

$(\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{VAI}$ フルホイスラー合金薄膜の電子構造 と磁気輸送特性

著者	福田 健二
学位授与機関	Tohoku University
学位授与番号	11301甲第19249号
URL	http://hdl.handle.net/10097/00130504

氏名	ふくだ けんじ 福田 健二
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 応用物理学専攻
学位論文題目	(Mn _{1-x} Co _x) ₂ VAl フルホイスラー合金薄膜の電子構造と磁気輸送特性
論文審査委員	主査 東北大学教授 安藤 康夫 東北大学教授 佐久間 昭正 東北大学教授 水上 成美 東北大学准教授 角田 匡清 東北大学准教授 大兼 幹彦

要約

1. 研究背景・目的 (第1章)

近年、ハーフメタルフェリ磁性体は理想的なスピン注入源として大きな注目を集めている。それらは高スピ
分極率と低飽和磁化を併せ持つため、スピントルク発振素子等のスピントロニクスデバイスにおいて省消費電
を実現し得る。ハーフメタルフェリ磁性体の候補の1つはフェリ磁性フルホイスラー合金である。フルホイス
ー合金は X_2YZ という組成を有し、結晶が $B2$ 規則構造または $L2_1$ 規則構造をとる場合にハーフメタルとなる。 M
基フルホイスラー合金 Mn_2VZ ($Z=Al, Ga, In, Si, Ge, Sn$) は Mn と V の原子磁気モーメントが反平行に結合した
フェリ磁性体である[1-3]。特に、 Mn_2VAl 合金は $\alpha = 0.003-0.004$ という低い磁気緩和定数と $M_s = 360 \text{ emu/cc}$ と
う低い飽和磁化を併せ持つことが理論的に報告されている有望なスピントロニクス材料である[4,5]。これら
の点に加え、 Mn_2VAl 合金はバルク試料において760Kの高いキュリー温度を示す[6]。 Mn_2VAl において Mn
原子 Co 原子で一部置換すると、 Co の原子磁気モーメントは V のそれと平行に結合するため、 Co 組成に比例して
和磁化が低減する。また、 $(Mn_{0.5}Co_{0.5})_2VAl$ の組成ではハーフメタル性を維持しながら完全に磁化が補償した反
磁性体となることが理論及びバルク試料における実験により報告されている[5,6]。 $(Mn_{1-x}Co_x)_2VAl$ は上述した通
魅力的な物質であるものの、高品位の薄膜が作製されたという報告例はなく、薄膜試料での磁気輸送特性も明ら
かにされていない。したがって、本研究では画期的なスピントロニクス材料の創製に向け、低飽和磁化とハーフ
メタル性を持つと期待される Mn 基フェリ磁性フルホイスラー合金 $(Mn_{1-x}Co_x)_2VAl$ の高規則度エピタキシャル薄
膜を作製し、その磁気特性及び磁気輸送特性の規則度及び組成依存性を明らかにすることを目的とした。また、
磁気特性及び磁気輸送特性の組成依存性から、作製した $(Mn_{1-x}Co_x)_2VAl$ 薄膜の電子構造の解明に迫ることを試み
た。磁化と異常ホール効果(AHE)はフェルミ準位以下の全ての電子状態を反映する特性である一方、磁気緩和
と異方性磁気抵抗(AMR)効果はフェルミ準位近傍の電子状態を反映する特性であるため、本研究ではそれら4
つの特性を網羅的に評価することにより、電子構造の解明を試みた。

2. 研究手法 (第2章)

$(Mn_{1-x}Co_x)_2VAl$ 薄膜の成膜については、マグネトロンスパッタリング法を用いて $MgO(001)$ 単結晶基板直上に50
nmの膜厚で成膜を行った。 $(Mn_{1-x}Co_x)_2VAl$ 薄膜成膜時に基板加熱温度を $T_s = 300-700^\circ\text{C}$ と振った。作製した薄膜
の構造特性をX線回折(XRD)と原子間力顕微鏡(AFM)を用いて評価した。磁化、磁気緩和定数はそれぞれ超
伝導量子干渉計(SQUID)、強磁性共鳴(FMR)を用いて評価した。AHE及びAMR効果の測定には物理特性測
定システム(PPMS)の直流四端子法を用いた。また、 $(Mn_{1-x}Co_x)_2VAl$ の電子構造とホール伝導度の理論値を第一
原理計算により求めた。

3. $(\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{VAI}$ 合金の電子構造及び磁気輸送特性の理論計算 (第3章)

$(\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{VAI}$ フルホイスラー合金の電子構造を第一原理計算により求めた結果、組成を通じて↑スピン側にギャップが形成されることがわかった。 $x=0.5$ 近傍の組成ではギャップの幅が狭くなるものの、依然としてギャップ内にフェルミ準位が位置しており、ハーフメタル性が維持されることがわかった。磁気モーメントの計算結果からは、組成を通じて Mn と (Co, V) の原子磁気モーメントが反平行に結合したフェリ磁性体であることが確認できた。各原子の磁気モーメントの大きさは $x=0.5$ に近づくに伴い縮むものの、先行の理論報告[5]の通り、 $x=0.5$ で total の磁気モーメントが 0 の補償型フェリ磁性体になることを確認した。ホール伝導度の第一原理計算の結果、両極端組成のホール伝導度の理論値は、 $x=0,1$ でそれぞれ $438\ \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, $97\ \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ の値を得た。また、中間組成のホール伝導度については現象論的に扱った場合、total の磁気モーメントに比例して減少し、 $x=0.5$ 付近で最小になるような傾向を示すことがわかった。また、in-plane AMR における 2 回対称成分 C_2 の理論値は大きな結晶方位依存性を示し、Mn リッチ組成では $I \parallel [100]$ の場合に負、 $I \parallel [110]$ の場合に正の符号を持った。また、Co リッチ組成ではそれらの符号が反転した (図 2(c)参照)。これは Mn リッチ組成と Co リッチ組成とで $d\varepsilon$ 軌道と $d\gamma$ 軌道の大小関係が逆転することに起因するものであり、フェルミ準位において大きな d 電子状態を有する $(\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{VAI}$ の電子構造を反映した特徴であると考えられる。実験結果においても、各特性で計算で得られた傾向が現れることが予想される。

4. Mn_2VAI 薄膜の磁気輸送特性の基板加熱温度依存性 (第4章)

$\text{MgO}(001)$ 単結晶基板上に異なる T_s で Mn_2VAI 薄膜を作製し、結晶のサイト規則性と磁気特性の関係を明らかにした。 $T_s = 350\text{--}650^\circ\text{C}$ という広い範囲にわたり、60–80%程度の高い $B2$ 構造が得られた。とりわけ、 $T_s = 400\text{--}600^\circ\text{C}$ では、最大 80%程度の高い $L2_1$ 構造が得られた。また、 $T_s = 700^\circ\text{C}$ で作製された試料を除き、ほとんどの試料はバルク値に近い格子定数を有した。また、 $T_s > 600^\circ\text{C}$ では薄膜が 3 次元的に成長するため、試料の表面粗さが増大するような傾向が得られた。磁化に関しては、図 1(a) に示すように、 $B2$ 規則化に伴い発現し、 $B2$ 規則度が 84%、 $L2_1$ 規則度が 85% と共に最大化される $T_s = 600^\circ\text{C}$ で、理論値の 80%程度 の値を得た。本研究で得られた Mn_2VAI 薄膜は、結晶の規則度と飽和磁化の点で、 Mn_2VAI に関するいずれの従来報告値[7-9]よりも高い値を得ることに成功した。磁気緩和については図 1(b) に示すように、 $B2$ 及び $L2_1$ 規則度の増大に伴い有効ダンピング定数が低減する傾向が得られ、 $T_s = 500^\circ\text{C}$ で最小値 (室温で約 0.11) をとることがわかった。本研究で得られた有効ダンピング定数の実験値は理論値の 30 倍程度の大きさであった。また、 Mn_2VAI 薄膜の磁気輸送特性の T_s 依存性を調べた結果、高い $B2$ 及び $L2_1$ 規則度、高い飽和磁化、低い表面粗さという 3 つの条件を試料が満たした場合に異常ホール伝導度と AMR 比の強度が最大化されることが明らかになった。AHE に関しては図 1(c) に示すように、結晶方位による有意な差は見られず、 $T_s = 550^\circ\text{C}$ で異常ホール伝導度は最大値の $220\ \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ (at 300 K) を得た。規則度と飽和磁化の点においては $T_s = 600^\circ\text{C}$ で最大となるが、 $T_s = 600^\circ\text{C}$ では大きな R_a に起因する縦抵抗率の増大により、異常ホール伝導度は抑圧された結果となった。また、 $T_s = 350\text{--}550^\circ\text{C}$ で作製された試料においては内因的機構による AHE が観測されたと考えられる。一方、AMR 効果に関しては図 1(d) に示すように、in-plane AMR 測定において大きな結晶方位依存性が観測された。また、out-of-plane AMR 測定において得られた AMR 比は $T_s = 500^\circ\text{C}$ で最大値をとった。

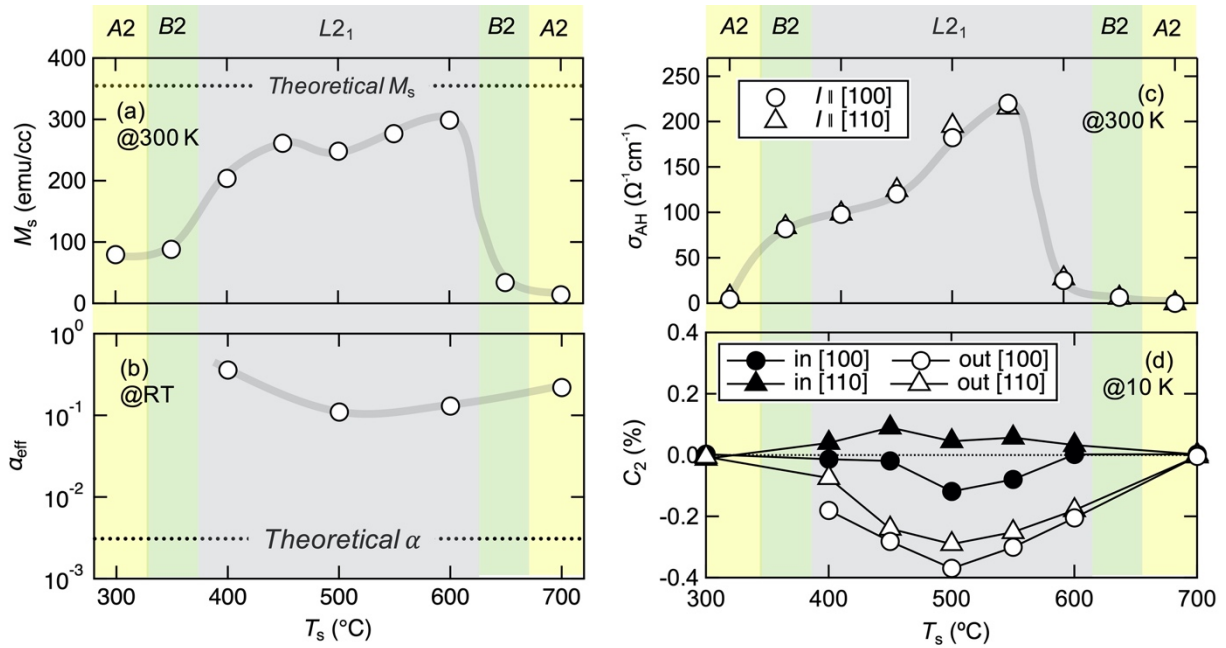


図1 Mn₂VAI 薄膜の (a) 飽和磁化, (b) 有効ダンピング定数, (c) 異常ホール伝導度, (d) AMR の 2 回対称成分 C₂ の T_s 依存性. 黄色, 緑色, 灰色の領域はそれぞれ A2, B2, L₂₁ 規則構造が得られる T_s の範囲である.

5. (Mn_{1-x}Co_x)₂VAI 薄膜の磁気輸送特性の組成依存性 (第 5 章)

(Mn_{1-x}Co_x)₂VAI 薄膜を作製し, 結晶のサイト規則性と磁気特性の組成依存性を調査した. いずれの組成においても 70%以上の B2 構造, 40%以上の L₂₁ 構造が得られ, 高規則度のエピタキシャル薄膜の作製に成功した. また, 格子定数は x の増加に伴い減少する傾向を示し, いずれの組成においてもバルク値に近い格子定数を得た. 試料の表面粗さの組成依存性は小さく, 全ての試料において平均表面粗さが 0.3 nm 以下の平坦な膜を得た. 図 2(a)はそれぞれの組成における飽和磁化を測定した結果であり, 低温で Slater-Pauling 則[5,10]から計算される値に近い飽和磁化が得られ, (Mn_{1-x}Co_x)₂VAI 薄膜の磁化が組成によって制御可能であることを実証した. また, Co リッチ組成においてはキュリー温度の低減に起因して磁化の測定温度依存性が大きくなることがわかった. 本研究で作製した (Mn_{1-x}Co_x)₂VAI 薄膜は結晶の規則度と飽和磁化の点で, 従来報告[7]より理論値に近い値を得た. また, (Mn_{1-x}Co_x)₂VAI 薄膜の磁気輸送特性の組成依存性を調べた結果, AHE, AMR 効果ともに, 試料の飽和磁化に比例して現象が最大化する傾向が得られた. AHE に関しては図 2(b)に示すように, 異常ホール伝導度の組成依存性の実験結果を理論及び現象論で矛盾なく説明することができた. 実験値と理論値を定量的に比較した場合, Co リッチ組成における異常ホール伝導度の実験値が理論値を上回っており, その原因として DO₃ 不規則構造が考えられる. AMR 効果に関しては図 2(c)に示すように, 電子構造から計算された理論値の組成依存性も得られており, Mn リッチ組成においては実験値と理論値で同じ傾向が得られたが, Co リッチ組成では実験値と理論値で逆符号を取る傾向が見られた. この原因としてもやはり DO₃ 不規則構造等の影響により作製した薄膜の電子状態がフェルミ準位において L₂₁ 構造のものと異なっていることが考えられる.

6. 総括 (第 6 章)

本研究では従来の (Mn_{1-x}Co_x)₂VAI 薄膜の結晶性及び磁気特性を向上させるとともに, これまで未知であった磁気輸送特性を明らかにした. (Mn_{1-x}Co_x)₂VAI の磁化及び AHE の組成依存性については, 理論或いは現象論で期待された通りの傾向を実験でも得たことから, 本研究で作製した薄膜はフェルミ準位以下の電子状態を反映する特

性に関してはバルク同様に有していることがわかった. その一方で, 磁気緩和, AMR 効果といったフェルミ準位近傍の電子状態を反映する特性に関しては実験値と理論値で大きな乖離が見られた. 本研究で作製した薄膜では, DO_3 不規則構造等によりフェルミ準位で \uparrow スピン状態が存在していることが原因として考えられる. 磁気緩和, AMR 効果などのフェルミ準位近傍での電子状態を大きく反映する特性を改善することが $(Mn_{1-x}Co_x)_2VAI$ 薄膜の今後の課題であり, 組成ずれ, 結晶中の欠陥, 上述した DO_3 不規則構造等を最小限にすることが必須であると考えられる. DO_3 不規則構造を抑えるためには, 非化学量論組成が有効であると考えられる. Co 基の full-Heusler 合金において, Y サイト原子をリッチにし, X_2YZ の化学量論組成から逸脱させることで, 従来の化学量論組成に比べて高いトンネル磁気抵抗効果が得られたと報告されている[11,12]. これは, X サイト原子が Y サイトを占有するアンチサイトが減少することで, スピン分極率が向上するためと考察されている. したがって, $(Mn_{1-x}Co_x)_2VAI$ においても, V リッチの非化学量論組成にすることで DO_3 不規則化が抑えられ, ギャップ内準位が低減すると期待される. 本研究で得られた知見は, 今後, 新たな機能を有するスピントロニクスデバイスやフェリ磁性スピントロニクス材料の研究・開発に貢献するものである.

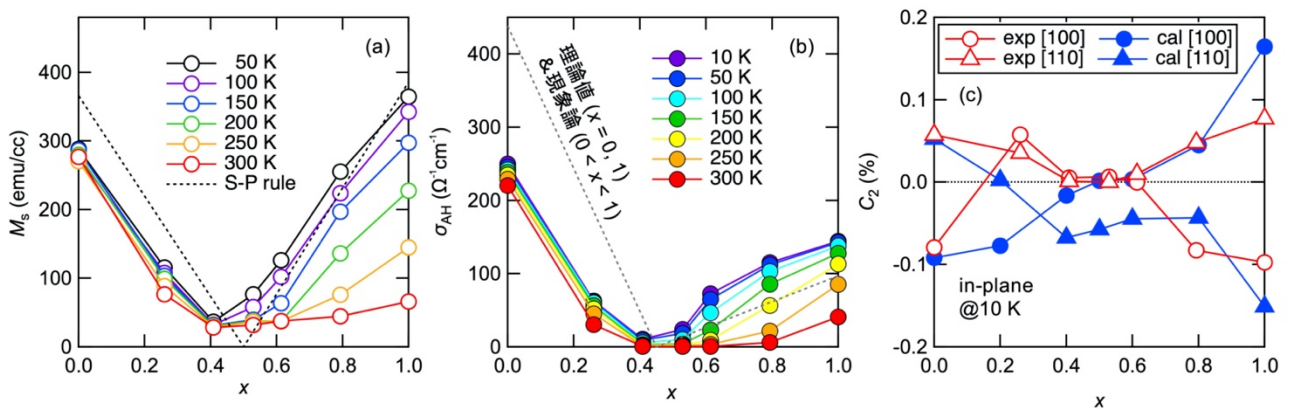


図2 $(Mn_{1-x}Co_x)_2VAI$ 薄膜の (a) 飽和磁化, (b) 異常ホール伝導度, (c) in-plane AMR における C_2 の実験値及び計算値の Co 組成依存性.

7. 参考文献

- [1] E. Şaşıoğlu *et al.*, *Journal of Physics: Condensed Matter* **17**, 995 (2005).
- [2] K. Özdoğan *et al.*, *Physical Review B* **74**, 172412 (2006).
- [3] S. Wurmehl *et al.*, *Journal of Physics: Condensed Matter* **18**, 6171 (2006).
- [4] J. Chico *et al.*, *Physical Review B* **93**, 214439 (2016).
- [5] I. Galanakis *et al.*, *Physical Review B* **75**, 092407 (2007).
- [6] B. Deka *et al.*, *Journal of Alloys and Compounds* **662**, 510 (2016).
- [7] M. Meinert *et al.*, *Journal of Physics D: Applied Physics* **44**, 215003 (2011).
- [8] 窪田崇秀, 博士学位論文, 東北大学大学院工学研究科応用物理学専攻 (2010).
- [9] T. Kubota *et al.*, *Applied Physics Letters* **95**, 222503 (2009).
- [10] I. Galanakis *et al.*, *Physical Review B* **66**, 174429 (2002).
- [11] G.-F. Li *et al.*, *Physical Review B* **89**, 014428 (2014).
- [12] H.-X. Liu *et al.*, *Journal of Physics D-Applied Physics* **48**, 164001 (2015).