

FePt および FePd 合金薄膜の構造に及ぼす格子歪と規則化の関係

Relationship between Lattice Strain and $L1_0$ Ordering in FePt and FePd Alloy Thin Films

電気電子情報通信工学専攻 中村 将大
Masahiro NAKAMURA

1. はじめに

近年, AI (Artificial Intelligence) やクラウドコンピューティングに代表される情報化社会の急速な発達や世界的なモバイル端末の普及に伴いデジタル情報は急激に増大している. そして, 情報化社会の現在, 我々の生活においてデジタル情報は欠かすことのできないものであり, 情報記録装置の大容量化が必要とされている.

現在, 情報記録装置は主に磁気記録, 半導体記録, 光記録がある. これらの情報記録装置の中でも主要記録装置であるハードディスクドライブ (Hard Disk Drive: HDD) は, 記録容量や読み込み・書き出し速度, 記録容量あたりの単価などの観点からパーソナルコンピュータなど様々な場所で使用されている. そのため, より高密度で低コストな HDD の開発が課題である. HDD は磁区方向によってデジタル情報を記録している. そのため, HDD の更なる大容量化のためには記録密度の向上が必須であり, 記録磁区サイズの微細化が必要である. しかしながらそれに伴い, 磁性結晶粒子の体積を減少させる必要があり, $K_u V$ (K_u : 一軸磁気異方性エネルギー, V : 磁性結晶粒子の体積) で表される磁気エネルギーが減少する. このとき, 外部熱エネルギー $k_B T$ (k_B : ボルツマン定数, T : 温度) に対して磁気エネルギーが 60 倍を下回った場合, 熱によって磁化が不安定になり, 記録情報が消失する可能性が生ずる[1]. このような熱揺らぎ問題を回避して記録密度の増大を図るためには, 高い K_u を持つ材料を磁気記録媒体に適用することが必要となる.

また, 媒体応用において, 材料の磁化方向を一方に揃える必要がある. そのため, 材料の結晶配向を一方に制御することが極めて重要となっている.

現在, 垂直磁気記録媒体に用いられている材料として Co-Cr

(コバルト-クロム) 系合金が挙げられる. 一方, 高い K_u 持つ材料として, $L1_0$ 型規則合金が注目されている. この合金は Co-Cr 系合金に比べて, 磁化容易軸である c 軸方向に 10 倍以上の K_u を持つことが知られており[2], 次世代の磁性記録媒体材料として期待されている. 特に, FePt 合金や FePd 合金はそれぞれ 6.6 および 1.8×10^7 erg/cm³[3,4] と非常に高い K_u を示すため, 研究が盛んに行われている. これらの合金を媒体応用するためには, 磁化容易軸である c 軸を膜面垂直方向のみに制御すること, 膜中の規則結晶の割合を示す規則度 S [5] を高くすること, 高い表面平坦性の実現が重要である. また, これらの合金薄膜をスパッタリング法などの製膜方法によって作製した場合, 固相の規則-不規則変態点を通過しないため, 一般に, Fig. 1 に示す不規則相の A1 構造の結晶から構成される. そのため, 規則相である $L1_0$ 構造へと相変態させるためには高温プロセスが必要である. しかしながら, 高温で膜形成を行った場合, 基板に到達した原子の表面拡散が促進され, 表面起伏の大きい膜が形成されてしまう可能性が考えられる. そのため, 高温プロセスには工夫が必要である. また, $L1_0$ 結晶を(001)を基板表面に持つ単結晶基板上に形成した場合, 対称性の観点から Fig. 1 に示す c 軸が面直に向いた $L1_0(001)$ 結晶に加えて, c 軸が面内に存在する $L1_0(100)$ 結晶や $L1_0(010)$ 結晶が膜中に混在してしまう場合が報告されている[6-8]. そのため, c 軸を膜面垂直方向のみに制御する必要がある. 膜の基本構造や特性を測定, 評価するためには, 結晶方位が単結晶基板に対して制御されたエピタキシャル膜を用いることが有用である. これまで, 単結晶基板上に形成したエピタキシャル FePt および FePd 合金膜を用いて, 特性などを調査した報告がされているが[6,7,9-18], 結晶方位の異なる

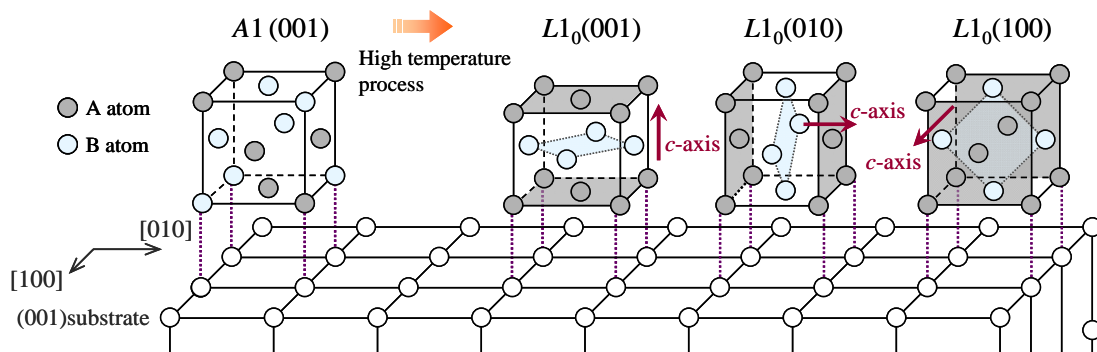


Fig. 1 Schematic diagrams of A1(001), $L1_0(001)$, $L1_0(010)$, and $L1_0(100)$ single crystals formed on (001) substrate.

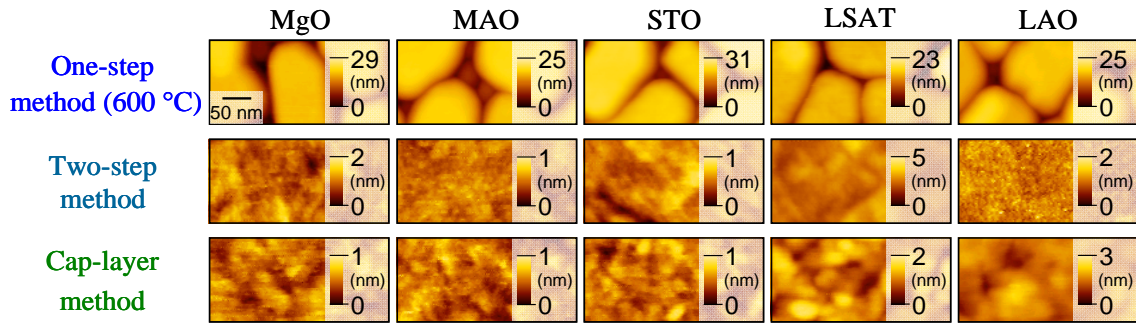


Fig. 2 AFM images observed for FePt films.

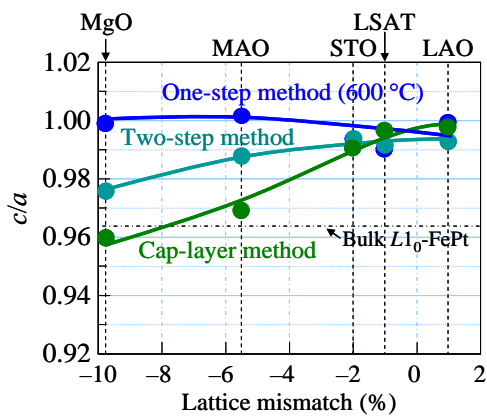


Fig. 3 Effects of lattice mismatch on c/a ratio of FePt film.

$L1_0(001)$, (100), (010)の3種のバリエーション結晶の存在に着目した報告例は多くない[19,20]. 正方晶である $L1_0(001)$ 結晶は、面直方向の格子定数 c が面内方向の格子定数 a よりも小さいため、 $L1_0$ 結晶よりも格子定数が大きい基板材料を用いて格子歪を利用することで膜の面内方向に引張応力を加え、 $L1_0(001)$ 結晶への相変態を促進させることが可能である[20–22]. また、合金膜上にMgOキャップ層を形成することで、面内方向への引張応力を膜面上方からも加えることが可能で、効果的に $L1_0(001)$ 結晶に相変態させることができると推察される. 本研究では、まず、格子定数の異なるMgO, $MgAl_2O_4$ (MAO), $SrTiO_3$ (STO), $(LaAlO_3)_{0.3}(Sr_2AlTaO_3)_{0.7}$ (LSAT), $LaAlO_3$ (LAO)(001)基板上に3種類の異なる膜形成法でFePtまたはFePd膜を10 nm形成し、格子歪が膜構造に及ぼす影響について調べた. そして、膜形成法、格子歪、キャップ層の有無と層厚および基板材料が磁性合金膜の結晶配向と規則度に及ぼす影響について調べた.

2. 実験方法

薄膜試料の作製には、超高真空高周波マグネトロンスパッタリング装置を用いた. 基板にはMgO, MAO, STO, LSAT, LAO(001)基板を用いた. 基板とAl-FePt膜およびAl-FePd膜の格子歪はそれぞれ、 -9.8% , -5.5% , -2.0% , -1.0% , $+1.0\%$ および -9.1% , -4.9% , -1.4% , -0.4% , $+1.6\%$ である. 基板表面清浄化を目的に、製膜に先立って、超高真空中で 600°C で1時間の熱処理を施した.

膜形成と熱処理では、以下の3種類の方法を用いた. (1) 基

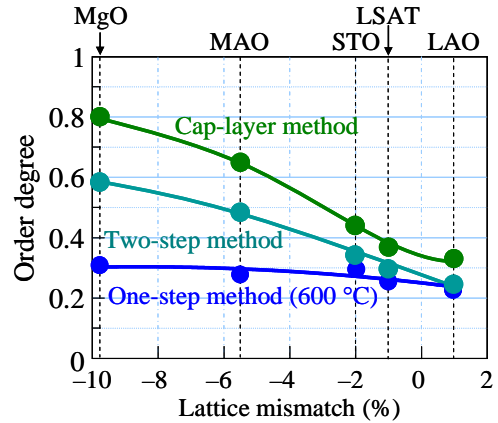


Fig. 4 Effects of lattice mismatch on order degree of FePt film.

板温度を室温 (RT) $\sim 600^\circ\text{C}$ の一定温度で10 nm厚の合金膜を直接形成する方法(1段階法), (2) 基板温度 200°C で10 nm厚の合金膜を形成後、 600°C で熱処理する方法(2段階法), および, (3) 基板温度 200°C で形成した10 nm厚のFePt膜上にMgOキャップ層を2 nm形成し、さらに 600°C で熱処理する方法(キャップ層法), である.

膜構造を反射高速電子回折 (RHEED) および XRD により調べた. 膜表面形態を原子間力顕微鏡 (AFM) により観察し、磁化曲線測定には試料振動型磁力計 (VSM) を用いた. また、基板温度 600°C で形成した1段階法, 2段階法およびキャップ層法で形成したFePtおよびFePd膜はいずれの基板を用いた場合であってもエピタキシャル成長していることをRHEEDにて確認した.

3. (001)単結晶基板上に形成したFePt合金薄膜

Fig. 2に観察された表面形態像を示す. 2段階法およびキャップ層法の場合、いずれの基板においても表面平坦性の高い膜が形成されていることが分かる. 一方、基板温度 600°C で形成した1段階法の場合、全ての基板において表面起伏が形成されていることが分かる. これは、高基板温度で膜形成を行ったことによって、基板表面に到達した膜材料原子の表面拡散が促され、3次元島状核生成が起こったためであると考えられる. これらのことから、高い表面平坦性の実現には低基板温度で膜形成を行うことが必要であると解釈できる.

Fig. 3にXRD測定結果より算出した格子定数比 c/a の格子歪依存性を示す. 1段階法では、格子歪の度合いによって c/a

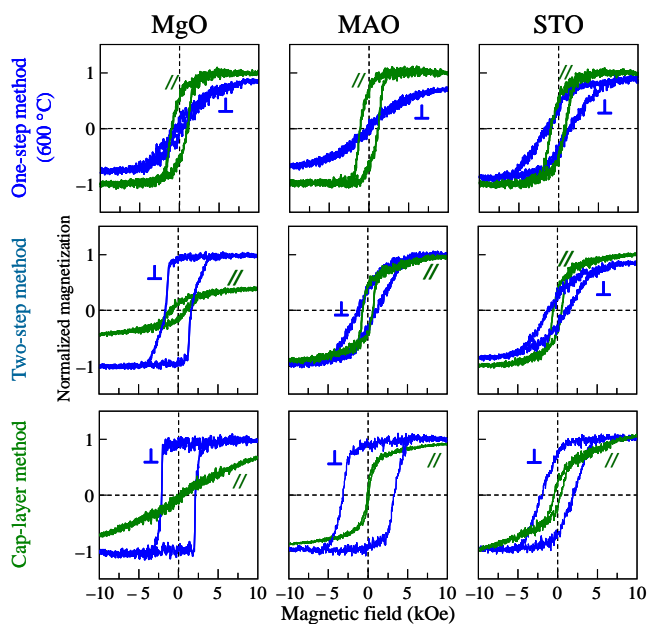


Fig. 5 M - H curves of FePd films prepared on MgO, MAO, and STO substrates.

の値はあまり変化していないことが分かる。これは表面起伏によって面内方向への引張応力の一部が緩和されてしまったためであると考えられる。一方、2段階法およびキャップ層法では、格子歪が増大するのに伴い、 c/a が減少していることが分かる。これは、高い表面平坦性が実現したことにより、格子歪が増大するほど面内引張応力が加わったためであると考えられる。そのため、結晶の面内方向である a 軸が膨張し、結果として c/a が減少したと推察される。さらに、格子歪が大きい基板を用いた場合、2段階法よりもキャップ層法が小さい c/a の値をとることが分かる。これは、キャップ層導入により、基板だけでなくキャップ層からも格子歪による面内引張応力が働いたためであると考えられる。Fig. 4 に規則度の格子歪依存性を示す。1段階法では格子歪に依存せずほぼ一定の値を示すのに対し、2段階法およびキャップ層法では、格子歪が増大するのに伴い、規則度が向上していることが分かる。さらに、格子歪が大きい基板を用いた場合、キャップ層法が2段階法よりも高規則度であることが認められる。これは、 c/a の値が小さいほど $L1_0(001)$ 結晶に対する歪が強調され、 $L1_0(001)$ 結晶の成長が促進したためであると推察される。

Fig. 5 に磁化曲線を示す。1段階法では、いずれの基板を用いた場合であっても面内異方性を示しているが、2段階法およびキャップ層法を用いた場合、格子歪が増大するのに伴って明確な垂直磁気異方性を示していることが分かる。これは、 c/a や規則度の結果を反映したものであると推察される。

4. (001)単結晶基板上に形成した FePd 合金薄膜

Fig. 6 に観察された表面形態像を示す。2段階法では、いずれの基板を用いた場合でも高い表面平坦性をもつ FePd 膜が形成されていることが分かる。一方、基板温度 600°C で形成した1段階法の場合、いずれの基板を用いた場合でも表面に島状起伏が認められる。これは、高基板温度で膜形成を行っ

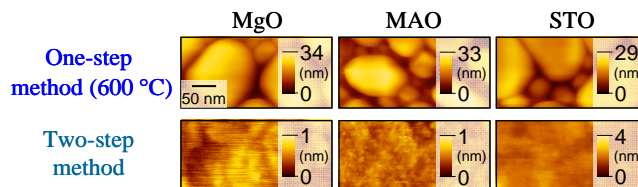


Fig. 6 AFM images observed for FePd films.

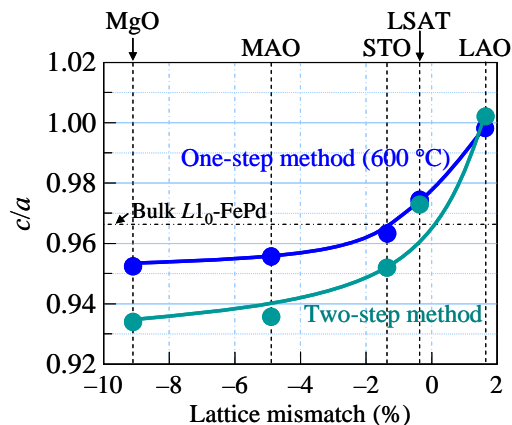


Fig. 7 Effects of lattice mismatch on c/a ratio of FePd film.

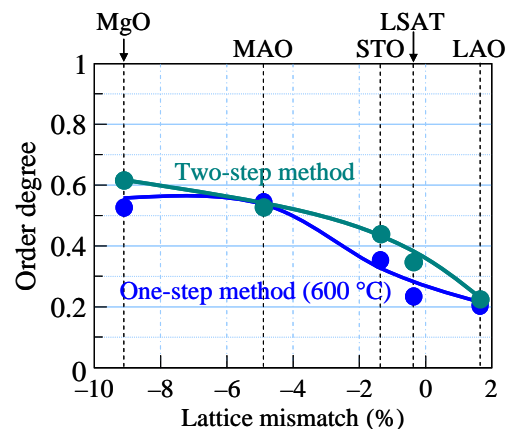


Fig. 8 Effects of lattice mismatch on order degree of FePd film.

たことによって、原子の表面拡散が促進したためであると推察される。

Fig. 7 に XRD 測定の結果より算出した格子定数比 c/a の格子歪依存性を示す。格子歪の割合が増大するのに伴って c/a の値が減少傾向にあることが認められる。また、MgO 基板において1段階法では c/a の値が 0.95 程度であったのに対し、2段階法では 0.93 程度と c/a の大幅な減少が認められる。これは、2段階法で膜形成を行うことで表面平坦性が確保され、より効果的に面内方向への引張応力が FePd 膜に加わったためであると考えられる。Fig. 8 に規則度の格子歪依存性を示す。格子歪が増大するのに伴って規則度も向上する傾向にあることが分かる。また、1段階法と比較した場合においても、格子歪が増大するほど規則度の向上が認められる。これは、 c/a の結果を反映したものであると推察される。

Fig. 9 に MgO, MAO, STO 基板上に形成した FePd 膜の磁化曲線を示す。いずれの基板を用いた場合であっても、垂直

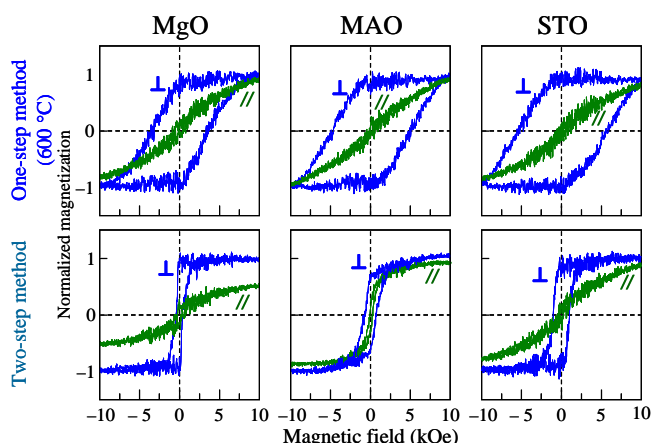


Fig. 9 M - H curves of FePd films prepared on MgO, MAO, and STO substrates.

磁気異方性を示していることが分かる。1段階法と2段階法を比較すると、1段階法では垂直保磁力が大きいことが認められる。これは、1段階法では、Fig. 6に示すように表面起伏があるFePd膜が形成されているため、磁壁移動が妨げられ、保磁力が大きくなったと推察される。

5. まとめ

本研究では、FePt および FePd 合金において格子歪に着目し、膜形成法や基板、キャップ層が合金膜に与える影響を系統的に調べた。低基板温度で膜形成を行い、高温処理を施すことで高い表面平坦性を持つ $L1_0$ 型規則合金薄膜の形成が可能であることが分かった。また、格子歪の大きい基板を用いて合金膜の表面平坦性を保つことで面内引張応力が効果的に加わることが判明した。さらに、キャップ層を導入することで、基板だけでなくキャップ層からも面内引張応力が合金膜に加わり、格子定数比 c/a の減少、規則度の向上、および面内保磁力の減少が見られた。以上の実験結果より、MgO 基板に加えてキャップ層の適用は $L1_0(001)$ 結晶への成長促進に対し、有効な手法であることが分かった。

本研究によって、 $L1_0$ 型規則合金薄膜が抱える課題に対する解決手法として格子歪の大きい基板を用いることやMgOキャップ層の導入が有効であることが示された。これらの知見が、次世代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 本研究を行うに当たり、常に熱心に様々なご指導をくださった二本正昭教授に、深く感謝致します。工学院大学の竹充先生には、データの解釈など研究に必要な知識や助言をいただき、大変お世話になりました。深く感謝致します。東京藝術大学大学院の桐野文良教授にはEDX分析でご協力頂きました。山形大学の稲葉信幸教授には磁気特性解析でご協力頂きました。ここに謝意を表します。

参考文献

- [1] H. Zeng, M. L. Yan, Y. Lui, and D. J. Sellmyer: *J. Appl. Phys.*, **89**, 810 (2001).
- [2] K. R. Coffy, M. A. Parker, and J. K. Howard: *IEEE Trans. Magn.*, **31**, 2737 (1995).
- [3] O. A. Ivanov, L. V. Solina, V. A. Demshina, and L. M. Magat,

Fiz. Metal. Metalloved., **35**, 81 (1973).

- [4] A. Ye, Yermakov and V. V. Maykov, *Phys. Met. Metall.*, **69**, 198 (1990).
- [5] B. D. Cullity: *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley: Reading, Massachusetts, 1956, pp. 104–137.
- [6] R. K. Rakshit, S. K. Bose, R. Sharma, R. C. Budhani, T. Vijaykumar, S. J. Neena, and G. U. Kulkarni, *J. Appl. Phys.*, **103**, 023915 (2008).
- [7] M. Ohtake, S. Ouchi, F. Kirino, and M. Futamoto, *J. Appl. Phys.*, **111**, 07A708 (2012).
- [8] S. Jeong, T. Ohkubo, A. G. Roy, D. E. Laughlin, and M. E. McHenry, *J. Appl. Phys.*, **91**, 6863 (2002).
- [9] B. M. Lairson, M. R. Visokay, R. Sinclair, and B. M. Clemens, *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 639 (1993).
- [10] A. Cebollada, D. Weller, J. Sticht, G. R. Harp, R. F. C. Farrow, R. F. Marks, R. Savoy, and J. C. Scott, *Phys. Rev. B*, **50**, 3419 (1994).
- [11] M. Watanabe and M. Homma, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**, L1264 (1996).
- [12] M. H. Hong, K. Hono, and M. Watanabe, *J. Appl. Phys.*, **84**, 4403 (1998).
- [13] T. Shima, K. Takanashi, Y. K. Takahashi, and K. Hono, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 1050 (2002).
- [14] M. R. Visokay and R. Sinclair, *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 1692 (1995).
- [15] M. Weisheit, L. Schultz, and S. Fähler, *J. Appl. Phys.*, **95**, 7489 (2004).
- [16] C. L. Zha, S. H. He, B. Ma, Z. Z. Zhang, F. X. Gan, and Q. Y. Jin, *IEEE Trans. Magn.*, **44**, 3539 (2008).
- [17] A. M. Zhang, Z. X. Chen, W. Q. Zou, B. Lv, J. J. Ge, H. L. Cai, J. Du, X. S. Wu, S. J. Zhang, and S. M. Zhou, *J. Appl. Phys.*, **111**, 07A704 (2012).
- [18] Y. Numata, A. Itabashi, M. Ohtake, F. Kirino, and M. Futamoto, *IEEE Trans. Magn.*, **50**, 2101304 (2014).
- [19] M. Ohtake, A. Itabashi, M. Futamoto, F. Kirino, and N. Inaba, *IEEE Trans. Magn.*, **51**, 2100904 (2015).
- [20] M. Ohtake, A. Itabashi, M. Futamoto, F. Kirino, and N. Inaba, *J. Magn. Soc. Jpn.*, **39**, 167 (2015).
- [21] K. F. Dong, H. H. Li, and J. S. Chen, *J. Appl. Phys.*, **113**, 233904 (2013).
- [22] A. Hotta, T. Ono, M. Hatayama, K. Tsumura, N. Kikuchi, S. Okamoto, O. Kitakami, and T. Shimatsu, *J. Appl. Phys.*, **115**, 17B712 (2014).

研究業績 (掲載済み論文)

- [1] 中村 将大, 落合 亮真, 大竹 充, 二本 正昭, 桐野 文良, 稲葉 信幸, *IEICE Technical Report*, 116, pp. 7–12 (2016).

その他、有査読論文2件 (共著2件)、無査読論文4件 (共著4件)、有査読国際会議発表8件 (筆頭3件)、有査読国内学会発表12件 (筆頭3件)、表彰2件 (筆頭2件)。