

宝野 和博

(独)物質・材料研究機構・磁性材料ユニット・フェロー

ネオジム磁石の高保磁力化

§1. 研究実施体制

(1)「宝野」グループ

- ① 研究代表者: 宝野 和博 (物質・材料研究機構・磁性材料ユニット、フェロー)
- ② 研究題目: 微細構造解析及びモデル実験による保磁力発現機構の解明
 - ・微細構造と保磁力
 - ・マイクロマグネティクス計算による磁化反転シミュレーション

(2)「佐久間」グループ

- ① 主たる共同研究者: 佐久間 昭正 (東北大学大学院工学研究科・応用物理学専攻、教授)
- ② 研究項目: 電子状態の第一原理計算による界面磁性の研究
 - ・第一原理による粒界相の電子状態計算

(3)「嶋」グループ

- ① 主たる共同研究者: 嶋 敏之 (東北学院大学・工学部・教授、工学総合研究所ナノ材料工学研究部門長)
- ② 研究題目: 薄膜による保磁力メカニズム解明とナノコンポジットのモデル実験

§ 2. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(3-1)に対応する)

1. さまざまな Nd-Fe-B 系磁石の微細構造解析

(1) 研究のねらい、概要

Nd-Fe-B 磁石の微細構造についてマルチスケール解析を実施し、保磁力と微細構造の因果関係を検討し、保磁力メカニズムを解明する。また、有限要素法をベースとしたマイクロマグネティクス計算による磁化反転シミュレーションから、組織の保磁力への依存性を検討し、実験結果と統括し、Nd-Fe-B 磁石で Dy を使わずに $m_0H_c > 3$ T 保磁力を達成する。

(2) 研究進捗状況、研究成果

焼結磁石・液体急冷磁石・HDDR 磁石の微細構造の SEM, TEM, 3DAP によるマルチスケール解析を実施した。焼結磁石においては、結晶粒径が $2\ \mu\text{m}$ 以下の微細粒磁石について、SEM 反射電子(BSE)像、インレンズ2次電子(SEI)像、TEM 観察を併用し、Nd リッチ粒界3重点の相の同定を行い(図 1)、酸化物が高密度で分布し、金属 Nd リッチ相が欠乏している領域では、保磁力向上に寄与する Nd リッチ粒界相の形成が十分では無いことが明らかになった。これは、最終熱処理過程で、金属 Nd リッチ相が粒界相形成に寄与していることを示すものである。

また、HDDR 磁石については、比較的低温の融点を有する Nd-Cu の合金粉末を HDDR 磁粉と

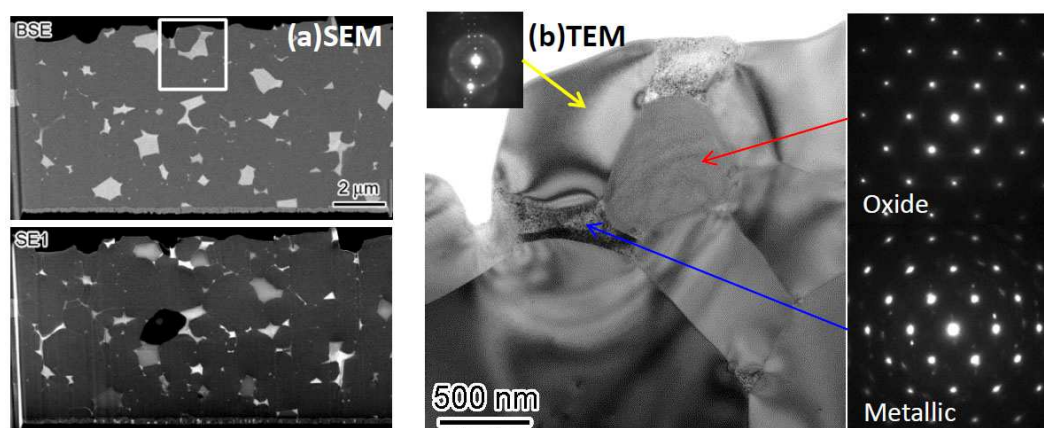


図 1 焼結磁石同一視野の(a)SEM、(b)TEM によるマルチスケール組織解析例

混合、加熱することで、粒界相の Nd 組成を向上させることが保磁力向上に有効であることが明らかになった。この原理を利用して、HDDR 粉を Nd-Cu や Nd-Al と混合・スパークプラズマ焼結装置で低温焼結を行うことにより $m_0H_c = 2$ T の高保磁力磁石を達成した。但し、結晶磁化容易軸の分散が高いために、残留磁化も低下しており、これをさらに改善する必要がある。

以上の解析結果より、粒界相の高 Nd 化と、高 Nd 粒界相を均一に形成することが保磁力向上に非常に重要であることが明らかになり、今後も高 Nd 組成に寄与する添加元素、プロセスの最適化に取り組んでいく。また、液体急冷磁石試料についても、ホットプレスや熱間圧延を用いて微細組織を最適化し、保磁力向上を計っていく。

2. モデル実験

(1) 研究のねらい・概要

高い保磁力を得るための理想構造を実験的に確立するための薄膜モデル実験として、単磁区粒子径焼結磁石を模した多結晶配向膜を超高真空スパッタ装置により作製し、それらの粒間結合を希土類元素および非磁性元素等の添加元素を拡散させることにより、粒間結合による保磁力変化の実験を行う。また、高保磁力化したNd₂Fe₁₄B薄膜に高い磁化を持つFeCo相を交換結合させたNd₂Fe₁₄B/FeCo ナノコンポジット磁石の原理検証に拡張する。

(2) 研究進捗状況、研究成果

まず、Nd-Fe-B 薄膜を熱酸化 Si 基板上的 Ta バッファ層上に生長させ、(001)に柱状成長した強い垂直磁化膜を作成した。これらの薄膜の保磁力は膜厚保 80 nm で 1.4 T であったが、Nd, Nd/Cu, Nd/Au 層を積層し、それらを加熱すると、Nd または Nd/Cu, Nd/Ag が Nd₂Fe₁₄B 結晶粒界にそって拡散し、粒間結合を弱める結果、保磁力が最高 2.95 T まで向上することを見出した。この高保磁

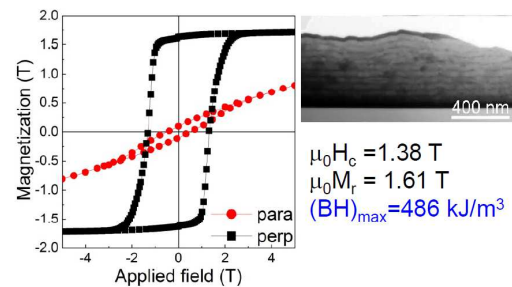


図 2 Nd₂Fe₁₄B/Ta/Fe₆₅Co₃₅ ナノコンポジット磁石薄膜

力垂直磁化膜と Fe₆₅Co₃₅ 合金相を交換結合することにより、磁化の高い Nd₂Fe₁₄B/FeCo ナノコンポジット膜の作製を試みた。Nd₂Fe₁₄B を軟磁性相の FeCo と直接交換結合させると Nd₂Fe₁₄B 膜の保磁力が消失してしまうので、交換結合を緩めかつ Nd₂Fe₁₄B と FeCo の合金反応を抑制するために Ta 膜を挟んだ。その結果、Ta(50 nm)/NdFeB(30 nm)/Nd(3 nm)/Ta(1 nm)/Fe₂Co(10 nm)Ta(1 nm)]N/NdFe(30 nm)/Nd(3 nm)/Ta(20 nm)の N=9 の積層膜で、 $m_0 H_c = 1.38 \text{ T}$, $m_0 M_r = 1.61 \text{ T}$, $(BH)_{\max} = 486 \text{ kJ/m}^3$ の高い最大エネルギー積を実現することが出来た(図 2)。今後、マイクロマグネティクスを用いて、ナノコンポジット薄膜の磁化反転におけるハード・ソフト相の交換結合が保磁力に及ぼす影響を調査し、保磁力を下げずに最大エネルギー積を増大させる条件を見出す。

3. マイクロマグネティクス計算

(1) 研究のねらい

実験的に決定された結晶配向、結晶粒、粒界組成などをマイクロマグネティクス計算のパラメータとして、磁化反転挙動の計算機実験をおこない、微細構造の保磁力に及ぼす影響について検討する。また、実験的にどのような微細構造を実現するのが良いかという方針を得るために、さまざまな微細組織をモデルとして構築し、その磁化過程のマイクロマグネティクスでシミュレートし、高い保磁力、高い $(BH)_{\max}$ を実現できる微細構造を薄膜実験で実証する。

(2) 研究進捗状況、研究成果

結晶粒径、粒界の磁気特性を考慮し、有限要素法をベースとしたマイクロマグネティクス計算による磁化反転挙動の計算機実験をおこなった。粒界相の厚さが 5nm 未満では、粒界相の磁気特性を変えても保磁力に差が見られず、実際の TEM 観察から得られる膜厚は 5nm 程度であることから、粒界相を 5nm 幅とし、平均粒径を $0.7 \mu\text{m}$ から $2.7 \mu\text{m}$ まで変えたモデルを作成し、磁化過程をシミュレートした。図 3(a)は計算で得られた磁化曲線で、実際の微細粒焼結磁石で観察された初磁化曲線の特徴を定性的に再現している。初磁化は多磁区粒子内の磁壁移動により進行するが、単磁区化した粒子の場合、取り囲む粒界部分に磁壁がピンングされ、磁化反転が遅れて進行し(図 3(b))、初磁化曲線が2段階になることが明らかになった。また、単磁区化した粒子の磁化反転は保磁力とほぼ等しい外部磁化で起きることから、保磁力向上には、単磁区化した粒子の反転磁区形成を如何にして抑制するかが重要であると考えられる。現在、微細組織をより精密に制御できるソフトの導入を検討しており、今後より現実的な微細組織モデルによる磁化反転挙動のシミュレートを実施する。

4. 電子状態の第一原理計算による界面磁性の研究

(1) 研究のねらい

実験的に決定された Nd-Fe-B 磁石の粒界相の磁気特性を、バルク状態と粒界状態について第一原理計算

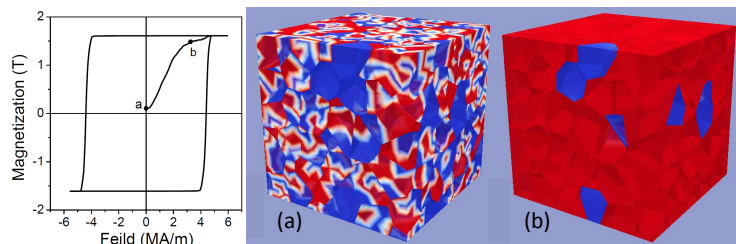


図 3 (a)消磁状態の磁区構造と、(b)磁化が飽和する前の磁区構造

に基づく電子状態から評価し、Nd-Fe-B 結晶粒の粒界近傍の磁気特性(主に磁気異方性)に与える影響を調べる。

(2) 研究進捗状況、研究成果

第一原理による粒界相の電子状態計算: 実用的な焼結磁石では磁気特性をになう $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相はいくつかの Nd リッチ相と呼ばれる相とさまざまな界面を構成している。最近の NIMS グループによる解析によると Nd リッチ相は hcp-Nd, fcc-NdO, hcp-Nd₂O₃、さらに結晶粒界に薄く存在するアモルファス相の少なくとも4種類の副相があり、これらが $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ と界面を構成している。Nd-Fe-B 磁石の保磁力は、これらの相の磁気特性、およびこれらと接する $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相の界面近傍における磁気特性に大きく影響されると考えられる。粒界相が強磁性的性質を持つ場合、これらの相内の異方性の小さい部分から反転磁区が核生成し、このときの臨界磁界が保磁力を決めている可能性がある。これまで、本研究代表者のグループの Cs-STEM を用いた詳細な検討により、実際の焼結磁石の粒界相の組成や組織が明らかにされつつあり、それらの構造に関する情報を踏まえた上で電子論的立場から粒界相の磁気特性を定量レベルで明らかにすることは、保磁力の発現機構を解明する上で重要なステップと考える。

H23年度は、これらの相がどのような安定構造を持つかを第一原理計算に基づく分子動力学計算から検討する予定であったが、現時点で計算に必要な(実験的な)情報が不足していることから、

今回は構造を仮定して電子状態と磁気特性の評価を行った。

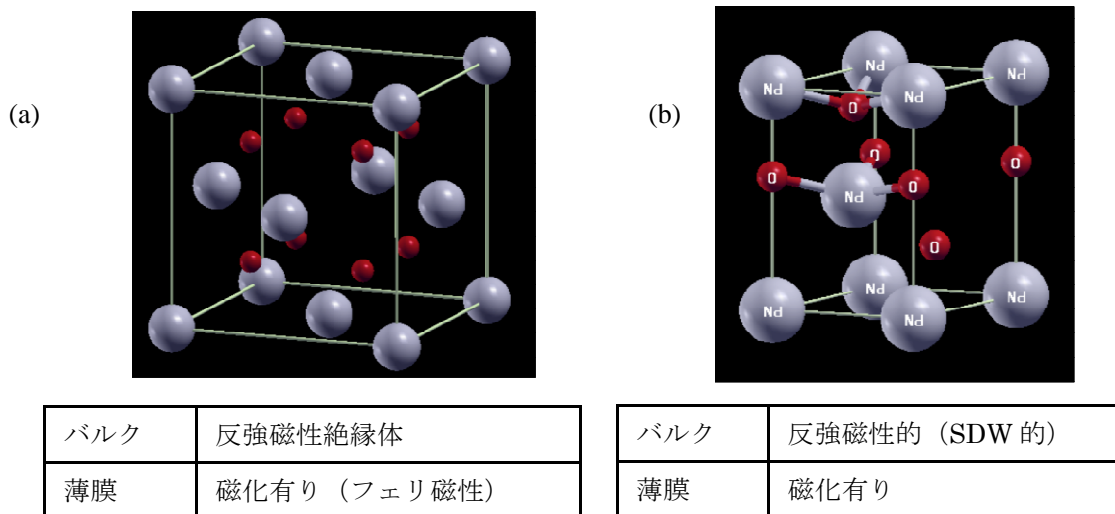


図4 (a)NdO₂と(b)Nd₂O₃の結晶構造 (上) と磁気特性の計算結果 (下表)

図4(a),(b)に計算の対象としたNdO₂とNd₂O₃の結晶構造を示す。FLAPWを用いた電子状態の計算から、両者ともバルクでは反強磁性の絶縁体であることが示された。ただし、ここでは4f電子はオープンコアとして扱っている。次に、粒界相を想定して、真空に接する薄膜(スラブ)構造の電子状態の計算を行ったところ、いずれも強磁性状態が最安定状態であることが結論された。この強磁性状態は真空表面にキャリアが生じることによってもたらされたものであることから、真空以外の金属相に接する場合も同様に強磁性金属になることが期待される。

§3. 成果発表等

(3-1) 原著論文発表

● 論文詳細情報

1. 嶋敏之、佐藤浩太郎、三品由利子、大槻知裕、岩間弘樹，“Si 基板上に作製した Nd-Fe-B/Nd-Cu 薄膜の磁場中磁区構造観察”，日本金属学会誌第 76 巻第 1 号 (2012)52-58. 特集「永久磁石材料の現状と将来展望」

(3-2) 知財出願

なし