# スピン流の創出のための材料設計

# 白井正文\*

# 1. はじめに

高密度磁気記録装置や不揮発性スピンメモリの基幹要素で ある巨大磁気抵抗素子やトンネル磁気抵抗素子は,強磁性体 の磁化の向きにより電気抵抗が変化する現象に基づいてお り,まさにスピン流(スピン偏極電流)を利用したスピントロ ニクス素子の典型である.これら素子の性能向上のみなら ず,スピントランジスタに代表される能動的機能を発現する スピントロニクス素子の実現のためには,高効率にスピン偏 極電流を生成し,金属や半導体への注入を可能にするスピン 源の開発が不可欠である.高効率スピン源としての潜在能力 を有する材料として期待されている高スピン偏極強磁性体 (ハーフメタル)は,上向きスピンの電子に対しては金属的 な,下向きスピンの電子に対しては半導体的な電子構造をも っことが特徴である.この特殊な電子構造を反映して,電気 伝導に寄与する電子は,理想的には完全にスピン偏極してい る.

電子状態の第一原理計算に基づいて、これまでに多くの材 料がハーフメタルであることが提唱されている.最初に報告 されたハーフメタルは、NiMnSb に代表される組成比1: 1:1のC1<sub>b</sub>規則構造をもつホイスラー合金である<sup>(1)</sup>.その 後、組成比2:1:1のL2<sub>1</sub>規則構造をもつホイスラー合金 Co<sub>2</sub>MnGe などもハーフメタル強磁性体であることが見出さ れた<sup>(2)</sup>.それ以外では、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、CrO<sub>2</sub>、ペロフスカイト型マ ンガン酸化物とその関連物質、関亜鉛鉱型構造をもつ希薄磁 性半導体や遷移金属化合物がハーフメタルとして提案されて いる.

しかし,現実の材料では,原子配列不規則性,表面・界 面,電子相関,磁気モーメントの熱ゆらぎなどの要因によ り,スピン偏極率が低下することが指摘されている.本稿で は,近年注目を集めているホイスラー合金を取り上げ,その スピン源としての有用性を理論的に検討する.特に,ホイス ラー合金をスピン源として用いる際の問題点を整理するとと もに,その問題を克服するための方策を提案したい.

## 2. 原子配列不規則性

ホイスラー合金のような多元合金においては、原子配列の 不規則化はある程度避けられない.原子空孔サイトを有する NiMnSb など  $C1_b$ 型ホイスラー合金の場合,この空孔サイ トを構成原子が 5~10%占有しただけで,スピン偏極率が 50%を下回ることが予測されている<sup>(3)</sup>.一方,空孔サイト をもたない  $Co_2$ CrAl など  $L2_1$ 型ホイスラー合金では,Cr 原 子と Al 原子の不規則置換(B2 型)は、スピン偏極率にほと んど影響を及ぼさないことが確かめられている<sup>(4)</sup>.その理由 は、ハーフメタルの特徴である少数スピンのギャップ端付近 の電子状態が、最隣接 Cr 原子や Al 原子の軌道と混成しな い Co 3d 非結合軌道を主成分としているためである.この 傾向は他の Co ベース  $L2_1$ 型ホイスラー合金に対しても共通 に見られる<sup>(5)</sup>.

これとは対照的に, Co 原子と Cr 原子の不規則置換(D03 型)の場合,不規則度の増加に伴って,スピン偏極率は著し く低下する.これは, Cr サイトを占めた Co 原子の不純物 状態が,ハーフメタル・ギャップ中に形成されることに起因 している.幸いなことに,D03型もしくは原子配列が完全に 不規則化する A2 型置換によるエネルギー増加は,B2 型置 換の場合に比べて十分に大きい.そのため,試料に適当な熱 処理を施すことにより,スピン偏極率の低下をもたらす原子 配列不規則化を抑制することができる.

最近の Co<sub>2</sub>FeAl に対する強磁性共鳴実験により,原子配 列の不規則性と磁気緩和定数に相関が見られることが報告さ れている<sup>(6)</sup>.原子配列が完全に不規則化した A2 型構造に比 べて,B2 型規則化が進んだ試料の方が,磁気緩和定数が小 さくなることが観測されている.磁気緩和をもたらす機構の 一つとして,スピン軌道相互作用によってもたらされる局在 磁気モーメントから伝導電子へのスピンの散逸過程がある. したがって,この観測結果は,B2 型規則化に伴って,フェ ルミ準位付近の伝導電子の状態密度が減少していることを示 唆している.実際,B2 型規則化が進むのにしたがって,少

\* 東北大学教授;電気通信研究所(〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1)

Materials Design for Creation of Spin Current; Masafumi Shirai(Research Institute of Electrical Communication, Tohoku University, Sendai)

Keywords: spin current, half-metal, Heusler alloy, first-principles calculation, materials design, spin polarization, atomic disorder, interface, spin fluctuation, spin injection 2010年8月10日受理



図1 ホイスラー合金 Co<sub>2</sub>FeAl の(a) B2 構造および(b) A2 構造における電子状態密度 D(E). 各図の上・下半分が それぞれ多数・少数スピン状態を表している.エネルギー E の原点はフェルミ準位 E<sub>F</sub> に対応し,単位は 1.6×10<sup>-19</sup> J(1 eV).

数スピンバンドのフェルミ準位付近に擬ギャップが徐々に形成されていくことが、第一原理計算により確かめられている (図1).この実験と計算の結果を組合せることにより、 Co<sub>2</sub>FeAlにおける原子配列不規則性とスピン偏極率の関連 性が実証されたことになる.

# 3. トンネル磁気抵抗素子のスピン源

トンネル磁気抵抗素子の電極に高スピン偏極材料を用いる と, 少数スピンバンドにギャップが存在するために, トンネ ル障壁を隔てた磁化が反平行配置のときの伝導が抑えられ る. そのため非常に巨大なトンネル磁気抵抗比が期待でき る.近年,ホイスラー合金を電極に用いたトンネル磁気抵抗 素子の研究開発が活発に行われている.アモルファス障壁を もっ $Co_2MnSi/AlO_x/Co_2MnSi$ 接合において,低温で570% という巨大なトンネル磁気抵抗比が観測されており(7),これ はホイスラー合金の高スピン偏極特性を実験的に検証した重 要な報告である.その後,結晶化した MgO 障壁とホイスラ 一合金電極を併用することにより、トンネル磁気抵抗比の向 上が次々と報告され、最近では低温で700%を越える巨大な トンネル磁気抵抗比が観測されている<sup>(8)-(10)</sup>.しかし,ホイ スラー合金を用いたトンネル磁気抵抗素子の問題点は、温度 上昇に伴いトンネル磁気抵抗比が急激に低下することであ る. 最近では, Co<sub>2</sub>FeAl<sub>0.5</sub>Si<sub>0.5</sub>/MgO/Co<sub>2</sub>FeAl<sub>0.5</sub>Si<sub>0.5</sub>接合に おいて、室温で386%というトンネル磁気抵抗比が観測され ている<sup>(10)</sup>.しかし,ホイスラー合金電極トンネル接合にお ける磁気抵抗比の温度依存性の起源を解明し、対応策を講じ ることが焦眉の問題である.

#### (1) 電子相関による非擬粒子状態

ハーフメタルのスピン偏極率の温度変化の原因として、電 子間相互作用に起因する多体効果によりバンドギャップ中に 形成される非擬粒子状態の重要性が指摘されている<sup>(11)</sup>.実 際に動的平均場理論に基づいて有限温度における  $Co_2MnSi$ のバンド構造が計算されており、トンネル磁気抵抗比の温度 変化から導出したスピン偏極率の温度依存性を、説明するこ とに成功している<sup>(12)</sup>.この理論では、フェルミ準位の低エ ネルギー側約  $1.6 \times 10^{-19}$  J (1 eV)付近にある電子状態密度 のピーク構造に顕著な温度変化が予測されている.一方、バ ルク  $Co_2MnSi$ に対する硬 X 線光電子分光測定では、低温と 室温における価電子バンド構造に有意な相違は観測されてい ない<sup>(13)</sup>.希土類化合物など局在性の強い電子系に対して有 効な動的平均場理論を、バンド描像で比較的よく記述できる ホイスラー合金に適用したことが、この不一致の原因と考え られる.

#### (2) 接合界面電子状態

ハーフメタルと障壁酸化物の接合界面に形成される局所電 子状態を介したスピン反転トンネル過程が,温度上昇に伴う トンネル磁気抵抗特性劣化の要因であると提案されてい る<sup>(14)</sup>.実際,Co<sub>2</sub>MnSi/MgO(100)界面では,界面がCo終 端であるかMnSi終端であるかに依らず,界面付近数原子層 にわたってスピン偏極率が著しく低下する<sup>(15)(16)</sup>.これと対 照的に,CrAl終端Co<sub>2</sub>CrAl/MgO(100)接合では,フェルミ 準位近傍には界面電子状態は形成されない<sup>(16)</sup>.界面のCr磁 気モーメントはCo<sub>2</sub>CrAlのバルク値より約70%も増大して おり、これが界面における高スピン偏極率の保持と密接に関係している. Co<sub>2</sub>CrAl では多数スピンのフェルミ準位付近に Cr 3d 軌道からなる状態密度のピーク構造が存在し、ここに 電子を収容する余地が残されている. そのため、電子はトン ネル接合界面において少数スピンに形成された界面電子状態 を占有せずに、多数スピン状態を占有する. したがって、界 面電子状態はフェルミ準位におけるスピン偏極率の低下をも たらさない.

残念ながら Co<sub>2</sub>CrAl は B2 構造と A2 構造をもつ二相に分 離しやすい材料であることが、実験的に確かめられてい る<sup>(17)</sup>.上述の理由から明らかなように、Co<sub>2</sub>CrAlと価電子 数が等しい Co<sub>2</sub>CrGa や, 価電子数が一つ多い Co<sub>2</sub>MnAl で も、Co<sub>2</sub>CrAlと同じ効果が期待できる<sup>(18)</sup>.ただし、これら ホイスラー合金の △1 バンドはフェルミ準位を横切っていな い. そこで、MgO 障壁による Δ1 バンド電子の選択的透過 性を利用するために、Δ1バンドがフェルミ準位を横切って いる Co<sub>2</sub>MnSi を電極に用いて、Co<sub>2</sub>MnSi/MgO(100)接合界 面に数原子層のCo<sub>2</sub>MnAlなどを挿入する方法が有望であ る<sup>(16)(18)</sup>.ここで注意を要するのは、Co<sub>2</sub>MnSi/MgO(100) 接合界面のスピン偏極率を低下させている電子状態の軌道成 分は△1以外の対称性をもつことである。そのため、MgO 障壁層が十分に厚い場合には、界面電子状態を介したトンネ ル過程は必然的に抑制される.このような状況においては, 以下で述べるように, 接合界面での磁気モーメントの熱ゆら ぎが、トンネル磁気抵抗比の低下の主要因と考えられる.

#### (3) 磁気モーメントの熱ゆらぎ

各原子の磁気モーメントがすべて向きをそろえた状況では 完全にスピン偏極しているハーフメタルにおいても、温度上 昇に伴い各原子の磁気モーメントの向きに熱ゆらぎが生じる と, 上向き・下向きスピン状態の混成によりスピン偏極率が 低下する. この影響を平均場近似で取扱うと,熱ゆらぎに伴 うスピン偏極率の温度変化は、磁化の温度変化に比例する. ノンコリニア磁気構造に対する第一原理計算に基づいた理論 計算によると、ホイスラー合金 NiMnSb のスピン偏極率の 温度変化は、磁化の温度変化よりかなり顕著である(19).こ のスピン偏極率の温度変化は、低温における Ni 原子の磁気 モーメントの急激な減少と関連しており, NiMnSb に特有 の現象と見なせる. 室温よりずっと高い強磁性転移温度をも っ Co<sub>2</sub>MnSi を電極に用いた磁気トンネル接合において,室 温以下の温度範囲で観測されている磁気抵抗比の顕著な温度 依存性を、バルクの Co<sub>2</sub>MnSi における磁気モーメントの熱 ゆらぎの影響に帰することはできない.

最近, Co<sub>2</sub>MnSi/MgO(100)接合界面付近における Co 原 子と隣接原子の間の交換相互作用が,バルクの Co<sub>2</sub>MnSi と 比べて著しく弱まっていることが,第一原理計算に基づいて 見出されている<sup>(20)</sup>. この結果は,接合界面付近の Co 原子 の磁気モーメントが熱ゆらぎの影響を受けやすいことを示唆 しており,トンネル磁気抵抗比の顕著な温度変化を理解する 上で重要な知見である.トンネル接合界面付近における磁気 モーメントの熱ゆらぎは、伝導電子のスピン反転をもたらす からである.実際に、Co<sub>2</sub>MnSi/MgO/Co<sub>2</sub>MnSi(001)接合に おけるノンコリニア磁気構造を考慮して、トンネル伝導を第 一原理計算すると、接合界面近傍における磁気モーメントの 回転に伴い、反平行磁化配置でのトンネル伝導が増加する. 特に、接合界面から数原子層の範囲に位置する Co 原子の磁 気モーメントの回転が、温度上昇に伴うトンネル磁気抵抗比 の顕著な低下の原因であると云える.したがって、高スピン 偏極ホイスラー合金を電極に用いたトンネル接合における室 温での磁気抵抗比の向上を実現するためには、接合界面近傍 での磁気モーメントの熱ゆらぎを如何に抑制するかが、今後 の重要な課題である.

#### 4. 半導体へのスピン注入源

半導体を基盤材料とする従来のエレクトロニクスデバイス にスピンの自由度を利用して不揮発性や再構成可能性を付加 することにより,低消費電力化・高機能化を実現することが 可能となる.そのための基盤技術の一つが,半導体への高効 率スピン注入の実現である.しかし,半導体へのスピン注入 の問題点として,拡散伝導領域では強磁性体と半導体の伝導 度が桁違いに異なることに起因して,スピン注入の効率が著 しく低下することが指摘されている<sup>(21)</sup>.この問題を克服す る一つの手段として,ハーフメタルをスピン源として利用す ることが有望である.ただし,強磁性体/半導体界面付近に おいてスピン偏極率が低下すると,そこでスピン反転を伴う 伝導過程が生じるために,スピン注入効率が損なわれてしま うことである.以上の理由により,界面付近においても高ス ピン偏極率が保持されるハーフメタル/半導体接合を探索す る必要がある.

ハーフメタル・ホイスラー合金 Co<sub>2</sub>CrAl と III-V 族化合 物半導体 GaAs を例にとると、Co<sub>2</sub>CrAl/GaAs(100)接合で は、界面付近の数原子層において Co<sub>2</sub>CrAlのスピン偏極率 が著しく低下する<sup>(22)</sup>. このスピン偏極率の低下は界面にお ける Co-As 原子結合により生じた電子状態の変化に起因し ている.これとは対照的に Co<sub>2</sub>CrAl/GaAs(110)接合におい ては、高スピン偏極率が界面付近においても保持される.こ れは GaAs(110)面に As 原子と Ga 原子が共存していること に由来している.すなわち、GaAs(110)表面に現れる非結 合電子状態のうち As 4p 軌道を主成分とする状態は電子に 完全に占有され、もう一方の Ga 4p 軌道を主成分とする状 態は非占有となる.そして、これら二種類の非結合軌道と Co<sub>2</sub>CrAlの電子軌道の混成により、パンドギャップ内に生じ た界面電子状態がフェルミ準位から排除され、その結果とし て、フェルミ準位での高スピン偏極率は保持される.

現在のエレクトロニクスの基幹を担う素子・プロセス技術の有効活用を考慮すると、Siをベースとしたスピントロニクス素子の開発が望まれる。特に、Siへの高効率なスピン注入を可能にするスピン源の実現が非常に重要な課題である。先に述べた III-V 族化合物半導体とホイスラー合金の接

合界面に対する計算結果と同様に、Co<sub>2</sub>FeSi/Si(110)界面に おいて高スピン偏極率が保持されることを確認した.この Co<sub>2</sub>FeSi/Si(110)界面では、各原子の周りの配位様式が比較 的バルクと似た構造をしているために、エネルギー的にも安 定である.また、Si(110)界面には対称性の異なる二種類の Si原子位置が存在し、そのために GaAs(110)界面と似た状 況が現れたものと考えられる.さらに、Co<sub>2</sub>FeSiのCo原子 が欠損した状況においても、高スピン偏極界面が実現でき る<sup>(23)</sup>.ホイスラー合金 Co<sub>2</sub>FeSiの強磁性転移温度は非常に 高く(1100 K)、実際にSi 基板表面の熱酸化膜上にL2<sub>1</sub>規則 度の高い合金として形成可能である<sup>(24)</sup>.したがって、Co<sub>2</sub> FeSi は Si への高効率スピン注入を実現する有望なスピン源 である.

本稿で紹介した研究成果の一部は,文部科学省・科学研究 費補助金特定領域研究「スピン流の創出と制御」,科学技術 振興機構・日本-ドイツ共同研究「先端スピントロニクス材 料と伝導現象」,日本学術振興会・最先端研究開発支援プロ グラム「省エネルギー・スピントロニクス論理集積回路の研 究開発」の下で実施された.また,共同研究者の三浦良雄, 阿部和多加の両氏ならびに実験結果について有益な議論をし ていただいた諸氏に感謝します.

# 文 献

- R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen and K. H. J. Buschow: Phys. Rev. Lett., **50**(1983), 2024–2027.
- (2) S. Ishida, S. Fujii, S. Kashiwagi and S. Asano: J. Phys. Soc. Jpn., 64(1995), 2152–2157.
- (3) D. Orgassa, H. Fujiwara, T. C. Schulthess and W. H. Butler: Phys. Rev. B, 60 (1999), 13237–13240.
- (4) Y. Miura, K. Nagao and M. Shirai: Phys. Rev. B, 69(2004), 144413/1-7.
- (5) S. Picozzi, A. Continenza and A. J. Freeman: Phys. Rev. B, 69 (2004), 094423/1–7.
- (6) S. Mizukami, D. Watanabe, M. Oogane, Y. Ando, Y. Miura, M. Shirai and T. Miyazaki: J. Appl. Phys., 105 (2009), 07D306/1-3.
- (7) Y. Sakuraba, M. Hattori, M. Oogane, Y. Ando, H. Kato, A. Sakuma, T. Miyazaki and H. Kubota: Appl. Phys. Lett., 88

(2006), 192508/1-3.

- (8) S. Tsunegi, Y. Sakuraba, M. Oogane, K. Takanashi and Y. Ando: Appl. Phys. Lett., 93(2008), 112506/1-3.
- (9) T. Ishikawa, N. Itabashi, T. Taira, K.-i. Matsuda, T. Uemura and M. Yamamoto: Appl. Phys. Lett., 94 (2009), 092503/1–3.
- (10) N. Tezuka, N. Ikeda, F. Mitsuhashi and S. Sugimoto: Appl. Phys. Lett., 94(2009), 162504/1-3.
- (11) M. I. Katsnelson, V. Yu. Irkhin, L. Chioncel, A. I. Liechtenstein and R. A. de Groot: Rev. Mod. Phys., 80 (2008), 315–378.
- (12) L. Chioncel, Y. Sakuraba, E. Arrigoni, M. I. Katsnelson, M. Oogane, Y. Ando, T. Miyazaki, E. Burzo and A. I. Liechtenstein: Phys. Rev. Lett., **100**(2008), 086402/1–4.
- (13) K. Miyamoto, A. Kimura, Y. Miura, M. Shirai, M. Ye, Y. Cui, K. Shimada, H. Namatame, M. Taniguchi, Y. Takeda, Y. Saitoh, E. Ikenaga, S. Ueda, K. Kobayashi and T. Kanomata: Phys. Rev. B, **79**(2009), 100405R/1-4.
- (14) Ph. Mavropoulos, M. Ležaić and S. Blügel: Phys. Rev. B, 72 (2005) 174428/1-6.
- (15) Y. Miura, H. Uchida, Y. Oba, K. Nagao and M. Shirai: J. Phys.: Condens. Matter, **19**(2007), 365228/1–7.
- (16) Y. Miura, H. Uchida, Y. Oba, K. Abe and M. Shirai: Phys. Rev. B, 78 (2008), 064416/1–9.
- (17) K. Kobayashi, R. Y. Umetsu, R. Kainuma, K. Ishida, T. Oyamada, A. Fujita and K. Fukamichi: Appl. Phys. Lett., 85 (2004), 4684–4686.
- (18) Y. Miura, K. Abe and M. Shirai: J. Phys.: Conf. Series, 200 (2010), 052016/1-4.
- (19) M. Ležaić, Ph. Mavropoulos, J. Enkovaara, G. Bihlmayer and S. Blügel: Phys. Rev. Lett., 97(2006), 026404/1-4.
- (20) A. Sakuma, Y. Toga and H. Tsuchiura: J. Appl. Phys., 105 (2009), 07C910/1–3.
- (21) G. Schmidt, D. Ferrand, L. W. Molenkamp, A. T. Filip and B. J. van Wees: Phys. Rev. B, 62(2000), R4790–R4793.
- (22) K. Nagao, Y. Miura and M. Shirai: Phys. Rev. B, 73 (2006), 104447/1–7.
- (23) K. Abe, Y. Miura, Y. Shiozawa and M. Shirai: J. Phys.: Condens. Matter, 21 (2010), 064244/1–5.
- (24) Y. Takamura, R. Nakane and S. Sugahara: J. Appl. Phys., 107 (2010), 09B111/1–3.



1989年 工学博士(大阪大学)取得.大阪大学基礎工学 部 助手,助教授を経て,2002年4月より 現職

専門分野:計算物理,スピントロニクス

◎第一原理計算に基づくスピン機能材料・素子の理論 設計に従事.

白井正文

\*\*\*\*\*