

脱窒素法によるバリエントの無い(110)配向 L1₀-FeNi 薄膜の作製

市村匠¹、伊藤啓太^{1,2}、西尾隆宏³、藏裕彰³、柳原英人⁴、高梨弘毅^{1,2,5}
(東北大金研¹、東北大 CSRN²、株式会社デンソー³、筑波大物工⁴、東北大 CSIS⁵)

Fabrication of variant-free (110)-oriented L1₀-FeNi films by a denitriding method

T. Ichimura¹, K. Ito^{1,2}, T. Nishio³, H. Kura³, H. Yanagihara⁴, K. Takanashi^{1,2,5}
(IMR, Tohoku Univ.¹, CSRN, Tohoku Univ.², DENSO CORPORATION³,
Department of Applied Physics, Univ. of Tsukuba⁴, CSIS, Tohoku Univ.⁵)

【緒言】一軸磁気異方性エネルギー(K_u)が高い磁性材料の多くは希少元素(希土類、貴金属元素)を含んでいるため、安価な元素で代替できれば自動車分野をはじめとしたモーター用永久磁石材料の需要に応えることができる。我々は豊富に存在する Fe、Ni からなり、高い飽和磁化(M_s)および K_u を持つことが知られている L1₀-FeNi に注目して、単結晶薄膜の作製と規則度(S)および K_u の向上に取り組んできた¹⁾。これまでに共蒸着法により膜面直方向に a 軸(磁化困難軸)配向したエピタキシャル FeNiN 薄膜を作製し、脱窒素熱処理²⁾を行うことで a 軸配向した L1₀-FeNi 薄膜の作製に成功した³⁾。しかし、 $S = 0.87$ の高い規則度が得られた一方で $K_u = 5.9 \times 10^5 \text{ J/m}^3$ となり、期待される値($> 1.0 \text{ MJ/m}^3$)よりも小さかった。この要因として、膜面内で2つの c 軸(磁化容易軸)が直交した2種類のナノメートルサイズのバリエントが形成された結果、正味の K_u が過小評価された可能性が考えられる³⁾。そこで、バリエントが存在しないエピタキシャル薄膜を作製できれば、正確な K_u の評価が期待される。本研究では、FeNiN 薄膜に対する脱窒素法によるバリエントの無い単結晶 L1₀-FeNi 薄膜の作製と正確な K_u の評価を目的とし、分子線エピタキシー(MBE)法により作製したバリエントの無い FeNiN(110)薄膜に脱窒素熱処理を行うことで L1₀-FeNi(110)薄膜を作製した。

【実験方法】 Fe、Ni および高周波(RF)N₂ の同時供給による MBE 法により、適切な酸化物単結晶基板の上に FeNiN(110)薄膜(20 nm)のエピタキシャル成長を試みた。N₂ 流量を 1.0 sccm、RF 入力を 300 W、基板温度を 350 °C とし、Fe:Ni の組成比が 1:1 となるように制御した。その後、水素流量 2 L/min で 200 °C、2 h の脱窒素熱処理を行なった。解析には面外(ω - 2θ)および面内(ϕ - $2\theta_\chi$)[110]方向と[001]方向からの X 線回折(XRD)と、室温における磁化測定を行なった。

【結果】 ω - 2θ 測定では FeNiN 220 ピークが見られた。一方、 ϕ - $2\theta_\chi$ 測定では基板[110]方向からの測定では FeNiN 220 ピーク、基板[001]方向からの測定では FeNiN 002 ピークのみがそれぞれ見られた。また、磁化測定で磁化がほとんど見られなかった。以上の結果から、バリエントの無い反強磁性 FeNiN(110)膜が得られた。脱窒素熱処理後は、 ω - 2θ 測定では L1₀-FeNi 220 ピークが、 ϕ - $2\theta_\chi$ 測定の基板[110]方向からの測定では L1₀-FeNi 220 ピーク、基板[001]方向からの測定では L1₀-FeNi 002 ピークのみがそれぞれ見られた。また、面内外磁場の方向を[110]と[001]で変えた磁化測定から、膜面内の L1₀-FeNi[001]方向に沿った一軸磁気異方性を確認できた。 $\mu_0 M_s = 1.55 \pm 0.03 \text{ T}$ であり、二方向の磁化曲線で囲まれた面積から $K_u = (3.05 \pm 0.06) \times 10^5 \text{ J/m}^3$ と算出された。 K_u が期待される値よりも小さいことから、今後はこの試料の S を評価する予定である。

【参考文献】 1) K. Takanashi *et al.*, J. Phys. D: Appl. Phys. **50**, 483002 (2017). 2) S. Goto *et al.*, Sci. Rep. **7**, 13216 (2017). 3) K. Ito *et al.*, Appl. Phys. Lett. **116**, 242404 (2020).

【謝辞】 本研究は国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託事業未来開拓研究プログラム「次世代自動車向け高効率モーター用磁性材料技術開発」(課題番号:JPNP14015)の成果である。

Fe₂Ni₂C および Fe₂Ni₂N の磁気異方性定数の第一原理計算

小田 洋平¹・佐久間 昭正²
(¹ 福島高専・² 東北大)

First-principles calculations of magnetic anisotropy constant in Fe₂Ni₂C and Fe₂Ni₂N

Y. Kota¹ and A. Sakuma²
(¹Fukushima KOSEN, ²Tohoku Univ.)

1 はじめに

希少元素フリー磁石材料の候補となる物質としてこれまでに FeCo, FeNi あるいは MnAl, MnGa などの規則合金に注目が集まり研究が行われてきた。これらの物質に関しては、理論計算では大きな磁気異方性を示す結果が得られているものの、実験においては理論での物質モデルのような極めて理想的な状態を作り出すのは難しく期待通りの特性が得られていないのが実状と言える。主な原因の一つとして、Fe, Co, Ni の 3d 遷移元素のみの合金では規則相と不規則相とのエネルギー差が小さいため規則構造が得られにくい問題が考えられる。加えて Mn 合金についても Al や Ga などの大きな典型元素が入ると体積あたりの磁化が大幅に減少するというそもそもの問題も実用上は見逃すことができない。したがって我々はこれらの問題点を解決するような新しい物質の設計を試みているが、Fe₁₆N₂ や Mn₄N のような正方晶の対称性を有する物質が数 MJ/m³ の一軸異方性を示すことが報告されていることから¹⁾, 3d 遷移元素と軽元素 (2p 典型元素) の化合物に注目している。また最近、脱窒化法による L1₀ 型 FeNi 作製の研究の報告もあるが²⁾, その中間物質である FeNiN も比較的大きな一軸異方性を示すことが知られている³⁾。そこで本研究では第一原理計算により FeNi に N および C を添加したときの磁気異方性定数を評価したのでその結果を報告する。

2 結果および考察

以下の表は FeNi および FeCo に C または N を添加し、いわゆる逆ペロブスカイト型の構造となった場合の磁化 M_s ならびに一軸異方性定数 K_u の計算結果である。これらの物理量の第一原理計算には Vienna *ab-initio* simulation package (VASP) を用い、先行研究^{3,4)}があるものについてはその計算結果を再現することを確認した。得られた結果より、軽元素を含まない Fe₂Ni₂ (L1₀-FeNi) と比べて M_s は同等の大きさ、または小さくなるが、MnAl ($M_s \sim 500$ kA/m) よりは大いことが分かる。ただ Fe₂Co₂C, Fe₂Co₂N については K_u が小さい、または負の値となり磁石材料としては不適である。FeCo は格子ミスフィットによって適当なひずみを与えることで大きな磁気異方性を示すことが知られているが、ひずみのない逆ペロブスカイト型の構造では期待されていた磁気異方性は得られないと言える。一方、FeNi については軽元素を含ませることにより K_u が L1₀-FeNi よりも大きくなっており、特に Fe₂Ni₂C の K_u は MnAl や MnGa ($K_u \sim 1\text{--}2$ MJ/m³) をも超える値となっている。講演では他に Disordered Local Moment 法を用いて計算した Fe₂Ni₂, Fe₂Ni₂C, Fe₂Ni₂N の K_u の温度依存性の結果についても報告する予定である。

Composition	M_s (kA/m)	K_u (MJ/m ³)
Fe ₂ Ni ₂	1328	0.563
Fe ₂ Ni ₂ C	1055	2.984
Fe ₂ Ni ₂ N	1073	1.889
Fe ₂ Co ₂ C	1150	0.296
Fe ₂ Co ₂ N	1412	-0.460

References

- 1) L. Ke *et al.*, Phys. Rev. B **88**, 024404 (2013); S. Isogami *et al.*, Phys. Rev. Mater. **4**, 014406 (2020).
- 2) K. Ito *et al.*, Appl. Phys. Lett. **116**, 242404 (2020).
- 3) 辻川 *et al.*, 第 38 回日本磁気学会学術講演会 (2014); 伊藤 *et al.*, 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会 (2017).
- 4) Y. Miura *et al.*, J. Phys.: Condens. Matter. **25**, 106005 (2013).

機械学習を用いた高磁気異方性材料の効率的探索と創製

古矢 大悟¹, 中尾 太一¹, 齋藤 彪我¹,
宇田 皓一, 三浦 良雄², 小嗣 真人¹
(東理大先進工¹, 物質・材料研究機構²)

High Through-put Exploration and Fabrication of Large Magnetic Anisotropy Materials Using Machine Learning

Daigo Furuya¹, Nakao Taichi¹, Hyuga Saito¹,
Koichi Uda¹, Yoshio Miura², Masato Kotsugi¹
(Tokyo Univ. of Science¹, NIMS²)

はじめに

高磁気異方性材料は、省電力且つ超高速の磁気メモリの実現を支える重要な磁気特性である。これまでの材料創製では、様々な構成元素や積層構造を人力で探索してきた。しかし多元素系では組み合わせ爆発が起きることから、膨大な数の候補を網羅的に作製する事が困難だった。そこで我々は機械学習の代表例である「ベイズ最適化」を活用し、高い異方性を有する磁性多層膜の効率的な探索手法を開発した^[1]。ベイズ最適化は Black-Box 関数最適化手法の一つであり、データ収集コストが高い分野においても、少ない試行数で最適解を得られる等の利点がある。本研究ではベイズ推定に基づいて高磁気異方性材料を予測し、そこで予測された材料の創製を行なった結果について報告する。

実験方法

膜構成の予測では、Fe, Co, Ni, Cu の 4 種類の元素と 4 周期までの超周期構造を対象にし、第一原理計算とベイズ最適化を融合した材料探索を行った。ベイズ推定の探索方針は、異方性の期待改善度が高い点を次の候補とする獲得関数 EI を用いた。またデータ同士の類似度を表すカーネル関数には Matern52 を用いた。実験ではベイズ最適化により予測した 2 種類の候補物質 (Fe/Cu/Co/Cu)₁₃, (Fe/Co/Fe/Ni)₁₃ について、PLD 装置を用いた単原子交互積層によって 52ML の薄膜を成膜した。表面の結晶性は反射高速電子回折、表面平坦性は原子間力顕微鏡、結晶構造は X 線回折、磁気特性評価は超伝導量子干渉磁力計を用いて行なった。

実験結果

Fig.1(a)の(Fe/Cu/Co/Cu)₁₃の磁化曲線から飽和磁化 M_s と磁気異方性エネルギー K_u は 906.4 emu/cc, 1.44×10^6 erg/cc と算出された。また Fig.1(b)の (Fe/Co/Fe/Ni)₁₃ の磁化曲線から M_s と K_u は 1312.9 emu/cc, 3.74×10^6 erg/cc と算出され、非常に高い磁気特性を示した。この結果は我々の先行研究の $L1_0\text{FeNi}$ ^[2], $L1_0\text{FeCo}$ ^[3] を超える値であり、ベイズ最適化を用いて高磁気異方性材料の予測と創製を実現したと言える。

参考文献

- 1) 古矢大悟 他, 第 68 回応用物理学会春季学術講演会, 19a-Z32-9, (2021)
- 2) H. Ito et.al., AIPAdv., 9, 045307, (2019)
- 3) M. Saito et.al., Appl.Phys.Lett. 114, 072404, (2019)

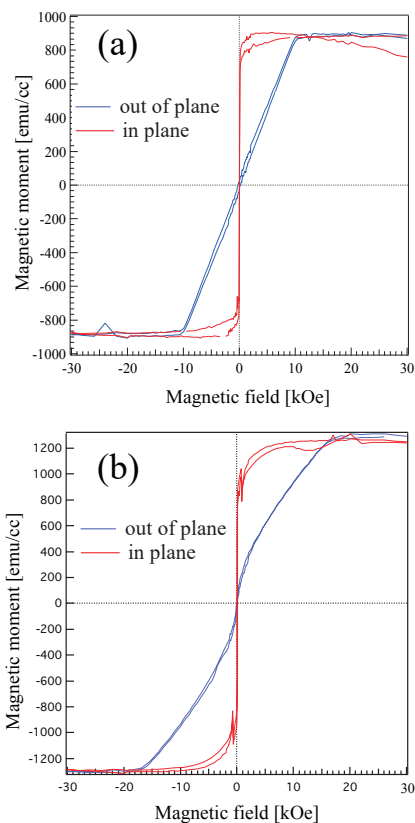


Fig.1 Magnetization curve of deposited on room temperature.
(a) (Fe/Cu/Co/Cu)₁₃, (b) (Fe/Co/Fe/Ni)₁₃

Al₂O₃(0001)単結晶基板上 CoPt 多積層薄膜における CoPt の規則化

遠山諒¹、河智史朗^{2,3,4}、山浦淳一^{2,3}、村上洋一³、細野秀雄²、真島豊^{1,2}

(¹東工大フロンティア材料研究所、²東工大元素戦略研究センター

³KEK 物質構造科学研究所、⁴兵庫県立大学理学研究科)

Ordering of CoPt in CoPt multilayer thin films on Al₂O₃(0001) single-crystal substrates

R. Toyama¹, S. Kawachi^{2,3,4}, J. Yamaura^{2,3}, Y. Murakami³, H. Hosono², Y. Majima^{1,2}

(¹MSL, Tokyo Tech, ²MCES, Tokyo Tech, ³IMSS, KEK, ⁴Graduate School of Science, Univ. of Hyogo)

はじめに

磁気抵抗ランダムアクセスメモリや超高密度ハードディスクドライブなどのナノスケールの磁石を用いるスピントロニクスデバイスでは、高い垂直結晶磁気異方性 (PMA) と大きな保磁力 (H_c) を有する強磁性材料が用いられている。Pt 基二元合金である CoPt は、熱処理により $A1$ 不規則相から $L1_0$ 規則相に構造変態すると、 10^7 erg/cm³ 台の高い PMA と 10 kOe 以上の大きな H_c を示す強磁性体となるため、これらのデバイス応用のための有用な材料である。近年、我々は、熱酸化膜付き Si 基板上に作製した CoPt 多積層薄膜におけるアニール処理後の結晶構造、磁気特性、表面形態の解析を行い、CoPt の $L1_0$ 規則化を報告してきた^[1,2]。Pt/Co 二層薄膜においては、急速熱処理に起因する相互拡散により、 $L1_0$ 規則化 CoPt を含む傾斜薄膜が形成されたことを確認した^[1]。また、(Co/Pt)₄ 八層薄膜においては、球状の $L1_0$ 規則化 CoPt が形成されることを確認した^[2]。さらに我々は、Si 基板上 CoPt の規則化に対する Ti 下地層の効果を検証し、Ti 下地層の導入により $L1_2$ 規則化 CoPt₃ が発現することを報告してきた^[2]。本研究では、基板表面の方位の揃った Al₂O₃(0001)単結晶基板上に CoPt 多積層薄膜を作製し、アニール処理後の結晶構造と表面形態の解析を行ったので報告する。

実験方法

電子線蒸着により、Al₂O₃(0001)単結晶基板上に、[Co (1.2 nm)/Pt (1.6 nm)]₄ 薄膜を作製した。これまでの報告との比較のため、下地層として Ti を導入した試料も作製した。その後、Ar/H₂ 混合ガス雰囲気下においてアニール処理を行った。結晶構造と表面形態はそれぞれ、KEK PF BL-8B におけるすれすれ入射 X 線回折 (GI-XRD) と走査電子顕微鏡 (SEM) により評価した。

実験結果

800 °C でアニール処理を行った(Co/Pt)₄ 薄膜 (下地層なし) において、GI-XRD で $L1_0$ -CoPt 001 , 110 に起因する超格子反射を確認したことから、CoPt の $L1_0$ 規則化を確認した。一方、Ti (3 nm) の下地層を導入した(Co/Pt)₄ 薄膜では、800 °C のアニール処理後に $L1_2$ 規則化 CoPt₃ を確認した。

謝辞

本研究の一部は、文部科学省「元素戦略プロジェクト<研究拠点形成型>」(Grant No. JPMXP0112101001) と日本学術振興会特別研究員奨励費 (Grant No. 21J13665) の支援により行われた。KEK PF BL-8B における GI-XRD 実験は、2016S2004, 2019V003, 2019G534 の課題のもと行われた。VSM 測定は、東京大学物性研究所共同利用 (課題番号: 7, 8, 77, 271, 202012-GNBXX-0012) のもと行われた。

参考文献

- [1] R. Toyama, S. Kawachi, S. Iimura, J. Yamaura, Y. Murakami, H. Hosono, and Y. Majima, *Mater. Res. Express* **7**, 066101 (2020).
 [2] R. Toyama, S. Kawachi, J. Yamaura, Y. Murakami, H. Hosono, and Y. Majima, *Jpn. J. Appl. Phys.* **59**, 075504 (2020).

エピタキシャル Mn-Al 合金薄膜の構造と磁気特性に及ぼす膜厚の影響

野呂翔太¹・中野光太郎¹・大竹充¹・二本正昭¹・川井哲郎¹・桐野文良²・稲葉信幸³
 (¹横浜国大, ²東京藝大, ³山形大)

Influence of Film Thickness on the Structural and Magnetic Properties of Epitaxial Mn-Al Alloy Thin Films
 Shota Noro¹, Kotaro Nakano¹, Mitsuru Ohtake¹, Masaaki Futamoto¹, Tetsuroh Kawai¹, Fumiyoshi Kirino², Nobuyuki Inaba³
 (¹Yokohama Nat. Univ., ²Tokyo Univ. Arts, ³Yamagata Univ.)

はじめに 大きな一軸磁気異方性エネルギー (K_u), 小さな飽和磁化 (M_s), 小さなダンピング定数 (α) をもつ硬磁性膜は, スピン注入型磁気抵抗メモリの磁気トンネル接合素子への応用に向けて研究されている. $L1_0$ (CuAu 型, $tP4$) 構造をもつ Mn-Al 合金膜は, (K_u, M_s, α) = (1.5×10^7 erg/cm³¹), 500 emu/cm³²), 0.006³) という物性を持ち, 上記条件を満たす材料のひとつである. しかしながら, これまでの Mn-Al 合金膜の報告例では, 比較的, 膜厚が厚いことが多く, 実際のデバイス応用を考えるためには数~数十 nm オーダーの膜厚における構造と磁気特性を把握する必要がある. 本研究では, RHEED による結晶成長のその場観察が可能な分子線エピタキシー法を用いて, Mn-Al 膜の成長過程の観察を行った. その上で, 膜厚を変化させ, 構造と磁気特性を系統的に調べた. 作製した膜に熱処理を施し, 特性向上を試みた.

実験方法 Cr(001)下地層上に 300 °C で Mn-Al 合金膜を成長させた. 膜厚は 2~100 nm の間で変化させた. 結晶構造評価には RHEED, 格子定数や規則度の評価には XRD, 表面形態観察には AFM, 磁化曲線測定には VSM を用いた.

実験結果 Mn-Al 膜に対して観察を行った RHEED パターンを Fig. 1 に示す. 膜成長の初期過程から 100 nm の膜厚まで, Fig. 1(f)の模式図に対応する $L1_0$ 単相のパターンが得られた. 熱処理の有無が異なる, 膜厚 100 nm の試料に対して測定した面外 XRD パターンを Fig. 2 に示す. いずれも $L1_0(001)$ 超格子反射が見られたが, 基本反射(002)に対する強度比 I_{001}/I_{002} は, 熱処理無し試料が 0.55, 熱処理有り試料が 0.67 であり, 規則度が向上していることが分かる. 当日は, 構造と磁気特性の膜厚依存性について議論する.

- 1) A. Sakuma: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **63**, 1422 (1994).
- 2) J. H. Park, Y. K. Hong, S. Bae, J. J. Lee, J. Jalli, G. S. Abo, N. Neveu, S. G. Kim, C. J. Choi, and J. G. Lee: *J. Appl. Phys.*, **107**, 09A731 (2010).
- 3) M. Hosoda, M. Oogane, M. Kubota, T. Kubota, H. Saruyama, S. Iihama, H. Naganuma, and Y. Ando: *J. Appl. Phys.*, **111**, 07A324 (2012).
- 4) M. S. Parvin, M. Oogane, M. Kubota, M. Tsunoda, and Y. Ando: *IEEE Trans. Magn.*, **54**, 3401704 (2018).

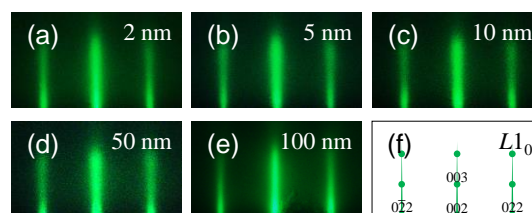


Fig. 1 (a)–(e) RHEED patterns observed for Mn-Al film. (f) Schematic diagrams of RHEED pattern simulated for (001) single-crystal surface with $L1_0$ structure.

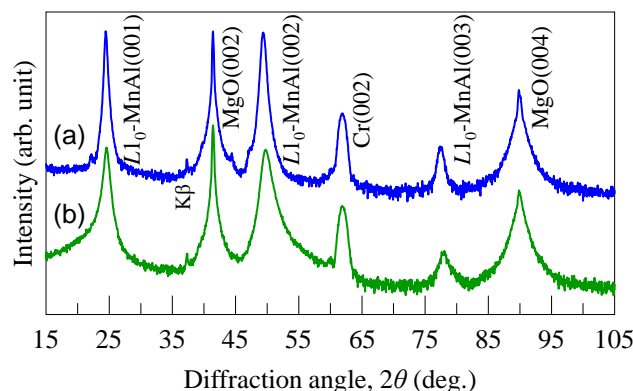


Fig. 2 Out-of-plane XRD patterns of Mn-Al films (a) after annealing and (b) before annealing. The intensity is shown in logarithmic scale.

FePt エピタキシャル薄膜の成長形態に与える 表面自由エネルギーの影響

鈴木一平、ホセイン・セペリアミン、高橋有紀子、宝野和博 (物材機構)

Effect of surface free energy on the growth mode of FePt epitaxial thin films

I. Suzuki, H. Sepehri-Amin, YK. Takahashi, and K. Hono (NIMS)

はじめに

$L1_0$ -FePt 薄膜は、その巨大な垂直磁気異方性⁽¹⁾やスピンホール効果⁽²⁾などから、次世代磁気記録媒体やスピントロニクス応用の観点で盛んに研究されている。ところが、同じ材料であっても要求される薄膜形態はその用途に応じて異なる。例えば、磁気記録媒体では島状成長が不可欠であるが、スピントロニクスでは、多くの場合で連続膜が求められる。そのため、薄膜形態を用途に応じて適切に制御することは極めて重要である。エピタキシャル薄膜の成長形態は、基板との格子不整合や表面自由エネルギーが重要な要素であることが知られている。FePt 薄膜については、格子不整合が薄膜形態に与える影響は調べられてきた⁽³⁾一方で、表面自由エネルギーの影響についての定量的な評価はほとんどなされていない。そこで我々は、格子不整合を変えずに、表面自由エネルギーを変調した際の、FePt エピタキシャル薄膜の成長形態について調べた⁽⁴⁾ので、これを報告する。

実験方法

格子定数を変えずに下地層の表面自由エネルギーを変調するために、下地層として MgO(001)基板、及び MgO(001)にエピタキシャル成長した NiO(001)、MgO 基板を窒素雰囲気中でアニールすることによって準備した MgON 表面を用いた。これら MgO, NiO, MgON の表面自由エネルギーは、純水及びジヨードメタンをプローブとした接触角測定結果を Owens-Wendt モデルに基づいて評価した。それら 3 種の表面上に、1.2 nm 及び 12 nm の FePt 薄膜をマグネトロンスパッタ法によってエピタキシャル成長させた。作製した試料の構造は TEM 及び XRD を、磁気特性は SQUID-VSM を用いてそれぞれ評価した。

結果

MgO, NiO, MgON の表面自由エネルギーはそれぞれ 39.6 mJ/m^2 , 59.4 mJ/m^2 , 63.6 mJ/m^2 であり、NiO および MgON は MgO より大きな表面自由エネルギーを有していることが分かった。Fig. 1 には MgO, NiO, MgON、それぞれの表面にエピタキシャル成長した膜厚 1.2 nm の FePt 薄膜の平面 TEM 像を示す。MgO では明瞭な島状成長が見られ、その被覆率は 50%程度であるが、MgON では粒子間がつながった組織が観察された。NiO においては、より連続膜に近い組織が見られ、その被覆率は 82%に達する。この時、格子不整合はほとんど同一であるため、これら薄膜形態の違いは表面自由エネルギーの違いに起因する。すなわち、表面自由エネルギーを変調することによって FePt 薄膜の成長モードが制御可能であることを示す。

参考文献

- 1) J. -U. Thiele *et. al.*, *J. Appl. Phys.* **84**, 5686 (1998).
- 2) T. Seki *et. al.*, *Nat. Mater.* **7**, 125 (2008).
- 3) K. F. Dong *et. al.*, *J. Appl. Phys.* **113**, 233904 (2013).
- 4) I. Suzuki *et. al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **13**, 16620 (2021)

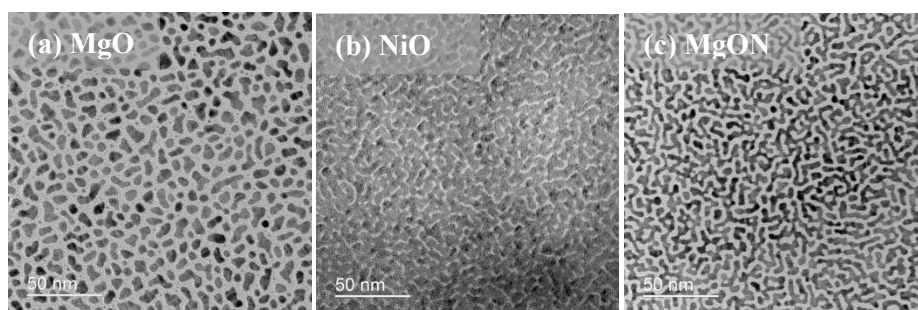


Fig.1 Plan-view bright-field-TEM images of 1.2 nm-thick-FePt films on (a)MgO, (b) NiO and (c) MgON, respectively.