

# Magnetic properties of $L1_0$ - $Mn_{50}Ga_{50-x}Al_x$ epitaxially grown thin films

Keisuke Kamiya<sup>1,2</sup>, Yoshitomo Tanaka<sup>2</sup>, Siqian Zhao<sup>1</sup>, Gary Mankey<sup>1</sup> and Takao Suzuki<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Center for Materials for Information Technology (MINT), The University of Alabama, Tuscaloosa, AL, United States

<sup>2</sup>Materials Development Center & IP HQ, TDK Corporation, Ichikawa, Chiba, Japan

The  $L1_0$ - $MnGa$  and  $-MnAl$  alloy thin films have received much attention because of their high magnetic anisotropy of the order of  $10^7 \text{ erg/cm}^3$  at room temperature, for potential applications such as rare-earth free permanent magnets.<sup>1), 2), 3)</sup> The present work aims to study the magnetic anisotropy mechanism of  $L1_0$ - $Mn_{50}(GaAl)_{50}$  films in conjunction with structure.<sup>4)</sup>

Thin films of  $Mn_{50}Ga_{50-x}Al_x$  were grown onto  $MgO(001)$  substrates by DC magnetron sputtering using  $Mn_{50}Ga_{50-x}Al_x$  ( $x = 0 \sim 20$ ) alloy targets. During deposition, the substrates were heated at around  $600^\circ\text{C}$ . The film thicknesses for all the samples were about 60 nm. The crystal structures of the films were characterized by XRD ( $\text{Cu K}\alpha$ ) and TEM. Measurements of magnetic properties were carried out by VSM and torque magnetometer in fields up to 90 kOe over temperatures ranging from 20 to 300K.

Figure 1 shows the XRD patterns of the films. All the samples possess the c-axis orientation along the film normal and exhibit a (001) super lattice peak of the ordered  $L1_0$  structure. The order parameter  $S$  were estimated based on the intensity ratio of  $I_{(001)}/I_{(002)}$  to be about  $0.9^4)$ ,  $0.8$ ,  $0.6$ ,  $0.4$  for  $x = 0, 5, 10$  and  $20$ . Figure 2 shows the temperature dependence of saturation magnetization  $M_s$  and uniaxial magnetic anisotropy  $K_u$  over a temperature range of 20 to 300 K. It is seen that the  $K_u$  decreases rapidly with  $T$  than the  $M_s$  does. The exponent  $n$  in the correlation of  $K_u \propto M_s^n$  is found to decrease with  $x$  from around 2.5 for  $x=0$  to about 2 for  $x=20$ , as shown in the inserted figure in Figure 3. These results suggest the significant deviation from the single ion-model for the magnetic anisotropy mechanism.<sup>4)</sup>

The present work was supported in part by NSF-CMMI (#1229049) and TDK Corporation.

## References

- 1) T.J. Nummy *et al.*, Appl. Phys. Lett., 99, 252506 (2011).
- 2) Q.M. Lu *et al.*, Sci. Rep., 5, 17086 (2015).
- 3) L.J. Zhu *et al.*, Chin. Phys. B, 22, 118505 (2013).
- 4) S. Zhao *et al.*, IEEE Trans. MAG. (DOI:10.1109/TMAG.2018.2833800) (in press.).

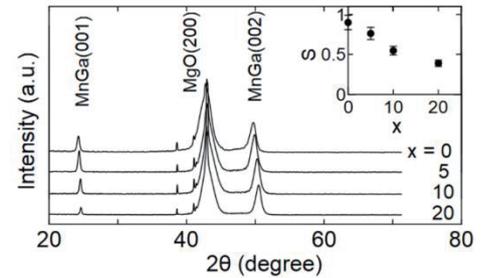


Fig.1 XRD patterns of  $Mn(GaAl)$  films. The data for  $x=0$  is after ref.<sup>4)</sup>

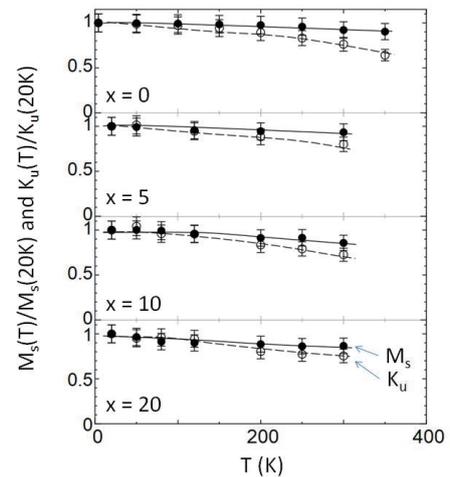


Fig.2 Temperature dependence of  $M_s$  and  $K_u$  for  $x=5, 10, 20$ . The data for  $x=0$  is after ref.<sup>4)</sup>

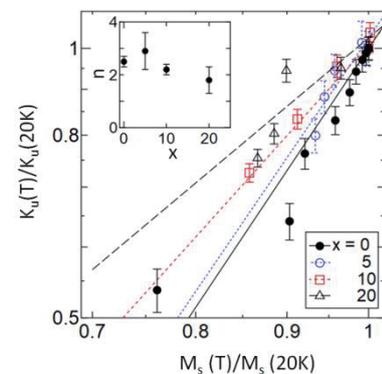


Fig.3 The correlation between  $K_u$  and  $M_s$  together with the  $n$  values (inset). The data for  $x=0$  is after ref.<sup>4)</sup>

## FeCo への VN 添加による正方晶構造の安定化と一軸磁気異方性

長谷川崇, 新堀拓哉(院生), 中村靖子(院生), 武政友佑(院生), 及川光彬(院生),  
白井千尋(学部生), 関勇希(学部生), 中川颯太(学部生)  
(秋田大理工)

Stabilization of tetragonal FeCo structure and uniaxial magnetocrystalline anisotropy by VN addition  
T. Hasegawa, T. Niibori, Y. Nakamura, Y. Takemasa, M. Oikawa, C. Shirai, Y. Seki, S. Nakagawa  
(Akita Univ.)

### はじめに

永久磁石や磁気記録媒体の機能向上のためには、高い結晶磁気異方性定数 ( $K_u$ ) と高い飽和磁化 ( $M_s$ ) を兼ね備えた材料の開発が必須である。筆者らの研究室ではこれまでに、格子ミスフィットが比較的大きな Rh と FeCo の組合せで、Rh バッファ上に FeCo 薄膜をエピタキシャル成長させることで、bcc FeCo 格子に対して軸比  $c/a \approx 1.2$  の正方晶歪みを導入し、 $10^6 \text{ J/m}^3$  オーダーの高  $K_u$  が得られることを報告している[1]。しかしこの格子ミスフィットを利用する手法では、膜厚 ( $t$ ) が 5 nm 程度で格子緩和が生じて元の bcc FeCo に戻ってしまう。そこで本研究では、第三元素添加による正方晶構造の安定化を目的として、VN 添加を行った。

### 実験方法

成膜には超高真空多元同時マグネトロンスパッタリング装置 (到達真空度  $\sim 10^{-7}$  Pa) を用いた。膜構成は次の通りである: MgO (100) substrate/ Rh ( $t = 20$  nm)/  $(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{90-x/2}\text{V}_{10-x/2}\text{N}_x$  ( $0 \leq x \leq 9.6$  at.%,  $t = 20$  nm)/  $\text{SiO}_2$  ( $t = 5$  nm)。Rh と FeCoVN は基板加熱温度が各々 300、200 で成膜した。V 組成は、先の報告で  $K_u$  が最大値を示した 10 at.% に固定した[2]。N 添加量は、スパッタガスである Ar と  $\text{N}_2$  の混合比で制御した。本実験での  $\text{N}_2$  の分圧 ( $\text{N}_2/(\text{Ar} + \text{N}_2)$ ) は 0 ~ 50% で変化させた。FeCoV の組成分析には EPMA、N 組成の分析には XPS を用いた。格子定数  $a$  及び  $c$  の算出には各々 In-plane XRD、out-of-plane XRD を用いた。 $K_u$  の算出には VSM を用いた。

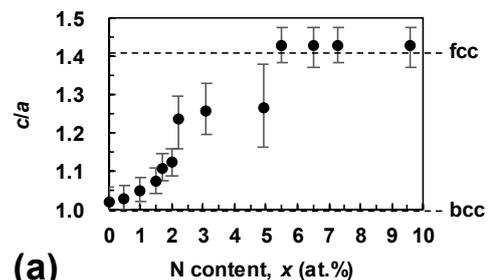
### 実験結果

Figure 1(a)は、FeCoVN 薄膜 ( $t = 20$  nm 固定)の軸比  $c/a$  の N 組成 ( $x$ ) 依存性である。 $x$  に依存して結晶構造は bcc から bct を経て fcc までほぼ連続的に変化している。軸比が  $1.05 < c/a < 1.30$  の bct 構造は、組成範囲が  $1.0 < x < 5.5$  at.% で得られている。また fcc 構造は、 $x \geq 5.5$  at.% で得られている。

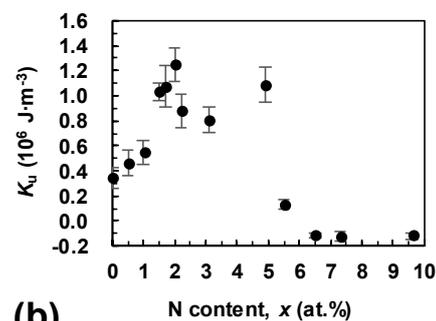
Figure 1(b)は、 $K_u$  の  $x$  依存性である。ここには示していないが  $1.7 \leq x \leq 2.2$  at.% で垂直磁化膜 (磁化容易軸が膜面に対して垂直方向) が得られ、この範囲で  $K_u$  は  $10^6 \text{ J/m}^3$  オーダーの極大を示している。 $K_u$  の最大値は、 $x = 2.0$  at.% において  $1.24 \times 10^6 \text{ J} \cdot \text{m}^{-3}$  ( $M_s = 1.60 \text{ Wb} \cdot \text{m}^{-2}$ ) が得られた。ここには示していないが、このような bcc-bct-fcc 変態は、膜厚が 100 nm でも確認された。またアモルファス  $\text{SiO}_2$  基板上に直接成膜された膜厚 100 nm の試料でも、 $c/a \approx 1.14$  の bct 構造が得られた。以上のことから、FeCo への VN 添加は、将来の永久磁石応用に向けたバルク化の指針になると考える。

[1] 石尾俊二, 長谷川崇 et al. まぐね, 12, 21 (2017). [2] K. Takahashi et al., J. Phys. D: Appl. Phys. 51, 065005 (2018).

この研究は科研費若手 A (JP15H05518)、NEDO 未踏チャレンジ 2050、ASRC、東北大学金属材料研究所との共同研究 (18K0062) の支援を受けた。



(a)



(b)

Figure 1. Dependences of (a)  $c/a$  ratio and (b)  $K_u$  of the MgO (100) substrate/ Rh ( $t = 20$  nm)/  $(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{90-x/2}\text{V}_{10-x/2}\text{N}_x$  ( $0 \leq x \leq 9.6$  at.%,  $t = 20$  nm)/  $\text{SiO}_2$  ( $t = 5$  nm) continuous films on the N content  $x$ .

## 熱処理した FeCoAlC 薄膜の格子歪と一軸磁気異方性

武政友佑 (院生), 熊谷洸平 (院生), 長谷川崇  
(秋田大理工)

Lattice distortion and uniaxial magnetocrystalline anisotropy of annealed FeCoAlC films

Y. Takemasa, K. Kumagai, T. Hasegawa  
(Akita Univ.)

## はじめに

FeCo 合金は、遷移金属合金中で最大の飽和磁化 ( $M_s$ ) と、比較的高いキュリー温度を有する材料であるが、立方晶であるため、一軸磁気異方性 ( $K_{u1}$ ) をもたない軟磁性材料として知られる。そのような中、FeCo 格子に正方晶歪 ( $c/a=1.25$ ) を導入することで高い  $K_{u1}$  と  $M_s$  が実現することが、理論計算[1]と実験[2]の両面から報告された。また理論計算では、FeCo の B2 規則化による  $K_{u1}$  の増加が予測されている[1]。しかし規則化のためには熱処理が必須であり、未だ実験的な格子歪と B2 規則化の両立は報告されていない。そのような中、格子歪の導入の観点からは、C 添加の効果が実験的に調べられている[2]。また FeCoAl 状態図では、B2 規則相が存在する。本研究では、B2 規則化と格子歪の両立を目的として、Al と C の同時添加を行った。

## 実験方法

試料作製には超高真空多元マグネトロンスパッタリング装置 (到達真空度 $\sim 10^{-7}$ ) を用いた。基板には MgO(100)単結晶基板と STO(100)単結晶基板を用いて、FeCo, FeCoAl, FeCoAlC (膜厚 2~20 nm) を、基板温度 200 °C で成膜した。その上に、SiO<sub>2</sub> キャップ層 (膜厚 5 nm) を室温で成膜した。試料の熱処理には、真空急速加熱炉 (RTA) を用い、昇温速度 100 °C/s、熱処理温度 600 °C、保持時間 1 h とした。結晶構造解析には X 線回折装置 (XRD)、磁気特性評価には振動試料型磁力計 (VSM) を用いた。

## 実験結果

Fig.1 に、FeCo および FeCoAl 膜の B2 規則度 ( $S$ ) の熱処理温度 ( $T$ ) 依存性を示す。全ての  $T$  で、Al 無添加の試料と比べて、Al 添加の試料の方が、 $S$  が高い傾向がある。特に  $T=600$  °C の FeCoAl 膜で、規則度は最高の  $S=0.97$  となっている。Fig.2 は、MgO および STO 上に成膜した FeCoAl, FeCoAlC 膜の  $K_{u1}$  の軸比  $c/a$  依存性である。 $K_{u1}$  は  $M-H$  曲線から算出した。黒色は熱処理前 (As pre.)、赤色は熱処理後 (RTA) を示しており、熱処理によって  $K_{u1}$  が増加していることが分かる。これは Fig.1 で示すように、熱処理によって  $S$  が増加したためと考えられる。次いで熱処理後の試料 (赤色) に注目すると、C 無添加の試料よりも C 添加 (C added) の試料の軸比  $c/a$  が僅かに高くなっている。このことから、C は熱処理後も格子内に留まっていると考えられる。以上より、Al と C の同時添加は、規則化とある程度の格子歪を両立できることが分かった。

[1] Y. Kota and A. Sakuma, *Appl. Phys. Express*, 5, 113002 (2012). [2] 石尾俊二, 長谷川崇 et al., まぐね, 12, 21-25 (2017). 謝辞: この研究は科研費若手 A (JP15H05518)、NEDO 未踏チャレンジ 2050、ASRC、東北大学金属材料研究所との共同研究(18K0062)の支援を受けた。

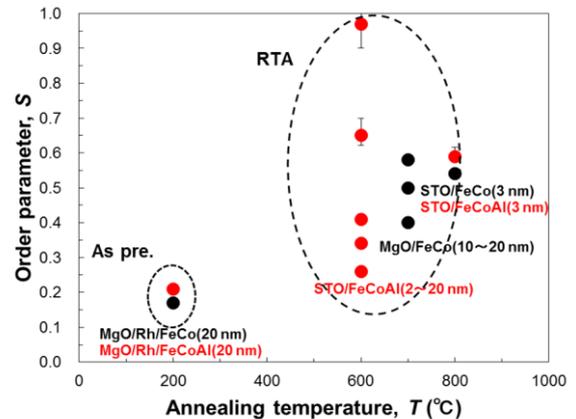


Fig.1 Annealing temperature  $T$  dependence of order parameter  $S$ .

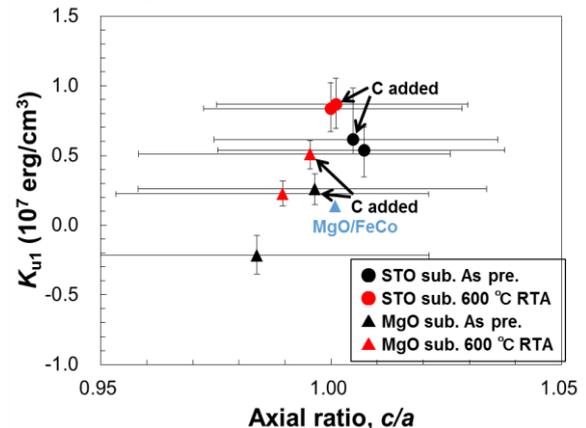


Fig.2 Axial ratio  $c/a$  dependence of  $K_{u1}$ .

# アモルファス基板の上に成膜した FeCoX (X=VC, VN)の正方晶構造の安定性

及川光彬 (院生)、坂本真人 (院生)、新堀拓哉 (院生)、長谷川崇  
(秋田大理工)

Stability of tetragonal FeCoX (X=VC, VN) deposited on amorphous substrates

M. Oikawa, M. Sakamoto, T. Niibori, T. Hasegawa  
(Akita Univ.)

## はじめに

FeCo 合金は、軸比が  $c/a = 1.25$  付近の bct 構造を有する際に、NdFeB 永久磁石を上回る飽和磁化と一軸磁気異方性を発現することが、理論計算[1]と実験[2]の両面から報告されている。本研究室ではこれまでに、bct 構造を実験的に実現するために、Rh バッファ層と FeCo 薄膜との間のエピタキシャル成長に伴う格子ミスマッチを利用する手法を用いてきたが、膜厚が数 nm 以上になると格子緩和が生じる問題があった[2]。そこで本研究では、厚膜領域でも bct 構造を安定化することを目的として、FeCo 薄膜に対して第 3、4 元素として V, C, N の同時添加を行った。ここでは bct 構造の安定性を評価するために、エピタキシャル成長が生じないアモルファス SiO<sub>2</sub> 基板を用いた。

## 実験方法

試料の成膜には、超高真空多元同時マグネトロンスパッタリング装置を用いた。アモルファス SiO<sub>2</sub> 基板の上に、Fe<sub>50</sub>Co<sub>50</sub>、(Fe<sub>0.4</sub>Co<sub>0.6</sub>)<sub>90</sub>V<sub>10</sub>、(Fe<sub>0.4</sub>Co<sub>0.6</sub>)<sub>90</sub>V<sub>5</sub>C<sub>5</sub>、(Fe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>)<sub>89</sub>V<sub>9</sub>N<sub>2</sub> を、基板温度 25~200°C、膜厚 40~100 nm で成膜した。結晶構造解析には Out-of-plane XRD を用いた。

## 実験結果

Fig.1 は、SiO<sub>2</sub> 基板の上に成膜した各試料の Out-of-plane XRD パターンである。Fe<sub>50</sub>Co<sub>50</sub>、(Fe<sub>0.4</sub>Co<sub>0.6</sub>)<sub>90</sub>V<sub>10</sub>、(Fe<sub>0.4</sub>Co<sub>0.6</sub>)<sub>90</sub>V<sub>5</sub>C<sub>5</sub> の 3 試料は、bcc FeCo(110)で同定される 45° 付近にのみシングルピークが観察される。(Fe<sub>0.4</sub>Co<sub>0.6</sub>)<sub>90</sub>V<sub>5</sub>C<sub>5</sub> では、bcc FeCo(110)ピーク位置が僅かに低角側にシフトしているため、a 軸と c 軸の両方がバルク値よりも僅かに伸びていることが分かる。軸比は  $c/a = 1.00$  と算出され、結晶構造は立方晶の bcc である。一方で(Fe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>)<sub>89</sub>V<sub>9</sub>N<sub>2</sub> では、他の 3 試料とは異なり、bcc FeCo(110)ピークを挟むようにツインピークが観察される。格子定数は  $a = 0.272$  nm、 $c = 0.310$  nm と算出された。これより軸比は  $c/a = 1.14$  となり、結晶構造は bct と考えられる。以上より、V と N を同時添加された FeCo 薄膜では、下地層との格子ミスフィットの補助がない無配向状態でも、正方晶構造が安定に存在することがわかった。

## 参考文献

- [1] T. Burket et al., *Phys. Rev. Lett.*, **93**, 027203 (2003).  
[2] 石尾俊二, 長谷川崇 et al., まぐね, **12**, 21-25 (2017). この研究は科研費若手 A (JP15H05518)、NEDO 未踏チャレンジ 2050、ASRC、東北大学金属材料研究所との共同研究(18K0062)の支援を受けた。

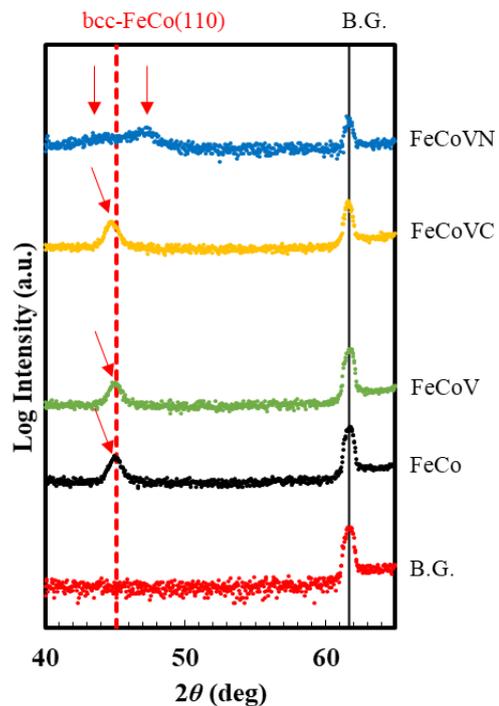


Fig.1 XRD patterns of Fe<sub>50</sub>Co<sub>50</sub>, (Fe<sub>0.4</sub>Co<sub>0.6</sub>)<sub>90</sub>V<sub>10</sub>, (Fe<sub>0.4</sub>Co<sub>0.6</sub>)<sub>90</sub>V<sub>5</sub>C<sub>5</sub>, (Fe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>)<sub>89</sub>V<sub>9</sub>N<sub>2</sub> films deposited on SiO<sub>2</sub> substrates.

## めっき法により作製した Fe-Pt 厚膜磁石の磁気特性に 与える基板拡散の影響

大曲湧也, 本多純也, 古谷誠也, 森村隆夫, 柳井武志, 中野正基, 福永博俊 (長崎大学)

Effect of Cu-diffusion on hard magnetic properties of Fe-Pt thick-film magnets

prepared by electroplating methods

Y. Omagari, J. Honda, S. Furutani, T. Morimura, T. Yanai, M. Nakano, H. Fukunaga (Nagasaki University)

### はじめに

Fe-Pt 磁石は優れた磁気特性に加え, 高い耐食性や生体適合性を有するため医療・歯科用デバイスへの応用が期待される。本研究室ではこれまでに高い成膜速度および簡便な装置を特長とする電解めっき法を用いた Fe-Pt 系厚膜磁石に関して検討を行ってきた。その中で, Ta 基板上に成膜した保磁力 800 kA/m 程度の 20  $\mu\text{m}$  厚程度の厚膜磁石を実現した[1]。最近では, 基板を Ta 板から Cu 板へ変更することで大幅に表面平滑性が改善できることを示した[2]。Cu 基板への変更は表面平滑性の改善には有効であったものの, Ta 基板時と比較すると低い保磁力を示す傾向が得られていた。本稿では, 保磁力低減要因として熱処理時の Cu の拡散の影響を想定し, 各種実験を行ったのでその結果を報告する。

### 実験方法

Fe-Pt 膜の成膜には, ジニトロジアミン白金(10 g/L), 硫酸鉄, アミド硫酸アンモニウム(25 g/L), クエン酸(30 g/L)を用い, 硫酸鉄量によって膜組成を Fe<sub>50</sub>Pt<sub>50</sub> に調整した。陽極には Pt メッシュを, 陰極兼基板には Cu 板を用いた。浴温度 70°C, 電流密度 1 A/cm<sup>2</sup> の条件にて定電流めっきを行った。成膜後の Fe-Pt 膜を磁氣的に硬化させるため 700°C, 60 min の真空中熱処理を施した。

### 実験結果

Fig.1 に保磁力の膜厚依存性を示す。Fig.1 より, 膜厚の増加に伴い保磁力が増加することが了解される。本実験では熱処理温度と熱処理時間を一定としたため, 膜厚が厚くなると Fe-Pt 相の体積に占める Cu が拡散した部分の体積割合が相対的に減少する。そのため, 膜厚が厚い膜ほど高保磁力を示したと考えられる。本点に関してより詳細な検討を行うため, 膜内の局所的な組成分析を行った。Fig.2 に熱処理後の Fe-Pt 膜の TEM 像を示す。Fig.2 より, 熱処理後の膜は数十 nm の微結晶から成る組織を持つことを確認できた。P 点の部分の組成分析を行ったところ, Fe が 43 at.%, Pt が 38 at.%, Cu が 19 at.%程度であり, 比較的多くの Cu が Fe-Pt 膜内へ拡散していることが確認された。Cu の拡散は硬磁気特性を劣化させるため, その抑制が優れた硬磁気特性の実現に重要であることがわかった。

### 参考文献

- [1] T. Yanai, K. Furutani *et al.*, *J. Appl. Phys.*, 117 (2015) #17A744.  
[2] T. Yanai, J. Honda *et al.*, *AIP Advances*, 8 (2018) #056437.

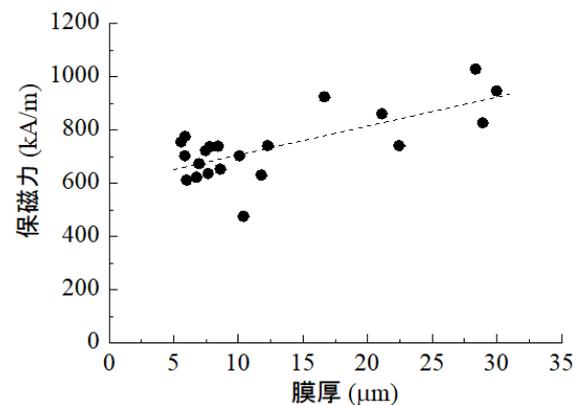


Fig.1 保磁力の膜厚依存性

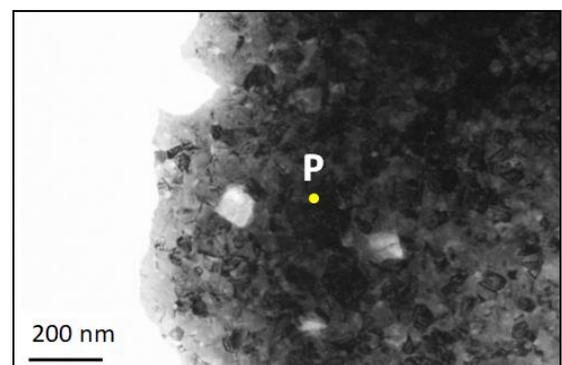


Fig.2 Fe-Pt 膜の TEM 像