

氏名（本籍地）	後藤 一希
学位の種類	博士（工学）
学位記番号	博甲第 9793 号
学位授与年月日	令和 3年 3月 25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
審査研究科	数理物質科学研究科
学位論文題目	

光電子分光実験を用いた Co 基ホイスラー合金のスピンの偏極電子状態の研究

主査	筑波大学	教授(連係大学院)	Ph.D.	宝野 和博
副査	筑波大学	教授(連係大学院)	博士(工学)	三谷 誠司
副査	筑波大学	教授	理学博士	黒田 眞司
副査	広島大学	教授	博士(理学)	木村 昭夫
副査	物質・材料研究機構	磁性材料グループリーダー	博士(工学)	桜庭 裕弥

論 文 の 要 旨

審査対象論文は、Fermi 準位 (E_F) における電子のスピンの偏極率が 100%である「ハーフメタル材料」として次世代スピントロニクスデバイス応用が期待されている Co 基ホイスラー合金 (Co_2YZ) について、応用上問題となる温度上昇によるスピンの偏極率の大幅な減少の原因を理解することを目的に、放射光を用いた光電子分光実験による Co 基フルホイスラー合金のスピンの偏極電子状態の観測を行った結果をまとめたものである。光電子分光は固体中の電子を直接観測することができる手法であり、特にスピン・角度分解光電子分光 (SARPES) を用いることで、固体内の電子状態 (エネルギー、波数、スピン) を決定することができる。本論文では、面直電流磁気抵抗 (CPP-GMR) 素子において最高の磁気抵抗比を実現している $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Ga}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})$ (CFGG) 合金に注目し、CFGG 薄膜試料に対する硬 X 線光電子分光 (HAXPES) 実験や SARPES 実験により、バルク領域や表面におけるスピンの偏極電子状態を実験的に観測し、さらに原子規則度や価電子数、温度による電子状態の変化も明らかにしている。本論文は下記の 7 章から構成されている。

第 1 章では Co 基ホイスラー合金とそれを用いた磁気抵抗素子の先行研究を紹介しており、温度依存性などの問題点とこれまでに行われてきた研究について説明している。

第 2 章では主に光電子分光実験と、その他本研究において行った X 線結晶構造解析や磁気抵抗効果測定について、その詳しい実験原理を説明している。

第 3 章では、薄膜試料作製及び試料輸送に用いた装置や、光電子分光実験を行った SPring-8 や広島大学放射光科学研究センター (HiSOR) の実験設備について、その詳細を紹介している。

第 4 章では、Co 基ホイスラー合金の原子規則度とスピンの偏極電子状態の関係を明らかにすることを目的に、異なる温度 T_{an} (300 ~ 600 °C) でアニールし規則度を制御した CFGG 薄膜を、異常 X 線回折

(AXRD)測定によって調査し、その価電子帯電子構造への影響を HAXPES 実験によって観測した結果を報告している。AXRD 測定により、CuK α 線源を用いた標準的な XRD では捉えることができなかった、Co-Fe 原子不規則性の存在が示され、その規則度が定量的に評価されている。また Co-Fe 間の不規則度は $T_{\text{an}} = 500^{\circ}\text{C}$ までの上昇でほぼ 0 にまで減少し、スピン偏極率の増加をもたらすことが、磁気抵抗効果の測定により明らかにされている。HAXPES 実験で観測された価電子帯スペクトルは、Co-Fe の不規則性を考慮した CFGG の第一原理計算の結果とよく一致することが報告されている。 E_{F} 直下では、 300°C から 400°C までの T_{an} の増加に伴う光電子強度の減少が見られ、Co-Fe 規則度の増加によるハーフメタルギャップの形成が実験的に示されている。価電子帯スペクトルの特徴的なピークの位置は、化学量論組成を持つ $L2_1$ 構造の CFGG の理論計算と比較して、より高い結合エネルギー側にシフトしており、本研究で作製した CFGG 薄膜の E_{F} は、ハーフメタルギャップ中の伝導帯端に位置していることが明らかにされている。第一原理計算の結果、 $B2$ 構造から $L2_1$ 構造に変化することで、スピン伝導に大きく寄与する sp 電子について高いスピン偏極率が得られるエネルギー領域が拡大することが報告されている。これにより、先行研究でも確認されていた $T_{\text{an}} = 500^{\circ}\text{C}$ から 600°C への上昇に伴うスピン偏極率の向上は、 $L2_1$ 規則性の改善が理由であると考察している。

第 5 章では、 Co_2FeZ ホイスラー合金において、 Z を異なる価電子数の元素で置換することによる Fermi 準位のチューニングの実験的観測と、第一原理計算におけるオンサイトクーロン相互作用 U の必要性和サイト選択性を実験的に示すことを目的に、 $L2_1$ 構造の $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Ga}_{1-x}\text{Ge}_x)$ 薄膜 ($x = 0, 0.5, 1$) において、Fermi 面構造とスピン偏極した電子バンド分散を SARPES 実験によって観測した結果を報告している。 N_{v} の変化に伴う、 $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Ga}_{1-x}\text{Ge}_x)$ のバンド構造のエネルギーシフトが明瞭に観測され、第一原理計算で予測された変化とよく一致している。さらに $x = 0.5$ の試料 (CFGG) に対する SARPES 実験により、ブリルアンゾーンの X 点周りで E_{F} を横切る 3 つの上向き分散多数スピンバンドがあることを明らかにしている。CFGG 中の Fe 原子サイトにオンサイトクーロン相互作用 U を取り込んだ第一原理計算においては、 $U_{\text{Fe}} = 0 \text{ eV}$ では少数スピンバンドが E_{F} を横切り、ハーフメタルギャップが消失するが、 $U_{\text{Fe}} > 1 \text{ eV}$ においては、この少数スピンバンドは E_{F} よりも上側に押しあげられ、ハーフメタルギャップが形成されること確認されている。さらに Γ 点周りの下向きに分散少数スピンバンドは、Co サイトにおけるオンサイトクーロン相互作用 U_{Co} の増加に伴って、より大きいエネルギーへシフトし、バンド幅が拡大する事が確認されている。そして、 $U_{\text{Fe}} \sim 4 \text{ eV}$, $U_{\text{Co}} = 0 \text{ eV}$ で計算された CFGG のバンド分散は、実験的に観測されたバンド分散とよく一致すると報告している。したがって Co_2FeZ ホイスラー合金では、オンサイトクーロン相互作用は、Fe サイトは 4.0 eV 程度を考慮する必要があるが、Co サイトではそれほど重要ではないと結論付けられている。

第 6 章では、Co 基ホイスラー合金を用いた MTJ や CPP-GMR 素子における MR 比の大きな温度依存性の原因をより深く理解することを目的に、CFGG 薄膜のスピン偏極バンド分散構造を、軟 X 線 ARPES (SX-ARPES) および真空紫外 (VUV) ARPES、SARPES を用いて実験的に調べた結果について報告している。軟 X 線と真空紫外光を用いて得られた ARPES の結果を比較することで、バルクでは E_{F} を横切るのは多数スピン電子バンドのみであり、これが CFGG 薄膜のハーフメタル性を担っていることが明らかにしている。この多数スピンバンドは、有効質量 (m^*/m_e) が 0.53 と小さく Δ_1 対称性を持つことから、磁気抵抗効果の「鍵」となるバンドだと考察されている。また表面敏感性感の高い VUV-SARPES 実験により、本研究で用いた CFGG 薄膜の Co 終端表面に由来する少数スピン表面状態が実験的に観測されている。さら

に、スピン偏極電子構造の温度依存性の測定結果から見積もられたスピン偏極率 P の大きさは、バルク多数スピンバンドの k_F において、50 K では $P = 0.43$ と見積もられているが、室温までの温度上昇によって、 $P = 0.22$ にまで減少することがしめされている。これは、Co 基ホイスラー合金のスピン偏極率の温度依存性を電子構造観測によって確認し、少数スピン表面状態が強く影響していることを初めて実験的に証明したものである。

最後に第 7 章では、本論文全体のまとめを示している。

審 査 の 要 旨

[批評]

本論文では、ハーフメタル Co 基ホイスラー合金を用いた磁気抵抗素子における MR 比の大きな温度依存性の解決に向けた知見を得ることを目的として、特に高いスピン偏極率が期待されている CFGG に注目して光電子分光実験を行い、CFGG のバルク領域の価電子帯構造やバンド分散、スピン偏極電子状態とスピン偏極率の温度依存性や表面状態の影響などを、実験的に初めて明らかにしている。これらは、ハーフメタル材料を用いた次世代スピントロニクスデバイス実現に向けた基礎研究として、意義のあるものであると言える。

Co 基ホイスラー合金における Co-Fe 原子規則度がバルク価電子帯構造に与える影響に関する研究は、ハーフメタル性に重要な要素である原子不規則性と価電子帯構造、及びスピン伝導の関係を、実験と理論計算によって明らかにしたものであり、 L_2 構造の CFGG を電極として用いた CPP-GMR 素子で報告されている優れた MR 特性を、バルク電子構造の観点から説明している。この研究成果は、Co 基ホイスラー合金を用いたスピントロニクスデバイスの、更なる性能向上のための重要な知見を与えるものである。

SARPES 実験を用いた $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Ga}_{1-x}\text{Ge}_x)$ 薄膜のスピン偏極電子構造に関する研究は、第一原理計算によって予測されている、Ga と Ge の置換による Fermi 準位のチューニングを実験的に初めて観測しており、さらに Co_2FeZ ホイスラー合金の第一原理計算において非常に重要なパラメータである、オンサイトクーロン相互作用 U の必要性やサイト選択性についても議論している。この研究成果は、Co 基ホイスラー合金の電子構造を正確に計算するための、サイト選択的な手法によるオンサイトクーロン相互作用 U の重要性を、スピン偏極電子バンド構造の実験的観測によって実証している。

CFGG のスピン偏極電子状態の温度依存性に関する研究は、異なる励起光源を用いた ARPES および SARPES によって、CFGG のバルクおよび表面のスピン偏極電子状態と、その温度による変化を初めて実験的に明らかにしている。この研究成果は、Co 基ホイスラー合金のスピン偏極率の温度依存性は少数スピン表面状態が強く影響していることを実験的に証明するものである。

以上の結果は、Co 基ホイスラー合金を用いた磁気抵抗素子の大きな温度依存性の原因解明のための手がかりであり、次世代スピントロニクス材料の基盤研究として学術的・工学的価値が非常に高いと評価される。

[最終試験結果]

2021 年 2 月 18 日、数理解物科学研究科学学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著

者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

〔結論〕

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。