

Tb₂Fe₁₄B/Fe コアシェル系のバルク単一粒子磁化反転 ～ Fe との交換結合による硬磁化～

加藤宏朗, 坂口麗美, 板倉 賢*, 小川大介, 小池邦博, 安藤康夫** (山形大, *九州大, **東北大)

Switching of bulk single particle in Tb₂Fe₁₄B/Fe core-shell system
– magnetic hardening by exchange coupling with Fe –

H. Kato, R. Sakaguchi, M. Itakura*, D. Ogawa, K. Koike and Y. Ando**
(Yamagata Univ., *Kyushu Univ., **Tohoku Univ.)

我々の研究グループでは、薄膜プロセスを用いて焼結磁石の主相と粒界相の界面状態を模したモデル界面を構築し、その界面状態と保磁力の関係を調べることで、ネオジム系焼結磁石の保磁力機構にアプローチしている。これまで、設計膜厚の制御によって粒子サイズを 300 nm から 50 nm まで系統的に変化させた Nd₂Fe₁₄B 粒子を作製したところ、その保磁力が粒径減少に伴って系統的に増加することや、これらの試料に Nd 層や La 層を被覆して熱処理することで、保磁力が粒径に依らず増大する現象^{1,2)}等を見出している。この結果は、保磁力増大に有用であるとされる「粒径減少」と「界面制御」という2つの要因は各々独立であり、両者は加算的に寄与することを示唆している。従って、Nd₂Fe₁₄B バルク単結晶のように粒径が極端に大きな場合でも「適切な界面制御」がなされれば、反転核生成が抑制され保磁力発現の可能性があると考えられる。そこで本研究では、Nd₂Fe₁₄B 系のバルク単結晶試料について、その表面状態と保磁力の関係を調べることで、ネオジム磁石の保磁力増大への指針を得ることを目的とした。今回は、Nd₂Fe₁₄B よりも磁気異方性が大きく、表面状態の変化が保磁力へ顕著に影響すると期待される Tb₂Fe₁₄B バルク単結晶を対象とし、その表面状態と保磁力の関係を系統的に調べた結果を主に報告する。

実験に使用した Tb₂Fe₁₄B バルク単結晶は、浮遊帯溶融法で育成されたもので、X線背面反射ラウエ法によってその結晶方位を決定し、種々のアスペクト比をもつ直方体形になるように切断・研磨した。直方体の各辺の長さは 0.3 mm ~ 1.5 mm である。各試料は、Nd₂Fe₁₄B 型正方晶構造の (001) 面および (100) 面に平行な表面が最大面積になり、その法線方向が最短になるような板状に成形したものを、各々 (001) 試料および (100) 試料と命名した。単結晶試料の表面状態は多くの場合、空气中放置による「自然酸化状態」であるが、一部の試料については、超高真空スパッタ装置を用いて、到達真空度 4.0×10^{-6} Pa, Ar ガス圧 1.0 Pa, 投入電力 20 W の条件で 4 時間、逆スパッタによるドライエッチングを行い、酸化被膜等の除去を試みた。この試料については、酸化防止層として in-situ で Mo 膜を 20 nm 成膜した。

系統的な実験によって、自然酸化状態の試料の容易軸方向における磁化曲線から、以下の結果を得た。

- (1) *c* 面に平行な板状の Tb₂Fe₁₄B (001) バルク単結晶では、減磁過程においてステップ的な磁化減少が見られた。
- (2) 上記試料における磁化減少のステップ幅は、試料のアスペクト比に依存し、*c* 面の面積が減少し、*c* 軸方向の厚みが増大すると、系統的に増加することがわかった。
- (3) *c* 軸に平行な細長い形状の Tb₂Fe₁₄B (100) バルク単結晶は、角形比がほぼ 100% のスクエア型ヒステリシスを示し、その保磁力は、室温で 3~5 kOe の値をとることがわかった。
- (4) これらの試料について TEM 観察を行ない、その表面状態を調べたところ、空气中に放置した自然表面をもつバルク単結晶 Tb₂Fe₁₄B 試料では、その表面に 100 nm 以上の厚さを有する α -Fe 相が存在することが確認

された。

上記(4)の結果から、この試料は、mmサイズの $Tb_2Fe_{14}B$ コアが、数100 nm厚の α -Fe シェルで囲まれた、コア・シェル構造を持っていることを示している。この $Tb_2Fe_{14}B$ コアに α -Fe シェルが接していることで、 $Tb_2Fe_{14}B$ 界面にTbが露出している場合でも、Feとの交換結合によって異方性低下が抑制³⁾され、保磁力が発現している可能性がある。一方、 $Tb_2Fe_{14}B$ コアと α -Fe シェルの界面においては、我々がこれまで報告した $Nd_2Fe_{14}B / \alpha$ -Fe系での交換結合状態⁴⁻⁶⁾と同様に、 $Tb_2Fe_{14}B (001) / \alpha$ -Fe界面で正の交換結合、 $Tb_2Fe_{14}B (100) / \alpha$ -Fe界面で負の交換結合が成り立っていると推定⁷⁾される。以上のことから、一連の実験結果(1)~(3)は、 $Tb_2Fe_{14}B (100) / \alpha$ -Fe界面での負の交換結合と、Feが隣接することによる結晶場回復、及び垂直磁化をもつ板状磁性体の反磁場を考慮したコア・シェルモデル仮説で系統的に説明可能であることがわかった。

References

- 1) K. Koike, T. Kusano, D. Ogawa, K. Kobayashi, H. Kato, M. Oogane, T. Miyazaki, Y. Ando and M. Itakura, *Nano. Res. Lett.*, (2016) 11:33.
- 2) K. Koike, H. Ishikawa, D. Ogawa, H. Kato, T. Miyazaki, Y. Ando, and M. Itakura, *Coercivity enhancement in La coated Nd-Fe-B thin films*, *Physics Procedia*, 75, (2015), 1294-1299.
- 3) R. Sasaki, D. Miura, and A. Sakuma, *Appl. Phys. Exp.*, 8 (2015) 043004.
- 4) D. Ogawa, K. Koike, S. Mizukami, M. Oogane, Y. Ando, T. Miyazaki and H. Kato, *J. Magn. Soc. Jpn.*, 36 (2012) 5.
- 5) D. Ogawa, K. Koike, S. Mizukami, T. Miyazaki, M. Oogane, Y. Ando, and H. Kato, *J. Kor. Phys. Soc.*, 63 (2013) 489.
- 6) D. Ogawa, K. Koike, S. Mizukami, T. Miyazaki, M. Oogane, Y. Ando, and H. Kato, *Appl. Phys. Lett.*, 107, (2015) 102406.
- 7) N. Umetsu, A. Sakuma, and Y. Toga, *Phys. Rev. B* 93 (2016) 014408.