窒素サーファクタントエピタキシーにより作製した FeCo規則合金薄膜界面の構造安定性

宮町俊生^{1,2},梅田佳孝¹,小野広喜¹,山本航平³,石山修³,岩山洋士³,中村永研³, 横山利彦³,水口将輝^{1,2} (¹名大院工,²名大未来研,³分子研)

Interfacial stability in FeCo ordered alloy thin films fabricated by nitrogen surfactant epitaxy T. Miyamachi^{1,2}, Y. Umeda¹, H. Ono¹, K. Yamamoto³, O. Ishiyama³, H. Iwayama, E. Nakamura³, T. Yokoyama³, and M. Mizuguchi^{1,2}

(¹Sch. Eng. Nagoya Univ., ²IMaSS. Nagoya Univ., ³IMS)

はじめに

二種類の原子層が交互に積層し、L10型の結晶構造を持つ規則合金薄膜は高い垂直結晶磁気異方性を示す ことが理論的に予測されており、次世代磁気材料として期待されている。中でも、L1o-FeNi規則合金薄膜や L1o-FeCo規則合金薄膜はレアアースフリーの高機能新規磁性材料として、近年、材料分野を中心に精力的に 研究が行われている [1]。しかし、L1o-FeCoは非平衡構造なため接合界面における原子レベルでの構造乱れ に起因して規則度が低く、面直磁化はこれまでに実現されていない。この規則度低下の問題を解決するため、 近年我々は窒化物単原子層の窒素サーファクタント効果を利用した L1o型規則合金薄膜の高品質化に取り組 み(窒素サーファクタントエピタキシー)、FeNi規則合金薄膜においては世界で初めて垂直磁化を実現する 等、原子レベルで高品質な界面を作製することの重要性を明らかにしてきた [2]。この手法では窒化物単原子 層の高い表面格子安定性および接合異種界面における相互拡散を効果的に抑制する窒素サーファクタントに より原子レベルで平坦で均一な界面をもつ L1o型規則合金薄膜の作製が期待できる。そこで、本研究では 窒素サーファクタントエピタキシーを用いて FeCo 合金超薄膜を作製し、走査トンネル顕微鏡(STM)観察 およびX線吸収分光/X線磁気円二色性(XAS/XMCD)測定によりFe/Co界面の構造安定性と磁気特性の相関 を原子レベルで明らかにすることを目的とした。

実験方法

本研究では窒素サーファクタントエピタキシーを用いた高品質な FeCo 合金薄膜作製の初期成長段階で ある、Cu(001)表面上の Fe4N の組成を持つ窒化鉄原子層に Co 約1原子層を約150 K で低温成長した系を作製 した。そして、その Fe/Co 界面の構造と電子・磁気状態の加熱温度依存性を STM 観察(測定温度:80 K) および XAS/XMCD 測定により調べた [3]。XAS/XMCD 測定は分子科学研究所 UVSOR BL4B にて行った (測定温度:6.6 K、印加磁場:0-5 T)。

実験結果

STM による原子分解能構造観察の結果、窒素サーファクタント効果によって系の構造が変化して最表面に は CoN が現れ、さらに、470 K までの試料加熱では界面相互拡散を抑えながら CoN の規則度が向上すること がわかった。低速電子線回折(LEED)によるマクロ構造評価も行い、試料加熱に伴い CoN 由来の c(2×2) LEED スポットがシャープになったことから大面積で Fe/Co 界面の高品質化が促進されていることを確認した。 XAS/XMCD 測定の結果、窒化鉄原子層は強い面内磁気異方性を示したが、Co 積層およびその後の加熱処理 により面直磁化が増大することがわかった。窒素サーファクタント効果によって Fe/Co 接合界面における 相互拡散が効果的に抑制されて原子レベルで平坦な表面・界面が形成され、L10-FeCo の本質的な磁気特性 (面直磁気異方性)が現れたと解釈できる。

- [1] T. Kojima et al., J. Phys.: Condens. Matter 26, 064207 (2014).
- [2] K. Kawaguchi et al., Phys. Rev. Mater. 4, 1054403 (2020)., Jpn. J. Appl. Phys. 61, SL1001 (2022).
- [3] Y. Umeda et al., Jpn. J. Appl. Phys. 63, 04SP80 (2024).

Fe-Co-V-N 薄膜の一軸磁気異方性に対する 正方晶化とN 添加の寄与

村上知優(院生), 長谷川崇 (秋田大理工)

Role of tetragonal distortion and N addition on Fe-Co-V-N films with high uniaxial magnetic anisotropy.

C. Murakami, T. Hasegawa

(Akita Univ.)

はじめに

Fe-Co は、高い飽和磁化を有しており、正方晶(bct)化による一軸磁気異方性(K_u)の向上が報告されている[1]。また Fe-Co に対して V-N を複合添加すると、結晶構造が bct 化して高 K_u 化することが報告されている[2]。さて、ここで V-N 添加で発現した K_u には、bct 化の寄与分と N 添加の寄与分が存在すると考えられる。しかしこの観点からの研究報告はまだない。そこで本研究では、bct 化していて N 未添加の試料(Rh/Fe-Co-V)、bct 化していない N 添加の試料(Rh/Fe-Co-N)、bct 化かつ N 添加した試料(Rh/Fe-Co-V-N)の3種を作製し、発現した K_u に対する bct 化と N 添加のそれぞれの寄与分を考察した。

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~10⁻⁷ Pa)を用いた。MgO (100)基板上に基板加熱温度 300℃で下地層 Rh、次いで基板加熱温度 200℃で磁性層 Fe-Co-V-N、 最後に室温で酸化防止層 SiO₂を成膜した。ここで磁性層の組成は、 ((Fe_{0.5}Co_{0.5})_{1-y}V_y)_{100-x}N_x(x=0)(bct 化:〇, N 添加:×)、(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{100-x}N_x (bct 化:×, N 添加:〇)、((Fe_{0.5}Co_{0.5})_{0.8}V_{0.2})_{100-x}N_x(bct 化:〇, N 添 加:〇)とした。V 添加量(y)は投入電力で、N 添加量(x)は、 Ar と N₂の全ガス圧を 0.3 Pa とし、N₂のガス圧を 0—0.05 Pa と変化 させて制御した。組成分析には EPMA および XPS、結晶構造解析 には In-plane XRD および Out of plane XRD、磁気特性評価には VSM

を用いた。

実験結果

Fig. 1 は、bct 化のみによって発現する K_u を調べた結果である。 V 添加量 y = 0.2 (かつ N 添加量 x = 0) において、軸比 (c/a) は 1.25 であり、bct 化の寄与のみで $K_u = 0.61 \times 10^7$ erg/cm³ が発現して いる。Fig. 2 は、N 添加のみで発現する K_u と、bct 化と N 添加の両 方の寄与によって発現する K_u を調べた結果である。(x, y) = (5.8, 0) の試料では、c/a = 1.02 であり、立方晶であるにもかかわらず、N 添加の寄与のみで $K_u = 0.52 \times 10^7$ erg/cm³ が発現している。次に(x, y) = (5.7, 0.2)の試料では、c/a = 1.25 であり、bct 化と N 添加の両方の 寄与で 1.29×10⁷ erg/cm³ の K_u が発現している。この K_u 値は、先述の bct 化のみの寄与分 (0.61×10^7 erg/cm³) と N 添加のみの寄与分

(0.52×10⁷ erg/cm³) の合算値(1.13×10⁷ erg/cm³) とほぼ一致する。
以上より、Fe-Co に対する V-N 複合添加で発現する K_uには、bct 化の寄与分と N 添加の寄与分が個々に存在することが分かった。
参考文献 [1] T. Burkert *et al.*, Phys. Rev. Lett. 93 (2004) 027203.
[2] T. Hasegawa *et al.*, Sci. Rep. 9 (2019) 5248.

この研究は科研費基盤 B (JP20H02832)の支援を受けた。



Figure 1. V content (y)-dependence of K_u of the MgO sub./Rh (t = 20 nm)/ ((Fe_{0.5}Co_{0.5})_{1-y}V_y)_{100-x}N_{x (x = 0)} (t = 20nm)/SiO₂ (t = 5 nm) films.



Figure 2. N concentration (*x*)- dependence of K_u of the MgO sub./Rh (t = 20 nm)/ ((Fe_{0.5}Co_{0.5})_{1-y}V_y)_{100-x}N_x (t = 20 nm)/SiO₂ (t = 5 nm) films.

FeCo 薄膜への置換型元素 X と侵入型元素 Nの

複合添加による bct 構造の安定化

佐藤翼(院生),長谷川崇

(秋田大理工) bct structure and uniaxial magnetic anisotropy of Fe-Co-X-N films T. Sato, T. Hasegawa (Akita Univ.)

はじめに

一般的に FeCo は、遷移金属合金の中で最も高い飽和磁化(*M*_s)をもつが、結晶構造が bcc 構造であるため 一軸磁気異方性(*K*_u)が極めて小さい。そのような中で先行研究において、FeCo に対して置換型元素 V と侵 入型元素 N の複合添加により、bct 構造に変態して高 *K*_u 化する事が報告されている[1]。そこで本研究では、 理論計算を用いて bct 構造を安定化する添加元素 X を探索し、実験結果との比較を行った。

実験方法

成膜には超高真空多元マグネトロンスパッタ装置を用いた。まず MgO(100)基板上に基板加熱温度 300°Cで Rh (*t* = 20 nm)を成膜し、次に基板加熱温度 200°Cで(Fe0.5C00.5)100-xNx, (Fe0.4C00.4V0.2)100-xNx, (Fe0.35C00.35V0.2Zr0.1)100-xNx, (Fe0.35C00.35V0.2Zr0.1)100-xNx (*t* = 20 nm)を成膜し、キャップ層として SiO₂ (*t* = 5 nm)を室温で成膜した。ここでは Ar と N₂の混合ガス圧を 0.3 Pa とし、N₂のガス圧を 0 - 0.051 Pa で変化させた。試料の組成分析には EPMA、結晶構造解析には In-plane XRD およびOut of plane XRD を用いた。理論計算には Advance 社のバンド計算ソフト PHASE を用いた。

実験結果

Fig.1 は、理論計算の結果である。横軸に添加元素 X の原 子番号、縦軸に Fe-Co-X の bcc 構造と fcc 構造の形成エネル ギーの差 ($\Delta E_{\text{fcc-bcc}}$)をプロットしたものである。解釈として は、 $\Delta E_{\text{fcc-bcc}}$ が小さいほど、bcc と fcc のエネルギーが拮抗する、 すなわち軸比 c/aが変化しやすいと推測される。グラフ中で $\Delta E_{\text{fcc-bcc}}$ が最大なのは FeCo であり、FeCo に対して X (X = V, V-Zr, V-Ta)を複合添加したものは全て $\Delta E_{\text{fcc-bcc}}$ が減少している。

Fig.2 は、N 添加された Fe-Co と Fe-Co-X (X = V, V-Zr, V-Ta) 薄膜の c/a の N₂添加量依存性である。N 添加された Fe-Co で は、c/a = 1.0 (bcc) または 1.4 (fcc) のどちらかが安定に存在 し、中間の軸比は存在していない。それに対し、Fe-Co に X (X = V, V-Zr, V-Ta)を添加した試料では、bcc と fcc の中間の軸比 (1.0 < c/a < 1.4)を有する bct 構造が形成しており、この傾向 は理論計算の結果 (ΔE (Fe-Co) > ΔE (Fe-Co-X))と定性的に 一致する。

参考文献

[1] T. Hasegawa et al., Sci. Rep. 9 (2019) 5248. この研究は科研費(JP20H02832)の支援を受けた。



Figure 1. Calculated formation energies of Fe-Co-X. Difference (ΔE) between the bcc and fcc structures were calculated.



Figure 2. Experimental results. N pressure dependences of c/a.

Fe-Co-V 薄膜への酸素 O 添加による正方晶化と

一軸磁気異方性の発現

竹村拓巳(院生)、長谷川崇

(秋田大理工)

Tetragonal crystal structure and uniaxial magnetic anisotropy on Fe-Co-V-O films

T. Takemura, T. Hasegawa

(Akita Univ.)

はじめに

現在実用化されている高性能磁石のほとんど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 と侵入型元素 N を複合添加すると bct 構造が安定化し、磁気異方性が向上することが分かっている[1]。本研究では、添加元素 V, N を特徴の近い元素と入れ替えることで、さらに優れた特性をもつ組み合わせが得られるのではないかと考え、N を O に変えた際の結晶構造と磁気特性について調べた。

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~10⁻⁷ Pa)を用いた。まずSTO(100)基板上に基板加熱温度200°Cで(Fe₄₀Co₄₀V₂₀)-O(0 \leq P₀₂ \leq 0.04 Pa)(t=20 nm)を成膜し、次に室温でキャップ層SiO₂(t=5 nm)を成膜した。V組成は20 at.%とし、O添加量を変化させた。ここではArとO₂の混合ガス圧を0.3 Paとし、O₂のガス分圧(P₀₂)を0-0.04 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 は、FeCo に対して V を 20 at.%添加した試料を酸素分 圧 $0 \le P_{02} \le 0.01$ Pa で成膜した STO sub./ (Fe₄₀Co₄₀V₂₀)-O 薄 膜の XRD パターンである。少量の酸素を添加した際に、a 軸 は縮み、c 軸は伸びて、軸比は c/a = 1.00 から 1.04 まで増加し ている。Fig.2 は、(a) $P_{02} = 0$ Pa、(b) $P_{02} = 0.005$ Pa の試料の *M*-H 曲線である。磁気異方性 K_u は $P_{02} = 0$ Pa で~0 erg/cm³、 P_{02} = 0.005 Pa で 3.4×10^5 erg/cm³ となり、酸素添加により軸比 c/aが増加するとともに K_u も増加している。

以上より、N 以外の侵入型元素の添加でも、V との複合添加によって FeCoを bet 化する効果があることが分かった。

参考文献

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



XRD patterns for STO sub./(Fe₄₀Co₄₀V₂₀)-O (P_{O2}) (t = 20 nm)/SiO₂(t = 5 nm) continuous films.



基板加熱温度を変えて成膜した正方晶 Fe-Co 薄膜への V-Al-N 添加効果

佐山康輔(院生), 長谷川崇 (秋田大理工)

Effect of V-Al-N addition to bct Fe-Co films deposited at different substrate temperatures

K. Sayama, T. Hasegawa

(Akita Univ.)

はじめに

永久磁石の高性能化のためには、高い飽和磁化(M_s)と一軸磁気異方性(K_u)が必要である。一般的な Fe-Coは、bcc構造をとり、遷移金属合金中で最大の M_s を有するが、 K_u が極めて低い。そのような中で本研 究室ではこれまでに、Fe-CoへのV,N複合添加によって、軸比(c/a)が約1.2のbct構造をとること、それ に伴い K_u が上昇すること、加えてAl添加と熱処理によってFe-Coの規則化が促進され、それに伴い M_s と K_u が増加することを報告している[1]。そこで本研究では、bct化と規則化の同時促進を狙い、Fe-Co薄膜に 対するV,Al,Nの複合添加を行った。

実験方法

成膜には超高真空多元マグネトロンスパッタリング装置(達真空度~10⁻⁷ Pa)を用いた。まず STO 基板を基 板加熱温度(*T*_{sub.}) 400℃で予備加熱し、次に *T*_{sub.} = 25~600℃で変化させて(Fe_{0.4}Co_{0.4}V_{0.2})_{93.3}N_{6.7} 及び (Fe_{0.35}Co_{0.35}V_{0.2}Al_{0.1})_{93.8}N_{6.2} (*t* = 20 nm)を成膜し、最後に室温でキャップ層 SiO₂ (*t* = 5 nm)を成膜した。ここで、 V と Al の添加量は先行研究を元に各々20 at.%、10 at.%とした。また、N 添加量は成膜時の Ar と N₂ガスの 分圧で制御した。結晶構造解析には XRD、磁気特性評価には VSM を用いた。

実験結果

Fig. 1(a)は、Fe-Co-V-NにAI添加していない試料と添加した試料の、軸比 *c/a*の*T*_{sub}.依存性である。両試料ともに、*T*_{sub}.の上昇に伴い*c/a*が 1.4(fcc)から 1.0(bcc)に変化している。これは加熱による膜中のNの脱離が原因と考えられる。Fig. 1(b)は、Fe-Co-V-NにAI添加していない試料と添加した試料の、*M*_sの*T*_{sub}.依存性である。両試料ともに*T*_{sub}.の上昇に伴って*M*_sが最大で 300 emu/cm³程度増加している。これは、*T*_{sub}.上昇による規則化の進行に伴う*M*_sの上昇が要因と考えられる。一般的にFe-Coは、規則化すると磁気モーメントが 3%程度増加することが知られる[2]。ここで、非磁性元素の含有量に注目すると、Fe-Co-V-AI-Nでは非磁性 V-AI-N の合計は 30 at.%であり、これはAI未添加のFe-Co-V-N よりも 10 at.%多い。それにもかかわらず、*M*_sを比較すると、両者の値は同等である。これは、AI添加による規則化と*M*_s上昇の効果に起因すると考えられる。Fig. 1(c)は、*K*_uの*T*_{sub}.依存性である。*T*_{sub}. = 200~400℃のときに、両者ともに 10⁷ erg/cm³オーダーの高い*K*_uが得られている。



 $(Fe_{0.4}Co_{0.4}V_{0.2})g_{3.3}N_{6.7}$ and $(Fe_{0.35}Co_{0.35}V_{0.2}Al_{0.1})g_{3.8}N_{6.2}$ (t = 20 nm).

参考文献 [1] 武政友佑他 日本磁気学会論文特集号 4 (2020) 9-13. [2] 志賀正幸 日本金属学会会報 17 (1978) 582-588.

正方晶 FeCo 薄膜への Al 添加による規則化と ナノスケール微細加工による保磁力変化

小野寺瞭(院生),長谷川崇 (秋田大理工)

Coercivity of microfabricated bct Fe-Co-Al films with ordered structure R. Onodera, T. Hasegawa (Akita Univ.)

はじめに

永久磁石の高性能化には、高い飽和磁化(M_s)、一軸磁気異方性(K_u)、保磁力(H_c)が必要とされる。一般的な Fe-Co は、bcc 構造をとり、全遷移金属合金中で最大の M_s を有するが、 K_u が極めて低いため、 H_c はほぼ 0 となる。そのような中で本研究室ではこれまでに、Rh下地と Fe-Co の格子不整合を利用して軸比(c/a) を 1.2 付近にすることで、 K_u が向上することを報告している[1]。また、Al を添加し熱処理することで、原子 配列の規則化に伴う K_u の向上が期待される[1,2]。ここで、一般的に磁性体の H_c にはサイズ効果がみられ、連続膜状態では H_c が極めて低いが、微細加工すると高 H_c 化するケースが多々報告されている[1]。そこで本研究では、FeCo 薄膜に対する Al 添加とナノスケール微細加工が、 H_c に与える影響について調べた。

実験方法

成膜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~10⁻⁷ Pa)を用いた。MgO(100)基板 上に成膜された Rh 下地上に、Fe₅₀Co₅₀ (1 nm) (*T*_{sub.} = 200℃)、Fe₄₅Co₄₅Al₁₀ (1 nm) (*T*_{sub.} = 200℃)、Fe₃₅Co₃₅Al₃₀ (1.5 nm) (*T*_{sub.} = 400℃)を成膜した。その後、電子ビーム描画装置と Ar イオンミリング装置を用いて、ドッ ト径 (*D*) = 300, 100, 80, 60, 50, 30 nm に微細加工した。磁気特性評価には極カー効果顕微鏡を用いた。

実験結果

Fig. 1 は、(a) $Fe_{50}Co_{50}$ 、(b) $Fe_{45}Co_{45}Al_{10}$ のドット径 D = 100 nmの磁化曲線である。Al 添加無しの試料(a) $O H_c$ は約 1.5 kOe、Al 添加した試料(b)の H_c は約 2.6 kOe であり、Al 添加によって微細加工後の H_c が増加 している。Fig. 1(c)は、Al 添加量が 0, 10, 30 at.%の 3 種類の試料の H_c のD依存性である。全ての試料にお いて、Dの減少に従い H_c が向上している。

Fig. 1(d)は、連続膜で評価した K_u 値と、D = 100 nm の H_c の相関図である。 K_u の増加に伴い H_c は増加し ている。ここで、Al 添加量が0と10 at.%の試料(連 続膜)の規則度(S)は、それぞれ0.17と0.21であ った。これらの試料の K_u はほぼ同程度である。 H_c に注目すると、Al 添加量が0 at.%の試料では1.5 kOe、 10 at.%の試料では2.6 kOe であり、 K_u 値がほぼ同等で あるにもかかわらず、Al 添加によって H_c は約1.7 倍 向上している。このことから、Al 添加の効果は、規 則化促進の効果(すなわち規則化した試料はミリング 耐性が高い可能性)、あるいは Al_2O_3 等の不働態膜形 成による酸化防止効果を有する可能性が考えられる。



Figure 1. Perpendicular magnetization curves for the nanodots (D = 100 nm) of (a) Rh/Fe₅₀Co₅₀ (1 nm) and (b) Rh/Fe₄₅Co₄₅Al₁₀ (1 nm). (c) D dependences of perpendicular H_c . (d) Perpendicular H_c (D = 100 nm) as a function of K_u .

参考文献 [1] T. Hasegawa *et al.*, Sci. Rep. 7 (2017) 13215. [2] Y. Kota and A. Sakuma, Appl. Phys. Exp. 5 (2012) 113002. この研究は科研費(JP20H02832)の支援を受けた。