

光電子分光実験を用いた Co 基ホイスラー合金の
スピン偏極電子状態の研究

後藤 一希

2021 年 2 月

筑波大学大学院博士課程
数理物質科学研究科博士論文
博士（工学）

光電子分光実験を用いた Co 基ホイスラー合金の
スピン偏極電子状態の研究

後藤 一希

物質・材料工学専攻

目次

第1章 序章.....	4
1.1 ホイスラー合金の結晶構造.....	5
1.2 ハーフメタル強磁性体.....	6
1.3 Co基フルホイスラー合金.....	8
1.4 スピントロニクス.....	8
1.5 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.....	9
1.5.1 トンネル磁気抵抗 (TMR) 素子.....	9
1.5.2 Al-O障壁層を用いた TMR 素子.....	11
1.5.3 MgO障壁層を用いた TMR 素子.....	12
1.5.4 面直電流巨大磁気抵抗 (CPP-GMR) 素子.....	15
1.5.5 CPP-GMR 素子の界面及びバルク散乱のスピンの非対称性.....	19
1.6 ホイスラー合金を用いた磁気抵抗素子の MR 比の温度依存性.....	21
1.7 Co基ホイスラー合金とトンネル障壁層の界面での電子状態.....	22
1.7.1 Co基ホイスラー合金表面の電子状態.....	22
1.7.2 絶縁体障壁層との界面の局所電子状態とマグノン励起.....	23
1.7.3 絶縁体障壁層との界面近傍におけるスピンの熱ゆらぎ.....	24
1.8 Co基ホイスラー合金のバルク領域の電子状態.....	25
1.8.1 有限温度におけるバルク領域の電子状態.....	25
1.8.2 ハーフメタルギャップ中における Fermi 準位の位置.....	26
1.8.3 不規則構造を持つ Co基ホイスラー合金における電子状態.....	28
1.9 ハーフメタル材料のスピンの偏極率の測定.....	30
1.10 新しい Co基ホイスラー合金 $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Ga}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})$	31
1.11 Co基ホイスラー合金におけるオンサイトクーロン相互作用.....	32
1.12 光電子分光による Co基ホイスラー合金の電子構造の観測.....	34
1.12.1 光電子分光法.....	34
1.12.2 Co基ホイスラー合金のスピンの分解光電子分光と X線光電子分光.....	35
1.12.3 波数に分解した電子バンド分散の観測.....	36
1.12 本研究の目的.....	37

第2章 実験原理	39
2.1 光電子分光実験.....	40
2.1.1 光電子分光.....	40
2.1.2 角度分解光電子分光.....	44
2.1.3 スピン分解光電子分光.....	48
2.2 X線結晶構造解析.....	50
2.2.1 X線回折法.....	50
2.2.2 異常分散X線解析.....	52
2.3 磁気抵抗効果.....	53
2.3.1 正常磁気抵抗効果.....	53
2.3.2 異方性磁気抵抗効果.....	55
2.4 第一原理計算.....	58
2.4.1 密度汎関数理論.....	59
2.4.2 局所密度近似と一般化勾配近似.....	61
2.4.3 Hubbard 模型.....	62
第3章 実験装置	64
3.1 マグネトロンスパッタリング装置.....	65
3.2 薄膜試料の超高真空輸送システム.....	66
3.3 光電子分光実験装置.....	67
3.3.1 SPring-8 BL09XU.....	67
3.3.2 SPring-8 BL13XU.....	68
3.3.3 SPring-8 BL25SU.....	69
3.3.4 HiSOR BL-9B.....	70
第4章 Co-Fe原子規則度がCo基ホイスラー合金Co₂Fe(Ga_{0.5}Ge_{0.5})薄膜の、バルク価電子帯構造に与える影響の解明	73
4.1 背景.....	74
4.2 実験条件.....	76
4.1.1 薄膜試料作製.....	76
4.1.2 薄膜試料の結晶構造と原子規則度の評価.....	77
4.1.3 HAXPES 実験の実験条件.....	79
4.1.4 正常磁気抵抗効果と異方性磁気抵抗効果の測定.....	79

4.1.5 第一原理計算.....	80
4.3 実験結果と考察.....	80
4.4 結論.....	89
第5章 スピン・角度分解光電子分光を用いた Co 基ホイスラー合金 $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Ga}_{1-x}\text{Ge}_x)$ 薄膜の、スピン偏極電子構造の観測.....	91
5.1 背景.....	92
5.2 実験条件.....	93
5.2.1 薄膜試料作製.....	93
5.2.2 SARPES 測定の実験条件.....	95
5.2.3 第一原理計算.....	96
5.3 実験結果と考察.....	96
5.4 結論.....	104
第6章 高分解能スピン・角度分解光電子分光による、$\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Ga}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})$ 薄膜のスピン偏極電子状態とその温度依存性の研究.....	105
6.1 背景.....	106
6.2 実験条件.....	107
6.2.1 薄膜試料作製.....	107
6.2.2 SX-ARPES 実験の実験条件.....	108
6.2.3 SARPES 実験の実験条件.....	109
6.2.4 第一原理計算.....	110
6.3 実験結果と考察.....	110
6.4 結論.....	118
第7章 まとめ.....	119
謝辞.....	123
投稿論文.....	126
参考文献.....	127

第 1 章 序章

1.1 ホイスラー合金の結晶構造

ホイスラー合金は $L2_1$ 構造 (空間群 $Fm\bar{3}m$) を持つ三元系の金属間化合物であり、一般的に X_2YZ の分子式で表される。通常、 X 原子と Y 原子は遷移金属 (Fe, Co, Ni, Cu, Mn, Cr, V など) である。また Z 原子は、 s, p 元素 (Al, Si, Ga, Ge, In, Sn, Sb など) である。最初のホイスラー合金は、Fritz Heusler によって発見された。1898年に Heusler は、強磁性元素を含まない Cu-Mn-Sn 合金が強磁性合金であることを発見した。さらに Heusler は、Cu-Mn-Al の 3 元合金の研究に力を入れ、1903年に Cu 61%, Mn 26%, Al 13% と、化学量論的組成 Cu_2MnAl に非常に近い組成の Cu-Mn-Al 合金が、最大の磁束密度を示すことを報告している [1]。現在、ホイスラー合金の種類は 1500 種類以上あり、ハーフメタル特性や強磁性形状記憶効果、熱電効果などの豊富な機能性を持っていることから、基礎・応用の両面から活発な研究が行われている。

$L2_1$ 構造を持つホイスラー合金 (フルホイスラー合金) は、図 1.1(a) に示すように、位相のずれた 4 つの面心立方 (fcc) 副格子から構成されている。 X, Y, Z 原子の位置はそれぞれ、(0, 0, 0) (A サイト) と (1/2, 1/2, 1/2) (C サイト)、(1/4, 1/4, 1/4) (B サイト)、(3/4, 3/4, 3/4) (D サイト) と記述することができる。C サイトを X 原子ではなく空孔が占有している場合は、ハーフホイスラー合金 ($C1_b$ 構造、空間群 $F\bar{4}3m$) と呼ばれる [図 1.1(b)]。A サイトと C サイトを X 原子が占有し、B サイトと D サイトを占有する Y 原子と Z 原子が完全に無秩序化すると、結晶構造は $L2_1$ 構造から、図 1.1(c) に示すような B2 構造へと変化する。そして、 X, Y, Z 原子のすべてが完全に無秩序化すると、結晶構造は図 1.1(d) に示す A2 構造となる。また、A サイトと C サイト、B サイトを占有する X 原子と Y 原子が完全無秩序化し、D サイトを Z 原子が占有している場合は、図 1.1(e) に示す $D0_3$ 構造となる。ホイスラー合金の物性は原子秩序に強く依存するため、原子規則構造の評価は非常に重要である。

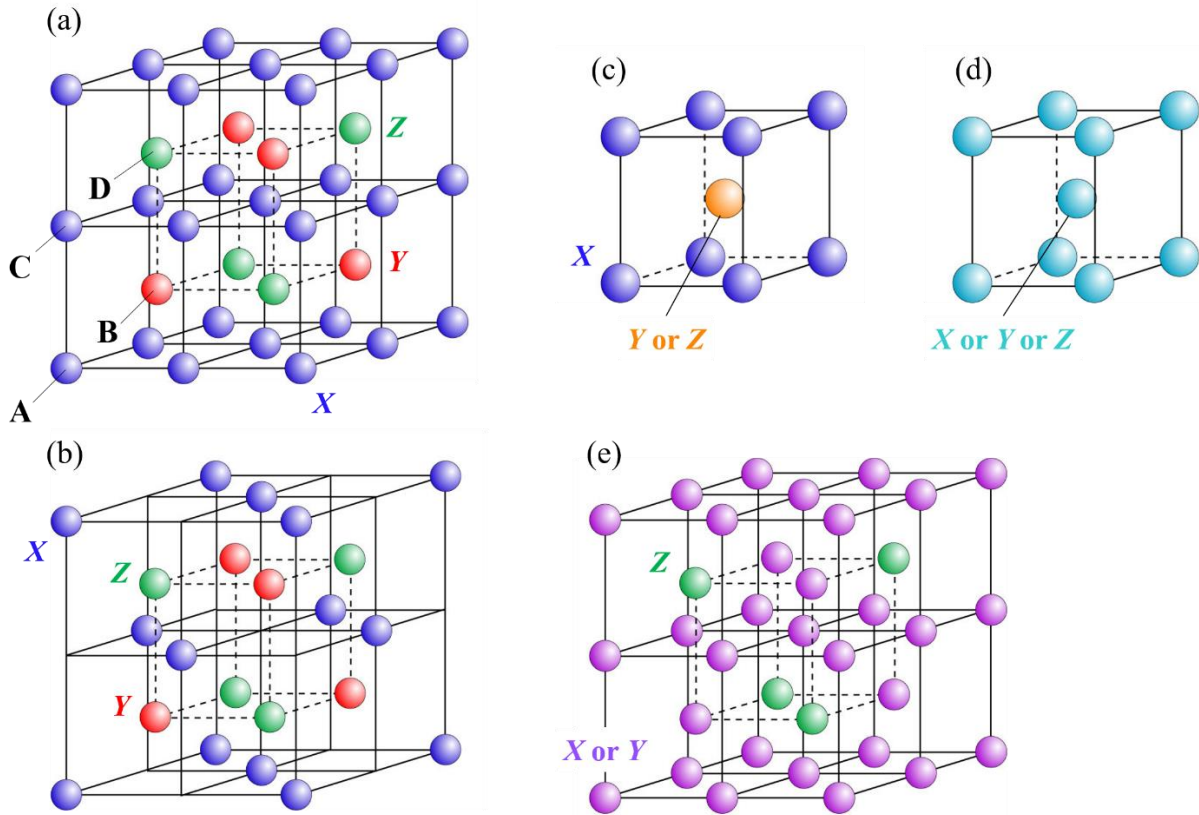


図 1.1 ホイスラー合金の結晶構造 (a) $L2_1$ 構造 (完全秩序フルホイスラー合金) (b) $C1_b$ 構造 (ハーフホイスラー合金) (c) $B2$ 構造 (部分秩序フルホイスラー合金) (d) $A2$ 構造 (完全無秩序フルホイスラー合金) (e) $D0_3$ 構造 (部分秩序フルホイスラー合金)

1.2 ハーフメタル強磁性体

物質の磁性は、多数スピン (\uparrow スピン) 電子と少数スピン (\downarrow スピン) 電子の電子状態によって決定される。図 2.1 に(a) 常磁性体、(b) 強磁性体、(c) ハーフメタル強磁性体の Fermi 準位 (E_F) 近傍における電子の状態密度 (DOS: Density of states) を、模式的に示している。 E_F における電子のスピン偏極率 (P) は、多数スピンと少数スピンの E_F における状態密度 $D_{\uparrow}(E_F)$ 、 $D_{\downarrow}(E_F)$ を用いて以下の式(1.1)で表すことができる。

$$P = \frac{D_{\uparrow}(E_F) - D_{\downarrow}(E_F)}{D_{\uparrow}(E_F) + D_{\downarrow}(E_F)} \quad (1.1)$$

常磁性体では、 E_F での多数スピンと少数スピンの状態密度は全く同じである (スピン縮退している) ため、スピン偏極率は $P=0$ となる。これに対して強磁性体の場合は、 E_F での多数スピンの電子数が、

少数スピンの電子数よりも多くなっているため、スピン偏極率は、 $0 < P < 1$ となる。一方でハーフメタル強磁性体では、 E_F において多数スピンの状態密度が金属的で、もう一方の少数スピンの状態密度は半導体的になっており、 E_F 近傍で少数スピンのバンドギャップが生じている。この時、 E_F におけるスピン偏極率は $P = 1$ (100%) となる。このような高いスピン偏極率を持つ物質は、磁気抵抗素子などのスピントロニクスデバイス材料としての応用が期待されている。

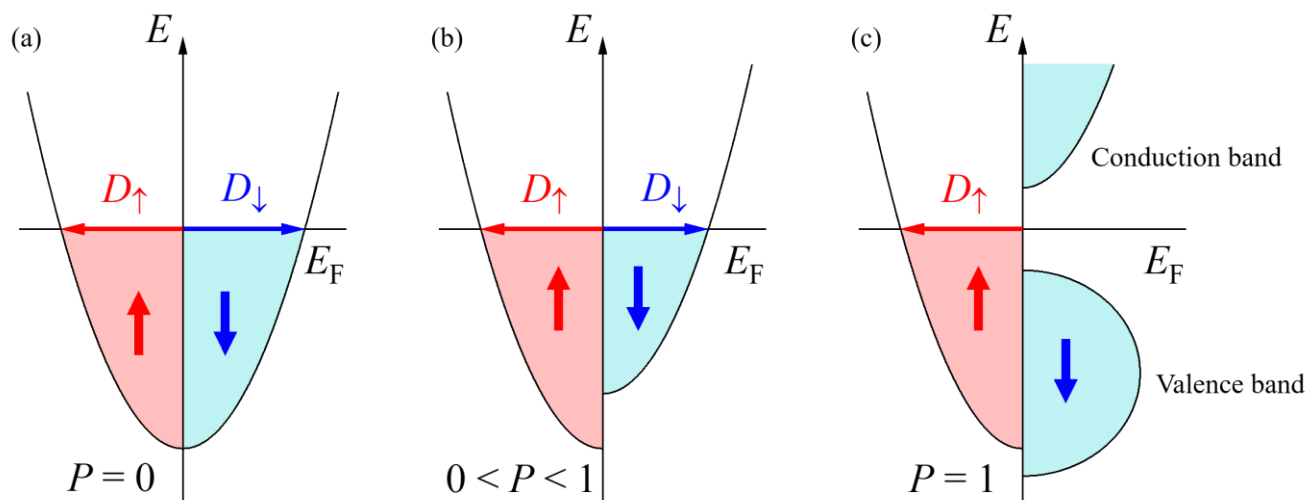


図 1.2 (a) 常磁性体、(b) 強磁性体、(c) ハーフメタル強磁性体の Fermi 準位近傍における電子状態密度の模式図

1983年に Groot らは、第一原理計算によってハーフホイスラー合金である NiMnSb と PtMnSb が、ハーフメタルであることを予測した [2]。その後、金属性を示す酸化物である Fe_3O_4 [3] と CrO_2 [4]、ペロブスカイトマンガン酸化物 $(\text{LaSr})\text{MnO}_3$ [5]、閃亜鉛鉱型化合物 CrAs [6] などが、高いスピン偏極率を持つハーフメタルであることが発見されている。実際に CrO_2 と $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ は、低温で 100% のスピン偏極率を示すことが実験によって確かめられている [7]。しかしこれらの化合物のキュリー温度は室温以下であるために、デバイスへの応用材料としては対象外となっている。実用的なスピントロニクスデバイス材料としてハーフメタルを用いるには、デバイスが動作する室温よりも高いキュリー温度を持つ必要があり、 $L2_1$ 規則構造を持つホイスラー合金は一般にキュリー温度が室温以上であるため、現在実用的なハーフメタル材料として注目されている。Galanakis らは最近様々な 3 元、4 元ホイスラー合金のバンド計算を行い、ハーフメタル材料として有望ないくつかのホイスラー合金を提案している [8–10]。

1.3 Co 基フルホイスラー合金

ホイスラー合金の中でも、特に Co 基フルホイスラー合金 (Co_2YZ) は、ハーフメタル強磁性体として注目を集めている。1983 年に Kübler らによって、 Co_2MnAl や Co_2MnSn といった $L2_1$ 規則構造のフルホイスラー合金が、ハーフメタル強磁性体であることが報告されたことから始まり [11]、近年では Co_2YZ の多くがハーフメタル性を持つことが、第一原理計算を用いた研究によって報告されている [8,12–14]。図 1.3 に(a) Co_2MnSi (CMS) [8]、(b) Co_2FeSi (CFS) [15]の、第一原理計算による電子のスピンの偏極状態密度を示す。このように Co 基フルホイスラー合金の多くは、少数スピン側の E_F 近傍に大きなバンドギャップを持っている。さらにキュリー温度については、CMS は 985 K [16]、CFS は 1120 K [17]と室温よりもはるかに高く、様々なスピントロニクスデバイスにおいて Co 基ホイスラー合金を用いた研究が行われている。そしてこれらにおいて優れたデバイス性能が実証されており、Co 基ホイスラー合金は、次世代スピントロニクスデバイスの材料候補として期待されている。

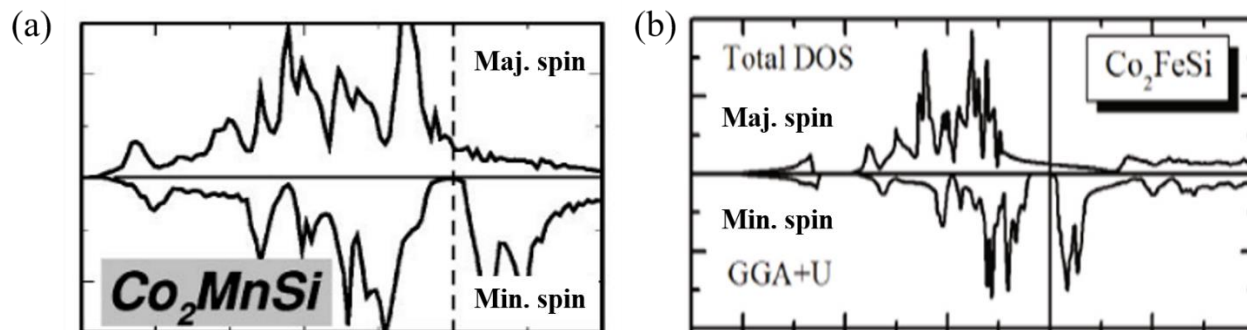


図 1.3 第一原理計算による(a) Co_2MnSi [8]、(b) Co_2FeSi [15]の価電子帯状態密度

1.4 スピントロニクス

現代文明の発展はエレクトロニクスの発展に大きく依存しており、その中でも半導体エレクトロニクスデバイスが大きな役割を果たしている。エレクトロニクスとは、物質内の電子の電荷を制御する技術である。そして近年、デバイスのさらなる高機能化や高速化を目指し、新しい動作原理に基づいた新機能デバイスの研究が進められている。その一例が「スピントロニクス」である。スピントロニクスとは、従来のエレクトロニクスで用いられている電子の電荷に加えて、電子のもう一つの自由度である「スピン」を活用することで、既存のデバイスの限界突破と新機能の実現を目指す分野である。スピントロニクスデバイスは不揮発性、低消費電力性、書き換え可能な論理機能を有しており [18,19]、磁気センサーや磁気記録デバイスへの応用が期待されている。1986年から1988年のGrünbergらとFertらによる巨大磁気抵抗 (GMR : Giant magnetoresistance) 効果の発見 [20,21]以来、スピントロニクス分野の研究は、基礎・応用の両分野で発展してきた。スピントロニクスデバイスとして代表的なのは、巨大磁気抵抗 (GMR) 素子や、トンネル磁気抵抗 (TMR : Tunnel magnetoresistance) 効果を利用した

磁気トンネル接合 (MTJ : Magnetic tunnel junction) 素子などの磁気抵抗 (MR : Magnetoresistance) 素子である。特に GMR 素子は、その発見からわずか 10 年足らずで磁気記録媒体の磁気ヘッドとして実用化され、記録密度は~ 1 GBits/inch²から~ 600 GBits/inch²まで向上した [22,23]。現在でも、新材料や新規デバイスなど、次世代のスピン트로ニクスデバイスの実現に向けた研究が、精力的に行われている。その中でも、特に Co 基のホイスラー合金は、その高いスピン偏極率や室温以上のキュリー温度、非常に小さい磁気緩和定数などの点から、多くのスピン트로ニクスデバイスへの応用が期待されている。

1.5 Co 基ホイスラー合金を用いたスピン트로ニクスデバイス

1.5.1 トンネル磁気抵抗 (TMR) 素子

図 1.4 に示すように、2つの強磁性体層の間に、数 nm オーダーの極薄の絶縁体層 (トンネル障壁層) を挟んだ素子を、磁気トンネル接合 (MTJ) 素子とよぶ。MTJ 素子に対して、膜面直方向に電流を流した際、2つの強磁性層の磁化の向きによってトンネル抵抗が変化する現象を、トンネル磁気抵抗 (TMR) 効果という。TMR 効果は、GMR 効果が発見される以前に Jullière [24]や Gafvert [25]によって、Co/Ge/Co 接合や Ni/NiO/Ni 接合に対して報告されている。一般的に、2つの強磁性層の磁化の向きが平行状態の時は素子の抵抗は小さくなり、反平行状態の時は大きくなる。この時の抵抗の変化量を平行時の抵抗で割ったものはトンネル磁気抵抗比 (TMR 比) として定義され、MTJ 素子の性能を示す重要なパラメータとなる。また図 1.4 における強磁性体 1,2 それぞれのスピン偏極率を P_1, P_2 とすると、TMR 比は以下の式(1.2)で表され [24]、これは Jullière の式と呼ばれる。

$$\text{TMR} = \frac{R_{AP} - R_P}{R_{AP}} = \frac{2P_1 \cdot P_2}{1 - P_1 \cdot P_2} \quad (1.2)$$

この式から、スピン偏極率の高い強磁性材料を電極として用いることで、より大きな TMR 比が得られることが分かる。

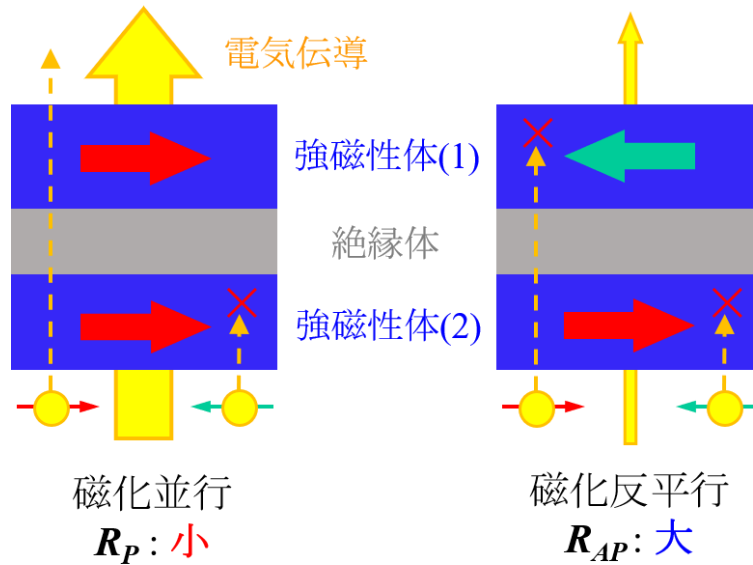


図 1.4 磁気抵抗素子の模式図

室温での TMR 効果は、1995 年に Miyazaki ら [26] と Moodera ら [27] により初めて報告された。それぞれのグループにおける MTJ 素子の膜構成は、Fe/Al₂O₃/Fe と CoFe/Al-O/Co であり、観測された TMR 比はそれぞれ 18% と 11% であった。その後、素子の作成技術や界面の制御技術の向上により、2004 年には CoFeB/Al-O/CoFeB 構造の MTJ において、室温で 70% の TMR 比が報告された [28]。しかし、一般的な 3d 遷移型の強磁性金属、合金が持つスピン偏極率は 0.6 前後であり、Jullière の式から見積もられる TMR 比は、すでに頭打ちになりつつあった。そこで TMR 比をさらに増加させるために注目されたのが、ハーフメタル材料である。スピン偏極率 P が 1 であるハーフメタル材料を両電極として用いた場合、式(1.2)から導かれるように、TMR 比は理論的には無限大となる。理論的にハーフメタルと予測され、実験的にも高いスピン偏極率が実証されている材料として、La_{1-x}Sr_xMnO₃ [29,30] や CrO₂ [7] といった酸化物系の材料があるが、これらの材料はキュリー温度が室温近傍であるため、高いスピン偏極率が得られるのは極低温に限られてしまう。このため、室温駆動のデバイスへ応用することは非常に難しい。それに対して Co 基ホイスラー合金系のハーフメタル材料は、キュリー温度が 600 ~ 1000 K と室温よりも高いため、極低温のみでなく室温でも高いスピン偏極率が得られる可能性がある。そのため、Co 基ホイスラー合金を強磁性電極として用いた磁気抵抗素子の研究は、精力的に行われている。

1.5.2 Al-O 障壁層を用いた TMR 素子

Co 基ホイスラー合金を用いた MTJ の研究は、2000 年代初頭より、多結晶のホイスラー合金電極と Al-O 障壁層を組み合わせた素子から始められた。2003 年に Inomata らによって、初めて Co 基フルホイスラー合金 $\text{Co}_2(\text{Cr, Fe})\text{Al}$ (CCFA) を強磁性電極として用いた MTJ が作成され、室温で約 20% の TMR 比が報告された [31]。その後、 Co_2MnSi (CMS) [32] や Co_2MnAl (CMA) [33]、 Co_2FeAl (CFA) [34] などを用いた MTJ が作成されているが、多結晶電極の場合においては、いずれのホイスラー合金でも理論的に予測されているような、ハーフメタル性を示唆する大きな TMR 比は得られていない。その原因として、多結晶のホイスラー電極では、(1) ホイスラー合金の高い規則構造が得にくい、(2) トンネル障壁層界面のラフネスが大きい、(3) ランダム配向状態では、界面のスピンの偏極率が本質的に小さい、などの理由が考えられる。そこで高い結晶性や配向性を持つ、高品位なエピタキシャルホイスラー膜を電極として用いた MTJ が作製されるようになった。2006 年には Sakuraba らによって、 $\text{MgO}(001)$ 単結晶基板上に成長させた CMS の (001) 配向エピタキシャル膜を下部電極とした CMS/Al-O/CMS 構造の MTJ が作製され、2 K の低温で 570% もの巨大な TMR 比が報告されている [35]。この TMR 比から式 (1.2) を用いて導かれる CMS のスピンの偏極率は $P = 0.86$ であり、Co 基ホイスラー合金の高いスピンの偏極率の理論予想を裏付ける最初の実験結果となった。その他にも、エピタキシャル成長させた Co 基ホイスラー合金を下部電極とした MTJ は、多結晶の物と比べて高い TMR 比を実証している [36–39]。さらに Sakuraba らは、CMS/Al-O の界面に極薄の Mg 層を挿入することで、Al-O 障壁層との界面で Mn 酸化物が形成するのを抑制し、その結果 CMS/Mg/Al-O/CoFe 構造の MTJ で、低温 2 K で 203% の TMR 比を観測した [40]。CoFe のスピンの偏極率 P は最大でも 0.5 程度なので、式 (1.2) から得られる CMS のスピンの偏極率は 1、すなわちほぼ理想的なハーフメタル性を極低温において実証した。また Shan らも、Mg を $\text{Co}_2\text{FeAl}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ (CFAS) と障壁層との界面に挿入する手法によって、CFAS の高いスピンの偏極率を実証している [41]。以上のようにエピタキシャル成長させたホイスラー合金を電極とした MTJ では、障壁層界面状態を最適化することで、巨大な TMR 比が観測されている。しかし、大きな TMR 比が得られるのは極低温の場合に限られており、室温では TMR 比は著しく減少してしまうことが課題となっている。CMS を用いた MTJ では、図 1.5 に示すように、低温で 560% だった TMR 比は、室温では 60% 程度まで低下してしまう [35]。CMS のキュリー温度は 985 K と室温よりも十分に高いため、CMS のバルク領域のスピンの偏極率の低下からこの結果を説明することはできない。

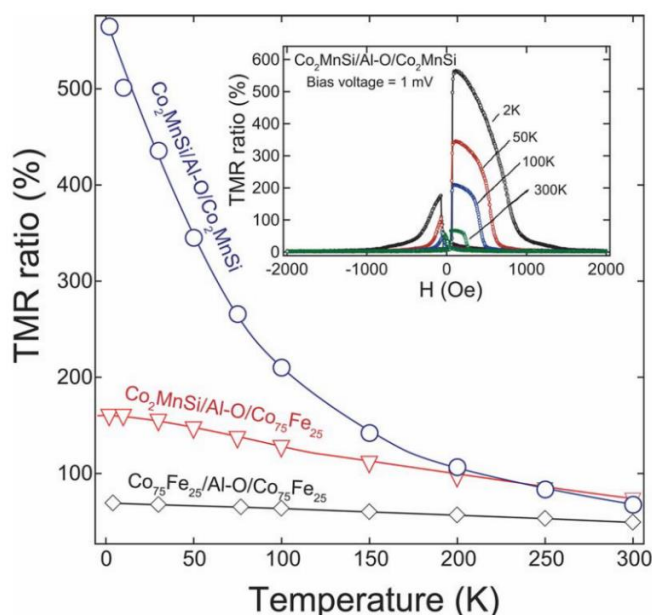


図 1.5 CMS および $\text{Co}_{75}\text{Fe}_{25}$ と、Al-O 障壁層を用いた MTJ における、TMR 比の温度依存性。右上は、CMS/Al-O/CMS 構造の MTJ の、各温度における MR 曲線 [35]

1.5.3 MgO 障壁層を用いた TMR 素子

1.5.1 節で述べた Al-O 障壁層は、一般的にはアモルファス構造をとるのに対し、MgO は結晶性のトンネル障壁層になる。2001 年に Butler らと Mathon らは、(001)配向したフルエピタキシャル成長させた Fe/MgO/Fe 構造の MTJ において、1000%を超える大きな TMR 比が期待できることを第一原理計算によって理論的に予測した [42,43]。その後 2004 年に Yuasa らは、MBE 法によって MgO 単結晶基板上に Fe(001)/MgO(001)/Fe(001)エピタキシャル構造を作製することに成功し、室温で 180%もの大きな TMR 比を実現した [44]。これにより、TMR 素子は革命的なブレークスルーを迎えた。

このような大きな TMR 比が発現するメカニズムは、Jullière が提唱したモデルとは異なるものであり、(001)配向した MgO 障壁層において生じる電子のコヒーレントトンネル過程にある。Jullière のモデルではトンネル電子を自由電子と仮定しているが、実際の絶縁体トンネル障壁のバンドギャップ中の浸み出し電子状態 (evanescent states) は分散を持っており、自由電子とは異なる性質を持つ。MTJ において障壁層にアモルファスな Al-O を用いた場合、素子を流れる電子はトンネル過程で大きな散乱を受け、波数ベクトル k (電子の運動量) の情報が失われてしまう。そのため、電極内の全ての電子状態がトンネル伝導に寄与する。それに対して(001)配向した MgO のバンドギャップ内には、 Δ_1 、 Δ_5 、 Δ_2 という 3 つの evanescent states が存在する。計算によると MgO 障壁中では、 Δ_1 軌道対称性を持つ電子状態の減衰が最も小さく、 Δ_5 や Δ_2 の対称性を持つ電子状態は大きく減衰する [42]。つまり MgO 障壁層はトンネル電子の軌道対称性によるフィルター効果を持っており、膜面直方向 ($k_{\parallel} = 0$)

にトンネルする Δ_1 電子がトンネル電流を支配することになる (図 1.6)。Fe の $k_{//} = 0$ における(001)方向のバンド分散を見ると [45]、 E_F において Δ_1 対称性を持つ多数スピンバンドは存在するが、少数スピンバンドは存在しない。したがって Fe(001)/MgO(001)/Fe(001)構造の MTJ では、Fe は仮想的なハーフメタルとなり、大きな TMR 比が実現されるのである。

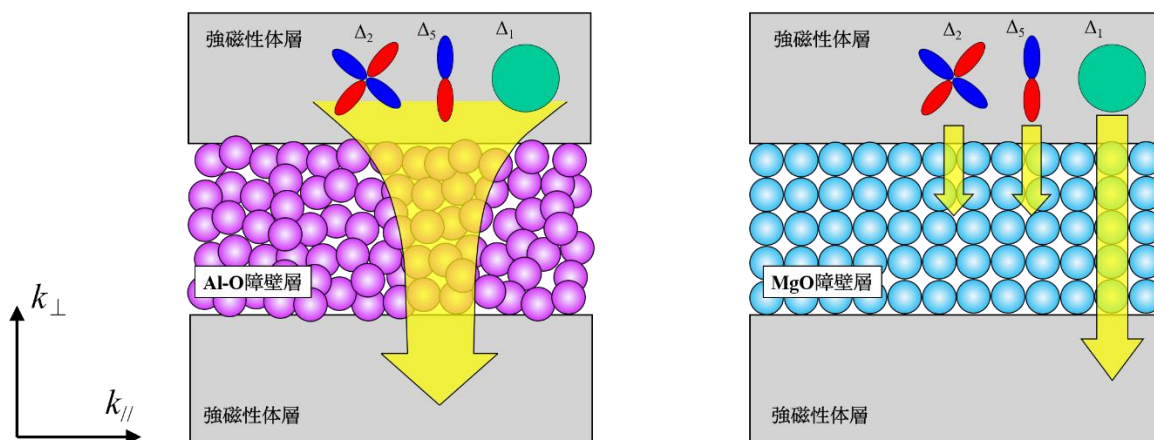


図 1.6 Al-O 障壁層と MgO 障壁層を用いた、MTJ におけるトンネル過程の模式図

Co 基ホイスラー合金においても、MgO 障壁層を用いた MTJ は有効である。Co 基ホイスラー合金の格子定数は Fe の約 2 倍であるため、(001)面内に 45° 回転することによって、MgO と良く格子整合する。また MgO 結晶性障壁層を用いることで、上部のホイスラー電極層もエピタキシャルに成長させることができ、Al-O よりも MgO の方が熱処理耐性に優れているため、上部ホイスラー電極も高い温度で熱処理が可能であり、高規則化させることができる。さらに Co 基ホイスラー合金の少数スピンバンドギャップの端は、主に Δ_2 などの Δ_1 以外の軌道対称性を持つバンドから構成されている。したがって MgO 障壁層のスピンフィルター効果を利用することで、ギャップ端からのトンネル確立を下げることができ、ハーフメタルギャップの大きさを実質的に増大させることができる。また、トンネル障壁層界面においてハーフメタルギャップ中に生じる界面準位を介したトンネル過程が、MgO のフィルター効果によって抑制されることが、理論的に予測されている [46]。そして最も重要なのは、 E_F を横切る Δ_1 対称性を持った多数スピンバンドである。Co 基ホイスラー合金の第一原理計算によると、CMS、CMA、CFS、CFA などにおいて、 $k_{//} = 0$ における(001)方向では Δ_1 対称性を持った多数スピン電子が E_F 上に存在している。よってこれらのホイスラー合金においても、MgO 障壁層と組み合わせることで、高い TMR 比が得られると予測される。

実際に Co 基ホイスラー合金と MgO 障壁層を組み合わせた MTJ は数多く研究されており [47–60]、いずれの場合でも Al-O 障壁層を用いた場合よりも大きな TMR 比が得られている。図 1.6 には、Co 基ホイスラー合金を電極として用いた MTJ における TMR 比の推移を示す。2009 年に Tezuka らは、分子線エピタキシー法によって高品質の CFAS/MgO/CFAS 構造の MTJ を作成し、室温で 386% という非常

に大きな TMR 比を観測している [60]。また 2012 年に Liu らは、組成を化学量論比 (stoichiometry) である 2:1:1 よりも Mn-rich にした Co-Mn-Si 電極を用いた MTJ において、室温で 330%、低温では 1995% もの巨大な TMR を実現した [52]。これは、CMS のハーフメタル性を消失させる Co_{Mn} アンチサイトが Mn-rich な組成では抑制され、ハーフメタル性が従来よりも向上したためである [56]。このように、Co 基ホイスラー合金を用いた TMR 素子の性能は年々着実に増加しており、最近では 2016 年に Moges らによって、Mn と Fe の組成を調整した $\text{Co}_2(\text{Mn, Fe})\text{Si}/\text{MgO}/\text{Co}_2(\text{Mn, Fe})\text{Si}$ 構造を持つ MTJ において、室温で 429%、低温では 2610% という非常に大きな TMR 比が実証されており [50]、MgO 障壁層のスピニフィルター効果と、Co 基ホイスラー合金のハーフメタル性が相乗的に寄与していることが分かる。一方で図 1.6 を見ると、MgO 障壁層を用いた場合でも、材料によって程度の違いはあるものの、Al-O の場合と同様に TMR 比の温度依存性は顕著である。図 1.7 には、CMS/MgO/CoFe、CoFeB/MgO/CoFeB、CMS/Al-O/CoFe の MTJ における、TMR 比の温度依存性を示している [61]。CMS 電極と MgO 障壁層を用いた MTJ の TMR 比は、低温では 753% と巨大であるが、室温では 217% まで減少してしまっており、その温度依存性はホイスラー合金を用いていない CoFeB/MgO/CoFeB 構造の MTJ のそれよりもはるかに大きい。これまでに観測された中で、室温での TMR 比は最大でも CFAS を用いた場合の 400% 程度で、理論的に予測される Co ホイスラー合金のハーフメタル性は得られていない。

ホイスラー電極を用いた TMR 素子

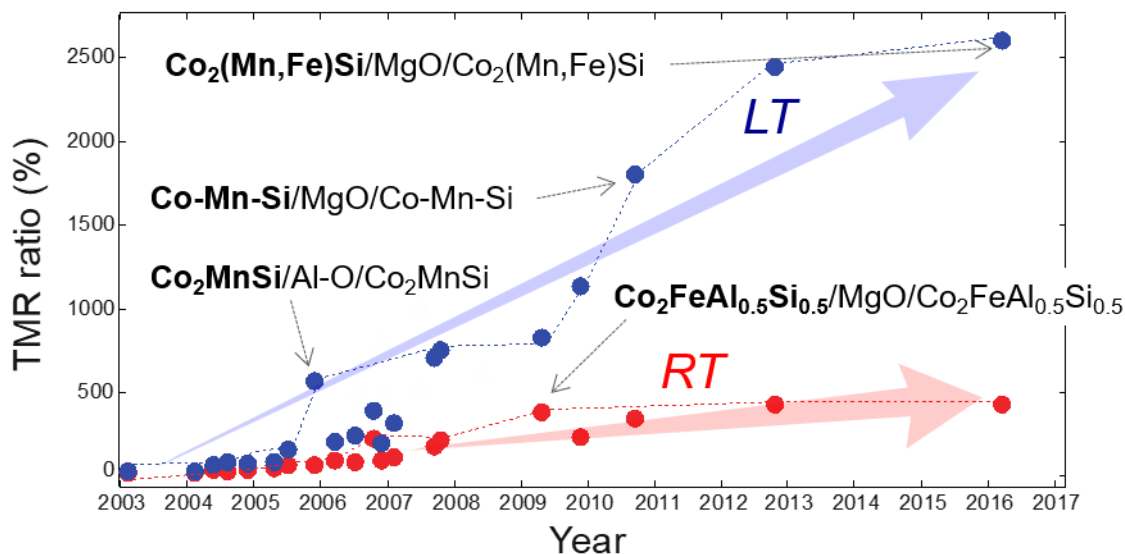


図 1.6 Co 基ホイスラー合金電極と、Al-O 障壁層および MgO 障壁層を用いた MTJ における TMR 比の推移

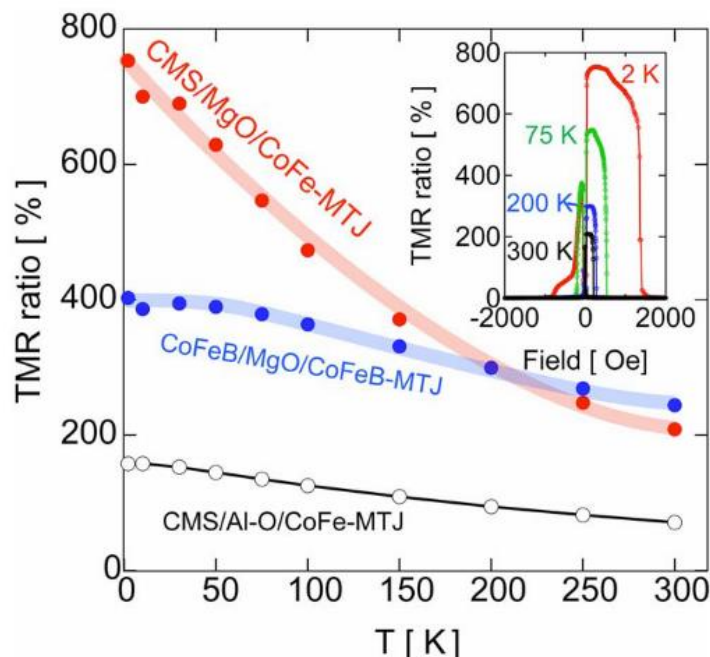


図 1.7 CMS/MgO/CMS、CoFeB/MgO/CoFeB、CMS/Al-O/CoFe 構造の MTJ における TMR 比の温度依存性。右上は、CMS/MgO/CMS 構造の MTJ の、各温度における MR 曲線 [61]

1.5.4 面直電流巨大磁気抵抗 (CPP-GMR) 素子

巨大磁気抵抗 (GMR) 効果は、スピン依存伝導の最も基礎的な現象の一つであり、スピントロニクス分野における研究・開発の急速な発展をもたらした。GMR 効果には、面内方向に電流を流す面内電流巨大磁気抵抗 (CIP-GMR : Current-in-plane GMR) 効果と、面直方向に電流を流す面直電流巨大磁気抵抗 (CPP-GMR : Current-perpendicular-to-plane GMR) 効果がある。Grünberg らと Fert らが金属人工格子において発見したのは CIP-GMR 効果であり、主に強磁性層と非磁性層の界面において電子が受ける散乱が、電子のスピン向きによって異なること (界面スピン依存散乱) によって生じる。CIP-GMR 効果が発現するためには、人工格子の周期が電子の平均自由行程より短く、金属層内でのスピン依存しない散乱よりも界面スピン依存散乱での抵抗変化が顕著である必要がある。つまり CIP-GMR 効果においては、電子の平均自由行程が重要となる。一方 CPP-GMR 効果においては、電子が強磁性層を横切る形で伝導するため、界面だけでなく、強磁性層内部における散乱 (バルクスピン依存散乱) も、磁気抵抗効果に寄与する。また電子の平均自由行程ではなく、電子がスピンを維持して移動できる距離 (スピン拡散長) が重要となる。CPP-GMR 素子の MR 比の大きさは、1993 年に Valet と Fert によって提唱された、伝導電子のスピンに依存した 2 流体モデルによって記述される [62]。図 1.8 に、CPP-GMR 効果の模式図を示す。このような 5 層の強磁性層と非磁性層の積層膜において、強磁性層

と非磁性層の膜厚 ($t_{\text{FM}}, t_{\text{NM}}$) がそれぞれのスピン拡散長 ($l_{\text{FM}}, l_{\text{NM}}$) よりも十分に薄い場合、GMR 効果による抵抗変化 ΔR と素子サイズ A の積は、以下の式(1.3)で表される

$$\Delta RA = \frac{(2\beta\rho_{\text{FM}}^*t_{\text{FM}} + 2\gamma AR_{\text{FM/NM}}^*)^2}{2\rho_{\text{FM}}^*t_{\text{FM}} + 2AR_{\text{FM/NM}}^* + \rho_{\text{NM}}t_{\text{NM}}} \quad (1.3)$$

ここで、 β と γ はバルクと界面領域のスピン依存散乱のスピン非対称性を示す係数であり、MR 比の大きさを決める重要なパラメータである。 $R_{\text{FM/NM}}^{\uparrow(\downarrow)}$ と $\rho_{\text{FM}}^{\uparrow(\downarrow)}$ をそれぞれ \uparrow (\downarrow) スピンの強磁性/非磁性界面抵抗とバルクの電気抵抗率とすると、 β と γ は、次のような式(1.4)、(1.5)で定義される。

$$\beta = \frac{\rho_{\text{FM}}^{\downarrow} - \rho_{\text{FM}}^{\uparrow}}{\rho_{\text{FM}}^{\downarrow} + \rho_{\text{FM}}^{\uparrow}} \quad (1.4)$$

$$\gamma = \frac{R_{\text{FM/NM}}^{\downarrow} - R_{\text{FM/NM}}^{\uparrow}}{R_{\text{FM/NM}}^{\downarrow} + R_{\text{FM/NM}}^{\uparrow}} \quad (1.5)$$

また、 $R_{\text{FM/NM}}^*$ と ρ_{FM}^* は、スピン非対称性を考慮した界面抵抗とバルク電気抵抗率であり、以下の式(1.6)、(1.7)のように与えられる。

$$R_{\text{FM/NM}}^* = \frac{R_{\text{FM/NM}}}{1 - \gamma^2} \quad (1.6)$$

$$\rho_{\text{FM}}^* = \frac{\rho_{\text{FM}}}{1 - \beta^2} \quad (1.7)$$

式(1.3)より、CPP-GMR 素子でより大きな MR 比と ΔRA を得るためには、(1) 界面抵抗 $R_{\text{FM/NM}}$ や、強磁性層の電気抵抗率 ρ_{FM} を増大させる、(2) スピン係数の β と γ を増大させる、ことが必要であることが分かる。

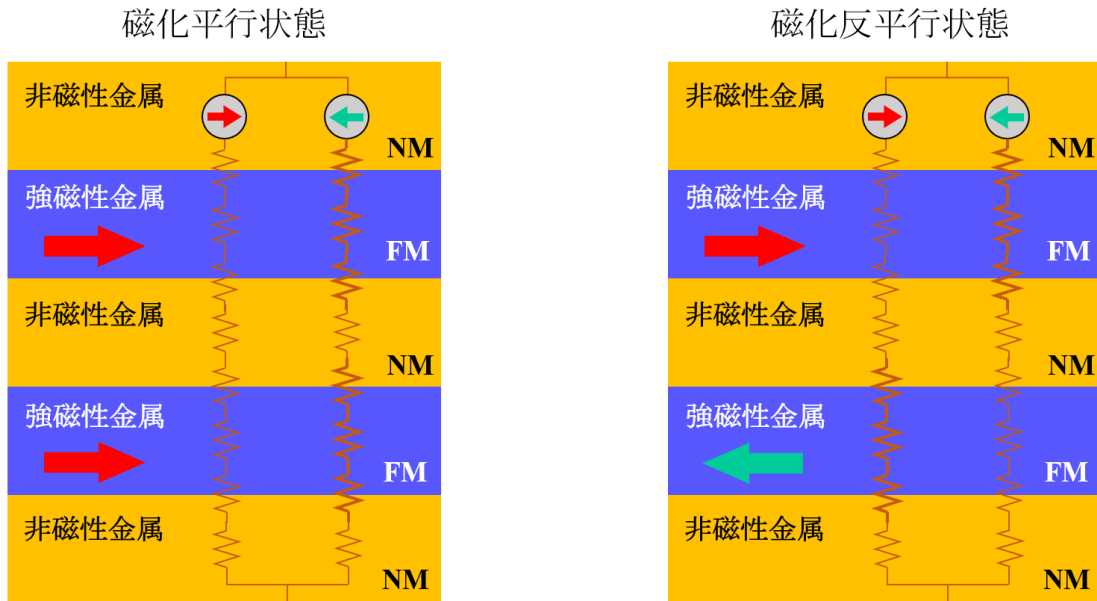


図 1.8 Valet-Fert モデルによる、CPP-GMR 効果の模式図

現在の HDD の読み取りヘッドには、MgO 障壁層と CoFeB 強磁性電極を用いた、コヒーレントトンネルリングを活用した CoFeB/MgO/CoFeB 構造の MTJ が使われている。MgO 障壁層のスピンフィルター効果により、高い TMR 出力が得られ、高感度化が達成されている。しかし TMR 素子を用いた読み取りヘッドは、トンネル現象を利用していることから、素子面積の低下につれ素子抵抗が増大するため、高速動作が困難となり、ノイズの発生も大きくなってしまう。特に今後のアシスト記録技術により HDD の面記録密度が 2 Tbit/inch² を超えてくると、図 1.9 に示すようにより低い面積素子抵抗 (RA) と高い MR 比の両立が要求されるが、現行の MgO 障壁層を用いた MTJ による TMR ヘッドでは、次世代 HDD において必要とされる超低抵抗 ($RA < 0.5 \Omega \cdot \mu\text{m}^2$) を達成できない [63]。そのため TMR ヘッドに代替する次世代再生ヘッドセンサーとして注目されているのが CPP-GMR 素子である。CPP-GMR 素子は、図 1.4 における絶縁体層を非磁性金属で置き換えているため、TMR 素子に比べて素子抵抗の低減に圧倒的に有利である。また面内方向に電流を流す CIP-GMR 素子に対して、CPP-GMR 素子では電流を層に対して垂直に流すため、磁気抵抗効果が顕著になり従来の CIP-GMR 素子よりも高い MR 比が得られると予測されており、磁気読み取りヘッドの微小化に適していると言える。しかし、スピン依存散乱による抵抗変化が素子全体の抵抗に対して小さいため、TMR 素子程大きな MR 比は実現できず、強磁性電極に Co や CoFe を用いた CPP-GMR 素子では、MR 比は 10-20% 程度しか得られていない [64-66]。これらの問題を解決する材料として、Co 基ホイスラー合金が注目されている。Co 基ホイスラー合金はスピン非対称性の高いスピン依存散乱が期待され、また一般的に電気抵抗率が高いため、高 MR 比実現のための条件を満たせる。さらに CPP-GMR 素子では、TMR 素子と比べて強磁性層/非磁性層界面のみでなく強磁性層のバルク領域での散乱も MR に寄与するため、TMR 素子で起こる界面準

位の精製やマグノン励起などの問題が顕在化せず、室温でも Co 基ホイスラー合金のハーフメタル性を反映した特性が得られると期待される。

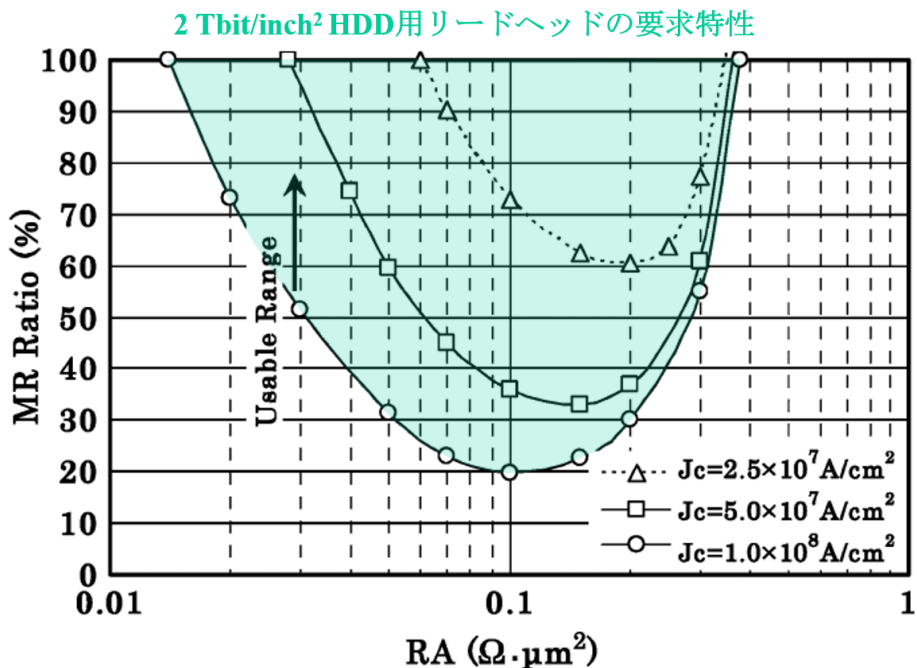


図 1.9 2 Tbit/inch² HDD の磁気ヘッドに必要な MR 比と面積素子抵抗 RA の範囲 © 2010 IEEE [63]

Co 基ホイスラー合金電極を用いた CPP-GMR 素子も、TMR 素子と同じくこれまでに多くの研究が行われている [67–82]。Iwase らは、(001)配向させた CMS/Ag/CMS のフルエピタキシャル構造の CPP-GMR 素子において、室温で 28.8% の MR 比を観測している [77]。この結果は、CMS が室温でもハーフメタル性の起因する高いスピン偏極率を持っていることを示唆する結果である。これは TMR 素子における結果とは対照的であり、前述のように TMR 効果がトンネル障壁層界面に極めて敏感であるのに対し、CPP-GMR 効果はバルクと界面の両方に依存することによって由来していると考えられる。同様に Nakatani らも、フルエピタキシャル成長させた CFAS/Ag/CFAS 構造の CPP-GMR 素子において、室温で 34%、低温で 80% もの MR 比を報告している [81]。図 1.10 に、Co 基ホイスラー合金を電極として用いた CPP-GMR 素子における、MR 比の推移を示す。CPP-GMR 素子においても、その性能は年々増加している。最近では Jung らによって、Co₂FeGa_{0.5}Ge_{0.5} (CFGG) を用いたホイスラー電極と、Ag 中間層との間に極薄の NiAl スペーサーを挿入した構造を持つ CPP-GMR 素子において、室温で 82%、低温では 285% もの巨大な MR 比が実証されている [74]。さらに Nakatani ら [83,84] や、Kasai ら [85,86] は、非磁性金属ではなく、透明電極材料や I-III-VI₂ 型化合物半導体を非磁性中間層として用いた CPP-GMR 素子において、低 RA かつ高 MR を実現しており、新材料の開発や素子作製プロセスの進化が見て取れる。しかしながら、これらの Co 基ホイスラー合金を用いた CPP-GMR 素子においても、TMR 素子

より顕著でないものの、室温における MR 比の低下が観測されている。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実用化を目指すにあたり、スピン依存伝導特性の大きな温度依存性の原因を明らかにし、優れたデバイス特性を、室温以上の動作環境で実現させることが求められている。

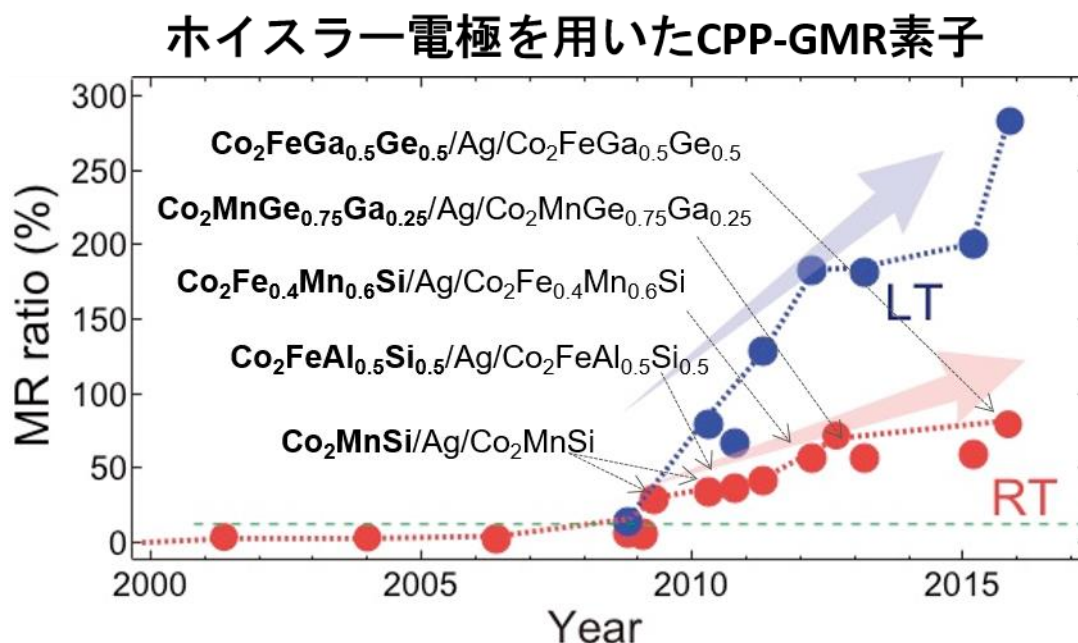


図 1.10 Co 基ホイスラー合金電極を用いた CPP-GMR 素子における MR 比の推移

1.5.5 CPP-GMR 素子の界面及びバルク散乱のスピン非対称性

1.5.3 節で述べたように、CPP-GMR 素子においては、界面とバルク中でのスピン電子散乱のスピン非対称性 γ および β の大きさが重要である。ここでは、 γ と β の MR 比への寄与や、測定温度およびホイスラー合金電極の熱処理温度 T_{an} による変化について述べる。図 1.11(a)に、CMS/Ag/CMS 構造における、CMS の熱処理温度による MR 比の変化を示す [78]。低温では $T_{an} = 550^{\circ}\text{C}$ まで、室温では $T_{an} = 350^{\circ}\text{C}$ までにおいて、熱処理温度の増大によって MR 比が向上している。これは、熱処理温度の増大による、CMS のサイト規則化が促進されたためであると考えられる。図 1.11(b)には、 $T_{an} = 350^{\circ}\text{C}$ と 550°C における、 ΔRA の CMS 電極層の膜厚 (t_{CMS}) 依存性を示している。CMS の膜厚が増加した場合、MR 比へのバルク散乱の寄与が増大するため、 ΔRA は単調に増加する。これらの解析から、(1) CMS/Ag 界面におけるスピン依存散乱の非対称性係数 γ が、 $0.82 \sim 0.87$ と非常に大きく、室温と低温の両方において、 ΔRA への界面散乱の寄与が支配的であることと、(2) 熱処理温度を大きくすると、CMS のサイト規則度が向上しハーフメタル性が改善されることで、 γ および β の両方が増大することが分かった [78]。

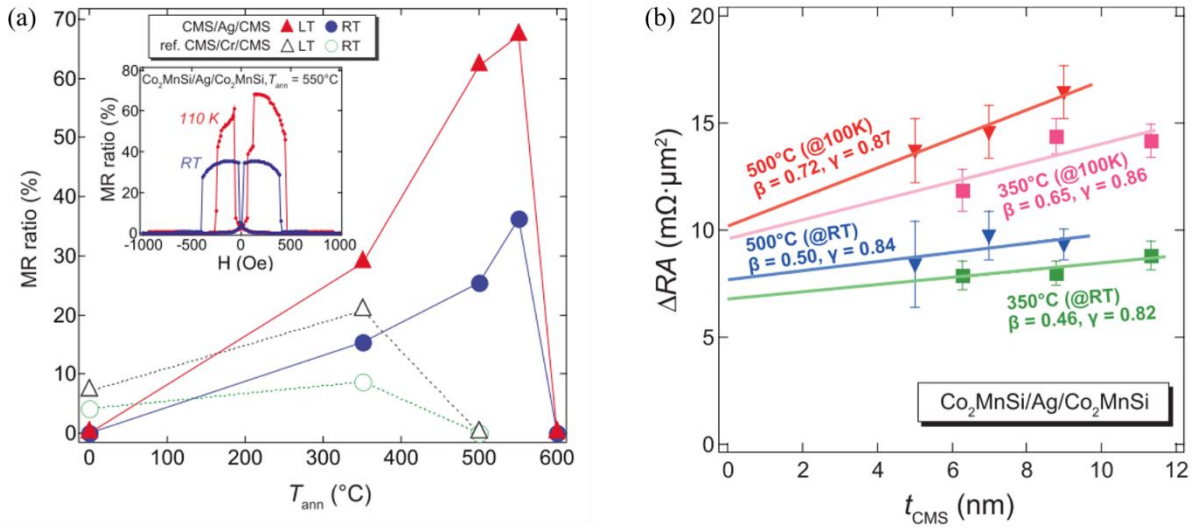


図 1.11 CMS/Ag/CMA 構造を持つ CPP-GMR 素子の、低温と室温における(a) MR 比の CMS 熱処理温度依存性と、(b) ΔRA の CMS 膜厚依存性 [78]

図 1.12 の(a)と(b)に、第一原理計算による(001)-CMS/Ag/CMS と CMS/Cr/CMS における、多数スピン電子のバリスティック伝導度の面内波数 (k_x, k_y) 依存性を示す [78]。CMS/Ag/CMS では、 $k_x, k_y = 0$ の周りで大きな伝導度を得られており、Cr を中間層とする構造と比べて全体的な伝導度が大きいことが分かる。これは、図 1.12(c)-(e)に示すように、Ag では Cr に比べて CMS と Fermi 面の形状が似ているため、界面における電子構造の整合性が非常に良いことに起因する。計算で見積もられる CMS/Ag/CMS と CMS/Cr/CMS の界面抵抗値の差は $12.9 \text{ m}\Omega \cdot \mu\text{m}^2$ であり、実験的に得られた CMS/Ag/CMS と CMS/Cr/CMS の RA の差分 $15.5 \text{ m}\Omega \cdot \mu\text{m}^2$ と、定量的にも一致している。つまり、CMS/Ag/CMS の界面では Fermi 面のマッチングが良いため、多数スピン電子の界面抵抗が低く、少数スピン電子は大きな界面抵抗を受けることが、実験的に観測された大きな γ の起源であると考えられる。

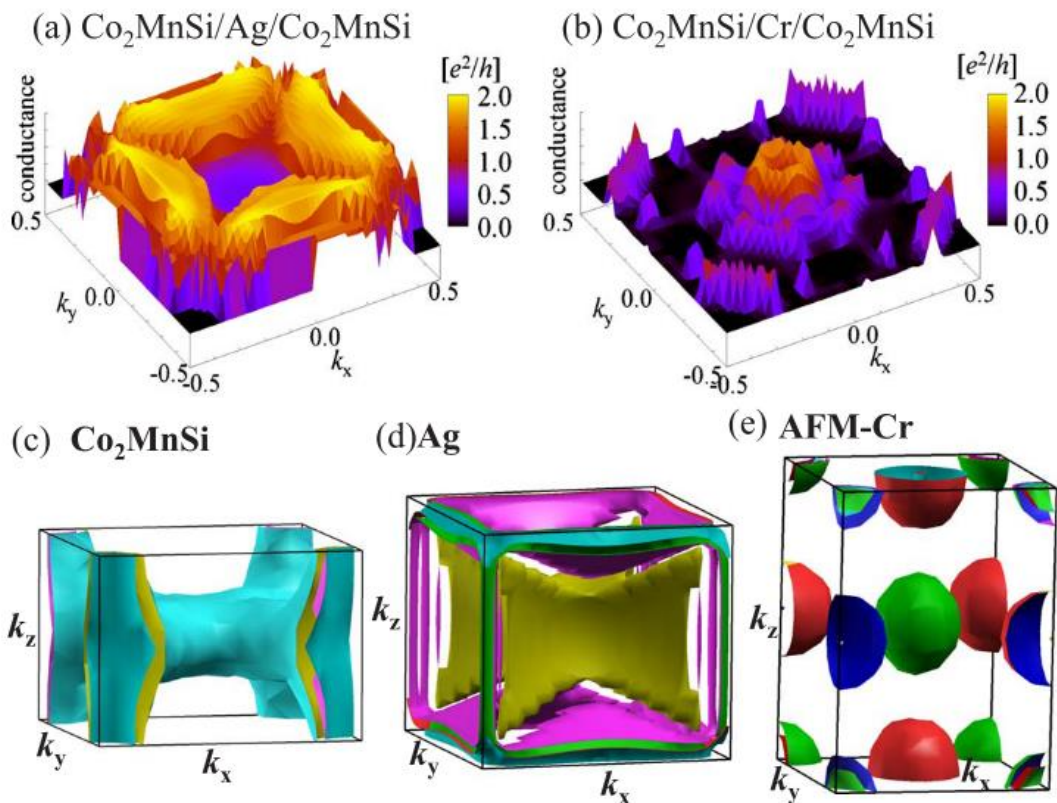


図 1.12 (a) (001)-CMS/Ag/CMA と (b) CMS/Cr/CMS における、多数スピン電子のパリステイック伝導度の波数依存性。 (c) CMS、(d) Ag、(e) Cr の 3 次元的な Fermi 面形状 [78]

1.6 ホイスラー合金を用いた磁気抵抗素子の MR 比の温度依存性

ここまで述べたように、Co 基ホイスラー合金を電極材料として用いた磁気抵抗素子は、TMR 素子および CPP-GMR 素子の両方において、非常に大きな MR 比が得られており、実用的な次世代スピントロニクスデバイスへの応用が有望視されている。しかしながら、1.5.1 節から 1.5.3 節で示したように、高い MR 比が得られているのは低温においてであり、デバイスの動作環境である室温においては、その MR 比は著しく減少し、理論的に期待されるような極めて高い性能は得られていないのが現状である。Co 基ホイスラー合金のバルクのキュリー温度は室温よりも十分に高いが、そこから想定されるものよりも MR 比の温度依存性がはるかに大きいことが、極めて重大な課題となっており、早急な解決が求められている。この問題の原因としては主に、以下のようなものが考えられる。

- (1) 有限温度では、TMR 素子におけるトンネル障壁層と、Co 基ホイスラー合金の接合界面近傍における磁気モーメントの熱ゆらぎによって、界面の局所電子状態を介した伝導電子のマグノン励起を伴うスピンフリップが引き起こされ、スピン偏極率が低下する。
- (2) 有限温度における、Co 基ホイスラー合金のバルク領域の電子状態密度の温度変化により、スピン偏極率が低下する。
- (3) Co 基ホイスラー合金において、Fermi 準位がハーフメタルギャップの中心に位置しておらず、ギャップ端付近に位置しているため、有限温度では熱揺らぎによってスピン偏極率が低下する。

これらの内、(1)は Co 基ホイスラー合金とトンネル障壁層などとの界面領域の問題、(2)と(3)は Co 基ホイスラー合金のバルク領域の問題となる。以下、1.7 節では界面領域の電子状態について、1.8 節ではバルク領域の電子状態について詳細に説明する。

1.7 Co 基ホイスラー合金とトンネル障壁層の界面での電子状態

1.7.1 Co 基ホイスラー合金表面の電子状態

固体の表面では固体内部における原子配列の周期性が途切れるため、表面特有の電子状態が生じる。ハーフメタルにおいても、固体表面ではスピン偏極率の低下が生じることは容易に予測される。ホイスラー合金の表面における電子状態の第一原理計算は、ハーフホイスラー合金 NiMnSb の MnSb 終端 (001)面に対して初めて行われ、少数スピングャップ中に表面状態が現れ、表面近傍では完全に金属的な電子状態になっていることが報告された [87]。Co 基フルホイスラー合金の Co_2MnGe や Co_2CrAl に対しても、(001)表面の電子状態の計算が行われており、少数スピングャップ中に表面状態によってスピン偏極率が低下することが確認されている [88]。特に Co 終端表面では、表面第一層の Co 原子層だけでなく、第二層においても表面の Co 原子との結合を通じて、大きなスピン偏極率の低下が引き起こされる。CMS の(001)表面においても、熱力学的に安定な構造が表面形成エネルギーの第一原理計算に基づいて調査されている [89]。構成原子の化学ポテンシャルを制御することで、MnSi 終端、Mn 終端、Si 終端のいずれかの表面が安定となる。特に Co 原子層を第二層に持つ Mn 終端表面では、Mn と Co の結合によって、高いスピン偏極率が保持されることが予測されている。それ以外の MnSi 終端や Si 終端表面では、スピン偏極率は-16%および-17%と著しく低下する。

1.7.2 絶縁体障壁層との界面の局所電子状態とマグノン励起

物質の接合界面でも、固体表面と同様に原子配列の周期性が途切れるため、特有の界面電子状態が形成される。MavropoulosらはTMR素子において、Co基ホイスラー合金と酸化物絶縁体障壁層の接合界面に形成される局所電状態を介して、マグノン励起を伴うスピントリプルが起き、それがTMR比の温度上昇による低下の原因であると予測している[90]。図1.13に示すように、Co基ホイスラー合金とトンネル障壁層の界面領域において、ハーフメタルギャップ中に形成される界面準位へ、強磁性体電極から少数スピントリプル電子がトンネルする。そしてマグノン励起をとともなうスピントリプルによって、Co基ホイスラー合金電極のバルク領域の多数スピントリプル電子状態へ伝導する。実際にMiuraらによって、CMS/MgO(110)界面では、CMSがCo終端かMnSi終端かに関わらず、界面電子状態が形成され、界面付近数原子層にわたってスピントリプル率が著しく低下することが、第一原理計算によって確かめられている[91,92]。またSakumaらはCMSについて、バルク状態とMgO障壁層界面での各原子サイトの交換エネルギーを計算し、Co終端面とMgO障壁層との界面では、Co原子の交換エネルギーがバルクの4分の1にまで低下することを報告している[93]。このようにトンネル障壁層との界面において、局所的にCo基ホイスラー合金電極の交換エネルギーの低下が起きると、界面で熱励起されるマグノンの影響が顕著になり、TMR比の大きな温度依存性を引き起こすことが予想される。

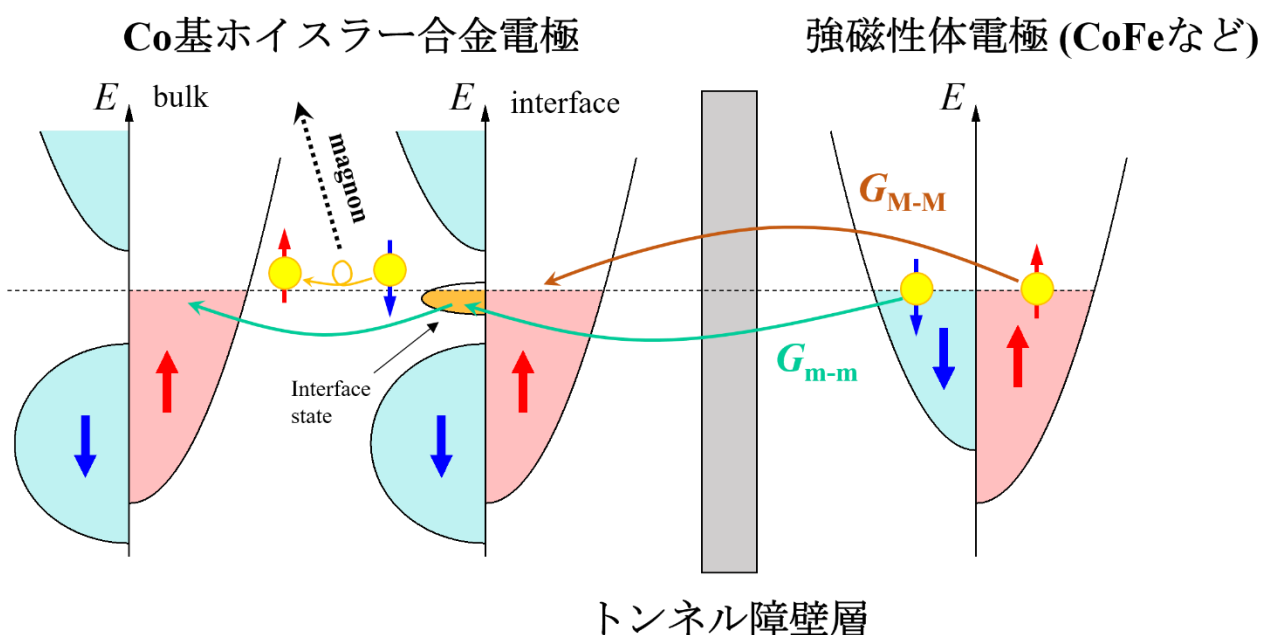


図 1.13 トンネル障壁層を介した、Co 基ホイスラー合金電極と CoFe などの強磁性体電極間の、スピントリプル電子のトンネル過程の模式図

この問題を解決し、室温においても Co 基ホイスラー合金のハーフメタル性を反映した大きな TMR 比を得るためには、障壁層界面においてハーフメタルギャップ中に生じる界面電子状態の形成を抑制するか、界面での強磁性転移温度の低下を改善する必要があると考えられる。Miura らは CMS と MgO の界面に Co₂CrAl を 1ML 挿入することで、界面電子状態の形成を抑制できる可能性があることを理論的に予測している [91]。また Tsunegi らは、CMS と MgO の界面に数 ML の CoFeB を挿入することで、室温での TMR 比が向上することを報告している [94]。このような界面電子状態の抑制と界面での強磁性転移温度の改善は、将来的に室温での巨大な TMR 効果を実現するための鍵となる。

1.7.3 絶縁体障壁層との界面近傍におけるスピンの熱ゆらぎ

TMR 素子において、Co 基ホイスラー合金とトンネル障壁層との界面における原子の磁気モーメントが、有限温度で熱ゆらぎの影響を受けることで、MR 比が温度上昇により減少する可能性が指摘されている。特に CMS/MgO の接合界面付近において、Co 原子と隣接原子の間の交換相互作用が、バルクの CMS と比べて著しく低下することが、Sakuma らによる第一原理計算によって報告されている [93]。この結果は、MgO との界面付近の Co 原子の磁気モーメントが、熱ゆらぎの影響を受けやすいことを示している。磁気モーメントの熱ゆらぎは伝導電子のスピンフリップを引き起こすため、TMR 素子における MR 比の大きな温度依存性の原因を解明するための重要な知見である。実際に Miura らは、CMS/MgO/CMS 接合におけるノンコリニア磁気構造を考慮して、トンネル伝導の第一原理計算を行い、接合界面近傍における磁気モーメントの回転に伴い、磁化反平行時のトンネル伝導が増加することを示した [95]。特に、接合界面から数原子層の範囲にある Co 原子の磁気モーメントの揺らぎが、TMR 比の大きな温度依存性の原因であることが示された。図 1.14(a)に、CMS/MgO 界面における Co 原子の、コリニアスピンとノンコリニアスピンのそれぞれの場合における局所状態密度 (LDOS : Local density of states) の模式図を示す。CMS と MgO の接合界面において磁気モーメントが熱ゆらぎを持つ場合、Fermi 準位においてバルクの *s* 電子状態と、界面の Co-*d* 電子状態の両方が、多数スピン状態と少数スピン状態に形成され、バリスティック伝導のスピンフリップを引き起こす。そして、Co 原子を終端面とする CMS の場合に、TMR 比の減少が最も大きくなる[図 1.14(b)]。さらにこの結果から、CMS と MgO の接合界面に、例えば Fe 原子層を挿入することで、界面近傍における磁気モーメントの熱ゆらぎが抑制され、室温での TMR 比が向上することが期待される。Co 基ホイスラー合金の表面や界面におけるスピン偏極電子状態は、スピントロニクスデバイスの室温での特性向上のための非常に重要な知見であり、光電子分光等による実験的な検証が必要である。

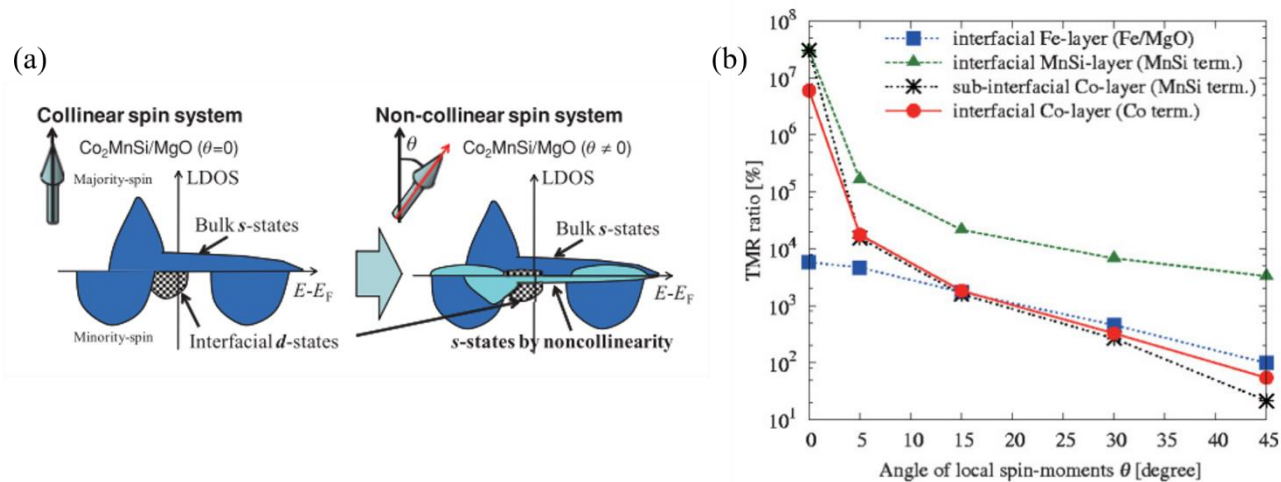


図 1.14 (a) CMS/MgO 界面における Co 原子の LDOS の模式図。左はコリニアスピンの場合、右はノンコリニアスピンの場合。(b) CMS/MgO/CMS 構造の MTJ における、界面のスピンの磁気モーメントの回転角に依存した TMR 比の減少。CMS は Co 終端と MnSi 終端を想定し、Fe/MgO/Fe 構造の MTJ についても示している [95]。

1.8 Co 基ホイスラー合金のバルク領域の電子状態

1.8.1 有限温度におけるバルク領域の電子状態

Co 基ホイスラー合金を用いた TMR 素子や CPP-GMR 素子における MR 比の大きな温度依存性の原因の一つとして、ホイスラー合金のバルク領域でのスピン偏極率の温度による低下が考えられる。ハーフメタルにおけるスピン偏極率の温度変化の原因として、電子間相互作用に起因した多体効果により、バンドギャップ中に形成される非擬粒子状態の重要性が指摘されている [96]。実際に Chioncel らは、電子のスピンを考慮した局所密度近似 (LSDA : Local spin-density approximation) と動的平均場理論 (DMFT : Dynamical mean-field theory) に基づいた、有限温度における CMS のバンド構造を計算しており、TMR 比の温度変化から導出した CMS のスピン偏極率の温度依存性の説明に成功している [97]。図 1.15(a)に、LSDA と DMFT による、CMS のスピン偏極 DOS の温度依存性の計算結果を示す。この計算では、Fermi 準位より低エネルギー側約 1 eV 付近にある DOS のピーク構造に、顕著な温度変化が現れると予測されている。一方で、バルク CMS の価電子帯バンド構造は Miyamoto らにより硬 X 線光電子分光を用いて実験的に観測されているが、図 1.15(b)に示すように、DMFT を用いた理論計算で予測されるような低温と室温における価電子帯バンド構造の有意な相違は見られない [98]。これらの結果は、CMS のバルク領域の DOS の温度変化は非常に小さく、TMR 比の大きな温度依存性を説明することはできないことを示している。また最近では Nawa らによって、CMS の各原子における s , p , d 軌道電子それぞれのスピン偏極率の温度依存性が、DMFT に基づいた理論計算によって示されたが [99]、Co- d 軌道電子のスピン偏極率の温度依存性は大きいものの、最も電気伝導に寄与する s , p

軌道電子のスピンの偏極率の温度依存性は小さいため、バルク領域のスピンの偏極率の温度依存性だけでは TMR 比の室温における大幅な減少を説明できない。また Co 基ホイスラー合金のバルク領域のスピンの偏極率の温度依存性は、実験的には未だに確認されていない。

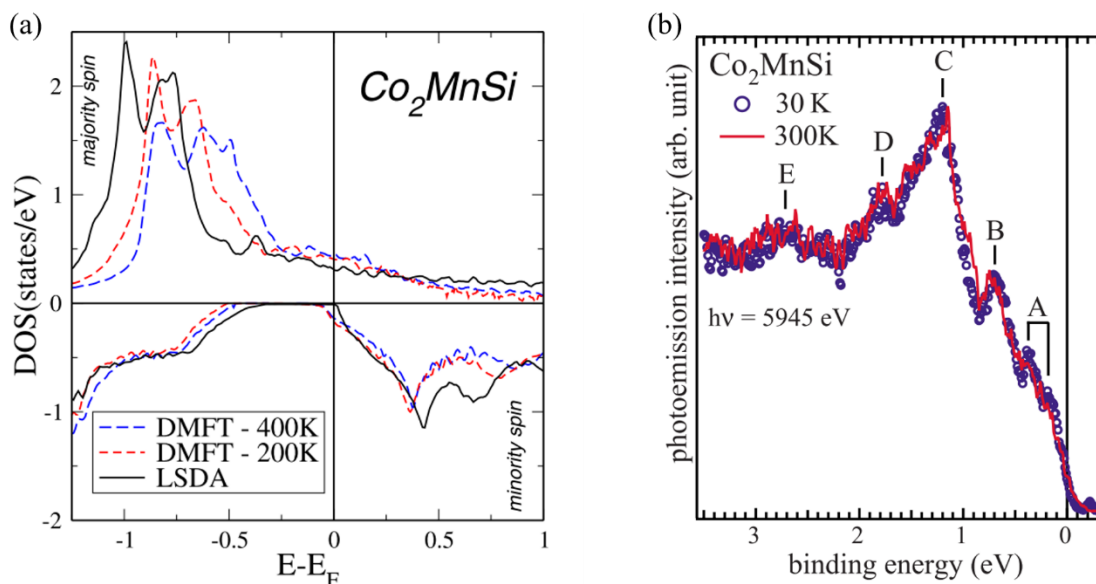


図 1.15 (a) LSDA による $T = 0$ での CMS のスピンの偏極 DOS と、LSDA+DMFT による $T = 200, 400$ K でのスピンの偏極 DOS [97]。 (b) $T = 30$ K および 300 K における、CMA の硬 X 線光電子分光スペクトル [98]

1.8.2 ハーフメタルギャップ中における Fermi 準位の位置

Co 基ホイスラー合金のハーフメタルギャップ中における Fermi 準位の位置が、ギャップの中心ではなくギャップ端付近に位置している場合、有限温度では熱ゆらぎによってスピンの偏極率が低下すると考えられる。特に Co_2FeZ ($Z = \text{Al, Si, Ga, Ge}$) 系のホイスラー合金は、高いスピンの偏極率と、 Co_2MnZ 系のホイスラー合金よりも高いキュリー温度を持つことが理論的に予測されており [13,15,17,100,101]、実用的なスピントロニクスデバイスの電極材料として注目されている。しかし三元系のホイスラー合金 Co_2FeZ の多くは、Fermi 準位がハーフメタルギャップのバンド端付近に位置しているため、 Co_2FeAl や Co_2FeSi を電極として用いた TMR や CPP-GMR 素子において、MR 比の室温での大きな現象を引き起こしていると考えられる [38,58,102,103]。この問題を克服するために Fecher らは、 Z を異なる価電子数 (N_v) の原子、例えば $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Al}_x\text{Si}_{1-x})$ で置換することで、Fermi 準位のハーフメタルギャップ中での位置をチューニングすることを提案し [104,105]、 $x = 0.5$ の組成において Fermi 準位がハーフメタルギャップの中心に位置することを理論的に予測した。実際に $\text{Co}_2\text{FeAl}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ (CFAS) を用いた磁気抵抗素子においては、高い MR 比が実証されている [41,81,106]。原子の置換によって系の価電子数 N_v を変化させ、Fermi 準位の位置を調整することでスピンの偏極率を向上させる有効性は、 $\text{Co}_2(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)$

$x\text{Fe}_x\text{Si}$ [107]や、 $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Ga}_x\text{Ge}_{1-x})$ [101]、 $\text{Co}_2\text{Mn}(\text{Al}_x\text{Si}_{1-x})$ [108]などについても同様に理論的に予測されている[図 1.16(a), (b)]。しかし価電子数を系統的に変化させた Co 基ホイスラー合金系における Fermi 準位チューニングは、実験的には観測されていなかった。

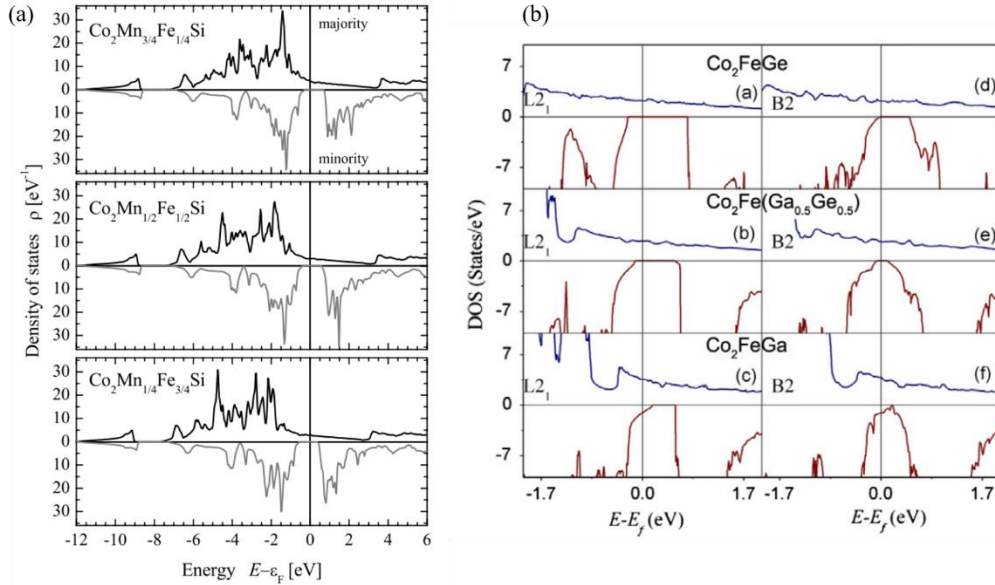


図 1.16 Co 基ホイスラー合金である (a) $\text{Co}_2(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Si}$ [107] (b) $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Ga}_x\text{Ge}_{1-x})$ [101] の、価電子数の変化によるハーフメタルギャップ中の Fermi 準位チューニングの理論計算

そこで Sakuraba らは、CMS の Si サイトを一部 Al で置換した $\text{Co}_2\text{MnAl}_x\text{Si}_{1-x}$ (CMAS)電極を用いた CMAS/Mg/Al-O/CoFe 構造の MTJ において、微分コンダクタンスのバイアス電圧依存性 ($G-V$) を測定することで、Al のドーパ量 x に対する系の価電子数 (N_V) の減少による、Fermi 準位の低エネルギー側へのシフトを実験的に確認した (図 1.17) [108]。

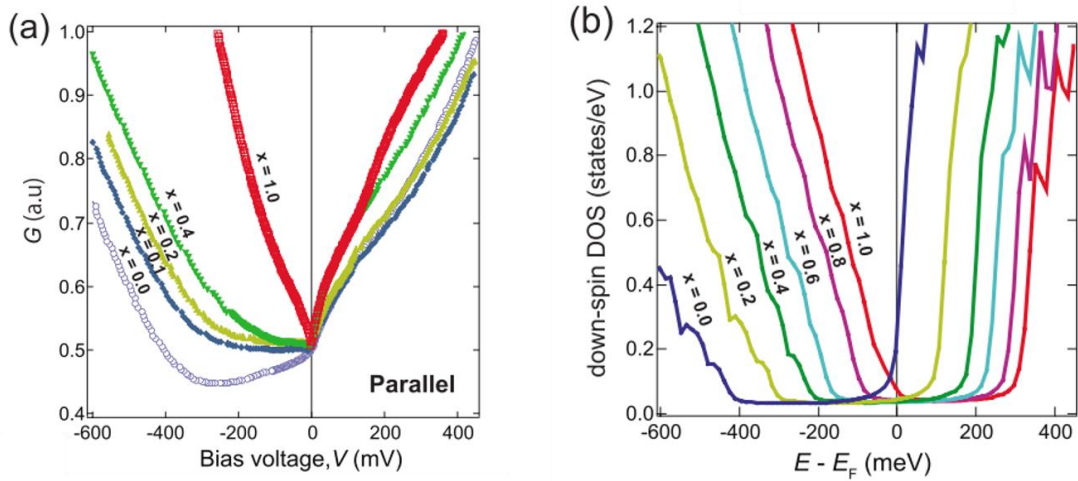


図 1.17 (a) $\text{Co}_2\text{MnAl}_x\text{Si}_{1-x}$ (CMAS)/Mg/Al-O/CoFe 構造の MTJ の微分コンダクタンス G のバイアス電圧依存性。(b) 第一原理計算による CMAS のハーフメタリックギャップ近傍の少数スピン電子の DOS [108]

さらに Sakuraba らは、 Co_2MnZ および Co_2FeZ エピタキシャル薄膜の価電子数を系統的に変化させ、異方性磁気抵抗 (AMR : Anisotropic magnetoresistance) 効果を測定することで負の AMR 比 [109] と Co 基ホイスラー合金のハーフメタル性の関係性を見出し、価電子数の変化による AMR 比の変化からハーフメタルギャップ中の Fermi 準位の位置を間接的に観測している [110]。さらにこれまでに、スピン分解光電子分光 (SR-PES : Spin-resolved PES) や X 線磁気円二色性 (XMCD : X-ray magnetic circular dichroism) 測定を用いた、Co 基ホイスラー合金の価電子数の変化に伴う Fermi 準位の変化の実験的観測や Fermi 準位位置の決定も行われている [111,112]。図 1.18 は、Guillemard らによって行われた $\text{Co}_2\text{MnAl}_x\text{Si}_{1-x}$ の SR-PES の結果と、そこから評価されたスピン偏極率の Al の含有量による変化を示している [112]。Al 含有量 x の増加にともなって Fermi 準位がシフトし、スピン偏極率が減少することが確認されている。しかし、価電子数の変化による Co 基ホイスラー合金の波数を分解したスピン偏極電子バンド構造の変化は、未だに実験的には明らかになっていない。

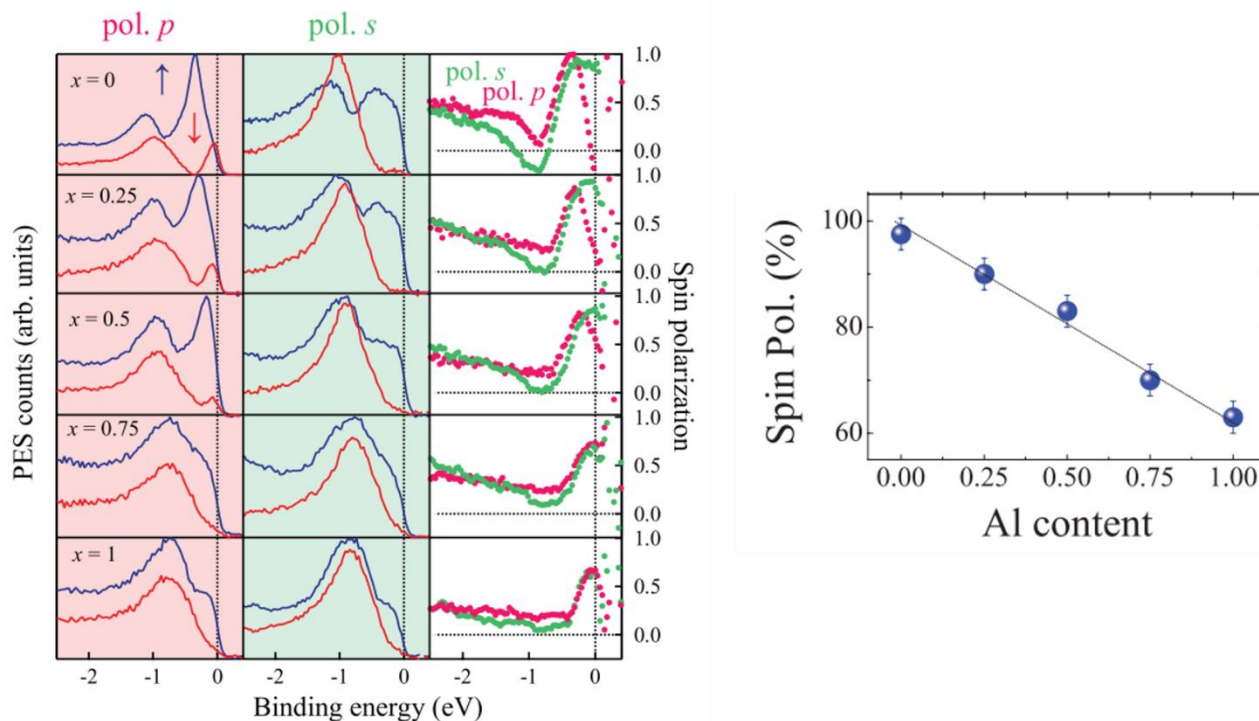


図 1.18 $\text{Co}_2\text{MnAl}_x\text{Si}_{1-x}$ の SR-PES スペクトル (左側) および、SR-PES によって評価された Fermi 準位におけるスピン偏極率の Al 含有量による変化 (右側) [112]。

1.8.3 不規則構造を持つ Co 基ホイスラー合金における電子状態

1.1 節で示したように、ホイスラー合金は様々な原子不規則性を持った結晶構造をとる。特に、デバイス作製時に用いられるスパッタ法のような非平衡プロセスでは、原子不規則性を持つ構造を完全に排除することは困難である。原子不規則性がホイスラー合金の価電子帯構造やスピン偏極率に影響

することは、ハーフホイスラー合金 PtMnSb に対して、第一原理計算を用いて初めて示された [113]。Mn 原子が Pt サイトを占有した場合、少数スピギャップ中にピーク構造が生じ、スピン偏極率が著しく低下することが、理論的に確かめられている。また NiMnSb においても、Ni 原子と Mn 原子がわずか 5% 置換するだけで、スピン偏極率は 52% まで低下し、Mn 原子や Sb 原子が空孔サイトを 5% 占有するだけで、スピン偏極率は 24% まで低下することが、第一原理計算によって示されている [114]。エピタキシャル成長させた PtMnSb 薄膜の原子不規則度は、標準的には 10% 程度であることが、X 線回折実験によって見積もられており [115]、原子空孔サイトを持つハーフホイスラー合金の場合、原子不規則性構造におけるスピン偏極率の低下は避けがたい。

一方、空孔サイトを持たない Co 基フルホイスラー合金 Co₂YZ では、図 1.19(a)に示すような Y 原子と Z 原子間の B2 型不規則置換では、スピン偏極率はほとんど影響を受けないことが、第一原理計算によって確かめられている。例えば Miura らは、Co₂CrAl (CCA) において、Cr 原子と Al 原子の配列が完全に不規則化した B2 構造でも 90% 以上の高いスピン偏極率が保持されることを示している [116,117]。また Picozzi らは、CMS における原子不規則性による電子構造の変化を計算しており、図 1.19(d)に示すように、Mn 原子と Si 原子間の不規則性を持つ B2 構造でも、ハーフメタルギャップは完全規則化した L2₁ 構造 [図 1.17(c)]と同様に存在し、CMS はハーフメタル性を保っていることを示している [118]。

これとは対照的に、図 1.19(b)のような X 原子と Y 原子間の不規則性を持つ D0₃ 構造においては、CCA においても CMS においても、図 1.19(e)に示すように、ハーフメタルギャップ中に Y 原子を置換した Co 原子の 3d 軌道からなる不純物状態が形成され、不規則度の増加に伴ってスピン偏極率は急激に減少する [116–118]。このことから、Co 基ホイスラー合金の高いスピン偏極率を利用した、高出力スピントロニクスデバイス作製のためには、ホイスラー電極の適切な熱処理によって、ハーフメタル的な電子構造が保たれている B2 構造もしくは L2₁ 構造を得ること、または規則構造の得やすいホイスラー合金材料を選択することと、Co 基ホイスラー合金の結晶構造における Co アンチサイトを可能な限り抑制し、ハーフメタルギャップ中の不純物電子状態を排除することが、極めて有効であると考えられる。実際に、CMS 電極を用いた MTJ や CPP-GMR 素子においては、アニール温度の上昇に伴い MR 比が向上し、いずれも 500°C 前後で最大値が得られている [53,78]。また Liu らは、stoichiometric な組成よりも Mn-rich な組成を持つ CMS 電極を用いた MTJ において、低温では約 2000% という、巨大な TMR 比を実現しており [52]、これは Mn サイトへの Co 原子の置換が抑制され、ハーフメタル性が向上したためであると考えられる。一方で Sakuraba らは、Co の組成を調整した Co-Mn-Si 薄膜 (Co_{2(1+x)}Mn_{1-x}Si_{1-x}) を用いた MTJ を作製しており、Co 組成の増加に伴って、TMR 比およびスピン偏極率が著しく減少することを報告している [119]。これらの実験結果は、Co 基ホイスラー合金において、原子不規則性や非化学量論的 (off-stoichiometric) な組成が、バルク領域の価電子帯構造に大きな影響を与え、それが高いスピン偏極率や大きな MR 比を実現するうえで極めて重要な知見であることを明確に示している。しかし Co 基ホイスラー合金の、特に高いスピン分極率が期待されている

Co₂FeZ系のホイスラー合金における、結晶中の Co-Fe 原子不規則性によるバルク領域の価電子帯構造の変化を実験的に直接観測した研究例は皆無である。

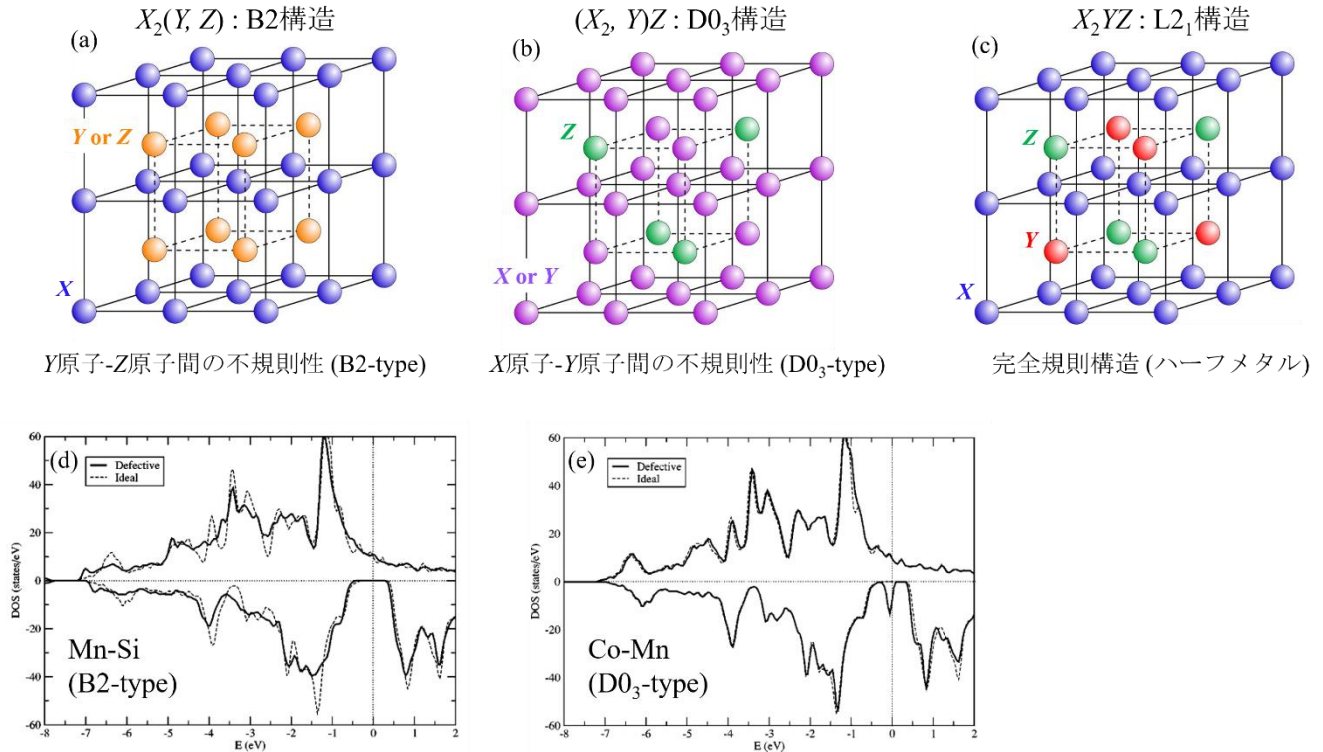


図 1.19 (a) B2 型不規則性、(b) D0₃ 型不規則性、(c) L2₁ 規則性を持つ、Co 基ホイスラー合金の結晶構造。(d) B2 型不規則性および(e) D0₃ 型不規則性を持つ CMS における、価電子帯構造の変化 [118]。

1.9 ハーフメタル材料のスピンの偏極率の測定

室温でも高い性能を持つスピントロニクスデバイスを実現するためのハーフメタル材料探索においては、候補となる物質のスピンの偏極率を測定することが、非常に有効な手段である。従来の Co 基ホイスラー合金のスピンの偏極率の測定は、TMR 素子や CPP-GMR 素子等のデバイスを作製し、そのデバイスにおける MR 比から、式(1.2)や式(1.3)を用いて行われてきた。しかしこのような方法はデバイス作製等の手間がかかる上に、特に TMR 素子においては、測定される TMR 比は電極/トンネル接合界面の構造によって敏感に変化するため、強磁性体電極のバルクのスピンの偏極率しか想定していない Jullière の式においては、Co 基ホイスラー合金のバルク領域における本質的なスピンの偏極率の評価は、非常に困難であると言える。そこで用いられるのが、点接触アンドレーエフ反射 (PCAR : Point contact Andreev reflection) を利用したスピンの偏極率の測定である [7]。PCAR は、バルク材料や薄膜材料のスピンの偏極率を簡便に評価することのできる手法である。これまでに様々な Co 基ホイスラー合金のスピンの偏極率が系統的に測定されており [101]、それらはバルクバンド構造をある程度反映した

ような結果を示している。ただし、測定には超伝導体と常伝導体の界面で起こるアンドレーエフ反射を利用するため、低温におけるスピン偏極率のみが測定可能となっている。また、PCAR によって求められるのは、Co 基ホイスラー合金と超伝導探索針の間を流れるバリスティック伝導電子のスピン偏極率であり、実際のデバイスにおける伝導電子のスピン偏極率とは、完全には一致しない。1.6 節で述べたような MR 比の大きな温度依存性の原因を解明し、Co 基ホイスラー合金を用いた、室温における高性能スピントロニクスデバイスを実現するためには、Co 基ホイスラー合金の室温におけるバルク領域のスピン偏極率や、Co 基ホイスラー合金の表面近傍、および非磁性中間層との界面のスピン偏極率の測定が重要となる。そこで有効な手法として期待されているのが、Co 基ホイスラー合金に対するスピン分解光電子分光による、スピン偏極電子状態の観測及びスピン偏極率の評価である。スピン分解光電子分光については後述する。

1.10 新しい Co 基ホイスラー合金 $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Ga}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})$

2011 年に Takahashi らによって、新しい Co 基ホイスラー合金である $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Ga}_x\text{Ge}_{1-x})$ が報告された [120]。さらに PCAR を用いた測定により、図 1.20(a) に示すように $x = 0.5$ の組成を持つ $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Ga}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})$ (以降、CFGG と表記) において、バルクのスピン偏極率は最大 70% 近くになる事が実験的に示されている [101,120]。この得られたスピン偏極率は、Co 基フルホイスラー合金の中でも最大級の値である。CFGG は 1.8.2 節で示したように、系の価電子数を調整することで Fermi 準位の最適化に成功した例である。また Ga の融点が Ge よりも低いことから、比較的低い熱処理温度でハーフメタル性を持つ $L2_1$ 規則構造が作られることが予想される。実際に Takahashi らは、CFGG 電極と Ag スペーサーを用いた CPP-GMR 素子を作製し、室温で 41.7%、低温では 129.1% の高い MR 比を実現している [図 1.20(b)]。透過型電子顕微鏡 (TEM : Transmission electron microscope) による観察の結果、500°C で熱処理した CFGG は、B2 構造を持つことが明らかになった。Varaprasad らは第一原理計算によって B2 構造の CFGG においても、 $L2_1$ 構造と同じようにハーフメタルギャップが存在し、かつその中心に Fermi 準位が位置することを示している [図 1.16(c) 参照]。これは結晶中の不規則性が生じても、高いハーフメタル性が得られる可能性があることを示唆しており、次世代スピントロニクスの電極材料として注目されている。CFGG を電極とした CPP-GMR 素子は多く研究され、特に最近 Jung らによって、CFGG 電極と Ag 中間層の界面に NiAl スペーサーを挿入することで、界面の状態を最適化した CFGG/NiAl/Ag/NiAl/CFGG 構造を持つ CPP-GMR 素子が作られ、室温で 82%、低温では 285% の巨大な MR 比を実証している [74]。これは Co 基ホイスラー合金を電極として用いた CPP-GMR 素子においては、現在最高性能である。本研究では、このように次世代スピントロニクスデバイスの材料候補として高いポテンシャルを持つ CFGG に着目し、主に研究を行っている。

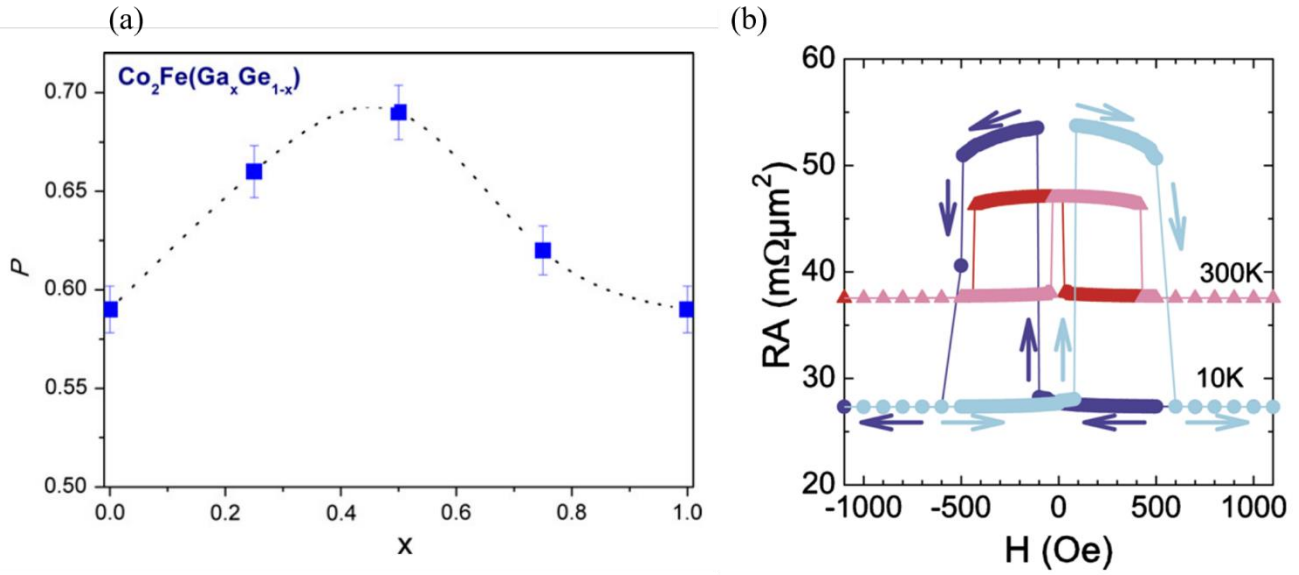


図 1.20 (a) PCAR を用いて測定された $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Ga}_x\text{Ge}_{1-x})$ のスピン偏極率の Ga 組成 x に対する依存性 [101]。 (b) CFGG/Ag/CFGG 構造の CPP-GMR 素子において観測された、低温と室温における MR 曲線 [120]

1.11 Co 基ホイスラー合金におけるオンサイトクーロン相互作用

ホイスラー合金のハーフメタル性などの特異な物性の発現機構は、Fermi 準位近傍の電子構造に支配されている。そこで Co 基フルホイスラー合金に対する、第一原理計算を用いた電子構造の理論予測は多く行われている [8,10–13]。しかしそれらの電子構造計算においては、Co 基ホイスラー合金の各原子サイトに、オンサイトクーロン相互作用 U (Hubbard 模型における原子内電子間でのクーロン斥力) [121]を、パラメータとして取り込んだものと、そうでないものが散見される。Co 基ホイスラー合金は $3d$ 遷移金属元素を含むため、そのハーフメタルギャップの大きさや Fermi 準位の位置は、 U の有無やその大小によって大きく変化すると考えられる。実際に Kandpal らは、CMS と Co_2FeSi (CFS) の電子構造とハーフメタル性の、オンサイトクーロン U による変化を第一原理計算によって示している [13]。図 1.21 に示すように、CMS と CFS の少数スピニングャップは、それぞれ U の大きさによって著しく変化する。図 1.21 の灰色の部分、少数スピニングャップ中に Fermi 準位が位置する領域、すなわち CMS と CFS において、ハーフメタル性が現れるオンサイトクーロン U の領域を示している。ここで重要なのは、CMS の電子構造はオンサイトクーロン U が 0、あるいは小さい範囲においてハーフメタル性を示すのに対して、CFS の電子構造は、ある程度 U を考慮しなければハーフメタル性示さない、ということである。この結果は、Co 基ホイスラー合金 Co_2FeZ のにおける Z 原子の種類によって電子構造計算におけるオンサイトクーロン U の影響に差異があることを示している。実際に、特に CFS や Co_2FeGe (CFG) などに代表される Co_2FeZ 系ホイスラー合金の第一原理計算においては、Fe 原子サイトにオンサイトクーロン U を取り込まなければ、実験的な磁気モーメントを再現できず、電子構造が

ハーフメタル性を示さない [10,15,17,100,101,105]。また最近 Nawa らによって、 Co_2YSi 系ホイスラー合金の電子構造がオンサイトクーロン U を取り込んだ第一原理計算によって明らかにされ、Co サイトに U を取り込んだ CMS では、ハーフメタルギャップが消失することや、 U の大きさによるスピン磁気モーメントの変化が示されている [122]。これらの結果から、特に Co_2FeZ においては、比較的大きなオンサイトクーロン相互作用を考慮する必要がある、その大きさやサイト依存性は、電子構造計算を用いた物性予測の観点からは非常に重要な知見であることは明白であるが、実験的に直接観測された Co 基ホイスラー合金の電子構造と、第一原理計算の比較によるオンサイトクーロン U に関する研究例は、これまでにほとんどない。CFS に対しては、X 線吸収分光 (XAS : X-ray absorption spectroscopy) 測定と X 線磁気円二色性 (XMCD : X-ray magnetic circular dichroism) 測定や [123]、角度積分硬 X 線光電子分光 (HAXPES : Hard X-ray photoemission spectroscopy) 測定 [124] を用いたバルク電子構造の研究は行われているが、特に、オンサイトクーロン U の詳細な議論に必要な、 Co_2FeZ の電子のスピンの波数 (運動量) を分解したバンド分散の実験的観測例は皆無である。

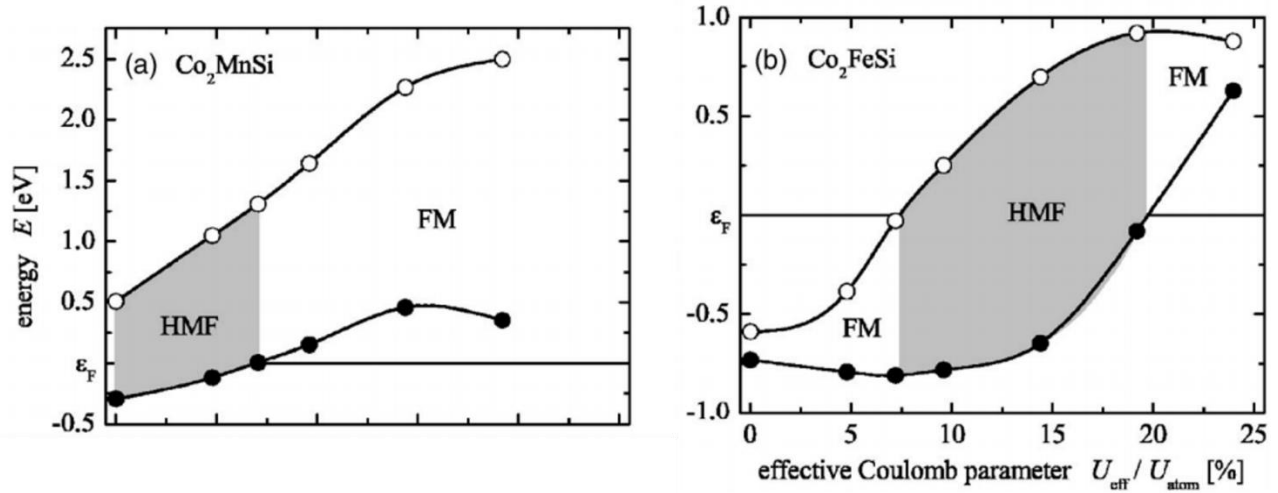


図 1.21 第一原理計算による、(a) CMS と (b) CFS における、少数スピギャップのオンサイトクーロン相互作用 U による変化。図中に灰色で示す部分が、CMS と CFS のそれぞれの電子構造がハーフメタル性を示す領域である [13]

1.12 光電子分光による Co 基ホイスラー合金の電子構造の観測

1.12.1 光電子分光法

物質の電氣的・磁氣的な性質は物質中の Fermi 準位近傍の電子構造によって支配されており、高い機能性を持つ物質の設計・開発においては、物質の電子構造を実験的に解明することは必要不可欠である。光電子分光 (PES : Photoemission spectroscopy) は、物質の電子構造を直接的にプローブすることができる強力な実験手法である [125]。あるエネルギー $h\nu$ を持つ光を固体に照射し、外部光電効果によって原子・分子・固体から放出される光電子の強度を、その運動エネルギー (E_k) の関数として測定することで、固体中の電子状態を明らかにできる。最近では光電子エネルギー分析器の性能が飛躍的に向上したことにより、Fermi 準位近傍の詳細な電子構造も捉えることが可能となっている [126,127]。さらに光電子の放出角度 (θ, φ, ψ) や、スピン (σ) をも高分解能での検出が可能となっており、固体中の電子状態 (エネルギー、運動量、スピン) を実験的に決定できる強力な手法として、物性物理の研究分野において用いられている。図 1.22 は、光電子分光実験の模式図と、実験によって得られる情報をまとめている。光電子分光実験の詳細な原理は、第 2 章に記述する。

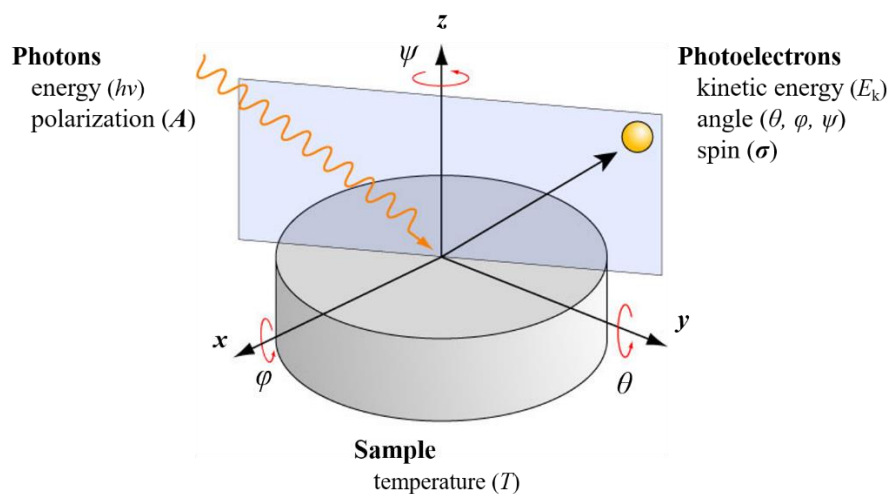


図 1.22 光電子分光実験の模式図

特にハーフメタルは、Fermi 準位近傍のスピン偏極した電子が持つ性質であるため、1.10 節で述べたように第一原理計算による電子構造の理論研究が多く行われるが、実験的にスピン偏極電子構造や Fermi 準位近傍におけるスピン偏極率の大きさを明らかにし、ハーフメタル性を実証することはスピントロニクスデバイスの応用研究においては非常に重要である。実際に Park らはスピン分解光電子分光を用いて、 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ の低温におけるスピン偏極率 100%を確認している [128]。

1.12.2 Co 基ホイスラー合金のスピ分解光電子分光と X 線光電子分光

1.6 節で述べたような 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、電子構造の実験的観測から明らかにすることは、Co 基ホイスラー合金のスピントロニクスデバイスへの応用のために非常に重要であり、スピ分解光電子分光 (SR-PES : Spin-resolved PES) を用いて Co 基ホイスラー合金の Fermi 準位近傍の詳細な電子構造を実験的に検証することが強く求められている。現在までに、ハーフメタル的な電子構造を持つと理論的に予測されている CMS や Co₂MnGe (CMGe)、CFS などの様々な Co 基ホイスラー合金に対して、(真空) 紫外 ((V)UV : (Vacuum) ultraviolet) 光 ($h\nu \sim 20 - 120$ eV) や [129–134]、極紫外レーザー光 ($h\nu \sim 6$ eV) [135–139]などを励起光として用いた SR-PES によるスピ偏極電子構造の実験的な研究が行われている。Jourdan らは He 放電管 ($h\nu = 21.2$ eV) を用いた SR-PES によって、CMS の室温でのスピ偏極率が 93% であると報告している [129]。また Andrieu らは、シンクロトロン放射光 ($h\nu = 20 - 110$ eV) を励起光とした CMS に対する SR-PES によって、 Δ_1 軌道対称性を持った表面電子状態に起因するスピ偏極率が、ほぼ 100% であることを実証している [133]。 Δ_1 軌道対称性を持った電子の重要性については、1.5.2 節に記述している。また彼らは、CMS の表面に Mn や MgO が 1 ML だけ存在する薄膜試料において、スピ偏極率が向上することを確認している。しかしこれらの実験は VUV 領域の光を励起光として用いており、図 1.23 の示すように表面敏感性が非常に高いため [140,141]、観測されたスピ偏極電子構造やスピ偏極率は、Co 基ホイスラー合金のバルク領域のものとは異なる可能性がある。Co 基ホイスラー合金のバルク電子構造の実験的観測も、MR 比の温度依存性改善のために重要な研究の一つである。

バルク領域の電子構造の観測には、光電子の固体中での平均自由行程を考えると [140,141]、X 線領域の光を用いた光電子分光 (XPS : X-ray photoemission spectroscopy) が非常に有効な手法である (図 1.23)。最近では、第 3 世代放射光源の発展によって、光のイオン化断面積の減少を補い高エネルギー分解能な XPS 実験が可能となっている [142]。これまでに Co 基ホイスラー合金、特にハーフメタルな価電子帯電子構造を持つと理論的に予測されている CMS や CMGe に対して、放射光源を用いた軟 X 線光電子分光 (SXPEs : Soft X-ray photoemission spectroscopy) や硬 X 線光電子分光 (HAXPEs : Hard X-ray photoemission spectroscopy) などが行われており [98,136,143–151]、第一原理計算によるバルクの価電子帯構造とよく一致する結果が得られている。しかしこれらの実験はすべて、高い原子規則度を持った $L_{2,1}$ 構造の試料に対してのみ行われており、1.8.3 節で示したような、Co 基ホイスラー合金の結晶構造中の原子不規則性とバルク価電子帯構造の関係性は、未だに実験的に明らかにはされていない。

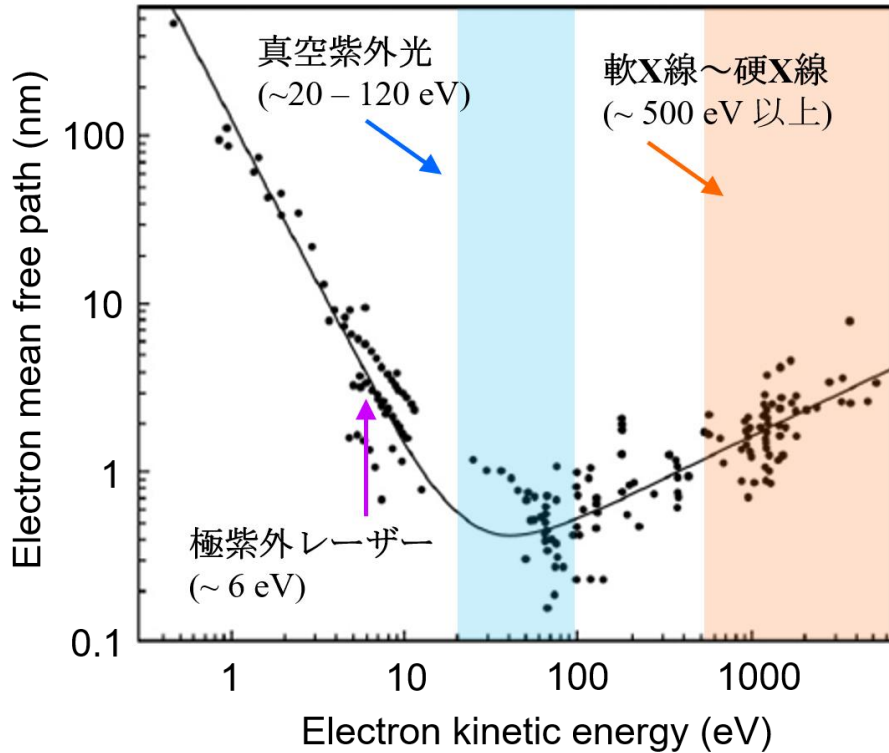


図 1.23 光電子の運動エネルギーと、固体中での平均自由行程 [141]

1.12.3 波数に分解した電子バンド分散の観測

1.12.2 節において、Co 基ホイスラー合金における、光電子分光を用いた電子構造の観測例を述べたが、これらはすべて、電子の波数（運動量）を分解しない角度積分光電子分光によるものである。電子は波数空間内で分散を持っており、特に Fermi 準位における分散構造（Fermi 面構造）は、電気伝導等の物理現象に、非常に深く関わっている。強磁性体と非磁性体が接合界面を持つ TMR 素子や GMR 素子においては、界面における電子伝導は、二つの物質の Fermi 面のマッチングに大きく支配されると考えられる。実際に Miura らは第一原理計算によって、CMS/X/CMS(001) ($X = \text{Ag}, \text{Au}, \text{Al}, \text{Cr}, \text{V}$)の三層構造を持つ CPP-GMR 素子において、中間層 X の種類によって、接合界面の波数空間内における電気伝導度が大きく変化することを確認した [152]。また Jung らは、CFGG/Ag/CFGG の界面に NiAl を挿入することで多数スピン電子の伝導度が向上するという理論計算の結果をもとに、CFGG/NiAl/Ag/NiAl/CFGG 構造の CPP-GMR 素子を作製し、MR 比の大幅な向上を実証している [74]。図 1.24(a)と(b)は、第一原理計算による CFGG/NiAl/CFGG と CFGG/Ag/CFGG のそれぞれの界面における、Fermi 面マッチングによる多数スピン電子の伝導度の変化を示しており、CFGG/NiAl/CFGG 界面においては、CFGG/Ag/CFGG 界面よりも多数スピン電子の伝導度が向上している。これらの結果から、接合界面での Fermi 面のマッチングを改善することは、MR 比の大幅な向上に有効であると同時に、スピン伝導において波数が重要であるということが示されている。したがって MR 比の温度依存性の

改善などに向けた Co 基ホイスラー合金の研究においては、角度積分光電子分光のみを用いた電子構造観測だけでは不十分であり、波数を分解した電子バンド分散の実験的観測も重要であると言える。角度分解光電子分光（ARPES : Angle-resolved photoemission spectroscopy）実験を行うことで、電子のバンド分散を実験的に観測することが可能であるが、ARPES による Co 基ホイスラー合金のバンド分散の実験的観測は、 Co_2MnZ に対する数件しか報告例がないのが現状である [153–156]。また 1.11 節で述べたように、Co 基ホイスラー合金のハーフメタル性の出現に深く関わっているオンサイトクーロン相互作用に対する詳細な議論を行うためには、 Co_2FeZ の電子バンド分散の直接観測が必要不可欠である。

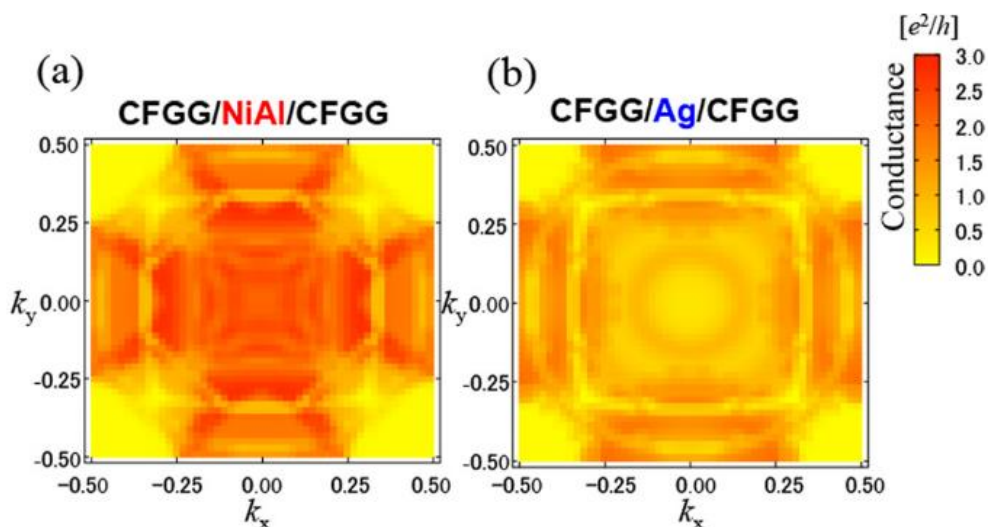


図 1.24 第一原理計算による、(a) CFGG/NiAl/CFGG と (b) CFGG/Ag/CFGG のそれぞれの界面における、多数スピ電子の伝導度の面内波数依存性 [174]

1.12 本研究の目的

以上を踏まえて本研究の目的は、Co 基ホイスラー合金の CFGG に着目し、光電子分光実験を用いた電子構造の実験的観測を行うことで、以下に挙げる点を明らかにし、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である。

- (1) CFGG 薄膜における、Co-Fe 原子不規則構造が、バルク価電子帯構造とバルクスピン伝導に与える影響
- (2) $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Ga}_{1-x}\text{Ge}_x)$ 薄膜のバンド分散とスピン偏極電子状態、およびその価電子数による変化
- (3) CFGG 薄膜の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
- (4) CFGG 薄膜の表面近傍の電子状態
- (5) CFGG 薄膜における、スピン偏極電子構造およびスピン偏極率の温度依存性と、その起源

本論文の構成を以下に述べる。第 2 章と第 3 章ではそれぞれ、行った各実験の実験方法および原理と、実験設備の説明を行う。第 4 章では、熱処理温度を変えて結晶中の原子規則度を変化させた複数の CFGG 薄膜試料に対して、CuK α 線を用いた X 線回折および放射光を用いた異常分散 X 線回折実験を行った結果と、Co-Fe 原子間の不規則度の定量的な解析結果を示す。そしてそれらの試料に対して行った磁気抵抗効果の測定結果や、HAXPES によるバルク価電子帯構造の観測結果および第一原理計算との比較を示し、Co-Fe 原子不規則度によるバルク価電子帯構造やスピン偏極率の変化について考察することで、主に(1)を明らかにする。第 5 章では、L2₁ 構造を持つ、価電子数を変化させた Co₂Fe(Ga_{1-x}Ge_x) ($x = 0, 0.5, 1$) 薄膜に対して、スピン・角度分解光電子分光 (SARPES : Spin-resolved ARPES) を行った結果を示し、価電子数による Fermi 準位の変化について考察する。また CFGG において、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と実験結果を詳細に比較することで、Co、Fe 原子サイトにおけるクーロン U の必要性について議論する。これらは主に、(2)と(3)を明らかにするために行われた。第 6 章では、L2₁ 構造の CFGG 薄膜に対して軟 X 線 ARPES (SX-ARPES : Soft X-ray ARPES) と VUV-ARPES を行うことで、バルクバンド構造と表面バンド構造を分離した結果を示す。また SARPES 実験によって明らかになったバルクおよび表面のスピン偏極バンド構造を示し、第一原理計算との比較によって考察する。さらに Fermi 準位近傍におけるスピン偏極電子構造とスピン偏極率の低温と室温での変化を示し、表面近傍の電子構造を考慮した第一原理計算との比較によって明らかになった CFGG 薄膜の表面近傍の構造をもとに、スピン偏極率の大きさや温度依存性の起源について考察する。これらは主に、(4)と(5)を明らかにするために行われた。最後に第 7 章にて、全体のまとめを述べる。

第 2 章 実験原理

2.1 光電子分光実験

2.1.1 光電子分光

光電子分光 (PES : Photoemission spectroscopy) は、光電効果を利用することで、物質内部から放出される光電子を検出し、その強度を運動エネルギーの関数として観測することで、物質の Fermi 準位 (E_F) 以下の電子状態を観測できる、最も単純かつ直接的な実験手法である。光電効果は、Heinrich Hertz によって発見され、Albert Einstein によって、その物理的原理が説明された。光電子の放出過程は、Three step model によって、以下の過程に分けて説明することができる [125,157–159]。

1. 光による固体内での電子の励起 (光励起過程)
2. 励起された電子の表面への移送 (移送過程)
3. 表面からの電子の脱出 (脱出過程)

以下、これらの過程について、説明する。

光励起過程では、価電子帯や内殻準位などの電子が、光のエネルギーを吸収して励起され、真空準位よりも高いエネルギーの非占有バンドに遷移したとき、光電子として観測できる。励起光のエネルギーを $h\nu$ 、電子の始状態と終状態のエネルギーをそれぞれ E_i と E_f とすると、以下のようなエネルギー保存則が成り立つ。

$$h\nu = E_f - E_i \quad (2.1)$$

また、十分に弱い摂動 \mathcal{H}' を仮定すると、 N 電子状態間の単位時間当たりの遷移確立 T_{fi} は、始状態波動関数を Ψ_i 、終状態の波動関数を Ψ_f とすると、以下のようなフェルミの黄金律が求められる。

$$T_{fi} \propto \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Psi_i^N | \mathcal{H}' | \Psi_f^N \rangle|^2 \delta(E_f^N - E_i^N - h\nu) \quad (2.2)$$

光子と電子の相互作用は、以下の式で表される摂動として扱われる。

$$\mathcal{H}' = -\frac{e}{2mc} (\mathbf{A} \cdot \mathbf{p} + \mathbf{p} \cdot \mathbf{A}) = -\frac{e}{mc} \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} \quad (2.3)$$

ここで、 \mathbf{A} はベクトルポテンシャル、 \mathbf{p} は運動量演算子であり、以下の交換関係(2.4)を用いると、光吸収による電子の遷移確立 T_{fi} は、式(2.5)のように書ける。

$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{p} + \mathbf{p} \cdot \mathbf{A} = 2\mathbf{A} \cdot \mathbf{p} - i\hbar(\nabla \cdot \mathbf{A}) \quad (2.4)$$

$$T_{fi} \propto \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Psi_i^N | 2\mathbf{A} \cdot \mathbf{p} - i\hbar(\nabla \cdot \mathbf{A}) | \Psi_f^N \rangle|^2 \delta(E_f^N - E_i^N - h\nu) \quad (2.5)$$

ここでは、固体中の並進不変性のため、 $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$ とする。

光電子分光では、光電子放出により系の電子数が N 個から $N-1$ 個になるため、 N 粒子の終状態および始状態は、運動量 \mathbf{k} を持った終状態および始状態の一粒子波動関数 ϕ_f^k, ϕ_i^k と、波動関数を反対称化する演算子 \mathbf{C} を用いて、以下のように書くことができる。

$$\Psi_f^N = \mathbf{C}\phi_f^k\Psi_f^{N-1} \quad (2.6)$$

$$\Psi_i^N = \mathbf{C}\phi_i^k\Psi_i^{N-1} \quad (2.7)$$

したがって、式(2.5)の行列要素は、以下のように書き換えることができる。

$$\langle \Psi_i^N | 2\mathbf{A} \cdot \mathbf{p} - i\hbar(\nabla \cdot \mathbf{A}) | \Psi_f^N \rangle = \langle \phi_f^k | \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} | \phi_i^k \rangle \langle \Psi_m^{N-1} | \Psi_i^{N-1} \rangle \quad (2.8)$$

ここでは、全遷移確率のためにすべての可能な励起状態 m を合計する。その結果、運動エネルギー E_k と運動量 \mathbf{k} の関数として測定された全光電子強度 $I(E_k, \mathbf{k}) = \sum_{f,i} T_{f,i}$ は、次の式で与えられる。

$$I(E_k, \mathbf{k}) \propto \sum_{f,i} |\langle \phi_f^k | \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} | \phi_i^k \rangle|^2 \sum_m |c_{m,i}|^2 \delta(E_k + E_m^{N-1} - E_i^N - h\nu) \quad (2.9)$$

ここで、 $|c_{m,i}|^2 \equiv \langle \Psi_m^{N-1} | \Psi_i^{N-1} \rangle$ は、 N 電子状態 i から電子を取り除いて、 $(N-1)$ 粒子系の励起状態 m になる確率である。

移送過程では、励起された電子の一部は表面に向かって移動し、他の電子との衝突や、原子核、格子による散乱によってエネルギーを失う。このような非弾性散乱によってエネルギーを失った電子は二次電子と呼ばれ、励起された電子の低エネルギー側に、滑らかで大きなバックグラウンドを形成する。ただし、物質中で光によって励起された電子の大部分は、エネルギー損失がない状態で外部に放出されることが、実験的に明らかになっており、非弾性散乱によって始状態の情報が失われることは考えにくい。特に、励起された電子の高エネルギー側は、二次電子に起因するバックグラウンドの影響を実質的に受けない。これは、光電子の表面からの脱出深さが非常に浅いためである。

脱出過程では、最終的に表面に到達した励起電子は、表面電位を乗り越えて真空中に脱出することができる。この表面電位は、仕事関数(W)と呼ばれ、物質の真空準位(E_V)と Fermi 準位(E_F)を用いて、次のように書くことができる。

$$W = E_V - E_F \quad (2.10)$$

表面に到達した電子のうち、仕事関数のエネルギー障壁を超えることができない電子は、反射されて表面から物質外へは放出されない。つまり、放出された光電子は、二次電子のエネルギーの低い側が遮断された分布を持っている。この電子の運動エネルギーを E_k とすると、エネルギー関係は次のようになる。

$$h\nu = E_f - E_i = E_k + W + (E_F - E_i) = E_k + W + E_B \quad (2.11)$$

ここで $E_B = E_F - E_i$ は、Fermi 準位から測定した固体中の電子のエネルギーに相当し、結合エネルギーと呼ばれる。したがって、式(2.11)からわかるように、光電子の運動エネルギーを測定すれば、仕事関数が既知であるならば、固体中の電子のエネルギー(E_B 、 E_i)が求まる。図 2.1 に、Three step model による光電子放出過程を示す。

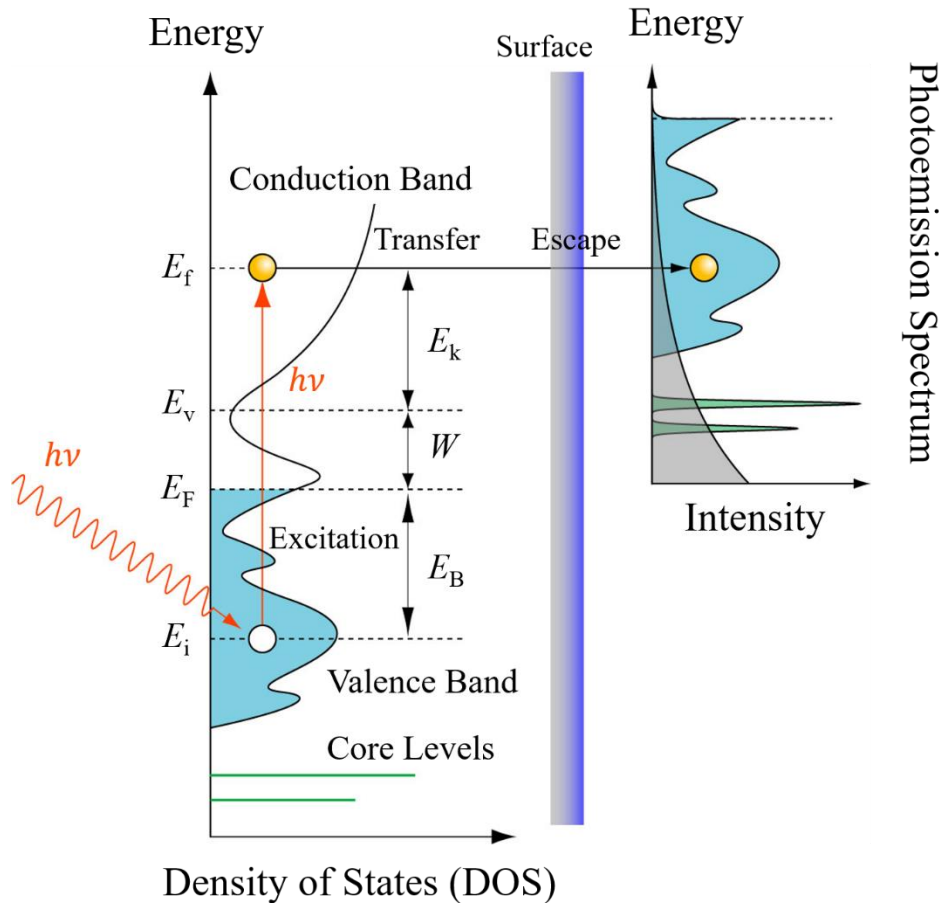


図 2.1 Three step model による、光電子分光の原理

光電子分光において、光電子を励起する紫外線 (UV : Ultraviolet) や X 線は、表面から数 μm から数千 \AA まで入り込むことができる。ところが様々な実験から、紫外線で励起された数十 eV のエネルギーを持つ光電子は約 5~10 \AA 、また X 線によって励起された 1000 eV 程度のエネルギーを持つ光電子は数十 \AA 程度の脱出深さ (平均自由行程) しか持たないことがわかっている。図 2.2 には、様々な物質において測定された光電子の平均自由行程を、エネルギーの関数としてプロットしたものを示す [141]。ここからわかるように、エネルギーに関して下に凸の曲線を示し、50 ~ 100eV 付近では最小

で 5 Å 程度となる。光電子が固体内部で励起されて、表面まで移動してくる間に受けるエネルギーロスで最も大きなものは、バンド間遷移を伴う電子-電子散乱である。すなわち、励起された光電子が、価電子帯の電子を、Fermi 準位以上の非占有状態に励起することによるエネルギーロスである。バンド間遷移のエネルギースケールは 10 ~ 数十 eV 程度であることから、それと同じ程度のエネルギーを持つ光電子が、最も散乱の影響を受けやすくなる。したがって、低いエネルギーを持つ電子は、バンド間遷移を起こす確率が低いから、エネルギーを失うことなく、固体中の長い距離を移動することができる。一方で、高いエネルギーを持つ光電子は上述したように、電子-電子散乱の確率が徐々に減っていき、電子の速度が早いために長い距離を進むことができる。このような理由から、光電子の平均自由行程のエネルギー依存性は、図 2.2 に示すような形になる。つまり、エネルギーが 5 keV 以上の、硬 X 線領域の光を励起光として用いる光電子分光実験では、表面の影響を受けにくいバルク敏感な測定が可能であるのに対し、数十 eV の UV 領域の励起光では、表面敏感な光電子分光実験を行うことが可能となる。

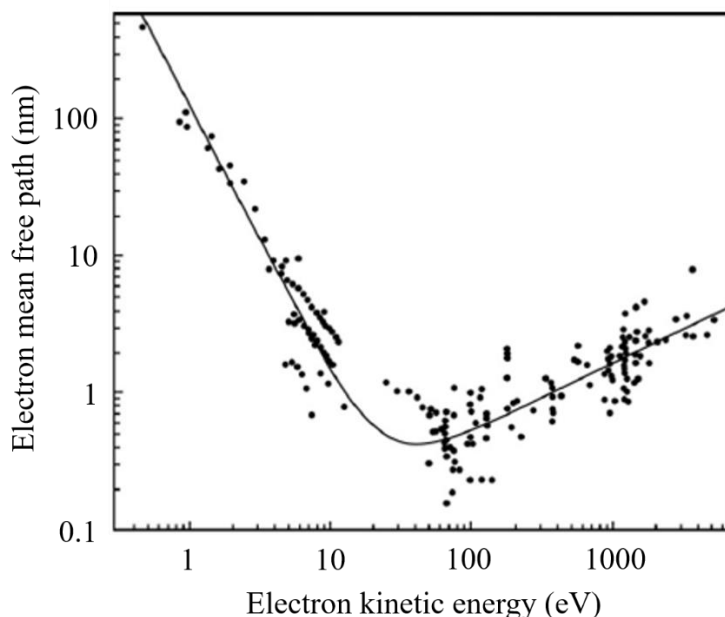


図 2.2 光電子の運動エネルギーと、固体中での平均自由行程 [141]

光電子分光において、観測される光電子の強度は、式(2.9)から遷移行列要素を用いて以下のようにあらわされる。

$$I(E_k, \mathbf{k}) \propto |\langle \phi_f^k | \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} | \phi_i^k \rangle|^2 \quad (2.12)$$

ここで、励起光が直線偏光である場合の光電子放出過程を考える。光電子の検出を、試料の鏡映面内で行う場合を考え、終状態が自由電子的であると仮定すれば、鏡映操作に対して偶対称 (even) であると考えられる。したがって式(2.12)より、光電子分光において有限の光電子強度を得るた

めには、ベクトルポテンシャル \mathbf{A} が鏡映面内にあるとすると、始状態は鏡映操作に対して対称、または偶対称 (even) でなければならず、 \mathbf{A} が鏡映面に対して垂直であるとすれば、始状態は鏡映操作に対して反対称、または奇対称 (odd) でなければならない。したがって、鏡映面に対して偶奇の対称性を有する始状態について、直線偏光の光で有限の光電子放出強度が得られるための条件は、以下のようにまとめられる [160]。特に、ベクトルポテンシャル \mathbf{A} が、鏡映面内にある (even) 場合を p 偏光、鏡映面に対して垂直 (odd) な場合を s 偏光と呼ぶ。

$$\langle \phi_f^k | \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} | \phi_i^k \rangle \begin{cases} |\phi_i^k\rangle \text{ even} & \langle +|+|+\rangle, \mathbf{A}: \text{even} \\ |\phi_i^k\rangle \text{ odd} & \langle +|-|- \rangle, \mathbf{A}: \text{odd} \end{cases} \quad (2.13)$$

2.1.2 角度分解光電子分光

角度分解光電子分光 (ARPES : Angle-resolved photoemission spectroscopy) は、結晶表面から放出された光電子の運動エネルギー E_k に加えて、光電子の放出角度 θ も同時に検出する手法である。すなわち、固体中での電子の結合エネルギーと波数 (運動量) の同時測定が可能であり、電子状態密度のみならず、バンド分散や Fermi 面構造の直接観測も行うことができる。図 2.3 に、ARPES 実験の模式図を示している。

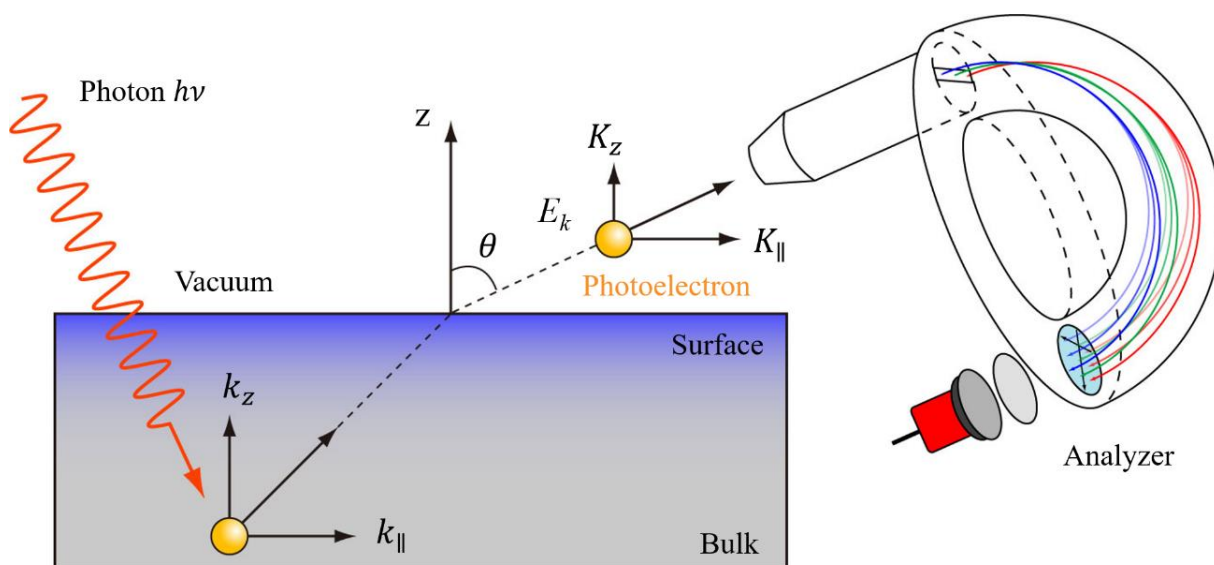


図 2.3 角度分解光電子分光 (ARPES) 実験の模式図

真空中に放出された光電子の運動エネルギー E_k と、運動量 \mathbf{p} の間には、式(2.14)の関係性があり、また電子の運動量と波数 \mathbf{k} の間には、式(2.15)の関係がある

$$E_k = 2m |\mathbf{p}|^2 \quad (2.14)$$

$$\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k} \quad (2.15)$$

従って、光電子の電子の運動量は、以下のように書くことができる。

$$|\mathbf{p}| = \hbar |\mathbf{K}| = \sqrt{2mE_k} \quad (2.16)$$

ここで、図 2.3 のような光電子放出を考える。光電子の波数を、結晶表面に平行な成分 (K_{\parallel}) と垂直な成分 (K_z) に分解すると、光電子の運動エネルギーとの間には、以下の関係式が成り立つ。

$$\hbar K_{\parallel} = \sqrt{2mE_k} \sin\theta \quad (2.17)$$

$$\hbar K_z = \sqrt{2mE_k} \cos\theta \quad (2.18)$$

すなわち、光電子の放出角度を測定することで、 k_x , k_y , k_z の波数の3つの成分を決定することが可能である。図 2.3 で示すように、光電子は固体から真空中に脱出する際、表面ポテンシャルの影響を受けて屈折するため、運動量は固体内外で保存しない。しかし結晶表面に平行な向きでは結晶の対称性は破れていないため、結晶内部と真空中で波数は保存し、以下の式が成り立つ。

$$k_{\parallel} = K_{\parallel} = \frac{\sqrt{2mE_k}}{\hbar} \sin\theta \quad (2.19)$$

また、結晶表面に対して垂直な波数成分 k_z に関しては、結晶の対称性が破れていることに起因する、内部ポテンシャル (V_0) と呼ばれる項を考えることで、以下の式(2.20)で表される。これは、 $V_0 = E_V + W$ として書き表すことができる。

$$k_z = \sqrt{\frac{2m}{\hbar} (E_k \cos^2 \theta + V_0)} \quad (2.20)$$

ただし一般的に V_0 は未定の値なので、実験の際はフィッティングパラメータとして取り扱う。 V_0 を実験的に求める場合は、励起光エネルギーを変化させて観測された、 $\theta = 0^\circ$ における k_z 方向のバンド分散を、ブリルアンゾーンの周期性に合わせるようにして決定することができる。ARPES では、式(2.11), (2.19), (2.20)を用いることで、固体中の電子のエネルギーと波数の両方を観測することができる。

光電子分光における運動エネルギーの測定には、エネルギー分析器として、図 2.4(a), (b)に示すような、半球形アナライザーがよく用いられる。このアナライザーは、半径 R_1 と R_2 の大きさの異なる 2 つの半球殻を組み合わせた形になっており、内球と外球の間に一定の電位を印加し、内球と外球の間の隙間に入射スリットから電子を入射する。この時、内外球間の印加電圧によって決められるある一定の運動エネルギーを持った電子は、入射スリットへの入射角が小さければ、入射角に無関係に出射スリット上に収束する。したがって、内外球に印加する電圧を掃引するか、印加電圧を一定にして入射スリットの手前で光電子を減速または加速することで、光電子のエネルギー分析が可能となる。また、静電半球型電子分析器の分解能 ΔE は、以下の式で与えられる。

$$\Delta E = \frac{\omega}{2R_0} E_0 \quad (2.21)$$

ここで ω は入射スリット幅、 R_0 は $(R_1 + R_2)/2$ で与えられる平均内径、 E_0 は通過電子のエネルギーである。上式からわかるように、分解能を上げるためには球の半径を大きくするか、スリット幅を小さくすることが必要となる。ただしスリット幅を小さくすると、光電子の計数率を落とすことにつながる。この問題を解決するために、近年の電子分析器では、シングルチャンネル検出[図 2.4(a)]ではなく、マルチチャンネルプレート (MCP : Multi channel plate) と CCD カメラを用いた、マルチチャンネル検出方式 [図 2.4(b)]が、シングルチャンネル検出方式の代わりに採用されている。マルチチャンネル検出方式を用いることで、試料表面から放出される光電子のエネルギーと角度を、一定の範囲で同時に測定することが可能となり、その結果、計数率が従来のシングルチャンネル検出方式と比較して、100 倍以上に向上した。

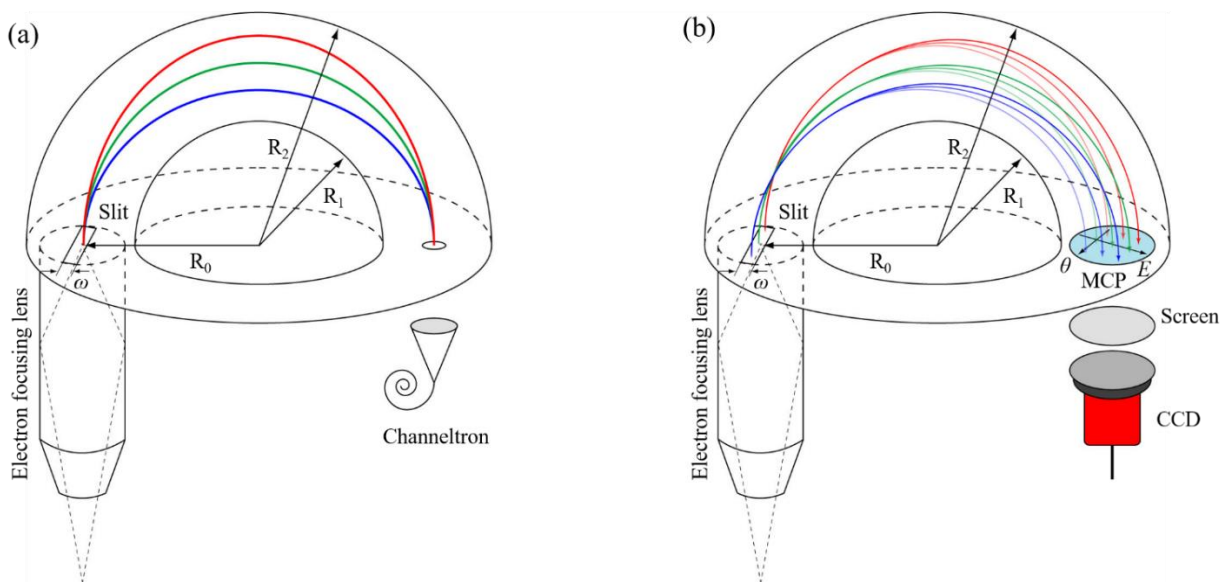


図 2.4 半球型電子エネルギー分析装置の概略図。(a) シングルチャンネルと、(b) マルチチャンネルの検出方式。半球型アナライザーは内半球と外半球から構成されており、半球の半径をそれぞれ R_1 、 R_2 とする

またマルチチャンネル検出方式と多軸ゴニオメーターを組み合わせることで、波数空間内の等エネルギー面マッピングを効率的に行うことが可能である。図 2.5(a)-(c)に ARPES 実験の典型的な実験配置と、ARPES 実験によって得られるバンド分散および等エネルギー面を示す。マルチチャンネル検出方式では、 $E-k_x(\theta)$ のバンド分散を一度に取得することができる。さらに多軸ゴニオメーターによって試料を x 軸方向 (τ 回転) に回転させることで、 $k_y(\tau)$ 方向のバンド分散も取得することができる [図 2.5(b)参照]。これらのバンド分散を組み合わせることで、図 2.5(c)に示すような k_x - k_y 面内の等エネルギー面 ($E_B = E_F$ は Fermi 面に対応) を得ることができる。

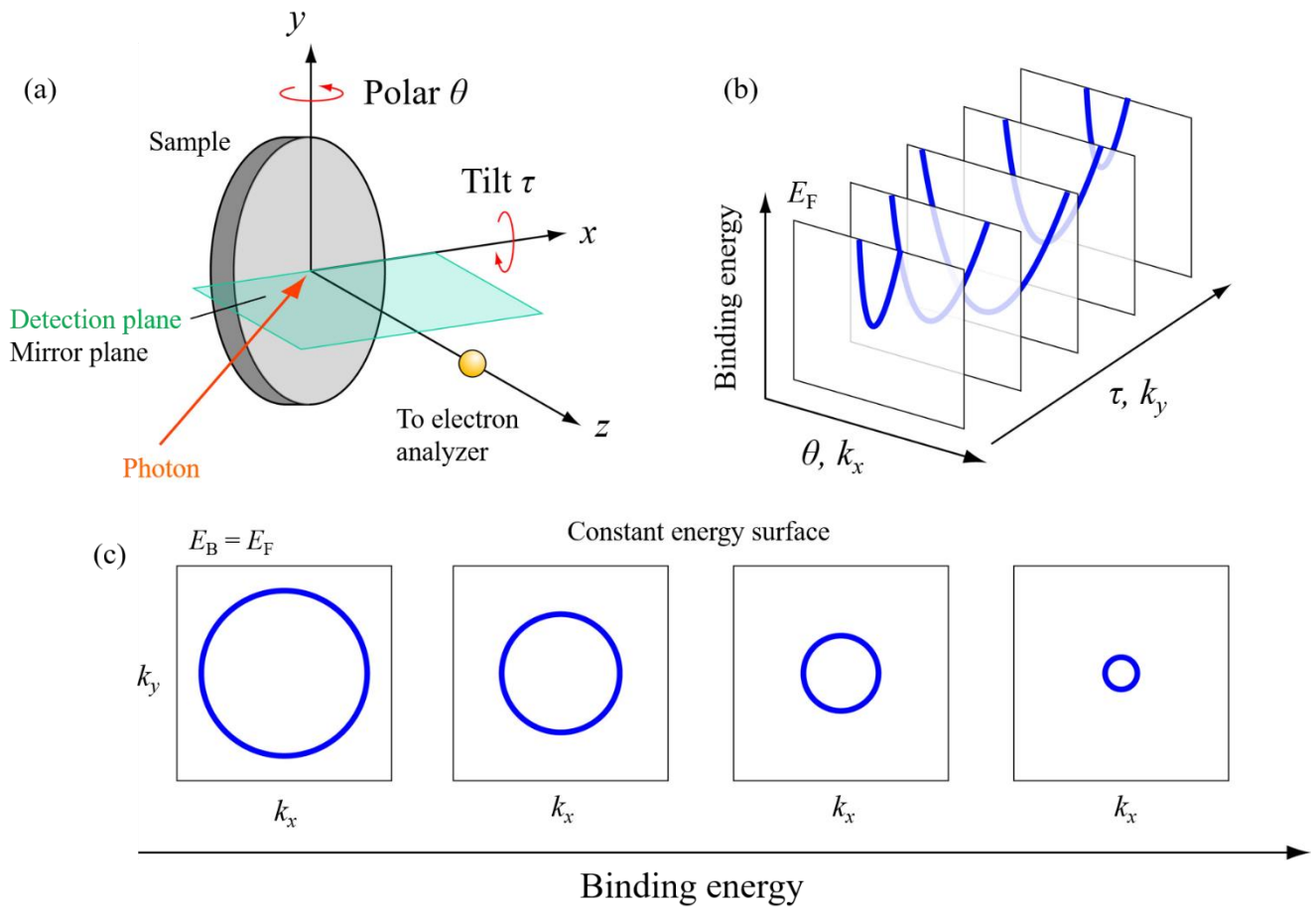


図 2.5 (a) ARPES 実験の典型的な実験配置の模式図。ここでは鏡映面と検出面は一致している。(b) マルチチャンネル検出方式の ARPES 実験で得られる $E-k_x(\theta)$ のバンド分散と、Tilt 角(τ)による変化。(c) k_x - k_y 面内の等エネルギー面

2.1.3 スピン分解光電子分光

固体中の電子の性質は、エネルギー、運動量、そしてスピンの、3つの自由度によって決定される。したがって、スピン検出器を ARPES 装置に組み込んだ、スピン・角度分解光電子分光 (SARPES : Spin-resolved ARPES) 法は、固体中の完全な電子構造を決定することができる非常に強力な実験手法である [161]。スピン検出器の一般的な原理は、スピンに依存した電子の散乱現象に基づいており、入射電子のスピン偏極度がゼロではない場合、散乱電子の強度が非対称になる。これまでにいくつかの種類のスピン検出器が開発されており、代表的なものは図 2.6(a)と(b)示している。

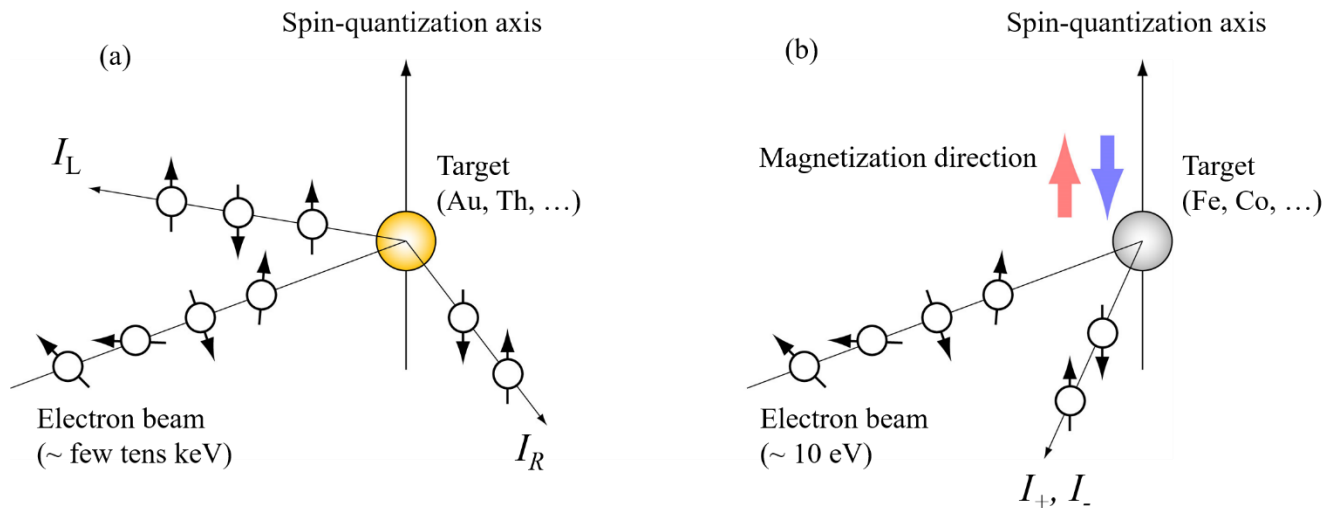


図 2.6 スピン依存した電子散乱の模式図。(a) Mott 散乱過程。(b) 強磁性体ターゲットによる、低エネルギー電子散乱過程

主にスピン軌道相互作用を利用したもの[図 2.6(a)]と、スピン交換相互作用を利用したもの[図 2.6(b)]の、2つに分類できる。たとえばスピン軌道相互作用を利用したものならば、スピン偏極した電子を、Au や Th 多結晶などの重元素ターゲットに高速 (20 ~ 100 keV) で入射し、散乱 (Mott 散乱) させることで、スピンの非対称度を調べる Mott 検出器が主流となっており [162]、様々な放射光施設や実験室で利用されている [163]。しかし、Mott 型検出器では、スピン分析効率 (FOM : Figure of merit) が $\sim 1 \times 10^{-4}$ 程度であり、非常に低いのが問題となっている。

一方、VLEED 検出器は、図 2.6(b)に示すように、強磁性体ターゲットのスピン交換相互作用に起因する、超低エネルギー電子のスピン依存電子反射を利用している [164]。Fe などの強磁性体では図 2.7(a) に示すように、多数スピン状態と少数スピン状態で交換分裂が起こっているため、スピン偏極電子の反射率が異なる。したがって、図 2.7(b)と(c) に示すように、スピン偏極した低速電子 (6 eV 程度) が磁化された強磁性薄膜ターゲットに入射した際、電子のスピンが強磁性体ターゲットの磁化と平行か反平行かによって、反射強度に非対称度 (A) が生まれる。ターゲットをプラス方向に磁化し

た時の反射電子の強度を I_+ 、マイナス方向に磁化した時の反射電子強度を I_- とすると、非対称度 A は式(2.22)のように表すことができる。またスピン偏極率 P は、この非対称度 A とスピン検出器の検出能力を示す有効シャーマン関数 S_{eff} を用いることで、式(2.23)のように求められる。

$$A = \frac{I_+ - I_-}{I_+ + I_-} \quad (2.22)$$

$$P = \frac{A}{S_{eff}} \quad (2.23)$$

またこのスピン偏極率 P を用いることで、入射電子の↑スピンと↓スピンのスペクトル強度 I_\uparrow, I_\downarrow を、それぞれ次のように求めることができる。

$$I_\uparrow = (I_+ + I_-) \cdot \frac{1 + P}{2} \quad (2.24)$$

$$I_\downarrow = (I_+ + I_-) \cdot \frac{1 - P}{2} \quad (2.25)$$

このような VLEED 型スピン検出器では、FOM がおよそ 1×10^{-2} 程度となり、スピン軌道相互作用を利用した従来型の Mott 型検出器の約 100 倍の高効率でスピン検出を行うことが可能となっている [165,166]。

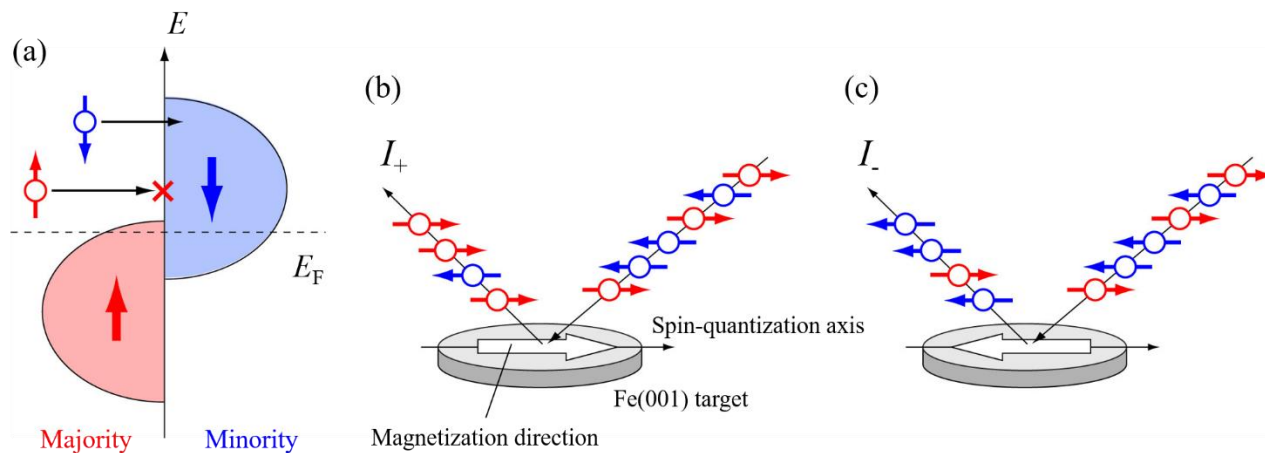


図 2.7 VLEED 型スピン検出器の原理。(a) 強磁性体の交換分裂の模式図。(b) 強磁性体ターゲットをプラス方向と(c) マイナス方向に磁化した際の反射電子強度の違い

2.2 X線結晶構造解析

2.2.1 X線回折法

X線回折（XRD：X-ray diffraction）法は、物質の状態や物性を調べる手段として、幅広い分野で利用されている。規則正しく原子が配列している物質に、原子の間隔と同程度の波長（ $0.5 \sim 3 \text{ \AA}$ ）を持つX線が入射すると、各原子の持つ電子によりX線が散乱される。散乱したX線は干渉し合い、特定の方向で強め合う。これがX線回折現象である。1912年に、Max von LaueがX線の回折現象を発見し、1913年にHenry BraggとLawrence Braggは、X線回折が起こる条件を理論的に明らかにした。図2.8に示すX線回折の模式図において、第一格子面で散乱されるX線と、それと隣り合う第二格子面で散乱されるX線の行路差は、一般的に $2d\sin\theta$ となる。ここで d は格子面の間隔、 θ はX線と格子面がなす角（Bragg角）、 2θ は回折角（入射X線方向と回折X線方向とのなす角度）である。この行路差が入射X線の波長（ λ ）の整数（ n ）倍のとき、反射されたX線は干渉し強め合う。即ち、 $2d\sin\theta = n\lambda$ を満たす方向でのみ、回折X線が観測される。これをBraggの条件という。この式からわかるように、既知波長 λ のX線を物質に入射し、回折角 2θ と回折X線の強度を測定することによって、X線回折パターンを得ることができる。X線回折パターンを解析することで、物質の結晶構造を評価することが可能となる。

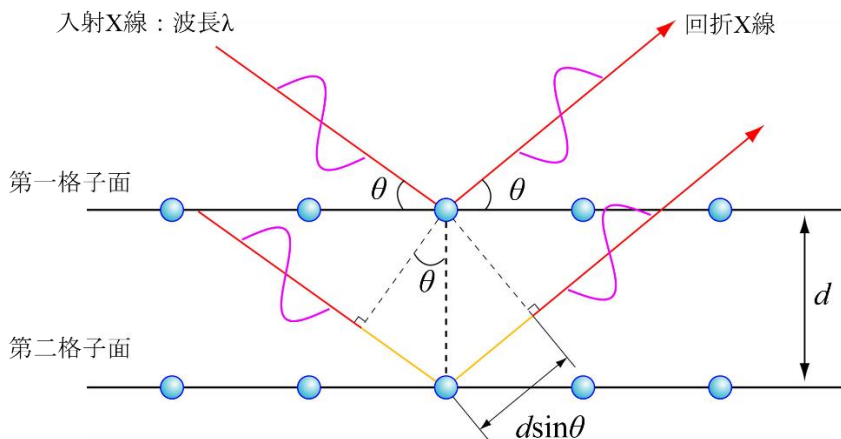


図 2.8 X線回折の模式図

X線を回折するのは原子中に広がって分布している電子であり、位置ベクトル \mathbf{r} の位置にある微小体積 dV 中で散乱されるX線の振幅は、その位置での電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ に比例する。したがって、原子がX線を回折する場合の散乱派の振幅 f は、以下の式で表される。

$$f = \int \rho(\mathbf{r}) e^{2\pi i \mathbf{r} \cdot \Delta \mathbf{k}} dV \quad (2.26)$$

この f を、原子散乱因子と呼ぶ。また結晶においても同様の式が成立する。結晶中の電子密度は、結晶を構成する原子の電子密度の和で近似できるとすると、結晶の散乱因子 F は、位置ベクトル \mathbf{r}_i の位置にある原子の原子散乱因子 f_i を用いて、以下のように書ける。

$$F = \sum_i f_i e^{2\pi i \mathbf{r}_i \cdot \Delta \mathbf{k}} \quad (2.27)$$

この F は、結晶構造因子と呼ばれる。結晶構造因子は、一般的に複素数である。

ホイスラー合金試料においても、XRD を用いて結晶構造の評価が行われる。図 2.9 に示すように、L2₁ 構造は4つの面心立方格子が入れ子になっているため、すべての回折線はミラー指数が偶数か奇数の回折線に限られる。この時、結晶構造因子 F は、以下の式で表される。

$$F(hkl) = \sum_n f_n \exp [2\pi i (hx_n + ky_n + lz_n)] \quad (2.28)$$

ここで f_n は、原子散乱因子、 h, k, l はミラー指数、 x_n, y_n, z_n は単位胞内の分数座標である。図 2.8 に示す L2₁ 構造の A, B, C, D 各サイトを占める原子の原子散乱因子と原子座標を、式(2.28)に代入すると、各反射の構造因子が計算できる。ミラー指数が全て奇数の場合における構造因子の絶対値は、次のように書ける。

$$F(111) = |4[(f_A - f_C)^2 + (f_B - f_D)^2]^{1/2}| \quad (2.29)$$

ここで、 f_A, f_B, f_C, f_D はそれぞれ、A, B, C, D サイトを占める原子の原子散乱因子である。また、ミラー指数が全て偶数の場合においては、結晶構造因子は以下の 2 つに分けられる。 n を整数としたとき、 $(h+k+l)/2 = 2n+1$ の場合は式(2.30)、 $(h+k+l)/2 = 2n$ の場合は、式(2.31)となる。

$$F(200) = |4[f_A - f_B + f_C - f_D]| \quad (2.30)$$

$$F(220) = |4[f_A + f_B + f_C + f_D]| \quad (2.31)$$

これらを見ると、 $F(220)$ は原子散乱因子の和であり、回折線の強度は、原子秩序に依存しない。これは基本回折線と呼ばれる。一方、 $F(111)$ と $F(200)$ は原子散乱因子の差の項を含むので、回折線強度は原子秩序に依存する。これは規則格子線と呼ばれる。ホイスラー合金は、熱処理によってその結晶構造は変化する。完全無秩序である A2 構造では、すべての規則格子線は消失しているが、B2 構造へ規則化すると(200)回折線が現れ、さらに L2₁ 規則化することで(111)回折線が現れる。これを利用して、ホイスラー合金の結晶規則構造の評価や解析が行われる。

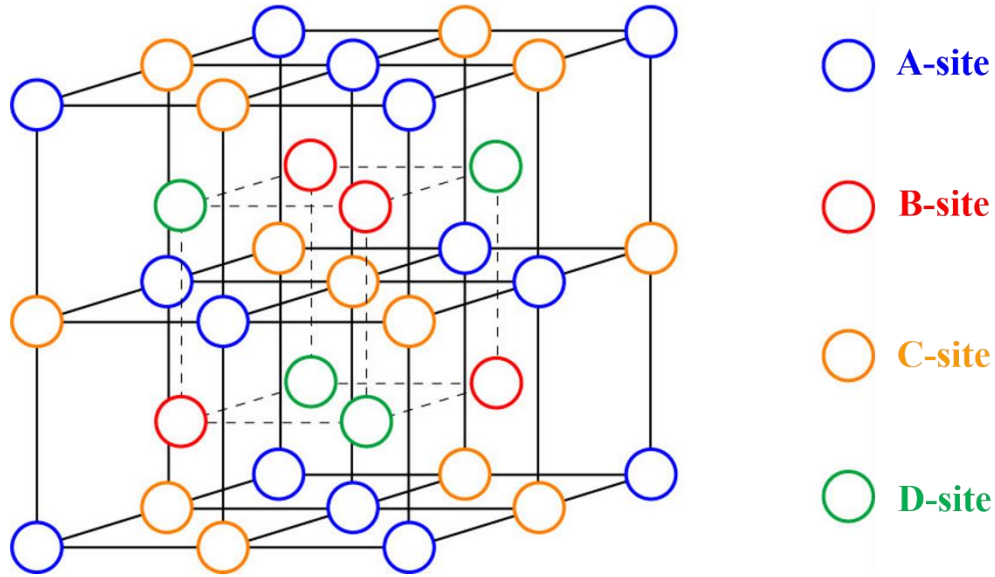


図 2.9 ホイスラー合金の結晶構造 (L2₁)

2.2.2 異常分散 X 線解析

X 線のエネルギーが原子の吸収端エネルギーに近い時、原子散乱因子が X 線のエネルギーに依存した振る舞いを見せる。これを X 線異常分散と呼ぶ。これは、原子の K 殻や L 殻の電子がエネルギーを吸収し励起されるために、原子散乱因子が大きく変化するためである。この時、観測される散乱波の強度 $I(E, \mathbf{Q})$ は、以下の式のように表される。

$$I(E, \mathbf{Q}) = |F(E, \mathbf{Q})|^2 L(E, \mathbf{Q}) \quad (2.32)$$

ここで $L(E, \mathbf{Q})$ は補正項であり、ローレンツ因子、偏光因子、試料の吸収補正などを含んでいる。また、構造因子 $F(E, \mathbf{Q})$ は、原子散乱因子 $f_i(E, \mathbf{Q})$ と、結晶中の原子位置を反映した位相項で、以下のように記述される。

$$F(E, \mathbf{Q}) = \sum_j f_j(E, \mathbf{Q}) \exp(-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_i) \quad (2.33)$$

ここで j は、単位胞内の原子のラベルであり、単位胞内の原子ごとの原子散乱因子を、位相を考慮して足し合わせることで散乱強度が計算される。また原子散乱因子 $f(E, \mathbf{Q})$ は、以下のようになる。

$$f(E, \mathbf{Q}) = f_0(\mathbf{Q}) + f'(E) + if''(E) \quad (2.34)$$

$f_0(E, \mathbf{Q})$ は、エネルギーに依存しない Thomson 散乱項。 $f'(E)$ と $f''(E)$ は、それぞれ異常分散項の実部と虚部である。異常分散項は、電子が原子核に束縛されているための補正項で、X 線のエネルギーに依存し、吸収端近傍で大きく変化する。つまり元素に固有のエネルギーで顕著に起こるため、狙った元素の吸収端付近のエネルギーを持つ X 線を用いて、原子散乱因子のエネルギー依存性を観測するこ

とは、物質の構成元素の構造情報などを得るためには、有効な手法である [167]。また、各元素の吸収端は原子番号が隣り合う場合でも十分に離れているので、従来の X 線では困難だった、隣り合う原子番号の元素でも的確に識別することができ、構成元素の周囲の構造を決定することができる。最近では、Co 基ホイスラー合金に対して、回折 X 線強度のエネルギー依存性を測定する異常分散 X 線回折 (AXRD : Anomalous XRD) 実験が行われており [73,168–170]、Co の K 吸収端付近での異常分散を観測し、理論計算と合わせることで、従来の XRD では明らかでなかった、Co 原子の不規則性などが明らかになってきている。

2.3 磁気抵抗効果

金属に磁場を印加することで電気抵抗率 ρ が変化する磁気抵抗効果は、1856 年に William Thomson によって発見された [171]。よく知られているのは、正常磁気抵抗効果 (OMR : Ordinary magnetoresistance) と、異方性磁気抵抗効果 (AMR : Anisotropic magnetoresistance) である。特に磁性体においては、伝導を担う電子と、磁性を担うスピンの相互作用している。スピンは外部磁場によって影響を受けるため、結果として電子伝導が磁場の影響を受けることになる。また、スピン軌道相互作用により、磁化と電子の運動が結合している。このため、磁化の変化が電子状態を通して、電気伝導に影響を及ぼす。これが磁気抵抗効果である。また、外部磁場がない時と比較した電気抵抗率の増加率 $\Delta\rho/\rho$ を、磁気抵抗比と呼ぶ。

2.3.1 正常磁気抵抗効果

正常磁気抵抗 (OMR) 効果は、外部磁場 H が電子に対してローレンツ力を及ぼすことから生じる。図 2.10 のように、磁化方向が電流に対して垂直の場合、伝導電子はローレンツ力によって進路が曲げられ、電気抵抗率 ρ が変化する。通常の金属では、 $\rho(H) \propto H^2$ となる。また強磁性体においては、スピン反転を伴う電子-マグノン相互作用によって ρ は、温度 T^2 に依存するような振る舞いを見せる [172–174]。

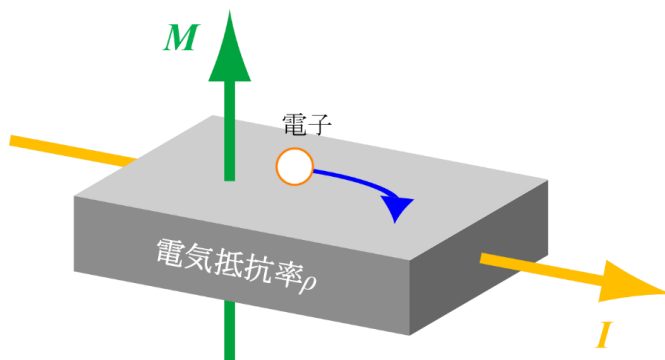


図 2.10 磁気抵抗効果の模式図

またハーフメタル強磁性体においては、 E_F においてハーフメタルギャップが存在しており、少数スピン状態を持たないため、特徴的な物性が現れる [96,175]。図 2.11(a)に示すような、 E_F から少数スピンギャップの伝導帯端までのエネルギー幅が $k_B\Delta$ となるようなハーフメタル的な電子構造を考える。この時 $T \leq \Delta$ においては伝導電子のスピン反転が抑制されるため [96]、結果として T^2 依存性は指数関数的に抑制されることが期待される。実際に Bombor らは [176]、 Co_2FeSi (CFS) の磁場中における ρ の温度依存性を調べ、以下の式を導いている。

$$\rho(T) = \rho_R + \rho_M(T) + \rho_P(T) \quad (2.35)$$

ρ_R 、 ρ_M 、 ρ_P はそれぞれ残留抵抗率と、マグノン、フォノンに起因する抵抗率で、以下の式で表される。

$$\rho_M(T) = CT^2 e^{-\Delta/T} \quad (2.36)$$

$$\rho_P(T) = A \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^5 \int_0^{\Theta_D} \frac{x^5}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})} dx \quad (2.37)$$

このうち ρ_M は、ハーフメタルギャップの存在によって抑制されると考えられる。これらの式と実験結果から Bombor らは、CFS におけるハーフメタルギャップにおいて、 $\Delta = 103 \text{ K}$ ($k_B\Delta = 8.9 \text{ meV}$) と評価している。また CFS の OMR 効果の温度依存性は、図 2.11(b)に示すようにハーフメタルギャップを反映したような結果になっており、 $T < 100 \text{ K}$ において OMR 比は正の値を示している。これは、ギャップサイズ以下の低温では、 E_F 上に多数スピン電子状態しか存在しないために、電子-マグノン散乱が抑制された結果である。したがって OMR 効果の温度依存性の測定は、ハーフメタルギャップのサイズや存在を議論するうえで有効な手法であるといえる。

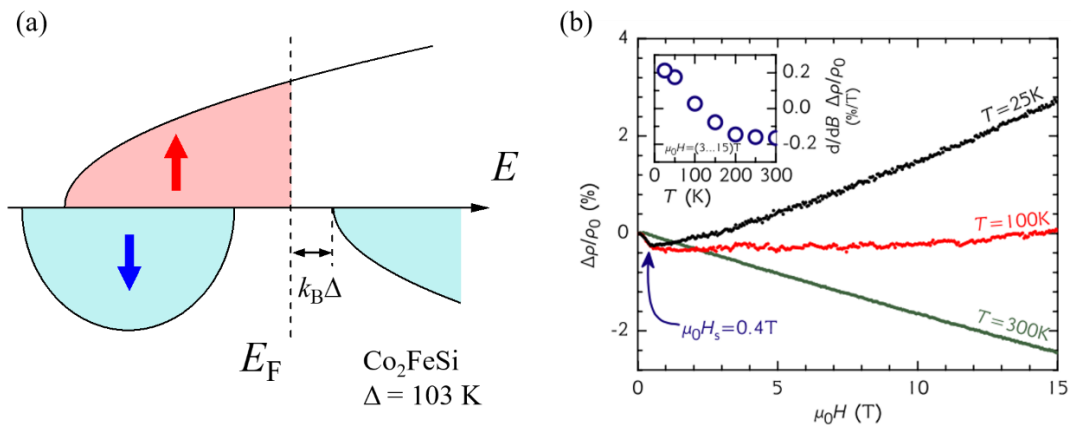


図 2.11 (a) E_F において少数スピンギャップを持つ、ハーフメタル的な電子構造の模式図。(b) CFS における、磁気抵抗比の温度依存性。 $T < \Delta$ において、正の磁気抵抗比が観測される [176]。

2.3.2 異方性磁気抵抗効果

異方性磁気抵抗 (AMR) 効果は、電流方向と磁化方向との相対角度によって、電気抵抗が変化する現象である。図 2.12(a)のように、電流と並行方向に磁化したときに抵抗率を $\rho_{//}$ 、(b)のように電流と垂直方向に磁化したときに抵抗率を ρ_{\perp} とすると、AMR 比は式(2.38)のように表される。強磁性金属において AMR 効果は、Fe、Co、Ni などの 3d 遷移金属やその合金において顕著に表れ、過去に多く研究が行われてきた [177–185] が、これらの値は極めて小さい。

$$\text{AMR} = \frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{\rho_{//} - \rho_{\perp}}{\rho_{\perp}} \times 100\% \quad (2.38)$$

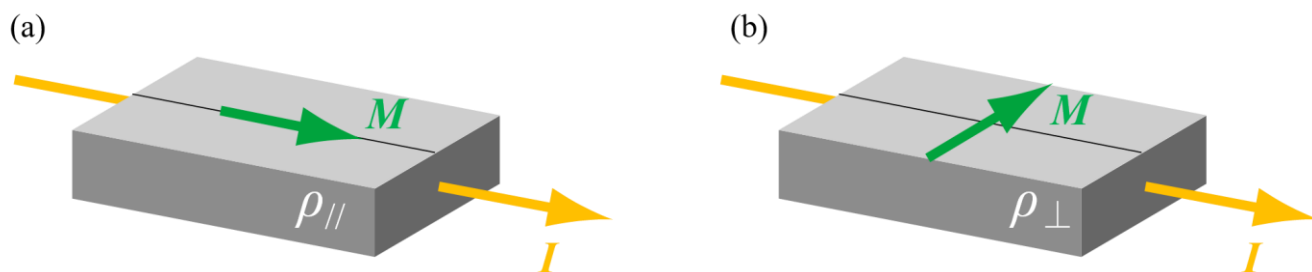


図 2.12 AMR 効果の模式図。電流に対して磁化の向きが、(a) 平行な場合と (b) 直交する場合

AMR 効果の起源は、理論的には s - d 散乱の異方性による抵抗の変化だと考えられる [177,179,180,184]。これは、伝導電子が不純物によって、局所的な d 状態に散乱されるために起こる。Ni や Co などの、多数スピン d バンドが満たされている (図 2.13 の左下) ような電子構造を持つ強磁性体については、AMR 比は Campbell-Fert-Jaouli (CFJ) のモデルによって、以下の式で説明することができる [179]。

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \gamma \left(\frac{\rho_{s \rightarrow d\uparrow}}{\rho_{s\uparrow}} - 1 \right) \quad (2.39)$$

ここで、 $\gamma = (3/4)(\mathcal{N}/H_{\text{ex}})^2$ である。 $\rho_{s\sigma}$ ($\sigma = \uparrow$ or \downarrow) は上向きスピン、もしくは下向きスピンをもつ伝導電子 (s 電子) の抵抗率、 $\rho_{s \rightarrow d\zeta}$ ($\zeta = \uparrow$ or \downarrow) は、 s 電子の、局在した ζ の向きのスピンをもつ d 電子状態への散乱による抵抗率である。 ζ スピンは、スピン混成状態において支配的なスピンの向きを表している。ここでは上向きスピンを多数スピン、下向きスピンを少数スピンとして定義している。しかしこのモデルでは、 E_F における支配的な状態間の散乱 ($s_{\uparrow} \rightarrow s_{\uparrow}$, $s_{\uparrow} \rightarrow d_{\downarrow}$, $s_{\downarrow} \rightarrow d_{\downarrow}$ [179]) しか表現できておらず、適用できる物質は限定的である。

そこで Malozemoff は CFJ モデルを拡張し、上記の散乱に加えて、 $s_{\downarrow} \rightarrow s_{\downarrow}$, $s_{\uparrow} \rightarrow d_{\uparrow}$, $s_{\downarrow} \rightarrow d_{\uparrow}$ の間の散乱も考慮することで、Fe などの多数スピン d バンドが満たされていない (図 2.13 の右上) 電子構造を持った強磁性体についても適用できる、式(2.40)のような形に書き換えた [186,187]。

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{\gamma(\rho_{s\rightarrow d\downarrow} - \rho_{s\rightarrow d\uparrow})}{(\rho_s + \rho_{s\rightarrow d\uparrow})(\rho_s + \rho_{s\rightarrow d\downarrow})} \quad (2.40)$$

しかしながら、CFJ モデルや Malozemoff モデルでは、電子の有効質量や伝導帯における電子の数密度のスピンの依存性を抵抗率の中に取り込んでいない。よってこれらのモデルは、 E_F に一方のスピンの状態しか存在しないハーフメタル強磁性体（図 2.13 の左上、右下）のような、大きなスピンの依存性を示す物質に対しては不十分である。

そこで最近 Kokado らによって、強磁性体における AMR 比を包括的に取り扱う新たな理論モデルが提案された [109]。このモデルでは、電流と磁化方向が平行な時と直交しているときの、 \uparrow スピンと \downarrow スピンの抵抗率を、それぞれにおける s - d 散乱を考慮して以下のように表している。

$$\rho_{//,\uparrow} = \rho_{s\uparrow} + 2\gamma\rho_{s\uparrow\rightarrow d\downarrow} + (1 - 2\gamma)\rho_{s\uparrow\rightarrow d\uparrow} \quad (2.41)$$

$$\rho_{//,\downarrow} = \rho_{s\downarrow} + (1 - 2\gamma)\rho_{s\downarrow\rightarrow d\downarrow} + 2\gamma\rho_{s\downarrow\rightarrow d\uparrow} \quad (2.42)$$

$$\rho_{\perp,\uparrow} = \rho_{s\uparrow} + \gamma\rho_{s\uparrow\rightarrow d\downarrow} + (1 - \gamma)\rho_{s\uparrow\rightarrow d\uparrow} \quad (2.43)$$

$$\rho_{\perp,\downarrow} = \rho_{s\downarrow} + (1 - \gamma)\rho_{s\downarrow\rightarrow d\downarrow} + \gamma\rho_{s\downarrow\rightarrow d\uparrow} \quad (2.44)$$

Kokado モデルでは s - d 散乱に、CFJ モデルや Malozemoff モデルでは考慮されていなかった、スピンの依存した電子の有効質量 m_σ^* や E_F における状態密度 $D_\zeta^{(d)}$ を、以下のように取り込んでいる。

$$\rho_{s\sigma\rightarrow d\zeta} = \frac{m_\sigma^*}{n_\sigma e^2 \tau_{s\sigma\rightarrow d\zeta}} \quad (2.45)$$

$$\frac{1}{\tau_{s\sigma\rightarrow d\zeta}} = \frac{2\pi}{\hbar} n_{\text{imp}} N_n |V_{s\sigma\rightarrow d\zeta}|^2 D_\zeta^{(d)} \quad (2.46)$$

式(2.41)から(2.46)より、AMR 比は簡単に以下のような形で書くことができる。

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \gamma \left(\frac{\rho_{s\uparrow\rightarrow d\uparrow} - \rho_{s\downarrow\rightarrow d\downarrow}}{\rho_\downarrow} + \frac{\rho_{s\uparrow\rightarrow d\downarrow} - \rho_{s\downarrow\rightarrow d\uparrow}}{\rho_\uparrow} \right) \quad (2.47)$$

$$\propto \gamma \left(\frac{D_\uparrow^{(d)} - D_\downarrow^{(d)}}{\rho_\downarrow} + \frac{D_\downarrow^{(d)} - D_\uparrow^{(d)}}{\rho_\uparrow} \right) \quad (2.48)$$

$$= \gamma (D_\uparrow^{(d)} - D_\downarrow^{(d)}) \left(\frac{1}{\rho_\downarrow} - \frac{1}{\rho_\uparrow} \right) \quad (2.49)$$

さらにこれにより Kokado らは、観測された AMR 比の正負の符号と物質の電子構造について、実際の実験結果を用いて、相関関係を導き出した。まとめたものを図 2.13 に示す。ここで重要なのは、「ハーフメタル強磁性体においては、AMR 比の符号は必ず負になる」ということである。これは、ハーフメタルでは、 $D_{\uparrow}^{(d)} > D_{\downarrow}^{(d)}$ であるため $s_{\uparrow} \rightarrow d_{\uparrow}$ の散乱が支配的であり、 $\rho_{\uparrow} < \rho_{\downarrow}$ となるからである。実際に Yang らは、 $\text{Co}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Si}$ 薄膜試料における AMR 効果を系統的に評価し、高いスピン偏極率が得られる $x \leq 0.6$ の組成において、Kokado らの予測通り AMR が負になる事を示した [188]。また Sakuraba らは、 Co_2MnZ 、 Co_2FeZ 系の各種のホイスラー合金薄膜試料において、AMR 効果を系統的に定量評価し、合金組成、規則度、および CPP-GMR 素子における磁気抵抗効果の大きさを総合的に解析することで、図 2.14(a)に示すように、負の AMR 比の大きさと CPP-GMR 素子における ΔRA との間に正の相関関係があることを明らかにした [110]。さらに図 2.14(b)に示すように、試料の価電子数の変化によって、ハーフメタルギャップ中の Fermi 準位の位置を反映するように AMR 比の正負が変化することも示した。以上のことから、Co 基ホイスラー合金における負の AMR 比はバルク領域の電子構造やスピン偏極率の情報を反映しており、簡便な AMR 効果の測定によって Co 基ホイスラー合金のハーフメタル性に関する知見を得ることができるといえる。

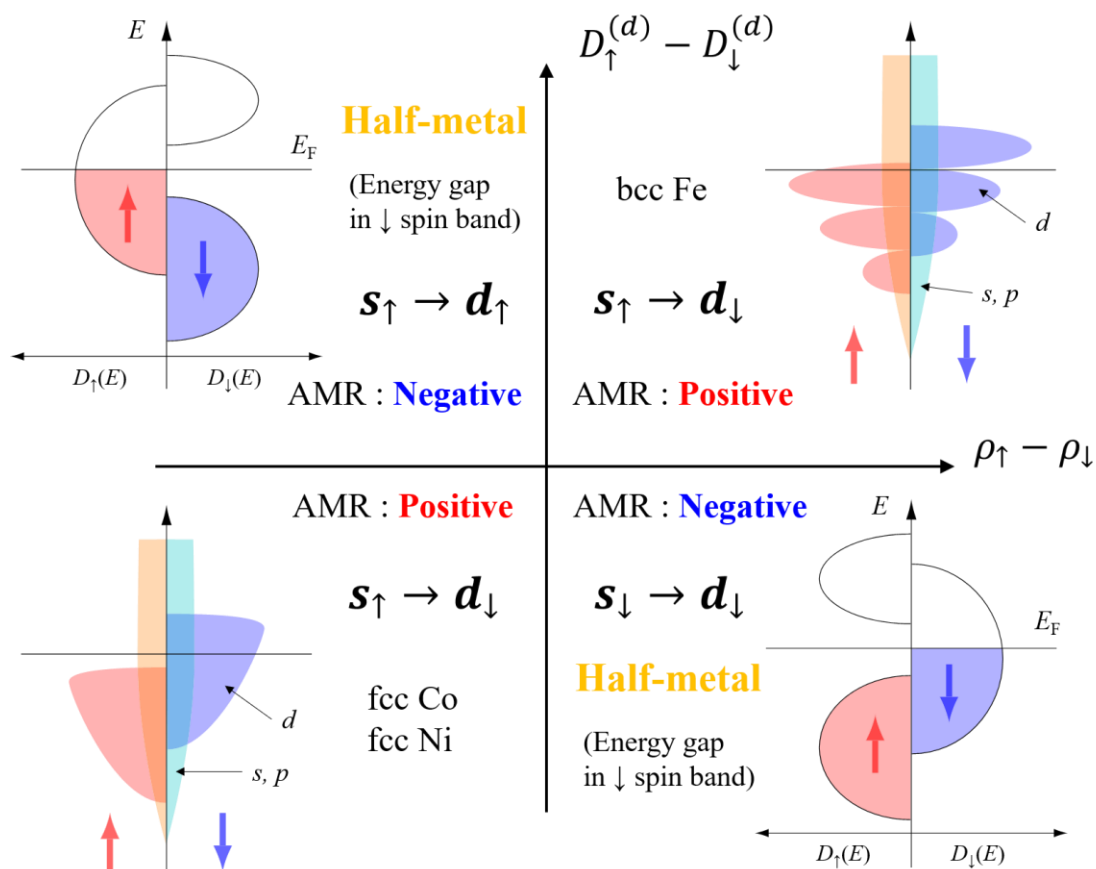


図 2.13 観測された AMR 比の符号と、物質の電子構造との相関関係。図は Ref. [109]をもとに作製した。

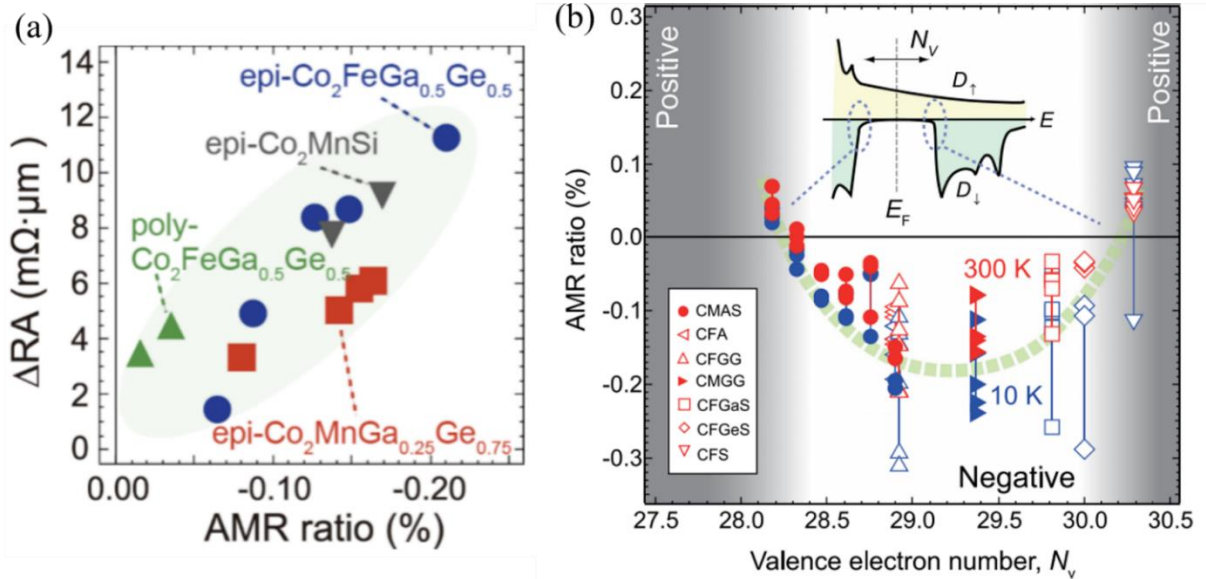


図 2.14 Co 基ホイスラー合金における負の AMR 比と、(a) CPP-GMR 素子の ΔRA との正の相関関係および、(b) 価電子数やハーフメタルギャップ中の Fermi 準位の位置との関係 [110]

2.4 第一原理計算

第一原理計算とは、実験データや経験的パラメータを用いず、計算によって種々の物性を導き出す方法の総称である。ここでの第一原理計算は、Schrödinger 方程式を解いて固体中の電子状態密度やバンド分散を導き出すことを指す。第一原理計算は、大きく「Hartree-Fock 法」と「密度汎関数理論 (DFT: Density functional theory)」の 2 つに分類される。

Born の確率解釈によれば電子の波動関数 $\Psi(\mathbf{r})$ と電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ は、以下の関係で結ばれている。

$$\rho(\mathbf{r}) = |\Psi(\mathbf{r})|^2 \quad (2.47)$$

Hartree-Fock 法では波動関数を計算し、式 (2.47) を用いて、電子密度を計算することができる。この計算方法では、例えば無限の時間をかければ、波動関数の厳密解を得ることが可能であるが、実用的には Hartree 近似や Hartree-Fock 近似によって、波動関数の形を簡単に仮定して行う。ここで式(2.47)から、波動関数の位相成分の自由度は電子密度に影響せず、 $\Psi \Rightarrow \rho$ と表すことができることが分かる。一方、波動関数と電子密度が一対一対応するもの ($\Psi \Leftrightarrow \rho$) とみなせば、電子密度を計算すれば電子状態が記述できる。この考えに基づいたものが密度汎関数理論 (DFT) である。

2.4.1 密度汎関数理論

DFTの根幹を成すのは、Hohenberg-Kohn (H-K) の定理である [189]。ここでは簡単のため、互いにクーロン相互作用する電子系を考える。また、これらの電子系は外部ポテンシャル v 中（原子核の作る静電ポテンシャルなど）に置かれていると仮定する。クーロン相互作用や電子の質量は変化しないため、この系を特徴づける要素は外部ポテンシャル v のみであり、 v と電子数から導かれるハミルトニアン \mathcal{H} の Schrödinger 方程式を解けば、外部ポテンシャル v のもとで許される電子系の波動関数 Ψ が決定される。つまり、この系の基底状態における電子密度 ρ が与えられれば、外部ポテンシャル v と電子系の波動関数 Ψ は一意的に決定される。これが H-K の定理である。

まず、1つの波動関数 Ψ が定数部分以外で異なった外部ポテンシャル v, v' から作られる、2つのハミルトニアンを考える。

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + v \quad (2.48)$$

$$\mathcal{H}' = \mathcal{H}_0 + v' \quad (2.49)$$

そしてこれらのハミルトニアンによって、以下の式が成り立っているとする。

$$\mathcal{H}\Psi = E\Psi \quad (2.50)$$

$$\mathcal{H}'\Psi = E'\Psi \quad (2.51)$$

E, E' はそれぞれの固有エネルギーであり、2式の差をとると以下のように表せる。

$$(v - v')\Psi = (E - E')\Psi \quad (2.52)$$

ここで、 Ψ が恒等的に 0 になることはないので、 $v - v' = E - E'$ となるが、これは2つの外部ポテンシャルの違いが定数分だけあることを意味する。すなわち、波動関数 Ψ を与えれば、 Ψ を生じる v がエネルギー原点の任意性に由来する定数部分を除いて、一意的に定まることを意味している。

次に、上述したハミルトニアン \mathcal{H} の基底状態 Ψ を考える。 Ψ が規格化されていたとするならば、 Ψ は、 $\langle \Psi | \mathcal{H} | \Psi \rangle$ を最小にするものである。 $\mathcal{H} = \mathcal{H}' + v - v'$ を用いると、 Ψ は以下の式を最小化していると言い換えることもできる。

$$\langle \Psi | \mathcal{H}' | \Psi \rangle + \langle \Psi | v - v' | \Psi \rangle = \langle \Psi | \mathcal{H}' | \Psi \rangle + \int \{v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})\} \rho(\mathbf{r}) dV \quad (2.53)$$

\mathcal{H}' に対応する電子密度も、 \mathcal{H} に対応する電子密度も同じ $\rho(\mathbf{r})$ で与えられるものとするならば、右辺は明らかに

$$\langle \Psi | \mathcal{H}' | \Psi \rangle + \int \{v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})\} \rho(\mathbf{r}) dV = \langle \Psi | \mathcal{H} | \Psi \rangle \quad (2.54)$$

より大きいか等しいはずである。しかし Ψ が $\langle \Psi | \mathcal{H} | \Psi \rangle$ を最小化するものである以上、この等号が成り立つ必要がある。したがって、 $\Psi = \Psi'$ であるか、もしくは Ψ と Ψ' は同じハミルトニアンに対する縮退した基底状態でなければならない。ここで、 Ψ を与えれば Ψ を生じる v は一意的に定まることを用いれば、縮退のあるなしに関わらず同一の ρ に対しては同一の v が対応することがわかり、基底状態における ρ を与えれば、その ρ を生じる v は一意的に定まる。これが **H-K** の定理である。

外部ポテンシャル v は唯一系を特徴づけるものであり、 v が決まれば系のあらゆる性質を決定することができる。つまり、基底状態の電子密度 ρ を与えれば、基底状態のみならず系の励起状態なども決定することができる。そのような意味で相互作用する電子系のあらゆる性質は、 $\rho(\mathbf{r})$ の汎関数であると捉えることができる。例えば、系の基底状態のエネルギー E_0 は当然 $\rho(\mathbf{r})$ の汎関数で、 $E_0[\rho]$ と表現できる。

実際に **DFT** による計算を行う際には、上述した **H-K** の定理を基にした **Kohn-Sham** 方程式を解く必要がある。**H-K** の定理より、基底状態で電子密度 ρ を生じる Ψ は縮退を除いて一意的に決まる。以下、このような波動関数を $\Psi[\rho]$ と書くことにする。また、以下のようなエネルギーを考える。

$$E_v[\rho] = \langle \Psi[\rho] | \mathcal{H}_0 + v | \Psi[\rho] \rangle = \langle \Psi[\rho] | \mathcal{H}_0 | \Psi[\rho] \rangle + \int v(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) dV \quad (2.55)$$

E_0 と E_v の相違点は、 E_0 が外部ポテンシャルに依らないユニバーサルな ρ の汎関数であるのに対して、 E_v は外部ポテンシャルにも依存する ρ の汎関数である、という点である。しかし、 E_v における $\langle \Psi[\rho] | \mathcal{H}_0 | \Psi[\rho] \rangle \equiv F[\rho]$ の部分には、パラメータとしての外部ポテンシャルは入っていないので、ユニバーサルな ρ の汎関数といえる。

変分原理により、 ρ をいろいろ変化させた場合、与えられた v における基底状態の ρ に対して E_v は最小値をとるはずである。しかしまずは、 E_v を以下のように変形しておく。

$$E_v[\rho] = T_0[\rho] + \int v(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) dV + \frac{1}{2} \iint \frac{e^2 \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} dV dV' + E_{xc}[\rho] \quad (2.56)$$

ここで、右辺の第 1 項は密度 ρ の相互作用しない電子系の運動エネルギーであり、第 3 項は $e\rho(\mathbf{r})$ で与えられる静的な電荷分布があった時の静電エネルギーで、Hartree エネルギーと呼ばれる。右辺の最後に現れる E_{xc} は、このように変形した際に現れるその他の項をすべてまとめたものである。もっと詳細に記述すれば以下のように表される。

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_0[\rho] + U[\rho] - \frac{1}{2} \iint \frac{e^2 \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} dV dV' + E_{xc}[\rho] \quad (2.57)$$

ここで、右辺第 1 項は系の運動エネルギー、第 3 項は相互作用エネルギーを表す。このように表される E_{xc} のことを、交換相関エネルギーという。交換相関エネルギーが具体的に計算できるのは、特殊

な場合に限られるが、ここでは $E_{XC}[\rho]$ が既知であると仮定する。このとき、 $E_v[\rho]$ が最小値をとるための必要条件 $\delta E_v/\delta\rho = 0$ は

$$\frac{\delta T_0}{\delta\rho} + v(\mathbf{r}) + \int \frac{e^2\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} dV' + \frac{\delta E_{XC}}{\delta\rho} = 0 \quad (2.58)$$

となる。もう少し扱いやすい形にするために、補助関数 $v_{eff}(\mathbf{r})$ を導入して、

$$\frac{\delta T_0}{\delta\rho} + v_{eff}(\mathbf{r}) = 0 \quad (2.59)$$

$$v_{eff}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \int \frac{e^2\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} dV' + \frac{\delta E_{XC}}{\delta\rho} \quad (2.60)$$

のように、 ρ と v_{eff} に関する連立方程式に変形する。ここで(2.59)式は、 v_{eff} 中の相互作用しない N 個の電子のエネルギーを最小化する必要条件になっており、更に補助関数 $\phi_i(\mathbf{r})$ を導入して

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + v_{eff} \right) \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (2.61)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.62)$$

のように変形できる。ここで、(2.62)式は最もエネルギー ε_i の低い N 個の状態について和をとる。結局、(2.60), (2.60), (2.62)式が、 $E_v[\rho]$ を最小化する ρ を決める連立方程式になっており、この方程式のことを Kohn-Sham 方程式と呼ぶ。

実際の DFT 計算においては、最初に N 個の仮の波動関数 $\phi_i (i=1, 2, \dots, N)$ を与え、Kohn-Sham 方程式を解き、求められた波動関数が自己無撞着になるように収束計算を行っている。

2.4.2 局所密度近似と一般化勾配近似

先に述べたように、密度汎関数理論では Kohn-Sham 方程式を自己無撞着に解くことで収束解を導出する。しかし Kohn-Sham 方程式を解く上で、方程式内に含まれる交換相関エネルギー $E_{XC}[\rho]$ の厳密な表式が不明である点が問題となる。そこで、何らかの近似を取り入れて $E_{XC}[\rho]$ を決定する必要がある。ここでは近似法として局所密度近似 (LDA : Local density approximation) と一般化勾配近似 (GGA : Generalized gradient approximation) について説明する。

まず、LDA について説明する。LDA では交換相関エネルギー $E_{XC}[\rho]$ を以下のように近似する方法である。

$$E_{XC}[\rho] \approx \int \varepsilon(\rho(\mathbf{r}))\rho(\mathbf{r})dV \quad (2.63)$$

これは、交換相関エネルギー密度 ε_{XC} が、考えている電子の存在する場所 \mathbf{r} の局所的な密度 $\rho(\mathbf{r})$ だけで書けるものだと近似している。もし電子密度 ρ が一様であるならば、 ε_{XC} は一定値 ρ だけの関数であり、交換相関エネルギーは真に (2.63) 式のように書けるはずなので、LDA は一様な電子密度の多電子系に対しては非常に有効である。

LDA の直観的な説明をするため、系を小さなセルに分割し、系の交換相関エネルギーは微小セルの交換相関エネルギーの和で表せると仮定する。セルは十分微小で、その中での密度の変化は密度自身に比べて小さく、空間的に一様な電子ガスのようにであるとするとする。この仮定より、系の交換相関エネルギーは、 i 番目のセルの局所的な交換相関エネルギー ε_i の和として、

$$E = \sum \varepsilon_i = \sum \rho_i \varepsilon_{XC}(\mathbf{r}(\mathbf{r}_i)) \quad (2.64)$$

と書くことができ、セルの体積をゼロにした極限が LDA である。

しかし実際の系は、LDA で仮定したような一様電子密度である場合は少なく、このような場合は一様電子ガスの交換相関エネルギーからのずれが大きくなる。そのため、LDA では適応できないような系のために LDA を越える試みがなされた。その一例が GGA である [190]。GGA は、一様電子ガスの交換ポテンシャルからのずれが、一様な場合からあまりはずれていなければ、密度の勾配によって展開することが可能であるという考えに基づいている。つまり、GGA では電子密度の空間変化 $\nabla\rho(\mathbf{r})$ の効果を取り入れた勾配補正近似となっている。GGA は LDA と比較して、実験結果を良く説明できる結果を与える場合が多い。

2.4.3 Hubbard 模型

Hubbard 模型は、1963 年に J. Hubbard によって考案された、電子相関の強い固体中の電子の振る舞いを記述するための、もっとも単純な近似モデルである [191]。格子を有限の格子点の集まりとし、いつの原子の周りに一つの電子軌道のみを考える。各サイトに \uparrow スピン電子と \downarrow スピン電子が入るとバンドが満杯となるため、各格子点は空であるか、 \uparrow スピンもしくは \downarrow スピンの電子が一ついるか、 \uparrow スピンと \downarrow スピンの電子が一つずついるかの、4 通りの状態をとる。図 2.15 に、Hubbard 模型の模式図を示す。

Hubbard 模型におけるハミルトニアンは、以下のように 2 つの部分の和で表される。

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_K + \mathcal{H}_U \quad (2.65)$$

ここで、 \mathcal{H}_K は格子のサイト間での電子のホッピング、 \mathcal{H}_U は電子間のクーロン相互作用を表している。それぞれ以下のように書くことができる。

$$\mathcal{H}_K = -t \sum_{i,\sigma} c_{i,\sigma}^\dagger c_{i+1,\sigma} + c_{i+1,\sigma}^\dagger c_{i,\sigma} \quad (2.66)$$

$$\mathcal{H}_U = U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \quad (2.67)$$

式(2.66)において t は、電子が別のサイトへ飛び移る (hopping する) 時の遷移振幅を表している。

Hubbard 模型では、電子間のクーロン相互作用 U として、2つの電子が同じ原子サイトにいるときに生じるオンサイトクーロン相互作用のみを考えている。これにより遷移金属や Mott 絶縁体のような、電子の波動関数が局在し、固体中で強い電子相関が生じる系の電子状態を、量子論的によく記述することができる [121]。

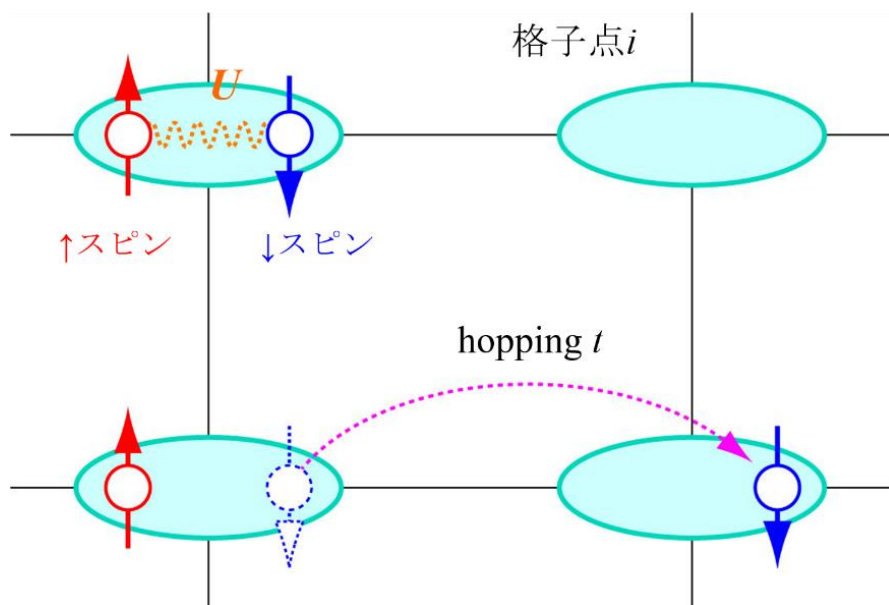


図 2.15 Hubbard 模型の模式図

第 3 章 実験装置

3.1 マグネトロンスパッタリング装置

本研究において用いた薄膜試料は全て、国立研究開発法人物質・材料研究機構（NIMS）に設置されている、リボルバー型 10 元スパッタ、8 元コスパッタ、酸化チャンバーから構成される、超高真空クラスタースパッタ成膜装置（図 3.1）において、マグネトロンスパッタリング法によって作成された。装置の主な排気ポンプとしては、ターボ分子ポンプを使用しており、成膜室の基本真空度は、 3×10^{-7} Pa 以下である。また、基板加熱温度 800 °C までのランプヒーターが設置されており、超高真空を壊すことなく試料の加熱をすることができる。

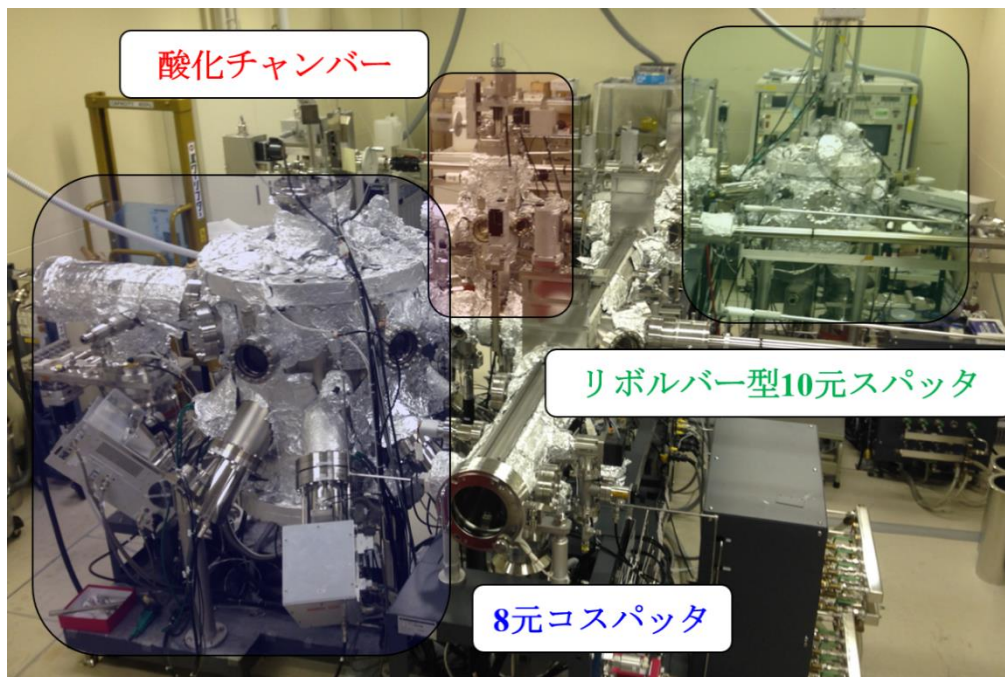


図 3.1 NIMS に設置されている、超高真空クラスタースパッタ成膜装置

スパッタチャンバー内には合計 18 個のスパッタカソードがあり、マグネトロンスパッタリング法によって、試料を大気に曝露することなく、高品質多層膜試料の作製が可能となっている。マグネトロンスパッタでは、真空チャンバー内に Ar ガスを導入し、ターゲット表面近くに、連続した磁場トンネルとこれに直行する電界によって高密度の Ar プラズマを作る。プラズマ化した Ar は、電界によって加速され、ターゲットをたたいて気化させる。気化されたターゲット原子は、基板面へと導かれ、膜試料が作製される。マグネトロンスパッタ法は、今日では薄膜作製の主流技術となっている。

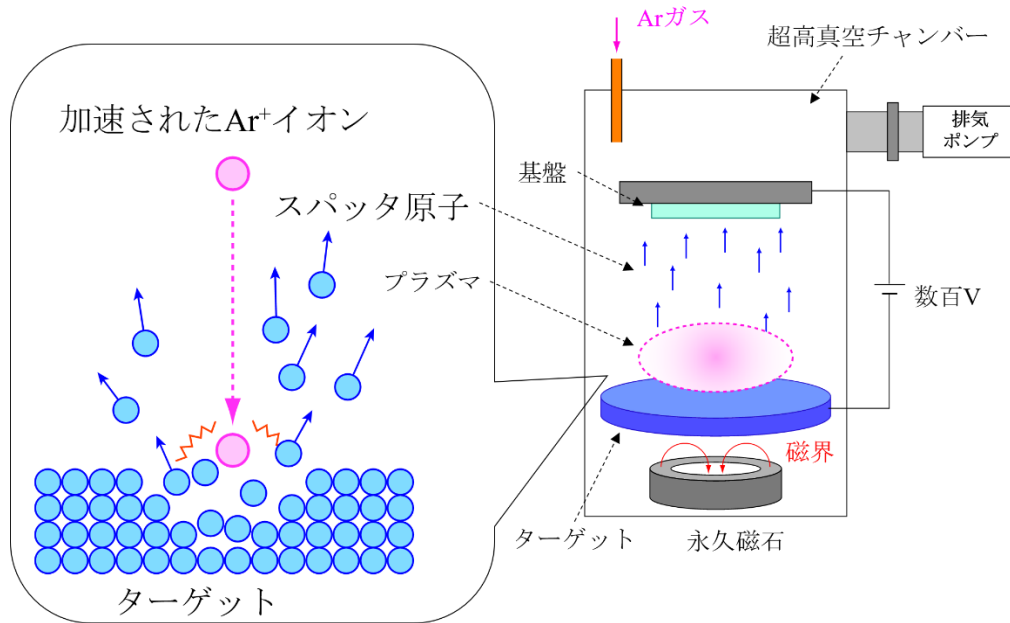


図 3.2 スパッタ法による薄膜作製の模式図

3.2 薄膜試料の超高真空輸送システム

第 1 章で述べたような MTJ や CPP-GMR 素子などのスピントロクスデバイスは、スパッタ法によって作成される。Co 基フルホイスラー合金の、スピントロクスデバイスへの応用に向けた、スピン偏極電子状態の観測を目的とした光電子分光実験は、特に表面や接合界面の電子状態を明らかにするためには、実際のデバイスと同じように、スパッタ法によって作製した薄膜試料に対して行うことが重要である。しかし、Co 基ホイスラー合金薄膜試料は、成膜後に大気に曝露してしまうと、表面分子吸着や酸化反応が容易に生じてしまう。本研究において、スピン・角度分解光電子分光 (SARPES) 実験を行った広島大学放射光毛学研究センター (HiSOR) の BL-9B エンドステーションでは、エネルギーが 16-80 eV の、真空紫外線を励起光として用いているが、このエネルギー領域の光では、光電子の平均自由行程が短く、非常に表面感性が高い [141]。そのため、大気曝露によって表面が劣化した Co 基ホイスラー合金薄膜試料では、本質的な電子構造の観測が困難となる。加えて酸化表面の清浄化や、表面保護のためのキャップ層の除去なども難しいため、Co 基ホイスラー合金薄膜のスピン偏極電子構造を観測するためには、成膜後の薄膜試料を、大気に曝すことなく光電子分光実験ステーションまで輸送する必要がある。

そこで我々は、Co 基ホイスラー合金の光電子分光実験に先立ち、NIMS に設置されている超高真空スパッタ装置 ($< 3 \times 10^{-7}$ Pa) で作製した薄膜試料を、大気に曝さずに、超高真空を維持したまま HiSOR BL-9B エンドステーション ($\sim 2.0 \times 10^{-8}$ Pa) まで輸送することのできる、超高真空試料輸送システムの構築を行った。図 3.3 は、今回立ち上げたポータブルスーツケースチャンバー (Ferrovac

GMBH 社製) を示している。このポータブルチャンバーは、超高真空クラスタースパッタ成膜装置のロードロックチャンバーに接続されており、専用の試料ホルダー上に作製した薄膜試料を、トランスファーマニピュレーターによって輸送できる。試料はチャンバー内のストレージに、4 つまで保管することができる。ポータブルチャンバーにはイオンポンプ (SAES NEXTrorr® D-100-5) が接続されており、超高真空 ($\sim 3.0 \times 10^{-8}$ Pa) を維持している。イオンポンプはバッテリーによって駆動しており、約 60 時間の連続動作が可能となっている。また、先端にはゲートバルブが装着されているため、スパッタ装置から切り離れた後も、超高真空の維持が可能である。真空輸送システムの構築により、NIMS で作製した高品質の Co 基ホイスラー合金薄膜試料を、その表面を劣化させることなく輸送し、HiSOR にて高分解能 SARPES 実験を行うことに成功した。

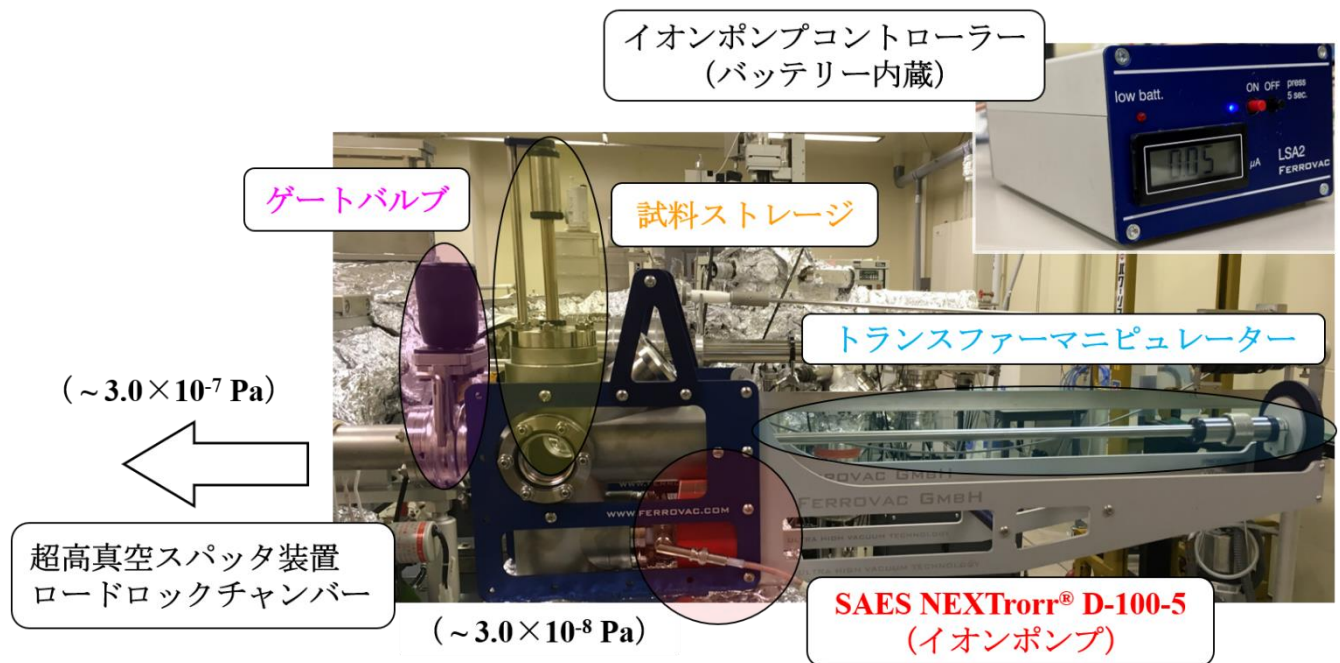


図 3.3 NIMS から HiSOR へ薄膜試料を大気に曝さず輸送するための、ポータブルスーツケースチャンバー

3.3 光電子分光実験装置

3.3.1 SPring-8 BL09XU

SPring-8 BL09XU は、周期長 32 mm のアンジュレータ、液体窒素冷却モノクロメータを有する SPring-8 標準の X 線ビームラインである [192]。図 3.4(a)と(b)に、BL09XU の光学ハッチおよび実験ハッチのレイアウトを示す [193]。BL09XU では、硬 X 線光電子分光 (HAXPES) 実験による、深さ分析した電子状態の研究が行える。HAXPES 実験時には、実験ハッチ 2 の上流部に X 線移相子が、最下流部に HAXPES 装置が設置される。励起 X 線のエネルギーは、4.91 ~ 10 keV の範囲で変化させることができ、8 keV 使用時のみ、ダイヤモンド X 線移相子による、偏光の切り替えが可能である。フォトン

フラックスは、 5×10^{13} photons/s と高く、 $\phi 10 \mu\text{m}$ 程度まで集光した光が使用可能であり、従来と比較して高い電子捕集強度下にて、エネルギー分解能 150 meV 程度以下での高分解能測定が望める。

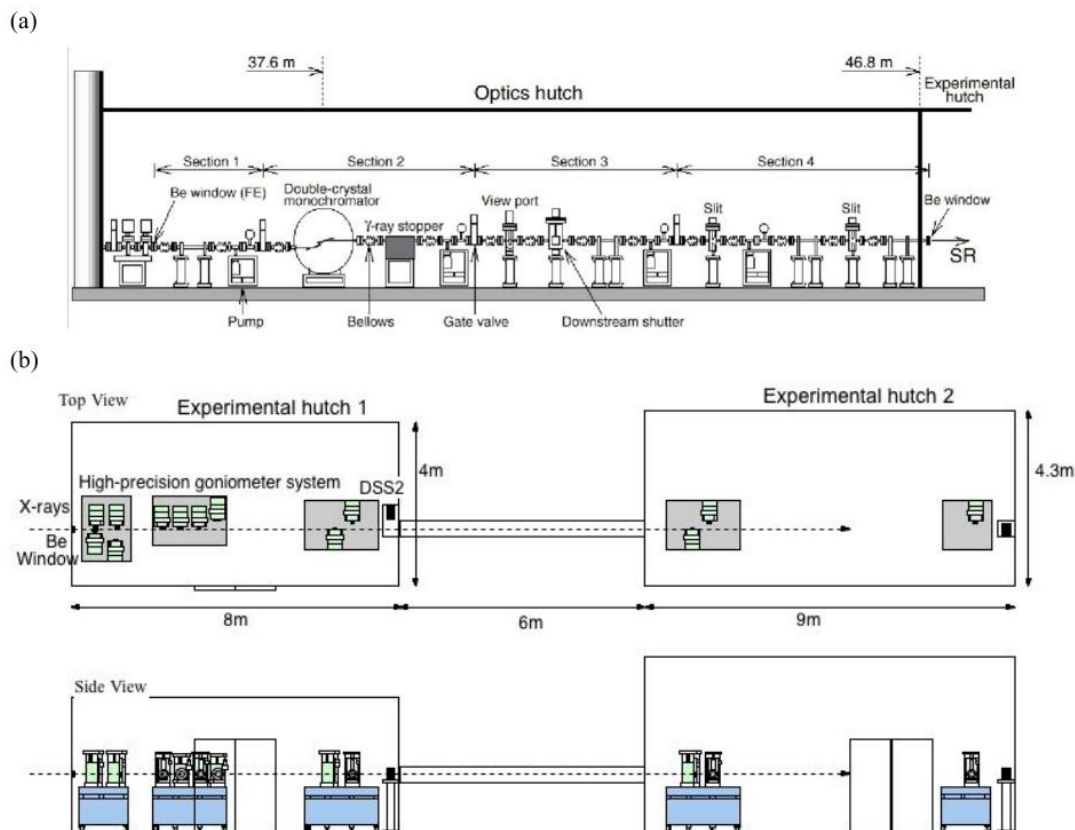


図 3.4 BL09XU の、(a) 光学ハッチと(b) 実験ハッチのレイアウト [193]

3.3.2 SPring-8 BL13XU

SPring-8 BL13XU は、X 線の回折・散乱現象を利用して、固体表面や埋もれた界面の構造、そこに生成する低次元物質・ナノ物質の構造を、原子レベルで評価・解析することができる、周期長 32 mm のアンジュレータを光源とする、SPring-8 標準の X 線ビームラインである [194,195]。図 3.5 に、BL13XU の光学系レイアウトと実験装置の概略図を示す [196]。BL13XU では、通常 6.2 ~ 30 keV の領域の X 線が利用可能であり、利用時のビームサイズは $100 \mu\text{m}$ が標準的であるが、X 線屈折レンズを利用した集光光学系を用いれば、数 μm サイズのビームも利用可能である。フォトンフラックスは 6×10^{13} photons/s と高く、微弱な回折・散乱信号を高精度で検出可能である。エネルギー分解能は $\Delta E/E \sim 10^{-4}$ 程度である。実験装置としては、高精度多軸回折装置、超高真空表面 X 線回折装置、マイクロビーム回折装置が設置されている。

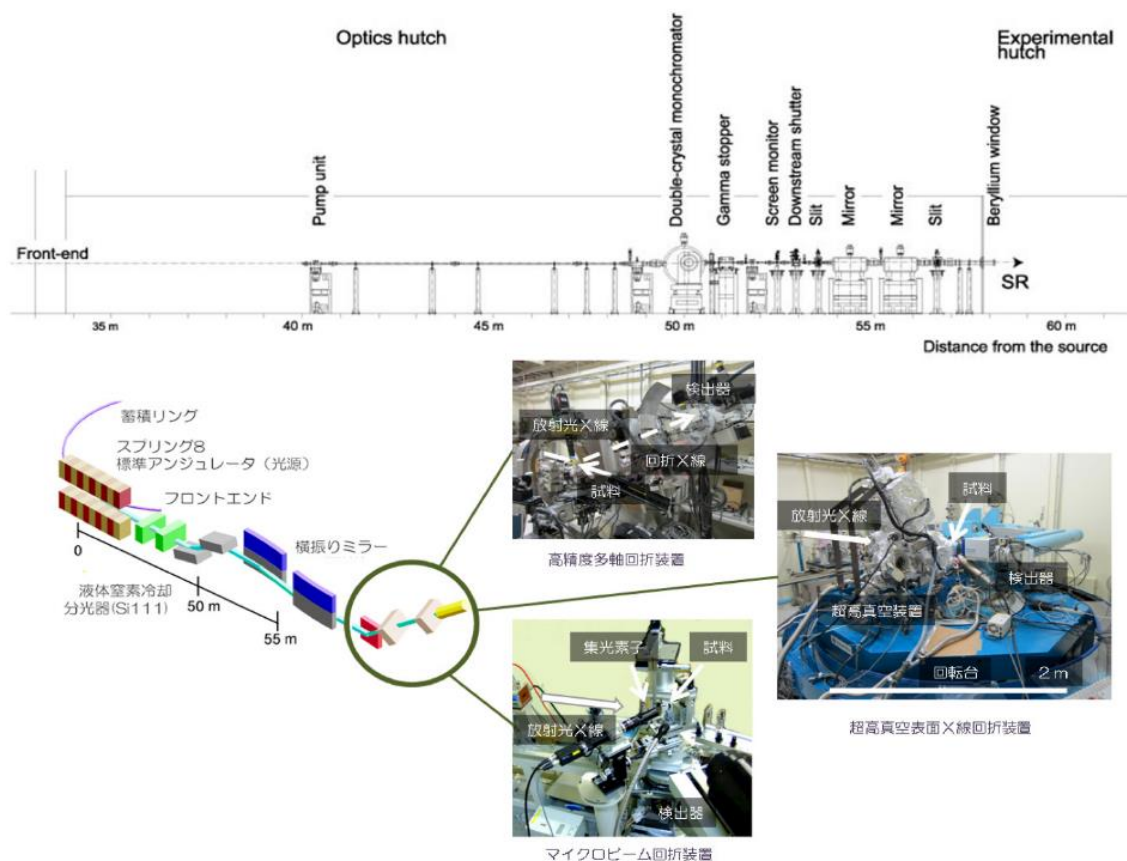


図 3.5 BL13XU の光学系レイアウトと実験装置の概略 [196]

3.3.3 SPring-8 BL25SU

SPring-8 BL25SU は、光源であるツインヘリカルアンジュレータにより生成される、円偏光軟 X 線を利用するビームラインである [197]。図 3.6(a)に、BL25SU の光学系と実験ステーションのレイアウトを示す。A ブランチには ARPES 装置が設置されており、0.12–2.0 keV の幅広いエネルギー帯域で、高エネルギー分解能でのバンド構造解析が可能である。このエネルギー帯では、最適時のエネルギー分解能は $E/\Delta E \sim 10000$ で、フォトンフラックスは $\sim 10^{11}$ photons/s と高いため、短時間での高分解能測定ができる。また、ディフレクター付き分析器 (DA30) により、試料の角度を変えることなく Fermi 面マッピングが可能である。光電子の取り込み角は $\pm 15^\circ$ 、ディフレクターの角度範囲は $\pm 10^\circ$ である。試料からの光電子強度を最大化するため、試料表面に対して放射光を 5° 以下の斜入射で、光を入射する。そのため、アナライザーは光源に対して垂直に設置されている [図 3.6(b)]。

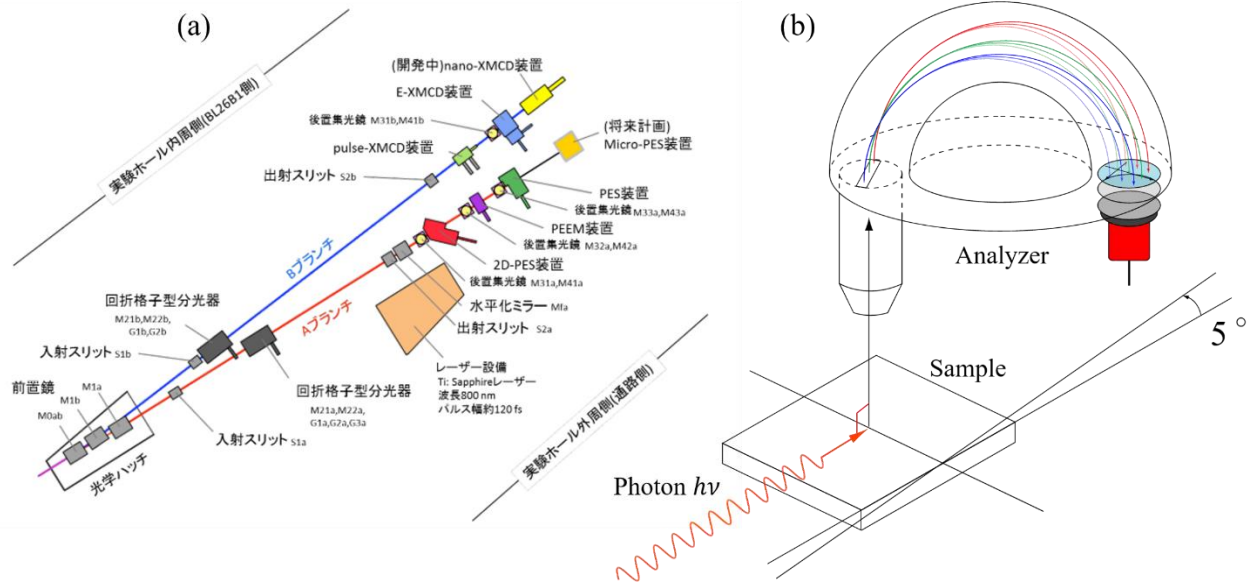


図 3.6 (a) BL25SU の光学系と実験ステーションのレイアウト [197]と、(b) ARPES 装置の実験配置

3.3.4 HiSOR BL-9B

広島放射光科学研究センター (HiSOR) の BL-9B エンドステーションでは、ヘリカルアンジュレータを光源としており、放射光を利用したスピン・角度分解光電子分光 (SARPES) を行うことが可能である。特にこの装置は、非常に高い効率でスピン分解測定を行えることから、ESPRESSO (Efficient spin resolved spectroscopy observation) と名付けられている [166]。図 3.7(a)には、ESPRESSO の外観を示す。ESPRESSO は、測定槽、試料準備槽、試料保管槽、ターゲット準備槽から構成されている。BL-9B ESPRESSO エンドステーションでは、2つの独立した VLEED 型スピン検出器 (2.1.3 節参照) が、直行するように半球型アナライザーに取り付けられている。また、各 VLEED 検出器の Fe(001)ターゲットは、直交して設置された2対のコイルを用いて、面内方向と面直方向の両方に磁化することができる。このため面内スピン成分だけでなく、試料表面に対する面直スピン成分も検出することができ、X,Y,Z 全方向の高精度スピン検出および3次元スピンベクトル解析が可能である [165,198]。また、液体ヘリウムを用いることで、試料温度を 10 K 近くまで下げて実験を行うことができる。図 3.7(b)に、SARPES 実験配置 (放射光利用時) を示す。測定槽には、静電半球形アナライザー (Scienta Omicron 社製、R4000) と、アナライザーに対して上下・左右・前後移動に加え、Polar 角 (θ)、Tilt 角 (τ)、Azimuth 角 (φ) 回転可能な、6軸ゴニオメーター (*i*-GONIO) が設置されている。Azimuth 角は試料に固定された空間軸 (x, y, z) の z 方向を、Tilt 角は $\varphi=0$ のときの x 方向を、Polar 角は $\varphi=0$ かつ $\tau=0$ のときの y 方向を、それぞれ回転軸としている。また、放射光はアナライザー方向に対して 50° で入射する。

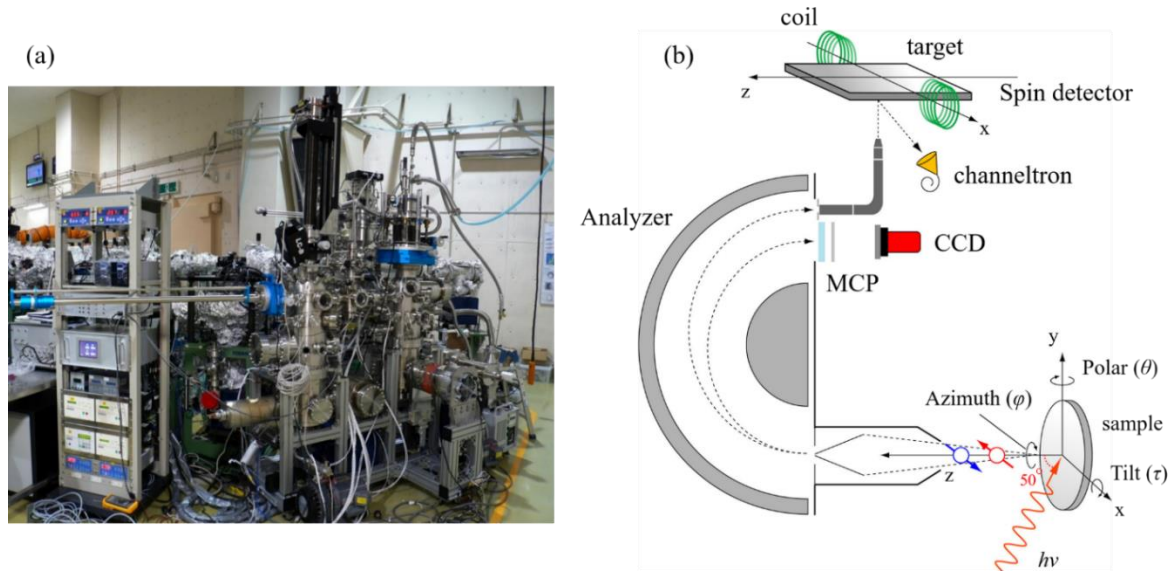


図 3.7 HiSOR BL-9B SARPES 実験装置 (ESPRESSO) の (a) 外観と (b) 実験配置

半球形アナライザーによって、スピン積分 ARPES を効率良く行うことができる。ただし、ESPRESSO における R4000 は改良が施されている。MCP の上下にサイズ可変のアパチャーが存在し、そこを通過した電子のスピン計測が可能である。アパチャーは、 $\phi 4 \text{ mm}$, $2 \times 3 \text{ mm}^2$, $1 \times 2 \text{ mm}^2$, $0.5 \times 1 \text{ mm}^2$ の 4 段階存在し、アパチャーのサイズを小さくすれば角度・エネルギー分解能は向上するが、光電子強度は小さくなる。表 3.1 (a) にレンズモード・アパチャーサイズごとのスピン測定角度分解能を、表 3.1(b) にパスエネルギー 2.0 eV・Angular30 モードでのアナライザースリット・アパチャーサイズごとのスピン測定エネルギー分解能を示す。

(a) レンズモード、アパチャーサイズごとの、角度分解能 (設計値)

Lens mode	$\phi 4 \text{ mm}$	$2 \times 3 \text{ mm}^2$	$1 \times 2 \text{ mm}^2$	$0.5 \times 1 \text{ mm}^2$
$\pm 15^\circ$ (Angular30)	$\pm 3.00^\circ$	$\pm 1.50^\circ$	$\pm 0.75^\circ$	$\pm 0.38^\circ$
$\pm 7^\circ$ (Angular14)	$\pm 1.50^\circ$	$\pm 0.70^\circ$	$\pm 0.35^\circ$	$\pm 0.18^\circ$
$\pm 3.5^\circ$ (Angular7)	$\pm 0.70^\circ$	$\pm 0.35^\circ$	$\pm 0.18^\circ$	$\pm 0.09^\circ$

(b) アナライザースリット、アパチャーサイズごとのエネルギー分解能 (meV) (設計値)

Slit (mm)	$\phi 4 \text{ mm}$	$2 \times 3 \text{ mm}^2$	$1 \times 2 \text{ mm}^2$	$0.5 \times 1 \text{ mm}^2$
0.2	18.4	14.0	9.3	4.9
0.5	18.6	14.2	9.5	5.4
1.5	19.9	15.9	11.9	8.9
4.0	27.2	24.4	22.0	20.6

表 3.1 (a) レンズモード・アパチャーサイズごとの角度分解能と、(b) アナライザースリット・アパチャーサイズごとのエネルギー分解能

さらに BL-9B エンドステーションでは、準周期的な APPLE-II アンジュレータを、ビームラインの入射光子源として利用しており。このタイプのアンジュレータは、高光束・高単色光を得ることができるだけでなく、光の偏光 (p 偏光・ s 偏光・円偏光) を調整することができる。このような高フラックス・高単色光を利用することで、SARPES の測定効率をさらに向上させ、エネルギー分解能・角度分解能の向上を図ることができる。図 3.8 に、BL-9B エンドステーションの、ビームライン系の概略図を示す。ビームラインは、いわゆるドラゴン型回折格子分光器を用いたビームラインである。アンジュレータから発生した光子ビームは、まず球面ミラー (M0) で水平方向に集光され、次の球面ミラー (M1) は、ビームを垂直方向に集光して入口スリット (S1) に入射する。スリットの背後では、平面ミラー (M2) が、ビームを下方に反射させて球状の分光器回折格子に入射させる。そして、単色化されたビームは、出口スリット (S2) に集光される。最後に、トロイダルミラー (Mf) がビームを試料位置に集光する。回折格子と S2 の位置は、ステップモーターによって正確に制御されている。

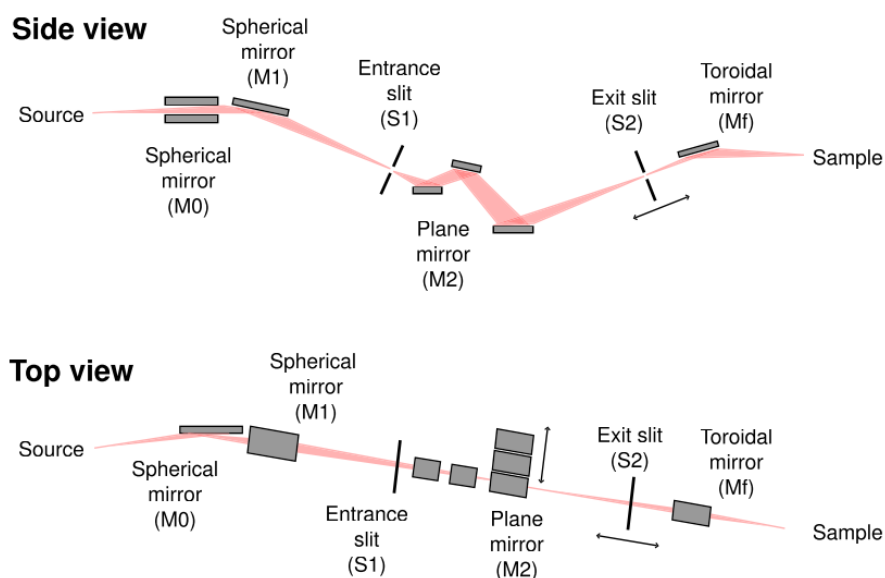


図 3.8 HiSOR BL-9B ESPRESSO エンドステーションのビームライン系の概略図 [199]

また、スピン偏極率を正確に求めるためには、有効シャーマン関数 S_{eff} を正しく見積る必要がある。従来型の Mott 検出器の場合は S_{eff} の自己評価が可能であるが [200]、VLEED 型検出器の場合は参照物質を用いた評価を必要とする。そのため、HiSOR BL-9B エンドステーションでは、Mott 型検出器と同様の試料、同様の実験配置でスピン分解測定を行うことで、 S_{eff} の見積もりを行っている。具体的には、まず Ni(110)中の二次電子を用いて S_{eff} を正確に校正した小型 Mott 型検出器を用いて、Si(111)清浄表面上の Bi(111) 薄膜の特定の k 点におけるスピン偏極率を、ヘリウム放電管を用いて測定する。その後、同様の試料、同様の実験配置において、VLEED 型スピン検出器にてスピン分解測定を行い、観測された非対称度が、Mott 型検出器で観測されたスピン偏極率に一致するよう S_{eff} を見積もっている。

第4章 Co-Fe 原子規則度が Co 基ホイスラー合金 $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Ga}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})$ 薄膜の、バルク価電子帯構造に与える影響の解明

4.1 背景

1.2

1.2、1.3 節で示したように、Co 基フルホイスラー合金である Co_2MnSi (CMS) や $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Ga}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})$ (CFGG)は、Fermi 準位 (E_F) 一つのスピンチャネル (アップまたはダウン) にのみ状態密度 (DOS) が存在するために、伝導電子のスピン偏極率 P が 100%となる「ハーフメタル」であると予測されており、また、その高いキュリー温度から、スピントロニクスデバイスの実用化のための、最も有望な材料である [8,12]。このような Co 基フルホイスラー合金を用いた磁気トンネル接合 (MTJ) [35,51,201]、面直電流型巨大磁気抵抗 (CPP-GMR) 素子 [69,74,77,78,81,202]、非局所スピンバルブ [203,204]などの様々なスピントロニクスデバイスにおいて、高い磁気抵抗効果が広く観測されており (1.5 節参照)、また CMS では 1.12.2 節で示したように、90%以上の高いスピン偏極がスピン分解光電子分光 (SR-PES) を用いて実験的に実証されている [129,133]。

1.1 節で紹介したように、フルホイスラー合金は $L2_1$ 構造 (空間群 $Fm\bar{3}m$) を持つ三元系の金属間化合物であり、一般的に X_2YZ の分子式で表される。しかしスパッタリング法で成長させたフルホイスラー合金薄膜では、 $Y-Z$ 原子間の不規則構造 $X_2(Y, Z)$ や、 $X-Y$ 原子間の不規則構造 $(X_2, Y)Z$ のような、部分的な不規則構造が存在し、それぞれ B2 構造、 $D0_3$ 構造と呼ばれる。Co 基フルホイスラー合金においては、Co 原子が X サイトを占有しているため、 Co_2YZ と表記される。1.8.3 節で述べたように、ホイスラー合金のハーフメタル電子構造は、原子不規則性や反サイト格子欠陥の影響を受けやすいことが理論的に予測されていた。Picozzi らは、CMS の電子バンド構造に及ぼす原子不規則性の影響を第一原理計算によって検証し、 Co_{Mn} アンチサイト (Mn サイトを占有する Co 原子) がギャップ内状態を形成することで、ハーフメタルギャップが消失することを発見した [118]。さらに B2 型の原子不規則性 (Mn と Si の間の不規則性) は、ハーフメタル的な電子構造を破壊しないことも予測した。理論的には Co_2YZ ホイスラー合金に共通して、ハーフメタルな電子構造を得るためには、B2 構造があれば十分である [8,116,205]。これは、 Co_2YZ 中の Co 原子に由来する電子状態によって、ハーフメタルギャップが形成されるためである。B2 構造の CFGG においても、 E_F 近傍で少数スピン電子状態がギャップを持っていることが第一原理計算によって確かめられている [101]。しかし Li らは CFGG/Ag/CFGG 構造の CPP-GMR 素子において、熱処理温度を 500°C から 600°C に上昇させ B2 構造から $L2_1$ 規則度を改善することで、MR 比が向上することを実験的に確認している [202]。図 4.1(a)と(b)は、 500°C から 650°C でアニールした、CFGG/Ag/CFGG 構造の CPP-GMR 素子の XRD の結果と、そこから見積もられた B2 および $L2_1$ 規則度を示している。B2 規則度はこの加熱温度領域ではほぼ変化せず、 500°C 以上のアニールで、 $L2_1$ 規則度が向上しているのが分かる。また図 4.1(c)は、CFGG/Ag/CFGG の ΔRA のアニール温度依存性を示している。 $L2_1$ 規則度の改善に伴い、確かに CFGG のスピン偏極率が向上していることが分かる。Sakuraba らも、 $L2_1$ 規則化が促進されることで CMS/Ag/CMS の MR 比が増加ことを報告している [78]。したがって、Co 基ホイスラー合金の原子規則度とスピン偏極率の関係については、これまでの理論予測と実験結果との間に不一致がある。

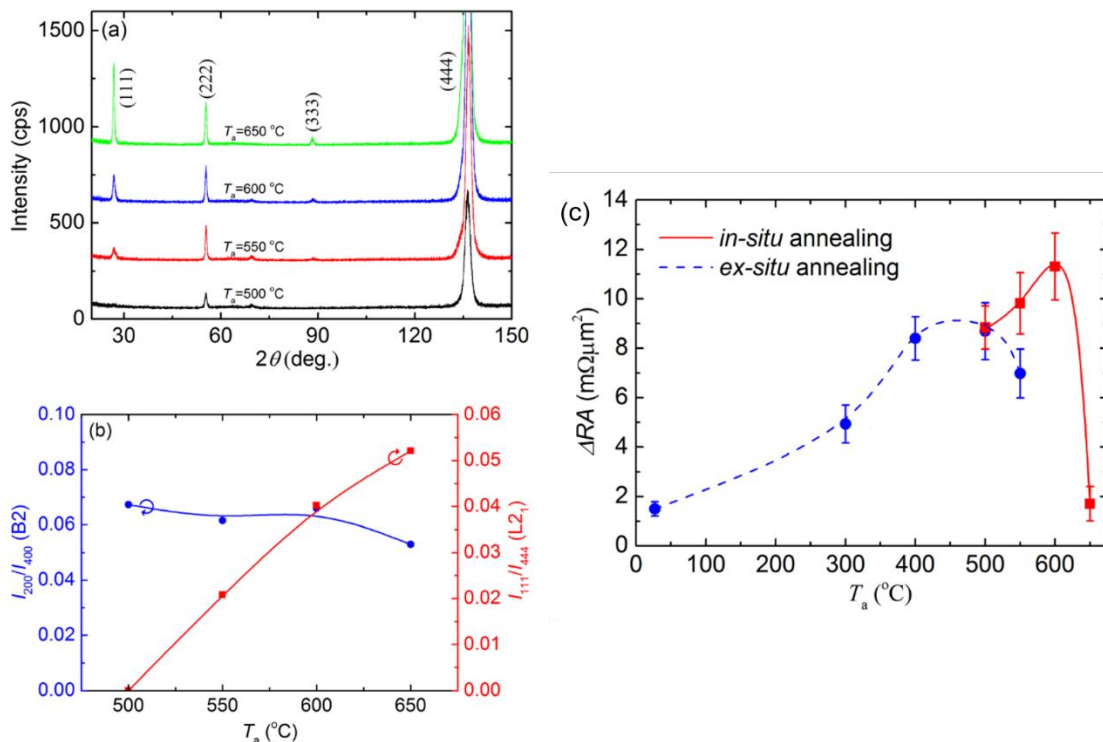


図 4.1 500°Cから 650°Cまで熱処理温度を変化させた CFGG/Ag/CFGG 構造の CPP-GMR 素子における、(a) XRD パターンの変化と、(b) そこから見積もられる B2 および L2₁ 規則度。(c) CFGG/Ag/CFGG の ΔRA のアニール温度依存性 [202]

この理論予測と実験結果の矛盾を理解するためには、原子規則性が電子構造に与える影響を明らかにしなければならない。そのため、Co アンチサイトや Co と Fe/Mn の間の D0₃ 型不規則性がハーフメタル電子構造にどのような影響を与えるのかを、実験的に明らかにする必要がある。Cu-K α 線などの実験室用の X 線源を用いた標準的な X 線回折 (XRD) では、Co, Mn, Fe の原子散乱因子が近いいためそれらの原子位置の違いを区別できず、さまざまなアニール温度に対する Co アンチサイトと、D0₃ 不規則性の定量的な解析は行われていない。Rodan らは核磁気共鳴分光法を用いて、異なる温度でアニールした CMS 薄膜中の CoMn アンチサイトの量を調査した [206]。しかし、薄膜のスピンの偏極率との相関性は見られなかった。また Raphael らは中性子回折法を用いて、CMS アーク溶融バルク試料中のアンチサイト不規則性を調べ、10-14%の D0₃ 不規則性を発見した [207]。しかし、MTJ や GMR 素子の電極に使用されるナノメートル領域の厚さのホイスラー合金薄膜を測定するには、中性子回折法は適していない。またホイスラー合金の電子構造が原子の規則化や不規則化によってどのように変化するかについては、これまでの研究では調べられていない。硬 X 線光電子分光 (HAXPES) は、バルク

領域の価電子帯構造を直接観察できる非常強力な手法であるが、これまでのところ、 L_{21} のような高い規則性を持った原子構造を持つ試料の測定のみ行われてきた [136,151]。

本研究は、CPP-GMR 素子において [74,202]、最も高い MR 比を実証している CFGG 薄膜の原子規則度が、電子構造にどのような影響を与えるかを明らかにすることを目的として行った。実験試料として、CFGG 薄膜を室温にてエピタキシャル成長させポストアニールを行った。そして CFGG 薄膜の Co-Fe 原子規則度を、放射光 X 線を用いた異常分散 X 線回折 (AXRD) 法で厳密に評価した。さらに HAXPES 測定を行い、CFGG 薄膜のバルク領域における価電子帯構造の原子規則度による変化を実験的に捉えた。実験結果と DOS の理論計算に基づいて、原子規則度と電子構造の相関を議論し、 L_{21} 規則度の改善によるスピン偏極率 P の向上の起源について考察する。

4.2 実験条件

4.1.1 薄膜試料作製

薄膜試料の作製は、国立研究開発法人物質・材料研究機構 (NIMS) に設置されている超高真空 (UHV) マグネトロンスパッタリング装置 ($< 3 \times 10^{-7}$ Pa) を用いて行った (3.1 節参照)。(001)配向したエピタキシャル膜を得るために、MgO(001)単結晶基板上に厚さ 50nm の CFGG 薄膜を、常温にて成膜した。まず MgO 基板表面 600°C 加熱によって清浄化し、 $\text{Co}_{1.95}\text{Fe}_{0.89}\text{Ga}_{0.48}\text{Ge}_{0.68}$ の組成を持つ合金ターゲットから、常温にて CFGG 薄膜を作製した。その後成膜した CFGG 薄膜を、超高真空チャンバー内で加熱温度 T_{an} にて 30 分間アニールした。加熱温度のオーバーシュートを避けるために、 T_{an} に到達するまでの加熱速度はそれぞれ、室温から $T_1 (= 0.8T_{\text{an}})$ までは ~ 14 °C/min、 T_1 から $T_2 (= 0.95 T_{\text{an}})$ までは ~ 3 °C/min、 T_2 から T_{an} までは ~ 1 °C/min と設定した。室温まで自然冷却した後、薄膜試料表面の酸化を防ぐために MgO(1 nm)/Al(1.5 nm) のキャップ層を成膜した。CFGG 薄膜の組成は、誘導結合プラズマ質量分析法により組成を予め測定した標準試料を用いた蛍光 X 線分析により、 $\text{Co}_{2.06}\text{Fe}_{0.99}\text{Ga}_{0.46}\text{Ge}_{0.49}$ として決定した。この組成はほぼ化学量論的 (stoichiometric) であるが、 $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Ge}_{0.5}\text{Ga}_{0.5})$ の stoichiometric な組成に対して、わずかに Co-rich と Ga-poor である。本研究では、異なるアニール温度 $T_{\text{an}} = 300, 400, 500, 600^\circ\text{C}$ の温度範囲で熱処理を施した CFGG 薄膜と、成膜直後状態 (as-deposited) の CFGG 薄膜の、合計 5 枚の薄膜試料を作製した。図 4.2 は、CFGG 薄膜試料の積層構造の模式図を示している。

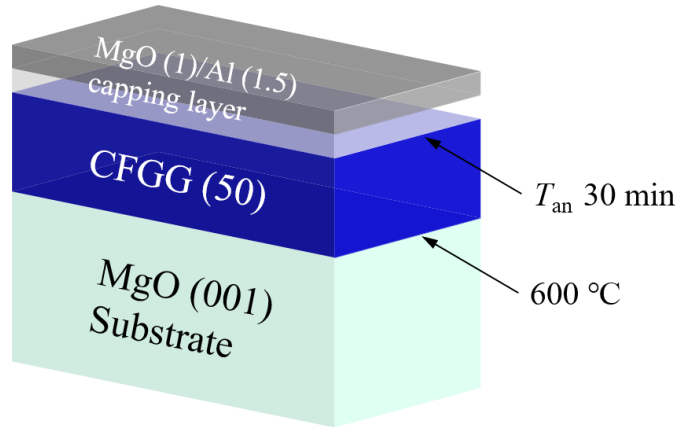


図 4.2 CFGG 薄膜試料の積層構造の模式図

4.1.2 薄膜試料の結晶構造と原子規則度の評価

CFGG 薄膜の結晶構造と原子規則度は、Cu- $K\alpha$ 線を用いた実験室系 XRD を用いて評価した。CFGG の $L2_1$ 規則度と B2 規則度を反映した 111 と 002 の超格子ピークの強度は、それぞれ以下のように表される (2.2.1 節参照)。

$$I_{111} \propto |f_{\text{Fe}} - (0.5f_{\text{Ga}} + 0.5f_{\text{Ge}})|^2 \quad (4.1)$$

$$I_{002} \propto |2f_{\text{Co}} - (f_{\text{Fe}} + 0.5f_{\text{Ga}} + 0.5f_{\text{Ge}})|^2 \quad (4.2)$$

ここで f_{Co} , f_{Fe} , f_{Ga} , f_{Ge} はそれぞれ、Co, Fe, Ga, Ge サイトの原子散乱因子である。しかし Co サイトと Fe サイトの間の不規則度は、Cu- $K\alpha$ 線を用いた XRD においては $f_{\text{Co}} \approx f_{\text{Fe}}$ となるため検出不可能である。そこで Co-Fe 原子規則度を評価するために、SPring-8 の BL13XU [194,195] (3.3.2 節参照) において、Co K 吸収端 (7.709 keV) 付近のエネルギーを変化させた放射光 X 線を用いて AXRD 測定を行った。AXRD 測定では Co K 吸収端の X 線エネルギーにおいて、 f_{Co} の異常分散項の実部と虚部が増大することで $f_{\text{Co}} \neq f_{\text{Fe}}$ となり、 I_{111} または I_{002} を測定することで Co-Fe 不規則度を評価することができる [168–170,208] (2.2.2 節参照)。 $L2_1$ 規則性 (Fe と Ga/Ge の間の原子規則性) を持たない CFGG 薄膜では 111 超格子ピークは現れないため、AXRD による Co-Fe 規則度の T_{an} 依存性を調べるには、111 ピークの測定は効果的ではない。そこで as-deposited でも明確な 002 ピークが観測されたため、 I_{002} の X 線エネルギー依存性を測定した。Co-Fe 不規則 x による 002 ピークの強度 I_{002} は、以下の式(4.3)で表される。

$$I_{002} \propto \left| 2 \left(1 - \frac{x}{2} \right) f_{\text{Co}} + x f_{\text{Fe}} - (x f_{\text{Co}} + (1-x) f_{\text{Fe}} + 0.5 f_{\text{Ga}} + 0.5 f_{\text{Ge}}) \right|^2 \quad (4.3)$$

CFGG 薄膜における x を評価するために、 I_{002} と 004 基本格子ピークの強度 I_{004} を様々な x の値に対して計算し、 I_{002}/I_{004} を実験結果と比較した。この時 x の厳密な評価のために、CFGG 薄膜のわずかな stoichiometry からの組成のずれを計算に考慮し、実験で測定した I_{002}/I_{004} に補正係数 $C^* = C_{400}/C_{200}$ をかけた。ここで C は、各回折のローレンツ係数、偏光係数、自己吸収、フットプリント補正を含む補正係数を表す。また L2₁, B2, D0₃, A2 構造の stoichiometric な CFGG と Co-Fe 不規則度の解析のために、我々が考慮した本研究で用いた CFGG 薄膜における各元素のサイト占有率を表 4.1 にまとめる。また B2 規則度 S_{B2} と L2₁ 規則度 S_{L2_1} の T_{an} 依存性は、以下の式(4.4)と(4.5)を用いて評価した。

$$S_{\text{B2}}^{XS} = \sqrt{\frac{I_{002}^{\text{obs}}/I_{004}^{\text{obs}}}{I_{002}^{\text{sim}}/I_{004}^{\text{sim}}}} \quad (4.4)$$

$$S_{\text{L2}_1}^{XS} = \sqrt{\frac{I_{111}^{\text{obs}}/I_{444}^{\text{obs}}}{I_{111}^{\text{sim}}/I_{444}^{\text{sim}}}} \quad (4.5)$$

ここで $I_{hkl}^{\text{obs(sim)}}$ は観測された (計算された) (hkl) ピーク強度、 XS は実験室系 XRD の X 線源 $\text{Cu } K\alpha$ ($XS = \text{lab}$) もしくは、放射光 X 線 ($XS = \text{SR}$) を示す。 $XS = \text{lab}$ に対する I_{hkl}^{sim} は、VESTA を用いた計算を行った [209]。

Model No.	Structure	X-site (0,0,0) + (1/2,1/2,1/2)				Y-site (1/4,1/4,1/4)			Z-site (3/4,3/4,3/4)				
		Co	Fe	Ga	Ge	Co	Fe	Ga	Ge	Co	Fe	Ga	Ge
I (L2 ₁)	Co ₂ Fe(Ga _{0.5} Ge _{0.5})	2	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1/2	1/2
II (B2)	Co ₂ Fe(Ga _{0.5} Ge _{0.5})	2	0	0	0	0	1/2	1/4	1/4	0	1/2	1/4	1/4
III (B2 with Co-Fe disorder)	(Co _{1.33} Fe _{0.67})(Co _{0.67} Fe _{0.33} Ga _{0.5} Ge _{0.5})	4/3	2/3	0	0	1/3	1/6	1/4	1/4	1/3	1/6	1/4	1/4
IV (D0 ₃)	(Co ₂ Fe)(Ga _{0.5} Ge _{0.5})	4/3	2/3	0	0	2/3	1/3	0	0	0	0	1/2	1/2
V (A2)	(Co ₂ FeGa _{0.5} Ge _{0.5})	1	1/2	1/4	1/4	1/2	1/4	1/8	1/8	1/2	1/4	1/8	1/8
VI (L2 ₁ *)	Co ₂ Fe(Co _{0.05} Ga _{0.46} Ge _{0.49})	2	0	0	0	0	1	0	0	0.05	0	0.46	0.49
VII (L2 ₁ * with Co-Ga disorder)	(Co _{1.95} Ga _{0.05})Fe(Co _{0.1} Ga _{0.41} Ge _{0.49})	1.95	0	0.05	0	0	1	0	0	0.1	0	0.41	0.49
VIII (AXRD analysis)		1.95(1 - x/2)	1.95(x/2)	0.05	0	1.95(x/2)	1 - 1.95(x/2)	0	0	0.1	0	0.41	0.49

表 4.1 *I, II, III, IV, V* の番号が付けられたモデルは、それぞれ stoichiometric な $\text{Co}_2\text{FeGa}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ における、 D0_3 構造、 L2_1 構造、 B2 構造、 Co-Fe 不規則性を持つ B2 構造、 A2 構造のそれぞれに対する、各 Co 、 Fe 、 Ga 、 Ge 原子のサイト占有率を示している [210]。モデル *VI* は、off-stoichiometry な組成を有する本研究で用いた CFGG 薄膜の、理想的な L2_1 構造のサイト占有率である。ここでは構造モデルを単純化するために、観測された組成の代わりに $\text{Co}_{2.05}\text{Fe}_{1.00}\text{Ga}_{0.46}\text{Ge}_{0.49}$ の組成を考慮している。モデル *VII* は、実験室系 XRD で得られた Co-Ga 不規則度を考慮したサイト占有率である。モデル *VIII* は、図 4.4(a) に示す I_{002}/I_{004} の x 依存性を計算するために考慮した、 Co-Fe 不規則度 x を持つ構造である。

4.1.3 HAXPES 実験の実験条件

HAXPES 実験は、SPring-8 の硬 X 線ビームライン (BL09XU) にて行われた [192] (3.3.1 節参照)。励起光エネルギーは 8.0 keV に固定し、光電子は半球型アナライザー (Omicron Scienta R4000) によって検出した。パスエネルギーは 200 eV に設定し、エネルギー分解能は約 260 meV であった。光電子の励起には、水平偏光 (p 偏光) と垂直偏光 (s 偏光) の光を用いた。すべての測定は $T = 300 \text{ K}$ で行った。試料は写真 4.1 に示すように試料ホルダーにカーボン両面テープを用いて固定し、試料のチャージアップを防ぐために銅箔テープによって導通を確保している。

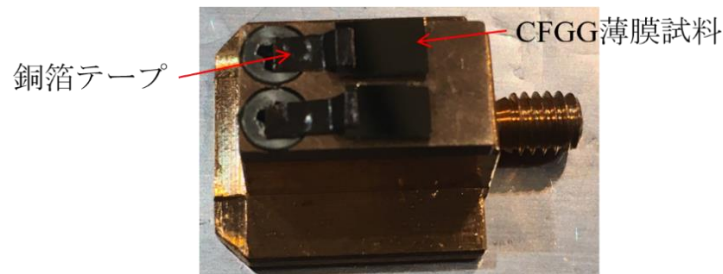


写真 4.1 HAXPES 実験用に試料ホルダーに固定した CFGG 薄膜試料

4.1.4 正常磁気抵抗効果と異方性磁気抵抗効果の測定

T_{an} に対するスピン偏極率 P の変化を評価するために、全 5 つの CFGG 薄膜試料の異方性磁気抵抗 (AMR) 効果と正常磁気抵抗 (OMR) 効果を測定した。2.3.2 節で示したように、Kokado らは AMR の理論モデルを開発し、ハーフメタル材料は負の AMR を示すことを予測し [109]、さらに様々な Co 基ホイスラー薄膜で、実験的に確認した [110,169,188,211]。また 2.3.1 節で示したように、Bombor らはハーフメタル材料では、どちらか一方のスピンチャンネルにしか状態がないために電子・マグノン散乱過程が起こらず、一般的な強磁性体は負の OMR を示すのに対し、 Δ/k_B 以下の温度 T では Co_2FeSi は正の OMR を示すことを報告した [176]。ここで、 Δ は E_F からハーフメタルギャップの伝導帯端までのエネルギー、 k_B はボルツマン定数である。したがって AMR と OMR を測定することは、電流のスピン偏極を定性的に調べるためのアプローチとして有効であり、ハーフメタルホイスラー合金に限っては

適した手法である。CFGG 薄膜の面内<110>方向に、1 mA の電流を流すことにより、AMR 効果と OMR 効果の両方の測定を行った。AMR は、膜面内に印加した 0.3 T の磁場の方向を回転させて測定した。OMR 効果は、薄膜試料の表面に垂直な方向に外部磁場を印加し、0 から 9.0 T まで変化させて測定した。これらの測定はそれぞれ、室温と 10 K で行った。

4.1.5 第一原理計算

$\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Ga}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})$ の電子構造における、原子不規則性の影響を理解するために、HUTSEPOT コードに実装された Koringa-Kohn-Rostoker (KKR) 法 [212,213] を用いて、密度汎関数理論 (DFT) に基づいて第一原理計算を行った [214]。Kohn-Sham ポテンシャルを決定するため原子球近似を用い、また、コヒーレントポテンシャル近似を用いて原子不規則性を記述した [215]。内殻電子および価電子も、スカラー相対論的近似の範囲内で取り扱い、KKR 形式の散乱行列は軌道角運動量 $l_{\max} = 3$ の最大値を持つ球面高調波の基底によって展開された。計算では、交換相関エネルギーに Perdew-Wang [216] の局所スピン密度近似を採用し、 $20 \times 20 \times 20$ の波数点のメッシュを用いてブリルアンゾーンを計算した。自己相互作用補正 [217] は、多数スピンである Fe- t_{2g} 軌道上で局所的に適用し、実験で得られた CFGG の磁化を再現した [101]。

4.3 実験結果と考察

図 4.3(a) は、異なる温度でアニールした CFGG 薄膜の out-of-plane の θ - 2θ XRD パターンを示している。Out-of-plane 配置の測定では、002 と 004 のピークのみが観察され、(001) 配向した CFGG のエピタキシャル薄膜が得られたことを示している。また、 T_{an} の上昇に伴い、ピークの位置が低角度にシフトしていることが明らかになり、格子定数が面直方向に拡大していることを示している。この傾向は、MgO 基板との格子のミスマッチにより、CFGG 薄膜の面内引張応力が解放されたことによるものと説明できる。また、as-deposited 状態を含む T_{an} の全範囲に、明確な 002 超格子ピークが観測された。図 4.3(b) は、CFGG 膜の [111] 方向に沿って測定した、 θ - 2θ XRD パターンを示している。111 超格子ピークは、as-deposited 状態と $T_{\text{an}} = 400^\circ\text{C}$ 以下では見られないが、 $T_{\text{an}} = 500^\circ\text{C}$ 以上で現れており、 500°C 以上でのみ、検出可能なレベルの L_{21} 規則性が現れることがわかる。図 4.3(c) は、 $S_{B_2}^{\text{lab}}$ と $S_{L_{21}}^{\text{lab}}$ の T_{an} 依存性を示している。興味深いことに、 $S_{B_2}^{\text{lab}}$ は as-deposited 状態でも約 0.9 と高く、 T_{an} に対しては、ほぼ一定の値である。これは、表 4.1 のモデル II に示すような、高い理想的な B2 構造が、as-deposited 状態 CFGG 薄膜においても存在しているという誤解を招く可能性がある。しかし、式(4.2)で示されるように、 $f_{\text{Co}} \approx f_{\text{Fe}}$ であるため、 I_{002} は Co と Fe の間の不規則度を反映したものではない。したがって、ここで見積もられた大きな $S_{B_2}^{\text{lab}}$ は、Y, Z サイトにおける Ga 原子と Ge 原子のサイト占有率が高いことを示しているだけである。つまり、表 4.1 のモデル II と III の間に原子規則性を持つような構造は、実験室系 XRD 実験の結果からは区別できない。また、 $S_{B_2}^{\text{lab}}$ が 1 よりも小さいため、Takamura らによって提案さ

れた拡張 Webstar モデルを使用することで、 $S_{L2_1}^{\text{lab}}$ の評価も行った。 $S_{L2_1}^{\text{lab}}$ は、as-deposited 状態から $T_{\text{an}} = 400$ °C までは 0 であり、その後 $T_{\text{an}} = 500$ °C から 600 °C までは、0.5 まで上昇している。したがって本実験での CFGG 薄膜では、 $T_{\text{an}} = 600$ °C においても $L2_1$ 規則化は完全ではない。

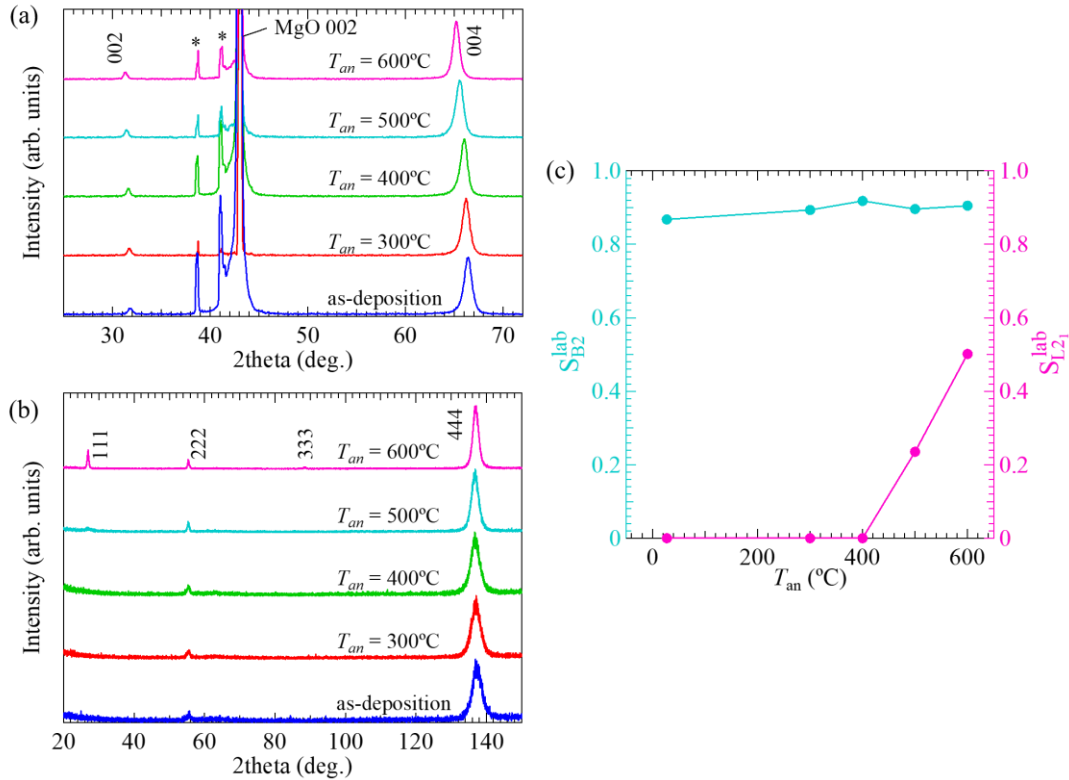


図 4.3 (a) Out-of-plane 方向 ($\chi = 0^\circ$) と (b) [111] 方向 ($\chi = 54.7^\circ$) のそれぞれを散乱ベクトル方向に設定した配置における、異なるアニール温度の CFGG 薄膜試料の θ - 2θ XRD パターン。図中に*で示すピークは、MgO 基板からの回折に起因するものである。(c) 式(4.4)と(4.5)を用いて見積もられた、 S_{B2}^{lab} と $S_{L2_1}^{\text{lab}}$ の T_{an} 依存性

図 4.4(a)と(b)は、それぞれ 10 K と 300 K で測定した、CFGG 薄膜の電気抵抗率 ρ (OMR 比) の垂直外部磁場依存性を示している。0 から約 1.5 T までの電気抵抗率の急激な変化は、磁化が面内から面直になる事による AMR 効果の信号に起因していると考えられる。したがって、OMR 比は $\Delta\rho (= \rho - \rho_0)/\rho_0$ として定義される。ここでは、 $\rho_0 = \rho(1.5 \text{ T})$ である。今回の CFGG 薄膜では、10 K でも T_{an} の全ての範囲で正の OMR 比は観測されなかったが、図 4.4(c)に示すように、10 K での磁場に対する $\Delta\rho/\rho_0$ の傾きは、as-deposited 状態から 600°C までの T_{an} の増加に伴って、明らかに減少している。この結果は、 T_{an} の上昇によってハーフメタル性が改善され、電子・マグノン散乱の抑制が強くなっていることを示唆している。また、300 K では 10 K よりも負の OMR 比が大きくなるが、図 4.4(c)に示すように、 T_{an} に対する変化の傾向は、10 K での傾向と同じである。

図 4.4(d)は、CFGG 薄膜の 300 K と 10 K における AMR 比の T_{an} 依存性を示している。負の AMR 比はすべての T_{an} の範囲で観測されており、 T_{an} の上昇により、単調に増加している。過去の Sakuraba らの研究では、AMR 比と CPP-GMR 素子の MR 比の比較から、負の AMR 比の大きさと伝導電子のスピン偏極率との間に正の相関関係が見出されている [110,169,211]。したがって、この OMR と AMR の測定結果は、 T_{an} の上昇によるスピン偏極率の増加を示していると考えられるが、これは、高い B2 規則構造では、高いスピン偏極率が得られるという理論予測に基づくと、図 4.3(c)に示した S_{B2}^{lab} と $S_{L2_1}^{lab}$ の T_{an} 依存性だけでは説明できない。

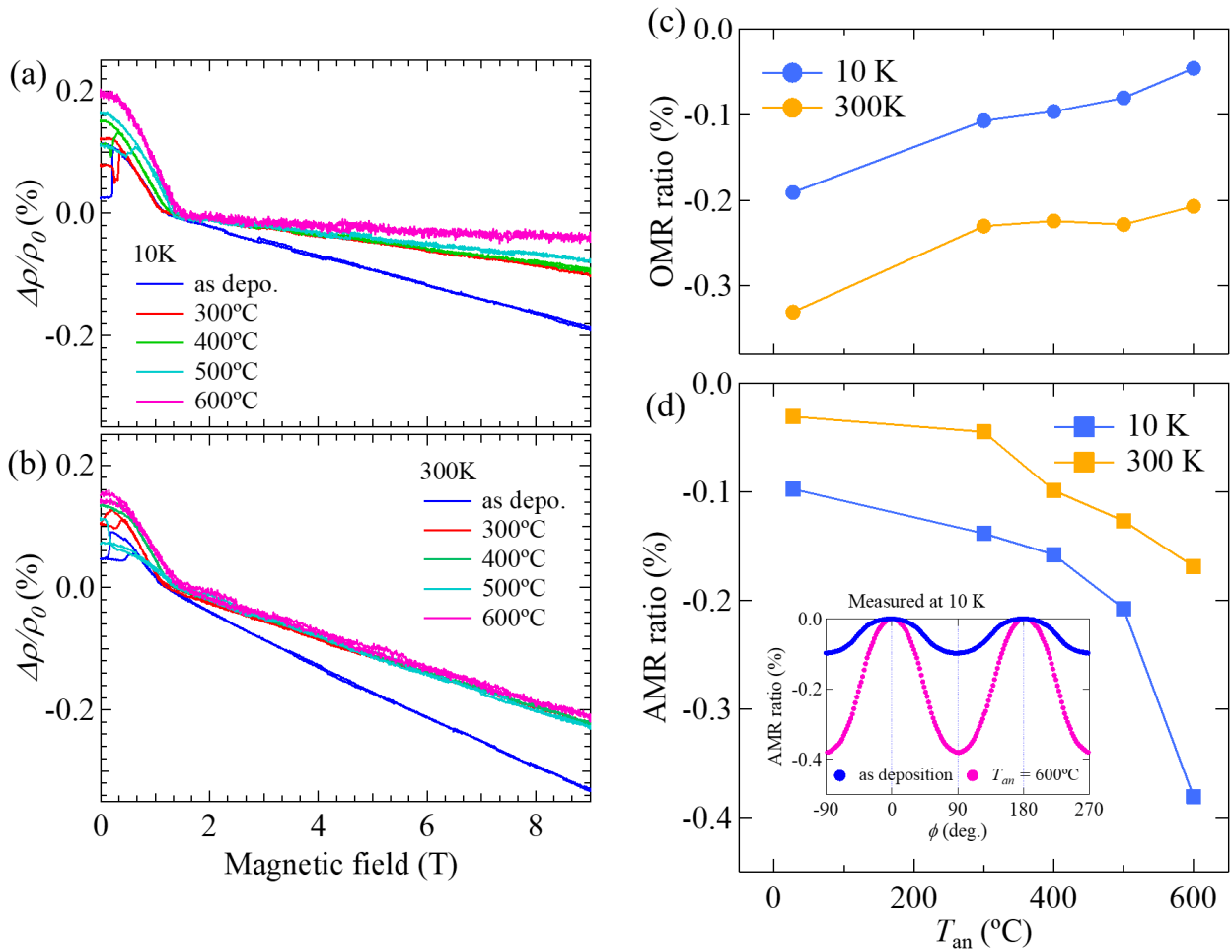


図 4.4 (a) 300 K と (b) 10 K で測定した、異なるアニール温度を持つ CFGG 薄膜の、OMR 比の面直磁場依存性。(c) 300 K と 10 K における、面直磁場 9.0 T での CFGG 薄膜の OMR 比の T_{an} 依存性。(d) 300 K と 10 K における、CFGG 薄膜の AMR 比の T_{an} 依存性。日代理したの挿入図は、as-deposited 状態と 600°C 加熱した CFGG 薄膜の、10 K における AMR 比の ϕ 依存性

図 4.5(a)と(b)は、CFGF 薄膜における I_{002}/I_{004} の、X 線エネルギー依存性の理論計算結果と実験結果を、それぞれ示している。理論計算は、表 4.1 のモデル VIII を用いて行われ、実験室系 XRD によって明らかになった、Co-Ga/Ge 不規則性を考慮している。ただし、Co-Ga 不規則構造は、Co-Ge 不規則構造に比べて形成エネルギーが小さいため、ここでは Co-Ga 不規則性のみを解析モデルとした。X 線エネルギーは、Co K 吸収端エネルギーに応じて 7.5 から 7.9 keV の間で変化させた。理論計算の結果は、Co K 吸収端での I_{002}/I_{004} の強度比が、Co-Fe 原子不規則度 x の減少に伴って増加することを示している。興味深いことに、Cu K_{α} 線源を用いて測定した $S_{L2_1}^{lab}$ は、as-deposited 状態から $T_{an} = 600$ °C までほぼ一定であるのに対して [図 4.3(c)]、Co K 吸収端での I_{002}/I_{004} の増加が、as-deposited 状態から $T_{an} = 500$ °C までの間に明確に観測されたことから、 T_{an} が 500 °C まで上昇するに従って、Co-Fe 規則性が徐々に促進されていることが分かった。Co K 吸収端での I_{002}/I_{004} 強度比を実験と理論計算で比較することで、 S_{B2}^{SR} と Co-Fe 不規則度 x は、as-deposited 状態では、それぞれ 0.66 と 0.46 であると見積もられた。このことから、as-deposited 状態の CFGF 薄膜は、ほぼランダムな Co-Fe 不規則性を有していることが示された [図 4.5(c)]。また T_{an} の上昇とともに、 S_{B2}^{SR} と x は、500 °C でそれぞれ 1 と 0 近くまで徐々に増加・減少しており、これは 500 °C ではほぼ完全な Co-Fe 規則構造が形成されていることを示している。また、500 °C から 600 °C までは x は変化しないことが分かった。したがって、 T_{an} の上昇に伴う CFGF 薄膜の原子規則性の変化は、系統的な XRD と AXRD 解析により、以下のように明らかになった。As-deposited な CFGF 薄膜は、YZ サイトに Ga 原子と Ge 原子があり、ほぼランダムな Co-Fe 不規則性を持つ。500 °C までの T_{an} の上昇に伴い、Co と Fe の規則性が向上し、その結果、Co と Fe は X と YZ サイトを占有する傾向がある。500 °C 以降では、600 °C で Fe と Ga/Ge が部分的に B2 不規則性を持つ $L2_1$ 構造へと規則化する。この挙動は、計算されたボイドと各原子の交換のための活性化エネルギーによって説明できる。すなわち、Fe は電位障壁が低いために、Co サイトに形成されるボイドに移行しやすいのに対し、Ga や Ge はエネルギー的に不安定なために Co サイトを占有できないことがわかった。これが低温アニールによって Co-Fe の原子規則度のみが促進される理由である。そのため、Ga 原子や Ge 原子は、Fe サイトのボイドに移動して $L2_1$ 規則構造を形成する必要があり、そのポテンシャル障壁は Fe が Co サイトのボイドに移動する場合よりもはるかに高い。そのため、CFGF 薄膜では、 $L2_1$ 規則構造を得るためには、500 °C よりも高い T_{an} が要求される。

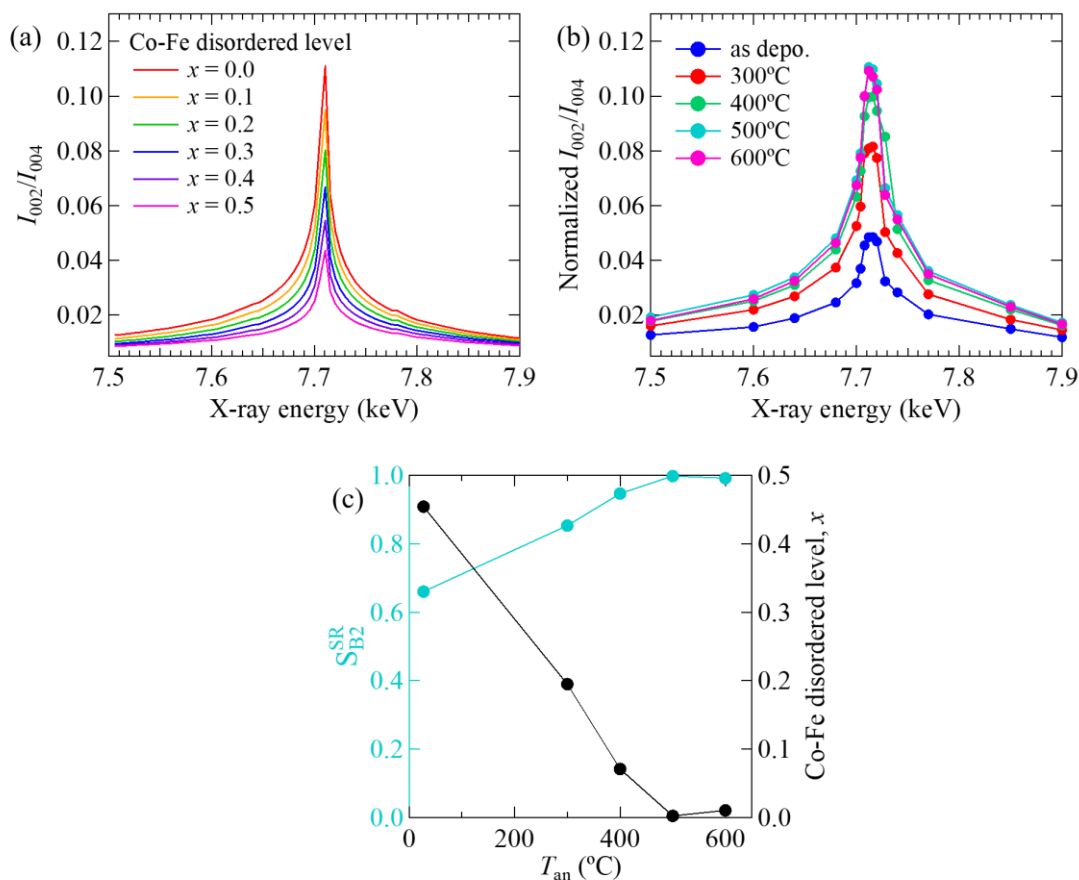


図 4.5 (a) 理論計算による、CFGG の I_{002}/I_{004} の X 線エネルギー依存性。式(4.3)における Co-Fe 原子不規則度 x は、0 から 0.5 を想定している。この理論計算においては、表 4.1 のモデル VIII に示すような、CFGG の組成とわずかな Co-Ga 原子間の不規則性を考慮している。(b) 異なる T_{an} の CFGG 薄膜における、 I_{002}/I_{004} の X 線エネルギー依存性の実験結果。(c) 実験と理論計算における Co K 吸収端での I_{002}/I_{004} 強度を比較して見積もられた、CFGG 薄膜における、 S_{B2}^{SR} と Co-Fe 原子不規則度 x の T_{an} 依存性

図 4.6(a)の上側は、 T_{an} の異なる CFGG 薄膜について、HAXPES 測定において p 偏光と s 偏光の励起光で得られた価電子帯光電子スペクトルを足し合わせたものである。それぞれのスペクトル強度は、Co $2p_{3/2}$ の内殻光電子強度によって規格化した。図中で A-E で示されるように、特徴的なピーク構造が見られ、これらのピークはアニールによる原子規則性の変化に伴って強度が増大し、600°C加熱の試料において最も顕著になっている。図 4.6(a)の下側には、第一原理計算をもとに計算した、Co-Fe 原子不規則性 ($x = 0.33$ で、ほぼ as-deposited 状態の CFGG 薄膜の場合に対応) を有する B2-CFGG と、Co-Fe が規則化した理想的な B2 構造および $L2_1$ 構造の、CFGG の価電子帯光電子スペクトルを示す。この計算による光電子スペクトルは、図 4.6(b)に示すそれぞれの構造の CFGG における、多数スピンの DOS を足し合わせたものに、8.0 keV の励起光に対する構成元素のイオン化断面

積 [218,219]を掛け合わせて、二次電子の非弾性散乱によるバックグラウンドおよび電子の寿命によるスペクトルのブロードニングを考慮したものである。第一原理計算においては、Co-Fe 原子不規則度を持つ B2 構造でのスペクトルは特徴的なピーク構造を持たず、as-deposited 状態の CFGG 薄膜で実験的に得られた価電子帯スペクトルと非常によく似ている。ただし実験では B に対応する小さなピークが見えている。理想的な B2 構造の場合、 β の周辺には 1 つの特異的なピークのみが現れると予測され、これはピーク B とも一致しており、 T_{an} が 500 °C まで上昇するにつれて徐々に顕著になっている。このように B のピークが大増大しているのは、AXRD で観測された as-deposited 状態から $T_{\text{an}} = 500^{\circ}\text{C}$ までの、Co-Fe 規則度の改善によるものであると考えられる。図中で α 、 γ 、 δ および ε で示される L_{21} 構造の CFGG の光電子スペクトル計算におけるピーク構造は、 $T_{\text{an}} = 500^{\circ}\text{C}$ 以上の CFGG 薄膜でのみ観測された A, C, D, E で示すピークと一致している。したがって実験的に観測された原規則度を考慮すると、HAXPES による価電子帯スペクトルは理論的に再現できることが分かった。

図 4.6(c)は E_{F} 近傍の HAXPES スペクトルを示している。興味深いことに 300°C から 400°C までの T_{an} の増加に伴い、 E_{F} における光電子強度が大きく減少しているのが観測された。図 4.6(b)は、Co-Fe 不規則性 ($x = 0.33$) を持つ B2 構造、Co-Fe 規則化した理想的な B2 構造、および L_{21} 構造の CFGG の、スピン分解された DOS の第一原理計算である。多数スピン DOS と少数スピン DOS を、それぞれ上段と下段に示す。注目すべきは、少数スピンチャンネルのハーフメタルギャップが Co-Fe 不規則性によって消失し、Co-Fe が規則化しているの B2 と L_{21} では完全に保持されていることである。注意として、ここでは E_{F} 近傍に高度にスピン偏極した電子構造を持つ強磁性体に対して「ハーフメタル」という言葉を使っている。厳密に言えば、 L_{21} 構造でも CFGG のハーフメタルギャップにはわずかに DOS が存在し、スピン偏極率は完全に 100% にはならない。 E_{F} 近傍を拡大したスピン分解 DOS [図 4.6(d)] で見られるように、Co-Fe 不規則性を持つ B2 構造から理想的な B2 構造への変化において、多数スピン DOS はほとんど変化を示さないのに対して、 E_{F} における少数スピン DOS は大きく減少している。このことから E_{F} 直下での光電子強度の低下は、Co-Fe 規則度の改善によりハーフメタルギャップが形成されたことを実験的に観測したことを示唆していると考えられる。さらに HAXPES スペクトル中のピーク構造 A-E は、stoichiometric な組成の L_{21} 構造の CFGG に対する光電子スペクトル計算に見られるピーク α - ε よりもわずかに高い結合エネルギー (E_{B}) 側にシフトしている。これらのピークシフトは、本実験で用いた CFGG 薄膜の Co-rich、Ga-poor な組成によって価電子数 (N_{v}) がわずかに増加したことによる電子ドーピングの影響であると考えられる。Stoichiometric な CFGG の N_{v} は 29.5 であるが、今回作製した CFGG 薄膜の N_{v} は 29.8 である。 E_{F} 近傍のピーク構造のシフト量は、 α -A で約 150 meV、 β -B で約 310 meV と見積もられた。

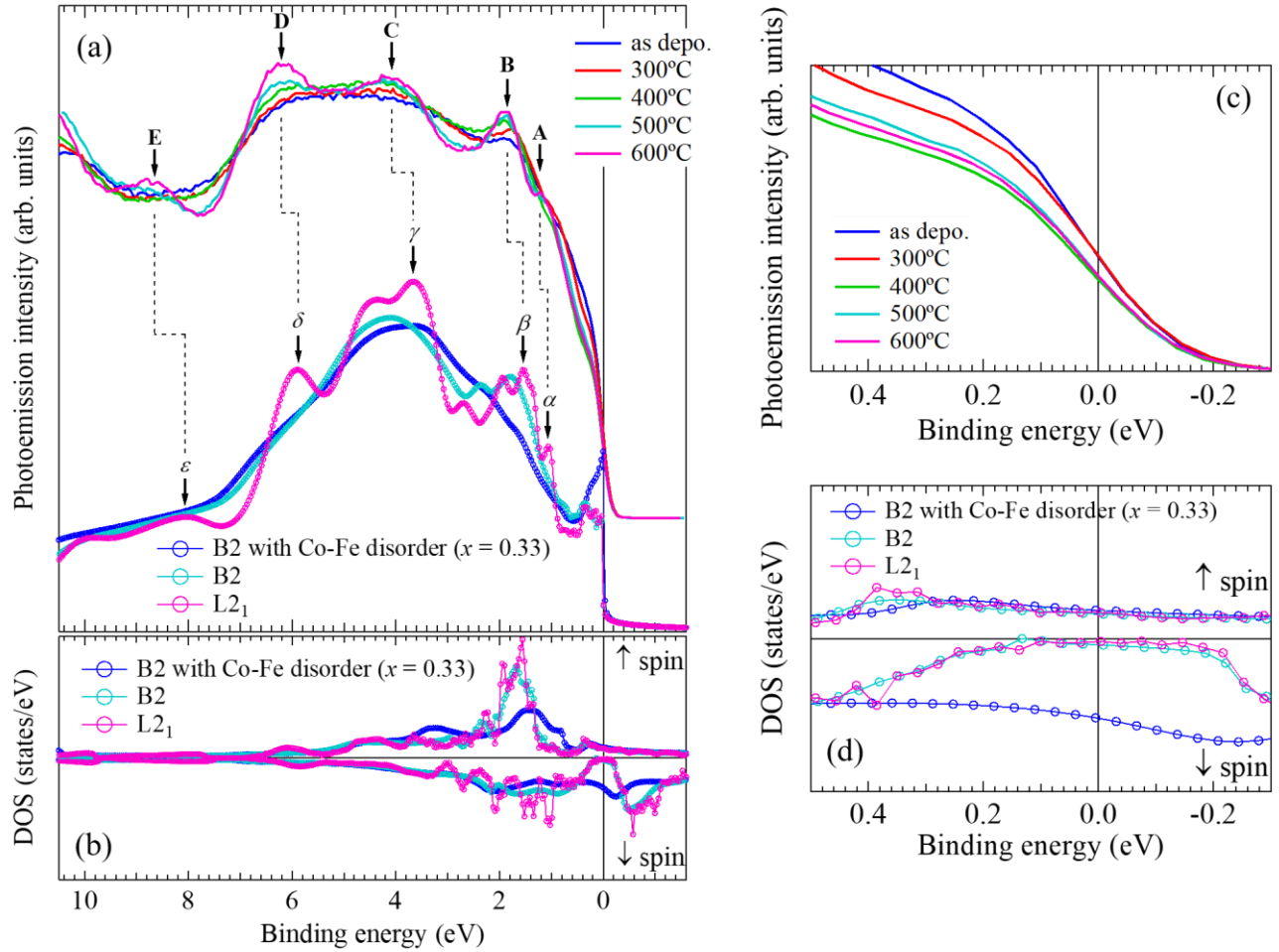


図 4.6 (a) HAXPES で観測された、異なる T_{an} の CFGG の価電子帯スペクトル (上側) と、KKR 法によって計算された、Co-Fe 原子不規則性 ($x=0.33$) を持つ B2-CFGG と、Co-Fe が規則化した理想的な B2 構造 ($x=0$)、および L2₁ 構造の CFGG の価電子帯光電子スペクトル (下側)。 (b) 第一原理計算による、Co-Fe 原子不規則性 ($x=0.33$) を持つ B2-CFGG と、理想的な B2 構造)、および L2₁ 構造の CFGG のスピン分解 DOS。 E_F 近傍を拡大した、 (c) HAXPES スペクトルと、 (d) 第一原理計算によるスピン分解 DOS

ここで、ここまでの実験結果と第一原理計算の結果に基づいて、 T_{an} を変化させた CFGG 薄膜の E_F 近傍の価電子帯構造とスピン偏極率に原子規則性がどのように影響するかを考察する。CFGG 電極を用いた CPP-GMR 素子のこれまでの研究では、 ΔRA が T_{an} の上昇に伴い単調に増加することが報告されており、as-deposited 状態から $T_{\text{an}} = 600^\circ\text{C}$ まで $\Delta RA = 1.6 \text{ m}\Omega\mu\text{m}^2$ から $11.3 \text{ m}\Omega\mu\text{m}^2$ まで増加しており、伝導電子のスピン偏極率が增大していることがわかる [202]。本研究で測定された AMR 比や OMR 比の変化も、CFGG 薄膜における伝導電子のスピン偏極率は as-deposited 状態から $T_{\text{an}} = 600^\circ\text{C}$ まで単調に増加していることを示しており、CPP-GMR の結果と定性的に一致している。一方で一般的な実験室系 XRD 測定では、B2 規則度は as-deposited 状態から $T_{\text{an}} = 600^\circ\text{C}$ までほぼ一定であり、L2₁ 規則度は

$T_{an} = 500$ から 600 °Cで向上している。したがって Co 基ホイスラー合金においては、高いスピン偏極率を得るためには、B2 構造で十分であるという理論的な予測に基づく、実験的に観測された伝導電子のスピン偏極率と、一般的な実験室系 XRD で見積もられた原子規則度との間には、明らかな不一致がある。本研究で行った放射光 X 線を用いた AXRD 測定により、この不一致の理由を解明することができる。As-deposited 状態の CFGG 薄膜においては、ハーフメタルギャップを消失させるだけの Co-Fe 不規則性が存在し、それは T_{an} の上昇とともに徐々に減少する。そして $T_{an} = 500$ °Cで Co-Fe 不規則性は消失する。Co-Fe が規則化した B2 構造では、明確なハーフメタルギャップが形成されると予想され、 $T_{an} = 500$ °Cまでのスピン偏極率の増加は、Co-Fe 不規則度 x の減少によるものである。しかし、 x は $T_{an} = 500$ °C以上では変化しておらず、 $T_{an} = 500$ °Cから 600 °Cにおけるスピン偏極率の変化は説明ができない。L2₁ 規則度($S_{L2_1}^{lab}$)が $T_{an} = 500$ °C以上で増加していることから、L2₁ 規則化が促進されることで、スピン偏極率がさらに増加していると考えられる。以下、この起源についてさらに調査した結果を示す。

伝導電子のスピン偏極率を考えるため、B2 および L2₁ 構造の CFGG における sp 電子の部分 DOS におけるスピン偏極率 (P_{sp}) を計算した。 sp 電子は Fermi 速度が大きく、電気伝導に寄与するためである。図 4.7(a)に B2 および L2₁ 構造の CFGG の P_{sp} のエネルギー依存性を示す。図 4.6(b)に示すように、B2 構造と L2₁ 構造の両方において理論的なスピン分解 DOS では明確なハーフメタルギャップが現れており、 P_{sp} も同様にハーフメタルギャップを反映したエネルギー依存性を示している。結果として、両構造とも E_F で 90%以上の非常に大きな P_{sp} が得られた。しかし、図 4.6(b)に示している DOS におけるハーフメタルギャップの大きさは L2₁ と B2 ではほぼ同じであるにも関わらず、高い P_{sp} を得るためのエネルギー範囲は L2₁ と B2 では異なっており、B2 構造 (~300 meV) よりも L2₁ 構造 (~650 meV) の方がはるかに広いことが分かる。B2 から L2₁ 構造における P_{sp} の変化をより明確に示すために、図 4.7(b)に B2 と L2₁ の P_{sp} の差分 (ΔP_{sp}) を示す。B2 と L2₁ の間で同じだけの P_{sp} が得られるエネルギー範囲は、約 0.1 eV 以下と非常に狭いことが分かった。この領域を超えるエネルギー範囲では、B2 よりも L2₁ の方が 10~30%程度高い P_{sp} が得られると予測される。したがってこの計算は、 E_F の位置の変化や有限温度での熱揺らぎに対して高い P の安定性を得るためには、L2₁ 構造がより好ましいことを示している。また 4.1.1 節で述べたように、本研究で用いた CFGG 薄膜は Co-rich、Ga-poor な組成によって電子ドーピングされており、HAXPES スペクトルのピークのシフトに基づく、今回の CFGG 薄膜における E_F は 150 – 310 meV だけ高エネルギー側にシフトしていると考えられる。図 4.7 に示している P_{sp} の計算は stoichiometric な組成の CFGG を想定して行っているため、実際の E_F の位置は電子ドーピングにより、図中に灰色のハイライトで示すハーフメタルギャップの伝導帯端付近まで押し上げられていると考えられる。図 4.4 に示すように、正の OMR 比が観測されていないことから、 E_F から伝導帯端までのエネルギー差 Δ が非常に小さい、もしくは E_F が伝導帯端と重なり合っていると考えられる。このことから、 E_F の位置がハーフメタルギャップ端に近いほど B2 から L2₁ への P の増大が大きくなるため、今回作製した CFGG 薄膜では $T_{an} = 500$ °Cから 600 °Cでの P の増大がより顕著になっていると推測される。また最近 Nawa らによって行われた CMS に対する第一原理計算を用いた研究では、Fermi 準位は少数スピンバンドの伝導帯端に位置しており、B2 構造と L2₁ 構造では電子構造の変化が生じるこ

とで、 $L2_1$ 構造においては B2 構造よりも室温におけるスピン偏極率が向上し、温度依存性も改善されることが示されている [99]。

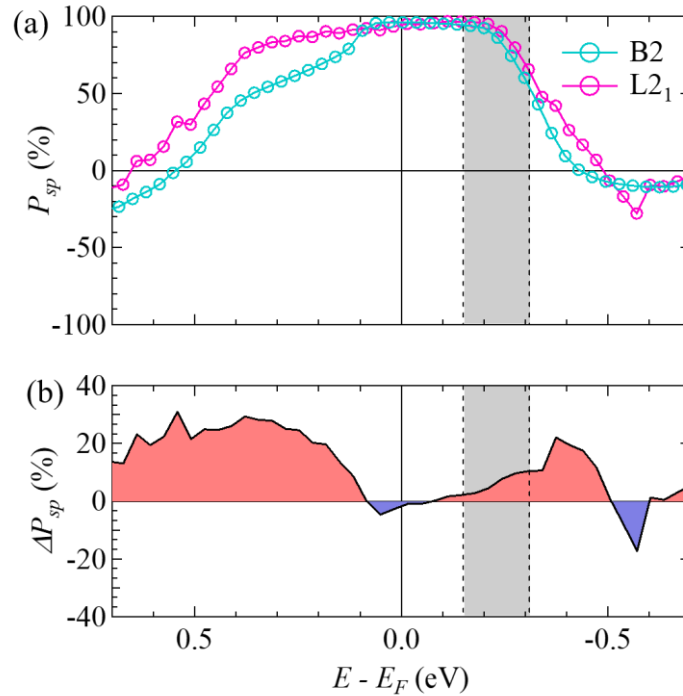


図 4.7 第一原理計算による、(a) B2 構造と $L2_1$ 構造の CFGG における sp 電子の部分 DOS のスピン偏極率 P_{sp} のエネルギー依存性と、(b) B2 構造と $L2_1$ 構造での P_{sp} の差分 (ΔP_{sp})。図中の灰色のハイライトは、HAXPES スペクトルから見積もられた実際の E_F 位置を示す。

この考察を裏付けるために、ほぼ stoichiometric な組成に近いがわずかに Co-poor、Ga-rich な組成である $\text{Co}_{1.96}\text{Fe}_{0.98}\text{Ga}_{0.54}\text{Ge}_{0.53}$ ($N_v = 29.2$) のエピタキシャル CFGG 薄膜を作製し、OMR 効果の測定を行った。その結果を図 4.8 に示す。600°C で加熱したこの試料では、磁場に対する $\Delta\rho/\rho_0$ の傾きは Co-rich な CFGG 試料と比べて明らかに小さくなっており、100 K 以下の低温で正の OMR 比が観測された。これは N_v から予想されるように、Co-poor な CFGG の E_F が Co-rich な CFGG 薄膜の E_F より低いエネルギー側に位置していることを示している。したがって $T_{\text{an}} = 500$ °C から 600°C で CFGG 薄膜のスピン偏極率が向上したのは、B2 から $L2_1$ に規則化したことで少数 sp 電子のバンドギャップが拡大したことが原因であると説明できる。

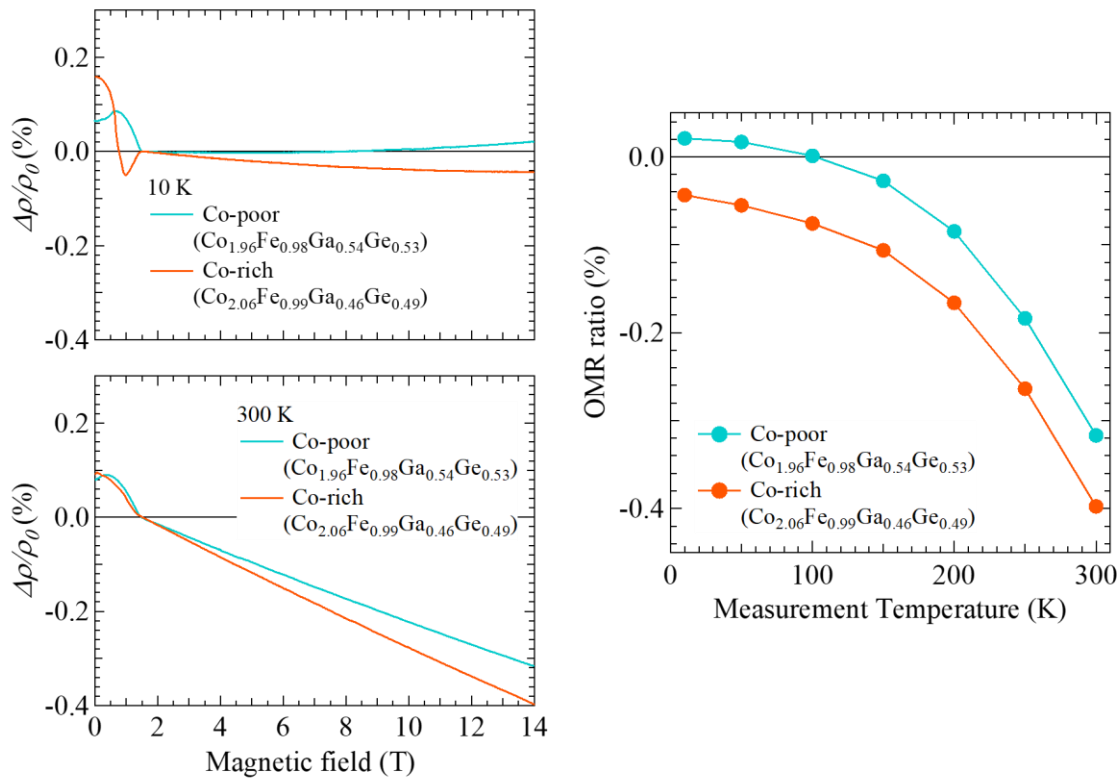


図 4.8 Co-rich と Co-poor な組成を持つ CFGG 薄膜 ($T_{\text{an}} = 600^\circ\text{C}$) の、10 K と 300 K における OMR 効果の測定結果 (左側) と、両試料の OMR 比の測定温度依存性 (右側)

4.4 結論

本研究では、異なる温度でアニールした $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Ge}_{0.5}\text{Ga}_{0.5})$ ホイスラー合金薄膜の原子規則度を AXRD によって調査し、そのハーフメタル電子構造への影響を HAXPES 実験によって観測した。異なる温度 T_{an} ($300 \sim 600^\circ\text{C}$) で 30 分間アニールした一連の CFGG 薄膜を作製した。CuK α 線源を用いた標準的な XRD によって、B2 構造を示す 002 超格子ピークが検出されたが、AXRD では B2 構造であってもスピン偏極率が低下する原因となる Co-Fe 原子不規則性が存在することが示された。また、 T_{an} の上昇に伴い、Co-Fe 不規則性は $T_{\text{an}} = 500^\circ\text{C}$ までで減少し、 T_{an} に対するスピン偏極率の増加をもたらしていることが、AMR 及び OMR 効果の測定により確認された。HAXPES で観測された価電子帯スペクトルは、Co-Fe 不規則性を持つ CFGG の第一原理計算による光電子スペクトルとよく一致した。 E_{F} 直下における HAXPES の光電子強度は、 300°C から 400°C までの T_{an} の増加に伴い大きく減少し、Co-Fe 規則化によるハーフメタルギャップの形成が実験的に示された。価電子帯スペクトルの特徴的なピーク的位置は、L2 $_1$ 構造の stoichiometric な CFGG の場合と比較してより高いエネルギー方向にシフトしており、今回作製した CFGG 薄膜の E_{F} は伝導帯端の近傍に位置していることが示唆された。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両構造ともにハーフメタルギャップを有しているが、

伝導に大きく寄与している sp 電子のスピンの偏極率 P_{sp} が高くなるエネルギー領域は拡大することが分かった。したがって $T_{an} = 500$ °Cから 600 °Cへの上昇に伴うスピンの偏極率向上は、 $L2_1$ 規則性の改善が理由であると考えられる。本研究は、 $L2_1$ 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 特性をバルク価電子帯構造の観点から説明するものであり、Co 基ホイスラー合金を用いた様々なスピントロニクスデバイスの更なる性能向上のための大きな知見を与える。

第5章 スピン・角度分解光電子分光を用いた Co 基ホイスラー合金 $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Ga}_{1-x}\text{Ge}_x)$ 薄膜の、スピン偏極電子構造の観測

5.1 背景

1.2、1.3 節で示したように、Co 基ホイスラー合金は理論的に Fermi 準位 (E_F) でハーフメタルのバンドギャップを持つことが予測されており、室温で高いスピン偏極率 (P) を示す材料として近年注目されている [8,12]。特に Co_2FeZ ($Z = \text{Al, Si, Ge, Ga}$) 系のホイスラー合金はハーフメタル性が高く、キュリー温度が高いことから実用的なスピントロニクスデバイスの電極材料として有望視されている [13,15,17,100,101]。しかし 1.8.2 節で述べたように、三元系 Co_2FeZ ホイスラー合金の多くはハーフメタルギャップのバンド端付近に E_F が位置すると予測されており、これが室温での伝導電子の実際のスピン偏極率を大きく低下させる原因となっている。これは MTJ [38,102] や CPP-GMR 素子 [103] の、室温での MR 比の大きな低下を引き起こしてしまう。この問題を解決するために Fecher らは、 Z を異なる価電子数の元素、例えば $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Al}_x\text{Si}_{1-x})$ で置換することで、 E_F を調整することを理論計算によって提案した [220]。実際に $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Al}_{0.5}\text{Si}_{0.5})$ を用いた MTJ [41] や、CPP-GMR 素子 [81,106] では、大きな MR 比を示すことが実証されている。また Varaprasad らは $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Ga}_{1-x}\text{Ge}_x)$ についても同様のアプローチにて研究を行い、点接触アンドレーエフ反射法 (PCAR) を用いて、 $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Ga}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})$ (CFGG) が最も高いスピン偏極率 ($P = 0.69$) を示し、同時に高いキュリー温度 ($T_c = 1080 \text{ K}$) を持つことを報告した [101]。その後に Takahashi らは、CFGG を強磁性層として用いた CPP-GMR 素子において、室温で 41.7%、低温で 129.1% という非常に大きな MR 比が得られることを実証した [120] (1.10 節参照)。さらに Jung らは、CFGG を用いた CPP-GMR 素子の界面構造を最適化することで、室温での MR 比を 82% まで向上させることに成功している [74]。これらの先行研究では Z サイトの価電子数 (N_v) を調整することによる E_F を調整することが、室温でのスピン偏極率と MR 比を向上させるのに適切なアプローチであることが確認されている。また Guillemard ら [112] や Kallmayer ら [111] によって、Al と Si の置換による N_v の変化に伴う電子構造やスピン偏極率の変化などが、SR-PES や XMCD 測定によって実際に観測されている。しかし、Ga を Ge で置換した場合の Fermi 準位チューニングが電子構造に与える効果を実験的に直接観測した例はなく、さらに波数に分解したバンド分散構造の変化を実験的に捉えた例は、これまでに 1 件しか報告されていない [156]。また過去の研究においては、主に第一原理計算に基づいて Fermi 準位チューニングの実現可能性が検討されてきた。しかし 1.11 節で述べたように、 Co_2FeSi (CFS) や Co_2FeGe (CFGe) などの Co_2FeZ 系ホイスラー合金では、オンサイトクーロン相互作用 U を第一原理計算に取り込まなければ、実験的に得られた磁気モーメントが再現できないことが知られている [13,17]。CFS と CFGe の DOS 計算においては、 U を考慮しない場合には少数スピンギャップが消失してしまう [10,13,15,17,100,101,105,122]。このことは、 Co_2FeZ 系ホイスラー合金が比較的大きなオンサイトクーロン相互作用を持っていることを示している。ホイスラー合金におけるオンサイトクーロン相互作用に関する定量的な知見得るためには、電子のスピンおよび波数 k を分解した光電子分光実験の結果と、第一原理計算による電子構造の直接的な比較が必要不可欠である。CMS については、実験的に観測されたバンド分散と、クーロン相互作用 U を取り入れた第一原理計算との比較は数件の報告例がある [153,156]。一方で CFS などの Co_2FeZ ホイスラー合金については、これま

で X 線吸収分光法 [123] や角度積分硬 X 線光電子分光実験 [124] を用いて得られた波数積分 DOS の情報しかなく、いずれもオンサイトクーロン相互作用について詳細に議論するためには不十分であるが、Co₂FeZ のバルク領域におけるバンド分散を実験的に観測し、オンサイトクーロン相互作用を取り入れた理論計算結果と詳細に比較したような研究は、これまでに行われていない。

本研究では、Co₂FeZ 系のホイスラー合金の E_F 近傍のスピンの偏極電子バンド構造を実験的に解明することを目的とし、Co₂Fe(Ga_{1-x}Ge_x) ($x = 0, 0.5, 1$) の 3 つの高品位エピタキシャル薄膜試料に対してスピン・角度分解光電子分光 (SARPES) 実験を行った。特に Co₂Fe(Ga_{0.5}Ge_{0.5}) は、CPP-GMR 素子において最高の MR 比が実証されており [74,202]、非常に興味深い材料であるが、電子のスピンと波数 k を分解した電子バンド構造の実験的観測例は皆無である。さらに Fe 原子におけるオンサイトクーロン相互作用 U を含む第一原理計算によって、Co₂Fe(Ga_{0.5}Ge_{0.5}) の電子バンド構造を計算した。これを SARPES 実験の結果と詳細に比較することで N_V に依存する電子バンド構造を明らかにし、Co₂Fe(Ga_{1-x}Ge_x) ホイスラー合金の電子バンド構造を理論的に再現するための、オンサイトクーロン相互作用 U の必要性を明らかにすることを目的とした。

5.2 実験条件

5.2.1 薄膜試料作製

Co₂Fe(Ga_{1-x}Ge_x) 薄膜試料の作製は、国立研究開発法人物質・材料研究機構 (NIMS) に設置されている、超高真空 (UHV) マグネトロンスパッタリング装置 ($< 3 \times 10^{-7}$ Pa) を用いて行った (3.1 節参照)。図 5.1(a) に、薄膜試料の積層構造の模式図を示す。(001) 配向したエピタキシャル膜を得るために、MgO(001) 単結晶基板を用いた。まず MgO 基板表面 600°C 加熱によって清浄化し、Cr (10 nm)/Ag (100 nm) の下地層を室温にて成膜した。その後 Cr/Ag 下地層を 300°C 加熱することで、表面の平坦化を行った。最後に厚さ 30 nm の Co₂Fe(Ga_{1-x}Ge_x) を室温で成膜し、 $T_{\text{an}} = 600^\circ\text{C}$ (Co₂FeGe のみ 550°C) でアニールすることで、L₂₁ 規則構造を得た。Cr/Ag 下地層は、Co₂Fe(Ga_{1-x}Ge_x) 層の表面平坦性を向上させ、結晶構造の規則化を促進させる役割がある。これは ARPES 測定において、不均一な表面から放出された光電子を検出することによるスペクトル幅の増大を抑制し、本質的かつ詳細なバンド構造を観測するために非常に重要である。Co₂Fe(Ga_{1-x}Ge_x) 層の L₂₁ 構造は、XRD 測定によって確認した。図 5.1(b) に加熱後の Co₂Fe(Ga_{1-x}Ge_x) 薄膜試料の、 $x = 0, 0.5, 1$ における out-of-plane ($\chi = 0^\circ$) の θ -2 θ XRD パターンを示す。 $\chi = 0^\circ$ では、Co₂Fe(Ga_{1-x}Ge_x) 層の 002 および 004 ピーク、および Cr 002 ピークのみが観測されたことから、MgO(001) 単結晶基板上にエピタキシャルに成長していることが示された。また図中の挿入図は、[111] 方向に沿って測定した θ -2 θ XRD パターン ($\chi = 54.7^\circ$) を示しており、3 つの試料において明確な 111 ピークが確認され、成膜後のアニールによって L₂₁ 規則化していることが示された。XRD 測定の結果から、Co₂Fe(Ga_{1-x}Ge_x) 薄膜試料の $x = 0, 0.5, 1$ での格子定数 a が見積もられた。また Co₂Fe(Ga_{1-x}Ge_x) 薄膜の組成は、誘導結合プラズマ質量分析法により組成を予め測定した標準試料を用いた蛍光 X 線分析によって決定された。それぞれの試料において評価された組成から計算された価電

子数 N_v は、 x の増加に伴い確かに増加していることが確認された。 $x = 0, 0.5, 1$ の試料の格子定数 a と薄膜組成、および価電子数 N_v は、表 5.1 にまとめて記載している。

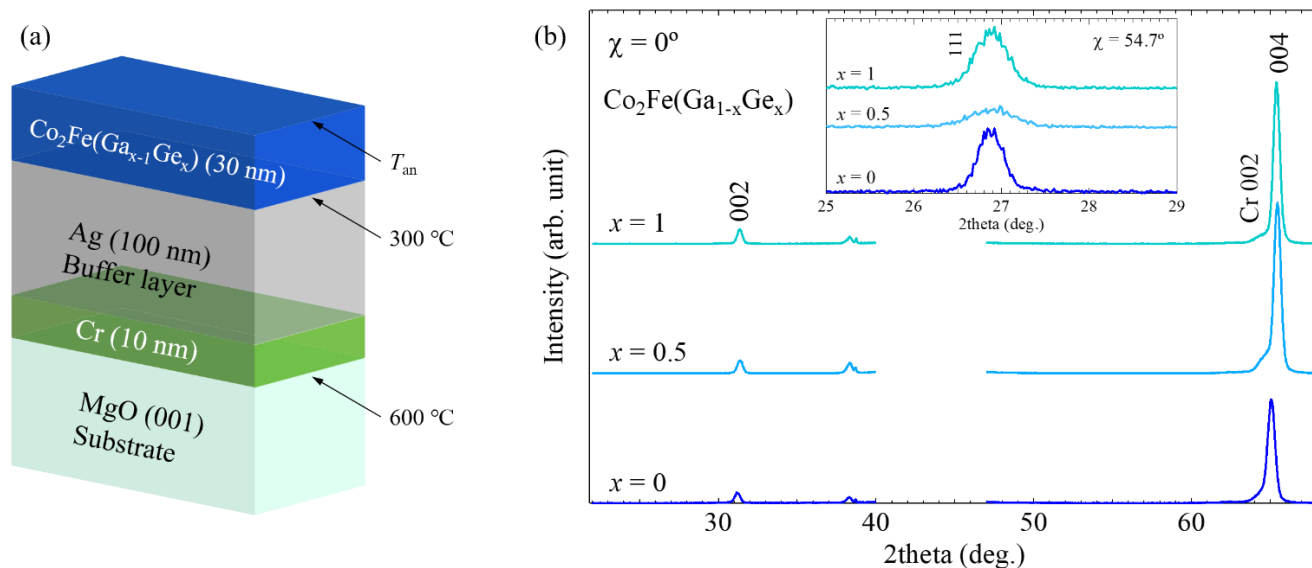


図 5.1 (a) $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Ga}_{1-x}\text{Ge}_x)$ 薄膜試料の積層構造の模式図。(b) Out-of-plane 方向 ($\chi = 0^\circ$) での、 $\text{MgO}/\text{Cr} (10 \text{ nm})/\text{Ag} (100 \text{ nm})/\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Ga}_{1-x}\text{Ge}_x)$ ($x = 0, 0.5, 1$) (30 nm) 薄膜試料の θ - 2θ XRD パターン。図中の挿入図は、 $\chi = 54.7^\circ$ で $[111]$ 方向に沿って測定した $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Ga}_{1-x}\text{Ge}_x)$ の 111 ピークを示す

	Lattice constant a (\AA)	Film composition				Valence electron number N_v
		Co	Fe	Ga	Ge	
$x = 0$	5.73	1.99	0.99	1.01	—	28.9
$x = 0.5$	5.70	1.96	0.98	0.54	0.53	29.2
$x = 1$	5.71	1.86	1.12	—	1.03	29.8

表 5.1 $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Ga}_{1-x}\text{Ge}_x)$ ($x = 0, 0.5, 1$) 薄膜試料における、格子定数 a と構成元素の組成および価電子数 N_v

5.2.2 SARPES 測定の実験条件

ARPES および SARPES 実験は、広島大学放射光科学研究センター (HiSOR) の、ESPRESSO エンドステーション (BL-9B) で行った [166,198] (3.3.4 節参照)。大気中での試料表面の劣化を防ぐために、 $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Ga}_{1-x}\text{Ge}_x)$ 薄膜試料を成膜後、3.2 節に示した真空輸送用スーツケースチャンバーを用いて、超高真空 ($\sim 5.0 \times 10^{-9}$ Pa) を保ちながら、HiSOR BL-9B へ輸送した。SARPES 実験を行う前に、実験試料を試料準備槽 ($\sim 2.0 \times 10^{-8}$ Pa) で 500°C で 30 分間アニールすることで、試料表面の清浄化を行った。アニール後、試料準備槽内の永久磁石を用いて $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Ga}_{1-x}\text{Ge}_x)$ 薄膜の面内 [110] 方向 (磁化容易軸方向) に沿って、0.1 T の磁場を印加することで試料の磁化を行った。光電子のスピンの偏極率は、半球型アナライザー (R4000, Scienta-Omicron) に取り付け、VLEED 型スピン検出器を用いて検出した (2.1.3 節参照)。SARPES 実験は $T = 30$ K の低温下にて行い、測定槽内の真空度は $\sim 3.0 \times 10^{-8}$ Pa であった。ARPES および SARPES 実験において、エネルギー分解能はどちらも $\Delta E = 70$ meV、角度分解能はそれぞれ $\Delta\theta = \pm 0.3^\circ$ と $\pm 1.5^\circ$ であった。スピン検出器のターゲットの有効シャーマン関数は $S_{\text{eff}} = 0.3$ であった。薄膜試料は図 5.2(a) に示すように試料ホルダーに設置されており、 $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Ga}_{1-x}\text{Ge}_x)$ [100] 方向がアナライザーのスリット方向と一致している。したがって試料面内角 (Azimuth) $\varphi = 0^\circ$ のとき、面内波数 k_x および k_y 方向は図 5.2(b) に赤い破線で示す第一ブリルアンゾーン (BZ : Brillouin zone) の Γ -X 方向となる。

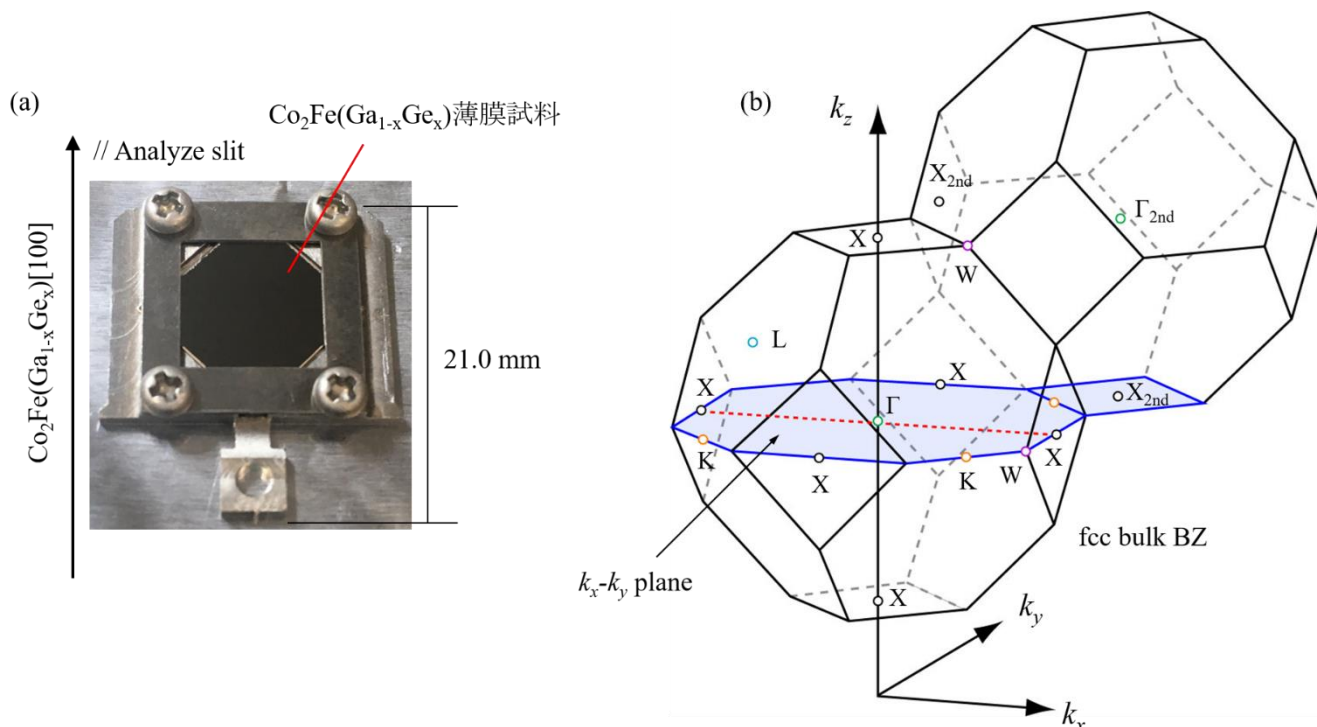


図 5.2 (a) BL-9B での光電子分光用試料ホルダーに設置された $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Ga}_{1-x}\text{Ge}_x)$ 薄膜試料。(b) fcc 格子のバルクブリルアンゾーン

5.2.3 第一原理計算

Co₂FeZ の電子構造の第一原理計算は、Quantum-ESPRESSO パッケージ [221]を用いて、ウルトラソフト擬ポテンシャルと平面波基底セットを用いて行った。交換項と相関項には一般化勾配近似 [190]を採用し、L2₁規則構造の Co₂Fe(Ga_{1-x}Ge_x)の Fe サイトと Co サイトに、オンサイトクーロン相互作用 U [121]を取り込んだ。SARPES で観測されたバンド分散と詳細に比較した結果、CFGG におけるオンサイトクーロン U の値を決定した。

5.3 実験結果と考察

図 5.3(a)-(c)は、Co₂Fe(Ga_{1-x}Ge_x)薄膜試料の、第一ブリルアンゾーンの Γ 点周りの k_x - k_y 面 [図 5.2(b)]における、ARPES による Fermi 面マッピングを、 $x = 0, 0.5, 1$ の試料について、それぞれ 76 eV, 66 eV, 63 eV の励起光エネルギー ($h\nu$) を用いて行った結果である。励起光の偏光は水平偏光 (p 偏光) である。黒の実線と白丸はそれぞれ、バルクブリルアンゾーン境界と高対称波数点を示している。各試料において、内部ポテンシャル V_0 の値は異なるため、高対称波数点である Γ 点の面直方向波数 k_z において測定を行うために、 $h\nu = 50 \sim 96$ eV の範囲で励起光エネルギーを変化させ、 k_z 方向のバンド分散を予め測定することで、それぞれの試料の測定用いた励起光エネルギーを決定した。X 点 ($k_x = 2\pi/a, k_y = 0$) と X_{2nd} 点 ($k_x = k_y = 2\pi/a$) 周りでは、価電子数 N_v の変化に伴い、大きさが明確に変化する円形の Fermi 面構造が見られる。また、 Γ 点 ($k_x = k_y = 0$) の付近では、 $x = 0.5$ と 1 では Fermi 面構造は見られないが、 $x = 0$ では点状の Fermi 面構造が観測された。図 5.3(d)-(f)は、 p 偏光で測定した、 Γ -X 高対称線 (図 5.3(a)-(c)の赤い実線にそれぞれ対応する) に沿って観測されたバンド分散 (ARPES イメージ) である。また、図 5.3(g)-(i)は、それぞれ図 5.3(d)-(f)に示すバンド分散を、エネルギー方向と波数方向に二階微分したものを示している。 $x = 0$ の、 Γ 点において $E_B \sim 0.1$ eV をエネルギートップとするような、下方向に分散する特徴的な構造が見られ、それは N_v の増加に伴い、より深い結合エネルギー (E_B) にシフトしている。その Γ 点におけるエネルギートップは、 $x = 0.5$ では $E_B = 0.32$ eV、さらに $x = 1$ では $E_B = 0.46$ eV となっているのが分かる。さらに、X 点 ($k_x \sim \pm 1.1\text{\AA}^{-1}$) においてエネルギーボトムを持ち、上方向に分散して E_F を横切っているバンドが、3つの試料において観測された。特に $x = 0.5$ と 1 では、図 5.3(h) と (i) に示す二階微分した結果からもわかるように、複数の上方向の分散を持つバンドが観測された。 $x = 0$ では、一つの上方向に分散するが見られ、X 点におけるエネルギーの底は、 $E_B = 0.23$ eV である。 $x = 0.5$ ($x = 1$) の場合の、3つの分離した上方向に分散するバンドの、X 点におけるエネルギーボトムはそれぞれ、 $E_B = 0.17$ eV (0.28 eV)、0.52 eV (0.64 eV)、0.77 eV (0.93 eV) である。これらのバンドの X 点でのエネルギー E_B は、 N_v が増加していることから、 $x = 1$ の場合は $x = 0.5$ の場合に比べて、0.11~0.16 eV 深くなっていることが分かった。また X 点の周りには、1つ、もしくは2つの、波数方向に平坦な構造があることが分かる。これは、 Γ 点にエネルギートップを持つ、下方向に分散するバンドの「す

そ」であると考えられる。また、図 5.3(g)-(i)の広い k_x の範囲で、 E_F の直下にエネルギー方向に分散を持たない平坦なバンド構造が見られる。

図 5.3(j)-(l)は、第一原理計算による、 $L2_1$ 構造の $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Ga}_{1-x}\text{Ge}_x)$ の、 $x = 0, 0.5, 1$ での Γ - X に沿ったバルクバンド分散を示している。ここで示している計算には、Fe サイトに 4.0 eV のオンサイトクーロン相互作用 U を取り入れている [101,122]。第一原理計算では、 N_v の増加に伴って、 Γ 点での少数スピン価電子帯バンドのエネルギートップが、より深いエネルギーにシフトすることが予測されており、これは ARPES 測定の結果と一致している。また、 X 点をエネルギーボトムとして、上方向に分散する多数スピンバンドの、 x の変化によるエネルギーシフトは、少数スピンバンドのエネルギーシフトと同じ傾向を示しており、実験結果を良く再現している。ARPES 実験の結果と第一原理計算との比較から、バンド分散のエネルギーシフトが、 N_v の変化に起因していることが確認された。しかし、図 5.3(j)-(l) に示すように、計算では $x = 0.5$ と 1 において 2 つの上方向に分散するバンドが予想されているのに対し、ARPES 実験では、3 つの上方向への分散が観測されている。この実験結果と第一原理計算との不一致については、後述する。

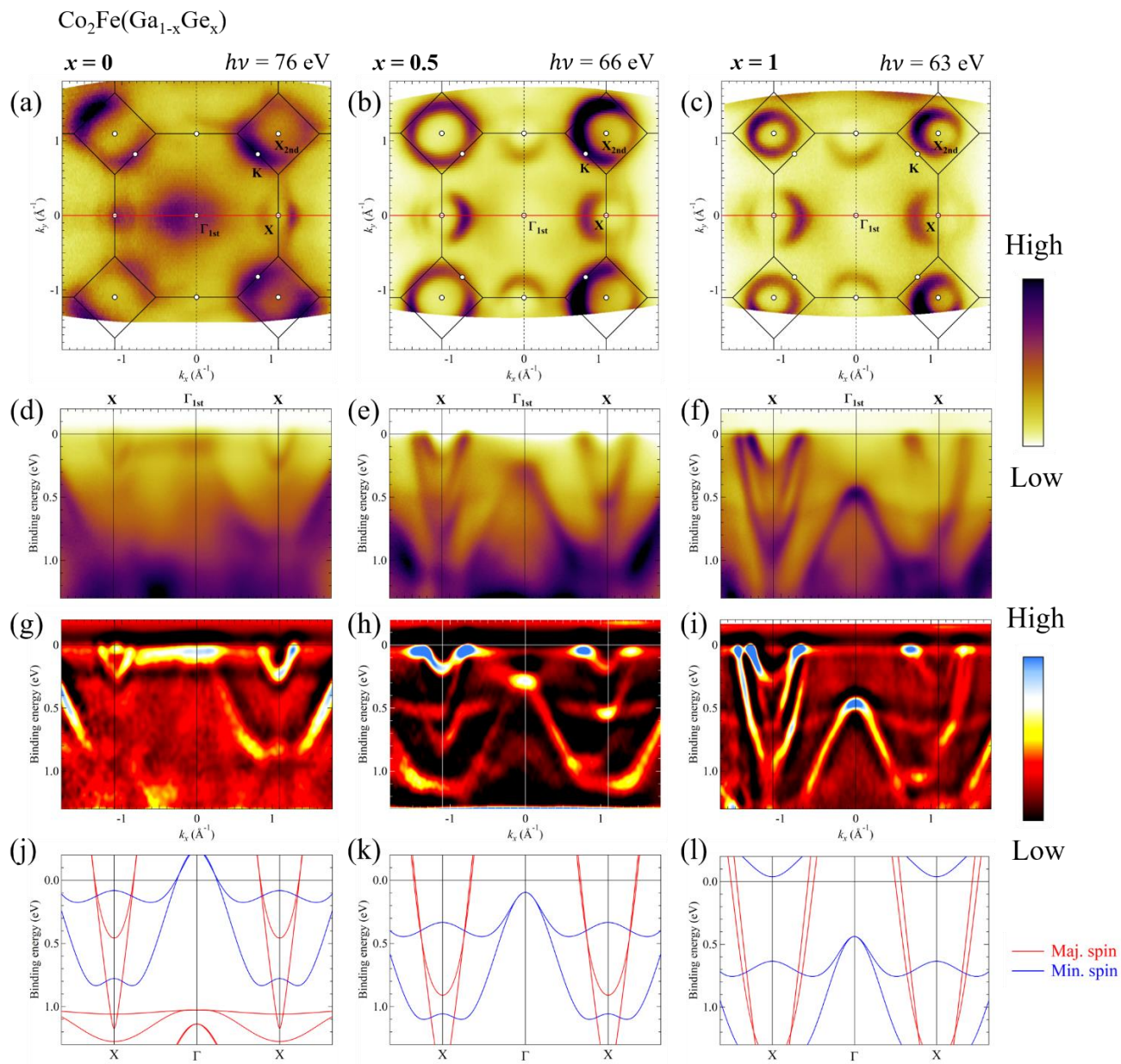


図 5.3 (a)-(c) それぞれ $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Ga}_{1-x}\text{Ge}_x)$ 薄膜試料の $x = 0, 0.5, 1$ における、 Γ 点周りの k_x - k_y 面内での Fermi 面マッピングの結果。黒の実線と白丸は、高対称波数と fcc ブリルアンゾーン境界を示している。(d)-(f) ARPES 実験によって観測された、 Γ -X 高対称線 [(a)-(c)の赤い実線に対応]に沿ったバンド分散。(g)-(i) それぞれ、(d)-(f)に示すバンド分散を、エネルギー方向と波数方向に二階微分した結果。(j)-(l) 第一原理計算による、Fe サイトにオンサイトクーロン相互作用 U を取り込んだ、 Γ -X に沿ったバルクバンド分散

電子バンド構造のスピンの特性を実験的に明らかにするために、 $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Ga}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})$ (以下、CFGG と表記) 薄膜試料に対して、SARPES 実験を行った。図 5.4(a)は、図 5.4(b) [図 5.3(h)のカラースケールを変更したもの] 中に、A-F で表記している白い破線が示す波数 k_x と、ほぼ一致する光電子放出角度 θ に

おいて測定された、CFGGのスピ分解したエネルギー分布曲線(EDC)を示したものである。図5.4(a)において赤い逆三角で示している、破線Bに沿った多数スピチャンネルEDCの、それぞれX1、X2、X3と表記される、 $E_B = 0.16\text{ eV}$ 、 0.54 eV 、 0.76 eV の3つのピーク構造は、X点周りの3つの分離した上方向分散バンドのエネルギーボトムに対応している。破線Bに沿ったものと同じと考えられる破線Eに沿ったもう一つのEDCにおいても、X点周りの2つの上方向分散バンドの、多数スピ特性を示している。しかし、ここでは3番目のピーク($E_B = 0.76\text{ eV}$)に対応する構造が観測されておらず、光電子の遷移行列要素の効果によるものと考えられる。さらに図5.4(a)において青い逆三角で示している、X点周りの $E_B = 0.5\text{ eV}$ と 1.1 eV において観測された、少数スピのピーク構造[図5.4(a)で、それぞれFT1とFT2と表記]は、 Γ 点にエネルギートップを持つ、下方向分散バンドの「すそ」に対応していると考えられる。また E_F 直下において、広い運波数領域で観測された平坦な構造は、図5.4(a)の破線Cに沿ったEDCで特に顕著に分かるように、少数スピバンドであると考えられる。このフラットバンドは、図5.3(k)に示している、第一原理計算によるバルクバンド分散では再現されておらず、表面状態である可能性が高いと考えられる。

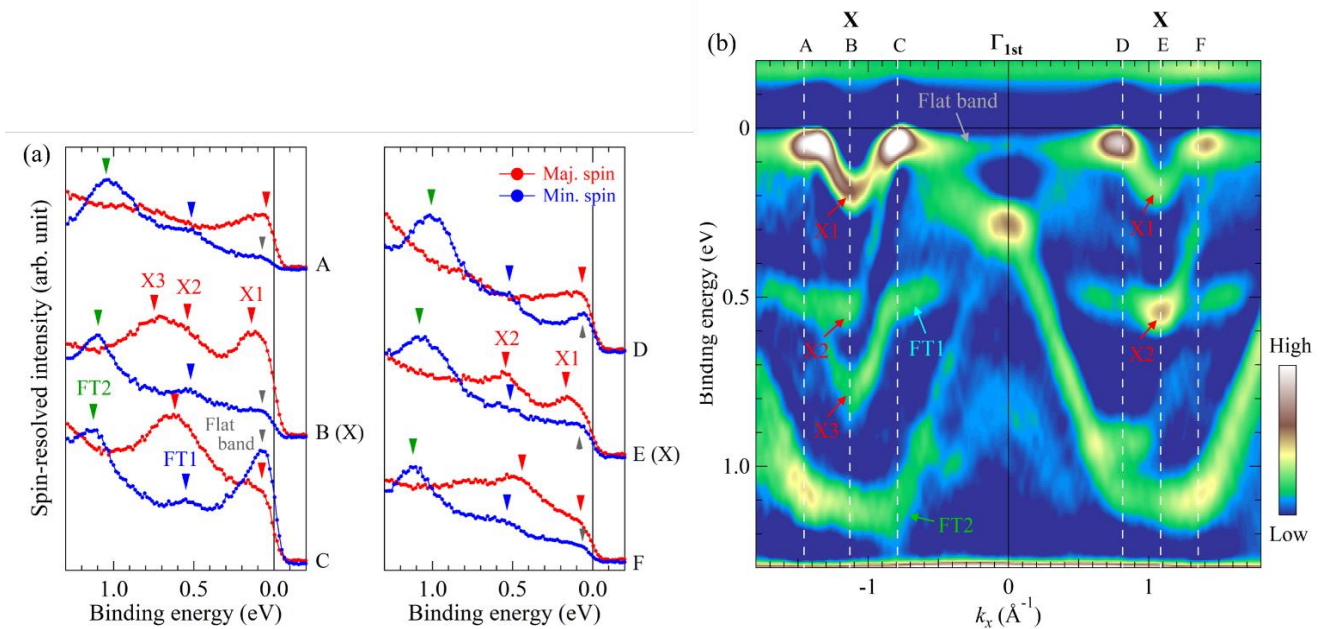


図5.4 (a) CFGG 薄膜試料の、X点周りのスピ分解EDC。多数スピチャンネルのピーク構造は赤の逆三角形で示す。青と緑の逆三角形は、 Γ 点からの下方分散バンドのすそ(それぞれ、FT1とFT2と表記)を示す。 E_F 直下の少数スピフラットバンドは、灰色の三角形で示す。(b) ARPES 実験によって得られた CFGG のバンド分散を二階微分した結果[図5.3(h)のカラースケールを変えたもの]。白い破線は、各EDCを測定した光電子放出角度に対応する波数 k_x を示す

上述した X 点周りの上方分散バンドの、ARPES 実験の結果と第一原理計算との不一致の原因と、 E_F 直下少数スピフラットバンドの起源を調べるために、CFGG 薄膜試料において、励起光エネルギーを変化させて ARPES 実験を行った。図 5.5(a)は、 $h\nu = 54, 66, 80, 94$ eV で得られた、 $k_x = -1.1 \text{ \AA}^{-1}$ (X 点) における EDC を示している。図中に赤い矢印で示している、 $E_B = 0.16$ eV 付近の X 点でエネルギーボトム (X1) と一致するピーク構造は、励起光エネルギー (k_z) 依存性がないことから、表面状態に由来する構造であると結論づけられる。図 5.5(b)と(c)は、 $h\nu = 54, 66, 80, 94$ eV で測定された、 $k_x = -0.6 \text{ \AA}^{-1}$ における EDC と、その二階微分の結果を、それぞれ示している。図 5.5(b)において灰色の矢印で示された E_F 直下のピーク構造は、図 5.5(c)の二階微分 EDC によってより明確に識別され、励起光エネルギー依存せず、 $E_B \sim 0.05$ eV で見られる。このことから、 E_F 直下に観測された少数スピフラットバンドは、表面状態に属していると結論づけられる。励起光エネルギー依存性を考慮した結果、X 点周りの 3 つの多数スピバンドの内、X2 と X3 の 2 つはバルク由来バンドであり、X1 は表面由来のものであると結論付けることができる。

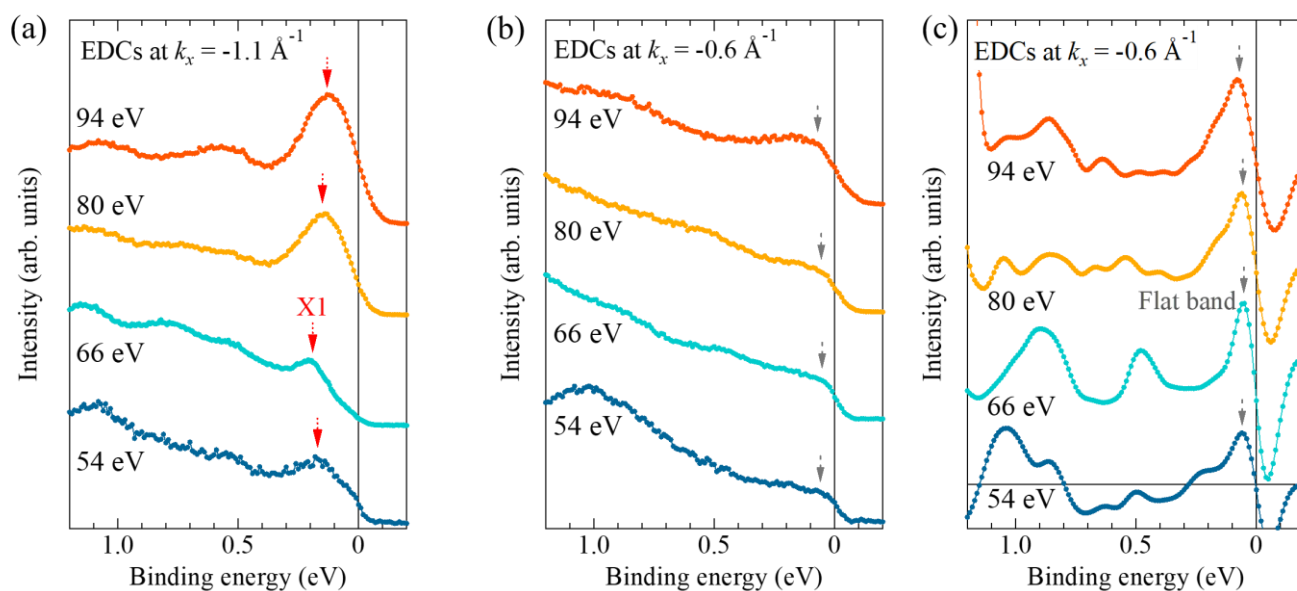


図 5.5 (a) $k_x = -1.1 \text{ \AA}^{-1}$ での光子エネルギー依存性 EDC。(b) EDC の光子エネルギー依存性、(c) $k_x = -0.6 \text{ \AA}^{-1}$ での第 2 の 216 誘導体 EDC。これらの EDC は、 $h\nu = 54, 66, 80, 94$ eV で撮影された。

ここで、X 点周りの上方方向に分散する多数スピバルクバンド (X2、X3) について、X 点におけるボトムの E_B が、ARPES 実験の結果と第一原理計算とで一致していないことについて考察する。[図 5.3(h), (k)参照]。X2 (上側) と X3 (下側) の分散を、自由電子型の放物線だと考え、上側の放物線分散と下側の放物線分散について、それぞれ有効質量を評価した。ARPES 実験で観測された、X2 と X3 の 2 つの放物線バンドの有効質量 m^* の、自由電子の質量 m_e に対する (m^*/m_e) は、上側の放物線型分散 (X2)

では 0.57、下側の放物線型分散 (X3) では 0.46 と見積もられた。これに対して第一原理計算においては、2 つの X 点周りの上方向に分散する多数スピンバンドの有効質量を見積もると、上側と下側でそれぞれ $m^*/m_e = 0.42$ と 0.2 となり、どちらも ARPES 実験で観測されたバンドの有効質量の方が大きいことが分かった。したがって、X 点周りの上向きバンド分散における E_B の、実験結果と第一原理計算との不一致は、主に固体中での多体相互作用によるバンド繰り込みに起因していることがわかった。

次に、第一原理計算におけるオンサイトクーロン相互作用 U について、実験結果と理論計算との比較を用いて考察する。図 5.6(a)-(f)は、CFGG の Fe 原子サイトにおけるオンサイトクーロン相互作用 U (U_{Fe}) の大きさを、0 ~ 6.0 eV まで変化させて計算した、 $L2_1$ 構造の CFGG の、 Γ -X 線上のバルクバンド分散を示している。赤色と青色の実線は、それぞれ多数スピンバンドと少数スピンバンドの分散を示す。また図 5.6(g)は、CFGG のスピン分解 DOS の、 U_{Fe} に対する変化を示している。 $U_{Fe} = 0$ eV では、図 5.6(a)で青色の矢印で示す、X 点にエネルギーボトムを持つ少数スピンバンドが E_F を横切っており、CFGG はハーフメタルギャップを持たないことが分かる。一方、図 5.6(b)-(f)に示すように、 $U_{Fe} > 1.0$ eV においては、青い矢印で示す少数スピンバンドは、 E_F よりも上側に押しあげられており、オンサイトクーロン相互作用の増加に伴って、さらに上側にシフトしている。またこれによって図 5.6(g)に示すように、 $U_{Fe} > 1.0$ eV では少数スピンギャップが現れ、CFGG において E_F は、ハーフメタルギャップ内に位置していることが分かった。SARPES によって実験的に観測された、CFGG のスピン偏極電子バンド構造を見ると、X 点周りにおいてバルク由来の少数スピンバンドは存在せず、2 つの上向き分散を持つ多数スピンバンドのみが E_F を横切っている。これは、Fe サイトに大きなオンサイトクーロン相互作用 U を取り込んで計算されたバンド構造と、よく一致している。ここで示した、CFGG における、実験的に観測された Γ -X 線上のバンド分散と、Fe サイトでのオンサイトクーロン相互作用 U を取り入れた第一原理計算との一致は、 Co_2FeZ 系ホイスラー合金における、Fe 原子の大きなオンサイトクーロン相互作用 U を考慮する必要性を、電子構造観測の観点から明確に示したと結論づけることができる。

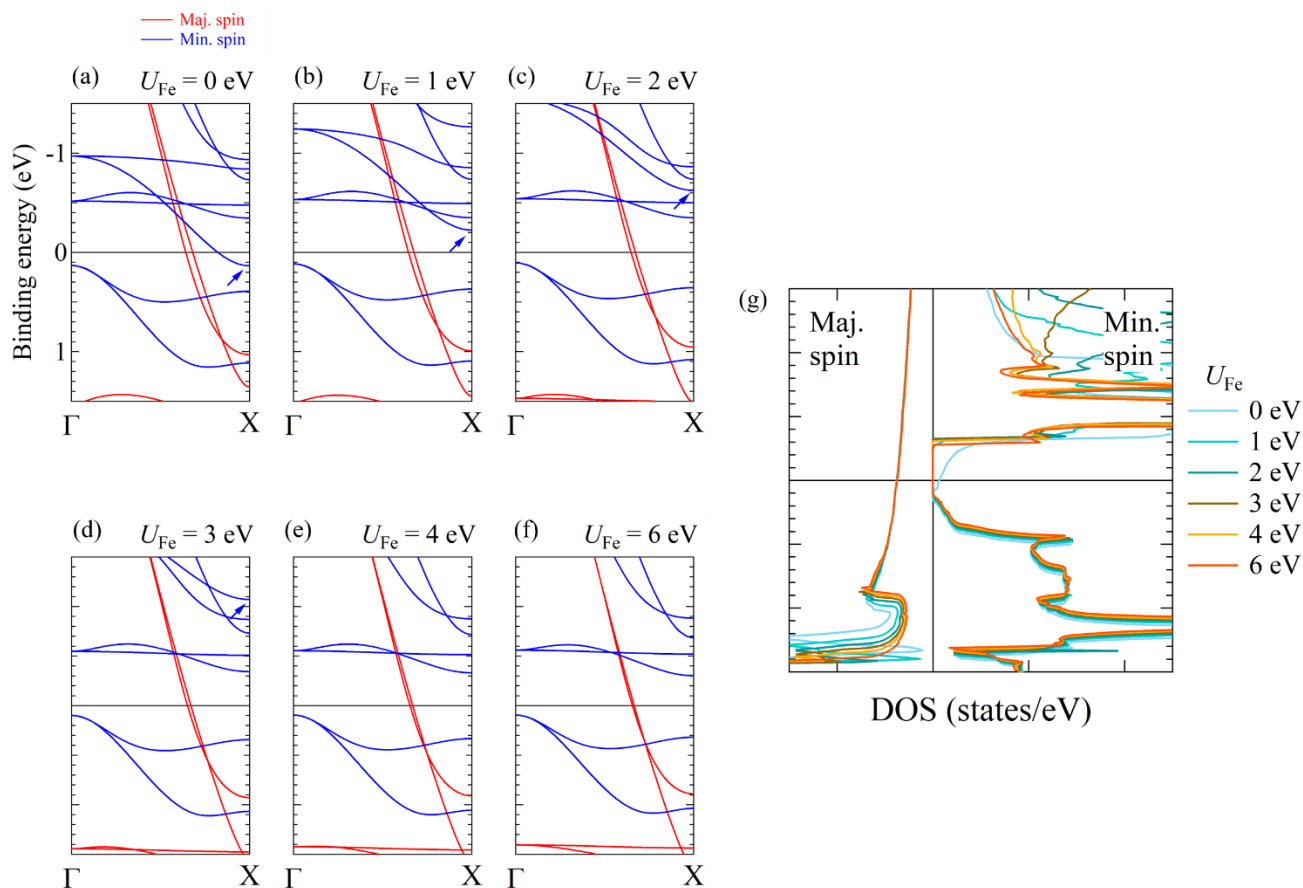


図 5.6 (a)-(f) 第一原理計算による、Fe 原子サイトにオンサイトクーロン相互作用 U を取り込んだ、 Γ -X 線上の CFGG のバンド分散の計算結果。赤線（青線）は、多数（少数）スピン成分に対応する。(g) 第一原理計算による、CFGG のスピン分解 DOS の、Fe サイトのオンサイトクーロン相互作用 U による変化

過去の Nawa らの研究では、 Co_2FeSi 中の Fe 原子のオンサイトクーロン U は、3.922 eV 程度と見積もられていることから [122]、CFGG においても $U_{\text{Fe}}=4.0\text{eV}$ 程度が妥当であると考えられる。ここで、Co 原子サイトにおいても、同様にオンサイトクーロン相互作用を取り込む必要があるかどうか、新たに問題となる。この問題の解決のために、ここでは Co サイトにおけるオンサイトクーロン相互作用 U_{Co} の妥当性について考察する。図 5.7(a)-(f) は、第一原理計算による、 U_{Co} の大きさを 0 ~ 6.0 eV の範囲で変化させたときの、 Γ -X 線に沿った $L2_1$ 構造の CFGG のバンド分散を示している。ここでは、 U_{Fe} を 4.0 eV に固定している。図 5.7(g) は、CFGG のスピン分解 DOS の、 U_{Co} による変化を示している。 Γ 点にエネルギートップを持つ下向き分散の少数スピنبンドは、 U_{Co} の増加に伴ってより深いエネルギーへとシフトしている。また、 Γ 点でのエネルギートップと、X 点でのバンドのすそとの間のバンドエネルギー幅は、 U_{Co} の増加に伴って拡大している。第一原理計算の結果、下向き分散を持つ少数スピنبンドは、Co サイトでのオンサイトクーロン相互作用の影響を大きく受けているのに対し、Fe

サイトでのオンサイトクーロン相互作用は、エネルギー位置やバンド幅に影響を与えないことが分かった (図 5.6 と図 5.7)。また、X 点での上方分散多数スピンバンドのエネルギーボトムは、 U_{Co} の増加に伴って、より大きな E_{B} 側へ動いている。さらに、 U_{Co} が 6 eV 以上になると、図 5.7(g) に示すように、新たな少数スピンバンドが E_{F} を横切るようになり、ハーフメタルギャップが消失することが示された。SARPES 実験では、下向き分散する少数スピンバンドの、 Γ 点におけるエネルギートップと FT1、および FT2 との間のエネルギー幅は、それぞれ 0.11 eV と 0.78 eV と見積もられ、これは $U_{\text{Co}} = 0$ eV の場合の第一原理計算における少数スピンバンドのバンド幅 (0.23 eV と 0.96 eV) に、最も近い値となった。このことから、 U_{Co} に有限な値を与えて大きくするに従い、実験結果と理論計算との間の乖離が徐々に増大してしまう。このことから、 Co_2FeZ ホイスラー合金の電子構造の理論的研究においては、Co サイトにおけるオンサイトクーロン相互作用は、それほど重要ではないことがわかった。

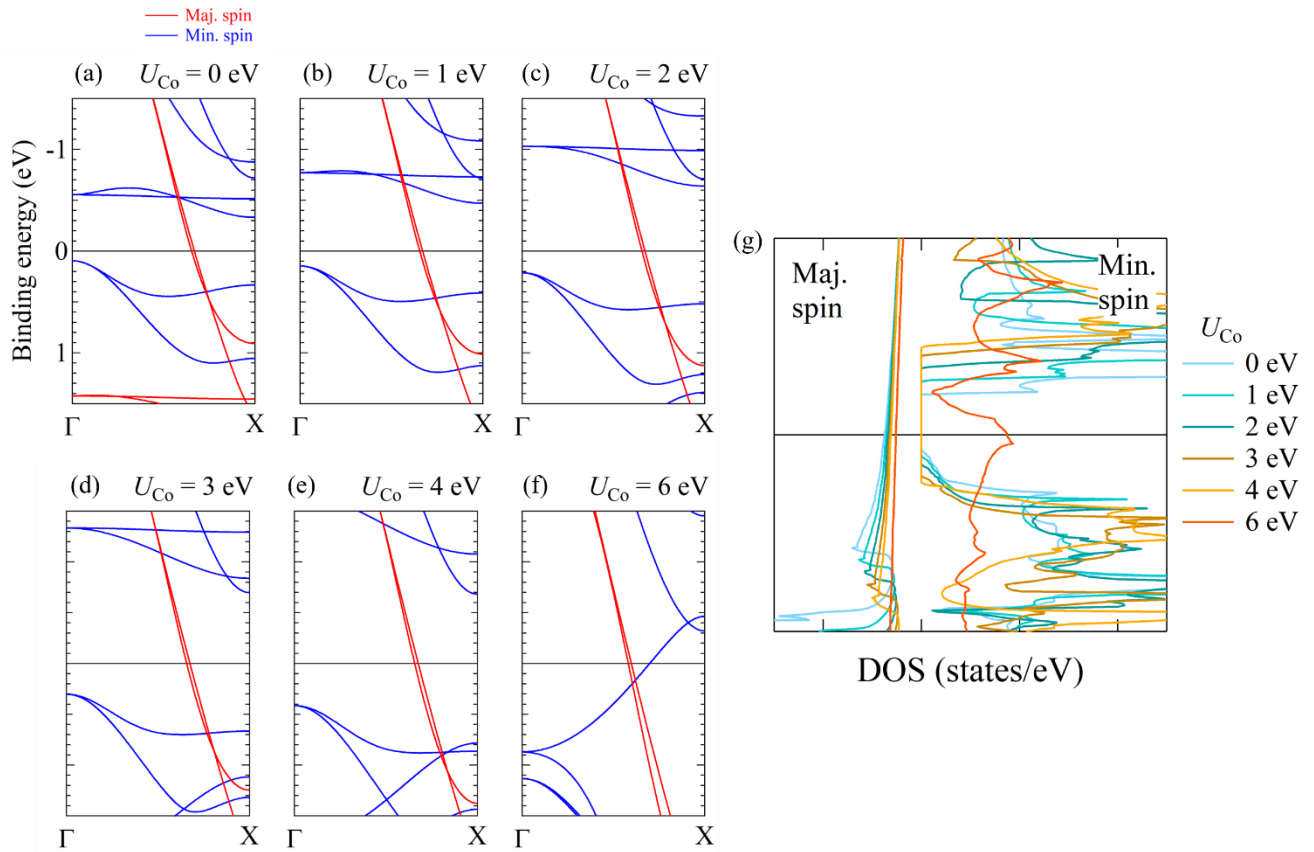


図 5.7 (a)-(f) 第一原理計算による、Co 原子サイトにオンサイトクーロン相互作用 U を取り込んだ、 Γ -X 線上の CFGG のバンド分散の計算結果。 U_{Fe} は 4.0 eV に固定している。赤線 (青線) は、多数 (少数) スピン成分に対応する。(g) 第一原理計算による、CFGG のスピン分解 DOS の、Co サイトのオンサイトクーロン相互作用 U による変化

5.4 結論

本研究では、 $L2_1$ 規則構造を持つ $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Ga}_{1-x}\text{Ge}_x)$ 薄膜 ($x = 0, 0.5, 1$) の第一ブリルアンゾーンにおける Γ -X 高対称線に沿った明確な Fermi 面構造と、スピン偏極した電子バンド分散を ARPES によって実験的に観測することに成功した。その結果、価電子数 N_v の変化に伴う $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Ga}_{1-x}\text{Ge}_x)$ のバンド分散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一致することが確認された。さらに CFGG の SARPES 実験により、X 点周りで E_F を横切る上向きの分散を持つ3つの多数スピンバンドが観測された。 Co_2FeZ 中の Fe 原子サイトにオンサイトクーロン相互作用を取り込んだ第一原理計算においては、 $U_{\text{Fe}} = 0 \text{ eV}$ では上向き分散を持つ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。 $U_{\text{Fe}} > 1 \text{ eV}$ 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て、ハーフメタルギャップが形成される。さらに、 Γ 点にエネルギートップを持つ下向きに分散する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 E_B へシフトしバンド幅が拡大する。 $U_{\text{Fe}} \sim 4 \text{ eV}$, $U_{\text{Co}} = 0 \text{ eV}$ で計算されたバンド分散は、その他の U の値で計算されたバンド分散よりも SARPES によって観測されたバンド分散を比較的良く再現することができ、 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ことが示された。本研究は、Co 基ホイスラー合金のバンド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。

第6章 高分解能スピン・角度分解光電子分光による、 $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Ga}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})$ 薄膜のスピン偏極電子状態とその温度依存性の研究

6.1 背景

1.2、1.3 節で述べたように、 Co_2MnSi (CMS) のような Co 基ホイスラー合金は、Fermi 準位 (E_F) の少数スピン電子の状態密度 (DOS) がゼロの、ユニークなハーフメタル電子バンド構造により、高いスピン偏極立率 (P) を持つことが、理論的に予測されている [8,12]。これらのハーフメタル材料は、伝導電子のスピン偏極立が 100% であり、キュリー温度が高いことから、実用的なスピントロニクスデバイス材料として期待されている。これまでの研究では、Co 基ホイスラー合金を用いた磁気トンネル接合 (MTJ) [35,51,52,56,201] や、面直電流巨大磁気抵抗 (CPP-GMR) [69,74,77,78,81,202] などの様々なスピントロニクスデバイスにおいて、高い磁気抵抗 (MR) 比が実証されてきた (1.5 節参照)。例えば、MgO 結晶性トンネル障壁とフルエピタキシャル CMS 電極を用いた MTJ では、4.2 K において 1995% という巨大な MR 比が報告されている [52]。また、 $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Ga}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})$ (CFGG) 電極を用いた CPP-GMR 素子においては、10 K で 285% という最高の MR 比を示すことが実証されている [74]。しかしこれらの非常に大きな MR 比は極低温でのみ観察されており、室温 (RT) ではそれぞれ 330% と 82% にまで大幅に低下してしまう。第 1 章で紹介したように、MTJ や CPP-GMR の MR 比は強磁性体電極のバルク領域だけでなく、トンネル障壁層や非磁性中間層との界面での電子構造によって決定される。実用的なスピントロニクスデバイス応用に向けた温度依存性の問題を解決するためには、バルク領域や界面領域での、スピン偏極した電子構造の直接観測が必要である。また大きな MR 比を得るために重要な役割を果たす"鍵"となる電子バンド、すなわち、MgO 障壁を用いた MTJ における Δ_1 対称性を持つ電子バンド [42] (1.5.3 節参照) や、CPP-GMR 素子における有効質量の小さい sp バンドのスピン偏極率の測定は、非常に重要である。

1.12 節で述べたように、これまでに Co 基ホイスラー合金のスピン偏極電子構造とスピン偏極率の大きさは、真空紫外 (VUV) 光 [129–134] や Ti:sapphire レーザー光源 [135–139] を用いたスピン分解光電子分光 (SR-PES) によって、広く研究されてきた。Jourdan らは VUV 光源 (He 放電管) を用いた SR-PES により、CMS 薄膜の表面スピン偏極率が室温で 93% と大きく、高スピン偏極バルク状の表面共振状態が存在することを報告している [129]。Andrieu らもまた、VUV 光源を用いた SR-PES により、CMS 薄膜が 300 K において、 E_F 以下でほぼ 100% の表面スピン偏極率を持つことを観測している [133]。また Mn と MgO 終端構造が CMS の表面電子構造に与える影響も調べており、 E_F におけるスピン偏極率が増大されることが報告されている。しかしこれらの研究では、角度積分光電子分光による電子構造しか観測されておらず、室温での大きな MR 比減少の根本的なメカニズムは議論されていない。VUV 光源を用いた光電子分光実験は、2.1.1 節で示したように、光電子の運動エネルギーが 20–100 eV であることから脱出深さが短く (5–10 Å) 表面感度が高いため [140]、バルクと表面の寄与を明確に区別することは容易ではない。

ハーフメタルホイスラー合金の磁気抵抗に支配的な役割を果たすバルク、表面、界面の電子バンド構造を実験的に解明することは、それを用いたスピントロニクスデバイスのスピン依存性伝導特性をより深く理解するための、重要な鍵となる。角度分解光電子分光 (ARPES) 測定は、固体中の電子バ

ンド構造を、波数を分解して直接観察するための最も強力な手法の一つである (2.1.2 節参照)。最近 Kono らは、Co 基ホイスラー合金 Co_2MnGe に対して軟 X 線 (SX) 放射光を用いた ARPES 測定を行い、 Co_2MnGe 単結晶のバルク電子バンド構造の明確な観測に成功している [222]。そこで本研究では、これまでに最も高い MR 比を実証している [74]、CFGG 電極を用いた CPP-GMR 素子と同じ成膜方法で作製した CFGG 薄膜試料について、VUV-ARPES と SX-ARPES の両方の手法を用いて実験を行った。これら 2 つの光源を用いた ARPES 実験の結果の比較により、バルク領域と表面領域の電子バンド分散の特定に成功した。さらに、VUV 光源を用いたスピン分解 ARPES (SARPES) 実験を行うことで、スピン偏極した電子バンド分散を実験的に観測し、50 K と 300 K でのにおける CFGG 薄膜のスピン偏極率 P を評価した。様々な温度で SARPES を行うことで、温度の上昇に伴うスピン偏極率の減少を直接観測した。

6.2 実験条件

6.2.1 薄膜試料作製

SX-ARPES および SARPES 実験用の(001)配向エピタキシャル CFGG 薄膜試料を、国立研究開発法人物質・材料研究機構 (NIMS) に設置されている、超高真空 (UHV) マグネトロンスパッタリング装置 (基本真空度 $< 3 \times 10^{-7}$ Pa) を用いて (3.1 節参照)、MgO(001)単結晶基板上に作製した。本スパッタ装置は、高い MR 比を実証している CFGG を用いた CPP-GMR 素子の作製に用いたものと同じものである [74]。図 6.1(a)に、薄膜試料の積層構造の模式図を示す。まず MgO 基板表面 600°C 加熱によって清浄化し、Cr (10 nm)/Ag (100 nm)の下地層を室温にて成膜した。その後 Cr/Ag 下地層を 300°C 加熱することで、表面の平坦化を行った。Cr/Ag 下地層の積層構造や成膜条件は、CPP-GMR 素子作製のために最適化したものと同じであり、原子レベルでの表面平坦性が保証されている。その後 CFGG (30 nm)を室温で成膜し、 600°C で *in situ* アニールをすることで $L2_1$ 規則構造を得た。SX-ARPES 用の試料のみ CFGG 加熱後に、試料表面保護のための Al キャップ層 (1 nm)を室温にて成膜した。SX-ARPES および SARPES 実験のためのそれぞれの CFGG 薄膜試料の結晶性の評価は、XRD によって行った。図 6.1(b)に、 θ - 2θ XRD パターンを示す。 $\chi = 0^\circ$ での測定で、CFGG の 002、004 ピークおよび、Cr と Ag 下地層の 002 ピークが確認され、かつ $\chi = 54.7^\circ$ での測定で明確な 111 ピークが観測されたことから、CFGG は MgO(001)単結晶基板上にエピタキシャルに成長しており、アニールによって $L2_1$ 規則化されたことが確認された。また CFGG 薄膜試料の両 CFGG 薄膜試料の格子定数は、 $a = 5.70 \text{ \AA}$ と見積もられた。さらに CFGG 薄膜の組成比は、標準試料を用いた蛍光 X 線分析によって、 $\text{Co}_{2.06}\text{Fe}_{0.99}\text{Ga}_{0.46}\text{Ge}_{0.49}$ と決定された [210]。

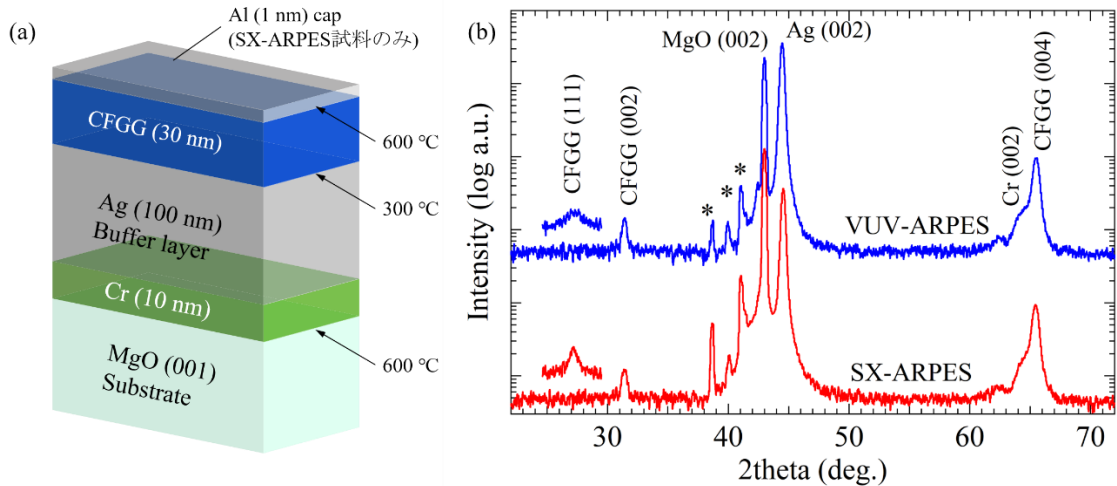


図 6.1 SX-ARPES および SARPES 実験のための薄膜試料の、(a) 積層構造の模式図と、(b) θ - 2θ XRD パターン ($\chi = 0^\circ, 54.7^\circ$)。図中に*で示すピークは、MgO 基板からの(002)回折ピークに由来するものである。

6.2.2 SX-ARPES 実験の実験条件

SX-ARPES 実験は、SPring-8 の円偏光軟 X 線ビームライン (BL25SU) にて行った [197] (3.3.3 節参照)。試料表面の酸化を防ぐために、CFGG 層の上に 1 nm の Al キャップ層を成膜し、大気輸送を行った。また SX-ARPES 実験は、キャップ層をつけたまま行った。軟 X 線により励起された光電子の平均自由行程は、1-数 nm であるため、キャップ層をつけたままでも、試料からの光電子の観測が可能である [154]。測定チャンバーの真空度は 2.0×10^{-8} Pa であり、実験は $T = 30$ K の低温下で行った。図 6.2(a)と(b)に、成膜後の SX-ARPES 用の CFGG 薄膜試料と、専用の試料ホルダーに固定した写真を示す。ここでは、BL25SU のアナライザーのスリット方向と、CFGG[100]方向が一致するように試料を設置している。したがって、SX-ARPES 測定において面内波数 (k_x, k_y) 方向は、図 6.2(c)に示すように、第一ブリルアンゾーン (BZ: Brillouin zone) の Γ -X 方向となる。また、励起光エネルギー $h\nu$ を 400 ~ 670 eV の範囲で変化させ、面直波数 (k_z) のスキャン測定を行った [図 6.2(c)]。SX-ARPES 実験におけるエネルギー分解能は 120 meV 以下、角度分解能は 0.2° 以下であった。

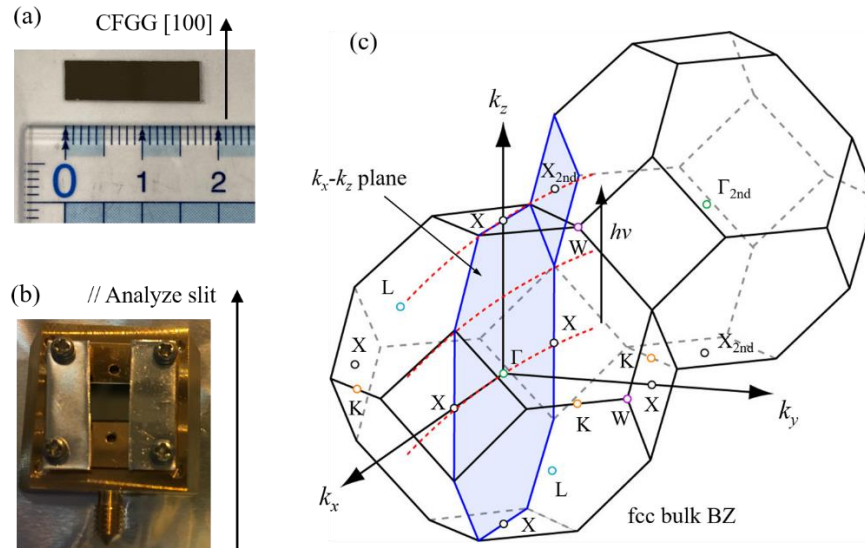


図 6.2 (a) 成膜後の SX-ARPES 実験用の CFGG 薄膜試料と、(b) BL25SU 専用試料ホルダーに設置した様子。

6.2.3 SARPES 実験の実験条件

SARPES 測定は、広島放射光科学研究センター (HiSOR) の ESPRESSO エンドステーション (BL-9B) にて行った [166,198] (3.3.4 節参照)。大気中での試料表面の劣化を防ぐために、CFGG 薄膜試料を成膜後、3.2 節に示した真空輸送用スーツケースチャンバーを用いて、超高真空 ($\sim 3.0 \times 10^{-8}$ Pa) を保ちながら HiSOR BL-9B へ輸送した。SARPES 実験を行う前に、実験試料を試料準備槽 ($\sim 2.0 \times 10^{-8}$ Pa) で 500°C で 30 分間アニールすることで、試料表面の清浄化を行った。アニール後、試料準備槽内の永久磁石を用いて $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Ga}_{1-x}\text{Ge}_x)$ 薄膜の面内 [110] 方向 (磁化容易軸方向) に沿って、 0.1 T の磁場を印加することで試料の磁化を行った。光電子は半球型電子線分析装置 (R4000, Scienta-Omicron) で検出され、スピン偏極率は半球型アナライザー (R4000, Scienta-Omicron) に取り付けられた、VLEED 型スピン検出器 (2.1.3 節参照) を用いて検出した。SARPES 実験は $T = 50\text{ K}$ の低温と室温 300 K にて行い、測定槽内の真空度は $\sim 3.0 \times 10^{-8}$ Pa であった。ARPE および SARPES 実験において、エネルギー分解能はそれぞれ 80 meV と 100 meV 、角度分解能はそれぞれ $\pm 0.3^\circ$ と $\pm 1.5^\circ$ であった。スピン検出器のターゲットの有効シャーマン関数は $S_{\text{eff}} = 0.3$ であった。CFGG 薄膜試料は図 6.3(a) に示すように試料ホルダーに設置されており、試料面内角 (Azimuth) $\varphi = 0^\circ$ の時、CFGG の [110] 方向がアナライザースリットの方角と一致するため、ARPES によって観測されるバンド分散の k_x 方向は、 Γ - K - X 方向となる [図 6.3(b)]。したがって、図 6.3(b) に赤線で示す BZ の Γ - X 高対称線 (Δ 線) に沿ったバンド分散を測定するために、Azimuth 角を $\varphi = 45^\circ$ に設定して測定を行った。

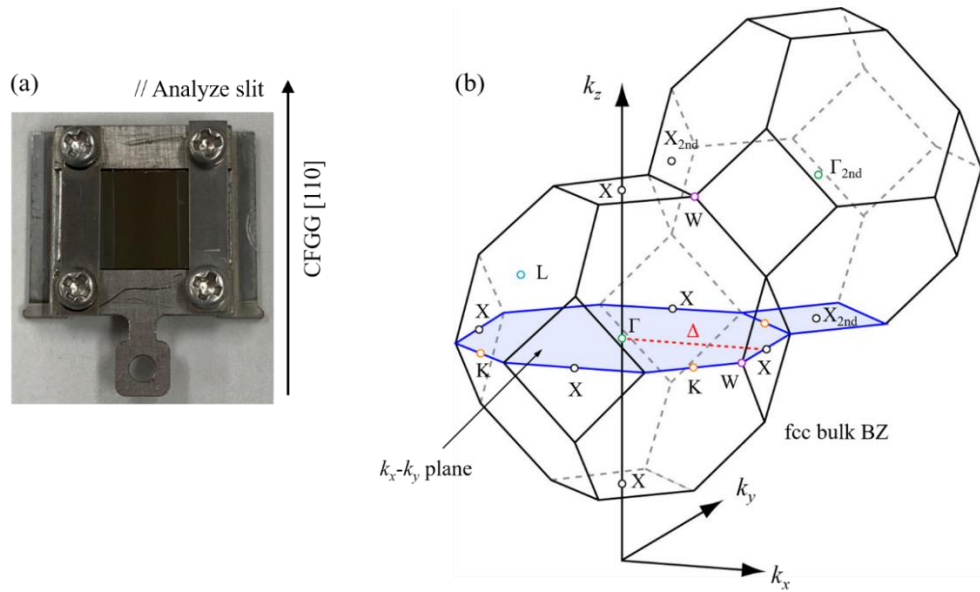


図 6.3 (a) BL-9B での光電子分光用試料ホルダーに設置された CFGG 薄膜試料。(b) fcc 格子のバルクブリルアンゾーン

6.2.4 第一原理計算

$\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Ga}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})$ の電子構造の第一原理計算は、Quantum-ESPRESSO パッケージ [221] を用いて、ウルトラ擬ポテンシャルと平面波基底セットを用いて行った。 $(\text{Ga}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})$ の擬ポテンシャルには仮想結晶近似を用いた。交換・相関項には一般化勾配近似 [190] を採用し、 $L2_1$ 構造の $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Ga}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})$ の Fe サイトに、オンサイトクーロン相互作用 $U = 4.0 \text{ eV}$ [121] を適用した (第 5 章参照)。

6.3 実験結果と考察

まず、SPring-8 BL25 で行った SX-ARPES 実験の結果を示す。図 6.4(a) と (b) は、SX-ARPES 実験によって観測された k_x - k_z 平面内の [図 6.3(b) 参照]、結合エネルギー $E_B = 0 \text{ eV}$ (Fermi 面) と $E_B = 0.2 \text{ eV}$ における等エネルギー面をそれぞれ示している。 k_x 軸と k_z 軸はともに Γ -X 高対称線に沿って平行である。図 6.4(a), (b) では、 $h\nu_{\min} = 400 \text{ eV}$ と $h\nu_{\max} = 670 \text{ eV}$ のそれぞれで測定された波数を、赤い破線で示している。図 6.4(c) は、図 6.4(a), (b) の $k_x = 0 \text{ \AA}^{-1}$ (黒い破線) における、 k_z 方向のバンド分散である。SX-ARPES で観測された $E_B = 0 \text{ eV}$ と 0.2 eV の等エネルギー面 [図 6.4(a), (b)] とバンド分散 [図 6.4(c)] は、 k_z 方向に沿って周期的な構造を持っていることが分かる。これにより、CFGG 薄膜のバルク領域の Fermi 面構造と電子バンド分散を、明確に観測することに成功した。また CFGG 薄膜試料の内部ポテンシャル V_0 は、式(2.20)を用いた変換において、 k_z に沿ったバンド分散の周期と、BZ の高対称点が一一致するように、 $V_0 = 14 \text{ eV}$ と決定された。この値を用いて、HiSOR BL-9B における VUV-ARPES と SARPES

実験で用いる励起光エネルギーを観測される k_x - k_y 面が Γ 点 ($k_z=0$) を含む面と一致するように $h\nu=66$ eV と決定した。

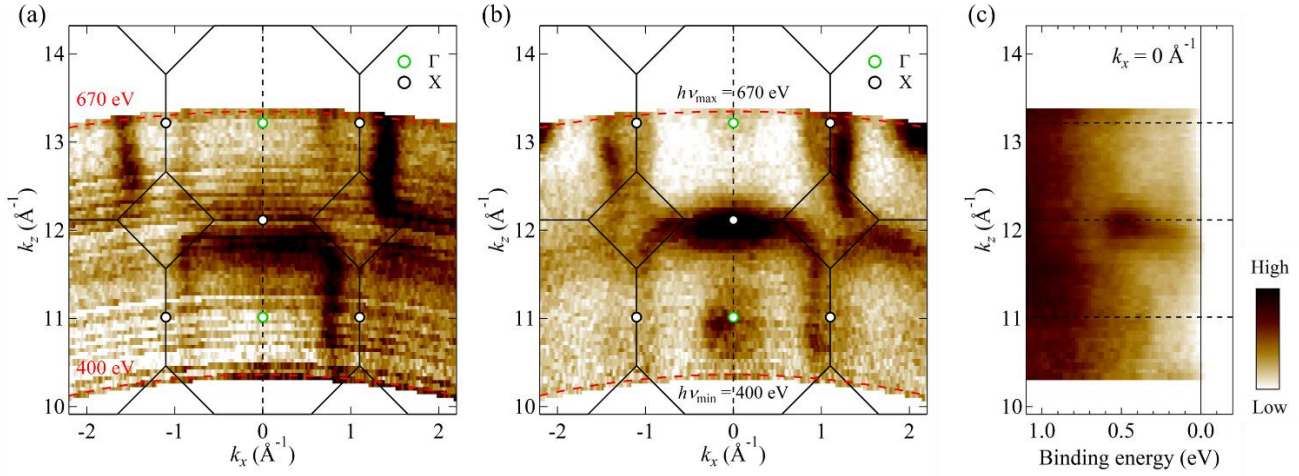


図 6.4 (a) $E_B = 0$ eV と、(b) $E_B = 0.2$ eV における、CFGG 薄膜の k_x - k_z 面内の等エネルギー面。励起光エネルギー $h\nu$ は、赤の破線で示すように、 $h\nu_{\min} = 400$ eV から $h\nu_{\max} = 670$ eV まで変化させた。緑（黒）の丸は、fcc バルク BZ の Γ (X) 高対称点に対応する。(c) $k_x = 0 \text{ \AA}^{-1}$ での k_z 軸に沿ったバンド分散。

次に、HiSOR BL-9B エンドステーションで行った、VUV-ARPES 実験および SARPES 実験の結果を示す。図 6.5(a)と(b)は、それぞれ p 偏光と s 偏光 ($h\nu = 66$ eV) の光で観測された、 Γ - X 高対称線 (Δ 線) に沿ったバンド分散を示している。図 6.5(a)に白い破線で示すように、 p 偏光では、 Γ 点 ($k_x=0$) においてエネルギートップを持つ下向きバンド分散と、 X 点 ($k_x=2\pi/a$) にエネルギーボトムを持ち、 E_F を横切る上向きバンド分散が、はっきりと観測された。下向き分散のトップは $E_B = 0.38$ eV、上向き分散のボトムは $E_B = 0.58$ eV である。また s 偏光では図 6.5(b)に示すように、これらのバンドの強度は大きく減少し、 $E_B = 0.5$ eV 付近で波数方向に広く分散する構造が観測された。これらの違いは、バンドの始状態の対称性によって説明できる。詳細は、2.1.2 節で示した式(2.13)を参照。ここから、 Γ 点周りの下向き分散と X 点周りの上向き分散はそれぞれ、アナライザーの検出面に対して偶対称な電子軌道を持っていると考えられる。図 6.5(c)は、BL25SU にて、 $h\nu = 650$ eV (円偏光) において観測された、 Γ - X 線に沿ったバンド分散を示している[図 6.5(d)の緑の破線に沿った波数カット]。図 6.5(c)の白い破線で示したように、この励起光エネルギーを用いた SX-ARPES においても、 Γ 点と X 点での下向きと上向きの分散がそれぞれ観測されており、図 6.5(a)に示した $h\nu = 66$ eV での ARPES の結果と一致している。SX-ARPES 実験のバルク敏感性と [222]、2 つの異なる励起光エネルギーを用いた ARPES の結果の類似性を考慮すると、下向きと上向きに分散したバンドは、CFGG 薄膜のバルク電子構造を反映していると結論づけられる。これらの結果から、 $h\nu = 66$ eV での VUV-ARPES 実験においても、CFGG 薄膜に対して、バルク電子構造を観測できることが示された。

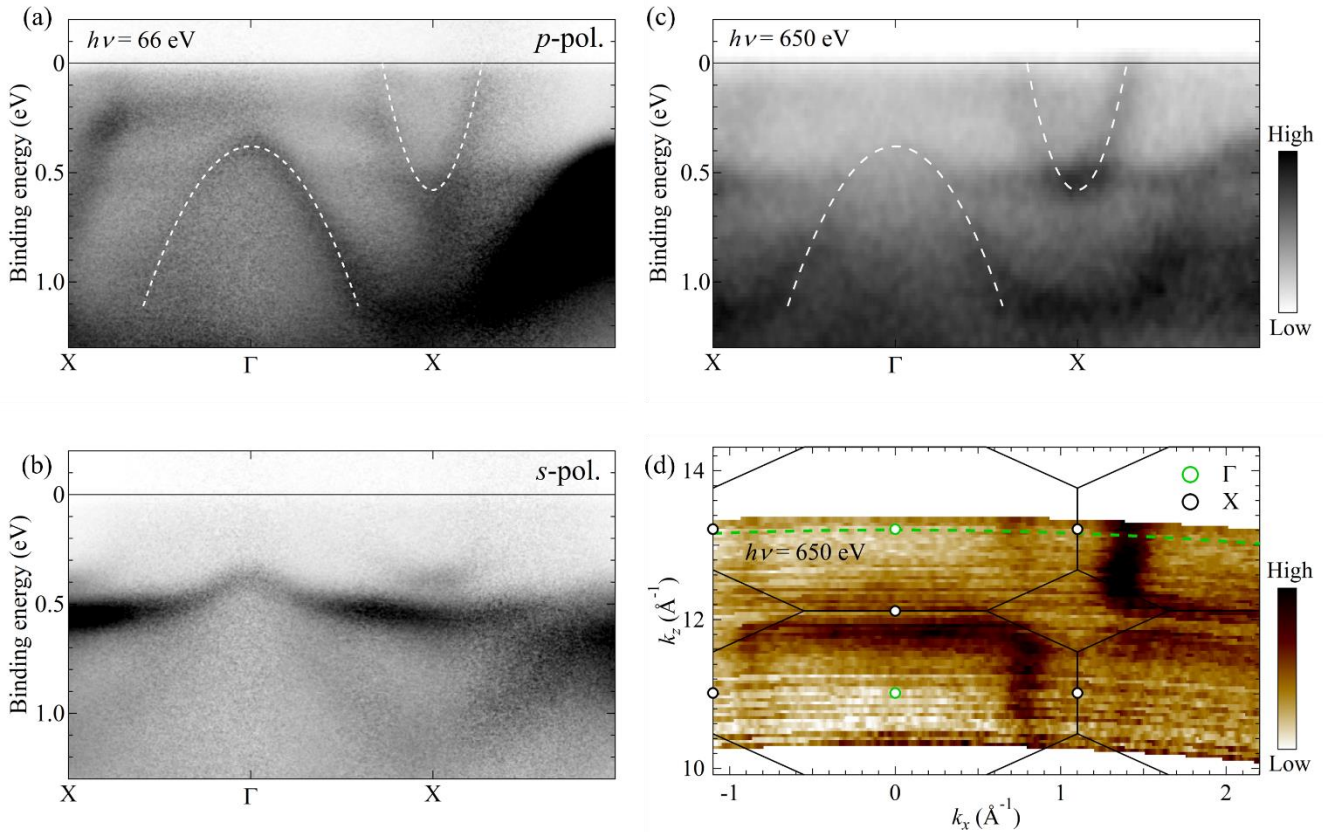


図 6.5 それぞれ、(a) $h\nu = 66$ eV (p 偏光)、(b) $h\nu = 66$ eV (s 偏光)、(c) $h\nu = 650$ eV (円偏光)の光を用いた ARPES によって観測された、 Γ - X 線に沿ったバンド分散。(d) CFQG 薄膜の k_x - k_z 平面における Fermi 面 ($E_B = 0$ eV) [図 6.4(a)と同じ図]。緑の破線は、 $h\nu = 650$ eV での ARPES の測定面を示している

次にバンド構造のスピ特性を実験的に解明するために、CFQG 薄膜試料に対して HiSOR BL-9B において行った、 $h\nu = 66$ eV での SARPES 実験の結果を示す。図 6.6(a)と(b)はそれぞれ、 p (s)偏光の光で観測した、光電子放出角度 $\theta = 0^\circ, 8^\circ, 11^\circ, 13^\circ, 16^\circ, 18^\circ, 20^\circ$ (16°)における、spin 分解エネルギー分布曲線 (EDC : Energy distribution curve) を示している。ここでは、多数スピンの光電子強度を赤、少数スピンの光電子強度を青で示す。図 6.6(c)は、 p 偏光 [図 6.5(a)]と s 偏光 [図 6.5(b)]の光で得られた Γ - X 方向の ARPES イメージを足し合わせたイメージを示している。図 6.6(c)の黒い破線は、図 6.6(a)と図 6.6(b)で示した、spin 分解 EDC を取得した光電子放出角度 θ に対応している。図 6.6(a)の青い矢印で示すように、 $\theta = 0^\circ$ (Γ 点) では少数 spin チャンネル ($E_B = 0.36$ eV) にピークが見られ、それは $\theta = 8^\circ$ において $E_B = 0.8$ eV に見られるように、高い E_B に向かって動いている。また、少数 spin チャンネルのピーク構造 A は、 $\theta = 11^\circ - 20^\circ$ の広い範囲で、 $E_B = 1.1$ eV に見られる。さらに図 6.6(a)の黒い矢印で示すように、 $\theta = 0^\circ - 13^\circ$ では $E_B = 0.15$ eV 付近で、強度の弱い少数 spin の構造が見られる。多数 spin については、図 6.6(a)に赤い矢印で示すように、 p 偏光では X 点にピーク ($E_F = 0.64$ eV) が明確に観

測され、さらにそれは θ が 11° までと 20° まで変化するにつれて、 E_F に向かってシフトしていることがわかる。図 6.6(b) に示す s 偏光によって得られた、X 点 ($\theta = 11^\circ$) におけるスピン分解 EDC では、青い矢印で示すように、少数スピンチャンネルの $E_B = 0.5$ eV に顕著なピーク B が見られる。これらの実験結果は、 Γ 点周りの下向き分散を持つ構造が、CFGG 薄膜のバルクのバンド構造の少数スピン成分に起因していることを明確に示している。 $E_B = 1.1$ eV (p 偏光)、 $E_B = 0.5$ eV (s 偏光) で観測された少数スピンのピーク構造 A と B は、広い θ の範囲でスピンの向きが変化していないため、X 点周りで見られる、 Γ 点からの下向き分散の「すそ」に起因していることが分かる [図 6.5(b) 参照]。さらに重要なことは、X 点でエネルギーボトム $E_B = 0.64$ eV を持つ、 E_F を横切る上向き分散を持つバンドが、多数スピン電子によるものだという点である。図 6.6(a) と (b) をみると、この X 点における多数スピンバンドのエネルギーボトム ($E_B = 0.64$ eV) の強度が、 p 偏光に比べて s 偏光では抑制されていることがわかる。Andrieu らが示しているように [133]、 p (s) 偏光では Δ_1 と Δ_5 (Δ_5) 対称性を持つ始状態の電子軌道が励起されるため、X 点周りに観測された多数スピンバンドは、 Δ_1 対称性を持っていることが明らかになった。これは、CFGG 薄膜のハーフメタル性を担うバンドであると考えられる。これらをまとめると、SARPES 実験によって、以下の 2 つのバンド構造の特徴が明らかになった。

1. Γ 点周りの下向き分散とその「すそ」が少数スピンバンドである。
2. X 点でエネルギーボトムを持つ E_F を横切る上向き分散は多数スピンバンドである。

これらの結果は、図 6.6(d) に示す Quantum-ESPRESSO パッケージ [221] を用いた第一原理計算 (Fe サイトに $U = 4.0$ eV のクーロン相互作用 [101,122] を適用) によって良く再現されている。しかし、上述した $E_B = 0.15$ eV で観測された少数スピンの平坦なバンド構造は、この第一原理計算では再現されていない。さらに、この少数スピンの平坦なバンドに対応するバンド構造は、バルク敏感性の高い SX-ARPES 測定では観測されていない [図 6.5(c) 参照]。このことから、 E_F 近傍 ($E_B = 0.15$ eV) で観測された平坦な少数スピンバンドは、表面状態 (SS : Surface state) に起因する可能性が高いと考えられる。

ここで、X 点周りの上向き分散を持つ多数スピンバンドのエネルギーボトムが、ARPES 実験の結果と第一原理計算において異なっている点について考察する [図 6.6(c), (d)]。このバンド分散が自由電子型の放物線だと考え、ARPES の結果と第一原理計算のそれぞれにおいて、電子の有効質量を評価した。実験的に観測されたバンドの有効質量 m^* の、自由電子の質量 m_e に対する (m^*/m_e) は、0.53 であった。それに対し、第一原理計算において見積もられた有効質量の自由電子との比は 0.42 であり、ARPES 実験で観測されたバンドの有効質量の方が大きいことが分かった。したがって、X 点周りの上向き分散のエネルギーボトム E_B の、実験結果と第一原理計算との不一致は、主に固体中での多体相互作用による、バンド繰り込みに起因していると考えられる。

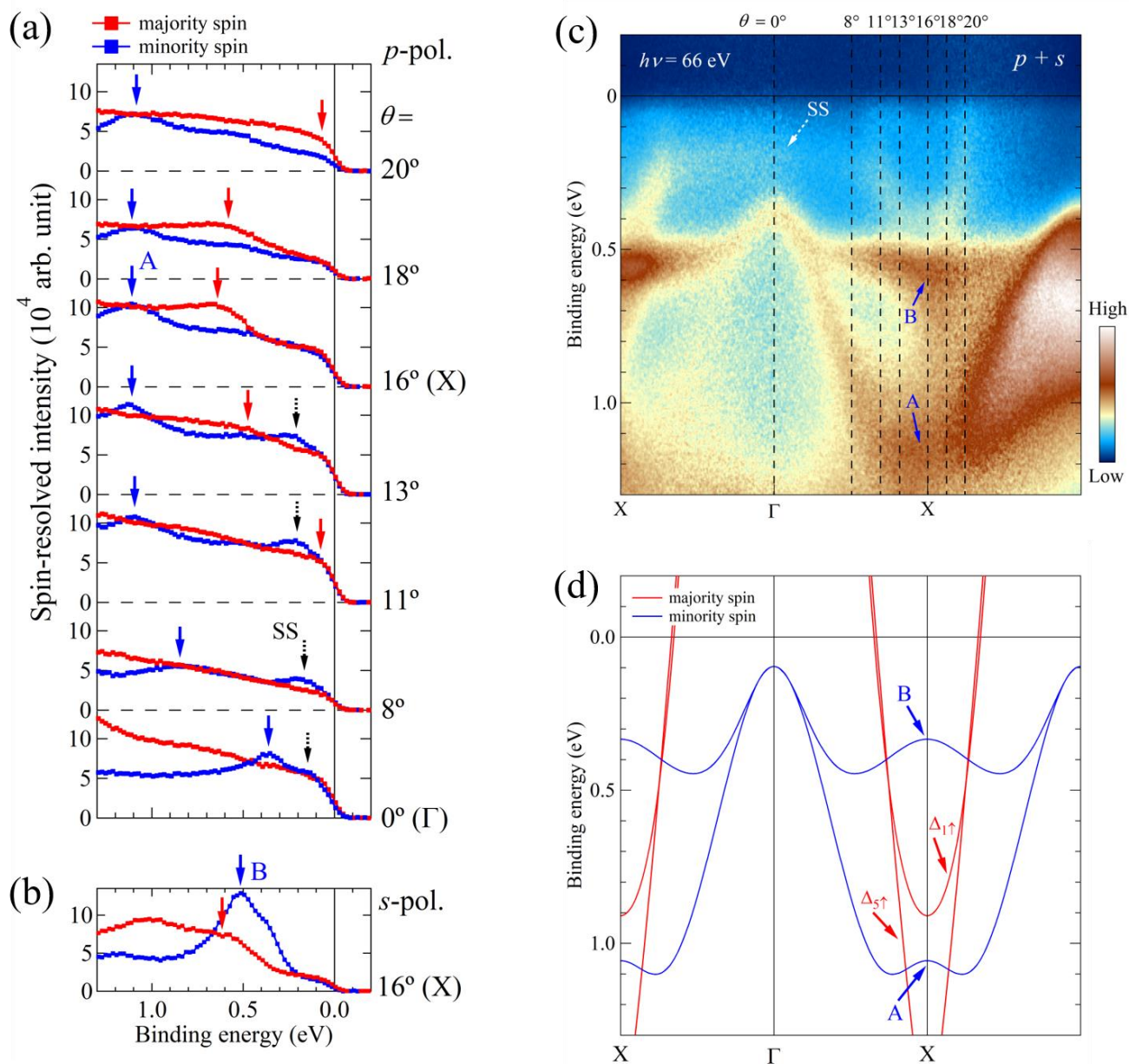


図 6.6 (a) p 偏光による、 $\theta = 0^\circ, 8^\circ, 11^\circ, 13^\circ, 16^\circ, 18^\circ, 20^\circ$ と、(b) s 偏光による、 $\theta = 16^\circ$ におけるスピ分解 EDC。赤色（青色）のマーカーと矢印は、それぞれ多数（少数）スピチャンネルの強度と、多数（少数）スピンのピーク構造を示す。 $E_B = 0.15$ eV 付近の黒い矢印は、少数スピ電子の表面状態を示す。(c) p 偏光 [図 6.5(a)] と s 偏光 [図 6.5(b)] で観測された、 Γ -X 線に沿った ARPES イメージを足し合わせたイメージ。(d) Fe サイトのオンサイトクーロン相互作用 $U = 4.0$ eV を考慮した第一原理計算による CFGG のスピ分解バルクバンド分散

図 6.7(b) は、HiSOR BL-9B において p 偏光 ($h\nu = 66$ eV) の光によって観測された、バルク BZ の Γ -K-X 高対称線 (Σ 線) [図 6.7(a)] に沿ったバンド分散を示している。ここでは、波数点 $k_x = \sqrt{2\pi}/a$ にエネルギーボトム $E_B = 0.22$ eV を持つような、上向き分散構造 C が観測された。図 6.7(b) の横軸の下側は、

バルク BZ の高対称波数点を示しており、C がエネルギーボトムを持つ波数点は、バルク BZ の高対称波数点ではないことが分かる。ここでは、このバンド分散について考察するために、(001)方向の表面ブリルアンゾーン (SBZ : Surface BZ) を考える。図 6.7(a)に示すように、バルク BZ の Γ -K-X 線は、SBZ の $\bar{\Gamma}$ - \bar{X} 線に対応し、 $k_x = \sqrt{2\pi}/a$ は \bar{X} 点に対応している。このことから、図 6.7(b)に見られる上向き分散構造 C が表面状態である可能性が考えられる。バンド分散 C に対して SARPES 実験を行った結果を、図 6.7(c)に示す。ここで示すスピン分解 EDC は、図 6.7(a)中に白い破線で示した $\theta = 12^\circ, 15^\circ, 17^\circ$ において取得されたものである。図 6.7(c)に青矢印で示すように、 $\theta = 12^\circ \sim 17^\circ$ では少数スピッチャンネルにピーク構造が見らる。 $\theta = 12^\circ$ では $E_B = 0.21$ eV にピークがあり、 $\theta = 17^\circ$ になるにつれて、 $E_B = 0.1$ eV にシフトしているのが分かる。これは、 \bar{X} 点にエネルギーボトムを持つ上向き分散が少数スピッチャンネルであることを示している。さらに、CFGG 薄膜の表面状態を調べるために、15 Å の真空領域と、Co および FeGaGe 終端表面を持つ CFGG の超格子構造 [図 6.8(a), (b)]を仮定して、Quantum-ESPRESSO パッケージを用いて第一原理計算を行った。図 6.7(c)と(d)はそれぞれ、Co と FeGaGe 終端の CFGG を仮定して計算された、SBZ の $\bar{\Gamma}$ - \bar{X} 線に沿ったスピン分解バンド分散を示している。ここでは図 6.6(d)に示した第一原理計算と同様に、Fe サイトにオンサイトクーロン相互作用 $U = 4.0$ eV を適用している。図 6.7(d), (e)に示すように、実験的に観測された Γ -K-X 線に沿った少数スピンの上向き分散 C は、Co 終端面を用いたスラブ計算でのみ再現された。これらの結果は、本実験で用いた CFGG 薄膜試料が、Co 終端表面を持ち、観測された表面状態は Co 終端表面に起因することを示唆している。

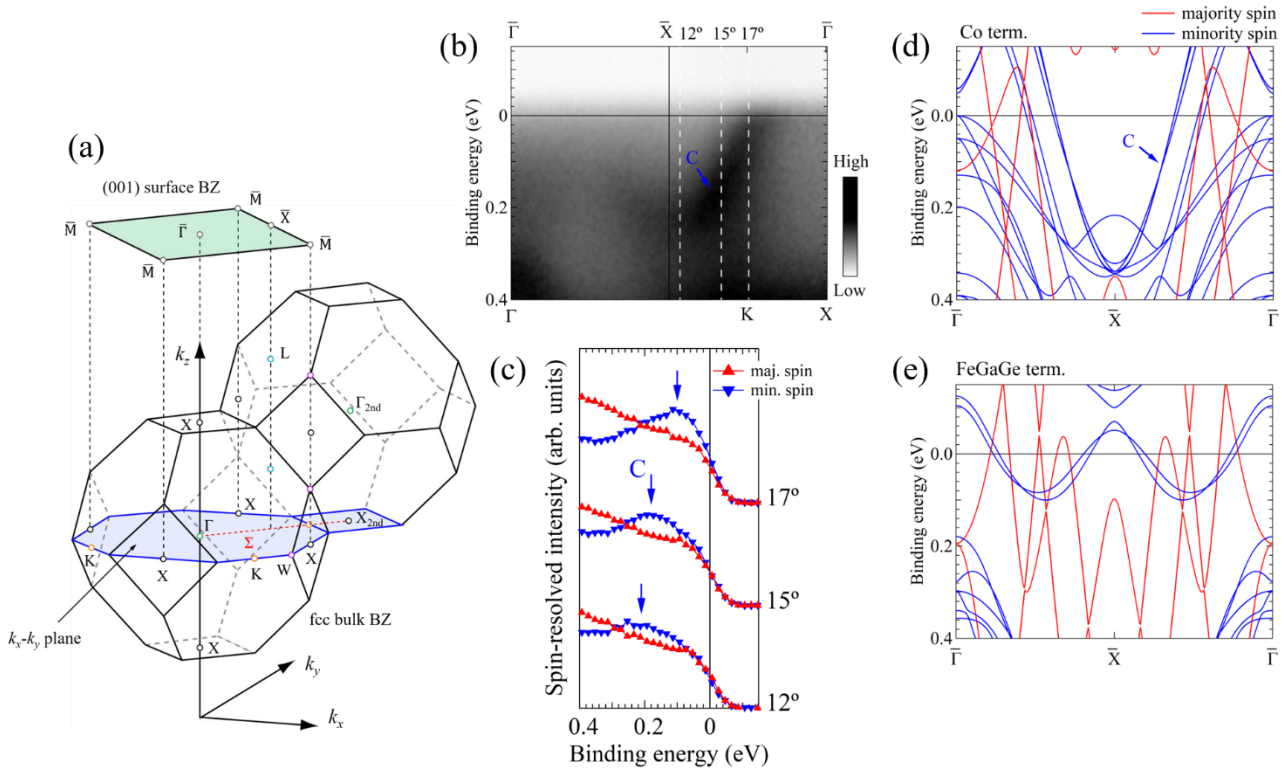


図 6.7 (a) fcc バルク BZ と表面 BZ。 (b) $h\nu = 66 \text{ eV}$ (p 偏光) で観測された、 Γ -K-X 線 (Σ 線) に沿ったバンド分散。 (c) $\theta = 12^\circ, 15^\circ, 17^\circ$ におけるスピ分解 EDC [図 6.7(b)の白い破線に対応]。 (d) Fe サイト $U = 4.0 \text{ eV}$ のオンサイトクーロン相互作用を含む、Co 終端表面スラブモデルを用いた第一原理計算による、CFGG の $\bar{\Gamma}$ - \bar{X} 線に沿ったのスピ分解バンド分散

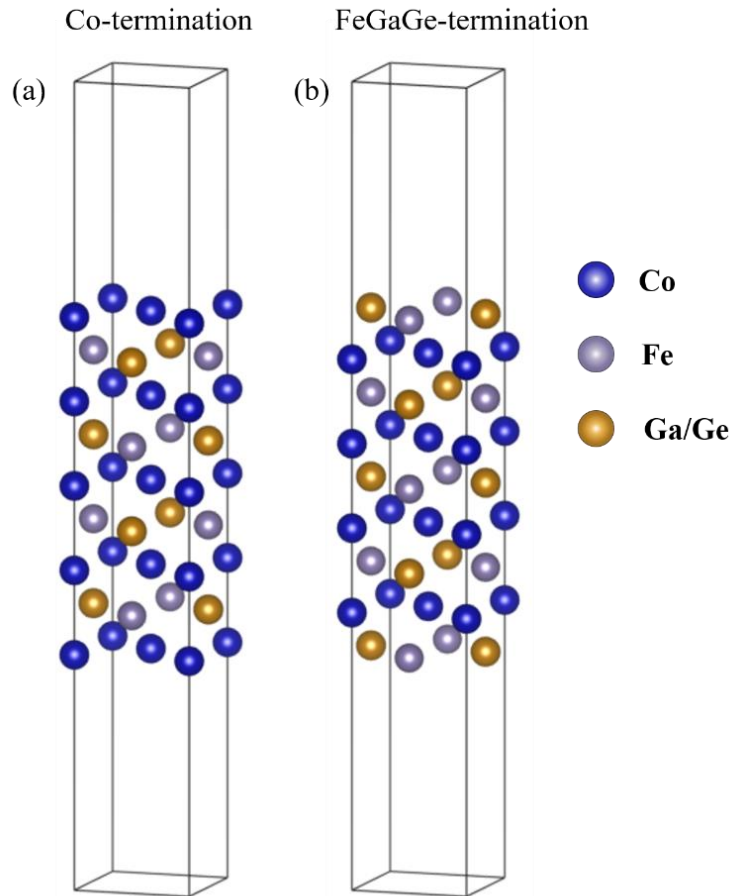


図 6.8 (a) Co 終端表面および(b) FeGaGe 終端表面の CFGG と 15 \AA の真空領域を含む超格子構造

SARPES 実験によって Γ -X 線上に観測された、X 点周りの E_F を横切るバルク多数スピバンドは、 E_F での有効質量が小さく、 Δ_1 対称性を持つことから、スピ依存した輸送特性に重要な役割を果たしていると考えられる。そこで、この多数スピバンドが E_F を横切る波数点 (k_F) におけるスピ偏極率 P の温度依存性を調べるために、 50 K と 300 K で SARPES 実験を行い、その結果に基づいてスピ偏極率 P の値を評価した。図 6.9(a) は、 50 K と 300 K において、 Γ -X 方向の $\theta = 20^\circ$ (k_F に対応) における SARPES 実験の結果から評価された、スピ偏極率 P の E_B 依存性を示している。本実験で作製した CFGG 薄膜では、 E_F における X 点周りの上向き分散バンドのスピ偏極率 P の大きさは、 50 K で $P = 0.43$ と見積もられたが、 300 K までの温度上昇に伴って $P = 0.22$ まで減少する。図 6.9(a) の灰色で示

される領域は、50 K でのスピン偏極率の方が、300K でのスピン偏極率よりも大きくなる領域を示している。本実験で見積もられた低温でのスピン偏極率 P の大きさは、過去に報告されている、PCAR 測定から評価された、CFGG のバルクスピン偏極率 0.69 ± 0.02 [101] よりもはるかに小さい。さらにこの結果は、CFGG のバルク領域のスピン偏極率は、温度に対してほぼ一定であり、変化しないという Ikhtiar らによって報告された結果と矛盾している [223]。

先行研究と比べた時の低温でのスピン偏極率の減少と、その温度依存性の原因を考察する。図 6.9(b)に、 $\theta = 20^\circ$ における多数スピンと少数スピンのスピン分解 EDC の温度依存性を示す。ここでは、多数（少数）スピンの強度を赤（青）の三角形で示している。ここで示している EDC は、SARPES 実験で得られたスピン分解 EDC を、 E_F における光電子強度の「温度ぼけ」による変化を排除するために、各温度における Fermi 分布関数で割っている。図 6.8(b)を見ると、多数スピンの強度は温度によってほとんど変化していないが、300 K の E_F 付近では 50 K に比べて、少数スピンの強度が増大していることが分かる。この結果は、少数スピンの表面状態が、 E_F におけるスピン偏極率 P に大きな影響を与えていることを示していると考えられる。この少数スピン表面状態は、図 6.6(a)と(c)に示した $\theta = 0 - 13^\circ$ で $E_F = 0.15$ eV で観測した表面バンドとつながり、広い波数領域で E_F 近傍に存在していると考えられる。表面状態がスピン偏極率に与える影響は、VUV 光源を用いた角度積分 SR-PES の先行研究 [133] でも報告されており、Andreiu らは、CMS 薄膜の E_F におけるスピン偏極率の大きな減少は、表面状態の形成によるものであることを明らかにしている。本研究では、CFGG 薄膜の SARPES 実験によって、Co 基ホイスラー合金のハーフメタル性に重要である多数スピンバンドが、 E_F と交差する波数 k_F において少数スピン表面状態が形成され、 E_F におけるスピン偏極率の減少が引き起こされることを明らかにした。また、CFGG 薄膜試料の表面が、Co 終端であることを、バンド計算との比較から明らかにした。これまでの理論研究において、CMS の Co 終端表面では、Co 層の d 軌道のダングリングバンドにより、ハーフメタルギャップ内に少数スピン表面状態が形成されることが予測されていたが [89]、これは Co 基フルホイスラー合金においては、ハーフメタルギャップの起源が類似しているため、CFGG の場合でも同じ状況が考えられる。したがって、本実験で観測された少数スピン表面状態は、CFGG 薄膜の Co 終端表面に由来するものであると結論づけられる。また、CMS 表面や MgO 界面では、Co 層の磁気交換スティフネスがバルク領域よりも小さいことが理論的に予測されており [93]、MgO 界面に対する深さ分解 X 線磁気円二色性測定によって、実験的にも確認されている [224]。Miura らは、CMS/MgO/CMS-MTJ において、Co の交換スティフネスが小さいために、界面スピンの熱揺らぎが MR 比の温度依存性を大きくすることを、理論的に予測している [95]。このことから本実験で観測された、50 K から 300 K までの間の E_F 直下における少数スピン状態の顕著な増加は、表面の Co 層の磁気スティフネスが小さいことに起因していると考えられる。本研究では、真空表面を持つ CFGG 薄膜の電子バンド構造を実験的に調査したが、観測された少数スピン表面状態とその温度依存性の増大は、MTJ や CPP-GMR 素子における MR 比の温度依存性が大きいことと関係している可能性があると考えられる。

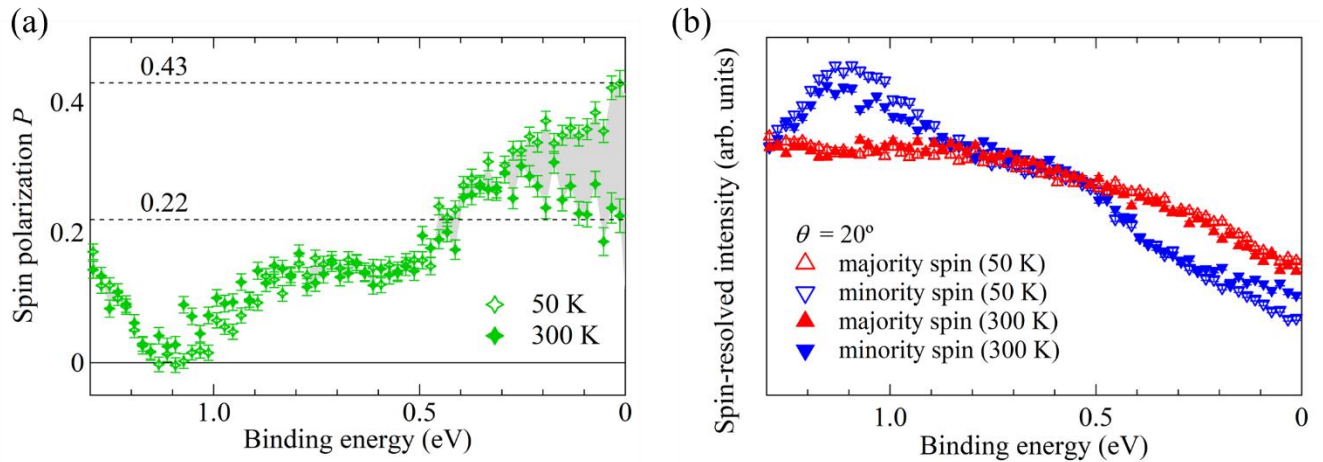


図 6.8 $\theta = 20^\circ$ における (a) スピン偏極率 P と、(b) 温度ボケの効果を排除したスピン分解 EDC の温度依存性。灰色で強調された部分は、50 K での P が 300 K での P よりも大きくなる領域を示す

6.4 結論

本研究では、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ために、 $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Ga}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})$ ホイスラー合金薄膜の電子バンド分散を SARPES で実験的に調べた。また、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、バルク領域にバンド構造として E_F を横切る多数スピン電子バンドのみが存在し、これが CFGG 薄膜のハーフメタル性を担っていると結論づけた。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」となるバンドと考えられる。さらに表面敏感性の高い VUV 光を用いた 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を観測した。スピン偏極率の大きさは、バルクの多数スピンバンドの k_F において 50 K では $P = 0.43$ と見積もられたが、300 K までの温度上昇によって $P = 0.22$ に減少することが確認された。本研究は、Co 基ホイスラー合金のスピン偏極率の大きな温度依存性に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。今後 SARPES 実験を用いて Mn, Fe, MgO, Ag などの異なる表面層を持つ薄膜試料についての研究を進めることで、MTJ や CPP-GMR 素子における MR の大きな温度依存性の起源を解明し、その解決策を明らかにできることが期待される。

第7章 まとめ

Co₂MnSi や Co₂Fe(Ga_{0.5}Ge_{0.5})などの Co 基フルホイスラー合金は、 E_F にどちらか一方のスピンの状態しか持たないハーフメタルだと理論的に予測されており、伝導電子のスピンの偏極率 P が 100%となることから、次世代スピントロニクスデバイスの実用化のための、最も有望な材料であると期待されている。しかし、温度上昇に伴うスピンの偏極率の大幅な減少が実用化への大きな障害となっており、その鍵となる Co 基ホイスラー合金のバルクや表面、および界面のスピンの偏極電子状態を実験的に詳細に調べることが、Co 基ホイスラー合金を用いた高性能スピントロニクスデバイスの実現には必要不可欠である。本研究では特に、現在 CPP-GMR 素子において最高性能を実証している Co₂Fe(Ga_{0.5}Ge_{0.5}) (CFGG)に注目し研究を行った。CFGG 薄膜試料に対して光電子分光実験を行うことで、バルク領域や表面におけるスピンの偏極電子状態の、原子規則度、価電子数、温度による詳細な変化の実験的観測を試みた。

第4章では、異なる温度(300~600°C)で熱処理し結晶構造を制御した CFGG 薄膜の原子規則度を、AXRD 測定によって調査し、そのハーフメタル電子構造への影響を、HAXPES 実験によって観測した。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、その規則度を定量的に評価した。また、Co-Fe 不規則度は $T_{an} = 500$ °Cまでの上昇で減少し、スピンの偏極率の増加をもたらすことが、AMR 及び OMR 効果の測定により確認された。HAXPES 実験で観測された価電子帯スペクトルは、Co-Fe 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した。 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、実験的に示された。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 L₂₁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、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示唆された。第一原理計算の結果、B2構造から L₂₁構造に変化することで、スピンの伝導に大きく寄与する sp 電子について高いスピンの偏極率 P_{sp} が得られるエネルギー領域が拡大することが分かった。したがって、先行研究でも確認されていた $T_{an} = 500$ °Cから 600 °Cへの上昇に伴うスピンの偏極率の向上は、L₂₁規則性の改善が理由であると考えられる。本章で示した研究は、L₂₁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、Co-Fe 原子間の規則化と L₂₁規則化、さらにバルク価電子帯構造の観点から説明するものであり、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。

第5章では、価電子数 N_v を変化させた L₂₁構造の Co₂Fe(Ga_{1-x}Ge_x)薄膜 ($x = 0, 0.5, 1$)において、Fermi 面構造とスピンの偏極した電子バンド分散を、ARPES 測定によって実験的に観測した。その結果 N_v の変化に伴う、Co₂Fe(Ga_{1-x}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る変化とよく一致することが確認された。さらに、 $x = 0.5$ の試料 (CFGG) に対する SARPES 実験により、X点周りで E_F を横切る、3つの上向き分散多数スピンのバンドを確認した。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、 $U_{Fe} = 0$ eVでは少数スピンのバンドが E_F を横切り、ハーフメタルギャップが消失する。しかし $U_{Fe} > 1$ eVにおいては、この少数スピンのバンドは 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。さらに、

Γ 点周りの下向きに分散少数スピンドバンドは、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 E_B へシフトし、バンド幅が拡大する事が確認された。 $U_{Fe} \sim 4 \text{ eV}$, $U_{Co} = 0 \text{ eV}$ で計算された CFGG のバンド分散は、実験的結果とよく一致した。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ことが示された。本章で示した研究は、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することができた。

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ために、CFGG 薄膜のスピン偏極バンド分散構造とその温度依存性を SX-ARPES および VUV-ARPES、SARPES を用いて実験的に調べた。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と確認された。この多数スピンドバンドは、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、MgO トンネル障壁を用いた TMR 効果の「鍵」となるバンドだと考えられる。さらに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を実験的に観測した。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の大きさは、バルク多数スピンドバンドの k_F において、 50 K では $P = 0.43$ と見積もられたが、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確認された。本章で示した研究は、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。

本研究では、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、光電子分光実験によって初めて系統的に明らかにした。CFGG 系に限らず、ハーフメタルホイスラー合金薄膜のバンド構造を本研究ほど高い角度・エネルギー分解能で観測した例はなく、基礎と応用の両面において重要な知見を得ることができた。また本研究の結果は、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、高性能な次世代スピントロニクスデバイス実現に向けた極めて重要な知見と指針を与えることが期待される。

最後に本研究の今後の展望を述べる。Co 基フルホイスラー合金のスピン偏極電子構造やスピン偏極率、波数を分解したバンド分散や Fermi 面構造は、最近の高分解能光電子分光を用いた研究によって明らかになってきている。しかしスピン分解光電子分光においては表面敏感性の影響が大きく、バルク領域の本質的なスピン偏極率については、未だに明らかになっていない部分が多い。また MTJ や CPP-GMR 素子において重要である、トンネル障壁層や非磁性金属層と Co 基ホイスラー合金の界面のバンド構造や Fermi 面マッチングは、実験的には全く明らかになっていない。これらを解明するためには、バルク敏感性の高い極紫外レーザー光や X 線領域の光を用いた高分解能 SARPES 実験を行うことが有効であると考えられる。特に CFGG/NiAl や CFGG/Ag の構造を持つ多層膜試料を作成し、高エネ

ルギー・角度分解能を有する極紫外レーザーSARPES システムにて測定を行うことで、CFGG のバルク領域や、NiAl および Ag との界面におけるスピン偏極電子構造とスピン偏極率が解明できることが期待され、CPP-GMR 素子における MR 比向上の手がかりや、MR 比の温度依存性の原因解明になる事が大いに期待される。また本研究で立ち上げた薄膜試料の真空輸送システムを用いることで、CFGG に限らず様々なホイスラー合金薄膜に対して、表面や界面領域における高分解能 SARPES 実験を行うことができ、基礎・応用科学の発展や新材料探索につながると考えられる。将来的には Co 基ホイスラー合金に対する SARPES 実験によって、MR 素子の温度依存性を解決し、室温で動作する高性能スピントロニクスデバイス開発を行うための重要な指針が得られることが期待される。

謝辞

本論文に記載した研究は、指導教官である筑波大学大学院の宝野和博教授、および副査である筑波大学大学院の三谷誠司教授、黒田眞司教授、広島大学大学院の木村昭夫教授、物質・材料研究機構の桜庭裕弥さん、並びに多くの方々のご指導とご協力によって行われました。

宝野和博教授には、筑波大学-NIMS 連携大学院制度による NIMS ジュニア研究員として、世界トップレベルの材料研究を行っている国立研究開発法人物質・材料研究機構 NIMS の、磁性・スピントロニクス材料研究拠点において、最先端の物質・材料研究に携わる機会を与えていただきました。私の研究活動や論文作成に関して熱心に指導を行っていただき、多くの知識と経験を得ることができました。磁性・スピントロニクス分野で大きな成果をあげられている本研究拠点において、宝野教授からご指導を受けられたことは大変幸運であり、貴重なことだったと思います。博士課程の3年間、最後までご指導いただいたことに、心から感謝いたします。

NIMS 磁性材料グループのグループリーダーである桜庭裕弥さんには、私が行った全ての研究に対して、懇切丁寧なご指導とご協力をいただきました。2018年4月から NIMS ジュニア研究員の大学院生として磁性材料グループに所属し、磁性材料やスピントロニクスのことなど全く分からなかった私に対して、研究の基礎から実験装置の使い方、研究テーマや実験データの解析、論文の添削など、本当に様々なことに関して、熱心な指導を行っていただきました。またどのような実験結果に対しても非常に有意義な議論と指摘を行っていただき、そのおかげでこうして博士論文としてまとめることができるまで研究を進めることができました。さらに研究においてだけでなく、私生活に関しても様々なことを気にかけていただき、特に2020年はコロナ禍の影響で就職活動等が大変でしたが、その際にも親身になって相談に乗っていただき、多くのアドバイスなどをいただきました。この3年間、スピントロニクス研究分野の最前線で活躍されている桜庭さんと共に本研究を進められたことは、私にとって非常に光栄かつ貴重な経験であり、最先端の研究活動を行うことの楽しさと充実感を実感することができたと思います。私のために貴重な時間を割いて指導や論文の執筆、添削をしていただいたこともあり、申し訳ない気持ちも多くありますが、それ以上にここまで真剣に私のために指導をしていただいたことに、心からの感謝を申し上げます。

また、本研究の主な内容である光電子分光実験については、広島大学大学院先進理工系科学研究科の木村昭夫教授に、多くのご指導とご協力をいただきました。もともと広島大学で光物性研究室に所属していた時の指導教官であった木村教授の勧めで、NIMS ジュニア研究員として研究を行うことになりました。大変貴重な経験ができたこの制度を紹介していただいたことと、私が広島大学を離れた後も、光電子分光実験の結果について大変丁寧な指導や有意義な議論を多く行っていただいたこと、そして研究成果を論文としてまとめるにあたり結果に関するご意見や文章の添削をしていただいたことに、心から感謝いたします。木村教授のご協力無くしては、本研究は遂行できなかつたと思っています。

NIMS 磁性・スピントロニクス材料研究拠点、磁性理論グループの三浦良雄さん、名和憲嗣さん、Ivan Kurniawan さんには、本研究での理論計算においてたくさんのご協力をいただきました。実験結果に対して理論計算の観点から大変有意義なご意見をいただき、かつ丁寧に議論をしていただいた結果、本研究を成し遂げることができました。特に Ivan さんは自分の研究が忙しい中でも、私の依頼した理論計算を迅速に行っていただき、丁寧にまとめて下さいました。私一人では行うことができなかった実験結果への理論的なアプローチを行っていただいたお三方に、深く感謝いたします。

広島大学放射光科学研究センターHiSORの奥田太一教授と宮本幸治准教授には、私がHiSORのBL-9Bにて光電子分光実験を行うにあたってのご指導とご協力を行っていただきました。また実験結果に関して専門的な観点から議論し、貴重なご意見いただけたことで、研究成果を論文としてまとめることができました。世界最高水準の実験装置であるHiSOR BL9Bにおいて私がスピン分解光電子分光を行わせていただくために、装置メンテナンス等を尽力していただいたことに、心から感謝いたします。

高輝度光科学研究センターの保井晃さん、田尻寛男さん、Rosantha Kumaraさん、室隆桂之さんには、大型放射光施設Spring-8のBL09XU、BL13XU、BL25SUをそれぞれ実験のために使用させていただきました。放射光を用いた光電子分光実験やX線回折実験によって、本研究のための重要な実験結果を多く取得することができました。また、実験結果に対する専門家からの貴重なご意見やご指摘をいただき、研究成果を論文としてまとめることができました。心から感謝いたします。

日本原子力研究開発機構の角田一樹さんには、もともと広島大学において同じ光物性研究室の先輩であったこともあり、特に光電子分光実験の結果に対して、多くの専門的なご意見やご指摘をいただきました。またお忙しい中、私の研究の内容に関して熱心に議論していただいたおかげで、研究活動を進めることができたと思っております。実験結果に関する質問等をしたときに、懇切丁寧に答えていただいたことに感謝の意を述べさせていただきます。

広島大学光物性研究室の学生である吉川智己君、宮下剛夫君、鹿子木将明君、河野嵩君、大和田清貴君には、私がHiSORにて光電子分光実験を行うにあたり、実験試料輸送やBL-9Bでの実験のためのサポート、実験装置のメンテナンスなどを行っていただきました。彼らの尽力により、私は最高の環境で光電子分光実験を行うことができたと思っております。また元所属研究室の同期や後輩である彼らのおかげで、大変だった複数回の広島大学への出張実験を乗り越え、良い実験結果を取得することができました。心から感謝いたします。

中谷友也さんをはじめとする磁性材料グループの方々、並びに研究業務員である政岡文平さん、立石里佳さん、小島奈津子さんには、私の実験結果についてセミナーなどで議論し多くのご意見をいただいたこと、NIMSにおいていくつかの実験等を手伝っていただいたこと、研究活動のみならず私生活のことまで親身に気にかけてくださったことなどに関して、多大な感謝を申し上げます。皆様のご支援なしでは、この3年間研究をやり遂げることはできなかったと思っております。

また同じNIMSジュニア研究員の同期である飯田祐希君には、特にこの博士論文を執筆するにあたり、非常に励まされました。同じ学生部屋で頑張る彼の姿から勇気を貰い、私も最後までやり遂げることができました。心から感謝します。

その他にも、磁性・スピントロニクス材料研究拠点にいらっしゃる多くの方々に支えられて、研究活動を行うことができました。昼食や夕食に誘っていただいたこと、私生活の悩みを聞いていただいたこと、研究内容に関してご意見をいただいたことなど、数えればキリがないほど思い出があり、そのおかげで3年間 NIMS での生活を楽しく送ることができました。心からの感謝を申し上げます。

広島大学で実験を行うにあたり、HiSOR の先生方やスタッフの方々、その他学生たちに大変お世話になりました。HiSOR において最高の環境で実験を行えたのは、様々なサポートや装置のメンテナンス等をしていただいたからだと思います。深く感謝いたします。

そして博士課程まで進学することを快諾し、金銭的な支援等を惜しまずに行ってくれた母と祖父母に、心からの感謝を申し上げます。常に私の生活のことを気かけ、支え、温かい言葉をかけてくれたことは、この3年間の研究生活の大きな支えと励みになりました。この恩を返せるように、これから社会人として過ごしていこうと思います。

また私の博士課程進学やこの3年間を見守り応援してくれた友人達と彼女、そして私生活で関わってきた多くの方々に、多大なる感謝の意を述べさせていただきます。皆様の支えと応援で、この3年間の充実した日々を過ごすことができました。

この博士課程の3年間は長かったようで、とても短く充足感に満ちたものでした。NIMS での研究生活で得た全ての知識と経験と思い出は、これからの私の人生において必ず活かされると確信しています。企業に就職した後も、この3年間は私にとって大切な経験であり、忘れることは決してないでしょう。

最後に大きい小さいにかかわらず、私のこの3年間に関わり手助けしていただいた全ての方々に、心からの感謝の言葉を述べることで謝辞とさせていただきます。本当にありがとうございました。

2021年1月

筑波大学大学院 数理物質科学研究科 物質・材料工学専攻

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 磁性材料グループ

後藤一希

投稿論文

1. **K. Goto**, L. S. R. Kumara, Y. Sakuraba, Y. Miura, I. Kurniawan, A. Yasui, H. Tajiri, Y. Fujita, Z. Chen and K. Hono, Effects of the atomic order on the half-metallic electronic structure in the $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Ga}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})$ Heusler alloy thin film, *Phys. Rev. Mater.* **4**, 114406 (2020)
2. **K. Goto**, Y. Sakuraba, I. Kurniawan, T. Kono, M. Kakoki, T. Yoshikawa, K. Sumida, T. Muro, K. Nawa, Y. Miura, K. Miyamoto, T. Okuda, A. Kimura and K. Hono, Temperature dependence of spin-polarized electronic structure in $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Ga}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})$ Heusler alloy thin film observed by high-resolution ARPES, *Phys. Rev. Mater.* submitted.
3. **K. Goto**, I. Kurniawan, T. Kono, Y. Sakuraba, K. Sumida, Y. Miura, K. Nawa, K. Owada, K. Miyamoto, T. Okuda, A. Kimura and K. Hono, Observation of spin-polarized electronic band structure in $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Ga}_{1-x}\text{Ge}_x)$ Heusler alloy thin films by spin and angle-resolved photoemission spectroscopy, *Phys. Review B*, submitted.

参考文献

- [1] F. Heusler, *Verhandl. Deut. Phys. Ges.* **5**, 1362 (1903).
- [2] R. A. De Groot, F. M. Mueller, P. G. Van Engen, and K. H. J. Buschow, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 2024 (1983).
- [3] K. Siratori, *J. Phys. Soc. Japan* **53**, 312 (1984).
- [4] K. Schwarz, *J. Phys. F Met. Phys.* **16**, L211 (1986).
- [5] Y. Okimoto, T. Katsufuji, T. Ishikawa, A. Urushibara, T. Arima, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 109 (1995).
- [6] H. Akinaga, T. Manago, and M. Shirai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, L1118 (2000).
- [7] R. J. Soulen, J. M. Byers, M. S. Osofsky, B. Nadgorny, T. Ambrose, S. F. Cheng, P. R. Broussard, C. T. Tanaka, J. Nowak, J. S. Moodera, A. Barry, and J. M. D. Coey, *Science (80-.)*. **282**, 85 (1998).
- [8] I. Galanakis, P. H. Dederichs, and N. Papanikolaou, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **66**, 174429 (2002).
- [9] I. Galanakis, *J. Phys. Condens. Matter* **16**, 3089 (2004).
- [10] K. Özdoğan, B. Aktaş, I. Galanakis, and E. Şaşıoğlu, *J. Appl. Phys.* **101**, 073910 (2007).
- [11] J. Kübler, A. R. William, and C. B. Sommers, *Phys. Rev. B* **28**, 1745 (1983).
- [12] S. Ishida, S. Fujii, S. Kashiwagi, and S. Asano, *J. Phys. Soc. Japan* **64**, 2152 (1995).
- [13] H. C. Kandpal, G. H. Fecher, C. Felser, and G. Schönhense, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **73**, 094422 (2006).
- [14] H. C. Kandpal, G. H. Fecher, and C. Felser, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **40**, 1507 (2007).
- [15] S. Amari, F. Dahmane, S. Bin Omran, B. Doumi, I. E. Yahiaoui, A. Tadjer, and R. Khenata, *J. Korean Phys. Soc.* **69**, 1462 (2016).
- [16] P. J. Webster and K. R. A. Ziebeck, *Alloys and Compounds of D-Elements with Main Group Elements. Part 2* (Springer, 1988).
- [17] S. Wurmehl, G. H. Fecher, H. C. Kandpal, V. Ksenofontov, C. Felser, H. J. Lin, and J. Morais, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **72**, 184434 (2005).
- [18] S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S. Von Molnár, M. L. Roukes, A. Y. Chtchelkanova, and D. M. Treger, *Science (80-.)*. **294**, 1488 (2001).
- [19] I. Žutić, J. Fabian, and S. Das Sarma, *Rev. Mod. Phys.* **76**, 323 (2004).
- [20] P. Grünberg, R. Schreiber, Y. Pang, U. Walz, M. B. Brodsky, and H. Sowers, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 2442 (1986).
- [21] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen, V. Dau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2472 (1988).
- [22] A. Fert, *Rev. Mod. Phys.* **80**, 1517 (2008).
- [23] C. Chappert, A. Fert, and F. N. Van Dau, *Nat. Mater.* **6**, 813 (2007).
- [24] M. Julliere, *Phys. Lett. A* **54**, 225 (1975).
- [25] S. Maekawa and U. Gafvert, *IEEE Trans. Magn.* **18**, 707 (1982).

- [26] T. Miyazaki and N. Tezuka, *J. Magn. Magn. Mater.* **139**, L231 (1995).
- [27] J. S. Moodera, L. R. Kinder, T. M. Wong, and R. Meservey, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 3273 (1995).
- [28] D. Wang, C. Nordman, J. M. Daughton, Z. Qian, and J. Fink, *IEEE Trans. Magn.* **40**, 2269 (2004).
- [29] M. Bowen, A. Barthélémy, M. Bibes, E. Jacquet, J. P. Contour, A. Fert, F. Ciccacci, L. Duò, and R. Bertacco, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 137203 (2005).
- [30] M. Bowen, M. Bibes, A. Barthélémy, J. P. Contour, A. Anane, Y. Lemaître, and A. Fert, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 233 (2003).
- [31] K. Inomata, S. Okamura, R. Goto, and N. Tezuka, *Japanese Journal of Applied Physics, Part 2: Letters*.
- [32] S. Kämmerer, A. Thomas, A. Hütten, and G. Reiss, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 79 (2004).
- [33] H. Kubota, J. Nakata, M. Oogane, Y. Ando, A. Sakuma, and T. Miyazaki, *Japanese J. Appl. Physics, Part 2 Lett.* **43**, 984 (2004).
- [34] S. Okamura, A. Miyazaki, S. Sugimoto, N. Tezuka, and K. Inomata, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 232503 (2005).
- [35] Y. Sakuraba, M. Hattori, M. Oogane, Y. Ando, H. Kato, A. Sakuma, T. Miyazaki, and H. Kubota, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 192508 (2006).
- [36] K. Inomata, S. Okamura, A. Miyazaki, M. Kikuchi, N. Tezuka, M. Wojcik, and E. Jedryka, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **39**, 816 (2006).
- [37] N. Tezuka, N. Ikeda, A. Miyazaki, S. Sugimoto, M. Kikuchi, and K. Inomata, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 112514 (2006).
- [38] M. Oogane, M. Shinano, Y. Sakuraba, and Y. Ando, *J. Appl. Phys.* **105**, 07C903 (2009).
- [39] Y. Sakuraba, J. Nakata, M. Oogane, Y. Ando, H. Kato, A. Sakuma, T. Miyazaki, and H. Kubota, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 022503 (2006).
- [40] Y. Sakuraba, M. Hattori, M. Oogane, H. Kubota, Y. Ando, A. Sakuma, N. D. Telling, P. Keatley, G. van der Laan, E. Arenholz, R. J. Hicken, and T. Miyazaki, *J. Magn. Soc. Japan* **31**, 338 (2007).
- [41] R. Shan, H. Sukegawa, W. H. Wang, M. Kodzuka, T. Furubayashi, T. Ohkubo, S. Mitani, K. Inomata, and K. Hono, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 246601 (2009).
- [42] W. H. Butler, X. G. Zhang, T. C. Schulthess, and J. M. MacLaren, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **63**, 054416 (2001).
- [43] J. Mathon and A. Umerski, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **63**, 220403(R) (2001).
- [44] S. Yuasa, T. Nagahama, A. Fukushima, Y. Suzuki, and K. Ando, *Nat. Mater.* **3**, 868 (2004).
- [45] S. Wakoh and J. Yamashita, *J. Phys. Soc. Japan* **21**, 1712 (1966).
- [46] Y. Miura, H. Uchida, Y. Oba, K. Nagao, and M. Shirai, *J. Phys. Condens. Matter* **19**, 365228 (2007).
- [47] T. Ishikawa, T. Marukame, H. Kijima, K. I. Matsuda, T. Uemura, M. Arita, and M. Yamamoto, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 192505 (2006).
- [48] T. Ishikawa, S. Hakamata, K. I. Matsuda, T. Uemura, and M. Yamamoto, *J. Appl. Phys.* **103**, 07A919 (2008).
- [49] T. Marukame and M. Yamamoto, *J. Appl. Phys.* **101**, 083906 (2007).
- [50] K. Moges, Y. Honda, H.-X. Liu, T. Uemura, M. Yamamoto, Y. Miura, and M. Shirai, *Phys. Rev. B* **93**, 134403 (2016).
- [51] T. Scheike, H. Sukegawa, T. Furubayashi, Z. Wen, K. Inomata, T. Ohkubo, K. Hono, and S. Mitani, *Appl. Phys. Lett.* **105**, 242407 (2014).

- [52] H. X. Liu, Y. Honda, T. Taira, K. I. Matsuda, M. Arita, T. Uemura, and M. Yamamoto, *Appl. Phys. Lett.* **101**, 132418 (2012).
- [53] S. Tsunegi, Y. Sakuraba, M. Oogane, K. Takanashi, and Y. Ando, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 112506 (2008).
- [54] M. Yamamoto, T. Ishikawa, T. Taira, G. F. Li, K. I. Matsuda, and T. Uemura, *J. Phys. Condens. Matter* **22**, 164212 (2010).
- [55] N. Tezuka, N. Ikeda, S. Sugimoto, and K. Inomata, *Japanese J. Appl. Physics, Part 2 Lett.* **46**, L454 (2007).
- [56] T. Ishikawa, H. X. Liu, T. Taira, K. I. Matsuda, T. Uemura, and M. Yamamoto, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 232512 (2009).
- [57] T. Taira, T. Ishikawa, N. Itabashi, K. I. Matsuda, T. Uemura, and M. Yamamoto, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **42**, 084015 (2009).
- [58] W. Wang, H. Sukegawa, R. Shan, S. Mitani, and K. Inomata, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 182502 (2009).
- [59] T. Marukame, T. Ishikawa, S. Hakamata, K. I. Matsuda, T. Uemura, and M. Yamamoto, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 012508 (2007).
- [60] N. Tezuka, N. Ikeda, F. Mitsunashi, and S. Sugimoto, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 162504 (2009).
- [61] S. Tsunegi, Y. Sakuraba, M. Oogane, K. Takanashi, and Y. Ando, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 112506 (2008).
- [62] T. Valet and A. Fert, *Phys. Rev. B* **48**, 7099 (1993).
- [63] M. Takagishi, K. Yamada, H. Iwasaki, H. N. Fuke, and S. Hashimoto, in *IEEE Transactions on Magnetics*, Vol. 46 (2010), pp. 2086–2089.
- [64] B. Dieny, V. S. Speriosu, S. Metin, S. S. P. Parkin, B. A. Gurney, P. Baumgart, and D. R. Wilhoit, *J. Appl. Phys.* **69**, 4774 (1991).
- [65] Y. Kamiguchi, H. Iwasaki, S. Hashimoto, A. Sawabe, and M. Sahashi, *J. Magn. Soc. Japan* **17**, 91 (1993).
- [66] Y. Seyama, M. Iijima, A. Tanaka, and M. Oshiki, *J. Magn. Soc. Japan* **22**, 537 (1998).
- [67] K. Yakushiji, K. Saito, S. Mitani, K. Takanashi, Y. K. Takahashi, and K. Hono, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 222504 (2006).
- [68] Y. Sakuraba, T. Iwase, K. Saito, S. Mitani, and K. Takanashi, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 012511 (2009).
- [69] J. Sato, M. Oogane, H. Naganuma, and Y. Ando, *Appl. Phys. Express* **4**, 113005 (2011).
- [70] Y. K. Takahashi, A. Srinivasan, B. Varaprasad, A. Rajanikanth, N. Hase, T. M. Nakatani, S. Kasai, T. Furubayashi, and K. Hono, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 152501 (2011).
- [71] S. Li, Y. K. Takahashi, T. Furubayashi, and K. Hono, *Appl. Phys. Lett.* **103**, 042405 (2013).
- [72] Y. Du, T. Furubayashi, T. T. Sasaki, Y. Sakuraba, Y. K. Takahashi, and K. Hono, *Appl. Phys. Lett.* **107**, 112405 (2015).
- [73] Y. K. Takahashi, N. Hase, M. Kodzuka, A. Itoh, T. Koganezawa, T. Furubayashi, S. Li, B. S. D. C. S. Varaprasad, T. Ohkubo, and K. Hono, *J. Appl. Phys.* **113**, 223901 (2013).
- [74] J. W. Jung, Y. Sakuraba, T. T. Sasaki, Y. Miura, and K. Hono, *Appl. Phys. Lett.* **108**, 102408 (2016).
- [75] T. Mizuno, Y. Tsuchiya, T. Machita, S. Hara, D. Miyauchi, K. Shimazawa, T. Chou, K. Noguchi, and K. Tagami, *IEEE Trans. Magn.* **44**, 3584 (2008).
- [76] K. Kodama, T. Furubayashi, H. Sukegawa, T. M. Nakatani, K. Inomata, and K. Hono, *J. Appl. Phys.* **105**, 07E905 (2009).

- [77] T. Iwase, Y. Sakuraba, S. Bosu, K. Saito, S. Mitani, and K. Takanashi, *Appl. Phys. Express* **2**, 063003 (2009).
- [78] Y. Sakuraba, K. Izumi, T. Iwase, S. Bosu, K. Saito, K. Takanashi, Y. Miura, K. Futatsukawa, K. Abe, and M. Shirai, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **82**, 094444 (2010).
- [79] K. Nikolaev, P. Kolbo, T. Pokhil, X. Peng, Y. Chen, T. Ambrose, and O. Mryasov, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 222501 (2009).
- [80] T. Furubayashi, K. Kodama, H. Sukegawa, Y. K. Takahashi, K. Inomata, and K. Hono, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 122507 (2008).
- [81] T. M. Nakatani, T. Furubayashi, S. Kasai, H. Sukegawa, Y. K. Takahashi, S. Mitani, and K. Hono, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 212501 (2010).
- [82] N. Hase, B. S. D. C. S. Varaprasad, T. M. Nakatani, H. Sukegawa, S. Kasai, Y. K. Takahashi, T. Furubayashi, and K. Hono, *J. Appl. Phys.* **108**, 093916 (2010).
- [83] T. Nakatani, G. Mihajlović, J. C. Read, Y. S. Choi, and J. R. Childress, *Appl. Phys. Express* **8**, 093003 (2015).
- [84] T. Nakatani, T. T. Sasaki, S. Li, Y. Sakuraba, T. Furubayashi, and K. Hono, *J. Appl. Phys.* **124**, 223904 (2018).
- [85] S. Kasai, Y. K. Takahashi, P. H. Cheng, Ikhtiar, T. Ohkubo, K. Kondou, Y. Otani, S. Mitani, and K. Hono, *Appl. Phys. Lett.* **109**, 32409 (2016).
- [86] K. Mukaiyama, S. Kasai, Y. K. Takahashi, K. Kondou, Y. Otani, S. Mitani, and K. Hono, *Appl. Phys. Express* **10**, 013008 (2017).
- [87] S. J. Jenkins and D. A. King, *Surf. Sci.* **494**, L793 (2001).
- [88] I. Galanakis, *J. Phys. Condens. Matter* **14**, 6329 (2002).
- [89] S. J. Hashemifar, P. Kratzer, and M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 096042 (2005).
- [90] P. Mavropoulos, M. Ležaić, and S. Blügel, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **72**, 174428 (2005).
- [91] Y. Miura, H. Uchida, Y. Oba, K. Abe, and M. Shirai, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **78**, 064416 (2008).
- [92] Y. Miura, K. Abe, and M. Shirai, *J. Phys. Conf. Ser.* **200**, 052016 (2010).
- [93] A. Sakuma, Y. Toga, and H. Tsuchiura, *J. Appl. Phys.* **105**, 07C910 (2009).
- [94] S. Tsunegi, Y. Sakuraba, M. Oogane, H. Naganuma, K. Takanashi, and Y. Ando, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 252503 (2009).
- [95] Y. Miura, K. Abe, and M. Shirai, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **83**, 214411 (2011).
- [96] M. I. Katsnelson, V. Y. Irkhin, L. Chioncel, A. I. Lichtenstein, and R. A. De Groot, *Rev. Mod. Phys.* **80**, 315 (2008).
- [97] L. Chioncel, Y. Sakuraba, E. Arrigoni, M. I. Katsnelson, M. Oogane, Y. Ando, T. Miyazaki, E. Burzo, and A. I. Lichtenstein, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 086402 (2008).
- [98] K. Miyamoto, A. Kimura, Y. Miura, M. Shirai, M. Ye, Y. Cui, K. Shimada, H. Namatame, M. Taniguchi, Y. Takeda, Y. Saitoh, E. Ikenaga, S. Ueda, K. Kobayashi, and T. Kanomata, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **79**, 100405(R) (2009).

- [99] K. Nawa, I. Kurniawan, K. Masuda, Y. Miura, C. E. Patrick, and J. B. Staunton, *Phys. Rev. B* **102**, 054424 (2020).
- [100] D. P. Rai, A. Shankar, Sandeep, M. P. Ghimire, and R. K. Thapa, *Phys. B Condens. Matter* **407**, 3689 (2012).
- [101] B. S. D. C. S. Varaprasad, A. Srinivasan, Y. K. Takahashi, M. Hayashi, A. Rajanikanth, and K. Hono, *Acta Mater.* **60**, 6257 (2012).
- [102] T. Daibou, M. Shinano, M. Hattori, Y. Sakuraba, M. Oogane, Y. Ando, and T. Miyazaki, *J. Magn. Magn. Mater.* **310**, 1926 (2007).
- [103] T. Furubayashi, T. M. Nakatani, H. S. Goripati, H. Sukegawa, Y. K. Takahashi, K. Inomata, and K. Hono, *J. Appl. Phys.* **114**, 123910 (2013).
- [104] G. H. Fecher and C. Felser, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40**, 1582 (2007).
- [105] B. Balke, S. Wurmehl, G. H. Fecher, C. Felser, and J. Kübler, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **9**, 014102 (2008).
- [106] T. Furubayashi, K. Kodama, H. Sukegawa, Y. K. Takahashi, K. Inomata, and K. Hono, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 122507 (2008).
- [107] B. Balke, G. H. Fecher, H. C. Kandpal, C. Felser, K. Kobayashi, E. Ikenaga, J. J. Kim, and S. Ueda, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **74**, 104405 (2006).
- [108] Y. Sakuraba, K. Takanashi, Y. Kota, T. Kubota, M. Oogane, A. Sakuma, and Y. Ando, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **81**, 114422 (2010).
- [109] S. Kokado, M. Tsunoda, K. Harigaya, and A. Sakuma, *J. Phys. Soc. Japan* **81**, 024705 (2012).
- [110] Y. Sakuraba, S. Kokado, Y. Hirayama, T. Furubayashi, H. Sukegawa, S. Li, Y. K. Takahashi, and K. Hono, *Appl. Phys. Lett.* **104**, 172407 (2014).
- [111] M. Kallmayer, P. Klaer, H. Schneider, E. Arbelo Jorge, C. Herbort, G. Jakob, M. Jourdan, and H. J. Elmers, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **80**, (2009).
- [112] C. Guillemard, W. Zhang, G. Malinowski, C. de Melo, J. Gorchon, S. Petit-Watelot, J. Ghanbaja, S. Mangin, P. Le Fèvre, F. Bertran, and S. Andrieu, *Adv. Mater.* **32**, 1908357 (2020).
- [113] H. Ebert and G. Schütz, *J. Appl. Phys.* **69**, 4627 (1991).
- [114] D. Orgassa, H. Fujiwara, T. C. Schulthess, and W. H. Butler, *J. Appl. Phys.* **87**, 5870 (2000).
- [115] M. C. Kautzky, F. B. Mancoff, J.-F. Bobo, P. R. Johnson, R. L. White, and B. M. Clemens, *J. Appl. Phys.* **81**, 4026 (1997).
- [116] Y. Miura, M. Shirai, and K. Nagao, *J. Appl. Phys.* **95**, 7225 (2004).
- [117] Y. Miura, K. Nagao, and M. Shirai, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **69**, 144413 (2004).
- [118] S. Picozzi, A. Continenza, and A. J. Freeman, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **69**, 094423 (2004).
- [119] Y. Sakuraba, N. Hirose, M. Oogane, T. Nakamura, Y. Ando, and K. Takanashi, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 092511 (2010).
- [120] Y. K. Takahashi, A. Srinivasan, B. Varaprasad, A. Rajanikanth, N. Hase, T. M. Nakatani, S. Kasai, T. Furubayashi, and K. Hono, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 152501 (2011).
- [121] V. I. Anisimov, J. Zaanen, and O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **44**, 943 (1991).
- [122] K. Nawa and Y. Miura, *RSC Adv.* **9**, 30462 (2019).

- [123] S. Wurmehl, G. H. Fecher, H. C. Kandpal, V. Ksenofontov, C. Felser, and H. J. Lin, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 032503 (2006).
- [124] M. Meinert, C. Friedrich, G. Reiss, and S. Blügel, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **86**, 245115 (2012).
- [125] S. Hüfner, *Photoelectron Spectroscopy : Principles and Applications*, 3rd ed. (Springer-Verlag, Berlin, 2003).
- [126] F. Reinert and S. Hüfner, *New J. Phys.* **7**, 97 (2005).
- [127] S. Hüfner, *Very High Resolution Photoelectron Spectroscopy* (Springer-Verlag, 2007).
- [128] J. H. Park, E. Vescovo, H. J. Kim, C. Kwon, R. Ramesh, and T. Venkatesan, *Nature* **392**, 794 (1998).
- [129] M. Jourdan, J. Minár, J. Braun, A. Kronenberg, S. Chadov, B. Balke, A. Gloskovskii, M. Kolbe, H. J. Elmers, G. Schönhense, H. Ebert, C. Felser, and M. Kläui, *Nat. Commun.* **5**, 3974 (2014).
- [130] M. Hahn, G. Schönhense, E. A. Jorge, and M. Jourdan, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 232503 (2011).
- [131] M. Kolbe, S. Chadov, E. A. Jorge, G. Schönhense, C. Felser, H.-J. Elmers, M. Kläui, and M. Jourdan, *Phys. Rev. B* **86**, 24422 (2012).
- [132] J. Braun, M. Jourdan, A. Kronenberg, S. Chadov, B. Balke, M. Kolbe, A. Gloskovskii, H. J. Elmers, G. Schönhense, C. Felser, M. Kläui, H. Ebert, and J. Minár, *Phys. Rev. B* **91**, 195128 (2015).
- [133] S. Andrieu, A. Neggache, T. Hauet, T. Devolder, A. Hallal, M. Chshiev, A. M. Bataille, P. Le, and F. Bertran, *Phys. Rev. B* **93**, 094417 (2016).
- [134] C. Guillemard, S. Petit-Watelot, L. Pasquier, D. Pierre, J. Ghanbaja, J.-C. Rojas-Sánchez, A. Bataille, J. Rault, P. Le Fèvre, F. Bertran, and S. Andrieu, *Phys. Rev. Appl.* **11**, 64009 (2019).
- [135] J. P. Wüstenberg, R. Fetzer, M. Aeschlimann, M. Cinchetti, J. Minár, J. Braun, H. Ebert, T. Ishikawa, T. Uemura, and M. Yamamoto, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **85**, 064407 (2012).
- [136] R. Fetzer, S. Ouardi, Y. Honda, H. X. Liu, S. Chadov, B. Balke, S. Ueda, M. Suzuki, T. Uemura, M. Yamamoto, M. Aeschlimann, M. Cinchetti, G. H. Fecher, and C. Felser, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **48**, 164002 (2015).
- [137] R. Fetzer, B. Stadtmüller, Y. Ohdaira, H. Naganuma, M. Oogane, Y. Ando, T. Taira, T. Uemura, M. Yamamoto, M. Aeschlimann, and M. Cinchetti, *Sci. Rep.* **5**, 8537 (2015).
- [138] J. P. Wüstenberg, M. Cinchetti, M. Sánchez Albaneda, M. Bauer, and M. Aeschlimann, *J. Magn. Magn. Mater.* **316**, e411 (2007).
- [139] H. Schneider, G. Jakob, M. Kallmayer, H. J. Elmers, M. Cinchetti, B. Balke, S. Wurmehl, C. Felser, M. Aeschlimann, and H. Adrian, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **74**, 174426 (2006).
- [140] C. R. Brundle, *J Vac Sci Technol* **11**, 212 (1974).
- [141] M. P. Seah and W. A. Dench, *Surf. Interface Anal.* **1**, 2 (1979).
- [142] K. Kobayashi, M. Yabashi, Y. Takata, T. Tokushima, S. Shin, K. Tamasaku, D. Miwa, T. Ishikawa, H. Nohira, T. Hattori, Y. Sugita, O. Nakatsuka, A. Sakai, and S. Zaima, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 1005 (2003).
- [143] T. Yoshikawa, V. N. Antonov, T. Kono, M. Kakoki, K. Sumida, K. Miyamoto, Y. Takeda, Y. Saitoh, K. Goto, Y. Sakuraba, K. Hono, A. Ernst, and A. Kimura, *Phys. Rev. B* **102**, 064428 (2020).
- [144] G. H. Fecher, B. Balke, A. Gloskovskii, S. Ouardi, C. Felser, T. Ishikawa, M. Yamamoto, Y. Yamashita, H. Yoshikawa, S. Ueda, and K. Kobayashi, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 193513 (2008).

- [145] S. Ouardi, B. Balke, A. Gloskovskii, G. H. Fecher, C. Felser, G. Schönhense, T. Ishikawa, T. Uemura, M. Yamamoto, H. Sukegawa, W. Wang, K. Inomata, Y. Yamashita, H. Yoshikawa, S. Ueda, and K. Kobayashi, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **42**, 084010 (2009).
- [146] S. Ouardi, A. Gloskovskii, B. Balke, C. A. Jenkins, J. Barth, G. H. Fecher, C. Felser, M. Gorgoi, M. Mertin, F. Schäfers, E. Ikenaga, K. Yang, K. Kobayashi, T. Kubota, M. Oogane, and Y. Ando, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **42**, 084011 (2009).
- [147] T. Kono, M. Kakoki, T. Yoshikawa, X. Wang, K. Sumida, K. Miyamoto, T. Muro, Y. Takeda, Y. Saitoh, K. Goto, Y. Sakuraba, K. Hono, and A. Kimura, *Phys. Rev. B* **100**, 165120 (2019).
- [148] X. Kozina, J. Karel, S. Ouardi, S. Chadov, G. H. Fecher, C. Felser, G. Stryganyuk, B. Balke, T. Ishikawa, T. Uemura, M. Yamamoto, S. Ueda, and K. Kobayashi, *Phys. Rev. B* **89**, 125116 (2014).
- [149] S. Ouardi, G. H. Fecher, S. Chadov, B. Balke, X. Kozina, C. Felser, T. Taira, and M. Yamamoto, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **111**, 395 (2013).
- [150] S. Ouardi, G. H. Fecher, B. Balke, A. Beleanu, X. Kozina, G. Stryganyuk, C. Felser, W. Klöb, H. Schrader, F. Bernardi, J. Morais, Y. Yamashita, S. Ueda, and K. Kobayashi, *Phys. Rev. B* **84**, 155122 (2011).
- [151] S. Ouardi, G. H. Fecher, and C. Felser, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **190**, 249 (2013).
- [152] Y. Miura, K. Futatsukawa, S. Nakajima, K. Abe, and M. Shirai, *Phys. Rev. B* **84**, 134432 (2011).
- [153] C. Lidig, J. Minár, J. Braun, H. Ebert, A. Gloskovskii, J. A. Krieger, V. Strocov, M. Kläui, and M. Jourdan, *Phys. Rev. B* **99**, 174432 (2019).
- [154] T. Kono, M. Kakoki, T. Yoshikawa, X. Wang, K. Goto, T. Muro, R. Y. Umetsu, and A. Kimura, *Phys. Rev. Lett.* **125**, 216403 (2020).
- [155] K. Sumida, Y. Sakuraba, K. Masuda, T. Kono, M. Kakoki, K. Goto, K. Miyamoto, Y. Miura, T. Okuda, and A. Kimura, *Comms. Mater.* **1**, 89 (2020).
- [156] S. Chernov, C. Lidig, O. Fedchenko, K. Medjanik, S. Babenkov, D. Vasilyev, M. Jourdan, G. Schönhense, and H. J. Elmers, *Phys. Rev. B* **103**, 54407 (2021).
- [157] A. Damascelli, Z. Hussain, and Z. X. Shen, *Rev. Mod. Phys.* **75**, 473 (2003).
- [158] H. Y. Fan, *Phys. Rev.* **68**, 43 (1945).
- [159] C. N. Berglund and W. E. Spicer, *Phys. Rev.* **136**, A1030 (1964).
- [160] Y. Sakisaka, *Japanese Soc. Synchrotron Radiat. Res.* **3**, 69 (1990).
- [161] T. Okuda, *J. Phys. Condens. Matter* **29**, 483001 (2017).
- [162] E. Kisker, R. Clauberg, and W. Gudat, *Rev. Sci. Instrum.* **53**, 1137 (1982).
- [163] M. Hoesch, T. Greber, V. N. Petrov, M. Muntwiler, M. Hengsberger, W. Auwärter, and J. Osterwalder, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **124**, 263 (2002).
- [164] D. Tillmann, R. Thiel, and E. Kisker, *Zeitschrift Für Phys. B Condens. Matter* **77**, 1 (1989).
- [165] T. Okuda, Y. Takeichi, Y. Maeda, A. Harasawa, I. Matsuda, T. Kinoshita, and A. Kakizaki, *Rev. Sci. Instrum.* **79**, 123117 (2008).
- [166] T. Okuda, K. Miyamoto, H. Miyahara, K. Kuroda, A. Kimura, H. Namatame, and M. Taniguchi, *Rev. Sci. Instrum.* **82**, 103302 (2011).
- [167] Y. Nishihata, J. Mizuki, T. Akao, H. Tanaka, M. Uenishi, M. Kimura, T. Okamoto, and N. Hamada, *Nature* **418**, 164 (2002).

- [168] B. Ravel, J. O. Cross, M. P. Raphael, V. G. Harris, R. Ramesh, and L. V Saraf, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 2812 (2002).
- [169] S. Li, Y. K. Takahashi, Y. Sakuraba, N. Tsuji, H. Tajiri, Y. Miura, J. Chen, T. Furubayashi, and K. Hono, *Appl. Phys. Lett.* **108**, 122404 (2016).
- [170] S. Li, T. Nakatani, K. Masuda, Y. Sakuraba, X. D. Xu, T. T. Sasaki, H. Tajiri, Y. Miura, T. Furubayashi, and K. Hono, *Acta Mater.* **142**, 49 (2018).
- [171] W. Thomson, *Proc. R. Soc. London* 546 (1857).
- [172] I. A. Campbell and A. Fert, *Transport Properties of Ferromagnets*, Vol. 3 (North-Holland, Amsterdam, 1982).
- [173] O. N. Awasthi, *Phys. B+C* **132**, 542 (1963).
- [174] A. Barry, J. M. D. Coey, L. Ranno, and K. Ounadjela, *J. Appl. Phys.* **83**, 7166 (1998).
- [175] W. E. Pickett and J. S. Moodera, *Phys. Today* **54**, 39 (2001).
- [176] D. Bombor, C. G. F. Blum, O. Volkonskiy, S. Rodan, S. Wurmehl, C. Hess, and B. Büchner, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 066601 (2013).
- [177] J. Smit, *Physica* **17**, 612 (1951).
- [178] Y. Gondo and Z. Funatogawa, *J. Phys. Soc. Japan* **7**, 41 (1952).
- [179] I. A. Campbell, A. Fert, and O. Jaoul, *J. Phys. C Solid State Phys.* **No.1**, S95 (1970).
- [180] R. I. Potter, *Phys. Rev. B* **10**, 4626 (1974).
- [181] T. R. Mcguire and R. I. Potter, *IEEE Trans. Magn.* **11**, 1018 (1975).
- [182] M. Tsunoda, Y. Komasaki, S. Kokado, S. Isogami, C.-C. Chen, and M. Takahashi, *Appl. Phys. Express* **2**, 083001 (2009).
- [183] M. Tsunoda, H. Takahashi, S. Kokado, Y. Komasaki, A. Sakuma, and M. Takahashi, *Appl. Phys. Express* **3**, 113003 (2010).
- [184] O. Jaoul, I. A. Campbell, and A. Fert, *J. Magn. Magn. Mater.* **5**, 23 (1977).
- [185] T. Endo, H. Kubota, and T. Miyazaki, *J. Magn. Soc. Japan* **23**, 1129 (1999).
- [186] A. P. Malozemoff, *Phys. Rev. B* **32**, 6080 (1985).
- [187] A. P. Malozemoff, *Phys. Rev. B* **34**, 1853 (1986).
- [188] F. J. Yang, Y. Sakuraba, S. Kokado, Y. Kota, A. Sakuma, and K. Takanashi, *RAPID Commun. Phys. Rev. B* **86**, 020409(R) (2012).
- [189] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, 864 (1964).
- [190] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [191] J. Hubbard, *Proc. R. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci.* **276**, 238 (1963).
- [192] E. Ikenaga, A. Yasui, N. Kawamura, M. Mizumaki, S. Tsutsui, and K. Mimura, *Synchrotron Radiat. News* **31**, 10 (2018).
- [193] Y. Yoda, *SPring-8/SACRA Res. Rep.* **3**, 130 (2014).
- [194] O. Sakata, Y. Furukawa, S. Goto, T. Mochizuki, T. Uruga, K. Takeshita, H. Ohashi, T. Ohata, T. Matsushita, S. Takahashi, H. Tajiri, M. Nakamura, M. Ito, K. Sumitani, T. Takahashi, T. Shimura, A. Saito, and M. Takahasi, *Surf. Rev. Lett.* **10**, 543 (2003).
- [195] H. Tajiri, H. Yamazaki, H. Ohashi, S. Goto, O. Sakata, and T. Ishikawa, *J. Synchrotron Radiat.* **26**, 750 (2019).

- [196] H. Tajiri and Y. Imai, SPring-8/SACRA Res. Rep. **3**, 145 (2014).
- [197] T. Nakamura, T. Muro, T. Ohkochi, Y. Kotani, N. Tsuji, T. Kinoshita, T. Matsushita, Y. Senba, and H. Ohashi, SPring-8/SACRA Res. Rep. **3**, 186 (2015).
- [198] T. Okuda, K. Miyamoto, A. Kimura, H. Namatame, and M. Taniguchi, J. Electron Spectros. Relat. Phenomena **201**, 23 (2015).
- [199] K. Kuroda, Investigation and Manipulation of Spin Polarized Dirac Surface State in the Chalcogenide Topological Insulators, Hiroshima University, 2014.
- [200] K. Iori, K. Miyamoto, H. Narita, K. Sakamoto, A. Kimura, S. Qiao, K. Shimada, H. Namatame, and M. Taniguchi, Rev. Sci. Instrum. **77**, 013101 (2006).
- [201] K. Moges, Y. Honda, H. X. Liu, T. Uemura, M. Yamamoto, Y. Miura, and M. Shirai, Phys. Rev. B **93**, 134403 (2016).
- [202] S. Li, Y. K. Takahashi, T. Furubayashi, and K. Hono, Appl. Phys. Lett. **103**, 042405 (2013).
- [203] S. Shirotori, S. Hashimoto, M. Takagishi, Y. Kamiguchi, and H. Iwasaki, Appl. Phys. Express **8**, 23103 (2015).
- [204] I. Ikhtiar, S. Kasai, A. Itoh, Y. K. Takahashi, T. Ohkubo, S. Mitani, and K. Hono, J. Appl. Phys. **115**, 173912 (2014).
- [205] I. Galanakis, K. Özdoğan, B. Aktaş, and E. Şaşıoğlu, Appl. Phys. Lett. **89**, 042502 (2006).
- [206] S. Rodan, A. Alfonsov, M. Belesi, F. Ferraro, J. T. Kohlhepp, H. J. M. Swagten, B. Koopmans, Y. Sakuraba, S. Bosu, K. Takanashi, B. Büchner, and S. Wurmehl, Appl. Phys. Lett. **102**, 242404 (2013).
- [207] M. P. Raphael, B. Ravel, Q. Huang, M. A. Willard, S. F. Cheng, B. N. Das, R. M. Stroud, K. M. Bussmann, J. H. Claassen, and V. G. Harris, Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. **66**, 104429 (2002).
- [208] 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, Phys. Rev. B **100**, 195137 (1951).
- [209] K. Momma and F. Izumi, J. Appl. Crystallogr. **44**, 1272 (2011).
- [210] K. Goto, L. S. R. Kumara, Y. Sakuraba, Y. Miura, I. Kurniawan, A. Yasui, H. Tajiri, Y. Fujita, Z. Chen, and K. Hono, Phys. Rev. Mater. **4**, 114406 (2020).
- [211] J. Chen, Y. Sakuraba, K. Masuda, Y. Miura, S. Li, S. Kasai, T. Furubayashi, and K. Hono, Appl. Phys. Lett. **110**, 242401 (2017).
- [212] J. Korryng, Physica **13**, 392 (1947).
- [213] W. Kohn and N. Rostoker, Phys. Rev. **94**, 1111 (1954).
- [214] M. Däne, M. Lüders, A. Ernst, D. Ködderitzsch, W. M. Temmerman, Z. Szotek, and W. Hergert, J. Phys. Condens. Matter **21**, 045604 (2009).
- [215] P. Soven, Phys. Rev. **156**, 809 (1967).
- [216] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B **45**, 13244 (1992).
- [217] M. Lüders, A. Ernst, M. Däne, Z. Szotek, A. Svane, D. Ködderitzsch, W. Hergert, B. L. Györfy, and W. M. Temmerman, Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. **71**, 205109 (2005).
- [218] M. B. Trzhaskovskaya, V. I. Nefedov, and V. G. Yarzhevsky, At. Data Nucl. Data Tables **77**, 97 (2001).
- [219] M. B. Trzhaskovskaya, V. I. Nefedov, and V. G. Yarzhevsky, At. Data Nucl. Data Tables **82**, 257 (2002).

- [220] G. H. Fecher and C. Felser, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **40**, 1582 (2007).
- [221] P. Giannozzi, O. Baseggio, P. Bonfà, D. Brunato, R. Car, I. Carnimeo, C. Cavazzoni, S. De Gironcoli, P. Delugas, F. Ferrari Ruffino, A. Ferretti, N. Marzari, I. Timrov, A. Urru, and S. Baroni, *J. Chem. Phys.* **152**, 154105 (2020).
- [222] T. Kono, M. Kakoki, T. Yoshikawa, X. Wang, K. Goto, T. Muro, R. Y. Umetsu, and A. Kimura, *Phys. Rev. Lett.* **125**, 216403 (2020).
- [223] Ikhtiar, S. Kasai, Y. K. Takahashi, T. Furubayashi, S. Mitani, and K. Hono, *Appl. Phys. Lett.* **108**, 062401 (2016).
- [224] S. Tsunegi, Y. Sakuraba, K. Amemiya, M. Sakamaki, E. Ozawa, A. Sakuma, K. Takanashi, and Y. Ando, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **85**, 180408 (2012).