Co₂MnAl_{1-x}Si_x ホイスラー合金の磁気抵抗効果Magnetoresistance of Co₂MnAl_{1-x}Si_x Heusler Alloys

遠藤剛廣・久保田均・宮崎照宣

東北大学工学研究科応用物理学専攻, 仙台市青葉区荒巻字青葉 08 (〒980-8579)

T. Endo, H. Kubota, and T. Miyazaki

Department of Applied Physics, Graduate School of Engineering, Tohoku University, Aoba-yama 08, Sendai 980-8579, Japan

(1998年10月14日受理, 1999年1月21日採録)

The composition dependence of the magnetoresistance, resistivity, magnetization, and crystal structure were investigated for Co₂MnAl_{1-x}Si_x and A₂MnAl (A = Fe-Co, Co-Ni) Heusler alloys prepared by the rapid quenching method. The crystal structure of the alloys was B2 structure except for Co₂MnSi, which was L2₁ structure. Both GMR and AMR were observed in several alloys. The GMR exhibited a maximum at $x = 0.2$ and $A = \text{Fe}_{0.1}\text{Co}_{0.9}$. The sign of the AMR was negative in several alloys. The composition dependence of the magnetoresistance, resistivity, and magnetization was calculated by using a simple model taking account of the reported DOS. The composition dependence of GMR and AMR is discussed.

Key words: Heusler alloys, half-metal, AMR, GMR, order, disorder, two-current model

1. はじめに

強磁性金属/絶縁体/強磁性金属トンネル接合¹⁾及び、強磁性金属/非磁性金属多層膜²⁾では、スピン依存伝導にもとづく巨大磁気抵抗効果が報告されている。ホイスラー合金は、分極率が100%のhalf-metalになる可能性が指摘されており³⁾, 人工格子や強磁性トンネル接合への応用により大きな磁気抵抗効果が得られることが期待される。ホイスラー合金の電気的, 磁気的性質に関する報告は多くあるが, 磁気抵抗効果に関する報告はほとんどない。Co₂MnAl_{1-x}Si_x合金では, $x \geq 0.4$ の組成でhalf-metalであることがバンド計算により示されている⁴⁾。従って, Co₂MnAl_{1-x}Si_x合金の磁気抵抗効果を実験的に調べることは, 基礎的にも応用的にも興味深い。本報告では, Co₂MnAl_{1-x}Si_x合金及びA₂MnAl合金(A = Fe_{1-y}Co_y, Co_{1-z}Ni_z)を作製し, ホイスラー合金の構造, 磁気特性, 磁気抵抗効果の組成依存性を系統的に調べた。また, 報告された状態密度(DOS)を用いて磁化, 電気抵抗, AMR, GMRの組成依存性を計算し, 実験との比較を行った。

2. 実験方法

所定組成のCo₂MnAl_{1-x}Si_x ($0 \leq x \leq 1$), A₂MnAl (A = Fe_{1-y}Co_y; $0 \leq y \leq 1$ 並びに Co_{1-z}Ni_z; $0 \leq z \leq 1$) 母合金をAr雰囲気中でアーク溶解して作製した。母材は, Fe, Co, Ni, Mn (3N), Al (4N), Si (5N)を用いた。次に, この母合金を粉碎し液体急冷単ロール法により薄帯試料を作製した。Cuロールを用い, 急冷速度は15.7 m/s, Ar噴出圧力は0.5 kg/cm²とした。

薄帯の形状は, 長さ1~3 cm, 幅約2 mm, 厚さ30~50 μm であった。試料の構造解析にはX線ディフラクトメーター(Cu K α 線)を用い, Rietveld解析により規則度の評価を行った。磁化測定にはVSM(最大印加磁場16 kOe)を用い, 室温で測定を行った。磁気抵抗測定には直流四端子法(最大印加磁場20 kOe)を用い, 室温及び4.2 Kで測定を行った。

AMR比は, 次式を用いて求めた。

$$\text{AMR} = [(\rho_{\parallel} - \rho_{\perp}) / \rho_{\text{av}}] \times 100 (\%), \quad (1)$$

$$\rho_{\text{av}} = (\rho_{\parallel} + 2\rho_{\perp}) / 3.$$

また, 低磁場において等方的に磁場の増加に対して抵抗が減少するGMR的な変化が観察された。このような変化に対して, 多層膜でのGMRにならない便宜的にGMRと呼ぶことにする。GMR比は, 次式を用いて求めた。

$$\text{GMR} = [(\rho_0 - \rho') / \rho'] \times 100 (\%), \quad (2)$$

ここで, $\rho_{\parallel}$, $\rho_{\perp}$ は電流と磁場がそれぞれ平行, 垂直の場合の最大印加磁場における抵抗である。 $\rho_{\parallel}$, $\rho_{\perp}$ のうちで高抵抗のものについて, 高磁場における傾きを零磁場に外挿したときの値を ρ' とした。 ρ_0 は, その磁気抵抗曲線の零磁場付近の最大値である。

3. 実験結果

Fig. 1にCo₂MnAl_{1-x}Si_xのX線回折パターンを示す。規則格子線(111)回折強度から, $x \geq 0.9$ のSi rich組成でL2₁構造, 他の組成でB2構造である。Mn siteとAl(Si) siteをこれらの原子がランダムに占有するdisorderを考え, Rietveld解析の結果, $0 \leq x \leq 0.4$ ではfull disorderであり, x の増加に対して規則度は増加し $x = 1$ ではほぼfull orderになった。なお, 規則度を上げるため720 $^{\circ}\text{C}$, 最大48時間の熱処理を行ったが, ほとんど規則度は上がらなかった。過去の報告⁵⁾でも, $x = 0$ では完全規則合金は得られていない。A₂MnAlではA = FeでL2₁構造であり, A = Niに近づくほど規則度は減少しA = Niでfull disorderになった。

Fig. 2にCo₂MnAl_{1-x}Si_xの室温における磁化Mの組成依存性を示す。 x の増加に対しMは単調に増加した。また, 保磁力は20~40 Oeであった。なお, Co₂MnAl及びCo₂MnSiのキュリー温度はそれぞれ693 K, 985 Kであり, 室温の磁化は4.2 Kとほとんど同じであることが報告されている⁵⁾。Fig. 3にA₂MnAlの室温におけるMの組成依存性を示す。Mは, A = Co付近の組成で極大を示す。また, 保磁力は20~40 Oeであった。Fe及びNi付近の組成では, 室温で常磁性であるためMは小さい。

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of $\text{Co}_2\text{MnAl}_{1-x}\text{Si}_x$ Heusler alloys.

Fig. 4に $\text{Co}_2\text{MnAl}_{1-x}\text{Si}_x$ の室温における磁気抵抗曲線を示す。Al rich 組成の試料では、低磁場において電流と磁場の方向によらず磁場の増加に対して抵抗が減少する GMR 的な変化が観察された。また、 $0.1 \leq x \leq 0.8$ の組成では $\rho_{\parallel} < \rho_{\perp}$ であり、AMR 比は負である。

Fig. 5 に $\text{Co}_2\text{MnAl}_{1-x}\text{Si}_x$ の 4.2 K における抵抗率の組成依存性を示す。 $x=0$ では約 $250 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ と高い値を示す。 x の増加に伴い $x=0.2$ で極大を示したのち急激に減少し、 $x=1$ では約 $10 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ である。 Fig. 6 に A_2MnAl の室温における抵抗率の組成依存性を示す。 $A = \text{Fe}_{0.3}\text{Co}_{0.7}$ 付近の組成で極大を示し、約 $380 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ である。なお、 $A = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ の組成の 4.2 K での抵抗率は、いずれも室温に比べ約 $20 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 低い値であり、4.2 K での抵抗率の組成依存性は室温のそれとほぼ同じ傾向であると思われる。

Fig. 7に $\text{Co}_2\text{MnAl}_{1-x}\text{Si}_x$ の 4.2 K における AMR と GMR の組成依存性を示す。 AMR は x の増加に伴って符号が正 $\rightarrow$ 負 $\rightarrow$ ゼロと変化し、 $x=0.3$ 付近で極小値 -0.3% を示す。 GMR は Al rich 組成で観測され、 $x=0.2$ 付近で極大値 0.15% を示す。 Fig. 8 に A_2MnAl の室温における AMR と GMR の組成依存性を示す。 AMR は $A = \text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.8}$ 付近の組成で極大値 0.12% を示し、 $A = \text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}$ 付近の組成で極小値 -0.16% を示す。 GMR は Co 付近の組成でのみ観測され、 $A = \text{Fe}_{0.1}\text{Co}_{0.9}$ 付近の組成で極大値 0.1% を示す。なお、 $A = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ の組成の 4.2 K での AMR, GMR の値は、室温のそれとほぼ同じであり、他の組成でも同様であると考えられる。

4. 考察

多層膜、グラニュー膜以外の単金属・合金では、 $\text{Fe}_{2+x}\text{V}_{1-x}\text{Ga}$ ホイスラー合金⁶⁾及び Fe_3O_4 ⁷⁾ において GMR が報告されている。前者は磁気モーメントの整列に伴う金属-絶縁体転移で、後者はグレイン間のスピン依存伝導で解釈されて

Fig. 2 Composition dependence of magnetization in $\text{Co}_2\text{MnAl}_{1-x}\text{Si}_x$ Heusler alloys.

Fig. 3 Composition dependence of magnetization in A_2MnAl Heusler alloys.

Fig. 4 Magnetoresistance curves of $\text{Co}_2\text{MnAl}_{1-x}\text{Si}_x$ Heusler alloys at room temperature.

Fig. 5 Composition dependence of the electrical resistivity in $\text{Co}_2\text{MnAl}_{1-x}\text{Si}_x$ Heusler alloys.

Fig. 6 Composition dependence of the electrical resistivity in A_2MnAl Heusler alloys.

いる。本実験では、数 100 Oe 程度の低磁場で Fig. 4 に示すような GMR が観測される点が非常に興味深い。スピン依存散乱の散乱源は不明であるが、磁壁あるいは結晶粒界が散乱源として考えられる。

Fujii らは理論計算より $\text{Co}_2\text{MnAl}_{1-x}\text{Si}_x$ 合金⁸⁾ 及び Fe_2MnX ($X = \text{Al}, \text{Si}, \text{P}$) ホイスラー合金⁹⁾ の DOS を求めている。そこで、この計算結果を用いて磁化、抵抗率、AMR、GMR の組成依存性の実験との比較を試みた。ただし、計算では $L2_1$ 構造を仮定しているが、実験では多くの組成で $B2$ 構造のため、両者を比較する際には注意を要する。 Co_2MnAl と Co_2MnSi の DOS の計算結果⁸⁾ を比較すると、DOS の形状はあまり変化せずフェルミレベルの位置が移動するとみなすことができる。そこで、 Co_2MnAl の計算結果を基に x 個の電子を加えたときのフェルミレベルの位置を計算し、その場合の↑スピン及び↓スピンそれぞれの DOS の高さを求めた。また、 A_2MnAl については Fe_2MnAl と Co_2MnAl の DOS の計算結果⁹⁾ を比較すると、A site における d 軌道の↑スピンのフェルミレベルのみが移動し、他の軌道の DOS はほとんど変化しないとみなすことができる。そこで、 Co_2MnAl から y 個の電子を増減したときの A site における d 軌道の↑スピンのフェルミレベルの位置を計算し、その場合の↑スピン及び↓スピンそれぞれの DOS の高さを求めた。以上のようにして求めたフェルミレベル及びそこでの DOS の高さを用いて、磁化、抵抗率、AMR、GMR の組成依存性を計算した。なお、 $\text{Co}_2\text{MnAl}_{1-x}\text{Si}_x$ では $0.3 \leq x \leq 0.7$ において↓スピンの状態密度がゼロである half-metal である。 A_2MnAl では、常に↓スピンの状態密度が存在し、 $A = \text{Fe}_{0.4}\text{Co}_{0.6}$ 付近で↑スピンの状

Fig. 7 Composition dependence of the AMR and GMR in $\text{Co}_2\text{MnAl}_{1-x}\text{Si}_x$ Heusler alloys.

Fig. 8 Composition dependence of the AMR and GMR in A_2MnAl Heusler alloys.

態密度が極大を示した。

d 軌道における↑スピンと↓スピンのフェルミレベルまでの電子数をそれぞれ求め、その差から磁化を計算した。Fig. 2 に $\text{Co}_2\text{MnAl}_{1-x}\text{Si}_x$ の、Fig. 3 に A_2MnAl の磁化の計算結果をそれぞれ太い実線で示す。 $\text{Co}_2\text{MnAl}_{1-x}\text{Si}_x$ の磁化の計算値は実験値よりも大きく、組成依存性は少ないが大まかな傾向は実験結果と一致している。 A_2MnAl では Fe から Ni に組成が変化すると、磁化の計算値は単調に増加する。実験値は、キュリー温度が高い Co 付近の組成において Ni 側に組成が変化するにつれて磁化が増加し、計算と傾向が類似している。しかし、 $A = \text{Fe}, \text{Ni}$ 付近の組成ではキュリー温度が室温より低く、計算値と直接比較することはできない。

↑スピン、↓スピンの抵抗 $\rho_\uparrow$, $\rho_\downarrow$ は次式で与えられる¹⁰⁾。

$$\rho_\uparrow = (a_\uparrow D_{\uparrow}^d + b_\uparrow D_{\uparrow}^{s+p}) / n_{\uparrow}^{s+p}, \quad (3)$$

$$\rho_\downarrow = (a_\downarrow D_{\downarrow}^d + b_\downarrow D_{\downarrow}^{s+p}) / n_{\downarrow}^{s+p}.$$

ここで、 $D_{\uparrow(\downarrow)}^d$ は d 軌道の↑(↓)スピンのフェルミレベルにおける状態密度、 $D_{\uparrow(\downarrow)}^{s+p}$ は s, p 軌道の↑(↓)スピンのフェルミレベルにおける状態密度、 $n_{\uparrow(\downarrow)}^{s+p}$ は s, p 軌道の↑(↓)スピンのキャリア濃度、 $a_{\uparrow(\downarrow)}$ は↑(↓)スピンの sd 散乱確率、 $b_{\uparrow(\downarrow)}$ は ss 散乱確率である。AMR 比¹¹⁾、GMR 比¹²⁾、抵抗 ρ は $\rho_\uparrow$, $\rho_\downarrow$ を用いて次式で与えられる。

$$\text{GMR} = (\rho_\uparrow - \rho_\downarrow)^2 / (4\rho_\uparrow \rho_\downarrow), \quad (4)$$

$$\text{AMR} \equiv \gamma(\rho_\uparrow - \rho_\downarrow)^2 / \rho_\uparrow \rho_\downarrow, \quad (5)$$

$$\rho^{-1} = \rho_\uparrow^{-1} + \rho_\downarrow^{-1}. \quad (6)$$

ここで、 γ はスピン軌道相互作用係数 λ と $3d$ 軌道を分裂させるエネルギー H_{ex} を用いて $\gamma = (\lambda/H_{ex})^2$ と表わされる定数である。各組成における $D_{\uparrow(\downarrow)}^d$, $D_{\uparrow(\downarrow)}^{s+p}$, $n_{\uparrow(\downarrow)}^{s+p}$ を DOS の

Fig. 9 Calculated AMR and GMR in $\text{Co}_2\text{MnAl}_{1-x}\text{Si}_x$ Heusler alloys.

Fig. 10 Calculated AMR and GMR in A_2MnAl Heusler alloys.

計算結果から求め (3) ~ (6) 式に代入し, GMR 比, AMR 比, ρ を計算した. 計算では, 簡単のため $a_{\uparrow(\downarrow)} = b_{\uparrow(\downarrow)} = 1$ とした. $\text{Co}_2\text{MnAl}_{1-x}\text{Si}_x$ では, $0.3 \leq x \leq 0.7$ において half-metal になり $\downarrow$ スピンの状態密度がないため $n_{\downarrow}^{\text{sp}} = 0$ となり, $\rho_{\downarrow} = \infty$ である.

Fig. 9 に $\text{Co}_2\text{MnAl}_{1-x}\text{Si}_x$ の AMR 及び GMR の計算結果を示す. AMR, GMR ともに half-metal の組成で発散する. Fig. 7 と比較すると, Al と Si の組成の中間で GMR が最大になる点は共通している. Fig. 10 に A_2MnAl の AMR 及び GMR の計算結果を示す. AMR, GMR ともに $\text{A} = \text{Fe}_{0.4}\text{Co}_{0.6}$ 付近の組成で極大を示す. これは, この組成で $\uparrow$ スピンの状態密度が極大を示すことによるものである. Fig. 8 と比較すると, GMR は実験値は Co 付近で, 計算値は Fe-Co の中間の組成でそれぞれ極大を示し, 大まかな傾向は類似している.

Fig. 5 に $\text{Co}_2\text{MnAl}_{1-x}\text{Si}_x$ の ρ の計算結果を太い実線で示す. 計算値は, $x = 1$ の実験値に一致するように規格化した. $x = 0.3$ 付近では, half-metal であり ρ は極大を示す. 実験値は $x = 0.1$ 付近で極大を示し, 両者の組成依存性は類似している. 実験値では x の減少とともに ρ は急激に増大しているが, これは Mn site と Al (Si) site の disorder に基づく散乱が増大しているためと考えられる. Fig. 6 に A_2MnAl の ρ の計算結果を実線で示す. 計算値は $\text{A} = \text{Fe}$ のときの実験値に一致するように規格化した. 計算値は, Fe-Co の中間の組成で極大を示し, 実験結果の傾向とはほぼ等しい.

実験的には, $\text{Co}_2\text{MnAl}_{1-x}\text{Si}_x$ では抵抗の極大及び GMR の極大をとる $x = 0.2$ 付近の組成付近で, half-metal に近い状態が実現し $\uparrow$ スピンと $\downarrow$ スピンの状態密度に大きな差が生じている可能性がある. また, A_2MnAl では $\text{A} = \text{Fe}_{0.1}\text{Co}_{0.9}$ 付

近の組成で, d 電子の $\uparrow$ スピンの状態密度が極大となり, GMR が極大を示すと考えられる. なお, AMR の計算値は常に正であり, 符号が組成によって変化する実験結果を説明できない. しかし, AMR の符号が反転する付近の組成で GMR が極大をとる傾向にあり, 何らかの相関があると思われる.

5. まとめ

液体急冷単ロール法により $\text{Co}_2\text{MnAl}_{1-x}\text{Si}_x$, A_2MnAl ($\text{A} = \text{Fe-Co, Co-Ni}$) 薄帯を作製し, 構造解析, 磁気特性, 磁気抵抗効果の測定を行った. 構造解析の結果, ほとんどの組成で B2 構造であった. 磁気特性は, $\text{Co}_2\text{MnAl}_{1-x}\text{Si}_x$ では全ての組成でソフトな強磁性体で, x の増加に伴い磁化が増加した. A_2MnAl では, $\text{A} = \text{Co}$ 付近の組成で磁化が極大を示した. AMR は, $\text{Co}_2\text{MnAl}_{1-x}\text{Si}_x$ では 4.2 K において $x = 0.3$ 付近で極小が, A_2MnAl では室温において $\text{A} = \text{Co}$ 付近で符号が反転した. GMR は, $\text{Co}_2\text{MnAl}_{1-x}\text{Si}_x$ では 4.2 K において $x = 0.2$ 付近で極大が, A_2MnAl では室温において $\text{A} = \text{Fe}_{0.1}\text{Co}_{0.9}$ 付近で極大を示した.

L_{21} 構造を仮定した DOS の計算結果から, 合金のフェルミレベル及びそこでの状態密度を見積り, 簡単な計算から磁化, 抵抗率, AMR 比及び GMR 比を求めた. 磁化, 抵抗率及び GMR の組成依存性の計算結果は, 実験結果と大まかな傾向が一致した. $\text{Co}_2\text{MnAl}_{1-x}\text{Si}_x$ の $0.1 \leq x \leq 0.2$ の組成では $\downarrow$ スピンの状態密度がゼロである half-metal に近い状態が実現し, A_2MnAl の $\text{A} = \text{Fe}_{0.1}\text{Co}_{0.9}$ 付近の組成では d 電子の $\uparrow$ スピンの状態密度が $\downarrow$ スピンのそれよりも非常に大きくなっていると考えられる. このように $\uparrow$ スピンと $\downarrow$ スピンの状態密度に大きな差が生じているために, GMR が観測されたと考えられる. AMR の符号が合金の組成によって正, 負の値をとる理由は不明であるが, GMR と同様にバンド構造と何らかの関係があると思われる.

文献

- 1) T. Miyazaki and N. Tezuka : *J. Magn. Magn. Mat.*, **139**, L231 (1995).
- 2) M. N. Baibrich, J. M. Broto, A. Fert, J. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas : *Phys. Rev. Lett.*, **61**, 2472 (1988).
- 3) R. A. de Groot and K. H. J. Buschow : *J. Magn. Magn. Mat.*, **54-57**, 1377 (1986).
- 4) S. Ishida, S. Fujii, S. Kashiwagi, and S. Asano : *J. Phys. Soc. Jpn.*, **64**, 2152 (1995).
- 5) P. J. Webster : *J. Phys. Chem. Solids*, **32**, 1221 (1971).
- 6) K. Endo, H. Matsuda, K. Ooiwa, M. Iijima, K. Ito, T. Goto, and A. Ono : *J. Phys. Soc. Jpn.*, **66**, 1257 (1997).
- 7) J. M. D. Coey, A. E. Berkowitz, L. Balcells, F. F. Putris, and F. T. Parker : *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 734 (1998).
- 8) S. Fujii, S. Sugimura, S. Ishida, and S. Asano : *J. Phys. Condens. Matter*, **2**, 8583 (1990).
- 9) S. Fujii, S. Ishida, and S. Asano : *J. Phys. Soc. Jpn.*, **64**, 185 (1995).
- 10) L. Berger : *J. Appl. Phys.*, **67**, 5549, (1990).
- 11) A. P. Malozemof : *Phys. Rev. B*, **32**, 6080 (1985).
- 12) J. Inoue, and S. Maekawa : *Prog. Theor. Phys. Suppl.*, **106**, 187 (1991).