

平成 21 年 5 月 26 日現在

研究種目：特定領域研究

研究期間：2005～2008

課題番号：17064001

研究課題名（和文） スピン機能材料のデザイン及びスピン偏極電流解析手法の開発・応用

研究課題名（英文） Development of the methods for designing spintronics devices and analyzing spin-polarized current

研究代表者

阿部 和多加 (ABE KAZUTAKA )

東北大学・電気通信研究所・助教

研究者番号：00361197

研究成果の概要：界面でのハーフメタル性（フェルミエネルギーでのスピン偏極率が 100%の性質）は、他物質へのスピン偏極電流注入が鍵となるスピントロニクスにおいて、理想的な特徴である。本研究では、金属／半導体、金属／酸化物界面でハーフメタル性を維持する系を提案した。一方、MRAM 等に利用される磁気トンネル接合の第一原理伝導計算も実行し、高いトンネル磁気抵抗比をもつ候補を幾つか提案している。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2005年度	7,400,000	0	7,400,000
2006年度	7,900,000	0	7,900,000
2007年度	7,600,000	0	7,600,000
2008年度	5,200,000	0	5,200,000
年度			
総計	28,100,000	0	28,100,000

研究分野：物性理論

科研費の分科・細目：物理学・物性 I

キーワード：第一原理計算、スピントロニクス、輸送、磁性、表面・界面

## 1. 研究開始当初の背景

スピントロニクス素子には、巨大磁気抵抗素子、トンネル磁気抵抗(TMR)素子、スピン電界効果トランジスタなどがある。いずれもスピン偏極電流の効率的な生成と注入を必要とする材料であり、その役割を担う理想的な物質として注目されているのがハーフメタル（フェルミエネルギーにおけるスピン偏極率が 100%の物質）だ。ハーフメタルの存在は de Groot らにより 1983 年に初めて予言され、その後も多くのハーフメタルが理論から提案されてきた。

ところで、ハーフメタルを素子に利用して

も、今のところ期待した程の効果は得られないのが実情だ。例えば磁気トンネル接合(MTJ)の性能を表す量に TMR 比がある。これは、MTJ 両電極の磁化が平行、反平行のときの抵抗を  $R_P$ 、 $R_{AP}$  としたとき、 $(R_{AP}-R_P)/R_P$  で定義される。ハーフメタル電極では TMR 比は無限大となるはずだが、しかし実際にはそれ程高い値は出ない。その要因のひとつとされるのが、界面でのスピン偏極率低下だ。つまりハーフメタルを十分に生かすには、界面までハーフメタル性が保たれることが望ましい。これは TMR 比だけでなく、トンネル障壁を利用した半導体へのスピン注入効

率などにも当てはまる。しかしこれまで、ハーフメタリックな界面はわずか2例ほどしか提案されていなかった。

一方、ハーフメタルではなくとも、例えばFe/MgO/Fe MTJのように高いTMR比を与える系も存在する。実際にTMR比が高いかどうかを議論するには、結局のところ、輸送特性に直接迫ることが必要だろう。そしてこの種のヘテロ接合系における伝導現象では、もはや（界面をせいぜい単なる障壁と捉えて）バルクの性質を繋げ合わせただけのモデル計算はあまり意味をなさない。第一原理からの界面構造の議論と、その界面電子状態に基づく定量的な輸送特性の評価が不可欠となる。そして研究開始当初、第一原理による伝導計算が可能になりはじめ、スピントロニクス材料の定量的な輸送特性解析が現実化しつつあるという状況にあった。

## 2. 研究の目的

このような背景のもと本研究では、スピントロニクス材料の設計を、輸送特性解析も含む第一原理計算から実行した。目的を大きく分類すれば、以下の2つがある。

- (1) 高スピン偏極界面の探索。
- (2) 高スピン偏極電流を生み出すヘテロ構造の提案。

後者には伝導の評価が必須となるため、輸送特性計算手法の確立も大事な課題となる。特にターゲットとしたのは、MRAM等に応用されるMTJの輸送特性だ。

さらにこの解析を通し、応用上必要な物質を設計するのに役立つ指針の抽出を目指した。所望の機能を有する材料を効率よく設計する手続きを確立するのが、将来的な展望といえる。

## 3. 研究の方法

密度汎関数法に基づく、一般化密度勾配近似での第一原理計算を利用した。ヘテロ界面の電子状態には、界面付近での原子緩和が大きく影響する。この効果を確実に考慮するため、平面波基底及び擬ポテンシャル法を用いた。磁性元素を取り扱うことから、擬ポテンシャルにはウルトラソフト擬ポテンシャル法、または、Projector Augmented Wave法を適用している。

伝導計算は主に、磁性金属（半無限）／絶縁体／磁性金属（半無限）ヘテロ接合に対して行った。図1に表わされるように、無限遠方で磁性金属リードのバルクの波動関数に一致するという条件のもと、フェルミエネルギーにおける一電子の散乱問題を解く。その際、一電子ポテンシャルは、第一原理計算で予め得られたものを適用する。そして得られた透過係数にLandauer公式を用いることで、

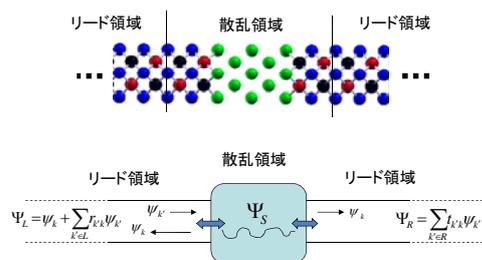


図1. 磁気トンネル接合系の散乱問題。

コンダクタンスを求めている。

## 4. 研究成果

### (1) ハーフメタリック界面

#### ①ホイスラー合金／半導体界面

本研究で最初に発見したハーフメタリック界面は、Co<sub>2</sub>CrAl/GaAs(110)界面だ。Co<sub>2</sub>CrAlはフルホイスラー合金のひとつである。ちなみに、ホイスラー合金の中には他にも多くのハーフメタルがあると予測されており、それらのキュリー温度は比較的高く、また、格子定数もGaAsに近いものが多いのが特徴だ。

図2は界面付近におけるフェルミエネルギーでの状態密度とスピン偏極率を示している。界面においてもダウンスピンの状態密度がほとんど現れておらず、結果として界面がほぼハーフメタリックになっていることが分かる。興味深いのは、GaAs内部においてもスピン偏極率が高く保たれることだ。これは、GaAs内部にトンネル電流を流した場合、そのトンネル電流が大きくスピン偏極することを示唆している。

さらに他のホイスラー合金でも、半導体との(110)界面でハーフメタリック性が見られるこ

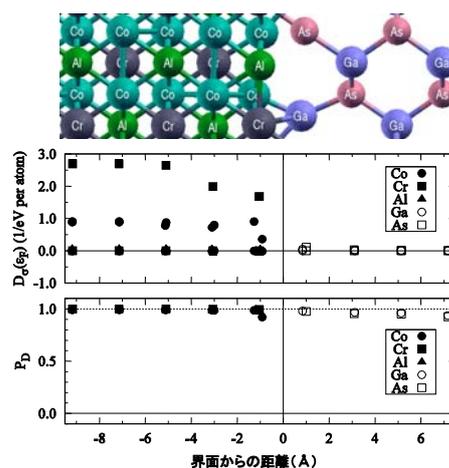


図2. Co<sub>2</sub>CrAl/GaAs(110)界面の構造、フェルミエネルギーにおける局所状態密度( $D_0(\epsilon_p)$ )、及びスピン偏極率( $P_p$ )。ダウンスピンの状態密度は負の値で表されているが、このスケールではほとんどゼロにみえる。

とが分った。それらを列挙すると、GaAs との界面では  $\text{Co}_2\text{CrSi}$ 、 $\text{Co}_2\text{MnSi}$ 、 $\text{Co}_2\text{MnGe}$ 、Si との界面では  $\text{Co}_2\text{MnSi}$ 、 $\text{Co}_2\text{FeSi}$ 、 $\text{CoFeSi}$ 、そして Ge との界面では  $\text{Co}_2\text{FeGe}$ 、等々ある。しかも、かなりの割合で、安定な界面構造がハーフメタル性を示していた。

このように多数のホイスラー合金/半導体(110)界面でハーフメタル性が見られる理由としては、以下の3つが考えられる。(i) ホイスラー合金と半導体には構造に類似性がある。(ii) (110)面内は比較的原子密度が高く、よりバルクに近い状態が保たれる傾向がある。(iii) (110)界面には非等価な原子位置が多く現れる。そのためフェルミエネルギー付近で準位の分裂が起きやすく、この分裂が少数スピンのギャップを生み出すことに寄与する。

これら3つの要素が重要であることは確かだが、ただ、これが全てとも言えない。実際、(110)界面が常にハーフメタル性を示す訳ではない。上で挙げた多くのハーフメタリック界面でも、界面の原子配置パターンを変えれば、スピン偏極率は低下してしまう。やはり、局所的な結合の性質に依るところも幾分あるようだ。

また、ハーフメタリック界面の議論には、構造緩和がかなり重要であることも分った。事実、原子位置の緩和はスピン偏極率に大きく関与していた。従来の界面の取り扱いでは、界面の面間距離を最適化するだけという例も多かったが、スピン偏極率を議論するときにはそれでは不十分との認識を得た。

### ②新たなハーフメタルの提案

Si と格子定数の近いハーフメタルはあまり無い。例えばフルホイスラー合金の  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  はハーフメタルであり、Si との(110)界面でもハーフメタル性を示すが、ただ Si との整合性が悪い。そこで、この物質に Co 欠陥をつくり格子定数を縮める試みをした。その結果、ハーフホイスラー合金  $\text{CoFeSi}$  がハーフメタルであり、しかも  $\text{CoFeSi}/\text{Si}$  (110)界面もハーフメタル性を保持することが分った。

ハーフホイスラー合金  $\text{CoFeSi}$  はまだ合成されておらず、また  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  と比較して熱力学的に不安定ではある。しかし形成エネルギーは負の値を保ち、フォノンにも虚の振動数は現れない。成長手続きを工夫することで作成可能ではと捉えている。ハーフメタリック界面探索における副産物的な収穫のひとつだ。

### ③ホイスラー合金/MgO 界面

酸化物は MTJ の絶縁層としてよく使われるが、酸化物とのハーフメタリック界面は、これまで提案されたことがなかった。本研究では、 $\text{Co}_2\text{CrAl}/\text{MgO}$  (100) 界面でハーフメタル性が得られることを示した。酸化物とのハーフメタリック界面としては世界的に初めて

の提案である。このハーフメタリック界面は、 $\text{Co}_2\text{CrAl}$  が CrAl で終端されている場合に現れる。そして CrAl-終端界面は、Co-終端界面よりも、その形成エネルギーが低い。熱力学的に安定であり、今後の MTJ への応用が大いに期待される。

ひとつ問題は、 $\text{Co}_2\text{CrAl}$  という物質自身の不安定性にある。 $\text{Co}_2\text{CrAl}$  に関しては相分離の可能性が指摘されており、実際、磁気モーメントも実験と計算で食い違う。この相分離の問題を回避するには、 $\text{Co}_2\text{CrAl}$  層をごく薄く保ち、他のハーフメタルと接合させるという手段がある。本研究では、同じくハーフメタルである  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  を利用した、 $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Co}_2\text{CrAl}/\text{MgO}$  ヘテロ構造を提案した。 $\text{Co}_2\text{MnSi}$  と  $\text{Co}_2\text{CrAl}$  はどちらも同じフルホイスラー合金であり、格子定数も近いいため、その接合は比較的相性が良い。スピン偏極率も、 $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Co}_2\text{CrAl}$  (1 層)/ $\text{MgO}$  ヘテロ構造の  $\text{Co}_2\text{CrAl}$  層付近で 96%以上となり、ハーフメタル性がうまく保たれることを確認した。さらに、同様にハーフメタリックなヘテロ構造として、 $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Co}_2\text{CrGa}/\text{MgO}$ 、 $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Co}_2\text{MnAl}/\text{MgO}$  接合も見つけている。

## (2) 結晶磁気異方性の大きい物質を電極とした MTJ の設計

### ①FePt/MgO/FePt MTJ

TMR 素子の微細化に伴い、磁化の向きが熱によって簡単に変化しないよう、熱揺らぎに対する耐性の工夫が必要となる。そのひとつの対策が、結晶磁気異方性を活用するというものだ。実はこれには他の利点もあり、それは形状磁気異方性に気を使う必要がなくなるということだ。素子形状に対する制限が消え、より細密化に適した材料となる。本研究ではこのような動機から、一軸結晶磁気異方性を持つ  $L1_0$  型 FePt 合金を電極とした FePt/MgO/FePt MTJ の輸送特性を解析した。

	TMR比 239%	TMR比 5%
	Fe終端	Pt終端
$G_p \times h/e^2$ (per cell area)	$1.984 \times 10^{-4}$ ( $\uparrow 1.800 \times 10^{-4}$ $\downarrow 0.184 \times 10^{-4}$ )	$6.614 \times 10^{-4}$ ( $\uparrow 3.046 \times 10^{-4}$ $\downarrow 3.568 \times 10^{-4}$ )
$G_{AP} \times h/e^2$ (per cell area)	$0.585 \times 10^{-4}$	$6.289 \times 10^{-4}$

表 1. FePt/MgO(5 層)/FePt MTJ における TMR 比と、平行、反平行磁化における、セル面積当たりのコンダクタンス ( $G_p$ 、 $G_{AP}$ )。括弧内はアップスピン、ダウンスピン成分に分けたコンダクタンス。

L1<sub>0</sub>型 FePt 合金の(001)面には、Fe 終端面と Pt 終端面がある。表 1 に、各々の終面で MgO の膜厚を 5 層としたときのコンダクタンスと TMR 比を示す。TMR 比が終端面に大きく依存するのが分る。Fe 終端面の場合には TMR 比が 293%程度という高めの値が得られるが、一方、Pt 終端面の場合、TMR 比は 5%までに低下する。ただ、形成エネルギーの評価からは Fe 終端面が安定であることが分っており、Pt 終端が現れることによる TMR 比低下の可能性は低いとみている。

MgO は  $\Delta_1$  バンドに対して比較的透過性が高く、Fe のように  $\Delta_1$  バンドに関してハーフメタリックな物質を電極としたとき、非常に高い TMR 比を与える。FePt を電極とした FePt/MgO/FePt MTJ でも、同様に  $\Delta_1$  バンドが伝導を支配するが、残念ながら FePt は  $\Delta_1$  に対してハーフメタリックではない。そのため TMR 比は劇的には高くなり、また、その MgO 膜厚依存性も Fe 電極の場合とは異なる(図 3 参照)。ただそれでも、Fe 終端では TMR 比が高めであり、それは以下のような理由による。少数スピン  $\Delta_1$  バンドに寄与している Fe と Pt の状態を比較してみると、Fe の状態はより局在している。そのため Fe で終端されたとき、少数スピン  $\Delta_1$  バンドの MgO 内への浸入が弱まる。これは平行磁化におけるコンダクタンスにも現れており(表 1)、Fe 終端と Pt 終端で、多数スピンのコンダクタンスは同程度のオーダーであるが、少数スピンは Fe 終端の方が一桁低下している。この Fe 終端における少数スピン状態の浸入の弱さが、反平行磁化でのコンダクタンスの低下につながり、結果、Pt 終端より高い TMR 比を導くようだ。

#### ②FePt/Fe/MgO/Fe/FePt MTJ

FePt/MgO/FePt MTJ の TMR 比を向上させるため、FePt と MgO の間に薄い Fe 層を挿入するという実験が試みられ、室温で 100%を超える TMR 比が観測されている。但しこの実験では、Fe 層の挿入は片側のみであり、つまり FePt/MgO/Fe/FePt MTJ を取り扱っている。

Fe が  $\Delta_1$  バンドに関してハーフメタリックであることは述べたが、ハーフメタルがその特性を申し分なく発揮するのは、両電極に使われた場合だ。そこで、Fe 層を両側挿入した場合、どれ程の効果が見られるか解析した。図 3 は TMR 比の MgO 膜厚依存性を示している。Fe を片側 4 層挿入しただけでは、ただの Fe 終端面と明確な違いはない。一方、Fe を両側 3 層挿入したときには、MgO 膜厚 5 層で TMR 比が 1200%程度にも達しており、これは Fe 電極を用いたばあいとほぼ同じ値だ。更に、MgO 膜厚への依存性が Fe 電極の場合に類似して

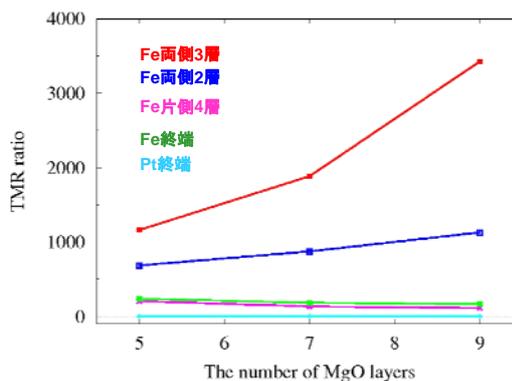


図 3. TMR 比の MgO 膜厚依存性。

おり、膜厚と共に TMR 比が増加する。この振る舞いの要因は、挿入された Fe 層が、FePt の少数スピン  $\Delta_1$  バンドをほぼ遮蔽してしまうことにある。似たような MgO 膜厚依存性は(増加傾向は弱まるが) Fe 両側 2 層挿入でも見られている。ほんの数層の Fe で TMR 比が大きく向上する事実は、今後の MTJ 作成における重要な指針となり得る。

#### ③CoPt/MgO/CoPt MTJ

FePt の他に結晶磁気異方性が強い電極の候補として、L1<sub>0</sub>型 CoPt 合金がある。この物質には FePt と比べて利点が 2 つあり、まずひとつは飽和磁化が小さいためスピン注入磁化反転がしやすいこと、そしてもうひとつは、disorder が少なく性質のよい材料を作成しやすいことだ。つまり、元々は応用上扱いやすいという動機から調べたが、結果として、FePt よりも高 TMR 比を与える可能性をもつことが分った。FePt と同様、TMR 比はやはり終端面に大きく依存するが、より安定な Co 終端面において (MgO 膜 5 層で) 400%を超える TMR 比が予測されている。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 9 件)

1. K. Abe, Y. Miura, Y. Shiozawa, and M. Shirai, Half-metallic interface between a Heusler alloy and Si, J. Phys.: Condens. Matter **21**, 064244/1-5 (2009), 査読有。
2. Y. Miura, K. Abe, and M. Shirai, The effect of the interface oxidation on tunneling conductance of Co<sub>2</sub>MnSi/MgO/Co<sub>2</sub>MnSi magnetic tunnel junction, J. Phys.: Condens. Matter **21**, 064245/1-6 (2009), 査読有。

3. Y. Taniguchi, Y. Miura, K. Abe, and M. Shirai, Theoretical studies on spin-dependent conductance in FePt/MgO/FePt (001) magnetic tunnel junctions, IEEE Trans. Magn. **44**, 2585-2588 (2008), 査読有.
4. Y. Miura, H. Uchida, Y. Oba, K. Abe, and M. Shirai, Half-metallic interface and coherent tunneling in Co<sub>2</sub>YZ/MgO/Co<sub>2</sub>YZ (YZ=MnSi, CrAl) magnetic tunnel junctions: A first-principles study, Phys. Rev. B **78**, 064416/1-9 (2008), 査読有.
5. Y. Miura, R. Mazzarello, A. Dal Corso, A. Smogunov, and E. Tosatti, Monatomic Au wire with a magnetic Ni impurity: Electronic structure and ballistic conductance, Phys. Rev. B **78**, 205412 (2008), 査読有.
6. Y. Miura, H. Uchida, Y. Oba, K. Nagao, and M. Shirai, Coherent tunnelling conductance in magnetic tunnel junctions of half-metallic full Heusler alloys with MgO barriers, J. Phys.: Condens. Matter **19**, 365228/1-7 (2007), 査読有.
7. T. Nakano, M. Shirai, Y. Miura and K. Nagao, The computational materials design of (Ga, Cr)N: effects of co-doping on exchange interactions, J. Phys.: Condens. Matter **19**, 365238/1-6 (2007), 査読有.
8. K. Nagao, Y. Miura, and M. Shirai, Half-metallicity at the (110) interface between a full Heusler alloy and GaAs, Phys. Rev. B **73**, 104447/1-7 (2006), 査読有.
9. Y. Miura, M. Shirai, and K. Nagao, Ab initio study on stability of half-metallic Co-based full-Heusler alloys, J. Appl. Phys. **99**, 08J112/1-3 (2006), 査読有.

[学会発表] (計5件)

1. M. Shirai, Theoretical design of highly spin-polarized interfaces between a half-metallic Heusler alloys and semiconductors, MRS Fall Meeting 2008, Symposium L, 2008年12月3日, Boston (USA).
2. K. Abe, High spin polarization at Heusler-alloy/silicon interface, 53rd Annual Conference on Magnetism

and Magnetic Materials, 2008年11月11日, Austin (USA).

3. M. Shirai, Theoretical studies on spin-dependent conductance in FePt/MgO/FePt(001) magnetic tunnel junctions, IEEE International Magnetism Conference 2008, 2008年5月5日, Madrid (Spain).
4. Y. Miura, A first-principles study on transport properties in magnetic tunnel junctions of Co-based full-Heusler alloys with MgO barrier, Frontiers in Computational Science of Nanoscale Transport, 2007年6月8日, Tokyo (Japan).
5. K. Nagao, Spin polarization and transport properties of Co<sub>2</sub>CrAl/GaAs heterostructure, International Conference on Quantum Simulators and Design, 2006年12月4日, Hiroshima (Japan).

[図書] (計0件)

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

阿部 和多加 (ABE KAZUTAKA)  
 東北大学・電気通信研究所・助教  
 研究者番号: 00361197

##### (2) 連携研究者

三浦 良雄 (MIURA YOSHIO)  
 東北大学・電気通信研究所・助教  
 研究者番号: 10361198

##### (3) 連携研究者

白井 正文 (SHIRAI MASAFUMI)  
 東北大学・電気通信研究所・教授  
 研究者番号: 70221306

##### (4) 連携研究者

佐久間 昭正 (SAKUMA AKIMASA)  
 東北大学・大学院工学研究科・教授  
 研究者番号: 30361124