

ThMn₁₂ 構造を有する Nd(FeM)₁₂N 化合物の 永久磁石材料としての可能性と課題

平山悠介¹⁾ 三宅 隆²⁾,** 宝野和博³⁾

1. はじめに

現在、電気自動車や風力発電のモーター等で用いられている Nd₂Fe₁₄B を主成分とするいわゆる Nd-Fe-B 磁石は、1982年に佐川らによって発明された。室温において、飽和磁化 $\mu_0 M_S = 1.6$ T, 異方性磁界 $\mu_0 H_A = 8.7$ T であり⁽¹⁾⁽²⁾、現在最高性能の永久磁石として様々な分野に用いられている。この磁石の欠点を挙げるとするならば、熱耐性が低いことにある。Nd₂Fe₁₄B のキュリー温度 T_C が 312°C であるのに対し⁽³⁾、モーター等での使用温度は 150~200°C であり、この温度域では $\mu_0 M_S$, $\mu_0 H_A$ とともに顕著に低下する。それに伴い、室温で 1.2 T の保磁力を有する Nd-Fe-B 磁石も 200°C ではわずか 0.2 T 程度にまで低下してしまう。そこで、Dy を結晶粒界に沿って拡散させ(結晶粒界拡散法)、結晶粒界部分での $\mu_0 H_A$ を増大させることで、この問題を解決している⁽⁴⁾⁽⁵⁾。最近では、粒界相に希少金属である Dy の代替として低共晶点を有する金属を拡散させ(共晶合金拡散法)、Nd₂Fe₁₄B 粒間の磁気的交換結合を分断することにより、Dy 置換した Nd-Fe-B 磁石と同等の保磁力が得られることも報告されている⁽⁶⁾⁽⁷⁾。

磁石材料の性能を表すエネルギー積 $(BH)_{\max}$ の向上は、铸造磁石から始まり、フェライト磁石、Sm-Co 磁石、Nd-Fe-B 磁石と新しい磁石が開発される度に飛躍的に向上してきた。図 1 に既知の強磁性体の $\mu_0 H_A$ を、 $\mu_0 M_S^2/4$ から算出される $(BH)_{\max}$ の最大値に対して整理した。高 $\mu_0 M_S$ 、高 $\mu_0 H_A$ を示す Nd₂Fe₁₄B よりも右上の領域に位置するような、新規磁石材料を開発することが強く望まれている。

ThMn₁₂ 構造を有する $R(Fe_{1-x}M_x)_yN$ (R : 希土類元素, M : 遷移金属元素) 強磁性化合物の中には $\mu_0 H_A$, T_C が Nd₂Fe₁₄B に勝る化合物も存在するが、 $\mu_0 M_S$ が Nd₂Fe₁₄B の値に及ばない。後に詳しく記述するように、 M 元素の置換が ThMn₁₂ 構造を保つ役割を果たす一方で、 $\mu_0 M_S$ を低下させてしまう。近年、第一原理計算により、ThMn₁₂ 構造を有する NdFe₁₂N の $\mu_0 M_S$ は Nd₂Fe₁₄B のそれよりも大きい可能性が示唆された(3章で詳細に述べる)⁽⁸⁾⁽⁹⁾。その後、この計算結果を検証するために、薄膜法により、NdFe₁₂N_x を合成したところ、その基本磁気特性($\mu_0 H_A$, $\mu_0 M_S$, T_C)は、Nd₂Fe₁₄B の値を超えることが報告された(4章で詳細に述べる)⁽¹⁰⁾。本稿では、近年再度注目を集めている ThMn₁₂ 構造を有する希土類-鉄化合物の結晶構造、磁気特性を理論計

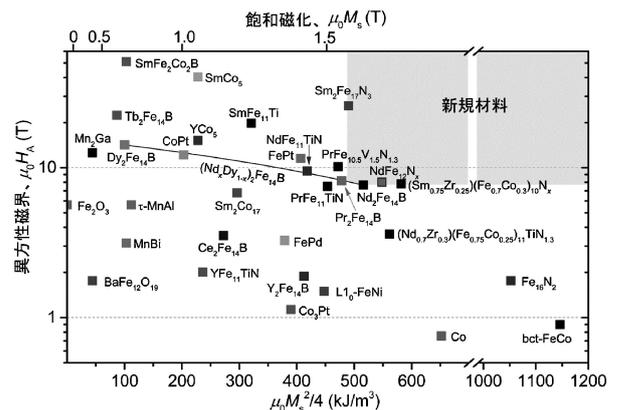


図 1 強磁性相における $\mu_0 H_A$ と $\mu_0 M_S$ から計算される理論最大エネルギー積の関係。

* 物質・材料研究機構 元素戦略磁性材料研究拠点; 1)ポスドク研究員 2)主任研究員 3)フェロー(〒305-0047 つくば市千現 1-2-1)

** 産業技術総合研究所 機能材料コンピュータシミュレーションデザイン研究センター; 主任研究員

The Potential and Challenges of Nd(FeM)₁₂N Compounds with ThMn₁₂ Structure for Permanent Magnet Materials; Yusuke Hirayama*, Takashi Miyake**, and Kazuhiro Hono* (*Elements Strategy Initiative Center for Magnetic Materials (ESICMM), National Institute for Materials Science, Tsukuba. **Research Center for Computational Design of Advanced Functional Materials (CD-FMat), National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Tsukuba)

Keywords: ThMn₁₂ structure, permanent magnet, hard magnet, NdFe₁₂N

2015年11月10日受理[doi:10.2320/materia.55.97]

算, 実験の両面から紹介する.

2. CaCu₅ 構造を基本とする結晶構造群

永久磁石材料の開発において, 高 $\mu_0 M_S$ を得るためには鉄元素を用い, 高い結晶磁気異方性を有するためには希土類元素を用いることが有効である. そこで, 鉄を主成分とし, 少量の希土類元素 (R) を用いることで高磁化, 高磁気異方性を兼ね備える化合物を得られる可能性がある. R -Fe 系の高 Fe 濃度の二元化合物には, CaCu₅ 構造⁽¹¹⁾ を基本とする多くの結晶相が存在し, それらの結晶構造を理解することは, 磁気特性の理解に必要不可欠であるため, 以下で詳しく説明していく.

この構造を有する R -Fe 規則合金の組成式は R_m-nFe_{5m+2n} (m, n はゼロ以上の整数) で与えられる. それぞれの結晶構造は, 基本となる CaCu₅ 構造の格子内にある希土類元素のうち, n/m の割合の希土類元素を規則的に一対の鉄, いわゆる「ダンベル鉄: Fe-Fe」に置き換えていくことで得られる. 図 2 にはそれぞれの構造を, 2 方向からの投影図と鳥瞰図で示した. プロトタイプで表示される低濃度の元素を本図では希土類元素 R として表示し, 高濃度の元素は簡便の為に表示していない. CaCu₅ 構造を基本構造とし, 表示されている R が, 規則, または不規則にダンベル鉄に置き換わることで, この図に示すすべての結晶構造は得られる. CaCu₅ 構造は P6/mmm の対称性を有し, 図 2 に示す全ての結晶構造の基本単位となる構造である(図 2(a)). Th₂Zn₁₇ 構造は CaCu₅ 構造の 1/3 個の R サイトを規則的にダンベル鉄で置換することにより, R $\bar{3}m$ の対称性を持つ(図 2(b)). Th₂Ni₁₇ 構造は Th₂Mn₁₇ 構造と同様で, CaCu₅ 構造の 1/3 個の R サイトを規則的にダンベル鉄で置換することにより得られる(図 2(c))⁽¹²⁾. ただし, 規則性の違いにより, P6/mmm の対称性を有する. さらにダンベル鉄を不規則に導入

していくことで, Th₂Ni₁₇ タイプの不規則構造(図 2(d)), TbCu₇ タイプ, TbCu₉ タイプとも呼ばれる構造が得られる(図 2(e)). この場合, Th₂Zn₁₇ 構造, Th₂Ni₁₇ 構造に比べ, Fe の濃度を高めることができるが, その為には, ダンベル鉄が入る空間を確保する必要がある. Zr を Sm サイトに置換させることで c/a を高くし, ダンベル鉄の入る空間を作ることで高鉄濃度化に成功した (Sm_{0.75}Zr_{0.25}) (Fe_{0.7}Co_{0.3})₁₀ は TbCu₇ タイプの構造を有し, さらに窒素を侵入させることで (Sm_{0.75}Zr_{0.25}) (Fe_{0.7}Co_{0.3})₁₀N_x は 1.71 T という高 $\mu_0 M_S$ を達成している⁽¹³⁾. Nd₃(Fe_{1-x}Ti_x)₂₉ は局所的には Th₂Zn₁₇ 構造と ThMn₁₂ 構造の二つが存在するような複雑な系であるが⁽¹⁴⁾, 規則相の一つである(図 2(f)). ThMn₁₂ 構造は CaCu₅ 構造の希土類のうち 1/2 をダンベル鉄に規則的に置換することで得られる⁽¹⁵⁾. 表示されている原子だけでは I4/mmm の対称性は得られないが, 今回簡便の為に表示していない原子を加えると, I4/mmm の対称性が得られる(図 2(f)). これにより, ThMn₁₂ 構造を有する二元化合物 RFe₁₂ は, 最も低希土類濃度で鉄族遷移金属の含有量が最大となるため, 大きな磁化が期待される. 図 3 に, すべての元素を含む ThMn₁₂ 構造を示した. 体心位置に希土類元素 R ($2a$ サイト) が位置し, Fe には 3 つのサイト ($8f, 8i, 8j$) が存在する. また, N は $2b$ サイトを占有する. $2b$ サイトが窒素

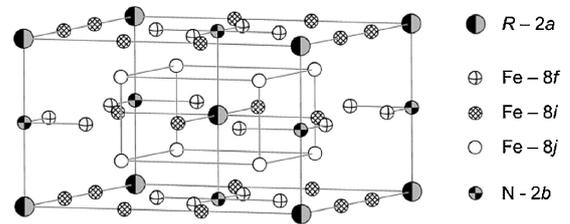


図 3 ThMn₁₂ 構造を有する RFe₁₂N の結晶構造.

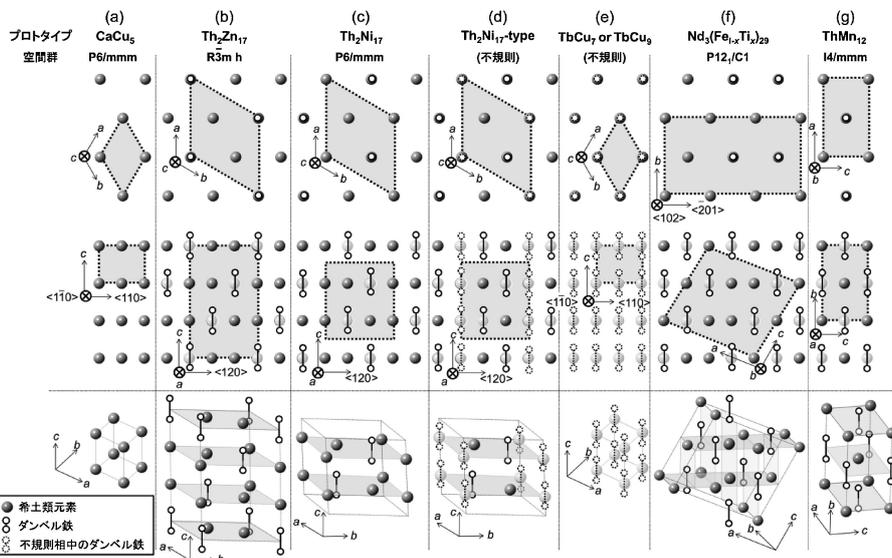


図 2 CaCu₅ 構造を基本とする結晶構造の希土類元素と, それを置き換えたダンベル鉄のみの投影図と俯瞰図.

ですべて満たされた場合、窒素量が1であるが、多くの報告の中では1以上を報告しており、Nが占める他サイト(4d, 16l, 16m)について言及している報告もある⁽¹⁶⁾。

ここで、窒素導入による磁気特性の変化は、Th₂Zn₁₇構造を有するSm₂Fe₁₇N₃に代表される。Sm₂Fe₁₇は一軸異方性を示さず、 μ_0M_S の値も小さいが、Nを導入し格子を広げ、Sm₂Fe₁₇N₃とすることで、 $\mu_0M_S = 1.56$ T, $\mu_0H_A = 26$ T, $T_C = 457^\circ\text{C}$ という優れた磁気特性を示すようになる⁽¹⁷⁾。Th₂Zn₁₇構造と同類のThMn₁₂構造も同様に、窒素量によって磁気特性が劇的に変化する可能性があり、窒素量の定量、位置を調べることは非常に重要である。

3. ThMn₁₂構造を有するR(FeM)₁₂N_y系磁石材料

高い磁化が期待できるThMn₁₂構造を有する希土類元素と鉄のみの組み合わせのRFe₁₂化合物は安定に存在できない。ThMn₁₂構造を安定化させるためには、Feの一部を第三元素M(Si, Al, Ti, V, Cr, Mo, W, Nb等)に置き換えることが必要であり⁽¹⁸⁾⁻⁽²³⁾、バルクでThMn₁₂構造を有する化合物は、R(Fe_{12-x}M_x)₁₂のようにFeの一部をM元素で置換することでのみ得られる。また、それぞれの元素Mによって、安定化できるMの濃度(x)も異なる⁽²⁴⁾。Mの種類によって、MがFeのどのサイトに優先的に入るかが決まる。例えばTiは8iサイトにほぼ入り⁽²⁵⁾、Vであれば8jサイトに入る傾向が中性子回折によって報告されている⁽²⁶⁾⁽²⁷⁾。さらに、R(Fe_{12-x}M_x)₁₂に窒素を導入し、結晶構造とその対称性は変えずにR(Fe_{12-x}M_x)₁₂N_yとすることにより、磁気特性に大きな変化を与えることができる。

SmFe₁₁Tiはc軸方向に一軸異方性を有し、 $\mu_0H_A = 19.8$ TとNd₂Fe₁₄Bのほぼ3倍であるものの、 μ_0M_S が1.27 Tと小さいために⁽²⁸⁾、Nd₂Fe₁₄Bに取って代わる存在にはなり得なかった。また、Smはスティーブンス因子 α_f が正であるために、ThMn₁₂構造を要するSmFe₁₁Tiに対してN等を導入しても一軸異方性は示さない。ここで、 α_f とは、希土類元素の内殻にある4f電子の電化密度(形状)に関する物理量である。4f電子雲は周りのイオンからの結晶場を受けて、その安定方向が決まるため、電子雲の形状は磁気異方性の向きを決定づける。一方、 α_f が負の希土類元素Rに関しては、Nを格子間に侵入させることで、R(FeM)₁₂N_yはc軸方向に一軸異方性を示し、永久磁石として使用できる可能性がある。また、R(FeM)₁₂にNを侵入させることでFe-Fe間の距離が広がるために、すべての希土類元素Rに対して、100 K以上のT_Cの上昇が観測されている⁽²⁹⁾。例えば、NdFeTi₁₁は窒化することで、T_Cは274°Cから456°Cへ上昇している。しかしながら、その μ_0M_S は1.48 Tであり、Nd₂Fe₁₄Bのそれには到達していない。その後、NavarathnaらはNdFe₁₁Co_{1-y}Mo_yN膜を作製し、 α -Feが多少析出しているものの、 $\mu_0M_S = 1.62$ T, 保磁力 $\mu_0H_c = 8.7$ T, $\mu_0H_A = 14.5$ Tを報告している⁽³⁰⁾。2001年にはPrFe_{10.75}V_{1.25}N_{1.6}が室温で $\mu_0M_S = 1.56$ T, $\mu_0H_A = 10.5$ T, $T_C = 427^\circ\text{C}$ であること

が報告されたが⁽³¹⁾、それでもまだ μ_0M_S がNd₂Fe₁₄Bに比べ低い為に、Nd₂Fe₁₄Bに取って代わる存在にはなり得なかった。ただし、T_CがNd₂Fe₁₄Bに比べ約100°C程度高い為に、高温特性は匹敵もしくは勝る可能性がある。

また、Feの一部をCoで置換したRFe_{11-x}Co_xTiN_y(R = Nd, Pr)の磁気特性も報告されている。窒素侵入量はCo濃度が増加するにつれて減少し、同様の効果は2-17相でも確認されている⁽³²⁾。NdFe₈Co₃TiN_{1.3}の μ_0M_S は1.5 T, μ_0H_A は7.5 T, T_Cは600°C以上であり、FeをCo置換することで μ_0H_A にはほとんど影響がないが、 μ_0M_S の多少の増加と、T_Cの大幅の上昇が観測された⁽³³⁾。近年、鈴木らにより(Nd_{0.7}Zr_{0.3})(Fe_{0.75}Co_{0.25})_{11.5}Ti_{0.5}N_{0.52}が $\mu_0M_S = 1.68$ T, $\mu_0H_A = 3.6$ T, T_C > 730 Kであることが報告され⁽³⁴⁾、室温でもNd₂Fe₁₄Bの μ_0M_S を超えるような材料が報告されている。しかしながら、 α -Feの析出を抑制することが出来ておらず、磁化を過大評価している可能性がある。また、 μ_0H_A も飽和漸近則から間接的に求められた値であるため、正確ではない。RとMの組み合わせで、R(FeM)₁₂N_yの μ_0M_S を向上させ、相を安定化させることで α -Feの析出を抑制する必要があるが、従来に比べ少ないTi量においてもThMn₁₂構造が安定に得られることは興味深い。 μ_0H_A の向上はDyをNdの一部と置換することにより達成されるが、重希土類元素であるDyとFeの磁気モーメントは反平行に結合するため、Dyの濃度増加と共に μ_0M_S は減少する⁽³⁵⁾⁽³⁶⁾。

バルクのR(Fe_{12-x}M_x)₁₂の合成には多くの場合、液体超急冷-熱処理、メカニカルアロイング-熱処理という過程を経るが、熱処理温度が940°C以上⁽³⁷⁾もしくは1100°C以上⁽³⁸⁾でThMn₁₂構造が得られるため、高温で安定に存在する相であると理解できる。また、1000°CにおけるSm-Fe-Tiや、1100°CのNd-Fe-Ti三元系状態図によると、いずれも非常に狭い領域でのみThMn₁₂構造が得られることが示されており⁽³⁹⁾⁽⁴⁰⁾、合成できる条件(温度、組成)は限られる。唯一、第三元素Mを置換せずにThMn₁₂構造を保つことが知られているのは、SmFe₁₂薄膜である。FullertonらはMgO(100)基板、Wをバッファ層に用い、約300 nmのSmFe₁₂のエピタキシャル膜の合成に成功している⁽⁴¹⁾。また、Sunらは、ガラス基板を用い、SmFe₁₂の約1-3 μm の膜を合成し、構造・磁気特性を報告している⁽⁴²⁾。Hegdeらは、SmFe₁₂の μ_0M_S を1.43 Tと報告しており、この値はTiを置換して得られたSmFe₁₁Tiの μ_0M_S (1.27 T)と比較し、12%も大きい⁽⁴³⁾。Nd系において三宅らは、NdFe₁₁TiNとNdFe₁₂Nのそれぞれの元素が持つ磁気モーメントを計算することで、Tiが単なる磁化の希釈効果だけではなく、周囲のFeの磁気モーメント自体をも低下させてしまうことを第一原理計算から指摘している⁽⁸⁾。このことは、第三元素によって磁化の低減率が異なる⁽⁴⁴⁾ことの説明にもなる。したがって、R(FeM)₁₂N_yの第三元素Mをできるだけ少なくし、さらにFeモーメントの低減少率であるMを適切に選ぶことで、より大きな磁化を持つ可能性がある。

4. 第一原理計算による $R(\text{Fe}M)_{12}\text{N}$ の磁性⁽⁸⁾⁽⁹⁾

結晶磁気異方性定数 K_1 は、 $K_1 = -3J(J-1/2)\alpha_f \langle r^2 \rangle A_2^0$ で表される。ここで、 J は希土類イオンの全角運動量、 $\langle r^2 \rangle A_2^0$ は結晶場係数である。よって、大きな一軸異方性を有するためには、 $\alpha_f \langle r^2 \rangle A_2^0$ が負の大きな値をとることが条件である。 α_f は、希土類イオンの種類によって決まった値をとるために、同希土類イオンであれば、 $\langle r^2 \rangle A_2^0$ の値が磁気異方性の大きさを表している。図4(左)に絶対零度における4つの化合物の磁化と $\langle r^2 \rangle A_2^0$ の第一原理計算の結果を示す。NdFe₁₁Ti の Ti を Fe で置換した NdFe₁₂N では、磁化が顕著に増加する。 $\langle r^2 \rangle A_2^0$ は NdFe₁₂N の方がわずかに小さいものの、大きな影響は見られない。したがって、NdFe₁₂N は NdFe₁₁TiN と同程度の磁気異方性と、より大きな磁化をもつ磁石化合物であると期待される。

定量的に見ると、NdFe₁₁TiN の磁化 1.74 T (26.9 μ_B /f.u.) に対して NdFe₁₂N の磁化は 2.08 T (31.6 μ_B /f.u.) である。(同じ手法による Nd₂Fe₁₄B の磁化の計算値は 1.85 T である)。注目すべきことに、置換による変化は 4.8 μ_B /f.u. にも達する。この値は、置換サイトでの鉄の磁気モーメント (2.5 μ_B) よりはるかに大きい。すなわち、非磁性の Ti サイトを磁性のある鉄原子で置き換える単純な描像では定量的に説明できない。

顕著な磁化の変化は状態密度から理解することができる。NdFe₁₂N を出発点として、Fe を Ti で置換したときの多数(少数)スピンの電子数の変化を ΔN_{up} (ΔN_{dn}) とする。Ti の d バンドはフェルミ準位の上に現れる(フリーデルの仮想束縛状態)。元の Fe-3d 多数スピンバンドはほぼ占有されているので、Ti 原子 1 個あたり $\Delta N_{\text{up}} = -5$ と見積もられる。一方、全電子数は Fe と Ti の電子数の差だけ変化するので $\Delta N_{\text{up}} + \Delta N_{\text{dn}} = -4$ である。この二つの方程式を連立させると、スピンの変化は $\Delta N_{\text{up}} - \Delta N_{\text{dn}} = -6$ と計算され、鉄の局所スピンより大きな磁化の変化が理解できる。実空間描像に立ち返れば、NdFe₁₁TiN の Ti サイトは Fe サイトと反平行にスピン分極する。また Ti により周囲の Fe サイトの局所

モーメントも変化する。言い換えれば、安定化元素 M による磁化の低下は、その濃度だけでは決まらず、 M 元素の種類にも依存する。

次に窒素侵入が磁性に与える影響を議論する。NdFe₁₁Ti と NdFe₁₁TiN を比べると、侵入型窒素原子により結晶場係数が大きな正の値に変化する。Nd³⁺ イオンの α_f が負であることを考慮すると、強い一軸磁気異方性が誘起されることが示唆される。これは次のように説明される。窒素により Nd-N 間の領域で電子密度が増加する(図4(右))。そのクーロン反発を避けるように Nd-4f 電子は ab 方向に広がる。フント則にしたがうと、Nd³⁺ イオンの 4f 電子は軌道磁気モーメントの方向に押しつぶれた扁平な分布をもつ。したがって、Nd-4f 電子が ab 方向に広がることは、軌道磁気モーメントが c 方向を向くことを意味する。すると、強いスピン軌道相互作用により、Nd-4f のスピンも c 軸方向を向く。これが Nd-5d 電子を媒介して Fe-3d 電子に伝わり、結晶全体の磁化が c 軸方向にそろう。

窒素がない NdFe₁₁Ti や NdFe₁₂ では、結晶場係数の絶対値が小さく、格子歪みや安定化元素の存在によるわずかな影響で、符号が変わりうる。これらの物質では、磁化容易軸は局所的な環境に依存すると考えられる。実際、NdFe₁₁Ti の実験では、低温で複雑な磁性が報告されている⁽⁴⁵⁾⁽⁴⁶⁾。

窒素は磁化も変化させる。NdFe₁₁Ti に比べて NdFe₁₁TiN では 2.7 μ_B /f.u. の増大がみられる。典型元素が磁化に与える影響を「鉄のコバルト化」⁽⁴⁷⁾ との関連から少し詳しく議論する。まず Nd₂Fe₁₄B を念頭にコバルト化の考え方を整理する。B-2p 軌道は Fe-3d との軌道エネルギーより高い。両者

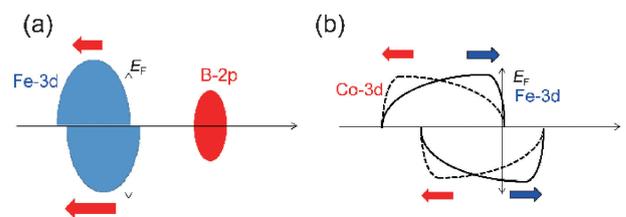


図5 Fe-B系における鉄のコバルト化の概念図。

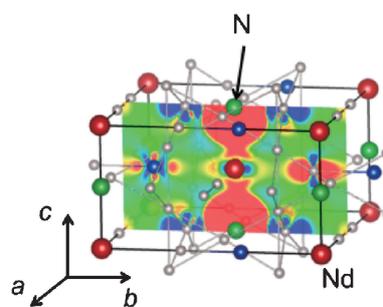
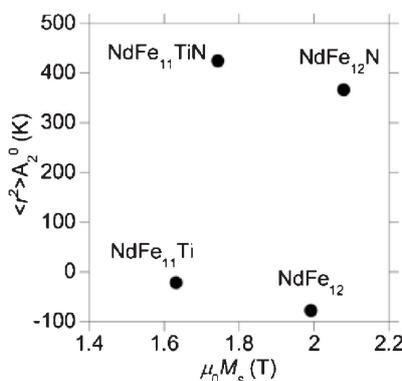


図4 (左)第一原理計算による Nd($\text{Fe}M$)₁₂N の磁化と結晶場係数の結果、(右)窒素による電子密度の変化。赤い領域の電子密度が増加する(文献(8)より転載)。

の軌道混成の結果、Fe-3d バンドに B-2p の成分が少し混じり、軌道反発のためにエネルギー準位が下がる(図 5 (a)). ここで、Fe-3d と B-2p の軌道エネルギー差と波動関数の重なりを考えると、多数スピンバンドよりも少数スピンバンドの方がエネルギーシフトが大きい. その結果、B 近傍の Fe サイトでは、電子数が増加、交換分裂が減少し、磁気モーメントが減少する. これを鉄のコバルト化と呼ぶ. 一方、Co (Co 化した Fe) 周辺の Fe では逆の効果があらわれる. 図 5 (b) に前者(後者)の部分状態密度を赤(青)で示す. 軌道混成(合金化)の効果を考慮すると、前者は低エネルギー側に、後者は高エネルギー側に重みがシフトする. その結果、後者の少数スピンバンドの電子数が減少し、スピンモーメントが増加する. より正確には、電子間相互作用まで考慮すると、この電子数の変化のためにクーロン反発が減少する. その結果、Fe-3d の多数スピンバンドが低エネルギー側にシフトし、Co-3d バンドと一体化する. 以上の議論をまとめると、B 近傍の Fe の磁気モーメントは減少し、その周囲の Fe の磁気モーメントは増大する. NdFe₁₁TiN の第一原理計算の結果⁽⁴⁸⁾では、N の最近接の Fe(8j) サイトで磁気モーメントが減少する一方で、その周囲の Fe(8f) サイトでは増加し、全体として正味の磁気モーメントは増加する. この結果は、金森の提唱した Fe の Co 化を支持する. ただし、磁化の増大の原因としては、軌道混成の効果(化学効果)よりも N による構造変化に起因した効果(磁気体積効果)の方が定量的には大きい. また、N-2p の軌道エネルギーは Fe-3d の軌道エネルギーと同程度で、図 5(a) で説明したような 2p バンドが Fe-3d バンドを押し下げる描像は当てはまらない. このように詳細に見れば、NdFe₁₁TiN での N の役割は、金森の Fe の Co 化の説明と異なるが、いずれにせよ磁化の定量的理解において電子論的な考え方が重要であることに変わりはない. Nd₂Fe₁₄B や NdFe₁₂N を超える新磁石化合物の設計において、鉄リッチ化合物の構造と相安定性に加えて、元素置換や添加による磁性の電子論的な制御が今後の重要な課題である.

5. 実験による NdFe₁₂N_x の作製⁽¹⁰⁾

基板に MgO(100)単結晶を選び、その上に下地層である W(100)をエピタキシャル成長させ、基板温度を650°Cの条件下、Fe と Nd を同時スパッタし、所定組成となるように堆積した. その後、500°Cの窒素雰囲気下で熱処理することで NdFe₁₂N_x 膜の作製を行った. 本実験で下地層として W を選択した理由は NdFe₁₂ との格子ミスフィットが小さく(4.2%)、NdFe₁₂ に拡散、反応しない材料であるからである. XRD 測定より、ThMn₁₂ 構造の(002)、(004)面からの回折ピークが得られ、c 軸が面直方向であるエピタキシャル NdFe₁₂、NdFe₁₂N_x 膜の合成に成功した. 図 6 に W と NdFe₁₂ の界面の HADDF 像を示す⁽⁴⁹⁾. W と得られた NdFe₁₂ の格子定数のミスフィットは約4.2%であり、白線で囲まれた部分にミスフィット転位が見られるが、W 結晶の上に NdFe₁₂ 結晶がヘテロエピタキシャル成長していることがわかる.

磁化測定結果を図 7 に示す⁽¹⁰⁾⁽⁵⁰⁾. 図 7(a)より、室温での α -Fe を含んだ $\mu_0 M_S$ は 1.78 ± 0.02 T、 $\mu_0 H_A$ は 8 T であることがわかる. ここで、 α -Fe の磁化を差し引くために、 α -Fe の体積比率を算出する必要がある. 今回は 2 つの方法で α -Fe の体積比率を算出した. 1 つ目は TEM の断面観察から、面積比を算出し、Fe が12%含まれていることが分かった. 2 つ目は、困難方向の磁化曲線より、ゼロ磁場付近の立

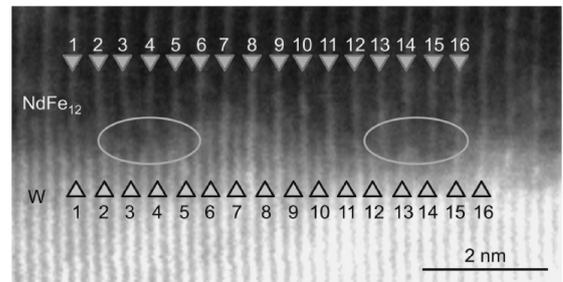


図 6 W と NdFe₁₂ の界面の高分解能 STEM 像.

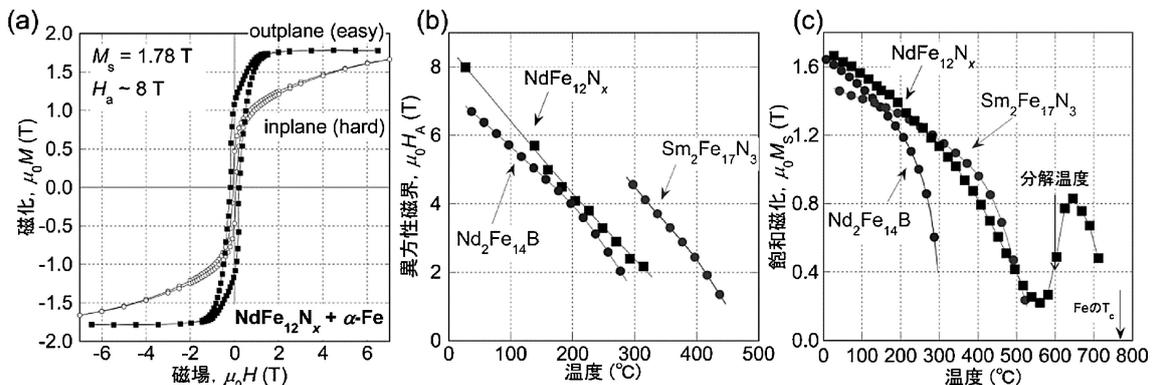


図 7 NdFe₁₂N_x 膜の (a) ヒステリシス曲線、(b) $\mu_0 H_A$ の温度依存性、(c) $\mu_0 M_S$ の温度依存性. (b)、(c) については比較の為 Nd₂Fe₁₄B と Sm₂Fe₁₇N₃ のデータも載せた.

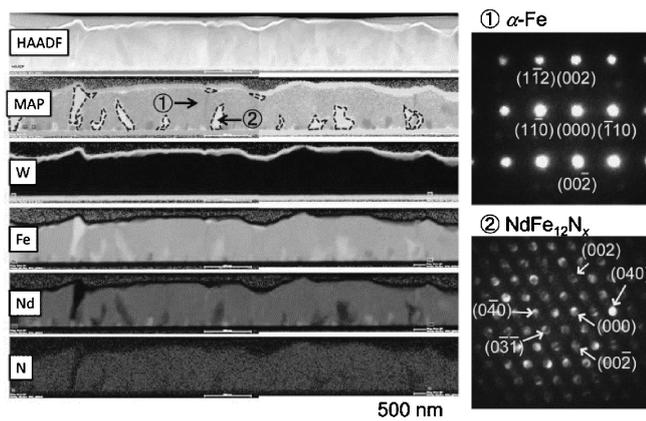


図8 NdFe₁₂N_x膜の断面のSTEM/HAADF像, EDXマッピング像とナノビーム回折像.

ち上がりが見えてFeからの寄与であると仮定すると30%のFeが含まれていることがわかり, これら二つの違いを誤差として扱えば, NdFe₁₂N_xの μ_0M_S は 1.66 ± 0.08 Tと見積もることが出来る. 図7にNdFe₁₂N_xの(b) μ_0H_A と(c) μ_0M_S の温度特性を示した. 比較として, Sm₂Fe₁₇N₃とNd₂Fe₁₄Bも載せている. 室温以上では μ_0H_A , μ_0M_S いずれもNd₂Fe₁₄Bと比べ高い. また, (c)よりNdFe₁₂N_xの T_C は約550°Cであり, Nd₂Fe₁₄Bよりも200°C以上高い. よって, この化合物で磁石を作ることができれば, 現行のネオジウム磁石で耐熱性改善のために加えられている希少で高価なDyの使用が抑えられる可能性がある.

図8に, 膜厚約360 nmのNdFe₁₂N_xのSTEM/HADDF, EDX像を示す⁽⁵⁰⁾. また, ナノビームを用いた電子線回折像も示した. 多少の α -Feは存在するものの, 膜の上部でもNdFe₁₂N_xからの回折が確認できるため, 一旦ThMn₁₂構造ができ始めると, 360 nmまではその構造を保つことができる. この結果はある適切な条件を選ぶことにより, 第三元素なしでもThMn₁₂構造を有するRFe₁₂N_x化合物が合成できることを示唆している. このように永久磁石として高い磁気特性を有するNdFe₁₂N_xであるが, 磁石材料に発展させるためには解決すべき課題も多い. まず, 今回の実験ではWの(100)面の上に成長させることで, NdFe₁₂N_x薄膜を合成できたが, バルク化するために同様のプロセスを経ることは難しい. さらに, 580 °C付近に分解温度が存在することより(図7(c)), Nd₂Fe₁₄Bのように高温で焼結させ, 稠密な成型物を得ることは難しい. よって, NdFe₁₂N_x粉を作製する方法, さらに, 低温での高圧焼結⁽⁵¹⁾などを用いることで, 稠密化する方法を開発することが必要である.

6. まとめと今後の展望

本稿では, 新規磁石材料であるNdFe₁₂N化合物について, 第一原理計算, 実験の両方の側面から述べた. NdFe₁₂Nの可能性について第一原理計算を用いて計算することで, Nd₂Fe₁₄Bに比べ μ_0M_S は高く, μ_0H_A は同等であることが示

唆された. この計算結果を実証するために, W(001)上にNdFe₁₂N_xを作製することに成功し, その μ_0M_S は 1.66 ± 0.08 T, μ_0H_A は8 T, T_C は550°Cであった. これらの値はNd₂Fe₁₄Bに同等, もしくは高い. 本実験では薄膜により第三元素を減らすことが可能になり, 高 μ_0M_S が得られることを証明できた. しかしながら, 実用的な永久磁石材料を開発するには, バルクで作製する必要があり, やはり第三元素の添加によるThMn₁₂構造の安定化は必須である. よって, 高磁化を保ちつつ, α -Feを析出させずにThMn₁₂構造を如何に安定させるか, という課題に尽きる. 今後は, 適切な第三元素の選定とその組成最適化について系統的に調べる必要があり, 理論計算による予測がこれらの実験を加速させ得る.

本研究は文部科学省, 元素戦略磁性材料研究拠点(ESICMM)および, 科学技術振興機構(JST), 戦略的創造研究推進事業(CREST)の支援によって行われた.

文 献

- (1) M. Sagawa *et al.*: J. Appl. Phys., **55**(1984), 2083–2087.
- (2) M. Sagawa, S. Fujimura, H. Yamamoto, Y. Matsuura and S. Hirosawa: J. Appl. Phys., **57**(1985), 4094–4096.
- (3) M. Sagawa, S. Hirosawa, H. Yamamoto, S. Fujimura and Y. Matsuura: Jpn. J. Appl. Phys., **26**(1987), 785–800.
- (4) M. H. Ghandehari: Appl. Phys. Lett., **48**(1986), 548–550.
- (5) C. H. de Groot, K. H. J. Buschow, F. R. de Boer and Kees de Kort: J. Appl. Phys., **83**(1998), 388–393.
- (6) T. Akiya, J. Liu, H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, K. Hioki, A. Hattori and K. Hono: J. Appl. Phys., **115**(2014), 17A766.
- (7) H. Sepehri-Amin, Lihua Liu, T. Ohkubo, M. Yano, T. Shoji, A. Kato, T. Schrefl, K. Hono: Acta Mater., **99**(2015), 297–306.
- (8) T. Miyake, K. Terakura, Y. Harashima, H. Kino and S. Ishibashi: J. Phys. Soc. Jpn., **83**(2014), 043702.
- (9) Y. Harashima, K. Terakura, H. Kino, S. Ishibashi and T. Miyake: JPS Conf. Proc., **5**(2015), 011021/1–8.
- (10) Y. Hirayama, Y. K. Takahashi, S. Hirosawa and K. Hono: Scr. Mater., **95**(2015), 70–72.
- (11) K. H. J. Buschow and A. S. Van Der Goot: Acta Cryst., **B27**(1971), 1085–1088.
- (12) D. Givord, F. Givord, R. Lemaire, W. J. James and J. S. Shah: J. Less-Common Metals, **29**(1972), 389–396.
- (13) S. Sakurada, A. Tsutai, T. Hirai, Y. Yanagida, M. Sahashi, S. Abe and T. Kaneko: J. Appl. Phys., **79**(1996), 4611–4613.
- (14) Hong-Shuo Li, J. M. Cadogan, R. L. Davis, A. Margarian and J. B. Dunlop: Sol. Sta. Comm., **90**(1994), 487–492.
- (15) J. V. Florio, R. E. Rundle and A. I. Snow: Acta Cryst., **5**(1952), 449–457.
- (16) S. Suzuki, N. Inoue and T. Miura: IEEE Trans. Mag., **28**(1992), 2005–2009.
- (17) T. Iriyama, K. Kobayashi, N. Imaoka and T. Fukuda: IEEE Trans. Mag., **28**(1992), 2326–2331.
- (18) K. Ohashi, Y. Tawara and R. Osugi: J. Less-Common Met., **139**(1988), L1–L5.
- (19) I. Felner *et al.*: J. Magn. Magn. Mater., **38**(1983), 172–182.
- (20) D. B. De Mooij and K. H. J. Buschow: J. Less-Common Met., **136**(1988), 207–215.
- (21) K. Ohashi, T. Yokoyama, R. Osugi and Y. Tawara: IEEE Trans. Mag., **23**(1987), 3101–3103.
- (22) B. Fuquan, J. L. Wang, O. Tegus, W. Dagula, N. Tang, F. M. Yang, G. H. Wu, E. Brück, F. R. de Boer and K. H. J. Buschow: J. Magn. Magn. Mater., **290–291**(2005), 1192.

