FePt 規則合金薄膜の低温合成と 高保磁力化

嶋 敏之* 高 梨 弘 毅**

1. はじめに

L1₀ 型 (CuAu I 型) の FePt 規則合金は非常に大きな結晶磁気異方性を示す⁽¹⁾ことから、次世代の垂直磁気記録媒体や集積回路に微小磁界を印加する薄膜磁石としての応用が期待され、スパッタ法、超高真空蒸着法などを用いた FePt 規則合金薄膜の研究が近年数多く報告されている^{(2)~(6)}。しかしながら、このような規則合金薄膜の作製には、高温プロセス、すなわち成長中における基板加熱、または薄膜作製後の熱処理が必要とされ、規則化させるための温度はこれまで一般に 500°C 以上とされてきた。近年、この規則化温度を低減させるための手法が幾つか報告されており、Fe/Pt 多層膜を作製した後の熱処理⁽⁷⁾、Ag 下地層の導入⁽⁸⁾、高 Ar ガス中での成膜⁽⁹⁾、He イオンの照射⁽¹⁰⁾、Cu 等の第 3 元素の添加^{(11) (12)}等が挙げられる。しかしながら、これらの手法においても規則化させるための温度は 300°C 以上であった。また、FePt 規則合金は結晶磁気異方性が大きいために単磁区構造を取る微小な粒子サイズにおいて、理論的には巨大な保磁力が得られると期待されるが、保磁力とナノ構造の関係に着目した研究は少なく⁽¹⁰⁾、多くの場合 800~1600 kA/m 程度の保磁力しか得られていない。本稿では、著者らがこれまで行ってきた単原子交互積層法を用いた L1₀ 型 FePt 規則合金薄膜の低温合成、ならびにナノ組織と保磁力発現との関係に関する研究結果を概説する。

2. 単原子交互積層による FePt 規則合金薄膜の低温合成

我々のグループはこれまでに、熱平衡状態では存在しない L1₀ 構造の FeAu 規則合金および hcp 構造の CoRu 規則合金

を単原子層交互積層の手法を用いて人工的に合成できることを報告してきた^{(14) (15)}。本研究では、L1₀ 構造が異なる 2 種の原子を交互に単原子層積層することにより得られることに着目し、これまでに培ってきた単原子交互積層法を用いて、図 1 に示すような L1₀ 構造を有する FePt 規則合金の低温合成を行った。

試料は独立した複数の EB ガンを備えた超高真空蒸着法を用いて作製した。基板は単結晶の MgO (001) 基板を用い、70°C の基板温度において図 2 に示すように、最初にシード層として Fe を 1.0 nm、続けてバッファー層として Pt を 40 nm 成膜した。その後、単原子層の Fe (0.14 nm) および Pt (0.20 nm) を交互に繰り返し 50 回積層した。各単原子層厚は

図 1 bcc Fe, fcc Pt および L1₀ 型 FePt 規則相の結晶構造の模式図。

* 東北大学助手；金属材料研究所 (〒980-8577 仙台市青葉区片平2-1-1)

** 東北大学教授；金属材料研究所

Low Temperature Fabrication and High Coercivity of L1₀ Ordered FePt Thin films; Toshiyuki Shima, Koki Takanashi (Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai)

Keywords: FePt thin film, L1₀ ordered structure, low temperature fabrication, high coercivity, thin film

2003年1月28日受理

図2 Fe/Pt 単原子積層膜の模式図。

図3 Fe/Pt 単原子積層膜の最上層の Pt の RHEED パターン. (a), (b) 基板温度 $T_s = 120^\circ\text{C}$, (c), (d) $T_s = 230^\circ\text{C}$. 電子線の入射方向は[100]および[110]である.

反射高速電子線回折(RHEED)強度の振動および水晶振動子を用いて制御した. 単原子交互積層時の基板温度は120から230°Cまで変化させた. 構造はX線回折, 磁気特性はSQUID 磁束計を用いて評価した. 磁区構造は消磁状態において磁気力顕微鏡(MFM)を用いて評価した.

RHEEDによりFeおよびPt層が単原子単位で交互にエピタキシャル成長することが確認された. 図3は120°Cおよび230°Cにおいて作製したFe/Pt薄膜の最上層のPt層のRHEEDパターンを示す. 電子線の入射方向は[100]および[110]である. 120°Cにおいて作製した試料においても, $L1_0$ 構造に起因する超格子スポットが明瞭に見られた. またこれらの超格子スポットの位置関係より, $L1_0$ 規則構造は[001] (c 軸)が膜面垂直方向に配向していると考えられる. さらに基板温度を230°Cに上昇するとRHEEDパターンはストリーク状になり, 試料の表面は比較的平坦でかつエピタキシャルに成長していると考えられる.

図4 各基板温度(T_s)におけるFe/Pt単原子積層膜のX線回折パターン. (a) $T_s = 120^\circ\text{C}$, (b) 160°C , (c) 200°C , (d) 230°C .

図4に各基板温度で成長させたFe/Pt薄膜のX線回折パターンを示す. 正方晶の基本反射である(002)および(004)のピークに加え, すべての試料において(001)および(003)の超格子ピークがみられることから, $L1_0$ 構造が形成されていることがわかる. また $L1_0$ 構造以外のピークは観察されていない. 230°Cで作製した試料には鋭く強い超格子ピークが観察されるが, 基板温度の減少にしたがいこのピーク強度は減少し規則度が減少することを示している. ここで基本反射および超格子ピーク強度を基に算出した規則度 S の値は0.3~0.8であった. この S の詳細な評価方法は既報の論文に示されている⁽¹³⁾.

次に異なる基板温度で成長させた試料の磁化曲線を図5に示す. すべての試料の磁化容易軸は膜面垂直方向であった. これは正方晶の $L1_0$ 規則構造の[001]が膜面垂直方向にあるためである. ただし, $T_s = 120^\circ\text{C}$ で作製した試料の磁化挙動は残留磁化が小さく他の試料とは異なっている. またSQUID 磁束計の最大印加磁場である4400 kA/mは $T_s \geq 200^\circ\text{C}$ の試料の膜面内の磁化(困難軸方向)を飽和させるには不十分であり, 大きな一軸磁気異方性エネルギー(K_u)の存在を示している. 表1に種々の基板温度で作製したFePt薄膜の諸特性を示す. ここで K_u は困難軸方向($H_{||}$)と容易軸方向($H_{\perp}$)とで囲まれた面積から求められるエネルギーに形状異方性分($2\pi Ms^2$)を補正して求めた. K_u は T_s の上昇とともに増加し, 230°Cでは $4.9 \times 10^6 \text{ J/m}^3$ ($4.9 \times 10^7 \text{ erg/cc}$)と大きな値を示す. これはバルクの $L1_0$ 構造FePt規則合金の K_u ($7 \times 10^6 \text{ J/m}^3$)に匹敵する大きな値である. 角形性も $T_s \geq 160^\circ\text{C}$ では良好である($M_{r\perp}/M_{s\perp} \sim 1$). 保磁力 $H_{c\perp}$ は $T_s = 230^\circ\text{C}$ においては136 kA/mを示すが, T_s の減少とともに減少し, $T_s = 160^\circ\text{C}$ では64 kA/mになる. さらなる T_s の減少により保磁力の増加が見られるが, これは後述する磁区構造の変化に関係しているためであると考えられる. 図6に種々の基板温度で作製した試料の磁気力顕微鏡(MFM)像を示す. $T_s = 120^\circ\text{C}$ と $T_s \geq 160^\circ\text{C}$ では明瞭な磁区構造の差異

図5 基板温度 (T_s) による Fe/Pt 単原子積層膜の磁化曲線の変化. (a) $T_s = 120^\circ\text{C}$, (b) 160°C , (c) 200°C , (d) 230°C . 実線および破線は各々膜面垂直方向 $H_\perp$, 面内方向 $H_\parallel$ において測定した磁化曲線を示す.

表1 種々の基板温度で作製した Fe/Pt 単原子積層膜の諸特性.

T_s ($^\circ\text{C}$)	χ_{Fe} (at%)	χ_{Pt} (at%)	S	K_u J/m^3	$M_{r\perp}/M_{s\perp}$	$H_{c\perp}$ kA/m
120	49.0	51.0	0.3 ± 0.1	2.2×10^6	0.57	112
160	51.6	48.4	0.5 ± 0.1	3.1×10^6	1	64
200	52.4	47.6	0.7 ± 0.1	3.8×10^6	1	120
230	29.3	50.7	0.8 ± 0.1	4.9×10^6	1	136

が見られ、図5の磁化曲線の変化と対応している。磁区構造は 120°C ではランダムな形状を示し、その磁区のサイズは約 $200 \sim 300 \text{ nm}$ と小さい。しかしながら、 $T_s \geq 160^\circ\text{C}$ では垂直磁化膜に典型的な帯状磁区が観察され、大きな垂直磁気異方性を有していることと対応している。ただし、 $T_s = 160^\circ\text{C}$ において大きく連結した磁区から発生しているジグザグ状の小さな突起部分が観察される。この突起部分は、部分的に規則化が不十分である構造的な不均一性由来しているものと考えられる。

これまでの結果を基に本試料の磁化過程について考察すると、 $T_s \geq 160^\circ\text{C}$ における磁化過程は磁化反転の核生成および磁壁移動が支配的であると考えられる。一度試料のどこかで逆磁区の核が形成されると試料はきわめて均一であるため、反対向きの磁化ベクトルを持つこの逆磁区領域は急激に広がり、大きな K_u を有しているにもかかわらず、結果として小さな保磁力を示すものと考えられる。このような核生成のメカニズムは未解決ではあるが、逆磁区が形成される磁場 (H_N) は T_s の減少すなわち K_u の減少と共に減少することは妥当であると考えられる。 $T_s = 120^\circ\text{C}$ で作製した試料は、スポット状の RHEED パターン (図3)が見られたことより表面で原子レベルの凹凸が多く、Fe と Pt の層成長が不完全

図6 Fe/Pt 単原子積層膜の MFM 像. (a) $T_s = 120^\circ\text{C}$, (b) 160°C , (c) 200°C , (d) 230°C .

で、X線回折パターン (図4)からは長周期の規則構造を示す領域は少ないことが示唆される。このように、規則構造が不十分であるために、多くの構造的な不均一性が存在し、これがランダムな形状の小さな磁区構造を形成し、結果として保磁力の増加をもたらしたものと考えられる。

3. スパッタ法による FePt 規則合金薄膜のナノ組織制御と高保磁力化

前節では、単原子交互積層法を用いて低温において結晶磁気異方性の大きな FePt 薄膜が得られることを示したが、その磁化過程は磁壁移動が支配的であるために保磁力は 136 kA/m 以下と決して大きい値を示さなかった。本節では、FePt 規則合金の高保磁力化への指針を得るために、試料形態を変化させナノ組織と磁気特性の関係を詳細に調べた。

試料は超高真空 (到達真空度 $\sim 6.6 \times 10^{-8} \text{ Pa}$) に排気した後、DC マグネトロンスパッタ法により Fe および Pt を同時に堆積することにより作製した。基板には単結晶の MgO (001) 基板を用い、シード層およびバッファー層は設けずに直接 FePt 薄膜を成膜した。ターゲットには 5.1 cm (2 インチ) の Fe (99.99 at%) および Pt (99.9 at%) を用いた。成膜時の Ar ガス圧は 0.186 Pa 、基板温度は 700°C とした。FePt の設計上の膜厚 (t_N) は室温において作製した連続膜の膜厚を基に成膜時間を調整し $10 \sim 100 \text{ nm}$ と変化させた。組成は EPMA を用いて分析し、その値は $\text{Fe}_{52}\text{Pt}_{48}(\text{at}\%)$ であった。成膜速度は 0.12 nm/s であった。

図7に t_N を変化させた FePt 薄膜の X 線回折パターンを示す。 t_N は (a) 10 nm , (b) 45 nm , (c) 50 nm , (d) 100 nm である。 $L1_0$ 構造の基本反射ピークに加え超格子ピークがすべての試料において明瞭に観察された。強い (001) の集合組織を形成しているために他の面からの反射ピークは見られず、またこれらの試料の規則度は 0.95 ± 0.05 と求められた。

$t_N = 10$ nm における FePt 薄膜の透過電子顕微鏡 (TEM) 像を図 8 に示す。FePt 粒子は島状に成長しており、強くファセットしていることがわかる。典型的な粒子サイズは約 50 nm であるが、さらに小さな粒子も観察される。これは成膜の初期段階において多くの小さな粒子が形成され、その後それらが結合・粒成長し大きな粒子を形成することを示唆している。強いファセット面は (100) および (010)、弱いファセット面は (110) であり、(100) の表面エネルギーが最も低いことを示唆している。粒子内に見られる線状のコントラストは FePt 粒子と MgO 基板間の格子定数の違いによって見られるモアレパターンである。このコントラストの間隔は約 2.2 nm であり、FePt および MgO の格子定数から求められる値と一致する ($a_{\text{FePt}} = 0.40$ nm, $a_{\text{MgO}} = 0.42$ nm)。また制限視野電子線回折パターンから FePt 粒子と MgO 基板の間には $(001)_{\text{FePt}} // (001)_{\text{MgO}}$ および $\langle 100 \rangle_{\text{FePt}} // \langle 100 \rangle_{\text{MgO}}$ の配向関係があることが示される。

続いて各 t_N による FePt 薄膜の TEM 像を図 9 に示す。 t_N の増加にしたがい、粒子サイズは増加し、 $t_N = 10$ nm では約 50 nm であったのに対して $t_N = 20$ nm では約 400 nm となった。さらに膜厚を増加させると粒子は成長・合体し、互いに連結した迷路状の形態をとる。この迷路状の形状は $t_N \leq 45$ nm ではパーコレートしない。 $t_N = 50$ nm になるとパーコレーションが起こり、試料形態は不連続膜から連続膜へと急激に変化する。電気伝導の測定により $t_N = 45$ nm と 50 nm の間には 6 桁もの大きな急激な電気抵抗の変化があることがわかった ($t_N = 45$ nm : 800 M Ω , $t_N = 50$ nm : 810 Ω)。

図 7 設計膜厚 (t_N) を変化したスパッタ FePt 薄膜の X 線回折パターン。(a) $t_N = 10$ nm, (b) 45 nm, (c) 50 nm, (d) 100 nm。

磁化曲線には大きな膜厚依存性、すなわち試料形態による大きな変化が見られた。図 10 は各膜厚における FePt 薄膜の磁化曲線の変化を示す。すべての試料の磁化容易軸は膜面垂直方向である。3200 kA/m もの大きな保磁力が $t_N = 10$ nm において得られた。しかしながら SQUID の印加磁場が不十分であるため、実際の保磁力および飽和磁化の値はさらに大きいと推測される。 t_N を (a) 10 nm から (d) 45 nm へと増加した場合には保磁力はゆるやかに減少するが、45 nm においても 2000 kA/m と大きな値を示す。ところが試料形態が不連続膜から連続膜へと変化する領域 ($t_N = 45$ nm と 50 nm) において、急激な磁化曲線の変化がみられ、 $t_N = 50$ nm で H_c は 200 kA/m になった。さらに t_N を増加すると垂直方向の磁化は容易に飽和するようになることがわかる。

図 11 に t_N による各磁気特性と電気抵抗の変化をまとめて

図 8 設計膜厚 10 nm のスパッタ FePt 薄膜の透過電子顕微鏡像および制限視野電子線回折像。

図 9 各設計膜厚 (t_N) におけるスパッタ FePt 薄膜の透過電子顕微鏡像。(a) $t_N = 10$ nm, (b) 15 nm, (c) 20 nm, (d) 45 nm, (e) 50 nm, (f) 60 nm。

示す．図10で示したように45 nm 以下の t_N において大きな保磁力が得られ，1桁もの大きな保磁力変化が $t_N = 45$ と 50 nm の間で見られた．図10において核生成磁場 H_N を以下のように定義した．保磁力が小さい試料($t_N \geq 50$ nm)では，4400 kA/m まで磁場を印加して磁化を飽和した後に，磁場

図10 各設計膜厚(t_N)におけるスパッタ FePt 薄膜の磁化曲線の変化．(a) $t_N = 10$ nm, (b) 15 nm, (c) 20 nm, (d) 45 nm, (e) 50 nm, (f) 60 nm．実線および破線は各々膜面垂直方向 $H_\perp$ ，面内方向 $H_\parallel$ において測定した磁化曲線を示す．

図11 設計膜厚(t_N)によるスパッタ FePt 薄膜の諸特性の変化．(a) は垂直方向の保磁力 H_c ，(b) は核生成磁場 H_N ，(c) は一軸磁気異方性エネルギー K_u ，(d) は電気抵抗 R_0 の変化を示す．

を減少して磁化が急激に減少する磁場に，また保磁力が大きい試料($t_N \leq 45$ nm)では飽和磁化を取る値と保磁力付近の磁化曲線の接線との交点とした． H_N の挙動も保磁力と同様であることがわかる．また K_u の値は膜厚が 25 nm 以上では $(6.0 \pm 0.5) \times 10^6$ J/m³ とバルクの値 (7×10^6 J/m³) と同程度の大きな値を取るが，不連続から連続膜に変化する臨界膜厚における急激な変化は見られなかった．また $t_N \leq 20$ nm での K_u の減少は，磁化を飽和させるためには印加磁場が不十分であり，本来の磁化の値が得られないことに依るものと考えられる．

最後に島状構造を示す試料($t_N = 20$ nm)および不連続状構造を示す試料($t_N = 45$ nm)の磁区構造の観察結果を示す．図12は各試料の原子間力顕微鏡 (AFM) 像，MFM 像およびこれらを重ね合わせた像を示す．AFM 像と MFM 像は同一範囲を観察したものである．試料形態は図9で示した TEM 像と AFM 像は非常に良い一致を示す．しかしながら AFM で観察した場合には粒子サイズが若干大きく，すなわち粒子間隔が減少しているように見られるが，これは AFM の探針の大きさに由来しているものと考えられる．重ね合わせた像には各粒子における磁区構造が明瞭に観察されており，粒子サイズが 200 nm 以下の粒子では単磁区構造を示し，それ以上では多磁区構造を示すようになることがわかる⁽¹⁶⁾．

ここでこれらの試料形態による磁化機構について磁区構造の観察結果を交えて考察する． $t_N = 10$ nm では微細な 50 nm 以下の単磁区微粒子からなり，その磁化過程は磁化回転が支配的となる． t_N の増大により粒子は成長し， $t_N = 45$ nm では迷路状の不定型な構造を取るようになり，この時は多磁区構造を示す．しかしながらパーコレートしていないために磁壁は膜全体には伝搬できず，その結果大きな保磁力を示す． $t_N \geq 50$ nm になると連続膜となり，磁壁が膜全体へ容易に伝搬することができるようになる．このため磁化過程は主に磁壁移動が支配的となり，急激に保磁力が減少すると考えられる．これらの中間的な磁化過程は 50 nm の試料(図10(e))においてみられる．すなわちこの膜厚では島状の粒子が一部残存しており，磁化曲線にも連続膜とこの島状粒子が共存していることが伺える．一つは低磁場付近において急激に磁化が減少する領域であり，これは形成された磁壁が移動するための抵抗が低く，簡単に磁壁移動により磁化の方向が反転することを示す．残りは磁化の飽和性が悪く，飽和するまで大きな磁場を要するという島状粒子による領域である．さらに膜厚が増加し，島状粒子が消失すると磁化は容易に飽和するようになる(図10(f))．

4. おわりに

L_{10} 構造を示す FePt 規則合金の単原子交互積層法による低温合成ならびにナノ組織と高保磁力発現との関係について著者らの最近の研究を紹介した．それらの結果をまとめると，(1)単原子交互積層法を用いて L_{10} 構造を示す FePt 規則合金薄膜の 200°C 以下の低温合成に成功した．この時の K_u はバルクに匹敵する程の大きな値である．(2)スパッタ法により FePt 薄膜を作製し，組織形態と磁気特性の関係を詳細に調

図12 設計膜厚 20 nm (a) および 45 nm (b) のスパッタ FePt 薄膜の原子間力顕微鏡 (AFM) 像, 磁気力顕微鏡 (MFM) 像およびこれらを重ね合わせた像. 各図右下は重ね合わせた像の一部を拡大したものである.

べた. 島状微小粒子では 3200 kA/m を超える巨大な保磁力が得られ, 連続膜に組織形態が変化すると保磁力は 1 桁も急激に減少することを明らかにした. この時の保磁力の変化は, 単磁区から多磁区になるときに起こるのではなく不連続から連続になる場合に起こり, 磁壁が膜全体に伝搬するかどうかが重要であるものと考えられる. これらの結果⁽¹⁷⁾⁻⁽¹⁹⁾は, ナノメートルサイズの磁石の磁化過程の基礎的理解および垂直磁気記録媒体やパターンドメディア等の次世代磁気記録媒体への応用にとって有用な知見を与えるものと期待される.

本研究は, 東北大学金属材料研究所の三谷誠司博士, 森口拓人氏, 関 剛斎氏との共同研究です. 微細組織の観察・解析に関する部分は, 物質材料研究機構の宝野和博博士, 高橋有紀子博士との, また MFM 観察では秋田大学の石尾俊二教授, 李 国慶博士, 伊藤弘高氏との共同研究です. 磁化過程の解釈は東北大学工学研究科の杉本 諭助教授にご助言頂きました. また X 線回折は東北大学金属材料研究所附属新素材設計開発施設の村上義弘技官にお世話になりました. 装置の改造に当たっては東北大学金属材料研究所技術部の技官の方々にお世話になりました. ここに, 各位に感謝いたします. 本研究は文部科学省科学技術振興調整費「ナノヘテロ金属材料の機能発現メカニズムの解明に基づく新金属材料創製」の援助を受けて行われた.

文 献

(1) O. A. Ovanov, L. V. Solina and V. A. Demshina: Phys. Met.

- Metallogr., **35**(1973), 81.
 (2) B. M. Lairson, M. R. Viosokay, R. Sinclair and B. M. Clemens: Appl. Phys. Lett., **62**(1993), 639.
 (3) A. Cebollada, D. Weller, J. Sticht, *et al.*: Phys. Rev. B, **50**(1994), 3419.
 (4) M. Watanabe and M. Homma: Jpn. J. Appl. Phys., **35**(1996), L1264.
 (5) D. Weller, A. Moser, L. Folks, *et al.*: IEEE Trans. Magn., **36**(2000), 10.
 (6) S. Okamoto, O. Kitakami, N. Kikuchi, T. Miyazaki, Y. Shimada and Y. K. Takahashi: Phys. Rev. B (to be submitted).
 (7) Y. Endo, N. Kikuchi, O. Kitakami and Y. Shimada: J. Appl. Phys., **89**(2001), 7065.
 (8) Y.-N. Hsu, S. Jeong, D. E. Laughlin and D. N. Lambeth: J. Appl. Phys., **89**(2001), 7068.
 (9) T. Suzuki, K. Harada, N. Honda and K. Ouchi: J. Magn. Magn. Mater., **193**(1999), 85.
 (10) D. Ravelosona, C. Chappert, V. Mathet and H. Bernas: J. Appl. Phys., **87**(2000), 5771.
 (11) T. Maeda, T. Kai, A. Kikitsu, T. Nagase and J. Akiyama: Appl. Phys. Lett., **80**(2002), 2147.
 (12) Y. K. Takahashi, M. Ohnuma and K. Hono: J. Magn. Magn. Mater., **246**(2002), 259.
 (13) Y. Ide, T. Goto, K. Kikuchi, *et al.*: J. Magn. Magn. Mater., **177-181**(1998), 1245.
 (14) K. Takanashi, S. Mitani, M. Sano, H. Fujimori, H. Nakajima and A. Osawa: Appl. Phys. Lett., **67**(1995), 1016.
 (15) K. Himi, K. Takanashi, S. Mitani, M. Yamaguchi, D. H. Ping, K. Hono and H. Fujimori: Appl. Phys. Lett., **78**(2001), 1436.
 (16) G. Q. Li, H. Takaboshi, H. Ito, H. Saito, S. Ishio, T. Shima and K. Takanashi: submitted to J. Appl. Phys.
 (17) T. Shima, T. Moriguchi, S. Mitani and K. Takanashi: Appl. Phys. Lett., **80**(2002), 288.
 (18) T. Shima, K. Takanashi, Y. K. Takahashi and K. Hono: Appl. Phys. Lett., **81**(2002), 1050.
 (19) T. Shima, T. Moriguchi, S. Mitani, K. Takanashi, H. Ito and S. Ishio: IEEE Trans. Magn., **38**(2002), 2791.