

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 9 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2014

課題番号：23560826

研究課題名(和文) 粒界構造制御による希土類磁石高保磁力化を目指したNd-O生成機構の第一原理計算

研究課題名(英文) First-principles study on formation mechanism of Nd-O for high coercivity magnets

研究代表者

陳 迎 (Chen, Ying)

東北大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：40372403

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、希土類磁石Nd/Nd-Fe-Bの界面に生成されたNd-Oを対象として、高保磁力化に必要な微視的組織形成を理解するための電子論的解析を行った。(1)規則相の基底状態解析。(2)NdO<sub>x</sub>-fccの形成メカニズムの第一原理モデリング。Nd-O酸素固溶体がfcc-base構造から形成されることの電子論的な起源を解明した。(3)Nd-O/Nd界面の大規模電子構造解析。NdO<sub>x</sub>-fccの界面は安定しやすいことが分かった。(4)Cu元素の効果。各構造におけるCu原子の存在状態ならびに安定性を調べ、Cu元素はNdO-ZnSやc-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に固溶可能性を示した。

研究成果の概要(英文)：To have a thorough understanding on the formation mechanism of disordered fcc-NdO<sub>x</sub> phase formed at the interface of Nd/Nd-Fe-B, and its relation to the surface coercivity, ground state analysis for whole oxygen concentration in Nd-O has been performed by combing the LSDA+U and the Cluster Expansion Method (CEM). Systematic calculations revealed that a sequent fcc-based structures formed by introducing oxygen vacancies into NdO is stable in almost all 0-50% oxygen concentration range, whereas in a series hcp-based structures developed from hp5-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no stable structure is observed, which coincides with the experiments very well. Large scale interface calculations show that the NdO<sub>x</sub>-fcc/Nd-dhcp is more stable, further explained the relation between the phase stability and coercivity. The stability and binding properties of the Cu-doped Cu-fcc-NdO<sub>x</sub> structures which was reported to be favorite for increasing coercivity are investigated.

研究分野：計算材料科学

キーワード：希土類磁石 Nd-O 粒界構造 生成機構 第一原理計算 Cu

## 1. 研究開始当初の背景

Nd-Fe-B 系磁石は重要な工業用永久磁石材料であり、文部科学省と経済産業省連携の元素戦略・希少金属元素代替プロジェクトとして省 Dy および低希土類元素組成高性能異方性磁石の実験研究が進んでいた。優れた特性の磁石材料を創製するためには磁束密度の高い材料で高い保磁力を実現しなければならない。磁束密度は磁性材料に特有の値であるが、保磁力は微細構造によって大きく変化する。いずれの課題においても、組織微細化・界面微構造制御が低 Dy・Dy フリーの高性能磁石研究開発の中心的な課題になっている。保磁力については 1nm 領域の欠陥層での主相の磁性劣化と各原子の磁気モーメントのインコヒーレントな回転を取り扱う必要性から理論的に充分解明されていない。しかし、近年の超高倍率電子顕微鏡や超強力な中性子あるいは X 線源を用いた先端実験手法により、界面付近の nm 領域の構造解析が可能になって、Nd-Fe-B 主相とそれに隣接する粒界相(Nd-rich 相)との界面構造がようやく解明されつつあり、保磁力向上に有効な Cu 等の微量金属元素や微量酸素が Nd-Fe-B 系磁石材料の微細組織形成に果たす役割が明らかになってきていた。Nd-Fe-B 焼結磁石の保磁力を失った表面粒にスパッタされた Nd と主相との界面に熱処理で進入した微量酸素が界面に偏析して、2-3nm 幅の準安定相と考えられる fcc-NdO<sub>x</sub> 相を形成する場合に Nd-Fe-B 表面の格子歪みの無い界面が形成され、磁化反転区の強化により高保磁力を実現したと報告された。この挙動の微視的機構を解明し酸素等の非金属系元素が果たす役割を解明するために必要な Nd-O 系の相安定性や熱力学特性については十分な情報が得られていない。

## 2. 研究の目的

Nd-Fe-B の粒界部に生成する Nd-rich 相にある酸化物 Nd-O と主相の Nd-Fe-B との界面構造は、「高保磁力発現界面」として注目されている。この酸化物の結晶構造は酸素濃度との依存性があり、fcc-NdO<sub>x</sub> の存在は高保磁力発現を支配することが明らかになってきた。本研究では、第一原理電子論計算とクラスター展開法、クラスター変分法と組み合わせた手法により、酸化物界面相の生成メカニズムと保磁力発現原理を解明するために Nd-O の構造、磁性特性と相安定性、相平衡を調べ、fcc-NdO<sub>x</sub> の生成条件を求め、さらに、Nd-O/Nd-Fe-B 界面に対して大規模な電子構造解析を行うことで酸化物界面相生成のモデリングを確立し、希土類磁石高保磁力化を目指した酸化物界面微構造制御と界面設計の知見を得ることを目的とした。

## 3. 研究の方法

本研究は、第一原理計算(LSDA+U)とクラスター展開法(CEM)、クラスター変分法(CVM)

を組み合わせた手法により「高保磁力発現界面」として注目されている Nd-Fe-B の粒界部の酸化物 Nd-O の電子状態、磁性、熱力学特性、および界面構造の評価を行う。具体的には計算を以下のように 3 段階で行った：(1)バルク Nd-O 系に対して、従来の状態図に反映されていない準安定相不規則相の情報を含む状態図の計算；(2)Nd/Nd-O/Nd-Fe-B 界面モデルに対する直接的に大規模な電子状態解析；(3)保磁力向上に有効な微量 Cu 元素のドーピング効果の計算。さらに、高性能 Nd-Fe-B 磁石の研究開発に従事している研究者との緊密に連携して理論計算結果の検討を行う。

## 4. 研究成果

(1) 規則相の基底状態解析。LSDA+U 法を用いて、Nd-O 全酸素濃度領域の基底状態解析を行った(図 1)。60%酸素濃度には hP5-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が cI80-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> より微小なエネルギー差を持って一番安定で 50%には NaCl-NdO が ZnS-NdO よりはるかの差でエネルギーが低い、50%以下の酸素濃度域に安定な規則相が存在しないとの計算結果は、観察された現象の裏付けになった。

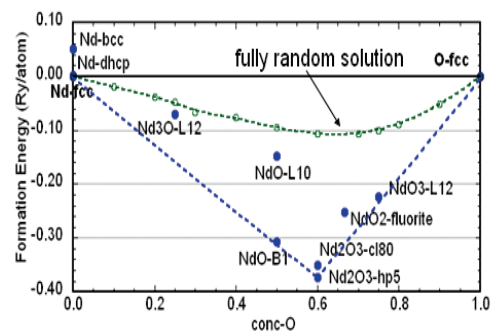


図 1 基底状態解析の初期計算結果。準安定相や不規則相の存在可能性を示している。

(2) NdO<sub>x</sub>-fcc の形成メカニズムの第一原理モデリング。Nd-O における酸素濃度の減少に沿って fcc-base の構造系列 Fluorite-NdO<sub>2</sub>→cI80-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>→ZnS-NdO を見かけた。低酸素濃度域に観察された fcc-NdO<sub>x</sub> 相は、高酸素濃度域における安定な構造に酸素空孔を漸次に導入して以上の構造シリーズに沿って形成される「酸素空孔形成モデリング」を提案し、電子構造計算とクラスター展開法(CEM)の組み合わせにより検証した。その結果、ZnS 構造を base に酸素空孔を導入して形成された構造が広範な酸素濃度域に安定するのに対して、hP5 を base した酸素空孔により形成された構造が安定されないことが分かった(図 2)。ZnS-NdO から形成された広い酸素濃度における各構造に対して格子常数を求め、5.21-5.58Å の幅で 7%の変化があることが分かったそれは、Nd-rich 層と Nd-Fe-B フィ

ルムの界面に、fcc-base の Nd-O の格子常数が 5-7%の幅で変化していて、hP5 base の構造が 2%の幅しか変化しない実験結果とよく一致している。さらに、ZnS-NdO、NaCl-NdO、cI80-Nd2O3、hP5-Nd2O3 における 1 個酸素空孔の形成エネルギーを計算した。酸素の導入により電子状態、電荷分布の変化、原子間距離、格子変形を調べ、各構造の化学結合、弾性特性を考察して、Nd-O 酸素固溶体が fcc-base 構造から形成されることの電子論的な起源を解明した。

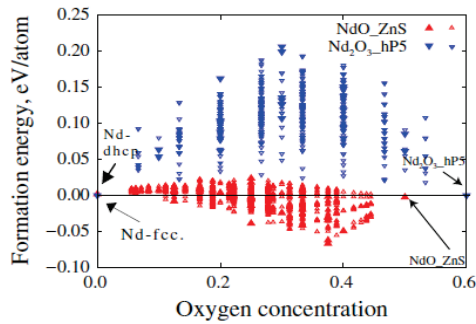


図 2 Nd-O における面心立方晶系構造と六方晶系構造から形成された固溶体の形成エネルギーの計算結果の比較。0-75%の酸素濃度域の各濃度には負の形成エネルギーを持ち安定である面心立方晶系の構造(赤色)がたくさんあるが、六方晶系の構造(青色)は不安定であることが示されている。

(3) Nd-O/Nd 界面の大規模電子構造解析。面心立方の NdOx-fcc と六方晶ベースの NdOx-hp5 という 2 種類の Nd-O とダブル六方晶である金属 Nd-dhcp の間の界面を構築して、電子構造解析を行い、界面の安定性を調べた。その結果、NdOx-fcc/Nd-dhcp の界面は NdOx-hp5/Nd-dhcp より界面エネルギーが低く、NdOx-hp5/Nd-dhcp 系に起きる Fermi 面 ( $E_f$ ) の不安定性と比べて、NdOx-fcc/Nd-dhcp は安定しやすいことが明らかになった。2 種類の界面近傍の電子状態密度を考察して(図 3)、NdOx-hp5/Nd-dhcp 系に起きる Fermi 面 ( $E_f$ ) の不安定性と比べて、NdOx-fcc/Nd-dhcp は安定しやすいことが明らかになった。

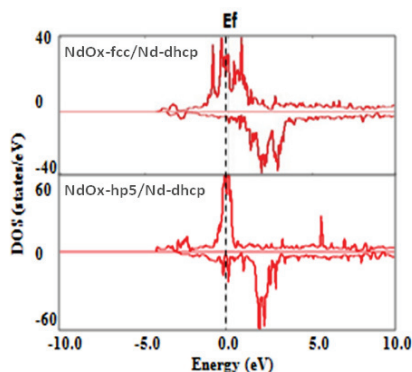


図 3 NdOx-fcc/Nd-dhcp (上) と NdOx-hcp/Nd-dhcp (下) との 2 種類の界面の界面近傍の原子局所電子状態密度の比較。

(4) Cu 元素の存在状況と効果。実験報告された保磁力向上に有効な Cu 元素を Nd-O に導入して計算を行った。各構造における Cu 原子の存在状態ならびに安定性を調べ、Cu 元素は NdO-ZnS や c-Nd2O3 に固溶可能で、16.7%固溶することで最安定となる可能性を示した。これは、松浦、杉本らの実験により、Cu の存在が NdOx-fcc の出現を促進し、Nd-rich 相の共晶温度を低くした効果が保磁力の増加の原因であるとの推測 (Journal of Physics, Conference Series, 200, 082019, 2009) をサポートしている。

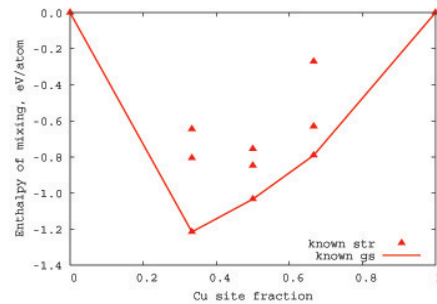


図 4 (Nd,Cu)O-ZbS の形成エネルギー。16.7%Cu の固溶することで最安定となる可能性を示した。

### 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 1 件)

- ① Ying Chen, Arkapol Saengdeejing, Masashi Matsuura And Satoshi Sugimoto, Formation of the Fcc-NdOx Phase at Nd/Nd-Fe-B Interface: a First-principles Modelling, JOM (TMS publication), 査読有, 66, 2014, 1133-1137.  
DOI:<http://dx.doi.org/10.1007/s11837-014-1004-1>

[学会発表] (計 17 件)

- ① 陳迎、Arkapol Saengdeejing, Nd-Fe-B 磁石粒界相 Nd-O の形成機構の第一原理モデリング, 日本金属学会 2015 春期大会, Mar. 17-19, 2015, 東京大学, 東京
- ② Arkapol Saengdeejing, Ying Chen, Masashi Matsuura, Satoshi Sugimoto, First-principles calculation of phase stability of the Dy-Nd and Fe-Dy, The Asian Consortium on Computational Materials Science- 9th Virtual Conference (ACCMS-VO9), Dec. 20-22, 2014, OIST (Okinawa Institute of Science and Technology), Okinawa, Japan
- ③ Ying Chen, Arkapol Saengdeejing, Ken Suzuki, Hideo Miura, Masashi Matsuura, Satoshi

- Sugimoto, First-principles modelling of fcc-NdOx phase formation at Nd/Nd-Fe-B interface, 7th International Workshop on Advanced Materials Science and Nanotechnology(IWAMSN214),Nov.2-6, 2014, Halong, Vietnam (招待講演)
- ④ Arkapol Saengdeejing, Ying Chen, Ken Suzuki, Hideo Miura, Masashi Matsuura, Satoshi Sugimoto, Investigation for phases stability of alloys system through first-principles calculations, University of Science and Technology Beijing (USTB) Invited Lecture, June 9, 2014, Beijing, China (招待講義)
- ⑤ Arkapol Saengdeejing, Ying Chen, Ken Suzuki, Hideo Miura, Masashi Matsuura, Satoshi Sugimoto, Electronic structures and formation mechanism of Nd - O in Nd - Fe - B magnets, CALPHAD XLIII, June 1-6, 2014, Changsha, Hunan, China
- ⑥ Ying Chen, Arkapol Saengdeejing, Ken Suzuki, Hideo Miura, Satoshi Sugimoto, Phase stabilities of Dy-Nd and Dy-Fe binary systems, 日本金属学会 2014 春期大会, Mar. 18-20, 2014, 東京工業大学, 東京
- ⑦ Ying Chen, Arkapol Saengdeejing, Ken Suzuki, Hideo Miura, Satoshi Sugimoto, Formation of the Fcc-NdOx phase at Nd/Nd-Fe-B interface: a first-principles modeling, TMS2014, Feb., 16-20, 2014, Diego, USA (招待講義)
- ⑧ Ying Chen, First-principles study of some rare-earth oxides, Workshop on recent progress in rare-earth using ab initio approaches, Dec. 20, 2013, Uppsala, Sweden (招待講義)
- ⑨ Ying Chen, First principles study of properties of some industry materials, First principles study of properties of some industry materials, Special Seminar of Hoffmann-Ashcroft, Cornell University, Dec. 6, 2013, Cornell University, Ithaca, USA (招待講義)
- ⑩ 陳迎, Formation mechanism of Nd-O at boundary phase of Nd-Fe-B magnet, 第 10 回元素戦略磁性材料 ESICMM セミナー, Nov. 28, 2013, 産総研 (筑波) (招待講演)
- ⑪ 陳迎, Nd-Fe-B 磁石の粒界相 Nd-O の電子構造計算, 172 委員会第 26 回研究会, Oct. 4-5, 2013, 東北大学, 仙台(基調講演)
- ⑫ 陳迎, Arkapol Saengdeejing, 毛利哲雄, 岩田修一, 電子構造に基づく相安定性、相平衡及び物理特性の第一原理モデリング, 日本金属学会 2013 秋期大会, Sep. 17-19, 2013, 金沢工業大学, 金沢 (基調講演)
- ⑬ Ying Chen, Satoshi Hirosawa, Shuichi Iwata, First-principles modeling of formation and stability of fcc-NdOx at Nd/Nd-Fe-B interface, TOFA2012 (The Discussion Meeting for Thermodynamics of Alloys), Sep. 23-28, 2012, Pula, Croatia
- ⑭ Ying Chen, Satoshi Hirosawa and Shuichi Iwata, First-principles modeling of formation of fcc-NdOx at Nd/Nd-Fe-B interface, The

- 22th International Workshop on Rare-Earth Permanent Magnets and Application (REPM'12), Sep. 2-5, 2012, Nagasaki, Japan
- ⑮ Ying Chen, Satoshi Hirosawa, Shuichi Iwata, First principles study on formation and stability of fcc-NdOx at Nd/Nd-Fe-B sintered magnets surface, The 6th general meeting of ACCMS-VO, Feb. 10-12, 2012, Sendai, Japan
- ⑯ 陳迎、広沢哲、岩田修一, Nd-Fe-B 系磁石における Nd-O 酸化物界面相の第一原理計算, 日本金属学会 2011 秋期大会, Nov. 7-9, 2011, 沖縄コンベンションセンター, 沖縄.
- ⑰ Ying Chen, Satoshi Hirosawa, Shuichi Iwata, First principles modeling on formation and stability of fcc-NdOx at Nd/Nd-Fe-B interface, Asian Consortium on Computational Materials Science (ACCMS-6), Sep. 6-9, 2011, Biopolis, Singapore (招待講義)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

陳 迎 (CHEN Ying)

東北大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：40372403

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：