

## 異常分散を用いた X 線回折によるハーフメタルホイスラー合金の構造及び原子規則状態の研究

### Study of the Structure and Chemical Ordering in Half-metallic Heusler Alloys using Anomalous Dispersive X-ray Diffraction

桜庭 裕弥<sup>a</sup>, 泉 健之亮<sup>a</sup>, ボス スボロジャティ<sup>a</sup>, 小嶋 隆幸<sup>a</sup>, 小金澤 智之<sup>b</sup>, 高梨 弘毅<sup>a</sup>  
 Yuya Sakuraba<sup>a</sup>, Kennosuke Izumi<sup>a</sup>, Bosu Subrojati<sup>a</sup>, Takayuki Kojima<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、熱処理温度増大により  $D0_3$  が減少すること、基板加熱成膜が  $D0_3$  の減少に有効であることを確認することができた。

キーワード： ハーフメタル、巨大磁気抵抗素子、異常分散効果

#### 背景と研究目的：

Tbit/inch<sup>2</sup> 級の記録密度を持つ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。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 10nm 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 30%を超える大きな MR 比が観測され注目を集めている[1-3]。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。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、Co サイトを Mn 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

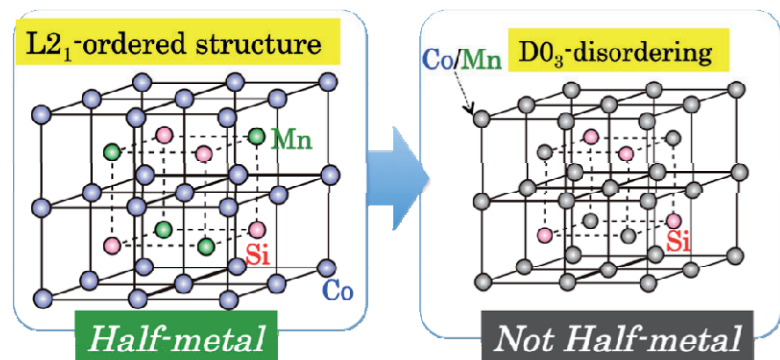


図 1. L21 構造の  $\text{Co}_2\text{MnSi}$ (左)。 $D0_3$  構造(右)になった場合は、ハーフメタル性が失われることが予測されている。

に評価することは極めて難しい。本研究の目的は、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とともに、それを抑制するための成膜手法を確立することである。

### 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。 $\text{Co}_2\text{MnSi}$  の成膜時に基板温度  $T_s$  の加熱状態において成膜する試料と、室温成膜した後温度  $T_{\text{ann}}$  で熱処理した試料の 2 種類を作製した。 $T_s$  は 250, 400°C、 $T_{\text{ann}}$  は 250-650°C まで変化させた。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：

まず、Co と Mn の吸収端エネルギーを調べるために、吸収端近傍で X 線エネルギーを変化させながら B2 規則状態の回折線である (002) ピークと基本格子線である (004) ピークの測定を行った。B2 構造の規則線強度は Co, Mn, Si のサイトの原子散乱因子をそれぞれ  $f_{\text{Co}}$ ,  $f_{\text{Mn}}$ ,  $f_{\text{Si}}$  とし  $2f_{\text{Co}} - (f_{\text{Mn}} + f_{\text{Si}})$  に比例する形で与えられる。すなわち、Co と Mn の吸収端エネルギーでは異常分散効果によって  $f_{\text{Co}}$  と  $f_{\text{Mn}}$  がそれぞれ小さくなるために、Mn の吸収端では (002) ピークは大きくなり、Co 吸収端では小さくなる。図 2 に示す結果から、想定された通りの結果が得られ、K 吸収端エネルギーは Mn で 6544eV, Co で 7710eV であることが分かった。

上述した吸収端エネルギーに加え、吸収端外となる 7000eV の X 線を用い、全試料について B2 規則線である (002) ピーク、 $L_{21}$  規則線である (111) ピーク、及び基本格子線である (004) と (022) ピークの測定を行い、強度比の算出を行った。室温成膜後に  $T_{\text{ann}}$  (°C) において熱処理をした試料においては、Co, Mn 吸収端の双方で測定した場合において、熱処理温度増大に伴う (002) ピーク強度の明瞭な増大が確認された(図 3)。特に Co の吸収端においては、250°C までの熱処理においては、(002) ピークが全く観測されなかったのに対し、400°C 以上においては急激に増大する傾向が見られた。実験室における Cu K $\alpha$  線を用いた X 線回折実験では 250°C 以下でも明瞭な (002) ピークが観測されていたことから、この結果は、熱処理温度の増大によって、Co と Mn 間の不規則状態が減少していくことを明瞭に示す結果である。これまでの我々の実験結果から、CPP-GMR 素子における MR 比が熱処理温度を高くした場合に大きくなる事が分かっており、矛盾しない結果を得ることができた。また CMS を基板加熱成膜した試料においては、250°C という低温の熱処理においても大きな試料においても、明瞭な (002) ピークを観測しており、基板加熱成膜が高い規則状態を得るのに適していることが分かった。実際に、この条件で作製した CPP-GMR 素子に

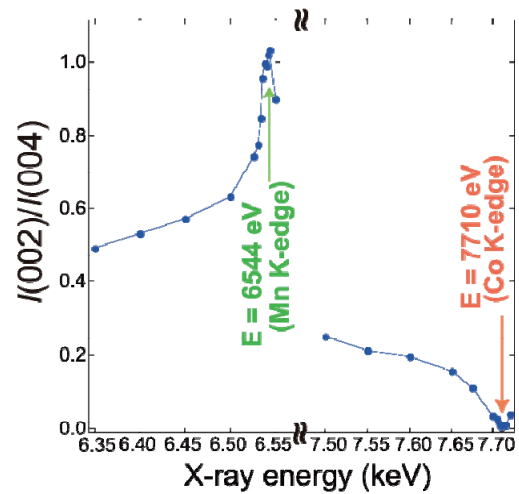


図 2. (002)と(004)ピーク強度の比の X 線エネルギー依存性。

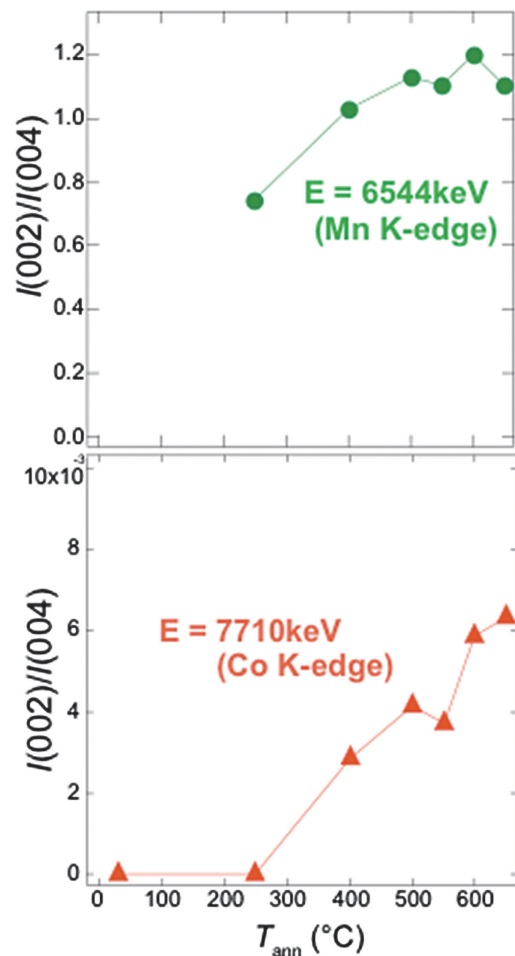


図 3. Mn(上)と Co(下)K 吸収端で測定した (002)/(004) ピーク強度比の熱処理温度依存性。

において、室温で 30%近い大きな MR 比が観測され、 $D0_3$  ディスオーダーの抑制が大きな MR 比を得るために重要であることが裏付けられた。HDD 用磁気ヘッドを作製するためには 300℃以下の低温でデバイスを作製する必要があり、低温の基板加熱でも大きな MR 比が得られるということは、応用上も重要な成果である。

#### 今後の課題：

今回の実験において、熱処理温度を高めることにより  $D0_3$  ディスオーダーが抑制されること、基板加熱成膜によって低温でも効率的に高いサイト規則状態が得られることが分かった。今後は、より成膜条件を最適化し、更なる  $D0_3$  量の減少を目指すとともに、 $D0_3$  のより精度の高い定量解析を行う必要があると考えられる。

#### 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).