

平成 21 年 4 月 1 日現在

研究種目：特別研究促進費

研究期間：2008

課題番号：20900134

研究課題名（和文） パノスコピック形態制御による高次機能希土類系交換スプリング複合磁性薄膜の創製

研究課題名（英文） Creation of Highly Functional Exchange-Spring RE-TM Films by Panoscopic Assembling

研究代表者

福永 博俊 (FUKUNAGA HIROTOSHI)

長崎大学・工学部電気電子工学科・教授

研究者番号：10136533

研究成果の概要：

高出力パルスレーザを用いる PLD 法により、数十ナノメートル程度の Nd-Fe-B/ $\alpha$ -Fe 層を交互に 1000 層程度積層し、超多周期積層型交換スプリング厚膜磁石を作製することに成功した。作製した膜は等方性の磁気特性を示し、その最大エネルギー積は  $90 \text{ kJ/m}^3$  となった。さらに、補助レーザで基板ターゲット間を飛行するドロップレットを再アブレーションし、厚膜磁石の表面平滑性改善する技術を新たに開発した。今後、補助レーザを有する PLD 装置での膜組成制御技術を開発する必要がある。

また、数十  $\mu\text{m/h}$  の高速製膜条件下において、基板加熱法により異方性厚膜磁石を作製し、新たに開発した遮断成膜法と Ga の添加を組み合わせることにより、残留磁化  $0.95 \text{ T}$ 、保磁力  $876 \text{ kA/m}$ 、 $(BH)_{\text{max}}$   $146 \text{ kJ/m}^3$  の厚膜磁石の高速成膜を実現した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	5,000,000	0	5,000,000
年度			
年度			
年度			
年度			
総計	5,000,000	0	5,000,000

研究分野：磁気工学

科研費の分科・細目：

キーワード：磁性材料、パノスコピック、電子・電気材料、複合材料、PLD

## 1. 研究開始当初の背景

希土類合金は大きな磁気異方性および磁気ひずみを有し高性能磁石や超磁歪材料として利用されている。これらの材料の進歩は、従来、新合金の発見によって達成されてきたが、新合金の探索は必ずしも容易ではなく、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 合金や(Tb,Dy)Fe<sub>2</sub>合金を越えるポテンシャルを有する磁石合金や超磁歪合金は 20 年以上発見されていない。一方、

硬磁性（希土類合金）および軟磁性（遷移金属合金）の材料から構成される複合材料の組織をナノメートルスケールで制御し、結晶粒界での交換相互作用を調整しつつ硬軟複合磁性材料を創成すれば、従来の材料では実現できなかった高次機能を発現させることができる。しかしながら、交換結合複合磁性材料の特性は、相構成、結晶粒径、結晶形状、結晶配向、粒界での交換相互作用

用の強さ等に複雑に影響されるため、優れた特性を達成する最適ナノ組織の定量的設計法の確立と設計組織の実現方法のブレークスルーが不可欠である。

## 2. 研究の目的

本研究では、平成 19 年までに、配向を制御した希土類系交換スプリング硬軟複合磁性薄膜に高次機能を発現させるためのナノ組織を、マイクロマグネティクス理論を用いて定量的に設計する技術を開発すると共に、レーザ誘起プラズマプロセスを用いて膜構造をパノスコピックに制御し、異方性交換結合複合厚膜磁石および希土類系軟磁性複合超磁歪薄膜の創成を進めてきた。平成 20 年度においては、「Nd-Fe-B 系異方性厚膜磁石」及び「超多周期積層型 Nd-Fe-B 系交換スプリング厚膜磁石」の更なる特性改善に向けた検討を行う。

## 3. 研究の方法

厚膜磁石の作製には波長 355 nm の YAG レーザを用い、異方性付与には図 1 に示す基板前面加熱装置を用いた。超多周期積層膜の作製には、回転形複合ターゲットを有する PLD 装置を用いた。ドロップレットの削減は、図 2 に示すように、基板 ターゲット間を飛行するドロップレット補助レーザを用いて再アブレーションすることにより行った。

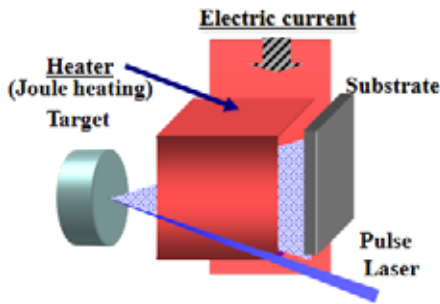


図 1 基板加熱 PLD 装置の概要

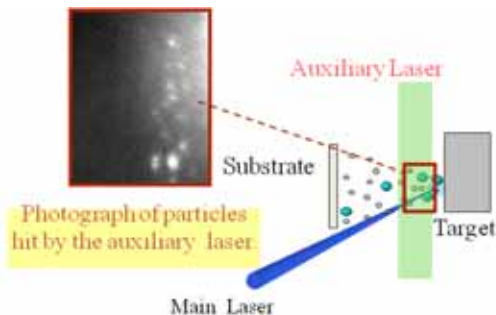


図 2 補助レーザを用いたドロップレットの再アブレーション

## 4. 研究成果

### (1) Nd-Fe-B 系異方性厚膜磁石の創成

前年までの研究により、Zr, Nb, Ga の添加により、保磁力を著しく改善できることが明らかになったので、Ga 入りのターゲットを用いて異方性厚膜磁石を作製した。ターゲットとしては Ga を微量添加した  $Nd_xFe_{14}B + Ga_{0.5 \text{ at.}\%}$  ( $x = 2.0, 2.4, 2.6$ ) ターゲット及び  $Nd_{2.4}Fe_{14}B$  ターゲットを用意し、成膜時間は 30 分とした。推定の基板温度は 873K である。

$Nd_{2.4}Fe_{14}B$  及び  $Nd_{2.4}Fe_{14}B + Ga_{0.5 \text{ at.}\%}$  ターゲットにより得られた約 20  $\mu\text{m}$  厚の試料の減磁曲線を図 3 に示す。Ga を添加することにより、その保磁力は 100 kA/m 程度増加し、600 kA/m を超える値が得られた。加えて、残留磁化値も 0.76 から 0.98 T へ向上し、Ga 添加は Nd-Fe-B 系異方性厚膜磁石の磁気特性向上に有効であることが明らかとなった。

この様子を X 線回折による結晶構造観察により検討した結果、Ga 添加の有無にかかわらず、 $Nd_2Fe_{14}B$  相の (004), (006), (008) 面ならびに (105) 面といった垂直異方化に起因する結晶面からの反射強度が強く観察された (図 4)。さらに、Ga 添加した試料において

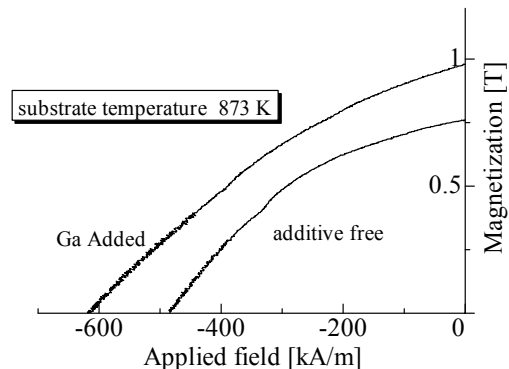


図 3  $Nd_{2.4}Fe_{14}B$  及び  $Nd_{2.4}Fe_{14}B+Ga_{0.5 \text{ at.}\%}$  ターゲットから作製した薄膜磁石の減磁曲線

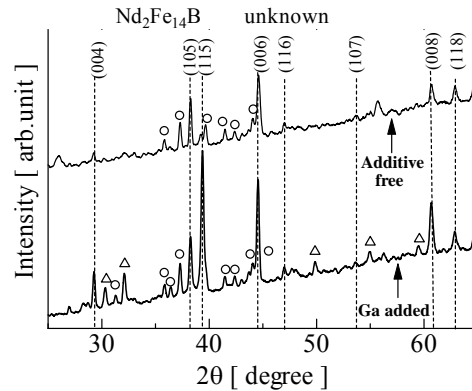


図 3  $Nd_{2.4}Fe_{14}B$  及び  $Nd_{2.4}Fe_{14}B+Ga_{0.5 \text{ at.}\%}$  ターゲットから作製した異方性厚膜磁石の X 線回折パターン

表 1 Ga 添加を施した異方性 Nd-Fe-B 厚膜磁石の磁気特性.

	$H_c$ [kA/m]	$M_r$ [T]	$(BH)_{max}$ [kJ/m <sup>3</sup> ]	$M_r / M_{r//}$	$M_r / M_{max}$
Nd <sub>2.0</sub> Fe <sub>14</sub> B + Ga <sub>0.5 at.%</sub>	495	1.00	96	3.45	0.8
Nd <sub>2.4</sub> Fe <sub>14</sub> B + Ga <sub>0.5 at.%</sub>	615	0.98	110	3.27	0.87
Nd <sub>2.6</sub> Fe <sub>14</sub> B + Ga <sub>0.5 at.%</sub>	876	0.95	146	2.88	0.93

は、上述した垂直異方化に起因するピークの反射強度が無添加のものと比較して増加することが明らかとなった。

以上の結果より, Ga 添加が配向性の向上に有効であることが確認された。残留磁化ならびに保磁力の向上は, Ga 添加の垂直方向への異方化に貢献する結晶粒の成長が促進されたためと考えている。

さらなる磁気特性向上を目的とし, Nd 量の異なる Ga 添加ターゲット用い同様な実験を行った。3 種類の Nd<sub>x</sub>Fe<sub>14</sub>B + Ga<sub>0.5 at.%</sub> (x = 2.0, 2.4, 2.6) ターゲットから作製した約 20 μm 厚試料の減磁曲線を図 5 に示す。Nd 量の増加に伴い保磁力は増加し, 前節で述べた無添加ターゲットで作製した試料の保磁力値を大

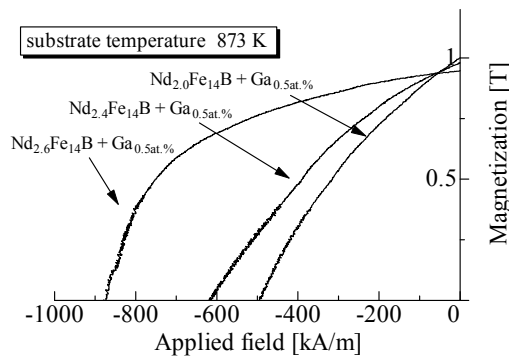


図 5 Nd<sub>x</sub>Fe<sub>14</sub>B + Ga<sub>0.5 at.%</sub> (x = 2.0, 2.4, 2.6) ターゲットから作製した異方性厚膜磁石の減磁曲線

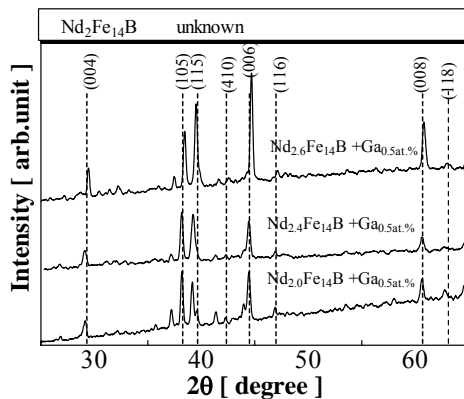


図 6 Ga 添加 Nd-Fe-B ターゲットから作製した異方性厚膜磁石の X 線回折パターン

幅に上回ることが確認された。残留磁化値に関しては Nd 量の増加に伴いやや減少する傾向があった。

表 1 に得られた磁気特性をまとめて示す。配向性の指標となる膜の面内方向と垂直方向の残留磁化値の比 ( $M_r / M_{r//}$ ) の値が, いずれの試料においても 3 程度に達することが確認された。加えて, M-H ループの角型性の指標となる残留磁化値と最大磁化値 (1600 kA/m の磁界を印加した際の磁化値) の比 ( $M_r / M_{max}$ ) より, Nd 量の増加に伴い角形性が向上していることも明らかになった。

図 5 示した試料について X 線回折パターンを図 6 に示す。いずれの試料の回折パターンにおいても, Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 相の (004), (006), (008) 面ならびに (105) 面に起因する結晶面からの反射ピークが観測されると共に, Nd 含有量の増加に伴い, それらのピーク強度が増加する様子が見られる。垂直方向への配向性の向上を評価するため, 「垂直方向への異方化に貢献する (008) 面」と「垂直異方化への影響が小さい (410) 面」(等方性試料において最も大きな反射ピークとして観測され, かつ他の結晶面と回折角が重複しない) の 2 つの結晶面の反射強度比  $I_{008} / I_{410}$  を算出した。その結果を図 7 に示す。等方性試料ではこの反射強度比が 0.94 程度であったのに対し, 異方性試料においては Nd 含有量 2.0, 2.4 at.% ターゲットに比べ 2.6 at.% の試料において,

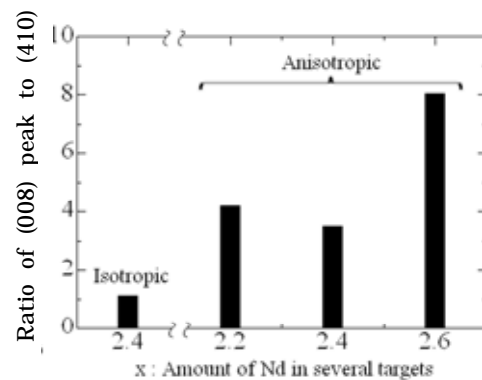


図 7 Nd<sub>x</sub>Fe<sub>14</sub>B + Ga<sub>0.5 at.%</sub> (x = 2.0, 2.4, 2.6) ターゲットから作製された厚膜磁石における (008) 回折ピークと (410) 回折ピーク強度の比

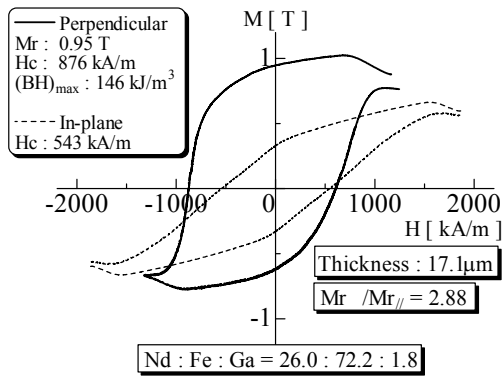
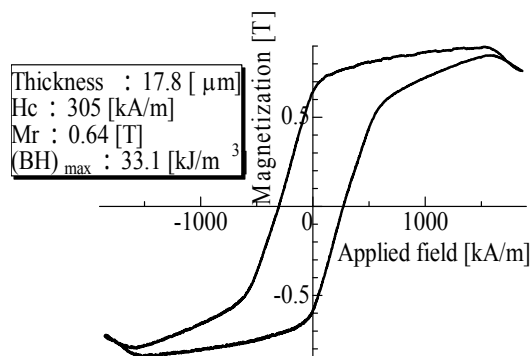


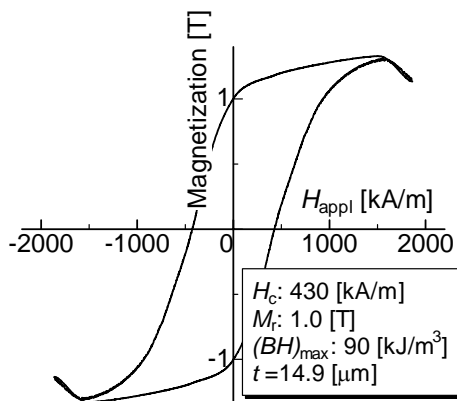
図8  $\text{Nd}_{2.6}\text{Fe}_{14}\text{B} + \text{Ga}_{0.5 \text{ at.}\%}$  ターゲットから作製された異方性厚膜磁石のヒステリシス曲線

その反射強度比が増加している傾向が了解される。

なお、本実験においては、 $\text{Nd}_{2.6}\text{Fe}_{14}\text{B} + \text{Ga}_{0.5 \text{ at.}\%}$ の組成を有するターゲットを用いた際に、垂直方向の残留磁化 0.95 T、保磁力 876 kA/m、 $(BH)_{\text{max}}$  146  $\text{kJ/m}^3$ の最も優れた磁気特性が得られた(図8)。この値は、Fig.9(a)に示した Ga 添加なしの磁石における $(BH)_{\text{max}}$  値の約



(a) 補助レーザーあり



(b) 補助レーザーあり

図9 補助レーザーの有無による磁気特性の変化

2倍の値である。

## (2) 超多周期積層型 Nd-Fe-B 系交換スプリング厚膜磁石の創成

前年までの研究により、補助レーザーを利用したシステムでドロップレットを削減できることが確認できたので、補助レーザーが磁気特性に及ぼす影響を検討した。

図9(a)に補助レーザーを有する PLD 装置を用いて  $\text{Nd}_{2.6}\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$  複合ターゲットから作製した厚膜のヒステリシス曲線を示す。成膜に際しては、補助レーザー遅延時間を 50  $\mu\text{sec}$  としている。この結果を図9(b)に示した補助レーザーなしで作製した超多周期積層厚膜交換スプリング磁石の特性と比較すると、補助レーザーの照射により磁気特性が著しく劣化していることが了解される。

著しい特性劣化の原因を検討するために、EDX により膜中の Nd 含有量を測定した。Nd 含有量の測定結果と得られた最大エネルギー積 $(BH)_{\text{max}}$ の関係を図103に示している。なお B の同定が困難であったため、Nd と Fe のみを定量分析した。図には、補助レーザーを用いず、通常の PLD 法で成膜した試料の結果が

で、補助レーザーを用いて作製した試料の結果がで示されている。補助レーザーを用いて作製した試料の Nd 含有量が、補助レーザーを用いず作製した試料のそれに比べて少ないことが了解される。同様な傾向は  $\text{Nd}_{2.6}\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{Fe}_3\text{B}$  複合ターゲットから作製した厚膜についても見られた。

これらの結果より、補助レーザーを用いて作製した膜では Nd 含有量の減少による保磁力低下が $(BH)_{\text{max}}$  低下の一因であると考えられる。Nd 含有量が減少した原因として、ターゲット-基板間を飛行する Nd-Fe-B 及び $\alpha\text{-Fe}$  (または  $\text{Fe}_3\text{B}$ ) ドロップレットのうち前者のみ選択的にアブレーションされ、基板以外の方向に飛散した結果、Nd 含有量が減少した可能性が考えられ。組成変化の原因及びその補償法の検討が今後の課題として残った。

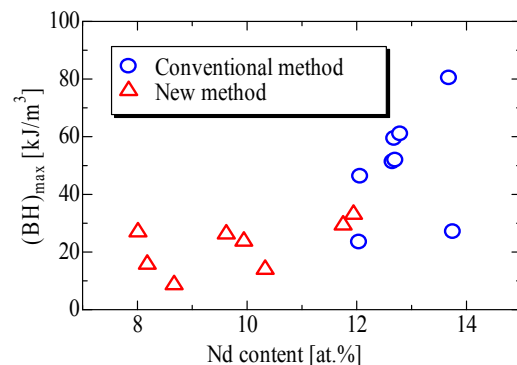


図10  $\text{Nd}_{2.6}\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{Fe}_3\text{B}$  複合ターゲットから作製した超多周期複合厚膜磁石における Nd は入寮と最大エネルギー積 $(BH)_{\text{max}}$  の関係

## 5 . 主な発表論文等

### [ 雑誌論文 ] ( 計 7 件 )

M. Nakano, S. Tsutsumi, T. Yanai, F. Yamashita, and H. Fukunaga, “PLD-fabricated anisotropic Nd-Fe-B thick films with Ga additive”, *J. Appl. Phys.* Vol.105, 07A739 -1 ~ 3 (2009) 査読あり

M. Nakano, H. Takeda, F. Yamashita, T. Yanai, and H. Fukunaga, “Improvement in magnetic properties of PLD-made Nd-Fe-B thick film magnets”, *IEEE Trans. Magn.*, Vol.44, pp.4199-4201, (2008) 査読あり

Fumitoshi Yamashita, Yukihiro Okada, Kiyomi Kawamura, Hiroshi Murakami, Masaki Ogushi, Masaki Nakano, and Hirotooshi Fukunaga, “Preparation of ring-shaped rare earth bonded magnets with continuously controlled anisotropy directions. *Proc. 20<sup>th</sup> Workshop on Rare Earth Permanent Magnets and Applications*, pp.91-94 (2008) 査読あり

### [ 学会発表 ] ( 計 20 件 )

H. Fukunaga, Y. Sakai, H. Nakayama, M. Nakano, T. Yanai, M. Ishimaru, M. Itakura, and F. Yamashita, “Magnetic properties and microstructure of multi-layered nanocomposite thick film magnets prepared by PLD method”, 53nd Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials, 2008 年 11 月 11 日, Austin (USA)

H. Fukunaga, H. Nakayama, M. Nakano, T. Yanai, “Multi-Layered Nanocomposite Thick-Film-Magnets Prepared bu PLD Method”, The First International Conference on RARE EARTH MATERIALS, 2008 年 9 月 23 日, Wroclaw (Poland)

H. Fukunaga, K. Nakayama, M. Nakano, M. Ishimaru, M. Itakura, and F. Yamashita, ”Improvement in Morphology and Magnetic Properties of Thick Nanocomposite Film-Magnets with Multi-Layered Structure”, *IEEE International Magnetics Conference 2008*, 2008 年 5 月 7 日, Madrid (Spain)

## 6 . 研究組織

### (1) 研究代表者

福永 博俊 (FUKUNAGA HIROTOSHI)  
長崎大学・工学部電気電子工学科・教授  
研究者番号：10136533

### (2) 研究分担者

中野 正基 (NAKANO MASAKI)  
長崎大学・工学部電気電子工学科・准教授  
研究者番号：20274623

柳井 武志 (YANAI TAKESHI)

長崎大学・工学部電気電子工学科・助教

研究者番号：30404239

### (3) 連携研究者