

氏名	おおくぼ あきなり 大久保亮成
授与学位	博士(工学)
学位授与年月日	平成24年3月27日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科(博士課程)金属フロンティア工学専攻
学位論文題目	ハーフメタル型Co基ホイスラー合金の規則-不規則変態と磁氣的性質
指導教員	東北大学教授 貝沼 亮介
論文審査委員	主査 東北大学教授 貝沼 亮介 東北大学教授 杉本 諭 東北大学教授 古原 忠

論文内容要旨

1章 諸言

電子が持つ電荷とスピンの両方を制御して新機能性デバイスを創生しようとするスピントロニクス分野は、近年進展が著しい。スピントロニクスデバイスにおいては、スピン偏極した電流を用いることが基本であり、高いスピン偏極率の電流をデバイスの中で発生させるための有力なアプローチの一つとしてスピン分極率が100パーセントであるハーフメタル型強磁性体(HMF)を用いる方法がある。Co基ホイスラー合金はHMFとして理論的にハーフメタル特性が指摘され、またキュリー温度が高いことから実用材料として注目されている。しかし、この合金を多層膜で成膜する際、必ずしも理論通りの特性が得られとは限らない。その原因として熱処理中の相分離や規則度の低下が報告されている。規則度が低下するほどスピン分極率の低下を招くため、良好な特性を得るためには規則度の高い構造を得ることが不可欠となる。本論文では、より優れた特性を有するハーフメタル磁性体の開発を推進するため、Co基ホイスラー合金の $B2/L2_1$ 規則-不規則変態($T^{L2_1/B2}$)を中心とした相安定性と磁気特性を系統的に調査し、熱力学解析を行ったものであり、全編8章よりなる。

第2章 実験方法

本章では試料作製方法、実験手法および装置の構成について述べた。

第3章 $\text{Co}_2(\text{Ti}_{1-x}\text{Y}_x)\text{Z}$ ($\text{Y}=\text{Mn}, \text{Fe}$; $\text{Z}=\text{Ga}, \text{Al}$)合金の相安定性と磁氣的性質

本章では、 Co_2YGa および Co_2YAl 合金の Y サイトを Ti, Mn, および Fe で置換した合金の相安定性および磁気特性について述べている。図1に示すように Co_2YGa 合金の Y を Ti と Fe の遷移金属で置換した場合、規則-不規則変態温度は組成変化に対して直線的に変化することが判った。また、キュリー温度(T_C)は Fe 濃度の増加に伴い上に凸の傾向を示すように変化した。これらの結果から、 $\text{Co}_2(\text{Ti}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})\text{Ga}$ と同じ価電子数を有する Co_2CrGa 合金と比較した場合、 $T^{L2_1/B2}$ は約 700K, T_C では約 300K 高い合金が得られることが明らかになった。また、これまで調査されてきた $\text{Co}_2(\text{Cr}, \text{Fe})\text{Ga}$, $\text{Co}_2(\text{V}, \text{Mn})\text{Ga}$ 及び $\text{Co}_2(\text{Ti}, \text{Mn})\text{Ga}$ 合金を含めた擬二元

系合金の中で得られる $T_i^{L2_1/B2}$ 、 T_c は最も高い。自発磁化においても $0.25 < x < 0.7$ の組成域で磁気モーメントの理論計算値とほぼ一致し、ハーフメタル特性が高いことを示唆する結果が得られている。実際に、第一原理計算による計算結果から、 $x=0.6$ の $\text{Co}_2(\text{Ti}_{0.4}\text{Fe}_{0.6})\text{Ga}$ 合金は約 86% と三元系 Co_2FeGa 合金および Co_2TiGa 合金よりも高いスピン分極率を有することが判っており。本合金系において、 Co_2YGa ($Y=\text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}$) ホイスラー合金の中で最も高い $T_i^{L2_1/B2}$ を有する Co_2TiGa 合金と最も高い T_c を有する Co_2FeGa 合金との混晶系 $\text{Co}_2(\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Ga}$ 合金において、高い $T_i^{L2_1/B2}$ と T_c を具備した合金設計が可能であることを示された。

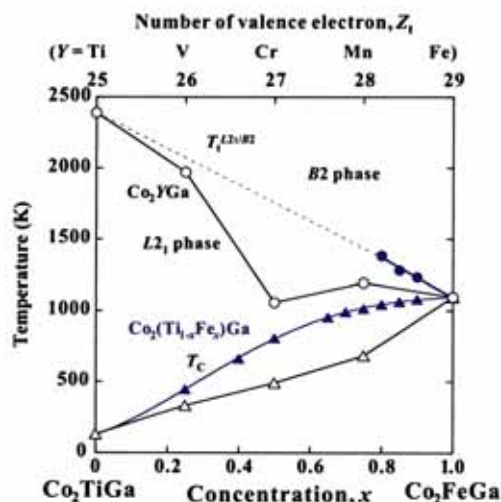


Fig. 1 $\text{Co}_2(\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Ga}$ 合金の $T_i^{L2_1/B2}$ と T_c の組成依存性

第4章 $\text{Co}_2Y(Z_1, Z_2)$ ($Y=\text{Cr}, \text{Mn}$ $Z=\text{Ga}, \text{Al}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$)合金の相安定性と磁気的性質

本章では、 $\text{Co}_2\text{Cr}Z$ 、 $\text{Co}_2\text{Mn}Z$ および $\text{Co}_2\text{Fe}Z$ 合金の Z サイトを $\text{Al}, \text{Ga}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ で置換した合金系における規則-不規則変態温度および磁気性質について述べている。 Co_2MnSi 、 Co_2MnGe 、 Co_2MnSn 等における合金の $T_i^{L2_1/B2}$ は融点以上にあり直接測定できないため、 $\text{Co}_2\text{Mn}(\text{Ga}_{1-x}\text{Z}_x)$ ($Z=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$)合金を作製して $T_i^{L2_1/B2}$ の組成依存性を基に直線外挿をすることで Co_2MnSi 合金の仮想的な $T_i^{L2_1/B2}$ を得ることが出来た。同様な方法で $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Ga}_{1-x}\text{Si}_x)$ 、 $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x)$ 、および $\text{Co}_2\text{Cr}(\text{Ga}_{1-x}\text{Si}_x)$ 合金についても調査を行い $T_i^{L2_1/B2}$ を得た。

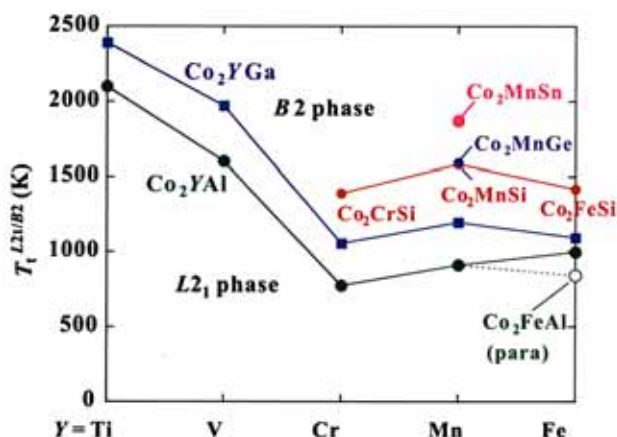


Fig. 2 Co_2YZ ($Y=\text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}$ $Z=\text{Ga}, \text{Al}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$)合金の $T_i^{L2_1/B2}$

図2にこれまで得られた Co_2YZ ($Y=\text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, Z=\text{Al}, \text{Ga}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) 合金の $T_i^{L2_1/B2}$ をにまとめる。 Co_2YAl 系の $T_i^{L2_1/B2}$ は Co_2YGa 系合金の $T_i^{L2_1/B2}$ と比較して全体的に約 200 K 低いだけで、 Y 元素の種類による $T_i^{L2_1/B2}$ の大小関係の傾向は良く似ている。 Co_2FeAl のみが $L2_1$ 相の強磁性から $B2$ 相の強磁性へ相変態することから、 $T_i^{L2_1/B2}$ は強磁性状態における値である。 $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Al}, \text{Si})$ の常磁性状態の $T_i^{L2_1/B2}$ の組成依存性から直線外挿して得た Co_2FeAl の $T_i^{L2_1/B2}$ をプロットすると (○)、より酷似した傾向が得られ、 Co_2YSi 系合金においても $Y=\text{Si}, \text{Mn}, \text{Fe}$ の場合において同様な傾向が得られることが明らかになった。 $\text{Co}_2\text{Mn}Z$ 系合金の $T_i^{L2_1/B2}$ は $\text{Al} < \text{Ga} < \text{Si} < \text{Ge} < \text{Sn}$ の順に高く、 $\text{Co}_2\text{Cr}Z$ および $\text{Co}_2\text{Fe}Z$ 系において少なくとも $Z=\text{Al}, \text{Ga}, \text{Si}$ については同様の傾向が得られており、BWG 近似が成立するような状況においてはほとんどの $Y-Z$ の組み合わせにおいて

T^{L_2/B_2} を予測することが可能である。

第5章 (NiCo)₂MnAl 合金の相安定性と磁氣的性質

本章では、Co サイトにおける置換の影響を調査する目的で Co_{50-x}Ni_xMn₂₅Al₂₅ 合金の相安定性および磁氣的性質について調査した。溶体化熱処理を施した試料において B₂ 相が得られ、時効熱処理を施すことで L₂₁ 相に規則化することが確認された。溶体化熱処理を施した試料の磁氣状態は $x=44$ の前後で異なり、Co リッチ側では強磁性、Ni リッチでは反強磁性であることが示された。キュリー温度は Ni 濃度の増加に伴い低下する一方で、4.2 K における自発磁化の値は、L₂₁ 相においては $x=25$ 以下、B₂ 相においては $x=30$ 以下の領域において一般化されたスレーター・ポーリング則に従うように増加することが明らかになった。

第6章 Co₂(Ti_{1-x}Fe_x)Ga 合金薄膜の相安定性

本章では、Co₂(Ti,Fe)Ga 合金の薄膜試料を作製し、時効処理と規則度との関連性について述べている。本研究ではバルク

	未熱処理	500°C3 分間	500°C10 分間	500°C30 分間
Co _{50.3} Ti _{5.6} Fe _{20.3} Ga _{23.8}	A2?	A2?	A2?	L ₂₁
Co _{55.3} Ti _{11.1} Fe _{11.0} Ga _{22.6}	A2?	A2?	L ₂₁	L ₂₁
Co _{57.7} Ti _{16.9} Fe _{11.8} Ga _{23.6}	A2?	L ₂₁	L ₂₁	L ₂₁

Table.1 Co₂(Ti,Fe)Ga 合金薄膜の熱処理条件と構造

ク試料を用いて決定した T^{L_2/B_2} は間接的に得られた値であるため、規則度の高い合金薄膜を得るのに有効な指針となり得るかを検証するため、Co₂(Ti_{1-x}Fe_x)Ga 合金薄膜をスパッタ法により作製し種々の熱処理を行った上で結晶構造を調査した。

表1に各組成の Co₂(Ti,Fe)Ga 合金薄膜に施した熱処理条件と得られた合金の結晶構造を示す。Co₂(Ti,Fe)Ga 合金薄膜において同じ熱処理温度で比較した場合、Ti の濃度が高いほど短い熱処理時間で L₂₁ 相に規則化することが明らかになった。多結晶のバルク試料を用いた結果によれば、外挿法を用いて決定した T^{L_2/B_2} は Ti 濃度の増加に伴い高い傾向を示すことが報告されており、合金薄膜試料における L_{21r} 相の安定化に対応した結果であるといえる。その結果、薄膜材料の規則度は、バルク試料から見積もられた T^{L_2/B_2} と強い相関を持つことが明らかになった。

以上より、本研究でバルク試料に対し外挿法により評価した仮想的な T^{L_2/B_2} は、規則度の高い合金薄膜を得るのに非常に有益な情報であると結論できる。

第7章 Bragg-Williams-Gorsky モデルを基本とした規則-不規則変態温度の計算

本章では、任意の合金組成における相安定性を予測する計算データベースを構築する目的で Bragg-Williams-Gorsky モデルを用いた熱力学計算を行った。2元系状態図および第一原理計算から、原子間に作用する第1、第2隣接における相互作用エネルギー ($W^{(1)}$, $W^{(2)}$) を見積もり、Co-Ti-Al および Co-Fe-Al 系について計算した結果、Co₂TiAl ホイスラー相の安定性は異常に高く既存のモデルでは実験結果を説明できないことがわかった。そこで、Ti-Al 第2隣接間相互作用に多体 (3元) 効果を入れたモデルを導入する

ことで、実験結果に近い $T_1^{L2_1/B2}$ を得ることができた。また、本モデルを用いることで $\text{Co}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x$ 断面において報告されている $L2_1+B2$ 相分離を再現することができた。さらに四元系に拡張した $\text{Co}_2(\text{Ti}, \text{Fe})\text{Al}$ 合金の $T_1^{L2_1/B2}$ の計算を行い、図5に示すような実験結果とも良く一致する結果を得た。

以上より、本計算において任意組成における $T_1^{L2_1/B2}$ や任意温度における規則度を比較的精度良く計算できる体制を確立した。今後は、データベースの充実が求められる。

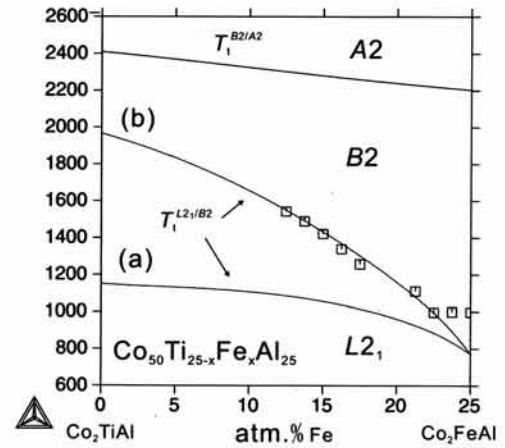


Fig. 5 計算により得られた $\text{Co}_2(\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Al}$ 合金の $T_1^{L2_1/B2}$ の組成依存性

第8章 総括

本章では、結論であり、第3章から第7章までに得られた結果を要約している。

論文審査結果の要旨

Co₂MnSi を始めとした Co 基ホイスラー合金は、比較的高いキュリー温度を持つと共に、第一原理計算により多くの合金系でハーフメタル磁性体となりうる事が予測されていることから、磁気抵抗素子の構成相として利用されつつある。しかし、合金系によっては必ずしも理論通りの特性が得られるとは限らず、その原因として熱処理中の相分離や規則度の低下が報告されている。本論文では、より優れた特性を有するハーフメタル磁性体の開発を推進するため、Co 基ホイスラー合金の B2/L2₁ 規則-不規則変態を中心とした相安定性と磁気特性を系統的に調査し、熱力学解析を行った。

まず、Co₂YGa および Co₂YAl 合金の Y サイトを Ti, Mn, Fe で置換した合金系に着目し、相安定性および磁気特性について示した。Y サイトを Fe または Mn とし、それらを Ti で置換した擬二元系では、いずれにおいても Ti 濃度に対して $T_i^{L21/B2}$ は直線的に上昇する一方、 T_c は上に凸の傾向を示しながら低下することが分かった。また、これらの擬二元系合金の中で Co₂(Ti_{1-x}Fe_x)Ga 合金が最も高い $T_i^{L21/B2}$ と T_c を兼ね備えた合金であることが明らかになった。

次に Co₂Cr₂Z, Co₂Mn₂Z, Co₂Fe₂Z 合金の Z サイトを Al, Ga, Si, Ge, Sn で置換した合金系における規則-不規則変態温度および磁気特性について調査し、融点以上のために直接測定出来なかった Co₂MnSi, Co₂MnGe, Co₂MnSn 等における仮想的な $T_i^{L21/B2}$ を擬二元系からの外挿により決定した。また、Co サイトにおける置換の影響を調査する目的で、Ni_xCo_{2-x}Mn₂Al 合金について実験を行い、その自発磁化は $x=1$ 程度までは一般化されたスレータ・ポーリング則に従って増加し、その後低下することがわかった。

上記のようなバルク試料を用いて決定した仮想の $T_i^{L21/B2}$ が、規則度の高い合金薄膜を得るのに有効な指針となり得るかを検証するため、Co₂(Ti_{1-x}Fe_x)Ga 合金薄膜をスパッタ法により作製し種々の熱処理を行った上で結晶構造を調査した。その結果、薄膜材料の規則化は、バルク試料から見積もられた $T_i^{L21/B2}$ と強い相関を持つことが確認された。

最後に、任意の合金組成における相安定性を予測する計算データベースを構築する目的で、対相互作用のみを考慮した Bragg-Williams-Gorsky モデルを用いた熱力学計算を行った。Co-Ti-Al および Co-Fe-Al 系について計算した結果、Co₂TiAl - L2₁ 相の規則-不規則変態温度は異常に高く、既存のモデルでは実験結果を説明できないことがわかった。そこで、化学的相互作用に多体 (3 元) 項を導入することで、実験結果を比較的精度良く再現できることを示した。

これらの内容に関し、現在までに査読付英文誌への投稿 6 編 (内、第一著者 4 編)、国際会議および国際シンポジウムでの発表 8 件を行い、本分野において国際的に高い評価を得ている。以上、本論文は、ハーフメタル磁性体として期待されている Co 基ホイスラー合金の規則-不規則変態と磁気特性を幅広く系統的に調査し、相安定性に関する熱力学的考察を行うことで、新規磁性材料開発のための有益な指針を示しており、金属フロンティア工学発展への寄与が少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。