

アンモニアガス窒化により作製した FeCo 窒化物の 結晶構造と磁気特性

小高千洋、岸本幹雄、喜多英治、柳原英人
(筑波大学)

Crystal structure and magnetic properties of FeCo nitrides prepared by ammonia gas nitrification
C. Kodaka, M. Kishimoto, E. Kita, and H. Yanagihara
(Univ. of Tsukuba)

はじめに

Li₁₀-FeNi¹⁾規則合金は、次世代永久磁石材料として高いポテンシャルを有する磁性体である。この規則相は、規則化温度が低いため従来の冶金的なプロセスでは作製が困難であったが、最近 FeNi 窒化物を経由することで高規則度の Li₁₀-FeNi 規則合金が合成可能となった²⁾。この方法により規則化が難しかった物質や、準安定相としての規則相を合成する可能性があるが、現時点では FeNi 以外での研究報告がない。そこで我々は、窒化の大きな FeCo を対象としてまず FeCo 窒化物を合成し、それを經由することで新たな FeCo 規則合金の合成を検討することとした。今回は、前駆体となる FeCo 窒化物の結晶構造と磁気特性について報告する。

実験方法

前駆体を得るために Fe²⁺、Fe³⁺、Co²⁺イオンをそれぞれ 0.0135mol、0.0225mol、0.036mol 含む水溶液に NaOH 水溶液を混合することで共沈させた。沈殿物を数回水洗し中性にした後、乾燥させて 550°C で 2 時間、水素還元することで組成比が Fe/Co:1/1 の微粒子状の FeCo を作製した。次に FeCo 微粒子を 400°C で 20 時間、アンモニアガス中で反応させ FeCo 窒化物微粒子を得た。作製した試料の評価として、透過型電子顕微鏡(TEM)での粒子形状観察、X 線回折(XRD)による結晶構造解析、振動試料型磁力計(VSM)による磁気測定、そしてメスbauer分光測定を行った。

実験結果

Fig.1 に FeCo 微粒子および FeCo 窒化物微粒子の XRD パターンを示す。それぞれ FeCo は bcc 構造、FeCo 窒化物は六方晶 Fe₃N 構造の回折線が観測された。これは FeCo 窒化物が Fe と Co が hcp 格子をつくり、その八面体サイトに N が侵入したような構造をもつことを示す。Fig.2 に FeCo 窒化物の磁化と逆磁化率の温度変化、10 K での磁化曲線を示す。これらから室温では非磁性でありキュリー温度が 100 K 付近にあることがわかった。また 10 K での飽和磁化は 76.9 emu/g であり、FeCo 窒化物は低温では強磁性を示すことがわかった。講演では合成条件や結晶構造、磁気特性について詳細な実験結果を報告する。

参考文献

- 1) P.Wasilewski, Phys. Earth Planet. Inter. 52, 150(1988).
- 2) S.Goto et al., Sci. Rep. 7, 13216(2017)

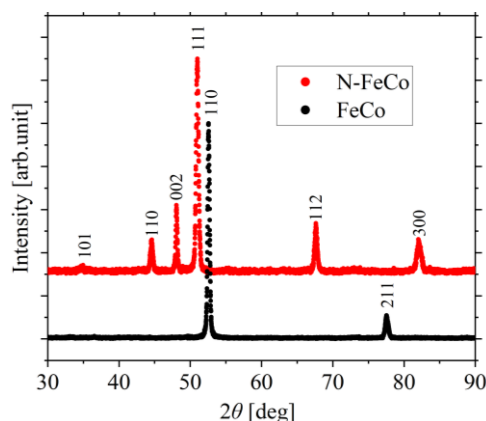


Fig.1 XRD patterns of FeCo and FeCo nitride.

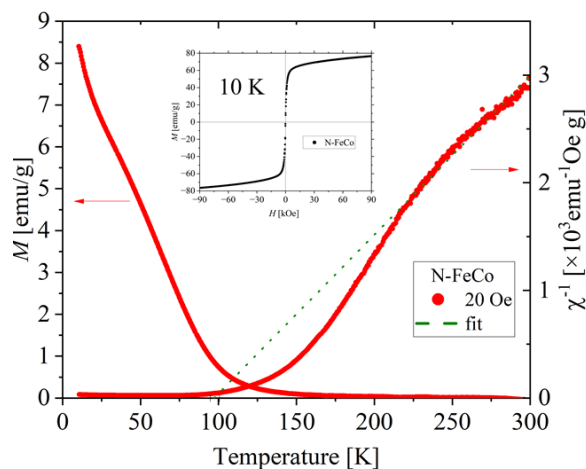


Fig.2 Magnetization and inverse magnetic susceptibility of FeCo nitride as a function of temperature. Insert: Magnetization as a function of applied magnetic field at 10 K.

トポタクティック反応を用いた Fe 基合金磁性材料の作製

平松健史¹、岸本幹雄²、柳原英人²、宮町俊生¹、水口将輝¹
(¹名古屋大、²筑波大)

Synthesis of Fe-based magnetic alloy materials using topotactic reaction
Takeshi Hiramatsu¹, Mikio Kishimoto², Hideto Yanagihara², Toshio Miyamachi¹, Masaki Mizuguchi¹
(Nagoya Univ.¹, Tsukuba Univ.²)

はじめに

高機能磁石材料は自動車産業、電子産業、医療など様々な分野で需要が高まっている。しかし、現在主流となっている永久磁石材料は希土類を含み、資源の枯渇問題や価格の高騰問題に直面している。そこで希土類を含まない新たな永久磁石材料が求められている。我々はこれまでに、窒化処理とトポタクティック反応による脱窒素処理を利用した L1₀型 FeNi 規則合金を作製し、高い長距離規則度と保磁力の発現に成功している[1]。本研究では、理論上 L1₀型 FeNi より高い磁気異方性を持つことが予測される FeCo 規則合金に注目し[2]、トポタクティック反応を用いた新たな高機能磁石材料の開発に取り組んだ。また、水素吸蔵の性質を持つ Pd を FeCo に第三元素として添加することによる物性の変化についても調べた。

実験方法

均一性の高い粉体を合成できる共沈法と、水素還元を用いて Fe₅₀Co₅₀、(Fe₅₀Co₅₀)_xPd_{100-x} (x=90.0, 92.5, 95.0, 97.5) の前駆体を作製した。原料として FeCl₃・6H₂O、FeCl₂・4H₂O、CoCl₂・6H₂O、PdCl₂を用いた。前駆体をアンモニアガスによって 5 L/min、325 °C、30 時間の条件下で窒化処理をした。得られた窒化物を水素ガスによって 2 L/min、250 °C、4 時間の条件下で脱窒素処理をした。各試料の結晶構造と磁化曲線をそれぞれ X 線回折 (XRD) 装置と振動試料型磁力計を用いて室温で測定した。

実験結果

XRD により結晶構造を解析した結果、窒化後の試料は (Fe, Co)₃N 構造となっていることが分かった。この材料はこれまでに作製の報告例が無い非磁性体であり、全く新規な窒化物が創製できたことを示唆している。また、脱窒素処理後の試料は bcc ベースの Fe₅₀Co₅₀ であったが、XRD のピーク半値幅に変化が見られた。

一方、Pd を添加した窒化後の試料では、Pd の元素置換によると考えられる XRD のピークシフトが見られたが、一部、FePd が析出し、Pd の添加量の増加に伴い析出量も増加する振る舞いも確認された。また、Pd を添加したことにより (Fe, Co)₃N 構造の XRD ピークの半値幅が減少した。これは、結晶子サイズあるいは粒子径の分散が変化している可能性を示している。

講演では、磁気特性の測定結果についても紹介し、本材料のポテンシャルを議論する。

謝辞

本研究の実験に協力頂いた筑波大学 関戸尊子技術補佐員に感謝申し上げます。

参考文献

- [1] S. Goto, Hiroaki Kura, Eiji Watanabe, Yasushi Hayashi, Hideto Yanagihara, Yusuke Shimada, Masaki Mizuguchi, Koki Takanashi, and Eiji Kita, Scientific Reports, 7, 13216 (2017).
- [2] 長谷川崇, 電気学会論文誌 A, **141**, 105 (2021).

有機磁性金属ナノ粒子の金属表面成長と電子状態の研究

根本諒平¹, クリューガー ピーター^{1,2}, 西野史¹, 王祺嫻³, 堀江正樹³, 細貝拓也⁴, 長谷川友里⁵,
解良聡⁵, 山田豊和^{1,2}

(1.千葉大院工 2. 千葉大キラル研 3. 台湾清華大 4. 産総研 5. 分子研)

Growth and electronic structures of organic magnetic-metal nanoclusters prepared on metal surfaces

R. Nemoto¹, P. Krüger^{1,2}, F. Nishino¹, Chi-Hsien Wang³, M. Horie³, T. Hosokai⁴, Y. Hasegawa⁵,
S. Kera⁵, and T. K. Yamada^{1,2}

(1&2. Chiba Univ., 3. Taiwan Tsing Hua Univ. 4. AIST, 5. IMS)

はじめに

有機スピントロニクスは、有機分子を新たな磁気材料として使用する。有機分子は炭素や窒素などの軽元素からなるため、既存の無機材料によるスピントロニクス素子と同等以上の磁気特性が発現すれば、次世代の代替材料になりうる。特に、有機分子の π 電子状態は磁性金属 $3d$ 電子状態と強く混成し、新たなスピン偏極電子結合状態を生み出す。これまで主に単一有機分子の研究が盛んに行われてきた。一方で、有機分子膜と磁性金属膜を積層した際の、界面での成長プロセスは未だによくわかっていない。

目的

本研究では二種類の有機分子膜へコバルト(Co)原子を吸着した際の、磁性膜および磁性金属ナノクラスターの成長過程を研究した。基板として、超高真空中で清浄化(不純物量 0.001 原子層(ML)以下)と平坦化(原子テラス幅 50nm 以上)した貴金属 Cu(111)表面を使用した。

有機分子(1): 耐久性が高く有機 EL 等の素子にも広く使用されている、座布団の形をしたフタロシアン分子・ポルフィリン分子を使用した¹⁾。有機分子(2): 溶液やバルク結晶で“ホスト”分子として知られているクラウンエーテル分子を使用した²⁾。柔軟性が高く分子中央にリングを持つ。“ゲスト”である原子・分子・イオンを、ホスト分子のリングで補足する機能がある。

実験手法

本研究は全て不純物の少ない超高真空環境で実施した。磁性金属の有機分子膜上での成長過程を、原子分解能を有する低温・走査トンネル顕微鏡(STM)と、その場での試料の局所電子状態密度(LDOS)が測定できる走査トンネル電子分光法(STS)を用いた。さらに界面の電子状態を観察するため、紫外光電子分光装置を使用した。さらに、第一原理計算を用いてコバルト原子の最安定位置を探った。

実験結果

超高真空環境中、Cu(111)基板表面上の規則配列した有機分子単層膜に Co 原子を約 0.01ML 吸着した。その結果、有機分子と磁性金属は単純な積層構造を作らないことが判明した。インターカレーション、ナノクラスター形成、多様でありながら秩序だった規則によって有機分子と磁性金属界面が形成されることが分かってきた。

参考文献

- 1) The Journal of Physical Chemistry C 124, 3621-3631 (2020); Scientific Reports 8, 353 (2018).
- 2) The Journal of Physical Chemistry C 123, 18939-18950 (2019).

ポーラスターゲットを用いたホットカソード RF スパッタリングによる MgO 薄膜の高速成膜

宮崎 大輝^{a)}, 廣川 祐生^{a)}, Seong-Jae Jeon^{a)}, 清水 章弘^{a)}, 岩谷 幸作^{b)},
日向 慎太郎^{a)}, 小川 智之^{a)}, 斉藤 伸^{a)} (^{a)}東北大学, ^{b)}豊島製作所)

High rate RF sputtering for MgO thin film by hot cathode method with porous target

Daiki Miyazaki^{a)}, Yuki Hirokawa^{a)}, Seong-Jae Jeon^{a)}, Akihiro Shimizu^{a)}, Kosaku Iwatani^{b)},
Shintaro Hinata^{a)}, Tomoyuki Ogawa^{a)}, and Shin Saito^{a)} (^{a)}Tohoku University, ^{b)}Toshima Manufacturing Co.)

はじめに 酸化物や窒化物絶縁体薄膜の形成は、半導体メモリ、磁気記録・スピントロニクスデバイス等の先端電子デバイスを実現する上で必須な基盤技術である。特に高い耐熱性、熱伝導特性、電気絶縁性、2次電子放出能を有する MgO はその特長を活かして様々なデバイスで重要な機能を担っている。MgO の成膜技術としては、緻密・高密着性の観点から RF マグネトロンスパッタリング法が好適であり、成膜速度を一般の金属材料程度まで高速化することが実用上期待されている。一般に RF スパッタリングにおいて成膜速度を向上させるにはカソードへの投入電力を増加させればよいが、その場合 ① Ar イオンの衝撃エネルギーによってターゲットの温度が上昇し、ターゲットとバックングプレート (BP) とを接着している In (融点: 157°C) が溶けて BP が外れてしまうこと ② Ar イオンの衝撃やターゲット内の温度分布によりターゲットが破断してしまうこと等が危惧され、現実的には投入電力をあまり高められない。今回我々は BP や In ボンディングを使用せず MgO 素材のみで構成される高破断耐性ターゲットを開発し、カソードプレートからの冷却を断熱するホットカソード法を用いて高速スパッタリングを実施できたので報告する。

実験結果 実験にはプレーナー配置式スパッタリング装置を用いた。ターゲット素材の断熱のため、Cu 製の水冷カソードプレートとターゲットとの間に厚さ 2 mm の SiO₂ プレートを入れた。プレートおよびターゲットの形状は 4 インチφ、ターゲット-基板間距離は 60 mm、マグネトロン用の磁石には中心と外周の 2 極の一般的なサマリウムコバルト磁石を用いた。Fig. 1 に投入電力のタイムチャートと MgO 焼結ターゲットを RF 放電させた状況を示す。タイムチャートの上側にはプラズマの発光状態、下側にはその投入電力でプラズマ放電を停止した直後のターゲット表面の赤熱状態を付した。プラズマ発光は、投入電力増大にともない薄い Ar に起因する赤紫色から Mg に起因する緑色 (主として 518.4 nm) へと変化している。ターゲットは中央部から赤熱しており、投入電力増大にともない赤熱強度が強くなっていることがわかる。1000 W 放電時に薄膜を作製すると 2.0 nm/s の成膜速度が実現されていた。これは通常の冷却カソード成膜に比べ 10 倍程度の成膜速度である。ただし成膜後にはターゲットが破断した。高破断耐性ターゲットの開発の発想は、熱応力をターゲット内各所で緩和させるポーラス構造である。Fig. 2 に一例として 230 μm 径の増孔材樹脂と MgO 粉を混練して焼成するポーラスターゲットの作製模式図と実際のターゲット表面の走査電子顕微鏡像を示す。増孔材の素材、径、焼成温度を適切に選定することにより焼成後の素材内に空孔を残すことができる。例示したターゲットでは焼成後のポア径は 150 μm 程度、密度は 2.60 g/cm³ (MgO の理論密度: 3.58 g/cm³) であった。講演では開発したポーラス MgO ターゲットで高速成膜できることを紹介し、焼成諸条件と、RF 放電状態、ターゲットの破断耐性との関係について説明する。

参考文献 1) M. Terauchi et al., Terauchi *et al.*, *J. SID*, 16/12, 1995, (2008).

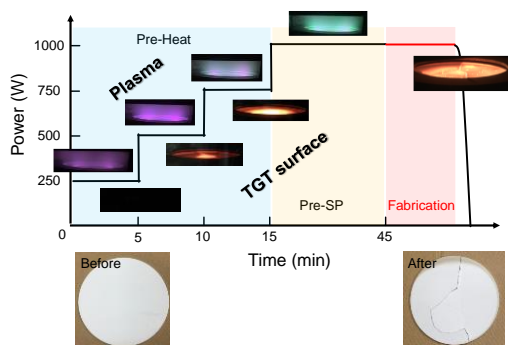


Fig. 1 Process flow of hot cathode RF sputtering. Upper photos are plasma discharge, and lower photos are red heat of MgO target surface just after discharge.

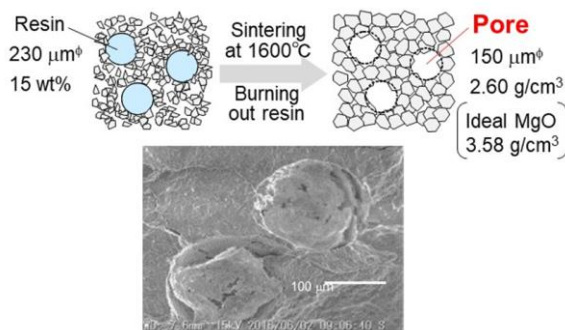


Fig. 2 (Upper) Schematics of fabrication of MgO target with high fracture resistance during sputtering. (Lower) SEM image of surface of porous MgO target.

N 添加が Fe-Al 合金薄膜の構造と磁気・磁歪特性に及ぼす影響

佐藤公泰¹・今村光佑¹・前田悠良¹・大竹充¹・川井哲郎¹・二本正昭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)

Influences of N Atom Addition on the Structural, Magnetic, and Magnetostrictive Properties of Fe-Al Alloy Thin Film

Takayasu Sato¹, Kosuke Imamura¹, Yura Maeda¹, Mitsuru Ohtake¹,
Tetsuroh Kawai¹, Masaaki Futamoto¹, Fumiyoshi Kirino², Nobuyuki Inaba³
(¹Yokohama Nat. Univ., ²Tokyo Univ. Arts, ³Yamagata Univ.)

はじめに Fe-Al 合金は高い透磁率を示す軟磁性材料であり、磁気コアへの適用可能性を有しているが、磁歪が大きいことが技術課題となっている。Fe-Al 合金の特性制御を行うひとつの方法として、N などの軽元素添加が考えられる。これまで、Fe-Al 合金を窒化させる試みは行われているが¹⁻³⁾、bcc 格子の Fe-Al 合金に N を固溶させて形成した報告は殆ど無い。このような試料の作製には、物理的気相エピタキシャル薄膜成長法の活用が有効である。本研究では、MgO(110)単結晶基板上に、反応性スパッタリング法により Fe-Al-N 薄膜を形成し、N 添加量が構造と磁気・磁歪特性に及ぼす影響を調べた。

実験方法 製膜には超高真空 RF マグネトロン・スパッタリング装置を用いた。400 °C の MgO(110)単結晶基板上に Ar と N₂ の混合ガス雰囲気下で Fe_{100-x}Al_x 合金ターゲット (予稿掲載データは x = 10 at.%) をスパッタすることにより、40 nm 厚の Fe-Al-N 膜を形成した。構造評価には RHEED, XRD, EDS, XPS, AFM, 磁化曲線測定には VSM, 磁歪測定には片持ち梁法を用いた。

実験結果 MgO(110)基板上に形成した Fe-Al および Fe-Al-N 膜に対して MgO[001]方位から観察した RHEED パターンを Fig. 1(a-1)および(b-1)に示す。N₂ 分圧比 0% で形成した Fe-Al 膜は、A : Fe-Al(211)[1 $\bar{1}\bar{1}$]_{bcc} || MgO(110)[1 $\bar{1}\bar{0}$] および B : Fe-Al(211)[$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$]_{bcc} || MgO(110)[1 $\bar{1}\bar{0}$] の結晶方位関係でエピタキシャル成長している。N₂ 分圧比 0.5% で形成した Fe-Al-N 膜についても、同様の回折パターンを観察することができ、エピタキシャル成長していることが分かる。XRD パターンを Fig. 1(a-2)および(b-2)に示す。いずれの膜に対しても bcc(211)面からのみの反射を確認することができ、bcc 単相であることが分かる。また、N 1s の光電子スペクトルを Fig. 1(a-3)および(b-3)に示す。Fe-Al 膜ではピークが見られないが、Fe-Al-N 膜では 397 eV 付近に N 1s ピークが現れており、N 原子が bcc 格子に固溶していることが分かる。当日は、磁気・磁歪特性に加え、他の組成で形成した膜についても報告する。

- 1) W. D. Li, O. Kitakami, Y. Shimada, and Y. Takeno: *J. Magn. Soc. Jpn.*, **19**, 429 (1995).
- 2) S. Kikkawa, M. Fujiki, M. Takahashi, and F. Kanamaru: *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metall.*, **44**, 674 (1997).
- 3) A. S. Kamzin, S. A. Kamzin, F. Wei, and Z. Yang: *Tech. Phys.*, **50**, 129 (2005).

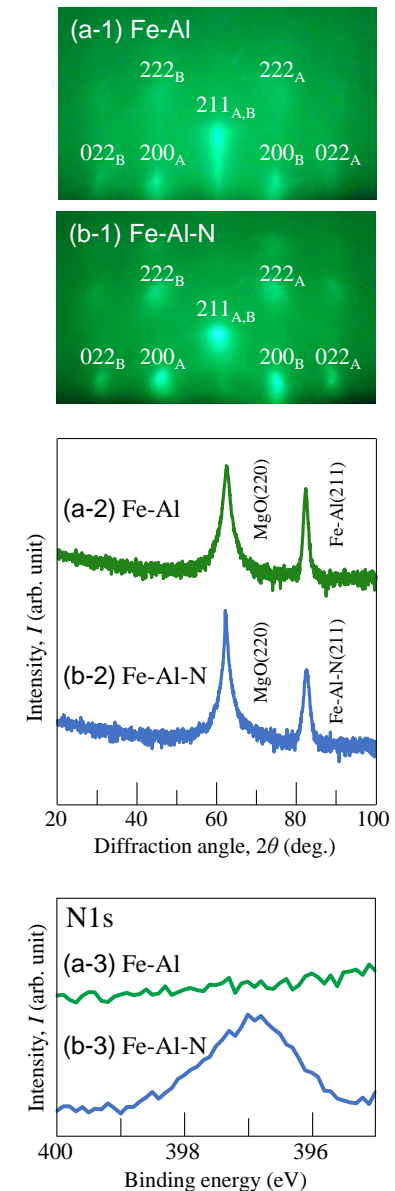


Fig. 1 (a-1, b-1) RHEED, (a-2, b-2) XRD, and (a-3, b-3) XPS data of (a) Fe-Al and (b) Fe-Al-N films formed on MgO(110) substrates.

単結晶基板上にエピタキシャル成長した β -Mn 型 CoZnMn 薄膜

大島 大輝, 三橋 良祐, 五十嵐 信行, 加藤 剛志, 長尾 全寛
(名古屋大学)

β -Mn type CoZnMn thin film epitaxially grown on single crystal substrate

D. Oshima, R. Mitsuhashi, N. Ikarashi, T. Kato, M. Nagao

(Nagoya University)

はじめに

β -Mn 型の CoZnMn は反転対称性の破れたカイラル磁性体の一種であり, 室温以上で Bloch 型の磁気スキルミオンが観測されている¹⁾. β -Mn 型 CoZnMn 薄膜においては, 多結晶膜の報告はあるものの²⁾, 単結晶基板上へエピタキシャル成長させたという報告はない. そこで本研究では, MgO(001)単結晶基板上の β -Mn 型 CoZnMn エピタキシャル膜の作製を試みた.

実験方法

サンプルは RF マグネトロンスパッタ法を用いて作製した. 成膜中の Ar ガス圧は 0.5 Pa とし, Co-Zn 複合ターゲットおよび Mn ターゲットを用い, MgO(001)単結晶基板上に交互成膜することで総膜厚が 150 nm となるよう [Co-Zn(10-t)/Mn(t nm)]₁₅ 積層膜を形成した. なお, シード層およびキャップ層に W を 10 nm 堆積した. Co-Zn 層の組成はエネルギー分散型 X 線分光法により計測し, その組成比は Co:Zn = 44:56%であることを確認している. 成膜後, 別の真空チャンバ内で熱処理を行った. 磁気特性は交番磁界勾配型磁力計, 結晶構造は X 線回折 (XRD) を用いて評価した.

実験結果

Mn 膜厚を $t=2$ nm とし, 熱処理温度を 300 °C としたサンプルの逆格子マッピングの結果を図 1 (a) に示す. MgO(130)面に平行な面で測定したもので, Q_y は MgO[310]方向, Q_z は MgO[001]方向に平行なベクトルである. 図中に β -Mn 型の CoZnMn の 103, 104, 204 スポットが見られており, β -Mn 型 CoZnMn が単結晶基板上に(001)配向して成長していることがわかる. 図 1 (b)は 103 スポットを含むように ϕ スキャンを行った結果であるが, 計 8 本のピークが見られている. これは, CoZnMn[100]方向がそれぞれ MgO[310]および MgO[3 $\bar{1}$ 0]に平行な双晶となっていることを示唆している. 今回作製した CoZnMn は双晶を有しているものの, 単結晶基板上の β -Mn 型 CoZnMn エピタキシャル膜の作製に成功したと言える. 講演では, Ar ガス圧や熱処理温度の違いについても述べる.

参考文献

- 1) Y. Tokunaga et.al., Nat. Comm. 6, 7638 (2015).
- 2) 石川 他, 第 66 回応用物理学会春季学術講演会, 9p-PB1-15 (2019).

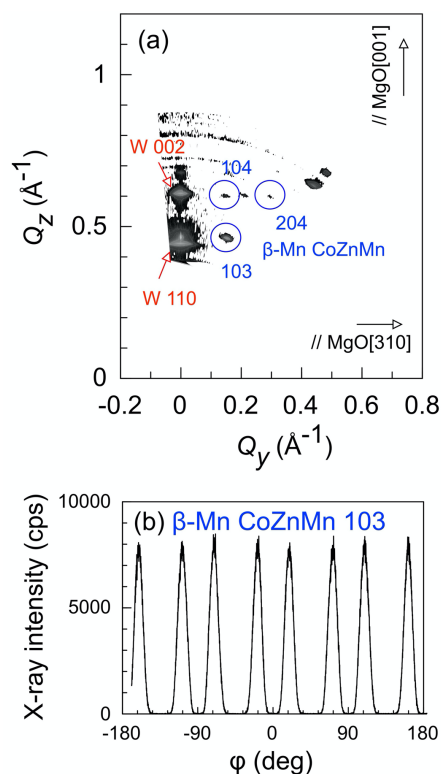


Fig. 1 (a) Reciprocal space mapping of the CoZnMn film in the plane parallel to MgO(130). (b) ϕ scan for the film including β -Mn type CoZnMn 103 diffractions.