

異常分散効果を用いた X 線回折法による高スピン偏極ホイスラー合金の規則度評価

Site Disorder Estimation of Highly Spin Polarized Heusler Alloys using X-ray Diffraction with Anomalous Dispersion

高橋 有紀子^a, 小金澤 智之^b, S. Li^a, 古林 孝夫^a, 鈴木 基寛^b, 中村 哲也^b, 宝野 和博^a
Yukiko K. Takahashi^a, Tomoyuki Koganezawa^b, Songtian Li^a, Takao Furubayashi^a, Motohiro Suzuki^b,
Tetsuya Nakamura^b, Kazuhiro Hono^a

^a(独)物質・材料研究機構、^b(公財)高輝度光科学研究センター
^aNIMS, ^bJASRI

高いスピン偏極率を持つ Co 基ホイスラー合金は、L₂₁ から DO₃ への不規則化によりスピン偏極率が大きく減少する。本研究では、ホイスラー合金中最も高いスピン偏極率を持つ Co₂Mn(GaGe) と Ag を用いて作製した巨大磁気抵抗(GMR)素子が 400°C 以上の熱処理で磁気抵抗(MR)比が減少する原因について、異常分散効果を用いた X 線回折法を用いて検討を行った。その結果、400°C 以上で DO₃ 不規則化が増加した。以上より、400°C 以上の熱処理で MR 比が減少する理由は、DO₃ 不規則の増加によるスピン偏極率の低下であることが明らかになった。

キーワード： Co 基ホイスラー合金、巨大磁気抵抗効果、DO₃ 不規則、異常分散効果

背景と研究目的：

Co 基ホイスラー合金は室温よりも十分に高いキュリー点を持ち、いくつかの合金ではスピン偏極率が 100% のハーフメタルが理論的に予測されているため、スピントロニクスデバイスの強磁性電極材料として注目されている。しかし、Co₂MnSi を使った強磁性トンネル接合(MTJ)においてのみ低温で実験的にハーフメタル性が示されている[1]のみで、室温でのハーフメタルの報告はない。

Co 基ホイスラー合金は X₂YZ で表される化学式を持ち、図 1 に示すような L₂₁ の規則構造をとる。しかし、L₂₁ 構造への規則化の駆動力が小さいために、DO₃ (X と Y の不規則)、B2 (Y と Z の不規則)、A2 (X と Y と Z の不規則) の不規則構造を容易にとる。このような不規則はスピン偏極率を減少させることが理論的に示されており[2]、Co 基ホイスラー合金では高スピン偏極率を実現するために高い規則度が必要となる。しかし、完全な規則構造を実現するのは熱力学的に困難なので、不規則状態でも高いスピン偏極率を示す材料を実現するために、我々は第 4 元素を Co 基ホイスラー合金に添加することによる電子構造の制御により高スピン偏極率材料の開発を行ってきた[3,4]。その結果、3 元系の Co 基ホイスラー合金では高々 60% 程度のスピン偏極率であったが、第 4 元素を添加することにより、60% 超えるような高いスピン偏極率を示す多くの材料を開発した[5]。中でも、Co₂Mn(GaGe) (以下 CMGG) は、74% のスピン偏極率を示し、これはホイスラー合金中最大の値である[3]。

垂直通電型(CPP) GMR 素子は、すべての層が金属で構成されているために素子抵抗が低い。そのために次世代のハードディスクドライブの再生ヘッドとして注目されている。しかし、一般的な強磁性金属を用いたときの MR 比が小さいことが問題であった。CPP-GMR 素子の MR 比は、強磁性電極に高スピン偏極率材料を使うことにより高い値が期待できる[6]。そこで、高い MR 比を実現するために、開発した材料 CMGG と Ag のスペーサ層を使って CPP-GMR 素子を作製した。面積抵抗変化

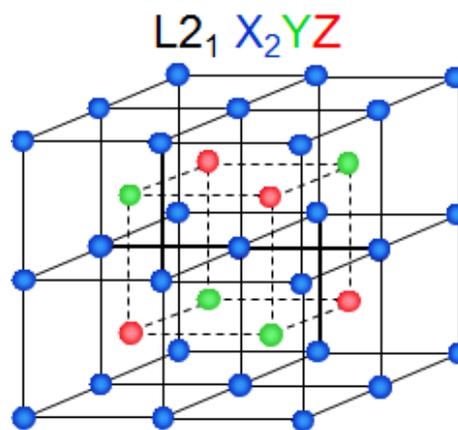


図 1. L₂₁ 規則構造

(ΔRA) (CPP-GMR 素子の出力および MR 比に対応する) は図 2 に示すように 400°C まで増加しその後減少した。CMGG は 350°C 以上の熱処理で L_{21} 構造へと規則化し、熱処理温度の増加とともに規則度が高くなる。そのため、400°C までの ΔRA の増加は、CMGG の規則度の改善によるスピン偏極率の増加のためである。一方、400°C 以上で CMGG の規則度が増加するにもかかわらず、 ΔRA は減少する。その原因を調べるために、TEM および 3 次元アトムプローブを用いて微細構造の検討を行った。その結果、400°C 以上の熱処理においても急峻な界面が保たれ、原子の拡散は認められなかった。Co 基ホイスラー合金では、特に DO_3 タイプ (Co と Mn の間の不規則) の不規則はスピン偏極率を大幅に減少させることが理論的に計算で示されている[2]。しかし、ラボで一般的に使われる Cu $K\alpha$ 線を用いた XRD では、Co と Mn の原子散乱因子の差が小さいため DO_3 不規則の見積もりが困難であるため、これまでその評価を行ってこなかった。そこで、本研究では、異常分散効果を用いることにより種々の温度で熱処理を行った CMGG 薄膜の DO_3 不規則の見積もりを行い、400°C 以上で MR 比が減少する原因について明らかにすることを目的に実験を行った。

実験：

薄膜は、超高真空マグネトロンスパッタ法で室温にて作製した。層構成は基板から MgO(001) 基板 / Cr(10nm) / Ag(100nm) / CMGG(20m) / Ag(5nm) / Ru(8nm) であり、薄膜作成後に 350°C から 500°C の温度にて真空中で熱処理を行った。Ag 下地層を成膜後、表面平坦化のために、300°C で 30 分熱処理を行っている。X 線回折実験は、BL46XU に設置された HUBER 社製多軸回折装置を用い、室温で行った。

結果および考察：

図 3 に DO_3 の不規則量を変化させたときの (111) 回折ピークのエネルギー依存性の計算結果を示す。異常散乱因子 f' 、 f'' は sasaki table[7] の値にエネルギー幅の補正を施した値を用いた。 DO_3 不規則が全く存在しない L_{21} 構造のときには、(111) の強度はエネルギーに対して単調に減少する。一方、 DO_3 の不規則が増加するに従い、7.7 keV の Co の吸収端付近で強度が増加する。 L_{21} の規則構造の構造因子は $F_{L_{21}} = 4|f_Y - f_Z|$ で表されるように、Co の原子散乱因子の寄与はない。一方、 DO_3 の不規則が入った場合、構造因子は $F_{L_{21}} = 4|x f_X + (1-x) f_Y - f_Z|$ (ここで x は DO_3 の不規則量) で表されるように、Co の原子散乱因子の寄与も入ってくる。異常分散効果を用いることにより Co と Mn の原子散乱因子の差が大きくなるため、その定量が可能になる。従って、Co 吸収端で測定を行う場合、 DO_3 不規則量が多くなるほど強度変化が大きくなる。図 4 に測定結果を示す。MR 比が最大を示す 400°C の熱処理では 7.7 keV 付近の強度の増加は観測されない。すなわち、最適熱処理温度では、 DO_3 不規則は存在しないことがわかる。しかし、400°C 以上の熱処理温度では、温度の増加とともに 7.7 keV 付近で (111) 強度が増加しており、 DO_3 不規則が増加することがわかる。計算結果と比較した結果、500°C の熱処理を行ったサンプルで約 18% の DO_3 不規則が存在することがわかった。以上のことから、400°C

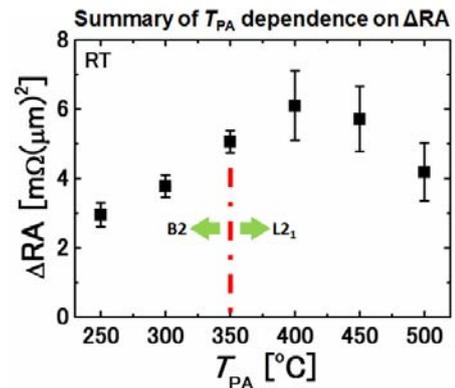


図 2. CMGG/Ag/CMGG の CPP-GMR 素子の ΔRA の熱処理温度依存性。

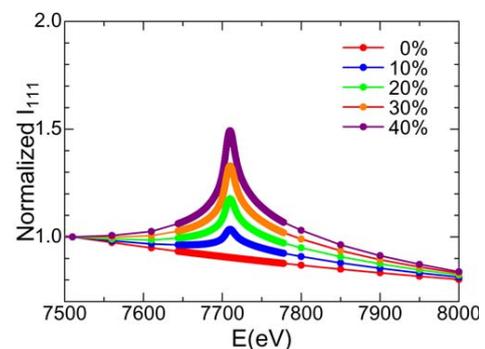


図 3. (111) 強度のエネルギー依存性の計算結果。

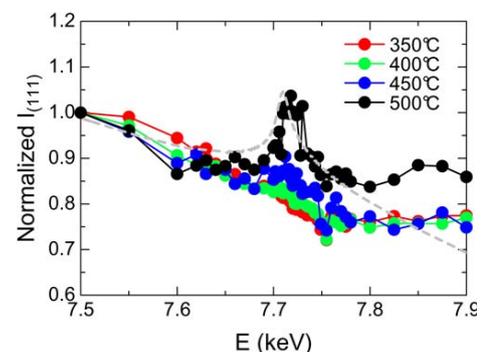


図 4. 種々の温度で熱処理した CMGG 薄膜の (111) 強度のエネルギー依存性。

以上の熱処理で MR 比が減少するのは DO_3 不規則の増加によるスピン偏極率の低下が原因であることが明らかになった。

今後の課題：

本実験で、CMGG の DO_3 の不規則が熱処理温度とともに増加し、それが MR 比減少の原因であることが明らかになった。 Co_2Mn 系のホイスラー合金においては、熱処理温度の増加とともに DO_3 不規則が増加することが知られている[8]。今後さらに高い MR 比を実現するには、 DO_3 不規則が導入されないような低い熱処理温度でも高い $L2_1$ 規則度を実現できるような低温規則化プロセスの開発が必要と考えられる。また、 Co_2Fe 系ホイスラー合金を用いた CPP-GMR 素子においても熱処理温度の増加とともに ΔRA が減少する。本合金系についても異常分散効果を用いた XRD により、 DO_3 不規則を見積もれば、 ΔRA の減少の原因について明らかにすることができると考えられる。

参考文献：

- [1] Y. Sakuraba, et al., *Appl. Phys. Lett.* **88**, 192508 (2006).
- [2] S. Picozzi, et al., *PRB.* **69**, 094423 (2004).
- [3] B. S. D. Ch. S. Varaprasad, et al., *Appl. Phys. Exp.*, **3**, 023002 (2010).
- [4] B. Varaprasad, et al., *J. Appl. Phys.* **105**, 063916 (2009).
- [5] B. Varaprasad, et al., *Acta Mater.* **60**, 6257 (2012).
- [6] T. Valet and A. Fert *Phys. Rev.* **B48**, 7099 (1993).
- [7] <http://lipro.msl.titech.ac.jp/scatfac/scatfac.html>
- [8] M. Kogachi, et al., *J. Alloys and Compounds* **475**, 723 (2009).