

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 9 日現在

機関番号：32660

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2012～2014

課題番号：24684029

研究課題名(和文)レアメタルフリーL10-FeNiの実現に向けた、成膜・スピン・電子状態の基礎研究

研究課題名(英文)Fundamental study of surface, electronic and spin structure of L10-FeNi

研究代表者

小嗣 真人(Kotsugi, Masato)

東京理科大学・基礎工学部・講師

研究者番号：60397990

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 20,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究ではレアメタルフリー磁性材料L10型FeNi規則合金の実現に向けて、材料創製および電子スピン状態の解析を行った。L10型FeNiはありふれた元素で、高い磁気機能を有することから、次世代自動車のモーターに有用な材料として期待されている。実験では、まずCu(001)にホットスパッタリング処理を行い、表面のステップテラス構造を制御した。次に単原子交互積層法を用いて、FeNi人工格子の作成を行った。そしてSPring-8のエネルギー分光型光電子顕微鏡を用いて、試料の磁区構造および表面モフォロジーの解析を行った。その結果、ステップ領域に垂直磁化成分を有する磁区構造を確認することができた。

研究成果の概要(英文)：We investigated the fabrication procedure and electronic spin state of rare-metal-free supermagnet "L10-type ordered alloy". L10-FeNi is a candidate of new permanent magnet to utilizing next generation electric vehicle. We controlled step-terrace structure of Cu(001) substrate by hot sputtering method. Alternative monoatomic deposition of Fe and Ni was carried out. Surface morphology and magnetic domain structure was investigated by spectroscopic photoemission electron microscopy of SPring-8. we could finally confirm a perpendicular magnetization at the step regions of the surface.

研究分野：磁性

キーワード：磁性 人工格子 電子状態

1. 研究開始当初の背景

$L1_0$ -FeNi は c 軸上に Fe と Ni が交互に積層された超構造として特徴づけられ、FeNi であるにも関わらず、極めて高い磁気異方性を示すユニークな磁性体である。本相は天然では隕石のみに含まれる希少な FeNi 相であったが、最近分子線エピタキシーによる人工創成が進められており、第一原理計算では $1 \times 10^7 \text{erg/cc}$ を超す高い磁気異方性が予測される。また本相は Pt 等の希少金属を使わないレアメタルフリーの磁性体で、CoPt と同等の磁気異方性が期待される為、人工的な $L1_0$ -FeNi が実現すれば元素戦略上のメリットは極めて大きい。

その一方で、 $L1_0$ 型 FeNi 規則合金の磁気異方性を向上させるためには、界面磁気異方性の理解が重要であり、表面界面モフォロジーや、電子スピン状態の詳細が未だ明らかになっていない。

そこで我々は $L1_0$ -FeNi の磁気異方性の向上を目的に、表面モフォロジー、局所磁気モーメントの振る舞いの調査、また新しい成膜技術の検討を行ったので報告する。本研究の遂行には放射光による精密解析が最も有効と考えられる。

2. 研究の目的

本研究では、 $L1_0$ -FeNi 相の磁気異方性向上のため、(1) ステップテラス構造の制御、と単原子交互積層法による薄膜蒸着、(2) 光電子顕微鏡による磁区構造の解析、(3) Pulsed Laser Deposition (PLD) 蒸着技術の検討を目的とする。

既報では、規則度と磁気異方性が比例関係を示すことが知られており、第一に基板の平坦化と均一な薄膜蒸着が必要である。

(1) このことから、基板のステップテラス構造を制御すると共に、均一な単原子層薄膜の蒸着を実施する。光電子顕微鏡を用いた試料表面の「その場観察」を行い、基板のステップバンチングに最適な条件を決定し、さらに蒸着物質の表面モフォロジーを解析することで、 $L1_0$ -FeNi の作成条件を決定する。

(2) 表面界面のモフォロジーが磁気特性に与える影響を解明する為、光電子顕微鏡と円偏光放射光を組み合わせた磁区構造解析を行う。磁区構造を xyz 成分に分離してマッピングし、局所的な磁気モーメントの振る舞いを明らかにする。(1) の構造情報と関連づけることで、表面構造と垂直磁化獲得のメカニズムを明らかにし、磁気異方性向上の指針を取得する。

(3) 上の実験から得られた知見を元に、新しい蒸着技術の検討を行う。既報では、MBE で作成された $L1_0$ -FeNi のアイランドサイズが約 100nm との報告があり、MBE 以外の蒸着技術の検討を行う必要がある。具体的には PLD 法による成膜技術を検討したので、その結果について報告する。

PLD は MBE に比べ堆積に用いる運動エネルギーが小さいため薄膜と原子の再スパッタリングを考えなくても良く、瞬間的な堆積率が大きい為、界面の粗さが小さいという利点がある。このことから、高い結晶規則度が要求される $L1_0$ -FeNi の創成に PLD が有用と考えた。その一方で、レーザーパワーの変動によるレート不安定性や、電源の不安定性によるノイズの問題など、装置の技術的な問題を解決する必要がある。

3. 研究の方法

1) 表面界面モフォロジーの制御

高い規則度の成膜を実現するために、まず基板のステップテラス構造を制御した。基板の凹凸は膜の超構造を崩して規則度を下げ、最終的に磁気異方性低下の原因となる。そこで、伝統的な Ar+スパッタに加えてフラッシュアニールを行い、ステップバンチングを促進させ、テラス幅を拡張した。その後、光電子顕微鏡を用いてその場観察を行い、テラス幅の拡張の最適条件を明らかにする。基板は格子ミスマッチの少ない Cu(001)を用いた。

2) 光電子顕微鏡による磁区構造解析

また、 $L1_0$ -FeNi のステップテラス構造における局所磁化の振る舞いを明らかにするため、我々は高い空間分解能で磁区観察可能な光電子顕微鏡を用い、 $L1_0$ -FeNi 薄膜における磁区構造を観測した。さらに測定画像中の磁気モーメントを x, y, z 成分に分離して解析し、局所磁気モーメントの挙動を明らかにした。

(1) で得られたステップテラス構造の結果と比較検討し、モフォロジーが磁気モーメントに与える影響を議論した。

3) PLD 法の検討および立ち上げ

PLD 装置ではアブレーション用として LOTIS-TII 社製の YAG レーザー LS-2137U を用いた。波長は 266nm の紫外レーザーで、2 枚のミラーと集光レンズを経てターゲットに集光される。ターゲットは $\phi 10\text{mm}$ 程度の基板を使用しており、リボルバー式ホルダーに 6 種類まで装填することが出来る。なお、ターゲット元素は超高真空下で適宜交換可能である。レーザーパワーを増大させることでレーザーアブレーションを起こし試料上に成膜を行う。今回我々は装置建設の一環として、イオン銃の立ち上げ、加熱機構のテスト蒸着レートの決定及び安定化を行い、PLD を安定稼働状態に導いた。

4. 研究成果

$L1_0$ -FeNi の表面界面モフォロジーを制御するため、Cu(001) 基板の構造制御を行い、その後 Fe と Ni の単原子交互積層を行った。表面組織形状は LEEM モードを用いて調査した。また MCD-PEEM を用いて磁区構造を観測し、これらの比較検討を通じて表面界面構造が磁区構造に与える影響を議論した。

図 1 に、Cu(001) 表面を約 500°C で高温に加熱しながら、 Ar^+ でスパッタした表面を示す。

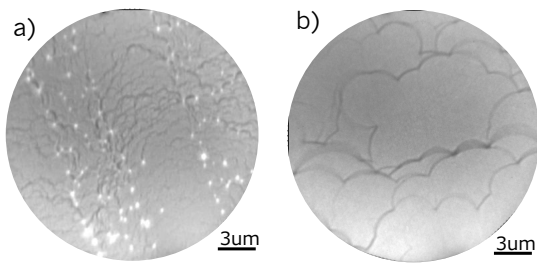


図 1 : Cu(001) 表面の LEEM 画像

真空度は 2×10^{-5} Torr であり、Ar イオンの加速電圧は 2kV であった。また解析は SPELEEM の LEEM モードを用いて結像された。空間分解能は数十 nm である。ホットスパッタ処理を行わない表面では、テラス幅が 100nm 程度であったが、ホットスパッタリング処理によって、約 5 μm のテラス領域と、約 100nm のステップ領域に明確に分離している様子が確認された。また表面のゴミも取り除かれていることが確認できる。このことから、ホットスパッタリングはテラスとテラス領域を空間的に分離するのに有効であることが明らかとなった。

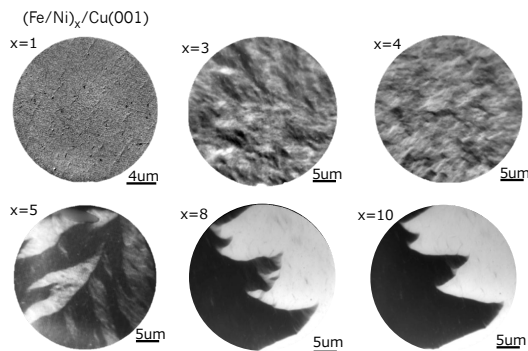


図 2 : $(\text{Fe/Ni})_x$ の磁区構造

次に、本基板に Fe と Ni を単原子交互積層し、L10-FeNi 薄膜の作製を行った。交互積層の繰り返し回数依存性を調査したところ、3 回以上で磁区コントラストが出現し、8 回以上で、磁区構造が飛躍的に拡大した (図 2)。磁化方向は面内方向がマジョリティであったが、ステップ領域の詳細に注目したところ、面直方向に相当する灰色のコントラストを確認することができた。本領域の磁化方向を明らかにするため、放射光の入射角度を変えながら磁区構造を観察した (図 3)。

その結果、コントラスト不変の領域 (丸印) が確認され、垂直磁化を有することが示唆された。LEEM 像との比較により、垂直磁化領域はスロープ領域と一致することが明らかとなった。この振る舞いは Kerr 顕微鏡によって再現性が確認されている。また保磁力も 240 Oe へ増大していることが確認された。このことから、ステップ領域に垂直磁化を有する局所磁化が選択的に出現していることが示唆された。MBE ではステップフローの成長モードとなるため、平坦な膜が成長し、結果

として規則度の向上に繋がったものと考えられる。

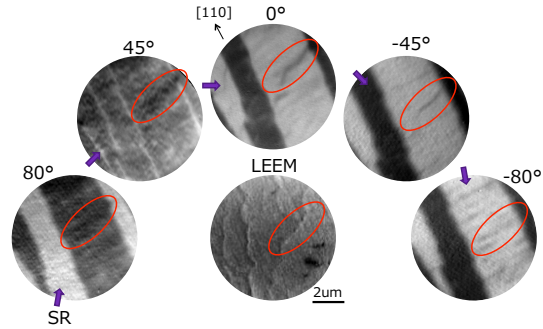


図 3 : 磁区構造の角度依存性

このような実験結果を元に、単結晶薄膜として垂直磁化を実現するため、MBE より界面平坦性に優れた蒸着技術の探索を行った。その中で、PLD 蒸着技術の検討と整備を行ったので、最後にその結果について報告する。PLD は瞬間的な堆積により、MBE よりも界面荒さが抑制できるとの利点がある。このことから我々は PLD を採用し、蒸着レートおよび安定性の確認を行った。

実験では、Fe の PLD 蒸着を行い、RHEED 振動を計測することで、蒸着レートを算出した。まず Cu(001) 表面において、明瞭な RHEED パターンを得ることができた。YAG レーザーをターゲットに打ち込み、ブルームが立つことを確認した。次に Fe 蒸着における RHEED スポットの経時変化を追跡することで、明確な RHEED 振動を観測することができた。蒸着レートを様々なレーザーパワーで系統調査することで、蒸着レートとレーザーパワーの校正直線を決定した。同様の測定を他の 3d 遷移金属についても行い、元素の蒸着レートを決定した。

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 1 件)

[1] M. Kotsugi, H. Maruyama, N. Ishimatsu, N. Kawamura, M. Suzuki, M. Mizumaki, K. Osaka, T. Matsumoto, T. Ohkochi, T. Ohtsuki, T. Kojima, M. Mizuguchi, K. Takanashi and Y. Watanabe “Structural, magnetic and electronic state characterization of L10-type ordered FeNi alloy extracted from natural meteorite” J. Phys: Cond. Matt. 26 (2014) 064206

[学会発表] (計 28 件)

[1] 富田正樹, 落合順也, 小嗣真人, “磁性多層膜作成のためのパルスレーザー蒸着装置の建設”, 日本物理学会 19-22, Mar. (2016) (東北学院大学)

- [2] 富田正樹, 落合順也, 小飼真人, ”レアメタルフリー磁性材料作製のためのパルスレーザー蒸着装置の開発” SPRUC 顕微ナノ材料研究会 14-15 Mar. (2016) (SPring-8)
- [3] M. Kotsugi, “光電子顕微鏡を用いた先端材料の磁気イメージング”, 第 1 回 SPring-8 先端利用技術ワークショップ, 11, Mar. (2016) (Tokyo)
- [4] M. Kotsugi “Magnetic Properties of L10-FeNi Studied by Synchrotron Radiation” 8th International Conference on Materials for Advances Technologies of the Materials Research Society of Singapore and 10th IUMRS - International Conference in Asia (ICMAT2015-IURAS-ICA2015), Singapore (2015)
- [5] M. Kotsugi “Magnetic domain observation of L10-FeNi(Co) using photoemission electron microscope (PEEM)” Spectronanoscscopy workshop 2015 Jeju Korea (2015)
- [6] M. Kotsugi “光電子顕微鏡を用いたナノスケール磁性材料研究” 日本顕微鏡学会様々な極微イメージング技術若手研究部会 Tatsuno, Nov. (2015)
- [7] M. Kotsugi “電子状態を通じた分野融合研究” 現代科学セミナー Hokkaido, June (2015)
- [8] M. Kotsugi “光電子分光による元素イメージング” 日本表面科学会関東支部セミナー「光電子分光のフロンティア」Tokyo, May (2015)
- [9] M. Kotsugi “放射光顕微分光法を用いたナノ材料研究”, 第 4 回光科学若手研究会 Osaka, Apr. (2014)
- [10] M. Kotsugi 日本物理学会若手奨励賞記念講演, 日本物理学会年会 Kanagawa, Mar. (2014)
- [11] M. Kotsugi “顕微鏡から見える未来”, 新宮図書館一般講演会, Hyogo Japan Mar. (2014)
- [12] M. Kotsugi, “SPring-8 における光電子顕微鏡を用いた顕微ナノ材料研究の現状”, Sendai, Japan Dec (2013)
- [13] M. Kotsugi “放射光 PEEM による磁区構造解析” 平成 25 年度磁性材料研究会 Tokyo, 20, Dec. (2013)
- [14] M. Kotsugi “光電子顕微鏡を用いたナノ磁性材料研究 “ 奈良先端大セミナー「第 2 回 表面科学の新展開を探る研究会」Nara, Sep 29 (2013)
- [15] M. Kotsugi “Magnetic Domain Structure and Morphology of Alternate Monoatomic (Fe/Ni)_x Multilayer Deposited on Step-bunched Cu(001) Investigated by Photoemission Electron Microscope “ The 8th Pacific Rim International Congress on Advanced Materials and Processing (PRICM-8), Hawaii, USA, 6, Aug. (2013).
- [16] M. Kotsugi “Magnetic domain imaging using synchrotron radiation: nanoscale applied materials and magnetic meteorites “, 第 43 回ナノマグネティクス専門研究会 (IEEE Magnetics Society Japan Chapter), Tokyo, Japan, 29 Aug. (2013)
- [17] M. Kotsugi “Recent progress of spectronanoscscopy using PEEM in SPring-8 “, Nanospectroscopy workshop, Geongju Korea, 24~25 Oct. (2013)
- [18] M. Kotsugi “放射光でみる L10-FeNi 磁性薄膜のナノスケール磁気物性 “, 東京大学物性研短期研究会「真空紫外・軟 X 線放射光物性研究の将来」Chiba, 28-30, May. (2013)
- [19] M. Kotsugi “放射光を用いたナノスケール電子スピン状態解析 — ナノテクからはやぶさまで — “ 東京理科大学 オムニバス講義「共通特別講義」Tokyo, 6, Jun. (2013)
- [20] M. Kotsugi “SPring-8 の顕微鏡でわかること “ 阿南工業高等専門学校 第 25 回寄附講座セミナー Tokushima, Japan 25 Apr (2013)
- [21] M. Kotsugi “レアメタルフリー L10-FeNi の電子スピン状態解析 “ 阿南工業高等専門学校 第 26 回寄附講座セミナー Tokushima, Japan 26 Apr (2013)
- [22] M. Kotsugi “光電子顕微鏡を用いた顕微分光研究 — ナノ磁性、グラフェンから惑星科学まで — “ 関西学院大学 第 6 回理工学部物質科学セミナー Hyogo, Japan, 12 Feb. (2013)
- [23] M. Kotsugi “放射光を用いた L10 型 FeNi 規則合金の磁気機能解析 “ 株式会社デンソー 第 1 回 FeNi 超格子磁石研究会 Nagoya, Japan, 25 Feb. (2013)
- [24] M. Kotsugi “PEEM を用いた局所電子状態測定の新展開 “ 表面科学研究会 Tokyo, Japan, 19 Mar. (2013)
- [25] M. Kotsugi “Magnetic property and electronic structure of L10-FeNi studied by synchrotron radiation “, Collaborative Conference on Materials Research (CCMR), Jeju Korea, Jun. 24-28 (2013)
- [26] M. Kotsugi “放射光を用いた鉄隕石の界面磁性解析とその応用研究 “ 情報通信学会ストレージ研究会・日本磁気学会ナノマグネティクス合同研究会 Akita, Oct. 18-19 (2012)
- [27] M. Kotsugi “表面界面磁性に基づく鉄隕石の磁気異方性解析とその応用研究 “ 鳥取大学石井研究室セミナー「表面科学の新展開を探る」Tottori, Aug 10 (2012)
- [28] M. Kotsugi “光電子顕微鏡における顕微分光の進展と、磁性研究への応用 “ 日本放射光学会基礎講習会 Tokyo, Aug 4 (2012)

- [1] M.Kotsugi and T. Ohkochi “光電子顕微鏡の基礎と応用” 表面科学 vol. 37 (2016) 3
- [2] 共立出版「現代表面科学シリーズ6：問題と解説で学ぶ表面科学」日本表面科学会編, 分担執筆 (2013)
- [3] Encyclopedia of Iron, Steel, and Their Alloys, Taylor&Francis, 分担執筆 (2015)

[その他]

日本物理学会 若手奨励賞 “放射光によるナノ磁性解析とその応用研究” (2014)

6. 研究組織

(1) 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・講師

研究者番号：60397990