

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 20 日現在

機関番号：32613

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26820117

研究課題名(和文)エピタキシャル薄膜による異方性ナノコンポジット磁石の形成に関する研究

研究課題名(英文) Study on the preparation of anisotropic nanocomposite magnets by epitaxial thin film technology

研究代表者

大竹 充(Ohtake, Mitsuru)

工学院大学・工学部・助教

研究者番号：60611415

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：(a) 磁化容易軸が面内に向けたエピタキシャルSmCo₅/Fe-Co多層膜の形成技術、および、(b) RT5型規則合金(R：希土類金属、T：遷移金属)のRをGd、Y、そしてTをCoとしたGdCo₅、YCo₅合金、および、RをSmそしてTをNiとしたSmNi₅合金の形成技術開発を行い、ナノコンポジット磁石構造対応の多層エピタキシャル磁性膜の形成基礎技術を構築した。

研究成果の概要(英文)：The following technologies related with anisotropic nanocomposite magnets have been developed; (a) preparation of epitaxial SmCo₅/Fe-Co multilayer film with the easy magnetization axis parallel to the substrate surface and (b) preparation of new epitaxial films with RT5-ordered structure (R: rare earth metal, T: transition metal) of GdCo₅, YCo₅, and SmNi₅. The present study clarifies the formation conditions of nanocomposite epitaxial thin film magnets.

研究分野：工学

キーワード：ナノコンポジット磁石 永久磁石 薄膜 結晶工学 エピタキシャル成長

1. 研究開始当初の背景

電磁力エネルギー変換機器に対して、省エネルギー化を推進するためには、磁気エネルギー積 $(BH)_{\max}$ の高い永久磁石の開発が重要である。 $(BH)_{\max}$ は磁気ヒステリシス曲線における磁束密度 B と磁界 H との積の最大値で定義される。低騒音化と小型軽量化のために、電磁石の代わりに永久磁石を用いたモータの用途は、重機から家電、情報機器まで多岐に渡っており、拡大の一途を辿っている。そして、 $(BH)_{\max}$ の増大は、モータの高トルク化と更なる小型軽量化、即ち、低消費電力化に直結する。また、近年、需要が急増している永久磁石用途はハイブリット/電気自動車およびエアコン用モータである。これらのモータは100~200 °Cの高温下で使用されるため、高 $(BH)_{\max}$ に加え、磁気特性の耐熱性が要求される。

現在、発見されている最大の $(BH)_{\max}$ を示す磁石はネオジウム・鉄・硼素(Nd₂Fe₁₄B)合金であり、300~400 kJ/m³程度の $(BH)_{\max}$ を示す。しかしながら、Nd-Fe-B合金のキュリー温度は300 °C程度と低い。そのため、現用の工業製品ではNdサイトをジスプロシウム(Dy)で部分置換することにより耐熱性を確保しているが、置換量に依存して、 $(BH)_{\max}$ も減少してしまっている。更に、鉍石中のDy含有量は極めて少なく、原産地が中国に限定されるという資源問題も懸念される。従って、Dyなどの希少金属フリーの材料で、高 $(BH)_{\max}$ と高キュリー温度を実現することが課題となる。

これらの特性を併せ持つ永久磁石の形成法として、異方性ナノコンポジット磁石方式が提案されている。硬磁性相の磁化容易軸を一方向に制御した状態で、硬質と軟質の2つの異なる磁性相をナノメートル・オーダーで合成する。両相間を交換結合させることにより、高 $(BH)_{\max}$ を発現させる。そして、ナノコンポジット磁石の可能性検討のためには、層構造を容易に制御できる積層薄膜試料が有効であると考えられる。

2. 研究の目的

RT_5 型構造(R :希土類金属, T :遷移金属)を持つサマリウム・コバルト(SmCo₅)規則合金は10~20 MJ/m³の高い磁気異方性エネルギーと約700 °Cの高いキュリー温度を示す硬磁性材料である。一方、軟磁性材料のFe-Co合金は1.78~2.45 Tの高い飽和磁束密度と700 °C以上のキュリー温度を持つ。そのため、これらの磁性材料を組み合わせることにより、高 $(BH)_{\max}$ と高キュリー温度の両特性の実現が期待できる。また、材料選択範囲および磁気特性制御範囲の拡大のためには、 RT_5 型構造の R もしくは T サイトをSmやCo以外の元素で置換した合金も重要となることが考えられる。

本研究では、SmCo₅をはじめとする高磁気異方性エネルギーを持つ RT_5 合金と高飽和

磁束密度を持つFe-Co合金を組み合わせせた積層薄膜の形成技術の基礎構築を図ることを目的に以下の検討を行った。

- (1) 基板上に結晶方位制御を行った状態でFe-Co層を形成する技術、および、Fe-Co層上に磁化容易軸を面内方向に制御した状態でSmCo₅層を形成する技術
- (2) SmCo₅/Fe-Co多層膜の形成技術
- (3) Sm以外の R 元素、もしくは、Co以外の T 元素から構成される RT_5 合金層の形成技術

3. 研究の方法

単結晶基板とその上に形成する材料との原子レベルでの相互作用により、薄膜の結晶構造と方位を制御するエピタキシャル成長を活用した。膜形成には複数元素の同時蒸着が可能な超高真空分子線エピタキシー装置を用いた。この製膜装置に取り付けた反射高速電子回折装置を使用することにより、形成中の薄膜の結晶構造および配向のその場観察を行った。

4. 研究成果

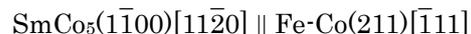
- (1) Fe-Co単層膜、および、SmCo₅/Fe-Co二層膜の形成技術

MgO(110)単結晶基板上にFe-Co層を形成すると、bcc(211)配向したエピタキシャル膜として形成されることが分かった。基板に対する結晶方位関係は



であり、双結晶として形成された。

Fe-Co(211)層上にSm-Co層を形成すると、基板面と平行な結晶面が(1 $\bar{1}$ 00)面となったエピタキシャルSmCo₅層として形成された。Fe-Co層とSmCo₅層の方位関係は



であり、Fe-Co(211)双結晶層上において、SmCo₅(1 $\bar{1}$ 00)単結晶層が形成されることが分かった。そして、[0001]方位はSmCo₅層の面内に存在しているため、磁化容易軸を面内方向に制御できることが明らかになった。

(A. Suzuki *et al.*: *Proc. REPM* 23, pp. 114-115, 2014.)

- (2) SmCo₅/Fe-Co多層膜の形成技術

SmCo₅(1 $\bar{1}$ 00)単結晶層上にFe-Co層を形成した場合においても、Fe-Co(211)_{bcc}双結晶が形成され、SmCo₅(1 $\bar{1}$ 00)/Fe-Co(211)の積層構造が維持されることが分かった。しかしながら、更なる多層化を行うと、積層数の増加に伴い、Sm-Co/Fe-Co界面で非晶質相が介在する傾向があることが分かった。これらの知見に基づき、ナノコンポジット磁石構造対応の多層エピタキシャル磁性膜の形成基礎技術

を構築した。

(M. Ohtake *et al.*: *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 400, pp. 253-261, 2016.)

(3) RT_5 合金層の形成技術

R サイトを Gd もしくは Y で置換した $GdCo_5$ 、 YCo_5 合金、および、 T サイトを Ni で置換した $SmNi_5$ 合金層の形成を試みた。 $bcc(211)$ 配向させた金属 Cr 下地層を用いることにより、 $SmNi_5$ および $GdCo_5$ 合金に対しては、 (1100) 面が基板面と平行なエピタキシャル RT_5 層を形成することができた。一方、 YCo_5 合金の場合、類似条件ではエピタキシャル膜が得られなかった。

そこで、 $bcc(100)$ 配向させた Cr 下地層、もしくは、 $fcc(111)$ 配向させた Cu 下地層を用いて実験を行った。その結果、いずれの RT_5 合金に対しても、エピタキシャル RT_5 層を形成できることを見出した。 $bcc(100)$ 下地層に対する RT_5 層の方位関係は、

$$RT_5(11\bar{2}0)[0001] \parallel bcc(100)[011]$$

$$RT_5(11\bar{2}0)[1\bar{1}00] \parallel bcc(100)[011]$$

となり、 $fcc(111)$ 下地層に対する方位関係は

$$RT_5(0001)[11\bar{2}0] \parallel fcc(111)[1\bar{1}0]$$

$$RT_5(0001)[1\bar{1}00] \parallel fcc(111)[1\bar{1}0]$$

となった。いずれの下地層上においても、 RT_5 層は双結晶として形成されているが、 $bcc(100)$ 下地層を用いることにより、磁化容易軸を面内方向に制御できることが分かった。以上のことから、 RT_5 構造を持つ膜の形成条件は構成元素の種類に依存することが分かった。

(Y. Hotta *et al.*: *J. Magn. Soc. Jpn.*, vol. 39, issue 5, pp. 186-190, 2015./M. Ohtake *et al.*: The 4th International Conference of Asian Union of Magnetism Societies (IcAUMS2016), BA-06, 2 Aug. 2016 (Tainan, Taiwan)./M. Yamada *et al.*: *J. Magn. Soc. Jpn.*, vol. 6, 掲載決定.)

RT_5 合金の R および T 元素の拡張性が明らかになるとともに、 $Fe-Co$ 合金との積層化における課題を明確化することができた。 R および T 元素の選択もしくは多元化により結晶性に優れた多層エピタキシャル磁性膜の形成可能性が増大した。また、磁気特性制御性も大きいため、本検討技術はナノコンポジット磁石形成基本技術として高い可能性を持つと考えられる。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 6 件)

- ① Makoto Yamada, Yusuke Hotta, Mitsuru Ohtake, Masaaki Futamoto, Fumiyoshi Kirino, and Nobuyuki Inaba, “Preparation of YCo_5 and $GdCo_5$ Ordered Alloy Epitaxial Thin Films on $Cu(111)$ Underlayer,”

Journal of the Magnetism Society of Japan, 査読有, vol. 6, 掲載決定.

- ② Mitsuru Ohtake, Yusuke Hotta, Makoto Yamada, Ataru Suzuki, Masaaki Futamoto, Fumiyoshi Kirino, and Nobuyuki Inaba, “Structure of $Sm-Co/Fe-Co$ multilayer films with in-plane magnetic anisotropies prepared on $MgO(110)$ single-crystal substrates,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 査読有, vol. 400, pp. 253-261, 2016.

DOI: 10.1016/j.jmmm.2015.08.019

- ③ Mitsuru Ohtake and Masaaki Futamoto, “Determination of Crystallographic Phase and Estimation of Order Degree for Rare Earth-Transition Metal Alloy Films with Hexagonal Structures,” *Journal of the Magnetism Society of Japan*, 査読有, vol. 39, issue 5, pp. 205-212, 2015. DOI: 10.3379/msjmag.1508R007

- ④ Yusuke Hotta, Takato Yanagawa, Makoto Yamada, Mitsuru Ohtake, Masaaki Futamoto, Fumiyoshi Kirino, and Nobuyuki Inaba, “Preparation and Structure Characterization of $Sm-Ni$ Alloy Epitaxial Thin Films,” *Journal of the Magnetism Society of Japan*, 査読有, vol. 39, issue 5, pp. 186-190, 2015. DOI: 10.3379/msjmag.1508R004

- ⑤ Ataru Suzuki, Takato Yanagawa, Yusuke Hotta, Makoto Yamada, Mitsuru Ohtake, Fumiyoshi Kirino, and Masaaki Futamoto, “Preparation of $SmCo_5$ Alloy Single-Crystal Thin Films on $bcc(211)$ and $hcp(1-100)$ Underlayers,” *Proceedings of the 23rd International Workshop on Rare Earth and Future Permanent Magnets and Their Applications*, 査読無, pp. 114-115, 2014.

- ⑥ Mitsuru Ohtake and Masaaki Futamoto, “Structural Characterization of Rare Earth-Transition Metal Alloy Thin Film with Ordered Structure by Diffraction,” *Proceedings of the 23rd International Workshop on Rare Earth and Future Permanent Magnets and Their Applications*, 査読無, pp. 111-113, 2014.

[学会発表] (計 11 件)

- ① Mitsuru Ohtake, Yusuke Hotta, Makoto Yamada, Ataru Suzuki, Masaaki Futamoto, Fumiyoshi Kirino, and Nobuyuki Inaba, “Structure and Magnetic Properties of $SmCo_5$, $GdCo_5$, and YCo_5 Ordered Alloy Films Formed on $Cr(100)$ and (211) Underlayers,” *The 4th International Conference of Asian Union of Magnetism Societies (IcAUMS2016)*, BA-06, 2 Aug. 2016

- (Tainan, Taiwan).
- ② Ataru Suzuki, Yusuke Hotta, Makoto Yamada, Mitsuru Ohtake, Masaaki Futamoto, Fumiyoshi, Kirino, and Nobuyuki Inaba,
“Structure and Magnetic Properties of SmCo_5/X ($\text{X} = \text{Fe}, \text{Fe-Co}, \text{Co}$) Magnetic Bilayer Films on $\text{MgO}(110)$ Substrate,”
The 2016 IEEE Conference on Advances in Magnetism (AIM 2016), T1-4, 15 Mar. 2016 (Bormio, Italy).
- ③ 大竹充, 堀田裕介, 鈴木中, 山田真, 二本正昭, 桐野文良, 稲葉信幸,
“ $\text{Co}(1120)_{\text{hcp}}$ および $\text{Fe-Co}(100)_{\text{bcc}}$ 下地層上に形成したエピタキシャル SmCo_5 合金薄膜の構造と磁気特性,”
第 39 回日本磁気学会学術講演会, 8aC-6, 2015 年 9 月 8 日 (名古屋大学, 東山キャンパス).
- ④ Mitsuru Ohtake, Yusuke Hotta, Makoto Yamada, Ataru Suzuki, Masaaki Futamoto, Fumiyoshi Kirino, and Nobuyuki Inaba,
“Preparation of SmCo_5 , GdCo_5 , and YCo_5 ordered alloy epitaxial thin films with in-plane magnetic anisotropies,”
The 22nd International Colloquium on Magnetic Films and Surfaces (ICMFS 2015), ID157, 14 Jul. 2015 (Cracow, Poland).
- ⑤ Mitsuru Ohtake, Yusuke Hotta, Makoto Yamada, Ataru Suzuki, Masaaki Futamoto, Fumiyoshi Kirino, and Nobuyuki Inaba,
“Structure and Magnetic Properties of Sm-Co/Fe-Co Multilayer Films with In-plane Magnetic Anisotropies Prepared on $\text{MgO}(110)$ Single-Crystal Substrates,”
The 20th International Conference on Magnetism (ICM 2015), Fr.A.3_O1, 10 Jul. 2015 (Barcelona, Spain).
- ⑥ 大竹充, 堀田裕介, 鈴木中, 山田真, 二本正昭, 桐野文良, 稲葉信幸,
“面内磁気異方性を持つエピタキシャル SmCo_5 規則合金膜の構造解析,”
日本金属学会 第 156 回春期講演大会, 417, 2015 年 3 月 20 日 (東京大学, 駒場 I キャンパス).
- ⑦ Mitsuru Ohtake and Masaaki Futamoto,
“Order Degree Estimation of Rare Earth-Transition Metal Alloy Films with Hexagonal RT_5 Ordered Structure,”
The 3rd International Conference of Asian Union of Magnetism Societies (ICAUMS 2014), A5-28, 31 Oct. 2014 (Haikou, China).
- ⑧ 山田真, 堀田裕介, 鈴木中, 大竹充, 二本正昭, 桐野文良, 稲葉信幸,
“ $\text{Cu}(111)$ 下地層上におけるエピタキシャル RCO_5 規則合金薄膜の形成,”
第 38 回日本磁気学会学術講演会, 2aB-03, 2014 年 9 月 2 日 (慶應義塾大学, 日吉キャンパス).

- ⑨ 堀田裕介, 山田真, 鈴木中, 大竹充, 二本正昭, 桐野文良, 稲葉信幸,
“面内磁気異方性を持つエピタキシャル RCO_5 規則合金膜の構造解析,”
第 38 回日本磁気学会学術講演会, 2aB-02, 2014 年 9 月 2 日 (慶應義塾大学, 日吉キャンパス).
- ⑩ Ataru Suzuki, Takato Yanagawa, Yusuke Hotta, Makoto Yamada, Mitsuru Ohtake, Fumiyoshi Kirino, and Masaaki Futamoto,
“Preparation of SmCo_5 Alloy Single-Crystal Thin Films on $\text{bcc}(211)$ and $\text{hcp}(1100)$ Underlayers,”
The 23rd International Workshop on Rare Earth and Future Permanent Magnets and Their Applications (REPM 2014), AP26, 18 Aug. 2014 (Annapolis, Maryland, USA).
- ⑪ Mitsuru Ohtake and Masaaki Futamoto,
“Structural Characterization of Rare Earth-Transition Metal Alloy Thin Film with Ordered Structure by Diffraction,”
The 23rd International Workshop on Rare Earth and Future Permanent Magnets and Their Applications (REPM 2014), AP24, 18 Aug. 2014 (Annapolis, Maryland, USA).

[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

<http://ohtake-lab.org/>

<http://er-web.sc.kogakuin.ac.jp/Profiles/13/0001281/profile.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大竹 充 (MITSURU OHTAKE)

工学院大学・工学部・助教

研究者番号 : 60611415