

$L1_0$ 規則合金と 3d 遷移金属の磁性エピタキシャル二層膜の形成

落合亮真・中村将大・野口陽平・大竹充・二本正昭・桐野文良*・稲葉信幸**

(中央大, *東京藝大, **山形大)

Preparation of Epitaxial Magnetic Bi-layer Films Consisting of $L1_0$ Ordered Alloy and 3d Transition Metal

Ryoma Ochiai, Masahiro Nakamura, Youhei Noguchi, Mitsuru Ohtake,

Masaaki Futamoto, Fumiyoishi Kirino*, and Nobuyuki Inaba**

(Chuo Univ., *Tokyo Univ. Arts, **Yamagata Univ.)

はじめに 硬磁性と軟磁性材料からなる積層膜は異方性ナノコンポジット磁石構造の基礎検討や薄膜磁石としてマイクロモータや MEMS 応用に向けて研究されている。硬磁性材料として、専ら SmCo_5 や $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ などの希土類系合金材料が検討されているが、膜応用の場合、 $L1_0$ 型構造を持つ FePd や FePt 合金なども候補となる。しかしながら、 $L1_0$ 規則合金を用いた形成報告例は殆ど無い^{1,3)}。本研究では、 $L1_0$ 規則合金を用いた積層膜の可能性を検討することを目的に、結晶方位の異なる MgO 単結晶基板上に硬磁性 $L1_0$ の FePd, FePt と高 M_s を持つ Fe, Co からなる二層膜を形成し、構造と磁気特性を調べた。

実験方法 膜形成には UHV-RF マグネトロンスパッタ装置を使用し、基板には (001), (011), (111) 方位の MgO 単結晶を用いた。基板上に FePd, FePt (20 nm)/Fe, Co (20 nm) の順で積層した二層膜、および、積層順を逆にした二層膜を 200 °C の基板温度で形成した。そして、すべての膜がエピタキシャル成長していることを RHEED 観察により確認した。製膜後、A2 不規則構造の FePd および FePt 層を $L1_0$ 相に規則化させるために 600 °C で熱処理を施した。構造解析には RHEED, XRD, AFM, 磁気特性評価には VSM を用いた。

実験結果 Fig. 1(a)–(b)に FePd/Fe/MgO(001)と Fe/FePd/MgO(001)試料で測定した面外および面内 XRD パターンを示す。面外パターンでは FePd(001)超格子反射, FePd(002)基本反射, Fe(002)反射が観察されている。一方、面内 XRD パターンでは FePd(200)基本反射と Fe(110)反射は観察されているが、 $L1_0$ -FePd 結晶からの超格子反射は認められない。従って、いずれの試料とも、FePd 層は c 軸が面直に向いた $L1_0(001)$ 結晶から構成されていることが分かる。RHEED および XRD 解析から決定したエピタキシャル方位関係は $\text{FePd}(001)[100]_{L1_0} \parallel \text{Fe}(001)[110] \parallel \text{MgO}(001)[100]$ である。Fig. 1(c)–(f)に MgO(011)および(111)基板上に形成した二層膜の XRD パターンを示す。MgO(011)基板上に形成した膜に対しては面外 FePd(022)と面内 FePd(200)基本反射, MgO(111)基板上に形成した膜に対しては面外 FePd(111)と面内 FePd(220)+(220)基本反射が観察されているが、明瞭な超格子反射は認められない。基板結晶方位により規則相形成が異なる可能性も考えられる。当日は磁気特性も含めて、FePt, Co を組み合わせた結果についても報告する予定である。

参考文献

- 1) T. Teranishi, A. Wachi, M. Kanehara, T. Shoji, N. Sakuma, and M. Nakaya: *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 4210 (2008).
- 2) J. P. Liu, C. P. Luo, Y. Liu, and D. J. Sellmyer: *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 483 (1998).
- 3) Y. K. Takahashi, T. O. Seki, K. Hono, T. Shima, and K. Takanashi: *J. Appl. Phys.*, **96**, 475 (2004).

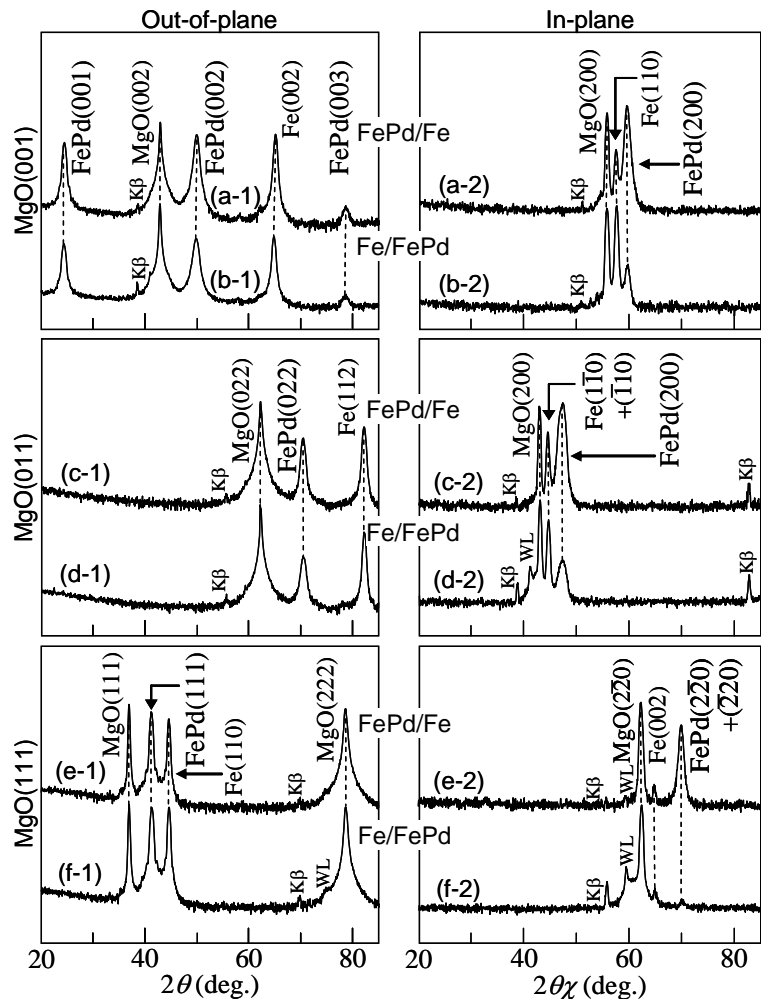


Fig. 1 (a-1)–(f-1) Out-of-plane and (a-2)–(f-2) in-plane XRD patterns of [(a), (c), (e)] FePd/Fe and [(b), (d), (f)] Fe/FePd films formed on MgO substrates of [(a), (b)] (001), [(c), (d)] (011), and [(e), (f)] (111) orientations.

交互積層法により作製した高保磁力を有する $D0_{22}$ - Mn_3Ge 薄膜の磁気特性

○渡部健太¹(院生) 土井正晶² 嶋敏之²
(東北大学大学院工学研究科¹ 東北学院大学大学院工学研究科²)

Magnetic properties of $D0_{22}$ - Mn_3Ge thin films with a high coercivity fabricated by laminated sputtering method

K. Watanabe¹, M. Doi², T. Shima²

(Graduate school of engineering, Tohoku university¹ Graduate school of engineering, Tohoku gakuin university²)

【背景】

現在、省エネルギー、クリーンエネルギーな社会の実現に向けて技術開発がさらに進歩している。そこで、省エネルギーかつ、より高性能な次世代超高密度・大容量・超高速のスピントロニクスデバイスの開発が強く要求されている。超高密度化、超高集積化において熱揺らぎによる磁性層の超常磁性化が問題視され、安定して強磁性としての状態を維持するためには 10^7 erg/cm³ほどの高い結晶磁気異方性を有する磁性材料が必要となる。そこで、従来のMRAMに用いられているCo-Fe-B ($\sim 10^6$ erg/cm³)に代わり、高い結晶磁気異方性 (2.3×10^7 erg/cm³)を有し、なおかつ高いキュリー温度 (~ 850 K)を有する $D0_{22}$ - Mn_3Ge が注目されている¹⁾。本研究では、STT-MRAM、垂直磁化膜の次世代材料として注目されている $D0_{22}$ - Mn_3Ge 薄膜を交互積層スパッタ法において人工的に金属積層制御し、薄膜作製を行い、磁気特性を調べることを目的とした。

【実験方法】

本研究において、薄膜試料は、超高真空多元スパッタ装置を用いてMgO(100)単結晶基板上に成膜した。膜構成はバッファ層としてCrを5 nm、磁性層として $[Mn_xGe]_t$ 多層膜を100 nm、キャップ層としてCrを10 nmとした。到達真空度は 7.0×10^{-6} Pa以下の条件下で成膜を行った。積層回数は $t = 1 \sim 30$ 回、Mn組成比は $x = 2.7 \sim 3.5$ 、基板温度 T_s は $T_s = 400 \sim 500$ °C、アニール温度 T_a は $T_a = 475 \sim 550$ °Cまで変化させて成膜を行った。まず、Mn層とGe層の積層順序を変化させた場合の結晶成長を調べるために $D0_{22}$ - Mn_3Ge は組成比が化学量論比よりMnリッチ領域でその結晶構造が安定に得られることから、Mnの組成比を $x = 3.5$ 、 $t = 15$ として $[Mn_{3.5}Ge]_{15}$ を磁性層とした。磁性層である $[Mn_{3.5}Ge]_{15}$ はMn原子とGe原子を交互に成膜するのを各原子15回繰り返して、多層構造を有する $[Mn_{3.5}Ge]_{15}$ 層とした。また、 $[Mn_xGe]_t$ 多層膜における磁気特性の積層回数依存性、Mn組成比依存性、 $[Mn_xGe]_t$ 多層膜において高配向な単相の $D0_{22}$ - Mn_3Ge 結晶構造と良好な磁気特性を得るために基板温度 T_s 、また磁性層の結晶化を図るためのアニール温度 T_a の最適条件を検討した。成膜後結晶構造はX線回折法(XRD)、磁気特性は超伝導量子干渉型磁束計(SQUID)を用いて評価した。

【結果】

アニール温度 T_a の最適条件を検討するため $T_a = 475 \sim 550$ °Cまで変化させ結晶構造と磁気特性を評価した。Fig. 1にはアニール温度 $T_a = 475 \sim 550$ °Cまで変化させ成膜した時の、X線回折パターンとSQUIDによる磁化曲線の結果を示す。 $T_a = 500$ °Cにおいて最も単相に近い(001)高配向を示す薄膜が得られ、飽和磁化が $M_s = 119$ emu/cc、保磁力 $H_c = 11.9$ kOeを示した。講演では、膜構造、飽和磁化、保磁力及び結晶磁気異方性のMn組成比依存性について詳しく報告する。

【参考文献】

- 1) Atsushi Sugihara, Shigemi Mizukami, Yuki Yamada, Kazuyuki Koike, and Terunobu Miyazaki : Appl. Phys. Lett., 104, 132404 (2014).

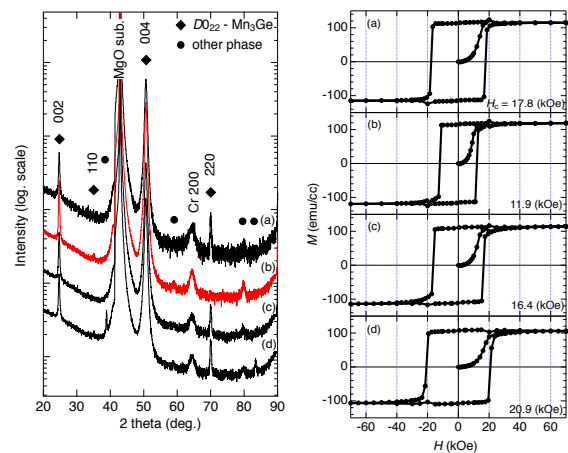


Fig. 1 XRD patterns and M - H curves of Cr (5nm) / $[Mn_{3.5}Ge]_{15}$ (100nm) / Cr (10nm) $T_s = 450$ °C, $T_a =$ (a) 475 °C, (b) 500 °C (c) 525 °C, (d) 550 °C for 60 min.

$L1_0$ -FePt 多結晶膜における磁気異方性とバリエント形成の Fe 組成依存性

堀田明良*, 小野拓也***, 島津武仁*, 菊池伸明*, 岡本 聡*, 北上 修*
(*東北大学, **富士電機)

Fe content dependences of magnetic anisotropy and variant in $L1_0$ -FePt poly-crystalline films

A. Hotta*, T. Ono***, T. Shimatsu*, N. Kikuchi*, S. Okamoto*, and O. Kitakami*
(*Tohoku University, **Fuji Electric Co., Ltd.)

はじめに $L1_0$ -FePt は 7×10^7 erg/cm³ 程度の大きな一軸磁気異方性を有し^{1,2)}, そのグラニューラ垂直磁化膜は次世代磁気記録媒体の有力候補と目されている. 実用化に向けては, $L1_0$ -構造の c 軸が面内に配向したバリエント成分を無くすことが求められる. これまでに, 50 at. %Fe 以上の高濃度 Fe 組成の単結晶膜³⁾やグラニューラ膜⁴⁾でバリエントの存在が報告されているが, その組成依存性や磁気異方性に対する影響は解明されていない. そこで我々は, $L1_0$ -FePt 膜の低温形成に有効な超清浄雰囲気中のスパッタ法⁵⁾を用いて種々の組成の $L1_0$ -FePt 多結晶膜を形成し, バリエント成分の組成依存性と, それが磁気異方性に与える影響を調べた.

実験方法 試料は, 超高真空マグネトロンスパッタ装置を用いて形成した. 多結晶 FePt は, 2.5 インチガラスディスク上に, (001)配向した MgO 多結晶膜等の下地膜を形成し, その上にエピタキシャル成長させた. FePt の組成は, ラザフォード後方散乱分光により分析した. 結晶構造解析には面直および面内 X 線回折 (XRD) を用いた. 磁気異方性定数 $K_u (= K_{u1} + K_{u2})$, K_{u1} および K_{u2} はそれぞれ 1 次, 2 次の一軸磁気異方性定数)は, 異常ホール効果による磁化方位検出を利用して磁気トルク波形を測定して求めた (最大印加磁界 7 T).

結果及び考察 Fig.1 に K_u および規則度 S の Fe 組成依存性を示す. なお, 組成による c 軸の配向分散に顕著な差は認められなかった. K_u および S は Fe 組成の増加とともに増加し, 50 at. %組成付近で最大値を示した. さらに Fe 組成を増加させると, K_u および S は低下するものの, S の低下に対して K_u の低下が大きいことがわかった. また, K_u の低下にともない K_{u1} に対する K_{u2} の割合が増加していた. Fig.2 は面内 XRD 測定の結果から得られた, バリエント成分の規則線である FePt(001)面の回折強度と, FePt(110), (200), (220)面の回折線から Williamson-Hall plot を用いて算出した結晶の相対歪の Fe 組成依存性である. Fe 組成の増加にともない, 50 at. %Fe 組成以上の組成域では FePt(001)面の回折強度が顕著に増加しており, 相対歪も増加していた. これは, 低 Fe 組成からバリエントは形成されており, Fe が 50 at. %を超えるとバリエントが急激に増加することを示している. 高 Fe 組成でのバリエント成分の増加は K_u の低下とよく対応している. また, K_{u2} の増加はバリエント領域の大きさがスピンの交換長より短いため, 磁化が高次の対称性のエネルギー障壁を感じるためであると考えられる.

参考文献 1) R. F. C. Farrow, *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **79**, 5967 (1996)., 2) S. Okamoto, *et al.*, *Phys. Rev. B*, **66**, 024413 (2002)., 3) K. Barmak, *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **95**, 7501 (2004)., 4) H. Ho, *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **116**, 193510 (2014)., 5) T. Shimatsu, *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **109**, 07B726 (2011).

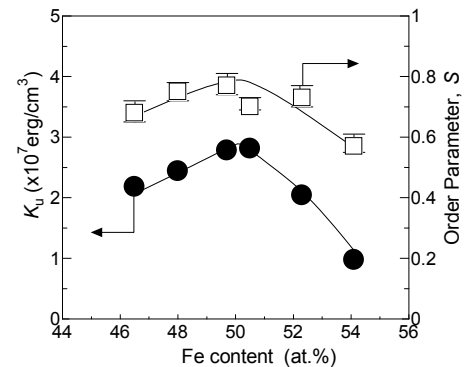


Fig.1 Fe content dependence of K_u and S .

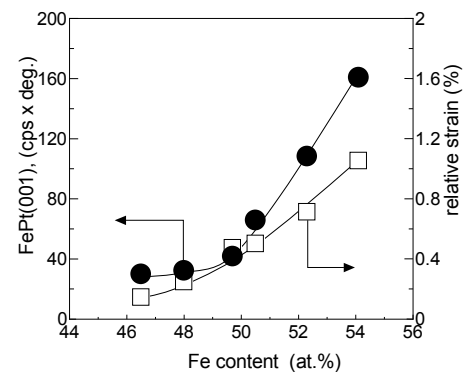


Fig.2 Fe content dependence of integrated FePt(001) peak intensity and relative strain.

スパッタ法と急速昇温熱処理による L1₀-FeNi 相の形成

田代 敬之、水口 将輝、小金澤 智之*、佐藤 和久、今野 豊彦、高梨 弘毅
(東北大学金研、JASRI-SPring-8*)

Formation of L1₀ phase for FeNi by sputtering and rapid thermal annealing
T. Y. Tashiro, M. Mizuguchi, T. Koganezawa*, K. Sato, T. J. Konno, K. Takanashi
(Tohoku Univ. IMR, JASRI-SPring-8*)

はじめに

L1₀型の結晶構造を示す磁性材料は高い一軸磁気異方性(K_u)を発現するものが多く、FePt や MnGa などスピントロニクス分野で広く利用されている。L1₀-FeNi 合金は、安価な材料で構成されているにも関わらず比較的高い $K_u(1.3 \times 10^7 \text{ erg/cm}^3)^1$ を有することから、レアアース・フリー磁石材料として期待されている。しかしながら、規則-不規則相間の形成エネルギーの差が小さいため、規則-不規則変態温度が $320 \text{ }^\circ\text{C}^2$ と低く、熱処理による規則化には膨大な時間が必要である。我々は、スパッタ法と急速昇温熱処理(RTA)³を用いた手法により L1₀相の形成を試みた。

実験方法

試料は、マグネトロンスパッタリング法を用いて MgO(001)基板上に FeNi 薄膜を形成し、その後、真空中で RTA を施した。FeNi 膜は、Fe および Ni を同時もしくは交互に積層し、総膜厚および交互積層における1層あたりの膜厚を変化させて成膜した。熱処理は、昇温速度および熱処理温度を系統的に変化させた。作製した FeNi 薄膜について、電子線マイクロアナライザ(EPMA)、超伝導量子干渉素子(SQUID)、X線回折(XRD)および透過電子顕微鏡観察(TEM)により組成、磁気特性、結晶構造、組織をそれぞれ評価した。L1₀規則構造に由来する極めて強度の弱い超格子ピークの観測には、SPring-8 BL46XU の高輝度放射光を利用した XRD を行った。

実験結果

MgO 基板上に Fe および Ni を $x \text{ nm}$ ずつ積層した多層膜構造(総膜厚: 15, 30 nm)の試料について RTA を行った。これらの試料について SPring-8 で In-plane XRD を行ったところ、L1₀構造に起因する超格子ピークが明瞭に観測された。さらに、磁化曲線を SQUID を用いて測定したところ、膜面垂直方向の磁化曲線において保磁力($H_{c\perp}$)と残留磁化($M_{r\perp}$)が観測された。観測された超格子ピークおよび基本ピークの積分強度比から算出した規則度(S)と磁化曲線で観測された $H_{c\perp}$ と残留磁化比($M_{r\perp}/M_s$)を Fig. 1 にまとめた。多層膜試料における $H_{c\perp}$ および $M_{r\perp}/M_s$ は、 S に対して正の相関を持つことが分かった。また、TEM 観察から規則相は膜中に分散して存在しており、それらに起因して $H_{c\perp}$ や $M_{r\perp}/M_s$ が現れると考えられる。

参考文献

- 1) J. Paulevé *et al.*, J. Appl. Phys. **39**, 989 (1968).
- 2) K. B. Reuter *et al.*, Metall. Trans. A **20** (1989) p. 719.
- 3) M. Mizuguchi *et al.*, APL Mater. **1** 032117 (2013).

謝辞

本研究は、文部科学省元素戦略磁性材料研究拠点(ESICMM)の助成を受けて行われた。

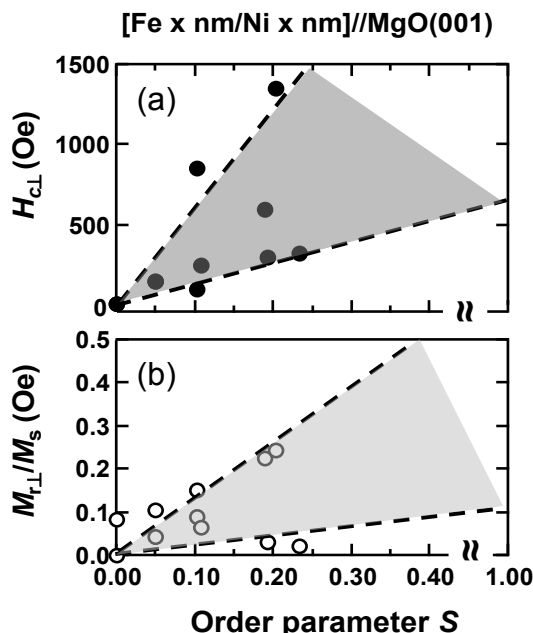


Fig. 1 (a) Coercivity ($H_{c\perp}$) and (b) remanence magnetization ratio ($M_{r\perp}/M_s$) of Fe/Ni multilayer as a function of order parameter (S).

Pd-Sb 添加 L1₀-CoPt 薄膜の結晶配向性と磁気特性

狩野智弘・柿崎浩一・神島謙二
(埼玉大学大学院理工学研究科)

Crystal orientation and magnetic properties of Pd-Sb added L1₀-CoPt thin films

T. Kanou, K. Kakizaki, K. Kamishima

(Graduate School of Science and Engineering, Saitama University)

1. 緒言

磁気記録において従来の記録方式では記録密度の向上が限界に近づきつつある中、スピントロニクスを応用した各種メモリデバイスの研究が盛んに行われている。例えば、擬1次元強磁性体にスピン偏極流を流すことで磁壁が移動することが見いだされており、特定の領域の磁化方向を制御できることから、メモリとしての応用が期待されている¹⁾。そこで本研究では、スピン偏極流を作り出す強磁性電極材料として L1₀-CoPt 合金を用いた垂直磁化膜を選択し、垂直磁気異方性の発現に向けて組成および熱処理条件の最適化を行い、良質な垂直磁化膜を得ること目的とした。

2. 実験方法

成膜には、対向ターゲット型 rf マグネトロンスパッタ装置を用いた。ターゲットには Co 円板(76 mm^φ)上に Pt チップ(1 cm²)および Pd チップ(1 cm²)を貼り付けたものを用い、これに Co 板(1 cm²)上に粒状の Sb を配置したものを使用した。チャンバー内を 2.5×10⁻⁶ Torr 以下に排気後、Ar ガスを導入し、ガス圧を 1.0×10⁻² Torr とした。投入電力は 4.4 W/cm² とし、合成石英基板上に常温にて成膜した。成膜後、減圧下水素気流中(10 sccm)、500~700°C で 1 時間熱処理を行い、試料を得た。

3. 結果および考察

Fig.1 は、減圧下水素気流中 600°C で 1 時間熱処理した Sb/Pd 比の異なる PdSb-CoPt 薄膜の X 線回折図を示す。L1₀ 規則相由来の(001)および(110)面からの回折線が観測され、全ての試料において fct-CoPt 相の生成が確認できる。特に Sb/Pd 比が 2.2 の試料では(001)面からの回折線のみが現れており、(001)面が膜面内に強く配向した膜となる。

Fig.2 はこれらの PdSb-CoPt 薄膜の磁化値および保磁力の Sb/Pd 比依存性を示す。保磁力についてみると、Sb/Pd 比が 2.0 以下では磁氣的に等方な膜であるが、それ以上の試料では膜面垂直方向の保磁力が増大する一方で膜面内方向の保磁力は減少し、垂直磁化膜となる。これは fct-CoPt の磁化容易軸である[001]方向が膜面垂直方向に配向したためと考えられる。一方、磁化値は Sb/Pd 比の増加に伴い減少し、2.2 の試料で最小値となる。これは Sb/Pd 比が 2.2 の試料で規則化が最も進行したためと考えられる。以上の結果から Sb/Pd 比 2.2 において良質な垂直磁化膜が得られた。

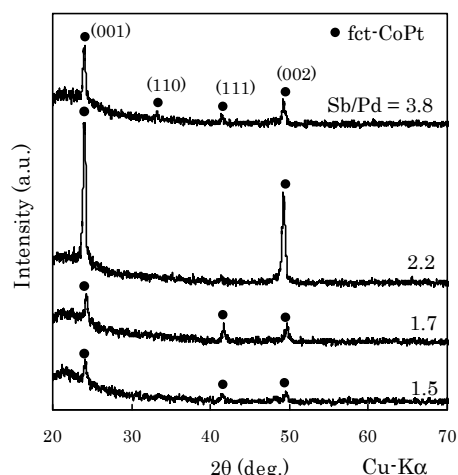


Fig.1 XRD patterns of PdSb-CoPt thin films deposited with various Sb/Pd ratio, then annealed at 600°C for 1h. in H₂.

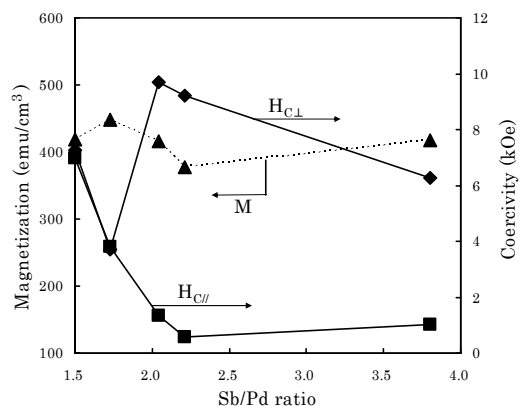


Fig.2 Dependence of magnetization and coercivity on Sb/Pd ratio for PdSb-CoPt thin films annealed at 600°C for 1h. in H₂.

参考文献

- 1) A. Yamaguchi, T. Ono, S. Nasu, K. Miyake, K. Mibu, T. Shinjo: Phys. Rev. Lett., **92** (2004) 077205.