

令和 5 年 6 月 21 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05071

研究課題名（和文）磁石材料Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>3</sub>の保磁力が低すぎる理由研究課題名（英文）The reason why the coercivity of the magnet material Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>3</sub> is too low

研究代表者

山口 渡（Yamaguchi, Wataru）

国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・主任研究員

研究者番号：30292775

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>3</sub>の粒子表面では一軸異方性が失われ磁化反転が容易になっていると仮定した。表面では結晶の連続性が断ち切られており、表面上に位置するSmサイトの結晶場は結晶内部と全く異なるのがその根拠である。この仮説に立ち、表面上の結晶場を修復し内部のそれに近づける物質「結晶場修復材料」を設計した。その効果を第一原理計算によって予測する一方、実際に酸化膜フリーのSm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>3</sub>粉末へその材料をコーティングして、保磁力への影響を検証した。その結果、40%を超える保磁力の増加を確認した。一方、残留磁化の低下がほとんどない事実は、被覆相が主相を侵食することなく電子論的に作用することを示唆している。

研究成果の学術的意義や社会的意義

Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>3</sub>はポストネオジム磁石候補として期待されてきたが、高い潜在力に比して保磁力が低いことが問題であった。本研究はその原因を解明し潜在力を引き出すことを目指し実施された。その結果、粉末表面を独自の方法で修飾することにより、残留磁化を損なうことなく保磁力を大幅に向上させることに成功した。内燃機関からモーターへの置き換えが進む輸送機器分野を中心に、次世代磁石を提供する成果として期待される。

研究成果の概要（英文）：It was assumed that the uniaxial anisotropy was lost on the particle surface of Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>3</sub> and the magnetization reversal was facilitated. The reason for this is that the crystal continuity is cut off on the surface, and the crystal field at the Sm site located on the surface is completely different from that inside the crystal. Based on this hypothesis, we designed a substance "Crystal Field Restoration Material" that restores the crystal field on the surface and brings it closer to that of the interior. While predicting the effect by first-principles calculation, we actually coated oxide-free Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>3</sub> powder with the material to verify the effect on coercivity. As a result, an increase in coercivity of more than 40% was confirmed. On the other hand, the fact that the remanence hardly decreases suggests that the coating phase acts electronically without eroding the main phase.

研究分野：金属材料物性

キーワード：保磁力 磁気異方性 結晶場 コーティング

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

現代の高性能磁石市場を席捲する  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  はキュリー点が  $313\text{ }^\circ\text{C}$  と低いため、高温域での性能低下が著しい。 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  と同等の飽和磁化を持ちながらキュリー点が  $160\text{ }^\circ\text{C}$  も高い  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  は高性能モーターの動作温度である  $180\text{ }^\circ\text{C}$  付近での高パフォーマンスが期待され、ポスト  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  の筆頭候補と目されている。

$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  は耐熱性もさることながら高い磁気異方性をもつことも大きな特徴であり、その異方性磁場は  $20.7\text{ MA/m}$  と  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  の  $6.2\text{ MA/m}$  に対し3倍を超える。異方性磁場は保磁力の理論的な上限を与える物性値であるため、これが高い磁石材料は潜在的に高保磁力を発揮し得ると言うことができる。従って  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  の保磁力は本来ならば  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  を大きく上回ると期待されるが、現実には同程度かむしろ劣っている。保磁力は異方性磁場のほかに材料組織などにも強く影響されるので、代表的な磁石材料の保磁力値が異方性磁場のたかだか十数%から最大で40%程度にとどまることはよく知られているが、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  はこれが5%前後と突出して低い。その原因はこれまで明らかにされてこなかった。

### 2. 研究の目的

本研究は、「 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  の保磁力がその巨大な磁気異方性に釣り合わないほど低い理由」を明らかにし、それによって保磁力を本来期待される水準へと高めるための方法論を見出すことを目的として実施した。

### 3. 研究の方法

本研究では、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  結晶粒の表面において結晶磁気異方性の型が局所的に転換する可能性と、これに基づく保磁力低下機構について検証した。

結晶磁気異方性とは、結晶に対する磁化方向によりエネルギーが異なることをいう。異方性にはいくつかの型があるが、永久磁石では一方向に磁化が固定される必要があるため、一つの方位でのみ最低エネルギーとなる「一軸異方性」の型でなければならない。しかし、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  のベースとなる二元化合物  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  は、ある結晶面内のどの向きでも最低エネルギーとなる「面内異方性」であり、磁石とは相容れない型に属する。これが窒素の侵入によってはじめて一軸異方性に転換するわけである。一方、 $\text{RE}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  (RE は希土類元素) の組成を持つ材料のうちで一軸異方性となるのは  $\text{RE}=\text{Sm}$  の場合だけである。要するに  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  自体は非常に強い一軸異方性を持つのだが、その周辺の材料は全て面内異方性であり、絶妙なバランスの上に成立した危うい一軸異方性だということになる。

$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  において結晶磁気異方性を担うのは Sm の 4f 電子である。 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  が窒化され Sm を取り囲む Fe の間に N が挿入されると、Sm 5d と N 2p の混成により Sm 4f を取り巻く電子密度分布、結晶場が変化し、その影響で一軸異方性が現れると理解される。ここで N に欠損があったり、最安定サイト (9e) とは別のサイト (18g など) を占めるなどして配置が崩れただけでも局所的に一軸異方性が弱まったり保てなくなることが考えられる。

現実の材料は有限のサイズを持ち表面がある。表面では結晶の連続性が急に途切れており、表面上の Sm 原子サイトでは隣接する原子群の片側が丸ごと欠けている。もはや N に欠損があるなどの次元ではなく、Sm 4f 周囲の電子分布が完全に崩れてしまっている。ここに至って最表面でも内部と同様の強い一軸異方性が保たれていると考えるのはむしろ困難である。表面の存在自体が局所的に一軸異方性を弱め、あるいは失わせる原因になり、磁化反転の核生成を容易にしていると仮定すれば、異相の析出や格子欠陥、表面ラフネスなどの特別な原因を想定するまでもなく、保磁力を大きく損なうことが自然に理解される。

$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  の保磁力が低すぎる理由として以上の仮説を設定した場合、その検証方法の一つとして、仮説を逆に用いて失われた表面の一軸異方性を回復させる機能をもつ物質相「結晶場修復材料」を考え、それを  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  粒子の清浄表面にコーティングし、その有効性を確認することが考え

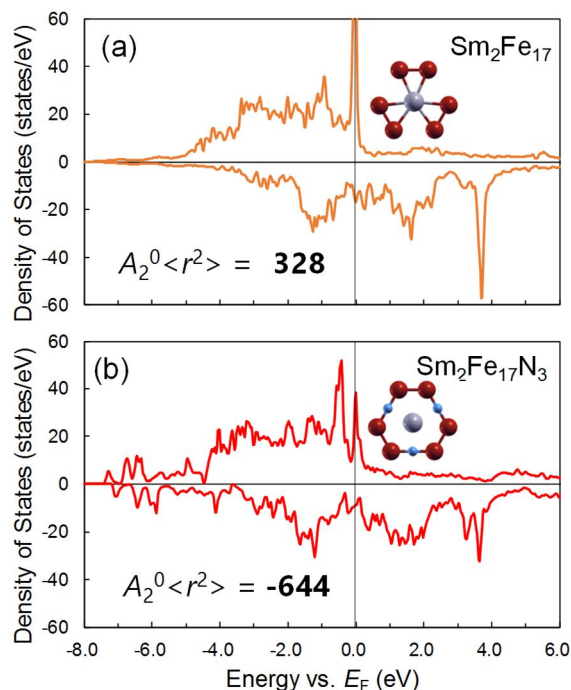


図 1 : APW+lo 法により求めた(a)  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  および(b)  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  の状態密度 (density of states, DOS) と結晶場パラメータ  $A_2^0\langle r^2 \rangle$ 。正の DOS は up スピン、負の DOS は down スピンに対応する。

られる。その結果、実際に保磁力の大幅な増加が確認されれば、仮説の正しさが裏付けられたものと考えられる。

結晶場修復材料の設計思想を以下に述べる。表面の Sm サイトで一軸異方性が損なわれ、その原因が Sm に隣接する原子群の欠損にあるのならば、欠けている原子群を補ってやれば、一軸異方性は回復するはずである。ただ、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  粒子の表面に同じ  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  の層を積み上げて、一回り大きな  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  粒子を作るだけであり無意味である。あくまでも  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  との界面において強磁性秩序を終端する一方、界面に接する Sm サイトの結晶場が内部のそれに近いものとなるような材料、つまり「 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  によく似た非磁性の物質」が求められる条件を満たす。例えば、Cr や Mn など価電子領域の軌道の形や大きさ、エネルギーが近い非磁性の遷移元素で  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  の Fe サイトを置換した代替物質  $\text{Sm}_2\text{M}_{17}\text{N}_3$  ( $M$  は非磁性金属元素) が候補として考えられる。

本研究では  $\text{Sm}_2\text{Cr}_{17}\text{N}_3$  と  $\text{Sm}_2\text{Mn}_{17}\text{N}_3$  を取り上げた。 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  と同じ構造をもつこれらの物質相が自立した安定相として存在できる保証はないが、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  表面にコーレントに成膜できれば薄膜として安定化する可能性も十分にあると考えた。まず第一原理計算により  $\text{Sm}_2\text{Cr}_{17}\text{N}_3$  および  $\text{Sm}_2\text{Mn}_{17}\text{N}_3$  における Sm 4f の結晶場パラメータ  $A_2^0\langle r^2 \rangle$  を計算し、その符号を  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  と比較した。次に表面に酸化膜のない  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  粉末に Sm-Cr および Sm-Mn をコーティングし、 $\text{N}_2$  ガス中 500 °C でアニールを行った。得られた粉末の磁気特性をコーティングなしの  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  粉末と比較し、計算結果との整合性を確認した。

#### 4. 研究成果

図 1 (a) および (b) はそれぞれ、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  および  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  の状態密度 (density of states, DOS) と Sm 4f の結晶場パラメータ  $A_2^0\langle r^2 \rangle$  を第一原理計算により求めたものである。正の DOS は up スピンに、負の DOS は down スピンに対応するが、いずれの物質も DOS が上下に非対称であり、自発磁化をもつ強磁性体であることが再現されている。また、(b) の横軸 -7 ~ -6 eV 付近に分布する N 由来の状態を除けば、両者の DOS はよく似た分布をしていることもわかる。一方、結晶場パラメータの計算結果を比較すると、その符号が  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  では正、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  では負となっている。このことは前者の結晶磁気異方性が面内異方性、後者が一軸異方性であることを意味しており、こちらも実験事実と整合している。以上の結果から、今回用いた APW+lo 法の計算による磁気的性質の評価、特に磁気異方性の型の判定は、N の侵入の影響も含めて実験事実をよく再現しており、信頼に足るものだと判断した。

図 2 (a) に  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  の表面近傍の原子配列を示す。表面では結晶が急に断絶しているため、表面上に位置する Sm サイトの結晶場は結晶内部のそれと大きく異なっており、一軸異方性が弱められ、あるいは失われている可能性が高い。一般に希土類磁石では、Fe や Co などの磁性遷移元素が磁化を担い、希土類元素が結晶磁気異方性を担っている。希土類が磁気的なアンカーとなっており、これと交換結合する遷移元素の磁化方向を決定しているため、希土類である Sm の一軸異方性が損なわれると、その近傍が磁化反転の核としてはたらく可能性がある。一方、図 2 (b) は  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  の表面に先述の「結晶場修復材料」をエピタキシャルに成膜した様子を示している。ここで結晶場修復材料は  $\text{Sm}_2\text{X}_{17}\text{N}_3$  の組成を持ち、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  と同じ結晶構造を持つと仮定している。遷移金属「X」は Fe に近い電子配置、原子半径などを持つが、強磁性秩序を持たないものを想定している。このような材料との界面上の Sm サイトでは、結晶場が  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  結晶内部の Sm サイトに近いものになる可能性がある。磁気秩序が終端する位置まで内部と同様に一軸異方性が保たれれば、潜在的な高保磁力が発揮されるものと期待される。

図 3 は結晶場修復材料  $\text{Sm}_2\text{X}_{17}\text{N}_3$  の候補として  $X=\text{Cr}$ 、 $\text{Mn}$  とした場合の、DOS および結晶場パラメータの計算結果である。(a) が  $\text{Sm}_2\text{Cr}_{17}\text{N}_3$ 、(b) が  $\text{Sm}_2\text{Mn}_{17}\text{N}_3$  に対する結果である。計算にあたり、結晶構造は  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  と正確に同じで Fe を他の元素に機械的に置き換えただけのものとした。DOS は Sm、X、N の各元素からの寄与ごとに分割した部分状態密度 (partial density of states, PDOS) として表示した。先述したように、結晶場修復材料になるための要件として、非磁性であること (強磁性秩序を終端できること) と界面上の Sm (4f) に  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  内部に近い結晶場を

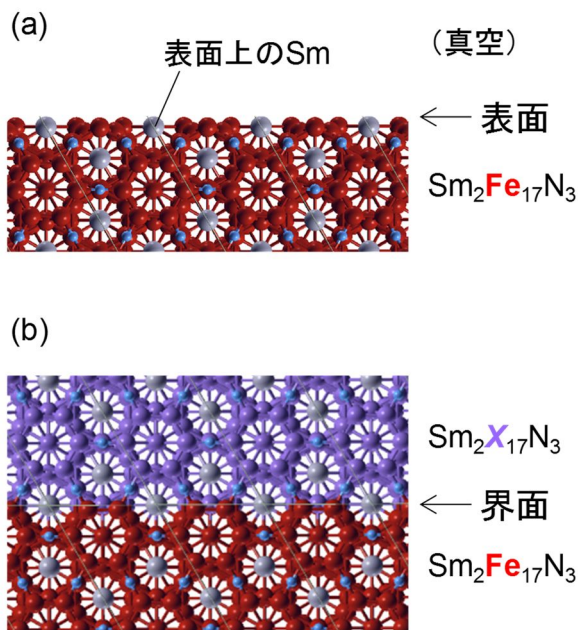


図 2 : (a)  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  表面。表面上に位置する Sm サイトの結晶場は結晶内部とは大きく異なるため、一軸異方性が弱められ、あるいは失われている可能性が高い。(b) Sm サイトの結晶場を  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  に近いものへ修復しつつ、強磁性秩序を終端させる材料をコーティングした表面。

与えられること、の2条件が挙げられる。まず Cr、Mn の PDOS に着目すると、(a)はほぼ上下対称、(b)は若干の非対称性が見られるものの、up 側、down 側で状態の積分値に大きな差はないことから、 $\text{Sm}_2\text{Cr}_{17}\text{N}_3$ 、 $\text{Sm}_2\text{Mn}_{17}\text{N}_3$  のいずれも事実上は非磁性だと判断できる。次に結晶場パラメータを比較すると、 $\text{Sm}_2\text{Cr}_{17}\text{N}_3$  では符号が正となり面内異方性、 $\text{Sm}_2\text{Mn}_{17}\text{N}_3$  の方は負で一軸異方性と判定された。以上の結果から、2つの候補材料のうち結晶場修復材料としての条件を満たしているのは  $\text{Sm}_2\text{Mn}_{17}\text{N}_3$  だと判定された。 $\text{Sm}_2\text{Mn}_{17}\text{N}_3$  の  $A_2^0\langle r^2 \rangle$  はその符号が  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  のそれと同じであるばかりでなく絶対値も大きい。この結果を信じれば、 $\text{Sm}_2\text{Mn}_{17}\text{N}_3$  をコヒーレントに成膜した  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  では保磁力が大きく改善されることが期待される。

以上第一原理計算によって保磁力改善効果が予測された結晶場修復材料  $\text{Sm}_2\text{Mn}_{17}\text{N}_3$  を、表面に酸化膜のない  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  粉末にコーティングし、磁気特性への影響を実験的に検証した。コーティングは粉末を真空チャンバー内で自動連続攪拌しながら Sm-Mn 合金をスパッタ成膜したのち、 $\text{N}_2$  ガス中 450 で粉末を熱処理することにより実現した。粉末コーティング用のチャンバーは Ar ガスを満たした専用のグローブボックスに連結されており、試料を大気に曝すことなく直接導入することができる。表面に酸化膜のない  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  粉末は Ar ガスを満たしたグローブボックス中で粗粉を微粉碎することにより作製した。また、 $\text{N}_2$  中の熱処理は、Ar ガスを満たしたグローブボックス内に設置した赤外線ランプ加熱装置を用い、装置内に  $\text{N}_2$  ガスをフローさせながら加熱することにより行った。粉碎用、コーティング用、熱処理用の各グローブボックスは互いに連結されており、試料を大気に曝すことなく移送できる。

図 4 (a)に Sm-Mn-N コーティングを施した粉末の磁気特性を示す。熱処理時間 (450 に到達後保持した時間) 1 min、10 min、90 min のものをプロットした。また、熱処理前の粉末や Sm-Mn 合金被覆前の粉末も比較のため合わせて示した。コーティング、熱処理の各工程を経る過程で、残留磁化はほとんど変化していないことがわかる。一方保磁力はコーティングした時点で上昇し、熱処理によってさらに上昇した。熱処理時間 10 min までに保磁力上昇は止まり、その後熱処理時間を 90 min まで延ばしても特性は変化しなかった。図 4 (b)は対応する試料の粉末 X 線回折パターンである。図中の  $\times$  は  $\alpha\text{-Fe}$  のピーク位置を示している。 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  の熱分解や異種元素との反応が起こると、しばしば構成元素の Fe が  $\alpha\text{-Fe}$  として析出することがある。 $\alpha\text{-Fe}$  は軟磁性であるため磁石性能を大きく損なうが、今回の結果では熱処理前後を問わずその存在は確認できなかった。その他にも (結晶性の) 異相の形成は確認できなかった。以上の結果から、コーティング + 熱処理後の状態は熱的に安定であることがわかる。

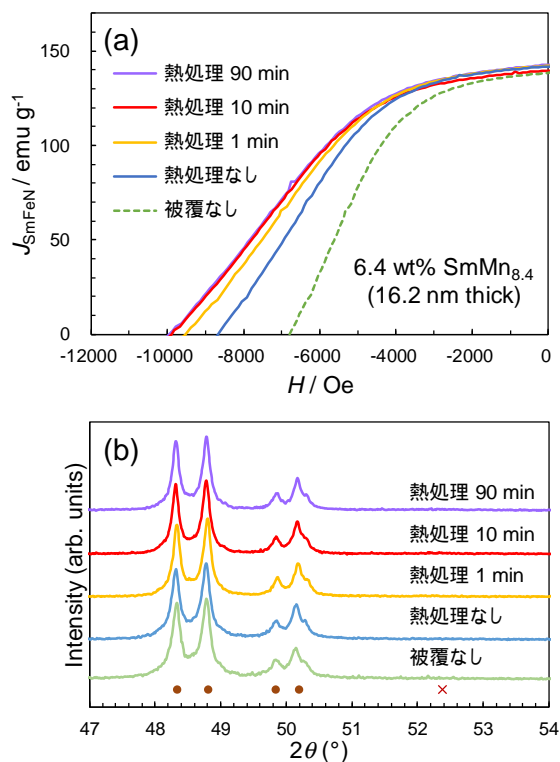


図 4 :  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  粉末表面に  $\text{Sm}_2\text{Mn}_{16.8}$  を被覆し  $\text{N}_2$  中 450°C で熱処理した後の評価結果。熱処理時間は 1、10、90 分。(a) 減磁曲線。(b) X 線回折パターン。

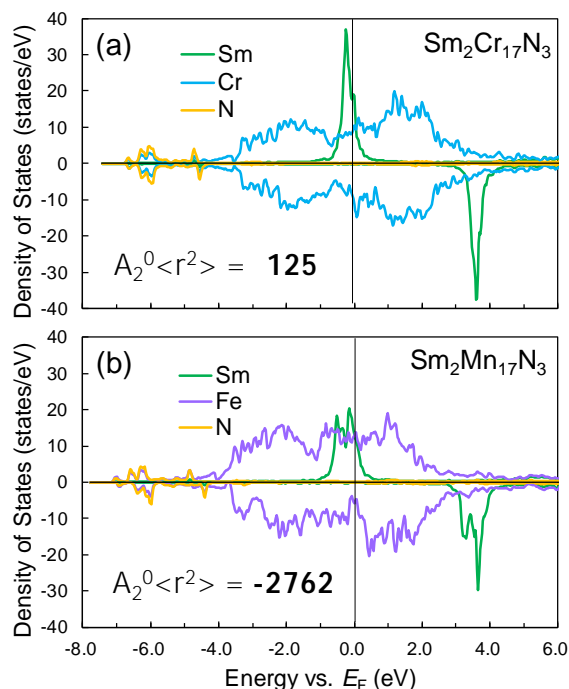


図 3 : APW+lo 法により求めた (a)  $\text{Sm}_2\text{Cr}_{17}\text{N}_3$  および (b)  $\text{Sm}_2\text{Mn}_{17}\text{N}_3$  の部分状態密度 (partial density of states, PDOS) と結晶場パラメータ  $A_2^0\langle r^2 \rangle$ 。正の PDOS は up スピン、負の PDOS は down スピンに対応する。

今回の評価では、数 wt% オーダーの Sm-Mn 合金添加率に対し、保磁力が 40% 以上増加している。この保磁力増加率を実現できる添加材料は、過去には Zn 以外に報告例がない。しかし、Zn は保磁力こそ増加させるものの、主相の  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  を侵食しながら反応し様々な異相を形成するため、残

留磁化や角形性が大きく損なわれる。これに対し、今回用いた Sm-Mn 系被膜は残留磁化をほとんど下げないことから、その拡散層はかなり薄く主相をほとんど侵食していないと推測される。このことから、その保磁力向上メカニズムは Zn 添加の場合と本質的に異なり、大規模な化学反応を伴わない、電子論的な作用によるものである可能性が高いと考えられる。この結論は、結晶場修復材料の設計思想のもととなった仮説と整合する。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------