

翻訳論文 熱処理によるDy/Cuキャップ層のNd-Fe-B 薄膜への影響

著者	中川 綾介, 土井 正晶, 嶋 敏之
雑誌名	東北学院大学工学部研究報告
巻	50
号	1
ページ	33-36
発行年	2016-02
URL	http://id.nii.ac.jp/1204/00000537/

熱処理による Dy/ Cu キャップ層の Nd-Fe-B 薄膜への影響

Effect of Dy/ Cu Cap Layers for Nd-Fe-B Thin Films After Heat Treatment

中川 綾介* 土井 正 晶* 嶋 敏 之*

Ryosuke NAKAGAWA Masaaki DOI Toshiyuki SHIMA

Abstract: In order to understand the coercivity mechanism of Nd-Fe-B magnets, we have investigated the effect of Dy/ Cu cap layers for Nd-Fe-B thin films after heat treatment. Remarkable enhancement of the coercivity was obtained for the Nd-Fe-B thin films prepared at 520 °C followed by the post annealing at 625 °C. Especially, the value of H_C was changed from 5.7 kOe to 25.0 kOe for Nd-Fe-B (100 nm)/ Dy (4 nm)/ Cu (2 nm) thin film. This result suggests that the volume fraction of Dy and Cu layers is close to a eutectic composition of binary Dy-Cu alloys, and Dy is thought to infiltrate into both $Nd_2Fe_{14}B$ phase and grain boundary phase.

Keywords: Nd-Fe-B thin film, grain boundary phase, diffusion, eutectic reaction

本論文の翻訳元

本論文は

R. Nakagawa, M. Doi, T. Shima: "Effect of Dy/ Cu cap layers for Nd-Fe-B thin films after heat treatment", Proc. of *The 23rd International Workshop on Rare-Earth and Future Permanent and their Applications (REPM2014)*, 154/156, (2014)

を翻訳したものであり、併せて参照頂きたい。

1 はじめに

Nd-Fe-B 焼結磁石[1]は全ての永久磁石の中で最も高い最大エネルギー積を示すことから多岐に渡るアプリケーションに使用される。とりわけ、ハイブリッド車や電気自動車等の駆動モータへの使用が近年増加しており、また環境問題への配慮から将来に渡り増加することが見込まれる。Nd-Fe-B 焼結磁石は 315 度と比較的低いキュリー温度を示すため、高い耐熱性を実現するためには Dy や Tb のような重希土類元素と Nd との置換が必要不可欠となっている[2]。しかしながら、重希土類元素の希少性と偏在性により Dy フリーや省 Dy における永久磁石が強く必要とされている。耐熱性を担っているのは保磁力であるが、保磁力機構を理解するためには $Nd_2Fe_{14}B$ 相間の結晶粒界の構造と化学的性質が重要な役割を果たしている事が知られている。近年の研究では焼結直後の熱処理によって、

Nd リッチ及び Cu リッチ合金相を有する結晶粒界が $Nd_2Fe_{14}B$ 相間の磁氣的結合を減少させる事が明らかとなった[3-4]。したがって、より少量の Dy における保磁力増加のためには結晶粒界の制御が必須となる。そのためには Dy を含む Nd-Fe-B 焼結磁石の結晶粒界内の微細組織を調査することが重要である。加えて、Nd-Fe-B 磁石の理想的な微細組織を実現するためには薄膜作成法が強力かつ利便性のある手段の1つとして知られている[5]。本研究では Nd-Fe-B 焼結磁石の保磁力機構を理解するため、Nd-Fe-B 層上に様々な条件において Dy 及び Cu キャップ層を成膜した試料を作製し、熱処理によるキャップ層の結晶粒界への拡散の効果を詳細に調査した。

2 実験方法

試料は超高真空マグネトロンスパッタリング装置により作製した。到達真空度は 5×10^{-8} Pa 以下である。Nd-Fe-B 層の組成は Fe、 $Fe_{80}B_{20}$ (at%)及び Nd のターゲットを同時スパッタにより制御し、また電子線マイクロアナライザ(EPMA)により $Nd_{14.2}Fe_{78.2}B_{7.6}$ と決定した。初めに熱酸化皮膜付 Si 基板上に 520 度において Mo 層を 10 nm 成膜し、その後 Nd-Fe-B 層を成膜した。Nd-Fe-B 層厚は 100 nm に固定し、また Nd-Fe-B 層は Dy 及び Cu キャップ層の成膜前に 2 つの異なる状態を準備した。1 つ

* 東北学院大学大学院

は結晶状態、一方はアモルファス状態である。基板温度が 520 度近傍では Nd-Fe-B 層の構造は部分的に結晶性を示すが、ほとんどはアモルファスの状態である。しかしながら、600 度において 30 分間の熱処理を施す事で構造は結晶となる。Nd-Fe-B 層を成膜後、基板を室温に冷まし、Dy 及び Cu キャップ層を成膜した。Dy 層厚は 0 nm から 10 nm の範囲で変化させ、Cu 層厚は 2 nm に固定した。その後、試料の酸化保護のため室温において Mo 層を 10 nm 成膜した。最後に、キャップ層の拡散のため、625 度において 30 分間の熱処理を行なった。構造解析は Cu の K α 線を用いた X 線回折装置(XRD)により行なった。磁化曲線は最大印加磁場が ± 70 kOe を有する超伝導量子干渉磁束計(SQUID)を使用し測定した。

3 結果と考察

3.1 Nd-Fe-B 層成膜後に熱処理をした場合の Dy 及び Cu キャップ層の影響

Dy 層の体積分率が結晶化した Nd-Fe-B 薄膜の構造へ及ぼす影響を調べるため、Dy 層厚を変化させた。Nd-Fe-B (100 nm)/ Dy (t_{Dy} nm)/ Cu (2 nm) 薄膜の X 線回折パターンを図1に示す。これより、すべての試料において Nd-Fe-B 層における Nd₂Fe₁₄B 相の c 面からのピーク強度が明瞭に観察

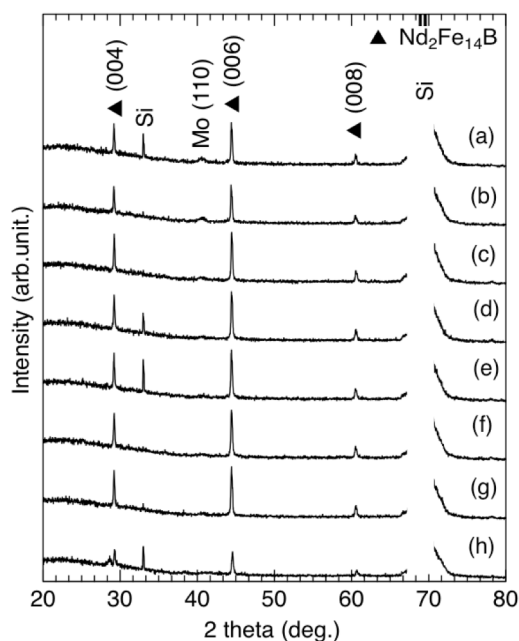


図1 Nd-Fe-B (100 nm)/ Dy (t_{Dy} nm)/ Cu (2 nm) 薄膜の X 線回折パターン。Nd-Fe-B 層成膜後、試料は 600 度において熱処理を行なった。試料はそれぞれ(a): キャップ層無し, (b) Dy 層厚 0 nm, (c) 1 nm, (d) 2 nm, (e) 3 nm, (f) 4 nm, (g) 5 nm, (h) 10 nm である。

された。これは Nd-Fe-B 層が c 軸膜面垂直方向にコラム構造を有し結晶成長していることを示唆している。加えて、Dy 層厚が 10 nm の試料において $2\theta = 28.6$ 度に Nd₂Fe₁₄B 相の(220)面からのピークが同定された。しかしながら、Dy 及び Cu 層に相当するピークは観察されなかった。

次にこれら試料における磁化曲線を図 2 に示す。全ての試料は膜面垂直方向(実線)、膜面水平方向(破線)において測定した。これより、Nd-Fe-B 層に Dy 及び Cu キャップ層を成膜した試料では、キャップ層を成膜しない試料よりわずかに高い保磁力を示した。しかしながら、保磁力の顕著な増加は観察されなかった。これは、結晶化した Nd-Fe-B 層上に成膜された Dy 及び Cu キャップ層が 625 度の熱処理では十分に浸透しなかったことが示唆される。

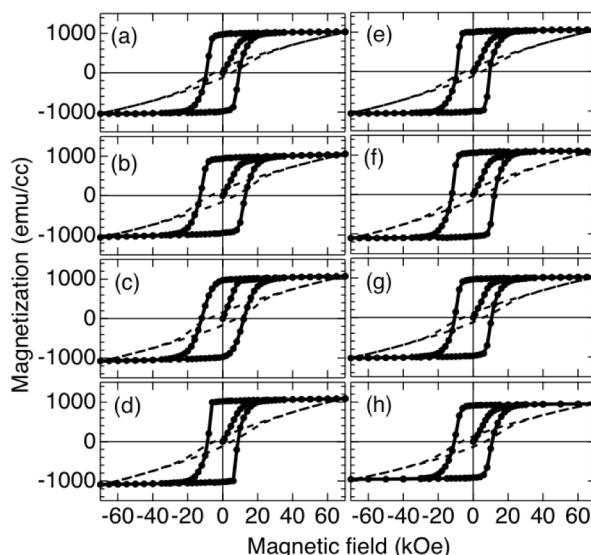


図2 Nd-Fe-B (100 nm)/ Dy (t_{Dy} nm)/ Cu (2 nm) 薄膜の磁化曲線。Nd-Fe-B 層成膜後、試料は 600 度において熱処理を行なった。試料はそれぞれ(a): キャップ層無し, (b) Dy 層厚 0 nm, (c) 1 nm, (d) 2 nm, (e) 3 nm, (f) 4 nm, (g) 5 nm, (h) 10 nm である。

3.2 Nd-Fe-B 層成膜後に熱処理をしない場合の Dy 及び Cu キャップ層の影響

Dy 層の体積分率がアモルファス状態の Nd-Fe-B 薄膜の構造へ及ぼす影響を調べるため、Nd-Fe-B (100 nm)/ Dy (t_{Dy} nm)/ Cu (2 nm) 薄膜の X 線回折パターンを図 3 に示す。520 度において Nd-Fe-B 層を成膜後、基板温度を室温に下げ、その後 Dy 及び Cu 層を成膜した。これより、すべての試料において Nd-Fe-B 層の c 面からのピーク強度が明瞭に観察されが、図1と比較して重要な変化は確認されなかった。

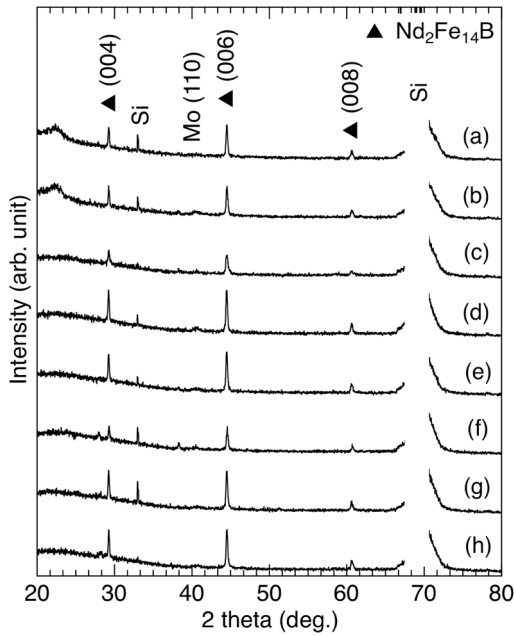


図3 Nd-Fe-B (100 nm)/ Dy (t_{Dy} nm)/ Cu (2 nm) 薄膜の X 線回折パターン。Nd-Fe-B 層成膜後、基板温度を室温に下げた。試料はそれぞれ(a): キャップ層無し, (b) Dy 層厚 0 nm, (c) 1 nm, (d) 2 nm, (e) 3 nm, (f) 4 nm, (g) 5 nm, (h) 10 nm である。

次にこれら試料における磁化曲線を図4に示す。これより、Dy 層厚を増加させるに従い保磁力は増加し、Dy 層厚 4 nm において最大値 25 kOe を示した。この増加は Dy 及び Cu 層の組成が 2 元 Dy-Cu 合金の共晶組成にほとんど近づいた事を示唆している。そのため、Dy 及び Cu 層が主相である $Nd_2Fe_{14}B$ 相及び結晶粒界に浸透したのではないかと考えられる。しかしながら Fe と Dy の磁気モーメントにおける反強磁性結合のため、残留磁化が減少した。

3.3 異なる 2 つの状態の Nd-Fe-B 層における保磁力の比較

Nd-Fe-B (100 nm)/ Dy (t_{Dy} nm)/ Cu (2 nm) 薄膜において Dy 層厚の変化に対する保磁力の値を図5に集約した。これより、Nd-Fe-B 層成膜後に熱処理を行った試料では顕著な変化は得られないが、一方で熱処理を行わない試料では Dy 層厚の増加に従い保磁力が増加した。特に、Dy 層厚が 4 nm の試料において 25.0 kOe と最大の保磁力が得られた。これは $Nd_2Fe_{14}B$ 粒の周囲に反転磁区形成と磁壁移動を妨げる $(Nd,Dy)_2Fe_{14}B$ シェル相 [6-9] が形成されたためと考えられる。

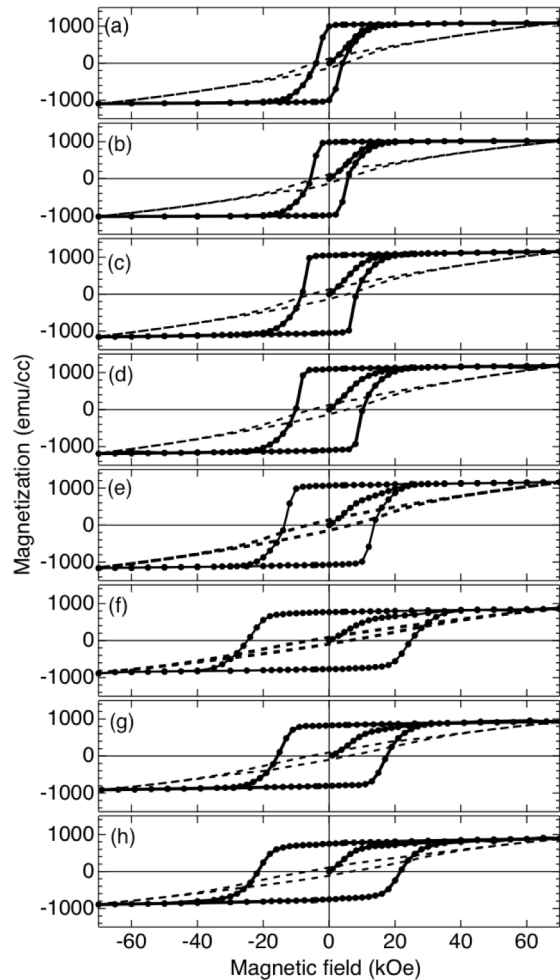


図4 Nd-Fe-B (100 nm)/ Dy (t_{Dy} nm)/ Cu (2 nm) 薄膜の磁化曲線。Nd-Fe-B 層成膜後、基板温度を室温に下げた。試料はそれぞれ(a): キャップ層無し, (b) Dy 層厚 0 nm, (c) 1 nm, (d) 2 nm, (e) 3 nm, (f) 4 nm, (g) 5 nm, (h) 10 nm である。

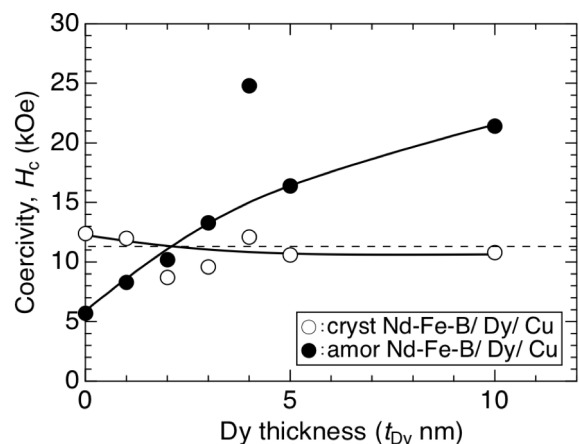


図5 Nd-Fe-B (100 nm)/ Dy (t_{Dy} nm)/ Cu (2 nm) 薄膜の保磁力に対する Dy 層厚の影響。白丸と黒丸はそれぞれ Nd-Fe-B 層成膜後に熱処理を行った試料、行わなかった試料を表している。破線はキャップ層を成膜しない Nd-Fe-B (100 nm) 単層膜の結果を表している。

4 まとめ

本研究では Nd-Fe-B 層の結晶状態及びアモルファス状態に対して Dy 及び Cu キャップ層が及ぼす影響を調査した。結晶化した Nd-Fe-B 層上に成膜した Dy 及び Cu 層は 625 度における熱処理では十分に浸透せず、一方でアモルファス状態の Nd-Fe-B 層上に成膜した試料では主相である $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相と結晶粒界に浸透するものと考えられる。結果として、Nd-Fe-B 層成膜後に熱処理を行わない場合、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 粒の周囲に反転磁区形成と磁壁移動を妨げる $(\text{Nd,Dy})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ シェル相が形成し、Dy 層厚が 4 nm の試料において 25 kOe と最大の保磁力が得られた。

5 謝辞

本研究は、文部科学省によるハイテクリサーチセンター整備事業の一部により支援を受け、東北学院大学のハイテクリサーチセンターにて行われた。

参考文献

- [1] M. Sagawa, S. Fujimura, N. Togawa, H. Yamamoto, Y. Matsuura: “New material for permanent magnets on a base of Nd and Fe”, *J. Appl. Phys.*, Vol.55 (1984), 2083/2087
- [2] M. Sagawa, S. Hirosawa, K. Tokuhara, H. Yamamoto, S. Fujimura, Y. Tsubokawa, and R. Shimazu: “Dependence of coercivity on the anisotropy field in the Nd-Fe-B type sintered magnets”, *J. Appl. Phys.*, Vol.61 (1987), 3559/3561
- [3] S. Suzuki, Y. Hatayama, H. Iwama, and T. Shima: “Effect of heat treatment on the magnetic properties for Nd-Fe-B/ Nd-Cu multilayer films”, *IEEE Trans. Magn.*, Vol.47 (2011), 2796/2799
- [4] T. Sato, N. Oka, T. Ohsuna, Y. Kaneko, S. Suzuki and T. Shima: “Enhancement of coercivity for Nd-Fe-B thin films by the infiltration of Nd-Cu alloy cap layer”, *J. Appl. Phys.*, Vol.110(2) (2011), 023903/023903-4
- [5] T. Shima, K. Sato, Y. Mishina, Y. Ohtsuki, H. Iwama: “Magnetic domain observation of Nd-Fe-B/ Nd-Cu thin films deposited on Si substrate”, *J. Jpn. Inst. Metal*, Vo.76 (2012), 52/58
- [6] H. Nakamura, K. Hirota, M. Shima, T. Minowa, M. Honshima: “Magnetic properties of extremely small Nd-Fe-B sintered magnets”, *IEEE Trans. Magn.*, Vol.41 (2005), 3844/3846
- [7] H. Suzuki, Y. Satsu, M. Komuro: “Magnetic properties of a Nd-Fe-B sintered magnet with Dy segregation”, *J. Appl. Phys.*, Vol.105(07) (2009), A734/A734-3
- [8] K. Hirota, H. Nakamura, M. Shima, T. Minowa, M. Honshima: “Coercivity enhancement by the grain boundary diffusion process to Nd-Fe-B sintered magnets”, *IEEE Trans. Magn.*, Vol.42 (2006), 2909/2911
- [9] H. Seperi-Amin, T. Ohkubo K. Hono: “Grain boundary structure and chemistry of Dy-diffusion processed Nd-Fe-B sintered magnets”, *J. Appl. Phys.*, Vol.107(09) (2010), A745/A745-3