

戦略的国際科学技術協力推進事業（日本－ドイツ研究交流）

1. 研究課題名：「室温で動作するスピントロニクスナノデバイスの設計：スピン分解硬 X 線光電子分光による磁性体界面の研究」
2. 研究期間：平成20年10月～平成24年3月
3. 支援額： 総額 18,810,000 円
4. 主な参加研究者名：

日本側（研究代表者を含め6名までを記載）

	氏名	所属	役職
研究代表者	猪俣浩一郎	物質材料研究機構	名誉フェロー
研究者	介川裕章	同上	研究員
研究者	小林啓介	同上	共用ビームステーション長
研究者	上田 茂典	同上	研究員
研究者	山本眞史	北海道大学	教授
研究者	植村哲也	同上	准教授
参加研究者 のべ 10名			

ドイツ側（研究代表者を含め6名までを記載）

	氏名	所属	役職
研究代表者	Claudia Felser	ヨハネスグーテンベルグ（マインツ）大学	教授
研究者	Gred Schoenhense	同上	教授
研究者	Gerhard Fecher	同上	Senior Scientist
研究者	Andrei Gloskovskii	同上	ポスドク
研究者	Gregory Stryganyuk	同上	ポスドク
研究者	Xeniya Kozina	同上	博士課程学生
参加研究者 のべ 8名			

5. 研究・交流の目的

室温で動作するスピントロニクスデバイスのキーとなる、大きなスピン分極率をもつ新しい磁性材料（ハーフメタル）を、日本とドイツのエキスパートが共同して開発することを目指し、日本側が先行するハーフメタル材料技術および硬 X 線光電子分光（HAXPES）技術とドイツ側のスピン分析器開発技術を組み合わせ、スピン分解 HAXPES 装置を世界に先行して開発するとともに、HAXPES と磁気円二色性(MCD)を組み合わせた HAXPES-MCD を用いてハーフメタルおよびその界面のスピン分解電子状態を明らかにすることを目的としている。本共同研究により日独が交流を通じて相互的に取り組むことで、磁性体のスピン分解電子状態の詳細が明らかにされるとともに、将来、室温で動作するハーフメタルスピントロニクスデバイスの開発が期待できる。

6. 研究・交流の成果

6-1 研究の成果

スピン偏極低エネルギー電子回折装置 (SPLEED) を用いたスピン HAXPES および HAXPES-MCD 装置を開発し、SPring8 の NIMS ビームライン BL47XU を用いて多層膜中の埋もれたホイスラー合金のスピン分解電子状態の測定に世界で初めて成功した。内殻に対する両者の測定結果は一致しており、HAXPES-MCD を用いてスピン分解電子状態の研究が可能であることを明らかにした。また、HAXPES-MCD を用いてホイスラー合金の価電子バンドのスピン分解スペクトルの観測に成功し、用いたホイスラー合金のハーフメタル特性と矛盾しない結果を得た。一方、材料面から CFAS および CMS のハーフメタル性を明らかにし、室温ハーフメタル特性や巨大 TMR 比を実現しホイスラー合金のスピンエレクトロニクスへの応用可能性を拓いた。

### 6.1.1. HAXPES-MCD およびスピン分解 HAXPES の技術開発とハーフメタルホイスラー合金のスピン分解電子状態の研究

#### 6.1.1-1 HAXPES-MCD による価電子バンドのスピン分解電子状態の研究

SPring8 の NIMS ビームライン BL47XU に試作したダイヤモンド移相子を搭載し、7.94 keV の硬 X 線源を用いた HAXPES-MCD による CFAS ホイスラー合金のスピン分解電子状態を調べた。光入射方向は試料面にほぼ平行、アナライザは試料面に対して 90 度となるよう配置した。円偏光の偏極度は  $P_c = 0.95$  であった。使用した試料は NIMS が作製したボトムピン型多層膜、MgO(100) 基板/CoFe(10)/IrMn(12)/CoFe(0.5)/CFAS(15)/MgO(2)/AlO<sub>x</sub>(1) である (括弧内は膜厚 (nm)、CFAS:Co<sub>2</sub>FeAl<sub>0.5</sub>Si<sub>0.5</sub>)。MgO は MTJ のトンネルバリアに相当し、AlO<sub>x</sub> は MgO の保護膜であり、CFAS には交換バイアスが付与されていることを確認している。7936-7940.5 eV の狭いエネルギー範囲の CFAS の価電子バンドからの円偏光光電子スペクトルと MCD を観測し、CFAS のフェルミ端 (7940 eV) における明瞭な幅の狭い MCD ピークと 7939.8 eV における符合の変化を見出した。これは CFAS のフェルミ端でのスピン分極率が大きいことを示しており、第 1 原理バンド計算による CFAS のハーフメタル性と矛盾しない。このような 3 nm のバリアで覆われた CFAS の価電子バンドから MCD を観測できたのは、平均自由行程の長い HAXPES を用いたことほかに、CFAS の膜厚を 15 nm に設定したことが効を奏しており、CFAS の非弾性平均自由行程が 10 nm 以下のため、下部層からの寄与を除去できたことによる。

#### 6.1.1-2 スピン分解 HAXPES および HAXPES-MCD による内殻のスピン分解電子状態

作製した SPLEED スピン分析器を HAXPES アナライザーに搭載し、p 偏極した 5.95 keV フォトンで励起したときの、内殻の Fe2p<sub>3/2</sub> 状態のスピン分解光電子スペクトルを観測した。結果はバンド計算から得られた CFAS の Fe2p m<sub>j</sub> 多重構造を明瞭に再現しており、Fe2p<sub>3/2</sub> 内殻状態がスピン分解 HAXPES で観測できたことを示している。また、内殻 Fe2p<sub>3/2</sub> に対するスピン分解 HAXPES スペクトルは HAXPES-MCDAD を用いて測定した結果とよく対応しており、HAXPES-MCD を用いてスピン分解電子状態の研究が可能であることを明らかにした。

#### 6.1.2 ホイスラー合金のハーフメタル性に関する研究

HAXPES 測定に用いた (a) Co<sub>2</sub>FeAl<sub>0.5</sub>Si<sub>0.5</sub> (CFAS) および (b) Co<sub>2</sub>MnSi (CMS) ホイスラー合金について、ハーフメタルであることを材料面から検証する研究を行った。(a) では MgO(100) 基板/Cr/CFAS/(Al-Mg)-0x/CoFe/IrMn/Ru 積層膜からなる、IrMn 反強磁性体でピンしたトップピン型 MTJ を作製した。Cr はバッファ層、CFAS と CoFe はそれぞれ下部および上部磁性体、バリアは AlO<sub>x</sub> でありその作製時における下部電極の酸化を防止するため、薄い Mg を設けている。熱処理により結晶質の (Al-Mg) O<sub>x</sub> バリアが形成し、エピタキシャル MTJ であることを確認している。CFAS は熱処理後 B2 構造であった。得られた低温における TMR 比 (162%) と CoFe 合金のスピン分極率  $P$  (0.48) を Julliere の式に代入することで、CFAS の  $P = 0.93$  を得た<sup>3)</sup>。この MTJ ではコヒーレントトンネル効果は観測されなかったため、この大きな  $P$  は B2-CFAS がハーフメタルであることを示唆している。実際、平行磁化配列 (P) に対する微分コンダクタンス  $dI/dV$  曲線に負バイアス (電子が CFAS から CoFe にトンネル) 側でプラトーが観測される。これは CFAS にギャップが存在し、そのギャップに相当するバイアス範囲内で少数スピン電子のトンネルが阻止されることを示している。ギャップの大きさはバンド計算結果とほぼ一致している。一方、正バイアス側でプラトーが観測されないの

は、CoFe がハーフメタルでないためスピントリプルによる少数スピン電子のトンネルが可能のためである。プラトールは室温でも観測され、B2-CFAS は室温でもハーフメタルであることを示唆している。

CMS については、下部および上部電極に CMS を用い、MgO をバリアとする CMS MTJ を中心に、ハーフメタル特性に支配的な影響を与える要因を明らかにする研究を行った。CMS の組成と TMR の相関関係を調べた結果、Mn リッチの組成にすることが大きな TMR を得る上で重要であることを見出した。これより、CMS 中の  $\text{Co}_{\text{Mn}}$  アンチサイトがハーフメタル特性を阻害するという理論予測を検証すると共に、Mn リッチの組成によって  $\text{Co}_{\text{Mn}}$  アンチサイトを抑制できるという知見を明らかにした。この知見に基づき、組成を最適化した CMS 薄膜および CoFe バッファを用いた CMS MTJ を作製し、低温において 1995% の大きな TMR 比を得た。この巨大 TMR は CMS のハーフメタル性を明瞭に示すものである。さらに、いくつかの Mn 組成の CMS 薄膜試料をドイツ側グループに提供し HAXPES 測定を行い、光電子スペクトルにおいて、Mn 不足側の薄膜に対してフェルミレベルより 0.2 eV 程度低い位置に状態が存在すること、これはバンド計算との比較から  $\text{Co}_{\text{Mn}}$  アンチサイトに由来するハーフメタルギャップ中の状態に対応することを明らかにした。また、Mn リッチの薄膜では、これが解消されることを明らかにした。これらの HAXPES の結果は、TMR 特性の Mn 組成依存性を説明するモデル、すなわち、Mn リッチ側で  $\text{Co}_{\text{Mn}}$  アンチサイトが抑制されるというモデルを支持する結果である。

## 6-2 人的交流の成果

本交流を通じてドイツ側で 3 名、日本側で 2 名（北大）の博士課程学生が博士号の学位を取得した。また、NIMS のポスドクであった 1 名が本交流に参画し成果を挙げ、当初の契約を終えた後、本交流をきっかけにドイツ側の研究代表者の下でポスドクとして研究を行う機会を得、現在も継続している。一方、日独の研究者が互いの研究室を訪問し合い、研究設備、研究室のスタッフ・環境・雰囲気を知ることができ、また、若手を含め多くの関係者と交流できたことは大変有益であった。その関連で共著論文を書くこともできた。ドイツ物理学会を初めドイツ国内で開催された関連する国際会議のいくつかに招待を受け講演するとともに、Felser 教授を招待し日本国内学会での講演を依頼するなど、互いの研究活動の広報に役立った。ドイツ物理学会には日本から若手を参画させ、交流の場を設けるとともに、ドイツ国内学会の事情を知る機会となったと思う。平成 23 年度には外部から関連する研究者を招いて共同研究の成果報告会を北海道大学で開催し、ドイツ側から若手が参画するとともに、北大からは学生も参加した。若手同士の交流の場になるとともに、ドイツの若手にとっては日本の文化の一端を知る機会になったと思う。本交流の継続的発展として、本研究交流で開発したマルチチャンネルスピン分析器を用いてスピン HAXPES による共同研究を継続すべく、SPRING8 の長期研究に申請し 2012 年 4 月から 3 年間の長期課題として認められた。

## 7. 主な論文発表・特許等（5 件以内）

相手国側との共著論文については、その旨を備考欄にご記載ください。

論文 or 特許	・論文の場合： 著者名、タイトル、掲載誌名、巻、号、ページ、発行年 ・特許の場合： 知的財産権の種類、発明等の名称、出願国、出願日、 出願番号、出願人、発明者等	備考
論文	Xeniya Kozina, Gerhard H. Fecher, Gregory Stryganyuk, Siham Ouardi, Benjamin Balke, Claudia Felser, Gerd Schoenhenne, Eiji Ikenaga, Takeharu Sugiyama, Naomi Kawamura, Motohiro Suzuki, Tomoyuki Taira, Tetsuya Uemura, Masafumi Yamamoto, Hiroaki Sukegawa, Wenhong Wang, Koichiro Inomata, and Keisuke Kobayashi, "Magnetic dichroism in angle-resolved hard X-ray photoemission from buried layers", Phys. Rev. B <b>84</b> , 054449-1-054449-8. (2011)	共著論文

論文	Gregory Stryganyuk, Xeniya Kozina, Gerhard H. Fecher, Siham Ouardi, Stanislav Chadov, Claudia Felser, Gerd Schoenhenese, Pavel Lushchyk, Andreas Oelsner, Pasqual Bernhard, Eiji Ikenaga, Takeharu Sugiyama, Hiroaki Sukegawa, Zhenchao Wen, Koichiro Inomata, and Keisuke Kobayashi, “Spin Polarimetry and Magnetic Dichroism on a buried magnetic layer using Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy”, Jpn. J. Appl. Phys. <b>51</b> , 016602-1-016602-4 (2012).	共著 論文
論文	R. Shan, H. Sukegawa, W. H. Wang, M. Kodzuka, T. Furubayashi, T. Ohkubo, S. Mitani, K. Inomata and K. Hono, “Demonstration of Half-Metallicity in Ferm-Level-Tuned Heusler Alloy $\text{Co}_2\text{FeAl}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ at Room Temperature”, Phys. Rev. Lett., <b>102</b> , 246601-1-246601-4 (2009).	
論文	T. Ishikawa, H.-x. Liu, T. Taira, K.-i. Matsuda, T. Uemura, and M. Yamamoto “Influence of film composition in $\text{Co}_2\text{MnSi}$ electrodes on tunnel magnetoresistance characteristics of $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{MgO}/\text{Co}_2\text{MnSi}$ magnetic tunnel junction,” Appl. Phys. Lett. vol. <b>95</b> , No. 23, 232512-1-232512-3, (2009).	
論文	Siham Ouardi, Benjamin Balke, Andrei Gloskovskii, Gerhard H. Fecher, Claudia Felser, Gerd Schoenhenese, Takayuki Ishikawa, Tetsuya Uemura, Masafumi Yamamoto, Hiroaki Sukegawa, Wenhong Wang, Koichiro Inomata, Yoshiyuki Yamashita, Hideki Yoshikawa, Shigenori Ueda, and Keisuke Kobayashi, “Hard X-ray photoelectron spectroscopy of buried Heusler compounds”, J. Phys. D: Appl. Phys. <b>42</b> , 084010-1 - 084010-7 (2009)	共著 論文