

$L1_0$ 及び RT_5 型規則合金薄膜を用いたナノコンポジット磁石構造の基礎検討

Investigation of Nanocomposite Magnet Structure Using $L1_0$ and RT_5 -type Ordered Metal Alloy Thin Films

電気電子情報通信工学専攻 落合 亮真
Ryoma OCHIAI

1. はじめに

永久磁石は、IT(Information Technology), 家電, 医療, エネルギーなどの広い分野で使われている。現行の永久磁石の中で最も強力とされているネオジム-鉄-ボロン ($Nd_2Fe_{14}B$) 合金を主相とするネオジム磁石は、永久磁石の強さの指針である最大エネルギー積 ($(BH)_{max}$) が高いことから、小型軽量化が可能であり、ハイブリッド自動車 (HV), 電気自動車 (EV) などの動力装置での永久磁石として活用されている。また、国内で消費される電力の半分がモータで消費されているため、モータ効率を 1% 向上させると 50 万 kW 火力発電所の約 1 基分相当の電力を節約することができるという報告例もある[1] ため、更なる高効率化が求められている。HV や EV で使用される永久磁石には高い $(BH)_{max}$ に加えてある程度的高温環境下でも機能するための耐熱性が要求される。しかし、耐熱性の指針であるキュリー温度 (磁化がゼロになる温度) T_c がネオジム磁石では 313 °C と低いため[2], HV 用, EV 用, 発電機用などの高温 (100~200 °C) 条件下で使用する場合, 重希土類元素のジスプロジウム (Dy) の添加が必須となっている。Dy を添加することによって T_c と保磁力 (H_c) のを向上できるが, 飽和磁化 (M_s) が低下し, $(BH)_{max}$ が減少してしまう[3]。さらに, Dy は希土類鉱石中の含有量が少なく, 原産地が中国にほぼ限定されているため, Dy の供給不足が懸念されている。そのため, Dy を使用せず, 耐熱性と高い $(BH)_{max}$ 値を兼ね備えた永久磁石材料の開発が求められている[4]。

Dy を使用しない高効率磁石の候補として異方性ナノコンポジット磁石が提案されている。Fig. 1(a)に示すように, 磁化容易軸を一方に制御した状態で, 高い異方性磁界 (H_A) を持つ硬磁性相と高い飽和磁化 (M_s) を持つ軟磁性相の 2 つの異なる磁性相をナノメートル・オーダーで複合化する。そして, 両相間で磁気交換結合を生じさせることにより, 高い $(BH)_{max}$ を発現させる。異方性ナノコンポジット磁石の可能性検討のために, Fig. 1(b)に示すように, 層構造を容易に制御できる積層薄膜試料が用いられる。これまで, 硬磁性層として $Nd_2Fe_{14}B$ 合金, 軟磁性層として鉄・コバルト (Fe-Co) 合金を用いた多層膜において, 膜面内方向に異方性を持つナノコンポジット磁石が作製され, 製品化されている焼結磁石の 440 kJ/m³ を超える $(BH)_{max}$ 値の 486 kJ/m³ が得られたと報告されている[5]。

ナノコンポジット磁石の硬磁性相の材料の候補として $L1_0$ 規則合金である FePd や FePt 合金があげられる。これらの磁性材料はそれぞれ, 1.8×10^7 erg/cm³, 6.6×10^7 erg/cm³ の大きな一軸磁気異方性エネルギー (K_u) を持ち, ナノコンポジット磁石の硬磁性相として用いることによって高い $(BH)_{max}$ が

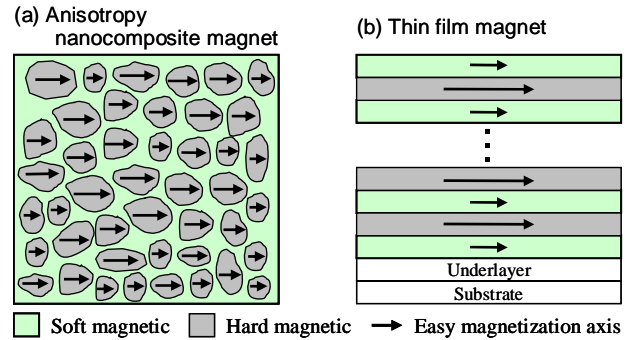


Fig. 1 Structure models of (a) anisotropy nanocomposite magnet and (b) thin film magnet.

期待できる。また, これらの合金はキュリー温度が 477 °C と $Nd-Fe-B$ 合金に比べて 150 °C 以上も高く, 耐熱性が優れている。これらのことから, FePd 合金や FePt 合金は薄膜磁石応用としての可能性を持っていると考えられる。また, 希土類金属と 3d 強磁性遷移金属の原子組成比が 1 : 5 の RT_5 型規則合金もナノコンポジット磁石の硬磁性相の材料の候補としてあげられる。例えば, RT_5 型規則合金の一つである希土類金属のサマリウム (Sm) と 3d 強磁性遷移金属のコバルト (Co) の規則合金であるサマリウム-コバルト ($SmCo_5$) 規則合金は, 単相としての $(BH)_{max}$ は $Nd_2Fe_{14}B$ よりも低い, H_A が 352 kOe と高いため ($Nd_2Fe_{14}B$: 67 kOe), ナノコンポジット磁石の硬磁性相として用いることによって永久磁石の高特性化が期待できる。また, キュリー温度: T_c (磁化がゼロになる温度) が 727 °C と高いため, 耐熱性も改善できる[2,6]。

これまでに $SmCo_5$ と Fe-Co を用いた多層膜ナノコンポジット磁石を作製し, $SmCo_5$ 単相磁石の理論値 227 kJ/m³ を超えた 259 kJ/m³ という高い $(BH)_{max}$ が実現されている[7]。原子レベルでの構造制御が必要な材料を議論する場合, 正確に材料構造を把握し, 基本物性を発揮させることが重要になる。そこで, 結晶構造と結晶方位を制御可能なエピタキシャル薄膜成長技術の活用が有効であると考えられる。

本研究では, 高 $(BH)_{max}$ かつ耐熱性に優れたナノコンポジット磁石構造の基礎検討として硬磁性相に $L1_0$ 規則構造の FePd 合金および FePt 合金と, 軟磁性相には高い飽和磁化 (M_s) を持つ Co からなるエピタキシャル二層膜の作製を試みた。また, より高い温度領域での使用可能性がある異方性ナノコンポジット磁石の実現に向け, RT_5 型規則合金である希土類金属エルビウム (Er) を用いたエピタキシャル $ErCo_5$ 規則合金薄膜の作製を試みた。

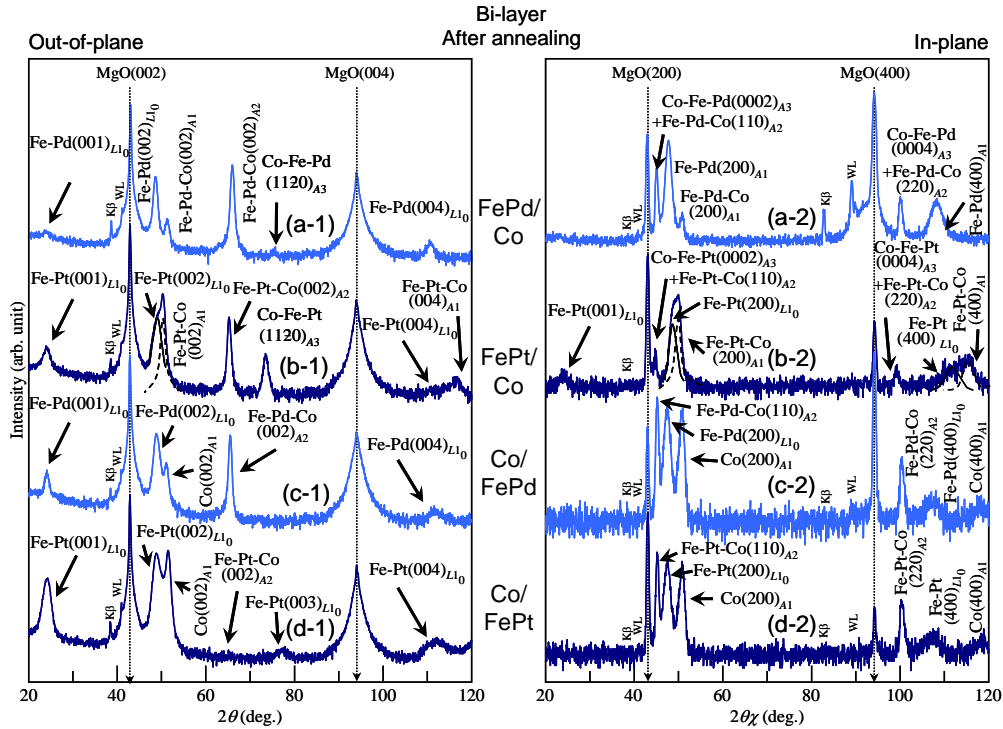


Fig. 2 (a-1)–(d-1) Out-of-plane and (a-2)–(d-2) in-plane XRD patterns of (a) FePd/Co, (b) FePt/Co, (c) Co/FePd, and (d) Co/FePt bi-layer films deposited at 200 °C on MgO(001) single-crystal substrate and annealed at 600 °C. The intensity is shown in logarithmic scale.

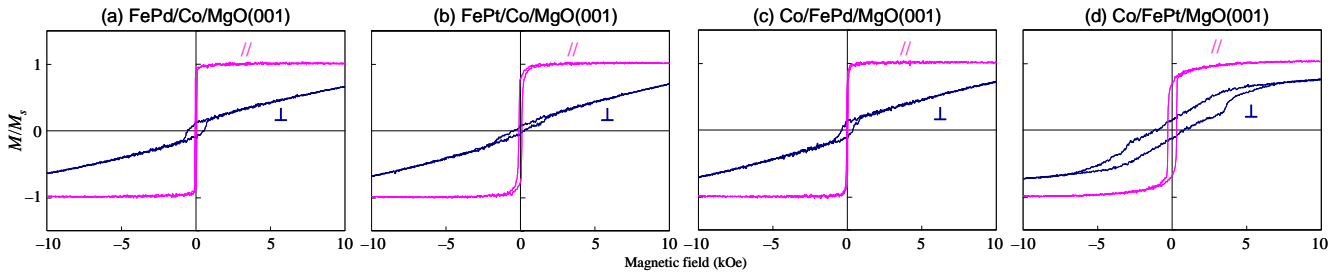


Fig. 3 Magnetization curves measured for (a) FePd/Co, (b) FePt/Co, (c) Co/FePd, and (d) Co/FePt bi-layer films deposited at 200 °C on MgO(001) single-crystal substrate and annealed at 600 °C.

2. 実験方法

薄膜試料の作製には、超高真空マグネトロンスパッタリング装置および超高真空分子線エピタキシー (Molecular Beam Epitaxy; MBE) 装置を用いた。到達真空度はスパッタリング装置が 4×10^{-7} Pa 以下、MBE 装置は 7×10^{-9} Pa 以下である。基板として表面研磨を施した(100)面の酸化マグネシウム (MgO) 単結晶基板を用い、表面清浄を行うため、製膜前に超高真空中でスパッタリング装置では 600 °C、MBE 装置では 500 °C で 1 時間の加熱処理を行った。膜表面構造を反射高速電子回折 (RHEED) 装置により観察した。膜構造解析には X 線回折 (XRD) 装置を用いた。合金の組成分析にはエネルギー分散型蛍光 X 線分析 (EDX) 装置を用いた。薄膜の磁化曲線測定には、試料振動型磁力計 (Vibrating Sample Magnetometer: VSM) を用いた。

3. L_{10} 規則合金と Co から成る二層エピタキシャル磁性膜の形成

本章では、ナノコンポジット磁石構造の基礎検討を目的として、基板上に 200 °C の基板温度で、FePt もしくは FePd、

Co 層の順で形成した二層膜と、積層順を逆にした二層膜を形成した。各層の厚さは 20 nm とした。膜形成後、 L_{10} 相への規則化を促進させるために 600 °C での加熱処理を行った。

Fig. 2 に 600 °C で熱処理をした二層膜試料の XRD パターンを示す。これらの試料は基板上に FePt もしくは FePd を形成し、ついで Co 膜を形成した二層膜、および積層順を逆にして作製したものである。すべての試料の面外 XRD パターンに $A_2(002)$ 結晶に対応する反射が観察されている。FePd/Co の試料の場合 (Fig. 2(a))、面外パターンで Fe-Pd(001) 超格子反射、Fe-Pd(002) 基本反射が観察されている。一方、面内 XRD パターンでは Fe-Pd(200) 基本反射は観察されているが、 L_{10} -Fe-Pd 結晶からの超格子反射は認められない。従って、FePd 層は c 軸が面直に向いた $L_{10}(001)$ 結晶から構成されていることが分かる。これに対し FePt/Co 積層膜試料では (Fig. 2(b))、面外および面内パターンの両方で Fe-Pt(001) 超格子反射が観察されているため、 c 軸が面直に向いた $L_{10}(001)$ 結晶に加えて面内に向いた $L_{10}(100)$ および $L_{10}(010)$ 結晶が混在していることが分かる。Co/FePd および Co/FePt の試料の場合

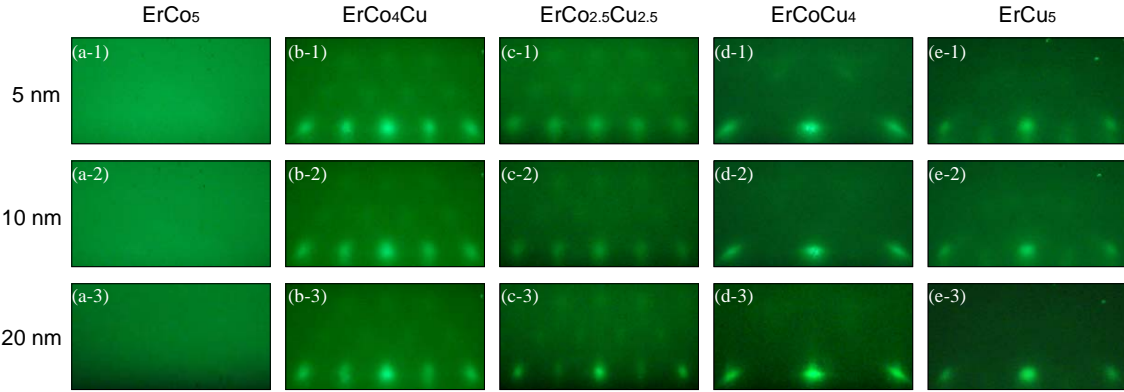


Fig. 4 RHEED patterns observed during formation of (a) ErCo₅, (b) ErCo₄Cu, (c) ErCo_{2.5}Cu_{2.5}, (d) ErCoCu₄ and (e) ErCu₅ films on Cr(100) underlayers at 500 °C. The film thicknesses are (a-1)–(d-1) 5 nm and (a-2)–(d-2) 20 nm. The incident electron beam is parallel to Cr[011] (\parallel MgO[001]).

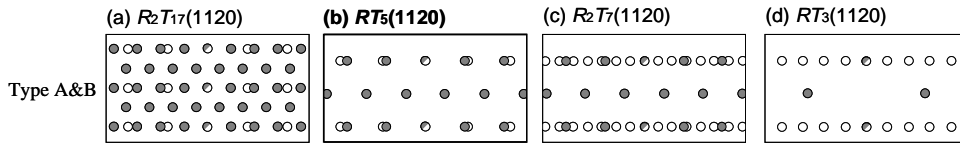


Fig. 5 Schematic diagrams of RHEED patterns simulated for $(11\bar{2}0)$ surfaces with (a) R_2T_{17} , (b) RT_5 (c) R_2T_7 and (d) RT_3 structures.

では (Fig. 2(c), (d)), どちらの試料においても面外パターンでのみ超格子反射が観察されている。FePd, FePt 層は c 軸が面直に向いた $L1_0(001)$ 結晶から構成されていることが分かる。FePd 膜は Co 膜の積層順を変えても熱処理後は $L1_0(001)$ 結晶から成っているのに対し, FePt 膜の場合は積層順を変えた場合, $L1_0$ 結晶の配向構造に変化が生ずることが分かった。

Fig. 3 に MgO(001) 基板上に FePd もしくは FePt 次いで Co 形成し, 熱処理を行った試料およびその積層順を入れ替えた試料の磁化曲線をそれぞれ示す。すべての二層膜試料において磁化曲線は面内方向が磁化容易軸となった。FePt ついで Co 膜を積層した場合は, 他のいずれの試料よりも垂直方向で測定した保磁力が大きくなっている。これは二層膜構造において FePt 膜中の $L1_0$ 結晶の c 軸が膜面垂直のみを向いており, 高い規則度であることを反映していると解釈される。

4. エピタキシャル Er(Co, Cu)₅ 規則合金薄膜形成

これまでの研究で, 高 $(BH)_{\max}$ の硬磁性材料の実現を目的とした検討において, Cu(111) 下地層上に RT_5 型規則合金である YCo₅ や GdCo₅ 合金膜を形成し, 合金膜の構造特性に及ぼす影響を調べられている [8]。また, Co サイトの一部を Cu 原子で置換することによって規則相の形成が促進されるという報告例もある [9]。 RT_5 合金の規則相の形成には R および T サイトの原子の種類が影響すると考えられる。そこで本章では, ErCo_{5-x}Cu_x ($x = 0, 1, 2.5, 4, 5$) 合金膜を作製し, T サイトの原子置換が規則相形成に及ぼす影響について調べた。下地層として Cr(100) 下地層を用い, 下地層および合金膜の形成時の基板温度は 500 °C とした。

Fig. 4 に電子線を Cr[011] (\parallel MgO[001]) 方向と平行に入射することにより観察した合金膜形成中の (a) ErCo₅, (b)

ErCo₄Cu, (c) ErCo_{2.5}Cu_{2.5}, (d) ErCoCu₄, および (e) ErCu₅ の RHEED パターンを示す。ErCo₅ 膜の場合 (Fig. 4(a)), ハロー状の回折パターンが観察されることから, ErCo₅ 膜は結晶化せず非晶質相となっていることが分かる。ErCo₄Cu および ErCo_{2.5}Cu_{2.5} 膜の場合 (Fig. 4(b), (c)), 規則的な回折パターンが現れており, 膜がエピタキシャル成長していることが分かる。この回折パターンは RT_5 合金の $(11\bar{2}0)$ 表面に対して電子線を $[0001]$ および $[1\bar{1}00]$ 方向と平行に入射することにより得られるパターンを重畳させたもの (Fig. 5(b)) に対応している。このことから, エピタキシャル $RT_5(11\bar{2}0)$ 合金薄膜が形成されていることが分かった。RHEED 解析により決定したエピタキシャル方位関係は以下の通りである。

$$\begin{aligned} \text{ErCo}_{5-x}\text{Cu}_x(11\bar{2}0)[0001] \parallel \text{Cr}(100)[011] & \quad (\text{Type A}) \\ \text{ErCo}_{5-x}\text{Cu}_x(11\bar{2}0)[1\bar{1}00] \parallel \text{Cr}(100)[011] & \quad (\text{Type B}) \end{aligned}$$

互いの c 軸が膜面内方向において直交した関係を持つ双結晶から構成されていることがわかる。ErCoCu₄ および ErCu₅ 膜の場合 (Fig. 4(d), (e)), リング状の回折パターンが現れていることから, 多結晶膜が形成されていることが分かる。

Fig. 6 に面外および面内 XRD パターンをそれぞれに示す。ErCo₅ 膜の場合 (Fig. 6(a)), MgO 基板および Cr 下地層からの反射のみ観察でき, ErCo₅ 膜の結晶化が成されていないことが確認できる。ErCo₄Cu および ErCo_{2.5}Cu_{2.5} 膜の場合 (Fig. 6(b), (c)), MgO 基板および Cr 下地層からの反射に加え, 面外パターンでは $RT_5(11\bar{2}0)$ および $RT_5(2\bar{2}40)$ 基本反射, 面内パターンでは Type A の方位関係を持つ $RT_5(0002)$ 基本反射と $RT_5(0001)$ 超格子反射, および Type B の結晶からの $RT_5(1\bar{1}00)$, $RT_5(2\bar{2}00)$, $RT_5(3\bar{3}00)$ 基本反射が現れており, RHEED 解析により決定した結晶方位関係を確認できる。また, 面内パターンでは $RT_5(0001)$ 超格子反射が現れ

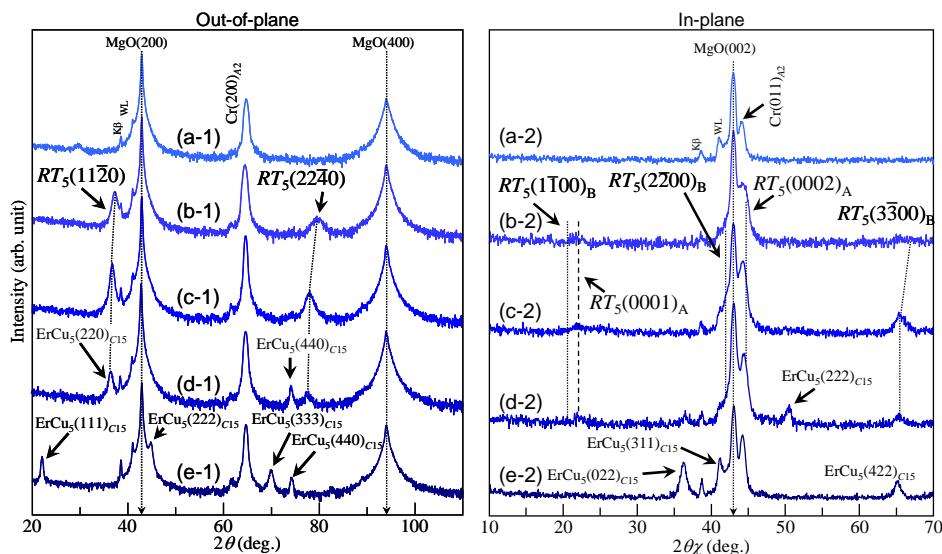


Fig. 6 (a-1)–(e-1) Out-of-plane and (a-2)–(e-2) in-plane XRD patterns of (a) ErCo₅, (b) ErCo₄Cu, (c) ErCo_{2.5}Cu_{2.5}, (d) ErCoCu₄ and (e) ErCu₅ films of 20 nm thickness deposited on Cr(100) underlayers at 500 °C. The intensity is shown in logarithmic scale.

ていることから $RT_5(11\bar{2}0)$ 規則相が形成されていることが分かる。ErCoCu₄ 膜の場合 (Fig. 6(d)), 前述の反射に加え、面外内パターンにおいて C15 構造をもつ ErCu₅ 相からの反射も観察されている。このため RHEED 解析において、リングパターンが観察されたのは、 RT_5 規則相と C15 構造をもつ ErCu₅ 相が混在したためであると推測される。ErCu₅ 膜の場合 (Fig. 6(e)), 面外パターンでは ErCu₅ 相からの (111), (222), (333) 面に加え (440) 面、面内パターンでは (022) 面に加え (311) および (422) 面の反射が観察され、ErCu₅ 膜において多結晶相が形成されており、RHEED の解析結果と一致することが確認できる。

これらの結果より Cu/Co 組成比が 1 に近づくると規則化が促進されることが分かった。更に Cu/Co 組成比を増大させると RT_5 規則相に別の結晶構造である C15 構造の ErCu₅ 相が混在し、多結晶相が形成されることがわかった。

5. まとめ

本研究では、ナノコンポジット磁石の構造の基礎検討として FePt もしくは FePd, Co 層の順で形成した二層膜と、積層順を逆にした二層膜を形成した。その結果、 $L1_0$ -FePt 合金のバリエーション構造は積層順序によって変化することが分かった。また、高特性の異方性ナノコンポジット磁石の実現に向け、エピタキシャル Er(Co, Cu)₅ 規則合金薄膜の作製を試みた。Cu/Co 組成比が大きくなると規則化が促進される傾向があり、ErCo₄Cu, ErCo_{2.5}Cu_{2.5} 膜の場合、Cr(100) 下地層上において、互いの *c* 軸が膜面内方向において直交した関係を持つ双結晶のエピタキシャル $RT_5(11\bar{2}0)$ 規則合金膜が形成された。更に Cu/Co 組成比を増大させると規則相に C15 構造をもつ ErCu₅ 相が混在し、多結晶相が形成されることが分かった。これらの規則相の形成に関する解析結果をもとに、軟磁性相との多層膜化を行うことで、異方性ナノコンポジット磁石実現に向け、更なる重要な知見が得られると考える。

謝辞 本研究を行なうに当たり、指導教員の二本正昭教授には、懇切丁寧なご指導を賜り、深く感謝します。大竹先生には、実験指導から学会発表、論文執筆に至るまでに研究に関する様々な場面で多くの助言を頂きました。東京藝術大学大学院の桐野文良教授には、組成分析でご協力頂きました。山形大学の稲葉信幸教授には、磁気特性解析でご協力頂きました。本研究の一部は、同研究室の中村将大氏の協力により行われました。ここに感謝致します。

参考文献

- [1] “ネオジム系希土類永久磁石 NEOMAX”
<http://www.hitachi.co.jp/environment/showcase/solution/materials/neomax.html>
- [2] H. Fujii, and H. Sun: *Handbook of Magnetic Materials*, (Elsevier, Amsterdam, 1995) p. 395.
- [3] “Development of Dy-free high coercivity Nd-Fe-B permanent magnets” http://www.nims.go.jp/apfim/project/Dy-free_NdFeB.html
- [4] “元素戦略における永久磁石材料”
<http://www.nims.go.jp/news/press/2010/08/201008301/p201008301.pdf>
- [5] W. B. Cui, Y. K. Takahashi, and K. Hono: *Adv Mater.*, **24**, pp. 6530–6541 (2012).
- [6] K. H. J. Buschow: “Handbook of Magnetic Materials” **10**, p. 506, (1997), (Elsevier).
- [7] J. Zhang, Y. K. Takahashi, R. Gopalan, and K. Hono: *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 122509–122601 (2005).
- [8] M. Yamada, Y. Hotta, M. Ohtake, M. Futamoto, F. Kirino, and N. Inaba: *J. Magn. Soc. Jpn.*, **40**, 132 (2016).
- [9] M. Ohtake, Y. Nukaga, F. Kirino, and M. Futamoto: *J. Appl. Phys.*, **107**, 09A706 (2010).

研究業績：

- [1] **落合亮真**, 中村将大, 大竹充, 二本正昭, 桐野文良, 稲葉信幸.: 電子情報通信学会 信学技報, vol. **116**, no.125, MR2016-15, pp. 7-12, (2016).

その他、無査読論文 4 件 (共著)、有査読国際会議発表 3 件 (筆頭 1 件)、有査読国内学会発表 8 件 (筆頭 2 件)