

# Nd-Fe-B 薄膜磁石の作製および磁気特性

馬闌、原佑輔、王斯遠、森迫昭光、劉小晰  
(信州大学)

Fabrication and magnetic properties of Nd-Fe-B thin films  
Chuang Ma, Yusuke Hara, Siyuan Wang, Akimitsu Morisako, Xiaoxi Liu  
(Shinshu University)

## はじめに

$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  化合物を主相とする Nd-Fe-B 磁石は鉄を主成分とし、最も重要なハード磁性材料の一つである。Nd-Fe-B 磁石の磁化反転のメカニズムを解明することは、Nd-Fe-B 磁石の最大エネルギー積を改善するに重要である。本研究では、W/Nd-Fe-B/W/Ti 四層膜構造を用いて試料を作製し、磁気力顕微鏡を用いて、薄膜の熱消磁状態及び各磁化残留状態の磁区構造観察によって、高保磁力 Nd-Fe-B 薄膜の磁化機構の解明に試みた。

## 実験方法

薄膜形成にはパタリング装置を用いて、W(20 nm)/Nd-Fe-B(50 nm)/W(20 nm)/Ti(5 nm)のような構造で試料を作製した。薄膜形成後に 650 °C で 5 分間真空熱処理を施した。

真空熱処理を施した試料を VSM による磁気特性を測定した。MFM を用いて作製した試料の磁区構造を観察した。また、磁区構造の観察で使用した MFM プロブは当研究室で作製した CoFeO 高分解能プロブを用いた。

## 実験結果

Fig. 1 に測定に用いた試料の垂直方向の磁化曲線を示す。Fig. 2(a) に熱消磁状態の MFM 像を示す。熱消磁状態では、約 30~150 nm の非常に微細な磁区を観察された。この磁区のサイズは断面透過電子顕微鏡で観察した Nd-Fe-B 薄膜の結晶粒子とほぼ同様のサイズである。Fig. 2(b) は試料に +24 kOe の外部磁界を印加し、残留磁化状態での MFM 像を示す。残留磁化状態では、薄膜はほぼ同一磁化方向を持つことを確認できた。Fig. 3 には Fig. 1 の試料よりも保磁力が小さい試料の磁化曲線を示す。Fig. 4 に Fig. 3 で示した試料を +24 kOe の外部磁界を印加し、残留磁化状態で測定した MFM 像を示す。Fig. 4 と Fig. 2(b) を比較すると、保磁力の小さい試料では、残留磁化状態で一部の磁区がすでに反転していることを明らかにした。また、Fig. 2(c) は Fig. 1 で示した試料に +24 kOe から -24 kOe の外部磁界を印加した後の MFM 像を示す。この状態では、反転磁区のサイズは Fig. 2(a) より遥かに大きい、一部の磁区サイズは約 1  $\mu\text{m}$  まで成長し、薄膜結晶粒子の平均粒子サイズより遥かに大きい。このことによって、磁化反転時に、粒子と粒子間に強い交換結合作用があると考えられる。

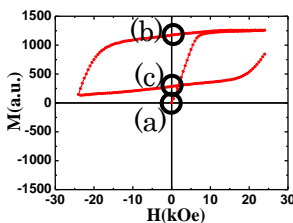


Fig.1 Hysteresis loop of Nd-Fe-B thin film

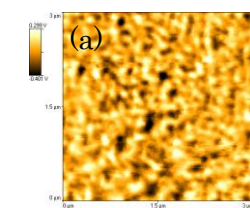


Fig.2(a) MFM image of Nd-Fe-B thin film at Virgin state

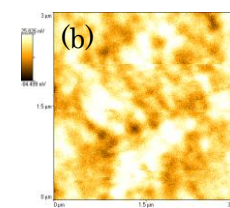


Fig.2(b) MFM image of Nd-Fe-B thin film at +24~0 kOe

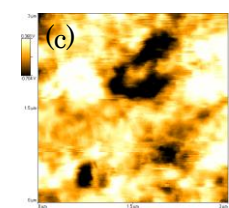


Fig.2(c) MFM image of Nd-Fe-B thin film at -24~0 kOe

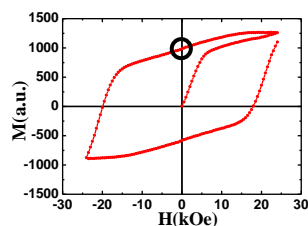


Fig.3 Hysteresis loop of Nd-Fe-B thin film

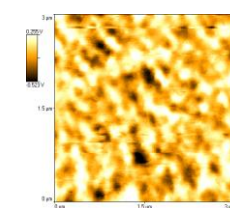


Fig.4 MFM image of Nd-Fe-B thin film at +24~0 kOe

# 界面方位制御型ナノコンポジット薄膜の構造と磁気特性

小川大介, 小池邦博, 宮崎孝道\*, 水野善幸, 板倉賢\*\*, 安藤康夫\*, 加藤宏朗  
(山形大, \*東北大, \*\*九州大)

Structure and magnetic properties of interface-orientation-controlled nanocomposite films

D. Ogawa, K. Koike, T. Miyazaki\*, Y. Mizuno, M. Itakura\*\*, Y. Ando\*, and H. Kato  
(Yamagata Univ., \*Tohoku Univ., \*\*Kyushu Univ.)

## はじめに

Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B/ $\alpha$ -Fe 系ナノコンポジット磁石は, Nd-Fe-B 系磁石の理論値を上回る最大エネルギー積が得られることが期待されているが, 未だに低い値に留まっている. この問題を解決するために従来の Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 相の配向制御や粒径制御の問題点に加えて, 我々は Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B/ $\alpha$ -Fe 界面での結晶方位に着目している. Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B/ $\alpha$ -Fe 界面の交換結合力は界面の結晶方位に依存して変化し, 符号まで変わり得ることが理論的に予想 [1]され, 実験的にも Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B(001)/ $\alpha$ -Fe(100)界面では正 [2]であり, 一方 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B(100)/ $\alpha$ -Fe 界面では負の値 [3]をとることが示された. そこで, 高性能化の妨げとなる負の交換結合界面, つまり Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B の(100)面を含む  $c$ 面に垂直な面と  $\alpha$ -Fe との界面を回避した, 結晶方位制御型の Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B/ $\alpha$ -Fe ナノコンポジット 2 層膜を作製し, その構造や磁気特性を評価した.

## 実験方法

Si 基板上に下地層の Ta を 5 nm 成膜した後に, 最適化したスパッタ条件 (基板温度  $T_s = 600^\circ\text{C}$ , Ar ガス圧  $P_{\text{Ar}} = 0.7 \text{ Pa}$ , スパッタ電力 DC 150 W) で Nd-Fe-B 層を 40 nm 成膜した. 基板面直に  $c$ 軸が配向した Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 粒子と  $\alpha$ -Fe が負の交換結合となる界面形成を回避するため, 一度 Nd-Fe-B 層上に Ta を 50 nm 成膜し, Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 粒子の上面 ( $c$ 面)と側面を覆った. その後, 逆スパッタ法により Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 粒子上面の Ta 層を除去した後, Fe 層を  $t_{\text{Fe}} = 3 \sim 10 \text{ nm}$  成膜することにより, 界面結晶方位を制御した Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B/ $\alpha$ -Fe 2 層膜の作製を試みた. Ta 層の逆スパッタ条件は,  $T_s = \text{R.T.}$ ,  $P_{\text{Ar}} = 0.7 \text{ Pa}$ , RF 15 W, 一方 Fe 層のスパッタ条件は,  $T_s = 300^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{Ar}} = 0.2 \text{ Pa}$ , RF 30 W である. Fe 層の上に酸化防止層として Mo 層を 10 nm 成膜した.

## 実験結果

層間の磁氣的結合を評価するために, 減磁過程におけるリコイル曲線を測定した. Fig. 1 は Fe 層厚  $t_{\text{Fe}} = 3 \text{ nm}$ , および  $5 \text{ nm}$  の試料におけるリコイル曲線から  $\Delta M$  プロット [4]した結果である. 縦軸は, 減磁過程の第 2 象限において, 逆磁場  $H$  を印加後にゼロ磁場に戻したときの磁化  $M_d(H)$  と残留磁化  $M_r$  との差  $\Delta M (=M_r - M_d(H))$  を,  $2M_r$  で規格化した値である. 図より  $\Delta M$  の値は,  $H = 6 \text{ kOe}$  付近で急激に増加しており, それよりも小さな磁場ではほぼゼロであった. すなわち, ハード相が磁化反転する  $H = 6 \text{ kOe}$  よりも小さい磁場では, 磁化が  $M_r$  近傍まで復元するというスプリングバック現象が起こっていることを示唆しており, ソフト/ハード磁性相間の「正」の交換結合が十分に機能していることがわかった.

## 謝辞

本研究は JST 産学共創基礎基盤研究プログラムの支援を受けて行われた.

## 参考文献

- [1] Y. Toga, H. Moriya, H. Tsuchiura, A. Sakuma, *J. Phys.: Conf. Ser.*, **266**, 012046 (2011)
- [2] D. Ogawa, K. Koike, S. Mizukami, M. Oogane, Y. Ando, T. Miyazaki, and H. Kato, *J. Magn. Soc. Jpn.* **36**, 5 (2012)
- [3] D. Ogawa, K. Koike, S. Mizukami, M. Oogane, Y. Ando, T. Miyazaki, and H. Kato, submitted.
- [4] E. E. Fullerton, J. S. Jiang, C. H. Sowers, J. E. Pearson, and S. D. Bader, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 380 (1998)

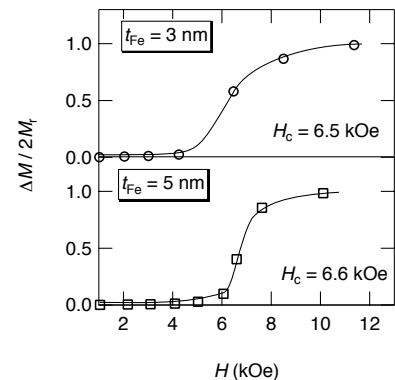


Fig.1  $\Delta M/2M_r$  versus reverse field for the SiO<sub>2</sub> / Ta(5 nm) / Nd-Fe-B(40 nm) / Fe( $t_{\text{Fe}}$ ) / Mo(10 nm) films

# Sm-Co/Ta/ $\alpha$ -Fe 積層型ナノコンポジット厚膜磁石の磁気特性

古閑 浩晃\*, 古川 雄也, 柳井 武志, 中野 正基, 福永 博俊

(長崎大学院 工学研究科)

Magnetic Properties of Sm-Co/Ta/ $\alpha$ -Fe Multi-Layered Nanocomposite Thick Film-Magnets.

Hiroaki Koga\*, Yuya Furukawa, Takeshi Yanai, Masaki Nakano, Hirotohi Fukunaga

(Nagasaki University)

## はじめに

我々はNd-Fe-B系磁石に替わる高温下でも使用可能な代替材料としてキュリー温度の高いSm-Co系磁石に着目し、PLD (Pulsed Laser Deposition) 法を用いたSm-Co/ $\alpha$ -Fe積層型ナノコンポジット磁石膜を作製し、その特性を報告してきた。この磁石膜ではSm-Coと $\alpha$ -Fe層間でCoとFeが相互に拡散していることが確認され、意図しない結晶相の析出や保磁力の低下につながっている<sup>(1)</sup>。そこで本研究では、層間の拡散を抑えるためにSm-Co層と $\alpha$ -Fe層間に高融点のTaバッファ層を挿入して磁気特性の向上を目指した。

## 実験方法

積層構造作製のため、Sm-Co,  $\alpha$ -Fe, Taからなる複合ターゲットを用いた。Sm-Coと $\alpha$ -Feの面積比は3:1とし、TaをSm-Coと $\alpha$ -Feの境界に配置した。Taの面積はSm-Coと $\alpha$ -Feの交換相互作用を切らないために、その積層厚が1nm以下となる様に決定した。回転する複合ターゲットをパルスレーザ( $\lambda=355$  nm)でアブレーションして、対面する基板の上に自動的に390周期のTM/Sm-Co/TM/ $\alpha$ -Fe超多周期積層構造を作製した。積層周期は約14nmであり、膜厚は6 $\mu$ m程度である。実験方法の詳細は文献<sup>(2)</sup>に示した。

## 実験結果

Fig.1に作製した磁石膜の結晶化後のX線回折パターンを示す。バッファ層を挿入した磁石膜の回折パターンでは、SmCo<sub>3</sub>からの回折線が弱まり、SmCo<sub>5</sub>からの回折線が強くなった。これは、層間でCoとFeが相互に拡散してSm-Co層の化学量論組成より少なくなっていたものが、バッファ層の挿入によりCoとFeとの層間での相互拡散が抑制され、Sm-Co層の組成がSmCo<sub>5</sub>と近くなったことが原因と考えられる。

Fig.2に保磁力、残留磁化のバッファ層の厚み依存性を示す。実線はバッファ層を挿入しない膜の保磁力、残留磁化のそれぞれの平均値を表している。また、作製した膜のSm含有量はSm/(Sm+Co) = 17.6~19.5[at.%]である。非磁性であるTaを挿入したことによって若干、残留磁化が減少している。一方、保磁力は大幅に向上しておりバッファ層の挿入の有効性を示した。

Fig.3に保磁力と残留磁化の関係と作製した膜のヒステリシスループを示している。残留磁化の減少を抑制しつつ保磁力を向上できることが分かる。

本研究の結果、 $(BH)_{\max}$ はバッファ層を挿入しないものに比べ約15%向上し、 $(BH)_{\max}=59$  kJ/m<sup>3</sup>が得られた。

## 文献

- (1) A. Tou et al. :J. Appl. Phys **115**, 17A748 (2014).
- (2) 古閑浩晃他：電気学会マグネティクス研究会資料 MAG-14-179 (2014).

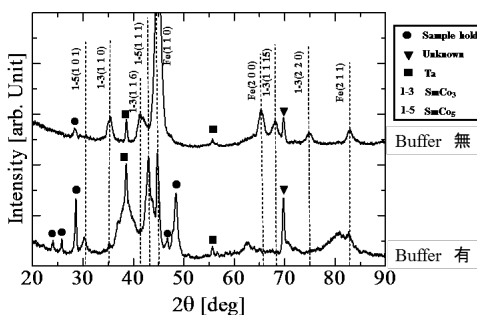


Fig.1 X-ray diffraction patterns for films with and without buffer layers.

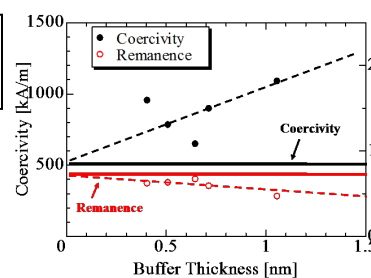


Fig.2 Coercivity and remanence as a function of buffer thickness.

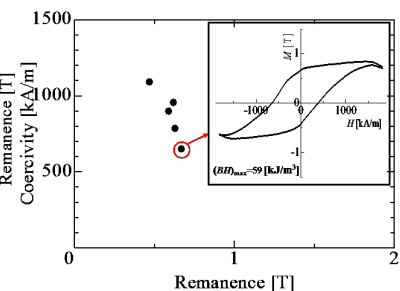


Fig.3 Relationship between coercivity and remanence, together with a hysteresis loop.

# ポストアニーリングを用いて作製した異方性 Sm-Co 厚膜磁石の磁気特性

古川雄也、古閑浩晃、柳井武志、中野正基、福永博俊  
(長崎大学)

Magnetic property of an anisotropic Sm-Co thick magnet prepared by post-annealing

Y. Furukawa, H. Koga, T. Yanai, M. Nakano, H. Fukunaga  
(Nagasaki Univ.)

## はじめに

Sm-Co/ $\alpha$ -Fe ナノコンポジット磁石は、高飽和磁化と高いキュリー温度を有するため、高温でも使用可能な磁石な候補の一つである。我々は既に等方性 Sm-Co/ $\alpha$ -Fe ナノコンポジット磁石を作製し、室温で 100 kJ/m<sup>3</sup> の最大エネルギーを報告しており<sup>[1]</sup>、異方化することで磁気特性の向上が期待される。異方性磁石は成膜中に基板を加熱することによって得られるが、長時間 (60 min) の加熱によって Sm-Co 層と  $\alpha$ -Fe 層間で原子拡散が起こり、積層構造が破壊されてしまう。一方、Nd-Fe-B 系磁石では 2 ステップ熱処理 (基板加熱+ポストアニーリング) を用いることで異方性磁石が得られることが報告されている<sup>[2]</sup>。本研究では、異方性 Sm-Co/ $\alpha$ -Fe ナノコンポジット磁石を作製する前段階として、2 ステップ熱処理を用いて異方性 Sm-Co 厚膜磁石の作製を試み、上記の方法の Sm-Co 系磁石に対する有効性を検討した。

## 実験方法

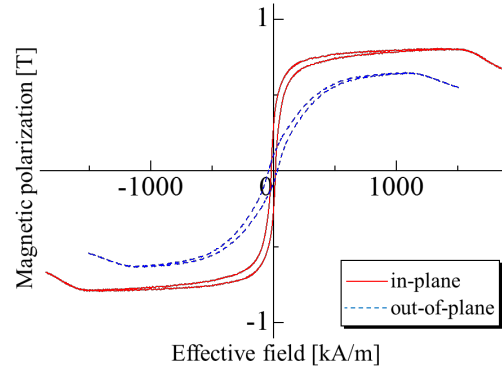
磁石膜の作製には PLD 法を用いた。回転する Sm<sub>1.4</sub>Co<sub>5</sub> ターゲットに Nd:YAG レーザ ( $\lambda=355$  nm) を照射し、加熱された Ta 基板上に堆積させた。成膜中は、Ta 基板に電流を流し、ジュール熱を利用して基板を加熱した。成膜直後の磁石膜は軟磁性であったのでポストアニーリング (600°C で 0 min) によって磁氣的に硬化させた。

## 実験結果

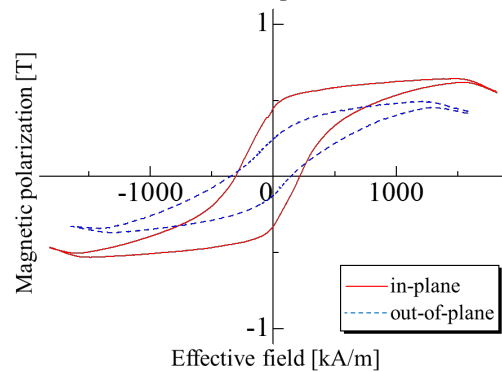
Fig.1 に基板温度 200°C で作製した Sm-Co 磁石膜の成膜直後(a)と熱処理後(b)のヒステリシスループを示す。成膜直後の膜は硬磁性を示さないが、面内方向に異方化していた。熱処理後は面内異方性を有したまま保磁力が増加した。

Fig.2 に等方性の Sm-Co 磁石膜(a)と基板温度 200°C で成膜した熱処理後の磁石膜(b)の X 線回折の結果を示す。どちらの試料も主に SmCo<sub>5</sub> からのピークが観察されるが、Fig.2(b)では面直方向に配向している(002)面からのピークが観察されず相対的に面内方向に異方化していることが了解される。超伝導 VSM (最大印加磁界 4800 kA/m) を用いて測定したヒステリシス曲線から面内および面直方向に磁化するために必要なエネルギーを計算し、異方性エネルギーを算出すると 400 kJ/m<sup>3</sup> 程度であった。この値は、各結晶の磁化容易軸が面内方向でランダムに配向した場合の異方性エネルギーの理論値 10.7 MJ/m<sup>3</sup> ( $K_{u1} = 17.2$

MJ/m<sup>3</sup>として計算)と比較すると低い値であり、今後成膜および熱処理条件の詳細な検討が必要である。



(a) As-deposited



(b) After post-annealing

Fig.1 Hysteresis loops

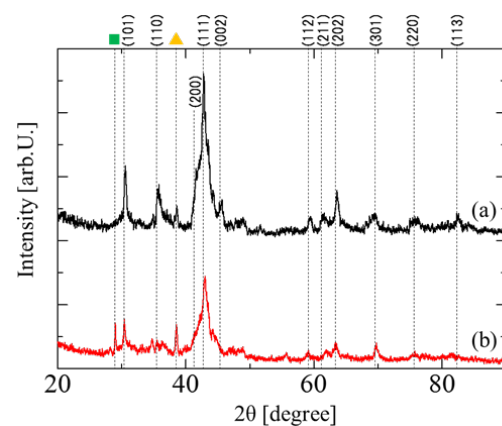


Fig.2 XRD patterns

[1] A. Tou, T. Morimura, M. Nakano, T. Yanai, and H. Fukunaga: *J. Appl. Phys.* **115**, 17A748 (2014).  
[2] Ya. L. Linetsky and N.V. Kornilov: *J. Mater. Engineering and Performance* **4**, 188 (1995).



## Nd<sub>6</sub>(Fe, M)<sub>14</sub> 膜の磁気特性に及ぼす添加元素の影響

佐藤 岳、高田幸生、佐々木泰祐\*、大久保忠勝\*、宝野和博\*、加藤 晃\*\*、金子裕治  
(豊田中央研究所、\*物質・材料研究機構、\*\*トヨタ自動車)

Influence of additive elements on magnetic properties of Nd<sub>6</sub>(Fe, M)<sub>14</sub> films  
T. Sato, Y. Takada, T. Sasaki\*, T. Ohkubo\*, K. Hono\*, A. Kato\*\*, and Y. Kaneko  
(TOYOTA CENTRAL R&D LABS., \*National Institute for Materials Science,  
\*\*Toyota Motor Corporation)

### はじめに

Nd-Fe-B 系磁石では、Dy 削減の要求を発端に、これまでに微粒子化や粒界改質などによる保磁力の向上が検討されている。一方、Nd リッチ Ga 添加 Nd-Fe-B 焼結磁石で高い保磁力を得られることが近年報告されている<sup>1,2)</sup>。この焼結磁石では、一般的な Nd リッチ相に加えて Nd<sub>6</sub>Fe<sub>14</sub> 系合金相が粒界に生成しており、これまでの知見である粒界での Nd の濃化や Fe 濃度の減少とは異なった保磁力向上メカニズムが期待される<sup>3)</sup>。そこで本研究では、Nd<sub>6</sub>Fe<sub>14</sub> 系合金相の保磁力への作用を明確にするため、添加元素を変えて Nd<sub>6</sub>(Fe, M)<sub>14</sub> 膜を作製し、添加元素 M および添加量による磁気特性の変化を検討した。

### 実験方法

試料は、超高真空スパッタ装置(到達真空度  $5 \times 10^{-8}$  Pa 以下)で作製し、熱酸化膜付き Si 基板上に Ta 10 nm/ Nd<sub>6</sub>Fe<sub>14-x</sub>M<sub>x</sub> 100 nm/ Ta 20 nm の膜構成とした。添加元素 M には Al, Si, Co, Ga を用いた。Nd-Fe-M 膜は、650°C に加熱した状態で Nd<sub>6</sub>Fe<sub>14</sub> 組成層と Nd<sub>6</sub>M<sub>14</sub> 組成層を交互に積層し、その後、加熱を 1 時間保持することで均質化を行い作製した。M 含有量 x は 0~2.7 となるように積層厚みで制御した。磁気特性の評価には VSM を用い、作製した試料の膜面内の方向について測定を行った。また、構造解析は XRD(Cu K $\alpha$  線源)にて行った。

### 実験結果

図 1 に、Nd<sub>6</sub>Fe<sub>12.6</sub>M(= Al, Si, Co)<sub>1.4</sub> 膜および Nd<sub>6</sub>Fe<sub>13</sub>Ga 膜の飽和磁化を示す。Si および Co の場合には、飽和磁化は添加無しの場合の 461 emu/cm<sup>3</sup> に対し 10% 程度の増減であった。一方、Al の場合には 267 emu/cm<sup>3</sup>、Ga では 27 emu/cm<sup>3</sup> に減少した。XRD 解析から、いずれの場合も Nd<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub> 相が生成したが、Al と Ga の場合には更に Nd<sub>6</sub>(Fe, M)<sub>14</sub> 相の生成が確認された。

図 2 に、Al および Ga の添加量による飽和磁化の変化を示す。いずれも添加量に対して飽和磁化は直線的に減少し、Ga では含有量 x > 1 でほぼ 0 となった。この組成域では、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub> 相の生成は抑制され、Nd<sub>6</sub>(Fe, M)<sub>14</sub> 相の生成が主として観察された。

以上のように、Ga や Al の添加で Nd<sub>6</sub>(Fe, M)<sub>14</sub> 膜の飽和磁化の減少が顕著に見られ、Nd<sub>6</sub>(Fe, M)<sub>14</sub> 相が Nd-Fe-B 磁石の粒界に生成した場合に、粒界の磁化を低減し Nd-Fe-B 結晶粒間の磁気的な相互作用を抑制することが明らかになった。

### 参考文献

- 1) 長谷川ら, 粉体粉末冶金協会春季大会予稿集, p.202 (2013).
- 2) 山崎ら, 日本金属学会春季講演大会予稿集, S7・21 (2014).
- 3) H. Sepehri-Amin, et al., Scripta Mater., **63**, 1124 (2010).

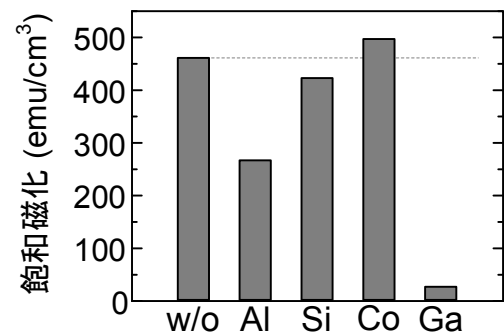


図 1 Nd<sub>6</sub>Fe<sub>12.6</sub>M(= Al, Si, Co)<sub>1.4</sub> 膜および Nd<sub>6</sub>Fe<sub>13</sub>Ga 膜の飽和磁化. 添加無しの場合を w/o と表記.

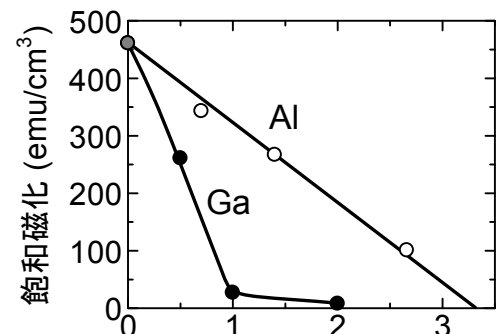


図 2 Nd<sub>6</sub>Fe<sub>14-x</sub>M(= Al, Ga)<sub>x</sub> 膜の M 含有量 x に対する飽和磁化の変化.