

## ネオジム磁石の硬 X 線光電子スペクトルの異方性と温度変化 Anisotropy and Temperature-dependence of Hard X-ray Photoelectron Spectra 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>, 加田 大昌<sup>a</sup>, 藤田 茜<sup>a</sup>, 江藤 大樹<sup>a</sup>,  
渡部 英治<sup>a</sup>, 杉山 武晴<sup>c</sup>, 池永 英司<sup>c</sup>  
Shin Imada<sup>a</sup>, Tatsuaki Isaji<sup>a</sup>, Kensei Terashima<sup>a</sup>, Masao Yano<sup>b</sup>, Hiromasa Kada<sup>a</sup>, Akane Fujita<sup>a</sup>, Hiroki Eto<sup>a</sup>,  
Eiji Watanabe<sup>a</sup>, Takeharu Sugiyama<sup>c</sup>, Eiji Ikenaga<sup>c</sup>

<sup>a</sup>立命館大理工, <sup>b</sup>トヨタ自動車, <sup>c</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>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、電子状態の温度依存性と異方性を明らかにするためにバルク敏感硬 X 線光電子分光がどの程度有効かを検証した。このために、ネオジム磁石材および Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 単結晶について、Fe 2p, Nd 3d 等の内殻および価電子帯光電子スペクトルを測定した。

**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旨とする。本研究グループでは、本研究によって、ハイブリッド車の駆動モーターに利用される高性能永久磁石の、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旨とする。

これまでに、軟 X 線を用いた比較的敏感な光電子分光(2011A1759)と硬 X 線を用いたバルク敏感光電子分光(2011A1693)を比較した。その結果、測定対象であるネオジム磁石材料の破断面には Nd 濃度の高い粒界相が広い面積で含まれていることがわかった。また、粒界相に含まれる Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の寄与を Nd 3d 光電子スペクトルで見積もると、軟 X 線光電子分光に比べて硬 X 線光電子分光ではその寄与は小さくなるが、無視できない程度に見られることがわかった。

そこで本研究では、昇温による磁気異方性の低下の起源として電子状態が温度に依存して変化している可能性があると考え、その検証を試みた。一方、磁気異方性の起源をになうと考えられる電子状態の異方性の観測を目指した実験も行った。

### 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 R4000 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。

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)、および Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 単結晶であった。典型的な測定条件は、パスイネルギーを 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。

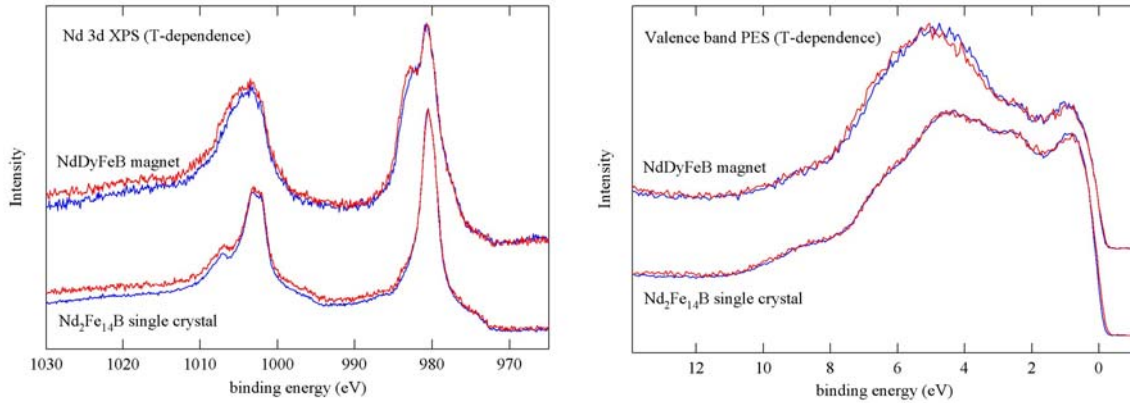


図 1. NdDyFeB 永久磁石および  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  単結晶の Nd 3d 光電子スペクトル(左)および価電子帯スペクトル(右)の温度変化。室温付近のスペクトルを青線、100°C 付近のスペクトルを赤線で示す。

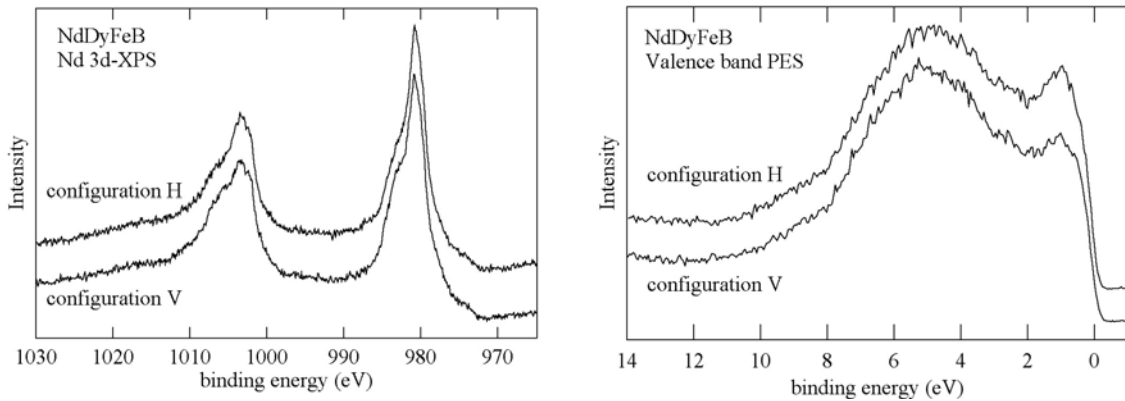


図 2. NdDyFeB 永久磁石の Nd 3d 光電子スペクトル(左)および価電子帯スペクトル(右)の実験配置依存性。偏光方向(電場ベクトルの向き)と光電子検出方向は同一とし、配置 'H' では c 軸を偏光方向に向け、配置 'V' では c 軸を偏光方向と垂直に向けた。

### 結果および考察：

光電子スペクトルの温度依存性の結果の例として、図 1 に一般のネオジウム磁石(NdDyFeB 永久磁石)と  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  単結晶について、Nd 3d 光電子スペクトルおよび価電子帯スペクトルの結果を示す。室温付近の温度と 100°C 付近で測定を行い、前者を青線、後者を赤線で示してある。まず、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  単結晶の Nd 3d 光電子スペクトルでは、NdDyFeB 永久磁石にみられる酸化の影響と考えられる構造( $E_B = 983$  eV 付近)に対応する構造が無視できるほど小さい。温度を上げても、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  単結晶の場合は酸化による構造がほとんど成長しないが、NdDyFeB 永久磁石では酸化による構造がわずかに増大している。後者の起源については、表面の酸化が真空中の残留ガスのために進んだのか、あるいは表面付近の物質が昇温に伴って何らかの変化を起こしたか、または試料上の測定ポイントがずれたためといった可能性がある。Nd 3d スペクトルがほとんど変化しなかった  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  単結晶の場合は、価電子帯光電子スペクトルの温度変化はほとんど観測されなかった。このことから、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  単結晶の価電子帯電子状態の室温から 100°C にかけての変化は、今回の測定精度よりも小さいと考えられる。一方、NdDyFeB 永久磁石の価電子帯光電子スペクトルは、温度上昇に伴って 5 eV 付近のピークが高結合エネルギー側にわずかに移動している。しかしながら Nd 3d スペクトルが温度変化していることを考えると、このスペクトル変化は表面付近の何らかの変化による可能性があるため、電子状態の本質的な変化を反映しているとは結論づけられない。

次に結晶方向依存性の測定結果の例として、図 2 に NdDyFeB 永久磁石のスペクトルについての結果を示す。これらの測定においては、偏光方向(電場ベクトルの向き)と光電子観測方向は同一とし、試料の結晶方向だけを変化させた。c 軸が偏光方向と一致している場合(configuration 'H')と c

軸が偏光方向と垂直の場合(configuration 'V')について測定した。その際、同ロットの試料を用い、破断面が光電子検出方向にほぼ垂直になるように、前者は c 軸に垂直な面で破断し、後者は c 軸に平行な面で破断した。Nd 3d スペクトルは、配置'H'に比べて'V'の方が酸化の影響と見られる成分が強い。つまり、破断表面に残ると考えられる粒界組織が、破断面に c 軸が垂直な場合('H')と破断面内に c 軸がある場合('V')で異なっている可能性が示唆される。このため、結晶方向の違いによって見られている価電子帯スペクトルの変化は、電子状態の異方性だけを反映しているとは結論づけられない。

以上のように、電子状態の温度依存性と異方性を明らかにするためにバルク敏感硬 X 線光電子分光を用いる際に、ネオジム磁石特有の「粒界相」の厚さが硬 X 線光電子分光のプロープ深さの数分の一程度であるため、硬 X 線光電子分光でも無視できないことが問題となることが明らかになった。つまり、温度や結晶の破断方向を変えた際に、測定したい温度依存性や方向依存性と、粒界相の厚さや酸化状態が異なるといった変化の影響をいかにして区別するかという課題を解決する必要がある。

#### 今後の検討：

永久磁石材料が主相と粒界相から成る多相系であることから、条件を変えて測定した際に測定領域の化学的組成の違いのために電子状態の違いを抽出できない場合が多いことがわかった。今後さらに異なる組成や作成条件の試料について、より詳細な実験を行うことを通して、電子状態をきちんと解明することで、永久磁石性能の発現機構を明らかにする必要がある。特に、電子状態の異方性や温度依存性については、基本となる単結晶試料について、光電子分光だけでなく内殻吸収分光も含めて様々な測定を行って、どの測定が有効かを検討する必要がある。