

(Nd_{1-x}Dy_x)₂Fe₁₄B ($x = 0.125, 0.5$) における Dy イオンのサイト選択性

齊藤耕太郎, 井波暢人, 上野哲朗*, 武市泰男, 佐賀山遼子, 熊井玲児, 矢野正雄**, 加藤晃**,
庄司哲也**, 真鍋明**, 金子裕治***, Thomas Hansen****, 小野寛太
(高エネ研, * 物材機構, ** トヨタ自動車, *** 豊田中央研究所, **** ILL)

Site preference of Dy ion in (Nd_{1-x}Dy_x)₂Fe₁₄B ($x = 0.125, 0.5$)

K. Saito, N. Inami, T. Ueno*, Y. Takeichi, R. Sagayama, R. Kumai, M. Yano**, A. Kato**, T. Shoji**, A. Manabe**, Y. Kaneko***, T. Hansen****, K. Ono
(KEK, *NIMS, **TOYOTA Motor Corp., ***TOYOTA Central R&D Labs. Inc., ****ILL)

1 はじめに

希土類永久磁石 Nd₂Fe₁₄B を高温環境で用いる場合、保磁力を確保するために Dy 添加や結晶粒微細化あるいは結晶粒の磁的分断をするための作製プロセスが必要である。中でも Dy 添加は最も高い保磁力を得られる手法として広く使われているが、希少元素である Dy の使用量は国家の元素戦略上できるだけ少なくすることが望ましい。我々は、保磁力機構の解明を目的として主にバルク内部の平均構造の基礎研究に注力しており、本発表では添加した Dy が結晶学的に片寄って存在するサイト選択性について、中性子及び放射光を相補的に用いた実験で得られた結果を報告する。

2 実験方法

粉末状の (Nd_{1-x}Dy_x)₂Fe₁₄B ($x = 0.125, 0.5$) を用いて、フランス ILL の大強度粉末中性子回折計 D20 及び Photon Factory の IP 回折計 BL-8B にて中性子及び放射光 X 線粉末回折実験を行った。 $x = 0.125$ については ¹⁰B による中性子線の吸収を避けるために高純度の ¹¹B で置換した。

3 結果および考察

Fig. 1 は中性子回折により得られた $x = 0.5$ 試料の測定結果及び Rietveld 解析の結果である。放射光 X 線粉末回折実験で得られた原子位置を初期値として解析している。 $x = 0.125$ 試料では Nd 単体のピークも観測されたため置換率を精密化したところ $x = 0.15$ とすることで $x = 0.5$ 試料と同水準の Rietveld 解析結果が得られた。Rietveld 解析により得られた Nd³⁺ と Dy³⁺ のサイト占有率の変化を Fig. 2 に示す。 $x = 0.5$ 試料において、Nd³⁺ よりも半径の小さい Dy³⁺ は二つの希土類イオンサイトのうち周辺原子との平均距離が短い 4f サイトに多く存在するという結果が得られた。これは定量的にも Yelon らの報告と一致している¹⁾。一方、 $x = 0.125$ 置換試料においては Fig. 2 の破線で示した均一な分布からの偏りが $x = 0.5$ 置換試料よりも大きいという結果が得られた。これは低置換率の試料では 4f サイトがより優先的に Dy によって置換されることを示唆している。

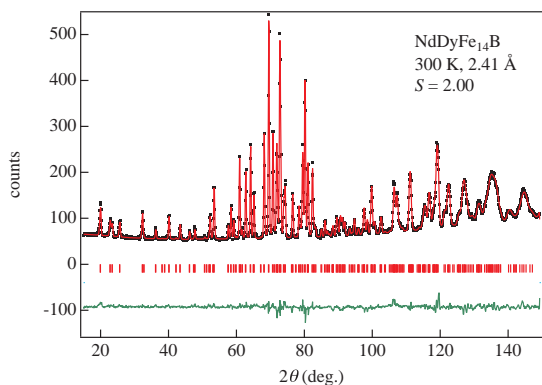


Fig. 1 Diffraction profile and Rietveld analysis of $x = 0.5$ sample.

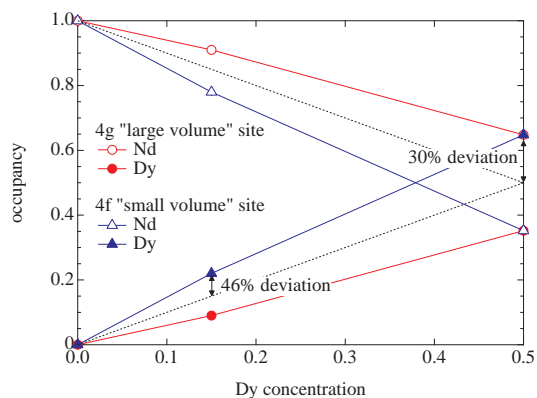


Fig. 2 Dy concentration dependence of site occupancies for two rare earth sites in (Nd_{1-x}Dy_x)₂Fe₁₄B. Broken lines show the uniformly distributed case.

4 謝辞

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 ESICMM の支援を受けて遂行された。

References

- 1) W. B. Yelon, B. Foley, C. Abache, and H. Oesterreicher: *J. Appl. Phys.*, **60**, 2982 (1986).

Nd-Fe-B 系焼結磁石のトポロジカル欠陥に基づく磁区解析

小野寛太、三俣千春、岩野薫、塚原宙、矢野正雄、庄司哲也、真鍋明、加藤晃
(高エネルギー加速器研究機構、物質材料研究機構、トヨタ自動車)

Magnetic domains analysis of Nd-Fe-B sintered magnet using topological defect model

Kanta Ono, Chiharu Mitsumata, Kaoru Iwano, Hiroshi Tsukahara, Masao Yano, Tetsuya Shoji,
Akira Manabe, Akira Kato
(KEK, NIMS, TOYOTA Motor Co.)

Nd-Fe-B 系焼結磁石の高保磁力化は持続可能な社会を実現する上で重要な課題であり、高保磁力磁石の開発には永久磁石の保磁力メカニズムの解明が不可欠であるとわれわれは考えている。焼結磁石の保磁力メカニズムを考える上で、磁化反転核の生成および結晶粒間の磁氣的結合の分断は重要な概念であるが、磁化反転核の生成過程や、結晶粒間での磁壁の連続性について実験的に直接観察することは難しい。

われわれは高空間分解能の X 線顕微鏡を用いた磁区観察により、薄片化した Nd-Fe-B 系焼結磁石の観察を行った[1]。X 線顕微鏡を用いた磁区観察の特徴としては、高い空間分解能で元素選択的な磁気イメージを観察できることや、得られた磁化分布像から磁気双極子エネルギー密度の分布を得られることなどが挙げられる[2]。Nd-Fe-B 系焼結磁石薄片の磁区構造は複雑な迷路状の構造をしている。これまで行った磁区の解析では、磁区幅と試料の厚さとの関係から磁壁エネルギーを求めることができた。本研究では、トポロジカル欠陥の理論に基づく磁区解析を行い、焼結磁石の磁区を特徴付けるパラメータを明らかにすることを目的とした。

2次元の強磁性体に現れる磁壁はトポロジカル欠陥であることが知られている[3,4,5]。X 線顕微鏡を用いて観測した磁区の形状を解析することにより、巻き数(トポロジカルチャージ) k の異なるトポロジカル欠陥を見いだした。観察されたトポロジカル欠陥は2種類存在し、図1に示すように $k=+1/2$ のエンドポイント(磁区の終端点)と、 $k=-1/2$ のブランチポイント(磁区の分岐点)で特徴付けられることが分かった。トポロジカル欠陥の理論では磁区中で巻き数の和は保存するため、このモデルを仮定することにより、結晶粒内の磁化反転核の密度は(エンドポイントの数 - ブランチポイントの数) / 2 により求めることができる。講演では Nd-Fe-B および(Nd,Dy)-Fe-B 焼結磁石の磁区についての解析結果の詳細を報告する。焼結磁石薄片のトポロジカル欠陥理論に基づく磁区解析により、磁化反転核の生成過程や、結晶粒間での磁壁の連続性に関する情報が得られることが期待される。

本研究は、(独)科学技術振興機構(JST)による産学共創基礎基盤研究「革新的次世代高性能磁石」の支援を受けて行われたものである。

参考文献

- 1) K. Ono *et al.*, IEEE Trans. Mag., **47**, 2672 (2011).
- 2) H. Ohtori *et al.*, J. Appl. Phys. **115**, 17A717 (2014).
- 3) P. M. Chaikin and T. C. Lubensky, Principles of Condensed Matter Physics, Cambridge Univ. Press (2000).
- 4) O. Tchernyshyov *et al.*, Phys. Rev. Lett. **95**, 197204 (2005).
- 5) M. Seul *et al.*, Science **254**, 1616 (1991).

endpoint branch point
 $k = -1/2$ $k = 1/2$

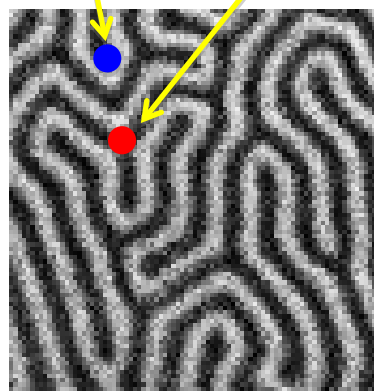


Fig. 1 End point and branch point in magnetic domains of Nd-Fe-B sintered magnet

マイクロマグネティックシミュレーションによる Nd-Fe-B 磁石の磁化反転過程と SANS パターンの解析

塚原宙、岩野薫、井波暢人、三俣千春¹、矢野正雄²、上野哲朗、斉藤耕太郎、庄司哲也²、真鍋明²、加藤晃²、小野寛太
(高エネ研,¹ 物材機構,² トヨタ自動車)

Analysis of SANS patterns in magnetization reversal process on Nd-Fe-B magnet using micromagnetics simulation

H. Tsukahara, K. Iwano, N. Inami, C. Mitsumata¹, M. Yano², T. Ueno, K. Saito, T. Shoji², A. Manabe², A. Kato² and K. Ono
(KEK, ¹NIMS, ²TOYOTA Motor Corporation)

はじめに

永久磁石に求められる高保磁力と大きな磁化を実現するためには、保磁力機構の解明が不可欠であり、われわれは中性子小角散乱 (SANS : Small Angle Neutron Scattering) 実験により得られるバルク内部の磁区情報から Nd-Fe-B 磁石の保磁力機構を明らかにすることを目的として研究を行っている。SANS からバルク内部での磁区や組織構造の平均情報が得られるが、SANS パターンからバルク内部の磁区構造を推定することは容易ではない。そこで本研究では、マイクロマグネティックシミュレーションを用いて計算した Nd-Fe-B 内部の磁化分布から SANS パターンを求め、磁石内部の磁化分布と SANS パターンの関連を調べた。

計算手法

Landau-Lifshitz-Gilbert 方程式を用いて Nd-Fe-B 磁石の磁化分布を外部磁場を変化させながら計算した。磁石のモデルは Nd-Fe-B 結晶粒を半径を変えた球として取扱い、セルに詰めて作成した。シミュレーションでは磁石内部の状態を再現するため周期的境界条件を用いて磁化分布を計算した。われわれの計算では反磁場も含め各相互作用を正確に求めている。SANS パターンを計算するためには大きな系が必要となるので KEK のスーパーコンピュータを使用した。Nd-Fe-B については飽和磁化 1.61 T、交換スチフネス定数 8.7 pJ/m および磁気異方性定数 4.3 MJ/m³ を用いた。また中性子散乱理論に基づき磁化分布に対応する SANS パターンを以下の式を用いて計算した [1]

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}(\mathbf{q}) = \frac{8\pi^3}{V} b_H^2 \left(\frac{|\tilde{N}|^2}{b_H^2} + |\tilde{M}_x|^2 + |\tilde{M}_y|^2 \cos^2 \theta + |\tilde{M}_z|^2 \sin^2 \theta - (\tilde{M}_y \tilde{M}_z^* + \tilde{M}_y^* \tilde{M}_z) \sin \theta \cos \theta \right). \quad (1)$$

ここで \tilde{N} , \tilde{M} は核散乱長密度および磁化のフーリエ成分であり、 V は系の体積で $b_H = 2.9 \times 10^8 \text{ A}^{-1} \text{ m}^{-1}$ である。また小角散乱の実験配置から $\mathbf{q} \simeq (0, \sin \theta, \cos \theta)$ となる。

結果

シミュレーション結果から計算された SANS パターンを Fig. 1 (a) および (b) に示す。この計算では 640³ nm³ の系を 5 nm³ の正方メッシュで分割し、結晶方位がランダムな平均半径 25 nm の Nd-Fe-B 結晶粒を 700 個充填した。消磁状態で磁化方向がランダムな場合に SANS パターンは等方的な分布を示すが、c 軸方向に完全着磁した場合には q_y 方向 (縦方向) に分布が伸びる。この傾向は実験結果と定性的に一致する。講演では実験で得られた SANS パターンとの比較について議論する予定である。

謝辞

本研究は、(独) 科学技術振興機構 (JST) による産学共創基礎基盤研究「革新的次世代高性能磁石」の支援を受けて行われたものである。スーパーコンピュータシミュレーションは、高エネルギー加速器研究機構 (KEK) の大型シミュレーション研究 (課題番号 13/14-08) により行われた。

[1] D. Honecker, C. D. Dewhurst, K. Suzuki, S. Erokhin and A. Michels, PRB **88** 094428 (2013).

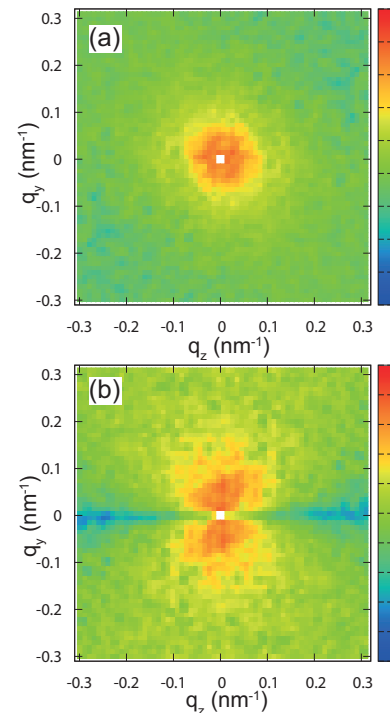


Fig 1: The Calculated SANS patterns of Nd-Fe-B magnets in (a) randomly magnetized and (b) fully magnetized state.

Nd-Fe-B 磁石への希土類添加による保磁力変化の定量的解釈

加藤宏朗, 佐川真人* (山形大, *インターメタリックス)

Quantitative explanation of coercivity change in rare-earth added Nd-Fe-B magnets

H. Kato and M. Sagawa* (Yamagata Univ., *Intermetallics)

Nd-Fe-B 磁石に Dy を添加することで保磁力が上昇することはよく知られている。この現象の解釈として、主相 Nd₂Fe₁₄B の Nd サイトの一部を、より大きな結晶磁気異方性を有する Dy が置換することで系の磁気異方性が向上するため、という説明がよくなされる。しかし (Nd_{1-x}Dy_x)₂Fe₁₄B 系における異方性磁場の Dy 置換による増加の割合 [1] に比べて、Nd-Fe-B 焼結磁石に Dy を添加したときの保磁力上昇率の方が遙かに大きいという問題がある。また、Nd よりも大きな結晶磁気異方性をもつ希土類としては、Dy や Tb の他に Pr 等もあるが、何故に Dy と Tb 添加の場合のみで保磁力が上昇するのか、という疑問についてもこれまできちんとした説明がなされていないのが現状である。そこで本研究では、文献 [2] の結晶場計算モデルと Kronmüller の式 [3] を組み合わせることで、Nd-Fe-B 磁石への希土類添加による保磁力変化についての定量的解釈を行った結果について報告し、Dy 添加以外の方法で保磁力を上昇させる可能性について議論する。

一般に三価の希土類イオン R³⁺ のもつ結晶磁気異方性定数 K₁(ion) は、スティーブンス因子 α と全角運動量 J の二乗、および 4f 軌道の平均二乗サイズ <r²> の積に比例する。下表第 2 列には、Nd³⁺ の値を基準とした K₁(ion) の相対値を示す。Dy³⁺, Tb³⁺ の K₁(ion) は Nd³⁺ の 2 倍の大きさをもつが、Pr³⁺ では更に大きな値をとることがわかる。結晶磁気異方性の一般的な定義は、試料を容易軸および困難軸方向に各々完全に磁化させた時のエネルギー差であるので、両方向の磁化曲線で囲まれる領域の面積に対応する。この領域は単純な一軸異方性をもつ強磁性体の場合には、三角形になり、その面積 K₁ は、飽和磁化 M_s と異方性磁場 H_A を用いて K₁=M_sH_A/2 と書ける。しかし Dy₂Fe₁₄B のようなフェリ磁性体では、特に低温においては Fe と Dy のモーメントが non-collinear な配列をとりながら磁化するので、異方性磁場の定義が困難になる。一方、室温以上では Fe と Dy のモーメントが反平行結合を維持したまま collinear な状態で磁場方向に回転するという描像が成り立つことがわかった。そこで我々は有効異方性 K_{eff} を

$$K_{\text{eff}} = \int_0^{H_A} (M_{001} - M_{100}) dH$$

と定義し、R₂Fe₁₄B 単結晶の室温での磁化曲線とその計算値を比較しながら K_{eff} の値を見積もった。その結果、下表第 4 列に示すように、K_{eff} の値は R³⁺ の種類に依らずほぼ同じ値になることがわかった。一方、フェリ磁性体である R=Tb, Dy では M_s が半分以下に減少しているため、有効異方性磁場 H_A* は、下表第 6 列のように R=Nd に比べて 2 倍以上大きくなる。ここで、Kronmüller の式が、H_c=αH_A*-N_{eff}M_s と書けることを考慮すると、R=Tb, Dy においてフェリ磁性結合によって M_s が減少していることは、第一項だけでなく、局所反磁場を表す第二項においても H_c 上昇に大きく寄与していることがわかる。

[1] D.W. Lim, H. Kato, M. Yamada, G. Kido, and Y. Nakagawa, Phys. Rev. B44 (1991) 10014.

[2] M. Yamada, H. Kato, H. Yamamoto, and Y. Nakagaw Phys. Rev. B38 (1988) 620.

[3] H. Kronmüller, K.-D. Durst, and M. Sagawa, J. Magn. Magn. Mater. 74 (1988) 291.

	single R ³⁺ ion	R ₂ Fe ₁₄ B at room temp.				
R ³⁺	K ₁ (ion)	K _i (MJ/m ³)	K _{eff} (MJ/m ³)	M _s (T)	H _A * ≡ 2K _{eff} /M _s (T)	H _A (exp) (T)
Pr ³⁺	2.8	37.6	6.60	1.56	8.46	7.5
Nd ³⁺	1.0	11.1	5.35	1.60	6.69	7.3
Tb ³⁺	2.1	27.7	6.51	0.7	18.6	~22
Dy ³⁺	2.0	26.1	5.08	0.71	14.3	~15

Nd-Fe-B 磁石中の非磁性相が磁化反転核発生磁界に及ぼす影響

堀 亮祐*, 柳井 武志, 中野 正基, 福永 博俊(長崎大学)
加藤 龍太郎, 中澤 義行 ((株)本田技術研究所)

Effect of non-magnetic phases in Nd-Fe-B magnets on nucleation of reversed domains
Ryousuke Hori*, Takeshi Yanai, Masaki Nakano, Hirotohi Fukunaga (Nagasaki University)
Ryutaro Kato, Yoshiyuki Nakazawa (Honda R&D Co., Ltd.)

背景

Nd-Fe-B 磁石は民生用途から産業用途まで広く使用されているが、その保磁力は $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の異方性磁界に比べ低い値にとどまっております[1]、その改善が急務である。本研究では複数の結晶に接する非磁性相（以後、三重点相と呼ぶ）に着目し、磁石中に存在する三重点相がその磁化反転核の発生に及ぼす影響についてマイクロマグネティクス理論に基づく計算機シミュレーションを用いて検討した。その結果、三重点相のサイズの減少が核発生磁界を増加させることが明らかになった。

解析モデル

三重点相の影響を検討するため、Fig. 1 に示す立方体結晶モデルを作成した。モデルは、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 結晶（主相、サイズ L ）と四面体非磁性相（三重点相、サイズ T ）から構成されており、 $32 \times 32 \times 32$ の立方体要素に分割されている。解析では x, y, z 方向に対して周期境界条件を設定し、無限に大きな磁石を仮定した。さらに、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 結晶表面には磁気異方性の低下した磁気劣化層（厚さ 3 nm）を配置し、結晶表面での磁気異方性の低下が磁化反転過程に及ぼす影響を加味できるように配慮した。また、結晶の最表面には非磁性粒界相を配置し、結晶粒界からの磁化反転がスタートすることを抑制した。

解析結果及び考察

結晶サイズ L を 96 nm に固定し、三重点サイズ T を 0~72 nm（体積分率:0~7%）の範囲で変化させて保磁力 H_c の変化を調べた（Fig. 2）。図中の K_{ud} は劣化層の結晶磁気異方性定数の値を示している。図に示されるように、 H_c の変化は、 T の大きさにより 3 つの領域に分けることはできる。 T が 10 nm より小さいとき（以後、領域 I とよぶ）には、 H_c は T に依存しない。 T が 10~40 nm の範囲（以後、領域 II とよぶ）では、 T の増加とともに H_c が減少する。さらに、 T が 40 nm を超える領域 III（以後、領域 III とよぶ）では、磁化劣化層が無い場合を除いて、 H_c が一定となる。領域 I 及び II では、Fig. 1 の○印付近で逆磁区が発生して結晶全体に広がり、各発生磁界と H_n と H_c が一致した。一方、 H_c が一定となる領域 III では、発生した逆磁区は劣化相付近にピンされ、 H_c はピンング力によって決定された。 T の増加による局所反磁界の増加にもかかわらず、 H_c が変化しない領域 I の存在は、磁化反転の生じる最小体積（活性化体積）と関係していると考えている。結晶サイズ L を変えた際の H_c の振る舞いを Fig. 3 に示している。領域 I では、 L の近いによる、 H_c の差は小さい、 $H_c (=H_n)$ の差は小さいが、領域 II では、 L の減少により $H_c (=H_n)$ が大きく増加する。 $L=48$ および 96 nm における局所反磁界の大きさはほぼ等しいので、この差は反磁界の大きさに依るものではなく、反磁界の分布の広さに起因するものである。

以上の結果は三重点相サイズを小さくすることにより H_n を改善できる可能性を示唆するものである。

参考文献

[1] S. Sugimoto, *J. Jpn. Soc. Powder and Powder Metallurgy* **57**, 395(2010).

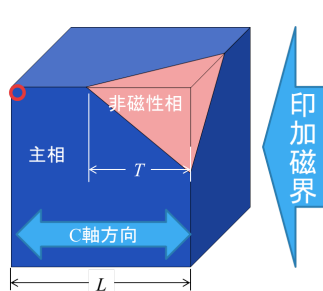


Fig. 1 Simulation model.

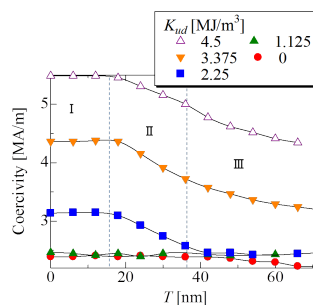


Fig. 2 Dependence of coercivity H_n on size of non-magnetic phase, T .

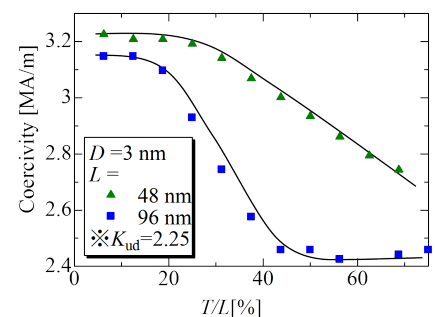


Fig. 3 Effect of grain size L on coercivity H_c .

局在基底波動関数を用いた結晶場計算

-Nd₂Fe₁₄B への適用-

吉岡匠哉, 土浦宏紀, Pavel Novák*

(東北大学大学院工学研究科, *Institute of Physics of ASCR)

Crystal field parameters based on Wannier functions: Application to Nd₂Fe₁₄B

Takuya Yoshioka, Hiroki Tsuchiura, Pavel Novák*

(Tohoku University, *Institute of Physics of ASCR)

緒言

Nd-Fe-B 焼結磁石の保磁力機構を解明する上で、主相 Nd₂Fe₁₄B の磁気的性質を微視的な立場から明らかにする必要がある。一方で、保磁力の評価を行うためには、電子論的計算手法は現在のところ不十分であり、マイクロ磁気学シミュレーションの手法に頼ることになる。したがって、本研究では微視的・電子論的計算から得られた情報を最大限取り入れたマイクロ磁気学シミュレーションモデルを構築し、それを用いて保磁力評価を行う。この目的のためには、各イオンのもつ磁気モーメントをはじめ、Nd サイト、Fe サイトの局所的磁気異方性、Nd-Fe 間および Fe-Fe 間の交換相互作用といった情報を第一原理計算に基づき評価する必要がある。本講演では、近年新たに開発された局在基底波動関数を用いた計算手法¹⁾を用いて Nd の結晶場係数 B_{l^m} を高次まで微視的に評価した結果について報告し、実験との比較を行う。

計算手法

希土類永久磁石の結晶磁気異方性は、主に希土類イオンの 4f 電子に働く結晶電場によってもたらされる。結晶電場を定めるのは 4f 電子の周囲にある電荷分布であり、これは第一原理計算を用いることにより正確に計算することが出来る。ここではまず、第一原理計算コード WIEN2k を用いて Nd₂Fe₁₄B の電子状態を解析し、4f 軌道の局在基底波動関数を用いて結晶電場ハミルトニアン H_{CF} を評価する。

$$H_{CF} = \sum_{l,m} B_l^m \hat{C}_l^m$$

ここで、 \hat{C}_l^m は球面テンソル演算子である。この手法では局在波動関数を用いるため従来の手法で問題となったマフィンティン半径依存性が軽減されることが知られている。

結果

Nd₂Fe₁₄B の f サイトおよび g サイトにおける結晶場係数 B_{l^m} の主要な寄与を下表に示す。本講演では、Nd₂Fe₁₄B のより高次結晶場係数について報告し、実験的に知られているこれらの物質における磁気異方性の特徴について議論する。また、低温において実現するスピン再配列の再現可能性について議論する。

TABLE: Crystal field parameters

	B ₂ ⁰	B ₂ ^{±2} /i	B ₄ ⁰	B ₄ ^{±2} /i	B ₄ ^{±4}
Nd (f)	1224 K	±159 K	-218 K	∓101 K	55 K
Nd (g)	950 K	∓691 K	-199 K	±49 K	-93 K

参考文献

- 1) P. Novák, K. Knížek, and J. Kuneš: Phys. Rev. B **87**, 205139 (2013).

Nd₂Fe₁₄B(100)/ α -Fe 界面における負の交換結合

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

Negative exchange coupling in Nd₂Fe₁₄B(100)/ α -Fe interface
D. Ogawa, K. Koike, Y. Mizuno, T. Miyazaki*, Y. Ando* and H. Kato
(Yamagata Univ., *Tohoku Univ)

はじめに

Nd₂Fe₁₄B/ α -Fe 系ナノコンポジット磁石は, Nd-Fe-B 磁石の最大エネルギー積(BH)_{max}を上回る次世代磁石の候補として期待されているが, その磁気特性は未だに低い値に留まっている. 高(BH)_{max}のためには hard/soft 界面の交換結合定数 J_{ex} が正であることが不可欠であるが, 第一原理計算では Nd₂Fe₁₄B/ α -Fe 界面の結晶方位によっては, 負の値もとり得るとい報告¹⁾もあることから, Nd₂Fe₁₄B/ α -Fe 界面の交換結合定数 J_{ex} を実験的に評価することが必要である. 我々は以前, Nd₂Fe₁₄B(001)/ α -Fe(100)モデル界面を薄膜プロセスにより作製し, その交換結合が FMR 測定より正であることを報告²⁾した. 本講演では, 負の交換結合が予測されている Nd₂Fe₁₄B(100)/ α -Fe モデル界面試料について, FMR およびマイクロ Kerr 効果測定を行ない, その結果をモデル計算との比較によって解析したところ, 確かに J_{ex} が負であることを確認したので, その結果を報告する.

実験方法

モデル界面試料 Nd₂Fe₁₄B(100)/ α -Fe (以後 NFB/Fe と呼ぶ)は, FZ 法で育成したバルク単結晶 Nd₂Fe₁₄B から形状を 2 mm × 1 mm × 250 μ m とした(100)面基板を切り出し, その上に UHV スパッタ装置を用いて膜厚 10 nm の α -Fe を, 基板温度 300°C, Ar ガス圧 0.2 Pa, 投入電力 RF 30W の製膜条件で成長させることで作製した. 一方, 交換結合を decouple させるために, Nd₂Fe₁₄B(100)基板と α -Fe 層(10 nm)の間に, 膜厚 10 nm の Mo 層を挿入した参照試料(NFB/Mo/Fe)も作製した. もし 2 つの磁性層が反平行結合している場合には, 外部磁場による α -Fe モーメントの反転過程を観測することで, その確認が可能になる. しかし, バルク単結晶 Nd₂Fe₁₄B(100)基板の厚み(250 μ m)に比べて Fe 層の膜厚(10 nm)が遙かに小さいため, 通常の磁化測定によって Fe 層の磁化反転を評価するには困難が予想される. そこでレーザー光の侵入長がおよそ 20 ~ 40 nm, ビームサイズ 10 μ m のマイクロ Kerr 効果測定装置を用い, 界面近傍での磁化過程を評価した.

実験結果

図 1 はモデル界面試料 NFB/Fe, および参照試料 NFB/Mo/Fe の縦 Kerr 回転角の磁場依存性である. 前者では 約 2.5 kOe, 後者では 約 1 kOe で磁化の異常増加が観測されている. これらの結果を解析するため, 交換結合の他に, 静磁結合や結晶磁気異方性を取り入れた 2 層モデルによる磁化過程のシミュレーションを行った. その結果, $J_{ex}=0$ の場合には, α -Fe 層のスピンフリップ磁場が $H_{sf}=1.3$ kOe となり, NFB/Mo/Fe の実験とほぼ一致すること, 一方 $J_{ex}=-0.65$ erg/cm² の場合には, $H_{sf}=2.15$ kOe となり, NFB/Fe の実測値と一致することがわかった. 更に, これらの試料について, FMR 共鳴磁場の面内角度依存性を系統的に測定したところ, 共鳴磁場 H_r は角度に依存して周期的に変化し, 最大値では NFB/Fe の方が NFB/Mo/Fe に比べて大きいことがわかった. それらの結果についても, 上記と同モデル計算による H_r との比較から, J_{ex} の値は同じく $J_{ex}=-0.65$ erg/cm² となり, 負の交換結合になることが実験的に示された.

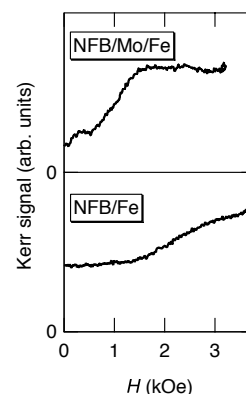


Fig.1 Local magnetization process for the Nd₂Fe₁₄B(100) / α -Fe(10nm) and Nd₂Fe₁₄B(100)/Mo(10nm)/ α -Fe(10nm) interfaces measured by micro-Kerr apparatus.

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)

Nd₂Fe₁₄B の結晶磁気異方性定数の温度依存性の理論的研究

佐々木良, 三浦大介, 佐久間昭正

(東北大学)

A theoretical study on the temperature dependence of magnetic crystalline anisotropy constants in Nd₂Fe₁₄B

R. Sasaki, D. Miura, and A. Sakuma

(Tohoku Univ.)

1 はじめに

ネオジム磁石は飽和磁化が大きく優れた永久磁石であるが、高温では保磁力が著しく低下するという問題がある。保磁力には結晶磁気異方性が大きく影響するため、結晶磁気異方性の温度依存性は温度上昇に伴う保磁力低下の機構に大きく関わると考えられる。本研究は、結晶磁気異方性定数 K_1, K_2 の温度依存性の計算手法と温度依存性に影響する要因を調べることを目的とする。

Nd₂Fe₁₄B の結晶磁気異方性は Nd イオンの 4f 電子が主であると考えられている¹⁾。この考えに基づき、4f 電子に働く周囲のイオンからの結晶電場と交換磁場を取り入れた計算によって、Nd₂Fe₁₄B の磁化曲線を再現した研究²⁾がある。本研究でも同様のハミルトニアンを用い、結晶電場を摂動論で扱うことで (1) 式の自由エネルギーを求め、(2) 式の異方性エネルギーの現象論的な表式と比較することで K_1, K_2 の温度依存性を求めた。

$$F(\theta) = -k_B T \ln \text{Tr} \exp \left[-\frac{\hat{H}(\theta)}{k_B T} \right] \quad (1)$$

$$E_A(\theta) = K_0 + K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + K_3 \sin^4 \theta \cos 4\phi + K_4 \sin^6 \theta + K_5 \sin^6 \theta \cos 4\phi + \dots \quad (2)$$

このとき、周りのイオン配置を表す結晶場パラメータと、鉄イオンと希土類イオンの交換相互作用の強さをパラメータとして、実験値を再現するようにこれらの値を求めた。さらにパラメータを変化させることで温度依存性に与える影響を調べた。

2 結果および考察

図 1 に K_1, K_2 の温度依存性の変化を示す。破線が実験値³⁾で、実線が計算結果である。 K_1 に関しては実験値を比較的よく再現しているといえる。この時用いた結晶場パラメータ A_2^0, A_4^0, A_6^0 と交換相互作用の強さ H_m は、それぞれ $A_2^0 = 515[\text{K}/a_B^2]$, $A_4^0 = -48[\text{K}/a_B^4]$, $A_6^0 = -0.06[\text{K}/a_B^6]$, $H_m = 364[\text{K}]$ だった (a_B : ボーア半径)。

図 2 は、上記のパラメータのうち、交換相互作用の強さ H_m を半分の 182 にした結果である。図から交換相互作用が弱くなると K_1 が著しく低下することが分かる。逆に強くなれば、高温での K_1 が増加することが確認できた。Nd₂Fe₁₄B の (001) 表面では、結晶場パラメータ A_2^0 が大きく変化するという理論計算の結果⁴⁾が示されているが、表面において交換相互作用が弱まることも表面の結晶磁気異方性の低下に影響している可能性が考えられる。結晶場パラメータは 4f 電子の周りのイオンの位置と電荷により決まるので、構造が決まれば A_2^0, A_4^0, A_6^0 もそれぞれ決定される。したがって今後、第一原理計算によって現実的な結晶場パラメータの値が与えられれば、結晶磁気異方性定数の温度依存性について更に進んだ議論を行うことができる。講演では詳しい計算手法についても説明する予定である。

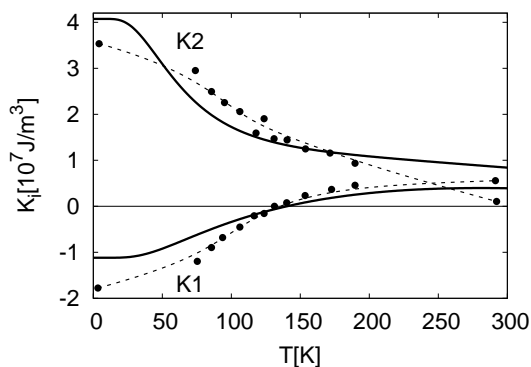


Fig. 1 The temperature dependence of magnetic crystalline anisotropy constants in Nd₂Fe₁₄B (the solid curves are theoretical results, the dashed are experimental).

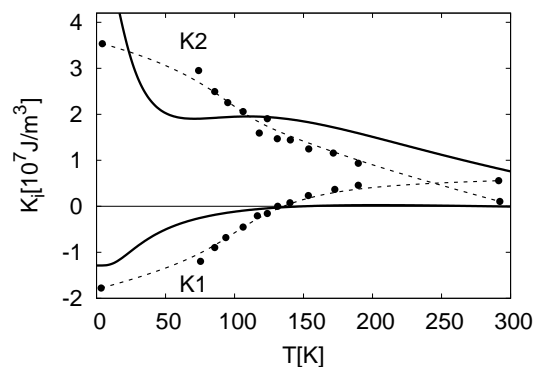


Fig. 2 The temperature dependence of magnetic crystalline anisotropy constants calculated using the same parameters as Fig.1 except $H_m=182$.

References

- 1) J.F. Herbst : *Rev. Mod. Phys.*, **63**, 819 (1991).
- 2) M. Yamada, H. Kato, H. Yamamoto, and Y. Nakagawa : *Phys. Rev. B*, **38** 620 (1988).
- 3) O. Yamada, H. Tokuhara, F. Ono, M. Sagawa : *J. Magn. Magn. Mater.*, **54-57**, 585 (1986).
- 4) H. Moriya, H. Tsuchiura, and A. Sakuma, : *J. Appl. Phys.*, **105** 07A740 (2009)

First-Order-Reversal-Curve 測定による Nd-Fe-B 磁石の特性評価

井波暢人¹、上野哲朗²、塚原宙¹、橋本愛¹、斉藤耕太郎¹、小野寛太¹

(¹高エネルギー加速器研究機構、²物質・材料研究機構)

First-Order-Reversal-Curve Measurements of Nd-Fe-B Magnets

Nobuhito Inami¹, Tetsuro Ueno², Hiroshi Tsukahara¹, Ai Hashimoto¹, Kanta Ono¹

(¹High Energy Accelerator Research Organization (KEK), ²National Institute for Materials Science (NIMS))

1. はじめに

磁化曲線の測定は、飽和磁化や保磁力など磁性材料の磁気特性を知る基本的なツールの一つである。磁化曲線からは磁性材料の全体の特性が求められるが、粒間の相互作用や保磁力分布などの磁気特性を調べることは難しい。Nd-Fe-B のような磁石材料では、主相自体の磁気特性に加え、主相間の相互作用などを知ることが重要である。われわれは、磁石の主相間での磁氣的相互作用を明らかにし、保磁力機構を解明するため、中性子小角散乱(SANS)、大規模マイクロ磁気シミュレーションなどの手法を総合的に利用した研究を行っている。First-Order-Reversal-Curve(FORC)は、結晶粒サイズの分布や磁石内部での磁気双極子相互作用、交換相互作用に関する情報を得ることができる¹⁾。現実の磁石材料の FORC 解析ではマイクロ磁気シミュレーションとの比較が不可欠であるとわれわれは考えている。本研究では、FORC 測定による Nd-Fe-B 磁石の特性評価を行うとともに、マイクロ磁気シミュレーションおよび SANS との比較を行った。

2. FORC 測定とシミュレーション

FORC 測定は、LakeShore 製 7410 VSM (最大印加磁場は室温 3 T、高温では 2.4T) を使用した。FORC 測定では試料を飽和磁場 H_{sat} で着磁し、磁場を反転磁場 H_a まで下げた後、 H_{sat} までの磁化曲線 $M(H_b)$ を測定する。これを FORC 曲線の 1 ループとし、反転磁場 H_a を変更して複数の FORC 曲線を測定することにより $M(H_a, H_b)$ 分布が得られる。FORC ダイアグラム $\rho(H_a, H_b)$ は $\rho(H_a, H_b) = -\frac{\partial^2 M(H_a, H_b)}{\partial H_a \partial H_b}$ を用いて計算することにより得られる。実験とあわせて、マイクロ磁気シミュレーション²⁾を用いた FORC のシミュレーションも行った。シミュレーションでは結晶粒径変化および双極子相互作用の有無と FORC ダイアグラムの関連について調べた。

講演では FORC 測定の詳細と、マイクロ磁気シミュレーション、SANS 実験結果との比較について報告する。これらの実験およびシミュレーション結果を総合的に解析することで、磁石材料の磁化反転過程を詳細に調べることが可能となり、今後の磁石開発に役立つことが期待される。

本研究の一部は、(独)科学技術振興機構(JST)による産学共創基礎基盤研究「革新的次世代高性能磁石」の支援を受けて行われたものである。スーパーコンピュータシミュレーションは、高エネルギー加速器研究機構 (KEK) の大型シミュレーション研究(課題番号 13/14-08)により行われた。

参考文献

- 1) T. Schrefl, T. Shoji, M. Winklhofer, H. Oezelt, M. Yano, and G. Zimanyi: *J. Appl. Phys.*, **111**, 07A728 (2012).
- 2) N. Inami, Y. Takeichi, C. Mitsumata, K. Iwano, T. Ishikawa, S.-J. Lee, H. Yanagihara, E. Kita, and K. Ono, *IEEE Trans. Magn.*, **50**, 140304 (2014).

Nd-Fe-B ドットのナノ秒パルス磁場による磁化反転

門ノ沢 和也, 東 佑, 菊池伸明, 後藤龍太, 岡本 聡, 北上 修
(東北大)

Magnetization reversal of Nd-Fe-B dots by nanosecond pulse fields
K. Kadonosawa, Y. Azuma, N. Kikuchi, R. Goto, S. Okamoto, O. Kitakami
(Tohoku Univ.)

はじめに

Nd-Fe-B 磁石は、その大きな最大エネルギー積を特徴とし、モーター・発電機をはじめとして様々な分野で用いられている。しかしながら、得られる保磁力はその磁気異方性定数から期待される値の 10~20%程度にとどまっているという問題があり、その改善が望まれている。Nd-Fe-B 磁石の磁化反転過程は、反転核の生成とその成長というプロセスで進行していると考えられている。しかしながら、これまでの研究では反転核の生成サイトの特定やその成長の様子の観察などは報告されていない。その理由としては、反転核そのものが微小な領域であることに加えてその成長も早いため、通常の静的な測定においては十分に成長した磁区のみが観察されるということが挙げられる。そこで、我々はナノ秒領域のパルス磁場を用いて反転核の成長を抑制することで、反転核サイトに関する情報を得ることを目指すことにした。これまでに、保磁力が 1kOe 程度と比較的小さな Co/Pt 多層膜ドットの反転核の成長の様子の検出には成功しており[1]、保磁力のさらに大きな Nd-Fe-B 薄膜に対応するためにパルス発生器の改良等を行ってきた[2]。本研究では、Nd-Fe-B 薄膜を実際にドット状に加工し、マイクロコイルを用いてパルス磁場を印加した際の挙動についての解明を試みる。

実験方法および結果

Nd-Fe-B 薄膜は、MgO(100)基板上に 3 元 DC マグネトロンスパッタリングによって成膜した。膜の構成は MgO sub./Mo(30 nm)/Nd-Fe-B(50 nm)/Mo(10 nm)である。Nd-Fe-B 層の成膜温度は 500°Cである。X 線回折の結果、Nd-Fe-B 層は c 面が優先配向した多結晶であることが分かった。この薄膜を、フォトリソグラフィと Ar イオンによるエッチングを用いて直径 3 μm の円形ドットに加工した。Fig. 1(a)に原子間力顕微鏡(AFM)像を、Fig. 1 (b)に磁気力顕微鏡 (MFM) 像をそれぞれ示す。MFM 像の観察は成膜・加工後、着磁をしない状態でを行った。ドット内部は 2~300 nm 程度の磁区に分かれているが、形状の凹凸とは明瞭な対応が見られず、複数の粒子が集団で磁区を形成しているものと考えられる。また、各々の磁区は周縁部まで連続しており、加工によるダメージの影響は小さいことが示唆された。加工前後に磁気特性の顕著な変化が見られないことは、Si 基板上に作製したドットアレイで行った異常 Hall 効果測定からも確認している。当日は、パルス磁場印加用のマイクロコイルの実装と、パルス磁場による Nd-Fe-B ドットの磁化挙動についても報告する予定である。

謝辞 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および文部科学省科学研究費補助金 (No. 24360261) により行われた。

参考文献

- 1) N. Kikuchi *et al.*, J. Appl. Phys. **109**, 07B904 (2011)
- 2) 門ノ沢 他, 第 37 回 日本磁気学会学術講演会 3pD-13 (2011)

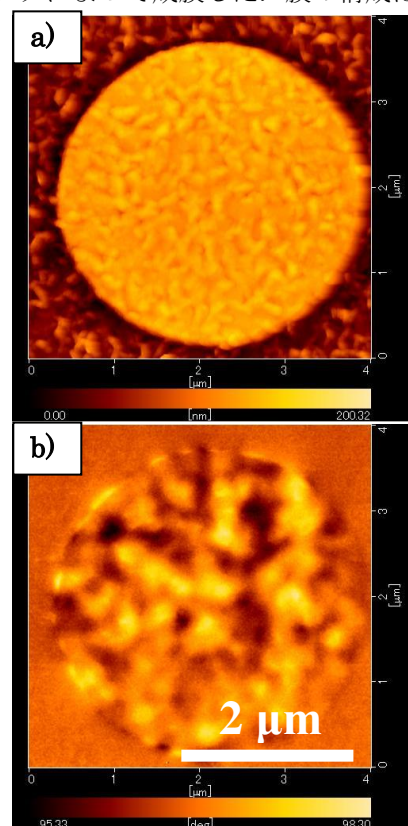


Fig. 1 (a) AFM and (b) MFM images of Nd-Fe-B dot of 3 μm in diameter

基板温度が Nd-Fe-B 薄膜の構造に及ぼす影響

鈴木中・野口陽平・大竹充・二本正昭・桐野文良*・稲葉信幸**

(中央大, *東京藝大, **山形大)

Influence of Substrate Temperature on the Structure of Nd-Fe-B Alloy Thin Film

Ataru Suzuki, Youhei Noguchi, Mitsuru Ohtake, Masaaki Futamoto, Fumiyoshi Kirino*, and Nobuyuki Inaba**

(Chuo Univ., *Tokyo Univ. Arts, **Yamagata Univ.)

はじめに Nd₂Fe₁₄B 合金は(BH)_{max} が極めて高い磁性材料であり、その薄膜はマイクロモータや MEMS などへの応用に向けて研究されている。これまで、ガラス基板、金属基板や単結晶基板を用いて Nd₂Fe₁₄B 薄膜が形成され、構造や磁気特性が調べられている¹⁻⁴⁾。薄膜構造は形成温度により敏感に影響されることが考えられる。本研究では、単結晶基板上にヘテロエピタキシャル成長させた Fe 下地層上に温度を変えた条件で Nd-Fe-B 膜を形成し、基板温度が磁性膜構造に及ぼす影響を系統的に調べた。

実験方法 表面構造のその場観察が可能な反射高速電子回折 (RHEED) 装置付きの超高真空 RF マグネトロンスパッタリング装置を用いて、膜形成を行った。単結晶基板として MgO(001)を用い、その上に 20 nm 厚の Fe(001)下地層を形成した。下地層上に室温から 600 °C の一定基板温度で、20 nm 厚の Nd-Fe-B 膜を形成した。ターゲットとして直径 3 インチの Nd₁₂Fe₈₂B₆ (at. %) 合金を用い、ターゲット-基板間距離を 150 mm, Ar ガス圧を 0.67 Pa, RF 電力を 40 W とした。このとき、製膜速度は 0.02 nm/s であった。構造評価には RHEED および XRD を用いた。

実験結果 Fig. 1(a)および(b)に、それぞれ、基板温度 400 および 600 °C で形成した Nd-Fe-B 膜の RHEED パターンを示す。400 °C の場合、ハロー状の回折パターンが観察されており、アモルファス構造を持つ膜が形成されていることが確認できる。基板温度を 600 °C まで上昇させると、鮮明な回折パターンが観察されている。このことから、結晶化が起こりエピタキシャル膜が形成されていることが分かる。RHEED 解析により結晶方位関係を Nd-Fe-B(001)[100] || Fe(001)[110]と決定した。Fig. 2 に 400 および 600 °C で形成した膜の面内および面外 XRD パターンをそれぞれ示す。400 °C で形成した膜に対しては、アモルファス構造を持っているため、Nd-Fe-B 結晶からの XRD 反射を確認できなかった。一方、600 °C で形成した膜の面外パターンにおいては、MgO(002)、Fe(002)反射に加え、Nd-Fe-B(004)反射が明瞭に観察されている。また、面内パターンにおいても、MgO(200)、Fe(110)反射に加え、Nd-Fe-B(400)反射が認められ、RHEED により決定した方位関係を確認できる。

参考文献 1) T. Okumoto, K. Yamasawa, X. Liu, M. Mastumoto, and A. Morisako: *IEEE Trans. Magn.*, **41**, 3139 (2005). 2) M. Nakano, H. Takeda, T. Yanai, M. Itakura, F. Yamashita, and H. Fukunaga: *J. Phys.: Conf. Ser.*, **200**, 082021 (2010). 3) D. Ogawa, K. Koike, S. Mizukami, M. Oogane, Y. Ando, T. Miyazaki, and H. Kato: *J. Magn. Soc. Jpn.*, **36**, 5 (2012). 4) T. Sato, H. Kato, T. Shima, T. K. Takahashi, and K. Hono: *J. Magn. Magn. Mater.*, **323**, 163 (2011).

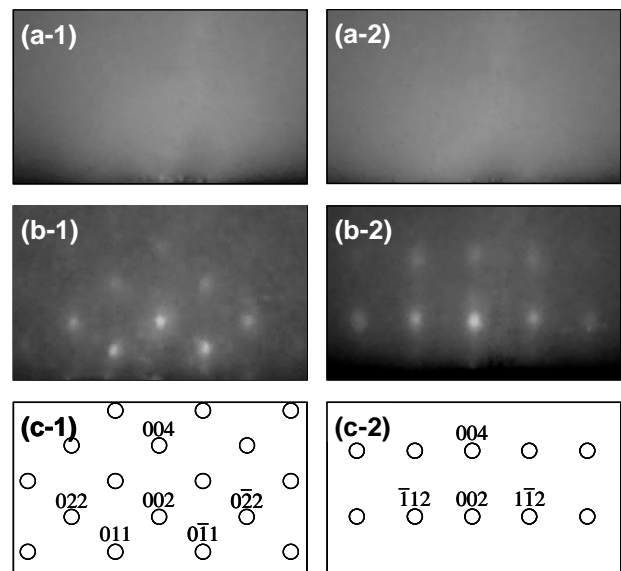


Fig. 1 [(a), (b)] RHEED patterns observed for Nd-Fe-B films deposited on Fe(001) underlayers at (a) 400 and (b) 600 °C. (c) Schematic diagrams of RHEED patterns simulated for a tetragonal Nd-Fe-B(001) crystal. The incident electron beam is parallel to [(a-1), (b-1)] Fe[110] (|| MgO[100]), [(a-2), (b-2)] Fe[100] (|| MgO[110]), (c-1) Nd-Fe-B[100], or (c-2) Nd-Fe-B[110].

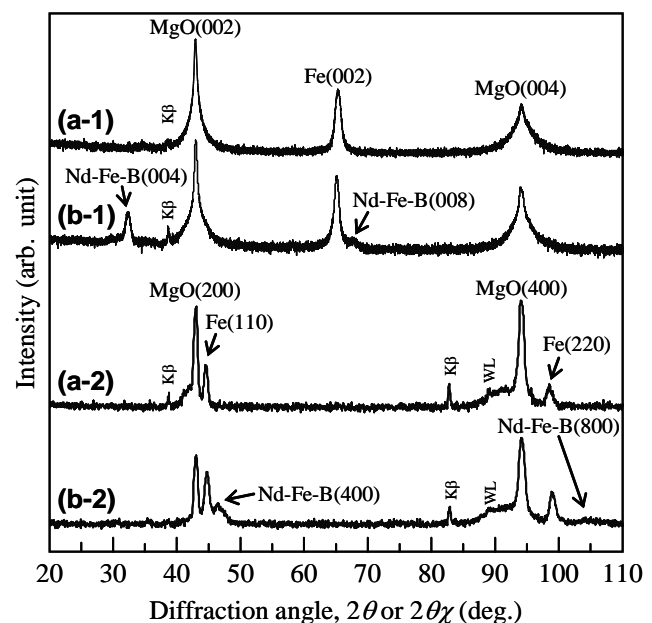


Fig. 2 [(a-1), (b-1)] Out-of-plane and [(a-2), (b-2)] in-plane XRD patterns of Nd-Fe-B films deposited on Fe(001) underlayers at (a) 400 and (b) 600 °C.

(001)単結晶金属下地層上における エピタキシャル Nd-Fe-B 合金薄膜の形成

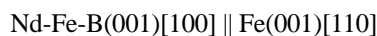
野口陽平・鈴木中・大竹充・二本正昭・桐野文良*・稲葉信幸**
(中央大, *東京藝大, **山形大)

Preparation of Nd-Fe-B Alloy Epitaxial Thin Films on (001) Single-Crystal Metal Underlayers
Youhei Noguchi, Ataru Suzuki, Mitsuru Ohtake, Masaaki Futamoto, Fumiyoshi Kirino*, and Nobuyuki Inaba**
(Chuo Univ., *Tokyo Univ. Arts, **Yamagata Univ.)

はじめに Nd₂Fe₁₄B 合金は、現在、最も(BH)_{max}が高い磁性材料であり、その薄膜はマイクロセンサーやマイクロモーターなどへの応用に向けて研究されている。薄膜基本特性を把握するためには、膜の結晶方位が基板方位により制御されたエピタキシャル膜を用いることが有効である。これまで、エピタキシャル Nd-Fe-B 膜の形成が試みられ、磁気特性などが調べられている¹⁻⁴⁾。エピタキシャル薄膜成長は下地層材料によって変化することが考えられる。本研究では、同様な条件下で、bcc もしくは fcc 構造を持つ種々の(001)単結晶金属下地層上に Nd-Fe-B 膜を形成し、構造解析を行った。

実験方法 膜形成には、反射高速電子回折 (RHEED) 装置付きの超高真空 RF マグネトロンスパッタリング装置を用いた。基板として MgO(001)を用い、その上にヘテロエピタキシャル成長させることにより bcc もしくは fcc 構造を持つ(001)単結晶下地層 (Cr, Fe, Au, など)を形成した。下地層上に基板温度 600 °C で 20 nm 厚の Nd-Fe-B 膜を形成した。ターゲットとして、直径 3 インチの Nd₁₂Fe₈₂B₆ (at. %) 合金を用い、ターゲット-基板間距離を 150 mm, Ar ガス圧を 0.67 Pa, RF 電力を 40 W とした。このとき、製膜速度は 0.02 nm/s であった。構造評価には RHEED および XRD を用いた。

実験結果 Fig. 1(a)および(b)に、それぞれ、bcc-Cr(001)および bcc-Fe(001)下地層上に形成した Nd-Fe-B 膜の RHEED パターンを示す。Cr 下地層上に形成した膜に対しては、リング状の回折パターンが観察されており、多結晶膜が形成されていることが分かる。一方、Fe 下地層上に形成した膜に対しては、規則的な鮮明な回折パターンが観察されており、膜がエピタキシャル成長していることが分かる。RHEED 解析から決定したエピタキシャル方位関係は以下の通りである。



(001)格子が Fe 下地層に対して 45 度回転した方位関係で、単結晶 Nd-Fe-B 膜が形成されていることが分かる。Fig. 2 に面外および面内 XRD パターンを示す。ここで、面内パターンは、散乱ベクトルが MgO[100] (∥ Fe[110]方位)と平行になるように測定を行っている。Cr 下地層上に形成した膜に対しては、多結晶 Nd-Fe-B 膜からの複数の反射を確認できる。一方、Fe 下地層上に形成した膜に対しては、面外パターンで Nd-Fe-B(400)反射が観察されており、RHEED 解析により決定した方位関係を確認できる。当日は、fcc(001)単結晶基板上に形成した Nd-Fe-B 膜の結果についても報告する。

参考文献 1) U. Hannemann, S. Fahler, V. Neu, B. Holzapfel, and L. Schultz: *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 3710 (2003). 2) A. R. Kwon, V. Neu, L. Schultz, and S. Fahler: *J. Appl. Phys.*, **101**, 09K506 (2007). 3) T. Sato, H. Kato, T. Shima, Y. K. Takahashi, and K. Hono: *J. Magn. Mater.*, **323**, 163 (2011). 4) D. Ogawa, K. Koike, S. Mizukami, M. Oogane, Y. Ando, T. Miyazaki, and H. Kato: *J. Magn. Soc. Jpn.*, **36**, 5 (2012).

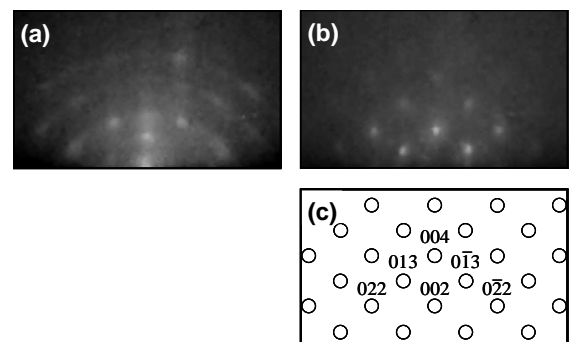


Fig. 1 RHEED patterns observed for Nd-Fe-B films deposited on (a) Cr(100) and (b) Fe(100) underlayers at 600 °C. (c) Schematic diagram of RHEED pattern simulated for an Nd-Fe-B(001) single-crystal. The incident electron beam is parallel to (a) Cr[110], (b) Fe[110], or (c) Nd-Fe-B[100].

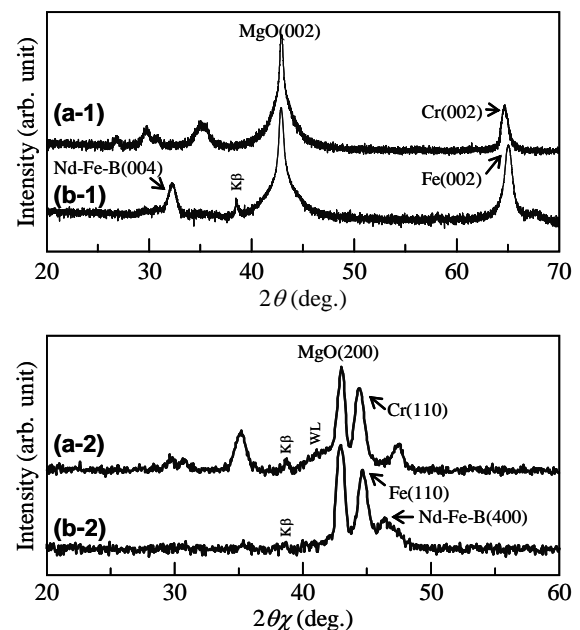


Fig. 2 [(a-1), (b-1)] Out-of-plane and [(a-2), (b-2)] in-plane XRD patterns measured for Nd-Fe-B films deposited on Cr(001) and Fe(001) underlayers at 600 °C. The scattering vector of in-plane XRD is parallel to MgO[100]. The intensity is shown in a logarithmic scale.

金属層で拘束した Nd₂Fe₁₄B 膜の保磁力の温度係数

佐藤 岳、金子 裕治
(豊田中央研究所)

Temperature coefficient of coercivity of Nd₂Fe₁₄B film improved by covering metal layer

T. Sato and Y. Kaneko
(Toyota Central R&D Labs., Inc.)

はじめに

ハイブリッド車(HV)・電気自動車(EV)モータ用の Nd-Fe-B 系磁石には、耐熱性を確保するためにジスプロシウム(Dy)が使用されている。しかし、希少元素である Dy の使用量の低減が強く要求され、これまでに微粒子化や粒界改質などにより保磁力を向上させる Dy 代替技術が検討されている。本研究では、Nd-Fe-B 系磁石の耐熱性を改善する手法として保磁力の温度依存性に着目した。Nd-Fe-B 系磁石は温度上昇に伴い保磁力が減少するため、保磁力の温度変化を抑制すれば耐熱性の向上が可能と考えられる。

保磁力の温度変化の要因の 1 つは、温度上昇による Nd₂Fe₁₄B 合金の異方性磁界の減少¹⁾である。その異方性磁界の起源である Nd₂Fe₁₄B の結晶格子は温度変化によって熱膨張する²⁾。そのため、Nd₂Fe₁₄B の結晶格子を拘束することで異方性磁界の温度変化を抑制できる可能性がある。本研究では、Nd₂Fe₁₄B 結晶格子の熱膨張の抑制による異方性磁界の温度変化の低減を期待して、Nd₂Fe₁₄B 膜を線膨張率の異なる金属層で被覆した場合の保磁力の温度係数を検討した。

実験方法

試料は、超高真空スパッタ装置(到達真空度 5×10^{-8} Pa 以下)にて作製し、膜構成は MgO(100)単結晶基板/ Ta 10 nm/ Nd₂Fe₈₁B₇ 100 nm/ 被覆層 X 100 nm とした。Nd-Fe-B 層の成膜時には 650°C の基板加熱を行い、被覆層 X は 50°C 以下に冷却した後に Nd-Fe-B 層上に成膜した。作製した Nd-Fe-B 層の表面は負の線膨張率を持つ Nd₂Fe₁₄B 相の c 面であるため、その被覆層 X には正の線膨張率を持つ Mo、Ta、Cr、Cu、Al を用いて熱膨張の低減を図った。磁気特性の評価には、SQUID 磁束計(最大印加磁場 50 kOe)、VSM(最大印加磁場 18 kOe)および磁気トルク計を用いた。また、構造解析は XRD(Cu K α 線源)、微細組織の解析は STEM/EDX にて行った。

実験結果

試料の室温での保磁力はいずれも約 8 kOe であったが、高温の保磁力では被覆層 X により差異が見られた。Fig.1 に、被覆層 X に用いた金属の線膨張率に対する保磁力の温度係数を示す。線膨張率の小さい Mo の場合には、温度係数は -0.43 %/°C であったが、線膨張率の増加と共に -0.30 %/°C まで向上した。この被覆金属による温度係数の変化は、被覆層 X の線膨張率の増加により Nd₂Fe₁₄B 結晶格子の拘束がより強くなったためと推察される。

金属被覆により保磁力の温度係数が変化した要因を明らかにするため、200°C での異方性磁界の評価を行った。温度係数への効果が小さい Mo では 22 kOe であったが、改善が見られた Cu では 30 kOe と約 1.5 倍の値を示し、保磁力の温度係数への金属被覆の効果が高温での異方性磁界の向上に起因することがわかった。

以上のように、Nd₂Fe₁₄B 結晶粒に熱膨張差の大きい金属を被覆することで保磁力の温度係数の向上が確認された。

参考文献

- 1) S. Hirose et al., *J. Appl. Phys.*, **59**, 873(1986).
- 2) A.V. Andreev et al., *Sov. Phys. Solid State*, **27**, 987 (1985).

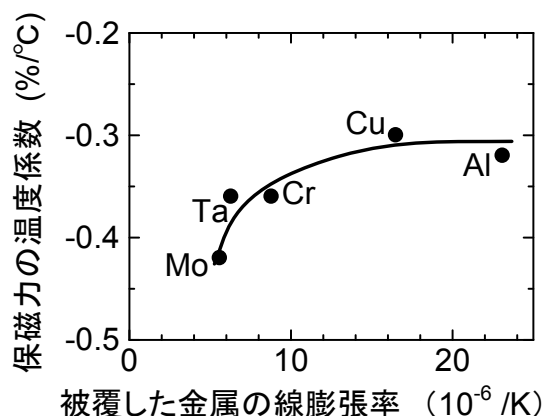


Fig.1 Nd-Fe-B/X(= Mo, Ta, Cr, Cu, Al)膜の被覆した金属 X の線膨張率(27°Cにおける値)に対する保磁力の温度係数の変化.

Nd-Fe-B 薄膜磁石の作製および磁気特性

馬闖、王斯遠、劉小晰
(信州大学)

Fabrication and magnetic properties of Nd-Fe-B thin films
Chuang Ma, Siyuan Wang, 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、比較的豊富に存在する希土類金属である Nd と微量な B を添加することによってその他の磁石より保磁力が大きく、価格面にもメリットがある。Nd-Fe-B 磁石は機械的強度に優れ、磁束密度が高く、非常に強い磁力を持つため、ハイブリッド自動車や電気自動車用のモータを初めとする省エネルギー機器などに使われている。本研究では、下地層に W/Ti 二層膜を用いて Nd-Fe-B 薄膜を作製し、その磁気特性、結晶構造の評価を行った。

実験方法

薄膜磁石形成には対向ターゲット式スパッタリング装置と DC マグネトロンスパッタリング装置を用いた。スパッタ時の真空到達圧力は 2.0×10^{-6} Torr 以下とした。スパッタ時の Ar ガス圧を 1.2 mTorr~2.0 mTorr で 0.2 mTorr ずつ変化させる。W/Nd-Fe-B/W/Ti の薄膜を熱酸化シリコン (SiO_2/Si) 基板上に作製した。下地層形成時の基板温度を 300 °C に設定し、Ti を膜厚 5 nm で形成後、W を膜厚 20 nm で形成した。磁性層の Nd-Fe-B を基板温度 $T_s=100$ °C~400 °C で 100 °C ずつ変化させ膜厚 50 nm で形成した。酸化防止膜として W を膜厚 20 nm で作製した。薄膜形成後に真空熱処理装置を用いて 800 °C で 5 分間真空中熱処理を施し、その時の到達圧力は 1.6×10^{-6} Torr 以下とした。

真空熱処理を施した試料を振動試料型磁力計 (VSM) で初磁化曲線およびヒステリシスループによる磁気特性を測定した。その時の最大印加磁場は 24 kOe とした。X 線回折装置 (XRD) を用いた試料の結晶構造の解析を行った。

実験結果

Fig.1 に基板加熱を 400 °C で、Nd-Fe-B 層を 25 nm と 50 nm をそれぞれ成膜した W/Nd-Fe-B/W/Ti 四層膜の M-H ループを示す。膜厚を増加させると、膜厚が 25 nm の試料の初期磁化曲線ではピンニング効果が見られたが、50 nm の試料では見られなかった。Fig.2 に膜厚を 50 nm とし、スパッタ温度を 100 °C、200 °C で作製した時の M-H ループを示す。これらの実験からは磁性層の膜厚が一定で、スパッタ温度を変化させると、温度の上昇に伴って垂直方向の保磁力がほぼ同じ値となったが、面内方向の保磁力が減少する。基板温度の上昇によって結晶配向が促進した。400 °C 付近で 50 nm を成膜した場合は垂直磁気異方性を有していることが分かる。

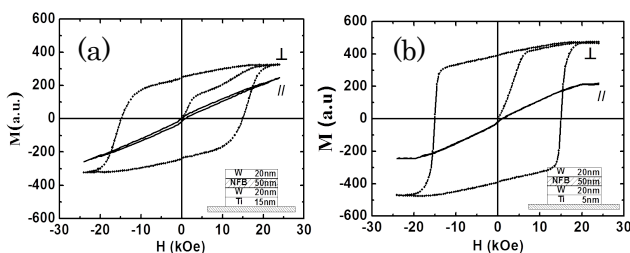


Fig.1 Hysteresis loop of Nd-Fe-B Film
with thickness of (a) 25 nm, (b) 50 nm

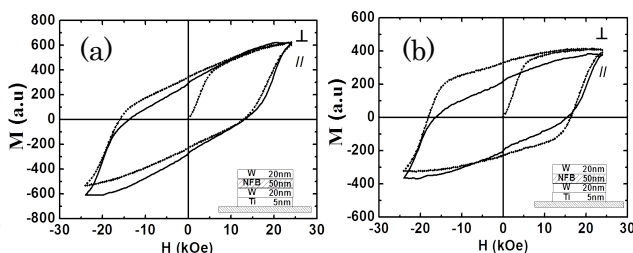


Fig.2 Hysteresis loop of Nd-Fe-B Film prepared of
substrate temperature of (a) $T_s = 100$ °C, (b) $T_s = 200$ °C

Nd₂Fe₁₄B/M (M = Nd, Mo)/Fe 薄膜の磁気特性に与える中間層効果

○小池邦博¹, 大平悠介¹, 小川大介¹, 水野善幸¹, 宮崎孝道², 安藤康夫², 加藤宏朗¹
(¹山形大学, ²東北大学)

Effect of interlayer on magnetic properties of Nd₂Fe₁₄B/M (M = Nd, Mo)/Fe thin films

○K. Koike¹, Y. Ohira¹, D. Ogawa¹, T. Miyazaki², Y. Ando², and H. Kato¹
(¹Yamagata Univ., ²Tohoku Univ.)

はじめに

大きな最大エネルギー積(BH)_{max}をもち、且つレアメタルフリー磁石を実現する候補として異方性ナノコンポジット型ネオジウム永久磁石^[1]が提案されている。しかしこのナノコンポジット磁石が従来型のネオジウム磁石特性を越えた結果はわずかであった。近年この原因を説明可能な計算や実験としてNd₂Fe₁₄B最表面と接するFe層のスピンの配置が接合面によって異なる面方位依存性を持つことが報告されている^{[2],[3]}。一方、Nd₂Fe₁₄B単層の(BH)_{max}を越えるNd₂Fe₁₄B/Ta/Fe-Co積層膜が作製され、高い H_c と(BH)_{max}の同時実現にはTa層の導入が必須であると報告されている^[4]。そこで本研究では、単結晶Mo(111)下地層上へ成長させた高 c 軸配向Nd₂Fe₁₄B層とFe層の間に数nmのM(M = Nd, Mo)中間層を挿入し、その磁気特性に与える影響を検討する。

実験方法

UHV同時スパッタ法を用いてAl₂O₃(0001)基板上へMo(20 nm)/Nd-Fe-B($t_{\text{NFB}} = 40$ nm)/M($t_M = 1$ nm)/Fe(5 nm)/Mo(10 nm)の膜構成で、中間層のM元素をNdおよびMoとした試料を作製した。Mo層とNd-Fe-B層、ならびにNd層のArガス圧を各々0.07 Paと0.2 Pa, 0.065 Paとした。Mo(111)下地層上に600°CでNd₂Fe₁₄B層を成長させた後、室温まで冷却して中間層、Fe層の順で各層を堆積し、最後に保護層としてMo層を堆積した。磁化曲線はVSM, SQUIDを用いて測定した。結晶構造と配向状態ならびに膜断面構造はXRDおよびTEMで評価した。また、AFMおよびSEMで表面形態を評価し、組成をEDSで分析した。

結果

Fig.1の減磁曲線からNd-Fe-B単層膜が高い c 軸配向状態を反映した高角形性を有しており、このNd-Fe-B膜へFe層を直接堆積したNd-Fe-B/Fe膜の角形性や残留磁化 M_r 、また保磁力 H_c の値は、Nd-Fe-B膜の値よりも低下していることが分かる。一方、MoおよびNd中間層を導入した試料について12 kOeでの磁化値を見ると、Mo中間層を持つ膜に比べてNd中間層を持つ膜が単層膜の値よりも増加しており、 H_c は中間層を持つ両膜とも単層膜の値よりも大きく、特にMo中間層膜は単層膜の値にほぼ回復していることが分かる。このように1 nmの薄い中間層であっても元素の違いが、Nd-Fe-B/M/Fe薄膜の磁気特性に影響を与えることが明らかとなった。講演ではこの原因について微細構造観察と合わせた考察した結果も合わせて報告する予定である。

謝辞

本研究の一部はJST産学共創基礎基盤研究プログラムおよびSUZUKI財団の支援を受けた。

参考文献

- 1) R. Skomski and J.M.D. Coey, *Phys. Rev. B* 48, **1993**, 15812.
- 2) Y. Toga, H. Moriyama, H. Tsuchiura, A. Sakuma, *J. Phys. Conf. Ser.*, 266, **2011**, 012046.
- 3) D. Ogawa, K. Koike, S. Mizukami, M. Oogane, Y. Ando, T. Miyazaki and H. Kato, *J. Mag. Soc. Jpn.*, 36, **2012**, 5.
- 4) W. B. Cui, Y.-K. Takahashi, and K. Hono, *Adv. Mater.* 2012 doi: 10.1002/adma.201202328.

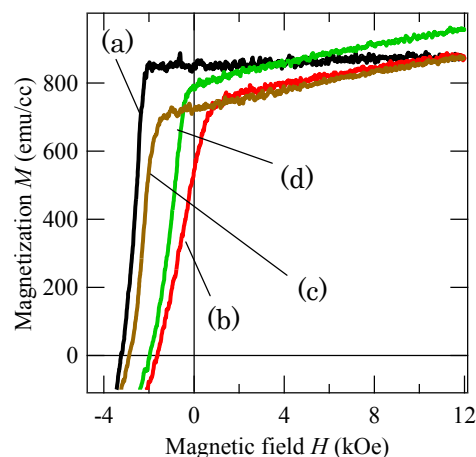


Fig.1 Demagnetization curves for (a)Nd-Fe-B, (b)Nd-Fe-B/Fe, (c) Nd-Fe-B/Mo/Fe, and (d) Nd-Fe-B/Nd/Fe thin films.

Nd-Fe-B 薄膜および Nd-Fe-B/Nd 薄膜の磁気粘性測定

後藤龍太, 岡本聡, 菊池伸明, 北上修
(東北大学 多元物質科学研究所)

Magnetic viscosity measurements of Nd-Fe-B and Nd-Fe-B/Nd thin films

R. Goto, S. Okamoto, N. Kikuchi, and O. Kitakami
(IMRAM, Tohoku Univ.)

諸言

Nd-Fe-B 系焼結磁石は, Dy 等の希少な重希土類元素を添加し, 保磁力を高めることで, 耐熱性を高め, ハイブリッド自動車などの駆動用モーターに応用されている. 重希土類の添加量削減と高い磁気特性を同時に実現するためには, Nd-Fe-B 系磁石の磁化反転挙動の理解が不可欠である. 有限温度下における磁化反転は熱活性プロセスに従い, その反転確率を決めるパラメータがエネルギー障壁 ($E_b(H)$) である. エネルギー障壁は, 磁場の関数 $(1-(H/H_0))^n$ として与えられ, そのべき乗数 n は一斉回転において 2, 磁壁ピンニング (weak pinning) において, 1 となることが知られている. ここで, H_0 は熱揺らぎの影響がない場合の保磁力である. したがって, 反転過程のエネルギー障壁の関数形を実験的に評価できれば, 磁化過程機構における重要な知見が得られるものと期待している. 本研究では, Nd-Fe-B 系薄膜の磁気粘性測定から揺らぎ場 (H_f) を求め, また, 保磁力の時間依存性との比較により E_b の関数形に関する考察を行った.

実験方法

c 軸が基板面直方向に配向した Nd-Fe-B 薄膜は, 超高真空マグネトロンスパッタ装置を用いて Mg(001) 単結晶基板上に作製した. Nd-Fe-B 薄膜は, 3 元同時スパッタリングにより作製し, 設計組成は $\text{Nd}_{12.5}\text{Fe}_{78.4}\text{B}_{9.1}$ (at%) とし, 試料の構造は, MgO sub./Mo(30)/Nd(0.25)/Nd-Fe-B(50)/(Nd(t_{Nd}))/Mo(10) (単位: nm) とした. t_{Nd} は Nd 層の膜厚で, $t_{\text{Nd}} = 0$ (Nd-Fe-B 薄膜) または 1 nm (Nd-Fe-B/Nd 薄膜) とした. 磁気粘性計測は異常ホール効果により行い, 各磁場における測定は試料を完全に飽和させるため, 4 T で着磁した後, 所定の磁場で 3600 秒保持することにより行った.

実験結果

Nd-Fe-B(Nd) 薄膜は, とともに高い角型性を示し, 保磁力は, $t_{\text{Nd}} = 0$ nm および $t_{\text{Nd}} = 1$ nm でそれぞれ 0.5 T および 1.0 T であった. Nd-Fe-B 薄膜試料の磁気粘性測定結果の例を Fig. 1 に示す. 磁気粘性曲線の傾きより, H_f を求めた¹⁾ところ, 概ね 7 mT 程度であった. 磁気粘性曲線の $M/M_s = 0$ との交点から, H_c の時間依存性を得た. これを熱揺らぎの解析式である Sharrock モデル²⁾を用いたフィッティング結果と比較することにより, E_b の磁場依存性におけるべき乗数 n の値を評価した. その結果, $t_{\text{Nd}} = 0$ nm では, $n = 1.2_{-0.20}^{+0.40}$, $t_{\text{Nd}} = 1$ nm では, $n = 1.2_{-0.30}^{+0.50}$ となった. このことは, Nd 被覆の有無により関数形がほぼ変化しないことを示しており, Nd 被覆の結果, 保磁力が増大した場合でも, 反転過程自体は同様の機構である可能性を示唆するものである.

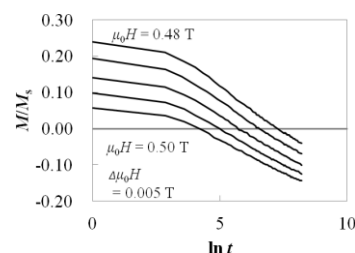


Fig.1 An example of magnetic viscosity measurements for a Nd-Fe-B film.

参考文献

- 1) El-Hilo *et al.*, J. Magn. Magn. Mater. **248** (2002) 360.
- 2) M. P. Sharrock, IEEE Trans. Magn. **26** (1990) 193.

謝辞

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および文部科学省科学研究費補助金 (No. 24360261) により行われた.