

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

今田 真^a, 伊佐治 辰昭^a, 寺嶋 健成^a, 矢野 正雄^b, 顧 淳^a, 江藤 大樹^a, 石川 寛将^a, 大倉 健裕^a,
山口 良輔^a, 小池 洋一^b, 木本 博行^b, 野崎 洋^c, 室 隆桂之^d, 木下 豊彦^d
S. Imada^a, T. Isaji^a, K. Terashima^a, M. Yano^b, A. Ko^a, H. Eto^a, H. Ishikawa^a, K. Okura^a,
R. Yamaguchi^a, Y. Koike^b, H. Kimoto^b, H. Nozaki^c, T. Muro^d, T. Kinoshita^d

^a立命館大理工, ^bトヨタ自動車, ^c豊田中研, ^d(公財)高輝度光科学研究センター
^aRitsumeikan Univ., ^bTOYOTA, ^cTOYOTA Central R&D Labs., ^dJASRI/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、光電子分光を適用するにあたり、まず、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に焦点を当てて内殻光電子スペクトルを測定した。さらに、価電子帯における各元素の電子状態の寄与を調べるために共鳴光電子分光を行った。

キーワード： 軟 X 線光電子分光、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旨とする。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旨とする。

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旨として光電子分光を行った。なかでも本研究課題では、軟 X 線光源を用いることで、比較的表面敏感な測定を行った。

実験：

実験は軟 X 線固体分光ビームライン BL25SU の光電子分光ステーションを用いて行った。電子分析器はガンマデータシエンタ社製 SES200 を用いた。試料は超高真空中でその場破断して得られた清浄表面を用い、測定は室温で行った。

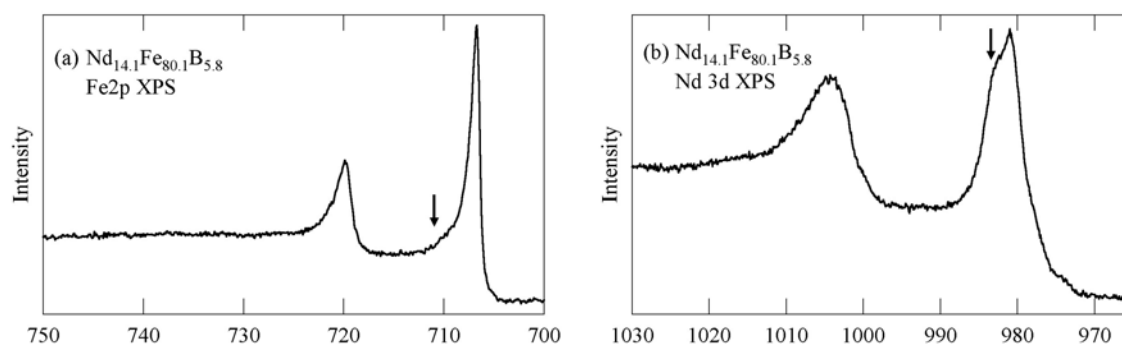


図 1. 焼結体試料 $\text{Nd}_{14.1}\text{Fe}_{80.1}\text{B}_{5.8}$ の Fe 2p XPS (a) および Nd 3d XPS (b)
励起光は 1200 eV を用いた

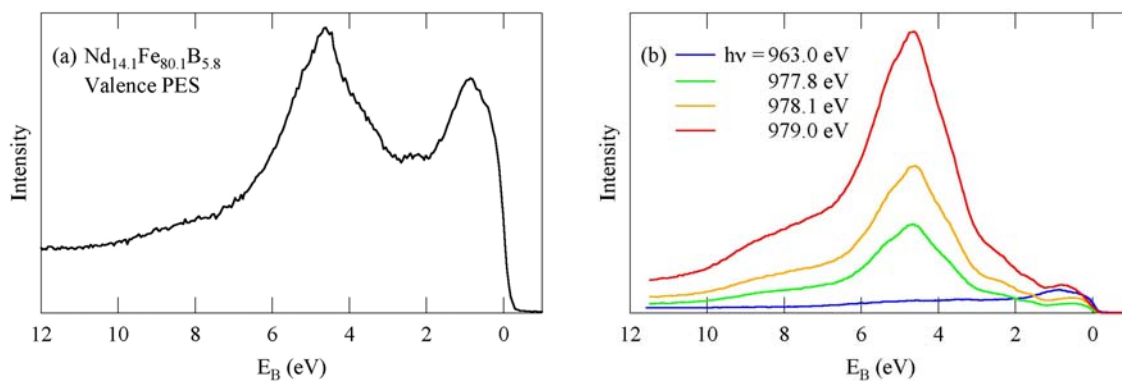


図2. 焼結体試料 $\text{Nd}_{14.1}\text{Fe}_{80.1}\text{B}_{5.8}$ の励起光エネルギー($h\nu$)1200 eV での価電子帯スペクトル (a) および共鳴光電子スペクトル (b)

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。典型的な実験条件は、光電子分析器のパスエネルギー100 eV およびスリット幅 0.5 mm で、分解能は約 200 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の Fe 2p XPS と Nd 3d XPS の結果を示す。Fe 2p XPS には、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ないのに対し、Nd 3d XPS には酸化の影響と考えられる構造が $E_B = 983$ eV 付近に見られる。これらの結果は一見矛盾するように見えるが、次のように解釈することができる。焼結体を破断すると、力学的に弱い粒界の所で割れやすいが、粒内で割れる部分も存在する。つまり、焼結体の破断面には、粒界相と粒内の破断面が混在する。走査型電子顕微鏡を用いた元素分析によると、粒界相には Nd の酸化物が多く含まれている一方 Fe の濃度は低い。このため、Fe 2p XPS には、粒界相からの寄与が少なく、ほとんど酸化されていない粒内の破断面の Fe のスペクトルが得られると考えられる。一方、Nd 3d XPS には、粒界相と粒内の破断面の両方からの寄与があるため、粒内のほとんど酸化されていない Nd のスペクトルに加えて粒界相の酸化 Nd のスペクトルが重なっていると考えられる。

次に価電子帯光電子分光および共鳴光電子分光の例として、図2に焼結体試料 $\text{Nd}_{14.1}\text{Fe}_{80.1}\text{B}_{5.8}$ のスペクトルを示す。共鳴光電子分光は、Nd 3d \rightarrow 4f 電子励起を起こす光吸収エネルギー領域で行ったので、共鳴的に増大しているスペクトル成分は、Nd 4f 電子状態を表していると考えられる。このことから、図2(a)の価電子帯光電子分光において、約 2.5 eV から約 7 eV に見られる構造が Nd 4f 電子状態で、フェルミ準位($E_B=0$)から 2 eV のピーク構造が主に Fe 3d 電子状態であることがわかる。

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。また、よりバルク敏感な硬 X 線光電子分光も他の課題(2011A1693)で行っており、バルクと表面の違いについての情報も得ることができた。

今後の検討：

今後さらに詳細な試料依存性や、直線可変偏光を用いて電子状態の異方性の情報を得ることなどを通して、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。