

## Ga 添加焼結 Nd-Fe-B 磁石の FORC 解析

宮澤和則<sup>1</sup>, 蓬田貴裕<sup>1</sup>, 岡本聡<sup>1,2</sup>, 菊池伸明<sup>1</sup>, 北上修<sup>1</sup>, 佐々木泰祐<sup>2</sup>, 大久保忠勝<sup>2</sup>, 宝野和博<sup>2</sup>,  
高田幸生<sup>3</sup>, 佐藤岳<sup>3</sup>, 金子裕治<sup>3</sup>, 加藤晃<sup>4</sup>

(<sup>1</sup>東北大学, <sup>2</sup>ESICMM, 物材機構, <sup>3</sup>豊田中研, <sup>4</sup>トヨタ自動車)

FORC analysis on Ga added Nd-Fe-B sintered magnets

K. Miyazawa<sup>1</sup>, T. Yomogita<sup>1</sup>, S. Okamoto<sup>1,2</sup>, N. Kikuchi<sup>1</sup>, O. Kitakami<sup>1</sup>, T.T. Sasaki<sup>2</sup>, T. Ohukubo<sup>2</sup>, K. Hono<sup>2</sup>,  
Y. Takada<sup>3</sup>, T. Sato<sup>3</sup>, Y. Kaneko<sup>3</sup>, A. Kato<sup>4</sup>

(<sup>1</sup>Tohoku Univ., <sup>2</sup>ESICMM, NIMS, <sup>3</sup>Toyota Central R&D Labs., Inc. <sup>4</sup>Toyota Motor Corp)

### 1. はじめに

焼結 Nd-Fe-B 磁石はハイブリッド/電気自動車の駆動用モータへの適用など、環境・省エネルギー技術におけるキーマテリアルの一つである。さらなる高性能化のために保磁力  $H_c$  の増大が強く求められており、高  $H_c$  磁石として近年注目を集めているのが Ga 添加焼結 Nd-Fe-B 磁石である<sup>1)</sup>。First-order reversal curve (FORC) 解析は磁化反転に関する詳細な情報を考察するうえで非常に有効な手法であり<sup>2)</sup>、これまでに我々は熱間加工 Nd-Fe-B 磁石に対して詳細な検討を進めてきた<sup>3)</sup>。今回、Ga 添加焼結 Nd-Fe-B 磁石に対して FORC 解析を実施した結果を報告する。

### 2. 実験方法

試料はマクロな反磁界係数を小さくするため  $0.5 \times 0.5 \times 3 \text{ mm}^3$  のピラー形状に加工して測定を行った。 $c$ -軸は長軸に平行である。測定は VSM を用いた。比較のために商用焼結 Nd-Fe-B 磁石も併せて測定しており、測定温度は室温から  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  の範囲で行った。

### 3. 結果と考察

Fig. 1 に商用磁石, Fig. 2 に Ga 添加磁石の FORC 解析結果を示す。商用磁石では、 $\mu_0 H_c = 1.07 \text{ T}$  であり、その FORC diagram には  $H = H_c$  に対応する強いスポットに加えてゼロ磁場付近にも弱いスポットが確認される。このような低磁場スポットの存在は、焼結 Nd-Fe-B 磁石における特徴の一つである<sup>4)</sup>。一方、Ga 添加磁石では  $\mu_0 H_c = 1.56 \text{ T}$  であり、その FORC diagram においては、低磁場スポットが非常に弱くなっていることが分かり、高  $H_c$  発現との相関が示唆される。現在、これらの温度依存性を測定し、高磁場/低磁場スポットと  $H_c$  挙動の相関について調査している。

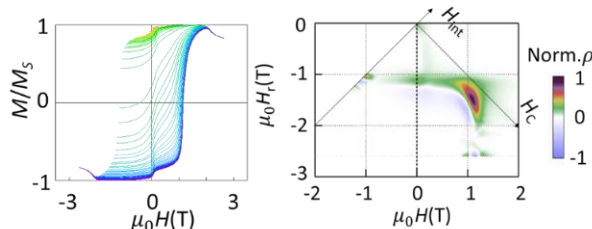


Fig. 1 FORCs and FORC diagram of commercially available sintered magnet at rt

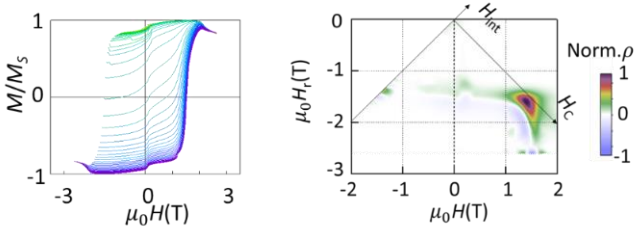


Fig. 2 FORCs and FORC diagram of Ga-added sintered Nd-Fe-B magnet at  $50^\circ\text{C}$

### 4. 参考文献

- 1) T.T. Sasaki et al. *Scr. Mater.*, **113**, 218 (2016)
- 2) C. Pike et al., *J. Appl. Phys.* **85**, 6660 (1999)
- 3) T. Yomogita et al., under review
- 4) T. Schrefl et al., *J. Appl. Phys.* **111**, 07A728 (2012)

## 大規模シミュレーションによる粒界相のピンニング効果の研究

塚原宙、岩野薫、三俣千春<sup>1</sup>、石川正、小野寛太  
(高エネ研,<sup>1</sup> 物材機構)

Investigation for directional dependency of pinning effect of grain boundary phase using large-scale micromagnetic simulation

H. Tsukahara, K. Iwano, C. Mitsumata<sup>1</sup>, T. Ishikawa, and K. Ono  
(KEK, <sup>1</sup>NIMS)

## はじめに

近年温室効果ガスによる温暖化が深刻し電気自動車などの低炭素社会に向けた技術が重要になっている。永久磁石はその技術の中核を担う材料であり、さらなる高性能化に向けた研究が精力的になされている。永久磁石は多数の粒子から構成され、磁気特性向上のためには粒子間の磁氣的分断による磁化反転の阻止が重要になる。永久磁石では浸透処理による粒界相の改質などの手法で磁化反転の伝搬を阻害する。しかしながら磁化反転伝搬における粒界相の役割は完全には理解されていない。我々は反磁場の効果も含め粒界相の役割について大規模シミュレーションを用いて研究した。その結果、外部磁場平行方向と比べて垂直方向に対して粒界相による磁気分断を行うことで磁化反転の伝搬が阻害される事を明らかにした。

## 計算手法

図1(a)に示される様に立方体の粒子を格子状に並べた異方性磁石モデルを用いてシミュレーションを行った。粒径は64nmであり異方性磁石モデル1辺の長さは1024nmである。磁化ダイナミクスは異方性磁石モデルを1辺2nmの立方体セルで分割し、Landau-Lifshitz-Gilbert方程式を周期境界条件下で解き計算した。よってこの異方性磁石モデルは4,096個の粒子から構成されており、シミュレーションでは約1億セルを用いている。今回のシミュレーションでは図1(b), (c)に示される様に $xy$ 平面および $z$ 軸方向のみ粒界相がある場合を考え、それぞれtype AおよびBとした。外部磁場は $z$ 軸方向に印加される。粒子を構成する物質はNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>Bを想定し、飽和磁化1281.2 emu/cm<sup>3</sup>、磁気異方性定数 $4.5 \times 10^7$  erg/cm<sup>3</sup>、交換スティフネス定数 $12.5 \times 10^{-7}$  erg/cm およびギルバートダンピング定数1.0を用いた。また粒界相は強磁性体を仮定し、主相粒子に比べ飽和磁化は10%、交換スティフネス定数は1%とし、磁気異方性は無いとした。シミュレーションは独自に開発したシミュレーターを使用しKEKのスーパーコンピューティングシステムBlue Gene/Qで実行した[1]。容易軸は平均で $z$ 軸から11.6°傾いたモデルを作成した。

## 結果

シミュレーションから計算された磁化曲線を図1(d)に示す。磁化曲線は粒界相が存在する方向に大きく依存し、保磁力はtype Aで約36kOeでありtype Bに比べ1.28倍大きな値となった。Type Aでは磁化は徐々に減少しているのに対し、type Bでは急激に磁化が減少する。図1(e)および(f)にtype AおよびBの外部磁場が-36kOeでの磁化状態を示す。Type Aでは粒界相でのピンニング効果により磁化反転領域は $z$ 軸方向のみに伝搬している事が分かる。これに対しType Bでは、反磁場の影響により、 $z$ 方向に粒界相があるにも関わらず磁化反転が磁石全体に広がる。

## 謝辞

本研究のシミュレーションは、高エネルギー加速器研究機構(KEK)の大型シミュレーション研究(課題番号16/17-25)により行われた。

[1] H. Tsukahara, K. Iwano, C. Mitsumata, T. Ishikawa, K. Ono, Comput. Phys. Commun, 207, 217 (2016).

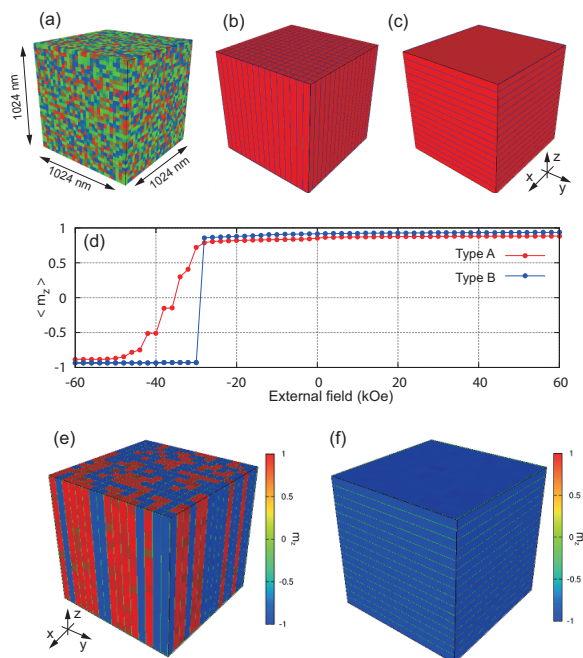


Fig 1: The simulation model (a), the grain boundary phase of type A (b) and B (c). The black lines represent the grain boundary phase. The calculated hysteresis curve (d), and the magnetization of type A (e) and B (f), when external field is -36kOe.

## UHM 着磁に適した Nd-Ce-Fe-B 系急冷薄帯の開発

村上勘太、戸高孝、花島健太郎\*、幸村治洋\*  
(大分大、\*ミネベアミツミ)

Development of Nd-Ce-Fe-B based melt-spun ribbons for UHM magnetization  
Kanta Murakami, Takashi Todaka, Kentaro Hanashima and Haruhiro Komura  
(Oita Univ., MinebeaMitumi Co. Ltd.)

### はじめに

近年、車載用途のモータ開発が盛んに行われており、磁石にも耐熱性が要求されている。耐熱磁石としては、高保磁力の焼結磁石を利用することが多いが、使用環境によっては耐熱ボンド磁石が使用される場合がある。耐熱ボンド磁石には耐熱磁粉が使用されているが、ボンド磁石としては高コストになること、高保磁力による着磁率の低下が課題となっている。そこで、本研究では着磁率の高い着磁方法である UHM (Ultra High Magnetizing) 着磁<sup>1)</sup>に適した低コストかつ高保磁力な耐熱ボンド磁石用の磁粉開発を目的とした。また、UHM 着磁を行う場合、ボンド磁石の Curie 温度が低くなることによるメリットがある。そこで、Nd をより安価な Ce に一部置換することで、磁粉の低コスト化と Curie 温度の制御を試みた。また Zr 添加による保磁力と Curie 温度へ与える影響についても同時に検討した。

### 作製試料および熱処理条件

組成は Nd-Fe-B 系を基準とし、希土類量は 11 及び 13 at% で、Nd のみの試料と Nd の 30% を Ce で置換した試料を作製し、Ce 置換の効果を調べた。また、B は 6、8 そして 10 at% と変化させ、磁気特性に与える影響を調べた。さらに、Zr を 2 及び 5 at% 添加し、保磁力と Curie 温度への影響を調べた。磁粉は、母合金作製後にメルトスピニング法による急冷を行って作製した。作製した試料は 600 °C、650 °C 及び 700 °C で熱処理し(保持時間なし)、保磁力  $H_c$ 、飽和磁化  $J_s$ (最大磁化 at 15 kOe) ならびに保磁力が最も大きい試料の Curie 温度  $T_c$  の測定を行った。母合金は超小型真空アーク溶解装置(日新技研製、NEV ADO 3 型)を用いて作製し、急冷薄帯は液体急冷凝固装置(日新技研製、NEV-A05)を用いて作製した。磁気特性は振動試料型磁力計(VSM: 理研電子、BHV-35H)で評価した。

### 測定結果

Fig. 1 に Zr の添加量に対する保磁力と Curie 温度の関係を示す。Fig. 1(a), は希土類が Nd のみであり、Fig. 1 (b)は Nd の 30% を Ce で置換した試料である。Fig. 1 から、Ce 置換によって Curie 温度が低下していることがわかる。Ce の置換量によって Curie 温度の制御が可能であることが示唆される。一方、Zr の添加により保磁力の増加と Curie 温度の低下傾向が得られた。当日は、測定結果の詳細及び Zr 添加の希土類量依存性について報告する。

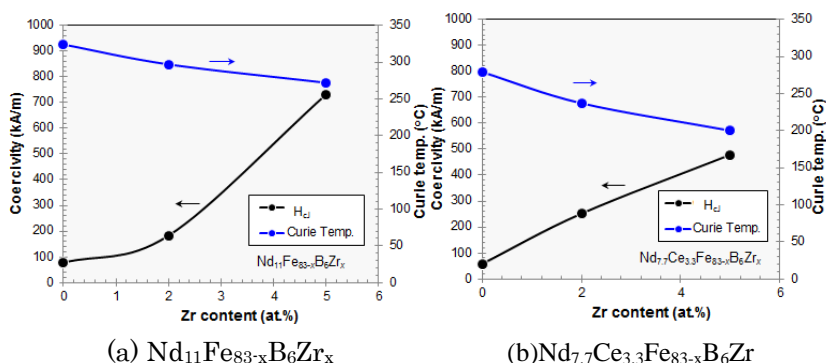


Fig.1 Relationship between coercivity and Curie temperature with respect to the amount of Zr added.

### 参考文献

- 1) 幸村、Nd-Fe-B 系ボンド磁石の粉体圧縮成形と高効率着磁技術、SOKEIZAI, Vol. 52, No. 8, pp. 1-5, 2011.

# 粒界改質した Nd-Fe-B 系焼結磁石の重希土類成分と磁気特性

町田憲一、難波雅弘、兪 小紅、西尾博明、遠藤政治  
(大阪大学)

Heavy Rare Earth Elements and Magnetic Properties of Grainboundary Modified Nd-Fe-B Sintered  
Magnets

Ken-ichi Machida, Masahiro Namba, Xiaohong Yu, Hiroaki Nishio, Masaji Endo  
(Osaka Univ.)

## 1. 緒言

Nd-Fe-B 系焼結磁石では、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  主相粒子を取り囲む Nd リッチ粒界相に選択的に高保磁力成分である重希土類元素 (Dy や Tb) を導入すること (粒界改質法) で、高い磁化と保磁力とを兼ね備えた磁石とすることが可能となる[1]。この場合、Dy や Tb をいかに粒界部に均一に導入するかが重要であり、この良否により磁気特性、特に減磁曲線において磁化が急激に低下する部位の曲率 (角型性) に顕著な違いが生じる。特に、導入した Dy や Tb の拡散深さ方向に対する濃度の均一性が保磁力の増加割合の大小と密接に関連すると考えられる。そこで、本研究では Dy-Al 系または Tb-Al 系合金を用いて Nd-Fe-B 系焼結磁石に対して粒界改質処理を施し、磁化、保磁力、角型性などの研磨深さに対する数値の揺らぎについて検討したので報告する。

## 2. 実験

改質に用いた磁石は信越化学工業(株)製の N52 で、角柱状 ( $3 \times 3 \times 2.8$  mm) または円柱状 ( $10 \text{ mm}\phi \times 3.5 \text{ mmL}$ ) の磁石片に切断し有機溶媒で脱脂後、既報[1]に従い改質処理を施した。改質材である Dy-Al 系または Tb-Al 系と Nd を含む Dy-Nd-Al 系または Tb-Nd-Al 系合金は、所定量のそれぞれの単体金属 (純度: 99~99.99%) をアーク溶解することで作製し、精製 Ar 雰囲気中、 $950^\circ\text{C}$  で 4 時間加熱後、引き続き  $550^\circ\text{C}$  から  $600^\circ\text{C}$  で 2 時間アニール処理した。得られた角柱状磁石ではそれぞれの辺に沿って等方的に、また円柱状磁石では高さ方向 L に沿って垂直に各底面を研磨し、これらの磁気特性は超電導式 VSM 装置を用いて室温で測定した。

## 3. 結果と考察

Nd-Fe-B 系焼結磁石に対して、 $\text{Tb}_3\text{Al}_2$  合金粉末を改質材として処理した試料 (この場合は  $L=7$  mm の円柱状磁石で、単独の 1 個で測定) 磁気ループ曲線と同微分曲線を、未処理磁石のそれらと併せて図 1 に示す。図から、Tb-Al 系合金の改質により保磁力が効果的に増大する反面、未処理磁石に比べて角型性が幾分低下していることがわかる。これは改質処理により内部に導入された Tb 元素の分布に偏りが起こり、深さ方向に対して保磁力のバラツキが生じたものと推察される。

次に、 $L=3.5$  mm の円柱状磁石 2 個に対して同様に改質処理を行い、上下のそれぞれの底面を同程度研磨した試料の磁気特性を表 1 に示す。ここで、L の大きさは研磨した円柱状磁石 2 個の L 値の合計であり、未研磨の  $L=7$  mm からの高さの差が研磨した深さに対応する。表より、研磨することで磁化と最大エネルギー積は幾分上昇したが、保磁力はほぼ同程度であった。また角型性も研磨深さと共に幾分低下した。同様の結果は Dy-Al 系合金等を改質材として使用した場合でも見られた。

## 参考文献

- 町田、李、金属、78 (2008) 760 など
- 町田、脇、難波、兪、西尾、遠藤、日本金属学会 2017 春期大会、講演番号 S1.16

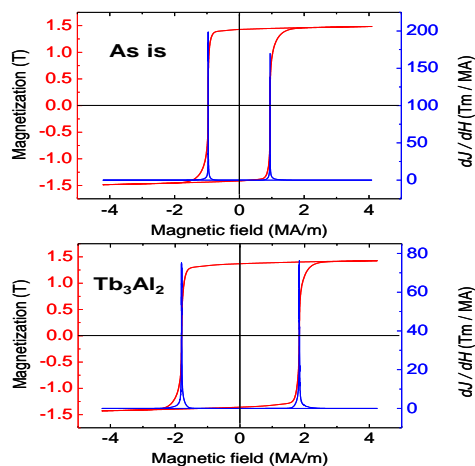


図 1. 改質前および Tb-Al 系合金で改質した円柱状磁石の磁気

表 1. Tb-Al 系合金で改質した円柱磁石の長さ方向 L (研磨深

Sample	Br (T)	$H_J$ (MA/m)	BHmax	$H_k/H_J$
As-is	1.46	0.969	410	95
Tb3Al2_L7.0	1.32	1.900	339	89
Tb3Al2_L6.6	1.32	1.890	341	88
Tb3Al2_L6.2	1.34	1.890	347	87
Tb3Al2_L5.8	1.35	1.896	347	85

## Nd-Fe-B 磁石の微細構造が高温時の保磁力に及ぼす影響

原田俊貴\*, 柳井武志, 中野正基, 福永博俊 (長崎大学)

Influence of microstructure of Nd-Fe-B magnet on coercivity at high temperatures

T. Harada, T. Yanai, M. Nakano and H. Fukunaga (Nagasaki University)

## はじめに

Nd-Fe-B 磁石は、最高の最大エネルギー積をもつ永久磁石であるが、高温での保磁力劣化が激しく、温度上昇が見込まれる用途での使用が困難である。この磁石の保磁力は、磁石の微細構造に依存することが知られており、高温時の微細構造の影響を解明することが高温での保磁力改善の手がかりとなる。Sepehri-Amin らは、結晶粒径が及ぼす影響について、反磁界の大きさに注目して計算機シミュレーションを行っているが<sup>1)</sup>、本研究では、粒界三重点の大きさに加えて、交換スティフネス定数、結晶表面の磁気異方性定数が高温時の保磁力に及ぼす影響を、計算機を用いて解析を行った。

## 解析方法

$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  を母相とし、その外側に非磁性粒界相を配置したモデル磁石を仮定した (Fig.1)。また、結晶表面の異方性定数の影響を検討する際には母相と比べて磁気異方性定数のみ低下した磁気劣化層 (厚さ 1.5 nm) を母相表面に配置した。モデルの一边  $L$  (48 or 96 nm) をそれぞれ 32 ~ 64 等分し、 $32^3 \sim 64^3$  個の立方体要素に分割することで結晶内部の非一様な反転を模擬した<sup>2)</sup>。境界条件として周期境界条件を用いて無限に大きな磁石を仮定した。使用したパラメータを Table1 に示す。

Table1 Simulation parameters.

	Nd <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> B phase			nonmagnetic phase
	300 K	400 K	473 K	
$K_u$ [MJ/m <sup>3</sup> ]	4.50	3.01	1.62	0
$J_s$ [T]	1.61	1.41	1.22	0
$A_c$ [pJ/m]	8.70	6.66	4.97	0
$K_d$ [MJ/m <sup>3</sup> ]	0 ~ $K_u$			—

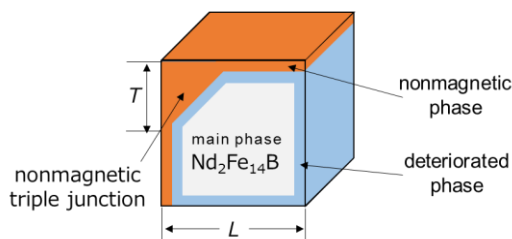
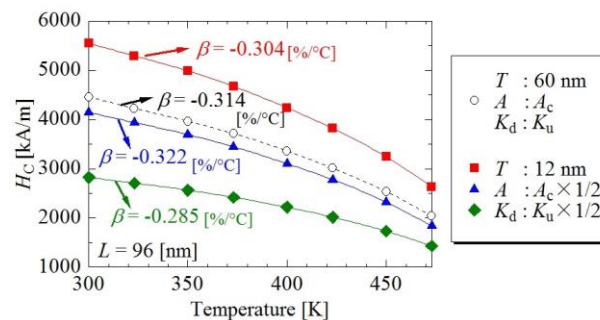


Fig.1 Simulation model.

## 解析結果

Fig.2 に保磁力  $H_c$  の温度依存性を示す。図には粒界三重点の大きさ  $T$  を 60 nm、交換スティフネス定数  $A$  を Table1 に示す値 ( $A_c$ )、磁気劣化層の異方性定数  $K_d$  を主相の異方性定数  $K_u$  (磁気劣化層なし) とした計算結果に加えて、それらのパラメータのうちの  $T$ ,  $A$ ,  $K_d$  のみ変化させた場合の  $H_c$  を示している。また、図中には 300 ~ 473 K での  $H_c$  の温度係数  $\beta$  も示している。図に示されるように、 $T$  の増加、 $A$  の減少、 $K_d$  の減少によってそれぞれ保磁力は減少する。 $T$  の影響は反磁界によるもの<sup>2)</sup>、 $K_d$  の影響は異方性磁界によるもの<sup>3)</sup>ということは既に報告されているが、交換結合の強度も保磁力に影響を及ぼす。これは、交換長の減少によるものと考えられる<sup>2)</sup>。

$K_d$  が減少すると  $\beta$  が改善される。このとき、磁壁が結晶表面でピン止めされることが確認された。この結果は保磁力の発現機構をピンニング型にすることで保磁力の温度依存性を改善できる可能性を示唆している。

Fig.2 Temperature dependence of coercivity  $H_c$ .  $\beta$  is the temperature coefficient of  $H_c$  between 300 to 473 K.

## 参考文献

- 1) H. Sepehri-Amin *et al.*, *Scripta Materialia*, **89** (2014) pp.29-32.
- 2) H. Fukunaga *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **117** (2015) #17A729.
- 3) H. Fukunaga *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29** (1990) pp.1711-1716.

## ナノコンポジット $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{Mo}/\text{Fe-B}$ 積層膜の磁気特性

大橋一輝, 神尾知志, 小池邦博, 稲葉信幸, 加藤宏朗  
 小川大介\*, 近藤政孝\*\*, 板倉 賢\*\*, 大兼幹彦\*\*\*, 安藤康夫\*\*\*  
 (山形大, \*NIMS, \*\*九州大, \*\*\*東北大)

Magnetic properties of nanocomposite  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{Mo}/\text{Fe-B}$  multilayer films

Kazuki Ohashi, Tomoshi Kamio, Kunihiro Koike, Nobuyuki Inaba, Hiroaki Kato,

Daisuke Ogawa\*, Masataka Kondo\*\*, Masaru Itakura\*\*, Mikihiro Oogane\*\*\*, Yasuo Ando\*\*\*

(Yamagata Univ., \*NIMS, \*\*Kyushu Univ., \*\*\*Tohoku Univ.)

### 1. はじめに

永久磁石の最大エネルギー積 $(BH)_{\max}$ の増大方法であるハード/ソフト相交換結合型のナノコンポジット化は、均質なナノ結晶粒子の形成が困難なため、期待される性能が得られていない。他の要因として Toga 等は第一原理計算により  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$  接合界面における負の交換結合状態の存在が磁化低下の要因である事を指摘した[1]。我々は実験的にこの交換結合状態の接合界面異方性を確認し [2],[3],  $\text{Nd-Fe-B}$  がアモルファスの状態からポストアニールした  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{Mo}/\text{Fe}$  積層膜における垂直磁気異方性の発現を報告している[4]。本研究では  $\text{Fe-B}$  合金を軟磁性相とした  $\text{Nd-Fe-B}/\text{Mo}/\text{Fe-B}$  積層膜の磁気特性に与える  $\text{Mo}$  中間層効果を検討する。

### 2. 実験方法

積層膜は UHV スパッタ装置を用いて  $\text{MgO}(001)$  基板上に製膜した。膜構成は  $\text{Mo}(20 \text{ nm})/[\text{Nd-Fe-B}(30 \text{ nm})/\text{Mo}(t_{\text{Mo}}=0, 1 \text{ nm})/\text{Fe-B}(5 \text{ nm})/\text{Mo}(t_{\text{Mo}}=0, 1 \text{ nm})]_5/\text{Mo}(10 \text{ nm})$  である。  $T_s=300^\circ\text{C}$  で  $[\text{Nd-Fe-B}/\text{Fe-B}]$  及び  $[\text{Nd-Fe-B}/\text{Mo}/\text{Fe-B}]$  を 1 周期として 5 周期繰り返し堆積し、  $400^\circ\text{C} \leq T_a \leq 750^\circ\text{C}$  の範囲で真空中アニールした。磁化曲線は VSM を用い、結晶構造と配向状態は XRD と TEM で、膜厚は XRR で評価した。膜表面形態は AFM で、磁区像を MOKE で観察した。

### 3. 実験結果・考察

Fig.1 の  $750^\circ\text{C}$  でアニールした  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{Mo}(t_{\text{Mo}}=0, 1 \text{ nm})/\text{Fe-B}$  積層膜の面直方向(OOP)の磁化曲線から、 $\text{Mo}$  中間層の無い  $t_{\text{Mo}}=0 \text{ nm}$  の積層膜における約  $1 \text{ kOe}$  の保磁力  $H_c$  が、 $\text{Mo}$  中間層を導入した  $t_{\text{Mo}}=1 \text{ nm}$  の積層膜では約  $5 \text{ kOe}$  へ増大していることが分かる。後者の積層膜の断面 TEM 観察から  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  の形成が確認されており、この面直方向の初磁化曲線の放物線形状と減磁曲線の良好な角型性は、ピン留め型の保磁力発生機構と  $\text{Mo}$  中間層を介した  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  層と  $\text{Fe-B}$  層間の交換結合状態を示唆している。この結果は軟磁性相に  $\text{Fe-B}$  合金を用いた場合でも、 $1 \text{ nm}$  厚の  $\text{Mo}$  中間層の導入が既報 [4] と同様に  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相生成と両層間の正の交換結合を維持するのに有効であることを示している。

#### References

[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.

[4] K. Kobayashi, D. Ogawa, K. Koike, H. Kato, M. Oogane, T. Miyazaki, Y. Ando and M. Itakura, *J. Phys.: Conf. Ser.*, in press.

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 (基盤研究(B) No.16H04488)の助成を受けて行われた。

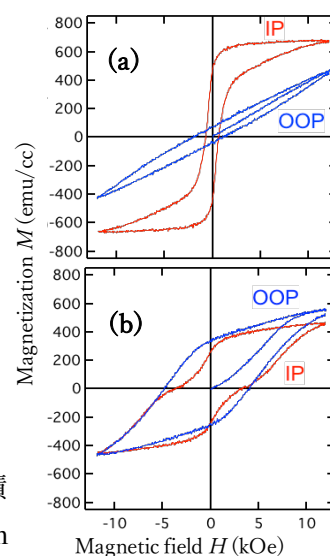


Fig.1 Magnetization curves for the  $\text{Nd-Fe-B}/\text{Mo}(t_{\text{Mo}})/\text{Fe-B}$  multilayers with (a)  $t_{\text{Mo}}=0 \text{ nm}$  and (b)  $t_{\text{Mo}}=1 \text{ nm}$  annealed at  $T_a=750^\circ\text{C}$ .

## 2段階熱処理を用いて作製した異方性 Sm-Co/ $\alpha$ -Fe ナノコンポジット厚膜磁石の磁気特性

前島悠雅、古川雄也、柳井武志、中野正基、福永博俊  
(長崎大学)

Magnetic properties of anisotropic Sm-Co/ $\alpha$ -Fe nanocomposite thick film-magnets prepared by two-step annealing

Y. Maehata, Y. Furukawa, 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温下で使用可能な高性能磁石として注目されている。我々は等方性 Sm-Co/ $\alpha$ -Fe ナノコンポジット磁石で  $100 \text{ kJ/m}^3$  の最大エネルギー積を報告しており<sup>[1]</sup>、異方化によりさらなる磁気特性の向上が期待される。異方性磁石は加熱基板に成膜することによって得られるが、長時間 (60 min) の加熱によって Sm-Co 層と  $\alpha$ -Fe 層間で原子拡散が起こり、積層構造が破壊される。一方、Nd-Fe-B 系磁石では2段階熱処理により異方性磁石が得られることが知られている<sup>[2]</sup>。本研究では、2段階熱処理を用いて異方性 Sm-Co/ $\alpha$ -Fe ナノコンポジット厚膜磁石を作製し、その磁気特性を検討した。

### 実験方法

本研究では  $\text{Sm}_{1.9-2.3}\text{Co}_5$  と  $\alpha$ -Fe(25~50 vol.%) の複合ターゲットを用いた。Nd:YAG レーザ ( $\lambda=355 \text{ nm}$ ) を 6.2~7.8 rpm で回転するターゲットに照射し、Ta 基板上に成膜した。基板はジュール熱で加熱した。成膜後の磁石膜に熱処理 (600 °C で 0 min) を施すことで磁的に硬化させた。

### 実験結果

Fig. 1 に作製した積層型 Sm-Co/ $\alpha$ -Fe ナノコンポジット磁石における残留磁気分極比 (面内方向残留磁気分極/垂直方向残留磁気分極) の  $\text{Sm}/(\text{Sm}+\text{Co})$  依存性を示す。Sm 含有量の減少に伴って残留磁気分極比が向上した。

Fig.1 中の A 及び B の試料の X 線回折図を Fig.2 に示す。両試料で Fe と  $\text{SmCo}_3$  から回折線が観測されるが、B 試料において  $\text{SmCo}_3$  の(110)や(220)面のピーク強度が強い。Sm 含有量の減少に伴う残留磁気分極比の向上は磁化容易軸の面内配向によると考えられる。

Fig.1 中の C の試料の面内(a)と面直方向(b)のヒステリシスループを Fig.3 に示す。図中の斜線部の面内・面直の面積差を異方性エネルギーと定義すると、異方性エネルギーは約  $240 \text{ kJ/m}^3$  程度となり、同様な方法で作製した Sm-Co 単層の異方性磁石の持つ異方性エネルギー約  $400 \text{ kJ/m}^3$ <sup>[3]</sup> と比較して半分程度の値であった。これは膜組成の半分程

度が Fe で置き換えられたことにより、異方性が損なわれたためであると考えられる。

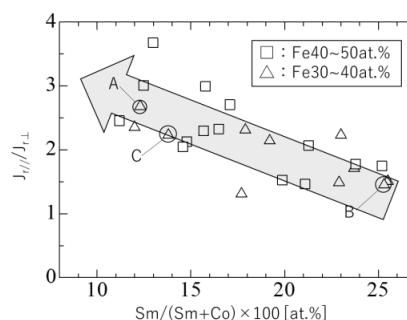


Fig.1 Dependence of remanence ratio on Sm content.

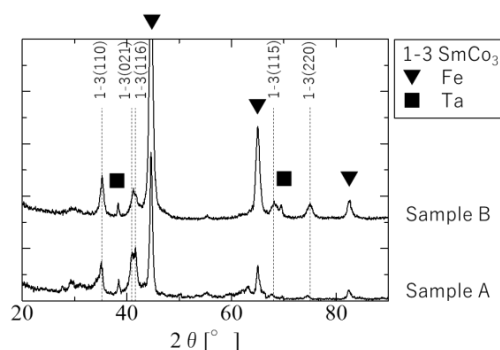


Fig.2 XRD patterns of Samples A and B.

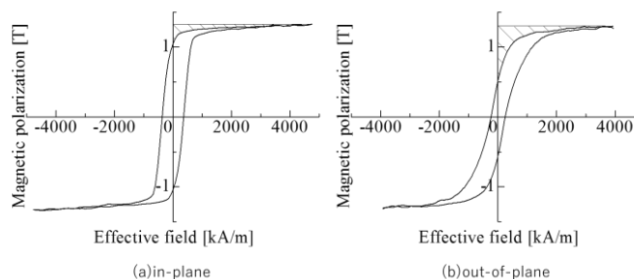


Fig.3 Hysteresis loops of Sample C.

[1] A. Tou, T. Morimura, M. Nakano, T. Yanai, and H. Fukunaga: *J. Appl. Phys.* **115**, 17A748 (2014).

[2] Ya. L. Linetsky and N.V. Kornilov: *J. Mater. Engineering and Performance* **4**, 188 (1995).

[3] Y. Furukawa, H. Koga, T. Yanai, M. nakano, H. Fukunaga: 第 39 回 日本磁気学会学術講演概要集 **189**, 10pA-9 (2015).

## 低酸素・微細 Zn 粉末による Sm-Fe-N 系 Zn ボンド磁石の高保磁力化

白岩知己<sup>1</sup>, 西島佑樹<sup>1</sup>, 松浦昌志<sup>1</sup>, 手束展規<sup>1</sup>, 杉本諭<sup>1</sup>, 庄司哲也<sup>2</sup>, 佐久間紀次<sup>2</sup>, 芳賀一昭<sup>2</sup>  
(<sup>1</sup>東北大, <sup>2</sup>トヨタ自動車)

High coercive Sm-Fe-N Zn-bonded magnets prepared using Zn fine powders with low oxygen content  
Tomoki Shiraiwa<sup>1</sup>, Yuki Nishijima<sup>1</sup>, Masashi Matsuura<sup>1</sup>, Nobuki Tezuka<sup>1</sup>, Satoshi Sugimoto<sup>1</sup>,  
Tetsuya Shoji<sup>2</sup>, Noritsugu Sakuma<sup>2</sup>, Kazuaki Haga<sup>2</sup>  
(<sup>1</sup>Tohoku Univ., <sup>2</sup>Toyota Motor Corporation)

### 緒言

高い飽和磁化, 異方性磁場, ならびにキュリー温度を有する  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  化合物を主相とする Sm-Fe-N 系 Zn ボンド磁石は, 高耐熱ボンド磁石としての利用が期待されている. この磁石の保磁力を向上させるためには, Sm-Fe-N 系粒子表面に現れる  $\alpha\text{-Fe}$  を Zn と反応させ非磁性化することで,  $\alpha\text{-Fe}$  を低減させる必要がある. そこで, Zn 粉末に含まれる酸素量の低減および Zn 粉末の微細化が考えられ, これによって Zn と  $\alpha\text{-Fe}$  の反応促進や組織の均一性向上が期待される. 本研究では, 水素プラズマ金属反応法 (HPMR 法) により低酸素・微細 Zn 粉末を作製し, それを用いて作製したボンド磁石の磁気特性を調べた.

### 実験方法

HPMR 法を用いて, 水素分圧  $P_{\text{H}_2} = 20\%$ , アーク電流値  $I = 100 \text{ A}$  の条件で Zn 粉末を作製した. これと Sm-Fe-N 系粉末をボールミルにより回転速度  $150 \text{ rpm}$ , 回転時間  $30 \text{ min}$  の条件で混合し,  $15 \text{ wt.}\% \text{ Zn}$  の混合粉末を作製した. また, 比較のため市販 Zn 粉末 (高純度化学社製およびイーエムジャパン社製) を用いて同様の混合粉末を作製した. その後  $2.3 \text{ MA} \cdot \text{m}^{-1}$  の磁場中,  $200 \text{ MPa}$  で圧粉体を作製し, Ar ガス雰囲気中で  $445 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $30 \text{ min}$  の熱処理をすることにより Sm-Fe-N 系 Zn ボンド磁石を作製した. 磁気特性は BH トレーサー及び VSM で, また粉末粒径はレーザー回折法ならびに TEM 像より求めた. さらに酸素分析は O/N 分析装置で, 結晶構造は XRD で評価し, 組織は SEM および TEM で観察した.

### 実験結果

Fig. 1 に, HPMR 法を用いて作製した Zn 粉末の TEM による観察像を示す. Fig. 1 より, 数十~数百 nm の粒径であることが分かり, 200 個の平均値より求めた一次粒子のメディアン径 ( $d_{50}$ ) は  $0.228 \mu\text{m}$  であった. また, この Zn 粉末の酸素量は  $0.068 \text{ wt.}\%$  であった. それに対して市販の Zn 粉末の  $d_{50}$  は, 高純度化学社製が  $3.18 \mu\text{m}$ , イーエムジャパン社製が  $0.140 \mu\text{m}$  であり, 酸素量はそれぞれ  $0.75 \text{ wt.}\%$  および  $1.5 \text{ wt.}\%$  であった. 一方, レーザー回折法を用いた粒径評価の結果, 各 Zn 粉末のメディアン径 ( $D_{50}$ ) はそれぞれ  $0.931 \mu\text{m}$ ,  $3.29 \mu\text{m}$ ,  $3.41 \mu\text{m}$  であり, 共に一次粒径より大きかったことから, Zn 粉末は二次粒子を形成していることが分かった.

これら Zn 粉末を用いて Sm-Fe-N 系 Zn ボンド磁石を作製したところ, HPMR 法により作製した低酸素・微細 Zn 粉末を用いたボンド磁石における保磁力は約  $33 \text{ kOe}$  に達し, 市販の Zn 粉末を用いて作製したボンド磁石と比べ, 高い保磁力を示すことが分かった. さらに,  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  でも  $15 \text{ kOe}$  を超える保磁力を有することが分かった.

### 謝辞

Sm-Fe-N 系粉末をご提供頂きました, 日亜化学工業株式会社様に御礼申し上げます.

また, 本成果の一部は, 国立研究開発法人新エネルギー・産業技術開発機構 (NEDO) 委託事業「未来開拓研究プロジェクト/次世代自動車向け高効率モーター用磁性材料技術開発プロジェクト (MagHEM)」ならびに, 科研費 (16K14431) で得られたものである.

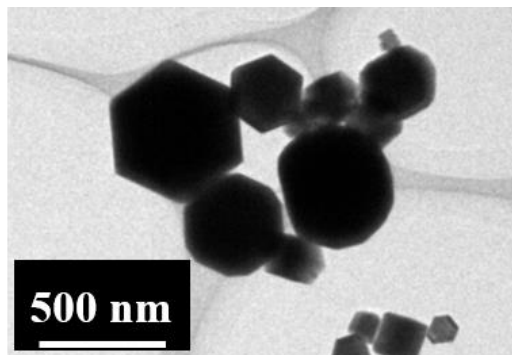


Fig. 1 Transmission Electron Microscope (TEM) image of Zn fine powder fabricated by Hydrogen Plasma Metal Reaction (HPMR) method.



## Ca還元拡散法による MnAl 合金粉末の合成

佐藤卓、門田祥悟、入江周一郎  
(TDK 株式会社)

Synthesis of MnAl alloy powder by Ca reduction diffusion process

S. Sato, S. Kadota, S. Irie  
(TDK Corporation)

### はじめに

$\tau$ -MnAl は 1958 年代に発見され<sup>1)</sup>、1980 年代には量産化・商品化に成功している比較的歴史ある磁石材料である。しかしながら、その磁気特性は第一原理計算による理論予測<sup>2)</sup>を下回っており、興味ある研究対象である。加えて、近年の希土類元素の供給不安から希土類を含まない高性能磁石としても注目を集めている。

$\tau$ -MnAl の高保磁力化の一つの方策として、粒子の微細化がある。実際、メカニカルアロイング法において作製された微細な MnAl 合金粉末において従来<sup>3)</sup>よりも大きな保磁力 4.8 kOe が報告されている<sup>4)</sup>。そこで、我々は MnAl 合金粉末の微細化のための手法として、還元拡散法に注目して研究を行った。本発表では、Ca還元拡散法により合成された MnAl 合金粉末の磁気特性及び微細構造について報告する。

### 実験方法

Mn と Al の原子比率が  $\text{Mn} : \text{Al} = x : 100 - x$  ( $x = 50.0, 52.5, 55.0, 57.5$ ) になるように MnO 原料と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  原料を秤量し、ボールミルにて混合した。混合試料を乾燥させた後に金属 Ca フレークを加え、Ar 雰囲気中の管状炉で  $1100^\circ\text{C} \cdot 2\text{h}$  の熱処理を行い、炉内から試料を引き出し Ar ガス急冷処理した。その後、得られた試料の CaO を除去し、再度 Ar 雰囲気中の管状炉にて  $400, 500, 600^\circ\text{C} \cdot 0.5\text{h}$  の熱処理をした。得られた試料の相鑑定は XRD を用い、磁気特性は VSM を用いて評価した。

### 実験結果

Fig. 1 に、 $x = 50.0 - 57.5$  における  $1100^\circ\text{C} \cdot 2\text{h}$  熱処理後の試料における XRD パターンを示す。いずれの試料も、酸化物原料の Ca による還元反応により生成される CaO に加え、MnAl 合金相が生成されていることがわかる。得られた MnAl 合金相としては、急冷処理により高温安定相である  $\epsilon$ -MnAl 相や  $\tau$ -MnAl 相が確認される一方で、低温安定相である  $\beta$ -MnAl ( $\text{Mn}_3\text{Al}_2$ ) 相や  $\gamma_2$ -MnAl ( $\text{Mn}_5\text{Al}_8$ ) 相も確認された。低温安定相は、 $x$  が小さい場合は  $\gamma_2$  相が、 $x$  が大きい場合は  $\beta$  相が生成しやすい傾向にあった。

次に、得られた  $\epsilon$  相を  $\tau$  相に相転移させるために  $x = 55.0$  の試料に  $400 - 600^\circ\text{C} \cdot 0.5\text{h}$  の熱処理を行い得られた試料の磁気特性を Fig. 2 に示す。熱処理前の磁気特性は、最大磁化が  $16.4 \text{ emu/g}$ 、保磁力は  $1.38 \text{ kOe}$  から、 $400^\circ\text{C} \cdot 0.5\text{h}$  の熱処理により、最大磁化は  $28.7 \text{ emu/g}$ 、保磁力は  $1.22 \text{ kOe}$  となり、最大磁化は 75% 程度向上したが、保磁力は減少した。さらに熱処理温度  $500, 600^\circ\text{C}$  では、最大磁化が  $23.0, 22.0 \text{ emu/g}$  となり、減少する傾向あった。

### 参考文献

- 1) H. Kono, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **13**, 1444(1958).
- 2) A. Sakuma, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **63**, 1422(1994).
- 3) T. Ohtani *et al.*, *IEEE Trans Mag.*, **MAG-13**, 1328(1977)
- 4) Q. Zeng, I. Baker and Z. C. Yan, *J. Appl. Phys.*, **99**, 08E902(2006).

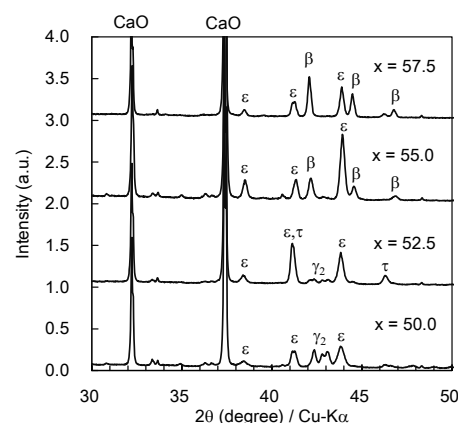


Fig.1 XRD patterns of MnAl powders ( $x = 50 - 57.5$ )

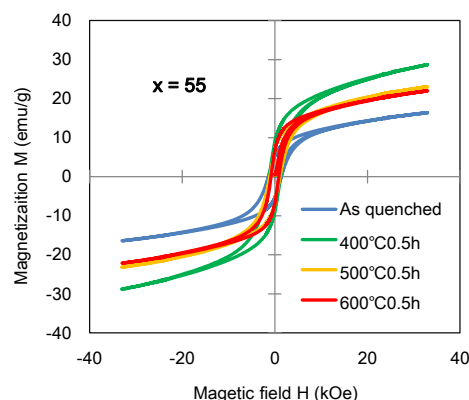


Fig. 2 MH curves of annealed samples ( $x = 55$ )

## めっき法により作製した Fe-Pt 磁石膜のクラック低減

柳井武志, 本多純也, 濱村 陵, 眞崎太郎, 高嶋恵佑, 中野正基, 福永博俊 (長崎大学)

Reduction in cracks of Fe-Pt film-magnets prepared by an electroplating method

Takeshi Yanai, Junya Honda, Ryo Hamamura, Taro Masaki, Keisuke Takashima,

Masaki Nakano, Hirotooshi Hukunaga (Nagasaki University)

## はじめに

Fe-Pt 磁石は優れた磁気特性に加え, 高い耐食性や生体適合性を有するため医療・歯科用デバイスへの応用が期待される。我々のグループは過去に, 永久磁石膜の医療・歯科用応用を鑑みた電解めっき法による Co-Pt 系磁石膜作製に関する検討を行い, 定電位法を用いた塩基性めっき浴 (pH = 8) から保磁力 800 kA/m, 膜厚 1  $\mu\text{m}$  程度の Co-Pt 磁石膜を実現した<sup>1)</sup>。最近我々は, Co-Pt 合金よりも飽和磁気分極の高い Fe-Pt 合金にて, ①クエン酸をベースとする酸性浴を用いること, ②めっき時に 1 A/cm<sup>2</sup> の高電流密度を適用した定電流法を用いること, など従来とは異なる成膜アプローチにより, 厚さ 20  $\mu\text{m}$  程度までの厚膜化および保磁力 800 kA/m 程度の硬磁気特性の発現を実現した<sup>2)</sup>。酸性浴の適用により厚膜化を実現したものの, 熱処理後の試料の表面には多くのクラックが観測され, その低減が必要な状況であった。そこで本稿では, 基板の種類に着目し, クラック低減の可能性を検討したのでその結果を報告する。

## 実験方法

Fe-Pt 膜の成膜には, ジニトロジアミン白金(10 g/L), 硫酸鉄, 塩化アンモニウム(25 g/L), クエン酸(30 g/L)を用い, 硫酸鉄量によって膜組成を Fe<sub>50</sub>Pt<sub>50</sub> に調整した。陽極には Pt メッシュを, 陰極兼基板には従来用いていた Ta 板の他に, Ti, Co, Ni, Cu の各板を用いた。浴温度 70°C, 電流密度 1 A/cm<sup>2</sup> の条件にて定電流めっきを行った。成膜後の Fe-Pt 膜を磁氣的に硬化させるため 700°C, 60 min の真空中熱処理を施した。

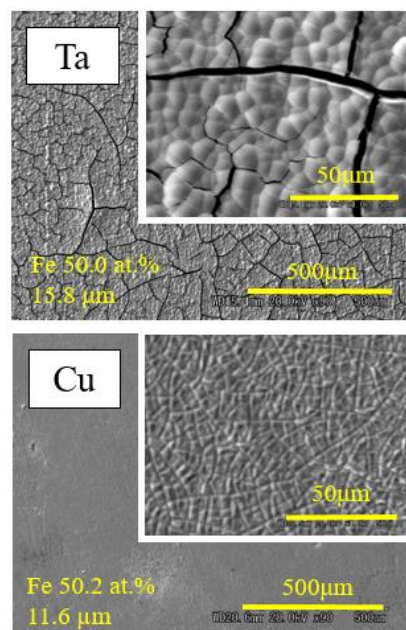
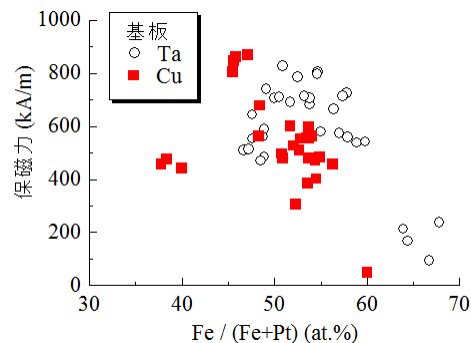
## 実験結果

Fig.1 に Ta 基板に成膜した熱処理後の Fe<sub>50</sub>Pt<sub>50</sub> 膜と Cu 基板に成膜した熱処理後の Fe<sub>50</sub>Pt<sub>50</sub> 膜の表面 SEM 像を示す。Fig.1 より, Cu 基板を用いることでクラックが低減することが了解される。その他の基板に関しては, Ti 基板は Ta 基板と同程度の表面状態, Co や Ni 基板は Cu 基板よりも若干クラックが多い結果となった。定量的な評価を行うため, 表面粗さ  $R_a$  を取得し, 基板の線膨張率との関係を調べたところ, 線膨張率が 10<sup>-5</sup> K<sup>-1</sup> よりも大きな基板 (Co, Ni, Cu) を用いることで, クラックの少ない Fe-Pt 膜が得られることがわかった。本結果は, Fe-Pt 膜と基板の熱膨張率の差がクラック発生 の要因であることを示唆するものである。

Fig.2 に保磁力の Fe 組成依存性を示す。得られた保磁力の最大値はともに 800 kA/m 程度であり, 基板の変更によって, 大きく保磁力が低下することはないことがわかった。

## 参考文献

- 1) N. Fujita *et al.*, *J. Magn. Magn. Mater.*, **272–276** (2004) e1895.
- 2) T. Yanai *et al.*, *AIP Advances*, **6** (2016) #056014.

Fig.1 SEM images of the annealed Fe<sub>50</sub>Pt<sub>50</sub> films.Fig.2 Coercivity of the annealed Fe<sub>50</sub>Pt<sub>50</sub> films as a function of Fe content.

## Effect of target composition on the barium hexaferrite (0001) thin films

Ritesh Patel<sup>1</sup>, Yuma Ikeda<sup>1</sup>, Sonia Sharmin<sup>1</sup>, Eiji Kita<sup>1,2</sup>, and Hideto Yanagihara<sup>1</sup>

<sup>1</sup>) Division of Applied Physics, University of Tsukuba, Tsukuba, Ibaraki 305-8573, Japan

<sup>2</sup>) National Institute of Technology Ibaraki College, Hitachinaka, Ibaraki 312-8508, Japan

Barium hexaferrite ( $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ; BaM) is a magnetic oxide with the magnetoplumbite structure which has a hexagonal close-packed (hcp) oxygen frame-work structure [1]. In our previous report, the BaM(0001) thin films grown by using stoichiometric ( $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ) target shows lower saturation magnetization ( $M_s$ )[2]. The reason for lower  $M_s$  is due to change in the composition ratio (Ba:Fe) in the deposited thin films. For applied purposes, the high quality thin film growth technique is required to achieve large magnetization comparable to the bulk. Nevertheless to say, fundamental physical properties of a film are strongly dependent on chemical composition if the film is alloy or compound. In the present study, BaM thin films were investigated by changing target composition to observe the effect on the magnetic properties.

The barium hexaferrite (BaM) (0001) epitaxial thin films were deposited on an  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001) substrate by radio frequency (RF) magnetron sputtering. Barium-rich ( $\text{BaFe}_{10}\text{O}_x$ ) target with a diameter of 68 mm was used. The flow rate of Ar was 10 sccm; total pressure inside the sputtering chamber was maintained at 0.41 Pa. Before the deposition, the substrate was annealed under vacuum at the growth temperature of 800 °C for 1 hour. The RF power of the sputtering process was set at 50 W. The BaM(0001) thin films of 23.5, 54.7, 73.6, 104, and 140 nm thicknesses were deposited. The BaM(0001) thin films were post-annealed in the atmosphere at 1000 °C for 10 minutes.

Figure 1(a)-(f) Shows typical  $\theta$ - $2\theta$  XRD patterns of a sapphire substrate and BaM thin films of different thicknesses after post-annealing. The dominant reflection peaks are (006), (008) and (0014), which indicate excellent  $c$ -axis orientation. However, at a higher thickness of 140 nm, BaM thin film shows the additional peaks supposedly assigned as (105), (207), and (315) with very low intensity. It is also found that the value of the lattice parameter  $c$  of the BaM thin films deviates from its bulk value 23.18 Å [ICDD PDF 01-084-0757] are shown in Fig. 1(g). In all samples of BaM(0001) thin films using the position of (008) bragg peak, the obtained value remains in the range of 23.1 to 23.18 Å. This indicates the crystallites of the thin films are under some strain. The BaM(0001) thin film of thickness 104 nm shows saturation magnetization (out-of-plane) of 379  $\text{emu}/\text{cm}^3$ , which is comparable to that of the bulk value of  $M_s = 380 \text{ emu}/\text{cm}^3$  [1]. Although the  $M_s$  in the case of stoichiometric target thin films remains almost constant ( $\sim 300 \text{ emu}/\text{cm}^3$ ) for all films [2]. The increased  $M_s$  suggest that the strong dependence on the target composition. On the other hand effective uniaxial magnetic anisotropy ( $K_u^{\text{eff}}$ ) shows the similar trend in both cases.

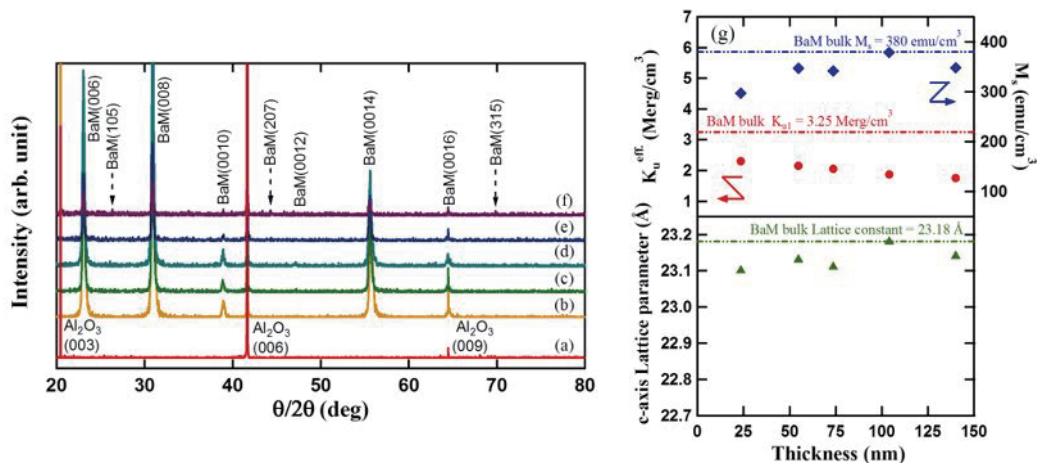


Fig. 1(a) XRD patterns of a sapphire substrate, (b-f) XRD patterns of BaM thin films with thickness of 23.5, 54.7, 73.6, 104 and 140 nm after post-annealing, (g) Plot of saturation magnetization ( $M_s$ ) (out-of-plane), effective uniaxial anisotropy ( $K_u^{\text{eff}}$ ) and  $c$ -axis lattice parameter of BaM(0001) vs different thickness.

### Reference

- 1) B. D. Cullity and C. D. Graham, Introduction to Magnetic Materials (Wiley, New York, 2009).
- 2) Y. Ikeda et al, The 64<sup>th</sup> JSAP Spring Meeting, **14p** (2017) P10-52.

## La-Co 共置換 M 型フェライトの Co の価数・スピン状態： $^{59}\text{Co}$ -NMR による研究

中村裕之, 高尾健太, 岡崎秀祐, 和氣剛, 田畑吉計, 酒井宏典\*, C. Meny\*\*  
(京大工, \*原子力機構, \*\*IPCMS)

Valence and spin states of Co in La-Co cosubstituted M-type ferrite:  $^{59}\text{Co}$ -NMR study

H. Nakamura, K. Takao, S. Okazaki, T. Waki, Y. Tabata, H. Sakai\*, C. Meny\*\*

(Kyoto Univ, \*JARA, \*\*IPCMS)

### はじめに

La-Co 共置換 M 型 Sr フェライト  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-y}\text{Co}_y\text{O}_{12}$  の  $x > y$  の試料に対する  $^{59}\text{Co}$ -NMR 実験では、少なくとも 3 種の信号が観測される (占有サイトが 3 種以上ある) が、特に低周波域 (90 MHz 付近) の最も強い信号の帰属・解釈に曖昧さを残していた [1]。そこで、 $x > y$  の試料以外に組成の異なる 2 試料を用意し、それらの比較実験から低周波信号の帰属の解明を試みた。

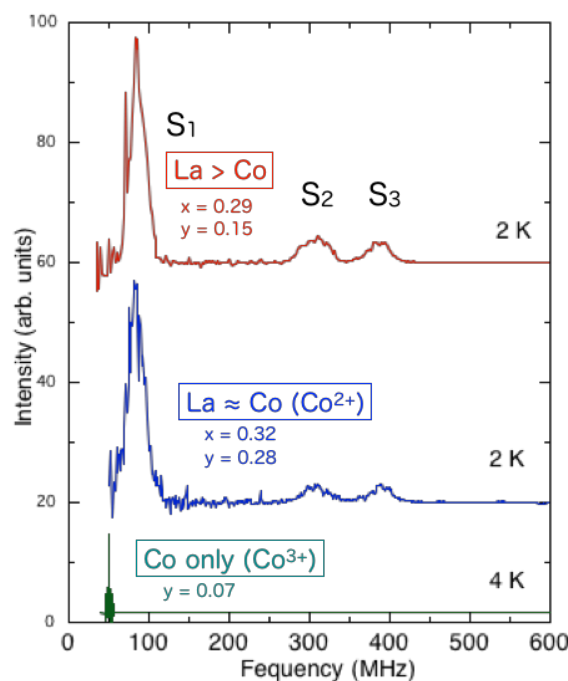
### 実験方法

使用した試料は全て  $\text{Na}_2\text{O}$  フラックス法で作製した単結晶を粉末にしたものである。2 試料の一方は  $x$  と  $y$  がほぼ等しい試料 (育成時の酸素分圧 1 atm)。他方は Co のみ置換した試料 ( $x = 0$ ) である。ゼロ磁場の広周波数域 NMR 実験は Strasbourg の IPCMS の無同調広帯域装置を用いて行い、Co のみ置換試料の低周波域 NMR 実験は原子力機構および京大で行った。

### 実験結果

図にゼロ磁場スペクトルの結果を示す。La-Co 共置換試料では  $x > y$  と  $x = y$  で強度比も含めてほぼ同じ結果が得られた。S2, S3 の共鳴周波数は  $\text{Co}^{2+}$  のスピン磁気モーメント  $3 \mu_B$  に順当な値である ( $^{59}\text{Co}$  の核磁気回転比 10.03 MHz/T)。S1 の共鳴周波数が異常に小さい解釈としては、低スピン状態の  $\text{Co}^{3+}$  が存在する可能性と、 $\text{Co}^{2+}$  の信号であるものの軌道モーメントがつくる磁場とスピンモーメントが磁場が相殺し内部磁場が小さくなっている可能性 (通常スピン成分の超微細結合定数は負で軌道成分のそれは正) が残されていた [1]。y/x 比の異なる La-Co 共置換 2 試料の結果がほぼ同じであるという事実は、S1, S2, S3 の信号が全て  $\text{Co}^{2+}$  由来の信号であることを示唆する。また、Co のみ置換の試料中には  $\text{Co}^{3+}$  のみが存在すると考えられるので、同試料で S1, S2, S3 のいずれも観測されないという事実も、S1, S2, S3 が全て  $\text{Co}^{2+}$  由来であることを示唆する。結局、S1 の共鳴周波数が異常に小さい理由としてスピン・軌道磁場相殺説が有力となった。また、Co のみ置換試料ではさらに低い周波数に信号が観測されることから、その試料中の  $\text{Co}^{3+}$  は低スピン状態にある可能性が大きい。

[1] H. Nakamura et al., J. Phys.: Condens. Matter 28 (2016) 346002



$^{57}\text{Fe}$ -NMR による M 型 Ca-La フェライトのスピNFLIP 転移の観測高尾健太, 宇治克俊, 和氣剛, 田畑吉計, 中村裕之  
(京都大学)Observation of Spin Flip Transition of Ca-La M-type Ferrite by  $^{57}\text{Fe}$ -NMRK. Takao, K. Uji, T. Waki, Y. Tabata, and H. Nakamura  
(Kyoto Univ.)

## 1 背景

六方晶マグネトプランバイトフェライト (M 型フェライト) は c 軸が磁化容易軸の一軸異方的なフェリ磁性体で, 安価で化学的に安定なため, 永久磁石材料として大量に用いられている. 現行のフェライト磁石の母材は M 型 Sr フェライトに La-Co 共置換し, 保磁力を増大したものが主流であるが<sup>1)</sup>, 近年, La-Co 置換をした M 型 Ca フェライトが Sr 系に比べて約 20% 保磁力が増大するという報告がなされ<sup>2)</sup>, 興味を持たれている. 一方, 化合物としての M 型 Ca フェライトについては,  $\text{CaFe}_{12}\text{O}_{19}$  は平衡状態図上に存在せず, Ca と La の混晶系が安定することは知られていたが, 詳細な相安定性や物性などの基本的性質は明らかではなかった. 最近我々は M 型 Ca-La フェライトの安定組成を明らかにし, また単結晶を得ることに成功した<sup>4)</sup>. 単結晶試料を用いた磁化測定からは, 磁化困難軸方向においてメタ磁性転移が起こることを明らかにした. 通常の一軸反強磁性体の場合, メタ磁性転移は磁場を磁化容易軸にかけたときに起こるが, 本系では磁化困難軸方向にかけたときに起こることが特異的である. 我々はこれまでに M 型 Ca-La フェライト単結晶試料の  $^{57}\text{Fe}$ -NMR 測定を行い, 磁場中で磁気構造が変化することを報告している<sup>5)</sup>. 本研究では, メタ磁性転移と磁気構造変化の相関を微視的に解明するため, 単結晶試料を用いて, 詳細な磁化困難軸方向の  $^{57}\text{Fe}$ -NMR スペクトル測定を行った.

## 2 実験方法

M 型 Ca-La フェライトの単結晶試料は自己フラックス法により作製した. 測定に用いた単結晶試料の組成は波長分散型 X 線分光 (WDX) で決定し  $\text{Ca}_{0.59}\text{La}_{0.51}\text{Fe}_{11.91}\text{O}_{19}$  であった. また, 磁化測定からその試料のメタ磁性転移磁場は 0.8 T (5 K) であった.  $^{57}\text{Fe}$ -NMR には平板状の単結晶試料を用い, 外部磁場を c 軸に垂直に印加した.  $H = 0 - 2$  T の範囲で磁場を固定し, 各磁場で周波数掃引スペクトルを測定した.

## 3 結果および考察

Figure 1 は  $T = 4$  K で測定した, 各磁場での周波数掃引スペクトルである.  $H = 0$  T では, 測定範囲内に 5 つのピークを観測した. 高周波側から Fe の  $4f_2$ ,  $2a$ ,  $4f_1$ ,  $12k$  各サイトからの信号に帰属される. X と表示された信号は, 通常の M 型フェライトの NMR スペクトルに相当するものがなく, Ca-La が混晶しているために生じたサテライトピークと考えられる. 磁場をかけていくと, 各ピークは磁気モーメントの方向に応じ, 高周波側 ( $4f_1$ ,  $4f_2$  down spin), 低周波側 ( $12k$ ,  $2a$  up spin) ヘシフトするが, メタ磁性転移磁場付近 (0.7 - 0.8 T) で大きく変化し, 0.8 T のスペクトルは高磁場相と低磁場相の成分が共存している. 高磁場相では,  $2a$ ,  $4f_1$ ,  $4f_2$  各サイトの信号は 1 本ずつであるのに対し,  $12k$  でのみ 3 本に分裂して観測された.

$2a$ ,  $4f_1$ ,  $4f_2$  サイトは軸対称である一方,  $12k$  サイトは軸性ではない. 磁気モーメントが c 軸を向いているときはどの各 Fe サイトでも内部磁場が等価であるためスペクトルは 1 本しか観測されない. 一方, 磁気モーメントが c 面内に向くと  $2a$ ,  $4f_1$ ,  $4f_2$  サイトでは軸性のため信号の分裂はないが,  $12k$  サイトは非等価になるため信号は 3 本に分裂する. つまり, スピNFLIP が起こったことを示している.

最近, 各 Fe サイトで  $3d^6(\text{Fe}^{2+})$  の状態についてスピNFLIP 相互作用を考慮した磁気異方性エネルギーの計算がなされ,  $2a$  と  $12k$  サイトでは c 軸およびその垂直方向の 2 箇所極小が現れることが示された<sup>6)</sup>. M 型 Ca-La フェライトは  $\text{Fe}^{2+}$  が存在するため, その  $\text{Fe}^{2+}$  の特異な異方性がスピNFLIP の起源となっているものと考えられる.

## References

- 1) K. Iida et al., J. Magn. Soc. Jpn. **23** (1999) 1093.
- 2) Y. Kobayashi et al., J. Jpn. Soc. Powder Powder Metall., **55** (2008) 541.
- 3) N. Ichinose and K. Kurihara, J. Phys. Soc. Japan. **18** (1963) 1700.
- 4) K. Uji et al., J. Solid State Chem., **245** (2017) 17.
- 5) 高尾健太ら, 第 39 回 日本磁気学会学術講演会 9pA-1 (2015).
- 6) 井上順一郎 (private communication)

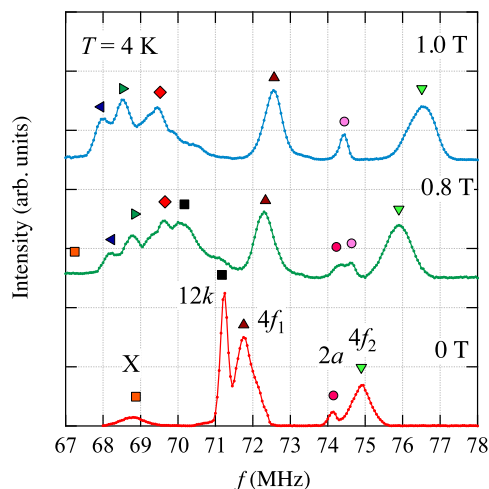


Fig. 1 M 型 Ca-La フェライト単結晶試料の磁場中  $^{57}\text{Fe}$ -NMR スペクトル

# SrZn<sub>x</sub>Mn<sub>2-x</sub>-W 型六方晶フェライトの磁気物性と局所構造

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

Study on magnetic properties and local structure of SrMn<sub>x</sub>Zn<sub>2-x</sub>-W-type hexagonal ferrite

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

## 研究目的

フェライト磁石は、低コストで化学的に安定な特長を持つため、モーター用途として多く利用されている。SrMe<sub>2</sub>-W型フェライト(SrMe<sub>2</sub>Fe<sub>16</sub>O<sub>27</sub>, Me<sup>2+</sup>:2 価の金属イオン)は、Me<sup>2+</sup> = Fe<sup>2+</sup>の場合 <sup>1</sup>Sr-M型フェライト(SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>)よりも飽和磁化が約10%高く、異方性磁界はSr-M型フェライトと同等なため、次世代の磁石材料として期待される。Fe<sup>2+</sup>よりもMn<sup>2+</sup>は磁気モーメントが大きいことに着目して、SrMn<sub>x</sub>Fe<sub>2-x</sub>-W型フェライトの飽和磁化を調査し、Mnの置換量が増えるにつれて磁化が低下することを報告した<sup>2)</sup>。その原因として、結晶格子内においてMn<sup>2+</sup>は、ダウンスピンサイトに占有するためと考察した。そこで、ダウンスピンサイトへの優先占有が示唆されるZnを部分置換することで<sup>3)</sup>、Mnをアップスピサイトに占有させ、磁化を向上させることを目指した。本研究では、SrZn<sub>x</sub>Mn<sub>2-x</sub>-W型フェライトの物性評価とZnとMnの占有サイトの解析により、磁気物性と局所構造との相関関係を検証した。

## 実験

組成がSrZn<sub>x</sub>Mn<sub>2-x</sub>Fe<sub>16</sub>O<sub>27</sub> (x = 0, 0.5, 1, 1.5, 2)となるように、α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SrCO<sub>3</sub>, ZnO, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を秤量し、ボールミル(湿式)で2h混合した。乾燥した混合試料を坩堝に入れ、焼成温度を1523~1623 K、大気分圧で10h焼成を行った。得られた焼成粉について、PPMS (Quantum Design)を用いて3 Kの飽和磁化を、超伝導VSMを用いて室温で異方性磁界を評価した。また、あいちシンクロトロン(BL5S2)で放射光X線回折を行い、リートベルト解析にて構造解析を実施した。さらに、SPring-8のBL01B1で、広域X線吸収微細構造(EXAFS)測定を実施した。

## 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Znの置換量に対する、3 Kの飽和磁化と室温の異方性磁界の変化を示す。Znの置換量の増加に伴い、飽和磁化は増加した。このことから、ダウンスピンサイトへのZnの占有が示唆された。また、異方性磁界はx = 1.0の試料で最小値となった。図3にリートベルト解析から得た、Znの占有数の変化を示す。この結果からもダウンスピンサイトへのZnの占有が示唆された。当日は、放射光X線回折のリートベルト解析と、EXAFSにより解析したMnとZnの占有サイトと磁気物性との相関について議論する。

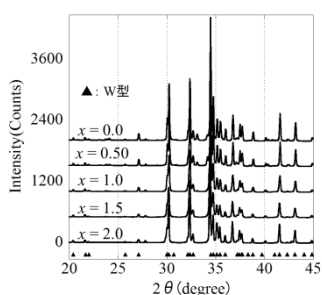


Fig1. Synchrotron X-ray diffraction pattern of SrZn<sub>x</sub>Mn<sub>2-x</sub>Fe<sub>16</sub>O<sub>27</sub>

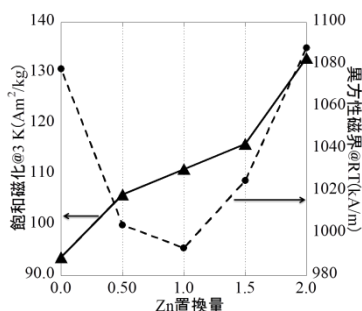


Fig2. Magnetic properties of SrZn<sub>x</sub>Mn<sub>2-x</sub>Fe<sub>16</sub>O<sub>27</sub>

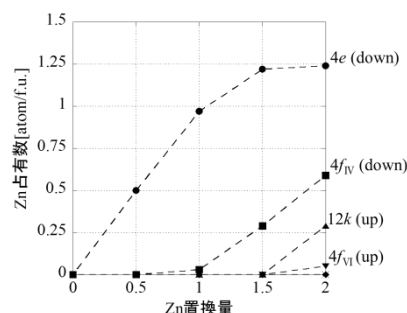


Fig3. Number of Zn per formula unit in SrZn<sub>x</sub>Mn<sub>2-x</sub>Fe<sub>16</sub>O<sub>27</sub>

## 参考文献

- 1) 佐川 真人: 永久磁石 -材料科学と応用-, pp.188, 2007.
- 2) 大田 慧: 粉体粉末冶金協会講演概要集 平成 28 年度春季大会 (2016) P.15.
- 3) 代永 彩夏: 日本磁気学会講演概要集 平成 28 年度秋季大会 (2016) P. 141.

## Fe-Ni めっき膜の磁気特性に与える塩化物イオンの影響

柳井武志, 杉原健太, 幸田一輝, 江口和樹, 高嶋恵佑, 中野正基, 福永博俊 (長崎大学)

Effect of chloride ions on coercivity of electroplated Fe-Ni films

Takeshi Yanai, Kenta Sugihara, Kazuki Koda, Kazuki Eguchi, Keisuke Takashima,  
Masaki Nakano, Hirotochi Hukunaga (Nagasaki University)

### はじめに

めっき法は常温・常圧下で成膜が可能であり、装置も簡便であることから、磁性膜作製の手段として一つの有望な成膜方法である。本研究室ではこれまでに、センサ応用を鑑みた膜厚 10-20  $\mu\text{m}$  程度の Fe-Ni 系軟磁性めっき膜に関して、様々な検討・報告を行ってきた<sup>1-2)</sup>。工業的な Ni めっきで広く用いられるワット浴では、陽極の Ni の不動態化抑制のため、例えば塩化ニッケルなどを用いて塩化物イオンがめっき浴へ供給される。一方で、過剰な塩化物イオンはめっき膜の内部応力を増加させることも知られており、磁気歪み現象を特徴とする強磁性体のめっき膜の磁気特性は塩化物イオンに影響を受けると予想される。我々のめっき膜作製過程においても通常陽極に Ni を用いることから、塩化物イオンは磁気特性に影響を与えられらる。そこで本稿では、塩化物イオン濃度を変化させためっき浴から Fe-Ni 膜を作製し、熱処理前後の保磁力の挙動に与える塩化物イオン濃度の影響を検討したのでその結果を報告する。

### 実験方法

Fe-Ni 膜の作製には定電流めっき法を用いた。Ni や Fe イオンの供給源には硫酸ニッケル、硫酸鉄や塩化鉄を使用した。塩化鉄はめっき浴内の塩化物イオン濃度を変化させるために用い、硫酸鉄を置換する形で加えた。その他、めっき浴にはクエン酸 (10 g/L)、サッカリンナトリウム (5 g/L) および NaCl (50 g/L) を添加した。陽極には Ni 板、陰極には Cu 板を用い、 $15 \times 5 \text{ mm}^2$  の  $\text{Fe}_{22}\text{Ni}_{78}$  膜を Cu 板上に成膜した。電流密度は  $0.2 \text{ A/cm}^2$ 、浴温度は  $50^\circ\text{C}$ 、成膜時間は 5 min とした。軟磁気特性改善を目的に成膜後の試料に  $300^\circ\text{C}$ , 60 min の真空中熱処理を施した。

### 実験結果

Fig.1 に保磁力の塩化鉄置換量依存性を示す。Fig.1 には熱処理前後の結果を示した。塩化鉄置換による膜組成の変化は観測されず、 $\text{Fe}_{22}\text{Ni}_{78}$  付近の組成であった。熱処理前の試料においては塩化鉄量の増加に伴い保磁力の増加が観測され、熱処理後はほぼ一様の値を示した。本結果より、熱処理を用いない場合は塩化鉄置換が少ない (塩化物イオン濃度が低い) めっき浴からの試料作製が低保磁力を得る観点からは有利であることがわかった。Fig.2 に XRD パターンとシェラーの式から算出した熱処理前後の試料の結晶粒径を示す。熱処理前の試料では、塩化物イオン濃度が低い時に粒径が小さくなる傾向が得られ、微細な粒径が as-plated 状態での低保磁力に寄与したと考えられる。また、塩化物イオン濃度が高いほど熱処理後の粒径は小さな値となった。これらの結果は、塩化物イオンが軟磁気特性やマイクロ構造に影響を与えることを示唆しており、その関連性については現在検討を継続している。

### 参考文献

- 1) T. Shimokawa *et al.*, *IEEE Trans. Magn.*, **48** (2012) 2907.
- 2) T. Yanai *et al.*, *IEEE Trans. Magn.*, **50** (2014) #200703.

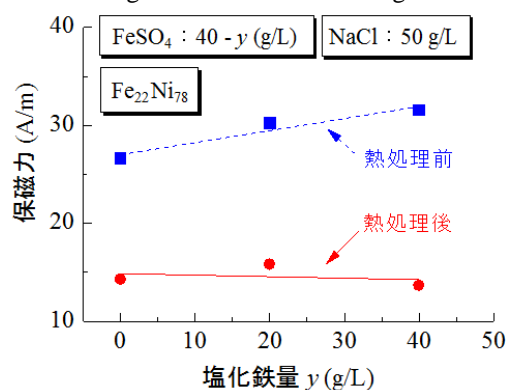


Fig.1 Coercivity of the as-plated  $\text{Fe}_{22}\text{Ni}_{78}$  films and the annealed ones as a function of  $\text{FeCl}_2$  in the plating bath.

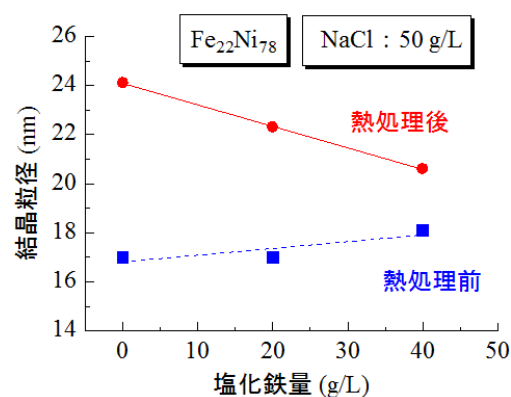


Fig.2 Grain sizes of the as-plated  $\text{Fe}_{22}\text{Ni}_{78}$  films and the annealed ones as a function of  $\text{FeCl}_2$  in the plating bath.

## 高純度 Fe-(3-7)wt%Si 合金の磁気特性

中川翔太\*, 松山和樹\*, 佐々木巖\*, 開道力\*\*, 竹澤昌晃\*\*\*, 堀部陽一\*\*\*, 恵良秀則\*\*\*, 波多聡\*\*\*\*, 久保臣悟\*\*\*\*\*, 小川俊文\*\*\*\*\*

(\*九工大生命体, \*\*北九州高専, \*\*\*九工大工, \*\*\*\*九大総理工, \*\*\*\*\*鹿大研究推進機構, \*\*\*\*\*福岡県工技セ機電研)

Magnetic Properties on Fe-(3-7)wt%Si alloys using High Purity Metallurgy

S. Nakagawa, K. Matsuyama, I. Sasaki, C. Kaido, M. Takezawa, Y. Horibe, H. Era, S. Hata, S. Kubo, T. Ogawa

(\*\*\*\*\*Kyushu Inst. of Tech, \*\*Kitakyushu National Coll. of Tech., \*\*\*\*Kyushu Univ. \*\*\*\*\*Kagoshima Univ., \*\*\*\*\*MERI-FITC)

**はじめに** 珪素鋼板の特性向上の新たな指針を得るため、その母合金である Fe-Si 合金を高純度化し、特性を調べてきた。前報<sup>1)</sup>では高純度 Fe-(4-6)wt%Si 合金の磁気特性を中心に解析・考察し、さらに詳細を報告してきた<sup>2)3)</sup>。しかしながら、この組成範囲では商用化している Fe-3wt%Si との比較や最良の軟磁気特性を持つといわれている Fe-6.5wt%Si における高純度化の効果がわかっていない。本報告では、高純度 Fe-3wt%Si、Fe-6.5wt%Si および Fe-7wt%Si の試料を作製し、測定・解析することにより、珪素鋼板で議論される組成範囲での高純度化による効果を検討し、新たな特性向上策に資する事を目的とした。

**実験方法** 試料作製方法および磁気測定方法は前報<sup>1)</sup>と同じである。予め結晶方位解析した試料を Kerr 効果顕微鏡にて磁区挙動観察した。さらに Lorentz 電子顕微鏡により磁区挙動観察および結晶相同定を行った。

**実験結果** Table 1 に磁気測定より得られた保磁力、60 Hz におけるヒステリシス損、最大透磁率などの磁気特性を示す。軟磁気特性として 6.5wt%Si 含有試料が最も優れるだけでなく、高純度化により特性が向上している事もわかる。Si 量が 3wt%から 6wt%への増加に伴い軟磁気特性が一様に向上しない事も注目される。7wt%Si 含有試料は急激に透磁率が低下するものの、保磁力やヒステリシス損は 6.5wt%と同等であり、軟磁性材料として可能性があると言える。講演ではこれら磁気特性の詳細な解析や磁区の動的特性へ及ぼす影響なども議論する。

Table 1 Magnetic properties of high purity Fe-(3-7)wt%Si

Si content	Coercivity (A/m)	Hysteresis loss (W/kg)	Max. permeability ( $\times 10^3$ H/m)
3wt%	14.96	0.750	8.14
4wt%	14.64	0.742	7.87
5wt%	17.50	0.704	7.05
6wt%	10.64	0.507	9.96
6.5wt%	7.76	0.389	36.80
7wt%	7.70	0.482	3.56

**謝辞** 本研究の一部は、文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業課題として九州大学微細構造解析プラットフォームの支援を受けて実施されました。また、超高分解能走査電子顕微鏡を使用させていただいた鹿児島大学自然科学教育研究支援センター機器分析施設に感謝します。

### 参考文献

- 1) レイ チェら：第 38 回日本磁気学会学術講演概要集 2aE-7 (2014) p. 85
- 2) Z. Lei et al.: Physics Procedia, **75**, 695 (2015)
- 3) Z. Lei et al.: J. Magn. Soc. Jpn., **40**, 8 (2016)



## アモルファス FeSiB 薄膜への Nb 添加効果

武内雄輝, 藤原裕司, 神保睦子\*, 前田浩二, 小林正  
(三重大工, \*大同大)

Influence of Nb addition on magnetic properties of FeSiB thin films

Y. Takeuchi, Y. Fujiwara, M. Jimbo\*, K. Maeda, T. Kobayashi  
(Mie Univ., Daido Univ.)

## はじめに

アモルファス FeSiB 合金は高飽和磁化を示す軟磁性体であり, 薄膜ヨークの有望な材料である. しかし磁歪定数が大きく, 各種センサなどへの加工時に導入される応力により磁気特性の劣化が懸念される. FeSiB 薄膜では Nb の添加により磁歪定数が減少することが知られている<sup>2)</sup>. 本研究では Nb 組成を変化させた FeSiBnB 薄膜を作製し, その磁気特性, 構造を評価したので報告する.

## 実験方法

成膜にはDC・RFマグネトロンスパッタリング装置を使用した. 到達真空度は $5.0 \times 10^{-4}$ Pa以下であり, スパッタガス圧はAr0.43Paである. Fe<sub>77</sub>Si<sub>14</sub>B<sub>9</sub>合金上にNbチップを配置した複合ターゲットを使用し, Nbチップの数により組成を制御した. 基板にはSi(100)を使用しており, 液体窒素冷却した. 成膜中の液体窒素だまり下部の温度は約-10°Cであった. 膜厚は約300nmであり, 表面にはSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>を20nm堆積させている. 細線状への加工はリフトオフにより行った. 磁化特性はVSM, 構造はXRD, 飽和磁歪定数は光てこ法で測定した. 磁区観察には偏光顕微鏡を用いた.

## 実験結果

図1にNb 0.0-10.0 at.%試料の保磁力 Hc の熱処理温度依存性を示す. As-dep.の試料では, 概ね Nb の増加とともに Hc は減少する傾向にある. どの試料も熱処理とともに Hc は減少し, 350°C から 550°C で最小値(Hcmin)を示している. これらの変化は, 成膜時に導入された応力が熱処理により緩和した結果であると考えられる. 飽和磁化 4πMs は Nb の増加にともない, 14kG から 8kG まで減少した. また, すべての試料において, 結晶化温度以下の熱処理では 4πMs に大きな変化は見られなかった.

図2は Hcmin の Nb 組成依存性である. 一部組成については, as-dep.試料の飽和磁歪定数λsも示している. Hcmin は Nb5.4at.%までは単調に減少しているが, 以降は大きな変化は見られない. また, λsも Hcmin と同様の傾向を示している. λsの変化は Inomataらが報告している結果と同様であり, 薄膜においても Nb がλsの低減に効果的であることがわかる. Hcmin と as-dep.試料のλsが同一の傾向を示しており, Nb 添加による Hcmin の減少は, as-dep.試料のλsに関係する可能性があるが, さらに検討が必要である.

当日は, 細線状に加工した薄膜の磁気特性, 偏光顕微鏡による磁区観察の結果もあわせて報告する予定である.

## 参考文献

- 1) K. Inomata et al.: J.Magn. Magn.Mater.,31-34 (1983)1577.

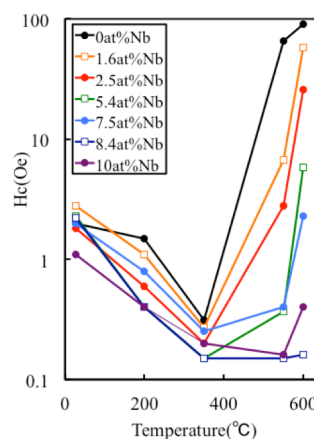


Fig. 1 Hc as a function of annealing temperature.

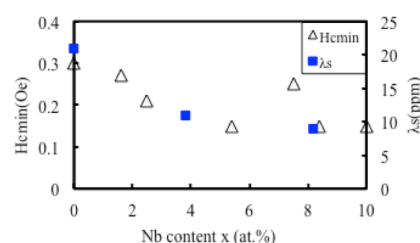


Fig.2 Hc of optimally annealed samples and λs of as-deposited samples as a function of Nb content.

# 酸溶液処理表面修飾によるFe系アモルファス合金粉の高抵抗被膜形成

藪 直希\*, 杉村 佳奈子\*, 佐藤 敏郎\*, 曾根原 誠\*, 水寄 英明\*\*,\*

(\*信州大学, \*\*長野県工業技術総合センター)

High resistive layer formation of Fe-based amorphous powder surface modified by acid solution process

N. Yabu\*, K. Sugimura\*, T. Sato\*, M. Sonehara\*, H. Mizusaki\*\*,\*

(\*Sinshu University, \*\*Nagano Prefecture General Industrial Technology Center)

## はじめに

近年、高速スイッチング・低 ON 抵抗の特徴を有する SiC/GaN パワーデバイスが注目されており、スイッチング周波数を MHz 帯以上に高周波化することで高効率と小型軽量を両立する DC-DC コンバータの実現が期待される。しかしながら、数百 kHz 帯 DC-DC コンバータに多用されているダストコアや Mn-Zn フェライトなどの磁心材料を MHz 帯スイッチングで使用することは困難であり、Ni-Zn フェライト以外に選択肢がないのが実情である。筆者らは、MHz 帯磁心材料として鉄系アモルファス合金粉（以下 Fe-AMO と記述）とエポキシ樹脂からなる鉄系メタルコンポジット磁心を提案した<sup>1)2)</sup>。磁心中の Fe-AMO 粒子を跨いで流れる渦電流の抑制を目的に、Fe-AMO 粒子表面の熱酸化被膜形成方法を確立した<sup>2)</sup>。本稿では、酸溶液処理表面修飾によって Fe-AMO 粒子表面を高抵抗化した手法について報告する。

## 実験方法

実験には水アトマイズ法で作製された平均粒径  $2.57 \mu\text{m}$  の Fe-AMO 粉末 (Fe-Si-B-C-Cr) を用いた。酸溶液処理は As-made Fe-AMO 粉末のリン酸処理および塩酸処理からなる。リン酸処理することで Fe-AMO 粒子表面から Fe が溶解し、リン酸鉄結晶が析出した。その後、塩酸処理することでリン酸鉄を溶解、除去した。リン酸水溶液の濃度は 0.25-6 [%]、処理時間は 6 h とした。塩酸水溶液の濃度は 2-5 [%]、処理時間は 0.5-4 [h] とした。

## 実験結果

Fig. 1 にリン酸処理を 5%-6 h、塩酸処理を 5%-4 h の条件で酸溶液処理した Fe-AMO 粒子（以下、溶液処理 Fe-AMO 粒子）の断面 SEM 像を示す。Fe-AMO 粒子表面に 2 層の被膜が形成されていることが確認できる。内側の被膜はリン酸処理、外側の被膜は塩酸処理により形成される。酸溶液処理表面修飾による Fe-AMO 粒子表面の高抵抗化は Fe ならびに Si の酸化物生成が寄与するとの考えに基づき、Fe-2p および Si-2p をターゲットにした XPS による表面分析をした。Fig. 2 に As-made Fe-AMO 粒子、溶液処理 Fe-AMO 粒子の XPS 分析結果を示す。As-made Fe-AMO 粒子では金属 Fe と Fe 酸化物ピーク、 $\text{Si}_2\text{O}_3$  に近い Si 酸化物ピークが観測される。リン酸処理によって金属 Fe ピークが消失し、Si 酸化物は  $\text{SiO}_2$  になる。その後の塩酸溶液処理によって Fe 酸化物由来のピークが消失すると共に  $\text{SiO}_2$  ピークが大きくなっていることが分かる。以上より、酸溶液処理表面修飾により Fe-AMO 粒子表面は  $\text{SiO}_2$  で覆われており、高抵抗被膜が形成されていることが示唆され、磁心材料とした場合に渦電流を抑制でき、鉄損が低減できると考えられる。

## 参考文献

- 1) R. Hirayama, et al., *Papers of Tech. Mtg. Magn. IEEJ*, MAG-16-240 (2016).
- 2) K. Sugimura, et al., *INTERMAG2017*, BU-05 (2017).
- 3) R. Alfonso, et al., *Appl. Surf. Sci.*, **70-71**, 222 (1993).

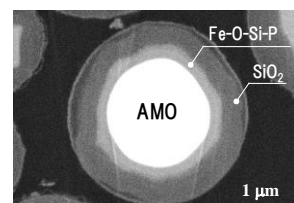
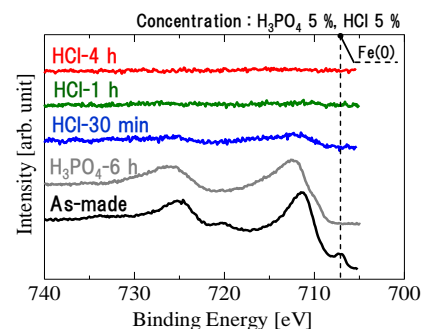
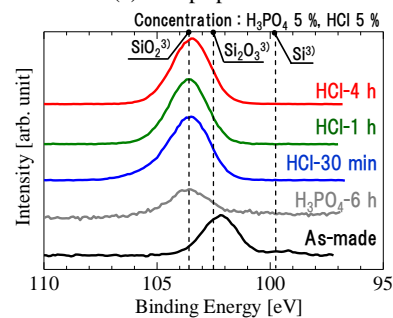


Fig. 1 Cross-sectional SEM image of surface-modified Fe-AMO particle by acid solution process.



(a) Fe-2p spectrum



(b) Si-2p spectrum

Fig. 2 XPS analysis results of surface-modified Fe-AMO particle by acid solution process.

# 裏面照射型 CMOS カメラによる広視野磁区観察装置の高性能化

○目黒 栄, \*斉藤 伸 (ネオアーク, \*東北大学)

Improvement of Wide Area Longitudinal Kerr Imaging System by Backside-illuminated CMOS Camera  
 S. Meguro, \*S. Saito (Neark Corp., \*Tohoku Univ.)

**はじめに** 資源エネルギー問題, 地球温暖化問題の解決手段として省エネルギー機器の開発が求められている. モーターや変圧器によるエネルギーロスは稼働数の多さから莫大な量であり, これらの高効率化は環境負荷低減に対して急務である. この課題に対しこれらデバイスに実用されるアモルファス箔帯や珪素鋼板の特性改善が重要である. 我々はこれらの磁性材料の磁化過程解析に有用な磁化方向検出機能を有する広視野磁区観察装置を開発してきた<sup>1,2)</sup>. この装置では縮小光学系とイメージインテンシファイア (I. I.) を用いることによりセンチメートルオーダーの視野と時間分解観察を可能とした. しかしながら I. I. は高価であり, 空間分解能および S/N が I. I. の性能に左右されることが難点であった. 最近, 高感度・大受光面の裏面照射型 (BSI) CMOS センサーを採用した工業用カメラが普及してきた. そこで BSI-CMOS カメラを用いることにより広視野磁区観察装置の広視野化, 高分解能化および高 S/N 化を行ったので報告する.

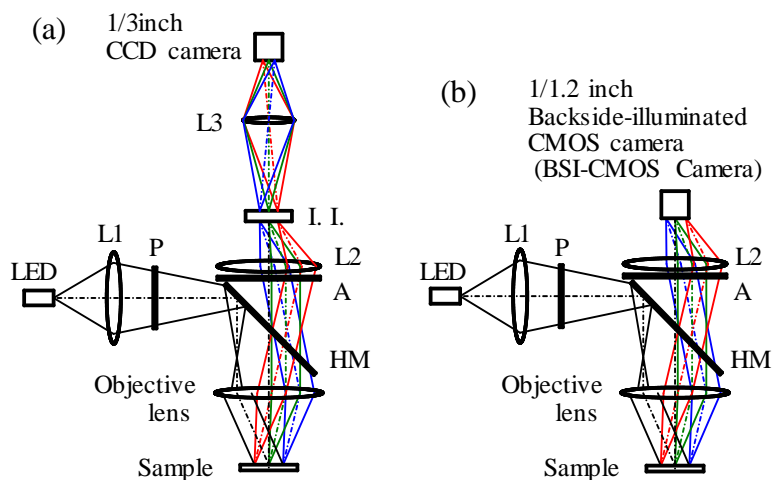
**光学設計** Fig. 1 に (a) 従来の I. I. を用いた光学系と (b) 開発した BSI-CMOS カメラによる光学系を示す. (a) の従来の光学系では CCD カメラの撮像面が 1/3 インチと小さいため, 対物レンズおよび結像レンズ L2 によって 2/3 倍に縮小された像を I. I. の受光面に結像させ, 出力像をリレーレンズ L3 によりさらに 2/3 倍に縮小し撮像している. 一方 (b) の今回開発した光学系では受光面 1/1.2 インチの BSI-CMOS カメラを採用することにより対物レンズおよび結像レンズ L2 によって形成された像を I. I. を用いることなく直接撮像している.

**観察例** Fig. 2 に観察用試料として表面状態の影響を排除するため 2.5 インチガラスディスクに成膜した微結晶 FeTaN 薄膜を用いた磁区観察結果を示す. Fig. 2 (a) は従来の光学系 (Fig. 1 (a)), Fig. 2 (b) は今回開発した光学系 (Fig. 1 (b)) により撮像した磁区像である. いずれも同一の磁区を観察しており, それぞれ, 100 枚の画像積算によりノイズ低減を図り, 飽和磁界印加像との差分処理によって磁区以外の情報の除去を行っている. 従来装置の視野が 14×10.5 mm であるのに対し, 開発装置の視野は 16.5×10.3 mm であり面積比で 17% 広視野化されている. また, 空間分解能は約 2 倍, S/N は約 4 倍向上していることが確かめられた.

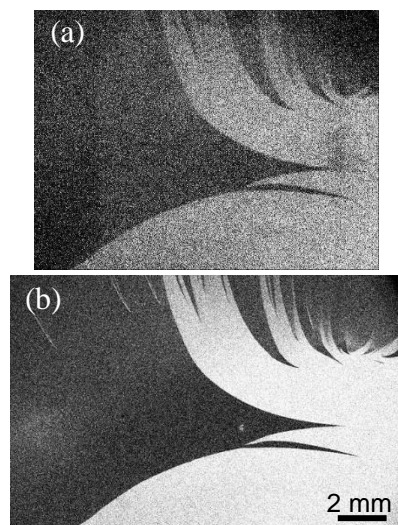
講演では時間分解観察に対する取り組みについても報告する予定である.

**参考文献**

- 1) S. Meguro, S. Saito, K. Akahane M. Takahashi et al., Ann. Conf. Magn. Soc. Jpn., 14pF-3 (2009), 7aF-10 (2010).
- 2) S. Meguro, K. Akahane, S. Saito, AIP Advances, 6, No. 5, 056504-1 – 056504-5 (2016).



**Fig. 1** Schematics of the wide area longitudinal Kerr imaging system of (a) CCD camera with I. I. system and (b) BSI-CMOS camera system, respectively



**Fig. 2** Domain images for the FeTaN thin film without field obtained by (a) CCD-camera with I. I. system and (b) BSI-CMOS camera system, respectively.

# Fe<sup>2+</sup>-Ti<sup>4+</sup>, 及び Al<sup>3+</sup>置換した BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> の作製及び磁気特性

米沢豊志、柿崎浩一、神島謙二

(埼玉大学)

Synthesis and magnetic properties of Fe<sup>2+</sup>-Ti<sup>4+</sup> and Al<sup>3+</sup> substituted BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>

A. Yonezawa, K. Kakizaki, K. Kamishima

(Saitama Univ.)

## 1. 緒言

M型Baフェライト(BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>)は、永久磁石材料として用いられている。この結晶構造はRブロック((BaFe<sub>6</sub>O<sub>11</sub>)<sup>2+</sup>)とSブロック((2Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)<sup>2+</sup>)の積層構造で記述でき、その構造は非常に安定で2つのFe<sup>3+</sup>を2価、4価の遷移金属イオンによって置換できる<sup>1)</sup>。本研究ではFe<sup>2+</sup>-Ti<sup>4+</sup> およびAl<sup>3+</sup>でFe<sup>3+</sup>を置換したM型Baフェライトを作製し、その磁気特性を調査した。

## 2. 実験方法

原料粉(BaCO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)をRブロック組成(BaTi<sub>2</sub>Fe<sub>4-x</sub>Al<sub>x</sub>O<sub>11</sub>)となるように秤量した。それらを湿式混合し、1200℃で焼成した。焼成した試料を遊星ボールミルを用いて微粉碎した。このRブロック原料とSブロック原料のマグネタイトを秤量し、24時間湿式混合した。混合粉末を加圧成形して石英管に封入し(0.5 Pa)、1300℃で本焼成を行った。結晶構造を粉末X線回折法で同定し、磁気特性は振動試料型磁力計(VSM)と超伝導量子干渉型(SQUID)磁束計を用いて測定した。

## 3. 結果および考察

1300℃で本焼成した試料のX線回折図を図1に示す。xが0~4の範囲でM型結晶構造単相の試料が得られた。

室温で測定した磁化曲線を図2に示す。x=0, 1, 2の試料の磁化は飽和していない。非磁性イオンであるTi<sup>4+</sup>が化学式あたり0.7個以上入るとコリニアな磁気構造が崩れ始める<sup>1)</sup>。今回作製したx=0の試料においては化学式あたり2個のTi<sup>4+</sup>が入っているため、コリニア性が低下し、高磁場磁化率が増大したものと考えられる。一方、x=3, 4の試料では高磁場磁化率は減少した。これはAl置換によって飽和磁気モーメントが減少するとともに、Tiイオンの分布が変化し、コリニア性が変化したと考えられる。

図3に化学式あたりの磁気モーメントの値を示す。upスピンスイトに非磁性イオンが入ると、磁気モーメントは低下する。今回作製した試料において、Al<sup>3+</sup>の置換量が増加するにつれて磁気モーメントは低下している。これはAl<sup>3+</sup>がupスピンスイトに指向して入るものと考えられる。

## 4. 参考文献

1) X. Batlle *et al.*, J. Appl. Phys., Vol. 70 (1991) 1614

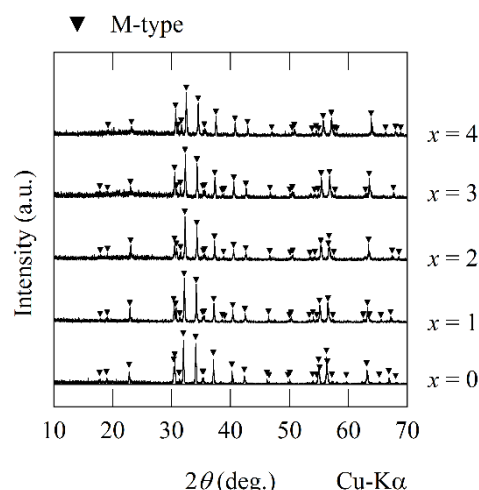


図1 BaTi<sub>2</sub>Fe<sup>2+</sup><sub>2</sub>Fe<sub>8-x</sub>Al<sub>x</sub>O<sub>19</sub> の X 線回折

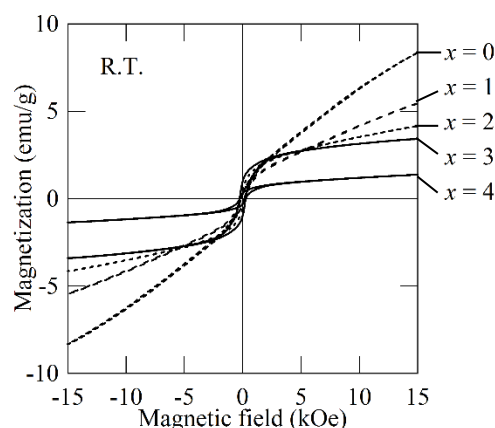


図2 BaTi<sub>2</sub>Fe<sup>2+</sup><sub>2</sub>Fe<sub>8-x</sub>Al<sub>x</sub>O<sub>19</sub> の磁化曲線

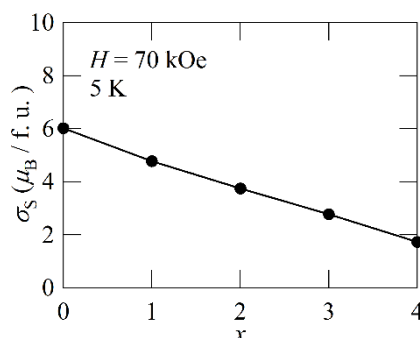


図3 BaTi<sub>2</sub>Fe<sup>2+</sup><sub>2</sub>Fe<sub>8-x</sub>Al<sub>x</sub>O<sub>19</sub> の化学式あたりの磁気モーメント

## 結晶方位の異なる MgO 基板上に形成した エピタキシャル Fe<sub>70</sub>Co<sub>30</sub> 合金薄膜の磁歪挙動

芹澤伽那<sup>1</sup>・川井哲郎<sup>1</sup>・大竹充<sup>1,2</sup>・二本正昭<sup>1</sup>・桐野文良<sup>3</sup>・稲葉信幸<sup>4</sup>  
(<sup>1</sup>中央大, <sup>2</sup>工学院大, <sup>3</sup>東京藝大, <sup>4</sup>山形大)

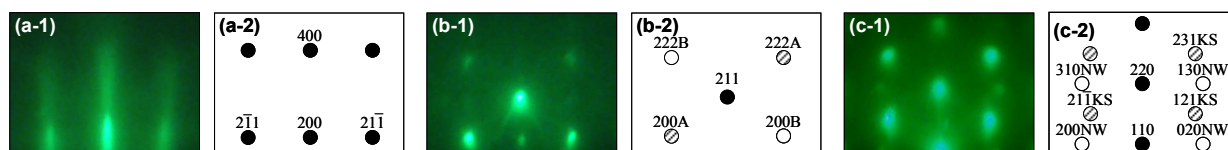
Magnetostriction Behaviors of Epitaxial Fe<sub>70</sub>Co<sub>30</sub> Alloy Thin Films Formed on MgO Substrates with Different Orientations  
Kana Serizawa<sup>1</sup>, Tetsuroh Kawai<sup>1</sup>, Mitsuru Ohtake<sup>1,2</sup>, Masaaki Futamoto<sup>1</sup>, Fumiyoshi Kirino<sup>3</sup>, and Nobuyuki Inaba<sup>4</sup>  
(<sup>1</sup>Chuo Univ., <sup>2</sup>Kogakuin Univ., <sup>3</sup>Tokyo Univ. Arts., <sup>4</sup>Yamagata Univ.)

**はじめに** Fe-Co 合金は代表的な軟磁性材料であり、磁気ヘッドやセンサなどの磁気応用デバイスで活用されている。デバイスの可能性検討では基本物性を正確に把握することが重要であり、基板結晶に対して方位制御が可能なエピタキシャル膜を用いて調べることが有効である。磁歪は基本磁気物性のひとつであり、デバイス性能に影響を及ぼす。これまで、多結晶 Fe-Co 膜の磁歪特性は報告されているが、エピタキシャル膜の磁歪は殆ど知られていない。本研究では、結晶方位の異なる MgO 基板上に Fe<sub>70</sub>Co<sub>30</sub> (at. %) 合金膜をエピタキシャル成長させ、回転磁界中における磁歪挙動の解析を行った。

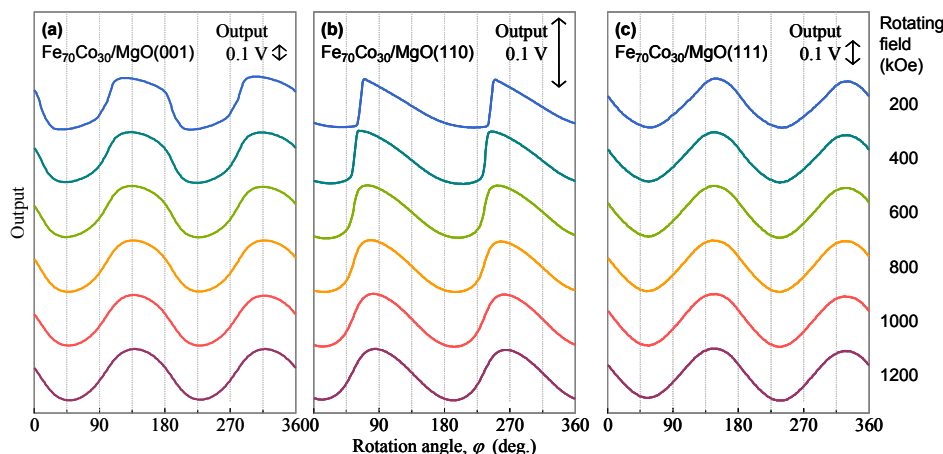
**実験方法** 膜形成には超高真空 RF マグネトロンスパッタリング装置を使用した。MgO(001), (110)単結晶基板、および、50 nm 厚の MgO(111)層をヘテロエピタキシャル成長させた Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)単結晶基板を用い、これらの基板上に基板温度 300 °C で 100 nm 厚の Fe<sub>70</sub>Co<sub>30</sub> 膜を形成した。構造評価には RHEED および XRD、磁化曲線測定には VSM、磁歪測定には片持ち梁法を用いた。

**実験結果** Fig. 1(a-1)~(c-1)に MgO(001), MgO(110), MgO(111)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)基板上に形成した Fe<sub>70</sub>Co<sub>30</sub> 膜の RHEED パターンを示す。それぞれ、Fig. 1(a-2)~(c-2)に示すような bcc(100), bcc(211), bcc(110)表面に対応する回折パターンが現れており、エピタキシャル成長し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 Fe<sub>70</sub>Co<sub>30</sub>(100)[011] || MgO(100)[001], Fe<sub>70</sub>Co<sub>30</sub>(211)[1 $\bar{1}\bar{1}$ ], [111] || MgO(110)[1 $\bar{1}\bar{0}$ ], Fe<sub>70</sub>Co<sub>30</sub>(110)[001]<sub>NW</sub>, [1 $\bar{1}\bar{1}$ ]<sub>KS</sub> || MgO(111)[1 $\bar{1}\bar{0}$ ]である。MgO(100)基板上では(100)単結晶膜、MgO(110)基板上では面垂方向に互いに 180°回転した方位関係を持つ(211)双結晶膜、MgO(111)基板上では Nishiyama-Wasserman (NW) と Kurjumov-Sachs (KS) と同様な方位関係を持つ 9 つのバリエーションから構成される(110)複合エピタキシャル膜が形成されていることが分かった。磁化曲線測定を行ったところ、(100)単結晶および(211)双結晶膜に対してはそれぞれ 4 および 2 回対称の面内磁気異方性が現れたのに対し、(110)複合エピタキシャル膜に対してはほぼ等方的な磁化曲線が観察された。Fig. 2 に回転磁界中で測定した磁歪の出力波形を示す。bcc(001)および(211)膜の場合、低磁界では、磁気異方性により印加磁界方位と磁化方向に角度差が生じ<sup>1)</sup>、波形が歪む傾向が認められ、磁界の増加に伴い、磁化が磁界方向に追従し、正弦波が観察されている。一方、bcc(110)膜に対しては、低磁界から高磁界まで正弦波が観察されている。当日は磁歪波形と磁気異方性の関係について詳細に議論する。

1) T. Kawai, T. Aida, M. Ohtake, and M. Futamoto: *J. Magn. Soc. Jpn.*, **39**, 181 (2015).



**Fig. 1** (a-1)–(c-1) RHEED patterns observed for Fe<sub>70</sub>Co<sub>30</sub> films formed on MgO substrates of (a-1) (100), (b-1) (110), and (111) orientations. (a-2)–(b-2) Schematic diagrams of RHEED patterns simulated for (a-2) bcc(100), (b-2) bcc(211), and (c-2) bcc(110) surfaces.



**Fig. 2** Output waveforms of magnetostriction measured for Fe<sub>70</sub>Co<sub>30</sub> epitaxial films of (a) (001), (b) (211), and (c) (110) orientations measured under different rotating magnetic fields.