Nd-Fe-B 磁石の高保磁力化をめざした微細組織制御

宝 野 和博 大久保忠勝 H. Sepehri-Amin

物質・材料研究機構

J. Japan Inst. Metals, Vol. 76, No. 1 (2012), pp. 2-11
Special Issue on Recent Progresses of Materials Science of Rare Earth Permanent Magnet Materials and Their Perspectives
© 2012 The Japan Institute of Metals
OVERVIEW

Microstructure-Coercivity Relationships of Nd-Fe-B Base Permanent Magnets

K. Hono, T. Ohkubo and H. Sepehri-Amin

National Institute for Materials Science, Tsukuba 305-0047

In spite of the long research history of Nd-Fe-B magnets, the understanding of the microstructure-coercivity relationships is not sufficient because of the difficulty of high quality microscopy work due to the strong oxidation tendency of Nd-rich phases during microscopy specimen preparation processes. In this paper, we review recent investigations on the microstructure-coercivity relationships using scanning electron microscopy, high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) and laser assisted three-dimensional atom probe (3DAP) and discuss how to enhance the coercivity of Nd-Fe-B anisotropic magnets without using Dy.

(Received September 14, 2011; Accepted November 1, 2011; Published January 1, 2012)

Keywords: neodymium-iron-boron permanent magnet, coercivity, microstructure

1. は じ め に

Nd-Fe-B 磁石は、Nd₂Fe₁₄B 相を主相として数種類の Nd リッチ相の複相組織で構成される。90%以上の体積分率を持つ主相の正方晶化合物 Nd₂Fe₁₄B が高い飽和磁化 ($\mu_0 M_s = 1.6$ T) と高い結晶磁気異方性エネルギー ($K_1 = 4$ MJ/m³) を持つために、微細組織を最適化すれば磁石の性能指数である最大エネルギー積 $(BH)_{\max}$ で高い値を取り出せる。主相の結晶磁化容易軸 (c 軸) が無配向の等方性磁石では、残留磁化が $M_r = M_s/2$ となり、減磁曲線の角形性も悪いので、 $(BH)_{\max} = \mu_0 M_r^2/4$ も低くなる。一方で、結晶磁化容易軸が一方に配向している異方性磁石では残留磁化 M_r が飽和磁化 M_s とほぼ同じ値になり、磁化 M は保磁力 H_c まで全く減磁しない。主相の体積分率を 98%以上に維持し、高い配向性を実現した焼結磁石では Nd₂Fe₁₄B 単相から取り出せる $(BH)_{\max}$ の理論限界 $\mu_0 M_s^2/4 = 525$ kJ/m³ の 90%を超える最大エネルギー積 474 kJ/m³ も報告されているが¹⁾、このような高配向磁石では保磁力 $\mu_0 H_c$ が 0.8 T と、異方性磁界 ($\mu_0 H_a \sim 7.7$ T) のわずか 10%に過ぎない。一般的な Dy フリーの商用磁石の最大エネルギー積は 400 kJ/m³ 程度で、このクラスの磁石の基本組成は Cu を 0.1 at%程度、Al を 0.5 at%程度微量に添加した Nd₁₄Fe₈₀B₆ 基合金で、 $\mu_0 H_c$ は焼結後の最適熱処理後に 1.2 T 程度になる。Nd₂Fe₁₄B 化合物のキュリー点は 315℃で、結晶磁気異方性も磁化も温度に依存するので、保磁力は温度上昇と共に低下し、室温で 1.2 T の保磁力もハイブリッド自動車用モータの動作温度の 200℃ではわ

ずか 0.2 T 程度にまで低下してしまう。この問題を解決するために開発された磁石が Dy 含有焼結磁石であり、Nd₂Fe₁₄B 化合物の Nd の一部を Dy で置換することにより主相の結晶磁気異方性を高め、それにより保磁力を高めている²⁾。約 30%の Nd を Dy で置換した焼結磁石の保磁力は 3 T 程度になるが、Dy 置換した (Nd, Dy)₂Fe₁₄B 相では Nd と Dy 反強磁性的結合により磁化が下がり、 $\mu_0 H_c = 3$ T 級の (Nd, Dy)-Fe-B 系磁石で最大エネルギー積は 240 kJ/m³ 程度にまで下がってしまう。現在、この $\mu_0 H_c \sim 3$ T、 $(BH)_{\max} \sim 240$ kJ/m³ 級の Dy 含有高保磁力磁石がハイブリッド自動車や電気自動車 (HV/EV) の駆動モータ用磁石として使用されている。

近年、ハイブリッド自動車と電気自動車の普及により Dy 含有高保磁力磁石の使用量が急激に増加しており、そのために Dy の資源問題が浮上してきた。Dy の地殻中の存在比は Nd の 20%ほどで、その上、資源が特定国に偏在しているために、将来にわたって Dy が安定に供給されるかどうか懸念されるようになってきた。このような理由から Dy を使わずに Nd-Fe-B 系焼結磁石または異方性磁石の $\mu_0 H_c$ を 3 T 程度に高めることが強く求められている。中村らは焼結磁石表面から Dy フッ化物などを結晶粒界に沿って拡散させ、結晶粒界部分の薄い層の結晶磁気異方性を高めて、少ない Dy 量で高保磁力を実現する粒界拡散法を提案した³⁾。現在、これが最も短期間で実現できる省 Dy 技術として磁石メーカーで実用化されつつある。Dy 粒界拡散法のメリットは Dy 濃度が結晶粒界部分だけで高くなっているために、バルク磁石全体の磁化の減少もわずかで、高いエネルギー積を維持しつ

つ少ない Dy 量で高保磁力を達成できることにあるが、粒界拡散で Dy を浸透させられる試料厚さには制約がある。一方で、Dy を全く使わずに 3 T レベルの保磁力を Nd-Fe-B 系異方性磁石で達成する研究も盛んになってきている。 $\mu_0 H_c = 1.2$ T という Nd-Fe-B 焼結磁石の保磁力は、Nd₂Fe₁₄B 化合物の異方性磁界 7.7 T の 20% にも満たないことから、微細組織を最適化して磁化反転に対する抵抗力を高めれば、さらに高い保磁力が得られるというのがその根拠となっている。

2. 保磁力の結晶粒径依存性

焼結磁石の保磁力が結晶粒径の微細化とともに増加することは古くからよく知られている。Fig. 1 は過去の文献⁴⁻¹²⁾から Dy を含まない Nd-Fe-B 系焼結磁石と異方性 HDDR 磁粉の $\mu_0 H_c$ の変化を結晶粒径に対して整理した図である。Ramesh らは磁化反転が反転磁区の核生成によるとの仮定のもとで、結晶粒の表面積による核生成の頻度確率から焼結磁石の保磁力は平均粒径の 2 乗の対数に反比例 ($1/\ln D^2$) することを導き出し、実験的にもその傾向を示した^{4,13)}。この保磁力の結晶粒径依存性は粒径 3~5 μm までは実験的に成り立つものの、Fig. 1 に示されるようにその後急激に結晶粒径の減少とともに $\mu_0 H_c$ が下がり始める¹⁴⁾。この $\mu_0 H_c$ が下がり始める結晶粒径は焼結磁石中の酸素量によって大きく変化することも知られており、臨界粒径以下で表面に反転磁区の核生成サイトとなる欠陥が増えるか、結晶粒間の磁気結合が強まることを示唆している。この臨界粒径は Nd₂Fe₁₄B 相の単磁区粒子サイズよりも一桁も大きいことから、結晶粒界での欠陥をなくせば $\mu_0 H_c$ は単磁区粒子サイズまで上昇し続けると考えられる。一方、水素不均化脱離再結合 (hydrogen disproportionation desorption recombination, HDDR) 法で製造される磁石粉の結晶粒径は Nd₂Fe₁₄B 相の単磁区粒子径とはほぼ同じ 250 nm 程度であるのに、その H_c は焼結磁石の保磁力の結晶粒径依存性を単磁区粒子径にまで外挿した値の半分程度でしかない^{10,11)}。このような実験事実から、単に焼結磁石の主相の結晶粒径を下げるだけでは H_c を高めることができないことが分かる。

Fig. 1 Coercivity $\mu_0 H_c$ of anisotropic Nd-Fe-B magnets plotted as a function of crystal grain size. The data were taken from reference 4-12).

3. 保磁力と微細組織

磁氣的に孤立した磁性粒子が単磁区粒子径よりも微細になり、交換結合長の 5 倍程度の粒径になると、磁化反転はスピンの整合回転による Stoner-Wallfarth モデルに従い、保磁力 H_c は強磁性相の異方性磁界 $H_a = 2K_1/\mu_0 M_s$ で与えられる。ここで、 K_1 は磁石相の異方性エネルギー一定数である。Nd₂Fe₁₄B 化合物の異方性磁界 $\mu_0 H_a$ は 7.7 T 程度であるので、整合回転モデルでは、この値が保磁力となる。ところが実際の磁石では結晶界面での欠陥のために異方性が小さくなったり、隣接する磁石粒子から漏洩磁界を受けるので、逆磁区の核発生が H_a よりもはるかに低い磁界で起こる。これを単純化すると、保磁力は現象論的に、

$$H_c = \alpha H_a - N_{\text{eff}} M_s$$

の式に従うことになる¹⁵⁾。ここで、 α は表面欠陥により異方性磁界が低下する効果と結晶磁化容易軸の方位分散による核生成磁界の減少を反映し、 N_{eff} は磁性粒子自体の反磁界と隣接する結晶粒から発生する漏洩磁場による反転磁界の低下を含めた有効反磁場係数で、いずれも 0 から 1 までの値を取り得る。つまり、磁石の保磁力は結晶粒径、磁化容易軸の配向、強磁性相界面における歪みや欠陥、粒間の磁氣的相互作用、隣接粒子からの漏洩磁界により大きく変化することになり、理想的な孤立単磁区粒子の保磁力 H_a に近づけるためには、強磁性結晶の粒子表面まで高い結晶磁気異方性が保たれる完全結晶を単磁区粒子径まで微細化して (α を 1 に近づける)、個々の粒子間の磁気結合を完全に分断する (N_{eff} を 0 に近づける) 必要がある。このような理想的な焼結磁石の微細組織が Fig. 2 に示されている。この図では Nd₂Fe₁₄B 結晶粒が非磁性相に覆われていて、粒子自身の反磁界係数を減少させるために粒子が結晶磁化容易軸方向に伸張している。非磁性相は Nd₂Fe₁₄B 結晶に歪みを加えないものがよく、非磁性相はアモルファスまたは非整合界面を形成するのが望ましいと考えられる¹⁶⁾。結晶表面に凹凸があると反磁場が高くなるので、界面はできる限りスムーズな方がよいとされている。この図のような微細構造が実現できれば焼結磁石の保磁力 (耐熱性) は現状よりもはるかに高くなると期待されるが、個々の磁性相の磁氣的結合を切る非磁性相の体積分率が大きくなると、当然磁化が低下するので、非磁性相の体積分率を最小

Fig. 2 Schematic illustration of the ideal microstructure for achieving high coercivity using the Nd₂Fe₁₄B phase.

限におさえて、磁石相を磁氣的に孤立させる必要がある。また、核生成モデルによると、結晶配向が高くなると保磁力が高くなるとされているのに、実際には液体急冷で作製される等方性磁石の方が焼結磁石よりも保磁力が高い。このことから、どのような微細構造を実現すると $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物の高い異方性磁界から期待される保磁力を取り出すことができるのか、いまだによく理解されていないと言っても過言ではない。

保磁力を最適化するには、磁性粒子を非磁性相で覆う必要があるという基本的な原理はネオジム焼結磁石開発の初期のころから知られていたが^{15,17)}、実際に $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物を使って工業的に適応可能なプロセスで図に示されたような理想的な微細構造を実現するのは簡単ではない。焼結法で実現される Nd-Fe-B 磁石の微細組織は奇跡的に磁石化合物から保磁力を出すために必要な要因を備えており、その結果として現在の Nd-Fe-B 磁石の隆盛がある。しかしながら、ハイブリッド自動車や風力発電など新たな Nd-Fe-B 系磁石の用途が開け、Dy を使わずに Nd-Fe-B 磁石の保磁力をさらに向上させる必要に迫られてきた。そのためには、現在工業的に生産されている磁石の微細構造を理解し、それと保磁力の因果関係を解明して、なぜ 1.2 T の保磁力が得られるのか、またそれがなぜ異方性磁界の 20% にも達しないのかを理解する必要がある。上記の保磁力の結晶粒径依存性はあくまでも磁石が Fig. 2 のような非磁性相に覆われた構造を持ち、磁化反転が孤立磁性粒子の表面からの核生成により起こるという仮定のもとで統計的に導かれた関係で、実際に多くの研究者は Nd-Fe-B 磁石の保磁力メカニズムが反転磁区の核生成によると考えてきた。ところが、焼結磁石の微細構造は本当に Fig. 2 に示されたようになっているのだろうか。

そもそも、焼結磁石の微細組織についての研究は大部分 80 年後半から 90 年代のものであり、Nd-Fe-B 磁石が現在のように大量に工業的に使われているにもかかわらず、その微細構造の詳細が十分に理解されている訳ではない。従来の研究では主相の他に多く含まれる相として $\text{Nd}_{1+x}\text{Fe}_4\text{B}_4$ 、NdCu、Nd リッチ相などがあるとされてきているが^{15,18)}、最近の高 $(BH)_{\text{max}}$ 磁石では $\text{Nd}_{1+x}\text{Fe}_4\text{B}_4$ 相はほとんど観察されない。また Nd リッチ相として一言で片付けられていた相にも金属相と 2 種類以上の酸化物相があることが分かってきている。これまで焼結磁石の微細構造解析は光学顕微鏡、走査電子顕微鏡(SEM)と透過電子顕微鏡(TEM)によって行われてきたが、焼結磁石の平均粒径が 5~10 μm であることから、SEM がもっとも適した顕微鏡法であるといえる。しかし、従来の SEM 観察では試料が機械研磨により仕上げられていたため、Nd リッチ相の酸化が避けられなかった。また TEM 観察結果でも、今にして思えば酸化の影響を受けていると考えられる例が多くある。そこで本稿では、まず焼結磁石の微細組織を的確に観察するための最新の SEM 観察法を紹介し、磁石組織をミクロ・ナノ・原子レベルのマルチスケールで解析した結果から、磁石の保磁力のメカニズムを考える。

4. FIB-SEM で観察した焼結磁石の微細組織

焼結磁石の典型的な結晶粒径は 5 μm 程度であることからすると、微細組織解析に最も適する手法は SEM であり、機械研磨によって表面を仕上げた後、SEM 観察を行うということが一般的に行われてきた。しかしながら、Nd-Fe-B 磁石の場合、粒界三重点の Nd リッチ相の一部や、粒界部分が酸化、剥離し、空隙として観察されるという問題があった。実際、古い文献では空隙が焼結磁石の微細組織の特徴として挙げられているが¹⁹⁾、最近の磁石ではこのような空隙は全く観察されない。また、結晶粒界に存在するとされる Nd リッチ層の厚さは数 nm と、結晶粒径と三桁違いの薄さであることから、Vial らによる高分解能 SEM による観察まで²⁰⁾、ほとんどの SEM 観察では結晶粒界層は見逃されていた。最近、我々は集束イオンビーム(FIB)法で磁石表面の最終研磨をしたのち、大気に暴露することなく SEM 像を観察することにより、酸化の影響を受けずに明瞭な焼結磁石組織観察が可能であることを示した^{5,21)}。Fig. 3 に FIB-SEM によって観察した典型的な商用 Nd-Fe-B 焼結磁石の低加速電圧(~2 kV)で撮影した反射電子(BSE)像を示す。BSE 像は、Z コントラストと呼ばれ、重い元素が高濃度になるほど明るくなる。Fig. 3 で均一にグレーのコントラストで観察されるのが、主相の $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相であり、明るく見えるのは、Nd リッチ相と呼ばれてきた相である。Fig. 3(a)を注意深く観察すると、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相の粒界もわずかに明るく観察されており、結晶粒界で Nd 濃度が高くなっていることを示唆している。また、Nd リッチ相の等軸粒と粒界三重点に小さな Nd リッチ相が存在する。Fig. 3(b)に示すようにコントラスト変えて Nd リッチ相に注目すると、少なくとも 3 種類のコントラストが確認され、このうち最も明るく観察されるのが金属 Nd リッチ相と考えられる。TEM 観察による研究では金属 Nd リッチ相は dhcp とするもの^{21,22)}と、fcc とするものと^{23,24)}と

Fig. 3 A SEM back scattered electron (BSE) image of a commercial Nd-Fe-B sintered magnet. The image was observed at an acceleration voltage (V_{ac}) of 2 kV. The brightly imaging grains are so-called “Nd-rich phases”. Note that there are more than two levels in the brightness from the Nd-rich phases. The image contrast is enhanced in the inset figure so that the thin grain boundary layer can be recognized in the BSE image.

がある。金属 Nd リッチ相中には Cu が含まれていることも確認されている²³⁾。少し暗いコントラストを示すのが、Nd 酸化物相で fcc-NdO_x 相または hcp-Nd₂O₃ 相と考えられる。

これらの相の同定を BSE 像のコントラストだけで行うのは困難であるが、in-lens 型の 2 次電子(SE)検出器を用いると BSE 像や通常の SE 像と全く異なるコントラストが得られる。Fig. 4 は同一視野の(a) in-lens SE 像と(b) BSE 像である。In-lens SE 像は、表面近傍からの弱いエネルギーを有する 2 次電子によって結像するので、表面形状に起因するコントラストに加え、導電性などの物性でコントラストが変化することが知られている²⁵⁾。Fig. 4(a)中の黒く見えているところはエネルギー分散型 X 線分光(EDS)により、酸素濃度が高いことを確認しており、Nd 酸化物の一つであると考えられる。このように、BSE 像だけでは識別できない Nd リッチ相の種類も、In-lens SE 像を併用することで、TEM を使わなくても相同定が可能になると期待される。現在、我々は FIB-SEM 複合機を用いて、SE, BSE, in-lens SE 像、さらには電子線後方散乱回折(EBSD)ならびに同一視野からの TEM 電子線回折を併用して、焼結磁石中に存在するあらゆる相の同定を試みており、これらのマルチスケール解析法により焼結磁石の微細組織への理解が、一昔前よりもはるかに進展しつつある。

最近 Woodcock らは電子線後方散乱回折(EBSD)と EDS を用いて、Nd-Fe-B 磁石の結晶配向の観察と相の同定の試みを行っている²⁴⁾。TEM 観察では視野が狭いために、ある方位関係が隣接する結晶粒から特定されたときにそれを一般化する傾向がある。得に高分解能電子顕微鏡(HRTEM)観察では格子像を得るために特定の方位関係を満たした像のみを選択的に観察する傾向にある。HREM 像から、Nd₂Fe₁₄B と NdO 相の界面は特定の方位関係をもった整合界面であり、

これが高い保磁力の原因であるとする説に対し²⁶⁾、Woodcock らは焼結磁石で Nd₂Fe₁₄B が高い配向性を示すのに反して、Nd リッチ相には強い配向がみられないことから、特定の方位関係は存在しないとしている。また EBSD による方位解析は HDDR 磁石の異方性発現のメカニズム解明にも活用され始めている²⁷⁾。

5. Nd-Fe-B 焼結磁石の最適化熱処理による微細組織変化

焼結磁石は体積分率 10%以下の Nd リッチ相を含む単結晶 Nd₂Fe₁₄B の粉体を磁場中で圧粉し、それを 950~1100°C で焼結することによって製造される。焼結後の結晶粒径は粉体のサイズの約 50%程度粗大化する。焼結後の試料で 0.9 T 程度の保磁力が得られるが、それを 600°C, 1 h 程度最適化熱処理することにより保磁力が 20%程度増加する。この最適化熱処理による保磁力増大のメカニズムを解明するために、焼結直後と最適化熱処理後の試料の微細構造解析がこれまで SEM, TEM により行われ、最適化熱処理後に結晶粒界にそって均一な薄い(2~3 nm)の Nd リッチな粒界層が形成されることが報告された^{20,21)}。Vial らは高分解能 SEM による BSE 像観察により、焼結直後では不連続にしか観察されなかった Nd リッチな薄い層が、最適化熱処理により連続的に結晶粒界を覆うことを示した²⁰⁾。また Shinba らによる高分解能 TEM 観察では、最適化熱処理された試料の主相の結晶粒界に存在する薄い層はアモルファス構造を持ち、粒界三重点の近傍で厚くなった部分は結晶化していることを報告している²³⁾。これらの結果から、非磁性の Nd リッチな結晶粒界相が Fig. 2 に示されるように個々の主相間の交換結合を分断し保磁力を向上していると予想されるが、これまでの研究ではこれらの Nd リッチ相の組成・磁性ならびに保磁力最適化に必須の微量添加元素 Cu の役割については明らかになっていなかった。

Fig. 5 に 400 kJ/m³ 級の焼結磁石の(a) 焼結後($\mu_0 H_c \sim 0.9$ T)と(b)焼結後最適化熱処理された焼結磁石($\mu_0 H_c \sim 1.2$ T)の SEM による BSE 像を比較して示している²¹⁾。Nd リッチ相の粒に加え、結晶粒界に沿った非常に狭い領域から明るいコントラストが観察されていることから、Nd が Nd₂Fe₁₄B 相の結晶粒界に偏析していると考えられる。熱処理を加えた試料で結晶粒界のコントラストがより強く観察されており、このことから最適化熱処理によって結晶粒界部分に連続的な極薄の粒界相が形成されたと考えられる。その結果をさらに裏付けるのが、Fig. 6 の HREM 像であり、最適化熱処理を加えた試料の結晶粒界にそって 3 nm 程度のアモルファス相が均一に形成されていることが分かる。この粒界相の化学組成を定量的に同定するために、最近 3 次元アトムプローブ(3DAP)による詳細な解析が行われた。Fig. 7 に焼結直後と最適化熱処理後の結晶粒界の 3DAP による元素マップと選択領域から定量化された濃度曲線を示す²⁸⁾。焼結直後の試料では結晶粒界に RE(Nd と Pr を併せて RE として表示)が偏析していることが観察されるが、粒界相と定義される領域は存在しない。一方、最適化熱処理された試料の結晶粒界で

Fig. 4 (a) In-lens secondary electron (SE) image and (b) BSE image taken from the same region of a commercial Nd-Fe-B sintered magnet ($V_{acc} = 2$ kV).

Fig. 5 SEM BSE images of a $(BH)_{\max} = 400 \text{ kJ/m}^3$ class commercial Nd-Fe-B sintered magnets in the as-sintered and optimally post-sinter annealed conditions. The figures below are the enlarged images from the insets. ($V_{\text{acc}} = 2 \text{ kV}$). Reference 28).

Fig. 6 HRTEM images of a grain boundary in a $(BH)_{\max} = 400 \text{ kJ/m}^3$ class commercial Nd-Fe-B sintered magnets in the (a) as-sintered and (b) optimally post-sinter annealed conditions.

は、RE 濃度の高い部分が数 nm の厚さを持って観察される。これは結晶粒界に原子が偏析したというよりも、粒界に沿って RE 濃度の高い相が形成されたと表現するのが正しい。この粒界相の RE 濃度は約 35 at% であり、B 濃度は約 3 at% であったが、Fe と Co の強磁性元素の濃度が 67 at% にも達しているのは予想外である。この結晶粒界相からは酸素は全く検出されていないので、粒界相は酸化物ではない。また、粒界相中の強磁性元素の濃度は EDS から予測されていた値²²⁾よりもはるかに強磁性元素の濃度が高く、これまで粒界層が非磁性であるとしてきた仮定を再検討する必要があると考えられる。3DAP で決定された $\text{Nd}_{30}\text{Fe}_{66}\text{B}_3\text{Cu}_1$ と同一組成の薄膜を作成し、その構造と磁性を測定したところ、構造はアモルファスで $\mu_0 M \sim 0.4 \text{ T}$ 程度の強磁性であることが分かった。よって、最適化熱処理後の焼結磁石の $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 結晶は 2 nm 程度のソフト層を通して、交換結合していると考えられる。微量添加された Cu は最高 2 at% 程

度まで粒界相/ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相境界に偏析しており、この Cu の偏析が焼結磁石の最適化熱処理により Nd リッチな結晶粒界層が形成されるメカニズムに大きく関わっていると思われる。

焼結磁石の保磁力は $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 粒の結晶粒界だけでなく、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 粒と粒界三重点で頻繁にみられる粒状 Nd リッチ相との界面にも大きな影響を受けると考えられる。粒状の Nd リッチ相は金属 Nd, fcc-NdO, hcp- Nd_2O_3 などがあるが、いずれも非磁性相で、磁石粒子間の交換結合も静磁結合も消失する。そのため、粒子形状に由来する反磁界が発生し、ここから反転磁区が核生成すると考えられている¹⁵⁾。よって焼結磁石の保磁力を理解するためには、二粒子粒界だけでなく、粒界三重点での粒子状 Nd リッチ相との異相界面にも注目する必要がある。Fig. 8 は Nd/ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 界面の 3DAP による元素マップである²⁸⁾。元素マップで、左が Nd 相で、右が $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相である。図中、Nd 相の中に Cu 濃度が 40% にも達する Cu リッチな相が共存しており(組成的には $\text{RE}_{40}\text{Cu}_{40}\text{Fe}_{20}$ に近いが、該当する相の構造は不明)、界面にも Cu が約 40% まで濃縮している。我々はさらに $\text{NdO}_x/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 界面も解析したが、やはり界面で Cu 濃度が濃縮した層が存在することを確認している。このことから、焼結磁石に微量添加される Cu の役割が浮かび上がってくる。

Fig. 9 はこれらの微細組織解析結果から予測される焼結直後と最適化熱処理後における焼結磁石の微細組織変化を模式的に示した図である²⁸⁾。焼結直後の試料では粒界三重点に酸化物 Nd リッチ相の粒があり、そこから二粒子粒界への鋭角部分のところに金属 Nd リッチ相が存在する傾向がある。金属 Nd リッチ相中には NdCu と考えられる析出物が粒内と界面に存在している。二粒子粒界には Nd が偏析しているものの、粒界層は連続的には形成されていない。よって、

Fig. 7 3DAP maps of Nd and Cu atoms taken from a grain boundary in $(BH)_{\max} = 400 \text{ kJ/m}^3$ class commercial Nd-Fe-B sintered magnets in the (a) as-sintered and (b) optimally post-sinter annealed conditions. (b) and (c) are the concentration depth profiles for ferromagnetic elements (Fe + Co) and rare earth elements (Nd + Pr) calculated from the 3DAP data. From reference 28).

Fig. 8 (a) High magnification SEM BSE image of an as-sintered Nd-Fe-B magnet. At the sharp edge of a brightly imaging NdO_x grain, another Nd-rich phase with a mottled contrast can be seen as indicated by an arrow. The 3DAP atom map obtained from one of these regions is shown in (b). The concentration depth profile taken from the region indicates the presence of NdCu phase precipitates in the metallic Nd phase. From reference 28).

Fig. 9 Schematic illustration of the microstructure change between (a) the as-sintered and (b) optimally annealed Nd-Fe-B sintered magnets. Note that commercial sintered magnets contain about 0.1 at%Cu as a trace additive and oxygen as impurity.²⁸⁾

$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 結晶粒は隣接する粒子と交換結合していると考えるのが妥当である。Nd と NdCu は 540°C で共晶反応を示すために NdCu/Nd が最適化熱処理段階で液相となり、それが結晶粒界に浸透し均一な粒界層を形成すると考えられる。実際、Nd-Cu, Nd-Fe-Cu 系ともに dhcp-Nd と低温共晶を示す相 (NdCu, $\text{Nd}_6\text{Fe}_{13}\text{Cu}$) が存在し、Vial らの DSC 測定でも明瞭に低融点共晶が観察されている²⁰⁾。そのとき NdO_x , Nd_2O_3 などの酸化物 Nd リッチ相は固相として残り、酸化物 Nd リッチ粒と $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 界面にも Nd-Cu が偏積すると考えられる。毛管現象により、液相となった Nd-Cu 合金が結晶粒界ならびに酸化物/ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 界面に浸透し、Fe を固溶して固相となったのが、アモルファス粒界相である。液相からアモルファス固相に変態する際に、Nd-Cu に固溶していた Cu が粒界相/ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 界面に偏積する。これまでこの粒界相は非磁性であり、これが $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 粒間の磁気的交換結合を分断した結果、 $\mu_0 H_c$ が上昇するとされていた¹⁵⁾。しかしながら、アトムプローブの定量解析により薄い粒界相は強磁性である可能性が指摘されている²⁸⁾。Shinba によるローレ

ンツ TEM 観察²³⁾や、最近の Ono らによる走査型透過 X 線顕微鏡 (STXM) によっても²⁹⁾ 焼結磁石の結晶粒界を通して磁区が連続的に繋がっていることが報告されており、焼結磁石の結晶粒が最適化熱処理に磁氣的に分断された結果保磁力が上がるという説は再考が必要であろう。

6. 焼結磁石の結晶粒微細化による保磁力向上

Fig. 1 に見られるように、焼結磁石の保磁力は結晶粒が微細化すると増加する。ところが、主相の結晶粒径が 3~5 μm 以下の粒径になると急激に保磁力が低下しはじめる。この臨界径は酸素濃度により変化することは Nothnagel により報告されていた¹⁴⁾。Li らは結晶粒径 4.5 μm で $\mu_0 H_c = 1.7$ T の焼結磁石と結晶粒径 3.0 μm で $\mu_0 H_c = 1.6$ T に低下し始めた微結晶粒焼結磁石 SEM の BSE 像のコントラストから Nd リッチ相を金属 Nd リッチ相とネオジウム酸化物 (NdO_x) に分類し、保磁力低下の観察された 3 μm の結晶粒の焼結試料では Nd リッチ相が大部分酸化物になってしまっていることを示した⁵⁾。その結果、臨界粒径以下の焼結磁石の過剰 Nd が大部分酸化物として三重点に固定されてしまい、Cu を添加しても低温共晶が現れなくなり、最適化熱処理においても結晶粒界で適度な界面層が形成されなくなると考えられる。

最近、宇根らは、ジェットミリングを He 雰囲気中でおこなうことにより、1 μm 以下の粉体を作製し、さらに、酸素量を制御した不活性ガス雰囲気中でプレス焼結を行い、

平均粒径 1 μm の焼結磁石で 2 T の保磁力を達成している (Fig. 1 の [6])³⁰⁾。Fig. 10 に $\mu_0 H_c = 1.9$ T, $(BH)_{\text{max}} = 400$ kJ/m^3 の平均粒径 1 μm の超微結晶粒焼結磁石の SEM による BSE 像を示す。Nd リッチ相は粒界と粒界三重点でバランスよく分散している。結晶粒界には厚みのある Nd リッチ相と、薄い Nd リッチ層が存在し、前者は RE 濃度が 50% 以上あるので非磁性相と思われる。後者は先に見た結晶粒界面層と同じで、強磁性相である。Sepehri-Amin らはこの微細結晶焼結磁石の初磁化曲線が Fig. 11 に示されるように 2 段階で飽和することを報告しており⁶⁾、一段目は粒内の磁壁移

Fig. 11 The initial magnetization curves of laboratory prepared sintered magnets with average grain sizes of 1 μm ⁶⁾ and 3 μm .

Fig. 10 SEM BSE image taken at $V_{\text{acc}} = 2$ kV. In addition to the typical thin grain boundary phase layer, thick grain boundary phase can also be observed as indicated by arrows. HREM images of both thick and thin grain boundary regions show both have the amorphous structure. The inset figures show atom probe elemental maps taken from both thick and thin grain boundary phases rescaled with approximately the same magnification as the HREM images. The 3DAP concentration depth profiles show that the thick GB phase contains higher amount of RE. The figures are reconstructed from reference 6).

動による磁化過程, 2 段階目は強磁性結晶粒界でピンングされていた磁壁が移動する磁界に相当し, それが保磁力と同程度の磁界であることを指摘している. このような初磁化曲線の 2 段階での飽和挙動は HDDR 磁石や熱間圧延磁石でも報告されており, Nd-Fe-B 磁石の結晶粒が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下になると共通して現れる現象であり, 真の保磁力メカニズムに大きな示唆を与える.

7. HDDR プロセスによる超微細結晶 Nd-Fe-B 磁粉

焼結磁石の結晶粒を微細化するためには, 粉体自体を粒径の 60% 程度にまで微細化しなければならない. 高 H_c を得るための理想的な結晶粒径は Stoner-Wohlfarth 挙動を示し始める整合回転粒子であり, そのサイズは $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ で約 10 nm となる. このような超微細な結晶粒径は大量生産の必要な実用磁石には現実的でない. 孤立粒子を単磁区粒子径の約 240 nm まで微細化すると, 粒内からは磁壁は消失, 結晶粒界からカーリングによる磁化反転となり, 保磁力は多磁区粒子の場合よりも高くなると期待される. Fig. 1 の焼結磁石から実験的に求められた保磁力のサイズ依存性を単磁区粒子径まで外挿すると, 240 nm の単磁区粒子径で 2.5 T 以上の保磁力が期待される. しかし, このような単磁区粒子径の焼結磁石を製造するためには粉体のサイズを 130 nm にまで微細化しなければならず, 発火の危険性があるだけでなく酸化の影響も大きくうけると予想され, 現実的でない.

超微細結晶異方性磁石の製法として再度注目され始めたのが, HDDR プロセスによる磁粉製造法である. HDDR 法はもともと 1989 年に武下と中山によって開発された手法であり³¹⁾, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の単結晶粉を水素化させ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{NdH}_2 + 12\text{Fe} + \text{Fe}_2\text{B}$ の不均化反応により 3 相の超微細組織を形成し, その後, 水素脱離再結合反応 $2\text{NdH}_2 + 12\text{Fe} + \text{Fe}_2\text{B} \rightarrow \text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + \text{H}_2$ により $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相を再度得る方法である. 反応前はほぼ単結晶であった粉体の中に 200 nm 程度の $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の結晶粒を当初の単結晶の c 軸方向に配向させることができる⁷⁾. サイズが $60\text{ }\mu\text{m}$ 程度で, 若干 Nd リッチ組成の粉体に水素化・脱水素化反応を行わせるので, 酸素に接触するのは粗大な粉体の表面だけで, HDDR により 200 nm 程度に細分化された結晶粒界は直接酸素に接触しないために, 結晶粒界自体は酸化の影響を受けない. このような HDDR 粉はその微細な結晶粒界から, 比較的高い H_c を示す上に, 結晶粒が配向しているので, 異方性ボンド磁石用原料として使われている. このような超微細粒異方性粉を磁場配向して焼結することができれば, 超微細粒異方性焼結磁石を製造することは原理的には可能であるが, 現状の HDDR 磁粉の結晶粒径は $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相の単磁区粒子径とほぼ同等の 250 nm 程度であるのに, その保磁力は最大 1.6 T 程度と, 結晶粒径の割には低い. Fig. 1 示したように, HDDR による異方性磁粉の結晶粒径はほぼ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相の単磁区粒子サイズであるのに, その保磁力は高々 1.3 T 程度で, 焼結磁石の保磁力の結晶粒径依存性を単磁区粒子径にまで外挿した値の半分程度でしかない. Fig. 12 に保磁力 1.2 T の HDDR 粉の結晶粒界の HREM 像と粒界組成のアトムプローブ分析結

Fig. 12 SEM BSE image and a HRTEM image of a HDDR processed Nd-Fe-B magnet powder. The inset figure shows the concentration depth profile at a grain boundary determined by 3DAP. The figure is reconstructed from the data in reference 28).

果を示す. 先に見た最適化熱処理された焼結磁石の結晶粒界の HREM 像 (Fig. 6(b)) と 3 次元アトムプローブ分析結果 (Fig. 7(d)) と比較すると HDDR 磁粉と焼結磁石の粒界構造と組成の差ははっきりする. Fig. 6(b) に示されるように, 焼結磁石の粒界相はアモルファス構造であったのに対して, HDDR 磁石の粒界相 (Fig. 12(b)) は明らかに結晶相である³²⁾. HDDR 磁粉のアトムプローブ解析結果^{8,32)} によると, 結晶粒界で Nd 濃度が若干高くなっているものの, トータルの強磁性元素 (Fe, Co) の濃度が 77 at% もあり, この粒界相が強磁性相であることを示唆している. このことから, HDDR 磁粉では結晶粒は交換結合しており, Nd リッチな結晶粒界が磁壁のピンングサイトとして作用することにより保磁力が発現していると考えられる. 実際, TEM によるローレンツ像観察により結晶粒界に沿って磁壁がピンングされる様子が観察されている³³⁾.

Fig. 1 の焼結磁石の $\mu_0 H_c$ の結晶粒依存性を単磁区粒径に相当する $D=250\text{ nm}$ まで外挿すると、その $\mu_0 H_c$ は 3 T 程度と期待される。一方で、異方性 HDDR 磁粉の結晶粒サイズはほぼ単磁区粒子径でありながら、その $\mu_0 H_c$ は高々 1.3 T である。これは前述したように結晶粒界相が強磁性相であるためであると考えられる。仮に焼結磁石で観察されたのと同じような Nd, Cu 濃度の高いアモルファスの結晶粒界相が均一に形成させ、HDDR 粉の $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 結晶粒間の交換結合を分断することができれば、Dy などの重希土類元素を使わなくても 2.5 T 程度の保磁力を得ることができるものと期待される。このような発想から Sepehri-Amin らは、結晶粒 250 nm の HDDR 粉に低融点の Nd-Cu 共晶合金を混ぜて、それを加熱することにより、液相の Nd-Cu を結晶粒界に沿

って浸透させ、HDDR 粉の結晶粒界を調質した⁹⁾。その結果、異方性 HDDR 粉では $\mu_0 H_c \sim 2\text{ T}$ の保磁力が達成できることを示した。Fig. 13 に Nd-Cu 拡散処理前後のエネルギーフィルター TEM による Nd マップと HRTEM 像を示している。HRTEM 像には 3DAP 分析で得られた元素マップを重ねている。エネルギーフィルター像で Nd-Cu の拡散により黒く観察される $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 結晶の間の Nd の強度が増加していることから、個々の $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 粒が Nd リッチ相により分断されている様子が明瞭に観察される。その結果得られた保磁力が、Fig. 1 に赤星印で示されているが、従来の HDDR 磁粉をはるかに超える保磁力が達成されていることが分かる。焼結磁石の保磁力の 250 nm への外挿値には達していないが、Dy なしで HDDR 磁石粉の保磁力が 2 T まで上がるという実験事実は心強い。

Fig. 13 Energy filtered Nd map of HDDR processed Nd-Fe-B powder (a) before and (b) after the Nd-Cu diffusion process and HREM images of grain boundary. The insets are the 3DAP Nd and Cu atom map superimposed with the same scale.

8. モデル薄膜実験による高保磁力のデモンストレーション

これまでの考え方からすると、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 結晶を単磁区粒子サイズ以下にし、個々の結晶の磁気結合を分断すれば現状の Nd-Fe-B 磁石の保磁力よりもはるかに高い値が得られると期待される。実際、Nd 濃度を高めた $\text{Nd}_{18}\text{Fe}_{75}\text{B}_6\text{Ga}_1$ 合金の急冷箔帯で残留磁化は低いものの 4 T をも超える保磁力も報告されている³⁴⁾。微細構造の検討は全くなされていないが、おそらく $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ナノ結晶が Nd リッチ相に完全に埋め込まれた構造をもっているものと想像できる。異方性磁石でも界面ナノ組織を制御すれば、今後さらに保磁力は伸びるはずで、実験的に Nd-Fe-B 異方性磁石の保磁力の上限を知るのは実用磁石開発の目標設定のために有用である。Sato らは Nd-Fe-B 薄膜に Nd-Cu 合金膜を積層し、熱処理することにより Nd-Cu リッチ層が $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 粒の結晶粒界に形成することにより、保磁力が 2.6 T まで向上することを報告している³⁵⁾。最近、Cui らは Ta に強く [001] 配向した Nd-Fe-B 薄膜を成膜し、平均粒径 50 nm 程度の $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相と Nd リッチ相の複相組織で HDDR 磁石と同等の 1.4 T の保

Fig. 14 (a) The temperature dependence of the coercivity of Nd, Nd/Cu, Nd/Ag diffusion processed Nd-Fe-B perpendicular thin films and (b) in-plane and cross sectional energy filtered TEM images of the Nd/Ag diffusion processed Nd-Fe-B perpendicular thin film.¹²⁾

磁力を確認, その膜に低温共晶を形成する Nd/Cu ならびに Nd/Ag 膜を積層し, それを拡散処理することにより $\mu_0 H_c \sim 3.0 \text{ T}$ の保磁力を得た¹²⁾. Fig. 14 に Nd/Ag 拡散処理された Nd-Fe-B 薄膜の面内と断面 TEM 像が示されている. 40 nm 程度の粒径の柱状粒子が Nd リッチ相に分断されており, 粒子間の交換結合分断されている可能性が高い. 注目すべきは保磁力の温度依存性で Dy フリーでありながら, 室温の保磁力は 3.0 T, ハイブリッド車の駆動モータの動作温度とされている 200°C でも 1.2 T の保磁力を維持しており, 室温保磁力 3.0 T の Nd₁₀Dy₄Fe₈₀B₆ 焼結磁石よりも高温特性が優れている. 保磁力の温度係数は -0.32%/K であり, 通常の焼結磁石の温度係数 -0.4%/K よりも低い. このように Dy を含有しない Nd-Fe-B 磁石でも, 微細組織を理想的なものに制御すれば, 現在の商用磁石よりも飛躍的に高い保磁力が実現できると言える.

9. お わ り に

本稿では著者らの研究を中心に Nd-Fe-B 磁石の微細構造と保磁力の関係について整理した. 最近の微結晶粒異方性 Nd-Fe-B 磁石の研究動向をみると, Dy を使わなくても 2.5 T 級のネオジム磁石が遠からず実現されるように思える. それには, 磁石組織をミクロから原子レベルで理解し, 高保磁力を実現するための理想的な微細組織を決定し, それを目標とした工業化可能なプロセスを計画するというのが目標達成の近道と思える.

本稿は, NEDO 希少金属代替材料開発プロジェクト「希土類磁石向けディスプレイ用低減技術開発」, 文部科学省元素戦略プロジェクト「低希土類元素組成高性能異方性ナノコンポジット磁石の開発」, および, NIMS-トヨタ次世代自動車材料研究センターの研究の一環として実施した研究に基づいている.

文 献

- 1) D. Harimoto and H. Matsuura: Hitachi Giho **23**(2007) 69.
- 2) M. Sagawa, S. Hirosawa, K. Tokuhara, H. Yamamoto, S. Fujimura, Y. Tsubokawa and R. Shimizu: J. Appl. Phys. **61**(1987) 3559.
- 3) H. Nakamura, K. Hirota, M. Shima, T. Minowa and M. Honshima: IEEE Trans. Magn. **41**(2005) 3844.
- 4) R. Ramesh, G. Thomas and B. M. Ma: J. Appl. Phys. **64**(1988) 6416.
- 5) W. F. Li, T. Ohkubo, K. Hono and M. Sagawa: J. Magn. Magn. Mater. **321**(2009) 1100.
- 6) H. Sepehri-Amin, Y. Une, T. Ohkubo, K. Hono and M. Sagawa: Scripta Mater. **65**(2011) 396.
- 7) R. Nakayama, T. Takeshita, M. Itakura, N. Kuwano and K. Oki: J. Appl. Phys. **76**(1994) 412.
- 8) H. Sepehri-Amin, W. F. Li, T. Ohkubo, T. Nishiuchi, S. Hirosawa and K. Hono: Acta Mater. **58**(2010) 1309.
- 9) H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, T. Nishiuchi, S. Hirosawa and K. Hono: Scr. Mater. **63**(2010) 1124.
- 10) Y. Kawashita, N. Waki, T. Tayu, T. Sugiyama, H. Ono, H. Koyama, H. Kanno and T. Uchida: J. Alloy. Compd. **360**(2003) 322.
- 11) Y. Kawashita, N. Waki, T. Tayu, T. Sugiyama, H. Ono, H. Koyama, H. Kanno and T. Uchida: J. Magn. Magn. Mater. **269**(2004) 293.
- 12) W. B. Cui, Y. K. Takahashi and K. Hono: Acta Mater. **59**(2011) 7768.
- 13) R. Ramesh and K. Srikrishna: J. Appl. Phys. **64**(1988) 6406.
- 14) P. Nothnagel, K. H. Müller, D. Eckert and A. Handstein: J. Magn. Magn. Mater. **101**(1991) 379.
- 15) M. Sagawa, S. Hirosawa, H. Yamamoto, S. Fujimura and Y. Matsuura: Jpn. J. Appl. Phys. **26**(1987) 785.
- 16) G. Hrkač, T. G. Woodcock, C. Freeman, A. Goncharov, J. Dean, T. Schrefl and O. Gutfleisch: Appl. Phys. Lett. **97**(2010) 232511.
- 17) H. Kronmüller: Phys. Status Solidi B **144**(1987) 385.
- 18) J. Fidler, T. Schrefl, S. Hoefinger and M. Hajduga: J. Phys. Condens. Matter **16**(2004) S455.
- 19) G. Schneider, E. T. Henig, F. P. Missell and G. Petzow: Z. Metallkd. **81**(1990) 322.
- 20) F. Vial, F. Joly, E. Nevalainen, M. Sagawa, K. Hiraga and K. T. Park: J. Magn. Magn. Mater. **242**(2002) 1329.
- 21) W. F. Li, T. Ohkubo and K. Hono: Acta Mater. **57**(2009) 1337.
- 22) W. J. Mo, L. T. Zhang, Q. Z. Liu, A. D. Shan, J. S. Wu and M. Komuro: Scr. Mater. **59**(2008) 179.
- 23) Y. Shinba, T. J. Konno, K. Ishikawa, K. Hiraga and M. Sagawa: J. Appl. Phys. **97**(2005) 053504.
- 24) T. G. Woodcock and O. Gutfleisch: Acta Mater. **59**(2011) 1026.
- 25) M. Itakura, N. Kuwano, K. Sato and S. Tachibana: J. Electron Microscopy **59**(2010) S165-173.
- 26) K. Makita and O. Yamashita: Appl. Phys. Lett. **74**(1999) 2056.
- 27) K. Güth, T. G. Woodcock, L. Schultz and O. Gutfleisch: Acta Mater. **59**(2011) 2029.
- 28) H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, T. Shima and K. Hono: Acta Mater. **60**(2012) 819.
- 29) K. Ono, T. Araki, M. Yano and N. Miyamoto: Mater. Japan **50**(2011) 379.
- 30) Y. Une and M. Sagawa: The 21st Workshop on Rare-Earth Permanent Magnets and Their Applications, (Bled, Slovenia, 2010).
- 31) T. Takehita and R. Nakayama: Proceedings of the 10th International Workshop on Rare Earth Magnets and Their Applications, Vol. 1, (Kyoto, 1989) p. 551.
- 32) W. F. Li, T. Ohkubo, K. Hono, T. Nishiuchi and S. Hirosawa: Appl. Phys. Lett. **93**(2008) 052505.
- 33) W. F. Li, T. Ohkubo, K. Hono, T. Nishiuchi and S. Hirosawa: J. Appl. Phys. **105**(2009) 07A706.
- 34) I. Ahmad, H. A. Davies and R. A. Buckley: Mater. Lett. **20**(1994) 139.
- 35) T. Sato, N. Oka, T. Ohsuna, Y. Kaneko, S. Suzuki and T. Shima: J. Appl. Phys. **110**(2011) 023903.