

学位論文の要旨

氏名

水谷 聡

学位論文題目

ホイスラー型合金 $(\text{Fe}_{1-x}\text{X}_x)_2\text{CrZ}$ ($\text{X} = \text{Ru}, \text{Co}; \text{Z} = 3\text{B}, 4\text{B}, 5\text{B}$ 族元素)
のハーフメタル性

本論文は、ホイスラー型合金 $(\text{Fe}_{1-x}\text{X}_x)_2\text{CrZ}$ ($\text{X} = \text{Ru}, \text{Co}; \text{Z} = 3\text{B}, 4\text{B}, 5\text{B}$ 族元素) において、ハーフメタル性とそれに及ぼす chemical disorder の影響、及び強磁性状態の安定性を第一原理計算の手法を用いて調べ、それらをまとめたものである。

第1章では、本研究に至った経緯について記述する。

電子のもつ電荷だけではなくスピンをも制御し、新しいデバイスの開発を目指す研究分野‘スピントロニクス’が最近注目を集めている。この分野は、従来にはない機能をもったデバイスをもたらす可能性を秘めているからである。この分野でキーマテリアルとなるのがハーフメタルである。しかし、理論的にハーフメタルであると予測されている物質はいろいろあるが、それが実験的にハーフメタルであると実証された物質の例は少ない。ハーフメタル性の喪失の原因としては、chemical disorder や表面、界面などによる影響が考えられている。本研究では、ホイスラー合金 X_2CrZ に注目し、ハーフメタル性に及ぼす chemical disorder の影響を系統的に調べる。

第2章では、chemical disorder のモデルや強磁性状態の安定性の評価方法を説明する。

ホイスラー合金の分子式を X_2YZ とする場合、chemical disorder として X-Y, Y-Z, X-Z タイプの3種類の原子置換を考える。強磁性状態の安定性を評価するために、強磁性状態、常磁性状態、及び3種類の反強磁性状態 (AF1, AF2, AF3) の全エネルギーを計算する。AF1 では、Y, Z 原子の磁気モーメントが cubic のホイスラー構造の [001] 方向に沿ってそれぞれ反強磁性的に配列しているモデルを仮定する。AF3 では、AF1 で磁気モーメントの値を 0 に固定した X 原子に対しても Y, Z 原子と同様に配列しているモデルを仮定する。一方、AF2 では、各原子の磁気モーメントが cubic のホイスラー構造の [111] 方向に沿ってそれぞれ反強磁性的に配列しているモデルを仮定する。

第3章では、 Fe_2CrZ におけるハーフメタル性と強磁性状態の安定性についてまとめる。

規則合金 Fe_2CrZ が強磁性であると仮定すると、そのハーフメタル性は、総価電子数が少なく、格子定数が小さくなるほど現れやすい傾向にあった。これらの合金では、規則的な原子配列よりも Fe と Cr が入れ替わった原子配列 (Fe-Cr disorder) の方がエネルギー的に安定であったが、Z 原子が 4B, 5B 族元素であれば、その disorder がハーフメタル性に大きく影響を及ぼすようなことはなかった。ハーフメタルであるためにはその合金は強磁性であることが必須であるので、反強磁性状態も考慮し、強磁性状態の安定性を調べた。その結果、強磁性状態は総価電子数が多く、格子定数が小さくなるほど安定になる傾向にあった。しかし、それらの全エネルギー最小値を比較した結果、強磁性状態が安定になる場合は Z 原子が Si と P の場合のみであることが分かった。

第4章では、 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ru}_x)_2\text{CrSi}$ におけるハーフメタル性と強磁性状態の安定性についてまとめる。
第3章において、 Fe_2CrZ では Fe-Cr disorder が起こりやすく、また強磁性状態はあまり安定ではないことが分かった。これらの欠点を改善するために、Fe の Ru 置換を考えた。Z 原子としては Si を選択した。規則合金 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ru}_x)_2\text{CrSi}$ が強磁性であると仮定すると、Ru の置換によってハーフメタル性が損なわれることはなかった。この合金系も Fe-Cr disorder が起きやすいと考えられるが、この disorder がハーフメタル性に大きく影響を及ぼすことはなかった。また、Ru の組成が増えるとともに Fe-Cr disorder は起こりにくくなる傾向にあることが分かった。しかし、Ru の置換によって強磁性状態が安定化する傾向は見られなかった。

第5章では、 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{CrZ}$ におけるハーフメタル性と強磁性状態の安定性についてまとめる。
第4章で述べたように、Fe の Ru 置換によって強磁性状態が安定化する傾向は見られなかった。 Fe_2CrZ では総価電子数が多いほど強磁性状態は安定になる傾向があるので、次に Fe の Co 置換を考えた。Z 原子として Al, Si, P, Ge, Sn を選択すると、この場合では Co の組成が増えるとともに強磁性状態は安定化する傾向が見られた。同様の傾向は他の Z 原子に対してもあると考えられる。規則合金 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{CrZ}$ が強磁性であると仮定すると、この合金系では総価電子数が大体 26~28 であればハーフメタル性は良いことが予測される。
 $(\text{Fe}_{1/2}\text{Co}_{1/2})_2\text{CrSi}$ の場合において chemical disorder の影響を調べると、この合金では Fe-Cr, Co-Cr disorder が起こりやすいことが分かった。Fe-Cr disorder はハーフメタル性に大きな影響を及ぼさないが、Co-Cr disorder はハーフメタル性を損なった。

第6章では、これまでの結果をまとめる。

本研究では、ホイスラー型合金 $(\text{Fe}_{1-x}\text{X}_x)_2\text{CrZ}$ のハーフメタル性とそれに及ぼす chemical disorder の影響、及び強磁性状態の安定性を調べた。この規則合金が強磁性であると仮定すると、総価電子数が大体 26~28 であればハーフメタル性は良いことが予測される。ホイスラー合金の分子式を X_2YZ とすると、この合金系は X-Y タイプの disorder が起こりやすいと考えられるが、Co-Cr disorder を除けば、このタイプの disorder がハーフメタル性を大きく損なうことはない。Si や P 以外の Z 原子をもつ Fe_2CrZ では強磁性状態が不安定であるが、Fe を Co に置換していくと強磁性状態は安定化していくと予測される。

論文審査の要旨

報告番号	理工研 第 244 号	氏 名	水谷 聡
審査委員	主 査	石田 尚治	
	副 査	小原 幸三	藤井 伸平

学位論文題目 ホイスラー型合金 $(\text{Fe}_{1-x}\text{X}_x)_2\text{CrZ}$ ($\text{X}=\text{Ru}, \text{Co}; \text{Z}=\text{3B}, \text{4B}, \text{5B}$ 族元素)
のハーフメタル性
(Half-Metallicity in the Heusler Type Alloys $(\text{Fe}_{1-x}\text{X}_x)_2\text{CrZ}$ ($\text{X} = \text{Ru}, \text{Co}; \text{Z} = \text{3B}, \text{4B}, \text{5B}$ Group Element))

審査要旨

提出された学位論文及び論文目録等を基に学位論文審査を実施した。ハーフメタルは100%スピ
ン分極した電流が得られるために、「スピントロニクス」の分野で注目されている物質である。本
論文は、題目のホイスラー型合金のハーフメタル性の組成依存と、それに及ぼす原子配列の乱れの
影響、及びハーフメタル性出現の必修条件である強磁性状態の安定性を調べ、まとめたものである。
第1章では、本研究に至った経緯について記述している。1983年のハーフメタルNiMnSb, PtMnSb の発
見以来、 CrO_2 , CrAs などの化合物、 Co_2MnSi などの合金のハーフメタル性が理論的に予測されてき
たが、実証された例は少ない。ハーフメタル性を損なう大きな原因の一つである原子の乱れに耐
え、実用に適したスピントロニクス材を予測するに至った経緯が記述されている。
第2章では、ハーフメタル性を損なうchemical disorderのモデルや強磁性状態の安定性を評価するた
めの反強磁性状態のモデルについて述べている。
第3章では、 Fe_2CrZ ($\text{Z} = \text{3B}, \text{4B}, \text{5B}$ 族元素)におけるハーフメタル性と強磁性状態の安定性について、
異なる磁気状態の全エネルギーを比較し、総価電子数が多いほど強磁性状態は安定になるが、ハ
ーフメタルになる可能性が高いのはZ原子が Si と P の場合のみであるという結論を得ている。
第4章では、 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ru}_x)_2\text{CrSi}$ におけるハーフメタル性と強磁性状態の安定性調べ、以下のような結果を
得ている。 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ru}_x)_2\text{CrSi}$ は $x < 2/3$ で強磁性が安定で、Ru の組成が増加すると、原子配列の乱れを抑
制し、ホイスラー型構造を安定化する傾向がある。この系ではFe-Cr disorder が起きやすいが、こ
の disorder によってハーフメタル性が損なわれることはない。それ故、Fe を Ru で置換すること
はスピントロニクス材料としての可能性を高めるための有効な手段であるという結論を得ている。
第5章では、 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{CrZ}$ の強磁性状態の安定性を調べ、Co 置換によって強磁性状態が安定化する
傾向を見出し、この合金系では総価電子数が大体 26~28 であればハーフメタル性は良いと予測
している。この系でもFe-Cr disorderが起こる可能性が最も高く、次に高いのがCo-Cr disorderであ
るが、Co-Cr disorderが起きなければ、ハーフメタル性を損なわずに $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{CrZ}$ はスピントロ
ニクス材料として有望であると予測している。
第6章は‘まとめ’である。

以上、本論文はホイスラー型合金のハーフメタル性に関する詳細な研究をまとめたものであり、基
礎的な知見を得るだけでなく、実用に適したスピントロニクス材を予測するに至っている。この結果
は、スピントロニクスの分野に大きく貢献するものと期待できる。
よって、審査委員会は本論文を博士（理学）の学位論文として合格と判定した。

最終試験結果の要旨

報告番号	理工研 第 244 号	氏 名	水谷 聡
審査委員	主 査	石田 尚治	
	副 査	小原 幸三	藤井 伸平

平成19年2月7日に学位論文の発表会での質疑応答は以下のようなものであった。

- Q1: 「ハーフホイスラー」と「フルホイスラー」の結晶構造はどのように異なるか?
 A1: フルホイスラー合金は式分子式 X_2YZ と表され、X原子の2個のうちの1個が欠けた合金を「ハーフホイスラー」と言う。(フルホイスラー合金の結晶構造を示し、欠けたところを具体的に示した。)
- Q2: 「ハーフメタル」、「ノンハーフメタル」という言葉を用いているが、どのような違いがあるか?
 A2: (状態密度曲線を示し、)フェルミエネルギーでの‘上向きスピン’と‘下向きスピン’の状態密度が大きく異なるものを「ハーフメタル」、大きな差がないものを「ノンハーフメタル」と定義している。
- Q3: 強磁性状態を仮定して、「ハーフメタル」、「ノンハーフメタル」の2つの状態はどのような場合に出現するのか?
 A3: 全ての合金で出現する訳ではなく、強磁性、反強磁性など数個の磁気状態が競合している場合に出現するようである。また、全ての格子定数の値に対して出現するわけではなく、 Fe_2CrSi のように格子定数の大きいところだけ2つの状態が出現する場合もある。
- Q4: Fe_2CrSi のFeを部分的にRuに置き換えたのは何故か?
 A4: RuはFeと同属であり、同じ性質、即ちフェルミエネルギーのところに‘上向きスピン’の状態密度が高いピークを持ち、スピン分極率の大きい合金が期待できるからである。また、荷電子数が同じでも、「3d電子と4d電子との違いがどのような影響をおよぼすか」を調べるためである。
- Q5: 同様に、 Fe_2CrSi のFeを部分的にCoに置き換えたのは何故か?
 A5: スピントロニクス材料として実用に耐えうるには、キュリー温度が高いことが必須である。 Co_2MnSi などCoを含む合金はキュリー温度が高いので、Feを部分的にCoに置き換えた。また、CoはFeよりも荷電子が1個多いので、荷電子数の変化がハーフメタル性や強磁性の安定性におよぼす影響を調べるためである。
- Q6: 原子配置の乱れを考慮するために、CPA法を用いた計算が行われるが、最近の結果で実験との一致が良くない例がある。この研究で用いているsuper-cell法の方が良いのかもしれないが、どのように思うか。
 A6: CPA法で求められた結果は、全ての原子置換の効果を平均化したものである。一方、super-cell法では、種々の原子置換の効果を個別に調べることができ、どのような乱れが起き易いかを検討できる。それぞれに特徴があり、どちらが良いか判断は難しい。
- Q7: 反強磁性の場合は局在磁気モーメントとして取り扱っているのか?
 A7: 強磁性の場合と同じく、電子を局在電子モデルではなく、巡回電子モデルで記述しているので、磁気モーメントは巡回電子が生み出したものである。

上記のように、申請者は種々の質問に適切に答え、本論文に関する内容を良く理解し、研究を進める過程で、熟慮を重ねたことが伺える。よって、審査委員会は、申請者は学位を授けるに値する知見と研究能力を備えているものと判断した。