

Co系フルホイスラー合金を用いた スピン流の創出と制御

植村 哲也* 山本 眞史**

1. はじめに

磁性規則合金の一種であるCo系フルホイスラー合金は、化学組成 Co_2YZ で表わされ、完全に規則化した秩序構造は L2_1 構造となる。 L2_1 構造の Co_2MnGe や Co_2MnSi がハーフメタル的なバンド構造(多数スピンバンドが金属的、少数スピンバンドが半導体的な電子構造)を有することが理論的に指摘された⁽¹⁾⁽²⁾のを端緒に、最近では、数多くのホイスラー合金がハーフメタルであることが理論的に指摘されている⁽³⁾。また、そのハーフメタル性に加え、ホイスラー合金は室温よりも十分に高いキュリー温度を有することから、室温で高いスピン偏極率が期待でき、スピントロニクスデバイスの有望な電極材料である。これまで、強磁性トンネル接合(MTJ)⁽⁴⁾⁻⁽¹⁵⁾や巨大磁気抵抗(GMR)素子⁽¹⁶⁾⁻⁽¹⁹⁾、さらには半導体へのスピン注入源としての活用⁽²⁰⁾⁻⁽²²⁾が数多く試みられている。本稿では、ホイスラー合金のスピントロニクス応用の中から、特に、MTJ、および、 Co_2YZ /半導体(GaAs)ハイブリッド構造におけるスピン依存伝導に関して、我々の最近の成果を中心に紹介する。

2. ホイスラー合金を用いた強磁性トンネル接合

(1) トンネル磁気抵抗特性

2003年 Inomata らにより、 $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$ ホイスラー合金を用いて室温で16%のトンネル磁気抵抗(TMR)比が報告⁽⁴⁾されて以来、ホイスラー合金を用いたMTJの研究開発が活発になされ、現在では室温で300%を超える高いTMR比が報告されている⁽⁸⁾⁽⁹⁾。表1にこれまで報告された代表的なホイスラー合金MTJのTMR比をまとめる。Sakurabaらは、 $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{AlO}_x/\text{Co}_2\text{MnSi}$ MTJにて、低温で570%の比較的高いTMR比を観測し、ホイスラー合金のハーフメタル性を特徴付ける結果を初めて示した⁽⁷⁾。我々は、ホイスラー合金とMgOバリアを組み合わせたエピタキシャルMTJ

表1 ホイスラー合金MTJのTMR特性.

MTJ 構造	TMR 比	
	室温	低温
$\text{Co}_2(\text{Cr,Fe})\text{Al}/\text{AlO}_x/\text{CoFe}$ ⁽⁴⁾	16%	26.5% (5 K)
$\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{AlO}_x/\text{CoFe}$ ⁽⁵⁾	33%	86% (10 K)
$\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{AlO}_x/\text{Co}_2\text{MnSi}$ ⁽⁷⁾	67%	570% (2 K)
$\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{MgO}/\text{CoFe}$ ⁽¹¹⁾	90%	192% (4.2 K)
$\text{Co}_2(\text{Cr,Fe})\text{Al}/\text{MgO}/\text{CoFe}$ ⁽¹²⁾	109%	317% (4.2 K)
$\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{MgO}/\text{Co}_2\text{MnSi}$ ⁽¹³⁾	236%	1135% (2 K)
$\text{Co}_2\text{MnGe}/\text{MgO}/\text{Co}_2\text{MnGe}$ ⁽¹⁴⁾	220%	650% (2 K)
$\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Al,Si})/\text{MgO}/\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Al,Si})$ ⁽⁸⁾	386%	832% (9 K)
$\text{Co}_2\text{FeAl}/\text{MgO}/\text{CoFe}$ ⁽⁹⁾	330%	700% (10 K)

を提案し、その有用性を実証した⁽¹⁰⁾⁻⁽¹⁵⁾。 $\text{Co}_2\text{YZ}/\text{MgO}$ エピタキシャルMTJ層構造の特徴としては、(1)ホイスラー合金とMgOバリア間の格子不整合が比較的小さく、全層を高品位な単結晶薄膜で形成できること、(2)原子レベルで平坦かつ急峻な接合界面が得られること、(3) $\text{Fe}/\text{MgO}/\text{Fe}$ MTJ⁽²³⁾の場合と同様に、コヒーレントトンネリング⁽²⁴⁾⁽²⁵⁾による磁化平行状態のコンダクタンスの増大効果があること、(4)MgOバリア上のホイスラー合金からなるヘテロ構造はMTJの上部電極としてのみならず、半導体へのスピン注入源としても有望であること、が挙げられる。これまで、 Co_2YZ 薄膜として、 $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$ 、 Co_2MnGe 、 Co_2MnSi の3種類と、MgOバリアをそれぞれ組み合わせた単結晶エピタキシャルMTJにおいて、いずれも室温で100%を超えるTMR比を得た⁽¹²⁾⁻⁽¹⁴⁾。中でも、 $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{MgO}/\text{Co}_2\text{MnSi}$ MTJ⁽¹³⁾において室温で236%(4.2 Kで1135%)の、 $\text{Co}_2\text{MnGe}/\text{MgO}/\text{Co}_2\text{MnGe}$ MTJ⁽¹⁴⁾において室温で220%(4.2 Kで650%)の、比較的高いTMR比をそれぞれ実証した。

(2) 薄膜構造欠陥のTMR特性に及ぼす影響とその制御

ホイスラー合金の電子構造は、原子配置の規則度に大きく影響される。特に、Co原子が他の原子サイトを置換するCoアンチサイトの欠陥が生じると、少数スピンバンドのギャップ

* 北海道大学准教授；大学院情報科学研究科(〒060-0814 札幌市北区北14条西9丁目)

** 北海道大学教授；大学院情報科学研究科

Creation and Control of Spin Current Using Co-Based Heusler Alloy; Tetsuya Uemura*, Masafumi Yamamoto*(**Graduate School of Information Science and Technology, Hokkaido University, Sapporo)

Keywords: Co-based Heusler alloy, magnetic tunnel junction (MTJ), tunnel magnetoresistance (TMR), spin injection, tunnel anisotropic magnetoresistance (TAMR)

2010年8月10日受理

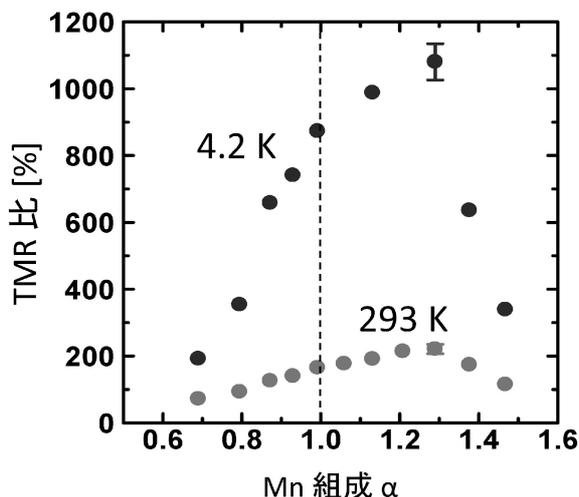


図1 $\text{Co}_2\text{Mn}_\alpha\text{Si}/\text{MgO}/\text{Co}_2\text{Mn}_\alpha\text{Si}$ -MTJ における TMR 比の Mn 組成依存性.

プ内に状態ができ、その結果、スピン偏極率が大きく低下することが理論的に指摘されている⁽²⁶⁾⁽²⁷⁾。そのため、ハーフメタル性を維持するには、Co アンチサイトを抑制することが重要となる。最近、我々は、下部・上部両電極に $\text{Co}_2\text{Mn}_\alpha\text{Z}$ ($Z = \text{Si}, \text{Ge}$) を用いた MTJ に対して、Mn 組成 (α) が化学量論的組成よりも過剰な領域でより高い TMR 比が得られることを実証した⁽¹²⁾⁽¹³⁾。このことは、以下に述べるように、ホイスラー合金の組成制御により、Co アンチサイトの割合を抑制し得ることを示している。図1に、 $\text{Co}_2\text{Mn}_\alpha\text{Si}/\text{MgO}/\text{Co}_2\text{Mn}_\alpha\text{Si}$ MTJ の室温および 4.2 K における TMR 比の Mn 組成依存性を示す。図の横軸は、Co の組成を 2 としたときの Mn の組成比である。TMR 比の値は、Mn 組成の増加と共に上昇し、Mn 組成が 1.3 付近で最大の TMR 比(室温で 236%，4.2 K で 1135%)を示した。 $\text{Co}_2\text{Mn}_\beta\text{Ge}_{0.38}/\text{MgO}/\text{Co}_2\text{Mn}_\beta\text{Ge}_{0.38}$ MTJ においても、得られた最大の TMR 比は $\text{Co}_2\text{Mn}_\alpha\text{Si}$ 電極の MTJ に比べるとやや低いものの、同様の Mn 組成依存性を示した。Mn の組成比が化学量論的組成よりも大きな領域で高い TMR 比が得られた要因として、過剰な Mn 添加による Co アンチサイトの抑制により、ハーフメタルギャップ中の状態密度が低減したことが考えられる。実際に、化学量論的組成からのずれがある場合に考えられる各種構造欠陥の生成エネルギーの大小関係⁽²⁸⁾を考慮して、各種のアンチサイトの割合を求めたところ、Co アンチサイトの割合が Mn 組成の増加により単調に減少することが定量的に示された⁽¹³⁾。

(3) MgO 膜厚に対するトンネル抵抗の振動的振舞い

近年、 $\text{Fe}/\text{MgO}/\text{Fe}$ MTJ⁽²³⁾⁽²⁹⁾ においてスピン依存トンネル抵抗 R_P (磁化平行) および R_{AP} (磁化反平行) の大きさ(あるいは、その結果として TMR 比の大きさ)が MgO バリア膜厚 (t_{MgO}) に対して振動的依存性を示すことが報告され、MgO 障壁を介した新たなスピン依存トンネル現象として注目されている。我々は、最近、 $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}/\text{MgO}/\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$ MTJ⁽¹⁰⁾ に対して、スピン依存トンネル磁気抵抗の t_{MgO} に対する非常に大きな振動を見出した。図2(a)に

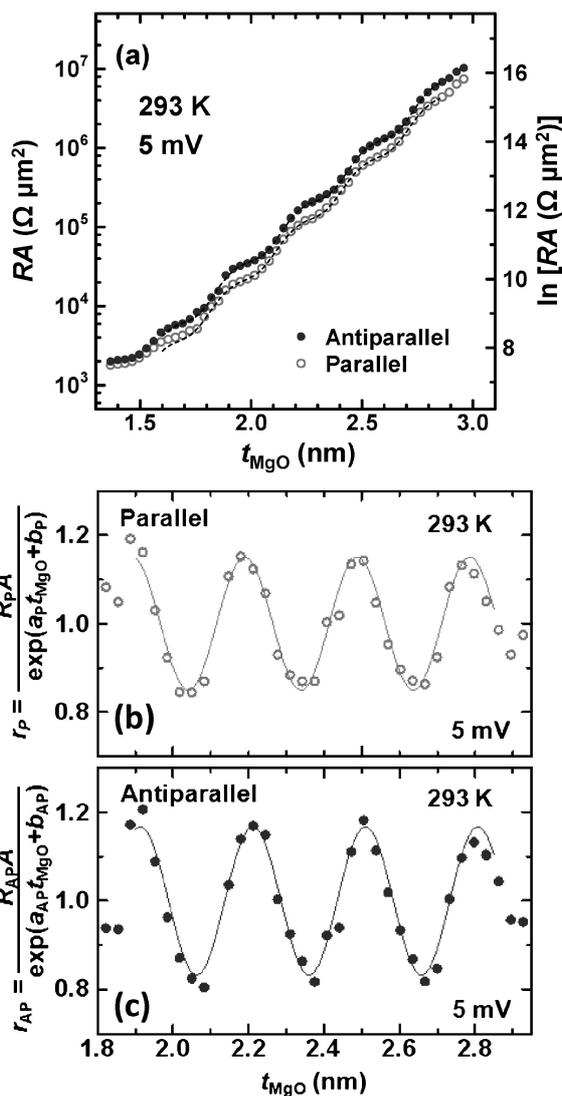


図2 $\text{Co}_2(\text{Cr}, \text{Fe})\text{Al}/\text{MgO}/\text{Co}_2(\text{Cr}, \text{Fe})\text{Al}$ -MTJ における R_P と R_{AP} の t_{MgO} 依存性.

$\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}/\text{MgO}/\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$ MTJ における室温での R_P と R_{AP} の t_{MgO} 依存性を示す。 R_P, R_{AP} とも t_{MgO} に対して指数関数的に変化するベースラインに振動成分が重畳している。図2(b)に、 $R_{P(AP)}$ をそれぞれのベースライン $\exp[a_{P(AP)} \cdot t_{\text{MgO}} + b_{P(AP)}]$ ($a_{P(AP)}, b_{P(AP)}$ は実験結果のフィッティングにより決定)で規格化したトンネル抵抗の t_{MgO} 依存性を示す。明瞭な振動成分が抽出されており、その振動周期は約 0.30 nm であった。従来の $\text{Fe}/\text{MgO}/\text{Fe}$ MTJ の報告例⁽²³⁾⁽²⁹⁾と併せると、以下のことが明らかになった。

- (1) 振動の周期は、電極材料によらず、 0.29 ± 0.1 nm のほぼ一定の値を示す。
- (2) 振動の振幅は電極材料に大きく依存し、 $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$ 電極を用いた MTJ の場合、室温でも Fe 電極を用いた MTJ (20 K) に比較して約 8 倍大きい。
- (3) $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$ 電極の場合、振動の周期、振幅とも測定温度 (4.2 K ~ 室温) やバイアス電圧 (0 ~ 0.2 V の範囲) によらず、ほとんど一定となる。

(1) に述べた振動の周期の値は、MgO の配向方向 ([001] 方向) の原子面間隔である 0.21 nm の整数倍ではなく、結晶の

周期性に起因する単純なモデルでは説明ができない。トンネル抵抗の t_{MgO} に対する振動の原因として、MgO 障壁中での電子波の量子干渉によってトンネルコンダクタンスが t_{MgO} に対して減衰振動し得ることが理論的に指摘されている⁽²⁴⁾。しかしながら、干渉効果であれば、振動の周期や振幅の大きさは温度やバイアス電圧によって大きく変化すると考えられるため、上記(3)に示した結果を説明することはできない。また、このモデルでは、(2)に示した電極材料依存性も説明ができない。振動の起源を明らかにするには、今後さらなる研究が必要である。

3. ホイスラー合金/半導体ヘテロ接合におけるスピン依存伝導特性

ホイスラー合金のハーフメタル性は、半導体への高効率スピン注入源としても期待されており、これまで、 Co_2MnGe ⁽²⁰⁾や Co_2MnGa ⁽²¹⁾、 Co_2FeSi ⁽²²⁾ から GaAs へのスピン注入特性が報告されている。しかしながら、それらの注入効率は低温でも最大で数10%程度にとどまり、Fe 電極を用いた場合⁽³⁰⁾⁽³¹⁾と比較しても低い値である。高い注入効率を得られない原因として、良好なホイスラー合金/半導体界面の形成が困難であることが考えられる。一般に、良質な結晶性を有するホイスラー合金の形成には、成長時あるいは成長後に500°C以上の熱処理を必要とするが、このとき、半導体との界面で原子の相互拡散が生じ、その結果、スピン注入効率が低下すると考えられる。高効率なスピン注入を実現するには、まず、強磁性体/半導体界面の基本的な伝導性を明らかにすることが重要である。最近、我々は $\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50}/n\text{-GaAs}$ あるいは $\text{Co}_2\text{MnSi}/n\text{-GaAs}$ からなるエピタキシャルヘテロ接合のスピン依存伝導特性の評価から、トンネル異方性磁気抵抗 (TAMR) 効果と呼ばれる磁気抵抗が発現することを見出し、この効果が強磁性体/半導体界面でのスピン注入により発現している可能性を指摘した⁽³²⁾⁽³³⁾。本節では、この TAMR 効果とその発現メカニズムについて述べる。

図3(a)に $\text{Co}_2\text{MnSi}/n\text{-GaAs}$ ショットキートンネル接合におけるトンネル抵抗の大きさと Co_2MnSi の磁化方向の関係の極プロットを示す。測定は4.2 Kで行い、角度の基準は GaAs の [110] 方向である。また、バイアス電圧は、GaAs を基準に Co_2MnSi 側に -0.05 V を印加した。図より、 Co_2MnSi の磁化が [110] もしくは $[\bar{1}\bar{1}0]$ を向いているとき、トンネル抵抗が最大となり、一方、 $[1\bar{1}0]$ もしくは $[\bar{1}10]$ 方向を向いているとき最小となった。このように、トンネル抵抗が強磁性体の磁化方向に応じて変化する効果を一般に TAMR 効果と呼ぶ。ここで、 Co_2MnSi の磁化方向が [110] を向いているときの接合抵抗を R_{110} 、 $[\bar{1}\bar{1}0]$ 方向を向いているときの接合抵抗を $R_{\bar{1}\bar{1}0}$ と定義する。図3(b)に、 $(R_{\bar{1}\bar{1}0} - R_{110})/R_{110}$ で定義した MR 比のバイアス電圧依存性を示す。図からわかるように、バイアス電圧が負のときは MR 比が負、すなわち、 $R_{\bar{1}\bar{1}0} < R_{110}$ であるのに対し、バイアス電圧が正のときには、MR 比が正で $R_{\bar{1}\bar{1}0} > R_{110}$ となった。このような TAMR 特性の特異なバイアス電圧依存性は、 Co_2MnSi 電極自身の異方性磁気抵抗効果や、 Co_2MnSi 電極からの漏れ磁

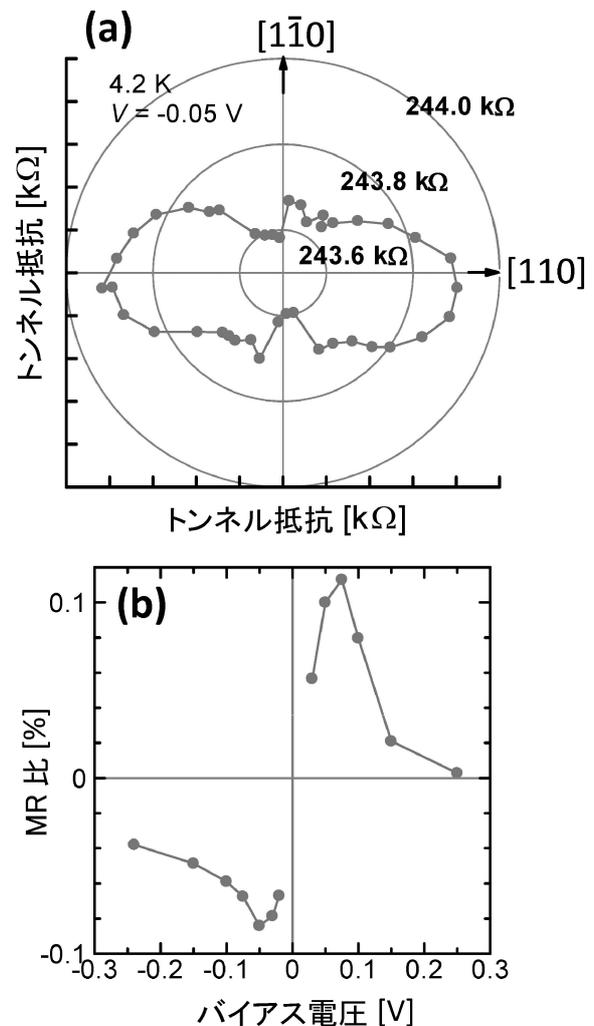


図3 $\text{Co}_2\text{Mn}/n\text{-GaAs}$ 接合における TAMR 特性。
(a) トンネル抵抗の磁化角度依存性。
(b) MR 比のバイアス電圧依存性。

場による GaAs 中での局所ホール効果では説明できない。Matos-Abiague らは、Fe/GaAs/Au トンネル接合⁽³⁴⁾で発現する TAMR 効果の起源として、Rashba 型と Dresselhaus 型のスピン軌道相互作用により、電子のトンネル確率がスピン方向に依存するモデルを提案している⁽³⁵⁾。我々は、 $\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50}/n\text{-GaAs}$ および、 $\text{Co}_2\text{MnSi}/n\text{-GaAs}$ 接合における TAMR 効果のバイアス依存性と微分コンダクタンスのバイアス依存性を比較し、上記モデルの妥当性を実証するとともに、TAMR 効果の発現はスピン注入の直接的証拠となり得ることを示した⁽³³⁾。

4. ま と め

本稿では、高い TMR 比を有する種々のホイスラー合金 MTJ におけるスピン依存伝導特性、ならびに、ホイスラー合金/半導体ハイブリッド構造における TAMR 効果について述べた。ホイスラー合金を用いた MTJ では、室温で 300%以上の高い TMR 比が実現されており、ホイスラー合金の高いスピン偏極率が実証されている。また、ホイスラー合金の Co アンチサイト欠陥の割合と TMR 特性の関係を明

