

MBE 法で作製した Co_2MnSi 薄膜のハーフメタル特性

大兼幹彦¹, A. P. McFadden², 福田健二¹, 角田匡清¹, 安藤康夫¹, C. J. Palmström²
(¹ 東北大学大学院工学研究科, ² University of California)

Half-metallic properties in Co_2MnSi thin film grown by molecular beam epitaxy
M. Oogane¹, A. P. McFadden², K. Fukuda¹, M. Tsunoda¹, Y. Ando¹, and C. J. Palmström²
(¹ Graduate School of Engineering, Tohoku University, ² University of California)

背景

室温でハーフメタル特性を示すと考えられるホイスラー合金に対する期待は大きい。特に Co 基のホイスラー合金を用いた強磁性トンネル接合や面直通電型巨大磁気抵抗(CPP-GMR)素子では、大きな磁気抵抗効果が観測されている。しかし、原理的にはさらに大きな磁気抵抗効果が得られるはずであり、さらなるハーフメタル特性の改善が求められている。本研究では、分子線エピタキシー(MBE)法を用いて高品質の Co_2MnSi ホイスラー合金薄膜を作製し、ハーフメタル特性の改善を目的として実験を行った。先行研究を参考にして、負の異方性磁気抵抗(AMR)効果¹⁾、および、小さい磁気緩和定数²⁾をハーフメタル特性の指標として用いた。

実験方法

MgO(001)単結晶基板上に、20 nm の MgO 下地層薄膜を電子ビーム蒸着により作製し、10 nm の $\text{Co}_{2-x}\text{Mn}_{1+x}\text{Si}$ ホイスラー合金薄膜を MBE 法で形成した。成膜時の温度は室温で、薄膜形成後に成膜チャンバ内で 600°C にて熱処理を行った。また、共蒸着により組成を制御し、 $x = -0.1 \sim 0.3$ の間で変化させた。作製した薄膜の結晶構造を X 線構造解析、磁気特性を SQUID で測定した。異方性磁気抵抗効果は微細加工によりホールバーを形成し、直流 4 端子法で測定した。また、磁気緩和定数は強磁性共鳴(FMR)を用いて測定した。

実験結果

薄膜の組成分析の結果から、作製した試料は若干設計値よりも Co リッチの組成であったが、MBE 法で組成制御ができていたことが分かった。X 線回折の結果から、 $x = 0.0-0.2$ の組成では、高い B2 規則度を有していることを確認した。また、飽和磁化がバルクと同程度の値が得られたことも、薄膜の規則度が高いことを示している。AMR 効果を測定した結果、すべての組成において負の AMR 効果が観測された。特に $x = 0.0-0.2$ の化学両論組成に近い試料では、従来のスパッタ法によって作製された Co 基ホイスラー合金の AMR 比に比べて、大きな AMR 効果が観測された。さらに磁気緩和定数を測定した結果、 $x = 0.0-0.2$ において小さな磁気緩和定数が観測された。特に $x = 0.1$ 組成では、0.0007 と金属磁性体の中では極めて小さい磁気緩和定数が得られた。本研究で得られた、大きな負の AMR 効果と非常に小さい磁気緩和定数を有する Co_2MnSi ホイスラー合金薄膜は、非常に良好なハーフメタル特性を有しているものと考えられる。

謝辞

本研究は、東北大学スピントロニクス学術連携研究教育センター(CSRN)、JST S-イノベーションプロジェクト、および U.S. Department of Energy (DE-SC0014388)の支援を受けて行われた。

参考文献

- 1) Y. Sakuraba, S. Kokado, Y. Hirayama, T. Furubayashi, H. Sukegawa, S. Li, Y. K. Takahashi, and K. Hono, *Appl. Phys. Lett.* **104** 172407 (2014).
- 2) M. Oogane, T. Kubota, Y. Kota, S. Mizukami, H. Naganuma, A. Sakuma, and Y. Ando, *Appl. Phys. Lett.* **96** 252501 (2010).

Analysis of microstructure and transport properties in Mn_2CoAl Heusler alloy

Z.Chen, X.Xu, Y.Sakuraba, W. Zhou, J. Wang, T. Nakatani, K.Hono
(Research Center of Magnetic and Spintronic Materials, NIMS)

1. Introduction

A spin gapless semiconductor (SGS) is a new type of material in spintronics which is predicted to have a band gap in one of the spin channels and a zero band gap in the other, allowing novel spin transport functionalities such as carrier spin-polarization tunability by electric field [1]. Recently, various SGS materials have been reported in the group of Heusler compounds. Mn_2CoAl is most widely studied SGS material, which was reported to exhibit SGS-like behavior in a bulk sample [2]. However, such SGS-like properties have not been reproduced in thin films [3][4]. We have already noticed that the phase separation often happens in Mn_2CoAl thin films made by a sputtering method, therefore, we could not observe the transport properties arising from SGS such as low carrier density and positive MR ratio at low temperature. Since no one has ever investigated how the composition, atomic ordering and microstructure affect the transport properties in Mn_2CoAl , in this study we fabricated bulk Mn_2CoAl with different composition to carry out systematic investigation and find out what the critical factor to determine SGS properties is.

2. Experiment

Mn_2CoAl bulk alloy was prepared by arc melting Mn, Co, and Al high purity metals. The initial ratio of materials was Mn:Co:Al=50:25:25. The alloy buttons were annealed at 1100°C for 72h, then quenched in ice water. According to the result of ICP, the composition of the bulk was determined to be $Mn_{47.1}Co_{27}Al_{25.9}$ (at%), the Mn is less than stoichiometry. XRD is used to detect the structure. Conventional Van der Pauw method was used to measure temperature dependence of electric resistance, Hall effect and MR ratio in bulk MCA by PPMS. Microstructure of the samples was carefully investigated by SEM, TEM, 3D atom probe and EDS.

3. Results and Discussion

XRD result shows a diffraction pattern arising from single phase MCA and clear (111) super lattice peak, suggesting the presence of either $L2_1$, $D0_3$ or XA ordering. Curie temperature was 827K, which did not change by annealing. Temperature dependence of resistivity shows semiconducting behavior. The carrier density as $2.17 \times 10^{22} cm^{-3}$ at 10K, and $2.73 \times 10^{22} cm^{-3}$ at 300K, are much higher than reported for a bulk (10^{17}) and a thin film (10^{20}). The result of MR ratio has the similar trend as the reported for the bulk [4], positive at low temperature. However, the MR ratio was only 0.12% at 10K, which is much lower than the reported previously, 5% at 40K. According to the 3D atom probe map and TEM analysis, the annealed sample contained nanoscale Mn-rich second phase, while the matrix is Mn_2CoAl having inverse Heusler structure. Therefore, the observed transport property cannot be attributed to the single phase SGS.

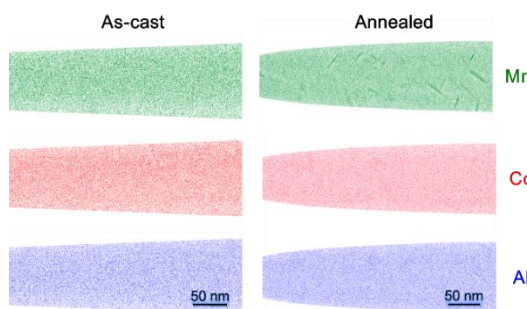


Fig.1 3D atom probe map of the samples before and after annealing.

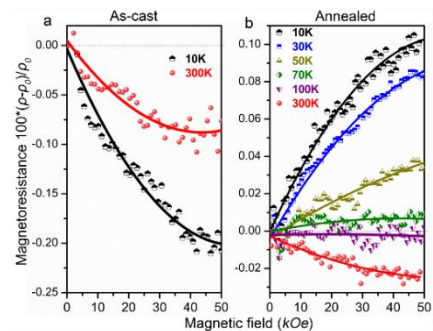


Fig.2 MR ratio measured at different temperature

Reference

- 1) X. L. Wang, PRL 100, 156404 (2008).
- 2) Michelle E. Jamer et al., Appl. Phys. Lett. 103, 142403 (2013).
- 3) G. Z. Xu et al., Appl. Phys. Lett. 104, 242408 (2014)
- 4) S. Ouardi et al., Phys. Rev. Lett. 110, 100401 (2013)

CoVMnAl 合金の原子配列と電子状態

梅津理恵、福島鉄也*、齊藤耕太郎**、小野寛太**、黒田文彬*、小口多美夫*、石垣徹***
(東北大、*阪大、**高エネ研、***茨城大)

Atomic configuration and electronic state for CoVMnAl alloy

R.Y. Umetsu, T. Fukushima*, K. Saito**, K. Ono**, F. Kuroda*, T. Oguchi*, T. Ishigaki***
(Tohoku Univ., *Osaka Univ., **KEK, ***Ibaraki Univ.)

はじめに

近年、様々な4元素系ホイスラー合金がハーフメタル型電子状態やスピンギャップ半導体(SGS)型電子状態を有することが第一原理計算において報告されている¹⁻³⁾。これらの合金の電子状態は原子配列や規則度に影響されると考えられるが、合金が電子散乱因子の近い元素から構成されている場合、粉末X線回折測定から結晶構造を精密に決めることは困難である。本研究では、CoVMnAl合金の多結晶試料を作製して粉末中性子回折測定を行い、原子の配列を決定するとともに、その構造について電子状態の計算を行った。

実験方法

CoVMnAl多結晶試料は高周波浮揚溶解(レビテーション溶解)により作製し、1473 Kにて2日間均一化熱処理を施した後、水中に急冷して得た。規則-不規則相変態温度を調べるために示差走査熱量(DSC)測定を行い、その結果を基に時効熱処理温度を決定した。磁化測定はSQUID磁束計を用い、粉末中性子回折測定は、J-PARCのBL20に設置されている茨城県材料構造解析装置(iMATERIA)を用いて飛行時間法(TOF)により行い、解析にはZ-Codeを用いた^{4,5)}。

実験結果

ICP発光分光分析法により、得られた合金試料の組成はCo-26.7, V-26.1, Mn-22.1 and Al-25.1 at.%であることが確認された。Fig. 1に500 Oeの磁場中で測定した熱磁化曲線を示す。内挿図は5 Kにおける磁化曲線である。試料はそれぞれ1323 K、または873 Kにて時効熱処理を施して急冷した。磁化曲線より得た自発磁化の値を単位砲当たりの磁気モーメントに換算すると、それぞれ0.15、0.04 μ_B /f.u.と非常に小さく、高い温度から急冷して得た試料の方が値がやや大きい。熱磁化曲線の温度微分において極小値をキュリー温度と定義すると、それぞれ48 K, 11 Kであった。Fig. 2は室温で測定を行った、873 Kより急冷して得たCoVMnAl合金の粉末中性子回折測定による回折パターンである。LiMgPdSn型構造として解析を行うと、実験で得られた回折パターンは全く説明がつかず、空間群225の $L21_b$ 型構造とした場合に最も良く実験結果が再現された。この場合の電子状態は、ハーフメタル性は維持されるものの、8cサイトのCoとMnの不規則化によりSGS型の電子状態の特徴は損なわれていた。

参考文献

- 1) X. Dai *et al.*, J. Appl. Phys. 105 (2009) 07E901.
- 2) G. Z. Xu *et al.*, Euro. Phys. Lett. 102 (2013) 17007.
- 3) K. Özdoğan *et al.* J. Appl. Phys., 113 (2013) 193903.
- 4) R. Oishi *et al.*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A 600 (2009) 94.
- 5) R. Oishi-Tomiyasu *et al.*, J. Appl. Cryst. 45 (2012) 299.

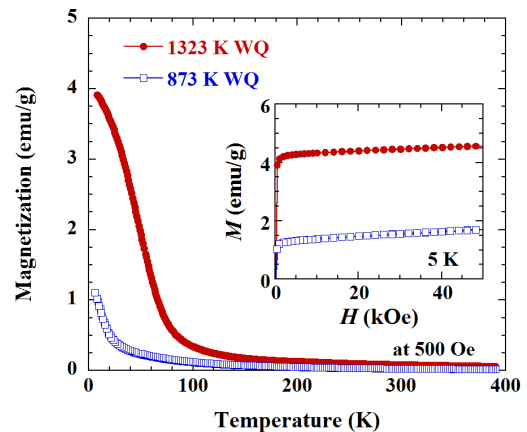


Fig. 1 Thermomagnetization and magnetization curves for the CoVMnAl specimens obtained by the annealing at 1323 K and 873 K.

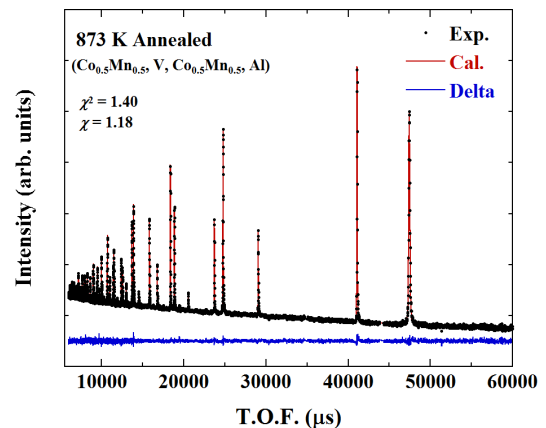


Fig. 2 Powder neutron diffraction pattern of the CoVMnAl specimen annealed at 873 K.

Large MR ratio in epitaxial $\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50}/\text{Cu}/\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50}$ current-in-plane giant magnetoresistive devices

K.B. Fathoni^{1,2}, Y. Sakuraba¹, T. Sasaki¹, T. Nakatani¹, K. Hono¹

¹National Institute of Materials Science, Tsukuba 305-0047, Japan

²University of Tsukuba, Tsukuba 305-8577, Japan

Current in-plane giant magnetoresistance (CIP-GMR) is a classical magnetoresistive effect, which had been utilized as read heads for HDD. After tunnel magnetoresistance (TMR) became major interest in spintronics, the research on CIP-GMR has become obsolete. However, CIP-GMR is worth to be revisited for a highly sensitive magnetic field sensor because of its advantages such as small low frequency noise and small bias voltage dependence of MR ratio unlike TMR devices. A serious drawback of CIP-GMR is low MR ratio compared to TMR devices, at most 29% in the trilayer device by using the specular reflection technique [1]; thus the enhancement of MR ratio will expand the possibility of CIP-GMR for various sensor applications. Although the spin-dependent scattering at the ferromagnetic layer/non-magnetic spacer interface is essential in CIP-GMR, the relationship between magnetotransport properties and interfacial microstructure in epitaxially grown CIP-GMR have not been systematically studied so far. Therefore, in this study, we fabricated epitaxial and poly-crystalline CIP-GMR devices having different crystalline orientation and interfacial lattice matching to investigate their transport property and microstructure systematically.

A multilayer stack of $\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50}(6)/\text{Ag}(t)$ or $\text{Cu}(t)/\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50}(6)/\text{IrMn}(8)/\text{Ta}(3)$ (thickness in nm) was deposited onto $\text{MgO}(001)$ single-crystalline substrate using ultrahigh magnetron sputtering system and then annealed at 250°C under 3 kOe constant magnetic field to obtain the exchange bias by IrMn. The thicknesses (t) of the Cu and Ag spacers were varied from $t = 0 - 5$ nm. Figure 1 shows t dependence of MR ratio. As t decreases, MR ratio increases until two $\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50}$ layers are coupled ferromagnetically. Interestingly, the device with Cu spacer having a large lattice mismatch with $\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50}$ (lattice misfit $\sim 10\%$) shows larger MR ratios up to 25% at room temperature compared to those with a Ag spacer with a smaller lattice mismatch with $\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50}$ (lattice misfit $\sim 2\%$). Figure 2 shows temperature dependences of MR ratio and ΔR of the CIP-GMR devices with Cu and Ag spacers. As temperature decreases, the MR ratio of both samples increases. On the other hand, ΔR increases with decreasing temperature in the device with a Cu spacer while ΔR decreases in the sample with a Ag spacer. If we assume the same spin-dependent bulk scattering in $\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50}$ between two samples, this result suggests a spin-dependent scattering at the $\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50}/\text{Cu}$ interface enlarges with decreasing temperature.

Reference

- 1) M. Seigler, IEEE Trans. Magn., **43** (2007) 651.

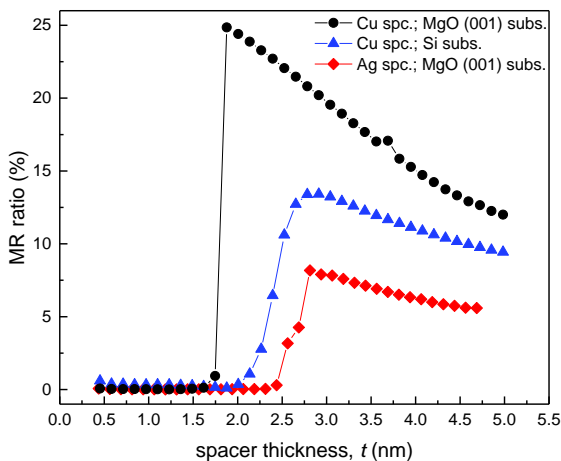


Figure 1. Spacer thickness (t) dependence of MR ratio.

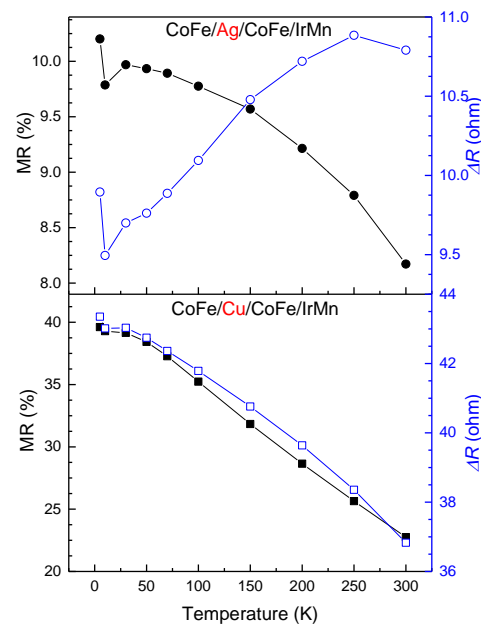


Figure 2. Temperature dependences of MR ratio and ΔR with Ag and Cu spacers.

非化学量論組成 MBE 法で成長した CoFeVSi エピタキシャル薄膜の磁性および磁気伝導特性

小林慎也¹, 山田晋也^{1,2}, 浜屋宏平^{1,2}

(¹阪大基礎工、²阪大基礎工スピントロニクスセンター)

Magnetic and magnetotransport properties of CoFeVSi epitaxial films grown by a nonstoichiometric MBE technique

S. Kobayashi¹, S. Yamada^{1,2}, and K. Hamaya^{1,2}

(¹Graduate School of Engineering Science, Osaka Univ.,

²Center for Spintronics Research Network, Osaka Univ.)

はじめに

スピングャップレス半導体(SGS)は、高スピン偏極率と高キャリア移動度を併せ持ち、電界などの外場によってフェルミ準位の位置を制御できる可能性を有している¹と予想されている。我々は、分子線エピタキシー(MBE)法を用いて、SGS 系の材料であると理論的に予測されている CoFeVSi(CFVS)²の薄膜の形成を試みてきたが、化学量論組成蒸着では組成ズレの影響が大きいことが明らかになっていた。本講演では、非化学量論組成蒸着を積極的に利用し、組成制御された CoFeVSi の薄膜成長に成功したため、それらの磁性および磁気伝導特性について述べる。

実験結果

MBE 法を用いて、MgO(100)基板の上に Co、Fe、V、Si を 1 : 1 : x : 1 の比率(x=1.13, 1.26, 1.39)で同時蒸着して CFVS 薄膜を形成した(基板温度:400 °C)。薄膜形成後の RHEED 像から、いずれの x においてもエピタキシャル成長に成功していることを確認した。EDX 分析の結果から、x の増加に伴って膜中の V 比率が増加し、x=1.26 で Co : Fe : V : Si = 1 : 1 : 1 : 1 に制御されていることが判明した。図 1 に x=1.26 の磁化曲線を示す。50 K における飽和磁化は約 1.7 μ_B /f.u. で、理論値(~2 μ_B /f.u.)²に近づく傾向が見られた。温度上昇に伴い磁化は減少し、キュリー温度は室温付近であることが示唆された。

作製した CFVS 薄膜の磁気抵抗(MR)比の温度依存性を図 2 に示す。低温で強磁性を示すにも関わらず、磁場に対して正の線形的な MR の変化が観測されている。これは、SGS 特性が報告されているバルク Mn₂CoAl などでも観測された特徴的な磁気伝導特性³と同様の振る舞いである。また、ホール効果測定の結果から、温度降下に伴ってキャリアが正孔から電子に変化していく様子が観測され、フェルミ準位が SGS 特有のバンド構造の価電子帯と伝導帯の中心付近に存在することを示唆している。これらの結果は、作製した CFVS 薄膜において SGS 系に特徴的な電子構造が実現しつつあることを示唆している。講演では CFVS 薄膜の V 量が磁気特性や伝導特性に与える影響について述べる。

本研究の一部は、科研費基盤研究(A)(No. 16H02333)の支援を受けた。

参考文献

- 1) X. L. Wang, Phys. Rev. Lett. **100**, 156404 (2008).
- 2) Z. Ren *et al.*, J. Supercond. Nov. Magn. **29**(12), 3181 (2016).
- 3) S. Ouardi *et al.*, Phys. Rev. Lett. **110**, 100401 (2013).

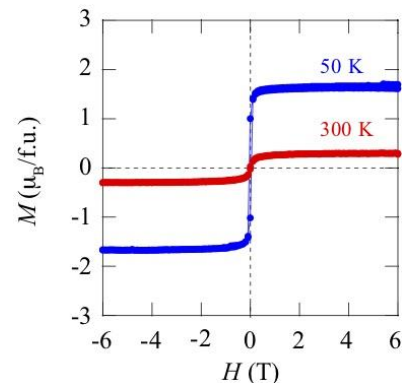


図 1: CFVS 薄膜(x=1.26)の磁化曲線。

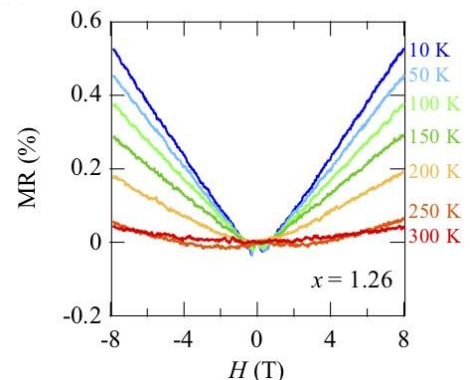


図 2: CFVS 薄膜(x=1.26)の磁気抵抗効果。

Bulk and near-interface magnetic properties of $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Ga}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})$ Heusler alloy explored by magnetic circular dichroism in hard x-ray photoelectron spectroscopy

J. W. Jung¹, Y. Sakuraba¹, T. T. Sasaki¹, Y. Miura¹, A. Yasui², L. S. R. Kumara², T. Nakatani¹, and K. Hono¹

¹ National Institute for Materials Science, Tsukuba 305-004, Japan

² Japan Synchrotron Radiation Research Institute, Sayo 679-5198, Japan

Co-based Heusler alloys have attracted attention for the applications as ferromagnetic (FM) electrodes in spintronic devices. In particular, large magnetoresistance (MR) ratios over 50% at room temperature have been demonstrated in the current-perpendicular-to-plane giant magnetoresistance (CPP-GMR) devices using Co-based Heusler alloys with the $L2_1$ structure¹⁾, which are one order of magnitude larger than those using conventional FMs such as CoFe. In general, however, the MR ratio in the CPP-GMR devices using Heusler alloys largely decreases with increasing temperature compared to the CoFe-based CPP-GMR, whose origin has not been understood sufficiently. One possibility for the origin of the large MR degradation at elevated temperature is the weak magnetic exchange stiffness at the interface between Heusler alloy and non-magnetic spacer, which is considered to lead to a large thermal fluctuation of the magnetization near the interface. In order to understand the mechanisms of such large temperature dependence of CPP-GMR, we performed *in-situ* hard x-ray photoelectron spectroscopy (HAXPES)-magnetic circular dichroism (MCD) experiment at beamline BL09XU of SPring-8. The HAXPES-MCD is a powerful method for investigating the element-specific magnetic properties in thin magnetic films and buried layers of multilayers.²⁾ By varying the take-off angle (TOA) of photoelectron by using a rotatable sample stage, it is possible to control the probing depth of circularly polarized x-rays from near-interface (lower TOA) to bulk (higher TOA) region. We performed HAXPES-MCD measurements for two kinds of samples: CoFe(50 nm) and CFGG(50 nm) thin films, which were grown epitaxially on a MgO (001) single-crystal substrate buffered by Cr (10 nm)/Ag (100 nm). Thin Ag (2 nm)/Ta (2.5 nm) were deposited on top of films to prevent surface oxidation. Before the measurement, we confirmed atomically flat interface between CFGG and Ag by STEM/HAADF. The HAXPES-MCD experiments with an excitation energy of 8003.58eV by circularly polarized x-ray were performed. Fig. 1 shows the normalized magnetic moments resulting from the normalized peak intensities at each Fe and Co $2p_{3/2}$ states for the CoFe and CFGG samples, as TOA is varied from 20°-70° from sample normal, which corresponds to an effective probing depth variation of 8-22 nm. The normalized intensities were calculated from different MCD intensities of opposite helicity divided by their sum of total intensities after subtracting a Shirley-type background. In the case of CFGG sample, the normalized intensities reduce with decreasing TOA, indicating large thermal fluctuation with smaller magnetic moment compared to that of bulk CFGG. On the other hand, for the CoFe case, the magnetic moment did not exhibit marked changes by changing TOA. Consequently, this result suggests that an improvement of exchange stiffness at near interface is the key to reduce temperature dependence of MR ratio in Heusler alloy-based CPP-GMR.

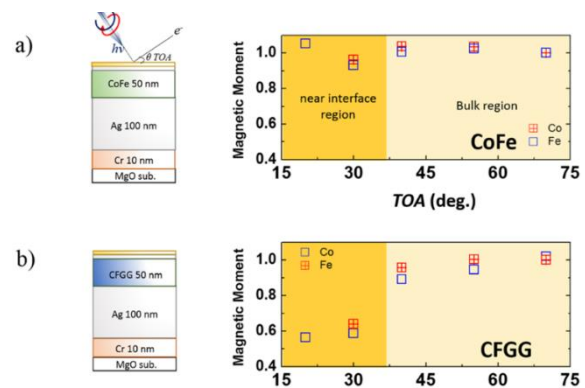


Fig. 1 Sketch of sample structure of CoFe and CFGG films. The normalized magnetic moments with Co and Fe elements in the case of a) CoFe and b) CFGG films

Reference

- 1) J.W. Jung *et al.*, Appl. Phys. Lett. **108**, 102408 (2016).
- 2) X. Kozina *et al.*, Phys. Rev. B **84**, 054449 (2011).