

Sm(Fe-Co)-B 薄膜の Al 層拡散による保磁力向上

森 裕一、神林 守人、畑中 辰汰朗、中塚 奏賀、平山 和樹、土井 正晶、嶋 敏之
(東北学院大工)

Improvement of coercivity for Sm(Fe-Co)₁₂-B thin films by Al layer diffusion

Y. Mori, M. Kambayshi, S. Hatanaka, S. Nakatsuka, K. Hirayama, M. Doi and T. Shima
(Tohoku Gakuin Univ.)

はじめに

ThMn₁₂型構造を有する RFe₁₂化合物は高い飽和磁化を示すことから新規高性能永久磁石として期待されている。中でも Sm(Fe_{0.8}Co_{0.2})₁₂ 薄膜は室温において優れた飽和磁化 $\mu_0 M_s = 1.77$ T、異方性磁場 $\mu_0 H_A = 12$ T、キュリー温度 $T_C = 586$ °C を示すことが報告されている¹⁾。我々は Sm(Fe_{0.8}Co_{0.2})₁₂ 薄膜へ B 添加することにより、SmFe₁₂ 柱状粒子が B を含有するアモルファス粒相により明瞭に分断された構造を示し、高い保磁力 $\mu_0 H_C = 1.2$ T が得られることを報告した²⁾。また、形成された粒相は主に Fe, Co 及び B で構成されることから強磁性を示すことが考えられ、粒相の磁気特性の調整により更なる保磁力の向上が期待される。その 1 つの手法として Si を粒相拡散させた Sm(Fe-Co)₁₂-B 薄膜を作製し、その磁気特性と微細組織を詳細に調べ、磁化反転プロセスをマイクロマグネティックシミュレーションを用いて評価した。その結果、磁性層へ拡散した Si は粒相中に集中して分布し保磁力は 1.11 T から 1.31 T に向上することが確認された³⁾。しかしながら、キャップ層から拡散した Si は磁性層の上部 25 %程度に留まることが観察され、それらの結果を元にしたシミュレーションから Si が完全に粒相拡散されれば、保磁力は 1.9 T まで大きく増加することが予測された。このように、粒相への非磁性元素の拡散は保磁力向上に有効であり、粒相へ完全に拡散させることで大きな保磁力が期待される。本研究では拡散元素として Al を選択し、Al 層成膜後に熱処理を行うことにより保磁力向上を目指した。

実験方法

試料作製は超高真空多元スパッタ装置を用いて作製した。4.0 × 10⁻⁸ Pa 以下の真空雰囲気中において、700 °C で基板クリーニングした MgO(100)単結晶基板の基板温度を 400 °C に設定し、ガス圧 1.30 mTorr の Ar 雰囲気中において V 下地層を 20 nm、磁性層として Sm(Fe-Co)₁₂-B を 100 nm 成膜した。続いて基板温度 450 °C において、拡散元素として Al 層を $t_{Al} = 0 \sim 100$ nm 成膜した後、 $T_a = 350 \sim 500$ °C の熱処理温度で $t_a = 0 \sim 300$ min の熱処理を行い、最後に酸化防止層として V 層を 10 nm 成膜した。作製した試料の結晶構造は X 線回折(XRD)により、磁気特性は超伝導量子干渉磁束計(SQUID)を用いて評価した。

実験結果

Al 層を付与しない Sm(Fe_{0.8}Co_{0.2})₁₂-B 薄膜において膜面垂直方向に測定した磁化曲線より 1.23 T と高い保磁力が得られた。続いて、磁性層上に Al 層 18 nm 成膜した試料を 450 °C で熱処理することにより保磁力は 1.55 T に増加し、Al 層厚及び熱処理条件を変化させることにより最大 1.78 T の高い保磁力が得られた。講演では、Al 層厚及び熱処理条件による構造と磁気特性の変化について詳細に報告する。

参考文献

- 1) Y. Hirayama, Y. K. Takahashi, S. Hirose, K. Hono, *Scr. Mater.*, **138** (2017) 62-65.
- 2) H. Sepehri-Amin, Y. Tamazawa, M. Kambayashi, G. Saito, Y. K. Takahashi, D. Ogawa, T. Ohkubo, S. Hirose, M. Doi, T. Shima, K. Hono, *Scr. Mater.*, **194** (2020) 337-342.
- 3) A. Boyachkin, H. Sepehri-Amin, M. Kambayashi, Y. Mori, T. Ohkubo, Y. K. Takahashi, T. Shima, K. Hono, *Acta Mater.*, **227** (2022) 117716.

Sm(Fe₈₀Co₂₀)₁₂ エピタキシャル微粒子薄膜の作製

鍋田滉希¹、芳賀僚太¹、菊池伸明¹、高橋有紀子^{1,2}、岡本聡^{1,2,3}
(東北大多元研¹、NIMS²、東北大 CSIS³)

Fabrication of epitaxially grown Sm(Fe₈₀Co₂₀)₁₂ particulate films
K. Nabeta¹, R. Haga¹, N. Kikuchi¹, Y. K. Takahashi^{1,2}, and S. Okamoto^{1,2,3}
(¹IMRAM, Tohoku Univ., ²NIMS, ³CSIS, Tohoku Univ.)

はじめに

ThMn₁₂型構造をもつ SmFe₁₂系磁石は現在最高性能の Nd₂Fe₁₄B 磁石を超える飽和磁化、高いキュリー温度から新規永久磁石として期待されているが¹、10 T を超える異方性磁場を有しかつこれまでの多くの研究にも関わらず保磁力はその 1 割程度の値に留まっている。我々は理想的な孤立微粒子組織を目指して、Sm(Fe₈₀Co₂₀)₁₂ エピタキシャル薄膜を利用して微粒子薄膜を作製し、保磁力発現について検討した。これまでの SmFe₁₂系エピタキシャル薄膜は V 下地層が多用されているが²、下地層界面での α-Fe 析出などが報告されており、V 下地膜は極薄領域における微粒子作製には不適である。本研究では W 下地膜の利用と、保護層ならびに微粒子成長の制御について調べた結果を報告する。

実験方法

薄膜作製はマグネトロンスパッタリング法により行った。Sm(Fe₈₀Co₂₀)₁₂ エピタキシャル成長は MgO(100)基板を用い、基板温度は 530 °C とし、Sm と Fe₈₀Co₂₀ の同時スパッタにより行った。原子間力顕微鏡 (AFM) による表面観察、透過型電子顕微鏡 (TEM) による微細組織観察、X 線回折 (XRD) による構造解析、エネルギー分散型分光法 (EDS) による組成分析、振動試料型磁力計 (VSM)、異常ホール効果 (AHE) による磁気特性の測定を行った。

実験結果

Fig.1(a)に W 下地層の上に成長させた Sm(Fe₈₀Co₂₀)₁₂ エピタキシャル微粒子の断面 TEM 像を示す。下地層から良好なエピタキシャル成長が実現されており V 下地膜で問題であった α-Fe 析出の抑制に成功したことが分かる。一方、W 保護層界面においてアモルファス状の拡散層の形成が確認された。これは W スパッタの際の反跳アルゴンなどの高エネルギー粒子の照射によるものと推察し、より軽元素の保護層材料を検討した。いくつかの材料を検討した結果、Fig.1(b)に示すように V を用いることで保護層界面での拡散層形成を抑制できることが分かった。Sm(Fe₈₀Co₂₀)₁₂ 堆積膜厚を減少させることによる粒径微細化、及びそれに対応した保磁力増大も確認した。しかし、保磁力は最大で 0.73 T に留まっており、W 下地膜の平滑性が非常に良いため粒子孤立性が不十分であったためと推察した。これを改善するため、初期核層として MgO(100)基板上に基板温度 600°C で V を島状成長させ、その上に W 下地膜及び Sm(Fe₈₀Co₂₀)₁₂ エピタキシャル微粒子膜を成長させた。その結果、Sm(Fe₈₀Co₂₀)₁₂ 堆積膜厚が 2 nm において粒径 60 nm の孤立微粒子成長を確認できた。しかしこの場合でも保磁力は 0.72 T に留まっている。今後詳細な微細構造の解析により保磁力向上が不十分である原因を調査する予定である。

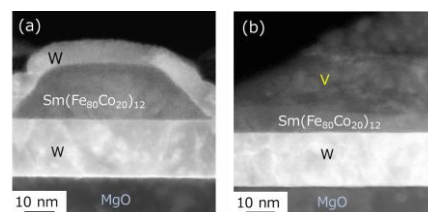


Fig. 1 Fig. 1 Cross-sectional TEM images of Sm(Fe₈₀Co₂₀)₁₂ particulate thin films grown on W underlayers with (a) W and (b) V cap layers.

謝辞 本研究は元素戦略磁性材料研究拠点(JPMXP0112101004)の支援で行われました。

参考文献

1) Y. Hirayama et al., *Scr. Mater.*, **138**, 62-65 (2017).

Fe-Co-V-N 薄膜の室温での相図と一軸磁気異方性

長谷川崇, 白井千尋(院生), 西川大登(院生)
(秋田大理工)

Phase diagrams and uniaxial magnetocrystalline anisotropy of Fe-Co-V-N films

T. Hasegawa, C. Shirai, T. Nishikawa
(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、FeCo に対して VN を同時添加することで、FeCo 格子に対して正方晶歪みを導入し、 10^6 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]。本研究では、Fe-Co-V-N の組成比を変えて室温での結晶構造と磁気特性を詳細に調べた。

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 ($t = 20 \text{ nm}$) / $\{(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)_{0.9}\text{V}_{0.1}\}_{100-x}\text{N}_x$ ($t = 20 \text{ nm}$) / SiO_2 ($t = 5 \text{ nm}$)。Rh と Fe-Co-V-N は基板加熱温度が各々 300°C 、 200°C 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 N_2 の混合比で制御した。本実験での N_2 の分圧 ($\text{N}_2/(\text{Ar} + \text{N}_2)$) は 0~50% で変化させた。Fe-Co-V 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 は、Fe-Co-V-N 薄膜の室温での(a) c/a と(b) K_u の組成依存性である。Fig.1(a)において、赤丸で示される領域は $c/a = 1.0$ の bcc、青丸で示される領域は $c/a = 1.4$ の fcc、それ以外の色 (橙や緑) で示される領域では $1.0 < c/a < 1.4$ の bct 構造を有している。N を含まない FeCo の第一原理計算の結果では、最大 K_u をとる軸比は $c/a = 1.25$ であった。実験的に $c/a = 1.25$ をとる領域は Fig.1(a) で緑丸で示される組成 $(x, y) = (4.0, 0.5)$ 付近に存在し、Fig.1(b) をみるとその領域で K_u は最大値をとっている。加えて Fe リッチな $(x, y) = (3.0, 0.4)$ 付近においても K_u は最大値をとっているが、この領域の軸比は $c/a = 1.1$ である。すなわち N 添加された FeCo における理想的な軸比は必ずしも $c/a = 1.25$ ではなく $c/a = 1.1$ 付近でもよい可能性が示唆され、この結果は、ここには示していないが第一原理計算の結果と定性的に一致する。また K_u 値は最大で 10^6 J/m^3 オーダーと非常に高い値をとっており、本材料は高 K_u と高 M_s を兼ね備えた硬磁性材料として有用であると考えられる。

参考文献

[1] T. Hasegawa et al., Sci. Rep. 9 (2019) 5248. [2] T. Hasegawa et al., Thin Solid Films 739 (2021) 138990.

この研究は NEDO 未踏チャレンジ 2050、科研費基盤 B (JP20H02832)、ASRC、東北大学金属材料研究所との共同研究(202112-RDKGE-0018)の支援を受けた。

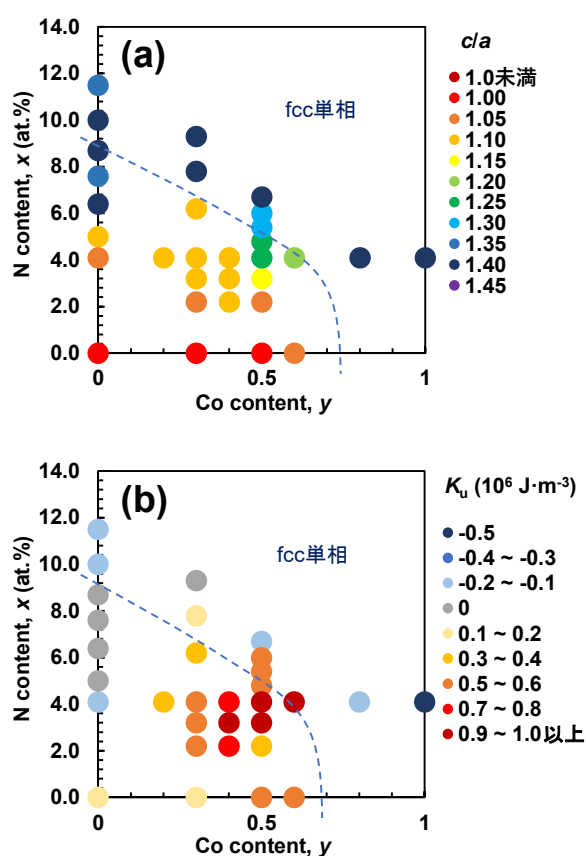


Figure 1. (a) c/a ratio and (b) K_u of the MgO (100) substrate/ Rh ($t = 20 \text{ nm}$) / $\{(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)_{0.9}\text{V}_{0.1}\}_{100-x}\text{N}_x$ ($t = 20 \text{ nm}$) / SiO_2 ($t = 5 \text{ nm}$) continuous films at room temperature.

Fe-Co 薄膜の bct 構造と一軸磁気異方性の V-N 添加量依存性

村上知優(学部生), 長谷川崇
(秋田大理工)

bct structure and uniaxial magnetic anisotropy of V-N added Fe-Co films.

C. Murakami, T. Hasegawa
(Akita Univ.)

はじめに

現在実用化されているほとんどの高性能磁石は希土類元素を含むが、正方晶 (bct) の FeCo はそれを含まない。また、FeCo 薄膜に対して置換型元素 V (10 at.%) と侵入型元素 N を同時添加すると bct 構造となり、 10^6 J/m^3 オーダーの高い結晶磁気異方性 (K_u) が得られることがわかっている[1]。しかし、置換型元素 V と侵入型元素 N を添加して形成された bct 構造において、軸比 (c/a) が 1.25 付近のときの磁気特性は未だ明らかになっていない。そこで本研究では、FeCo への V 添加量に注目し、結晶構造と磁気特性の変化を調べた。

実験方法

試料作製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、STO (100) 基板上に基板加熱温度 200°C で Fe-Co-V-N ($t = 20 \text{ nm}$)、次に室温でキャップ層 SiO_2 ($t = 5 \text{ nm}$) を成膜した。V 組成は FeCo に対して 10 at.% および 20 at.% とし、その上で N 添加量を変化させた。ここでは Ar と N_2 の混合ガス圧を 0.3 Pa とし、 N_2 のガス圧を 0 - 0.045 Pa で変化させた。Fe-Co-V の組成分析には EPMA、磁気特性評価には VSM、結晶構造解析には In-plane XRD および Out-of-plane XRD を用いた。

実験結果

Fig.1(a)は、FeCo に対して V を 10 at.% (白丸) および 20 at.% (黒丸) 添加した試料の c/a の N 添加量依存性である。V = 20 at.% では、N 添加量に対して c/a が連続的に変化し、V = 10 at.% では得られなかった $c/a = 1.2$ が得られている。Fig.1.(b)は、 K_u と c/a の相関図である。 K_u の最大値は V = 20 at.% において得られている。ここには示していないが、磁化曲線を見ると N = 0.015 Pa で固定した場合、V = 10 at.% よりも V = 20 at.% の方が磁化が 20 % 減少するが、垂直磁化膜になっていた。次いで Fig.1.(b)をみると、 K_u の最大値は、V = 10 % でも 20 % でも同様に $c/a = 1.1$ 付近で得られている。この傾向は理論計算結果と矛盾しない。以上の結果より、FeCo への置換型元素 V の添加量は、10 at.% よりも 20 at.% のほうが好適であることがわかる。

参考文献

[1] T. Hasegawa et al., Sci. Rep. 9 (2019) 5248.

この研究は NEDO 未踏チャレンジ 2050、科研費基盤 B (JP20H02832) の支援を受けた。

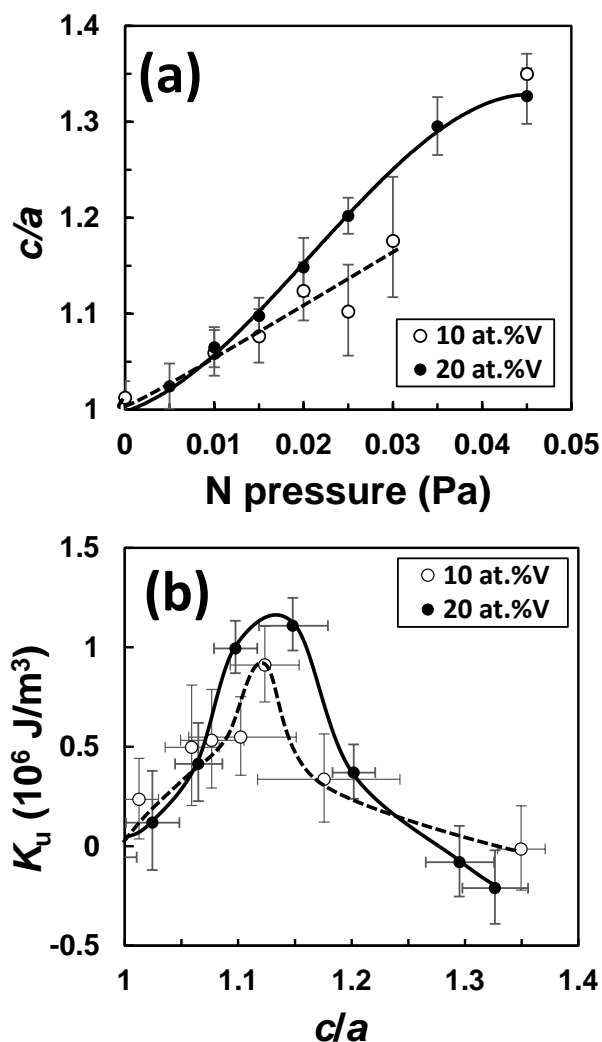


Figure 1. (a) N pressure-dependence of c/a , and (b) K_u as a function of c/a of the STO (100) sub./ $(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{0.9}\text{V}_{0.1})_{100-x}\text{N}_x$ ($t = 20 \text{ nm}$) (○) and STO (100) sub./ $(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{0.8}\text{V}_{0.2})_{100-x}\text{N}_x$ (●) continuous films.

Massive transformation in FeNi nanopowders with nanotwin-assisted nitridation

Jian Wang¹, Yusuke Hirayama¹, Zheng Liu¹, Kazuyuki Suzuki¹, Wataru Yamaguchi¹, Kwangjae Park¹, Kenta Takagi¹, Hiroaki Kura², Eiji Watanabe² and Kimihiro Ozaki¹
¹ AIST. ² DENSO CORP.

L1₀-ordered FeNi alloy (tetrataenite), a promising candidate for rare-earth-free and low-cost permanent magnet applications, is attracting increasing attention from academic and industrial communities. Highly ordered single-phase L1₀-FeNi is difficult to synthesize efficiently because of its low chemical order-disorder transition temperature (200~320 °C). A non-equilibrium synthetic route utilizing a nitrogen topotactic reaction has been considered a valid approach, [1] although the phase transformation mechanism is currently unknown. Recently, we investigated the basis of this reaction, namely the formation mechanism of the tetragonal FeNiN precursor phase during the nitridation of FeNi nanopowders.[2]

The FeNi nanopowders (NPs) were firstly prepared by a low oxygen induction thermal plasma system. Then the as ITP processed FeNi NPs were first reduced in an electric furnace at 400 °C under a hydrogen gas flow at 1 L/min for 2 h. Then, the processed NPs were nitrided at 350 °C under a large amount of ammonia gas flowing at a rate of 2 L/min for 16 h. To prevent oxidation, most of the experiments and evaluations in this work were carried out under a low oxygen atmosphere (glovebox) without exposure to the atmosphere, except when briefly removing the samples for characterisation by SEM and TEM.

Detailed microstructure indicates intensive nanotwins in the nitrided FeNi NPs which results in a distorted lattice and Fe segregates at the TBs, which may provide preferential nucleation sites for the FeNiN product phase in the Fe₂Ni₂N parent matrix. Furthermore, detailed microstructure analysis revealed that the growth of the FeNiN product phase followed a massive transformation with high-index irrational orientation relationships and ledge-wise growth motion characteristics detected at the FeNiN/Fe₂Ni₂N migrating interface. Based on the results, we delineated a potential formation route of the FeNiN precursor phase in the FeNi NPs during nitridation, which could contribute to the basic understanding of this mechanism and promote further optimisation of the synthesis of bulk ordered FeNi alloys for various magnetic applications. This work was partially supported by the project “Development of Magnetic Material Technology for High-Efficiency Motors” commissioned by Japan’s New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO).

Reference

- 1) Goto, S. *et al.* Synthesis of single-phase L1₀-FeNi magnet powder by nitrogen insertion and topotactic extraction. *Sci Rep* 7, 13216, doi:10.1038/s41598-017-13562-2 (2017).
- 2) Wang, J., Hirayama, Y., Liu, Z. *et al.* Massive transformation in FeNi nanopowders with nanotwin-assisted nitridation. *Sci Rep* 12, 3679, <https://doi.org/10.1038/s41598-022-07479-8> (2022).

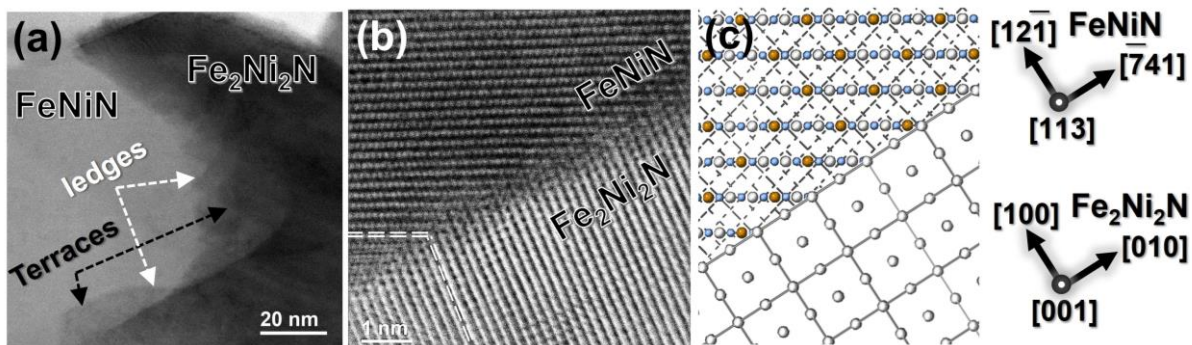


Fig. 1. ABF-STEM images of nitrided FeNi NPs with terraces/ledges demonstrating the ledge-wise growth motion of the FeNiN/Fe₂Ni₂N interface (a & b). (c) schematizes the representative high-index orientation relationship present in (b).[2]