

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つことが特徴である。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 $C1_b$ 規則構造をもつホイスラー合金である⁽¹⁾。その後、組成比2:1:1の $L2_1$ 規則構造をもつホイスラー合金 Co_2MnGe などもハーフメタル強磁性体であることが見出された⁽²⁾。それ以外では、 Fe_3O_4 、 CrO_2 、ペロフスカイト型マンガノ酸化物とその関連物質、閃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⁽³⁾。一方、空孔サイトをもたない Co_2CrAl 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⁽⁴⁾。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⁽⁵⁾。

これとは対照的に、Co原子とCr原子の不規則置換($D0_3$ 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、 $D0_3$ 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_2FeAl 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⁽⁶⁾。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

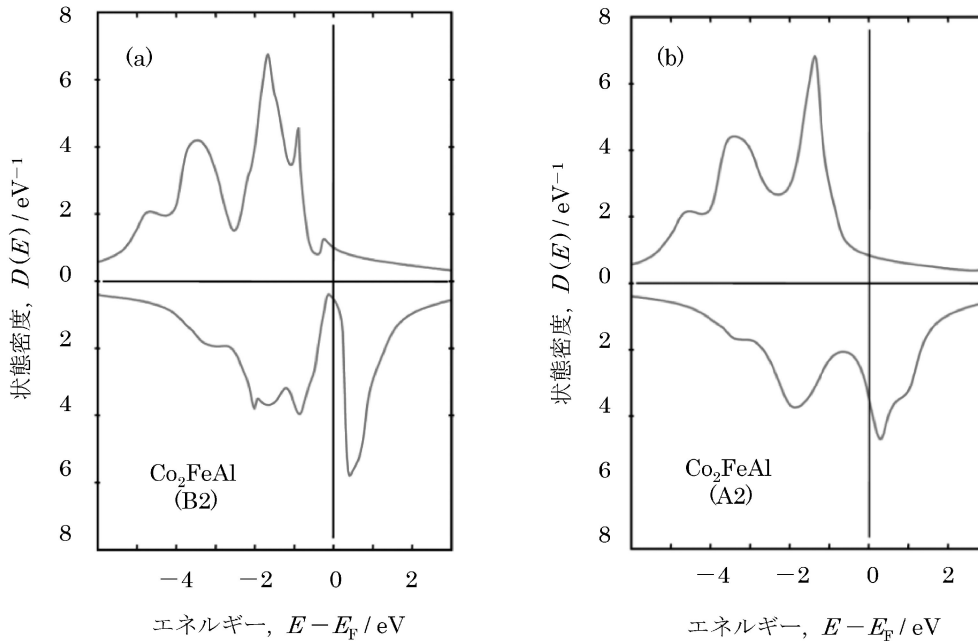


図1 ホイスラー合金 Co_2FeAl の(a) B2 構造および(b) A2 構造における電子状態密度 $D(E)$. 各図の上・下半分がそれぞれ多数・少数スピン状態を表している. エネルギー E の原点はフェルミ準位 E_F に対応し, 単位は $1.6 \times 10^{-19} \text{ J} (1 \text{ eV})$.

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_2FeAl 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つ $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{AlO}_x/\text{Co}_2\text{MnSi}$ 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 障壁とホイスラー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⁽⁸⁾⁻⁽¹⁰⁾. 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, $\text{Co}_2\text{FeAl}_{0.5}\text{Si}_{0.5}/\text{MgO}/\text{Co}_2\text{FeAl}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ 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⁽¹⁰⁾. 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⁽¹¹⁾. 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⁽¹²⁾. この理論では, フェルミ準位の低エネルギー側約 $1.6 \times 10^{-19} \text{ J} (1 \text{ eV})$ 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⁽¹³⁾. 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良好に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⁽¹⁴⁾. 実際, $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{MgO}(100)$ 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⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾. これと対照的に, CrAl 終端 $\text{Co}_2\text{CrAl}/\text{MgO}(100)$ 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⁽¹⁶⁾. 界面の Cr 磁気モーメントは Co_2CrAl 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。Co₂CrAl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の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Co₂CrAl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⁽¹⁷⁾。上述の理由から明らかなように、Co₂CrAlと価電子数が等しいCo₂CrGaや、価電子数が一つ多いCo₂MnAlでも、Co₂CrAlと同じ効果が期待できる⁽¹⁸⁾。ただし、これらホイスラー合金の Δ_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 Δ_1 バンド電子の選択的透過性を利用するために、 Δ_1 バンドがフェルミ準位を横切っているCo₂MnSiを電極に用いて、Co₂MnSi/MgO(100)接合界面に数原子層のCo₂MnAlなどを挿入する方法が有望である⁽¹⁶⁾⁽¹⁸⁾。ここで注意を要するのは、Co₂MnSi/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 Δ_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つCo₂MnSi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Co₂MnSi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、Co₂MnSi/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Co₂MnSi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⁽²⁰⁾。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、Co₂MnSi/MgO/Co₂MnSi(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⁽²¹⁾。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Co₂CrAlとIII-V族化合物半導体GaAsを例にとると、Co₂CrAl/GaAs(100)接合では、界面付近の数原子層においてCo₂CrAlのスピン偏極率が著しく低下する⁽²²⁾。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Co₂CrAl/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Co₂CrAlの電子軌道の混成により、バ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

