

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2006 年 3 月 16 日 (16.03.2006)

PCT

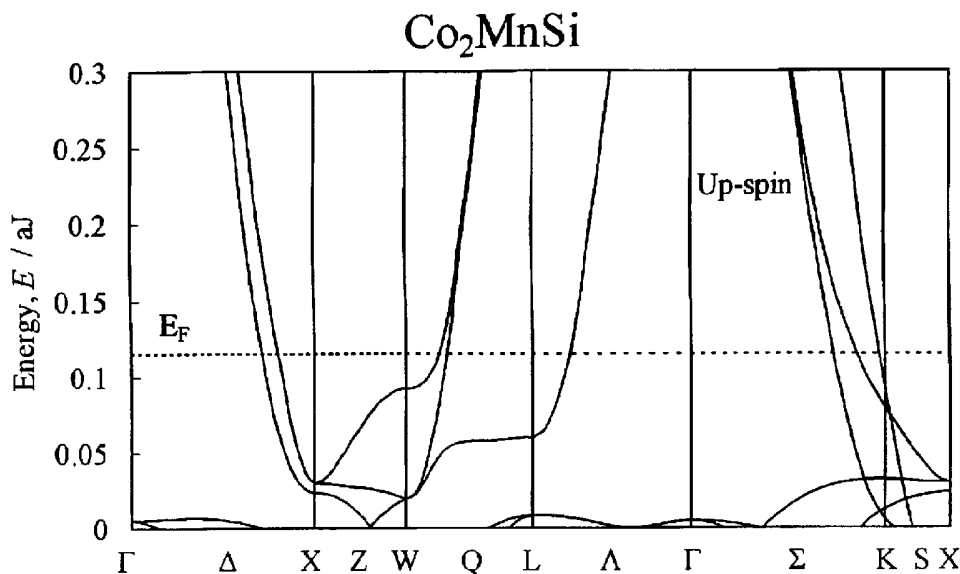
(10) 国際公開番号  
WO 2006/028101 A1

- (51) 国際特許分類:  
*H01L 43/08* (2006.01) *C22C 30/00* (2006.01)  
*H01L 29/82* (2006.01) *H01F 10/32* (2006.01)  
*H01L 27/105* (2006.01) *H01F 10/16* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/016349
- (22) 国際出願日: 2005 年 9 月 6 日 (06.09.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
 特願2004-258728 2004 年 9 月 6 日 (06.09.2004) JP  
 特願2005-046088 2005 年 2 月 22 日 (22.02.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 国立大学法人 鹿児島大学 (KAGOSHIMA UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒8908580 鹿児島県鹿児島市郡元一丁目 2 1 番 2 4 号 Kagoshima (JP).
- (72) 発明者; および  
 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 石田 尚治 (ISHIDA, Shoji) [JP/JP]; 〒8908580 鹿児島県鹿児島市郡元一丁目 2 1 番 2 4 号 国立大学法人 鹿児島大学内 Kagoshima (JP). 水谷 聡 (MIZUTANI, Sou) [JP/JP]; 〒8908580 鹿児島県鹿児島市郡元一丁目 2 1 番 2 4 号 国立大学法人 鹿児島大学内 Kagoshima (JP).
- (74) 代理人: 國分 孝悦 (KOKUBUN, Takayoshi); 〒1700013 東京都豊島区東池袋 1 丁目 1 7 番 8 号 池袋 T G ホームビル 5 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU,

/ 続葉有 /

(54) Title: SPINTRONICS MATERIAL AND TMR DEVICE

(54) 発明の名称: スピントロニクス材料及び TMR 素子



(57) Abstract: Disclosed is a spintronics material containing  $\text{X}_2(\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y)\text{Z}$ . In this connection, X represents at least one element selected from the group consisting of Fe, Ru, Os, Co and Rh, Z represents at least one element selected from the group consisting of group IIIB elements, group IVB elements and group VB elements, and y is not less than 0 but not more than 1. In addition,  $\text{Fe}_2\text{MnZ}$ ,  $\text{Co}_2\text{MnZ}$ ,  $\text{Co}_2\text{CrAl}$  and  $\text{Ru}_2\text{MnZ}$  are excluded.

/ 続葉有 /



SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT,  
TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,  
MR, NE, SN, TD, TG).

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約: スピントロニクス材料は、 $X_2(Mn_{1-y}Cr_y)Z$  を含有する。但し、Xは、Fe、Ru、Os、Co及びRhからなる群から選択された少なくとも1種の元素であり、Zは、IIIB族元素、IVB族元素及びVB族元素からなる群から選択された少なくとも1種の元素であり、yは0以上1以下である。また、 $Fe_2MnZ$ 、 $Co_2MnZ$ 、 $Co_2CrAl$  及び  $Ru_2MnZ$  は除かれる。

## 明 細 書

### スピントロニクス材料及びTMR素子

#### 技術分野

- [0001] 本発明は、ハーフメタル等のスピントロニクス材料及びそれを用いたTMR素子に関する。

#### 背景技術

- [0002] 物質の電気伝導性に注目すると、電気を通すもの(導体)、絶縁体、低温では電気を通さないが高温では通す半導体や、抵抗がない超伝導体等がある。このような性質のメカニズムはナノレベルの世界での電子の振る舞いを調べると解明できることが多い。
- [0003] 電子は負の電荷と共に、上向き(up)スピン又は下向き(down)スピンの磁気モーメントを担っている。即ち、電子は上向き又は下向きの磁石となっている。それ故、上向き又は下向きスピンが同数でない原子や物質は、スピン分極して磁石になる。近時、このようなスピン分極を利用した「スピントロニクス」という新たな分野が開拓され、発展している。即ち、従来のデバイスは電荷を制御して利用しているが、電荷以外にスピンをも制御する新しい素子の開発に関する分野である。完全にスピン分極した電流が得られれば、例えば、上向きスピンの電子だけが流れる電流が得られれば、これまでのデバイスとはまったく異なる機能を具えたデバイスが得られ、広い分野での応用が期待できる。
- [0004] そして、このことを可能にするハーフメタル(完全にスピン分極した電流が流れる)が発見され、新たな機能材料として注目されている。ハーフメタルに対して、期待されている典型的な応用例は、MRAM (Magnetoresistive Random Access Memory) である。このMRAMは、TMR (Tunneling Magnetoresistive) 素子を使用し、磁気によってデータを記録する次世代メモリであり、世界中でその開発にしのぎが削られている。2つのハーフメタル薄膜で絶縁体の薄膜を挟み込むと、静電エネルギーを得するために2つのハーフメタル薄膜のスピンは互いに逆向きになるため、TMR素子として格好のものになる。また、量子計算機への応用等も期待されている。

[0005] 近年、ホイスラー合金 $X_2YZ$  ( $L2_1$  型) 及びハーフホイスラー合金 $XYZ$  ( $C1_b$  型) の中にハーフメタルが存在すると理論的に予測され、実験的検証が盛んに行われようになっている。しかし、ハーフメタルの性質は原子配列の乱れに弱く、ハーフメタルであるか否かを実験的に検証することは困難である。このため、ハーフメタルであることが検証された例は極めて少ない。また、高いスピン分極率のスピン트로ニクス材料の報告も十分とはいえない。

[0006] 特許文献1:特開2003-218428号公報

特許文献2:特開平11-18342号公報

#### 発明の開示

[0007] 本発明は、原子の乱れに強く高いスピン分極率が得られるスピン트로ニクス材料及びそれを用いたTMR素子を提供することを目的とする。

[0008] 本願発明者は、前記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、以下に示す発明の諸態様に想到した。

[0009] 本願発明に係るスピン트로ニクス材料は、 $X_2(Mn_{1-y}Cr_y)Z$ を含有することを特徴とする。但し、Xは、Fe、Ru、Os、Co及びRhからなる群から選択された少なくとも1種の元素であり、Zは、IIIB族元素、IVB族元素及びVB族元素からなる群から選択された少なくとも1種の元素であり、yは0以上1以下である。また、 $Fe_2MnZ$ 、 $Co_2MnZ$ 、 $Co_2CrAl$ 及び $Ru_2MnZ$ は除かれる。

[0010] 本願発明に係るTMR素子は、上記のスピン트로ニクス材料からなる2つの強磁性層と、前記2つの強磁性層の間に挟みこまれた非磁性層と、を有することを特徴とする。

#### 図面の簡単な説明

[0011] [図1A]図1Aは、 $Co_2MnSi$ のup-spinのE(k) 曲線を示すグラフである。

[図1B]図1Bは、 $Co_2MnSi$ のdown-spinのE(k) 曲線を示すグラフである。

[図1C]図1Cは、 $Co_2MnSi$ の状態密度曲線を示すグラフである。

[図2A]図2Aは、 $Ru_2CrSi$ の状態密度を示すグラフである。

[図2B]図2Bは、 $(Ru_{15/16}Cr_{1/16})_2(Cr_{7/8}Ru_{1/8})Si$ の状態密度を示すグラフである。

。

[図2C]図2Cは、 $(Ru_{13/16}Cr_{3/16})_2(Cr_{5/8}Ru_{3/8})Si$ の状態密度を示すグラフである。

。

[図3A]図3Aは、 $(\text{Ru}_{7/8}\text{Cr}_{1/8})_2(\text{Cr}_{3/4}\text{Ru}_{1/4})\text{Si}$ の状態密度を示すグラフである。

[図3B]図3Bは、 $\text{Ru}_2(\text{Cr}_{3/4}\text{Si}_{1/4})(\text{Si}_{3/4}\text{Cr}_{1/4})$ の状態密度を示すグラフである。

[図3C]図3Cは、 $(\text{Ru}_{7/8}\text{Si}_{1/8})_2\text{Cr}(\text{Si}_{3/4}\text{Ru}_{1/4})$ の状態密度を示すグラフである。

[図4A]図4Aは、強磁性状態での $\text{Ru}_2\text{CrSi}$ の状態密度を示すグラフである。

[図4B]図4Bは、強磁性状態での $\text{Ru}_2\text{CrGe}$ の状態密度を示すグラフである。

[図4C]図4Cは、強磁性状態での $\text{Ru}_2\text{CrSn}$ の状態密度を示すグラフである。

[図5A]図5Aは、強磁性状態での $\text{Fe}_2\text{CrSi}$ の状態密度を示すグラフである。

[図5B]図5Bは、強磁性状態での $\text{Fe}_2\text{CrGe}$ の状態密度を示すグラフである。

[図5C]図5Cは、強磁性状態での $\text{Fe}_2\text{CrSn}$ の状態密度を示すグラフである。

[図6A]図6Aは、 $(\text{Fe}_{15/16}\text{Cr}_{1/16})_2(\text{Cr}_{7/8}\text{Fe}_{1/8})\text{Sn}$ の状態密度を示すグラフである。

。

[図6B]図6Bは、 $\text{Fe}_2(\text{Cr}_{7/8}\text{Sn}_{1/8})(\text{Sn}_{7/8}\text{Cr}_{1/8})$ の状態密度を示すグラフである。

[図6C]図6Cは、 $(\text{Fe}_{15/16}\text{Sn}_{1/16})_2\text{Cr}(\text{Sn}_{7/8}\text{Fe}_{1/8})$ の状態密度を示すグラフである。

。

[図7A]図7Aは、 $(\text{Fe}_{15/16}\text{Cr}_{1/16})_2(\text{Cr}_{7/8}\text{Fe}_{1/8})\text{Si}$ の状態密度を示すグラフである。

[図7B]図7Bは、 $\text{Fe}_2(\text{Cr}_{7/8}\text{Si}_{1/8})(\text{Si}_{7/8}\text{Cr}_{1/8})$ の状態密度を示すグラフである。

[図7C]図7Cは、 $((\text{Fe}_{15/16}\text{Si}_{1/16})_2\text{Cr}(\text{Si}_{7/8}\text{Fe}_{1/8}))$ の状態密度を示すグラフである。

。

[図8A]図8Aは、強磁性状態での $\text{Os}_2\text{CrSi}$ の状態密度を示すグラフである。

[図8B]図8Bは、強磁性状態での $\text{Os}_2\text{CrGe}$ の状態密度を示すグラフである。

[図8C]図8Cは、強磁性状態での $\text{Os}_2\text{CrSn}$ の状態密度を示すグラフである。

[図9A]図9Aは、 $\text{Fe}_2\text{CrP}$ の状態密度を示すグラフである。

[図9B]図9Bは、 $\text{Ru}_2\text{CrP}$ の状態密度を示すグラフである。

[図9C]図9Cは、 $\text{Os}_2\text{CrP}$ の状態密度を示すグラフである。

[図10A]図10Aは、 $\text{Fe}_2\text{CrSi}$ の強磁性状態及び反強磁性状態における格子定数と全エネルギーとの関係を示すグラフである。

[図10B]図10Bは、 $\text{Ru}_2\text{CrSi}$ の強磁性状態及び反強磁性状態における格子定数と

全エネルギーとの関係を示すグラフである。

[図11A]図11Aは、 $(\text{Fe}_{1/4}\text{Ru}_{3/4})_2\text{CrSi}$ の状態密度を示すグラフである。

[図11B]図11Bは、 $(\text{Fe}_{1/2}\text{Ru}_{1/2})_2\text{CrSi}$ の状態密度を示すグラフである。

[図11C]図11Cは、 $(\text{Fe}_{3/4}\text{Ru}_{1/4})_2\text{CrSi}$ の状態密度を示すグラフである。

[図12]図12は、 $(\text{Fe}_x\text{Ru}_{1-x})_2\text{CrSi}$ の強磁性状態(f)と2つの反強磁性状態(af1, af2)の全エネルギー差( $\Delta E$ )とFeの濃度(x)との関係を示すグラフである。

[図13A]図13Aは、 $(\text{Fe}_{1/2}\text{Ru}_{1/2})_2\text{CrSi}$ の状態密度を示すグラフである。

[図13B]図13Bは、 $(\text{Fe}_{1/2}\text{Ru}_{1/2})_2\text{CrGe}$ の状態密度を示すグラフである。

[図13C]図13Cは、 $(\text{Fe}_{1/2}\text{Ru}_{1/2})_2\text{CrSn}$ の状態密度を示すグラフである。

[図14] $(\text{Fe}_x\text{Ru}_{1-x})_2\text{CrSi}$ におけるxの値と格子定数との関係を示すグラフである。

[図15A]図15Aは、 $(\text{Fe}_{1/2}\text{Os}_{1/2})_2\text{CrSi}$ の状態密度(D(E))を示すグラフである。

[図15B]図15Bは、 $(\text{Fe}_{1/2}\text{Co}_{1/2})_2\text{CrSi}$ の状態密度(D(E))を示すグラフである。

[図15C]図15Cは、 $(\text{Ru}_{1/2}\text{Os}_{1/2})_2\text{CrSi}$ の状態密度(D(E))を示すグラフである。

[図15D]図15Dは、 $(\text{Ru}_{1/2}\text{Co}_{1/2})_2\text{CrSi}$ の状態密度(D(E))を示すグラフである。

[図16A]図16Aは、 $(\text{Fe}_{1/2}\text{Ru}_{1/2})_2\text{MnSi}$ の状態密度(D(E))を示すグラフである。

[図16B]図16Bは、 $(\text{Fe}_{1/2}\text{Co}_{1/2})_2\text{MnSi}$ の状態密度(D(E))を示すグラフである。

[図16C]図16Cは、 $(\text{Co}_{1/2}\text{Rh}_{1/2})_2\text{MnSi}$ の状態密度(D(E))を示すグラフである。

[図16D]図16Dは、 $(\text{Ru}_{1/2}\text{Rh}_{1/2})_2\text{MnSi}$ の状態密度(D(E))を示すグラフである。

[図17A]図17Aは、 $\text{Fe}_2\text{MnSi}$ の強磁性状態の状態密度を示すグラフである。

[図17B]図17Bは、 $\text{Ru}_2\text{MnSi}$ の強磁性状態の状態密度を示すグラフである。

[図18A]図18Aは、 $\text{Fe}_2(\text{Cr}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})\text{Si}$ の強磁性状態の状態密度を示すグラフである。

[図18B]図18Bは、 $\text{Ru}_2(\text{Cr}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})\text{Si}$ の強磁性状態の状態密度を示すグラフである。

[図19A]図19Aは、原子が規則配列した $\text{Fe}_2\text{CrSi}$ の状態密度(D(E))を示すグラフである。

[図19B]図19Bは、原子が規則配列した $(\text{Fe}_{1/2}\text{Ru}_{1/2})_2\text{CrSi}$ の状態密度(D(E))を示すグラフである。

[図19C]図19Cは、原子が規則配列した $\text{Fe}_2\text{CrSn}$ の状態密度( $D(E)$ )を示すグラフである。

[図19D]図19Dは、原子が規則配列した $\text{Co}_2\text{MnSi}$ の状態密度( $D(E)$ )を示すグラフである。

[図20A]図20Aは、原子が不規則配列した $\text{Fe}_2\text{CrSi}$ の状態密度( $D(E)$ )を示すグラフである。

[図20B]図20Bは、原子が不規則配列した $(\text{Fe}_{1/2}\text{Ru}_{1/2})_2\text{CrSi}$ の状態密度( $D(E)$ )を示すグラフである。

[図20C]図20Cは、原子が不規則配列した $\text{Fe}_2\text{CrSn}$ の状態密度( $D(E)$ )を示すグラフである。

[図20D]図20Dは、原子が不規則配列した $\text{Co}_2\text{MnSi}$ の状態密度( $D(E)$ )を示すグラフである。

[図21]図21は、5種類の合金におけるCr又はMnの乱れの割合 $y$ とスピン分極率 $P$ との関係を示すグラフである。

[図22A]図22Aは、原子が規則配列した $(\text{Fe}_{3/4}\text{Ru}_{1/4})_2\text{CrSi}$ の状態密度( $D(E)$ )を示すグラフである。

[図22B]図22Bは、原子が不規則配列した $(\text{Fe}_{3/4}\text{Ru}_{1/4})_2\text{CrSi}$ の状態密度( $D(E)$ )を示すグラフである。

[図23A]図23Aは、原子が規則配列した $(\text{Fe}_{3/4}\text{Ru}_{1/4})_2\text{CrSi}$ のFeのd成分の状態密度( $D(E)$ )を示すグラフである。

[図23B]図23Bは、原子が規則配列した $(\text{Fe}_{3/4}\text{Ru}_{1/4})_2\text{CrSi}$ のCrのd成分の状態密度( $D(E)$ )を示すグラフである。

[図23C]図23Cは、原子が規則配列した $(\text{Fe}_{3/4}\text{Ru}_{1/4})_2\text{CrSi}$ のRuのd成分の状態密度( $D(E)$ )を示すグラフである。

[図24A]図24Aは、原子が不規則配列した $(\text{Fe}_{3/4}\text{Ru}_{1/4})_2\text{CrSi}$ の通常の位置にあるFeのd成分の状態密度( $D(E)$ )を示すグラフである。

[図24B]図24Bは、原子が不規則配列した $(\text{Fe}_{3/4}\text{Ru}_{1/4})_2\text{CrSi}$ の他の原子位置を占有したFeのd成分の状態密度( $D(E)$ )を示すグラフである。

[図24C]図24Cは、原子が不規則配列した( $\text{Fe}_{3/4}\text{Ru}_{1/4}$ )<sub>2</sub>CrSiの通常的位置にあるCrのd成分の状態密度(D(E))を示すグラフである。

[図24D]図24Dは、原子が不規則配列した( $\text{Fe}_{3/4}\text{Ru}_{1/4}$ )<sub>2</sub>CrSiの他の原子位置を占有したCrのd成分の状態密度(D(E))を示すグラフである。

[図24E]図24Eは、原子が不規則配列した( $\text{Fe}_{3/4}\text{Ru}_{1/4}$ )<sub>2</sub>CrSiの通常的位置にあるRuのd成分の状態密度(D(E))を示すグラフである。

[図25A]図25Aは、 $\text{Ru}_2\text{MnSi}$ の強磁性状態及び反強磁性状態における格子定数と全エネルギーとの関係を示すグラフである。

[図25B]図25Bは、 $\text{Fe}_2\text{MnSi}$ の強磁性状態及び反強磁性状態における格子定数と全エネルギーとの関係を示すグラフである。

[図26]図26は、TMR素子の構造を示す模式図である。

### 発明を実施するための最良の形態

[0012] 先ず、ハーフメタルの性質の有無を理論的にどのように予測するかについて説明する。

[0013] 図1A及び図1Bは、夫々 $\text{Co}_2\text{MnSi}$ のup-spin及びdown-spinのE(k)曲線を示すグラフであり、電子のエネルギー(縦軸)と波数ベクトル(横軸:運動量に対応)との関係を示している。水平な直線(点線)はフェルミエネルギー( $E_F$ )を表しており、フェルミエネルギー $E_F$ は電子の最高のエネルギーに相当する。フェルミエネルギー $E_F$ はup-spinのE(k)曲線を横切り、down-spinのE(k)曲線とは交わっていない。即ち、down-spin状態ではフェルミエネルギー $E_F$ はエネルギーギャップの中にある。電場に反応するのはフェルミエネルギー $E_F$ 付近のエネルギーをもつ電子であるので、up-spin状態の電子は電流に寄与するが、down-spin状態の電子は寄与しない。

[0014] 図1Cは、 $\text{Co}_2\text{MnSi}$ の状態密度曲線を示すグラフであり、電子の状態数(縦軸:D(E))とエネルギー(横軸:E)との関係を示している。図1C中の垂直な直線(実線)はフェルミエネルギー $E_F$ を表しており、これ以下のエネルギーの状態が電子により占有されている。なお、このグラフは、結晶ポテンシャルをLSD(Local Spin Density)近似の枠内で計算し、LMTO(Linear

Muffin-Tin Orbital) 法により電子構造を求めた結果を示すものである。以下に示す状態密度曲線を示すグラフも同様である。

[0015] 上記のように、down-spin状態では、 $\text{Co}_2\text{MnSi}$ のフェルミエネルギー $E_F$ はエネルギーギャップの中にある。なお、 $E(k)$ と $D(E)$ とでは、エネルギーの単位が同一ではないが、フェルミエネルギー $E_F$ 自体は不変である。

[0016] また、スピン分極率 $P$ は、up-spin及びdown-spin状態のフェルミエネルギー $E_F$ での状態密度を $D\uparrow(E_F)$ 、 $D\downarrow(E_F)$ とすると、 $(D\uparrow(E_F) - D\downarrow(E_F)) / (D\uparrow(E_F) + D\downarrow(E_F))$ で求められる。スピン分極率 $P$ が大きいほどスピントロニクス材料として適している。 $\text{Co}_2\text{MnSi}$ では、 $D\downarrow(E_F) = 0$ なので、 $P = 1$  (100%のスピン分極率) である。即ち、 $\text{Co}_2\text{MnSi}$ はハーフメタルである。しかしながら、 $\text{Co}_2\text{MnSi}$ の $D\uparrow(E_F)$ の値は、後述の合金と比較すると小さく、このことは、原子配列の乱れ等によりハーフメタルの特性が劣化すると、スピン分極率が悪くなることを示唆している。

[0017] このように、 $E(k)$  曲線又は状態密度曲線 ( $D(E)$ ) を用いて、フェルミエネルギー $E_F$ が一方のスピン状態でエネルギーギャップの中に位置し、他方のスピン状態ではフェルミエネルギー $E_F$ の位置にエネルギーギャップがなければ、ハーフメタルであると判断できる。

[0018] 次に、本願発明者が見出した $X(\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y)_2\text{Z}$ で表わされる原子配列の乱れに強い合金について説明する。但し、 $X$ は、Fe、Ru、Os、Co及びRhからなる群から選択された少なくとも1種の元素であり、 $Z$ は、IIIB族元素、IVB族元素及びVB族元素からなる群から選択された少なくとも1種の元素であり、 $y$ は0以上1以下である。また、 $\text{Fe}_2\text{MnZ}$ 、 $\text{Co}_2\text{MnZ}$ 、 $\text{Co}_2\text{CrAl}$ 及び $\text{Ru}_2\text{MnZ}$ は除かれる。なお、これまでに、ホイスラー合金のY原子位置にMn及びCrを配置し、ハーフメタルやスピントロニクス材料を得ようとした研究はない。

[0019]  $[\text{Ru}_2\text{CrSi}]$

図2Aは、 $\text{Ru}_2\text{CrSi}$ の状態密度 ( $D(E)$ ) を示すグラフであり、図2Bは、 $(\text{Ru}_{15/16}\text{Cr}_{1/16})_2(\text{Cr}_{7/8}\text{Ru}_{1/8})\text{Si}$ の状態密度 ( $D(E)$ ) を示すグラフであり、図2Cは、 $(\text{Ru}_{13/16}\text{Cr}_{3/16})_2(\text{Cr}_{5/8}\text{Ru}_{3/8})\text{Si}$ の状態密度 ( $D(E)$ ) を示すグラフである。なお、これらの合金の組成は同一であるが、原子の配列状態が相違している。即ち、 $\text{Ru}_2\text{CrSi}$ を基準

として、Crの1/8、3/8が、夫々Ruの1/16、3/16と置換されている。図2A乃至図2C中の実線及び点線は、夫々up-spin、down-spinの状態密度(D(E))を表わしている。

- [0020] 図2A乃至図2Cのいずれにおいても、down-spin状態でフェルミエネルギー $E_F$ がエネルギーギャップの中にある。このことは、 $Ru_2CrSi$ のハーフメタル性がRuとCrとの置換に対して劣化しにくいことを示唆している。
- [0021] 図3Aは、 $(Ru_{7/8}Cr_{1/8})_2(Si_{3/4}Ru_{1/4})Si$ の状態密度(D(E))を示すグラフであり、図3Bは、 $Ru_2(Cr_{3/4}Si_{1/4})(Si_{3/4}Cr_{1/4})$ の状態密度(D(E))を示すグラフであり、図3Cは、 $(Ru_{7/8}Si_{1/8})_2Cr(Si_{3/4}Ru_{1/4})$ の状態密度(D(E))を示すグラフである。なお、これらの合金の組成は同一であるが、原子の配列状態が相違している。即ち、 $Ru_2CrSi$ を基準として、夫々Crの1/4がRuの1/8と置換され、Crの1/4がSiの1/4と置換され、Ruの1/8がSiの1/4と置換されている。図3A乃至図3C中の実線及び点線は、夫々up-spin、down-spinの状態密度(D(E))を表わしている。
- [0022] CrとRuとの置換の場合は、図2A乃至図2Cに示す例と同様に、スピン分極率Pが100%となり、このことは、上述と同様に、 $Ru_2CrSi$ のハーフメタル性がRuとCrとの置換に対して劣化しにくいことを示唆している。また、CrとSiとの置換の場合は、スピン分極率Pが99%であり、ハーフメタルではないがスピン分極率は高い。これに対し、RuとSiとの置換の場合は、スピン分極率Pが65%と低くなり、ハーフメタルの特性から大きくずれる。但し、RuとSiとの置換については、置換後に得られる状態の全エネルギーが高いため、極めて不安定であり、このような置換は生じにくいと思われる。
- [0023]  $[Ru_2CrZ (Z=Si, Ge, Sn)]$   
 元素周期表の同族元素(同じ数の価電子を持つ)は互いに類似した性質を示すので、ホイスラー合金( $X_2YZ$ )のZ原子として、Siと同族元素であるGe又はSnを用いた場合について説明する。
- [0024] 図4Aは、強磁性状態での $Ru_2CrSi$ の状態密度(D(E))を示すグラフであり、図4Bは、強磁性状態での $Ru_2CrGe$ の状態密度(D(E))を示すグラフであり、図4Cは、強磁性状態での $Ru_2CrSn$ の状態密度(D(E))を示すグラフである。図4A乃至図4C中の実線及び点線は、夫々up-spin、down-spinの状態密度(D(E))を表わして

いる。

[0025] いずれの合金においても、up-spin状態についてはフェルミエネルギー $E_F$ 付近にピークが存在し( $Z=Sn$ の場合は、大きなピーク内に急峻な谷も存在する。)、down-spin状態についてはフェルミエネルギー $E_F$ 付近に大きな谷が存在する。これらのことは、 $Ru_2CrSi$ がハーフメタルであり、 $Ru_2CrGe$ 及び $Ru_2CrZn$ は、スピン分極率が高い物質であることを示している。即ち、 $Ru_2CrGe$ 及び $Ru_2CrZn$ のスピン分極率 $P$ は、夫々98%、94%である。従って、 $Z$ 原子の相違は状態密度曲線の全体的な形状に大きな影響を与えないといえる。

[0026]  $[Fe_2CrZ (Z=Si, Ge, Sn)]$

ホイスラー合金( $X_2YZ$ )の $X$ 原子として、 $Ru$ と同族元素である $Fe$ を用いた場合について説明する。

[0027] 図5Aは、強磁性状態での $Fe_2CrSi$ の状態密度( $D(E)$ )を示すグラフであり、図5Bは、強磁性状態での $Fe_2CrGe$ の状態密度( $D(E)$ )を示すグラフであり、図5Cは、強磁性状態での $Fe_2CrSn$ の状態密度( $D(E)$ )を示すグラフである。図5A乃至図5C中の実線及び点線は、夫々up-spin、down-spinの状態密度( $D(E)$ )を表わしている。

[0028]  $Ru$ を $Fe$ に置換するとピークは鋭くなっているが、全体的な傾向については、図4A乃至図4Cと図5A乃至図5Cとの間に大きな相違はない。また、 $Z$ 原子を $Si$ から $Ge$ 、 $Sn$ と原子番号の大きなものにするにつれて、 $D\uparrow(E_F)$ の値が大きくなり、 $Sn$ の場合では、 $D\downarrow(E_F)=0$ となる。 $Fe_2CrSi$ 、 $Fe_2CrGe$ 及び $Fe_2CrSn$ のスピン分極率 $P$ は、夫々93%、100%、100%となる。即ち、 $Fe_2CrSi$ はスピン分極率 $P$ が高く、ハーフメタルに近似したスピントロニクス材料であるが、 $Fe_2CrGe$ 及び $Fe_2CrSn$ はハーフメタルである。

[0029]  $Fe_2CrSn$ 及び $Fe_2CrSi$ についても、構成原子間の置換に伴う原子配列の乱れによる影響を調べた。

[0030] 図6Aは、 $(Fe_{15/16}Cr_{1/16})_2(Cr_{7/8}Fe_{1/8})Sn$ の状態密度( $D(E)$ )を示すグラフであり、図6Bは、 $Fe_2(Cr_{7/8}Sn_{1/8})(Sn_{7/8}Cr_{1/8})$ の状態密度( $D(E)$ )を示すグラフであり、図6Cは、 $(Fe_{15/16}Sn_{1/16})_2Cr(Sn_{7/8}Fe_{1/8})$ の状態密度( $D(E)$ )を示すグラフ

である。いずれも、夫々96%、100%、94%と高いスピン分極率Pを示した。従って、 $\text{Fe}_2\text{CrSn}$ のハーフメタル性は構成原子間の置換に対して劣化しにくいといえる。

[0031] 図7Aは、 $(\text{Fe}_{15/16}\text{Cr}_{1/16})_2(\text{Cr}_{7/8}\text{Fe}_{1/8})\text{Si}$ の状態密度(D(E))を示すグラフであり、図7Bは、 $\text{Fe}_2(\text{Cr}_{7/8}\text{Si}_{1/8})(\text{Si}_{7/8}\text{Cr}_{1/8})$ の状態密度(D(E))を示すグラフであり、図7Cは、 $(\text{Fe}_{15/16}\text{Si}_{1/16})_2\text{Cr}(\text{Si}_{7/8}\text{Fe}_{1/8})$ の状態密度(D(E))を示すグラフである。これらの合金のスピン分極率Pは95%、94%、63%である。

[0032]  $\text{Fe}_2\text{CrZ}$  (Z=Si、Sn)に関する全エネルギーを比較すると、低い順に、Fe-Cr置換、置換のない $\text{Fe}_2\text{CrZ}$ 、Cr-Z置換、Fe-Z置換となる。一方で、 $\text{Fe}_2\text{CrSn}$ はハーフメタルになるという結果が得られたが、 $\text{Fe}_2\text{CrSi}$ においてFeとZとの置換があると、 $\text{Fe}_2\text{CrZ}$ のスピン分極率Pは低くなる。このため、原子配列が乱れた部分が混入すると、スピン分極率Pが低くなる可能性があるとも考えられるが、 $\text{Fe}_2\text{CrSi}$ のFe-Z置換合金の全エネルギーは他の合金と比較して、極めて高いため、この状態が生ずる可能性は極めて低い。従って、Z原子の効果を考慮すると、 $\text{Fe}_2\text{CrGe}$ も含め $\text{Fe}_2\text{CrZ}$  (Z=Si、Ge、Sn)は、スピン分極率が大きく、また、原子の乱れに強いスピントロニクス材料であるといえる。

[0033]  $[\text{Os}_2\text{CrZ} \text{ (Z=Si、Ge、Sn)}]$

ホイスラー合金( $\text{X}_2\text{YZ}$ )のX原子として、Ruと同族元素であるOsを用いた場合について説明する。

[0034] 図8Aは、強磁性状態での $\text{Os}_2\text{CrSi}$ の状態密度(D(E))を示すグラフであり、図8Bは、強磁性状態での $\text{Os}_2\text{CrGe}$ の状態密度(D(E))を示すグラフであり、図8Cは、強磁性状態での $\text{Os}_2\text{CrSn}$ の状態密度(D(E))を示すグラフである。図8A乃至図8C中の実線及び点線は、夫々up-spin、down-spinの状態密度(D(E))を表わしている。

[0035] 図8Aに示すように、 $\text{Os}_2\text{CrSi}$ も $\text{Ru}_2\text{CrSi}$ と同様にハーフメタルであることが予測できた。また、 $\text{Os}_2\text{CrSi}$ 、 $\text{Os}_2\text{CrGe}$ 及び $\text{Os}_2\text{CrSn}$ のスピン分極率Pは、夫々100%、98%、99.7%と非常に大きい。

[0036] X原子がFe、Ru、Osと変ると、ピークは低くなるが、down-spinの谷が広くなりハーフメタルになり易くなるといえる。

[0037]  $[X_2 \text{CrP} (X=\text{Fe, Ru, Os})]$

図9Aは、 $\text{Fe}_2 \text{CrP}$ の状態密度( $D(E)$ )を示すグラフであり、図9Bは、 $\text{Ru}_2 \text{CrP}$ の状態密度( $D(E)$ )を示すグラフであり、図9Cは、 $\text{Os}_2 \text{CrP}$ の状態密度( $D(E)$ )を示すグラフである。図9A乃至図9C中の実線及び点線は、夫々up-spin、down-spinの状態密度( $D(E)$ )を表わしている。

[0038] ホイスラー合金のZ原子をIVB族に属するSi、Ge、SnからV族に属するPに置換しても、状態密度曲線の傾向に大きな影響はなく、フェルミエネルギー $E_F$ の位置が高エネルギー側に移動しているのみである。一般的に、状態密度曲線の形状の大部分はX原子及びY原子のd電子の態様による影響を受けやすく、価電子がs電子及びp電子であるZ原子をIIIB、IVB、VB原子と置換しても、状態密度曲線の形状は変化しにくい。従って、Z原子の置換により、状態密度曲線の形状に大きな影響を与えることなくフェルミエネルギー $E_F$ の位置を移動させることができる。

[0039] 以上のように、 $X_2 \text{CrZ}$ においてX原子をFe、Ru、Osと換えると、フェルミエネルギー $E_F$ の付近の谷が広くなり、ハーフメタルになり易い傾向があるが、その一方で、状態密度のピークが低くなり、このために、 $D \uparrow (E_F)$ の値が小さくなってスピン分極率Pが小さくなる傾向がある。そこで、同族原子を混ぜ合わせることで、新たなハーフメタル等の高いスピン分極率をもつスピントロニクス材料が得られるといえる。

[0040]  $[(\text{Fe}_x \text{Ru}_{1-x})_2 \text{CrZ} (Z=\text{Si, Ge, Sn})]$

図10Aは、 $\text{Fe}_2 \text{CrSi}$ の強磁性状態及び反強磁性状態における格子定数と全エネルギーとの関係を示すグラフであり、図10Bは、 $\text{Ru}_2 \text{CrSi}$ の強磁性状態及び反強磁性状態における格子定数と全エネルギーとの関係を示すグラフである。

[0041]  $\text{Fe}_2 \text{CrSi}$ では、図10Aに示すように、強磁性状態における全エネルギーが反強磁性状態における全エネルギーよりも低いため、強磁性状態が安定である。但し、図5Aに示すように、 $\text{Fe}_2 \text{CrSi}$ は、ハーフメタルではなく、スピン分極率Pが高く、ハーフメタルに近いスピントロニクス材料である。

[0042] 一方、 $\text{Ru}_2 \text{CrSi}$ では、図10Bに示すように、反強磁性状態における全エネルギーが強磁性状態における全エネルギーよりも低いため、反強磁性状態が安定である。つまり、図4Aに示すように、強磁性状態の $\text{Ru}_2 \text{CrSi}$ はハーフメタルであるが、この状

態は発現しにくい。本願発明者が3タイプの反強磁性状態を仮定して、これらについて全エネルギーの比較を行ったところ、いずれのタイプにおいても同様の傾向が見られた。

- [0043] そこで、X原子として、Fe及びRuを混合した $(\text{Fe}_x \text{Ru}_{1-x})_2 \text{CrSi}$ の強磁性状態及び反強磁性状態における電子構造について調べた。
- [0044] 図11Aは、 $(\text{Fe}_{1/4} \text{Ru}_{3/4})_2 \text{CrSi}$ の状態密度 $(D(E))$ を示すグラフであり、図11Bは、 $(\text{Fe}_{1/2} \text{Ru}_{1/2})_2 \text{CrSi}$ の状態密度 $(D(E))$ を示すグラフであり、図11Cは、 $(\text{Fe}_{3/4} \text{Ru}_{1/4})_2 \text{CrSi}$ の状態密度 $(D(E))$ を示すグラフである。図11A乃至図11C中の実線及び点線は、夫々up-spin、down-spinの状態密度 $(D(E))$ を表わしている。
- [0045] 図11A乃至図11Cに示すように、 $(\text{Fe}_{1/4} \text{Ru}_{3/4})_2 \text{CrSi}$ 、 $(\text{Fe}_{1/2} \text{Ru}_{1/2})_2 \text{CrSi}$ 及び $(\text{Fe}_{3/4} \text{Ru}_{1/4})_2 \text{CrSi}$ のスピンの分極率 $P$ は、夫々100%、100%、99%と非常に大きい。つまり、 $x < 3/4$ であれば、強磁性状態が得られればハーフメタルとなる。また、 $x = 3/4$ でも、強磁性状態が得られればスピンの分極率 $P$ の高いスピントロニクス材料となる。
- [0046] 図12は、 $(\text{Fe}_x \text{Ru}_{1-x})_2 \text{CrSi}$ の強磁性状態(f)と2つの反強磁性状態(af1, af2)の全エネルギーとFeの濃度 $(x)$ との関係を示すグラフである。図12は、反強磁性状態のエネルギーと強磁性状態のエネルギーの差 $(\Delta E)$ を $x$ に対してプロットしたものであり、 $\Delta E$ が正の範囲 $1/3 < x$ で強磁性状態が安定であると予測できる。
- [0047]  $x$ が $3/8$ の $(\text{Fe}_{3/8} \text{Ru}_{5/8})_2 \text{CrSi}$ では、強磁性状態において全エネルギーが低く、強磁性状態が安定であるが、 $x$ が $1/4$ の $(\text{Fe}_{1/4} \text{Ru}_{3/4})_2 \text{CrSi}$ では、反強磁性状態において全エネルギーが低く、反強磁性状態が安定である。従って、 $x = n/8$  ( $n = 1, 2, \dots, 8$ )に対して強磁性及び反強磁性の全エネルギーを比較すると、 $1/3 < x < 3/4$ の範囲内でハーフメタルであると予測できる。
- [0048] 図13Aは、 $(\text{Fe}_{1/2} \text{Ru}_{1/2})_2 \text{CrSi}$ の状態密度 $(D(E))$ を示すグラフであり、図13Bは、 $(\text{Fe}_{1/2} \text{Ru}_{1/2})_2 \text{CrGe}$ の状態密度 $(D(E))$ を示すグラフであり、図13Cは、 $(\text{Fe}_{1/2} \text{Ru}_{1/2})_2 \text{CrSn}$ の状態密度 $(D(E))$ を示すグラフである。つまり、図13A乃至図13Cに示すグラフは、Z原子が相違する合金に関するものである。図13A乃至図13C中の実線及び点線は、夫々up-spin、down-spinの状態密度 $(D(E))$ を表わしてい

る。

[0049]  $(\text{Fe}_{1/2}\text{Ru}_{1/2})_2\text{CrSi}$ 、 $(\text{Fe}_{1/2}\text{Ru}_{1/2})_2\text{CrGe}$ 及び $(\text{Fe}_{1/2}\text{Ru}_{1/2})_2\text{CrSn}$ のスピ  
ン分極率Pは、夫々100%、100%、97%である。従って、 $(\text{Fe}_x\text{Ru}_{1-x})_2\text{CrZ}$ は、 $1/3 < x$   
の範囲で、スピ  
ン分極率Pが高いスピ  
ントロニクス材料として有望であり、特に $1/3 < x < 3/4$ の範囲で、ハーフメタルとして有望な材料であるといえる。但し、Zは、III  
B族元素、IVB族元素又はVB族元素のいずれか1種である。

[0050] 図14は、 $(\text{Fe}_x\text{Ru}_{1-x})_2\text{CrSi}$ におけるxの値と格子定数との関係を示すグラフである。  
図14中の◆は理論値を示し、■は873Kでの24時間の焼鈍後の実測値を示し、○は焼鈍前の実測値を示す。理論値と実測値とがほぼ1%以内の誤差で一致してお  
り、 $1/3 < x$ では強磁性状態が安定したL2<sub>1</sub>型ホイスラー合金となっているといえる。

[0051]  $[(\text{X}_x\text{X}'_{1-x})_2\text{CrSi} (\text{X}, \text{X}' = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ru}, \text{Rh}, \text{Os})]$

X原子の組み合わせとしては、同族元素同士の $\text{Fe}_{1/2}\text{Os}_{1/2}$ という組み合わせやR  
u<sub>1/2</sub>Os<sub>1/2</sub>という組み合わせ以外に、Fe、Ruより夫々原子番号が1つ大きいCo、Rh  
を組み合わせた $\text{Fe}_{1/2}\text{Co}_{1/2}$ 及び $\text{Ru}_{1/2}\text{Rh}_{1/2}$ も有効である。

[0052] 図15Aは、 $(\text{Fe}_{1/2}\text{Os}_{1/2})_2\text{CrSi}$ の状態密度(D(E))を示すグラフであり、図15Bは  
、 $(\text{Fe}_{1/2}\text{Co}_{1/2})_2\text{CrSi}$ の状態密度(D(E))を示すグラフであり、図15Cは、 $(\text{Ru}_{1/2}\text{O  
s}_{1/2})_2\text{CrSi}$ の状態密度(D(E))を示すグラフであり、図15Dは、 $(\text{Ru}_{1/2}\text{Co}_{1/2})_2\text{CrS  
i}$ の状態密度(D(E))を示すグラフである。図15A乃至図15D中の実線及び点線は  
、夫々up-spin、down-spinの状態密度(D(E))を表わしている。

[0053] 図15A乃至図15Dに示すように、X原子の組み合わせの中にFe、Ru及び／又は  
Osが含まれている場合、フェルミエネルギーでのup-spinの状態密度が高く、スピ  
ン分極率Pが高い。

[0054] 図16Aは、 $(\text{Fe}_{1/2}\text{Ru}_{1/2})_2\text{MnSi}$ の状態密度(D(E))を示すグラフであり、図16B  
は、 $(\text{Fe}_{1/2}\text{Co}_{1/2})_2\text{MnSi}$ の状態密度(D(E))を示すグラフであり、図16Cは、 $(\text{Co}_{1  
/2}\text{Rh}_{1/2})_2\text{MnSi}$ の状態密度(D(E))を示すグラフであり、図16Dは、 $(\text{Ru}_{1/2}\text{Rh}_{1/2})  
_2\text{MnSi}$ の状態密度(D(E))を示すグラフである。図16A乃至図16D中の実線及び  
点線は、夫々up-spin、down-spinの状態密度(D(E))を表わしている。

[0055] 図16A乃至図16Dに示すように、X原子の組み合わせの中にFe、Ru及び／又は

Osが含まれている場合、フェルミエネルギーでのup-spinの状態密度が高く、スピ  
ン分極率Pが高い。これに対し、X原子がCo及びRhである場合には、スピ  
ン分極率Pは高いが、フェルミエネルギーの直上にdown-spinの状態密度のピークの裾があ  
る。このことから、原子配列の乱れ等でスピ  
ン分極率Pが減少することが予想される。

[0056]  $[X_2(Mn_{1-y}Cr_y)Si(X=Fe, Ru)]$

次に、ホイスラー合金のY原子に着目して説明する。図17Aは、 $Fe_2MnSi$ の強磁  
性状態の状態密度(D(E))を示すグラフであり、図17Bは、 $Ru_2MnSi$ の強磁性状態  
の状態密度(D(E))を示すグラフである。図17A及び図17B中の実線及び点線は、  
夫々up-spin、down-spinの状態密度(D(E))を表わしている。

[0057] これらの合金は、磁気モーメントが反強磁性成分を含んでおり、ハーフメタルである  
ことは期待できないが、強磁性状態ではハーフメタルとなる。 $Fe_2CrSi$ は強磁性状態  
が安定であることを考慮すると、 $Fe_2(Mn_{1-y}Cr_y)Si$ はハーフメタルになる可能性が高  
い。図18Aは、 $Fe_2(Cr_{1/2}Mn_{1/2})Si$ の強磁性状態の状態密度(D(E))を示すグラ  
フであり、図18Bは、 $Ru_2(Cr_{1/2}Mn_{1/2})Si$ の強磁性状態の状態密度(D(E))を示す  
グラフである。図18A及び図18B中の実線及び点線は、夫々up-spin、down-sp  
inの状態密度(D(E))を表わしている。

[0058] 図18A及び図18Bに示すように、 $Ru_2(Cr_{1/2}Mn_{1/2})Si$ はハーフメタルであり、 $Fe_2$   
 $(Cr_{1/2}Mn_{1/2})Si$ はハーフメタルではないものの、そのスピ  
ン分極率Pは98%と高い。  
つまり、これらの合金の特徴は、 $X_2CrZ$ 合金の特徴と類似している。特に、スピント  
ロニクス材料の判定で重要となるフェルミエネルギー $E_F$ 付近におけるup-spinでの  
高いピーク及びdown-spinでの大きな谷が存在する。従って、これらの合金も、強  
磁性状態が安定ならばスピ  
ン分極率が高いスピ  
ントロニクス材料であるといえる。

[0059] なお、文献「J. Phys. Soc. Jpn., Vol. 64, No. 11, Nov., 1995, pp 4411-4417」のFig  
. 10には、 $Fe_2Mn_{1/2}Cr_{1/2}Si$ の磁気モーメントの実測値として2.5となることが示さ  
れている。この結果は、図18Aに示す結果と一致している。このことは、本願発明者  
が行った予測の信憑性が高いことを示している。

[0060] 図19Aは、原子が規則配列した $Fe_2CrSi$ の状態密度(D(E))を示すグラフであり、  
図19Bは、原子が規則配列した $(Fe_{1/2}Ru_{1/2})_2CrSi$ の状態密度(D(E))を示すグラ

フであり、図19Cは、原子が規則配列した $\text{Fe}_2\text{CrSn}$ の状態密度( $D(E)$ )を示すグラフであり、図19Dは、原子が規則配列した $\text{Co}_2\text{MnSi}$ の状態密度( $D(E)$ )を示すグラフである。また、図20Aは、原子が不規則配列した $\text{Fe}_2\text{CrSi}$ の状態密度( $D(E)$ )を示すグラフであり、図20Bは、原子が不規則配列した $(\text{Fe}_{1/2}\text{Ru}_{1/2})_2\text{CrSi}$ の状態密度( $D(E)$ )を示すグラフであり、図20Cは、原子が不規則配列した $\text{Fe}_2\text{CrSn}$ の状態密度( $D(E)$ )を示すグラフであり、図20Dは、原子が不規則配列した $\text{Co}_2\text{MnSi}$ の状態密度( $D(E)$ )を示すグラフである。図19A乃至図19D及び図20A乃至図20D中の実線及び点線は、夫々up-spin、down-spinの状態密度( $D(E)$ )を表わしている。なお、図20A乃至図20Dにおける原子の乱れの割合は1/8である。

[0061] 図19A乃至図19D及び図20A乃至図20Dに示すように、Feを含む3種の合金(図19A乃至図19C、図20A乃至図20C)では、Fe-Cr間の原子の乱れがエネルギー的に安定であるため、不規則配列の場合でも高いスピン分極率Pが得られた。これに対し、Co-Mn間で原子の乱れを生じさせた $\text{Co}_2\text{MnSi}$ では、スピン分極率Pが大きく低下した。この傾向は、図16Cに示す $(\text{Co}_{1/2}\text{Rh}_{1/2})_2\text{MnSi}$ でも現れると考えられる。

[0062] 図21は、5種類の合金におけるCr又はMnの乱れの割合yとスピン分極率Pとの関係を示すグラフである。 $\text{Fe}_2\text{CrSn}$ 、 $(\text{Fe}_{3/4}\text{Ru}_{1/4})_2\text{CrSi}$ 、 $\text{Fe}_2\text{CrSi}$ 及び $(\text{Fe}_{1/2}\text{Ru}_{1/2})_2\text{CrSi}$ の不規則配列では、Fe-Cr間で原子の乱れを生じさせた。また、 $\text{Co}_2\text{MnSi}$ の不規則配列では、Co-Mn間で原子の乱れを生じさせた。これらの合金の不規則配列はエネルギー的に安定である。

[0063] 図21に示すように、Feを含む4種類の合金では、乱れの割合yが増加してもスピン分極率Pの低下は緩やかであったが、 $\text{Co}_2\text{MnSi}$ では、乱れの割合yが1/8となっただけでスピン分極率yが著しく低下した。

[0064] 図22Aは、原子が規則配列した $(\text{Fe}_{3/4}\text{Ru}_{1/4})_2\text{CrSi}$ の状態密度( $D(E)$ )を示すグラフであり、図22Bは、原子が不規則配列した $(\text{Fe}_{3/4}\text{Ru}_{1/4})_2\text{CrSi}$ の状態密度( $D(E)$ )を示すグラフである。なお、図22Bにおける原子の乱れの割合は1/4であり、この組成において最もエネルギー的に安定である。

[0065] 図22A及び図22Bに示すように、規則配列及び不規則配列のいずれにおいても、

up-spin状態のフェルミエネルギー $E_F$ での状態密度 $D \uparrow(E_F)$ が高い。但し、不規則配列では、規則配列と比較すると若干低い。

[0066] 図23Aは、原子が規則配列した $(\text{Fe}_{3/4}\text{Ru}_{1/4})_2\text{CrSi}$ のFeのd成分の状態密度( $D(E)$ )を示すグラフであり、図23Bは、原子が規則配列した $(\text{Fe}_{3/4}\text{Ru}_{1/4})_2\text{CrSi}$ のCrのd成分の状態密度( $D(E)$ )を示すグラフであり、図23Cは、原子が規則配列した $(\text{Fe}_{3/4}\text{Ru}_{1/4})_2\text{CrSi}$ のRuのd成分の状態密度( $D(E)$ )を示すグラフである。また、図24Aは、原子が不規則配列した $(\text{Fe}_{3/4}\text{Ru}_{1/4})_2\text{CrSi}$ の通常的位置にあるFeのd成分の状態密度( $D(E)$ )を示すグラフであり、図24Bは、原子が不規則配列した $(\text{Fe}_{3/4}\text{Ru}_{1/4})_2\text{CrSi}$ の他の原子位置を占有したFeのd成分の状態密度( $D(E)$ )を示すグラフであり、図24Cは、原子が不規則配列した $(\text{Fe}_{3/4}\text{Ru}_{1/4})_2\text{CrSi}$ の通常的位置にあるCrのd成分の状態密度( $D(E)$ )を示すグラフであり、図24Dは、原子が不規則配列した $(\text{Fe}_{3/4}\text{Ru}_{1/4})_2\text{CrSi}$ の他の原子位置を占有したCrのd成分の状態密度( $D(E)$ )を示すグラフであり、図24Eは、原子が不規則配列した $(\text{Fe}_{3/4}\text{Ru}_{1/4})_2\text{CrSi}$ の通常的位置にあるRuのd成分の状態密度( $D(E)$ )を示すグラフである。このように、図24A、図24C及び図24Eには、通常的位置にある原子に関する局所状態密度を示し、図24B及び図24Dには、他の原子位置を占有した原子に関する局所状態密度を示している。

[0067] 図23A乃至図23Cに示すように、規則配列では、Fe及びCrの局所状態密度が非常に高い。また、図24A乃至図24Eに示すように、不規則配列では、他の原子位置を占有したFe及びCrの局所状態密度は低い、通常的位置にあるFe及びCrの局所状態密度は高いままである。

[0068] これらの $(\text{Fe}_{3/4}\text{Ru}_{1/4})_2\text{CrSi}$ に関する解析結果から、次のことが導かれる。

(A)  $(\text{Fe}_x\text{Ru}_{1-x})_2\text{CrSi}$ は、 $x$ が $1/3$ より大きい場合には、強磁性体でスピン分極率が高い物質である。

(B) スピン分極率が高い理由は、up-spin状態の状態密度が大きく、down-spin状態の状態密度が小さいからである。

(C) up-spin状態の状態密度が大きい理由は、Fe及びCrの局所状態密度が大きいからである。Ruからの寄与もFe及びCrほどではないが存在する。

[0069] 以上、詳述したように、数種類の合金についての結果から以下のように考えられる。

[0070] (1) ハーフメタル等のスピン分極率が高い物質をホイスラー合金  $X_2YZ$  ( $L_2$  型) の中から探索するに当たって、X原子として、「Fe、Ru、Os、Co及びRh」の中から1種を選択するか、又は2種以上を適当な割合で組み合わせ、且つ、Y原子として、「Cr及びMn」の中から1種を選択するか、又は双方を適当な割合で組み合わせることにより、up-spinの状態密度にはフェルミレベル付近にピークができ、down-spinの状態密度にはフェルミレベル付近に深い谷ができる。

[0071] (2) X原子を3d(Fe又はCo)遷移元素、4d(Ru又はRh)遷移元素、5d(Os又はIr)遷移元素に変えていくと、up-spinの状態密度におけるピークは低くなっていき、down-spinの状態密度における谷が広がっていき、総合的にはハーフメタルが得られやすくなる。

[0072] (3) 同族元素(元素周期表の同じ列に並んだ元素)は互いに類似した性質をもつこと、及び、Z原子は電子構造( $E(k)$  曲線及び状態密度曲線)に大きな影響を与えないことを考慮すると、 $X_2(Mn_{1-y}Cr_y)Z$  (但し、Xは、Fe、Ru、Os、Co及びRhからなる群から選択された少なくとも1種の元素であり、Zは、IIIB族元素、IVB族元素及びVB族元素からなる群から選択された少なくとも1種の元素である。)は、原子配列の乱れに対して壊れにくいハーフメタル等のスピン分極率の高い物質であるといえる。

[0073] 但し、 $Fe_2MnZ$  及び  $Ru_2MnZ$  では、安定した強磁性状態が得られないため、スピントロニクス材料として適しているとはいえない。図25Aは、 $Ru_2MnSi$  の強磁性状態及び反強磁性状態における格子定数と全エネルギーとの関係を示すグラフであり、図25Bは、 $Fe_2MnSi$  の強磁性状態及び反強磁性状態における格子定数と全エネルギーとの関係を示すグラフである。

[0074] 図25Aに示すように、 $Ru_2MnZ$  では、反強磁性状態が安定している。また、図25Bに示すように、 $Fe_2MnZ$  では、強磁性状態と反強磁性状態とが競合している。このように、 $Fe_2MnZ$  及び  $Ru_2MnZ$  では、安定した強磁性状態が得られない。

[0075] また、 $Co_2MnZ$  では、majority-spin( $\uparrow$ )のフェルミエネルギー  $E_F$  でのDOSの値が小さく、原子の乱れ等によりスピン分極率Pが小さくなりやすい。

[0076] 更に、 $Co_2CrAl$  では、2相分離が生じ、ハーフメタルとならないことが分かっている。

- [0077] そして、上述のようなスピントロニクス材料はTMR素子に好適である。例えば、図26に示すように、スピントロニクス材料からなる強磁性層1及び2の間に非磁性層3を挟みこむことにより、TMR素子を形成することができる。
- [0078] なお、スピン分極率 $P$ と実験結果の報告に用いられるTMRの値との間には次のような関係がある。前述のように、up-spin及びdown-spin状態のフェルミエネルギー $E_F$ での状態密度を $D \uparrow (E_F)$ 、 $D \downarrow (E_F)$ とすると、スピン分極率 $P$ は $(D \uparrow (E_F) - D \downarrow (E_F)) / (D \uparrow (E_F) + D \downarrow (E_F))$ で求められる。一方、TMRの値は、強磁性層1、2のスピン分極率を夫々 $P_1$ 、 $P_2$ とすると、 $2P_1 P_2 / (1 - P_1 P_2)$ で求められる。
- [0079] そして、強磁性層1及び2がいずれもハーフメタルであれば( $P_1 = P_2 = 1$ )、TMRは無限大となる。また、強磁性層1及び2のスピン分極率が互いに等しい値 $P_0$ である場合には、TMRの値は $2P_0^2 / (1 - P_0^2)$ となる。
- [0080] 従来、 $\text{Co}_{0.6}\text{Cr}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$ のTMRの値は5Kの温度下で0.265(26.5%)であるといわれている(Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 42 (2003), pp. L419-L422)。この0.265というTMRに相当するスピン分極率 $P_0$ は0.342(34.2%)である。上述の種々の本願発明者が検証した材料(ハーフメタルを含む)では、60%以上のスピン分極率が得られており、本願発明によれば、 $\text{Co}_{0.6}\text{Cr}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$ と比較して著しく高いスピン分極率が得られるといえる。なお、60%のスピン分極率に相当するTMRの値は1.059(105.9%)であり、スピン分極率の値とTMRの値との間には大きな相違があり、スピン分極率60%は高いスピン分極率と判断できる。

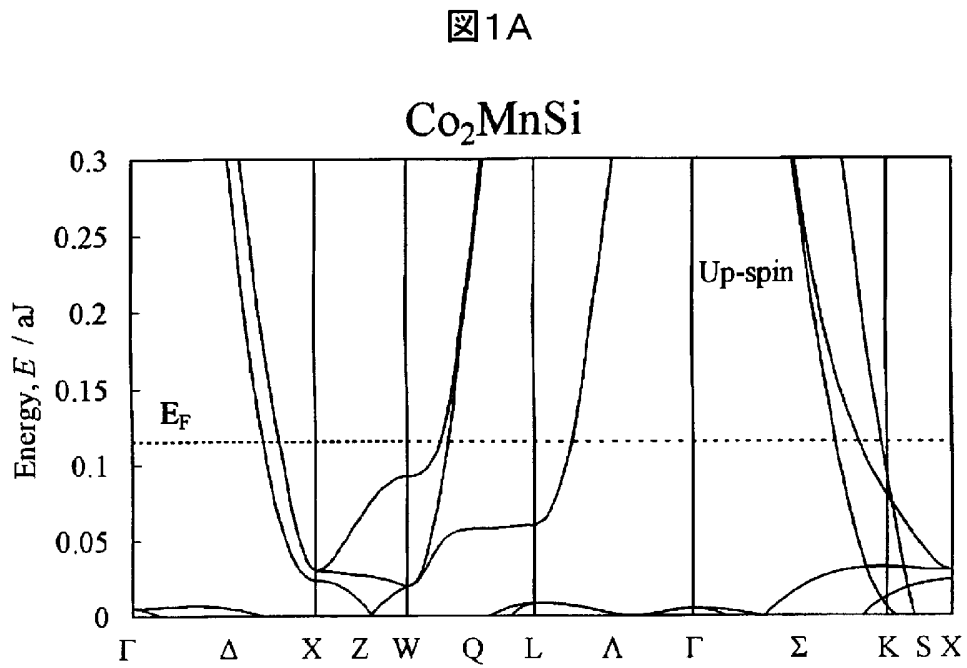
### 産業上の利用可能性

- [0081] 以上詳述したように、本発明によれば、十分に高いスピン分極が得られる。そして、スピン分極が100%であれば、ハーフメタルとして用いることができる。

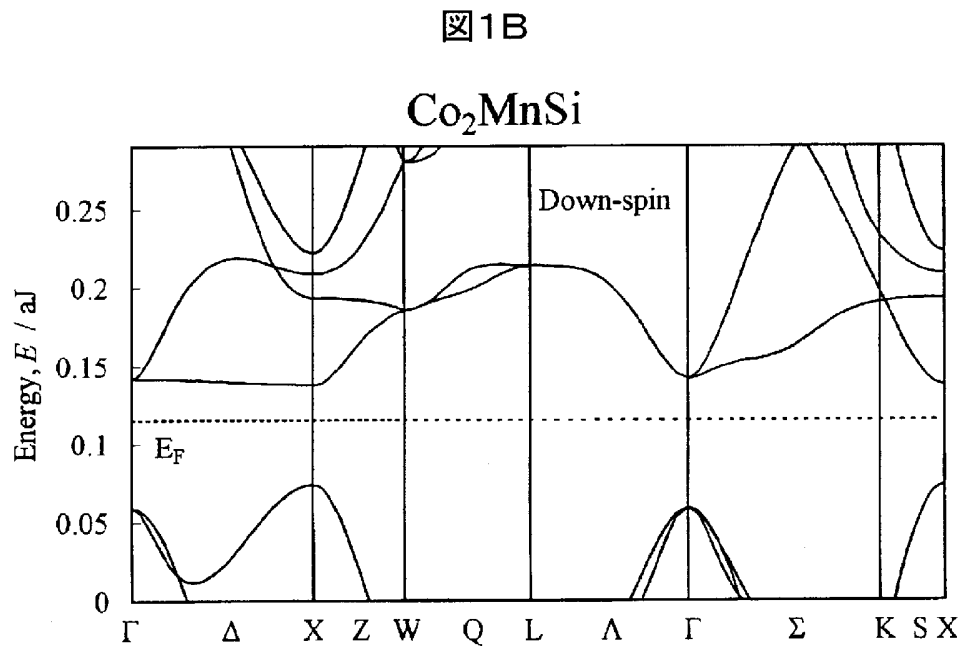
## 請求の範囲

- [1]  $X_2(Mn_{1-y}Cr_y)Z$   
(Xは、Fe、Ru、Os、Co及びRhからなる群から選択された少なくとも1種の元素であり、  
Zは、IIIB族元素、IVB族元素及びVB族元素からなる群から選択された少なくとも1種の元素であり、  
yは0以上1以下であり、  
 $Fe_2MnZ$ 、 $Co_2MnZ$ 、 $Co_2CrAl$ 及び $Ru_2MnZ$ を除く。)  
を含有することを特徴とするスピントロニクス材料。
- [2] スピン分極率が実質的に60%以上であることを特徴とする請求項1に記載のスピントロニクス材料。
- [3] 請求項1に記載のスピントロニクス材料からなる2つの強磁性層と、  
前記2つの強磁性層の間に挟みこまれた非磁性層と、  
を有することを特徴とするTMR素子。
- [4] 前記スピントロニクス材料のスピンの分極率が実質的に60%以上であることを特徴とする請求項3に記載のTMR素子。

[図1A]

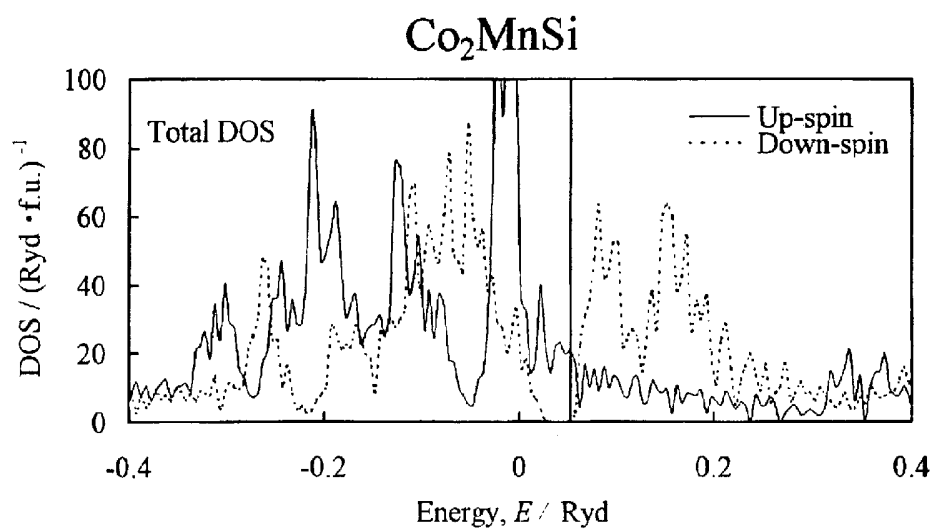


[図1B]



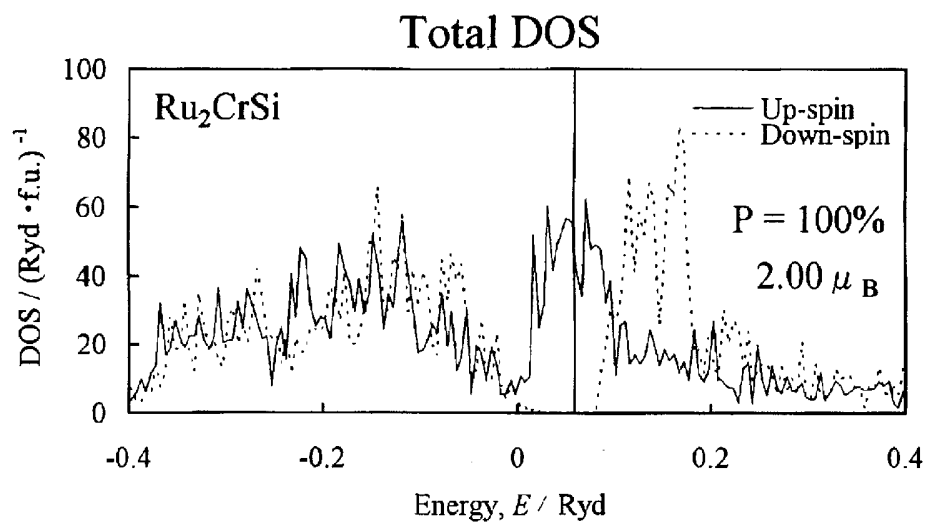
[図1C]

図1C



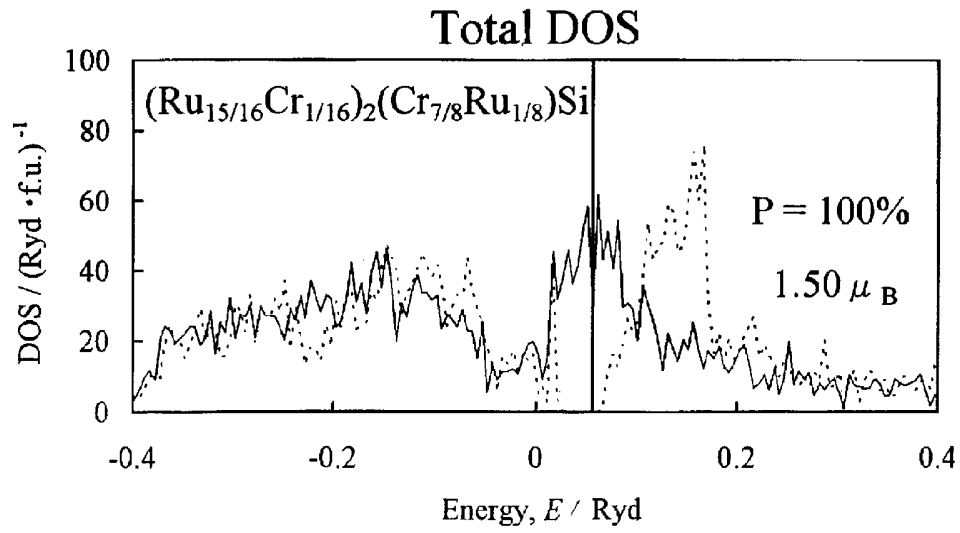
[図2A]

図2A



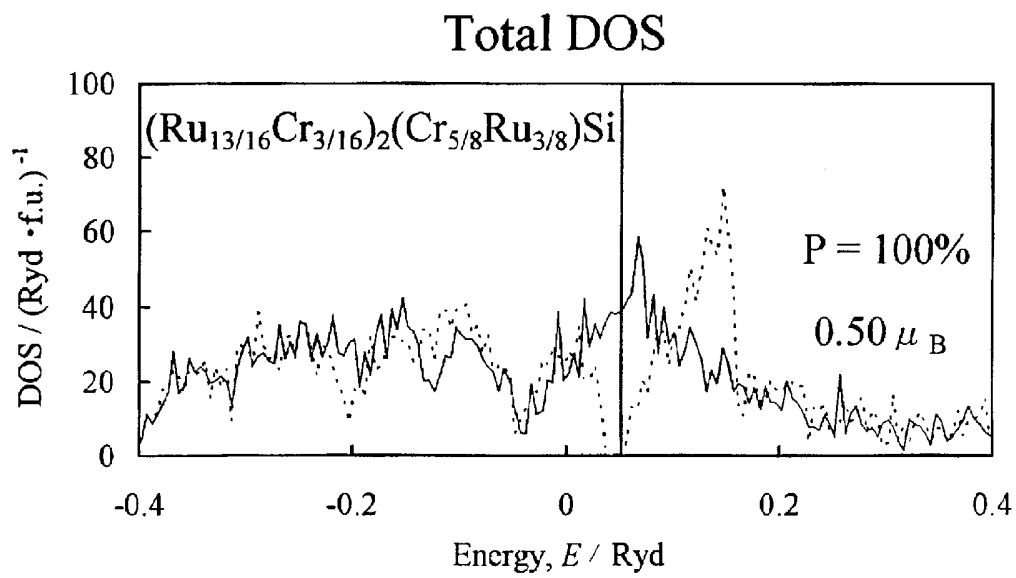
[図2B]

図2B



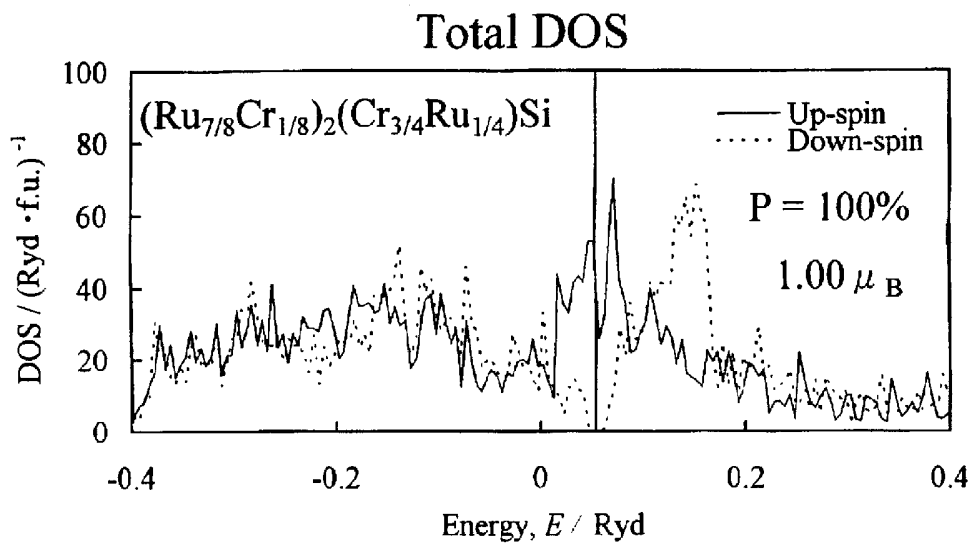
[図2C]

図2C



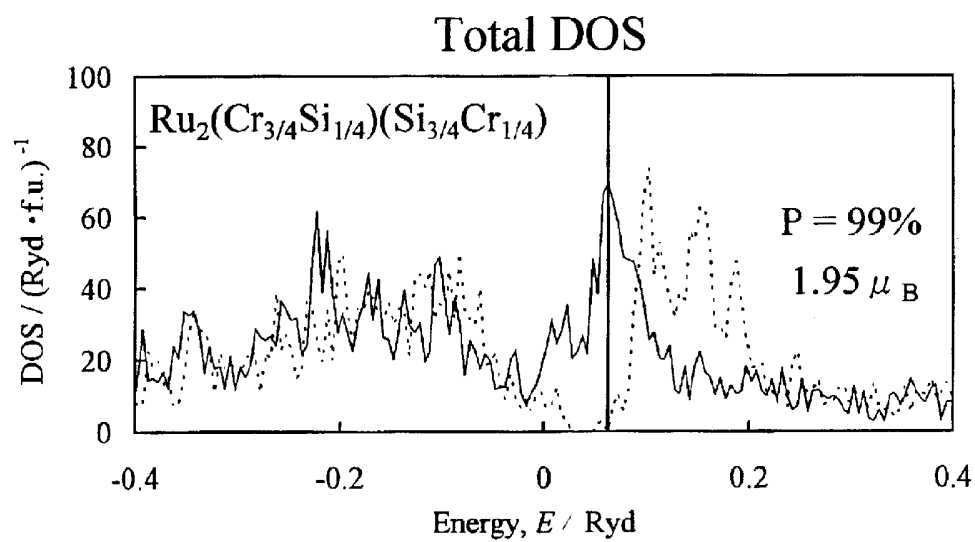
[図3A]

図3A



[図3B]

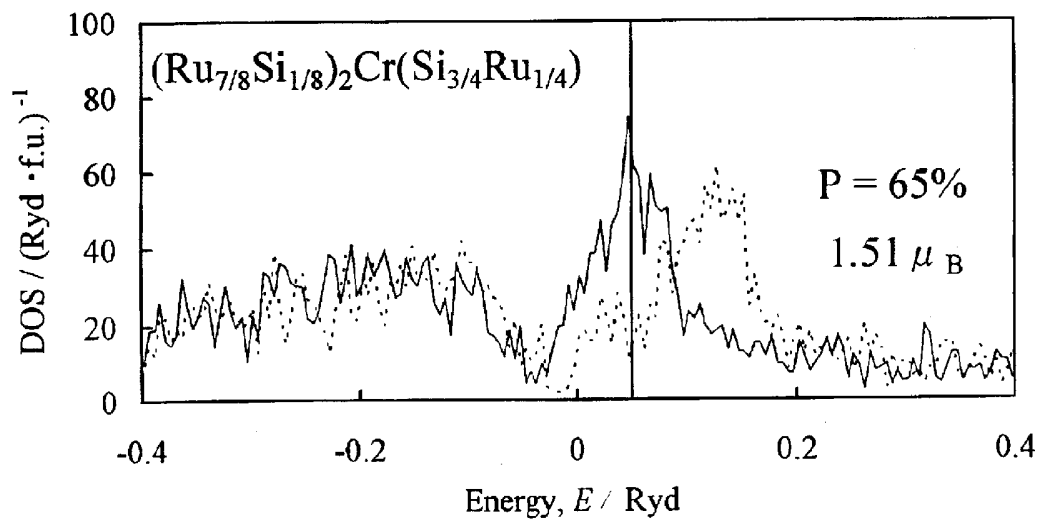
図3B



[図3C]

図3C

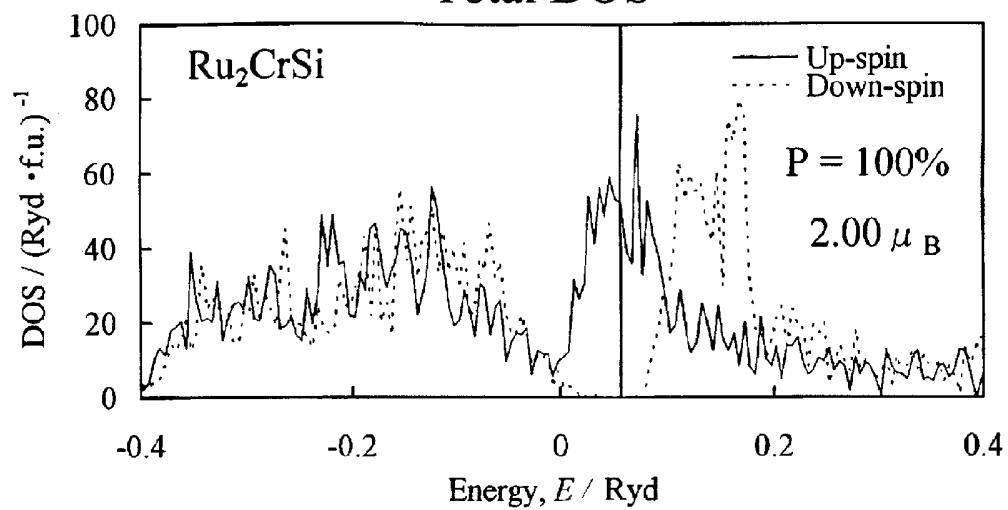
## Total DOS



[図4A]

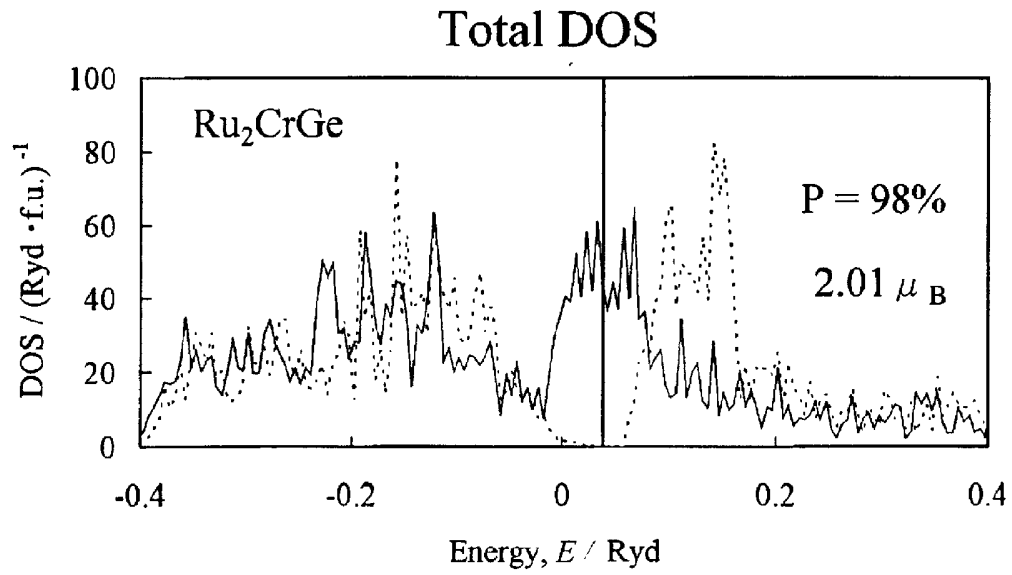
図4A

## Total DOS



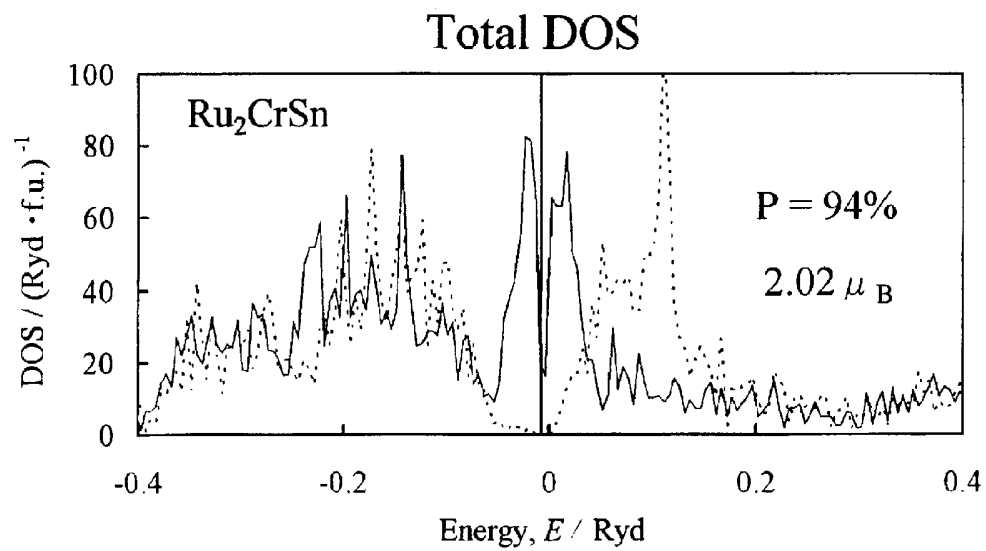
[図4B]

図4B



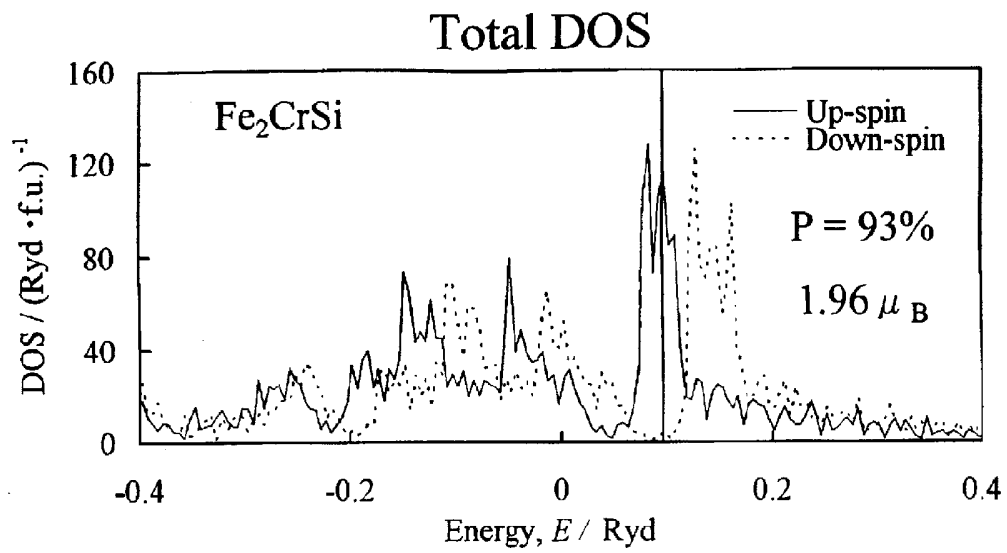
[図4C]

図4C



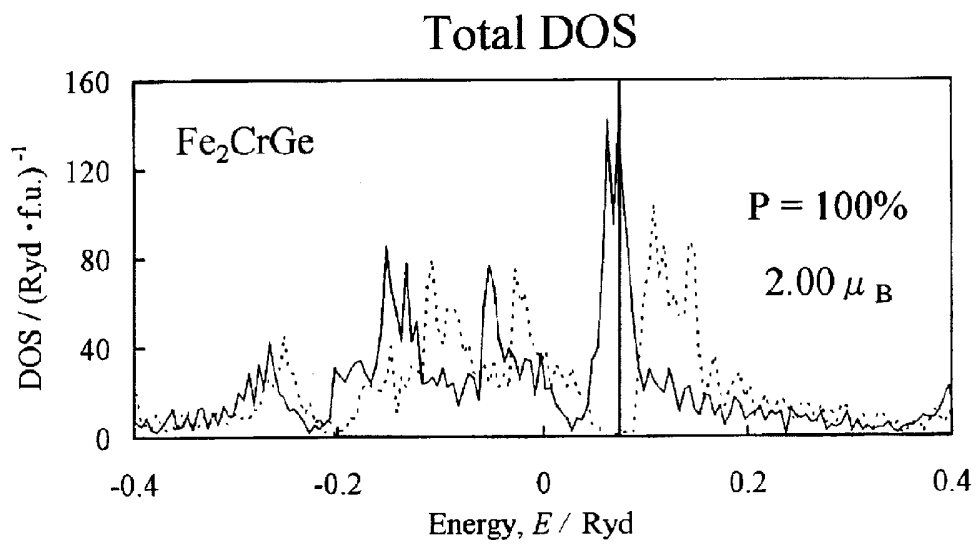
[図5A]

図5A



[図5B]

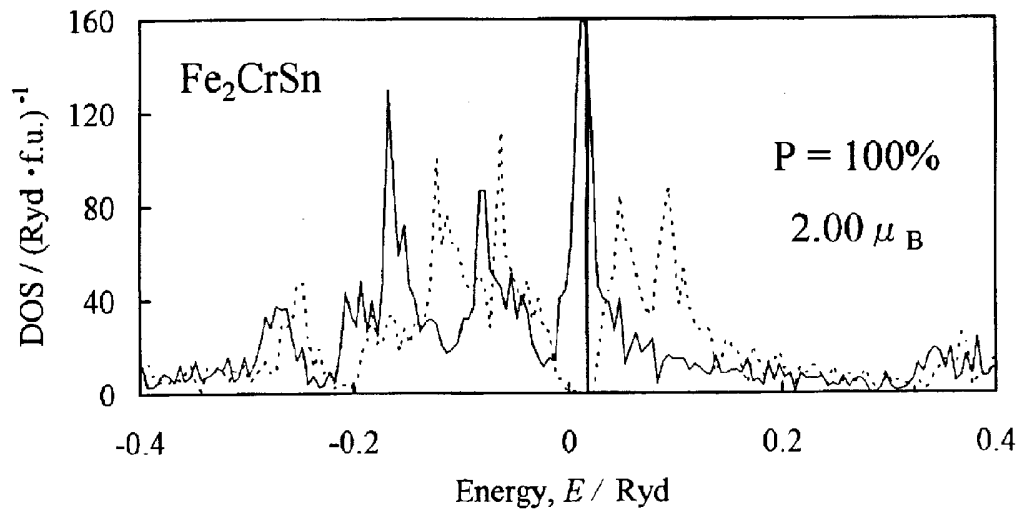
図5B



[図5C]

図5C

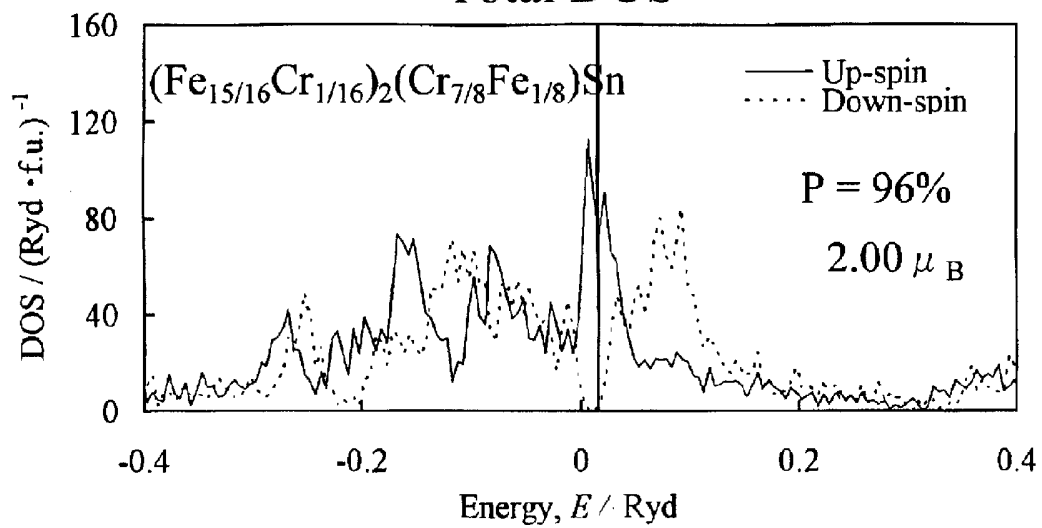
## Total DOS



[図6A]

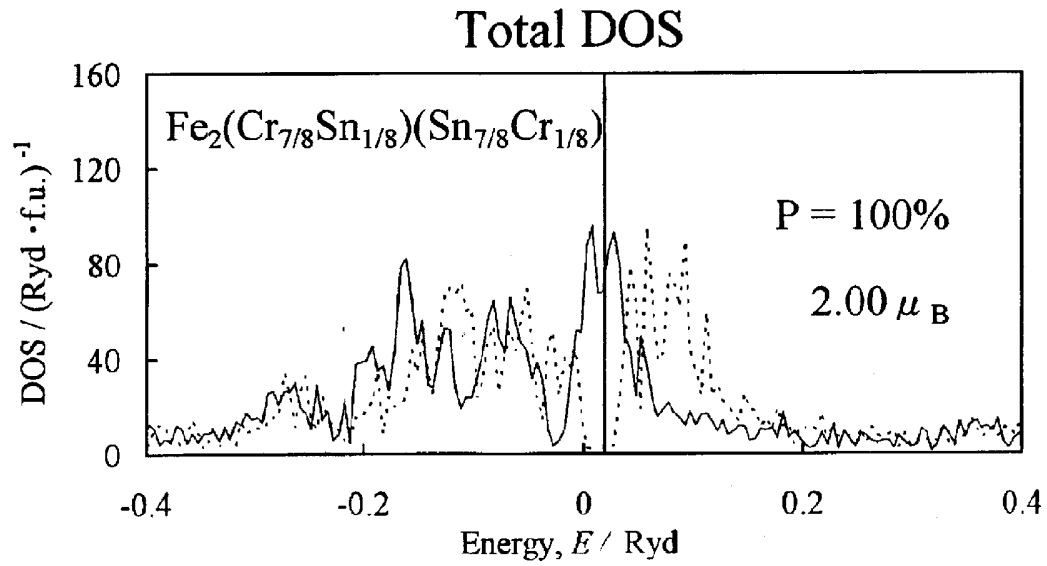
図6A

## Total DOS



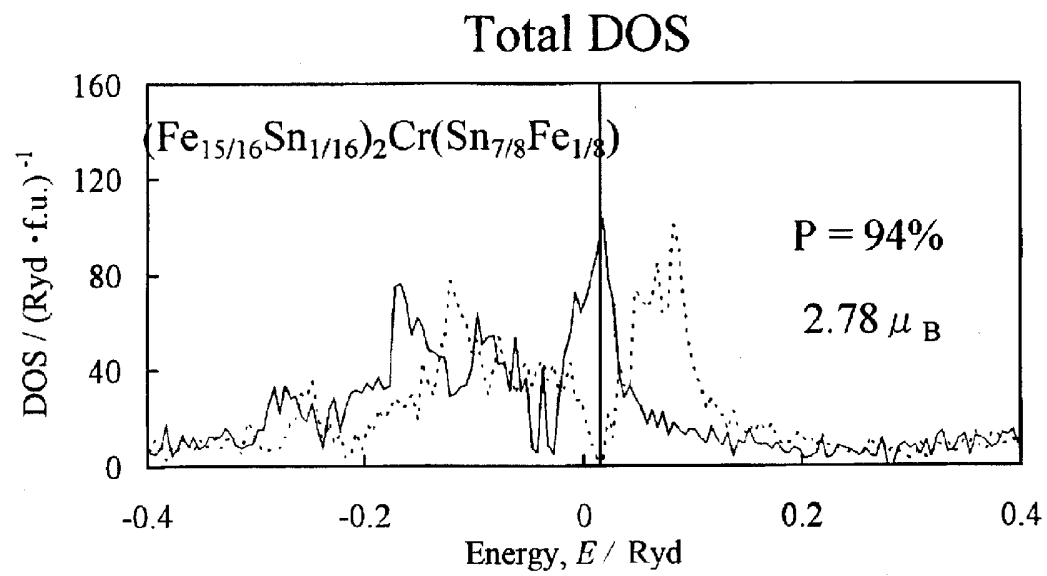
[図6B]

図6B



[図6C]

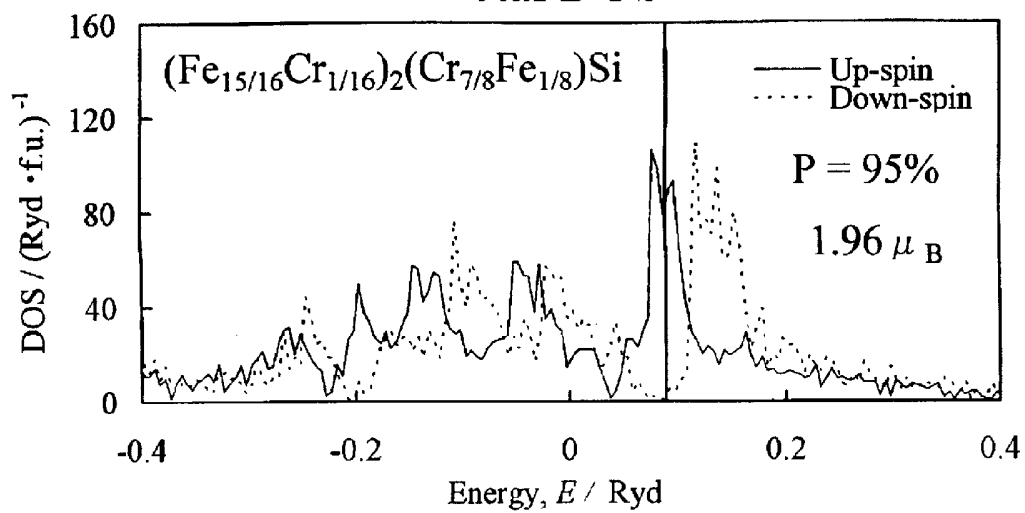
図6C



[図7A]

図7A

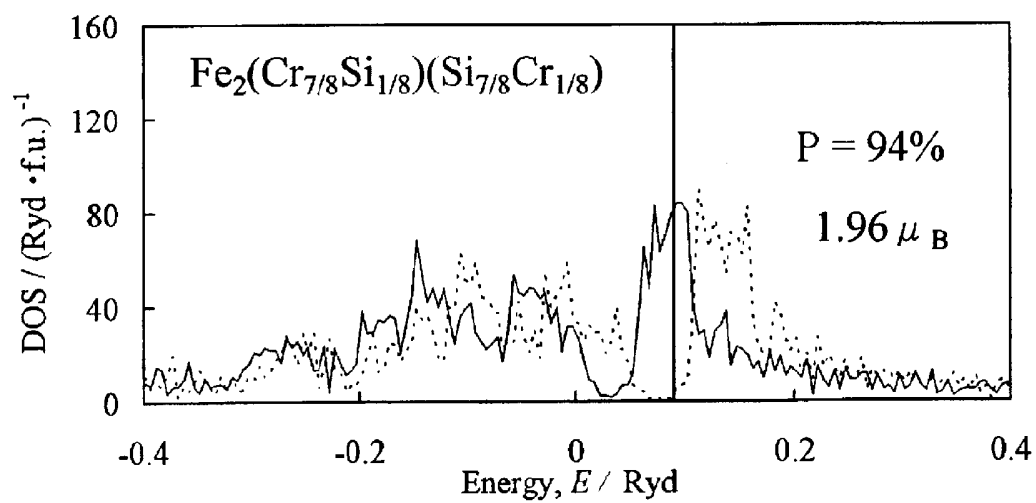
## Total DOS



[図7B]

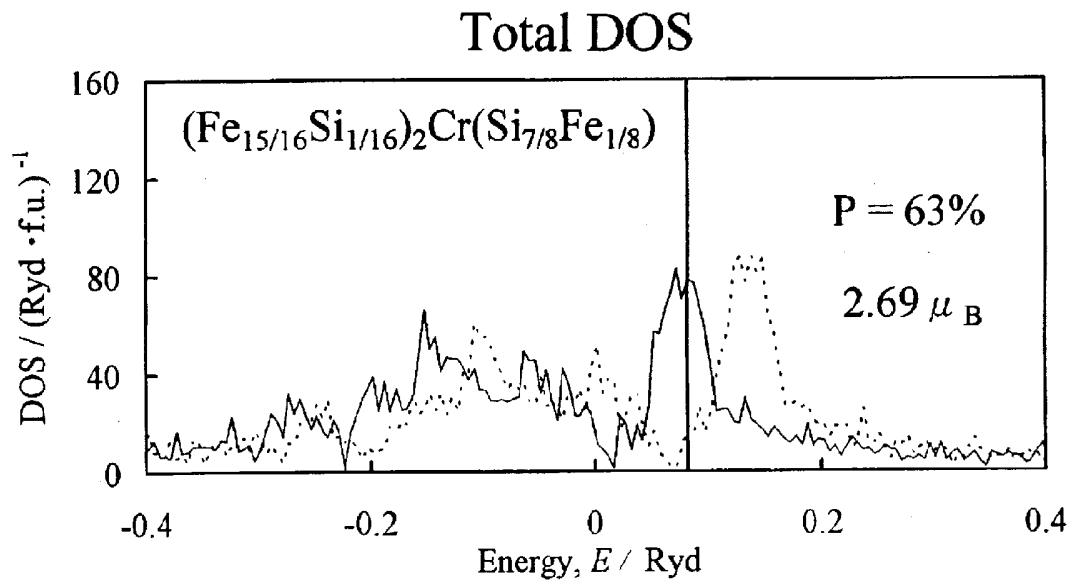
図7B

## Total DOS



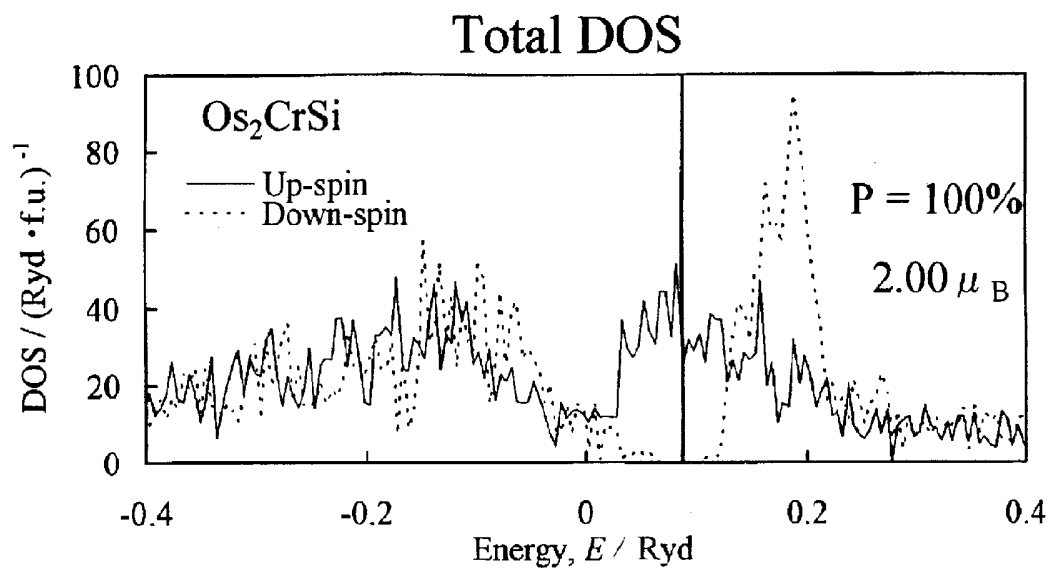
[図7C]

図7C



[図8A]

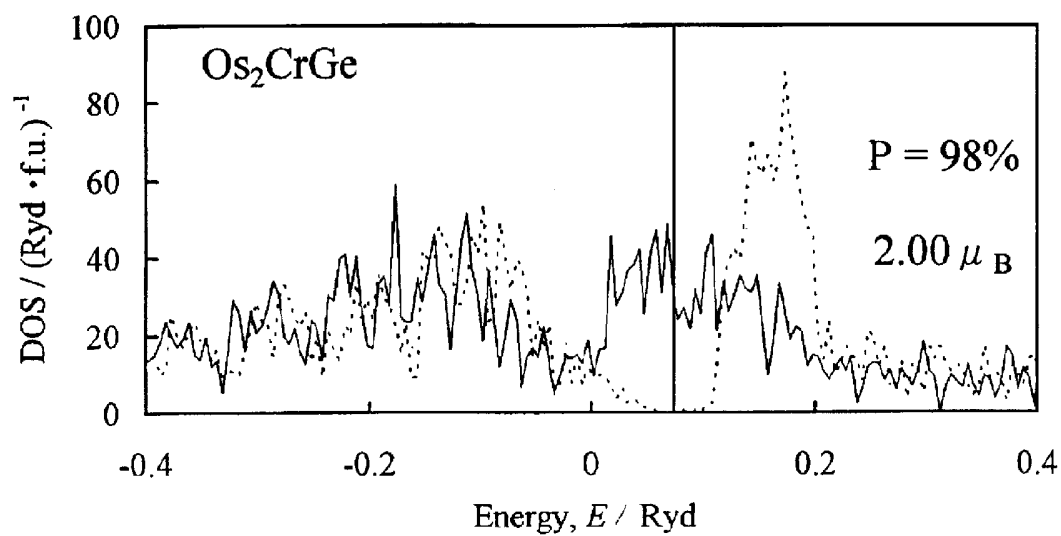
図8A



[図8B]

図8B

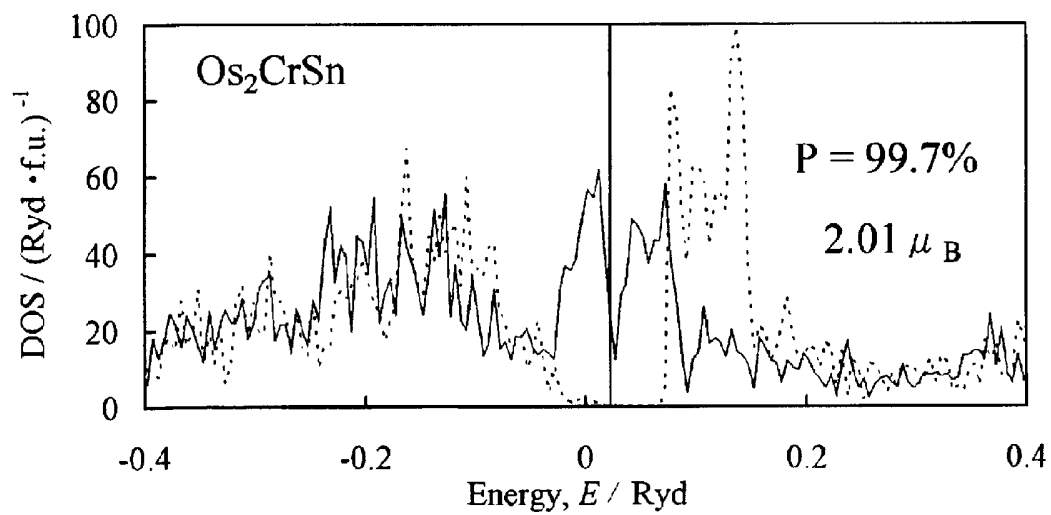
## Total DOS



[図8C]

図8C

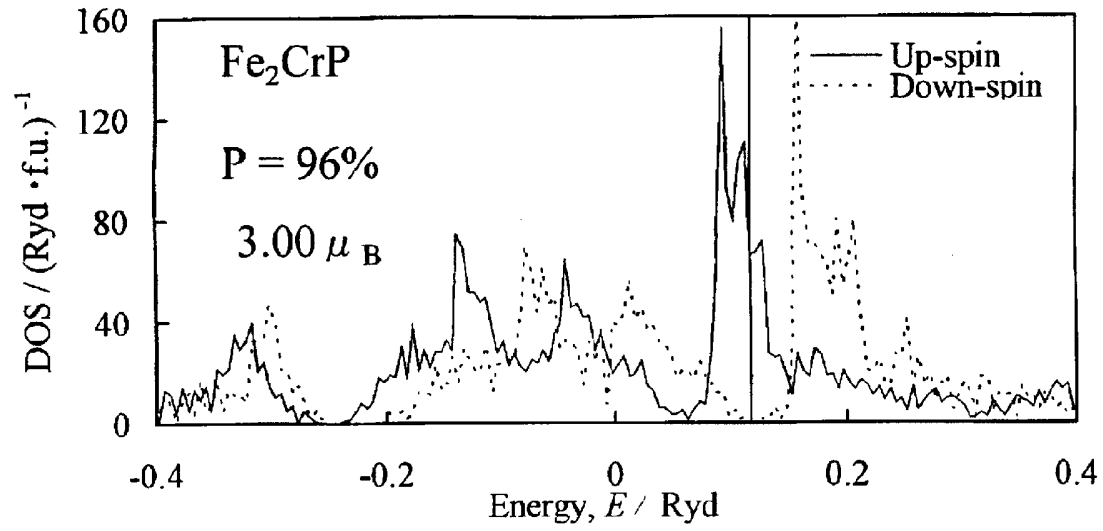
## Total DOS



[図9A]

図9A

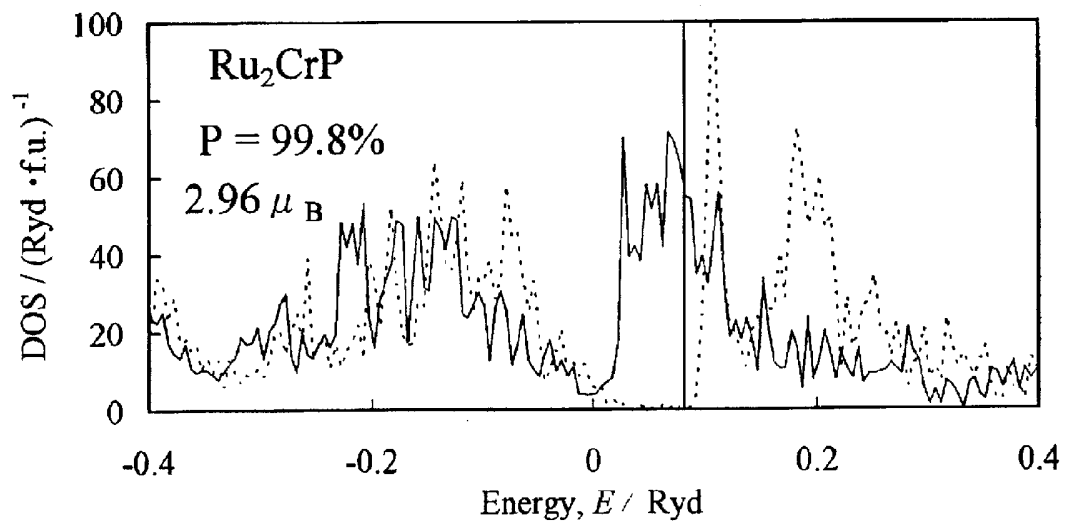
## Total DOS



[図9B]

図9B

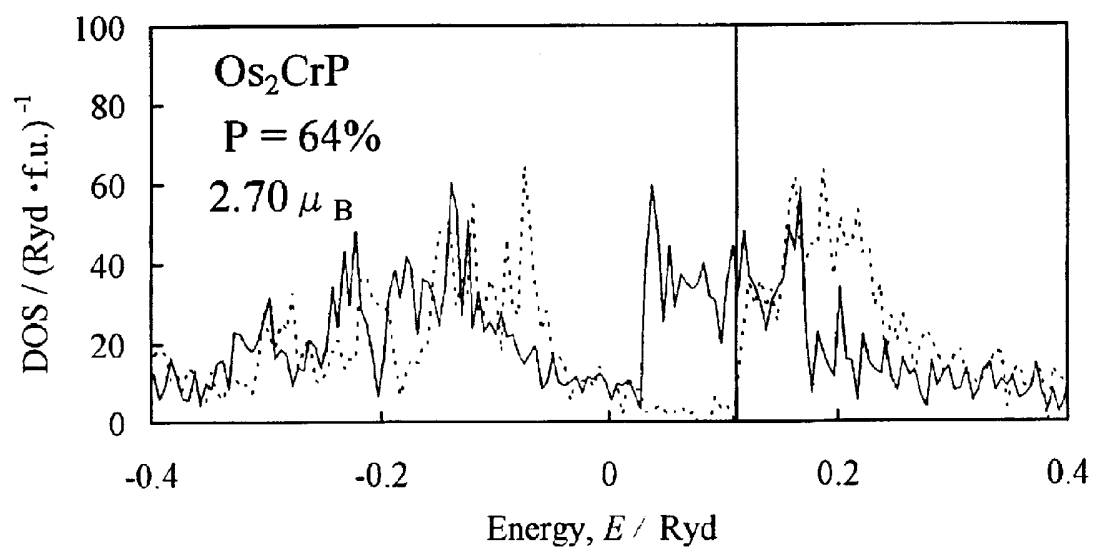
## Total DOS



[図9C]

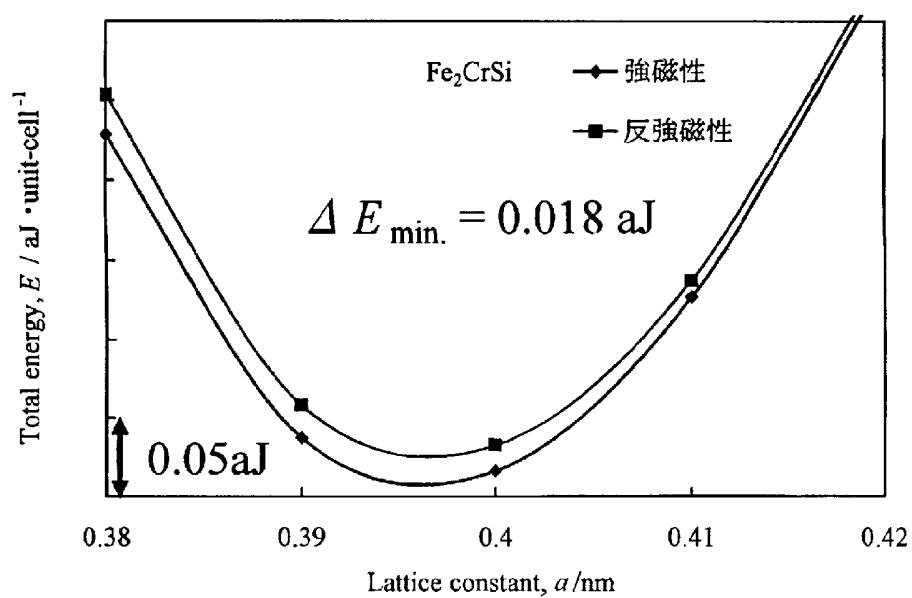
図9C

## Total DOS



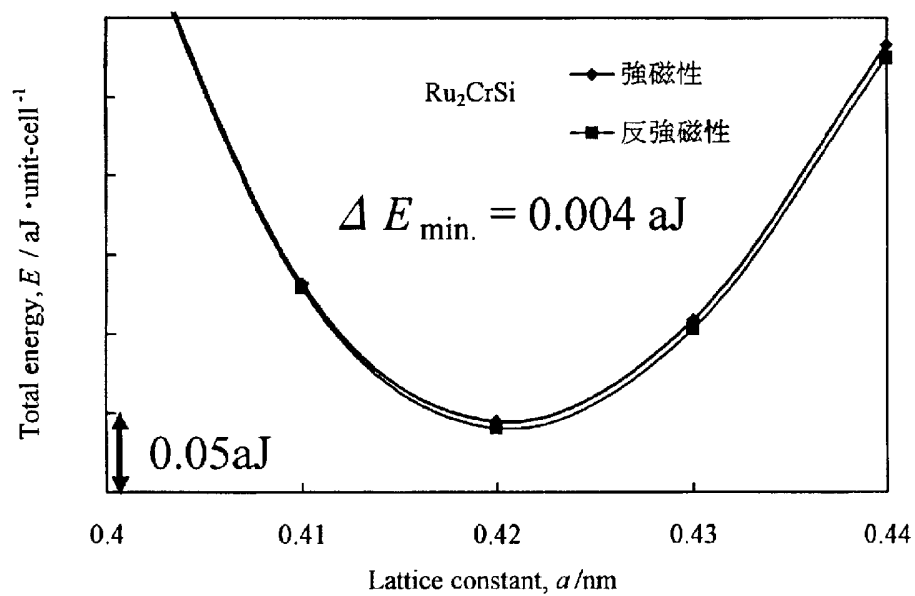
[図10A]

図10A



[図10B]

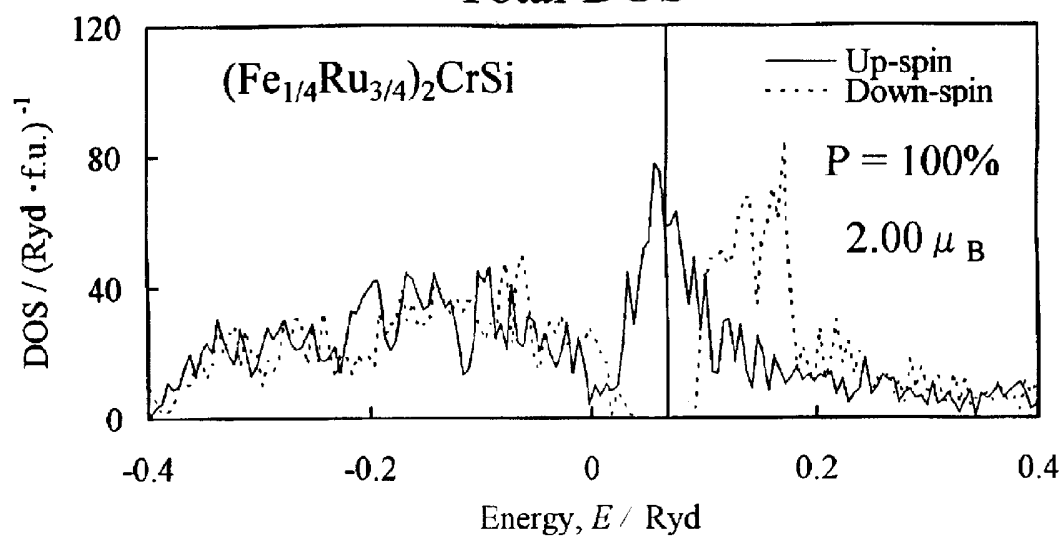
図10B



[図11A]

図11A

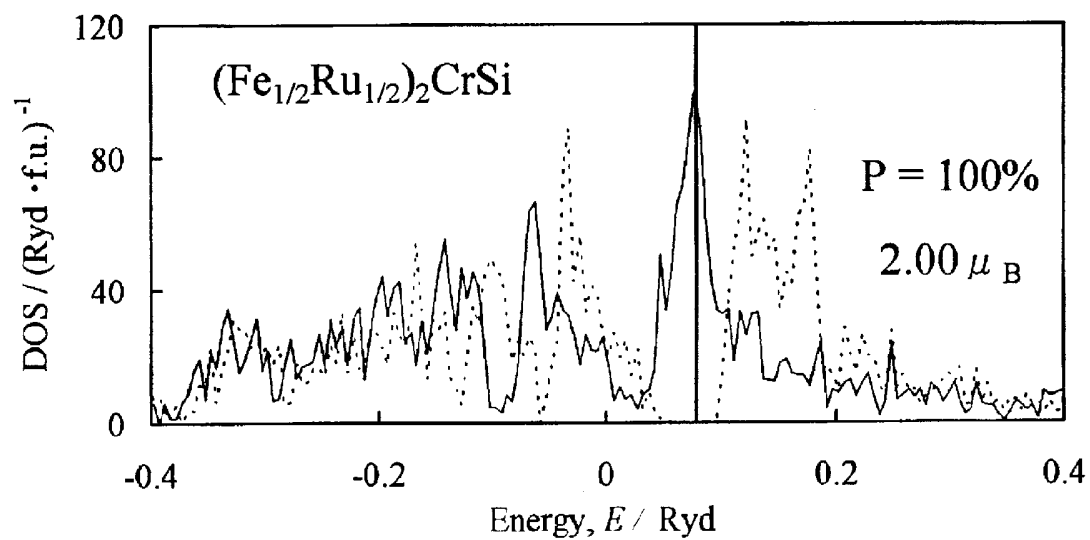
## Total DOS



[図11B]

図11B

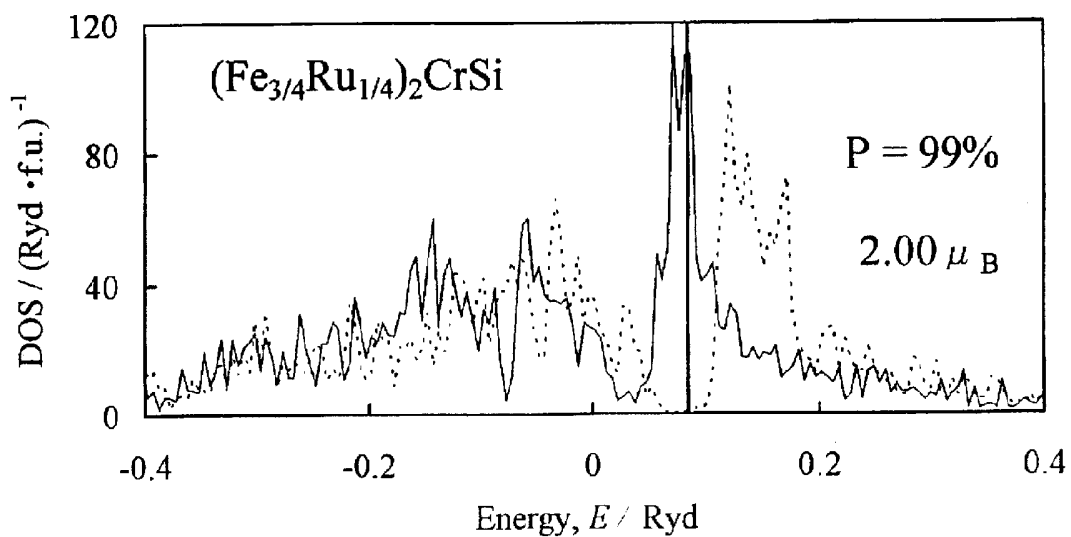
## Total DOS



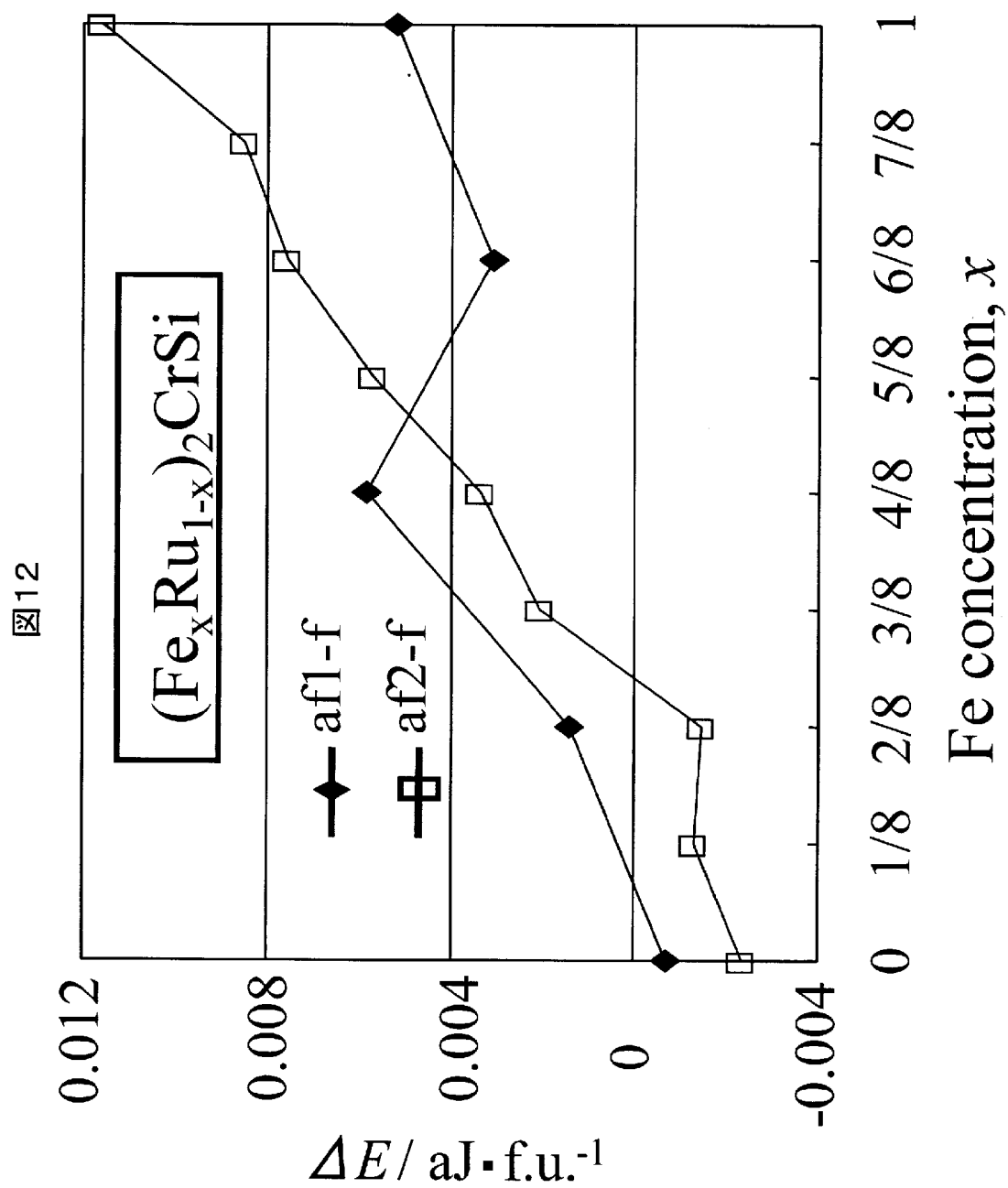
[図11C]

図11C

## Total DOS

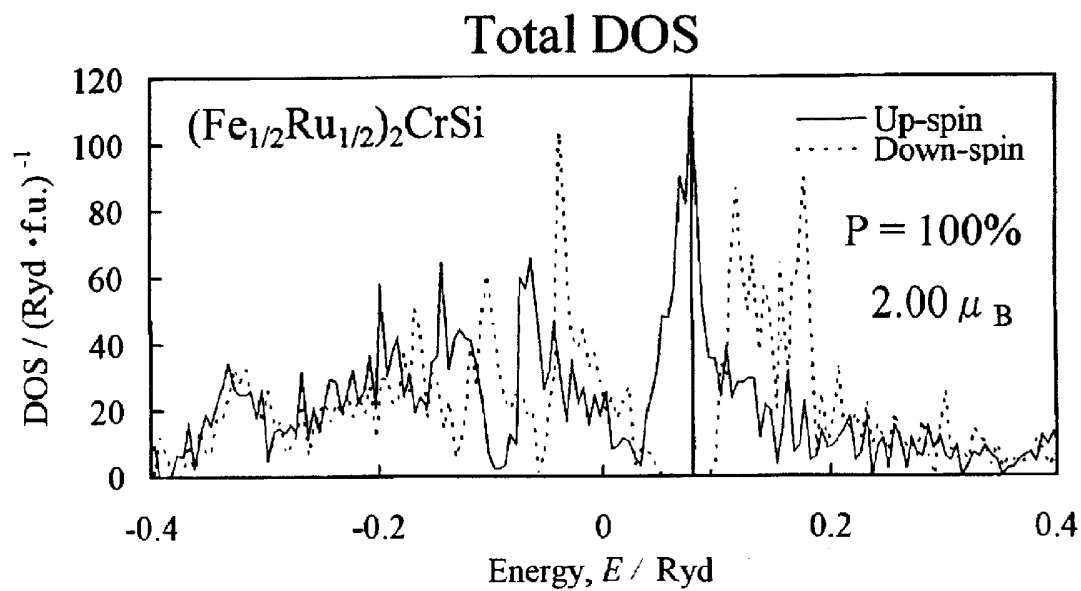


[図12]



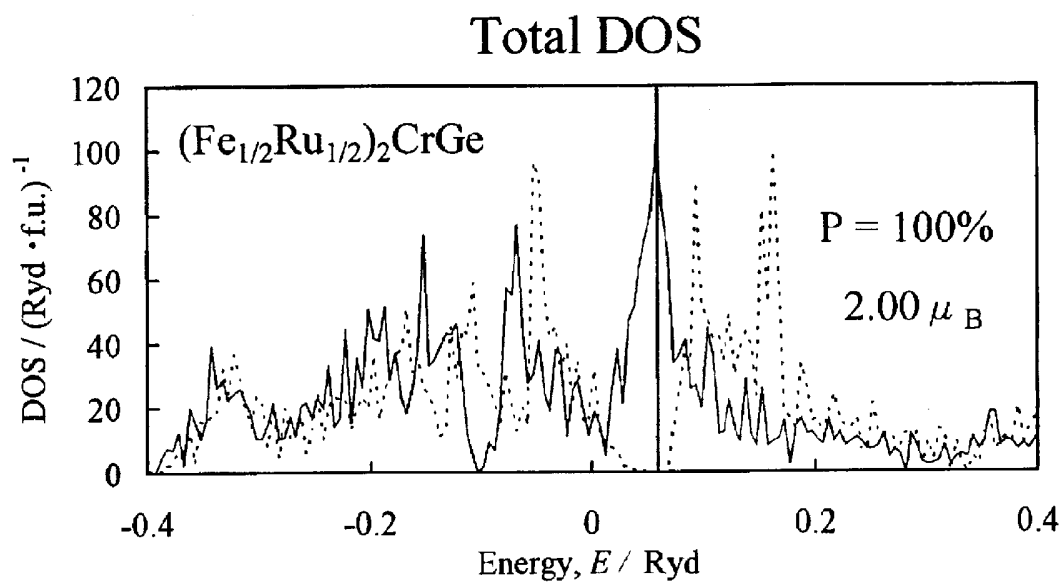
[図13A]

図13A



[図13B]

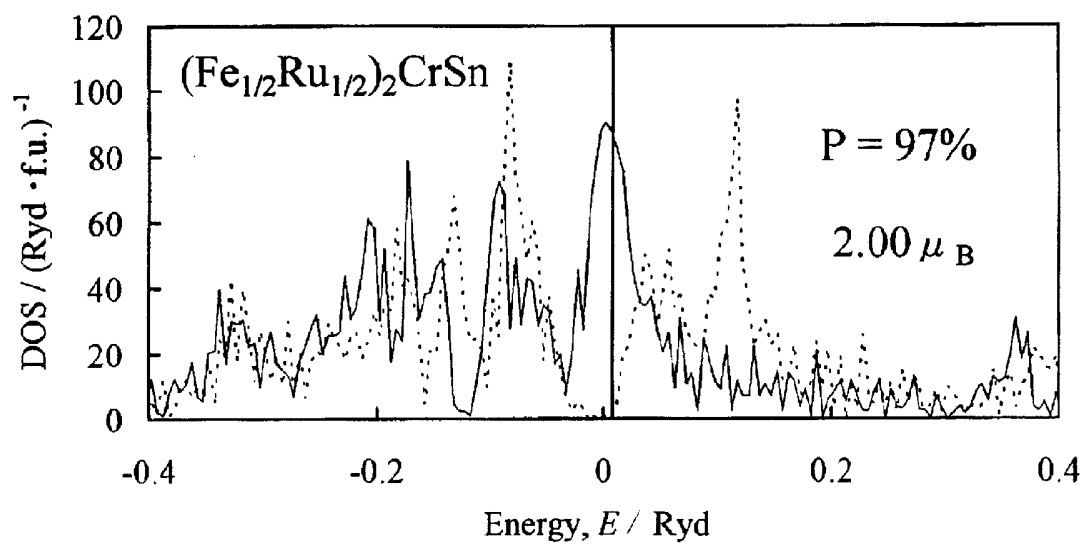
図13B



[図13C]

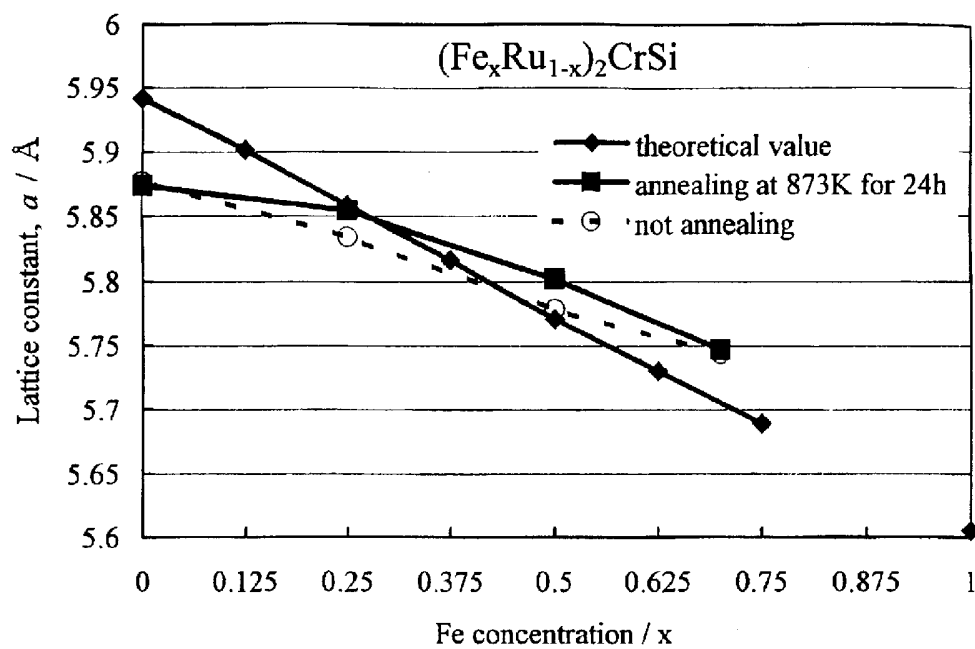
図13C

## Total DOS



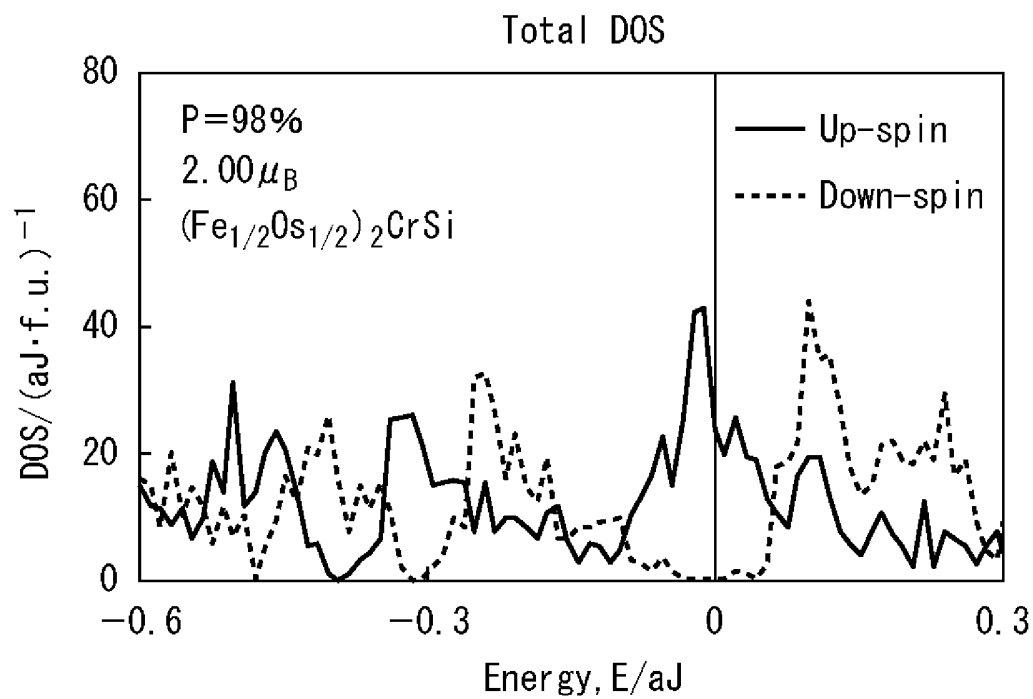
[図14]

図14



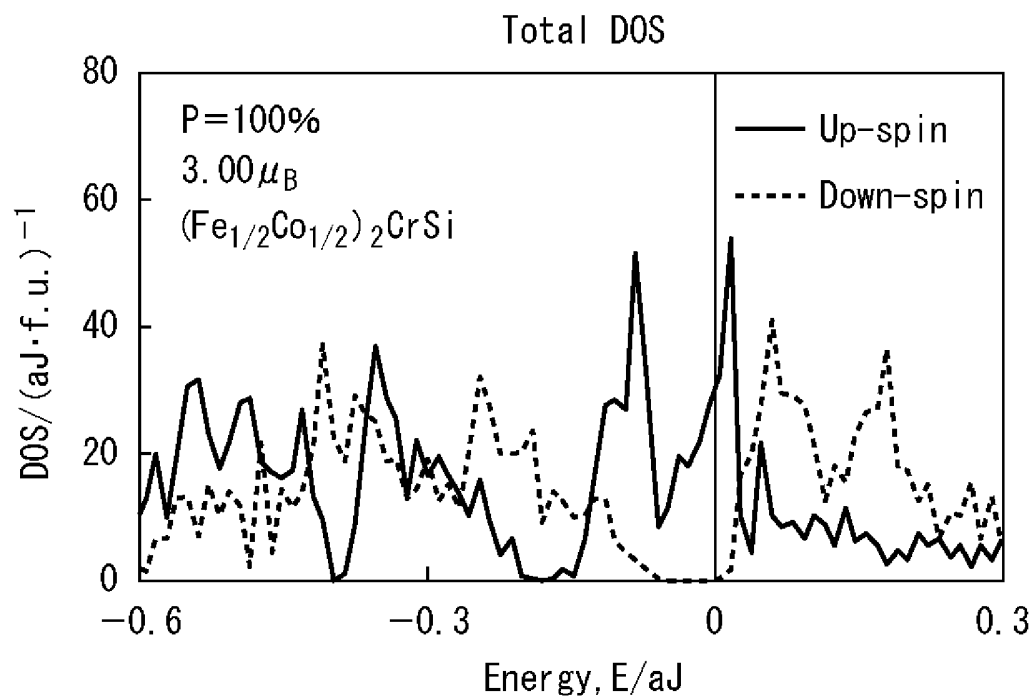
[図15A]

図15A



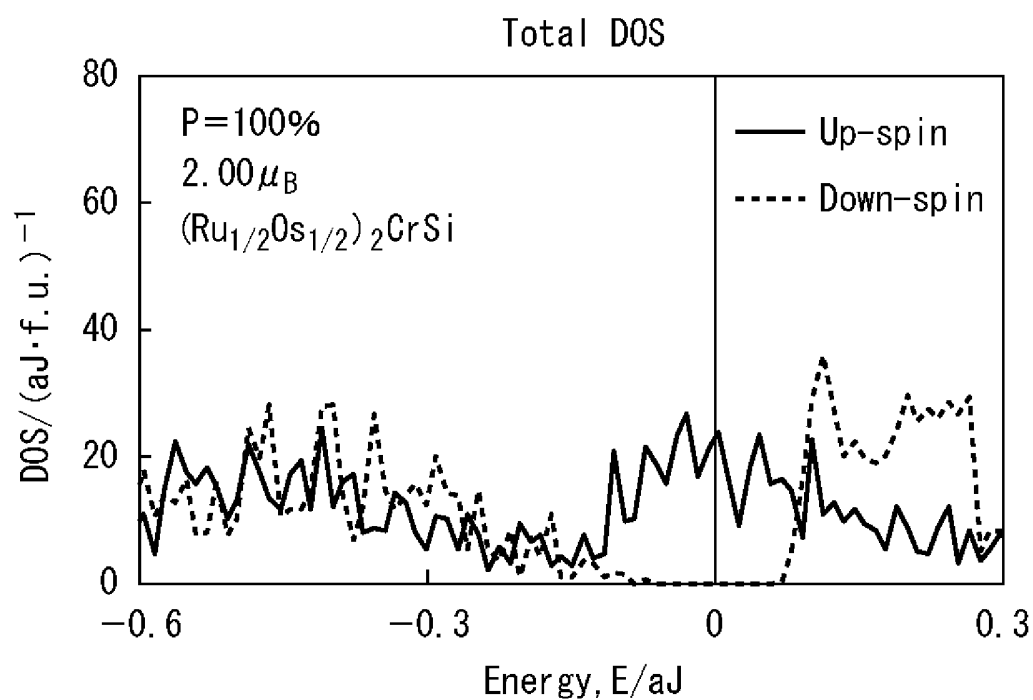
[図15B]

図15B



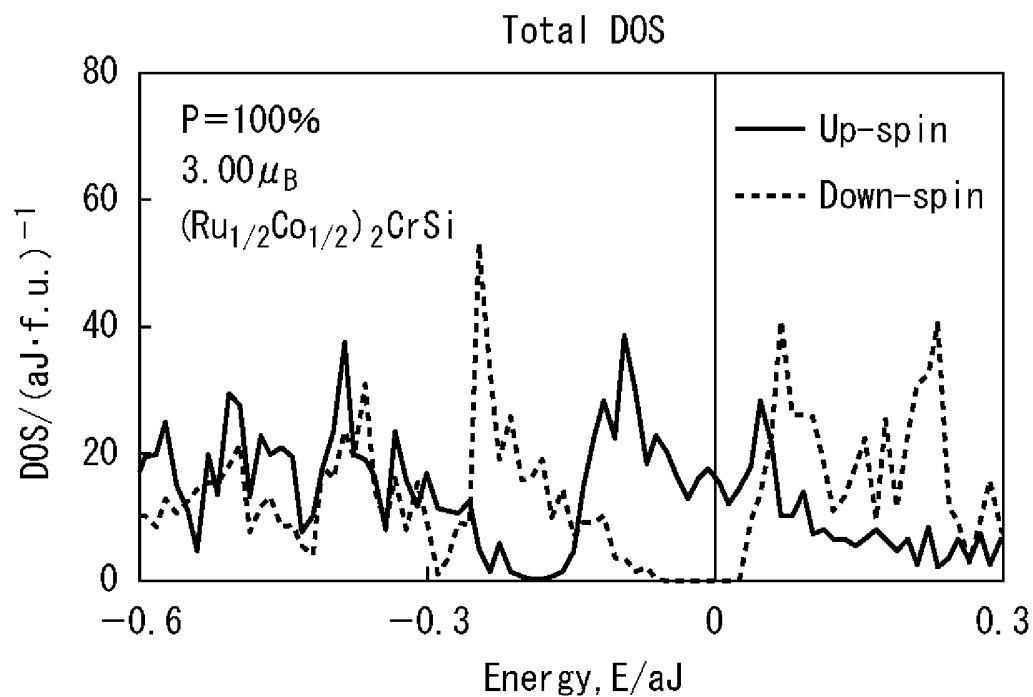
[図15C]

図15C



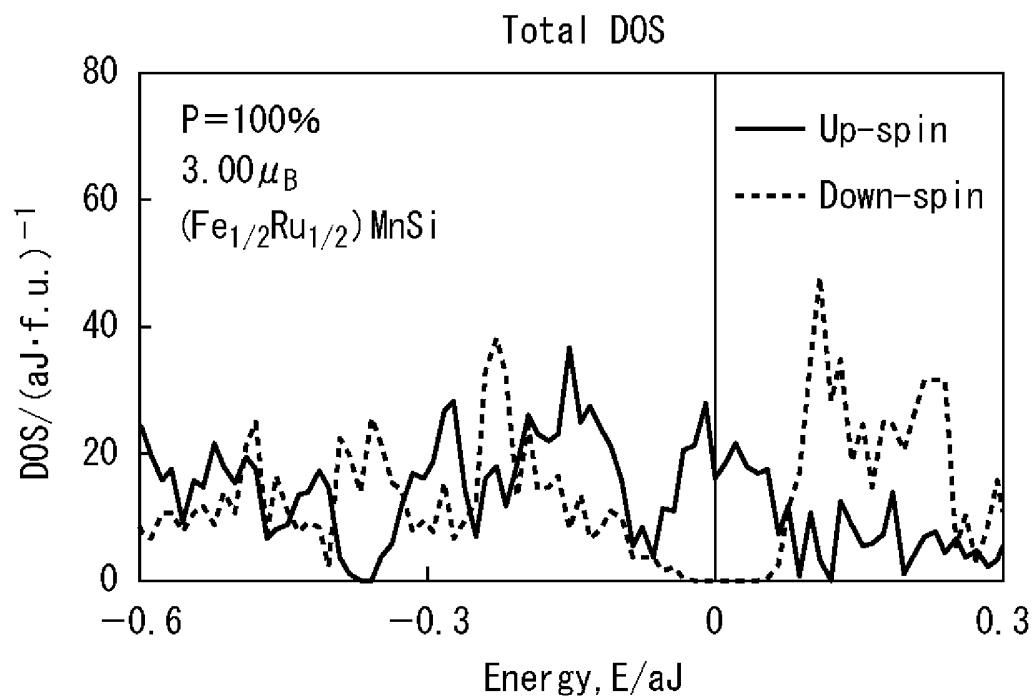
[図15D]

図15D



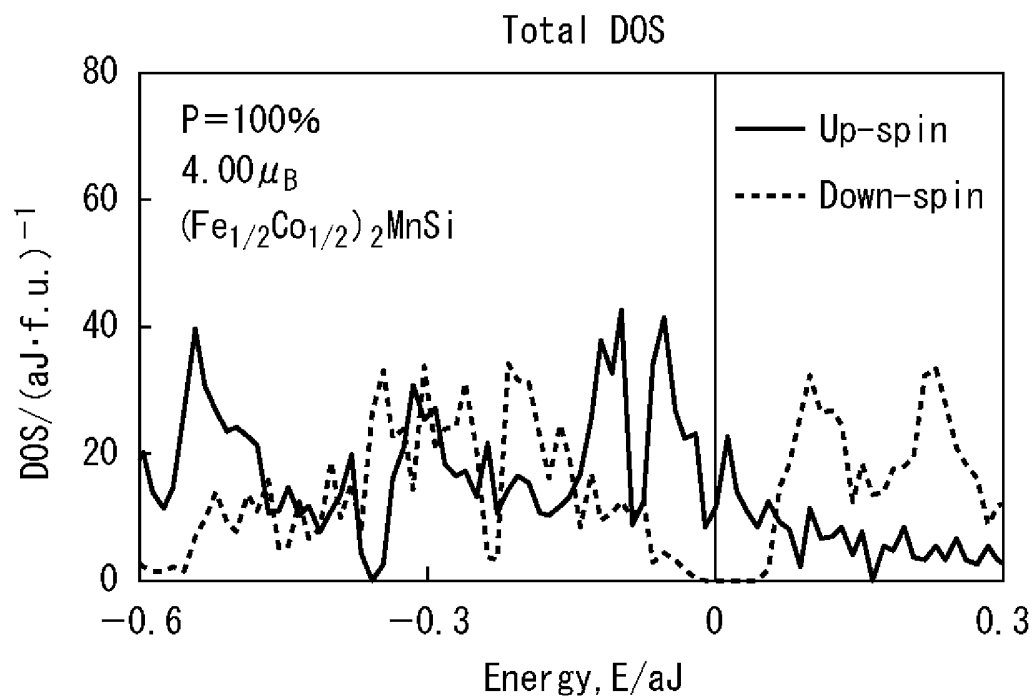
[図16A]

図16A



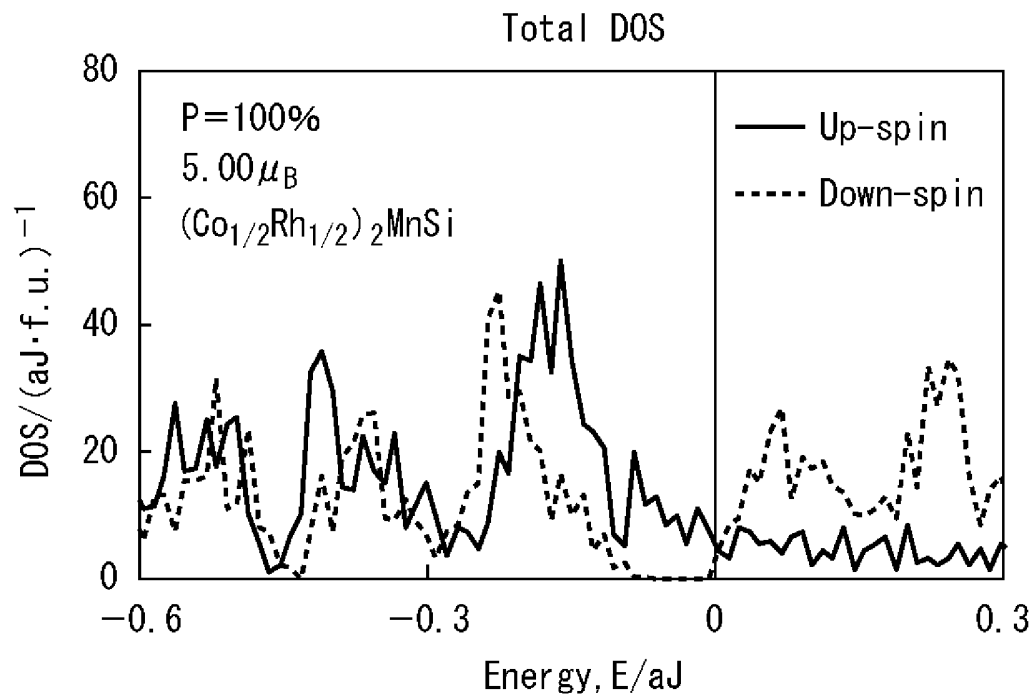
[図16B]

図16B



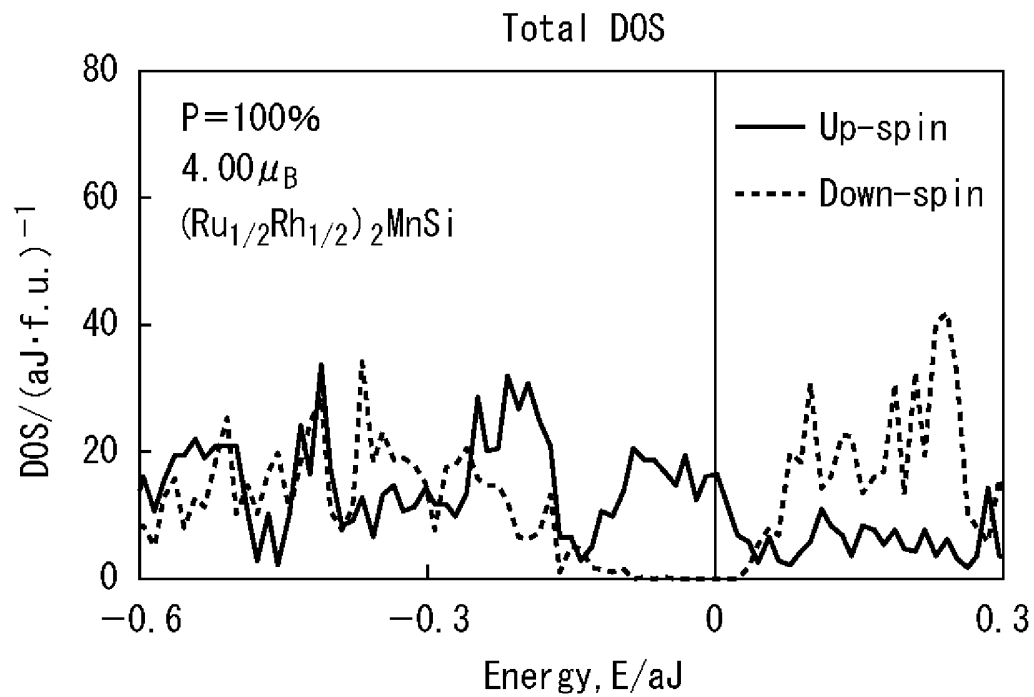
[図16C]

図16C

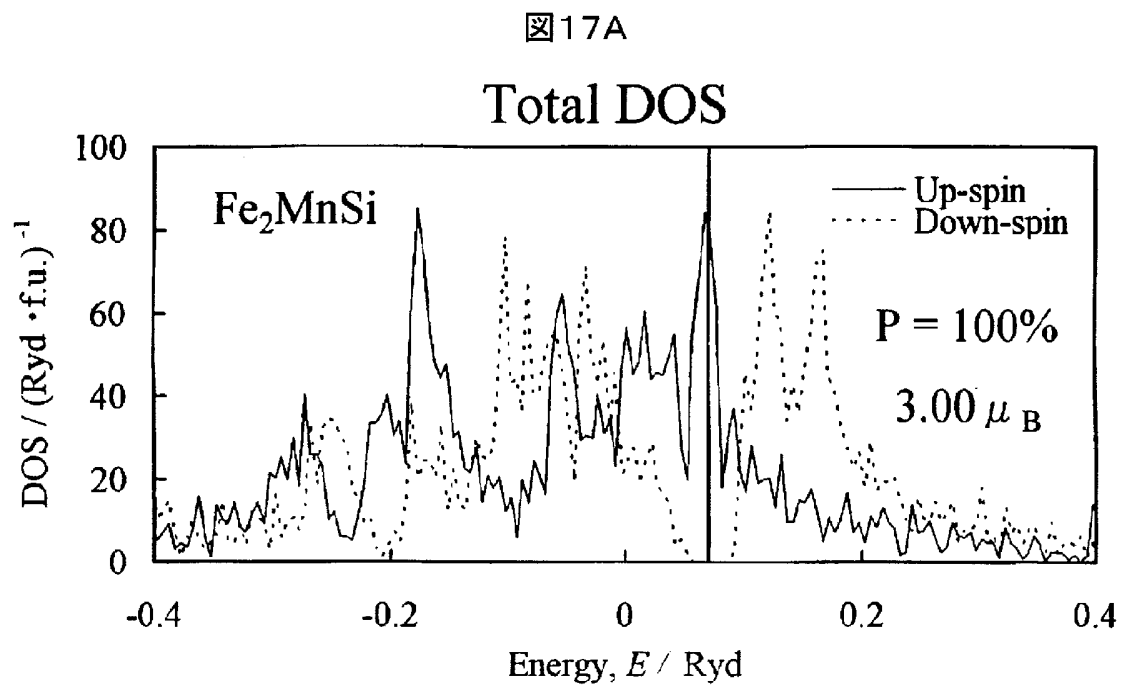


[図16D]

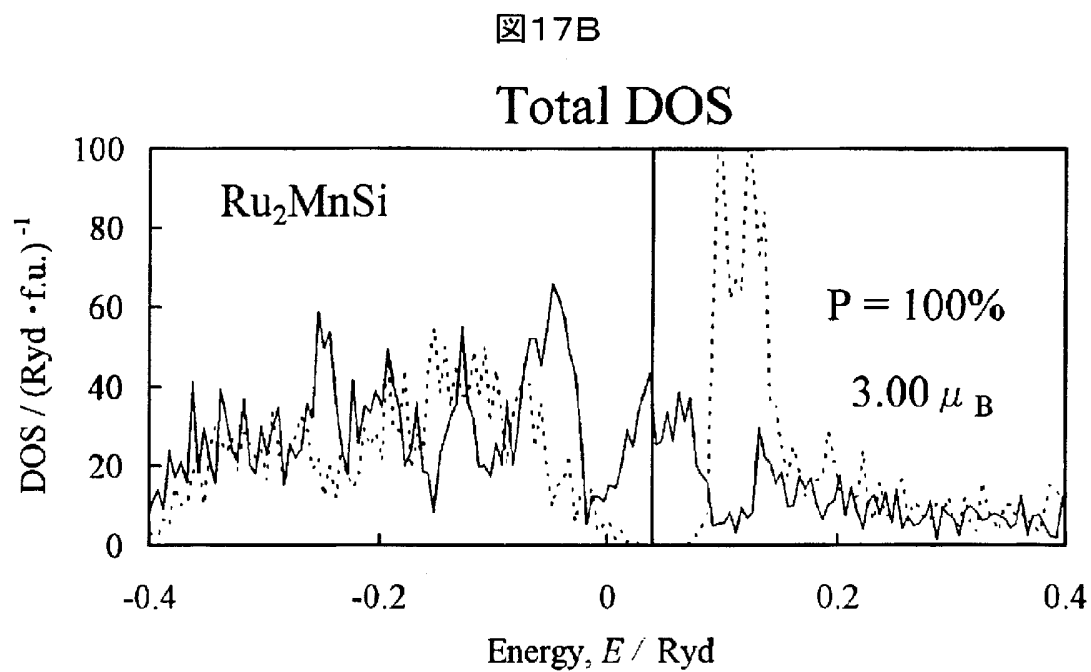
図16D



[図17A]

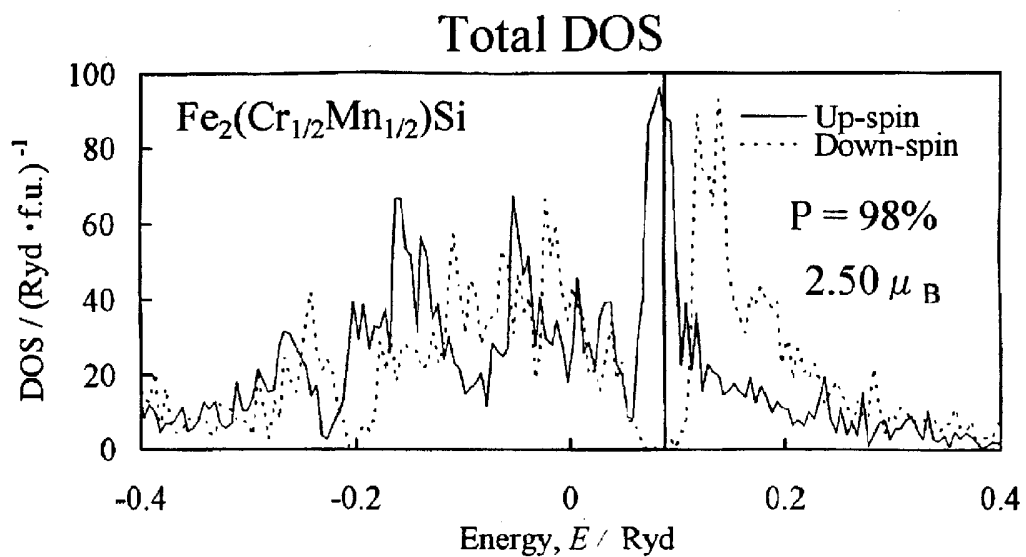


[図17B]



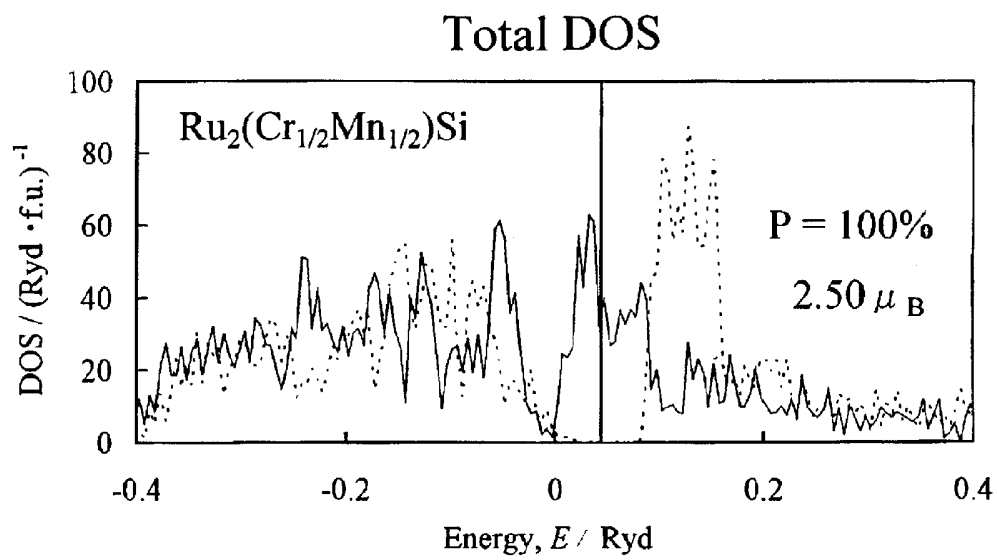
[図18A]

図18A



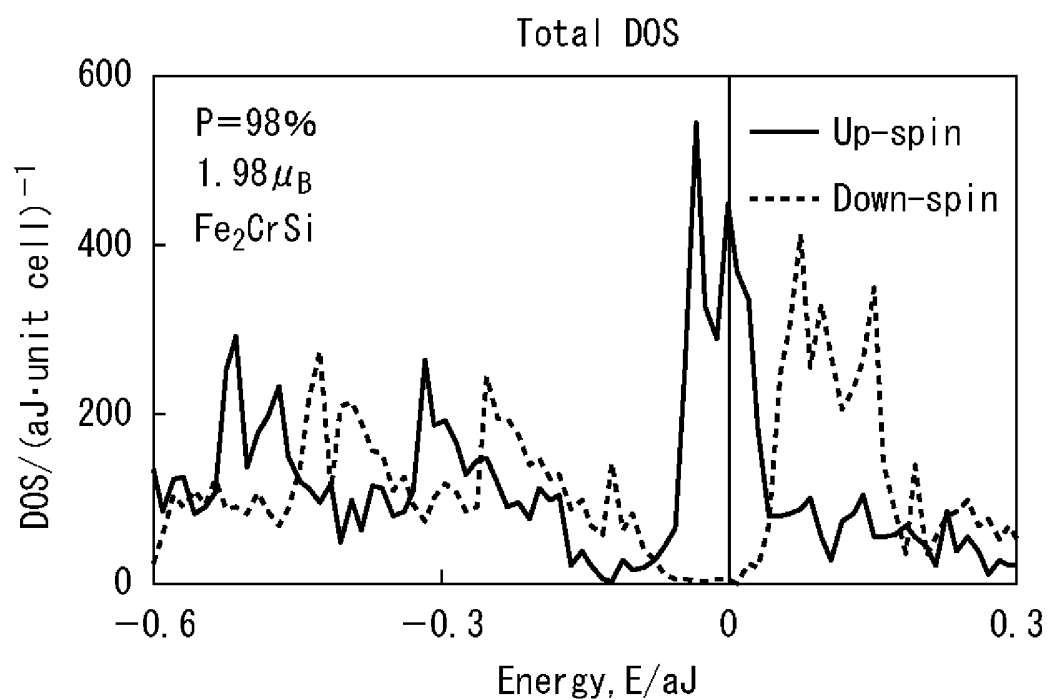
[図18B]

図18B



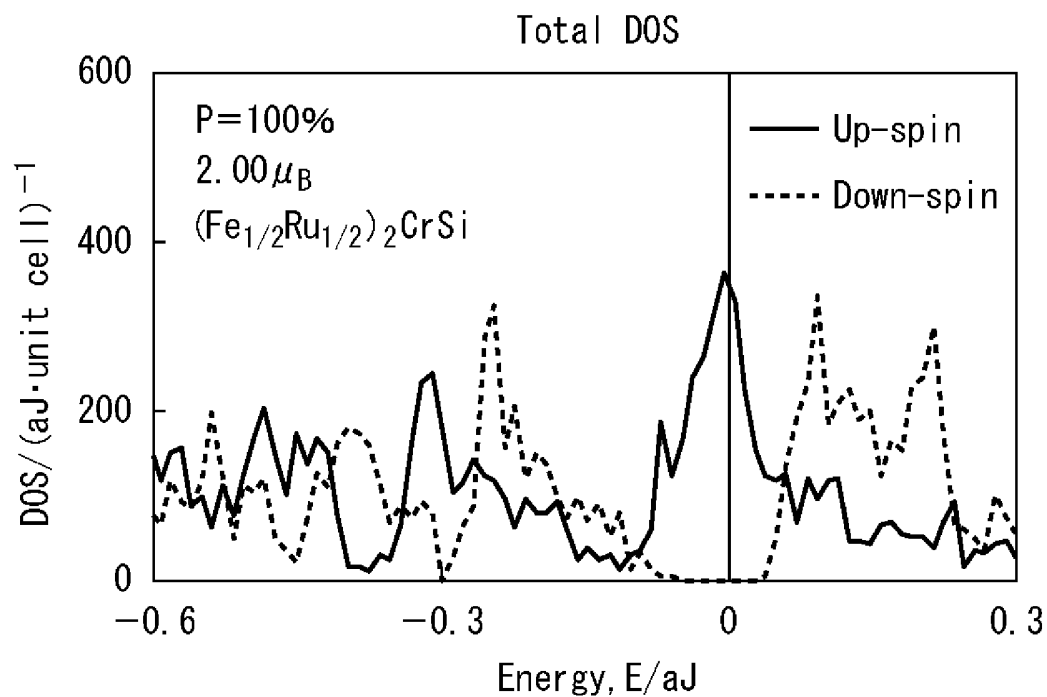
[図19A]

図19A



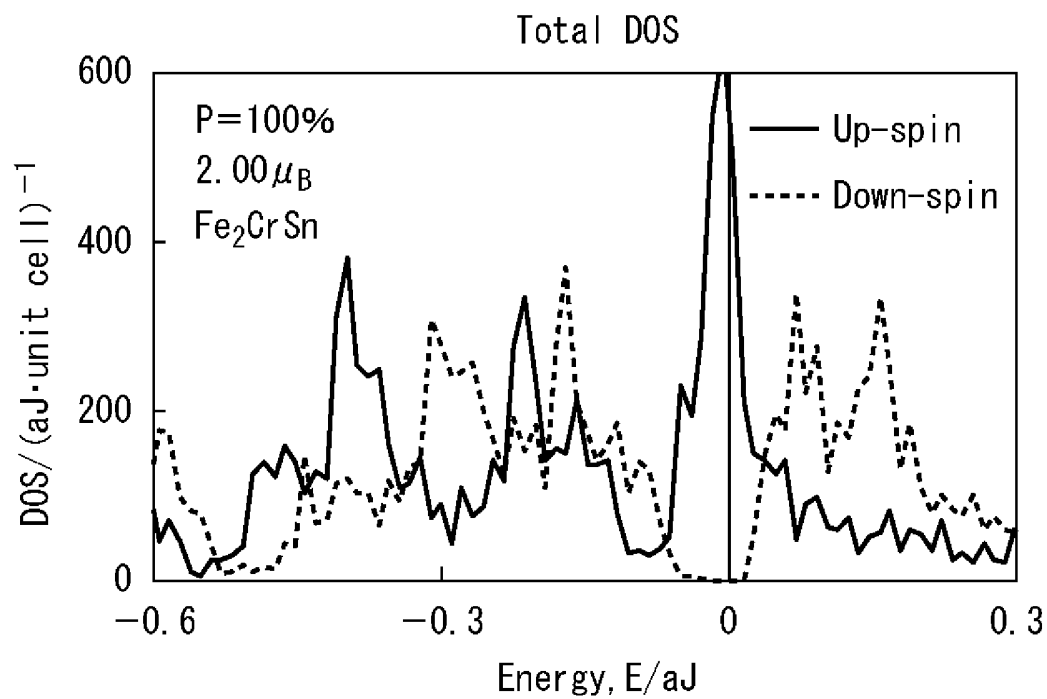
[図19B]

図19B



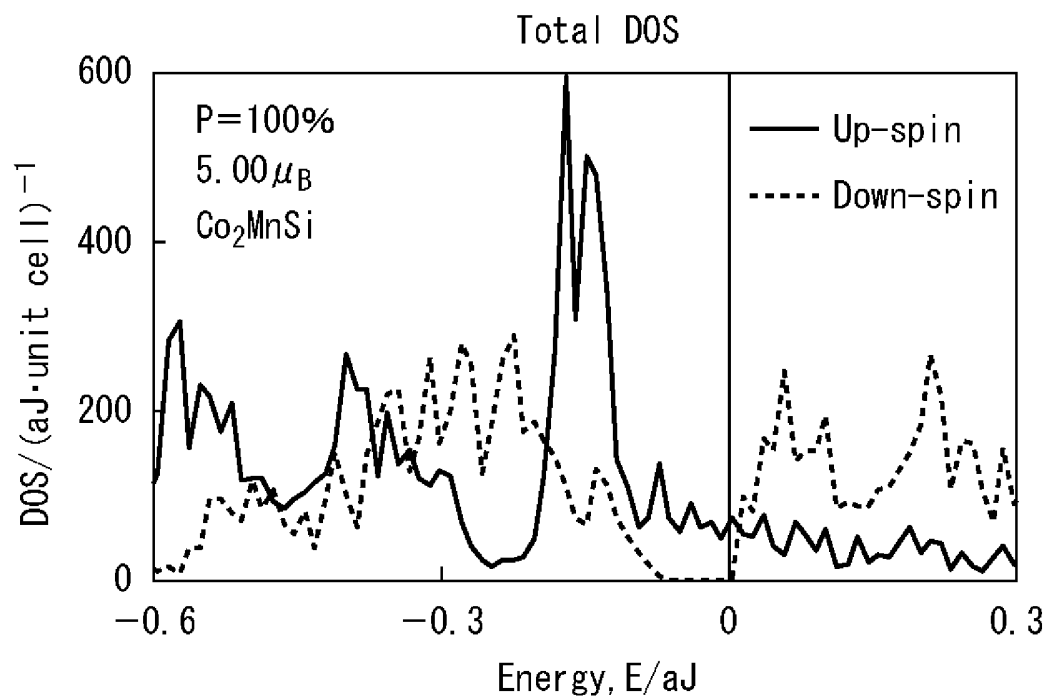
[図19C]

図19C



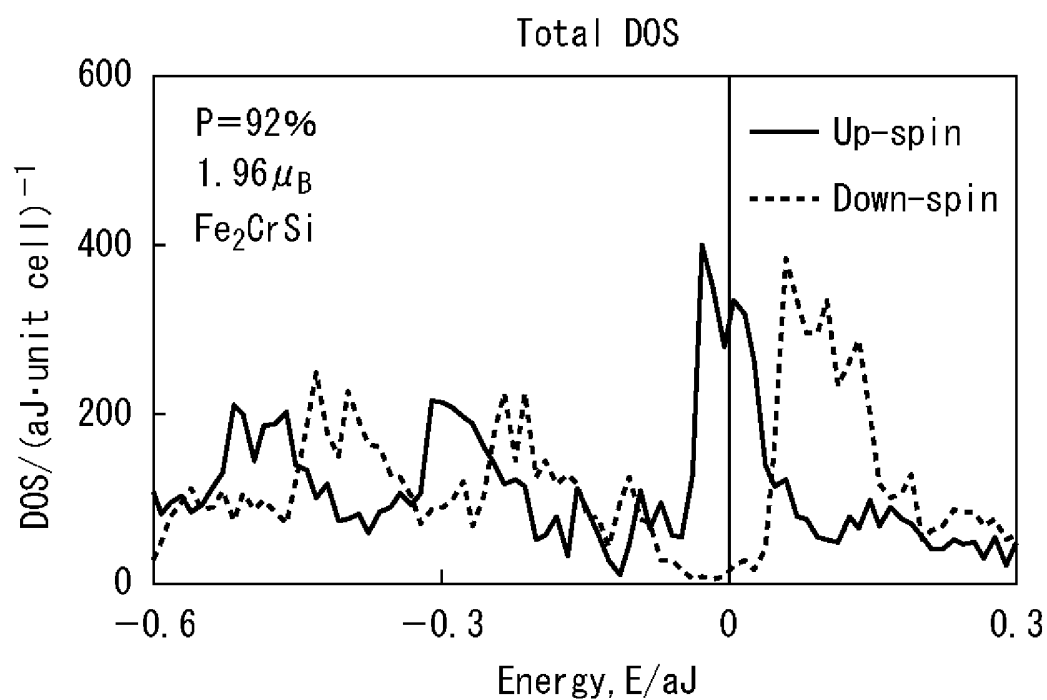
[図19D]

図19D



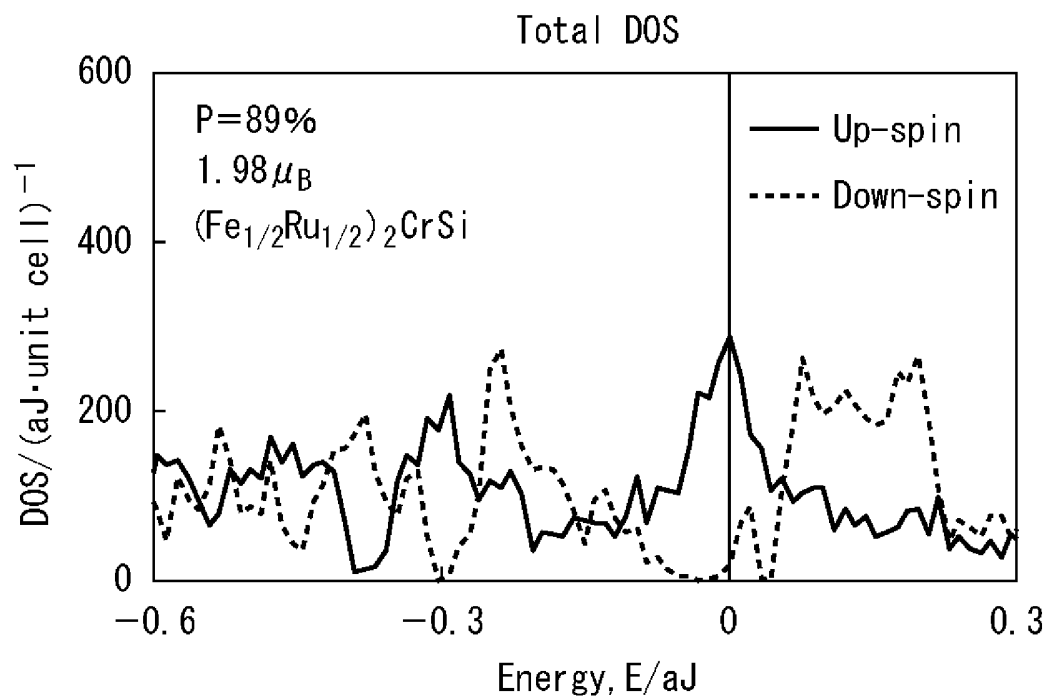
[図20A]

図20 A



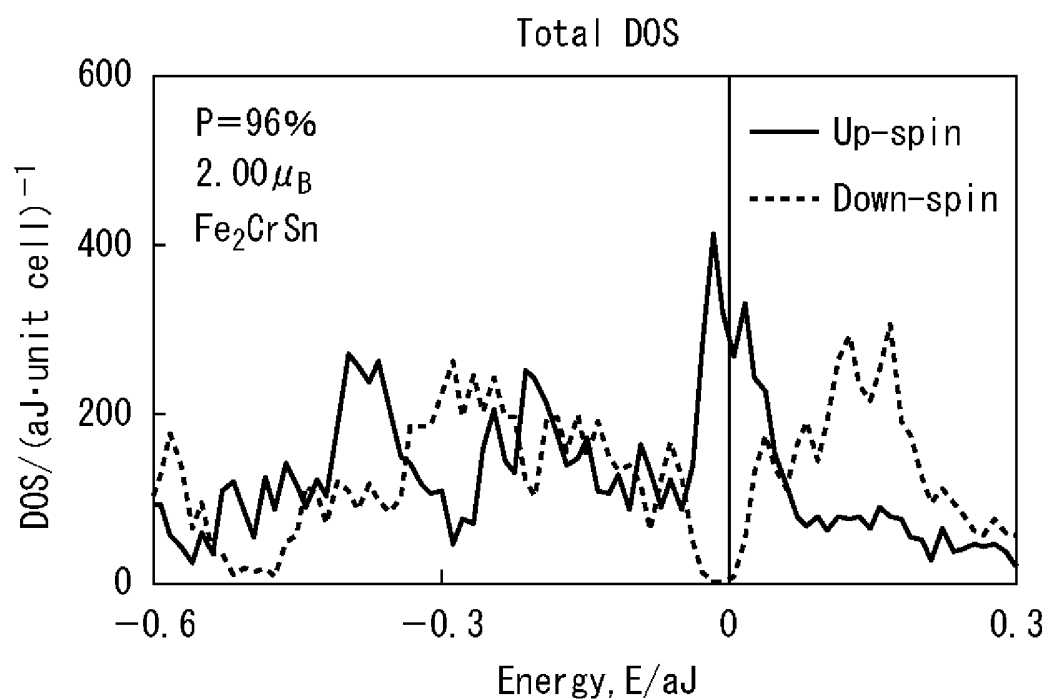
[図20B]

図20 B



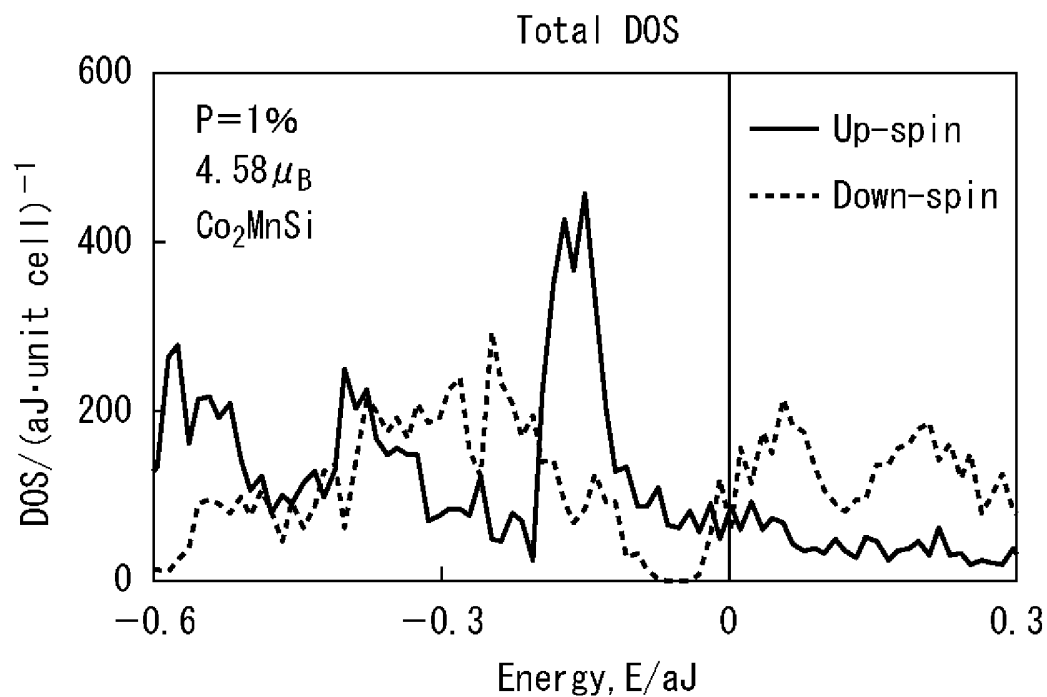
[図20C]

図20 C

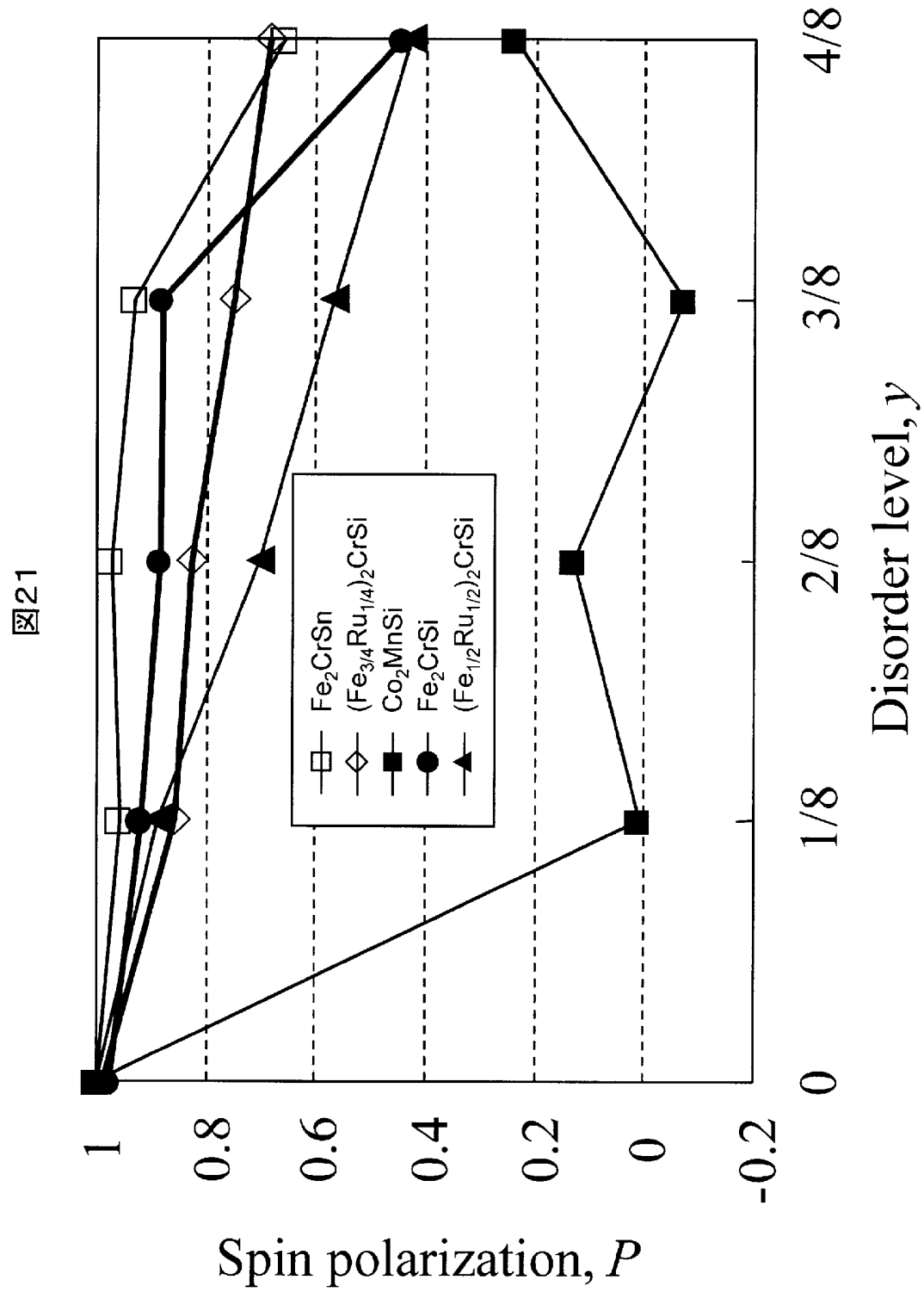


[図20D]

図20 D

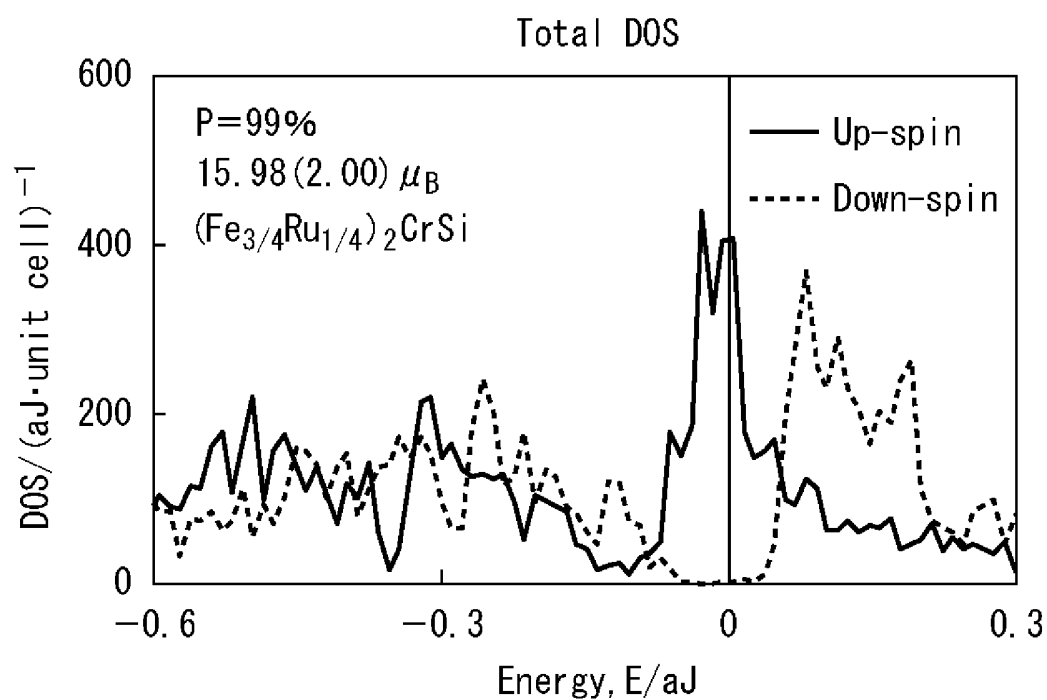


[図21]



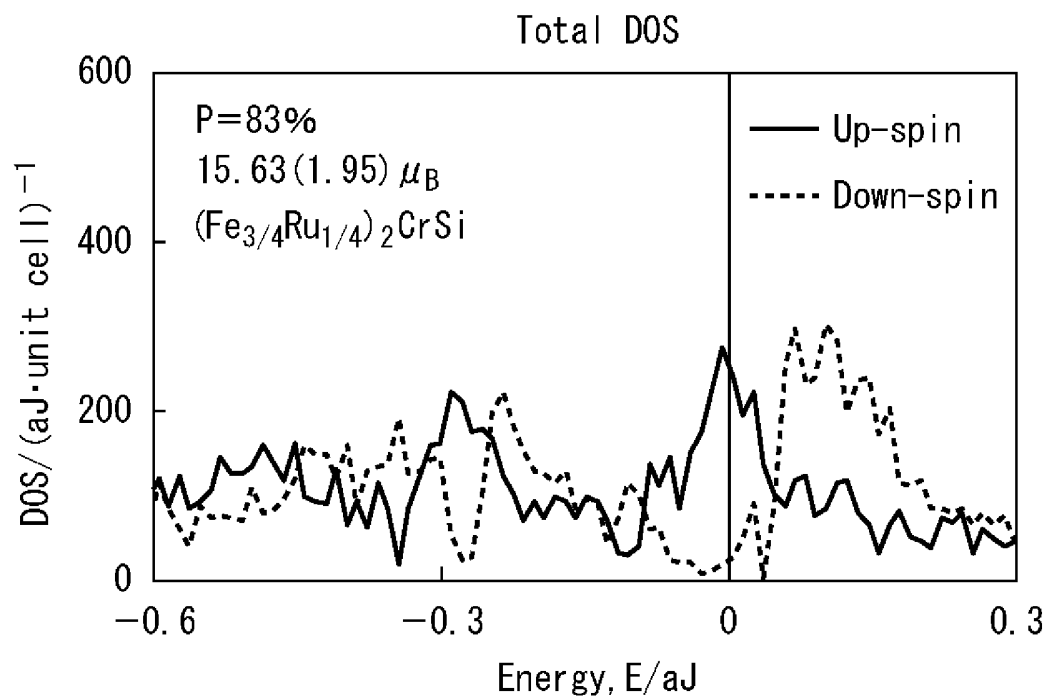
[図22A]

図22 A



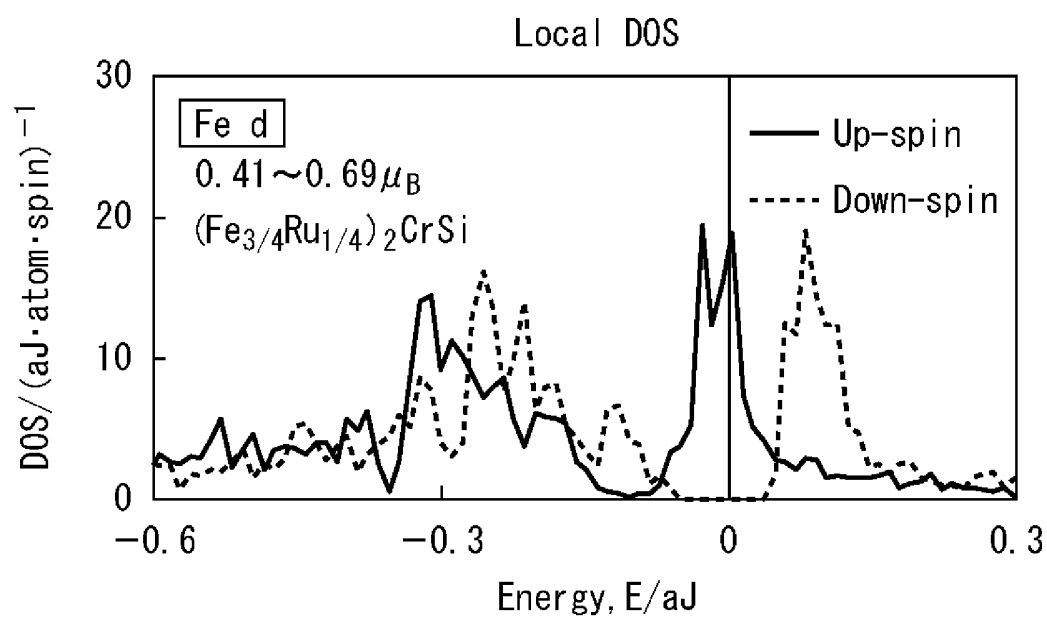
[図22B]

図22 B



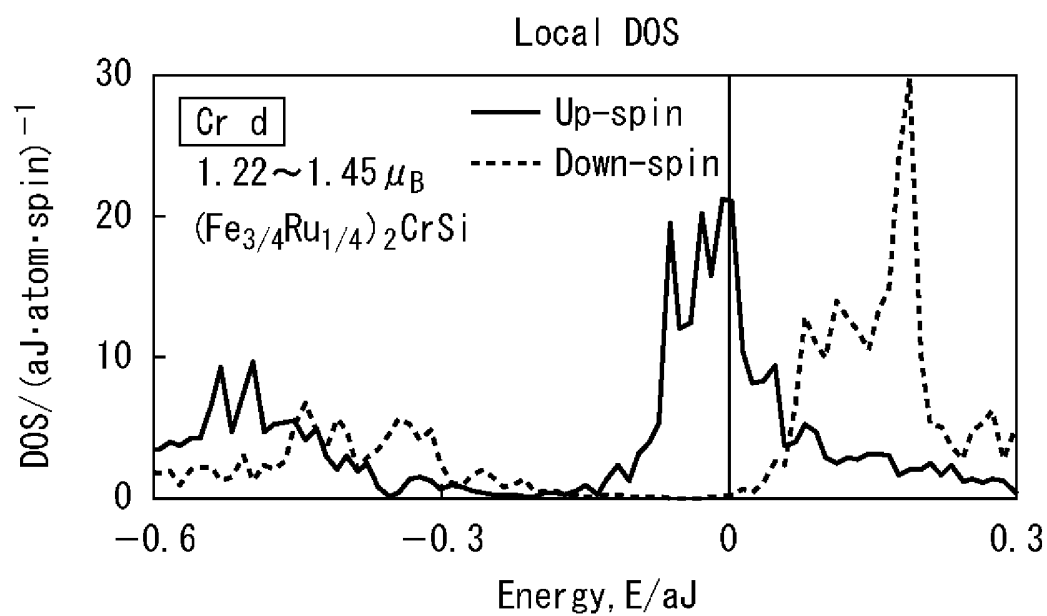
[図23A]

図23 A



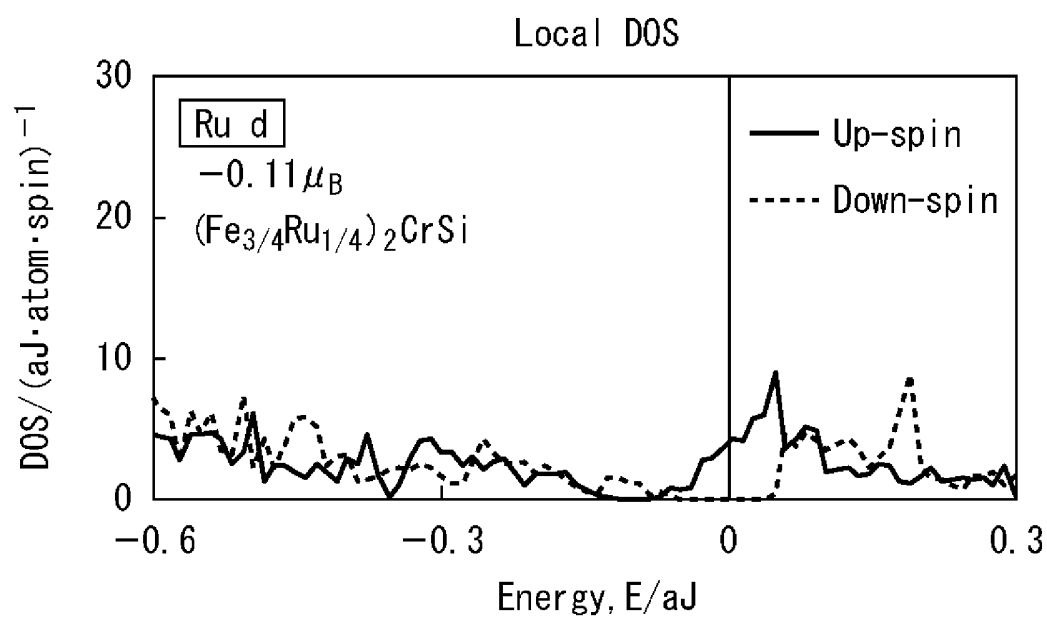
[図23B]

図23 B



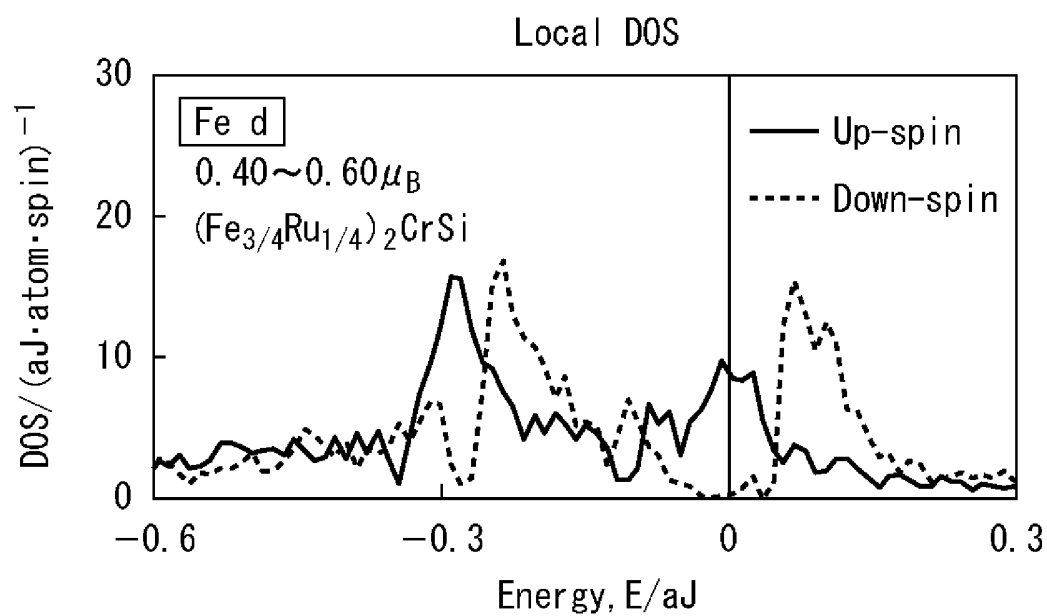
[図23C]

図23 C



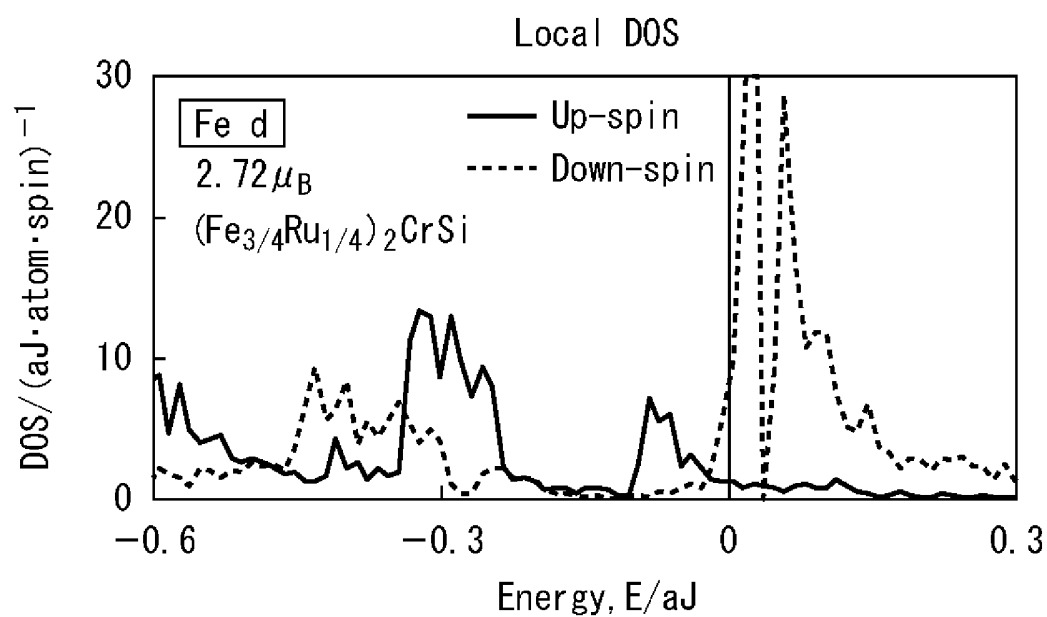
[図24A]

図24 A



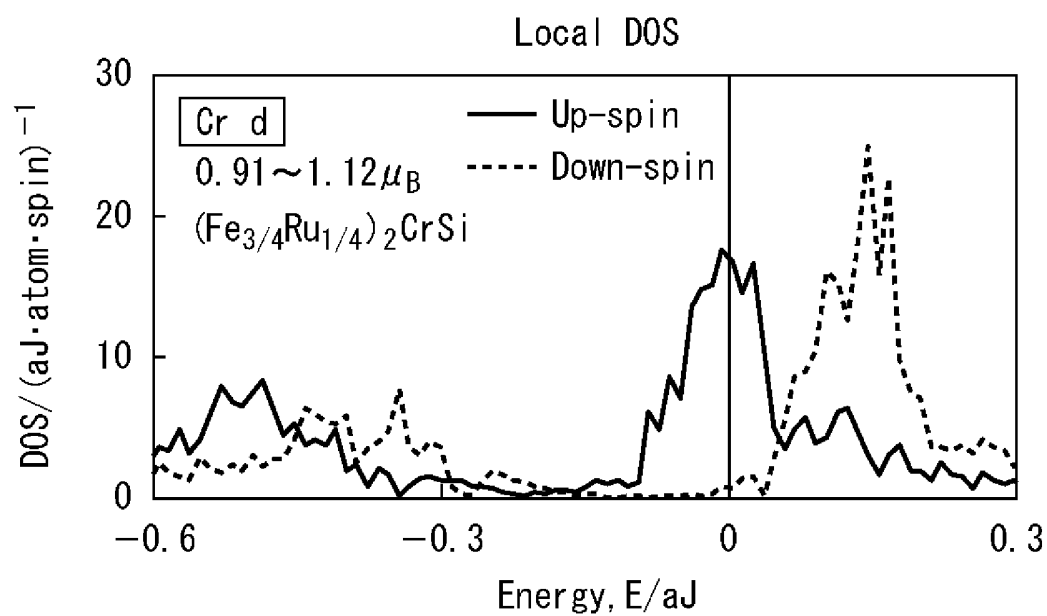
[図24B]

図24B



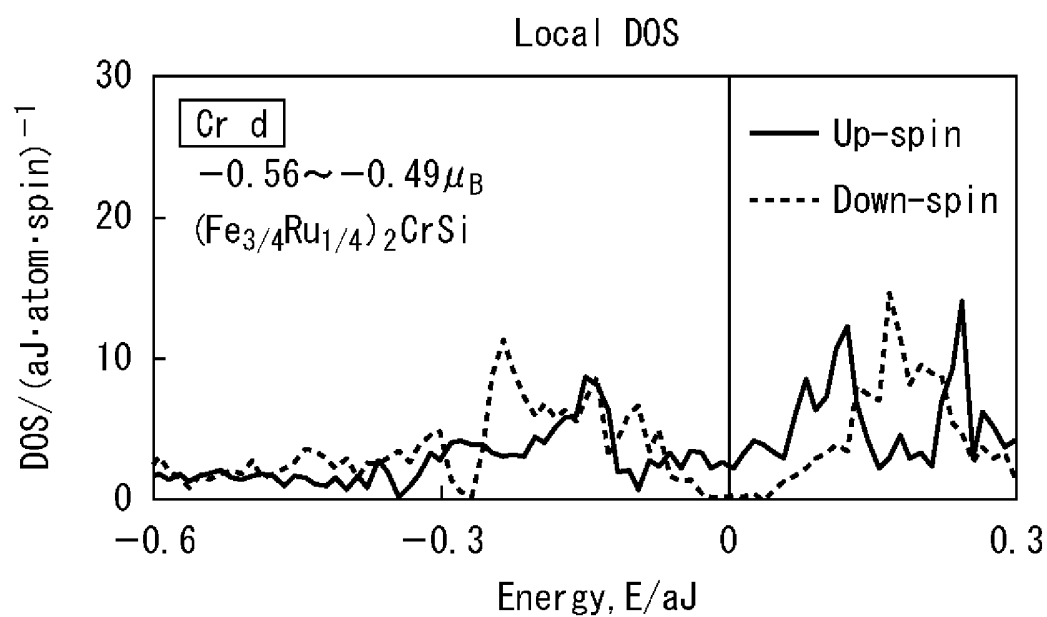
[図24C]

図24C



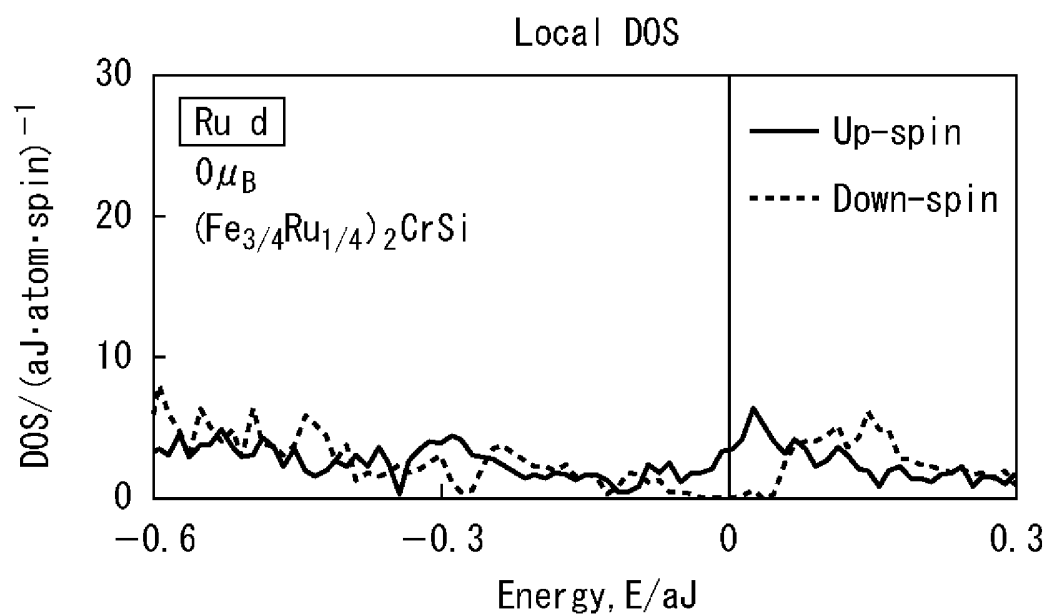
[図24D]

図24 D



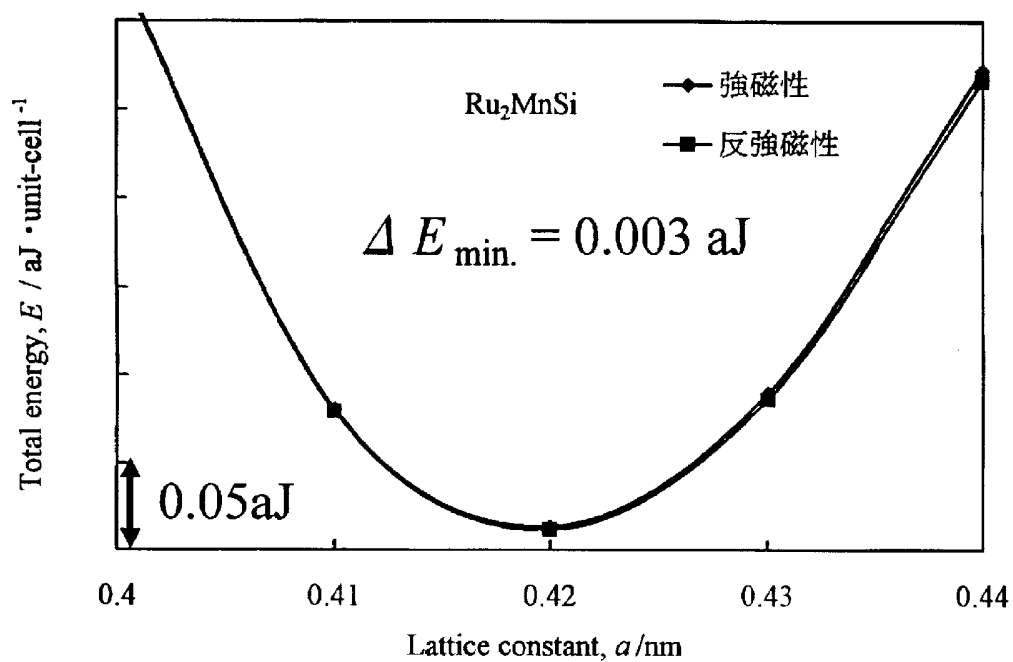
[図24E]

図24 E



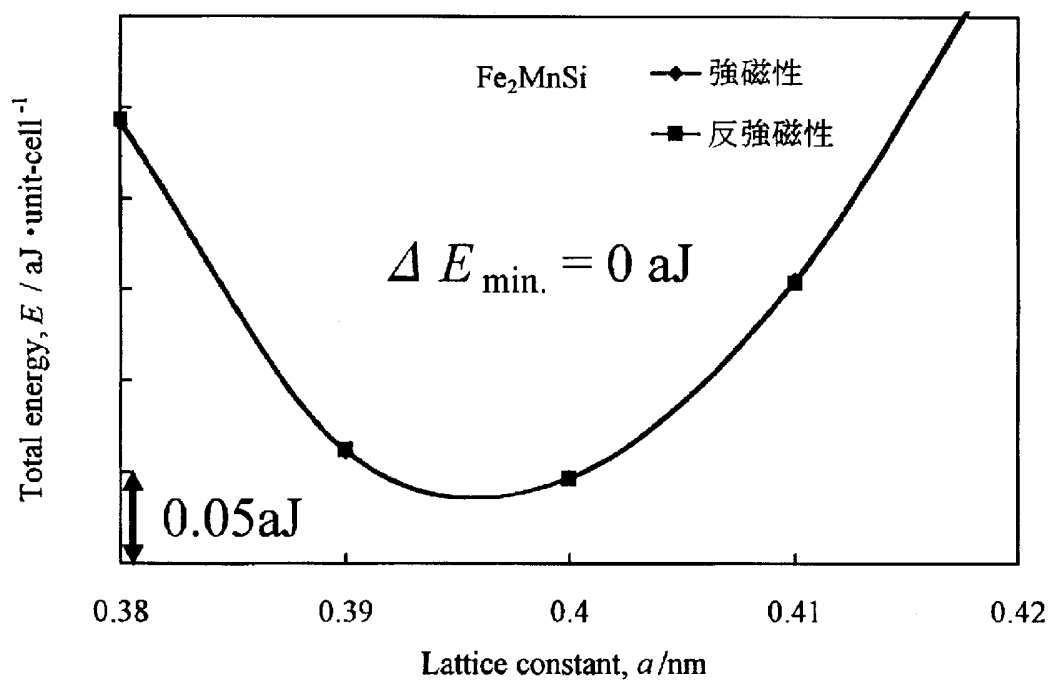
[図25A]

図25A



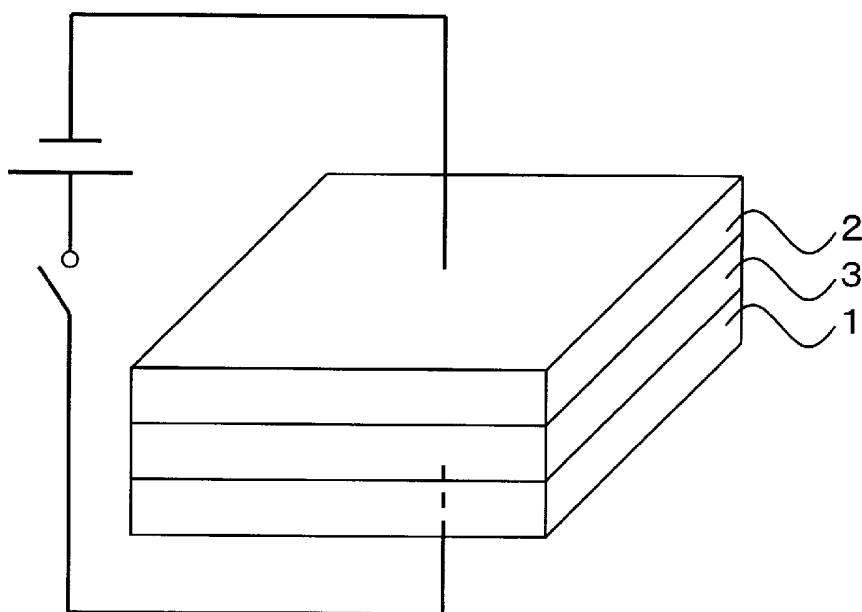
[図25B]

図25B



[図26]

図26



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/016349

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

**H01L43/08** (2006.01), **H01L29/82** (2006.01), **H01L27/105** (2006.01), **C22C30/00** (2006.01), **H01F10/32** (2006.01), **H01F10/16** (2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

**H01L43/08** (2006.01), **H01L29/82** (2006.01), **H01L27/105** (2006.01), **C22C30/00** (2006.01), **H01F10/32** (2006.01), **H01F10/16** (2006.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

|                           |           |                            |           |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho       | 1922-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2005 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2005 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2005 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                  | Relevant to claim No. |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X<br>Y    | JP 2003-309305 A (Alps Electric Co., Ltd.),<br>31 October, 2003 (31.10.03),<br>Par. Nos. [0050] to [0053], [0092] to [0112]<br>& US 2003/0197987 A1 | 1-4<br>3, 4           |
| X<br>Y    | JP 08-250366 A (Toshiba Corp.),<br>27 September, 1996 (27.09.96),<br>Par. Nos. [0013], [0014]<br>(Family: none)                                     | 1, 2<br>3, 4          |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
21 November, 2005 (21.11.05)

Date of mailing of the international search report  
29 November, 2005 (29.11.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. **H01L43/08** (2006.01), **H01L29/82** (2006.01), **H01L27/105** (2006.01), **C22C30/00** (2006.01),  
**H01F10/32** (2006.01), **H01F10/16** (2006.01)

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. **H01L43/08** (2006.01), **H01L29/82** (2006.01), **H01L27/105** (2006.01), **C22C30/00** (2006.01),  
**H01F10/32** (2006.01), **H01F10/16** (2006.01)

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

|             |            |
|-------------|------------|
| 日本国実用新案公報   | 1922-1996年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1971-2005年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2005年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2005年 |

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                                                    | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
|-----------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|
| X<br>Y          | JP 2003-309305 A (アルプス電気株式会社) 2003. 10. 31,<br>段落【0050】-【0053】、【0092】-【0112】<br>& US 2003/0197987 A1 | 1-4<br>3, 4      |
| X<br>Y          | JP 08-250366 A (株式会社東芝) 1996. 09. 27,<br>段落【0013】、【0014】 (ファミリーなし)                                   | 1, 2<br>3, 4     |

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21. 11. 2005

国際調査報告の発送日

29. 11. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

井原 純

電話番号 03-3581-1101 内線 3462

4M

3349