

NdFe₁₂、NdFe₁₂N_x 薄膜の作製とその磁気特性評価

平山悠介、高橋有紀子、宝野和博
(物質・材料研究機構)

Preparation and magnetic properties of NdFe₁₂N_x thin film

Y.Hirayama, YK.Takahashi, K.Hono

(The Elements Strategy of Initiative Center for Magnetic Materials, National Institute for Materials Science)

はじめに

R-Fe 系化合物 (R: 希土類元素) には多くの相が存在するが、ThMn₁₂ 相は鉄の含有量が最大であるために、大きな磁化が期待される。また、希土類元素の含有量が少なく、資源の観点からも非常に有用な材料である。薄膜では SmFe₁₂ の合成に成功した例があるが¹⁾、バルクで ThMn₁₂ 構造を有する材料は、R(Fe, M)₁₂ のように Fe の一部を第三元素 M (Ti, Mo, V, W 等) に置換することで ThMn₁₂ 構造を保持できる²⁾。NdFe₁₁Ti は窒素を導入することで一軸異方性を示し、磁化は 1.38 T、異方性磁界は 8.0 T (@300K)、キュリー温度は 740 K であり³⁾、高温では Nd₂Fe₁₄B 磁石に匹敵する可能性を持つ。しかしながら、室温において保磁力は 1 T 以下に留まり、異方性磁界の約 1/10 程度である。高い保磁力を得るためには、保磁力機構の解明が必要不可欠であり、薄膜でのモデル磁石を用いた系統的な実験が求められる。そこで、本研究ではまず第三元素を添加せず、エピタキシャル NdFe₁₂N_x 膜形成を目的として MgO(100) 単結晶基板の上に NdFe₁₂N_x 膜の形成を試み、その結晶構造と磁気特性を評価した。

実験方法

試料作製には DC マグネトロン同時スパッタ法を用いた。600°C に加熱した MgO(100) 基板の上に下地層として W(001) をエピタキシャル成長させ、その上に約 70 nm の NdFe₁₂ (at. %) 膜を形成した。その後、15 mtorr の N₂ 雰囲気下、400°C において 1 時間窒化処理を行うことで NdFe₁₂N_x 膜を得た。構造評価には XRD (RIGAKU, SmartLab)、TEM (FEI, TitanG2) を、磁化曲線測定には VSM (Quantum Design, Inc. MPMS SQUID VSM) を用いた。

実験結果

Fig.1(a) に作製した試料の XRD 結果を示す。Fig.1(b) には chi, phi を適切に設定することにより得られた面からの回折ピークを示した。これらのことより、両試料で多少の α-Fe の析出は確認できるものの、c 軸が MgO(001) 面に垂直であるエピタキシャル NdFe₁₂(N) の作製に成功した。さらに、これらの回折パターンより、格子定数はそれぞれ a = 0.852 nm、c = 0.480 nm (NdFe₁₂)、a = 0.849 nm、c = 0.492 nm (NdFe₁₂N_x) と算出され、窒素を導入することで体積が約 1.8% 膨張したことがわかる。磁化測定結果より窒素を導入することにより、容易軸が ab 面から c 軸に変化し、一軸異方性を有する材料であることが確認できた。本発表では、詳細な磁化測定結果、TEM 観察結果も含めて報告する。

参考文献

- 1) Eric E. Fullerton *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **69** (1996) 2438.
- 2) K H. J. Buschow, *J. Appl. Phys.* **63** (1988) 3130.
- 3) Ying-chang Yang *et al.*, *Solid State Commun.* **78** (1991) 317.

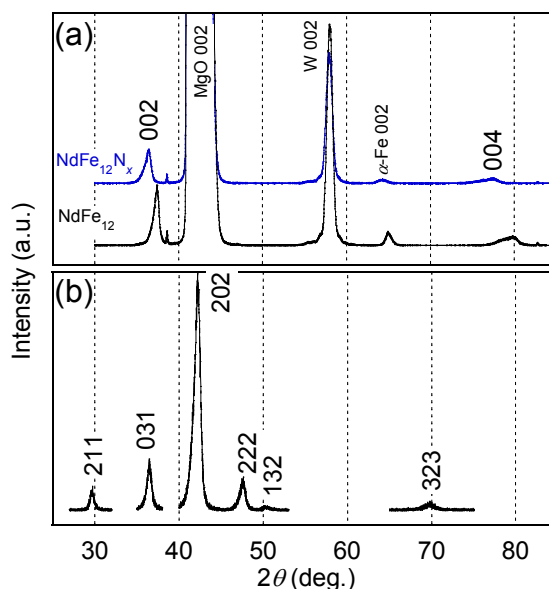


Fig.1 XRD spectra of NdFe₁₂ and NdFe₁₂N_x (a) and obtained by setting the chi and phi appropriately in each plane of NdFe₁₂ film (b).

Coercivity enhancement of bulk hot-deformed Nd-Fe-B magnets by the eutectic grain boundary diffusion process using Nd₆₀Dy₁₀Cu₃₀ alloy

L. H. Liu ^{a,b)}, H. Sepehri-Amin ^{a)}, T. Akiya ^{a)}, T. Ohkubo ^{a)}, A. Hattori ^{c)}, K. Hioki ^{c)}, and K. Hono ^{a,b)}

^{a)}National Institute for Materials Science, Tsukuba 305-0047, Japan

^{b)}Graduate School of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba, Tsukuba 305-8577, Japan

^{c)}Daido Steel Co., LTD, Nagoya 457-8545, Japan

Hot-deformed Nd-Fe-B magnets have high anisotropic microstructure composed of ultrafine grains that is comparable with single domain size of Nd₂Fe₁₄B phase^[1]. Coercivity, as extrinsic property, can be improved via modifications of grain boundary structure or its chemistry^[2,3]. (Nd,Dy)₂Fe₁₄B shell structure that forms after grain boundary diffusion has been considered as the reason of coercivity enhancement^[4]. In this work, we applied low-temperature grain boundary diffusion to bulk hot-deformed Nd-Fe-B magnets using Nd₆₀Dy₁₀Cu₃₀ alloy powder to modify grain boundary composition and to enhance anisotropy field by localizing Dy at surface of Nd₂Fe₁₄B grains.

Hot-deformed magnets with the composition of Nd_{12.9}(Fe,Co)_{bal}B_{5.5}Ga_{0.5} (at.%) in 7×7×5.6 mm³ size were used as the starting materials. The eutectic grain boundary diffusion was carried out by annealing at 650°C with sample coated with Nd₆₀Dy₁₀Cu₃₀ powder. The microstructures of the samples were studied using SEM/FIB (Carl ZEISS 1540EsB), TEM (Titan G2 80-200).

Demagnetization curves of the hot-deformed and diffusion-processed magnets of different heights are shown in Figure 1. The coercivity (μ₀H_c) of 5.6 mm, 5.8 mm, 6.0 mm high samples were enhanced from 1.4 T to 1.91 T, 2.15 T, and 2.26 T after diffusion process, respectively. The large slope of the demagnetization curves of diffusion-processed samples indicated coercivity distribution from surface to center. We find the formation of thicker intergranular phase with higher Dy segregation close to surface than that of the center region. STEM-EDS elemental maps showed micro-scale phase segregation of Nd and Nd-Dy-Cu (Fig.2). Formation of Nd-rich phase and (Nd,Dy)₂Fe₁₄B shell at surface of Nd₂Fe₁₄B grains are the main reasons for coercivity enhancement of diffusion-processed samples. Based on SEM and detailed TEM results, the mechanism of coercivity enhancement of bulk hot-deformed Nd-Fe-B magnets by grain boundary diffusion process will be discussed.

Reference

- [1] R. W. Lee, E. G. Brewer, and N. A. Schaffel, IEEE Trans. Magn. **21**, 1958 (1985).
- [2] H. Nakamura, K. Hirota, M. Shimao, T. Minowa, M. Honshima, IEEE Trans. Magn. **41** (2005), p. 3844
- [3] H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, T. Nishiuchi, N. Zozawa, S. Hirose and K. Hono, Scripta Mater, **63**, 1124 (2010)

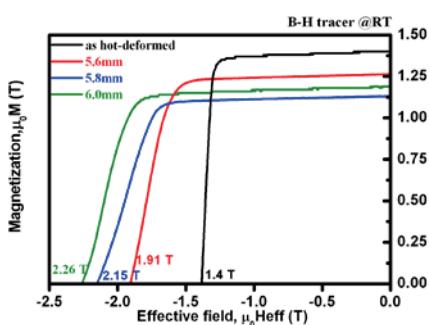


Fig.1 Demagnetization curves of hot-deformed and diffusion-processed magnets

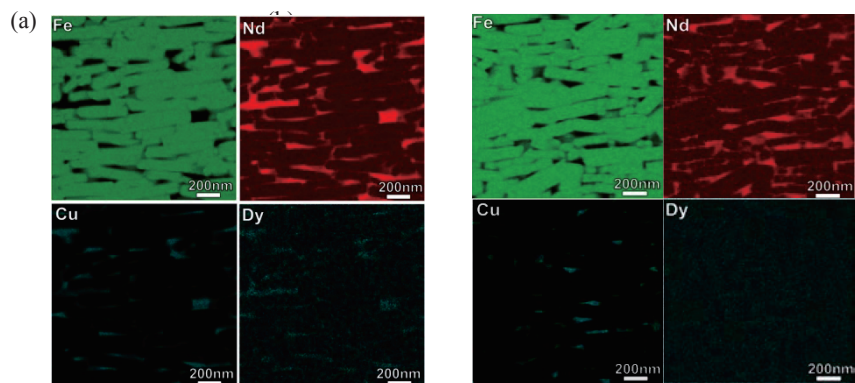


Fig.2 STEM-EDS mapping of surface region (a) and center region (b) of 6.0 mm high Nd-Dy-Cu diffusion-processed sample

Microstructure and Coercivity of Tb₄O₇ Grain Boundary Diffusion Processed Sintered (Nd,Dy)-Fe-B Magnets

U.M.R. Seelam¹, J. Liu², T. Ohkubo¹, H. Nakamura³ and K. Hono^{1,2}

¹Elements Strategy Initiative Center for Magnetic Materials (ESICMM)

National Institute for Materials Science, 1-2-1 Sengen, Tsukuba, Ibaraki, Japan 305-0047

²Graduate School of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba, Tsukuba 305-8571, Japan

³Shin-Etsu Chemical Co. Ltd., Chiyoda, Tokyo 100-0004, Japan

In the grain boundary diffusion (GBD) process of Nd-Fe-B magnets, heavy rare earth elements (HREs) such as Dy and Tb are incorporated preferentially along the grain boundaries, instead of alloying them into the bulk. This results in a dramatic improvement in coercivity without losing remanence, leading to substantial savings in HREs.¹⁻³ However, it is well known that the alloying of Dy to the matrix is required to attain the coercivity higher than 2 T. In this study, a detailed microstructural characterization was carried out on terbium fluoride GBD processed (Nd,Dy)-Fe-B sintered magnets with four different Dy contents in order to understand the combined effect of Dy alloying and Tb GBD process. The nominal Dy compositions of the four base-alloys (prepared by two-alloy method) were 0, 2, 5, and 11 wt.%. Coercivity values of the four magnets before and after GBD process are, 1.2 and 1.9 T, 1.5 and 2.4 T, 2.1 and 3.2 T, and 3.6 and 4.3 T respectively. Microstructure of the four samples was characterized using scanning electron microscopy (SEM), electron probe micro analysis (EPMA), transmission electron microscopy (TEM) and atom probe tomography (APT). Figure 1 shows STEM/EDS mapping of Nd, Dy, Tb and Fe; average concentration (wt.%) of each element in the shells is shown next to it. Figure 2 shows high resolution STEM/EDS mapping of a grain boundary region containing shell. In addition to the Tb and Dy rich shell, a thin Nd-rich grain boundary phase is observed. The concentrations of Tb and Dy in the shell next to the grain boundary phase were estimated from the EDS analysis and correlated with coercivity. The coercivity after the GBD process is in accordance with the increase in the anisotropy field estimated from the concentration of Tb and Dy.

References

- 1) H. Nakamura, K. Hirota, M. Shima, T. Minowa, M. Honshima, IEEE Trans. Magn. 41 (2005) 3844.
- 2) Z. Samardzija, P. McGuinness, M. Soderznik, S. Kobe, M. Sagawa, Mater. Charact. 67 (2012) 27.
- 3) H.S. Amin, T. Ohkubo and K. Hono, Acta Mater. 61 (2013) 1982.

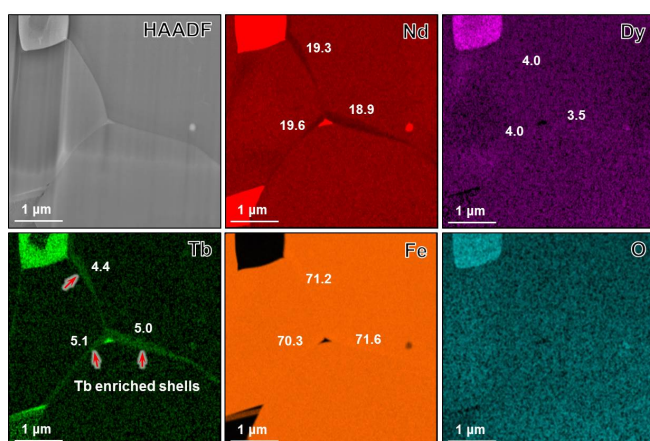


Figure 1. STEM/EDS mapping of Nd-5Dy-Fe-B sintered magnet showing Tb enriched shells

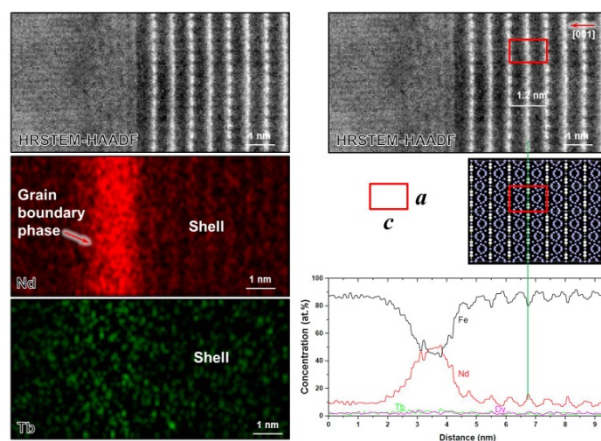


Figure 2. High resolution STEM/EDS mapping of the magnet showing Nd-rich grain boundary phase. Concentrations of Nd, Tb and Dy in a shell very close to the grain boundary were obtained

Nd-Fe-B 永久磁石における粒界相物性の焼結後熱処理温度依存性

保井晃、中村哲也、小谷佳範、深川智機*、西内武司*、広沢哲**
(JASRI/SPring-8、*日立金属、**物材機構)

Temperature dependence of post-sintered annealing on magnetic properties of intergranular phase
in Nd-Fe-B permanent magnet

A. Yasui, T. Nakamura, Y. Kotani, T. Fukagawa*, T. Nishiuchi*, S. Hirosawa**
(JASRI/SPring-8, *Hitachi Metals, Ltd., **NIMS)

背景

Nd-Fe-B 永久磁石を製造する際に微量の Cu を添加し、焼結後に約 550°C で熱処理 (アニール) を行うと保磁力が向上することが知られている[1]。これは、Nd/Nd-Cu の共晶反応により、粒界三重点に存在していた Nd-Cu を主とした物質が主相結晶間に薄く均一に広がり、主相結晶粒間の二粒子粒界相が幅約 3 nm に成長することで[2]、二粒子粒界相が磁壁の伝搬を阻害するピンングサイトとして働くためと考えられている。しかし、最適温度の 550°C を超えた温度でアニールした時に保磁力が減少傾向に転じる原因については、粒界相に何らかの変化があることが予想されるが、詳細は明らかになっていない。そこで、軟 X 線磁気円二色性 (MCD) 分光実験を用いて、粒界相における Fe および Nd 磁気モーメントと Cu 濃度を評価することで、アニール温度と保磁力および粒界相の物性との相関を調べた。

実験

測定試料は $\text{Nd}_{13.7}\text{Fe}_{78.0}\text{B}_{6.0}\text{Cu}_{0.1}$ 焼結磁石であり、組成分析の結果、O:1.4、C:0.5、Al:0.1、Si:0.1、N:0.1、Mn:0.02、Pr:0.02 (at%) が含まれていることが分かっている。それを石英ガラス管に真空封入し、1 時間アニールした後、石英管に封入した状態で外気に暴露し冷却した。アニール温度は、500°C、600°C、800°C、1000°C である。実験は SPring-8 BL25SU 電磁石 XMCD 装置を用いて行った。Nd-Fe-B 焼結磁石は粒界破断が支配的であるため、超高真空チャンバー ($\sim 5.0 \times 10^{-7}$ Pa) 内で試料を破断し、その破断面に対し軟 X 線 MCD 測定を行うことで、二粒子粒界相の物性を調べた。

実験結果

Fig. 1 に、 $\text{Nd}_{13.7}\text{Fe}_{78.0}\text{B}_{6.0}\text{Cu}_{0.1}$ 焼結磁石の破断面における $\text{Cu } L_3$ 吸収スペクトルのアニール温度依存性を示す。Cu 濃度は 500°C で最大をとり、それ以上のアニール温度では減少傾向に転じることが分かった。Fig. 1 の挿入図に示す通り、破断面での保磁力はバルクのそれと同様に最適アニール温度である 550°C 付近で最大となり、粒界相の Cu 濃度と保磁力のアニール温度依存性の間に正の相関が見出された。

本研究の一部は、文部科学省の委託事業である元素戦略磁性材料研究拠点の支援を受けて行われました。

参考文献

- [1] 秋屋 貴博、加藤 宏朗、宇根 康裕、佐川 真人, 日本金属学会誌 第 76 巻, 36 (2012).
[2] H. Sepelari-Amin, T. Ohkubo, T. Shima, K. Hono, Acta Materialia **60**, 819 (2012).

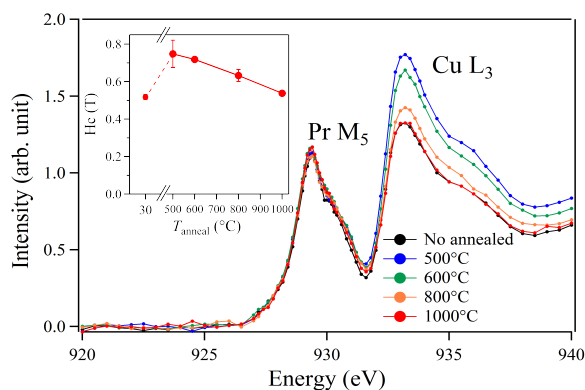


Fig. 1: Annealing temperature dependences of $\text{Cu } L_3$ absorption spectra normalized with $\text{Fe } L_3$ absorption intensities. The inset shows co-civory of Fe-XMCD hysteresis curves measured on the fractured surface. This magnet contains Pr as an impurity.

モータ駆動負荷による Nd-Fe-B 系焼結磁石の減磁評価

池田壮一郎、藤原幸星、森本祐治、竹澤昌晃、椛嶋寿行*
(九工大、*マツダ株式会社)

Evaluation of demagnetization of Nd-Fe-B sintered magnet by motor drive load

S. Ikeda, K. Fujiwara, Y. Morimoto, M. Takezawa, H. Kabashima*
(Kyushu Institute of Technology, *Mazda Motor Corporation)

はじめに

HEV、EV 等に用いられる永久磁石式同期モータの耐久信頼性を確保する上で、使用する磁石の耐減磁性能を正確に把握しておく必要がある。本研究では、Kerr 効果顕微鏡を用いてモータ用途を想定した形状の Nd-Fe-B 系焼結磁石をモータに搭載し、駆動前後の磁区構造変化を観察し、試料の位置による減磁特性の違いを明らかにすることを目的とした。そのために、観察結果に画像処理を施すことで、磁化反転領域を抽出し、各観察箇所における減磁率の算出を行ったので報告する。

実験方法

観察試料は、着磁方向である板厚が薄い Nd-Fe-B 系焼結磁石(幅 35.5 mm、長さ 40.5 mm、厚さ 2.0 mm)で、Dy は添加されておらず保磁力は約 11 kOe である。試料に合わせた研磨治具を作製し、着磁方向と平行な観察面を鏡面研磨した。磁区観察には縦 Kerr 効果顕微鏡を用いた。着磁した試料の残留磁化状態の磁区を観察した後、実際に試料を出力 1.5kW の IPM モータに搭載して 150°C まで加熱し、モータ駆動を行うことで試料に熱及び減磁界を与えた。その後、室温に戻した状態で再び磁区観察を行った。モータ駆動試験前後の磁区画像を比較し、磁化反転を起こした箇所を抽出し、その面積から減磁率の算出を行った。また、試料の位置による減磁率の違いを評価するために、Fig. 1 に示す(a)中央、(b) (a)と(c)の間、(c)右上角、(d)上端の 4 点をそれぞれ観察し比較した。

実験結果と考察

観察点(a)と(c)の磁化反転位置の観察結果を Fig. 2 と Fig. 3 にそれぞれ示す。図中の色付けを行っている領域が磁化反転を起こしている結晶粒である。Fig. 2 に示す中央において、モータ駆動により、多磁区構造をとらず粒全体で磁化反転する結晶粒が複数箇所を確認できた。磁化反転した部分の面積から減磁率の算出を行うと 18.7%となった。Fig. 3 に示す右上角では、磁化反転した結晶粒が Fig. 2 の場合より多く、減磁率は 40.6%であった。同様に減磁率を算出すると、(b)位置で 19.6%、(d)位置で 29.3%であった。これらの結果より、中央部から角部に近づくにつれて減磁率が高くなり、角部での減磁率は中央の約 2 倍大きくなることが分かった。モータ内の磁石周辺の磁気抵抗は、一様ではなく、磁石の両端部付近が、最も小さい。このため、磁石が受ける減磁界は、中央部よりも端部付近に集中する。よって、この減磁界強度の分布が、試料位置による減磁率の差異を生じさせたものと考えられる。これに加えて、本研究で用いた試料は、板厚が試料長さに比べ非常に薄いために反磁界が大きい。この反磁界は、中央部よりも端部で大きくなる。よって、この反磁界強度の違いが、端部と中央部との減磁率の差を拡大させた可能性があるかと推察する。

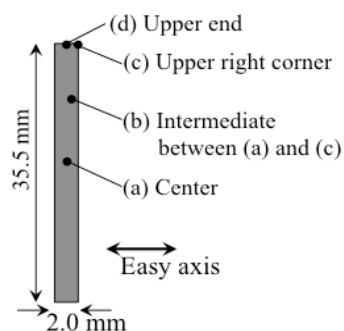


Fig. 1 Observed position.

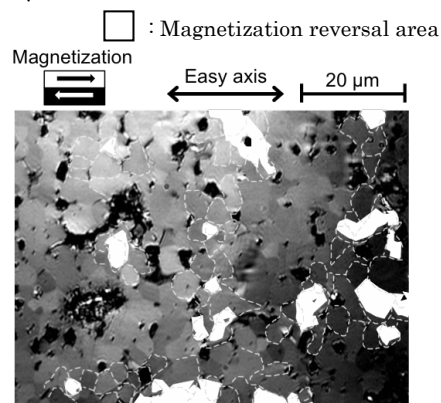


Fig. 2 Image processed magnetic domain image at center.

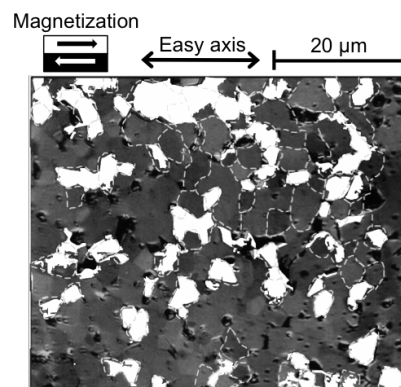


Fig. 3 Image processed magnetic domain image at upper right corner.