

ナノコンポジット $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{Mo}/\text{Fe-B}$ 積層膜の磁気特性

大橋一輝, 神尾知志, 小池邦博, 稲葉信幸, 加藤宏朗
 小川大介*, 近藤政孝**, 板倉 賢**, 大兼幹彦***, 安藤康夫***
 (山形大, *NIMS, **九州大, ***東北大)

Magnetic properties of nanocomposite $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{Mo}/\text{Fe-B}$ multilayer films

Kazuki Ohashi, Tomoshi Kamio, Kunihiro Koike, Nobuyuki Inaba, Hiroaki Kato,

Daisuke Ogawa*, Masataka Kondo**, Masaru Itakura**, Mikihiro Oogane***, Yasuo Ando***

(Yamagata Univ., *NIMS, **Kyushu Univ., ***Tohoku Univ.)

1. はじめに

永久磁石の最大エネルギー積 $(BH)_{\max}$ の増大方法であるハード/ソフト相交換結合型のナノコンポジット化は、均質なナノ結晶粒子の形成が困難なため、期待される性能が得られていない。他の要因として Toga 等は第一原理計算により $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ 接合界面における負の交換結合状態の存在が磁化低下の要因である事を指摘した[1]。我々は実験的にこの交換結合状態の接合界面異方性を確認し [2],[3], Nd-Fe-B がアモルファスの状態からポストアニールした $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{Mo}/\text{Fe}$ 積層膜における垂直磁気異方性の発現を報告している[4]。本研究では Fe-B 合金を軟磁性相とした $\text{Nd-Fe-B}/\text{Mo}/\text{Fe-B}$ 積層膜の磁気特性に与える Mo 中間層効果を検討する。

2. 実験方法

積層膜は UHV スパッタ装置を用いて $\text{MgO}(001)$ 基板上に製膜した。膜構成は $\text{Mo}(20 \text{ nm})/[\text{Nd-Fe-B}(30 \text{ nm})/\text{Mo}(t_{\text{Mo}}=0, 1 \text{ nm})/\text{Fe-B}(5 \text{ nm})/\text{Mo}(t_{\text{Mo}}=0, 1 \text{ nm})]_5/\text{Mo}(10 \text{ nm})$ である。 $T_s=300^\circ\text{C}$ で $[\text{Nd-Fe-B}/\text{Fe-B}]$ 及び $[\text{Nd-Fe-B}/\text{Mo}/\text{Fe-B}]$ を 1 周期として 5 周期繰り返し堆積し、 $400^\circ\text{C} \leq T_a \leq 750^\circ\text{C}$ の範囲で真空中アニールした。磁化曲線は VSM を用い、結晶構造と配向状態は XRD と TEM で、膜厚は XRR で評価した。膜表面形態は AFM で、磁区像を MOKE で観察した。

3. 実験結果・考察

Fig.1 の 750°C でアニールした $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{Mo}(t_{\text{Mo}}=0, 1 \text{ nm})/\text{Fe-B}$ 積層膜の面直方向(OOP)の磁化曲線から、 Mo 中間層の無い $t_{\text{Mo}}=0 \text{ nm}$ の積層膜における約 1 kOe の保磁力 H_c が、 Mo 中間層を導入した $t_{\text{Mo}}=1 \text{ nm}$ の積層膜では約 5 kOe へ増大していることが分かる。後者の積層膜の断面 TEM 観察から $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の形成が確認されており、この面直方向の初磁化曲線の放物線形状と減磁曲線の良好な角型性は、ピン留め型の保磁力発生機構と Mo 中間層を介した $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 層と Fe-B 層間の交換結合状態を示唆している。この結果は軟磁性相に Fe-B 合金を用いた場合でも、 1 nm 厚の Mo 中間層の導入が既報 [4] と同様に $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相生成と両層間の正の交換結合を維持するのに有効であることを示している。

References

[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.

[4] K. Kobayashi, D. Ogawa, K. Koike, H. Kato, M. Oogane, T. Miyazaki, Y. Ando and M. Itakura, *J. Phys.: Conf. Ser.*, in press.

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 (基盤研究(B) No.16H04488)の助成を受けて行われた。

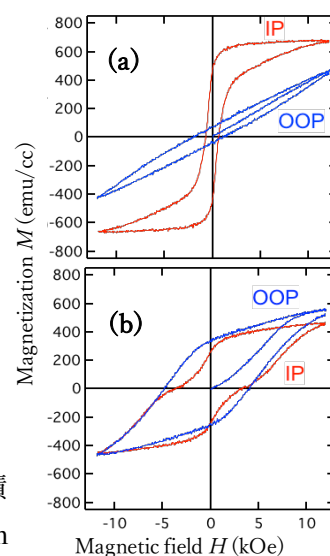


Fig.1 Magnetization curves for the $\text{Nd-Fe-B}/\text{Mo}(t_{\text{Mo}})/\text{Fe-B}$ multilayers with (a) $t_{\text{Mo}}=0 \text{ nm}$ and (b) $t_{\text{Mo}}=1 \text{ nm}$ annealed at $T_a=750^\circ\text{C}$.

2段階熱処理を用いて作製した異方性 Sm-Co/ α -Fe ナノコンポジット厚膜磁石の磁気特性

前島悠雅、古川雄也、柳井武志、中野正基、福永博俊
(長崎大学)

Magnetic properties of anisotropic Sm-Co/ α -Fe nanocomposite thick film-magnets prepared by two-step annealing

Y. Maehata, Y. Furukawa, T. Yanai, M. Nakano, H. Fukunaga
(Nagasaki University)

はじめに

Sm-Co/ α -Fe ナノコンポジット磁石は高温下で使用可能な高性能磁石として注目されている。我々は等方性 Sm-Co/ α -Fe ナノコンポジット磁石で 100 kJ/m^3 の最大エネルギー積を報告しており^[1]、異方化によりさらなる磁気特性の向上が期待される。異方性磁石は加熱基板に成膜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 α -Fe 層間で原子拡散が起こり、積層構造が破壊される。一方、Nd-Fe-B 系磁石では2段階熱処理により異方性磁石が得られることが知られている^[2]。本研究では、2段階熱処理を用いて異方性 Sm-Co/ α -Fe ナノコンポジット厚膜磁石を作製し、その磁気特性を検討した。

実験方法

本研究では $\text{Sm}_{1.9-2.3}\text{Co}_5$ と α -Fe(25~50 vol.%) の複合ターゲットを用いた。Nd:YAG レーザ ($\lambda=355 \text{ nm}$) を 6.2~7.8 rpm で回転するターゲットに照射し、Ta 基板上に成膜した。基板はジュール熱で加熱した。成膜後の磁石膜に熱処理 (600 °C で 0 min) を施すことで磁的に硬化させた。

実験結果

Fig. 1 に作製した積層型 Sm-Co/ α -Fe ナノコンポジット磁石における残留磁気分極比 (面内方向残留磁気分極/垂直方向残留磁気分極) の $\text{Sm}/(\text{Sm}+\text{Co})$ 依存性を示す。Sm 含有量の減少に伴って残留磁気分極比が向上した。

Fig.1 中の A 及び B の試料の X 線回折図を Fig.2 に示す。両試料で Fe と SmCo_3 から回折線が観測されるが、B 試料において SmCo_3 の(110)や(220)面のピーク強度が強い。Sm 含有量の減少に伴う残留磁気分極比の向上は磁化容易軸の面内配向によると考えられる。

Fig.1 中の C の試料の面内(a)と面直方向(b)のヒステリシスループを Fig.3 に示す。図中の斜線部の面内・面直の面積差を異方性エネルギーと定義すると、異方性エネルギーは約 240 kJ/m^3 程度となり、同様な方法で作製した Sm-Co 単層の異方性磁石の持つ異方性エネルギー約 400 kJ/m^3 ^[3] と比較して半分程度の値であった。これは膜組成の半分程

度が Fe で置き換えられたことにより、異方性が損なわれたためであると考えられる。

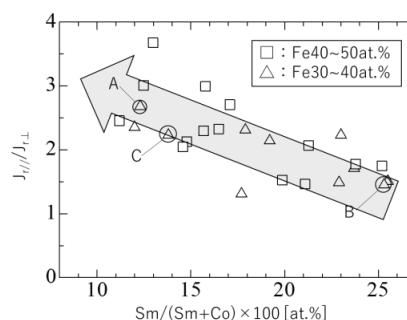


Fig.1 Dependence of remanence ratio on Sm content.

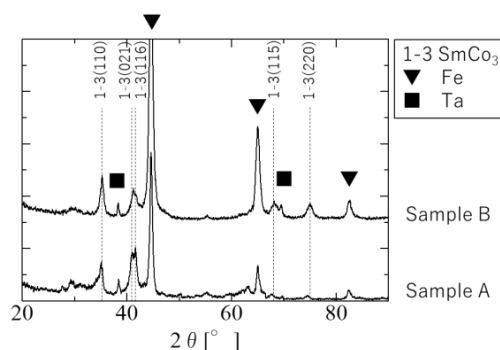


Fig.2 XRD patterns of Samples A and B.

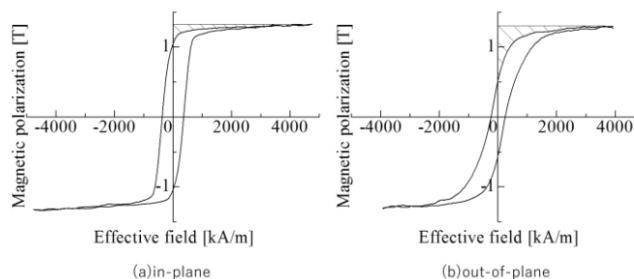


Fig.3 Hysteresis loops of Sample C.

[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).

[3] Y. Furukawa, H. Koga, T. Yanai, M. nakano, H. Fukunaga: 第 39 回 日本磁気学会学術講演概要集 **189**, 10pA-9 (2015).

低酸素・微細 Zn 粉末による Sm-Fe-N 系 Zn ボンド磁石の高保磁力化

白岩知己¹, 西島佑樹¹, 松浦昌志¹, 手束展規¹, 杉本諭¹, 庄司哲也², 佐久間紀次², 芳賀一昭²
(¹東北大, ²トヨタ自動車)

High coercive Sm-Fe-N Zn-bonded magnets prepared using Zn fine powders with low oxygen content
Tomoki Shiraiwa¹, Yuki Nishijima¹, Masashi Matsuura¹, Nobuki Tezuka¹, Satoshi Sugimoto¹,
Tetsuya Shoji², Noritsugu Sakuma², Kazuaki Haga²
(¹Tohoku Univ., ²Toyota Motor Corporation)

緒言

高い飽和磁化, 異方性磁場, ならびにキュリー温度を有する $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 化合物を主相とする Sm-Fe-N 系 Zn ボンド磁石は, 高耐熱ボンド磁石としての利用が期待されている. この磁石の保磁力を向上させるためには, Sm-Fe-N 系粒子表面に現れる $\alpha\text{-Fe}$ を Zn と反応させ非磁性化することで, $\alpha\text{-Fe}$ を低減させる必要がある. そこで, Zn 粉末に含まれる酸素量の低減および Zn 粉末の微細化が考えられ, これによって Zn と $\alpha\text{-Fe}$ の反応促進や組織の均一性向上が期待される. 本研究では, 水素プラズマ金属反応法 (HPMR 法) により低酸素・微細 Zn 粉末を作製し, それを用いて作製したボンド磁石の磁気特性を調べた.

実験方法

HPMR 法を用いて, 水素分圧 $P_{\text{H}_2} = 20\%$, アーク電流値 $I = 100 \text{ A}$ の条件で Zn 粉末を作製した. これと Sm-Fe-N 系粉末をボールミルにより回転速度 150 rpm , 回転時間 30 min の条件で混合し, $15 \text{ wt.}\% \text{ Zn}$ の混合粉末を作製した. また, 比較のため市販 Zn 粉末 (高純度化学社製およびイーエムジャパン社製) を用いて同様の混合粉末を作製した. その後 $2.3 \text{ MA} \cdot \text{m}^{-1}$ の磁場中, 200 MPa で圧粉体を作製し, Ar ガス雰囲気中で $445 \text{ }^\circ\text{C}$, 30 min の熱処理をすることにより Sm-Fe-N 系 Zn ボンド磁石を作製した. 磁気特性は BH トレーサー及び VSM で, また粉末粒径はレーザー回折法ならびに TEM 像より求めた. さらに酸素分析は O/N 分析装置で, 結晶構造は XRD で評価し, 組織は SEM および TEM で観察した.

実験結果

Fig. 1 に, HPMR 法を用いて作製した Zn 粉末の TEM による観察像を示す. Fig. 1 より, 数十~数百 nm の粒径であることが分かり, 200 個の平均値より求めた一次粒子のメディアン径 (d_{50}) は $0.228 \mu\text{m}$ であった. また, この Zn 粉末の酸素量は $0.068 \text{ wt.}\%$ であった. それに対して市販の Zn 粉末の d_{50} は, 高純度化学社製が $3.18 \mu\text{m}$, イーエムジャパン社製が $0.140 \mu\text{m}$ であり, 酸素量はそれぞれ $0.75 \text{ wt.}\%$ および $1.5 \text{ wt.}\%$ であった. 一方, レーザー回折法を用いた粒径評価の結果, 各 Zn 粉末のメディアン径 (D_{50}) はそれぞれ $0.931 \mu\text{m}$, $3.29 \mu\text{m}$, $3.41 \mu\text{m}$ であり, 共に一次粒径より大きかったことから, Zn 粉末は二次粒子を形成していることが分かった.

これら Zn 粉末を用いて Sm-Fe-N 系 Zn ボンド磁石を作製したところ, HPMR 法により作製した低酸素・微細 Zn 粉末を用いたボンド磁石における保磁力は約 33 kOe に達し, 市販の Zn 粉末を用いて作製したボンド磁石と比べ, 高い保磁力を示すことが分かった. さらに, $180 \text{ }^\circ\text{C}$ でも 15 kOe を超える保磁力を有することが分かった.

謝辞

Sm-Fe-N 系粉末をご提供頂きました, 日亜化学工業株式会社様に御礼申し上げます.

また, 本成果の一部は, 国立研究開発法人新エネルギー・産業技術開発機構 (NEDO) 委託事業「未来開拓研究プロジェクト/次世代自動車向け高効率モーター用磁性材料技術開発プロジェクト (MagHEM)」ならびに, 科研費 (16K14431) で得られたものである.

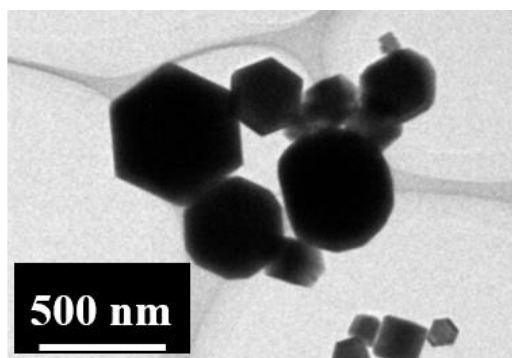


Fig. 1 Transmission Electron Microscope (TEM) image of Zn fine powder fabricated by Hydrogen Plasma Metal Reaction (HPMR) method.

Ca還元拡散法による MnAl 合金粉末の合成

佐藤卓、門田祥悟、入江周一郎
(TDK 株式会社)

Synthesis of MnAl alloy powder by Ca reduction diffusion process

S. Sato, S. Kadota, S. Irie
(TDK Corporation)

はじめに

τ -MnAl は 1958 年代に発見され¹⁾、1980 年代には量産化・商品化に成功している比較的歴史ある磁石材料である。しかしながら、その磁気特性は第一原理計算による理論予測²⁾を下回っており、興味ある研究対象である。加えて、近年の希土類元素の供給不安から希土類を含まない高性能磁石としても注目を集めている。

τ -MnAl の高保磁力化の一つの方策として、粒子の微細化がある。実際、メカニカルアロイング法において作製された微細な MnAl 合金粉末において従来³⁾よりも大きな保磁力 4.8 kOe が報告されている⁴⁾。そこで、我々は MnAl 合金粉末の微細化のための手法として、還元拡散法に注目して研究を行った。本発表では、Ca還元拡散法により合成された MnAl 合金粉末の磁気特性及び微細構造について報告する。

実験方法

Mn と Al の原子比率が $\text{Mn} : \text{Al} = x : 100 - x$ ($x = 50.0, 52.5, 55.0, 57.5$) になるように MnO 原料と Al_2O_3 原料を秤量し、ボールミルにて混合した。混合試料を乾燥させた後に金属 Ca フレークを加え、Ar 雰囲気中の管状炉で $1100^\circ\text{C} \cdot 2\text{h}$ の熱処理を行い、炉内から試料を引き出し Ar ガス急冷処理した。その後、得られた試料の CaO を除去し、再度 Ar 雰囲気中の管状炉にて $400, 500, 600^\circ\text{C} \cdot 0.5\text{h}$ の熱処理をした。得られた試料の相鑑定は XRD を用い、磁気特性は VSM を用いて評価した。

実験結果

Fig. 1 に、 $x = 50.0 - 57.5$ における $1100^\circ\text{C} \cdot 2\text{h}$ 熱処理後の試料における XRD パターンを示す。いずれの試料も、酸化物原料の Ca による還元反応により生成される CaO に加え、MnAl 合金相が生成されていることがわかる。得られた MnAl 合金相としては、急冷処理により高温安定相である ϵ -MnAl 相や τ -MnAl 相が確認される一方で、低温安定相である β -MnAl (Mn_3Al_2) 相や γ_2 -MnAl (Mn_5Al_8) 相も確認された。低温安定相は、 x が小さい場合は γ_2 相が、 x が大きい場合は β 相が生成しやすい傾向にあった。

次に、得られた ϵ 相を τ 相に相転移させるために $x = 55.0$ の試料に $400 - 600^\circ\text{C} \cdot 0.5\text{h}$ の熱処理を行い得られた試料の磁気特性を Fig. 2 に示す。熱処理前の磁気特性は、最大磁化が 16.4 emu/g 、保磁力は 1.38 kOe から、 $400^\circ\text{C} \cdot 0.5\text{h}$ の熱処理により、最大磁化は 28.7 emu/g 、保磁力は 1.22 kOe となり、最大磁化は 75% 程度向上したが、保磁力は減少した。さらに熱処理温度 $500, 600^\circ\text{C}$ では、最大磁化が $23.0, 22.0 \text{ emu/g}$ となり、減少する傾向あった。

参考文献

- 1) H. Kono, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **13**, 1444(1958).
- 2) A. Sakuma, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **63**, 1422(1994).
- 3) T. Ohtani *et al.*, *IEEE Trans Mag.*, **MAG-13**, 1328(1977)
- 4) Q. Zeng, I. Baker and Z. C. Yan, *J. Appl. Phys.*, **99**, 08E902(2006).

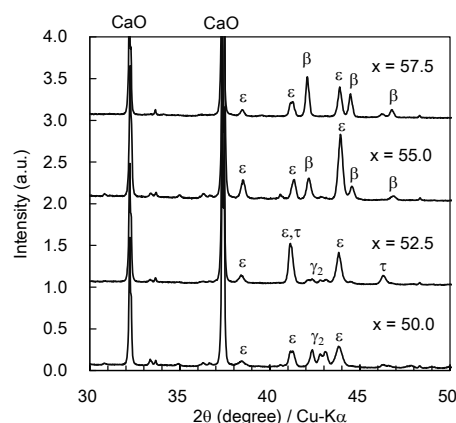


Fig.1 XRD patterns of MnAl powders ($x = 50 - 57.5$)

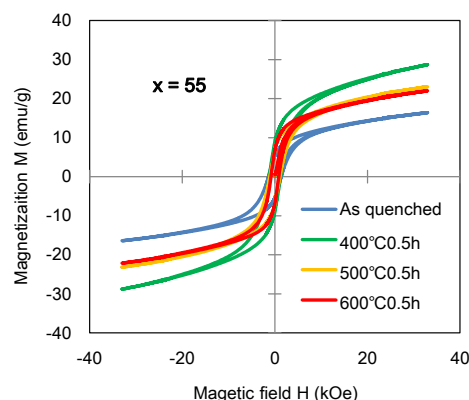


Fig. 2 MH curves of annealed samples ($x = 55$)

めっき法により作製した Fe-Pt 磁石膜のクラック低減

柳井武志, 本多純也, 濱村 陵, 眞崎太郎, 高嶋恵佑, 中野正基, 福永博俊 (長崎大学)

Reduction in cracks of Fe-Pt film-magnets prepared by an electroplating method

Takeshi Yanai, Junya Honda, Ryo Hamamura, Taro Masaki, Keisuke Takashima,

Masaki Nakano, Hirotooshi Hukunaga (Nagasaki University)

はじめに

Fe-Pt 磁石は優れた磁気特性に加え, 高い耐食性や生体適合性を有するため医療・歯科用デバイスへの応用が期待される。我々のグループは過去に, 永久磁石膜の医療・歯科用応用を鑑みた電解めっき法による Co-Pt 系磁石膜作製に関する検討を行い, 定電位法を用いた塩基性めっき浴 (pH = 8) から保磁力 800 kA/m, 膜厚 1 μm 程度の Co-Pt 磁石膜を実現した¹⁾。最近我々は, Co-Pt 合金よりも飽和磁気分極の高い Fe-Pt 合金にて, ①クエン酸をベースとする酸性浴を用いること, ②めっき時に 1 A/cm² の高電流密度を適用した定電流法を用いること, など従来とは異なる成膜アプローチにより, 厚さ 20 μm 程度までの厚膜化および保磁力 800 kA/m 程度の硬磁気特性の発現を実現した²⁾。酸性浴の適用により厚膜化を実現したものの, 熱処理後の試料の表面には多くのクラックが観測され, その低減が必要な状況であった。そこで本稿では, 基板の種類に着目し, クラック低減の可能性を検討したのでその結果を報告する。

実験方法

Fe-Pt 膜の成膜には, ジニトロジアミン白金(10 g/L), 硫酸鉄, 塩化アンモニウム(25 g/L), クエン酸(30 g/L)を用い, 硫酸鉄量によって膜組成を Fe₅₀Pt₅₀ に調整した。陽極には Pt メッシュを, 陰極兼基板には従来用いていた Ta 板の他に, Ti, Co, Ni, Cu の各板を用いた。浴温度 70°C, 電流密度 1 A/cm² の条件にて定電流めっきを行った。成膜後の Fe-Pt 膜を磁気的に硬化させるため 700°C, 60 min の真空中熱処理を施した。

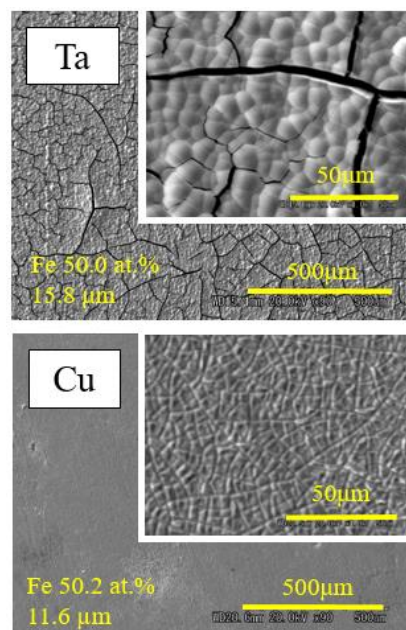
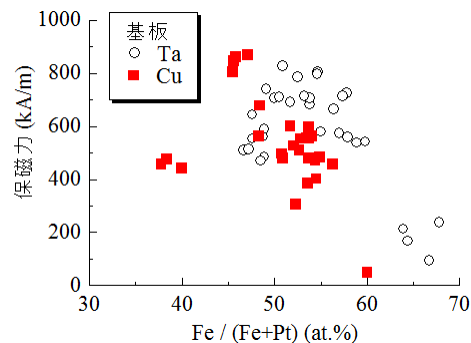
実験結果

Fig.1 に Ta 基板に成膜した熱処理後の Fe₅₀Pt₅₀ 膜と Cu 基板に成膜した熱処理後の Fe₅₀Pt₅₀ 膜の表面 SEM 像を示す。Fig.1 より, Cu 基板を用いることでクラックが低減することが了解される。その他の基板に関しては, Ti 基板は Ta 基板と同程度の表面状態, Co や Ni 基板は Cu 基板よりも若干クラックが多い結果となった。定量的な評価を行うため, 表面粗さ R_a を取得し, 基板の線膨張率との関係を調べたところ, 線膨張率が 10⁻⁵ K⁻¹ よりも大きな基板 (Co, Ni, Cu) を用いることで, クラックの少ない Fe-Pt 膜が得られることがわかった。本結果は, Fe-Pt 膜と基板の熱膨張率の差がクラック発生 の要因であることを示唆するものである。

Fig.2 に保磁力の Fe 組成依存性を示す。得られた保磁力の最大値はともに 800 kA/m 程度であり, 基板の変更によって, 大きく保磁力が低下することはないことがわかった。

参考文献

- 1) N. Fujita *et al.*, *J. Magn. Magn. Mater.*, **272–276** (2004) e1895.
- 2) T. Yanai *et al.*, *AIP Advances*, **6** (2016) #056014.

Fig.1 SEM images of the annealed Fe₅₀Pt₅₀ films.Fig.2 Coercivity of the annealed Fe₅₀Pt₅₀ films as a function of Fe content.