

# スピントロニクス研究の現状

## Current research state for spin electronics

(独) 物質・材料研究機構  
 磁性材料センター  
 猪俣 浩一郎

電子の電荷とスピンを制御し利用するスピントロニクスが21世紀のエレクトロニクスとして期待されている。従来の磁性材料では磁化が重要な物理量であるが、スピントロニクスでは伝導電子のスピン分極率がキーとなる。スピントロニクスは巨大磁気抵抗効果の発見以降研究が盛んになり、新しい物理現象の発見やデバイス提案が次々となされてきた。本稿ではトンネル磁気抵抗を利用する不揮発性磁気メモリ (MRAM) を中心に、周辺材料・デバイス研究の現状を述べるとともに、スピントロニクスのキー材料であるハーフメタルの開発状況を紹介します。

### 1. はじめに

今日のエレクトロニクス産業を牽引している材料は半導体と磁性体であるといっても過言ではなく、いずれも電子の性質を利用している。電子は電荷とスピンをもち、スピンは上向き(↑)と下向き(↓)の2種類がある。磁性材料はスピンを、半導体材料は電荷を利用しており、両者はごく最近までほとんど接点がなかった。これは、磁性材料では電子スピンを起源とする磁化を扱えばよく、伝導を利用することはあまり考えなかったし、半導体材料ではスピンを利用しようにも電子が伝導する間に緩和してしまい、↑スピン電子と↓スピン電子を区別して制御することができなかったからである。しかし、素子サイズが電子のスピン拡散長(一般に数百ナノメートル以下)よりも十分小さな、いわゆるメゾスコピック系になると伝導中のスピンは保存され、電子伝導現象にスピンの寄与が観測されるようになる。その典型的な例が1988年、金属人工格子で発見された巨大磁気抵抗

(GMR: Giant Magneto-Resistance) 効果である<sup>1)</sup>。膜厚方向の原子配列が人工的に制御された人工格子では、積層周期が伝導電子の平均自由行程よりも十分短いため、運動量を保存した電子の界面での散乱がスピんに依存し、電気抵抗にスピン状態が反映してGMRが発現する。

GMRの発見以降、トンネル磁気抵抗(TMR)をはじめ磁性体の電子伝導が大きく注目されるようになった。また、スピんに依存した伝導は、これまで電荷しか利用してこなかった半導体でも注目されるようになってきた<sup>2)</sup>。このように電子のもつ電荷とスピンを制御し、新しいエレクトロニクスを創製しようという研究領域をスピントロニクス(またはスピントロニクス)と呼んでいる。その概念を図1に示す。この分野は現在発展期にあり、金属や半導体を含め多岐に亘る非常に活発な研究が世界的規模で行われており、ナノ領域の新しいパラダイムとして大きく注目されている。GMR素子やTMR素子は

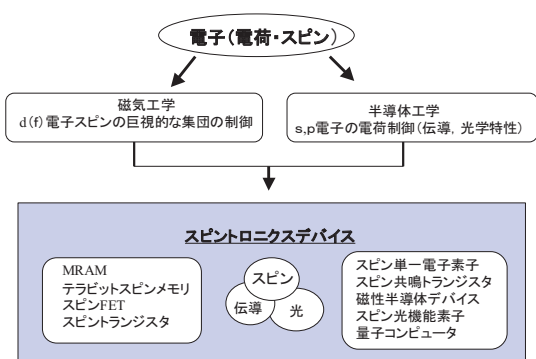


図1 スピンエレクトロニクスの概念

すでにハードディスク (HDD) の読み取りヘッドとして実用化され、その高密度化に寄与している。また、TMR素子は不揮発性磁気抵抗効果型ランダムアクセスメモリ (MRAM: Magnetoresistive Random Access Memory) への実用化も開始された<sup>3)</sup>。MRAMは将来、DRAMを置き換える可能性のあるユニバーサルメモリとして期待されている<sup>4)</sup>。このほか、将来のスピンエレクトロニクスデバイスとして、スピンFET、スピン共鳴トンネル効果素子、マイクロ波発振デバイス、スピン単一電子素子などが注目されている。また、磁場を使わない画期的な磁化反転技術としてスピン注入磁化反転、新しい材料として磁性半導体、スピントロニクス全体に関わるキー材料としてハーフメタルがそれぞれ期待されている<sup>5)</sup>。

本稿では金属系、特に強磁性トンネル接合に焦点を当て、その開発の現状とMRAMへの応用開発動向について述べるとともに、スピンエレクトロニクスのキー材料であるハーフメタルについて紹介する。

## 2. 巨大磁気抵抗 (GMR) 抗効果

### 2.1 GMR効果とは

はじめにスピンエレクトロニクスのきっかけとなったGMR効果について簡単に述べておく。GMR効果は1988年、Fe/Cr人工格子において発見された<sup>1)</sup>。人工格子はオングスト

ローム単位の厚さで積層された多層膜であり、Fe/Crの場合、Crを介した隣同士のFe層の磁化は互いに反平行に結合する。このとき抵抗が高い。十分大きな外部磁場(飽和磁場、 $H_s$ )を加え磁化を互いに平行にすると抵抗が下がる。このときのMR変化率 ( $H_s$ 下での抵抗値に対する抵抗変化の比)はCrの膜厚に依存し、0.9nm厚のとき4.2Kで最大85%、室温で約20%と、従来の異方性磁気抵抗 (AMR) 効果に比べ非常に大きい。その後Co/Cu系において室温で50%という、より大きなGMRが観測され、GMR効果は普遍的な現象とみなされるようになった。

GMR効果は定性的には次のように理解される。強磁性金属では上向きスピン ( $\uparrow$ ) 電子と下向きスピン ( $\downarrow$ ) 電子は、異なるポテンシャルを受けて結晶中を運動している。そのため電子の散乱はスピンに依存する。このポテンシャルは交換ポテンシャルと呼ばれる。図2に示すように、強磁性金属層と非磁性金属層からなる人工格子において、磁場が零のとき強磁性層の磁化は互いに反平行に、 $H_s$ 以上の磁場で平行に向くとする。膜面内に電流を流すと、伝導電子は界面での散乱を受けながら膜面内を伝導するが、人工周期が電子の平均自由行程より短いとき、電子は運動量を保存したまま界面を横切って、平均自由行程だけ移動できる。このとき、電子のスピンは向きを変えないで散乱され、独立に伝導に寄与すると考えることができる。そうする

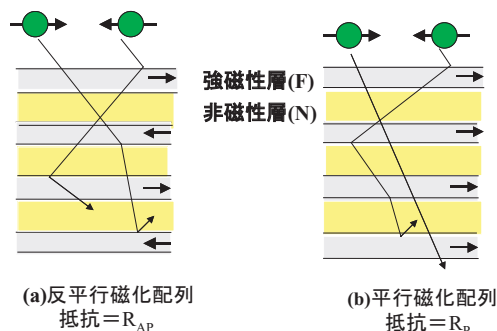


図2 巨大磁気抵抗効果の原理

と電子は交換ポテンシャルのため、スピンの向きによって界面での散乱のされ方が異なり、一般に磁化と同じ向きのスピンを持つ電子の抵抗率は逆向きの電子のそれよりも小さい。従って、磁化が平行のときは同じ向きのスピン電子が主として伝導に寄与することになる(図2 (b))。一方、強磁性層の磁化が互いに反平行(図2 (a))のときは、いずれの向きのスピンも界面で等しく散乱される。従って抵抗は(b)の方が小さい。これがGMR効果である。スピン依存散乱は強磁性体の中においても存在する(バルク散乱)が、膜面に電流を流しているので測定系が電子の平均自由行程より大きいとき、それは一般に観測されない。

以上は、電流を膜面内に流した場合のGMR(CIP-GMR:Current in plane-GMR)についてである。電流を膜面に垂直に流した場合のGMR(CPP-GMR:Current perpendicular to plane-GMR)では状況が違って来る。それは、GMRを支配するのはCIP-GMRでは電子の平均自由行程であるが、CPP-GMRではスピン拡散長(スピンを保存したまま電子が移動できる距離)になるからである。スピン依存散乱は磁性体の中にも存在する(バルクスピン依存散乱)。従って、CPP-GMRでは界面に加えバルクもスピン依存散乱に寄与するので、界面が多数ある場合には一般にCPP-GMRの値はCIP-MRより大きくなる。

## 2.2 スピンバルブGMRとそのHDDへの応用

GMR素子をHDDのような磁界センサとして使う場合には、小さな磁界で大きなMRを得る必要がある。人工格子の場合には層間の交換結合が存在するため、飽和磁場が大きくGMRの感度が小さい。高感度GMRを得る手段として、通常スピンバルブが用いられる。これは例えばIrMn/CoFe/Cu/CoFeのように反強磁性体(IrMn)を用い、それに接した磁性層のスピンを固着し(ピン層)、他方の磁

性層(フリー層)の磁化反転のみを利用して高感度化をはかる方法である。図3はスピンバルブ構造(a)、およびその模式的な磁化曲線(b)とGMR曲線(c)を示したものである。(b)、(c)は大きな負の磁場を印加した後、正の方向に戻した場合のヒステリシス曲線を示している。ピン層は反強磁性層から一方向に交換磁場(exchange field)  $H_{ex}$  を受けるため、磁化曲線およびMR曲線は原点からシフトする。これがスピンバルブの特徴である。また、しばしばフリー層はピン層から交換結合を受け、その結果フリー層の磁化曲線も原点对称でなくオフセット磁場  $H_m$  を受ける。スピンバルブGMRの代表的な組み合わせには、 $Ni_{80}Fe_{20}/Cu/Ni_{80}Fe_{20}$  (MR=5%)、 $Co/Cu/Co$  (9.5%)、 $Co/Cu/Ni_{80}Fe_{20}$  (6.5%)、 $Co_{90}Fe_{10}/Cu/Co_{90}Fe_{10}$  (12%) などがある。図4にHDDの面記録密度の向上を示す。GMR

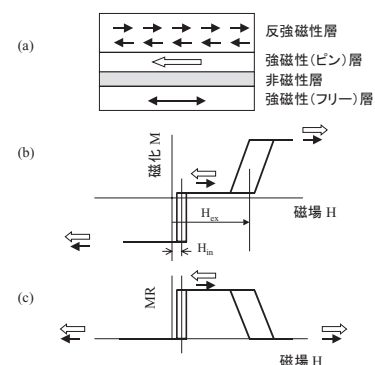


図3 スピンバルブ型MTJの構造とTMR曲線

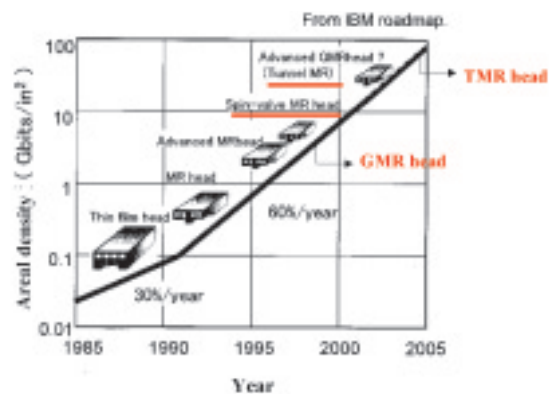


図4 HDDの面記録密度向上の経緯

ヘッドの開発により面記録密度が大きく進展していることがわかる。最近ではより大きな磁気抵抗を示すトンネル磁気抵抗 (TMR) 効果素子が適用され、高密度化に貢献している。

### 3. 強磁性トンネル接合とトンネル磁気抵抗効果

#### 3.1 散漫トンネル (Diffusive tunneling)

1 ~ 2 nm程度の薄い絶縁層(トンネルバリア)を二つの強磁性層で挟み、その間に電圧を印加すると量子効果によってトンネル電流が流れる。このような構造を強磁性トンネル接合(MTJ:Magnetic Tunneling Junction)という。一定のエネルギーをもつトンネル電子は主として界面に垂直な運動量をもつが、その電子が障壁内で散乱され運動量が保存されずにトンネルする場合(図5(a))と、運動量を保存したままトンネルする場合(図5(b))とがある。前者は散漫トンネル(Diffusive tunneling)と呼ばれ、バリアにAl酸化膜(AI<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)などのアモルファス膜や無配向の多結晶膜を用いた場合に観測される。後者はコヒーレントトンネル(Coherent tunneling)と呼ばれ、単結晶バリアや結晶配向したバリアを用いた場合に観測される。

散漫トンネルの場合、一般にトンネルコンダクタンスは二つの電極の状態密度の積に比例するが、強磁性電極の状態密度はスピンの依存するため、トンネルコンダクタンスは二つの強磁性電極の磁化の相対角度に依存する。抵抗で表すと、一般に磁化が互いに反平行なときに抵抗( $R_{AP}$ )が最も大きく、平行( $R_P$ )のとき最も小さい。この両者の差を平行の抵抗で割った $(R_{AP}-R_P)/R_P$ をトンネル磁気抵抗(TMR:Tunneling Magneto-Resistance)という。通常、トンネルする際スピンは保存され、散漫トンネルの場合TMRは一般に強磁性電極のスピン分極率 $P_i$ ( $i=1, 2$ )を用いて次のようなJullierの式で表される<sup>6)</sup>。

$$TMR = 2 P_1 P_2 / (1 - P_1 P_2) \quad (1)$$

ここで注意すべきことはトンネルするのは界面近傍の電子ということである。したがって、MTJにおけるスピン分極率は磁性体固有のものではなく界面電子状態と関係し、バリア材料や界面性状に依存する。強磁性体では $0 < P \leq 1$ であるが、Al酸化膜(AI<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)の場合、得られている最大のPはFeCoB合金の0.6程度、室温でのTMRは70%程度である。MTJでは通常、反強磁性層/強磁性層1/バリア層/強磁性層2からなるスピバルブ型が用いられる。反強磁性層としてIrMnを用いたIrMn/CoFe/AI<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CoFe/NiFeスピバルブ型MTJでは室温で約50%のTMRが得られ、これは(1)式で $P=0.5$ を用いて得られる値に近い。

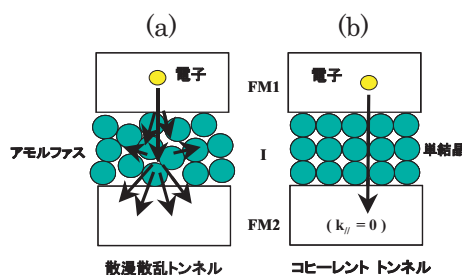


図5 散漫トンネル(a)とコヒーレントトンネル(b)を示す模式図

#### 3.2 コヒーレントトンネル (Coherent tunneling)

コヒーレントトンネルではエネルギーのほかに運動量が保存されるため、TMRは電極のバンド構造を反映することになる。例えば、Fe/MgO(001)/FeではFeの(001)方向のsp電子( $\Delta_1$ バンド)がトンネルに寄与するが、このバンドはフェルミ面において多数スピンバンドには存在するが、少数スピンバンドにはバンドギャップがあり存在しない(図6)。したがって、磁化が平行のときはトンネルできるが反平行のときはトンネルできない。そのため、1,000%という巨大TMRが理論的に予測されている<sup>7)</sup>。実験的には最近、MgO



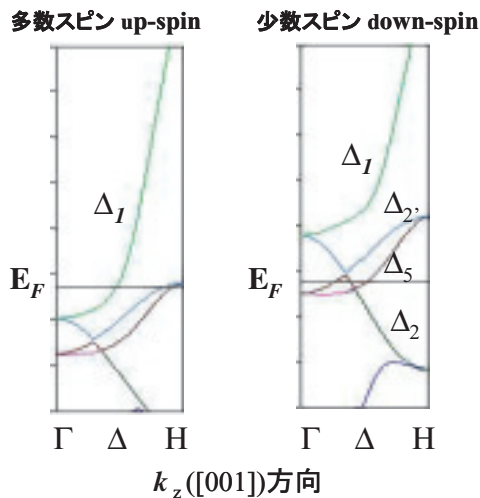
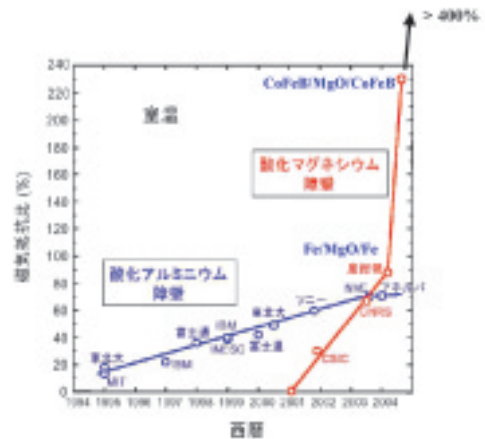


図6 Feの&lt;001&gt;方向のバンド構造

(001) 単結晶基板に作製されたFe/MgO (001)/Feからなる単結晶MTJにおいて、室温で188%という大きなTMRが観測され<sup>8)</sup>、この理論が実証された。Feを電極としAlO<sub>x</sub>バリアを用いた場合のTMRはせいぜい40%程度である。

このようなコヒーレントトンネルは界面に垂直な運動量が保存されればよく、バリアは特に単結晶である必要はなく結晶配向膜であればよい。このような観点から、MgO基板を用いることなく熱酸化Si基板上に作製したCoFeB/MgO/CoFeBにおいて、室温で230%という巨大TMRが観測された<sup>9)</sup>。これは、CoFeBがアモルファスでありその上に作製されたMgOバリアは(001)配向すること、接合を作製後350℃程度の温度で熱処理するとMgO界面近傍のCoFeBがbcc構造をもって結晶化し、Fe/MgO(001)/Feと同様のコヒーレントトンネルが生じるためと理解されている。最近ではTMRはさらに向上し、室温で400%以上が得られている<sup>10)</sup>。図7にAlO<sub>x</sub>およびMgOバリアを用いた場合のTMRの進展を示す。

図7 AlO<sub>x</sub>およびMgOバリアを用いたTMRの発展

## 4. TMR素子のMRAMへの応用

### 4.1 MRAMの動作原理と特徴

スピントロニクスとして現在最も大きく期待されているデバイスはMRAMである。MRAMはMTJ素子の磁化状態をメモリとするもので、電荷の蓄積をメモリとする従来の半導体メモリとは原理が本質的に異なる。図8(a)にMRAMのアーキテクチャを示す。MRAMはMTJをメモリ素子としそれを二つの配線、ビット線とワード線の交点に2次元的に配列した構造からなる。このMTJは図8(b)に示すように、半導体からなるMOSトランジスタの上に多層配線を介してスタックされる。MOSトランジスタを使うのは、MTJ自体に選択機能がないため、それのみでは高速読み出しができないからである。MOSトランジスタをスイッチとして用いることで、そのオン、オフによりMTJ素子の選択を行うことができる。したがって、一つのメモリセルは一つのMTJと一つのMOSトランジスタとで構成される。これはDRAMによく似た構造で、DRAMに用いるキャパシタをMTJで置換えたものに相当する(図8(c))。DRAMではキャパシタに電荷が存在するか否かで“1”、“0”を決めるが、MRAMではMTJを

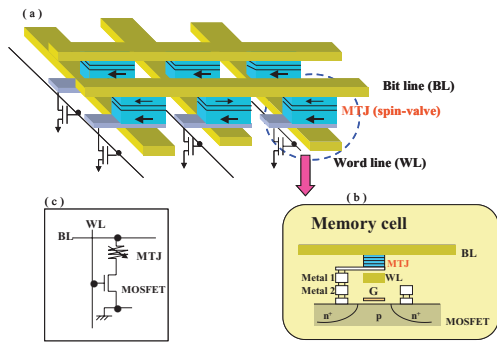


図8 MRAMのアーキテクチャとメモリ素子構造

表1 MRAMと他メモリの比較

	MRAM	FeRAM	Flash	PRAM	DRAM	SRAM
Nonvolatility	○	○	○	○	×	×
Cell size	20 F <sup>2</sup>	80 F <sup>2</sup>	4.4 F <sup>2</sup>	7.7 F <sup>2</sup>	8 F <sup>2</sup>	140 F <sup>2</sup>
Capa./D.R(μm)	16Mb/0.18	4Mb/0.25	1Gb/0.16	4Mb/0.18	256Mb/0.17	4Mb/0.25
Read time (ns)	10-50	30-100	50	85	50	5-70
Write time (ns)	10-50	30-100	10 <sup>4</sup>	85	50	5-70
Endurance	>10 <sup>15</sup>	10 <sup>9</sup> -10 <sup>12</sup>	10 <sup>6</sup>	10 <sup>12</sup>	>10 <sup>15</sup>	>10 <sup>15</sup>
Consum.Power	△→○	●	○	△	△	△

F: Feature size D.R.: Design Rule

構成する二つの強磁性体の磁化配列が平行または反平行を“1”、“0”とする。読み出しにはTMRを利用する。すなわち、MOSトランジスタをオンにし、MTJ素子を流れる電流によって発生した電圧降下を測定することで、その大きさから平行(“1”)または反平行(“0”)を判定する。一方、書込みはビット線とワード線に流す電流が作る合成磁場で、交差するMTJ素子のフリー層の磁化を反転させる。このとき、ワード線の電流の向きを変えることで、二つの強磁性層の磁化を互いに平行、または反平行に制御できる。

最近、FeRAMに加えRRAM(抵抗変化型)やPRAM(相変化型)などいろいろな不揮発性メモリが研究開発されているが、MRAMとこれらを含めた他のメモリとの性能を比較して表1に示す。MRAMは不揮発性であり、書換え速度がSRAM並みに速く、動作時および待機時の消費電力が小さく、無制限の繰り返し

し耐性を持ち、かつ大容量化が可能なことから、ユビキタス社会におけるユニバーサルメモリとして期待されている。パソコンなど高速で頻繁に書換えが行われるような用途では、10<sup>15</sup>回以上の繰り返し特性が要求されるが、それを満たすメモリはMRAMとDRAMのみである。しかし、DRAMは揮発性なので、不揮発性でこの機能を満たすのはMRAMのみである。

#### 4.2 MRAMの開発状況

MRAMは'99年、IBMによってはじめて開発されたが、そのときの容量は1キロビットであった。その後着実に技術開発が進められ、2004年に16メガビットが発表された。このとき180nmルールが用いられ、セルサイズは1.42μm<sup>2</sup>、アクセス時間30-40nsであった。2005年のVLSIシンポジウムでは4キロビットセルアレイではあるものの、初めて90nmルールを使用したMRAMセルが登場した(フリースケール)。また、セル段階ではあるが1.2Vで100MHz(10ns)の読み出しも確認されている(ルネサス/三菱グループ)。図9に半導体メモリ(DRAM、強誘電体メモリFeRAM)と比較してMRAM開発の推移を、図10にMRAMセルサイズの縮小動向を示す。

現在、MRAMの技術課題は大まかに言えば、実用化のための書込み特性のバラツキ対

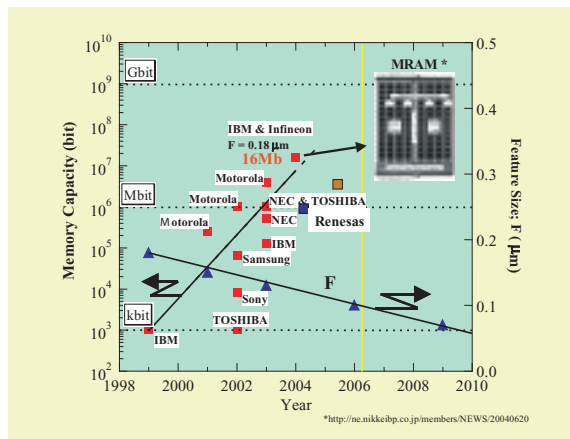


図9 MRAMの開発推移

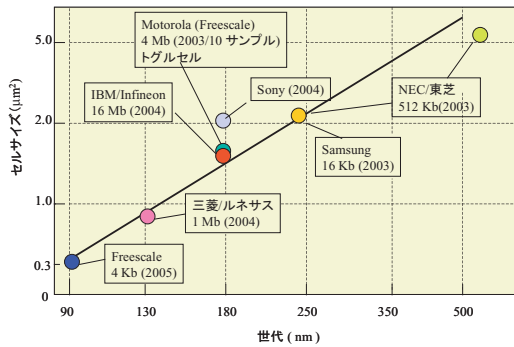


図10 MRAMセルサイズの縮小動向

策と、ギガビット級大容量化技術の開発に大別される。前者は電流磁場による書込みマージンが小さいことに起因している。現在の電流磁場による書込み法では印加磁界に対する磁化反転境界が星型（アステロイド曲線と呼ばれる）になる。この方法ではアステロイド曲線の外側の印加磁界で磁化が反転し（書込み可能）、内側では反転しない（非書込み）のであるが、選択しない素子に対しても磁界がおよび、それらを反転させないようにするための設定条件が比較的狭い（図11 (a)）。そのため素子間の特性バラツキを低減するための材料やプロセスの開発、および素子形状の工夫などが行われている。

アステロイド方式の上記課題を原理的に解決できる方法として、2003年トグル書込みが米モトローラ（現フリースケール）によって提案された。この方法はMTJのフリー層に反平行結合3層膜を用い、その磁化容易軸と困難軸の中間の方向を走るビット線とワード線に時間差を設けて電流磁界を印加し、磁化を反転させるものである（図11 (b)）。この方式は誤書込みが極めて発生し難く、そのため書込みマージンが大きく、歩留まり向上に資するという特徴がある。しかし、トグル書込み動作は磁化方向を反転させるのみで、アステロイド方式のように書込み電流の極性で磁化の向きを制御できない。そのため、書込み前に一度データを読み出し、書込み動作を行うかどうかを判断する回路が必要になる。ま

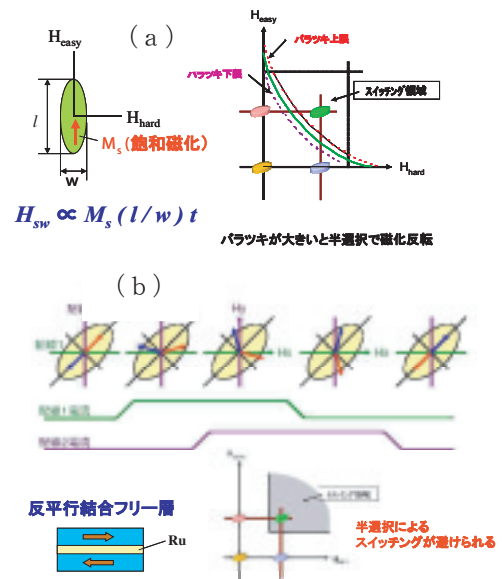


図11 アステロイド書き込み(a)とトグル書き込み (b)

た、書込み電流自体が大きくなってしまいう問題もある。このようにトグル書込みも決定打になっていないというのが現状である。

### 4.3 ギガビット級MRAMの開発に向けて

ユニバーサルメモリを目指すMRAMにとって、ギガビット級の大容量化を実現することは悲願である。そのためには①高速読み出しおよび②低電流書込みを実現しなければならない。①は、前述したFeCoB/MgO/ FeCoBのようなコヒーレントトンネルTMR素子で対応可能であり、これによってギガビットにおいてもSRAM並みの高速読み出しが期待できる。②はスピン注入磁化反転という新しい書込み法が期待されている。以下、これについて簡単に紹介する。

スピン注入磁化反転はMTJ素子に直接電流を流し、強磁性電極によるスピン偏極電流が作るスピントルクを利用してフリー層の磁化反転（書込み）を行うものである。'96年に理論的に提唱されたもので<sup>11)</sup>、素子サイズが小さくなるほど磁化反転に必要な電流が小さ

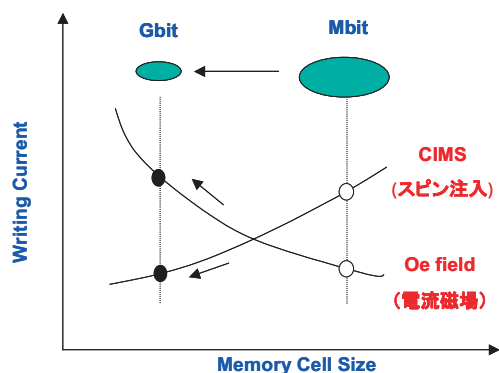


図12 電流磁場とスピン注入磁場による磁化反転の素子サイズ依存性

くなり、MRAMのスケールングを可能にする画期的な技術である(図12)。実験的には当初膜面垂直方向に電流を流す巨大磁気抵抗(CPP-GMR)効果素子において検証されたが<sup>12)</sup>、電流密度が $10^7\text{A/cm}^2$ のオーダーで大きすぎるという問題があった。その後、筆者らはスピントラップ機能をもつRuスペーサを用いることで、 $1 \times 10^6\text{A/cm}^2$ に低減できることを示した<sup>13)</sup>。

スピン注入磁化反転をMTJに対して実用化するためには、低抵抗でかつ大きなTMRをもつMTJ素子に対して、低電流で磁化反転を実現しなければならない。2005年のIEDMでソニーは、厚さが約1nmのMgOバリアとCoFeBフリー層を用いた低抵抗MTJ素子(抵抗×面積= $20\Omega\mu\text{m}^2$ , TMR=160%以上)を開発し、それを用いた4キロビットのセルアレイに対してスピン注入書込みを実現した<sup>14)</sup>。MTJ素子サイズは $115 \times 155\text{nm}^2$ であり、トランジスタおよび配線層は $0.18\mu\text{m}$ のCMOSプロセスを用いて作製している。図13(a)にセルのI-V特性を、図13(b)にR-V特性を示す。スピン注入によって磁化方向の制御が観測されている。磁化反転閾値電流は書込みパルス幅に依存し、パルス幅が小さくなるほど大きくなるが、3nsの高速パルスでも書込みが可能であり、上記セルの熱揺らぎ耐性も問題ないことが確認されている。また、スピン

注入による繰り返し書込み実験も行われ、100nsパルスで $10^{12}$ 回以上の繰り返し耐性が検証されている<sup>14)</sup>。

このようにスピン注入磁化反転はギガビット級MRAMの実現に有望な書込み技術であるが、まだ課題もある。その一つは、書込み電流が大きいという問題である。図14では電流密度が $2 \times 10^6\text{A/cm}^2$ であるが、セル選択トランジスタのドライブ能力などを考慮すると $5 \times 10^5\text{A/cm}^2$ 程度に低減させる必要がある。特に、高速動作のためには10ns以下の短パルスでこれを実現する必要がある。もう一つは低抵抗化のためMgOバリアの厚さは薄く設定されるが、その際、10年間保障できる繰り返し書込み耐性が量産時で可能かどうかという問題である。これは閾値電流密度とも関係し、今後十分検討されなければならない。これらをクリアできたとき、ギガビット級

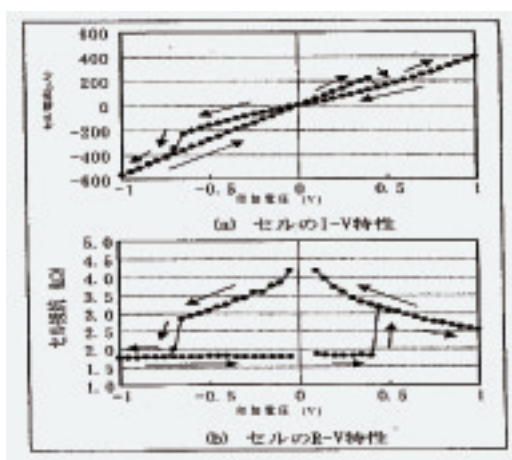


図13 スピン注入によるI-V(a)およびR-V(b)曲線

MRAMの実用化が見えてくるであろう。

### 5. スピンエレクトロニクスの将来に向けて：ハーフメタルの開発動向

従来の磁性材料では磁化がキーパラメータでありそれが大きいことが重要であるが、スピンエレクトロニクスではそれに代わるキーパラメータはスピン分極率である。(1)式で



わかるように、スピン分極率 $P=1$ をもつ材料からなるMTJは無限に大きなTMRを与えることが予想される。 $P=1$ の材料はハーフメタルと呼ばれる。ハーフメタルは巨大なTMRやCPP-GMRをもたらすことが期待されるほか、半導体に高効率でスピンを注入することができ、磁性体と半導体の融合が期待されるなど、スピンエレクトロニクスのキーマテリアルである。そのため、近年ハーフメタルに関する研究が活発化している<sup>15)</sup>。

ハーフメタルは図14にそのエネルギーバンド構造を示すように、フェルミ準位 ( $E_F$ ) における伝導電子が一方のスピンのみであり、他方のスピンバンドは半導体的にギャップをもっている。ハーフメタルには (La, Sr)  $MnO_3$  (LSMO)、 $Fe_3O_4$ 、 $CrO_2$ などの酸化物系、NiMnSb,  $Co_2MnSi$ などのホイスラー合金、閃亜鉛鉱型のCrAsなどがある。2003年以前はNiMnSbや $Fe_3O_4$ に関して多くの研究がなされたが、ハーフメタルに期待されるような大きなTMRは得られなかった。2003年になってLSMO電極と $SrTiO_3$ バリアを用いたエピタキシャルMTJにおいて、4.2Kで1800%という巨大TMRが報告され、ハーフメタル特性が現実的であることが示された<sup>16)</sup>。しかし、LSMOのキュリー点が350Kと小さいため室温でのTMRは数%程度に激減してしまう。キュリー点の高いハーフメタルとしてはフルホイスラー合金が知られている。フルホイスラー合金は一般式 $X_2YZ$ 組成式で表され、結

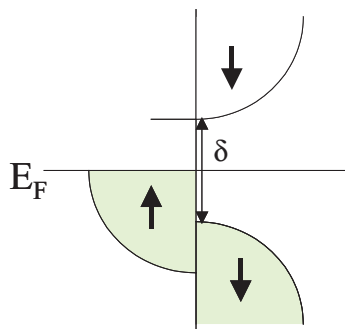


図14 ハーフメタルのバンド構造の模式図

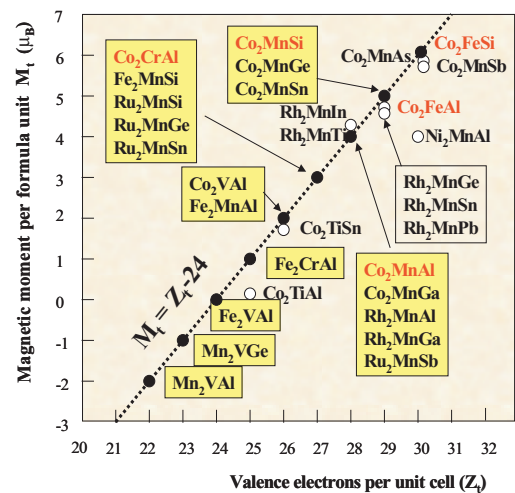


図15 フルホイスラー合金の磁気モーメントと価電子数の関係

晶構造 $L2_1$ をもつ。図15は第一原理計算から求められた、フルホイスラー合金における磁気モーメントの価電子数依存性を示している。これから磁気モーメントはスレータポーリング曲線に従うことがわかる。図中整数の磁気モーメントをもつ合金がハーフメタルである。フルホイスラー合金には多くのハーフメタルが存在するが、特にCo基合金はキュリー点が高く実用的である。一方、注意すべきことはフルホイスラー合金には不規則構造が存在することである。 $X_2YZ$ においてYとZが不規則配置をとるとB2構造 (CsCl型) に、X、Y、Z全ての原子が不規則分布するとA2構造 (bcc) になる。そして、一般に不規則性が増すほどスピン分極率は低下する。

フルホイスラー合金を用いた最初のMTJは2003年筆者らによって作製され、 $Co_2$  (Cr, Fe) Al (CCFA) を用いて室温で約20%のTMRが報告された<sup>17)</sup>。ここでの重要な発見は、従来大きなTMRを得るためには規則相 $L2_1$ を確保することが必須と考えられてきたが、不規則相B2構造でもよいことを指摘したことである。この報告はCo基フルホイスラー合金が大きく注目されるきっかけとなった。また、B2構造が大きなスピン分極率をもつことが

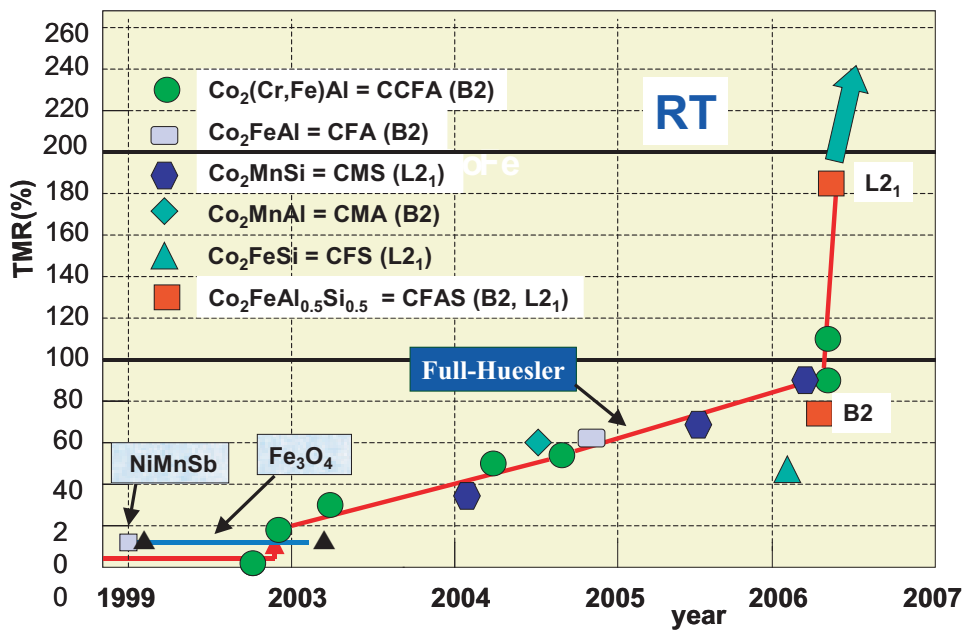


図16 ハーフメタルを用いた室温におけるTMRの進展

理論的にもサポートされた<sup>18)</sup>。現在、CCFAを用いたMTJのTMRは低温で317% ( $P=0.89$ に相当)、室温で109%が得られている<sup>19)</sup>。

図16は種々のCo基フルホイスラーを用いたMTJの、室温におけるTMRの進展を示したものである。CCFAのほかに主として $Co_2MnSi$ 、 $Co_2MnAl$ 、 $Co_2FeSi$ 、 $Co_2FeAl$ などが研究されている。 $Co_2MnSi$ では低温で $P=1$ に相当するハーフメタル特性が得られているが、温度変化が大きく室温のTMRは70%程度に激減する<sup>20)</sup>。最近、筆者らによって室温で174%のTMRを示すホイスラー合金が開発された<sup>21)</sup>。これは $L_{21}$ 構造の $Co_2FeAl_{0.5}Fe_{0.5}$ (CFAS)を電極とする、CFAS/MgO/CFASからなるエピタキシャルスピナルブ型MTJである。そのTMR曲線を図17に示す。この大きなTMRはMgO(001)バリアを用いているもののコヒーレントトンネルに基づくものではなく、CFASそのものの大きなスピン分極率に伴うものである<sup>21)</sup>。すなわち、CFASは大きなスピン分極率をもつ材料である。

この材料の開発によりハーフメタルの研究は新たな段階に入り、益々ホイスラー合金に

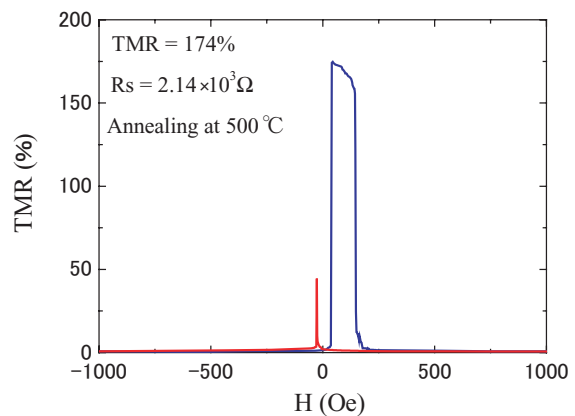


図17 室温TMR174%のTMR曲線

向けられるであろう。今後Co基フルホイスラー合金を用いた研究は世界的な潮流を生み、TMRは飛躍的向上が予想され、近い将来限りなく $P=1$ に近いハーフメタルの実現が大いに期待される。それに伴いスピエレクトロニクス研究の新たな展開が始まるであろう。

### 5. おわりに

以上、スピエレクトロニクスについて、現在最も期待の大きいMRAMを中心に現状

を述べるとともに、将来のキー材料としてハーフメタルを紹介した。今後はこれらの材料・技術を確かなものにする研究とともに、スピントロニクスを大きく展開するためのデバイスに関する研究が必要である。半導体デバイスの基本となるトランジスタは50年前、磁気記録は100年前に発明されている。この間、それぞれの技術は大きく進展したが、その基本原理は変わっていない。真空管からトランジスタに代わることでエレクトロニクス社会へと世の中が一変したように、大きな技術革新は従来技術の延長ではなく質的に異なる物理現象から生まれる。スピントロニクスが21世紀の電子・情報・通信産業を支える革新的なデバイスを実現できるか否かは、革新的な材料シーズと筋の良いデバイス提案にかかっている。

#### 謝辞

本稿で示した内容の一部はCREST-JST、ITプログラムRR2002、科研費補助金（基盤研究A (15206074)、放送文化基金、三菱財団の研究助成を受けて行なわれた。

#### 参考文献

- 1) M. N. Baibich, J. Broto, A. Fert, Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich and J. Chazelas : Phys. Rev. Lett., 61, 2472 (1988).
- 2) 猪俣浩一郎：日本応用磁気学会誌. 23, 1826 (1999).
- 3) The world street journal online, July 10, 2006.
- 4) 猪俣浩一郎 編著：不揮発性磁気メモリ MRAM, 工業調査会 (2005)
- 5) 猪俣浩一郎 編著：スピントロニクスの基礎と最前線、シーエムシー出版社 (2004)
- 6) M. Jullier, Phys. Lett. 54A, 225 (1975).
- 7) W. H. Butler et al., Phys. Rev. B 63, 054416 (2001)., J. Mathon and A. Umeski, Phys. Rev. B 63, 220403R (2001).
- 8) S. Yuasa et al., Nature Mat.,3, 868 (2004)., S. Parkin et al., Nature Mat.,3, 862 (2004).
- 9) D. D. Djayaprawira et al., Appl Phys. Lett. 86, 092502 (2005)
- 10) S. Yuasa et al., Appl. Phys. Lett. 89, 042505 (2006).
- 11) J. C. Slonczewski, J. Magn. Magn. Mater. 159, L1 (1996).
- 12) J. A. Katine, F. J. Albert, R. A. Buhrman, E. B. Myers and D. C. Ralph, Phys. Rev. Lett., 84, 3149 (2000).
- 13) Y. Jiang, T. Nozaki, S. Abe, T. Ochiai, A. Hirohata, N. Tezuka and K. Inomata, Nature materials, 3, 361 (2004).
- 14) 鹿野博司、細身政功：応用物理, 9, 1091 (2006).
- 15) K. Inomata et al., J. Phys. D 39, 816 (2006).
- 16) M. Brown et al., Appl. Phys. Lett. 82, 233 (2003).
- 17) K. Inomata, S. Okamura, R. Goto and N. Tezuka, Jpn. J. Appl. Phys. 42, L419-L422 (2003).
- 18) Y. Miura, K. Nagano, and M. Shirai, Phys. Rev. B69, 144413 (2004).
- 19) T. Marukame et al., Appl. Phys. Lett. 88, 262503 (2006).
- 20) Y. Sakuraba et al., Appl. Phys. Lett. 89, 052508 (2006).
- 21) N. Tezuka et al., Appl. Phys. Lett. submitted