



La 添加した Fe-Ga 薄膜における構造と磁気特性

Structural Characteristics and Magnetic Properties of La doped Fe-Ga Thin Films

西名 竜哉^{a)}・室賀 翔^{a)}・宮崎 孝道^{b)}・遠藤 恭^{a, c)†}

^{a)}東北大学大学院工学研究科, 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-05 (〒980-8579)

^{b)}東北大学工学部, 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-05 (〒980-8579)

^{c)}東北大学先端スピントロニクス研究開発センター, 仙台市青葉区片平 2-1-1 (〒980-8577)

R. Nishina^{a)}, S. Muroga^{a)}, T. Miyazaki^{b)}, and Y. Endo^{a, c)†}

^{a)}Graduate School of Engineering, Tohoku University, 6-6-05 Aoba, Aramaki, Aoba-ku, Sendai 980-8579, Japan

^{b)}Faculty of Engineering, Tohoku University, 6-6-05 Aoba, Aramaki, Aoba-ku, Sendai 980-8579, Japan

^{c)}Center for Science and Innovation in Spintronics (CSIS), Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai 980-8577, Japan

This paper describes a study on the structural characteristics and magnetic properties of La doped Fe-Ga (Fe-Ga-La) thin films with a thickness of 50 nm. The Fe-Ga-La films showed a bcc polycrystalline structure regardless of the La content, and their crystallite size became smaller as the La content increased. Both soft magnetic properties and high-frequency magnetic properties were markedly improved in a range of La content above 4.6 at. %, which might be attributed to induced uniaxial magnetic anisotropy and magnetic inhomogeneity. In particular, the saturation magnetostriction of the films became maximum at a La content of 0.8 at. %, and its value was approximately 61.2 ppm. This result is similar to that of bulk Fe-Ga alloy with rare-earth doping. Thus, slight rare-earth doping plays an important role in the improvement of the saturation magnetostriction in Fe-Ga polycrystalline films.

Key words: Fe-Ga alloy film, Rare-earth doping, Magnetostriction, Magnetization dynamics, Soft magnetic properties

1. はじめに

IoT(Internet of Things)を広く普及させるためには電源の確保が課題であり, エナジーハーベスティング技術はその課題を解決する方法の一つである. この技術は環境中に存在する微量な未利用エネルギーを回収して発電させる技術である. なかでも, 「振動」を未利用エネルギーとして回収し発電させる技術である振動発電はエネルギー源が多く, その汎用性が高いことが知られている¹⁾. また, この発電では, 静電誘導, 電磁誘導, 圧電, 逆磁歪を用いた小型の発電素子として利用されている. とりわけ, 逆磁歪を利用した発電素子, すなわち磁歪式振動発電素子は, 構造がとても簡便であり耐久性に優れ, 高効率であるという特長を有している^{2,3)}. 磁歪式振動発電素子をさらに高効率化するためには, 発電を担う磁歪材料として低保磁力・高飽和磁化を有することが必須であり, 既存の磁歪材料における磁気特性を改善する必要がある.

磁歪材料は, テルフェノール-D(Tb-Dy-Fe), Fe-Ga 合金などである. テルフェノール-D は約 1600 ppm と非常に高い飽和磁歪を有するものの, 機械的強度が乏しくかつ製造コストが高いことが欠点である^{4,6)}. 一方で, Fe-Ga 合金は最大 400 ppm と比較的高い飽和磁歪を有し, 延性に優れ, 製造コストが低いといった特長を有していることから, 磁歪材料として期待されている⁷⁻⁹⁾. このことから, Fe-Ga 合金では, バルク合金だけではなく, 高周波化, 高密度化を目的とした Fe-Ga 薄膜に関する研究も積極的に進められている¹⁰⁻¹⁵⁾. Fe-Ga 多結晶薄膜は 60 ppm 程度の飽和磁歪, 保磁力・ダンピング定数が高く, 振動発電素子への応用が困難である.

したがって, このような Fe-Ga 多結晶薄膜の磁気特性を改善するために, 第三元素添加した Fe-Ga 薄膜における構造と磁気特性に関する研究が行われてきた. 第三元素として軽元素である B や C を添加すると, Fe-Ga 多結晶薄膜の磁気特性を大幅に改善できることが報告されている¹⁶⁻¹⁸⁾. また, 軽元素以外の第三元素添加に関しては, 希土類元素を微量添加したバルク形状の Fe-Ga 合金において飽和磁歪の値が増加することが報告されている^{19,20)}. その一方で, 希土類元素を添加した Fe-Ga 多結晶薄膜の磁気特性に関する研究報告例はほとんどない.

本研究では, 添加する希土類元素として, ランタノイドにおけるプロトタイプとなる先頭の元素で, ランタノイドの中で原子半径が最も大きく安定な第三族元素である La を選択した. このような特長を有する La を Fe-Ga に添加することにより, 結晶構造もしくは電子構造を変化させて, 磁気特性に影響を与えることが期待できるからである. ここでは, La を添加した Fe-Ga 多結晶薄膜における構造と磁気特性を詳細に検討した結果について報告する.

2. 実験方法

試料の作製には, DC マグネトロンスパッタ装置を用い, 試料組成は, スパッタによる製膜時に Fe₇₅Ga₂₅ ターゲット (4 inch φ, 1.5 mm 厚) 上に La チップ (10 mm 角, 1 mm 厚) を載せて, その枚数を変化させることによって制御した. 作製した試料の構成はガラス基板上に製膜した 50 nm 厚の Fe_{75-0.75x}Ga_{25-0.25x}La_x(Fe-Ga-La) 単層膜である. なお, 酸化防止のために, 試料表面に 5 nm 厚の Cu キャップ層を製膜した. 作製した Fe-Ga-La 薄膜の組成は, エネルギー分

Corresponding author: Y. Endo (e-mail: yasushi.endo.c1@tohoku.ac.jp).

散型 X 線分析 (Energy Dispersive X-ray spectroscopy: EDX) 装置を用いて測定し, La 組成(x)は 0–10.3 at.% であった。

作製した Fe-Ga-La 薄膜の結晶構造に関しては, Cu-K α 線を用いた X 線回折(X-ray Diffraction: XRD)装置および透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope: TEM)を用いて評価した。また, 作製した試料の磁気特性に関しては, 振動試料型磁力計(Vibration Sample Magnetometer: VSM)を用いて磁化曲線測定を行い, 飽和磁化(4 πM_s)と残留磁化比(M_r/M_s)を評価した。光透過法による超高感度薄膜磁歪測定装置を用いて回転磁界中で磁歪測定を行い, 飽和磁歪(λ_s)を評価した。この測定により得られる磁界変化に対する磁歪の最大変化量(最大ピエゾ磁気定数($(d\lambda/dH)_{MAX}$))とフェライトヨーク法から求めた磁化容易軸の比透磁率(μ_r)を,

$$k^2 = \frac{1}{(\mu_r - 1)} \left(\frac{d\lambda}{dH} \right)_{max} E \quad (1)$$

にあてはめて電気機械結合係数(k)を評価した²¹⁾。なお, E は試料のヤング率であり, 今回は Fe-Ga バルクのヤング率を用いた。また, ブロードバンド強磁性共鳴(Broadband Ferromagnetic Resonance: B-FMR)測定法を用いて S パラメータの周波数スペクトル測定を行い, 面内有効ダンピング定数などの磁気パラメータを評価した。なお, すべての測定は室温で行われた。

3. 実験結果および考察

3.1 結晶構造

Fig. 1 は Fe-Ga-La 薄膜における XRD パターンの La 組成依存性である。いずれの La 組成(x)においても, 44.3° 付近に回折ピークを観測でき, bcc Fe-Ga(110)に由来するものと考えられる²²⁾。これらの回折ピーク位置は, La 組成 0.8 at.% ではわずかに高角側へ移動した後, La 組成を 6.1 at.% まで増加させると低角側へ移動した。さらに, La 組成を増加させると再び高角側へ移動した。この挙動は, La と他の元素との原子半径の違いだけではなく, 他の元素サイトの La による置換や薄膜内の応力の La 添加による影響など詳細に検討する必要がある。また, これらの回折ピークの強度は, La 組成の増加とともに減少し, 一方で回折ピークの半値幅は La 組成の増加とともに広がった。これらの結果は, La 添加によって結晶性の低下と膜厚方向の結晶子サイズが減少していることによるものと考えられる。

さらに, Fe-Ga-La 薄膜における結晶構造の La 添加効果を明確にするために, これらの薄膜における制限視野回折パターンの観察を行った。これらの典型的な結果を Fig. 2 に示す。制限視野回折像からわかるように(Fig.2(a)), La 添加をしていない場合には, 複数の明瞭な回折リングが観測され, bcc Fe-Ga (110), (200), (211) によるものである²²⁾。一方で, La を十分に添加した 10.3 at.% の場合には, bcc Fe-Ga(110)に由来する回折リングのみ観測できた。これらの結果は, La 添加により薄膜の結晶性が低下したことを示唆している。

以上の結果から, Fe-Ga-La 薄膜の結晶構造は La 組成によらず

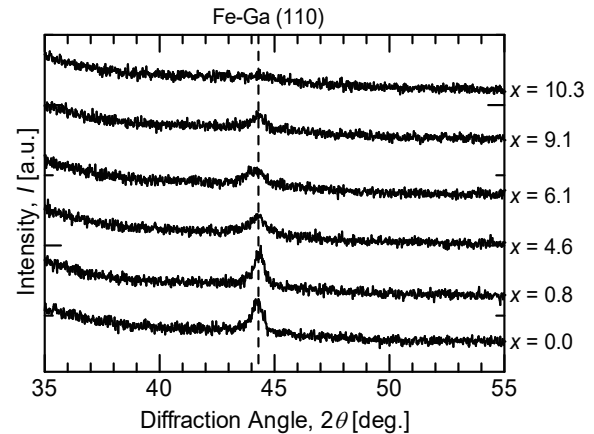


Fig. 1 XRD pattern as function of La content (x) for 50-nm-thick Fe_{75-0.75x}Ga_{25-0.25x}La_x films. The inset is enlarged scale around (110) peak.

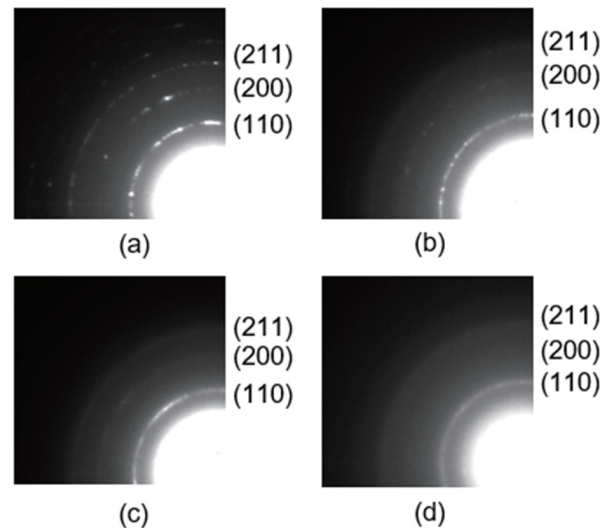


Fig. 2 Electron diffraction pattern of 50-nm-thick Fe_{75-0.75x}Ga_{25-0.25x}La_x thin films ((a) x=0, (b) x=0.8, (c) x=6.1, and (d) x=10.3).

bcc 多結晶構造であり, La 組成の増加とともに結晶性が低下し, 膜厚方向の結晶子サイズが低下していることがわかった。

3.2 磁気特性

Fig. 3 は Fe-Ga-La 薄膜における磁化曲線の一例である。図中の 0° および 90° は外部磁界の印加方向で, 膜面内の任意の方向とその向きと直交する方向を表している。磁化曲線の形状は La 組成によって異なった。La 組成が 1 at.% 以下の場合(Fig. 3(a), (b)), 磁化曲線の形状は外部磁界の印加方向によらずヒステリシスの膨らんだ形状となった。この結果は, 磁化の向きが膜面内方向でランダムとなっていることによるものと考えられる。一方で, La 組成が 4 at.% 以上の場合(Fig. 3(c), (d)), 外部磁界の印加方向によって形状が異なり, 角形状とヒステリシスの閉じた形状となった。これらの形状の違いは, 膜面内で誘導磁気異方性が発生したことによる

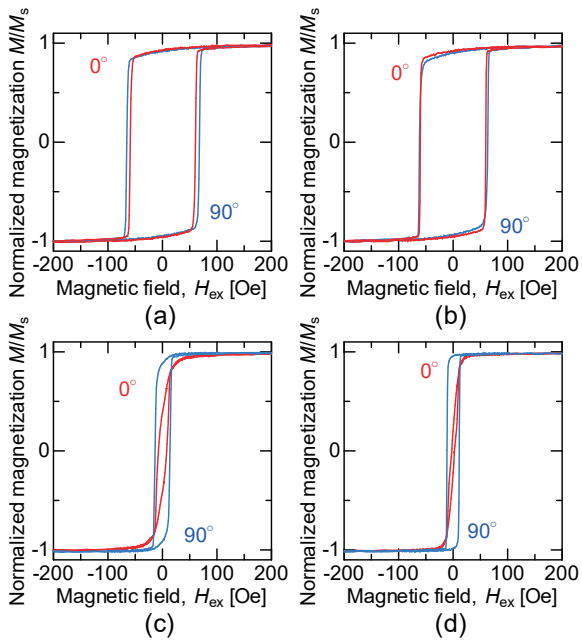


Fig. 3 Magnetization loops of 50-nm-thick $\text{Fe}_{75-0.75x}\text{Ga}_{25-0.25x}\text{La}_x$ thin films ((a) $x=0$, (b) $x=0.8$, (c) $x=6.1$, and (d) $x=10.3$).

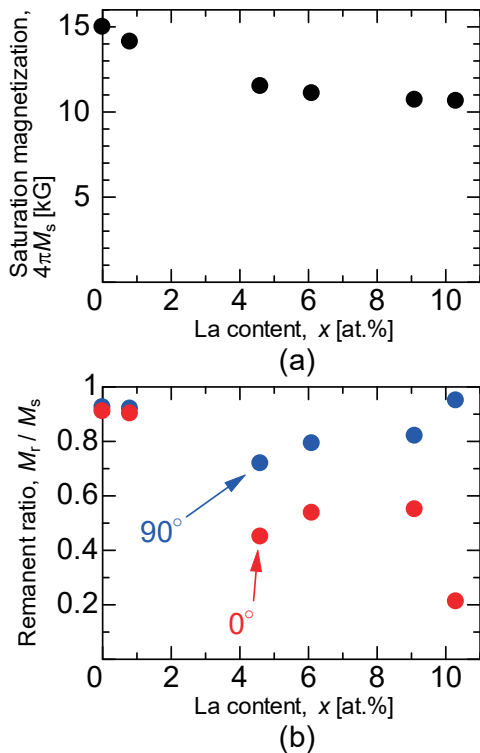


Fig. 4 Changes in (a) saturation magnetization (M_s) and (b) remanence ratio (M_r/M_s) of 50-nm-thick $\text{Fe}_{75-0.75x}\text{Ga}_{25-0.25x}\text{La}_x$ films with La content (x).

よるものと考えられる。

これらの形状の違いは、膜面内で誘導磁気異方性が発生したことによるものと考えられる。

得られたすべての磁化曲線から、Fe-Ga-La 薄膜の飽和磁化

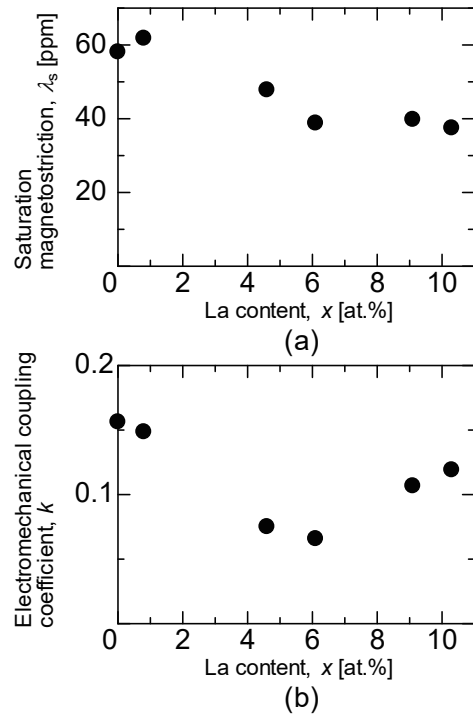


Fig. 5 Changes in (a) saturation magnetostriction (λ_s) and (b) electromechanical coupling coefficient (k) of 50-nm-thick $\text{Fe}_{75-0.75x}\text{Ga}_{25-0.25x}\text{La}_x$ films.

($4\pi M_s$)と残留磁化比(M_r/M_s)を評価し、それらのパラメータを La 組成の関数として Fig. 4 にまとめた。 $4\pi M_s$ に関しては(Fig. 4(a)), La 組成の増加にともない単調に減少した。この挙動は、非磁性元素である La を添加したことによるものと考えられる。 M_r/M_s に関しては(Fig. 4(b)), Fig. 3 で示した磁化曲線形状の La 組成による変化と同様の傾向となった。すなわち、1 at.%以下の La 組成では外部磁界の印加方向による差異がなく、それらの値は 0.9 程度となった。また、4 at.%以上の La 組成では外部磁界の印加方向によって異なり、 0° 方向の値は 0.20–0.55 となり、 90° 方向の値は 0.70–0.95 となった。これらの結果は、膜面内の磁化が La 組成の増加にともないランダム配向から一方向へ向きやすくなることを意味している。この原因については、La 組成の増加にともない膜面垂直方向の結晶子サイズが減少し微結晶化し、結晶磁気異方性が弱くなり、その一方で製膜時の基板拘束によって発生する応力由来誘導一軸磁気異方性が顕在化したことによるものと考えられる。以上の結果から、Fe-Ga-La 薄膜では、La 組成の増加にともない、その軟磁気特性が著しく改善されることがわかった。

Fig. 5 は Fe-Ga-La 薄膜における飽和磁歪(λ_s)および電気機械結合係数(k)の La 組成依存性である。 λ_s に関しては(Fig. 5(a)), La をわずかに添加すると増加し、La をさらに添加すると減少した。また、 λ_s 値は La 組成 0 at.% のとき約 58 ppm となり、この値は他グループや我々の先行研究で得られた Fe-Ga 多結晶薄膜における λ_s と同程度であった^{11), 13)–15)}。また、La 組成 0.8 at.% のとき約 61 ppm で極大となった。この結果は Fe-Ga-La バルク合金と

類似した傾向であり²³⁾、希土類元素の微量添加より Fe-Ga 多結晶薄膜の磁歪量が向上することを表している。その一方で、振動発電素子へ応用するためには、更なる磁歪量の向上が必須であり、他の希土類元素添加効果についても検討すべきであることを示唆している。一方、 k に関しては(Fig. 5(b))、その値は La 組成の増加とともに 0.15 付近から減少し、6.1 at.% の La 組成において極小値をとり、さらに La 組成を増加させると約 0.12 まで増加した。 λ_s 値および k 値は、いずれも軽元素添加した Fe-Ga 薄膜の場合と比べて低くなった¹³⁻¹⁴⁾。この原因については今後検討していく。

Fe-Ga-La 薄膜における動的磁気特性の La 添加効果を詳細に検討するために、さまざまな周波数(f)での S パラメータの外部磁界による変化を測定した。その結果、すべての S パラメータのスペクトルにおいて FMR に由来するピークを観測できた。観測されたすべてのピークに対してローレンツ関数によるフィッティングを行い、共鳴磁界(H_{Res})と半値幅(ΔH_{Res})を評価した。次に、 f と H_{Res} との関係から Kittel の式を用いて有効飽和磁化($4\pi M_{s,\text{eff}}$)と有効面内異方性磁界($H_{k,\text{eff}}$)を算出した²⁴⁾。また、 ΔH_{Res} と f との関係は線形関係にあり、線形フィッティングにより得られた傾きと y 切片から面内有効ダンピング定数($\alpha_{\parallel,\text{eff}}$)と磁気不均一線幅($\Delta H(0)$)を算出した²⁵⁾。これらの結果を La 組成の関数として Fig. 6 にまとめた。 $4\pi M_{s,\text{eff}}$ に関しては(Fig. 6(a))、VSM による磁化曲線測定から得られた $4\pi M_s$ の場合と同じように、La 組成の増加とともにほぼ単調に減少した。また、それらの値はいずれも VSM 測定による結果($4\pi M_s$ 値)と比べて低くなった。この差異は膜面垂直方向に向けた磁化の成分によるものか、表面磁気異方性によるものと考えられる。 $H_{k,\text{eff}}$ に関しては(Fig. 6(b))、La を添加していない場合を除いて、La 組成の増加とともに 370 Oe 程度から 50 Oe 付近まで著しく減少した後、4.6 at.% 以上の La 組成では 50 Oe 程度とほぼ一定となった。この結果は磁化曲線形状の La 組成による変化と類似した傾向であり、わずかな La 添加の場合には異方性が分散したことによるもので、一方で 4.6 at.% 以上の La 組成では誘導軸磁気異方性に起因したものと考えられる。 $\alpha_{\parallel,\text{eff}}$ に関しては(Fig. 6(c))、La 組成の増加とともに減少し、6.1 at.% の La 組成で極小をとり、さらに La 組成を増加させると増加する傾向となった。この傾向は磁歪の La 組成依存性と類似した結果であり、磁歪と相関性がある可能性を示唆している。また、 $\alpha_{\parallel,\text{eff}}$ 値は La を添加すると Fe-Ga 薄膜に比べて低く、La 添加によって軟磁気特性が改善されたことと関連性があるものと考えられる。

さらに、 $\Delta H(0)$ に関しては(Fig. 6(d))、La 組成の増加とともに 260 Oe 程度から 100 Oe 以下まで著しく減少し、4.6 at.% 以上の La 組成において緩やかに減少した。この結果は、磁気異方性の分散もしくはマグノン散乱等による磁気的不均一性が La 添加により著しく低下したことを意味している。このように、以上の結果は、Fe-Ga-La 薄膜において La を添加すると膜面内方向の磁気的不均一性が著しく抑制され、その動的磁気特性が十分に改善できることを示している。

4. 結論

本研究では、希土類元素である La を添加した Fe-Ga 薄

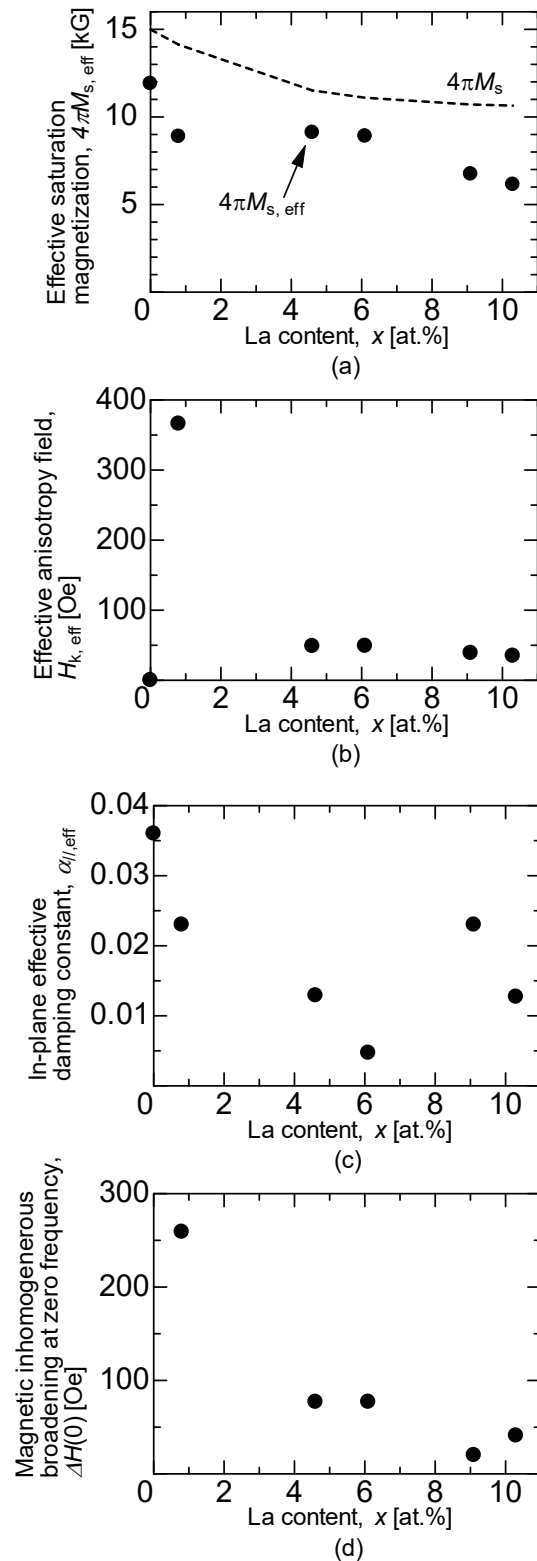


Fig. 6 Dependence of (a) effective saturation magnetization ($4\pi M_{s,\text{eff}}$), (b) effective anisotropy field ($H_{k,\text{eff}}$), (c) in-plane effective damping constant ($\alpha_{\parallel,\text{eff}}$), and (d) magnetic inhomogeneous broadening at zero frequency ($\Delta H(0)$) on La content (x) for 50-nm-thick Fe_{75-0.75x}Ga_{25-0.25x}La_x films.

膜における構造と磁気特性について検討し、以下の知見を得た。

構造に関しては、La 組成に依存せず bcc 多結晶であり、La 組成の増加とともに膜厚方向の結晶子サイズが低下し、微結晶化していることがわかった。また、磁気特性に関しては、4.6 at.%以上の La 組成において膜面内で誘導一軸磁気異方性が発生し、磁氣的不均一性が低下することにより、静的・動的磁気特性が著しく改善されることがわかった。特に、磁歪特性に関しては、飽和磁歪は La を 0.8 at.%添加すると最大となり、その値は約 61 ppm であった。この結果はバルク形状と同様の傾向であり、Fe-Ga 薄膜への希土類元素のわずかな添加が磁歪特性の向上に有効である可能性を示唆している。

謝辞 本研究の一部は、文部科学省次世代 X-nics 半導体創成拠点形成事業 JPJ011438 の助成を受けた。また、本研究の一部は、東北大学 CSIS, 東北大学 CSRN, 東北大学 CIES および ASRC の支援のもと行われた。

References

- 1) T. Ueno: *AIP Adv.*, **9**, 035018 (2019).
- 2) S. Kita, T. Ueno, and S. Yamada: *J. Appl. Phys.*, **117**, 17B508 (2015).
- 3) T. Ueno: *J. Appl. Phys.*, **117**, 17A740 (2015).
- 4) A. E. Clark, H. S. Belson, and N. Tamagawa: *AIP Conf. Proc.*, **10**, 749 (1973).
- 5) J.H. Liu, C.B. Jiang, and H.B. Xu: *Sci. China Tech. Sci.*, **55**, 1319 (2012).
- 6) A. Emdadi, V. V. Palacheva, V. V. Cheverikin, S. Divinski, G. Wilde, and I. S. Golovin: *J. Alloys Comp.*, **758**, 214 (2018).
- 7) E. M. Summers, T. A. Lograsso, and M. Wun-Fogle: *J. Mater. Sci.*, **42**, 9582 (2007).
- 8) T. Takahashi, T. Seiko, and Y. Furuya: *Scr. Mater.*, **61**, 5 (2009).
- 9) J. Atulasimha and A. B. Flatau: *Smart Mater. Struct.*, **20**, 20043001 (2011).
- 10) A. Javed, N. A. Morley, and M. R. J. Gibbs: *J. Magn. Magn. Mater.*, **321**, 2877 (2009).
- 11) Y. Yu, Q. Zhan, J. Wei, J. Wang, G. Dai, Z. Zho, X. Zhang, Y. Liu, H. Yang, Y. Zhang, S. Xie, B. Wang, and R.-W. Li: *Appl. Phys. Lett.*, **106**, 162405 (2015).
- 12) Y. Endo, T. Sakai, T. Miyazaki, and Y. Shimada: *IEEE Trans. Magn.*, **53**, 2502305 (2017).
- 13) Y. Endo, Y. Kawabe, T. Miyazaki, and Y. Shimada: *J. Magn. Magn. Mater.*, **487**, 165323 (2019).
- 14) Y. Kawabe, Y. Endo, and T. Takamichi: *T. Magn. Soc. Jpn. (Special Issues)*, **3**, 34 (2019).
- 15) Y. Endo: *Materia Jpn.*, **59**, 26 (2020).
- 16) D. Cao, X. Cheng, L. Pan, H. Feng, C. Zhao, Z. Zhu, Q. Li, J. Xu, S. Li, Q. Liu, and J. Wang: *AIP Adv.*, **7**, 115009 (2017).
- 17) X. Liang, C. Dong, S. J. Celestin, X. Wang, H. Chen, K. S. Ziemer, M. Page, M. E. McConney, J. G. Jones, B. M. Howe, and N. X. Sun: *IEEE Magn. Lett.*, **10**, 550705 (2019).
- 18) S. Muramatsu, T. Takamichi, and Y. Endo: *AIP Adv.*, **11**, 025114 (2021).
- 19) Y. He, C. Jiang, W. Wu, B. Wang, H. Duan, H. Wang, T. Zhang, J. Wang, J. Liu, Z. Zhang, P. Stamenov, J. M. D. Coey, and H. Xu: *Acta Mater.*, **109**, 177 (2016).
- 20) T. D. Zhou, Y. Zhang, D. Luan, and Q. Cai: *J. Rare Earths*, **36**, 721 (2018).
- 21) IEEJ Technical Committee on Magnetism: *Magnetism – Fundamentals and Applications – (Revised Edition)*, p.102 (Corona, Tokyo, 2013).
- 22) K. H. J. Buschow, P. G. van Engen, and R.J. Jongebreur: *J. Magn. Magn. Mater.*, **38**, 1 (1983).
- 23) M. Sun, A. Balagurov, I. Bobrikov, X. Wang, W. Wen, I. S. Golovin, and Q. Fang: *J. Mater. Sci. Tech.*, **72**, 69 (2021).
- 24) C. Kittel: *Phys. Rev.*, **73**, 155 (1948).
- 25) T. D. Rossing: *J. Appl. Phys.*, **34**, 995 (1963).

2023年10月31日受理, 2024年1月17日採録