

4 極型同極対向着磁プロセスによる磁束密度の 52 %強化 ボンド磁石の作製

○磯上 慎二

(独立行政法人 国立高等専門学校機構 福島高専)

Fabrication of bonded magnets with 52 % increased flux density
via homopolar magnetization

Shinji Isogami

(Fukushima National College of Technology)

1. はじめに 永久磁石単体表面からの漏洩磁束密度を強化するため、我々は3極の磁極を有する同極対向着磁プロセスを構築し、励磁強度の最適化、適合磁石材料の選定を行ってきた。その結果、サイドの磁極と平行に磁粉配向した異方ボンド磁石材料において、最大で約30%の強化を見出した¹⁾。しかし更なる強化限界や焼結材料に対する着磁特性の研究は行われていない。従って本研究では、磁極を3極から4極に増やした新たな形態の同極対向着磁プロセスの構築と着磁特性の評価を目的とした。

2. 実験方法 Fig. 1 は4極の磁極をもつ同極対向着磁ヨークを正面から見た概念図と、用いたパルス電源回路図を示す。対称的に配置した磁極を一体化し4系統の磁気閉回路を構成した。励磁電流のパルス波幅は125 μ s、波高値 (I_{ex}) は20 kAを最大とした。被着磁材料は、サイズ： $6 \times 12 \times 24$ cm³、材料：Sm-Fe-NとNd-Fe-B磁粉から成る異方性および等方性ボンド成形体、Nd焼結体をモデルとした。磁粉配向(異方性)方向は、Fig. 1に示すように横方向とした。着磁後の表面磁束密度は、磁石単体の状態にてホールプローブを用いて測定した。

3. 実験結果 Fig. 2 は同極対向着磁後の異方性ボンド、ならびに焼結磁石の表面における磁束密度強度の最高値 (B_z) を励磁電流に対してプロットした結果を示す。比較として同一材料・サイズの従来磁石の最高 B_z も破線で示す。まず、いずれの材料に対しても B_z は単調に増大し、7 kA 以上にて従来磁石を超えることが見て取れる。そして着磁が飽和している領域において、異方性ボンド材料では+52%、焼結材料では+23%の強化を達成した。これは3極と比較して今回の方が、より材料内深部まで着磁され、その分だけ磁束集束が強まった結果と考えられる。また Fig. 2 矢印で示すように、強化後の異方性ボンド材料の値が従来焼結磁石に匹敵している。これは安価なボンド磁石が焼結磁石を代替する可能性を示唆する重要な結果である。講演会では等方性ボンド磁石材料の結果も示す予定である。

4. 謝辞 本研究は公益財団法人加藤科学振興会、ならびに公益財団法人御器谷科学技術財団の研究助成支援を受けて行われた。

参考文献 1) 境拓哉ら、第157回日本金属学会秋季講演大会 p182 (2015)。

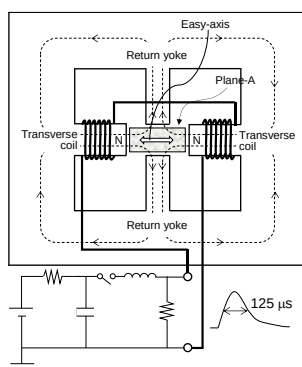


Fig. 1 Designs for 4-pole-type homopolar magnetizing fixture (Front view) and schematic illustration of pulsed power source

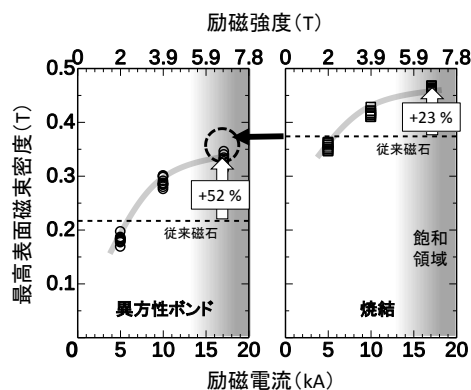


Fig. 2 Surface maximum flux density (B_z) as a function of excitation current.

プッシュプル LC 発振器を用いたゲート駆動回路における高周波化

石橋 尚之, 江下 和輝, 広川 正彦*, 甲木 昭彦
(長崎大, *TDK)

High frequency operation of gate driver using push-pull LC oscillator

N. Ishibashi, K. Eshita, M. Hirokawa*, A. Katsuki

(Nagasaki University, *TDK Corporation)

はじめに

スイッチング電源を高周波化する場合、共振型コンバータが有用である。その出力は基本的に周波数制御されるため、プッシュプル自励型 LC 発振回路によるゲート駆動回路¹⁾等が提案されている。本稿では、入手が容易な個別部品では最小の 1 μ H インダクタと内部キャパシタンスが小さい MOSFET を使って約 15 MHz 駆動回路を製作し、その発振周波数を解析したので報告する。

LC 発振回路の発振周波数

駆動回路を Fig. 1 に示す。静電容量 C_2 がコンバータ主スイッチ S_{main} の入力容量 C_{gs} より十分大きく、かつ $C_1 = C_{gs}$ ならば、左右対称回路とみなせる。Fig. 2 は、 C_1 をパラメータとして抵抗 R_1 と発振周波数 f_{osc} の関係を表した測定結果である。文献 1) では f_{osc} がインダクタンス L 、MOSFET Q_1 、 Q_2 の入力容量 C_{iss} 、及び C_1 、 C_3 によって決まると述べているが、Fig. 2 を見ると R_1 の影響を受けることが分かる。

そこで、ドレイン・ソース間に接続されている $R_1 C_1$ 直列回路を並列回路に等価変換して R_1 の影響を C_1 に反映させて C_{ex} とし、逆伝達容量 C_{rss} によるミラー効果を考慮して C_{iss} を補正して C_{MOS} とし、更にインダクタに用いた直流電源用チョークコイルが Fig. 3 のように大振幅動作する影響を考慮して L を補正し L' とする。このとき、次式

$$f_{osc} = 1 / 2\pi \sqrt{L'(C_{ex} + C_{MOS} + C_3)}, \quad C_{ex} = C_1 / (1 + 4\pi^2 f_{osc}^2 C_1^2 R_1^2)$$

を連立させて求めた f_{osc} のグラフを Fig. 4 に示す。ここで、 $C_{MOS} = C_{ON} + C_{OFF}$ である。 C_{ON} は ON 状態の MOSFET のゲート・ソース間容量 C_{gs} とゲート・ドレイン間容量 C_{gd} の和 C_{iss} であり、 C_{OFF} は OFF 状態の MOSFET のドレイン・ソース間容量 C_{ds} とゲート・ドレイン間容量 C_{gd} の和 C_{oss} である。

約 4 MHz での動作を報告した前稿²⁾と同様の方法で解析でき、解析結果は実験結果とよく一致することが分かった。

参考文献

- 1) P. Shamsi, et al., *IEEE Trans. Power Electron.*, Vol. 27, No. 8, pp. 3725-3733 (2012)
- 2) 石橋他, 第 39 回日本磁気学会学術講演概要集, 10pC-12 (2015)

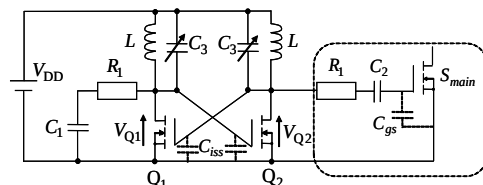


Fig. 1. High frequency gate driver using push-pull LC oscillator.

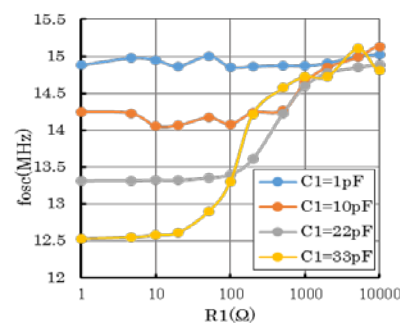


Fig. 2. Measured data on oscillation frequency.

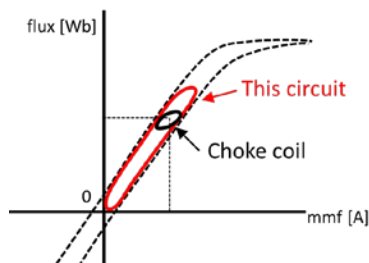


Fig. 3. Magnetizing curve of the inductor L.

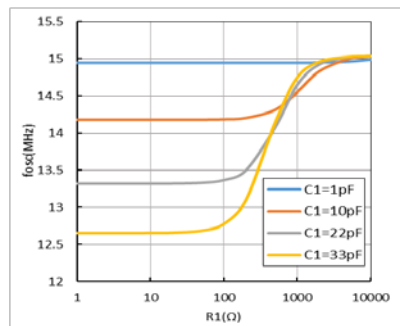


Fig. 4. Analyzed oscillation frequency.

拡張アンカーと細胞診ブラシを備えたカプセル型医療機器

山崎悠貴、本田 崇
(九工大)

Medical capsule device with cytology brush and expansion anchors

Y. Yamasaki and T. Honda

(Kyushu Institute of Technology)

はじめに

著者らはカプセル内視鏡に細胞診機能を付与するために、外部磁界で駆動可能な細胞診ブラシを報告している¹⁾。しかし、その場にとどまる機能がないという欠点があった。今回、ボルトとナットで構成する磁気アクチュエータを新たに採用し、拡張アンカーと細胞診ブラシをカプセル内に構成したので報告する。

素子構成

Fig.1 にカプセル($\phi 11\text{mm} \times 26\text{mm}$)に組み込んだ素子構成を示す。両機能とも、カプセル長軸に設置されたボルトとそれに挿入されたナットが基本構成となる。ボルトは両端で保持され、後部に径方向に着磁された円盤状 NdFeB 磁石が取り付けられている。長軸に垂直な面内に回転磁界を印加すると、磁気トルクによってボルトが回転する。ここでナットが回転しないよう拘束されていれば、送りねじの原理でナットはボルト上を直動する。ナットにはワッシャーを介してスクリーブブラシと3本の拡張アンカーが取り付けられている。ブラシはナットの直動に連動し、突出、擦過、格納の各動作を行う。アンカーは、厚さの異なる2枚の短冊状 PET フィルムを重ねて先端を接着し、内側端部をワッシャーに、外側端部をカプセル筐体にそれぞれ固定している。ナットをブラシが突出する方向に動かすと、内側の PET フィルムを押し込まれ、アンカーはカプセルの外側に大きく拡張する。なお、各部の寸法は図に示す通りである。

実験結果

駆動には、3 軸ヘルムホルツコイルを使用し、バイポーラ電源に接続された PC 及びシナルプロセッサによって駆動磁界を制御した。空気中での実験で各動作を確認した後、実際の環境を模擬するために、カプセルをブタの小腸に挿入し、500Pa の水圧環境下において駆動した。その結果、90Oe 以上において、アンカーが全て拡張することを確認した。Fig.2 にブタ小腸内でアンカーを拡張している様子を示す。図の右上はアンカー拡張時の正面写真（空気中）である。次に、アンカー拡張後のカプセルのブタ小腸内における固定力を測定した。初期状態での固定力が 150mN に対し、拡張後は 1N 以上まで増加した。最後に、細胞診ブラシによる細胞採取の確認を行った。アンカーが全て拡張した後に、回転磁界の回転方向を周期的に反転させ、ブラシを往復運動させたときの擦過長は 2mm であった。11Hz、5sec で擦過後の細胞採取量は、3mg であった。

参考文献

- 1) K. Hajima, M. Yamashita and T. Honda, Int. J. Appl. Electromag. Mech., Vol.50, 167-176(2016)

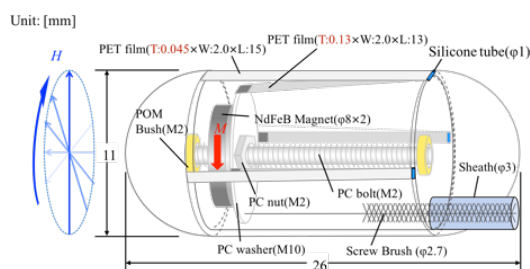


Fig.1 Structure of lead screw type actuator.

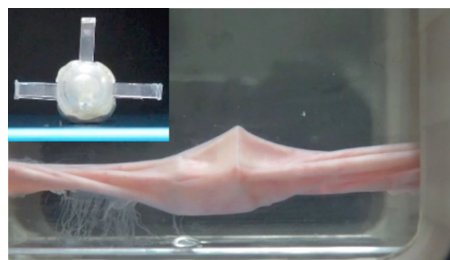


Fig.2 Photograph of operation in a pig's small intestine under water pressure

ポリイミドをねじりバネに使用した磁界駆動型マイクロ羽ばたき機構

大村修平、本田 崇
(九工大)

Magnetically driven flapping micro mechanism using polyimide torsion bars

S. Omura and T. Honda

(Kyushu Institute of Technology)

はじめに

著者らは交流磁界中で駆動する小型の羽ばたき飛翔機構の開発を進めており、50 Oe 程度の低い磁界中でも飛翔できることを実証している。今後更なる小型化を目指すためには、磁石の小型化による磁気トルクの減少や共振周波数の増加に対応する設計が求められる。本報告では、従来リン青銅線を利用したねじりバネにポリイミド(PI)を採用し、推力の評価を行ったので報告する。

素子構成と動作原理

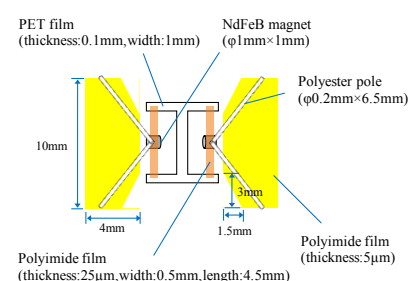
Fig.1 に素子の上面図(a)と側面図(b)を示す。H 形状の PET フィルム(0.1mm 厚)の胴体部と 2 枚の翅から構成される。胴体部にねじりバネとなる PI フィルム(25 μ m 厚)を介して円柱状 NdFeB 磁石(ϕ 1mm $\times$ 1mm)を水平に取り付けている。2 つの磁石の極性は互いに逆向きになるよう配置し、2 つの磁石にそれぞれ翅を取り付けている。翅は V 字形に配した PS 棒(ϕ 0.2mm)に、長さ 4mm、幅 10mm の PI フィルム(5 μ m 厚)を根本部分のみ接着し作製する。翅の形状は付け根側を細く逆テーパ状に加工した。なお、胴体上部には姿勢安定機構として純鉄線(ϕ 0.1mm $\times$ 3 本)を設置した。素子の総重量は約 21mg である。

同図 (b)のように外部から鉛直方向に交流磁界を与えると、磁石は磁気トルクを受けねじりバネを中心に回転振動し羽ばたき運動が起こる。このとき翅の構造上、打ち上げ時には PI フィルムが下方にたわんで抗力を低減し打ち下し時には広がり大きな抗力を得る。この抗力差を上向きの推力として飛翔する。

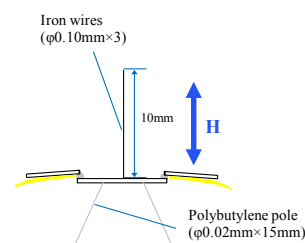
実験結果

Fig.2 に磁界強度 60 Oe 駆動時における推力の周波数特性を示す。同図には比較のためにねじりバネにリン青銅線(ϕ 0.1mm)を使用した場合の結果も示している。推力のピークをとる周波数は、リン青銅線を用いた場合の 215Hz に対し、PI フィルムを用いた場合は 160Hz と大幅に低下した。これは PI フィルムのねじりバネのバネ定数がリン青銅線の 0.59 倍で

あることに対応している。ここで、最大推力に着目すると、両者の最大推力の差はほとんどないことがわかる。これは、PI に変更することで 1 秒間の羽ばたき回数が低下した一方で、羽ばたき角が大きくなったためである。なお、本素子は 65Oe 以上で飛翔することを確認している。



(a) Top view



(b) Side view

Fig.1 Structure of flapping micro-mechanism.

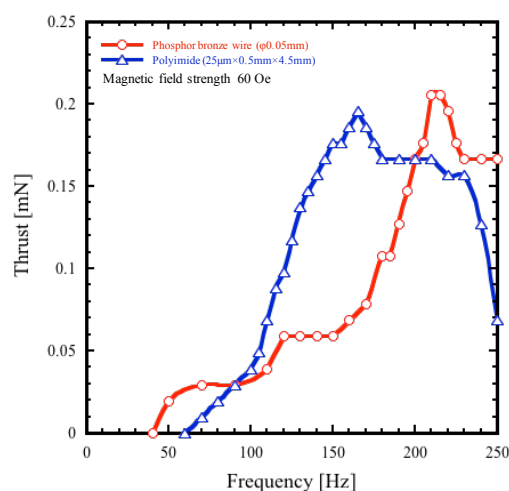


Fig.2 Relation between thrust and frequency.

磁気駆動マイクロポンプを内蔵したノート PC 用液冷システム

山田大生、本田 崇
(九工大)

Liquid cooling system for high end laptop incorporating magnetically driven micropumps

H. Yamada and T. Honda
(Kyushu Institute of Technology)

はじめに

ノート PC の CPU の冷却は通常ファンによる空冷であるが、埃による冷却性能の低下が問題であった。また、ハイエンドのノート PC では CPU の消費電力が 50W 程度に達するものもあり、空冷ファンの冷却能力では限界がある。本研究では、モニター背面に放熱板に利用した液冷システムを構築し、磁気駆動のマイクロポンプを複数個使用することでコンパクトな液冷システムを作製したので報告する。

システム構成

Fig.1 に液冷システムの構成を示す。本システムは、CPU を模したダミーヒーターの上に設置した液冷ジャケット、モニター背面に設置した放熱板(300×400 mm)、マイクロポンプ、ポンプ駆動用のソレノイドコイルで構成されている。ここで、冷却液は 60% に希釈したナイブラインを使用している。また、放熱板の構成は、流路の形を切り取った放熱シリコンゴム板を 2 枚のアルミ板で挟み、モニター側に断熱材を貼り付けたものである。本システムでは、冷却液の循環により、CPU から発生する熱を効率良く移動させ、モニター背面から放熱するしくみになっている。今回、CPU の収束温度を 55℃以下にすることを目標とした。

マイクロポンプ

Fig.2 にマイクロポンプの構成を示す。可動子は、高さ方向に着磁された 2 個の円柱状 NdFeB 磁石($\phi 4\text{mm} \times 1\text{mm}$)の間に、円柱状 NdFeB 磁石($\phi 1\text{mm} \times 0.5\text{mm}$)を 2 つ重ねたものを両端の 2 ヶ所に配置し、片側の NdFeB 磁石($\phi 1\text{mm} \times 0.5\text{mm}$)の間に弾性板として PI フィルムを挟んだものである。これを ABS パイプ(内径 4mm、外径 6mm)の固定子内に挿入し、ポンプを構成する。可動子は、中央部の隙間に差し込んだ回転軸(PI チューブ、 $\phi 0.8\text{mm}$)を介して、固定子内に取り付けている。Fig.3 に動作原理を示す。管長手方向に交流磁界を印加することで、磁石は磁気トルクにより回転軸を中心に首振り運動を行う。それに伴い、弾性板が揺動することで流体を送り出す。液冷システムでは本ポンプを 7 個直列接続し駆動した。その結果、50W のダミーヒーターの表面温度を目標値以下の 52℃にすることに成功した。

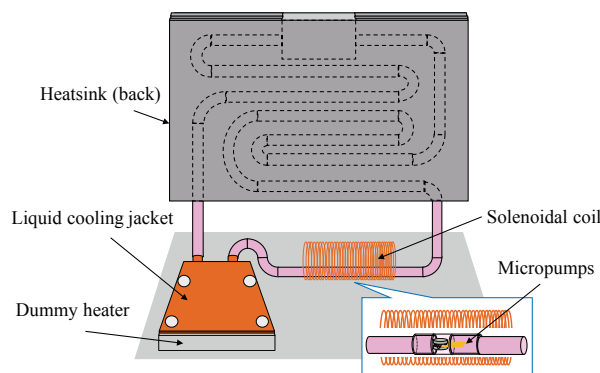


Fig.1 Configuration of liquid cooling system

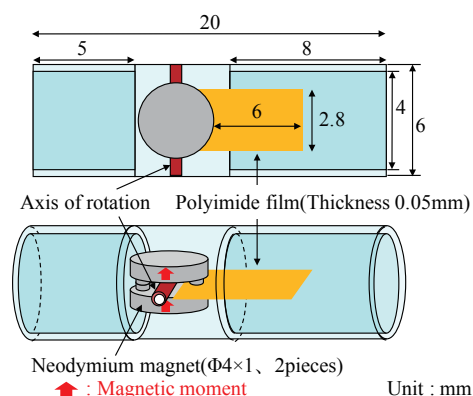


Fig.2 Composition of a micro pump

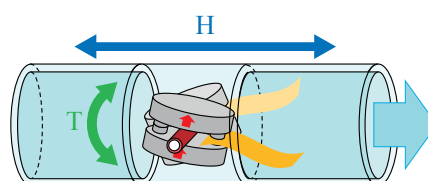


Fig.3 Principle of operation

磁気機能性流体を用いた円管内面研磨用工具設計のための磁界解析

池田 慎治, 山本 久嗣, 水野 夏志, 櫻井 豊, 西田 均
(富山高等専門学校)

Magnetic Field Analysis for Micro processing for Internal Circular Pipe Utilizing Magnetic Compound Fluid
S. Ikeda, H. Yamamoto, N. Mizuno, Y. Sakurai, H. Nishida
(National Institute of Technology, Toyama College)

はじめに

本研究は磁気混合流体(MCF)を用いた精密加工法を対象としている¹⁾²⁾。この加工法は、難削材料を高精度に加工できる特徴がある。MCFは、粒径の異なる磁性微粒子を分散させた粘性流体であり、混合した砥粒をMCFの磁気応答で制御することで加工を行う。加工の要となるMCFの制御は磁束により行うので、加工に最適な磁束分布を発生させることのできる工具の設計技術が必要となる。本研究では工具の設計指針を明確とするため、磁界解析を行い、加工結果との比較検討を行った。

数値解析の方法と実験結果との対応

本研究では、MCF研磨法の中でも、比較的容易に磁界解析可能な形状である円管内面加工を対象とした。この加工法では、Fig. 1に示すように軸方向にリング状の永久磁石を一定間隔で同一軸上に積層した工具を使用している。工具外側から円管内面に磁束が広がりやすいよう、永久磁石の同極が向き合う形で固定されている。この工具と砥粒を含んだMCFを円管内で回転および往復運動させ、砥粒と被削材との相対運動で加工が行われる。磁界解析では、有限要素法による軸対称2次元静磁界解析とした。

磁束により、MCFは微粒子が多数連結した磁気クラスタ化するため、磁石工具とともに回転させる必要があるが、これまでの検討より、磁気クラスタを維持するには180 mT程度の磁束密度があればよいことが明らかとなっている³⁾。一方、磁束密度が大きくても研磨される部分とされない部分があり、これまで実験的検討が行われてきた¹⁾²⁾。今回の磁界解析の結果の一部をFig. 2に示す。磁束密度を軸方向成分 B_z と半径方向成分 B_r に分離することで、磁束密度の軸方向成分 B_z と研磨量 ΔD に明確な相関がみられた。今後、磁束の方向と磁束密度の勾配、それによる圧力分布や砥粒の動きなど、複合的な要因を一つずつ解明する必要があると考えている。

参考文献

- 1) H. Nishida, et. al., "Influence of Magnetic Field Distribution on Micro Processing for Internal Horizontal Circular Pipe Utilizing Magnetic Functional Fluid", Journal of JSAEM, Vol 22, pp.286-292 (2014)
- 2) Hitoshi Nishida, et. al., "Study of Micro Processing for Inner Tube Walls Utilizing Magnetic Compound Fluid", Journal of JSEM, Vol. 12, No. 4, pp.361-368 (2012)
- 3) 塚田悠太 他, 第38回日本磁気学会学術講演概要集, p.104 (2014)

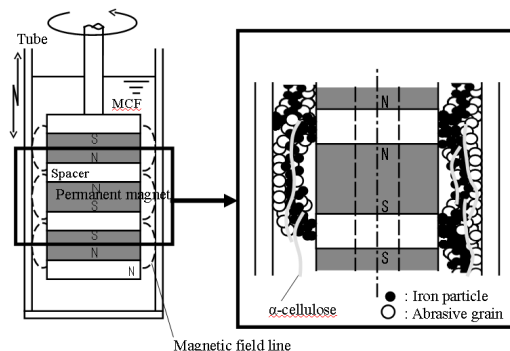


Fig. 1 Schematic diagram of polishing mechanism

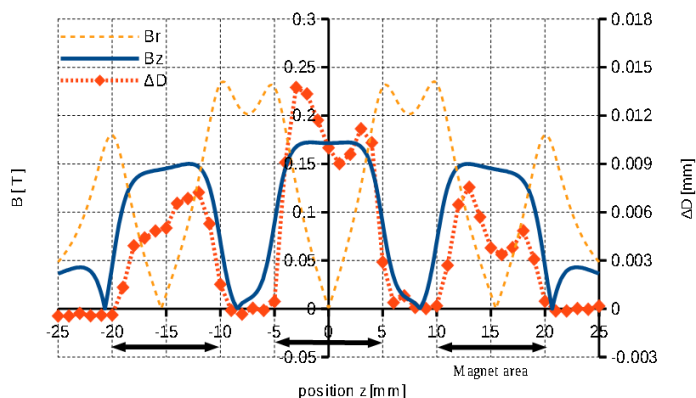


Fig. 2 Magnetic flux density distribution and material removal of inner surface of the pipe as a function of z position

マイクロマグネティックスによる Nd-Fe-B 熱間加工磁石の磁化反転解析

藤崎淳、古屋篤史、上原裕二、清水香壺、安宅正、田中智大、大島弘敬*
(富士通株式会社、*株式会社富士通研究所)

Micromagnetic Simulation Analyses of Magnetization Reversals of Nd-Fe-B Hot-deformed Magnets

J. Fujisaki, A. Furuya, Y. Uehara, K. Shimizu, T. Ataka, T. Tanaka, H. Oshima*
(Fujitsu Limited, *Fujitsu Laboratories Limited)

はじめに

近年環境問題への関心から、モータや発電機等に使用される永久磁石である Nd-Fe-B 磁石⁽¹⁾の高性能化への期待が高まっており、最近では平均粒径が $1\mu\text{m}$ 以下である熱間加工磁石が注目されつつある。熱間加工磁石の磁化過程では磁壁移動と磁壁のピンングが重要な役割を果たしており、そのダイナミクスの理解には磁壁の詳細な解析が必要となっている。永久磁石の磁壁を表現する手法の一つとして、マイクロマグネティックスの手法がある。これは磁石内部を非常に細かい領域に分割し、その磁化状態を計算する手法である。今回はマイクロマグネティックスの手法を用いて $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 熱間加工磁石における熱消磁状態及び初磁化過程を計算し、磁区構造や磁壁の動的過程を解析する。

計算手法

マイクロマグネティックスの手法では、各磁化ベクトル $\mathbf{m}$ について以下のエネルギー最小化法⁽²⁾を解き、その磁化状態を求める。

$$\frac{\partial \mathbf{m}}{\partial t} = -\mathbf{m} \times (\mathbf{m} \times \mathbf{H}_{\text{eff}})$$

$$E_{\text{eff}} = E_{\text{app}} + E_{\text{ani}} + E_{\text{exc}} + E_d, \quad E_{\text{app}} = -M_s \mathbf{m} \cdot \mathbf{H}_{\text{app}}, \quad E_{\text{ani}} = K_u [1 - (\mathbf{k} \cdot \mathbf{m})^2], \quad E_{\text{exc}} = A(\nabla \mathbf{m})^2,$$

$$E_d = -M_s \mathbf{m} \cdot \mathbf{H}_d, \quad \mathbf{H}_d = -\nabla U, \quad \nabla^2 U = \nabla \cdot (M_s \mathbf{m}),$$

ここで $\mathbf{k}$ は異方性ベクトル、 K_u は異方性定数、 M_s は飽和磁化、 A は交換結合定数である。

計算結果

Fig. 1 に今回の計算の一例を示す。Fig.1(a)は1つの結晶粒の径が240nm、大きさが $480\text{nm} \times 480\text{nm} \times 150\text{nm}$ の $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 熱間加工磁石モデル(要素数600万)の熱消磁状態をPCクラスタにて128コアを用いた並列計算により求め、+z方向の磁化を赤色、-z方向の磁化を青色でプロットしたものである。Fig. 1(b)は熱間加工磁石の初磁化曲線を粒径を変えて計算した結果である。粒径が120nmと60nmの場合の磁化過程を分析したところ、1段階目の磁化過程は多磁区状態の結晶粒の磁壁移動によるものであり、2段階目の磁化過程は単磁区粒の磁化反転によるものであることを確認した。これらの粒径を変えた初磁化過程の傾向は実験結果と一致している。当日は様々な条件下での計算結果や磁化反転機構の解析について報告する。

参考文献

- 1) M. Sagawa, S. Fujimura, M. Togawa, H. Yamamoto and Y. Matsuura: J. Appl. Phys. 55 (1984) 2083
- 2) L. Exl, S. Bance, F. Reichel, T. Schrefl, H. Stimming, and N. Mauser, J. App Phys., 115, 17D118 (2014)

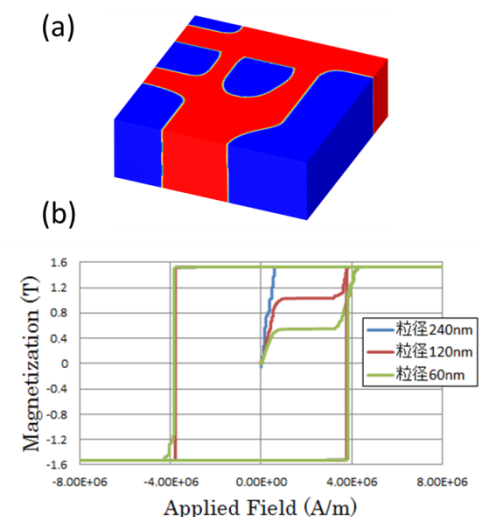


Fig.1. (a). Thermally demagnetized state of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ hot-deformed magnet.
(b). Initial curves for various grain sizes.

Nd-Fe-B 熱間加工磁石の FORC 法解析とその温度依存性

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, 秋屋貴博³, 日置敬子³, 服部篤³
(東北大学¹, ESICMM, NIMS², 大同特殊鋼(株)³)

Temperature dependence of FORC diagrams of Nd-Fe-B hot-deformed magnets

T. Yomogita¹, N. Kikuchi¹, S. Okamoto^{1,2}, O. Kitakami¹, H. Sepehri-Amin²,
T. Ohkubo², K. Hono², T. Akiya³, K. Hioki³, and A. Hattori³
(¹Tohoku Univ., ²ESICMM, NIMS, ³Daido Steel Co. Ltd.)

はじめに

First-order reversal curve (FORC) 法は、磁化曲線上でのわずかな磁化挙動の違いを明瞭に視覚的に表示でき¹⁾, また Preisach モデルに従うと, FORC diagram は保磁力分散と粒子間相互作用場分散に関する情報を提供する. これまでに多くの磁性体試料に適用され, Nd-Fe-B 焼結磁石に関する報告がされている²⁾. しかし, その FORC diagram は Preisach モデルが予測するものとは異なり, 非常に複雑な磁化過程を示唆していた. 焼結磁石では主相粒子が多様な粒界面を持ち, これが複雑な diagram に関与しているものと推察される. 一方, Nd-Fe-B 熱間加工磁石は, c 面に平行な薄い板状粒子が緻密に配列した特徴的な構造を有している. 本研究では, Nd-Fe-B 熱間加工磁石の FORC diagram の温度依存性について報告する.

実験方法

試料には熱間加工試料 (hot-deformed, HD), そしてそれを膨張拘束 Nd-Cu 拡散処理した試料 (grain boundary-diffused, GBD) を用い³⁾, 0.5 mm × 0.5 mm × 3 mm のロッド形状に切り出した. 長軸は c 軸に平行である. 反磁界係数は回転楕円体近似で約 0.04 となる. 測定には VSM を用いた. 磁場は c 軸方向に印加し, 室温 (RT), 100°C, 200°Cにおいて測定を行った.

結果と考察

Fig. 1 に HD 試料の室温における FORCs を, Fig. 2 に FORC diagram を示す. 各 reversal curve はメジャーカーブに達するまでは大きな変化は示さず, メジャーカーブに沿って変化する. この磁化曲線から得られる FORC diagram は Gaussian 型の単純なパターンとなった. これから保磁力分散, 相互作用場分散を見積もると $\sigma_{H_c} = 0.015$ T, $\sigma_{H_{int}} = 0.005$ T と非常に小さな値が得られた. 温度を上昇させると基本的には大きな変化は見られないものの, 分散は単調に減少した. GBD 試料の室温での保磁力は 2.0 T と HD 試料の約 2 倍の大きさであるが, 磁化曲線形状に大きな違いは見られず, FORC diagram もほぼ同様のパターンであった. しかしながら, 室温での保磁力分散, 相互作用場分散はそれぞれ $\sigma_{H_c} = 0.040$ T, $\sigma_{H_{int}} = 0.050$ T と評価され, いずれも HD 試料よりも大きくなっている. 温度上昇により保磁力分散, 相互作用場分散はいずれも単調に減少する結果となった.

謝辞 本研究は, 文科省「物質・デバイス領域研究アライアンス」および元素戦略磁性材料研究拠点の支援の下で行われた.

参考文献

- 1) C. Pike *et al.*, J.Appl.Phys. **85**, 6660 (1999)
- 2) T. Schrefl *et al.*, J.Appl.Phys. **111**, 07A728 (2012)
- 3) T. Akiya *et al.*, Scripta Mater. **81**, 48 (2014)

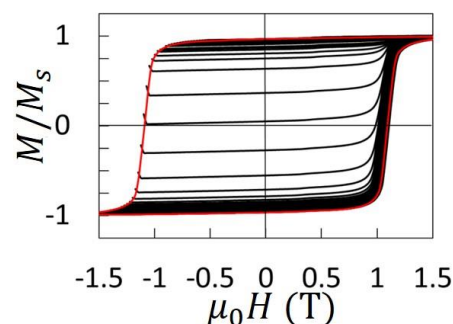


Fig.1. Major loop (red line) and FORCs of HD magnet at RT

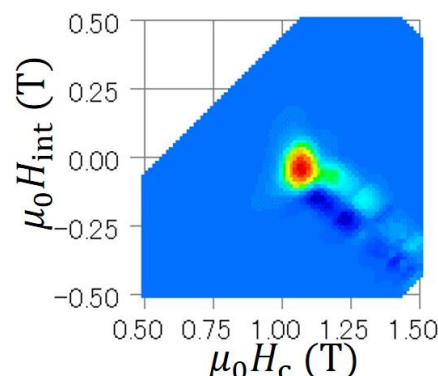


Fig.2. FORC diagram of HD magnet at RT

Thermal activation analysis on Nd-Fe-B hot-deformed magnets with Pr-Cu grain boundary diffusion process

L. Zhang¹, S. Okamoto^{1, 2}, T. Yomogita¹, N. Kikuchi¹, O. Kitakami¹, H. Sepehri-Amin²,
T. Ohkubo², K. Hono², T. Akiya³, K. Hioki³, and A. Hattori³
(¹Tohoku Univ., ²ESICMM-NIMS, ³Daido Steel Co. Ltd.)

Since the discovery of Nd₂Fe₁₄B magnets[1, 2], numerous and extensive efforts to increase the coercive field H_c have been made. Nevertheless, the value of H_c remains as small as 1/3 of the anisotropy field H_k . Moreover, H_c rapidly decreases with the temperature T above the ambient temperature. The low H_c and its large temperature dependence are well known as the coercivity problem of Nd-Fe-B magnets. To solve this problem, it is essential to understand the magnetization reversal mechanism of Nd-Fe-B magnet. In this study, thermal activation analyses based on the magnetic viscosity measurement were performed to discuss the magnetization reversal process of the Nd-Fe-B hot-deformed magnets.

Nd-Fe-B hot-deformed magnet with the Pr-Cu eutectic alloy grain boundary diffusion (GBD) process was used in this study[3]. Under finite temperature, the magnetization reversal takes place through the thermal activation process against the energy barrier $E_b(H)$. $E_b(H)$ is usually expressed as $E_b(H) = E_0(1 - H/H_0)^n$, where H is the magnetic field, E_0 is the energy barrier height at $H = 0$, n is the constant depending on the magnetization reversal mode: $n = 1$ for domain wall pinning and $n = 1.5 \sim 2$ for nucleation or coherent rotation. Since E_b strongly depends on the magnetization reversal process, it is expected that detailed information about the reversal process in a Nd-Fe-B magnet can be obtained if E_b is accurately evaluated. Recently we proposed the method to determine these energy barrier parameters based on the magnetic viscosity measurements [4]. Fig.1 (a) shows the hysteresis loop of Pr-Cu GBD sample measured at 100°C. Fig.1 (b), (c), (d) shows the viscosity curves of Pr-Cu GBD sample at $H_c(M/M_s = 0)$, nucleation field $H_n(M/M_s = 0.9)$ and saturation field $H_s(M/M_s = -0.9)$ measured at 100°C, respectively. The values of n are about 1 at H_c and H_s . These facts indicate that the domain wall pinning is the major magnetization reversal process at $H = H_c$ and H_s . While for $H = H_n$, the values of n are about 1.4, indicating that the nucleation is the dominant magnetization reversal process.

This work was partially supported by ESICMM

Reference

- [1] M. Sagawa, et al., J. Appl. Phys. **55**, 2083 (1984).
- [2] J. J. Croat et al., Appl. Phys. Lett. **44**, 148 (1984).
- [3] H. Sepehri-Amin et al., Acta Mater. **81**, 48 (2014).
- [4] S. Okamoto et al., J. Appl. Phys. **118**, 223903 (2015).

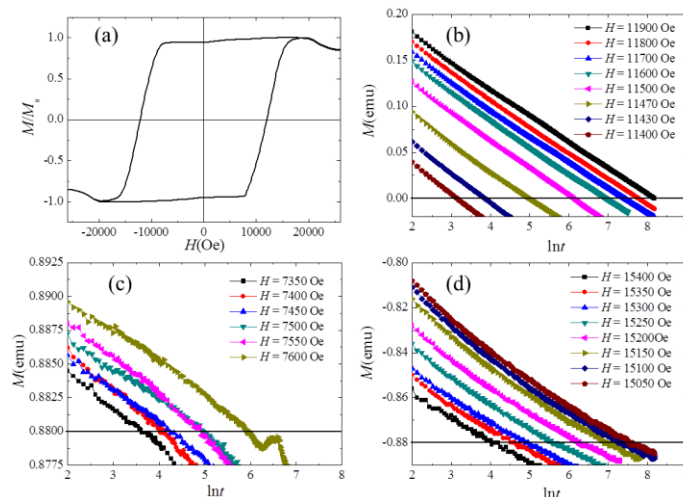


Fig.1 (a) shows the hysteresis loop of Pr-Cu GBD sample measured at 100°C. Fig.1 (b), (c), (d) shows the viscosity curves of Pr-Cu GBD sample at $H_c(M/M_s = 0)$, nucleation field $H_n(M/M_s = 0.9)$ and saturation field $H_s(M/M_s = -0.9)$ measured at 100°C, respectively.

粒界拡散法に適した Nd-Fe-B 系焼結磁石の開発

日高徹也、早川拓馬、鹿子木史、馬場文崇、塚本直人、岩崎信
(TDK(株))

Development of high performance sintered Nd-Fe-B permanent magnet suitable for grain-boundary diffusion process.

T.Hidaka, T.Hayakawa, A.Kakoki, F.Baba, N.Tsukamoto, M.Iwasaki
(TDK Corp.)

はじめに

Nd-Fe-B 系焼結磁石において、少ない重希土類元素量で高保磁力が確保できる、いわゆる粒界拡散(弊社名: HAL(High Anisotropy field Layer))法を適用した材料が増加してきた。この方法は、使用する重希土類元素量を削減できるため、高残留磁束密度をも両立させ得、従来実現不可であった高磁気特性を実現できる。一方、通常の Nd-Fe-B 系焼結磁石の生産工程と比較すると、粒界拡散工程が追加されるため、工程コストは増加する。よって、粒界拡散法による磁気特性向上の効果を一層高めることが強く求められている。具体的には、少ない重希土類使用量においてさらに保磁力を向上(ΔH_c : プラス値)させるとともに残留磁束密度の低下(ΔB_r : マイナス値)を抑制することが課題として挙げられる

我々は上記課題に対応した、被拡散磁石(以下、「基材」)の開発を行うことを目的とし、粒界拡散工程適用による磁気特性変化の「基材」依存性を確認し、その違いの原因について検討を行ったので、報告する。

実験方法

組成の異なる Nd-Pr-Dy-B-Co-Al-Cu-Zr-Ga-Fe 系の複数の基材を通常の粉末冶金法により作製した。作製した基材を約 14 x 10 x 4mm(配向方向)のサイズに加工したものを Tb 拡散処理に供した。Tb 量は複数の水準とし、拡散熱処理、続いて時効処理を行った。磁気特性評価は BH トレーサにより行った。また、一部のサンプルにおいて、EPMA(Electron Probe Micro Analyzer)や 3DAP(3 Dimensional Atom Probe)により元素分布の確認を行った。

実験結果

複数の「基材」に対する拡散実験を行った結果、「基材」により磁気特性変化が大きく異なることが確認された。例えば、サンプル A はサンプル B と比べ、 ΔB_r 小、 ΔH_c 大の良好な磁気特性変化を示した。その違いの解明の一環として 3DAP を用いて拡散処理後の 2 粒子界面付近の組成確認を行った。その結果を Fig.1 に示す。Cu は主相に固溶せず、粒界で高濃度である¹⁾ことから、その領域を 2 粒子粒界層と判断した。両者の厚みは同等であった。一方、Tb は 2 粒子粒界から主相内部に向け漸減している。サンプル B に比べサンプル A では主相外縁部の Tb 濃度が高く、かつ高 Tb 領域の厚みが薄いことが分かった。この結果は上記の磁気特性変化と矛盾しない。

我々は、本検討等を通して得られた結果を反映させ、魅力的な粒界拡散磁石のラインナップ拡充を進めている。

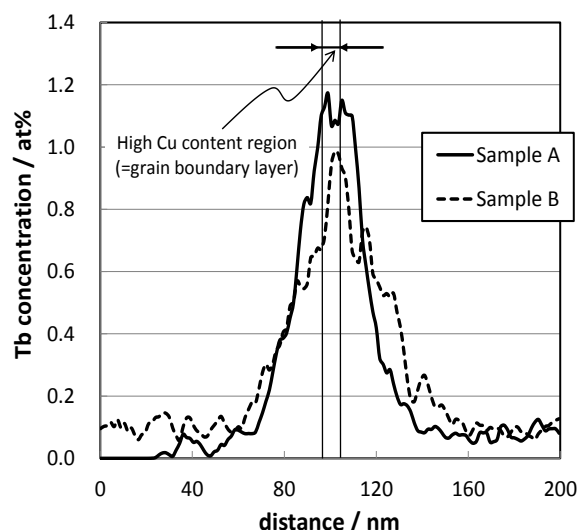


Fig.1 Tb concentration profile of samples near grain boundary after HAL process.

参考文献

- 1) A. Sakamoto, T. Hidaka, C. Ishizaka, N. Uchida and A. Fukuno: Trans.Mater. Res. Soc. Jpn. 29 (2004) 1719-1722.

積層構造を有する(Nd,Y)-Fe-B 薄膜磁石の磁気特性

橋本龍司、鈴木健一、榎戸靖、崔京九
(TDK 株式会社)

Magnetic properties of (Nd,Y)-Fe-B layered thin film magnets

R. Hashimoto, K. Suzuki, Y. Enokido, K. -K. Choi
(TDK Corporation)

はじめに

Nd-Fe-B 系磁石は極めて高い最大エネルギー積を有する磁性材料であり、ハイブリット自動車、家電、HDD など幅広い分野で使用されている。また、その薄膜磁石は MEMS やマイクロモータなどへの応用が期待されている¹⁾。一方で、Nd-Fe-B 系磁石には希土元素である Dy および Tb、さらには Nd の使用量の低減が強く求められており、様々な研究が進めている^{2,3)}。資源的に余裕のある Y で Nd の一部を代替できれば、希土類元素使用バランスの適正化に貢献できる。しかしながら Y-Fe-B 磁石の異方性磁場は Nd-Fe-B 磁石の 3 割程度であることから、保磁力の低下が問題となる。そこで本研究では、(Nd,Y)-Fe-B 薄膜磁石を作製し、Y の希土類元素比率と磁気特性の関係について検討した。

実験方法

多元の超高真空マグネトロンスパッタリング装置を用いて、(Nd,Y)-Fe-B 薄膜磁石を作製した。ターゲットとして Nd、Y、 $\text{Fe}_{90.7}\text{B}_{9.3}$ を準備し、成膜は $\text{Fe}_{90.7}\text{B}_{9.3} \rightarrow \text{Nd} \rightarrow \text{Fe}_{90.7}\text{B}_{9.3} \rightarrow \text{Y}$ の順番で繰返しおこなった。薄膜磁石の組成比は各ターゲットのスパッタ時間によって調整し、仕込み組成を $(\text{Nd}_x\text{Y}_{1-x})_{18.5}\text{Fe}_{73.9}\text{B}_{7.6}$ 、 $x = 0.4 \sim 1.0$ とした。また、薄膜磁石の厚みは 100nm とした。構造の解析には XRD および STEM を、磁気特性の評価には VSM を用いた。

実験結果

作製した薄膜磁石の結晶構造を XRD で確認したところ、メインピークは 2-14-1 相であることが確認された。また基板の面直方向に c 軸が配向した膜であることが分かった。

FIB により薄膜磁石を基板の面直方向に加工し、主相粒子を [1 -2 0] 方向から観察した STEM-HAADF 像を Fig.1 に示す。HAADF 像は原子番号が大きい元素ほど明るく見えるため、白いドットが Nd、灰色のドットが Y を示している。図から明らかのように、作製した薄膜磁石は Nd-Fe-B と Y-Fe-B の積層構造を有していた。この構造は $\text{Fe}_{90.7}\text{B}_{9.3} \rightarrow \text{Nd} \rightarrow \text{Fe}_{90.7}\text{B}_{9.3} \rightarrow \text{Y}$ の順番で繰返しスパッタすることで得られており、Nd と Y の繰返しに起因した構造が形成されたと考えられる。また、層間に欠陥や転位が見られないことから、コヒーレント成長していると考えられる。

これらの薄膜磁石の磁気特性を VSM で評価したところ、Y の希土類元素比率が増えても、保磁力が低下しにくい傾向が見られた。当日はこの傾向などについて報告する。

参考文献

- 1) M. Nakano *et al.*, IEEE Trans. Magn. **51**, 2102604(2015).
- 2) 榎戸靖, 日本セラミックス協会 2015 年年会 2I26F
- 3) Y. Umeda *et al.*, AMTC5 56(2016).

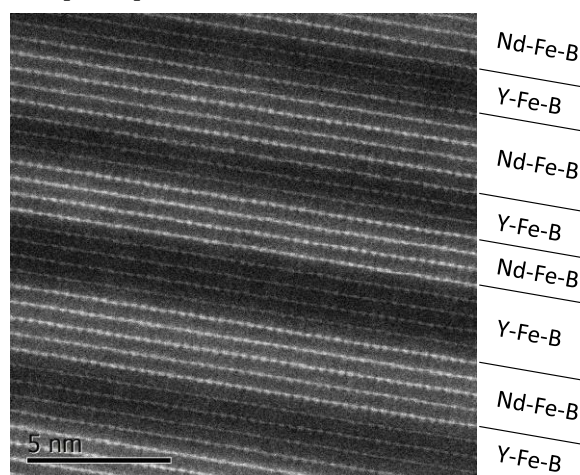


Fig.1 STEM-HAADF cross sectional image of a (Nd,Y)-Fe-B layered thin film magnet

Nd₂Fe₁₄B/Mo/Fe 積層膜の異方的磁気特性

小林奎太, 小池邦博, 小川大介,
大兼幹彦*, 安藤康夫*, 板倉賢**, 稲葉信幸, 加藤宏朗
(山形大, *東北大, **九州大)

Anisotropic magnetic property of Nd₂Fe₁₄B/Mo/Fe multilayer films

Keita Kobayashi, Kunihiro Koike, Daisuke Ogawa,
Mikihiko Oogane*, Yasuo Ando*, Masaru Itakura**, Inaba Nobuyuki, and Hiroaki Kato
(Yamagata Univ., *Tohoku Univ., **Kyushu Univ.)

はじめに

永久磁石の $(BH)_{\max}$ を増大させる手法として、ナノサイズ微粒子の磁氣的ハード相とソフト相とを交換結合させたナノコンポジット磁石が知られているが、未だに理論値を超える磁石の作製が困難である。これまでに、Toga 等によって Nd₂Fe₁₄B/ α -Fe 界面異方性の存在が第一原理計算によって予測され[1], Ogawa 等は, Nd₂Fe₁₄B(001)/ α -Fe 界面では正の交換結合が作用し[2], Nd₂Fe₁₄B(100)/ α -Fe 界面では負の交換結合が作用することを実証した[3]. 本研究では、高性能化の妨げとなる負の交換結合界面を回避させた Nd-Fe-B/Fe 積層膜の形成を目指し、その磁気特性に与える Mo 中間層の効果について検討した。

実験方法

積層膜は UHV スパッタ装置を用いて MgO(100)単結晶基板上に作製した。膜構成は, Mo(20nm)/[Nd-Fe-B(30nm)/Mo($t_{\text{Mo}}=0, 1\text{nm}$)/Fe(5 nm)/Mo($t_{\text{Mo}}=0, 1\text{nm}$)]₅/Mo(10 nm)のとした。Mo 下地層を基板温度 $T_s=300^\circ\text{C}$ で堆積した後, $T_s=700^\circ\text{C}$ とし, さらに $T_s=300^\circ\text{C}$ とした状態で, [Nd-Fe-B/Fe]及び, [Nd-Fe-B/Mo/Fe/Mo]を一周期として, これを 5 周期繰り返した。最後に室温にて Mo 保護層を堆積した。これらの積層膜を UHV 環境において, $400^\circ\text{C} \leq T_a \leq 700^\circ\text{C}$ の範囲でアニールした。磁化曲線は VSM を用いて測定し, 結晶構造と配向状態は XRD で, 膜厚は XRR で評価した。また AFM によって膜表面形態を観察した。

実験結果

650°C でアニールした Nd-Fe-B/Mo($t_{\text{Mo}}=0, 1\text{nm}$)/Fe 積層膜の磁化曲線は, $t_{\text{Mo}}=0\text{ nm}$ では面内(IP), 面直(OOP)共に 5~6 kOe の保磁力 H_c をもつ等方的な磁気特性が示された。一方, $t_{\text{Mo}}=1\text{ nm}$ の積層膜では, 面直方向に良好な角形性があり, その H_c が 6 kOe なのに対して, 面内方向角形性が低下し, H_c は 2.5 kOe と異方的な磁気特性が示された。これは Mo 中間層の導入によって, アニール中の Nd-Fe-B 層と Fe 層間の原子拡散が抑制され, 且つ Nd-Fe-B 層と Fe 層間の交換相互作用が保たれた状態で磁氣的な異方性が生じたことが示唆される。

謝辞：本研究の一部は JST 産学共創基礎基盤研究プログラム「革新的次世代高性能磁石創製の指針構築」および JSPS 科学研究費 基盤研究(B) No. 16H04488 の支援を受けた。

参考文献

- 1) Y. Toga, H. Moriya, H. Tsuchiura, and A. Sakuma, J. Phys.: Conf. Series 266 (2011) 012046..
- 2) D. Ogawa, K. Koike, S. Mizukami, M. Oogane, Y. Ando, T. Miyazaki, and H. Kato, J. Magn. Soc. Jpn. 36, (2012) 5.
- 3) D. Ogawa, K. Koike, S. Mizukami, T. Miyazaki, M. Oogane, Y. Ando, and H. Kato, Appl. Phys. Lett., 107, (2015) 102406.

超急冷法で作製した準安定相 YFe_{12}

鈴木啓幸

((株) 日立製作所 研究開発グループ)

Metastable phase YFe_{12} fabricated by a rapidly quenched method

H. Suzuki

(Research & Development Group, Hitachi, Ltd.)

はじめに

Fe 基の ThMn_{12} 型構造 (RFe_{12}) は, Fe 元素の一部を適切な量の M 元素 (M は, Al, Si, Ti, V, Cr, Mn, Mo, W など) で置換することで平衡相として存在することが知られている¹⁾。しかし, アップスピンバンドがほぼ占有されている RFe_{12} 構造 (強い強磁性体) への M 元素の置換は, 主にダウンスピンバンドへの電子供給を伴うために, 全体の磁化は Fe 元素の希釈以上に低下することが指摘されている¹⁻³⁾。よって, M 元素を含まない RFe_{12} が生成できたならば高い磁化を有することが期待できる。薄膜法では, SmFe_{12} ⁴⁾ や $\text{NdFe}_{12}\text{N}_x$ ⁵⁾ が作製されて高い磁化を示すことが報告されている。そのため, 準安定相での生成を意図し超急冷法にて, Fe 格子に着目するため R として非磁性元素 Y を選択し, YFe_{12} の作製を検討した。

実験方法・結果および考察

原料の純度は 99.9at % 以上のものを使用した。高周波誘導加熱により原料を熔融し, ロール周速度 25m/s で回転する Cu ロール上に溶湯を出湯した。得られた超急冷薄帯に真空中で 900°C または 1000°C で 0.5 時間の熱処理を実施した。

図 1 には, このようにして作製した超急冷薄帯の粉末 X 線回折の結果を示す。ただし, 赤線は 900°C で熱処理した試料, 黒線は 1000°C で熱処理した試料をそれぞれ示している。 RFe_{12} や R_2Fe_{17} など CaCu_5 型変調構造の相同土は, 回折パターンが似ているため超格子回折パターンで各相を区別する必要がある。そのため, 強度の弱い回折ピークも明瞭に測定することができる放射光源で評価した。結果, 900°C で熱処理した試料には, YFe_{12} と Y_2Fe_{17} と Fe が含まれていることが判明した。一方, 1000°C で熱処理した試料には, Y_2Fe_{17} と Fe のみが含まれており, YFe_{12} は含まれていなかった。これは, YFe_{12} が準安定相であり, 1000°C 0.5 時間の熱処理で Y_2Fe_{17} と Fe に分解したことを示している。また, 生成した準安定相 YFe_{12} のキュリー温度は 212°C であった。 ^{57}Fe のメスバウア分光から, 磁化と相関のある内部磁場には YFe_{11}Ti よりも大きな成分が含まれていることが分かった。

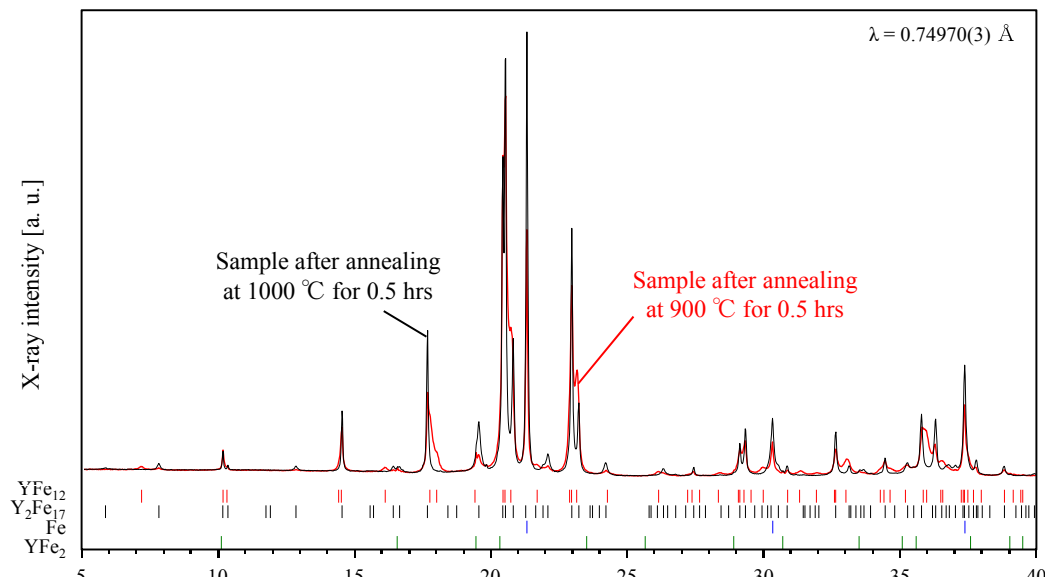


Fig. 1: X-ray powder diffraction patterns of rapidly quenched ribbons after annealing at 900 °C and 1000 °C for 0.5 hours.

References

- 1) Hong-Shuo Li and J. M. D. Coey: *Handbook of Magnetic Materials*, **6**, chapter 1, p.6-15 (1991).
- 2) R. Coehoorn: *Phys. Rev. B*, **41**, 11790 (1990).
- 3) T. Miyake, K. Terakura, Y. Harashima, H. Kino and S. Ishibashi: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **83**, 043702 (2014).
- 4) F. J. Cadieu, H. Hegde, A. Navarathna, R. Rani, and K. Chen: *Appl. Phys. Lett.*, **59**, 875 (1991).
- 5) Y. Hirayama, Y.K. Takahashi, S. Hirose, and K. Hono: *Scr. Mater.*, **95**, 70 (2015).

FeCo 薄膜の構造および磁気特性

井波暢人、上野哲朗*、長谷川崇**、石尾俊二**、小野寛太
(高エネ研、*物材機構、**秋田大学)

Structural and magnetic properties of FeCo thin films
N. Inami, T. Ueno*, T. Hasegawa**, S. Ishio**, K. Ono
(KEK, *NIMS, **Akita Univ.)

はじめに

近年、レアメタル、レアアースを含まない磁石材料について研究が進められており、高い結晶磁気異方性および飽和磁化の観点から FeCo 合金は有望な材料の一つである。第一原理計算による体心正方晶型の FeCo 合金の結晶磁気異方性の研究が報告されており、¹⁾ 格子定数比 c/a が 1.25 の場合に磁気異方性が最大となることが予測されている。²⁾ しかしながら、大きな格子歪みを導入する事は難しく、FeCo 合金への添加元素の追加や基板上でのエピタキシャル成長³⁾などの研究が進められている。本研究では、膜厚の異なる FeCo 合金薄膜を作製し、結晶構造および規則度、磁気特性の膜厚依存性について調べた。

実験方法

超高真空スパッタ装置により、MgO 基板上に 20 nm 成膜した Rh バッファ上に、FeCo 薄膜を 0.5 から 20 nm スパッタした。キャップ層として Ru あるいは Ta 薄膜を 2 nm 成膜した。磁気特性は、VSM (LakeShore 7010)を用いて測定した。X 線磁気円二色性(XMCD)測定は、KEK フォトンファクトリーの BL-16A で行い、X 線回折測定は、BL-4C, BL-7C, BL-8A で行った。

実験結果

膜厚が 2 nm の FeCo 試料の X 線吸収スペクトルとその XMCD スペクトルを図 1 に示す。 $\mu+$ および $\mu-$ はそれぞれ右および左円偏光 X 線による吸収スペクトルを示しており、Fe と Co の L3, L2 吸収ピークおよび XMCD 信号をはっきり確認できる。XMCD スペクトルより、磁気光学総和則を用いて Fe と Co のスピンおよび軌道磁気モーメントをそれぞれ求めた。Fe および Co ともに FeCo 膜厚 2 nm 以下では急激にスピンおよび軌道磁気モーメントを失っており、一方で 2 nm 以上では飽和傾向となった。また、X 線回折像より、膜厚に依存して FeCo 薄膜の構造が変化していることを確認できた。

本研究の一部は、JST 産学共創基礎基盤研究プログラム「革新的次世代高性能磁石創製の指針構築」の支援により行われた。

参考文献

- 1) T. Burkert, et al., Phys. Rev. Lett. 93, 027203 (2004).
- 2) Y. Kota and A. Sakuma, Appl. Phys. Exp. 5, 113002 (2012).
- 3) T. Ohtsuki, et al., J. Appl. Phys. 115, 043908 (2014).

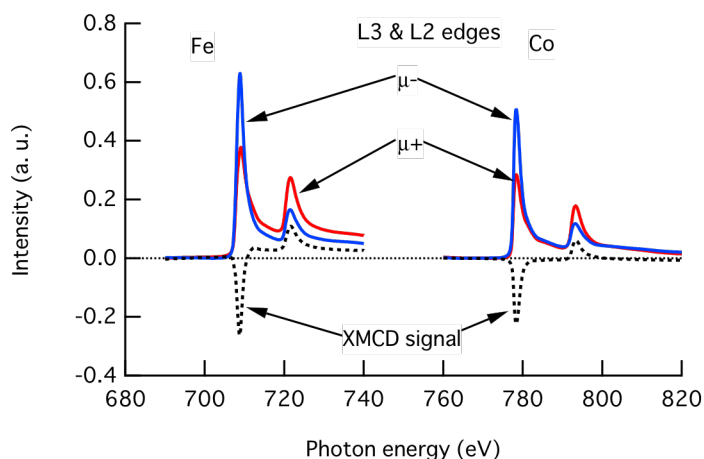


図 1: FeCo 薄膜の X 線吸収スペクトルおよび XMCD

ヤーン・テラー効果による(Cu,Co)Fe₂O₄微粒子の正方晶化と磁気特性

Hawa Latiff、岸本幹雄、Sonia Sharmin、喜多英治、柳原英人
筑波大学数理物質科学研究科

Tetragonal distortion and magnetic properties of (Cu,Co)Fe₂O₄ particles via Jahn-Teller effect
H. Latiff, M. Kishimoto, S. Sharmin, E. Kita and H. Yanagihara
Institute of Applied Physics, University of Tsukuba

Introduction

Cobalt ferrite (CFO) can exhibit large magnetic anisotropy, K_u under certain symmetry reduction conditions. Extraordinarily large K_u of almost 10 Merg/cm³ obtained by introducing a tetragonal distortion ($c/a < 1$) in the structure has been reported in epitaxially strained CFO thin films [1]. Since epitaxial strain is limited to thin films, development of the material in the form of nanoparticles is necessary for bulk production. The introduction of lattice distortion via Jahn-Teller (JT) effect by substituting Cu²⁺ ion in the B-sites of spinel Fe₃O₄ particles has been proposed [2]. However, due to the oxidation of Fe²⁺ to Fe³⁺ at high temperature, no JT distortion could be confirmed. To explore the JT distortion, the B-site ion of the spinel ferrite has to be highly stable in the divalent state, such as for Co²⁺. In this study, we report the fabrication of cobalt substituted copper ferrite and the effect of tetragonal distortion on its magnetic properties.

Experimental procedures

(Co,Cu)Fe₂O₄ particles were prepared by coprecipitation and flux methods. The aqueous solutions containing Co²⁺, Cu²⁺, and Fe³⁺ were mixed with NaOH aqueous solution, and heated at 95°C for 3 h to form a precipitate. This was then mixed with KBr flux, and heated at 850°C for 3 hours. The obtained particles were next rinsed with water to remove the KBr flux. Finally, the particles were subjected to heat treatment at 900°C for 2 h, followed by furnace cooling. Characterizations were performed using x-ray diffraction (XRD) and a vibrating sample magnetometer (VSM) at room temperature.

Results

Figure 1 (a) shows the XRD patterns for (Cu,Co)Fe₂O₄ particles after flux treatment. The structure is that of a cubic spinel structure with faint traces of CuO. After heat treatment at 900°C for 2 h, tetragonal spinel phase could be confirmed (Fig.1 (b)). The single phase showed that both Co and Cu were completely substituted into the spinel structure. Fig. 2 shows the magnetization curves of the particles. It can clearly be seen that the cubic-tetragonal transformation results in a high increase of coercivity. The saturation magnetization values show good agreement with that of an inverse spinel. For the tetragonal (Cu,Co)Fe₂O₄ particles, the saturation magnetization was 26 emu/g, whereas the coercivity was about 2000 Oe.

References

- [1] T. Niizeki *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **103**, 162407 (2013).
- [2] H. Latiff *et al.*, *IEEE Trans. Magn.*, submitted on May 6, 2016.

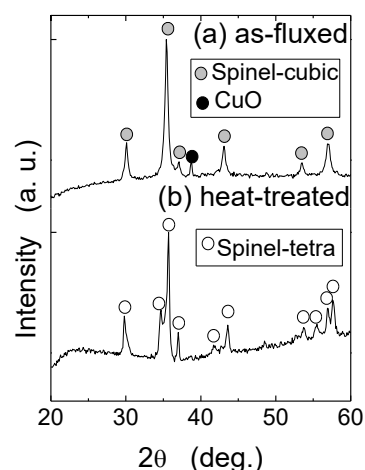


Fig.1. XRD patterns of (a) as-fluxed and (b) heat-treated (Cu,Co)Fe₂O₄ particles

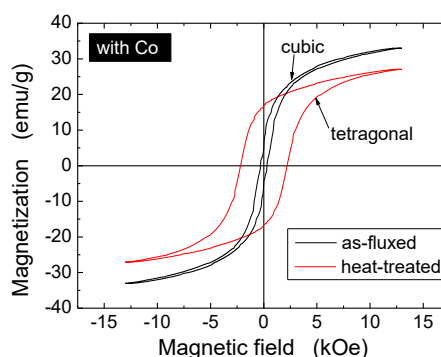


Fig.2. Magnetization curves of the as-fluxed, and heat-treated (Cu,Co)Fe₂O₄ particles.

M 型 Sr フェライトの磁気異方性への Co^{2+} , Fe^{2+} の寄与

谷奥泰明、森下翔、植田浩明、道岡千城、吉村一良
(京大院理)

Contribution of Co^{2+} and Fe^{2+} to the magnetic anisotropy of M-type Sr ferrite

Y. Tanioku, H. Morishita, H. Ueda, C. Michioka and K. Yoshimura

(Graduate school of Science, Kyoto University)

はじめに

永久磁石はモーターやエレクトロクス材料等、生活や社会に幅広く用いられている。永久磁石に求められる要素としては、安価で容易に成型が出来ることや、より高い保持力を持つということが挙げられ、こういった特徴を兼ね備えている物質として $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ が挙げられる。

$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ はマグネトプランバイト (M) 型構造を有し、Fe はすべて 3 価である。また、 c 軸を磁化容易軸とするフェリ磁性体である。この物質の一部の Fe^{3+} を Co^{2+} に、その電荷補償のため同量の Sr^{2+} を La^{3+} に置換することで異方性磁界 H_A が上昇すると報告されている¹⁾。しかしながら、この置換体に関する過去の研究のほとんどは多結晶試料を用いているため、粒径や配向などの影響を無視できない。そこで我々は、単結晶を用いることで上記影響を取り除いた磁気異方性の評価およびその起源の解明を目指している。

前回の学術講演会²⁾では、我々は La のみを置換した単結晶および La と Co を同量置換した単結晶の困難軸方向の磁化過程と、それから見積もった H_A を報告した。置換量の少ない試料では純良な単結晶試料の育成に成功し、その H_A を見積もった。La のみ置換した試料については H_A の減少を観測した。なお、この試料については電荷補償の関係から、La 置換量と同量の Fe^{3+} が Fe^{2+} へ置換されている。一方、La および Co を同量置換した試料では、 H_A の増大を観測し、また興味深い点として、低温 (5 K) での困難軸方向の磁化過程において、飽和に近づくにつれ、磁化曲線の傾きが徐々に減少するふるまいが観測された (Fig. 1)。そこで今回我々は、様々な La, Co 置換試料において磁化曲線の形状についての解析を行い、異方性磁界の増大の起源について究明した。

方法

様々な組成の La, Co 置換 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ の単結晶を溶媒移動型浮遊帯域法 (TSFZ 法) により育成し、磁化困難軸方向の磁化過程を測定した。また磁気異方性に対する Co^{2+} および Fe^{2+} の寄与を明らかにするため、低温における磁化過程から磁気異方性エネルギーを算出し、解析を行った。

結果

様々な置換試料の磁気異方性エネルギーを解析したところ、 Co^{2+} イオンおよび Fe^{2+} イオンの軌道の効果によって磁化曲線の形状が変化することが明らかになったので本講演で報告し、議論する。

参考文献

- 1) K. Iida *et al.*, J. Magn. Soc. Japan **23**, 1903-1906 (1999).
- 2) 森下 翔 他、日本磁気学会 学術講演会 第 39 回。

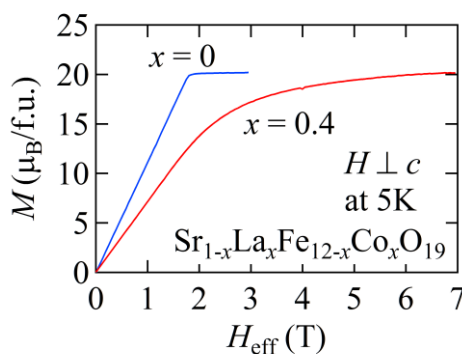


Fig. 1 Magnetization process

交番磁気力顕微鏡を用いたフェライト磁石の破断面における 直流および交流磁化成分の磁気イメージング

曹永澤, 江川元太, 吉村哲, 齊藤準
(秋田大学)

Magnetic imaging of DC and AC components of magnetization at fractured surface
of ferrite magnet by alternating magnetic force microscopy

Y. Cao, G. Egawa, S. Yoshimura, H. Saito
(Akita Univ.)

はじめに 我々が開発した交番磁気力顕微鏡 (Alternating Magnetic Force Microscopy; A-MFM) は, 従来の磁気力顕微鏡では困難であった, 試料表面近傍での高分解能磁場測定を可能にした顕微鏡であり, さらに直流磁場のゼロ検出ならびに極性検出が可能な特長を有する. 昨年, A-MFM に磁気飽和のない超常磁性探針を組み合わせることで, 強い直流磁場を発生する永久磁石が計測できることを報告した¹⁾. A-MFM は探針に交流磁場を印加して探針の磁化を周期的に変化させることで試料の直流磁化成分との間に生じる交番磁気力を利用して, 試料の直流磁化成分を画像化する. 超常磁性探針では磁化が交流磁場の方向のみに周期的に変化するので, 直流磁場の計測軸を交流磁場方向と一致させた計測精度に優れた磁区観察が可能であり, 永久磁石の破断面においても磁区構造が明瞭に観察できる. さらに, 試料の磁化に交流磁場に追従して可逆的に変化する成分がある場合には, 探針の交流磁化との間で磁場周波数の 2 倍の周波数の引力が生じるので, 試料の交流磁化成分の画像化も同時に可能になる. 永久磁石において交流磁場印加時に磁化が変化しない成分 (直流磁化成分) と磁化が可逆的に変化する交流磁化成分とを同時観察することは, 磁化反転機構を考察する上で有用と考えられる. ここで, 交流磁化成分の強度は交流磁化率に比例すると考えられる. 本発表では, フェライト磁石の破断面において本手法を適用した結果を報告する.

方法 A-MFM は市販のプロープ顕微鏡 (日立ハイテクサイエンス製, L-trace II) の試料ステージの下に交流電磁石を設置して構成し, 交流磁場を試料ステージに垂直方向に印加して, 直上の超常磁性探針 ($\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-FeCo}$ 探針を自作) を励磁し, Sr フェライト異方性焼結磁石 (結晶粒径: 約 $1\mu\text{m}$, 保磁力: 約 3 kOe) の破断面を大気雰囲気中で観察した.

結果 Fig. 1 に消磁状態の c 面の破断面において, 超常磁性探針を用いて観察した A-MFM 像を示す. 試料空間に印加した交流磁場の振幅は 200 Oe である. 図(a)の表面形状像では, 表面凹凸は約 $1.5\mu\text{m}$ であり, 通常の磁気力顕微鏡では磁区の識別が困難であったが, 図(b), (c)の垂直方向の直流磁場の強度像および極性像に見るように, 消磁状態での磁区構造が明瞭に観察できることがわかる. ここで極性像では垂直磁場の上向き/下向き (表面磁極の極性) が明瞭として明瞭に識別できる. 図(d)で示した試料の交流磁化成分から発生する垂直方向の交流磁場の強度像の明部は, 磁化が交流磁場により可逆的に変化する交流磁化率の大きな箇所に対応している. 講演では, 実験手法の詳細, および試料の直流磁化成分と交流磁化成分との大きさの相関, ならびに結晶粒との関係について検討した結果を述べる. 測定試料は日立金属(株)様からご提供いただきました.

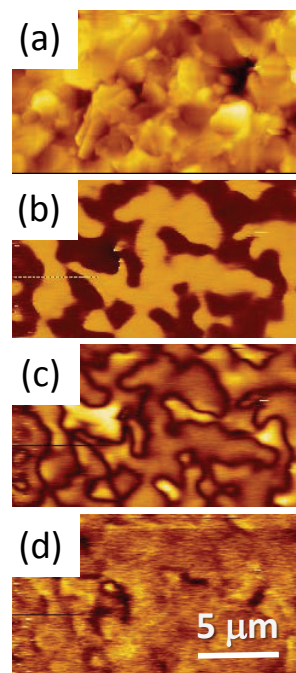


Fig.1 (a) topographic image, (b) polarity image and (c) intensity image of DC magnetic field and (d) intensity image of AC magnetic field for fractured surface of sintered Sr ferrite magnet.

参考文献 1) 中山 他, 第 39 回日本磁気学会学術講演概要集, 8pD-1 (2015).

SrZn_xFe_{2-x}-W 型六方晶フェライトの磁気特性

代永 彩夏, 中川 貴, 小林 義徳*, 大田 慧, 清野 智史, 山本 孝夫
(大阪大学, *日立金属)

Study on magnetic properties and local structure of SrZn_xFe_{2-x}-W-type hexagonal ferrite

A. Yonaga, T. Nakagawa, Y. Kobayashi*, K. Ota, S. Seino, T. A. Yamamoto
(Osaka University, *Hitachi Metals, Ltd.)

1. 研究目的

フェライト磁石は、自動車や家電製品などのモーター用途が大半を占める。SrMe₂-W 型フェライト (SrMe₂Fe₁₆O₂₇、Me²⁺:2 価の金属イオン) は、Me²⁺ = Fe²⁺ の場合 ¹⁾Sr-M 型フェライト (SrFe₁₂O₁₉) よりも飽和磁化が約 10 % 高く、異方性磁界も Sr-M 型フェライトと同等なため、次世代の異方性磁石材料として期待される。W 型フェライトは Me の種類や組み合わせによって磁気物性が異なることが報告されている²⁾。結晶格子内における Me²⁺ の占有サイトが磁気物性に影響を及ぼすと考えられるが、それらの相関を明らかにした事例は少ない。これらの相関を理解することは、W 型フェライトのさらなる高性能化のための材料設計を行う上で重要であると考えられる。そこで本研究では、Zn 置換によって飽和磁化、異方性磁界を変化させた W 型フェライトの磁気物性評価と Zn²⁺・Fe²⁺ の占有サイトの解析により、前記フェライトの磁気物性と局所構造との相関関係を検証する。

2. 実験

出発原料 α-Fe₂O₃ (99.99 %), SrCO₃ (99.99 %), ZnO (99.0 %) を用い、SrZn_xFe_{18-x}O₂₇ (x = 0, 0.5, 1, 1.5, 2) の化学量論組成となるように、それぞれボールミル (湿式) で 2 h 混合した。乾燥した混合試料を焼成温度 1473 ~ 1573 K、焼成雰囲気中の酸素分圧 5 × 10⁻⁴ ~ 2 × 10⁻¹ atm で 10 h 保持で焼成を行った。得られた焼成粉について、超伝導 VSM を用いて磁気特性を評価した。また、あいしンクロトロン BL5S2 で放射光 X 線回折、J-PARC の iMATERIA で中性子回折を測定し、リートベルト解析により構造解析を行った。

3. 実験結果

図 1 に作製した 5 試料の放射光 X 線回折パターンを示す。角度分解能の高い放射光 X 線回折測定においても、W 型フェライトのほぼ単相と見なせる試料が作製できていることがわかった。図 2 に 5 試料の磁気物性を示す。x = 0.5 の試料では、磁化が向上しながら異方性磁界の値は x = 0 の場合と同程度となった。この磁化の向上は、非磁性である Zn²⁺ のダウンスピンサイトへの占有によるものと推察される。測定した飽和磁化と異方性磁界との積による近似的な異方性定数が x = 0 よりも向上していることから磁石としての最適組成が存在することがわかった。また、x > 0.5 の試料では異方性磁界、及び異方性定数が大幅に減少している。これは、非磁性である Zn²⁺ の置換により超交換相互作用が弱まり、結晶磁気異方性が低下しているためと推察される。公演当日は 5 試料の放射光 X 線回折、中性子回折パターンについてリートベルト解析を行い、Zn²⁺・Fe²⁺ の占有サイトとその分布状態を調査し、磁気物性との相関についても議論する。

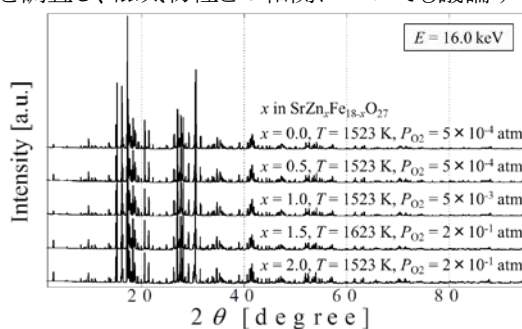


図 1. SrZn_xFe_{18-x}O₂₇ の放射光 X 線回折パターン

4. 参考文献

- 1) 佐川 真人：永久磁石 -材料科学と応用-, pp.188, 2007.
- 2) S. Dey, R. Valenzuela : Adv. Ceramics , Vol.16, pp.155-158, 1985.

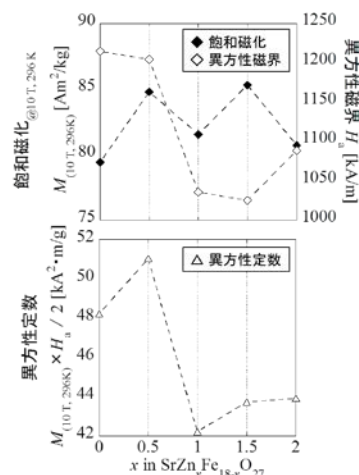


図 2. SrZn_xFe_{18-x}O₂₇ の磁気物性

MOD 法を用いた Mo 置換 Co フェライトの作製と評価

猪狩 知樹, 目黒 燎, 柳原 英人*, 喜多 英治*, 石橋 隆幸
(長岡技術科学大学, *筑波大学)

Preparation and characterization of Mo-substituted Co-ferrite thin films prepared by MOD method

Tomoki Ikari, Akira Meguro, Hideto Yanagihara*, Eiji Kita*, Takayuki Ishibashi
(Nagaoka Univ. of Tech., *Univ. of Tsukuba)

はじめに

最近、スピネル型フェライトのひとつであるコバルトフェライトが、単結晶基板上にエピタキシャル成長した薄膜が大きな磁気異方性を示すことが報告された¹⁾が、特定の電子配置を持つ 4d 遷移金属元素を導入することで、さらなる磁気異方性の増大が期待されている。そこで本研究では、Mo を置換導入したコバルトフェライト薄膜の作製と評価を行った。

実験方法

Mo 置換 Co フェライトを作製するため、有機金属分解 (MOD) 法を用いて、組成比が Co:Mo:Fe = 0.65 : 0.10 : 2.25 である薄膜をガラス基板上に作製した。MOD 溶液は、Fe、Co、Mo 用の溶液 (Fe-03、Co-03、Mo-03 : 高純度化学研究所製) を目的の組成比になるように混合して用いた。MOD 溶液を基板に塗布した後、乾燥 (100℃、10min) および仮焼成 (450℃、30min) を、大気中と窒素導入下の二種類の雰囲気条件で行い、本焼成を 700℃で行った。作製した試料は、X 線回折装置、磁気光学スペクトロメータ、試料振動型磁力計 (VSM) により評価した。

実験結果および考察

X 線回折測定により、大気中で仮焼成を行った試料では、常磁性体である α -Fe₂O₃ のピークが確認されたが、窒素雰囲気下で仮焼成を行った試料では、 α -Fe₂O₃ のピークは観察されず、Co フェライトの 311 回折ピークが確認できた。

磁気光学カー回転角スペクトルを Fig.1 に示す。600nm 付近の構造についての違いはあったものの、いずれの試料においても 500~750nm の領域において、これまでの Co フェライトの測定データと似た構造が得られていた。このことから、いずれの試料でも Co フェライト薄膜が作製できていたと推測できる。また、熱処理を窒素下で行った試料は大きな信号強度を示した。

Fig.2 に測定波長 600nm の磁気光学カー回転角ヒステリシス曲線を示す。大気中仮焼成試料が約 3.0kOe の保磁力を示していたのに対し、乾燥を大気中、仮焼成と本焼成を窒素雰囲気中で行った試料は、約 5.5kOe とより大きな保磁力を示し、すべて窒素雰囲気中熱処理を行った試料では約 7.5kOe と高い保磁力が得られた。この結果より、MOD 法を用いた Mo 置換 Co フェライトの作製は、乾燥・焼成を窒素導入下で行うことが有効であることがわかった。この原因は、Mo の過剰な酸化が抑えられたためと考えられる。

参考文献

- 1) T. Niizeki et al, Appl. Phys. Lett. 103, 162407(2013)

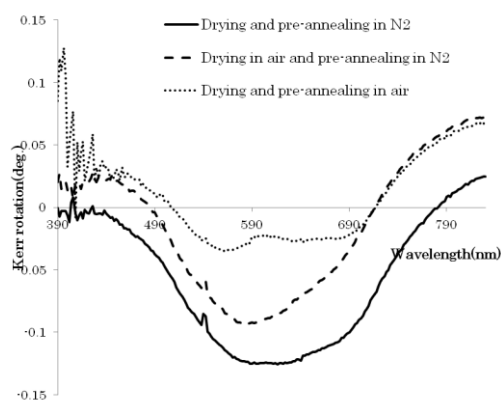


Fig.1 Kerr spectra of
Co_{0.65}Fe_{2.25}Mo_{0.10}O₄
thin films.

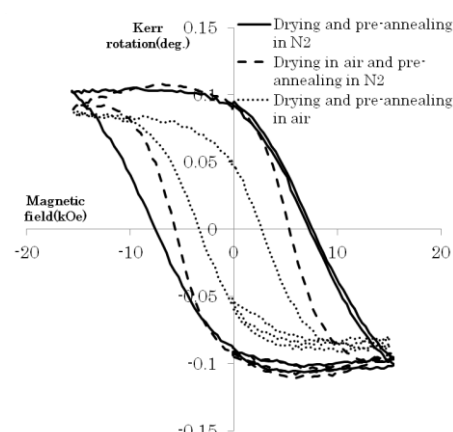


Fig.2 Kerr hysteresis loops of
Co_{0.65}Fe_{2.25}Mo_{0.10}O₄
thin films measured at 600nm.

La-Co 置換 CaM 型フェライトの単結晶育成

和氣剛, 宇治克俊, 岡崎秀祐, 田畑吉計, 中村裕之

(京大院工)

Single crystal growth of La-Co co-substituted CaM-type ferrite

T. Waki, K. Uji, S. Okazaki, Y. Tabata, H. Nakamura

(Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University)

1 はじめに

マグネトプランバイト型フェライト (M 型フェライト; $A\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$, $A = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$) は永久磁石材料として重要な化合物であり、長年置換効果が研究されてきた。現在主流の製品の母材は La-Co 置換 SrM であり、 Co^{2+} が保持力の向上に寄与していると考えられているが、微視的磁気プローブ毎に Co の置換サイトの見え方が異なり、Co の電子状態について統一的な見解が得られていない。これはプローブの特性のみならず、Co の電子状態が合成条件などにも依存する可能性があり、被測定試料の曖昧さも問題であった。我々は組成と磁性の対応を明らかにするため、La-Co 置換 SrM の単結晶育成に取り組んできた。そして、組成について従来の設計前提が成立していないことを明らかにした¹⁾。組成の曖昧さの解消は La-Co 置換 SrM に限らず重要である。最近我々は、高性能磁石 La-Co 置換 CaM²⁾ への展開を念頭に、Co を導入していない La 置換 CaM の単結晶育成を行い、組成について、La にはある程度の固溶域があること、Fe サイトへの Ca の侵入が考えられることを報告した³⁾。本研究では、La-Co 置換 CaM の単結晶育成、その組成及び磁性について報告する。

2 実験方法

La-Co CaM の単結晶試料は CaO フラックス法により合成した。出発原料は CaCO_3 , La_2O_3 , Fe_2O_3 , Co_3O_4 を用い、所定の組成で混合した後、白金ルツボ中で単結晶を育成した。1400°C で 12 時間保持の後、2.5°C/h で 1200°C まで冷却、その後炉冷した。得られた単結晶試料は一部を粉碎して粉末 X 線回折を行い M 相であることを確認した。組成分析は波長分散型 X 線分析装置を用いて行い、強度補正用の参照物質として CaF_2 , LaAlO_3 , $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, Co 単結晶を用いた。磁性は SQUID 磁束計を用いて評価し、飽和磁化、異方性磁界を見積もった。

3 結果および考察

フラックス法による単結晶育成により、La 及び Co 量の異なる単結晶の合成に成功した。組成分析の結果、 $\text{Ca}_x\text{La}_y\text{Fe}_z\text{Co}_w\text{O}_{19}$ ($x+y+z+w=13$) としたとき、 $z+w \approx 11.9$ となり、Co 非置換系と同様、遷移金属サイトへの Ca の同等程度の侵入が考えられる。また、La の範囲は本実験では $0.37 \leq y \leq 0.59$ で、Co の最大置換量は $w = 0.36$ であった。

Fig.1 は $T = 5 \text{ K}$ における、磁化曲線である。磁化容易軸方向の磁化はすみやかに立ち上がり飽和する一方で、磁化困難軸方向には、組成に応じて非線形な磁化の増大が観測された。 $w = 0$ の試料では不連続な磁化のジャンプが存在するが、NMR 測定の結果よりスピントリップ転移であることがわかっている⁴⁾。Co 置換量が増加するにつれ初期磁化率が小さくなり異方性が增大している。また高磁場側では上に凸の振る舞いが見られ、飽和する磁化が上昇している。磁化容易軸と磁化困難軸の磁化過程が囲む面積から異方性磁界 H_A を見積もった所 (Fig.1 内挿図)、Co 濃度の上昇に従い単調に H_A が上昇する振る舞いが見られ、 $w = 0.36$ の試料では La-Co SrM 系の最大値 (25 kOe, $w = 0.27$) を超える 27.5 kOe とする値が得られた。

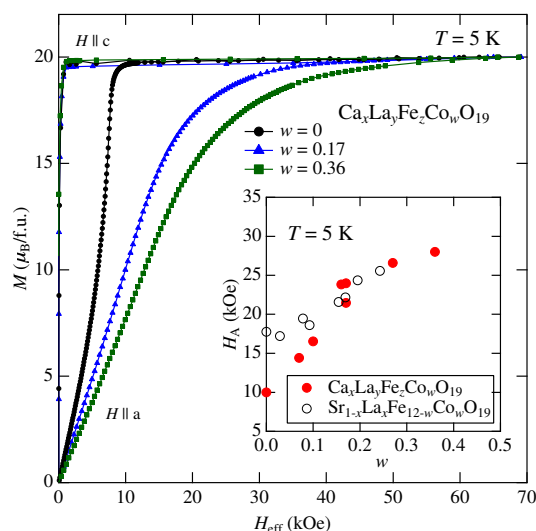


Fig. 1 磁化曲線

References

- 1) A. Shimoda, K. Takao, K. Uji, T. Waki, Y. Tabata, and H. Nakamura: *J. Solid State Chem.*, **239**, 153 (2016).
- 2) Y. Kobayashi, S. Hosokawa, E. Oda, and S. Toyota: *J. Jpn. Soc. Powder Metallurgy*, **55**, 541 (2008).
- 3) 宇治克俊, 和氣剛, 田畑吉計, 中村裕之: 第 39 回日本磁気学会学術講演概要集, 9pA-4 (2015).
- 4) 高尾健太, 宇治克俊, 和氣剛, 田畑吉計, 中村裕之: 第 39 回日本磁気学会学術講演概要集, 9pA-1 (2015).

超高压酸素雰囲気下における LaCo 置換 SrM フェライトの合成

岡崎秀祐、和氣剛、田畑吉計、加藤将樹*、廣田健*、中村裕之
(京都大、*同志社大)

Synthesis of La-Co co-substituted SrM ferrite under high O₂ pressure

S. Okazaki, T. Waki, Y. Tabata, M. Kato*, K. Hirota*, H. Nakamura

(Kyoto Univ., *Doshisha Univ.)

1. 緒言

永久磁石の一種であるフェライト磁石の母材には、化学式 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ で示される SrM フェライトが主に用いられている。この物質は La および Co による元素置換を行うことで磁気異方性が向上することが知られており、化学式 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-y}\text{Co}_y\text{O}_{19}$ に示す形で LaCo 置換を行ったものが工業的に生産されている。

LaCo 置換 SrM フェライトに関するこれまでの研究では、大気圧下での合成では $x > y$ となり、 Fe^{2+} の発生が Co^{2+} の置換を阻害していると考えられる。フラックス法による単結晶育成の結果、 $(x = 0.47, y = 0.27)$ が上限であった^[1]。高酸素分圧下で合成することで、 Fe^{2+} の発生を抑制し、 Co^{2+} 置換量が増加することが期待される。そこで本研究では、HIP 法を用いた超高压酸素雰囲気下での LaCo 置換 SrM フェライト多結晶の合成を試み、単相が得られる組成の領域や得られる M 相の La, Co 組成について調べた。

2. 実験方法

原料粉 SrCO_3 , La_2O_3 , Fe_2O_3 , Co_3O_4 を、仕込み組成 x_{nom} , y_{nom} に対し $\text{Sr}:\text{La}:\text{Fe}:\text{Co} = 1-x_{\text{nom}}:x_{\text{nom}}:12-y_{\text{nom}}:y_{\text{nom}}$ となるように秤量しメノウ乳鉢を用いて混合した。混合粉をペレット状に成形し、900 °C で 1 時間仮焼結を行った。これを HIP 装置を用いて、酸素濃度 20 % のアルゴン・酸素混合ガス 2000 kgf/cm² のもとで 1200 °C で 1 時間本焼結した。その後 600 °C/h で室温まで炉冷した。

得られた試料の一部をメノウ乳鉢で粉砕し、粉末 X 線回折(XRD)による相同定を行った。また、試料を樹脂埋めして研磨し、WDX による M 相の元素分析を行った。

3. 結果と考察

HIP 法により焼結した試料の XRD パターンを図 1 に示す。仕込み組成 $x_{\text{nom}} = y_{\text{nom}} = 0.4$ では M 相の単相を得ることに成功した。一方で La 仕込み組成 $x_{\text{nom}} = 0.7, 0.9$ では、いずれも不純物として Fe_2O_3 , $(\text{SrLa})\text{FeO}_3$ を含んでいることが分かった。 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ が室温で安定であるのに対し、Sr をすべて La で置換した $\text{LaFe}_{12}\text{O}_{19}$ は平衡状態図上で高温域のみ安定となることから、La 高濃度試料は炉冷時に M 相の一部が分解してしまったと考えられる。

参考文献

- 1) A. Shimoda et al. J. Solid State Chem. **239** (2016) 153.

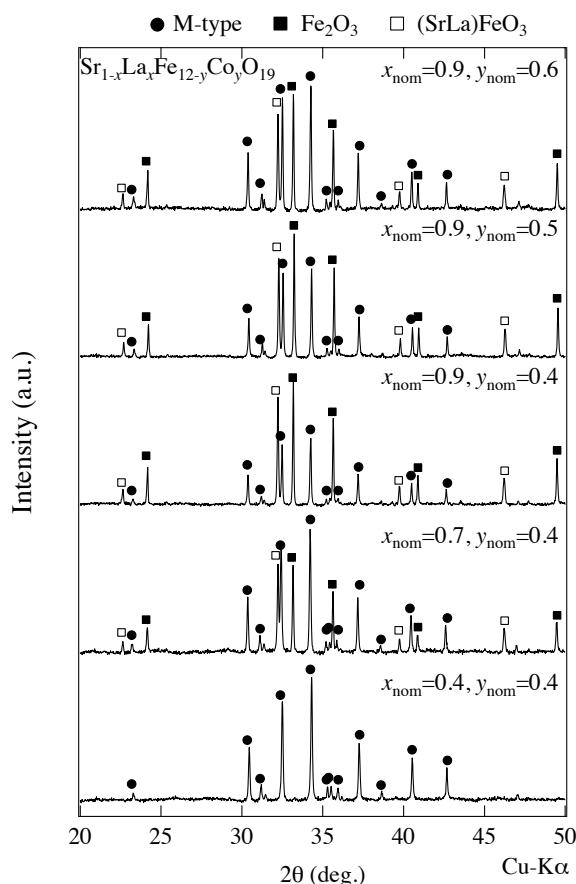


図1 焼結体の XRD パターン

La-Co 置換系 M 型 Sr フェライトの ^{59}Co 核 NMR

酒井宏典, 服部泰佑, 徳永陽, 神戸振作, 下田愛子*, 和氣剛*, 田畑吉計*, 中村裕之*

(原子力機構, *京大)

 ^{59}Co NMR study in La-Co substituted M-type Sr Ferrite

H. Sakai, T. Hattori, Y. Tokunaga, S. Kambe, A. Shimoda, T. Waki, Y. Tabata, and H. Nakamura

(JAEA, *Kyoto Univ.)

1 はじめに

M 型フェライト $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ は、六方晶系マグネトプランバイト型 (M 型) 結晶構造を有し、Sr の一部を La で、Fe の一部を Co で同時に置換すると磁気異方性が大きく向上し、飽和磁化も大きくなることが見いだされ、磁気応用上、有用な材料となった。しかしながら、この共置換系において、磁気異方性が向上する理由についてはよく分かっていない。M 型フェライトには、5 つの結晶学的に異なる Fe サイトが存在し、Co が Fe のどのサイトと置換しているのか、価数はどうなっているのか、中性子散乱¹⁾、Mössbauer 効果²⁻⁴⁾、核磁気共鳴 (NMR)⁵⁾ などの微視的磁気プローブ毎に、見解が異なっているのが現状である。本研究では、 ^{57}Fe 核 NMR 及び ^{59}Co 核 NMR を行い、他の微視的実験結果や第 1 原理計算結果などを相補的に考慮しながら、整合性のある解を目指している。本講演では、主に ^{59}Co 核 NMR の実験結果について発表する。

2 結果および考察

$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 及び、La-Co 共置換系 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ の粉末試料、フラックス法で育成された単結晶を用いて、ゼロ磁場 NMR 実験を行った。 ^{57}Fe 核は、自然存在比 2.2% で核スピン $I = 1/2$ をもち、強磁性体中の各 Fe サイトにおける内部磁場に呼応して、外部磁場ゼロで NMR を行うことが出来る。核磁気回転比が $\gamma_n = 1.4 \text{ MHz/T}$ と低いため、NMR 敏感核ではないが、強磁性体では巨視的磁気モーメントが高周波に対して大きく応答し NMR 強度が増強する効果があり、実験可能となる。一方で、 ^{59}Co 核は自然存在比 100% で核スピン $I = 7/2$ をもち、NMR 感度が高いため、Co 置換量が少なくても充分観測可能である。Fig. 1 に、温度 4 K で測定した粉末試料 $x = 0.3$ の $\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Fe}_{11.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{19}$ における、ゼロ磁場 ^{59}Co 核 NMR スペクトルを示した。低周波側 50-100 MHz と高周波側 300-400 MHz に ^{59}Co 核 NMR 信号を観測した。スペクトル強度は、低周波側の方が強い。従来、 La^{3+} と電荷補償の結果、Co イオンは 2 価となっていると考えられており、 ^{59}Co 核 NMR が低周波域と高周波域で同時に観測されていることは、(i) 共置換試料で Co^{2+} の低スピン状態 ($S = 1/2$) と高スピン状態 ($S = 3/2$) とが共存、していることを示唆しているように思える。一方で、電荷状態に関して確定的な情報がないことから、(ii) 2 価 Co^{2+} (高スピン $S = 3/2$) と 3 価 Co^{3+} (低スピン $S = 0$) との共存、というシナリオでの解釈も可能となる。現在、妥当な解釈を探るため、各 Co イオン状態における超微細磁場の大きさの検討や、他の微視的実験手段における解釈妥当性、第一原理計算による Co イオン状態安定性などを検討している。

References

- 1) Y. Kobayashi, E. Oda, T. Nishiuchi and T. Nakagawa, *J. Cer. Soc. Jpn.* **119**, 285 (2011).
- 2) G. Wiesinger, M. Müller, R. Grössinger, M. Pieper, A. Morel, F. Kools, P. Tenaud and J. M. Le Breton and J. Kreisel, *physica status solidi (a)* **189**, 499 (2002).
- 3) A. Morel, J. M. Le Breton, J. Kreisel, G. Wiesinger, F. Kools and P. Tenaud, *J. Magn. Mater.* **242-245**, 1405 (2002).
- 4) J. M. Le Breton, J. Teillet, G. Wiesinger, A. Morel, F. Kools and P. Tenaud, *IEEE Transactions on Magnetics* **38**, 2952 (2002).
- 5) M.W. Pieper, F. Kools and A. Morel, *Phys. Rev. B* **65**, 184402 (2002).

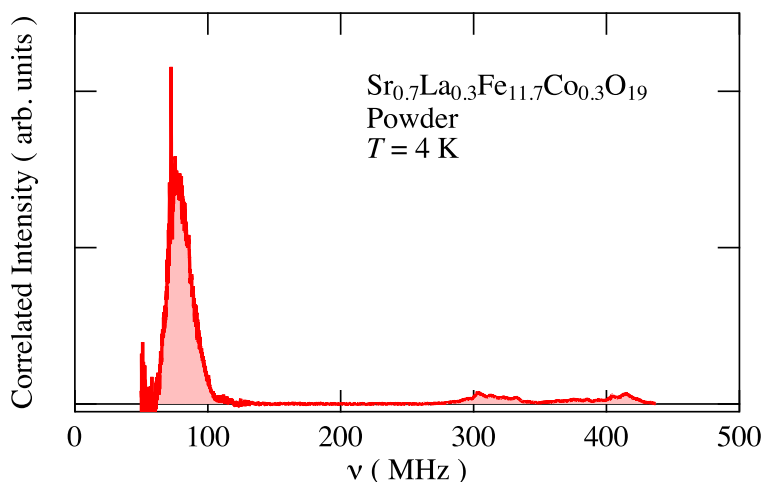


Fig. 1 温度 4 K で測定した $\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Fe}_{11.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{19}$ の粉末試料におけるゼロ磁場 ^{59}Co 核 NMR スペクトル。

Coのみ置換 M 型 Sr フェライトの ^{57}Fe -NMR

高尾健太、和氣剛、田畑吉計、酒井宏典*、中村裕之
(京都大、原子力機構)

^{57}Fe -NMR study of Co-doped M-type strontium ferrites

K. Takao, T. Waki, Y. Tabata, H. Sakai*, H. Nakamura
(Kyoto Univ., JAEA)

【背景】

M 型フェライトは組成式 $\text{AFe}_{12}\text{O}_{19}$ (A = Ba, Sr, Ca 等) で表され、Fe 原子が磁性を担う鉄系酸化物磁石である。結晶構造は複雑で Fe サイトは 5 種類 ($2a$, $2b$, $12k$, $4f_1$, $4f_2$) あり、添加元素により保磁力や残留磁化が大きく変化する。M 型フェライトの基礎研究では、組成と磁性および Fe や Co の電子状態の対応を正しく評価し、製品開発の指導原理を得ることが重要である。これまで実用材に近い La-Co 置換 M 型 Sr フェライトの研究が多数行われているが、磁気異方性増大に大きな影響を及ぼす Co の置換サイトの同定や、Fe と Co の電子状態の解明に至っていない。一方、La を添加せず Co のみ置換した系の多結晶試料合成の報告がされている (例えば[1])。Co のみ置換 M 型 Sr フェライトでは Sr-La の disorder がなく、Co 占有サイトの微視的情報を得やすい。また、置換 Co は主に 3 価であると期待され、 Co^{3+} の情報を選択的に抽出できると考えられる。一方で、多結晶試料による研究では粒界の効果を排除できず、組成と磁性の対応付けを正確に評価できない。そこで当グループでは単結晶試料を用いた磁性研究を行っている。

フェライト磁石の磁性発現機構の解明には微視的磁性の情報を得る必要がある。Fe の微視的磁性評価手法としてはメスバウア分光が良く用いられているが、本研究では分解能が高く四重極効果の影響もない

^{57}Fe -NMR を用いて Co のみ置換 M 型 Sr フェライト単結晶試料の Co 占有サイトと微視的磁性の評価を行った。

【実験方法】

Co のみ置換 M 型 Sr フェライト ($\text{SrFe}_{11.93}\text{Co}_{0.07}\text{O}_{19}$) の単結晶試料を Na_2O フラックス法により作製した。 ^{57}Fe -NMR 測定を 4.2 K、ゼロ磁場下で行った。各 Fe サイトの測定結果を非置換系と比較し、Co 置換に伴う 5 つの Fe サイトの内部磁場の大きさの変化を調べた。その結果をもとに Co 占有サイトを議論する。

【結果・考察】

図 1 は $2a$ サイトのスペクトルを示す。 $2a$ サイトのメインのピークとそれより少し低周波数側に 2 本のサテライトを観測した。このサテライトは $2a$ サイトの近傍の Fe サイトに Co が侵入したことにより $2a$ サイトの内部磁場が分裂したことを示している。 $2a$ サイトに隣接したサイトは $12k$ サイトと $4f_1$ サイトであるが、強度比の計算から Co^{3+} 占有サイトとしては $12k$ サイトが最も有力である。

参考文献

[1] T. Xie et al., Powder Technol. **232** (2012) 87.

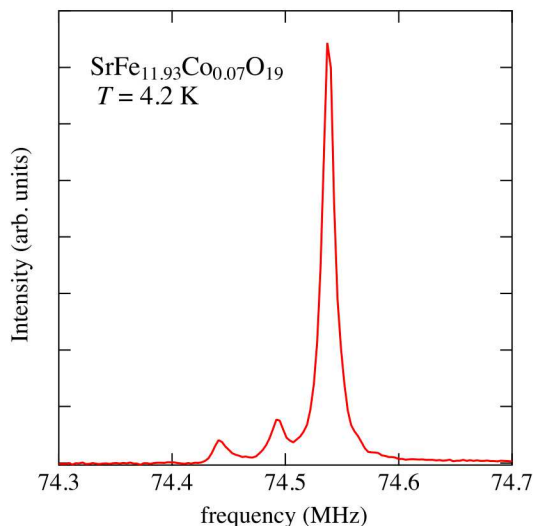


図 1. Co 置換 Sr フェライトの $2a$ サイトの NMR スペクトル

La 置換 M 型 Sr フェライトの ^{57}Fe メスバウアー分光法による研究

大浦桃子, 永澤延元, 池田修悟, 下田愛子*, 和氣剛*, 田畑吉計*, 中村裕之*, 小林寿夫
(兵庫県立大, *京都大)

^{57}Fe Mössbauer spectroscopies studies on La-substituted M-type Sr hexaferrite

M. Oura, N. Nagasawa, S. Ikeda, A. Shimoda*, T. Waki*, Y. Tabata*, H. Nakamura*, and H. Kobayashi
(Univ. of Hyogo, *Kyoto Univ.)

はじめに

M 型 Sr フェライト $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ は、室温で六方晶 $P6_3/mmc$ (空間群 No.194) 構造をとり、また、磁気モーメントが c 軸に平行なフェリ磁性体 ($T_c \sim 730$ K) である。結晶学的に異なる 5 つの Fe サイトを持つ Sr フェライト材料において、室温での保磁力が上昇するため永久磁石材料としての性能が向上することが知られている。しかし、Co が置換される Fe サイトは分かっていない。La 置換がフェライトに与える磁気的影響は Co 置換と比較して小さいと考えられてきた。しかし、ここでは La 置換の影響を実験的に確かめる意味で $(\text{Sr}, \text{La})\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ を用いる。La イオンが各サイトの Fe イオンに与える影響を調べると共に、La-Co 置換系フェライト $(\text{Sr}, \text{La})(\text{Fe}, \text{Co})_{12}\text{O}_{19}$ の Co イオンがそれぞれ Fe サイトの Fe イオンの電子状態にどのような影響を与えるかを解明することを目的として、磁場下で ^{57}Fe メスバウアー分光測定を行った。

実験方法

測定には、 Na_2O フラックス法により作製された単結晶 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ($x=0.31$)¹⁾ を、磁化容易軸 (c 軸) 方向に厚さ $100\ \mu\text{m}$ に研磨し直径 $8.0\ \text{mm}$ の円形上に密に配置し貼り合わせたものを用いた。 c 軸に対して平行になるように γ 線を照射し、また垂直方向に外部磁場 H_{ex} を印加して $150\ \text{K}$ で ^{57}Fe メスバウアー分光測定を行った。

実験結果

Fig. 1 に $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ($x=0.31$) に対する $150\ \text{K}$ での磁場下 ^{57}Fe メスバウアー分光測定結果を示す。 $H_{\text{ex}}=0\ \text{kOe}$ でのスペクトルの解析において Evans のモデル²⁾を参考にした。その結果、5 つの Fe サイトに対応した 5 成分で合わないピークが存在する。Fig. 1 に示すように 6 成分を用いると良いフィッティング結果が得られた。これは電荷補償のために $2a$ サイトの Fe^{3+} の一部が Fe^{2+} に変化するとされている成分に対応すると考えられる。また、Fig. 2 に $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ($x=0.24$) の $150\ \text{K}$ で磁化曲線の結果を示す。これより有効磁場 $H_{\text{eff}}=17\ \text{kOe}$ 付近で飽和磁化 M_s に達することが分かる。Fig. 1 より H_{ex} の印加と共に $\Delta m=0$ (m : 原子核磁気量子数) のメスバウアー遷移によるピーク相対吸収強度が増加しているが、すなわち磁場印加に伴って内部磁場 H_{int} (磁気モーメント) が c 面へと回転していることを示している。これは $30\ \text{kOe}$ 以外の H_{ex} の測定で得られたスペクトルと比較して、Fig. 2 から求められる M_s に至る磁化過程とほぼ一致している。これより $H_{\text{ex}}=30\ \text{kOe}$ では、 H_{int} と H_{ex} の向きが平行であると考えられる。

講演では、 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ の他の組成の試料での零磁場下メスバウアー分光スペクトルの温度依存性を調べた解析結果、測定で得られた各 Fe サイトにおける超微細相互作用について詳細に議論する予定である。

参考文献

- 1) A. Shimoda, et al., *J. Solid State Chem.* **239**, 153-158 (2016).
- 2) B. J. Evans, et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **67**, 123-129 (1987).

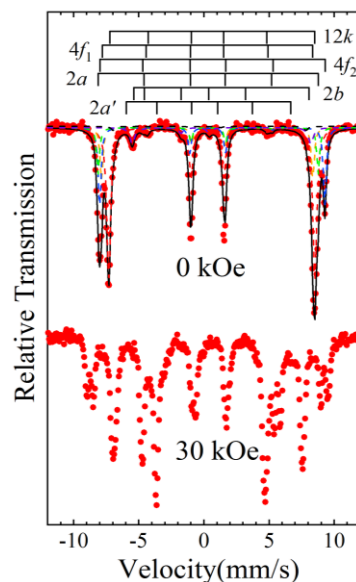


Fig. 1 ^{57}Fe Mössbauer spectra of the single crystal $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ($x=0.31$) at $150\ \text{K}$, with and without magnetic fields. (γ -ray // c -axis)

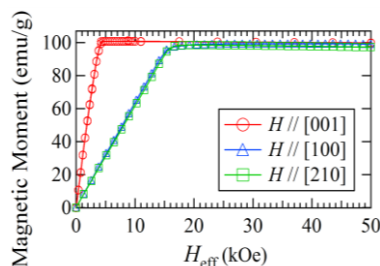


Fig. 2 Magnetization curves on $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ($x=0.24$) at $150\ \text{K}$.

Fe の価数制御による Sr 系六方晶フェライトの作製

目黒昌淳、柿崎浩一、神島謙二
(埼玉大学)

Preparation of Sr-based hexagonal ferrite by controlling the oxidation state of Fe

M. Meguro, K. Kakizaki, K. Kamishima
(Saitama Univ.)

1. 緒言

2 価の遷移金属イオンが Fe^{2+} である Sr 系六方晶フェライトは、 $\text{R}=(\text{SrFe}_6\text{O}_{11})^{2-}$ と $\text{T}=(\text{SrFe}_4\text{O}_7)^{0+}$ 、 $\text{S}=((2\text{FeFe}_2\text{O}_4)^{0+} \text{ or } (2\text{Fe}_3\text{O}_4)^{2+})$ といったブロックの積層で表される。W 型、Y 型、Z 型、U 型六方晶フェライトの単位胞はそれぞれ $\text{RSSR}^*\text{S}^*\text{S}^*$ 、 $(\text{TS})_3$ 、 $\text{TSR}^*\text{S}^*\text{T}^*\text{S}^*\text{RS}$ 、 $(\text{TSR}^*\text{S}^*\text{RS})_3$ である。

SrFe_2W の作製報告¹⁾によると、 Fe^{3+} を還元させるための雰囲気調整を必要とし、価数制御が困難である。また、T ブロックが入る組成の二価鉄 Sr フェライトは作製が困難であり、 $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{Y}$ の結晶相は未だ観測されていない。²⁾ そこで本研究では Fe_3O_4 を用いて事前に価数制御し、作製を試みた。

2. 実験方法

SrFe_2W および $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{Y}$ の原料として $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 、 Fe_3O_4 、 $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13}$ 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を用い、湿式混合した。混合粉末を加圧成型し、ロータリーポンプで真空引きしながら 900°C で 5 時間仮焼成した。仮焼成後、微粉砕し、試料を真空中もしくは真空引き下で、各温度条件のもと 5 時間焼成した。各試料の結晶構造は粉末 X 線回折法により解析した。

3. 結果と考察

図 1 は、組成が $\text{Sr}:\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}=1:2:16$ の試料を真空中で $1200^\circ\text{C}\sim 1400^\circ\text{C}$ で焼成した試料の X 線回折図である。焼成温度が 1350°C 以上の試料で W 型が主相となった。

図 2 は組成が $\text{Sr}:\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}=2:1.5:12$ の試料を真空引き下で 1150°C 、 1200°C で焼成した試料の X 線回折図を示す。 1200°C で焼成した試料では Y 型のピークが現れた。また、U 型由来のピークが 1150°C 、 1200°C 焼成の試料ともに確認できる。

原料に Fe_3O_4 を用い、真空中で試料を焼成することにより、 SrFe_2W 、 $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{Y}$ および報告のない $\text{Sr}_4\text{Fe}_2\text{U}$ の生成に成功した。

4. 参考文献

- 1) 山元洋 他, 粉体および粉末冶金 47 (2000) 789.
- 2) S. Ram, J. Magn. Magn. Mater. 72 (1988) 315.

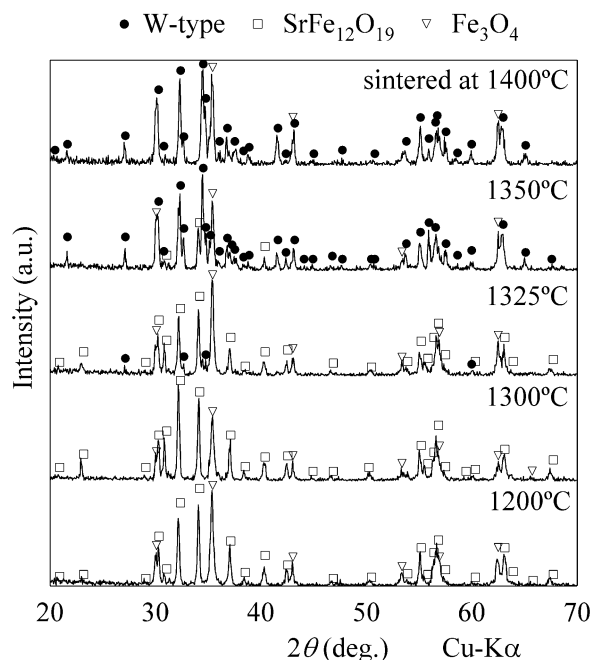


図 1 焼成後の $\text{Sr}:\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}=1:2:16$ 組成試料の X 線回折図

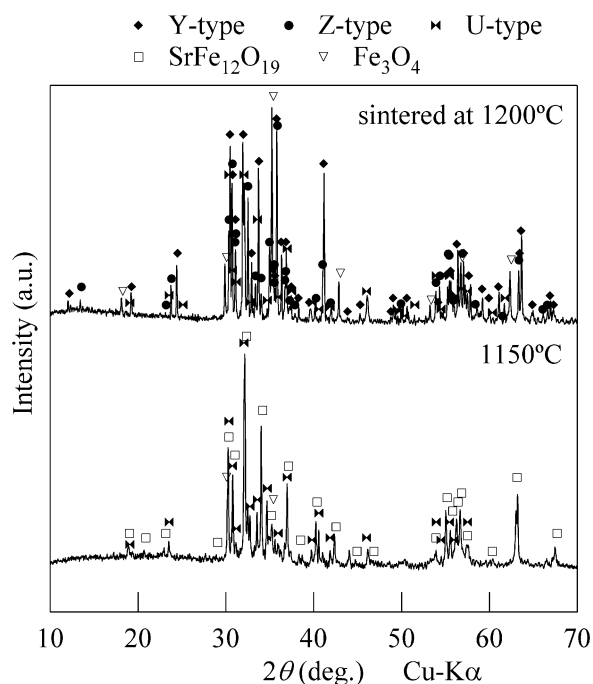


図 2 焼成後の $\text{Sr}:\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}=2:1.5:12$ 組成試料の X 線回折図

Mg²⁺-Ti⁴⁺置換 BaFe₁₂O₁₉ の作製と磁気特性

神島 謙二, 江刺家 侑典, 柿崎 浩一, 酒井 政道
(埼玉大)

Synthesis and magnetic properties of Mg²⁺-Ti⁴⁺ substituted BaFe₁₂O₁₉

K. Kamishima, Y. Esashika, K. Kakizaki, M. Sakai

(Saitama Univ.)

1. 諸言

BaFe₁₂O₁₉ は、六方晶フェライトの中でも永久磁石として広く知られている。この BaFe₁₂O₁₉ の Fe³⁺ は Mg²⁺ と Ti⁴⁺ で置換でき、Fe³⁺ を完全に置換できるという報告がある。^{1), 2)} しかしながら、その作製条件ならびに磁性は未だに明らかではない。本研究では広い範囲で BaFe₁₂O₁₉ の Fe³⁺ を Mg²⁺ と Ti⁴⁺ で置換し、結晶構造の同定および、磁気特性の調査を行った。

2. 実験方法

原料として BaCO₃, α-Fe₂O₃, MgO, TiO₂ を用いて、目的の化学量論組成になるように秤量した。これらを湿式混合した原料粉を 900°C で仮焼成した。仮焼成後、遊星ボールミルで粉碎し、加圧成形し、1100~1400°C で 5 時間本焼成した。試料の結晶構造を X 線回折(XRD)によって同定した。磁気特性は振動試料型磁力計(VSM)を用いて調査した。

3. 結果と考察

図 1 に本焼成温度 1250°C の BaFe_{12-2x}Mg_xTi_xO₁₉ (x=1~6) の X 線回折図を示す。x=6 では MgTiO₃ との混相になっており、Fe³⁺ イオンが置換されたときに生成する M 型構造の化合物の組成が BaMg₆Ti₆O₁₉ と異なることを示唆している。

図 2 は室温で磁性が観測された BaFe_{12-2x}Mg_xTi_xO₁₉ (x=0.25~1.5) の飽和磁化を示す。置換に応じて、飽和磁化は単調減少した。しかし、1200~1400°C の x=1.25, 1.5 で減少していない。これは、x=1.25, 1.5 間で Mg, Ti が下向きスピンスイトに入るように変わった可能性を示している。

図 3 は BaFe_{12-2x}Mg_xTi_xO₁₉ (x=0.25~1.5) の熱磁気曲線を示す。BaFe₁₂O₁₉ のキュリー一点は 450°C であるため、置換量が増えることでキュリー一点が低温側にシフトした。しかし、x=1.25, 1.5 は、ほぼ同じ温度となった。これも x=1.25, 1.5 で Mg, Ti の入るサイトが異なり、Fe イオン間の相互作用の妨げ方が異なる可能性がある。

以上より、広い範囲での Mg, Ti 置換した BaFe₁₂O₁₉ の作製に成功し、置換によるキュリー一点の変化を観測した。

参考文献

- 1) R. S. Roth *et al.*, "National Measurement Laboratory Office of Measurement for Nuclear Technology Annual Report 1981", pp. 42-49 (1981).
- 2) S. Alablanche *et al.*, Mater. Res. Bull. 24 (1989) 475.

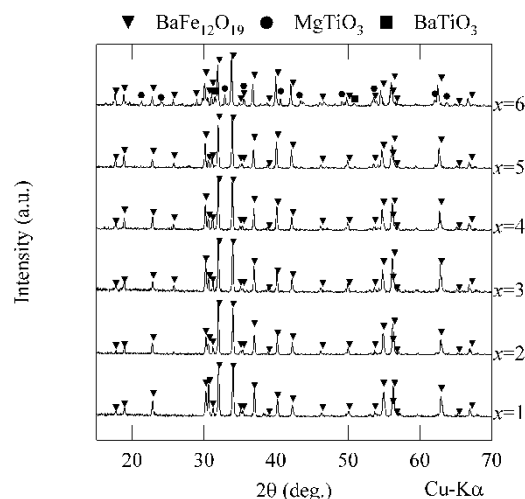


図 1 BaFe_{12-2x}Mg_xTi_xO₁₉ の X 線回折

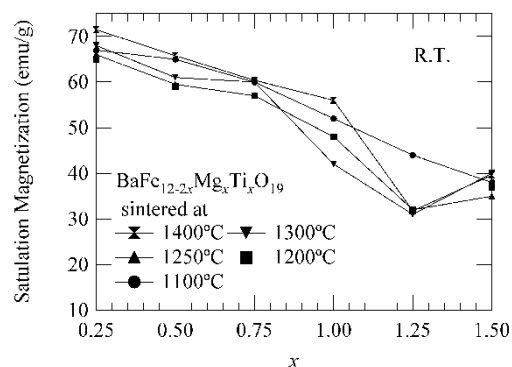


図 2 BaFe_{12-2x}Mg_xTi_xO₁₉ の飽和磁化

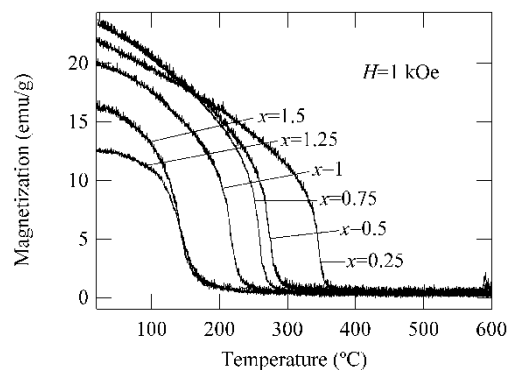


図 3 BaFe_{12-2x}Mg_xTi_xO₁₉ の熱磁気曲線