

平成 29 年 6 月 26 日現在

機関番号：17301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2016

課題番号：25289090

研究課題名(和文) ナノ層マニピュレーションによる高温対応次世代Dyフリー磁石の開発

研究課題名(英文) Development of Dy-free Magnets Applicable at High Temperatures by Nano-Manipulation

研究代表者

福永 博俊 (FUKUNAGA, Hirotoshi)

長崎大学・工学研究科・教授

研究者番号：10136533

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,700,000円

研究成果の概要(和文)：ナノ層マニピュレーション技術により、10nm程度のSm-Co及びFe層を交互に1000層程度積層した、積層型ナノコンポジット厚膜磁石を創製した。基板加熱なしで作製した厚膜は、室温で(BH)_{max}=100kJ/m³の等方的磁気特性を示し、150℃では、(Nd,Dy)-Fe-B等方性磁粉の1.5倍の(BH)_{max}値を示した。また、Sm-CoとFe層間へのTaやCuなどのバッファ層挿入は磁気特性を顕著に改善した。

200～300℃の基板に成膜し、高温熱処理により磁氣的に硬化することにより、膜面を磁化容易面とする異方性ナノコンポジット厚膜を作製できた。異方性の大きさは300kJ/m³程度であった。

研究成果の概要(英文)：We developed multi-layered nanocomposite thick film-magnets composed of 10-nm-thick Sm-Co and Fe layers stacked alternately approximately 1000 layers by the pulsed laser deposition method. The magnets were isotropic and (BH)_{max} value of 100 kJ/m³ was obtained, when the substrates were not heated. Thin buffer layers such as Ta and Cu between Sm-Co and Fe layers improved their magnetic properties significantly. Furthermore, the application of the two-step annealing method enabled us to obtain anisotropic multi-layered thick film-magnets whose easy axis of magnetization lies in the film-plane.

研究分野：磁気工学

キーワード：ナノコンポジット 磁石 Sm-Co 積層構造 磁性体

1. 研究開始当初の背景

永久磁石の開発・製造技術では、我が国は世界の最先端を走っている。さらに、高性能磁石が広く使用されることにより機器の小型・高性能化が達成され、優れた磁石の製造技術が我が国の社会基盤を支える技術の一つとなっている。優れた電気自動車 (EV)、ハイブリッド自動車 (HV) が我が国で製造されていることは典型的な例である。

現時点で、最高性能を有する磁石は Nd-Fe-B 磁石である。Nd-Fe-B 磁石の発表から 30 年が経過し、Nd-Fe-B 磁石の特性を超える新磁石の探索や製造が試みられてきたが、これを越える新磁石の開発には至っていない。さらに、希土類資源偏在の問題も浮上した。中でも、Dy 資源の偏在の問題は極めて深刻である。Nd-Fe-B 磁石を 150 以上の環境 (例えば、EV、HV への応用) で使用するには、Nd の一部を Dy で置換することを必要としているが、Dy 資源の偏在により、安定供給の目処がなく、我が国の社会基盤を揺るがす問題となっている。これらの観点から、資源 (特に Dy 資源) 問題を解決できる次世代磁石の開発が必要不可欠となっている。

2. 研究の目的

本研究では、高い磁気異方性とキュリー温度を有し高温で優れた磁石特性を有する Sm-Co と高い磁気分極を有する α -Fe を、研究代表者らが開発したナノ層マニピュレーション技術を用いて、10 nm 程度の周期で 1000 層程度積層した Sm-Co/ α -Fe 厚膜磁石を創製する。もって、150 以上の環境で (Nd,Dy)-Fe-B 磁石の特性を超える、Dy フリー次世代磁石を開発することを目的とする。

3. 研究の方法

人工積層構造の作製には、研究代表者のグループが開発したナノ層マニピュレーション技術を用いる。この方法では、回転する複合ターゲットにパルスレーザーを照射することにより、対向する基板に高速で積層構造を作製する (図 1)。開発手順は以下の通りである。

- (1) マイクロマグネティクス理論による計算機シミュレーションで必要なナノ組織を明らかにすると共に、得られる限界性能を明らかにする。
- (2) 上記結果をもとに、ナノ層マニピュレーション技術により、必要ナノ組織を実現す

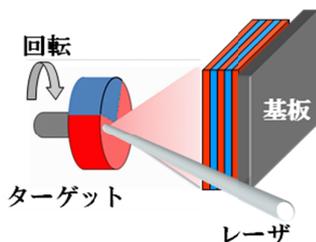


図 1 ナノ層マニピュレーションによる

超多周期ナノ積層構造の作製。

この過程では、ターゲット組成、基板ターゲット間距離、基板温度、Sm-Co 層及び α -Fe 層の厚さを最適化する。

(3) 基板温度制御による異方化、Sm-Co 層及び α -Fe 層間の第 3 層の効果を調査し、更なる高性能化を達成する。

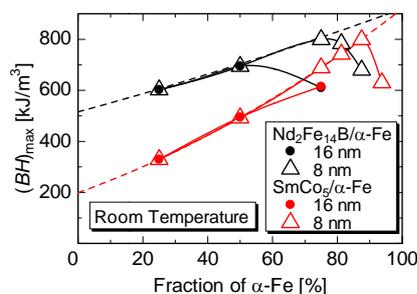
4. 研究成果

(1) 計算機シミュレーション

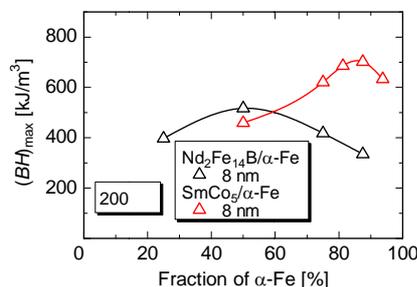
マイクロマグネティクス理論に基づく計算機シミュレーションにより、 SmCo_5/α -Fe 積層構造について、最適の積層周期を計算したところ、 α -Fe 層の厚さを 10 nm 以下に制御する必要性が明らかになった。

この結果を踏まえて、磁石中の α -Fe 量が $(BH)_{\text{max}}$ に及ぼす影響を解析した。その結果を、積層型 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha$ -Fe ナノコンポジット磁石に対する結果と併せて、図 2 に示している。 SmCo_5 の飽和磁気分極は $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ のそれに比べて小さいが、 SmCo_5 の異方性が高いため、 SmCo_5/α -Fe 磁石は $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha$ -Fe 磁石に比べて多量の α -Fe を含有することが可能であり、 SmCo_5 の低磁気分極を補償することが可能である。

室温に於いては、 SmCo_5/α -Fe、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha$ -Fe とも理論限界 $(BH)_{\text{max}}$ は約 800 kJ/m^3 であった。一方、200 において、 SmCo_5/α -Fe 磁石では、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha$ -Fe 磁石の 1.5 倍の $(BH)_{\text{max}}$ が達成可能である。これは、 SmCo_5 の飽和磁気分極及び磁気異方性定数の温度依存性が小さいためであり、 SmCo_5/α -Fe 磁石の高温における優位性が確認された。なお、



(a) 室温



(b) 200

図 2 完全配向した SmCo_5/α -Fe 積層型ナノコンポジット磁石における α -Fe 量と $(BH)_{\text{max}}$ の関係。●, □ は SmCo_5 と α -Fe 層の合計厚さが

16 nm, 8 nm である。計算方法及びその結果の詳細は文献[1,2]等に示されている。

(2) 超多周期積層型 Sm-Co/ α -Fe ナノコンポジット厚膜磁石の創製

図1に示すナノ層マニピュレーションを用いて、超多周期積層型 Sm-Co/ α -Fe ナノコンポジット厚膜磁石を作製した。膜厚は 10 μm 程度である。図3に、 $(BH)_{\text{max}}$ の Sm 量依存性を示す。図には、複合ターゲットの Fe 面積を 1/4, 1/2, 3/4 とした結果を示している。複合ターゲットにおける Fe 表面積を 1/2 としたときに、最も大きい $(BH)_{\text{max}}$ 値が得られ、その値は 100 kJ/m^3 であった。得られた厚膜の断面 TEM 像及びヒステリシス曲線を図4に示す。10 nm 程度の Sm-Co 及び α -Fe 層が規則正しく交互に積層されていることが了解さ

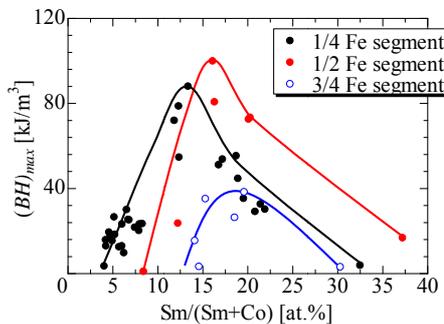
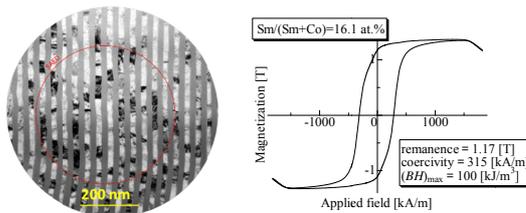


図3 超多周期積層型 Sm-Co/ α -Fe ナノコンポジット厚膜磁石における $(BH)_{\text{max}}$ の Sm 量依存性 (室温)。



(a) 断面 TEM 像 (b) ヒステリシス曲線

図4 超多周期積層型 Sm-Co/ α -Fe ナノコンポジット厚膜磁石の断面 TEM 像及びヒステリシス曲線の例。

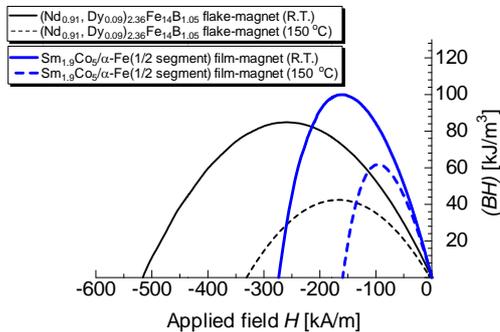


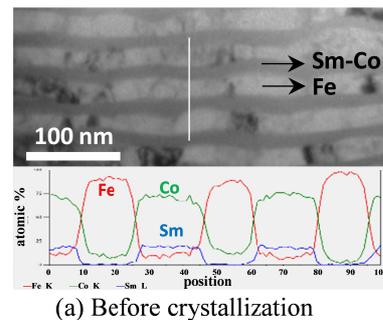
図5 室温及び 150 $^{\circ}\text{C}$ における積層型 Sm-Co/ α -Fe ナノコンポジット厚膜磁石及び $(\text{Nd}_{0.91}, \text{Dy}_{0.09})_{2.36}\text{Fe}_{14}\text{B}_{1.05}$ 等方性磁粉の $(BH)_{\text{max}}$ 。

れる。磁気特性は等方的であったが、残留磁気分極は 1.0 T を超えており、ナノコンポジット化により高い残留磁気分極が達成できたことが了解される。X 線回折によれば、膜は、主に、 SmCo_3 , SmCo_5 , α -Fe から構成されており、 SmCo_3 及び SmCo_5 が硬磁気特性発現の原因であると考えられる。より詳細な議論を、文献[3,4]等に示している。

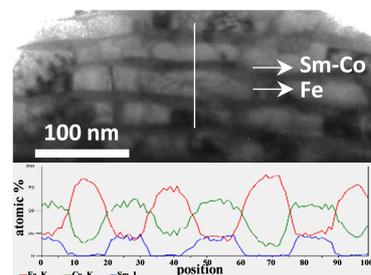
図5には、得られた積層型 Sm-Co/ α -Fe ナノコンポジット厚膜磁石及び急冷フレークを結晶化させて得た $(\text{Nd}_{0.91}, \text{Dy}_{0.09})_{2.36}\text{Fe}_{14}\text{B}_{1.05}$ 等方性磁粉の $(BH)_{\text{max}}$ を示している。室温では、両者の $(BH)_{\text{max}}$ はほぼ等しいが、150 $^{\circ}\text{C}$ においては、積層型 Sm-Co/ α -Fe ナノコンポジット厚膜磁石は (Nd, Dy) -Fe-B 磁粉の約 1.5 倍の $(BH)_{\text{max}}$ 値を有し、所期の目的が達成されていることが了解される。

(3) 超多周期積層型 Sm-Co/ α -Fe ナノコンポジット厚膜磁石の保磁力改善

Sm-Co/ α -Fe 積層膜の断面構造と組成の線分析結果を、成膜後 (熱処理前) (a) と磁気的硬化のための熱処理後 (b) について、図6に示している。熱処理前の膜においては、図6(a)に見られるように、層間の境界が明瞭で、Sm-Co 層と α -Fe 層が明確に分離している。一方、熱処理後には、Sm-Co 層の Co が α -Fe 層に、 α -Fe 層の Fe が Sm-Co 層に拡散し、層間の境界が不明瞭になると共に、各層の組成が熱処理前と変化している。特に、Sm-Co 層の組成変化は保磁力の低下に繋がっていると予測されるので、層間にバッファ層 (1 nm 厚以下) を挿入し、層間の拡散を制御することにより、保磁力を改善することを試みた。バッファ層としては、高融点の Ta, W, Zr 及



(a) Before crystallization



(b) After crystallization

図6 Sm-Co/ α -Fe 積層構造の断面 TEM 像および組成の線分析結果。

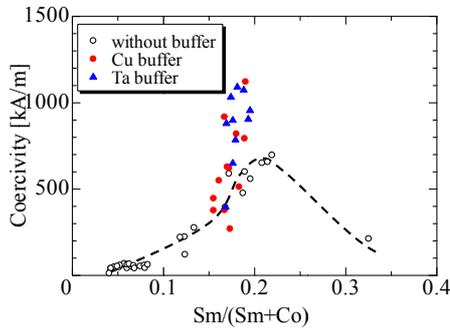


図7 Ta 及び Cu バッファ層の保磁力に及ぼす影響．複合ターゲットにおける Sm-Co と -Fe の面積比は 3:1 に固定．

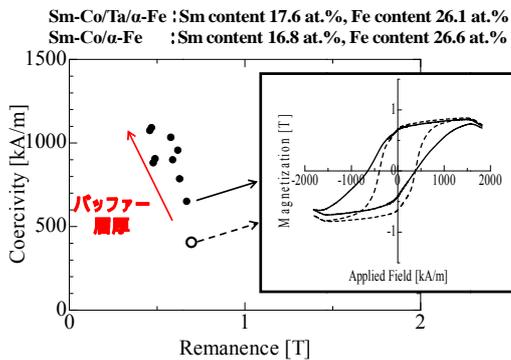


図8 Sm-Co/Ta/α-Fe/Ta ナノコンジット磁石の保磁力と残留磁気分極．

び Fe との合金を作らない Cu を選択した。

図7に Ta および Cu バッファ層の挿入効果を示す。バッファ層の挿入により保磁力が顕著に改善された。また、膜組成から計算された理論バッファ層厚を 0.5 nm 程度以下に制御すれば、残留磁気分極の減少も僅かであった。図8には Ta バッファ層のヒステリシス曲線に及ぼす効果の例を示している。残留磁気分極の減少を抑制しつつ、保磁力が改善されていることが了解される。

なお、TEM による微細構造の観察結果から、Ta バッファ層を含む膜では、熱処理により積層構造が崩れ、非磁性 $(\text{Fe, Co})_2\text{Ta}$ が析出していることが明らかになった。したがって、 $(\text{Fe, Co})_2\text{Ta}$ によるピンング効果が保磁力改善の原因と考えられる。また、Cu バッファ層を含む膜では、熱処理により Cu が Sm-Co 層内に拡散し、 $(\text{Sm, Cu})\text{-Co}$ が形成されており、このことが保磁力増加に繋がっていると考えられる。

(4) 超多周期積層型 Sm-Co/α-Fe ナノコンジット厚膜磁石の異方化

(2), (3) 節では、等方性の Sm-Co/α-Fe ナノコンジット厚膜磁石の創製と特性改善について成果を説明したが、異方性のナノコンジット厚膜磁石を作製できれば、その用途が更に飛躍的に拡大する。このような観点から、異方性のナノコンジット厚膜磁石を作製した。従来、薄膜プロセスを利用した異

方化技術として基板加熱法[5]が知られているが、ナノコンジット厚膜磁石の作製においては、長時間の加熱を必要とするため、硬軟層間での原子拡散が進み、積層構造が乱れてしまう。これを解決するために、本研究では、比較的低温で異方化のためのプリカーサを作製し、その後の磁氣的硬化のための熱処理によりプリカーサを成長させ、異方的な結晶配向を得る二段階熱処理法[6,7]を用いた。なお、磁氣的硬化のための熱処理は、600で行なった。

図9には、残留磁気分極比（面内方向に測定した残留磁気分極 J_{ri} と面直方向に測定した残留磁気分極 J_{rp} の比, J_{ri}/J_{rp} ）を基板温度の関数として示している。面直方向に測定した減磁曲線には反磁界補正を加えている。したがって、 $J_{ri}/J_{rp} > 1$ は磁化容易方向が面内に、 $J_{ri}/J_{rp} < 1$ は面直方向にあることを示している。なお、成膜に用いた複合ターゲットにおける Sm-Co と -Fe の面積比は 3:1 である。図に見られるように、基板温度が 200 を超えると $J_{ri}/J_{rp} > 1$ となり、磁化容易方向が面内となった。

基板温度 210 で成膜し、面内が磁化容易

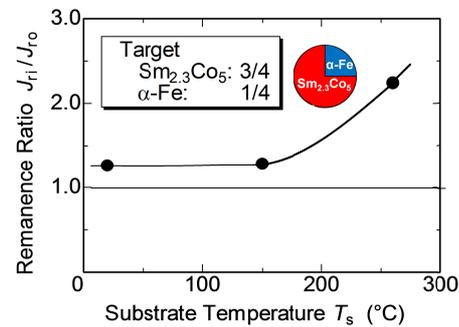


図9 残留磁気分極比（面内方向に測定した残留磁気分極 J_{ri} と面直方向に測定した残留磁気分極 J_{rp} の比, J_{ri}/J_{rp} ）の基板温度依存性．

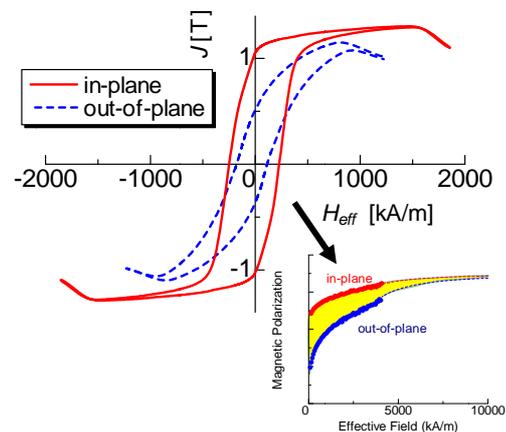


図10 基板温度 210 で成膜後、600 で磁氣的に硬化した積層型 Sm-Co/α-Fe ナノコンジット厚膜磁石のヒステリシス曲線．挿入図は、超伝導 VSM により面内及び面直方向に測定した減磁曲線とそれらの外挿曲線を示す．

方向となった積層型 Sm-Co/ α -Fe ナノコンポジット厚膜磁石のヒステリシス曲線の例を図 10 に示している。面内方向に測定した場合に高い磁気分極が得られることが了解される。図 10 の挿入図は、超伝導 VSM により、面内及び面直方向に測定した減磁曲線とそれらの 10MA/m までの外挿曲線を示している。2 本の曲線で囲まれた部分を異方性エネルギーと定義すると、その値はおおよそ 300 kJ/m³ であった。この値は、SmCo₅ の磁気異方性エネルギーから計算される値に比べて小さく、一層の異方化が必要であることを示している。

X 線解析結果からは、面内が磁化容易方向となった膜において、SmCo₃ 結晶の(110)、(220)面から回折強度が増加していることが観察された。磁化容易方向である<001>方向が(110)、(220)面内にあることを考慮すると、異方化の原因が結晶の配向にあることが了解される。

なお、詳細については、文献[8]に発表している。

(5) まとめ

PLD (Pulsed Laser Deposition) 法を用いたナノ層マニピュレーション法により、10 nm 程度の Sm-Co 及び α -Fe 層を交互に 1000 層程度積層した、積層型ナノコンポジット厚膜磁石を創製した。基板加熱なしで作製した厚膜は、室温で $(BH)_{\max}=100$ kJ/m³ の等方的磁気特性を示し、150 においては、(Nd,Dy)-Fe-B 等方性磁粉を遥かに超える $(BH)_{\max}$ 値を示した。また、Sm-Co と α -Fe 層間への Ta や Cu などのバッファ層挿入により、磁気特性を顕著に改善することができた。

200~300 に加熱した基板に成膜し、高温熱処理により磁氣的に硬化することにより、面内を磁化容易方向とする異方性ナノコンポジット厚膜磁石を作製できた。X 線回折結果より、Sm-Co 結晶の配向が異方化の原因であることが確認できた。異方性の大きさは 300 kJ/m³ 程度であった。

(6) 文献

- [1] H. Fukunaga, R. Horikawa, M. Nakano, T. Yanai, T. Fukuzaki, and K. Abe, *IEEE Trans. Magn.* **49** (2013) 3240–3243.
- [2] R. Horikawa, H. Fukunaga, M. Nakano, and T. Yanai, *J. Appl. Phys.* **115** (2014) 17A707.
- [3] Hirotohi Fukunaga, Akinori Tou, Masaru Itakura, Masaki Nakano, and Takeshi Yanai, *IEEE Trans. Magn.* **50** (2014) 2101504.
- [4] A. Tou, T. Morimura, M. Nakano, T. Yanai, and H. Fukunaga, *J. Appl. Phys.* **115** (2014) 17A748.
- [5] 例えば, F.J. Cadieu, H. Hegde, E. Schloemann, and H.J. Van Hook, *J. Appl. Phys.* **76** (1994) 6059-6061.
- [6] Ya. L. Linetsky and N.V. Kornilov, *J. Mater. Engineering and Performance* **4** (1995) 188-195.

- [7] L. K. E. B. Serrona, A. Sugimura, N. Adachi, T. Okuda, H. Ohsato, I. Sakamoto, A. Nakanishi, M. Motokawa, D.H. Ping, and K. Hono, *Appl. Phys. Lett.* **82** (2003) 1751-1753.
- [8] Yuya Furukawa, Hiroaki Koga, Takeshi Yanai, Masaki Nakano, and Hirotohi Fukunaga, *IEEE Magn. Lett.* **8** (2017) 5502104.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 38 件)

Yuya Furukawa, Hiroaki Koga, Takeshi Yanai, Masaki Nakano, and Hirotohi Fukunaga, Anisotropic Sm-Co/ α -Fe Thick-Film Magnets Prepared by Two-Step Annealing, *IEEE Magn. Lett.* **8** (2017) 5502104 (Doi: 10.1109/LMAG.2016.2625262). 査読あり

A. Tou, T. Morimura, M. Nakano, T. Yanai, and H. Fukunaga, Magnetic properties and microstructure of Sm-Co/ α -Fe nanocomposite thick film-magnets composed of multi-layers over 700 layers, *J. Appl. Phys.* **115** (2014) 17A748 (Doi: 10.1063/1.4866842). 査読あり

R. Horikawa, H. Fukunaga, M. Nakano, and T. Yanai, Magnetic properties of isotropic and anisotropic SmCo₅/ α -Fe nanocomposite magnets with a layered structure simulated by micromagnetic theory, *J. Appl. Phys.* **115** (2014) 17A707 (Doi: 10.1063/1.4861558). 査読あり

Hirotohi Fukunaga, Akinori Tou, Masaru Itakura, Masaki Nakano, and Takeshi Yanai, Magnetic Properties of Sm-Co/ α -Fe Nanocomposite Thick Film-Magnets at Room and High Temperatures, *IEEE Trans. Magn.* **50** (2014) 2101504 (Doi: 10.1109/TMAG.2013.2276429). 査読あり

H. Fukunaga, R. Horikawa, M. Nakano, T. Yanai, T. Fukuzaki, and K. Abe, Computer Simulations of the Magnetic Properties of Sm-Co/ α -Fe Nanocomposite Magnets with a Core-Shell Structure, *IEEE Trans. Magn.* **49** (2013) 3240–3243 (Doi: 10.1109/TMAG.2013.2247030). 査読あり

〔学会発表〕(計 85 件)

Hirotohi Fukunaga, Masaki Nakano, Takeshi Yanai, and Masaru Itakura, Anisotropic Sm-Co/ α -Fe Thick Film-Magnets with Multi-Layered Structure, The 24th Inter. Workshop on Rare-Earth and Future Permanent Magnets and their Applications, Sep. 1st, 2016, Darmstadt (Germany).

Hirotohi Fukunaga, Hiroaki Koga, Yuya Furukawa, Masaki Nakano, Takeshi Yanai, Masaru Itakura, Magnetic Properties of Multi-layered Sm-Co/TM/ α -Fe/TM Nanocomposite Thick Film-magnet, Rare Earths 2016, June 8th, 2016. Hokkaido University

(Hokkaido,Sapporo).

H.Fukunaga, R.Horikawa, T. Yanai, M. Nakano, Micromagnetic Approaches to Future Magnets – SmCo₅/α-Fe Nanocomposite – Magnets, Aug. 5th, 2014, The 23rd Inter. Workshop on Rare-Earth and Future Permanent Magnets and Their Applications, Aug. 19th, 2014, Annapolis (USA).

福永博俊, 藤昭徳, 堀川遼, 柳井武志, 中野正基, 粉体粉末冶金協会平成 26 年度春季大会, 平成 26 年 6 月 3 日, 早稲田大学(東京都・新宿区)

Hirotooshi Fukunaga, Toward Next Generation Permanent Magnets, JSST 2013, July 5th, 2013, Jeju (Korea).

[その他]

研究室 HP :

<http://www.eee.nagasaki-u.ac.jp/labs/magnet/research.html>

6 . 研究組織

(1)研究代表者

福永 博俊 (FUKUNAGA, Hirotooshi)

長崎大学 工学研究科・教授

研究者番号 : 10136533

(2)研究分担者

中野 正基 (NAKANO, Masaki)

長崎大学 工学研究科・教授

研究者番号 : 20274623

森村 隆夫 (MORIMURA, Takao)

長崎大学 工学研究科・准教授

研究者番号 : 30230147

柳井 武志 (YANAI, Takeshi)

長崎大学 工学研究科・准教授

研究者番号 : 30404239