

Co₂ScAs/Mn₂ScAs 多層膜の電子状態に対する第一原理計算

福ヶ迫和輝、本多周太、伊藤博介
(関西大学)

First principles calculations for magnetic multilayers based on Co₂ScAs/Mn₂ScAs

K. Fukugasako, S. Honda, and H. Itoh
(Kansai Univ.)

はじめに

ハーフメタル材料はスピン分極率が 100% であるため、次世代 MRAM の MTJ 材料への応用が期待されている。一方、反強磁性体は内部で磁気モーメントを打ち消しあい外部に磁場を漏洩させないため、高密度に集積しても隣接 MTJ 間の相互作用を生じない。この 2 つの性質を併せ持つ“反強磁性ハーフメタル”の候補として、ホイスラー合金多層膜 Co₂ScAs[2 ML]/Mn₂ScAs[2 ML]を提案した。しかし、薄膜としての応用を考えた場合、膜厚の薄さ、安定した磁性が不明瞭な点が課題となった。

本研究では Co₂ScAs/Mn₂ScAs 多層膜の膜厚と磁性を変化させ、それぞれの電子状態やエネルギーについて計算し、応用上の有用性を調査する。

模型と計算方法

Fig. 1 に示すように、2 種類のホイスラー合金からなる多層膜 Co₂ScAs[2n ML]/Mn₂ScAs[2n ML]の(001)積層について磁性、電子状態密度、スピン分極率および磁気モーメントを、PAW と GGA を用いた第一原理計算で求める

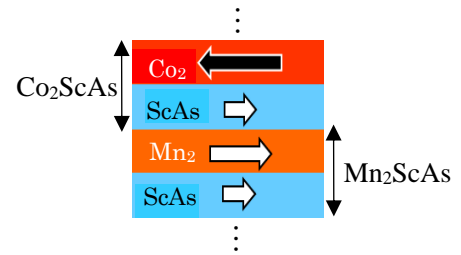


Fig. 1 Magnetic multilayer based on half-metallic Heusler alloys

計算結果

Co₂ScAs 層と Mn₂ScAs 層の磁化が反平行な状態 (反強磁性) のエネルギー E_{ap} および平行な状態 (強磁性) のエネルギー E_p について、計算で得られたエネルギー差を Fig. 2 に示す。 $n = 1 \sim 5$ 全ての膜厚において $E_{ap} < E_p$ となり、反強磁性が安定な状態であることが分かった。また、このエネルギー差は膜厚の増加とともに一定値に収束していくと予想される。TABLE 1 は磁気モーメント M とスピン分極率 P の結果を膜厚ごとに示している。全ての膜厚で、 M が小さく P が大きな状態 (反強磁性ハーフメタル) となっていることがわかる。

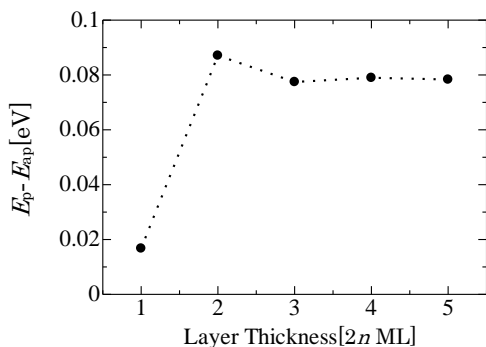


Fig. 2 Energy difference ($E_p - E_{ap}$)

Layer Thickness [ML]	M [μ B]	P [%]
1	0.0334	88.1
2	0.0082	99.7
3	0.0570	95.4
4	0.0572	97.6
5	0.0738	95.6

TABLE 1 Magnetic moment and spin polarization

極薄 Co₂FeSi/MgO 積層構造の微細構造と元素分布の解析

松下瑛介, 高村陽太, 中川茂樹
(東京工業大学 工学院 電気電子系)

Microstructure and elemental distribution of ultrathin Co₂FeSi/MgO structure

E. Matsushita, Y. Takamura, S. Nakagawa

(Dept. of Electrical and Electronic Eng., Sch. of Eng., Tokyo Inst. of Tech.)

はじめに

スピン分極率が 100% のハーフメタル強磁性体(HMF)を用いた垂直磁気トンネル接合(p-MTJ)は、非常に高いトンネル磁気抵抗比が期待されるため、次世代の不揮発性メモリ素子として注目されている。これまで我々は、HMF と予測されているフルホイスラー合金 Co₂FeSi(CFS)と、Fe 系合金を接合すると垂直方向の界面磁気異方性が発現する可能性がある MgO^{1,2)}との二層膜を作製し、極薄膜 CFS に垂直磁気異方性(PMA)を付与できることを示してきた^{3,4)}。さらに、この CFS/MgO 二層膜における磁気異方性の詳細な解析から、CFS の膜厚が 0.4 nm から 1.4 nm においてはバルクの成分も垂直方向に異方性を持っていること、およびこの PMA が 0.7 nm 以下で急増することを明らかにした⁵⁾。本研究では、このバルクの PMA の起源を調査するために、極薄膜 CFS の微細構造解析と積層構造の局所的な組成分析を行った。

実験方法

試料は対向ターゲット式スパッタリング法で作製した MgO(001)単結晶基板の上に、バッファ層として Cr 40 nm と Pd 50 nm を室温で堆積させた後、CFS 層を基板温度 300°C で成膜した。その後、CFS 層の上部を酸素で暴露し、MgO 2.7 nm を成膜した。最後に 10 nm の Cr 層でキャップをした。

極薄膜 CFS の微細構造解析と組成分析には、走査透過型電子顕微鏡(STEM)を用いた。評価試料として、バルクの PMA が急増した CFS 膜厚が 0.6 nm の試料と、急増する前の 1.4 nm の試料を選択した。

実験結果

MgO 基板[100]方向に沿った断面の STEM 観察を行った。CFS 層の配向面を評価するために、CFS 層の STEM 像を高速フーリエ変換(FFT)したものを Fig. 1 に示す。厚さ 1.4 nm の CFS は、原点から最も近い 4 つの格子点までの距離が全て等しいパターンを示し(Fig. 1 (a))、この結果は CFS が(110)配向であると解釈できる。CFS の膜厚が厚い領域では CFS は(001)配向することがわかっているため、極薄膜領域では配向面が変化していることがわかった。また、0.6 nm の試料の FFT パターンは不明瞭で、配向面を評価できなかった(Fig. 1 (b))。

次に積層構造における原子の相互拡散を STEM-電子エネルギー損失分光法(EELS)による組成分析により評価した。Fig. 2 に積層構造中の Fe と Co, Pd の元素マッピングの結果を示す。図中の白い点線の内側が CFS 層と考えている部分である。どちらのサンプルにおいても Pd が CFS 層内に拡散していることが確認された。

極薄膜領域での特異な配向や Pd の拡散は、極薄膜 CFS において、バルクの成分が PMA を持つ要因となった可能性がある。

謝辞

本研究は、文部科学省委託事業ナノテクノロジープラットフォーム課題として物質・材料研究機構微細構造解析プラットフォームの支援(課題番号 JPMXP09A19NM0111)を受けて実施した。

参考文献

- 1) S. Ikeda *et al.*: Nat. Mater., **9**, 721 (2010).
- 2) Z. Wen *et al.*: Appl. Phys. Lett., **98**, 242507 (2011).
- 3) Y. Takamura *et al.*: J. Appl. Phys., **115**, 17C732 (2014).
- 4) K. Shinohara *et al.*: AIP Advances, **8**, 055923 (2018).
- 5) Y. Takamura *et al.*: J. Magn. Soc. Jpn., **43**, 120 (2019).

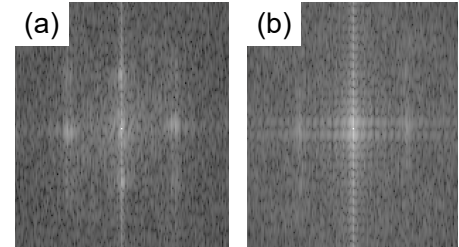


Fig. 1. FFT pattern for STEM images for the CFS layer of MgO-sub./Cr/Pd/CFS/MgO/Cr stacks. (a) 1.4 nm – CFS, (b) 0.6 nm – CFS

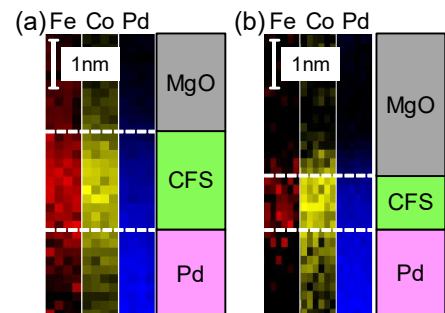


Fig. 2. Composition analysis with STEM – EELS. (a) 1.4 nm – CFS, (b) 0.6 nm – CFS

L_{21} -atomic order and spin-polarization in Co_2MnZ ($Z = \text{Ge}, \text{Sn}$) Heusler thin films

Varun Kumar Kushwaha, Yuya Sakuraba, Tomoya Nakatani, and Kazuhiro Hono
National Institute for Material Science, 1-2-1 Sengen, Tsukuba, Ibaraki, 305-0047, Japan

Half-metallic Co_2 -based Heusler alloys have attracted much interest for spintronic applications because of their predicted 100% spin-polarization (P) and high Curie temperature (T_C), which are expected to enhance the performance of spintronic devices. In fact, several experimental studies have already demonstrated their effectiveness in enhancing the giant-magnetoresistance, tunnel-magnetoresistance and spin-accumulation effects. Despite large magnetoresistance (MR) ratio observed in Heusler-based devices, structural disorder is still one of the remaining issues which lowers the spin-polarization. Therefore, a high degree of structural ordering is necessary to realize the half-metallicity. An enhanced MR has been reported in various devices using Co_2 -based Heusler alloys such as Co_2MnSi and $\text{Co}_2\text{FeGe}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}$ by promoting the structural order ($B2 \rightarrow L_{21}$ -ordering) by annealing at high temperature ($> 500^\circ\text{C}$). For various applications, however, applicable maximum annealing temperature is limited, e.g., less than 300°C is required for a magnetic read head for HDD because of the temperature tolerance of the NiFe shield. Therefore, it is desirable to search for other Heusler alloys which crystallize in L_{21} -order below 300°C . The present work is motivated by the Okubo *et al.* [1]'s report, where the L_{21} to $B2$ -order transition temperature of Co_2MnZ ($Z = \text{Ge}, \text{Sn}$) alloys is found to be above 1500 K; and hence L_{21} -ordering is expected to appear even by annealing at relatively low temperature.

Epitaxial Co_2MnZ ($Z = \text{Ge}, \text{Sn}$) (30 nm) and $\text{Co}_2\text{FeGe}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}$ (50 nm) films were grown on MgO (001) single crystal substrate using ultra high vacuum magnetron sputtering at room temperature and subsequently annealed *in-situ* at $T_{\text{ann}} = 200\text{--}700^\circ\text{C}$ to promote the Heusler ordering. Here, Co_2MnZ ($Z = \text{Ge}, \text{Sn}$) films were grown on $\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50}$ (3 nm) buffer layer. The degree of L_{21} -ordering ($S_{L_{21}}$) as a function of T_{ann} of Co_2MnZ ($Z = \text{Ge}, \text{Sn}$), $\text{Co}_2\text{FeGe}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}$ and Co_2MnSi (Ref. [2]) films is displayed in Fig. 1(a). In case of $\text{Co}_2\text{FeGe}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}$ and Co_2MnSi , L_{21} -ordering was observed above 500°C ; whereas that of Co_2MnZ ($Z = \text{Ge}, \text{Sn}$) films appeared even in as-deposited and varies systematically with increasing T_{ann} . Non-local spin-valve (NLSV) devices were micro-fabricated to estimate the spin-polarization P of Co_2MnZ ($Z = \text{Ge}, \text{Sn}$) and $\text{Co}_2\text{FeGe}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}$ films by measuring the spin-accumulation signal in Cu channel. A systematic variation in P with increasing T_{ann} was observed in these alloys [Fig. 1(b)]. At $T_{\text{ann}} = 300^\circ\text{C}$, the spin-polarization P of Co_2MnSn and $\text{Co}_2\text{FeGe}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}$ were found to be very close (~ 0.56) whereas that of Co_2MnGe film was higher (~ 0.67) which would be due to higher degree of L_{21} -ordering. These results suggest that Co_2MnGe alloy might be a better ferromagnetic electrode for practical applications.

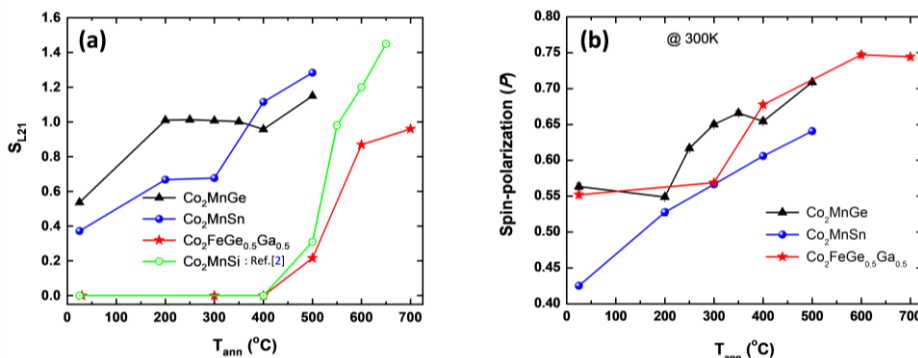


Figure 1. Annealing temperature dependence of (a) degree of L_{21} -ordering ($S_{L_{21}}$), and (b) bulk spin-polarization (P) measured in NLSV devices. $S_{L_{21}}$ exceeding 1 is expected to be caused by off-stoichiometry in films.

- [1] A. Okubo, R. Y. Umetsu, K. Kobayashi, R. Kainuma, and K. Ishida, Appl. Phys. Lett. **96**, 222507 (2010).
[2] Y. Sakuraba, K. Izumi, T. Iwase, S. Bosu, K. Saito, K. Takanashi, Y. Miura, K. Futatsukawa, K. Abe, and M. Shirai, Phys. Rev. B **82**, 094444 (2010).

ナノ結晶から形成された Co_2FeGa 合金薄膜の配向制御と磁性

Textured growth and magnetic properties of Co_2FeGa alloy thin films formed by nanocrystals

○大野悠太, 山田啓介, 嶋睦宏 (岐阜大院自)

○Yuta Ohno, Keisuke Yamada, and Mutsuhiro Shima (Gifu Univ.)

【緒言】

前駆体結晶の基本骨格を保ちながら新たな結晶相が生成するトポタクティック法は、高い結晶配向性を有する薄膜を簡便に作製できる化学合成法であり^[1]、結晶配向により磁気異方性などの物性制御が可能であることから、機能性薄膜材料分野への更なる展開が期待されている^[2]。本研究では、高いスピントロニクス分野で注目される Co_2FeGa 合金^[3,4]について、トポタクティック法により薄膜を作製し、反応過程で生成するゲルと前駆体および薄膜の結晶構造と配向度、磁気特性の相関について調べた。

【実験方法】

Co_2FeGa 合金薄膜試料の作製では、はじめに Co^{2+} , Fe^{3+} , Ga^{3+} の各硝酸水溶液を目的組成となるように比率調整し混合後、 NaOH を用いて pH 9.0 に調整し共沈反応により沈殿させた。沈殿生成物を 333 K で 3 日間低温熱処理を行った後、沈殿したゲルを遠心分離法で分離し、エタノール中に分散させて前駆体を生成し、Si 基板上にスピンドコーティングした。次に大気雰囲気下、973 K で 30 分間アニールしたのち、 N_2/H_2 の混合ガス ($\text{N}_2/\text{H}_2 = 4/1$) フロー中、973 K で 3 時間アニールを行い、薄膜試料を作製した。薄膜試料の結晶構造及び室温の磁気特性を XRD 及び VSM を用いて測定した。

【結果と考察】

はじめに XRD を用いて試料の結晶構造を調べた。まず、前駆体である沈殿生成物を 333 K で熱処理し生成したゲル薄膜では、 $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$ 相の (001) ピークのみ、大気雰囲気下 973 K で熱処理した試料ではスピネル相の (111) ピークのみが観測された。次に、 N_2/H_2 混合ガス雰囲気下 973 K で熱処理した試料では、BCC 相の (110) ピークのみが観測され、前駆体に 333 K で熱処理を行っていない試料と比較し、高い配向性を確認した (Fig.1)。高配向性の要因として、熱処理により Ga^{3+} 置換およびゲルの結晶化が促進されたこと等が考えられる。VSM を用いて室温で磁化測定を行ったところ、強磁性的な磁化曲線が得られた。角形比は高配向膜で $M_r/M_s = 0.59$ であり、無配向膜の $M_r/M_s = 0.30$ の約 2 倍近い値が得られた。これは高配向化が薄膜の磁気異方性に影響を及ぼした結果と考えられる。

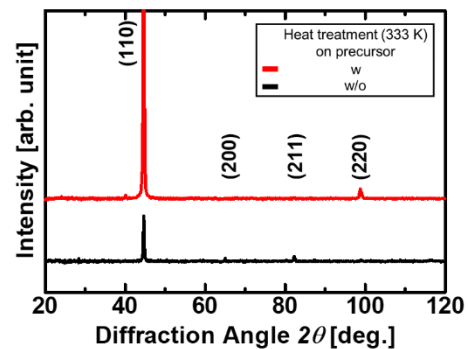


Fig.1. Co_2FeGa 合金薄膜の X 線回折スペクトル

【参考文献】

- [1] T. Mairoser et al., *Nat. Commun.* **6**, 7716 (2015). [2] D. H. Kim, et al., *Adv. Mater.* **29**, 1606831 (2017). [3] N. Patra, et al., *J. Alloys Compd.* **748**, 653-670 (2018). [4] R.Y. Umetsu, et al., *J. Appl. Phys.* **111**, 073909-073915 (2012).

高品質トポロジカル $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ エピタキシャル薄膜の作製と特性評価

羽立 康浩, 鈴木 健太, 浅野 秀文, 植田 研二
(名大院工)

Fabrication and characterization of high-quality topological $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ thin films

Yasuhiro Hadate, Kenta Suzuki, Hidefumi Asano, Kenji Ueda
(Nagoya Univ.)

はじめに

トポロジカル物質はヘリカルスピン偏極した超高移動度表面伝導性を有するため、スピントロニクスデバイス材料として注目されている。中でも $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ は非常に高い移動度 ($\sim 85000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) に加えて大きなスピンホール効果が表れる等優れた物理特性を有することから盛んに研究が行われている。 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ (BiSb) は Sb 組成により特性が変化し、 $x > \sim 0.04$ でトポロジカル相転移が生じトポロジカル半金属化し、 $x = 0.07 \sim 0.22$ でトポロジカル絶縁体となる。本研究ではトポロジカル絶縁体となる $x \sim 0.1$ を中心に高品質 BiSb トポロジカル薄膜の作製と特性評価を行ったので報告する。

実験方法

$\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ ($x = 0 \sim 0.45$) 薄膜は、 $\text{BaF}_2(111)$ 基板 (ミスマッチ: $\sim 3.2\%$) 上に分子線エピタキシ (MBE) 法を用いて作製した。 BiSb の固液境界線直下の $\sim 300^\circ\text{C}$ を目安に基板温度を設定し、高品質 BiSb 薄膜の作製を試みた。

結果と考察

$\text{BaF}_2(111)$ 基板上に製膜温度 (T_s) = $200 \sim 250^\circ\text{C}$ で BiSb 薄膜を作製した所、不均一に付着した多結晶膜となった。 150°C 以下の成長温度ではアモルファス膜、 280°C 以上の温度では膜付着が殆ど起こらなかった。これらは、 Bi の融点が低く (271°C)、高揮発性であることが主要因と考えられる。そこで、 $\text{BaF}_2(111)$ 基板上に低温で Bi の揮発を抑えながら BiSb を成長させた後に高温成長させる 2 段階成長法 ($T_s = \sim 150^\circ\text{C} \rightarrow \sim 250^\circ\text{C}$ の 2 段階で成長) により BiSb 薄膜を作製した所、X 線回折測定で、基板ピーク以外で BiSb の (00 l) ピークのみが観測され、 $\text{BaF}_2(111)$ 基板上で BiSb の c 軸配向成長が確認された [Fig.1(a)]。 $\text{BiSb}(003)$ ピークの半値幅は 0.75° と小さな値になり、結晶性の良好な薄膜が作製できている事が示唆された。面内 XRD 測定 (ϕ スキャン) 結果から [Fig.1(b)]、 $\text{BiSb}(012)$ と $\text{BaF}_2(-111)$ の双方で 3 回対称の鋭いピークが観測され、双方のピーク位置が一致した。これら XRD 測定結果から、 BiSb が $\text{BaF}_2(111)$ 基板上で $\text{BiSb}(001)[2-10]/\text{BaF}_2(111)[1-10]$ の配向関係でエピタキシャル成長する事が分かった。薄膜の面内、面直 XRD と逆格子マッピングより算出した BiSb 薄膜の格子定数は $a = 0.449 \text{ nm}$ 、 $c = 1.186 \text{ nm}$ となり、バルク値 ($a = 0.454 \text{ nm}$ 、 $c = 1.184 \text{ nm}$) とほぼ一致し、格子緩和した成長をしていることが分かった。これらの結果から、 BaF_2 等の格子整合性の良い基板を用いて 2 段階成長で製膜する事で、エピタキシャル BiSb 薄膜を作製できる事が分かった。次に $\text{BaF}_2(111)$ 基板上 BiSb 薄膜 (300 nm) のホール抵抗測定 (ρ_{xy}) を行った所、複数伝導層の存在を示唆する非線形挙動が観測された [Fig.1(c) 挿入図]。これは、作製した BiSb がトポロジカル表面伝導とバルク伝導の 2 種類の異なる伝導層を有する事に対応していると考えられる。ホール伝導度 σ_{xy} の 2 バンドモデル解析から、2 つの伝導層に対応したキャリア濃度、移動度がそれぞれ、伝導層 1: $1.8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、 $7450 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、伝導層 2: $4.6 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 、 $5.5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (@ 2 K) と算出された [Fig.1(c)]。これらの結果から、高移動度の伝導層 1 がトポロジカル表面伝導層、伝導層 2 がバルク伝導層に対応していると考えられる。膜厚の薄い BiSb 薄膜 (50 nm) において磁気伝導効果測定 (ΔG_{xx}) を行った所、弱反局在効果が現れ Hikami-Larkin-Nagaoka の式の解析では、トポロジカル表面伝導に対応する事を示す $a = -0.54$ と位相コヒーレンス長 $L_\phi = 109 \text{ nm}$ が得られた [Fig.1(d)]。

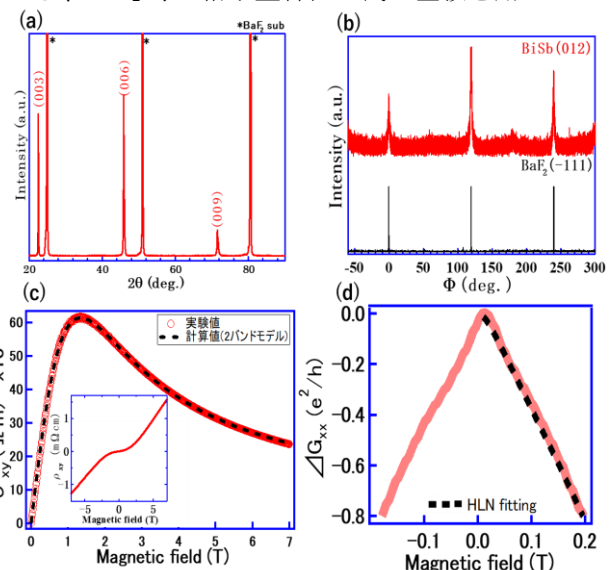


Fig.1 (a) Out of plane and (b) in-plane XRD patterns of the BiSb films, (c) Field dependence of the Hall conductivity, σ_{xy} and ρ_{xy} (inset). (d) Magnetoconductance curve ΔG_{xx} of the thinner ($\sim 50 \text{ nm}$) BiSb films.

Topological Weyl semimetal CoSi thin films with spin Hall effect enhanced by d - p orbital hybridization

K. Tang^{1,2}, Y.-C. Lau^{3,4}, K. Nawa¹, Z.C. Wen¹, Q.Y. Xiang¹, H. Sukegawa¹, T. Seki^{3,4}, Y. Miura¹, K. Takanashi^{3,4,5}, and S. Mitani^{1,2}

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

²Graduate School of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba, Tsukuba 305-8577, Japan

³Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577, Japan

⁴Center for Spintronics Research Network, Tohoku University, Sendai 980-8577, Japan

⁵Center for Science and Innovation in Spintronics, Core Research Cluster, Tohoku University, Sendai 980-8577, Japan

Spin current generated by the spin Hall effect (SHE) provides a bright way to manipulate the magnetization orientation by spin-orbit torque (SOT) for energy-efficient spintronic devices. Recently, topological Weyl semimetals (WSMs) emerge as promising materials for efficient spin-current generation in SOT devices, due to their topological nature of the bulk band structures. A large intrinsic SHE has been predicted in the TaAs family of WSMs, arising from the interplay of the large spin Berry curvature near the Weyl nodes¹. The cobalt monosilicide CoSi is a newly discovered WSM with two types of chiral topological fermions at the band-crossing points near the Fermi level²⁻⁴, while the spin transport properties in the CoSi films have not been investigated. In this work, a comprehensive study on the nanometer-scale CoSi thin films and their spin-transport properties is presented by combining experiments and first-principles calculations.

CoSi-based thin films and heterostructures were fabricated by the magnetron sputtering in a high-vacuum sputter chamber. The out-of-plane XRD measurement with Cu K_α radiation was used to characterize the crystalline structure. The morphology and surface structures were checked by atomic force microscopy and reflection high-energy electron diffraction, respectively. Then, the samples were microfabricated into Hall bar structures by conventional UV lithography and Ar ion milling. Electrical and magnetic transport properties were measured in a physical properties measurement system at room temperature. Regarding the first-principles calculations, the generalized gradient approximation using the full-potential linearized augmented plane-wave method was employed.

Polycrystalline CoSi films with the $B20$ crystal structure and the flat surface morphology were deposited on sapphire c -plane substrates. The SHE and SOT signals in the CoSi films were studied by spin Hall magnetoresistance and harmonic Hall measurements in multilayer stacks with the core structure of CoSi/CoFeB/MgO. The anti-damping like and field like spin Hall conductivities (SHCs) of the CoSi films are evaluated to be $60 (\hbar/e)\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ and $95 (\hbar/e)\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, respectively. The spin Hall efficiency of $\sim 3.4\%$ was obtained, which is appreciable in material systems without any heavy elements. From the first-principles calculations, it is found that the hybridization between d - p orbitals leads to a large enhancement of spin Berry curvature near the band crossings at the vicinity of the Fermi energy, making the dominating contribution to the SHC in the CoSi. The maximum SHC amplitudes of ~ 147 and $\sim 119 (\hbar/e)\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ can be achieved when the Fermi energy shifts down to -0.16 and up to 0.24 eV, where correspond to dope of 0.51 holes and 0.28 electrons, respectively. Therefore, we suggest that the SHC of CoSi could be further improved by doping with other elements, such as Fe or Ni. This work indicates that the d - p orbital hybridization plays a significant role for spin-current generation in Weyl semimetals and will be beneficial for developing new topological materials with large SHE.

Reference

- 1) Y. Sun *et al.*, Phys. Rev. Lett., **117** (2016) 146403.
- 2) D. Takane *et al.*, Phys. Rev. Lett., **112** (2019) 076402.
- 3) D.S. Sanchez *et al.*, Nature, **567** (2019) 500–505.
- 4) Z. Rao *et al.*, Nature, **567** (2019) 496–499.