

平成 22 年 5 月 17 日現在

研究種目：若手研究 (A)  
 研究期間：2008～2009  
 課題番号：20686043  
 研究課題名 (和文) ガラス薄膜によるバイモーダル粘弾性応力を利用した結晶配向配列制御  
 ナノ粒子膜の研究  
 研究課題名 (英文) Control of crystallographic orientation in nanoparticle film by  
 utilizing bimodal viscoelastic stress in glass matrix  
 研究代表者  
 市坪 哲 (ICHITSUBO TETSU)  
 京都大学・工学研究科・准教授  
 研究者番号：40324826

## 研究成果の概要 (和文)：

FePt, CoPt と B2O3 の組み合わせでは、2次元応力の効果により容易磁化軸 c 軸が面直配向することが明らかとなった。FePd の場合には Fe との相分離を積極的に利用し、Soft 磁性と Hard 磁性の交換結合および静磁結合を利用した新しい垂直磁化膜を作製する試みも行った。ガラスのとときと同様、2次元応力状態を Fe マトリクス中で形成させ、FePd の垂直スプリング磁化膜を作製することに成功した。

## 研究成果の概要 (英文)：

It has been demonstrated that the easy axis of magnetization (c-axis) can be controlled to be normal to the thin film for the combination of FePt and B2O3 or CoPt and B2O3, which is due to the effects of the two-dimensional plane stress. For the FePd alloy, we have utilized the phase separation to Fe and FePd in the Fe-rich compositional region, in order to try to prototype a new magnetic film showing exchange and magnetostatic couplings between soft Fe and hard FePd magnets. Similarly to the B2O3 glass, we could fabricate the perpendicular spring magnet of FePd owing to the two-dimensional stress generated in the Fe matrix.

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	14,400,000	4,320,000	18,720,000
2009年度	5,600,000	1,680,000	7,280,000
年度			
年度			
年度			
総計	20,000,000	6,000,000	26,000,000

## 研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属物性

キーワード：垂直磁化膜, ナノ磁性粒子, 二次元応力, 結晶配向, スプリング磁石

## 1. 研究開始当初の背景

高い機能特性 (例えば磁性や分極・圧電性など) を有する物質は、結晶対称性に大きな異方性がある (正方晶や斜方晶など) 場合が

多い。そのような場合、複数のバリエントが混在したマルチバリエント構造が形成される。シングルバリエントの物性としては異方性が強く機能性に優れても、巨視的構造とし

てマルチバリエーション構造が形成されると、その異方的物性はバルク全体では消失する。この問題で有名な例として、強い結晶磁気異方性を有する強磁性 FePt, CoPt, FePd などの  $L1_0$  型規則合金のバリエーション制御の問題が挙げられる。これらの  $L1_0$  型規則合金は将来の究極の磁気デバイス材料として注目を浴びている。これまでの研究では、MBE などのような超高真空装置を利用した原子レベルでの精密な制御によって「規則相の結晶 c 軸（容易磁化軸）が配向した FePt ナノドット膜」が作製されている。しかし一般に工業的に利用する場合、作製方法が複雑でコストが高く、エピタキシャル成膜を用いない場合には規則相結晶 c 軸の配向制御が困難であることが大きな障壁となっている。また、もう一つの重要な例として、強誘電体材料に関する問題がある。多くの強誘電体がペロブスカイト型と呼ばれる結晶構造をとり、チタン酸ジルコン酸鉛 PZT:  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  やチタン酸バリウム BaTiO<sub>3</sub> などは強誘電体材料としてよく知られている。強誘電性を示す結晶は必ず焦電性・圧電性を示すので、その圧電性を利用して、アクチュエータ、圧力センサ等の分野で利用されている。またとりわけ PZT 薄膜は、揮発性メモリー、圧電デバイスや光学デバイスなどの各種デバイスへの応用が期待されている。分極や圧電性もやはり結晶対称性の崩れから出現する物性で、種々の配向をもつ電気分極からなるバリエーション（ドメイン）をもっており、それらが電場により再配列・整列するものである。したがって PZT の圧電定数は膜の配向方向によって大きく異なるため、PZT 薄膜の電気特性の向上や強誘電体メモリー (FeRAM) の高密度化を実現させるためには、圧電体薄膜の異方性結晶の c 軸配向制御が特に重要である。

## 2. 研究の目的

本研究では上記 1 で述べた物質群から特に磁性材料に焦点を絞って、磁性ナノ粒子の容易磁化軸が高配向した磁性膜の作成原理を研究し、垂直磁化膜作成技術への応用を目指す。具体的には以下の通りである。

異方性結晶のバリエーション配向制御を行なう従来の単結晶基板上へのエピタキシャル成膜を利用する手法とは全く異なる、異種物質間の熱的粘弾性応力を利用する新規な配向制御法を提案する。この新手法を FePt, CoPt や FePd などの  $L1_0$  型規則格子磁性ナノ粒子の c 軸面直配向に応用し、理論、主として弾性理論や熱力学、および実験の両側面から研究する。

目的物質のナノ粒子を基板上あるいは多層膜間に成膜した低融点ガラス中に埋め込み、ガラスの軟化温度以上で適合フィットさせ、冷却する際に熱収縮率の差によって生ず

る粘弾性応力を、薄膜特有のバイモーダルな（二次元平面応力）条件で利用することで、あたかも一軸性の異方的な外部応力を負荷したような状態を作り出し、その応力効果によって結晶・バリエーション配向を制御する。さらに、ガラスの粘性流動可能な状態を利用し、外部電場や外部磁場などによりナノ粒子を分極あるいは磁化させた状態に保ち、粒子間に及ぼしあう双極子反発相互作用を利用することによって（ボルテックス格子のように）規則配列させる。これらの効果を同時に利用することにより、将来的には 3 次元的に構造制御された機能性薄膜を作製する要素技術の基礎を確立することが本研究の目的である。

## 3. 研究の方法

基板物質に依存せず、かつ複雑な成膜プロセスを必要としない、簡便な垂直磁化膜作製法の実現と c 軸配向機構を確立する。低融点ガラス材 ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO-P}_2\text{O}_5$  や低軟化温度を有する金属ガラス) と FePt, FePd 合金, PZT や BaTiO<sub>3</sub> などの一軸磁気異方性および分極性を有する異方性結晶に対し、多層膜をスパッタリング法（現有装置）により作製し、熱処理を施すことによりナノ微粒子をガラス中に分散させた形態の薄膜を作製し、熱処理温度と時間を変化させて X 線および透過電子顕微鏡により配向度を測定する。また、申請装置である走査型プローブ顕微鏡 (SPM) を用いて磁気特性・分極特性のマッピングを行う。現在申請者が想定している下記で示すような配向メカニズムに基づいて、ターゲット物質およびガラス下地・中間層を適宜選択し、膜面直 c 軸配向制御を行う。以下、図 1 に結晶配向技術の概略図を示す。

1. 互いに溶け合わない（混ざり合わない）ガラスなどの物質（緑）および目的物質（青）を交互に積層させる。酸化物ガラスの場合には金属や合金薄膜との多層膜を作製する。逆に金属ガラスの場合には酸化物薄膜を堆積させる。
2. ガラス層を融解あるいは過冷却液体に変態させ、目的とする物質のナノ粒子を液体中に埋め込み十分に適合させる。
3. ガラス液体バッファとナノ粒子は十分に stress-free で接着している。
4. サンプルを冷却する過程で、ガラス相の熱収縮率とナノ粒子の熱収縮率が異なるため、例えば酸化物ガラス中の金属ナノ粒子の場合、ナノ粒子には引張応力（負の静水圧）が負荷されることになる。逆に、金属ガラス中の酸化物ナノ粒子の場合、圧縮的静水圧が負荷されることになる。
5. 膜を薄膜化することにより、バイモーダルな平面応力状態を実現させることができ

る。

- このとき、静水圧状態にはならず、ナノ粒子に負荷される応力は面直方向には緩和された状態、つまり2次元平面応力状態となる。これによりナノ粒子に対し異方的な応力負荷が可能となる。
- 目的としている物質の結晶軸比  $c/a$  が1以下のとき、このような2次元平面引張応力が負荷された場合、 $a$  軸が膜面内になり、 $c$  軸が面直方向になる可能性が高い。これは申請者が以前から研究してきた正方晶バリエント配向に関する応力効果に他ならない。

以上の結晶配向メカニズムは、熱膨張率の差によって生じるガラスの熱的粘弾性応力を利用して結晶配向制御を行うものであり、単結晶基板を用いた化学結合的なエピタキシャル成膜とは根本的に異なっている。この配向技術の鍵は、過冷却液体域が存在する性質を有するいわゆる「ガラス物質」を下地層・中間層として用いることである。すなわち、粘性があまり高くない段階で結晶粒回転をさせ、その後の冷却過程で生じる熱膨張率の

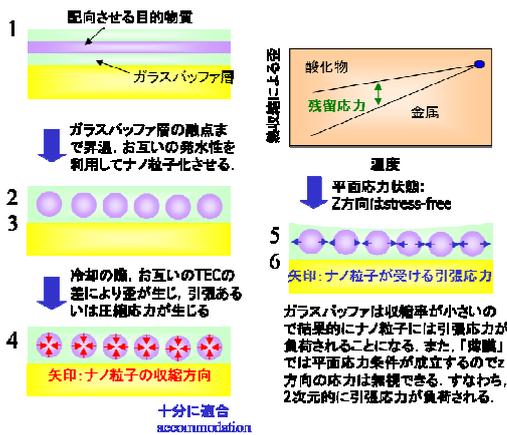


図1 ナノ粒子膜の結晶配向技術の確立。

差による応力負荷によってバリエント配向の制御を同時にすることが重要である。

#### 4. 研究成果

FePt, CoPt と B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の組み合わせでは、2次元応力の効果により容易磁化軸  $c$  軸が面直配向することが我々の研究から明らかとなった。図2には、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FePt/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の3層膜の結果を示す。磁場がある場合にもない場合にも変わらず  $c$  軸が強く配向していることが分かる。これは、弾性応力場の計算の結果、2次元平面熱応力によって起こると考えることが示唆された。また、FE-SEM 写真を見ても分かるように、磁場がある場合には、磁性粒子同士の合体は防がれ、小さい粒子が分散した状態になっている。これは磁場印加によってナノ粒子群が一方に磁化し、それによ

る磁極相互作用の結果と考えられる。

これまで  $c$  軸配向について述べてきたが、FePt と B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の層状の試料を用いたにも関わらず、規則化、 $c$  軸配向を示さなかったという例も報告されている。これには FePt/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の膜厚や層の構造が関係していると考えられる。そこで FePt/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の膜厚、層構造を変化させ規則化、 $c$  軸配向への影響を考察した。結果を図3に示す。一般的に得られている知見通り、FePt のみの単層膜においては、規則化は起こるものの  $c$  軸配向はしなかった。また2層膜についてはどちらについても規則化はしたが、FePt をまず基板上に堆積させた 5nm-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/5nm-FePt on sub. は全く配向せず、5nm-FePt /5nm-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on sub. においては非常に高い配向度を示すという全く異なった結果が得られた。

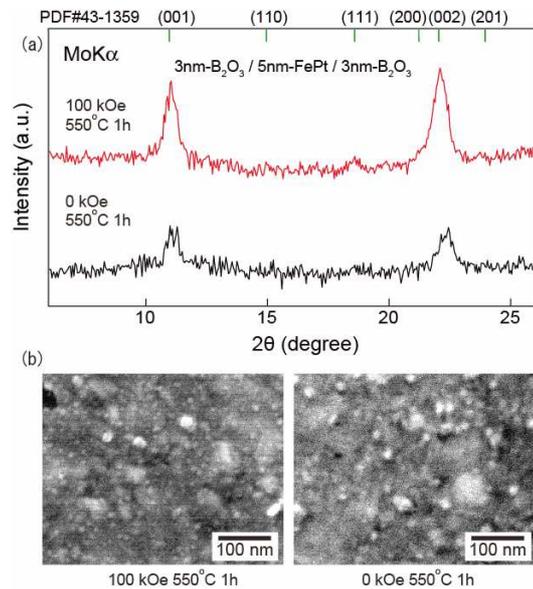


図2 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FePt/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> で構成された3層膜のXRD プロファイルと FE-SEM 写真。

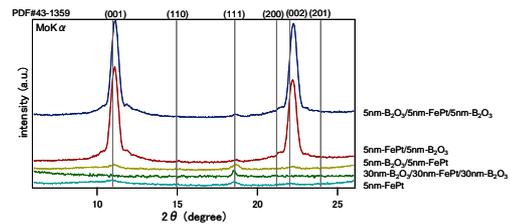


図3 膜厚条件による規則化と配向度の変化

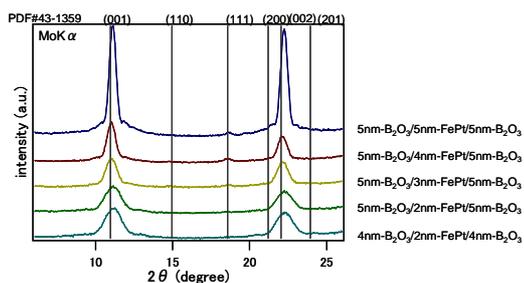


図4 熱処理後の B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FePt/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3層膜試料のXRD プロファイル

また、5nm-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/5nm-FePt/5nm-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の3層膜は5nm-FePt/5nm-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と同様に非常に高い配向度を示した。2種類の2層膜と3層膜の配向度の違いとFePtとB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の密度差を考慮することにより、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>がFePtの配向を促すためには「FePtがB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中に埋まることが必要である」ということが示唆された。またこれらの結果によってB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>によるFePtの規則化、c軸配向には必ずしも多層膜である必要がないことが示された。しかしながら一方で、30nm-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/30nm-FePt/30nm-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のように1層の膜厚を大きくした場合においては、c軸配向は起こらず(111)ピークのみが得られる結果となった。これは前述した例での結果とも一致しておりFePtのc軸配向には平面応力状態であることが必要であることを示唆している。

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FePt/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3層膜試料として単分散膜の作製を試み、熱処理後の表面の観察およびXRDによる解析を行った。作製試料については、熱処理時にFePt粒子が融解したB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の中に十分に埋まるように、多層膜試料よりもB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の割合を多くした。熱処理には電気炉を用い、550°C1hの等温保持の後、15°C/minでの冷却を施した。熱処理後のXRDプロファイルを図4に示す。全ての試料で熱処理後において規則化の促進および高いc軸配向が確認されたが、5nm-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/5nm-FePt/5nm-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>および、5nm-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/4nm-FePt/5nm-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の2つの試料に関しては、強度は小さいものの(111)ピークが検出された。この2つの試料に関してはFePt粒子化後にFePt粒子が融解したB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の中に十分に埋まっていなかった可能性が考えられる。

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の導入によるFePt (CoPtも同様)の規則化、c軸配向への影響について要約すると以下ようになる。

- 520°C以上1hの熱処理によってFePtの顕著な規則化、c軸配向が見られた。
- FePtのfcc不規則相→L1<sub>0</sub>規則相への規則化は高温からの冷却段階において顕著に起っている。また、その際に膜面直方向へのFePt相の結晶方位は[111]→[001]となり、規則化には粒回転を伴っている。
- FePtの規則化の前後においてFePtの十分な融解および再凝固が必要である。
- FePtL1<sub>0</sub>規則相のc軸とa軸の比c/aがPDF粉末試料においての値に比べ低く、FePtは面内、つまりa軸方向へ引張られたような構造となる。
- c軸への配向度は膜厚に依存し、30nm-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/30nm-FePt/30nm-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のような厚膜は熱処理後においてもc軸配向をしない。また、5nm-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/5nm-FePtのようなFePtがB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中に埋まらない構造であってもc軸配向はしない。

- B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FePt/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 層膜については高い配向度が得られる。つまりFePtが平面応力状態におかれることが必要である。

また、ここでは詳細な結果は割愛するが、FePdの場合には、基板Siとの合金化反応により、FePdを配向させることは困難であった。そこで、FePdの場合にはFeとの相分離を積極的に利用し、Soft磁性とHard磁性の交換結合および静磁結合を利用した新しい垂直磁化膜を作製する試みも行った。ガラスのときと同様、2次元応力状態をFeマトリクス中で形成させ、FePdの垂直スプリング磁化膜を作製することに成功した。

## 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)

[学会発表] (計 1 件)

2009年12月 第三回材料物性工学談話会・大阪大学  
FePd/Fe 磁性薄膜におけるL1<sub>0</sub>規則相のc軸配向制御 (研究発表優秀賞受賞)  
金属学会か応用物理学会で発表予定。

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

市坪 哲 (ICHITSUBO TETSU)  
京都大学・工学研究科・准教授  
研究者番号：40324826

### (2) 研究分担者

無し

### (3) 連携研究者

無し