

(Nd_{1-x}Dy_x)₂Fe₁₄B ($x = 0.125, 0.5$) における Dy イオンのサイト選択性

齊藤耕太郎, 井波暢人, 上野哲朗*, 武市泰男, 佐賀山遼子, 熊井玲児, 矢野正雄**, 加藤晃**,
庄司哲也**, 真鍋明**, 金子裕治***, Thomas Hansen****, 小野寛太
(高エネ研, * 物材機構, ** トヨタ自動車, *** 豊田中央研究所, **** ILL)

Site preference of Dy ion in (Nd_{1-x}Dy_x)₂Fe₁₄B ($x = 0.125, 0.5$)

K. Saito, N. Inami, T. Ueno*, Y. Takeichi, R. Sagayama, R. Kumai, M. Yano**, A. Kato**, T. Shoji**, A. Manabe**, Y. Kaneko***, T. Hansen****, K. Ono
(KEK, *NIMS, **TOYOTA Motor Corp., ***TOYOTA Central R&D Labs. Inc., ****ILL)

1 はじめに

希土類永久磁石 Nd₂Fe₁₄B を高温環境で用いる場合、保磁力を確保するために Dy 添加や結晶粒微細化あるいは結晶粒の磁的分断をするための作製プロセスが必要である。中でも Dy 添加は最も高い保磁力を得られる手法として広く使われているが、希少元素である Dy の使用量は国家の元素戦略上できるだけ少なくすることが望ましい。我々は、保磁力機構の解明を目的として主にバルク内部の平均構造の基礎研究に注力しており、本発表では添加した Dy が結晶学的に片寄って存在するサイト選択性について、中性子及び放射光を相補的に用いた実験で得られた結果を報告する。

2 実験方法

粉末状の (Nd_{1-x}Dy_x)₂Fe₁₄B ($x = 0.125, 0.5$) を用いて、フランス ILL の大強度粉末中性子回折計 D20 及び Photon Factory の IP 回折計 BL-8B にて中性子及び放射光 X 線粉末回折実験を行った。 $x = 0.125$ については ¹⁰B による中性子線の吸収を避けるために高純度の ¹¹B で置換した。

3 結果および考察

Fig. 1 は中性子回折により得られた $x = 0.5$ 試料の測定結果及び Rietveld 解析の結果である。放射光 X 線粉末回折実験で得られた原子位置を初期値として解析している。 $x = 0.125$ 試料では Nd 単体のピークも観測されたため置換率を精密化したところ $x = 0.15$ とすることで $x = 0.5$ 試料と同水準の Rietveld 解析結果が得られた。Rietveld 解析により得られた Nd³⁺ と Dy³⁺ のサイト占有率の変化を Fig. 2 に示す。 $x = 0.5$ 試料において、Nd³⁺ よりも半径の小さい Dy³⁺ は二つの希土類イオンサイトのうち周辺原子との平均距離が短い 4f サイトに多く存在するという結果が得られた。これは定量的にも Yelon らの報告と一致している¹⁾。一方、 $x = 0.125$ 置換試料においては Fig. 2 の破線で示した均一な分布からの偏りが $x = 0.5$ 置換試料よりも大きいという結果が得られた。これは低置換率の試料では 4f サイトがより優先的に Dy によって置換されることを示唆している。

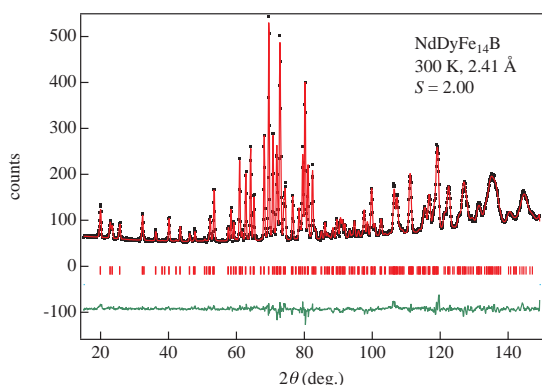


Fig. 1 Diffraction profile and Rietveld analysis of $x = 0.5$ sample.

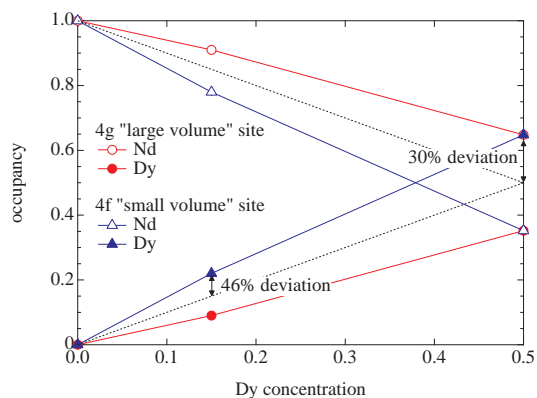


Fig. 2 Dy concentration dependence of site occupancies for two rare earth sites in (Nd_{1-x}Dy_x)₂Fe₁₄B. Broken lines show the uniformly distributed case.

4 謝辞

本研究の一部は、文部科学省の委託事業である元素戦略磁性材料研究拠点 ESICMM の支援を受けて遂行された。

References

- 1) W. B. Yelon, B. Foley, C. Abache, and H. Oesterreicher: *J. Appl. Phys.*, **60**, 2982 (1986).

Nd-Fe-B 系焼結磁石のトポロジカル欠陥に基づく磁区解析

小野寛太、三俣千春、岩野薫、塚原宙、矢野正雄、庄司哲也、真鍋明、加藤晃
(高エネルギー加速器研究機構、物質材料研究機構、トヨタ自動車)

Magnetic domains analysis of Nd-Fe-B sintered magnet using topological defect model

Kanta Ono, Chiharu Mitsumata, Kaoru Iwano, Hiroshi Tsukahara, Masao Yano, Tetsuya Shoji,
Akira Manabe, Akira Kato
(KEK, NIMS, TOYOTA Motor Co.)

Nd-Fe-B 系焼結磁石の高保磁力化は持続可能な社会を実現する上で重要な課題であり、高保磁力磁石の開発には永久磁石の保磁力メカニズムの解明が不可欠であるとわれわれは考えている。焼結磁石の保磁力メカニズムを考える上で、磁化反転核の生成および結晶粒間の磁氣的結合の分断は重要な概念であるが、磁化反転核の生成過程や、結晶粒間での磁壁の連続性について実験的に直接観察することは難しい。

われわれは高空間分解能の X 線顕微鏡を用いた磁区観察により、薄片化した Nd-Fe-B 系焼結磁石の観察を行った[1]。X 線顕微鏡を用いた磁区観察の特徴としては、高い空間分解能で元素選択的な磁気イメージを観察できることや、得られた磁化分布像から磁気双極子エネルギー密度の分布を得られることなどが挙げられる[2]。Nd-Fe-B 系焼結磁石薄片の磁区構造は複雑な迷路状の構造をしている。これまで行った磁区の解析では、磁区幅と試料の厚さとの関係から磁壁エネルギーを求めることができた。本研究では、トポロジカル欠陥の理論に基づく磁区解析を行い、焼結磁石の磁区を特徴付けるパラメータを明らかにすることを目的とした。

2次元の強磁性体に現れる磁壁はトポロジカル欠陥であることが知られている[3,4,5]。X 線顕微鏡を用いて観測した磁区の形状を解析することにより、巻き数(トポロジカルチャージ) k の異なるトポロジカル欠陥を見いだした。観察されたトポロジカル欠陥は2種類存在し、図1に示すように $k=+1/2$ のエンドポイント(磁区の終端点)と、 $k=-1/2$ のブランチポイント(磁区の分岐点)で特徴付けられることが分かった。トポロジカル欠陥の理論では磁区中で巻き数の和は保存するため、このモデルを仮定することにより、結晶粒内の磁化反転核の密度は(エンドポイントの数 - ブランチポイントの数) / 2 により求めることができる。講演では Nd-Fe-B および(Nd,Dy)-Fe-B 焼結磁石の磁区についての解析結果の詳細を報告する。焼結磁石薄片のトポロジカル欠陥理論に基づく磁区解析により、磁化反転核の生成過程や、結晶粒間での磁壁の連続性に関する情報が得られることが期待される。

本研究は、(独)科学技術振興機構(JST)による産学共創基礎基盤研究「革新的次世代高性能磁石」の支援を受けて行われたものである。

参考文献

- 1) K. Ono *et al.*, IEEE Trans. Mag., **47**, 2672 (2011).
- 2) H. Ohtori *et al.*, J. Appl. Phys. **115**, 17A717 (2014).
- 3) P. M. Chaikin and T. C. Lubensky, Principles of Condensed Matter Physics, Cambridge Univ. Press (2000).
- 4) O. Tchernyshyov *et al.*, Phys. Rev. Lett. **95**, 197204 (2005).
- 5) M. Seul *et al.*, Science **254**, 1616 (1991).

endpoint branch point
 $k = -1/2$ $k = 1/2$

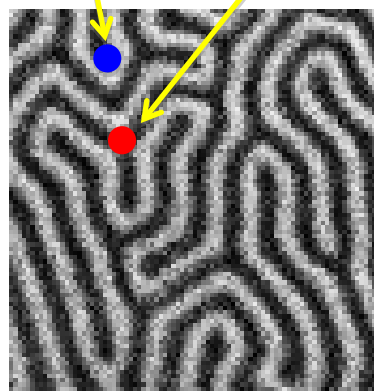


Fig. 1 End point and branch point in magnetic domains of Nd-Fe-B sintered magnet

マイクロマグネティックシミュレーションによる Nd-Fe-B 磁石の磁化反転過程と SANS パターンの解析

塚原宙、岩野薫、井波暢人、三俣千春¹、矢野正雄²、上野哲朗、斉藤耕太郎、庄司哲也²、真鍋明²、加藤晃²、小野寛太
(高エネ研,¹ 物材機構,² トヨタ自動車)

Analysis of SANS patterns in magnetization reversal process on Nd-Fe-B magnet using micromagnetics simulation

H. Tsukahara, K. Iwano, N. Inami, C. Mitsumata¹, M. Yano², T. Ueno, K. Saito, T. Shoji², A. Manabe², A. Kato² and K. Ono
(KEK, ¹NIMS, ²TOYOTA Motor Corporation)

はじめに

永久磁石に求められる高保磁力と大きな磁化を実現するためには、保磁力機構の解明が不可欠であり、われわれは中性子小角散乱 (SANS : Small Angle Neutron Scattering) 実験により得られるバルク内部の磁区情報から Nd-Fe-B 磁石の保磁力機構を明らかにすることを目的として研究を行っている。SANS からバルク内部での磁区や組織構造の平均情報が得られるが、SANS パターンからバルク内部の磁区構造を推定することは容易ではない。そこで本研究では、マイクロマグネティックシミュレーションを用いて計算した Nd-Fe-B 内部の磁化分布から SANS パターンを求め、磁石内部の磁化分布と SANS パターンの関連を調べた。

計算手法

Landau-Lifshitz-Gilbert 方程式を用いて Nd-Fe-B 磁石の磁化分布を外部磁場を変化させながら計算した。磁石のモデルは Nd-Fe-B 結晶粒を半径を変えた球として取扱い、セルに詰めて作成した。シミュレーションでは磁石内部の状態を再現するため周期的境界条件を用いて磁化分布を計算した。われわれの計算では反磁場も含め各相互作用を正確に求めている。SANS パターンを計算するためには大きな系が必要となるので KEK のスーパーコンピュータを使用した。Nd-Fe-B については飽和磁化 1.61 T、交換スチフネス定数 8.7 pJ/m および磁気異方性定数 4.3 MJ/m³ を用いた。また中性子散乱理論に基づき磁化分布に対応する SANS パターンを以下の式を用いて計算した [1]

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}(\mathbf{q}) = \frac{8\pi^3}{V} b_H^2 \left(\frac{|\tilde{N}|^2}{b_H^2} + |\tilde{M}_x|^2 + |\tilde{M}_y|^2 \cos^2 \theta + |\tilde{M}_z|^2 \sin^2 \theta - (\tilde{M}_y \tilde{M}_z^* + \tilde{M}_y^* \tilde{M}_z) \sin \theta \cos \theta \right). \quad (1)$$

ここで \tilde{N} , \tilde{M} は核散乱長密度および磁化のフーリエ成分であり、 V は系の体積で $b_H = 2.9 \times 10^8 \text{ A}^{-1} \text{ m}^{-1}$ である。また小角散乱の実験配置から $\mathbf{q} \simeq (0, \sin \theta, \cos \theta)$ となる。

結果

シミュレーション結果から計算された SANS パターンを Fig. 1 (a) および (b) に示す。この計算では 640³ nm³ の系を 5 nm³ の正方メッシュで分割し、結晶方位がランダムな平均半径 25 nm の Nd-Fe-B 結晶粒を 700 個充填した。消磁状態で磁化方向がランダムな場合に SANS パターンは等方的な分布を示すが、c 軸方向に完全着磁した場合には q_y 方向 (縦方向) に分布が伸びる。この傾向は実験結果と定性的に一致する。講演では実験で得られた SANS パターンとの比較について議論する予定である。

謝辞

本研究は、(独) 科学技術振興機構 (JST) による産学共創基礎基盤研究「革新的次世代高性能磁石」の支援を受けて行われたものである。スーパーコンピュータシミュレーションは、高エネルギー加速器研究機構 (KEK) の大型シミュレーション研究 (課題番号 13/14-08) により行われた。

[1] D. Honecker, C. D. Dewhurst, K. Suzuki, S. Erokhin and A. Michels, PRB **88** 094428 (2013).

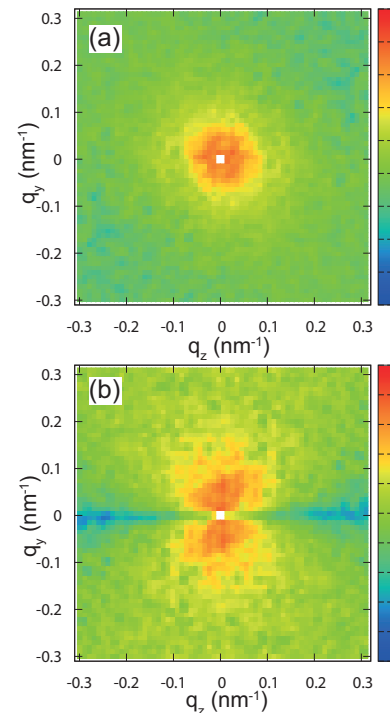


Fig 1: The Calculated SANS patterns of Nd-Fe-B magnets in (a) randomly magnetized and (b) fully magnetized state.

Nd-Fe-B 磁石への希土類添加による保磁力変化の定量的解釈

加藤宏朗, 佐川真人* (山形大, *インターメタリックス)

Quantitative explanation of coercivity change in rare-earth added Nd-Fe-B magnets

H. Kato and M. Sagawa* (Yamagata Univ., *Intermetallics)

Nd-Fe-B 磁石に Dy を添加することで保磁力が上昇することはよく知られている。この現象の解釈として、主相 Nd₂Fe₁₄B の Nd サイトの一部を、より大きな結晶磁気異方性を有する Dy が置換することで系の磁気異方性が向上するため、という説明がよくなされる。しかし (Nd_{1-x}Dy_x)₂Fe₁₄B 系における異方性磁場の Dy 置換による増加の割合 [1] に比べて、Nd-Fe-B 焼結磁石に Dy を添加したときの保磁力上昇率の方が遙かに大きいという問題がある。また、Nd よりも大きな結晶磁気異方性をもつ希土類としては、Dy や Tb の他に Pr 等もあるが、何故に Dy と Tb 添加の場合のみで保磁力が上昇するのか、という疑問についてもこれまできちんとした説明がなされていないのが現状である。そこで本研究では、文献 [2] の結晶場計算モデルと Kronmüller の式 [3] を組み合わせることで、Nd-Fe-B 磁石への希土類添加による保磁力変化についての定量的解釈を行った結果について報告し、Dy 添加以外の方法で保磁力を上昇させる可能性について議論する。

一般に三価の希土類イオン R³⁺ のもつ結晶磁気異方性定数 K₁(ion) は、スティーブンス因子 α と全角運動量 J の二乗、および 4f 軌道の平均二乗サイズ <r²> の積に比例する。下表第 2 列には、Nd³⁺ の値を基準とした K₁(ion) の相対値を示す。Dy³⁺, Tb³⁺ の K₁(ion) は Nd³⁺ の 2 倍の大きさをもつが、Pr³⁺ では更に大きな値をとることがわかる。結晶磁気異方性の一般的な定義は、試料を容易軸および困難軸方向に各々完全に磁化させた時のエネルギー差であるので、両方向の磁化曲線で囲まれる領域の面積に対応する。この領域は単純な一軸異方性をもつ強磁性体の場合には、三角形になり、その面積 K₁ は、飽和磁化 M_s と異方性磁場 H_A を用いて K₁=M_sH_A/2 と書ける。しかし Dy₂Fe₁₄B のようなフェリ磁性体では、特に低温においては Fe と Dy のモーメントが non-collinear な配列をとりながら磁化するので、異方性磁場の定義が困難になる。一方、室温以上では Fe と Dy のモーメントが反平行結合を維持したまま collinear な状態で磁場方向に回転するという描像が成り立つことがわかった。そこで我々は有効異方性 K_{eff} を

$$K_{\text{eff}} = \int_0^{H_A} (M_{001} - M_{100}) dH$$

と定義し、R₂Fe₁₄B 単結晶の室温での磁化曲線とその計算値を比較しながら K_{eff} の値を見積もった。その結果、下表第 4 列に示すように、K_{eff} の値は R³⁺ の種類に依らずほぼ同じ値になることがわかった。一方、フェリ磁性体である R=Tb, Dy では M_s が半分以下に減少しているため、有効異方性磁場 H_A* は、下表第 6 列のように R=Nd に比べて 2 倍以上大きくなる。ここで、Kronmüller の式が、H_c=αH_A*-N_{eff}M_s と書けることを考慮すると、R=Tb, Dy においてフェリ磁性結合によって M_s が減少していることは、第一項だけでなく、局所反磁場を表す第二項においても H_c 上昇に大きく寄与していることがわかる。

[1] D.W. Lim, H. Kato, M. Yamada, G. Kido, and Y. Nakagawa, Phys. Rev. B44 (1991) 10014.

[2] M. Yamada, H. Kato, H. Yamamoto, and Y. Nakagaw Phys. Rev. B38 (1988) 620.

[3] H. Kronmüller, K.-D. Durst, and M. Sagawa, J. Magn. Magn. Mater. 74 (1988) 291.

	single R ³⁺ ion	R ₂ Fe ₁₄ B at room temp.				
R ³⁺	K ₁ (ion)	K _i (MJ/m ³)	K _{eff} (MJ/m ³)	M _s (T)	H _A * ≡ 2K _{eff} /M _s (T)	H _A (exp) (T)
Pr ³⁺	2.8	37.6	6.60	1.56	8.46	7.5
Nd ³⁺	1.0	11.1	5.35	1.60	6.69	7.3
Tb ³⁺	2.1	27.7	6.51	0.7	18.6	~22
Dy ³⁺	2.0	26.1	5.08	0.71	14.3	~15

Nd-Fe-B 磁石中の非磁性相が磁化反転核発生磁界に及ぼす影響

堀 亮祐*, 柳井 武志, 中野 正基, 福永 博俊(長崎大学)
加藤 龍太郎, 中澤 義行 ((株)本田技術研究所)

Effect of non-magnetic phases in Nd-Fe-B magnets on nucleation of reversed domains
Ryousuke Hori*, Takeshi Yanai, Masaki Nakano, Hirotohi Fukunaga (Nagasaki University)
Ryutaro Kato, Yoshiyuki Nakazawa (Honda R&D Co., Ltd.)

背景

Nd-Fe-B 磁石は民生用途から産業用途まで広く使用されているが、その保磁力は $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の異方性磁界に比べ低い値にとどまっております[1]、その改善が急務である。本研究では複数の結晶に接する非磁性相（以後、三重点相と呼ぶ）に着目し、磁石中に存在する三重点相がその磁化反転核の発生に及ぼす影響について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を用いて検討した。その結果、三重点相のサイズの減少が核発生磁界を増加させることが明らかになった。

解析モデル

三重点相の影響を検討するため、Fig. 1 に示す立方体結晶モデルを作成した。モデルは、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 結晶（主相、サイズ L ）と四面体非磁性相（三重点相、サイズ T ）から構成されており、 $32 \times 32 \times 32$ の立方体要素に分割されている。解析では x, y, z 方向に対して周期境界条件を設定し、無限に大きな磁石を仮定した。さらに、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 結晶表面には磁気異方性の低下した磁気劣化層（厚さ 3 nm）を配置し、結晶表面での磁気異方性の低下が磁化反転過程に及ぼす影響を加味できるように配慮した。また、結晶の最表面には非磁性粒界相を配置し、結晶粒界からの磁化反転がスタートすることを抑制した。

解析結果及び考察

結晶サイズ L を 96 nm に固定し、三重点サイズ T を 0~72 nm（体積分率:0~7%）の範囲で変化させて保磁力 H_c の変化を調べた（Fig. 2）。図中の K_{ud} は劣化層の結晶磁気異方性定数の値を示している。図に示されるように、 H_c の変化は、 T の大きさにより 3 つの領域に分けることはできる。 T が 10 nm より小さいとき（以後、領域 I とよぶ）には、 H_c は T に依存しない。 T が 10~40 nm の範囲（以後、領域 II とよぶ）では、 T の増加とともに H_c が減少する。さらに、 T が 40 nm を超える領域 III（以後、領域 III とよぶ）では、磁化劣化層が無い場合を除いて、 H_c が一定となる。領域 I 及び II では、Fig. 1 の○印付近で逆磁区が発生して結晶全体に広がり、各発生磁界と H_n と H_c が一致した。一方、 H_c が一定となる領域 III では、発生した逆磁区は劣化相付近にピンされ、 H_c はピンング力によって決定された。 T の増加による局所反磁界の増加にもかかわらず、 H_c が変化しない領域 I の存在は、磁化反転の生じる最小体積（活性化体積）と関係していると考えている。結晶サイズ L を変えた際の H_c の振る舞いを Fig. 3 に示している。領域 I では、 L の近いによる、 H_c の差は小さい、 $H_c (=H_n)$ の差は小さいが、領域 II では、 L の減少により $H_c (=H_n)$ が大きく増加する。 $L=48$ および 96 nm における局所反磁界の大きさはほぼ等しいので、この差は反磁界の大きさに依るものではなく、反磁界の分布の広さに起因するものである。

以上の結果は三重点相サイズを小さくすることにより H_n を改善できる可能性を示唆するものである。

参考文献

[1] S. Sugimoto, *J. Jpn. Soc. Powder and Powder Metallurgy* **57**, 395(2010).

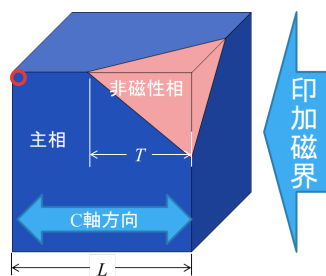


Fig.1 Simulation model.

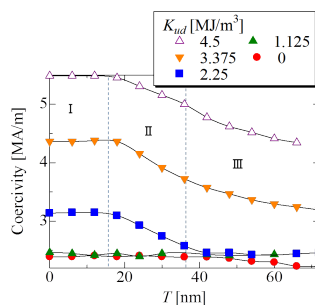


Fig.2 Dependence of coercivity H_n on size of non-magnetic phase, T .

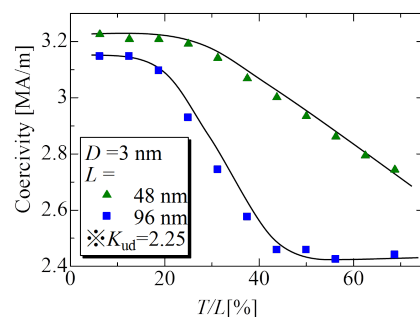


Fig.3 Effect of grain size L on coercivity H_c .