

硬 X 線光電子分光による
高効率磁気トンネル接合材料の電子構造の検証
Evaluation of electronic structure
of high-efficient magnetic tunneling junctions

木村昭夫^a、門野利治^a、西村良祐^a、宮本幸治^a、島田賢也^b、生天目博文^b、
谷口雅樹^{ab}、池永英司^c、小林啓介^d、鹿又 武^e

A. Kimura^a, T. Kadono^a, R. Nishimura^a, K. Miyamoto^a, K. Shimada^b, H. Namatame^b,
M. Taniguchi^{ab}, E. Ikenaga^c, K. Kobayashi^d, T. Kanomata^e

^a 広島大院理、^b 広島大放射光、^c JASRI/SPring-8、^d NIMS/SPring-8、^e 東北学院大工
^a Grad. Sch. Sci., Hiroshima Univ., ^b HSRC, Hiroshima Univ.,
^c JASRI/SPring-8, ^d NIMS/SPring-8, ^e Fac. Eng., Tohoku Gakuin Univ.

高い磁気抵抗比を示すトンネル磁気抵抗素子の強磁性材料として期待を集めているフルホイスラー型強磁性合金の電子構造を解明することを目的として、入射光エネルギー 8keV の硬 X 線光電子分光を BL47XU で行った。特に今回はハーフメタル電子構造を持つと期待される $\text{Ru}_{2-x}\text{Fe}_x\text{CrGe}$ ($Z=\text{Si, Ge}$) に着目した。実験の結果、 $\text{Ru}_{0.3}\text{Fe}_{1.7}\text{CrGe}$ の価電子帯電子構造が $Z=\text{Si}$ のものと類似していることが分かった。さらに、 $\text{Ru}_{2-x}\text{Fe}_x\text{CrGe}$ の組成 x が少なくなるとフェルミレベル上の状態密度が小さくなり、 Ru_2CrGe では半導体的になっていることが明らかになった。

We have measured the photoemission spectra excited by the hard X-ray synchrotron radiation (8keV) at BL47XU of the Heusler-type ferromagnetic alloys, which are expected as key materials showing a huge magneto resistance ratio in magnetic tunneling junction (MTJ). The present study is mainly focused on $\text{Ru}_{2-x}\text{Fe}_x\text{CrGe}$ ($Z=\text{Si, Ge}$), which has been predicted to show an “half-metallicity”. The obtained result of valence band photoemission spectrum of $\text{Ru}_{0.3}\text{Fe}_{1.7}\text{CrGe}$ is quite similar to that for $Z=\text{Si}$. It is also revealed that the spectral density at the Fermi level becomes smaller as the composition x is smaller.

背景と研究目的

「ハーフメタル強磁性体」は、その電子構造として多数スピン電子はフェルミレベルを横切り金属的で、少数スピン電子は半導体的な電子構造をとっている（その逆もある）。したがってフェルミエネルギー (E_F) にお

ける電子のスピン偏極度が 100% であることから、トンネル磁気抵抗 (TMR) 素子における強磁性層の材料として有力視されている。これまで $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 、 CrO_2 などの遷移金属酸化物などがハーフメタル強磁性体として理論的に予測され、最近のアンドレーエフ反射を

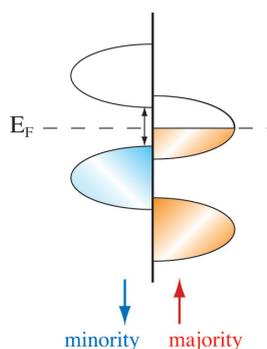


図1. ハーフメタル強磁性体の電子構造の模式図。

利用した超伝導体ポイントコンタクトの実験でも高いスピン偏極度が観測されている [1]。しかしながら、これら酸化物ハーフメタル強磁性体の欠点は、キュリー温度が比較的室温に近く、室温での TMR 比が非常に小さいという応用上致命的な欠陥があった。

一方、 Co_2MnX ($\text{X}=\text{Si}, \text{Ge}$) 等のホイスラー型強磁性合金が「ハーフメタル」としての電子状態を示すことが石田らによるバンド構造計算により予言されていた。このようなホイスラー型合金が、高いキュリー温度を有することから、応用上価値が見直されつつある。特に最近では、スパッタ法等を用いて Co_2MnX ($\text{X}=\text{Si}, \text{Ge}$) を強磁性層、 MgO を絶縁シートとした TMR 素子の開発が試みられはじめ、高い磁気抵抗比が報告されている。しかし界面における強磁性層の酸化や不規則性の存在によりハーフメタル性が破綻し、磁気抵抗比を極端に下げってしまう可能性を有している [2]。最近では、石田らの第 1 原理計算を用いて、ホイスラー型合金 $\text{Ru}_{2-x}\text{Fe}_x\text{CrSi}$ が、不規則性が存在しても E_F 上で高いスピン偏極度を維持することが示された [3]。

光電子分光は、価電子帯の電子構造を直接的に観測出来る大変有力な手法である。しか

しながら、このようなハーフメタルを示すと考えられているホイスラー型強磁性合金について光電子分光を用いて実験的に電子構造を見いだした例は非常に少ない。その一つの理由として、従来の真空紫外光源を用いた光電子分光では、電子の平均脱出深さが数オングストローム程度であるので、ごく表面近傍の電子構造しかとらえることが出来ず、有用性に欠けていた。最近、SPRING-8 の高輝度性、低エミッタンス性、および光電子分析器の高性能化の恩恵を受けて、最大 10keV の光エネルギーでの光電子分光が可能になり、全エネルギー分解能 100-300meV での測定が実現された。これによって表面にとらわれない形で、電子構造の直接観測が可能になった。また、光電子の脱出深さが格段に大きくなったため、薄膜試料を外部から持ち込んで測定し、内部の電子構造をとらえられるようになった。

これまでに我々は $\text{Ru}_{2-x}\text{Fe}_x\text{CrSi}$ について軟・硬 X 線励起光電子分光実験を行い、実験的に電子構造を決定した。今回は同様にハーフメタル強磁性体とされる Si と同族の $\text{Z}=\text{Ge}$ の系について電子状態を明らかにする為に、SPRING-8 BL47XU において硬 X 線光電子分光実験を行った。また別途、軟 X 線励起の光電子スペクトルを SPRING-8 BL23SU にて測定を行っており、励起光エネルギーに依存したイオン化断面積から、価電子帯における軌道成分の帰属も行うことが出来た。

実験

今回は $\text{Ru}_{2-x}\text{Fe}_x\text{CrSi}$ の $x=0, 1, 1.7$ の 3 つの異なる組成の試料について実験を行った。試料は超高真空中で破断をすることにより清浄表

面を得た。入射光エネルギーは 7939.3eV に設定した。光電子分光スペクトルは Gammadata-Scienta 社の R4000 型半球アナライザーを用い、全エネルギー分解能を 300meV 以下に設定した。測定は室温で行った。

結果および考察

図 2 は $\text{Ru}_{2-x}\text{Fe}_x\text{CrZ}$ ($Z = \text{Si}, \text{Ge}$) の $x = 1.5$ ($Z = \text{Si}$), 1.7 ($Z = \text{Ge}$) の試料について軟 X 線 ($h\nu = 690, 1098.5 \text{ eV}$) および硬 X 線 ($h\nu \sim 8000 \text{ eV}$) で励起した価電子帯スペクトルを表している。今回実験を行った $Z = \text{Ge}$ の系では価電子帯スペクトル中に 4 つの構造が確認できる。そのうち構造 A はイオン化断面積の光エネルギー依存性を考慮すると $\text{Ru}(4d), \text{Fe}(3d)$ の寄与が顕著であると考えられる。同様の構造は、 $Z = \text{Si}$ の系でも同様な構造が観測される。

さらに、 $Z = \text{Ge}$ の系において、Fe の組成比を変化させたスペクトルからは、Fe の含有量が少なくなるにしたがいフェルミ準位直下の電子状態が徐々に減少し、ついには Fe を含まない Ru_2CrGe では半導体の様な電子状態になる事が明らかになった。

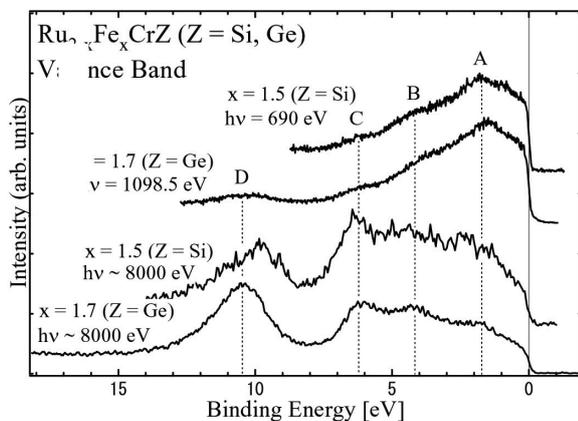


図 2. $\text{Ru}_{2-x}\text{Fe}_x\text{CrZ}$ ($Z = \text{Si}, \text{Ge}$) の価電子帯光電子スペクトル。(横軸：束縛エネルギー、縦軸：光電子強度)

参考文献

- 1) R. J. Soulen Jr. et al., Science **282** (1998) 85.
- 2) S. Picozzi et al., Phys. Rev. B **66** (2002) 094421.
- 3) S. Mizutani, S. Ishida et al., Mater. Trans. **47** (2006) 25.