

学位論文

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

(Half-Metallicity in the Heusler Type Alloys

$(\text{Fe}_{1-x}\text{X}_x)_2\text{CrZ}$

($\text{X} = \text{Ru}, \text{Co}$; $\text{Z} = 3\text{B}, 4\text{B}, 5\text{B}$ Group Elements))

水谷 聡

鹿児島大学大学院 理工学研究科

物質生産工学専攻

2007 年 3 月

学位論文

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

(Half-Metallicity in the Heusler Type Alloys

$(\text{Fe}_{1-x}\text{X}_x)_2\text{CrZ}$

($\text{X} = \text{Ru}, \text{Co}$; $\text{Z} = 3\text{B}, 4\text{B}, 5\text{B}$ Group Elements))

水谷 聡

主査： 石田 尚治 教授

副査： 小原 幸三 教授, 藤井 伸平 助教授

鹿児島大学大学院 理工学研究科

物質生産工学専攻

2007 年 3 月

目次

目次	i
第1章 序論	1
第2章 計算方法	6
2.1 ホイスラー合金の結晶構造	6
2.2 chemical disorder のモデル	7
2.3 強磁性状態の安定性に対する評価方法	8
第3章 Fe_2CrZ ($Z = 3\text{B}, 4\text{B}, 5\text{B}$ 族元素)	14
3.1 強磁性規則合金の電子構造	14
3.2 chemical disorder の影響	21
3.3 強磁性状態の安定性	32
第4章 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ru}_x)_2\text{CrSi}$	40
4.1 強磁性規則合金の電子構造	40
4.2 chemical disorder の影響	43
4.3 強磁性状態の安定性	50
第5章 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{CrZ}$ ($Z = 3\text{B}, 4\text{B}, 5\text{B}$ 族元素)	53
5.1 強磁性規則合金の電子構造	53
5.2 $Z = \text{Al}, \text{Si}, \text{P}, \text{Ge}, \text{Sn}$ の場合における強磁性状態の安定性	58
5.3 $(\text{Fe}_{1/2}\text{Co}_{1/2})_2\text{CrSi}$ の場合における chemical disorder の影響	63
第6章 まとめ	69
参考文献	71
謝辞	73

第1章 序論

これまでのエレクトロニクス分野では、電子の持つ「電荷」の性質をうまく利用することでトランジスタやダイオードなどの様々なデバイスが開発されてきた。しかし最近では、「電荷」という性質だけではなく「スピン」という性質をも制御し、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」が注目を集めている。この分野は従来にはない機能を持ったデバイスをもたらし可能性を秘めている。スピントロニクスデバイスの例としては、磁気ランダムアクセスメモリ (MRAM) や電界効果スピントランジスタ (スピンFET) などが挙げられる。MRAM は SRAM 並みの高速性と DRAM 並みの大容量性を備えた不揮発性メモリとして、今最も実用化が期待されている。スピンFET ではスピンを反転させるだけのゲート電圧があれば電流をブロックすることができるので、従来の FET よりも消費電力を抑えることができる。このようにスピントロニクスは、デバイスの高性能化や新しいデバイスの開発のために、ますます発展が期待される分野である。

この分野において、その発展や応用の拡大のために欠かせない物質が「ハーフメタル」である。ハーフメタルとは、一方のスピン状態では金属的であるが、他方のスピン状態では半導体的である物質のことである。つまり、ハーフメタルではフェルミエネルギー (E_F) におけるスピン分極率 (P) が 100% になる。ここで P は、 E_F での majority スピン (今後は↑スピンと呼ぶ) 状態での状態密度を D_{\uparrow} 、minority スピン (同じく↓スピン) 状態での状態密度を D_{\downarrow} とすると、

$$P = \frac{D_{\uparrow} - D_{\downarrow}}{D_{\uparrow} + D_{\downarrow}} \quad (1)$$

と定義される。ハーフメタルは一方のスピン状態では半導体的であるので、そのスピン状態を↓スピン状態とすると、式 (1) では $D_{\downarrow} = 0$ となり、 $P = 1$ (百分率では 100%) となる。

スピントロニクスにおいてハーフメタルがキーマテリアルになる理由はこの 100% の P にある。この分野では P の大きさが重要になる。その重要性を MRAM を例にとり説明する。このデバイスではメモリ素子として強磁性トンネル接合が用いられる。強磁性トンネル接合とは図 1.1 に示すように、薄い Al_2O_3 などの絶縁層を二つの強磁性電極層で挟んだ素子のことである。この電極間に電圧をかけるとスピンの向きを保存したままトンネル電流が流れる。このトンネル電流の大きさは二つの強磁性電極の磁化の相対角度に依存し、互いの磁化が平行なときに最も電流が流れやすく、反平行なときに最も電流が流れにくい。言い換えると、平行なときに最も抵抗が小さく、反平行なときに最も抵抗が大きい。この抵抗はトンネル磁気抵抗 (TMR) と呼ばれ、反平行なと

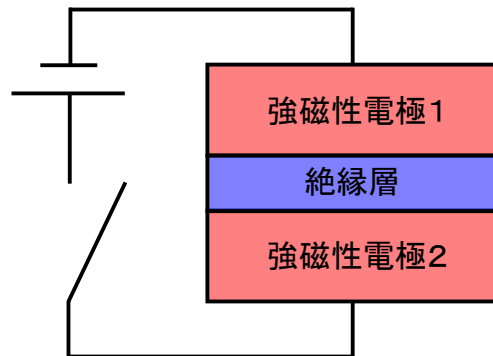


図 1.1 強磁性トンネル接合の概念図。

きの抵抗と平行なときの抵抗との差を平行なときの抵抗で割った値は TMR 比と呼ばれる。Julliere によると、この TMR 比は二つの強磁性電極のスピンの分極率 P_i ($i = 1, 2$) を用いると、

$$\text{TMR 比} = \frac{2P_1P_2}{1 - P_1P_2} \quad (2)$$

と表される¹⁾。式 (2) を見ると、TMR 比は P_i が高くなるにつれて大きくなっていき、 $P_i = 1$ (ハーフメタル) では ∞ になることが分かる。MRAM を大容量化させるには信号電圧を増大させる必要がある。そのためには TMR 比を大きくしなければならない。したがって、MRAM の大容量化には高い P が必要になる。スピントロニクスにおいては MRAM の大容量化以外にも P の大きさは重要な要素となり、応用の可能性を広げる上でもそれは必要になる。このようにスピントロニクスでは材料面でハーフメタル、もしくは高スピン分極材料の開発が必須となってくる。

最初にハーフメタルを理論的に予測したのは De Groot らによるグループである²⁾。彼らは 1983 年にハーフホイスラー合金 NiMnSb, PtMnSb がハーフメタル性を持つことを見出した。それ以来、 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ や CrO_2 などの酸化物系や、CrAs などの閃亜鉛鉱型合金³⁾、 Co_2MnSi などのフルホイスラー合金^{4,7)} (今後、ハーフホイスラーとの区別をしない限りは、フルホイスラーのことを単にホイスラーと呼ぶことにする) に対しても理論的にハーフメタル性が見出されてきた。これらの結果を受け、これまでに実験的にそれらの良質な試料が作られてきており、その中でも $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ や CrO_2 の酸化物系は低温ならば高い P を持つことが立証されている。しかし、これらの物質はキュリー温度が 360 K、420 K と低いため、室温での P は小さい値となる。そこで最近ではキュリー温度が高いという理由でホイスラー合金が注目を集めている。Inomata らのグループは $\text{Co}_2(\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4})\text{Al}$ を用いた強磁性トンネル接合を作製し、その TMR 比が室温で 16%、5 K で 26.5% であることを報告した⁸⁾。それまではホイスラー合金

を用いてこれほど大きな TMR 比は報告されていなかったので $\text{Co}_2(\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4})\text{Al}$ は注目された。しかし、それでも式 (2) より算出される 5 K でのこの合金の P は約 23 % (もう一方の強磁性電極としては CoFe 合金が用いられており、その P は 50 % と仮定されている) であり、この合金が $L2_1$ 構造ではなく B2 構造であることを考慮しても、この値は理論的に予測される値よりもかなり小さい⁹⁾。これを機にホイスラー合金を用いた強磁性トンネル接合が作製されるようになり、今では上述のものよりも大きな TMR 比が得られるようになった。最近、Sakuraba らのグループが Co_2MnSi を用いた強磁性トンネル接合を作製し、得られた TMR 比と式 (2) から Co_2MnSi の P は 2 K で 89 % であることを報告している¹⁰⁾。この値はバルクで理論的に予測されている値 (100 %) にかかなり近い^{4,6)}。また、この実験結果は、規則性のかなり高い $L2_1$ 構造を持つならば Co_2MnSi は薄膜にしても高い P を持つことを証明している。これは計算結果とほぼ一致している^{5,11)}。しかし、規則性の高い $L2_1$ 構造を持つホイスラー合金を作るのは難しく、Raphael らのグループによって作られた Co_2MnSi では Co と Mn の不規則配列、つまり chemical disorder が起きている^{12,13)}。 Co_2MnSi におけるこの配列は P を著しく減少させることが第一原理計算の結果から導かれている^{6,14)}。したがって、Co と Mn の不規則配列が起きていない Co_2MnSi を作製しない限り、それを用いて作った強磁性トンネル接合からは高い TMR 比が得られないことになる。

chemical disorder はハーフメタル性を損なう原因の一つであるが、強磁性トンネル接合などの素子を作製する場合には、それ以外にも表面や界面、熱などによる影響が原因となることも実験的に明らかにされてきている。理論的に様々な物質がハーフメタルであると予測されているにもかかわらず、実際にハーフメタルであると立証された物質が少ないのはそのためである (ちなみに、室温でハーフメタルはおろか高スピン分極材料であることが証明された物質は私の知る限りでは皆無である)。

Galanakis は Co_2CrAl における表面効果について計算しており、Cr と Al から成る (001) 表面はハーフメタル性をそれほど損なわず、表面での P はおよそ 80 % であることを報告している¹⁵⁾。彼は、この結果に対する原因が \downarrow スピン状態において E_F での擬ギャップが保たれたこと、また D_{\uparrow} が非常に大きかったことにあると説明している。

この結果は新しいタイプのハーフメタルの可能性を示唆するものである。それはつまり、 D_{\uparrow} の大きいハーフメタルである。式 (1) から分かるようにそのようなハーフメタルであれば、chemical disorder などの影響によって \downarrow スピン状態における E_F でのギャップが崩れ、 D_{\uparrow} が多少存在しても D_{\uparrow} が大きいので P は大きく保たれる。これに対して今までに予測されてきたハーフメタルはそのほとんどが D_{\uparrow} の小さいものばかりである。その一例として Co_2MnSi の状態密度曲線を図 1.2 (a) に示す。この図から、上記の理由によって \downarrow スピン状態のギャップが崩れると、 P の激減は避けられないことが容易に想像できる。実際に、Raphael らのグループが作製した試料に近いモデルでバンド計算を行ってみたところ、図 1.2 (b) に示すように P は激減している。この場合に P

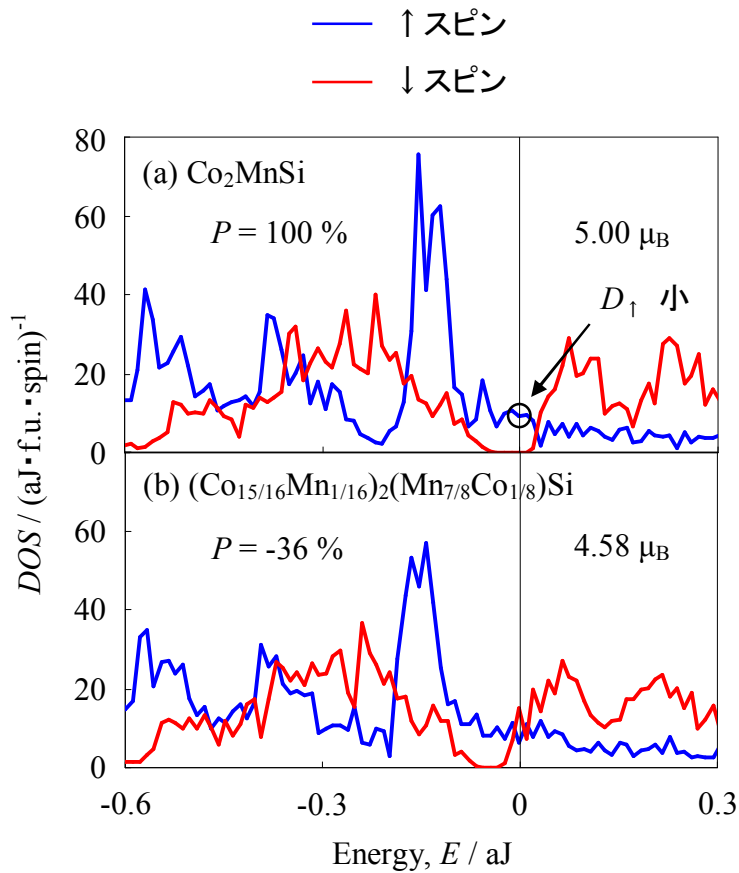


図 1.2 (a) 規則合金の場合と (b) Co と Mn の不規則配列が起きている場合 (Mn の 12.5% が Co サイトを占有) における Co_2MnSi の全状態密度曲線。

を減少させている主な原因は D_{\downarrow} が D_{\uparrow} と同程度の大きさにあることにあるが、たとえ D_{\downarrow} が小さかったとしても P は小さいと推測される。

ここで、 Co_2CrAl 以外のホイスラー合金 X_2YZ において D_{\uparrow} が大きくハーフメタル性を示す電子構造を得るためには、どのような構成原子 X, Y, Z の組み合わせが有望なのかを考えてみる。上記の Galanakis の結果によると、 Co_2CrAl において大きな D_{\uparrow} に主に貢献しているのは Cr であることから¹⁵⁾、まず Y としては Cr が有望であると考えられる。次に Cr と組み合わせる X の候補を考えてみる。これまではハーフメタルとして Cr 系ホイスラー合金 X_2CrZ はあまり注目されておらず関連した文献が少ないので、代わりに Mn 系ホイスラー合金 X_2MnSi を基にしてその候補を考えてみる。バンド計算の結果を見てみると X_2MnSi は $X = \text{Fe}$ のときに大きな D_{\uparrow} を持っており、それに主に貢献しているのが Fe であることが分かった¹⁶⁾。また $X = \text{Fe}^{16,17)$, $\text{Co}^{4,7,16)$ の場

合にはハーフメタルになることが理論的に予測されている。これらのことを考慮すると X としては Fe が有望であると考えられる。また実際に Co_2CrAl が D_{\uparrow} の大きいハーフメタルである^{7,9,15,18)} ことから Co も候補の一つと考えられる。最後に Fe や Cr と組み合わせる Z として有望な原子を考えてみる。同じホイスラー合金である Co_2MnZ (3B, 4B, 5B 族元素) では Z が異なってもバンド構造は大きく変化しないが、バンド構造に対する E_F の相対的な位置に Z の価電子数が影響を与えることが理論的に報告されている^{4,5)}。この結果を考慮すると、未知の合金である場合には E_F の相対的な位置が全く分からないので Z として選択する原子の範囲は広い方が良いと考えられる。以上のことから、 D_{\uparrow} が大きくハーフメタル性を示す電子構造を得るためには $X = \text{Fe}$, $Y = \text{Cr}$, $Z = 3\text{B}, 4\text{B}, 5\text{B}$ 族元素を基にした組み合わせが有望であると考えられる。

そこで本研究ではホイスラー型合金 $(\text{Fe}_{1-x}\text{X}_x)_2\text{CrZ}$ ($X = \text{Ru}, \text{Co}$; $Z = 3\text{B}, 4\text{B}, 5\text{B}$ 族元素) に注目し、この合金系におけるスピントロニクス材料としての可能性を調べることにする。ここで Fe の置換元素 X として Ru を選択したのは、Fe と価電子数の同じ同族元素であるが、3d と 4d 遷移元素の違いが電子構造にどのような影響を及ぼすのかを調べるためである。また置換元素 X として Co を選択したのは、ハーフメタル性を示す電子構造を得るために有望であると考えられる構成原子の一つであり、キュリー温度を上げる効果が期待できる Co の置換によって、電子構造はどのような影響を受けるのかを調べるためである。本論文ではスピントロニクス材料としての可能性を調べるために以下の3つの問題に注目する。

- (1) 強磁性規則合金のハーフメタル性
- (2) 電子構造に及ぼす chemical disorder の影響
- (3) 強磁性状態の安定性

(2) で chemical disorder に注目したのは、ホイスラー合金においてそれはバルクとフィルムで共通の問題だからである。(3) の問題に注目したのは、ハーフメタルもしくは高スピン分極材料であるためには特別な場合(フェリ磁性状態で全磁気モーメントが 0 になるようなハーフメタルもしくは高スピン分極材料)を除いて強磁性状態であることが必須であるからである。これらのことを主題として $(\text{Fe}_{1-x}\text{X}_x)_2\text{CrZ}$ の中からスピントロニクス材料を理論的に設計していく。

第2章 計算方法

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) のハーフメタル性や強磁性状態の安定性などを調べるためには適切なモデルを仮定し、そのモデルを作るための結晶構造を考えた上で、それらの合金の電子構造を計算しなければならない。この章では、本研究で仮定したモデルや結晶構造などについて説明する。なお、本研究では電子構造の計算に LMTO-ASA (Linear Muffin-Tin Orbital-Atomic Sphere Approximation) 法¹⁹⁾ と LSD (Local Spin Density) 近似²⁰⁾ が用いられた。

2.1 ホイスラー合金の結晶構造

まず、ホイスラー合金の結晶構造について説明する。ホイスラー合金は、その分子式を X_2YZ とすると、図 2.1 に示すような原子配列をしており、この構造は L2_1 構造と呼ばれる。 L2_1 構造は 2 2 5 番目の空間群 ($\text{Fm}\bar{3}\text{m}$) で表され²¹⁾、副格子となる 4 つの

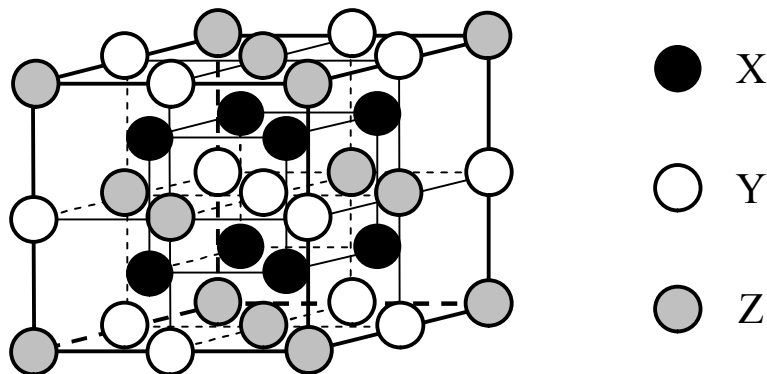


図 2.1 ホイスラー合金の結晶構造。

面心立方格子を組み合わせることにより形作られる。1 つは Z から成る面心立方格子、もう 1 つは Y から成る面心立方格子、残りの 2 つは X から成る面心立方格子であり、これらの副格子の座標はそれぞれ $(0, 0, 0)$, $(1/2, 1/2, 1/2)$, $(1/4, 1/4, 1/4)$, $(3/4, 3/4, 3/4)$ と表される。本論文ではこの 2 2 5 番目の空間群で表される結晶構造を規則合金の電子構造を計算する際に採用した。この結晶構造において計算に使用した還元ゾーン内の \mathbf{k} 点の数は 1 4 6 個である。

2.2 chemical disorder のモデル

次に、本研究で仮定した chemical disorder のモデルと、そのモデルのために仮定した結晶構造を説明する。本研究で仮定した chemical disorder のモデルの概略図を図 2.1 (b) に示す。図 2.1 (a) に示した規則合金の原子配列 (order) に対してこの chemical disorder のモデルでは、規則合金の場合と組成は変わらないが、2種類の原子がある割合で互いに入れ替わっている原子配列になっている。このような chemical disorder を基にホイスラー型合金 $(\text{Fe}_{1-x}\text{X}_x)_2\text{CrZ}$ に対して Fe-Cr, X-Cr, Cr-Z, Fe-Z, X-Z タイプの5種類の chemical disorder を考えた。これらの disorder が起きている場合の合金に対する分子式はそれぞれ

Fe-Cr タイプの disorder (Fe-Cr disorder) $\cdots ((\text{Fe}_{1-x-y/2}\text{Cr}_{y/2})\text{X}_x)_2(\text{Cr}_{1-y}\text{Fe}_y)\text{Z}$

X-Cr タイプの disorder (X-Cr disorder) $\cdots (\text{Fe}_{1-x}(\text{X}_{x-y/2}\text{Cr}_{y/2}))_2(\text{Cr}_{1-y}\text{X}_y)\text{Z}$

Cr-Z タイプの disorder (Cr-Z disorder) $\cdots (\text{Fe}_{1-x}\text{X}_x)_2(\text{Cr}_{1-y}\text{Z}_y)(\text{Z}_{1-y}\text{Cr}_y)$

Fe-Z タイプの disorder (Fe-Z disorder) $\cdots ((\text{Fe}_{1-x-y/2}\text{Z}_{y/2})\text{X}_x)_2\text{Cr}(\text{Z}_{1-y}\text{Fe}_y)$

X-Z タイプの disorder (X-Z disorder) $\cdots (\text{Fe}_{1-x}(\text{X}_{x-y/2}\text{Z}_{y/2}))_2\text{Cr}(\text{Z}_{1-y}\text{X}_y)$

となる。ここで分子式中に出てくる y は Cr (Z) の総数に対する、自分以外のサイトを占有する Cr (Z) の割合を表し、本論文ではこれを disorder level と定義する。

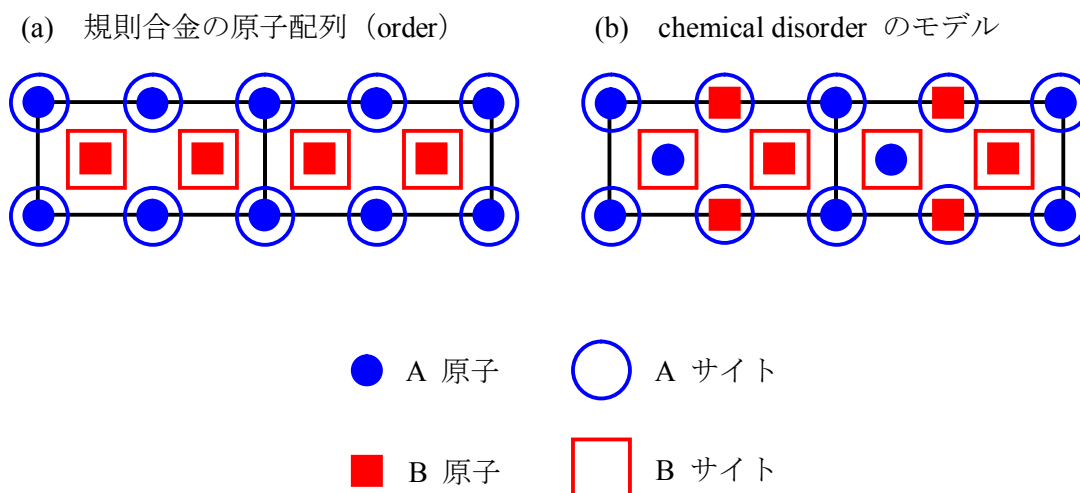


図 2.1 (a) 規則合金の原子配列と本論文で仮定した (b) chemical disorder に対する概念図。

このような **chemical disorder** のモデルを考える場合、結晶内で少量の原子が置換している状況を再現できる単位胞を仮定しなければならない。例えば、2.1節で示したホイスラー合金の結晶構造として225番目の空間群で表される $L2_1$ 構造を選ぶと、各原子のサイトはそれぞれ、1つずつであるためそのような単位胞は仮定できない。そこで本研究ではホイスラー型合金の結晶構造を160番目の空間群 ($R3m$) で表される結晶構造として取り扱うことにした²¹⁾。この構造を基に単位胞を仮定すると、Fe (X も含む), Cr, Z の各原子はそれぞれ8つ、4つ、4つのサイトを持つことができるようになり、 y (disorder level) として $1/8$ まで考えることができるようになる。この結晶構造は Trigonal 構造であるが、結晶軸を変換してやると hexagonal 構造として見ることができる。この hexagonal 構造を基に仮定した単位胞を図2.2に示す。赤色の格子の部分が単位胞である。図に示すように cubic 構造の単位胞の結晶軸を a, b, c とすると、hexagonal 構造の単位胞の結晶軸 a', b', c' はそれぞれ

$$\begin{aligned} a' &= c - b \\ b' &= a - c \\ c' &= 2(a + b + c) \end{aligned}$$

となる。この単位胞の体積は cubic 構造の単位胞の体積の6倍になるので、この単位胞には96個の原子が入っていることになる。この結晶構造において計算に使用した還元ゾーン内の k 点の数は69個である。

2.3 強磁性状態の安定性に対する評価方法

最後に、強磁性状態の安定性に対する評価方法について説明する。その評価方法としては強磁性状態、常磁性状態、反強磁性状態の全エネルギーをそれぞれ計算し、それらの値を比較するという方法をとる。本研究では、その中で強磁性状態の全エネルギーが最も低い場合にその状態が安定であると判断する。

反強磁性状態の全エネルギーを計算するためには、エネルギー的に最も安定であると考えられる磁気配列を持つ反強磁性状態を、そのモデルとして仮定しなければならない。しかし、そのためには無限に近く考えられる多くの磁気配列に対して全エネルギーを計算し、その中から全エネルギーが最小になるときの磁気配列を見つけなければならない。それは非常に困難なことである。そこで本研究では、以前同じホイスラー合金である X_2MnZ において理論的^{22, 23)}、実験的²⁴⁾ に求められている磁気配列を基にして、適当な反強磁性状態のモデルを仮定した。そのモデルは以下に述べる3種類のものであり、本論文ではそれらを AF1, AF2, AF3 と名付ける。各モデルの説明は (i) 化学量論組成の場合 (Fe_2CrZ) と (ii) 非化学量論組成の場合 ($(Fe_{1-x}X_x)_2CrZ$) に分けて行うことにする。

(i) 図2.3(a) は AF1 における磁気配列の様子を表す。図に示すように、AF1 では Fe の磁気モーメントの値は 0 と仮定されているが、Cr の磁気モーメントは cubic

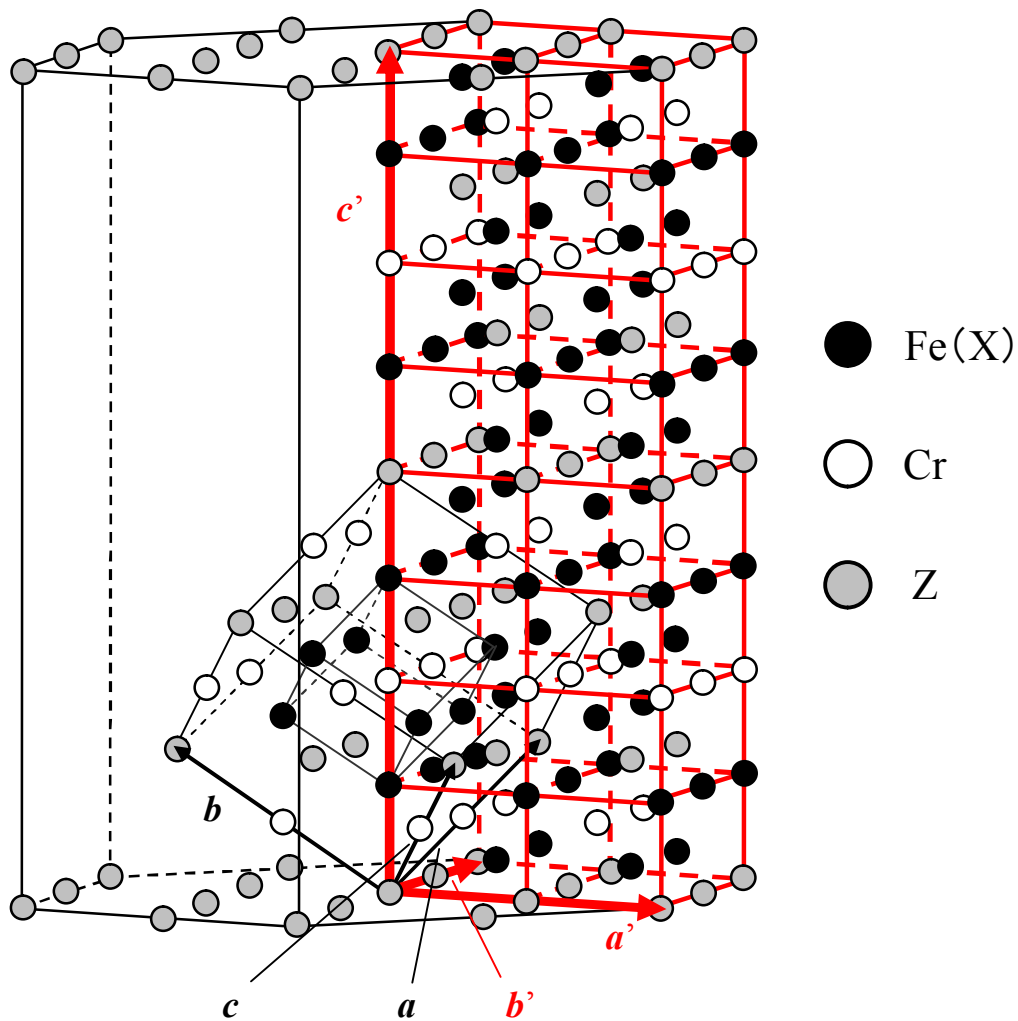


図 2.2 hexagonal 構造を基に仮定したホイスラー型合金の単位胞。

構造の (001) 面上で強磁性的に、[001] 方向に沿って反強磁性的に配列している。Z の磁気モーメントの配列の様子は図には示されていないが (Z は典型元素であり、その磁気モーメントは小さいので図示しなかった。実際に計算した結果、Z の磁気モーメントはほぼ 0 であった。)、Z に対しても Cr と同様に配列させている。それに対して AF3 では図 2.3 (b) に示すように、AF1 で 0 と仮定した Fe の磁気モーメントも Cr と同様に配列している (Z の磁気モーメントも同様に配列しているが、上記と同じ理由で図示されていない。)。このような磁気配列を実現するために AF1 と AF3 に対する結晶構造としてそれぞれ 129 番目と 25 番目の空間群 (それぞれ P4/nmm と Pmm2) で表される tetragonal 構造と orthorhombic 構造を仮定した²¹⁾。これらの結晶構造にお

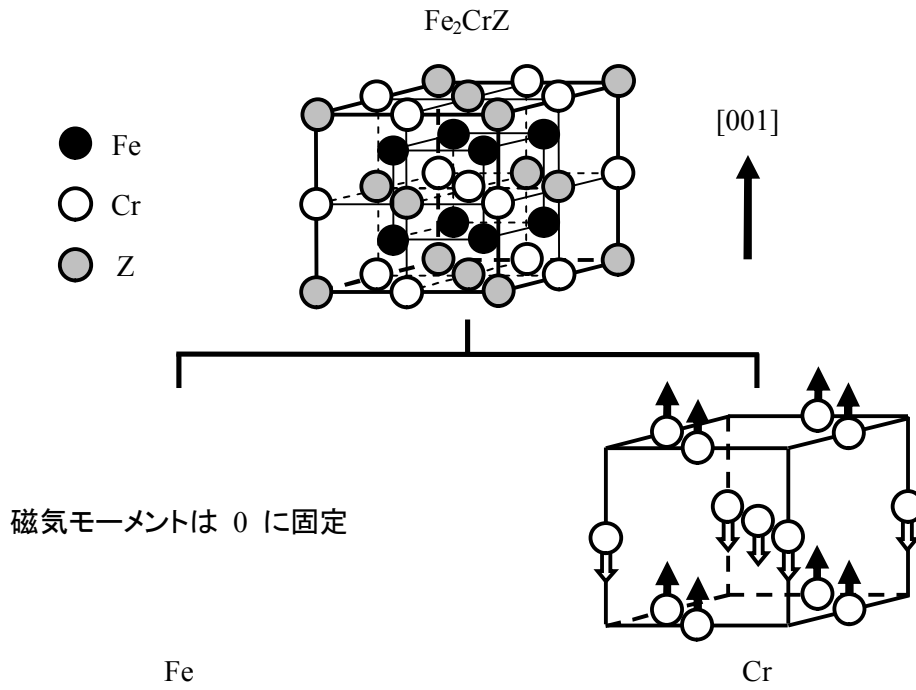


図2.3(a) 化学量論組成の場合 (Fe_2CrZ) の反強磁性状態のモデル AF1 の磁気配列。

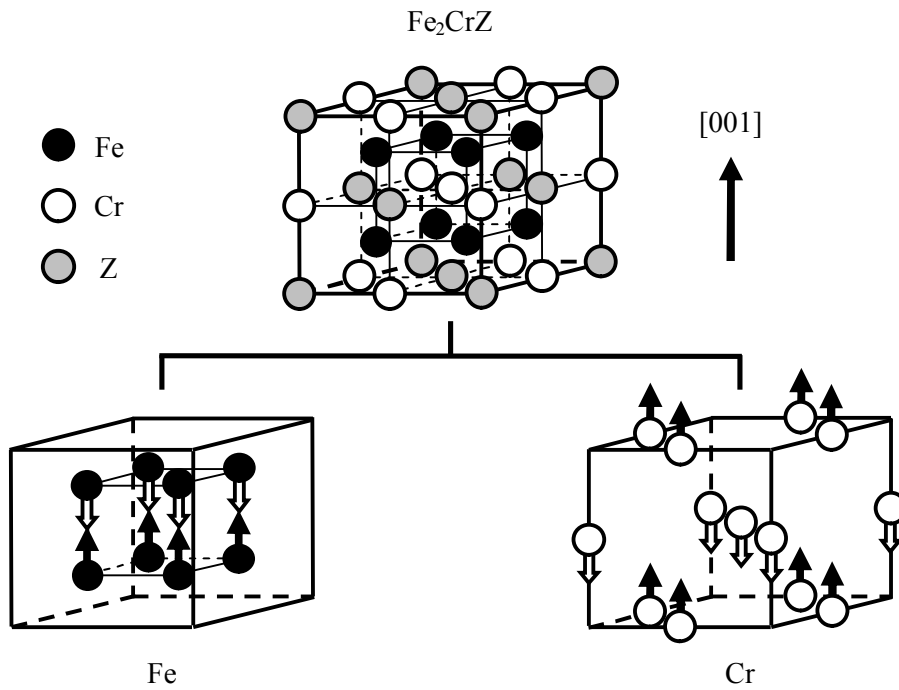


図2.3(b) 化学量論組成の場合 (Fe_2CrZ) の反強磁性状態のモデル AF3 の磁気配列。

いて計算に使用した還元ゾーン内の k 点の数はそれぞれ 1 9 6 個と 3 4 3 個である。一方、AF2 では図 2.3 (c) に示すように Fe, Cr の磁気モーメントは cubic 構造の (111) 面上で強磁性的に、[111] 方向に沿って反強磁性的に配列している。このような磁気配列の実現のために AF2 に対する結晶構造として 1 6 6 番目の空間群 ($R\bar{3}m$) で表される hexagonal 構造 (実際には trigonal 構造であるが、2.2 節と同様に trigonal 構造の結晶軸を hexagonal 構造の結晶軸に変換した) を仮定した²¹⁾。この hexagonal 構造を基に仮定した単位胞は赤色の格子の部分であり、この単位胞における結晶軸 a'' , b'' , c'' は図 2.2 に示した結晶軸 a' , b' , c' を使うと、それぞれ

$$a'' = a'/2$$

$$b'' = b'/2$$

$$c'' = c'$$

となる。したがって、この単位胞の体積は図 2.2 に示した単位胞の体積の 1/4 倍になるので、この単位胞には 2 4 個の原子が入っていることになる。この結晶構造において計算に使用した還元ゾーン内の k 点の数は 1 3 2 個である。

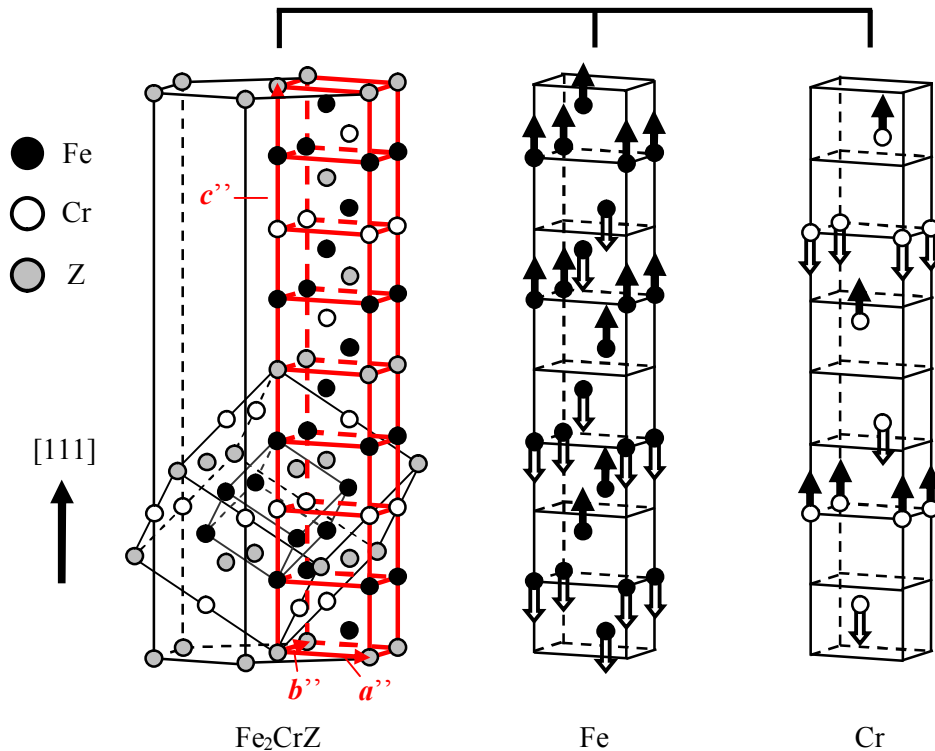


図2.3(c) 化学量論組成の場合 (Fe_2CrZ) の反強磁性状態のモデル AF2 の磁気配列。

(ii) 非化学量論組成の場合では AF2 と AF3 の 2 種類のモデルのみを仮定した。分子式が $(\text{Fe}_{1/2}\text{X}_{1/2})_2\text{CrZ}$ の場合を例にして、それぞれのモデルの説明を行うことにする。図 2.4(a) は AF3 における磁気配列の様子を表す。基本的には (i) の場合と同様であり、AF3 では各原子 (上記と同じ理由で Z に対しては図示されていないが Z も含む) の磁気モーメントはそれぞれ cubic 構造の (001) 面上で強磁性的に、[001] 方向に沿っ

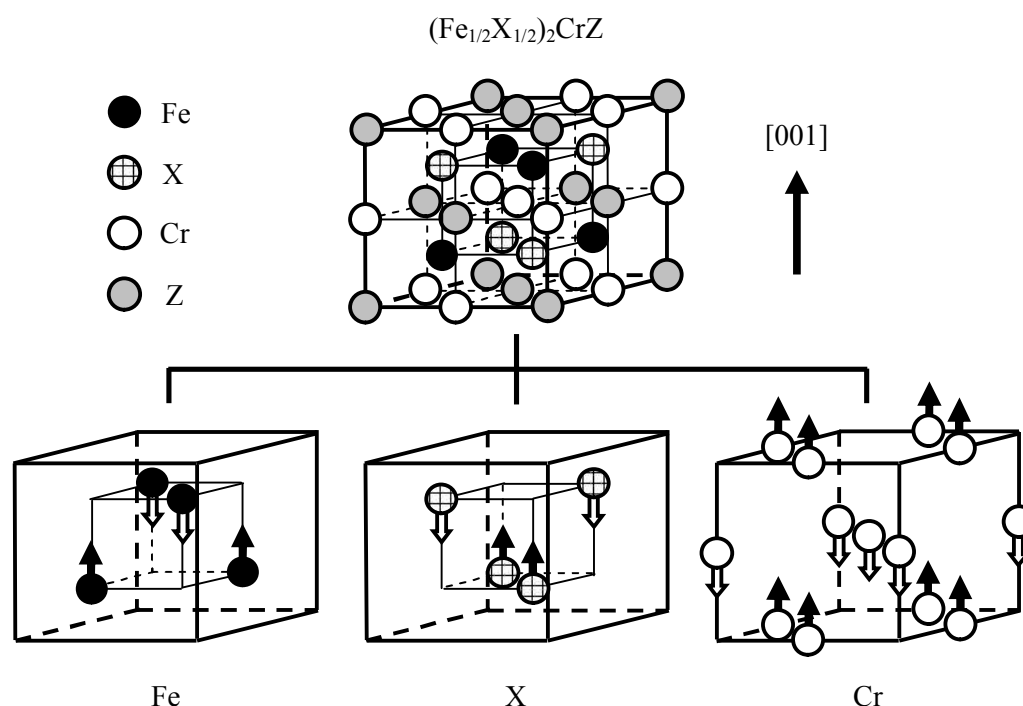


図2.4(a) 非化学量論組成の場合 $(\text{Fe}_{1/2}\text{X}_{1/2})_2\text{CrZ}$ の反強磁性状態のモデル AF3 の磁気配列。

て反強磁性的に配列している。図 2.4 (b) には AF2 における磁気配列の様子を示す。これも基本的には (i) の場合と同様であり、各原子 (上記と同じ理由で Z に対しては図示されていないが Z も含む) の磁気モーメントはそれぞれ cubic 構造の (111) 面上で強磁性的に、[111] 方向に沿って反強磁性的に配列している。このような磁気配列を実現するために AF3 と AF2 に対する結晶構造としてそれぞれ 1 番目と 160 番目の空間群 (それぞれ P1 と R3m) で表される triclinic 構造と hexagonal 構造 (図 2.2 と同じもの) を仮定した²¹⁾。これらの結晶構造において計算に使用した還元ゾーン内の k 点の数はそれぞれ 260 個と 69 個である。

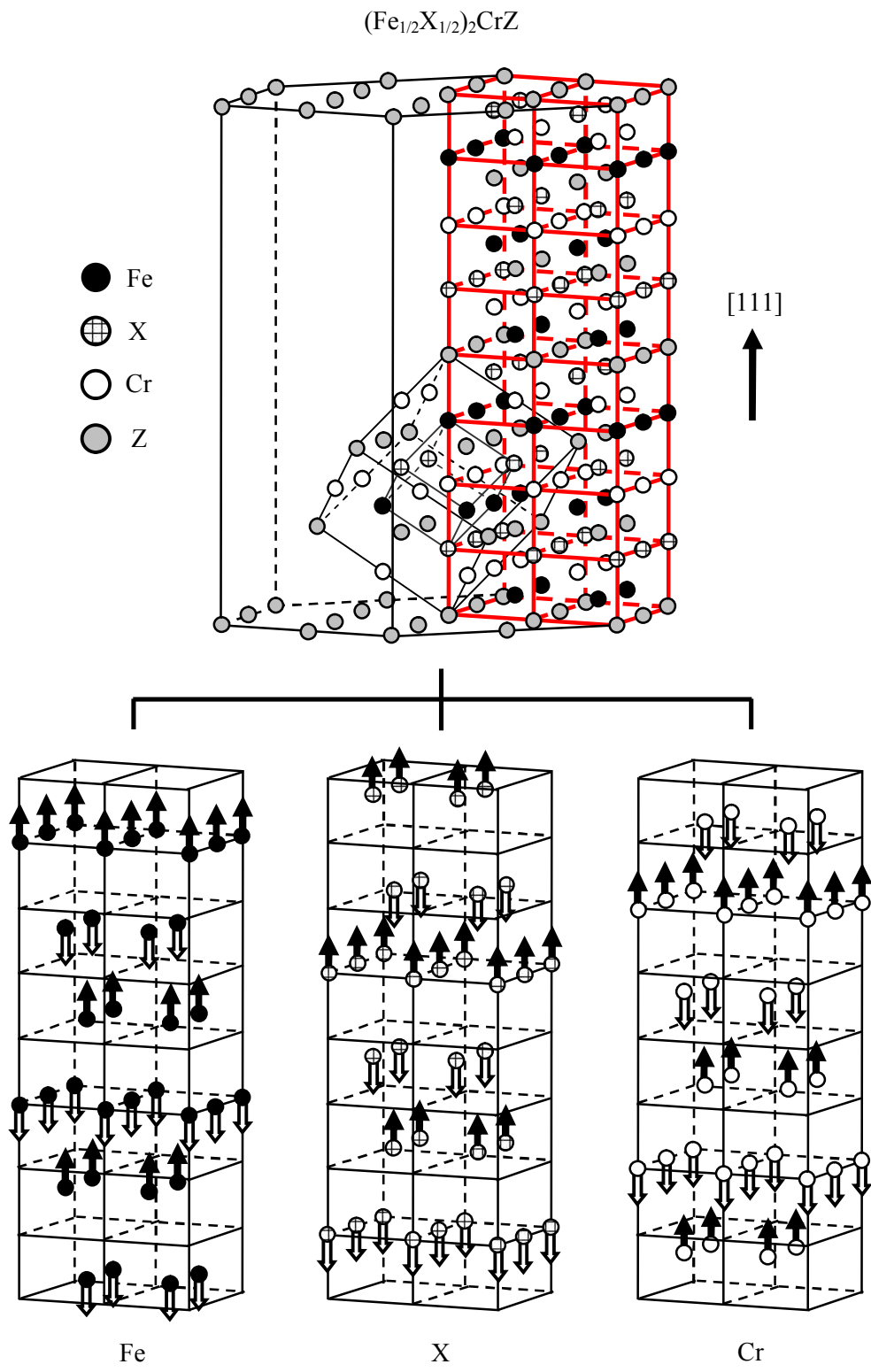


図2.4(b) 非化学量論組成の場合 $(\text{Fe}_{1/2}\text{X}_{1/2})_2\text{CrZ}$ の反強磁性状態のモデル AF2 の磁気配列。

第3章 Fe₂CrZ (Z = 3B, 4B, 5B 族元素)

この章では、ホイスラー合金系 Fe₂CrZ (Z = 3B, 4B, 5B 族元素) にスピントロニクス材料が存在する可能性について記述する。まず 3.1 節で規則合金 Fe₂CrZ を強磁性状態であると仮定して、この合金のハーフメタル性について報告する。次の 3.2 節では、その強磁性規則合金の電子構造が chemical disorder によってどのような影響を受けるのかを報告する。最後に 3.3 節で、規則合金の強磁性状態の安定性を議論する。

3.1 強磁性規則合金の電子構造

まず規則合金 Fe₂CrZ が強磁性状態であることを前提として、この合金の電子構造を調べた。本研究ではこの合金の電子構造を計算する際に、Fe, Cr の磁気モーメントに対していくつかの値を初期値として設定した。その結果、タイプの全く異なる電子構造が 2 通り得られ、それらの状態はエネルギー的に競合していることが分かった。その 2 通りのタイプの一方はハーフメタリック (HM) タイプであり、他方はそうではない (non-HM) タイプである。本論文で HM タイプとは、一方のスピン状態において E_F でバンドにギャップ、あるいは擬ギャップが存在するような電子構造を持つタイプのことを意味し、今後このようなタイプの電子構造をもつ状態のことを「HM 状態」と呼ぶことにする。図 3.1 (a), (b) はそれぞれ Fe₂CrSi と Fe₂CrP の両タイプに対する全エネルギーの格子定数 (a) 依存性を表す。図の実線と点線 (白抜きのマーク) はそれぞれ HM タイプと non-HM タイプに対応する。図 3.1 (a) から Fe₂CrSi において格子定数が 0.54 ~ 0.56 nm の範囲を見ると HM 状態しか出現していないが、格子定数が 0.57 ~ 0.58 nm の範囲では non-HM 状態も出現していることが分かる。しかし、non-HM 状態は HM 状態に比べるとエネルギー的に不安定である。一方、図 3.1 (b) から Fe₂CrP においては格子定数が 0.54 ~ 0.56 nm の範囲でも non-HM 状態は出現していて、格子定数が 0.57 ~ 0.58 nm の範囲では HM 状態は non-HM 状態よりも不安定になることが分かる。Fe₂CrZ ではこのように、考慮した格子定数の範囲で HM 状態が non-HM 状態よりも安定になる Fe₂CrSi のような場合と、格子定数が大きくなるところで HM 状態が non-HM 状態よりも不安定になる Fe₂CrP のような場合の 2 つの場合に分かれる。しかし、Z = Al, Ga 以外では格子定数が大きくなるにつれて HM 状態が non-HM 状態よりも不安定になっていく傾向が見られる。全エネルギーが最小になるときの格子定数を格子定数の理論値とすると、本論文では格子定数の理論値の約 0.02 nm 前後の範囲を考慮に入れているが、Z = Al, Ga の場合にはこの範囲で non-HM 状態は出現しなかったため考慮する格子定数の範囲をもう少し広げれば、Fe₂CrAl と Fe₂CrGa においても同様の傾向が見られるかもしれない。HM 状態である場合の規則合金 Fe₂CrZ の格子

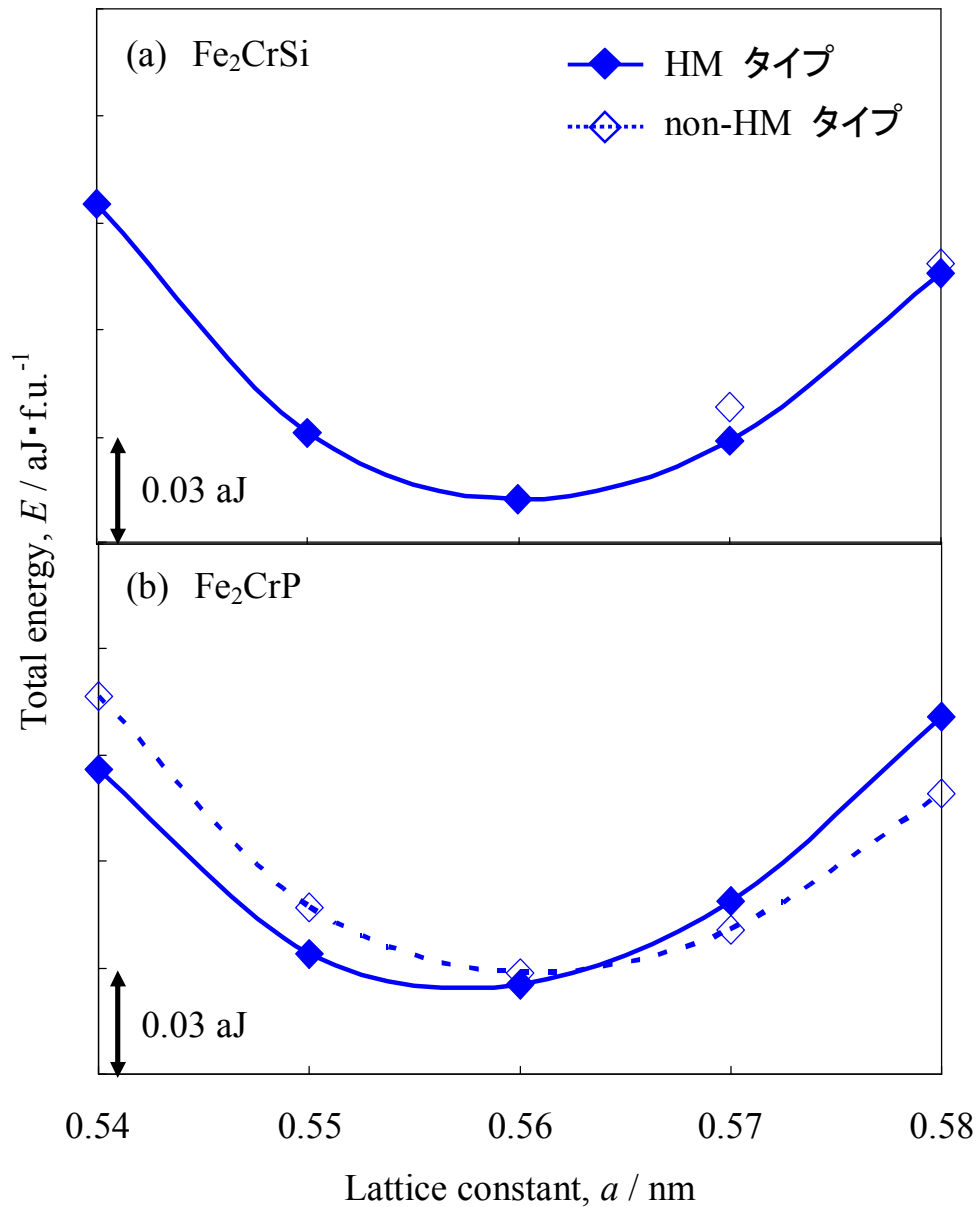


図3.1 規則合金 (a) Fe_2CrSi と (b) Fe_2CrP の HM タイプと non-HM タイプ に対する全エネルギーの格子定数依存性。

定数の理論値は表 3.1 に示される。() 中の数値は non-HM 状態である場合に対するものであり、 $Z = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Si}$ の場合には求められなかった。 Z が同じ周期の元素である場合には格子定数の理論値はあまり変わらないが、同族である場合には原子番号が大きくなるにつれてその値は大きくなっている。また $Z = \text{In}$ を除けば HM 状態と non-HM 状態とでその値にそれほど差はなく、その差は 1% 未満である。

表3.1 HM 状態の規則合金 Fe₂CrZ の格子定数 (nm) の理論値。
 対応する Z ごとにその値を示す。()の中は non-HM 状態に対するものである。

3B		4B		5B	
Al	0.5670	Si	0.5597	P	0.5572(0.5608)
Ga	0.5691	Ge	0.5705(0.5722)	As	0.5724(0.5764)
In	0.5925(0.6021)	Sn	0.5960(0.5989)	Sb	0.5918(0.5963)

以上の結果を表 3.2 にまとめた。この表は各格子定数で HM と non-HM のどちらの状態が安定であるのかを Z ごとに示している。各マスで ○ は HM 状態の方が、× は non-HM 状態の方が安定であることを表している。格子定数の理論値は考慮された格子定数の中程にある。格子定数が大きくなっていくと HM 状態が不安定化することは先ほど述べたが、この表を見るとそれだけではなく Z が 3B から 5B 族元素になっても、すなわち Fe₂CrZ の総価電子数が増加していても HM 状態は不安定になっていく傾向にあることが分かる。

表3.2 規則合金 Fe₂CrZ において HM 状態が non-HM 状態よりも安定である格子定数 (nm) の範囲。その範囲は○によって示される。

	0.54	0.55	0.56	0.57	0.58	0.59	0.60	0.61	0.62
Al		○	○	○	○	○			
Ga		○	○	○	○	○			
In					○	○	×	×	×
Si	○	○	○	○	○				
Ge		○	○	○	×	×			
Sn					○	○	×	×	×
P	○	○	○	×	×				
As		○	○	×	×	×			
Sb				○	○	○	×	×	

それぞれの格子定数で2つの状態を比較したが、実際にどちらの状態の方が安定であるのかを知るためには両方の状態の全エネルギー最小値を比較しなければならない。その比較を行った結果を表3.3にまとめた。この表はそれぞれの Z に対して HM と non-HM のどちらの状態が安定であるのかを示しており、表3.2と同様に HM 状態の方が安定である場合には ○ で、そうでない場合には × で表されている。この表から、Z が第3、第4周期の元素の場合に HM 状態は安定になりやすい傾向にあることが分かる。この傾向を表3.1と照らし合わせると、Fe₂CrZ では格子定数の理論値が小さいほど HM 状態は non-HM 状態よりも安定になりやすいようである。また、HM 状態の方を安定な状態にさせるためには合金の総価電子数は少ない方が良いということが分かる。

表3.3 規則合金 Fe₂CrZ において安定な方の状態。HM 状態の方が安定であれば○、non-HM 状態の方が安定であれば×で表される。

3B		4B		5B	
Al	○	Si	○	P	○
Ga	○	Ge	○	As	×
In	×	Sn	×	Sb	×

HM タイプと non-HM タイプの電子構造の違いを図3.2に示す。図3.2は Fe₂CrP の状態密度 (DOS) 曲線を表し、左側に HM タイプ、右側に non-HM タイプに対する Total DOS と Fe, Cr の DOS の曲線がこの順に並んでいる。Total DOS の比較から分かることは HM タイプであれば 96 % と高いスピン分極率 (P) を持つが、non-HM タイプであれば P はかなり低いものになるということである。また 両タイプの全スピン磁気モーメントが大きく異なることも特徴的である。Partial DOS に焦点を当てると特に Cr の DOS 曲線に大きな違いが見られる。この違いはスピン磁気モーメントにも影響し、non-HM タイプでは Cr のモーメントの向きは Fe のモーメントの向きに対して反平行になっている。両タイプで全スピン磁気モーメントに大きな違いが見られたのは、この磁気構造の違いが原因である。non-HM タイプに対するこのような結果は Z = P の場合だけに限らず、non-HM 状態が出現する他の Z の場合に対しても同様である。したがって non-HM タイプであれば P は小さいのでスピントロニクス材料としては不適であることが分かる。ここで誤解のないように補足しておく、non-HM タイプのときの磁気状態は必ずフェリ磁性状態になったが、フェリ磁性状態であるからといって必ずしも non-HM タイプであるとは限らない。例えば Z = Al, Ga の場合には格子定数の大きいところでは HM タイプでもフェリ磁性状態である。

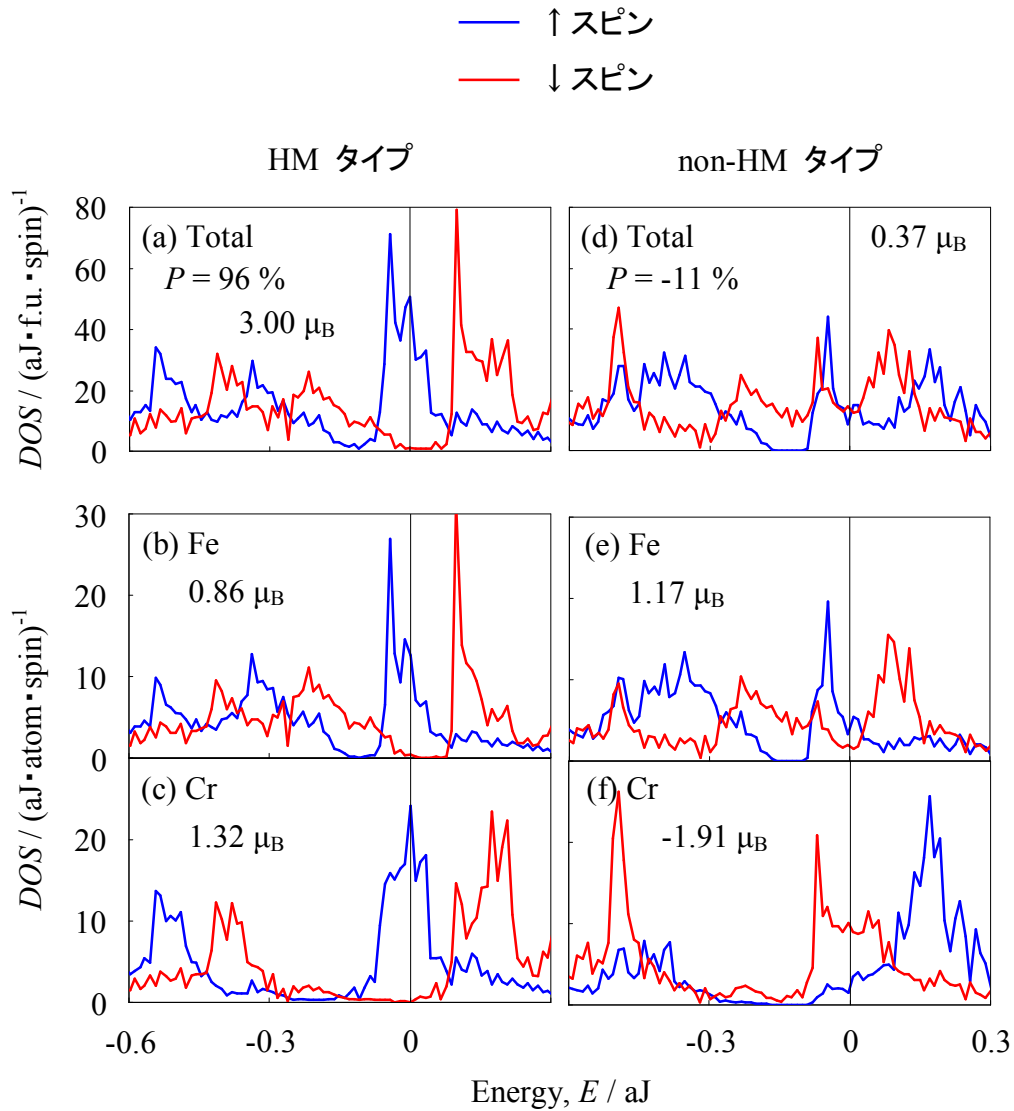


図3.2 規則合金 Fe_2CrP の状態密度(DOS)曲線。それぞれ HM タイプに対する (a) Total, (b) Fe, (c) Cr と、non-HM タイプに対する (d) Total, (e) Fe, (f) Cr の DOS を表す。青の曲線は↑スピン状態の、赤の曲線は↓スピン状態の DOS をそれぞれ表し、横軸に垂直な直線は E_F を表す。

ここで、全ての Fe_2CrZ が HM タイプの電子構造をもつと仮定した場合にどのような DOS 曲線を描くのかを図 3.3 に示す。それぞれの図は対応する Z が周期律表の配列に合うように並んでいる。この図を見てまず注目すべきことは全ての場合において D_{\uparrow} が大きいことである。また $Z = \text{Ga}, \text{In}$ の場合以外では P が大きいことも注目すべき

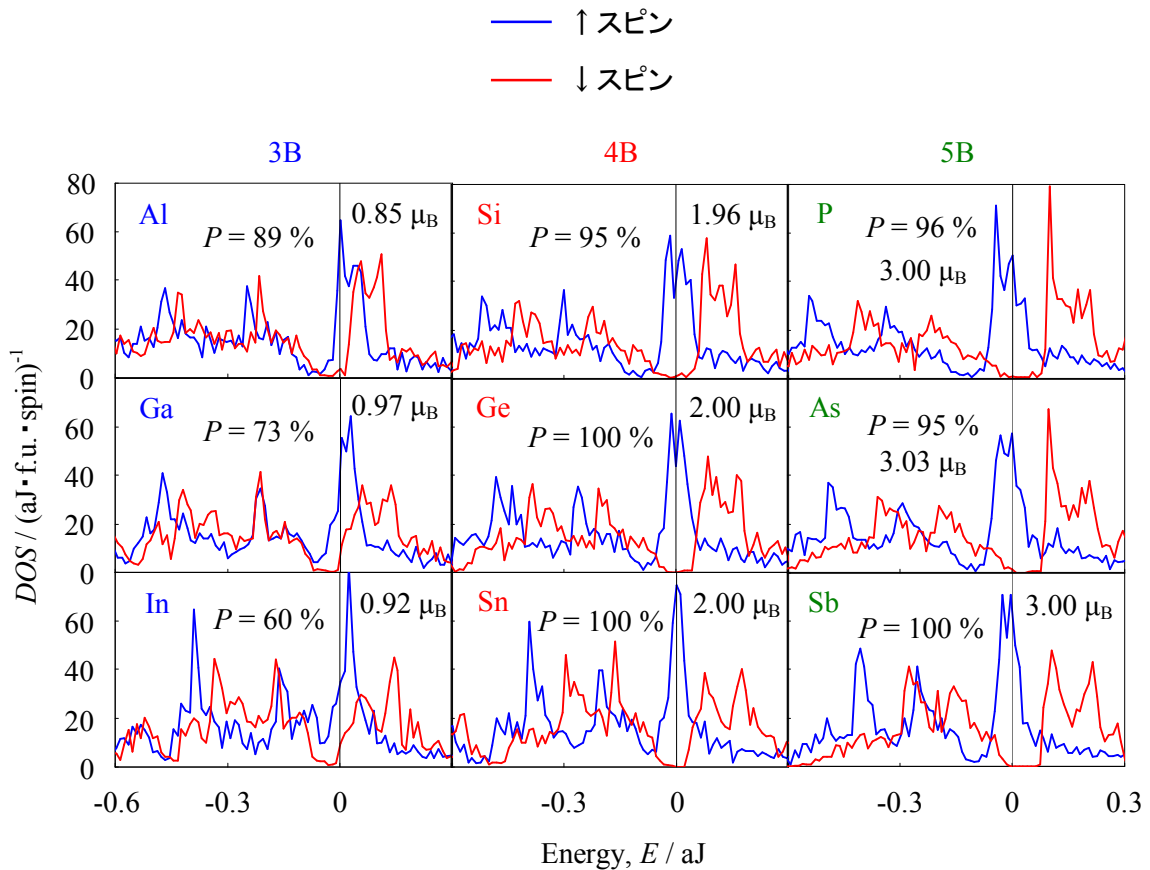


図3.3 規則合金 Fe_2CrZ の HM タイプに対する全状態密度 (Total DOS) 曲線。青の曲線は↑スピン状態の、赤の曲線は↓スピン状態の DOS をそれぞれ表し、横軸に垂直な直線は E_F を表す。

ことである。つまり HM タイプであるならば Fe_2CrZ は一部を除いて予想通り D_{\uparrow} の大きいハーフメタルもしくは高スピン分極材料であるということである。したがってこれらの合金が図に示したような電子構造を実際に持ちうるのならば P が chemical disorder などによって受ける影響は小さいことが期待される。

ホイスラー規則合金がハーフメタルである場合には、その合金の全磁気モーメントはスレーター・ポーリング則 $M_t = Z_t - 24$ に従うことが知られている⁷⁾。ここで M_t と Z_t はそれぞれ注目する合金の一分子当たりの全磁気モーメントと総価電子数を表す。図3.3のそれぞれのグラフの中には一分子当たりの全スピン磁気モーメントが記されているが、それらを見ると Fe_2CrZ の全スピン磁気モーメントはスレーター・ポーリング則にほぼ従っていることが分かる。

図3.4に Z が第3周期元素である場合の Fe と Cr の DOS 曲線を示す。これらの

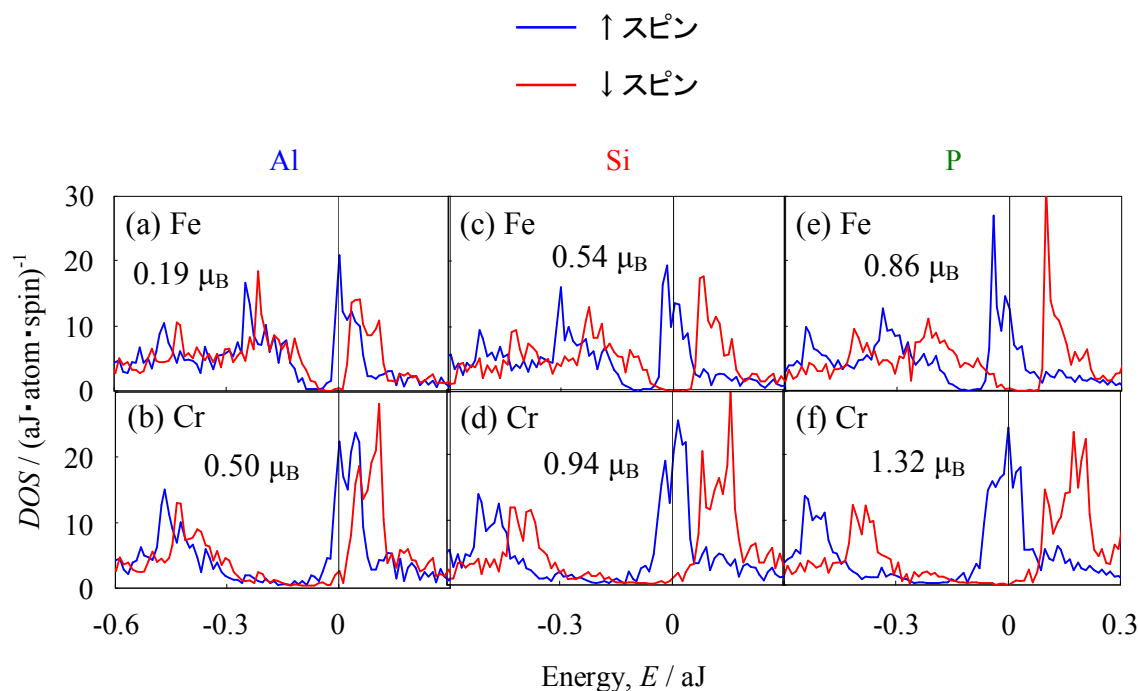


図3.4 $Z =$ 第3周期元素 (Al, Si, P) である場合の規則合金 Fe_2CrZ (HM タイプ) における Fe と Cr の状態密度 (DOS) 曲線。それぞれ $Z = \text{Al}$ に対する (a) Fe, (b) Cr の、 $Z = \text{Si}$ に対する (c) Fe, (d) Cr の、 $Z = \text{P}$ に対する (e) Fe, (f) Cr の DOS を表す。青の曲線は \uparrow スピン状態の、赤の曲線は \downarrow スピン状態の DOS をそれぞれ表し、横軸に垂直な直線は E_F を表す。

グラフから、 D_{\uparrow} の大きくなった主な原因は Co_2CrAl のときと同様に Cr であるが、それと同じくらい Fe による寄与も大きいことが分かる。このような結果は Z が第4、第5周期の場合においても同様であった。

以上のことからホイスラー規則合金 X_2YZ が強磁性状態であると仮定すると、高スピンの分極材料でかつ D_{\uparrow} を大きくするためには (X, Y) の組み合わせとして (Fe, Cr) の組み合わせが有望であることが予測される。しかし、 Fe_2CrZ ではこのような HM 状態と non-HM 状態がエネルギー的に競合していることが懸念される。

3.2 chemical disorder の影響

次に、 Fe_2CrZ の HM 状態のみに注目して、そのハーフメタル性に及ぼす chemical disorder の影響について述べる。本論文では chemical disorder の起きている合金の格子定数として規則合金の場合の格子定数の理論値を使用した。

まず Fe-Cr, Cr-Z, Fe-Z タイプの 3 種類の chemical disorder (今後これらを Fe-Cr disorder, Cr-Z disorder, Fe-Z disorder とそれぞれ呼ぶことにする) がスピン分極率 (P) にどのような影響を及ぼすのかを調べた。図 3.5 (a)-(c) は Fe-Cr disorder の状態の P の disorder level (y) 依存性を $Z = 3\text{B}, 4\text{B}, 5\text{B}$ 族元素に対してそれぞれ示しており、これと同様に図 3.6 (a)-(c) と図 3.7 (a)-(c) には Cr-Z, Fe-Z disorder の状態のグラフがそれぞれ示されている。これらの図において規則的な原子配列 (order) ($y = 0$) に対する P には、図 2.2 に示した結晶構造を基に電子構造を計算した結果得られた値を使っている。図 3.5 を見ると Fe-Cr disorder が起きても $Z = 4\text{B}, 5\text{B}$ 族元素の場合は、 P は大きな影響を受けにくいことが分かる。 y があまり大きくなければ Z が In 以外の 3B 族元素の場合でも Fe-Cr disorder の P への影響は小さい。しかし、全体的に y が大きくなるにつれて P は減少する傾向にある。これに対して図 3.6 に示す Cr-Z disorder が起きた場合には、 $Z = 3\text{B}$ 族元素の場合では変化しているが、 P は y とともに減少するというより y にそれほど依存せずおおよそ一定であるという傾向が見てとれる。その傾向は $Z = 4\text{B}, 5\text{B}$ 族元素の場合において顕著に見られる。一方、図 3.7 から Fe-Z disorder が起きた場合にはどの Z が選択されても P は大きな影響を受けやすく y とともに大きく減少していることが分かる。これらの結果を考慮すると Fe_2CrZ では Fe-Z disorder 以外の chemical disorder が起きても $Z = 4\text{B}, 5\text{B}$ 族元素であるならば P はあまり影響を受けにくく高い値を維持する傾向にあると推測される。

図 3.5 ~ 3.7 から chemical disorder の種類によって P の受ける影響に違いが見られる。そこで、その違いの原因を DOS 曲線を使って調べる。図 3.8 (b)-(d) は、それぞれ、 Fe_2CrSi において Fe-Cr, Cr-Si, Fe-Si disorder が $y = 3/8$ の割合で起きている場合の Total DOS 曲線を表す。比較のために order の場合の DOS 曲線も図 3.8 (a) に示した。まず図 3.8 (c) に注目すると Fe_2CrSi において Cr-Si disorder が起きても DOS の形状にそれほど特徴的な変化は見られず、 E_F 付近の擬ギャップはほぼ保たれたままであることが分かる。また全体的な DOS のピークは低くなるが、 D_1 は依然として大きく、 P も order のときとあまり変わらない。次に図 3.8 (b) を見ると Fe-Cr disorder は DOS の形状を多少変化させるが、基本的な傾向は Cr-Si disorder の場合と同じであることが分かる。ただ Cr-Si disorder の場合と比べて D_1 は少し大きくなるので P は低下している。しかし D_1 は依然として大きいため P はそれほど減少していない。これは D_1 の大きい高スピン分極材料の利点を顕著に表した例であると言える。最後に図 3.8 (d) を見ると Fe-Si disorder は電子構造を大きく変化させ、ハーフメタル性を完全に

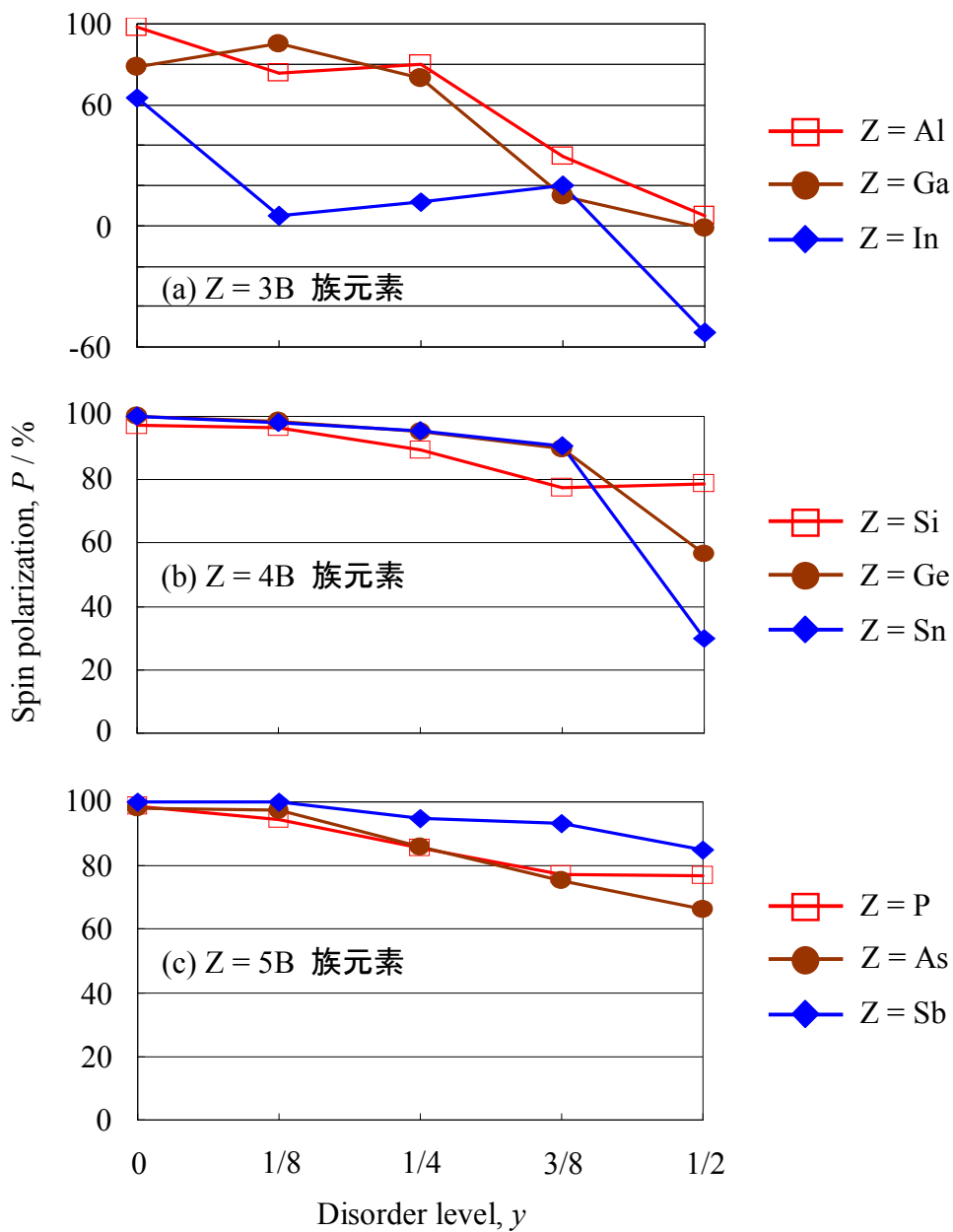


図3.5 Fe-Cr disorder が起きている場合の Fe_2CrZ におけるスピンの分極率 (P) の disorder level (y) 依存性。それぞれ $Z =$ (a) 3B, (b) 4B, (c) 5B 族元素の場合のグラフを表す。

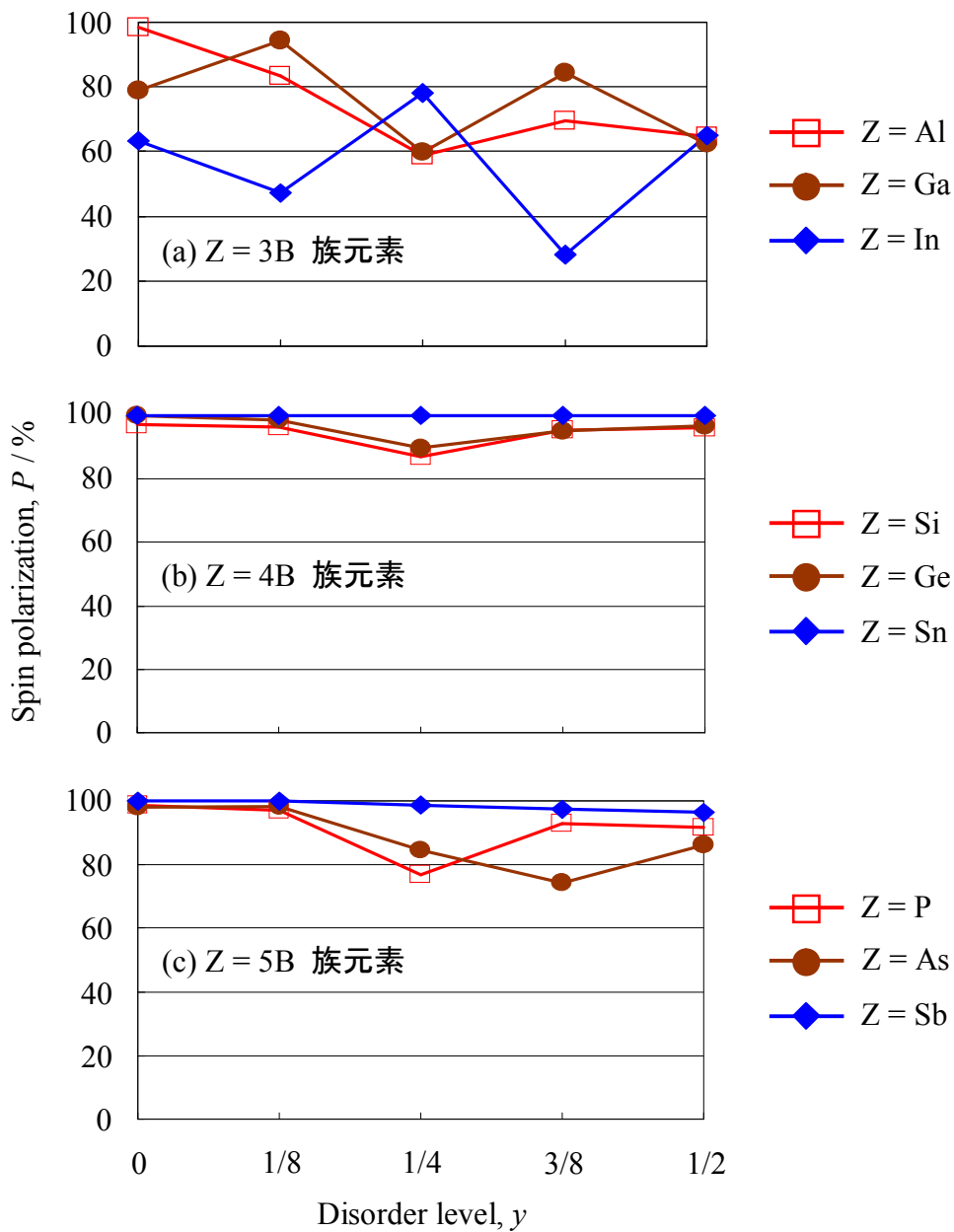


図3.6 Cr-Z disorder が起きている場合の Fe_2CrZ におけるスピンの分極率 (P) の disorder level (y) 依存性。それぞれ $Z =$ (a) 3B, (b) 4B, (c) 5B 族元素の場合のグラフを表す。

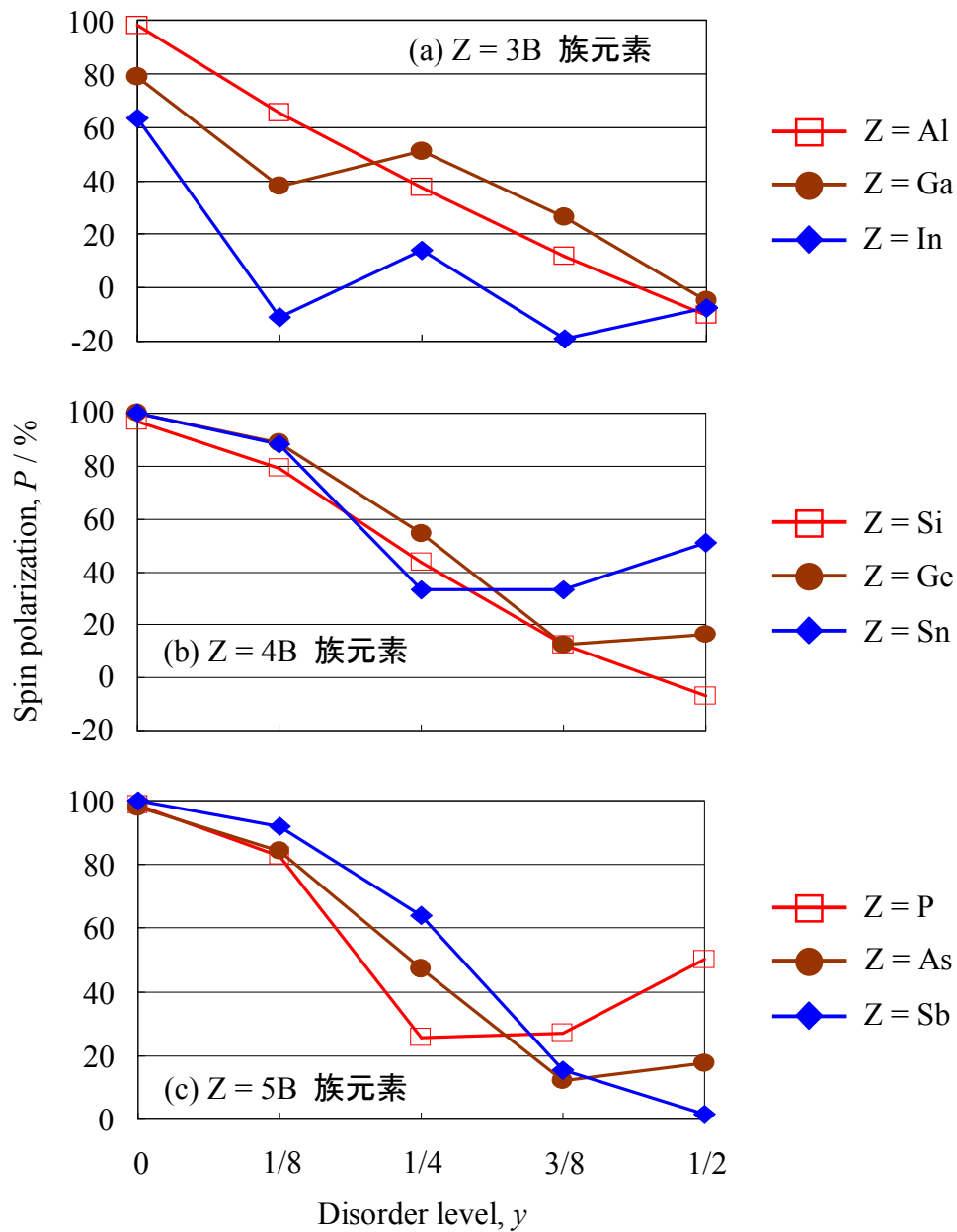


図3.7 Fe-Z disorder が起きている場合の Fe_2CrZ におけるスピンの分極率 (P) の disorder level (y) 依存性。それぞれ $Z =$ (a) 3B, (b) 4B, (c) 5B 族元素の場合のグラフを表す。

壊していることに気付く。また order の場合に比べて1分子当たりの全スピン磁気モーメントの値は約 $1 \mu_B$ ほど大きくなっている。

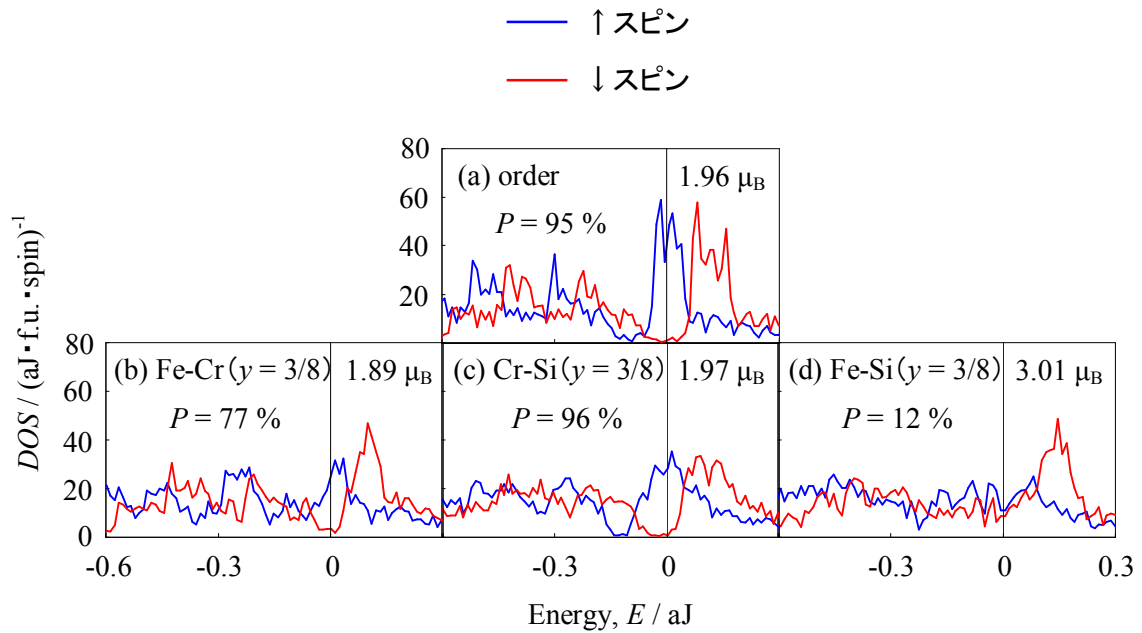


図3.8 Fe_2CrSi の各構造に対する全状態密度 (Total DOS) 曲線。グラフはそれぞれ (a) 規則配列の場合と (b) Fe-Cr disorder, (c) Cr-Si disorder, (d) Fe-Si disorder が起きている場合のものである。disorder level (y) はいずれの場合も $3/8$ である。青の曲線は \uparrow スピン状態の、赤の曲線は \downarrow スピン状態の DOS をそれぞれ表し、横軸に垂直な直線は E_F を表す。

電子構造に影響を及ぼす主な原因はアンチ・サイト (anti-site) を占有する原子であると考えられることから、その原子の DOS を調べてみた。図 3.9 (a)-(d) は上記の場合 (Fe_2CrSi において各 disorder が $y=3/8$ の割合で起きた場合) のアンチ・サイトを占有する Fe と Cr の DOS 曲線を表している。Cr-Si disorder が起きている場合の Si サイトの Cr に注目すると、order の場合の Cr (図 3.4 (d)) と比べて DOS のピークは小さくなり、バンドが全体的に広がったように見える。これは、通常サイトの Cr にとって第3隣接原子であった Cr が Si サイトに入った Cr にとっては第2隣接原子

となり混成効果が強まったためであると考えられる。しかし、第1隣接原子は通常サイトの場合と変わらないために DOS の分布にそれほど大きな違いは見られない。それが影響して通常サイトの原子の DOS は order の場合の原子の DOS とほぼ同様の形状である。これに対して Fe-Cr, Fe-Si disorder が起きている場合のアンチ・サイトを占有する Fe と Cr は自分と同じ原子が第1隣接原子となるため、order の場合の Fe と Cr (図3.4(c), (d)) と比較すると DOS の形状に大きな違いが見られる。その影響で D_{\uparrow} は大きく減少し、Fe に関しては D_{\downarrow} が少し増加している。また アンチ・サイトの Fe のスピン磁気モーメントは大きく増加し、アンチ・サイトの Cr のスピン磁気モーメントは周りの Fe や通常サイトの Cr に対して逆向きになっている。 DOS の分布にこのような違いが見られるにもかかわらず、Fe-Cr disorder が起きている場合の通常サイトの原子の DOS は order の場合の原子の DOS と形状に大きな違いは見られなかった。一

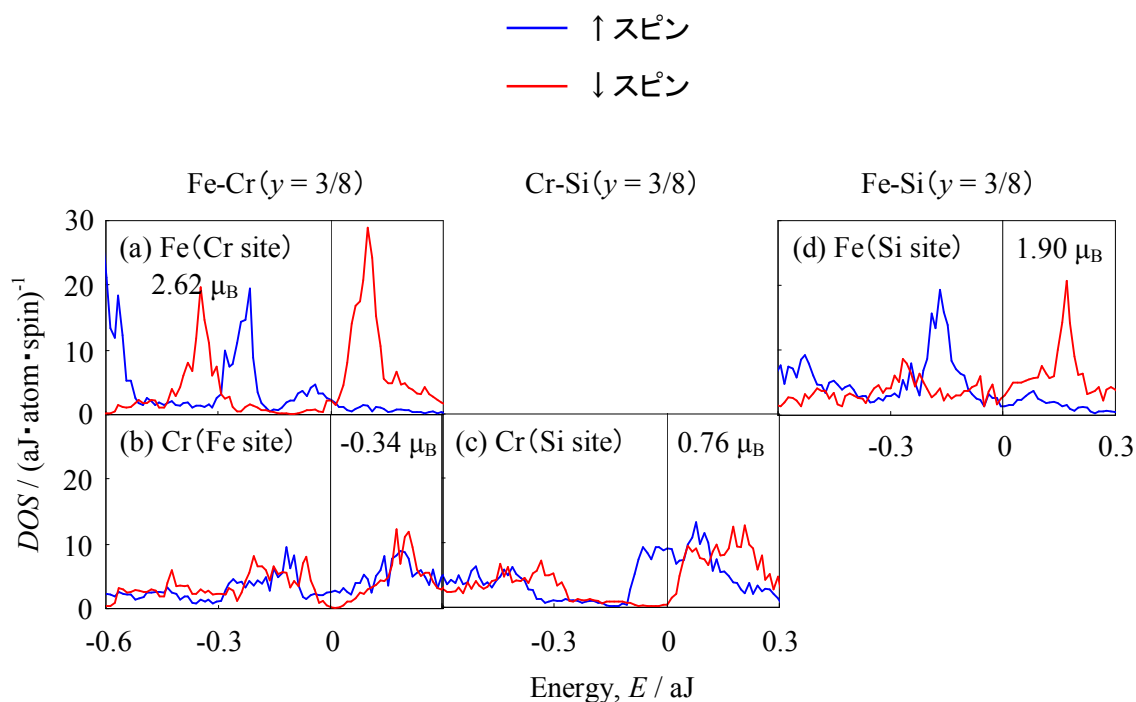


図3.9 Fe_2CrSi の各構造においてアンチ・サイトを占有する Fe と Cr の状態密度(DOS)曲線。グラフはそれぞれ Fe-Cr disorder が起きている場合の (a) Cr サイトの Fe, (b) Fe サイトの Cr、Cr-Si disorder が起きている場合の (c) Si サイトの Cr、Fe-Si disorder が起きている場合の (d) Si サイトの Fe の DOS を表す。disorder level(y)はいずれの場合も $3/8$ である。青の曲線は↑スピン状態の、赤の曲線は↓スピン状態の DOS をそれぞれ表し、横軸に垂直な直線は E_F を表す。

方、Fe-Si disorder が起きている場合には通常サイトの原子の DOS にも違いが見られ、アンチ・サイトを占有する原子だけがハーフメタル性を壊しているのではないということが分かった。

Fe₂CrSi において各タイプの disorder が電子構造に及ぼす影響を DOS によって調べてきたが、Si 以外の Z の場合に対しても各タイプの disorder が与える影響は基本的には同じであった。したがって Fe₂CrZ において chemical disorder が起きた場合の P の変化はタイプごとに次のように解釈できる。

(i) Cr-Z disorder が起きた場合

電子構造はそれほど大きくは変化しないために y が大きくなっても P はおおよそ一定。

(ii) Fe-Cr disorder が起きた場合

アンチ・サイトを占有する原子がハーフメタル性を少し壊すために y が大きくなっていくと P は減少していく。しかし、y が小さければ P はそれほど減少しない。

(iii) Fe-Z disorder が起きた場合

アンチ・サイトを占有する原子だけでなく通常サイトを占有する原子もハーフメタル性を壊すため P は大きく減少する。

図 3.5 ~ 3.7 を見直すと chemical disorder の種類以外に、Z によっても P の受ける影響に違いがあることが分かる。Fe-Z disorder の場合にはどの Z の場合でもその傾向はほぼ同じであるが、それ以外の disorder の場合には Z が 3B 族元素であるか 4B, 5B 族元素であるかによってその傾向は少し異なる。そこでその違いを与える原因を先ほどと同様に DOS 曲線を使って調べる。

図 3.10 (a)-(c) は Z が 第3周期元素である Fe₂CrZ において Fe-Cr disorder が y = 3/8 の割合で起きている場合に対する Total DOS 曲線を表している。この図から Z = Si, P の場合に対して Z = Al の場合では order のとき (図 3.3) と比べて D_↑ が大きく減少していることが分かる。この D_↑ の大きな減少は y が 3/8 になってから現れ始める。その結果、Z = Al の場合では y = 3/8 以上の範囲で P は大きく減少する (図 3.5 参照)。DOS の変化の傾向は Z が同族元素である場合には基本的には大体同じであり、Z = Ga の場合も同様に y = 3/8 以上の範囲で D_↑ は大きく減少している。この結果も図 3.5 に示される P の変化とよく対応している。しかし、Z = In の場合には DOS の変化の傾向は全く異なり、y = 1/8 のときでさえも HM タイプの DOS の形状を成していない。その結果、P の y 依存性は同族元素であっても Z = In の場合には Al, Ga の場合とその傾向は異なる。

Fe-Cr disorder と同様に Cr-Z disorder も Z が 3B 族元素であるか 4B, 5B 族元素であるかによって P に及ぼす影響は少し異なり、Z が 3B 族元素である場合には 4B, 5B 族元素である場合と比べて P の y による変動が大きい (図 3.6 参照)。その理由

は次の通りである。図 3.3 の order の場合の Fe_2CrZ の Total DOS を見るとどの場合においても E_F のすぐ上に \downarrow スピン状態のピークがあり、それは Z が 3B から 5B 族元素になるにつれて E_F から遠ざかっていくことが分かる。このピークは、図 3.4 の構成原子の DOS を見て分かるように主に Fe と Cr からできている。上述したように Cr-Z disorder が起きて Cr が Z サイトを占有するとこの Cr のピークは低くなり、その幅は広がる。その影響はもちろん周りの原子にも及ぶ。幅が広がった際にその裾が E_F にかかってくるようになるのだが、その度合いは元々 E_F 近くにピークのあった $Z = 3B$ 族元素の場合に大きくなる。そして y ごとにその広がり方は異なるので $Z = 3B$ 族元素の場合には P の y による変動が少し大きくなる。

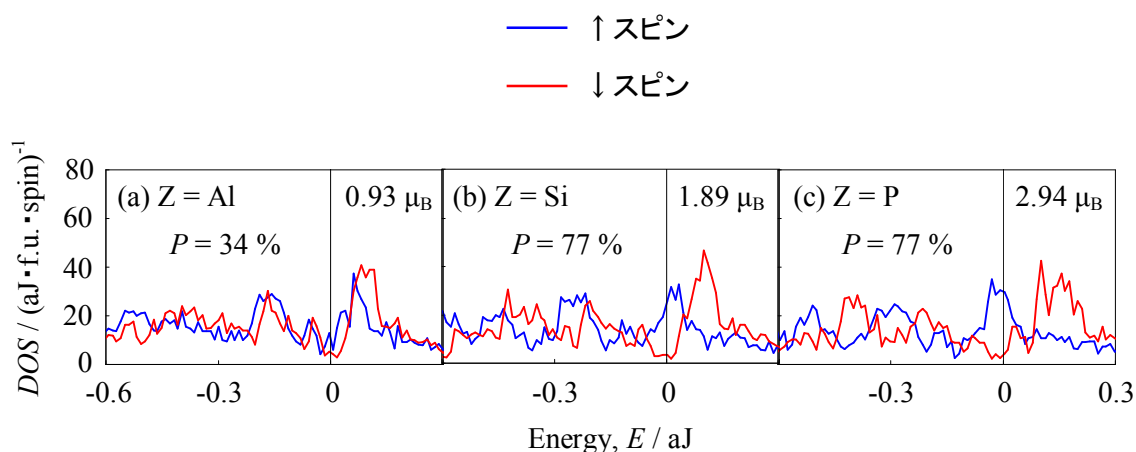


図3.10 Fe_2CrZ ($Z =$ 第3周期元素)において Fe-Cr disorder が $y = 3/8$ の割合で起きている場合に対する全状態密度(Total DOS)曲線。左から順に $Z =$ (a) Al, (b) Si, (c) P の場合の DOS を表す。青の曲線は \uparrow スピン状態の、赤の曲線は \downarrow スピン状態の DOS をそれぞれ表し、横軸に垂直な直線は E_F を表す。

次に各 disorder が 1 分子当たりの全スピン磁気モーメント (M) にどのような影響を及ぼすのかを調べた。図 3.1 1 (a)-(c) は $Z = 4B$ 族元素である Fe_2CrZ において各 disorder が起きている場合の M の y 依存性を表す。Fe-Cr disorder が起きている場合には、 y の小さいところでは図 3.9 (a), (b) に示されるように局所的にスピン磁気モーメントの大きな変化があるにもかかわらず、 M はそれほど変化していない。しかし、 y が大きくなるにつれて M は order のときの値から段々逸れていく傾向にある。Cr-Z

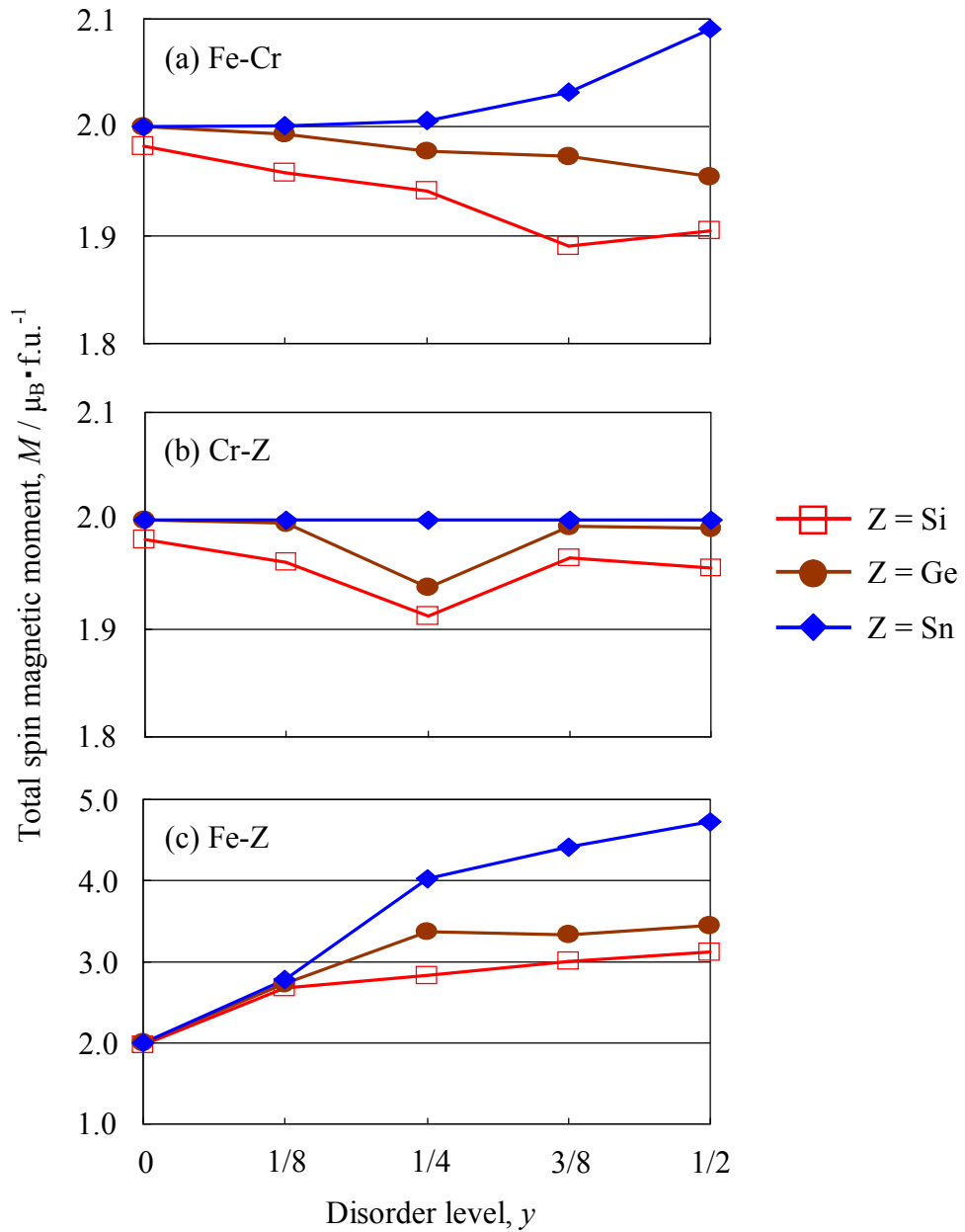


図3.11 各 disorder が起きている場合の Fe_2CrZ ($Z = 4\text{B}$ 族元素) における全スピン磁気モーメント (M) の disorder level (y) 依存性。それぞれ (a) Fe-Cr disorder, (b) Cr-Z disorder, (c) Fe-Z disorder が起きている場合のグラフを表す。

disorder が起きている場合には y がどの割合でも M はほぼ一定である。一方、Fe-Z disorder が起きている場合では y が大きくなるにつれて M は大きく増加している。各 disorder に対する傾向は $Z = 3B, 5B$ 族元素の場合にも当てはまる。Fe-Cr disorder が起きている場合に対して $Z = In$ のときは上述したように DOS の形状の変化が大きかったので他の Z とは異なる傾向を示している。

最後にこれらの disorder が起きやすいのかどうかを調べた。それを調べるために本論文では便宜上、次のような物理量 $\Delta E = E(\text{disorder}) - E(\text{order})$ を用いる。ここで $E(\text{disorder})$ は注目する disorder が起きている場合に対する全エネルギーを、 $E(\text{order})$ は order の場合に対する全エネルギーを指す。したがって全エネルギー差 ΔE が正であれば order の状態である方がエネルギー的に安定であることを、逆に負であれば注目する disorder が起きている方がエネルギー的に安定であることを意味する。図 3.1 2 (a)-(c) は $Z = 4B$ 族元素である場合の各 disorder に対する ΔE の y 依存性を表す。この図を見ると Cr-Z, Fe-Z disorder が起きている状態は order の状態よりも不安定であることが分かる。また Fe-Z disorder に対する ΔE はかなり大きな正の値をとるので、このタイプの disorder は非常に起こりにくいことが予測される。しかし、図 3.1 2 (a) は order の状態よりも Fe-Cr disorder が起きている状態の方がエネルギー的に安定であることを示している。 ΔE のこのような傾向は $Z = 3B, 5B$ 族元素の場合においても見られるが、Fe-Cr disorder の起こりやすさは、どの族の元素であるのかによってその傾向に違いが見られた。その違いを図 3.1 3 に示す。この図は $Z =$ 第 3 周期元素の場合の Fe-Cr disorder に対する ΔE の y 依存性を表す。例として $Z =$ 第 3 周期元素の場合を挙げているが、第 4、5 周期元素の場合もほぼ同様の傾向が見られる。図 3.1 3 から Z が Al などの 3B 族元素である場合には $y = 1/8$ 、Si などの 4B 族元素である場合には $y = 3/8$ 、P などの 5B 族元素である場合には本研究で調べた範囲では $y = 1/2$ の割合で Fe-Cr disorder の起きている状態がエネルギー的に最も安定であることが分かる。つまり、 Z が 3B から 5B 族元素へといくにしたがって Fe-Cr disorder が起きやすくなることが推測される。

以上のことからホイスラー合金 Fe_2CrZ が強磁性状態であり、non-HM 状態が出現しないことを前提とすると、この合金では Fe-Cr disorder が起きやすいが、 $Z = 4B, 5B$ 族元素であるならばその disorder が起きて高い P が保持されることが予測される。また $Z = Al$ の場合でも y がそれほど大きくなければ高スピン分極材料としての可能性は高いと考えられる。

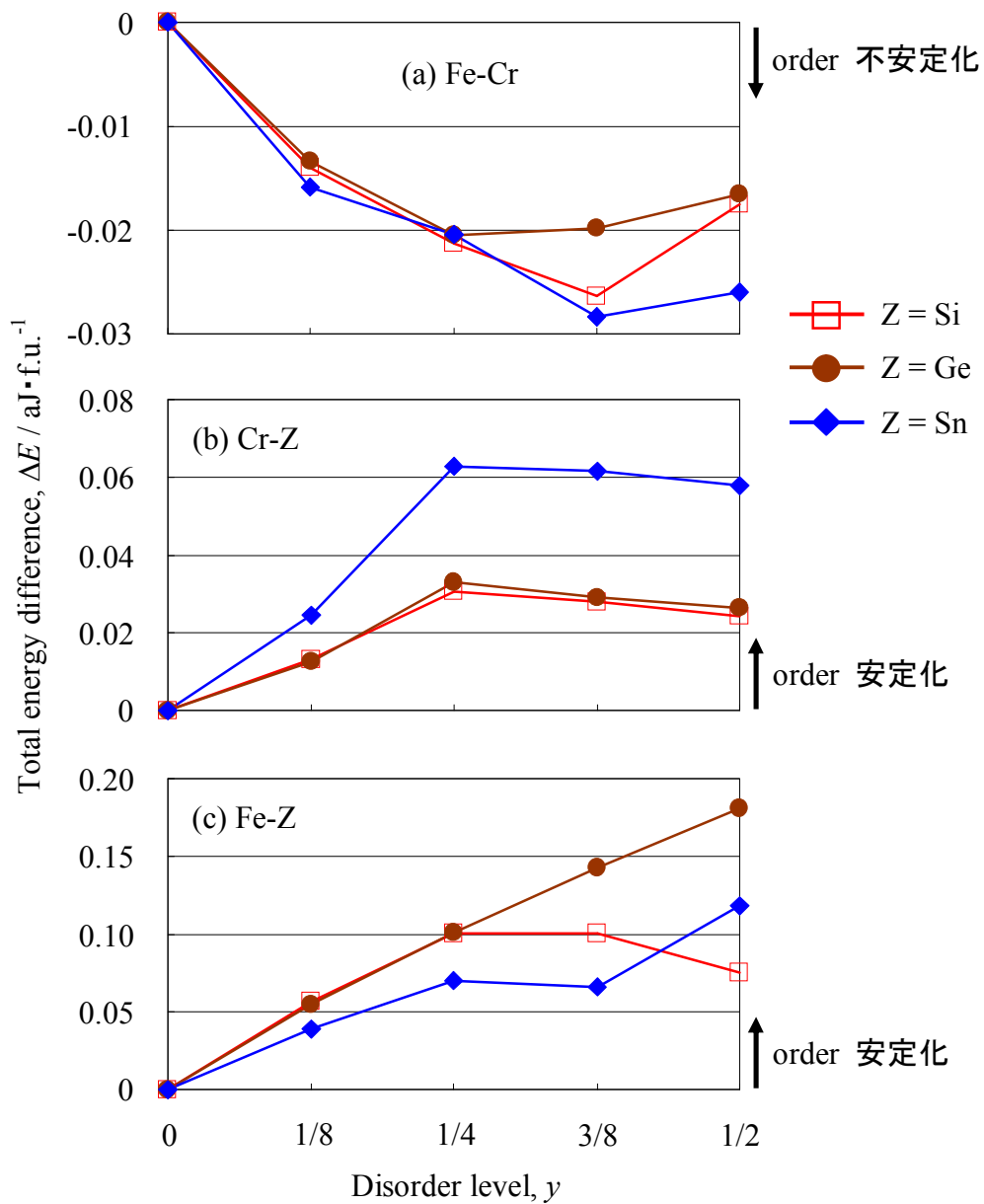


図3.12 $Z = 4B$ 族元素の各 disorder に対する全エネルギー差 $\Delta E (= E(\text{disorder}) - E(\text{order}))$ の disorder level (y) 依存性。それぞれ (a) Fe-Cr disorder, (b) Cr-Z disorder, (c) Fe-Z disorder の場合に対応する。

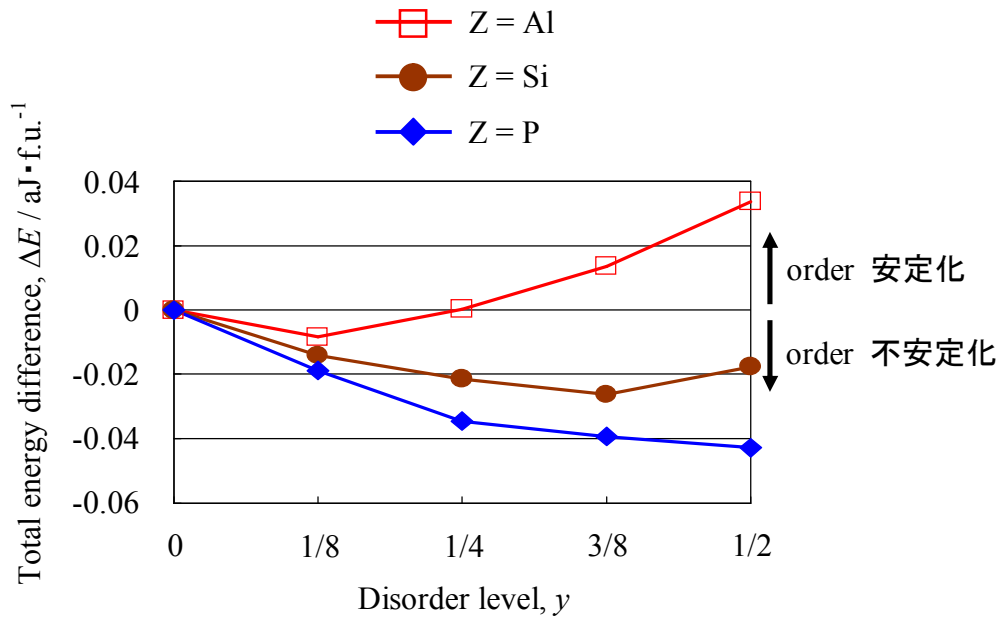


図3.13 $Z =$ 第3周期元素に対する全エネルギー差 $\Delta E(= E(\text{Fe-Cr disorder}) - E(\text{order}))$ の disorder level (y) 依存性。

3.3 強磁性状態の安定性

ハーフメタルであるためには特別な場合を除いてその合金は強磁性状態であることが必須である。したがって最後に規則合金 Fe_2CrZ における強磁性状態の安定性を調べることにした。第2章で述べたようにその安定性を評価するために合金の強磁性状態 (F)、常磁性状態 (P)、3種類の反強磁性状態 (AF1, AF2, AF3) における全エネルギーを計算し、それらの値を比較した。その比較のために本論文では便宜上、以下に示す全エネルギー差

$$\Delta E_p = E(\text{P}) - E(\text{F})$$

$$\Delta E_1 = E(\text{AF1}) - E(\text{F})$$

$$\Delta E_2 = E(\text{AF2}) - E(\text{F})$$

$$\Delta E_3 = E(\text{AF3}) - E(\text{F})$$

を用いることにする。ここで $E(\text{F})$, $E(\text{P})$, $E(\text{AF1})$, $E(\text{AF2})$, $E(\text{AF3})$ はそれぞれ注目する合金の F, P, AF1, AF2, AF3 における全エネルギーを表す。したがって ΔE_i が正であれば F は比較対象にしている磁気状態よりもエネルギー的に安定であるということになる。

$E(F)$ としては HM 状態と non-HM 状態の中でエネルギーの低い方の全エネルギーを選ぶことにする。例えば Fe_2CrGe において格子定数 (a) が 0.57 nm のときに ΔE_i を計算する場合を考える。この場合には表 3.2 から HM 状態の方が安定であるので $E(F)$ としては HM 状態に対する全エネルギーを選ぶ。一方、 $a = 0.58 \text{ nm}$ のときには non-HM 状態の方が安定であるので $E(F)$ としては non-HM 状態に対する全エネルギーを選ぶ。また ΔE_i として全エネルギー最小値の差を考える場合には、表 3.3 から Fe_2CrGe においては HM 状態の方が全エネルギー最小値は低いので $E(F)$ としては HM 状態に対する全エネルギー最小値を選ぶ。

図 3.14 (a)-(c) は規則合金 Fe_2CrZ における ΔE_p の格子定数依存性を表す。それぞれのグラフにおいて白抜きのマークは $E(F)$ として non-HM 状態に対する全エネルギーが選ばれていることを意味する。また各合金の強磁性状態における格子定数の理論値は対応する曲線の間付近に位置する。この図を見ると本研究で考慮した格子定数の範囲ではどの Z の場合においても ΔE_p は全て正であることが分かる。つまり規則合金 Fe_2CrZ は P (常磁性状態) であるよりも F である方がエネルギー的に安定であるということになる。

規則合金 Fe_2CrZ における ΔE_1 の格子定数依存性は図 3.15 (a)-(c) に示される。 ΔE_1 も ΔE_p と同様に全ての場合において正であることから AF1 も F に比べて不安定な状態であることが分かる。

図 3.16 (a)-(c) は同様に ΔE_2 の格子定数依存性を表している。 ΔE_2 は ΔE_p や ΔE_1 とは異なり全ての場合において正であるわけではないが、全体的には正である。したがって AF2 も出現しにくい状態であると考えられる。しかし、 $Z = \text{Sn}$ の場合では格子定数の理論値付近で ΔE_2 が負となっていることから Fe_2CrSn では F よりも AF2 の方が安定な状態であるとみた方が良いのかもしれない。

図 3.17 (a)-(c) には ΔE_3 の格子定数依存性が描かれている。この図はこれまでの ΔE_i とは異なり ΔE_3 は多くの場合において負であることを示している。つまり多くの場合において F は AF3 よりも不安定であるということである。しかし、合金の総価電子数が多くなるにつれて F は安定化していく傾向にあり、 $Z = 3\text{B}$ 族元素のときにはほぼ全ての場合において ΔE_3 は負であるのに対して $Z = 5\text{B}$ 族元素のときではほとんどの場合において正である。また格子定数は小さい方が F の安定性に有利に働いていることが分かる。

F 以外の磁気状態の中では AF3 が全ての場合においてエネルギー的に最も安定であったので ΔE_3 を全エネルギー最小値の差として計算し、 Z がどの原子の場合に F が安定に出現しうるのかを調べてみた。図 3.18 は規則合金 Fe_2CrZ の AF3 と F における全エネルギー最小値の差 ΔE_3^{min} を Z ごとに示している。白抜きのマークは $E(F)$ の最小値として non-HM 状態に対するものが選択されていることを意味する。この図から Z が同周期元素である場合には合金の総価電子数が多くなるにつれて F は

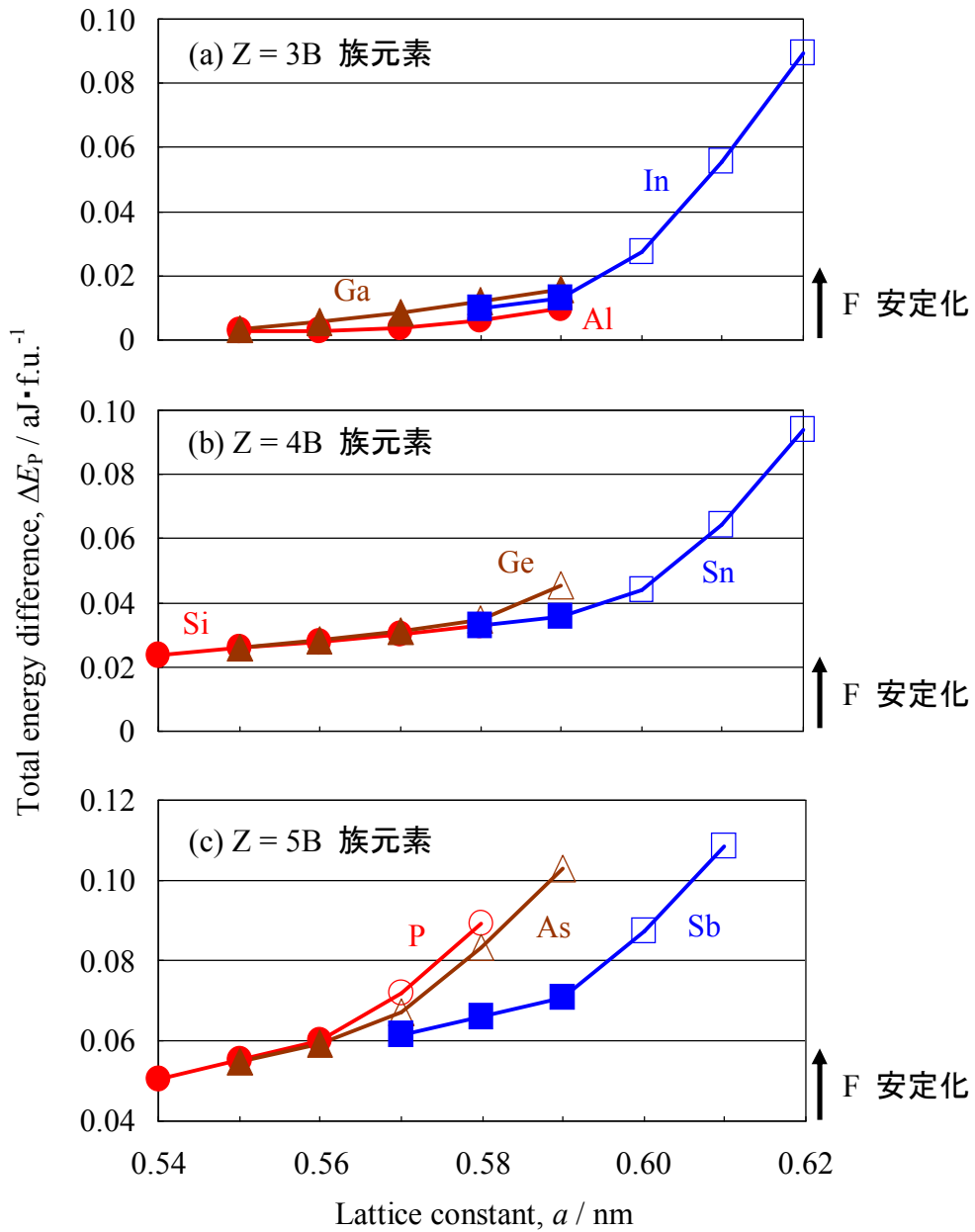


図3.14 規則合金 Fe_2CrZ における全エネルギー差 $\Delta E_P (= E(P) - E(F))$ の格子定数(a)依存性。上からそれぞれ $Z =$ (a) 3B, (b) 4B, (c) 5B 族元素のグラフを表す。白抜きマークのところでは $E(F)$ として non-HM 状態の全エネルギーが選ばれている。

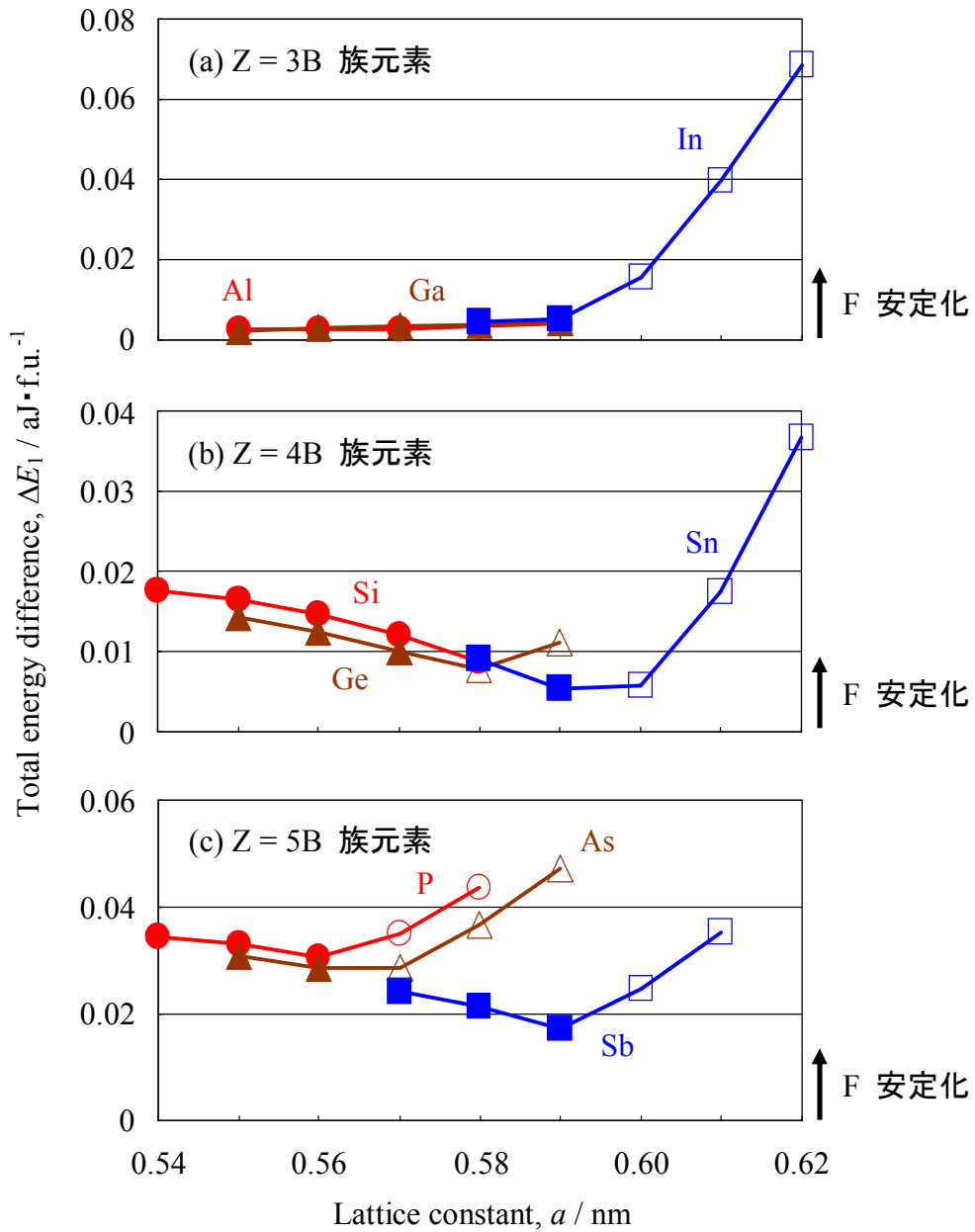


図3.15 規則合金 Fe_2CrZ における全エネルギー差 $\Delta E_1 (= E(\text{AF1}) - E(\text{F}))$ の格子定数 (a) 依存性。上からそれぞれ $Z =$ (a) 3B, (b) 4B, (c) 5B 族元素のグラフを表す。白抜きのマークのところでは $E(\text{F})$ として non-HM 状態の全エネルギーが選ばれている。

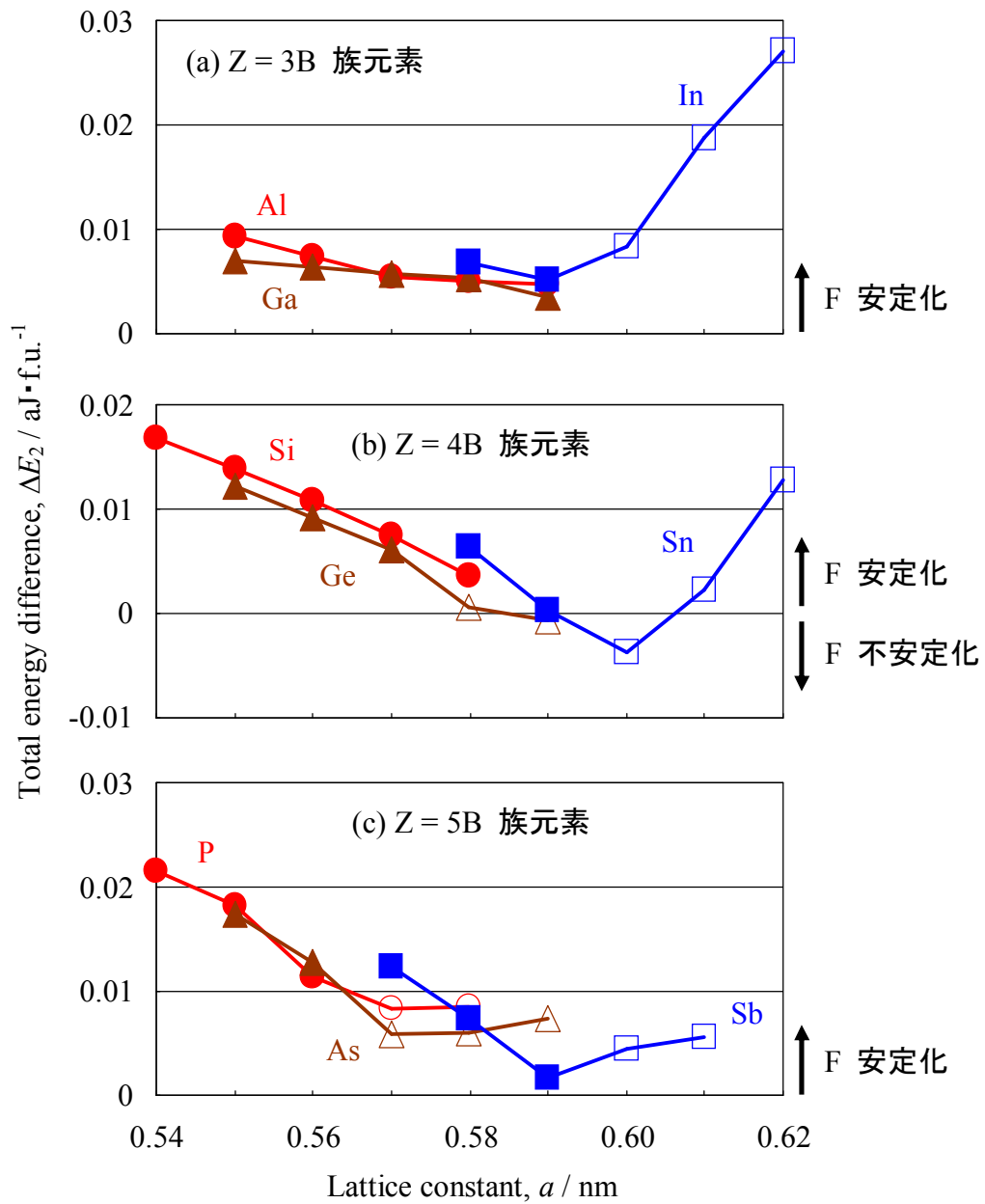


図3.16 規則合金 Fe_2CrZ における全エネルギー差 $\Delta E_2 (= E(\text{AF2}) - E(\text{F}))$ の格子定数 (a) 依存性。上からそれぞれ $Z =$ (a) 3B, (b) 4B, (c) 5B 族元素のグラフを表す。白抜きのマークのところでは $E(\text{F})$ として non-HM 状態の全エネルギーが選ばれている。

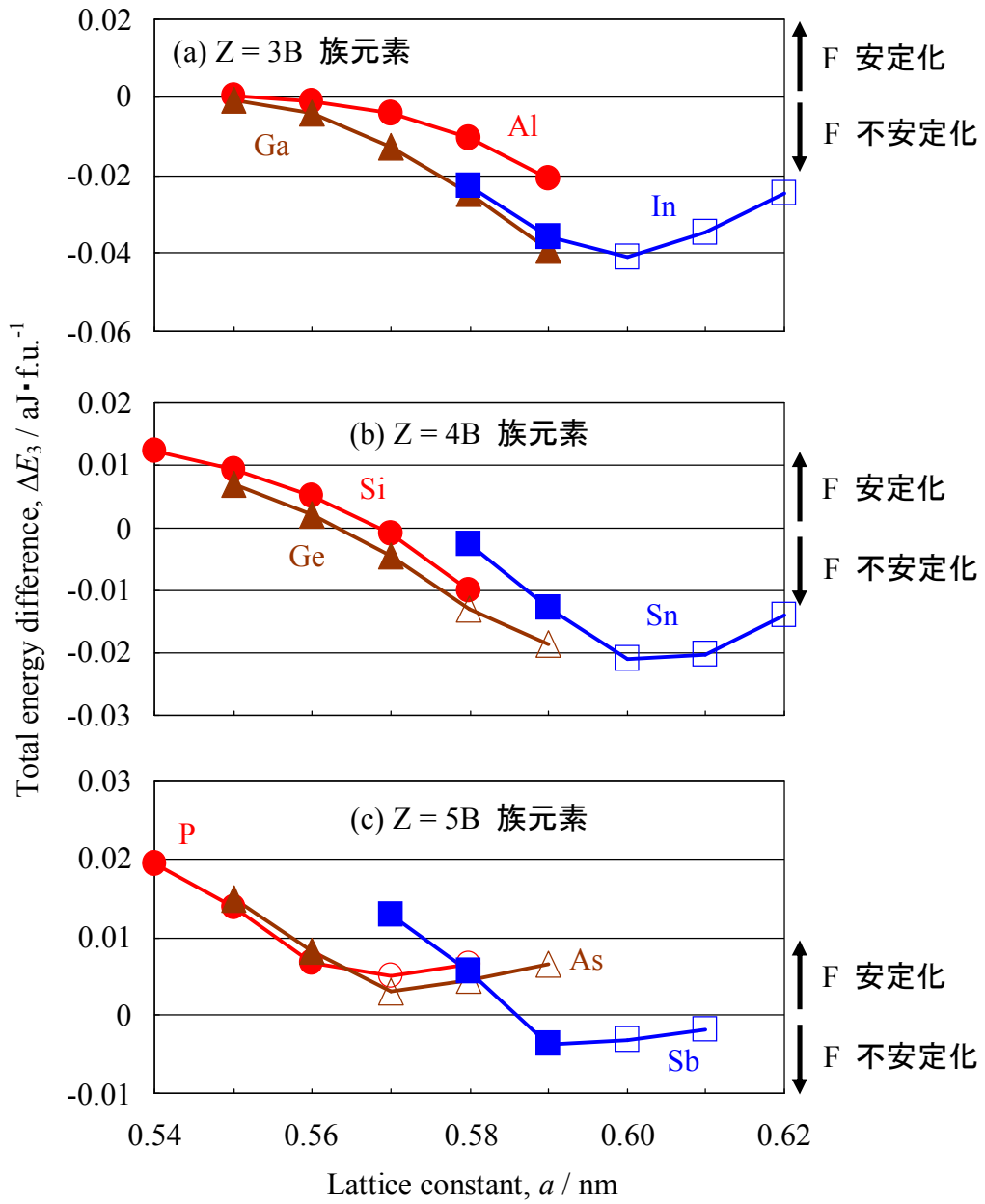


図3.17 規則合金 Fe_2CrZ における全エネルギー差 $\Delta E_3 (= E(\text{AF3}) - E(\text{F}))$ の格子定数 (a) 依存性。上からそれぞれ $Z =$ (a) 3B, (b) 4B, (c) 5B 族元素のグラフを表す。白抜きのマークのところでは $E(\text{F})$ として non-HM 状態の全エネルギーが選ばれている。

安定化する傾向にあることが分かる。また Z が同族元素である場合にはその原子番号が小さくなるほど F は安定化している。つまり総価電子数の等しい Fe_2CrZ の中では F における格子定数の理論値が小さいものほど F は安定になりやすいということである (F における格子定数の理論値に関しては表 3.1 を参照のこと。他の磁気状態における格子定数の理論値は F の場合とそれほど変わらない。)。しかし、 F が安定に出現しそうなのは $Z = \text{Si}, \text{P}, \text{As}$ の場合のみであり、ほとんどの Z の場合においては F よりも AF3 の方が出現しやすいと考えられる。

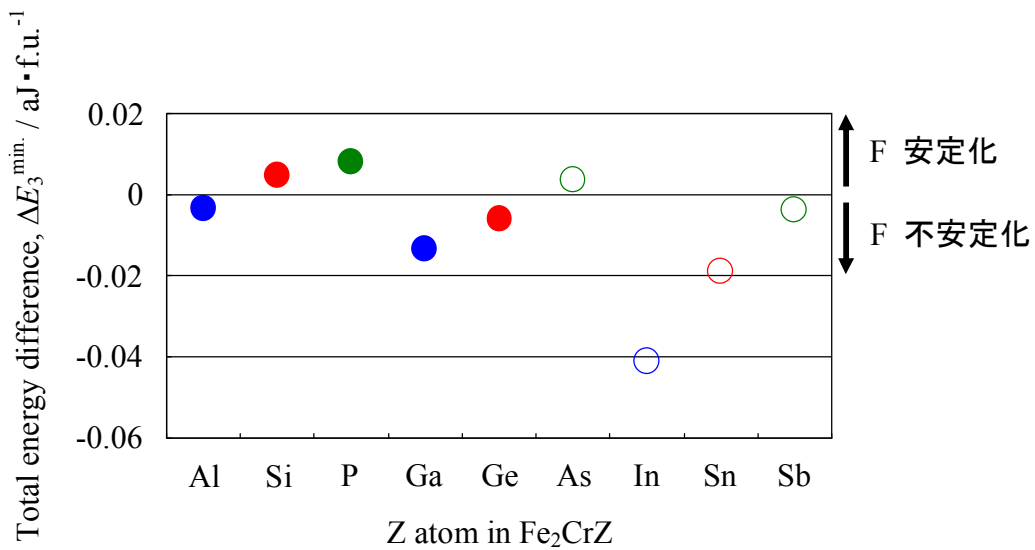


図3.18 規則合金 Fe_2CrZ における全エネルギー最小値の差 $\Delta E_3^{\text{min.}}$ ($= E_{\text{min.}}(\text{AF3}) - E_{\text{min.}}(\text{F})$)。白抜きのマークのところでは $E_{\text{min.}}(\text{F})$ として non-HM 状態の全エネルギー最小値が選ばれている。

以上の結果を基に規則合金 Fe_2CrZ においてハーフメタル性が現れると予測される格子定数の範囲を示すと表 3.4 のようになる。図 3.17(c) において見られるように $Z = 5\text{B}$ 族元素のときには F はほとんどの場合において AF3 よりも安定であったが、non-HM 状態が安定になりやすいためにその範囲は狭くなっている。この表から総価電子数が多く、格子定数が小さくなるにつれてハーフメタル性は現れやすくなる傾向にあることが分かる。また Z が同族元素である場合には、その原子番号が小さいほどハーフメタル性は出現しやすくなる傾向にある。しかし、ハーフメタル性が現れると予測さ

れる格子定数の範囲は狭く、図 3.18 から規則合金 Fe_2CrZ においてハーフメタル性が現れる可能性が高いのは事実上 $Z = \text{Si}, \text{P}$ の場合のみであると考えられる。

表3.4 規則合金 Fe_2CrZ においてハーフメタル性が現れると予測される格子定数(nm)の範囲。その範囲は○によって示される。

	0.54	0.55	0.56	0.57	0.58	0.59	0.60	0.61	0.62
Al		○	×	×	×	×			
Ga		×	×	×	×	×			
In					×	×	×	×	×
Si	○	○	○	×	×				
Ge		○	○	×	×	×			
Sn					×	×	×	×	×
P	○	○	○	×	×				
As		○	○	×	×	×			
Sb				○	○	×	×	×	

本章では Fe_2CrZ においてスピントロニクス材料としての可能性を調べた。その結果、 $Z = \text{Si}, \text{P}$ であるならば強磁性状態は安定な状態であり、規則配列よりも安定であると考えられる Fe-Cr disorder が起きている状態においても高いスピン分極率は保持されることが分かった。このことから Fe_2CrSi , Fe_2CrP はスピントロニクス材料として有望であることが予測される。

第4章 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ru}_x)_2\text{CrSi}$

第3章では Fe_2CrZ において $Z = \text{Si}, \text{P}$ の場合にスピントロニクス材料として有望であることを見出した。この章ではその中でも HM 状態が考慮した格子定数の範囲内で non-HM 状態よりもエネルギー的に安定であった Fe_2CrSi において Fe を Ru に置換したホイスラー型合金 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ru}_x)_2\text{CrSi}$ に注目し、この置換の及ぼす影響についてまとめる。まず4.1節で規則合金 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ru}_x)_2\text{CrSi}$ を強磁性状態であると仮定してこの合金のハーフメタル性について報告する。次の4.2節ではその強磁性規則合金の電子構造が chemical disorder によってどのような影響を受けるのかを報告する。最後に4.3節で規則合金の場合における強磁性状態の安定性に対する評価を行う。

4.1 強磁性規則合金の電子構造

まず規則合金 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ru}_x)_2\text{CrSi}$ が強磁性状態であることを前提としてこの合金の電子構造を調べた。この合金では Fe_2CrSi のように考慮した格子定数の範囲内で HM 状態が non-HM 状態よりもエネルギー的に安定な状態となった。強磁性規則合金である場合の各組成に対する格子定数の理論値を表4.1に示す。格子定数の理論値は Ru の組成とともに単調に増加している。

表4.1 強磁性規則合金である場合の $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ru}_x)_2\text{CrSi}$ に対する格子定数 (nm) の理論値。

x	Lattice constant (nm)
0	0.5597
1/8 (= 0.125)	0.5646
1/4 (= 0.250)	0.5689
5/16 (= 0.313)	0.5710
3/8 (= 0.375)	0.5730
1/2 (= 0.500)	0.5774
5/8 (= 0.625)	0.5816
3/4 (= 0.750)	0.5859
7/8 (= 0.875)	0.5902
1	0.5945

図 4.1 (a)-(e) は $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ru}_x)_2\text{CrSi}$ において $x = 0, 1/4, 1/2, 3/4, 1$ の場合に対する全状態密度 (Total DOS) 曲線を示す。この図から全ての場合においてスピン分極率 (P) は高く、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いことが分かる。むしろ Ru の組成とともに E_F 付近の ↓ スピン状態における谷が広がっていく傾向にあるのでハーフメタル性は良くなっていると言える。また Ru の組成が増えるにつれて D_{\uparrow} は減少していく傾向にあるが、それでもまだ D_{\uparrow} は大きいままである。したがってこの合金においても P が chemical disorder などによって受ける影響は小さいと期待できる。ホイスラー規則合金がハーフメタルである場合にはその合金の全磁気モーメントはスレーター・ポーリング則 $M_t = Z_t - 24$ に従う⁷⁾ ことは第 3 章で述べた。図 4.1 のそれぞれのグラフの中に記されている一分子当たりの全スピン磁気モーメントを見ると、この合金においてもそれはスレーター・ポーリング則にほぼ従っていることが分かる。

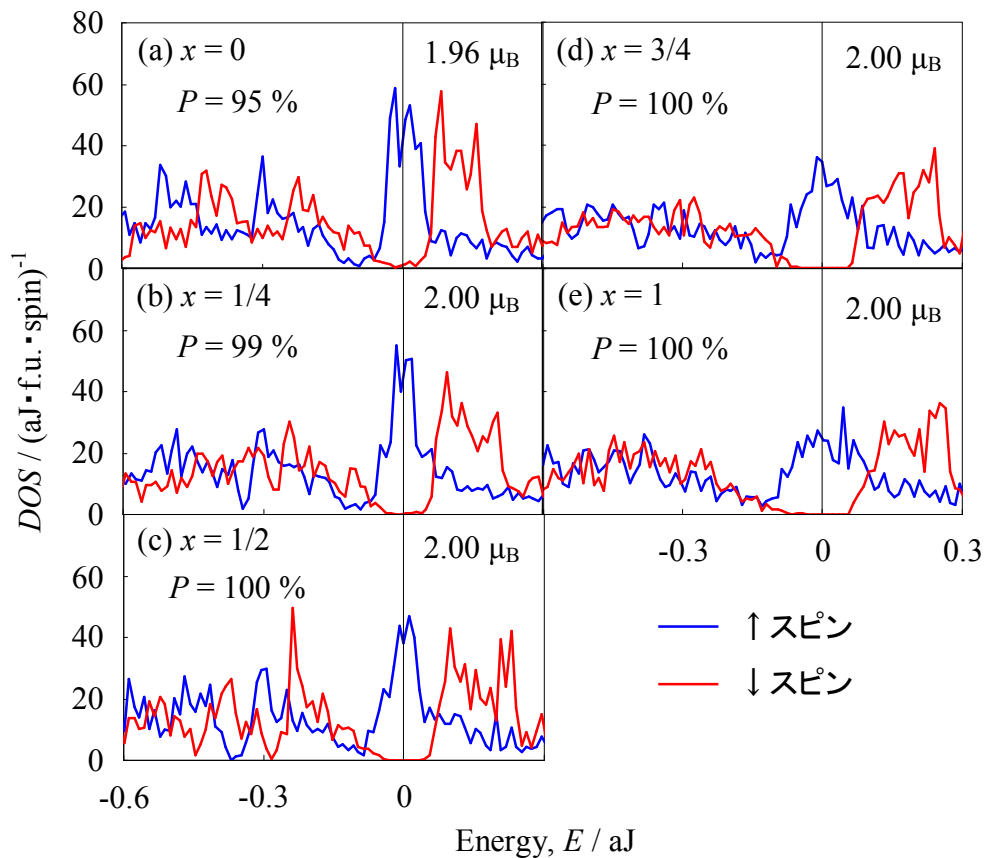


図4.1 規則合金 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ru}_x)_2\text{CrSi}$ の強磁性状態に対する全状態密度 (Total DOS) 曲線。青の曲線は ↑ スピン状態の、赤の曲線は ↓ スピン状態の DOS をそれぞれ表し、横軸に垂直な直線は E_F を表す。

図4.2(a)-(g)に $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ru}_x)_2\text{CrSi}$ において $x = 0, 1/2, 1$ の場合に対する Fe, Ru, Cr の DOS 曲線を示す。これらのグラフから大きな D_{\uparrow} に主に寄与しているのは Fe_2CrZ の場合と同様に Fe と Cr であることが分かる。このことは、Ru の組成とともに D_{\uparrow} が減少していく原因が D_{\uparrow} に大きく寄与する Fe の組成が Ru の組成の増加とともに減少していくことにあることを指し示している。また Fe や Ru のスピン磁気モーメントは組成にかかわらずほぼ一定であるが、Cr のそれは Ru の組成とともに増加傾向にある。

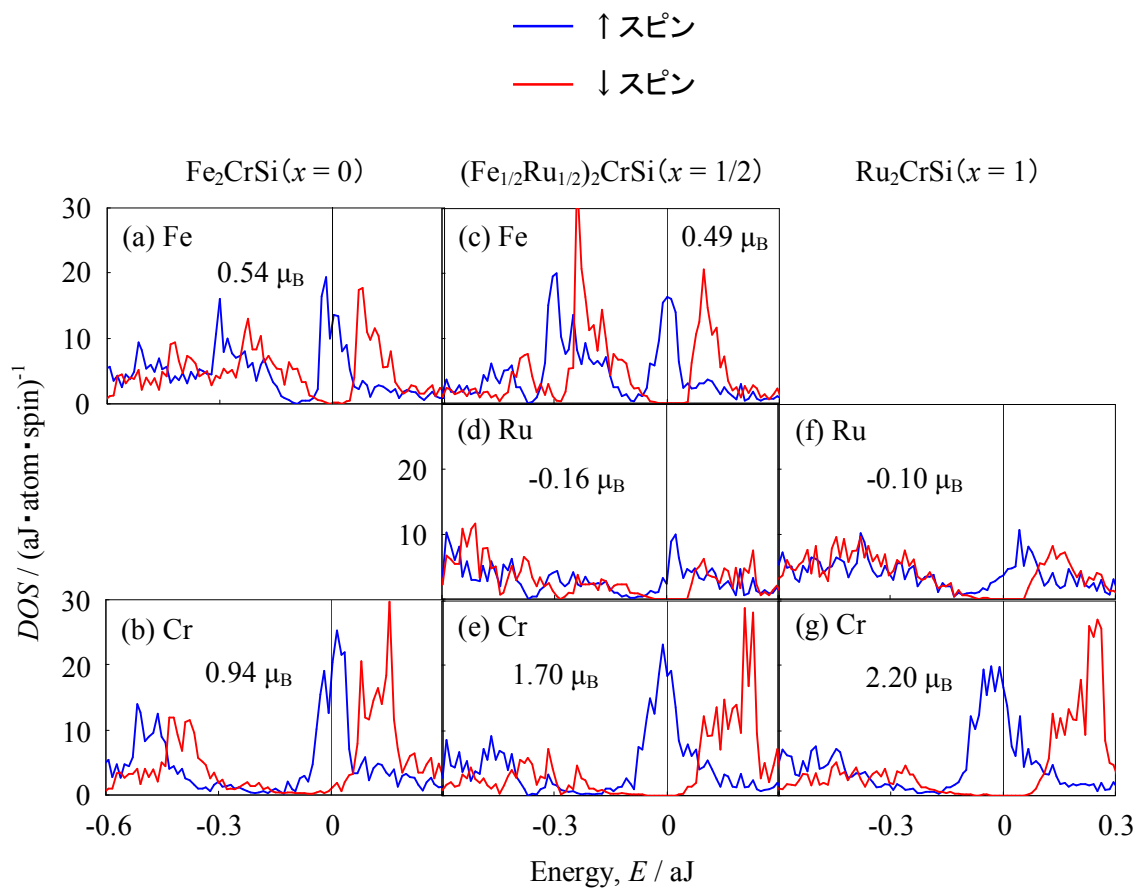


図4.2 強磁性状態である規則合金 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ru}_x)_2\text{CrSi}$ において $x = 0, 1/2, 1$ の場合に対する構成原子の状態密度 (DOS) 曲線。それぞれ $x = 0$ の場合に対する (a) Fe, (b) Cr の、 $x = 1/2$ の場合に対する (c) Fe, (d) Ru, (e) Cr の、 $x = 1$ の場合に対する (f) Ru, (g) Cr の DOS を表す。青の曲線は↑スピン状態の、赤の曲線は↓スピン状態の DOS をそれぞれ表し、横軸に垂直な直線は E_F を表す。

以上のことからホイスラー型規則合金 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ru}_x)_2\text{CrSi}$ が強磁性状態であると仮定すると、この合金は HM 状態である Fe_2CrZ と同様に D_1 の大きい高スピン分極材料であると推測される。

4.2 chemical disorder の影響

次に、 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ru}_x)_2\text{CrSi}$ が強磁性状態であると仮定してそのハーフメタル性に及ぼす chemical disorder の影響を調べた。この合金においても chemical disorder の起きている合金の格子定数として規則合金の場合の格子定数の理論値を使用した。

まずこの合金において chemical disorder が起きやすいのかどうかを調べた。この合金における chemical disorder として Fe-Cr, Ru-Cr, Cr-Si, Fe-Si, Ru-Si タイプの5種類を考慮する。order の状態の安定性を調べるために第3章のときと同様に全エネルギー差 $\Delta E = E(\text{disorder}) - E(\text{order})$ を用いることにする。図4.3は $(\text{Fe}_{1/2}\text{Ru}_{1/2})_2\text{CrSi}$ ($x = 1/2$) の場合における ΔE の disorder level (y) 依存性を表す。この図を見ると Cr-Si, Fe-Si, Ru-Si

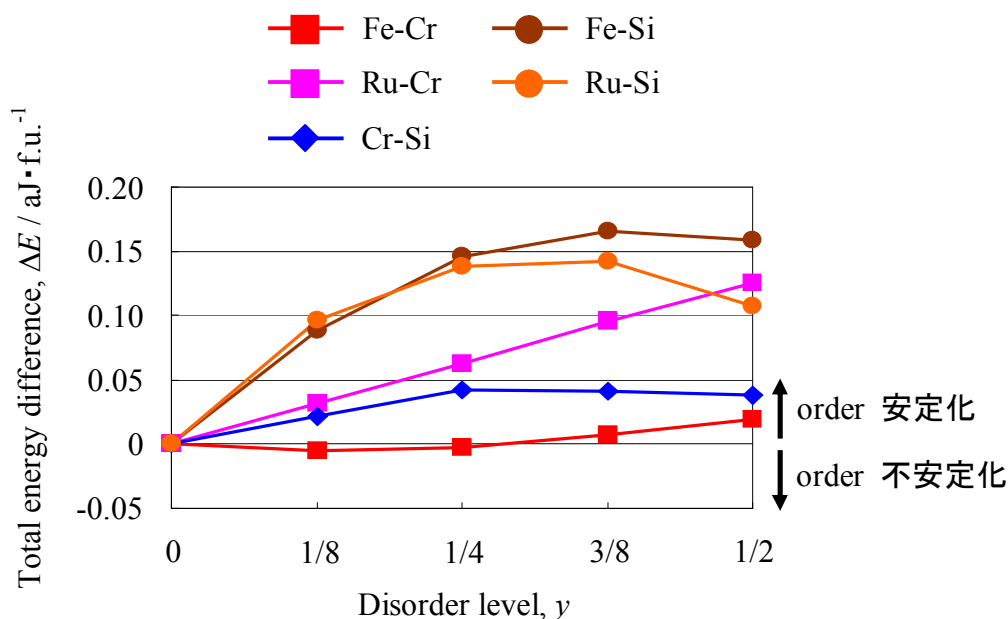


図4.3 $(\text{Fe}_{1/2}\text{Ru}_{1/2})_2\text{CrSi}$ ($x = 1/2$) の全エネルギー差 $\Delta E (= E(\text{disorder}) - E(\text{order}))$ の disorder level (y) 依存性。赤、ピンク、青、茶、橙色の曲線はそれぞれ Fe-Cr, Ru-Cr, Cr-Si, Fe-Si, Ru-Si disorder に対応している。

disorder が起きている状態は order の状態よりも不安定であることが分かる。ホイスラ一合金 X_2YZ に起きる chemical disorder を大きく分けて X-Y, Y-Z, X-Z タイプの3種類に分類すると、Fe-Si と Ru-Si は X-Z タイプに分けられる。このように分類すると $(Fe_{1/2}Ru_{1/2})_2CrSi$ においても Fe_2CrZ と同様に Y-Z, X-Z タイプの disorder は起きにくいと言える。一方、X-Y タイプである Fe-Cr disorder は Fe_2CrZ の場合と同様に起きやすいと考えられるが、同じタイプである Ru-Cr disorder は起きにくいと予測される。Fe-Cr 以外の disorder が起きにくいという結果は他の組成 $x = 1/4, 3/4, 1$ の場合においても同様であった。

$(Fe_{1-x}Ru_x)_2CrSi$ においても Fe-Cr disorder が起きやすいと考えられることから Fe-Cr disorder に焦点を当て、組成ごとに ΔE の挙動に違いが見られるのかを調べてみた。図 4.4 は $(Fe_{1-x}Ru_x)_2CrSi$ における $\Delta E (= E(\text{Fe-Cr disorder}) - E(\text{order}))$ の y 依存性を表す。この図から Ru の組成が増えるとともに ΔE の値は正の方に大きくなっていく、すなわち order の状態が安定化していく傾向にあることが分かる。このことから Fe の Ru 置換には Fe-Cr disorder を抑え、order の状態を安定化させる働きがあるのではないかと考えられる。

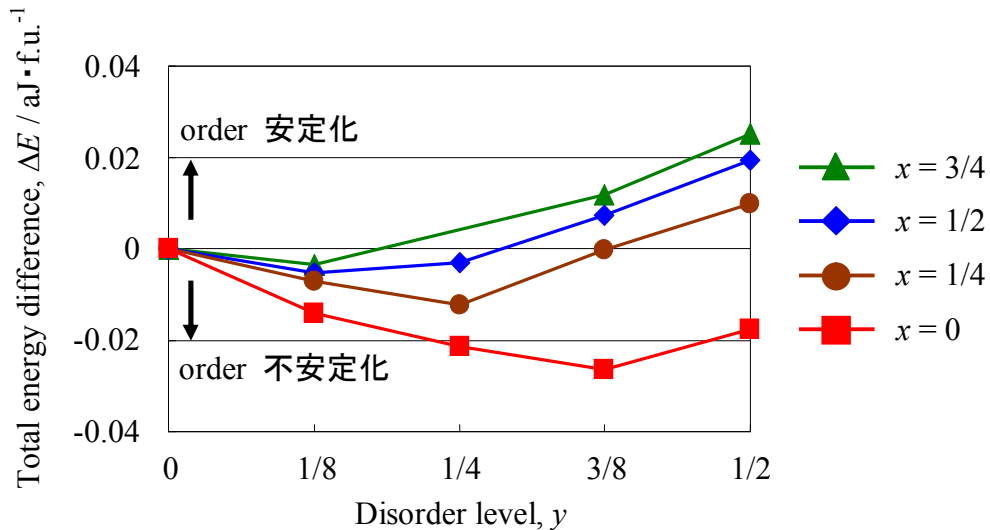


図4.4 $(Fe_{1-x}Ru_x)_2CrSi$ の全エネルギー差 $\Delta E (= E(\text{Fe-Cr disorder}) - E(\text{order}))$ の disorder level (y) 依存性。赤、茶、青、緑色の曲線はそれぞれ $x = 0, 1/4, 1/2, 3/4$ の場合に対応する。

次に Fe-Cr, Ru-Cr, Cr-Si, Fe-Si, Ru-Si タイプの5種類の chemical disorder がスピン分極率 (P) にどのような影響を及ぼすのかを調べた。図 4.5 は $(\text{Fe}_{1/2}\text{Ru}_{1/2})_2\text{CrSi}$ ($x = 1/2$) において各 disorder が起きている場合に対する P の y 依存性を表す。基本的な傾向は Fe_2CrSi のときと同じであり、上述した Y-Z タイプの Cr-Si disorder が起きている場合でも P は y にそれほど依存せずおおよそ一定であるが、X-Z タイプの Fe-Si, Ru-Si disorder が起きると P は y とともに大きく減少している。また X-Y タイプの Fe-Cr, Ru-Cr disorder が起きている場合でも P はそれほど大きな影響を受けず、 y があまり大きくなければ高い P を保持している。しかし、 y が大きくなるにつれて P は減少する傾向にあり、 P に及ぼす影響は Ru-Cr disorder の方が強い。 $x = 1/2$ の場合に対するこのような結果は他の x の場合に対しても同様である。このことから Fe を Ru に置換しても各 disorder に対する P の y 依存性には傾向にそれほど大きな違いはないと考えられる。

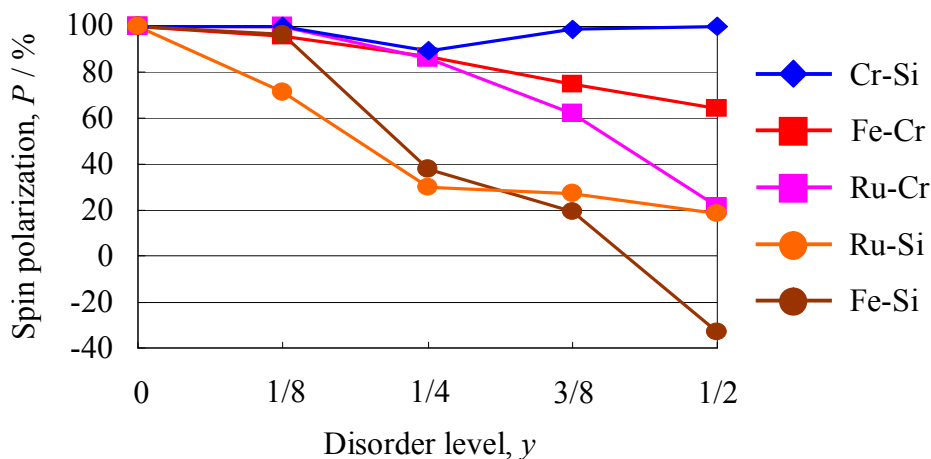


図4.5 $(\text{Fe}_{1/2}\text{Ru}_{1/2})_2\text{CrSi}$ ($x = 1/2$) の各 disorder の状態に対するスピン分極率 (P) の disorder level (y) 依存性。青、赤、ピンク、橙、茶色の曲線はそれぞれ Cr-Si, Fe-Cr, Ru-Cr, Ru-Si, Fe-Si disorder が起きている場合に対するものである。

さらに、起きやすいと考えられる Fe-Cr disorder に注目し、組成による P の挙動の違いを調べてみた。図 4.6 は $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ru}_x)_2\text{CrSi}$ の Fe-Cr disorder の状態に対する P の y 依存性を表す。図を見ると $x = 3/4$ の場合は他と比較して P は減少しやすい傾向にあるが、 P の y 依存性は Fe_2CrSi ($x = 0$) の場合とほとんど変わらないことが分かる。この結果と Ru の置換が order の状態を安定化させるという点を考慮すると、強磁性

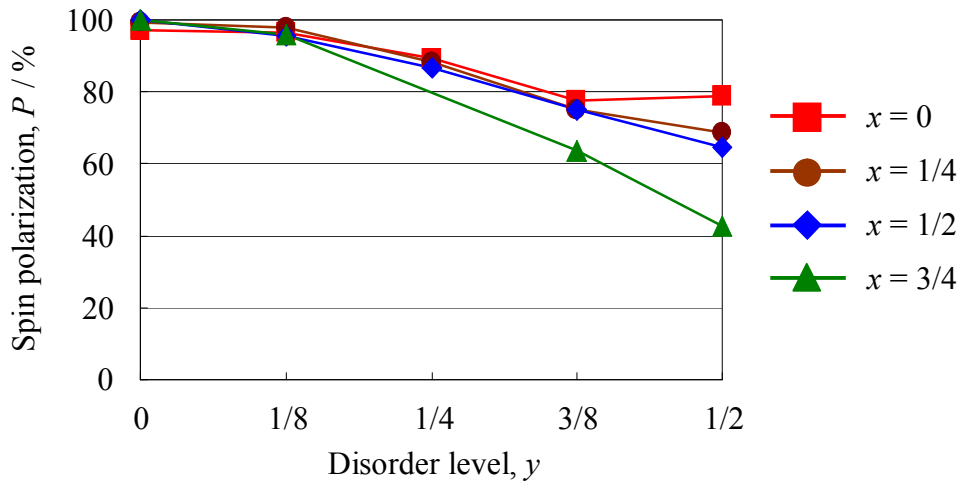


図4.6 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ru}_x)_2\text{CrSi}$ の Fe-Cr disorder の状態に対するスピ
分極率 (P) の disorder level (y) 依存性。赤、茶、青、緑色の曲線
はそれぞれ $x = 0, 1/4, 1/2, 3/4$ の場合に対応する。

状態であることが前提であるならば、Ru の部分置換はスピントロニクス材料としての可能性を高めるのではないかと考えられる。

$(\text{Fe}_{1-x}\text{Ru}_x)_2\text{CrSi}$ において各 disorder が電子構造に及ぼす影響について調べるために DOS 曲線を描いてみた。図 4.7 (b)-(f) は $(\text{Fe}_{1/2}\text{Ru}_{1/2})_2\text{CrSi}$ ($x = 1/2$) において各 disorder が $y = 3/8$ の割合で起きている場合の Total DOS 曲線を表す。比較のために order の場合の DOS 曲線も図 4.7 (a) に示しておく。この図を見ると Y-Z タイプである Cr-Si disorder は全体的に DOS のピークを低くするが、 E_F 付近のギャップをほとんど壊さないことが分かる。一方、X-Z タイプである Fe-Si, Ru-Si disorder は電子構造を大きく変化させ、ハーフメタル性を完全に壊している。また X-Y タイプである Fe-Cr, Ru-Cr disorder は Fe-Si, Ru-Si disorder ほど壊さないが、 E_F 付近のギャップを谷に変化させ、 D_{\perp} が有限の値になっている。つまり Fe-Cr, Cr-Si, Fe-Si disorder に関しては Fe_2CrSi ($x = 0$) の場合と同様の結果が得られているということになる。ギャップを壊す原因も Fe_2CrSi ($x = 0$) の場合とほぼ同じであり、Fe-Cr disorder が起きている場合にはアンチ・サイトを占有する原子 (特に Fe) が主に、Fe-Si disorder が起きている場合にはほとんどの原子がギャップを壊す原因となっている。これらと同様に Ru-Cr disorder が起きている場合にはアンチ・サイトを占有する原子 (特に Ru) が主に、Ru-Si disorder が起きている場合にはほとんどの原子がギャップを壊す原因となっている。各 disorder に対するこのような結果は $(\text{Fe}_{1/2}\text{Ru}_{1/2})_2\text{CrSi}$ ($x = 1/2$) 以外の組成においても基本的には同じである。

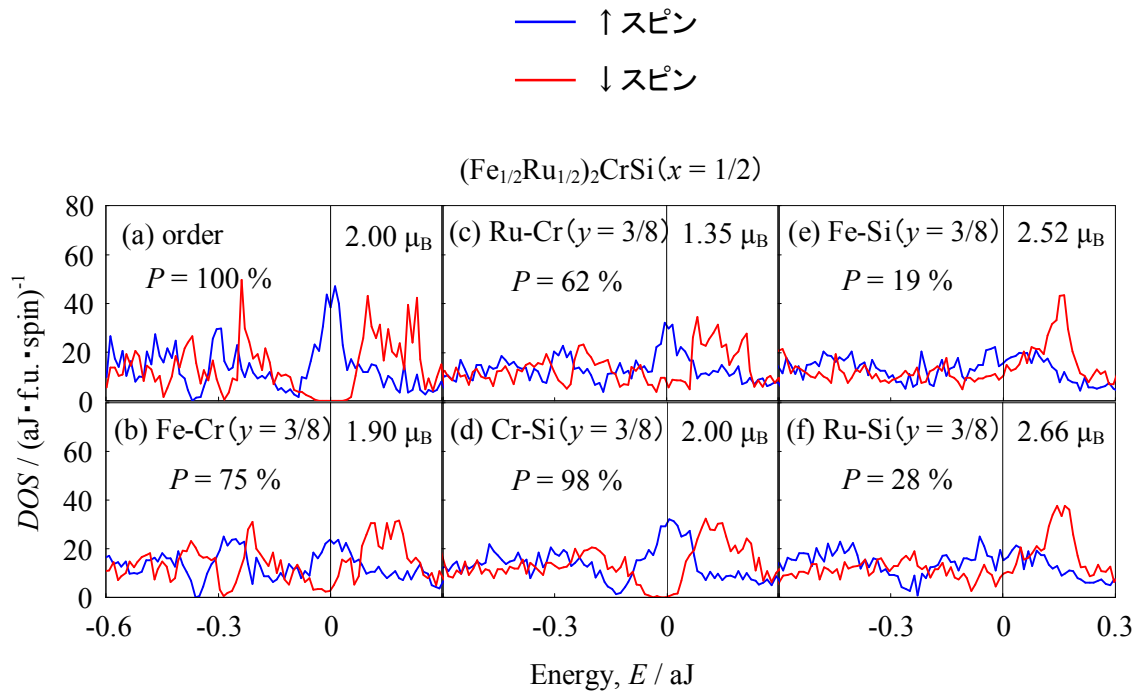


図4.7 $(\text{Fe}_{1/2}\text{Ru}_{1/2})_2\text{CrSi} (x = 1/2)$ の各構造に対する全状態密度 (Total DOS) 曲線。グラフはそれぞれ (a) 規則配列の場合と (b) Fe-Cr disorder, (c) Ru-Cr disorder, (d) Cr-Si disorder, (e) Fe-Si disorder, (f) Ru-Si disorder が起きている場合のものである。disorder level (y) はいずれの場合も $3/8$ である。青の曲線は ↑ スピン状態の、赤の曲線は ↓ スピン状態の DOS をそれぞれ表し、横軸に垂直な直線は E_F を表す。

図 4.8 は $(\text{Fe}_{1/2}\text{Ru}_{1/2})_2\text{CrSi} (x = 1/2)$ において各 disorder が起きている場合の 1 分子当たりの全スピン磁気モーメント (M) の y 依存性を表す。この図から Fe-Cr, Cr-Si disorder は M にほとんど変化を与えないが、Ru-Cr disorder は M を減少させ、X-Z タイプである Fe-Si, Ru-Si disorder は M を増加させる傾向にあることが分かる。X-Z タイプである Fe-Si, Ru-Si disorder は y や合金の組成によって M を減少させることもあるが、これらの disorder を除けば上述の傾向は他の組成の場合においても当てはまる。ここで $(\text{Fe}_{1/2}\text{Ru}_{1/2})_2\text{CrSi} (x = 1/2)$ において Ru-Cr disorder が $y = 1/8$ の割合で起きている場合の M の値が $1.5 \mu_B$ であることに注目してほしい。この場合に対する P は図 4.5 を見ると分かるように 100% であるが、 M の値はスレーター・ポーリング則⁷⁾ $M_t = Z_t - 24$ に従っていない。このような結果は Ru-Cr disorder が起きている場合に限

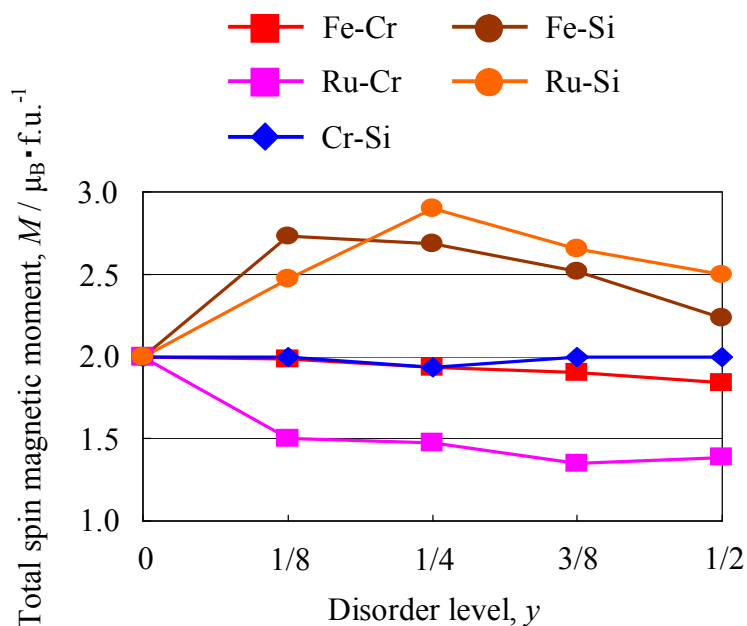


図4.8 $(\text{Fe}_{1/2}\text{Ru}_{1/2})_2\text{CrSi}$ ($x = 1/2$)において各 disorder が起きている場合の全スピン磁気モーメント(M)の disorder level(y)依存性。赤、ピンク、青、茶、橙色の曲線はそれぞれ Fe-Cr, Ru-Cr, Cr-Si, Fe-Si, Ru-Si disorder の場合に対応する。

るが、他の組成においても見られる。このことからスレーター・ポーリング則は規則合金の場合においてのみ成り立つ関係式であると考えられる。

ハーフメタルであるにもかかわらず M がスレーター・ポーリング則に従わなかった原因を DOS によって調べてみた。図 4.9 (a), (b) は $(\text{Fe}_{1/2}\text{Ru}_{1/2})_2\text{CrSi}$ ($x = 1/2$) において Ru-Cr disorder が $y = 1/8$ の割合で起きている場合に対するアンチ・サイトを占有する Ru と Cr の DOS を表す。この場合において通常サイトを占有する原子は order の場合の原子とほぼ同じスピン磁気モーメントを持っているが、アンチ・サイトを占有する原子はこの図に示されるように通常サイトを占有する周りの Fe や Cr と逆向きのスピン磁気モーメントを持っている。図 3.9 に示されるように Fe-Cr disorder が起きている場合でも Fe サイトを占有する Cr は M の値を減少させるが、その分 Cr サイトを占有する Fe が M の値を増加させているので全体として M の値は order の場合とそれほど変わらなかった。しかし、Ru-Cr disorder が起きている場合では Cr サイトを占有する Ru も M の値を減少させているので全体として M の値は減少し、スレーター・ポーリング則に従わない。

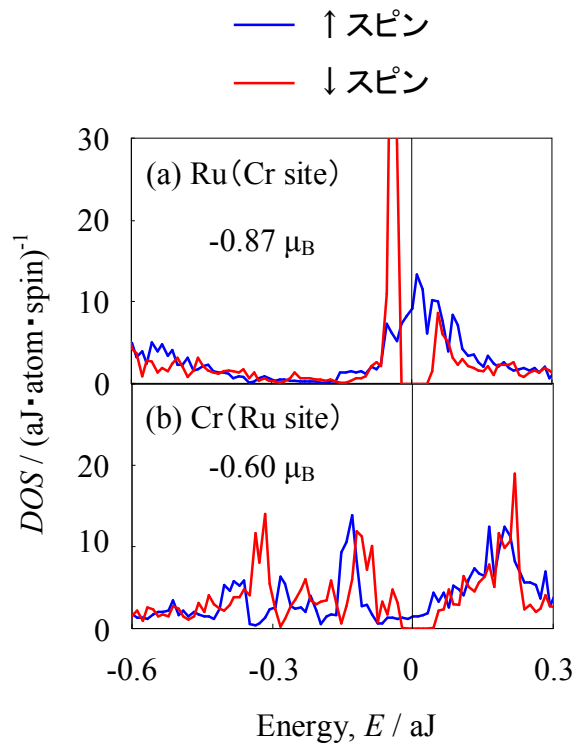


図4.9 $(\text{Fe}_{1/2}\text{Ru}_{1/2})_2\text{CrSi}$ ($x = 1/2$)において Ru-Cr disorder が $y = 1/8$ の割合で起きている場合に対する Ru と Cr の状態密度(DOS)曲線。グラフはそれぞれ (a) Cr サイトの Ru, (b) Ru サイトの Cr の DOS を表す。青の曲線は↑スピン状態の、赤の曲線は↓スピン状態の DOS をそれぞれ表し、横軸に垂直な直線は E_F を表す。

以上のことからホイスラー型合金 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ru}_x)_2\text{CrSi}$ が強磁性状態であることを前提とすると、この合金においても Fe-Cr disorder は起きやすいが、その disorder が起きても高い P は保持されることが予測される。また Ru の置換によって order の状態が安定化するという点を考慮すると、 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ru}_x)_2\text{CrSi}$ は Fe_2CrSi よりもスピントロニクス材料としての可能性は高いのではないかと推測される。

4.3 強磁性状態の安定性

最後に規則合金 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ru}_x)_2\text{CrSi}$ における強磁性状態の安定性について述べる。安定性は第3章の Fe_2CrZ の場合と同じく全エネルギー差 ΔE_i から評価する。 Fe_2CrZ では強磁性状態 (F) に比べて常磁性状態 (P) と反強磁性状態 AF1 は本研究で考慮した格子定数の範囲内の全てにおいてエネルギー的に不安定であったので、 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ru}_x)_2\text{CrSi}$ においては F 以外の磁気状態として反強磁性状態 AF2, AF3 のみを考えることにする。

図 4.1 0(a), (b) はそれぞれ規則合金 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ru}_x)_2\text{CrSi}$ における ΔE_2 , ΔE_3 の格子定数依存性を表す。それぞれのグラフにおいて各組成の F における格子定数の理論値は対応する曲線の間付近に位置する。まず図 4.1 0(a) を見ると ΔE_2 の値は Ru の組成が増えるとともに段々小さくなっていき、 x の値が $3/4$ 以上では負になる。つまり F は Ru の組成が増えるにつれて AF2 よりもエネルギー的に不安定な状態になっていく傾向にある。一方、 ΔE_3 の値は x の値が $1/2$ になると全ての格子定数において正となるが、 x の値がそれ以上になると小さくなっていき負になる。Ru の組成が増えるにつれて曲線の勾配がなだらかになっていくため $x = 1/2$ までは F が安定化していくようにも見えるが、全体的に ΔE_3 の値はそれほど大きく変化していない。つまり $x = 1/2$ までは格子定数の広い範囲で F は安定化する傾向にあるが、Ru の組成が増えるにつれて F が AF3 よりもエネルギー的に安定になるわけではなく、 $x > 1/2$ では逆の傾向が見られる。

Fe_2CrSi において Fe を Ru に置換しても F が安定である置換量 x を調べるために、 ΔE_i を全エネルギー最小値の差として計算してみた。図 4.1 1 は規則合金 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ru}_x)_2\text{CrSi}$ の AFi ($i = 2, 3$) と F における全エネルギー最小値の差 ΔE_i^{min} の Ru の組成依存性を表す。 ΔE_2 , ΔE_3 の値を見るとどちらも Ru の組成が増えるにつれて小さくなっていくので F は Ru の置換によって不安定化する傾向にあることが分かる。またこの結果から F は $x < 2/3$ の範囲において AF2, AF3 よりもエネルギー的に安定な状態であることが予測される。Ru の組成の大きな領域で反強磁性状態が安定な状態であるという結果は、Matsuda らのグループによる実験結果とほぼ一致している²⁵⁾。

以上の結果を基に規則合金 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ru}_x)_2\text{CrSi}$ においてハーフメタル性が現れると予測される格子定数の範囲を示すと、表 4.2 のようになる。この表から Ru の組成が Fe よりも大きくなるとハーフメタル性は現れにくくなることが分かる。また $x = 1/2$ になるとハーフメタル性の現れる格子定数の範囲が広がる。これは強磁性状態であると仮定したときの規則合金 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ru}_x)_2\text{CrSi}$ におけるハーフメタル性が、Ru の組成とともに良くなっていくという傾向によるものが大きい。

本章では $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ru}_x)_2\text{CrSi}$ においてスピントロニクス材料としての可能性を調べた。その結果、およそ $x < 2/3$ であるならば強磁性状態は安定な状態であり、規則配列よりも安定であると考えられる Fe-Cr disorder が起きている状態においても、高いスピン分極

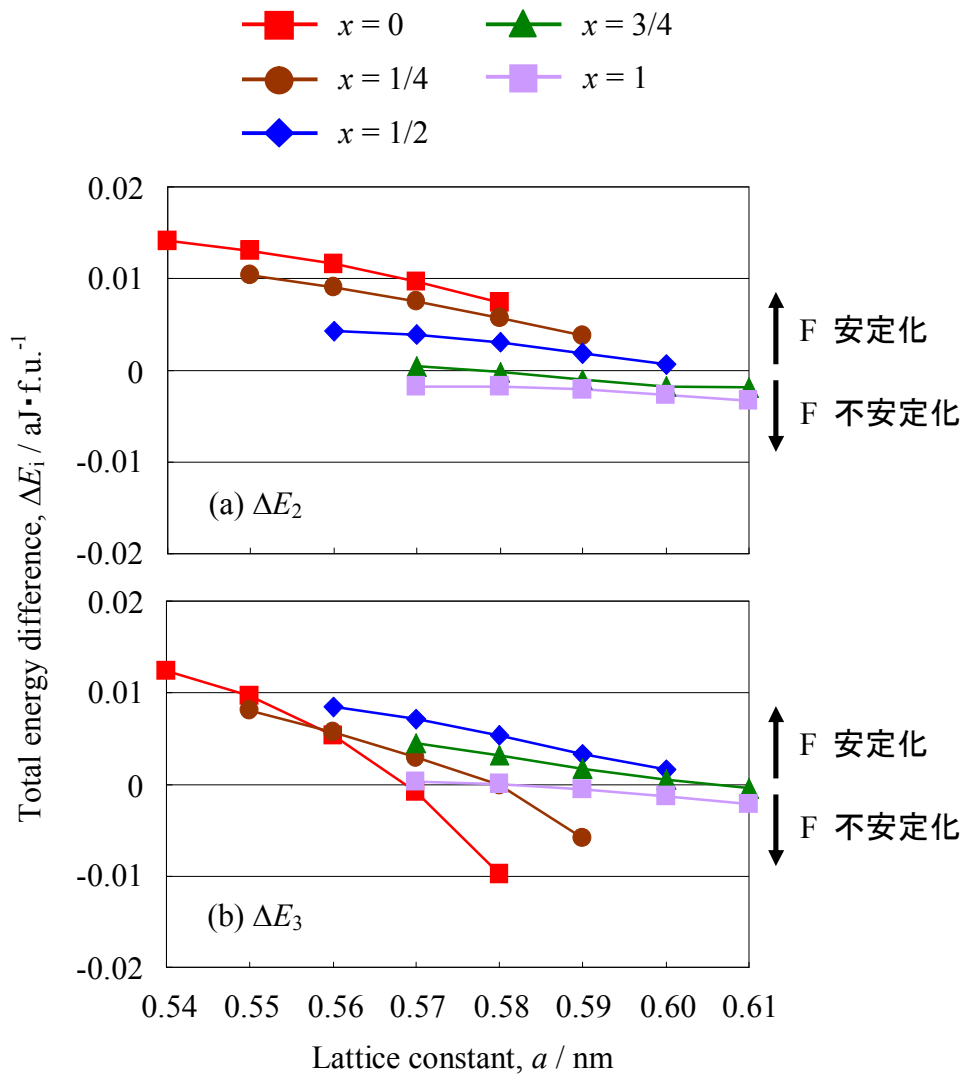


図4.10 規則合金 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ru}_x)_2\text{CrSi}$ における全エネルギー差 $\Delta E_i (= E(\text{AFi}) - E(\text{F}))$ の格子定数 (a) 依存性。グラフはそれぞれ (a) ΔE_2 , (b) ΔE_3 に対するものである。赤、茶、青、緑、紫色の曲線はそれぞれ $x = 0, 1/4, 1/2, 3/4, 1$ の場合に対応する。

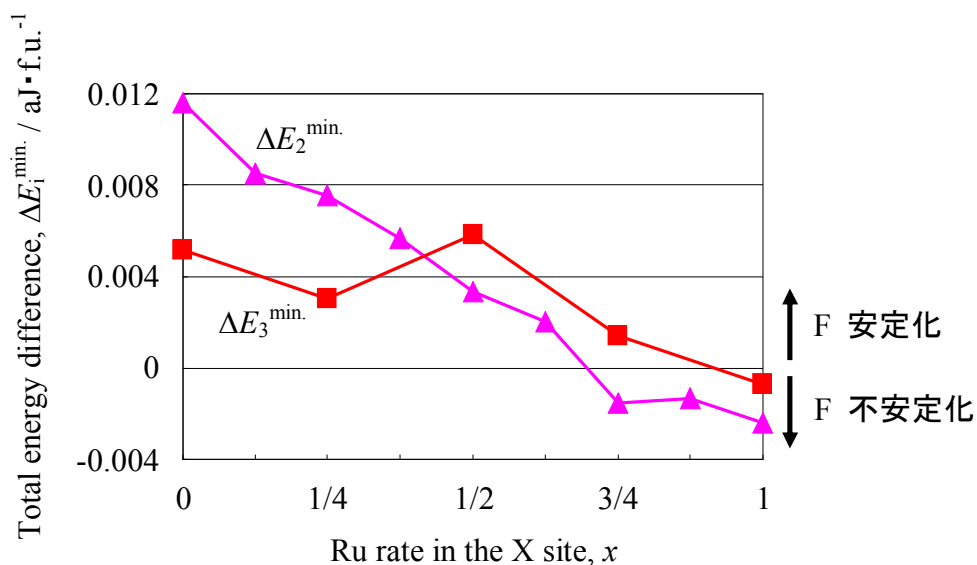


図4.11 規則合金 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ru}_x)_2\text{CrSi}$ における全エネルギー最小値の差 $\Delta E_1^{\min.} (= E_{\min.}(\text{AFi}) - E_{\min.}(\text{F}))$ の Ru の組成依存性。

率が保持されることが分かった。また Ru の置換には Fe-Cr disorder を抑制し、order の状態を安定化させる働きがあることも分かった。これらの結果を考慮すると Fe_2CrSi において Fe を一部 Ru に置換することは、スピントロニクス材料としての可能性を上げるための有効な手段になるのではないかと推測される。

表4.2 規則合金 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ru}_x)_2\text{CrSi}$ においてハーフメタル性が現れると予測される格子定数(nm)の範囲。その範囲は○によって示される。

	0.54	0.55	0.56	0.57	0.58	0.59	0.60	0.61
$x = 0$	○	○	○	×	×			
$x = 1/4$		○	○	○	×	×		
$x = 1/2$			○	○	○	○	○	
$x = 3/4$				○	×	×	×	×
$x = 1$				×	×	×	×	×

第5章 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{CrZ}$ ($Z = 3\text{B}, 4\text{B}, 5\text{B}$ 族元素)

第4章では Fe_2CrSi の Fe の一部を Ru に置換したときに、電子構造や強磁性状態の安定性がどのような影響を受けるかについて述べた。この章では Fe を Co に置換したときの影響について述べる。まず5.1節で規則合金 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{CrZ}$ を強磁性状態であると仮定してこの合金のハーフメタル性について報告する。次の5.2節では $Z = \text{Al}, \text{Si}, \text{P}, \text{Ge}, \text{Sn}$ である $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{CrZ}$ が規則合金である場合の強磁性状態の安定性について記述する。最後の5.3節では $Z = \text{Si}$ の場合に注目し、電子構造に及ぼす chemical disorder の影響について述べる。

5.1 強磁性規則合金の電子構造

まず規則合金 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{CrZ}$ が強磁性状態であることを前提としてこの合金の電子構造を調べた。この合金系では $x = 1/2$ のとき $Z = \text{Sn}, \text{As}, \text{Sb}$ の場合において格子定数とその理論値よりも大きいところで HM 状態が non-HM 状態よりもエネルギー的に不安定な状態となった。しかし、両状態の全エネルギー最小値を比べると HM 状態の方が低いのでこれらの場合において non-HM 状態は現れにくいものと考えられる。また、 $x = 1$ のときには全ての Z に対して HM 状態が non-HM 状態よりもエネルギー的に安定となった。 Fe_2CrZ では第3章で述べたように、多くの場合に HM 状態が不安

表5.1 規則合金 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{CrZ}$ の強磁性状態の格子定数(nm)の理論値。

Z	$x = 1/4$	$x = 1/2$	$x = 3/4$	$x = 1$
Al		0.5682		0.5693
Ga		0.5699		0.5704
In		0.5964		0.5935
Si	0.5610	0.5616	0.5626	0.5632
Ge		0.5718		0.5734
Sn		0.5970		0.5965
P		0.5597		0.5609
As		0.5740		0.5758
Sb		0.5931		0.5952

定であることを考慮すると、Fe の Co 置換は HM 状態を安定化させる効果があるものと考えられる。強磁性規則合金である場合の各合金に対する格子定数の理論値を表 5.1 に示す。各 Z に対する $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{CrZ}$ の格子定数の理論値は Co の組成によらずほぼ一定である。また、Z が同族元素である場合にはその原子番号が大きいほど格子定数の理論値も大きくなっている。

図 5.1 と図 5.2 はそれぞれ $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{CrZ}$ において $x = 1/2, 1$ の場合に対する全状態密度 (Total DOS) 曲線を示す。まず図 5.1 を見ると $x = 1/2$ のときは In を除く全ての Z の場合においてスピン分極率 (P) は高く、Co の置換前 (Fe_2CrZ のとき) と比べるとハーフメタル性は良くなっていることが分かる。さらに D_{\uparrow} が大きいことから

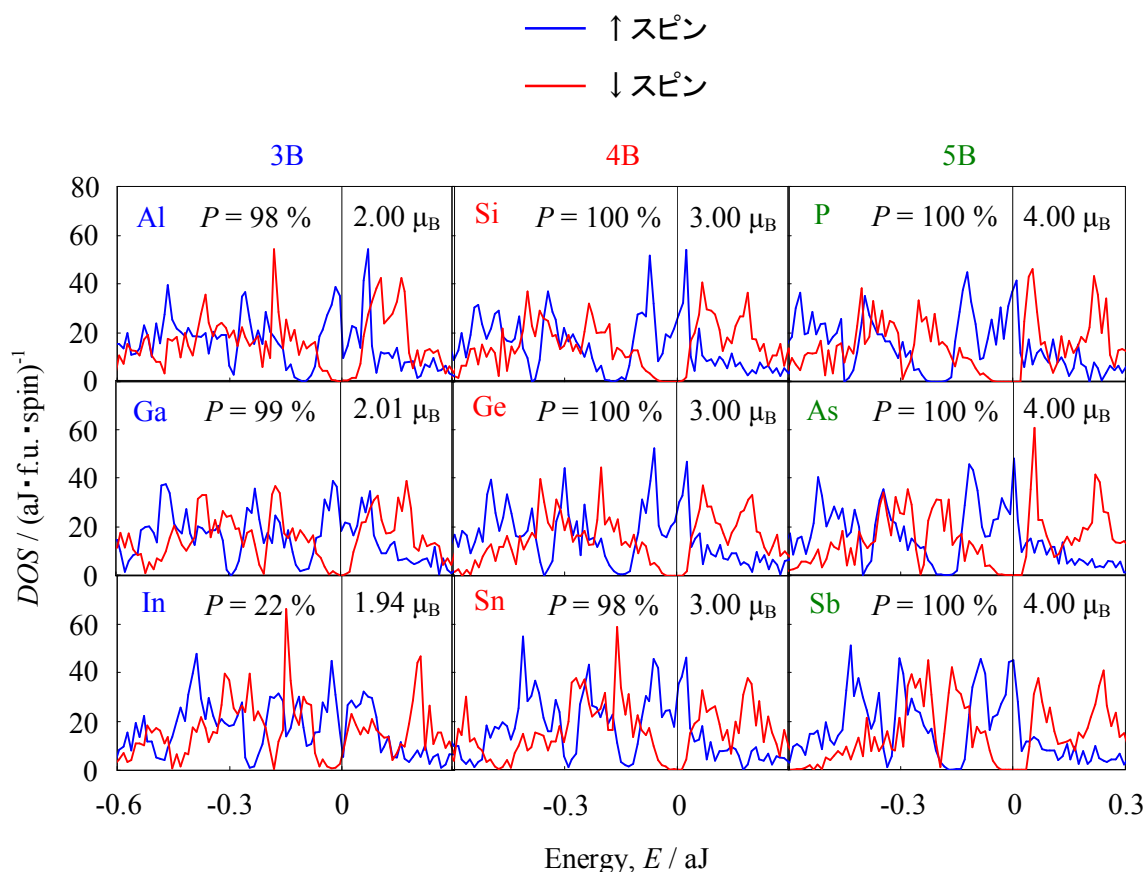


図5.1 強磁性状態である場合の規則合金 $(\text{Fe}_{1/2}\text{Co}_{1/2})_2\text{CrZ}$ ($x = 1/2$) に対する全状態密度 (Total DOS) 曲線。青の曲線は \uparrow スピン状態の、赤の曲線は \downarrow スピン状態の DOS をそれぞれ表し、横軸に垂直な直線は E_F を表す。

P が **chemical disorder** などによって受ける影響は小さいと期待できる。またハーフメタル性を示す合金の1分子当たりの全スピン磁気モーメントはスレーター・ポーリング則 $M_t = Z_t - 24$ にほぼ従っている。一方、図5.2を見ると $x=1$ のときは $Z = \text{In}$ の場合においてハーフメタル性は良くなっているが、 Z が **Si** や **5B** 族元素の場合には P が低くなっていることが分かる。これは **Co** の組成や Z の原子番号が大きくなるにつれて合金の総価電子数が多くなった結果、 E_F がギャップに対して相対的に高エネルギー側へ移動したことが原因である。 $Z = 3\text{B}, 4\text{B}$ 族元素の場合には D_{\uparrow} が大きいことから P が **chemical disorder** などによって受ける影響は小さいと期待できる。また $x = 1/2$ のときと同様にハーフメタル性を示す合金の1分子当たりの全スピン磁気モーメントはスレーター・ポーリング則にほぼ従っている。

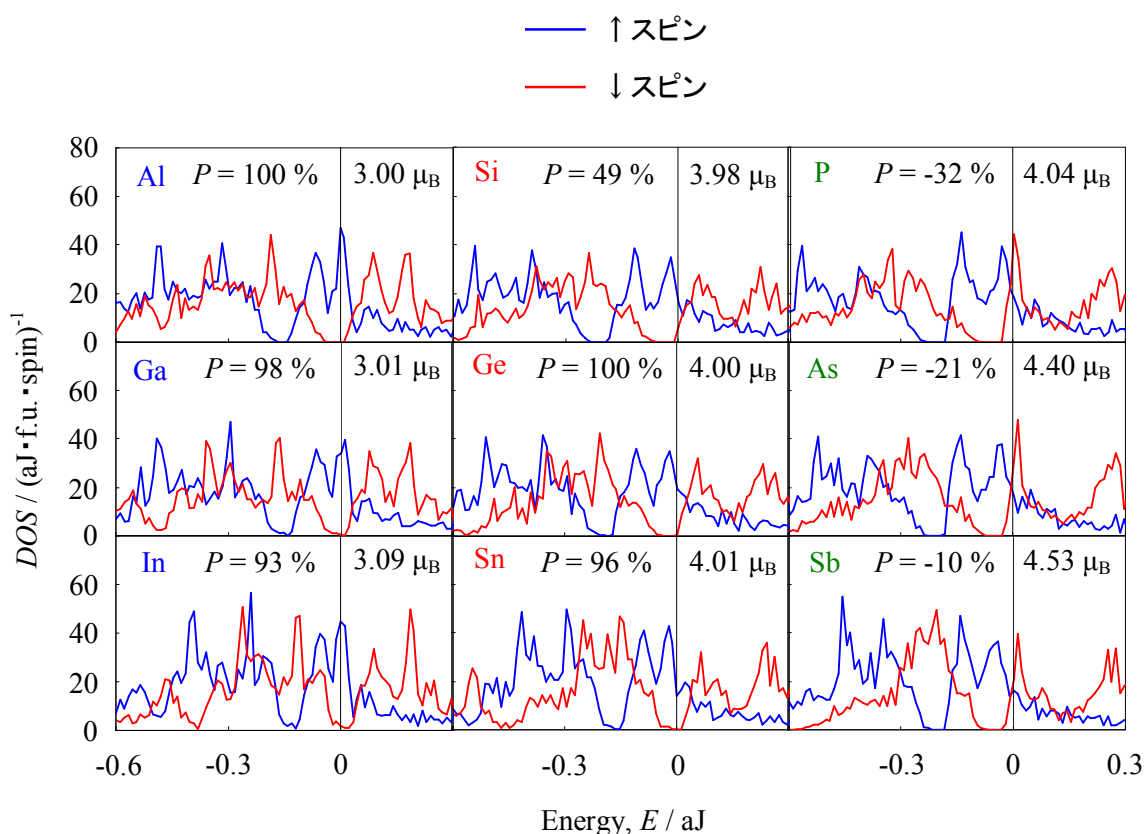


図5.2 強磁性状態である場合の規則合金 Co_2CrZ ($x = 1$) に対する全状態密度 (Total DOS) 曲線。青の曲線は \uparrow スピン状態の、赤の曲線は \downarrow スピン状態の DOS をそれぞれ表し、横軸に垂直な直線は E_F を表す。

図5.3(a)-(g)に $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{CrSi}$ において $x = 0, 1/2, 1$ の場合に対する Fe, Co, Cr の DOS 曲線を示す。この図を見るとこれまでと同様に Fe と Cr が大きな D_{\uparrow} に主に寄与していることが分かる。これは Si 以外の Z においても同様である。またほとんどの Z の場合に対して言えることであるが、HM タイプの電子構造であることを前提とすると Co の組成が増えるにつれて Cr のスピン磁気モーメントは増加していく傾向にあるが、Fe や Co のスピン磁気モーメントには大きな変化が見られない。

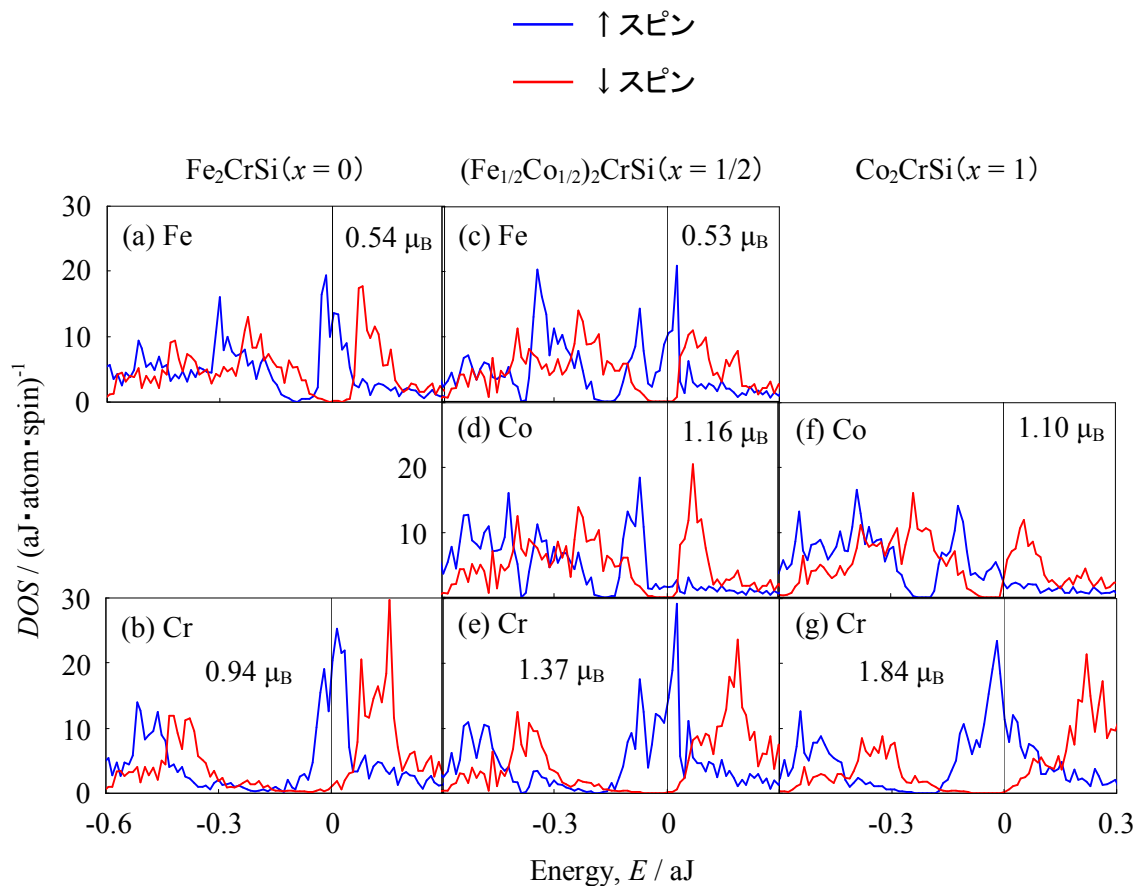


図5.3 強磁性状態での規則合金 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{CrSi}$ ($x = 0, 1/2, 1$) の構成原子の状態密度(DOS)曲線。それぞれ $x = 0$ の場合に対する (a) Fe, (b) Cr の、 $x = 1/2$ の場合に対する (c) Fe, (d) Co, (e) Cr の、 $x = 1$ の場合に対する (f) Co, (g) Cr の DOS を表す。青の曲線は↑スピン状態の、赤の曲線は↓スピン状態の DOS をそれぞれ表し、横軸に垂直な直線は E_F を表す。

以上の結果をまとめると表5.2のようになる。この表は、強磁性状態であると仮定した場合の規則合金 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{CrZ}$ においてそのハーフメタル性がどれだけ良いのかを表している。ここではハーフメタル性の良し悪しを P の大きさに分類することにする。表中の \circ は P が約 90 % 以上であることを、 \times は P が約 80 % 未満であることを表す。この表からは $Z = 3\text{B}$ 族元素の場合では Co の組成が増えるとともにハーフメタル性が良くなっていく傾向が見られる。 $Z = 4\text{B}$ 族元素の場合ではほぼ全ての場合においてハーフメタル性は良い。しかし、 $Z = 5\text{B}$ 族元素の場合では $x = 1$ になるとハーフメタル性は悪くなる。この表では合金の総価電子数は縦の列で等しくなっているが、これを見るとこの合金系では総価電子数が大体 26 ~ 28 であれば多くの場合にハーフメタル性が良いことが分かる。

表5.2 規則合金 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{CrZ}$ の強磁性状態でのハーフメタル性。
この表ではハーフメタル性の良し悪しをスピン分極率(P)の大きさによって分類している。 \circ は P が約 90 % 以上であることを、 \times は P が約 80 % 未満であることを表す。

		総価電子数				
		25	26	27	28	29
Z	$x = 0$	$x = 1/2$	$x = 1$			
Al	\circ	\circ	\circ			
Ga	\times	\circ	\circ			
In	\times	\times	\circ			
	Z	$x = 0$	$x = 1/2$	$x = 1$		
	Si	\circ	\circ	\times		
	Ge	\circ	\circ	\circ		
	Sn	\times	\circ	\circ		
	Z	$x = 0$	$x = 1/2$	$x = 1$		
	P	\circ	\circ	\times		
	As	\times	\circ	\times		
	Sb	\times	\circ	\times		

以上のことからホイスラー型規則合金 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{CrZ}$ が強磁性状態であると仮定すると、この合金系は総価電子数が大体 26~28 であればこれまでの合金系と同様に D_{\uparrow} の大きい高スピン分極材料である可能性が高いと推測される。

5.2 Z = Al, Si, P, Ge, Sn の場合における

強磁性状態の安定性

次に規則合金 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{CrZ}$ ($Z = \text{Al, Si, P, Ge, Sn}$) における強磁性状態 (F) の安定性について述べる。同周期、同族の Z の間で F の安定性に及ぼす Co 置換の影響の違いを調べるために、本研究では Z として第 3 周期元素 (Al, Si, P) と 4B 族元素 (Si, Ge, Sn) を選んだ。安定性は第 4 章の $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ru}_x)_2\text{CrSi}$ の場合と同じく、全エネルギー差 $\Delta E_2, \Delta E_3$ の値から評価される。

図 5.4 (a)-(c) は、それぞれ、規則合金 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{CrZ}$ ($Z = \text{Al, Si, P, Ge, Sn}$) の $x = 0, 1/2, 1$ の場合における ΔE_2 の格子定数依存性を表す。グラフにおける白抜きのマークは $E(\text{F})$ として non-HM 状態に対する全エネルギーが選択されていることを意味する。また各合金の F における格子定数の理論値は対応する曲線の間付近に位置する。この図から Z が Al や 4B 族元素の場合には Co の組成が増えるとともに ΔE_2 が正の方に大きくなっていく様子が分かる。つまり Fe を Co に置換していくと F は AF2 よりもエネルギー的に安定になっていく傾向にある。一方、 $Z = \text{P}$ の場合では Co の置換によって HM 状態は安定化するが、F が安定化する傾向は特に見られない。また $Z = 4\text{B}$ 族元素の場合には ΔE_2 は同じ格子定数の範囲で似たような変化をしている。

図 5.5 (a)-(c) は同様に ΔE_3 の格子定数依存性を表す。図を見ると ΔE_3 においても上述と同様の傾向にあることが分かる。どちらの ΔE_i にも共通して言えることは $x = 1/2$ になると全ての場合において正となることである。

これらの ΔE_i を全エネルギー最小値の差として計算してみると図 5.6 (a), (b) のようになる。これらの図は規則合金 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{CrZ}$ ($Z = \text{Al, Si, P, Ge, Sn}$) の AF $_i$ ($i = 2, 3$) と F における全エネルギー最小値の差 ΔE_i^{min} の Co の組成依存性を表す。 $\Delta E_2, \Delta E_3$ の値を見るとどちらも Co の置換によって正の方に大きくなるので Co の置換には F を安定化させる働きがあると考えられる。しかし、 $Z = \text{P}$ の場合では他の Z の場合と比べてその働きはそれほど大きくないようである。これらの結果を考慮すると F は少なくとも $x \geq 1/2$ の範囲であれば AF2, AF3 よりもエネルギー的に安定な状態であると予測される。

以上の結果を基に規則合金 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{CrZ}$ ($Z = \text{Al, Si, P, Ge, Sn}$) においてハーフメタル性が現れると予測される格子定数の範囲を示すと表 5.3 のようになる。この表から $x = 1/2$ のときには表 3.4 に示される $x = 0$ (Fe_2CrZ) のときよりも格子定数の広い範囲

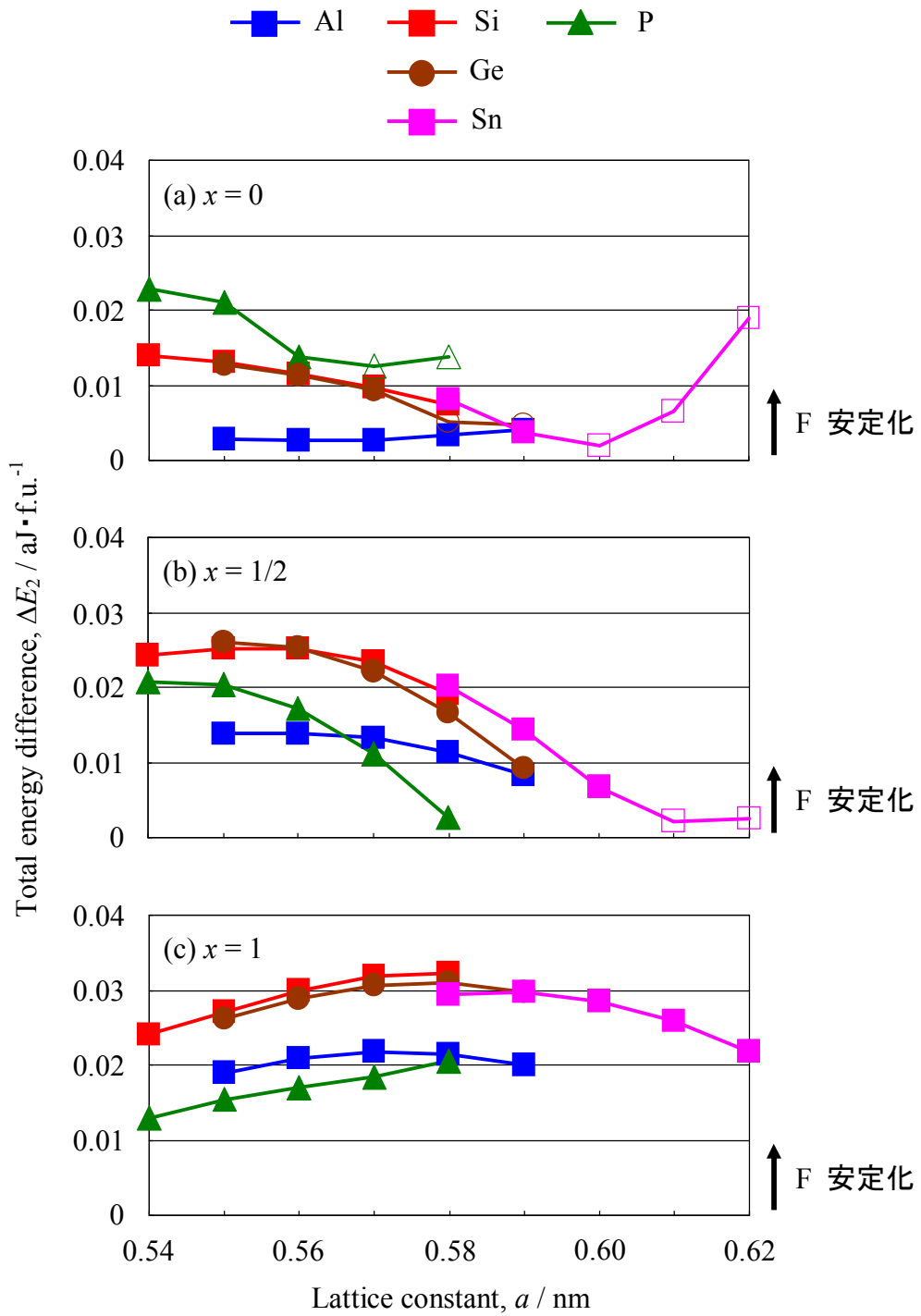


図5.4 規則合金 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{CrZ}$ ($Z = \text{Al, Si, P, Ge, Sn}$)における全エネルギー一差 $\Delta E_2 (= E(\text{AF2}) - E(\text{F}))$ の格子定数(a)依存性。上からそれぞれ $x =$ (a) 0, (b) 1/2, (c) 1 の場合のグラフを表す。白抜きマークのところでは $E(\text{F})$ として non-HM 状態に対する全エネルギーが選択されている。

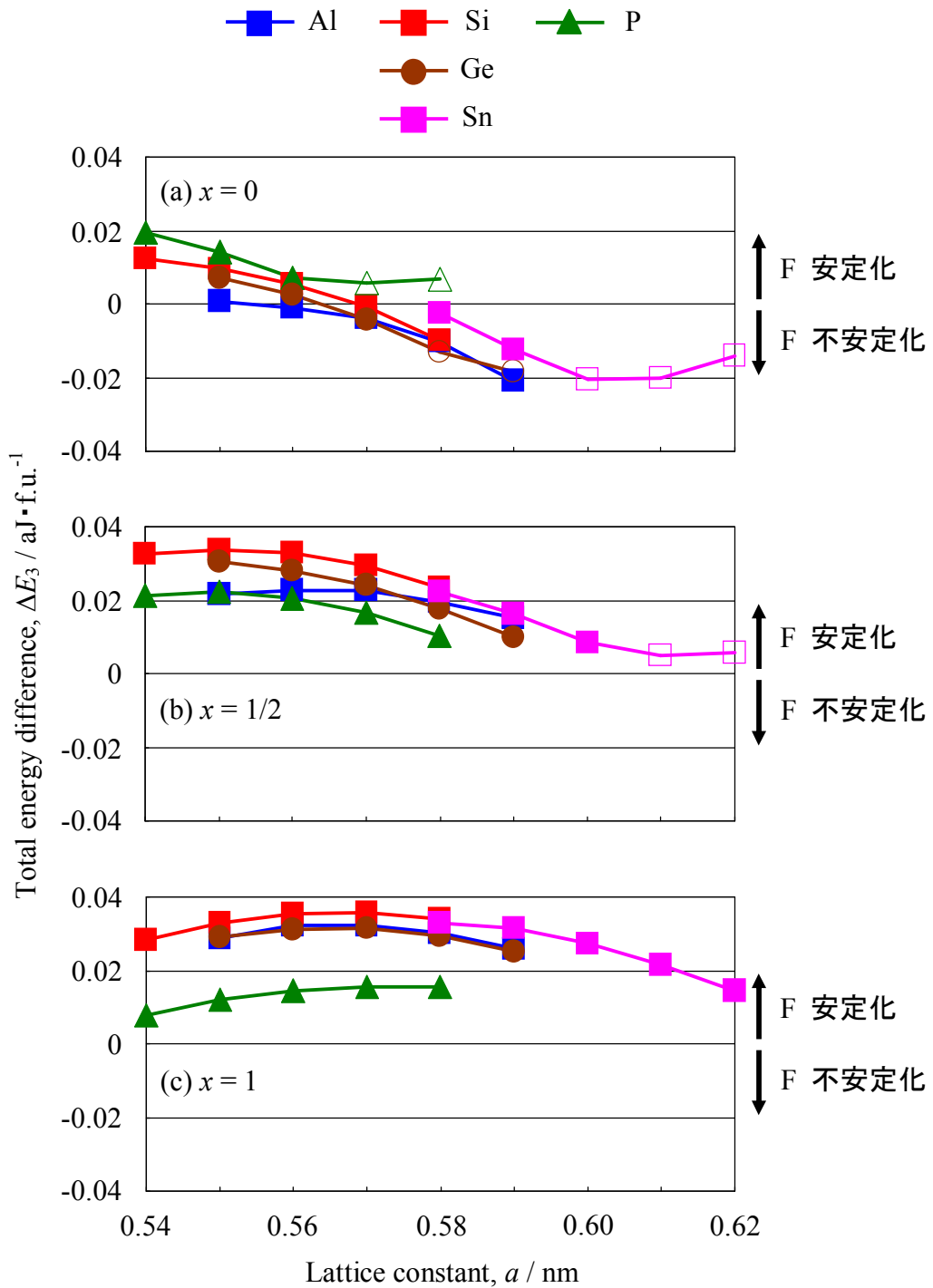


図5.5 規則合金 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{CrZ}$ ($Z = \text{Al}, \text{Si}, \text{P}, \text{Ge}, \text{Sn}$)における全エネルギー一差 $\Delta E_3 (= E(\text{AF3}) - E(\text{F}))$ の格子定数(a)依存性。上からそれぞれ $x =$ (a) 0, (b) 1/2, (c) 1 の場合のグラフを表す。白抜きマークのところでは $E(\text{F})$ として non-HM 状態に対する全エネルギーが選択されている。

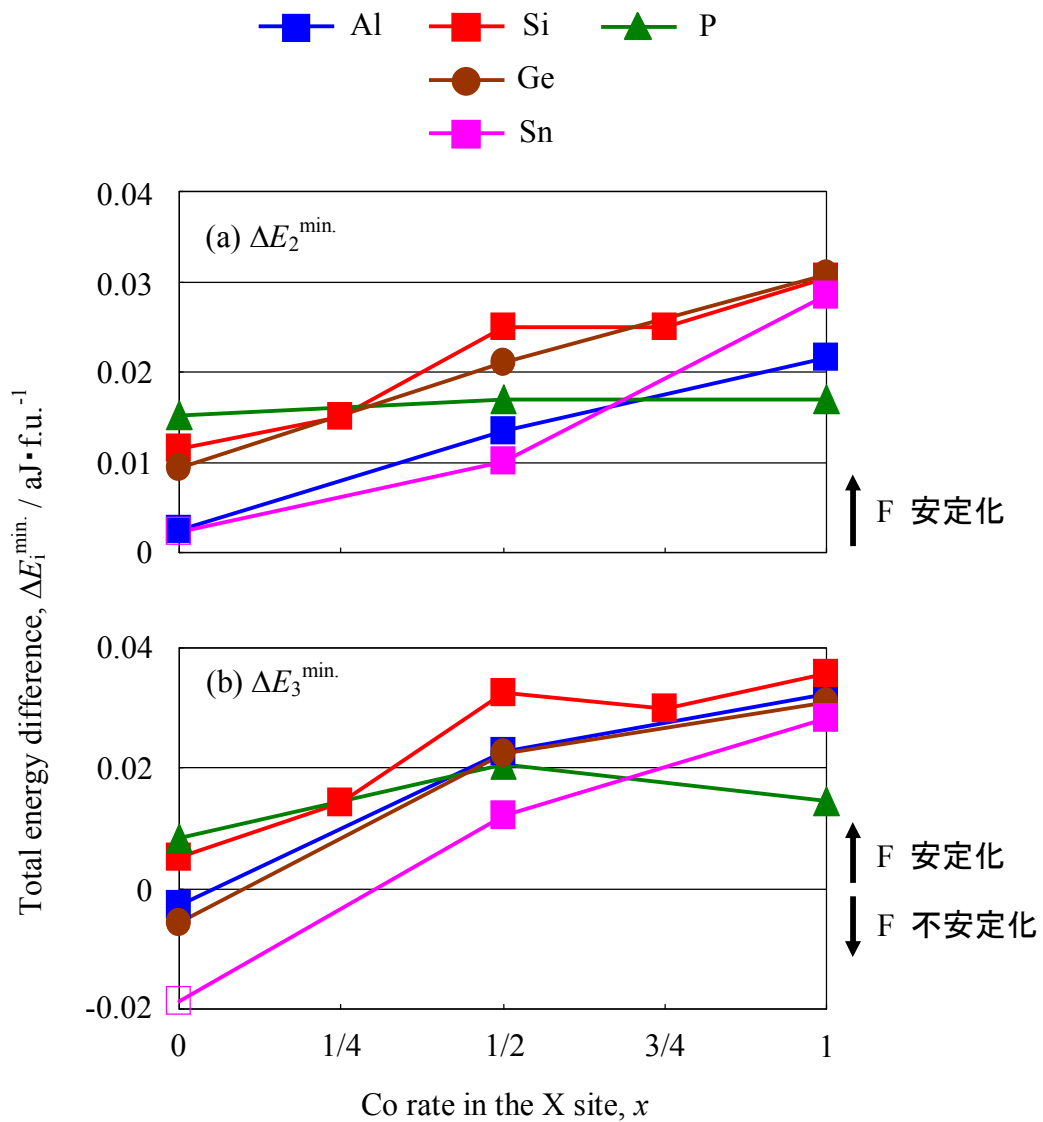


図5.6 規則合金 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{CrZ}$ ($Z = \text{Al}, \text{Si}, \text{P}, \text{Ge}, \text{Sn}$)における全エネルギー最小値の差 $\Delta E_i^{\min.} (= E_{\min.}(\text{AFi}) - E_{\min.}(\text{F}))$ の Co の組成依存性。上のグラフが (a) $\Delta E_2^{\min.}$ に、下のグラフが (b) $\Delta E_3^{\min.}$ に対するものである。青、赤、緑、茶、ピンク色の曲線はそれぞれ $Z = \text{Al}, \text{Si}, \text{P}, \text{Ge}, \text{Sn}$ の場合に対応する。白抜きマークのところでは $E_{\min.}(\text{F})$ として non-HM 状態に対する全エネルギーが選択されている。

でハーフメタル性が現れやすくなる傾向にあることが分かる。これは Fe の Co 置換がハーフメタル性を壊さずに F や HM 状態を安定化させるという結果によるものである。しかし、Co の組成を増やし $x=1$ にすると Z が 4B 族元素や P の場合にはハーフメタル性が現れにくくなっている。これは F は安定になるが、合金の総価電子数を増やしすぎるとハーフメタル性が悪くなるという結果によるものである。前述のように、4B 族元素の Si, Ge, Sn の ΔE_i の格子定数依存性がほぼ一つの曲線を形成して変化することが分かった。また、3B 族元素の Al と 5B 族元素の P の変化の様子が 4B 族元素の場合に似ていることから、本研究では調べなかった 3B 族元素の Ga, In と 5B 族元素の As, Sb の変化も 4B 族元素の変化と同様であると思われる。

表5.3 規則合金 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{CrZ}$ ($Z = \text{Al, Si, P, Ge, Sn}$)においてハーフメタル性が現れると予測される格子定数(nm)の範囲。その範囲は○によって示される。

$x = 1/4$									
	0.54	0.55	0.56	0.57	0.58	0.59	0.60	0.61	0.62
Si	○	○	○	○	○				
$x = 1/2$									
	0.54	0.55	0.56	0.57	0.58	0.59	0.60	0.61	0.62
Al		○	○	○	○	○			
Si	○	○	○	○	○				
Ge		○	○	○	○	○			
Sn					○	○	○	×	×
P	○	○	○	○	○				
$x = 3/4$									
	0.54	0.55	0.56	0.57	0.58	0.59	0.60	0.61	0.62
Si	×	×	○	○	○				
$x = 1$									
	0.54	0.55	0.56	0.57	0.58	0.59	0.60	0.61	0.62
Al		○	○	○	○	○			
Si	×	×	×	○	○				
Ge		×	×	○	○	○			
Sn					○	○	○	○	○
P	×	×	×	×	×				

5.3 $(\text{Fe}_{1/2}\text{Co}_{1/2})_2\text{CrSi}$ の場合における

chemical disorder の影響

第3章において Fe_2CrZ の電子構造に及ぼす chemical disorder の影響は起きる disorder のタイプが同じであれば Z によらず基本的にはほぼ同じであった。また第4章の $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ru}_x)_2\text{CrSi}$ において Ru の組成が異なっている場合においても同様のことが言えた。そこで本研究では $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{CrZ}$ の場合において $Z = \text{Si}$ で $x = 1/2$ である $(\text{Fe}_{1/2}\text{Co}_{1/2})_2\text{CrSi}$ に注目することにした。またこれまでの結果から Y-Z タイプである Cr-Z と X-Z タイプである Fe-Z, Ru-Si disorder は起こりにくいことが予測されたため $(\text{Fe}_{1/2}\text{Co}_{1/2})_2\text{CrSi}$ ではこれらのタイプの disorder は考えないことにした。本節ではこの合金のハーフメタル性に及ぼす Fe-Cr, Co-Cr disorder の影響について述べる。

まずこの合金における order の状態の安定性について記述する。その安定性を調べるためにここでも全エネルギー差 $\Delta E = E(\text{disorder}) - E(\text{order})$ を用いることにする。図5.7は $(\text{Fe}_{1/2}\text{Co}_{1/2})_2\text{CrSi}$ の場合における ΔE の disorder level (y) 依存性を表す。この図を見るとこれまでと同様に Fe-Cr disorder の状態がエネルギー的に最も安定であるが、

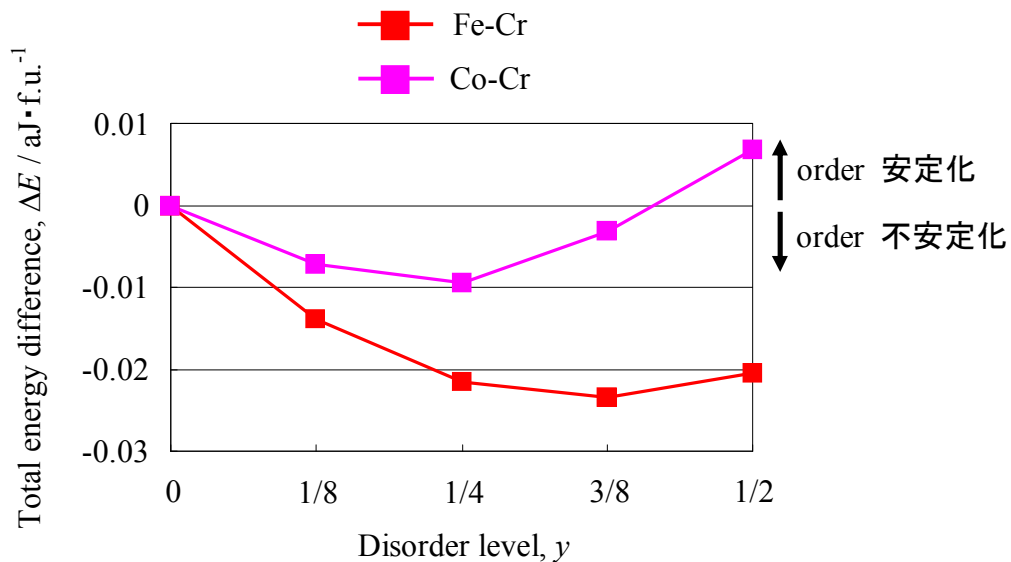


図5.7 $(\text{Fe}_{1/2}\text{Co}_{1/2})_2\text{CrSi}$ の場合における全エネルギー差 $\Delta E (= E(\text{disorder}) - E(\text{order}))$ の disorder level (y) 依存性。赤、ピンク色の曲線はそれぞれ Fe-Cr, Co-Cr disorder に対応している。

その次に安定であるのは order の状態ではなく Co-Cr disorder の状態であることが分かる。また Fe_2CrSi において Fe を Ru に置換していくと Fe-Cr disorder の状態が不安定化していったが、Fe を Co に置換した場合にはそのような傾向は見られず、 ΔE の値は Fe_2CrSi の場合とどの y においてもほぼ同じである (図 3.12(a) 参照)。

次にこれらの disorder が及ぼすスピン分極率 (P) への影響について述べる。図 5.8 は $(\text{Fe}_{1/2}\text{Co}_{1/2})_2\text{CrSi}$ が Fe-Cr, Co-Cr disorder の状態であるときの P の y 依存性を表す。この図からこれまで調べてきた合金と同様に Fe-Cr disorder の状態でも高い P が保持されていることが分かる。それに対して Co-Cr disorder の状態では P は著しく減少している。

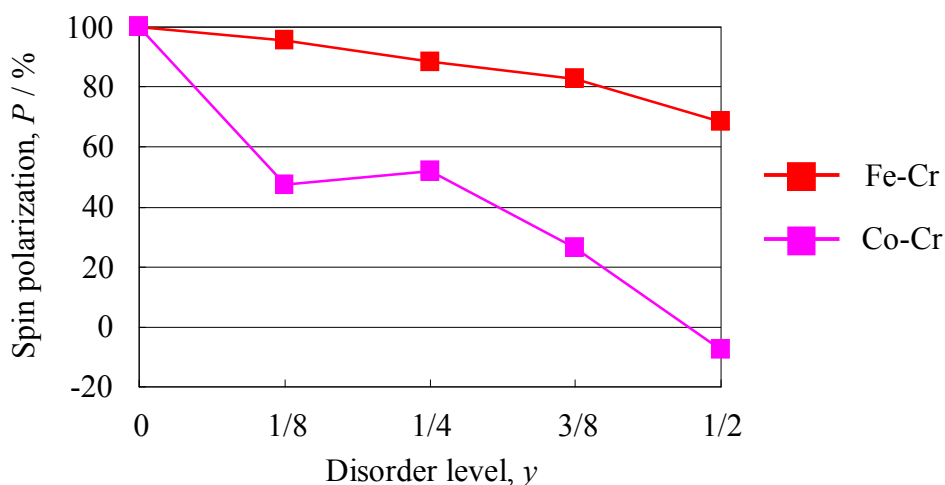


図5.8 $(\text{Fe}_{1/2}\text{Co}_{1/2})_2\text{CrSi}$ が Fe-Cr, Co-Cr disorder の状態であるときのスピン分極率(P)の disorder level(y)依存性。赤、ピンク色の曲線はそれぞれ Fe-Cr, Co-Cr disorder の場合に対応する。

図 5.9 は $(\text{Fe}_{1/2}\text{Co}_{1/2})_2\text{CrSi}$ が Fe-Cr, Co-Cr disorder の状態であるときの全スピン磁気モーメント (M) の y 依存性を表す。まず Fe-Cr disorder の状態に注目すると、この disorder は P の場合と同じく M にも大きな影響を与えていないことが分かる。一方、Co-Cr disorder は y が大きくなるにつれて M を減少させる傾向にある。これらの傾向は、それぞれ、 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ru}_x)_2\text{CrSi}$ における Fe-Cr, Ru-Cr disorder の場合とよく似ている。

M におけるこのような類似性と Co-Cr disorder による P の大幅な減少の原因を DOS 曲線を使って探ってみた。図 5.10(b), (c) は $(\text{Fe}_{1/2}\text{Co}_{1/2})_2\text{CrSi}$ において Fe-Cr,

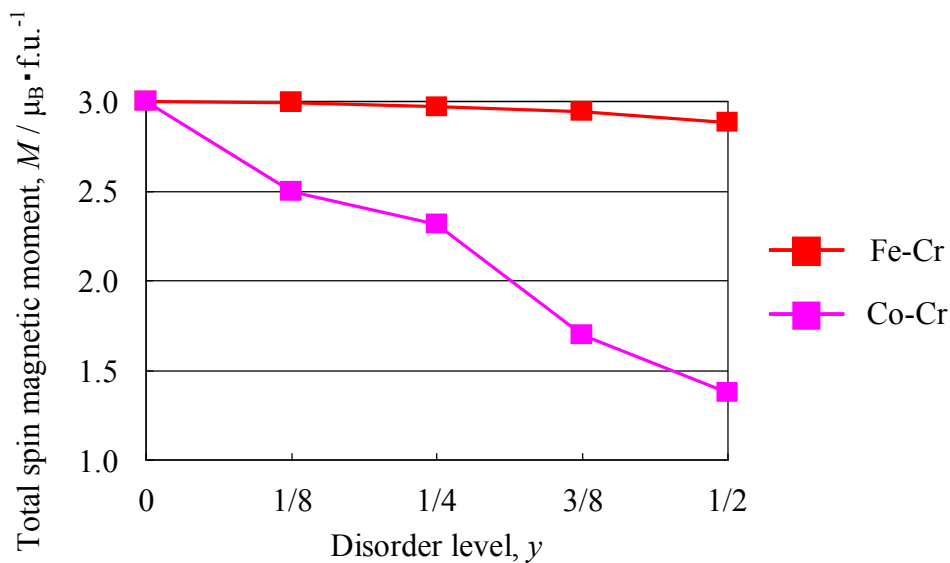


図5.9 $(\text{Fe}_{1/2}\text{Co}_{1/2})_2\text{CrSi}$ が Fe-Cr, Co-Cr disorder の状態であるときの全スピン磁気モーメント(M)の disorder level(y)依存性。赤、ピンク色の曲線はそれぞれ Fe-Cr, Co-Cr disorder の場合に対応する。

Co-Cr disorder が $y=3/8$ の割合で起きている場合に対する Total DOS 曲線をそれぞれ表す。比較のために order の場合の DOS 曲線も図 5.10 (a) に示した。この図を見ると Co-Cr disorder の状態で P が大きく減少した理由は E_F 付近のギャップが大きく壊されたことにあることが分かる。一方、Fe-Cr disorder の状態ではギャップがそれほど崩れていないことが主な理由であるが、大きな D_{\uparrow} も少ししか減少していないために P の減少は小さく済んでいる。これはこれまで調べてきた合金と同様の結果となっている。

Co-Cr disorder の状態においてギャップを壊す原因が何であるかを探るために構成原子の DOS を調べてみた。図 5.11 (a)-(e) は $(\text{Fe}_{1/2}\text{Co}_{1/2})_2\text{CrSi}$ において Co-Cr disorder が $y=3/8$ の割合で起きている場合に対する構成原子の DOS である。図 5.11 (a), (b), (d) の通常サイトを占有する Fe, Co, Cr に注目すると、これらの原子の DOS は order のとき (図 5.3 (c)-(e)) とそれほど大きな違いはないことが分かる。しかし、アンチ・サイトを占有する Co と Cr の DOS はそれらとは大きく異なる形状をしている。その中で Cr サイトを占有している Co の \downarrow スピンの DOS は E_F のところで高いピークを示しており、 P を大きく減少させる原因となっている。このピークは通常サイトの原子にも影響を及ぼしており、それらの原子の D_{\uparrow} が少し生じている。中には E_F のところでピークを持つような原子も存在する。アンチ・サイトを占有している Co が E_F 付

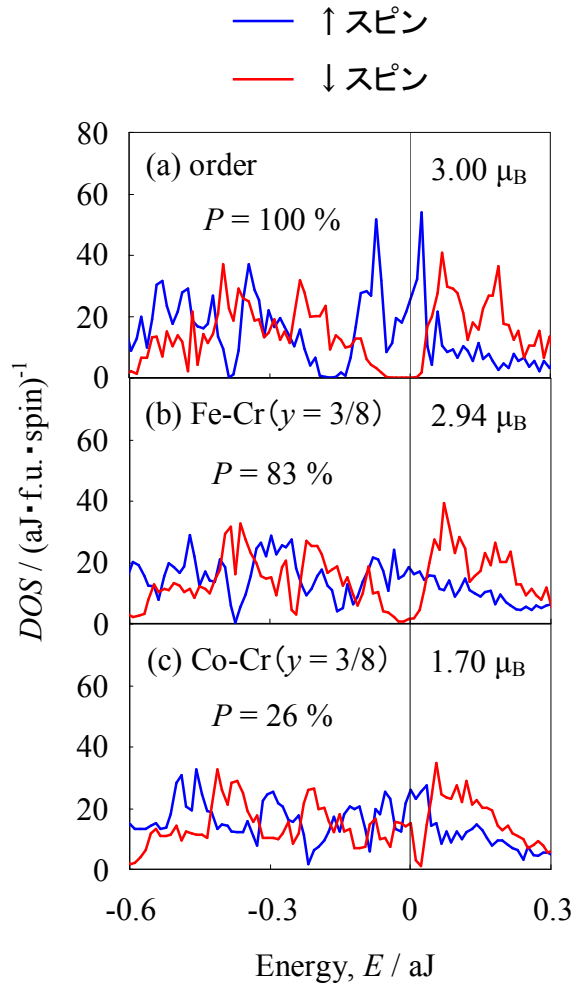


図5.10 $(\text{Fe}_{1/2}\text{Co}_{1/2})_2\text{CrSi}$ において (b) Fe-Cr, (c) Co-Cr disorder が $y = 3/8$ の割合で起きている場合に対する全状態密度 (Total DOS) 曲線。比較のため (a) order の場合に対する Total DOS 曲線も示されている。青の曲線は \uparrow スピン状態の、赤の曲線は \downarrow スピン状態の DOS をそれぞれ表し、横軸に垂直な直線は E_F を表す。

近のギャップを壊すという結果は Co_2MnSi や Co_2CrAl においても見られる^{6, 9)}。このことは Si 以外の Z を持つ $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{CrZ}$ においても Co-Cr disorder が起きれば同様の結果が生じることを示唆するものかもしれない。各原子のスピンの磁気モーメントに注目するとアンチ・サイトを占有する原子のそれは order のときより減少していることに気付く。特に Co サイトを占有する Cr はこれまでの Fe-Cr, Ru-Cr disorder の場合と同様に自分と同じ原子である Cr が第 1 隣接原子になるため他の原子のスピンの磁気モー

メントの向きとは逆向きのモーメントを持つようになっている。Fe-Cr disorder の状態でもアンチ・サイトを占有する Cr のモーメントの向きは他の原子のモーメントの向きとは逆になった。また Cr サイトを占有する Fe のモーメントの値は order のときの値よりも大幅に増加した。これらの結果は、これまでに調べてきた合金の場合と同様である。Fe-Cr disorder の状態で全スピン磁気モーメント M の減少がわずかで済んだのは、アンチ・サイトの Cr が減少させた分のモーメントをアンチ・サイトの Fe がその大部分を補償したためである。それに対して Co-Cr disorder の状態ではアンチ・サイトの Co が、その減少分を全く補償しないため図 5.9 で見られるように M は大幅に減少している。また通常サイトの Cr のモーメントの値も $0.48, 0.70, 1.10 \mu_B$ と order のときの値に比べて減少傾向にあることも M の減少の原因である。

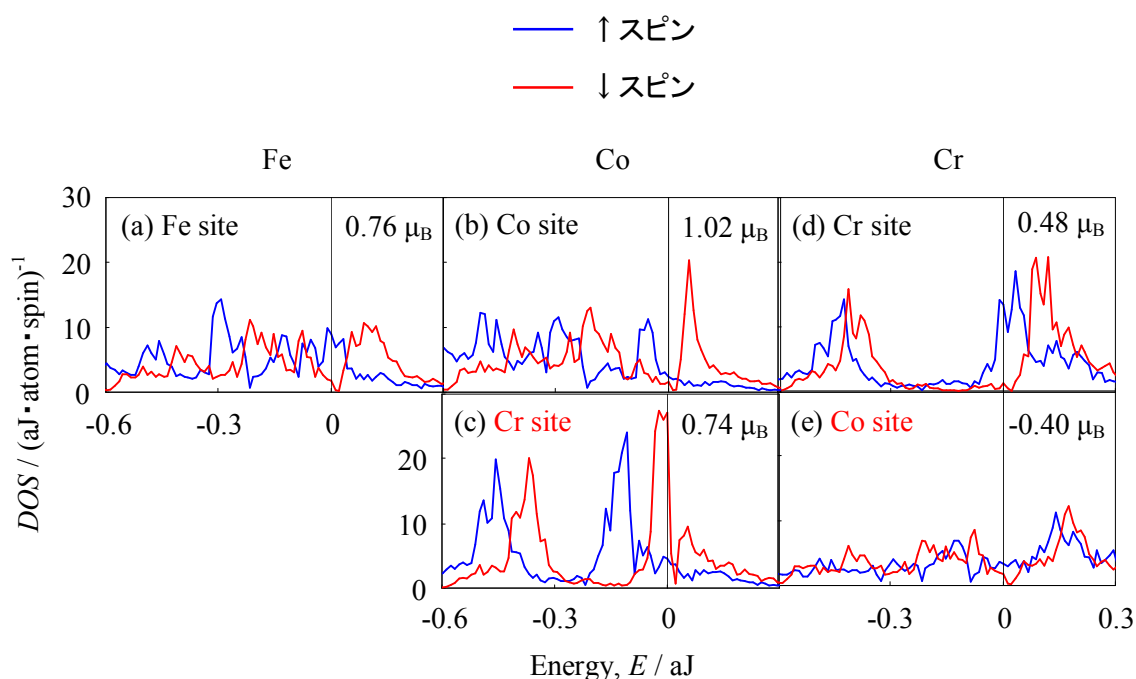


図5.11 $(\text{Fe}_{1/2}\text{Co}_{1/2})_2\text{CrSi}$ において Co-Cr disorder が $y = 3/8$ の割合で起きている場合に対する構成原子の状態密度 (DOS) 曲線。グラフはそれぞれ (a) Fe サイトの Fe, (b) Co サイトの Co, (c) Cr サイトの Co, (d) Cr サイトの Cr, (e) Co サイトの Cr の DOS を表す。青の曲線は↑スピン状態の、赤の曲線は↓スピン状態の DOS をそれぞれ表し、横軸に垂直な直線は E_F を表す。

本章では $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{CrZ}$ のスピントロニクス材料としての可能性を調べた。その結果、Co の部分置換はハーフメタル性を損なわせることなく強磁性状態を安定化させるので、Co-Cr disorder が起きなければ $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{CrZ}$ はスピントロニクス材料として有望であると予測される。

第6章 まとめ

本論文では電子構造を基にホイスラー型合金 $(\text{Fe}_{1-x}\text{X}_x)_2\text{CrZ}$ ($X = \text{Ru}, \text{Co}; Z = 3\text{B}, 4\text{B}, 5\text{B}$ 族元素) のスピントロニクス材料としての可能性を調べた。その可能性を見出すために、次の3つの問題

- (1) 強磁性規則合金のハーフメタル性
- (2) 電子構造に及ぼす **chemical disorder** の影響
- (3) 強磁性状態の安定性

について調べた。その結果を (i) Fe_2CrZ , (ii) $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ru}_x)_2\text{CrSi}$, (iii) $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{CrZ}$ の場合に分けてまとめる。

(i) Fe_2CrZ

この規則合金が強磁性状態であると仮定すると HM 状態と non-HM 状態が出現する。合金の総価電子数が少なくなるほど、また Z が同族元素の場合にはその原子番号が小さくなるほど、HM 状態は出現する可能性が高くなり、規則合金は D_1 の大きな高スピン分極材料またはハーフメタルになる。

chemical disorder を考慮すると Fe-Cr disorder の状態がエネルギー的に最も安定な状態となるが、その状態でも $Z = 4\text{B}, 5\text{B}$ 族元素であるならば **disorder level** (y) が大きくてもその高いスピン分極率 (P) は保持される。

規則合金の強磁性状態の安定性に注目すると、強磁性は合金の総価電子数が多くなるほど、また Z が同族元素の場合には原子番号が小さくなるほど、安定化する傾向にある。しかし、強磁性状態が安定な状態となるのは $Z = \text{Si}, \text{P}, \text{As}$ の場合のみである。

これらの結果からこの合金系においてスピントロニクス材料として有望なのは Fe_2CrSi と Fe_2CrP であると予測される。

(ii) $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ru}_x)_2\text{CrSi}$

この規則合金が強磁性状態であると仮定すると、どの組成の場合にも D_1 の大きな高スピン分極材料またはハーフメタルになる。

この合金においても Fe-Cr disorder の状態が出現しやすいが、そのような状態であっても高い P は保持される。また Ru の組成が増えるにつれて Fe-Cr disorder の状態が不安定化していくことから Ru の置換には **order** の状態、つまりホイスラー構造を安定化させる働きがあると考えられる。

しかし、Ru の組成が増えていくと強磁性状態は不安定化していく傾向にあり、 $x < 2/3$ でなければ反強磁性状態がエネルギー的に安定な状態となる。

これらの結果を考慮すると Fe_2CrSi において Fe の一部を Ru に置換することはス

スピントロニクス材料としての可能性を上げるための有効な手段であると考えられる。

(iii) $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{CrZ}$

この規則合金が強磁性状態であると仮定すると、Co の組成が増えるとともに HM 状態は現れやすくなり、合金の総価電子数が大体 26~28 であればこの合金は多くの場合において D_{\uparrow} の大きな高スピン分極材料またはハーフメタルになる。Z = Al, Si, P, Ge, Sn の場合では Fe を Co に置換することによって強磁性状態は安定化する。 $(\text{Fe}_{1/2}\text{Co}_{1/2})_2\text{CrSi}$ では Fe-Cr, Co-Cr disorder が起きやすいと考えられるが、Fe-Cr disorder の状態でも高い P は保持される。しかし、Co-Cr disorder は P を著しく減少させる。これらの結果から、Co-Cr disorder を抑えることができるならば、Fe の一部を Co に置換した合金系 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{CrZ}$ もスピントロニクス材料として有望であると推測される。

参考文献

- (1) M. Julliere: Phys. Lett. A **54** (1975) 225-226.
- (2) R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen and K. H. J. Buschow: Phys. Rev. Lett. **50** (1983) 2024-2027.
- (3) M. Shirai: J. Appl. Phys. **93** (2003) 6844-6846.
- (4) S. Ishida, S. Fujii, S. Kashiwagi and S. Asano: J. Phys. Soc. Jpn. **64** (1995) 2152-2157.
- (5) S. Ishida: *Advance in Condensed Matter and Materials Research* **4**, ed. by Francios Gerard, (Nova Science Publishers Inc., New York, 2003) pp. 149-178.
- (6) S. Picozzi, A. Continenza and A. J. Freeman: Phys. Rev. B **69** (2004) 094423.
- (7) I. Galanakis, P. H. Dederichs and N. Papanikolaou: Phys. Rev. B **66** (2002) 174429.
- (8) K. Inomata, S. Okamura, R. Goto and N. Tezuka: Jpn. J. Appl. Phys. **42** (2003) L419-L422.
- (9) Y. Miura, K. Nagao and M. Shirai: Phys. Rev. B **69** (2004) 144413.
- (10) Y. Sakuraba, J. Nakata, M. Oogane, H. Kubota, Y. Ando, A. Sakuma and T. Miyazaki: Jpn. J. Appl. Phys. **44** (2005) L1100-L1102.
- (11) S. Ishida, T. Masaki, S. Fujii, and S. Asano: Phys. B **245** (1998) 1-8.
- (12) M. P. Raphael, B. Ravel, M. A. Willard, S. F. Cheng, B. N. Das, R. M. Stroud, K. M. Bussmann, J. H. Claassen and V. G. Harris: Appl. Phys. Lett. **79** (2001) 4396-4398.
- (13) M. P. Raphael, B. Ravel, Q. Huang, M. A. Willard, S. F. Cheng, B. N. Das, R. M. Stroud, K. M. Bussmann, J. H. Claassen and V. G. Harris: Phys. Rev. B **66** (2002) 104429.
- (14) S. Ishida, S. Mizutani, S. Fujii and S. Asano: Mater. Trans. **47** (2006) 31-37.
- (15) I. Galanakis: J. Phys.: Condens. Matter **14** (2002) 6329-6340.
- (16) 石田 尚治、藤井 伸平、水谷 聡、浅野 撰郎: まてりあ **44** (2005) 630-634.
- (17) S. Fujii, S. Ishida and S. Asano: J. Phys. Soc. Jpn. **64** (1995) 185-191.
- (18) S. Ishida, S. Kawakami and S. Asano: Mater. Trans. **45** (2004) 1065-1069.
- (19) O. K. Andersen, O. Jepsen and D. Glotzel: *Proc. Int. School of Physics 'Enrico Fermi' Course 89*, ed. by F. Bassami, F. Fumi and M. P. Tosi, (North-Holland, Amsterdam, 1985) pp. 59-176.
- (20) V. L. Moruzzi, J. F. Janak and A. R. Williams: *Calculated Electronic Properties of Metals*, (Pergamon, New York, 1978) pp. 1-22.
- (21) T. Hahn *et al.*: *INTERNATIONAL TABLES FOR CRYSTALLOGRAPHY Volume A SPACE-GROUP SYMMETRY*, ed. by T. Hahn, (D. Reidel Publishing Company, Dordrecht / Boston, 1983)
- (22) J. Kübler, A. R. Williams and C. B. Sommers: Phys. Rev. B **28** (1983) 1745-1755.
- (23) S. Ishida, S. Kashiwagi, S. Fujii and S. Asano: Phys. B **210** (1995) 140-148.

- (24) M. Gotoh, M. Ohashi, T. Kanomata and Y. Yamaguchi: Phys. B **213** & **214** (1995) 306-308.
- (25) K. Matsuda, M. Hiroi and M. Kawakami: J. Phys.: Condens. Matter **17** (2005) 5889-5894.

謝辞

本研究を進めていくにあたって貴重な助言を下された石田尚治先生、小原幸三先生、藤井伸平先生に深く感謝申し上げます。特に指導教官である石田尚治先生には本論文を作成するまでに至るこの3年間いろいろとお世話になりました。心から感謝申し上げます。また多くの助言、有益な情報を下された永吉秀夫先生、寺田教男先生、廣井政彦先生にも厚く御礼申し上げます。さらに石田研究室の院生、学部生の皆様には自分に足りない部分をいろいろと補って頂きました。本当にありがとうございました。最後に、この3年間の研究を経済的、精神的に援助して下さった両親に心より感謝申し上げます。