

SICORP EU final summary

“Development of New Materials for the Substitution of Critical Metals”

Project acronym	HARFIR
Project title	Heusler alloy replacement for Iridium
Coordinator of the EU part of the project (company/organization)	Atsufumi HIROHATA (University of York)
Coordinator of the Japanese part of the project (company/organization)	Koki TAKANASHI (Institute for Materials Research, Tohoku University)
Project period (Start date – End date)	Sept.1, 2013 – Mar.31, 2017
Project website	http://www.harfir.eu/

Consolidated public summary in English

Title of the project

Heusler alloy replacement for Iridium (HARFIR)

Catchy title of the project

Spin electronics with ubiquitous elements

Objective and Issue

Spin electronics is expected to displace volatile silicon memory technology within the next decade and is already in existence in the read head of hard disk drives (HDDs). The demand/supply disruption of the rare metal Iridium is already under way and, as spin electronics becomes more ubiquitous, the level of disruption and cost will only increase. The price of Iridium has risen by a factor of 4 in the last five years and by more than a factor of 10 in the last decade. It is expected to soar perhaps by a factor of 100 due to its wider applications. Our research programme impacts this key material directly by providing an improved understanding of a wide ranging class of ternary alloys and we will seek to find new materials and new compositions of Heusler Alloys (HAs) to resolve this issue. Specifically, we intend to develop antiferromagnetic (AF) HA films to replace the AF alloy Iridium Manganese (IrMn). HAs are alloys of the transition metals Iron (Fe), Cobalt (Co) or Manganese (Mn) with materials such as Silicon (Si) or Aluminium (Al). All

these materials are abundant on Earth and hence success in our project would eliminate the problem of the soaring cost of Iridium and perhaps its availability in the future. As shown in the attached chart, Iridium is one of the world's most scarce elements – three times as rare as Gold and Platinum, for example – with an average occurrence in igneous rock of only 0.001 parts per million (ppm).

We combine our expertise in *ab initio* calculations and HA film growth techniques to seek highly anisotropic AF HA films. These films will be characterised both structurally and magnetically using synchrotron beamlines, high-resolution (scanning) transmission electron microscopy (HR-(S)TEM) and highly sensitive electrical and magnetic measurement facilities available within the consortium. We will demonstrate a device concept with the developed AF HA films at the end of this project, fabricating both tunnelling (TMR) and giant magnetoresistive (GMR) junctions showing an exchange bias (EB) greater than 1 kOe in sheet form and a blocking temperature (T_B) greater than 300K. To our knowledge we are the first group to realise the criticality of the position with regard to the supply of Ir. The innovation within HARFIR is therefore extremely high.

Project main results

We undertook *ab initio* calculations and computer simulations of the structure and magnetic properties of AF HAs. We developed an atomistic model to calculate the inter-atomic spin interactions successfully and determined the origin of their AF behaviour. Experimentally, we grew thin films of AF and compensated ferrimagnetic (CF) HAs using ultrahigh- and high-vacuum sputtering techniques. We mainly focused on the AF phases appearing in the $L2_1$ - Ru_2MnGe , $B2$ - Ni_2MnAl and $A2$ - Mn_2VAl . By combining our atomistic modelling, we anticipated revealing the origin of the AF phases in these alloys with different crystalline ordering. Subsequently, EB was successfully observed in the AF HA film/ferromagnetic (FM) material layered samples for all the three AF HAs at low temperature, which agreed with calculations using the atomistic model. We performed advanced characterisations using HR-(S)TEM, synchrotron X-ray facilities, and neutron diffraction facilities. The microstructure and microscopic magnetic properties were clarified correlating with AF (CF) and EB properties. We have successfully doubled the blocking temperature of the AF HA/FM stack as compared to the previously reported value. With the AF Ru_2MnGe , tunnelling devices consisting of a film stack $Ru_2MnGe/Fe/MgO/Fe$ have been realised. Tunnelling was verified by current/voltage characteristics and a TMR of up to 130% has been measured. With the new reference AF MnN, GMR devices consisting of $MnN/CoFe/Cu/CoFe$ showed an effective amplitude of up to 6.2% at room temperature. These achievements are essential for realising AF

HA-based devices which enable a cheap and sustainable supply of spin electronics products in future. Our systems demonstrated a potential of AF HAs for applications.

Added value from International collaborative work

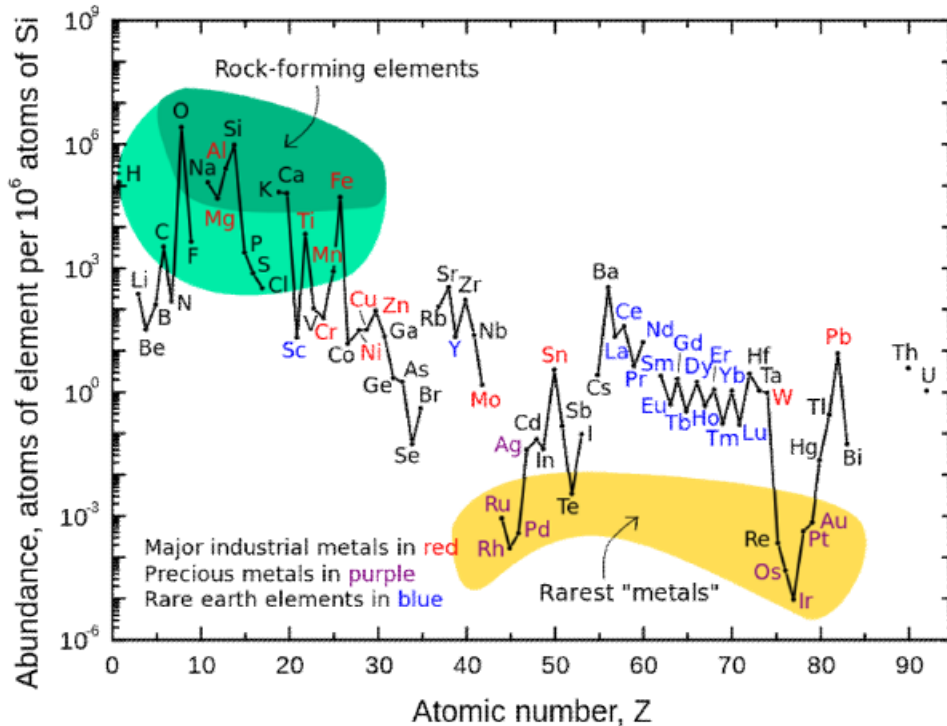
By utilising *ab initio* calculations together with initial growth, we effectively selected five families of AF HAs to investigate in this project. The selected HA films were then grown using polycrystalline and combinatorial sputtering in the EU as well as single-target sputtering in Japan. These films were then characterised by complementary techniques available in the EU and Japan, e.g., high-resolution microscopy and systematic magnetic analysis in the EU and synchrotron measurements in Japan. The experimental findings were fed back to calculations to accelerate the search for an AF HA at room temperature. In addition, the exchange between the EU and Japan strengthen our collaborations, resulting in student-organised summer schools, for example.

Scientific production and patents since the beginning of the project

Direct or near term exploitation of HARFIR is unlikely to occur due to the thermal stability issues associated with the low anisotropy of the AF phases of the HAs that have been studied. However, following the initiation of HARFIR, there has been a very significant upsurge not only in the study of HAs for technological applications themselves but also in the search for alternative AFs to IrMn. To our knowledge, there are now about seven significant research groups around the world involved in this activity, whereas at the outset there were none. The level of interest in HAs for technological applications is manifested by the fact that Seagate are now partially supporting a PhD student at the University of York who is looking at ferromagnetic phases of these alloys for potential application in HDD read heads.

Illustration

Abundance of the chemical elements in Earth's upper continental crust



Source: U.S. Geological Survey – Fact Sheet 087-02

Factual information

The HARFIR project is a fundamental research project coordinated by Atsufumi Hirohata of the University of York in the EU and by Koki Takanashi of Tohoku University in Japan. It associated Bielefeld University, the University of Konstanz and Budapest University of Technology and Economics in the EU as well as the High Energy Acceleration Organization in Japan. The project started on 1st September 2013 and lasted 43 months. The EU grant amounted to €1,781,910 and the JST grant amounted to ¥175,110,000.

Consolidated public summary in Japanese

研究課題名

イリジウムを代替するホイスラー合金 (HARFIR)

キャッチフレーズ

ユビキタス元素によるスピントロニクス

研究概要

電子の電荷とスピンをデバイスへと応用するスピントロニクスの分野の代表的な実用例として、磁気抵抗素子 (MR 素子) を応用したハードディスクドライブ (HDD) の読み取りヘッドが挙げられる。近年、MR 素子の高出力化により HDD 用ヘッドの高感度化が可能となり、HDD の大容量化が実現している。大容量 HDD は現代の高度情報化社会の根幹を支えるデバイスである。また、近い将来には不揮発性メモリである磁気ランダムアクセスメモリ (MRAM) の大容量化が実現するとみられており、それにより電子デバイス的高速化と低消費電力化が進むと期待されている。一連のスピントロニクスデバイスの基本となるのが希少元素イリジウム (Ir) を含む反強磁性体のイリジウムマンガン (IrMn) 合金を用いた「スピンバルブ構造」である。イリジウムは、前出 B.1 節における図に示されるように、埋蔵量が地球上で最も少ないとされる元素である。金やプラチナと比較しても 1/3 程度の存在量とされ、火成岩に含まれる割合は 0.001 ppm に過ぎず、その価格はこの 10 年程度の間 10 倍近く高騰している。近年イリジウムの応用先はスピントロニクスデバイスのみならず、他の産業へも拡がりを見せ、今後更なる需要の増加及び価格の高騰が見込まれる。

本研究プロジェクト、HARFIR では、この希少元素イリジウムに焦点を当て、スピンバルブ構造における Ir-Mn 合金を代替する新規反強磁性材料探索に取り組んだ。対象とする材料系として、汎用元素のみから構成される規則合金「ホイスラー合金」に着目し、反強磁性となる組成の新規探索、並びにその物性解明を目的とした。ホイスラー合金は鉄、コバルト、マンガン、バナジウムといった遷移金属元素と、ゲルマニウムやシリコン、アルミニウムのような半導体・軽金属元素を主たる構成元素とする。これらは地殻中に比較的豊富に存在するとされており、IrMn を反強磁性体ホイスラー合金で代替することで、高機能電子デバイス製造における元素戦略上のリスク回避、並びに価格抑制に寄与できるものと考えられる。

HARFIR では、第一原理計算とモデル計算の理論研究チームとホイスラー合金の薄膜成長の実験チームのそれぞれに、高度な知見を有する専門家グループを配置し、相互に連携することでスピンバルブ構造を構成する新規反強磁性体ホイスラー合金材料の研究を効率的に遂行する。薄膜試料の評価に於いては、参画研究グループが所有する放

射光ビームラインと高分解能（走査）透過電子顕微鏡、高感度磁気・電気伝導特性評価装置を駆使し物性を評価すると共に、スピンバルブ構造を作製し「交換バイアス効果」を実証する。プロジェクトの終盤においては開発した反強磁性体ホイスラー合金薄膜を応用したトンネル磁気抵抗（TMR）並びに巨大磁気抵抗（GMR）素子を試作しデバイスコンセプトを示す。最終的に、交換バイアス磁界 1 kOe 以上、臨界温度であるブロッキング温度（ T_B ）300 K 以上の実現を目指す。イリジウムの希少性に着目したグループはこれまでになく、また、反強磁性ホイスラー合金材料の物性・交換バイアス研究に理論と実験の両側面から取り組むのは我々が最初である。従って、HARFIR によって創出される成果は新規的かつ高いインパクトを与えるものと期待される。

主たる結果・研究成果

第一原理計算並びに交換バイアス磁界に対するモデル計算を行い、ホイスラー合金の規則相と磁性、並びに、反強磁性体ホイスラー合金と強磁性薄膜との積層構造における交換バイアス効果の理論検討を行った。本プロジェクトによって、ホイスラー合金の各原子サイトにおけるスピン間の相互作用を取り扱うモデルを構築し、定量的に実験結果を再現することに成功した。実験においては、スパッタリング法を用いて薄膜作製を行った。実験と、第一原理計算の結果から得られる知見とを活用することで効率的に材料組成のスクリーニングを行い、数多くの組成のホイスラー合金の中から $L2_1$ 型 Ru_2MnGe 、 $B2$ 型 Ni_2MnAl 、 $A2$ 型 Mn_2VAl の 3 組成を候補材料として選び出した。一連の材料について、精緻な組成・成膜条件の制御を行いエピタキシャル薄膜作製に成功した。更に、ホイスラー合金薄膜上に強磁性体を成膜した積層構造の試料を作製し、低温においてではあるものの、3 組成全てに関して交換バイアス効果を発現することに成功した。10 K における交換バイアス効果は、 $B2$ 型 Ni_2MnAl を用いた場合よりも $L2_1$ 型 Ru_2MnGe を用いた試料に於いて大きいことが明らかになり、その差異は反強磁性体ホイスラー合金の基底状態における磁気構造の違いが一因と考えられることを第一原理計算とモデルシミュレーションにより示した。一方、 $A2$ 型 Mn_2VAl を用いた試料では 250 K まで交換バイアス効果が得られることを実験的に示すことに成功した。一連の試料は高分解能（走査）透過電子顕微鏡（TEM）、放射光 X 線、並びに中性子線回折によりその結晶構造と磁気特性を詳細に解析し、反強磁性体ホイスラー合金の薄膜物性に関する新たな知見を得ることに成功した。また、開発した材料を用いた TMR、GMR 素子の実験を行い、デバイス構造においても効果が発現することを実証した。

将来的にはブロッキング温度・交換バイアス効果の更なる向上が望まれるものの、本プロジェクトにより、ホイスラー合金において $L2_1$ 、 $B2$ 、 $A2$ いずれの規則相においても交換バイアス効果が発現することを示すと共に、ブロッキング温度を研究開始当初の値から 2 倍にまで向上することに成功した。

国際共同研究による付加価値

研究初期の材料スクリーニングに於いて、第一原理計算による材料設計と試験的な薄膜試料作製を組み合わせるとともに、日欧複数の研究グループで実験を分担したことで短期間のうちに材料選定を行うことが出来た。特に実験では、EU 側の多結晶及びコンビナトリアル的な薄膜作製手法と日本側のエピタキシャル成膜技術を各々に活用することで広範な組成のスクリーニングと高品位薄膜による物性の見極めとの両立が可能となった。また、高分解能 TEM や放射光といった最先端技術に依る分析結果を理論チームに速やかにフィードバックすることで、理論サポートのスピードアップが実現し、研究の加速化につながった。

更に、本プロジェクトを通じて日欧間の交流は従前と比較して強固なものとなり、共同研究の枠組も強化された。一例として、本プロジェクトに参画する日・英の学生が主催したサマースクールが開催されたことが挙げられるが、若手養成と継続的な国際的研究ネットワークの構築という観点で特筆すべき部分である。

プロジェクト成果物・特許

本プロジェクトによる成果を、製品試作あるいは特許といった形で展開するためにはブロッキング温度の向上等の課題を克服する必要がある。しかしながら、本プロジェクトで得られた知見が先鞭となり、ホイスラー合金に限らず、IrMn に代わる反強磁性材料の基礎・応用両面での研究が加速するものと期待される。

プロジェクト概要

イリジウムを代替するホイスラー合金(英語名: **Heusler alloy replacement for Iridium, HARFIR**) は、基礎的研究分野における国際共同研究プロジェクトである。日本側研究代表者を高梨弘毅 東北大学金属材料研究所 教授、EU 側研究代表者を廣畑貴文 ヨーク大学 教授が務める。研究参画機関は、日本側が東北大学金属材料研究所、高エネルギー加速器研究機構であり、EU 側がヨーク大学(イギリス)、ビーレフェルト大学(ドイツ)、コンスタンツ大学(ドイツ)、ブダペスト工科経済大学(ハンガリー)、マッキントッシュコンサルタンツ(イギリス)である。プロジェクト期間は2013年9月からの43カ月間であった。