Fe-Co-N 薄膜への Al 添加による磁気異方性の増大

Enhancement of magnetic anisotropy for Fe-Co-N films by Al addition

武政友佑†,白井千尋,長谷川崇

秋田大学理工学部物質科学科,秋田市手形学園町1-1 (〒010-8502)

Y. Takemasa[†], C. Shirai, and T. Hasegawa

Department of Materials Science, Akita Univ., 1-1 Tegata Gakuen-machi, Akita City 010-8502, Japan

The effects of Al addition into Fe-Co-N films were investigated. A tetragonally distorted bct Fe-Co structure was formed by adding N, which was further stabilized by Al addition. Fe-Co-N and Fe-Co-Al-N films showed an axial ratio (*c/a*) of 1.12 and 1.18, respectively. The Fe-Co-Al-N film showed a maximum K_u -value of 1.24×10^7 erg/cm³ at c/a = 1.08, which was 14% larger than that of the Fe-Co-N film. This tendency, that the K_u -values of Fe-Co-Al-N are larger than those of Fe-Co-N, appeared in all ranges of *c/a*-values.

Key words: hard magnetic material, thin film, Fe-Co, tetragonal distortion, magnetic anisotropy

1. はじめに

Fe-Co 合金は、遷移金属合金中で最大の飽和磁化(Ma)と、比 較的高いキュリー温度を有する材料であるが、体心立方晶(bcc) であるため、一軸磁気異方性(Ku)をもたない軟磁性材料として 知られる。そのような中、Fe-Co格子に正方晶歪(bccを基本格子 とした場合の軸比 c/a=1.25)を導入することで高い Msと Kuか実 現することが、理論計算1),2)と実験3か5の両面から報告された.ま た, Fe-Coが正方晶構造 (bct) を有する場合には, 不規則状態よ りも規則状態をとった方が、より高い KL を有することが理論計算 で報告された2). これまでに、実験での正方晶歪の導入には様々な 元素添加が行われており 4~8, 置換型元素である V と侵入型元素 であるNの同時添加が有効であることが我々の最近の研究で明ら かになっている^{6,7}.しかし、VとNの同時添加は、正方晶歪の 導入には効果的だが、Fe-Co 合金と比べて M。と K. が低下する問 題がある. そこで本研究では、高い Maと Kaを合わせもつ組み合 わせ探索の観点から、Fe-Coへの添加元素として Al に注目した. Fe-Co-Al の三元状態図 ⁹を見ると、Fe-Co に比べて規則相の領域 が広く安定に分布することがわかる. そのため Kuのさらなる向上 が期待される。本研究では、Fe-Coに対してNのみを添加した試 料と、NとAlを同時添加した試料を作製し、比較することで、Al の添加効果を調べた。

2. 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~10⁷ Pa)を用いた. 基板には MgO(001)単結晶を用 いて,下地層として Rh を 20 nm,次いで磁性膜として Fe-Co-N あるいは Fe-Co-Al-N を膜厚 5 nm で順に成膜した. 成膜時の基板 加熱温度は, Rh では 300 °C, Fe-Co-N と Fe-Co-Al-N では 200 °C とした. なおこれらの温度は,相互拡散と結晶配向性を両立する ために最適化した値である.次いでその上に,SiO₂キャップ層 (膜 厚 5 nm)を室温で成膜した.N 添加量は,スパッタガスである Ar と N₂の混合比で制御した.Ar と N₂の合計圧力は 0.3 Pa で固 定し,本実験での N₂の分圧 (N₂/Ar + N₂)は 0–18% (0–0.054 Pa)で変化させた.Fe-Co および Fe-Co-Al の組成分析には電子線 マイクロアナライザ (EPMA),N組成の分析には EPMA と X 線 光電子分光分析装置を併用した。結晶構造解析には X 線回折装置 (In-plane XRD, Out-of-plane XRD, CuKa),磁気特性評価には 振動試料型磁力計(VSM)を用いた。

3. 実験結果と考察

3.1 結晶構造

Fig. 1 (a)は、Al を添加していない試料 MgO sub./Rh (20 nm)/(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{100-x}N_x (5 nm, x = 0-8.8 at.%)/SiO₂ (5 nm), (b) は、Al を添加した試料 MgO sub./Rh (20 nm)/((Fe_{0.5}Co_{0.5})_{0.9}Al_{0.1})_{100-x}N_x (5 nm, x = 0-6.9 at.%)/SiO₂ (5 nm)の In-plane XRD パターンである。Fig. 1 (a), (b) と もに、N 添加量 xが増加するにつれて、bcc-Fe-Co(200)の ピークが 66°付近から 70°付近まで、ほぼ連続的に変化して いることが分かる。これは格子定数 aの減少を示している。

Fig. 2 (a)は、Al を添加していない試料 MgO sub./Rh (20 nm)/(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{100-x}N_x (5 nm, x = 0--8.8 at.%)/SiO₂ (5 nm) の Out-of-plane XRD パターンである. x = 0 at.%から x = 7.5 at.% までは、bcc-Fe-Co(002)のピークか連続的に低角側にシフトしていることが分かる。しかし x = 8.8 at.%まで N 添加量を増加させると、48°付近の Rh(002)のピークのみか観察されるようになる。これは、Fe-Co の格子定数 cが、Rh の格子定数 c と一致するために、bcc-Fe-Co(002)ピークと Rh(002)ピークとか同位置に出ているものと考えられ、これと同様の結果は Fe-Co-VN でも報告されており、透過型電子顕微鏡を用いた観察でも確認されている^{6,7}.

Fig. 2 (b)は, Al を添加した試料 MgO sub./Rh (20 nm)/((Fe_{0.5}Co_{0.5})_{0.9}Al_{0.1})_{100-x}N_x (5 nm, x = 0-6.9 at.%)/SiO₂ (5 nm)の Out-of-plane XRD パターンである. x = 0 at.%か cx = 6.8 at.%までは, bcc-Fe-Co(002)のピークが連続的に 低角側にシフトしていることが分かり, x = 6.9 at.%では, Al を添加していない試料と同様に, Fe-Co の格子定数が Rh の格子定数とほぼ完全に一致したことで, bcc-Fe-Co(002)ピークと Rh(002)ピークとが同位置に出て いるものと考えられる. x が増加するにつれて, bcc-Fe-Co(002)ピークが確認しづらくなっているが, Fig. 2 (c) に示した試料の生データを拡大した図から, bcc-Fe-Co(002)ピークが確認される.

Fig. 3 (a) は, In-plane XRD と Out-of-plane XRD パタ ーンから算出した, Fe-Co-N と Fe-Co-Al-N の格子定数 a $e^{c} e^{N}$ 添加量 x に対してプロットしたものである. なお エラーバーは XRD ピークの半値幅をとっている. Fe-Co-N, Fe-Co-Al-Nともに, xが増加するにつれて aの値が減少し, cの値が増加している。Fe-Co-N では x = 8.8 at.%, Fe-Co-Al-N では x = 6.9 at.%の場合に, 両格子定数は Rh の格子定数とほぼ一致している. Fig. 3 (b)は, Fe-Co-N と Fe-Co-Al-Nの軸比 c/aをN添加量 xに対してプロットした ものである. ここで算出している軸比 c/a の基本格子は bcc をベースとしており, 例えば da=1.0 では bcc, da=1.41 ではfccとなる。Fe-Co-NとFe-Co-Al-Nともに、xの増加 に依存して c/a は向上している.特に注目すべき点として, Fe-Co-N では x=7.5 at.%の場合に c/a = 1.10, Fe-Co-Al-N では x=6.8 at.%の場合に c/a=1.14 程度の正方晶歪が導入 されることがわかる. また, Fe-Co-N では x = 8.8 at.%, Fe-Co-N では x = 6.9 at.%の場合に軸比は c/a = 1.41 とな り,結晶構造は fcc へと変態していることがわかる。以上 の結果から、Fe-Co-Al への N 添加は正方晶歪の導入に効 果的であること、また Al と N の同時添加は N のみの添加 の場合と比べて正方晶歪の導入に対してより効果的である ことがわかった.

3.2 磁気特性

Fig. 4 (a)は、Al を添加していない試料 MgO sub/Rh (20 nm)/(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{100-x}N_x(5 nm, x = 0-8.8 at.%)/SiO₂ (5 nm), (b) は Al を添加した 試料 MgO sub/Rh (20 nm)/((Fe_{0.5}Co_{0.5})_{0.9}Al_{0.1})_{100-x}N_x(5 nm, x = 0-6.9 at.%)/SiO₂ (5



Fig. 1 In-plane XRD patterns of (a) MgO sub/Rh (20 nm)/(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{100-x}N_x (5 nm, x = 0-8.8 at.%)/SiO₂ (5 nm) and (b) MgO sub/Rh (20 nm)/((Fe_{0.5}Co_{0.5})_{0.9}Al_{0.1})_{100-x}N_x (5 nm, x = 0-6.9 at.%)/SiO₂ (5 nm) films¹⁰.

nm)の, VSM 測定により得られた磁化曲線である. ●のプロット は膜面内方向 (//) に磁場を印加した場合, ○のプロットは膜面垂 直方向 (⊥) に磁場を印加した場合の磁化曲線である. 全ての試 料において, 磁化容易軸は膜面内方向となっている.

Fig. 5 (a)は、Fig. 4 の磁化曲線から飽和磁化 (M) を求め、それらを x に対してプロットしたものである.なおエラーバーは VSM 測定のノイズ幅をとっている。Fe-Co-N では 1715 emu/cm³ から 1375 emu/cm³ に減少、Fe-Co-Al-N では 1671 emu/cm³から 1321 emu/cm³に減少している。Fig. 5 (b)は、Fig. 4 の磁化曲線から異方性磁界 ($H_{\rm a}$) を求め、それらを x に対してプロットしたものである。Fe-Co-N では x = 5.8 at.%の場合に極小値 の 6.74 kOe をとっているのに対して、Fe-Co-Al-N では x = 4.5 at.%の場合に極小値の 2.50 kOe をとっている。これらの $H_{\rm a}$ の極



Fig. 2 Out-of-plane XRD patterns of (a) MgO sub./Rh (20 nm)/(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{100-x}N_x (5 nm, x = 0-8.8 at.%)/SiO₂ (5 nm) and (b) MgO sub./Rh (20 nm)/((Fe_{0.5}Co_{0.5})_{0.9}Al_{0.1})_{100-x}N_x (5 nm, x = 0-6.9 at.%)/SiO₂ (5 nm) films¹⁰. (c) Enlarged XRD patterns at the range of 45–70 degrees.

小値に注目すると、Al を添加した試料の方が大幅に小さな値となっており、これは垂直磁気異方性の大幅な向上を意味していると考える.

そのため次は磁気異方性に注目し、上記の H. と M. から実効的 な磁気異方性定数を求め、さらに形状磁気異方性定数の分を補正 することで、一軸磁気異方性定数(Ku)を算出した.反磁場係数 は膜面垂直方向を 1、膜面内方向を 0 とし、以下の式(1)を用いて 算出した.

$$K_{\rm u} = 2 \,\pi \, M_{\rm s}^2 - M_{\rm s} \, H_{\rm k}/2. \tag{1}$$

Fig. 6 (a)は K_u をN添加量 xに対してプロットしたもの, (b)は K_u を軸比 c/a に対してプロットしたものである. Fe-Co-N はo, Fe-Co-Al-N は●で示している. Fig. 6 (a)をみると, Fe-Co-N と Fe-Co-Al-N ともに, K_u は x=3-5 at.%で極大を示している. また, Fe-Co-Al-N の方が, Fe-Co-N よりも総じて高い K_u が得られてい ることがわかる. Fig. 6 (b)をみると, Fe-Co-N と Fe-Co-Al-N と もに, K_u は $c/a = 1.05 \sim 1.08$ 付近で極大を示している. 例えば





Fig. 3 N composition (*x*) dependences of (a) lattice constants $a(\blacktriangle, \bigtriangleup)$ and $c(\bullet, \circ)$, and (b) axial ratio c/a of (Fe_{0.5}Co_{0.5})_{100-x}N_x (\bigstar, \bullet) and ((Fe_{0.5}Co_{0.5})_{0.9}Al_{0.1})_{100-x}N_x (\bigtriangleup, \circ) films¹⁰.

Fig. 4 Magnetization curves of (a) $(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{100}$ - xN_x (5 nm, x = 0-8.8 at.%) and (b) $((Fe_{0.5}Co_{0.5})_{0.9}Al_{0.1})_{100}$ - xN_x (5 nm, x = 0-6.9 at.%) films¹⁰.

Fe-Co-N では ca = 1.05 のときに $K_u = 1.09 \times 10^7$ erg/cm³の最大 値が得られ, Fe-Co-Al-N では, ca = 1.08 のときに $K_u = 1.24 \times 10^7$ erg/cm³の最大値が得られており, Fe-Co-Al-N の方か約 14%高く なっている. また, ca がほぼ同じ値の場合に注目すると, Fe-Co-Al-N の方が Fe-Co-N よりも総じて高い K_u を示す傾向が見 られる. 以上の結果より, 正方晶構造を有する Fe-Co-N への Al 添加は, K_u の向上に有効であることがわかる.

Al を添加することで K_a が向上する理由としては、確かな結論は 導き出せていないが、規則化の促進効果が考えられる。Fe-Co-Al の三元状態図を見ると、Fe-Co よりも Fe-Co-Al の方が規則相の領 域が広く安定に分布することがわかる⁹.また Fe-Co は、正方晶 構造 (ca = 1.25)を有する場合、不規則構造よりも規則構造の方 が高い K_a を有することが洗の理論計算で示されており^{1),2}, この 傾向は我々の Advance/PHASE code を用いた理論計算 (Advance package software, Advance Soft Corp., Japan)の結果とも一致す る。以上より、本研究における Fe-Co-Al-N でも、Al 添加によっ



Fig. 5 N composition (*x*) dependences of (a) saturation magnetization M_s and (b) anisotropy field H_k of $(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{100\cdot x}N_x$ (\circ) and $((Fe_{0.5}Co_{0.5})_{0.9}Al_{0.1})_{100\cdot x}N_x$ (\bullet) films¹⁰.



Fig. 6 Magnetocrystalline anisotropy constant K_{u} , as a function of (a) N composition x and (b) axial ratio c/a of $(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{100}\text{,}\text{N}_x(\circ)$ and $((\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{0.9}\text{Al}_{0.1})_{100}\text{,}\text{N}_x(\bullet)$ films¹⁰.

て規則度か向上し、それに伴い広が向上した可能性が考えられる.

4. まとめ

Fe-Co-N への Al 添加効果を明らかにするために、Al を 添加していない試料 MgO sub./Rh (20 nm)/(Fe_{0.5}Co_{0.5})₁₀₀₋ $_xN_x$ (5 nm, x = 0-8.8 at.%)/SiO₂ (5 nm)と Al を添加した試 料 MgO sub./Rh (20 nm)/((Fe_{0.5}Co_{0.5})_{0.9}Al_{0.1})_{100-x}N_x (5 nm, x = 0-6.9 at.%)/SiO₂ (5 nm)の 2 種類の試料を作製した.

 $K_{\rm u}$ の最大値に注目した場合,Fe-Co-Nではc/a = 1.05の ときに最大値 $K_{\rm u}$ = 1.09 × 10⁷ erg/cm³,Fe-Co-Al-Nではc/a= 1.08のときに最大値 $K_{\rm u}$ = 1.24 × 10⁷ erg/cm³を示した.

次いで c/a 値が同等である試料の Ku 値に注目すると, Fe-Co-N に比べて Fe-Co-Al-N の方が総じて高い値を示し た.また、Fe-Co-V-N に関する我々の先行研究と今回の Fe-Co-Al-N とを比較すると、同等の c/a 値を有する試料に 注目した場合、Fe-Co-V-N では c/a = 1.11 のときに $K_u = 1.08$ × 10⁷ erg/cm³、Fe-Co-Al-N では c/a = 1.08 のときに $K_u = 1.24 \times$ 10⁷ erg/cm³を示し、Al を添加した試料の方が高い KLが得ら れている。以上より Al は Fe-Co をベースとする磁石材料 の開発において重要な添加元素になりうると考える。

謝辞 本研究は NEDO, ASRC, 東北大学金属材料研究所 (19K0050)の支援を受けた.

References

- T. Burkert, L. Nordstrom, O. Eriksson, and O. Heinonen: *Phys. Rev. Lett.* 93, 027203 (2004).
- Y. Kota, and A. Sakuma: Applied Physics Express, 5, 113002 (2012).

- 3) H. Oomiya, B. Wang, S. Yoshida, T. Kataguchi, K. Takahashi, S. Saito, N. Inami, T. Ueno, K. Ono, and S. Ishio: *Journal of Physics D: Applied Physics*, 48, 475003 (2015).
- 4) S. Ishio, T. Hasegawa, S. Yoshida, S. Kanatani, K. Takahashi, K. Kumagai, and M. Hirao: *Magnetics Japan (Magune)*, **12 (1)**, 21-25 (2017).
- 5) K. Takahashi, M. Sakamoto, K. Kumagai, T. Hasegawa, and S. Ishio: *Journal of Physics D: Applied Physics*, **51**, 065005, (2018).
- T. Hasegawa, T. Niibori, Y. Takemasa, and M. Oikawa: *Sci.Rep.*, 9, 5248 (2019).
- T. Hasegawa, C. Shirai, Y. Takemasa, and Y. Seki: *AIP Advances*, **10**, 015110 (2020).
- 8) K. Sunaga, S. Kadowaki, M. Tsunoda, and M. Takahashi: *Phys. Status Solidi b*, **241**, 1701–1705 (2004).
- 9) V. Raghavan: Journal of Phase Equilibria, 23, 5 (2002).
- 10) Y. Takemasa, C. Shirai, and T. Hasegawa: The Papers of Technical Meeting on "Magnetics", IEE Japan, Mag-19-079-091, 13-16 (2019).

2019年10月31日受理 2020年1月17日再受理 2020年1月21日採録