

# ホイスラー型スピングャップレス系半導体薄膜の実証と 新型磁気抵抗素子への応用

大阪大学 大学院基礎工学研究科 山田晋也

Molecular Beam Epitaxial Growth of Spin-gapless Heusler-alloy Films for Spintronic Applications

Shinya Yamada

Graduate School of Engineering Science, Osaka University

近年理論提案されたスピングャップレス半導体(SGS)は、ハーフメタル(高スピン偏極率)の性質とゼロギャップ半導体の性質を併せ持つことから、次世代のスピン트로ニクス材料として期待されている。本研究では、非化学量論組成蒸着法を用いて、SGSと予想されているホイスラー合金  $\text{Mn}_2\text{CoAl}$  薄膜の実現可能性を検討した。成長温度を  $100^\circ\text{C}$  としたことで異相や析出物のない均一な組成分布を有する化学量論組成の  $\text{Mn}_2\text{CoAl}$  薄膜の作製に成功した。しかしながら、異常 AXRD 測定およびその解析結果から、作製した  $\text{Mn}_2\text{CoAl}$  薄膜の結晶構造は SGS 特性が期待される XA 構造ではなく、原子の入れ替わりを含んだ Disordered- $L2_1B$  構造であることが判明した。

The spin gapless semiconductor (SGS) is a new class of semiconductors with the zero-gap electronic band structure near the Fermi level in one spin channel, and the usual finite band gap structure in another spin channel. The inverse Heusler alloy  $\text{Mn}_2\text{CoAl}$  with an XA-type structure is known as an SGS. In this study, we examine epitaxial growth of  $\text{Mn}_2\text{CoAl}$  films by using molecular beam epitaxy. Even at an extremely low growth temperature of  $100^\circ\text{C}$ , homogeneous and single-phase  $\text{Mn}_2\text{CoAl}$  epitaxial films are obtained. However, from anomalous X-ray diffraction measurements and its analyses, we find that the  $100^\circ\text{C}$ -grown  $\text{Mn}_2\text{CoAl}$  epitaxial film is not an XA-type structure but is a disordered  $L2_1B$ -type structure having some amount of the Mn(A-site) $\leftrightarrow$ Co(C-site) swapping and the Mn(B-site) $\leftrightarrow$ Al(D-site) swapping.

## 1. はじめに

近年、スピングャップレス半導体 (Spin gapless semiconductor: SGS)<sup>[1]</sup> という材料が理論的に予測され、室温で高いスピン機能と高いキャリア移動度を併せ持つだけでなく、電界などの外場制御によりキャリア濃度やスピン偏極状態を制御できる可能性が提唱されている。図 1 に様々な材料の電子状態密度 (density of states: DOS) を示す。非磁性金属はフェルミ準位 ( $E_F$ ) が伝導帯にあり、up spin と down spin の数が等しい [図 1(a)]。半導体は、 $E_F$  が価電子帯と伝導帯の間に存在し [図 1(b)]、 $E_F$  が価電子頂部と伝導帯底部で接しているものをゼロギャップ半導体と呼ぶ [図 1(c)]。強磁性体は  $E_F$  で up spin と down spin の状態密度に偏りが生じており [図 1(d)]、図 1(e) のように一方のスピンが完全に偏極し

た DOS を有するものをハーフメタルと呼ぶ. SGS は図 1 (f) のように, up spin はギャップレス構造, down spin はバンドギャップを持った DOS を有しており, 「ハーフメタル」の性質と「ゼロギャップ半導体」の性質を併せ持つことから, 次世代のスピン트로ニクス材料として期待されている.

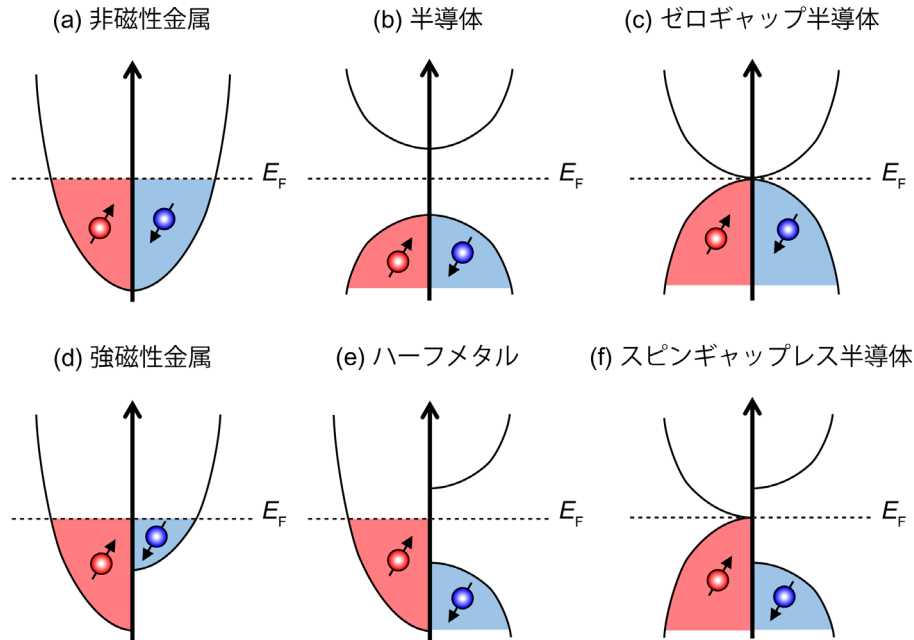


図 1. (a)非磁性金属, (b)半導体, (c)ゼロギャップ半導体, (d)強磁性金属, (e)ハーフメタル, (f)スピングャップレス半導体の DOS.

多元規則合金の一種であるホイスラー合金は, SGS の研究分野で広く研究されている材料であり, 三元(XA 型)または等組成(LiMgPdSb 型)四元ホイスラー合金の中で, SGS ライクなバンド構造を示すものがあると理論予測されている<sup>[2]</sup>. XA 型の  $\text{Mn}_2\text{CoAl}$  において, 2013 年にバルク多結晶で SGS を実証したという報告がなされ<sup>[3]</sup>, この報告以降, SGS 系ホイスラー合金の合成およびその構造特性, 磁気特性, 伝導特性に関する結果がバルクおよび薄膜の両方で数多く報告されている.  $\text{Mn}_2\text{CoAl}$  はバルク及び薄膜において作製の報告はあるものの, 単相で形成された例はほとんどなく, 異相や析出物の形成が課題となっていた.

我々はこれまで, 非化学量論組成蒸着法を用いて基板温度  $300^\circ\text{C}$  で  $\text{Mn}_2\text{CoAl}$  薄膜を作製したが, 上述のような異相や析出物の形成ではなく, 膜中の不均一な組成分布が特異な物性の発現を妨げていた<sup>[4]</sup>. 近年理論提案されたオーミックスピンドイオード<sup>[5]</sup> の作製上重要な XA 構造の形成を薄膜で実証した報告はこれまで全く存在しない. 低温 MBE 法を用いることで異相や析出物の形成を抑制できるというこれまでの知見を基に, ミクロな組成分布が均一な  $\text{Mn}_2\text{CoAl}$  薄膜の実証を目指し, 基板温度を  $100^\circ\text{C}$  まで下げた結晶成長を検討する.

## 2. 実験方法

基板には、これまで我々が  $\text{Mn}_2\text{CoAl}$  薄膜の作製に使用してきた  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (001) を選択した<sup>[6]</sup>。図2には  $\text{Mn}_2\text{CoAl}$  と  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  の結晶構造と (001) 面における原子配列の模式図を示す。(001) 面においては、 $\text{Mn}_2\text{CoAl}$  の Mn-Co 面と Mn-Al 面の原子が  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  を  $45^\circ$  回転した時の O 原子(図中赤点線丸)と原子配列がマッチングしており、ミスマッチは約 1.5% となっている。 $\text{Mn}_2\text{CoAl}$  薄膜を作製する時の各元素の供給比は  $\text{Mn} : \text{Co} : \text{Al} = 2.0 : 1.1 : 2.0$  に設定した。

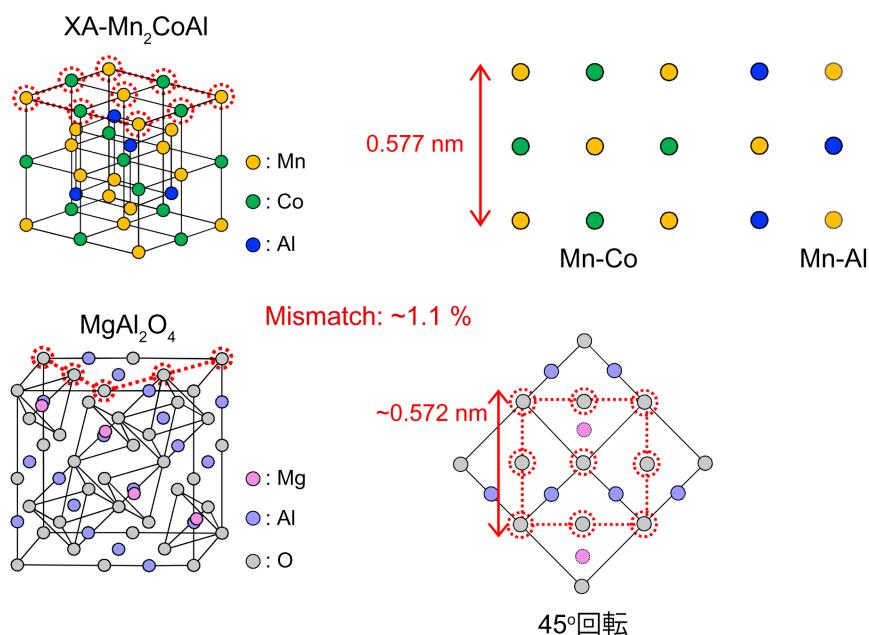


図2. XA構造の  $\text{Mn}_2\text{CoAl}$  と  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  の結晶構造と (001) 面における原子配列.

## 3. 結果と考察

成膜後の RHEED 像を図3の挿入図に示す。100°C という極低温成長であっても、これまで報告されている  $\text{Mn}_2\text{CoAl}$  薄膜と同様に2次元エピタキシャル成長を示唆するストリークパターンが観測された。図3に示す XRD の  $2\theta$ - $\theta$  測定の結果から、基板と装置に由来するピークを除いて  $\text{Mn}_2\text{CoAl}$  の 002 と 004 の回折ピークのみが観測されていることから、(001) 方向に配向した  $\text{Mn}_2\text{CoAl}$  薄膜が形成されていることが分かる。004 面のピーク位置から格子定数を算出したところ、0.588 nm とバルク試料(0.584 nm)<sup>[3]</sup> や 300°C 以下で成長した膜膜(0.586~0.587 nm)<sup>[4]</sup> に近い値が得られている。一方で、この値は理論計算から得られた値(0.577 nm)と比較して大きな値となっており、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (001) 基板からの面内圧縮歪や作製した  $\text{Mn}_2\text{CoAl}$  薄膜の結晶規則度が影響していると予想される。

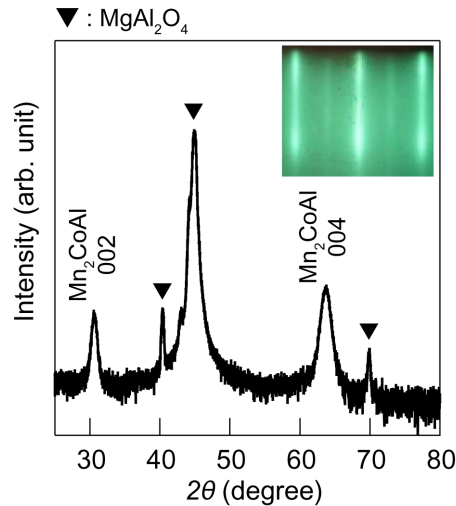


図3. 作製した  $\text{Mn}_2\text{CoAl}$  薄膜の XRD ( $2\theta$ - $\theta$ ) 測定の結果. 挿入図には成膜後の  $\text{Mn}_2\text{CoAl}$  薄膜表面の RHEED 像を示す.

図4 (a) と (b) にはそれぞれ 202 と 111 における XRD の  $\phi$ -scan 測定の結果を示す. 202, 111 とともに明瞭な 4 回対称のピークが観測されている. 図3 および図4 で得られた回折ピークの強度比等から結晶規則度 ( $S_{B2}$ ,  $S_{L21}$ ) を算出した結果,  $S_{B2}$  は  $\sim 1.0$ ,  $S_{L21}$  は  $\sim 0.4$  と見積もられた. これまでのバルク及び薄膜  $\text{Mn}_2\text{CoAl}$  の XRD の測定結果から, XA 構造でなくとも  $\{111\}$  の回折ピークは観測されることが報告されているため, この結果から膜中における XA 構造の形成を判断することはできないが,  $S_{L21}$  の値 ( $\sim 0.4$ ) から一部の Mn (B-site) と Al (D-site) 原子の入れ替わりが考えられる.

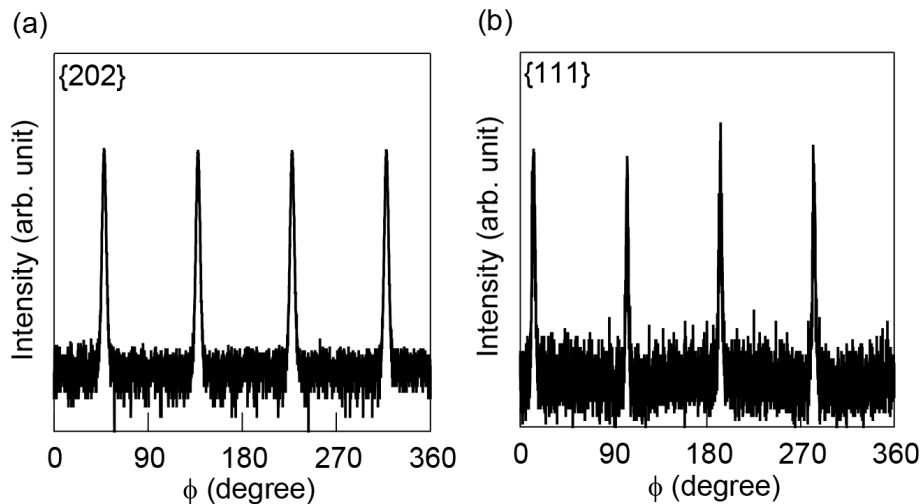


図4. 作製した  $\text{Mn}_2\text{CoAl}$  薄膜の  $\{202\}$  および  $\{111\}$  における XRD ( $\phi$ -scan) 測定結果.

図5 には, 作製した  $\text{Mn}_2\text{CoAl}$  薄膜の断面 HAADF-STEM 像と EDX 分析結果を示す. 観察領域においてコントラストはほぼ均一であり, 元素マッピング像からも膜中に異相や析出物は観察されなかった. また, EDX の線分析の結果から, 作製した  $\text{Mn}_2\text{CoAl}$  薄膜の組成はほぼ化学量論組成であることが判る. 以上の結果から, 成長温度を  $100^\circ\text{C}$  に下げたことで異相や析出物のない均一な組成分布のエピタキシャル (単相)  $\text{Mn}_2\text{CoAl}$  薄膜の作製に成功したと判断される. 一方で, 以上の結果のみからは結晶構造が SGS 特性の発



現を期待させる XA 構造であるか否かという特定には至らない。

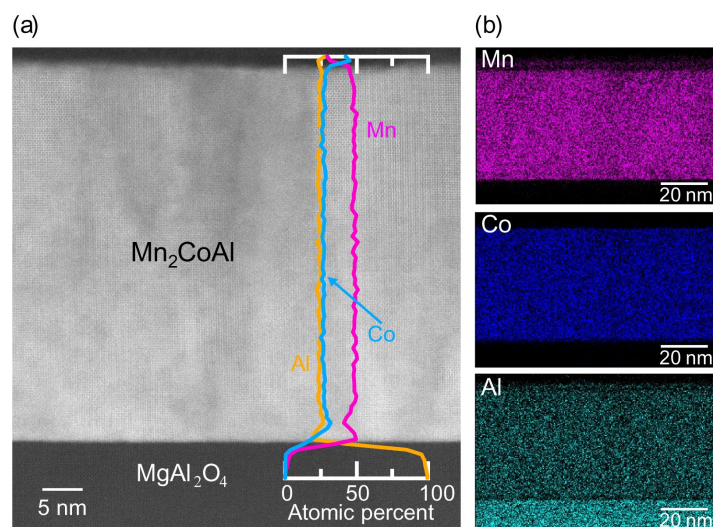


図 5. 作製した  $\text{Mn}_2\text{CoAl}$  薄膜の (a) 断面 HAADF-STEM 像と EDX 組成分析, および (b) Mn, Co, Al の元素マッピング像.

そこで, 異常分散 XRD (Anomalous XRD: AXRD) 測定法を用いて作製した  $\text{Mn}_2\text{CoAl}$  薄膜の構造評価を行った. X 線のエネルギー ( $E$ ) が原子の X 線吸収端エネルギー近傍の場合, K 殻や L 殻の電子の励起に X 線のエネルギーが消費され, 原子散乱因子 ( $f$ ) が大きく変化する. この時の  $f$  は,

$$f(E) = f_0 + f'(E) + i\Delta f''(E)$$

で表される. ここで,  $f'(E) + i\Delta f''(E)$  は異常分散項と呼ばれており,  $E$  に依存する. また,  $f_0$  は散乱角に依存し,  $E$  には依存しない項である. ホイスラー合金において構成元素の  $f$  がほぼ同程度である場合, 実験室の特性 X 線を用いた XRD 測定では原子の入れ替わりを定量的に評価することは非常に困難である. 一方で, ホイスラー合金を構成する原子の X 線エネルギー吸収端付近の波長の X 線を選択して XRD 測定を行うと, その原子の  $f$  に異常分散項が加わる. そのため, ホイスラー合金内部の A, B, C, D 各サイトにおける原子の入れ替わりの量に応じた回折強度の変化が大きくなることから, 原子の入れ替わり (disorder) を定量的に評価することができる.

図 6 (a) に Mn- $k$  吸収端付近における AXRD の測定結果から得られた  $I_{002}/I_{004}$  の X 線エネルギー依存性と, Mn (B-site) Co (C-site) の入れ替わりを含んだ場合のシミュレーション結果を併せて示す. シミュレーションの結果から,  $I_{002}/I_{004}$  に関しては Mn (B-site) と Co (C-site) の入れ替わりが増加すると Mn- $k$  端付近 ( $\sim 6.53\text{keV}$ ) 付近に見られるピーク強度が低下していることが分かる. 実験値とシミュレーションの結果を比較すると, Mn (B-site) と Co (C-site) の入れ替わりが 0% の時の結果と実験値が一致していることが判る. 次に,  $I_{111}/I_{004}$  の X 線エネルギー依存性に関して, 実験値と Mn (A-site) と Co (C-site) の入れ替わりを含んだ場合のシミュレーション結果を図 6 (b) に示す. シミュレーションの結果から,  $I_{111}/I_{004}$  に関しては Mn (A-site) と Co (C-site) の入れ替わりが増加するとスペクトルの形状が上に凸から下に凸に変化している. 実験値をシミュレーションの結果と比較すると, Mn (A-site) と Co (C-site) の入れ替わりが 40~50% 含まれている場合とスペクトルの形状は同様であるが, その強度は一致していないことが分かる. 先に述べたように, 通常の

XRD ピーク強度比から算出した  $S_{L21}$  の値は  $\sim 0.4$  であったため、膜中に Mn (B-site) と Al (D-site) 原子の入れ替わりが含まれていると考えられる。そこで、Mn (A-site) Co (C-site) 原子に加えて、Mn (B-site) と Al (D-site) 原子の入れ替わりも含まれる場合のシミュレーション結果と実験値を比較した [ 図 6 (c) ]。実験値と Mn (A-site) と Co (C-site) 原子の入れ替わりが 50%、Mn (B-site) と Al (D-site) 原子の入れ替わりが 40% 含まれるシミュレーションの結果がほぼ一致している。つまり、これまでの XRD 測定に加え、AXRD 測定とその解析結果から、作製した  $Mn_2CoAl$  薄膜の結晶構造は理想的な XA 構造ではなく、図 7 (a) に示すような A-site と C-site に Mn または Co 原子、B-site と D-site に Mn または Al 原子がランダムに占有している Disordered- $L2_1B$  構造であることが判明した。

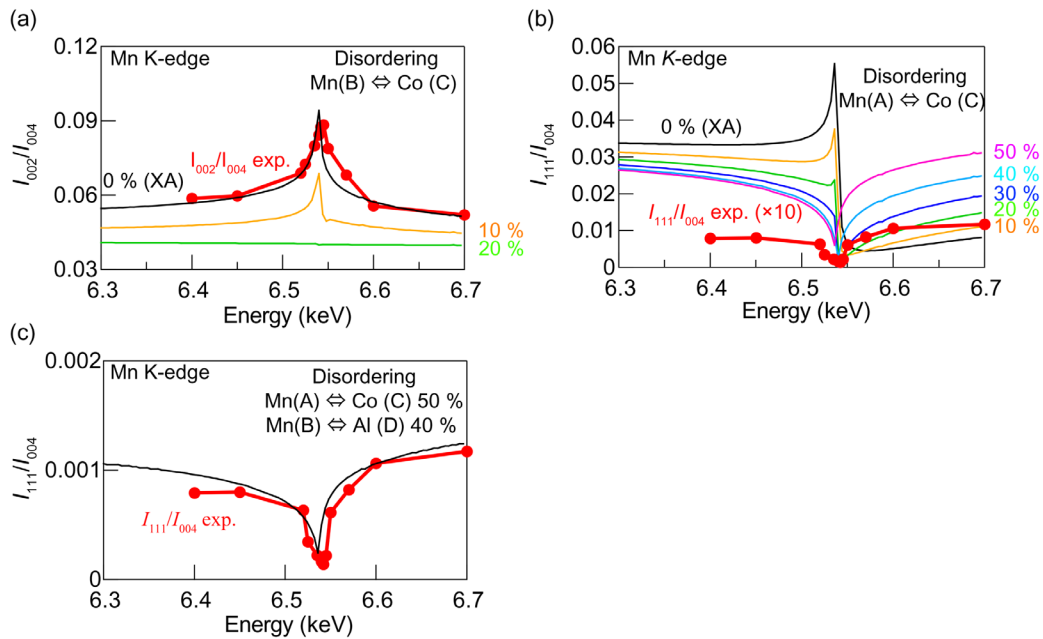


図 6. Mn-k 吸収端付近における (a)  $I_{002}/I_{004}$  の実験値と、Mn (B-site) と Co (C-site) の入れ替わりを含んだ場合のシミュレーション値. (b)  $I_{111}/I_{004}$  の実験値と、Mn (A-site) と Co (C-site) の入れ替わりを含んだ場合のシミュレーション値の X 線エネルギー依存性. (c)  $I_{111}/I_{004}$  の実験値と、Mn (A-site) と Co (C-site) の入れ替わりが 50%、Mn (B-site) と Co (C-site) の入れ替わりが 40% のシミュレーション値の比較.

この結晶構造の  $Mn_2CoAl$  のバンド構造を明らかにするために、第一原理計算を行った。図 7 (b) には、XA 構造の  $Mn_2CoAl$  に、Mn (A-site) と Co (C-site) 原子の入れ替わりが 50%、Mn (B-site) Al (D-site) 原子の入れ替わりが 40% 含まれている場合のバンド構造を示す。up スピンのバンド構造が金属的で、down スピンのバンド構造がギャップレス構造であることから、作製した  $Mn_2CoAl$  はスピングャップレスハーフメタルであることが明らかになった。スピングャップレスハーフメタルは  $E_F$  においてハーフメタル構造を有していることから、スピントロニクス分野において強磁性電極材料として応用できることが期待される。

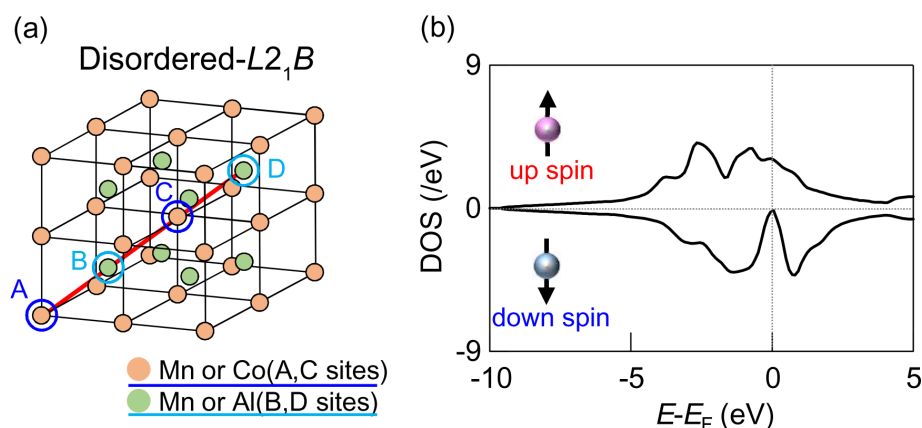


図7. (a) AXRD の測定結果から考えられる作製した  $\text{Mn}_2\text{CoAl}$  薄膜の結晶構造. (b) XA 構造の  $\text{Mn}_2\text{CoAl}$  に Mn (A-site) と Co (C-site) の入れ替わりが 50%, Mn (B-site) と Al (D-site) の入れ替わりが 40% 含まれている場合のバンド構造.

#### 4. 結論

非化学量論組成蒸着法を用いて、SGS と予想されているホイスラー合金  $\text{Mn}_2\text{CoAl}$  薄膜の実現可能性を検討した。  $\text{Mn}_2\text{CoAl}$  薄膜の作製に関しては、成長温度を  $100^\circ\text{C}$  としたことで異相や析出物のない均一な組成分布を有する化学量論組成の  $\text{Mn}_2\text{CoAl}$  薄膜の作製に成功した。しかしながら、AXRD 測定およびその解析結果から、作製した  $\text{Mn}_2\text{CoAl}$  薄膜の結晶構造は SGS 特性が期待される XA 構造ではなく、原子の入れ替わりを含んだ Disordered- $L2_1B$  構造であることが判明した。今後、  $\text{Mn}_2\text{CoAl}$  薄膜を利用したオーミックスピンドイオードを実現するためには、非化学量論組成蒸着法や低温結晶成長以外に、原子の入れ替わりを抑制する薄膜作製手法を新たに検討する必要がある。

#### 5. 謝辞

本研究を遂行するにあたり、多大なるご協力を賜りました大阪大学大学院基礎工学研究科・浜屋宏平教授、真砂啓特任准教授(当時)、工藤康平様、国立研究開発法人物質・材料研究機構の宝野和博様、桜庭裕弥様、大型放射光施設(SPring-8)の田尻寛男様、L.S.R. Kumara 様に感謝申し上げます。本研究の一部は、令和 2 年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行われたものである。同助成会に心より感謝致します。

#### 6. 参考文献

- [1] X. L. Wang, Phys. Rev. Lett. **100**, 156404 (2008).
- [2] L. Bainsla and K. G. Suresh, Appl. Phys. Rev. **3**, 031101 (2016).
- [3] S. Ouardi, G. H. Fecher, C. Felser and J. Kübler. Phys. Rev. Lett. **110**, 100401 (2013); Phys. Rev. Lett. **122**, 059901 (E) (2019).
- [4] K. Arima, F. Kuroda, S. Yamada, T. Fukushima, T. Oguchi and K. Hamaya, Phys. Rev. B **97**, 054427 (2018).
- [5] E. Şaşıoğlu, T. Aull, D. Kutschabsky, S. Blügel, and I. Mertig, Phys. Rev. Applied **14**, 014082 (2020).