

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 24 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2016

課題番号：26820280

研究課題名(和文) Fe基ホイスラー合金のナノ構造制御と高保磁力化

研究課題名(英文) Investigation of magnetic properties and crystal structure of Fe-based heusler films

研究代表者

松浦 昌志 (Matsuura, Masashi)

東北大学・工学研究科・助教

研究者番号：00633942

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、Fe基ホイスラー合金組成のFe基合金薄膜を作製し、その薄膜の結晶構造と磁気特性の関係を調べ、保磁力向上の指針を得ることを目的とした。Fe<sub>2</sub>CuAl、Fe<sub>2</sub>CuGa、Fe<sub>2</sub>GaNi、Fe<sub>2</sub>NiGe、Fe<sub>2</sub>Ga合金薄膜を作製し磁気特性を調べた結果、高保磁力が得られる可能性のある系としてはFe-Ga系、Fe-Ga-Cu系であった。さらにFe-Ga-Cu系については熱処理に伴い保磁力が増大し、500℃の熱処理で保磁力は76 kA/mをとり、このとき異方的な結晶構造を有する相の出現が示唆された。

研究成果の概要(英文)：In this study, magnetic properties and crystal structure of Fe<sub>2</sub>CuAl, Fe<sub>2</sub>CuGa, Fe<sub>2</sub>GaNi, Fe<sub>2</sub>NiGe and Fe<sub>2</sub>Ga films, which have Fe-based Heusler alloy composition, were investigated to obtain guideline for improving coercivity of Fe-based films. The films were deposited on MnO(100), STO(100) and YSZ(100) single crystal substrates by magnetron sputtering, and the films were annealed from 200 to 600 °C for 30 min. FeGa and Fe<sub>2</sub>GaCu films showed relatively high coercivity. The coercivity of Fe<sub>2</sub>GaCu film increased with increasing annealing temperature, and the value reached to 76 kA/m after annealing at 500 °C. Although XRD analysis shows that crystallization of cubic-Fe<sub>2</sub>GaCu phase by annealing, TEM observation indicates appearance of another phase with anisotropic crystal structure.

研究分野：磁性材料

キーワード：磁性材料 Fe基薄膜 保磁力

## 1 . 研究開始当初の背景

### 【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や電気自動車の駆動用モータ等に使用されている。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 は供給不安と、それに伴う価格の高騰という難題に直面している。さらに、Nd-Fe-B 系磁石の最大エネルギー積は理論値の 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、新規磁石材料の探索にチャレンジする研究が必要であるが、新規磁石材料に求められる特性として、まずは高飽和磁化であることが挙げられる。そのため、強磁性元素である Fe や Co をベースにした材料が適している。一方、希土類元素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持った材料が必要である。高飽和磁化を有する材料の代表例である FeCo 合金は、その立方晶の結晶格子を軸比が 1.2~1.3 まで歪ませると高い結晶磁気異方性が発現する、というシミュレーション結果が T. Burkert ら (Phys.Rev.Lett., **93** (2004) 027203) や Y. Kota ら (J. Magn. Soc. Jpn., **37** (2013) 17) によって報告されている。そこで、薄膜技術を用いて FeCo 合金に格子歪を導入することで磁気異方性を向上させる試みがなされてきた (例えば F. Yildiz et al., Phys. Rev. B, **80** (2009) 064415 など)。我々のグループでも、Rh 下地層上に成膜した FeCo-Ti-N 薄膜について、Ti と N の複合添加が格子歪を増大させ、磁気異方性が向上することを報告してきた (M. Matsuura, et al., J. Appl. Phys., **117** (2015) 17A738.)。しかしながら、FeCo 合金に導入された格子歪は、薄膜の膜厚が増大するにつれて解放されてしまうことが問題である。

そこで本研究では、正方晶 Fe 基ホイスラー合金に着目した。Fe 基ホイスラー合金は一般的に B2 または L<sub>2</sub> 構造など立方晶構造であり、高飽和磁化で高キュリー温度を示す材料として、スピントロニクス分野などで研究がなされている。ところが、Gille en ら (J. Comp. Chem., **31** (2009) 612) は、一部の Fe 基ホイスラー合金 (Table 1) が正方晶をとり得るという計算結果を報告した。Fe 基ホイスラー合金が正方晶をとり、一軸の結晶磁気異方性を発現することができれば、高飽和磁化かつ高保磁力を示す可能性がある。しかしながら、正方晶 Fe 基ホイスラー合金の報告例は未だなく、実験的な検証はほとんどなされていない。

### 【アプローチ方法】

Gasi ら (Phys. Rev. B, **87** (2013) 064411)

は、アーク溶解やボールミリングなどの手法を用いて、正方晶 Fe 基ホイスラー合金のバルク体の作製を試みたが、正方晶は得られなかったと報告している。これは不十分な規則度、不純物元素の混入、欠陥の導入、などが原因と考えられる。

そこで本研究で着目したのが、薄膜法である。薄膜技術を用いる利点として、適切な基板の選択により格子定数をコントロールしやすい、不純物元素の混入を抑制できる、添加元素のコントロールが容易、非平衡相が比較的容易に得られる、などが挙げられる。したがって、薄膜技術を用いることで正方晶 Fe 基ホイスラー合金の作製できる可能性があり、それに伴って Fe 基薄膜の保磁力向上が期待される。

Table 1 正方晶 Fe 基ホイスラー合金の構成元素と磁気モーメント (Gilleßen et al., *J. Comp. Chem.*, **31** (2009) 612. )

Alloy	X	Y	Z	$\mu$ ( $\mu_B$ /Formula Unit)
Fe <sub>2</sub> CuAl	Fe	Cu	Al	4.56
Fe <sub>2</sub> ZnAl	Fe	Zn	Al	3.97
Fe <sub>2</sub> CuGa	Fe	Cu	Ga	4.69
Fe <sub>2</sub> NiGe	Fe	Ni	Ge	4.77
Fe <sub>2</sub> NiSn	Fe	Ni	Sn	4.96

## 2 . 研究の目的

以上より本研究では、Fe 基ホイスラー合金組成の Fe 基合金薄膜を作製し、その薄膜の結晶構造と磁気特性の関係を調べ、保磁力向上の指針を得ることを目的とした。

## 3 . 研究の方法

成膜には、到達真空度が  $10^{-6}$  Pa 台の高真空マグネトロンスパッタリング装置を用いた。ターゲットとしては Fe<sub>2</sub>Ga, Fe<sub>2</sub>CuAl, Fe<sub>2</sub>CuGa, Fe<sub>2</sub>GaNi, Fe<sub>2</sub>NiGe 合金を用い、基板としては MgO(100), STO(100) ならびに YSZ(100) 単結晶基板を用いた。なお、本研究で用いた各合金と基板との格子ミスフィットを Table 2 に示した。全ての薄膜の成膜時間は 30 min. とし、室温にて成膜した。その後、200~600 で 30 min. 熱処理した。なお、Fe<sub>2</sub>Ga 薄膜については、スパッタリング時のプロセスガスである Ar ガスに N<sub>2</sub> ガスを流量比で 2.5% だけ混合してスパッタリングすることで、窒素を添加した Fe<sub>2</sub>Ga 薄膜も作製した。最後に、大気からの酸化を防止する Ta キャップ層を室温で成膜した。

磁気特性は試料振動型磁力計 (VSM) で、結晶構造は X 線回折 (XRD) で、組織観察は高分解能透過電子顕微鏡 (HR-TEM) でそれぞれ調べた。

Table 2 本研究で使用した各基板と格子ミスフィット

substrate	Miss-fit (%)
MgO(100)	7.6~13
STO(100)	4.4~10
YSZ(100)	-3.1~2.4

#### 4. 研究成果

はじめに,YSZ(100)基板上に成膜した $\text{Fe}_2\text{Ga}$ 薄膜について,膜面直方向のヒステリシスループの熱処理温度依存性をFig. 1に示した。Fig. 1(a)より, $\text{Fe}_2\text{Ga}$ 薄膜はas-depo.のときに第三象限にキックが見られるが,熱処理温度が上昇するにつれてキックはみられなくなった。Fig. 1(b)に,印加磁場が $-500 \sim 500$  kA/mの範囲の拡大図を示したが,保磁力については熱処理温度によらず76 kA/mと,Fe基としては比較的大きな値であった。as-depo.試料では,上述のようにヒステリシスループが二段化しており,76 kA/mよりも高保磁力な相が存在している可能性を示している。この第三象限にみられる,高保磁力を有するとみられる相は熱処理温度の上昇に伴い減少したことから,熱処理によって出現相が変化していることが考えられる。そこで,これら薄膜の結晶構造をXRDにて調べた。

Fig. 2にYSZ(100)基板上に成膜した $\text{Fe}_2\text{Ga}$ 薄膜のXRDパターンの熱処理温度依存性を示した。Fig. 2より,as-depo.試料においては $43.8^\circ$ 付近に比較的ブロードなピークが出現している。このピークに相当する出現相は特定することができなかったが,熱処理温度が上昇するにつれてこの回折ピークはシャープになり,600 熱処理後では $42.8^\circ$ と $44.2^\circ$ に顕著なピークが確認された。これらピーク

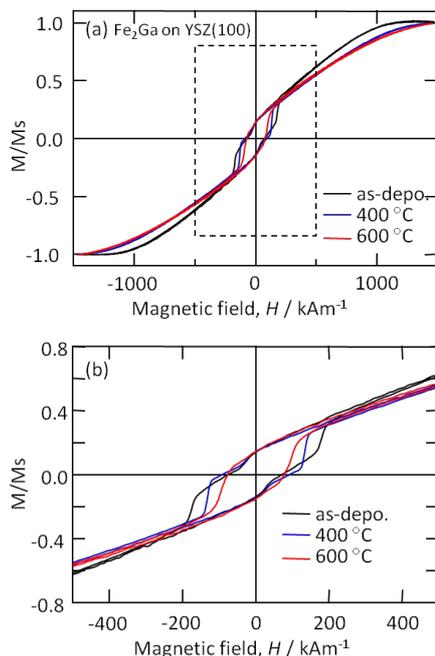


Fig. 1 Hysteresis loops of  $\text{Fe}_2\text{Ga}/\text{YSZ}(100)$  films before and after annealing.

は $\text{Fe}_3\text{Ga}$ と $\alpha\text{-Fe}$ の二相に相当する可能性が高い。 $\text{Fe-Ga}$ 二元系状態図をみると, $\text{Ga} < 26$  at%では $\text{Fe}_3\text{Ga}$ と $\alpha\text{-Fe}$ の二相共存であることから, $\text{Fe}_2\text{Ga}$ 合金ターゲットを用いてスパッタリングしたものの,スパッタリングレートの違いからFe-richな組成で成膜され,その結果 $\text{Fe}_3\text{Ga}+\text{Fe}$ 相の二相が出現したことが考えられる。

このように,as-depo.試料では出現相の同定はできなかったものの,非平衡または微細な $\text{Fe}_3\text{Ga}$ と $\alpha\text{-Fe}$ 相が存在した可能性が考えられる。それが熱処理に伴い結晶化が進行することで,結晶粒の粗大化や格子歪の解放などが生じ,その結果ヒステリシスループの第三象限に見られた高保磁力相がなくなったものと考えられる。

$\text{Fe-Ga}$ 系薄膜について,Fig. 1に示したように,YSZ(100)基板上に成膜すると76 kA/m程度と比較的大きな保磁力が得られた。そこで,さらなる保磁力向上を目指し,軽元素である窒素を添加したときの磁気特性変化を調べた。Fig. 3に,Arガスに $\text{N}_2$ ガスを流量比で2.5%だけ混合してスパッタリングした $\text{Fe}_2\text{Ga-N}/\text{YSZ}(100)$ 薄膜のヒステリシスループの熱処理温度依存性を示した。Fig. 3より, $\text{N}_2$ ガスを混合して成膜すると, $\text{N}_2$ ガス無しで作製した $\text{Fe}_2\text{Ga}$ 薄膜(Fig. 1)と比べて保磁力は低下した。軽元素である窒素が結晶格子間に侵入することで格子歪を増大させ,保磁力が向上することを期待したものの,Nの添加は $\text{Fe-Ga}$ 薄膜の保磁力向上には効果は無いことが分かった。

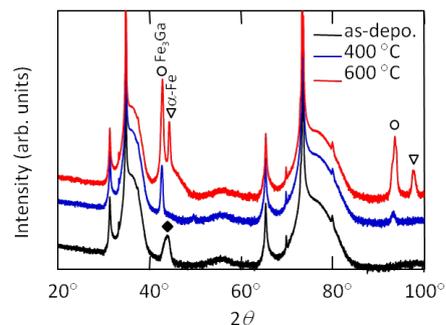


Fig. 2 XRD patterns of as-deposited and annealed  $\text{Fe}_2\text{Ga}/\text{YSZ}(100)$  films.

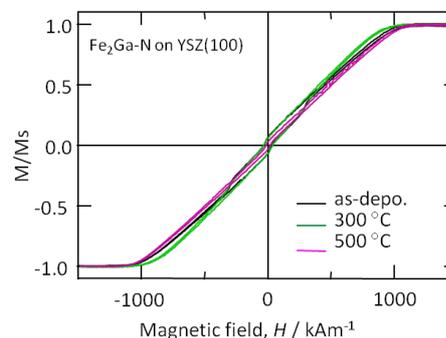


Fig. 3 hysteresis loops of  $\text{Fe}_2\text{Ga-N}$  films deposited on  $\text{YSZ}(100)$  substrate.

続いて  $\text{Fe}_2\text{CuAl}$ ,  $\text{Fe}_2\text{CuGa}$ ,  $\text{Fe}_2\text{GaNi}$ ,  $\text{Fe}_2\text{NiGe}$  合金を  $\text{MgO}(100)$ ,  $\text{STO}(100)$  および  $\text{YSZ}(100)$  基板上に成膜し、それぞれの磁気特性を調べた。なお、未熱処理の as-depo. 試料だけでなく、300, 500 でポストアニーリングした試料も作製した。

作製した  $\text{Fe}_2\text{CuAl}$ ,  $\text{Fe}_2\text{CuGa}$ ,  $\text{Fe}_2\text{GaNi}$ ,  $\text{Fe}_2\text{NiGe}$  薄膜全ての磁気特性を調べた結果、比較的大きな保磁力が確認されたのは、 $\text{Fe}_2\text{GaCu}/\text{MgO}(100)$  薄膜であった。そこで、Fig. 4 に as-depo. 試料ならびに 300, 500 で熱処理した  $\text{Fe}_2\text{GaCu}/\text{MgO}(100)$  薄膜のヒステリシスループを示した。さらに、Fig. 4(b)には印加磁場が -500 ~ 500 kA/m の範囲の拡大図もあわせて示した。Fig. 4 に示したヒステリシスループをみると、熱処理温度が上昇するにつれ保磁力が増大する傾向を示した。特に熱処理温度が 500 のときに保磁力は 76 kA/m という、Fe 基としては比較的大きな値を示した。そこで、これら  $\text{Fe}_2\text{GaCu}/\text{MgO}(100)$  薄膜の、熱処理に伴う出現相の変化を XRD で調べ、その結果を Fig. 5 に示した。as-depo. 試料では  $64^\circ$  付近にブロードな回折ピークが確認された。このピークは  $\alpha\text{-Fe}$  相に近いが、その強度は弱く、結晶性は低いことが分かる。ところが、熱処理温度が上昇するにつれてその回折ピークは高角側にシフトし、500 で熱処理すると顕著なピークが出現した。この回折ピークは立方晶の  $\text{Fe}_2\text{GaCu}(400)$  の回折角度と一致していた。

このように、X 線回折の結果、狙いとしていた正方晶  $\text{Fe}_2\text{GaCu}$  相の出現は確認されなかった。しかしながら Fig. 4 に示したように、 $\text{Fe}_2\text{GaCu}$  相の出現と保磁力の上昇に相関がみ

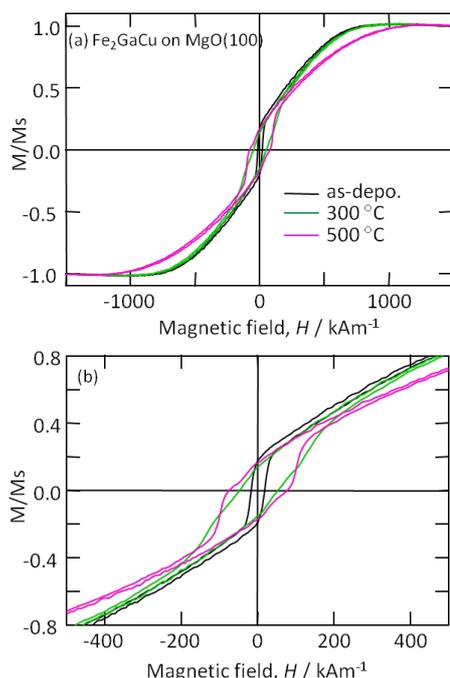


Fig. 4 Hysteresis loops of as-deposited and annealed  $\text{Fe}_2\text{GaCu}/\text{MgO}(100)$  films.

られたことから、TEM による組織観察を行った。Fig. 6 に、500 で熱処理した  $\text{Fe}_2\text{GaCu}/\text{MgO}(100)$  薄膜断面の TEM 像を示した。Fig. 6 をみると、基板との界面近傍に結晶相由来の回折コントラストがみられる。そこで、制限視野回折により出現相の同定を行った。その結果、一部に  $\alpha\text{-Fe}$  相も存在したものの、主に立方晶  $\text{Fe}_2\text{GaCu}$  相の回折パターンが観察された。さらに、いくつかの回折パターンでは、立方晶からやや歪んだ回折パターンが観察された。これは、 $\text{Fe}_2\text{GaCu}$  相中に異方的な結晶構造を有する相が存在することを示している。この異方的な結晶構造を有する相が出現したことにより磁気異方向性が向上し、その結果として  $\text{Fe}_2\text{GaCu}/\text{MgO}$  薄膜の保磁力が向上した可能性が示された。

以上のように、 $\text{Fe}_2\text{Ga}$ ,  $\text{Fe}_2\text{CuAl}$ ,  $\text{Fe}_2\text{CuGa}$ ,  $\text{Fe}_2\text{GaNi}$ ,  $\text{Fe}_2\text{NiGe}$  合金薄膜について高保磁力が得られる可能性のある系としては、Fe-Ga系、Fe-Ga-Cu系であった。さらに Fe-Ga-Cu系については、異方的な結晶構造を有する相の出現が示された。

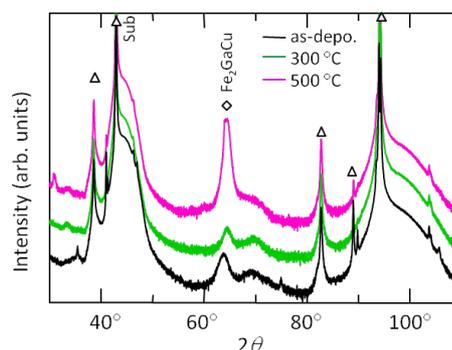


Fig. 5 XRD patterns of as-deposited and annealed  $\text{Fe}_2\text{GaCu}/\text{MgO}(100)$  films.

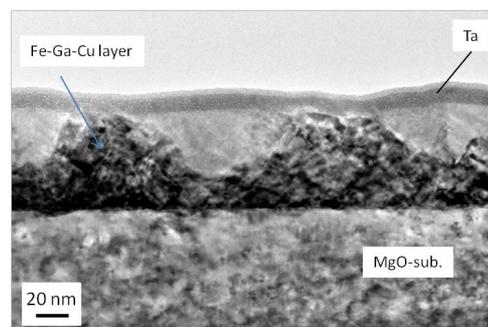


Fig. 6 Cross-sectional TEM image of  $\text{Fe}_2\text{GaCu}/\text{MgO}(100)$  film after annealing at 500 °C.

## 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)

〔その他〕

ホームページ等(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

研究者番号：00633942