

## Sm-Fe-N 系磁石の磁気特性

齋藤哲治

(千葉工業大学)

Magnetic properties of Sm-Fe-N magnets

Tetsuji Saito

(Chiba Institute of Technology)

### はじめに

Sm-Fe-N 合金粉末は高温で分解するため Nd-Fe-B 磁石とは異なり、焼結により固化成形できないことが欠点となっていた。そのため、現在 Sm-Fe-N 磁石はボンド磁石として使用されている。最近、新しい固化成形法として Nd-Fe-B アモルファス合金粉末などをアモルファスのまま固化成形できる冷間圧縮せん断法が開発された。この冷間圧縮せん断法は冷間で粉末を圧縮せん断することを特徴とする<sup>(1)</sup>。そのため、高温で分解する Sm-Fe-N 合金粉末も冷間圧縮せん断法により固化成形できることがわかってきた<sup>(2)</sup>。しかし、冷間圧縮せん断法では板状の試料しか作製できない。そこで、放電プラズマ焼結法により Sm-Fe-N 合金粉末が固化成形できるかどうかについて検討したところ、高温で分解する Sm-Fe-N 合金粉末も放電プラズマ焼結法により固化成形できることがわかってきた。本研究では放電プラズマ焼結法により作製した Sm-Fe-N 磁石の磁気特性について調べたので報告する。

### 実験方法

原料粉末として TbCu<sub>7</sub> 型および Th<sub>2</sub>Zn<sub>17</sub> 型の 2 種類の Sm-Fe-N 合金粉末を用いた。まず、これらの Sm-Fe-N 合金粉末の固化成形を冷間圧縮せん断法で試みた。なお、雰囲気は大気中、温度は室温で行った。次に Sm-Fe-N 合金粉末の固化成形を放電プラズマ焼結法で試みた。なお、焼結条件としては、雰囲気は真空中、焼結温度は 673–873K、焼結圧力は 100MPa とした。得られた試料の密度はアルキメデス法で測定した。得られた試料の構造と組織は、X 線回折装置、走査型電子顕微鏡および EPMA で調べた。また得られた試料の熱磁気特性は振動試料型磁力計で、ヒステリシス曲線は振動試料型磁力計で測定した。

### 結果および考察

冷間圧縮せん断法では TbCu<sub>7</sub> 型および Th<sub>2</sub>Zn<sub>17</sub> 型の Sm-Fe-N 合金粉末ともほとんど分解することなくバルクの磁石に固化成形できることが、また得られた Sm-Fe-N 磁石は原料粉末と同様に高い磁気特性を示すことがわかった。しかし、放電プラズマ焼結法では Th<sub>2</sub>Zn<sub>17</sub> 型の Sm-Fe-N 合金粉末は低温でも一部分解してしまうことが、また高温 (873K) では完全に分解してしまうことがわかった。それに対して、TbCu<sub>7</sub> 型の Sm-Fe-N 合金粉末も高温では完全に分解してしまうが、低温では分解することなく固化成形できることがわかった。

図 1 に TbCu<sub>7</sub> 型の Sm-Fe-N 合金粉末と放電プラズマ焼結法により作製した TbCu<sub>7</sub> 型の Sm-Fe-N 磁石のヒステリシス曲線を示す。放電プラズマ焼結法により作製した TbCu<sub>7</sub> 型の Sm-Fe-N 磁石は原料粉末とほぼ同等の高い磁気特性を示すことがわかった。

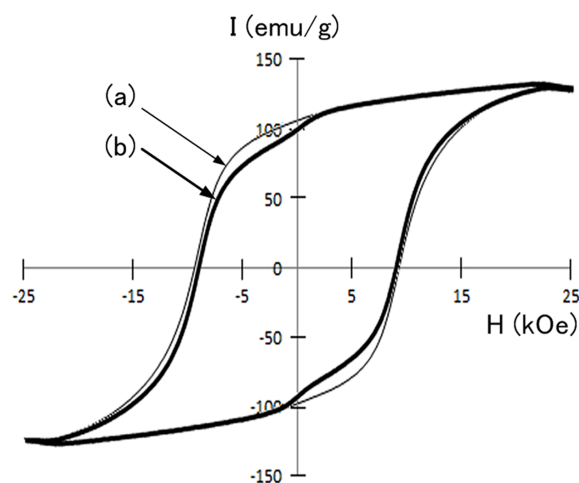


Fig.1 Hysteresis loops of (a) Sm-Fe-N powder and (b) Sm-Fe-N magnet produced by spark plasma sintering method.

### 参考文献

- 1) T. Saito, H. Takeishi, and N. Nakayama, J. Mater. Res., vol.20, No.3, pp.563-566 (2005).
- 2) T. Saito, H. Sato, H. Takeishi, and N. Nakayama, Appl. Phys. Lett. vol. 89, 162511 (2006).

面内磁気異方性を持つエピタキシャル  $RCo_5$  規則合金膜の構造解析

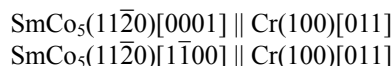
堀田裕介・山田真・鈴木中・大竹充・二本正昭・桐野文良\*・稲葉信幸\*\*  
(中央大, \*東京藝大, \*\*山形大)

Structural Characterization of  $RCo_5$  Ordered Alloy Epitaxial Thin Films with In-plane Magnetic Anisotropies  
Yusuke Hotta, Makoto Yamada, Ataru Suzuki, Mitsuru Ohtake,  
Masaaki Futamoto, Fumiyoshi Kirino\*, and Nobuyuki Inaba\*\*  
(Chuo Univ., \*Tokyo Univ Arts, \*\*Yamagata Univ.)

**はじめに** 希土類金属 ( $R$ ) と  $3d$  強磁性遷移金属の  $Co$  からなる  $RCo_5$  規則合金は高い  $K_u$  特性を示し, その薄膜は薄膜磁石, アクチュエータ, マイクロモータなどへの応用に向けた研究が行われている. これまで,  $(100)$  もしくは  $(211)$  配向の  $W^{1)}$  や  $Cr^{2)}$ ,  $Fe^{3)}$  などの  $bcc$  金属下地層を用いることにより,  $c$  軸が面内に存在するエピタキシャル  $SmCo_5$  膜の形成が報告されている. 本研究では,  $MgO$  単結晶基板の上にヘテロエピタキシャル成長させた  $Cr(100)$  および  $Cr(211)$  下地層上に種々の希土類元素を用いた  $RCo_5$  規則合金膜の形成を行い, 膜形成条件と膜構造の関係を調べた.

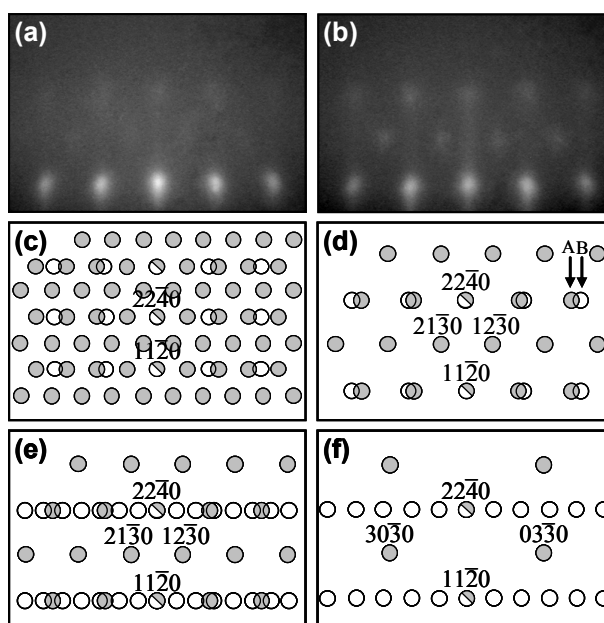
**実験方法** 膜形成には超高真空分子線蒸着装置を用いた.  $MgO(100)$  および  $MgO(110)$  基板に, それぞれ, ヘテロエピタキシャル成長させた  $Cr(100)$  および  $Cr(211)$  下地層上に  $20\text{ nm}$  厚の  $R$  と  $Co$  の組成比が  $1:5$  となる組成で基板温度  $500\text{ }^\circ\text{C}$  で膜形成した. 構造評価には RHEED および XRD, 磁気特性評価には VSM を用いた.

**実験結果** Fig. 1(a) および (b) に  $Cr(100)$  下地層上に  $Sm-Co$  膜形成中に観察した RHEED パターンを示す. 形成初期段階から製膜後まで, Fig. 1(d) の  $SmCo_5(11\bar{2}0)$  表面の形成を示す回折パターンが観察されており, エピタキシャル  $SmCo_5$  膜が得られていることが分かる. RHEED 解析により決定したエピタキシャル方位関係は以下の通りである.

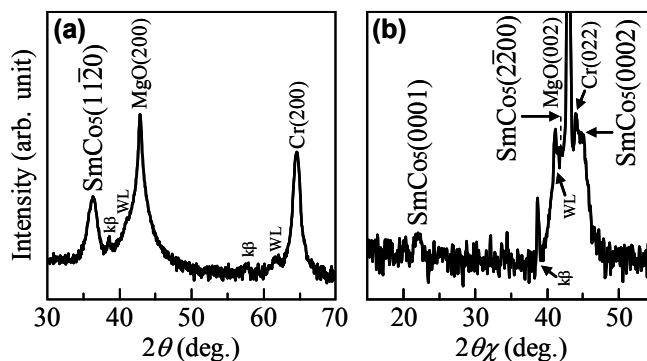


$SmCo_5$  膜は,  $c$  軸が面内に存在し, 互いに直交した方位関係を持つ 2 つのバリエーションから構成されていることが分かった. Fig. 2 に XRD パターンを示す. 面外パターンでは,  $SmCo_5(11\bar{2}0)$  反射が認められる. 面内パターンでは,  $SmCo_5(0002)$  基本反射に加え,  $SmCo_5(0001)$  超格子反射も観察されており,  $RT_5$  型構造に規則化した  $SmCo_5$  膜が形成されていることが分かる. 当日は  $Sm$  以外の  $R$  元素を用いた  $RCo_5$  膜についても報告する.

**参考文献** 1) E. E. Fullerton *et al.*: *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 2438 (1996). 2) E. E. Fullerton *et al.*: *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 1579 (1997). 3) M. J. Pechan *et al.*, *J. Appl. Phys.* **87** 6686 (2000).



**Fig. 1** (a, b) RHEED patterns observed during  $Sm-Co$  deposition on  $Cr(100)$  underlayer at  $500\text{ }^\circ\text{C}$ . The  $Sm-Co$  film thicknesses are (a)  $5$  and (b)  $20\text{ nm}$ . (c-f) Schematic diagrams of RHEED patterns simulated for  $(11\bar{2}0)$  surfaces of (c)  $Sm_2Co_{17}$ , (d)  $SmCo_5$ , (e)  $Sm_2Co_7$ , and (f)  $SmCo_3$  crystals.



**Fig. 2** (a) Out-of-plane and (b) in-plane XRD patterns of an  $Sm-Co$  film deposited on  $Cr(100)$  underlayer at  $500\text{ }^\circ\text{C}$ .

Cu(111)下地層上におけるエピタキシャル  $R\text{Co}_5$  規則合金薄膜の形成

山田真・堀田裕介・鈴木中・大竹充・二本正昭・桐野文良\*・稲葉信幸\*\*  
(中央大, \*東京藝大, \*\*山形大)

Preparation of Epitaxial  $R\text{Co}_5$  Ordered Alloy Thin Films on Cu(111) Underlayers

Makoto Yamada, Yusuke Hotta, Ataru Suzuki, Mitsuru Ohtake,  
Masaaki Futamoto, Fumiyo Kirino\*, and Nobuyuki Inaba\*\*  
(Chuo Univ., \*Tokyo Univ. Arts, \*\*Yamagata Univ.)

**はじめに**  $R\text{Co}_5$  ( $R$ : 希土類元素) 規則合金は  $10^7 \sim 10^8 \text{ erg/cm}^3$  オーダーの高い  $K_u$  を持つものが多く, そのため, これらの薄膜は高密度磁気記録媒体などへの応用に向けて研究されている. これまで, Cu(111)下地層を用いることにより, 磁化容易軸である  $c$  軸が面直に向いた  $\text{SmCo}_5$  薄膜が形成されることが報告されている<sup>1-3)</sup>. 薄膜の基本構造や磁気特性を調べるためには, 基板結晶に対して膜の結晶方位を制御できるエピタキシャルを用いることが有効である. しかしながら,  $\text{SmCo}_5$  合金膜以外の磁化容易軸が面直方向に向いたエピタキシャル  $R\text{Co}_5$  膜の形成例は殆ど報告されていない. 本研究では,  $R$  元素として, Y や Gd などを用いたエピタキシャル  $R\text{Co}_5$  膜の形成を試みた.

**実験方法** 薄膜作製には超高真空 MBE 装置を用いた. MgO(111)基板上に 20 nm 厚の  $R\text{Co}_5$  (at. %) ( $R = \text{Y, Gd, など}$ ) 合金膜を形成した. 製膜時の基板温度を  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  とした. 構造評価には RHEED および XRD を, 磁化曲線測定には VSM を用いた.

**実験結果** Fig. 1(a)に Y-Co 膜に対して観察を行った RHEED パターンを示す. 形成初期過程から鮮明な回折パターンが観察されており, Fig. 1(b-2)に示す  $RT_5(0001)$ 面の回折パターンと一致していることが分かる. このことからエピタキシャル  $\text{YCo}_5(0001)$  膜が形成されていることが確認された. また, Fig. 1(b-2)中の A, B に示すような異なる結晶方位関係を表す 2 つの回折パターンが重畳して現れている. よって作製した Y-Co 膜は双晶エピタキシャル膜であることが分かった. RHEED 解析から決定したエピタキシャル方位関係は以下の通りである.

$$\text{YCo}_5(0001)[\bar{1}1\bar{2}0], [\bar{1}100] \parallel \text{Cu}(111)[\bar{1}1\bar{2}]$$

Fig. 2 に 20 nm 厚の Y-Co 膜から得られた面外 XRD スペクトルを示す.  $\text{YCo}_5(0002)$  基本反射に加え,  $\text{YCo}_5(0001)$  超格子反射が得られていることから, 規則構造を持つ合金膜が形成されていることを確認できる. 当日は, 他の  $R$  元素を用いた結果についても報告する.

**参考文献** 1) S. Takei *et al.*: *J. Magn. Magn. Mater.*, **272-276**, 1703 (2004). 2) J. Sayama *et al.*: *J. Phys. D*, **37**, L1 (2004). 3) M. Ohtake *et al.*: *J. Cryst. Growth*, **311**, 2251 (2009).

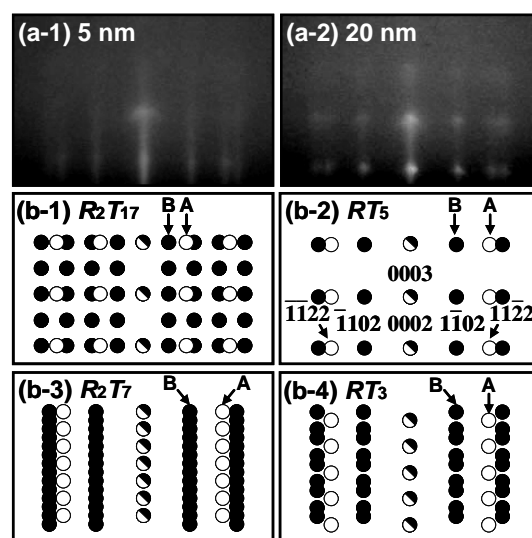


Fig. 1 (a) RHEED patterns of a Y-Co film observed during deposition on Cu(111) underlayer at  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ . The film thicknesses are (a-1) 5 and (a-2) 20 nm. (b) Schematic diagrams of RHEED patterns simulated for (0001) surfaces with (b-1)  $R_2T_{17}$ , (b-2)  $RT_5$ , (b-3)  $R_2T_7$ , and (b-4)  $RT_3$  ordered structure.

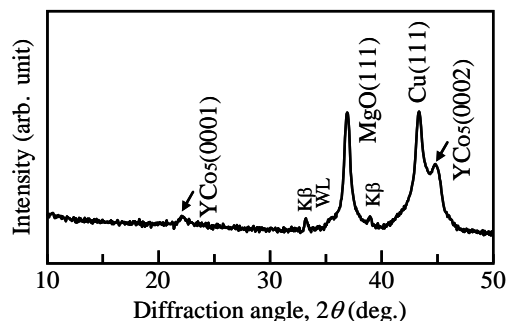


Fig. 2 Out-of-plane XRD pattern of a Y-Co film deposited on Cu(111) underlayer at  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ .

# ドロップレット低減による Sm-Co/ $\alpha$ -Fe 積層型 ナノコンポジット厚膜磁石の磁気特性改善

牧原峻佑、藤昭徳、柳井武志、中野正基、福永博俊

(長崎大学大学院 工学研究科)

Improvement in magnetic properties of PLD-made Sm-Co/ $\alpha$ -Fe multi-layered nanocomposite film-magnets due to suppression of droplets

S. Makihara, A. Tou, T. Yanai, M. Nakano, H. Fukunaga  
(Nagasaki University)

## はじめに

Sm-Co/ $\alpha$ -Fe ナノコンポジット磁石は高いキュリー温度、高い飽和磁化を有することから高温で使用される高性能磁石の候補として挙げられる<sup>(1)</sup>。我々は、600~800 層の積層構造 (一層の厚み: 20~30nm) を有する等方性厚膜磁石を PLD 法を用いて作製し、室温において  $100 \text{ kJ/m}^3$ 、 $150^\circ\text{C}$ において  $60 \text{ kJ/m}^3$ の  $(BH)_{\text{max}}$  を有する磁石膜を報告した<sup>(2)</sup>。しかしながら、磁石膜にはドロップレットと呼ばれる微粒子が存在し、ナノオーダーの積層構造の妨げとなっていることが懸念される。

そこで本研究では、補助レーザを用いて Sm-Co/ $\alpha$ -Fe 積層型ナノコンポジット磁石膜のドロップレットを低減し、その磁気特性を改善した。

## 実験方法

積層型ナノコンポジット磁石の作製には、 $\text{Sm}_{1.9}\text{Co}_5$  合金と  $\alpha$ -Fe の複合ターゲット (面積比 1:1) を用いた。回転するターゲットに Nd:YAG レーザ (主レーザ:  $\lambda=355 \text{ nm}$ ) を照射し、対向する Ta 基板にターゲット物質を堆積させた。その際、ターゲットから放出されたドロップレットが基板に到達するのを防ぐため、主レーザに同期させた補助レーザを飛行するドロップレットに照射し (遅延時間  $t_d$ )、ドロップレットを再アブレーションした (Fig.1)。成膜後、膜表面の SEM 観察及び平均表面粗さ  $R_a$  の測定により、ドロップレットの増減を定性的に評価した。

なお、成膜直後の Sm-Co 層は非晶質状態にあったので、パルス熱処理により磁氣的に硬化させた。

## 実験結果及び考察

Fig.2 に補助レーザの遅延時間  $t_d$  に対する  $R_a$  の変化を示す。補助レーザを用いることで膜表面の平均粗さが小さくなることが了解される。このことは SEM 観察画像からも確認される。

Fig.3 に角型比を示している。補助レーザを使用することで角型比が向上している。これは、ドロップレットの抑制したことで、Sm-Co 層および  $\alpha$ -Fe 層間の交換結合が有効に機能するようになったためと考えられる。

その結果、 $(BH)_{\text{max}}$  は補助レーザを使用しないものに比べて約 10% 向上し、 $H_c=357 \text{ kA/m}$ 、 $J_r=1.06 \text{ T}$ 、 $(BH)_{\text{max}}=110 \text{ kJ/m}^3$  の特性が得られた。

## 参考文献

- (1) H. Fukunaga et al., IEEE Trans. Magn. **49**, 3240 (2013).
- (2) H. Fukunaga et al., IEEE Trans. Magn. **50**, 2101504 (2014).

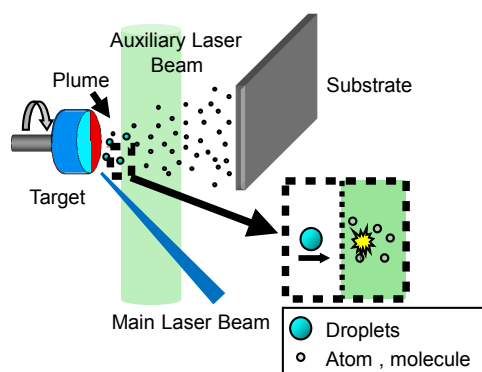


Fig.1 Experimental setup.

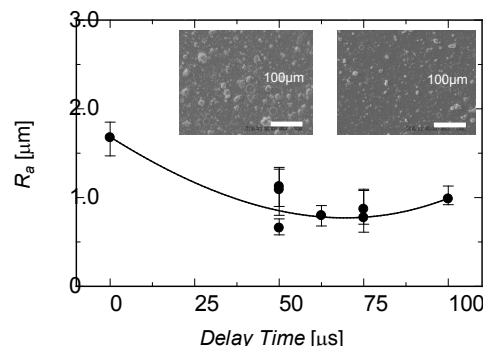


Fig.2 Average surface roughness  $R_a$  of Sm-Co/ $\alpha$ -Fe multi-layered films as a function of delay time of auxiliary laser.

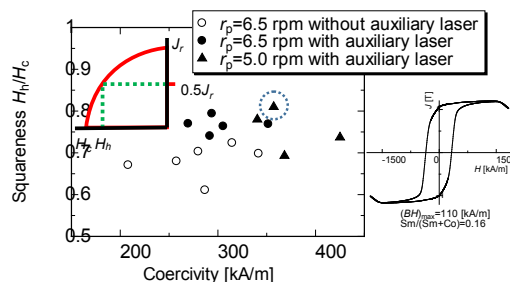


Fig.3 Squareness of demagnetization curve as a function of coercivity, together with hysteresis loop for the film shown by the dotted circle. The squareness is given by  $H_w/H_c$  which are defined in the inset.

## アークプラズマ蒸着により作製した Fe 系ナノ粒子の磁気特性

松浦昌志, 山本鉄郎, 手束展規, 杉本諭  
(東北大学 大学院工学研究科)

Magnetic properties of Fe-based nano-particles prepared by arc-plasma deposition

M. Matsuura, T. Yamamoto, N. Tezuka, and S. Sugimoto  
(Graduate school of Engineering, Tohoku University)

### 諸言

Fe 系ナノ粒子はこれまで、液相法や気相法などの様々な方法を用いて作製されてきた。気相法の一つであるアークプラズマ蒸着法は金属ナノ粒子を作製する方法であるが<sup>[1]</sup>、さらに本手法は、金属ナノ粒子を基材となる粉末表面に担持させることが可能といった特徴を有している。しかしながら、本手法で Fe 系ナノ粒子を作製し、その磁気特性を調べた例はない。そこで本研究では、アークプラズマ蒸着法を用いて、安定酸化物である SiO<sub>2</sub> 粉末に Fe 系粒子を堆積させたときの組織と磁気特性を調べた。

### 実験方法

試料は、到達真空度が  $2 \times 10^{-4}$  Pa 以下のアークプラズマ蒸着装置を用いて作製した。ターゲットとして Fe-Co, Fe-Pt 合金を用い、平均粉末粒径が 70 nm の SiO<sub>2</sub> 粉末上に堆積した。なお、プロセスガスとして Ar+He 混合ガスを用い、100~1000 ショットだけ堆積した。さらに、得られた粉末を  $10^{-3}$  Pa 以下の真空雰囲気下で熱処理した。得られた粉末を 1.6 MA/m の外部磁場中で配向した後、6.4 MA/m のパルス磁場で着磁し、減磁曲線を VSM で測定した。粉末粒径ならびに結晶構造の評価は加速電圧が 200 V の高分解能 TEM を用いて行った。

### 実験結果

Fig. 1 に、SiO<sub>2</sub> 粉末上に堆積させた Fe-Co 系ナノ粒子の HR-TEM 像を示した。Fig. 1 より、SiO<sub>2</sub> 粉末上に、5~10 nm の粉末粒径を有する Fe-Co 系ナノ粒子がみられた。このことから、アークプラズマ蒸着法により、SiO<sub>2</sub> 粉末上に分散性よく Fe-Co 系ナノ粒子を作製することができた。この Fe-Co 系ナノ粒子の粉末粒径は、ショット数の増大に伴い大きくなる傾向がみられた。

Fe-Pt 系についても同様の傾向がみられ、10~20 nm 程度の Fe-Pt 系ナノ粒子がアークプラズマ蒸着により得られ、ショット数の増加に伴いその粒径が増大する傾向がみられた。制限視野回折(SAD)により Fe-Pt 系粒子の構造解析を行った結果、熱処理により規則化が進行し、L1<sub>0</sub> FePt 相が出現することが分かった。さらに、この Fe-Pt 系粉末の保磁力は熱処理に伴い増大することが明らかになった。

### 参考文献

[1]阿川ら, ULVAC TECHNICAL JOURNAL, 65 (2003) 1-5.

### 謝辞

本研究の一部は、学技術振興機構の戦略的創造研究推進事業 (JST-CREST) ならびに、文部科学省の委託事業である元素戦略磁性材料研究拠点の支援の下で行われました。

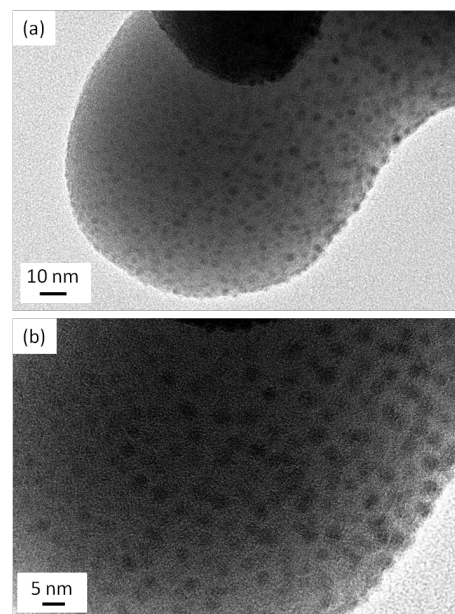


Fig. 1 HR-TEM images of Fe-based nano-particles prepared by arc-plasma deposition.