

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 6月 7日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2010～2012

課題番号：22360014

研究課題名（和文） 磁性体／誘電体ハイブリッド不揮発性メモリの理論設計

研究課題名（英文） Theoretical Design of Non-volatile Memories based on Hybrids of Magnets and Dielectrics

研究代表者

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

研究成果の概要（和文）：

不揮発性スピンメモリにおいて電界誘起磁化反転を利用したデータ書換えを確立するために、強磁性金属／酸化物積層薄膜における結晶磁気異方性とその電界効果の第一原理計算を行い、顕著な電界効果を発現する材料・構造を理論的に探索した。その結果、CoFe/MgO 接合において Fe 組成の増加に伴い界面磁気異方性が増大することを見出した。また、Fe/MgO 界面に Pt または Pd 単原子層を挿入することにより磁気異方性の電界依存性を増強できることを提案した。

研究成果の概要（英文）：

We investigated the magneto-crystalline anisotropy (MCA) and its electric-field effect in ferromagnet/oxide films using first-principles calculations and explored structures which show remarkable electric-field effect to establish a data-rewriting based on electric-field induced magnetization reversal in non-volatile spin memories. We found that the interfacial MCA in CoFe/MgO junctions increases with increasing Fe composition. We suggested that the electric-field dependence of MCA at Fe/MgO interface can be enhanced by inserting Pt or Pd monatomic layers.

交付決定額

(金額単位：円)

|        | 直接経費       | 間接経費      | 合計         |
|--------|------------|-----------|------------|
| 2010年度 | 5,400,000  | 1,620,000 | 7,020,000  |
| 2011年度 | 4,800,000  | 1,440,000 | 6,240,000  |
| 2012年度 | 3,700,000  | 1,110,000 | 4,810,000  |
| 年度     |            |           |            |
| 年度     |            |           |            |
| 総計     | 13,900,000 | 4,170,000 | 18,070,000 |

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎 ・ 薄膜・表面界面物性

キーワード：不揮発性メモリ、強磁性体、表面・界面、磁気異方性、電界効果、第一原理計算

## 1. 研究開始当初の背景

電子・情報機器の低消費電力化は、モバイル機器の利便性向上だけでなく、二酸化炭素排出量削減という国際的な環境対策の観点からも非常に重要な課題である。そうした社

会の要請に応えるために、高速・大容量の不揮発性メモリの開発は重要な技術的課題である。次世代不揮発性メモリとして有望視されているスピンメモリは、微細化に伴う磁化の熱ゆらぎ耐性の向上と、磁化反転に必要な

消費電力の低減という相反する要求を満足させるための技術的課題に直面していた。

この課題の克服のための一つの方策として、電界印加による磁気異方性の制御が考えられる。実際に、電界液に浸された FePt 及び FePd 電極、希薄磁性半導体 GaMnAs、MgO/Fe/Au 薄膜において、電界印加による磁気異方性の変調が観測されていた。一方、結晶磁気異方性に及ぼす電界効果に関する第一原理計算も盛んに行われ、主として遷移金属薄膜を対象とした結果がいくつか報告されていた。また、強磁性体/強誘電体接合薄膜における電気分極の大きさの変化に伴う磁気異方性の変化についても、既に先駆的な第一原理計算の報告があった。

## 2. 研究の目的

現行の不揮発性スピンメモリのデータ書換えには、スピン注入磁化反転技術が利用されているが、その磁化反転臨界電流密度の低減が最大の技術的な課題となっている。そこで、メモリセルを構成している磁気トンネル接合の強磁性自由層に絶縁障壁層を介して電界を印加して、強磁性自由層の磁気異方性を制御することで、書換え消費電力の低減が期待できる。しかし、電界印加による磁気異方性の変化量は比較的小さく、電界の効果は強磁性金属の表面または絶縁体との界面から数原子層の範囲に限定される。したがって、メモリセルに実際に印加することができる電界の強さに対して、磁気異方性ができるだけ大きく変化する材料や接合構造の選択が重要である。

本研究では、強磁性金属と比誘電率の大きな酸化物を接合した薄膜に対して磁気異方性の電界効果の第一原理計算を系統的に行い、次世代 MRAM に適用できる程度の磁気異方性の電界効果を発現する材料・構造を理論的に提案することを目的とした。

## 3. 研究の方法

磁性体と誘電体を接合した薄膜を対象として、外部電界の印加に伴う結晶磁気異方性の変化を、有効遮蔽媒質を導入した第一原理計算手法に基づいて理論的に評価した。その結果に基づいて、強磁性金属と高誘電率酸化物を積層した薄膜を対象として、電子構造の特異性と価電子数を適切に選ぶことにより、顕著な磁気異方性の電界効果を発現する系を理論設計した。

また、磁気トンネル接合やスピンバルブ構造において、室温で大きな磁気抵抗比を発現する系を、ランダウアー公式に基づく伝導現象の第一原理計算に基づいて理論設計した。

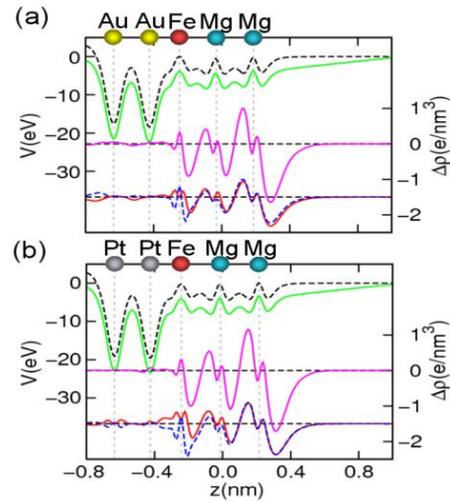


図 1 (a) Au/Fe/MgO と (b) Pt/Fe/MgO 薄膜における静電ポテンシャル（上段）、誘起される電子密度（中段）とスピン密度（下段）。

## 4. 研究成果

(1) 非磁性金属 Au および Pt 基板上的 Fe/MgO 薄膜における磁気異方性の電界効果を比較した。電界を印加しない場合、Au/Fe/MgO 薄膜は垂直磁気異方性を示すのに対して、Pt/Fe/MgO 薄膜は強い面内磁気異方性を示す。Au/Fe/MgO 薄膜では、Fe 3d 軌道と Au 5d 軌道の混成が弱いため、Fe/MgO 界面における Fe 3d 軌道と O 2p 軌道の混成に起因した垂直磁気異方性が支配的である。一方、Pt/Fe/MgO 薄膜では、Fe 3d 軌道と Pt 5d 軌道の強い混成効果によりフェルミ準位付近の電子状態が変調され、これが面内磁気異方性の起源となっている。電界を印加した場合、両薄膜に誘起される電子密度は同程度であり、静電遮蔽効果に著しい相違は見られない。しかし、外部電界により誘起されるスピン密度には、Au/Fe および Pt/Fe 界面付近で明確な相異が見られ、Pt/Fe 界面の方が Au/Fe 界面に比べて大きなスピン密度が誘起される（図 1）。これは Fe 3d 軌道と Pt 5d 軌道の強い混成のためである。結晶磁気異方性の電界変調に関しても、Pt/Fe/MgO 薄膜の方が Au/Fe/MgO 薄膜に比べ著しく増大しており、Pt/Fe/Pt 薄膜と同程度の電界効果が得られた。この電界効果の増大は、外部電界により Fe 3d 軌道と Pt 5d 軌道の混成強度の変化に由来している。

(2) M/Fe/M および M/Fe/M/MgO 薄膜 (M=Pd, Pt, Au) における磁気異方性の電界効果を計算した。その結果、Pd/Fe 接合を含む薄膜と Pt/Fe 接合を含む薄膜では磁気異方性の電界効果の符号が異なることを明らかにした（図 2）。電界変調量を Fe/MgO および CoFe/MgO 薄膜と

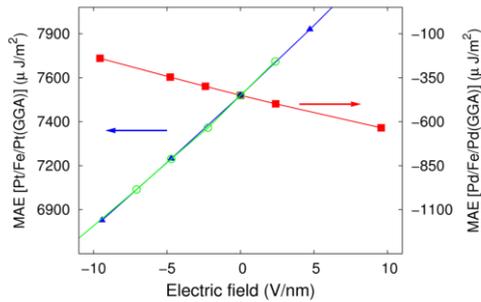


図2 Pt/Fe/Pt と Pd/Fe/Pd 薄膜における磁気異方性エネルギーの電界依存性。表面に電子が蓄積する向きに電界を印加した場合、Pt/Fe/Pt 薄膜では磁気異方性が弱まり、Pd/Fe/Pd 薄膜ではその逆となる。

比較すると、同程度か数倍程度の大きさが得られ、Pd または Pt 単原子層を Fe/MgO 界面に挿入することにより、磁気異方性の電界依存性を増強できることを示した。

(3) Au/Fe/MgO 薄膜における磁気異方性の電界効果の面内格子定数依存性を理論計算した。その結果、面内格子定数をバルク Fe の値にした場合とバルク MgO の値にした場合で、磁気異方性の電界変調の符号が異なることを見出した。この符号反転は磁気異方性の価電子数依存性から予想される結果と対応している。また、バルク Fe と同じ面内格子定数のときの計算結果は、Fe/MgO 接合における実験結果と定性的に一致している。

(4) Fe/Pd 薄膜は試料作製時の原子拡散により理想的な積層構造が実現できていないために、Pd に磁気モーメントが誘起され、薄膜の磁気異方性に大きな影響を及ぼすと考えられる。そこで、Fe/Pd 薄膜における原子積層構造と磁気異方性の関連性を理論計算により確かめ、X 線吸収磁気円二色性 (XMCD) 実験の結果と矛盾のない結果を得た。特に垂直磁気異方性の出現には正方晶歪みが重要な役割を果たしていることを明らかにした。

(5) 強磁性金属の構成元素および組成の違いに着目し、Fe/MgO 界面付近の Fe を Co で置換した CoFe/MgO 接合を対象として、磁気異方性とその電界効果を第一原理計算した。その結果、Fe/MgO 界面における強い垂直磁気異方性が、Co 組成の増加に伴って著しく低下することを見出した。この結果は、Fe と Co の価電子数の違いにより、フェルミ準位付近における電子バンド構造とその軌道成分の変化に起因している。また、磁気異方性の電界変調量についても、Co 組成の増加に伴って減少する傾向が得られた。この結果は、MgO と

の接合界面における磁気異方性の電界制御のためには、Fe 組成の多い強磁性合金を用いる方が有利であることを示唆している。

(6) 高スピン偏極ホイスラー合金を用いた磁気トンネル接合における電界アシスト磁化反転の可能性を検討するために、Co<sub>2</sub>FeAl/MgO 界面における磁気異方性を第一原理計算した。その結果、Co 終端界面では強い垂直磁気異方性を発現するのに対して、FeAl 終端界面では面内磁気異方性を示すことが明らかになった。磁気トンネル接合界面における磁気異方性は、界面付近における強磁性金属の電子バンド構造に強く依存することを反映して、CoFe/MgO 界面とは異なる傾向を示したものと考えられる。

(7) 高スピン偏極ホイスラー合金を電極に用いた磁気トンネル接合では、室温における磁気抵抗比の低下が問題である。そこで、ホイスラー合金/絶縁体接合の界面における磁気モーメントの熱ゆらぎの影響に着目し、磁気抵抗比の温度変化の起源について理論的に検討した。Co<sub>2</sub>MnSi/MgO/Co<sub>2</sub>MnSi トンネル接合の界面近傍における磁気モーメントの傾斜に伴うエネルギー変化とトンネル伝導への影響を第一原理計算した結果、界面近傍の Co 層と隣接原子層との磁氣的結合が、バルクと比較して著しく弱まっていることを見出した。また、この Co 層の磁気モーメントの熱ゆらぎが伝導電子のスピンの反転散乱をもたらす、室温における磁気抵抗比の低下の要因であると結論した。また、この研究成果を踏まえて、ホイスラー合金/絶縁体接合界面に磁氣的結合の比較的強い CoFe 層などを挿入することにより、室温における磁気抵抗比の劣化を抑制できることを提案した。

(8) ホイスラー合金を用いた膜面垂直電流 (CPP) 巨大磁気抵抗 (GMR) 素子における室温での磁気抵抗比を向上させるために、Co<sub>2</sub>MnSi/X/Co<sub>2</sub>MnSi (X: 非磁性金属 Au, Ag, Al, V, Cr) 三層膜のスピンの依存電気伝導を第一原理計算した。特にスペーサー層に用いる非磁性金属や界面構造が CPP-GMR 素子における界面スピン依存散乱に及ぼす影響に着目した。その結果、非磁性金属 Au, Ag, Al が Co<sub>2</sub>MnSi の MnSi 終端界面と接合を形成した場合、非磁性金属と Co<sub>2</sub>MnSi のフェルミ面形状の整合性がよいため、より大きなスピン依存散乱ならびに磁気抵抗比が期待できることを明らかにした。

(9) スピネル障壁 Fe/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Fe 磁気トンネル接合における伝導特性を理論解析した。正スピネル構造 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の格子定数は MgO の約 2 倍であることにより、Fe の

伝導バンドが折りたたまれて、少数スピ  
ン状態に新たな  $\Delta_1$  伝導チャネルが出現  
する。そのため Fe/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Fe 接合のトン  
ネル磁気抵抗比は、Fe/MgO/Fe 接合と比  
較して一桁程度小さくなる。一方、陽イ  
オンの配列が不規則化した MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> では、  
格子定数が正スピネル構造の半分になり、  
伝導バンドの折りたたみ効果が抑制され  
る。この理論予測は実験的に確認されて  
いる。

(10) 高密度磁気記録媒体の貴金属を含ま  
ない代替材料として L1<sub>0</sub> 型 FeNi 規則合金の結晶  
磁気異方性の起源を第一原理計算に基づ  
いて解明した。まず、FeNi 規則合金に含まれる  
Fe の軌道磁気モーメントが顕著に磁化方位  
に依存することから、主に Fe が垂直磁気異  
方性を担っている。この結果は X 線磁気円二  
色性による実験結果とよく対応している。ま  
た、FeNi 規則合金の面内方向に圧縮するこ  
とにより、バンド構造が変調されて、垂直磁気  
異方性が増強される。したがって、さらに大  
きな垂直磁気異方性を発現する FeNi 薄膜を  
得るためには、FeNi 規則合金より面内格子定  
数の小さな非磁性金属を、バッファ層に用  
いることが有効である

#### 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 Y. Miura, S. Ozaki, Y. Kuwahara, M. Tsujikawa, K. Abe, M. Shirai, The origin of perpendicular magneto-crystalline anisotropy in L1<sub>0</sub>-FeNi under tetragonal distortion, Journal of Physics: Condensed Matter, 査読有、25 巻、2013 年、106005/1-9、DOI: 10.1088/0953-8984/25/10/106005
- ② H. Sukegawa, Y. Miura, S. Muramoto, S. Mitani, T. Niizeki, T. Ohkubo, K. Abe, M. Shirai, K. Inomata, K. Hono, Enhanced tunnel magnetoresistance in a spinel oxide barrier with cation site disorder, Physical Review B, 査読有、86 巻、2012 年、184401/1-5、DOI: 10.1103/PhysRevB.86.184401
- ③ Y. Miura, S. Muramoto, K. Abe, M. Shirai, First-principles study of tunneling magnetoresistance in Fe/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Fe (001) magnetic tunnel junctions, Physical Review B, 査読有、86 巻、2012 年、024426/1-6、DOI: 10.1103/PhysRevB.86.024426

- ④ T. Ueno, M. Sawada, K. Furumoto, T. Tagashira, S. Tohoda, A. Kimura, S. Haraguchi, M. Tsujikawa, T. Oda, H. Namatame, M. Taniguchi, Interface atomic structures and magnetic anisotropy of Fe and Pd/Fe monatomic films on Pd(001), Physical Review B, 査読有、85 巻、2012 年、224406/1-10、DOI: 10.1103/PhysRevB.85.224406

- ⑤ M. Tsujikawa, S. Haraguchi, T. Oda, Effect of atomic monolayer insertions on electric-field-induced rotation of magnetic easy axis, Journal of Applied Physics, 査読有、111 巻、2012 年、083910/1-4、DOI: 10.1063/1.3703682

- ⑥ Y. Miura, K. Futatsukawa, S. Nakajima, K. Abe, M. Shirai, First-principles study on ballistic conductance in Co<sub>2</sub>MnSi/X/Co<sub>2</sub>MnSi (001) (X = Ag, Au, Al, V, Cr) trilayers, Physical Review B, 査読有、84 巻、2011 年、134432/1-6、DOI: 10.1103/PhysRevB.84.134432

- ⑦ Y. Miura, K. Abe, M. Shirai, Effects of interfacial noncollinear magnetic structures on spin-dependent conductance in Co<sub>2</sub>MnSi/MgO/Co<sub>2</sub>MnSi magnetic tunnel junctions: A first-principles study, Physical Review B, 査読有、83 巻、2011 年、214411/1-6、DOI: 10.1103/PhysRevB.83.214411

- ⑧ M. Tsujikawa, S. Haraguchi, T. Oda, Y. Miura, M. Shirai, A comparative *ab initio* study on electric-field dependence of magnetic anisotropy in MgO/Fe/Pt and MgO/Fe/Au films, Journal of Applied Physics, 査読有、109 巻、2011 年、07C107/1-3、DOI: 10.1063/1.3540677

- ⑨ S. Haraguchi, M. Tsujikawa, J. Gotoh, T. Oda, Electric-field effects on magnetic anisotropy in Pd/Fe/Pd (001) surface, Journal of Physics D: Applied Physics, 査読有、44 巻、2011 年、064005/1-8、DOI: 10.1088/0022-3727/44/6/064005

[学会発表] (計 5 5 件)

- ① M. Shirai, *Ab initio* studies on half-metallic Heusler alloys: An outlook toward room-temperature applications (招待講演)、International Conference of the Asian Union of Magnetism Societies 2012、2012 年 10 月 2 日、奈良

- ② M. Tsujikawa、Interfacial magnetic anisotropy of junctions between Fe and transition-metal nitrides or carbides: A first-principles study、19th International Conference on Magnetism with Strongly Correlated Electron Systems、2012年7月13日、プサン (韓国)
- ③ Y. Miura、A first-principles study on spin-dependent tunneling conductance in magnetic tunnel junctions with spinel-type  $MgAl_2O_4$  barrier、19th International Conference on Magnetism with Strongly Correlated Electron Systems、2012年7月12日、プサン (韓国)
- ④ T. Oda、The origin of electric-field effects on magnetic anisotropy in FePd ultrathin film、19th International Conference on Magnetism with Strongly Correlated Electron Systems、2012年7月9日、プサン (韓国)
- ⑤ M. Tsujikawa、Magnetic anisotropy and its electric field effect of MgO/FeCo interfaces: A first principles study、9th RIEC International Workshop on Spintronics、2012年6月1日、仙台
- ⑥ Y. Miura、A first-principles study on magneto-crystalline anisotropy at interfaces of magnetic tunnel junctions (招待講演)、9th RIEC International Workshop on Spintronics、2012年5月31日、仙台
- ⑦ M. Tsujikawa、First-principles study of magnetic anisotropy of MgO/FeCo interfaces and its electric-field effect、IEEE International Magnetism Conference 2012、2012年5月10日、バンクーバー (カナダ)
- ⑧ M. Shirai、First-principles calculations of magneto-crystalline anisotropy in  $Co_2FeAl/MgO$  junctions、IEEE International Magnetism Conference 2012、2012年5月10日、バンクーバー (カナダ)
- ⑨ S. Ozaki、*Ab initio* study on magnetic anisotropy of  $L1_0$ -ordered alloy FeNi、56th Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials、2011年11月1日、スコッツデール (米国)
- ⑩ M. Tsujikawa、Electric-field modulation of magnetic anisotropy at surfaces and interfaces、International Focus Workshop on Quantum Simulations and Design、2011年9月29日、ドレスデン (ドイツ)
- ⑪ T. Oda、Magnetic anisotropy and its electric field effect in the magnetic films、International Focus Workshop on Quantum Simulations and Design、2011年9月29日、ドレスデン (ドイツ)
- ⑫ M. Tsujikawa、Electric field modulation of magnetic anisotropy in MgO/Fe-Pt thin films、5th International Workshop on Spin Currents、2011年7月27日、仙台
- ⑬ M. Tsujikawa、Electric field effects on magnetic anisotropy in MgO/Pt/Fe/Pt (001): A density-functional study、55th Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials、2010年11月16日、アトランタ (米国)
- ⑭ M. Tsujikawa、Electric field effects on magnetic anisotropy of ferromagnetic/dielectric film、Psi-k Conference 2010、2010年9月14日、ベルリン (ドイツ)
- ⑮ T. Oda、Electric-field effect on the magnetic anisotropy of the ferromagnetic/dielectric films: A first-principles study (招待講演)、International Symposium on Advanced Magnetic Materials and Applications 2010、2010年7月15日、仙台
- ⑯ M. Tsujikawa、Electric-field effect on magnetic anisotropy in the thin films: A first-principles study、International Symposium on Advanced Magnetic Materials and Applications 2010、2010年7月15日、仙台

〔産業財産権〕

○出願状況 (計1件)

名称：不揮発性磁気抵抗メモリ素子、不揮発性磁気抵抗メモリ装置、及び不揮発性磁気抵抗メモリ素子の書き込み方法

発明者：小田竜樹、原口辰也

権利者：国立大学法人 金沢大学

種類：特許

番号：2012-163254

出願年月日：2012年7月24日

国内外の別：国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

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

(2) 研究分担者

小田 竜樹 (ODA TATSUKI)  
金沢大学・数物科学系・教授  
研究者番号：30272941

(3) 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