

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 26 日現在

機関番号：11301

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2012～2013

課題番号：24860012

研究課題名(和文) FeCo 薄膜のナノ構造制御による高保磁力化

研究課題名(英文) Nano-structure control and coercivity of FeCo thin films

研究代表者

松浦 昌志 (MATSUURA, MASASHI)

東北大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：00633942

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,300,000 円、(間接経費) 690,000 円

研究成果の概要(和文)：本研究では薄膜技術を用いて FeCo の格子を制御し、格子歪などを導入することで格子の軸比を変化させたときの磁気特性の変化を調べた。

1. Rh 下地層上に FeCo エピタキシャル薄膜を作製し、熱処理することで保磁力が増大し、このとき Rh/FeCo 界面において FeCo 層に格子歪がみられた。

2. FeCo にさらなる格子歪の導入を目指し、Rh/FeCo-X, Rh/FeCo-X-N 薄膜(X=V, Cr, Zr, Sn)を作製した。その結果、FeCo の c/a が最大で 5% 増大し、膜面直方向に異方的な磁化曲線が得られた。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study is to induce strain to FeCo thin films and to investigate the influence of the strain for the coercivity.

1. FeCo layer grew epitaxially on the Rh(001) buffered layer. After annealing, coercivity increased and lattice distortion of FeCo was observed at the Rh/FeCo interface.

2. Rh/FeCo-X, Rh/FeCo-X-N films (X=V, Cr, Zr, Sn) were prepared to induce some strain into FeCo layer on Rh buffered layer. The c/a increased for FeCo-X-N films, and the maximum value of c/a reached to 1.05. The film showed anisotropic hysteresis loops.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・構造・機能材料

キーワード：磁性材料 薄膜 保磁力

### 1. 研究開始当初の背景

現在最高の磁気特性を有する磁石である Nd-Fe-B 系磁石は、近年の環境問題意識の高まりから需要の拡大しているハイブリッド自動車(HEV)の駆動用モータ等に使用されている。ところが、Nd-Fe-B 系磁石は耐熱性向上のためには重希土類元素である Dy を添加しなければならない。ところが、Dy は中国に偏在しているため、供給不安と価格の高騰という難題に直面している。さらに、Nd-Fe-B 系磁石最大エネルギー積(BH)<sub>max</sub> は理論値の 90%以上に達しており、これ以上の高特性化は困難といえる。このような背景から、Dy フリーの新規磁石が切望されており、それに向けた研究が国家プロジェクトとして推進されるなど、重要な課題となっている。

新規磁石材料は高飽和磁化を有することが必須条件であり、強磁性元素である Fe や Co 系の材料が適している。一方、Dy フリーで高保磁力を得るためには、高い結晶磁気異方性を有する必要がある。そこで申請者が着目した材料が、FeCo である。T. Burkert ら (Phys. Rev. Lett., 93, (2004) 027203) が FeCo の格子歪を 20%ほど歪ませることで(軸比;  $c/a=1.2 \sim 1.3$ )、高飽和磁化で高い結晶磁気異方性を発現する、というシミュレーション結果を報告している。この報告値を基に FeCo 磁石の(BH)<sub>max</sub> を計算すると、理論値で Nd-Fe-B 磁石の 1.7 倍の 882 kJm<sup>-3</sup> に達することから、有望な磁石材料候補と言える。しかしながら、格子の歪と磁気特性の実験的な報告例は少ない。

FeCo の格子歪を制御し、軸比を変化させる方法として有用な手段と考えられるのが、薄膜技術である。薄膜技術では、下地層との格子ミスフィットを利用して FeCo の格子定数を変化させることが可能である。FeCo の軸比を歪ませることのできる基板として Rh が知られており、Rh(001)上に FeCo を成膜することで磁気異方性が発現したとする報告がなされている(F. Yildiz et al., Phys. Rev. B 80 (2009) 064415)。しかしながら、FeCo に導入された格子歪はせいぜい 1.5 nm 程度で緩和してしまうため、FeCo 磁石の実現にはさらに厚い FeCo 層まで格子の軸比を制御する手段の開発が必要不可欠である。

そこで本研究では格子歪を導入する方法として、1. 下地層/FeCo 層の積層化および、2. 添加元素、に着目した。FeCo との格子ミスフィットを考慮し、FeCo の軸比を 1.2 程度まで歪ませられる可能性を持った化合物として、Rh や Fe<sub>4</sub>N を候補とした。Rh 下地層は過去に FeCo に格子歪を導入した実績があり、また Fe<sub>4</sub>N を下地層として用いた場合、試料全体の飽和磁化の低下を抑えつつ保磁力を発現できる可能性が考えられる。さらに、FeCo 化合物に格子歪を導入する手段として、添加元素が考えられる。N など軽元素は FeCo の格子間に侵入し、その格子定数を歪ませる可能性がある。また、Cr や V などは Fe、Co の一

部と置換することで格子歪を導入する可能性が考えられる。Rh や Fe<sub>4</sub>N などの下地層上に成膜された FeCo は界面における格子ミスフィットの影響で既に一軸方向に歪んでいるため、添加元素によってさらに格子歪が拡大する可能性が考えられる。

### 2. 研究の目的

そこで本研究の目的は、薄膜技術を用いて FeCo の格子歪を制御して格子歪を導入し、軸比の変化が磁気特性(飽和磁化、保磁力、結晶磁気異方性)に及ぼす影響を調べることである。具体的には以下の項目を検討した。

#### (1) 下地層の成膜条件の検討

下地層として用いる Fe<sub>4</sub>N 化合物のエピタキシャル薄膜の作製条件を検討する。具体的にはミスフィットの小さい MgO(001)単結晶基板を用い、成膜時の熱処理温度、時間ならびに N<sub>2</sub> 分圧を変えたときの結晶構造を調べ、エピタキシャル薄膜の作製条件を調べる。また、Rh についてもエピタキシャル薄膜の作製を行った。

下地層のエピタキシャル成長が確認された後、これら下地層上に成膜した FeCo の格子歪を調べた。

#### (2) FeCo の格子歪と磁気特性への添加元素の影響

N や O といった軽元素は FeCo の格子間に侵入し、その格子定数を歪ませる可能性がある。また、Cr や Zr は FeCo の一部と置換することで格子定数を変化させる可能性がある。(1)で選択した下地層上に成膜された FeCo は、界面における格子ミスフィットの影響で既に一軸方向に歪んでいるため、添加元素によって格子歪が拡大する可能性が考えられる。そこで、FeCo 層に添加元素 X (X=V, Cr, Zr, Sn) や軽元素(N)を添加したときの、格子定数および磁気特性を調べた。

### 3. 研究の方法

試料は到達真空度が 10<sup>-6</sup> Pa 台の超高真空マグネトロンスパッタリング装置を用い、MgO(001)単結晶基板上に Fe<sub>4</sub>N または Rh 層を成膜した。その後、FeCo 層を以下の 4 種類の条件で成膜した。Ar ガスで成膜、Ar+N<sub>2</sub> 混合ガスで成膜、Ar ガスで FeCo-X (X=V, Cr, Zr, Sn)を成膜、Ar+N<sub>2</sub> 混合ガスで FeCo-X を成膜 (Table 1)。

FeCo(-X)層を成膜後、大気からの酸化を防止する Ta キャップ層を成膜し、高真空雰囲気下で 200~400 °C で 1 時間熱処理した。結晶構造ならびに c/a の評価は XRD で、磁気特性の評価は VSM で、組織観察は透過型電子顕微鏡(TEM)でそれぞれ行った。

Table 1 試料作製条件一覧

条件	膜構造	プロセスガス	post-annealing
① Rh or Fe <sub>4</sub> N <sub>4</sub> buffer layer	Ta-cap. FeCo Rh or Fe <sub>4</sub> N MgO(001)	Ar	200-400 °C
② N <sub>2</sub> ガス混合成膜	Ta-cap. FeCo-N Rh or Fe <sub>4</sub> N MgO(001)	Ar+N <sub>2</sub> (10, 20%)	
③ 添加元素X (X=V, Cr, Zr, Sn)	Ta-cap. FeCo-X Rh or Fe <sub>4</sub> N MgO(001)	Ar	
④ N <sub>2</sub> ガス混合成膜&添加元素	Ta-cap. FeCo-X-N Rh or Fe <sub>4</sub> N MgO(001)	Ar+N <sub>2</sub> (10, 20%)	

#### 4. 研究成果

(1) 下地層 (Fe<sub>4</sub>N, Rh) の成膜条件の検討  
はじめに、下地層 (Fe<sub>4</sub>N, Rh) の成膜条件の検討ならびに、下地層上に成膜した FeCo 薄膜の格子歪を調べた。Fe<sub>4</sub>N(001) または Rh(001) 上に FeCo がエピタキシャル成長した場合、その格子の軸比(c/a)はおよそ 1.2 になると計算され、高い結晶磁気異方性が発現する可能性がある。そこで、Fe<sub>4</sub>N(001) 薄膜の作製条件を検討した結果、スパッタリングガスである Ar に N<sub>2</sub> ガスを混合することで Fe<sub>4</sub>N 相の(001)面に由来するピークの出現を XRD にて確認した。しかしながら、Fe のピークが残存しており、窒化の制御が困難と分かった。そこで、単相であるために比較的容易にエピタキシャル薄膜が得られる Rh(001) を下地層として用い、FeCo をエピタキシャル成長させた場合の FeCo の軸比(c/a)を調べた。成膜条件の最適化を行った結果、MgO(001)[100]//Rh(001)[100]//FeCo(001)[110]の方位関係でエピタキシャル成長した FeCo 薄膜の作製に成功し(図1, 2)、このとき FeCo の c/a は 1.01 であった。

#### (2) FeCo の格子歪と磁気特性への添加元素の影響調査

まず、添加元素として、侵入型元素である N の添加を試みた。Ar+N<sub>2</sub> 混合ガスを用いて FeCo 層を成膜し、磁気特性と格子定数を調べた。Ar ガスに N<sub>2</sub> ガスを 5, 10, 20% 混合して FeCo 層を成膜すると、N<sub>2</sub> ガス量が 20% 以上になると Fe-N 化合物がみられた。Fe-N 相のピークが出現したことから、窒素ガス混合スパッタ法を用いることにより FeCo 層の窒化に成功したと考えられる。一方、N<sub>2</sub> ガス量が 10% のとき保磁力が最大となり、約 50 kA/m に達した。N<sub>2</sub> ガスを 10% 混合し、さらに 200 °C で熱処理することで c/a が 1% 程度増大することが分かった(図3)。

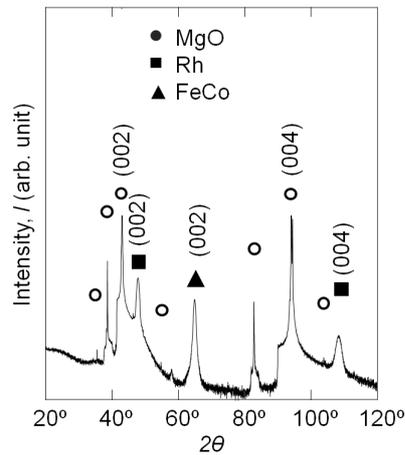


図1. MgO(001)/Rh/FeCo薄膜の面直方向のXRDプロファイル

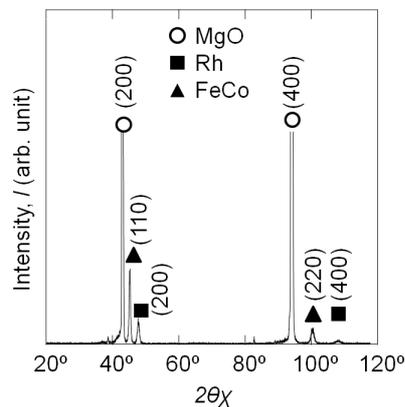


図2. MgO(001)/Rh/FeCo薄膜の面内方向のXRDプロファイル

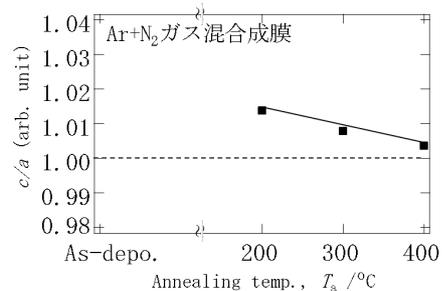


図3. N<sub>2</sub>ガス混合成膜したFeCo薄膜の c/a の熱処理温度依存性

続いて、元素 X (X=V, Cr, Zr, Sn) のチップを Fe, Co ターゲット上に配置して成膜することで、FeCo-X 薄膜を成膜した。なお下地層は Rh(001) を用いた。FeCo-X 薄膜の磁気特性および FeCo-X 相の c/a を調べたが、顕著な増大はみられなかった(図4)。このことから、添加元素 X のみの添加では、FeCo-X 層に格子歪を導入する効果はほとんど無いことが分かった。

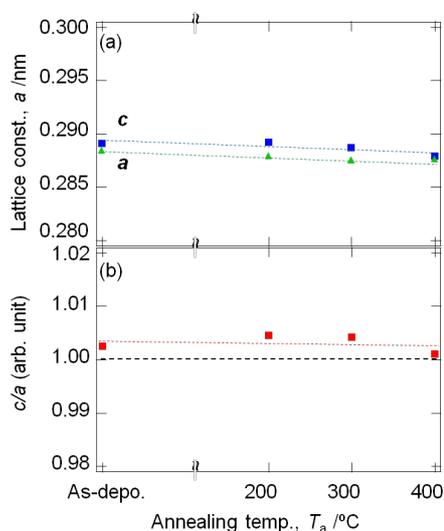


図4 Zrを添加したFeCo-Zr薄膜における格子定数ならびに $c/a$ の熱処理温度に伴う変化

そこで、FeCo-X層をAr+N<sub>2</sub>混合ガスで雰囲気下で成膜することで、元素XとNを複合添加を試みた。Ar+N<sub>2</sub>混合ガスを用い、Rh(001)下地層上にFeCo-X層を成膜した。さらに、このFeCo-X-N薄膜にポストアニールを施したときの磁気特性と $c/a$ の変化を調べた。その結果、熱処理温度が200°Cのときに $c/a$ が最大となり、その値は約1.05であった。ポストアニール温度の上昇に伴い $c/a$ の値は減少傾向を示し、400°Cにて $c/a=1.02$ であった。このFeCo-X-N薄膜の磁気特性を調べた結果、膜面直方向に異方的な磁化曲線が得られた。以上の結果から、Rh下地層の利用ならびに添加元素(X+N)によってFeCo層の $c/a$ が増大し、それに伴いc軸方向に異方化した可能性が示唆された。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 0 件)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

松浦 昌志 (MATSUURA, MASASHI)

東北大学・大学院工学研究科・助教