

## ネオジム磁石の硬 X 線光電子分光 Hard X-ray Photoemission of Nd-Fe-B Magnets

今田 真<sup>a</sup>, 伊佐治 辰昭<sup>a</sup>, 寺嶋 健成<sup>a</sup>, 矢野 正雄<sup>b</sup>, 顧 淳<sup>a</sup>, 江藤 大樹<sup>a</sup>, 石川 寛将<sup>a</sup>, 大倉 健裕<sup>a</sup>,  
山口 良輔<sup>a</sup>, 小池 洋一<sup>b</sup>, 木本 博行<sup>b</sup>, 野崎 洋<sup>c</sup>, 杉山 武晴<sup>d</sup>, 池永 英司<sup>d</sup>  
S. Imada<sup>a</sup>, T. Isaji<sup>a</sup>, K. Terashima<sup>a</sup>, M. Yano<sup>b</sup>, A. Ko<sup>a</sup>, H. Eto<sup>a</sup>, H. Ishikawa<sup>a</sup>, K. Okura<sup>a</sup>,  
R. Yamaguchi<sup>a</sup>, Y. Koike<sup>b</sup>, H. Kimoto<sup>b</sup>, H. Nozaki<sup>c</sup>, T. Sugiyama<sup>d</sup>, E. Ikenaga<sup>d</sup>

<sup>a</sup>立命館大理工, <sup>b</sup>トヨタ自動車, <sup>c</sup>豊田中研, <sup>d</sup>(公財)高輝度光科学研究センター  
<sup>a</sup>Ritsumeikan Univ., <sup>b</sup>TOYOTA, <sup>c</sup>TOYOTA Central R&D Labs., <sup>d</sup>JASRI/SPring-8

ネオジム磁石の永久磁石としての高い性能をもたらしている微視的なメカニズムを明らかにするためには、電子状態の詳細な解明が有効であると考えられる。本研究では、バルク敏感な硬 X 線光電子分光においても、ネオジム磁石が主相と粒界相から成る不均一な系であることがどのような影響を与えるかを調べるために内殻光電子スペクトルを測定した。さらに、価電子帯における Fe 4s, Nd 6s 電子と Fe 3d 電子状態の寄与を調べるために直線偏光依存性を測定した。

**キーワード：** 硬 X 線光電子分光(HAXPES)、ネオジム磁石、保磁力

### 背景と研究目的：

本研究では、ネオジム磁石における耐熱性能(つまり高温で十分な保磁力を持つこと)の発現機構に対するディスプレイウム添加の役割の解明に、電子状態の実験的解明を通して本質的な貢献をすることを目指す。本研究グループでは、本研究によって、高性能永久磁石の脱レア・アース化および低コスト化開発のための指導原理を確立することを目指す。

そのために、結晶磁気異方性や磁氣的結合を支配すると考えられる電子状態を、磁性を主に担う Fe 3d 電子と Nd 4f 電子を中心に明らかにすることを目指して光電子分光を行った。なかでも本研究課題では、硬 X 線光源を用いることで、バルク敏感な測定を行った。

### 実験：

実験はビームライン BL47XU の光電子分光ステーションを用いて 7940 eV の硬 X 線励起光で行った。電子分析器は VG シエンタ社製 R-4000 を用いた。試料は高真空中で破断して得られた清浄表面を用い、測定は室温および一部の試料については昇温時についても行った。偏光方向は断らない限り水平偏光であり、光電子分析器は光と同じ水平面内において光入射方向と直行する方向におかれている。

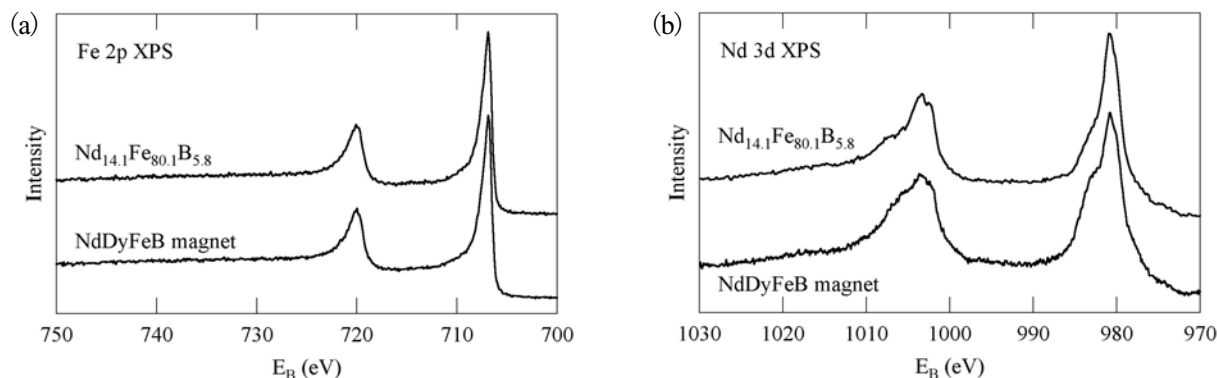


図 1. 焼結体試料  $\text{Nd}_{14.1}\text{Fe}_{80.1}\text{B}_{5.8}$  および NdDyFeB 永久磁石の Fe 2p XPS (a) および Nd 3d XPS (b)

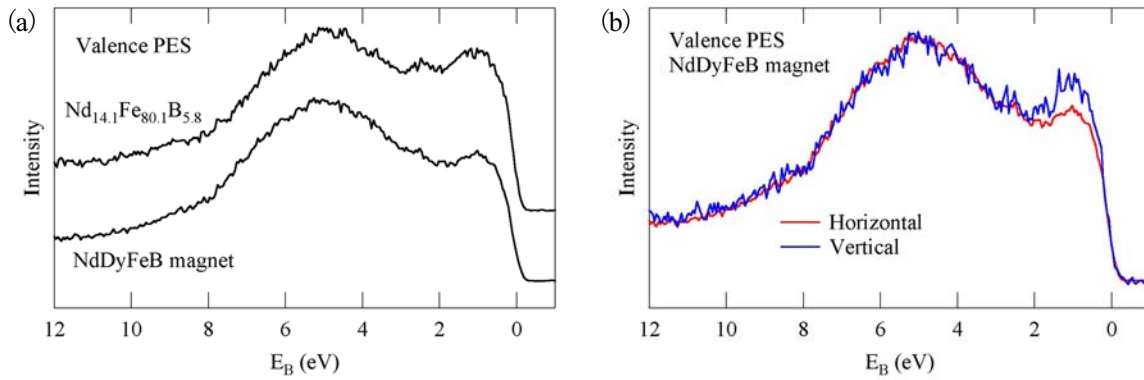


図2. 焼結体試料  $\text{Nd}_{14.1}\text{Fe}_{80.1}\text{B}_{5.8}$  と NdDyFeB 永久磁石の価電子帯スペクトル (a) および NdDyFeB 永久磁石の価電子帯スペクトルの偏光依存性 (b)

測定した試料は、一般のネオジム磁石(NdDyFeB 永久磁石)、Dy を含まないネオジム磁石(NdFeB 永久磁石)、NdFeB 純三元焼結体( $\text{Nd}_{14.1}\text{Fe}_{80.1}\text{B}_{5.8}$ )であった。典型的な測定条件は、パスエネルギーを 200 eV、アナライザーのスリットは 0.5 mm とし、分解能は約 250 meV であった。

#### 結果および考察：

内殻光電子分光(XPS)の結果の例として、図 1 に  $\text{Nd}_{14.1}\text{Fe}_{80.1}\text{B}_{5.8}$  の組成をもつ焼結体試料と一般のネオジム磁石(NdDyFeB 永久磁石)の Fe 2p XPS と Nd 3d XPS の結果を示す。Fe 2p XPS には、いずれの試料も酸化鉄で見られる結合エネルギー( $E_B$ ) 約 711 eV のピーク構造が見られず、さらに試料依存性がきわめて小さい。これに対し、Nd 3d XPS には酸化の影響と考えられる構造が  $E_B = 983$  eV 付近に見られ、その大きさが  $\text{Nd}_{14.1}\text{Fe}_{80.1}\text{B}_{5.8}$  焼結体試料より NdDyFeB 永久磁石の方が顕著である。2001A1759 の報告書で考察したように、粒界相には Fe がほとんど含まれない。Fe 2p XPS は両試料の主相粒内部の Fe の状態を反映している。Fe 2p XPS の試料依存性が小さいことは、主相内部の Fe 3d 電子状態が似通っていることを示す。一方、Nd は粒界相に酸化物の形で多く含まれるので、両試料の Nd 3d XPS の違いは、両試料の粒界相における酸化物の割合や粒界相が表面に占める割合の違いを反映していると考えられる。

次に価電子帯光電子分光の例として、図 2(a) に焼結体試料  $\text{Nd}_{14.1}\text{Fe}_{80.1}\text{B}_{5.8}$  と NdDyFeB 永久磁石のスペクトルを示す。フェルミ準位( $E_B = 0$  eV)から  $E_B = 2$  eV の間の構造と  $E_B = 2.5$  eV 付近の構造が、 $\text{Nd}_{14.1}\text{Fe}_{80.1}\text{B}_{5.8}$  で相対的に増大していることがわかる。2011A1759 の考察より、この領域は Fe 3d 電子状態を主に反映していると考えられる。一方、NdDyFeB 永久磁石の偏光依存性を図 2(b) に示す。水平偏光(Horizontal)と垂直偏光(Vertical)では、後者の方がフェルミ準位から  $E_B = 2$  eV の間の構造が増大している。硬 X 線光電子分光においては、水平偏光では Fe 4s および Nd 6s 電子の励起確率が大きいですが、垂直偏光ではこれがゼロになる。従って、フェルミ準位から  $E_B = 2$  eV の間の構造は、上記の s 電子以外の寄与であることがわかる。ただし、図の垂直偏光のスペクトルには、わずかに残っている水平偏光による影響が無視できないので、これを取り除く補正を行う必要がある。

同様の測定を他のいくつかの組成の焼結体試料についても行い、試料依存性を測定した。

#### 今後の検討：

今後さらに異なる組成や作成条件の試料について、同様の実験を詳細に行うことを通して、電子状態をより詳細に解明することで、永久磁石性能の発現機構を明らかにする必要がある。