

HIỆU ỨNG TỪ ĐIỆN TRỞ CỦA MÀNG MỎNG NiMnSb TRONG CẤU TRÚC ĐƠN LỚP VÀ ĐA LỚP

Lê Thanh Hùng, Nguyễn Anh Tuấn, Nguyễn Phúc Dương

Viện đào tạo Quốc tế về Khoa học vật liệu (ITIMS), Trường đại học Bách khoa Hà nội

E-mail: lehung@itims.edu.vn

TÓM TẮT

Hiệu ứng từ điện trở (MR) của các màng mỏng đơn lớp NiMnSb và đa lớp NiMnSb/Cu/Co đã được nghiên cứu. Kết quả cho thấy đây là hiệu ứng kiểu từ điện trở khổng lồ (GMR), và sự thay đổi lớn nhất của hiệu ứng này (tỷ số MR_{max}) ở nhiệt độ phòng đối với màng mỏng đơn lớp NiMnSb có giá trị $MR_{max} < 1\%$. Trong khi đó, đối với cấu trúc đa lớp NiMnSb/Cu/Co, $MR_{max} > 1\%$. Dựa trên mô hình lý thuyết từ điện trở biên hạt và kết hợp với các phép phân tích cấu trúc, có thể cho rằng hiệu ứng kiểu GMR của các màng mỏng đơn lớp là do cơ chế vận chuyển phụ thuộc spin qua các biên hạt gây nên. Trong trường hợp của cấu trúc đa lớp, kiểu van spin, hiệu ứng từ điện trở ghi nhận được bao gồm những đóng góp chính của sự vận chuyển phụ thuộc spin qua cấu trúc lớp kiểu van spin, bên cạnh đó là đóng góp của cơ chế từ điện trở biên hạt của lớp NiMnSb. Nghĩa là cấu trúc lớp kiểu van spin đó đã gây ra hiệu ứng từ điện trở khổng lồ GMR.

Từ khoá: Từ điện trở biên hạt, hợp kim bán Heusler, tính nửa kim loại, spintronics.

GIỚI THIỆU

Thuật ngữ hợp kim Heusler được xuất phát từ sau khi Friedrich Heusler khám phá ra hệ hợp kim sắt từ Cu_2MnAl vào năm 1903 [1]. Người ta nhận thấy rằng mặc dù được tạo thành từ những nguyên tố không có tính sắt từ, các hợp kim kiểu Heusler (X_2YZ) vẫn có thể có tính chất của sắt từ kim loại [2]. Điều đặc biệt hơn cả là ở các hợp kim đó các điện tử dẫn chỉ có một phương spin xác định, nghĩa là có độ phân cực rất cao, về mặt lý thuyết là 100%. Từ đó nhiều hợp kim sắt từ khác nhau có kiểu cấu trúc Heusler đã được tìm ra. Năm 1983 nhóm nghiên cứu của de Groot đã thực hiện tính toán lý thuyết vùng cho một loại hợp kim có kiểu khác đôi chút, là NiMnSb, đã cho thấy rằng hợp kim này cũng có tính sắt từ với độ phân cực spin lên đến 100% giống như các hợp kim Heusler [2]. Những hợp kim như thế (có cấu tạo chung là XYZ) được gọi là hợp kim *bán Heusler* và có tính chất *nửa kim loại* (half-metallic) vì chỉ dẫn điện bằng một loại điện tử có spin ứng với dải con chưa được lấp đầy.

Trong họ các hợp kim Heusler, các bán Heusler có nhiệt độ Curie cao, như NiMnSb có $T_C = 730$ K, và có tính nửa kim loại điển hình (độ phân cực spin $P > 80\%$),

được tập trung nghiên cứu nhiều hơn cả vì khả năng ứng dụng rộng rãi của chúng trong công nghệ spintronics (spin từ) [3]. Cụ thể là chúng có thể dùng làm nguồn phun spin thay thế cho các kim loại hay hợp kim sắt từ truyền thống có độ phân cực spin thấp hơn nhiều (thường không quá 50%) trong các cấu trúc van spin hay cấu trúc tiếp xúc xuyên ngầm từ (MTJ), mà ở đó sử dụng các hiệu ứng GMR hay TMR [4], nhằm nâng cao hiệu quả điều khiển spin điện tử [5, 6]. Trong những nghiên cứu trước đây trên hợp kim bán Heusler dạng khối CoMnSb, chúng tôi đã quan sát thấy có hiệu ứng kiểu từ điện trở khổng lồ (GMR) và cũng đã giải thích hiện tượng này dựa trên cơ chế vận chuyển phụ thuộc spin qua biên hạt [7]. Trong công trình ở đây, chúng tôi thông báo những kết quả nghiên cứu về hiệu ứng từ điện trở của hợp kim sắt từ nửa kim loại NiMnSb ở dạng màng mỏng đơn lớp cũng như đa lớp NiMnSb/Cu/Co (kiểu van spin).

THỰC NGHIỆM

Màng mỏng đơn lớp NiMnSb được lắng đọng lên trên đế Si có nhiệt độ khác nhau (T_{Sub}) từ $150 \pm 350^\circ C$, bằng phương pháp bốc bay nỏ với chân không cơ sở $\sim 10^{-6}$ mbar, và khoảng cách từ thuyền tới đế là 120 mm. Vật liệu ban đầu để bốc bay là bột hợp kim NiMnSb được chế tạo bằng phương pháp nóng chảy hồ quang trong môi trường khí trơ Ar (99,99%) từ các vật liệu đơn chất có độ sạch cao (99,9%), sau đó được nghiên cứu trong môi trường bảo vệ cho tới khi kích thước hạt cỡ ~ 50 μm . Chiều dày các màng mỏng được xác định bằng phương pháp vạch mũi dò, sử dụng máy Alpha step, cho thấy các màng mỏng đơn lớp NiMnSb bốc bay ở các nhiệt độ đế khác nhau có chiều dày nằm trong khoảng $140 \div 185$ nm.

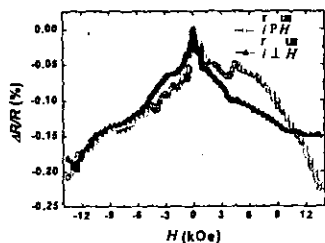
Để chế tạo các cấu trúc đa lớp kiểu van spin NiMnSb/Cu/Co, lớp NiMnSb đã được tạo ra trước bằng phương pháp bốc bay nỏ có chiều dày cố định khoảng 140 nm, sau đó được đưa vào hệ phún xạ catốt để lắng đọng tiếp các lớp Cu, có chiều dày thay đổi từ 4 đến 15 nm, và các lớp Co, có chiều dày không đổi ~ 40 nm, với tốc độ lắng đọng $\sim 0,3-0,4$ Å/s. Hình thái bề mặt của màng mỏng được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FESEM) và hiển vi lực nguyên tử (AFM). Tính chất từ của các mẫu đơn lớp và đa lớp được khảo sát bằng từ kế mẫu rung (VSM). Từ điện trở được đo ở nhiệt độ phòng, bằng phương pháp bốn đầu ra trên mẫu dạng thanh có kích thước (10×3)

mm², dòng điện một chiều có giá trị 5mA được đặt dọc theo chiều dài của thanh mẫu, và đo theo cả hai cấu hình là phương của từ trường đặt vào (luôn nằm trong mặt phẳng mẫu) hướng song song và vuông góc với chiều dòng điện (luôn đặt dọc theo chiều dài của mẫu).

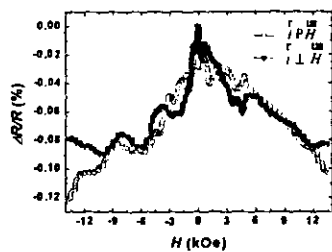
KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Kết quả đo hiệu ứng từ điện trở theo nhiệt độ để của các màng mỏng đơn lớp NiMnSb được trình bày ở hình 1. Đặc trưng điện trở âm, nghĩa là điện trở giảm khi cường độ từ trường ngoài tác dụng tăng lên, ở cả hai cấu hình đo cho thấy rằng đây là kiểu tương tự như hiệu ứng từ điện trở khổng lồ (GMR) trong các cấu trúc từ đa lớp hay dạng hạt. Mặt khác, các khảo sát đều cho thấy xét về toàn thể không ghi nhận được dấu hiệu của từ điện trở dị hướng (AMR) một cách đặc trưng, rõ ràng như vẫn thường quan sát thấy ở những màng mỏng sắt từ đơn lớp của các kim loại hay hợp kim sắt từ thông thường. Như vậy có thể hiểu là sự đóng góp của hiệu ứng từ AMR ở đây là không đáng kể. Vì vậy trong trường hợp này có thể gọi hiệu ứng từ điện trở ghi nhận được là *hiệu ứng từ điện trở kiểu GMR*.

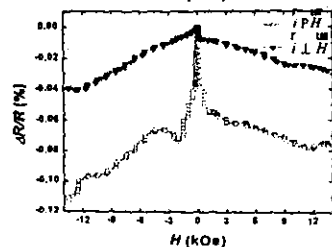
Khi phân tích hình thái bề mặt của các màng mỏng đơn lớp NiMnSb được lắng đọng ở các nhiệt độ khác nhau, chúng tôi đã nhận thấy rằng các màng mỏng được tạo thành từ các hạt hay đám hạt (hình 2) với kích thước bị ảnh hưởng khá mạnh vào nhiệt độ để, vì đây là nguồn năng lượng quan trọng nhất ảnh hưởng trực tiếp đến việc hình thành cấu trúc tinh thể trong quá trình lắng đọng.



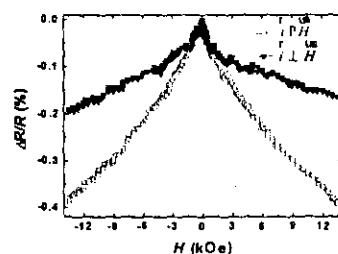
a) $T_{Sub} = 150^{\circ}C$



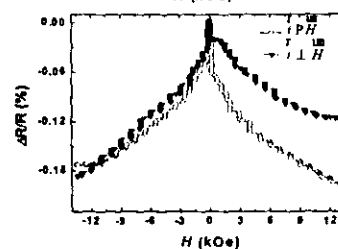
b) $T_{Sub} = 200^{\circ}C$



c) $T_{Sub} = 250^{\circ}C$



d) $T_{Sub} = 300^{\circ}C$



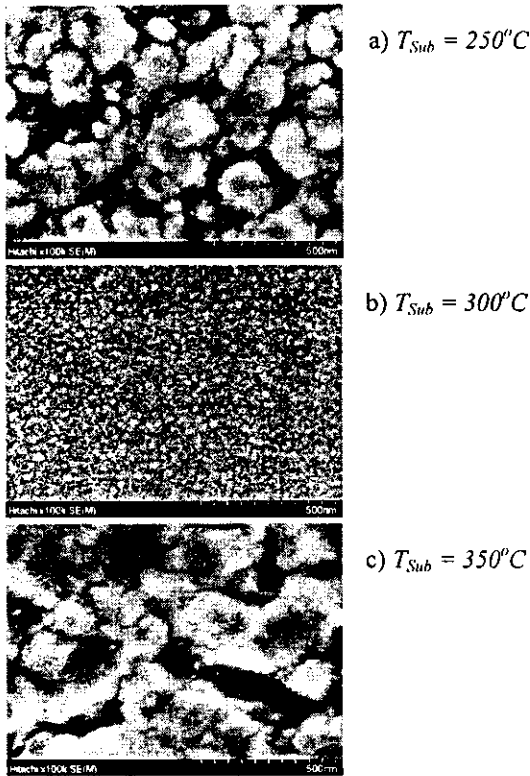
e) $T_{Sub} = 350^{\circ}C$

Hình 1. Hiệu ứng từ điện trở của màng mỏng đơn lớp NiMnSb được lắng đọng ở nhiệt độ để khác nhau.

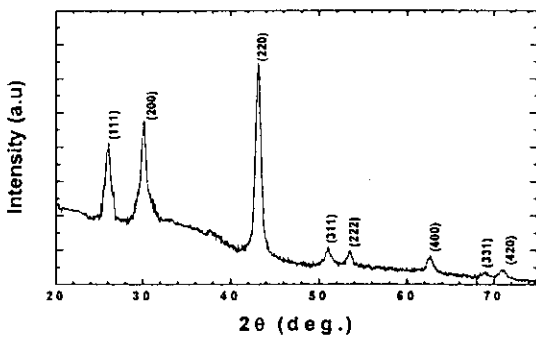
Các ảnh FE-SEM quan sát thấy màng được kết tinh dưới dạng hạt rất rõ ràng. Chính vì vậy, nguyên nhân dẫn tới hiệu ứng từ điện trở kiểu GMR trong các màng mỏng đơn lớp NiMnSb có thể được giải thích dựa trên mô hình lý thuyết hiệu ứng từ điện trở biên hạt [8].

Có thể cho rằng tổng điện trở của mẫu là do đóng góp của hai thành phần, thành phần nội hạt (là pha chính, được xác nhận bằng nhiễu xạ tia X như một ví dụ cho thấy ở hình 3) và thành phần vùng biên hạt. Do đó cấu trúc các hạt sắt từ cách nhau bởi các biên hạt sẽ tương tự như một cấu trúc từ đa lớp. Mômen từ giữa các hạt định hướng lộn xộn khi chưa có từ trường ngoài tác dụng, và định hướng song song với nhau theo phương từ trường đặt vào hệ, dẫn đến xuất hiện hiệu ứng từ điện trở kiểu GMR. Ngoài thành phần pha chính NiMnSb, trong màng mỏng NiMnSb có thể còn có các pha sắt từ cứng hoặc các pha không đúng hợp phần tạo nên trật tự phân sắt từ hoặc sự bất định hướng spin tại vùng biên hạt. Các spin tại vùng biên hạt sẽ tiếp tục quay khi tăng giá trị từ trường ngoài. Kết quả làm giá trị điện trở tổng của vật liệu tiếp tục giảm, hay hiệu ứng từ điện trở âm tiếp tục tăng mặc dù mômen từ bên trong các hạt có thể đã hoàn toàn định hướng theo phương từ trường ngoài. Như thấy trong các đồ thị ở hình 1, GMR vẫn chưa đạt tới giá trị bão hòa ở từ trường 13 kOe. Đây cũng là một đặc trưng ở các hệ dạng hạt, là trường bão hòa cho hiệu ứng GMR khá cao.

Thành phần điện trở biên hạt đóng góp vào điện trở chung của mẫu càng lớn khi diện tích của biên hạt càng lớn. Như thấy ở hình 1, màng được lắng đọng ở $T_{Sub} = 300^{\circ}C$ có các hạt NiMnSb với kích thước mịn nhất (khoảng 30-50 nm, xem hình 2b) nên được xếp chặt hơn màng mỏng có tính liên tục cao. Qua phân tích hiển vi lực nguyên tử các màng mỏng này cho thấy các hạt ở vùng bề mặt có kích thước phân bố từ 10 ÷ 40 nm và vùng biên hạt rộng và sâu cỡ vài chục nanomet (hình 4).



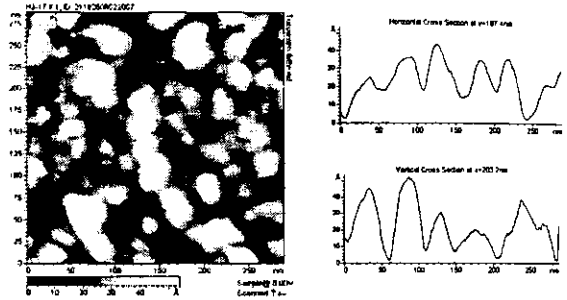
Hình 2. Ảnh chụp FE-SEM bề mặt của màng mỏng NiMnSb chế tạo tại nhiệt độ để khác nhau.



Hình 3. Phổ nhiễu xạ tia X của màng mỏng đơn lớp NiMnSb lắng đọng tại nhiệt độ để 300°C.

Do vậy các màng mỏng này đạt được hiệu ứng từ điện trở có tỷ số cao nhất và thể hiện tính "trơn tru" nhất. Khi kích thước hạt lớn và tách biệt hơn, diện tích biên hạt giảm đi, như thấy ở các màng được lắng đọng ở $T_{Sub} = 250$ và $350^\circ C$ (hình 2a, c), hiệu ứng từ điện trở giảm đi một cách rõ ràng và hơn thế nữa đường GMR có vẻ "gập ghềnh" hơn. Như vậy, đối với vật liệu có cấu trúc dạng hạt, điện trở của vùng biên hạt có ảnh hưởng lớn tới tỷ số của hiệu ứng từ điện trở.

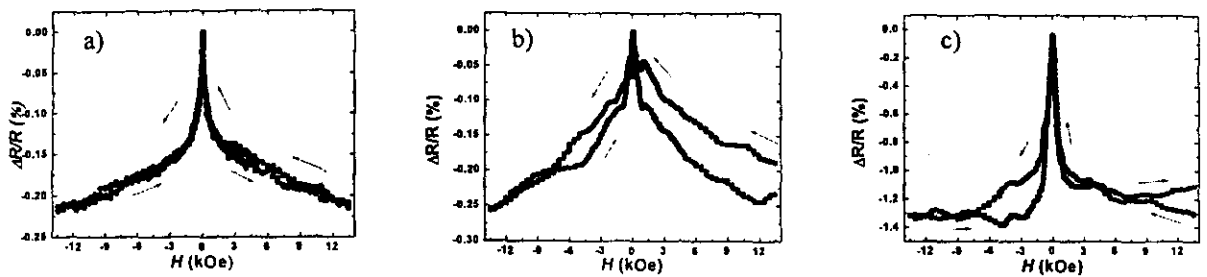
Ngoài ra, như vừa đề cập đến, hiện tượng về dáng điệu biến thiên kiểu "uốn lượn" hay "bậc thang" ở những đường đặc trưng GMR cũng cần phải được lưu ý



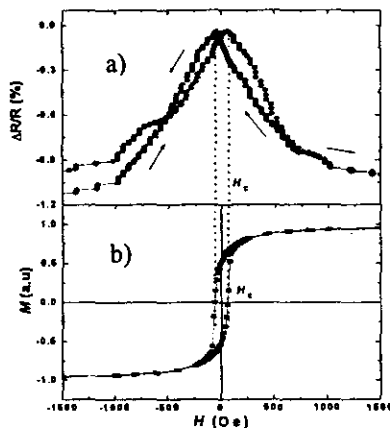
Hình 4. Ảnh chụp AFM bề mặt của màng mỏng NiMnSb chế tạo tại nhiệt độ để 300°C.

tới. Rất có thể những dáng điệu đó là đóng góp không nhỏ của hiệu ứng AMR tổng cộng của tất cả các hạt sắt từ NiMnSb. Như thấy rõ ở các đồ thị hình 1a,b,c, có những vùng mà khi từ trường tăng, sự biến thiên của từ điện trở cũng tăng, nghĩa là theo chiều hướng của điện trở dương, mặc dù xét về toàn bộ vẫn duy trì sự biến thiên của điện trở âm. Hiện tượng này càng thể hiện rõ khi các hạt sắt từ có kích thước lớn ở đó đóng góp của tán xạ biên hạt gây nên GMR giảm đi. Bên cạnh đó một hiện tượng khác, dù có vẻ chưa được rõ ràng nhưng cũng dễ nhận thấy, đó là sự biến thiên kiểu "bậc thang" ở các đường đặc trưng GMR trên đây. Đó có thể là đóng góp của hiện tượng vận chuyển kiểu "nhảy cóc" (hopping) qua biên hạt, một thể loại kiểu dẫn điện phổ biến ở các vật liệu có cấu trúc dạng hạt. Tuy nhiên điều này cần phải được nghiên cứu thêm để có thể kết luận chắc chắn hơn. Đây cũng là vấn đề lý thú khi nghiên cứu về các hiện tượng vận chuyển ở trong các cấu trúc dạng hạt. Ngoài ra, như nhận thấy cũng từ hình 1, tỷ số của hiệu ứng từ điện trở theo phương song song thường lớn hơn theo phương vuông góc. Đó có thể là ảnh hưởng của yếu tố hình học, vì mẫu để đo GMR ở đây có dạng thanh, nên quá trình tán xạ spin ở biên hạt theo hướng dọc thanh lớn hơn theo hướng ngang.

Hình 5 là từ điện trở ghi nhận được của cấu trúc đa lớp kiểu van spin NiMnSb(140 nm)/ t_{Cu} /Co(40 nm) ứng với chiều dày của lớp Cu là $t_{Cu} = 4$ nm, 10 nm và 15 nm. Ở đây màng đơn lớp NiMnSb đã được lắng đọng ở $T_{Sub} = 300^\circ C$ có độ nhám bề mặt rất nhỏ, < 4 nm (xem ảnh ở hình 2b và hình 4). Kết quả thu được cũng cho thấy đây là hiệu ứng kiểu GMR điển hình, đúng hơn là hiệu ứng van spin. Đặc điểm chung dễ nhận thấy ở các đường từ điện trở này là có hai vùng biến đổi rõ ràng. Trong vùng từ trường thấp, đường từ điện trở thể hiện độ dốc lớn với dạng đỉnh nhọn do quá trình tán xạ phụ thuộc spin qua các lớp của cấu trúc van spin gây ra, nên sớm đạt được trạng thái sắp xếp song song của mômen từ của các lớp NiMnSb và Co. Còn ở trong vùng từ trường cao, quá trình tán xạ biên hạt, và cả đóng góp của AMR của màng đơn lớp NiMnSb như đã đề cập ở trên, vẫn tiếp tục đóng góp vào quá trình tán xạ, nên thể hiện nổi trội ở vùng từ trường này, tạo ra độ dốc thấp, có dạng "tù" hơn rất nhiều.



Hình 5. Từ điện trở của van spin NiMnSb/(140 nm)/ t_{Cu} /Co (40 nm); a) $t_{Cu} \sim 4$ nm, b) $t_{Cu} \sim 10$ nm, c) $t_{Cu} \sim 15$ nm.



Hình 6. Đặc trưng từ điện trở (a) và đường cong từ trễ (b) của van spin có $t_{Cu} \sim 15$ nm.

Quan sát tỷ mỉ hơn trong vùng từ trường thấp ~ 1 kOe cho thấy có độ tách ở đỉnh của đường đặc trưng van spin. Các đỉnh tách này ứng với lực kháng từ tổng cộng của màng đơn lớp NiMnSb và Co (ở nhiệt độ phòng lần lượt là 30 Oe và 60 Oe) (hình 6). Trong vùng từ trường thấp các giá trị GMR lớn nhất đạt được ở nhiệt độ phòng ứng với hiệu ứng van spin còn khá nhỏ, chỉ khoảng 0,1-1,0%, trong khi các nghiên cứu khác trên một cấu trúc van spin tương tự NiMnSb(20nm)/Cu(10nm)/NiFe(6nm) cũng chỉ đạt được khoảng 7% tại 4,2 K [9]. Một số yếu tố có ảnh hưởng mạnh tới độ lớn của hiệu ứng van spin có thể là độ nhám bề mặt tiếp xúc của NiMnSb/Cu, độ phân cực spin của lớp NiMnSb, độ "sạch" pha của lớp NiMnSb trong cấu trúc, và độ dày hợp lý trong trường hợp này của lớp Cu, v.v....

KẾT LUẬN

Các màng mỏng đơn lớp NiMnSb đã được chế tạo thành công bằng phương pháp bốc bay nỏ và hiệu ứng từ điện trở kiểu GMR đã quan sát thấy ở hệ sắt từ nửa kim loại kiểu bán Heusler này. Vai trò biến hạt đã được sử dụng ở đây cho nguyên nhân của hiệu ứng này. Đối với các cấu trúc đa lớp kiểu van spin cũng quan sát thấy có hiệu ứng van spin như ở các cấu trúc từ đa lớp thông

thường. Ở đây còn cho rằng bên cạnh quá trình vận chuyển phụ thuộc spin qua các lớp là chính, còn có đóng góp của hiệu ứng từ điện trở biên hạt của màng mỏng đơn lớp NiMnSb. Cần tiếp tục nghiên cứu để nâng cao phẩm chất của các van spin có sử dụng vật liệu nửa kim loại, trong đó các yếu tố như tính sắt từ nửa kim loại có độ phân cực spin cao của lớp NiMnSb cũng như yếu tố bề mặt tiếp giữa các lớp NiMnSb/Cu là rất quan trọng.

Lời cảm ơn

Công trình này được thực hiện trong khuôn khổ của Chương trình Nghiên về Khoa học và Công nghệ Nano mã số 404906 và dự án hợp tác VLIR-HUT mã số AP05/Prj3/Nr02.

Tài liệu tham khảo

- [1] F. Heusler: Verh. Dtsch. Phys. Ges. 5, (1903) 219.
- [2] R. A. deGroot, F. M. Mueller, P. G. vanEngen, and K. H. J. Buschow, *New class of materials: Half-metallic ferromagnets*, Phys. Rev. Lett. ,50 (1983) 2024-2027.
- [3] M J Otto, R A M van Woerden, P J van der Valk, J Wijngaard, C F van Bruggen , C Haas, *Half-metallic ferromagnets: 1. Structure and magnetic properties of NiMnSb and related inter-metallic compounds*, J. Phys.: Condens. Matter 1 (1989) 2351-2360.
- [4] Michael Ziese, Martin J. Thornton, *Spin electronics*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2001.
- [5] K.H.J. Bushow, *Handbook of magnetic Materials*, edited by Elsevier, vol.12, (1999) 1.
- [6] J.M.D.Coey and M.Venkatesan, *Half-metallic ferromagnetism: The example of CrO₂*, J. Appl. Phys. 91 (2002) 8345-8350.
- [7] Lê Thanh Hùng, Nguyễn Phúc Dương, Nguyễn Anh Tuấn, Thân Đức Hiền, *Hiệu ứng từ điện trở của hợp kim bán Heusler CoMnSb*, Vật lý Chất rắn, Tập 3 (2006) 1135-1138 (Tuyển tập các báo cáo Hội nghị vật lý toàn quốc VI, Hà nội, 2005).
- [8] S. I. Rybchenko, Y. Fujishiro, H. Takagi, and M. Awano, *Effect of grain boundaries on the magneto-resistance of magnetite*, Phys. Rev. B 72, (2005) 054424.
- [9] J. A. Caballero, Y. D. Park, J. R. Childress, J. Bass, W.-C. Chiang, A. C. Reilly, W. P. Pratt, Jr. and F. Petroff, *Magneto-resistance of NiMnSb-based multi-layers and spin valves*, J. Vac. Sci. Techno.A 16 (1998)1801-1805.