

Nanoparticle Approach to the Formation of $\text{Sm}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{11}\text{Ti}$ Particles

J. Kim¹, T. T. Trinh¹, R. Sato¹ and T. Teranishi¹

¹ Institute for Chemical Research, Kyoto University, Uji, Japan.

Recently, thin films of $\text{Sm}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{12}$ compounds ($0 \leq x \leq 0.3$) have been successfully synthesized [1] and they showed the excellent intrinsic hard magnetic properties, *i.e.*, M_s of 1.78 T, H_A of 12 T, and T_C of 859 K. On the other hand, to obtain the isolated particles of RFe_{12} compounds, we need a nonmagnetic stabilizer, *i.e.*, $\text{R}(\text{Fe},\text{M})_{12}$ (M: Ti, V, Cr, Mn, Mo, W, Al, or Si), for maintaining the ThMn_{12} structure due to the thermodynamic instability. However, these stabilizers lead the decrease of a saturation magnetization by substituting with Fe sites. Element Ti can stabilize the ThMn_{12} structure with the smallest amount among the above stabilizers [2]. On the other hand, a reduction diffusion (RD) process was found to be an effective synthesis method for $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ particles [3,4] because this process can produce the equiaxed-shape particles with the lower temperature than metal melting method. In this study, we focus on the synthesis of a single-phase $\text{Sm}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{11}\text{Ti}$ ($0 \leq x \leq 0.3$) particles and the investigation on the magnetic properties depending on the RD times. First, the mixture of Sm acetate, Fe acetate, Co acetate, and Ti isopropoxide was chemically reacted in organic solvents to obtain the metal-oxides nanoparticles (NPs). Then, these NPs were calcined to remove organic ligands and the H_2 reduction and RD process with Ca metal were conducted to reduce the metal ions. Finally, the products were washed with N_2 -purged mQH_2O to remove CaO and the remaining Ca metal.

Figure 1 shows the XRD patterns of $\text{Sm}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{11}\text{Ti}$ particles with different RD times at 1223 K. Nearly single-phase $\text{Sm}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{11}\text{Ti}$ with <1wt% impurities ($(\text{Fe}-\text{Co})_2\text{Ti}$ and/or Fe-Co) was produced by the RD process for 1/6-1 h. On the other hands, the RD process for 2 h gave a larger amount of impurity assigned at around 44.8° due to the evaporation of Sm, as seen in Fig.1. Figure 2 shows the SEM images and the coercivities of $\text{Sm}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{11}\text{Ti}$ particles depending on the RD times. The H_c increased with decreasing the RD time because both growth and fusion of particles were suppressed to maintain the equiaxed-shape of particle, as seen in SEM images of Fig. 2 (SEM images).

Reference

- 1) Y. Hirayama *et al.*, Scripta Materialia, **138** (2017) 62–65
- 2) K H J Buschow, Report on Progress in Physics, **54** (1991) 1123
- 3) S. Okada *et al.*, AIP ADVANCES **7** (2017) 056219
- 4) J. Kim *et al.*, Chemistry Letters, in press.

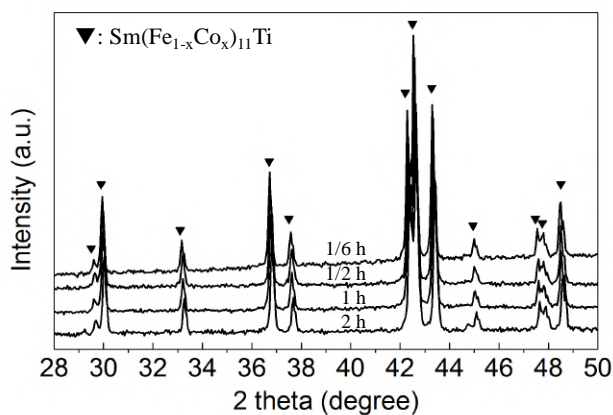


Fig. 1 XRD patterns of $\text{Sm}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{11}\text{Ti}$ particles depending on RD times (1/6, 1/2, 1, and 2 h) at 1233 K.

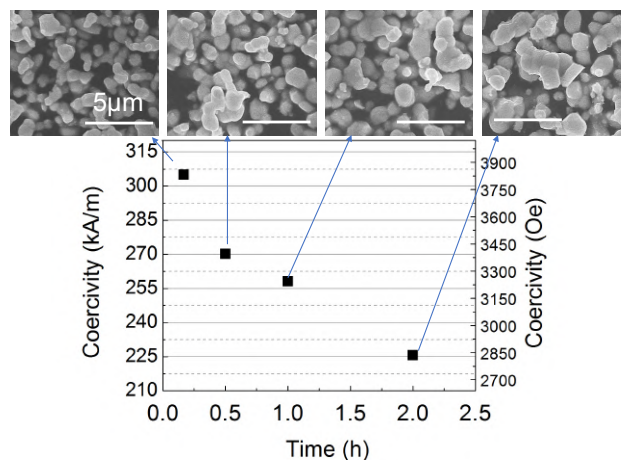


Fig. 2 SEM images (upper) and coercivities (down) of $\text{Sm}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{11}\text{Ti}$ particles depending on RD times at 1233 K.

Sm(Fe,Ti)₁₂ エピタキシャル微粒子薄膜の作製

近藤司¹、岡本聡^{1,2}、菊池伸明¹、北上修¹
(¹東北大、²ESICMM, NIMS)

Attempt for epitaxially grown particulate Sm(Fe, Ti)₁₂ films with high coercivity
T. Kondo¹, S. Okamoto^{1,2}, N. Kikuchi¹, O. Kitakami¹
(¹Tohoku Univ., ²ESICMM, NIMS)

はじめに

現在、Nd₂Fe₁₄B 磁石が最高性能の永久磁石として HDD、EV などに幅広く利用されているが、さらなる高性能磁石として、Nd₂Fe₁₄B 磁石を超える新規永久磁石の開発が切望されている。近年、ThMn₁₂ 構造をもつ R-Fe₁₂ (R:希土類元素)薄膜が Nd₂Fe₁₄B 磁石を超える磁気特性が報告され¹⁾²⁾、大きな注目を集めている。しかし、R-Fe₁₂ 系磁石材料について、種々の検討にも関わらず保磁力 H_c は 1T 以下に留まっており、 $H_c/H_k < 0.1$ となっている³⁾⁴⁾。本研究では、保磁力発現の原理検証を目的として SmFe₁₂ 及び Sm(Fe,Ti)₁₂ 薄膜のエピタキシャル成長を行った。これまでの報告では V が下地膜として報告されているが、V/SmFe₁₂ 界面での拡散が確認されているため、保磁力発現の原理検証には不適當と思われる。そのため、ここでは W 下地膜を用いて検討を行った。

実験方法

成膜方法にはスパッタ法を用いた。作製試料は MgO sub. / W (20) / SmFe₁₂ (30) / W (10) (単位 : nm) とした。結晶方位の関係は、MgO (001)[100]||W(V) (001)[110]||SmFe₁₂ (001)[100]となっている。作製した薄膜試料の評価は、X 線回折(XRD)、原子間力顕微鏡(AFM)、走査電子顕微鏡(SEM)、振動試料型磁力計(VSM)、異常ホール効果(AHE)測定を用いて行った。

実験結果

Figure 1 に作製した SmFe₁₂ 薄膜の XRD の測定結果を示す。スパッタレートや基板温度を最適化させることで、SmFe₁₂002、004 のピークがそれぞれ 37.4°、79.7° 付近に観測されている。また α -Fe 由来のピークは確認されず、W 下地上での SmFe₁₂ 相のエピタキシャル成長に成功した。また、Ti の有無に対して SmFe₁₂ のピークに差が生じているが、Ti を過剰に添加していることが原因と考えられる。Figure 2 面直方向の磁化曲線を示す。Ti 添加なしの場合は保磁力が 0.2T 程度であるが、Ti 添加により 0.7T に増加した。今後は Ti 組成比の確認とともに、更なる保磁力の増大に向けて、成膜条件や熱処理を検討する。

参考文献

- 1) Y. Hirayama et al. Scr. Mater. 138,62 (2017)
- 2) Y. Hirayama et al. Scr. Mater. 95, 70 (2015)
- 3) D. Ogawa et al. Scr. Mater. 164,140 (2019)
- 4) T. Sato et al. J. Appl. Phys. 122, 053903 (2017)

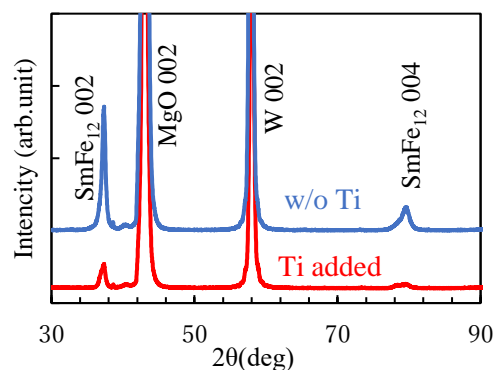


Figure1 XRD profiles of SmFe₁₂ and Sm(Fe, Ti)₁₂ thin films

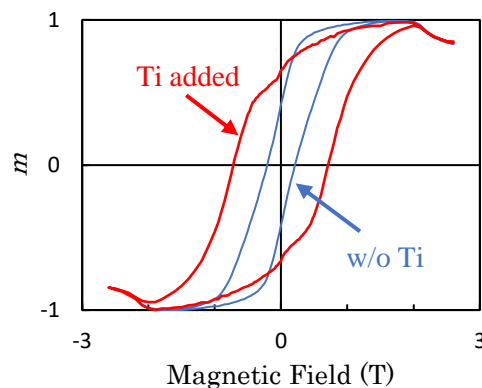


Figure2 Perpendicular magnetization curves of SmFe₁₂ and Sm(Fe, Ti)₁₂ films

SmFe₁₂系磁石の磁気特性

齋藤哲治、渡辺文也
(千葉工業大学)

Magnetic properties of SmFe₁₂ magnets

Tetsuji Saito, Fumiya Watanabe
(Chiba Institute of Technology)

はじめに

高性能な Nd-Fe-B 磁石が開発されて以来希土類磁石の研究が精力的に行われ、これまでに Sm-Fe-N 磁石などの希土類磁石が開発されてきた。しかし最近、希土類金属と遷移金属の新しい金属間化合物として 1-12 型や 5-17 型などの金属間化合物が注目されている^{1,2)}。そこで希土類金属と遷移金属の合金として Sm-Fe 合金を選び、急凝固法により作製した Sm-Fe 合金の構造と磁気特性について調べたところ、急凝固法により 5-17 型の Sm₅Fe₁₇ 系磁石が作製できることがわかった³⁾。また、1-12 型の SmFe₁₂ 系磁石も急凝固法により作製できることがわかってきた⁴⁾。本研究では急凝固法により作製した SmFe₁₂ 系合金急冷薄帯の磁石化を放電プラズマ焼結法で試みた。得られた SmFe₁₂ 系磁石の構造と磁気特性の関係について報告する。

実験方法

アルゴン雰囲気中高周波溶解法により作製した SmFe₁₂ 合金および SmFe₁₂ 合金の Fe の一部を Ti, V など置換した SmFe₁₂ 系合金を原料に用いた。得られた合金を底にノズルを有する石英管に入れた後アルゴン雰囲気中高周波溶解を行い溶湯とし、得られた溶湯をノズルから銅ロール上に噴射することにより急凝固した。得られた試料は幅 1-2mm、厚さ 10-20 μm の急冷薄帯であった。得られた急冷薄帯を粉砕した Sm-Fe 系合金粉末の固化成形は放電プラズマ焼結法で行った。なお放電プラズマ焼結は、焼結温度 773-1073 Kで行った。得られた試料の構造は X 線回折装置 (XRD)、試料の組織は透過電子顕微鏡 (TEM) で調べた。また、得られた試料の磁気特性は振動試料型磁力計 (VSM) で測定した。

結果および考察

急凝固法で作製した SmFe₁₂ 合金急冷薄帯は放電プラズマ焼結法で固化成形できることがわかった。また SmFe₁₂ 合金の Fe の一部を Ti, V など置換した SmFe₁₂ 系合金急冷薄帯も同様に固化成形できることがわかった。得られた SmFe₁₂ 系磁石の磁気特性を調べたところ、放電プラズマ焼結法で作製した SmFe₁₂ 系磁石の磁気特性は SmFe₁₂ 系磁石の組成と放電プラズマ焼結条件に大きく依存することがわかった。図 1 に放電プラズマ焼結法で作製した Sm(Fe, Ti)₁₂ 磁石のヒステリシス曲線を示す。放電プラズマ焼結法で作製した SmFe₁₂ 磁石はあまり大きな保磁力を示さないが、SmFe₁₂ 磁石の Fe の一部を Ti で置換した Sm(Fe, Ti)₁₂ 磁石は 5kOe を超える大きな保磁力を示すことがわかった。現在は SmFe₁₂ 系磁石の更なる保磁力の向上を目指して、最適組成と最適焼結条件について検討している。

参考文献

- 1) F. R. De Boer, Y. K. Huang, D. B. De Mooij, and K. H. J. Buschow, *J. Less-Common Met.*, vol.135 (1987) 199.
- 2) F. J. G. Landgraf, G. S. Schneider, V. Villas-Boas, and F. P. Missell, *J. Less-Common Met.*, vol.163 (1990) 209.
- 3) T. Saito, *J. Alloys Compd.*, vol. 440 (2007) 315.
- 4) T. Saito, H. Miyoshi, and D. N Hamane, *J. Alloys Compd.*, vol. 519 (2012) 144.

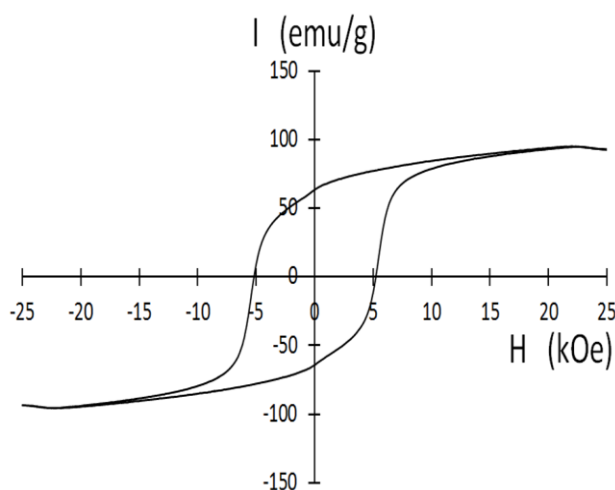


Fig.1 Hysteresis loop of Sm(Fe,Ti)₁₂ magnets prepared by the spark plasma sintering method.

微細加工した熱間加工 Nd-Fe-B 磁石の磁化反転素過程計測

蓬田貴裕¹, 菊池伸明¹, 岡本聡^{1,2}, 北上修¹, H. Sepehri-Amin²,

大久保忠勝², 宝野和博², 日置敬子³, 服部篤⁴

(東北大学¹, ESICMM, NIMS², 大同特殊鋼(株)³, (株)ダイドー電子⁴)

Detection of elemental magnetization reversal events in a micropatterned hot-deformed Nd-Fe-B magnet

T. Yomogita¹, N. Kikuchi¹, S. Okamoto^{1,2}, O. Kitakami¹, H. Sepehri-Amin²,

T. Ohkubo², K. Hono², K. Hioki³, and A. Hattori⁴

(¹Tohoku Univ., ²ESICMM, NIMS, ³Daido Steel Co. Ltd., ⁴Daido Electronics Co. Ltd.)

はじめに

バルク永久磁石における磁化反転は、膨大な数の反転核生成ならびに磁壁デピニング現象が同時多発的に生じている。磁石の保磁力機構の解明には、磁化反転素過程計測を行い、熱揺らぎ理論に基づく解析を行うことが本質的に重要と考える。そのためには、磁化反転素過程現象の繰り返し再現性が必要であり、試料の微細化と超高感度な磁化計測が要求される。そこで本研究では熱間加工 Nd-Fe-B 磁石を集束イオンビーム (FIB) により微細加工し、異常ホール効果 (AHE) による計測を試みた。熱間加工磁石は直径 300 nm, 厚み 70 nm 程度の板状粒子が緻密に配列した組織構造を有しており²⁾, 微細加工による加工ダメージが表層のみに限定されると期待できる。AHE 測定の実験強度は原理的に試料サイズに依存しないため、AHE クロスを微小化することで、微小領域の超高感度磁気測定が可能である。これまでにバルク熱間加工磁石の磁気特性を保持したまま、数マイクロンサイズまでの微細化が可能であることを確認している。今回は、検出領域を 1 μm 程度のサイズにまで微細化して AHE 測定を行い、磁化反転素過程の繰り返し再現性について検討した。

実験方法

0.7 mm 角に成形した熱間加工磁石をガラス基板に固定し、機械研磨と Ar ミリングにより、厚さ 1.5 μm 程度にまで薄手化を行った。電極との導通には銀ペーストを用いた。この試料に対し、Fig.1 に示すように、FIB 加工による十字型の切り込みを入れて、(0.9 μm)² の AHE クロスを作製した。AHE 測定には PPMS を用いた。

結果と考察

Fig. 2 に AHE 曲線を 20 回測定した結果を示す。磁化反転素過程を反映したステップ状の信号が確認でき、その繰り返し再現性が示唆された。更なる微細化を行うことで、単一のステップに対する定量的な解析が期待できる。今後異なる保磁力を有する熱間加工磁石にこの方法を適用し、それぞれの試料で得られたステップに対して熱揺らぎ解析を行う予定である。

謝辞：FIB 加工は東北大学産業連携先端材料研究センターで行った。また本研究は科研費ならびに ESICMM による支援の元で行われた。

4. 参考文献

- 1) P. Gaunt, J. Appl. Phys. 59 (1986) 4129
- 2) J. Liu et al., Acta Mater. 61 (2013) 5387

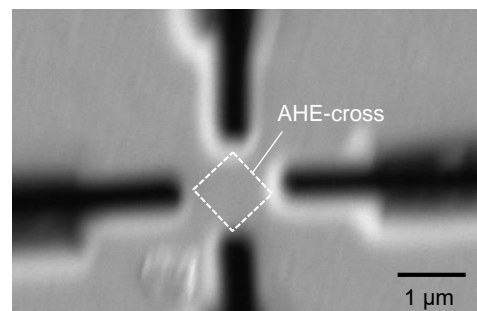


Fig. 1 SEM image of a cross-shaped hot-deformed Nd-Fe-B magnet for AHE measurement.

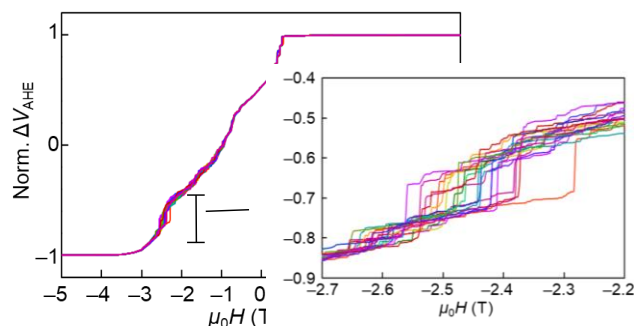


Fig. 2 twenty times repeatedly measured AHE curves of micropatterned hot-deformed Nd-Fe-B magnet.

Nd-Fe-B 系焼結磁石の加圧・加熱による磁区構造変化

江口 徳彦, 森本 祐治, 竹澤 昌晃, 松本 紀久*
(九工大, *三菱電機)

Change in Magnetic Domain Structure for Nd-Fe-B Sintered Magnets by Compressive Stress and Elevated Temperatures

N. Eguchi, Y. Morimoto, M. Takezawa, N. Matsumoto*
(Kyushu Inst. Tech., *Mitsubishi Electric Co.)

はじめに

本研究では、応力、熱、およびその両方の負荷が Nd-Fe-B 系焼結磁石の結晶粒の磁区構造に与える影響を明らかにするため、加熱と加圧を同時に行うことのできる治具¹⁾を用いて保磁力の異なる磁石の磁区観察を行った。

実験方法

観察した試料を Table.1 に示す。いずれも寸法は 3 mm 角である。表面を鏡面研磨し保護膜として Ta 膜を 5 nm 成膜し、磁気 Kerr 効果顕微鏡を用いて試料表面中央部を観察した。応力、熱、複合効果の 3 つの負荷について、50 kOe でのパルス着磁後と負荷の印加中、負荷からの解放後に磁区観察を行い、その変化を比較した。加圧は磁化容易軸と平行に 70 MPa の圧縮応力をかけて行い、加熱は試料下部から観察面が 50 °C になるように制御した。

実験結果と考察

Fig.1 と Fig.2 は実験によって磁区構造が変化した結晶粒を示した磁区写真である。赤で囲んだ箇所(左図)は加熱、黄色で囲んだ箇所(右図)は複合効果による磁区変化が観察された結晶粒を示している。Fig.1 の低 H_c の磁石 A では、熱と複合効果によって変化した結晶粒が一致していることが確認できる。応力印加のみで変化した結晶粒は得られなかったことから、70 MPa の応力が磁区構造に与える影響が非常に小さいことが分かる。Fig.2 の磁石 B では、磁石 A と同様に熱と複合効果による変化箇所が一致している。高 H_c の磁石 C では、観察視野内で磁区構造変化は観察されなかった。

3 つの磁石の実験結果を比較すると、保磁力が高いほど、熱および複合効果による減磁への影響は小さいことが分かる。なお、どの結晶粒の磁区変化も負荷からの解放後に回復することはなかった。

Table.1 観察した試料

	残留磁束密度 B_r (T)	保磁力 H_{c1} (kA/m)	備考
磁石 A	1.40~1.47	875~	Dy 添加なし
磁石 B	1.41~1.47	1273~	Dy 粒界拡散
磁石 C	1.10~1.16	2785~	Dy 添加あり

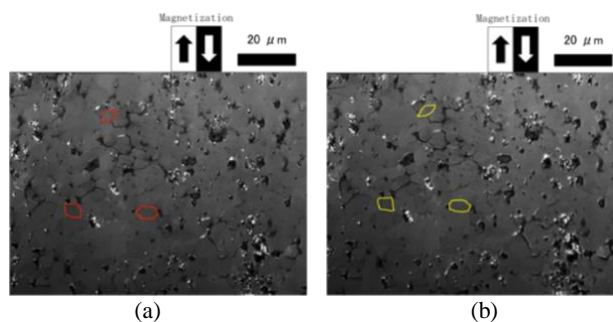


Fig.1 磁石 A の変化箇所 : (a)加熱、(b)熱と応力の複合

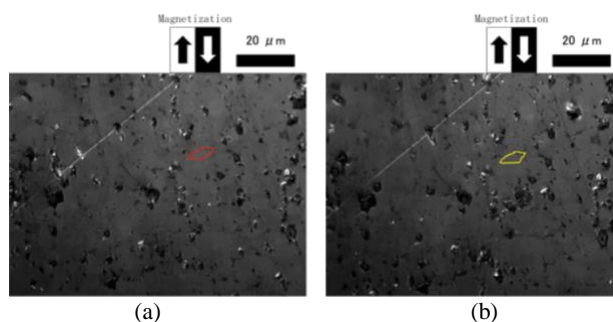


Fig.2 磁石 B の変化箇所 : (a)加熱、(b)熱と応力の複合

謝辞

なお、この成果は国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託業務「次世代自動車向け高効率モーター用磁性材料技術開発」の結果得られたものである。

参考文献

- 1) M. Takezawa, K. Fukushima, K. Morimoto, and N. Matsumoto, The 21st International Conference on Magnetism (ICM 2018), N8-06 (2018)