

令和元年6月13日現在

機関番号：32660

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H03873

研究課題名(和文)革新的磁性材料L10-FeCoの創成研究

研究課題名(英文)Creation of L10-FeNi supermagnet

研究代表者

小嗣 真人(Kotsugi, Masato)

東京理科大学・基礎工学部材料工学科・准教授

研究者番号：60397990

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、L10-FeCoの作製を目標に、(1) PLD装置の自動制御技術の構築と、(2) 基礎的なL10-FeNiにおけるモフォロジーと磁気特性の関係性の調査、(3) 周期的バッファ層を用いたL10-FeCo相の作製および機能解析、を順次実施した。その結果、PLDの安定的な成膜が可能となり、PLD-L10-FeNiにおける形成メカニズムを明らかにすることができた。そしてL10-FeCoではバッファ層の利用によりL10相を維持できることが明らかとなり、Niへの置換によって磁気機能が向上することが確認できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、レアメタルフリーで高い磁気機能を有する新しい磁性材料の創製を行った。本研究では特にパルスレーザー蒸着装置を精密に制御しながら、FeとCoを単原子毎に交互に積層させることでL10型のFeCo規則合金をはじめて作製することに成功した。

研究成果の概要(英文)：We here studied artificial fabrication of L10-type FeCo ordered alloy. (1) The improvement of PLD by automatic control technique. (2) The investigation of morphology and magnetic property in fundamental L10-FeNi system. (3) The fabrication and characterization of L10-FeCo using periodic buffer layer.

As a result, we improved stability of PLD system, and the formation mechanism in PLD-L10-FeNi was clarified. The use of buffer layer could maintain L10 phase in FeCo system, and the substitution from Cu to Ni improves magnetic properties.

研究分野：磁性

キーワード：磁性 表面界面 放射光

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

希少資源の枯渇・高騰を背景に、希少元素フリーの高機能新規磁性材料の開発が求められている。中でも希土類フリーの $L1_0$ 型 FeCo 規則合金は、遷移金属合金中最大の磁気モーメントを有し、極めて高い結晶磁気異方性(K_u)を発現することが理論的に予測されており、その材料創製が強く望まれている。しかしながら、 $L1_0$ -FeCo は非平衡構造であり超薄膜域でしか構造を維持できず、作製が困難とされていた。

これまで我々のグループでは、(A) パルスレーザー蒸着法(PLD)による単原子交互積層、(B) $L1_0$ 型 FeNi 規則合金の作製、(C) $L1_0$ 型 FeCo 規則合金の作製、を実施しており、段階的に $L1_0$ -FeCo の創製を行ってきた。その一方で、従来の PLD 成膜ではドロップレットが生成されることが問題となっており、平坦界面の作製が困難であった。また PLD 薄膜における表面界面モフォロジーについて調査が不十分であり、磁気異方性向上の指針が得られていない。そして $L1_0$ -FeCo においては B2 への構造相転移が問題となっており、バッファ層の挿入など、 $L1_0$ 構造を維持するための方策が得られていなかった。

これらの課題を解決するため、本課題では、(1) PLD 装置に自動制御機構を導入し、レーザーパワーを安定化させることで、平坦界面の蒸着を試みた。(2) 基礎的な系として $L1_0$ -FeNi の成膜を行い、 $L1_0$ -FeNi における表面界面モフォロジーと結晶構造と磁気機能を調査した。(3) $L1_0$ -FeCo の実現のため、周期的なバッファ層を挿入することで $L1_0$ 構造の維持を試み、またその磁気特性や構造の評価を行った。

2. 研究の目的

本研究では、 $L1_0$ -FeCo の作製を目標に、(1) PLD 装置の自動制御技術の構築と、(2) 基礎的な $L1_0$ -FeNi におけるモフォロジーと磁気特性の関係性の調査、(3) 周期的バッファ層を用いた $L1_0$ -FeCo 相の作製および機能解析、を順次実施した。各サブテーマの目的について下記に述べる。

2.1 PLD 装置の自動制御技術の構築

$L1_0$ 相の規則度は磁気特性の向上に直結するため、試料の組成や結晶構造を精密に制御することが要求される。PLD 法はほぼ完璧な layer by layer 成長が可能な手法とされている。しかし、金属蒸着においてはレートが安定しないなどの問題が知られており、精密な人工格子を安定して作成するのは困難であった。そこで我々は規則度・ラフネスの向上と再現性の確保のため PLD 装置の高度化を行った。実験では、作製した薄膜の表面モフォロジーを調査した。

2.2 $L1_0$ -FeNi におけるモフォロジーと磁気特性の関係性の調査

$L1_0$ -FeNi の磁気特性は界面のモフォロジーに大きく影響されることが示されている。またその一方で、パルスレーザー蒸着(PLD)法を用いることで MBE 法に比べより layer-by-layer 成長に近い薄膜成長が可能であることが期待される。そこで我々は PLD を用いて $L1_0$ -FeNi を作製し、AFM による表面モフォロジーの解析と、SR-XRD による結晶構造(格子定数、規則度など)の解析、SQUID による磁気特性の解析(M_s , K_u)を行った。

2.3 周期的バッファ層を用いた $L1_0$ -FeCo 相の作製および機能解析

$L1_0$ -FeCo を作製するため、FeCo の単原子交互積層に加えて、周期的バッファ層を挿入することで、 $L1_0$ 構造の維持を試みた。FeCo は B2 構造が最安定であることを鑑み、元々 fcc 構造をとる Cu と Ni をバッファ層として利用することで、 $L1_0$ 型構造の維持を試みた。この際にその層数を

1~3ML まで系統的に振りながら、構造評価を行うことで、構造の安定性を調査した。またこれらの膜構成は第一原理計算による形成エネルギーを参考に構造設計した。

3．研究の方法

3.1 PLD 装置の高度化

PLD の高度化事項として、レーザー強度の自動調整、蒸着ターゲットの揺動および自動交換、真空チャンバー内シャッターの自動開閉を実装した。蒸着レートの安定化にはレーザー強度の安定化が不可欠であるため、ビームスプリッターをレーザー光路に組み込み、レーザー強度の変動を自動的に補正する制御機構を実装した。シャッター開閉とターゲット交換にはサーボ及びステッピングモーターを用い、Arduino を用いてコントローラを作成した。汎用のデジタル I/O により PC とコントローラ間を接続し、LabVIEW を用いてこれらを統合的に制御するソフトウェアを作成した。

3.2 $L1_0$ -FeNi の作製および評価

試料の作製には YAG レーザー(波長 266 nm)を光源とする PLD を用いた。基板には MgO を用い、アニール処理を行い、Fe シード層を蒸着した後、Au、Cu をバッファ層として蒸着した。FeNi 層との格子ミスマッチを低減し、平坦性を向上させるため、バッファ層の基板温度を様々に変えて系統的に調査した結果、基板温度は 300 に最適化されている。その後、単原子交互積層法を用いて FeNi 相を 50 ML 蒸着した。FeNi 蒸着時の基板温度依存性を調査し、試料の表面モフォロジーを AFM で観察すると共に、結晶構造は XRD で解析し、SQUID を用いて磁気特性を評価した。

3.3 $L1_0$ -FeCo の作製および評価

試料作製は PLD 装置を用いて行った。MgO(100)単結晶基板をアニール処理後、基板温度 80 で Fe(1 nm)、Au(20 nm)を蒸着し、さらに基板温度を 300 とし、Cu(50 nm)を蒸着した。その後、単原子交互積層により(7 ML-FeCo/3 ML-Cu)₃ と(7 ML-FeCo/3 ML-Ni)₃を作製した。この際の蒸着時基板温度は RT(室温)、150、300、450 と変えて系統的に調査した。反射高速電子回折(RHEED)、原子間力顕微鏡(AFM)により表面平坦性および表面モフォロジーの評価、X 線回折(XRD)により構造解析を行った。また、磁気特性評価は SQUID 磁力計を用いて行った。

4．研究成果

4.1 PLD 装置の高度化

PLD 薄膜のモフォロジーを調査するため、Si(001) 表面上に Fe を 5.7 nm を室温で蒸着し、SEM および AFM を用いて表面形状を観察した。レーザー安定性を検証するためパルスエネルギーを 8 mJ に設定し、18000 ショット(30 分間)のパルスエネルギーを測定した。この平均値は 8 ± 0.11 mJ であった。これより長時間に渡って安定したレーザーパルスを照射できることが示された。この条件下での Cu の蒸着レートは 78.3 ± 1.2 sec/ML であった。高度化以前の蒸着レート 188.9 ± 27.1 sec/ML に比べ、安定性が飛躍的に改善したことがわかった。この後数万ショットを経ても蒸着レートの変動は 1 % 程度であることを確認した。レート安定化の要因として、レーザーパワーの安定化と、揺動によるターゲット表面荒さの改善が寄与したと推察している。さらに Fe 5.7 nm 薄膜を作製し表面モフォロジーを評価したところ、ラフネスは 1 nm 程度でありドロップレットの付着は確認できなかった。以上の結果から、PLD 法を用いた

金属蒸着技術として、蒸着レートの安定制御と平坦性の向上を実証することができた。

4.2 $L1_0$ -FeNi の作製および評価

PLD による単原子交互積層を行い、 $L1_0$ -FeNi の作製を行った。Fig. 1 に AFM により観察した FeNi 相の表面モフォロジーの一例を示す。本試料の構成は FeNi/Cu(50 nm)/Au(10 nm)/Fe(1 nm)/MgO-sub. で基板温度は 300 である。表面は観測領域のほぼ全域で平坦であることが確認されたが、大きさが 500 nm 程度の島状構造が幾つか観測された。そのファセットが MgO 基板の $\langle 110 \rangle$ 方位に沿うことが確認された。このことから FeNi 膜は MgO 基板に対してエピタキシャルに成長していることが示唆された。放射光 XRD の結果、 $L1_0$ 型構造に由来する超格子反射が明瞭に確認された。また超格子反射の強度が 300 で最大となることも確認できた。Fig. X にこの試料の SQUID により測定した磁化曲線を示す。 $M_s = 800$ emu/cc, $K_u = 1.43 \times 10^6$ erg/cc であり、面内磁化膜であることが分かった。室温蒸着した FeNi 薄膜に対して K_u が大きく向上しており、磁化の向上も確認された。基板温度の上昇に伴い $L1_0$ 規則化が進行したことが示唆される。表面自由エネルギーの観点から、島の形状と結晶構造を議論した結果、パルスレーザーの瞬間的な昇華と高密度の生成核が起源となって、 $L1_0$ -FeNi の形成に至ることが示唆された。

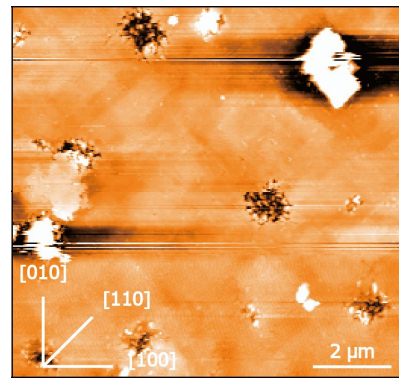


Fig.1 AFM で得られた $L1_0$ -FeNi の表面モフォロジー

4.3 $L1_0$ -FeNi の作製および評価

$L1_0$ -FeCo では、バッファ層として Cu および Ni を利用し、バッファ層数の依存性を追跡した。Fig.2 は (7 ML-FeCo/3 ML-Cu)₃ と (7 ML-FeCo/3 ML-Ni)₃ における AFM 像である。その結果、Ni バッファにおいて、表面の平坦性が向上していることが確認された。XRD 解析の結果、いずれの試料も $L1_0$ 相に由来する (110) 反射が確認できたが、Ni バッファ試料の方が超格子反射強度は高かった。本ピークに注目して異常散乱測定を行ったところ、強度の変化が確認された。このことは $L1_0$ -FeCo 相の形成を直接的に裏付ける証拠であると示唆される。これらの振る舞いは $L1_0$ -FeNi の結果とよく対応するものであった。また Fig. 3 に SQUID による磁化曲線を示す。いずれの磁化曲線も面内方向が容易磁化軸であった。その一方で、Ni の利用によって、磁気モーメントと磁気異方性の両方が改善していることが明らかとなった。

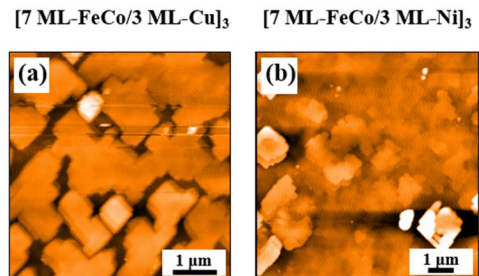


Fig.2 AFM で得られた $L1_0$ -FeCo の表面モフォロジー

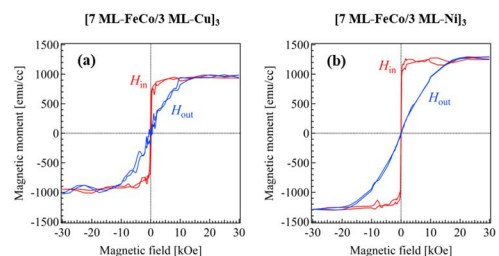


Fig.3 SQUID による磁化測定結果

〔雑誌論文〕(計 2 件)

[1] H. Ito, M. Saito, T. Miyamachi, F. Komori, T. Koganezawa, M. Mizuguchi, and M. Kotsugi, “Fabrication of L10-type FeCo ordered structure using a periodic Ni buffer layer”, AIP advances 9 (2019) 045307

[2] M. Saito, H. Ito, Y. Suzuki, M. Mizuguchi, T. Koganezawa, T. Miyamachi, F. Komori, K. Takanashi, and M. Kotsugi, “Fabrication of L10-FeNi by pulsed-laser deposition”, Appl. Phys. Lett. 114, 072404 (2019)

〔学会発表〕(計 5 件)

[1] 熊谷卓也, 伊藤久晃, 宮下拓也, 山口聖矢, 宮町俊生, 小森文夫, 三浦良雄, 小嗣真人, “Fe/Co 多層膜における膜構造の探索”, 顕微ナノ材料研究会, 4-5, Mar. (2019), Tsukuba, Japan

[2] 宮下拓也, 伊藤久晃, 熊谷卓也, 山口聖矢, 宮町俊生, 小森文夫, 小嗣真人, “L11-FeNi 創製に向けた基板の表面評価”, 顕微ナノ材料研究会, 4-5, Mar. (2019), Tsukuba, Japan

[3] 宮下拓也, 伊藤久晃, 熊谷卓也, 宮町俊夫, 小森文夫, 小嗣真人, “L11-FeNi の創製に向けた基板の検討”, 第 66 回応用物理学会春季学術講演会, 9-12 Mar. (2019) Tokyo, Japan

[4] 伊藤久晃, 宮下拓也, 熊谷卓也, 宮町俊夫, 小森文夫, 大河内拓雄, 小嗣真人, “パルスレーザー蒸着法を用いた FeCo 多層膜の作製および解析”, 第 66 回応用物理学会春季学術講演会, 9-12 Mar. (2019) Tokyo, Japan

[5] H. Ito, M. Saito, T. Miyamachi, F. Komori, T. Koganezawa, M. Mizuguchi, and M. Kotsugi, “Structural optimization and study of magnetism of L10-FeCo” 2019 Joint MMM-Intermag Conference, Washington, DC, USA, 14-18, Jan., (2019)

[6] M. Saito, H. Ito, Y. Suzuki, T. Miyamachi, F. Komori, T. Koganezawa, M. Mizuguchi, K. Takanashi and M. Kotsugi “Fabrication of L10-FeNi using pulsed laser deposition system” International Conference on Magnetism (ICM), San Francisco USA, 15-20, Jul. (2018)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

科学技術.com 「【コラム】パルスレーザー蒸着法を用いて、隕石に由来する高機能な磁性材料を人工的に作製することに成功」(2019) <https://st-db.com/archives/1133>

科学新聞「隕石に由来する高機能磁性材料 パルスレーザー蒸着装置で人工作成」3 月 15 日号 (2019)

化学工業日報「隕石由来の高機能磁性材料 東京理科大など作製成功」3 月 4 日号 朝刊(2019)

日刊工業新聞「レーザー蒸着 希土類使わず鉄ニッケル磁石 東京理科大」2 月 22 日号 朝刊 (2019)

日経産業新聞「隕石の永久磁石を再現 東京理科大 レアアース含まず」2 月 29 日号 朝刊 (2019)

プレスリリース「隕石に由来する高機能磁性材料を人工作製することに成功 ～パルスレーザーとロボット制御による新製法の実現～」2 月 20 日(2019)

TUS Today「本学教員らが開発したレアアースを用いずに鉄ニッケル磁石を生成する技術について日刊工業新聞が紹介」 2月25日(2019)

SPRUC 顕微ナノ材料研究会表面放射光部会合同シンポジウム 最優秀ポスター賞“金属超薄膜の作製に向けたパルスレーザー蒸着装置”(鈴木雄太)(2017)

6. 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：小森 文夫

ローマ字氏名：KOMORI FUMIO

所属研究機関名：東京大学物性研究所

部局名：ナノスケール物性部門

職名：教授

研究者番号(8桁): 60170388

研究分担者氏名：三浦 良雄

ローマ字氏名：MIURA YOSHIO

所属研究機関名：物質材料研究機構

部局名：磁性・スピントロニクス材料研究拠点

職名：独立研究者

研究者番号(8桁): 10361198

研究分担者氏名：水口 将輝

ローマ字氏名：MIZUGUCHI MASAKI

所属研究機関名：東北大学

部局名：金属材料研究所

職名：准教授

研究者番号(8桁): 50397759

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。