

レアメタルフリー高機能磁性材料 $L1_0$ 型 FeCo の応用研究

代表研究者 東京理科大学 基礎工学部 准教授 小嗣 真人

共同研究者 東京理科大学 基礎工学部 教授 田村 隆治

1. 緒言

電気自動車の急速な普及を背景に、永久磁石の世界的需要は急速な拡大を続けており、2020年には年間 160 kt もの永久磁石が必要になると予測されている。また次世代電気自動車には発電効率の向上が求められており、ネオジム磁石を超える高い $(BH)_{\max}$ が要求されている。さらには資源の偏在性によってネオジムおよびディスプロシウム の供給には不安定性が残されている。

鉄とコバルトが原子レベルで規則配列した $L1_0$ 型 FeCo 規則合金($L1_0$ -FeCo)は、レアメタルフリーで極めて高い磁気機能を示すことが大きな特徴であり、第一原理計算では 1×10^8 erg/cc を超す極めて高い磁気異方性と 2.0 T を超す高い磁化、940 K を超す高いキュリー一点が予測されている (図 1) ^{1,2)}。

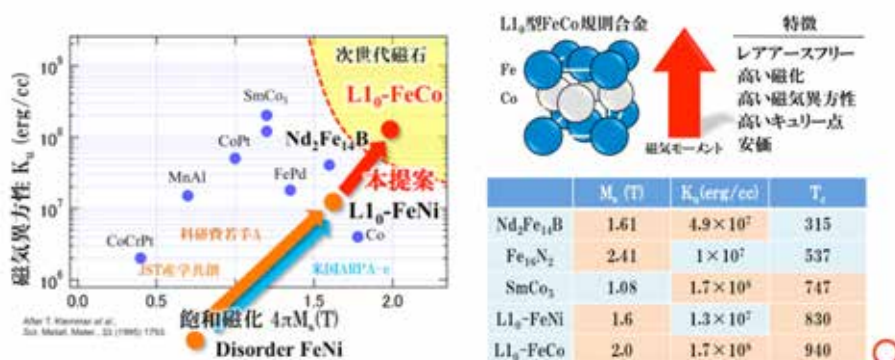


図 1 レアメタルフリー高機能磁性材料 $L1_0$ -FeCo の創成

これは世界最強とされるネオジム磁石を超える磁気機能であり、次世代自動車用の高効率モーターとして、環境資源とエネルギー問題を一挙に解決する可能性を秘めている。

その一方で、FeCo 合金は元来、(bcc-based) B2 構造が最安定で(fcc-based) $L1_0$ 構造は非平衡構造であることから $L1_0$ -FeCo は超薄膜域でしか構造を維持できず^{3,4)}、その作製プロセスは未だに確立されておらず、応用を進める上でも検討すべき課題が多い。我々のグループでは、パルスレーザー蒸着(PLD)法による単原子交互積層、バッファ一層を活用した $L1_0$ 構造の維持を通じてその作製を試みてきた。そして、バッファ一層として Ni が有用であることを見出した⁵⁾。しかしながら、Ni バッファ一層を活用

して室温成長で作製した FeCo 多層膜は、 $L1_0$ 規則化が不十分で理論値に迫る磁気異方性の値は得られていないことが示唆された。そこで本研究では、熱処理による界面構造の制御にも着目し、新型加熱機構の導入と共に Ni バッファー層を活用した FeCo 多層膜の構造および磁気特性に関して成長温度依存性を追跡することで、高い磁気異方性を発現させる最適な成膜条件の調査を行った。

2. 実験方法

試料作製は、Nd: YAG レーザー(波長 266 nm、パルス幅 6 ns、繰り返し周波数 10 Hz)を備えたパルスレーザー蒸着(PLD)装置を用いて行った。この装置は、平坦な膜形成を行うために LabVIEW™ (National Instruments)によりレーザーパワーを 8 ± 0.08 mJ に正確に制御している。これは、金属ターゲットのアブレーションには十分な強さであり、レーザーパワーを小さくすることで PLD 特有のドロップレットの発生を抑制している。また本研究では、試料加熱をより精密に制御するために、CAD を用いて新たに熱電対内蔵型マイクロセラミックヒーター (坂口電熱製) に対応した加熱用試料ホルダーの設計開発を行い、既存の加熱機構の改良を行った。熱電対の内蔵により試料加熱温度の再現性向上、大面積ヒーターにより試料の均一加熱、構造の工夫によるメンテナンス性の向上等を実現させた。

MgO(100)単結晶基板をアニール処理後、基板温度 $T_s = 80^\circ\text{C}$ で Fe (1 nm), Au (20 nm)を蒸着し、その上に $T_s = 300^\circ\text{C}$ で Cu (50 nm)を蒸着し、下地層とした⁶⁾。その後、単原子毎に Fe と Co を交互に 7 層(7 ML)蒸着し、3 ML の Ni バッファー層を挿入した。7 ML の FeCo は B2 転移を避けるために超えてはならない最大の臨界厚であり、3 ML のバッファー層は 7 ML の FeCo 層間を分離し、下地層をリセットするのに十分な厚さである⁵⁾。最終的に、単原子交互積層により (7 ML-FeCo/3 ML-Ni buffer)₃ を作製した。その際の T_s は 150, 300, 450, 600, 750°C と変化させて成長温度依存性を系統的に調査した。作製した試料の概略図を図 2 に示す。

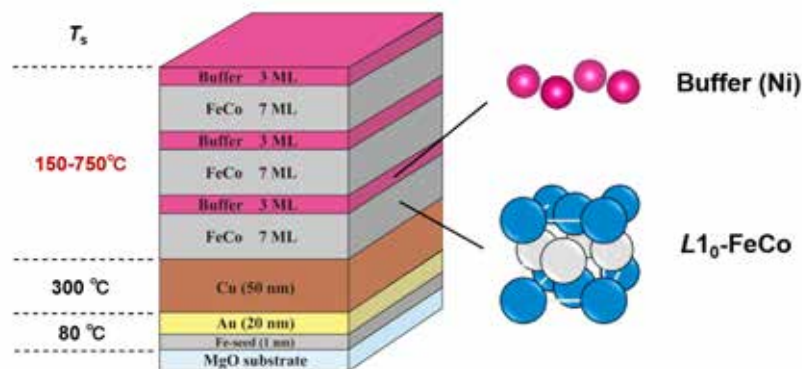


図 2 (7 ML-FeCo/3 ML-Ni buffer)₃ の積層構造

成膜中の結晶の表面構造は、反射高速電子回折(RHEED)を用いて *in-situ* で確認した。表面平坦性およびモフォロジーの評価は、原子間力顕微鏡 NaioAFM (Nanosurf 社製) を用いて行った。また、X 線回折(XRD)による構造解析は、全自動多目的 X 線回折装置 SmartLab (リガク社製) と大型放射光施設 SPring-8 BL46XU に設置された多軸 X 線回折計 (HUBER 社製) を使用して行った。前者は Cu-K α 線を用いて面内・面外 XRD 測定を、後者は放射光(SR)を用いて斜入射面内 XRD 測定を実施した。SR-XRD では、入射 X 線のエネルギーを Fe の K 吸収端付近の 7.11 keV に設定して異常散乱効果を用いた測定と吸収端から離れた 6.90 keV に設定した測定を室温で $\phi \cdot 2\theta$ (In-plane) 法を用いて行った。入射角は 0.28° に設定して試料表面に入射し、試料を面内に ϕ 、検出器を $2\theta (= 2\phi)$ スキャンすることで、面内 XRD パターンを得た。磁気特性評価は、東京大学物性研究所 (ISSP) に設置された超伝導量子干渉(SQUID)磁力計 (Quantum Design 製: MPMS-XL) の RSO モードを使用して行った。測定温度は 100 K とし、-30 ~ 30 kOe の範囲で磁場を印加した。磁場の印加方向は膜面内 (In-plane) とした場合と膜面垂直方向 (Out-of-plane) とした場合について磁化測定を行い、得られた二つの磁化曲線から以下の式を用いて結晶磁気異方性エネルギー (K_u) を算出した。

$$K_u = \int H_{in} dM - \int H_{out} dM + 2\pi M_s^2 \quad (1)$$

ここで、 M_s は飽和磁化、 $2\pi M_s^2$ の項は薄膜の反磁場による形状磁気異方性の効果の補正項であり、膜面垂直方向を磁化容易軸とした形状に依らない結晶そのものが有する K_u を算出した。

得られた構造及び磁気特性の結果を多角的に比較検討することで、磁気異方性向上の指針獲得を試みた。

3. 実験結果および考察

図 3 に各基板温度で作製した(7 ML-FeCo/3 ML-Ni buffer)₃ 膜の表面の RHEED 像を示す。これは、[100]入射で、それぞれ 30 層目の Ni を蒸着後に撮影した像である。図 3 から全ての試料において、エピタキシャル成長を確認した。しかしながら、450°C 以上の基板温度においてはストリークが徐々に不明瞭になることを確認した。このことから、基板温度の上昇に伴い、表面の結晶性・平坦性が低下したことが考えられ、150°C, 300°C の低温成長で表面結晶性・平坦性が向上することが示唆される。

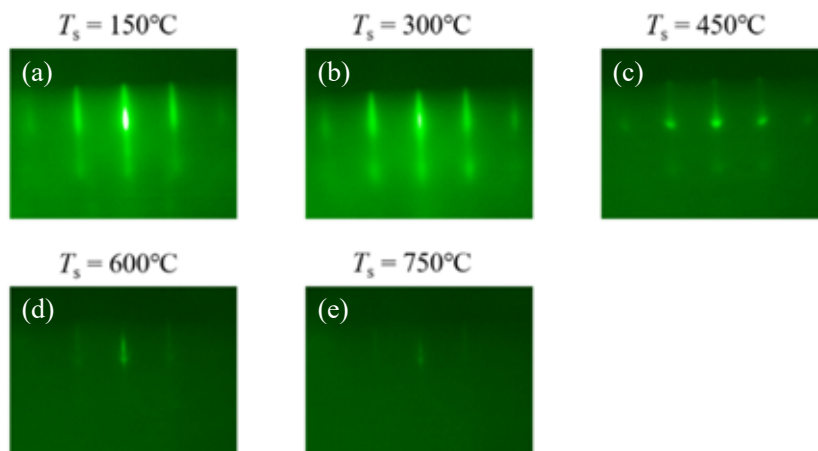


図 3 (7 ML-FeCo/3 ML-Ni buffer)₃膜の RHEED 像

図 4 に各基板温度で作製した(7 ML-FeCo/3 ML-Ni buffer)₃膜の最表面の AFM 像と RMS ラフネスを示す。RMS ラフネスの値は $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ の像から算出した。図 4 から 300°C と 450°C の間で、ラフニング転移が生じ、基板温度の上昇に伴い、表面の RMS ラフネスも増加していることを確認した。この結果は RHEED 観察の結果と整合性がとれている。また作製した試料は、 $\langle 110 \rangle$ 方向に成長していることがわかる⁶⁾。したがって、AFM 観察の結果からも 150°C, 300°C の低温成長で表面平坦性が向上することが示唆される。

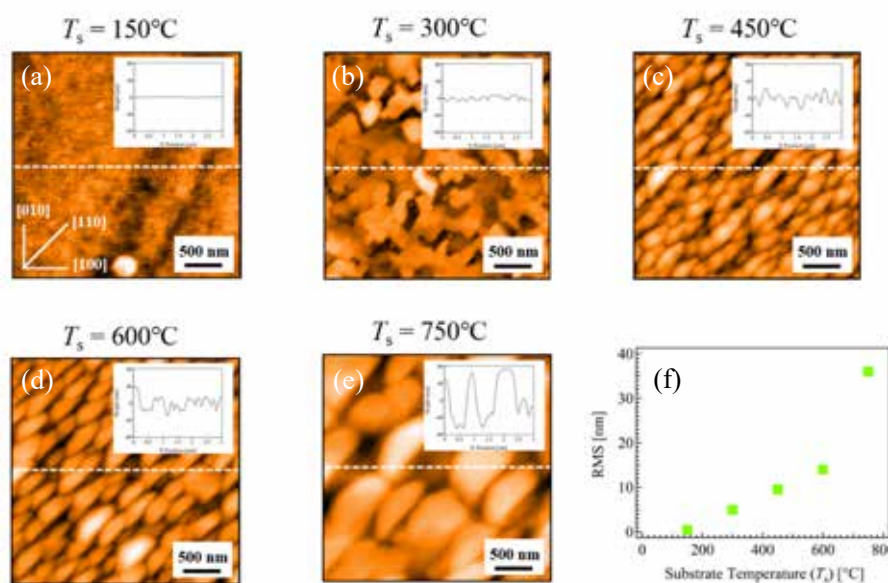


図 4 (7 ML-FeCo/3 ML-Ni buffer)₃膜の最表面 AFM 像(a-e)と RMS ラフネス(f)

図 5 に各基板温度で作製した(7 ML-FeCo/3 ML-Ni buffer)₃膜の Cu-K α 線を用いて測定した面内・面外 XRD パターンを示す。破線は、各ピークの予測位置を示す。図 5 から 65°近傍に B2 (bcc) 相の(002)に対応する基本ピークを確認した。特に、600, 750°C の試料においては明確であった。RHEED 解析では、750°Cの試料においては明確に fcc から bcc 構造への転移を確認しており、この挙動と一致する。RHEED・AFM 観察の結果も勘案すると、作製した試料の表面構造は $T_s < 450^\circ\text{C}$ で向上し、その温度域では最安定である B2 構造の形成は抑制されていることが示唆される。一方で、Cu-K α 線を用いた測定では、L1₀ (fcc) 相に由来するピークの特定はできなかった。

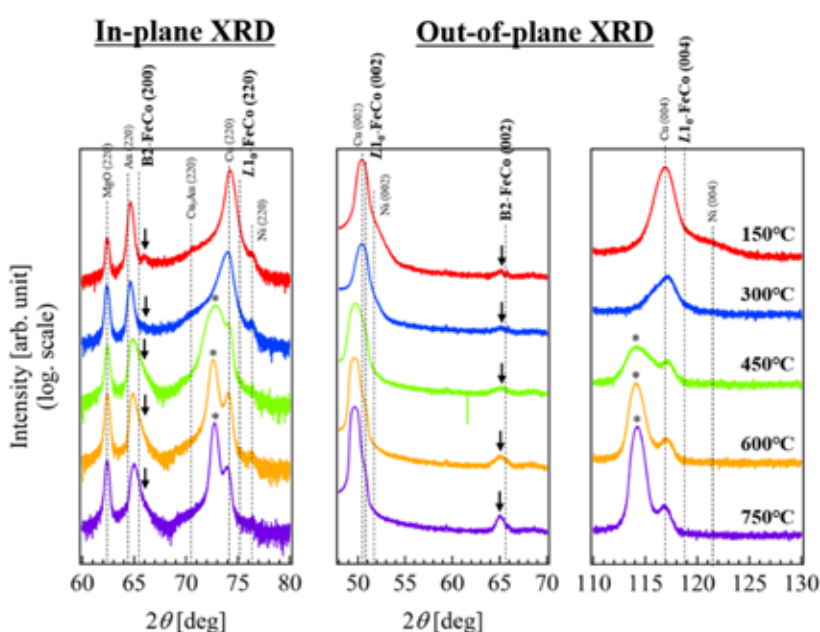


図 5 (7 ML-FeCo/3 ML-Ni buffer)₃膜の面内・面外 XRD パターン

続いて、図 6 に各基板温度で作製した(7 ML-FeCo/3 ML-Ni buffer)₃膜の放射光(SR)を用いて測定した面内 XRD パターンを示す。左に示すのが、入射 X 線のエネルギーを Fe の K 吸収端付近の 7.11 keV に設定して X 線異常散乱(AXS)を用いて測定して得たパターンで、右に示すのが、吸収端から離れた 6.90 keV に設定して測定して得たパターンである。破線は、各ピークの予測位置を示す。図 6 から fcc 相の(220)に対応する基本ピークを 88.5° (7.11 keV) また 92° (6.90 keV) 近傍で確認することができた。ピーク強度は基板温度の上昇に伴って減少していることを確認した。このことから、低温領域が fcc 相の形成に適していることが示唆される。また、本ピーク位置は Ni(220) と同じ位置であり、Ni (合計 9 ML) および FeCo (合計 21 ML) の層数を勘案すると、Ni のみで本ピークが形成されたとは考えにくい。このことから、FeCo は Ni と合金化

しているか、格子定数が縮まってNiと整合しているか、のいずれかと考えられる。また、エネルギー依存の結果から、AXSにより(110)超格子ピークの回折強度に大きな変化がないことが確認できる。このことから、本試料では $L1_0$ 相の規則化は成されていないことが示唆される。

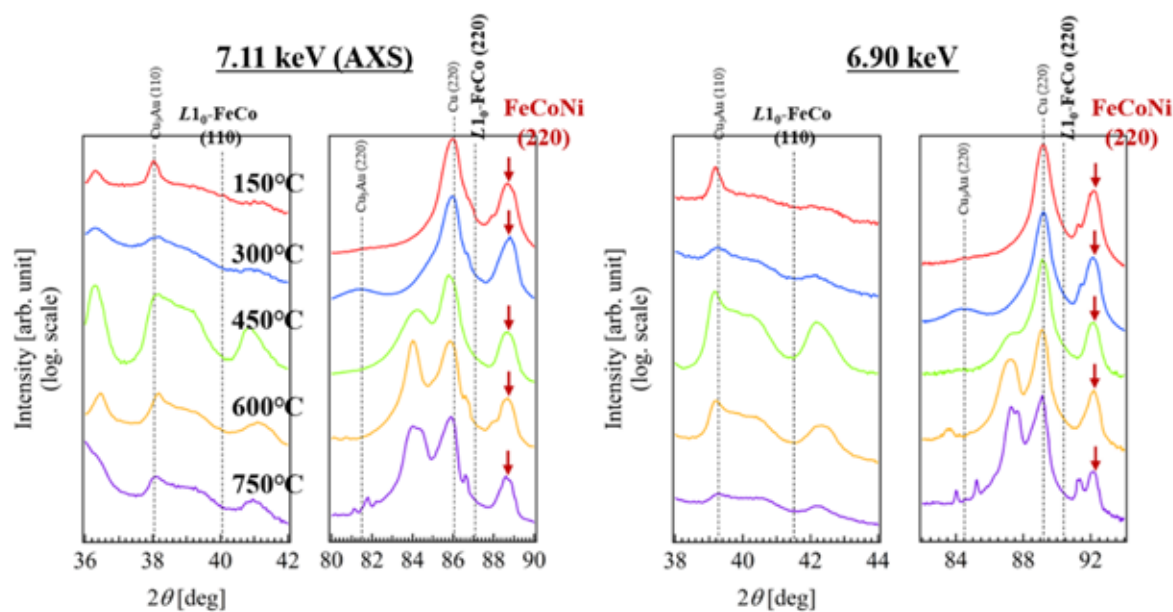


図6 (7 ML-FeCo/3 ML-Ni buffer)₃膜の面内SR-XRDパターン
(左：7.11 keV X線異常散乱、右：6.90 keV)

各基板温度で作製した(7 ML-FeCo/3 ML-Ni buffer)₃膜について、外部磁場を膜面内方向に印加した場合 (H_{in}) と膜面直方向に印加した場合 (H_{out}) の磁化測定の結果を図7に示す。磁化測定の結果から、全ての試料において、自発的な磁化容易軸は依然として面内方向であることを確認した。しかしながら、300, 450°Cの試料においてはヒステリシス曲線の角形性の改善が見られ、面内磁化成分が弱くなり、面直磁化成分が強くなっていることを確認した。また、図7の磁化曲線と(1)式から飽和磁化(M_s)と結晶磁気異方性エネルギー(K_u)を見積もったところ、それぞれ150°C:1050 emu/cc, 7.8×10^5 erg/cc, 300°C:850 emu/cc, 2.4×10^6 erg/cc, 450°C:670 emu/cc, 1.4×10^6 erg/cc, 600°C:610 emu/cc, 6.1×10^5 erg/cc, 750°C:880 emu/cc, 1.0×10^6 erg/ccとなった。

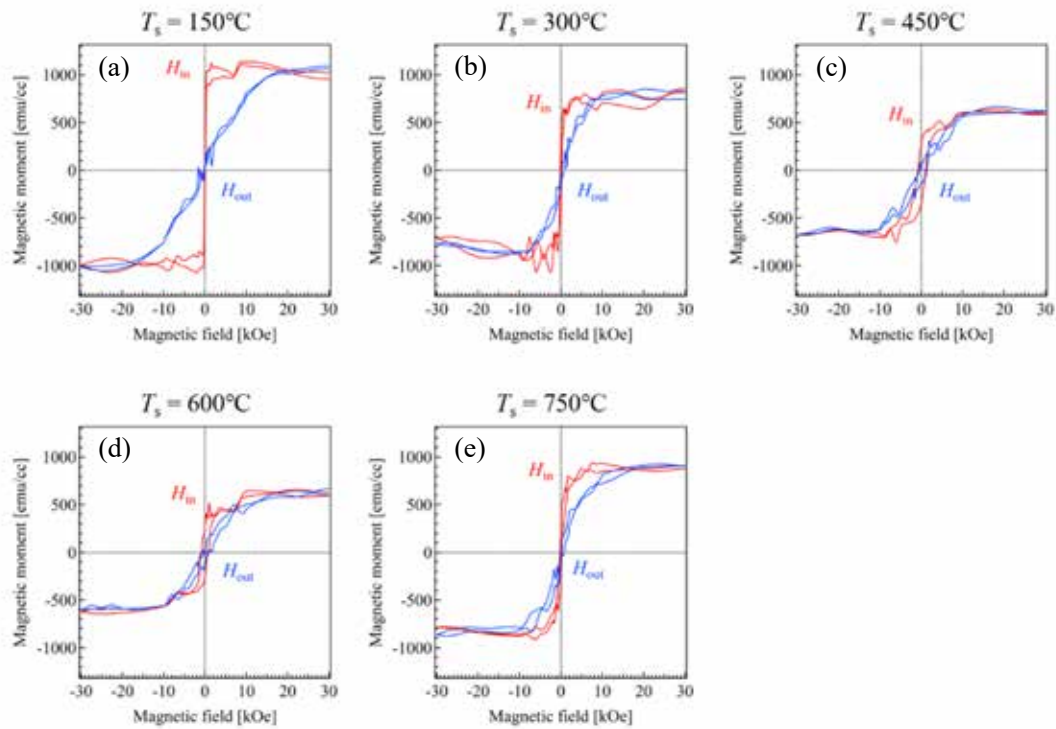


図7 (7 ML-FeCo/3 ML-Ni buffer)₃膜の磁化曲線

K_u , M_s の算出結果を図8に K_u と M_s の T_s 依存性として示す。図8から K_u は $T_s = 300^\circ\text{C}$ の試料において最大値を示し、その後、減少傾向にあることが読み取れる。これは、図5で述べた 450°C 以上の高温領域において、B2構造へ転移した領域の存在が影響していることが考えられる。そして、 K_u が理論値に迫る値ほど得られていないことは、 L_{10} 規則化が認められなかったことに起因すると考えられる。また、 K_u は $T_s = 300^\circ\text{C}$ で最大値を示したが、その要因に関しては現時点ではわかっていない。そのため、今後は放射光による磁気円二色性解析を実施し、軌道磁気モーメントの寄与を議論し、電子状態の観点から K_u の制御因子を調査する必要がある。一方で、 M_s は基板温度の上昇に伴い、減少傾向を示し、これは表面構造の結果と整合性がとれる。このことは、基板温度の上昇に伴うFeCoNi層と下地層との相互拡散によるものであると考えられる。したがって、以上のことから(7 ML-FeCo/3 ML-Ni)₃多層膜の作製においては低温成長($150 \leq T_s < 450$)が適していることが示唆される。しかしながら、本実験における作製した試料は、構造調査を主として行ったため、酸化防止層を蒸着していない。そのため、酸化の影響が全くないとは言い切れない。よって、磁気特性に関しては、酸化防止層を施し、再度調査を行う必要がある。

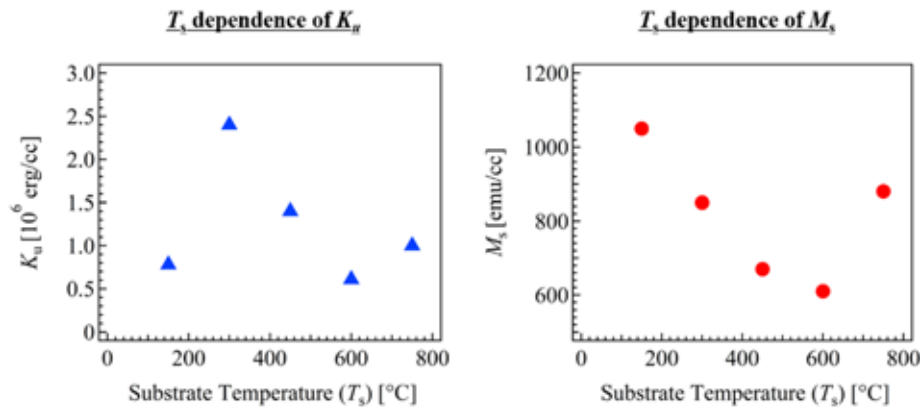


図 8 結晶磁気異方性エネルギー(K_u)と飽和磁化(M_s)の成長温度(T_s)依存性

4. 結言

本研究では、高磁気異方性材料 $L1_0$ -FeCo の作製プロセス・条件の検討を目的に、種々の基板温度の(7 ML-FeCo/3 ML-Ni)₃多層膜の作製および機能解析を行った。その結果、構造解析により FeCo と Ni に由来する fcc 相の合金形成が示唆された。一方で、 $L1_0$ 規則化は認められなかった。また、磁化測定から磁気異方性は $T_s = 300^\circ\text{C}$ で最大値を示すことを確認した。以上より、構造及び磁気特性の観点から、(7 ML-FeCo/3 ML-Ni)₃多層膜の作製においては低温成長($150 \leq T_s < 450$)が適していることが考えられる。今後は、FeCo と Ni の合金化を抑制しつつ $L1_0$ 規則化を促し、より高い磁気異方性を設計するために、更なる温度依存性や膜厚依存性の調査が必要である。

謝辞

本研究の一部は、公益財団法人 JFE21 世紀財団 2018 年度・技術研究助成により行ったものである。ここに謝意を表します。

参考文献

- 1) T. Burkert, L. Nordström, O. Eriksson, and O. Heinonen, Phys. Rev. Lett., **93**, 27203, (2004).
- 2) A. Jakobsson, E. Şaşıoğlu, Ph. Mavropoulos, M. Ležaić, B. Sanyal, G. Bihlmayer, and S. Blügel, Appl. Phys. Lett., **103**, 102404, (2013).
- 3) J. Shen, Z. Gai, and J. Kirschner, Surf. Sci. Rep., **52**, 163-218, (2004).
- 4) G. A. Farnan, C. L. Fu, Z. Gai, M. Kremer, A. P. Baddorf, Z. Zhang, and J. Shen, Phys. Rev. Lett., **91**, 226106, (2003).
- 5) H. Ito, M. Saito, T. Miyamachi, F. Komori, T. Koganezawa, M. Mizuguchi, and M. Kotsugi, AIP Adv., **9**, 045307, (2019).

- 6) M. Saito, H. Ito, Y. Suzuki, M. Mizuguchi, T. Koganezawa, T. Miyamachi, F. Komori, K. Takanashi, and M. Kotsugi, *Appl. Phys. Lett.*, **114**, 072404, (2019).