

マイクロマグネティックスによる Nd-Fe-B 熱間加工磁石の磁化反転解析

藤崎淳、古屋篤史、上原裕二、清水香壺、安宅正、田中智大、大島弘敬*
(富士通株式会社、*株式会社富士通研究所)

Micromagnetic Simulation Analyses of Magnetization Reversals of Nd-Fe-B Hot-deformed Magnets

J. Fujisaki, A. Furuya, Y. Uehara, K. Shimizu, T. Ataka, T. Tanaka, H. Oshima*
(Fujitsu Limited, *Fujitsu Laboratories Limited)

はじめに

近年環境問題への関心から、モータや発電機等に使用される永久磁石である Nd-Fe-B 磁石⁽¹⁾の高性能化への期待が高まっており、最近では平均粒径が $1\mu\text{m}$ 以下である熱間加工磁石が注目されつつある。熱間加工磁石の磁化過程では磁壁移動と磁壁のピンングが重要な役割を果たしており、そのダイナミクスの理解には磁壁の詳細な解析が必要となっている。永久磁石の磁壁を表現する手法の一つとして、マイクロマグネティックスの手法がある。これは磁石内部を非常に細かい領域に分割し、その磁化状態を計算する手法である。今回はマイクロマグネティックスの手法を用いて $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 熱間加工磁石における熱消磁状態及び初磁化過程を計算し、磁区構造や磁壁の動的過程を解析する。

計算手法

マイクロマグネティックスの手法では、各磁化ベクトル $\mathbf{m}$ について以下のエネルギー最小化法⁽²⁾を解き、その磁化状態を求める。

$$\frac{\partial \mathbf{m}}{\partial t} = -\mathbf{m} \times (\mathbf{m} \times \mathbf{H}_{\text{eff}})$$

$$E_{\text{eff}} = E_{\text{app}} + E_{\text{ani}} + E_{\text{exc}} + E_d, \quad E_{\text{app}} = -M_s \mathbf{m} \cdot \mathbf{H}_{\text{app}}, \quad E_{\text{ani}} = K_u [1 - (\mathbf{k} \cdot \mathbf{m})^2], \quad E_{\text{exc}} = A(\nabla \mathbf{m})^2,$$

$$E_d = -M_s \mathbf{m} \cdot \mathbf{H}_d, \quad \mathbf{H}_d = -\nabla U, \quad \nabla^2 U = \nabla \cdot (M_s \mathbf{m}),$$

ここで $\mathbf{k}$ は異方性ベクトル、 K_u は異方性定数、 M_s は飽和磁化、 A は交換結合定数である。

計算結果

Fig. 1 に今回の計算の一例を示す。Fig.1(a)は1つの結晶粒の径が240nm、大きさが $480\text{nm} \times 480\text{nm} \times 150\text{nm}$ の $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 熱間加工磁石モデル(要素数600万)の熱消磁状態をPCクラスタにて128コアを用いた並列計算により求め、+z方向の磁化を赤色、-z方向の磁化を青色でプロットしたものである。Fig. 1(b)は熱間加工磁石の初磁化曲線を粒径を変えて計算した結果である。粒径が120nmと60nmの場合の磁化過程を分析したところ、1段階目の磁化過程は多磁区状態の結晶粒の磁壁移動によるものであり、2段階目の磁化過程は単磁区粒の磁化反転によるものであることを確認した。これらの粒径を変えた初磁化過程の傾向は実験結果と一致している。当日は様々な条件下での計算結果や磁化反転機構の解析について報告する。

参考文献

- 1) M. Sagawa, S. Fujimura, M. Togawa, H. Yamamoto and Y. Matsuura: J. Appl. Phys. 55 (1984) 2083
- 2) L. Exl, S. Bance, F. Reichel, T. Schrefl, H. Stimming, and N. Mauser, J. App Phys., 115, 17D118 (2014)

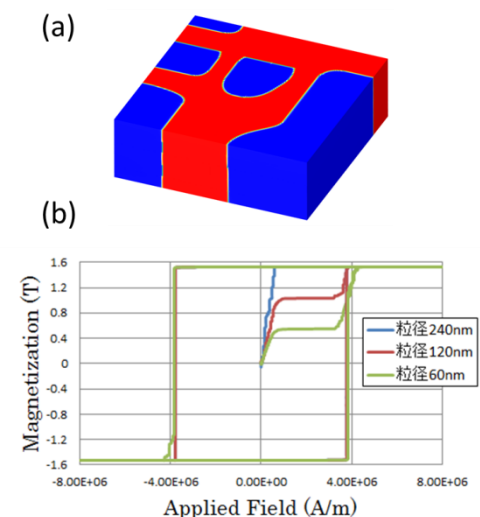


Fig.1. (a). Thermally demagnetized state of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ hot-deformed magnet.
(b). Initial curves for various grain sizes.

Nd-Fe-B 熱間加工磁石の FORC 法解析とその温度依存性

蓬田貴裕¹, 菊池伸明¹, 岡本聡^{1,2}, 北上修¹, H. Sepehri-Amin²,
大久保忠勝², 宝野和博², 秋屋貴博³, 日置敬子³, 服部篤³
(東北大学¹, ESICMM, NIMS², 大同特殊鋼(株)³)

Temperature dependence of FORC diagrams of Nd-Fe-B hot-deformed magnets

T. Yomogita¹, N. Kikuchi¹, S. Okamoto^{1,2}, O. Kitakami¹, H. Sepehri-Amin²,
T. Ohkubo², K. Hono², T. Akiya³, K. Hioki³, and A. Hattori³
(¹Tohoku Univ., ²ESICMM, NIMS, ³Daido Steel Co. Ltd.)

はじめに

First-order reversal curve (FORC) 法は, 磁化曲線上でのわずかな磁化挙動の違いを明瞭に視覚的に表示でき¹⁾, また Preisach モデルに従うと, FORC diagram は保磁力分散と粒子間相互作用場分散に関する情報を提供する. これまでに多くの磁性体試料に適用され, Nd-Fe-B 焼結磁石に関する報告がされている²⁾. しかし, その FORC diagram は Preisach モデルが予測するものとは異なり, 非常に複雑な磁化過程を示唆していた. 焼結磁石では主相粒子が多様な粒界面を持ち, これが複雑な diagram に関与しているものと推察される. 一方, Nd-Fe-B 熱間加工磁石は, c 面に平行な薄い板状粒子が緻密に配列した特徴的な構造を有している. 本研究では, Nd-Fe-B 熱間加工磁石の FORC diagram の温度依存性について報告する.

実験方法

試料には熱間加工試料 (hot-deformed, HD), そしてそれを膨張拘束 Nd-Cu 拡散処理した試料 (grain boundary-diffused, GBD) を用い³⁾, 0.5 mm × 0.5 mm × 3 mm のロッド形状に切り出した. 長軸は c 軸に平行である. 反磁界係数は回転楕円体近似で約 0.04 となる. 測定には VSM を用いた. 磁場は c 軸方向に印加し, 室温 (RT), 100°C, 200°C において測定を行った.

結果と考察

Fig. 1 に HD 試料の室温における FORCs を, Fig. 2 に FORC diagram を示す. 各 reversal curve はメジャーカーブに達するまでは大きな変化は示さず, メジャーカーブに沿って変化する. この磁化曲線から得られる FORC diagram は Gaussian 型の単純なパターンとなった. これから保磁力分散, 相互作用場分散を見積もると $\sigma_{H_c} = 0.015$ T, $\sigma_{H_{int}} = 0.005$ T と非常に小さな値が得られた. 温度を上昇させると基本的には大きな変化は見られないものの, 分散は単調に減少した. GBD 試料の室温での保磁力は 2.0 T と HD 試料の約 2 倍の大きさであるが, 磁化曲線形状に大きな違いは見られず, FORC diagram もほぼ同様のパターンであった. しかしながら, 室温での保磁力分散, 相互作用場分散はそれぞれ $\sigma_{H_c} = 0.040$ T, $\sigma_{H_{int}} = 0.050$ T と評価され, いずれも HD 試料よりも大きくなっている. 温度上昇により保磁力分散, 相互作用場分散はいずれも単調に減少する結果となった.

謝辞 本研究は, 文科省「物質・デバイス領域研究アライアンス」および元素戦略磁性材料研究拠点の支援の下で行われた.

参考文献

- 1) C. Pike *et al.*, J.Appl.Phys. **85**, 6660 (1999)
- 2) T. Schrefl *et al.*, J.Appl.Phys. **111**, 07A728 (2012)
- 3) T. Akiya *et al.*, Scripta Mater. **81**, 48 (2014)

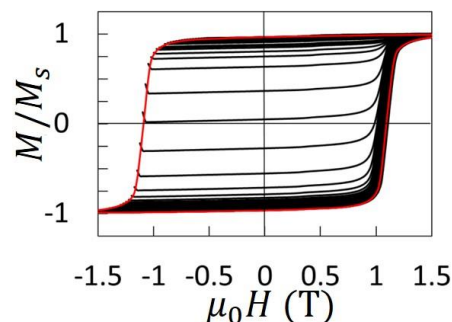


Fig.1. Major loop (red line) and FORCs of HD magnet at RT

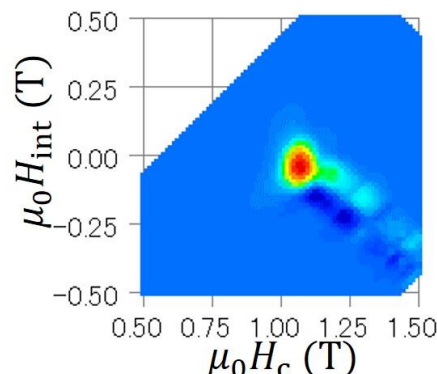


Fig.2. FORC diagram of HD magnet at RT

Thermal activation analysis on Nd-Fe-B hot-deformed magnets with Pr-Cu grain boundary diffusion process

L. Zhang¹, S. Okamoto^{1, 2}, T. Yomogita¹, N. Kikuchi¹, O. Kitakami¹, H. Sepehri-Amin²,
T. Ohkubo², K. Hono², T. Akiya³, K. Hioki³, and A. Hattori³
(¹Tohoku Univ., ²ESICMM-NIMS, ³Daido Steel Co. Ltd.)

Since the discovery of Nd₂Fe₁₄B magnets[1, 2], numerous and extensive efforts to increase the coercive field H_c have been made. Nevertheless, the value of H_c remains as small as 1/3 of the anisotropy field H_k . Moreover, H_c rapidly decreases with the temperature T above the ambient temperature. The low H_c and its large temperature dependence are well known as the coercivity problem of Nd-Fe-B magnets. To solve this problem, it is essential to understand the magnetization reversal mechanism of Nd-Fe-B magnet. In this study, thermal activation analyses based on the magnetic viscosity measurement were performed to discuss the magnetization reversal process of the Nd-Fe-B hot-deformed magnets.

Nd-Fe-B hot-deformed magnet with the Pr-Cu eutectic alloy grain boundary diffusion (GBD) process was used in this study[3]. Under finite temperature, the magnetization reversal takes place through the thermal activation process against the energy barrier $E_b(H)$. $E_b(H)$ is usually expressed as $E_b(H) = E_0(1 - H/H_0)^n$, where H is the magnetic field, E_0 is the energy barrier height at $H = 0$, n is the constant depending on the magnetization reversal mode: $n = 1$ for domain wall pinning and $n = 1.5 \sim 2$ for nucleation or coherent rotation. Since E_b strongly depends on the magnetization reversal process, it is expected that detailed information about the reversal process in a Nd-Fe-B magnet can be obtained if E_b is accurately evaluated. Recently we proposed the method to determine these energy barrier parameters based on the magnetic viscosity measurements [4]. Fig.1 (a) shows the hysteresis loop of Pr-Cu GBD sample measured at 100°C. Fig.1 (b), (c), (d) shows the viscosity curves of Pr-Cu GBD sample at $H_c(M/M_s = 0)$, nucleation field $H_n(M/M_s = 0.9)$ and saturation field $H_s(M/M_s = -0.9)$ measured at 100°C, respectively. The values of n are about 1 at H_c and H_s . These facts indicate that the domain wall pinning is the major magnetization reversal process at $H = H_c$ and H_s . While for $H = H_n$, the values of n are about 1.4, indicating that the nucleation is the dominant magnetization reversal process.

This work was partially supported by ESICMM

Reference

- [1] M. Sagawa, et al., J. Appl. Phys. **55**, 2083 (1984).
- [2] J. J. Croat et al., Appl. Phys. Lett. **44**, 148 (1984).
- [3] H. Sepehri-Amin et al., Acta Mater. **81**, 48 (2014).
- [4] S. Okamoto et al., J. Appl. Phys. **118**, 223903 (2015).

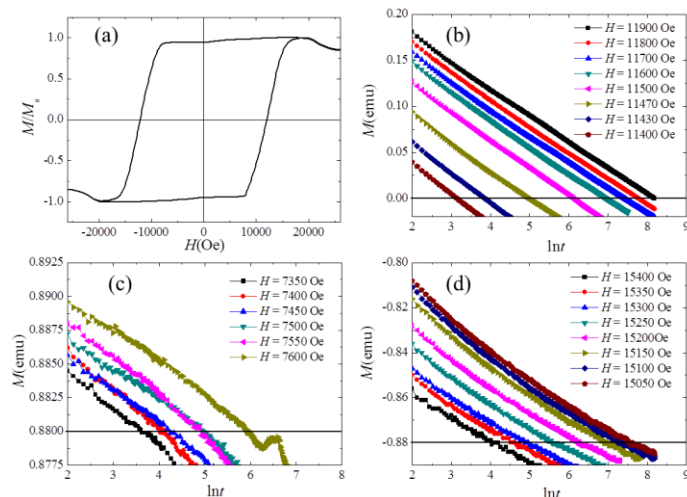


Fig.1 (a) shows the hysteresis loop of Pr-Cu GBD sample measured at 100°C. Fig.1 (b), (c), (d) shows the viscosity curves of Pr-Cu GBD sample at $H_c(M/M_s = 0)$, nucleation field $H_n(M/M_s = 0.9)$ and saturation field $H_s(M/M_s = -0.9)$ measured at 100°C, respectively.

粒界拡散法に適した Nd-Fe-B 系焼結磁石の開発

日高徹也、早川拓馬、鹿子木史、馬場文崇、塚本直人、岩崎信
(TDK(株))

Development of high performance sintered Nd-Fe-B permanent magnet suitable for grain-boundary diffusion process.

T.Hidaka, T.Hayakawa, A.Kakoki, F.Baba, N.Tsukamoto, M.Iwasaki
(TDK Corp.)

はじめに

Nd-Fe-B 系焼結磁石において、少ない重希土類元素量で高保磁力が確保できる、いわゆる粒界拡散(弊社名: HAL(High Anisotropy field Layer))法を適用した材料が増加してきた。この方法は、使用する重希土類元素量を削減できるため、高残留磁束密度をも両立させ得、従来実現不可であった高磁気特性を実現できる。一方、通常の Nd-Fe-B 系焼結磁石の生産工程と比較すると、粒界拡散工程が追加されるため、工程コストは増加する。よって、粒界拡散法による磁気特性向上の効果を一層高めることが強く求められている。具体的には、少ない重希土類使用量においてさらに保磁力を向上(ΔH_J : プラス値)させるとともに残留磁束密度の低下(ΔB_r : マイナス値)を抑制することが課題として挙げられる

我々は上記課題に対応した、被拡散磁石(以下、「基材」)の開発を行うことを目的とし、粒界拡散工程適用による磁気特性変化の「基材」依存性を確認し、その違いの原因について検討を行ったので、報告する。

実験方法

組成の異なる Nd-Pr-Dy-B-Co-Al-Cu-Zr-Ga-Fe 系の複数の基材を通常の粉末冶金法により作製した。作製した基材を約 14 x 10 x 4mm(配向方向)のサイズに加工したものを Tb 拡散処理に供した。Tb 量は複数の水準とし、拡散熱処理、続いて時効処理を行った。磁気特性評価は BH トレーサにより行った。また、一部のサンプルにおいて、EPMA(Electron Probe Micro Analyzer)や 3DAP(3 Dimensional Atom Probe)により元素分布の確認を行った。

実験結果

複数の「基材」に対する拡散実験を行った結果、「基材」により磁気特性変化が大きく異なることが確認された。例えば、サンプル A はサンプル B と比べ、 ΔB_r 小、 ΔH_J 大の良好な磁気特性変化を示した。その違いの解明の一環として 3DAP を用いて拡散処理後の 2 粒子界面付近の組成確認を行った。その結果を Fig.1 に示す。Cu は主相に固溶せず、粒界で高濃度である¹⁾ことから、その領域を 2 粒子粒界層と判断した。両者の厚みは同等であった。一方、Tb は 2 粒子粒界から主相内部に向け漸減している。サンプル B に比べサンプル A では主相外縁部の Tb 濃度が高く、かつ高 Tb 領域の厚みが薄いことが分かった。この結果は上記の磁気特性変化と矛盾しない。

我々は、本検討等を通して得られた結果を反映させ、魅力的な粒界拡散磁石のラインナップ拡充を進めている。

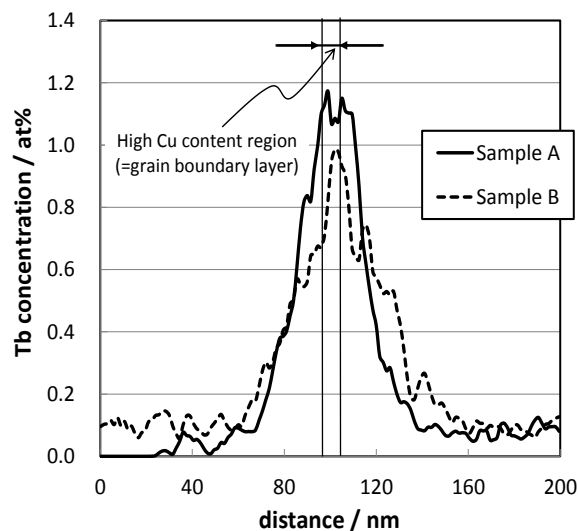


Fig.1 Tb concentration profile of samples near grain boundary after HAL process.

参考文献

- 1) A. Sakamoto, T. Hidaka, C. Ishizaka, N. Uchida and A. Fukuno: Trans.Mater. Res. Soc. Jpn. 29 (2004) 1719-1722.

積層構造を有する(Nd,Y)-Fe-B 薄膜磁石の磁気特性

橋本龍司、鈴木健一、榎戸靖、崔京九
(TDK 株式会社)

Magnetic properties of (Nd,Y)-Fe-B layered thin film magnets

R. Hashimoto, K. Suzuki, Y. Enokido, K. -K. Choi
(TDK Corporation)

はじめに

Nd-Fe-B 系磁石は極めて高い最大エネルギー積を有する磁性材料であり、ハイブリット自動車、家電、HDD など幅広い分野で使用されている。また、その薄膜磁石は MEMS やマイクロモータなどへの応用が期待されている¹⁾。一方で、Nd-Fe-B 系磁石には希土元素である Dy および Tb、さらには Nd の使用量の低減が強く求められており、様々な研究が進めている^{2,3)}。資源的に余裕のある Y で Nd の一部を代替できれば、希土類元素使用バランスの適正化に貢献できる。しかしながら Y-Fe-B 磁石の異方性磁場は Nd-Fe-B 磁石の 3 割程度であることから、保磁力の低下が問題となる。そこで本研究では、(Nd,Y)-Fe-B 薄膜磁石を作製し、Y の希土類元素比率と磁気特性の関係について検討した。

実験方法

多元の超高真空マグネトロンスパッタリング装置を用いて、(Nd,Y)-Fe-B 薄膜磁石を作製した。ターゲットとして Nd、Y、 $\text{Fe}_{90.7}\text{B}_{9.3}$ を準備し、成膜は $\text{Fe}_{90.7}\text{B}_{9.3} \rightarrow \text{Nd} \rightarrow \text{Fe}_{90.7}\text{B}_{9.3} \rightarrow \text{Y}$ の順番で繰返しおこなった。薄膜磁石の組成比は各ターゲットのスパッタ時間によって調整し、仕込み組成を $(\text{Nd}_x\text{Y}_{1-x})_{18.5}\text{Fe}_{73.9}\text{B}_{7.6}$ 、 $x = 0.4 \sim 1.0$ とした。また、薄膜磁石の厚みは 100nm とした。構造の解析には XRD および STEM を、磁気特性の評価には VSM を用いた。

実験結果

作製した薄膜磁石の結晶構造を XRD で確認したところ、メインピークは 2-14-1 相であることが確認された。また基板の面直方向に c 軸が配向した膜であることが分かった。

FIB により薄膜磁石を基板の面直方向に加工し、主相粒子を [1 -2 0] 方向から観察した STEM-HAADF 像を Fig.1 に示す。HAADF 像は原子番号が大きい元素ほど明るく見えるため、白いドットが Nd、灰色のドットが Y を示している。図から明らかなように、作製した薄膜磁石は Nd-Fe-B と Y-Fe-B の積層構造を有していた。この構造は $\text{Fe}_{90.7}\text{B}_{9.3} \rightarrow \text{Nd} \rightarrow \text{Fe}_{90.7}\text{B}_{9.3} \rightarrow \text{Y}$ の順番で繰返しスパッタすることで得られており、Nd と Y の繰返しに起因した構造が形成されたと考えられる。また、層間に欠陥や転位が見られないことから、コヒーレント成長していると考えられる。

これらの薄膜磁石の磁気特性を VSM で評価したところ、Y の希土類元素比率が増えても、保磁力が低下しにくい傾向が見られた。当日はこの傾向などについて報告する。

参考文献

- 1) M. Nakano *et al.*, IEEE Trans. Magn. **51**, 2102604(2015).
- 2) 榎戸靖, 日本セラミックス協会 2015 年年会 2I26F
- 3) Y. Umeda *et al.*, AMTC5 56(2016).

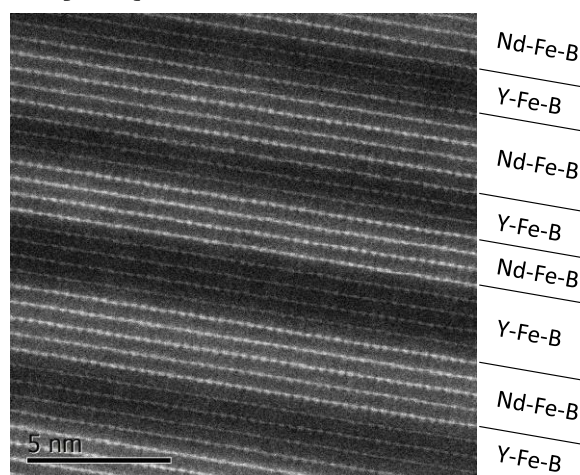


Fig.1 STEM-HAADF cross sectional image of a (Nd,Y)-Fe-B layered thin film magnet

Nd₂Fe₁₄B/Mo/Fe 積層膜の異方的磁気特性

小林奎太, 小池邦博, 小川大介,
大兼幹彦*, 安藤康夫*, 板倉賢**, 稲葉信幸, 加藤宏朗
(山形大, *東北大, **九州大)

Anisotropic magnetic property of Nd₂Fe₁₄B/Mo/Fe multilayer films

Keita Kobayashi, Kunihiro Koike, Daisuke Ogawa,
Mikihiko Oogane*, Yasuo Ando*, Masaru Itakura**, Inaba Nobuyuki, and Hiroaki Kato
(Yamagata Univ., *Tohoku Univ., **Kyushu Univ.)

はじめに

永久磁石の $(BH)_{\max}$ を増大させる手法として, ナノサイズ微粒子の磁氣的ハード相とソフト相とを交換結合させたナノコンポジット磁石が知られているが, 未だに理論値を超える磁石の作製が困難である. これまでに, Toga 等によって Nd₂Fe₁₄B/ α -Fe 界面異方性の存在が第一原理計算によって予測され[1], Ogawa 等は, Nd₂Fe₁₄B(001)/ α -Fe 界面では正の交換結合が作用し[2], Nd₂Fe₁₄B(100)/ α -Fe 界面では負の交換結合が作用することを実証した[3]. 本研究では, 高性能化の妨げとなる負の交換結合界面を回避させた Nd-Fe-B/Fe 積層膜の形成を目指し, その磁気特性に与える Mo 中間層の効果について検討した.

実験方法

積層膜は UHV スパッタ装置を用いて MgO(100)単結晶基板上に作製した. 膜構成は, Mo(20nm)/[Nd-Fe-B(30nm)/Mo($t_{\text{Mo}}=0, 1\text{nm}$)/Fe(5 nm)/Mo($t_{\text{Mo}}=0, 1\text{nm}$)]₅/Mo(10 nm)のとした. Mo 下地層を基板温度 $T_s=300^\circ\text{C}$ で堆積した後, $T_s=700^\circ\text{C}$ とし, さらに $T_s=300^\circ\text{C}$ とした状態で, [Nd-Fe-B/Fe]及び, [Nd-Fe-B/Mo/Fe/Mo]を一周期として, これを 5 周期繰り返した. 最後に室温にて Mo 保護層を堆積した. これらの積層膜を UHV 環境において, $400^\circ\text{C} \leq T_a \leq 700^\circ\text{C}$ の範囲でアニールした. 磁化曲線は VSM を用いて測定し, 結晶構造と配向状態は XRD で, 膜厚は XRR で評価した. また AFM によって膜表面形態を観察した.

実験結果

650°C でアニールした Nd-Fe-B/Mo($t_{\text{Mo}}=0, 1\text{nm}$)/Fe 積層膜の磁化曲線は, $t_{\text{Mo}}=0\text{ nm}$ では面内(IP), 面直(OOP)共に 5~6 kOe の保磁力 H_c をもつ等方的な磁気特性が示された. 一方, $t_{\text{Mo}}=1\text{ nm}$ の積層膜では, 面直方向に良好な角形性があり, その H_c が 6 kOe なのに対して, 面内方向角形性が低下し, H_c は 2.5 kOe と異方的な磁気特性が示された. これは Mo 中間層の導入によって, アニール中の Nd-Fe-B 層と Fe 層間の原子拡散が抑制され, 且つ Nd-Fe-B 層と Fe 層間の交換相互作用が保たれた状態で磁氣的な異方性が生じたことが示唆される.

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「革新的次世代高性能磁石創製の指針構築」および JSPS 科学研究費 基盤研究(B) No. 16H04488 の支援を受けた.

参考文献

- 1) Y. Toga, H. Moriya, H. Tsuchiura, and A. Sakuma, J. Phys.: Conf. Series 266 (2011) 012046..
- 2) D. Ogawa, K. Koike, S. Mizukami, M. Oogane, Y. Ando, T. Miyazaki, and H. Kato, J. Magn. Soc. Jpn. 36, (2012) 5.
- 3) D. Ogawa, K. Koike, S. Mizukami, T. Miyazaki, M. Oogane, Y. Ando, and H. Kato, Appl. Phys. Lett., 107, (2015) 102406.