

(111) 配向磁気トンネル接合：界面共鳴誘起巨大磁気抵抗と垂直磁気異方性の理論予測

Prediction of Giant Magnetoresistance and Perpendicular Magnetic Anisotropy in (111)-Oriented Magnetic Tunnel Junctions

増田啓介¹・伊藤博介²・三浦良雄¹ ¹物質・材料研究機構, ²関西大学システム理工学部

K. Masuda¹, H. Itoh², and Y. Miura¹, ¹National Institute for Materials Science, ²Kansai University
Tel: +81-29-859-2228, Fax: +81-29-859-2709, E-mail: MASUDA.Keisuke@nims.go.jp

Both high tunnel magnetoresistance (TMR) ratios and large perpendicular magnetic anisotropy (PMA) are required in magnetic tunnel junctions (MTJs) for applications to nonvolatile magnetic random access memories. In this article, we introduce our recent work on unconventional (111)-oriented MTJs, where the potential of the MTJs to satisfy the above two requirements was studied. Our calculations based on the density functional theory showed that the MTJs with Co-based $L1_1$ -ordered alloys and MgO barriers have quite high TMR ratios of over 2000%. It was also found that such high TMR ratios originate from the resonant tunneling of the interfacial antibonding between Co d and O p states. This mechanism of a high TMR ratio is in sharp contrast to that in conventional (001)-oriented MTJs, in which the bulk band structures of the ferromagnetic electrodes and tunnel barrier are the origin of the high TMR ratio. We also calculated the magnetic anisotropies of $L1_1$ -ordered alloys and confirmed that many of the alloys provide large PMA in the (111)-oriented MTJs.

Key words: Tunnel magnetoresistance, Perpendicular magnetic anisotropy, Interfacial resonance

1. はじめに

磁気トンネル接合 (Magnetic Tunnel Junction: MTJ) は強磁性金属/絶縁体バリア/強磁性金属の3層構造を有し、両側の強磁性金属の磁化の相対角度に応じて電気抵抗が変化するトンネル磁気抵抗 (Tunnel Magnetoresistance: TMR) 効果を生じる。この現象を利用することで、MTJは種々の磁気センサーや不揮発性磁気ランダムアクセスメモリ (Magnetic Random Access Memory: MRAM) などに応用されてきた。

応用先に応じて、MTJでは物理量に関する必要条件が生じてくる。まずどのような用途でも必要な条件として、高いTMR比が挙げられる。TMR比は先述の強磁性層の磁化が平行・反平行な時の電気抵抗の比で定義され、TMR効果の指標となる量である。この高いTMR比に加え、例えば磁気センサーの代表例であるハードディスクドライブの読み取りヘッドでは、低い面積抵抗 (MTJ断面積と電気抵抗の積) が必要となる¹⁾。例えば高記録密度2Tbit/in²

を実現するためには0.1Ωμm²程度まで面積抵抗を下げなければならない。これまでにこのような低面積抵抗を達成するため、絶縁体バリアMgO層を極薄化する試み^{2)~4)}や、MgOに比べバンドギャップが小さい半導体をバリア層にする試み^{5)~11)}などが検討されてきた。

ここでMRAM応用に目を向けると、高いTMR比に加え、強磁性金属層における磁化容易軸が膜面垂直方向を向く必要がある¹²⁾。この性質は垂直磁気異方性 (Perpendicular Magnetic Anisotropy: PMA) と呼ばれ、MRAMの熱擾乱耐性を担保する上で必要不可欠である。またMRAMの情報書き込みには磁化反転を起こす必要があるが、PMAはこの磁化反転でも有利に働くことがわかっている。実際PMAにより、スピントランスファートルクMRAMでは磁化反転のための臨界電流値を低減できること¹²⁾、また電圧トルクMRAMでは書き込みエラー発生率を抑制できること¹³⁾がわかっている。これらの理由からPMAと高いTMR比が両立するMTJを探索する必要があり、これまでにいくつかの試みがなされてきた。

現状最も有力なのは、bcc Fe(Co)の(001)方向を積層方向としたFe(Co)/MgO/Fe(Co)(001)MTJである。第2章で述べるように、このMTJでは高いTMR比が得られ^{14),15)}、これはFe(Co)とMgOのバルクのバンド構造によって説明される^{16),17)}。またこのMTJではFe(Co)とMgOの界面でPMAが生じることが実験^{18)~20)}、理論^{21)~24)}の両面から明らかにされている。しかしながらこのPMAはFe(Co)/O界面で生じているため、強磁性金属のバルク部分で生じるPMAに比べると熱擾乱耐性は低くなってしまふ。また界面における過剰酸化・酸素欠損によって消失したり、弱められてしまうという欠点もある^{21)~23)}。このような事情から、バルク部分で大きなPMAを有し、かつ高いTMR比も生み出す強磁性金属を見出す方向性も重要である。そこで高磁気異方性材料として知られる $L1_0$ FePt, $L1_0$ MnGa(Ge), $D0_{22}$ Mn₃Ga(Ge)を用いた(001)配向MTJも検討されてきたが、十分に高いTMR比を得ることは難しい^{25)~28)}。

以上のような背景から、我々はこれまで様々な新規MTJの可能性を理論的に検討してきた^{9)~11),29)~35)}。その中で本稿では(111)配向MTJに関する理論研究^{33),34)}を紹介したい。fcc系の強磁性薄膜の中には L_{11} 合金をはじめとして、その[111]方向に比較的大きな結晶磁気異方性を持つものが存在する^{36)~39)}。またfcc構造の最密面は(111)面であり、この面が最も低い表面エネルギーを持つ(つまり表面として表れやすい)⁴⁰⁾。したがってfcc強磁性薄膜を用いてMTJを作成する際には、(111)面に垂直な[111]方向を積層方向とするのが自然であり、またこのようなMTJの多くが先述の事実からPMAを有することが期待される。これが今回(111)配向MTJに着目した理由である。我々はまず L_{11} 合金とMgOバリアからなる種々の(111)配向MTJに対し密度汎関数理論に基づく第一原理計算を行った。そして得られた有効ポテンシャルをもとにトンネル問題を解き、Landauer公式を使用することで各系のTMR比を計算した^{41),42)}。この解析の結果、Coを含む L_{11} 合金からなるMTJで2000%を超える高いTMR比が得られた。またこのような高いTMR比はCoとMgOの界面でできる反結合状態がMTJの両界面間で共鳴トンネルを起こすことで発現していることがわかった。これらの結果については第3章1節で詳しく説明する。また我々は L_{11} 合金の結晶磁気異方性についても解析を行った。その結果、多くの L_{11} 合金が[111]方向に大きな結晶磁気異方性を有することがわかり、この異方性の起源についても摂動計算を用いて明らかにすることができた。この点については第3章2節で説明する。

2. (001) 配向 MTJ

今回の主題である(111)配向MTJについて説明する前に、従来型(001)配向MTJのTMR効果および結晶磁気異方性について復習しておくことにする。ここでは最も典型的なFe/MgO/Fe(001)MTJ[Fig. 1(a)]に着目する。ここで述べる事実は既によく知られたものであるが、第3章で紹介する(111)配向MTJとの差を明確にするために今一度復習しておきたい。

まずTMR効果についてであるが、この系についてはButlerら¹⁶⁾とMathonら¹⁷⁾によって高いTMR比の発現が理論的に予測され、その3年後の2004年に実験的な実証がなされた^{14),15)}。彼らの理論では高いTMR比がFeとMgOのバルクのバンド構造で説明されることが示された。Fig. 1(a)のMTJ超格子を考えると、積層方向(z 方向)に垂直な xy 平面では並進対称性があるのでFourier変換が可能であり、この時の波数を $\mathbf{k}_{\parallel}=(k_x, k_y)$ と書くことにする。そして彼らはこの \mathbf{k}_{\parallel} が保存されるとして、 z 方向の一電子トンネル問題を解きTMR比を求めた。その結果、多数スピン状態のトンネル電子によるコンダクタンスは少数スピン状態のものに比べ圧倒的に大きいこと、そしてこれ

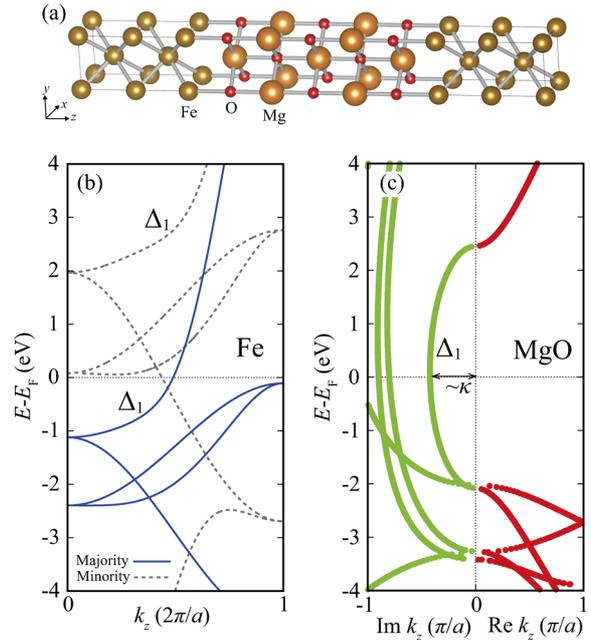


Fig. 1 (a) Supercell of Fe/MgO/Fe(001). (b,c) Band structures along the Δ line of (b) bcc Fe and (c) MgO.

により大きなTMR比が得られることを明らかにした。

これらの結果は次に述べる通り、Fig. 1(b,c)に示したFeとMgOのバンド構造から説明可能である。まず通常のMTJにおけるトンネル問題では $\mathbf{k}_{\parallel}=(0,0)$ の状態が電子伝導に主たる寄与を与えることに注意する。このことは絶縁体バリアを単純な箱型ポテンシャルとした時に透過確率 T が $T \propto e^{-2\kappa d}$ ($\kappa = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(V_0 - E) + \mathbf{k}_{\parallel}^2}$)と表されることから容易に理解できる(V_0 はポテンシャル高さ、 m と E は電子が持つ質量とエネルギー)⁴³⁾。また実際に上述の多数スピン状態のコンダクタンスを \mathbf{k}_{\parallel} 空間で見ると $\mathbf{k}_{\parallel}=(0,0)$ にピーク構造を持つことが確認できる^{16),17)}。これらの事実から、この系の電子伝導を議論する際は $\mathbf{k}_{\parallel}=(0,0)$ の電子状態、すなわち Γ 点から k_z 方向に伸びる Δ ライン上のバンド構造のみに着目すれば良いことが結論される。そこで Δ ライン上のFeとMgOのバンド構造をFig. 1(b,c)に示す。まずMgOのバンド構造を見ると、Fermi準位($E=E_F$)では実バンド($Re k_z$)にバンドギャップが開いており、複素バンド($Im k_z$)が存在する。この $E=E_F$ 上での複素バンドは先に述べた波動関数の減衰率 κ に対応する量であり、最も絶対値が小さい複素バンドが最も緩やかな減衰をもたらすため電子伝導を支配する。このような複素バンドはFig. 1(c)に示したように Δ_1 の対称性(z 軸周りの回転に対して全対称な s, p_z 軌道が含まれる)を有しており、このことからFe電極の Δ_1 対称性を持ったバンド(Δ_1 バンド)に属する電子のみが選択的にMgOバリアを透過できることがわかる。そこでFeのバンド構造[Fig. 1(b)]を見てみると、Feは Δ_1 バンドに関するハーフメタル性を持っていることがわかる。すなわち多数スピン状態の Δ_1

バンドが Fermi 準位を横切っている一方で少数スピン状態の Δ_1 バンドは Fermi 準位より数 eV 上方に存在する。従って多数スピンの Δ_1 バンドに属する電子のみが選択的に MgO バリアを透過できると理解され (スピン依存伝導), これが先に述べた多数スピン状態における大きなコンダクタンスの起源である。このように Fe/MgO/Fe(001) MTJ では, バルク Fe の Δ_1 状態におけるハーフメタル性が多数スピン状態と少数スピン状態のコンダクタンスの差を生み, その結果として非常に大きな TMR 比が得られる。

この系の結晶磁気異方性としては, Fe/MgO 界面で PMA が発現することが実験・理論の両面から明らかにされている。ここではその理論的な研究を簡単に紹介することにする。まず前提として立方晶のバルク Fe は [100] 方向と [001] 方向に電子状態の異方性はなく, したがって PMA には寄与しない。しかし Fe は表面や界面を形成し空間的な対称性が低くなると PMA に寄与しうようになる。実際, Fe 表面では 0.85 mJ/m^2 の PMA が得られ, Fe/MgO 界面にすると PMA の値は約 2 倍 (1.6 mJ/m^2) になる²⁴⁾。このような Fe/MgO での界面 PMA はこれまでに複数のグループによって研究されてきている^{21)~24),31),44)}。

特にその物理起源を解明するにあたり重要な役割を果たすのが Bruno 則⁴⁵⁾ である。理想的に大きな交換分裂を持つ強磁性体では, 多数スピン状態が全て占有され, 少数スピン状態のみが Fermi 準位近傍に位置するという電子状態が実現する。このような状況では Fermi 準位近傍の少数スピン状態における占有・非占有状態間遷移が結晶磁気異方性に主要な寄与を与えることが期待される。この考えをもとに得られる Bruno 則は PMA の簡便な解釈を与えるものであり, これにより Fe/MgO の界面 PMA も理解が大きく進められてきた^{21),31),44)}。その一方で, Bruno 則は上述のように理想的な状況で成立するものであり, 一般の強磁性体や界面では必ずしも成立する保証はないことも注意しておくなくてはならない^{39),46)~49)}。最近の研究では, 界面 PMA の物理描像が Fe/MgO の面内格子定数に敏感であり, 面内格子定数を MgO のものから Fe のものに変化させることでスピン保存遷移が支配的な描像 (Bruno 則的) からスピン反転遷移が支配的な描像へと変化することが示されている³¹⁾。またこの点についての実験的検証も進められている⁵⁰⁾。

3. (111) 配向 MTJ

本章では (111) 配向 MTJ に関する最近の我々の研究結果^{33),34)} を紹介する。このような MTJ に着眼した理由は既に第 1 章で述べた通りであるが, TMR 効果はもちろんのこと, 結晶磁気異方性についても先行理論研究はほとんどない状況であった。まず我々は MTJ の構造作成から取り掛かった。今回の研究では fcc 構造の [111] 方向に 2 種の原子面が交互に積層された L_{11} 合金を強磁性電極に

Table 1 The calculated TMR ratios in the (111)-oriented MTJs. The anisotropy energy K_u calculated in each L_{11} alloy is also shown. We calculated TMR ratios using supercells with 7 mono-layers (ML) of MgO. Only the TMR ratio in the bottom row was calculated for the thicker barrier (MgO 13 ML). The values of K_u are given in units of MJ/m^3 (meV/cell).

L_{11} alloy	TMR ratio (%)	K_u
FePt	716	4.95 (5.21)
CoPt	2534	9.86 (10.04)
NiPt	650	-1.04 (-1.05)
FePd	46	0.73 (0.76)
CoPd	2172	1.88 (1.87)
NiPd	585	0.45 (0.45)
FeNi	484	0.67 (0.56)
CoNi	3210	1.10 (0.89)
CoNi	2361 (MgO 13 ML)	1.10 (0.89)

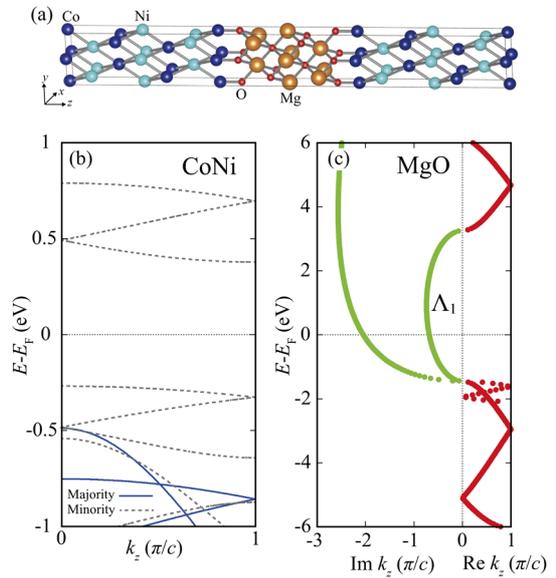


Fig. 2 (a) Supercell of CoNi/MgO/CoNi(111). (b,c) Band structures along the Δ_1 line of (b) CoNi and (c) MgO⁵²⁾.

採用した。特に 3d 遷移元素 (Fe, Co, Ni) と重元素 (Pt, Pd) の組み合わせ, および 2 種の 3d 遷移元素の組み合わせの計 8 通りを考えた (Table 1)。絶縁体バリアとしては解釈をできるだけシンプルにするため MgO を採用し, L_{11} 合金と MgO が各々の (111) 面で接する形の MTJ セルを用意した [Fig. 2(a)]. MTJ セルの面内格子定数はバルクとして構造緩和計算を行った L_{11} 合金の格子定数を採用した。 L_{11} 合金と MgO の格子不整合率は 10% 程度と大きい, この点は今後の課題である。この面内格子定数を用い MTJ セル全体の構造緩和計算も行った。これらの構造緩和計算には第一原理計算コード Vienna *ab initio* simulation program (VASP)⁵¹⁾ を用いた。またここで界面の構成原子についても注意を述べておく。今回の MTJ セルでは界面の原子構成として 4 通りの可能性がある。例え

ば Fig. 2(a) の CoNi/MgO/CoNi(111) では Co–O, Co–Mg, Ni–O, Ni–Mg の可能性がある。我々は各々の場合の MTJ セルについて構造緩和計算を行い、エネルギー比較を行った。その結果、Table 1 に示した各 $L1_1$ 合金 XY の X 原子と O 原子からなる界面がエネルギー安定であることを各々の MTJ で確認した。例えば CoNi/MgO/CoNi(111) では、Fig. 2(a) のように、Co–O 界面が安定となる。

3.1 TMR 比の解析

このように構造最適化した MTJ セルを用い TMR 比の計算を行った。まず左右電極用に用意したバルク $L1_1$ 合金のセルと MTJ セルに対し電子状態の第一原理計算を行い、自己無撞着ポテンシャルを求める。続いてこのポテンシャルを用いて一電子トンネル問題を解く。すなわち、左右電極と MTJ セルの境界での波動関数およびその一次微分の接続条件から散乱方程式を導出し、それを数値的に解く。これらの計算を左右電極の磁化が平行・反平行の場合に行うことで、それぞれの磁化状態での透過率 $T_P(\mathbf{k}_{\parallel}) = T_{P,\uparrow}(\mathbf{k}_{\parallel}) + T_{P,\downarrow}(\mathbf{k}_{\parallel})$, $T_{AP}(\mathbf{k}_{\parallel}) = T_{AP,\uparrow}(\mathbf{k}_{\parallel}) + T_{AP,\downarrow}(\mathbf{k}_{\parallel})$ が得られる。ここで \mathbf{k}_{\parallel} は先述の xy 面内に対する波数ベクトルであり、 $\sigma = \uparrow, \downarrow$ は多数・少数スピン状態を表している。また反平行磁化でのスピン状態 σ は左電極での多数・少数スピン状態を表すものとする。このようにして求められた透過率を Landauer 公式に代入することでコンダクタンス $G_P(\mathbf{k}_{\parallel}) = G_{P,\uparrow}(\mathbf{k}_{\parallel}) + G_{P,\downarrow}(\mathbf{k}_{\parallel})$, $G_{AP}(\mathbf{k}_{\parallel}) = G_{AP,\uparrow}(\mathbf{k}_{\parallel}) + G_{AP,\downarrow}(\mathbf{k}_{\parallel})$ が得られる。この計算を \mathbf{k}_{\parallel} 空間で多くの点をサンプリングして行い、平均を取る必要がある。サンプリング数を N とすると、平均操作は $G_{P,\uparrow} = \sum_{\mathbf{k}_{\parallel}} G_{P,\uparrow}(\mathbf{k}_{\parallel})/N$ などとなる。今回の計算ではコンダクタンスの収束性を検討した上で、 $N = 40000$ とした。このようにして求められた平行・反平行磁化状態でのコンダクタンスを用い、次の式で TMR 比を計算した。

$$\text{TMR 比 (\%)} = 100 \times (G_P - G_{AP})/G_{AP}. \quad (1)$$

ここで $G_{P(AP)} = G_{P(AP),\uparrow} + G_{P(AP),\downarrow}$ である。なお、ここで述べた第一原理計算と Landauer 公式に基づく伝導計算は QUANTUM ESPRESSO の PWCOND コードに実装されている^{41,42}。本解析はこのコードを用いて行われた。詳細な計算条件等は文献³⁴)を参照されたい。

このようにして求められた TMR 比の計算結果を Table 1 に示す。TMR 比の値は系によって様々であり、最低値は FePd の 46%、最高値は CoNi の 3210% である。しかしここで、Co を含む $L1_1$ 合金 (CoPt, CoPd, CoNi) では共通して高い TMR 比 (>2000%) が得られるという顕著な傾向を見出すことができる。この傾向の物理的起源を明らかにするため、我々は TMR 比と電子状態の関係性を調べることにした。

まず検討を行ったのは第 2 節の (001) 配向 MTJ と同様のバルクのバンド構造である。ここでは最も TMR 比が

CoNi/MgO (7 ML)/CoNi(111) (TMR ratio = 3210%)

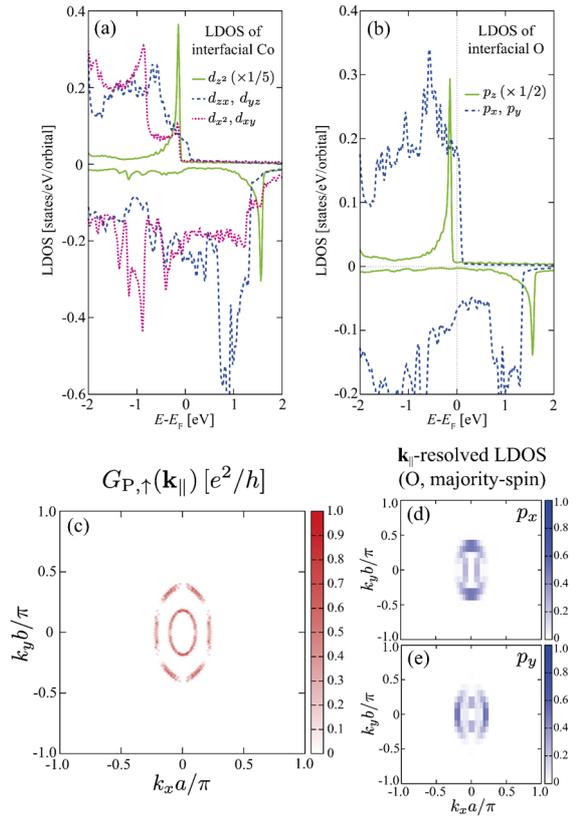


Fig. 3 Electronic structures and transport properties of CoNi/MgO(7ML)/CoNi(111). (a,b) Projected local density of states (LDOSs) at interfacial Co and O atoms, where $d_{x^2-y^2}$ and $d_{x^2-z^2}$ are abbreviated as d_{x^2} and d_{x^2} , respectively. (c) The \mathbf{k}_{\parallel} dependence of the majority-spin conductance in the parallel configuration of magnetizations. (d,e) The \mathbf{k}_{\parallel} -resolved LDOSs at $E = E_F$ in the majority-spin channel projected onto the p_x and p_y states of interfacial O atoms. From Ref. 34.

高かった CoNi を用いた (111) 配向 MTJ を考え、CoNi と MgO のバンド構造について調べた。第 2 節で説明した通り、シンプルなバルクバンド由来のトンネル伝導が起こる場合には $\mathbf{k}_{\parallel} = (0,0)$ の電子状態に着目すれば良く、(111) 配向 MTJ の場合には Λ ラインが対応する波数空間のラインとなる。そこでこの Λ ライン上の CoNi と MgO のバンド構造を計算すると Fig. 2(b,c) のようになる。Fermi 準位 ($E = E_F$) に着目すると MgO おいては Λ_1 対称性の複素バンドが存在し、(001) 配向 MTJ の時と類似した特徴を持つ。しかしながら CoNi のバンド構造を見ると、多数スピン状態でも少数スピン状態でも Fermi 準位にかかっているバンドはない。したがって MgO バリアを通して選択透過されるバルク電子状態は Λ ライン上 $[\mathbf{k}_{\parallel} = (0,0)]$ にはないということになり、高い TMR 比を説明するためには別のシナリオが必要であることがわかる。

そこで我々はこの MTJ の界面電子状態に着目した。Fig. 3(a,b) に各原子軌道に射影した界面 Co 原子と界面 O 原子における局所状態密度 (local density of states: LDOS)

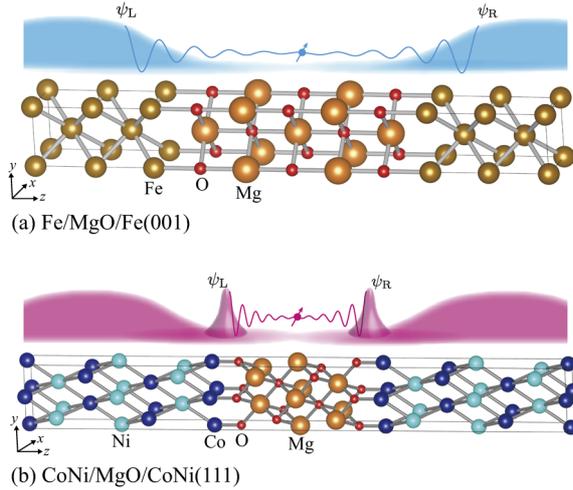


Fig. 4 Schematics showing physical picture of the TMR effect in (a) Fe/MgO/Fe(001) and (b) CoNi/MgO/CoNi(111).

を示す。まず $\text{Co } d_{3z^2-r^2}$ 軌道と $\text{O } p_z$ 軌道, また $\text{Co } d_{zx,yz}$ 軌道と $\text{O } p_{x,y}$ 軌道の間で LDOS のエネルギー依存性が酷似していることがわかる。このような特徴はこれらの $\text{Co } d$ 軌道と $\text{O } p$ 軌道の間で反結合状態が形成されていることを示している。特に Fermi 準位直上 ($E = E_F$) では $\text{Co } d_{zx,yz}$ 軌道と $\text{O } p_{x,y}$ 軌道の反結合状態が大きな寄与を与えていることがわかる。ここで我々は、特に $E = E_F$ の多数スピン状態でも最大寄与を与えている $\text{O } p_{x,y}$ 軌道に注目し、その LDOS を波数 \mathbf{k}_\parallel について分解してみた。すると Fig. 3(d,e) のように、 $\mathbf{k}_\parallel = (0,0)$ を中心とした王冠状の特徴的な \mathbf{k}_\parallel 依存性を持つことがわかった。さらに興味深いことに、高い TMR 比に主要な寄与を与えている多数スピン状態のコンダクタンスを \mathbf{k}_\parallel について分解したところ、やはり同様の王冠状の \mathbf{k}_\parallel 依存性が得られた [Fig. 3(c)]. このような界面電子状態とコンダクタンスの間での類似性は高い TMR 比が得られた他の (111) 配向 MTJ でも確認された。これらの事実から、我々は高い TMR 比が界面共鳴トンネル機構によって発現していることを提唱した。すなわち、 $\text{Co } d$ 状態と $\text{O } p$ 状態が界面で反結合状態を形成し、この反結合状態が左右の界面間で共鳴トンネルを起こすことで高い TMR 比が得られていると結論付けた [Fig. 4(b) の概念図を参照]。このような TMR の発現機構は、(001) 配向 MTJ におけるバルク電子状態のトンネル伝導 [Fig. 4(a)] とは定性的に全く異なるものである。

このような界面共鳴トンネル機構をサポートする事実として TMR 比の MgO 膜厚依存性についても述べておきたい。通常のバルク電子状態由来の TMR 効果であれば TMR 比は膜厚と共に単調増加することが良く知られている¹⁷⁾。一方、界面共鳴トンネル機構による TMR 効果の場合には、TMR 比が膜厚と共に減少していくことが予想される。そこで我々は最も TMR 比が高かった CoNi/MgO/CoNi(111) について MgO 層数を 7 層 (9.5 Å)

から 13 層 (19 Å) に増やし同様に TMR 比の計算を行った。その結果、Table 1 最下段に示したように TMR 比が 2361% まで減少することが確かめられた。この 13 層の MgO は実際の実験で良く使用される程度の膜厚であり、その場合でも十分に高い TMR 比が得られていることを強調しておく。

また今回の (111) 配向 MTJ における高い TMR 比には、 $\text{Co } d$ 軌道と $\text{O } p$ 軌道の界面反結合状態が主要な役割を果たしている。このことを考えると fcc の純 Co と MgO からなる Co/MgO/Co(111) でも同様の界面共鳴トンネル由来の高い TMR 比が発現しても良いように思われる。そこで我々はこの系の解析も行った³³⁾。その結果、同様の高い TMR 比が得られ、 \mathbf{k}_\parallel 依存性におけるコンダクタンスと LDOS の類似性も確認された。この事実も上述の界面共鳴トンネル機構をサポートするものである。なお、この計算は高い TMR 比が得られるか否かを検証するために行われたものであり、電極が単純な fcc Co であるために大きな PMA は望めないことを注意しておく。

3.2 結晶磁気異方性の解析

最後に結晶磁気異方性の解析結果を紹介する。今回の (111) 配向 MTJ では $L1_1$ 合金のバルクの電子状態が結晶磁気異方性に主たる寄与を与えると期待されるため、我々はバルク $L1_1$ 合金に対して解析を行った。先行研究での実験結果^{36)~39)} から、ある程度大きな PMA が得られるであろうことは想像に難くない。しかしその理論解析については、個々の物質で行われている一方⁵³⁾、様々な物質での系統的解析は未だ行われていないように思われる。そこで本研究にて解析を行うことにした。

Fig. 2(a) の MTJ セルの $L1_1$ 合金部分を取り出したセル (ただし構造最適化は $L1_1$ 合金部分だけで行ったもの) を用意し、次の表式で与えられる力定理を用いて結晶磁気異方性エネルギー K_u を計算した。

$$K_u = (E_\parallel - E_\perp)/V. \quad (2)$$

ここで E_\parallel (E_\perp) は磁化をユニットセルの x (z) 方向に向けた際のエネルギー固有値の占有状態に関する総和であり、 V はセル体積である。またこの定義から $K_u > 0$ ($K_u < 0$) が PMA (面内磁気異方性) に対応する。エネルギー固有値の計算はスピン軌道相互作用を含めた第一原理計算にて行い、この計算には先にも述べたコード VASP を用いた。計算条件等の詳細については文献 34 を参照されたい。

このような計算で得られた K_u の値を Table 1 に示す。重元素を含む系としては FePt, CoPt, CoPd, また遷移金属元素のみの系では CoNi が 1 MJ/m^3 を超える PMA を持つことがわかった。一方で NiPt のように、大きなスピン軌道相互作用を持つ Pt を含むにも関わらず面内磁気異方性を示す系があることもわかった。

このようにして得られた PMA の物理的起源を探るた

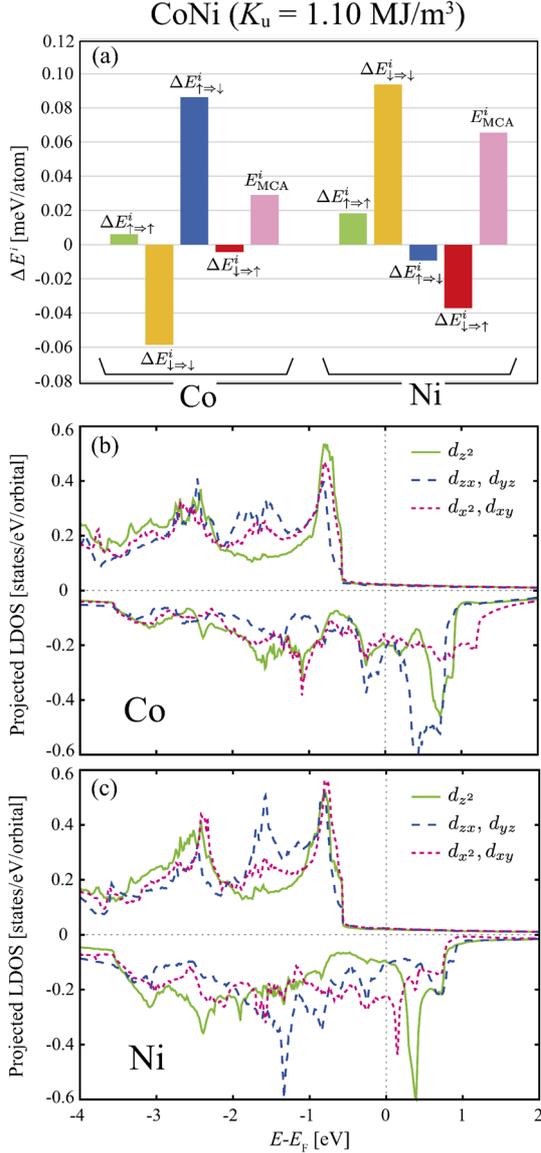


Fig. 5 (a) Results of second-order perturbation analysis on the PMA in $L1_1$ CoNi. (b,c) Projected LDOS for Co and Ni atoms in $L1_1$ CoNi, where $d_{3z^2-r^2}$ and $d_{x^2-y^2}$ are abbreviated as d_{z^2} and d_{x^2} , respectively. From Ref. 34.

め、我々はさらに結晶磁気異方性の摂動解析⁵⁴⁾を行った。スピン軌道相互作用を摂動項とすると、系の2次摂動エネルギーは次の表式で与えられる。

$$E^{(2)} = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{n'} \sum_{n\sigma}^{\text{unocc occ}} \frac{|\langle \mathbf{k}n'\sigma' | H_{\text{SOI}} | \mathbf{k}n\sigma \rangle|^2}{\epsilon_{\mathbf{k}n\sigma}^{(0)} - \epsilon_{\mathbf{k}n'\sigma'}^{(0)}}, \quad (3)$$

$$H_{\text{SOI}} = \sum_i \xi_i \mathbf{L}_i \cdot \mathbf{S}_i. \quad (4)$$

ここで $\epsilon_{\mathbf{k}n\sigma}^{(0)}$ は波数 \mathbf{k} 、バンド n 、スピン σ を持った非摂動状態 $|\mathbf{k}n\sigma\rangle$ のエネルギーであり、和の添え字“occ” (“unocc”) は和を占有 (非占有) 状態にわたって取ることを意味している。またスピン軌道相互作用 H_{SOI} において、 ξ_i は原子サイト i での結合定数、 \mathbf{L}_i (\mathbf{S}_i) は軌道 (スピン) 角運動量演算子を表す。本解析は CoNi, CoPt について行

たため、結合定数 ξ_i として $\xi_{\text{Co}} = 69.4 \text{ meV}$, $\xi_{\text{Ni}} = 87.2 \text{ meV}$, $\xi_{\text{Pt}} = 523.8 \text{ meV}$ を用いた。式 (3) における非摂動状態の波動関数・エネルギー固有値として計算コード VASP で求められたものを用いることにする。また非摂動状態 $|\mathbf{k}n\sigma\rangle$ は各原子に局在した状態 $|i\mu\sigma\rangle$ を用いて、 $|\mathbf{k}n\sigma\rangle = \sum_{i\mu} c_{i\mu\sigma}^{\mathbf{k}n\sigma} |i\mu\sigma\rangle$ のように展開することができる。ここで i は原子サイト、 μ は原子軌道、 $c_{i\mu\sigma}^{\mathbf{k}n\sigma}$ は展開係数を表す。このようにして計算される2次摂動の範囲での結晶磁気異方性エネルギー $E_{\text{MCA}}^{(2)}$ は下記の通り各原子サイトでの各摂動過程の寄与に分解することができる⁵⁵⁾。

$$E_{\text{MCA}}^{(2)} = E_{\parallel}^{(2)} - E_{\perp}^{(2)} = \sum_i E_{\text{MCA}}^i, \quad (5)$$

$$E_{\text{MCA}}^i = \Delta E_{\uparrow\rightarrow\uparrow}^i + \Delta E_{\uparrow\rightarrow\downarrow}^i + \Delta E_{\downarrow\rightarrow\uparrow}^i + \Delta E_{\downarrow\rightarrow\downarrow}^i. \quad (6)$$

ここで E_{MCA}^i は原子サイト i での結晶磁気異方性エネルギーである。また式 (6) において、 $\Delta E_{\uparrow\rightarrow\uparrow}^i$ ($\Delta E_{\downarrow\rightarrow\downarrow}^i$) は多数スピン状態 (少数スピン状態) 間のスピン保存電子遷移の寄与を表し、 $\Delta E_{\uparrow\rightarrow\downarrow}^i$ ($\Delta E_{\downarrow\rightarrow\uparrow}^i$) は多数スピン状態 (少数スピン状態) から少数スピン状態 (多数スピン状態) へのスピン反転電子遷移の寄与を表す。このように結晶磁気異方性エネルギーを各原子サイトにおける各摂動過程の寄与に分解することによって、どのような摂動過程が結晶磁気異方性に主たる寄与を与えているかを知ることができる。

このような2次摂動解析を CoNi に対して行った結果を Fig. 5(a) に示す。まず各原子での E_{MCA}^i の値を見ると Ni の方が Co より2倍程度大きくなっており、この系の PMA には Ni 原子が主たる寄与を与えていることがわかる。Co における小さな寄与は Bruno 則 (第2節で既述) を導く少数スピン状態のスピン保存項 $\Delta E_{\uparrow\rightarrow\uparrow}^i$ とスピン反転項 $\Delta E_{\uparrow\rightarrow\downarrow}^i$ が逆符号で打ち消し合うことに起因している。一方で Ni 原子ではスピン保存項 $\Delta E_{\uparrow\rightarrow\uparrow}^i$ が主たる寄与を与えており、これが PMA をもたらしめている。第2節でも述べたように、最近では様々な系の PMA においてスピン反転項の重要性が指摘されているが^{39),46)~49)}、この系に関しては従来より知られてきたスピン保存項が主要な役割を果たしていることがわかった。このような結果は CoNi の LDOS [Fig. 5(b,c)] から説明することが可能である。ここでスピン保存項 $\Delta E_{\uparrow\rightarrow\uparrow}^i$ が次の式で表されることに注意する⁵⁶⁾。

$$\Delta E_{\uparrow\rightarrow\uparrow}^i \approx \xi_i^2 \sum_{\mathbf{k}} \sum_{n'} \sum_n \sum_{\mu\nu}^{\text{unocc occ}} \frac{|c_{i\mu}^{\mathbf{k}n'}|^2 |c_{i\nu}^{\mathbf{k}n}|^2}{\epsilon_{\mathbf{k}n'\uparrow}^{(0)} - \epsilon_{\mathbf{k}n\uparrow}^{(0)}} \times \frac{|\langle i\mu\downarrow | L_z^i | i\nu\downarrow \rangle|^2 - |\langle i\mu\downarrow | L_x^i | i\nu\downarrow \rangle|^2}{\epsilon_{\mathbf{k}n'\uparrow}^{(0)} - \epsilon_{\mathbf{k}n\uparrow}^{(0)}}. \quad (7)$$

ここで L_α^i ($\alpha = x, z$) はサイト i での角運動量演算子である。この表式は L_z^i の行列要素 $\langle i\mu\downarrow | L_z^i | i\nu\downarrow \rangle$ は PMA に正の寄与を与え、 L_x^i の行列要素 $\langle i\mu\downarrow | L_x^i | i\nu\downarrow \rangle$ は負の寄与を与えることを示している。そこで PMA に主たる役割を果たしていることがわかった Ni の LDOS [Fig. 5(c)] を見

てみると, $d_{x^2-y^2}$, d_{xy} 軌道の LDOS が Fermi 準位近傍の少数スピン状態で大きな値を持つことがわかる. このような電子状態のために L_z^i の行列要素 $\langle d_{x^2-y^2}, \downarrow | L_z^i | d_{xy}, \downarrow \rangle$ と $\langle d_{xy}, \downarrow | L_z^i | d_{x^2-y^2}, \downarrow \rangle$ が大きな値を持ち, $\Delta E_{|\uparrow\downarrow}^i$ を通じて PMA をもたらしていることが理解できる. なお CoPt の結晶磁気異方性についても同様の 2 次摂動解析を行ったが, その結果については文献 34 を参照されたい. 以上のように, 結晶磁気異方性の 2 次摂動解析を行うことによって, PMA の起源を電子状態を通じて理解することが可能となる.

4. おわりに

本稿では新規 (111) 配向 MTJ に対する理論研究の成果を紹介した. 計算の結果, Co を含む $L1_1$ 合金と MgO からなる MTJ において, 界面共鳴トンネル機構に由来した非常に高い TMR 比が発現しうることがわかった. また結晶磁気異方性の解析から, 多くの $L1_1$ 合金が (111) 配向 MTJ に PMA をもたらすことがわかった.

このような界面共鳴トンネルによる巨大 TMR は物理的には新しく面白いテーマである. しかし一方で多くの課題も存在する. 例えば, 左右の界面電子状態を乱す効果に敏感であるため, MTJ にバイアス電圧をかけること, また界面での酸素欠損や不純物によっても TMR 比が大きく減少してしまう可能性がある. したがって, 実験の実現性や応用可能性を見据える上で, 従来のバルク電子状態由来の巨大 TMR が発現する (111) 配向 MTJ を探索する試みも重要である. また本稿で取り上げた (111) 配向 MTJ では, 先述のように $L1_1$ 合金と MgO バリアの間に比較的大きな格子不整合がある. この点も実験の実現を阻むものであるため, (111) 配向 MTJ のための格子整合性が高い強磁性体と絶縁体の組み合わせを探することも重要な課題である.

(111) 配向 MTJ に関する研究は理論・実験ともに検討が始められたばかりである. 上述のような課題は存在するものの, (001) 配向 MTJ で培われた知見が活かされ, 今後多くの研究成果が得られることが期待される.

謝辞 本稿で紹介した内容は物質・材料研究機構の園部義明氏, 介川裕章氏, 三谷誠司氏との共同研究成果に基づくものです. 本研究に関しご議論いただきました高橋茂樹氏 (サムスン日本研究所), 名和憲嗣氏 (三重大学), 小塚裕介氏 (物質・材料研究機構) に感謝申し上げます. またこれらの研究はサムスン日本研究所, JSPS 科研費 (16H06332, 17H06152, 20H02190, 20K14782) の助成を受けて行われました.

References

1) M. Takagishi, K. Yamada, H. Iwasaki, H. N. Fuke, and S. Hashimoto: *IEEE Trans. Magn.*, **46**, 2086 (2010).

2) S. Isogami, M. Tsunoda, K. Komagaki, K. Sunaga, Y. Uehara, M. Sato, T. Miyajima, and M. Takahashi: *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 192109 (2008).

3) H. Maehara, K. Nishimura, Y. Nagamine, K. Tsunekawa, T. Seki, H. Kubota, A. Fukushima, K. Yakushiji, K. Ando, and S. Yuasa: *Appl. Phys. Express*, **4**, 033002 (2011).

4) T. Kitada, K. Nakamura, Y. Tanaka, S. Furukawa, and T. Hatano: 59th Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials (MMM 2014), DE-02, Honolulu, November 5, 2014.

5) X. Jiang, A. F. Panchula, and S. S. P. Parkin: *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 5244 (2003).

6) S. Kasai, Y. K. Takahashi, P.-H. Cheng, Ikhtiar, T. Ohkubo, K. Kondou, Y. Otani, S. Mitani, and K. Hono: *Appl. Phys. Lett.*, **109**, 032409 (2016).

7) K. Mukaiyama, S. Kasai, Y. K. Takanashi, K. Kondou, Y. Otani, S. Mitani, and K. Hono: *Appl. Phys. Express*, **10**, 013008 (2017).

8) K. Mukaiyama, J. W. Jung, H. Sepehri-Amin, S. Kasai, T. Furubayashi, T. Ohkubo, and K. Hono: *Appl. Phys. Lett.*, **114**, 172402 (2019).

9) K. Masuda and Y. Miura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **56**, 020306 (2017).

10) K. Masuda, S. Kasai, Y. Miura, and K. Hono: *Phys. Rev. B*, **96**, 174401 (2017).

11) K. Masuda and Y. Miura: *J. Magn. Soc. Jpn.*, **42**, 37 (2018).

12) B. Dieny, R. B. Goldfarb, and K. J. Lee: Introduction to Magnetic Random-access Memory (Wiley, 2016).

13) Y. Shiota, T. Nozaki, S. Tamaru, K. Yakushiji, H. Kubota, A. Fukushima, S. Yuasa, and Y. Suzuki: *Appl. Phys. Express*, **9**, 013001 (2016).

14) S. S. P. Parkin, C. Kaiser, A. Panchula, P. M. Rice, B. Hughes, M. Samant, and S.-H. Yang: *Nat. Mater.*, **3**, 862 (2004).

15) S. Yuasa, T. Nagahama, A. Fukushima, Y. Suzuki, and K. Ando: *Nat. Mater.*, **3**, 868 (2004).

16) W. H. Butler, X.-G. Zhang, T. C. Schulthess, and J. M. MacLaren: *Phys. Rev. B*, **63**, 054416 (2001).

17) J. Mathon and A. Umerski: *Phys. Rev. B*, **63**, 220403(R) (2001).

18) S. Ikeda, K. Miura, H. Yamamoto, K. Mizunuma, H. D. Gan, M. Endo, S. Kanai, J. Hayakawa, F. Matsukura, and H. Ohno: *Nat. Mater.*, **9**, 721 (2010).

19) J. W. Koo, S. Mitani, T. T. Sasaki, H. Sukegawa, Z. C. Wen, T. Ohkubo, T. Niizeki, K. Inomata, and K. Hono: *Appl. Phys. Lett.*, **103**, 192401 (2013).

20) J. W. Koo, H. Sukegawa, S. Kasai, Z. C. Wen, and S. Mitani: *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **47**, 322001 (2014).

21) K. Nakamura, T. Akiyama, T. Ito, M. Weinert, and A. J. Freeman: *Phys. Rev. B*, **81**, 220409(R) (2010).

22) H. X. Yang, M. Chshiev, B. Dieny, J. H. Lee, A. Manchon, and K. H. Shin: *Phys. Rev. B*, **84**, 054401 (2011).

23) A. Hallal, H. X. Yang, B. Dieny, and M. Chshiev: *Phys. Rev. B*, **88**, 184423 (2013).

24) Y. Miura, M. Tsujikawa, and M. Shirai: *J. Appl. Phys.*, **113**, 233908 (2013).

25) M. Yoshikawa, E. Kitagawa, T. Nagase, T. Daibou, M. Nagamine, K. Nishiyama, T. Kishi, and H. Yoda: *IEEE Trans. Magn.*, **44**, 2573 (2008).

26) T. Kubota, Y. Miura, D. Watanabe, S. Mizukami, F. Wu, H. Naganuma, X. Zhang, M. Oogane, M. Shirai, Y. Ando, and T. Miyazaki: *Appl. Phys. Express*, **4**, 043002 (2011).

27) Q. Ma, T. Kubota, S. Mizukami, X. Zhang, H. Naganuma,

- M. Oogane, Y. Ando, and T. Miyazaki: *Appl. Phys. Lett.*, **101**, 032402 (2012).
- 28) T. Kubota, Q. L. Ma, S. Mizukami, X. M. Zhang, H. Naganuma, M. Oogane, Y. Ando, and T. Miyazaki: *J. Phys. D*, **46**, 155001 (2013).
- 29) Y. Miura, S. Muramoto, K. Abe, and M. Shirai: *Phys. Rev. B*, **86**, 024426 (2012).
- 30) K. Masuda and Y. Miura: *Phys. Rev. B*, **96**, 054428 (2017).
- 31) K. Masuda and Y. Miura: *Phys. Rev. B*, **98**, 224421 (2018).
- 32) K. Nawa, K. Masuda, and Y. Miura: *Phys. Rev. B*, **102**, 144423 (2020).
- 33) K. Masuda, H. Itoh, and Y. Miura: *Phys. Rev. B*, **101**, 144404 (2020).
- 34) K. Masuda, H. Itoh, Y. Sonobe, H. Sukegawa, S. Mitani, and Y. Miura: *Phys. Rev. B*, **103**, 064427 (2021).
- 35) K. Nawa, K. Masuda, and Y. Miura: *Phys. Rev. Appl.*, **16**, 044037 (2021).
- 36) H. Sato, T. Shimatsu, Y. Okazaki, H. Muraoka, H. Aoi, S. Okamoto, and O. Kitakami: *J. Appl. Phys.*, **103**, 07E114 (2008).
- 37) K. Mizunuma, S. Ikeda, J. H. Park, H. Yamamoto, H. Gan, K. Miura, H. Hasegawa, J. Hayakawa, F. Matsukura, and H. Ohno: *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 232516 (2009).
- 38) K. Yakushiji, T. Saruya, H. Kubota, A. Fukushima, T. Nagahama, S. Yuasa, and K. Ando: *Appl. Phys. Lett.*, **97**, 232508 (2010).
- 39) T. Seki, J. Shimada, S. Iihama, M. Tsujikawa, T. Koganezawa, A. Shioda, T. Tashiro, W. Zhou, S. Mizukami, M. Shirai, and K. Takanashi: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **86**, 074710 (2017).
- 40) N. Ting, Y. Qingliang, and Y. Yiyang: *Surf. Sci.*, **206**, L857 (1988).
- 41) H. J. Choi and J. Ihm: *Phys. Rev. B*, **59**, 2267 (1999).
- 42) A. Smogunov, A. Dal Corso, and E. Tosatti: *Phys. Rev. B*, **70**, 045417 (2004).
- 43) J. M. MacLaren, X.-G. Zhang, and W. H. Butler: *Phys. Rev. B*, **56**, 11827 (1997).
- 44) J. Zhang, C. Franz, M. Czerner, and C. Heiliger: *Phys. Rev. B*, **90**, 184409 (2014).
- 45) P. Bruno: *Phys. Rev. B*, **39**, 865(R) (1989).
- 46) S. Ueda, M. Mizuguchi, Y. Miura, J. G. Kang, M. Shirai, and K. Takanashi: *Appl. Phys. Lett.*, **109**, 042404 (2016).
- 47) S. Miwa, M. Suzuki, M. Tsujikawa, K. Matsuda, T. Nozaki, K. Tanaka, T. Tsukahara, K. Nawaoka, M. Goto, Y. Kotani, T. Ohkubo, F. Bonell, E. Tamura, K. Hono, T. Nakamura, M. Shirai, S. Yuasa, and Y. Suzuki: *Nat. Commun.*, **8**, 15848 (2017).
- 48) J. Okabayashi, Y. Miura, and H. Munekata: *Sci. Rep.*, **8**, 8303 (2018).
- 49) J. Okabayashi, Y. Miura, Y. Kota, K. Z. Suzuki, A. Sakuma, and S. Mizukami: *Sci. Rep.*, **10**, 9744 (2020).
- 50) J. Okabayashi, Y. Iida, Q. Xiang, H. Sukegawa, and S. Mitani: *Appl. Phys. Lett.*, **115**, 252402 (2019).
- 51) G. Kresse and J. Furthmüller: *Phys. Rev. B*, **54**, 11169 (1996).
- 52) ここで示した CoNi と MgO のバンド構造は文献 34 に示したものと異なっている。これは Fig. 2(b,c) が primitive セルで計算されたものである一方、文献 34 に示されたものは直方体セルで計算されているためである。ここで primitive セルとは、基本並進ベクトル $\mathbf{t}_1 = a(1, 0, 0)$, $\mathbf{t}_2 = a(-1/2, \sqrt{3}/2, 0)$, $\mathbf{t}_3 = a(0, 0, c/a)$ (ただし $a = a_{\text{fcc}}/\sqrt{2}$) で定義される、面内を六方晶的に取ったユニットセルである。前者の primitive セルは 1 層あたりに 1 原子を含むが、後者の直方体セルでは 2 原子を含む。面内の Brillouin ゾーンに着目すると、前者の第 2 ゾーンが折り畳まれて第 1 ゾーンと重なったものが、後者の第 1 ゾーンに対応する。よって後者の直方体セルでは前者の primitive セルと比較してバンド数が多くなる。しかしながら、折り畳みで生じたバンドの固有状態は本来の Λ ライン上の固有状態と直交するため、 Λ ライン上の電子状態に関する伝導には寄与を与えない。したがって、どちらのセルを用いて議論しても、バルクのバンド構造から高い TMR 比を説明できないという事実は変わらない。
- 53) S. S. A. Raze, J. B. Staunton, B. Ginatempo, F. J. Pinski, and E. Bruno: *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 5369 (1999).
- 54) Y. Miura, S. Ozaki, Y. Kuwahara, M. Tsujikawa, K. Abe, and M. Shirai: *J. Phys. Condens. Matter*, **25**, 106005 (2013).
- 55) 式 (2) では実験値との比較を考え、セル体積 V で割って K_u を計算しているが、この計算は PMA の起源を明らかにするのが目的であるためセル体積では割っていない。
- 56) D. S. Wang, R. Wu, and A. J. Freeman: *Phys. Rev. B*, **47**, 14932 (1993).

(2021 年 10 月 18 日受理)

増田啓介 ますだ けいすけ

2014 年 早稲田大学大学院 先進理工学研究科 物理及応用物理学専攻 博士後期課程修了, 同年 早稲田大学 先進理工学部 助教, 2016 年 物質・材料研究機構 ポスドク研究員, 2018 年 同研究員, 現在に至る。

専門 物性理論

博士 (理学)

伊藤博介 いたう ひろよし

1995 年 名古屋大学大学院 工学研究科 応用物理学専攻 博士後期課程修了, 同年 日本学術振興会特別研究員 (PD), 1997 年 名古屋大学大学院 工学研究科 助手, 2007 年 関西大学 システム理工学部 准教授, 2014 年 同教授, 現在に至る。

専門 物性理論

博士 (工学)

三浦良雄 みうら よしお

2002 年 大阪大学大学院 工学研究科 応用物理学専攻 博士後期課程修了, 2003 年 東北大学 電気通信研究所 助手, 2013 年 京都工芸繊維大学 准教授, 2019 年 物質・材料研究機構 グループリーダー, 現在に至る。

専門 物性理論

博士 (工学)