

GdFe 合金薄膜における Gd 磁気モーメントと異常ホール効果の相関

蜂須賀 裕重¹, 笠谷 雄一^{2,3}, 吉川 大貴², 塚本 新²

(1 日本大学大学院理工学研究科, 2 日本大学理工学部, 3 日本学術振興会特別研究員-PD)

Correlation of Gd magnetization and anomalous Hall effect in GdFe alloy thin film

Hirosige Hachisuka¹, Yuichi Kasatani^{2,3}, Hiroki Yoshikawa², Arata Tsukamoto²

(1 Graduate School of Science and Technology, Nihon Univ., 2 College of Science and Technology, Nihon Univ., 3JSPS Research Fellow)

はじめに 異常ホール効果は膜面垂直方向の磁化成分 $M_S \cos \theta$ に比例する。代表的な強磁性体である Fe 薄膜の磁化が形状磁気異方性に打ち勝ち、膜面垂直方向に飽和させるには約 20 kOe の強磁場を必要とする。そのため、低磁場でのホール電圧は小さい。そこで、主として局在電子が磁気モーメントを担う Gd と遍歴電子が磁気モーメントを担う Fe の磁気モーメントの反平行結合に由来し、正味の磁化の減少、形状磁気異方性の低減、そして磁化補償組成近傍では垂直磁気異方性を発現する GdFe 合金薄膜に着目した。また異常ホール効果において遍歴電子が磁気モーメントを担う Fe が伝導電子に強く影響を与えるものと考えられるが、原子当たりの磁気モーメント量の大きな Gd による寄与度も重要となる。そこで、GdFe 合金薄膜における異常ホール効果の広範囲な組成依存性の検討を行った。

実験方法 試料はガラス基板上に SiN (60 nm) / Gd_xFe_{100-x} (20 nm) / SiN (5 nm) / glass sub. ($x = 0, 10, 16.7, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100$ at. %) をマグネトロンスパッタリング法により作製した。室温にて膜面垂直方向に外部磁場を印加し、面内に 0.1mA の電流を印加した際の電流に対して垂直方向の電圧を測定した。また試料振動型磁力計を用いて 300 K における磁気特性を計測した。

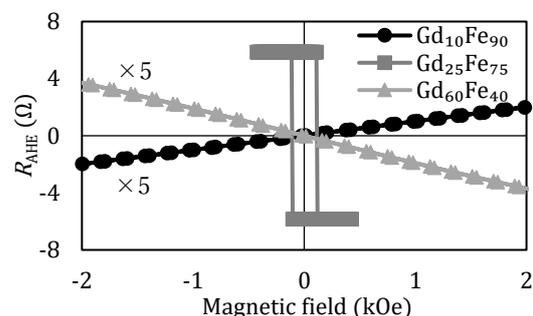
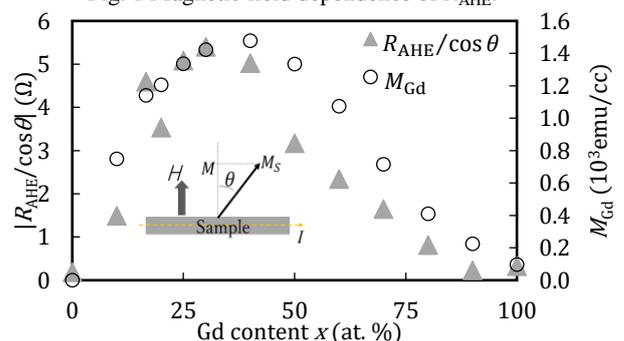
実験結果及び考察 Fig. 1 に電圧計測より求めた異常ホール抵抗 (R_{AHE}) を示す。 R_{AHE} は大きな組成依存性を示した。特に Gd 組成 $x = 25$ at. % で膜面垂直方向に磁化容易軸を持ち無磁場下でも大きな異常ホール効果が計測された。また、Gd 組成 $x = 10, 60$ at. % では磁化容易軸が面内方向となり R_{AHE} は 4kOe においても飽和せず、Gd 組成 $x = 25$ at. % に比べが低いことが確認された。

Fig. 2 に磁気特性の計測より印加磁場 4 kOe における磁化角度 θ から求めた磁化角度無依存定数 $|R_{AHE}/\cos \theta|$ を示す。Gd 組成 Fe 薄膜に対し Gd 組成 x の増大と共に $|R_{AHE}/\cos \theta|$ が増加し、Gd 組成 $x = 30$ at. % において Fe ($x = 0$ at. %) と比べて最大約 30 倍と大きな効果が得られた。また、Gd 組成 $x > 40$ at. % では単調な $|R_{AHE}/\cos \theta|$ の減少がみられた。次に、Fe の正味の磁化が組成 x の増加に対し一様に減少すると仮定し見積もった Gd の単位体積当たりの有効磁気モーメント M_{Gd} の組成依存性を Fig. 2 に示す。Gd 組成 $x = 40$ at. % 程度まで M_{Gd} が増加し、Gd 組成 $x > 40$ at. % では M_{Gd} が減少した。一方、Fe に対して Gd の異常ホール係数は約 10 倍大きい^{1,2)}と報告されている。これらのことから異常ホール効果の増減と Gd の磁気モーメントに強い相関があることが示唆された。

謝辞 本研究の一部は平成 25~29 年度文部科学省私立大学戦略的基盤形成支援事業 (S1311020)、平成 26~30 年度文部科学省科学研究費援助金「新学術領域研究 (研究領域提案型)」ナノスピン変換科学の助成を受けて行った。

参考文献

- 1) T. R. McGuire, J. A. Aboaf and E. Klokholm; IEEE Trans. Magn. 20, 5 (1984)
- 2) N. V. Volkenshtein, I. K. Grigorova, and G. V. Fedorov; Soviet Physics JETP 50 (1966)

Fig. 1 Magnetic field dependence of R_{AHE} .Fig. 2 Composition dependence of $|R_{AHE}/\cos \theta|$ and M_{Gd} .

Tb₁₂Co₈₈ アモルファス垂直磁化膜の磁化反転挙動の温度変化

原子 秋乃、櫻井 浩、拝詞 健人、劉 小晰*、馬 闖*、鈴木 宏輔、星 和志、辻 成希**、櫻井 吉晴**、
安居院 あかね***

(群馬大、*信州大、**JASRI、***QST)

Temperature dependence of the magnetization switching behavior
of a Tb₁₂Co₈₈ amorphous perpendicular magnetic anisotropy film

A. Harako, H. Sakurai, K. Haishi, X. Liu, C. Ma*, K. Suzuki, K. Hoshi, N. Tsuzi**, Y. Sakurai**,
and A. Agui***

(Gunma Univ, *Shinshu Univ., **JASRI, ***QST)

はじめに

我々は、磁気コンプトン散乱を用いて、磁性薄膜のスピ選択磁化曲線 (Spin Specific Magnetic Hysteresis curve: SSMH)、軌道選択磁化曲線 (Orbital Specific Magnetic Hysteresis curve: OSMH) を測定する手法を提案している¹⁻⁴⁾。本研究では、近年磁気トンネル接合で磁気スイッチングを制御する目的で導入されている垂直磁気異方性を有する希土類・遷移金属アモルファス薄膜 (TbCo アモルファス薄膜) の磁化反転挙動の温度依存性を調べることを目的とした。

実験方法

Tb₁₂Co₈₈ 単層膜を Al 基板上に DC スパッタリング法で作製した。組成は EPMA で決定した。XRD によりアモルファス構造を確認した。SQUID 磁力計を用いて全磁化曲線を求めた。SPring-8 BL08W にて磁気コンプトン散乱実験を行い、SSMH を求め、全磁化曲線と SSMH の差より OSMH を求めた。

実験結果

Fig.1 に試料面直方向に-2.5T から 2.5T の磁場をかけたときの全磁化曲線、SSMH、OSMH の温度変化を示す。温度減少と共に保磁力は増大するが全磁化曲線、SSMH、OSMH の保磁力はそれぞれ一致している。また、各温度の SSMH と OSMH の比は一定であった。次に全磁気モーメント、スピン磁気モーメントと軌道磁気モーメントの 2.5T の飽和磁化の温度変化を調べた。その結果、温度低下と共に全磁気モーメントは減少した。これは、スピン磁気モーメントが減少し、全磁気モーメントと逆を向いている軌道磁気モーメントの大きさは増大するためである。さらに、これは Tb 磁気モーメントと Co 磁気モーメントの温度変化を反映すると考えられる。

参考文献

- 1) A. Agui et al., J. Synchrotron Rad. 17 (2010) 321.
- 2) A. Agui et al., APEX 4 (2011) 083002.
- 3) A. Agui et al., J. Appl. Phys., 114 (2013) 183904.
- 4) A. Agui et al., Mater. Res. Express, 4 (2017) 106108.

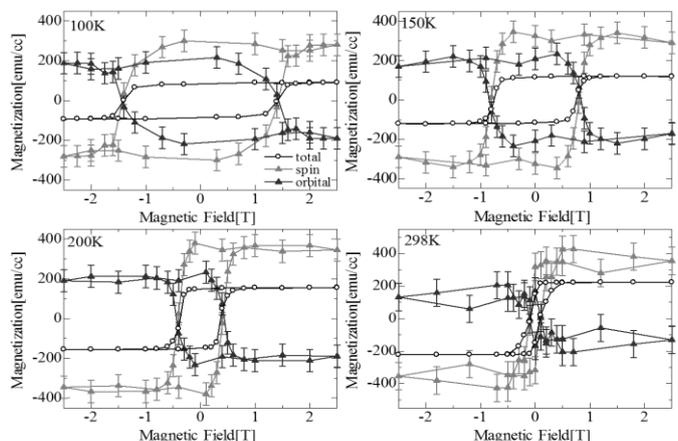


Fig. 1

Fe-Al(001)単結晶薄膜の Gilbert ダンピング定数

川井哲郎・武田 茂*・大竹 充・二本正昭**

(横浜国大, *Magnontech, **中央大)

Gilbert damping constant of Fe-Al(001) single-crystal films

Tetsuroh Kawai, Shigeru Takeda, Mitsuru Ohtake, and Masaaki Futamoto

(Yokohama National University, *Magnontech, Ltd., **Chuo University)

はじめに スピントロニクス進展に伴い磁性薄膜の Gilbert ダンピング定数を精度良く測定することの重要性が増している¹⁾。磁場掃引強磁性共鳴の吸収幅 (ΔH) から Gilbert ダンピング定数を求める方法は良く知られている²⁾。本報告では Fe-Al(001)単結晶薄膜を例として、周波数掃引強磁性共鳴の吸収幅 ($\Delta\omega$) から Gilbert ダンピング定数を求める方法について報告する。Fe-Al 合金薄膜は幅広く実用化されているだけでなく、軟磁気特性に優れているので $\Delta\omega$ に及ぼすさまざまな要因を分離しやすいと考え測定試料に選んだ。

実験方法 Fe-Al 合金ターゲットを使用して UHV RF マグネトロンスパッタ法で MgO(001)単結晶基板の上に厚さ 40 nm の膜を作製した。基板温度は 300 °C の一定温度とした。膜の構造が bcc(001)単結晶膜であることを RHEED と XRD で確認した。1 kOe までの静磁場を膜面内に印加して周波数掃引で強磁性共鳴(FMR)の測定を行なった³⁾。最大周波数は 10 GHz である。共鳴吸収の半値幅 ($2\Delta\omega$) を ΔH に換算して Gilbert ダンピング定数を求めた。

実験結果と考察 Fe₈₀Al₂₀(001)単結晶薄膜の困難軸方向 ($//\text{bcc}[110]$) に 1 kOe までの静磁場を印加した時の共鳴周波数(f_r)の磁場依存性を Fig. 1 に示す。異方性磁場近くで f_r が一旦小さくなり、さらに磁場が大きくなるとそれにつれて f_r も大きくなるという典型的な単結晶膜の挙動を示している。充分飽和していると考えられる 845 Oe の静磁場を印加した時の FMR 測定例を Fig. 2 に示す。実線は LLG 方程式の解から計算した値を示す(計算に使ったパラメーターは図中に記載)。一見、ダンピング定数 $\alpha=0.009$ で実験と計算が良く一致しているように見える。しかし、 $\Delta\omega$ には Gilbert ダンピング定数だけでなくさまざまな外部因子の影響も含まれることが知られている。そこで、磁場掃引の場合と同様な解析を行うため、 $\Delta\omega$ を ΔH に換算し、充分飽和していると考えられる領域で ΔH の f_r 依存性を示したのが Fig. 3 である。直線近似した傾きから算出した Gilbert ダンピング定数は $\alpha=0.005$ 程度である。本実験では f_r に依存しない ΔH_0 が 30 Oe 程度と大きな値となった。今後はこのように ΔH_0 が大きくなった原因を明らかにする。

参考文献

- 1) J. C. Slonczewski, *J. Magn. Magn. Matter.*, **159**, L1 (1996).
- 2) S. S. Kalarickal et al., *J. Appl. Phys.*, **99**, 093909 (2006).
- 3) S. Takeda and H. Suzuki, *J. Magn. Soc. Jpn.*, **33**, 171 (2009).

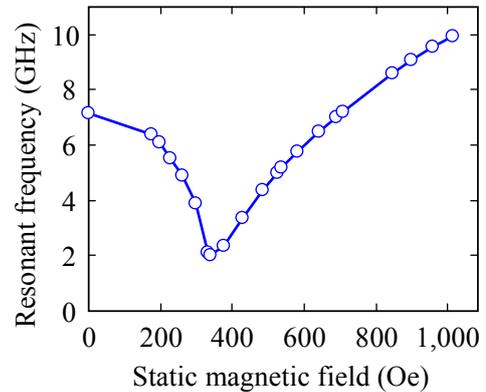


Fig. 1 Static magnetic field dependence of resonant frequency measured for an Fe₈₀Al₂₀(001) single-crystal film.

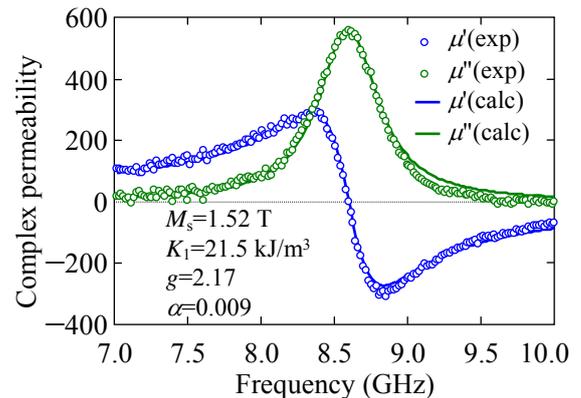


Fig. 2 Measured complex permeability for the Fe₈₀Al₂₀(001) single-crystal film. Circles are experiments and the solid lines are calculations.

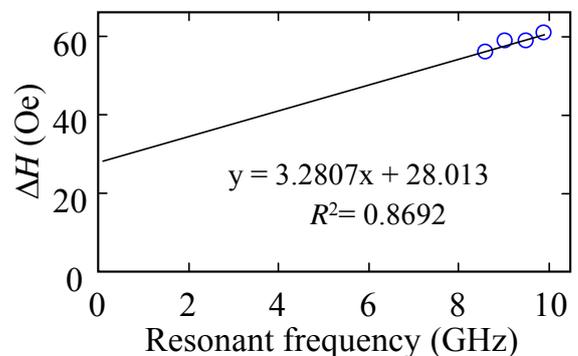


Fig. 3 Resonant frequency dependence of ΔH of the Fe₈₀Al₂₀(001) single-crystal film.

XMCD と第一原理計算から見た Mn_{3-x}Ga の垂直磁気異方性

岡林潤¹、小田洋平²、鈴木和也^{3,4}、佐久間昭正^{5,4}、水上成美^{3,4}

¹東大理、²福島高専、³東北大 AIMR、⁴東北大 CSRN、⁵東北大工

Perpendicular Magnetic Anisotropy in Mn_{3-x}Ga studied by XMCD and first-principles calculations

Jun Okabayashi¹, Yohei Kota², Kazuya Z. Suzuki^{3,4}, Akimasa Sakuma^{5,4}, and Shigemi Mizukami^{3,4}

¹The Univ. of Tokyo, ²NIT Fukushima Collage, ³AIMR, Tohoku Univ., ⁴CSRN, Tohoku Univ., ⁵Tohoku Univ.

Introduction

Magnetic ordered alloys have attracted significant attention for use as spintronics materials because they are highly likely to exhibit perpendicular magnetic anisotropy (PMA). Tetragonal Mn_{3-x}Ga alloys are widely recognized as hard magnets which exhibit high PMA, ferromagnetic or ferrimagnetic properties depending on Mn composition, and metallic properties [1]. Two kinds of Mn sites, which couple antiferromagnetically, consist of the Mn_{3-x}Ga with the D_{022} -type ordering. On the other hand, the L_{10} -type ordered Mn_1Ga alloy possesses the single Mn site. In order to investigate the mechanism of PMA and large coercive fields in Mn_{3-x}Ga , site-specific magnetic properties have to be investigated explicitly. X-ray magnetic circular dichroism (XMCD) can become a powerful tool to study them. However, the difficulty in deconvolution of two kinds of Mn sites has prevented the site-resolved detailed investigations. Some assumptions are required for the analysis [2]. First-principles calculations were also performed, resulting in the small orbital moment anisotropy in the Mn compound cases because of the spin-flip contribution of MA [3]. In this study, we perform the deconvolution of each Mn site using the systematic XMCD measurements for different Mn contents in Mn_{3-x}Ga . We discuss the site-specific spin and orbital magnetic moments which are deduced from angular-dependent XMCD and compare with the density-functional-theory (DFT) calculations.

Experimental

The samples were prepared by magnetron sputtering on MgO substrates. On the 40-nm-thick Cr and 30-nm-thick CoGa buffer layers [4], 3-nm Mn_{3-x}Ga were deposited at room temperature and capped by the 2-nm-thick MgO layer. We prepared the samples of $x=0$ (Mn_3Ga), 1 (Mn_2Ga), and 2 (Mn_1Ga) cases. X-ray diffraction peaks originated from D_{022} and L_{10} -type orderings were clearly observed. The X-ray absorption spectroscopy (XAS) and XMCD were performed at BL-7A in the Photon Factory (KEK). The total-electron-yield mode was adopted, and all measurements were performed at room temperature.

Results

Mn $L_{2,3}$ -edge XAS in Mn_{3-x}Ga showed clear metallic line shapes. XMCD intensities decreased with increasing the Mn contents, resulting in antiferromagnetic coupling. With increasing Mn contents, the fine structures in XMCD line shapes which come from two kinds of Mn sites were clearly detected. Based on the spectrum of Mn_1Ga which consists of single Mn site, the subtraction from Mn_1Ga XMCD spectrum after the normalization of spectral intensities deduces the anti-parallel coupled another Mn site. After the deconvolution processes, the spin and orbital magnetic moments for each site were estimated using magneto-optical sum rules. Furthermore, clear hysteresis curves at Mn L_3 -edge XMCD were also detected, which was consistent with the results of magneto-optical Kerr effects. In the presentation, we discuss the site-specific magnetic properties depending on the Mn contents and compared with the DFT calculations.

This work was in part supported by KAKENHI and the ImPACT program.

References

- [1] S. Mizukami *et al.*, Mn-based hard magnets with small saturation magnetization and low spin relaxation for spintronics, *Scr. Mater.* **118**, 70 (2016).
- [2] K. Rode *et al.*, Site-specific order and magnetism in tetragonal Mn_3Ga thin films, *Phys. Rev. B* **87**, 184429 (2013).
- [3] Y. Kota and A. Sakuma, Mechanism of Uniaxial Magnetocrystalline Anisotropy in Transition Metal Alloys, *J. Phys. Soc. Jpn.* **83**, 034715 (2014).
- [4] K. Z. Suzuki *et al.*, Perpendicular magnetic tunnel junction with a strained Mn-based nanolayer, *Sci. Rep.* **6**, 30249 (2016).

Fe-Ga 合金単結晶の<100>方向への引張りおよび圧縮応力印加による磁区構造の変化

藤枝 俊*、浅野晨平*、志村玲子*、栢 修一郎**、石山和志**、福田承生***、鈴木 茂*
(*東北大学 多元研、**東北大学 通研、***福田結晶研)

Modulation of magnetic-domain structure of Fe-Ga alloy single crystal by applying tensile and compression stresses parallel to a <100> direction

S. Fujieda*, S. Asano*, R. Simura*, S. Hashi**, K. Ishiyama**, T. Fukuda*** and S. Suzuki*
(*IMRAM Tohoku University, **RIEC Tohoku University, ***Fukuda Crystal Laboratory)

背景

Fe-Ga 合金を利用した振動発電デバイスは、身の回りの振動を高効率に電気エネルギーに変換できるため IoT (Internet of Things) への応用が期待される¹⁾。このデバイスでは、コイルの中に Fe-Ga 合金を配置する。Fe-Ga 合金が振動により引張られたり圧縮されたりすると、逆磁歪効果に起因した磁区構造の変化によりコイルを貫く磁束が変化するため電磁誘導により誘導起電力が生じる²⁾。しかし、逆磁歪効果に起因した磁区構造の変化の詳細は明らかでない。そこで、本研究では、Fe-Ga 合金単結晶の磁化容易軸である<100>方向へ引張りおよび圧縮応力を印加した状態で磁区観察を行い、磁区構造に及ぼす逆磁歪効果の影響を調べた。

実験方法

Czochralski (CZ) 法により作製した大型 Fe-Ga 合金単結晶から板面が(001)面および縦方向が[010]方向(応力印加方向)の試験片を切り出した。結晶方位は、背面反射 Laue 法により評価した。Kerr 効果顕微鏡を用いて Fe-Ga 合金単結晶(001)面の磁区観察を行い、特別に作製した治具を用いて応力を印加した。

実験結果

図 1(a)に[010]方向と平行の観察光を用いて得た応力印加前における Fe-Ga 合金単結晶の(001)面の磁区構造を示す。推察される磁化方向を矢印で示す。Fe-Ga 合金単結晶の(001)面の磁区構造は、面内の 4 つの<100>磁化容易軸方向を磁化方向とする磁区および階段状の 180° 磁壁と直線的な 90° 磁壁で構成されることが報告されている³⁾。同様の特徴は図 1(a)において確認される。このような状態の Fe-Ga 合金単結晶の[010]方向と平行に 16 MPa の引張り応力を印加した状態の磁区構造を図 1(b)に示す。引張り方向と平行の<100>方向を磁化方向とする磁区および直線的な 180° 磁壁で構成された縞状磁区が観察される。図 1(c)および(d)に[100]方向と平行の観察光を用いて得た同一箇所の圧縮応力印加前後における磁区構造を示す。12 MPa の圧縮応力の印加により、圧縮方向と垂直の<100>方向を磁化方向とする磁区および直線的な 180° 磁壁で構成された縞状磁区が観察される。本合金において、<100>方向の磁歪定数は正の値を示すため磁歪により結晶格子は磁化方向に伸びている。従って、磁区構造は引張りおよび圧縮応力を緩和するように変化する。逆磁歪効果が Fe-Ga 合金単結晶の磁区構造に及ぼす影響の特色が明らかになった。

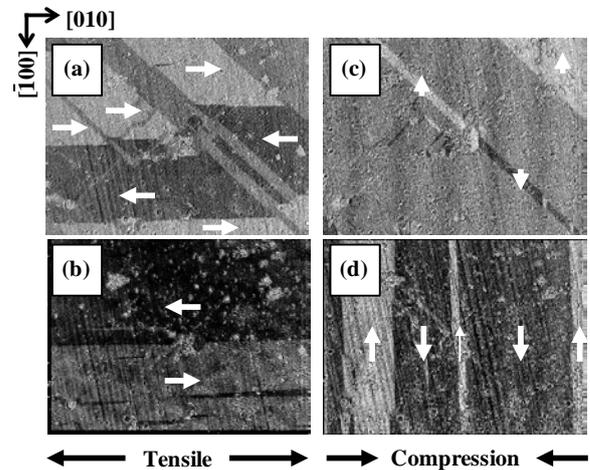


図 1 Fe-Ga 合金単結晶の(001)面の磁区構造。(a) 引張り応力印加前、(b) 16 MPa の引張り応力下、(c) 圧縮応力印加前、(d) 12 MPa の圧縮応力下。(a)および(b)は[010]方向と平行の観察光で撮影。(c)および(d)は[100]方向と平行の観察光で撮影。

参考文献

- 1) T. Ueno and S. Yamada, IEEE Trans. Magn., **47** (2011) 2407.
- 2) S. Fujieda, S. Suzuki, A. Minato, T. Fukuda and T. Ueno, IEEE Trans. Magn., **50** (2014) 2505204.
- 3) S. Asano, S. Fujieda, S. Hashi, K. Ishiyama, T. Fukuda and S. Suzuki, IEEE Magn. Lett. **8** (2017) 6101004.

M型フェライトにおけるFe²⁺の異方性: La-Na M型フェライト

和氣剛, 高尾健太, 田畑吉計, 中村裕之

(京大院工)

The magnetic anisotropy of Fe²⁺ in M-type ferrite: study on the La-Na M-type ferrite

T. Waki, K. Takao, Y. Tabata, H. Nakamura

(Dept. Mater. Sci. Eng., Kyoto Univ.)

1 はじめに

六方晶マグネトプランバイト型フェライト (AFe₁₂O₁₉; A = Ca, Sr, Ba, La, Pb) は、永久磁石材料として大量に利用されている。現在主流の材料は SrFe₁₂O₁₉ の Sr²⁺(SrM) と Fe³⁺ の一部を La³⁺ と Co²⁺ でそれぞれ置換したもので¹⁾、Co²⁺ の残留軌道モーメントが磁気異方性を増強していると考えられており、La³⁺ は電荷補償のため添加されている。近年、電荷補償は必ずしも La³⁺ と Co²⁺ の間のみで行われるのではなく、Fe³⁺ の還元により発生する Fe²⁺ も加わって電気的中性が保たれていることが明らかとなった^{2,3)}。Fe²⁺ も残留軌道モーメントを有するため、磁気異方性に寄与すると考えられるが、最近 Sr_{1-x}La_xFe_{11.6}Co_{0.4}O₁₉ で Fe²⁺ の存在により一軸異方性が増強されている⁴⁾と報告され、M型フェライトにおける Fe²⁺ の磁気異方性が注目されている。Sr_{1-x}La_xFe₁₂O₁₉ (0 ≤ x ≤ 1) において、系統的に Fe²⁺ の効果が調査されており、0 < x < 0.7 では一軸異方性が低下する一方で、0.7 < x では増強されることが報告されている⁵⁾。Fe²⁺ の単イオン異方性が系全体の異方性に影響を及ぼしていると考えられるが、一方で Fe²⁺ の異方性が濃度で決まるとは考えにくく、異方性を決定づける要因の解明が不可欠である。最近、六方晶フェライトの置換 Co²⁺ の磁気異方性が局所歪に敏感である⁶⁾ことが示され、Fe²⁺ の異方性との関連に興味を持たれる。本研究では Sr-La 系以外で Fe²⁺ を含む M型フェライトとして (NaLa)M⁷⁾ に着目し、その単結晶試料を用いた磁性研究を行った。

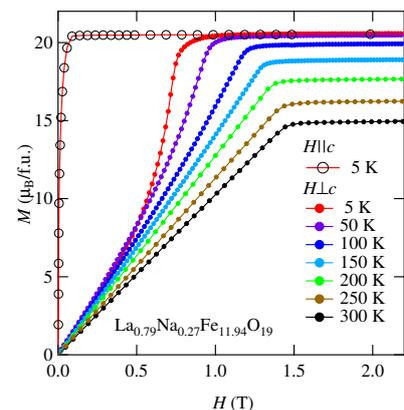


Fig. 1 (NaLa)M の磁化曲線

2 実験方法

(NaLa)M の単結晶試料はセルフフラックス法により合成した。原料は La₂O₃, Na₂CO₃, Fe₂O₃ の粉末を用い、金属組成が La : Na : Fe = 0.65 : 1.85 : 12 となるように秤量した。混合した原料を白金のつぼに入れ、電気炉で 1400°C まで加熱した後、1100°C まで -2.5°C/h で徐冷し、その後室温まで炉冷し単結晶を得た。相同定は粉末 X 線解析により行い、組成については波長分散型 X 線分析にて金属イオン量を定量した。磁化測定は SQUID 磁束計を用い、単結晶試料の磁化容易軸 (H || c) 及び困難軸 (H ⊥ c) 方向について行った (T = 5 - 300 K, H = 0 - 7 T)。測定した磁化は形状を勘案し反磁場補正を行った。

3 結果および考察

フラックス合成の結果、平板状の単結晶試料を得た。粉末 X 線回折により M 相であることを確認し、格子定数は a = 5.885 Å, c = 22.954 Å と文献値⁷⁾とよく一致した。組成については Na + La と Fe の比が 1 : 12 からずれ (= 1 : 11.3)、A サイトのイオンが過剰であるが、(CaLa)M でも同様のことが報告されている⁸⁾。金属イオンを 13 で規格化すると La_{0.79}Na_{0.27}Fe_{11.94}O₁₉ となり、Fe²⁺ の量は 0.46 と見積もられる。T = 5 K の磁化困難軸方向の磁化曲線には 0.7 T 付近でスピンフリップ転移が観測され、温度の上昇とともに線形の振る舞いとなる (Fig. 1)。また、全温度域で SrFe₁₂O₁₉ と比べ異方性が低下している。磁化困難軸方向へのスピンフリップ転移は、Fe²⁺ の異方性エネルギーに c 軸と垂直方向に極小が存在するためと考えられ、この単イオン異方性が、系全体の異方性を低下させている。Fe²⁺ の量は、Sr_{1-x}La_xFe₁₂O₁₉ で異方性磁界が低下している組成のものと同程度である。一方で、軸比 c/a は Sr_{1-x}La_xFe₁₂O₁₉ (x > 0.7) と同程度で、単純な軸比を異方性を決める因子と解釈することはできない。今後はより詳細な局所構造を検討する必要がある。

References

- 1) K. Iida, Y. Minachi, K. Masuzawa, M. Kawakami, H. Nishio, H. Taguchi, J. Magn. Soc. Jpn. **23**, 1093 (1999).
- 2) A. Shimoda, K. Takao, K. Uji, T. Waki, Y. Tabata, H. Nakamura, J. Solid State Chem. **239**, 153 (2016).
- 3) N. Langhof and M. Göbbels, J. Solid State Chem. **182**, 2725 (2009).
- 4) H. Ueda, Y. Tanioku, C. Michioka, and K. Yoshimura, Phys. Rev. B **95**, 224421 (2017).
- 5) M. K upferling, R. Gr ossinger, M. W. Pieper, G. Wiesinger, H. Michor, C. Ritter, and F. Kubel, Phys. Rev. B **73**, 144408 (2006).
- 6) J. Inoue, private communication.
- 7) D. Le Roux, H. Vincent, J. C. Joubert, and M. Vallet-Regi, Mat. Res. Bull., **23**, 299 (1988).
- 8) K. Uji, T. Waki, Y. Tabata, H. Nakamura, J. Solid State Chem. **245**, 17 (2017).

La-Co 共置換 M 型 Sr フェライトにおけるサイト選択 Co 置換: ⁵⁹Co-NMR による研究

中村裕之, 和氣剛, 田畑吉計, C. Meny*
(京大工, *IPCMS)

Site-selective Co substitution in La-Co co-substituted M-type Sr ferrite: ⁵⁹Co-NMR study

H. Nakamura, T. Waki, Y. Tabata, C. Meny*
(Kyoto Univ., *IPCMS)

1 はじめに

フェライト磁石母材の La-Co 共置換 M 型 Sr フェライト $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-y}\text{Co}_y\text{O}_{19}$ では, Co が複数の Fe サイトを占有することが知られているが, 一軸異方性に寄与するのは特定のサイトの Co であり, それ以外のサイトの Co は磁気特性改善に役立っていない可能性がある. そのため, 限られた Co 量で磁気特性を改善するには, 特定の Co サイトを選択的に置換することが望まれる. 我々は, 以前, ⁵⁹Co-NMR 実験より, Co の占有サイトは少なくとも 3 サイトあり¹⁾, それらのサイトを占有する Co は全て 2 価の高スピン状態にあることを報告した²⁾. また, 様々な実験・計算を通じて, 一軸異方性に寄与するのは四面体配位の 4f₁ サイトの Co である可能性が高まっている³⁾. ところで, 試料作製時の酸素分圧を上げると, Co の固溶限が拡大すると共に, 異方性磁場が Co 組成に対してほぼ線形に増大する⁴⁾. 本研究では, 高圧酸素下 (HIP) で合成し Co 濃度を実用材より大幅に高めた Sr-La-Co 系 M 型フェライトの ⁵⁹Co-NMR 実験を行い, Co のサイト選択性を調べた.

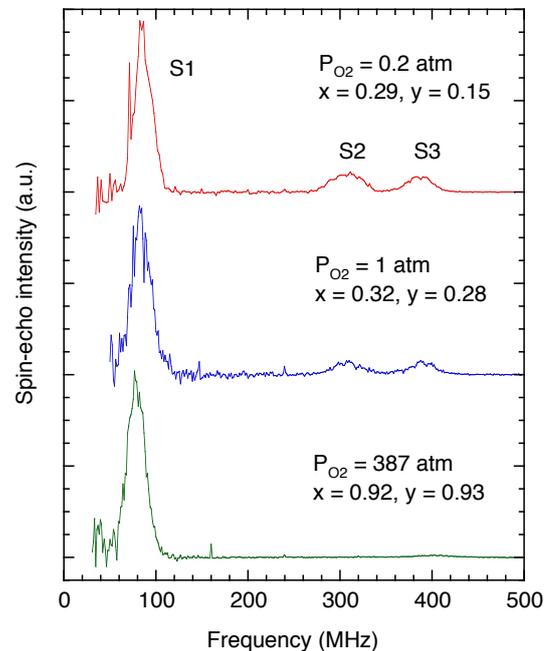
2 実験方法

HIP (酸素分圧 387 atm) で合成した $x = 0.92, y = 0.93$ (WDX 分析組成) の粉末試料⁴⁾ を測定に用いた. ⁵⁹Co-NMR 実験は, Strasbourg の IPCMS の無同調広帯域装置を用いて行い, ゼロ磁場, 2 K で行った.

3 結果および考察

過去に報告した Sr-La-Co 系試料も含めて 3 種類の試料の ⁵⁹Co-NMR スペクトルを図に示す. それぞれ大気中で合成した $x > y$ の試料¹⁾, 酸素雰囲気下で合成した $x \approx y$ の試料²⁾, および HIP 合成した試料の結果である. これらのスペクトルは全て同一のスペクトロメータで測定したものであり, 強度が原子数比になるように必要な補正を加えてある. 概ね 3 種類の信号が観測されるが, 全て 2 価の高スピンの Co の信号であり²⁾, 共鳴周波数の違いは主に軌道磁気モーメントの違いに帰される⁵⁾. すなわち内部磁場はスピン成分より軌道成分の方が大きく, それらの符号が逆のため, 共鳴周波数はそれらの相殺のバランスで決まる. 低周波域の最も強い信号 S1 が四面体配位 4f₁ サイトの Co 由来であり, 高周波域の 2 つの信号 S2, S3 は八面体配位 12k または 2a サイトの Co 由来と考えられる. 酸素分圧が増大すると高周波域の S2 と S3 が抑制される傾向が見られ, HIP 試料では, 信号強度は S1 に集中し, S2 と S3 の強度は強く抑制される (実際には S2 が最も強く抑制される). (現時点では, 12k/2a の Co の価数やスピン状態が変化する可能性を完全には排除できないが) 以上の結果は, HIP 合成の試料では, そのほとんどの Co が 4f₁ サイトを選択的に占有することを強く示唆する. すなわち, 酸素分圧の増大は Co の固溶限を広げると同時にサイト選択性を強める. この結果は, 何らかのパラメータを適切に制御すれば, スピンマイノリティサイトで一軸異方性に寄与する 4f₁ サイトに Co を集められる可能性を示すものであり, 注目される.

$\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-y}\text{Co}_y\text{O}_{19}$ ⁵⁹Co-NMR @ 2 K



References

- 1) H. Nakamura et al., *J. Phys.: Condens. Matter*, **28**, 346002 (2016).
- 2) 中村裕之他, 第 41 回日本磁気学会学術講演会, 21pC-2 (2017).
- 3) 例えば, 中村裕之, まぐね, **13**, 59 (2018).
- 4) T. Waki et al., *Mater. Res. Bull.* **104**, 87 (2018).
- 5) H. Sakai et al., *Phys. Rev. B*, submitted.

酸素分圧制御によるCe置換SrM型フェライトの合成

井上剛、和氣剛、田畑吉計、中村裕之
(京都大学工学研究科材料工学専攻)

Synthesis of Ce Substituted Sr M-type Ferrite by Controlling Oxygen Pressure
G. Inoue, T. Waki, Y. Tabata, H. Nakamura
(Department of Materials Science and Engineering, Kyoto Univ.)

はじめに

M型フェライト($AFe_{12}O_{19}$, $A=Ca, Sr, Ba, Pb$)は、安価かつ化学的熱的に安定であることから、永久磁石として広く普及している。現在主流の製品は、 $SrFe_{12}O_{19}$ のSrとFeがLaとCoで一部置換されたもの($Sr_{1-x}La_xFe_{12-y}Co_yO_{19}$)であり¹⁾、 Co^{2+} が磁気異方性を増強していると考えられている。 La^{3+} は電荷補償のために添加されているが、他の軽希土類(Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+})も代替として可能である。 La^{3+} は Sr^{2+} に対して全率固溶であるが、 Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} については固溶限が報告されており²⁾、イオン半径が小さくなるにつれ、固溶しにくくなる。一方、同じく軽希土類であるCeについては、M相中における安定な価数(Ce^{3+} あるいは Ce^{4+})など不明な点が多く、固溶域は明らかになっていない。

そこで今回、我々は La^{3+} の代替としてCeに注目し、酸素分圧を制御した条件で、Ce置換SrM型フェライトの合成を試み、本系の安定性を検討した。

実験方法

Ce-SrM($Sr_{1-x}Ce_xFe_{12}O_{19}$)およびCe-Co SrM($Sr_{1-x}Ce_xFe_{12-y}Co_yO_{19}$)の多結晶試料($x, y \leq 0.4$)を固相反応法により合成した。 $SrCO_3$, CeO_2 , Fe_2O_3 , Co_3O_4 を所定の量秤量して混合し、ペレットに成型したのち1200~1300°Cで24時間焼結した。反応時は大気中($P_{O_2}=0.2$ atm)、Ar雰囲気中($P_{O_2}<0.01$ atm)、酸素雰囲気中($P_{O_2}=1.0$ atm)と酸素雰囲気中を制御した。これらに加えて、高酸素雰囲気中($P_{O_2}=387$ atm)においてもHIP装置を用いることで焼結を行った。得られた焼結体は一部を粉砕し粉末X線回折により相同定を行い、波長分散型X線分光(WDX)により金属イオン濃度を定量した。

実験結果

粉末X線回折の結果、M相が主相の試料を得ることができた。Ceの仕込み濃度が高くなるにつれ、 Fe_2O_3 および CeO_2 が不純物として現れるようになった。Ceの置換上限は酸素分圧に依存し(高酸素雰囲気中で0.05、酸素雰囲気中で0.10程度、大気中およびAr中で0.25程度)、分圧が低いほど置換上限が向上することが判明した。また、格子定数と置換したCeの濃度の関係を他の軽希土類元素と比較したところ、イオン半径を考えるとM相中に置換したCeの価数は3価である可能性が高いことが判明した。

このことから、 $SrFe_{12}O_{19}$ に対するCeの固溶域は、イオン半径のみならず、酸素分圧に対する Ce^{3+} の価数安定性に強く依存し、高酸素分圧下では著しく置換が抑制されることがわかった。

一方で、 Co^{2+} 置換量の上限は、高酸素分圧下で大きくなり³⁾、酸素分圧に対しCeとCoの置換上限は相反する傾向を示す。今後のCe-Co置換SrMフェライト磁石の実現に向けては、精密な分圧制御が重要になると考えられる。

参考文献

- 1) K. Iida et al., J. Magn. Soc. Jpn. **23**, 1093 (1999).
- 2) D. Seifert et al., J. Am. Ceram. Soc. **94**, 2109 (2011).
- 3) T. Waki et al., Mat. Res. Bull. **104**, 87 (2018).

M型フェライトにおける一軸磁気異方性の局所歪み依存性

井上順一郎^{1,2}、中村裕之³、柳原英人¹

(筑波大学理工学域¹、東北大学応用物理学専攻²、京都大学工学研究科)

Local strain dependence of uniaxial magnetic anisotropy in M-type ferrites

J. Inoue^{1,2}, H. Nakamura³, and H. Yanagihara¹

(Inst. Appl. Phys., Univ. of Tsukuba¹, Dept. Appl. Phys. Tohoku Univ.², Kyoto Univ.³)

はじめに 高性能永久磁石の開発は、エネルギー節約型社会実現をめざして達成すべき課題の一つである。実用的磁石として広く使用されている六方晶フェライトの一軸磁気異方性についても、その元素置換効果が詳細に調べられている[1]。特にM型フェライトへの Co^{2+} の導入が効果的であることが注目されている[2]。磁気異方性は、基本的には磁性原子(イオン)のスピン軌道相互作用、およびその周りの格子の低対称性により発現すると考えられる。M型フェライトにおいても、 Fe^{3+} イオンとその周りの酸素からなる局所構造が歪んでいることが知られている[1]。

本研究の目的は電子論に基づいて、M型フェライトにおける磁気異方性発現機構の詳細、一軸磁気異方性に対する局所歪みの効果、および元素置換効果を調べることにある。

計算モデル 磁性イオンとその周りの再隣接酸素イオンを含むクラスターに、p-d混成とスピン軌道相互作用(SOI)を取り入れた1電子モデルを採用する。電子状態の計算には既存のtight-binding法を採用する。SOIとしては原子内SOIを採用する。クラスター内の磁性イオンのシフトおよびクラスターの変形に伴う一軸磁気異方性の変化を計算する。

計算結果 表1にBa-ferriteとSr-ferriteに対する計算結果を示す。Ideal構造とは、各クラスター形状が立方晶フェライトのものと同じである。Ideal構造に対する K_u の計算値は実験値と比較し小さいが、 Fe^{3+} から予想される値より大きい。これはp-d混成による結果である。局所的に歪んだ現実的結晶構造に対する K_u の計算値は実験値にかなり近い。局所歪みの重要性を示す結果である。

図2は、 $4f_1$ サイト(4面体クラスター内のサイト)に導入された Co^{2+} イオンの一軸異方性の歪依存性を示す。Sr-ferriteの Fe^{3+} の位置は $dz = 0.002$, $[c/a]_{\text{ratio}} = 1.07$ である。したがって、この位置に存在する Co^{2+} は負の一軸異方性を与える[3]。一軸異方性の増大のためには、4面体の大きな歪または磁性イオンのシフトが必要であることがわかる。六方晶フェライトの磁気異方性の実験的検証には、高精度の歪測定が必須である。同様に第一原理計算においても高精度の計算が要求されることになる。

表1 M型フェライトの一軸異方性係数 K_u の計算値と実験値。各クラスターの形状が立方晶フェライトのものと同じしている場合をideal構造としている。単位は M erg/cm^3

	Ideal str.	Ba	Sr
K_u (cal)	0.95	2.45	2.60
K_u (exp)	---	3.25	3.57

謝辞 本研究は産学共創基礎基盤研究

プログラムの援助で行われた。

参考文献

[1] 中村裕之、Mag. Jpn. **13**, 59 (2018).

[2] 小林善徳、Mag. Jpn. **13**, 68 (2018).

[3] J. Smit and H. P. J. Wijn, Philips Research Report "Ferrites" (1959).

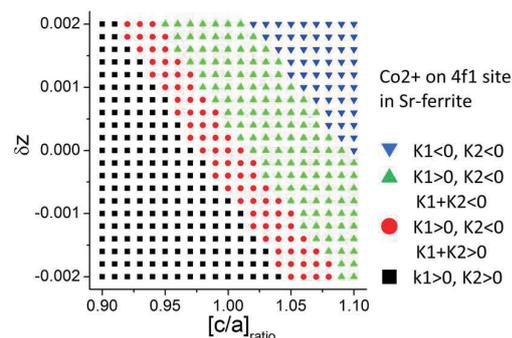


図1 $4f_1$ サイト上の Co^{2+} イオンの局所磁気異方性の計算値。 δz はクラスター内 Co^{2+} イオンのz軸方向のシフト(0.001が1%に対応)、 $[c/a]_{\text{ratio}}$ はc/aの理想値で規格化された値である。

Co フェライト薄膜の結晶配向制御及びその磁気特性

馬闌¹, 原佑輔¹, Sagar Shirsath², Danyang Wang², 森迫昭光¹, 劉小晰¹

(¹信州大学, ²ニューサウスウェールズ大学)

Magnetic properties of Co-ferrite/Fe-Co bilayers

C. Ma¹, Y. Hara¹, S. Shirsath², D. Wang², A. Morisako¹ and X. Liu¹

(¹Shinshu University, ¹University of New South Wales)

はじめに

スピネル構造を有する Co フェライトはスピントロニクス及び人工マルチフェロイックの材料として注目を集めている。高い抵抗率と高キュリー温度を有するため、Co フェライト薄膜は絶縁フェライトと非磁性電極を組み合わせるとスピン偏極電流を生成することができ、いわゆるスピンフィルタにおいて有用である。また、Co フェライトではマルチフェロイック構造を有する強磁性相の間で大きな磁歪効果を示す。更に、Co フェライト薄膜の興味深い特性を実現するためには、(001)配向及び垂直磁気異方性を有する薄膜が不可欠である。これまで、Co フェライトのヘテロエピタキシャル成長において SrTiO₃ や MgO などの単結晶基板を用いたが、実用的な観点から我々は SiO₂/Si 基板上に(001)配向を有する Co フェライト薄膜の作製を試みた。

実験方法

薄膜形成には対向ターゲット式パターニング装置(FTS)を用いて、熱酸化シリコン(SiO₂/Si)基板上に Co-Fe-O/Co-Fe 薄膜を作製した。但し、試料作製時に基板加熱を施さない。

作製した試料に VSM を用いて磁気特性を測定し、X 線回折装置(XRD)による結晶構造の解析を行った。

実験結果

Fig. 1 に膜厚が 60 nm を有する Co フェライト薄膜の磁化曲線を示す。(a)に FeCo 下地層を有しない試料、及び(b)は 3 nm の FeCo 下地層を有する試料とする。FeCo 下地層なしの試料では約 110 emu/cc の飽和磁化を有するが、バルクの Co フェライトと比較するとほぼ 1/4 である。これは結晶膜中に非磁性結晶相を有することを示す。しかし、FeCo 下地層 3 nm を有する試料では飽和磁化が急激に増加した。X 線回折の測定結果からは FeCo 下地層を用いて基板加熱しなくても結晶化しスピネル構造を有することを明らかにした。この結果からは、FeCo 下地層がスピネル構造の結晶化温度を劇的に低下させたことを示唆している。また、全ての試料を 800 °C で 2 時間熱処理を施すことにより保磁力が劇的に増加した。Fig. 1(c)に FeCo 下地層を有しない試料、及び(d)に FeCo 下地層 3 nm を用いた試料のそれぞれの熱処理後の結果を示す。両方の試料とも優れた垂直磁気異方性を示すが、FeCo 下地層を用いた試料はより小さい面内保磁力を示し、更に優れた垂直磁気異方性を示した。Fig. 2(a)は FeCo 下地層を有しない試料、及び(b)に FeCo 下地層を用いた試料の熱処理後の X 線回折結果を示す。FeCo 下地層を有しない場合は(311)面が最も強い回折線であるが、FeCo 下地層を有する試料では(004)面が最も強い回折線であることを示した。また、面内 X 線回折法によって

$a=b=8.43 \text{ \AA}$, $c=8.35 \text{ \AA}$ と結晶格子のパラメータを算出した。これは、立方晶スピネル構造の c 軸を圧縮したことを示唆する。このような圧縮結晶構造は Co フェライトに大きな保磁力をもたらす要因である。

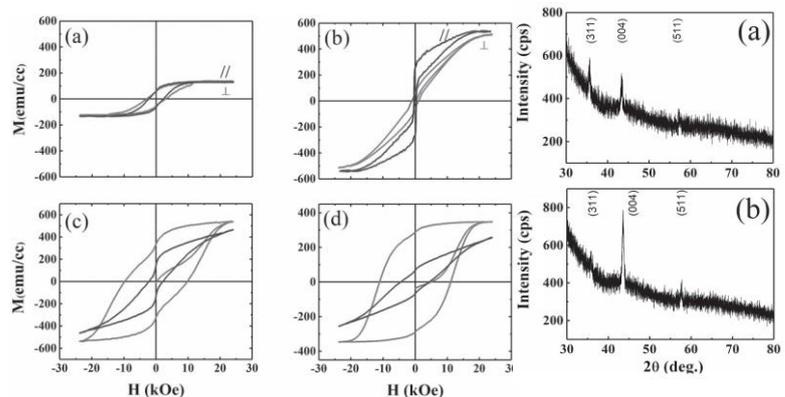


Fig. 1. Hysteresis loops of 60 nm thick Co-ferrite (a) as-deposited Co-Fe-O films without FeCo underlayer, (b) with 3 nm thick FeCo underlayer, (c) annealed Co-Fe-O film without FeCo underlayer and (d) annealed Co-Fe-O films with FeCo underlayer.

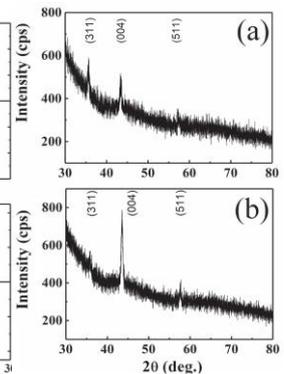


Fig. 2. XRD results of (a) annealed films without FeCo underlayer and (b) annealed films with FeCo underlayer.

粒界改質法による高保磁力 Nd-Fe-B 系磁石の作製と 磁気特性の精密評価

町田憲一、李 娜、鄭 翰林、西尾博明、遠藤政治
(大阪大学)

Preparation of Highly Coercive Nd-Fe-B Magnets by Grainboundary Modification Method and
Precise Characterization of the Magnetic Properties

Ken-ichi Machida, Na Li, Hanlin Zheng, Hiroaki Nishio, Masaji Endo
(Osaka Univ.)

1. 緒言

近年、EV や HEV などの普及に伴い、高温仕様モータ用の高保磁力磁石の需要が高まっている。ここで、当該高保磁力磁石の評価に必要な磁場との関連から、1) 温度を上げて低下した保磁力の状態にて測定する、2) パルス磁場または超電導マグネットによる静磁場下で測定する、等の方法により磁石仕様が算定されている。これに対して当研究室では、円柱 ($\sim 10 \text{ mm}\phi$) 磁石の評価が可能な超電導磁石式 VSM を導入し、球状試料を基準として反磁界補正パラメータを設定することで、一連の仕様の Nd-Fe-B 系焼結磁石の磁気特性を高精度で測定できることを明らかにした[1,2]。今回は、市販の磁石を粒界改質法により保磁力を高めた Nd-Fe-B 焼結磁石を作製し、これらの磁気特性を反転磁界分布などの概念をもとに評価したので報告する。

2. 実験

改質に用いた磁石は信越化学工業(株)製の N52、N36Z および N32EZ の市販品で、円柱状 ($10 \text{ mm}\phi \times 3.5 \text{ mmL}$) のサイズに切断し有機溶媒で脱脂後、既報[3]に従い改質処理を行った。改質材である Nd-Al 系または Tb-Al 系と Nd と Tb と同時に含む Tb-Nd-Al 系合金は、所定量の各単体金属 (純度: 99~99.99%) をアーク溶解することで作製し、これらを粉砕後スラリーの状態にて所定量磁石表面に塗布した。引き続き、これらを精製 Ar 雰囲気中、 950°C で 4 時間加熱後、更に $550^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ で 2 時間アニール処理した。得られ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、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-Al 系または Tb-Al 系と Nd と Tb と同時に含む Tb-Nd-Al 系合金粉末を改質材として処理した試料の磁気ループ曲線 (上図) と、 Tb_2Al 合金で処理した磁石の磁気ループ曲線と同微分曲線を併記したものを (下図) を併せて図 1 に示す。なお、改質磁石試料の測定は 2 個の円柱状磁石を上下方向に 2 枚重ね、 $L=7 \text{ mm}$ として測定を行ったものである。上図から、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多様に変化することがわかる。同様の結果は N52 および N36Z 磁石でも見られた。

図 1 の下図は、 Tb_2Al 合金粉末を用いて粒界改質した磁石の磁気ループ曲線と同微分曲線を示したもので、微分曲線の半値幅を反転磁界分布と定義し、講演では改質成分である Tb の分布と磁石の角型性との相関について議論する。

参考文献

- 1) H. Nishio, K. Machida, K. Ozaki, *IEEE Trans. Magn.*, **53** (2017) 6000306.
- 2) 町田、難波、愈、西尾、遠藤、第 41 回日本磁気学会学術講演会 (2017) 21aC-4.
- 3) 町田、李、金属、**78** (2008) 760 など.

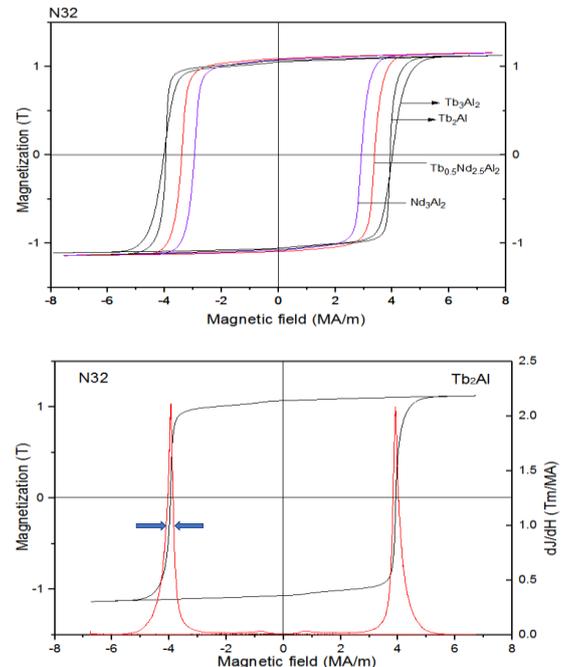


図 1 Tb-Al 系合金等で改質した円柱状 Nd-Fe-B 系焼結磁石の磁気特性

Temperature dependence of microstructure of Tb-rich shell in grain boundary diffusion processed Nd-Fe-B sintered magnets

Tae-Hoon Kim^(a), T. T. Sasaki^(a), T. Ohkubo^(a), Y. Fujikawa^(b), M. Miwa^(b), Y. Enokido^(b), and K. Hono^(a)
^(a) Elements Strategy Initiative Center for Magnetic Materials, National Institute for Materials Science, Tsukuba-city, Ibaraki 305-0047, Japan
^(b) TDK Corporation, Narita-city, Chiba 286-8588, Japan

In Nd-Fe-B sintered magnets, the formation of heavy rare earth (HRE, Dy or Tb) enriched shell by the grain boundary diffusion process (GBDP) is essential to improve the coercivity while minimizing the HRE usage [1]. Due to higher anisotropy field of Tb₂Fe₁₄B than Dy₂Fe₁₄B, the Tb-GBDP is more effective to enhance the coercivity of the magnets. During the GBDP of Tb at 970 °C, the Tb-rich shell is formed by the diffusion induced grain boundary migration (DIGBM) [1]. The Tb concentration at the Nd-rich grain boundary (GB) region abruptly increases upon the GBD of Tb, and it provides a chemical driving force for the GB migration. Thereby, after the Tb-rich shell formation, the size of the main phase grain increases by the thickness of the shell [1]. This implies that the thickness of Tb-rich shell and the size of main phase grain can be controlled simultaneously by controlling the driving force for DIGBM. According to the simulation, the formation of thinner Tb-rich shell and smaller main phase grain are strongly required to further improve the coercivity of Tb-GBDP magnets [2], and we can expect that those microstructure is obtained by reducing the Tb-GBDP temperature. In this study, we investigated the change in the microstructure of Tb-rich shell as a function of the Tb-GBDP temperature.

The as-sintered Nd-Fe-B magnets were GBD processed using TbH₂ powder at 870, 920, and 970 °C. The GBDP magnets were annealed at 520°C. Magnetic and microstructure characterizations were carried out using a BH-tracer, EDS, SEM, and TEM.

Fig. 1 shows the magnetic property changes as a function of the Tb-GBDP temperature. The coercivity of GBDP magnet increased from 1.9 to 2.1 T as the GBDP temperature decreased from 970 to 870 °C. The remanence was not affected by the change of GBDP temperature. Fig. 2(a) shows the microstructure of 870 °C and 970 °C GBDP magnets at a depth of 100 μm. In the higher temperature GBDP magnet, the thickness of Tb-rich shell was thicker and the size of main phase grain was larger, compared to those in the lower temperature GBDP magnet. Notably, the average Tb concentration of the shell was higher in the lower temperature GBDP magnet, as shown in Fig. 2(a). Upon the GBD of Tb, the increment of Tb concentration at the Nd-rich GB region (*i.e.* driving force for DIGBM) was larger when the GBDP temperature was higher, thereby forming thicker Tb-rich shell and larger grain in the higher temperature GBDP magnet. Since the GB migrated while consuming the Tb during the Tb-rich shell formation, the average Tb concentration within the shell was higher when the thinner Tb-rich shell was formed at lower GBDP temperature, as shown in Fig. 2(a). Interestingly, the formation of Tb-rich shell was also observed at the center part of both the 870 °C and 970 °C GBDP magnets as shown in Fig. 2(b). Unlike near the magnet surface, the Tb-rich shell at the magnets center seems to be formed by the solid diffusion of Tb rather than the DIGBM. Nevertheless, as observed at 100 depth, thinner shell with higher Tb concentration was also formed at the center part of the lower temperature GBDP magnet, as shown in Fig. 2(b). Conclusively, the smaller grain size and the formation of thinner Tb-rich shell with higher Tb concentration are the main factor for higher coercivity of lower temperature GBDP magnet. The relationship between the GBDP temperature and microstructure of Tb-rich shell at various magnet depths will be discussed in detail.

References

- [1] T. H. Kim *et al.*, to be submitted (2018).
 [2] T. Oikawa *et al.*, AIP Advances, 6 (2016) 56006-1.

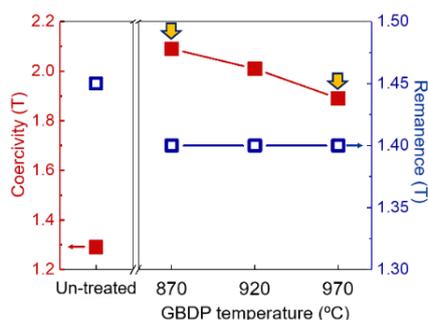


Figure 1. Magnetic property change of Tb-GBDP magnet as a function of GBDP temperature

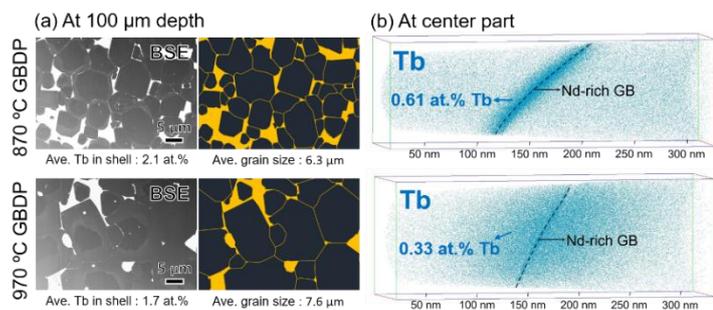


Figure 2. (a) BSE images and tracings of GB at 100 μm depth of Tb-GBDP magnets. (b) 3DAP atom maps for Tb at center part of Tb-GBDP magnets.

異なる結晶粒配向度を有する Nd-Fe-B 磁石の

First-order reversal curve (FORC)

山本 浩之, 甕 久実, 北川 功 (日立製作所 研究開発グループ)

First-order reversal curve diagrams in sintered Nd-Fe-B magnets with different crystal grain alignment

H. Yamamoto, K. Motai, and I. Kitagawa (Hitachi, Ltd. Research & Development Group)

研究背景

Nd-Fe-B 磁石のさらなる保磁力 (H_{cJ}) の向上のためには, H_{cJ} と磁石内の組織要因 (粒界幅¹⁾ や粒界相の磁性²⁾ など) との関係性を明らかにすることが不可欠である。これまでの先行研究から, Nd-Fe-B 焼結磁石の結晶粒の配向度が向上すると H_{cJ} が低下することが報告されている³⁾。この H_{cJ} の配向度依存性の理解を進めるには, H_{cJ} という一つの磁気特性値だけでなく, 配向度を変えた際に磁化反転にどのような変化が生じるか, より詳細な情報を得ることが重要となる。磁石の磁化反転挙動を詳細に解析する手法として FORC (First-Order Reversal Curve) が知られており, メジャーヒステリシス曲線では見えにくい磁石内の磁化過程を調べる手法として有望視されている^{4,5)}。本研究では結晶配向度と磁化過程の対応関係を明らかにすることを目的として, 配向度が異なる Nd-Fe-B 焼結磁石試料の FORC 解析を行った。

実験方法

圧粉成型時の印加磁場強度を変えることにより, 配向度 α が異なる複数の Nd-Fe-B 焼結磁石を作製した。ここで α は 3 方向の残留磁束密度 (B_r) の測定値から $\alpha = B_{r,z} / (B_{r,x}^2 + B_{r,y}^2 + B_{r,z}^2)^{1/2}$ で定義した。作製した試料の特性値を Table 1 に示す。マクロな反磁場の影響を抑制するため, 各試料は $1 \times 1 \times 6$ mm のピラー形状に加工した。これらの試料について, 超伝導 VSM (最大印加磁場 60 kOe) により室温での FORC データを測定した。

実験結果

Fig. 1 に, 各試料の FORC ダイアグラム (回転なしの H_a - H_b ダイアグラム) の比較を示す。最も配向度 α と B_r が高い試料 A では, 局所的な保磁力の分散 (σH_c) が他の試料に比べて最小である。これは, 高配向磁石では粒子群の反転挙動がより均一化されていることを示唆する。それに対し, 無配向の試料 C ではダイアグラムのピークが, 低磁場領域 (左上) から高磁場領域 (右下) まで広範囲に広がり, σH_c および相互作用磁場の分散 (σH_{int}) が増大する。この特徴は, 無配向磁石では異なる反転磁場を有する多様な粒子群が存在し, その中には反転磁場の高い粒子群も存在することを示唆する。今後, これらダイアグラム上の特徴と, 磁石内の微細組織との関連性を明らかにできれば, さらなる高 H_{cJ} 化にむけて有効な知見が得られると期待される。

謝辞

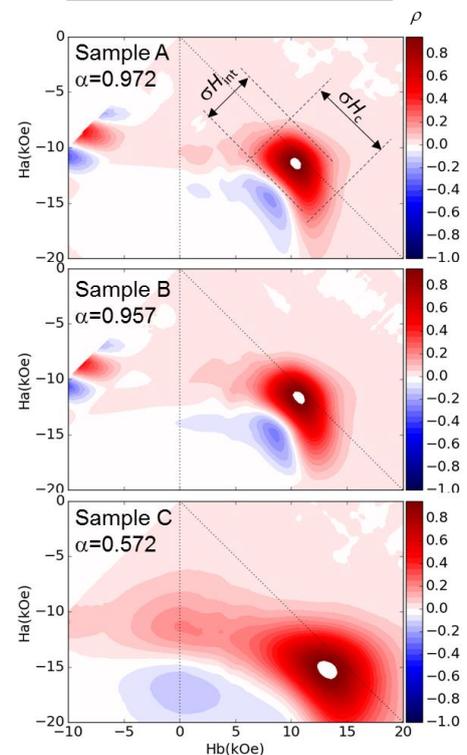
本研究における磁石材料は日立金属㈱より提供頂いた。

参考文献

- 1) H. Yamamoto et al., REPM 2016, P3-05 (2016)
- 2) T. Kohashi et al., *Appl. Phys. Lett.* **104**, 232408 (2014)
- 3) Y. Matsuura et al., *J. Magn. Magn. Mater.*, **336**, 88 (2013)
- 4) C. R. Pike et al., *J. Appl. Phys.*, **85**, 6660 (1999)
- 5) T. Yomogita et al., *J. Magn. Magn. Mater.*, **447**, 110 (2018)

Table 1. Sample Properties

ID	3-direction Alignment: α	B_r (T)	H_{cJ} (kOe)
A	0.972	1.382	11.51
B	0.957	1.332	11.85
C	0.572	0.730	13.58

Fig. 1. FORC diagrams of three magnets with different α .

熱間加工 Nd-Fe-B 磁石の微小領域の高感度磁化測定

蓬田貴裕¹, 岡本聡^{1,2}, 菊池伸明¹, 北上修¹, Sepehri-Amin Hossein²,
大久保忠勝², 宝野和博², 秋屋貴博³, 日置敬子⁴, 服部篤³
(東北大学¹, ESICMM, NIMS², (株)ダイドー電子³, 大同特殊鋼(株)⁴)

Highly sensitive magnetic measurement for a very small area of hot-deformed Nd-Fe-B magnet

T. Yomogita¹, N. Kikuchi¹, S. Okamoto^{1,2}, O. Kitakami¹, H. Sepehri-Amin²,
T. Ohkubo², K. Hono², T. Akiya³, K. Hioki⁴, and A. Hattori³

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

はじめに

バルク永久磁石における磁化反転過程は、膨大な数の反転核生成ならびに磁壁デピニングが同時多発的に進行している。これらの反転核生成や磁壁デピニングの単一のイベントを直接計測できれば、磁化反転過程機構に関し一層理解が深まることが期待される。その為にはバルクの磁気特性を保ったまま試料を少なくともミクロンサイズまで微細化し、その磁化を高感度に検出する必要がある。異常ホール効果 (Anomalous Hall Effect, AHE) 測定では磁化 z 成分に比例するホール信号を検出するが、それは原理的に試料サイズに依存しないため、微小領域の高感度磁化測定に適している。試料に関しては、熱間加工 Nd-Fe-B 磁石を用いることを検討している。熱間加工 Nd-Fe-B 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おり¹⁾、各粒子が数百ナノメートルオーダーの大きさであることから加工ダメージの影響を受けにくいものと期待できる。本研究では、試料を厚さ $5\ \mu\text{m}$ 程度にまで薄手化し、さらに FIB 加工により測定領域をミクロンサイズにまで追い込んだ上で AHE 測定を行い、一連の加工ダメージの影響ならびに計測感度などに関する知見を得た。

実験方法

$1\ \text{mm}$ 角に加工した熱間加工磁石をガラス基板に固定し、機械研磨により厚さ $5\ \mu\text{m}$ 程度にまで薄手化をした。試料の表面には保護層として Ta を $4\ \text{nm}$ 製膜し、電極との最終的な導通には銀ペーストを用いた。この試料に対し、Fig.1 に示すように、FIB により十字型の切り込みを入れて、 $140\ \mu\text{m}$ の AHE クロスを作製した。AHE 測定には PPMS (カンタム・デザイン社製) を用いた。

結果と考察

Fig. 2 に FIB 加工前後の AHE 測定結果を示す。 $5\ \mu\text{m}$ まで薄手化しても高感度に磁化曲線が観察されており、FIB 加工前後の磁化曲線に変化が認められないことから、加工によるダメージは僅かだと考えられる。今後は単一の磁壁のみが存在する $10\ \mu\text{m}$ 程度にまで AHE クロスを微小化し、磁化反転過程の解明に向けた実験、解析を行う予定である。

謝辞：FIB 加工は東北大学産業連携先端材料研究センター共用機器 Helios NanoLabTM 600i (FEI 社製) を用い、佐藤香織氏にご協力頂きました。また本研究は科研費ならびに ESICMM による支援の元で行われた。

4. 参考文献

1) J. Liu et al., Acta Mater. **61**, 5387 (2013)

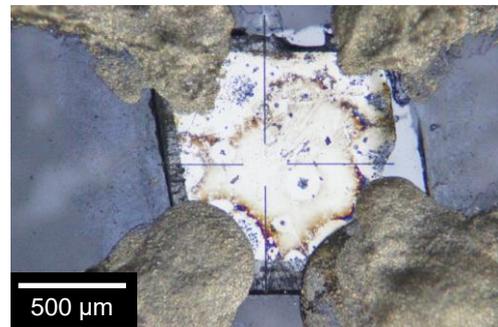


Fig. 1 Optical image of microstructured Nd-Fe-B magnet for AHE measurements.

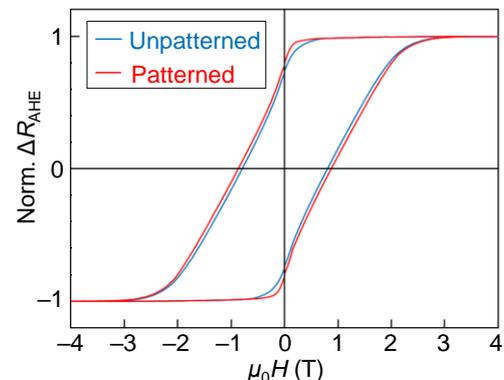


Fig. 2 AHE signals before and after FIB fabrication.

RE₂Fe₁₄B 及び REFe₁₁Ti 希土類磁石に対する 非弾性中性子散乱を用いた研究

羽合孝文¹, 矢野正雄², 庄司哲也², 齋藤開^{1,3}, 横尾哲也^{1,3}, 伊藤晋一^{1,3}, 小野寛太¹

(¹高エネ研,²トヨタ自動車,³J-PARC MLF)

Inelastic neutron scattering study for RE₂Fe₁₄B and REFe₁₁Ti

Takafumi Hawai¹, Masao Yano², Tetsuya Shoji², Hiraku Saito^{1,3}, Tetsuya Yokoo^{1,3}, Shinichi Itoh^{1,3}, Kanta Ono¹

(¹KEK, ²Toyota Motor Corp, ³J-PARC MLF)

はじめに

ハード磁性材料の磁気特性を有限温度で定量的に理解するには、実験及び理論両方からのアプローチが重要である。特に、磁性イオン間の磁気相互作用は第一原理計算において重要な量である。この量を実験的に決定する方法の一つとして、中性子非弾性散乱によるスピン波測定が挙げられる。中性子非弾性散乱は、希土類永久磁石の持つエネルギースケールでスピン波を測定することができるという利点を持つ[1]。特に希土類元素や組成が変化した時に磁気相互作用がどのような影響を受けるかという興味を持たれる。そこで、本研究では、様々な希土類磁石に対して非弾性中性子散乱実験を行ったので結果を報告する。

実験方法

RE₂Fe₁₄B (RE = Y, Nd) 及び REFe₁₁Ti (RE = Y, Nd)の多結晶をそれぞれ 20 g 程度用意し、非弾性中性子散乱実験を J-PARC センター 物質・生命科学実験施設 (MLF) にある BL12-HRC 分光器を用いて行った[2]。試料中の B は吸収の影響を抑えるため ¹¹B に置換してある。多結晶体の磁気励起の強度は粉末平均及び磁気形状因子により散乱ベクトルの大きさ q に対して急激に減衰するため、 $q=0$ 近傍の磁気励起を測定する必要がある。今回の実験は中性子ブリュアン散乱法を用いて測定した。これは、前方散乱に対する非弾性中性子散乱実験であり、 $q \sim 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ 程度までの低角側の励起を測定できる。

実験結果

図 1 に YFe₁₁Ti の非弾性中性子散乱スペクトルを示す。楔形状に強度があるところがスピン波によるシグナルである。強磁性体のスピン波は q が小さい領域では q の二次関数 ($E = E_g + Dq^2$) で近似でき、図中にアイガイドとして示してある。それらの結果をまとめてプロットしたものが図 2 である。RE₂Fe₁₄B 系に置いては、Y を Nd に置換することでスピン波のギャップが広がり、磁気異方性が大きくなることを示している。一方で REFe₁₁Ti 系においては Y を Nd に置換してもギャップには大きな変化は見られない。また、RE₂Fe₁₄B と REFe₁₁Ti 系ではスピン波の速度が大きく異なることがわかった。詳細な議論は当日行う。

謝辞: 本研究は文部科学省の委託事業である元素戦略磁性材料研究拠点の支援を受けて実施された。試料作成は高効率モーター用磁性材料技術研究組合の支援のもと行った。非弾性中性子散乱実験は J-PARC にてマルチプローブ共同利用実験 (Proposal No. 2015MP004)により行われた。

参考文献

- [1] K. Ono, et al., J. Appl. Phys. **115**, 17A714 (2014)
[2] S. Itoh, et al., J. Phys. Soc. Jpn. **82**, SA033 (2013)

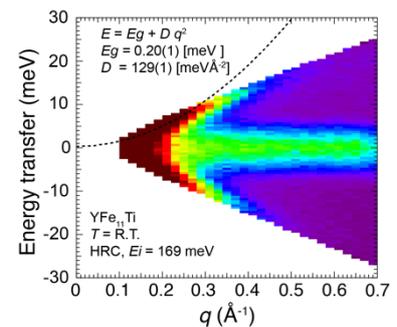
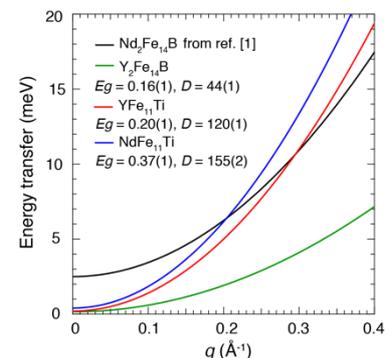


図 1: YFe₁₁Ti の非弾性中性子散乱スペクトル。図中の点線は各 q で E 方向にガウシアンフィッティングすることにより求めたスピン波の分散。



スピン波の分散関係。

(Sm,Y)(Fe,Co)_{12-x}Ti_x における生成相と磁気特性

萩原 将也、眞田 直幸、桜田 新哉
(株) 東芝 研究開発本部 研究開発センター

Structural and magnetic properties of (Sm,Y)(Fe,Co)_{12-x}Ti_x

Masaya Hagiwara, Naoyuki Sanada, Shinya Sakurada

Corporate Research & Development Center, Research & Development Division, Toshiba Corporation

緒言

近年、Sm(Fe,Co)₁₂ 薄膜で 1.78 T の高い飽和磁化が報告されるとともに[1]、バルク材料としては従来よりも Ti 濃度の低い(Sm_{0.8}Zr_{0.2})(Fe_{0.75}Co_{0.25})_{11.5}Ti_{0.5} において高い磁気物性値が報告されており[2]、ThMn₁₂ 型結晶構造を有する希土類鉄系化合物が再び注目を集めている。著者らは過去に R-Fe-Si 系において、Zr が希土類サイトを占有し、希土類サイトの平均原子半径を低下させることによって ThMn₁₂ 型構造が安定化することを見出しているが[3]、R-Fe-Ti 系においても類似の安定化機構が関与しているものと考えられ、相安定性や磁気特性に及ぼす希土類サイトの影響についてはさらに系統的な研究が必要である。本研究では、その一環として、Sm よりも原子半径の小さな Y に着目し、Sm の一部を Y で置換した(Sm,Y)(Fe,Co)_{12-x}Ti_x における生成相および磁気特性について検討した。

実験方法

(Sm_{0.8}Y_{0.2})(Fe_{0.8}Co_{0.2})_{12-x}Ti_x (x=0.5, 0.6, 1) 組成の合金インゴットをアーク溶解で作製した後、Ar 雰囲気中 1523 K で 25~50 h の熱処理を施すことにより試料を作製した。試料における生成相および微細組織は XRD、SEM を用いて評価した。磁気特性は VSM を用い 300K にて印加磁場 9T まで測定した。測定試料は試料粉末を溶解パラフィン中 2T の磁場で配向させた後に固化することで作製した。反磁界補正は行わなかった。

実験結果

Fig.1 に各試料の XRD プロファイルを示す。Sm の 20 原子%を Y で置換することによって、x = 0.6 まで Ti 量を低減しても x = 1 の場合と同様 α-(Fe,Co) 相からの回折ピークはほとんど見られず、ThMn₁₂ 型相がほぼ単相状態で得られることが明らかになった。Y 置換に伴う希土類サイト平均原子半径の低下が ThMn₁₂ 型相の安定性向上に寄与したものと推測される。一方、x = 0.5 まで Ti 量を低下すると、α-(Fe,Co) 相のピークが明確に現れるとともに、ThMn₁₂ 型相特有の(310), (002), (202), (222)面からの回折ピーク強度が低下した。ThMn₁₂ 型相ほぼ単相が得られた x = 0.6, 1 の各試料の磁化容易軸方向および磁化困難軸方向の MH カーブを Fig.2 に示す。容易軸方向と困難軸方向の外挿線の交点から求めた飽和磁化と異方性磁界はそれぞれ $\mu_0 M_s = 1.34$ T, $\mu_0 H_a = 11$ T (x = 1), $\mu_0 M_s = 1.50$ T, $\mu_0 H_a = 11$ T (x = 0.6) であり、Ti 量の低減により飽和磁化が向上することが確認できた。

参考文献

- 1) Y. Hirayama *et al.* Scr. Mater. 138 (2017) 62-65.
- 2) T. Kuno *et al.* AIP Adv. 6 (2016) 025221.
- 3) S. Sakurada *et al.* J. Alloys. Compd. 187 (1992) 67-71.

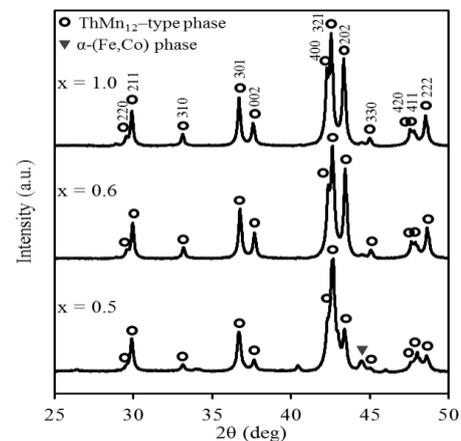


Fig.1 XRD patterns of (Sm_{0.8}Y_{0.2})(Fe_{0.8}Co_{0.2})_{12-x}Ti_x (x=0.5, 0.6, 1).

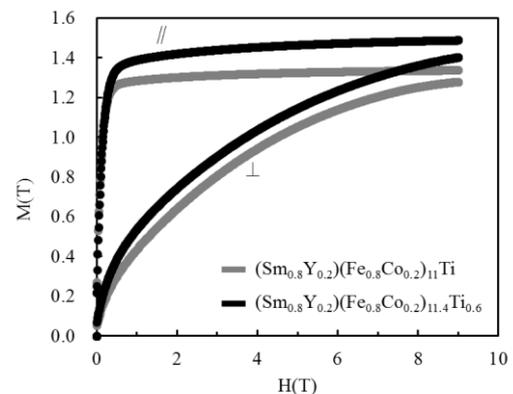


Fig.2 Magnetization curves of (Sm_{0.8}Y_{0.2})(Fe_{0.8}Co_{0.2})_{12-x}Ti_x (x=0.6, 1).

Nd-Fe-B 磁石における強磁性共鳴の温度依存性

西野正理¹、宮下精二²

(¹ 物材機構、² 東大院理)

Temperature dependence of the ferromagnetic resonance of Nd-Fe-B magnets

Masamichi Nishino¹ and Seiji Miyashita²

(¹NIMS, ²Univ. of Tokyo)

イントロダクション

ネオジウム磁石 Nd₂Fe₁₄B は高い保磁力を持つ永久磁石として知られ、モーターや発電機など広い範囲で商用に利用されている[1]。しかし、保磁力機構は未解明の部分も多く、その解明には磁化ダイナミクスの機構の理解が不可欠である。磁石の理論計算は、マイクロマグネティクスにおける連続体モデルによるシミュレーションの研究が主に行われてきたが、機構のミクロなスケールからの解明には、原子論からの微視的なモデルに基づくダイナミクスの解析[2]が必要である。我々は、微視的モデルからの磁石の動的特性の理解をめざしている。今回我々は、ネオジウム磁石の原子論的スピンモデルを用いて強磁性共鳴周波数の温度依存性を調べ、その非単調な振る舞いを見いだした。

磁化ダイナミクス

スピンモデルは次のように与えられ、
$$\mathcal{H} = - \sum_{i < j} 2J_{ij} \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j - \sum_i D_i (s_i^z)^2 + \sum_i \sum_{l,m} \Theta_{l,i} A_{l,i}^m \langle r^l \rangle_i \hat{O}_{l,i}^m$$

交換相互作用や磁気異方性の値は、第一原理計算あるいは実験から決められたものを使用した[3,4,5]。

モデルは T=150 K 付近で磁気再配列転移を示し、実験値をほぼ再現する。また、臨界温度は T_c~800 K であり、実験値の T_c~600-700 K よりは少し高いが、総じてモデル化が妥当なことを示している。我々は、磁化ダイナミクスを記述する基礎方程式である Landau-Lifshitz-Gilbert(LLG)方程式に熱揺らぎ(温度効果)を正しく取り込んだ方法論(Stochastic LLG法)[2]を用いて Power Spectrum を計算した。このピーク位置に相当する周波数が共鳴周波数に相当する。我々は、Power Spectrum の温度依存性の解析において、図1のようにピークの周波数位置が温度上昇とともに一度上昇して下降するという、非自明な振る舞いを見出した。本講演では、この非自明な温度依存性は磁気再配列転移を示す系に普遍的なものであり、その起源は、再配列においておこる内部磁場の特徴的な変化に由来することを理論的に示す。

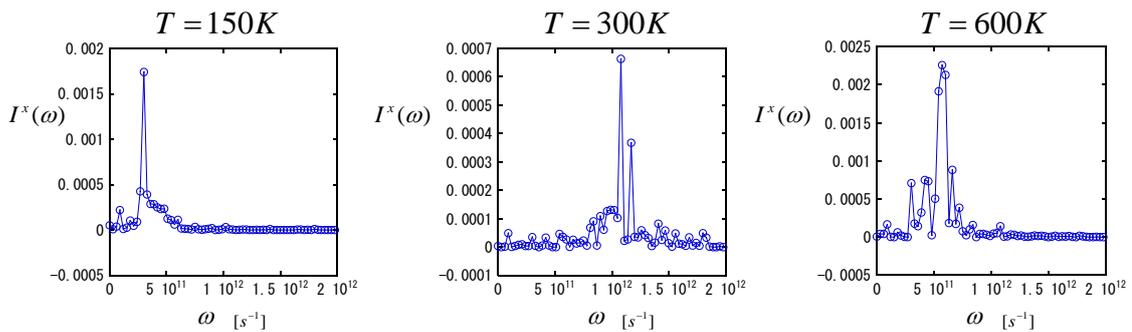


図1 Power Spectrum の温度依存性。

参考文献

- 1) S. Hirose, M. Nishino and S. Miyashita, Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol. 8, 013002 (2017).
- 2) M. Nishino and S. Miyashita, Phys. Rev. B. 91, 134411 (2015).
- 3) Y. Toga *et al.*, Phys. Rev. B 94, 174433 (2016).
- 4) M. Nishino, Y. Toga, S. Miyashita, H. Akai, A. Sakuma, S. Hirose, Phys. Rev. B 95, 094429 (2017).
- 5) T. Hinokihara, M. Nishino, Y. Toga, and S. Miyashita, Phys. Rev. B 97, 104427 (2018).

磁化反転における粒界相の効果

塚原宙、岩野薫、三俣千春¹、石川正、小野寛太
(高エネ研,¹ 物材機構)

Effects of grain boundary phases on magnetization reversal process

H. Tsukahara, K. Iwano, C. Mitsumata¹, T. Ishikawa, and K. Ono
(KEK, ¹NIMS)

はじめに

温暖化などの環境問題が深刻さを増しておりヨーロッパ諸国など多数の国々で電気自動車への以降が進んでいる。高エネルギー効率な電気自動車には高性能な永久磁石が不可欠であり精力的に研究されている。永久磁石の保持力は浸透処理により改善される。浸透処理により各粒子間に存在する粒界相が改善され粒子間の磁壁移動を阻害する。しかしながら磁化反転過程における粒界相の働きは完全には理解されていない。我々は減磁過程における粒界相の効果を大規模シミュレーションを用いて研究を行った。

計算手法

多数の立方体粒子を格子状に並べた異方性磁石モデルを用いて減磁過程のシミュレーションを実行した(図1(a)参照)。異方性磁石モデル1辺の長さは1024nmであり各粒子の粒径は62nmである。また粒界相は図1(b),(c)に示されるようにz軸方向のみもしくは全ての方向に粒界相がある場合を考え、それぞれtype Aおよびtype Cとした。シミュレーションでは外部磁場をz方向に印加しLandau-Lifshitz-Gilbert方程式を有限差分法を用いて周期境界条件下で計算した。異方性磁石モデルは1辺2nmの多数の立方体セルで分割し、Nd₂Fe₁₄Bを想定し粒子内では飽和磁化1281.2 emu/cm³、磁気異方性定数4.5 × 10⁷ erg/cm³、交換スティフネス定数12.5 × 10⁻⁷ erg/cmとした。粒界相では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。各粒子の容易軸はz軸からΔθ傾いており、平均のΔθは11.6°である。シミュレーションでは独自に開発したシミュレーターを使用した[1]。

結果

Type AおよびCの減磁曲線を図1(d)に示す。減磁曲線は2つの粒界相によらずほぼ同じ形状を持ち、図1(e)および(f)に示す様に磁化反転した領域もどちらの場合もz軸方向に広がる傾向を持つ。しかしながら反転する粒子のΔθは粒界相により大きく異なる。図1(g)に保持力近傍における磁化反転した粒子(青線)としない粒子(赤線)のΔθに対するヒストグラムを示す。Type Aでは磁化反転の有無にかかわらずヒストグラムは同じ形状の曲線となる。これに対しtype Bでは小さなΔθを持つ粒子では磁化反転を起こさない傾向がありtype Aと顕著な違いを示す。

謝辞

本研究の一部は、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).

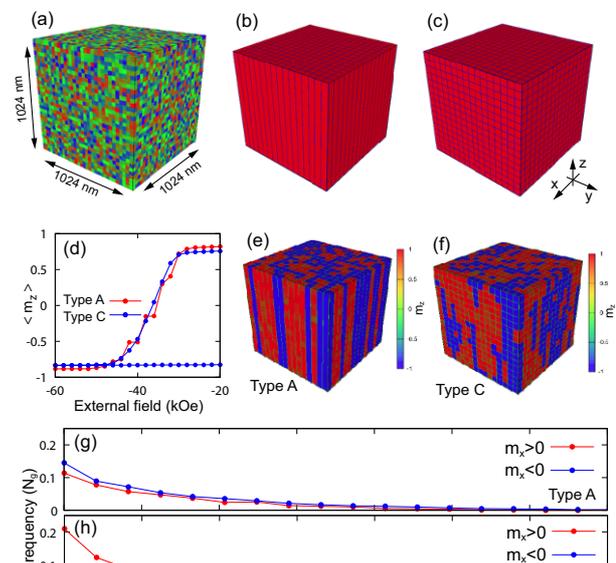


Fig 1: The simulation model (a), the grain boundary phase of type A (b) and C (c). The black lines represent the grain boundary phase. The calculated hysteresis curve (d), and the magnetization of type A (e) and C (f) at coercive field. The histograms of (g) the grains with $m_z > 0$ and (h) $m_z < 0$. N_g is the number of the grains.

Magnetic properties of $L1_0$ - $Mn_{50}Ga_{50-x}Al_x$ epitaxially grown thin films

Keisuke Kamiya^{1,2}, Yoshitomo Tanaka², Siqian Zhao¹, Gary Mankey¹ and Takao Suzuki¹

¹Center for Materials for Information Technology (MINT), The University of Alabama, Tuscaloosa, AL, United States

²Materials Development Center & IP HQ, TDK Corporation, Ichikawa, Chiba, Japan

The $L1_0$ - $MnGa$ and $-MnAl$ alloy thin films have received much attention because of their high magnetic anisotropy of the order of 10^7 erg/cm^3 at room temperature, for potential applications such as rare-earth free permanent magnets.^{1), 2), 3)} The present work aims to study the magnetic anisotropy mechanism of $L1_0$ - $Mn_{50}(GaAl)_{50}$ films in conjunction with structure.⁴⁾

Thin films of $Mn_{50}Ga_{50-x}Al_x$ were grown onto $MgO(001)$ substrates by DC magnetron sputtering using $Mn_{50}Ga_{50-x}Al_x$ ($x = 0 \sim 20$) alloy targets. During deposition, the substrates were heated at around 600°C . The film thicknesses for all the samples were about 60 nm. The crystal structures of the films were characterized by XRD ($\text{Cu K}\alpha$) and TEM. Measurements of magnetic properties were carried out by VSM and torque magnetometer in fields up to 90 kOe over temperatures ranging from 20 to 300K.

Figure 1 shows the XRD patterns of the films. All the samples possess the c-axis orientation along the film normal and exhibit a (001) super lattice peak of the ordered $L1_0$ structure. The order parameter S were estimated based on the intensity ratio of $I_{(001)}/I_{(002)}$ to be about $0.9^4)$, 0.8 , 0.6 , 0.4 for $x = 0, 5, 10$ and 20 . Figure 2 shows the temperature dependence of saturation magnetization M_s and uniaxial magnetic anisotropy K_u over a temperature range of 20 to 300 K. It is seen that the K_u decreases rapidly with T than the M_s does. The exponent n in the correlation of $K_u \propto M_s^n$ is found to decrease with x from around 2.5 for $x=0$ to about 2 for $x=20$, as shown in the inserted figure in Figure 3. These results suggest the significant deviation from the single ion-model for the magnetic anisotropy mechanism.⁴⁾

The present work was supported in part by NSF-CMMI (#1229049) and TDK Corporation.

References

- 1) T.J. Nummy *et al.*, Appl. Phys. Lett., 99, 252506 (2011).
- 2) Q.M. Lu *et al.*, Sci. Rep., 5, 17086 (2015).
- 3) L.J. Zhu *et al.*, Chin. Phys. B, 22, 118505 (2013).
- 4) S. Zhao *et al.*, IEEE Trans. MAG. (DOI:10:1109/TMAG 2018.2833800) (in press.).

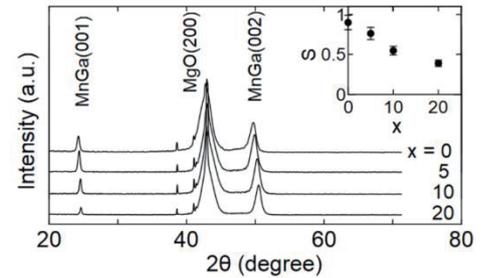


Fig.1 XRD patterns of $Mn(GaAl)$ films. The data for $x=0$ is after ref.⁴⁾

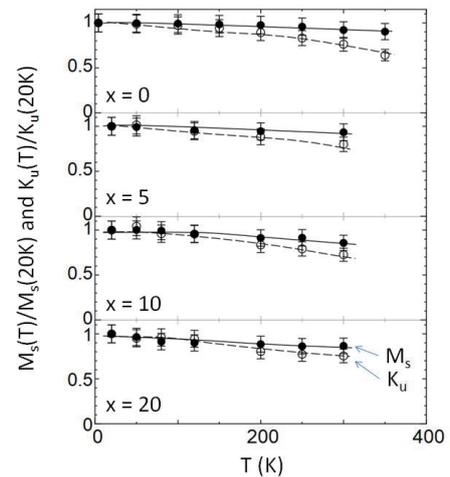


Fig.2 Temperature dependence of M_s and K_u for $x=5, 10, 20$. The data for $x=0$ is after ref.⁴⁾

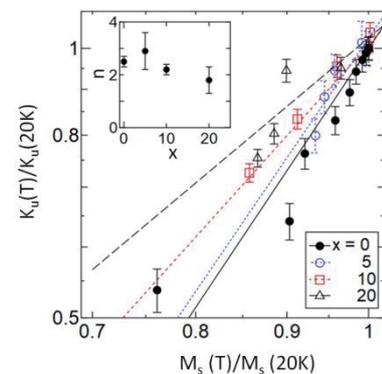


Fig.3 The correlation between K_u and M_s together with the n values (inset). The data for $x=0$ is after ref.⁴⁾

FeCo への VN 添加による正方晶構造の安定化と一軸磁気異方性

長谷川崇, 新堀拓哉(院生), 中村靖子(院生), 武政友佑(院生), 及川光彬(院生),
白井千尋(学部生), 関勇希(学部生), 中川颯太(学部生)
(秋田大理工)

Stabilization of tetragonal FeCo structure and uniaxial magnetocrystalline anisotropy by VN addition
T. Hasegawa, T. Niibori, Y. Nakamura, Y. Takemasa, M. Oikawa, C. Shirai, Y. Seki, S. Nakagawa
(Akita Univ.)

はじめに

永久磁石や磁気記録媒体の機能向上のためには、高い結晶磁気異方性定数 (K_u) と高い飽和磁化 (M_s) を兼ね備えた材料の開発が必須である。筆者らの研究室ではこれまでに、格子ミスフィットが比較的大きな Rh と FeCo の組合せで、Rh バッファ上に FeCo 薄膜をエピタキシャル成長させることで、bcc FeCo 格子に対して軸比 $c/a \approx 1.2$ の正方晶歪みを導入し、 10^6 J/m^3 オーダーの高 K_u が得られることを報告している[1]。しかしこの格子ミスフィットを利用する手法では、膜厚 (t) が 5 nm 程度で格子緩和が生じて元の bcc FeCo に戻ってしまう。そこで本研究では、第三元素添加による正方晶構造の安定化を目的として、VN 添加を行った。

実験方法

成膜には超高真空多元同時マグネトロンスパッタリング装置 (到達真空度 $\sim 10^{-7}$ Pa) を用いた。膜構成は次の通りである: MgO (100) substrate/ Rh ($t = 20$ nm)/ $(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{90-x/2}\text{V}_{10-x/2}\text{N}_x$ ($0 \leq x \leq 9.6$ at.%, $t = 20$ nm)/ SiO_2 ($t = 5$ nm)。Rh と FeCoVN は基板加熱温度が各々 300、200 で成膜した。V 組成は、先の報告で K_u が最大値を示した 10 at.% に固定した[2]。N 添加量は、スパッタガスである Ar と N_2 の混合比で制御した。本実験での N_2 の分圧 ($\text{N}_2/(\text{Ar} + \text{N}_2)$) は 0 ~ 50% で変化させた。FeCoV の組成分析には EPMA、N 組成の分析には XPS を用いた。格子定数 a 及び c の算出には各々 In-plane XRD、out-of-plane XRD を用いた。 K_u の算出には VSM を用いた。

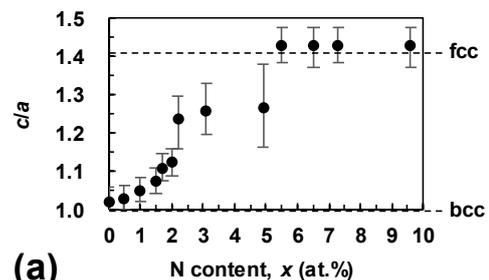
実験結果

Figure 1(a)は、FeCoVN 薄膜 ($t = 20$ nm 固定)の軸比 c/a の N 組成 (x) 依存性である。 x に依存して結晶構造は bcc から bct を経て fcc までほぼ連続的に変化している。軸比が $1.05 < c/a < 1.30$ の bct 構造は、組成範囲が $1.0 < x < 5.5$ at.% で得られている。また fcc 構造は、 $x \geq 5.5$ at.% で得られている。

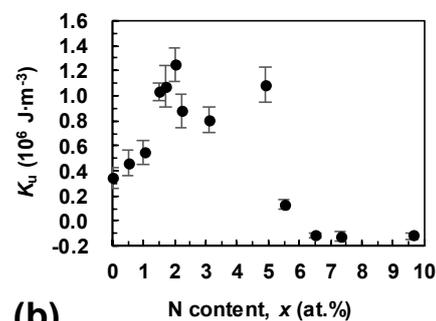
Figure 1(b)は、 K_u の x 依存性である。ここには示していないが $1.7 \leq x \leq 2.2$ at.% で垂直磁化膜 (磁化容易軸が膜面に対して垂直方向) が得られ、この範囲で K_u は 10^6 J/m^3 オーダーの極大を示している。 K_u の最大値は、 $x = 2.0$ at.% において $1.24 \times 10^6 \text{ J} \cdot \text{m}^{-3}$ ($M_s = 1.60 \text{ Wb} \cdot \text{m}^{-2}$) が得られた。ここには示していないが、このような bcc-bct-fcc 変態は、膜厚が 100 nm でも確認された。またアモルファス SiO_2 基板上に直接成膜された膜厚 100 nm の試料でも、 $c/a \approx 1.14$ の bct 構造が得られた。以上のことから、FeCo への VN 添加は、将来の永久磁石応用に向けたバルク化の指針になると考える。

[1] 石尾俊二, 長谷川崇 et al. まぐね, 12, 21 (2017). [2] K. Takahashi et al., J. Phys. D: Appl. Phys. 51, 065005 (2018).

この研究は科研費若手 A (JP15H05518)、NEDO 未踏チャレンジ 2050、ASRC、東北大学金属材料研究所との共同研究 (18K0062) の支援を受けた。



(a)



(b)

Figure 1. Dependences of (a) c/a ratio and (b) K_u of the MgO (100) substrate/ Rh ($t = 20$ nm)/ $(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{90-x/2}\text{V}_{10-x/2}\text{N}_x$ ($0 \leq x \leq 9.6$ at.%, $t = 20$ nm)/ SiO_2 ($t = 5$ nm) continuous films on the N content x .

熱処理した FeCoAlC 薄膜の格子歪と一軸磁気異方性

武政友佑 (院生), 熊谷洸平 (院生), 長谷川崇
(秋田大理工)

Lattice distortion and uniaxial magnetocrystalline anisotropy of annealed FeCoAlC films

Y. Takemasa, K. Kumagai, T. Hasegawa
(Akita Univ.)

はじめに

FeCo 合金は、遷移金属合金中で最大の飽和磁化 (M_s) と、比較的高いキュリー温度を有する材料であるが、立方晶であるため、一軸磁気異方性 (K_{u1}) をもたない軟磁性材料として知られる。そのような中、FeCo 格子に正方晶歪 ($c/a=1.25$) を導入することで高い K_{u1} と M_s が実現することが、理論計算[1]と実験[2]の両面から報告された。また理論計算では、FeCo の B2 規則化による K_{u1} の増加が予測されている[1]。しかし規則化のためには熱処理が必須であり、未だ実験的な格子歪と B2 規則化の両立は報告されていない。そのような中、格子歪の導入の観点からは、C 添加の効果が実験的に調べられている[2]。また FeCoAl 状態図では、B2 規則相が存在する。本研究では、B2 規則化と格子歪の両立を目的として、Al と C の同時添加を行った。

実験方法

試料作製には超高真空多元マグネトロンスパッタリング装置 (到達真空度 $\sim 10^{-7}$) を用いた。基板には MgO(100)単結晶基板と STO(100)単結晶基板を用いて、FeCo, FeCoAl, FeCoAlC (膜厚 2~20 nm) を、基板温度 200 °C で成膜した。その上に、SiO₂ キャップ層 (膜厚 5 nm) を室温で成膜した。試料の熱処理には、真空急速加熱炉 (RTA) を用い、昇温速度 100 °C/s、熱処理温度 600 °C、保持時間 1 h とした。結晶構造解析には X 線回折装置 (XRD)、磁気特性評価には振動試料型磁力計 (VSM) を用いた。

実験結果

Fig.1 に、FeCo および FeCoAl 膜の B2 規則度 (S) の熱処理温度 (T) 依存性を示す。全ての T で、Al 無添加の試料と比べて、Al 添加の試料の方が、 S が高い傾向がある。特に $T=600$ °C の FeCoAl 膜で、規則度は最高の $S=0.97$ となっている。Fig.2 は、MgO および STO 上に成膜した FeCoAl, FeCoAlC 膜の K_{u1} の軸比 c/a 依存性である。 K_{u1} は $M-H$ 曲線から算出した。黒色は熱処理前 (As pre.)、赤色は熱処理後 (RTA) を示しており、熱処理によって K_{u1} が増加していることが分かる。これは Fig.1 で示すように、熱処理によって S が増加したためと考えられる。次いで熱処理後の試料 (赤色) に注目すると、C 無添加の試料よりも C 添加 (C added) の試料の軸比 c/a が僅かに高くなっている。このことから、C は熱処理後も格子内に留まっていると考えられる。以上より、Al と C の同時添加は、規則化とある程度の格子歪を両立できることが分かった。

[1] Y. Kota and A. Sakuma, *Appl. Phys. Express*, 5, 113002 (2012). [2] 石尾俊二, 長谷川崇 et al., まぐね, 12, 21-25 (2017). 謝辞: この研究は科研費若手 A (JP15H05518)、NEDO 未踏チャレンジ 2050、ASRC、東北大学金属材料研究所との共同研究(18K0062)の支援を受けた。

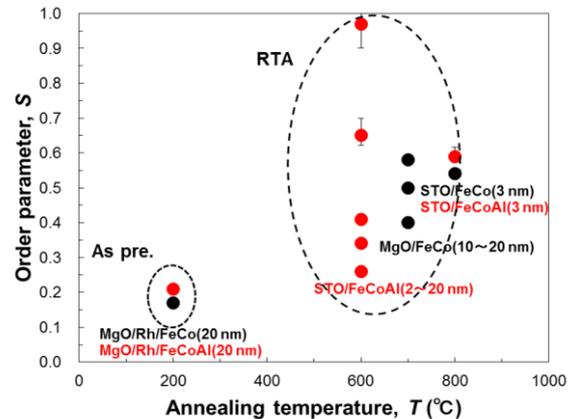


Fig.1 Annealing temperature T dependence of order parameter S .

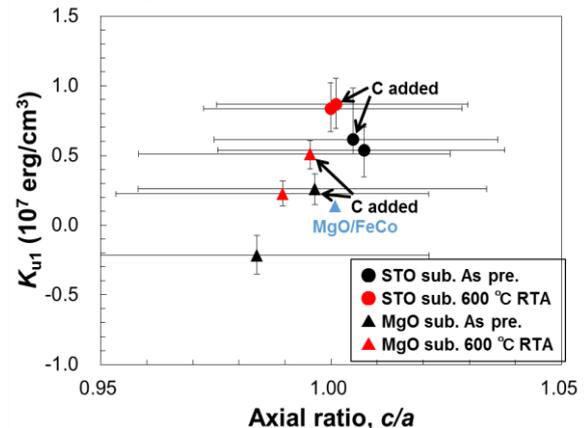


Fig.2 Axial ratio c/a dependence of K_{u1} .

アモルファス基板の上に成膜した FeCoX (X=VC, VN)の正方晶構造の安定性

及川光彬 (院生)、坂本真人 (院生)、新堀拓哉 (院生)、長谷川崇
(秋田大理工)

Stability of tetragonal FeCoX (X=VC, VN) deposited on amorphous substrates

M. Oikawa, M. Sakamoto, T. Niibori, T. Hasegawa
(Akita Univ.)

はじめに

FeCo 合金は、軸比が $c/a = 1.25$ 付近の bct 構造を有する際に、NdFeB 永久磁石を上回る飽和磁化と一軸磁気異方性を発現することが、理論計算[1]と実験[2]の両面から報告されている。本研究室ではこれまでに、bct 構造を実験的に実現するために、Rh バッファ層と FeCo 薄膜との間のエピタキシャル成長に伴う格子ミスマッチを利用する手法を用いてきたが、膜厚が数 nm 以上になると格子緩和が生じる問題があった[2]。そこで本研究では、厚膜領域でも bct 構造を安定化することを目的として、FeCo 薄膜に対して第 3、4 元素として V, C, N の同時添加を行った。ここでは bct 構造の安定性を評価するために、エピタキシャル成長が生じないアモルファス SiO₂ 基板を用いた。

実験方法

試料の成膜には、超高真空多元同時マグネトロンスパッタリング装置を用いた。アモルファス SiO₂ 基板の上に、Fe₅₀Co₅₀、(Fe_{0.4}Co_{0.6})₉₀V₁₀、(Fe_{0.4}Co_{0.6})₉₀V₅C₅、(Fe_{0.5}Co_{0.5})₈₉V₉N₂ を、基板温度 25~200°C、膜厚 40~100 nm で成膜した。結晶構造解析には Out-of-plane XRD を用いた。

実験結果

Fig.1 は、SiO₂ 基板の上に成膜した各試料の Out-of-plane XRD パターンである。Fe₅₀Co₅₀、(Fe_{0.4}Co_{0.6})₉₀V₁₀、(Fe_{0.4}Co_{0.6})₉₀V₅C₅ の 3 試料は、bcc FeCo(110)で同定される 45° 付近にのみシングルピークが観察される。(Fe_{0.4}Co_{0.6})₉₀V₅C₅ では、bcc FeCo(110)ピーク位置が僅かに低角側にシフトしているため、a 軸と c 軸の両方がバルク値よりも僅かに伸びていることが分かる。軸比は $c/a = 1.00$ と算出され、結晶構造は立方晶の bcc である。一方で(Fe_{0.5}Co_{0.5})₈₉V₉N₂ では、他の 3 試料とは異なり、bcc FeCo(110)ピークを挟むようにツインピークが観察される。格子定数は $a = 0.272$ nm、 $c = 0.310$ nm と算出された。これより軸比は $c/a = 1.14$ となり、結晶構造は bct と考えられる。以上より、V と N を同時添加された FeCo 薄膜では、下地層との格子ミスフィットの補助がない無配向状態でも、正方晶構造が安定に存在することがわかった。

参考文献

- [1] T. Burket et al., *Phys. Rev. Lett.*, **93**, 027203 (2003).
[2] 石尾俊二, 長谷川崇 et al., まぐね, **12**, 21-25 (2017). この研究は科研費若手 A (JP15H05518)、NEDO 未踏チャレンジ 2050、ASRC、東北大学金属材料研究所との共同研究(18K0062)の支援を受けた。

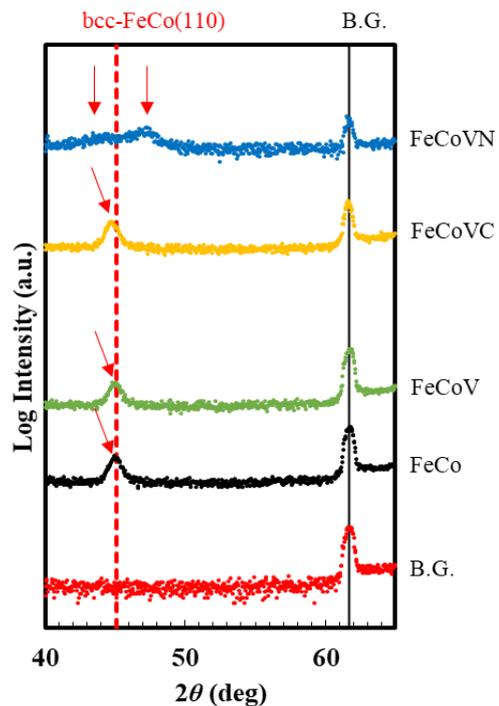


Fig.1 XRD patterns of Fe₅₀Co₅₀, (Fe_{0.4}Co_{0.6})₉₀V₁₀, (Fe_{0.4}Co_{0.6})₉₀V₅C₅, (Fe_{0.5}Co_{0.5})₈₉V₉N₂ films deposited on SiO₂ substrates.

めっき法により作製した Fe-Pt 厚膜磁石の磁気特性に 与える基板拡散の影響

大曲湧也, 本多純也, 古谷誠也, 森村隆夫, 柳井武志, 中野正基, 福永博俊 (長崎大学)

Effect of Cu-diffusion on hard magnetic properties of Fe-Pt thick-film magnets

prepared by electroplating methods

Y. Omagari, J. Honda, S. Furutani, T. Morimura, T. Yanai, M. Nakano, H. Fukunaga (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。本研究室ではこれまでに高い成膜速度および簡便な装置を特長とする電解めっき法を用いた Fe-Pt 系厚膜磁石に関して検討を行ってきた。その中で, Ta 基板上に成膜した保磁力 800 kA/m 程度の 20 μm 厚程度の厚膜磁石を実現した[1]。最近では, 基板を Ta 板から Cu 板へ変更することで大幅に表面平滑性が改善できることを示した[2]。Cu 基板への変更は表面平滑性の改善には有効であったものの, Ta 基板時と比較すると低い保磁力を示す傾向が得られていた。本稿では, 保磁力低減要因として熱処理時の Cu の拡散の影響を想定し, 各種実験を行っ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, アミド硫酸アンモニウム(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 Fe₅₀Pt₅₀ に調整した。陽極には Pt メッシュを, 陰極兼基板には Cu 板を用いた。浴温度 70°C, 電流密度 1 A/cm² 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 に保磁力の膜厚依存性を示す。Fig.1 より, 膜厚の増加に伴い保磁力が増加することが了解される。本実験では熱処理温度と熱処理時間を一定としたため, 膜厚が厚くなると Fe-Pt 相の体積に占める Cu が拡散した部分の体積割合が相対的に減少する。そのため, 膜厚が厚い膜ほど高保磁力を示したと考えられる。本点に関してより詳細な検討を行うため, 膜内の局所的な組成分析を行った。Fig.2 に熱処理後の Fe-Pt 膜の TEM 像を示す。Fig.2 より, 熱処理後の膜は数十 nm の微結晶から成る組織を持つことを確認できた。P 点の部分の組成分析を行ったところ, Fe が 43 at.%, Pt が 38 at.%, Cu が 19 at.%程度であり, 比較的多くの Cu が Fe-Pt 膜内へ拡散していることが確認された。Cu の拡散は硬磁気特性を劣化させるため, その抑制が優れた硬磁気特性の実現に重要であることがわかった。

参考文献

- [1] T. Yanai, K. Furutani *et al.*, *J. Appl. Phys.*, 117 (2015) #17A744.
[2] T. Yanai, J. Honda *et al.*, *AIP Advances*, 8 (2018) #056437.

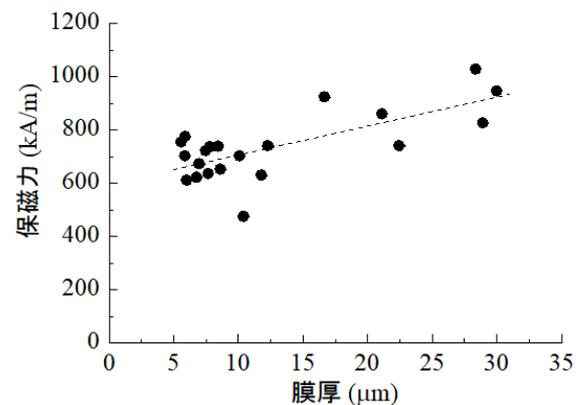


Fig.1 保磁力の膜厚依存性

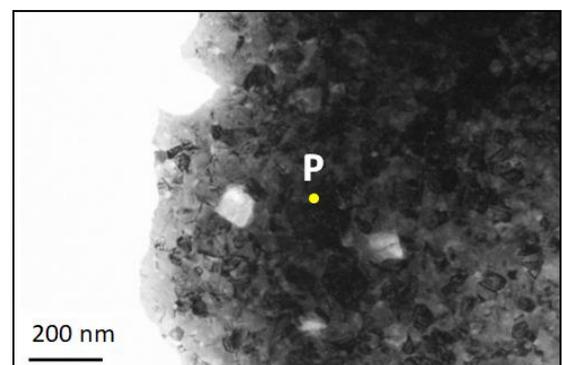


Fig.2 Fe-Pt 膜の TEM 像