

MgO 単結晶基板上に形成した Fe-Si 合金薄膜の構造解析

相田拓也・川井哲郎・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)

Structure Analysis of Fe-Si Alloy Thin Films Formed on MgO Single-Crystal Substrates

Takuya Aida, Tetsuroh Kawai, Mitsuru Ohtake, Masaaki Futamoto, Fumiyoshi Kirino*, and Nobuyuki Inaba**

(Chuo Univ., *Tokyo Univ. Arts, **Yamagata Univ.)

はじめに Fe-Si合金は高い透磁率を持つ代表的な軟磁性材料であり、電磁鋼板から薄膜デバイスまで、幅広い分野で用いられている。Fe-Si薄膜の構造と磁気特性はSi/Fe組成や形成条件により変化することが報告されている^{1,2)}。薄膜応用デバイスの可能性検討では、膜の結晶方位が基板方位により制御されたエピタキシャル膜を用いて、特性解析を行うことが有効である。本研究では、MgO(100), (110), (111)基板上にFe-Si膜を形成し、基板温度、Si/Fe組成、および、基板結晶方位が構造と磁気特性に及ぼす影響について、系統的に調べた。

実験方法 膜形成にはRHEED装置付きの超高真空RFマグネトロンスパッタリング装置を用いた。MgO基板上にRTから600°Cの間の一定基板温度で40 nm厚のFe_{100-x}Si_x (at. %)膜を形成した。Si組成xを0から10の間で変化させた。構造評価にはRHEED, XRD, AFMを、磁化曲線測定にはVSMを用いた。

実験結果 Fig. 1にMgO(100)基板上に形成したFe₉₄Si₆膜のRHEEDパターンを示す。いずれの基板温度においても、Fig. 1(d)中の指数で示すように、bcc(100)単結晶表面の形成を示す回折パターンが観察されており、エピタキシャル膜が得られていることが分かる。RHEED解析から決定した結晶方位関係は

$$\text{Fe}_{94}\text{Si}_6(100)[011]_{\text{bcc}} \parallel \text{MgO}(100)[001]$$

である。Fig. 2(a-1)–(d-1)に面外XRDパターンを示す。bcc構造を持つFe₉₄Si₆膜からの鮮明な反射を確認できる。Fe₉₄Si₆(200)反射に対して測定を行ったロックイングカーブをFig. 2(a-2)–(d-2)に示す。基板温度の上昇に伴い、 $\Delta\theta_{50}$ 値が減少しており、歪が緩和されていることが分かる。Fig. 3にAFM像を示す。基板温度が600°Cまで上昇すると、基板表面に到達した原子の表面拡散が促進され、ファセットが発達した島状表面が形成されていることが分かる。当日は、Si/Fe組成や基板結晶方位の依存性についても報告する。

参考文献

1) M. Takahashi, S. Suwabe, T. Narita, and T. Wakiyama: *J. Magn. Soc. Jpn.*, **10**, 307 (1986). 2) S. Yaegashi, T. Kurihara, and K. Satoh: *J. Magn. Soc. Jpn.*, **20**, 437 (1996).

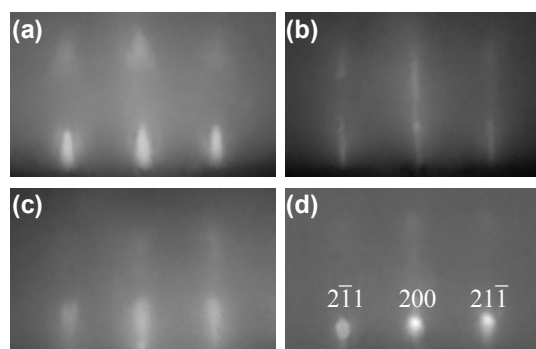


Fig. 1 RHEED patterns observed for Fe₉₄Si₆ films deposited on MgO(100) substrates at (a) RT, (b) 200 °C, (c) 400 °C, and (d) 600 °C.

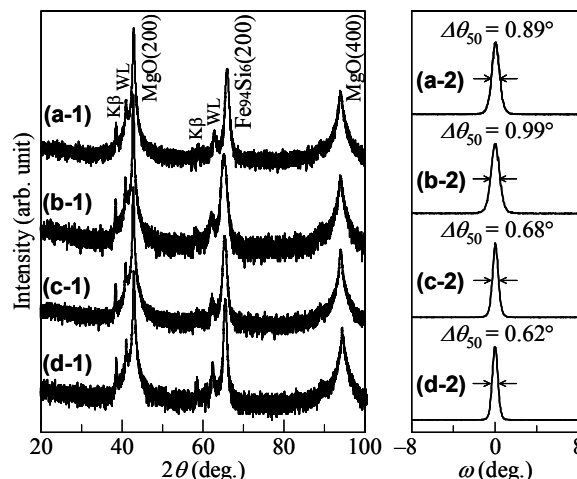


Fig. 2 (a-1)–(d-1) Out-of-plane XRD patterns of Fe₉₄Si₆ films deposited on MgO(100) substrates at (a-1) RT, (b-1) 200 °C, (c-1) 400 °C, and (d-1) 600 °C. (a-2)–(d-2) Rocking curves measured by fixing the diffraction angles at the peak angles of Fe₉₄Si₆(200) reflections in (a-1)–(d-1), respectively. The intensity is shown (a-1)–(d-1) in a logarithmic scale or (a-2)–(d-2) in a linear scale.

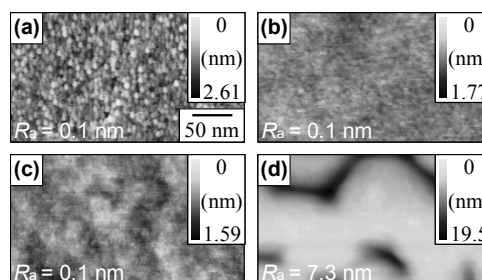


Fig. 3 AFM images observed for Fe₉₄Si₆ films deposited on MgO(100) substrates at (a) RT, (b) 200 °C, (c) 400 °C, and (d) 600 °C.

高純度化による Fe-(4-6)wt%Si 合金の磁気特性改善

レイ チェ, 三村 悠, 堀内 拓郎, 佐々木 巖, 小川 俊文*, 恵良 秀則, 開道 力**
(九州工業大, * 福岡県工技センター機電研, ** 北九州高専)

Improvement of Magnetic Properties on Fe-(4-6)wt%Si alloys using High Purity Metallurgy

Z. Lei, Y. Mimura, T. Horiuchi, I. Sasaki, T. Ogawa*, H. Era, and C. Kaido**

(Kyushu Inst. of Tech., * Mechanics & Electronics Research Institute, Fukuoka Industrial Technology Center,
** Kitakyushu National Coll. of Tech.)

はじめに

鉄-シリコン合金はシリコン濃度を上げることにより, 高透磁率, 低磁歪及び低鉄損など磁気特性が向上する. さらに, 不純物を低減させることで, 磁壁移動, 磁区回転が容易になることにより, ヒステリシス損を低下させ, 磁気特性向上が期待できる¹⁾.

本研究では高純度原料をコールドクルーシブル溶解 (CCLM) 装置で溶解した. CCLM 装置は高真空雰囲気中で溶融物と坩堝を非接触することができ, また磁力攪拌する²⁾ ことにより, 不純物の混入を最小限に抑え, 合金の均質化を行うことができる. 今回, Fe-(4-6)wt%Si 合金を作製し, 不純物の低減とシリコン高濃度化が磁束密度, 保磁力と透磁率など磁気特性へ及ぼす影響を調査することを目的とした.

実験方法

CCLM 装置 (富士電機製) を用いて純度 99.99% 電解鉄マイロン SHP (東邦亜鉛社製) と純度 99.999% シリコン (高純度化学研究所製) を高真空雰囲気 ($\times 10^{-3} Pa$ 以下), 保温時間 20 分の条件で溶解・凝固させ, Fe-(4-6)wt%Si のインゴットを作製した. インゴットから環状試料を切り出し, 自動直流磁化特性装置 (メトロン技研製) 用いてヒステリシスループ ($H_{max} = 5000 A/m$) を描いた. さらに, それぞれインゴットの微細構造と結晶方位等を観察した.

実験結果

Fig.1 に Fe-5wt%Si と Fe-6wt%Si の磁気特性を示す. Fig.1(a) により, 保磁力とヒステリシス損は Fe-5wt%Si では 19A/m と 0.68W/kg, Fe-6wt%Si では 10A/m と 0.37W/kg であり, 約 2 倍の差が確認した. Fig.1(b) から, Fe-6wt%Si の透磁率は 0.028H/m であり, Fe-5wt%Si の 0.008H/m と比べ約 3 倍である. Fe-4wt%Si の結果及びこれらの詳細な磁区, 結晶方位・構造を踏まえ詳しく発表する.

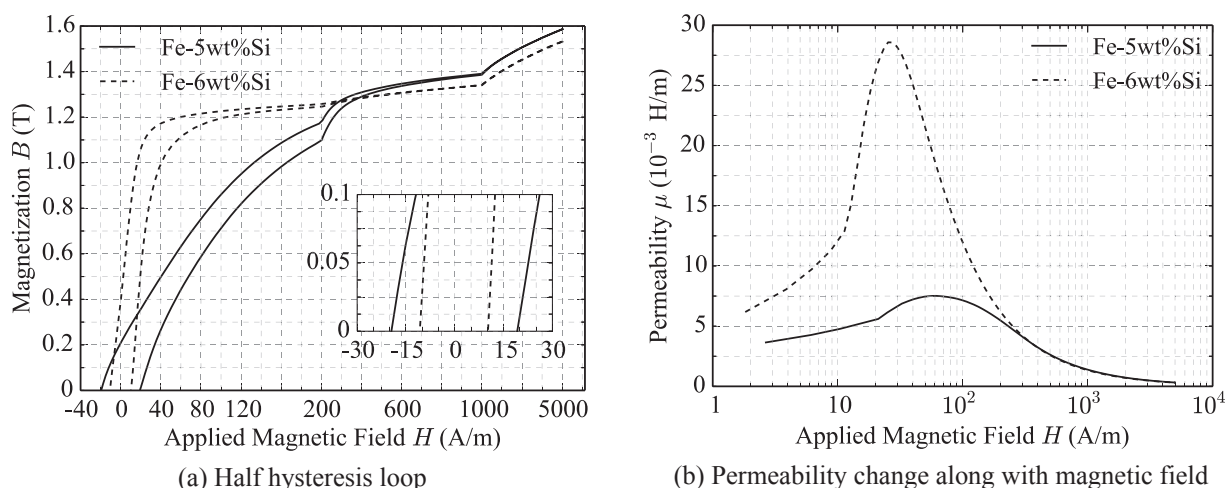


Fig. 1: The magnetic properties of Fe-5wt%Si and Fe-6wt%Si ring samples

参考文献

- 1) C. Kaido, T. Ogawa, Y. Arita, J. Yamasaki, and Y. Shishido: Optimum Iron Loss of Non-oriented Electrical Steel Sheets. *J. Magn. Soc. Japan*, 31(4):316--321, 2007.
- 2) K. Ono, T. Ogawa, and T. Sen: Develop of New Material using Vaccum Technology: Development of High Purity Iron Base Alloy. *Research paper of Industry Technology Center in Fukuoka*, (9):99--103, 1999.

Fe-Cr-Ni-Si-Co-Mn 合金の磁気・形状記憶特性

武藤 寛明*、戸高 孝
(大分大学)

Magnetic and Shape Memory Properties of Fe-Cr-Ni-Si-Co-Mn alloy

Hiroaki Muto*, Takashi Todaka
(Oita University)

はじめに

形状記憶合金には Ti-Ni 合金、Cu 系合金、Fe 系合金の 3 種類が存在する。しかしながら、既存の形状記憶合金は応用範囲が狭いため生産量も少ないといった短所を抱えている。そこで、著者らは、経済性・加工性に優れる Fe 系形状記憶合金である Fe-Mn-Si 合金に強磁性を付加した強磁性形状記憶合金の開発を試み、これまでに、Fe-Mn-Si 合金をベースとして、強磁性化のために Co および Ni、耐食性向上のために Cr を添加した Fe-Cr-Ni-Si-Co-Mn 合金を開発し特性改善の検討を行ってきた¹⁾。本報告では、Fe-Cr-Ni-Si-Co-Mn 合金の組成や製造方法の最適化を行うために、磁気特性や形状記憶特性の検討を行った結果について述べる。

実験方法

薄帯試料の作製は、大気中液体急冷法により行った。磁気特性の評価は、振動試料型磁力計(VSM)により、飽和磁化 M_s [emu/g] を、薄帯用磁気特性測定装置²⁾により保磁力 H_c [A/m] 及び比磁化率 χ_r を測定することにより行った。形状記憶特性の評価は、形状記憶効果²⁾ SME [%] を測定した。また、VSM により、キュリー点 T_c [°C]、熱機械分析装置(TMA)によりオーステナイト変態終了温度 A_f [°C] の測定を行った。

実験結果及び考察

Fig. 1 と Fig. 2 に $Fe_{71.5-x}Cr_9Ni_6Si_xCo_4Mn_4$ 合金の飽和磁化 M_s と形状記憶効果 SME の測定結果をそれぞれ示す。Fig.1 に示すように、Si の含有量が減少することで飽和磁化 M_s の値は増加している。これは、Si の含有量を減らし、Fe に置換した結果である。また、Fig. 2 より、形状記憶効果 SME は Si の含有量が 5wt% 以下の試料において急激に低下することが確認された。これは主相となる形状記憶相の減少が原因と考えられる。今回作製した Si の含有量が 5.1wt% の $Fe_{71.9}Cr_9Ni_6Si_{5.1}Co_4Mn_4$ 試料は、飽和磁化 M_s が 69.5emu/g で形状記憶効果 SME が 100% となり、形状記憶特性を劣化させることなく、磁気特性の向上に成功している。詳細な実験結果は発表時に報告する。

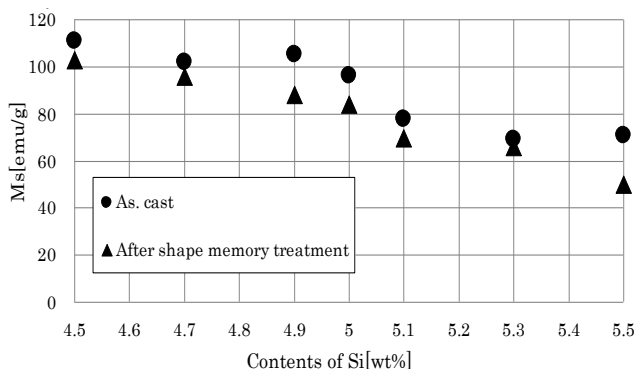


Fig.1 M_s vs. Si contents in wt%.

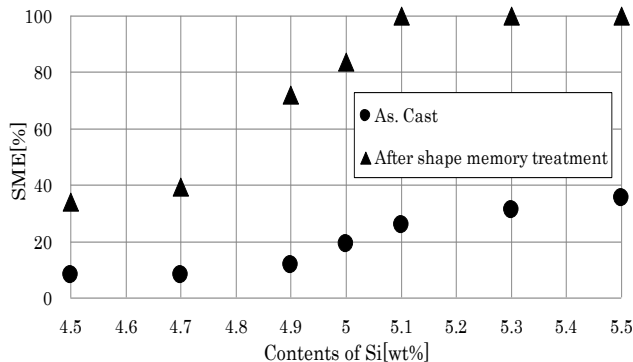


Fig.2 SME vs. Si contents in wt%

参考文献

- 1) T. Todaka, M. Szpryngacz, M. Enokizono, International Journal of Applied Electromagnetics and Mechanics, IOS-press, Vol.19, No.1-4, pp.149-152, 2004.
- 2) T. Todaka, Journal of JSAEM, vol. 12, No. 3, pp. 169-174, 2004.

ナノ結晶のランダム磁気異方性のシミュレーション

李昇珍、井波暢人*、石川 正*、岩野 薫*、三俣千春**、小野寛太*、柳原英人、喜多英治
(筑波大学、*高エネルギー加速器研究機構、**物質・材料研究機構)

Micromagnetics simulation of random magnetic anisotropy in magnetic nanocrystals

S.-J. Lee, N. Inami*, T. Ishikawa*, K. Iwano*, C. Mitsumata**, K. Ono*, H. Yanagihara, E. Kita
(University of Tsukuba, *KEK, *NIMS)

はじめに

ナノ結晶磁性材料に発現する軟磁性特性は、Herzer によって提唱されたランダム磁気異方性(Random Anisotropy Model)で解釈され、保磁力が粒径の 6 乗に比例する関係が示されている¹⁾。ナノ結晶の粒径によって変化する交換結合長と磁化の実空間分布との関係を明らかにするために、シングルスピモデルによる Landau-Lifshitz-Gilbert(LLG)方程式を用いてシミュレーションを行なっている²⁾。粒径と保磁力の関係を調べるため計算セルサイズ(N)を 10~80 に対してシミュレーションを行なったところ、保磁力は D の 4~5 乗に比例し、N が大きくなるとその指数は小さくなる傾向が見られた³⁾。さらに N を 128 まで増やして計算しても、保磁力は D⁴に近い関係に従い 6 乗則には近づかなかった。そこでシングルスピモデルで用いた粒子間交換相互作用 $E_{int} \sim D^{-(1+\delta)}$ ($\delta=0$)において δ の値を修正して保磁力が D⁶乗則に従う場合の粒子間相互作用を議論することとした。

シミュレーション手法と結果

一辺 D の立方体形状の磁性粒子を N×N×N の格子点に配置し、各粒子にはランダムな一軸磁気異方性と、粒子間強磁性交換相互作用を与えて、式(1)の LLG 方程式により磁化曲線のシミュレーションを行なった。計算セルサイズ(N)を 16,32,64,128 に設定しスーパーコンピュータ (SR16000/M1)を用いた。

$$\frac{d\vec{m}_i}{dt} = -\gamma [\vec{m}_i \times \vec{H}_{eff}] - \frac{\alpha}{m} [\vec{m}_i \times [\vec{m}_i \times \vec{H}_{eff}]] \quad (1)$$

粒径を 5nm~30nm とし、保磁力と磁化過程での磁化分布を求めた。Fig.1 に保磁力の粒径依存性を示す。シングルスピモデルで粒子間交換相互作用 E_{int} は $D^{-(1+\delta)}$ に比例すると仮定した。 δ が 0 の場合 H_c は D の 4.76 乗に比例し、6 乗に比例するためには $\delta=0.29$ になる(Fig.2)。 δ は計算サイズ N により変化する結果がえられ、N=16 のときは $\delta=0.1$ 、N=32 のとき $\delta=0.29$ になった。さらに N を増やして δ の値を求め、物理的な意義を議論する予定である。

謝辞

本研究は、(独) 科学技術振興機構 (JST) による産学共創基礎基盤研究「革新的次世代高性能磁石」の支援を受けて行なわれたものである。

参考文献

- 1) G. Herzer, *J. Magn. Magn. Mater.*, 294 (2005) 99., G. Herzer, *Handbook of Magnetic Materials*, vol. 10, Elsevier, Amsterdam 1997, p.415.
- 2) S.-J. Lee, *et al.*, *J. Magn. Magn. Mater.* 323 (2011) 28.
- 3) S.-J. Lee, *et al.*, *J. Kor. Phys. Soc.* 63 (2013) 768-772

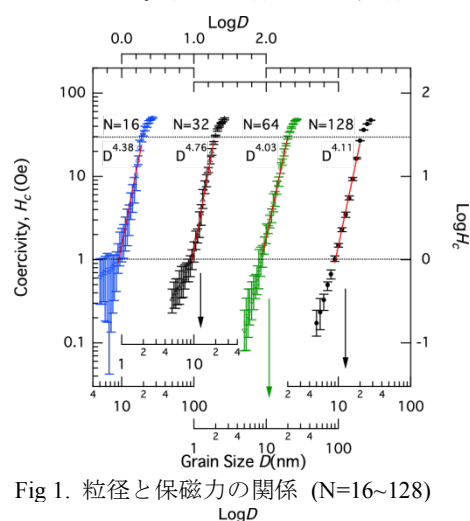


Fig. 1. 粒径と保磁力の関係 (N=16~128)

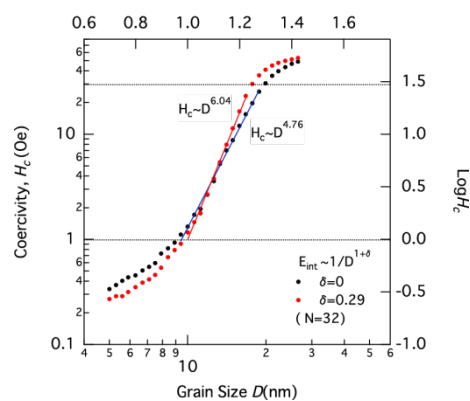


Fig. 2. 粒子間交換相互作用による粒径と保磁力の関係(N=32)

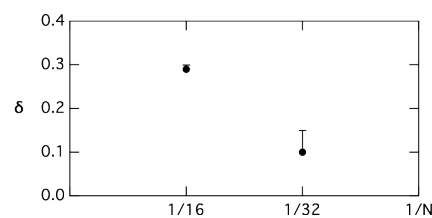


Fig. 3. δ の計算サイズ N 依存性
粒子間交換相互作用: $E_{int} \sim D^{-(1+\delta)}$

アモルファス CoFeSiB 薄膜の耐熱性の向上

神保睦子, 藤原裕司*, 清水利文
(大同大学, *三重大学)

Improvement of thermal stability of CoFeSiB thin films

T.Shimizu, Y.Fujiwara, M.Jimbo
(Daido Univ., *Mie Univ.)

1. はじめに

アモルファス (a-) CoFeSiB 合金は、磁歪がほぼゼロで保磁力が 0.1Oe 以下と軟磁気特性に非常に優れており、1970 年代に東北大学金属材料研究所の増本健教授のグループが多くの研究¹⁾を行なっている。一方、近年、磁性グラニューラー薄膜の TMR を利用した GIG 磁気センサー²⁾の開発が進展している。この GIG 磁気センサーは、軟磁性薄膜をヨーク部に使用し、軟磁性薄膜の漏れ磁界を利用してグラニューラー薄膜の TMR 特性の感度を上昇させている。現在、ヨーク部に主に用いられているのが a-CoFeSiB 薄膜である。この薄膜は、非常に軟磁気特性に優れているが、薄膜であるために合金より耐熱性が低く、そのため、センサーに加工するための耐熱性の改善が必要である。一般にメタル-メタロイド系のアモルファス薄膜の結晶化温度は、メタル-メタル系のアモルファス薄膜よりも低い。そこで、a-CoFeSiB 薄膜に Zr などの金属を少量添加してその耐熱性の向上を検討したので、その結果について報告する。

2. 実験方法

試料は、RF スパッタ装置を用い、CoFeSiB ターゲットとその上に金属チップ (Ti, Zr, Ta, Nb, Hf, Mo, Cr) を数個置いて作製した。金属チップの大きさは 5x5x1mm で、組成は金属の種類により少しばらつきがあり数 at% である。作製した試料の膜厚は約 500nm で、上部には保護膜として SiN 膜を 10nm 蒸着した。作製した試料は、 2×10^{-5} Torr の真空中で 1 時間磁界中熱処理を行なった。熱処理温度は、200°C から 350°C である。磁気特性は VSM で測定し、XRD などで構造を解析した。

3. 実験結果

作製した試料の保磁力は、添加した金属により変化した。Ti や Cr を添加した試料では、作製したままの状態では保磁力が大きくなり、その他の試料では保磁力の変化は見られなかった。特に、Hf と Ta を添加した試料では Fig. 1 に示すように、CoFeSiB よりも高い熱処理温度まで低い保磁力を維持した。この時の Ta を添加した試料の飽和磁化の変化を Fig. 2 に示す。飽和磁化は CoFeSiB よりも添加量により減少するが、CoFeSiB よりも熱処理による低下が小さいことが分かる。このように、Hf や Ta をわずかに添加するだけで CoFeSiB 薄膜の軟磁気特性の耐熱性に向上が見られた。

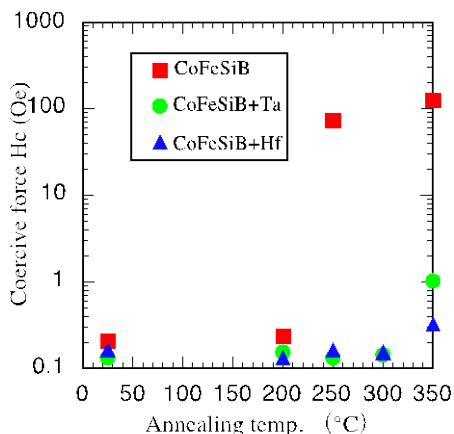


Fig.1 Dependence of the coercive force on annealing temperature for CoFeSiB, CoFeSiB+Ta and CoFeSiB+Hf thin films.

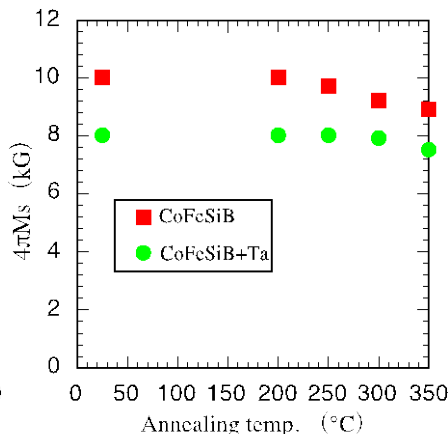


Fig.2 Dependence of the saturation magnetization on annealing temperature for CoFeSiB and CoFeSiB+Ta thin films.

参考文献

例えば

H.Fujimori and N.S.Kazama : Sci Rep. RITU, A-27 (1979) 177

2) N.Kobayashi et al. : J.Magn. Magn.Mater.,30,188(1998)

厚肉非晶質合金箔の加工性と磁気特性

佐藤 駿

(SACO 合同会社)

Magnetic properties of thick amorphous alloy sheets

T. Sato

(SACO Limited Liability Company)

はじめに

急冷法で作製される市販の非晶質合金箔の板厚はすべて $30\mu\text{m}$ 以下である。板厚が2倍になれば生産性が上がりコストダウンになる。変圧器のコアでは占積率が向上し機器の小型化ができる。巻線の量も削減され機器の価格を下げるができる。実験室規模ではすでに $100\mu\text{m}$ をこえる板厚が達成されている¹⁾。しかし、工業規模では、 $40\mu\text{m}$ 以上の非晶質箔が製造されたという報告を聞かない。著者らは最近、 25mm 幅、 $50\mu\text{m}$ 厚の FeSiB 非晶質箔帯を連続で 150kg 製造できることを実証した。

本報告では、その厚肉箔の加工性、磁気特性について報告する。

製造方法

合金組成 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ (at%) の非晶質箔帯が、文献1) に示されるダブルスリットノズル法を用いて作製された。幅 25mm 、板厚 $50\mu\text{m}$ である。ロールの肉厚を十分大きくすることが重要である。周速は 25m/s で通常板厚 (約 $25\mu\text{m}$) と同じである。パドル付近の様子を Fig.1 に模式的に示した。

加工性

フリー面を外にして密着曲げできる。ロール面を外にすると破断した。スリット加工ができる。最小幅は 1mm であった。ハンディタイプの金型で冷間打抜き加工ができる。

磁気特性

As cast の磁気特性を Fig.2 に示す。鉄損は 2kHz 以下の周波数で、同じ板厚の 3%珪素鋼板の約 $1/2$ である。 6.5% 珪素鋼板に比べても低い。市販の非晶質箔 ($25\mu\text{m}$) よりわずかに大きい。

Fig.3 は、トロイダルコアの無磁場焼鈍後の 50Hz における BH 特性を示す。 $B_m=1.38\text{T}$ における鉄損は方向性電磁鋼板 23ZH85 の 55% である。

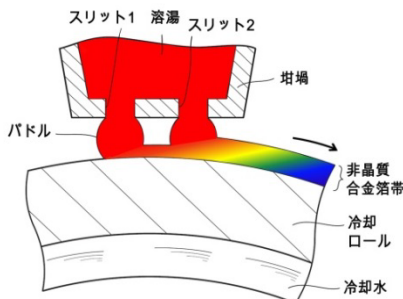


Fig.1 Schematic view of double slotted nozzle method.

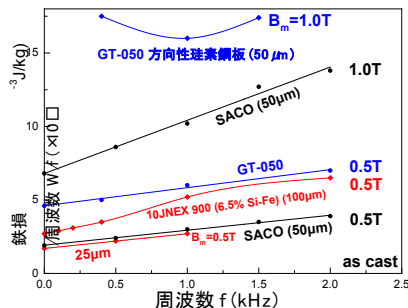


Fig.2 Core losses of thick amorphous sheet comparing other materials.

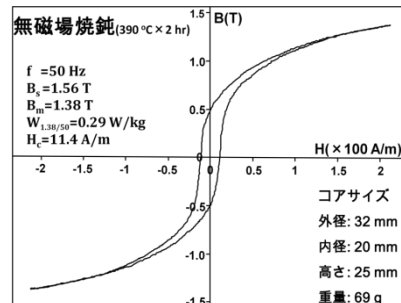


Fig.3 BH loop of thick sheet non-field annealed.

文献 1) 日本特許登録番号 1575136(1990)