

令和 5 年 6 月 8 日現在

機関番号：82108
研究種目：基盤研究(C) (一般)
研究期間：2020～2022
課題番号：20K05336
研究課題名(和文) 硬X線スピン分解光電子分光によるバルクから界面近傍の深さ依存電子状態の研究

研究課題名(英文) Depth-dependent electronic structures of magnetic materials studied by spin-resolved hard X-ray photoemission

研究代表者
上田 茂典 (Ueda, Shigenori)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・機能性材料研究拠点・主任研究員

研究者番号：20360505

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：絶縁体層に埋もれた強磁性体のスピン分解電子状態を観測するため、検出深度の長いスピン分解硬X線光電子分光法を開発した。MgO(2 nm)でキャップされたFe(001)薄膜を用いて性能評価を行い、信頼性の高い取得することができた。本手法を用いて同様にMgO(2 nm)層でキャップされたCo₂MnSi(001)薄膜のスピン分解電子状態測定を行い、Co₂MnSiのハーフメタル性を反映したフェルミ準位での高いスピン偏極度(~90%)を20Kで示すことを明らかにした。また、このスピン偏極度は、室温においても確認され、少なくともCo₂MnSiは室温までハーフメタル性を保持することを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

強磁性体/絶縁体/強磁性体接合(F/I/F)構造が示す磁気抵抗比は、室温で低下することが知られているが、強磁性体のバルクの特性によるものかについては明らかとなっていない。F/I/F構造は、ハードディスク(HDD)の読み出しヘッドとして実用化されており、室温以上で高い磁気抵抗比を示す材料が、HDDの高記録密度に必要である。伝導に寄与する電子のスピン偏極度が100%となるハーフメタル候補物質であるCo₂MnSiのバルク領域でスピン偏極度に温度依存性が見られなかったことは、I/F界面が磁気抵抗の温度依存性に寄与することを示唆しており、界面磁性の制御の重要性を示すことができた。

研究成果の概要(英文)：To observe the spin-resolved electronic states of ferromagnets buried under an insulator, we have developed spin-resolved hard X-ray photoemission spectroscopy (HAXPES) with large probing depth. To demonstrate this method, we performed spin-resolved HAXPES for a MgO(2 nm) capped Fe(001) thin film, and obtained reliable data. By applying spin-resolved HAXPES to the predicated half-metal of Co₂MnSi underneath a MgO(2 nm) layer, the high spin polarization of ~90% at the Fermi-level at 20 K, which reflected the half-metallicity of Co₂MnSi, was clarified. We also clarified that the high spin polarization was sustained at room temperature. Therefore, we can conclude that Co₂MnSi sustains half-metallicity at least up to room temperature.

研究分野：光電子分光、固体物理学

キーワード：硬X線光電子分光 スピン分解電子状態 強磁性体 ハーフメタル バルク 界面 温度依存性

1. 研究開始当初の背景

(1) ハーフメタルは、価電子帯での電子状態が多数スピン状態は金属的であり、少数スピン状態は半導体(絶縁体的)になっているため、伝導に寄与するフェルミ準位近傍の電子のスピン偏極度が100%となっている。そのため、電荷とスピンの自由度を利用したスピントロニクスデバイス応用に期待されている。例えばトンネル磁気抵抗素子では、 $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{MgO}/\text{Co}_2\text{MnSi}$ 素子において、トンネル磁気抵抗比(TMR)は4.2 Kで683%、室温で179%の結果が報告されている[1]。また、Mn-rich Co_2MnSi を用いた系では、4.2 Kで1995%、室温で354%のTMRが報告されている[2]。 Co_2MnSi のキュリー温度は985 Kと高いため、4.2 Kと室温でのTMRの差を磁化の減少で説明することはできない。このため、TMRの大きな温度依存性がどのような機構で生じているかを明らかにする必要がある。バルクのスピン偏極度あるいは、絶縁体との界面近傍でのスピン偏極度由来するのかを明らかにすることが、今後の材料設計、デバイス設計のために必要である。

(2) 表面に敏感な真空紫外光を用いたスピン分解光電子分光によるハーフメタル候補物質の $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [3]、 Fe_3O_4 [4]、 Co_2MnSi [5]の価電子帯のスピン分解測定実施例はあるが、[3,4]に続く報告例はなく、表面の寄与がバルク本来の価電子帯スピン分解測定の障害となっていると考えられる。[5]については、偏極度のみが報告されるに留まり、スピン分解電子状態が示されておらず、不明瞭な点が多い。また、表面敏感なスピン分解光電子分光からは、強磁性体/絶縁体界面の情報を得ることが難しい。そのため、検出深度の深い硬 X 線光電子分光にてバルクならびに界面近傍での強磁性体のスピン分解電子状態の測定が必要である。

2. 研究の目的

(1) 絶縁体/強磁性体構造に対して、これまでに明らかにされていない強磁性層の絶縁体との界面近傍からバルクまでの電子状態を価電子帯および内殻領域の硬 X 線光電子分光から明らかにする。バルク敏感なスピン分解硬 X 線光電子分光法を開発し、 MgO 層に埋もれた典型的な強磁性体である Fe 薄膜ならびにハーフメタル候補物質である Co_2MnSi 薄膜の価電子帯のスピン分解電子状態とスピン偏極度を明らかにする。 Co_2MnSi については、スピン分解電子状態の温度依存性を明らかにする。

(2) 絶縁体/強磁性体構造における絶縁体との界面近傍とバルク領域の電子状態の温度依存性の詳細を明らかにするために、X 線全反射と硬 X 線光電子分光を組み合わせることで[6]、界面近傍の強磁性体の電子状態と磁気状態を測定する。非全反射条件での測定から得られるバルク敏感な電子状態と磁気状態との比較により、TMRの温度依存性の要因を明らかにする。

3. 研究の方法

(1) MgO 層(2 nm)に埋もれた Fe(001)ならびに Co_2MnSi (001)薄膜(厚さは共に 30 nm)のバルク敏感スピン分解硬 X 線光電子分光は、Au 薄膜をスピンスリットとして利用し、測定を SPring-8 の BL15XU の放射光ビームラインで行った。励起光のエネルギーは 5.95 keV とし、総エネルギー分解能は ~ 0.65 eV に設定した。 Co_2MnSi に対しては、温度依存性(低温(21 K)と室温)の測定を行った。

(2) 絶縁体/強磁性体の界面近傍と埋もれた強磁性体のバルク領域の電子状態は、絶縁体/Fe、絶縁体/ Co_2MnSi 、絶縁体/ Co_2FeSi (絶縁体 = AlO_x , MgO)に対して測定を行った。界面近傍の電子状態は、強磁性体層での X 線全反射条件にて硬 X 線光電子分光で測定し、バルク敏感電子状態は非全反射条件にて硬 X 線光電子分光で測定した。測定は、SPring-8 BL15XU にて行い、励起光のエネルギーを 5.95 keV、総エネルギー分解能を 150 meV とし、温度依存性(20 K \sim 300 K)を測定した。また磁気状態は、内殻領域の磁気円二色性硬 X 線光電子分光で測定した。

4. 研究成果

(1) バルク敏感スピン分解硬 X 線光電子分光法の開発

バルク敏感硬 X 線光電子分光においてスピン分解電子状態測定を実現するため、図 1 に示す実験配置を考案した。通常の硬 X 線光電子分光では、Au の位置に試料をセットするが、本手法では、通常の試料位置にスピンスリットとして機能する Au 薄膜を配置し、試料から放出された高運動エネルギーを持つ光電子が Au 薄膜によって Mott 散乱された

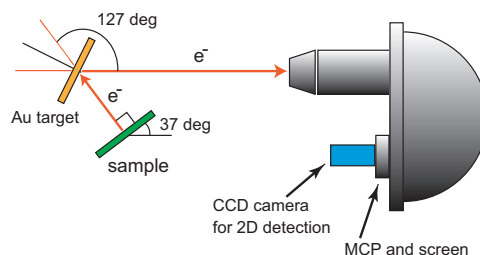


図 1: スピン分解硬 X 線光電子分光装置の概略図。

後の電子を電子分光器にて検出する。このため、近年の電子分光器で用いられている高効率な 2 次元検出器を利用することができる。

本手法の有効性を検証するために、MgO 層 (2 nm) に埋もれた Fe (001) 薄膜に対してスピン分解硬 X 線光電子分光測定を行った。励起光 5.95 keV、総エネルギー分解能 ~ 0.67 eV、室温で行った Fe (001) 薄膜の価電子帯スピン分解硬 X 線光電子分光スペクトルとスピン偏極度スペクトルを図 2 に示す。多数スピン状態と少数スピン状態に明瞭な差が観測されているのが分かる。スピン分解スペクトルとスピン偏極度スペクトルの実験結果は、Fe のバンド計算から得られた部分状態密度と光イオン化断面積を用いたシミュレーションと良い一致を示した。この結果は、本手法にて信頼性の高いスピン依存電子状態の観測が可能であることを示している。また、装置性能を評価した結果、single-channel figure of merit は、通常の Mott 検出器と同等の 2.0×10^{-4} であったが、本手法では 2 次元検出器の利得が 4×10^4 であるため、低い検出効率を補うことができた。これは、マルチチャンネル検出がスピン分解測定において、極めて有効であることを示している。

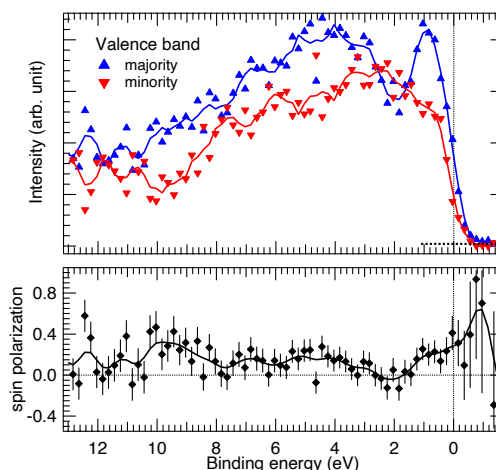


図 2: バルク敏感スピン分解光電子分光による Fe 薄膜の価電子帯スピン分解電子状態 (上段) とスピン偏極度スペクトル (下段)。

(2) Co_2MnSi のスピン分解硬 X 線光電子分光

ハーフメタル候補物質である Co_2MnSi のバルク領域のスピン分解電子状態とスピン偏極度の温度依存性を明らかにするため、スピン分解硬 X 線光電子分光を行った。励起光 5.95 keV、総エネルギー分解能 ~ 0.65 eV、測定温度 21 K および 300 K の条件で実施した。図 3 上段は、2 nm の MgO 層に埋もれた Co_2MnSi (001) 薄膜に対するスピン分解硬 X 線光電子分光の結果である。測定温度 21 K において、多数スピン状態は金属的である一方、少数スピン状態はフェルミ準位に状態を持たない絶縁体的な電子状態となっていることが分かる。これはハーフメタルで期待される電子状態が Co_2MnSi のバルク領域で実現されていることを示している。図 3 中段は、21 K でのスピン偏極度スペクトルである。フェルミ準位で非常に高いスピン偏極度 (~ 0.9) を示していることも、 Co_2MnSi のハーフメタル性を支持する結果である。図 3 下段は、300 K でのスピン偏極度スペクトルである。低温でのスペクトルと同様にフェルミ準位で非常に高いスピン偏極度 (~ 0.9) を示していることから、 Co_2MnSi のハーフメタル性は少なくとも 300 K までは保持されることが明らかとなった。スピン分解スペクトルの詳細を調べた結果、21 K での少数スピンバンド上端部が 0.35 eV に対して、300 K では 0.23 eV と僅かに温度依存性を示すことも明らかになった。また、多数スピンバンドにも僅かながら温度依存性が観測されている。このような温度依存性は、多結晶 Co_2MnSi に対するスピン積分した高分解能硬 X 線光電子分光では報告されていない[7]。少数スピンバンド上端部の温度依存性を除外すると、有限温度の効果を取り入れた電子状態計算[8]は、多数スピンバンドの温度依存性を定性的に説明できることも明らかとなった。

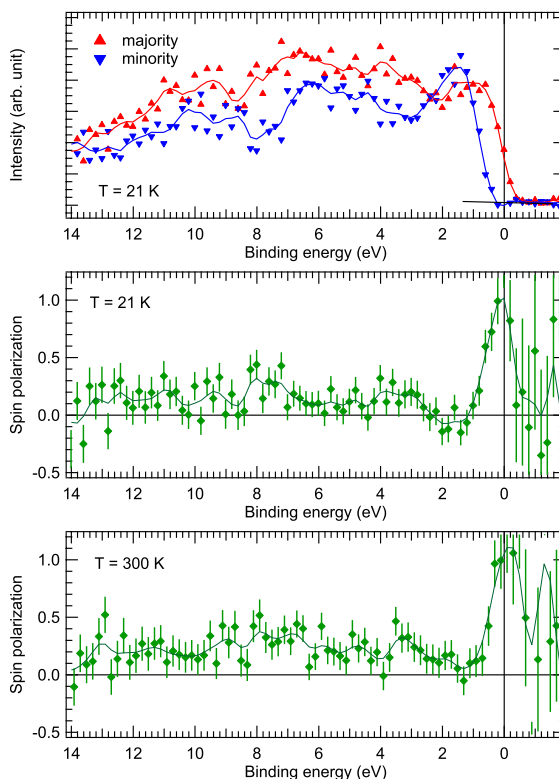


図 3: 温度 21 K で測定した Co_2MnSi 薄膜のスピン分解硬 X 線光電子分光スペクトル (上段)、21 K でのスピン偏極度 (中段)、および 300 K でのスピン偏極度 (下段)。

(3) X線全反射硬 X線光電子分光による絶縁体/強磁性体界面の電子状態・磁気状態測定

Co₂MnSi のバルク領域において、フェルミ準位でのスピン偏極度に有意な温度依存性が見られない事実は、TMR の温度依存性の主要な要因は絶縁体/強磁性体界面での電子状態および磁気状態に温度依存性が生じていることを示唆している。そこで、バルク領域と界面近傍での電子状態ならびに磁気状態を直接比較するため、X線全反射条件によって X 線の侵入長を制御した硬 X 線光電子分光[6]にて界面近傍を強調する手法を用いた。合わせて非全反射条件での測定からバルク敏感な情報を得た。励起光 5.95 keV、総エネルギー分解能 150 meV で温度依存性 (20 K~300 K) を含めた測定を AlO_x (2 nm)/Fe (30 nm)、AlO_x (2 nm)/Co₂MnSi (30 nm)、AlO_x (2 nm)/Co₂FeSi (30 nm) に対して行った。ここで、強磁性体薄膜は MgO (001) 基板の上にエピタキシャル成長させている。また、界面情報が X 線全反射条件で強調されることは、界面ラフネスが大きく低品質な MgO/Co₂MnSi において、Co、Mn、Si の内殻における酸化物強度が非全反射条件に比べて増大することで確認を行った。

AlO_x/Fe の場合、バルク領域と界面近傍の Fe の価電子帯硬 X 線光電子スペクトルには大きな差は観測されなかった。一方で、バルク領域と界面領域ともに僅かながら価電子帯硬 X 線光電子スペクトルに温度依存性が観測された。この温度依存性は、Fe 3d バンドの温度依存性が支配的であると考えられる。AlO_x/Co₂MnSi においては、AlO_x/Fe の場合と異なり、Co₂MnSi のバルク領域と界面近傍の価電子帯硬 X 線光電子スペクトルに僅かながら差が見られた。また、バルク領域および界面近傍の価電子帯硬 X 線光電子スペクトルに温度依存性も観測された。バルク領域の価電子帯硬 X 線光電子スペクトルの温度依存性は、多結晶 Co₂MnSi では観測されていない[7]。一方、エピタキシャル膜を用いた(2)のスピン分解硬 X 線光電子分光では価電子帯スペクトルの温度依存性が観測されている。この結果は、(i) 光電子放出の角度分布が 3d 軌道の d(xy)、d(yz)、d(zx)、d(3z²-r²)、d(x²-y²) に依存すること、(ii) 有限温度を考慮した電子状態計算でこれらの軌道の占有率が僅かに変化すること、これらの 2 つの要因を通じて光電子スペクトルに温度依存性が現れたことに由来している。同様に、AlO_x/Co₂FeSi においても価電子帯硬 X 線光電子スペクトルに温度依存性が現れており、遷移金属の 3d 電子状態の温度依存性がスペクトル形状の変化に寄与しているものと考えられる。

バルク領域と界面近傍での磁気状態の測定には、内殻領域の磁気円二色性硬 X 線光電子分光を用いた。AlO_x/Co₂MnSi において、残留磁化状態における Co 2p 内殻と Mn 2p 内殻硬 X 線光電子分光を室温で行った結果、どちらの内殻においても明瞭な磁気円二色性が観測された。一方で、界面近傍においては、Co 2p 内殻、Mn 2p 内殻ともに磁気円二色性の大きさはバルク領域の約 0.77 倍となっていることが明らかとなった。バルク領域においては、Co と Mn の磁気モーメント間の交換相互作用は 3 次元的であるのに対し、界面近傍では (001) 面内での交換相互作用に対して [001] 方向の交換相互作用は弱くなることが予想される。このモデルを考慮した場合、熱励起によるスピン波励起の影響が界面近傍では大きくなり、磁化の減少として観測されたものと考えられる[9]。これらの結果は、TMR の温度依存性の解明には、界面近傍で電子状態と磁化状態の精密測定が必要であることを示している。

<引用文献>

- ① T. Ishikawa *et al.*, J. Appl. Phys. **103**, 2008, 07A919.
- ② T. Ishikawa *et al.*, Appl. Phys. Lett. **95**, 2009, 232512.
- ③ J. H. Park *et al.*, Nature **392**, 1998, 794.
- ④ Y. S. Dedkov, U. Rudiger, G. Guntherodt, Phys. Rev. B **65**, 2002, 064417.
- ⑤ M. Jourdan *et al.*, Nat. Commun. **5** (2014) 3974.
- ⑥ S. Ueda, Appl. Phys. Express **11** (2018) 105701.
- ⑦ K. Miyamoto *et al.*, Phys. Rev. B **79**, 2009, 100405(R).
- ⑧ K. Nawa *et al.*, Phys. Rev. B **102**, 2020, 054424.
- ⑨ H. C. Siegmann, J. Phys.: Condens. Matter **4**, 1992, 8395.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 3件）

| | |
|--|---------------------------|
| 1. 著者名 Ueda Shigenori, Miura Yoshio, Fujita Yuichi, Sakuraba Yuya | 4. 巻 106 |
| 2. 論文標題 Direct probing of temperature-independent bulk half-metallicity in Co ₂ MnSi by spin-resolved hard x-ray photoemission | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 Physical Review B | 6. 最初と最後の頁 075101-1-10 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevB.106.075101 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である） | 国際共著 - |

| | |
|---|---------------------|
| 1. 著者名 Ueda Shigenori | 4. 巻 2021 |
| 2. 論文標題 Probing spin-resolved valence band electronic structures of buried Fe film with hard X-ray photoemission | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 SPRING-8/SACLA Research Frontiers | 6. 最初と最後の頁 54-55 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし | 査読の有無 無 |
| オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である） | 国際共著 - |

| | |
|--|-----------------------|
| 1. 著者名 Ueda Shigenori, Sakuraba Yuya | 4. 巻 22 |
| 2. 論文標題 Direct observation of spin-resolved valence band electronic states from a buried magnetic layer with hard X-ray photoemission | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 Science and Technology of Advanced Materials | 6. 最初と最後の頁 317-325 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1080/14686996.2021.1912576 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である） | 国際共著 - |

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 2件/うち国際学会 4件）

| |
|--|
| 1. 発表者名 Ueda Shigenori |
| 2. 発表標題 New Dimensions of HAXPES: Variable Polarization, Total Reflection, and Spin Resolution |
| 3. 学会等名 The 9th International Conference on Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Ueda Shigenori, Miura Yoshio, Fujita Yuichi, and Sakuraba Yuya |
| 2. 発表標題 Bulk-sensitive spin-resolved valence band electronic structures of half-metallic Co ₂ MnSi probed by hard X-ray photoemission |
| 3. 学会等名 Asia-Oceania Conference on Synchrotron Radiation Instrumentation 2022 (国際学会) |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Shigenori Ueda |
| 2. 発表標題 Variable polarization, external magnetic field, and spin resolution for buried magnetic materials studied by hard X-ray photoemission |
| 3. 学会等名 AVS 67 Virtual Symposium (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Shigenori Ueda and Yuya Sakuraba |
| 2. 発表標題 Valence band hard X-ray photoemission spectroscopy with spin-resolution for buried ferromagnetic layer using a Mott-type spin-filter |
| 3. 学会等名 Materials Research Meeting 2021 (国際学会) |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|-----------------------------------|
| 1. 発表者名 上田茂典、桜庭裕弥 |
| 2. 発表標題 埋もれた強磁性体のスピン分解硬X線光電子分光 |
| 3. 学会等名 日本物理学会 第77回年次大会 |
| 4. 発表年 2022年 |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

| | 氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号) | 所属研究機関・部局・職 (機関番号) | 備考 |
|--|---------------------------|-----------------------|----|
|--|---------------------------|-----------------------|----|

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 |
|---------|---------|
|---------|---------|