

# Fe(Pt,Pd)薄膜の $L1_0$ 規則構造に及ぼすキャップ層及び形成条件の効果

## Effects of Formation Condition and Cap-layer on the $L1_0$ Ordered Structure in Fe(Pt,Pd) Alloy Thin Films

電気電子情報通信工学専攻 有元 漠  
Baku ARIMOTO

### 1. はじめに

近年、世界のデジタル情報は急激に増加している。全世界のデジタル情報は、2025 年には 163 ZB まで増大する見通しで[1]、情報記録装置の大容量化が求められている。

現在使用されている主な情報記録方式として磁気記録が挙げられる。磁気記録による情報記録装置の代表がハードディスクドライブ (Hard Disk Drive: HDD) である。HDD の記録容量の増大のためには、記録ビットの微細化による記録密度の向上が必要である。しかしながら、磁性微粒子の体積を小さくすると、磁気エネルギー  $KuV$  ( $Ku$ : 一軸磁気異方性エネルギー,  $V$ : 磁性微粒子の体積) が減少することで、熱の影響を受け磁化の反転が起こる熱ゆらぎが生じる。これにより磁化の保持ができなくなる[2]。したがって、記録密度をさらに増大するために、高い  $Ku$  を持つ磁性材料を用いて記録ビットを形成する必要がある。

高  $Ku$  磁性材料として注目されているのが  $L1_0$  型規則合金である。特に  $L1_0$  規則化した  $Fe_{50}Pt_{50}$  合金や  $Fe_{50}Pd_{50}$  合金はそれぞれ  $6.6 \times 10^7 \text{ erg/cm}^3$  および  $1.8 \times 10^7 \text{ erg/cm}^3$ [3, 4] と非常に高い  $Ku$  を示す。これらの合金の薄膜を磁気デバイスへ応用するためには規則度  $S$  を高くすること、表面平坦性の向上、および磁化容易な結晶方位を揃える結晶配向の制御が必要となる。 $Fe_{50}Pt_{50}$  および  $Fe_{50}Pd_{50}$  合金薄膜をスパッタリング法で作製すると、 $L1_0$  規則相へと変態させるには、材料中での原子拡散を促進して安定構造の  $L1_0$  規則相への原子配列を実現するための熱処理が必要となる。熱処理過程で、 $L1_0$  結晶の  $c$  軸は面直を向いた  $L1_0(001)$  結晶と面内を向いた  $L1_0(100)$  及び  $L1_0(010)$  結晶が混在する可能性があるが、デバイス応用のためには  $c$  軸の向きを一方向に制御する必要がある。

基板と薄膜材料との格子不整合を用いることで上述した  $L1_0$  型規則合金の  $c$  軸を制御することができる。基板上に薄膜材料を形成させた場合、両者の結晶の格子定数が異なるために格子不整合が生じる。膜材料の格子定数に対して基板の格子定数が大きい場合、基板から膜材料に対し引張応力が働き、膜材料の面内方向の格子定数は膨張する。 $L1_0$  結晶の場合、 $c$  軸方向に比べて、 $a$  軸方向の格子定数が大きいことから、格子不整合を用いることで面内引張応力が働き、結果として  $c$  軸が面直を向いた  $L1_0(001)$  結晶への相変態を誘発させることが可能であると考えられる。

本研究では、 $Fe_{50}Pt_{25}Pd_{25}$  を用いて  $L1_0$  型規則合金の課題である結晶配向制御および高い規則度を持つ合金膜の形成を試みる。 $Fe_{50}Pt_{25}Pd_{25}$  三元合金を用いたのは、前述した FePt

及び FePd 合金のそれぞれの特徴を引き出すのが目的である。これまでの研究で、FePt 及び FePd 薄膜は詳細に調べられており、同様の条件で膜形成を行った場合、FePt 薄膜は  $Ku$  が高いが、規則度が低く、FePd 薄膜は  $Ku$  が低い、規則度が高いという傾向がある。 $Fe_{50}Pt_{25}Pd_{25}$  三元合金を用いることで、高規則度を保ちながら、高  $Ku$  磁性材料の開発を目指す。また、この磁性材料を記録媒体などに応用する場合、Pt 及び Pd の組成を変化させることによって、 $Ku$  値の制御が可能になると考えられる。 $Ku$  値の制御は磁気記録媒体などの磁性デバイスの設計上の重要要因である。

### 2. 実験方法

薄膜試料の作製に、反射高速電子回折 (Reflection High Energy Electron Diffraction; RHEED) 装置が取り付けられた超高真空マグネトロンスパッタリング装置を用いた。到達真空度は  $4 \times 10^{-7} \text{ Pa}$  以下である。直径 3 インチの  $Fe_{50}Pt_{25}Pd_{25}$  (at. %) および MgO ターゲットを使用した。基板として表面研磨を施した(001)面の MgO 単結晶基板を用い、この MgO 基板は表面清浄を行うため、製膜前に  $600^\circ\text{C}$  で 1 時間の熱処理を行った。本研究では 2 種類の製膜法で膜形成を行った。基板温度  $600^\circ\text{C}$  での製膜 (1 step 法)、および基板温度  $200^\circ\text{C}$  で製膜を行った後、規則化のために  $600^\circ\text{C}$  で熱処理 (2 step 法) の 2 つの方法によって膜形成を行った。ターゲットと基板の距離を 150 mm, Ar ガス圧を  $0.67 \text{ Pa}$  とし、膜形成速度が  $0.020 \text{ nm/s}$  とした。作製した試料の膜構造を RHEED および X 線回折 (XRD) により調べた。表面形態観察には原子間力顕微鏡 (AFM) を使用した。

### 3. Fe(Pt,Pd)合金薄膜に形成条件が及ぼす影響

薄膜形成条件が Fe(Pt,Pd)合金薄膜の膜構造及び結晶構造に与える影響について調べた。まず初めに、 $Fe_{50}Pt_{25}Pd_{25}$  合金薄膜を膜厚 2, 10, 40, 100, 500 nm として製膜した。膜形成時は規則化を促進するために基板温度  $600^\circ\text{C}$  (1 step 法) で行った。その後、薄膜平坦化のために  $Fe_{50}Pt_{25}Pd_{25}$  合金薄膜を基板温度  $200^\circ\text{C}$  で形成した後基板温度を  $600^\circ\text{C}$  で 1 時間の熱処理を施す製膜方法 (2 step 法) を用いて膜形成を行った。そして、表面形態を、結晶構造及び規則度を系統的に調べた。

1 step 法で、 $Fe_{50}Pt_{25}Pd_{25}$  薄膜の膜厚を変化させ膜形成を行ったときの表面形態 (AFM 像) を Fig. 1 に示す。膜厚 2 ~ 40 nm 領域において膜厚が増加するのに伴い、算術平均表面粗

さ (Ra) 値が増加する傾向が確認された。これは、高温で薄膜形成をすることにより基板上での原子の熱拡散が促進されることで多数の原子が島状結晶を形成するが、膜厚増加に伴い各島の体積が大きくなることで表面の起伏が大きくなるためであると考えられる。また膜厚 40 nm 以上の領域において、算術平均表面粗さ (Ra) 値が減少する傾向が確認されたが、膜厚増加に伴い、各島状結晶同士が結合することでさらに大きな島状結晶が形成され、結晶粒子の境界の密度が低減したためであると解釈される。表面電子線回折 (RHEED) による観察を行った結果、全ての  $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{25}\text{Pd}_{25}$  膜がエピタキシャル成長していることが分かった。基板温度 600 °C で形成した  $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{25}\text{Pd}_{25}$  膜の面外 XRD パターンを Fig. 2(a-1)-(e-1)に、面内 XRD パターンを Fig. 2(a-2)-(e-2)にそれぞれ示す。規則構造である  $L1_0$  結晶からの超格子反射は面外 XRD パターンにおいては全ての膜厚で  $L1_0(001)$  反射が確認され、面内 XRD パターンにおいては膜厚 40 nm 以上の領域において  $L1_0(100)$  反射が確認された。このことから、 $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{25}\text{Pd}_{25}$  膜は膜厚 2~40 nm 領域において  $c$  軸が面直方向を向いた  $L1_0(001)$  結晶のみを含み、膜厚 40 nm 以上の領域においては  $L1_0(001)$  結晶に加え  $c$  軸が面内方向をむいた  $L1_0(100)$  及び  $L1_0(010)$  結晶が混在していることが分かる。

薄膜平坦化のために、2 step 法で  $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{25}\text{Pd}_{25}$  薄膜の膜厚を変化させ膜形成を行うときの AFM 像を Fig. 3 に示す。熱処理前の薄膜において、いずれ膜厚でも平坦な表面となっていることが分かる。これは、低温基板温度で薄膜形成をすることにより基板上での原子の表面拡散が抑えられたためであると考えられる。熱処理後における薄膜の算術平均表面粗さは、膜厚 10 nm 以上の領域では、表面平坦性は保たれることがわかる。試料の膜構造の解析を行うため、2 step 法で形成した  $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{25}\text{Pd}_{25}$  薄膜の熱処理後の  $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{25}\text{Pd}_{25}$  膜の面外 XRD パターンを Fig. 4(a-1)-(e-1)に、面内 XRD パターンを Fig. 4(a-2)-(e-2)にそれぞれ示す。いずれの膜厚においても面外 XRD パターンから超格子反射である  $L1_0(001)$  反射が確認された。また面内 XRD パターンにおいては膜厚 40 nm 以上の領域において  $L1_0(100)$  反射が確認された。このことから、2 step 法で形成した、熱処理後の  $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{25}\text{Pd}_{25}$  膜は膜厚 2~40 nm 領域において  $c$  軸が面直方向を向いた  $L1_0(001)$  結晶のみを含み、膜厚 40 nm 以上の領域においては  $L1_0(001)$  結晶に加え  $c$  軸が面内方向をむいた  $L1_0(100)$  及び  $L1_0(010)$  結晶が混在していることが分かる。

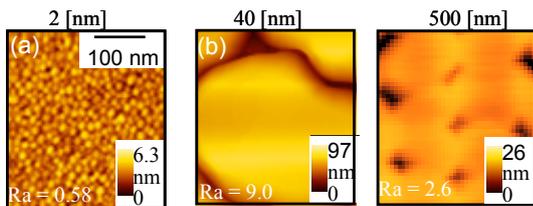


Fig. 1 AFM images observed for  $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{25}\text{Pd}_{25}$  films of (a) 2, (b) 40, (c) 500 nm thicknesses deposited at 600 °C on MgO(001) substrates.

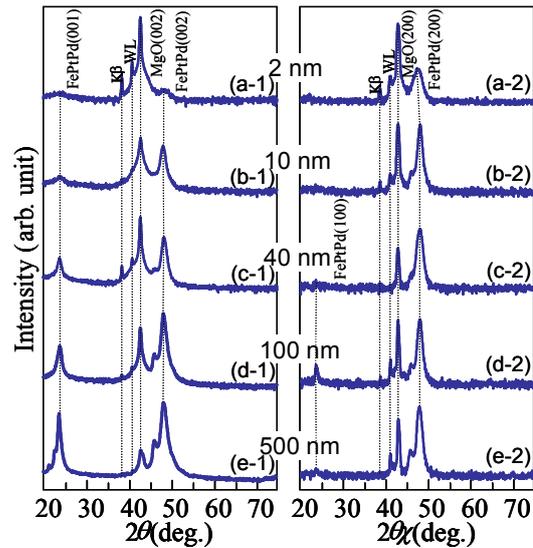


Fig. 2 (a-1)-(e-1) Out-of-plane and (a-2)-(e-2) in-plane XRD patterns measured for  $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{25}\text{Pd}_{25}$  films of (a) 2, (b) 10, (c) 40, (d) 100, and (e) 500 nm thicknesses deposited at 600 °C on MgO(001) substrates.

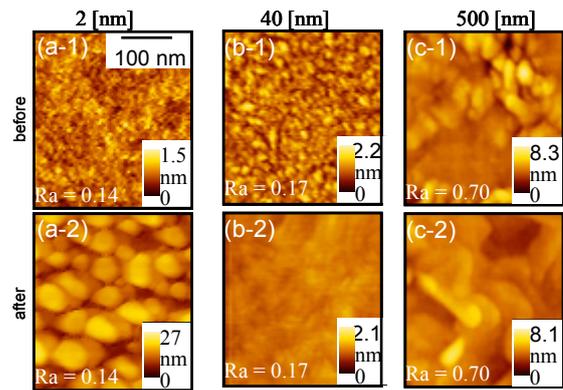


Fig. 3 AFM images observed for  $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{25}\text{Pd}_{25}$  films of (a) 2, (b) 40, and (c) 500 nm thicknesses (a-1) – (c-1) deposited at 200 °C and (a-2) – (c-2) annealed at 600 °C after deposition at 200 °C.

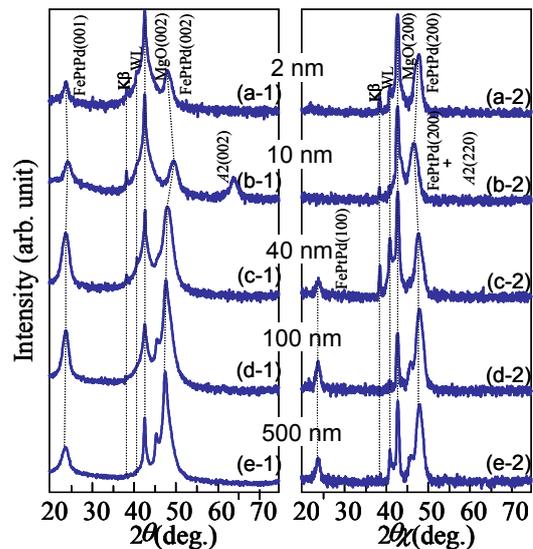


Fig. 4 (a-1)-(e-1) Out-of-plane and (a-2)-(e-2) in-plane XRD patterns measured for  $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{25}\text{Pd}_{25}$  films of (a) 2, (b) 10, (c) 40, (d) 100, and (e) 500 nm thicknesses after annealing at 600 °C on MgO(001) substrates.

1 step 法及び 2 step 法で形成した  $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{25}\text{Pd}_{25}$  膜の結晶性について比較を行なった。Fig. 5 に、1 step 法で形成した  $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{25}\text{Pd}_{25}$  膜の、Fig. 6 に、2 step 法で形成した  $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{25}\text{Pd}_{25}$  膜の格子定数( $a, c, c/a$ )の膜厚依存性をそれぞれ示す。Fig. 5, 6 に示すように、2 step 法で形成した薄膜の  $c/a$  値は、1 step 法で形成した薄膜の  $c/a$  値と比較すると、10 ~ 40 nm 領域において低い値となっている。Fig. 7 に 1 step 法及び 2 step 法で形成した  $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{25}\text{Pd}_{25}$  膜の規則度  $S$  の膜厚依存性を示す。1 step 法及び 2 step 法で形成した  $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{25}\text{Pd}_{25}$  (膜厚 = 2, 10, 40, 100, 500 nm) の規則度( $S_{1\text{ step}}, S_{2\text{ step}}$ )はそれぞれ、(0.35, 0.44), (0.21, 0.65), (0.20, 0.47), (0.32, 0.45), および(0.38, 0.38)であった。このことから、2 step 法で膜形成を行うことにより、 $L1_0$  構造への規則化が促進されたと考えられる。この違いは、薄膜が表面平坦になることにより、基板からの応力が一様に働くことで格子定数が効果的に歪んだことによる。これにより、 $L1_0$  構造への規則化に表面平坦性が重要な役割を担っていることが判明した。

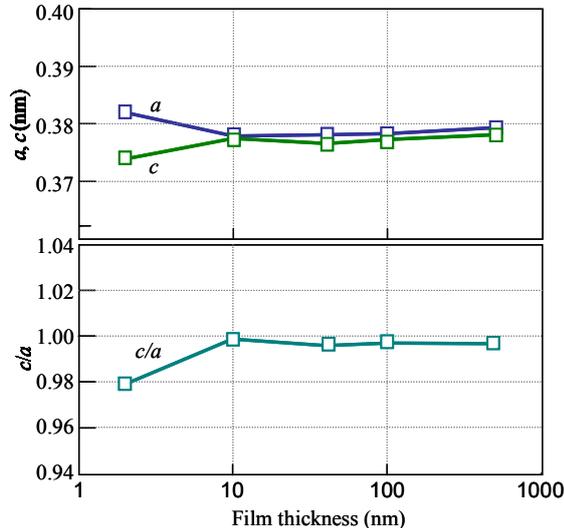


Fig. 5 Lattice parameters of  $a, c$ , and  $c/a$  of  $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_x\text{Pd}_{50-x}$  films prepared by 1 step method.

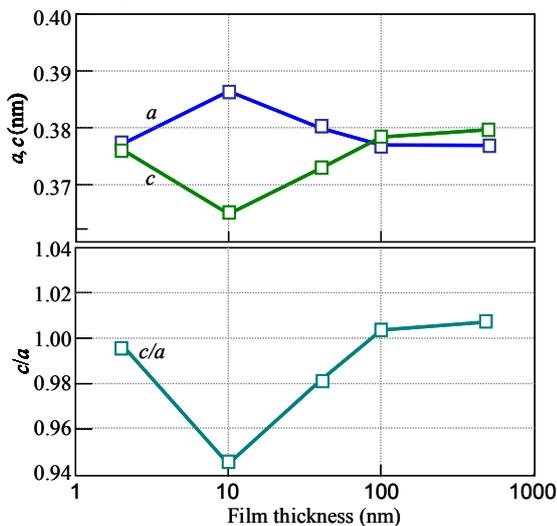


Fig. 6 Lattice parameters of  $a, c$ , and  $c/a$  of  $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_x\text{Pd}_{50-x}$  films prepared by 2 step method.

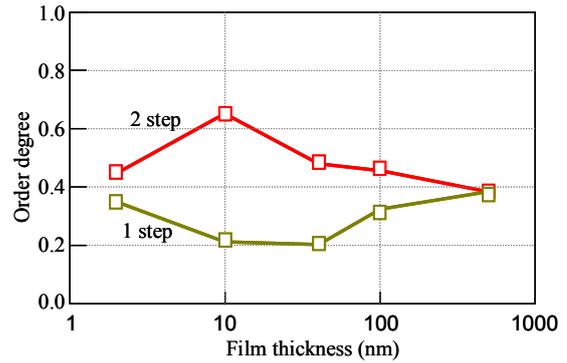


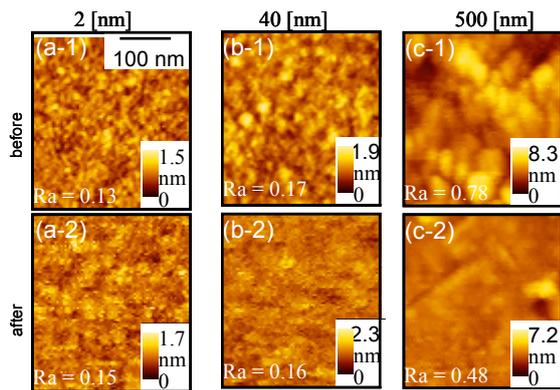
Fig. 7 Order degree of  $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{25}\text{Pd}_{25}$  film as a function of thickness

#### 4. MgO キャップ層が $\text{Fe}(\text{Pt}, \text{Pd})$ 合金薄膜に及ぼす影響

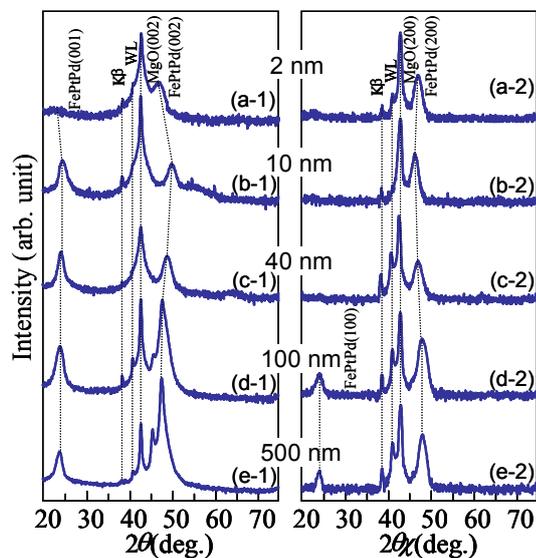
基板から薄膜へ応力が膜に効果的に伝わることで、規則度が向上することが判明した。さらなる規則度向上のために、薄膜上面からの応力を加えることが有効であると考えられる。そこで、 $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{25}\text{Pd}_{25}$  合金薄膜上に 2 nm 厚の MgO キャップ層を導入し、MgO キャップ層の規則度への効果を調べた。

3章で説明した実験方法と同様に、MgO キャップ層を導入した  $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{25}\text{Pd}_{25}$  合金薄膜においても膜厚 2 ~ 500 nm の範囲で変化させて形成した。熱処理前と熱処理後のそれぞれの AFM 像を Fig. 8 に示す。熱処理の有無に関わらず、いずれの膜厚においても算術平均表面粗さ ( $R_a$ ) 値が 1 nm 以下と小さく、平坦な表面となっていることが分かる。MgO キャップ層を導入し、2 step 法で形成した熱処理後の  $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{25}\text{Pd}_{25}$  膜の面外 XRD パターンを Fig. 9(a-1)-(e-1)に、面内 XRD パターンを Fig. 9(a-2)-(e-2)にそれぞれ示す。いずれの膜厚においても面外 XRD パターンから超格子反射である  $L1_0(001)$  反射が確認された。また面内 XRD パターンにおいては膜厚 100 nm 以上の領域において  $L1_0(100)$  反射が確認された。これにより、MgO キャップ層導入は、 $c$  軸が面直方向を向いた  $L1_0(001)$  結晶の形成促進に効果があることがわかった。

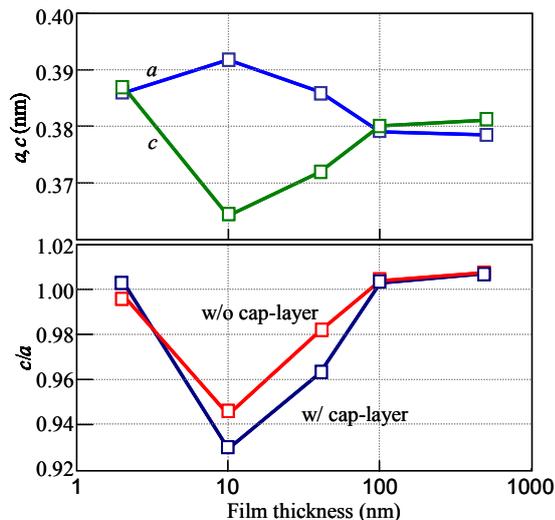
Fig. 10 に、MgO キャップ層を導入し、2 step 法で形成した  $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{25}\text{Pd}_{25}$  膜の格子定数( $a, c, c/a$ )の膜厚依存性をそれぞれ示す。Fig. 10 に示すように、キャップ層が有りの場合、キャップ層が無しの場合と比べて、 $c/a$  の値は低い傾向にあることが分かる。キャップ層から薄膜へ格子不整合による応力が働いたことがわかる。Fig. 11 に MgO キャップ層を導入し、2 step 法で形成した  $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{25}\text{Pd}_{25}$  膜の規則度  $S$  の膜厚依存性を示す。キャップ層有り及びキャップ無しの場合の、 $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{25}\text{Pd}_{25}$  (膜厚 = 2, 10, 40, 100, 500 nm) の規則度( $S_w, S_{w0}$ )はそれぞれ、(0.53, 0.44), (0.81, 0.65), (0.79, 0.47), (0.68, 0.45), および(0.49, 0.38)であった。キャップ層有りの  $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{25}\text{Pd}_{25}$  膜の規則度は、キャップ層が無しの  $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{25}\text{Pd}_{25}$  膜に比べて、高規則度であることが分かった。膜厚が 10~40 nm 領域で高い値となっていることがわかる。このことから、MgO キャップ層を用いて膜形成を行うことは、高規則化を促進する効果があったと認められた。



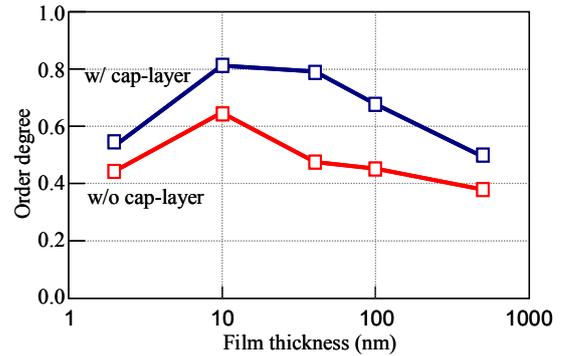
**Fig. 8** AFM images observed for  $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{25}\text{Pd}_{25}$  films of (a) 2, (b) 40, and (c) 500 nm thicknesses with MgO cap-layer (a-1) – (c-1) before and (a-2) – (c-2) after annealing.



**Fig. 9** (a-1)–(e-1) Out-of-plane and (a-2)–(e-2) in-plane XRD patterns measured for  $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{25}\text{Pd}_{25}$  films with MgO cap-layer of (a) 2, (b) 10, (c) 40, (d) 100, and (e) 500 nm thicknesses after annealing on MgO(001) substrates.



**Fig. 10** Lattice parameters of  $a$ ,  $c$ , and  $c/a$  of  $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{25}\text{Pd}_{25}$  films with and without cap-layer prepared by 2 step method.



**Fig. 11** Order degree of  $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{25}\text{Pd}_{25}$  films with and without cap-layer

## 5. まとめ

本研究では、 $L_{10}$ 型規則合金の課題解決に向け、 $\text{Fe}(\text{Pt},\text{Pd})$ 薄膜の  $L_{10}$  規則構造に及ぼす薄膜形成方法、膜厚、及びキャップ層の効果を調べた。初めに、 $\text{MgO}(001)$ 単結晶基板の上に  $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{25}\text{Pd}_{25}$  膜を 1 step 法及び 2 step 法で形成し、形成方法及び膜厚が、表面平坦性、バリエーション構造、格子定数、及び規則度にそれぞれが与える影響について系統的に調べた。表面平坦性が  $L_{10}$  規則化の重要な役割を担うことがわかった。次に、 $\text{MgO}$  キャップ層を設けた  $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{25}\text{Pd}_{25}$  膜を 2 step 法で形成し、 $\text{MgO}$  キャップ層及び膜厚の膜構造、表面平坦性、バリエーション構造、格子定数、及び規則度への効果について調べた。 $\text{MgO}$  キャップ層導入することで、薄膜の表面平坦性及び規則度が向上することが判明した。本研究によって明らかになったエピタキシャル成長機構、平坦表面  $L_{10}$  型規則合金膜形成手法、 $c$  軸方位分散制御技術が磁気応用デバイスの発展に寄与することが期待される。

**謝辞** 本研究を行う上で、多くの方のご協力を頂きました。ここに感謝の意を表します。指導教員である二本正昭教授には、実験方針や論文指導などの丁寧なご指導を頂きました。工学院大学の竹充先生には、実験装置の使用法や薄膜の基礎知識など、多くのことを教えて頂きました。共同研究員である川井哲郎氏には、研究を進めていく中で、重要な助言を頂きました。研究室の仲間達とは、共に協力しながら研究に取り組み、多くの場面で支えあうことができました。

## 参考文献

- 1) D. Reinsel, J. Grants, and J. Rydning: "Data Age 2015: The Evolution of Data to Life-Critical" (2017), <https://www.seatage.com/jp/ja/our-story/data-age-2025/>.
- 2) D. Weller, G. Parker, O. Mosendz, A. Lyberatos, D. Mitin, N. Y. Safonova, and M. Albrecht: *J. Vac. Sci. Technol.*, **34**, 060801 (2016)
- 3) A. Ye, Yermakov and V. V. Maykov, *Phys. Met. Metall.*, **69**, 198 (1990).
- 4) K. Sato, B. Bian, and Y. Hirotsu, *J. Appl. Phys.*, **91**, 8516 (2002).
- 5) L. Gao, L. P. Yue, T. Yokota, R. Skomski, S. H. Liou, H. Saito, and S. Ishio: *IEEE Trans. Magn.*, **40**, 2194 (2004).
- 5) M. Ohtake and M. Futamoto: *IEEE Trans. Magn.*, **50**, 1 (2014).
- 6) H. Okamoto ed, *Phase Diagrams for Binary Alloys*, ASM International, Materials Park, OH, 370–371 (2000).
- 7) M. Futamoto, M. Nakamura, M. Ohtake, N. Inaba, and T. Shimotsu: *AIP Advances*, **6**, 085302 (2016).