

「元素戦略を基軸とする物質・材料の革新的機能の創出」  
平成 23 年度採択研究代表者

H24 年度  
実績報告

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、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  $\mu_0 H_c > 3$  T 保磁力を達成する。

#### (2) 研究進捗状況、研究成果

焼結磁石では、結晶粒が  $1 \mu\text{m}$  程度にまで微細化されると、初磁化過程において 2 段の磁化過程を示すようになることが報告されている。こうした 2 段の磁化過程の主な原因は、磁壁の移動が結晶粒界によりピンングされることが示唆されているが、実験的にそれを証明した例はない。そこで、商用磁石、および 2 段の磁化挙動を示す微細粒磁石について SEM、およびローレンツ TEM による観察を行い、初磁化過程における磁化挙動と結晶粒径の関連について調査した。解析の結果、図1(a)に示すように、商用磁石の SEM 像では、観察領域内に、metallic-Nd、 $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 、fcc- $\text{NdO}_x$  相、および Nd-rich 結晶粒界相が確認され、枠内の領域から得たローレンツ顕微鏡像

の磁場を印加しない状態(図1(b))では、ストライプ状の磁区構造が観察された。これに磁場を印加すると、図1(c)に示す通り磁壁が移動し、矢印に示す磁壁が結晶粒界によってピンングされることが確認された。一方で、微細粒磁石では、磁壁のピンングサイトとなる結晶粒界が増加するだけでなく、磁場の印加によって磁化反転が起こりにくい単磁区粒子が混在していることが確認され、これが、初磁化曲線において 2 段の磁化挙動の原因であることを明らかにした。

また、液体急冷箔帯をホットプレス、熱間加工した試料については、企業と連携して試料作製、SEM、TEM、3DAP によるマルチスケール解析を実施し、組織と磁気特性の関係について解析を行った。異なる温度で熱間加工

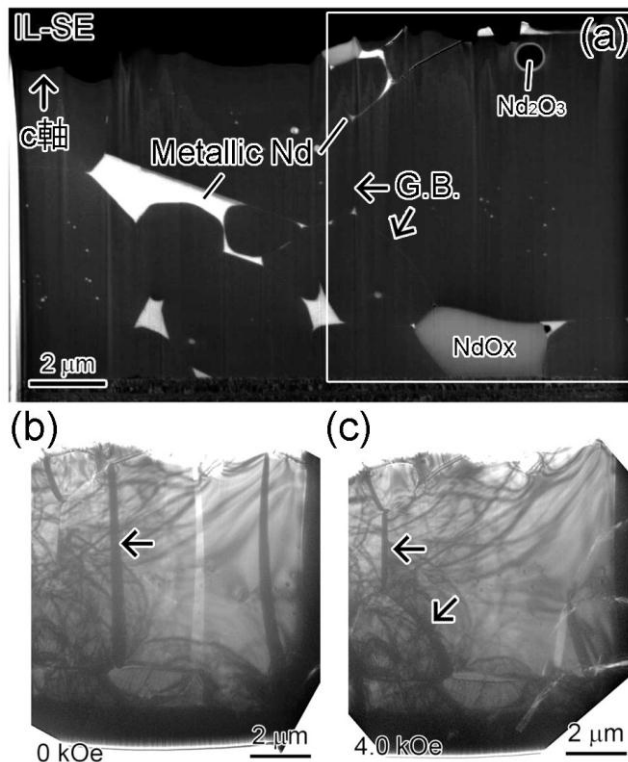


図1 商用磁石のインレンズ SEM 像 (a)、及び対応する領域から得られたローレンツ顕微鏡像(b): 磁場印加なし(c): 磁場印加後

された試料の初磁化及び減磁曲線を図2(a)に示す。温度の低下に従い、初磁化では2段の磁化過程が顕著になると共に、保磁力の増加(1.46Tから1.91T)が認められた。また、保磁力とその温度依存性を、試料の粒径(長手方向)でプロットする(図2(b))と明らかな相関が確認されるとともに、ローレンツ像(図2(c),(d))から、粒径が小さい750°Cの場合には、単磁区として存在する結晶粒が多数存在するのに対して、粒が大きく成長した900°Cの試料では、結晶粒が多磁区化し、これに磁場を印加すると粒内の磁壁は容易に移動することから、保磁力が減少したものと理解できる。

以上の焼結磁石、熱間加工磁石の組織解析結果より、保磁力発現への粒界相の役割、粒径依存性について、より具体的な理解が進み、保磁力のさらなる向上に向けた材料設計の指針を得ることができた。

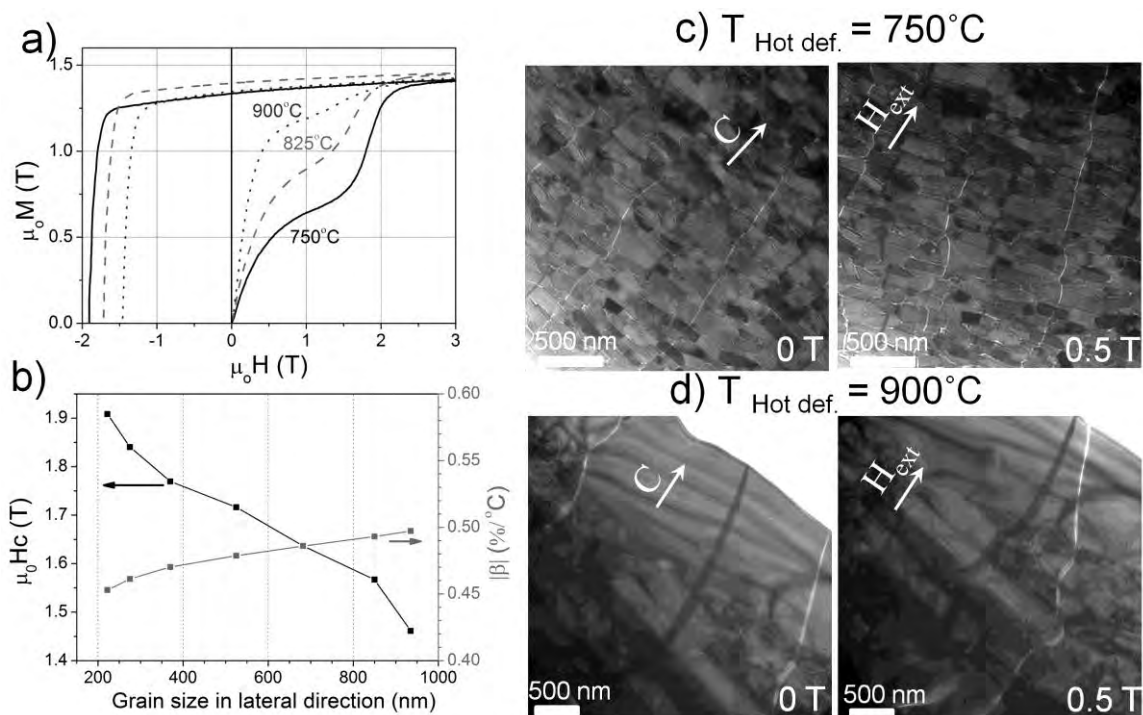


図2 (a)異なる温度で処理された熱間加工磁石の初磁化・減磁曲線 3DAP 解析結果、(b)保磁力とその温度依存性の粒径依存性、(c)750°C、(d)900°Cで熱間加工された試料のローレンツ像

## 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  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  薄膜に高い磁化を持つ  $\text{FeCo}$  相を交換結合させた  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{FeCo}$  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

非磁性層の拡散効果を詳細に調べるために Nd-Cu 層を付与した Nd-Fe-B/Nd-Cu 薄膜について詳細に磁気特性の変化を調べた。図3に Nd-Cu 層の組成による Nd-Fe-B/Nd-Cu 薄膜の保磁力  $H_c$  の変化を示す。Nd-Fe-B 層厚は 100 nm、Nd-Cu 層厚は(a)  $t_{\text{Nd-Cu}} = 1$  nm、(b) 10nm、(c) 20 nm とした。基板温度およびアニール温度は各々 500°C、575°C で行った。Nd-Cu 層厚が 1 nm の場合には、Cu 層または Cu を多く含む組成において高い保磁力が得られたが、Nd-Cu 層の層厚が 10 nm および 20 nm においては、Nd を多く含む組成領域において高い保磁力が得られることが確認された。これより Nd-Cu 層厚や組成の変化により拡散のメカニズムが異なることが推測される。次に Nd-Cu 層厚による Nd-Fe-B/Nd-Cu 薄膜の保磁力  $H_c$  の変化を図4に示す。Nd-Cu 層の組成は Nd<sub>70</sub>Cu<sub>30</sub> (at.%) と共晶点近傍の組成を選択した。Nd-Cu 相の膜厚は 1~25 nm と変化させた。これより Nd-Cu 層厚が 1 nm から 3 nm へ増加した場合に保磁力の増加が確認された。しかしながら、膜厚が 10 nm 以上においては保磁力の大きな変化は見られなかった。以上の結果より、Nd-Cu 層の膜厚が 1 nm と非常に薄い場合には、Nd-Fe-B 層内の余剰な Nd 量が Cu と共晶反応するために Cu 量の多い組成において保磁力が増大する。一方、十分な Nd-Cu 層の膜厚 (3 nm 以上) になると液相を形成しやすい Nd-Cu 共晶組成において Nd-Fe-B 層の保磁力が増加したものと考えられる。今後も、引き続き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 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 薄膜に高い磁化を持つ FeCo 相を交換結合させた Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B/FeCo ナノコンポジット磁石の原理検証に拡張する。

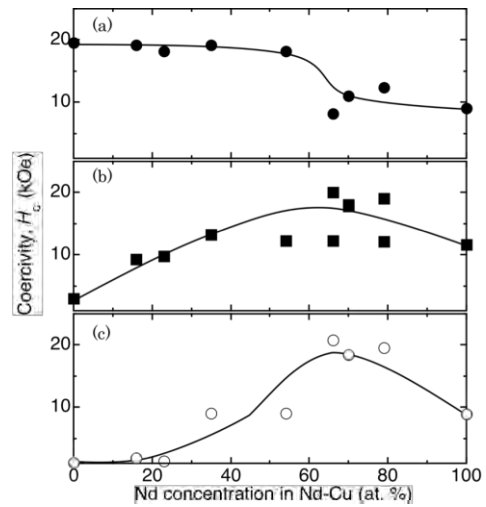


図3 Nd-Cu 層の組成を変化させて作製した Nd-Fe-B/Nd-Cu 薄膜の保磁力の変化。(a)  $t_{\text{Nd-Cu}} = 1$  nm, (b) 10 nm, (c) 20 nm

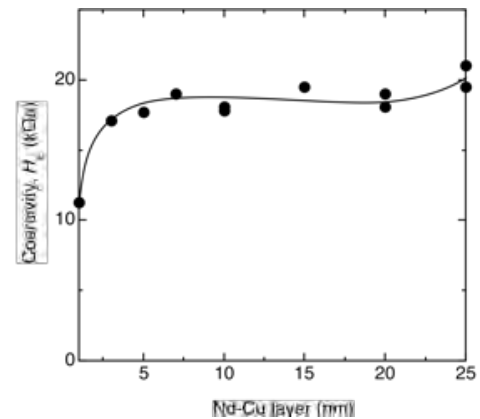


図4 Nd-Cu 層厚による Nd-Fe-B/Nd-Cu 薄膜の保磁力の変化。

## 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

これまでの3次元アトムプローブ解析及び薄膜モデル実験により、 $Nd_2Fe_{14}B$  結晶粒界を覆う数 nm 程度の Nd リッチ粒界層が軟磁性相であることが明らかになった。ここで、粒界相が軟磁性相となることで、結晶粒間の交換結合が変化すると考えられるので、結晶粒間交換結合の影響についてマイクロマグネティクス計算による検討を行った。計算では粒子間の交換結合定数を、粒子内の 0~99% (粒界幅: 5nm)、100% (粒界相無し) として、c 軸に配向した焼結磁石を想定した多結晶モデルを作成し、モデル中に分布させたメッシュ各点の LLG 方程式を有限要素法によって解いた。

計算の結果、交換結合の増加に伴い、保磁力は減少傾向を示した。また、結晶相の無い 100% 結合したモデルでは、初磁化曲線の傾きも大きく増加することが確認された。図5は交換結合が粒内の 0%、50%、100% (粒界相無し) の場合の減磁過程 (第 2 象限、 $M \sim M_s/2$ ) で、外部磁場と同方向の磁区のみを示したものである。交換結合が無い場合には、多くの磁壁が結晶粒界上に存在しているが、交換結合の増加に伴い、粒界には依存せずに磁化反転が進行することが明らかになった。

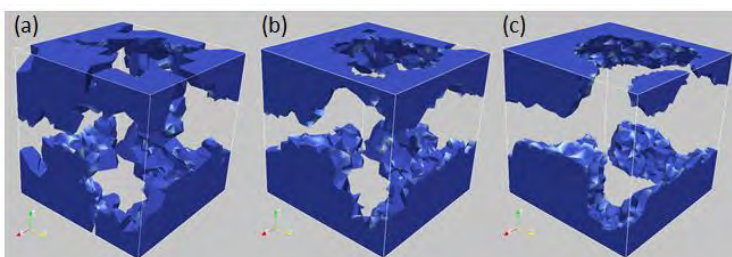


図5 交換結合が粒内の(a)0%、(b)50%、(c)100%の磁区構造 (第 2 象限、 $M \sim M_s/2$ )

一方、粒界相の磁気特性と厚さを変えたモデルを作成し、保磁力を求めたところ、図6に示すように、厚さが 5 nm 以上の場合には、粒界相が軟磁性になると厚さの増加と共に保磁力が減少するのに対して、5 nm 未満の場合には、粒界相が軟磁性相であっても、同等の保磁力が得られた。実際に最適化された磁石の粒界相の厚さは 5

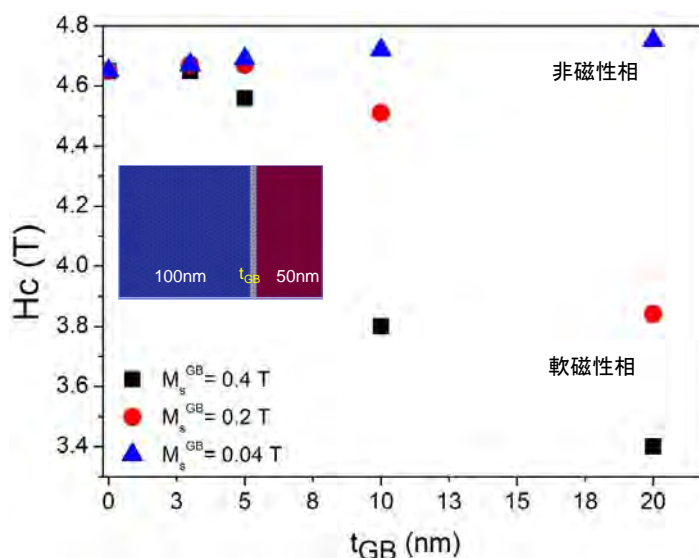


図6 粒界相厚さの変化による保磁力の変化

nm 未満であることが多く、そのために、粒界相が軟磁性であっても保磁力が発現していると考えられる。さらなる保磁力向上を目指すには、ピンング効果を有する粒界相を高密度に分布させる。すなわち、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 結晶粒径を微細化しつつ、粒界相の組成、幅を最適化することが重要であることが明らかになった。

#### 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 Nd-Fe-B 結晶粒表面の結晶場の計算:これまで佐久間グループは、Nd-Fe-B の結晶場パラメータ  $A_2^0$  の第一原理計算から、Nd-Fe-B の(001)表面に露出した Nd 原子の異方性定数  $K_u$  は負になることを見出し、さらにマイクロマグネティクスシミュレーションからこの表面一原子層の負の  $K_u$  が結晶粒の保磁力を半減させることを示してきた。そこで H24 年度は次のステップとして、真空表面以外に Nd-Fe-B 結晶粒の  $K_u \propto A_2^0$  を負にする因子がどのようなものかを第一原理による電子状態計算から調べた。一般に、焼結磁石の Nd-Fe-B 結晶粒は Nd リッチ相と呼ばれる相に囲まれており、焼結の過程で粒界相との格子定数や熱膨張率の違いなどのさまざまな要因により、結晶粒の表面近傍ではバルクでは起こり得ないような大きな格子歪や原子配置の乱れなどが生じることが予想される。そこで今回は、(1)a 軸の圧縮、(2)Nd イオン位置の変位、そして(3)(001)表面での酸素など異種原子との結合、が  $A_2^0$  にどのような影響を与えるかを評価した。

図7に a 軸の圧縮率に対する結晶場パラメータ  $A_2^0$  の変化を示す。 $a_0$  は平衡状態での a 軸長であり、図中の(f),(g)はそれぞれ f サイト、g サイト位置の Nd イオンを意味する。 $a/a_0=1$  において両サイトの Nd イオンの  $A_2^0$  は正の値を示し、 $A_2^0 \sim 200 \sim 400$  (K/ $a_0^2$ ) は先行研究や実験結果から見積もられた値と定量的にはほぼ一致している。a 軸が圧縮するとともに  $A_2^0$  は単調に減少し、 $a/a_0$

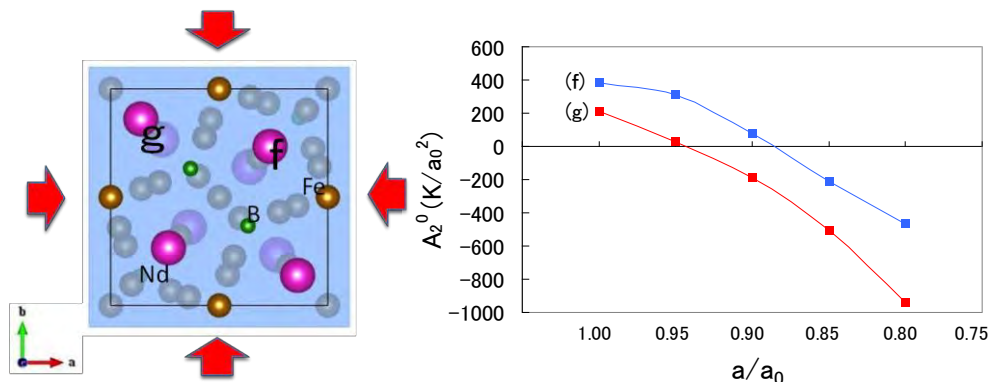


図7 a 軸長の圧縮による結晶場パラメータ  $A_2^0$  の変化  
 $a_0$  は平衡状態での a 軸長であり、図中の(f),(g)はそれぞれ f サイト、g サイト位置の Nd イオンを意味する。



～0.9 即ち 10%程度の a 軸長の圧縮で  $A_2^0$  は負に転じることがわかる。  $a/a_0 \sim 0.85$  では(001)表面第一層の Nd イオンの  $A_2^0$  と同程度の負の値となる。 a 軸長の圧縮で  $A_2^0$  が減少する理由は、圧縮により Nd イオンの 5d 軌道が同じ c 面内にある B の価電子軌道との混成が強くなり、4f 電子を取り囲む電子雲が c 面内に広がったためと解釈される。ここで、 $A_2^0$  の符号が変化する  $a/a_0 \sim 0.9$  近傍での ( $a/a_0=1$  からの) 電子系のエネルギー変化は、単位胞あたり +10 eV 程度と著しく大きい値である。この値が示す通り、10%という歪はバルクで起こり得るものではない。しかしながら、Hrkac 等 (H. Hrkac, *et al.* Appl. Phys. Lett. **97**, 232511 (2010)) による分子動力学計算の結果から、Nd-Fe-B 結晶粒の界面近傍では数%の原子変位が起こり得ると考えられるので、図7の圧縮率は界面近傍に限って言えば現実的な範囲と考えてよいであろう。

図8は f サイトの Nd イオンを変位させたときの  $A_2^0$  の変化を示したものである。変位の方向は図の矢印の方向 (正方格子の中心方向) であり、横軸の変位量  $d$  は平衡状態での中心から距離  $d_{B-Nd}$  で規格化して示してある。  $d/d_{B-Nd}$  の減少、即ち (f) サイトの Nd イオンが中心に近付くとともに、そのサイトの  $A_2^0$  は減少し 0.2 付近で負に転じるのが分かる。この変化も a 軸の圧縮の場合と同様、  $d/d_{B-Nd}$  の減少によって Nd イオンの価電子軌道が B の価電子軌道と強く混成するためと考えてよい。  $d/d_{B-Nd} \sim 0.2$  における電子系のエネルギー上昇は約 1eV であり、図7の格子全体の圧縮よりはるかに起こりやすい変化であることがわかる。

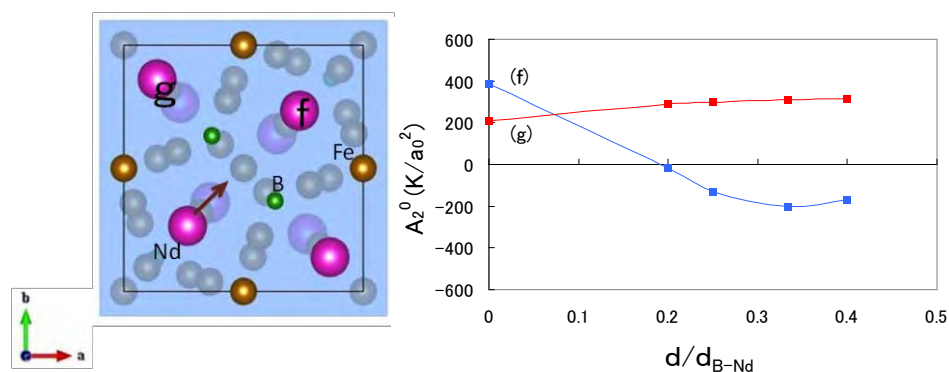


図8 Nd イオン (f サイト) の変位による結晶場パラメータ  $A_2^0$  の変化

変位の方向は図の矢印の方向であり、変位量  $d$  は平衡状態での中心から距離  $d_{B-Nd}$  で規格化してある。

図9は、Nd-Fe-B の(001)真空表面に酸素 (O) 原子を近づけた場合の  $A_2^0$  の変化を示したものである。(001)表面上の接近させる位置は図の(A)、(B)、(C)の3通りとした。いずれの場合も、O 原子が(001)表面から十分上方にある場合は、以前行った(001)真空表面における  $A_2^0$  とほぼ同じ負の値 ( $\sim -200$  (K/a<sub>0</sub><sup>2</sup>)) を示すことが確認される。(A)は f サイトの Nd イオンから僅かにコーナーよりに離れた点に向かって接近させた場合であり、(001)表面から 2.5 Å 程度まで接近すると、f サイトの Nd イオンの  $A_2^0$  は正に転じ、1 Å 以下で再び負になることを示している。(B)は f サイトの Nd イオンの直上に接近させた場合の結果である。Nd イオンの価電子軌道が上方に来る O 側に引きつけられるため、O が 2.5 Å 程度まで接近すると  $A_2^0$  は大きく正に転じることがわかる。(C)は格子のコーナーである(000)点に接近させた場合の g サイトの Nd イオンの  $A_2^0$  の変化である。この場合

の  $A_2^0$  の変化は緩やかであり、殆ど負の値を維持したまま、(001)表面から1 Å程度まで接近すると、(A)の場合と同様に負側に大きく増大する。(A)と(C)の場合にはともにO原子が(001)面上まで近づくことができるため、距離が1 Å以下ではNdイオンの価電子軌道をc面内に広げさせることで、 $A_2^0$ を大きく負に変化させることができる。電子系のエネルギー変化をみると、(A)と(C)の場合には(001)表面から約1 Åのところでは最少値を取っているため、Oの安定位置においても(C)の場合には $A_2^0$ が負のままであることがわかる。実際の焼結体においては、Ndリッチ相がNd-Fe-B結晶粒に食い込むことも考えられるので、1 Å以下の(A)や(C)のケースは現実の系においてもあり得ると考えられる。

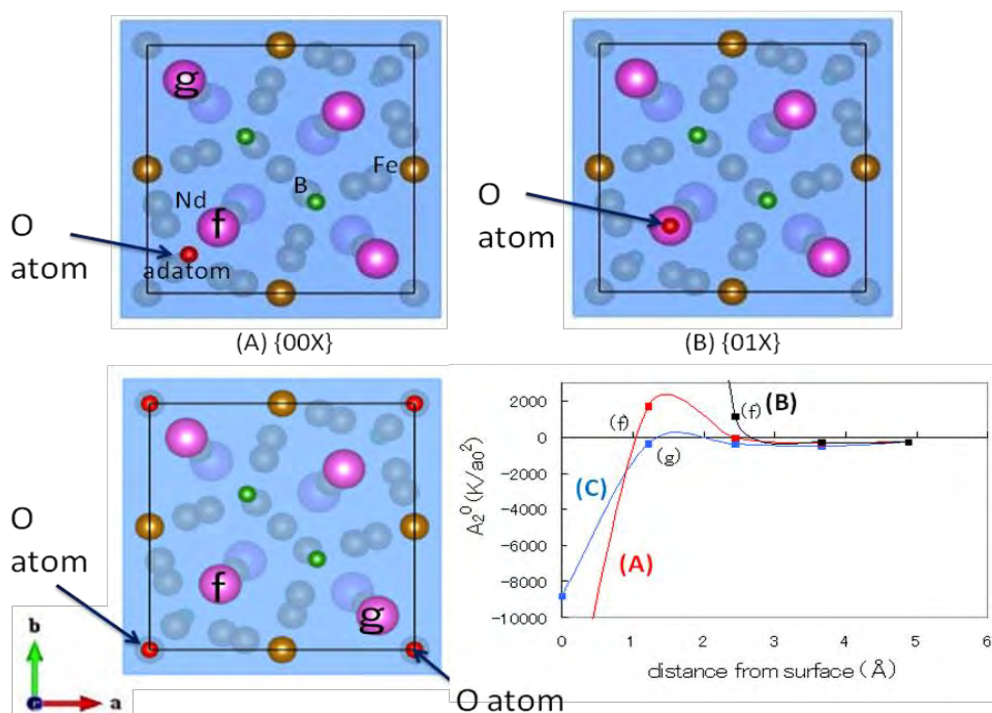


図9 Nd-Fe-Bの(001)真空表面に酸素(O)原子を近づけた場合の $A_2^0$ の変化  
 接近させる位置は図の(A)、(B)、(C)の3通りとした。



### §3. 成果発表等

#### (3-1) 原著論文発表

- 論文詳細情報

1. H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, K. Hono, "The mechanism of coercivity enhancement by the grain boundary diffusion process of Nd-Fe-B sintered magnets", *Acta Mater.* 61, 1982-1990 (2013). DOI: 10.1016/j.actamat.2012.12.018
2. H. Sepehri-Amin, D. Prabhu, M. Hayashi, T. Ohkubo, K. Hioki, A. Hattori and K. Hono, "Coercivity enhancement of rapidly solidified Nd-Fe-B magnet powders", *Scripta Mater.* 68 (2013) 167-170. DOI:10.1016/j.scriptamat.2012.10.005
3. W. B. Cui, Y. K. Takahashi, and K. Hono, "Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B/FeCo anisotropic nano-composite films with a large maximum energy product", *Adv. Mater.* 24 (2012) 6530-6535. DOI:10.1002/adma.201202328
4. K. Hono and H. Sepehri-Amin, "Strategy for high-coercivity Nd-Fe-B magnets", *Scripta Mater.*, 67 (2012) 503 - 535. DOI:10.1016/j.scriptamat.2012.06.038
5. H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, T. Shima, and K. Hono, Grain boundary and interface chemistry of a Nd-Fe-B based sintered magnet, *Acta Mater.* 60, 819 (2012). DOI: 10.1016/j.actamat.2011.10.043
6. H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, M. Yano, T. Shoji, T. Schrefl, and K. Hono, "Microstructure and coercivity of hot deformed Nd-Fe-B anisotropic magnets with non-magnetic grain boundary phase", *Proceedings of the 22nd International Workshop on rare earth magnets and their applications, Nagasaki, 2012*, p.71.
7. C. Mitsumata, H. Tsuchiura and A. Sakuma, "Influence of Surface Anisotropy on Orientation of crystal Grain in Rare-Earth Permanent Magnet", *Proceedings of the 22<sup>nd</sup> International Workshop on Rare-Earth Permanent Magnets and Applications, (2012)*, 130-133.
8. A. Sakuma, H. Tsuchiura and C. Mitsumata, "Magnetic Properties of Nd-Oxides in the Grain-Boundaries of Nd-Fe-B Magnets", *Proceedings of the 22<sup>nd</sup> International Workshop on Rare-Earth Permanent Magnets and Applications, (2012)*, 135-138.

#### (3-2) 知財出願

- ① 平成 24 年度特許出願件数(国内 0 件)

② CREST 研究期間累積件数(国内 0 件)