

磁気表面プラズモン効果用 Mn-Zn-Fe-O 薄膜の熱処理過程の解析

黒岩海斗, 芦澤好人, 中川活二
(日本大学)

Analyses of annealing process of Mn-Zn-Fe-O thin films for magneto-plasmonic effect

Kaito Kuroiwa, Yoshito Ashizawa, and Katsuji Nakagawa
(Nihon Univ.)

はじめに

表面プラズモンの励起状態が外部磁界によって変化する磁気表面プラズモン効果¹⁾が確認されている。誘電性磁性体を用いる検討として、これまで酸化物磁性体であるフェライト $M\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Zn}$) 薄膜を用いた $\text{Au}/M\text{Fe}_2\text{O}_4$ 二層薄膜構造で磁気表面プラズモン効果が報告されている²⁾。弱磁界における大きな磁気表面プラズモン効果を実現するため、軟磁気特性に優れた酸化物強磁性体である Mn-Zn フェライト薄膜に着目した。良質な薄膜を作製する手法として Mn-Zn-Fe-O スパッタ薄膜に焼成を行ったが、その時の熱処理過程の各条件のわずかな変化により大きく異なる結晶配向の薄膜が作製された。そこで本研究では、より良質な薄膜作製のため熱処理過程の各条件で作製された薄膜の評価を行い、膜中の結晶状態遷移の解析を目的とする。

実験方法

試料は、RF マグネトロンスパッタリング法により SiO_2 基板上に成膜後に高真空赤外線ランプ加熱装置を用いて熱処理を施した。ターゲットには、 $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ を用いた。Mn-Zn-Fe-O 薄膜は、一旦チャンバを 2.6×10^{-3} Pa 以下まで排気後、スパッタ時 Ar ガス圧 0.4 Pa、投入電力 100 W の条件で、膜厚 50 nm 程度を成膜した。

熱処理過程を Fig. 1 に示す。大気中において 300°C で焼成後、一旦真空に引いた後、窒素を流入してから窒素中において 1100°C で焼成を行った。 1100°C 時の焼成時間 20 min 及び昇温時間 30 s を固定し、大気中焼成時間、真空引き時間、窒素流入時間を変化させた。作製された薄膜の結晶構造は X 線回折 (X-Ray Diffraction : XRD) 法を用いて評価し、磁気特性は振動試料型磁力計 (VSM) を用いて行った。

実験結果

窒素流入時間 t_N を 2 min および 10 min として焼成した薄膜の XRD プロファイルを図 2 に示す。 $t_N = 2$ min では Mn-Zn フェライト結晶粒の (3 1 1), (4 0 0), (3 3 3) 面からの回折線が観測された。一方、 $t_N = 10$ min では Mn-Zn フェライトの (4 0 0) 面に起因すると考えられる強い回折線が観測された。一方、Mn-Zn フェライト結晶では観測されない 41° 付近にも回折線が観測されている。そこで配向の変化や他の生成物を解析するために、各熱処理過程 (Fig. 1 中の 1~5) における構造解析を行った。Fig. 3 には $t_N = 2$ min において熱処理過程の各条件における XRD プロファイルを示す。 300°C の熱処理過程 1~3 では回折線が観測されなかったが、 1100°C の熱処理過程 4, 5 において Mn-Zn フェライト相からの回折線が観測された。以上より、形成する相や配向面が、結晶化温度以下での焼成条件により制御可能なことが示唆された。

参考文献

- 1) J. B. González-Díaz et al., *Phys. Rev. B*, **76**, 153402 (2007).
- 2) K. Narushima et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **55**, 07MC05 (2016).

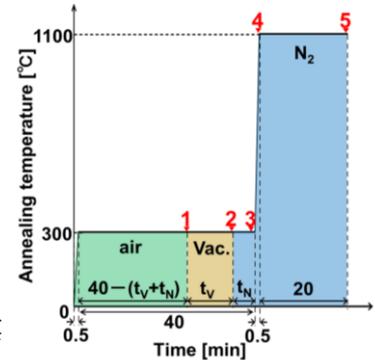


Fig. 1 Annealing process

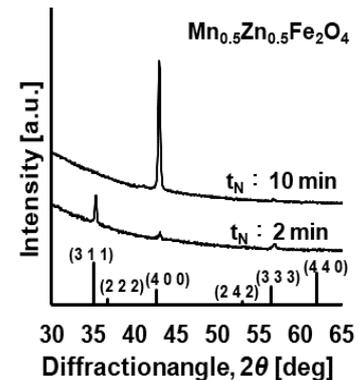


Fig. 2 XRD profiles for Mn-Zn-Fe-O thin films with different annealing time t_N , in N_2 atmosphere at 300°C .

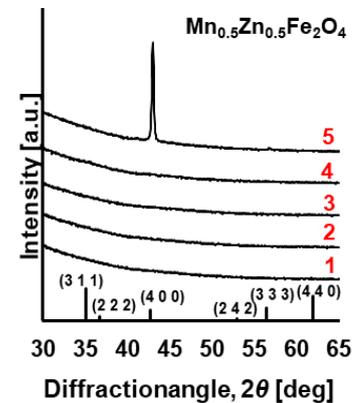


Fig. 3 XRD profiles for Mn-Zn-Fe-O thin films annealed at various conditions of the annealing process.

Fe-Si-Al ナノ結晶軟磁性合金の磁気特性

神山 望、松岡 孝、尾藤 輝夫*
(日本ケミコン株式会社、*秋田県立大学)

Soft Magnetic Properties of Fe-Si-Al Nano-crystalline Alloys
Nozomu Kamiyama, Takashi Matsuoka, Teruo Bitoh*
(Nippon Chemi-Con Corp., *Akita Prefect. Univ.)

緒言

Fe-Si-B-Nb-Cu 合金において、結晶粒径の微細化によって軟磁気特性が飛躍的に改善することが発見され既に実用化が広く進んでいる¹⁾。結晶粒径が微細化すると各結晶粒の結晶磁気異方性が平均化され全体として低減することから軟磁気特性が改善する。微細結晶は Si が固溶した α -Fe 相であり、その結晶磁気異方性はゼロではない²⁾。Fe-Si に Al を加えた合金は古くから研究され、組成と結晶磁気異方性定数 K_1 の関係が調べられており $K_1=0$ の組成が報告されている³⁾。筆者らは結晶磁気異方性を低減する目的で、Fe-Si の一部を Al で置換した組成で、液体急冷法によるアモルファス箔体から微結晶軟磁性材を試作した。結果、 $\text{Fe}_{67.5}\text{Si}_{15.5}\text{Al}_6\text{Nb}_3\text{B}_7\text{Cu}_1$ の組成の時に高い透磁率を示し、その時の結晶磁気異方性定数 K_1 がゼロに近いと考えられることを報告した⁴⁾。その後、上記組成を基に Fe と Si の組成比を変えた Fe-Si-Al ナノ結晶軟磁性材を試作り、熱処理時の保持温度と磁気特性の関係を評価したので報告する。

実験方法

原料を $\text{Fe}_{83-x}\text{Si}_x\text{Al}_6\text{Nb}_3\text{B}_7\text{Cu}_1$ ($x=15.5\sim 18.5$) の組成で秤量し、Ar 雰囲気中で溶解し母合金を作製した。これを液体急冷法により板厚 7~10 μm のアモルファス合金箔にし、巻回してトロイダル状の閉磁路コアに加工後、窒素雰囲気中で保持温度 520~590 $^{\circ}\text{C}$ の条件で熱処理して結晶化させた。磁気特性は、トロイダルコアを樹脂ケースに収納後、銅線を巻いて測定した。熱処理後の結晶相の構造は、XRD で確認した。磁歪は、トロイダルコアと同条件で熱処理した短冊状リボンを用いたひずみゲージ法で評価した。

結果

それぞれ $x=15.5$: 570 $^{\circ}\text{C}$ 、 $x=16.5$: 560 $^{\circ}\text{C}$ 、 $x=17.5$: 540 $^{\circ}\text{C}$ 、 $x=18.5$: 530 $^{\circ}\text{C}$ で透磁率が最大となり、Si 濃度が高いと透磁率が最大となる保持温度は低くなった (Fig.1)。 $x=16.5$ の磁歪は、550 $^{\circ}\text{C}$ 、560 $^{\circ}\text{C}$ = +1ppm、570 $^{\circ}\text{C}$ 、580 $^{\circ}\text{C}$ = -1 ppm であり、560~570 $^{\circ}\text{C}$ の間で正負が反転した。結晶化度は、550 $^{\circ}\text{C}$: 67.7% \rightarrow 580 $^{\circ}\text{C}$: 74.2% と保持温度が高いほど大きいことから、結晶相の体積変化が磁歪変化の原因と考えられる。 $x=16.5$ では、結晶相の格子定数は、550 $^{\circ}\text{C}$: 0.2845nm \rightarrow 580 $^{\circ}\text{C}$: 0.2843nm と保持温度が高いほど小さいことから、結晶相の Fe:Si:Al の比は保持温度により異なると考えられる。周囲温度によるインダクタンスの変化も保持温度で異なっており、結晶相の結晶磁気異方性定数 K_1 が異なる、すなわち結晶相の組成が異なると考えられる。以上より、Fe-Si-Al ナノ結晶軟磁性合金の磁気特性は、その構造によって異なり、磁気特性が最大となった保持温度では結晶磁気異方性定数 K_1 および磁歪が共にゼロ近傍となる構造であると推測される。また、母合金の Si 濃度が異なると同保持温度でも構造が異なるために、透磁率が最大となる保持温度が Si 濃度で異なると考えられる。

参考文献

- 1) G. Herzer, IEEE Trans. Magn., 25, 3327-3329 (1989)
- 2) S. Arajs, H. Chessin, D. S. Miller, J. App. Phys. 32, 857-859 (1961)
- 3) Zaimovsky, A. S., Selissky, I. P. J. Phys. (USSR) 4, 563-565 (1941)
- 4) 日本金属学会 2020 年秋季 第 167 回講演大会

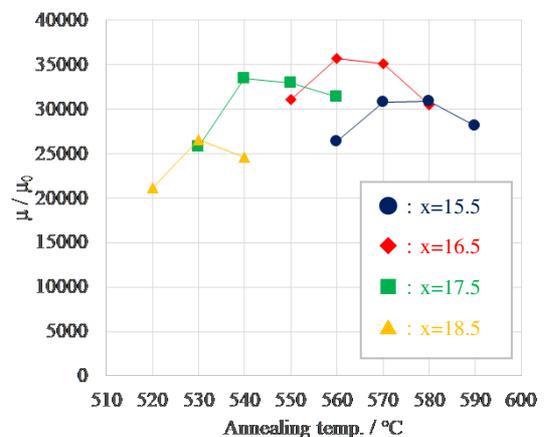


Fig.1 Annealing temperature dependence of permeability (100kHz) of $\text{Fe}_{83-x}\text{Si}_x\text{Al}_6\text{Nb}_3\text{B}_7\text{Cu}_1$

bcc 構造を持つ Fe-Co 合金単結晶膜の 磁歪特性に及ぼす熱処理の影響

秋田谷耀¹・芹澤伽那^{1,2}・大竹充¹・川井哲郎¹・二本正昭¹・桐野文良³・稲葉信幸⁴
(¹横浜国大, ²中央大, ³東京藝大, ⁴山形大)

Influence of Heat Treatment on the Magnetostrictive Property of Fe-Co Alloy Single-Crystal Films with bcc Structure

Teru Akitaya¹, Kana Serizawa^{1,2}, Mitsuru Ohtake¹, Tetsuroh Kawai¹, Masaaki Futamoto¹, Fumiyoshi Kirino³, Nobuyuki Inaba⁴
(¹Yokohama Nat. Univ., ²Chuo Univ., ³Tokyo Univ. Arts, ⁴Yamagata Univ.)

はじめに 大きな磁歪を示す軟磁性材料は、振動エネルギー・ハーベスタや力センサなどへの応用に向けて研究されている。逆磁歪効果による磁化回転には、磁歪定数 (λ) が大きいだけでなく、磁気異方性エネルギーも小さいことが必要である。また、コイル等で磁化回転を高感度に検出するためには、飽和磁束密度 (B_s) が高いことが望ましい。これらの要求を満たす材料として、近年、Co リッチ組成の Fe-Co 合金が注目されている¹⁻³。Fe-Co 合金は、35 at. % Co 付近で B_s が最大であり、40 at. % Co 付近で結晶磁気異方性エネルギーはほぼゼロとなる。そのため、Fe リッチ組成の Fe-Co 合金において大きな磁歪が得られれば、応用デバイスの特性向上が見込まれる。最近、我々は、VN(001)下地層上に 600 °C の高い成長温度で Fe₅₀Co₅₀(001)単結晶膜を形成し、 $\lambda_{100} = +300 \times 10^{-6}$ の飽和磁歪定数が得られることを報告した⁴。組成や熱処理法によっても、磁気異方性や磁歪が変化することが考えられる。本研究では、Co 組成を $x = 0 \sim 50$ at. % で変化させて Fe_{100-x}Co_x(001)単結晶膜を形成し、高温成長後の冷却速度を -600 °C/1.5~72 h ($\approx -400 \sim -8.3$ °C/h) で変化させた。そして、組成および冷却速度が構造、磁気異方性、磁歪に及ぼす影響を系統的に調べた。

実験方法 膜形成には、超高真空高周波マグネトロン・スパッタリング装置を用いた。MgO(001)単結晶基板の上に 600 °C の基板温度で 10 nm 厚の VN 下地層および 100 nm 厚の Fe_{100-x}Co_x膜を形成した。その後、製膜装置内で、速度を制御して室温まで冷却させた。構造解析には RHEED および XRD、表面起伏観察には AFM、磁化曲線測定には VSM を用いた。磁歪特性は、片持ち梁状の試料の面内方向に回転磁界を印加し、そり量をレーザー変位計で測定することにより評価した。

実験結果 Fig. 1 に高温成長後に異なる速度で冷却した Fe_{100-x}Co_x膜の λ_{100} を示す。いずれの冷却速度に対しても、Co 組成の増加に伴い、 λ_{100} は増大しており、例えば、 -600 °C/1.5 h で冷却した Fe, Fe₇₀Co₃₀, Fe₅₀Co₅₀膜の λ_{100} は、それぞれ、 $+20 \times 10^{-6}$, $+210 \times 10^{-6}$, $+300 \times 10^{-6}$ であった。また、Fe および Fe₇₀Co₃₀膜では、冷却速度を低下させても、 λ_{100} に大きな変化は見られなかったが、Fe₅₀Co₅₀膜では、冷却速度の低下に伴い λ_{100} が増加し、 -600 °C/72 h まで減速させると λ_{100} は $+360 \times 10^{-6}$ にまで向上した。当日は、組成と冷却速度の変化に伴う構造の変化と、磁気異方性と磁歪特性との対応関係についても議論する。

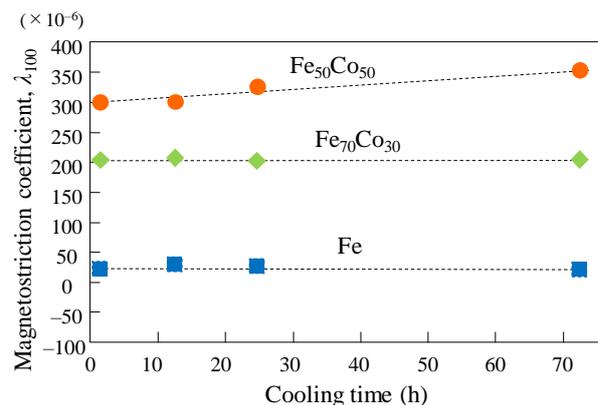


Fig. 1 Cooling time dependences of λ_{100} estimated for Fe_{100-x}Co_x films with different compositions.

1) D. Hunter *et al.*: *Nat. Commun.*, **2**, 518 (2011).

2) T. Yamazaki, T. Yamamoto, Y. Furuya, and W. Nakao: *Mech. Eng. J.*, **5**, 17-00569 (2018).

3) F. Narita: *Adv. Eng. Mater.*, **19**, 1600586 (2017).

4) 大竹充, 芹澤伽那, 川井哲郎, 二本正昭, 桐野文良, 稲葉信幸: 第43回日本磁気学会学術講演会概要集, p. 165 (2019).

磁気異方性を有する新規圧粉材料の磁気特性

末綱 倫浩、木内 宏彰、眞田 直幸
((株) 東芝 研究開発センター)

Magnetic properties of novel soft magnetic composite with magnetic anisotropy

T. Suetsuna, H. Kinouchi, and N. Sanada

(Corporate Research & Development Center, Toshiba Corporation)

はじめに

軟磁性材料は、モータ・発電機・変圧器や、電源用インダクタ・トランス等に幅広く適用されており、システムの小型化・高効率化のために軟磁性材料が果たす役割は非常に大きい。この時、軟磁性材料には、高飽和磁化、高透磁率、低鉄損等の特性が求められるが、高飽和磁化の磁性金属粒子を高密度に充填した圧粉材料はそれらの特性を満たす可能性のある有力な材料候補として注目されている。しかしながら、一般に、圧粉材料は鉄損が大きく、その低減が重要な課題となっている。我々は、鉄損を低減するために、磁気異方性を有する新規圧粉材料を開発した。本圧粉材料は扁平磁性金属粒子とバインダで構成されるが、扁平磁性金属粒子の組成を非晶質組成にし、扁平面内で磁気異方性を発現させる事によって、極めて低い鉄損を実現した。本研究では、その磁気特性について調査した。なお、圧粉材料は一般に磁束を三次元で制御する事が可能であるが、開発した圧粉材料は、含有する扁平磁性金属粒子の形状磁気異方性（扁平形状に起因）と、扁平面内に付与された磁気異方性から、更に優れた磁束の制御性を期待できるため、大きなポテンシャルを有する材料である。

実験方法および結果

まず、FeCoBSi 組成の非晶質薄帯を合成し、熱処理後に粉砕を行う事によって扁平磁性金属粒子を合成した。次に、合成した扁平磁性金属粒子をバインダと混合し、磁場中成型を行った後ホットプレス成型を行い、圧粉材料を合成した。その後、圧粉材料に磁場中熱処理を施す事によって、磁気異方性を有する圧粉材料を合成した。Fig. 1 に、磁場中熱処理前後での圧粉材料の保磁力変化を示す。Fig. 1 から、磁場中熱処理によって磁気異方性が付与され（容易軸方向と困難軸方向とで大きな保磁力差が生じた）、これに伴い、保磁力を大幅に低減できる事が分かった。Fig. 2 に、本研究で合成した圧粉材料（磁場中熱処理後）の容易軸方向の推定鉄損（1T・100Hz～1kHz 条件下）を示す。Fig. 2 から、本研究で合成した圧粉材料は、Fig. 1 の磁場中熱処理後の低保磁力特性を反映し、汎用圧粉材料や電磁鋼板と比べて、極めて低い鉄損を実現できる事が分かった。

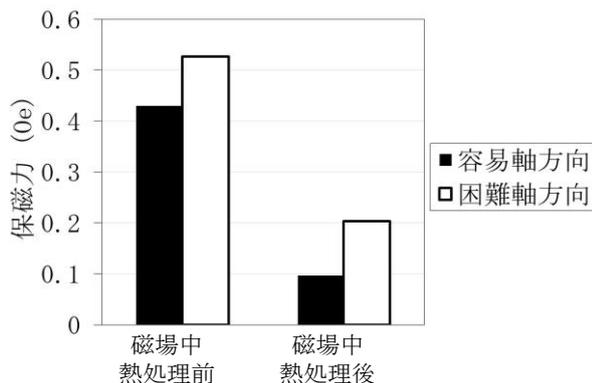


Fig. 1 磁場中熱処理前後での圧粉材料の保磁力変化

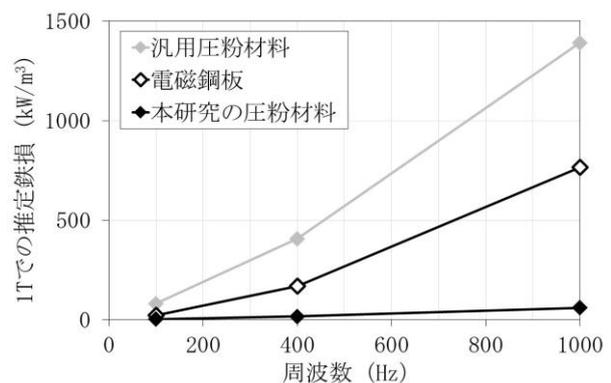


Fig. 2 本研究で合成した圧粉材料の容易軸方向の推定鉄損（1T・100Hz～1kHz 条件下）

参考文献

- 1) T. Suetsuna, H. Kinouchi, T. Kawamoto, and N. Sanada, *J. Magn. Mater.* **473** (2019) 416-421.

Fe-Co 基合金を搭載した振動発電デバイスの 発電特性におよぼすバイアス磁場の影響

藤枝 俊*、井上森平*、岡田 拓*、長内史也**、栢 修一郎**、石山和志**、
清野智史*、中川 貴*、山本孝夫*
(*阪大 工学研究科、**東北大 通研)

Influence of bias magnetic fields on performance of vibration power generator using Fe-Co based alloy
S. Fujieda*, S. Inoue*, T. Okada*, F. Osanai**, S. Hashi**, K. Ishiyama**,
S. Seino*, T. Nakagawa*, T. A. Yamamoto*
(*Graduate School of Engineering Osaka University, **RIEC Tohoku University)

背景

IoT 機器を駆動させるためのメンテナンスフリー小型電源として、応力印加により磁性体の磁気特性が変化する磁歪の逆効果（逆磁歪効果）を利用して身の回りの振動から発電する振動発電エネルギーハーベスティングが注目を集めている¹⁾。最新のユニモルフ U 字型振動発電デバイスでは、U 字型フレームに磁性体を貼り付けた状態でコイルを巻き付け、永久磁石でバイアス磁場を印加する (Fig. 1 参照)²⁾。自由端を振動させると磁性体に引張りおよび圧縮応力が加わり、逆磁歪効果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。優れた発電特性が得られる Fe-Ga 合金単結晶は振動発電用の逆磁歪材料としての応用が期待されるが^{3,4)}、実用的観点からは様々な材料の開発が望まれる。本研究では Fe-Ga 合金と比べて磁歪定数は小さいが飽和磁化が大きい Fe-Co 基合金に着目し、その振動発電特性におよぼすバイアス磁場の影響を評価した。

実験方法

多結晶の Fe-49 wt%Co-2 wt% V 合金の板状試料を U 字型フレームに貼り付けた後、巻き数 3638 ターンの空芯コイルを取り付けた。バイアス磁場を変化させるため、サイズが同じで表面磁束密度が異なる永久磁石を用いた。

実験結果

表面磁束密度 290 mT の永久磁石を用いた振動発電試験の結果を Fig. 2 に示す。この試験では、U 字型フレームの開口部が縮まるように自由端を 1 mm 変位させた反動でデバイスを自由減衰振動させた。開回路電圧は最初の振動で約 3 V の最大値を示した後、振動の減衰に伴い減少する。Faraday の法則に基づくと、この電圧は逆磁歪効果によりコイル内に約 0.19 T の磁束密度変化 (ΔB) が生じたことを意味する。異なる表面磁束密度の永久磁石を用いて同様の振動発電試験を行って評価した ΔB を Fig. 3 に示す。表面磁束密度の増大に伴い、 ΔB は大きくなること明らかになった。従って、Fe-Co 基合金を搭載した振動発電デバイスの発電特性の向上には、バイアス磁場の調整が効果的である。

参考文献

- 1) T. Ueno and S. Yamada, IEEE Trans. Magn., **47** (2011) 2407.
- 2) 上野, 日本 AEM 学会誌, **26** (2018) 185.
- 3) S. Fujieda et al., IEEE Trans. Magn., **50** (2014) 2505204.
- 4) 藤枝 他, 日本金属学会会報, **59** (2020) 10.

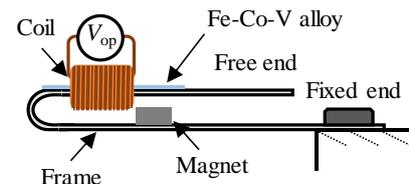


Fig. 1 Unimorph U-shaped vibration power generator.

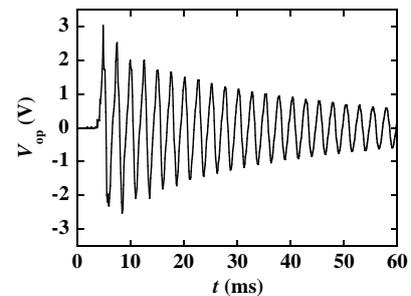


Fig. 2 Time response of open circuit voltage V_{op} .

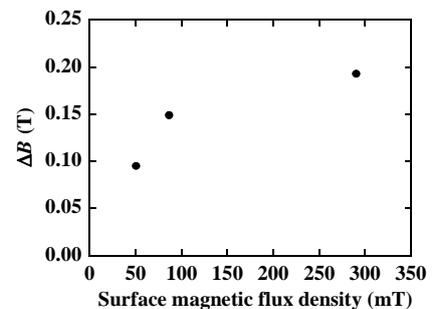


Fig. 3 Magnetic flux density change of core as a function of surface magnetic flux density of magnets.

強磁性形状記憶合金を利用した振動発電の基礎検討

小澤海斗, 栢修一郎, 石山和志
(東北大学 電気通信研究所)

Study of vibration power generation using ferromagnetic shape memory alloy

K. Ozawa, S. Hashi, K. Ishiyama
(RIEC, Tohoku University)

1. はじめに

近年、環境に存在する希薄なエネルギーを「収穫」して電力に変換する、環境発電技術を利用した発電デバイスが開発されており、これは小型電子機器など IoT デバイスの自立電源となりうる¹⁾。中でも、振動等の機械的な環境エネルギーも比較的大きな出力を得られることから、振動発電技術が特に低消費電力機器への電力供給源として期待が高まっている²⁾。本研究では、磁場により歪みが発生する強磁性形状記憶合金 (FSMA) を振動発電に使用することを提案する。Table 1 に各 FSMA の特徴をまとめた。この中で Fe-Mn-Al-Ni 系は加工性に優れ、超弾性を有する材料である。磁場誘起 (逆) マルテンサイト変態を起こし、母相は強磁性でマルテンサイト相は反強磁性とされている³⁾。したがって、母相の磁気モーメントの方向を揃えた状態で外部から応力を印加して応力により相変態を起こさせ、それに伴う磁化の差分を検出すれば電磁誘導により電力を取り出せる可能性がある。

そこで、本研究では強磁性形状記憶合金の応力誘起相変態を利用した振動発電デバイスの開発を目的として Fe-Mn-Al-Ni 系合金の磁気特性を検討する。

2. 実験方法

Fig. 1 には本研究における BH ループトレーサの装置構成を示す。短冊形状の試料に対して、応力無印加の状態と応力印加用治具を用いて外部から試料に応力を印加した状態でソレノイドコイル内に挿入し、0.1 Hz の正弦波交流磁界を印加すると、3000 ターンの検出コイルには試料内部の磁束の時間変化に伴う電圧が発生する。この電圧を DAQ デバイスにより取り込み、LabVIEW によるプログラムを用いて制御することで磁束密度を算出し、BH 曲線の測定が可能になる。

応力無印加時と応力印加時の磁束密度差を BH 曲線の測定結果から評価し、理論的な発電量を推定する。詳細は講演会で報告する。

Table 1. Characteristics of each FSMA

Alloy	Processability	Transition temperatures [K]	Strain mechanism
Ni-Mn-Ga	×	300~440	Twin deformation
Co-Ni-Al	△	~320	Twin deformation
Fe-Mn-Al-Ni	○	243	Magnetic field-invited transformation

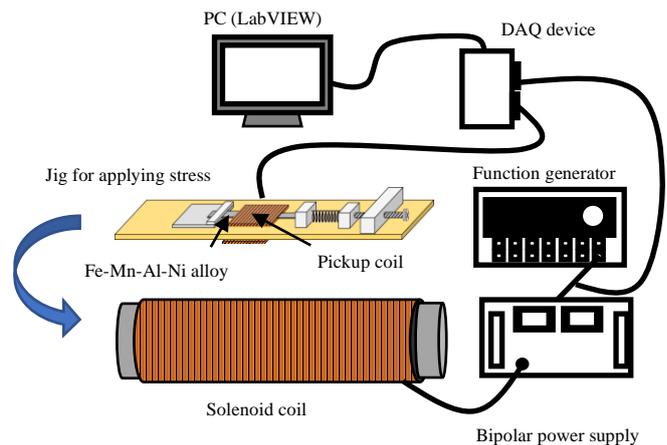


Fig. 1. Measurement system for BH loops

謝辞

試料提供ならびにご助言をいただいた東北大学大学院工学研究科金属フロンティア工学専攻員沼亮介教授、大森俊洋准教授、許晶助教に感謝する。

参考文献

- 1) K. Takeuchi: *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **67**, 334 (2016).
- 2) I. Kanno: *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **67**, 348 (2016).
- 3) T. Omori and R. Kainuma: *Materia Japan.*, **54**, 398 (2015).