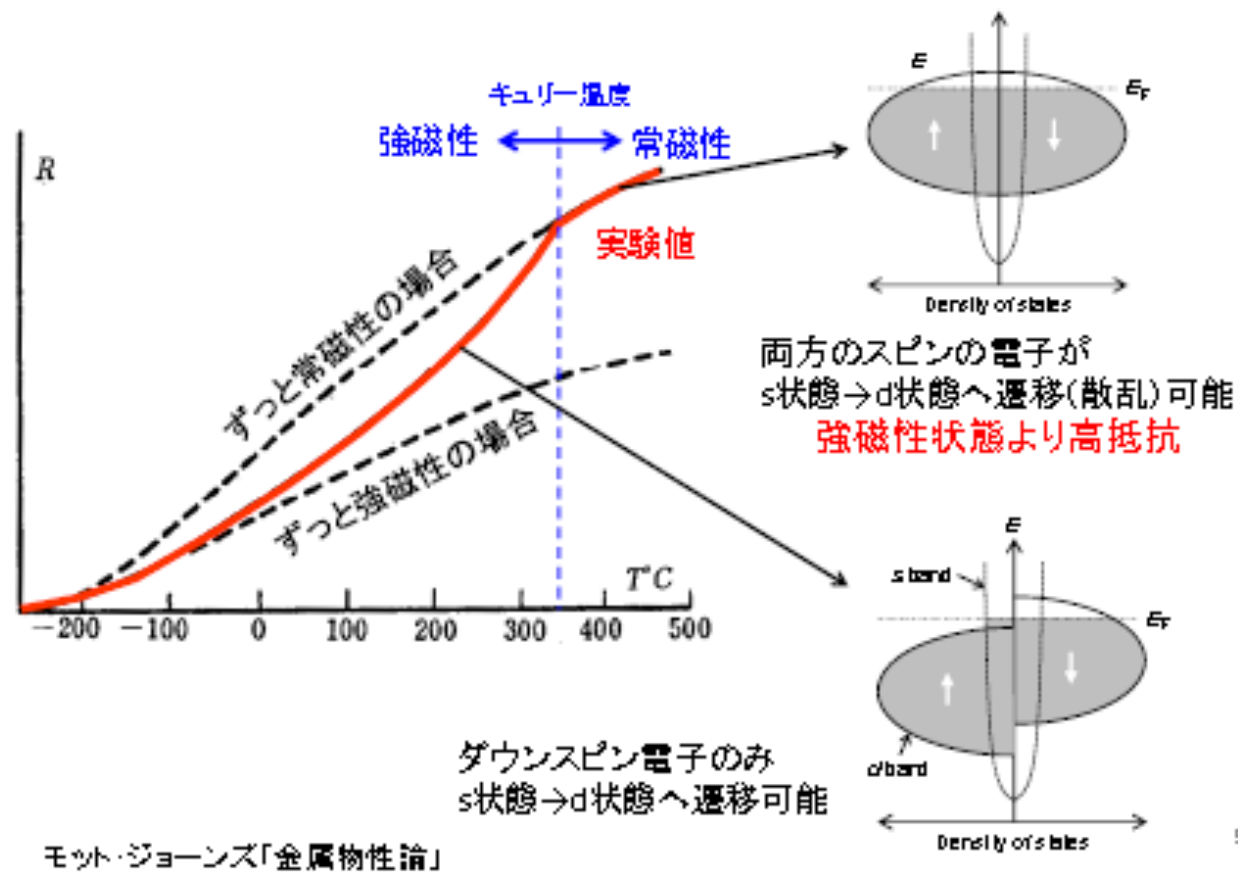


(I)磁気を電気に変える
磁気→電気抵抗

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～

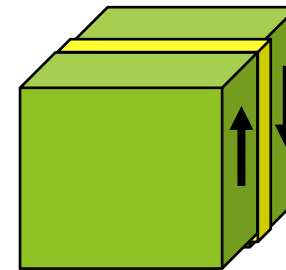
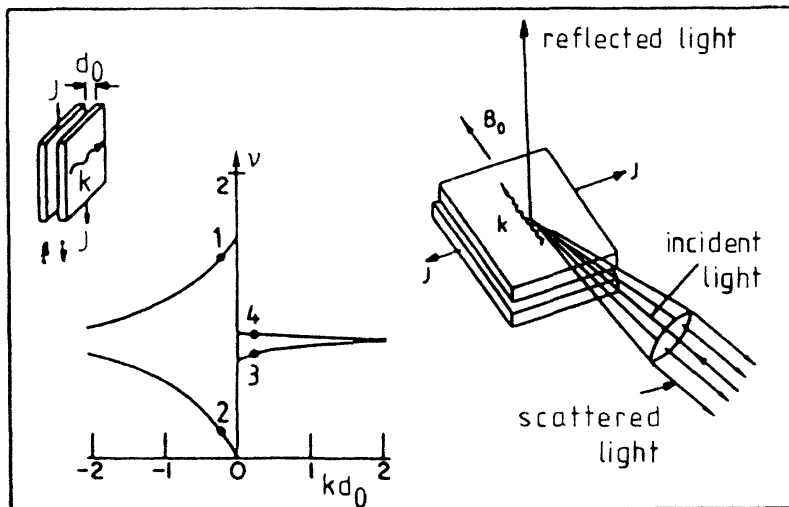


ナノサイエンスと磁性電子の出会い(1)

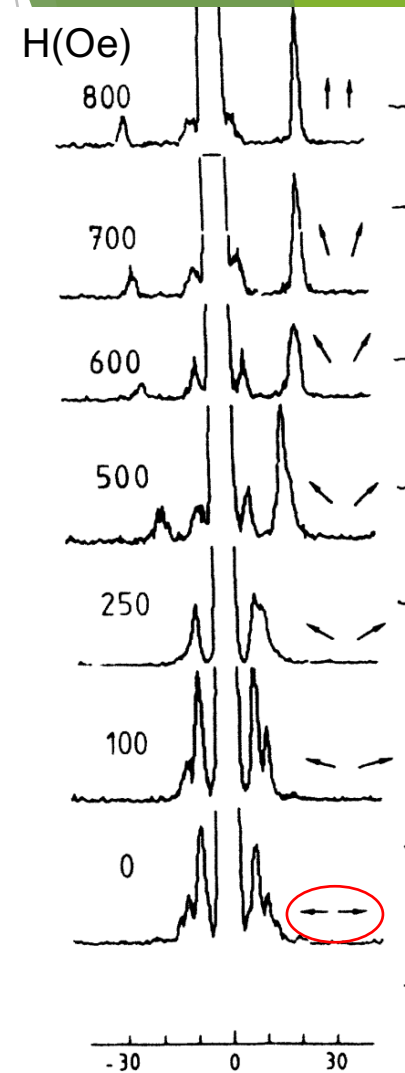
- ▶ 江崎によって拓かれた半導体超格子をはじめとするナノテクノロジーは、半導体における2次元電子ガス、量子閉じこめ、バンド構造の変調など半導体ナノサイエンスを切りひらき、HEMT, MQW レーザなど新しい応用分野を拓きました。
- ▶ 電子のドブロイ波長は半導体においては10nmのオーダーと長いため、比較的大きなサイズの構造の段階で量子効果が現れましたが、磁性体の3d電子はnm程度の広がりしか持たないため、nm以下の精密な制御が可能になった80年代まで待たねばなりませんでした。
- ▶ さらに、↑スピンと↓スピンの流れの差で定義されるスピン流は、せいぜい数nmの距離で消滅するので、ナノ構造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

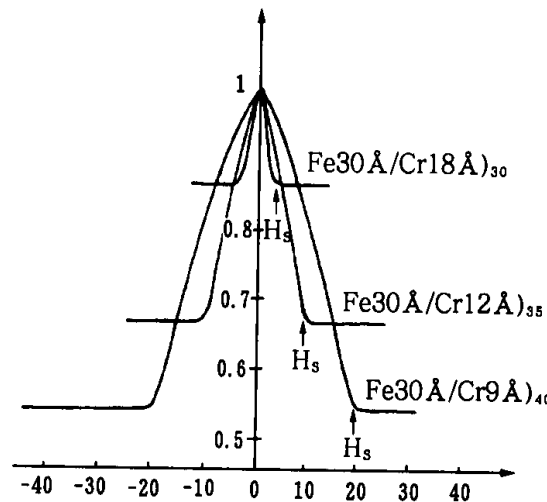
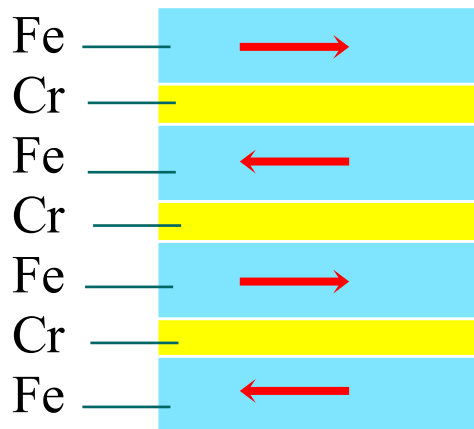


P. Grünberg, R. Schreiber and Y. Pang: Phys. Rev. Lett. 57 (1986) 2442.



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。

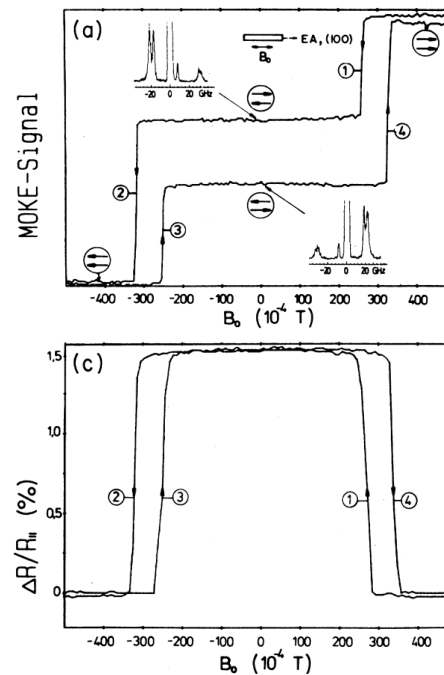
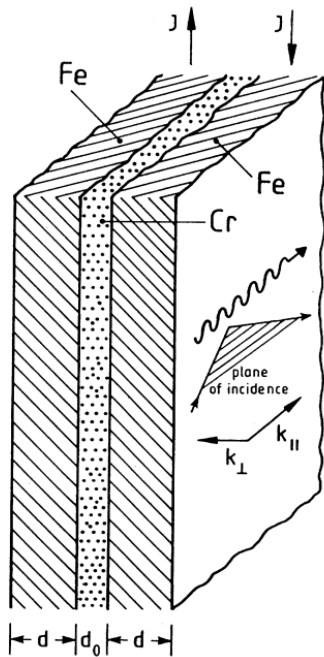


アルベール・フェール博士

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。

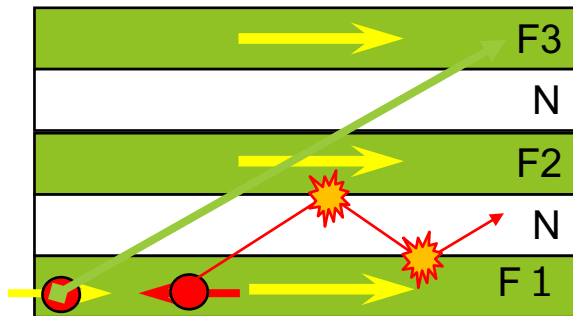


ペーター・グリュンベルグ博士

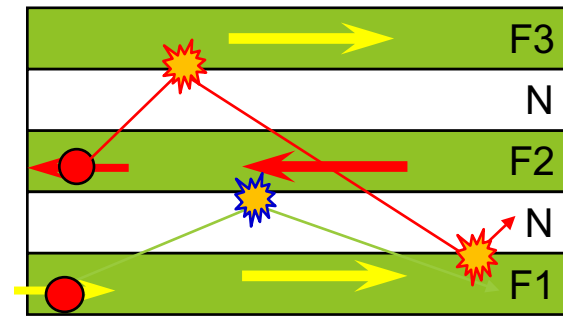
G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbad, W. Zinn: Phys. Rev. B 39 (1989) 4828.

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。



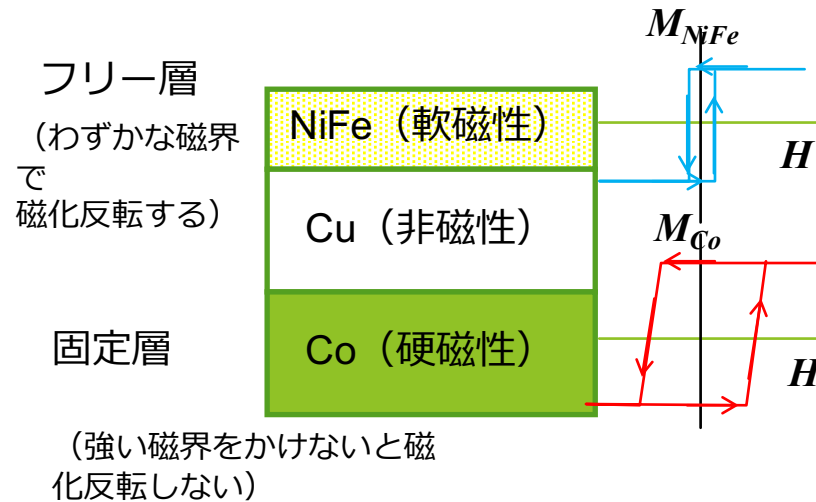
F層同士の磁化が平行なら多数スピン電子は散乱を受けず、少数スピン電子のみ散乱されますから低抵抗です。



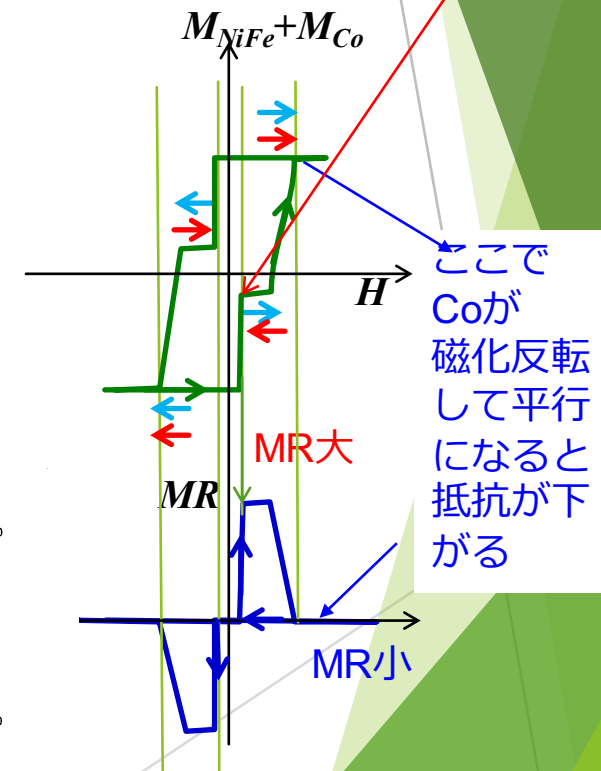
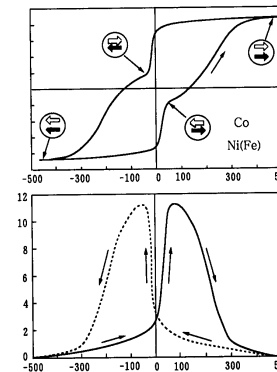
隣り合うF層の磁化が反平行だとどちらのスピンを持つ電子も散乱を受けるので高抵抗です。

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。



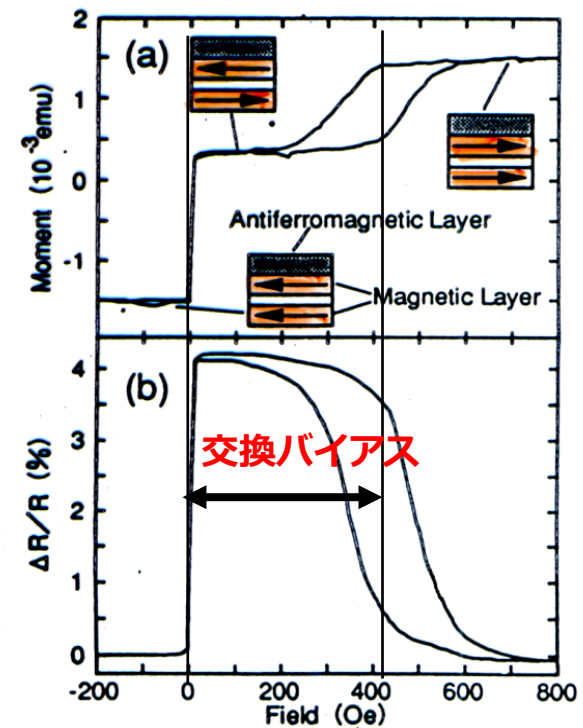
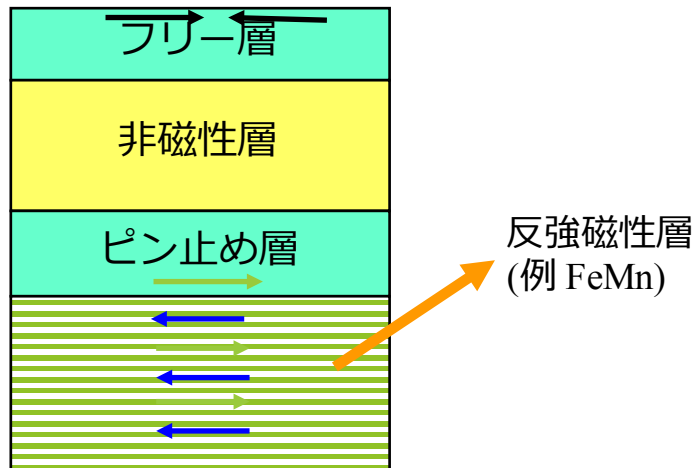
ここでNiFeは磁化反転するがCoは反転しないので反平行→抵抗高い。



ここでCoが磁化反転して平行になると抵抗が下がる

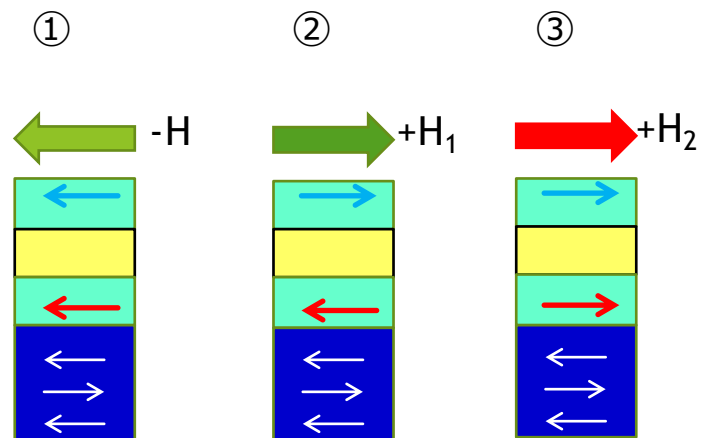
スピンバルブ

- ▶ 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。

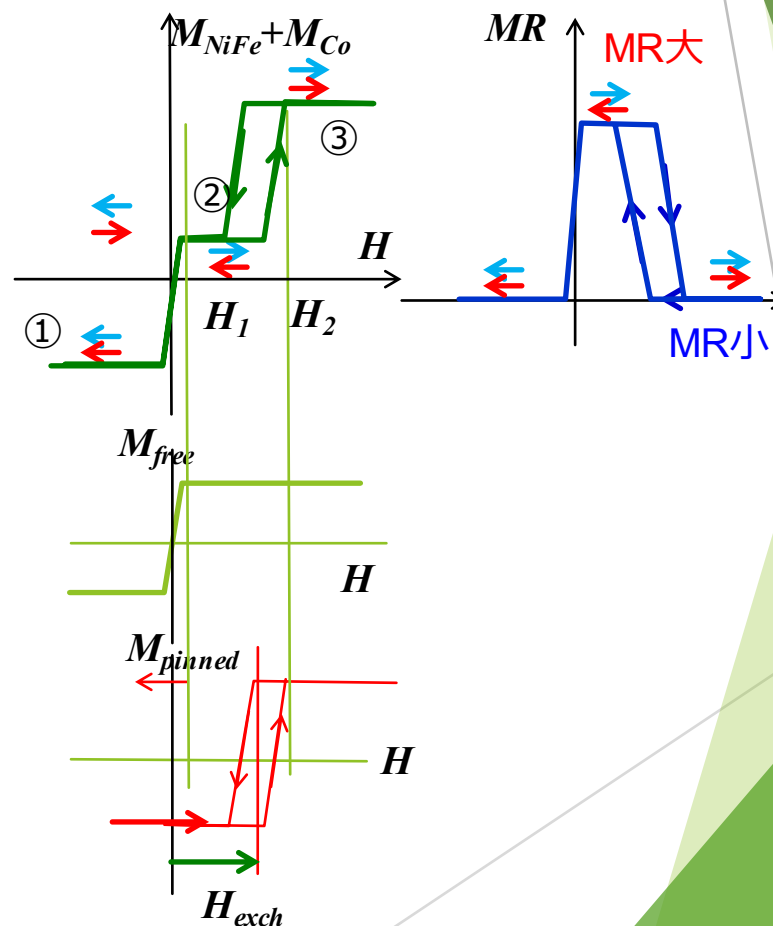


S. S. P. Parkin, Z. G. Li and David J. Smith: Appl. Phys. Lett. 58 (1991) 2710.

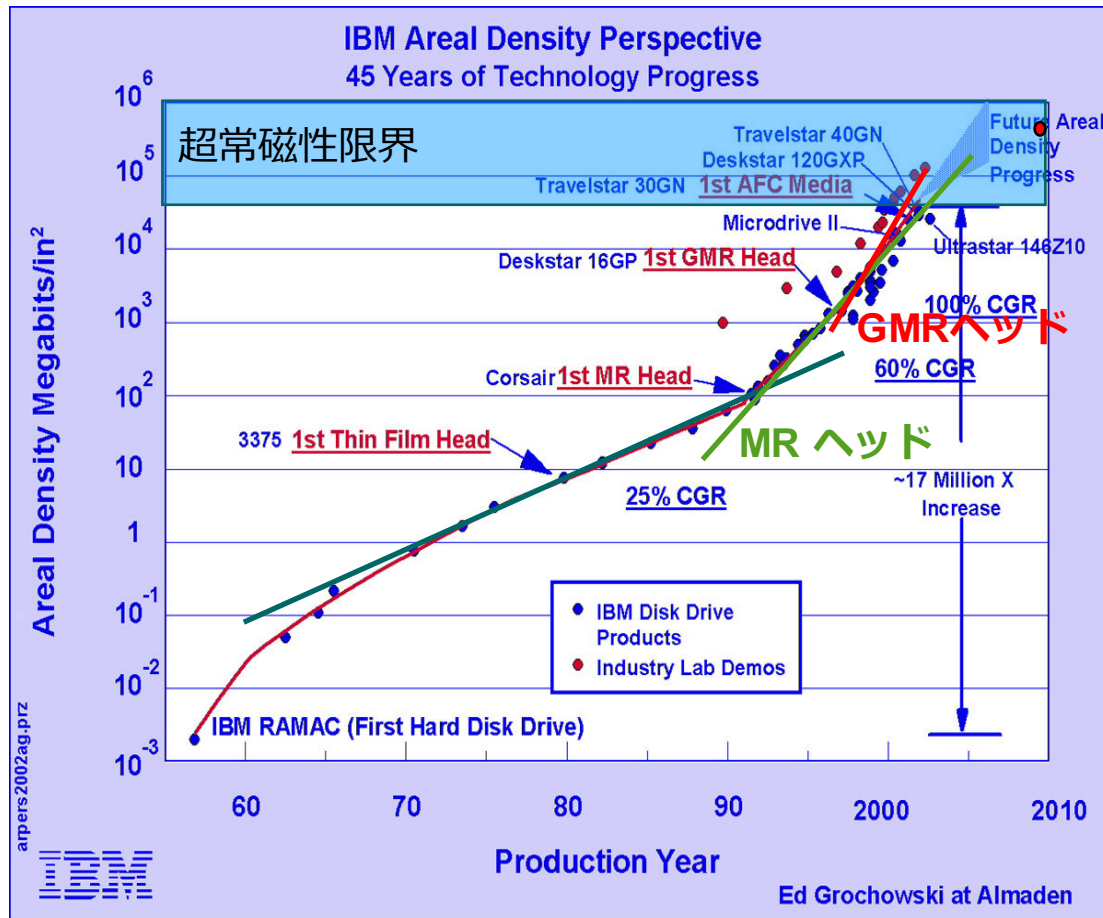
スピンバルブのキモは交換バイアス



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。



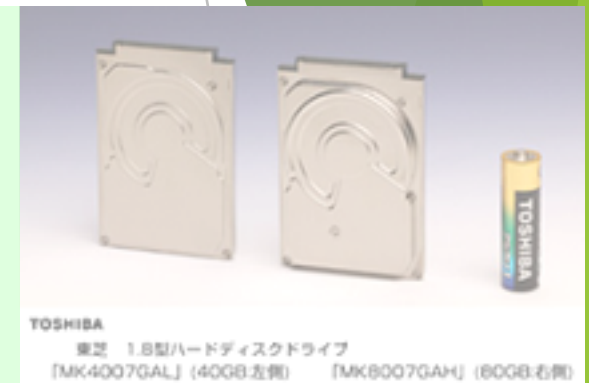
スピンバルブがハードディスクを変えた



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

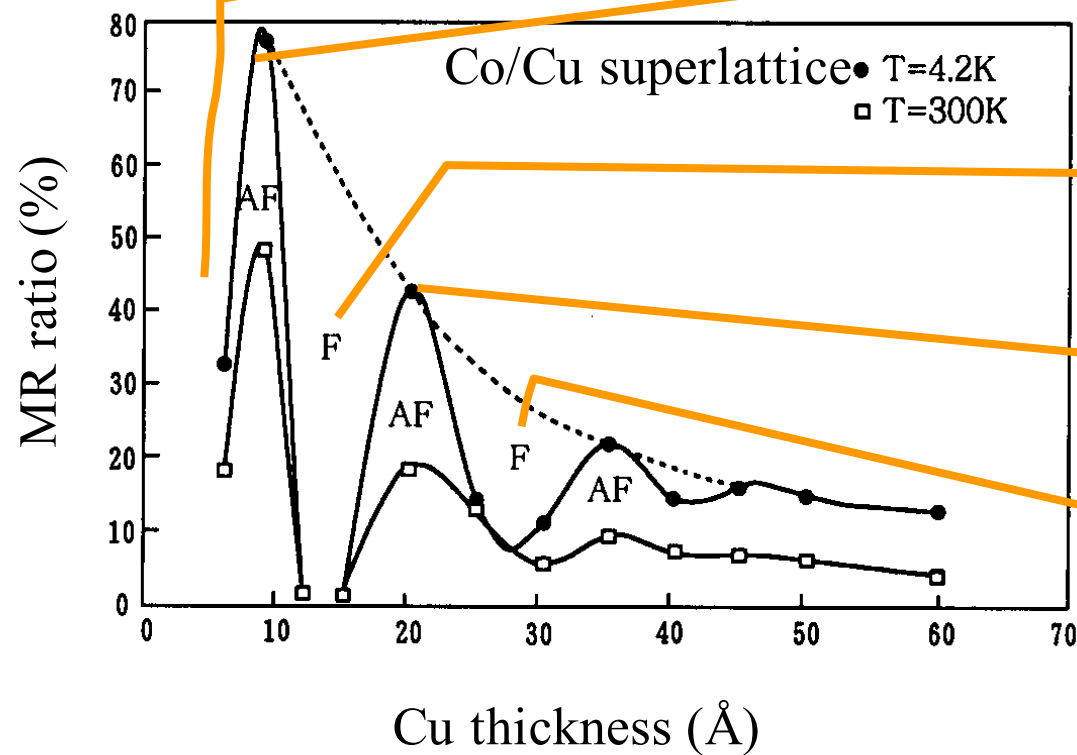
- ▶ HDの記録密度は、1992年にMRヘッドの導入によりそれまでの年率25%の増加率(10年で10倍)から年率60%(10年で100倍)の増加率に転じ、1997年からは、GMRヘッドの登場によって年率100%(10年で1000倍)の増加率となっています。
- ▶ **超常磁性限界**は、 40Gb/in^2 とされていたが、AFC(反強磁性結合)媒体の登場で、これをクリアし、実験室レベルの面記録密度は2003年時点ですでに 150Gb/in^2 に達しました。しかし、面内磁気記録では十分な安定性を確保できず、市場投入された 133Gb/in^2 を超える高密度記録は、**垂直磁気記録**に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

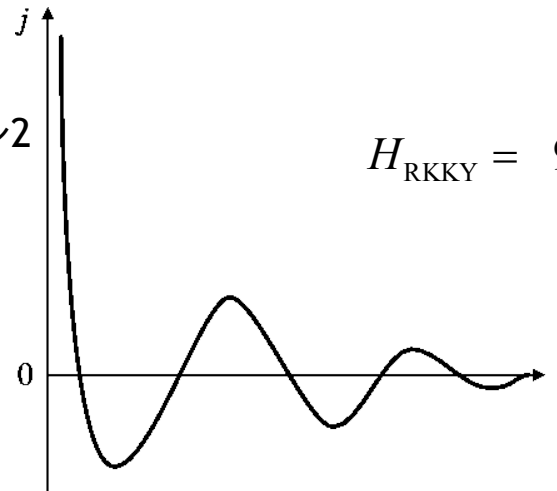
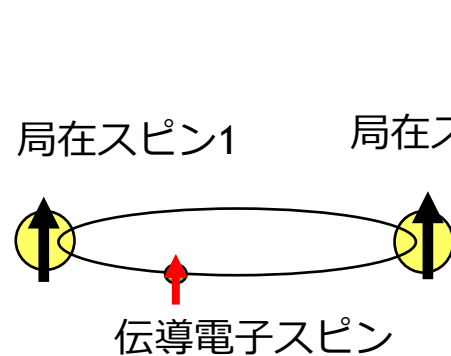
GMR 振動と層間結合



Mosca et al.: JMMM 94 (1991) L1

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。



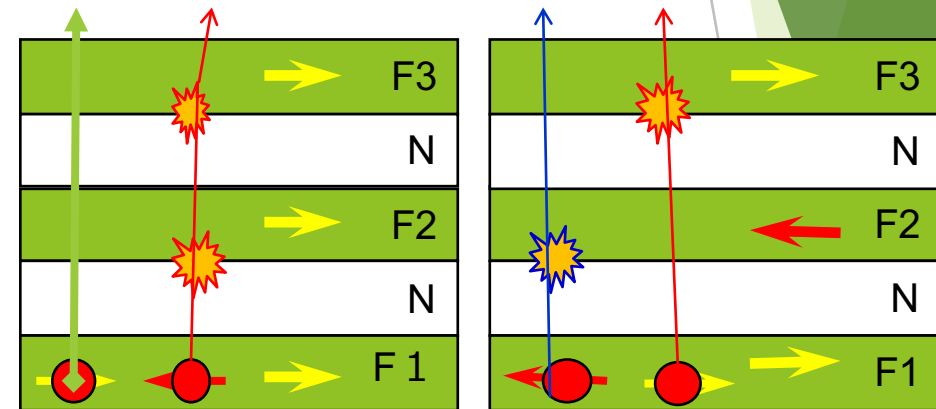
$$H_{\text{RKKY}} = 9 \frac{J_F^2}{F} \frac{N_e}{N} f(2k_F R) \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$$

$$f(x) = -\frac{x \cos x + \sin x}{x^4}$$

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]。

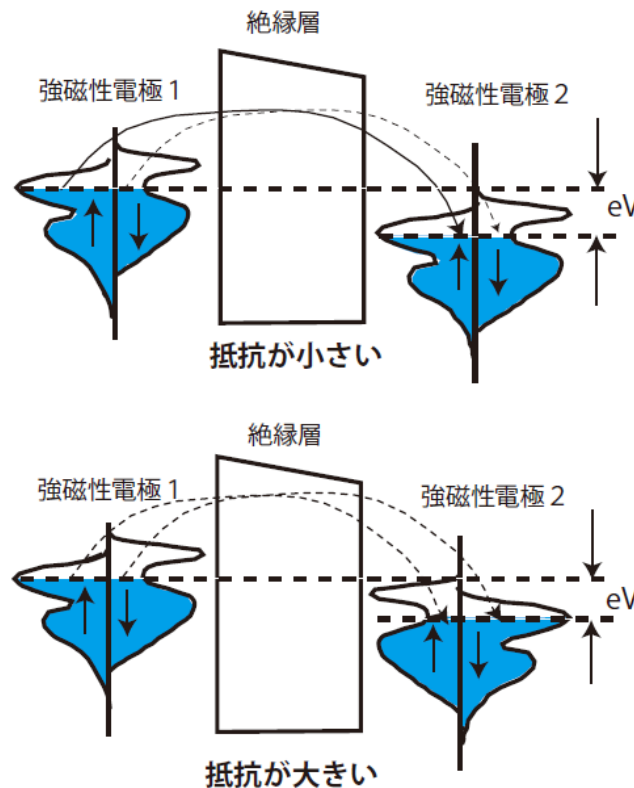
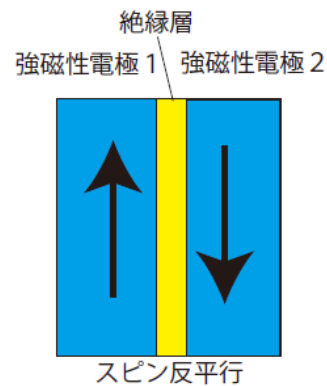
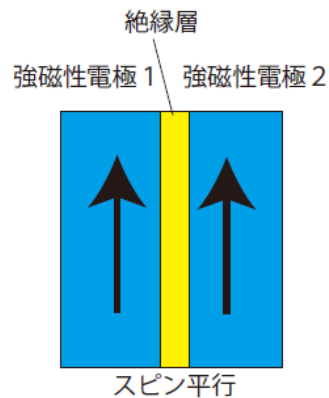
- ▶ [1] TMR比は、向かい合う2つの磁性層の磁化の向きが磁化の向きが平行のときの抵抗 $R_{\uparrow\uparrow}$ と反平行のときの抵抗 $R_{\uparrow\downarrow}$ との差を平行の抵抗で割った百分比で表されます。 $TMR(\%) = (R_{\uparrow\uparrow} - R_{\uparrow\downarrow}) / R_{\uparrow\uparrow} \times 100$
- ▶ [2] T. Miyazaki, N. Tezuka: J. Magn. Magn. Mater. 139 (1995) L231.

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[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



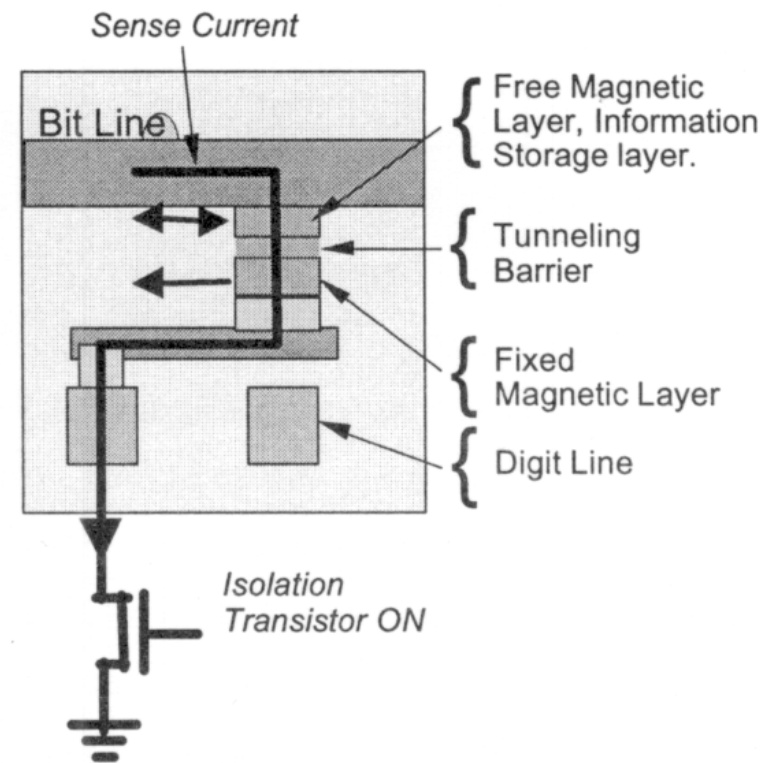
- ▶ TMRは磁性体のバンド構造を使って説明されます。
- ▶ フェルミ面における状態密度が上向きスピンと下向きスピンとで異なります。
- ▶ 両電極のスピンの平行だと、状態密度の大きな状態間の電子移動により低抵抗になります。
- ▶ 反平行だと、大きな状態と小さな状態の間の移動なので高抵抗になります。

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

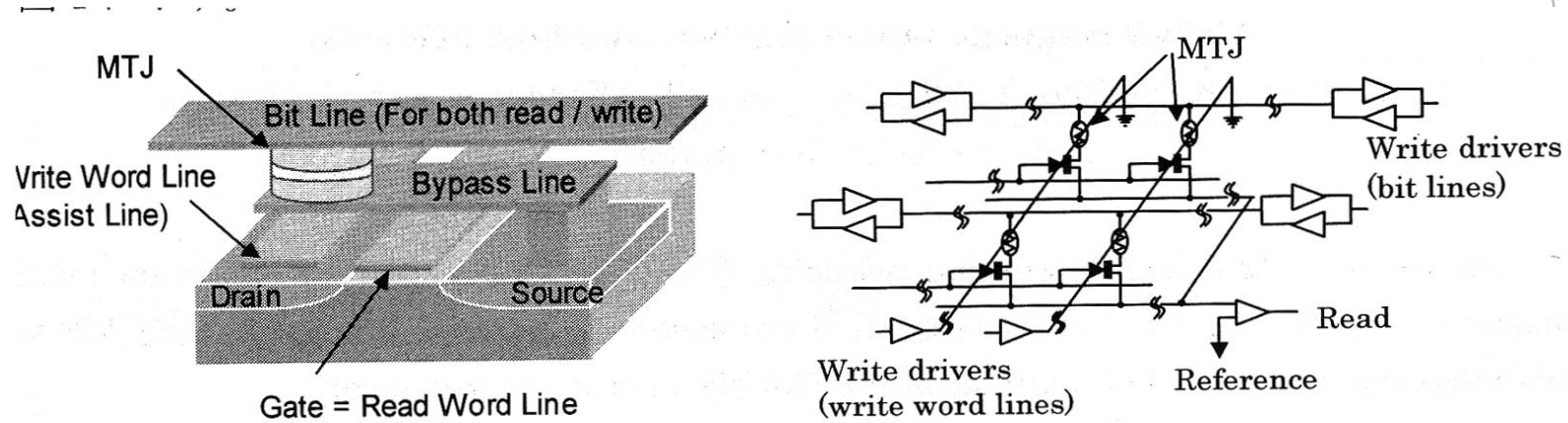


Fig. 1 Schematic of 1T1J type MRAM

- ▶ 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。その後もTMRは図1のように伸び続け、最近では**600%**に達しています。

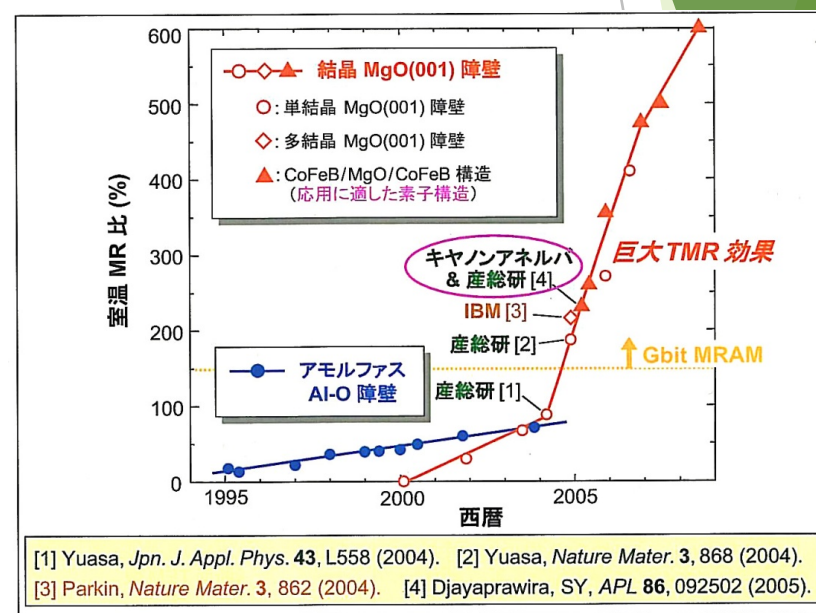


図. トンネル磁気抵抗効果の進展のグラフ
[産総研資料2011による]

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spin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]

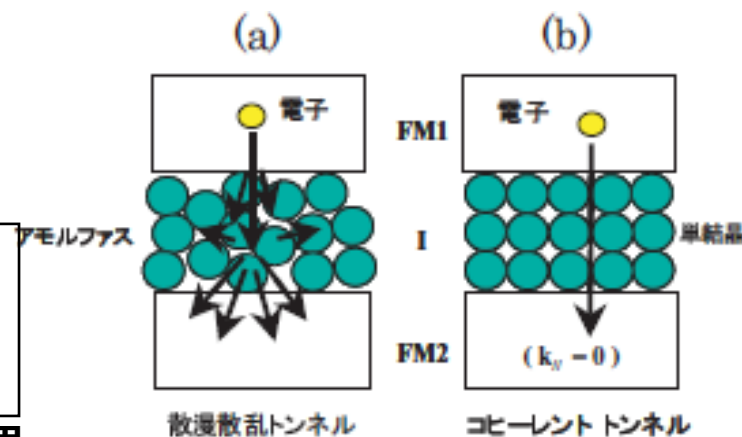
$$\text{TMR} = 2P_1 P_2 / (1 - P_1 P_2)$$

▶ MTJにおけるspin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]

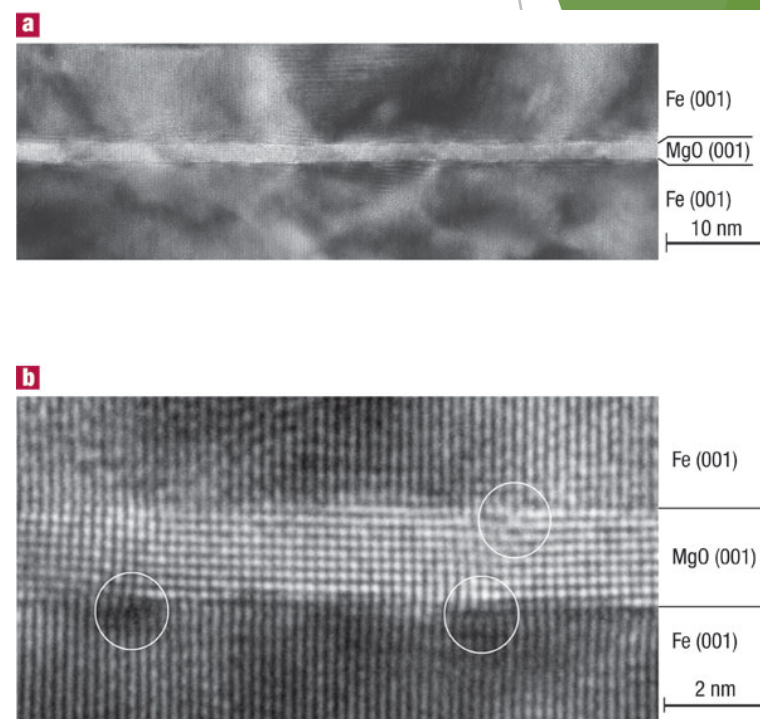
- [1] M. Jullier, Phys. Lett. 54A, 225 (1975).
[2] W. H. Butler et al., Phys. Rev. B 63 (2001) 054416,
J. Mathon and A. Umeski, Phys. Rev. B 63 (2001) 220403R

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

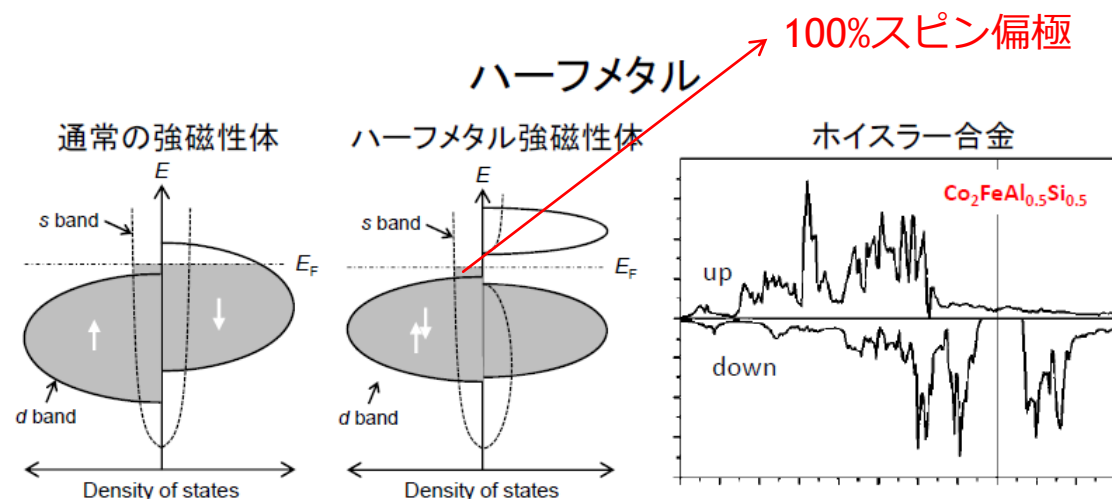
- ▶理論の予測を受けて多くの研究機関が挑戦しましたが、成功しませんでした。
- ▶YuasaらはFe(001)/MgO(001)/Fe(001)のエピタキシャル成長に成功し、トンネル層の乱れがほとんどない構造を得ています。また、界面でのFe酸化層も見られていません。
- ▶結晶性のよいMgOの成膜技術の確立があって初めてブレークスルーが得られたのです。まさに結晶工学の成果と言えるでしょう。



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

CrO₂, LaSrMnO, Co₂MnSi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

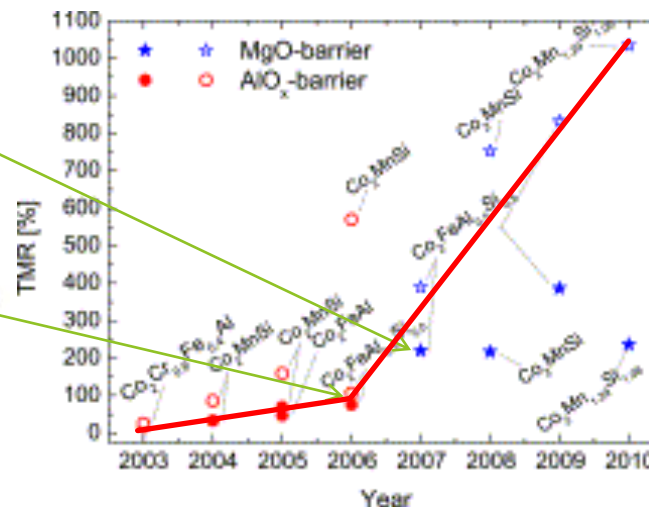
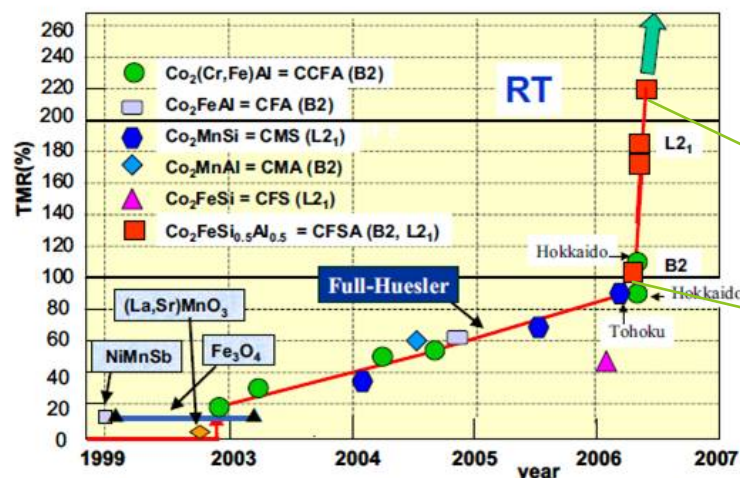


高いスピン分極率
理想的には, $P=1$

- ▶ 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