

東京大学 大学院新領域創成科学研究科

基盤科学研究系物質系専攻

平成 24 年度

修士論文

# CuBi 合金におけるスピントール効果の膜厚依存性と三次元解析

2013 年 1 月 29 日提出

指導教員：大谷 義近 教授 印

47-116023 : 鈴木 裕

平成二十四年度修士論文 CBI合金におけるスピノール効果の膜厚依存性と二次元解析 鈴木裕

# 目次

## 第1章 序論

- 1.1. 研究背景 . . . . . 1
  - 1.1.1 スピントロニクス . . . . . 1
- 1.2. スピン流 . . . . . 2
- 1.3. スピンホール効果. . . . . 3
  - 1.3.1 スピンホール効果とホール効果. . . . . 3
  - 1.3.2 スピン軌道相互作用 . . . . . 4
  - 1.3.3 内因性スピンホール効果 . . . . . 5
  - 1.3.4 外因性スピンホール効果 . . . . . 8
  - 1.3.5 スピンホール角 . . . . . 10
  - 1.3.6 CuBi 合金における外因性スピンホール効果. . . . . 10
- 1.4. 研究目的 . . . . . 13

## 第2章 基礎理論

- 2.1. スピン依存伝導 . . . . . 14
  - 2.1.1 2電流モデル . . . . . 14
  - 2.1.2 スピン偏極電流 . . . . . 14
  - 2.1.3 スピン拡散現象 . . . . . 15
  - 2.1.4 スピン蓄積 . . . . . 16
  - 2.1.5 スピン抵抗とスピン吸収 . . . . . 17
- 2.2. 非局所スピン流注入 . . . . . 17
  - 2.2.1 純スピン流の生成 . . . . . 17
  - 2.2.2 スピン蓄積の検出 . . . . . 18
  - 2.2.3 スピン蓄積信号の算出 . . . . . 20
  - 2.2.4 純スピン流の吸収 . . . . . 21
- 2.3. スピンホール効果 . . . . . 22
  - 2.3.1 ホールクロスを用いたスピンホール効果の電氣的検出 . . . . . 23
  - 2.3.2 スピン吸収法を用いたスピンホール効果の電氣的検出 . . . . . 25
- 2.4. 三次元スピン拡散モデル. . . . . 27

## 第3章 実験方法

- 3.1. 試料作製 . . . . . 29
  - 3.1.1 リフトオフ法 . . . . . 29

3.1.2	感光	31
3.1.3	成膜	32
3.1.4	試料形状	33
3.2.	測定方法	34
3.2.1	冷却装置および磁場印加装置	34
3.2.2	測定回路	35
<b>第4章 CuBi 合金によるスピントール効果の膜厚依存性と三次元解析</b>		
4.1.	研究目的	36
4.2.	実験結果	36
4.3.1	非局所スピントール測定	36
4.3.2	逆スピントール効果	38
4.3.3	スピントール角	40
4.3.4	一次元スピントール拡散モデルと三次元スピントール拡散モデル	41
4.3.	小括	42
<b>第5章 6p 不純物を添加した Cu 合金における外因性スピントール効果の観測</b>		
5.1.	研究目的	43
5.2.	実験結果	43
5.2.1	非局所スピントール測定	43
5.2.2	逆スピントール効果	45
5.2.3	スピントール抵抗率とスピントール角	45
5.2.4	CuPb 合金における経時変化	47
5.2.5	スピントール角の 6p 電子数依存性	48
5.3	小括	50
<b>第6章 総括</b>		
		51
<b>参考引用文献</b>		
		53
<b>謝辞</b>		
		56

# 第1章

## 序論

### 1.1. 研究背景

#### 1.1.1. スピントロニクス

電子には電荷とスピンの2つの自由度が存在する。電荷は、主に半導体中で制御され、これらを利用した半導体工学は、現代社会を支える科学技術の中核を成している。一方でスピンは磁石発源の起源であり、この磁氣的性質は磁気工学の分野で永久磁石やハードディスクなど多岐に応用されている。これら2つの自由度は旧来のエレクトロニクスでは個別に利用され、それぞれ別の分野として、近年まで発展を続けてきた。これは旧来のエレクトロニクスでは、対象となるスケールが電子の平均自由行程よりも圧倒的に長かったために、電子が伝導する間にスピンの緩和が起きてしまい、マクロスコピックな伝導現象において、スピンの上向き( $\uparrow$ )及び下向き( $\downarrow$ )の2準位を区別し制御することができなかつたためである。しかし、近年における薄膜作成技術の発展に伴い、系のスケールが電子の平均自由行程よりも小さな、いわゆるメゾスコピックな系に制御できるようになると、伝導中のスピンは保存され、電子伝導現象にスピンの寄与が観測されるようになる。特に1988年にFertらのグループが金属人工格子において、磁気抵抗比が50%以上にもなる巨大磁気抵抗効果(GMR)を発見したことは、スピンの依存した電子伝導現象を注目する大きな要因となった[1]。これは積層周期が電子の平均自由行程よりも十分に短いため、界面での電子散乱がスピンの依存し、電気抵抗がスピン状態によって変化する現象である。この発見は、産業的にはハードディスクの大容量化に拍車をかけ、磁気ランダムアクセスメモリ(MRAM)などの革新的なデバイスの登場にも繋がった[2]。一方で学術的には電子の電荷自由度とスピン自由度の両方を利用し、新しいエレクトロニクスの創世を目指す“スピントロニクス”という分野を開拓し、様々な物理現象を発見する原動力となった。

スピントロニクス素子の制御方法には、従来の磁場や電流を用いたものだけに限らず、最近では熱や光などを用いたものなど多岐に渡っている。また、ターゲットとなる物質も強磁性金属、非磁性金属、半導体、酸化物、有機物、超伝導体など多種多様である[3]。このようにスピントロニクスは幅広い広がりを見せてながら現在、精力的に研究がなされている。

## 1.2. スピン流

スピントロニクスの研究では電子の電荷とスピンの両方の自由度を用いるため、電子の流れにおいても電荷の流れとスピンの流れを考慮したいいくつかの種類が存在する。そこで、ここでは代表的な3種類の固体中の電子の流れを紹介する。

図 1.1(a)にあるように、非磁性体中では↑スピン電子と↓スピン電子の状態数が等しいため、全体としてスピンの流れは打ち消しあい、電荷の流れだけが得られる。一方、強磁性体中では↑スピン電子と↓スピン電子の状態密度が異なるため、電荷の流れとスピンの流れ両方が得られる(図 1.1(b))。このような電流をスピン偏極電流と呼ぶ。最後に↑スピン電子と↓スピン電子の状態数が等しく、さらに互いに逆向きに↑スピン電子と↓スピン電子が流れる場合、電荷の流れは打ち消しあい、スピンの流れだけが得られる(図 1.1(c))。このようなスピンのみの流れを純スピン流と呼ぶ。こうしたスピン偏極電流や純スピン流といったスピンの流れをもつ電子の流れを総称してスピン流と呼ぶ。スピン流はスピントロニクスの分野で極めて重要な物理量であり、スピンを用いた電気信号処理の実現に向け重要な役割を担っている。特に純スピン流は時間反転対称性を有することから、電荷の流れを伴わないため、熱損失のない低電力デバイスへの開発が期待されている。

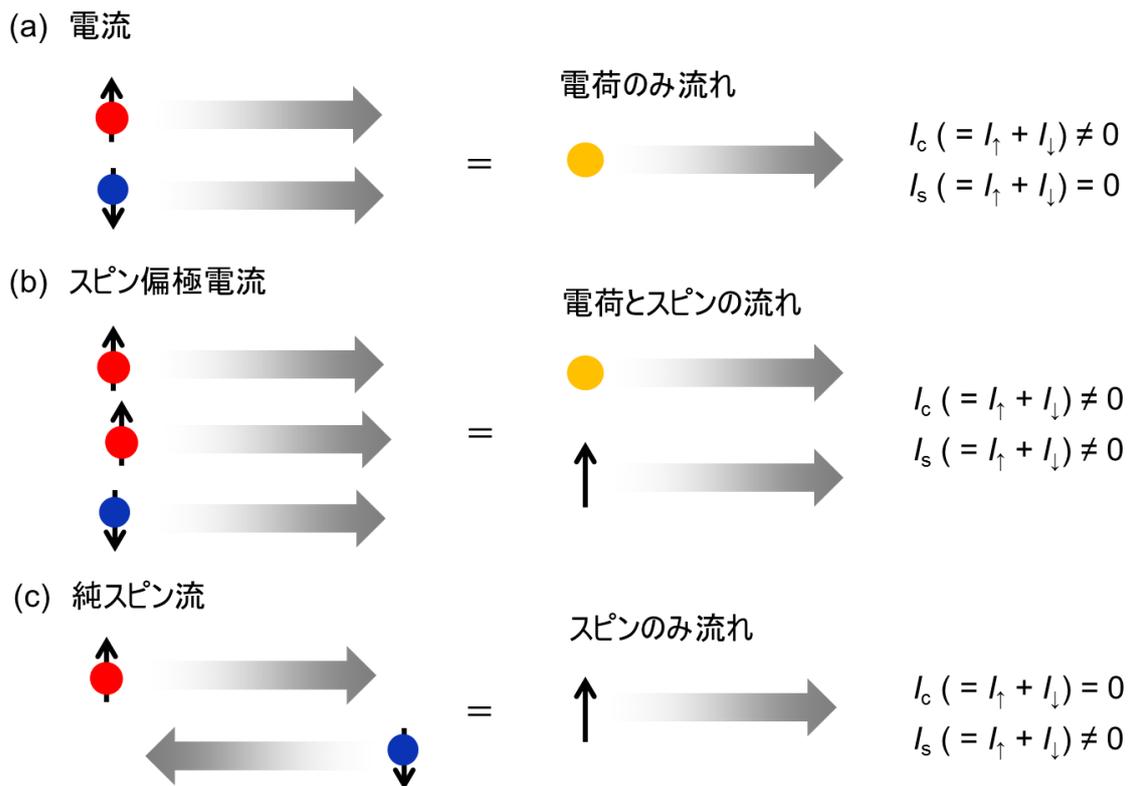


図 1.1 2 電流モデルにおける(a)電流、(b)スピン偏極電流、(c)純スピン流。

## 1.3. スピンホール効果

### 1.3.1 スピンホール効果とホール効果

純スピン流を生成する手法はいくつか知られており、代表的なものに非局所スピン流注入[4][5]やスピンポンピング[6]、スピンホール効果[7][8]などが挙げられる。特にスピンホール効果は強磁性体や外部磁場を用いずに純スピン流を生成できる特徴をもつため、研究が盛んに行われている。ここでは通常のホール効果と対比させて、このスピンホール効果について紹介する。通常のホール効果の場合、図 1.2(a)のように  $y$  軸方向に流れる電荷は  $z$  方向にかけられた外部磁場のローレンツ力によって  $x$  軸方向に力を受ける。その結果、試料の  $x$  軸方向の側面には電荷が蓄積し、ホール電圧が生じる。一方、スピンホール効果の場合は外部磁場を必要とせず、電流とスピンの向きに依存した現象である。図 1.2(b)のように、 $y$  軸方向に流れる電荷が  $\uparrow$  スピンと  $\downarrow$  スピンに応じて、 $x$  軸方向に非対称に散乱される。このとき、 $\uparrow$  スピンと  $\downarrow$  スピンは互いに反平行に散乱されるので、 $x$  軸方向に純スピン流が生成される。このとき、電荷の流れ  $I_c$  とスピンの向き  $s$ 、および純スピン流  $I_s$  には

$$I_s \propto I_c \times s \quad (1.1)$$

の関係が成り立つ。

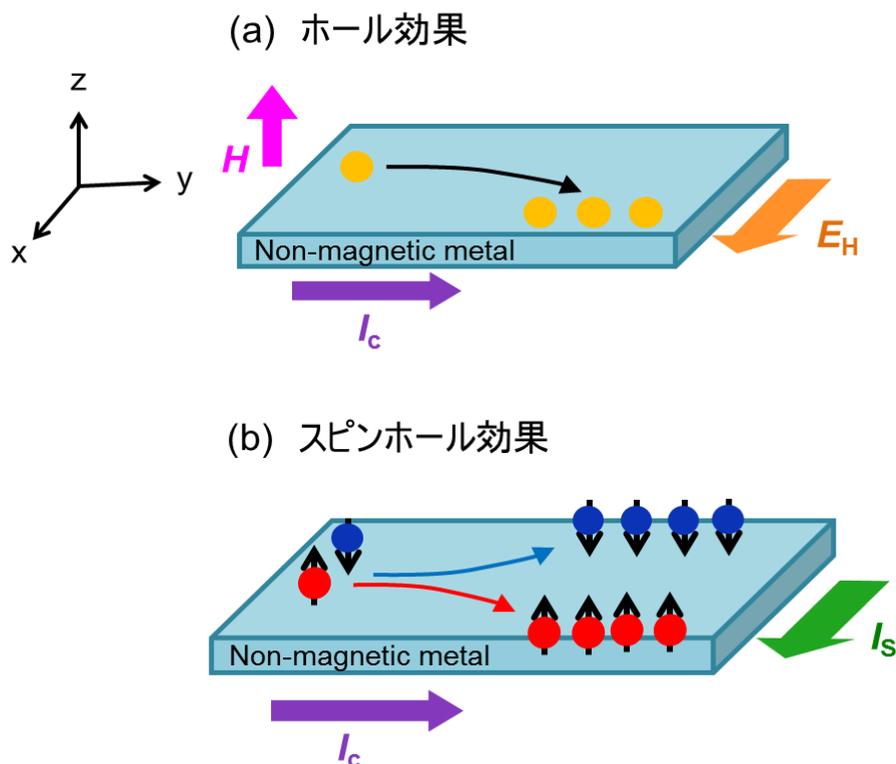


図 1.2 (a)ホール効果、(b)スピンホール効果。

スピンホール効果は、スピン軌道相互作用によって誘起され、その発現機構は内因性スピンホール効果と外因性スピンホール効果の2種類に大別される。内因性スピンホール効果は物質のバンド構造に起因する。一方、外因性スピンホール効果は不純物散乱に起因し、母物質と不純物の組み合わせや、不純物濃度を変更することでスピンホール効果の大きさを制御できることが知られている。

### 1.3.2 スピン軌道相互作用

スピンホール効果はスピン軌道相互作用によって誘起される現象である。スピン軌道相互作用は相対論的効果であり、運動している電子の立場から電場を観測すると磁場のように見え、それが電子スピンと相互作用することで生じる。ここで原子におけるスピン軌道相互作用を古典的に考える[9][10]。電荷  $Ze$  を持つ原子核の回りを電子が位置  $r$  のところで速度  $v$  で回転運動しているとすると、ここで、電子から見た座標系では電子の回りを原子核が  $-r$  の位置のところで速度  $-v$  で回転運動しているように見える(図 1.3)。このとき、電子のまわりには  $(-v) Ze$  の電流が存在することになる。この環状電流が電子の位置に作り出す磁場  $\mathbf{B}$  は、ビオ・サバールの法則より

$$\mathbf{B} = \frac{\mu_0 Ze(\mathbf{r} \times \mathbf{v})}{4\pi r^3} = \frac{\mu_0 Ze}{4\pi m r^3} \hbar \mathbf{l} \quad (1.2)$$

となる。ここで  $\mu_0$  は透磁率、 $\hbar \mathbf{l} = m(\mathbf{r} \times \mathbf{v})$  は角運動量である。一方、電子スピン  $\mathbf{s}$  は磁気モーメント  $\boldsymbol{\mu}_s = -2\mu_B \mathbf{s}$  を持つので(ボア磁子を  $\mu_B$ 、g 因子を 2 とした)、磁場中のエネルギーは

$$H_{so} = -\frac{1}{2} \boldsymbol{\mu}_s \cdot \mathbf{B} = \frac{\mu_0 Ze\hbar}{4\pi m^2} \frac{1}{2r^3} (\hbar \mathbf{l} \cdot \mathbf{s}) \quad (1.4)$$

となる。1/2がつく理由は電子を中心に原子核を見る場合、回転座標系における相対論的補正から、トーマス因子1/2 がつくからである。(1.4)式から、スピン軌道相互作用は重い元素ほど顕著に現れることがわかる。また、より一般的な表式として電場  $\mathbf{E} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze\mathbf{r}}{r^2}$  と角運動量  $\mathbf{l} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$  を用いて、

$$H_{so} = \frac{-e\hbar}{2m^2c^2} \mathbf{s} \cdot (\mathbf{p} \times \mathbf{E}) = \frac{\hbar}{4m^2c^2} \boldsymbol{\sigma} \cdot (\mathbf{p} \times \nabla V) \quad (1.5)$$

と書き換えることができる。ここで  $c = 1/\sqrt{\epsilon_0\mu_0}$  は光の速度、 $\boldsymbol{\sigma}$  はパウリ行列、 $V$  はポテンシャルである。

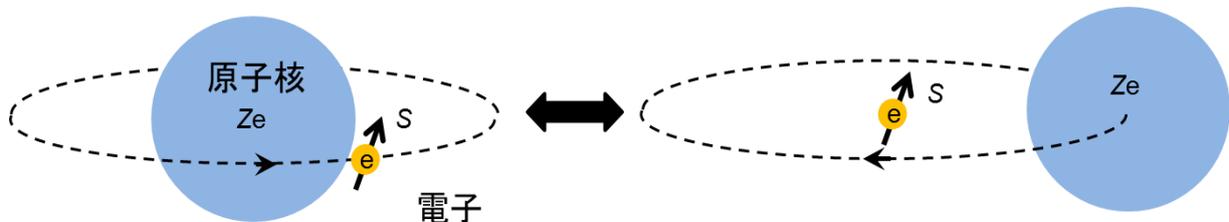


図 1.3 原子核の回りを運動する電子。電子から見ると原子核が電子の回りを運動しているように見える。

### 1.3.3 内因性スピンホール効果

内因性スピンホール効果を発現する系として、現在までに半導体と遷移金属の2つが知られている。以下ではそれぞれの発現機構について紹介する。

#### 半導体における内因性スピンホール効果

半導体におけるスピンホール効果は理論的にはラシュバ型のスピン軌道相互作用に起因したスピンホール効果[11]と、ラッティンジャー模型[12][13]で記述できるスピンホール効果の2つがある。

まずラシュバ型のスピン軌道相互作用に起因したスピンホール効果について説明する。ラシュバ型のハミルトニアンは

$$H = \frac{p^2}{2m} - \frac{\lambda}{\hbar} \boldsymbol{\sigma} \cdot (\mathbf{z} \times \mathbf{p}) \quad (1.6)$$

と記述される。ここで $\mathbf{p}$ は運動量、 $\boldsymbol{\sigma}$ はパウリ行列、 $\lambda$ はラシュバパラメータで実際の系ではゲート電圧によって制御することができる。ヘテロ構造2次元電子系では $xy$ 面内に電子が束縛され、その束縛ポテンシャルによって $z$ 方向の空間対称性の破れがあるために、式(1.6)第2項のスピン軌道相互作用の項が現れる。この項によってスピンホール効果が発現する。図1.4はInGaAs/GaAs 2次元ヘテロ接合における内因性スピンホール効果である[11]。ラシュバ型のスピン軌道相互作用によって、スピンの依存したバンド分裂を引き起こす。このとき、運動量とスピンの関係はスピン軌道相互作用によって直交関係にある(緑は運動量、赤はスピンの向きを表す)。この系に電場を印加すると、電子のドリフト運動によって運動量に変化し電子スピンのトルクを与え、歳差運動を誘起させる。このとき、 $p_y > 0$ では $+z$ 方向に、 $p_y < 0$ では $-z$ 方向に、電子スピンの傾くので外部電場と直交方向に純スピン流が誘起される。

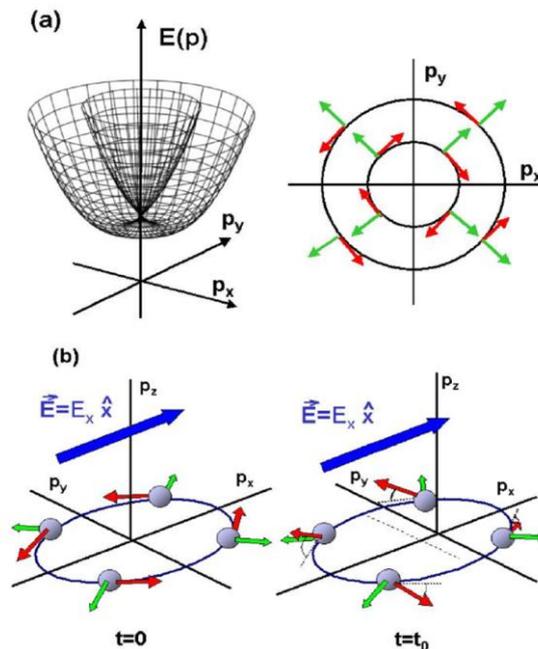


図 1.4 InGaAs/GaAs 2次元ヘテロ構造内での(a)伝導バンドの模式図と、(b)電子の運動[11]。

次にラッティンジャー模型で記述されるスピンホール効果について説明する。ラッティンジャー模型のハミルトニアンは

$$H = \frac{\hbar^2}{2m} \left[ \left( \gamma_1 + \frac{5}{2} \gamma_2 \right) k^2 - 2\gamma_2 (\mathbf{k} \cdot \mathbf{S})^2 \right] \quad (1.7)$$

で表される[13]。ここで、 $\mathbf{S}$  はスピン 3/2 の演算子であり、 $\gamma_1, \gamma_2$  は物質によって決まるパラメータである。これは3次元バルク半導体の価電子バンドに着目した模型であり、原子起源のスピン軌道相互作用によって分裂した4つのバンド(全角運動量が  $j_z = \pm 3/2$  の重い正孔バンドと、 $j_z = \pm 1/2$  の軽い正孔バンド)を記述する。これらのバンドに正孔をドーピングして p 型にすることでスピンホール効果が発現する。一方、電子をドーピングした n 型の場合、伝導バンドはスピンに関して縮退しており、スピン軌道相互作用がゼロなのでスピンホール効果は発現しない。

GaAs のバンド構造を図示すると、図 1.5(a) のようになっており、重い正孔と軽い正孔に対応した4つのバンドに分裂していることが分かる[13]。この系に Al を添加して p 型にし、発現した内因性スピンホール効果を観測した例が図 1.5(b) である。この実験では、発光ダイオードを用いて内因性スピンホール効果を観測している。p 型半導体の部分に x 方向へ電場をかけ、y 方向に出てくるスピン偏極した正孔と n 型半導体から出てくる電子を再結合させる。このとき、結合によって放射される光の円偏光度を測定する。印加電流を逆にすると円偏光度も逆になり、また LED1 と LED2 では円偏光度が逆であることも分かる。

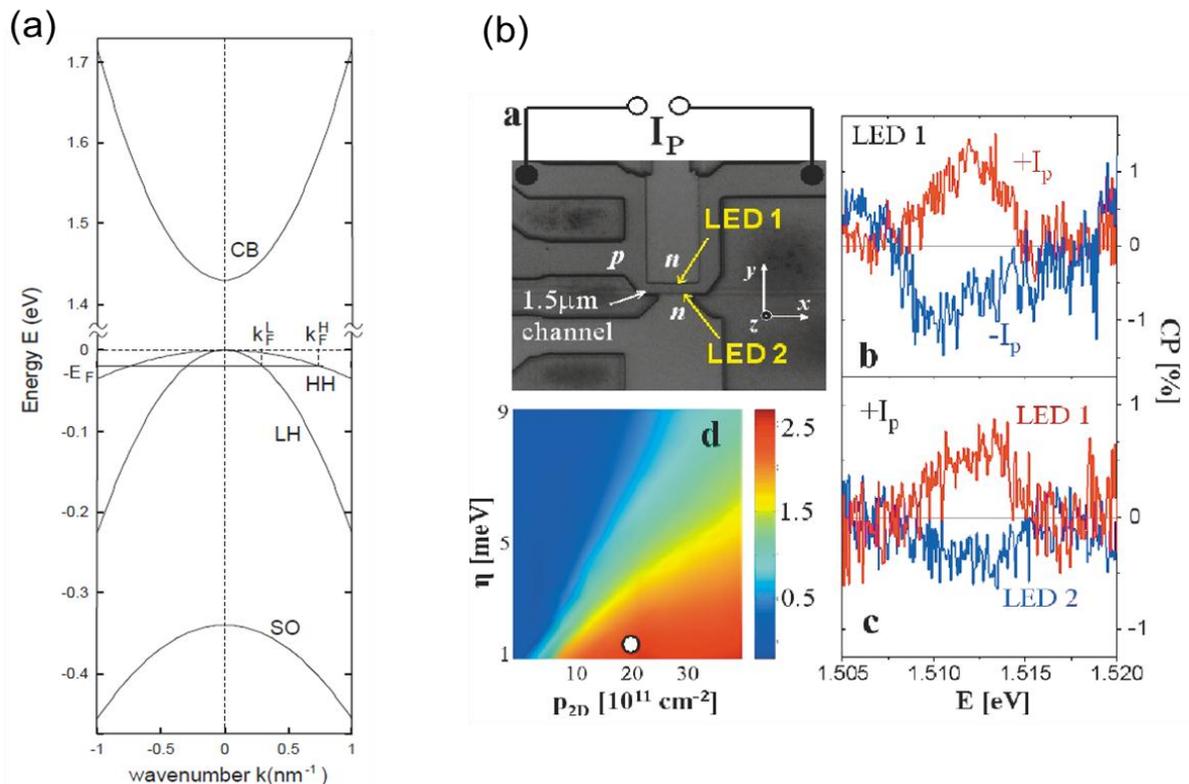


図 1.5 (a)GaAs 3次元結晶のバンド構造の模式図。(b)LED 構造を用いたスピンホール効果の測定[13]。

## 遷移金属における内因性スピンホール効果

続いて、 $d$  電子系遷移金属における内因性スピンホール効果について紹介する。この系では、 $d$  電子が持つ軌道自由度に起因した「軌道 Aharonov-Bohm(AB)効果」によって有効磁場が発生し、内因性スピンホール効果が発現するとされている[14]。例えば、図 1.6(a)に示すような  $d$  軌道における  $t_{2g}$  バンドにおいて、スピンの単位セルの半分の面積を囲む経路を運動する場合を考える[15]。簡単のため、 $xy$  軌道は無視し、サイトあたりの電子数を1以下とする。電子の軌道波動関数はスピン軌道相互作用により縮退が解けて  $d$  軌道の分裂が起こるため、以下の形に記述される。

$$|l_z = \pm 1\rangle = |xz\rangle \pm i|yz\rangle \quad (1.8)$$

ここで、アップスピンの軌道状態が  $l_z = -1$ 、ダウンスピンの軌道状態が  $l_z = +1$  に対応する。このとき、経路を1周すると電子は軌道の位相差に由来するベリー位相因子  $\pm i$  を獲得する。これは  $xz$  軌道と  $yz$  軌道の位相差  $\pi$  が電子のベリー位相となることを意味している。このベリー位相は、経路中を貫く仮想磁場  $\Phi$  による AB 効果に起因した位相差と類似しており、軌道 AB 効果と呼ばれている。この効果によって、電子は有効磁場を感じて外部電場と垂直方向にドリフト運動する。このとき、アップスピンとダウンスピンの間において、AB 位相因子の符号が異なるために、電場を垂直方向に純スピン流が誘起される。これが遷移金属における内因性スピンホール効果である。

$d$  電子系遷移金属における内因性スピンホール効果は Pt での報告例があり、スピンホール伝導率が  $n$  型半導体の  $10^4$  倍になることが明らかにされた[16]。このような理由から遷移金属におけるスピンホール効果の研究が盛んになり、理論・実験共に多くの報告がなされている[16]-[20]。4d、5d 遷移金属におけるスピンホール伝導率の理論結果を図 1.6(b)に示す[21]。この理論によると4d、5d遷移金属におけるスピンホール効果は大きさ・符号共に、 $d$  電子の数に依存することが予想されている。これらは実際に、非局所スピバルブ測定を用いた電気的測定で確認されている[22]。

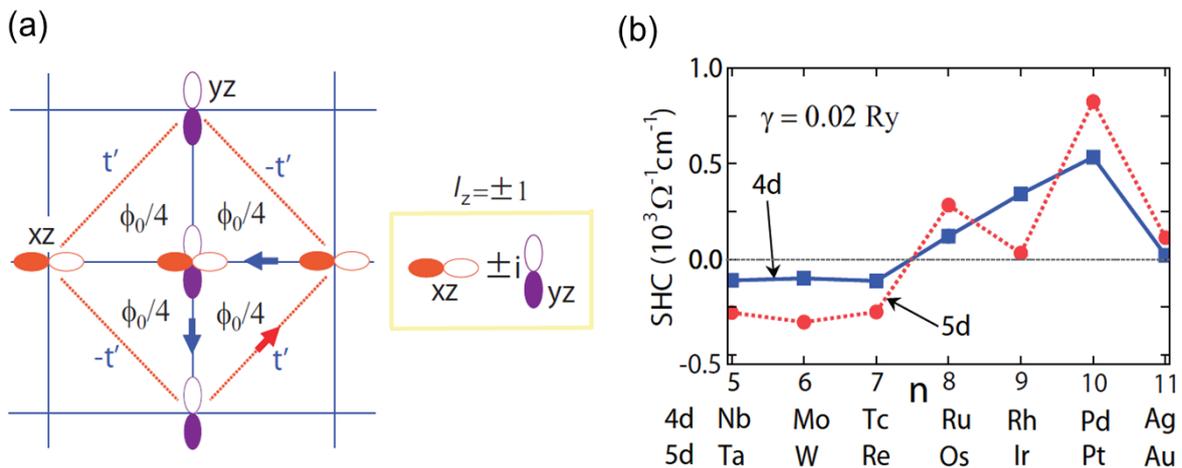


図 1.6 (a)ダウンスピンを持つ電子に対する、 $t_{2g}$ 軌道由来の有効磁場[15]。スピン軌道相互作用によって電子が  $xz$  軌道から  $yz$  軌道へと遷移するとき、位相因子  $i$  を獲得する。(b)4d、5d 遷移金属のスピンホール伝導率の理論結果[21]。

### 1.3.4 外因性スピホール効果

外因性スピホール効果は不純物ポテンシャルのスピ軌道相互作用によって、↑スピンと↓スピが互いに非対称に散乱されることで生じる[7]。この散乱機構はスキュー散乱[7][23]とサイドジャンプ散乱[24]の2種類が存在する(図 1.7)。以下ではそれぞれの散乱機構について紹介する。

スキュー散乱の場合には、不純物ポテンシャルにおいて↑スピンと↓スピの散乱確率が異なるためにスピに依存した偏りが生じ、純スピ流が誘起される。このとき、散乱の前後で電子の波動関数の波数が異なるので、スキュー散乱は非弾性散乱である。一方、サイドジャンプ散乱の場合には不純物ポテンシャルにおいて↑スピンと↓スピは異常速度を感じて非対称な散乱を起こす。このとき、散乱の前後で電子の波動関数の波数は不変であるため、サイドジャンプ散乱は弾性散乱である。この2つの散乱機構は通常共存すると考えられているが、スピホール抵抗率と不純物抵抗率の関係から、どちらが支配的な散乱機構か調べることができる。スピホール抵抗率 $\rho_{\text{SHE}}^{\text{SS}}$  と不純物抵抗率 $\rho_{\text{imp}}$  にはそれぞれの散乱機構でスキュー散乱には

$$\rho_{\text{SHE}}^{\text{SS}} \propto \rho_{\text{imp}} \quad (1.9)$$

サイドジャンプ散乱には

$$\rho_{\text{SHE}}^{\text{SJ}} \propto \rho_{\text{imp}} \cdot \rho \quad (1.10)$$

という関係がある。一般的に不純物濃度が低く、伝導電子の数が多い金属の系ではスキュー散乱が支配的であり、不純物濃度が高い金属の系やキャリアの少ない半導体などではサイドジャンプが支配的になる傾向がある。

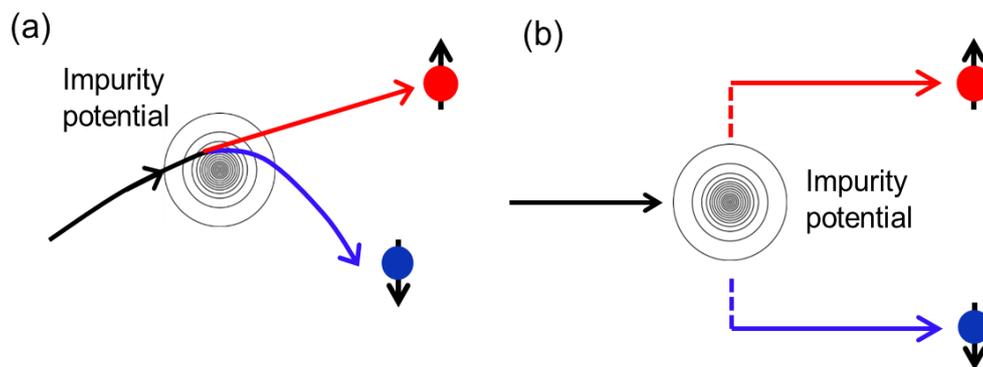


図 1.7 (a)スキュー散乱 (b)サイドジャンプ散乱

外因性スピホール効果はCu合金系の報告例があり、古くは1981年のFertらによる異常ホール効果に関する理論と実験にまでさかのぼる[25]。この理論によると、非磁性体であるCuに遷移金属を添加することで大きなスピホール効果が誘起されるとしている。実際にFertらは磁性合金であるCuMn(スピ偏極した電流を生成するためにMnがごく微量添加された系)に遷移金属を添加することで、CuMn単体よりも大きな異常ホール効果を観測することに成功している(図 1.8)。このことから、スピホール効果は、強磁性体による異常ホール効果と同様の発現機構を持つので、Cu合金においても大きなスピホール効果が発現することが予想されている。この予想はCuIr合金における外因性スピホール効果の観測で実際

に確認されており[26]、この実験では外因性スピンホール効果の発現機構に関する考察も同時に行っている(図 1.9)。スピンホール抵抗率 $\rho_{\text{SHE}}$ と不純物抵抗率 $\rho_{\text{imp}}$ が比例関係にあることから、CuIr 合金における外因性スピンホール効果はスキュー散乱が支配的であることが分かる。

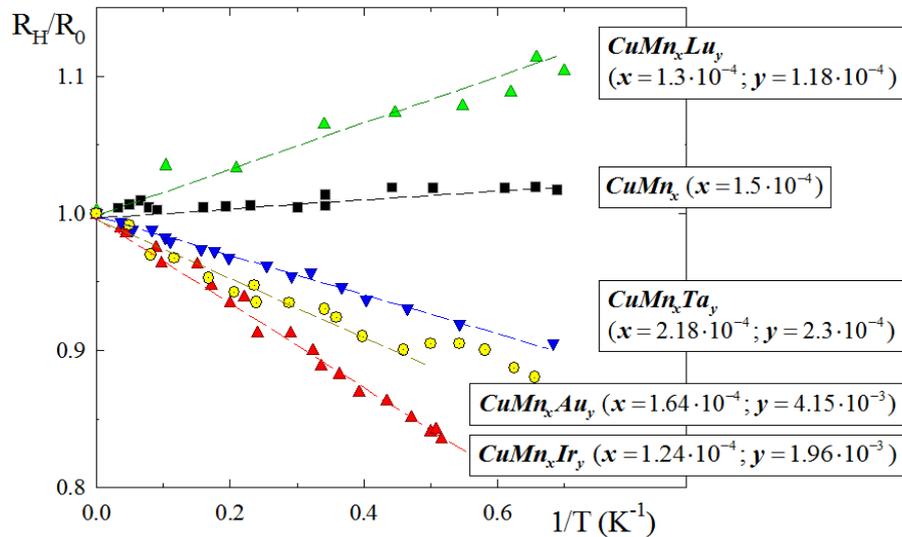


図 1.8 磁性合金 CuMn に遷移金属を添加した系における異常ホール効果[25]。遷移金属を添加することで異常ホール効果が大きくなっていることが分かる。

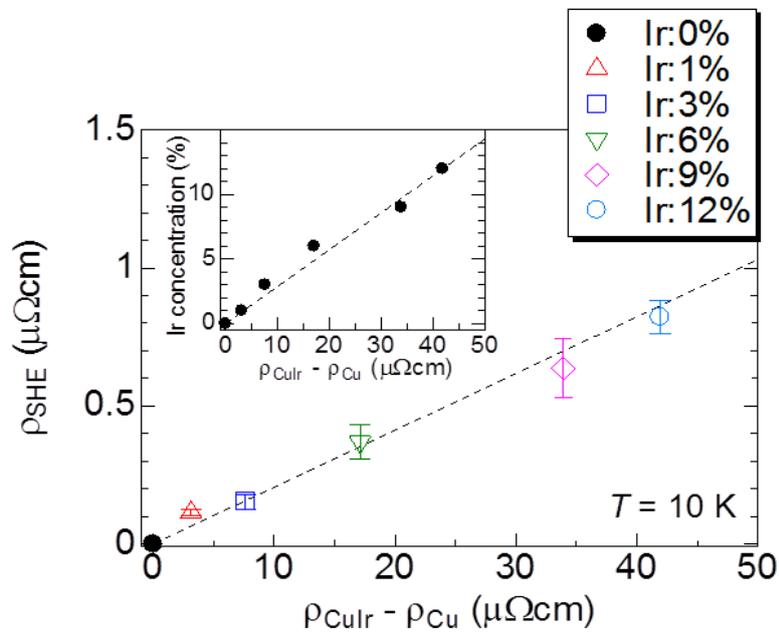


図 1.9 CuIr 合金におけるスピンホール抵抗率と不純物抵抗率の関係[26]。

### 1.3.5 スピンホール角

スピンホール効果による純スピンの生成効率を表す指標として、スピンホール角

$$\alpha_{\text{SHE}} \equiv \frac{\sigma_{\text{SHE}}}{\sigma} = \frac{\rho \cdot \rho_{\text{SHE}}}{\rho^2 + \rho_{\text{SHE}}^2} \approx \frac{\rho_{\text{SHE}}}{\rho} \quad (1.11)$$

が定義されている。スピンホール角はスピンホール効果を定量的に評価する指標に用いられており、様々な系で報告がされている。最近では、Seki らによる Au の  $\alpha_{\text{SHE}} \approx 11\%$  [27] や、Liu らによる Ta の  $\alpha_{\text{SHE}} \approx -15\%$  [28] など非常に大きな値を示している。しかし、これらの結果は理論や他のグループの実験結果と異なっており、この大きなスピンホール角について議論が活発に行われている。現在、この大きなスピンホール角について考えられる可能性として外因性機構による寄与がある。そのため、外因性スピンホール効果についての研究が注目されている。

また、外因性機構の場合には散乱機構の違いによってスピンホール角の温度依存性に変化が見られる。スキュー散乱が支配的に働いている場合にはスピンホール角は温度に依存しないが、サイドジャンプ散乱が支配的に働いている場合にはスピンホール角は温度に依存することが知られている。

### 1.3.6 CuBi 合金におけるスピンホール効果

外因性スピンホール効果は、貴金属にある特定の不純物を添加することで高効率な純スピン流生成が可能であると予測されている。図 1.9 は Cu、Ag および Au 合金系における外因性スピンホール効果によるスピンホール角の第一原理計算である[29][30]。これによると、非磁性体である Cu に対して、スピン軌道相互作用の強い Bi を添加した場合には、純スピンの生成効率を飛躍的に上昇させることが予想されている。この予想は CuBi 合金における外因性スピンホール効果の観測で実験的に確認されている[31]。図 1.10 はこの実験に用いた試料である。このような面内スピンバルブ構造とスピン吸収法を利用することで CuBi 合金のスピンホール角を調べることができる(詳細は第 2 章で述べる)。図 1.11 は  $T = 10\text{ K}$  における CuBi 合金の逆スピンホール効果である。スピンホール効果を示さなかった Cu 単体に、わずか 0.5% の Bi を添加したことによって非常に大きな外因性スピンホール効果が発現している。この大きさはスピンホール効果を示す Pt や CuIr と比較して約 5 倍近く大きい。また、図 1.12 はスピンホール抵抗率の不純物抵抗率依存性を示している。スピンホール抵抗率を見積もるために用いた解析には Takahashi-Maekawa による一次元スピン拡散モデル[32]と Valet-Fert 理論に基づいた三次元スピン拡散モデル[33]を利用している。図 1.12 を見ると、Bi 濃度が 0.5% 以下の場合にはスピンホール抵抗率が線形的に変化しているが、Bi 濃度を増やしていくとスピンホール抵抗率は 0.5% を境に一定、又はやや減少していくような振る舞いが見られている。これは Bi の固溶状態を考えることによって説明することができ、図 1.13 は Bi 濃度が 0.5%、1% の場合の走査透過電子顕微鏡及びエネルギー分散型 X 線分光(STEM-EDX)の結果を表している。0.5% においては Bi が Cu 中に均一に固溶しているのに対し、1% では基盤界面に析出したような分布をしている。これにより、Bi の Cu に対する固溶限界は 0.5% 程度であることが考えられる。したがって、これらを考慮し Bi が均等に固溶している 0.5% 以下のスピンホール角を見積もると、三次元スピン拡散モデ

ルのスピホール角は $\alpha_{\text{SHE}} = -24 \pm 9\%$ と非常に大きな値を示している。また、スピホール抵抗率と純物抵抗率が比例関係にあることから、CuBiにおける外因性スピホール効果はスキュー散乱が支配的であることが分かる。

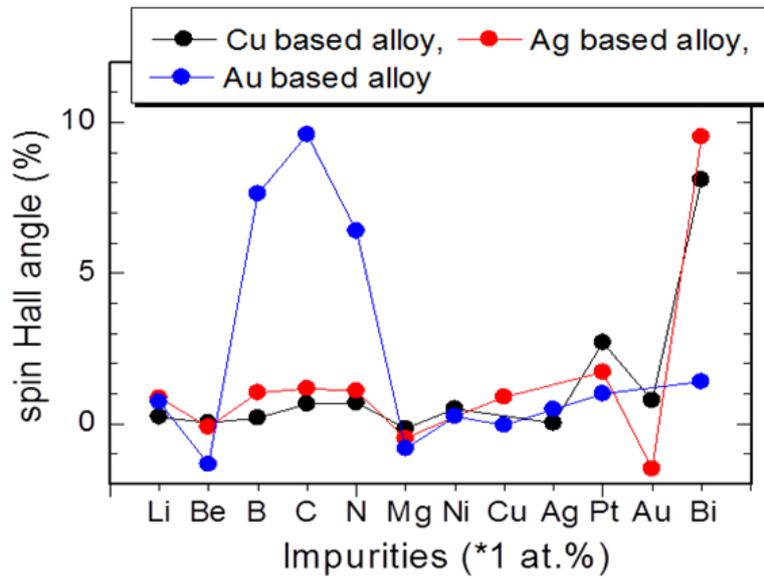


図 1.9 Cu、Ag および Au 合金系におけるスピホール角の第一原理計算[29][30]。スキュー散乱によって外因性スピホール効果が発現していると仮定している。

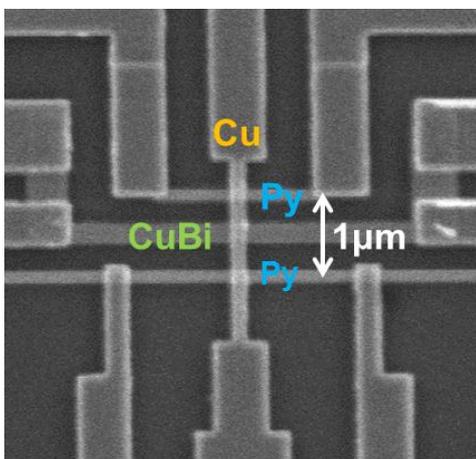


図 1.10 面内スピバルブ構造のSEM像。CuBi 細線が2本の強磁性体間に挿入されている。

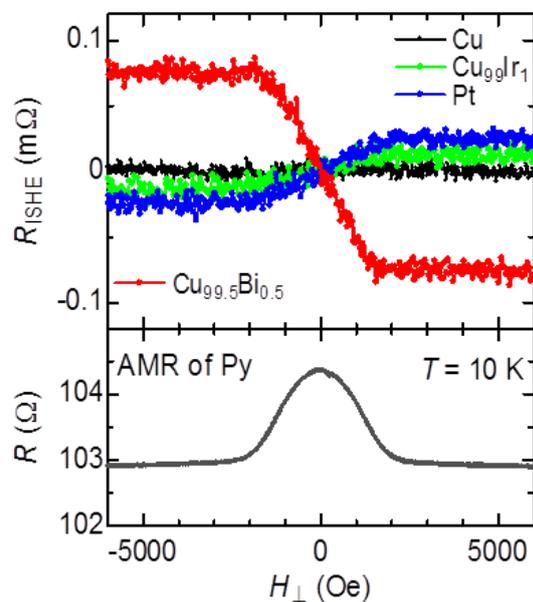


図 1.11  $T = 10\text{ K}$ における逆スピホール効果、及びPy 細線における異方性磁気抵抗効果 (AMR)。

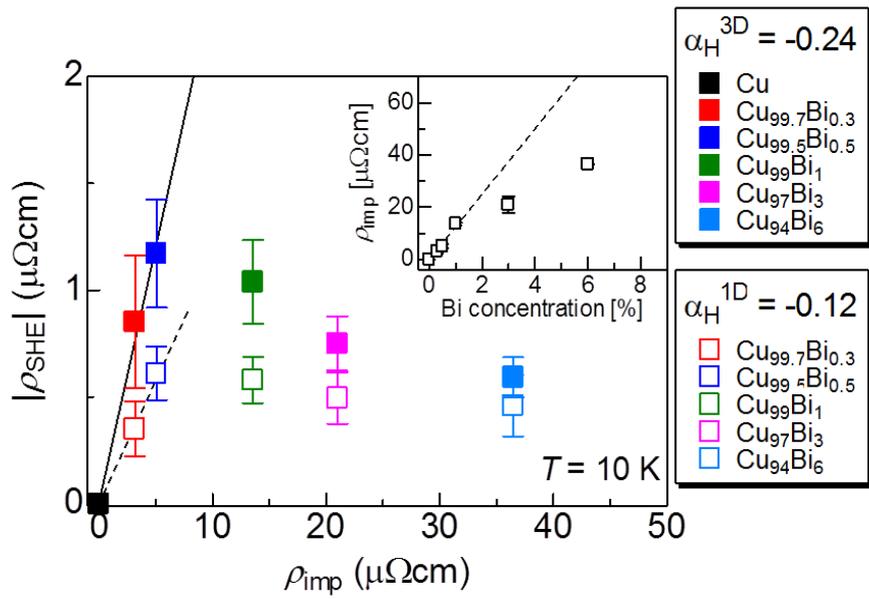


図 1.12 スピンホール抵抗率の不純物抵抗率依存性。挿入図は CuBi 合金における不純物抵抗率の Bi 濃度依存性。

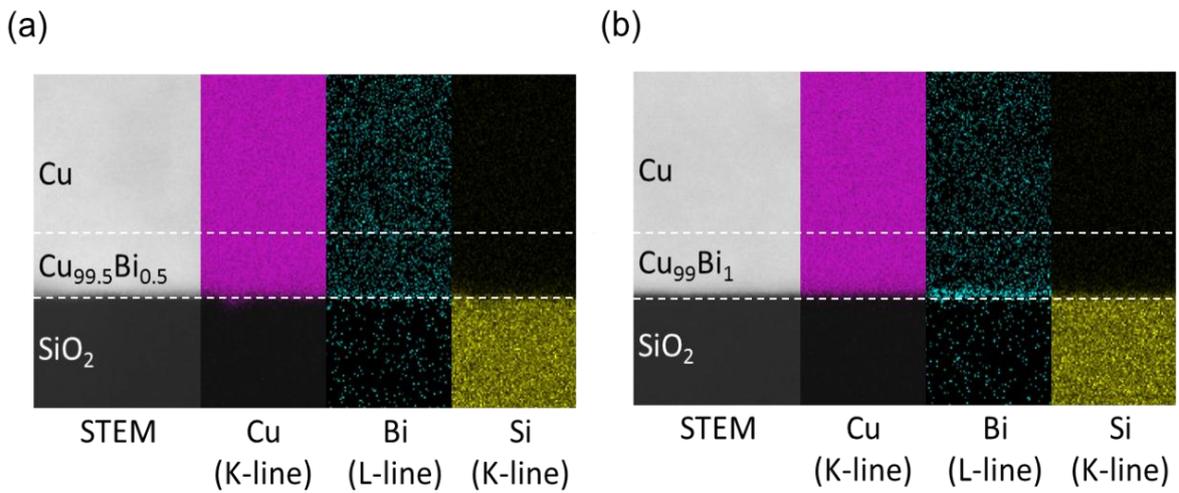


図 1.12 試料の Cu/CuBi 積層部分における STEM-EDX 分析の結果。それぞれ、(a)CuBi(Bi : 0.5 at.%)、(b)CuBi(Bi : 1 at.%)の場合の結果であり、左から STEM 像、Cu 元素マップ、Bi 元素マップ、Si 元素マップを表している。Cu<sub>99</sub>Bi<sub>1</sub> のみに Bi の偏析が Si 基板との境界付近に現れている。

## 1.4. 研究目的

本研究では、高効率な純スピン流の生成、及び検出物質として注目を集めている CuBi 合金を研究対象としている。CuBi 合金で生成される純スピン流はスピン流注入磁化反転[34][35]を行える十分な大きさであり、磁化反転素子の応用が期待されている。また、スピンゼーベック効果(温度勾配によってスピン流が流れる現象)[36]などの純スピン流の検出手法としての利用が期待される。このことから、CuBi 合金について詳細に調べることはスピントロニクス分野において非常に有意義だと考える。したがって、本研究では以下の2つを研究目的とした。

(i) CuBi 合金におけるスピンホール効果の膜厚依存性と三次元解析

CuBi 合金のスピンホール角とスピン拡散長を定量的に評価するため、CuBi 合金におけるスピンホール効果の膜厚依存性について調べた。さらにその結果を Takahashi-Maekawa による一次元スピン拡散モデルと Valet-Fert 理論に基づく三次元スピン拡散モデルを用いて解析を行い、スピンホール角とスピン拡散長を定量的に評価したので、その詳細について報告する。

(ii) 6p 不純物を添加した Cu 合金における外因性スピンホール効果の観測

スピン軌道相互作用は原子番号  $Z$  だけではなく、電子の量子数(主量子数  $n$  や軌道角運動量  $l$ ) に依存することが知られている[37]。したがって、Bi と同じ量子数である不純物について系統的に調べることは CuBi 合金におけるスピンホール効果の起源だけではなく、外因性スピンホール効果の大きさや符号の電子数依存性について良い知見を与える。6p 不純物について実験が可能な系は CuPb 合金と CuBi 合金の2種類しかないので、本研究では非磁性体である Cu に Bi の隣接元素である Pb を不純物として添加した合金を用いて外因性スピンホール効果を測定した。さらに、CuPb 合金と CuBi 合金の外因性スピンホール効果について定性的に評価したので、その詳細について報告する。

## 第2章

# 基本理論

本章では、まず初めにスピン依存伝導の基本的な現象について記述する。その後、本研究で用いた面内スピバルブ構造における非局所スピン流注入とスピンホール効果について定式化、そこから帰結される性質について詳述する。

### 2.1. スピン依存伝導

#### 2.1.1. 2電流モデル

強磁性体中の電気伝導を取り扱うモデルとして2電流モデルが Mott により提唱されている[38]。これは強磁性体中では、電子の散乱がスピンに依存しているため、電流が電子のスピンに依存した $\uparrow$ スピン電流と $\downarrow$ スピン電流、2つの電流から成るものとして取り扱ったモデルである。本論文では、正電荷の流れに着目し、強磁性体の磁化方向に対して平行なスピン (majority spin)、反平行なスピン (minority spin) の2成分を想定した、2電流モデルに従って議論を行っていく。

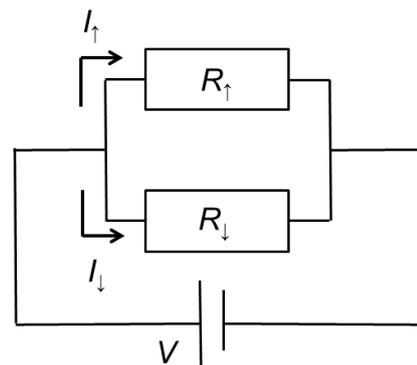


図 2.1 2電流モデル

#### 2.1.2. スピン偏極電流

強磁性体中では majority spin と minority spin でのフェルミ面における状態密度が異なるため、それぞれの電気伝導度  $\sigma_{\uparrow}$  と  $\sigma_{\downarrow}$  には、 $\sigma_{\uparrow} \neq \sigma_{\downarrow}$  の関係が成り立つ。したがって、それぞれの電流密度には差が生じており、スピン偏極した電流が流れる。これをスピン偏極電流と呼ぶ。このスピンの偏りはスピン偏極率  $p$  を用いて、以下のように表される。

$$p \equiv \frac{j_{\uparrow} - j_{\downarrow}}{j_{\uparrow} + j_{\downarrow}} \quad (2.1)$$

ここで、 $j_{\uparrow}$  と  $j_{\downarrow}$  はそれぞれアップスピンの電流密度、ダウンスピンの電流密度を表している。また、電流  $j_c$  とスピン流  $j_s$  はそれぞれ

$$j_c \equiv j_{\uparrow} + j_{\downarrow} \quad (2.2)$$

$$j_s \equiv j_{\uparrow} - j_{\downarrow} \quad (2.3)$$

と定義される。このとき、(2.1)式、(2.2)式及び(2.3)式を用いると

$$j_s \equiv p j_c \quad (2.4)$$

が成り立つ。ここで非磁性体中では一般的に  $p = 0$  であることから、スピン流  $j_s = 0$  を得る。これは 1.2 で述べた非磁性体中での電流を表している。

### 2.1.3. スピン拡散現象

スピンチャンネル  $\sigma$  ( $\uparrow$  または  $\downarrow$ ) における電流  $j_{\sigma}$  は電場  $E$  によるドリフト電流と、電子密度の平衡状態からの変位  $\delta n_{\sigma}$  による拡散電流によって次のように定義できる。

$$j_{\sigma} = \sigma_{\sigma} E - e D_{\sigma} \nabla \delta n_{\sigma} \quad (2.5)$$

ここで  $\sigma_{\sigma}$ 、 $D_{\sigma}$  はスピンチャンネル  $\sigma$  における電気伝導度と拡散係数である。ここで、Einstein の関係式  $\sigma_{\sigma} = e^2 N_{\sigma} D_{\sigma}$  と  $\delta n_{\sigma} = N_{\sigma} \delta \varepsilon_{\sigma}$  を用いると、

$$\begin{aligned} j_{\sigma} &= -\frac{\sigma_{\sigma}}{e} \left[ e \nabla \phi + \frac{\nabla \delta n_{\sigma}}{N_{\sigma}(\varepsilon_F)} \right] \\ &= -\frac{\sigma_{\sigma}}{e} [e \nabla \phi + \nabla \delta \varepsilon_{\sigma}] \end{aligned} \quad (2.6)$$

を得る。したがって、電気化学ポテンシャル  $\mu_{\sigma} = e \phi + \varepsilon_{\sigma}$  を用いて、

$$j_{\sigma} = -\frac{\sigma_{\sigma}}{e} \nabla \mu_{\sigma} \quad (2.7)$$

と表現できる。この式は、電流  $j_{\sigma}$  は電気化学ポテンシャル  $\mu_{\sigma}$  の勾配によって流れることを表している。

定常状態における電荷とスピンの連続方程式はそれぞれ、

$$\nabla \cdot (j_{\uparrow} + j_{\downarrow}) = 0 \quad (2.8)$$

$$\nabla \cdot (j_{\uparrow} - j_{\downarrow}) = -e \frac{\delta n_{\uparrow}}{\tau_{\uparrow\downarrow}} + e \frac{\delta n_{\downarrow}}{\tau_{\uparrow\downarrow}} \quad (2.9)$$

であるから、これにフェルミ面での釣り合いの式  $N_{\uparrow}/\tau_{\uparrow\downarrow} = N_{\downarrow}/\tau_{\uparrow\downarrow}$  を考慮すると、電気化学ポテンシャルに対する方程式

$$\nabla^2 (\sigma_{\uparrow} \mu_{\uparrow} + \sigma_{\downarrow} \mu_{\downarrow}) = 0 \quad (2.10)$$

$$\nabla^2 (\mu_{\uparrow} - \mu_{\downarrow}) = \frac{\mu_{\uparrow} - \mu_{\downarrow}}{\lambda^2} \quad (2.11)$$

が得られる。ここで、

$$\lambda = \sqrt{D \tau_{sf}} \quad (2.12)$$

をスピン拡散長と呼ぶ。また、スピン反転時間と拡散係数は次のように定義されている。

$$\frac{1}{\tau_{sf}} = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{\tau_{\uparrow\downarrow}} + \frac{1}{\tau_{\downarrow\uparrow}} \right)$$

$$\frac{1}{D} = \frac{1}{D_{\uparrow}} \frac{N_{\uparrow}}{N_{\uparrow} + N_{\downarrow}} + \frac{1}{D_{\downarrow}} \frac{N_{\downarrow}}{N_{\uparrow} + N_{\downarrow}}$$

#### 2.1.4. スピン蓄積

図 2.2(a)に示すような強磁性体/非磁性体接合を考える。強磁性体から非磁性体に電流を流した場合、接合界面近傍では各スピチャネルの非平衡状態を実現することができる[39]。これをスピン注入と呼び、このときの強磁性体と非磁性体の状態密度は図 2.2(b)のようになる。電気化学ポテンシャルはスピチャネルに依存して異なる値をとり、このエネルギー差をスピン蓄積 $\delta\mu = \mu_{\uparrow} - \mu_{\downarrow}$ と呼ぶ。スピン蓄積は(2.11)式より、

$$\nabla^2 \delta\mu = \frac{\delta\mu}{\lambda^2} \quad (2.13)$$

の形に書き換えることができる。図 2.2(c)は強磁性体/非磁性体接合における電気化学ポテンシャルの空間変化である。スピン拡散長 $\lambda$ はスピン蓄積 $\delta\mu$ が減衰し、平衡状態へと達するまでの距離を表している。一般にメソスコピック系におけるスピン拡散長は数 nm から数 $\mu\text{m}$ 程度でものが報告されている[40]。また、(2.7)式より非磁性体中ではスピン蓄積の勾配がスピン流 $j_S$ に比例し、

$$j_S = -\frac{\sigma_N}{2e} \nabla \delta\mu \quad (2.14)$$

が成り立つ。ここで、非磁性体中での電気伝導度 $\sigma_{\uparrow} = \sigma_{\downarrow} = \sigma_N/2$ を用いた。

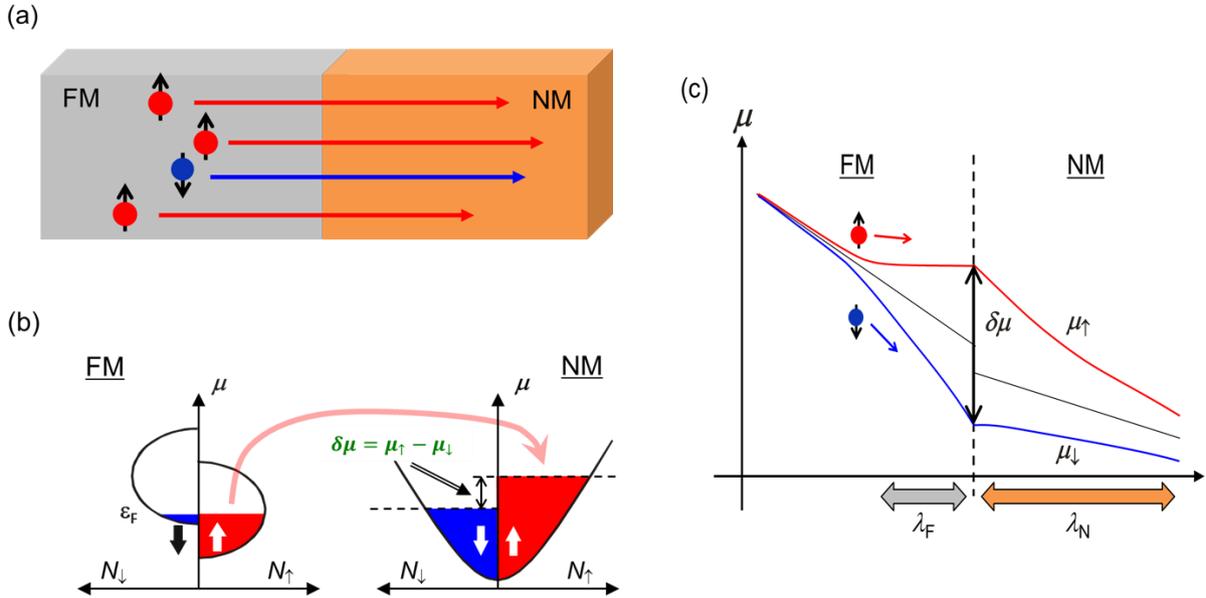


図 2.2 (a)強磁性体/非磁性体接合におけるスピン注入の模式図。(b)スピン注入によるスピチャネルのフェルミ準位の遷移。 $(N_{\uparrow}, N_{\downarrow})$  : 各スピチャネルの状態密度、 $\varepsilon_F$  : フェルミ準位)。(c)強磁性体/非磁性体接合における電気化学ポテンシャルの空間変化。スピン蓄積 $\delta\mu$ はスピン拡散長 $\lambda_{F,N}$ で減衰する。

### 2.1.5. スピン抵抗とスピン吸収

スピン蓄積(及びその勾配であるスピン流)の拡散を特徴づける物理量をしてスピン抵抗 $R^S$ を導入すると、スピン拡散の記述に便利である[41]。ここで、スピン抵抗は

$$R^S \equiv \frac{1}{\sigma} \frac{\lambda}{(1-p^2)A} \quad (2.10)$$

で定義される。 $\sigma$ は電気伝導度、 $A$ はスピン流に対する有効断面積である。例として、一次元で記述できるような細線(膜厚と線幅がスピン拡散長より十分小さい場合)を考え、スピン注入源が $x = 0$ に存在し、無限遠においてスピン蓄積とスピン流が消失する系を想定する。このとき、(2.13)式の解は $\delta\mu \propto \exp(-|x|/\lambda)$ で与えられ、(2.14)式から

$$I_s = j_s/A = \frac{\delta\mu/2e}{R^S} \quad (2.11)$$

が成り立つ。

スピン抵抗は物理的にスピン流の流れやすさを表している。例えば図 2.3 のようにスピン抵抗の大きい物質 A とスピン抵抗の小さい物質 B が接合された系を考える。このとき、スピン流がスピン抵抗の大きい物質 A を流れている場合には、スピン流はスピン抵抗の小さい物質 B へと吸収されていく現象が見られる。この現象をスピン吸収と呼ぶ。

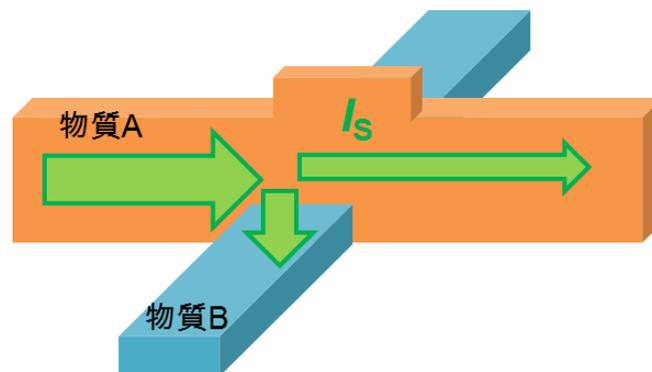


図 2.3 スピン吸収効果の模式図。

## 2.2. 非局所スピン流注入

### 2.2.1. 純スピン流の生成

非局所スピン流注入を用いることにより、電荷の流れを伴わないスピンのみの流れ(純スピン流)を生成することができる。図 2.4(a)のような強磁性体/非磁性体接合を考え、電流を強磁性体から非磁性体の左側へと流す。このとき、2.1.4 より、強磁性体/非磁性体の界面にはスピン蓄積が誘起される。このスピン蓄

積は非磁性体を等方的に拡散していく。このとき非磁性体の右側では電荷の流れは存在せず、スピンの蓄積の緩和、つまり純スピン流が流れている状態が実現する。このような手法を非局所スピン流注入と呼ぶ。このときの非磁性体中における電気化学ポテンシャルの空間変化は図 2.4(b)のようになる。

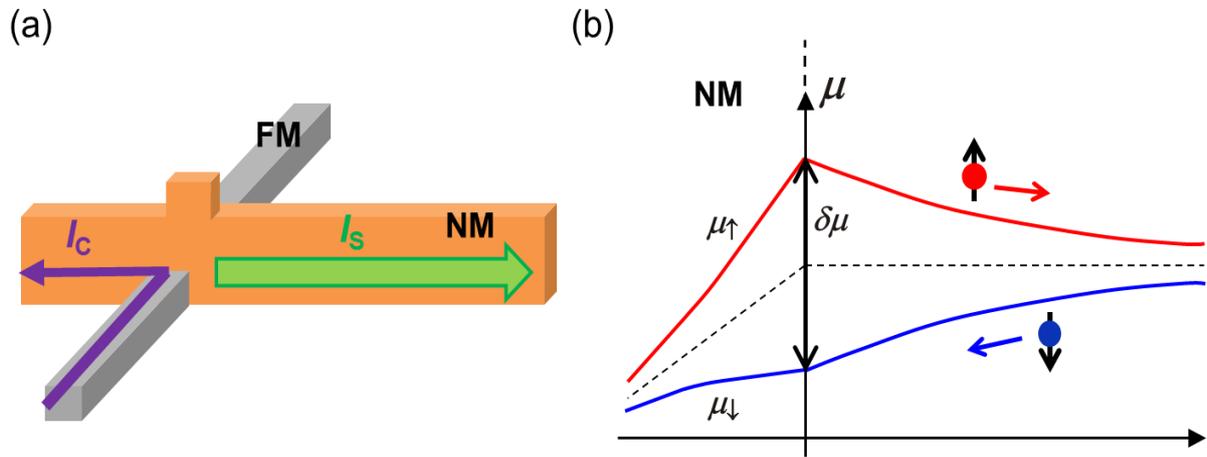


図 2.4 (a)非局所スピン流注入の模式図。(b)非磁性体中の電気化学ポテンシャル。

### 2.2.2. スピン蓄積信号の検出

非局所スピン流注入によって誘起されたスピン蓄積は、面内スピバルブ構造を用いることによって電気的に検出することができる[5]。面内スピバルブ構造とは図 2.5(a)のように2本の強磁性体細線が非磁性体細線によって架橋された構造をとる。また、2本の強磁性体細線の形状を互いに変化させることで、2つの細線の保磁力に差を持たせている。このことにより、2本の強磁性体細線の磁化状態を外部磁場によって平行または反平行状態に制御することができる。この構造において、図 2.5(a)のように強磁性体から非磁性体へ電流を流すと、2.2.1 で述べたように強磁性体/非磁性体界面にスピン蓄積が誘起され、非磁性体の右側に純スピン流が生成される。生成された純スピン流は非磁性体を拡散し、もう一方の強磁性体/非磁性体界面で2つに分流する。このとき、強磁性体中では電気伝導度がスピンによって異なるため、図 2.5(b)のように majority spin の緩和が minority spin の緩和に比べて緩やかになる。そのため、非磁性体と強磁性体の電気化学ポテンシャルの収束値に差が生じる。よって、図 2.5(a)のように電位差を測定することで、この収束値の差に応じた信号を得ることができる。また、図 2.5(b)で示すように2本の強磁性体の磁化状態が平行また反平行の場合で、強磁性体中の電気化学ポテンシャルはそれぞれ異なる収束値をとる。この2状態間の電圧の差をスピン蓄積信号と呼び、2本の強磁性体の磁化状態を変化させることで図 2.5(c)で示すようなスピン蓄積信号を得ることができる。

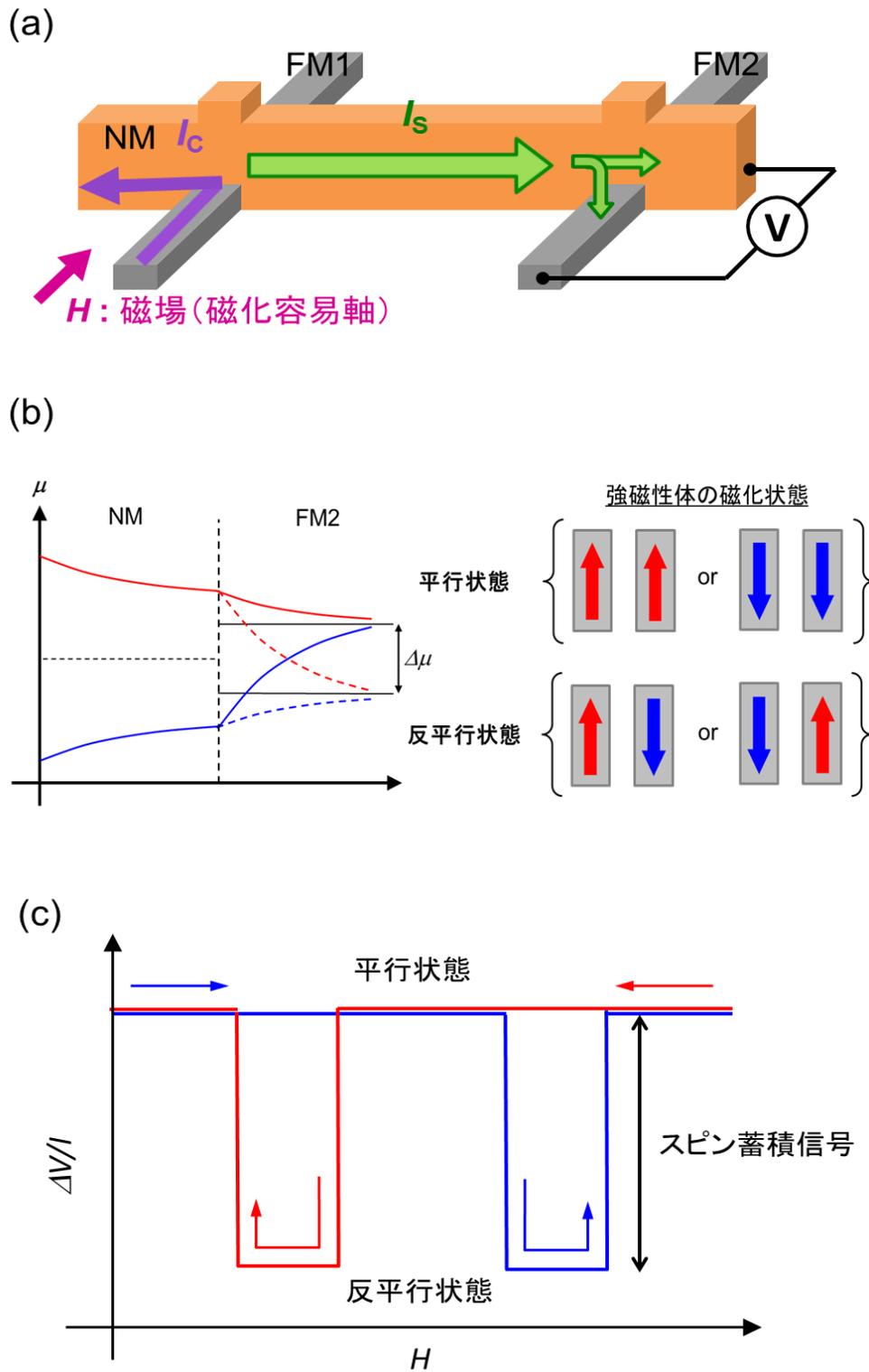


図 2.5 (a)非局所スピバルブの模式図。(b)強磁性体 2 における電気化学ポテンシャル。2 本の強磁性体の磁化状態によって収束値が変化する。(c)非局所スピバルブ測定におけるスピン蓄積信号。

### 2.2.3. スピン蓄積信号の算出

面内スピバルブ構造におけるスピン蓄積信号の算出について考える。以下では Takahashi-Maekawa により定式化されている次元スピン拡散モデルについて説明する[32]。図 2.6 のような面内スピバルブ構造、及び非局所測定を考える。ここで非磁性体細線の線幅、膜厚は非磁性体のスピン拡散長と比較して、十分小さいとする。電流  $I$  を強磁性体 F1 から非磁性体 N の左側へと流す。このとき、(2.7)式、(2.8)式を次元についてのみ ( $x$  方向) 解くと、

$$\mu_N^\sigma = \bar{\mu}_N \pm \left( a_1 e^{-|x|/\lambda_N} - a_2 e^{-|x-L|/\lambda_N} \right) \quad (2.12)$$

が得られる。第1項は電荷移動を表しており、 $x < 0$  で  $\bar{\mu}_N = -[eI/(\sigma_N A_N)]x$  ( $A_N = w_N t_N$ )、 $x > 0$  で  $\bar{\mu}_N = 0$  である。第2項は↑スピンと↓スピンの電気化学ポテンシャルのシフトを表しており、 $a_1$ を含む項は強磁性体 F1 からのスピン注入によるスピン蓄積を表している。一方、 $a_2$ を含む項は強磁性体 F2 の分流による減衰されたスピン蓄積を表している。

次に強磁性体 F1、F2 について考える。膜厚がスピン拡散長よりも十分に厚い ( $t_F \gg \lambda_F$ ) 場合、F1/N 及び F2/N 界面付近について(2.7)式、(2.8)式を次元のみ ( $z$  方向) 解くと、

$$\mu_{F1}^\sigma = \bar{\mu}_{F1} \pm b_1 \frac{\sigma_{F1}}{\sigma_F} e^{-z/\lambda_F} \quad (2.13)$$

$$\mu_{F2}^\sigma = \bar{\mu}_{F2} \mp b_2 \frac{\sigma_{F2}}{\sigma_F} e^{-z/\lambda_F} \quad (2.14)$$

を得る。ここで  $\bar{\mu}_{F1} = -[eI/(\sigma_F A_J)]z + eV_1$  は F1 内の電荷移動、 $\bar{\mu}_{F2} = eV_2$  は静電ポテンシャルを表している。また、 $V_1$  と  $V_2$  はそれぞれの接合における電圧降下  $(\bar{\mu}_F - \bar{\mu}_N)/e$  を表している。上記で与えられた  $a_i$ 、 $b_i$  及び  $V_i$  は(2.12)~(2.14)式を用いて F1/N 及び F2/N 界面における電気化学ポテンシャルの連続性から決定することができる。

次に検出側端子で得られるスピン蓄積信号について考える。2つの強磁性体間の磁化状態が平行な場合に  $V_2^P$ 、反平行な場合に  $V_2^{AP}$  の電位差が発生するとする。このときスピン蓄積信号は

$$\Delta R_S = \frac{(V_2^P - V_2^{AP})}{I} = \frac{2|V_2|}{I} \quad (2.15)$$

となる。いま、F1 と F2 が同一の強磁性体であり、強磁性体/非磁性体接合の界面抵抗が無視できるほど小さいと仮定する。このときのスピン蓄積信号は、(2.17)~(2.19)式と F1/N 及び F2/N 界面における電気化学ポテンシャルの連続性を用いて

$$\Delta R_S = \frac{4p_F^2 R_N e^{-L/\lambda_N}}{\left(\frac{R_N}{R_F} + 2\right)^2 - \left(\frac{R_N}{R_F}\right)^2 e^{-2L/\lambda_N}} \quad (2.16)$$

となる[32]。ここで  $p_F$  は強磁性体中のスピン偏極率であり、 $R_N$  と  $R_F$  はそれぞれ非磁性体及び強磁性体中のスピン抵抗を示している。

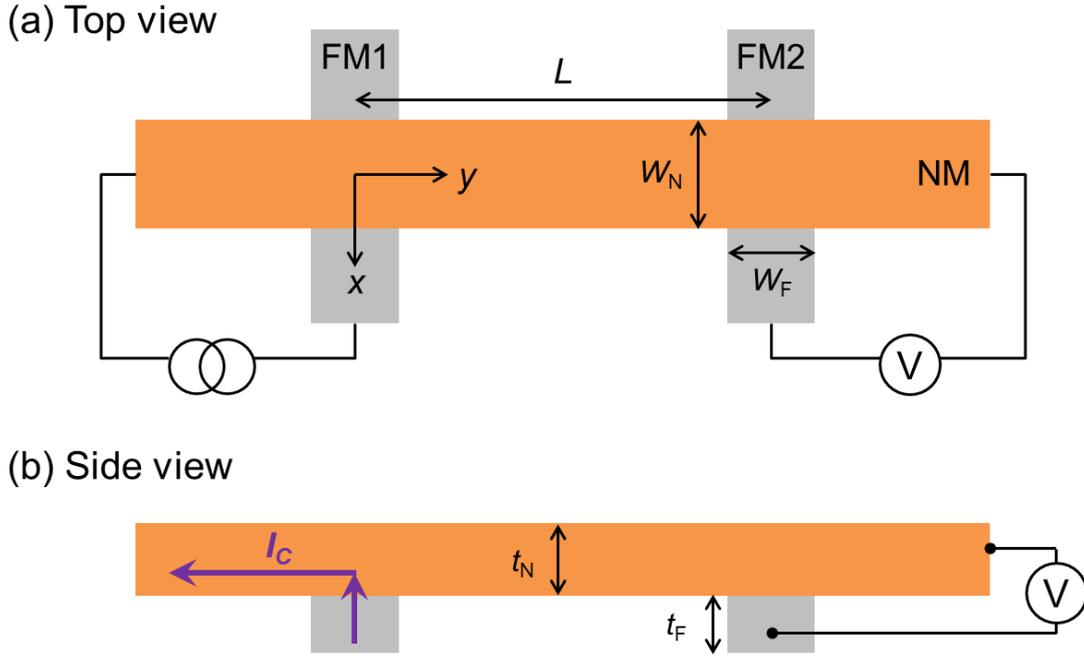


図 2.6 面内スピバルブの(a)上面図、(b)側面図

#### 2.2.4. 純スピンの吸収

図 2.7(a)のように、面内スピバルブ構造の強磁性体間に物質  $M$  を挿入した素子構造を考える。この素子において非局所スピバルブ測定を行うと、図 2.7(b)で示すように、物質  $M$  を挿入することによってスピン蓄積信号が小さくなっていることが分かる。これは、非磁性体中を伝搬する純スピンの流が物質  $M$  に吸収されたことによって、検出側におけるスピン蓄積の総量が減少したことを意味している[17]。

2つのスピン蓄積信号を比較することにより、物質  $M$  に対してどれだけスピンの流が吸収されているかを知ることができる。ここで物質  $M$  を非磁性体と仮定する。また、物質  $M$  のスピン抵抗  $R_M$  及び強磁性体のスピン抵抗  $R_F$  が、スピバルブを構成する非磁性体のスピン抵抗  $R_N$  よりも十分に小さいと仮定する。いま、物質  $M$  が2つの強磁性体間の中心に位置しているとする、物質  $M$  を挟まない場合のスピン蓄積信号  $\Delta R_S^{\text{without}}$  と挟んだ場合のスピン蓄積信号  $\Delta R_S^{\text{with}}$  の比は

$$\begin{aligned}
 \eta &\equiv \frac{\Delta R_S^{\text{with}}}{\Delta R_S^{\text{without}}} \\
 &= \frac{2 \frac{R_M}{R_N} \left\{ \sinh\left(\frac{L}{\lambda_N}\right) + 2 \frac{R_F}{R_N} e^{L/\lambda_N} + 2 \left(\frac{R_F}{R_N}\right)^2 e^{L/\lambda_N} \right\}}{\left\{ \cosh\left(\frac{L}{\lambda_N}\right) - 1 \right\} + 2 \frac{R_M}{R_N} \sinh\left(\frac{L}{\lambda_N}\right) + 2 \frac{R_F}{R_N} \left\{ e^{L/\lambda_N} \left(1 + 2 \frac{R_M}{R_N}\right) \left(1 + \frac{R_F}{R_N}\right) - 1 \right\}} \\
 &\approx \frac{2 \frac{R_M}{R_N} \sinh\left(\frac{L}{\lambda_N}\right)}{\left\{ \cosh\left(\frac{L}{\lambda_N}\right) - 1 \right\} + 2 \frac{R_M}{R_N} \sinh\left(\frac{L}{\lambda_N}\right)} \quad (2.21)
 \end{aligned}$$

となる[26]。ここで、 $\lambda_M$ は物質 M におけるスピン拡散長を表している。また、物質 M のスピン抵抗 $R_M$ は基盤との境界条件から次式で表される。

$$R_M = \frac{1}{\sigma_M} \frac{\lambda_M}{\tanh(t_M/\lambda_M) w_N w_M} \quad (2.22)$$

ここで $\sigma_M$ 、 $w_M$ 及び $t_M$ は物質 M の電気伝導度、線幅、膜厚を表している。

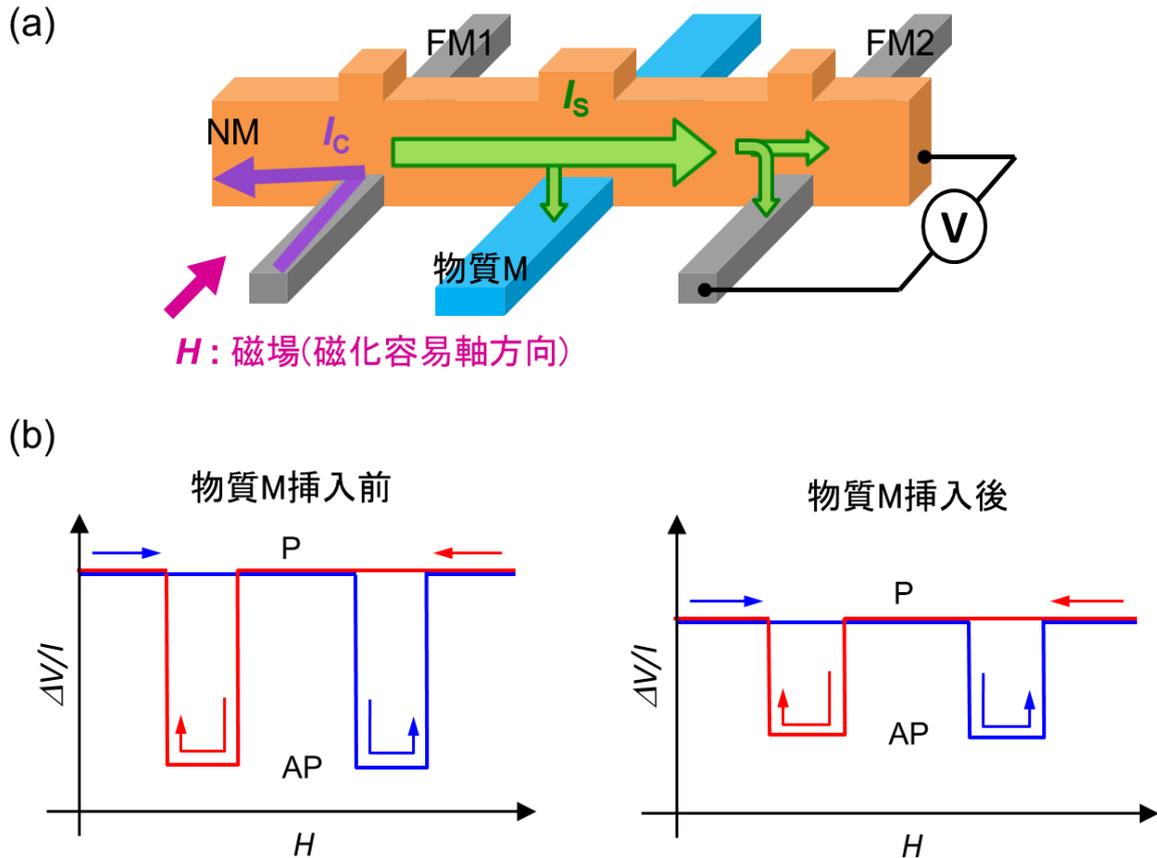


図 2.7 (a)面内スピバルブ構造に物質 M を挿入した模式図。(b)物質 M の有無による非局所スピバルブ信号の比較。

## 2.3. スピンホール効果

### 2.3.1. スピンホール効果の電氣的検出

スピンホール効果は電流から純スピン流への変換である正スピンホール効果、純スピン流から電流への変換である逆スピンホール効果に区別される。正スピンホール効果は、図 2.8(a)のように、ある方向に電流を流すとスピン軌道相互作用によって↑スピンと↓スピンは互いに逆方向に散乱され、電流とスピンに対して直交方向に純スピン流が誘起される現象である。しかし、非磁性体の場合では、↑スピンと↓ス

ピンの数は等しいため、得られるホール電圧はゼロになり測定することができない。一方、逆スピンホール効果は図 2.8(b)のように純スピン流を流すと、純スピン流では↑スピンと↓スピンは互いに逆方向に流れているために、各スピンは同一方向に散乱され、ホール電圧が誘起される。以上のことから、スピンホール効果の電氣的検出には一般的に逆スピンホール効果を用いられている。そのため、逆スピンホール効果を測定する場合には、2.2 で述べたように非局所スピン流注入によって純スピン流を流し込む必要がある。逆スピンホール効果の検出にはホールクロスを用いた測定とスピン吸収法を用いた測定がある。

(a) 正スピンホール効果

(b) 逆スピンホール効果

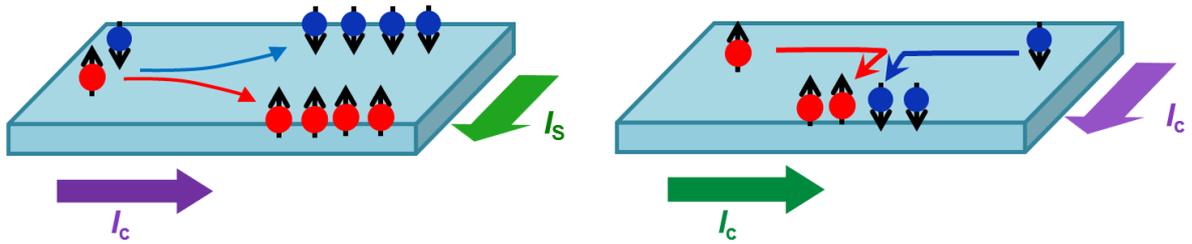


図 2.7 (a)正スピンホール効果。(b)逆スピンホール効果。

### 2.3.2. ホールクロスを用いた測定

図 2.8 のように、強磁性体とホールクロス構造を組み合わせることによって、逆スピンホール効果を測定することができる[27][42]。z 方向に外部磁場を印加し、強磁性体/非磁性体の非局所スピン流注入によって、x 方向には純スピン流のみが流れ、逆スピンホール効果によって y 方向にホール電圧が誘起される状況を仮定する。この構造における逆スピンホール効果を測定した場合のスピンホール角の算出について考える。一般的に非磁性体を流れる電荷電流  $\mathbf{j}_q$  はオーミックな電流と逆スピンホール効果による電流の和で表せる。

$$\mathbf{j}_q = \sigma_N \mathbf{E} + \alpha_H [\mathbf{s} \times \mathbf{j}_s] \quad (2.11)$$

ここで、 $\sigma_N$  は非磁性体の電気伝導率、 $\alpha_H$  はスピンホール角である。このとき外部磁場によって電子スピンは  $\mathbf{s} = \mathbf{e}_z$  (z 方向の単位ベクトル)、また非磁性体の右側には x 方向にのみ純スピン流が流れるので  $\mathbf{j}_s = (j_s, 0, 0)$  となる。また y 軸方向は開回路であるため、 $\mathbf{j}_q$  の y 成分がゼロになる条件から(2.11)式は以下のように整理される。

$$E_y = -\alpha_H \rho_N j_s \quad (2.12)$$

$\rho_N$  は非磁性体の抵抗率である。したがって、y 方向のホール電圧は

$$V_H = \alpha_H w_N \rho_N j_s \quad (2.13)$$

となる。 $w_N$  は非磁性体細線の線幅である。ここで純スピン流  $I_s = A j_s$  ( $A$  は有効断面積) を考慮すると、スピンホール抵抗 (ホール電圧  $V_H$  を印加電流  $I_C$  で割った値) の総変化量の半分の値  $\Delta R_{\text{ISHE}}$  (詳しい定義は [27] を参照) は

$$\Delta R_{\text{ISHE}} = \frac{V_H}{I_C} = \frac{\alpha_H w_N \rho_N}{A} \left( \frac{I_s}{I_C} \right) \quad (2.14)$$

となる。ここで、 $A = w_N t_N$ 、ホールクロスに流れる純スピン流 $I_s$ は

$$I_s = \frac{p_I Q_I + p_F Q_F}{1 + 2Q_I + 2Q_F} I_C e^{-L/\lambda_N} \quad (2.15)$$

$$\left( \text{ただし、} Q_I = \frac{1}{1 - p_I^2} \frac{R_I}{R_N}, \quad Q_F = \frac{R_F}{R_N} \right)$$

と表現できるので、(2.14)式から

$$\alpha_H = \frac{t_N}{\rho_N} \frac{1 + 2Q_I + 2Q_F}{p_I Q_I + p_F Q_F} e^{L/\lambda_N} \cdot \Delta R_{\text{ISHE}} \quad (2.15)$$

を得る。ここで $t_N$ 、 $\lambda_N$ は非磁性体の膜厚及びスピン拡散長、 $L$ は強磁性体とホールクロス間の距離、 $p_F$ は強磁性体のスピン偏極率、 $p_I$ 、 $R_I$ は強磁性体/非磁性体接合界面におけるスピン偏極率及び界面抵抗、 $R_N$ 、 $R_F$ は非磁性体及び強磁性体のスピン抵抗を表している。

ホールクロスを用いて逆スピンホール効果を効率的に測定するためには、純スピン流がスピン拡散長で減衰してしまうため、それよりも短い距離での微細加工が必要となる。また大きなスピンホール効果が期待される系ではスピン軌道相互作用が大きく、スピン拡散長が短くなることが予想される。このことから、スピンホール効果の大きい系では、ホールクロスを用いた測定は向いていない。

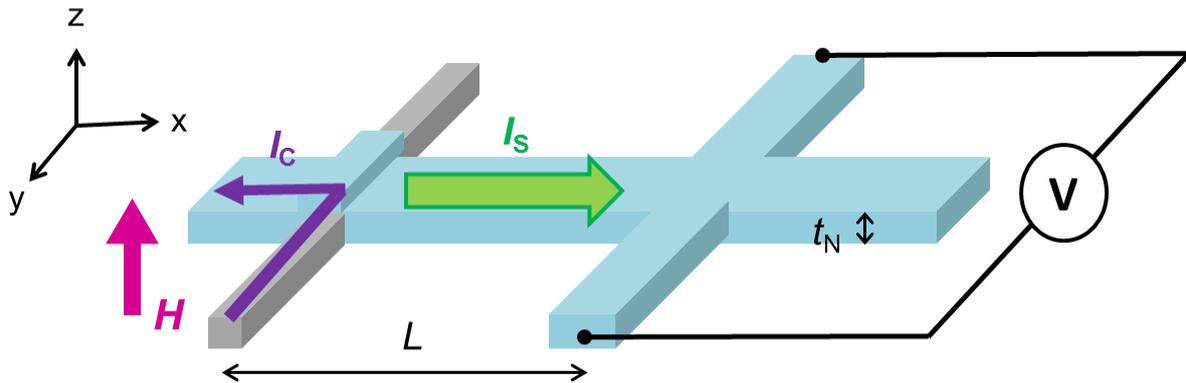


図 2.8 非局所スピン流注入とホールクロス構造による逆スピンホール効果の観測。

### 2.3.3. スピン吸収法を用いた測定

スピン吸収法を活用することによって、スピンホール効果が大きい系、つまりスピン拡散長が短い系に対しても有効的に測定することができる[17][18][22][26][31]。図 2.10 のように、スピンホール効果が発現する物質 **M** に対して、スピン拡散長が長い物質 **N** (例えば Cu などのスピン軌道相互作用の弱い物質) を架橋した構造を考える。この系では  $x$  方向に外部磁場を印加し、強磁性体/非磁性体の非局所スピン流注入によって、 $x$  方向に純スピン流を流す。すると、物質 **M** のスピン抵抗が物質 **N** のスピン抵抗よりも十分に小さければスピン吸収法によって  $-z$  方向に純スピン流が吸収される。吸収された純スピン流は、逆スピン

ホール効果によって  $y$  方向にホール電圧が誘起される。このとき、発現するスピンホール抵抗はスピンの向き  $\mathbf{s} = \mathbf{e}_x$  ( $x$  方向の単位ベクトル) と純スピン流の向き  $\mathbf{j}_s = (0, 0, -j_s)$  の関係から(2.14)式と同様に考えて次式のように記述できる。

$$\Delta R_{\text{ISHE}} = \frac{V_H}{I_C} = \frac{\alpha_H w_N \rho_M}{A} \left( \frac{I_S}{I_C} \right) \quad (2.16)$$

$\rho_M$  は物質 M の抵抗率である。ここで  $A = w_N w_M$  ( $w_M$  は物質 M の線幅) であり、また  $I_S/I_C$  は物質 M に流れるスピン流の平均値  $\bar{I}_S$  を印加電流  $I_C$  で割った規格化した値を用いて、以下のように記述される。

$$\begin{aligned} \frac{\bar{I}_S}{I_C} &= \frac{\int_0^{t_M} I_S(z) dz}{t_M I_C} \\ &= \frac{\lambda_M \left( 1 - e^{-t_M/\lambda_M} \right)^2}{t_M \left( 1 - e^{-2t_M/\lambda_M} \right)} \\ &\quad \times \frac{2p_F \left\{ Q_F \sinh \left( \frac{L}{2\lambda_N} \right) + 2Q_F^2 e^{L/2\lambda_N} \right\}}{\left\{ \cosh \left( \frac{L}{\lambda_N} \right) - 1 \right\} + 2Q_M \sinh \left( \frac{L}{\lambda_N} \right) + 2Q_F \left\{ e^{L/\lambda_N} (1 + 2Q_M) (1 + Q_F) - 1 \right\}} \\ &\approx \frac{\lambda_M \left( 1 - e^{-t_M/\lambda_M} \right)^2}{t_M \left( 1 - e^{-2t_M/\lambda_M} \right)} \\ &\quad \times \frac{2p_F Q_F \sinh \left( \frac{L}{2\lambda_N} \right)}{\left\{ \cosh \left( \frac{L}{\lambda_N} \right) - 1 \right\} + 2Q_M \sinh \left( \frac{L}{\lambda_N} \right) + 2Q_F \left( e^{L/\lambda_N} - 1 \right)} \end{aligned} \quad (2.17)$$

$$\left( \text{ただし } Q_M = \frac{R_M}{R_N}, \quad Q_F = \frac{R_F}{R_N} \right)$$

ここで  $t_M$ ,  $\lambda_M$  は物質 M の膜厚及びスピン拡散長、 $\lambda_N$  は物質 N のスピン拡散長、 $L$  は2本の強磁性体間の距離、 $R_N$ ,  $R_M$ ,  $R_F$  はそれぞれ物質 N、物質 M 及び強磁性体のスピン抵抗を表している。したがって、この構造を用いた場合におけるスピンホール角は次式で与えられる。

$$\alpha_H = \frac{1}{x} \frac{w_M}{\rho_M} \frac{I_C}{I_S} \Delta R_{\text{ISHE}} \quad (2.18)$$

ここで、補正項  $x$  について説明する。簡単のため、正スピンホール効果の場合を例にとって説明する。図 2.11 のように、物質 M に印加電流  $I_C$  が流れている状況を仮定する。このとき、印加電流は短絡効果によって物質 N を経路するようなパスが存在するので、正スピンホール効果に寄与する実効的な電流は  $I_C$  よりも少なくなる。この実効的な電流は、補正項  $x$  を用いて  $xI_C$  と表すことができるので、(2.18)式は(2.19)式の形に書き換えることができる。上記の議論は、逆スピンホール効果でも成り立つ。逆スピンホール効果によってアップスピンもダウンスピンも同じ方向に蓄積をするが、通常のホール効果と同様に、閉回路にはなっていないので、ホールクロス の両端に電流は流れない。したがって、両端でバランスをとるために、電荷の再分布が起こる。このとき、図 2.11 と全く同じ状況が生じる。

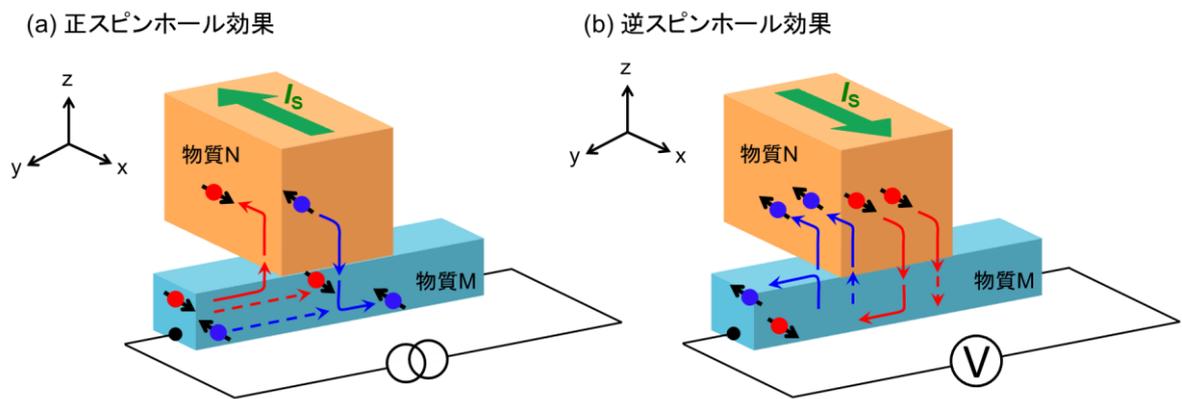


図 2.9 スピン吸収を用いた構造における(a)正スピホール効果、及び(b)逆スピホール効果。

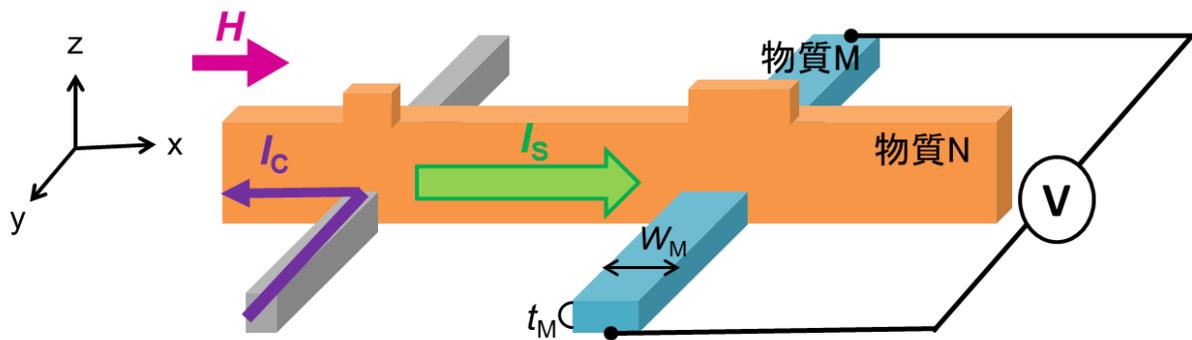


図 2.10 非局所スピ流注入とスピ吸収による逆スピホール効果の観測。

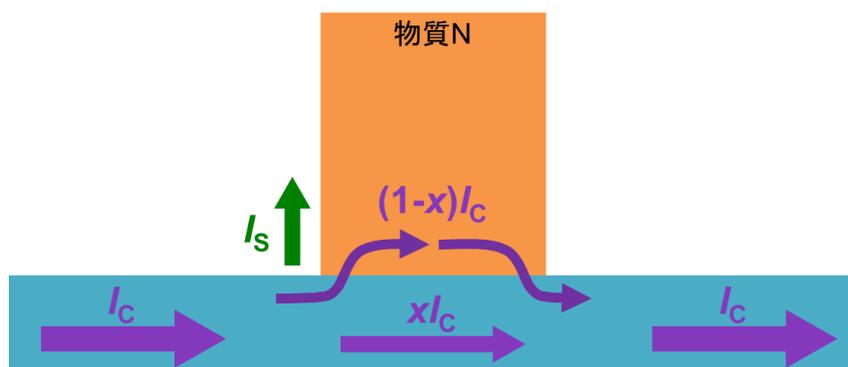


図 2.11 短絡効果による印加電流の分流を表した図。

## 2.4 三次元スピン拡散モデル

2.2 及び 2.3 にかけて説明した面内スピバルブ構造における非局所スピン流注入、及びスピンホール効果は Takahashi & Maekawa による一次元スピン拡散モデル[32]を用いて定式化されている。スピン拡散現象はスピン拡散長が細線の線幅、膜厚より十分に小さければ一次元のスピン拡散現象として近似できる。しかし、実際にはスピンは等方的に拡散しており、正確なスピン拡散現象を記述するには三次元のスピン拡散現象を考える場合がある。したがって、ここでは Valet-Fert 理論[33]に基づく三次元スピン拡散モデルについて紹介していく。実際の解析には、「Spin Flow 3D」と呼ばれるソフトウェアを使用し、これには短絡効果による補正も考慮されている。このモデルは2つの公式から成り立っており、1つはスピンチャンネル $\uparrow$  ( $\downarrow$ ) における電流密度 $j_{\uparrow(\downarrow)}$ 、もう1つはスピンの連続方程式で次式のように表される。

$$j_{\uparrow(\downarrow)} = \frac{-\partial_z \phi_{\uparrow(\downarrow)}}{2\rho(1 - (+)\beta)} \quad (4.1)$$

$$2\rho(1 - (+)\beta)\partial_z j_{\uparrow(\downarrow)} = -(+)\frac{\phi_{\uparrow} - \phi_{\downarrow}}{\lambda_{\uparrow(\downarrow)}^2} \quad (4.2)$$

ここで、 $\phi_{\uparrow(\downarrow)}$  は $\uparrow$ スピン ( $\downarrow$ スピン) の電気化学ポテンシャル、 $\rho$  は抵抗率、 $\beta$  はスピン偏極率、 $\lambda_{\uparrow(\downarrow)}$  は $\uparrow$ スピン ( $\downarrow$ スピン) のスピン拡散長を示している。三次元スピン拡散モデルでは、この2つの式を(a)非磁性体、(b)強磁性体、(c)強磁性体/非磁性体の接合界面について、三次元に拡張する。

### (a) 非磁性体

非磁性体の場合には、(4.1)式、(4.2)式を三次元に拡張すると、次の4式が得られる。

$$\mathbf{J} = -\frac{\nabla\phi}{\rho_N} \quad (4.3)$$

$$\vec{\mathbf{J}}_S = -\frac{\nabla\phi_S}{2\rho_N} \quad (4.4)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{J} = 0 \quad (4.5)$$

$$2\rho_N \nabla \cdot \vec{\mathbf{J}}_S = -\frac{\phi_S}{\lambda_N^2} \quad (4.6)$$

ここで、 $\mathbf{J} = \mathbf{j}_{\uparrow} + \mathbf{j}_{\downarrow}$ 、 $\vec{\mathbf{J}}_S = \vec{\mathbf{j}}_{\uparrow} - \vec{\mathbf{j}}_{\downarrow}$ 、 $\phi = \phi_{\uparrow} + \phi_{\downarrow}$ 、 $\phi_S = \phi_{\uparrow} - \phi_{\downarrow}$  と定義し、 $\rho_N$  と  $\lambda_N$  はそれぞれ非磁性体の抵抗率とスピン拡散長を示している。このとき、非磁性体を流れる電荷電流は(4.3)式と逆スピンホール効果の和、スピン流は(4.4)式と正スピンホール効果の和であるから、

$$j^{\alpha} = -\frac{\nabla_{\alpha}\phi}{\rho_N} + \alpha_H \epsilon_{\alpha\beta\gamma} \frac{\nabla_{\beta}\phi_S}{2\rho_N} \quad (4.7)$$

$$j_S^{\alpha,\beta} = -\alpha_H \epsilon_{\alpha\beta\gamma} \frac{\nabla_{\gamma}\phi}{\rho_N} - \frac{\nabla_{\alpha}\phi_S^{\beta}}{2\rho_N} \quad (4.8)$$

のように表記される。 $\epsilon_{\alpha\beta\gamma}$  はレビ・チビタ記号、 $\alpha_H$  はスピンホール角を示している。非磁性体中では(4.3)式～(4.8)式を用いて、解析を行う。

## (b) 強磁性体

強磁性体中のスピンは交換相互作用によって、局在磁化と並行になるようにスピンの向きを揃える。そのため、 $\vec{\phi}_S$ と $\vec{J}_S$ は次のように分解できる。

$$\vec{\phi}_S = \phi_S \vec{u} \quad (4.9)$$

$$\vec{J}_S = J_S \otimes \vec{u} \quad (4.10)$$

$\vec{u}$ は局在磁化と並行な単位ベクトルである。(4.9)式と(4.10)式を用いて、(4.1)式、(4.2)式を三次元に拡張すると、次の4式が得られる。

$$\mathbf{J} = -\frac{\nabla\phi}{\rho_F(1-\beta^2)} - \frac{\beta\nabla\phi_S}{2\rho_F(1-\beta^2)} \quad (4.11)$$

$$\mathbf{J}_S = -\frac{\beta\nabla\phi}{\rho_F(1-\beta^2)} - \frac{\nabla\phi_S}{2\rho_F(1-\beta^2)} \quad (4.12)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{J} = 0 \quad (4.13)$$

$$2\rho_F \nabla \cdot \mathbf{J}_S = -\frac{\vec{\phi}_S}{\lambda_F^2} \quad (4.14)$$

ここで、 $\rho_F$ と $\lambda_F$ はそれぞれ強磁性体の抵抗率とスピン拡散長を示している。強磁性体中では(4.11)式～(4.14)式を用いて解析を行う。

## (c) 強磁性体/非磁性体の接合界面

図 4.3 のような強磁性体/非磁性体の接合を考える。強磁性体と非磁性体の体積をそれぞれ $\Omega_F$ 、 $\Omega_N$ とし、接合界面を $\delta$ とする。 $\mathbf{n}$ は接合界面の単位法線ベクトルである。接合界面の接線方向におけるスピン流の境界条件は以下のように与えられる。

$$\mathbf{n} \cdot \mathbf{J}_S(\delta^-) = [\vec{u} \cdot \vec{J}_S(\delta^+)] \cdot \mathbf{n} \quad (4.15)$$

また、界面における $\phi$ 、 $\vec{\phi}_S$ のポテンシャルの連続性から次式が得られる。

$$\mathbf{n} \cdot \mathbf{J} = \frac{\phi(\delta^+) - \phi(\delta^-)}{r^b(1-\gamma^2)} - \gamma \frac{\vec{u} \cdot \vec{\phi}_S(\delta^+) - \phi_S(\delta^-)}{2r^b(1-\gamma^2)} \quad (4.16)$$

$$\mathbf{n} \cdot \vec{J}_S(\delta^+) = -\left\{ \frac{\phi(\delta^+) - \phi(\delta^-)}{r^b(1-\gamma^2)} + \gamma \frac{\vec{u} \cdot \vec{\phi}_S(\delta^+) - \phi_S(\delta^-)}{2r^b(1-\gamma^2)} \right\} \vec{u} - g_{\uparrow\downarrow} \{ \vec{\phi}_S(\delta^+) - [\vec{u} \cdot \vec{\phi}_S(\delta^+)] \vec{u} \} \quad (4.17)$$

$r^b$ は界面抵抗、 $\gamma$ は界面におけるスピン分極率、 $g_{\uparrow\downarrow}$ はスピンの混成コンダクタンスを示している。

強磁性体/非磁性体の接合界面では(4.15)式～(4.17)式を用いて、解析を行う。

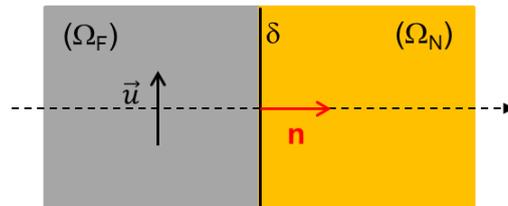


図 2.12 強磁性体/非磁性体の接合界面の模式図。

# 第3章

## 実験方法

### 3.1 試料作製

スピン依存伝導は、スピン拡散長程度の範囲で観測可能な現象であるため、その電氣的測定にはサブミクロンスケールの試料構造が必要になる。また、本研究で取り扱う純スピン流の生成には非局所手法を用いるため、多層膜などの積層構造ではなく面内多端子構造が有利である。この構造を実現するために、本研究では、電子線描画によるサブミクロンスケールの微細加工技術を用いて素子構造を作製した。本章ではその試料作成および測定手法について説明する。

#### 3.1.1. リフトオフ法

本研究では、微細加工技術の一つであるリフトオフ法を用いて素子作製を行った。その工程を図 3.1 に示す。まず、熱酸化シリコン基板を劈開し、洗浄後、スピコーターを用いてレジストと呼ばれる樹脂を均一に薄く塗布する(図 3.1(a))。レジスト塗布後、内部の溶媒を排除し緻密化させるためにベークを行う。その後、電子線描画装置を用いて所望のパターンを描画し、レジストを露光させる(図 3.1(b))。電子線で露光された部分のレジストは性質が変化するため、基板を現像することで、露光した部分のレジストのみを基板から除去することができる(図 3.1(c))。続いて、その試料に対し、全面に金属を製膜させ(図 3.1(d))、最後に剥離剤によってレジストの除去を行う。この際、レジスト上にある金属は除去されるため、パターンニングされた構造を得ることができる。(図 3.1(e))

金属を堆積させる方法はいくつか知られているが、本研究では、抵抗加熱蒸着法、電子線加熱蒸着法、及びスパッタ法を用いた。抵抗加熱蒸着法は、Mo などの高融点金属で作製された受け皿にターゲットとなる金属をのせ、そこに電流を流すことでジュール熱により溶解、蒸発させ、堆積させる方法である。この方法は比較的容易であるが、受け皿よりも融点が低く、受け皿との反応を示さない金属にしか適用できない。電子線加熱蒸着法では、ジュール熱ではなく、電子線照射による熱を利用して金属を溶かす。この方法では、局所的に熱を加えることが可能であり、抵抗加熱蒸着法では不可能であった高融点金属の蒸着も可能となる。一方、スパッタ法は、電離させた原子や分子イオンによりターゲットとなる金属を粒子としてたたき出し、基板に堆積させる方法である。この方法では、ターゲットの組成をほとんど変えずに堆積させられる点に加え、融点に関係なく多くの金属に適用できるメリットがある。しかしながら、堆積の指向性がなく、また、プラズマ中での堆積であるため、レジストから不純物が混入するという欠点がある。

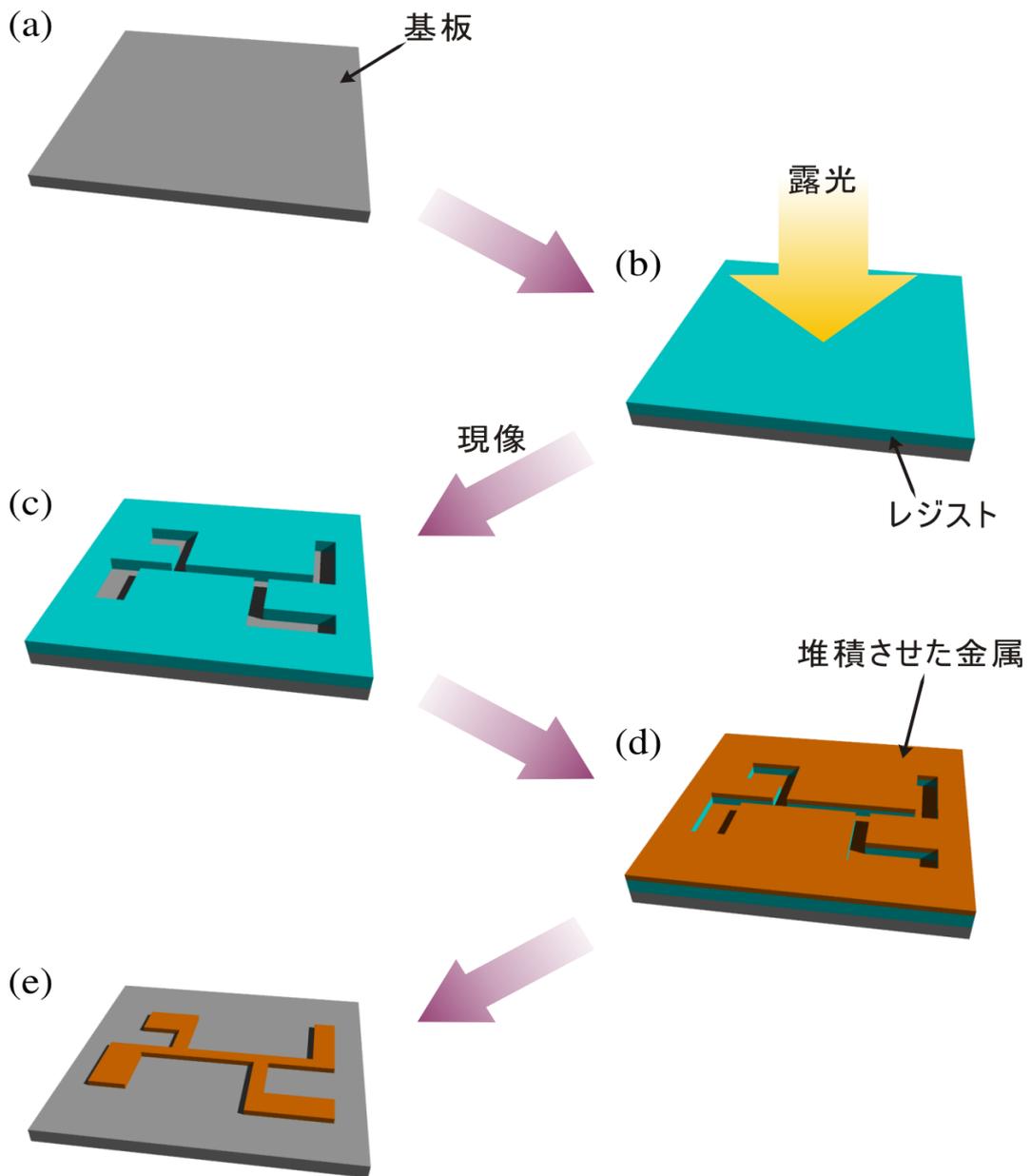


図 3.1 リフトオフ法を模式的に表した図。(a)基盤に対してレジストを塗布し、(b)露光して現像することによって、(c)必要とするパターンを作製する。その後、(d)金属を堆積させレジストを除去することによって、(e)微細加工された金属パターンを得る。

### 3.1.2. 露光

本研究ではレジストとして、PMMA950A レジストと ZEP520A レジストの2種類を用いた。どちらの場合も、露光した部分が現像液によって溶解するポジ型のレジストである。抵抗加熱蒸着法、又は電子線加熱蒸着法による金属堆積においては PMMA950A レジスト、スパッタ法による金属堆積に対しては ZEP520A レジストを用いた。これは、PMMA950A レジストをスパッタ法に対して使用すると、プラズマに対する耐性が弱いために金属膜にレジストの成分が混入する恐れがあるためである。また、電子線による露光には、エリオニクス社製の電子線描画装置 ELS-6600 を用いた。電子線描画装置は、超高真空内で電子線を放出させ、用意した基板上に出力や位置を指定して照射できる装置である。

#### PMMA950A レジスト

PMMA950A レジストの場合には、Si/SiO<sub>2</sub> 基板上にスピナーを用いてレジストを均等に塗布し、ホットプレートにより 180℃で 5 分間加熱した。電子線による露光では、ドーズ量が 8.8 C/m<sup>2</sup> となるように設定を行った。その後、4-メチル-2-ペンタノン (MIBK) と 2-プロパノール (IPA) が 1:3 の割合で混ざった現像液に 30 秒間浸し、その後、IPA によってリンスした。このとき、現像されたパターンの断面は図 3.2(a)のようになっている。最後に、超高真空装置内において金属を堆積させ、アセトンによるレジストの剥離を行い、必要な素子構造を得た。

#### ZEP520A レジスト

ZEP520A レジストの場合には、Si/SiO<sub>2</sub> 基板上にスピナーを用いてレジストを均等に塗布し、ホットプレートにより 6 分間加熱する。加熱するときには必ず室温から行い、6 分間かけて 180 °Cまで昇温した。電子線による露光では、ドーズ量が 2.2 C/m<sup>2</sup> となるように設定を行った。現像では、酢酸ペンチルを現像液として 30 秒間行い、その後、MIBK と IPA が 9:1 の混合液を第1リンス、IPA を第2リンスとして行った。このとき、ZEP520A レジストは電子線に対する感光度が高いため、図 3.2(b)のような PMMA に比べて大きなアンダーカット構造となる。最後に、超高真空装置内において金属を堆積させ、1-メチル-2-ピロリドン (1M2P) によって剥離を行い、必要な素子構造を得た。



図 3.2 (a)PMMA、及び(b)ZEP レジストを感光・現像した場合の断面。

### 3.1.3 成膜

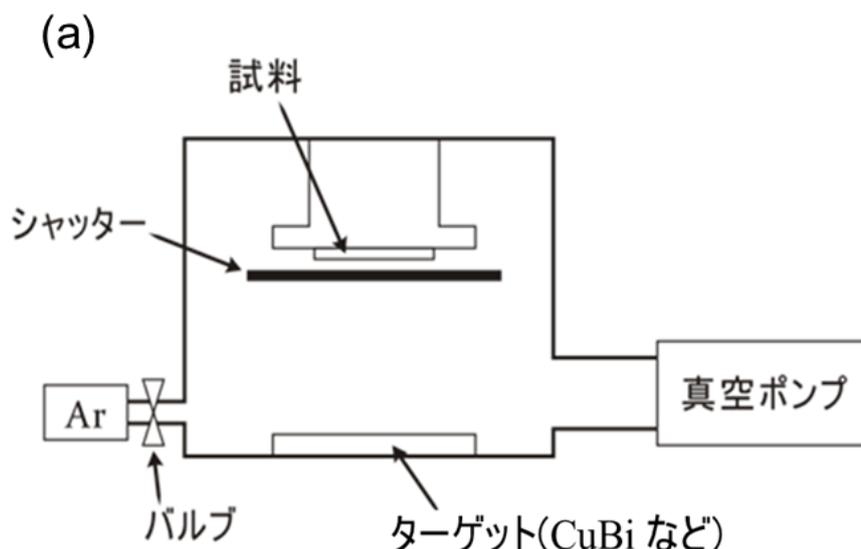
本研究では、主に3つの高真空、及び超高真空装置を用いて成膜をしている。

本研究で用いた CuBi、CuPb 細線に対しては、図 3.3(a)示すような DC マグネトロンスパッタ装置による成膜を行った。装置の真空度は、成膜前は  $5 \times 10^{-7}$  Torr 程度であり、スパッタは  $3 \times 10^{-3}$  Torr 程度の Ar 雰囲気下で行った。

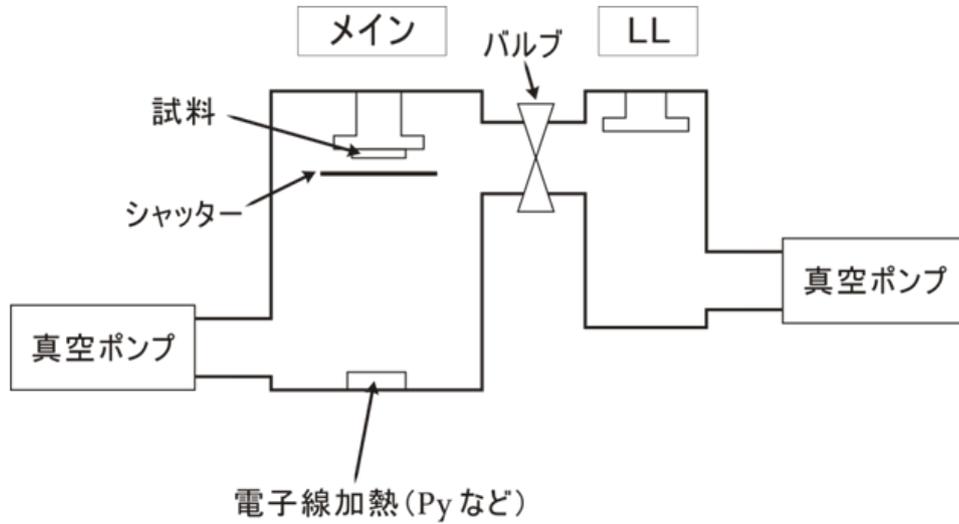
Py (Ni-Fe 合金) などの強磁性体の成膜には、図 3.3(b)に示すような電子線抵抗加熱装置が備わった真空装置を用いた。LL チャンバーとメインチャンバーは個別の排気系が備わっており、真空中での試料輸送が可能となっている。メインチャンバーでは、冷却装置を用いて試料を冷やしながら蒸着することができる。装置の真空到達度は、ロードロック (LL) チャンバーが  $1 \times 10^{-8}$  Torr 程度、メインチャンバーが  $1 \times 10^{-9}$  Torr 程度である。

Cu などの非磁性体の成膜には、図 3.3(c)に示すような抵抗加熱蒸着装置が備わった真空装置を用いた。この装置も同様に、真空中での試料輸送が可能となっている。また、LL チャンバーにはイオン銃が備わっており、Ar イオンによるリングを行うことが可能である。本研究では、CuBi や Py などに Cu が架橋された素子を用いているが、Cu との接合界面をオーミック接合にするために Ar イオンリングを行ってから Cu を蒸着する。このときリングは、加速電圧 600V で 30 秒間行われる。装置の真空到達度は、LL チャンバーが  $5 \times 10^{-7}$  Torr 程度、メインチャンバーが  $5 \times 10^{-9}$  Torr 程度である。

最後に、上記のプロセスによって作製された試料は、酸化を防ぐために  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を RF マグネトロンスパッタによってキャッピングされる。



(b)



(c)

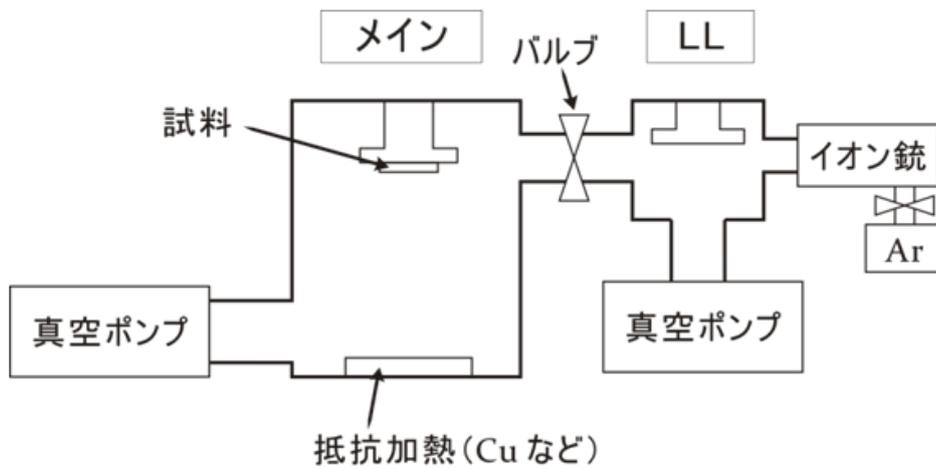


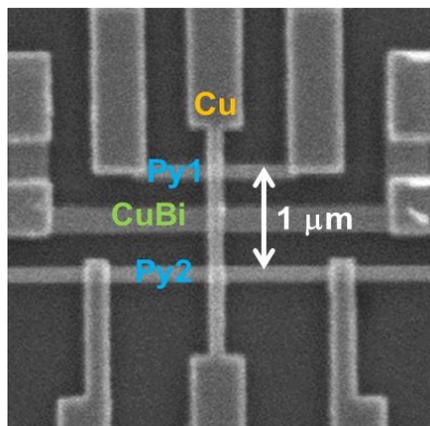
図 3.3 (a)DC スパッタ装置。(b)電子線加熱蒸着装置。(c)抵抗加熱蒸着装置。

### 3.1.4. 試料形状

本研究では、第 4 章では CuBi 合金、第 5 章では CuPb 合金のスピホール効果について調べるために図 3.4 のような試料を作製した。Ni<sub>81</sub>Fe<sub>19</sub>(Py)を強磁性体、Cu を非磁性体として構成された面内スピバルブ構造に、CuBi 細線及び CuPb 細線を間に挟んだ形状をしている。このとき、非局所スピバルブ測定を行うためには 2 本の強磁性体間に保持力の差を設ける必要がある。そのため、Py1 細線の両端は大きなパッドが付いており、Py2 細線と比較してより低磁場側で磁化の向きが反転するように加工されている。また、図 3.4 に示す表は試料の寸法を表している。第 4 章では CuBi の不純物濃度を 0.5 % に固定し、膜

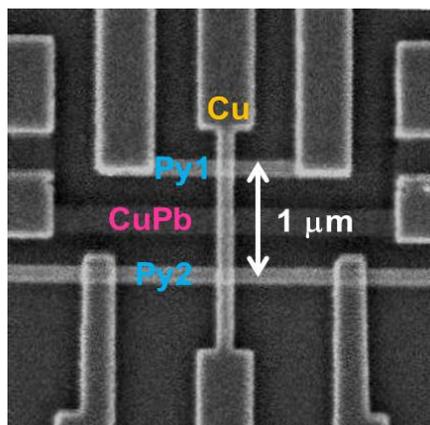
厚依存性を調べるために膜厚を 10-30 nm の試料を作製した。また、第 5 章では CuPb の不純物濃度を 0.5 %、膜厚を 20 nm の試料を作成した。膜厚は原子間力顕微鏡(AFM)を用いて確認している。

(a)



	線幅	膜厚
Cu	100 nm	100 nm
$\text{Cu}_{99.5}\text{Bi}_{0.5}$	250 nm	10-30 nm
$\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ (Py)	30 nm	100 nm

(b)



	線幅	膜厚
Cu	100 nm	100 nm
$\text{Cu}_{99.5}\text{Pb}_{0.5}$	250 nm	20 nm
$\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ (Py)	30 nm	100 nm

図 3.4 本研究で用いた試料の SEM 像と素子の寸法。(a)CuBi、及び(b)CuPb 細線がそれぞれ面内スピバルブ構造の強磁性体間に挿入されている。

## 3.2 測定方法

### 3.2.1 冷却装置及び磁場装置

測定は図 3.5 に示したクライオスタットを用いて行った。このクライオスタットでは、液体 4He の連続的なフローとヒーターを用いた温調により、室温から 1.5 K 程度まで温度を制御することが可能である。一方、磁場は常伝導磁石によって水平方向に 1.2 T まで印加させることができる。また、この常伝導磁石は 360° 回転できるため、試料に対して自由な方向へと磁場を印加させることが可能になっている。

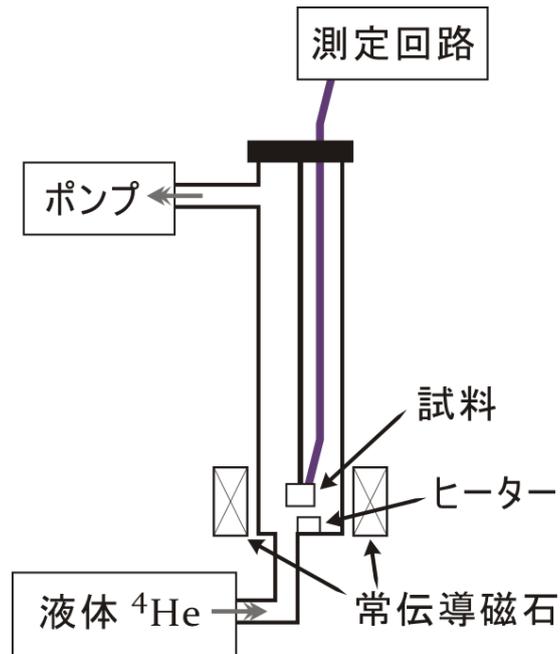


図 3.5 冷却装置、及び測定装置の模式図。

### 3.2.2 測定回路

非局所測定による信号はノイズに対して微小なので、本研究では AC ロックイン測定を行った。図 3.6 は、AC ロックイン法による回路図である。交流電流はファンクションジェネレータによって生成されており、その周波数は 173 Hz に固定されている。また、測定された信号は、プリアンプでその強度を 1000 倍に増強してからロックインアンプへ送られており、精度よく測定できるように回路が組まれている。

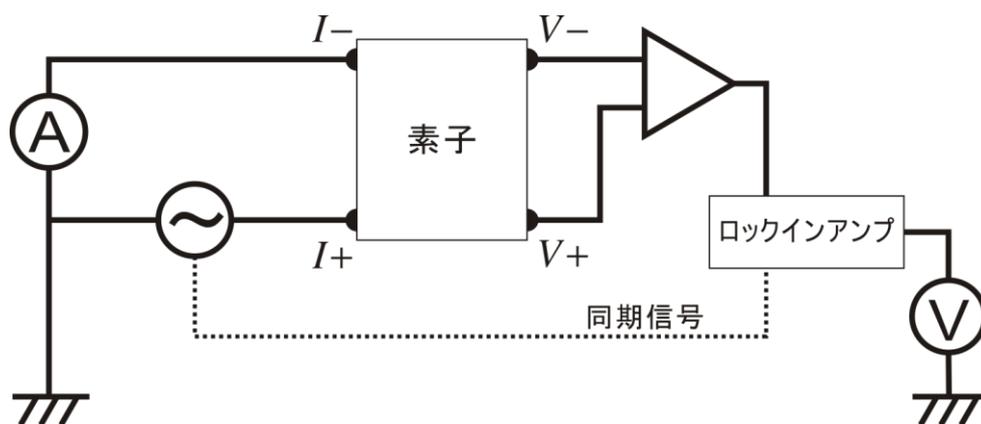


図 3.6 測定回路の模式図。

## 第4章

# CuBi 合金におけるスピホール効果の膜厚依存性と三次元解析

### 4.1 研究目的

スピホール効果を評価する物理量に「スピホール角」と「スピ拡散長」がある。スピホール角は電流と純スピ流の変換効率であり、スピホール効果を定量的に評価する指標になっている。また、スピ拡散長はスピが緩和するまでの距離を表しており、スピホール角を決定するために不可欠な物理量である。したがって、スピホール角とスピ拡散長を正しく評価することは非常に重要である。そこで、本章では CuBi 合金のスピホール角とスピ拡散長を定量的に評価するため、CuBi 合金におけるスピホール効果の膜厚依存性について調べることを目的としている。また、その結果を Takahashi-Maekawa による一次元スピ拡散モデルと Valet-Fert 理論に基づく三次元スピ拡散モデルを用いて解析を行い、スピホール角とスピ拡散長を定量的に評価した。さらにそこから帰結される CuBi 合金及びスピホール効果の性質について考察する。

### 4.2 実験結果

#### 4.2.1 非局所スピバルブ測定

スピホール効果の測定を行う前に、純スピ流が CuBi 細線へとどれだけ吸収されたかを確認する必要がある。そこでまずは非局所スピバルブ測定を行った。図 4.1(a)に非局所スピバルブの測定回路を示す。この測定では一方の Py/Cu 接合における非局所スピ流注入によって純スピ流を生成し、他方の Py/Cu 接合においてスピ蓄積信号を検出する。磁場は Py 細線に対して磁化容易軸方向に印加している。Py1 細線は磁化反転しやすいように両端にパッドが付いており、Py2 細線より低磁場側で磁化反転が起こるように加工されている。これにより、2つの Py 細線の磁化状態を平行、または反平行状態に制御することができる。また、参照のために 2本の Py 細線の間

隔が等しく、CuBi 細線が存在しない試料を同条件にて測定した。

Cu<sub>99.5</sub>Bi<sub>0.5</sub> (Bi: 0.5at.%) の  $T = 10$  K におけるスピンの蓄積信号は図 4.2(a) のようになる。縦軸は得られたスピンの蓄積電圧を印加電流で割った値  $R_S$  (スピンの蓄積信号)、横軸は印加磁場  $H_{//}$  を表している。2つの Py 細線の相対的な磁化状態 (平行状態 または 反平行状態) に応じて、2.2.2 で述べたような明瞭なスピンの蓄積信号が得られていることがわかる。CuBi 細線を挿入していない場合の  $\Delta R_S^{\text{without}}$  と挿入した場合の  $\Delta R_S^{\text{with}}$  を比較すると、どの膜厚に対しても  $\Delta R_S^{\text{with}} < \Delta R_S^{\text{without}}$  の関係になっていることが分かる。これは CuBi 細線に純スピンの流が吸収されていることを表している。

また、得られたスピンの蓄積信号からスピンの拡散長を見積もることができる。その結果、得られたスピンの拡散長  $\lambda_{\text{CuBi}}$  を縦軸にとり、横軸を膜厚  $t_{\text{CuBi}}$  としてプロットすると図 4.2(a) のようになる。注目すべき特徴として、スピンの拡散長と膜厚が常に  $t_{\text{CuBi}} < \lambda_{\text{CuBi}}$  の関係になっている。また、膜厚の増加によってスピンの拡散長が長くなっていることが分かる。これはスピンの拡散長と抵抗率の関係が反比例であることに起因している [43]。一般的にメソスコピック系では膜厚の増加に伴い、抵抗率は減少していく振る舞いを示す。図 4.2(b) は CuBi 細線における抵抗率の膜厚依存性である。膜厚の増加に伴い、抵抗率が減少していくことが確認できる。このことから、膜厚の増加によって抵抗率が減少し、それに伴ってスピンの拡散長が長くなったと考えられる。また、一次元スピンの拡散モデルと三次元スピンの拡散モデルでのスピンの拡散長を比較すると、三次元スピンの拡散モデルのスピンの拡散長が長くなることが分かる。この理由については、後に 4.3.4 で説明する。

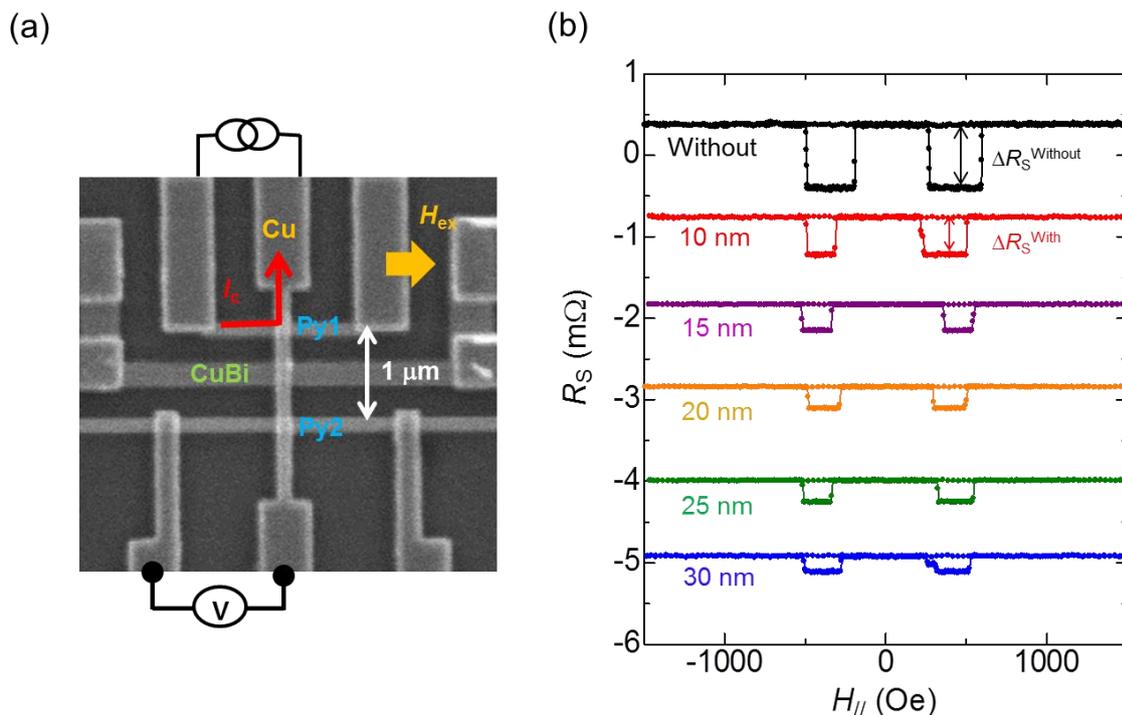


図 4.1 (a)本実験で用いた面内スピンのバルブ素子の SEM 像。また、非局所スピンのバルブ測定の測定回路を表している。(b)Cu<sub>99.5</sub>Bi<sub>0.5</sub> 細線における  $T = 10$  K での非局所スピンの蓄積信号。

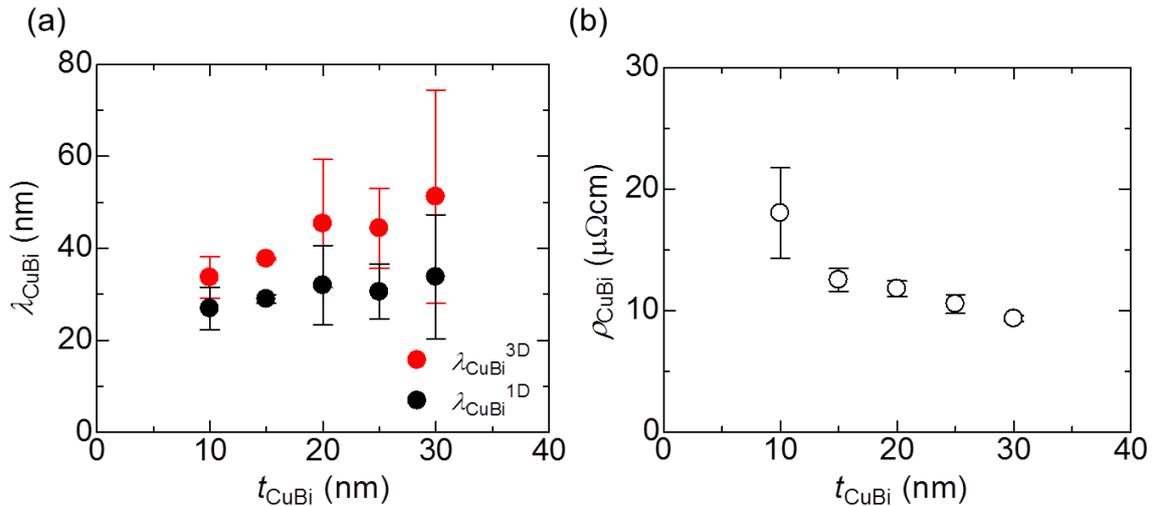


図 4.2 (a)  $\text{Cu}_{99.5}\text{Bi}_{0.5}$  細線における  $T = 10 \text{ K}$  でのスピン拡散長の膜厚依存性。●が三次元スピン拡散モデル、●が一次元スピン拡散モデルの結果を表している。(b)  $\text{Cu}_{99.5}\text{Bi}_{0.5}$  細線における  $T = 10 \text{ K}$  での抵抗率の膜厚依存性。

#### 4.2.2 逆スピホール効果

非局所スピンバルブ測定において、 $\text{CuBi}$  細線のスピン拡散長を見積もることができたので、続いて逆スピホール効果の測定を行った。図 4.3 に逆スピホール効果測定時の電極配置を示す。 $\text{Py}/\text{Cu}$  接合における非局所スピン流注入によって生成された純スピン流は、非局所スピンバルブ測定で確認されたように  $\text{CuBi}$  細線に一部吸収される。吸収された純スピン流は逆スピホール効果によってホール電圧へと変換されるので  $\text{CuBi}$  細線の両端の電圧を測定することでスピホール信号が得られる。磁場は  $\text{Py}$  細線に対して磁化困難軸方向に印加している。

$\text{Cu}_{99.5}\text{Bi}_{0.5}$  ( $\text{Bi}: 0.5\text{at.}\%$ ) の  $T=10 \text{ K}$  における逆スピホール効果は図 4.4(a) のようになる。縦軸はホール電圧を印加電流で割った値  $R_{\text{ISHE}}$  (スピホール抵抗)、横軸は印加磁場  $H_{\perp}$  を表している。また、下図は  $\text{Py}$  細線の異方性磁気抵抗効果 (AMR) を示しており、磁場と  $\text{Py}$  細線の磁化の相対関係に応じた抵抗変化を示している。 $\text{Cu}$  単体ではスピホール効果を示さないが、わずか  $0.5\%$  の  $\text{Bi}$  を添加することでスピホール効果が発現している。また、印加磁場の大きさを変化させていくと、スピホール抵抗は  $\text{Py}$  細線の AMR と同様に値が変化し、 $2000 \text{ Oe}$  より大きな磁場では、両者ほぼ一定値をとることが分かる。これは観測されるスピホール電圧が  $\text{Py}$  細線の磁化困難軸方向に配向したスピン成分しか寄与しないため、AMR によって観測される  $\text{Py}$  細線の磁化状態を反映したためである。次にスピホール抵抗の大きさについて着目する。スピホール抵抗  $\Delta R_{\text{ISHE}}$  を縦軸にとり、横軸を膜厚  $t_{\text{CuBi}}$  としてプロットすると図 4.4(b) ようになる。スピホール抵抗は膜厚が  $20 \text{ nm}$  以下ではほぼ一定で  $75 \mu\Omega$  と非常に大きなスピホール効果が発現していることが分かる。しかし、膜厚が  $20 \text{ nm}$  よりも大きい場合にはスピホール抵抗が減少していくような振る舞いが見られている。

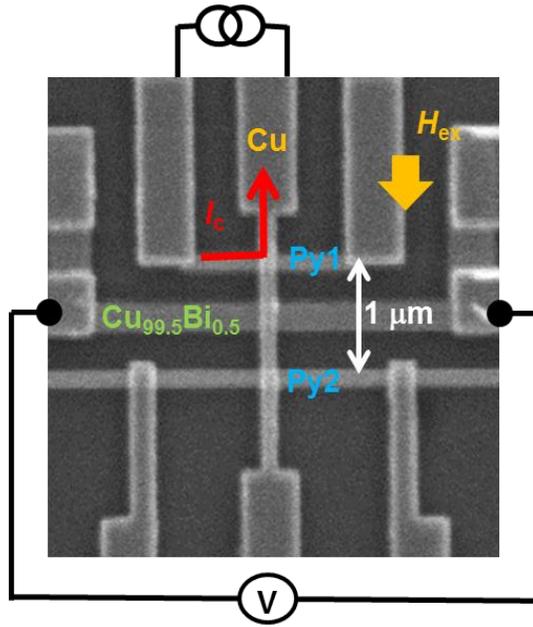


図 4.3 逆スピンホール効果測定回路図。

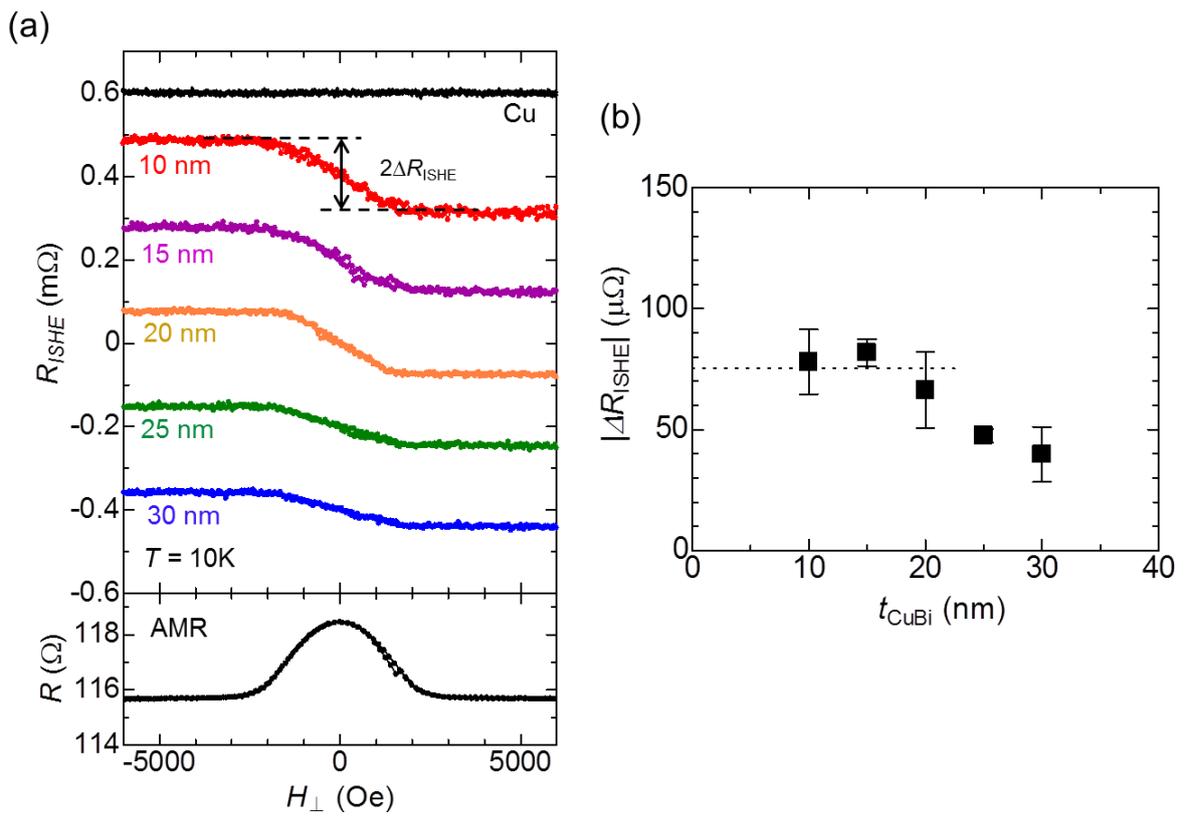


図 4.4 (a)  $\text{Cu}_{99.5}\text{Bi}_{0.5}$  細線における  $T = 10 \text{ K}$  での逆スピンホール抵抗。(b) スピンホール抵抗の膜厚依存性。

### 4.2.3 スピンホール角

非局所スピンバルブ測定、及び逆スピンホール効果から得られた結果を用いて、スピンホール角の見積もりを行う。Takanashi-Maekawa による一次元スピン拡散モデルでは(2.19)式を用いることでスピンホール角を算出することができる。ここで短絡効果による補正項  $x$  は CuBi の場合には  $x = 0.36$  程度の値になっている。同様の補正を Valet-Fert 理論に基づく三次元スピン拡散モデルでも考慮されている。得られたスピンホール角  $\alpha_H$  を縦軸、膜厚  $t_{\text{CuBi}}$  を横軸としてプロットすると図 4.5 のようになる。スピンホール角はスピンホール抵抗と同様に 20 nm 以下ではほぼ一定であるが、膜厚が 20 nm よりも大きい場合にはスピンホール抵抗が減少していく振る舞いが見られる。この理由は現在のところよく分かっていないが、膜厚の増加に伴い、スパッタ法で作成した CuBi 細線の端にバリができやすくなるなど試料作成時の問題点が挙げられる。図 4.6 は Cu<sub>99.5</sub>Bi<sub>0.5</sub> 細線における膜厚 25nm の場合での(a)AFM 像、(b)CuBi 細線断面の高さ分布を示している。図 4.6 を見ると、CuBi 細線の端にバリが確認できる。したがって、このバリがポテンシャル障壁となって CuBi 細線へのスピン吸収を抑制した可能性がある。

最後にスピンホール角の大きさについて考察する。三次元スピン拡散モデルを用いたスピンホール角は  $\alpha_H^{3D} = -24 \pm 9\%$  と非常に大きな値となっている。これは一次元スピン拡散モデルを用いた  $\alpha_H^{1D} = -12 \pm 4\%$  と比較して 2 倍程大きい値であり、一次元スピン拡散モデルではスピンホール角が過小評価されていることが分かる。

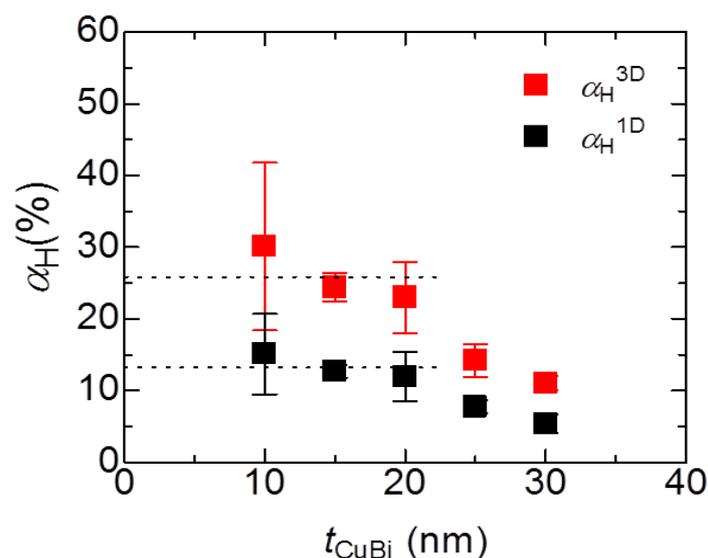


図 4.5 Cu<sub>99.5</sub>Bi<sub>0.5</sub> におけるスピンホール角の膜厚依存性。■は三次元スピン拡散モデル、■は一次元スピン拡散モデルの結果を表している。

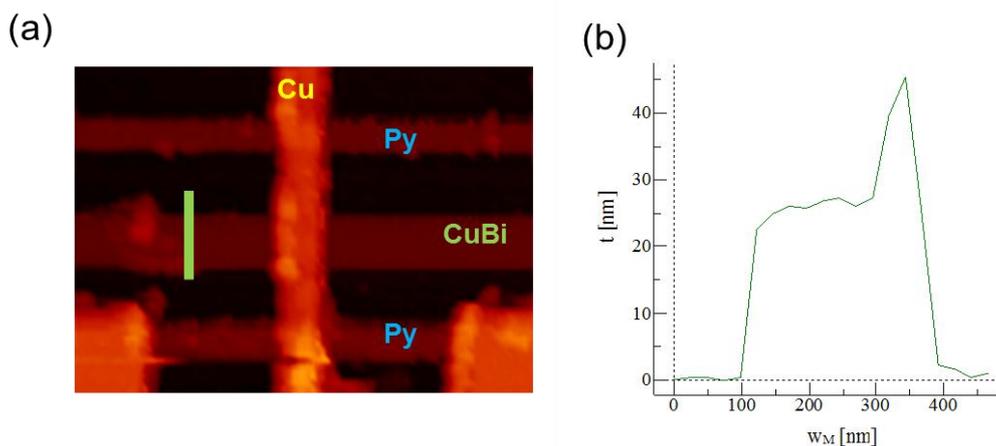


図 4.6  $\text{Cu}_{99.5}\text{Bi}_{0.5}$  細線における膜厚 25nm の場合での(a) AFM 像、(b)CuBi 細線断面の高さ分布。

#### 4.2.4 一次元スピン拡散モデルと三次元スピン拡散モデル

図 4.2(a)、及び図 4.5 から一次元スピン拡散モデルを用いた解析ではスピン拡散長、スピンホール角がともに過小評価されていることが分かった。この過小評価の理由を考察するにあたり、三次元スピン拡散モデルによって計算された  $\text{Cu}_{99.5}\text{Bi}_{0.5}$  におけるスピン蓄積信号の分布図を図 4.6 に示す。図 4.6 のカラースケールは Log スケールであることに注意する。図 4.6 からスピン蓄積信号が CuBi 細線の横方向へ拡散されていることが確認できる。一次元スピン拡散モデルの場合、Cu 細線から CuBi 細線へ垂直方向に流れる純スピン流(スピン蓄積の勾配)のみを考慮しているが、CuBi のように細線の膜厚とスピン拡散長の関係が  $t_{\text{CuBi}} < \lambda_{\text{CuBi}}$  を示す系では横方向への純スピン流の拡散を考慮する必要がある。そのため、一次元スピン拡散モデルではスピン拡散長、及びスピンホール角が過小評価されていると考えられる。以上のことから、CuBi のような膜厚とスピン拡散長の関係が  $t_{\text{CuBi}} < \lambda_{\text{CuBi}}$  を示す系では Cu/CuBi 接合における横方向への純スピン流を考慮することで正確なスピン拡散長、スピンホール角を得ることができる。

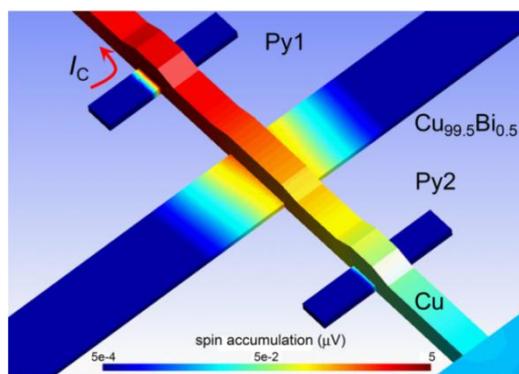


図 4.6 三次元スピン拡散モデルによって計算された膜厚 20 nm での  $\text{Cu}_{99.5}\text{Bi}_{0.5}$  におけるスピン蓄積の分布図。  $t_{\text{CuBi}} < \lambda_{\text{CuBi}}$  より、スピン蓄積が横方向へ拡散している。

一方、 $\lambda_M < t_M$  を示す系では横方向へのスピン蓄積の拡散は起きず、純スピン流(スピン蓄積の勾配)は垂直方向にのみ流れる。そのため、一次元スピン拡散モデルでも精度良くスピン拡散長、スピンホール角が見積もることが可能である。 $\lambda_M < t_M$  を示す例として  $\text{Cu}_{97}\text{Ir}_3$  (Ir: 3at.%) が挙げられる。図 4.7(a) は三次元スピン拡散モデルによって計算された  $\text{Cu}_{97}\text{Ir}_3$  におけるスピン蓄積信号の分布図である。図 4.7(a) を見ると横方向への純スピン流の拡散がないことが確認できる。 $\text{CuIr}$  合金におけるスピンホール抵抗率  $\rho_{\text{SHE}}$  を縦軸にとり、横軸を Ir 誘起による不純物抵抗率  $\rho_{\text{imp}} (= \rho_{\text{CuIr}} - \rho_{\text{Cu}})$  としてプロットすると図 4.7(b) のようになる。一次元スピン拡散モデルと三次元スピン拡散モデルを比較してもほとんど変化がないことが分かる。したがって、 $\lambda_M < t_M$  を示す系では、一次元スピン拡散モデルを用いてもスピン拡散長、スピンホール角は精度よく見積もることが可能である。

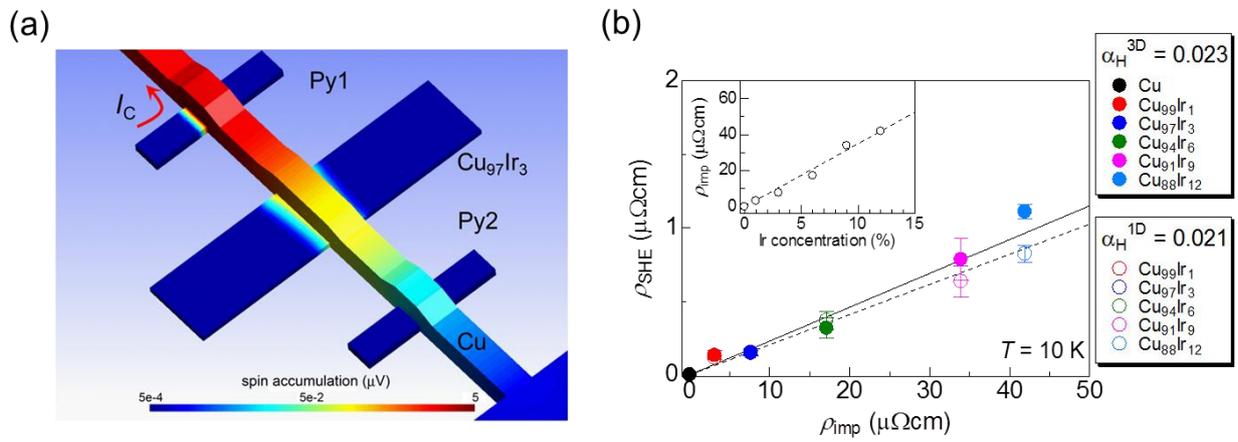


図 4.8 (a)三次元スピン拡散モデルによって計算された  $\text{Cu}_{97}\text{Ir}_3$  におけるスピン蓄積の分布図。  
(b)スピンホール抵抗率の不純物抵抗率依存性。

### 4.3 小括

本研究ではスピン吸収法を用いた面内スピンバルブ構造を用いて、 $\text{Cu}_{99.5}\text{Bi}_{0.5}$  (Bi: 0.5at.%) 合金におけるスピンホール効果の膜厚依存性を測定した。その結果、スピンホール抵抗の変化量  $\Delta R_{\text{ISHE}}$  は膜厚が 20 nm 以下ではほぼ一定であるが、膜厚が 20 nm よりも大きい場合には  $\Delta R_{\text{ISHE}}$  が減少していくような結果が見られた。さらに  $\text{CuBi}$  細線の膜厚  $t_{\text{CuBi}}$  とスピン拡散長  $\lambda_{\text{CuBi}}$  が  $t_{\text{CuBi}} < \lambda_{\text{CuBi}}$  の関係であることから  $\text{Cu/CuBi}$  接合における横方向への純スピン流(スピン蓄積の勾配)を考慮することで、正確なスピン拡散長とスピンホール角を得ることができた。その結果、膜厚が 20 nm 以下でのスピンホール角は  $\alpha_H^{3D} = -24 \pm 9\%$  となり、非常に大きなスピンホール角が得られた。この値は Seki らによる Au や、Liu らによる Ta の値と比較しても、大きなスピンホール角となった。

## 第5章

# 6p 不純物を添加した Cu 合金における外因性スピ ンホール効果の観測

### 5.1 研究目的

4章で述べたように非磁性体である Cu にスピン軌道相互作用の強い Bi を添加すると、スピンホール角  $\alpha_{\text{H}}^{3\text{D}} = -24 \pm 9\%$  と非常に大きなスピンホール効果が誘起されることが分かった。しかし、このスピンホール角は第一原理計算(図 1.9)と比較すると符号が逆になっている。このことから、外因性スピンホール効果に関しては理論的にまだ解明されていないことが多い。第一原理計算に寄れば、外因性スピンホール効果は母体と不純物の相対的なスピン軌道相互作用で誘起される[29][30]。スピン軌道相互作用は原子番号  $Z$  だけではなく、電子の量子数(主量子数  $n$  や軌道角運動量  $l$ )に依存することが知られている[37]。したがって、Bi と同じ量子数である不純物について系統的に調べることは CuBi 合金におけるスピンホール効果の起源だけではなく、外因性スピンホール効果の大きさや符号の電子数依存性について良い知見を与える。6p 不純物について実験が可能な系は CuPb 合金と CuBi 合金の2種類しかないので、本研究では非磁性体である Cu に Bi の隣接元素である Pb を不純物として添加した合金を用いて外因性スピンホール効果を測定した。さらに、CuPb 合金と CuBi 合金の外因性スピンホール効果について定性的に評価したので、その詳細について報告する。

### 5.2 実験結果

#### 5.2.1 非局所スピバルブ測定

4.2.1 と同様にスピンホール効果の測定を行う前に、純スピン流が CuPb 細線へと吸収されたかを確認する必要がある。そこでまずは非局所スピバルブ測定を行った。図 5.1(a)に非局所スピバルブ測定時の電極配置を示す。

Cu<sub>99.5</sub>Pb<sub>0.5</sub> (Pb: 0.5at.%) の  $T=10$  K におけるスピン蓄積信号は図 5.1(b)のようになる。縦軸は得られたスピン蓄積電圧を印加電流で割った値  $R_S$  (スピン蓄積信号)、横軸は印加磁場  $H_{\parallel}$  を表している。CuPb 細線を挿入していない場合の  $\Delta R_S^{\text{without}}$  と挿入した場合の  $\Delta R_S^{\text{with}}$  を比較すると、 $\Delta R_S^{\text{with}} <$

$\Delta R_S^{\text{without}}$  の関係になっていることが分かる。これは CuPb 細線に純スピンの流が吸収されていることを表している。

続いて 4 章と同様に、得られたスピン蓄積信号から CuPb 細線のスピン拡散長を見積もる。スピン拡散長  $\lambda_M$  を縦軸にとり、横軸を  $6p$  電子数  $Z_p$  としてプロットすると図 5.2 のようになる。CuPb と CuBi のスピン拡散長は同程度であることが分かる。また、両者ともスピン拡散長と膜厚が  $t_M < \lambda_M$  の関係になっていることから、一次元スピン拡散モデルの解析ではスピン拡散長が過小評価されていることが分かる。

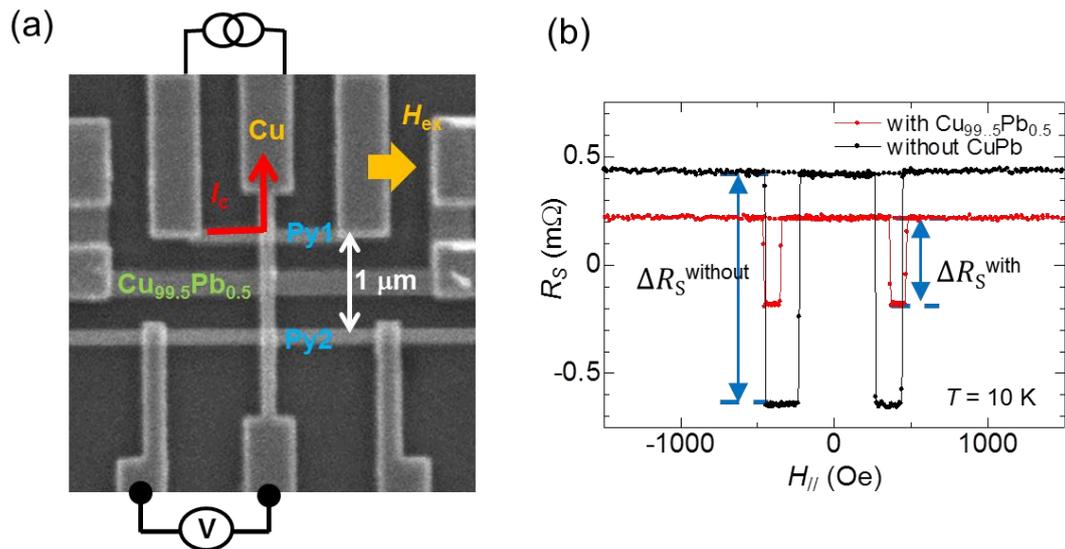


図 5.1 (a)非局所スピバルブ測定回路図。(b)  $T = 10 \text{ K}$  での非局所スピバルブ測定結果。赤線は CuPb 細線を挿入した場合、黒線は挿入していない場合のスピン蓄積信号を表している。

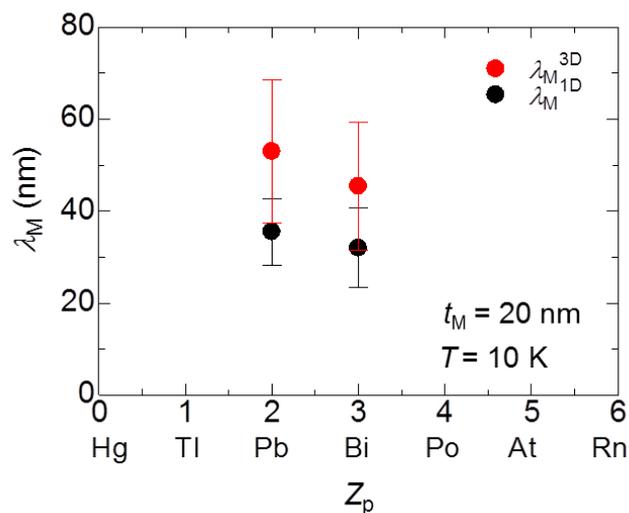


図 5.2  $\text{Cu}_{99.5}\text{Pb}_{0.5}$  及び  $\text{Cu}_{99.5}\text{Bi}_{0.5}$  における  $T = 10 \text{ K}$  でのスピン拡散長。●が三次元スピン拡散モデル、●が一次元スピン拡散モデルの結果を表している。

## 5.2.2 逆スピンホール効果

非局所スピンバルブ測定において、CuPb 細線のスピン拡散長を見積もることができたので、続いて逆スピンホール効果の測定を行った。図 5.2(a)に逆スピンホール効果測定時の電極配置を示す。

$\text{Cu}_{99.5}\text{Pb}_{0.5}$  (Pb: 0.5at.%) の 10 K におけるスピンホール信号は図 5.2(b)のようになる。縦軸はスピンホール抵抗  $R_{\text{ISHE}}$ 、横軸は印加磁場  $H_{\perp}$  を表している。Cu 単体ではスピンホール効果を示さなかったが、わずか 0.5 % の Pb を添加することで外因性スピンホール効果が発現している。また、スピンホール抵抗が Py 細線の磁化方向に依存して変化していることが分かる。スピンホール抵抗の変化量  $\Delta R_{\text{ISHE}}$  に着目すると、 $\text{Cu}_{99.5}\text{Pb}_{0.5}$  では  $35 \mu\Omega$  程度となった。これは  $\text{Cu}_{99.5}\text{Bi}_{0.5}$  と比較すると 1/2 程小さな値となった。また符号は CuPb、CuBi どちらも負の値を示した。

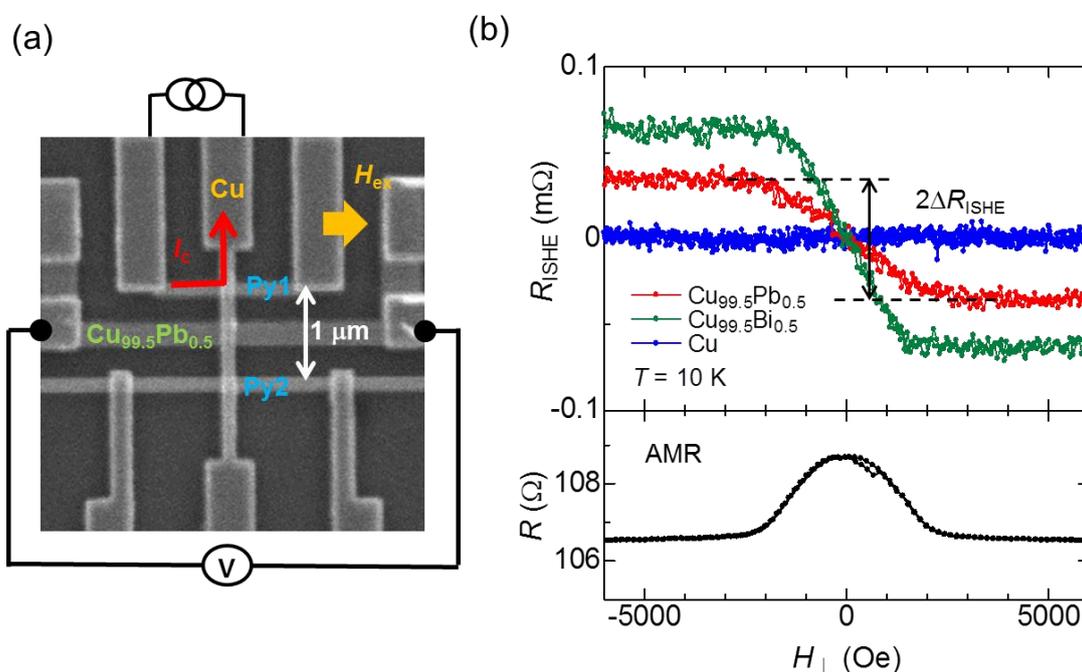


図 5.3 (a)逆スピンホール効果測定回路図。(b)  $T = 10 \text{ K}$  における逆スピンホール抵抗。赤線は  $\text{Cu}_{99.5}\text{Pb}_{0.5}$ 、緑線は  $\text{Cu}_{99.5}\text{Bi}_{0.5}$ 、青線は Cu 単体でのスピンホール抵抗を表している。下図は Py 細線における異方性磁気抵抗効果 (AMR)。

## 5.2.3 スピンホール抵抗率とスピンホール角

非局所スピンバルブ測定、及び逆スピンホール効果から得られた結果を用いて、スピンホール抵抗率とスピンホール角の見積もりを行った。Takahashi-Maekawa による一次元スピン拡散モデルの場合、スピンホール抵抗率は(1.11)式、(2.17)式及び(2.18)式を用いることで算出することができる。また、スピンホール角は(2.19)式を用いることで算出することができる。ここで短絡効果による補正項  $x$  は CuPb、及び CuBi の場合には  $x = 0.36$  程度の値になっている。同様の補正を Valet-Fert

理論に基づく三次元スピン拡散モデルでも考慮されている。得られたスピンホール抵抗率 $\rho_{\text{SHE}}$ を縦軸にとり、横軸を不純物誘起による抵抗率 $\rho_{\text{imp}}$ としてプロットすると、図 5.3(a)のようになる。本来であれば、1.3.4 で述べた外因性スピンホール効果の散乱機構を確認するためには CuPb 合金に対してスピンホール抵抗率の不純物濃度依存性を測定するのが望ましい。しかし、CuPb 合金では不純物濃度依存性を測定することが難しく、Cu<sub>99.5</sub>Pb<sub>0.5</sub> (Pb: 0.5at.%) での結果しか測定することができなかった。その理由については後に 5.2.4 で説明する。

そのため、今回は外因性スピンホール効果の発現機構を決定するために、スピンホール角の温度依存性について調べた。算出したスピンホール角 $\alpha_{\text{H}}$ を縦軸、温度 $T$ を横軸にプロットすると、図 5.3(b)のようになる。スピンホール角が温度に対して依存していない結果となっており、これは外因性スピンホール効果の発現機構として、スキュー散乱が支配的に働いている場合の特徴である。よって、図 5.3(a)のスピンホール抵抗率 $\rho_{\text{SHE}}$ と不純物低効率 $\rho_{\text{imp}}$ の関係は $\rho_{\text{SHE}} \propto \rho_{\text{imp}}$ の関係にあることが予想される。

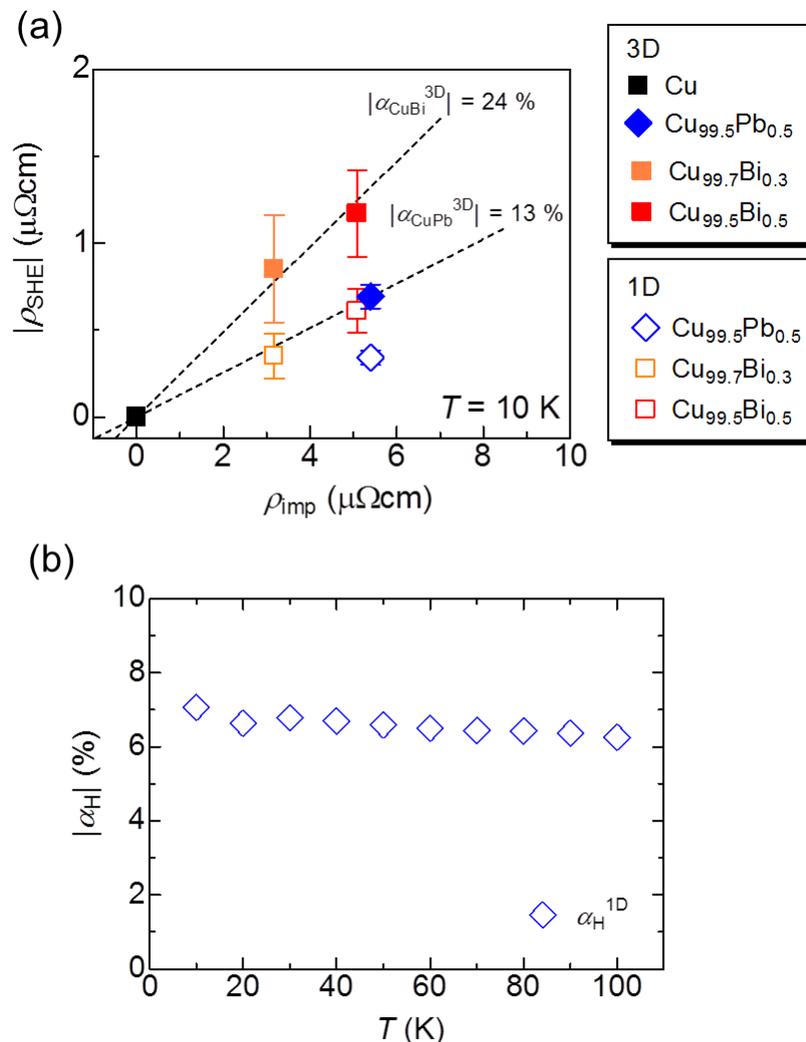


図 5.3 (a)  $T = 10 \text{ K}$  におけるスピンホール抵抗率の不純物抵抗率依存性。(b) スピンホール角の温度依存性。◇一次元スピン拡散モデルの結果を表している。

最後にスピンホール角の大きさに着目する。CuPb 合金における三次元スピン拡散モデルを用いたスピンホール角は  $\alpha_{\text{H}}^{3\text{D}} = -13 \pm 2\%$  となっている。これは一次元スピン拡散モデルを用いた  $\alpha_{\text{H}}^{1\text{D}} = -7.3 \pm 1.7\%$  と比較して2倍程大きい値であり、一次元スピン拡散モデルではスピンホール角が過小評価されていることが分かる。これは4章でも述べたようにスピン拡散長と膜厚が  $t_{\text{M}} < \lambda_{\text{M}}$  の関係になっていることから、横方向への純スピン流を考慮する必要があるからである。また、CuBi のスピンホール角  $\alpha_{\text{H}}^{3\text{D}} = -24 \pm 9\%$  と比較すると 1/2 程小さい値となった。さらに符号は CuPb、CuBi どちらも負の値を示した。

#### 5.2.4 CuPb 合金における経時変化

CuPb 合金における不純物濃度依存性の測定が困難だった理由は、CuPb 合金では時間の経過とともにスピンホール効果が減少する傾向が観測されたためである。図 5.4 は試料作成後、すぐに測定したスピンホール効果の結果と同じ試料で二日後、測定したスピンホール効果の結果である。試料作成後すぐに測定した場合には明瞭なスピンホール抵抗が観測されているが、二日後の結果にはスピンホール効果が観測されていない。この現象は CuPb 合金における経時変化（時間経過とともに金属特性が変化する）を考えることによって理解できる。図 5.5 は CuPb における経時変化の例である[44][45]。図 5.5(a)は Cu 基盤上に Pb の薄膜を成長させた室温での STM 像である。表面にモアレ状の模様が観測されている。一方、図 5.5(b)は Pb 基盤上に Cu の島状薄膜を成長させた室温での STM 像である。図 5.5 (b)を見ると、図 5.5 (a)と同様のモアレ状の模様が観測されており、Pb 原子が Cu の島状薄膜を覆っていることが観測されている。これは室温での Pb の表面エネルギー ( $0.5 \text{ J/m}^2$ ) が Cu の表面エネルギー ( $1.96 \text{ J/m}^2$ ) よりも小さいために Pb 原子が Cu 原子を覆う構造とった方が安定であることから生じる。したがって、このような経時変化によって CuPb 細線中の Pb 原子が表面に析出し、スピンホール効果を抑制させたことが考えられる。そのため、本研究ではこの経時変化をできるだけ抑えるために、試料作成後すぐに測定を行っている。

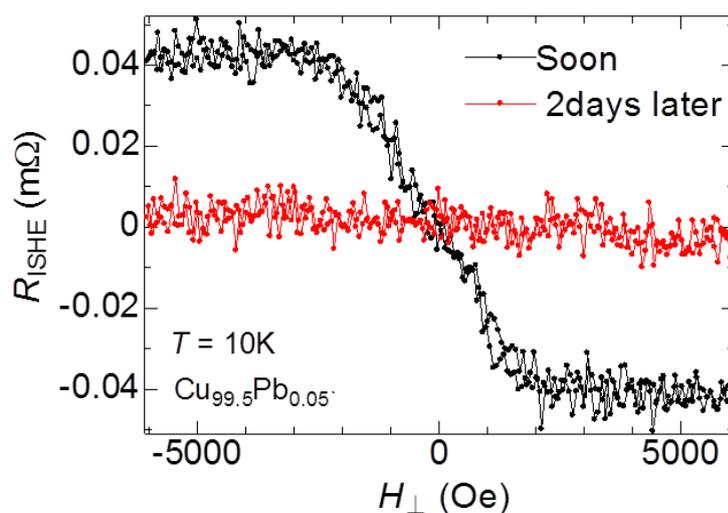


図 5.4 CuPb 合金におけるスピンホール抵抗の経時変化。

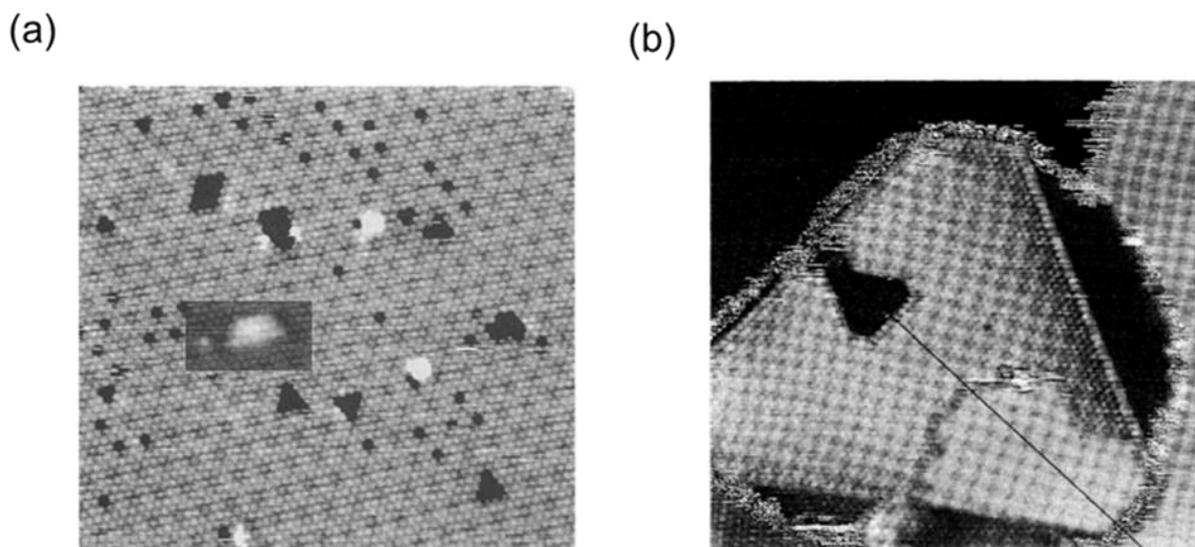


図 5.5 (a) Cu 基盤上に Pb の薄膜を成長させた室温での STM 像[44]。 (b) Pb 基盤上に Cu の島状薄膜を成長させた室温での STM 像[45]。

### 5.2.5 スピンホール角の $6p$ 電子数依存性

算出したスピンホール角の結果を用いて、スピンホール角の  $6p$  電子数依存性の評価を行った。得られたスピンホール角  $\alpha_H$  を縦軸、 $6p$  電子数  $Z_p$  を横軸にプロットすると、図 5.6 のようになる。CuPb、及び CuBi とともに三次元スピン拡散モデルのスピンホール角が一次元スピン拡散モデルと比較して大きくなっている。これは両者ともにスピン拡散長と膜厚が  $t_M < \lambda_M$  の関係になっていることから、横方向への純スピン流を考慮する必要があるからである。また CuBi のスピンホール角は CuPb のスピンホール角と比較すると大きく、同じ  $6p$  不純物では電子数が増えていくにつれ、スピンホール角が大きくなる傾向にある。これは同じ  $6p$  軌道におけるスピン軌道相互作用の大きさを考えることによって説明できる。図 5.7 は一電子系におけるスピン軌道相互作用の結合定数の計算値  $\zeta_{\text{cal}}$  を縦軸、原子番号  $Z$  を横軸にプロットしたものである[37]。同じ  $6p$  軌道では原子番号が大きくなるとスピン軌道相互作用が大きくなることが分かる。したがって、同じ軌道では原子番号が増えると、スピンホール角が大きくなる。また、この図を見るとスピン軌道相互作用は原子番号だけではなく、主量子数  $n$  や軌道角運動量子数  $l$  に大きく依存することが分かる。特に  $6p$  軌道は他の軌道に比べてスピン軌道相互作用が大きい。このことから、この大きなスピン軌道相互作用は CuBi 合金における巨大スピンホール効果の起源になっている可能性がある。しかし、起源の解明にはさらなる理論や実験が必要である。最後にスピンホール角の符号が CuPb、CuBi とともに負の値を示すことを指摘しておく。この理由についてはまだよく分かっていないが、第一原理計算と符号が逆であることから理論的にまだ説明できない現象として興味深い結果である。

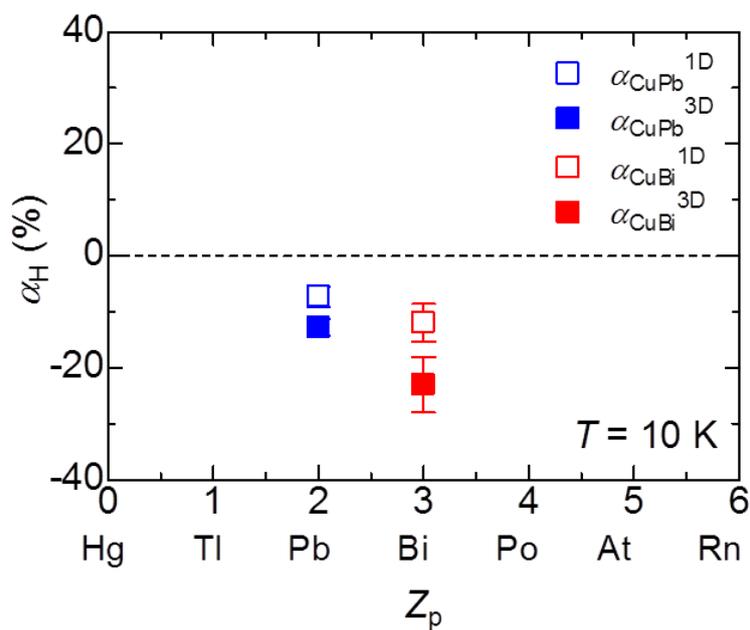


図 5.6 スピンホール角の 6p 電子数依存性。■、■はそれぞれ CuPb,CuBi の三次元スピン拡散モデルを表している。□、□はそれぞれ CuPb,CuBi の三次元スピン拡散モデルを表している。

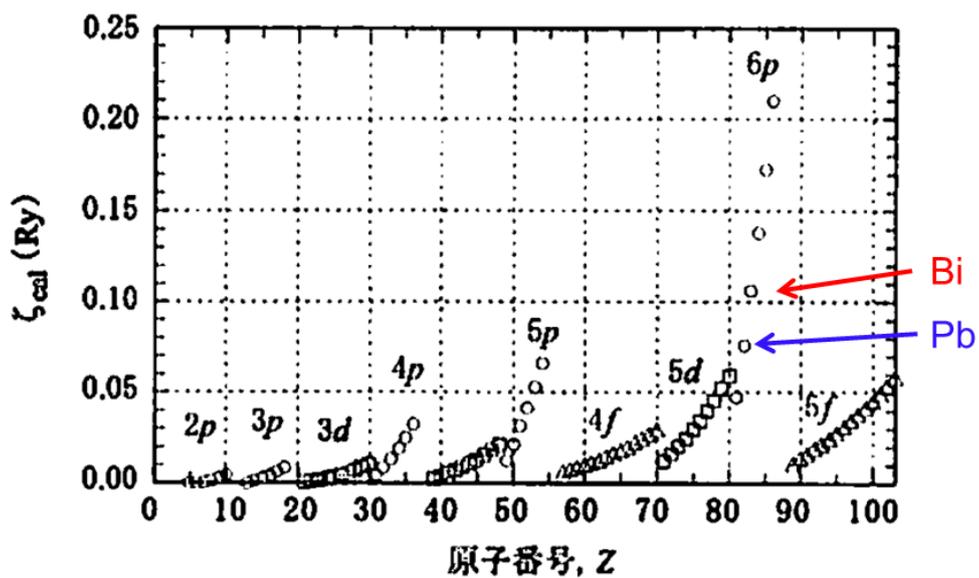


図 5.7 一電子系におけるスピン軌道相互作用の結合定数の計算値 $\zeta_{cal}$ の原子番号  $Z$  依存性[37]。

## 5.3 小括

本研究では、スピン吸収法を用いた面内スピバルブ構造を用いて、 $\text{Cu}_{99.5}\text{Pb}_{0.5}$ (Pb: 0.5at.%)と $\text{Cu}_{99.5}\text{Bi}_{0.5}$ (Bi: 0.5at.%)合金における外因性スピンホール効果を測定した。両者ともにスピン拡散長と膜厚が $t_M < \lambda_M$ の関係になっていることから、横方向への純スピン流を考慮する三次元スピン拡散モデルを用いることで正確なスピンホール角を得た。その結果、CuPb 合金のスピンホール角は $\alpha_H^{3D} = -13 \pm 2\%$ 、CuBi 合金のスピンホール角は $\alpha_H^{3D} = -24 \pm 9\%$ となり、同じ 6p 不純物では電子数が増えていくにつれ、スピンホール角が大きくなる傾向にあることが分かった。これは同じ 6p 軌道では原子番号が大きくなるにつれてスピン軌道相互作用が大きくなることに起因する。また、CuPb、CuBi ともに符号が負となる結果が得られた。この理由についてはまだよく分かっていないが、第一原理計算と符号が逆であることから理論的にまだ説明できない現象として興味深い結果である。

## 第6章

# 総括

本研究では、従来の物質よりも高効率に純スピン流生成・検出を実現できる CuBi 合金について着目し、2つの研究を行った。

### (i) CuBi 合金におけるスピンホール効果の膜厚依存性と三次元解析

本研究では CuBi 合金のスピンホール角とスピン拡散長を定量的に評価するため、CuBi 合金におけるスピンホール効果の膜厚依存性について調べた。本研究で得られた知見は以下のようになる。

- ・ 非局所スピバルブ測定からスピン拡散長の膜厚依存性を見積もった結果、Cu<sub>99.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>(Bi: 0.5 at.%)合金のスピン拡散長と膜厚が  $t_{\text{CuBi}} < \lambda_{\text{CuBi}}$  の関係になった。
- ・ 膜厚の増加によってスピン拡散長が長くなることが分かった。これは膜厚の増加によって CuBi 細線の抵抗率が減少し、それに伴ってスピン拡散長が長くなったと考えられる。
- ・ 逆スピンホール効果測定から Cu 単体ではスピンホール効果を示さなかったが、わずかに 0.5% の Bi を添加することで外因性スピンホール効果が発現していることが確認できた。
- ・ スピンホール抵抗の変化量  $\Delta R_{\text{ISHE}}$  の膜厚依存性は膜厚が 20 nm 以下ではほぼ一定であったが、膜厚が 20 nm よりも大きい場合には  $\Delta R_{\text{ISHE}}$  が減少していく振る舞いが観測された。
- ・ スピンホール角はスピンホール抵抗と同様に 20 nm 以下ではほぼ一定であるが、膜厚が 20 nm よりも大きい場合にはスピンホール抵抗が減少していくような振る舞いが観測された。この理由は現在のところよく分かっていないが、膜厚の増加に伴い、スパッタ法で作成した CuBi 細線の端にバリができやすくなるなど試料作成時の問題点が挙げられる。
- ・ Cu<sub>99.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>(Bi: 0.5at.%)合金の膜厚とスピン拡散長が  $t_{\text{CuBi}} < \lambda_{\text{CuBi}}$  の関係になっていることから Cu/CuBi 接合における横方向への純スピン流(スピン蓄積の勾配)を考慮することで、正確なスピン拡散長とスピンホール角を得ることができた。その結果、膜厚が 20 nm 以下でのスピンホール角は  $\alpha_{\text{H}}^{3\text{D}} = -24 \pm 9\%$  となり、非常に大きなスピンホール角が得られた。この値は Seki らによる Au や Liu らによる Ta の値と比較しても、大きなスピンホール角であった。

### (ii) 6p 不純物を添加した Cu 合金における外因性スピンホール効果の観測

本研究では Bi と同じ 6p 不純物である Pb を不純物に用いて外因性スピンホール効果を測定した。本研究で得られた知見は以下のようになる。

- ・ 非局所スピバルブ測定からスピン拡散長を見積もった結果、Cu<sub>99.5</sub>Pb<sub>0.5</sub>(Pb: 0.5at.%) と Cu<sub>99.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>(Bi: 0.5at.%)合金のスピン拡散長は同程度であることが分かった。また CuPb、CuBi と

もにスピン拡散長と膜厚が $t_M < \lambda_M$ の関係になっていることが分かった。

- 逆スピンホール効果測定から Cu 単体ではスピンホール効果を示さなかったが、わずか 0.5 % の Pb また Bi を添加することで外因性スピンホール効果が発現していることが確認できた。
- スピンホール抵抗の変化量 $\Delta R_{\text{ISHE}}$ に着目すると、Cu<sub>99.5</sub>Pb<sub>0.5</sub>の $\Delta R_{\text{ISHE}}$ はCu<sub>99.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>と比較すると 1/2 程小さな値となった。符号はCuPb、CuBi どちらも負の値を示した。
- スピンホール角の温度依存性からCuPb合金のスピンホール効果はスキュー散乱が支配的に働くことによって外因性スピンホール効果が誘起していることが分かった。
- CuPb合金は経時変化によってスピンホール効果が減少する傾向が見られた。
- CuPb、CuBiともにスピン拡散長と膜厚が $t_M < \lambda_M$ の関係になっていることから、横方向への純スピン流を考慮する三次元スピン拡散モデルを用いることで正確なスピンホール角を得ることができた。
- CuPb合金のスピンホール角は $\alpha_{\text{H}}^{3\text{D}} = -13 \pm 2\%$ 、CuBi合金のスピンホール角は $\alpha_{\text{H}}^{3\text{D}} = -24 \pm 9\%$ となった。またCuPb、CuBiともに符号が負となる結果が得られた。
- 同じ6p不純物では電子数が増えていくにつれ、スピンホール角が大きくなる傾向にあることが分かった。これは同じ6p軌道では原子番号が大きくなるにつれてスピン軌道相互作用が大きくなることに起因すると考えられる。

本研究の結果、CuBi合金のスピンホール角は $\alpha_{\text{H}}^{3\text{D}} = -24 \pm 9\%$ となり、非常に高効率な純スピン流生成・検出を実現できることが分かった。この大きなスピンホール角は6p不純物のスピン軌道相互作用の大きさに起因するものだと考えられる。CuBi合金は6p不純物において経時変化がなく、またAuやTa、Ptといった単一金属よりもコストの問題もなく安価に大きなスピンホール角が得られるため、応用が期待される。以上のことから、本研究はスピントロニクス分野において良い知見を与える結果になったと結論付けることができる。

## 参考引用文献

- [1] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. N. Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas, “Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices”, *Phys. Rev. Lett.*, Vol.61, 2472, 1988.
- [2] 猪俣浩一郎。「スピントロニクス基礎と応用」、シーエムシー出版、2004年。
- [3] S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S. von Molnar, M. L. Roukes, A. Y. Chtchelkanova and D. M. Treger, “Spintronics: A spin-based electronics vision for the future”, *Science*, Vol.294, 5546, 2001.
- [4] M. Johnson and R. H. Silsbee. “Interfacial charge-spin coupling: Injection and detection of spin magnetization in metals”. *Phys. Rev. Lett.*, Vol.55, 1790, 1985.
- [5] F. J. Jedema, A. T. Filip and W. B. Van, “Electrical spin injection and accumulation at room temperature in an all-metal mesoscopic spin valve”, *Nature*, Vol.410, 345, 2001.
- [6] Y. Tserkovnyak, A. Brataas and G. E. W. Bauer, “Enhanced Gilbert Damping in Thin Ferromagnetic Films”, *Phys. Rev. Lett.*, Vol.88, 117601, 2002.
- [7] M. I. Dyakonov and V. I. Perel, “Possibility of orientating electron spins with current”, *Sov. Phys. JETP Lett.*, Vol.13, 467, 1971.
- [8] J. E. Hirsch, “Spin Hall effect”, *Phys. Rev. Lett.*, Vol.83, 1834, 1999.
- [9] 太田恵造。「磁気工学の基礎Ⅱ」、共立全書 201、1973年。
- [10] J. J Sakurai。「現代の量子力学（下）」、古岡書店、1989年。
- [11] J. Sinova, D. Culcer, Q. Niu, N. A. Sinitsyn, T. Jungwirth, and A. H. MacDonald, “Universal Intrinsic Spin Hall Effect”, *Phys. Rev. Lett.*, Vol.92, 126603, 2004.
- [12] R. Karplus and J. M. Luttinger, “Hall Effect in Ferromagnetics”, *Phys Rev.*, Vol.95, 1154, 1954.
- [13] S. Murakami, N. Nagaosa and S. C. Zhang, *Science*, “Dissipationless Quantum Spin Current at Room Temperature”, Vol.301, 1348, 2003.
- [14] H. Kontani, T. Tanaka, D. S. Hirashima K. Yamada and J. Inoue, “Giant Intrinsic Spin and Orbital Hall Effects in Sr<sub>2</sub>MO<sub>4</sub> (M = Ru, Rh, Mo)”, *Phys. Rev. Lett.*, Vol.100, 096601, 2008.
- [15] 紺谷浩、平島大、井上順一郎。「遷移金属における異常ホール効果およびスピントロニクス効果」、*日本物理学会誌* Vol.64, No.1, 2009.
- [16] E. Saitoh, M. Ueda, H. Miyajima and G. Tatara, “Conversion of spin current into charge current at room temperature: Inverse spin-Hall effect”, *Appl. Phys. Lett.*, 88, Vol.182509, 2006.
- [17] L. Vila, T. Kimura and Y. Otani, “Evolution of the Spin Hall Effect in Pt Nanowires: Size and Temperature Effects”, *Phys. Rev. Lett.*, Vol.99, 226604, 2007.
- [18] T. Kimura, Y. Otani, T. Sato, S. Takahashi, and S. Maekawa, “Room-Temperature Reversible Spin Hall

- Effect”, *Phys. Rev. Lett.* Vol.98, 156601, 2007.
- [19] G. Y. Guo, S. Murakami, T.-W. Chen and N. Nagaosa, “Intrinsic Spin Hall Effect in Platinum: First-Principles Calculations”, *Phys. Rev. Lett.*, Vol.100, 096401, 2008.
- [20] H. Kontani, M. Naito, D. S. Hirashima, K. Yamada, and J. Inoue, “Study of Intrinsic Spin and Orbital Hall Effects in Pt Based on a (6s, 6p, 5d) Tight-Binding Model”, *J. Phys. Soc. Jpn.*, Vol.76, 103702, 2007.
- [21] T. Tanaka, H. Kontani, M. Naito, T. Naito, D. S. Hirashima, K. Yamada and J. Inoue, “Intrinsic spin Hall effect and orbital Hall effect in 4d and 5d transition metals”, *Phys. Rev. B*, Vol.77, 165117, 2008.
- [22] M. Morota, Y. Niimi, K. Ohnishi, D.H. Wei, T. Tanaka, H. Kontani, T. Kimura and Y. Otani, “Indication of intrinsic spin Hall effect in 4d and 5d transition metals”, *Phys. Rev. B*, Vol.83, 174405, 2011.
- [23] J. Smit, “The spontaneous hall effect in ferromagnetics II”, *Physica*, Vol.24, 39, 1958.
- [24] L. Berger, “Side-Jump Mechanism for the Hall Effect of Ferromagnets”, *Phys. Rev. B*, Vol.2, 4559, 1970.
- [25] A. Fert, A. Friederich and A. Hamzic, “Hall effect in dilute magnetic alloys”, *J. Magn. Magn. Mat.*, Vol.24, 231, 1981.
- [26] Y. Niimi, M. Morota, D. H. Wei, C. Deranlot, M. Basletic, A. Hamzic, A. Fert, and Y. Otani, “Extrinsic Spin Hall Effect Induced by Iridium Impurities in Copper”, *Phys. Rev. Lett.*, Vol.106, 126601, 2011.
- [27] T. Seki, Y. Hasegawa, S. Mitani, S. Takahashi, H. Imamura, S. Maekawa, J. Nitta and K. Takanashi, “Giant spin Hall effect in perpendicularly spin-polarized FePt/Au devices”, *Nature Mat.*, Vol.7, 125, 2008.
- [28] Luqiao Liu, Chi-Feng Pai, Y. Li, H. W. Tseng, D. C. Ralph, R. A. Buhrman, “Spin-Torque Switching with the Giant Spin Hall Effect of Tantalum”, *Science*, 336, 555, 2012.
- [29] M. Gradhand, D. V. Fedorov, P. Zahn and I. Mertig, “Spin Hall angle versus spin diffusion length: Tailored by impurities”, *Phys. Rev. B*, Vol.85, 393, 2000.
- [30] M. Gradhand, D.V. Fedorov, P. Zahn and I. Mertig, “Skew Scattering Mechanism by an Ab Initio Approach : extrinsic spin Hall effect in noble metals”, *Solid State Phenomena* Vol. 168-169, 2011.
- [31] Y. Niimi, Y. Kawanishi, D. H. Wei, C. Deranlot, H. X. Yang, M. Chshiev, T. Valet, A. Fert, and Y. Otani, “Giant Spin Hall Effect Induced by Skew Scattering from Bismuth Impurities inside Thin Film CuBi Alloys”, *Phys. Rev. Lett.*, 109, 156602, 2012.
- [32] S. Takahashi and S. Maekawa, “Spin injection and detection in magnetic nanostructures”, *Phys. Rev. B*, Vol.67, 052409, 2003.
- [33] T. Valet, A. Fert, “Theory of the perpendicular magnetoresistance in magnetic multilayers”, *Phys. Rev. B* 48, 7099–7113, 1993.
- [34] T. Kimura, Y. Otani and J. Hamrle, “Switching Magnetization of a Nanoscale Ferromagnetic Particle Using Nonlocal Spin Injection”, *Phys. Rev. Lett.*, Vol.96, 037201, 2006.
- [35] T. Yang, T. Kimura and Y. Otani, “Giant spin-accumulation signal and pure spin-current-induced

- reversible magnetization switching”, *Nature Phys.*, Vol.4, 851, 2008.
- [36] K. Uchida, S. Takahashi, K. Harii, J. Ieda, W. Koshibae, K. Ando, S. Maekawa and E. Saitoh, “Observation of the spin Seebeck effect”, *Nature*, Vol.455, 778, 2008.
- [37] 柳瀬洋一、播磨尚朝。「スピン軌道相互作用と結晶中の電子状態（その1）孤立原子におけるスピン軌道相互作用の定量的評価」、*固体物理* Vol.46, No. 5, 2011。
- [38] N. F. Mott, "The electrical conductivity of transition metals," *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, vol. 153, 699, 1936; N. F. Mott, "Electrons in transition metals," *Advances in Physics*, vol. 13, 325, 1964.
- [39] M. Johnson and R. H. Silsbee, “Coupling of electronic charge and spin at a ferromagnetic-paramagnetic metal interface”, *Phys. Rev. B*, Vol.37, 5312, 1988.
- [40] J. Bass and W. P. Pratt, “Spin-diffusion lengths in metals and alloys, and spin-flipping at metal/metal interfaces: an experimentalist's critical review”, *JOURNAL OF PHYSICS CONDENSED MATTER*, Vol.19, 183201, 2007.
- [41] T. Kimura, J. Hamrle and Y. Otani, “Estimation of spin-diffusion length from the magnitude of spin-current absorption: Multiterminal ferromagnetic/nonferromagnetic hybrid structures”, *Phys. Rev. B*, Vol.72, 014461, 2005.
- [42] S. O. Valenzuela and M. Tinkham, “Direct electronic measurement of the spin Hall effect”, *Nature*, Vol.442, 176, 2008.
- [43] Y. Niimi, D. Wei, H. Idzuchi, T. Wakamura, T. Kato, Y. Otani, “Experimental Verification of Comparability between Spin-Orbit and Spin-Diffusion Lengths”, *Phys. Rev. Lett.* Vol. 110, 016805, 2013.
- [44] C. Nagl, O. Hailer, E. Platzgummer, M. Schmid, P. Varga, “Submonolayer growth of Pb on Cu(111): surface alloying and de-alloying”, *Surf. Sci.* Vol.321, 237, 1994.
- [45] C. Nagl, E. Platzgummer, M. Schmid, P. Varga, S. Speller, W. Heiland, “Direct Observation of a New Growth Mode: Subsurface Island Growth of Cu on Pb(111)”, *Phys. Rev. Lett.* Vol.75, 2976–2979, 1995.

# 謝辞

本研究を遂行するにあたり、適切な助言と丁寧な御指導をいただきました東京大学物性研究所教授 大谷義近先生に心より感謝致します。恵まれた研究環境や学会発表の機会など修士二年間で多くの経験をさせていただきました。また、生活面や就職活動の面でも温かい助言をいただき、多くのことを学ばさせていただきました。心より感謝致します。

物性研究所助教 新見康洋様には懇切丁寧に辛抱強く指導してくださいました。研究の方向性を見失った際には、いつも迅速で的確な助言をいただきました。また、研究に対する姿勢や研究の楽しさ、難しさを学ばさせていただきました。心より感謝致します。

本研究の試料作成にあたり、電子線描画装置およびミリング装置等の実験装置を貸していただきました物性研究所教授 家泰弘先生、勝本信吾先生にも感謝しております。また、理化学研究所量子ナノ研究グループの方々にはミーティングなどの場において多くの助言と研究の刺激をいただきました。心より感謝致します。

物性研究所秘書 川村順子様、理化学研究所 量子ナノ研究グループ秘書 石鍋道子様にはいつも日々の研究生活や学会活動などのサポートをしていただきました。心より感謝致します。また、講義や就職活動のサポートをしていただきました新領域創世科学研究科 物質系専攻事務 丹由紀子様、飯村祐枝様、松崎真紀子様にも大変にお世話になりました。

博士研究員の魏大海様、先輩の大西紘平様、井土宏様、杉本聡志様、川西庸平様、若村太郎様、同期の藤森啓晃君、後輩の軽部修太郎君、長谷川徳信君には日々の研究で御協力をいただいただけでなく、楽しい研究生活を送るうえでとてもお世話になりました。心より感謝致します。

最後に、修士二年間を支えてくれた父、母、姉、妹の家族、そして多くの友人に心より感謝致します。

