

改良された2ステップ法で作製されたNd-Fe-B磁石膜の異方化に与える堆積温度効果

仲嶋飛向 (M1)¹、古澤阜平¹、内田徳之助¹、小池邦博¹、加藤宏朗¹、稲葉信幸¹、
板倉賢²、齋藤佑³、大久保晋³、太田仁³
山形大院理工¹、九大総理工²、神戸大分子フォトセ³

Effect of deposition temperature on anisotropy of Nd-Fe-B magnet films
made by modified two-step process

H. Nakajima (M1)¹, K. Furusawa (M2)¹, T. Uchida (M2)¹, K. Koike¹, H. Kato¹, N. Inaba¹,
M. Itakura², Y. Saito³, S. Okubo³, H. Ota³
Yamagata Univ.¹, Kyushu Univ.², Kobe Univ.³

はじめに 永久磁石では大きな最大エネルギー積 $(BH)_{\max}$ が要求されている。この要請に対してハード磁性相のNd₂Fe₁₄B相とソフト磁性相のFe基合金相をナノスケールで交換結合させたナノコンポジット磁石^[1]が知られている。我々は急峻な界面を得るために低温基板で堆積した後にUHV環境で熱処理する2ステップアニール法を用いたNd₂Fe₁₄B/Mo/Fe系積層型ナノコンポジット磁石膜の研究^[2]を行っているが、c軸の配向状態に乱れがあることが課題となっていた。古澤等は、2ステップ法による150 nm厚のNd-Fe-B磁石膜の作製において、3Dシード層の導入とNd-Fe-B磁石膜の堆積温度 T_s の上昇(高温堆積温度:HDT)によって、Nd₂Fe₁₄B粒子のc軸の垂直配向状態を改善による垂直方向の保磁力の増大を報告している^[3]。断面TEM観察から、この膜は50 nm程度のNd₂Fe₁₄B粒子から構成されており、基板側のシード層上に接したNd₂Fe₁₄B粒子の一部にはc軸が垂直配向したテクスチャが確認されているが、その上部の粒子のc軸配向状態に乱れがあり、課題となっていた。本研究では、断面TEMで観察されたNd₂Fe₁₄B粒子サイズに近い50 nmの膜厚のNd-Fe-B磁石膜を2ステップ法で作製し、そのc軸配向状態と磁気特性に与えるNd-Fe-B膜の堆積温度効果を評価する。

実験方法 Mo(20 nm)/Nd-Fe-B(1 nm)/Nd-Fe-B(50 nm)/Mo(10 nm)薄膜はUHVスパッタ装置を用いてMgO(001)基板の上に堆積した。Nd-Fe-Bシードを1 nm厚として基板温度660°CでMo下地層上に形成後、堆積温度 $T_s = 300^\circ\text{C}$ (LDTと呼ぶ)または 450°C (HDTと呼ぶ)としてNd-Fe-B層を結晶化しない状態で堆積し、室温でMo層で保護した。この試料を結晶化させるために赤外レーザーアニール装置^[4]を用いた。アニール温度 T_a の範囲は、 $400^\circ\text{C} \leq T_a \leq 800^\circ\text{C}$ とした。磁化曲線をSQUIDとVSMを用いて測定した。結晶構造をXRDで評価し、膜表面形態をAFMで観察した。

実験結果 Fig. 1に $T_a = 700^\circ\text{C}$ でアニールしたLDT膜とHDT膜について100 kOe着磁して測定した膜面直(OOP)と膜面内(IP)の減磁曲線を示す。それぞれの試料のOOPとIP方向の残留磁化の差 ΔM_r は、LDT膜では -6 emu/cc であり、HDT膜では $+440 \text{ emu/cc}$ と違いが見られた。また、XRD測定ではLDT膜に比べてHDT膜のNd₂Fe₁₄B(004)ピークの強度がわずかに大きくなっていった。よって堆積温度を上昇させたHDT効果としてc軸の垂直配向分布が改善され、垂直磁気異方性の増大に寄与することが明らかとなった。

参考文献

- [1] R. Skomski and J. M. D. Coey, *Phys. Rev. B*, **48**, (1993) 15812.
[2] K. Kobayashi *et al.*, *J. Phys. Conf. Ser.*, **903**, (2017) 012015.
[3] K. Furusawa *et al.*, Presented at JIM Autumn meeting, September 15, 2020.
[4] T. Uchida *et al.*, Presented at JIM Autumn meeting, September 15, 2020.

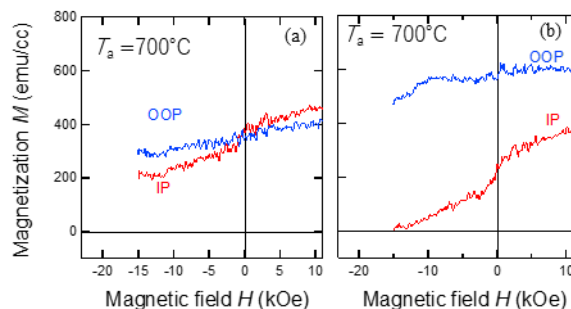


Fig.1 Demagnetization curves of (a) LDT and (b) HDT films annealed at 700°C . Directions of external magnetic field are out of plane of film (OOP) and in plane of film (IP).

Nd-Fe-B 系焼結磁石の加熱・加圧の複合効果による磁区構造変化

田村 紘大, 江口 徳彦, 森本 祐治, 竹澤 昌晃, 松本 紀久*
(九工大、*三菱電機)

Change in magnetic domain structure of Nd-Fe-B sintered magnets due to combined effect of heating and compressive stress

K. Tamura, N. Eguchi, Y. Morimoto, M. Takezawa, N. Matsumoto*
(Kyushu Inst. Tech., *Mitsubishi Electric Co.)

はじめに

本研究では、応力、熱、およびその複合負荷が Nd-Fe-B 系焼結磁石の結晶粒の磁区構造に与える影響を明らかにするため、加熱と加圧を同時に行うことのできる治具¹⁾を用いて、加熱のみによる変化箇所と加熱と加圧の複合による変化箇所を比較した。

実験方法

観察した試料を Table.1 に示す。寸法は 3 mm 角である。表面を鏡面研磨し保護膜として Ta 膜を 5 nm、反射防止膜として SiO₂ 膜を 409 nm(光源波長 λ の 3 λ /4)成膜し、磁気 Kerr 効果顕微鏡を用いて試料表面中央部を観察した。熱のみと、熱と応力の複合の 2 種類の負荷について、50 kOe でのパルス着磁後と負荷の印加中、負荷からの解放後に磁区観察を行い、その変化を比較した。加圧は磁化容易軸と平行に 55 MPa の圧縮応力をかけて行い、加熱は試料下部から観察面が 100 °C になるように制御した。

なお、加熱実験により試料表面の磁石特性の劣化が起こることが分かったので、2 種類の負荷での観察は同仕様の異なる磁石を用いて行った。

実験結果と考察

Fig.1 が加熱のみ、Fig.2 が加熱と加圧の複合効果によって磁区構造が変化した結晶粒を示した磁区写真である。赤で塗りつぶした箇所は、熱や応力の負荷をかけたことにより磁化反転が起こり、減磁している結晶粒を示している。加熱のみによって磁区構造が変化した箇所数に対して、加熱と加圧の複合によって磁区構造が変化した箇所が多くなっているのが分かる。以上の結果をもとに次式で減磁率の評価を行なった。

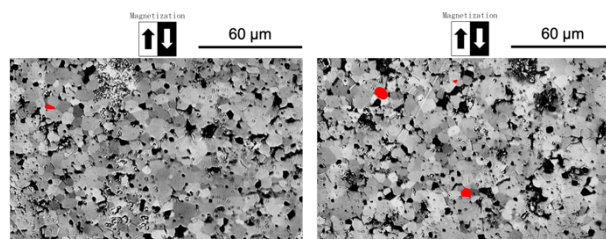
$$\text{減磁率(\%)} = 100 \times \frac{\text{変化箇所のピクセル数} \times 2}{\text{全体ピクセル数} - \text{傷ピクセル数}}$$

各負荷実験から撮影した計 12 視野の磁区画像から減磁率の平均値を算出したところ、熱のみによる負荷では 0.48 %、熱と応力による複合負荷では 2.77 %であった。

2 つの負荷実験結果を比較すると、加熱負荷と加圧負荷の複合効果によって減磁率が大きくなっている。ただし、負荷によって減磁する結晶粒の個数は観察視野によって異なるため、統計的に十分な観察視野数とする必要がある。最適な観察視野数について、現在検討中である。

Table.1 観察した試料

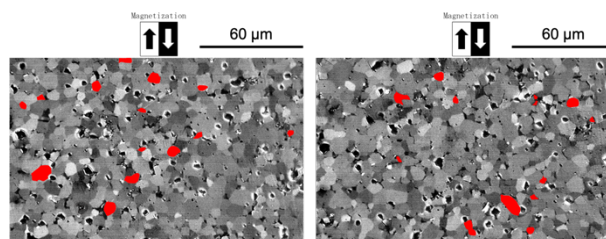
残留磁束密度 B_r (T)	保磁力 H_{cj} (kA/m)	備考
1.40~1.47	875~	Dy 添加なし



(視野 1)

(視野 2)

Fig.1 加熱のみによる変化箇所の例



(視野 1)

(視野 2)

Fig.2 加熱と加圧の複合による変化箇所の例

謝辞

この成果は国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託事業未来開拓プログラム「次世代自動車向け高効率モーター用磁性材料開発(JPNP14015)」の結果得られたものです。

参考文献

- 1) M. Takezawa, K. Fukushima, K. Morimoto, and N. Matsumoto: The 21st International Conference on Magnetism (ICM 2018), N8-06 (2018)

Nd-La-Ce-Fe-B 系 *d*-HDDR 異方性磁石粉末における 結晶粒のコアシェル構造と保磁力

○新保 遼、山崎 理央、三嶋 千里
(愛知製鋼)

Core-shell grain structure and coercivity in Nd-La-Ce-Fe-B magnetic powders prepared by *d*-HDDR process

○R. Shimbo, M. Yamazaki, C. Mishima
(Aichi Steel Corp.)

緒言

近年、磁石市場では希土類資源の中国への偏在による資源供給リスクを回避するため、Dy、Tb等の重希土類だけでなく、軽希土類のNdについても脱・省Nd化の流れが進んでいる。この市場動向から、Ndを置換する元素として、資源的リスクが低くかつ地金相場の安いLa、Ceが注目されているが、 $\text{La}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相および $\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相の異方性磁場が $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相よりも低いため、保磁力 H_{CJ} が低下してしまう。これに対し、Ndの一部をCeで置換しつつも、 H_{CJ} の低下を抑制する技術が報告された¹⁾。当該技術では液体の $\text{Nd}_{70}\text{Cu}_{30}$ をNd-Fe-B系熱間加工磁石に浸透熱処理し、 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相(R:希土類元素)の結晶粒の中心部(コア)よりも外郭部(シェル)でNdが濃化した組織を形成することによって、結晶粒表面からの磁化反転をしにくくし、 H_{CJ} の低下を抑制している(コアシェル技術)。一方、我々はNd-Fe-B系合金に対し、高温・減圧水素雰囲気下での不均化・再結合反応を利用した*d*(dynamic)-HDDR処理²⁾を施すことで、結晶粒子径が300nm程度と微細で、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相のc軸の結晶方位が一方に揃った集合組織を有するNd-Fe-B系異方性磁石粉末を得る技術確立しているが、先述のコアシェル技術を用いた省Nd化は同磁石粉末にも適用可能と考えられる。そこで本研究では、*d*-HDDR異方性磁石粉末において、コアシェル構造の形成が H_{CJ} の低下抑制に及ぼす効果を評価するために、同磁石粉末のNdをLa、Ceで置換した場合の金属組織および磁気特性について調査した。

実験方法

ストリップキャスト法で作製した $\text{Nd}_{12.2}\text{Fe}_{\text{bal.}}\text{B}_{6.5}\text{Nb}_{0.2}$ 合金(alloy 1)、および、 $(\text{Nd}_{0.6}(\text{La}_{0.05}\text{Ce}_{0.95})_{0.4})_{12.5}\text{Fe}_{\text{bal.}}\text{B}_{6.5}\text{Nb}_{0.2}$ 合金(alloy 2)の2種類を準備し、各々に水素解砕処理を行った後、 $<212\mu\text{m}$ に分級した。次に、それぞれの原料粉末を $780\text{--}840^\circ\text{C}$ 、水素圧力 $20\text{--}30\text{ kPa}$ の不均化反応条件で*d*-HDDR処理を施した。その後、これらの粉末に6wt.%のNd-Cu-Al系合金の微粉末を混合したものを $800\text{--}875^\circ\text{C}$ 、高真空中で浸透熱処理し、評価用の磁石粉末を作製した。得られた粉末の磁気特性はVSMで、組織はFE-SEMおよびSTEM-EDXで評価した。

実験結果

Fig. 1にalloy 2から作製した浸透熱処理後の粉末断面のEDX元素マッピング像を示す。結晶粒界近傍でCe濃度が低く、Nd濃度が高いことから、*d*-HDDR異方性磁石粉末においても先述のコアシェル構造が形成可能であることが分かった。Fig. 2に減磁曲線の比較を示す。alloy 1から作製した、La、Ceを含まずコアシェル構造を形成していない粉末では(a)の減磁曲線が得られた。(a)の減磁曲線およびNd、La、Ceの各 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相の異方性磁場と飽和磁気分極³⁻⁵⁾を元に、alloy 2の組成となるよう単純にLa、Ceで置換した場合の減磁曲線を見積もると、(b)の減磁曲線となり磁気特性の低下が予想される。これに対し、alloy 2から作製し浸透処理を施した、コアシェル構造を有する試料粉末で得られた減磁曲線を(c)に示す。(b)と(c)を比較すると、残留磁化 B_r がほぼ一致している一方で、 H_{CJ} は(b)の 1160 kAm^{-1} に対し、(c)では 1260 kAm^{-1} を示していることから、*d*-HDDR異方性磁石粉末においてもコアシェル構造の形成による H_{CJ} の低下抑制の効果が期待できることが分かった。

謝辞

本研究の一部は、トヨタ自動車株式会社先端材料技術部による技術支援の下で行われました。

参考文献

- 1) M. Ito *et al.*, *AIP Adv.*, **6** (2016) 056029.
- 2) 三嶋 千里ら, *日本応用磁気学会誌*, **24** (2000) 407.
- 3) R. Grössinger *et al.*, *J. Less-Common Met.*, **136** (1988) 367.
- 4) S. Hirose *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **59** (1986) 873.
- 5) R. Grössinger *et al.*, *J. Less-Common Met.*, **124** (1986) 165.

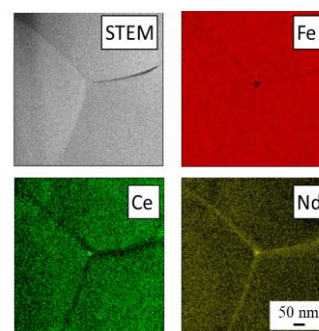


Fig. 1. STEM image and EDX elemental maps of magnetic powder after infiltrating process prepared from alloy 2.

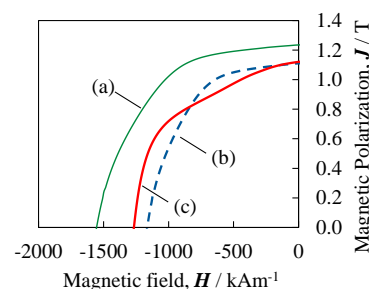


Fig. 2. Demagnetization curves of magnetic powder after infiltrating process. (a) Sample prepared from alloy 2. (b) Calculated curve for non-core-shell structure based on the elemental composition of alloy 2 and curve (a). (c) Sample prepared from alloy 1.

Nd-Fe-B 磁石の Dy 置換による保磁力増強効果 ---原子論的モデル解析---

西野正理¹、早坂太志¹、宮下精二^{2,1}

(¹ 物材機構、² 東大物性研)

Effect of Dy substitution on the coercivity in Nd-Fe-B magnets ---atomistic model analysis---

Masamichi Nishino¹, Hiroshi Hayasaka¹, and Seiji Miyashita^{2,1}

(¹NIMS, ²ISSP, Univ. of Tokyo)

イントロダクション

ネオジウム磁石 N-Fe-B は高い保磁力を持ち、モーターや発電機などに利用されている。このネオジウム磁石はジスプロシウム (Dy) 置換することで保磁力が増強されることが知られている。新規磁石材料設計には保磁力の機構解明が重要であるが、その機構は依然として未解明の部分が多く、Dy 置換による増強効果の機構もよく分かっていない[1]。これら保磁力機構の微視的なスケールからの解明には、原子論に基づくモデル化とそのダイナミクスの解析が必要である。我々は、連続体モデルによるマイクロマグネティクス計算とは異なる方法論、すなわち、結晶格子を反映し、第一原理計算から求めたミクロな磁気相互作用を考慮した原子論的スピンモデルを用いた方法論による保磁力解析を行ってきた。前回の講演では、表面の Nd 原子の磁気異方性の変化（修飾）した場合、保磁力に与える影響について報告した[2]。本講演では、表界面の Nd 原子が Dy 置換された時の保磁力に与える効果について発表する。

保磁力における Dy 置換の効果

磁化ダイナミクスを記述する基礎方程式である Landau-Lifshitz-Gilbert(LLG)方程式に熱揺らぎの効果を取り込んだ方法論 (Stochastic LLG 法[3]) をこの系に適用して解析を行った。原子論的モデルのミクロなパラメータは、主として第一原理計から見積もった値を用いている。図1のように(001)面の表面 Nd 層の n 層目までの Nd 原子を Dy 原子に置換した場合に保磁力に与える効果を調べた。真空表面の場合 (system A) とソフト磁性相と接触した界面が存在する場合 (system B) について、Dy 置換した層の深さ(n)および温度の保磁力への効果を調べた。室温付近では、表界面第一層(n=1)の置換では、保磁力増強は僅かだが、数層の置換では数割の増強が見られた。n=1 では表面 (界面) 核生成が起こるが、n が数層の場合は内部からの核生成に変化するため増強効果が強化されると考えられる。

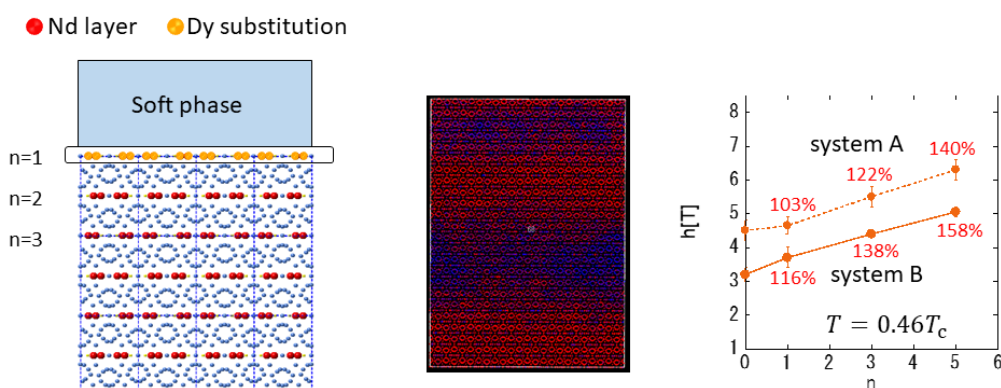


図1 (左) (001)面におけるnの定義、(中) 磁化反転の様子、(右) 室温付近でのnに対する保磁力の変化。

参考文献

- 1) S. Hirose, M. Nishino and S. Miyashita, Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol. 8, 013002 (2017).
- 2) M. Nishino, I. E. Uysal, and S. Miyashita, Phys. Rev. B 103, 014418 (2021).
- 3) M. Nishino, I. E. Uysal, T. Hinokihara, and S. Miyashita, Phys. Rev. B 102, 020413(R) (2020)

原子論的モデルによる Nd-Fe-B 磁石の保磁力の角度依存性解析

早坂太志¹、西野正理¹、宮下精二^{2,1}

(¹ 物材機構、² 東大物性研)

Study on angular dependent coercivity in Nd-Fe-B magnets by an atomistic model approach

Hiroshi Hayasaka¹, Masamichi Nishino¹, and Seiji Miyashita^{2,1}

(¹NIMS, ²ISSP, Univ. of Tokyo)

イントロダクション

ネオジウム磁石 Nd-Fe-B は重要な永久磁石であり、その高い保磁力のため、モーターや電子部品などに使用されている。しかし、保磁力の機構はよく理解されていないため、新規磁石材料設計にはその機構の解明が必須である。保磁力はグレインおよびグレインバウンダリーの性質に依存するため、表界面での核生成やデピンニング機構は保磁力発現に本質的である[1]。また、保磁力は外部磁場の角度にも依存するため、その角度依存性の機構を明らかにすることは重要である。ネオジウム磁石などにおいて、角度ゼロ度を基準として規格化された反転磁場が観察されているが、多くの物質で Stoner-Wohlfarth 型 (下に凸) や Kondorsky pinning 型 ($1/\cos\theta$ 型) からずれた角度依存性が示されている。我々は、保磁力機構の微視的なスケールからの解明をめざして原子論に基づくモデル化とそのダイナミクス解析を行ってきた。この方法は、連続体モデルによるマイクロマグネティクス計算とは異なる方法であり、第一原理計算から求めたミクロな磁気相互作用を考慮し、結晶格子を反映した原子論的スピンモデルを基礎とする。本研究では、この方法論を用いて保磁力の角度依存性および温度依存性の解析を行った。

角度依存保磁力

原子論的モデルを基礎として Hard-soft-hard 磁石のプロトタイプモデル[2]を構築し (図 1)、磁化ダイナミクスを記述する基礎方程式である Landau-Lifshitz-Gilbert (LLG) 方程式に熱揺らぎの効果を取り込んだ方法論 (Stochastic LLG 法[3]) を適用して解析を行った。まず、異方的 Heisenberg model に対して、hard 磁石相および soft 磁石相の磁気パラメータを様々に変化させて核生成磁場、ピンニング磁場の角度依存性を調べ、その一般的な性質を解析した。その結果をもとに Nd₂Fe₁₄B 磁石の原子論的モデルに対しても臨界磁場の角度依存性の定量的評価を行った。温度効果により臨界磁場の大きさは減少し、下に凸性が増す傾向がある。ソフト磁石相の磁気相互作用や磁化が大きいほど、角度が大きいところで増加率が増える傾向があり、ソフト磁石相の磁気異方性やソフト磁石相を挟んだ隣のハード磁石相の性質は角度依存性にあまり効かないことなどが分かった (図 1)。その詳細について報告する。

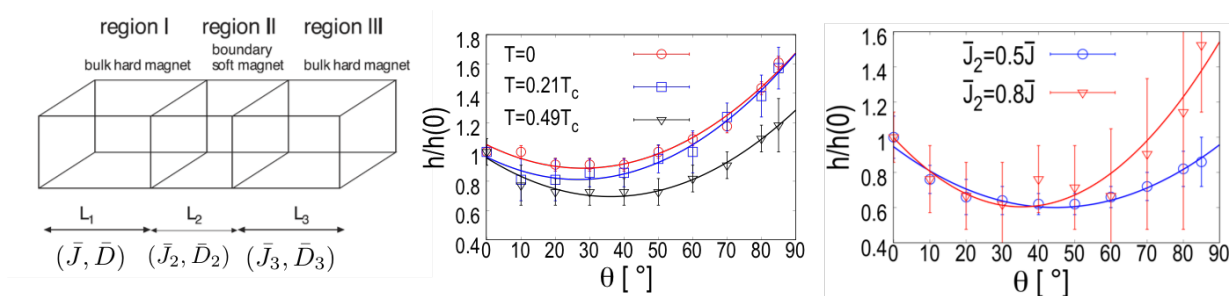


図1 (左) Hard-soft-hard 磁石のプロトタイプモデル、ピンニング磁場の角度依存性に対する、(中) 異方的 Heisenberg model における温度効果、(右) Nd₂Fe₁₄B 磁石モデルにおけるソフト磁石相の磁気相互作用の効果。

参考文献

- 1) S. Hirose, M. Nishino and S. Miyashita, Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol. 8, 013002 (2017).
- 2) I. E. Uysal, M. Nishino, and S. Miyashita, Phys. Rev. B 101, 094421 (2020).
- 3) M. Nishino and S. Miyashita, Phys. Rev. B 91, 134411 (2015).