# 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<sub>2</sub>YZ で表わされ,完全に規則化した秩序構造は L2<sub>1</sub>構造となる.L2<sub>1</sub>構造のCo<sub>2</sub>MnGeやCo<sub>2</sub>MnSi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<sup>(1)(2)</sup>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<sup>(3)</sup>. 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)<sup>(4)-(15)</sup>や巨大磁気抵抗(GMR)素子<sup>(16)-(19)</sup>, 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<sub>2</sub>YZ/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,  $Co_2Cr_{0.6}Fe_{0.4}Al$ 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<sup>(4)</sup>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<sup>(8)(9)</sup>. **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,  $Co_2MnSi/AlO_x/Co_2MnSi$  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<sup>(7)</sup>. 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	室温	TMR 比 低 温
$\begin{array}{l} Co_{2}(Cr,Fe)Al/AlO_{x}/CoFe^{(4)}\\ Co_{2}MnSi/AlO_{x}/CoFe^{(5)}\\ Co_{2}MnSi/AlO_{x}/Co_{2}MnSi^{(7)}\\ Co_{2}MnSi/MgO/CoFe^{(11)}\\ Co_{2}(Cr,Fe)Al/MgO/CoFe^{(12)}\\ Co_{2}MnSi/MgO/Co_{2}MnSi^{(13)}\\ Co_{2}MnGe/MgO/Co_{2}MnGe^{(14)}\\ \end{array}$	$16\% \\ 33\% \\ 67\% \\ 90\% \\ 109\% \\ 236\% \\ 220\%$	$\begin{array}{c} 26.5\%(5\mathrm{K})\\ 86\%(10\mathrm{K})\\ 570\%(2\mathrm{K})\\ 192\%(4.2\mathrm{K})\\ 317\%(4.2\mathrm{K})\\ 1135\%(2\mathrm{K})\\ 650\%(2\mathrm{K}) \end{array}$
$ \begin{array}{c} \hline Co_2Fe(Al,Si)/MgO/Co_2Fe(Al,Si) \ {}^{(8)}\\ \hline Co_2FeAl/MgO/CoFe \ {}^{(9)} \end{array} $	386% 330%	832% (9 K) 700% (10 K)

を提案し、その有用性を実証した<sup>(10)-(15)</sup>. Co<sub>2</sub>YZ/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)Fe/MgO/Fe MTJ<sup>(23)</sup>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<sub>2</sub>YZ 薄膜と して, Co<sub>2</sub>Cr<sub>0.6</sub>Fe<sub>0.4</sub>Al, Co<sub>2</sub>MnGe, Co<sub>2</sub>MnSi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、 $Co_2MnSi/MgO/Co_2MnSi$  MTJ $^{(13)}$ に おいて室温で236%(4.2 K で1135%)の, Co<sub>2</sub>MnGe/MgO/ Co<sub>2</sub>MnGe MTJ<sup>(14)</sup>において室温で220%(4.2K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

\*\*\* 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

<sup>\*</sup> 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)



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<sup>(26)(27)</sup>.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 Co<sub>2</sub>Mn<sub>a</sub> Z(Z = Si, Ge)を用いた MTJ に対して, Mn 組成( $\alpha$ )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<sup>(12)(13)</sup>.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、Co<sub>2</sub>Mn<sub>a</sub>Si/MgO/ Co2MnoSi 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. Co<sub>2</sub>Mn<sub>b</sub>Ge<sub>0.38</sub>/MgO/Co<sub>2</sub> Mn<sub>b</sub>Ge<sub>0.38</sub> MTJ においても,得られた最大の TMR 比は Co<sub>2</sub> Mn<sub>a</sub>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、 $Fe/MgO/Fe MTJ^{(23)}(29)$ 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 $厚(<math>t_{MgO}$ )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、 $Co_2Cr_{0.6}Fe_{0.4}Al/MgO/Co_2$  $Cr_{0.6}Fe_{0.4}Al MTJ^{(10)}$ 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  $Co_2(Cr, Fe) Al/MgO/Co_2(Cr, Fe) Al-MTJ にお$  $ける <math>R_P \& R_{AP} O t_{MgO}$  依存性.

 $Co_2Cr_{0.6}Fe_{0.4}Al/MgO/Co_2Cr_{0.6}Fe_{0.4}Al MTJ における室温で$  $の<math>R_P \ge R_{AP}$ 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  $[a_{P(AP)} \cdot t_{MgO} + b_{P(AP)}](a_{P(AP)}, b_{P(AP)})$ 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Fe / MgO / Fe MTJの報告 例<sup>(23)(29)</sup>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、Co<sub>2</sub>Cr<sub>0.6</sub>Fe<sub>0.4</sub>
  A1 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) Co<sub>2</sub>Cr<sub>0.6</sub>Fe<sub>0.4</sub>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<sub>MgO</sub> 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<sub>MgO</sub> 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<sup>(24)</sup>.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.

## 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、Co2 MnGe<sup>(20)</sup>やCo<sub>2</sub>MnGa<sup>(21)</sup>, Co<sub>2</sub>FeSi<sup>(22)</sup>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<sup>(30)(31)</sup>と比較しても低い値である. 高い注入効率が得 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℃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特性を明ら かにすることが重要である. 最近, 我々は Co<sub>50</sub>Fe<sub>50</sub>/n-GaAs あるいは Co<sub>2</sub>MnSi/n-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Co<sub>2</sub>MnSi/n-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<sub>2</sub>MnSiの磁化方向の関係 の極プロットを示す.測定は4.2K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<sub>2</sub>MnSi 側に-0.05 V を印加した. 図より, Co<sub>2</sub> MnSiの磁化が[110]もしくは[110]を向いているとき、トン ネル抵抗が最大となり、一方、[110]もしくは[110]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<sub>2</sub>MnSiの磁化方向が[110]を向いて いるときの接合抵抗を R<sub>110</sub>, [110]方向を向いているときの 接合抵抗を $R_{1\overline{10}}$ と定義する.図3(b)に、 $(R_{1\overline{10}}-R_{110})/R_{110}$ 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,  $R_{110} < R_{110}$  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 $R_{1\overline{10}} > R_{110}$ 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<sub>2</sub>MnSi 電極 自身の異方性磁気抵抗効果や、Co<sub>2</sub>MnSi 電極からの漏れ磁



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<sup>(34)</sup>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<sup>(35)</sup>. 我々は, Co<sub>50</sub> Fe<sub>50</sub>/n-GaAs および, Co<sub>2</sub>MnSi/n-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,TMAR 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<sup>(33)</sup>.

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

らかにするとともに、組成制御により構造欠陥の抑制が可能 であることを示した. さらに,ホイスラー合金と MgO 障壁 からなるエピタキシャル MTJ において, トンネル抵抗が MgO 膜厚に対して顕著な振動的振舞いを示すことを見出し た. また,ホイスラー合金/GaAsハイブリッド構造におけ る TAMR 効果を実験的に見出すと共に、この効果がスピン 注入された電子に対するスピン軌道相互作用によって発現し ていることを明らかにし、半導体への高効率スピン注入源の 実現に向けての重要な知見を得た.なお、紙面の都合上紹介 できなかったが,ホイスラー合金のハーフメタル性は, GMR デバイスへの応用に対しても非常に有望であり、現 在,活発に研究がなされている.以上,ホイスラー合金薄膜 のスピントロニクス応用の基礎となる知見が確実に積み重ね られてきており、現在までに得られた成果は大変有望であ る. 今後, この分野のさらなる発展が期待される.

本研究の一部は、科研費特定領域「スピン流の創出と制御」 の支援を受けて行われた.

#### 文 献

- (1) S. Ishida, S. Fujii, S. Kashiwagi and S. Asano: J. Phys. Soc. Japan, 64(1995), 2152-2157.
- (2) S. Picozzi, A. Continenza and A. J. Freeman: Phys. Rev. B, 66 (2002), 094421(9pp).
- (3) I. Galanakis, P. H. Dederichs and N. Papanikolaou: Phys. Rev. B, 66(2002), 174429(9pp).
- (4) K. Inomata, S. Okamura, R. Goto and N. Tezuka: Jpn. J. Appl. Phys., 42(2003), L419-L421.
- (5) S. Kämmerer, A. Thomas, A. Hütten and G. Reiss: Appl. Phys. Lett., 85(2004), 79-81.
- (6) H. Kubota, J. Nakata, M. Oogane, Y. Ando, A. Sakuma and T. Miyazaki: Jpn. J. Appl. Phys., 43(2004), L984-L986.
- (7) Y. Sakuraba, M. Hattori, M. Oogane, Y. Ando, H. Kato, A. Sakuma, T. Miyazaki and H. Kubota: Appl. Phys. Lett., 88 (2006), 192508(3pp).
- (8) N. Tezuka, N. Ikeda, F. Mitsuhashi and S. Sugimoto: Appl. Phys. Lett., 94(2009), 162504(3pp).
- (9) W. Wang, E. Liu, M. Kodzuka, H. Sukegawa, M. Wojcik, E. Jedryka, G. H. Wu, K. Inomata, S. Mitani and K. Hono: Phys. Rev. B, 81(2010), 140402(R)(4pp).
- (10) T. Marukame, T. Kasahara, K.-i. Matsuda, T. Uemura and M. Yamamoto: Jpn. J. Appl. Phys., 44(2005), L521-L523.
- (11)T. Ishikawa, T. Marukame, H. Kijima, K.-i. Matsuda, T. Uemura, M. Arita and M. Yamamoto: Appl. Phys. Lett., 89 (2006), 192505(3pp).
- (12) T. Marukame, T. Ishikawa, S. Hakamata, K.-i. Matsuda, T. Uemura and M. Yamamoto: Appl. Phys. Lett., 90(2007), 012508(3pp).
- (13) T. Ishikawa, H.-x. Liu, T. Taira, K.-i. Matsuda, T. Uemura and M. Yamamoto: Appl. Phys. Lett., 95 (2009), 232512 (3pp).
- (14) M. Yamamoto, T. Ishikawa, T. Taira, G.-f. Li, K.-i. Matsuda and T. Uemura: J. Phys.: Condens. Matter, 22(2010), 164212 (9pp).
- (15) T. Marukame, T. Ishikawa, T. Taira, K-i. Matsuda, T. Uemura and M. Yamamoto: Phys. Rev. B, 81 (2010), 134432 (5pp).
- (16) K. Yakushiji, K. Saito, S. Mitani, K. Takanashi, Y. K. Takahashi and K. Hono: Appl. Phys. Lett., 88 (2006), 222504 (3pp).

- (17) T. Furubayashi, K. Kodama, H. Sukegawa, Y. K. Takahashi, K. Inomata and K. Hono: Appl. Phys. Lett., 93 (2008), 122507 (3pp).
- (18) T. Iwase, Y. Sakuraba, S. Bosu, K. Saito, S. Mitani and K. Takanashi: Appl. Phys. Express, 2(2009), 063003(3pp).
- (19) K. Nikolaev, P. Kolbo, T. Pokhil, P. Xilin, C. Yonghua, T. Ambrose and O. Mryasov: Appl. Phys. Lett., 94(2009), 222501(3pp).
- (20) X. Y. Dong, C. Adelmann, J. Q. Xie, C. J. Palmstrøm, X. Lou, J. Strand, P. A. Crowell, J.-P. Barnes and K. Petford-Long: Appl. Phys. Lett., 86(2005), 102107(3pp).
- (21) M. C. Hicky, C. D. Damsgaard, I. Farrer, S. N. Holmes, A. Husmann, J. B. Hansen, C. S. Jacobsen, D. A. Ritchie, R. F. Lee, G. A. C. Jones and M. Pepper: Appl. Phys. Lett., 86 (2005), 252106(3pp).
- (22) R. Ramsteiner, O. Brandt, T. Flissikowski, H. T. Grahn, M. Hashimoto, J. Herfort and H. Kostial: Phys. Rev. B, 78 (2008), 121303(R)(4pp).
- (23) S. Yuasa, T. Nagahama, A. Fukushima, Y. Suzuki and K. Ando: Nat. Mater., 3(2004), 868-871.
- (24) W. H. Butler, X.-G. Zhang, T. C. Schulthess and J. M. Maclaren: Phys. Rev. B, 63(2001), 054416(12pp).
- (25) Y. Miura, H. Uchida, Y. Oba, K. Nagao and M. Shirai: J. Phys. Condens. Matter, 19(2007), 365228(7pp).
- (26) S. Picozzi, A. Continenza and A. J. Freeman: Phys. Rev. B, 69 (2004), 094423(7pp).
- (27) Y. Miura, K. Nagao and M. Shirai: Phys. Rev. B, 69 (2004), 144413(7pp).
- (28) B. Hülsen, M. Scheffler and P. Kratzer: Phys. Rev. B, 79 (2009), 094407(9pp).
- (29) R. Matsumoto, A. Fukushima, T. Nagahama, Y. Suzuki, K. Ando and S. Yuasa: Appl. Phys. Lett., 90(2007), 252506 (3pp).
- (30) A. T. Hanbicki, O. M. J. van't Erve, R. Magno, G. Kioseoglou, C. H. Li and B. T. Jonker: Appl. Phys. Lett., 82(2003), 4092-4094.
- (31) C. Adelmann, X. Lou, J. Strand, C. J. Palmstrom and P. A. Crowell: Phys. Rev. B, 71 (2005), 121301 (R) (4pp).
- (32) T. Uemura, Y. Imai, M. Harada, K.-i. Matsuda and M. Yamamoto: Appl. Phys. Lett., 94(2009), 182502(3pp).
- (33) T. Uemura, M. Harada, K.-i. Matsuda and M. Yamamoto: Appl. Phys. Lett., 96(2010), 252106(3pp).
- (34) J. Moser, A. Matos-Abiague, D. Schuh, W. Wegscheider, J. Fabian and D. Weiss: Phys. Rev. Lett., 99(2007), 056601 (4pp).
- (35) A. Matos-Abiague and J. Fabian: Phys. Rev. B, 79(2009), 155303(19pp).

#### \*\*\*\*\*\* 植村哲也

- 京都大学大学院工学研究科修士課程修了 1990年3月
- 1990年4月 日本電気㈱基礎研究所研究員
- 1997年10月 University of Michigan 客員研究員
- 1998年10月 日本電気㈱基礎研究所研究員
- 2002年1月- 現職
- 専門分野:半導体物性,量子効果デバイス,スピントロニクス
- ◎半導体結晶成長,物性評価,デバイス開発に従事.

## 現在は、ハーフメタル強磁性体のスピントロニクス応用の研究を中心に活





植村哲也