

# 研 究 報 告 書

## 「新規高スピン偏極材料の探索と原子配列制御に伴う電子状態と物性変化」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 24 年 10 月～平成 28 年 3 月

研 究 者: 梅津 理恵

### 1. 研究のねらい

高度情報化社会に向けて、高速、大容量、かつ低消費電力デバイスの開発が強く望まれており、スピンエレクトロニクスの分野では、トンネル接合素子やスピン注入磁化反転素子の強磁性材料として完全にスピン偏極した物質（ハーフメタル強磁性体＝スピン分極率 100%）を用いることが理想とされている。実用の観点からデバイス材料に望まれる条件として、①「高スピン偏極」であることはもちろんのこと、②磁気変態温度（キュリー温度）が室温より高いことに加えて、③構造が安定で原子配列の乱れが生じにくい、つまりは、相安定性が高く原子配列制御が可能であることが挙げられる。特に 3 つ目の条件となる「相安定性」は実用材料として非常に重要である。今までのところ、Co 基ホイスラー合金を強磁性電極材料としたデバイス素子のプロセス技術や特性評価に関する研究が盛んに行われてきた。しかしながら、より低消費電力でデバイスを作動させるために、飽和磁化の低いハーフメタル強磁性材料の探索が近年では切望されている。

以上の観点から、本研究では Mn 基ホイスラー合金に着眼し、研究を進めている。Mn 基ホイスラー合金に着目した理由を以下に示す。

- I.  $\text{Mn}_2\text{VAI}$  で実際にハーフメタル的な電子状態を示唆する報告例があることから、関連物質でも同様な電子状態を有することが期待される。
- II. Mn の磁気モーメントは比較的大きく、磁気配列も反強磁性、フェリ、強磁性とバリエーションに富んでいるため、目的とする磁気特性を有する物質が得られる可能性が高い。また、原子配列制御によって磁気特性を積極的にコントロールすることも期待できる。
- III.  $\text{Mn-Y-Z}$  ( $\text{Y} = \text{Ti, V, Cr, Z} = \text{Al, Si, Ga, Ge}$  等) 三元系状態図そのものがほとんど存在しておらず、新物質発見の可能性が大いに期待される。また、実験結果は状態図・熱力学的データベース構築において全て新しい知見となり得る。

本研究課題では、上記のような新規物質の探索研究以外にも、「ハーフメタル的な電子状態を如何に実験的に検証するか」という課題への取り組みも行っている。ハーフメタルのような特別な電子状態を直接的に検証することはなかなか困難な状況にあり、世界的にもあまり成功例を見ない。本研究では単結晶のバルク試料育成を試み、スピン偏極光電子分光測定や共鳴非弾性X線散乱測定等により電子状態を直接観測する試みも行う。

### 2. 研究成果

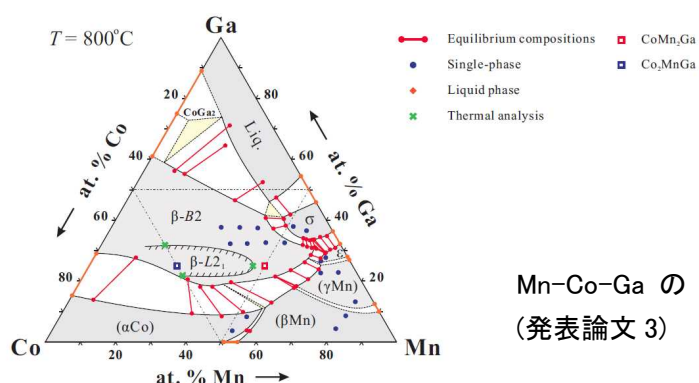
#### (1) 概要

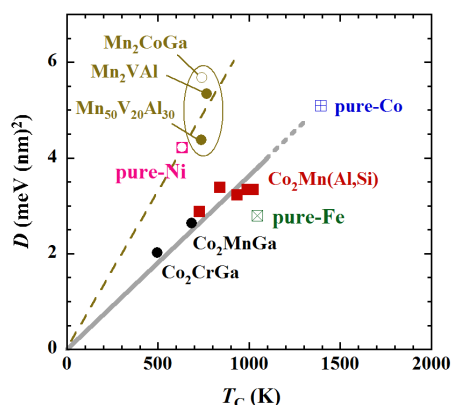
Co 基、および Mn 基ホイスラー合金の中で、新規ハーフメタル型強磁性体物質の探索を行うこと、原子配列を制御して理論計算どおりの電子状態を有しているかの実験的検証を

行うことが本研究の目的である。既に理論計算の報告例がある  $\text{Mn}_2\text{VAI}$  合金を起点物質として、その多結晶試料を作製し、均一化熱処理の後に規則度制御のための最終熱処理温度を変えた試料を作製して磁化測定を行った。完全に規則度を制御した  $L2_1$  相の磁化の値は理論値とよく一致し、 $B2$  相では磁化、キュリー温度ともに  $L2_1$  相より低下することが分かった。さらに、不規則化した  $A2$  相では反強磁性的な振る舞いを示すことが分かり、規則度によって磁気的性質が全く異なることが分かった。この研究成果は国際会議にて発表を行った（外部発表 3）。

また、近年、スピングャップレス半導体というユニークな電子状態を有する物質が注目されており、第一原理計算より  $\text{Mn}_2\text{CoAl}$  という物質が該当することが提唱され、関連物質である  $\text{Mn}_2\text{CoGa}$  について研究を行った。 $\text{Mn-Co-Ga}$  の 3 元系状態図の報告が皆無であること、また、原子の配列と電子状態は非常に密接に関連することが知られていることから、幅広い組成域で試料を作製して相状態を調べ、また、化学量論組成である  $\text{Mn}_2\text{CoGa}$  に関しては高分解能電子顕微鏡観察と粉末中性子回折測定より原子配列を決定した。状態図は、800、900、1000°C の断面にて全ての  $\text{Mn-Co-Ga}$  組成域に関して構築した（図は 800°C 断面。論文発表 3）。低温で 2 相に分離する  $\text{Mn}_2\text{CoAl}$  に比べて  $\text{Mn}_2\text{CoGa}$  は相安定性が高く、単相試料が得やすいことが分かった。また、 $\text{Mn}$  の一部が  $\text{Co}$  サイトに置換した、一部不規則化した原子配列をしていることが明らかになったが、この様な不規則化が導入されても、比較的高いスピン偏極率を維持していることがコヒーレンとポテンシャル近似を導入した理論計算によって示された。この研究成果は国内学会にて発表を行った。

一方、スピントロニクス分野での応用において、磁気状態の温度に対する安定性は非常に重要であることから、 $\text{Mn}$  基ホイスラー合金についてスピン波分散係数の評価を行った。 $\text{Mn}_2\text{VA}$ 、 $\text{Mn}_2\text{CoGa}$  合金の低温での磁化の温度変化はスピン波励起が支配的であり、スピン波分散係数は約  $5 \times \text{meV}(\text{nm})^2$  程度であることが分かった。これは、同程度のキュリー温度を有する  $\text{Co}$  基ホイスラー合金に比べて約 2 倍高く、比較的小さな磁気モーメントにも関わらず、交換相互作用が強固であることの表れであり、 $\text{Mn}$  基ホイスラー合金は実用材料として非常に適していると言える（図参照。国内、国際会議にて発表を行い、成果論文は受理されている）。





Mn 基、Co 基ホイスラー合金のキュリー温度  $T_C$  と  
スピン波分散係数  $D$  の関係 (発表論文 5)

## (2) 詳細

### 研究テーマ A 「Mn 基合金の熱力学データベース、および状態図の構築」

Mn-Co-Ga 三元系合金の 800, 900, 1000°C の断面における平衡状態図を構築した。この合金系には、高いスピン分極率を有することが既知である  $\text{Co}_2\text{MnGa}$ 、新規ハーフメタル型強磁性材料として期待されている  $\text{Mn}_2\text{CoGa}$ 、新しい垂直磁化膜として注目されている  $\text{Mn}_3\text{Ga}$  やその Co 置換系合金など、応用において重要な物質群を含んでいるにも関わらず、状態図は存在していなかった。本研究課題において、全組成域における状態図を構築したことは非常に意味があり、スピントロニクスに関連する学会等でも既に発表論文が引用されている。当初の計画では、コンビナトル手法を用いて効率のよい状態図の構築を目指していたが、Mn-Ga 二元系状態図が元来複雑であったり、各元素の拡散係数が大きく異なるなどして、実際の大部分のデータは所定の組成合金を作製して得たものであった。しかしながら、研究期間中に学会発表、および論文も掲載され、研究目的は達成できた。

### 研究テーマ B 「Mn 基合金の磁気特性評価、ならびに電子状態の検証」

$\text{Mn}_2\text{VAl}$ 、 $\text{Mn}_2\text{CoGa}$  合金に着目し、磁気特性の評価を行った。 $\text{Mn}_2\text{VAl}$  に関しては規則度の制御を試み、 $L2_1$ 、 $B2$ 、 $A2$  の 3 種の相に関してそれぞれ磁気特性を評価したことは意義があり、目的の磁気特性(電子状態)を得るためには原子配列の制御が如何に重要であるかを示すことができた。また、 $\text{Mn}_2\text{VAl}$  については磁気円二色性測定を、 $\text{Mn}_2\text{CoGa}$  については粉末中性子回折測定を行い、それぞれの磁気構造が明らかにされた。電子状態の検証という意味においては、単結晶試料の育成が当初の予定より大きく進み、 $\text{Mn}_2\text{VAl}$ 、 $\text{Co}_2\text{MnSi}$ 、 $\text{Co}_2\text{FeSi}$  の 3 つのバルク単結晶試料が得られた。磁気抵抗の角度依存性 (AMR) の符号とハーフメタル性に関連する理論が注目されている中、バルク単結晶試料を用いての AMR 測定は非常に重要な知見を与えるであろう。また、電子状態直接観測のため、放射光施設において共鳴非弾性 X 線散乱測定の予備実験を行うことも出来、当初の計画以上に研究が進展した。

### 研究テーマ C 「Mn 基合金の熱的・電氣的輸送特性の評価」

ハーフメタル的電子状態を有すると理論的に予測されている、Mn 基ホイスラー合金の伝

導特性やゼーベック係数、熱伝導度などの熱的輸送特性を調べ、特異な電子状態との関連性やスピントロニクス分野での応用を見据え、詳細な基礎物性を調べることを計画していた。伝導特性については、テーマBとも関連して電気抵抗率の温度依存性や磁気抵抗等の基礎データの評価を行うことができた。しかしながら、ゼーベック係数や熱伝導度等の輸送特性の評価は研究計画通りには進んでおらず、当初の計画に比べて若干遅れている。

### 3. 今後の展開

本研究課題遂行において最も大きな成果は、ハーフメタル型強磁性体であるホイスラー合金のバルク単結晶試料の育成に成功した点である。エピタキシャル成長をさせた薄膜試料の物性評価に関する研究は過去にも報告例があるが、バルク単結晶試料の場合は基板からの拘束がないため、平衡状態における、しかも任意の方位に関する物性の情報を得ることができる。多結晶試料においても、強磁場磁化率、飽和磁化の圧力依存性、低温比熱等、電子状態と密接に関連する種々の物性評価を行ってきたが、バルク単結晶試料を用いた物性評価により、格段に研究が進展するものと期待できる。例えば、磁気抵抗の角度依存性の振舞いがハーフメタル的電子状態と関連することが理論より予測されているが、バルク試料を用いて方位依存性を調べることは世界的にも例のない研究であり、ホイスラー合金が示すハーフメタル的電子状態の本質に迫れるであろう。また、単結晶試料を得たことで、スピン偏極光電子分光測定や共鳴非弾性 X 線散乱測定など、電子状態を直接観測する実験が現実となった。研究期間中において着手し始めたこれらの研究は、今後大いに展開すると思われる。

### 4. 評価

#### (1) 自己評価

(研究者)

スピントロニクス分野において強磁性電極材料として有望視されている、ハーフメタルという特異な電子状態を有する新規ホイスラー合金を探索し、その電子状態を実験的に検証することを研究の目的としていた。また、合金作製においては熱力学的知識も駆使して、原子の規則配列を制御し、目的の機能を最大限に引き出すだけでなく、状態図や熱力学データベースの構築も合わせて行うことも計画していた。

研究対象とした合金系は、 $Mn_2VAI$  を基点物質として  $Mn_2VGa$ ,  $Mn_2CoGa$ ,  $Co_2MnSi$ ,  $Co_2FeSi$  など。また、 $Mn_2CrZ$ ,  $Mn_2TiZ$  ( $Z$ : 半金属・半導体元素)なども新規物質探索として試料の合成を行った。 $Mn_2VAI$  の状態図の一部を構築し、その結果をもとに  $Mn_2VAI$  合金の原子配列を制御することに成功し、規則度と磁性の関連性を明らかにした。また、 $Co-Mn-Ga$  三元系合金の全組成域の状態図も明らかにして論文にて発表したことは、学術・応用の両分野において非常に意義深い。

以前の研究では、数多くの多結晶試料を作製し、その範疇で測定し得る熱的・磁氣的性質を評価するにとどまり、ある程度の系統的な研究は推進できたものの、物質の本質的な電子状態に踏み込んだ解釈にはなかなか至らないでいた。本研究課題遂行において単結晶試料の育成に挑戦し、試行錯誤の末  $Mn_2VAI$ ,  $Co_2MnSi$ ,  $Co_2FeSi$  のバルク単結晶育成に成功したことは非常に意味がある。研究費の一部は、単結晶の方位解析を行う CCD ラウエカメラ付



き X 線発生装置、方位の切り出しを行うための放電加工機等の購入に充当した。その結果、今まで行っていた物性評価においてより踏み込んだ解釈が可能になっただけでなく、スピン偏極光電子分光測定や共鳴非弾性 X 線散乱測定など、直接電子状態を観測する研究にも着手するに至った。これらバルク単結晶を用いての研究は世界的にも独自性が非常に高く、それによって研究課題が大きく展開したため、当初の研究計画に比べて研究状況は進展していると言える。本研究より得られた成果はスピントロニクス分野において重要な役割を担う強磁性材料の設計指針を与えるものであり、またデバイスのプロセスにおいて、材料の機能を最大限に引き出すために原子の配列制御を如何に行うか、という重要な知見を与えるものである。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

本研究は強磁性電極材料として有望視されているハーフメタルのバンド構造をもつ新規ホイスラー合金 $X_2YZ$ (X,Yは遷移金属、Zは半金属・半導体元素)を探索し、その電子状態を実験的に検証することを目的としたものである。研究対象とした合金系は、 $Mn_2VAl$ を母物質として $Mn_2VGa$ ,  $Mn_2CoGa$ ,  $Co_2MnSi$ ,  $Co_2FeSi$ などである。 $Mn_2VAl$ の状態図の一部を構築し、その結果をもとに $Mn_2VAl$ 合金の原子配列を制御することに成功し、規則度と磁性の関連性を明らかにした。また、Co-Mn-Ga三元系合金の全組成域の状態図も明らかにした。

本研究では単結晶試料の育成に挑戦し、試行錯誤の末 $Mn_2VAl$ ,  $Co_2MnSi$ ,  $Co_2FeSi$ のバルク単結晶育成に成功してことは重要な進展といえる。これまでの研究では多くが多結晶試料を作製し、その範疇で測定し得る熱的・磁気的性質を評価するにとどまり、ある程度の系統的な研究は推進できたものの、物質の本質的な電子状態に踏み込んだ解釈にはなかなか至っていなかった。このバルク単結晶育成によって、スピン偏極光電子分光測定や共鳴非弾性X線散乱測定など、直接電子状態を観測する研究にも着手することが初めて可能となった。これから単結晶を用いてこれらの測定を行い、結果を世界のトップレベルのジャーナルに掲載できるまで頑張っ、研究目的を完遂して頂きたい。ここからが大事。

## 5. 主な研究成果リスト

### (1) 論文(原著論文)発表

1. R.Y. Umetsu, A. Okubo, X. Xu and R. Kainuma, “Magnetic properties and phase stability of  $Co_2Cr(Ga,Si)$  Heusler alloys”, **J. Alloys Compds**, 588 (2014) 153-157. (2013 年 11 月)
2. R. Y. Umetsu, A. Okubo, M. Nagasako, M. Otsuka, R. Kainuma and K. Ishida, “Phase stability of the  $L2_1$  phase in Co-based Heuser alloys”, **SPIN**, Vol. 4, No. 3 (2014) 1440018 (14 pages). (2014 年 12 月)
3. R.Y. Umetsu, “Magnetic properties and phase stability of Half-metal-type ferromagnetic

Co-based Heusler alloys”, SJWS, Journal of the Society of Japanese Women Scientists, Vol. 15, (2015) 1-8. (2014 年 12 月)
4. K. Minakuchi, R.Y. Umetsu, K. Kobayashi, K. Ishida and R. Kainuma, “Phase equilibria and magnetic properties of Heusler-type ordered phases in the Co-Mn-Ga ternary system.”, <b>J. Alloys Compds.</b> , 645 (2015) 577-585. (2015 年 5 月)
5. R.Y. Umetsu and T. Kanomata “Spin stiffness constant of half-metallic ferrimagnet in Mn-based Heusler alloys”, Physics Procedia, in press. (2015 年 9 月受理)

## (2)特許出願

研究期間累積件数:0 件

## (3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

- (1) 公益社団法人日本金属学会 第 72 回功績賞受賞(物性部門)(2014 年 3 月)
- (2) 日本女性科学者の会 第 19 回奨励賞受賞 研究課題名: 特異な電子状態を有する高機能磁性材料の基礎物性に関する研究 (2014 年 6 月)
- (3) R.Y. Umetsu, A. Okubo and R. Kainuma, “Annealing temperature dependence of magnetic properties of  $Mn_2VAl$  alloy”, The 3rd International Symposium on Advanced Magnetic Materials and Applications (ISAMMA 2013), Taichung, Taiwan. (2013年7月) 国際・一般
- (4) R.Y. Umetsu and T. Kanomata, “Spin stiffness constant of half-metallic ferrimagnet in Mn-based Heusler alloys”, 20th International Conference on Magnetism, Barcelona, Spain. (2015 年 7 月) 国際・一般
- (5) R.Y. Umetsu, “Effects of degree of order on the magnetic properties for Heusler alloys”, 4th Japan-EU Open Workshop on "Heusler Alloy Replacement for Iridium (HARFIR)", Tsukuba, Japan. (2015 年 11 月) 国際・招待