

異常分散効果を用いた X 線回折によるハーフメタルホイスラー合金  
 $\text{Co}_2\text{MnSi}$  の構造と原子規則に関する研究  
Study of the structure and chemical ordering in half-metallic Heusler alloy  
 $\text{Co}_2\text{MnSi}$  using X-ray diffraction with an anomalous dispersion effect

桜庭 裕弥<sup>a</sup>, 大倉 遼<sup>a</sup>, ボス スボロジャティ<sup>a</sup>, 小金澤 智之<sup>b</sup>, 高梨 弘毅<sup>a</sup>  
Yuya Sakuraba<sup>a</sup>, Ryo Okura<sup>a</sup>, Bosu Subrojadi<sup>a</sup>, Tomoyuki Koganezawa<sup>b</sup>, Koki Takanashi<sup>a</sup>

<sup>a</sup>東北大学金属材料研究所, <sup>b</sup>(財)高輝度光科学研究センター

<sup>a</sup>Tohoku Univ., <sup>b</sup>JASRI

ホイスラー合金系ハーフメタルは次世代の磁気ヘッド用の磁気抵抗素子に応用されることが期待されている。本研究では、BL46XUにおいて異常分散効果を用いた X 線回折によって、 $\text{Co}_2\text{MnSi}$  のハーフメタル性を消失させるとされる Co と Mn 間の不規則状態( $D0_3$ )を評価した。その結果、 $400^\circ\text{C}$ 以上の熱処理を行った試料においては  $D0_3$  ディスオーダー量が 3%以下であることを定量的に見積もることに成功した。

キーワード： ハーフメタル、巨大磁気抵抗素子、HDD、異常分散効果

#### 背景と研究目的：

2 Tbit/inch<sup>2</sup> の記録密度を超える超大容量ハードディスクドライブ(HDD)を実現させるためには、現在のトンネル磁気抵抗(TMR)素子に替わる新たな磁気センサーを実現することが必須である。これはトンネル障壁層を持つ TMR 素子では、記録密度向上による微細化により素子抵抗が増大し、十分な S/N 比を確保できなくなるためである。強磁性層/非磁性金属層/強磁性層の膜構成を持つ面直通電型の巨大磁気抵抗素子(CPP-GMR 素子)は、全層が金属層で構成されるため、TMR 素子よりも素子抵抗が小さく、センサーを数 10 nm サイズまで微細化しても素子抵抗を小さく維持できるため、次世代の HDD 用ヘッドとして期待されている。しかしながら、CPP-GMR 素子は TMR 素子に比べて磁気抵抗(MR)比が小さく、読み出しの際の電圧出力を確保できないことが大きな課題とされている。近年、ハーフメタル(完全にスピン偏極した伝導電子を持つ材料)として期待される Co 基のホイスラー合金( $\text{Co}_2\text{MnSi}$ ,  $\text{Co}_2\text{FeAlSi}$  など)を強磁性電極とした CPP-GMR 素子において、室温で 40%を超える大きな MR 比が観測され注目を集めている[1-4]。この MR 比は通常の 3d 遷移金属(Fe, Co など)を用いた場合に比べ、おおよそ一桁大きな値であり、これらのホイスラー合金の高いスピン偏極率を明瞭に示唆する結果である。しかしながら、これらの CPP-GMR 素子を実際の磁気センサーとして応用するためには、更に大きな MR 比と適当な面積抵抗を得ることが必須であり、現在研究が盛んに行われている。

ホイスラー合金系ハーフメタルのフェルミ準位におけるエネルギーギャップは、原子の規則状態に非常に敏感であることが知られ、例えば  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  (CMS)においては、Mn サイトを Co 原子が占有した場合 ( $D0_3$  ディスオーダー)、ハーフメタル性が消失することが理論的に予測されている(図 1)。すなわち、より高いスピン偏極状態を実現し、更に大きな MR 比を得るためには、 $D0_3$  ディスオーダーの生成を抑制し、より理想的な原子規則性を有する CMS 電極を作製する必要がある。しかしながら、Co と Mn はその原子番号が近接しているために、原子散乱因子がほぼ同程度であり、実験室における Cu K $\alpha$ 線等の特性 X 線を用いた X 線回折法では、その不規則状態を定量的に評価することは極めて難しい。2010B 期において我々は、BL46XU において放射光による Co と Mn の異常分散を利用することによって、様々な条件で作製した  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  単結晶薄膜の X 線回折実験を行い、Co アンチサイト量を定量的に評価することを試みた。その結果、CMS に対する熱処理温度を上昇させることによって、 $D0_3$  ディスオーダーが減少することを定性的に確認したものの、ディスオーダー量の定量評価を行うことは出来なかった[5]。これは、測定に利用した X 線エネルギーが Co や Mn の K 吸収端近傍であったため、異常分散項のエネルギー依存性が非常に

急峻であり、定量評価に必要な回折強度の見積り誤差が大きくなってしまったためであった。そこで、2011A 期においては、 $\text{Co}_2\text{MnSi}$  の  $L2_1$  規則線として知られる(111)ピークに焦点を絞り、回折線強度の X 線エネルギー依存性を評価することにした。完全に  $L2_1$  規則化した  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  の Co, Mn, Si の各原子サイトを X, Y, Z サイトとすると、(111)ピークの回折線強度  $I_{111}$  は X エネルギー  $E$  と X 線の入射角度  $\theta$  に依存する形で以下の式で与えられる。

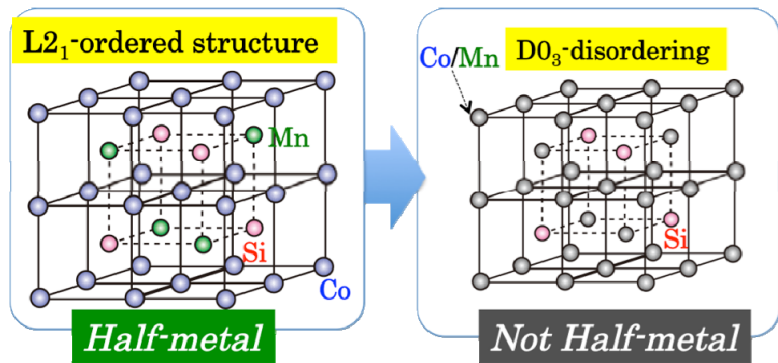


図 1.  $L2_1$  構造の  $\text{Co}_2\text{MnSi}$ (左)。  $D0_3$  構造(右)になった場合は、ハーフメタル性が失われることが予測されている。

$$I_{111}(E, \theta) = |f_Y(E, \theta) - f_Z(E, \theta)|^2 \times A(E, \theta) \times L_p(E, \theta) + I_{bg}(E) \quad (1)$$

ここで、 $f_{Y(Z)}$  は Y(Z)サイトの原子散乱因子、 $A$  は吸収因子、 $L_p$  はローレンツ偏光因子、 $I_{bg}$  はバックグラウンドとなる X 線強度を示す。完全に  $L2_1$  規則化した  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  においては  $f_Y=f_{\text{Mn}}$ ,  $f_Z=f_{\text{Si}}$  であるため、Co 原子からの散乱の寄与は(111)ピークには現れないが、Co と Mn 間に  $D0_3$  ディスオーダーがあり  $\{\text{Co}_{(1-x)/2}\text{Mn}_{x/2}\}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$  となっていた場合、 $f_Y=xf_{\text{Co}}+(1-x)f_{\text{Mn}}$ ,  $f_Z=f_{\text{Si}}$  となるために、(111)ピークに  $f_{\text{Co}}$  の影響が現れる。すなわち、(111)ピークについて X 線エネルギーを Co の K 吸収端近傍で連続的に変化させることによって、 $I_{111}$  に対する Co 吸収端での異常分散効果の影響の大きさから  $D0_3$  ディスオーダー量  $x$  を定量的に評価することが可能であると考えられる。本研究では、上記実験を行うことによって CMS における  $D0_3$  ディスオーダー量  $x$  の熱処理温度依存性を評価することを試みた。

### 実験：

$\text{MgO}(001)$  単結晶基板上に Cr/Ag を下地層として成膜し、 $\text{Co}_2\text{MnSi}(50\text{nm})$  を堆積させた試料について、 $\text{Co}_2\text{MnSi}$  を  $650^\circ\text{C}$  で熱処理したものを測定の対象とした。この温度では高温の熱処理によって Si はほぼ Z サイト占有している可能性が高いことが過去の中性子回折実験の結果等からも示唆されている。試料は BL46XU に設置された HUBER 社製多軸回折装置を用い、室温にて測定を行った。

### 結果および考察：

図 2 に  $I_{111}$  の測定結果と、(1)に基づく計算結果を示す。計算の際には  $D0_3$  ディスオーダー量  $x$  を 0.03 から 0.2 まで変化させてシミュレーションを行った。完全に  $L2_1$  規則化した  $x = 0.0$  の場合においても Co 吸収端で  $I_{111}$  の僅かな飛びが見られるのは、試料薄膜による X 線の吸収量((1)における  $A$ )に吸収端の影響が現れるためである。実験結果とシミュレーション結果を比較した結果、誤差はあるものの  $D0_3$  ディスオーダー  $x$  の量は極めて小さく 0.03 以下であることが確認された。これらの結果から、前回 2010B 期の実験結果[5]と合わせ、CMS 薄膜の  $D0_3$  ディスオーダー量  $x$  の熱処理温度依存性を計算した結果を図 3 に示す。この結果から熱処理を行っていない CMS 薄膜においては、およそ 40%もの Co が Mn サイトを置換しアンチサイトを形成していることが分かった。この Co アンチサイトは  $250^\circ\text{C}$  の熱処理によって 27%程度まで

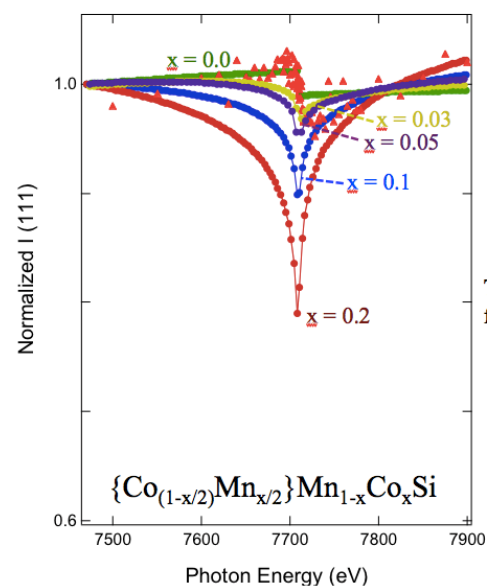


図 2.  $I_{111}$  の Co K 吸収端近傍での X エネルギー依存性の実験結果  $\blacktriangle$  と(1)に基づくシミュレーション結果

減少し、その後 400°C以上では 3%以下と極めて小さくなることが分かった。本実験の結果から、実験的に観測されていた熱処理温度増大による MR 比の改善の要因の一つとして、Co アンチサイトの低減が関与していることが実証された。また本実験での誤差範囲においては、400°C以降においては Co アンチサイト量に明瞭な変化が確認できなかったことから、400°C以降の MR 比向上の起源については更なる考察が必要である。また、400°C以上でも微量に存在すると考えられる  $DO_3$  ディスオーダーが最終的な MR 比にどの程度影響しているかを明らかにすることも今後の重要な課題である。

#### 今後の課題：

本実験での誤差範囲においては、400°C以降においては Co アンチサイト量に明瞭な変化が確認できなかったことから、400°C以降の MR 比向上の起源については更なる考察が必要である。また、400°C以上でも微量に存在すると考えられる  $DO_3$  ディスオーダーが最終的な MR 比にどの程度影響しているかを明らかにすることも今後の重要な課題である。

#### 参考文献：

- [1] T. Iwase, Y. Sakuraba, S. Bosu, K. Saito, S. Mitani, and K. Takanashi, *Appl. Phys. Express* 2, 063003 (2009).
- [2] Y. Sakuraba, K. Izumi, Y. Miura, K. Futasukawa, T. Iwase, S. Bosu, K. Saito, K. Abe, M. Shirai, and K. Takanashi, *Phys. Rev. B* 82, 094444 (2010).
- [3] T. M. Nakatani, T. Furubayashi, S. Kasai, H. Sukegawa, Y. K. Takahashi, S. Mitani, and K. Hono, *Appl. Phys. Lett.* 96, 212501 (2010).
- [4] Y. K. Takahashi, A. Srinivasan, B. Varaprasad, A. Rajanikanth, N. Hase, T. M. Nakatani, S. Kasai, T. Furubayashi, and K. Hono, *Appl. Phys. Lett.* 98, 152501 (2011).
- [5] 平成 22 年度 SPring-8 重点産業利用課題成果報告書 (2010B) 2010B1824.

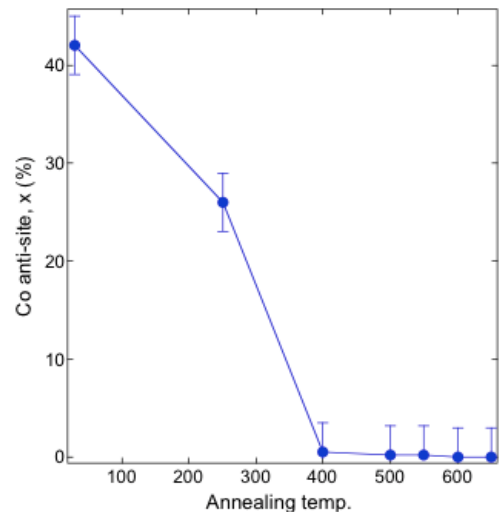


図 3. 本実験から算出した Co アンチサイト量  $x$  の CMS 薄膜熱処理温度依存性