

氏名	水口 将輝
所属機関	東北大学 金属材料研究所
研究題目	完全スピン偏極反強磁性材料の開発とスピントロニクスデバイスへの応用

1. 研究の目的

本研究では、原子を積み木細工のように一層ずつ積層していく“単原子積層法”を利用することにより、室温においても100%のスピン偏極度を有する“完全スピン偏極反強磁性体”を原子レベルで平坦な下地層の上に創製し、スピントロニクスデバイスへの応用の可能性を探索する。高いスピン偏極率を有する金属（いわゆるハーフメタル）は、通常では強磁性体であり、反強磁性体でありながらハーフメタルである材料はほとんど存在しない。反強磁性体は外部に漏洩磁場を出さないため、デバイスを高密度に集積しても隣接素子同士との磁氣的相互作用による擾乱が起こらないなど、様々な利点がある。完全スピン偏極反強磁性体は、理論計算によりその存在が予測されているだけにとどまっておらず、実際に創製することができれば、材料分野における新奇材料開発の観点で大きなインパクトを与える成果となる。同時に、トンネル磁気抵抗素子におけるスピン注入源やスピントロニクス素子など、幅広い応用が期待される。

2. 研究の内容(手法、経過、評価など)

原子を積み木細工のように一層ずつ積層していく“単原子積層法”を利用することにより、室温において100%のスピン偏極度を有する“完全スピン偏極反強磁性体”を原子レベルで平坦な下地層の上に創製し、スピントロニクスデバイスへの応用の可能性の探索を目指した。研究手法として、ありふれた磁性元素であるFeおよびNiを組み合わせることで新規高飽和磁化磁性材料（ $L1_0$ 型FeNi）を創出し、そこに第三元素を添加することにより、高いスピン偏極率を保ったまま磁化の低減と反強磁性化を目指した。

薄膜の成膜は、全て超高真空分子線エピタキシー法（MBE）により行われた。蒸着レートは水晶振動子を用いた膜厚計から算出した。MgO(001)単結晶基板上に基板温度 80°C で膜厚1 nmのFeシード層および膜厚20 nmのAu下地層を成膜した。この下地層の上に、基板温度 500°C で膜厚50 nmのCu下地層を成膜し、続いて基板温度 100°C で $\text{Au}_6\text{Cu}_{51}\text{Ni}_{43}$ 三元合金下地層を成膜した。この三元合金下地層を成膜する目的は、FeNi層の成膜のために、原子レベルで平坦な下地層を準備する必要があることに加え、 $L1_0$ 型FeNiの結晶格子になるべく格子整合し、なおかつ非磁性である下地層が必要なためである。なお、下地層であるAu層とCu層は、 500°C におけるCu層の成膜時に合金化し、 $\text{Cu}_3\text{Au}(001)$ 層を形成することが、以前の研究でX線回折（XRD）により確認されている。様々な組成比のAu-Cu-Ni層を成膜してその結晶構造および磁気特性を評価した結果、 $\text{Au}_6\text{Cu}_{51}\text{Ni}_{43}$ の組成の下地層が最も $L1_0$ 型FeNiの格子定数に近い格子定数を有し、なおかつ非磁性であることが分かった。

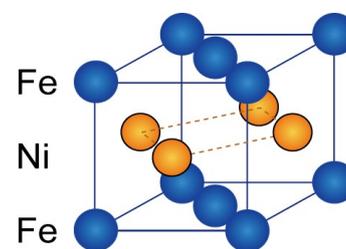


図1 $L1_0$ -FeNi 規則合金の結晶構造。

2. 研究の内容(続き)(書ききれない場合には、同一形態のページを追加しても結構です)

この $\text{Au}_6\text{Cu}_{51}\text{Ni}_{43}$ 下地層上に、FeNi 層を単原子交互積層法により成膜した。様々な基板温度で、Fe および Ni の単原子層 (1 ML) を交互に成膜した。成膜中の結晶の表面構造は、反射高速電子回折 (RHEED) で確認した。40° C~217° C の温度範囲における基板温度で、Fe および Ni の単原子層を交互に 50 層ずつ成膜した FeNi 薄膜において、RHEED のストリークパターンを観測した。これにより、どの FeNi 層もエピタキシャル成長していることが示された。成膜後の FeNi 層の磁気特性を、超伝導量子干渉計 (SQUID) により測定した。試料を 4.0×4.0 mm の大きさに切り出して SQUID 内に封入した後、基板面内方向、面直方向に外部磁場を印加した状態で、それぞれの磁化曲線を室温で測定した。二つの磁化曲線に囲まれた面積および形状磁気異方性の効果を考慮して、磁気異方性エネルギー (K_0) を算出した。いずれの基板温度で作製した FeNi 薄膜についても薄膜形状に起因する形状磁気異方性が強いため、磁化容易軸は面内方向であることが分かった。しかしながら、形状磁気異方性の効果を考慮すると、いずれの FeNi 薄膜においても、垂直磁気異方性が誘導されていることが分かった。基板温度 187° C で成膜した試料の磁気異方性の大きさを見積もったところ、 $K_0 = 7.0 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$ であることが分かった。この値は、 L_{10} 型 FeNi で予想される理論値には達していないものの、明らかに L_{10} 型規則構造に起因した垂直磁気異方性が誘導されていることが推測される。 $\text{Au}_6\text{Cu}_{51}\text{Ni}_{43}$ 下地層は、 L_{10} 型 FeNi とおおよそ格子整合していると考えられ、FeNi 層の基板温度を最適化することにより大きな垂直磁気異方性が発現したと考えられる。

FeNi 層の L_{10} 長距離規則度: S (Fe 原子及び Ni 原子がどの程度、規則的に交互積層されているかを示すパラメータ) を算出するため、大型放射光施設 SPring-8 において、放射光を用いた斜入射 X 線回折 (GI-XRD) を行った。長距離規則度の増加に従って、磁気異方性の大きさも単調に増加することが分かった。また、 L_{10} 型 FeNi の薄膜は、最大で 60% 程度の長距離規則度を有しており、この比較的高い規則度により目標としていた垂直磁気異方性が発現していることが分かった。通常、Fe および Ni の合金はパーマロイに代表されるように極めて磁気異方性が低い軟磁性材料になることが知られており、Pt や Pd のような貴金属を含まずに高い磁気異方性を持つ磁性材料を開発することができたことを意味する。続いて、この薄膜に第三元素を導入することにより、トータルのスピンのキャンセルを実現することで反強磁性化させることを試みた。結果的に、完全反強磁性体を作製することには至らなかったが、第三元素の添加により L_{10} 型 FeNi の形成エネルギーを低減することができ、垂直磁気異方性を増強することができる、などの重要な知見を得ることができた。

上記した $\text{Au}_6\text{Cu}_{51}\text{Ni}_{43}$ 層と L_{10} 型 FeNi との間にはまだ若干の格子不整合がある上、FeNi 層成膜中に下地層との間で僅かな相互拡散が起きることにより、規則度や磁気異方性の低下がもたらされていると考えられる。そこで、より安定で格子不整合の小さな基板上に FeNi 薄膜を成膜することを目的とし、Cu 単結晶基板上への L_{10} 型 FeNi 規則合金薄膜の作製を試みた。同時に、FeNi の成膜において、サーファクタントによる規則化促進効果があるのかについても検証を行った。その結果、Cu 単結晶基板を用いることにより期待された、FeNi 層の磁気異方性の増加は認められなかったが、FeNi の成長様式にサーファクタントの利用が有効であることが示された。また、その他のサーファクタント種の効果や、添加量依存性などを調べることにより、大きな磁気異方性を有する L_{10} 型 FeNi 規則合金薄膜が得られる可能性が示唆された。

さらに、原子の拡散をさらに促進させる手法の一つとして、急速加熱処理を併用した薄膜の作製も検討した。規則化が起きやすい規則合金として知られる L_{10} 型 FePt の低温成長を試みた。その結果、急速加熱処理を併用することにより、400° C という低温においても十分な規則化が起きることが明らかになった。

3. 研究の結論、今後の課題

“単原子積層法”を利用することにより、室温においても100%のスピンの偏極度を有する“完全スピン偏極反強磁性体”を原子レベルで平坦な下地層の上に創製することを目指した。ありふれた磁性元素であるFeおよびNiを組み合わせて新規高飽和磁化磁性材料 ($L1_0$ 型 FeNi) を作製することに成功した。また、そこに第三元素を添加することにより、高いスピン偏極率を保ったままでの磁化の低減と反強磁性化を目指した。

$Au_6Cu_{51}Ni_{43}$ 三元合金下地層上に単原子交互積層法により成膜した FeNi 薄膜について、 $K_u = 7.0 \times 10^6$ erg/cm³の磁気異方性が観測された。しかしながら、これらの磁気異方性の大きさは、まだ中性子線照射により作製された $L1_0$ 型 FeNi バルクの値におよばない。現時点で S は最大で 0.5 程度に留まっていることから、それと相関する K_u の値も理論値に達していないと想定される。現時点で規則度 S が十分に大きくなる原因として、二つの要因が考えられる。一つは、FeNi 層と下地層の間に存在する格子不整合から、FeNi 層に多くのテラス構造ができ、規則度が低下している可能性がある。実際に、FeNi 層を蒸着後の表面を、走査型トンネル顕微鏡 (STM) で観察した結果、FeNi 表面には複数のテラスが形成されていることが分かった。もう一つは、テラス内における逆位相境界の存在である。 $L1_0$ 型 FeNi 規則合金薄膜の断面構造を、透過電子顕微鏡 (TEM) により観察した結果、Fe 原子層と Ni 原子層の境界線が様々な方向に存在している様子が観測された。逆位相境界の存在は、磁気異方性を著しく低下させることが理論的に計算されており、これを減少させることが磁気異方性の増加につながると考えられる。また、 $L1_0$ 型規則度が1に達していないということは、異相が存在していることを示しているが、実際に薄膜のメスバウア測定を行った結果、主に A1 相の異相が存在していることが明らかになっている。結果的に、本研究の目的である完全反強磁性体を作製することには至らなかったが、第三元素の添加により $L1_0$ 型 FeNi の形成エネルギーを低減することができ、垂直磁気異方性を増強することができる、などの重要な知見を得ることができた。

$L1_0$ 型 FeNi 規則合金は、自然界では石質鉄隕石中にのみ存在する合金であることから、大きな可能性を秘めた材料であると考えられる。今後も、様々な作製法や解析手法を駆使し、実際に垂直磁化を有する $L1_0$ 型 FeNi 合金の創製を目指して研究を加速していく必要があると考えている。また、添加する第三元素の種類や添加量などを最適化することにより、実際に完全スピン偏極した反強磁性体を作製することを目指していきたい。

4. 成果の価値(とくに判りやすく書いて下さい)

4. 1. 社会的価値

本研究で得られた成果は、社会的に大きな波及効果が見込まれる。例えば、磁気記録媒体に使われる Pt の消費量は国内だけで年間 1,700 kg 程度であると言われており、これを使用することなく、本研究で開発する $L1_0$ 型 FeNi に置き換えることができれば、年間 200 億円規模の原料費を削減し、更には地球環境資源の保全に大きく寄与することになる。希少貴金属を利用した媒体では、その回収・リサイクルに莫大な工程とコストが必要なことを考慮すると、本研究で実現を目指す素子は、環境調和性・経済性の双方の観点から強くグリーン・イノベーションに資すると言える。

4. 2. 学術的価値

この研究で対象とした材料である、異なる金属原子が規則的に配列した「規則合金」は、機能性の宝庫である。 $L1_0$ 型規則構造を有する合金の中には、高い磁気異方性を有し、高性能磁石として有望な材料が少なくない。その一部は、希土類磁石並みの一軸磁気異方性を示すことが知られている。しかしながら、これらの材料が高い磁気異方性を示す原理をミクロな電子状態などの観点から明らかにされてはいない。そこで、 $L1_0$ 型 FeNi 規則合金について、結晶歪みと電子状態、磁気異方性などの関係を詳細に調べた。その結果、結晶構造の僅かな歪みはその磁氣的・電氣的性質を大きく変化させることが分かった。このような磁性材料は、物理的な観点からもその機構解明が注目されており、本研究の学術的な意義は大きいと考えられる。

4. 3. 成果論文(本研究で得られた論文等を年代順に書いて下さい。未発表のものは公表予定を書いて下さい)

1. M. Mizuguchi, T. Sakurada, T. Y. Tashiro, K. Sato, T. J. Konno, and K. Takanashi, "Fabrication of highly $L1_0$ -ordered FePt thin films by low-temperature rapid thermal annealing", APL Materials, **1**, 032117 (2013).
2. T. Kojima, M. Mizuguchi, T. Koganezawa, M. Ogiwara, M. Kotsugi, T. Ohtsuki, T. Y. Tashiro, and K. Takanashi, "Addition of Co to $L1_0$ -ordered FeNi films: influences on magnetic properties and ordered structures" Journal of Physics D: Applied Physics, **47**, 425001 (2014).
3. T. Kojima, M. Mizuguchi, and K. Takanashi, "Growth of $L1_0$ -FeNi thin films on Cu(001) single crystal substrates using oxygen and gold surfactants", Thin Solid Films, **603**, 348 (2016).