

実用デバイスに向けたハーフメタルホイスラー合金の スピン依存伝導機構の解明

Spin-dependent conduction mechanism of half-metallic
Heusler alloys and applications to practical devices

課題番号：17H06152

宝野 和博（HONO, KAZUHIRO）

国立研究開発法人物質・材料研究機構 磁性・スピントロニクス材料研究拠点長、フェロー



研究の概要（4行以内）

ハーフメタルと予測されるホイスラー合金の薄膜及び磁気抵抗素子を作製し、その磁気伝導特性を評価する。第一原理計算、電子・磁気・構造解析によってそのスピン依存伝導機構を明らかにするとともに、特性改善のための新材料・新プロセスを開発する。超高記録密度ハードディスク用再生ヘッドや生体モニター用超微弱磁場センサーへの応用を目指す。

研究分野：金属物性・材料

キーワード：スピントロニクス、ハーフメタル、ホイスラー合金、磁気抵抗

1. 研究開始当初の背景

スピントロニクスは、スピン分極した電子を磁気で制御することにより、不揮発性磁気メモリ（MRAM）や高感度磁気センサーなど、IoT 社会に必要な高機能デバイスの実現を目指す学問・技術領域である。もし室温で伝導電子が 100%スピン分極するハーフメタルが開発できれば、それを用いて飛躍的に優れた性能のスピントロニクス素子が実現できる。

われわれはこれまで Co 基ホイスラー合金系ハーフメタルの研究に取り組んできた。特に強磁性/非磁性/強磁性の積層構造を持つ面直電流巨大磁気抵抗（CPP-GMR）素子の開発において、磁気抵抗（MR）比の世界記録を次々に更新し、2016 年には低温(10K)で 285% と大きな MR 比を達成した。しかしこの MR 比は室温ではその 1/3 の 82%にまで低下してしまう。これは温度上昇によってハーフメタル性が損なわれるためであり、その克服が重要な課題である。

2. 研究の目的

室温でホイスラー合金のハーフメタル性が損なわれる原因としては、バルクや界面で理想的な $L2_1$ 構造からの乱れが考えられる。本研究では、ホイスラー合金ならびにそれを用いた素子の構造と電子状態を様々な手法を用いて調べ、それらとスピン依存伝導の関係を解明することにより室温でハーフメタル性を実現し、高感度磁気センサー、HDD 用読み取りヘッド等の実用デバイスにつなげることを目的とする。

3. 研究の方法

ホイスラー合金薄膜と CPP-GMR デバイスを作製し、それらの MR 特性、及び異方性磁気抵抗やアンドーレフ反射や非局所スピンバルブによる電流のスピン分極率の評価を行う。また、表界面での状態密度のスピン分極率を評価するために、超高真空試料輸送システムを構築し薄膜試料を大気にさらさず広島大学放射光科学研究センターに輸送し、清浄表面・界面のスピン分解光電子分光（SARPES）による電子構造観察を行う。また Spring-8 において X 線磁気円二色性（XMCD）による界面磁性評価、異常分散 XRD により原子番号の近い構成元素からなるホイスラー合金薄膜の規則度の定量的評価を行う。収差補正走査透過電子顕微鏡（STEM）により、界面終端構造と局所微細構造を観察する。これに加え、第一原理計算により $L2_1$ 構造からの不規則化や終端界面による界面バンド整合を予測する。室温でのスピン分極率を評価するために、有限温度における伝導特性を計算する新規理論モデルを考案する。

これらの知見を元に、磁気抵抗出力の増大と、温度依存性改善のための新規材料や新規プロセスを開発し、高性能磁気センサーの実現に向けた研究へと展開させる。

4. これまでの成果

新規ホイスラー合金材料開発や既存の材料の最適化においては、異常分散 XRD 法による系統的な評価を行い、実用的に有望な Co

基ホイスラー合金のスピンの分極率や理論的にスピギャップレス反動体と予測された Mn_2CoAl 合金などのスピギャップレス半導体特性と $L2_1$, $B2$ 規則度態との相関を明らかにした。

ホイスラー合金強磁性相をエピタキシャル成長させた単結晶 CPP-GMR 素子においては、Ag スペーサー界面における終端構造が磁気抵抗特性に与える影響を、STEM による微細組織観察と第一原理計算との連携によって調べ、Ni 単体や Ni 系合金を界面に数原子層分挿入することによって、MR 比が未挿入の素子の 1.8 倍まで向上することを見出した。しかし、これら一連の試料においても、MR 比の温度依存性（低温の MR 比で規格化した MR 比の変化）は改善されなかった。この MR 比の温度依存性の起源を調べるため、CPP-GMR 素子のスペーサー界面近傍の磁気スティフネスを、硬 X 線光電子分光の内殻スペクトルからの MCD 信号の光電子脱出角度依存性から評価した。その結果、一般的な CoFe に比べ、ホイスラー合金 CFGG では、界面近傍の磁気スティフネスが著しく低下していることを示唆する結果を得た。

一方、スペーサー材料開発においては、新規な AgInZnO スペーサーを開発し、これをを前駆体とし、AgIn の電流狭窄パスを形成することにより、ホイスラー合金層とのスピ抵抗整合を実現した。その結果、低抵抗多結晶素子としては世界記録となる室温で 60% を超える MR 比を室温にて観測することに成功した。この MR 比と素子抵抗は、5Tbit/in² もの記録密度をもつ HDD 用リードヘッド要求値を満たすものである。

また、微小な磁場センサーとして期待される面内電流型巨大磁気抵抗素子の材料開発も進め、準安定 bcc 構造を有する Cu スペーサーを用いることによって、3 層 CIP-GMR 素子で 40% もの MR 比を室温で実現し、CIP-GMR の MR 比の世界記録を 10 年ぶりに更新した。

SARPES によるホイスラー合金のスピ分解バンド分散やスペーサー界面の電子構造を観察するために、超高真空輸送する輸送チャンバーを用いて、NIMS で作製した極めて平坦性と結晶性の高いエピタキシャルホイスラー薄膜を、広島大学 HiSOR に超高真空搬送し、清浄表面を維持した状態での SARPES の測定を行った。その結果、世界に先駆けて、ホイスラー合金の明瞭なスピ分解バンド分散の観察に成功した。この実験結果は、ホイスラー合金の電子構造の計算において長年の課題であったクーロン相互作用の大きさを検討する上でも重要な成果である。

第一原理計算においては、Disordered Local Moment (DLM)法を用いた有限温度のスピンの分極率評価を進め、ホイスラー合金ハーフメタルのバルク領域のスピンの分極率が、規則度

やフェルミ準位位置によって大きく影響を受けることを示すことができた。

5. 今後の計画

温度依存性の主な起源となる界面領域の磁気的スティフネスの改善と、バルク領域の規則度並びにフェルミ準位制御を緻密に行うこと、また新規なハーフメタル材料開拓を押し進め、室温でのデバイス性能のさらなる向上を目指していく。スピ分解光電子分光では、スペーサー界面のバンド整合にも注目したスペクトル観察を遂行し、素子作製へのフィードバックを目指す。

6. これまでの発表論文等（受賞等も含む）

- 1) X.D. Xu, Z.X. Chen, Y. Sakuraba, A. Perumal, K. Masuda, L.S.R. Kumara, H. Tajiri, T. Nakatani, J. Wang, W. Zhou, Y. Miura, T. Ohkubo, K. Hono, *Microstructure, magnetic and transport properties of a Mn_2CoAl Heusler compound*, Acta Mater. **176**, 33-42 (2019).
- 2) K. B. Fathoni, Y. Sakuraba, T. Sasaki, Y. Miura, J. W. Jung, T. Nakatani, and K. Hono, *Band match enhanced current-in-plane giant magnetoresistance in epitaxial $Co_{50}Fe_{50}/Cu$ multilayers with metastable bcc-Cu spacer*, APL Mater., **7**, 111106-1-7 (2019)
- 3) S. Yamada, S. Kobayashi, A. Masago, L.S.R. Kumara, H. Tajiri, T. Fukushima, S. Abo, Y. Sakuraba, K. Hono, T. Oguchi, and K. Hamaya, *Experimental verification of the origin of positive linear magnetoresistance in $CoFe(V_{1-x}Mn_x)Si$ Heusler alloys*, Phys. Rev. B, **100**, 195137-1-6, (2019).
- 4) T. Kono, M. Kakoki, T. Yoshikawa, X. Wang, K. Sumida, K. Miyamoto, T. Muro, Y. Takeda, Y. Saitoh, K. Goto, Y. Sakuraba, K. Hono, A. Kimura, *Element-specific density of states of Co_2MnGe revealed by resonant photoelectron spectroscopy*, Phys. Rev. B, **100**, 165120-1-6, (2019).
- 5) T. Nakatani, T. T. Sasaki, S. Li, Y. Sakuraba, T. Furubayashi, K. Hono, *The microstructural origin of the enhanced current-perpendicular-to-the-plane giant magnetoresistance by Ag/In-Zn-O/Zn spacer layer*, J. Appl. Phys. **124**, 223904-1-6, (2018).

受賞：宝野和博：2020年 文部科学大臣表彰科学技術賞、本多記念賞、2019年 日本金属学会村上記念賞、佐々木泰祐：2019年 文部科学大臣表彰若手科学者賞、2018年 日本金属学会村上奨励賞、桜庭裕弥：2018年 つくば奨励賞、本多記念研究奨励賞

7. ホームページ等

https://www.nims.go.jp/mmu/g_magnetic_j.html