

## 強いスピン-軌道相互作用を持つ酸化物界面



技術解説

松野 丈夫\*

Oxide interfaces with strong spin-orbit coupling

Key Words : spin-orbit interaction, iridium oxide, oxide interface, spin Hall effect, topological Hall effect

### はじめに

高温超伝導が銅酸化物において発見されて以来、様々な遷移金属酸化物に関する研究が行われてきた。同時にそれらを薄膜化することで、従来にない新しい機能を持ったデバイスを作ろうとする動きも活発となった。これは「酸化物エレクトロニクス」と呼ばれる分野の形成につながり、現在でも世界中で活発な研究が行われている。

酸化物エレクトロニクスの発展は、高温超伝導体の発見を契機に長足の進歩を遂げた薄膜作製技術に拠るところが大きい。なかでも、パルスレーザーで素材のターゲットを瞬間的に加熱し、組成がずれないように蒸発させ、対向する基板上に薄膜を形成するパルスレーザー堆積法 (PLD: Pulsed Laser Deposition) は特筆すべきである。これにより多種類の遷移金属を含む酸化物を自由自在にユニットセル単位で積み重ねることが可能となり、様々な人工格子やヘテロ接合の形成につながっている。本稿では、このような薄膜作製技術を用いて酸化物界面に「スピン-軌道相互作用」という新たな因子を導入することで得られる新たな現象・機能について解説する。

### スピン-軌道相互作用とその学理

近年の固体物理学のキーワードとして注目されて

いるのがスピン-軌道相互作用である。孤立原子中の電子では相対論的量子力学の結果として良く知られており、次式のような形を取る：

$$H_{SO} = \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$$

これは電子の運動 ( $L$ ) とスピン ( $S$ ) との結合と理解される。したがって、スピンを変化させることで電子の運動を制御する、すなわち、スピンの依存した電気伝導現象の可能性がある。このようなスピン依存伝導はスピンの自由度を利用したエレクトロニクス、すなわちスピントロニクスの要となり得る概念であり、従来型のエレクトロニクスでは実現できなかった新機能デバイスの動作原理となることが期待される。

1	H																	He
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	<b>Ln</b>	Hf	Ta	W	Re	Os	<b>Ir</b>	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	<b>An</b>	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og

<b>Ln</b>	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
<b>An</b>	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

図1 強いスピン-軌道相互作用を持つ5d軌道・6p軌道を含む元素を強調した周期表。

では、固体中でスピン-軌道相互作用を活用するにはどのような物質を選択すべきであろうか？相対論効果であるスピン-軌道相互作用は原子番号の大きい元素ほど強いことが知られており、具体的には5d電子や6p電子を持つ元素が有望である(図1)。実際にHgやBiを含む半導体はその強いスピン-軌道相互作用によるバンド反転からトポロジカル絶縁体になることが知られている<sup>1)</sup>。また、後述するようにPtなどの5d金属はスピントロニクス分野で



\* Jobu MATSUNO  
 1974年1月生まれ  
 東京大学大学院 理学研究科 物理学専攻博士課程 (2001年)  
 現在、大阪大学大学院 理学研究科 物理学専攻 教授 博士(理学)  
 物性物理学  
 TEL : 06-6850-5373  
 FAX : 06-6850-5376  
 E-mail : jmatsumo@phys.sci.osaka-u.ac.jp

活発に研究が進められている<sup>2)</sup>。

本稿では遷移金属酸化物の中で強いスピン - 軌道相互作用を実現するために5d電子系酸化物、中でもイリジウム (Ir: 原子番号77) の酸化物を取り上げる。その意義として以下の三点を挙げておきたい。

(1) フェルミ準位近傍の状態密度が5d電子で占められることから、伝導特性にスピン - 軌道相互作用が大きく寄与する可能性がある。これに反して、Ptなどの5d金属では5d電子に加えて、スピン - 軌道相互作用を持たない6s電子も伝導に寄与する。

(2) 酸化物同士のエピタキシャル界面の形成が容易であることから、多彩な物性を持つ強相関酸化物 (主に3d電子系) と5d電子系酸化物との界面において、スピン - 軌道相互作用による強相関物性制御が可能になる。

(3) 5d電子の相関効果は3d電子系に比べて弱いものの、スピン - 軌道相互作用と同程度のエネルギースケールを持つ (Irではともに0.5 eV程度)。そのため、両者の競合/協奏による新たな電子相の発現が期待される\*。

本稿で特に重要になるのは(1)と(2)である。酸化物の薄膜・界面から機能を引き出す試みはこの20年ほどで著しく進展し、酸化物エレクトロニクスという分野を形成するに至った<sup>3)</sup>。特にd電子間の相互作用=電子相関に起因する超伝導や磁性などの多彩な物性は、従来のシリコンデバイスにはない全く新しい機能を付加することが期待されている。この観点からは、酸化物エレクトロニクスにスピン - 軌道相互作用という新たな要素を付け加えることが本研究の目的であるとも表現できる。以下ではその具体例として5d電子系酸化物のスピン依存伝導、すなわち逆スピンホール効果<sup>4)</sup>とトポロジカルホール効果<sup>5)</sup>について解説する。

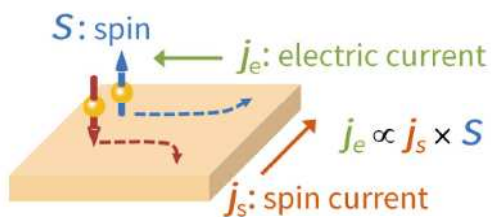


図2 スピンホール効果の概念図。

\*このエネルギースケールの競合/協奏は強相関物理の新たなパラダイムとなっており<sup>18)</sup>、薄膜・界面を用いた進展もあるが<sup>15) 19)</sup>本稿では取り上げない。

## IrO<sub>2</sub>の巨大逆スピンホール効果

スピントロニクスを実現する代表的な手法は、強磁性体を使うことである。強磁性体に通電することでスピンを帯びた電流 (スピン偏極電流) を生成することができ、これを利用した巨大磁気抵抗効果 (GMR) を発見したFert<sup>6)</sup>とGrünberg<sup>7)</sup>は2007年にノーベル物理学賞を受賞している。GMRはハードディスクドライブや磁気ランダムアクセスメモリーとして実用化されており、まさにスピントロニクスの代表例である。

現在、電子デバイスの微細化に伴い、通電による電気抵抗からの発熱が大きくなるのが大きな問題となっている。そこで、電気抵抗による発熱が起こらない「スピン流」が省電力デバイスの新たな原理として大きな注目を集めている。しかし、このようなスピン流を用いたデバイスをエレクトロニクスと融合させるには、スピン流を電氣的に効率良く検出する手法の確立が不可欠である。スピン流の生成や検出を可能にする物理現象の一つが「スピンホール効果」である<sup>2)</sup>。この現象は意外なことに強磁性体ではなく非磁性体で観測され、スピン - 軌道相互作用が電子の運動に対して有効な磁場として作用することに起因する。PtやPdなどの重金属ではこの効果が著しく<sup>8)</sup>、電子がスピンの向きに依存して異なる方向に散乱される (スピン依存散乱)。その結果、電流ともスピンの方向とも直交する方向にスピンの流れ=スピン流が生じる。この現象は順スピンホール効果 (あるいは単にスピンホール効果) と呼ばれる (図2)。その逆効果としてスピン流から電流を生成することも可能であり、逆スピンホール効果と呼ばれるが、この時にも電流・スピン流・スピンの全て直交する関係は保たれる。

これらのスピン/電気変換を用いれば、外部磁場を用いることなく、スピン流の生成や検出が可能となる。Ptなどの重金属は電気抵抗率が非常に低く、発熱によるエネルギー損失を抑えつつ大きな電流を流せるという点で、スピン流の生成に適する。一方で、オームの法則から明らかのように、逆スピンホール効果により生じた電流を大きな電圧として取り出すには、高い電気抵抗率が不可欠である。金属が抱える物質としての限界を、どのように克服するかが課題となっていた。

5d電子系酸化物では、6s電子と比較して軌道同

士の重なり合いが小さいため、電気抵抗率は重金属と比較して一桁から二桁大きい値をとる。さらに、前述のように5d電子ではスピン-軌道相互作用も極めて強くなることから、スピン依存散乱も重金属と同程度かそれ以上に強くなると考えられる。この二つの特徴をうまく活かすことができれば、金属系をはるかに上回る大きな電圧を生み出すことができると予測し、最も単純な5d電子系酸化物であるIrO<sub>2</sub><sup>9)</sup>をモデル材料として、逆スピンホール効果の測定に挑んだ。

スピン流は電流とは異なり、室温で最大1 μm程度とごく短い距離で減衰・消失してしまう。そのため、逆スピンホール効果を誘起するには、スピン流の生成源(ここではパーマロイPyを用いた)とIrO<sub>2</sub>からなる微細構造を作り込む必要がある。IrO<sub>2</sub>薄膜を幅1 μm以下の細線状に加工し、Pyの面内スピンバルブ素子(Lateral spin valve, LSV)<sup>10)</sup>を蒸着形成した(図3)。強磁性体Py1から非磁性体Agへと通電すると左側にスピン偏極電流(I<sub>c</sub>)が流れる一方、通電しない右側には電流を伴わないスピン流(I<sub>s</sub>)が流れる。これがスピン流を減衰させにくいAgを通して輸送され、IrO<sub>2</sub>細線に流れ込む。この際に逆スピンホール効果が生じてスピン流が電流に変換され、電圧として観測される仕組みである。

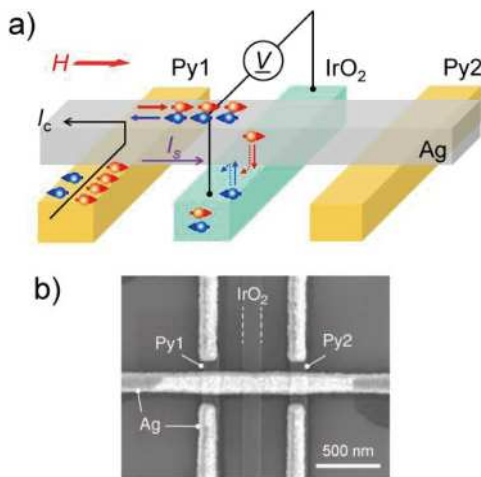


図3 (a) 面内スピンバルブ構造による逆スピンホール効果測定の様式図。(b) 典型的なデバイスのSEM像<sup>4)</sup>。

実際に、この界面を通してスピン流を注入したところ、IrO<sub>2</sub>細線は多結晶、非晶質試料ともに、室温で明瞭な逆スピンホール効果を示した(図4(a))。

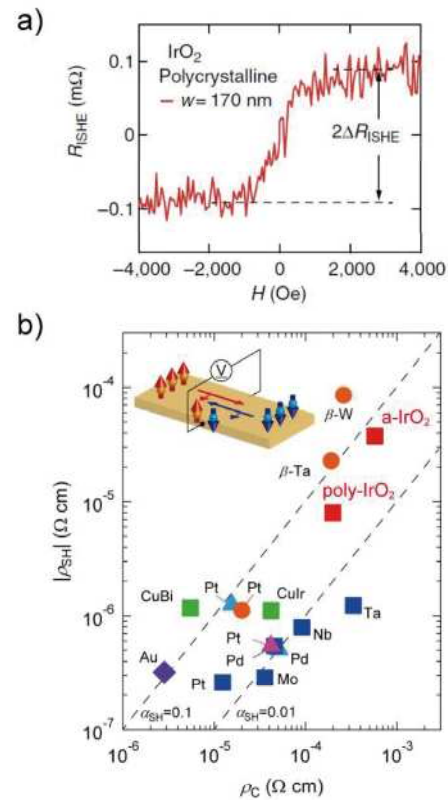


図4 (a) 300 KにおけるIrO<sub>2</sub>の逆スピンホール効果。(b) 様々な材料についてスピンホール抵抗率を抵抗率の関数としてプロットしたものの<sup>4)</sup>。

これは、遷移金属酸化物における初めての逆スピンホール効果の観測である。さらに、IrO<sub>2</sub>に流れ込んだスピン流を正確に考慮したモデル計算を行った結果、スピン流を電圧として検出する際の性能指数である「スピンホール抵抗率」が、世界最高クラスの8~38 μΩ cmになることが明らかとなった(図4(b))。スピン流と電流との変換係数に相当する無次元量であるスピンホール角α<sub>SH</sub>も4~6.5%と、よく用いられるPtと遜色ない。

これまで、スピントロニクスは金属材料や合金であり、酸化物の成功例としては典型元素であるMgやAlの酸化物が絶縁体バリアとして用いられる程度であった。一方、遷移金属酸化物のエレクトロニクス機能(例えば、高温超伝導や超巨大磁気抵抗効果)の多くは、CuやMnなどの3d電子系酸化物の絶縁体(モット絶縁体)の近傍において見いだされてきた。そこでは、電子相関が機能の本質であり、スピン-軌道相互作用が積極的に用いられることはなかった。今回の成果は5d電子系酸化物の持つ桁違いに強いスピン-軌道相互作用が、他の材

料にはない革新的電子物性・デバイス機能を創出することを実証した。新材料の登場により、省電力スピントロニクスデバイスの開発が飛躍的に発展することが期待される。特に  $\text{IrO}_2$  は不揮発性メモリーや電気化学デバイスの電極など、デバイス应用到した「筋の良い」遷移金属酸化物材料としてすでに幅広く応用されている。酸化物の持つスピン/電気変換機能という新しい側面に光を当てたことで、今後スピントロニクス材料としての展開が期待できる。

### 酸化物界面でのトポロジカルホール効果

磁気スキルミオン（以下スキルミオン）は、固体中のスピンによって形成される数 nm ～数百 nm の大きさの渦状の磁気構造体である（図5）。このような磁気構造は通常の強磁性状態からの連続的変形では得られないため、トポロジーによって守られた安定な粒子として振る舞う。この安定性に加えて、スキルミオンは磁壁と比べてはるかに小さい電流密度で駆動できるため、新しい高性能の磁気情報担体として応用する観点から注目を集めている<sup>11)</sup>。

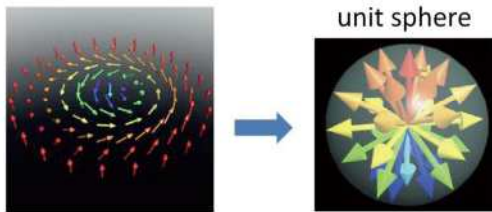


図5 磁気スキルミオンの模式図。

このようなスキルミオンをエネルギー的に安定な状態で実現するには、強磁性状態からスピンを「ひねる」必要がある。そのための機構の中で有望と考えられているのが、ジャロシンスキー-守谷 (DM) 相互作用である<sup>12)</sup>。これは二つのスピン  $S_1$ ,  $S_2$  の間に働く相互作用として以下のように記述される。

$$H_{DM} = \mathbf{D} \cdot (\mathbf{S}_1 \times \mathbf{S}_2) \quad (\mathbf{D} \text{ はベクトル})$$

ベクトル積で表現されることから、二つのスピンを直角に揃えようとする働きを持つ。スピンを並行に揃えようとする強磁性ハイゼンベルク型交換相互作用

$$H_0 = -J \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \quad (J > 0)$$

との拮抗により、スピンは角度  $\theta = \arctan(|\mathbf{D}|/J)$  だけひねられる。DM 相互作用はハイゼンベルク型交換相互作用にスピン-軌道相互作用を摂動として

与えることで導かれる。すなわち DM 相互作用の起源はスピン-軌道相互作用であるため  $5d$  電子を用いて増強できそうであるが、一つ重要な問題がある。DM 相互作用はサイト 1, 2 を交換する操作に対して符号を変えるため、両サイトの中点において反転対称性があるときには必ず  $\mathbf{D} = \mathbf{0}$  となる。すなわち、対称性の高い多くの磁性体は DM 相互作用を持たない。実際に、バルク物質中のスキルミオンのほとんどは B20 型構造などのキラルな結晶構造で実現しており<sup>13)</sup>、応用を考える際の課題となっていた。

このような問題を解決するために、界面構造にスピン-軌道相互作用を組み込むことによって、人工的に DM 相互作用、さらにはスキルミオンを生成できる可能性が提案された。界面では必ず反転対称性の破れがあり、有限の大きさを持つ  $\mathbf{D}$  が面内に生ずるためである。このアイデアは金属磁性体を用いて実証されたが<sup>14)</sup>、その伝導特性は検証されてこなかった。この検証には、原子レベルで平坦かつ結晶の方位が揃った界面構造が必要となるためである。

では、スキルミオンという特殊なスピン構造に対して期待されるスピン依存伝導現象があるのだろうか？その答えがトポロジカルホール効果であり、近年スキルミオンを検出する手法として威力を発揮している。

電子がスキルミオンを通過する際、スキルミオンのトポロジカルな性質を反映して実空間におけるベリー位相を獲得し、その位相は実効磁場 (emergent magnetic field と呼ばれる) として働く。一つのスキルミオンが量子磁束

$$\phi_0 = h/e \quad (h: \text{Planck 定数}, e: \text{電気素量})$$

に対応することから実効磁場  $b$  は

$$b = n_{sk} \phi_0 \quad (n_{sk}: \text{スキルミオン数密度})$$

と表され、以下の新しいタイプのホール効果が生じる。

$$\rho_{H^T} = PR_0 b = PR_0 n_{sk} \phi_0$$

( $P$ : スピン偏極度,  $R_0$ : 正常ホール係数)

これをトポロジカルホール効果 (THE) と呼ぶ (図6)<sup>13)</sup>。したがって、スキルミオンが存在する場合は磁場に比例する正常ホール効果、磁化に比例する異常ホール効果 (AHE) に加えて、トポロジカルホール効果が観測されることになる。

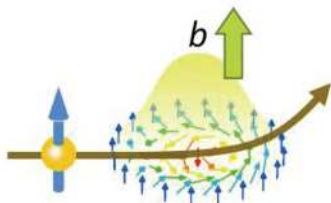


図6 トポジカルホール効果の模式図。電子が創発磁場 (b) によりローレンツ力を受ける。

パルスレーザー堆積法を用いて、ペロブスカイト構造を持つ SrIrO<sub>3</sub><sup>15)</sup> と SrRuO<sub>3</sub><sup>16)</sup> の二種類の薄膜を原子レベルで積み重ねた高品質な積層界面構造を作製した (図7)。強いスピン - 軌道相互作用を持つ SrIrO<sub>3</sub> の層数を2層に固定し、強磁性体である SrRuO<sub>3</sub> の層数 ( $m$ ) を4から7まで1層ずつ変化させることにより、界面に生ずると期待される DM 相互作用の影響を詳細に調べることができる。

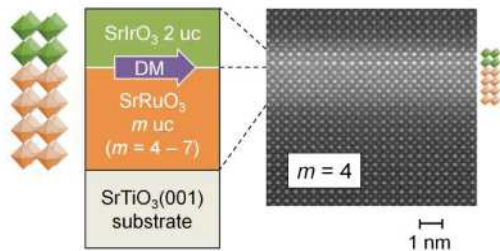


図7 本研究で用いた界面構造の模式図と TEM 像<sup>5)</sup>。

作製した構造のホール抵抗率を測定したところ、 $m$  が小さいとき ( $m \leq 6$ ) には、磁化に比例する異常ホール効果だけでは説明のつかない寄与、すなわちトポジカルホール効果が観測された (図8(a)) (正常ホール効果の寄与は強磁場領域での直線フィッティングによりすでに取り除いてある)。これは、SrRuO<sub>3</sub> の持つ強磁性が変調を受けて、特殊なスピン構造となったことを示し、 $m = 7$  でのホール抵抗率が全て異常ホール効果だけで説明できることと対照的である (図8(b))。このトポジカルホール効果は、非常に広い範囲の温度および磁場に対して観測されることから、特殊なスピン構造が二次元性の高いスキルミオンである可能性が強く示唆される (図8(c))<sup>17)</sup>。強磁性体が極めて薄いときにのみこの効果が観測されることは、これが界面由来の現象であることの証明であり、すなわち、界面での反転対称性の破れと SrIrO<sub>3</sub> の強いスピン - 軌道相互作用の結合により生まれる DM 相互作用が鍵となってい

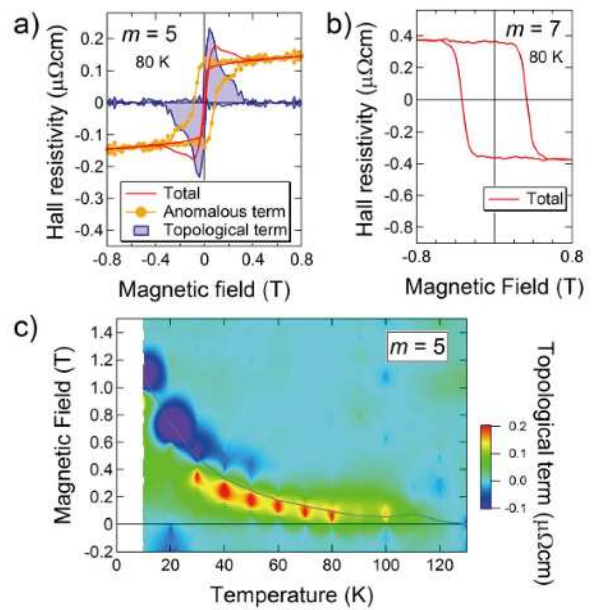


図8 (a) 80 K で測定した  $m = 5$  試料のホール抵抗率における異常項 (AHE) とトポジカル項 (THE)。 (b) 80 K で測定した  $m = 7$  試料のホール抵抗率。 (c)  $m = 5$  におけるトポジカル項を温度と磁場の関数として示したもの<sup>5)</sup>。

ることを示す。

実際に、このような特殊な界面効果を取り込んだ理論モデルでシミュレーションを行った結果、強磁性体が薄いときにのみスキルミオンが安定化するという、実験を再現する結果が得られた。また、トポジカルホール効果の大きさから見積もったスキルミオンの大きさは、およそ 10 nm となった。

これらの結果から、非常に高い精度で制御できる酸化物の界面が、スキルミオンの舞台となることが明らかになった。このことは特殊な結晶構造を持たない普通の強磁性体に、界面を通してスキルミオンを生成できることを示しており、今後のスキルミオンの設計と制御に対する指針となる結果である。

また、酸化物を用いることで、電界効果によりスキルミオンを制御するという新しい自由度を付け加えることも可能になる。原子レベルで制御可能な酸化物界面が持つこれらの特徴が、将来的なトポジカル・エレクトロニクスに向けた足掛かりとなることが期待できる。

### おわりに

以上見てきたように、Ir 酸化物の持つ強いスピン - 軌道相互作用を十全に活用することにより、二つの異なるスピン依存伝導現象—逆スピンホール効果

とトポロジカルホール効果—を実現することができた。これらは各々スピン流と磁気スキルミオンを通して、スピントロニクスに寄与する可能性が期待される新しい界面現象である。従来、酸化物を用いたスピントロニクスと言えば、Mn酸化物系 half metal に代表される 3d 電子系強磁性体を用いたものが中心であった。非磁性体である 5d 電子系酸化物が材料ライブラリに加わることで、スピン-軌道相互作用を活かした酸化物スピントロニクスという新たな展開が生まれつつあることを強調しておきたい。本稿では触れなかったが、5d 電子系酸化物界面におけるスピンゼーバック効果を用いた環境発電の研究も進展しており、基礎学理と応用への展開の両面でさらなる発展に注目していただきたい。

#### 参考文献

- 1) M.Z. Hasan and C.L. Kane: *Rev. Mod. Phys.* **82**, 3045 (2010), doi:10.1103/RevModPhys.82.3045.
- 2) J. Sinova, S.O. Valenzuela, J. Wunderlich, C.H. Back, and T. Jungwirth: *Rev. Mod. Phys.* **87**, 1213 (2015), doi:10.1103/RevModPhys.87.1213.
- 3) H.Y. Hwang, Y. Iwasa, M. Kawasaki, B. Keimer, N. Nagaosa and Y. Tokura: *Nat. Mater.* **11**, 103 (2012), doi:10.1038/nmat3223.
- 4) K. Fujiwara, Y. Fukuma, J. Matsuno, H. Idzuchi, Y. Niimi, Y. Otani, and H. Takagi: *Nat. Commun.* **4**, 2893 (2013), doi:10.1038/ncomms3893.
- 5) J. Matsuno, N. Ogawa, K. Yasuda, F. Kagawa, W. Koshibae, N. Nagaosa, Y. Tokura, and M. Kawasaki: *Sci. Adv.* **2**, e1600304 (2016), doi:10.1126/sciadv.1600304.
- 6) A. Fert: *Rev. Mod. Phys.* **80**, 1517 (2008), doi:10.1103/RevModPhys.80.1517.
- 7) P.A. Grünberg: *Rev. Mod. Phys.* **80**, 1531 (2008), doi:10.1103/RevModPhys.80.1531.
- 8) M. Morota, Y. Niimi, K. Ohnishi, T. Tanaka, H. Kontani, T. Kimura, Y. Otani: *Phys. Rev. B* **83**, 174405 (2011), doi:10.1103/PhysRevB.83.174405.
- 9) W. Ryden, A. Lawson, and C. Sartain: *Phys. Rev. B* **1**, 1494 (1970), doi:10.1103/PhysRevB.1.1494.
- 10) T. Kimura, Y. Otani, T. Sato, S. Takahashi, and S. Maekawa: *Phys. Rev. Lett.* **98**, 156601 (2007).
- 11) N. Nagaosa and Y. Tokura: *Nat. Nanotechnol.* **8**, 899 (2013), doi:10.1038/nnano.2013.243.
- 12) 芳田奎：“磁性” (岩波書店, 1991).
- 13) See, for example, A. Neubauer, C. Pfleiderer, B. Binz, A. Rosch, R. Ritz, P.G. Niklowitz, P. Böni: *Phys. Rev. Lett.* **102**, 186602 (2009), doi:10.1103/PhysRevLett.102.186602.
- 14) See, for example, M. Bode, M. Heide, K. von Bergmann, P. Ferriani, S. Heinze, G. Bihlmayer, A. Kubetzka, O. Pietzsch, S. Blügel, R. Wiesendanger: *Nature* **447**, 190 (2007), doi:10.1038/nature05802.
- 15) J. Matsuno, K. Ihara, S. Yamamura, H. Wadati, K. Ishii, V. V. Shankar, H.-Y. Kee, H. Takagi: *Phys. Rev. Lett.* **114**, 247209 (2015), doi:10.1103/PhysRevLett.114.247209.
- 16) G. Koster, L. Klein, W. Siemons, G. Rijnders, J.S. Dodge, C.-B. Eom, D.H.A. Blank, M.R. Beasley: *Rev. Mod. Phys.* **84**, 253 (2012), doi:10.1103/RevModPhys.84.253.
- 17) X.Z. Yu, N. Kanazawa, Y. Onose, K. Kimoto, W.Z. Zhang, S. Ishiwata, Y. Matsui, Y. Tokura: *Nat. Mater.* **10**, 106 (2011), doi:10.1038/nmat2916.
- 18) B.J. Kim, H. Ohsumi, T. Komesu, S. Sakai, T. Morita, H. Takagi, and T. Arima, *Science* **323**, 1329 (2009), doi:10.1126/science.1167106.
- 19) D. Hirai, J. Matsuno, H. Takagi: *APL Mater.* **3**, 041508 (2015), doi:10.1063/1.4913389.