

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 4月 20日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究（A）

研究期間：2010～2012

課題番号：22246087

研究課題名（和文） 単原子層積層制御による複合機能型磁性規則合金の創製

研究課題名（英文） Fabrication of multi-functional ferromagnetic ordered alloys by monoatomic layer 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）：

規則合金と呼ばれる物質群はさまざまな優れた磁気機能性を示し、次世代のエレクトロニクス材料としてきわめて有望である。磁気ストレージ技術の観点からも、複合機能を有する規則合金の創製が望まれている。そこで、本研究では単原子層積層技術を用いて、高い磁気異方性、高いスピン分極、低い磁気緩和定数といった様々な機能を兼ね備えた新しい規則合金の創製を目指した。その結果、L1<sub>0</sub>型 FePt 合金/Co<sub>2</sub>MnSi 積層膜、L1<sub>0</sub>型 CoPt 合金/Co<sub>2</sub>MnSi 積層膜や L1<sub>0</sub>型 FeNi 規則合金薄膜の作製に成功し、その諸特性を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

Ordered alloys show various excellent magnetic properties, and they are promising as materials for next-generation electronics. From a viewpoint of application to magnetic storage technology, it is expected to develop new ordered alloys with multi-functionalities. In this study, we have attempted to fabricate novel ordered alloys with a high magnetic anisotropy, a high spin-polarization, and a low magnetic damping constant by employing a monoatomic layer deposition method. A stacked structure with L1<sub>0</sub>-type FePt, CoPt and Co<sub>2</sub>MnSi and an L1<sub>0</sub>-type FeNi thin films were successfully fabricated, and various properties of the materials were investigated.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	16,400,000	4,920,000	21,320,000
2011年度	14,300,000	4,290,000	18,590,000
2012年度	6,300,000	1,890,000	8,190,000
年度			
年度			
総計	37,000,000	11,100,000	48,100,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・磁気・機能材料

キーワード：スピエレレクトロニクス、構造・機能材料、MBE、エピタキシャル、超格子

## 1. 研究開始当初の背景

現在エレクトロニクス素子として用いられている磁性材料は、パーマロイなどの Fe, Co, Ni 系の合金材料が依然として圧倒的に

多い。しかし、このままでは機能的に限界が来ることは明らかであり、Fe, Co, Ni 系合金を超えた新たな材料探索が求められている。規則合金と呼ばれる物質群はさまざまな優

れた磁気機能性を示し、次世代のエレクトロニクス材料としてきわめて有望である。本研究では、特に磁気ストレージ技術の観点から、L1<sub>0</sub>型規則合金とホイスラー合金の2つに着目する。

L1<sub>0</sub>型規則合金はFePtやCoPt, FePdなどのようにc軸を容易軸とした強い一軸磁気異方性を有するものが多い。磁気ストレージ技術では、記録密度の向上のために1ビットに対応する磁性体のダウンサイジングが必要であるが、磁性体の体積の減少は磁化の熱揺らぎ問題を顕在化させるため、さらなる高密度化を実現するには熱揺らぎに打ち勝つための大きな磁気異方性が必要である。このような観点から、L1<sub>0</sub>型規則合金を用いた薄膜やナノ構造の研究がこれまで盛んに行われてきた。

ホイスラー合金は、C1<sub>b</sub> (XYZ)型とL2<sub>1</sub>型 (X<sub>2</sub>YZ)の2つのタイプが存在する。ホイスラー合金の一部はハーフメタルと呼ばれ、伝導電子のスピンの分極率が100%である。また、L2<sub>1</sub>型においてY原子とZ原子の配列がランダムになればB2型となるが、B2型の規則構造においても、いくつかのホイスラー合金ではハーフメタル性が維持されると考えられている。実際に、ホイスラー合金を用いて大きなトンネル磁気抵抗効果(TMR)や膜面垂直通電型巨大磁気抵抗効果(CPP-GMR)が得られ、ハードディスクドライブ(HDD)の磁気ヘッドや磁気ランダムアクセスメモリ(MRAM)のセルへの応用が期待されている。

今後の磁気ストレージ技術に対応させるためには、高い磁気異方性と高いスピン分極率を同時に兼ね備えた材料が必要であるが、ホイスラー合金の磁気異方性は小さく、一方L1<sub>0</sub>型規則合金のスピン分極率は十分ではない。また、高速の磁化反転を実現させるために、低い磁気緩和定数も重要な要件であるが、高い磁気異方性を有するL1<sub>0</sub>型規則合金の多くはPtやPdなどのスピン軌道相互作用の大きな重い元素を含み、磁気緩和定数が大きい。さらに、飽和磁化という観点では、HDDの媒体にとっては大きな飽和磁化が望ましいが、MRAMセルにとってはスピン注入磁化反転時の反転電流を抑えるためにむしろ小さな飽和磁化が求められる。すなわち、用途に合わせて飽和磁化の適切なチューニングが必要である。したがって、磁気ストレージ技術の発展のためには、高い磁気異方性と高いスピン分極、さらに低い磁気緩和定数と適切な飽和磁化を有する材料が求められるが、これらをすべて満足する材料は今のところまだない。

これまでに、我々は分子線エピタキシー法を駆使して、異なる金属を単原子層ずつ交互に積層させることにより、規則合金薄膜の人

工合成に取り組んできた。この単原子層積層技術により、熱平衡状態図には存在しないL1<sub>0</sub>型FeAu規則合金の作製や、L1<sub>0</sub>型FePt規則合金の低温合成に成功した。最近では、貴金属フリーという観点から、L1<sub>0</sub>型FeNi規則合金の合成にも取り組んでいる。L1<sub>0</sub>型のみならず、ホイスラー合金においてもX面とYZ面の交互積層となっており、その作製に単原子層積層制御が有効であると思われる。したがって、単原子層積層技術をL1<sub>0</sub>型のみならず、ホイスラー合金にも拡張し、さらにそれらを複合化すれば、上述の高磁気異方性、高スピン分極、低磁気緩和定数と適切な飽和磁化という多彩な機能を同時に兼ね備えた規則合金を設計・創製することが期待できる。

## 2. 研究の目的

本研究では、単原子層積層技術を用いて、以下の2種類の複合機能を有する規則合金の創製を目的とした。

### (1)高い磁気異方性と高いスピン分極を兼ね備えた規則合金の創製

L1<sub>0</sub>型規則合金としてはFePtおよびCoPtを、ハーフメタルホイスラー合金としてはCo<sub>2</sub>MnSiを選び、原子レベルでの積層化を行う。Fe面、Pt面、Co面、MnSi面の単層を精密に制御することにより、FePt、CoPtおよびCo<sub>2</sub>MnSiがそれぞれ1ユニットセル程度の厚みの積層状態を実現し、高い磁気異方性と高いスピン分極を兼ね備えた規則合金を作製する。L1<sub>0</sub>-FePt/Co<sub>2</sub>MnSi積層膜およびL1<sub>0</sub>-CoPt/Co<sub>2</sub>MnSi積層膜を作製し、その結晶構造及び磁気特性を明らかにする。また、L1<sub>0</sub>-FePt/Co<sub>2</sub>MnSi/MgO/CoFeトンネル接合を作製し、垂直磁気異方性を有するホイスラー合金のスピン分極を、トンネル磁気抵抗効果を用いて評価する。

### (2)高い磁気異方性と低い磁気緩和定数を兼ね備えた規則合金の創製

L1<sub>0</sub>型FePt規則合金のPtを、スピン軌道相互作用の小さな軽い元素に置換することにより、高い磁気異方性と低い磁気緩和定数を兼ね備えた規則合金の実現を目指す。特に、本研究では、理論的に大きな磁気異方性の発現が予測されているL1<sub>0</sub>型FeNi規則合金の作製を行う。作製した薄膜の構造・磁気特性の評価などを行い、得られた知見を高い磁気異方性および低い磁気緩和定数をもつ薄膜作製条件の探索へとフィードバックする。

## 3. 研究の方法

L1<sub>0</sub>-FePt/Co<sub>2</sub>MnSi積層膜およびL1<sub>0</sub>-CoPt/Co<sub>2</sub>MnSi積層膜の作製は、超高真空スパッタリングにより行った。MgO(001)

基板を用い、下地層として Cr および Pt 薄膜を用いた。FePt 層および CoPt 層の成膜は 400°C で行い、Co<sub>2</sub>MnSi 層の成膜は室温で行った。L1<sub>0</sub>-FeNi 薄膜の作製は、超高真空分子線エピタキシーにより行った。MgO(001) 基板を用い、下地層の成膜の後、Fe と Ni の単原子交互積層を様々な温度で行った。

作製した試料の構造評価は、反射高速電子線回折法 (RHEED)、原子間力顕微鏡 (AFM)、透過電子顕微鏡 (TEM)、X 線回折 (XRD) などを用いて行った。試料の磁気特性は、超伝導量子干渉素子 (SQUID) および磁気円二色性 (MCD) により行った。

#### 4. 研究成果

##### (1) L1<sub>0</sub> 型 FePt 合金/Co<sub>2</sub>MnSi 積層膜および L1<sub>0</sub> 型 CoPt/Co<sub>2</sub>MnSi 積層膜の作製とその特性評価

高い磁気異方性と高いスピン分極を兼ね備えた規則合金の創製を目的とし、L1<sub>0</sub>-FePt/Co<sub>2</sub>MnSi 積層膜を作製して積層薄膜の結晶構造及び磁気特性を明らかにした。また、一連の結果より得られた作製条件のもと、L1<sub>0</sub>-FePt/Co<sub>2</sub>MnSi/MgO/CoFe トンネル接合を作製し、垂直磁気異方性を有するホイスラー合金のスピン分極を、トンネル磁気抵抗効果を用いて評価した。

図 1 に、軟 X 線磁気円二色性によって測定した、L1<sub>0</sub>-FePt (20 nm)/Co<sub>2</sub>MnSi (1 nm) 積層膜における、Mn、Fe、Co 各元素の薄膜面に垂直方向に磁場を掃引した際の磁化曲線である。各元素いずれの磁化も角形性の良いヒステリシス曲線を示しており、L1<sub>0</sub>-FePt 層と Co<sub>2</sub>MnSi 層との交換結合により従来面内磁化膜である Co<sub>2</sub>MnSi 層に垂直磁気異方性を誘起することに成功した。また、膜厚 1 nm の Co<sub>2</sub>MnSi 層が B2 の規則構造を有していることを薄膜面内方向の X 線回折により確

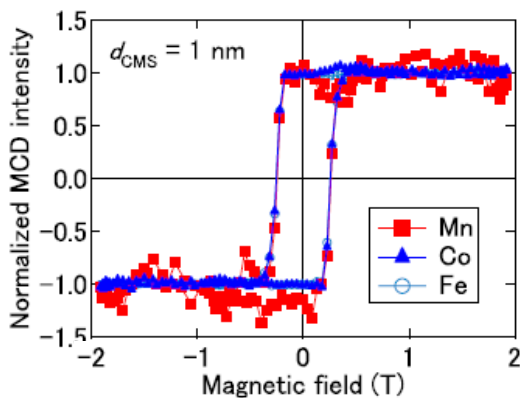


図 1 軟 X 線磁気円二色性によって測定した、L1<sub>0</sub>-FePt (20 nm)/Co<sub>2</sub>MnSi (1 nm) 積層膜における、Mn、Fe、Co 各元素の薄膜面に垂直方向に磁場を掃引した際の磁化曲線。

認しており、極薄膜ホイスラー合金の成膜技術を確立した。トンネル磁気抵抗効果の実験においては、L1<sub>0</sub>-FePt/Co<sub>2</sub>MnSi 積層の作製条件の最適化により、従来の垂直磁化材料を用いた接合と比較して 2 倍程度 (約 15% 程度) の磁気抵抗比が得られることを明らかにした。今後、MgO トンネル障壁層の作製条件の最適化により、更なる高スピン分極状態の実現が期待される成果である。加えて、L1<sub>0</sub> 型 CoPt 合金と Co<sub>2</sub>MnSi の積層膜の作製も行い、その結晶構造及び磁気特性を明らかにした。その結果、B2 構造をもつ膜厚 1 nm の Co<sub>2</sub>MnSi 層の形成が確認された。

##### (2) L1<sub>0</sub> 型 FeNi 規則合金薄膜の作製とその特性評価

高い磁気異方性と低い磁気緩和定数を兼ね備えた規則合金の創製を目的とし、L1<sub>0</sub> 型 FeNi 規則合金薄膜を作製して、その結晶構造及び磁気特性を明らかにした。始めに、L1<sub>0</sub> 型 FeNi のエピタキシャル成長を実現するため、最適な下地層の探索を行った。MgO 基板上に、各種の下地層を成膜し、その上に交互に Fe 層および Ni 層を基板温度 187°C で単原子層ずつ 50 層蒸着し、その磁化特性を評価した。その結果、Au<sub>0.06</sub>Cu<sub>0.51</sub>Ni<sub>0.43</sub> という組成の下地層上に作製した FeNi 薄膜において、 $7.0 \times 10^6$  erg/cc という最も高い  $K_u$  の値が得られた。図 2 にこの薄膜の磁化測定の結果を示す。磁化容易軸は面内方向であるが、磁場を膜面垂直方向に印加した場合の飽和磁場は明らかに小さくなっており、垂直磁気異方性が誘導されていることが分かる。作製した薄膜の長距離規則度を SPring-8 の X 線回折により評価した。図 3 に 187°C で成膜した FeNi 薄膜、40°C で成膜した FeNi 薄膜、および同時蒸着した FeNi 薄膜の XRD 測定結果を示す。全ての薄膜について、FeNi 基本ピークが確認された。一方、同時蒸着の薄膜

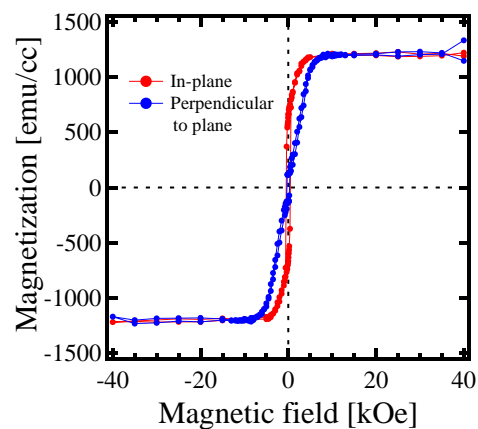


図 2 基板温度 187°C で成膜した L1<sub>0</sub> 型 FeNi 薄膜の磁化曲線。

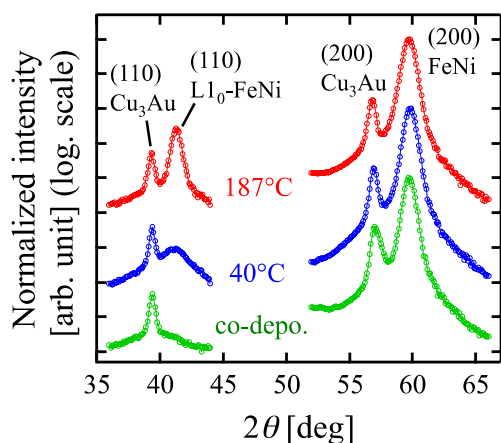


図 3 様々な条件で成膜した FeNi 薄膜の放射光 X 線回折スペクトル。

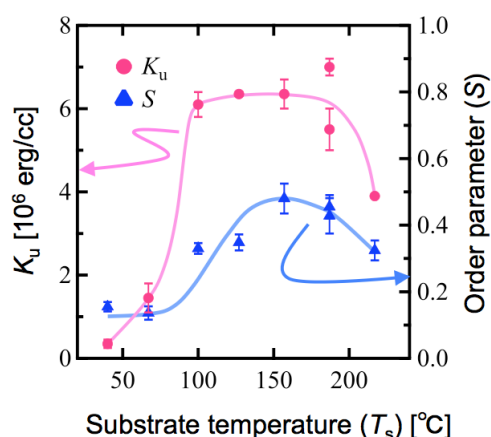


図 4 様々な基板温度で成膜した FeNi 薄膜の  $K_u$  および  $S$ 。

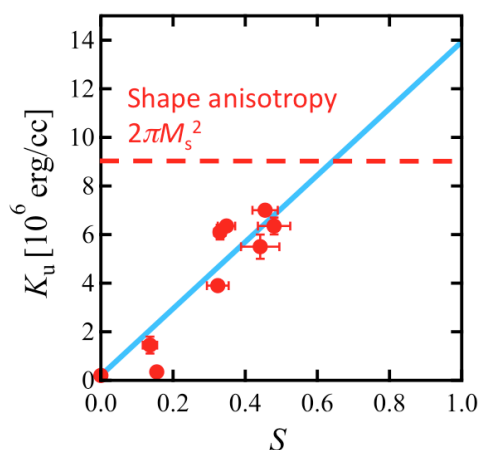


図 5 様々な基板温度で成膜した FeNi 薄膜の  $K_u$  と  $S$  の関係。

では  $L1_0$ -FeNi の生成を示す超格子ピークは観測されなかった。40°C で成膜した FeNi 薄膜ではわずかに超格子ピークが確認され、187°C で成膜した FeNi 薄膜では明確な超格

子ピークが確認された。基本ピークおよび超格子ピークの強度比から、各基板温度で作製した薄膜について長距離規則度 ( $S$ ) を見積もった。図 4 に、 $K_u$  および  $S$  の基板温度依存性を示す。基板温度が 100°C 以下では  $K_u$ 、 $S$  ともに値が低いのに対し、100~200°C の温度範囲では高い値を示すことが分かった。これは、適度な基板温度で FeNi を成膜することにより、原子拡散が促され、比較的規則度の高い  $L1_0$ -FeNi が形成されて高い垂直磁気異方性が発現したことを示すと考えられる。図 5 に、 $K_u$  および  $S$  の関係を示す。 $S$  の増加に従い、 $K_u$  も単調に増加することが分かった。仮に両者の間に線形の関係があると仮定すると、 $S$  が 0.7 程度になれば  $K_u$  が形状磁気異方性 ( $2\pi M_s^2$ ) を超えることになる。そのため、今後はより大きな規則度を示す FeNi 薄膜が得られる作製条件を見いだして、実際に垂直磁化膜の作製を実現することが期待される。また、強磁性共鳴 (FMR) 法により、作製した薄膜の磁気緩和定数の見積もりを行ったところ、規則化 FeNi 薄膜で 0.013 という値が得られた。この値は、不規則 FeNi 薄膜に対する値と比べてもあまり変化がなく、高い垂直磁気異方性と低い磁気緩和定数が両立する可能性を示す結果である。今後はより詳細に磁気緩和定数の見積もりを進めていきたい。

#### 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 10 件)

① “Origin of strong magnetic anisotropy in  $L1_0$ -FeNi probed by angular-dependent magnetic circular dichroism”, M. Kotsugi, M. Mizuguchi, S. Sekiya, M. Mizumaki, T. Kojima, T. Nakamura, H. Osawa, K. Kodama, T. Ohtsuki, T. Ohkochi, K. Takanashi, Y. Watanabe, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 査読有, **326** (2013) 235-239, 10.1016/j.jm.2011.03.031..

② “The origin of perpendicular magneto-crystalline anisotropy in  $L1_0$ -FeNi under tetragonal distortion”, Y. Miura, S. Ozaki, Y. Kuwahara, M. Tsujikawa, K. Abe, and M. Shirai, Journal of Physics: Condensed Matter, 査読有, **25** (2013) 106005-1-9, 10.1088/0953-8984/25/10/106005.

③ “High power radio frequency oscillation by spin transfer torque in a  $Co_2MnSi$  layer: Experiment and macrospin

simulation”, T. Seki, Y. Sakuraba, R. Okura and K. Takanashi, Journal of Applied Physics, 査読有, **113** (2013) 033907-1-6, 10.1063/1.4776719.

④ “Magnetic Anisotropy and Chemical Order of Artificially Synthesized  $L1_0$ -Ordered FeNi Films on Au-Cu-Ni Buffer Layers”, T. Kojima, M. Mizuguchi, T. Koganezawa, K. Osaka, M. Kotsugi and K. Takanashi, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, **51** (2012) 010204-1-3, 10.1143/JJAP.51.010204.

⑤ “Extensive study of giant magnetoresistance properties in half-ferromagnetic  $Co_2(Fe, Mn)Si$ -based devices”, Y. Sakuraba, M. Ueda, Y. Miura, K. Sato, S. Bosu, K. Saito, M. Shirai, T. J. Konno and K. Takanashi, Applied Physics Letters, 査読有, **101** (2012) 252408-1-4, 10.1063/1.4772546.

⑥ “Anisotropic magnetoresistance in  $Co_2(Fe, Mn)Si$  Heusler epitaxial films: A fingerprint of half-metallicity”, F. J. Yang, Y. Sakuraba, S. Kokado, Y. Kota, A. Sakuma and K. Takanashi, Physical Review B, 査読有, **86** (2012) 020409-1-4, 10.1103/PhysRevB.86.020409.

⑦ “ $L1_0$ -ordered FeNi film grown on Cu-Ni binary buffer layer, Journal of Physics Conference Series”, T. Kojima, M. Mizuguchi and K. Takanashi, 査読有, **266** (2011) 012119-1-5, 10.1088/1742-6596/266/1/012119.

⑧ “Artificial Fabrication and Order Parameter Estimation of  $L1_0$ -ordered FeNi Thin Film Grown on a AuNi Buffer Layer”, M. Mizuguchi, T. Kojima, M. Kotsugi, T. Koganezawa, K. Osaka and K. Takanashi, Journal of Magnetic Society of Japan, 査読有, **35** (2011) 370-373, 10.3379/msjmag.1106R008.

⑨ “貴金属フリー高磁気異方性材料 $L1_0$ 型FeNi規則合金の作製と評価”, 水口将輝、小嶋隆幸、高梨弘毅、小飼真人、白井正文, 日本金属学会会報(まてりあ), 査読有, **50** (2011) 389-392.

⑩ “Fabrication of perpendicularly magnetized magnetic tunnel junctions with  $L1_0$ -CoPt/ $Co_2MnSi$  hybrid electrode”, T. Hiratsuka, G. Kim, Y. Sakuraba, T. Kubota,

K. Kodama, N. Inami, H. Naganuma, M. Oogane, T. Nakamura, K. Takanashi and Y. Ando, J. Appl. Phys., 査読有, **107** (2010) 09C714-1-3, 10.1063/1.3358239.

[学会発表] (計 30 件)

① 植田正輝、桜庭裕弥、高梨弘毅, “Systematic investigation of MR properties in CPP-GMR devices using  $Co_2Fe_xMn_{1-x}Si$  electrodes”, 2013 年第 60 回応用物理学会春期学術講演会(講演奨励賞記念講演), 2013 年 3 月 30 日, 厚木(日本).

② M. Mizuguchi, T. Kojima, M. Ogiwara, T. Y. Tashiro and K. Takanashi, “Noble metal-free large magnetic anisotropy ferromagnet “ $L1_0$ -ordered FeNi””, 12th Joint MMM/Intermag conference (invited), 2013 年 1 月 17 日, Chicago (USA).

③ S. Ozaki, M. Tsujikawa, Y. Miura, K. Abe, and M. Shirai, “Giant magneto-crystalline anisotropy in hexagonal FeNi alloys: A first-principles study”, 12th Joint MMM/Intermag conference, 2013 年 1 月 16 日, Chicago (USA).

④ M. Mizuguchi, T. Kojima and K. Takanashi, “Synthesis of Magnetically Anisotropic Materials without Noble Metals”, The 1st International Conference on Emerging Advanced Nanomaterials (ICEAN 2012) (invited), 2012 年 10 月 24 日, Melbourne (Australia).

⑤ Y. Sakuraba, “Progress of half-metallic Heusler compounds-based spin-dependent transport devices and future”, International Conference of the Asian Union of Magnetism Societies (ICAUMS 2012) (invited), 2012 年 10 月 5 日, Nara (Japan).

⑥ M. Mizuguchi, T. Kojima, M. Ogiwara and K. Takanashi, “Fabrication of  $L1_0$ -ordered FeNi thin films and their magnetic anisotropy”, International Conference of the Asian Union of Magnetism Societies (ICAUMS 2012) (invited), 2012 年 10 月 3 日, Nara (Japan).

⑦ T. Kojima, M. Ogiwara, M. Mizuguchi, M. Kotsugi, T. Koganezawa, T. Ohtsuki, K. Takanashi, “Magnetic anisotropy and structural properties for  $L1_0$ -FeNi films and Fe/Ni multilayers”, International

Conference of the Asian Union of Magnetism Societies (ICAUMS 2012), 2012 年 10 月 3 日, Nara (Japan).

⑧ 小嶋隆幸、荻原美沙子、水口将輝、高梨弘毅, “ $L1_0$  型 FeNi 合金薄膜の作製と垂直磁気異方性”, 第 41 回スピンエレクトロニクス専門研究会(日本磁気学会)(招待講演), 2011 年 8 月 22 日, 仙台(日本).

⑨ K. Takanashi, “ $L1_0$ -ordered alloy as a material for spintronics”, 2012 Annual Conference of Taiwan Association for Magnetic Technology (invited), 2012 年 6 月 28 日, Kaohsiung (Taiwan).

⑩ K. Takanashi and T. Seki, “ $L1_0$ -ordered alloy as a spintronic materials”, 3rd International Conference on Superconductivity and magnetism (ICSM 2012) (invited), 2012 年 5 月 1 日, İstanbul (Turkey).

⑪ K. Takanashi and T. Seki, “ $L1_0$ -Ordered Alloy as a Material for Spintronics”, 2012 MRS Spring Meeting & Exhibit (invited), 2012 年 4 月 12 日, San Francisco (USA).

⑫ 小嶋隆幸、水口将輝、高梨弘毅, “高磁気異方性を有する  $L1_0$ -FeNi 薄膜の創製”, 第 45 回ナノマグネティクス専門研究会(日本磁気学会)(招待講演), 2012 年 3 月 2 日, 東京(日本).

⑬ 水口将輝、小嶋隆幸、高梨弘毅, “ $L1_0$  型 FeNi 薄膜の創製とその特性評価”, 第 35 回磁気学会学術講演会(招待講演), 2011 年 9 月 27 日, 新潟(日本).

⑭ 水口将輝、小嶋隆幸、高梨弘毅, “単原子交互積層法による  $L1_0$ -FeNi 薄膜の作製と磁気異方性”, 日本物理学会 2011 年秋季大会(招待講演), 2011 年 9 月 22 日, 富山(日本).

## 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

白井 正文 (SHIRAI MASAFUMI)  
東北大学・電気通信研究所・教授  
研究者番号: 70221306

### (3) 連携研究者

桜庭 裕弥 (SAKURABA YUYA)  
東北大学・金属材料研究所・助教  
研究者番号: 10451618

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