

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 2 日現在

機関番号：82108

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K14112

研究課題名(和文)新規磁石化合物NdFe<sub>12</sub>N<sub>x</sub>を用いたナノコンポジット磁石の開発研究課題名(英文)Possibilities of nanocomposite magnet by using new NdFe<sub>12</sub>N<sub>x</sub> compounds

研究代表者

平山 悠介 (HIRAYAMA, YUSUKE)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・磁性・スピントロニクス材料研究拠点・研究員

研究者番号：60617059

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、NdFe<sub>12</sub>N<sub>x</sub>を用いて、エネルギー積最大化のモデル実験を行うことを目的とした。まず、NdFe<sub>12</sub>N<sub>x</sub>のみで十分な保持力を有する必要があり、本研究はまずその段階からスタートした。下地層を単結晶材料から多結晶材料に変更することで、グラニューラー構造を目指し、粒子を孤立化させることで保持力の増大を狙った。結果、多少の保持力増加は見られたものの、ナノコンポジット磁石に耐えうるほどの大幅な保持力増加は見られなかった。原因として考えられる副相のFeの存在を最小化させる為、Tiを少量Feと置換させることで排除することに成功したが、この場合には結晶方位が揃わなかった為、詳細な評価に至っていない。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this research was to investigate the possibility of nanocomposite magnet by using new NdFe<sub>12</sub>N<sub>x</sub> compounds. First, we need to maximize the coercivity of NdFe<sub>12</sub>N<sub>x</sub>. By changing the under layer from single- to poly- MgO, the enhancement of the coercivity was expected since the granular structure might be obtained. However, we could not obtain large enough enhancement for nanocomposite magnet. This is due to the existence of Fe as a second phase. To minimize the Fe phase, small amount of Fe substitution with Ti works well. In this case, the c axis was aligned, then detail analysis has not completed yet.

研究分野：磁性材料

キーワード：永久磁石 ThMn<sub>12</sub>

### 1. 研究開始当初の背景

1982年に佐川らによって発明されたNd-Fe-B磁石[1]は現在、最強の磁石材料として携帯電話やハードディスクなどの小型電子機器や家電製品、医療用MRIなど強力な磁力が必要な用途で広く使用されている。磁石の性能を表す指標として最大エネルギー積 $(BH)_{MAX}$ が用いられ、その理論限界は $I_s^2/4\mu_0$ と表される。 $I_s$ は飽和磁化、 $\mu_0$ は真空透磁率である。より高い $(BH)_{MAX}$ を得るためには、以下の二つの方法が挙げられる。

①  $Nd_2Fe_{14}B$ よりも高い飽和磁化 $I_s$ を持つ高結晶磁気異方性物質を見いだすこと  
申請者らにより、32年ぶりに $Nd_2Fe_{14}B$ の磁気特性を上回る新規磁石材料である $NdFe_{12}N_x$ 化合物が報告されたところである[2]。 $Nd_2Fe_{14}B$ と比べ、磁化の値は多少高く、キュリー点が $200^\circ\text{C}$ 以上も高いために、高温でも性能が落ちないことが期待できる。

### ② ナノコンポジット磁石の開発

強く交換結合された飽和磁束密度の高い軟磁性相(ソフト相)と結晶磁気異方性の高い硬質磁性相(ハード相)から構成されるナノコンポジット磁石は、理論的にはハード磁性相のみで構成される磁石の理論 $(BH)_{MAX}$ を超える値を得ることが出来る。これらを実現するには、詳細な微細組織制御が必要であり、その多くは薄膜プロセスを用いて検証されている。実際に、 $SmCo_5$ の理論 $(BH)_{MAX}$ を超える値を有する $SmCo_5/FeCo$ ナノコンポジット磁石も報告されている[3]。 $SmCo$ に比べ磁化の大きな $Nd_2Fe_{14}B$ をハード相に使用した例もあり、現在のチャンピオンデータは $Nd_2Fe_{14}B/FeCo$ ナノコンポジット薄膜磁石が持つ $4800\text{kJ/m}^3$ である[4]。

### Ref.

[1] M. Sagawa et al., J. Appl. Phys. 55 (1984) 2083. [2] Y. Hirayama et al., Scripta Materialia in press. [3] J. Zhang et al., Appl. Phys. Lett. 86 (2005) 122509. [4] W.B.Cui et al., Adv. Mater. 24(2012)6530.

### 2. 研究の目的

高いエネルギー積 $(BH)_{MAX}$ を有する異方性 $NdFe_{12}N_x/Fe_{65}Co_{35}$ ナノコンポジット磁石の作製を目的とする。 $NdFe_{12}N_x$ は現在最強の磁石材料である $Nd_2Fe_{14}B$ [1]に比べ、高い磁気特性(飽和磁化 $M_s$ 、異方性磁界 $H_a$ 、キュリー温度 $T_c$ )を有する非常に有望な新材料である[2]。 $NdFe_{12}N_x$ という新規磁石材料を用いると、さらに高特性の磁石を実現できる可能性を実験的に示す。

### 3. 研究の方法

高配向多結晶 $NdFe_{12}N_x$ 膜の作製  
現段階では下地層のタングステンで $NdFe_{12}N_x$ 結晶を拘束することにより準安定

物質でも得られていると考えられる。図1は現在得られているエピタキシャル $NdFe_{12}N_x$ のフィルム構成(上)とW下地と $NdFe_{12}N_x$ 界面のHR-STEM/HADDF像(下)である。 $NdFe_{12}N_x$ がW(100)結晶上にエピタキシャル成長している様子を直接見ることが出来る。

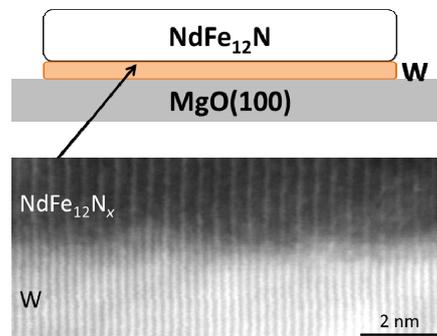


図1 エピタキシャル $NdFe_{12}N_x$ のフィルム構成(上)とW下地と $NdFe_{12}N_x$ 界面のHR-STEM/HADDF像(下)

しかしながら、基板に $MgO(100)$ を用い、下地層のWはエピタキシャル成長し、その上に堆積させた $NdFe_{12}N_x$ は結晶粒界がないために保磁力はほとんどない[2]。 $Si/SiO_2$ 基板の上に $MgO$ を堆積させると優先的に(100)面配向した多結晶が成長することが分かっている[5]。その上にWを堆積させることで、 $MgO$ 同様、(100)面配向した多結晶タングステンが得られるはずである。これにより、一つ一つの粒子の大きさが、単軸粒子径よりも小さくなるように制御し、さらに、 $NdFe_{12}N_x$ 粒子を磁氣的に孤立させ、保磁力を向上させる。結晶構造はXRD (RIGAKU, Smart Lab)、磁気特性はVSM (Quantum design, MPMS3)、ナノ組織解析はTEM (FEI, Titan80-200)を用いて評価した。

Ref. [5] A. Perumal et al., Appl. Phys. Lett. 92 (2008) 132508.

### 4. 研究成果

① 多結晶化による保持力向上を目指して以下の3種の試料を作製した。

- (a)  $MgO(100)/W/NdFe_{12}$
- (b)  $glass/NiTa/Cr/MgO/W/NdFe_{12}$
- (c)  $glass/NiTa/MgO/W/NdFe_{12}$

それぞれのXRD回折結果を図2に示す。上部画像は二次元ディテクターの結果である。(b)(c)については、 $MgO$ は(001)高配向多結晶である。多結晶上に堆積した $NdFe_{12}$ の(002)(004)面からの回折ピークは非常に弱いですが、確かに確認できた。その後、これらの試料を窒化し、磁気特性を測定した。その結果を図3に示す。

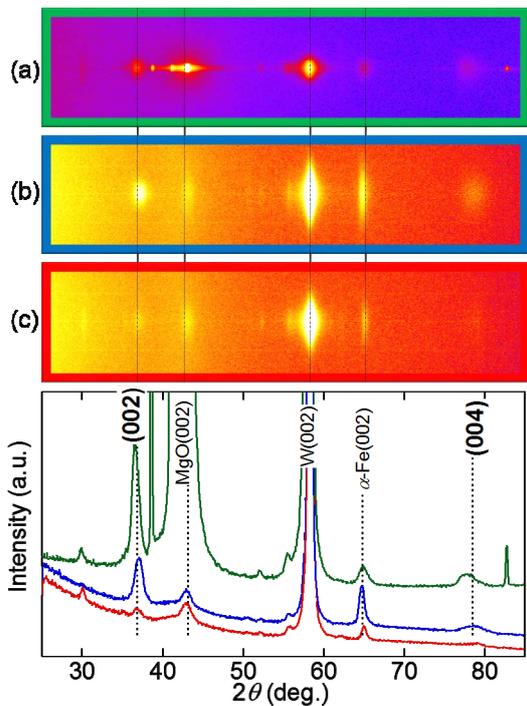


図2 (a)MgO単結晶上、(b)Cr/MgO多結晶上、(c)MgO多結晶上に堆積したNdFe<sub>12</sub>のXRD回折図(上)と回折パターン

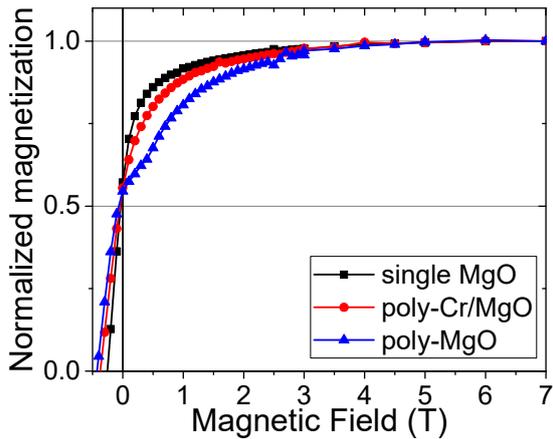


図3 NdFe<sub>12</sub>N<sub>x</sub>膜の磁化測定結果

XRD測定から分かるように、NdFe<sub>12</sub>N<sub>x</sub>膜は単相ではなくFeの析出が抑制できておらず、それは多結晶基板上でも同様の傾向にあるために、保磁力を大幅に向上させるには至らなかった(図3)。TEM観察等で今後詳細に微細構造を見る必要もあるが、まずはソフト相である $\alpha$ -Feを抑制する必要がある。バルクではNdFe<sub>11</sub>TiN<sub>x</sub>のようにFeをある程度Ti等で置換しなければThMn<sub>12</sub>構造を得られないのが現状である。そこで、次ステップとして構造安定化元素としてTi用い、 $\alpha$ -Fe析出のないエピタキシャルNdFe<sub>12-y</sub>Ti<sub>y</sub>(N<sub>x</sub>)膜形成をMgO(100)単結晶基板上に試みた。

試料作製にはDCマグネトロン同時スパッタ法を用い、600°Cに加熱したMgO(100)基板上に下地層としてW(001)をエピタキシャル成長させ、その上に約50nmのNdFe<sub>11</sub>Ti(at.%)膜を形成した。その後、15mtorrの

N<sub>2</sub>雰囲気下、400°Cにおいて1時間窒化処理を行うことでNdFe<sub>11</sub>TiN<sub>x</sub>膜を得た。

図4に作製した試料のXRD結果を示す。(a)は窒化前、(b)は窒化後の試料の測定結果である。(c)には参考としてTiを用いずに作製したNdFe<sub>12</sub>N<sub>x</sub>のXRD測定結果を示す。いずれの試料からも、ThMn<sub>12</sub>構造由来の(002)、(004)からの回折ピークが確認でき、c軸がMgO(001)面に垂直であるエピタキシャルNdFe<sub>11</sub>Ti(N<sub>x</sub>)の作製に成功した。また、Tiを置換させることで、 $\alpha$ -Feの析出を抑制することができ、窒化後でもFeの析出は見られなかった。

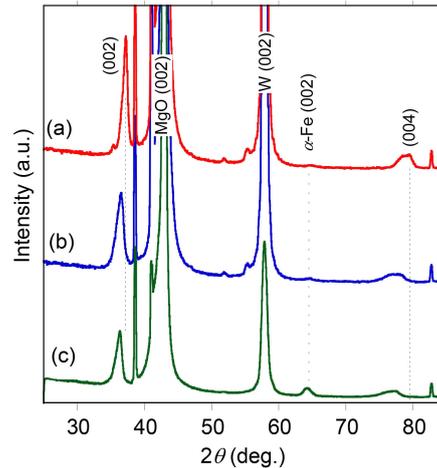


図4 (a)NdFe<sub>11</sub>Ti、(b)NdFe<sub>11</sub>TiN<sub>x</sub>、(c)NdFe<sub>12</sub>N<sub>x</sub>のXRD測定結果

図5にTEM/EDX画像を示す。Fe相は見られなかったが、多くのNd-rich相とTi-rich相が確認できた。

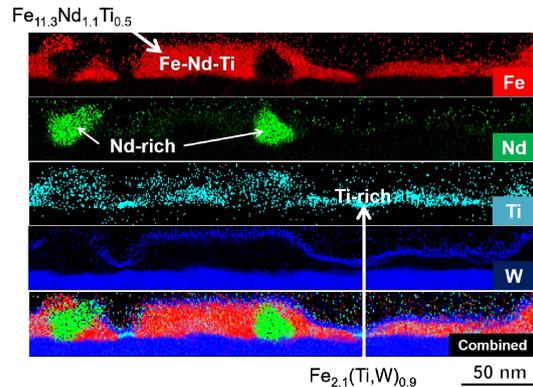


図5 NdFe<sub>11</sub>Tiの断面TEM/EDX図

この試料の磁化測定結果を図6に示す。図5からは正確な厚さが計算できなかったため、7Tでの値で規格化している。ソフト相である $\alpha$ -Feを抑制できたにも関わらず、hard方向の磁化曲線を見てみると低磁場側で大きな立ち上がりが見られ、ハード相のみの困難軸方向の磁化曲線とは言い難い。

この原因について、二つの可能性が考えられる。一つ目は、図5で観察されたFe<sub>2.1</sub>(Ti,W)<sub>0.9</sub>が磁氣的にソフトである可能性である。Fe<sub>2.1</sub>(Ti,W)<sub>0.9</sub>は磁氣的な報告はない

2015.9.10 (名古屋大学・愛知県・名古屋市)

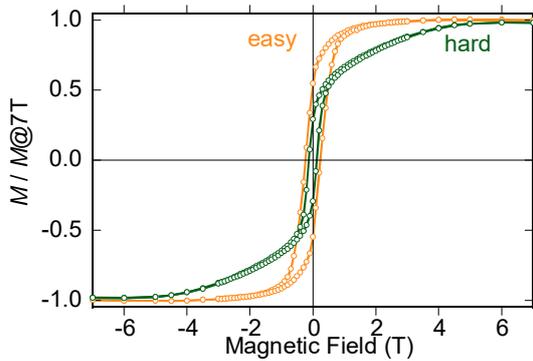


図 6 NdFe<sub>11</sub>Ti のヒステリシス曲線

が、Fe が約 6 割以上含まれていることから、ソフト磁性である可能性が高い。二つ目は、XRD から得られた(002)面が、(031)面も含まれている可能性である。そもそも、粉末回折ではこれら二つの面からの回折は同角度に検出され、判断が難しい。これらを分離・評価するためには、図 7(c)(d)に示すように(002)、(031)それぞれからの極点図を取る必要がある。もしも(002)のみであれば、(c)のような極点図が得られることになるが、実際には(b)のよな(c)と(d)が合成されたような結果が得られ、これは(a)のように(002)と(031)が混在しているような状況を示している。このように、容易方向が 2 つ混在するような試料の場合、図 6 で示すような磁気特性結果が得られても不思議ではない。

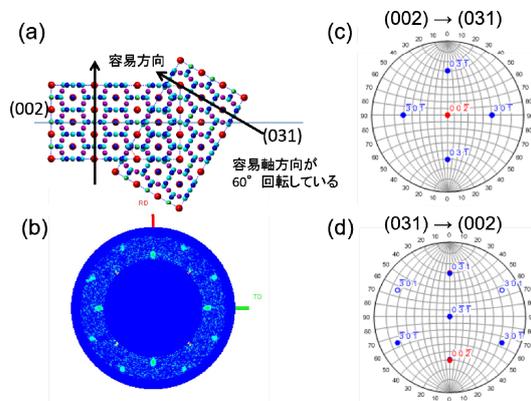


図 7 (a)極点図(c)(d)がどちらも得られた時の結晶方位、(b) (002)面から(031)面を見た時の実験結果、(c)(002)面から(031)面を見た極点図、(d)(031)面から(002)面を見た極点図

##### 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 0 件)

[学会発表] (計 1 件)

「ThMn<sub>12</sub>構造を有する NdFe<sub>12-y</sub>Ti<sub>y</sub>N<sub>x</sub> の Ti の効果」、平山悠介、高橋有紀子、広沢哲、宝野和博、第 39 回日本磁気学会学術講演会、

[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

平山悠介 (HIRAYAMA, Yusuke)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・磁性・スピントロニクス材料研究拠点・ポスドク研究員

研究者番号： 60617059