

令和 2 年 6 月 5 日現在

機関番号：12701

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K14660

研究課題名（和文）希土類金属と遷移金属から構成される規則合金のエピタキシャル薄膜形成に関する研究

研究課題名（英文）Study on the preparation of epitaxial thin films of rare earth-transition metal ordered alloys

研究代表者

大竹 充 (Ohtake, Mitsuru)

横浜国立大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：60611415

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：希土類金属（R）と遷移金属（T）から構成されるRT5規則合金のエピタキシャル薄膜形成技術の開発を行った。融点の低いRもしくはT元素を用いることにより、RT5相の結晶化が促進される傾向が認められた。また、結晶化しにくい場合においても、Cu原子によるTサイトの部分置換により規則相形成の促進が可能であることが見出され、元素選択幅増大の可能性を示すことができた。本研究により、硬磁性RT5合金のエピタキシャル薄膜形成基礎技術が構築された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究により、RT5合金膜のRおよびTサイトの元素選択に関する課題が明確となった。そして、元素選択および多元化により結晶性が優れたRT5合金膜の形成可能性が増大することが示され、それに伴い、構造および磁気特性の制御範囲の更なる拡張も期待される。本研究の技術は、硬磁性RT5合金膜の形成基本技術として高い可能性を持つと考えられる。

研究成果の概要（英文）：The formation technologies of epitaxial thin films of RT5 ordered alloys consisting of rare-earth (R) and transition (T) metals are developed. The crystallization of RT5 ordered phase is promoted by employing an R or T element with lower melting point. Furthermore, the ordered phase formation is enhanced by partially substituting T site with Cu atom. The present study clarifies the formation conditions of hard magnetic RT5 alloy epitaxial films.

研究分野：工学

キーワード：硬磁性材料 希土類 - 遷移金属合金 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

磁性材料は、モータなどのエネルギー変換機器から、ハード磁気ディスク装置 (HDD) や磁気抵抗メモリ (MRAM) などの情報記録デバイスまで、幅広い分野で活用されている。現在、国内総電力の 50%強はモータによる消費電力である。また、映像を中心とするマルチメディア関連の急激な情報量の増加に伴い、今後、大量の HDD を使用するデータセンターなどでの情報関連機器の消費電力増加が見込まれている。

モータの高効率化には、高い磁気異方性と高い飽和磁化を併せ持つ硬磁性材料が必要になる。磁気記録デバイスにおいても、記録媒体 (HDD では磁気ディスク、MRAM では磁気トンネル接合素子) には硬磁性材料が要求される。エネルギー変換機器と情報記録デバイスでは使用する材料形態がバルクと薄膜で異なるが、高性能化には  $10^7 \text{ erg/cm}^3$  以上の一軸磁気異方性エネルギー ( $K_u$ ) を持つ同様な硬磁性材料が必要になる。そして、高品質な材料の形成を行うことができれば、基本磁気物性を把握することができ、エネルギー変換機器の効率向上、および、記録デバイスの大容量化、そして、使用台数削減による省エネルギー化の検討を行うことが可能になる。

貴金属フリーの  $\text{SmCo}_5$  ( $\text{Sm}$ : サマリウム,  $\text{Co}$ : コバルト) をはじめとする  $RT_5$  型規則合金 ( $R$ : 希土類金属,  $T$ : 強磁性遷移金属) の多くは  $10^7 \sim 10^8 \text{ erg/cm}^3$  の極めて高い  $K_u$  を持つ。しかしながら、基本物性の多くは 1960~1980 年代に取得されたものであり、測定精度の他に、試料作製時の熔融過程でのルツボ等からの不純物混入問題もあり、必ずしも高品質な単結晶試料を用意することが容易ではなかった。また、薄膜状態においてのみ安定化できる  $R$  と  $T$  元素の組み合わせも考えられ、その合金の物性は殆ど知られていない。

## 2. 研究の目的

本研究では、不純物混入可能性が極めて低い薄膜の形成が可能な超高真分子線エピタキシー (MBE) 装置と高純度原料を用いる。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で起こるエピタキシャル成長を活用することにより、高品質な単結晶  $RT_5$  合金膜の形成を試みる。そして、 $R$  および  $T$  元素の選択幅とそれに伴う構造と磁気特性の制御範囲の可能性を示す。 $R$  元素として、 $\text{Sm}$ 、ガドリニウム ( $\text{Gd}$ )、イットリウム ( $\text{Y}$ )、エルビウム ( $\text{Er}$ )、 $T$  元素として  $\text{Co}$ 、ニッケル ( $\text{Ni}$ )、鉄 ( $\text{Fe}$ ) を用いる。また、結晶配向方位が  $RT_5$  合金膜の特性に及ぼす影響を調べる。磁化容易軸が面内に向いた  $RT_5$  合金膜を形成するために、単結晶基板上にエピタキシャル成長させた(100)もしくは(211)配向の  $\text{Cr}$  下地層を使用する。磁化容易軸を面直に向かせるためには、(111)配向のエピタキシャル  $\text{Cu}$  下地層を用いる。

## 3. 研究の方法

薄膜作製には、クヌーセン・セルおよび電子ビーム加熱機構を備え、多元蒸着が可能な超高真空 MBE 装置を用いた。結晶特性 (結晶構造、合金規則度、格子間隔) の評価には反射高速電子回折 (RHEED) および X 線回折装置を使用した。MBE 装置に取り付けた RHEED 装置を活用することにより、形成段階において  $R$ - $T$  合金膜の結晶構造と結晶方位を解析することが可能となる。これにより、構成元素や薄膜成長温度を変化させた場合の  $R$ - $T$  合金膜の構造評価を的確に行うことができる。表面形態観察には原子間力顕微鏡、合金組成確認にはエネルギー分散型蛍光 X 線分光装置を用いた。磁気特性評価には試料振動型磁力計を用いた。

## 4. 研究成果

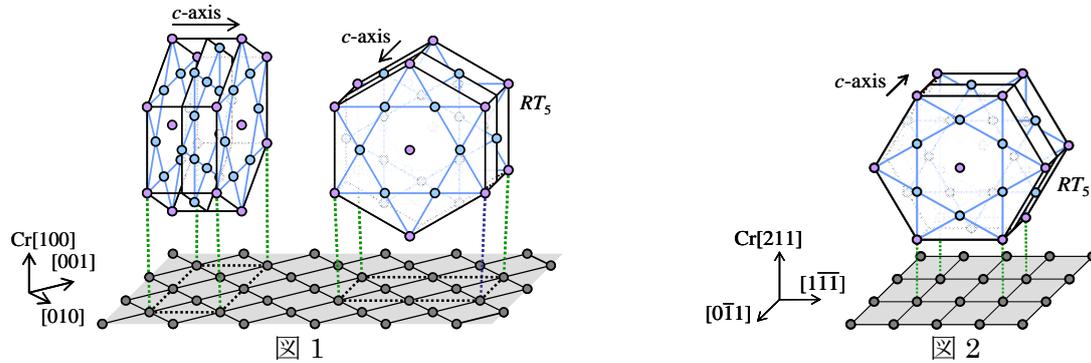
### (1) エピタキシャル $RCO_5$ 合金薄膜 ( $R = \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Y}, \text{Er}$ ) の形成技術

$T$  元素として  $\text{Co}$ 、 $R$  元素として  $\text{Sm}$ 、 $\text{Gd}$ 、 $\text{Y}$ 、 $\text{Er}$  を用いて、 $RCO_5$  合金膜の形成技術の検討を行った。 $RT_5$  合金膜の結晶方位を制御するために、単結晶基板上にエピタキシャル成長させた  $\text{Cr}(100)$ 、 $\text{Cr}(211)$ 、 $\text{Cu}(111)$  下地層を用いた。

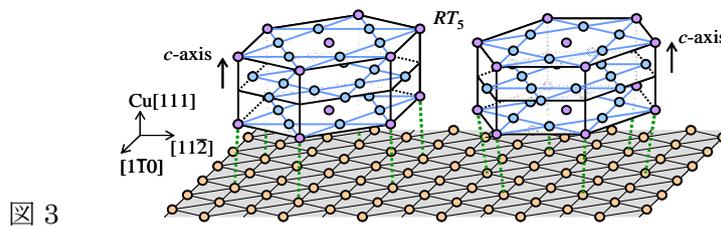
$\text{Cr}(100)$  下地層上では、 $R = \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Y}$  に対して  $RCO_5(11\bar{2}0)$  双結晶膜が得られ、結晶方位関係は、図 1 に示すように、 $RCO_5(11\bar{2}0)[0001], (11\bar{2}0)[1\bar{1}00] \parallel \text{Cr}(100)[011]$  であった。磁化容易軸である  $c$  軸が膜面内に存在し、双結晶のそれぞれの  $c$  軸は互いに直交した方位関係となっていることが分かった。一方、 $R = \text{Er}$  に対してはアモルファス膜が形成された。

$\text{Cr}(211)$  下地層上を用いると、 $R = \text{Sm}, \text{Gd}$  に対しては  $RCO_5(1\bar{1}00)$  単結晶膜が得られ、結晶方位関係は、図 2 に示すように、 $RCO_5(1\bar{1}00)[0001] \parallel \text{Cr}(211)[01\bar{1}]$  であった。 $\text{Cr}(100)$  下地層の場合と同様に、 $c$  軸が膜面内に存在することが分かる。また、 $\text{Cr}(100)$  下地層上に形成された  $RCO_5$  膜は双結晶であったのに対して、 $\text{Cr}(211)$  下地層上では単結晶膜が得られることが分かった。一方、 $R = \text{Y}, \text{Er}$  に対してはアモルファス膜が形成された。

以上の結果より、融点の低い  $R$  元素を用いることにより ( $\text{Sm}: 1074^\circ\text{C}$ ,  $\text{Gd}: 1313^\circ\text{C}$ ,  $\text{Y}: 1522^\circ\text{C}$ ,  $\text{Er}: 1529^\circ\text{C}$ )、結晶化が促進される傾向が認められ、結晶配向によっても結晶化が影響されていることが分かった。



Cu(111)下地層上では、すべての  $R$  元素に対して  $R\text{Co}_5(0001)$  双結晶膜が形成された。結晶方位関係は、図 3 に示すように、 $R\text{Co}_5(0001)[11\bar{2}0]$ ,  $(0001)[1\bar{1}00] \parallel \text{Cu}(111)[1\bar{1}0]$  であった。双結晶のいずれの磁化容易軸も膜面垂直に向き、面内で互いに  $30^\circ$  回転した結晶方位関係となっていることが分かった。下地層の Cu 原子が  $R\text{Co}_5$  膜に拡散し、 $R\text{Co}_5$  構造における Co サイトを部分置換することにより、規則相形成が促進されているものと解釈された。



この結果を踏まえ、 $R = \text{Er}$  とした膜に対して、Co を Cu で部分置換した膜を形成した。その結果、Cr(100)および(211)下地層上においても、エピタキシャル  $\text{Er}(\text{Co},\text{Cu})_5$  膜が得られた。本検討により、結晶化しにくい  $R$  元素を用いた場合においても、Cu 原子による Co サイトの部分置換により規則相形成の促進が可能であることが見出され、 $R$  元素の選択幅増大の可能性を示すことができた。

## (2) エピタキシャル $\text{Sm}T_5$ 合金薄膜 ( $T = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}$ ) の形成技術

$R$  元素として Sm を用い、 $T$  サイトの Co を Ni もしくは Fe で置換した合金膜の形成技術を検討した。

Cr(100)および Cr(211)下地層上において、 $T$  サイトを Ni で完全置換した  $\text{SmNi}_5$  合金、そして、部分置換した  $\text{Sm}(\text{Co},\text{Ni})_5$  合金のエピタキシャル膜が得られた。結晶方位関係は  $R\text{Co}_5$  合金膜の場合と同様であった。また、Ni 置換量を増加させることにより、結晶化温度を低減できることが分かった。一方で、Ni による置換により、 $\text{Sm}T_5$  合金膜の磁気異方性および飽和磁化が低下した。したがって、構造と磁気特性の制御範囲の双方を考慮した上で、 $R$  および  $T$  元素の組み合わせを決定する必要があることが示された。Cu(111)下地層上においても、エピタキシャル  $\text{SmNi}_5$ 、 $\text{Sm}(\text{Co},\text{Ni})_5$  合金膜が形成された。下地層の Cu 原子の  $\text{Sm}T_5$  膜への拡散により  $T$  サイトが Cu で部分置換されるため、Ni による部分置換により結晶化促進が顕著に現れることがなかった。また、Cu による置換によっても  $\text{Sm}T_5$  合金膜の磁気異方性および飽和磁化が低下した。

次に、 $T$  サイトを Fe で置換することを試みた。1 原子あたりの磁気モーメントが Co に比べて大きな Fe で置換することにより、 $R\text{Co}_5$  合金の飽和磁化の増加が期待される。まず、Cr(100)下地層上においてエピタキシャル  $\text{SmFe}_5$  合金膜の形成を試みた。しかしながら、膜成長温度を変化させた場合においても結晶化が起らず、アモルファス相が形成された。そこで、 $T$  サイトを Fe で完全置換するのではなく、部分置換することにより改善を試みたが、アモルファス相が形成された。更に、Cr 下地層の配向面を(100)から(211)に変更した場合においても、また、下地層元素を Cr から Cu に変更した場合においても、規則合金相を得ることが出来なかった。バルクの平衡状態図では  $\text{SmFe}_5$  規則相が存在しないことが知られているが、準安定相の形成が可能な薄膜においても形成が容易でないことが示された。 $R\text{Co}_5$  相の場合と同様に、 $\text{Sm}T_5$  相に関しても、融点の低い  $T$  元素を用いることにより (Ni:  $1455^\circ\text{C}$ , Co:  $1495^\circ\text{C}$ , Fe:  $1536^\circ\text{C}$ )、結晶化が促進されていることが考えられる。

本研究により、 $R\text{Co}_5$  合金膜の  $R$  および  $T$  サイトの元素選択に関する課題が明確となった。そして、元素選択および多元化により結晶性が優れた  $R\text{Co}_5$  合金膜の形成可能性が増大することが示され、それに伴い、構造および磁気特性の制御範囲の更なる拡張も期待される。本研究の技術は、硬磁性  $R\text{Co}_5$  合金膜の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3件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Mitsuru Ohtake, Kana Serizawa, Masaaki Futamoto, Fumiyoshi Kirino, Nobuyuki Inaba	4. 巻 482
2. 論文標題 Ordered phase formation in Sm-Co1-xCux and Er-Co1-xCux alloy films prepared on Cr(100) single-crystal underlayer	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Magnetism and Magnetic Materials	6. 最初と最後の頁 75-78
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jmmm.2019.03.008	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Mitsuru Ohtake, Kana Serizawa, Masaaki Futamoto, Fumiyoshi Kirino, Nobuyuki Inaba	4. 巻 54
2. 論文標題 Preparation of Er(Co,Cu)5 Alloy Thin Films on Cr(211) Underlayer	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 IEEE Transactions on Magnetics	6. 最初と最後の頁 2100704_1-4
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1109/TMAG.2018.2817618	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 大竹充, 落合亮真, 堀田裕介, 山田真, 二本正昭, 桐野文良, 稲葉信幸	4. 巻 117-80
2. 論文標題 単結晶基板上に形成したエビタキシャルRCo5規則合金薄膜の構造解析	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 電子情報通信学会 技術研究報告	6. 最初と最後の頁 23-28
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 0件/うち国際学会 4件）

1. 発表者名 Mitsuru Ohtake, Kana Serizawa, Masaaki Futamoto, Fumiyoshi Kirino, Nobuyuki Inaba
2. 発表標題 Ordered Phase Formation in Sm-Co1-xCux and Er-Co1-xCux Alloy Films Prepared on Cr(100) Single-Crystal Underlayer
3. 学会等名 The 9th Joint European Magnetic Symposia (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Mitsuru Ohtake, Ryo Ochiai, Masaaki Futamoto, Fumiyoshi Kirino, Nobuyuki Inaba
2. 発表標題 Preparation of Er(Co,Cu) <sub>5</sub> Alloy Single-Crystal Thin Films on Cr(211) Underlayer
3. 学会等名 The 4th International Symposium on Advanced Magnetic Materials and Applications (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Mitsuru Ohtake, Ryoma Ochiai, Ataru Suzuki, Masaaki Futamoto, Fumiyoshi Kirino, Nobuyuki Inaba
2. 発表標題 Effect of Cu/Co Composition on the Ordered Phase Formation in Sm-Co <sub>1-x</sub> Cu <sub>x</sub> and Er-Co <sub>1-x</sub> Cu <sub>x</sub> Alloy Films Deposited on Cr(100) Single-Crystal Underlayer
3. 学会等名 The 62nd Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 大竹充, 落合亮真, 鈴木中, 二本正昭, 桐野文良, 稲葉信幸
2. 発表標題 Cr(100)単結晶下地層に形成したSm-Co <sub>1-x</sub> Cu <sub>x</sub> およびEr-Co <sub>1-y</sub> Cu <sub>y</sub> 合金薄膜の構造解析
3. 学会等名 第41回日本磁気学会学術講演会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Mitsuru Ohtake, Ryoma Ochiai, Yusuke Hotta, Makoto Yamada, Masaaki Futamoto, Fumiyoshi Kirino, Nobuyuki Inaba
2. 発表標題 Preparation of RCo <sub>5</sub> (R = Sm, Gd, Y, Er) Ordered Alloy Epitaxial Thin Films on Single-Crystal Substrates
3. 学会等名 The 18th International Symposium on Applied Electromagnetics and Mechanics (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 単結晶基板上に形成したエピタキシャルRCo5規則合金薄膜の構造解析
2. 発表標題 大竹充, 落合亮真, 山田真, 二本正昭, 桐野文良, 稲葉信幸
3. 学会等名 磁気記録・情報ストレージ研究会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考