

ハーフメタル型 Co 基ホイスラー合金の 磁気特性と相安定性

梅 津 理 恵* 大久保 亮 成**
貝 沼 亮 介*** 石 田 清 仁****

1. はじめに

1985年にハーフメタルという特異な物質の電子状態に関する理論計算の結果が発表された。de Groot 等がハーフホイスラー型構造 ($C1_b$) を有する NiMnSb, PtMnSb のバンド構造の計算結果を発表し⁽¹⁾, 同じ年に Kübler 等がフルホイスラー型構造 ($L2_1$) の Co_2MnSn について発表を行った⁽²⁾。これらの合金の電子状態は片側のスピンバンドが金属的であるのに対して, もう片側のスピンバンドが半導体あるいは絶縁体的であることからハーフメタルと名付けられた。フェルミ面におけるアップスピンバンド, ならびにダウンスピンバンドの電子状態密度を $\rho(E_F)^+$, $\rho(E_F)^-$ とすると, スピン分極率は次式のように定義される。

$$P(\%) = \left| \frac{\rho(E_F)^+ - \rho(E_F)^-}{\rho(E_F)^+ + \rho(E_F)^-} \right| \times 100 \quad (1)$$

したがって, ハーフメタルの場合, フェルミ面における状態密度のスピン分極率が100%となり, 伝導に寄与する電子のスピン向きが完全に揃うことになるため, 高スピン偏極材料への期待からスピントロニクス分野で盛んに研究が行われるようになった。特に, Co基フルホイスラー合金はキュリー温度も高く, $Co_2(Cr,Fe)Al$ ⁽³⁾⁽⁴⁾, Co_2MnSi ⁽⁵⁾⁽⁶⁾ や $Co_2Fe(Al,Si)$ ⁽⁷⁾⁽⁸⁾ 合金を強磁性電極材料とした強磁性トンネル接合素子において大きなトンネル磁気抵抗 (TMR) 効果が報告され, ごく最近ではヘリウム温度で1000%を超える TMR

比も報告されている⁽⁹⁾。著者等が Co 基ホイスラー合金の相安定性に関する研究に着眼したのは, Co_2CrAl 合金に関する研究に端を発する。電子状態の第一原理計算は理想的な組成, 結晶構造を仮定して行われることが多く, $L2_1$ 相に完全に規則化した Co_2CrAl 合金は100%に近いスピン分極率を有することが電子状態密度の計算結果より報告されていた⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾。しかしながら, 実際に実験から得られる合金の自発磁化や TMR 比は理論計算の結果とかけ離れて低いものであった⁽¹²⁾。著者等は, その原因を突き止めるべく Co_2CrAl バルク合金の相状態, ならびに磁気特性について調査したところ, スピノーダル分解に起因する2相分離のために, 通常の水焼入れでは単相を得ることが極めて困難であることが判明した⁽¹³⁾⁻⁽¹⁵⁾。すなわち, スパッタ等で Co_2CrAl 合金を作製した場合でも, 準安定平衡状態として CoAl リッチな $B2$ 相と Cr リッチの $A2$ 相との2相混合状態が出現するため⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾, $L2_1$ 相の単相合金の第一原理計算から期待される特性が得られなかったのである。一方, 近年 Miura 等の CPA という手法を適用した第一原理計算により, $Co_2(Cr_{0.6}Fe_{0.4})Al$ ホイスラー合金のスピン分極率は結晶格子内の原子配置の規則性に大きく依存することが報告された⁽¹⁰⁾⁽¹⁸⁾。すなわち, $L2_1$ 構造の $Co_2(Cr_{0.6}Fe_{0.4})Al$ のスピン分極率は約90%, $B2$ 構造の $Co(Cr_{0.3}Fe_{0.2}Al_{0.5})$ では約80%とハーフメタル性に起因して比較的高いのに対し, Co原子がCrなどの他のサイトの原子と入れ替わった場合は, ハーフメタル性の消失によりスピン分極率が大きく低下することを示し

* 東北大学金属材料研究所; 助教 (〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1)

** 東北大学大学院生; 大学院工学研究科金属フロンティア工学専攻

*** 東北大学教授; 大学院工学研究科金属フロンティア工学専攻

**** 東北大学名誉教授; 大学院工学研究科金属フロンティア工学専攻

Magnetic Properties and Phase Stability of the Half-metal-type Co-based Heusler Alloys; Rie Y. Umetsu*, Akinari Okubo**, Ryosuke Kainuma**, and Kiyohito Ishida** (*Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai. **Department of Materials Science, Graduate School of Engineering, Tohoku University, Sendai)

Keywords: Co-based Heusler alloy, half-metal, the Curie temperature, magnetic moment, phase stability, order-disorder transition temperature

2010年5月14日受理

た⁽¹⁸⁾。以来、ハーフメタル性の期待されるホイスラー合金がスピントロニクスの実用材料として応用されるためには、「単相であるか否か」、「規則度が高いか否か」といった相安定性も重要であると提言し、Co基フルホイスラー合金を中心に相安定性に関する研究を系統的に行ってきた。

本稿では、Co基フルホイスラー合金における相安定性の指標となる規則-不規則変態温度、ならびに磁氣的性質について、著者等が最近行った実験結果を紹介する。次節(第2節)では Co_2YZ ($Y=\text{Ti, V, Cr, Mn, Fe}$ および $Z=\text{Al, Ga}$) 合金の L_{21} 相から $B2$ 相への規則-不規則変態温度、ならびに磁気特性に関する研究を紹介し、磁氣的性質とハーフメタル性との関連性について述べる。第3節では、 Co_2YGa ($Y=\text{Ti, V, Cr, Mn, Fe}$) 合金について行った粉末中性子回折実験による規則度の研究を紹介し、規則-不規則変態温度と規則度との関連性についてBragg-Williams-Gorsky (BWG) 近似を基に議論する。第4節では、 $\text{Co}_2\text{YZ}'$ ($Z'=\text{Si, Ge, Sn}$) 合金の規則-不規則変態温度を調べるために4元素系に拡張した合金について系統的に実験した結果を紹介する。

2. Co_2YZ ($Y=\text{Ti, V, Cr, Mn, Fe}$ および $Z=\text{Al, Ga}$) 合金の相安定性と磁気特性

(1) $L_{21}/B2$ 規則-不規則変態温度

図1に X_2YZ フルホイスラー合金の結晶構造を示す。X, YおよびZの原子が各々のサイト($x: 8a, y: 4a, z: 4b$)に完全に規則配列した場合が L_{21} 構造であり、YとZ原子がランダムに配列した場合が $B2$ 構造、そして全ての原子が全てのサイトに不規則に配列した場合が $A2$ 構造で、単純な体心立方構造と同等になる。本稿において、XはCo元素、YはTi, V, Cr, Mn, Fe等の3d遷移金属元素、そしてZはAl, Ga, Si, Ge, Sn等の元素を意味する。温度上昇に伴い、 L_{21} 相から $B2$ 相へ、および $B2$ 相から $A2$ 相へ変態する温度をそれぞれ $T_t^{L_{21}/B2}$, $T_t^{B2/A2}$ と定義する。

図2に各合金の $L_{21}/B2$ 規則-不規則変態温度、 $T_t^{L_{21}/B2}$ とキュリー温度、 T_C の価電子数依存性を示す⁽¹⁴⁾⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾。本合

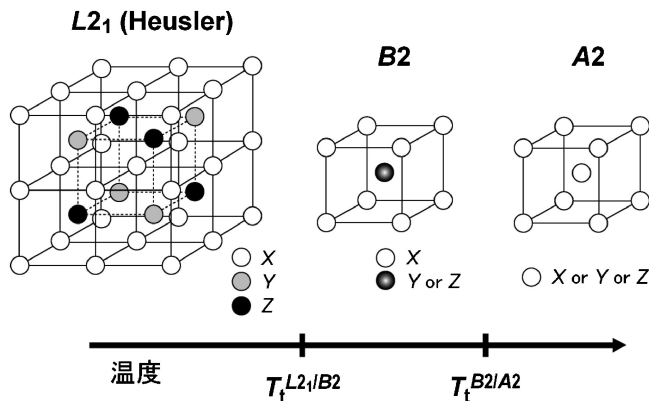


図1 X_2YZ 型フルホイスラー合金の結晶構造。 T_t は規則-不規則変態温度。

金系の場合、価電子数はY元素の原子番号に対応して変化することになる。 $T_t^{L_{21}/B2}$ は示差走査熱量(DSC)測定などの熱測定で簡便に調べることができる。一方、 T_C はDSC測定だけでなく、磁化測定も併用して決定したが、Al系とGa系において大きな差異は見られず、価電子が増加するにつれて T_C は上昇している。一方、 $T_t^{L_{21}/B2}$ は T_C とは逆の傾向を示し、 $Y=\text{Cr}$ の場合を除くと価電子数が増加すると低下する傾向にある。また、価電子数に対する傾向は類似しているが、 $T_t^{L_{21}/B2}$ はGa系の方がAl系に比べ全体的に200~300K程度高い。基本的に規則相の安定性は規則-不規則変態温度に比例することから(詳細は第4節にて説明)、 L_{21} 相の安定性はGa系のほうが全体的に高いと言える。 Co_2CrAl 単相合金が得られない事情から、 Co_2CrAl の $T_t^{L_{21}/B2}$ は、 $\text{Co}_2(\text{Cr, Fe})(\text{Al, Ga})$ 合金における $T_t^{L_{21}/B2}$ の組成依存性を用いた外挿法により求められている⁽²¹⁾。一方、 Co_2CrGa 合金の場合は、図3の光学顕微鏡による組織写真に示されるように、低温で時効した場合は σ 相や γ 相が析出するが(b)、溶体化熱処理温度から急冷した試料においては L_{21} 相の単相が得られる(a)。つまり、 $T_t^{L_{21}/B2}$ が高い Co_2CrGa 合金のほうが L_{21} 相の安定性が高く、相対的に単相が得られやすいものと説明

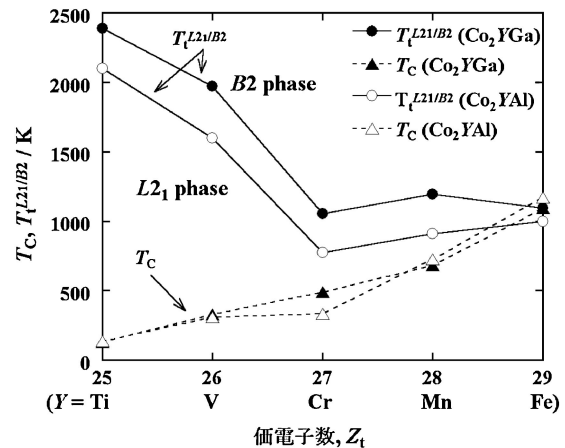


図2 L_{21} 型 Co_2YZ ($Y=\text{Ti, V, Cr, Mn, Fe}$, および $Z=\text{Al, Ga}$) ホイスラー合金の $L_{21}/B2$ 規則-不規則変態温度、 $T_t^{L_{21}/B2}$ 、ならびにキュリー温度、 T_C の価電子数依存性⁽¹⁴⁾⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾。

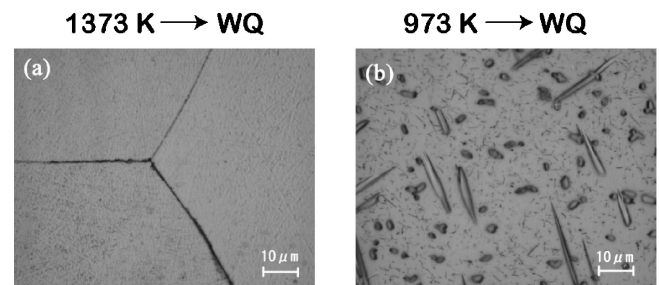


図3 Co_2CrGa 合金の組織写真⁽²³⁾。(a) 1373 K 3日間溶体化熱処理の後水中に急冷。(b) 1373 K 3日間の溶体化熱処理後水中に急冷し、さらに973 K 7日間熱処理。

できる⁽²²⁾⁽²³⁾. なお, 図2に示した Co_2TiAl , Co_2VGa や Co_2TiGa の T_{L_2/B_2}^L は融点よりも高く, DSC測定から直接調べることは出来ないため, 非化学量論組成の T_{L_2/B_2}^L から BWG 近似を基にした外挿法により見積もられた⁽¹⁴⁾⁽²⁰⁾. なお, この近似を用いる上で, Co原子は T_{L_2/B_2}^L 温度において常に x サイトのみを占有する, つまり, B_2 構造以上の規則度を有していると仮定した. 実際, 次節でも紹介するように, 中性子粉末回折実験から基本的にその仮定が誤りではないことが確認されている⁽²⁴⁾. スピントロニクスの実用材料の観点ではスピン分極率, キュリー温度がともに高く, かつ相安定性も高いことが必要な条件として求められているが, 図2の価電子数依存性からも, 高い T_C と T_{L_2/B_2}^L はトレードオフの関係にあることが分かる.

(2) 磁気モーメントとキュリー温度

図4に L_2 型 Co_2YGa ($Y=\text{Ti, V, Cr, Mn, Fe}$) ホイスラー合金の 4.2 K における磁化曲線を示す⁽¹⁵⁾⁽²³⁾⁽²⁵⁾. なお, 縦軸はそれぞれの合金について $\mu_B/\text{f.u.}$ の値に換算した. Galanakis 等は, スレーターポーリング則を一般化し, ハーフメタルの状態が実現されているフルホイスラー合金の場合において, 全磁気モーメント M_t は次式で決められるような整数値を示すことを提唱した⁽²⁶⁾.

$$M_t = Z_t - 24 \quad (2)$$

ここで, Z_t は全価電子数を示し, 24 という数字は占有された軌道の数, 12の倍数を意味する. すなわち, ハーフメタル性が実現されている場合は, ギャップを有する側のスピン状態の価電子帯には12個ちょうどの電子が収容されており, その場合, 他の片側のスピンバンドを占める電子の数も整数になる. 図5に磁化曲線から飽和漸近則を用いて得た飽和磁化の価電子数依存性を示す. 図中の直線は式(2)を示し, LMTO (Linear Muffin-Tin Orbital)-ASA (Atomic Sphere Approximation) 法により得られた第一原理計算の結果も合わせて示す⁽²³⁾⁽²⁷⁾⁽²⁸⁾. 実験値は式(2)の直線と概ね合致するが, 詳細には, Co_2TiGa の実験値は直線の値よりも小さく, Co_2FeGa の場合は逆にやや大きい. 図6に L_2 型

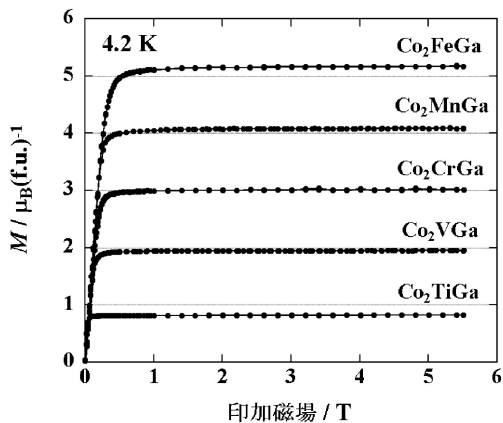


図4 L_2 型 Co_2YGa ($Y=\text{Ti, V, Cr, Mn, Fe}$) ホイスラー合金の 4.2 K における磁化曲線⁽¹⁵⁾⁽²³⁾⁽²⁵⁾.

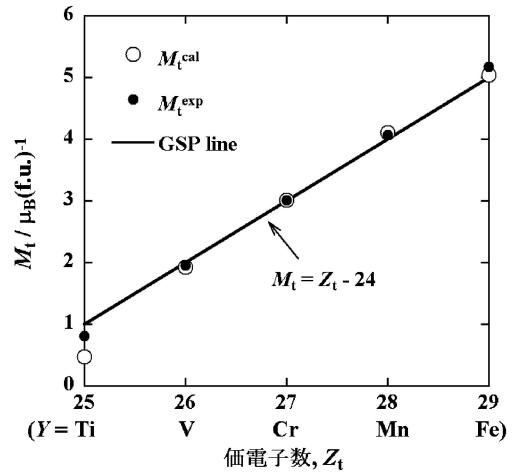


図5 L_2 型 Co_2YGa ($Y=\text{Ti, V, Cr, Mn, Fe}$) ホイスラー合金の飽和磁化の価電子数依存性. 図中の○は LMTO-ASA 法による理論計算値⁽²³⁾⁽²⁷⁾⁽²⁸⁾. 実線は Galanakis 等による一般化されたスレーターポーリング則より求められた値⁽²⁶⁾.

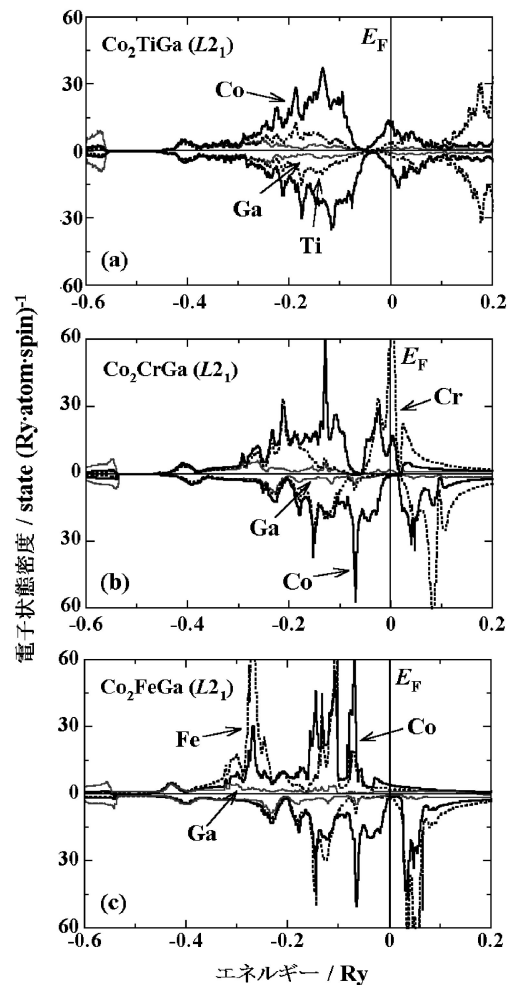


図6 L_2 型 Co_2TiGa , Co_2CrGa および Co_2FeGa 合金の電子状態密度 (DOS). 実験の格子定数を用いた LMTO-ASA 法による計算結果⁽²³⁾⁽²⁷⁾.

Co₂TiGa (a), Co₂CrGa (b) および Co₂FeGa (c) 合金のスピ
ン状態別の電子状態密度(DOS)を示す⁽²³⁾⁽²⁷⁾. なお, LMTO-
ASA 法による計算において格子定数は実験値が用いられた.
Co₂TiGa の DOS によれば, ダウンスピンバンドのギャップ
はフェルミ面よりも低エネルギー側に位置し, フェルミ面
におけるスピ分極率は約27%と低く, 磁気モーメントの理
論計算値は0.5 μ_B/f.u. である⁽²⁷⁾. この合金の詳細な磁化測
定から, Sasaki 等は Co₂TiGa の磁氣的性質はスピンの揺ら
ぎを取り入れた理論の描像とよく合致する弱い履歴電子系の
強磁性体であると解釈している⁽²⁹⁾. Co₂CrGa はダウンスピ
ンバンドのギャップのほぼ中心にフェルミ面が位置し, この
計算結果によるとスピ分極率は95%である. Co₂FeGa の
状態密度を図6(c)に示すが, Fe の 3d 軌道と Co の 3d 軌道
の局所状態密度は, 軌道の混成の効果により, それらの概形
が類似していることが伺える. 特に, ダウンスピンバンドの
フェルミ順位近傍に着目すると, Fe の局所状態密度による
ピークがフェルミ準位の 0.05 Ry 上方に存在しており, その
裾がフェルミ準位に掛っていることが分かる. そのため, フ
ェルミ準位における状態密度のスピ分極率は約37%とな
る⁽²³⁾. L₂₁ 構造の Co₂FeGa 合金における Fe と Co の磁気モ
ーメントの大きさの計算結果はそれぞれ約1.2, および 2.8
μ_B/atom となる⁽²³⁾.

図7 (a)に L₂₁ 型 Co₂FeGa ホイスラー合金における Co の
軟 X 線による L_{2,3} 吸収端(2p→3d)のスペクトル(XAS)を示
す⁽³⁰⁾. 測定は SPring-8 の BL25SU を用い 18 K において
1.9 T の磁場中で行われた⁽³¹⁾. μ₊ と μ₋ はフォトンの入射
方向と元素の磁気モーメントの向きが平行, または反平行の

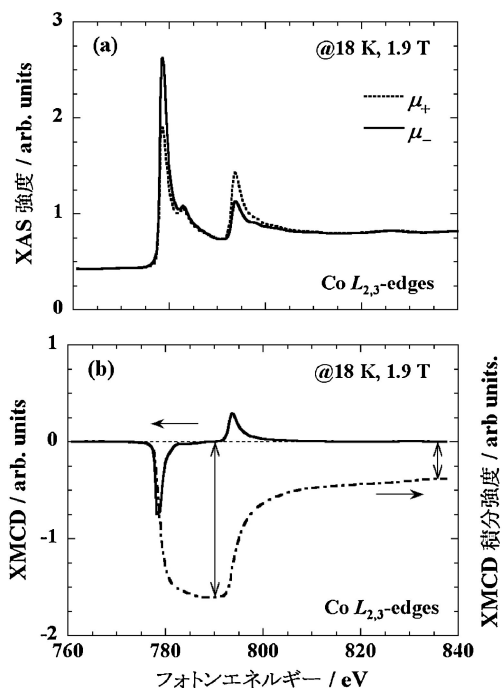


図7 L₂₁ 型 Co₂FeGa ホイスラー合金における Co の
軟 X 線による L_{2,3} 吸収端(2p→3d)のスペクトル
(XAS)と磁気円二色性(XMCD)⁽³⁰⁾.

場合の吸収スペクトルを意味し, 磁性体であれば両者の強度
に差が生じる(磁気円二色性). 図7(b)はこれらの X 線吸収
スペクトルの差(XMCD)とその積分を示す⁽³⁰⁾. 磁気総和則
を用いて解析することにより⁽³²⁾⁽³³⁾, スピン磁気モーメント
M_{spin} に対する軌道磁気モーメント M_{orb} の比率 M_{orb}/M_{spin} が
得られる. その結果, Co に対しては M_{orb}/M_{spin} は約0.06と
求められ, 同様に Fe については M_{orb}/M_{spin} は約0.02であ
った. これらの値はスピン-軌道相互作用を取り入れた第一原
理計算の結果とよく合致し⁽³⁴⁾, M_{orb} はさほど大きな値を有
するわけではないことが実際に判明したが, Co₂FeGa 合金
の総磁気モーメントが整数値 5 より約15%大きな値を有す
ることの説明には成り得る⁽³⁰⁾.

以上のように, 磁化測定から得られる磁気モーメントと
Galanakis 等によって提唱された一般化されたスレーターポ
ーリング則の値を比べることで, Co 基ホイスラー合金のハ
ーフメタル性を議論することは可能であるが, それには十分
な注意を要する. なぜならば, 実験値が式(2)を満足する
ことは, その合金がハーフメタルであることの必要条件に過
ぎないからである. 一般に, マクロな物性を実験的に調べる
ことで強磁性体のフェルミ面におけるスピ分極率を算出す
ることは困難であるが⁽³⁵⁾⁽³⁶⁾, ハーフメタルに特徴的な電子
状態に由来する磁気物性を多角的に調べることで, その電子
状態を議論することは可能であろう.

片側のスピバンドのフェルミ面近傍にギャップがあれば,
その磁氣的性質は温度, 磁場, 圧力といった外部変数に対
して“鈍感である”ことが想定される. 一般的に, 強磁性
体の磁化過程は磁場 H に対して次式の飽和漸近則に従うよ
うに振舞う⁽³⁷⁾⁽³⁸⁾.

$$M(H) = M_s \left(1 - \frac{a}{H^n} \right) + \chi_{\text{hf}} H + \dots \quad (3)$$

ここで, M_s と χ_{hf} はそれぞれ飽和磁化, ならびに強磁場磁
化率である. a/Hⁿ の項は M_s からの減少項であるが, 乗数
n は磁化曲線の磁化過程の起源に由来する. 詳細はここでは
触れないが, 本合金系の磁化曲線は n=2 としてフィットし
た. 表1に Co₂CrGa, Co₂MnGa および Co₂FeGa 合金の磁化
曲線に対し式(3)をフィッティングして得た M_s^{exp}, ならび
に χ_{hf}^{exp} の値を列記する⁽²⁵⁾. これらの合金のキュリー温度,

表1 L₂₁ 型 Co₂CrGa, Co₂MnGa および Co₂FeGa ホイ
スラー合金の 4.2 K における磁気モーメント,
M_s^{exp} (μ_B/f.u.), とその理論値, M_s^{cal} (μ_B/f.u.),
強磁場磁化率, χ_{hf}^{exp} (10⁻⁴ μ_B/f.u.-T), キュリー
温度, T_c^{exp} (K), スピ分極率, P^{cal} (%).

	M _s ^{exp} (μ _B /f.u.)	M _s ^{cal} (μ _B /f.u.)	χ _{hf} ^{exp} (10 ⁻⁴ μ _B /f.u.-T)	T _c ^{exp} (K)	P ^{cal} (%)
Co ₂ CrGa	3.01 ^a	3.01 ^a	1.6	495 ^a	95 ^a
Co ₂ MnGa	4.06 ^b	4.11 ^b	6.5	685 ^b	48 ^b
					81 ^c
Co ₂ FeGa	5.17 ^a	5.04 ^a	10.8	1093 ^a	37 ^a
					58 ^d

^a 文献[23], ^b 文献[28], ^c 文献[34], ^d 文献[39]

T_c^{exp} , ならびに第一原理計算から得られる磁気モーメント, M_s^{cal} , およびスピン分極率, P^{cal} , も併せて記す⁽²³⁾⁽²⁵⁾⁽³⁴⁾⁽³⁹⁾. Co_2CrGa の $\chi_{\text{HF}}^{\text{exp}}$ は非常に小さく, Co_2FeGa と比べた場合, 一桁ほども差がある. χ_{HF} は, 一般的にはスピン磁化率, χ_s , 軌道常磁性磁化率, χ_{orb} そして反磁場磁化率, χ_{dia} の和として表わされる⁽⁴⁰⁾. 遷移金属・合金の場合, $3d$ および $4s$ 電子に由来する χ_{dia} は他の寄与に比べて1~2桁小さい. また, 結晶構造が等しく, 結晶の対称性が同じであればそれぞれの χ_{orb} の大きさは同等であると考えられ, 強磁場磁化率の大きさの差異は主に χ_s に由来するとみなすことができる. χ_s は次式で与えられる⁽⁴¹⁾.

$$\chi_s = 4 \mu_B^2 \left\{ \frac{1}{\rho(E_F)^+} + \frac{1}{\rho(E_F)^-} - I \right\}^{-1} \text{ with } I = \frac{\Delta E}{2 \mu_B M} \quad (4)$$

ここで, μ_B , I , ΔE ならびに M はボーア磁子, 分子場エネルギー, 交換エネルギー, ならびに磁気モーメントをそれぞれ示し, $\rho(E_F)^+$, $\rho(E_F)^-$ はアップスピンバンド, ならびにダウンスピンバンドのフェルミ面における電子状態密度を示す. 第2節の図4, および図5でも示したように, Co_2CrGa , Co_2MnGa , そして Co_2FeGa と価電子数が1増加するにつれて磁気モーメントはほぼ $1 \mu_B/\text{f.u.}$ 増大している. 表1にも列記されているが, キュリー温度も $\text{Co}_2\text{CrGa} < \text{Co}_2\text{MnGa} < \text{Co}_2\text{FeGa}$ の順に上昇している. おおまかな議論ではあるが, ΔE がキュリー温度と比例の関係にあるとすれば, 式(4)における I の大きさはこれら3つの合金系ではほぼ同程度である. 従って, Co_2CrGa と Co_2FeGa において $\chi_{\text{HF}}^{\text{exp}}$ の値が一桁ほども異なるのは, Co_2CrGa のフェルミ面における片側の電子状態密度が著しく低いことに起因する可能性がある. 実際に, 図6において前述のように, LMTO-ASAによる理論計算から Co_2CrGa のスピン分極率は95%と報告されている⁽²²⁾⁽²³⁾. このように, 非常に小さな強磁場磁化率を有することは, ハーフメタルの特徴と見なされるが, さらに系統的な研究が必要であろう. ごく最近では, 強磁場磁化率だけでなく, Co基ホイスラー合金の自発磁化の圧力依存性やスピン波分散係数等も系統的に調べ, 電子状態との関連性について研究を行っている.

3. 中性子粉末回折測定による Co_2YGa 合金の規則度の評価

前節において3元系Co基ホイスラー合金の磁気的性質と $L2_1/B2$ 規則-不規則変態温度, $T_t^{L2_1/B2}$ についての研究結果を示した. 本節では, 中性子粉末回折実験より Co_2YGa の規則度を評価した実験結果について紹介し, BWG近似を基にそれらの結果について議論する⁽⁴²⁾⁽⁴³⁾.

溶体化熱処理を施した Co_2YGa ($Y = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}$ および Fe) ホイスラー合金の試料を粉末化し, 773 K で一時間熱処理を行った試料を用いて中性子粉末回折実験を行った. 実験は, 原子力開発機構改造3号炉のガイドホールに設置してある, 東北大学所有の高効率粉末回折測定装置(HERMES)を用いて行った. Co_2YGa では合金を構成する元素の原子番

号が互いに近く X線の原子散乱因子に大きな差が無い場合, X線回折を用いて精度良く規則度を定量評価することは簡単ではない. 一方, 原子番号に関係なく原子核散乱能のばらつく中性子回折実験は, 今回の様な場合には非常に有効である. 規則度はキュリー温度以上の常磁性領域で得た回折パターンより RIETAN-2000プログラムを用いて決定した⁽⁴⁴⁾. その際, 解析上規則度パラメータの独立変数を減らすために, (1)組成は化学量論組成であること, (2)yサイトのY原子はCoやGa原子と入れ替わるが, xサイトのCoはzサイトのGaとは入れ替わらない, すなわち, 化学式: $(\text{Co}, \text{Y})_2(\text{Y}, \text{Co}, \text{Ga})(\text{Ga}, \text{Y})$ で表現される制約条件を課した⁽²⁴⁾⁽⁴⁵⁾. これらの制約条件から, サイト占有状態を表現するための独立変数は, CoサイトのCo占有率とGaサイトのGa占有率の2つのみとなる. また, 求められた規則度を前提に, 35 K で得た回折パターンから, 磁気モーメントの大きさも推定した. ただし, Co_2FeGa についてはキュリー温度が高いため ($T_c = 1100 \text{ K}$), 35 K の回折パターンより規則度と磁気モーメントの両方を決定した. 図8に, 代表的な回折パターンとして Co_2VGa 合金の35 Kにおける中性子粉末回折パターンを示す⁽²⁴⁾. 点は実験値, 実線はフィッティングパターンとその差分を示す. X線回折では非常に弱くしか現れない111や200超格子反射が際立って強く観測される. 図9はCo原子がxサイトを占める割合, ならびにGa原子がzサイトを占める割合をyサイトの価電子数に対してプロットした図である⁽²⁴⁾. Coはすべての合金系においてほぼ100%の占有率であるのに対し, Gaがzサイトを占める割合はY原子の種類に依存して異なっている. 全体的に右下がりの傾向であるが, 特に, $Y = \text{Cr}$ の場合に最も規則度が低くなっている. この傾向は, 前節の図2に示した $T_t^{L2_1/B2}$ の価電子数依存性と非常に類似している.

ここで, J 原子が i サイトを占める割合を f_i^J と表記する. たとえば, Coがxサイトを占める割合, Gaがzサイトを占める割合は, それぞれ $f_x^{\text{Co}}, f_z^{\text{Ga}}$ となる⁽⁴⁶⁾⁽⁴⁷⁾. 化学量論組成で完全に規則化した $L2_1$ 構造では, $f_x^{\text{Co}} = f_z^{\text{Ga}} = 1$ および f_x^{Ga}

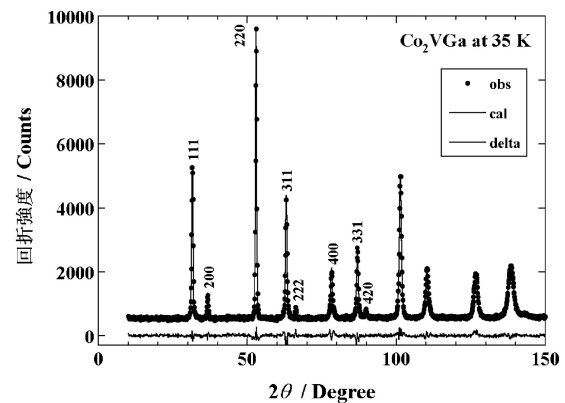


図8 $L2_1$ 型 Co_2VGa ホイスラー合金の35 Kにおける中性子粉末回折パターン⁽²⁴⁾. 点は実験値, 実線はRIETAN-2000による解析パターンとその差分⁽⁴⁴⁾.

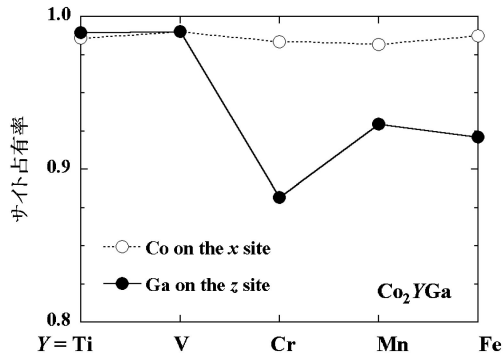


図9 773 Kで最終焼鈍した L_{21} 型 Co_2YGa ($Y=\text{Ti, V, Cr, Mn, Fe}$)ホイスラー合金におけるCoおよびGa原子の x および z サイト占有率⁽²⁴⁾.

$=f_z^{\text{Co}}=0$ となり、完全に不規則な $A2$ 構造では $f_x^{\text{Co}}=f_z^{\text{Co}}=0.5$ および $f_x^{\text{Ga}}=f_z^{\text{Ga}}=0.25$ である。また、Coのみ完全に規則配列して他の原子が不規則な $B2$ 構造では $f_x^{\text{Co}}=1, f_z^{\text{Ga}}=0.5$ および $f_z^{\text{Co}}=f_x^{\text{Ga}}=0$ である。ここで、Murakami等の解析⁽⁴⁷⁾と本実験結果とを比較するため、第一隣接のCoとY原子間の規則度と第二隣接のYとGa原子間の長距離秩序パラメータ ϕ_1 と ϕ_2 を次式でそれぞれ定義する。

$$\phi_1 = 2f_x^{\text{Co}} - 1 \quad (5)$$

$$\phi_2 = \frac{1}{3} (4f_z^{\text{Ga}} - 1) \quad (6)$$

化学量論組成の $B2$ 相の長距離秩序パラメータ ϕ_1 の温度依存性はBWG近似において次のように表わされる⁽⁴⁷⁾。

$$\frac{T}{T_t^{B2/A2}} = \frac{2\phi_1}{\left(\ln \frac{(1+\phi_1)}{(1-\phi_1)} \right)} \quad (7)$$

一方、化学量論組成 X_2YZ 合金における ϕ_2 の温度依存性は次式で示される⁽⁴⁷⁾。

$$\frac{T}{T_t^{L21/B2}} = \frac{(3\phi_2 - \phi_1)}{\left(\ln \frac{(1+3\phi_2)}{(1+2\phi_1-3\phi_2)} \right)} \quad (8)$$

ここで、簡単のために $\phi_1=1$ と仮定すれば、式(8)は

$$\frac{T}{T_t^{L21/B2}} = \frac{(3\phi_2 - 1)}{\left(\ln \frac{(1+3\phi_2)}{(3-3\phi_2)} \right)} \quad (9)$$

となる。図10(a)に式(9)による ϕ_2 の温度依存性を示す。ここで、横軸の温度は $T_t^{L21/B2}$ で規格化した。先に述べたように、 $\phi_1=1$ ($f_x^{\text{Co}}=1$)の条件下では $\phi_2=1$ ($f_z^{\text{Ga}}=1$)は完全に規則化した L_{21} 構造を意味し、 $\phi_2=1/3$ ($f_z^{\text{Ga}}=0.5$)はYとGa原子がランダムに配列した「完全な」 $B2$ 構造である。図9より何れの合金でも $f_x^{\text{Co}} \approx 1$ であることから、 $\phi_1=1$ を仮定した式(9)を用いることで、最終熱処理を施した温度 T_{ht} ($=773$ K)とそれぞれの合金の $T_t^{L21/B2}$ との比 $T_{\text{ht}}/T_t^{L21/B2}$ に対応する ϕ_2 が算出できる(ϕ_2^{BWG})。表2に L_{21} 型 Co_2YGa ($Y=\text{Ti, V, Cr, Mn, Fe}$)ホイスラー合金における $f_x^{\text{Co}}, f_z^{\text{Ga}}, T_t^{L21/B2}$, 式(5), (6)による規則度 ϕ_1^{exp} と ϕ_2^{exp} , および式(9)より算出した規則度 ϕ_2^{BWG} を列記する。図10(b)に、実

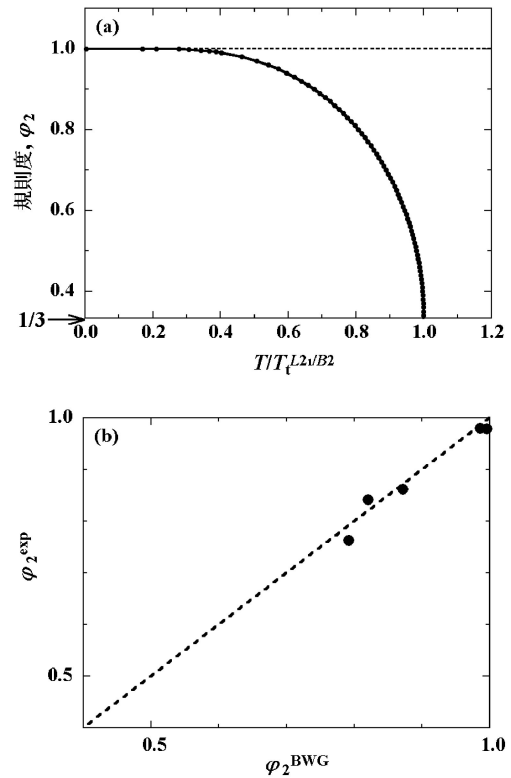


図10 (a) BWG近似を基に計算した L_{21} 型 X_2YZ ホイスラー合金のGaサイトの規則度 ϕ_2 の温度依存性⁽²⁴⁾。(b) 中性子粉末回折測定から得た規則度 ϕ_2^{exp} と、BWG近似による計算値 ϕ_2^{BWG} の関係⁽²⁴⁾。

表2 L_{21} 型 Co_2YGa ($Y=\text{Ti, V, Cr, Mn, Fe}$)ホイスラー合金のCoおよびGa原子のサイト占有率, $f_x^{\text{Co}}, f_z^{\text{Ga}}, L_{21}/B2$ 規則-不規則変態温度, $T_t^{L21/B2}$ (K), 式(5), (6)による規則度, ϕ_1^{exp} と ϕ_2^{exp} , およびBragg-Williams-Gorsky近似を基に式(9)より算出した規則度, ϕ_2^{BWG} ⁽²⁴⁾。

Y atom in Co_2YGa	占有率		$T_t^{L21/B2}$ (K)	ϕ_1^{exp} at 35 K	ϕ_2^{exp} at 35 K	ϕ_2^{BWG}
	f_x^{Co}	f_z^{Ga}				
Ti	0.98 0.99	0.99 0.99	2390	0.97	0.99	1.00
V	0.99* 0.99*	0.99* 0.99*	1970	0.96	0.99	0.99
Cr	0.99 0.98	0.90 0.88	1050	0.97	0.84	0.86
Mn	0.99 0.98	0.94 0.93	1195	0.98	0.91	0.92
Fe	0.99	0.92	1093	0.97	0.89	0.88

* Co_2VGa 合金においてはCo原子の x サイト占有率, f_x^{Co} を0.99と固定してGa原子の z サイト占有率, f_z^{Ga} を決定した。

験値 ϕ_2^{exp} に対する理論計算値 ϕ_2^{BWG} との対応を示す。両者は非常によく合致し、 $T_t^{L21/B2}$ さえわかればある温度における合金の規則度(ϕ_2)がただちに予測できることが判る。自明ではあるが、実用の観点から、スパッタ材に対し出来るだけ低

い熱処理温度で速やかに高規則度を得たければ、 $T_t^{L2_1/B2}$ の高い合金を選定すればよい。

4. $L2_1$ 型 $\text{Co}_2\text{Mn}(Z, Z')$ ($Z' = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) ホイスラー合金の規則-不規則変態温度

第2節の図2で示したように、 Co_2YAl 合金と Co_2YGa 合金の $T_t^{L2_1/B2}$ は Y 原子の種類により異なるが、両者において Y 原子の価電子数に対する傾向は類似していた。しかしながら、 $Z = \text{Ga}$ は、Al の場合に比べて全体的に 200~300 K 高く、 $L2_1$ 相の安定性が相対的に高いと言える。本節では、Al および Ga 以外の Z 元素の場合の $T_t^{L2_1/B2}$ について調べた研究を紹介する。

図11(a)は、 $\text{Co}_2\text{Mn}(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x)$ の $x = 0.0, 0.25, 0.50, 0.75$ および 1.0 の試料における DSC 曲線を示す⁽⁴⁸⁾。それぞれの曲線の昇温および降温過程において、1つもしくは2つの吸熱および発熱ピークが観測される。矢印で示される昇温時の吸熱ピークのうち低温側で観測されるピークは、熱磁化曲線との比較により、キュリー温度 T_C に対応することが判る。一方、 Co_2MnAl 合金の $T_t^{L2_1/B2}$ は約 950 K であることが報告されており⁽⁴⁹⁾、高温側のピークは $T_t^{L2_1/B2}$ と見なされる。実際に、 $x = 0.5$ の試料について高温側のピークの前後の温度 (1173 K と 1373 K) において熱処理を施し、急冷して得た試

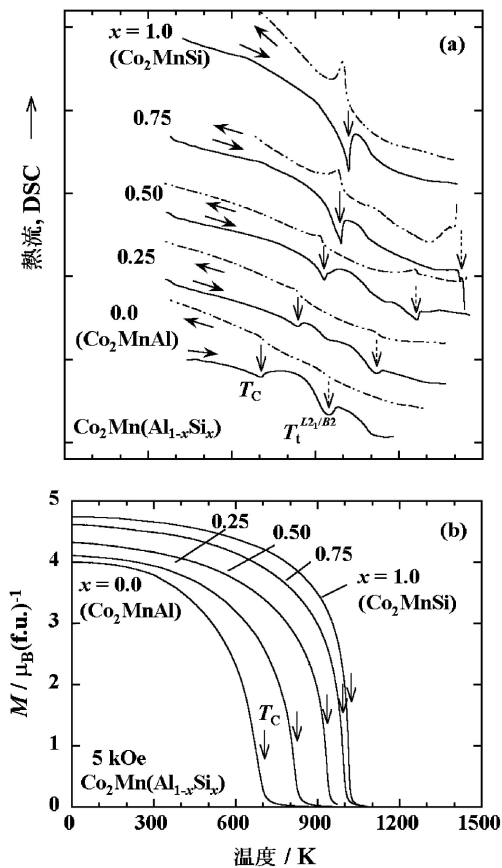


図11 $L2_1$ 型 $\text{Co}_2\text{Mn}(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x)$ ホイスラー合金の (a) DSC 曲線と (b) 熱磁化曲線⁽⁴⁸⁾。

料の透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察の結果を図12に示す⁽⁴⁸⁾。電子回折パターンには両者において $L2_1$ 相への規則化を意味する 111 反射が観測される。 $B2$ 相領域である 1373 K の温度から急冷したにもかかわらず 111 反射が観測されたのは、 $B2$ 相を凍結出来ず冷却中に規則化したからである。保持温度における $L2_1$ 規則配列の有無は、111 超格子反射から結像させた TEM 暗視野像 (DFI) の組織により判別できる。つまり、 $B2$ 相領域から急冷して得た試料の DFI には、図12(b)に示すように冷却中の規則化により導入された面欠陥である逆位相境界 (APB) が明瞭に観測されるのに対し、 $L2_1$ 相領域から得た試料の DFI は、図12(a)の様に全体が明るいだけで基本的に APB が観測されない。以上より、高温側のピークは $T_t^{L2_1/B2}$ に起因することを明らかにした。 $T_t^{L2_1/B2}$ は Si 濃度の増加に伴い上昇し、 $x = 1.0$ (Co_2MnSi) では、試料の融解により DSC 等で直接決定することが出来ない。 $\text{Co}_2\text{Mn}(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x)$ の $T_t^{L2_1/B2}$ 、ならびに T_C の Si 濃度依存性を図13に示す⁽⁴⁸⁾。 $T_t^{L2_1/B2}$ は Si 濃度に対してほぼ直線的に上昇している。BWG 近似によれば⁽⁴²⁾⁽⁴³⁾、第3節でも述べたように

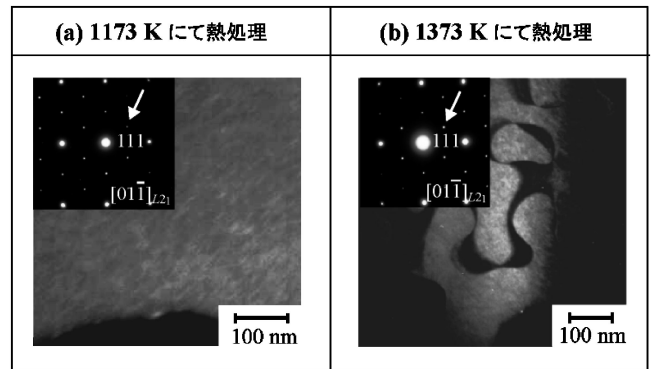


図12 $L2_1$ 型 $\text{Co}_2\text{Mn}(\text{Al}_{0.5}\text{Si}_{0.5})$ ホイスラー合金の電子線回折パターンと TEM 暗視野像。(a) 1173 K および (b) 1373 K で熱処理後水中に焼入れ⁽⁴⁸⁾。

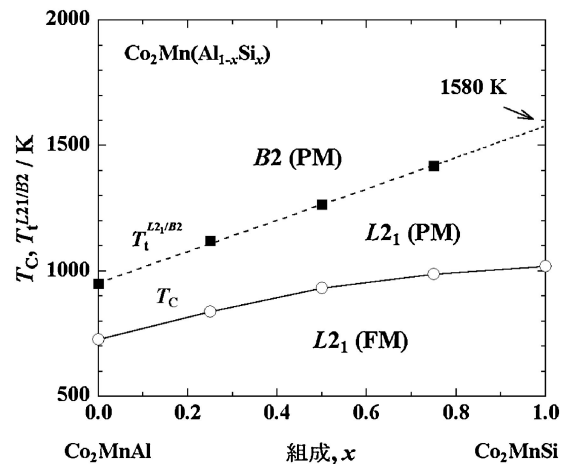


図13 $L2_1$ 型 $\text{Co}_2\text{Mn}(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x)$ ホイスラー合金のキュリー温度、 T_C 、と $L2_1/B2$ 規則-不規則変態温度、 $T_t^{L2_1/B2}$ 、の組成依存性⁽⁴⁸⁾。

化学量論組成において、Co 元素が完全に x サイトを占めている仮定の下では、 $T_t^{L2_1/B2}$ は次式で与えられる⁽⁵⁰⁾。

$$T_t^{L2_1/B2} = \frac{3W_{YZ}^{X(2)}}{2k_B} \quad (10)$$

ここで、 k_B はボルツマン定数、 $W_{YZ}^{X(2)}$ は Y - Z 第二隣接原子間の「化学的」交換相互作用エネルギーであり、第二隣接原子 i, j 間の結合エネルギーを $\varepsilon_{ij}^{X(2)}$ とすると次式で定義される。

$$W_{YZ}^{X(2)} \equiv \varepsilon_{YZ}^{X(2)} + \varepsilon_{ZZ}^{X(2)} - 2\varepsilon_{YZ}^{X(2)} \quad (11)$$

つまり、式(10)は、 $T_t^{L2_1/B2}$ が単純に $W_{YZ}^{X(2)}$ より一義的に決まることを意味している。Al と Si が一部入れ替わるような置換系では、 Z サイトにおける Al-Si 間の熱力学相互作用が無視できる場合、上式の $T_t^{L2_1/B2}$ は $W_{MnAl}^{Co(2)}$ と $W_{MnSi}^{Co(2)}$ の重み付平均で表わされ、 $T_t^{L2_1/B2}$ の組成依存性は直線になる。

同様に、DSC 測定から得た $\text{Co}_2\text{Mn}(\text{Ga}_{1-x}\text{Si}_x)$ の $T_t^{L2_1/B2}$ の組成依存性を図14に示す⁽⁵¹⁾。 Co_2MnGa からの直線外挿より得た Co_2MnSi の $T_t^{L2_1/B2}$ は約1580 K となり、図13に示した Co_2MnAl からの外挿により得た値とほぼ一致する。このことは、Co 基ホイスラー合金において前述の仮定が成り立てば、直接求められない未知の $T_t^{L2_1/B2}$ を組成依存性の直線外挿から求めることが有効であることがわかる。

実際、図14に示す様に $\text{Co}_2\text{Mn}(\text{Ga}_{1-x}\text{Ge}_x)$ および $\text{Co}_2\text{Mn}(\text{Ga}_{1-x}\text{Sn}_x)$ 合金の $T_t^{L2_1/B2}$ の組成依存性も直線的であり、 Co_2MnGe および Co_2MnSn の $T_t^{L2_1/B2}$ は約 1590, 1870 K と外挿によって求められる⁽⁵¹⁾。表3に $\text{Co}_2\text{Mn}Z'$ ($Z' = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) ホイスラー合金の室温における格子定数 a , 4.2 K における磁気モーメント M_s^{exp} , キュリー温度 T_C^{exp} , ならびに $L2_1/B2$ 規則-不規則変態温度 $T_t^{L2_1/B2}$ を列記する。第一原理計算ではこの3つのホイスラー合金のスピントロニクス率は100%であり⁽⁵²⁾⁽⁵³⁾、それを反映して磁気モーメントはほぼ整数値の $5 \mu_B/\text{f.u.}$ である。しかし、それにもかかわらず T_C^{exp} は数百 K も異なり、格子定数が小さいほど T_C^{exp} は高い傾向にある。一方、 $T_t^{L2_1/B2}$ については $Z' = \text{Sn}$ の場合に最も高く、前節の

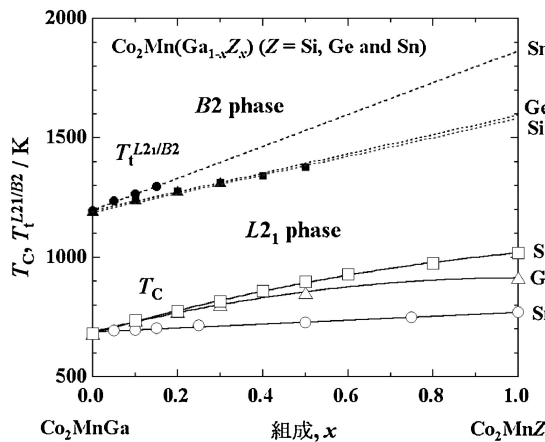


図14 $L2_1$ 型 $\text{Co}_2\text{Mn}(\text{Ga}_{1-x}\text{Z}'_x)$ ($Z' = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) ホイスラー合金のキュリー温度、 T_C 、と $L2_1/B2$ 規則-不規則変態温度、 $T_t^{L2_1/B2}$ 、の組成依存性⁽⁵¹⁾。

表3 $L2_1$ 型 Co_2MnSi , Co_2MnGe および Co_2MnSn ホイスラー合金の室温における格子定数、 a (nm), 4.2 K における磁気モーメント、 $M_s^{\text{exp}} (\mu_B/\text{f.u.})$, キュリー温度、 T_C^{exp} (K) ならびに $L2_1/B2$ 規則-不規則変態温度、 $T_t^{L2_1/B2}$ (K)⁽⁵¹⁾。

	a (nm)	M_s^{exp} ($\mu_B/\text{f.u.}$)	T_C^{exp} (K)	$T_t^{L2_1/B2}$ (K)
Co_2MnSi	0.5654	4.99	1020	1580
Co_2MnGe	0.5753	5.01	915	1590
Co_2MnSn	0.5995	5.01	794	1870

中性子粉末回折実験の結果を考慮すると、同じ最終熱処理条件であれば Co_2MnSn 合金において、最も高い規則度が得られると言える。

5. おわりに

Co 基フルホイスラー合金の相安定性に関わる磁気特性、ならびに規則-不規則変態温度に関する最近の研究結果について紹介をした。ハーフメタル性によりスピントロニクス率が大きく、高いキュリー温度を有する Co 基ホイスラー合金はトンネル磁気抵抗効果を示す強磁性トンネル接合素子の強磁性電極材料として、スピントロニクスの分野において盛んに研究されている。その Co 基ホイスラー合金のバルク単体の基礎研究を行ってきたが、スピントロニクス率や磁気特性を損なわずに、相安定性だけを高めることが合金設計として可能であることを示してきた。デバイスの作製プロセスが確立しつつある状況の中、今後は強磁性電極材料そのものの特性がデバイス特性を左右することになり、合金設計の重要性が高まってくるのが予想される。また、Co 基ホイスラー合金だけでなく、様々なハーフメタル材料が発見されれば、デバイス特性の向上ならびに実用材料としての用途拡大にも繋がるものと期待される。

本稿で紹介した研究は、科学技術振興機構 (CREST)、科学研究費補助金ならびにグローバル COE の支援の下に行われたものである。本研究を始めるに際し、北見工業大学 石川和宏准教授、東北大学 小林恒誠博士に多大なるご協力を得たことに深く感謝致します。中性子粉末回折実験、軟 X 線回折実験、ならびに第一原理計算による電子状態密度の計算は、それぞれ東北大学 山口泰男名誉教授、SPRING-8 中村哲也主任研究員、東北大学 佐久間昭正教授との共同研究により行われました。また、東北大学 深道和明名誉教授、藤田麻哉准教授、東北学院大学 鹿又武教授には、日頃より有意義な議論をして頂きました。この場を借りて御礼申し上げます。

文 献

- (1) R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen and K. H. J. Bushow: Phys. Rev. Lett., **50**(1983), 2024-2027.

