



## Sm-Fe 系磁性材料の電子構造評価

山口 渡<sup>1</sup>, 高木 健太<sup>1</sup>, 高倉 将一<sup>2</sup>, 仲武 昌史<sup>2</sup>

<sup>1</sup>産業技術総合研究所 磁性粉末冶金研究センター, <sup>2</sup>あいちシンクロトロン光センター

キーワード：希土類磁石, 磁気異方性, 共鳴光電子分光

### 1. 背景と研究目的

磁石材料  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  はキュリー点が  $473^\circ\text{C}$  と高く、耐熱性を有する高性能磁石材料として期待されている。希土類磁石の最大の特徴は高い結晶磁気異方性にあり、特に一軸異方性を有することが高保磁力の実現には必須であるが、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  のベース化合物  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  は面内異方性であり、窒化によりはじめて一軸異方性が発現する。この際に N が果たす役割には不明な点が多い。最近、土浦らは電子状態計算に基づき、窒化に伴う Sm の価数変化 (2 価 $\rightarrow$ 3 価) が Sm  $4f$  電子雲の形状や周囲の価電子に影響を及ぼし磁化容易軸が変化する可能性を示唆している<sup>1</sup>。本研究では、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  ( $x=0, 1.5, 3$ ) の焼結体について Sm  $4f$  準位の共鳴光電子分光を行い、Sm の価数を評価することにより、その理論的予測を検証した。

### 2. 実験内容

市販の  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  および  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  粗粉末を高純度窒素中で気流旋回式ジェットミルを用いて粉碎し、酸化膜フリーの微粉を作製した。これを *in situ* で通電焼結することにより焼結体を得た。 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{1.5}$  粉末は  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  粉末をアンモニア/水素混合ガス中で窒化することにより作製し、同様に焼結した。

焼結体試料の Sm  $4f$  共鳴光電子分光をあいちシンクロトロン光センターBL7Uにて行った。 $\text{Sm}^{2+}(4f^6)$  および  $\text{Sm}^{3+}(4f^5)$  電子配置それぞれに対応する  $4d-4f$  共鳴エネルギー  $136.0\text{ eV}$  および  $140.5\text{ eV}$  の励起光を用いて光電子スペクトルを測定し、Sm の価数を推定した。

### 3. 結果および考察

Fig.1 (a) に  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 、(b) に  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  の価電子帯の光電子スペクトルを示す。電子配置が  $\text{Sm}^{2+}$  のときには束縛エネルギー  $1\sim 2\text{ eV}$  に、 $\text{Sm}^{3+}$  のときには  $5\sim 10\text{ eV}$  に  $4f$  準位由来の特徴的な構造が現れ、それぞれ励起光のエネルギーが  $136\text{ eV}$ 、 $140.5\text{ eV}$  の時に強い共鳴が起こる。結果は(a)、(b)いずれの場合にも  $\text{Sm}^{3+}$  の共鳴が観測された一方、 $\text{Sm}^{2+}$  の共鳴は見られなかった。 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{1.5}$  についても同様であり、今回の実験では  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  ( $x=0, 1.5, 3$ ) 中の Sm は N の含有量によらず 3 価であると結論された。但し、今回用いた手法は極めて表面敏感であることから、バルク状態では Sm が 2 価となっている可能性を排除できない。この問題の検証は今後の課題である。

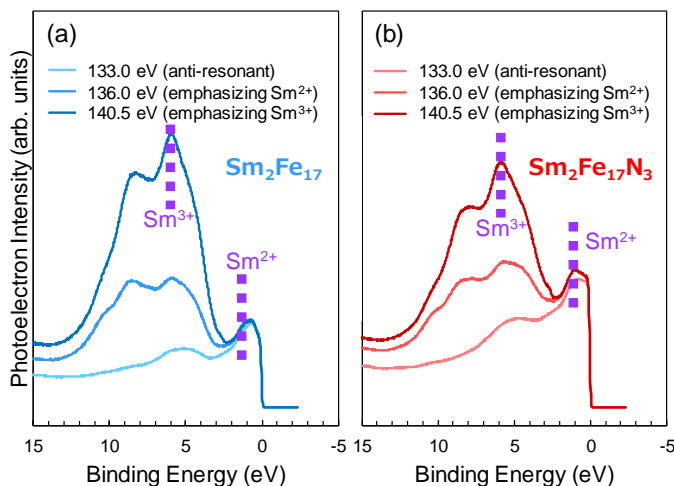


Fig.1  $h\nu=133\text{ eV}$  (反共鳴)、 $136\text{ eV}$  ( $\text{Sm}^{2+}$ を強調)、 $140.5\text{ eV}$  ( $\text{Sm}^{3+}$ を強調)において得られた(a)  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ および (b)  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  の価電子帯光電子スペクトル。

### 4. 参考文献

- 鈴木、吉岡、土浦、Novak, 日本金属学会 2019 年春期講演大会概要集, 325-0366.