

平成 22年 5月 21日現在

研究種目：基盤研究 (B)
 研究期間：2007～2009
 課題番号：19360311
 研究課題名 (和文) 単原子層制御による希少金属フリー高磁気異方性 L10 型規則合金の創製
 研究課題名 (英文) Fabrication of L10 type ordered alloy with high uniaxial magnetic anisotropy by alternative atomic monolayer deposition
 研究代表者
 高梨 弘毅 (TAKANASHI KOKI)
 東北大学・金属材料研究所・教授
 研究者番号：00187981

研究成果の概要 (和文)：

PC に内蔵されたハードディスク等の磁気記録媒体では、その記録密度が飛躍的に上昇しており、一つの情報を記録する磁石の体積が非常に小さくなってきている。そのため、磁化が安定して一方向を向く性質を備えた安価な磁性材料が必要である。そこで、本研究では鉄およびニッケルという比較的ありふれた元素を用いた高性能な新規磁性材料の開発を試み、L10 型 FeNi 合金薄膜という材料の開発に成功し、その諸特性を明らかにした。

研究成果の概要 (英文)：

The recording density of magnetic storages such as a hard disc equipped in a personal computer is now rapidly increasing, and a volume of one bit is getting smaller and smaller. Inexpensive magnetic materials with high uniaxial magnetic anisotropy are strongly needed. In this study, we have attempted to fabricate novel, highly anisotropic magnetic materials by employing conventional elements of iron and nickel. An L10 type FeNi alloy was successfully fabricated, and various properties of the material were investigated.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	5,800,000	1,740,000	7,540,000
2008年度	7,500,000	2,250,000	9,750,000
2009年度	2,300,000	690,000	2,990,000
年度			
年度			
総計	15,600,000	4,680,000	20,280,000

研究分野：磁性材料、スピントロニクス

科研費の分科・細目：材料工学・構造機能材料

キーワード：磁性、機能材料、規則合金、磁気異方性

1. 研究開始当初の背景

A-B 2 種類の原子層の積層構造からなる L10 型規則合金には、その結晶の一軸性に起

因した強い磁気異方性を有する材料が多く存在する。特に FePt や CoPt 等の L10 型磁性合金は、高い結晶磁気異方性を示すため、

有望な材料として熱い注目を集めているが、Ptは資源の枯渇が危惧されており、代替素材の開発が急務である。我々のグループでは、分子線エピタキシー法を用いて原子層の積層を精密に制御し、異種の単原子層を交互に蒸着させることにより人工規則合金の作製を可能とする「単原子交互積層法」という独自の薄膜作製手法を確立してきた。この手法により、バルクの熱平衡状態図に存在しないL1₀型FeAu規則合金およびhcp型CoRu規則合金の作製に成功してきた。さらに上述のL1₀型FePt規則合金に関しても、単原子交互積層法を用いることでFePt規則合金薄膜の作製に必要なプロセス温度の低減に成功している。

以上より、単原子交互積層法を用いその対象とする材料系を拡張することで、希少金属元素フリーでかつ大きな一軸結晶磁気異方性を示すL1₀型規則合金の探索が可能になると考えられる。そこで、本研究では単原子層制御によりFeやNiといったクラーク数(地表の元素質量%)の比較的高い材料からL1₀型人工規則合金を作製し、大きな一軸結晶磁気異方性の実現を目指す。特にL1₀型Fe-Ni合金に着目し、それらを実現する作製条件の探索を行う。

2. 研究の目的

本研究の目的は、L1₀型人工規則合金を作製し、大きな一軸結晶磁気異方性を実現することである。特にL1₀型FeNiの作製条件の探索を中心に研究を進める。FeNi合金は、ソフト磁性材料として広く知られている合金である。しかしながら、Fe₅₀Ni₅₀の等比組成付近では低温領域においてL1₀型規則合金の存在が実験および理論の両方によって指摘されており、その磁気異方性は $1.3 \times 10^7 \text{erg/cm}^3$ と比較的大きい。L1₀型FeNi規則合金は石質鉄隕石中という超徐冷環境でのみ自然に形成される合金であり、これまでに人工的に作製された例は中性子線、電子線あるいはイオン等の照射という大規模な研究が多く、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。薄膜化すると、歪みなどの効果によりバルク値を超える大きな一軸磁気異方性の発現も期待できる。そこで本研究では、単原子交互積層法をこのFeNi合金に適用し以下のことを目的とする。

- (1) 実験室レベルにおけるL1₀型FeNi規則合金薄膜の作製条件の確立
- (2) バルク値に匹敵する、あるいはそれを超える一軸結晶磁気異方性の実現

3. 研究の方法

- (1) L1₀型FeNi規則合金薄膜作製のための最適な基板・下地層の探索

単原子層制御を行うためには、FeNi合金層のエピタキシャル成長が期待できる基板および下地層材料の選定、そして平坦な下地層を形成する条件が重要となる。そこで、まずFeNi合金薄膜を作製するための基板および下地層の探索を行った。基板材料に必要なとされる条件は、L1₀型FeNi規則合金と格子定数の整合性が良いこと、あるいは下地層によりその格子不整合を緩和できる可能性があることなどが挙げられる。L1₀型FeNi規則合金のa軸方向の格子定数は0.352 nmである。下地層を用いる場合は、高温プロセスにおいてFeあるいはNiと合金化しないこと、およびL1₀型FeNi規則合金と格子定数の整合性が良いことが条件となる。

① 試料作製方法: 2連の電子ビーム(EB)銃および2基のクヌーセンセルを備えた超高真空蒸着装置を利用した。

② 試料構造: 基板および下地層の組み合わせとして、MgO(001)単結晶基板 / Ni(001)下地層、MgO(001)単結晶基板 / Cu(001)下地層、MgO(001)単結晶基板 / Au(001)下地層 / Cu(001)下地層、あるいは組成変化させることにより格子定数を連続的に制御できるCuAuNi合金下地層などを用いた。

③ 試料評価: 反射高速電子回折法(RHEED)を用いて下地層の成長形態をその場観察し、またX線回折法(XRD)により下地層の結晶性や合金層形成の有無を評価した。また、原子間力顕微鏡(AFM)および走査トンネル顕微鏡(STM)を用いて表面平坦性の評価を行った。

(2) 単原子層制御によるL1₀型FeNi規則合金薄膜の作製

次いで、上述の下地層上に単原子層制御によりFeNi合金薄膜を作製した。単原子層制御に必要なFe層およびNi層の単原子層厚は、RHEEDの強度振動を用いて高い精度で決定した。電子線の可干渉領域内において、平坦なときには反射電子線強度は最大となり、一方薄膜の成長が開始すると2次元核形成に起因して表面平坦性が劣化するためその強度は低下する。振動の1周期が単原子層の成長に対応しており、これにより単原子層での積層制御が可能となる。

① 試料作製方法: 2連のEB銃および2基のクヌーセンセルを備えた超高真空蒸着装置を用い、bcc-Fe(001)面とfcc-Ni(001)面を交互積層させることにより薄膜試料を作製した。規則化の促進および結晶性の改善のため、成長温度、積層回数、積層シーケンスおよびポストアニール温度等を変化させて最適な作製条件を探索した。

② 試料評価: RHEEDを用いて成長形態をその場観察し、またXRDにより結晶の配向性、L1₀規則相の規則度の評価および異相の有無を調べた。磁気特性は、超伝導量子干渉

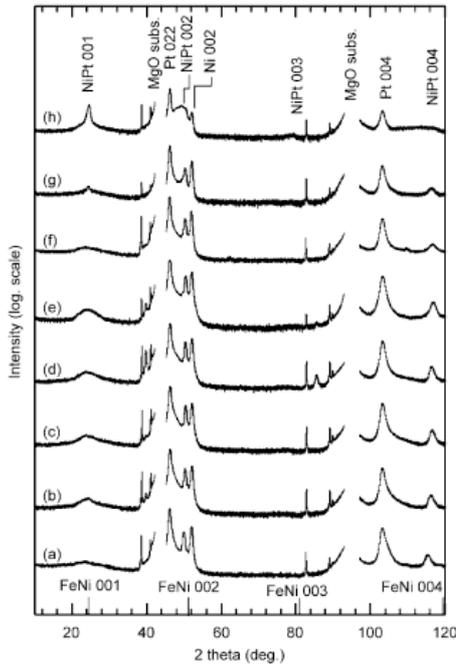


図1 様々な基板温度でNi(001)下地層上に成長したFeNi薄膜のX線回折パターン。基板温度は(a):80°C、(b):160°C、(c):200°C、(d):240°C、(e):260°C、(f):280°C、(g):380°C、(h):400°C。

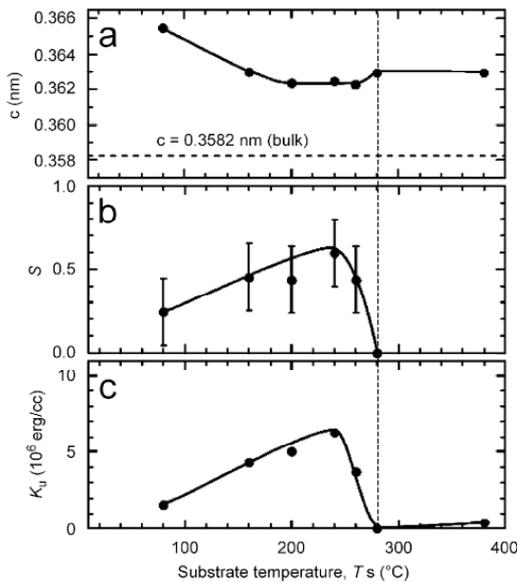


図2 FeNi薄膜における(a):c軸面間隔、(b):規則度、(c):磁気異方性の基板温度依存性。

素子(SQUID)磁束計を用いて評価し、飽和磁化、磁気異方性などの物性値を明らかにした。

4. 研究成果

始めに、Ni(001)下地層を用いたL1₀型FeNi層の成膜を試みた。数種類の基板温度

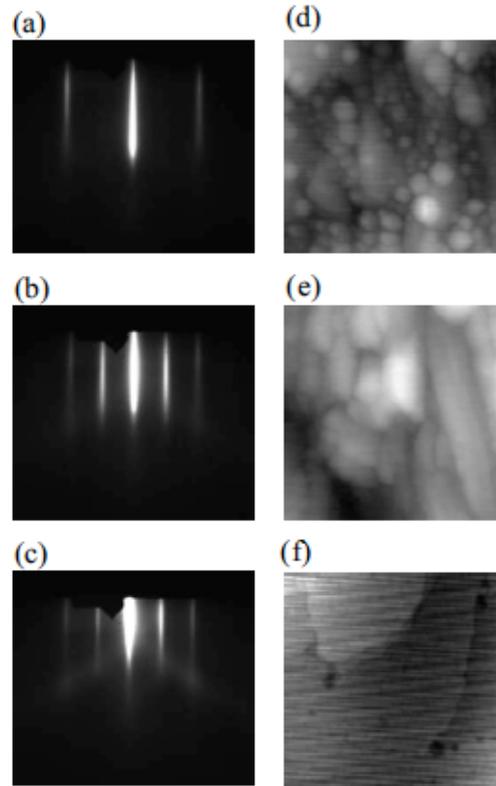


図3 様々な基板温度で成長したAu(001)/Cu(001)下地層のRHEEDパターンおよびSTM像。基板温度は(a):346°C、(b):421°C、(c):497°C。

でFeNi層の成膜を行い、それぞれの結晶配向性をXRDにより調べた(図1)。380°C以下の基板温度において、FeNiの002基本ピークおよび004基本ピークに加えて、ブロードながら001超格子ピークも観測され、L1₀型FeNi薄膜が形成されたことが確認された。これらのFeNi薄膜のc軸面間隔、規則度、および磁気異方性の基板温度依存性を調べた結果を図2に示す。c軸面間隔は、基板温度200°C以上であまり変化のないことが分かった。一方、規則度および磁気異方性は、基板温度240°Cでそれぞれの最大値を示し、それ以上の基板温度では規則度および磁気異方性は低下することが分かった。しかしながら、下地層に強磁性のNi層を用いているため、この薄膜では正確な磁気特性の評価が難しいという問題が生じた。

次に、Cu(001)層をMgO基板上にエピタキシャル成長することを試みた。STMによりその表面形態観察を行ったが、格子不整合が原因と考えられるラフネスの大きな表面であることが分かり、下地層には適さないと結論づけられた。続いて、Au(001)下地層/Cu(001)下地層の2層構造を用いてFeNi薄膜を成長することを試みた。図3に3種類の基板温度で成膜したAu(001)下地層/Cu(001)下地層のRHEEDおよびSTMによ

る表面観察結果を示す。RHEED ではいずれの基板温度においてもストリークが観測さ

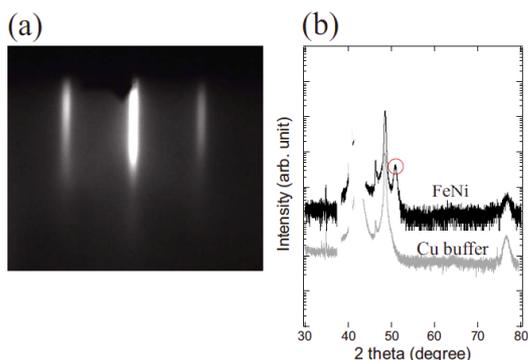


図4 Au(001)下地層 / Cu(001)下地層上に成長した L1₀型 FeNi 層の(a)RHEED パターンおよび(b)XRD パターン。

れた。一方、AFM 像から基板温度 346°C および 421°C では表面ラフネスが大きいものに対し、497°C ではテラス幅の比較的大きな平坦表面が得られたことが分かった。そこで、497°C で成膜した Au(001)下地層 / Cu(001)下地層上に L1₀型 FeNi 層の成膜を試みた。成膜後の RHEED パターン及び XRD パターンを図 4 に示す。RHEED ではストリークが確認された。また、XRD パターンでは FeNi の 002 および 004 基本ピークが観測され、下地との配向関係を保ったエピタキシャル FeNi 薄膜が形成されたことが分かった。この薄膜の磁気異方性を見積もった結果、 $4.8 \times 10^6 \text{erg/cm}^3$ という、薄膜では比較的大きな垂直磁気異方性が得られたことが明らかになった。しかしながら、下地層の Au 及び Cu 間で拡散が起きており、まだ格子の不整合が生じていることが分かった。

最後に、組成により格子定数を調整可能な CuAuNi 合金下地層を用いて FeNi 薄膜を成長することを試みた。様々な組成の合金下地層の上に FeNi 層を成膜した結果、L1₀型 FeNi の格子定数と最も整合した下地層の上に成膜した FeNi 層が $7.0 \times 10^6 \text{erg/cm}^3$ という、より大きな垂直磁気異方性を有していることが確認された。今後は、規則度の精密な見積もりを行う必要があるのと同時に、下地層の最適化を更に進め、より大きな磁気異方性を有する L1₀型 FeNi 合金の創製を目指す予定である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

1. M. Mizuguchi, S. Sekiya and K. Takanashi, "Characterization of Cu buffer layers for growth of L1₀-FeNi thin

films" Journal of Applied Physics, 107 (2010) 09A716 (査読有り).

2. T. Shima, M. Okamura, S. Mitani and K. Takanashi, "Structure and magnetic properties for L1₀-ordered FeNi films prepared by alternate monatomic layer deposit" Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 310 (2007) 2213 (査読有り).

[学会発表] (計 8 件)

1. 小嶋隆幸, 水口将輝, 高梨弘毅, "Au-Cu-Ni 非磁性バッファ層を用いた L1₀ 型 FeNi 高垂直磁気異方性薄膜の作製と磁気特性", 日本金属学会 2010 年春期大会, 2010 年 3 月 28 日, 筑波大学.
2. 水口将輝, 小嶋隆幸, 高梨弘毅, "単原子層交互積層法による L1₀ 型 FeNi 合金薄膜の人工合成", 日本物理学会第 65 回年次大会, 2010 年 3 月 21 日, 岡山大学.
3. M. Mizuguchi, T. Kojima, K. Takanashi, "Fabrication and characterization of L1₀-FeNi thin films onto optimized binary buffer layers", THE 11th Joint MMM-Intermag Conference, 2010 年 1 月 19 日, ワシントン DC (米国).
4. 小嶋隆幸, 水口将輝, 高梨弘毅, "新規垂直磁化膜の実現に向けた L1₀ 型 FeNi 規則合金薄膜作製", 日本金属学会 2009 年秋期大会, 2009 年 9 月 16 日, 京都大学.
5. M. Mizuguchi, S. Sekiya, T. Kojima, S. Mitani, K. Takanashi, "Artificially fabricated novel ordered alloy "L1₀-FeNi"", International Conference on Magnetism 2009, 2009 年 7 月 27 日, カールスルーエ (ドイツ).
6. M. Mizuguchi, S. Sekiya, T. Kojima, S. Mitani, K. Takanashi, "Fabrication and characterization of novel ordered alloy "L1₀-FeNi"", The 53rd Magnetism and Magnetic Materials Conference, 2008 年 11 月 11 日, オースティン (米国).
7. 水口将輝, 三谷誠司, 高梨弘毅, "単原子交互積層による L1₀ 型 FeNi 規則合金の創製と特性評価", 第 32 回日本磁気学会学術講演会, 2008 年 9 月 12 日, 東北学院大学.
8. 水口将輝, 関谷茂樹, 三谷誠司, 高梨弘毅, 嶋敏之, "単原子交互積層法による L1₀ 型 FeNi 規則合金薄膜の成長と磁気特性", 第 55 回応用物理学関係連合講演会, 2008 年 3 月 27 日, 日本大学.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高梨 弘毅 (TAKANASHI KOKI)
 東北大学・金属材料研究所・教授
 研究者番号: 00187981

(2) 研究分担者

水口 将輝 (MIZUGUCHI MASAKI)
東北大学・金属材料研究所・准教授
研究者番号：50397759

三谷 誠司 (MITANI SEIJI)
独立行政法人物質・材料研究機構・磁性材
料センター・グループリーダー
研究者番号：20250813

嶋 敏之 (SHIMA TOSHIYUKI)
東北学院大学・工学部・教授
研究者番号：50261508