研 究

磁気力顕微鏡 (MFM) による Zn 金属と反応した $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 微細粒子 (2–3 μm 径) の磁区構造の解析 (第 1 報)

小林久理真, 中村 美香, 秋屋 貴博, 早川 一生

静岡理工科大学, 〒437-8555 袋井市豊沢 2200-2.

Domain Structure Analysis Using Magnetic Force Microscopy (MFM) in $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ Fine Particle (2–3 μm) Reacted with Zn Metal (I)

Kurima Kobayashi, Mika Nakamura, Takahiro Akiya and Kazuo Hayakawa

Dept. of Materials Science, Shizuoka Institute of Science and Technology, 2200-2 Toyosawa, Fukuroi 437-8555.

Received August 27, 2002

SYNOPSIS

The domain wall motion in the multi-domain particles in $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ (SFN) powder reacted with Zn metal samples was studied. In the samples, 2 wt.% of SFN particles were homogeneously, isotropically distributed in Zn metal powder, and pressed under 20 MPa, followed by heat-treatment at various temperatures. The saturable multi-domain particles (SMDP) in the sample powders were magnetized into the single-domain state after the pulse magnetization in 5 T. The magnetization reversal in SMDP after magnetization became difficult in the heat-treated samples. The reversal behavior, which can be detected by susceptibility measurements, should be the origin of the enhancement of coercivity. For example, the coercivity ($\mu_0 H$) is about 0.4 T larger in the 623 K treated sample than that of the untreated sample. The direct observation of the domain structures before and after the magnetization in untreated SMDP was also carried out using magnetic force microscopy (MFM).

KEY WORDS

 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$, Saturable multi-domain particles (SMDP), Coercivity, MFM

1 緒 言

$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ (SFN) 磁石における Zn 金属との反応による保磁力の増加は, 同磁石材料の初期の研究から知られていた. たとえば, Otani¹⁾は Zn 金属が結晶粒子界面によく拡散することから, 粒子間の磁気的隔離の効果があることや, 反応による Zn_7Fe_3 相の生成や粒子表面の平滑性の向上を保磁力増加の原因と考察した. さらに, Huang²⁾は Zn や Sn 金属との反応により α -Fe 相が Fe-Zn 合金相に変化することに注目し, 鈴木³⁾や福永⁴⁾も, 同様に Zn 金属との反応で, それぞれの試料における α -Fe 相量が減少, 消滅することが, 保磁力の増加につながるとした. 一方, 楨田と広沢⁵⁾は, 部分的に酸化した SFN 磁石粒子について小林⁶⁾の検出した保磁力に有害な磁性相が, Zn 金属の反応により消滅するという機構を提案した.

ところが, 平賀らの研究⁷⁾によれば, Zn/SFN 反応界面には α -Fe 相や Zn_7Fe_3 相以外に, SFN 粒子の表面部分に, Zn 原子が SFN 構造中の Fe サイトを置換した $\text{Sm}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x)_{17}\text{N}_3$ 組成領域が存在することが, TEM 観察により確認されている. 一方, 同磁石の保磁力発現機構は, 研究の当初から“核生成型”で

あることが明らかにされた⁸⁻¹²⁾. その機構であれば, 粒子表面における Zn 原子の 2-17 構造中の Fe サイトへの置換などが起これば, 磁気異方性は低下すると考えられ, 反転核生成について従来の保磁力理論からは理解できない現象が起こっていることになる.

本報告では, ほぼ単磁区粒子相当の粒子径を有する実用磁石粉体中の粒子を, Fig.1 に示すように 3 分類した. 多磁区粒子 (MDP) と単磁区粒子 (SDP) は従来の定義とおりであるが, 図中 (C) に相当する, 消磁状態では多磁区粒子であり, 5T 程度のパルス磁場により着磁されて, 以後単磁区粒子として振舞う粒子群 (SMDP) に注目して検討した. 本報告における重要な結果は, 同粒子群の磁化挙動が明瞭に分離できたことと, 着磁前後の磁区構造を (反応前の粒子についてであるが), 磁気力顕微鏡 (MFM) により直接観察ができたことである.

2 試料及び実験方法

2.1 試料

本研究の試料粉体としては, 日亜化学工業(株)製の $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$

(a) Single-domain Particles (SDP)

(b) Multi-domain Particles (MDP)

(c) Saturable MDP (SMDP)

↓ Magnetization

Fig.1 The classification of magnetization processes in three typical magnetic particles.

(SFN)微細粒子を用いた. 同試料中の代表的粒子の走査電子顕微鏡像(SEM像)をFig.2に示す. 同社のSFN微細粒子は, 還元拡散(RD)法により調製された $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 合金粒子を窒化して得られたもので, 平均粒子径は約 $3\mu\text{m}$ であり, 粉碎により調製された粒子でよく見られる粒子表面の突起や鋭利な破断面はない. Fig.2にあるように, 比較的平滑な表面を有し, ところどころに隣接粒子が剥離したものと思われる“窪み”が観察される. 組成はほぼ定比のSFNであり, 配向させて約5Tの磁場下で着磁後測定した保磁力は, 約 $\mu_0 H_c = 0.83\text{T}$ であった.

上記試料粉末を約2wt.%の濃度で大量のZn金属粉末中に均質に等方的に分散し, 20 MPaの成形圧でペレット状に成形, 過熱処理した. 本研究における熱処理は, 室温から約5 K/minで加熱し, 所定温度まで到達後, ただちに炉冷する方法によって行った. 処理温度は予備実験で反応状態を検討して, 560, 580, 590及び623 Kとした. また, 比較のために未処理の成形体の特性も測定した.

なお, 約2wt.%の濃度は, 分散した粒子間距離が, 平均粒子径の約5倍程度になる濃度であり, 粒子間の磁気的相互作用は十分に小さく, ほぼ孤立状態の粉末粒子の磁気特性が総和として測定されると見なした. 分散状態が十分均一であることは, 光学顕微鏡観察によって確認した.

2.2 実験方法

磁気特性の測定には東英工業(株)製振動試料型磁力計(VSM-

Fig.2 A typical $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ particle prepared by RD method in this study (The photograph was taken using scanning electron microscope (SEM)).

Fig.3 Schematic representation of the cyclic measurement of minor loops in this study.

5-15型)を用いた. 磁区構造の観察にはセイコーインスツルメンツ(株)製磁気力顕微鏡(SPA300HV)を, 位相測定モードで利用した.

磁気測定については, 本報告に関連してはFig.3に模式化して示した測定方法で行った¹²⁾. すなわち, 外部印加磁場がゼロの状態から, 漸次最大印加磁場を増加させた(半)マイナーループを, 印加磁場を一方に限定して測定した. Fig.3にあるように, 磁場印加をはじめて約0.05T以下の磁場中では, 磁壁の移動の初期ピンギン挙動が測定される試料も多い. そこで, 本報告では各マイナーループで, 一旦, 各最大磁場まで磁場印加後, ゼロ磁場(残留磁化状態)まで減少していく磁場中($\mu_0 H_{\text{appl.}} < 0.05\text{T}$)で磁化率を測定した. このような測定は, 第1象限における初磁化挙動だけではなく, 一度5Tのパルス磁場で着磁後の同試料群について, 第2及び第3象限における減

磁挙動についても、印加磁場の極性を反転させるだけで、同様に行った。また、各処理試料の保磁力の測定は、5 T のパルス磁場で着磁後、ヒステリシス曲線フルループ (最大 1.6 T 印加) を描かせて行った。

既報の論文^{13,14)}でも論じたように、上記の測定条件 ($\mu_0 H_{\text{appl.}} < 0.05$ T) 下で起こる磁化減少は、単磁区粒子の磁化反転には関連せず、すべて磁壁運動に起因する。すなわち、緒言で論じた分類で、多磁区粒子 (MDP) と、着磁される前の段階にある着磁可能な多磁区粒子 (SMDP) 中の磁壁の運動のみが、磁化の増減に寄与することになる。また、当然のことながら、磁気モーメントの印加磁場による回転も無視できる。

3 実験結果と考察

3.1 保磁力

Fig.4 に示すように、5 T のパルス磁場で着磁した後のヒステリシス曲線から求めた試料の保磁力は、処理温度依存性が明らかである。560 K 処理試料では若干の低下を示すものの、本報告における条件内の他の処理試料では、未処理試料粉体よりも大きな保磁力が実測された。また、磁化は Zn 金属との反応の進行により徐々に低下するので、磁石特性に及ぼす効果としては“極大”を引き出す処理条件が存在することも推測できる。

3.2 磁化率測定

測定された磁壁運動に起因する磁化率を Fig.5 に示す。重ねて言えば、この図の磁化率はすべて、減磁時の 0.05 T 以下の小さな印加磁場で測定したもので、単磁区状態の粒子の磁化反転や、磁気モーメントの回転は無視できる状態にある。同図において、横軸は各マイナーループにおける最大印加磁

場であり、縦軸は得られた磁化率 (χ , SI 単位) である。

既報の論文¹⁴⁾で詳述したように、先に論じた 3 種類の磁石粒子の分類が以下の手順で可能である。すなわち、多磁区粒子 (MDP) 全体の磁化を M_{MDP} 、単磁区粒子 (SDP) 及び着磁可能な多磁区粒子 (SMDP) の磁化をそれぞれ M_{SDP} と M_{SMDP} と表示すると、全粉体の磁化 M_{total} は以下の関係で表される。

$$M_{\text{total}} = M_{\text{MDP}} + M_{\text{SDP}} + M_{\text{SMDP}} \quad (1)$$

この式 (1) の内容のうち、 M_{MDP} は大きな磁場 (たとえば 5-10 T 程度) を印加して単磁区粒子として振舞うすべての粒子の磁化を印加磁場方向に着磁した後に、改めて残留磁化 (等方分散時の $M_{\text{SDP}} + M_{\text{SMDP}}$ に相当) から増加する磁化分を実測、さらに数値処理することで決定できる。このとき、減磁時の 0.05 T 以下の小さな印加磁場で測定した磁化率は MDP 内の磁壁運動のみからくるものである。このことは、第 1 象限の 1.6 T 印加後の磁化率 ($\chi = 0.4-0.5$) と、第 2, 3 象限の 5 T 着磁後の磁化率 ($\chi = 0.3-0.4$) がほぼ一致して、それが χ_{MDP} であると考えられることから裏づけられる。

また、MDP と SMDP の存在比率は、Fig.5 に示した第 1 象限における磁壁に起因する磁化率の最大値から、MDP に起因する磁化率を除けば見積もることができる。なぜなら、試料中の全粒子は分離孤立していて、同図に示したような磁壁移動に伴う磁化増加は単純に各粒子からの寄与を加算的に扱えることと、同磁化率は MDP と SMDP 中の磁壁運動の総和に相当するからである。すなわち、 M_{MDP} と M_{SMDP} の比率を決定できる。

原理的には以上の解析で各分類粒子の存在比率を決定できる。ちなみに、以上の解析法で求めた各分類粒子存在体積比

Fig.4 The demagnetization curves of typical samples in this study (2nd and 3rd quadrants in the hysteresis curves).

Fig.5 Measured susceptibilities originated from domain wall motions in the samples (The applied fields for measurements were $\mu_0 H_{\text{appl.}} < 0.05$ Tesla).

率は、未処理試料では消磁状態で、MDP:SDP:SMDP=13%:57%:30%である。すなわち、着磁後は(SDPとSMDP量の和で)約85%が単磁区粒子化していることになる。ところで、本研究の試料のように等方的に均質に分散した多磁区粒子群における小さな印加磁場下の磁壁運動が、外部印加磁場(H_{ex})を打ち消すような発生磁化(M)分、すなわち $H_{ex}=NM$ (N は反磁場(界)係数)、起こるのであれば、磁化率は計算上 $\chi(SI)=1$ である。

$Sm_2Fe_{17}N_3$ 多磁区粒子群については、本報告のような試料について実測される磁化率は $\chi(SI)=1.3-1.6$ であり、これは各粒子形状が多少扁平であることと、Zn金属中あるいはエポキシ樹脂中で成形、固定される際に、多少の配向性が現れるためと考えられる¹²⁻¹⁴⁾。

本研究における測定においても、第1象限の初磁化時には同様の磁化率がえられたが、唯一、560 Kにおいて熱処理した試料のみは、最大磁化率にして上 $\chi=0.2$ ほど大きな値を示した。同処理条件の配向試料では、10 T程度の強磁場(東北大学強磁場超伝導研究センター)中で実測した飽和磁化(M_s)も、未処理の同様の配向試料よりも多少大きくなることから¹⁵⁾、そのことも磁化率増加の一因と考えている。ただし、飽和磁化増加自体の原因は現在のところ検討中である。

一方、第2,3象限における磁化率は大きく低下し、 $\chi(SI)=0.3-0.55$ となった。この磁化率は、着磁後、第1象限の減磁曲線において、0.05 T以下の小さな印加磁場中で測定した多磁区粒子(MDP)内の磁壁運動からくる磁化率とほぼ同等である。すなわち、一度着磁された試料では、運動する磁壁量は、着磁前の20-30%の量まで減少していることになる。

したがって、着磁前に多磁区粒子と着磁可能な多磁区粒子(SMDP)の双方で運動していた磁壁のうち、文字どおりSMDPの磁壁のみは着磁により消失したことになる。すなわち、このSMDPは、Fig.1の下部に示したように、着磁後には単磁区粒子化し、以後の磁化測定では単磁区粒子として振舞っていることになる。また、その相対量は熱処理条件で変化している。

なお、本報告ではFig.5に磁化率データを直接示すに止め、各熱処理試料における各分類粒子の存在比率の変化や、磁気特性の変化は改めて続報で論じることにする。

3.3 着磁可能な多磁区粒子(SMDP)の磁区構造のMFMによる観察

Fig.6に、着磁可能な多磁区粒子に分類できる微小粒子(未反応粒子)の、磁気力顕微鏡(MFM)による磁区構造観察例を示す。同粒子の原子間力顕微鏡(AFM)像¹⁰⁾でも、また同Fig.からも明らかなのは、同粒子の径は約 $3\mu m \times 2\mu m$ であることである。既報の $Sm_2Fe_{17}N_3$ 単磁区粒子径観察結果¹⁷⁾から、同Fig.の粒子は単磁区粒子径よりも少し(約50%程度)大きな粒子径を有している。

Fig.6(B)は消磁状態であり、同Fig.(A)は5 Tのパルス磁場で着磁した場合の同一粒子の、それぞれMFM像である。消磁状態では粒子の磁区構造に相当する画像には、粒子の上下に暗部が存在し、着磁後には粒子全体が明部に転換している。MFM像の解釈については、完全なものは提示されていない

Fig.6 Domain structures in a non heat-treated particle in this study observed using magnetic force microscope (MFM). (A) After magnetization in 5 T pulse magnetic field, (B) Demagnetized state.

が、セイコーインスツルメンツ社の解説資料¹⁸⁾を含めて、MFMの位相測定モードにおける画像は、その磁性探針(PtFe)の感じる磁気力(磁場勾配)による位相の変化に対応している。したがって、図中の明暗が磁化方向の反転にともなう磁気力方向の変化に対応すると考えられる。

Zn金属との反応の進行による着磁挙動、磁区構造の変化については現在検討中であるが、いずれにしても、“着磁可能な多磁区粒子(SMDP)”の存在が直接確認できた。また、同種の粒子の磁化反転挙動が $Sm_2Fe_{17}N_3$ 粒子群の保磁力の変化にとって重要であると考えている。

4 まとめと結論

本報告における問題は、Fig.4に示したようなZn金属との反応による保磁力の変化が、先述の各分類粒子群の磁気特性にどのような変化が起こることに相当するのか、というもの

である。そのことを解析することは、保磁力を制御する方法を考える上でも重要である。

現時点では、MDPでは自己反磁場以下の印加磁場中 ($H_{\text{appl.}} < NM_s$) では、常に磁壁が存在するので、保磁力は小さいこと、SDPはStoner-Wohlfarth型の磁化反転挙動を示すので、Zn金属との反応による磁気異方性の変化(低下すると思われる¹⁹⁾)を考えると、必ずしも保磁力は増加しないと考えている。したがって、Fig.4に示した保磁力挙動のもっとも有力な原因が、Fig.5で磁気特性(磁化率)、Fig.6にMFM像(未反応粒子の場合)を示した着磁可能な多磁区粒子(SMDP)の特性変化にあると考えている。反応後の粒子についても観察例を増やすことで、より詳細な解析を行うことが、今後の課題である。

文 献

- 1) Y.Otani et al.: "Metal bonded $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3-8}$ Magnets", J. Appl. Phys., 69(1991)6735-6737.
- 2) M.Q.Huang et al.: "Metal-bonded $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{-N}$ -type Magnets", J. Appl. Phys., 70(1991)6027-6029.
- 3) S.Suzuki and T.Miura: "Magnetic Properties...", IEEE Trans. Mag., 28(1992)994-997.
- 4) H.Fukunaga et al.: "Improvement in Hard Magnetic...", J. Magn. Magn. Mater., 157/158(1996)105-106.
- 5) K.Makita and S.Hirosawa: "Coercivity of Zn evaporation-coated ...", J. Alloys and Comp., 260(1997)236-241.
- 6) K.Kobayashi, Q.Qi and J.M.D.Coey: "Magnetic Properties of ...", J. Magn. Magn. Mater., 140-144(1995)1077-1078.
- 7) K.Hiraga et al.: "Microstructure of Zn-Bonded...", Mater. Trans. JIM, 34(6)(1993)569-571.
- 8) D.Eckert et al.: "Magnetization Processes in...", Proc. of 13th Inter. Workshop on RE Magnets & Their Appl., Birmingham, (1994)743-752.
- 9) X.C.Kou et al.: "Coercivity Mechanism of...", Proc. of 13th Inter. Workshop on RE Magnets & Their Appl., Birmingham, (1994) 753-762.
- 10) X.C.Kou et al.: "Magnetization Reversal Process...", Phys. Rev. B, 51(22)(1995)16025-16032.
- 11) 入山恭彦ほか: " $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 圧縮粉末磁石および Zn ボンド磁石の保磁力 ", 日本応用磁気学会誌, 18(1994)782-787.
- 12) K.Kobayashi et al.: "Evaluation of Demagnetizing...", Proc. of 9th Inter. Symp. Magnetic Anisotropy & Coercivity in RE Trans. Metal Alloys, vol.2, Sao Paulo, (1996)88-96.
- 13) K.Kobayashi and D.Givord: "Separation of Magnetic Properties ...", J. Magn. Soc. Japan, 21(1997)1175-1180.
- 14) 小林久理真: " 着磁可能 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 磁石多磁区粒子...", 日本応用磁気学会誌, 22(4-2)(1998)357-360.
- 15) 小林久理真ほか: "Zn金属との反応による...", 電気学会マグネティックス研究会予稿集(MAG-01-172), (2001)13-18.
- 16) 小林久理真ほか: "磁気力顕微鏡(MFM)による...", 粉体粉末冶金協会講演概要集(平成14年度春季大会), (2002)72.
- 17) K.Kobayashi et al.: "Magnetic Properties of...", J. Alloy & Comp., 193(1993)235-238.
- 18) セイコーインスツルメンツ(株): Application Brief, SPI, No.22(1998), No.9(2002).
- 19) K.Kobayashi et al.: "Coercivity Mechanism in the multi-domain ...", Proc. of 11th Inter. Symp. on Magn. Anisotropy & Coercivity in RE Trans. Metal Alloys, Sendai, (2000)S95-S104.