

貴金属フリー高磁気異方性材料 L1₀ 型 FeNi 規則合金の作製と評価

水口将輝* 小嶋隆幸** 高梨弘毅***
小嗣真人**** 白井正文*****

1. はじめに

近年のナノテクノロジーの発展に伴い、磁気記録密度は増加の一途にある。市販のハードディスクドライブ(HDD)の記録密度は近々 1T bit/inch² に到達すると予想されており、更なる大容量化、小型化という時代の要請に応じてなお上昇を続けている。HDD では、ビットを構成する磁気クラスターの磁化の向きを“0”および“1”の2値情報に割り当てて利用している。しかしながら、高密度化のためにビットを構成する磁性クラスターを微小化していくと、有限温度下では熱揺らぎの効果により媒体の磁化が一定の方向を向かず、不安定となる現象が生じる(これを超常磁性状態という)。ボルツマン定数を k_B 、温度を T 、実効的な磁気異方性エネルギーを $K_{u,eff}$ 、磁化単位体積を V としたとき、熱擾乱のエネルギー $k_B T$ の値が、媒体の磁化を容易軸方向に保持するエネルギー $K_{u,eff} \cdot V$ に比べて無視できないほど大きな値をとる場合、超常磁性状態が発現する。このため、さらに記録密度を向上させるためには、磁気異方性エネルギー自体を増加させる必要が生じる。

高い一軸磁気異方性“ K_u ”を有する材料を用いることにより、実効的な磁気異方性エネルギーを高く保つことができる。その様な材料群の一つとして、L1₀ 合金が注目を集めている。代表的な材料として、L1₀ 型 FePt あるいは L1₀ 型 CoPt などについて盛んに研究が行われている⁽¹⁾。これらの材料はその垂直磁気異方性が $K_u = 5 \times 10^6 \text{ J/m}^3$ を超え、磁気特性は十分であるが、市場価格が高騰する Pt などの貴金属を用いており、元素戦略的には大きな問題がある。例えば、HDD の部品に含まれる Pt の重量自体はさほど多くはないが、これを製造するプロセスにおいて用いられる薄膜製造用の金属ターゲットでは、その半分程度の重量が Pt で占めら

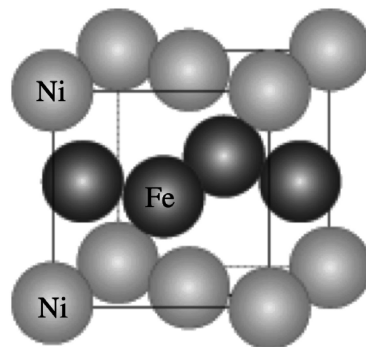


図1 L1₀ 型 FeNi 規則合金の模式図。

れているのが現状である。そのため、これが FePt となると 80% 近くの重量が Pt となってしまふ。このことから、Pt を他のユビキタス元素で代替できればその経済的効果が絶大であることは想像に難くない。

そこで、我々は貴金属を含まない高磁気異方性材料として、材料が潤沢かつ安価な Fe と Ni を用いた「単結晶 L1₀ 型 FeNi 規則合金」の創製に取り組んでいる。FeNi 合金は、低温領域の等比組成 (Fe₅₀Ni₅₀) 付近において L1₀ 型規則合金の存在が指摘されている(図1に模式図)。しかしながら、L1₀ 型 FeNi 規則合金は超徐冷環境において形成される合金であり、自然界では石質鉄隕石中のみ含まれる。これまでに人工的に作製された例としては中性子線⁽²⁾、電子線⁽³⁾あるいはイオン⁽⁴⁾等の照射という大規模な手法に限られており、薄膜作製に関する知見およびその特性は明らかにされていない(垂直磁気異方性定数としては、中性子線照射で作製したバルク試料で $K_u = 1.3 \times 10^6 \text{ J/m}^3$ という報告がある⁽²⁾)。我々は、「単原子交互積層法」と呼ばれる手法により L1₀ 型 FeNi 規則合金薄膜を作製することを目指している。この手法は、異なる元素の単原子層を交互に蒸着することにより、

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

** 東北大学大学院生；金属材料研究所

*** 東北大学教授；金属材料研究所

**** 高輝度光科学研究センター研究員；SPRING-8/JASRI

***** 東北大学教授；電気通信研究所

Fabrication and Properties of Novel Metal-free L1₀ Type FeNi Ordered Alloy with High Magnetic Anisotropy; Masaki Mizuguchi*, Takayuki Kojima*, Koki Takanashi*, Masato Kotsugi** and Masafumi Shirai*** (*Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai. **Japan Synchrotron Radiation Research Institute (SPRING-8/JASRI), Kouto, Hyogo. ***Research Institute of Electrical Communication, Tohoku University, Sendai)

Keywords: magnetic anisotropy, ordered alloy, molecular beam epitaxy (MBE), thin film, alternate monatomic deposition, order parameter
2011年6月15日受理

c 軸方向に磁気異方性を有する規則合金を人工的に作製する技術である⁽⁵⁾⁽⁶⁾。実際に、 $L1_0$ 型 FeNi の格子定数 ($a \approx c = 0.358$ nm) と比較的格子整合する Ni 薄膜をバッファ層にして FeNi 薄膜の作製を試みたが、バッファ層が強磁性体であるため精密な磁気特性の評価には至らなかった⁽⁷⁾。本稿では、非磁性かつ $L1_0$ 型 FeNi と格子整合の良いバッファ層として Cu 薄膜および Au-Cu-Ni 三元合金薄膜を用い、この上に $L1_0$ 型 FeNi 薄膜をエピタキシャル成長して、その構造特性・磁気特性を調べた⁽⁸⁾⁻⁽¹²⁾。また、バッファ層の種類と FeNi 薄膜の磁気異方性の関係や、FeNi 薄膜の成長条件と異方性の関係などを明らかにした。これらにより高い垂直磁気異方性を有する新材料「 $L1_0$ 型規則合金薄膜」の創製に向けた研究を行ったので紹介する。

2. 実験方法および結果

FeNi 規則合金層およびその下地層の成膜は、分子線エビタキシ法により行った。MgO(001)単結晶基板を洗浄し、超高真空中で表面のフラッシング処理を行った。続いて、Fe シード層(1 nm)および Au バッファ層(20 nm)を基板温度 80°C で成膜した後、Cu バッファ層(50 nm)を基板温度 500°C で成膜した。我々の以前の研究から、このバッファ層は AuCu_3 合金を形成し原子レベルで平坦な表面を有することが分かっている⁽⁸⁾。次に、FeNi 薄膜層を、この AuCu_3 バッファ層上に成膜した⁽¹¹⁾。Fe および Ni の単原子層をいくつかの基板温度で Fe, Ni の順に交互に50原子層ずつ蒸着した。蒸着レートは成膜チャンバに備えられた水晶振動子を用いた膜厚計により制御した。図2に基板温度 187°C で成膜した FeNi 薄膜の Ni50 原子層目成膜後の反射高速電子回折(RHEED)像を示す。50層成膜後も RHEED 像には明確なストリークパターンが認められ、FeNi 層のエピタキシャル成長が確認された。

SPring-8 の放射光を用いて FeNi 薄膜の X 線回折を行ったところ、FeNi の超格子ピークを確認することができ、 $L1_0$ 型 FeNi 規則合金層が形成されたことが分かった。続いて、超伝導量子干渉計(SQUID)を用いて FeNi 薄膜の磁気特性を測定した。試料を $4\text{ mm} \times 4\text{ mm}$ の大きさに切り出し、SQUID に封入した後、室温で膜面平行方向および膜面垂直方向に外部磁場を印加して磁化を測定した。二つの磁化曲線に囲まれた面積と形状磁気異方性の大きさから正味の垂直磁気異方性(K_u)の大きさを算出した。基板温度 150°C から 250°C の範囲で成膜した数種類の FeNi 薄膜の K_u の大きさを見積もったところ、 187°C で成膜した FeNi が最も高い K_u ($4.8 \times 10^5 \text{ J/m}^3$)を示した。しかしながら、薄膜形状に起因する形状磁気異方性が K_u よりも大きいため、磁化容易軸は膜面平行方向であることが分かった。磁気異方性の大きさが理論値ほど大きくない原因として、合金化した AuCu_3 バッファ層が Cu の格子定数より a 軸方向に伸張しているため、FeNi 層に面内引っ張り歪みがかかっていることが想定される。

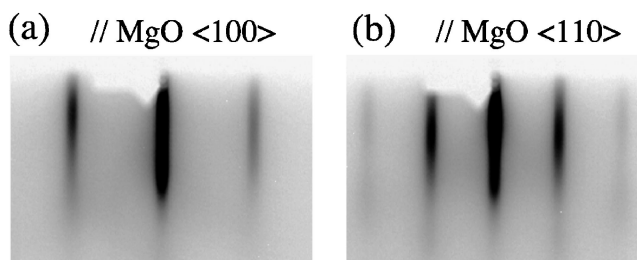


図2 基板温度 187°C で成膜した FeNi 薄膜の Ni50 原子層目成膜後の反射高速電子回折像。

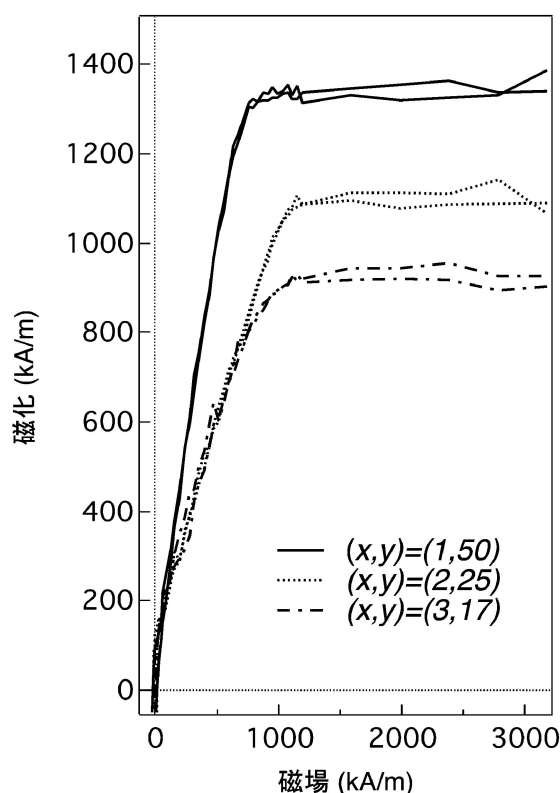


図3 Cu バッファ層上に基板温度 187°C で成膜した $(\text{Fe}_{x\text{ML}}/\text{Ni}_{x\text{ML}})_y$ 薄膜の磁化曲線の一部 (外部磁場は膜面垂直方向に印加)。(x,y) = (1,50), (2,25), (3,17)。

実際に垂直磁気異方性が $L1_0$ 型構造に起因しているのかを確かめるため、Fe2 原子層と Ni2 原子層の交互積層薄膜および Fe3 原子層と Ni3 原子層の交互積層薄膜を作製し、その磁化特性を $L1_0$ 型 FeNi 薄膜 (Fe1 原子層と Ni1 原子層の交互積層薄膜)のそれと比較した。基板温度は全て 187°C とし、総膜厚が全て同じになるように積層回数を設定した。図3にそれぞれの試料に外部磁場を膜面垂直方向に印加したときの磁化曲線を示す。原子層数が1原子層から2原子層、3原子層と増加するに従い、飽和磁化の値が減少することが分かった。また、磁化が飽和する外部磁場の大きさ(異方性磁界)は原子層数の増加に従い増加することも確認できた。これらの薄膜の垂直磁気異方性を見積もったところ、原子層数が増加すると磁気異方性が著しく減少した(表1)。これに

表1 Cu バッファ層上に基板温度187℃で成膜した $(\text{Fe}_{x\text{ML}}/\text{Ni}_{x\text{ML}})_y$ 薄膜の垂直磁気異方性. $(x, y) = (1, 50), (2, 25), (3, 17)$.

x	1	2	3
$K_u (10^5 \text{ J/m}^3)$	4.8	0.81	0.39

より, $L1_0$ 型 FeNi 薄膜で観測される垂直磁気異方性は確かに $L1_0$ 型構造に因るものであることが推察される.

さらに高い垂直磁気異方性を有する $L1_0$ 型 FeNi 薄膜を作製するためには, バッファ層としての平坦性を保持したまま FeNi と格子整合し非磁性であるバッファ層を作製し, その上に $L1_0$ 型 FeNi 規則合金薄膜を成膜する必要がある. そこで, バッファ層として Au-Cu-Ni 三元合金を用いることを試みた. Au および Cu のバッファ層は, 上述したように AuCu_3 などの合金を形成し, その表面構造は比較的平坦になる. しかしながら, Au の導入は面内格子定数の著しい増加をもたらすため, FeNi との格子整合を考慮すると望ましくない. そこで, Ni を添加することにより格子整合した合金バッファ層を作製することを着想した. Cu バッファ層(実際には AuCu_3 に合金化している)上に, Au, Cu, Ni を様々な組成比で同時蒸着し, 三元合金バッファ層(膜厚 50 nm)を作製した. このバッファ層上に FeNi 薄膜を成膜した⁽¹²⁾. FeNi 薄膜の成膜条件は, 上述した Cu バッファ層上の FeNi 薄膜と同条件である.

SQUID により磁化特性を測定した結果, 最も垂直磁気異方性が高い FeNi が得られたのは, $\text{Au}_6\text{Cu}_{51}\text{Ni}_{43}$ の組成比のバッファ層上に成長した FeNi 薄膜であることが分かった. 図4にこの FeNi 薄膜の磁化曲線を示す. あらかじめ, 合金バッファ層のみの試料を別に作製し, その磁化曲線を測定してバッファ層は非磁性であることを確認している. FeNi 薄膜の飽和磁化は Cu バッファ層上に成長した FeNi 薄膜と比較してあまり変わらない値であることが分かった. 残念ながら磁化容易軸はまだ膜面平行方向ではあるが, 垂直磁気異方性は $K_u = 7.0 \times 10^5 \text{ J/m}^3$ と増加したことが分かった. この値は, 理論値には達していないものの, これまで作製した FeNi 薄膜の中では最も高い値である. $\text{Au}_6\text{Cu}_{51}\text{Ni}_{43}$ バッファ層は FeNi とほぼ格子整合していると考えられ, FeNi の格子を最適化することにより垂直磁気異方性が増加したと考えられる.

X 線回折スペクトルの FeNi 超格子ピークおよび基本ピークの強度比からこの FeNi 薄膜の $L1_0$ 規則度(S)を見積もったところ, $S=0.48$ となった. 続いて, 規則度と垂直磁気異方性の相関を調べるため, いくつかの基板温度で成膜した FeNi 薄膜について, それぞれの垂直磁気異方性と規則度を調べた. その結果をプロットしたものを図5に示す. 規則度の増加に伴い垂直磁気異方性も単調に増加することが分かった. データを直線でフィッティングして外挿すると $S=1.0$ では $K_u = 1.0 \times 10^6 \text{ J/m}^3$ 以上の高い垂直磁気異方性が得られることになる. すなわち, より高い垂直磁気異方性を発現さ

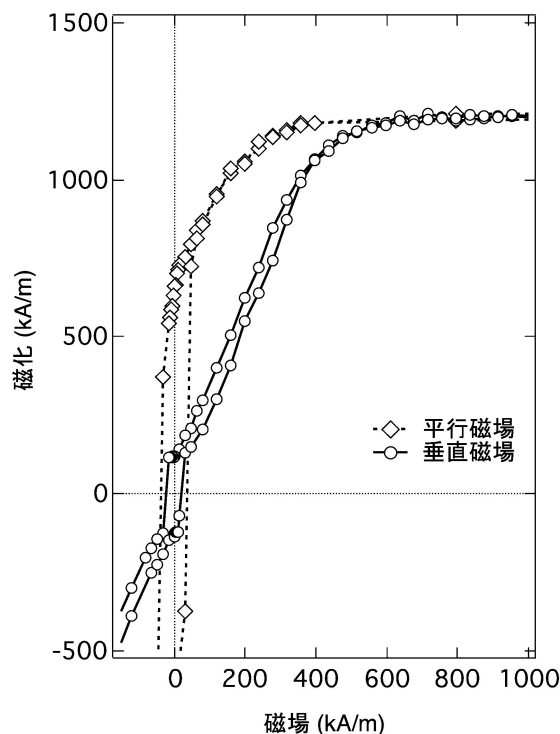


図4 $\text{Au}_6\text{Cu}_{51}\text{Ni}_{43}$ バッファ層上に基板温度 187℃で成膜した FeNi 薄膜の磁化曲線の一部.

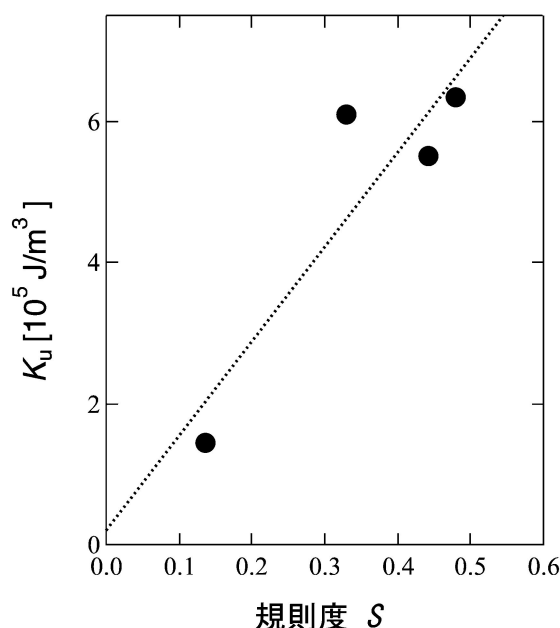


図5 $\text{Au}_6\text{Cu}_{51}\text{Ni}_{43}$ バッファ層上に様々な基板温度で成膜した FeNi 薄膜の垂直磁気異方性と $L1_0$ 規則度の相関. 点線はデータの直線フィッティング結果.

せるためには, $L1_0$ 規則度の更なる向上が求められる. 現時点で規則度 S が 0.5 以下に留まっている原因は明らかになっていないが, A1 相などの異相や逆位相境界の存在が考えられる. また, Cu バッファ層と層の場合と比較して, FeNi と

X線回折実験を行うにあたりご協力頂いたSPring-8 (JASRI)の小金澤智之研究員，大坂恵一研究員，廣沢一郎研究員に感謝申し上げる．本研究の一部は，文部科学省 科学研究費補助金 基盤研究(A) (課題番号 22246087)の支援を受けて行われた．

- (1) 例えば, T. Shima and K. Takanashi: Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials, **4**(2007), 2306-2324.
- (2) J. Paulevé, A. Chamberod, K. Krebs and A. Bourret: J. Appl. Phys., **39**(1968), 989-990.

- (3) A. Chamberod, J. Laugier and J. M. Penisson: J. Magn. Magn. Mater., **10** (1979), 139–144.
- (4) L. Amaral, R. B. Scorzelli, A. Paesano, M. E. Brückman, A. B. Dominguez, T. Shinjo, T. Ono and N. Hosoi: Surf. Sci., **389** (1997), 103–108.
- (5) K. Takanashi, S. Mitani, M. Sano, H. Fujimori, H. Nakajima and A. Osawa: Appl. Phys. Lett., **67** (1995), 1016–1018.
- (6) K. Himi, K. Takanashi, S. Mitani, M. Yamaguchi, D. H. Ping, K. Hono and H. Fujimori: Appl. Phys. Lett., **78** (2001), 1436–1438.
- (7) T. Shima, M. Okamura, S. Mitani and K. Takanashi: J. Magn. Magn. Mater., **310** (2007), 2213–2214.
- (8) M. Mizuguchi, S. Sekiya and K. Takanashi: J. Appl. Phys., **107** (2010), 09A716/1–3.
- (9) T. Kojima, M. Mizuguchi and K. Takanashi: J. Phys.: Conf. Ser., **266** (2011), 012119/1–5.
- (10) M. Mizuguchi, T. Kojima, M. Kotsugi, T. Koganezawa, K. Osaka and K. Takanashi: J. Magn. Soc. Jpn., **35** (2011), 370–373.
- (11) M. Mizuguchi, *et al.*: 投稿準備中.
- (12) T. Kojima, *et al.*: 投稿準備中.

★★
水口将輝

2003年3月 東京大学大学院工学系研究科博士課程修了

2004年4月 大阪大学大学院基礎工学研究科特任助手

2007年3月 東北大学金属材料研究所助手

2007年4月 東北大学金属材料研究所助教

2009年5月 東北大学金属材料研究所准教授

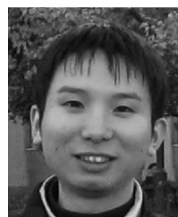
専門分野：磁性材料、スピントロニクス

◎磁性材料開発やスピントロニクスにおける新機能創出に関する研究に従事

◎磁性材料開発やスピントロニクスにおける新機能創出に关する研究に従事:
★★



水口将輝



小嶋隆幸



高型弘毅



小嗣真人



白井正文