

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 6月 4日現在

機関番号：17301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23656224

研究課題名（和文） 新原理「交換結合磁石」の開発 - 希土類フリー磁石を目指して -

研究課題名（英文） Development of “ExchangeCoupled Magnet” based on a new principle - Towards rare-earth free magnet -

研究代表者

福永 博俊（FUKUNAGA HIROTOSHI）

長崎大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：10136533

研究成果の概要（和文）：磁石の主相結晶表面に主相と反強磁性的に交換結合する強磁性薄層を配置し、結晶表面からの磁化反転を抑制し、重希土類元素を使用することなしに高保磁力を得る「交換結合磁石」を提案した。Nd-Fe-B を主相とする磁石に対する計算機シミュレーションでは、規格化保磁力を1.5～2倍に増加できることが明らかになった。このような磁石を実現するために、急冷Nd-Fe-B磁粉の表面からCr, Mn, Cu, V系合金を、非晶質からの結晶化を利用して、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B粒界に拡散させた。現在のところ、主相と反強磁性結合する表面薄強磁性層の作製には至っていない。

研究成果の概要（英文）：This investigation proposes the “exchange-coupled magnet”, in which magnetization reversal from the surfaces of a hard grain is prevented by thin ferromagnetic surface layers coupled anti-ferromagnetically with the hard grain. The computer simulation for Nd-Fe-B magnets predicted that the coercivity of the exchange-coupled magnet was 1.5-2 times larger than those without anti-ferromagnetic coupling. In order to achieve such magnets, Cr, Mn, Cu, and V-based alloys were diffused from the surface of rapidly quenched Nd-Fe-B magnet powders into the boundaries between Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B grains. However, we have not succeeded to synthesizing such surface layers coupled anti-ferromagnetically with Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B yet.

交付決定額

（金額単位：円）

|       | 直接経費      | 間接経費    | 合計        |
|-------|-----------|---------|-----------|
| 交付決定額 | 3,100,000 | 930,000 | 4,030,000 |

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電工学・電子・電気材料工学

キーワード：磁性材料，保磁力，交換結合，反強磁性，希土類フリー

## 1. 研究開始当初の背景

地球規模の環境破壊の防止の観点からの電気自動車，ハイブリッドカーの普及，駆動装置有する超小型電気電子機器（パワーMEMS）の高性能化等に対応するために高性能な希土類磁石が必要とされている。

この分野では我が国の技術が世界をリードしているが，一方では，希土類資源の輸入国に限られていることから，資源枯渇や価格高騰などの危機管理が必要となっている。希

土類資源の枯渇のリスクに対応するため，Dyの使用量削減に焦点を当てた文部科学省及びNEDOの大型プロジェクトが動いていたが，その発想は「希土類化合物の高い磁気異方性をいかに有効に利用するか」であり，従来の発想の延長線上での取組である。

希土類資源枯渇の問題を根本から解決するためには，希土類フリー磁石の開発を進める必要があり，そのためには，希土類化合物の高い結晶磁気異方性のみならず新原

理の磁石の開発が有効である。

高性能磁石には、高飽和磁化と高保磁力が必要とされる。保磁力の理論限界が結晶磁気異方性の大きさに比例するため、高い結晶磁気異方性を有する希土類化合物が磁石に利用されているが、実用磁石で得られている保磁力は理論保磁力の2割程度である。これは、結晶表面では磁化反転が容易に起こり、それが結晶全体の磁化反転を引き起こすためである。結晶表面での磁化反転を抑制し、理論保磁力に近い保磁力を得る技術を開発すれば、遷移金属である Co 等でも十分磁石として利用できる。

そこで、本研究では、粒拡散技術を利用して図1に示す微細構造を実現し、希土類化合物の高結晶磁気異方性のみに依存しない新原理「交換結合磁石」の開発にチャレンジする。

## 2. 研究の目的

本研究で目指す「交換結合磁石」の概念を図1に示す。主相の表面は交換相互作用により主相と反強磁性的（逆向き）に結合した表面薄層（粒界相）で覆われている。表面薄層の磁化は、磁化反転磁界と同方向であるため、反転磁界を大きくすればするほど安定になる。主相と表面薄層は交換相互作用により反強磁性的に結合しているため、主相表面での磁化反転が粒界相により抑制され、理論限界に近い高保磁力磁石を得ることができる。予備計算では、粒界相の厚さは数 nm、交換結合の強さは  $10 \text{ erg/cm}^2$  程度あれば十分で、実現可能な値である。さらに、反強磁性結合相は粒界のみに存在するため、飽和磁化の低下も僅かである。

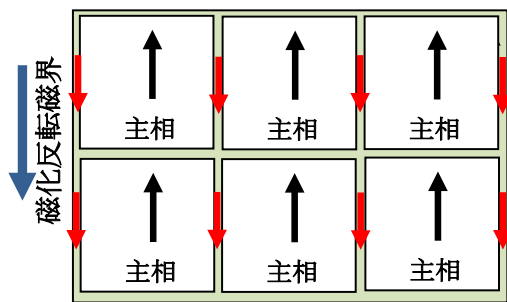


図1 提案する交換結合磁石

上記の新しい発想に基づく磁石の開発にあたり2つの研究目的を設定する。

- (1) マイクロマグネティクス理論を用いた計算機シミュレーションにより、交換結合磁石のポテンシャルを明らかにする。
- (2) 主相間に存在して、主相と反強磁性的に交換結合する強磁性表面薄層を探索し、「交換結合磁石」を実現する。主相としては、まず、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  を選定する。これに

成功した後、主相を 3d 遷移金属硬磁性相として、希土類フリー交換結合磁石にチャレンジする。

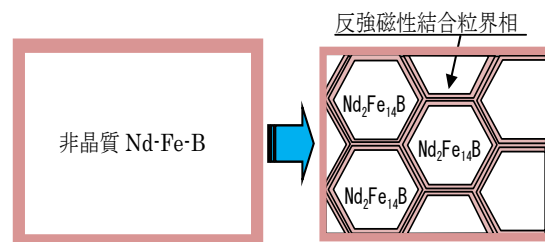
## 3. 研究の方法

### 3.1 交換結合磁石における磁化反転過程の計算機シミュレーション

申請者らは、マイクロマグネティクス理論を用いた磁化過程の計算機シミュレーション技術を有している。この技術を利用して、反強磁性的結合相の厚さ—交換相互作用強度—磁化反転過程の関係を明確にし、目標とする微細組織を明らかにする。

### 3.2 粒界拡散を利用した反強磁性結合表面薄層の探索

申請者等は非晶質—結晶質転移と粒界拡散を利用して、 $\text{Nd-Fe-B}$  磁石粉末内の  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  結晶間の粒界に Dy を拡散させる研究を進めている。この技術を用いれば、反強磁性結合物質を低温で粒界に拡散させることができるかと予測される。まず、非晶質  $\text{Nd-Fe-B}$  磁粉表面に反強磁性粒界相となる材料をコーティングし (図 2(a)), 非晶質磁粉を  $650\text{--}700^\circ\text{C}$  (結晶化に必要な温度) で熱処理し、結晶化と粒界拡散を同時に起こし、図 2(b)の組織を得る。



(a) 結晶化前 (b) 結晶化・拡散後  
図2 粒界拡散を利用した「交換結合磁石」の作製法

反強磁性結合表面薄層を形成する物質の探索は以下の様に行う。 $\alpha\text{-Fe}$  は  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  の a 表面では反強磁性結合することが予測されているが、c 面では強磁性的結合となるため、両面で反強磁性的結合となる粒界相を探索する必要がある。電子構造が Fe に近く、異なるタイプの交換結合をすることが知られている、V, Cr, Mn を導入することにより、a, c 両面で反強磁性的結合となる物質を探索する。このために、異なる組成の Fe-V, Fe-Cr, Fe-Mn を粒界に拡散させ、それぞれの交換結合状態及び磁気特性を評価する。

続いて、主相を Co, MnAl, MnBi に変更して、反強磁性結合強磁性薄層の探索を行う。

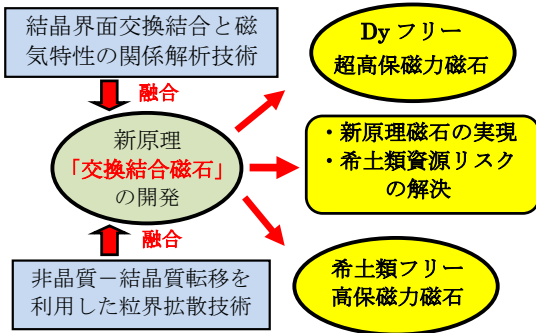


図3 本研究で用いる研究手法

#### 4. 研究成果

##### 4.1 計算機シミュレーション

$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  結晶(主相)表面に磁気劣化を模擬(異方性定数  $K_u=0$ )した劣化層が存在し、その外側に劣化層と反強磁性的に結合する薄い強磁性相(表面層)が存在するモデルを仮定しマイクロマグネティクスに基づく3次元解析により劣化層・表面層の厚さや交換結合の強さ、表面層の飽和磁化の大きさなどが保磁力に及ぼす影響を検討した。

##### (1) 保磁力改善に必要な交換結合の強さ

劣化層の厚さ  $D_i$ 、表面層の厚さ  $D_s$  をそれぞれ 3.0 nm, 1.5 nm, 表面層の飽和磁化  $\mu_0 M_s$  を 1.0 T として、主相-表面層間の交換結合の強さ  $J_{s-i}$  を変化させ保磁力( $H_c$ )に及ぼす影響を調べた(図4)。表面層をもたないモデル磁石の規格化保磁力は 0.226 であるので、保磁力改善には  $|J_{s-i}| > 1.66 \times 10^{-3} \text{ J/m}^2$  の必要があることが明らかとなった。この値は、予備計算から予測された値よりの小さく、十分実現可能な値である。

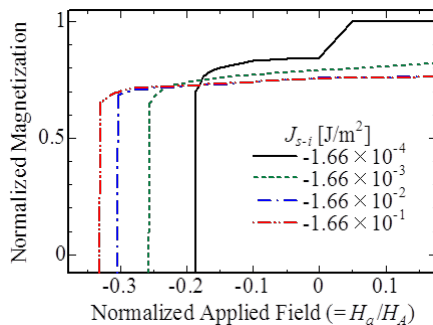


図4 表面層-劣化層間の交換定数が減磁曲線に及ぼす影響。

##### (2) 必要な表面層の厚さ

表面層の飽和磁化  $\mu_0 M_s$  を 1.0 T, 交換結合の強さ  $J_{s-i}$  を  $-1.66 \times 10^{-2} \text{ J/m}^2$  として、劣化層の厚さ  $D_i$ 、表面層の厚さ  $D_s$  をそれぞれ変化させて  $H_c$  への影響を調べたところ、図5に示す様に、表面層の厚さが 3 nm 以上あれば十分な保磁力改善効果が得られた。

さらに、反強磁性結合による保磁力改善は、磁気劣化層の厚さが 3 nm 以下と薄い場合に

その効果が大きいことが明らかとなった。これは、劣化層の厚さが厚い場合、表面層付近の劣化層の磁化反転が抑制できず内部から反転が起こるためである。

特に、 $D_i = 3.0 \text{ nm}$ ,  $D_s = 3.0 \text{ nm}$  において、表面層を持たない場合と比べて保磁力を約 2 倍に改善できることが見いだされた。

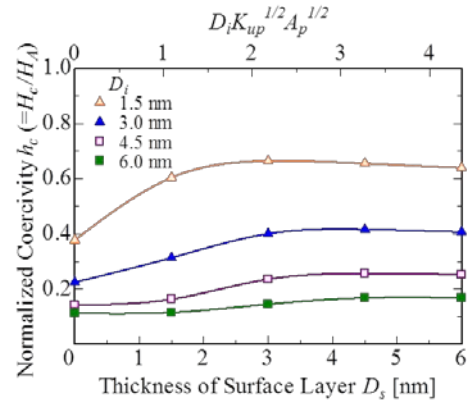


図5 表面層の厚さが保磁力に及ぼす影響

##### (3) 表面層の飽和磁化 $\mu_0 M_s$ の影響

劣化層の厚さ  $D_i$  を 1.5 nm, 交換結合の強さ  $J_{s-i}$  を  $-1.66 \times 10^{-2} \text{ J/m}^2$  として、表面層の飽和磁化  $\mu_0 M_s$  及び表面層の厚さ  $D_s$  を変化させ  $H_c$  への影響を調べた。その結果を図6に示している。 $H_c - D_s$  曲線はピークを持ち、そのピークは  $\mu_0 M_s$  の増加に伴い左へシフトした。また、飽和磁化の大きさに関係せず規格化保磁力を 0.38 から 0.65 程度まで改善できることが明らかになった。

このような反強磁性的な結合を持つ構造では、主相の c 面に平行な界面に大きな反磁界が発生する。この反磁界は保磁力を減少させる傾向にある。反強磁性結合による保磁力の改善と反磁界による保磁力の劣化の競合が上記のような保磁力のピークの存在の原因である。

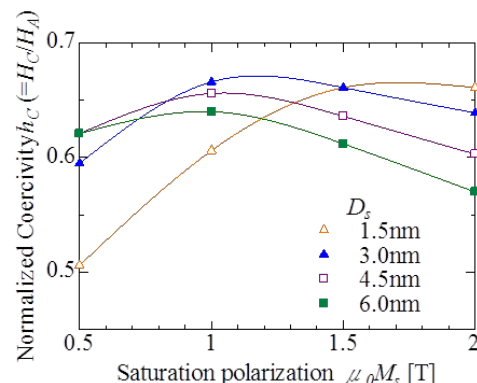


図6 表面層の飽和磁化の値が保磁力に及ぼす影響

#### (4) 強磁性結合表面層混在の影響

Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B/ $\alpha$ -Fe に対する第一原理計算の結果を考慮し、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 結晶の c 面に強磁性結合表面層が、a 面に反強磁性結合表面層が存在するモデルにおいても解析を行った。その結果、前出のモデルと比較するとその効果は劣るものの、保磁力の改善が確認できた。

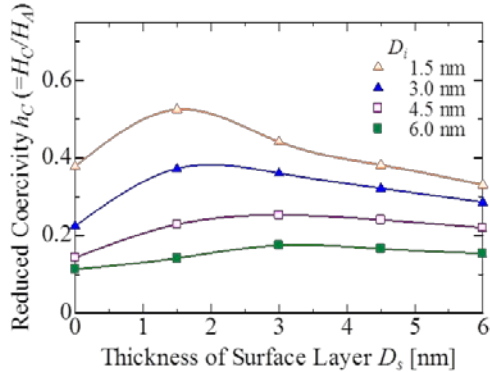


図7 強磁性、反強磁性結合表面層が混在するモデルにおいて、表面層が保磁力に及ぼす影響

以上の結果より、反強磁性結合する強磁性表面薄層を制御することができれば、結晶表面からの磁化反転を抑制でき、保磁力を著しく改善できることが明らかになった。

#### 4.2 粒界拡散を利用した反強磁性結合表面薄層の探索

硬磁性結晶表面に存在する反強磁性結合軟磁性薄層により保磁力改善が可能であることが確認できたので、非晶質からの結晶化を利用した粒界拡散法により、反強磁性結合薄表面層の実現を試みた。具体的には、非晶質Nd-Fe-B磁粉にNd-Cu, Ni-Cr, V-Fe, V-Ni, V-Cu, Mn をコーティングし、結晶化と粒界拡散を同時に起こし、粒界に拡散した遷移金属による保磁力の増減を評価した。

しかしながら、図8に示したNd-Cuを除いて、保磁力を増加させる元素を発見するには至らなかった。Nd-Cuについては、その拡散により保磁力の増加が可能であったが、Nd-Cuとも単独では強磁性にならない元素で

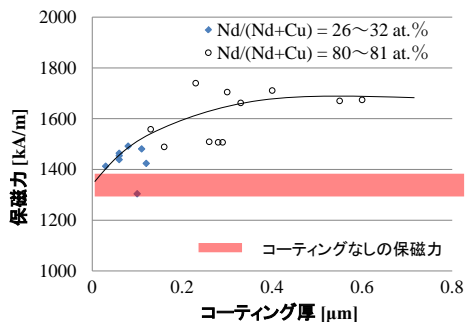


図8 Nd-Cu コーティング厚が結晶化後のNd-Fe-Bフレークの保磁力に及ぼす影響

あること、反強磁性結合による減磁曲線のシフトが観察されないことから、今回提案したメカニズムによる保磁力改善ではないと考えている。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計6件)

- ① H. Fukunaga, R. Horikawa, M. Nakano, T. Yanai, T. Fukuzaki, K. Abe, Computer simulations of the magnetic properties of Sm-Co/ $\alpha$ -Fe nanocomposite magnets with a core-shell structure, IEEE Trans. Magn., 査読有, **49** (2013) 印刷中.
- ② H. Fukunaga, Y. Yokoi, M. Nakano, and T. Yanai, Numerical Study of Enhanced Coercivity of a Magnetically Hard Grain with Thin Surface Layers Due to Antiferromagnetic Coupling, IEEE Trans. Magn., 査読有, **48** (2012) 3162~3165.  
DOI: 10.1109/TMAG.2012.2201707
- ③ Y. Yokoi, M. Nakano, T. Yanai, and H. Fukunaga, Effect of Antiferromagnetically Coupled Thin Surface Layers on Coercivity of a Magnetically Hard Grain - Numerical Calculation -, Proc. 22th Int. Workshop on Rare-Earth Permanent Magnets and their Applications, 査読無 (2012) 341~343.
- ④ 福永博俊, 桐野一生, 中野正基, 柳井武志, Nd-Fe-B 磁石の磁化反転過程に及ぼす静磁気相互作用の影響 — 計算機シミュレーション —, 日本金属学会誌, 査読有, (2012) 43-47.  
DOI: 10.2320/jinstmet.76.43
- ⑤ K. Kawasaki and H. Fukunaga, Computer Simulation of Enhancement of Coercivity in Nd-Fe-B/(Nd, Dy)-Fe-B Composite Magnets, J. Magn., 査読有, **16** (2011) 145-149.  
DOI: 10.4283/JMAG.2011.16.2.145
- ⑥ Kohei Kawasaki, Takeshi Yanai, Masaki Nakano and Hiroto Fukunaga, Computer Simulation of Magnetic Properties of Dy-less (Nd, Dy)-Fe-B Composite Magnets, Proc. 11th JSST, 査読無 (2011) 62-65.

[学会発表] (計9件)

- ① Y. Yokoi, M. Nakano, T. Yanai and H. Fukunaga, Numerical Study of Enhanced

- Coercivity of Nd-Fe-B Magnets with Antiferromagnetically Coupled Thin Surface Layers, The 12th Joint MMM/Intermag Conference, Jan. 2013, Chicago, USA.
- ② R. Horikawa, A. Tou, M. Nakano, T. Yanai, H. Fukunaga, Temperature dependence of magnetic properties of SmCo<sub>5</sub>/α-Fe nanocomposite magnets with layered structure, The 12th Joint MMM/Intermag Conference, Jan. 2013, Chicago, USA.
- ③ Y. Yokoi, M. Nakano, T. Yanai, and H. Fukunaga, Effect of Anti-Ferromagnetically Coupled Thin Surface Layers on Coercivity of A Magnetically Hard Grain - Numerical Calculation -, The 22nd Int. Workshop on Rare-Earth Permanent Magnets and Their Applications, Sep. 2012, Nagasaki, Japan.
- ④ Yuji YOKOI, Hirotooshi FUKUNAGA, Masaki NAKANO, Takeshi YANAI, Enhancement of Coercivity of A Magnetically Hard Grain due to Anti-ferromagnetically Coupled Thin Surface Layers - Numerical Calculation -, IEEE Int. Magn. Conf., May 2012, Vancouver, CANADA.
- ⑤ 横井佑司, 中野正基, 柳井武志, 福永博俊, 反強磁性結合した強磁性表面薄層を有する硬磁性結晶の保磁力 -計算機解析-, 平成 24 年電気学会基礎・材料・共通部門大会, H24 年 9 月, 秋田
- ⑥ 堀陽平・柳井武志・中野正基・福永博俊, 結晶化を利用して Nd-Cu を粒界に拡散した等方性 Nd-Fe-B 高保磁力フレークの磁気特性, 第 65 回電気関係学会九州支部連合大会, 平成 24 年 9 月, 長崎
- ⑦ 福永博俊・横井佑司・中野正基・柳井武志, 硬磁性結晶表面に存在する反強磁性結合薄層の保磁力に及ぼす影響 -計算機解析-, 電気学会マグネティクス研究会, H23 年 11 月, 東京
- ⑧ K. Kawasaki, T. Yanai, M. Nakano and H. Fukunaga, Micromagnetic Simulation of Enhancement of Coercivity in Nd-Fe-B/(Nd, Dy)-Fe-B Composite Magnets, Japan-Taiwan 4 Universities Joint Symposium on Material Science for Next Generation Energy and Nano Science, 2011 年 1 月, Nagasaki
- ⑨ 横井佑司・柳井武志・中野正基・福永博俊, Nd-Fe-B 磁石の磁気特性に及ぼす粒界相交換結合の影響, 第 35 回日本磁気学会学術講演会, H23 年 9 月, 新潟

〔図書〕(計 1 件)

- ① 福永 博俊 (町田憲一監修), シーエムシー出版, レアアースの最新技術動向と資源戦略, 2011, 56-61

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.eee.nagasaki-u.ac.jp/~magnet/index.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

福永 博俊 (FUKUNAGA HIROTOSHI)  
長崎大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号：1 0 1 3 6 5 3 3

### (2) 研究分担者

中野 正基 (NAKANO MASAKI)  
長崎大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号：2 0 2 7 4 6 2 3

柳井 武志 (YANAI TAKESHI)  
長崎大学・大学院工学研究科・助教  
研究者番号：3 0 4 0 4 2 3 9