

改良された2ステップ法で作製されたNd-Fe-B磁石膜の異方化に与える堆積温度効果

仲嶋飛向 (M1)¹、古澤阜平¹、内田徳之助¹、小池邦博¹、加藤宏朗¹、稲葉信幸¹、
板倉賢²、齋藤佑³、大久保晋³、太田仁³
山形大院理工¹、九大総理工²、神戸大分子フォトセ³

Effect of deposition temperature on anisotropy of Nd-Fe-B magnet films
made by modified two-step process

H. Nakajima (M1)¹, K. Furusawa (M2)¹, T. Uchida (M2)¹, K. Koike¹, H. Kato¹, N. Inaba¹,
M. Itakura², Y. Saito³, S. Okubo³, H. Ota³
Yamagata Univ.¹, Kyushu Univ.², Kobe Univ.³

はじめに 永久磁石では大きな最大エネルギー積(BH)_{max}が要求されている。この要請に対してハード磁性相のNd₂Fe₁₄B相とソフト磁性相のFe基合金相をナノスケールで交換結合させたナノコンポジット磁石^[1]が知られている。我々は急峻な界面を得るために低温基板で堆積した後にUHV環境で熱処理する2ステップアニール法を用いたNd₂Fe₁₄B/Mo/Fe系積層型ナノコンポジット磁石膜の研究^[2]を行っているが、*c*軸の配向状態に乱れがあることが課題となっていた。古澤等は、2ステップ法による150 nm厚のNd-Fe-B磁石膜の作製において、3Dシード層の導入とNd-Fe-B磁石膜の堆積温度 T_s の上昇(高温堆積温度:HDT)によって、Nd₂Fe₁₄B粒子の*c*軸の垂直配向状態を改善による垂直方向の保磁力の増大を報告している^[3]。断面TEM観察から、この膜は50 nm程度のNd₂Fe₁₄B粒子から構成されており、基板側のシード層上に接したNd₂Fe₁₄B粒子の一部には*c*軸が垂直配向したテクスチャが確認されているが、その上部の粒子の*c*軸配向状態に乱れがあり、課題となっていた。本研究では、断面TEMで観察されたNd₂Fe₁₄B粒子サイズに近い50 nmの膜厚のNd-Fe-B磁石膜を2ステップ法で作製し、その*c*軸配向状態と磁気特性に与えるNd-Fe-B膜の堆積温度効果を評価する。

実験方法 Mo(20 nm)/Nd-Fe-B(1 nm)/Nd-Fe-B(50 nm)/Mo(10 nm)薄膜はUHVスパッタ装置を用いてMgO(001)基板の上に堆積した。Nd-Fe-Bシードを1 nm厚として基板温度660°CでMo下地層上に形成後、堆積温度 $T_s = 300^\circ\text{C}$ (LDTと呼ぶ)または 450°C (HDTと呼ぶ)としてNd-Fe-B層を結晶化しない状態で堆積し、室温でMo層で保護した。この試料を結晶化させるために赤外レーザーアニール装置^[4]を用いた。アニール温度 T_a の範囲は、 $400^\circ\text{C} \leq T_a \leq 800^\circ\text{C}$ とした。磁化曲線をSQUIDとVSMを用いて測定した。結晶構造をXRDで評価し、膜表面形態をAFMで観察した。

実験結果 Fig. 1に $T_a = 700^\circ\text{C}$ でアニールしたLDT膜とHDT膜について100 kOe着磁して測定した膜面直(OOP)と膜面内(IP)の減磁曲線を示す。それぞれの試料のOOPとIP方向の残留磁化の差 ΔM_r は、LDT膜では-6emu/ccであり、HDT膜では+440 emu/ccと違いが見られた。また、XRD測定ではLDT膜に比べてHDT膜のNd₂Fe₁₄B(004)ピークの強度がわずかに大きくなっていった。よって堆積温度を上昇させたHDT効果として*c*軸の垂直配向分布が改善され、垂直磁気異方性の増大に寄与することが明らかとなった。

参考文献

- [1] R. Skomski and J. M. D. Coey, *Phys. Rev. B*, **48**, (1993) 15812.
[2] K. Kobayashi *et al.*, *J. Phys.: Conf. Ser.*, **903**, (2017) 012015.
[3] K. Furusawa *et al.*, Presented at JIM Autumn meeting, September 15, 2020.
[4] T. Uchida *et al.*, Presented at JIM Autumn meeting, September 15, 2020.

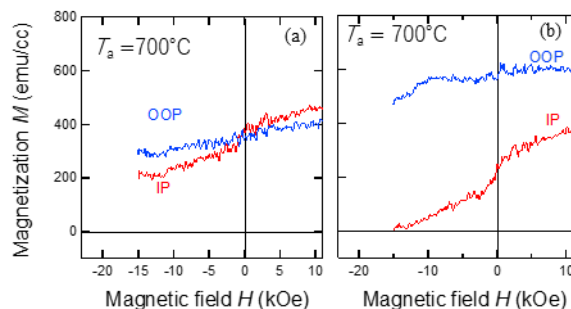


Fig.1 Demagnetization curves of (a) LDT and (b) HDT films annealed at 700°C . Directions of external magnetic field are out of plane of film (OOP) and in plane of film (IP).

Nd-Fe-B 系焼結磁石の加熱・加圧の複合効果による磁区構造変化

田村 紘大, 江口 徳彦, 森本 祐治, 竹澤 昌晃, 松本 紀久*
(九工大、*三菱電機)

Change in magnetic domain structure of Nd-Fe-B sintered magnets due to combined effect of heating and compressive stress

K. Tamura, N. Eguchi, Y. Morimoto, M. Takezawa, N. Matsumoto*
(Kyushu Inst. Tech., *Mitsubishi Electric Co.)

はじめに

本研究では、応力、熱、およびその複合負荷が Nd-Fe-B 系焼結磁石の結晶粒の磁区構造に与える影響を明らかにするため、加熱と加圧を同時に行うことのできる治具¹⁾を用いて、加熱のみによる変化箇所と加熱と加圧の複合による変化箇所を比較した。

実験方法

観察した試料を Table.1 に示す。寸法は 3 mm 角である。表面を鏡面研磨し保護膜として Ta 膜を 5 nm、反射防止膜として SiO₂ 膜を 409 nm(光源波長λの 3λ/4)成膜し、磁気 Kerr 効果顕微鏡を用いて試料表面中央部を観察した。熱のみと、熱と応力の複合の 2 種類の負荷について、50 kOe でのパルス着磁後と負荷の印加中、負荷からの解放後に磁区観察を行い、その変化を比較した。加圧は磁化容易軸と平行に 55 MPa の圧縮応力をかけて行い、加熱は試料下部から観察面が 100 °C になるように制御した。

なお、加熱実験により試料表面の磁石特性の劣化が起こることが分かったので、2 種類の負荷での観察は同仕様の異なる磁石を用いて行った。

実験結果と考察

Fig.1 が加熱のみ、Fig.2 が加熱と加圧の複合効果によって磁区構造が変化した結晶粒を示した磁区写真である。赤で塗りつぶした箇所は、熱や応力の負荷をかけたことにより磁化反転が起こり、減磁している結晶粒を示している。加熱のみによって磁区構造が変化した箇所数に対して、加熱と加圧の複合によって磁区構造が変化した箇所が多くなっているのが分かる。以上の結果をもとに次式で減磁率の評価を行なった。

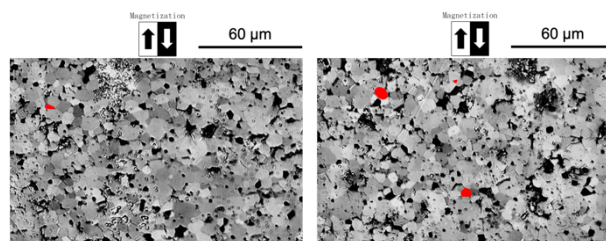
$$\text{減磁率(\%)} = 100 \times \frac{\text{変化箇所のピクセル数} \times 2}{\text{全体ピクセル数} - \text{傷ピクセル数}}$$

各負荷実験から撮影した計 12 視野の磁区画像から減磁率の平均値を算出したところ、熱のみによる負荷では 0.48 %、熱と応力による複合負荷では 2.77 %であった。

2 つの負荷実験結果を比較すると、加熱負荷と加圧負荷の複合効果によって減磁率が大きくなっている。ただし、負荷によって減磁する結晶粒の個数は観察視野によって異なるため、統計的に十分な観察視野数とする必要がある。最適な観察視野数について、現在検討中である。

Table.1 観察した試料

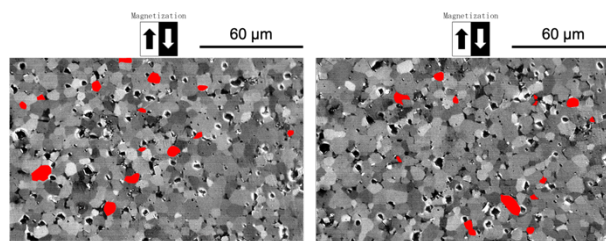
残留磁束密度 B_r (T)	保磁力 H_{cj} (kA/m)	備考
1.40~1.47	875~	Dy 添加なし



(視野 1)

(視野 2)

Fig.1 加熱のみによる変化箇所の例



(視野 1)

(視野 2)

Fig.2 加熱と加圧の複合による変化箇所の例

謝辞

この成果は国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託事業未来開拓プログラム「次世代自動車向け高効率モーター用磁性材料開発(JPNP14015)」の結果得られたものです。

参考文献

- 1) M. Takezawa, K. Fukushima, K. Morimoto, and N. Matsumoto: The 21st International Conference on Magnetism (ICM 2018), N8-06 (2018)

Nd-La-Ce-Fe-B 系 *d*-HDDR 異方性磁石粉末における 結晶粒のコアシェル構造と保磁力

○新保 遼、山崎 理央、三嶋 千里
(愛知製鋼)

Core-shell grain structure and coercivity in Nd-La-Ce-Fe-B magnetic powders prepared by *d*-HDDR process

○R. Shimbo, M. Yamazaki, C. Mishima
(Aichi Steel Corp.)

緒言

近年、磁石市場では希土類資源の中国への偏在による資源供給リスクを回避するため、Dy、Tb等の重希土類だけでなく、軽希土類のNdについても脱・省Nd化の流れが進んでいる。この市場動向から、Ndを置換する元素として、資源的リスクが低くかつ地金相場の安いLa、Ceが注目されているが、 $\text{La}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相および $\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相の異方性磁場が $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相よりも低いため、保磁力 H_{CJ} が低下してしまう。これに対し、Ndの一部をCeで置換しつつも、 H_{CJ} の低下を抑制する技術が報告された¹⁾。当該技術では液体の $\text{Nd}_{70}\text{Cu}_{30}$ をNd-Fe-B系熱間加工磁石に浸透熱処理し、 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相(R:希土類元素)の結晶粒の中心部(コア)よりも外郭部(シェル)でNdが濃化した組織を形成することによって、結晶粒表面からの磁化反転をしにくくし、 H_{CJ} の低下を抑制している(コアシェル技術)。一方、我々はNd-Fe-B系合金に対し、高温・減圧水素雰囲気下での不均化・再結合反応を利用した*d*(dynamic)-HDDR処理²⁾を施すことで、結晶粒子径が300nm程度と微細で、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相のc軸の結晶方位が一方向に揃った集合組織を有するNd-Fe-B系異方性磁石粉末を得る技術確立しているが、先述のコアシェル技術を用いた省Nd化は同磁石粉末にも適用可能と考えられる。そこで本研究では、*d*-HDDR異方性磁石粉末において、コアシェル構造の形成が H_{CJ} の低下抑制に及ぼす効果を評価するために、同磁石粉末のNdをLa、Ceで置換した場合の金属組織および磁気特性について調査した。

実験方法

ストリップキャスト法で作製した $\text{Nd}_{12.2}\text{Fe}_{\text{bal.}}\text{B}_{6.5}\text{Nb}_{0.2}$ 合金(alloy 1)、および、 $(\text{Nd}_{0.6}(\text{La}_{0.05}\text{Ce}_{0.95})_{0.4})_{12.5}\text{Fe}_{\text{bal.}}\text{B}_{6.5}\text{Nb}_{0.2}$ 合金(alloy 2)の2種類を準備し、各々に水素解砕処理を行った後、 $< 212 \mu\text{m}$ に分級した。次に、それぞれの原料粉末を780–840°C、水素圧力20–30kPaの不均化反応条件で*d*-HDDR処理を施した。その後、これらの粉末に6wt.%のNd-Cu-Al系合金の微粉末を混合したものを800–875°C、高真空中で浸透熱処理し、評価用の磁石粉末を作製した。得られた粉末の磁気特性はVSMで、組織はFE-SEMおよびSTEM-EDXで評価した。

実験結果

Fig. 1にalloy 2から作製した浸透熱処理後の粉末断面のEDX元素マッピング像を示す。結晶粒界近傍でCe濃度が低く、Nd濃度が高いことから、*d*-HDDR異方性磁石粉末においても先述のコアシェル構造が形成可能であることが分かった。Fig. 2に減磁曲線の比較を示す。alloy 1から作製した、La、Ceを含まずコアシェル構造を形成していない粉末では(a)の減磁曲線が得られた。(a)の減磁曲線およびNd、La、Ceの各 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相の異方性磁場と飽和磁気分極³⁻⁵⁾を元に、alloy 2の組成となるよう単純にLa、Ceで置換した場合の減磁曲線を見積もると、(b)の減磁曲線となり磁気特性の低下が予想される。これに対し、alloy 2から作製し浸透処理を施した、コアシェル構造を有する試料粉末で得られた減磁曲線を(c)に示す。(b)と(c)を比較すると、残留磁化 B_r がほぼ一致している一方で、 H_{CJ} は(b)の1160 $\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$ に対し、(c)では1260 $\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$ を示していることから、*d*-HDDR異方性磁石粉末においてもコアシェル構造の形成による H_{CJ} の低下抑制の効果が期待できることが分かった。

謝辞

本研究の一部は、トヨタ自動車株式会社先端材料技術部による技術支援の下で行われました。

参考文献

- 1) M. Ito *et al.*, *AIP Adv.*, **6** (2016) 056029.
- 2) 三嶋 千里ら, *日本応用磁気学会誌*, **24** (2000) 407.
- 3) R. Grössinger *et al.*, *J. Less-Common Met.*, **136** (1988) 367.
- 4) S. Hirose *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **59** (1986) 873.
- 5) R. Grössinger *et al.*, *J. Less-Common Met.*, **124** (1986) 165.

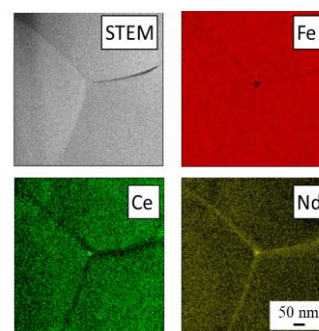


Fig. 1. STEM image and EDX elemental maps of magnetic powder after infiltrating process prepared from alloy 2.

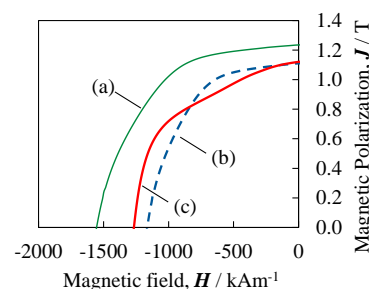


Fig. 2. Demagnetization curves of magnetic powder after infiltrating process. (a) Sample prepared from alloy 2. (b) Calculated curve for non-core-shell structure based on the elemental composition of alloy 2 and curve (a). (c) Sample prepared from alloy 1.

Nd-Fe-B 磁石の Dy 置換による保磁力増強効果 ---原子論的モデル解析---

西野正理¹、早坂太志¹、宮下精二^{2,1}

(¹ 物材機構、² 東大物性研)

Effect of Dy substitution on the coercivity in Nd-Fe-B magnets ---atomistic model analysis---

Masamichi Nishino¹, Hiroshi Hayasaka¹, and Seiji Miyashita^{2,1}

(¹NIMS, ²ISSP, Univ. of Tokyo)

イントロダクション

ネオジウム磁石 N-Fe-B は高い保磁力を持ち、モーターや発電機などに利用されている。このネオジウム磁石はジスプロシウム (Dy) 置換することで保磁力が増強されることが知られている。新規磁石材料設計には保磁力の機構解明が重要であるが、その機構は依然として未解明の部分が多く、Dy 置換による増強効果の機構もよく分かっていない[1]。これら保磁力機構の微視的なスケールからの解明には、原子論に基づくモデル化とそのダイナミクスの解析が必要である。我々は、連続体モデルによるマイクロマグネティクス計算とは異なる方法論、すなわち、結晶格子を反映し、第一原理計算から求めたミクロな磁気相互作用を考慮した原子論的スピンモデルを用いた方法論による保磁力解析を行ってきた。前回の講演では、表面の Nd 原子の磁気異方性が増加（修飾）した場合、保磁力に与える影響について報告した[2]。本講演では、表界面の Nd 原子が Dy 置換された時の保磁力に与える効果について発表する。

保磁力における Dy 置換の効果

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)方程式に熱揺らぎの効果を取り込んだ方法論 (Stochastic LLG 法[3]) をこの系に適用して解析を行った。原子論的モデルのミクロなパラメータは、主として第一原理計から見積もった値を用いている。図1のように(001)面の表面 Nd 層の n 層目までの Nd 原子を Dy 原子に置換した場合に保磁力に与える効果を調べた。真空表面の場合 (system A) とソフト磁性相と接触した界面が存在する場合 (system B) について、Dy 置換した層の深さ(n)および温度の保磁力への効果を調べた。室温付近では、表界面第一層(n=1)の置換では、保磁力増強は僅かだが、数層の置換では数割の増強が見られた。n=1 では表面 (界面) 核生成が起こるが、n が数層の場合は内部からの核生成に変化するため増強効果が強化されると考えられる。

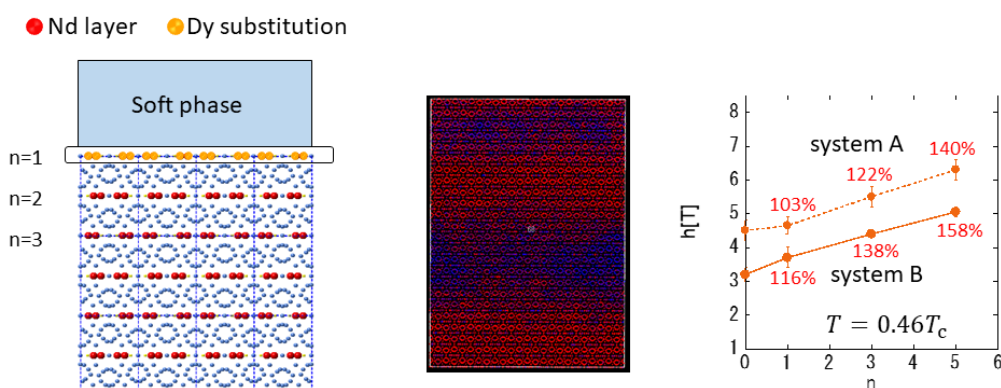


図1 (左) (001)面におけるnの定義、(中) 磁化反転の様子、(右) 室温付近でのnに対する保磁力の変化。

参考文献

- 1) S. Hirose, M. Nishino and S. Miyashita, Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol. 8, 013002 (2017).
- 2) M. Nishino, I. E. Uysal, and S. Miyashita, Phys. Rev. B 103, 014418 (2021).
- 3) M. Nishino, I. E. Uysal, T. Hinokihara, and S. Miyashita, Phys. Rev. B 102, 020413(R) (2020)

原子論的モデルによる Nd-Fe-B 磁石の保磁力の角度依存性解析

早坂太志¹、西野正理¹、宮下精二^{2,1}

(¹ 物材機構、² 東大物性研)

Study on angular dependent coercivity in Nd-Fe-B magnets by an atomistic model approach

Hiroshi Hayasaka¹, Masamichi Nishino¹, and Seiji Miyashita^{2,1}

(¹NIMS, ²ISSP, Univ. of Tokyo)

イントロダクション

ネオジウム磁石 Nd-Fe-B は重要な永久磁石であり、その高い保磁力のため、モーターや電子部品などに使用されている。しかし、保磁力の機構はよく理解されていないため、新規磁石材料設計にはその機構の解明が必須である。保磁力はグレインおよびグレインバウンダリーの性質に依存するため、表界面での核生成やデピンニング機構は保磁力発現に本質的である[1]。また、保磁力は外部磁場の角度にも依存するため、その角度依存性の機構を明らかにすることは重要である。ネオジウム磁石などにおいて、角度ゼロ度を基準として規格化された反転磁場が観察されているが、多くの物質で Stoner-Wohlfarth 型 (下に凸) や Kondorsky pinning 型 ($1/\cos\theta$ 型) からずれた角度依存性が示されている。我々は、保磁力機構の微視的なスケールからの解明をめざして原子論に基づくモデル化とそのダイナミクスの解析を行ってきた。この方法は、連続体モデルによるマイクロマグネティクス計算とは異なる方法であり、第一原理計算から求めたミクロな磁気相互作用を考慮し、結晶格子を反映した原子論的スピンモデルを基礎とする。本研究では、この方法論を用いて保磁力の角度依存性および温度依存性の解析を行った。

角度依存保磁力

原子論的モデルを基礎として Hard-soft-hard 磁石のプロトタイプモデル[2]を構築し (図 1)、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) 方程式に熱揺らぎの効果を取り込んだ方法論 (Stochastic LLG 法[3]) を適用して解析を行った。まず、異方的 Heisenberg model に対して、hard 磁石相および soft 磁石相の磁気パラメータを様々に変化させて核生成磁場、ピンニング磁場の角度依存性を調べ、その一般的な性質を解析した。その結果をもとに Nd₂Fe₁₄B 磁石の原子論的モデルに対しても臨界磁場の角度依存性の定量的評価を行った。温度効果により臨界磁場の大きさは減少し、下に凸性が増す傾向がある。ソフト磁石相の磁気相互作用や磁化が大きいほど、角度が大きいところで増加率が増える傾向があり、ソフト磁石相の磁気異方性やソフト磁石相を挟んだ隣のハード磁石相の性質は角度依存性にあまり効かないことなどが分かった (図 1)。その詳細について報告する。

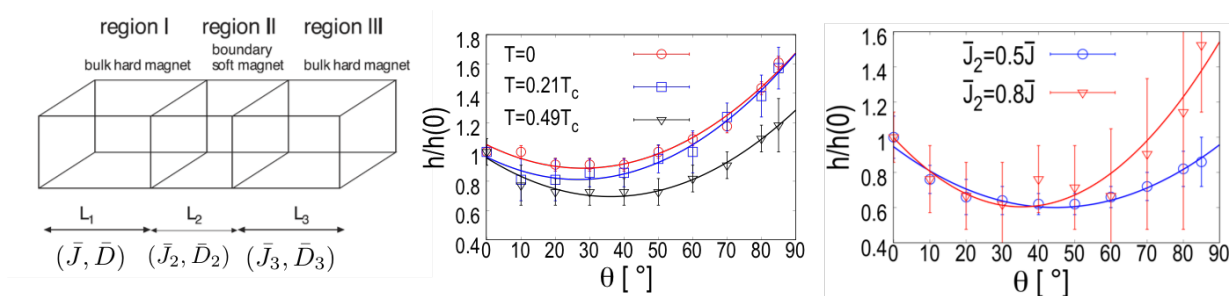


図1 (左) Hard-soft-hard 磁石のプロトタイプモデル、ピンニング磁場の角度依存性に対する、(中) 異方的 Heisenberg model における温度効果、(右) Nd₂Fe₁₄B 磁石モデルにおけるソフト磁石相の磁気相互作用の効果。

参考文献

- 1) S. Hirose, M. Nishino and S. Miyashita, Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol. 8, 013002 (2017).
- 2) I. E. Uysal, M. Nishino, and S. Miyashita, Phys. Rev. B 101, 094421 (2020).
- 3) M. Nishino and S. Miyashita, Phys. Rev. B 91, 134411 (2015).

六方晶フェライト $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$ で発現する

ヘリカル磁性の回転角に関する研究

丸山健一¹, 田中誠也¹, 内海重宜¹

鬼柳亮嗣², 中尾朗子³, 森山健太郎³, 石川喜久³

(¹ 公立諏訪東京理科大学大学院, ² 日本原子力研究開発機構, ³ 一般財団法人総合科学研究機構)

Study on turn angle of helimagnetism appearing in hexagonal ferrite $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$

K. Maruyama¹, S. Tanaka¹, S. Utsumi¹

R. Kiyanagi², A. Nakao³, K. Moriyama³, Y. Ishikawa³

(¹ Suwa Univ. of Sci, ² J-PARC Center, Japan Atomic Energy Agency,

³ Comprehensive Research Organization for Science and Society)

はじめに

M型六方晶フェライト $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ に非磁性イオン Sc^{3+} を添加した $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$ では、磁気モーメントが角度配列したヘリカル磁性が発現する。我々はこれまでに、中性子回折および磁化測定により $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$ の温度 T -Sc 濃度 x の磁気相図を作製した。 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$ のヘリカル回転角 ϕ_0 は、温度 T と Sc 濃度 x に依存して顕著に変化する。本研究の目的は、中性子回折により $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$ で発現するヘリカル回転角 ϕ_0 の温度 T および Sc 濃度 x の依存性を明らかにすることである。

実験方法

試料としてフラックス法により育成した Sc 濃度 $x=0, 0.0576, 0.704, 0.735, 0.884, 0.112, 0.128, 0.153, 0.189, 0.193$ の $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$ 単結晶を用いた。J-PARC の材料・生命科学実験施設 (MLF) の BL18 に設置された TOF-Laue 単結晶中性子回折計 SENJU を用いて、様々な温度で中性子回折測定を行った。温度変化は 0.5 K/min の速度で行った。

実験結果

Sc 濃度 $x \geq 0.0704$ 結晶では、(00 l) 中性子回折パターンに $l=2(n \pm \delta)$ で指数付けされる磁気衛星反射が観測された。ここで、 δ は磁気衛星反射の非整合性を表し $0-0.5$ である。例えば $x=0.153$ 結晶の場合、測定温度全体 ($<296 \text{ K}$) にわたって磁気衛星反射が観測されヘリカル磁性を取ることが示唆された。一方、 $x=0.193$ 結晶の場合、 $\delta=0.5$ の磁気散乱ピークと磁気衛星反射が $<296 \text{ K}$ で観測された。ヘリカル回転角 ϕ_0 は、 $\phi_0=2\pi\delta$ の関係から計算できる。Fig.1 に各 Sc 濃度 x 結晶におけるヘリカル回転角 ϕ_0 の温度依存を示す。同じ Sc 濃度では温度上昇に伴い ϕ_0 は減少する傾向を示し、 $90-110^\circ$ で 0 になる閾値があることが示唆された。また、同温度では Sc 濃度が高いほど ϕ_0 は増加し $x=0.193$ で 180° に到達し、アンチフェロ成分を持つ磁性へと変化することが分かった。

謝辞

中性子回折実験は、J-PARC の MLF のユーザープログラム (課題番号 2018B0073, 2019A0211, 2019B0098, 2020A0034) の下で行われた。

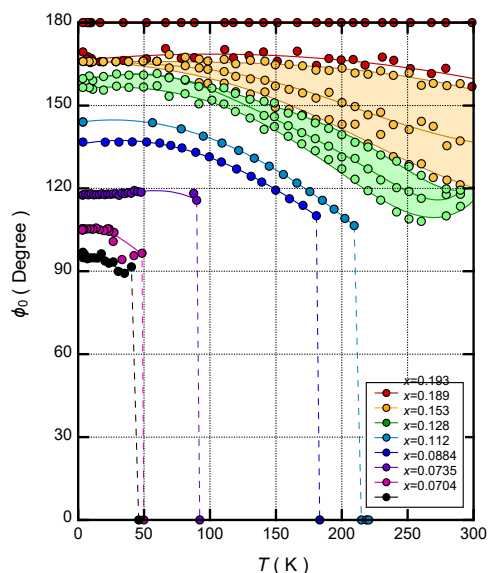


Fig. 1 Temperature dependence of ϕ_0 of the helix for each x -crystal.

第一原理計算による La-Co 共置換 M 型フェライトの Co サイト選択性の検証

小林龍哉¹、和氣剛¹、太田寛人²、池野豪一³、田畑吉計¹、中村裕之¹
(京都大¹、同志社大²、大阪府立大³)

Verification of Co site preference of La-Co-substituted M-type ferrite by first-principles calculation

R. Kobayashi¹, T. Waki¹, H. Ohta², H. Ikeno³, Y. Tabata¹, H. Nakamura¹

(Kyoto Univ.¹, Doshisha Univ.², Osaka Prefecture Univ.³)

1. 緒言

M 型フェライト($A\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$, $A = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}, \dots$)は、その価格優位性や化学的安定性から一般に広く使われている永久磁石材料である。La-Co 共置換 M 型フェライト($A_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-y}\text{Co}_y\text{O}_{19}$)は、わずかな置換により保磁力が 20% 程度向上し、高性能フェライト磁石としてモーター用途に用いられている。保磁力の向上は、 Co^{2+} による母材の一軸磁気異方性の向上によるが、近年の研究において、一軸磁気異方性の向上に寄与するのは 5 種類の Fe^{3+} サイト ($2a$, $2b$, $4f_1$, $4f_2$, $12k$) のうち、四面体配位の $4f_1$ サイトに入った Co^{2+} だけであることが明らかになった²⁾。また、Co 置換量が同程度にあるにもかかわらず、Sr-La-Co 系よりも Ca-La-Co 系の方が、保磁力が大きい³⁾。その違いは、 Co^{2+} のサイト占有率の違いによるものと考えられる。そこで本研究では、第一原理計算を用いて Co 置換 M 型フェライトの Co^{2+} 置換サイトに依存したエネルギーを比較し、A サイト原子の違いによる Co^{2+} のサイト選択性を検証した。

2. 計算方法

5 つの Fe^{3+} サイトそれぞれについて Co 置換した M 型フェライトの全エネルギーを、密度汎関数法に基づく第一原理計算により求めた。計算には平面波基底と Projector Augmented Wave 法を用いた第一原理計算コード VASP⁴⁾を用いた。 $A\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ($A = \text{Sr}, \text{Ca}$) の単位胞から $2 \times 2 \times 1$ の超構造を作成し、その中の Fe 原子一つを Co 原子に置換したものを置換体とした。Co を 2 価にするために超構造単位胞あたり電子を 1 個追加し、原子位置のみ構造緩和して計算を行った。 k -mesh は $2 \times 2 \times 1$ 、エネルギーカットオフは 400 eV とした。また、交換相関汎関数は HSE06 を用いた。

3. 結果と考察

DFT 計算によると、 Co^{2+} が $4f_1$ サイトを占有する場合が最安定となることが判明した。 $4f_1$ サイトを置換したときのエネルギーとの差 $\Delta E (= E - E(4f_1))$ は、 $2b$ 、 $4f_2$ サイトでは 1000 meV 程度と非常に大きく、 Co^{2+} はこれらのサイトをほぼ占有しないと考えられ、実験結果とよく符合する。 $2a$ 、 $12k$ サイトでの ΔE は、 $A = \text{Sr}$ に比べ、 $A = \text{Ca}$ では上昇しており、同じ Co^{2+} 濃度において、 $A = \text{Ca}$ では $A = \text{Sr}$ よりも多くの Co^{2+} が $4f_1$ サイトに置換されると示唆される。そのため、同じ Co^{2+} 濃度で Co^{2+} がより多く $4f_1$ サイトを占める $A = \text{Ca}$ の方が $A = \text{Sr}$ よりも一軸磁気異方性が向上し、Sr-La-Co 系よりも Ca-La-Co 系の方がより保磁力が大きいことが説明される。

ΔE (meV)	$2a$	$2b$	$4f_1$	$4f_2$	$12k$
$A = \text{Sr}$	29.5	839.5	0	817.9	138.5
$A = \text{Ca}$	43.1	1627.7	0	945.3	173.6

参考文献

- 1) K. Iida et al., J. Magn. Soc. Jan. **23**, 1093 (1999)
- 2) H. Nakamura et al., J. Phys.: Mater. **2**, 015007 (2019)
- 3) Y. Kobayashi et al., JJSPM **55**, 541 (2008)
- 4) G. Kresse and J. Furthmüller, Vienna *Ab-initio* Simulation Package, University of Wien, 2001

XAFS 測定による $\text{Cu}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ の局所構造解析

中川貴、久松美佑、藤枝俊、清野智史、山本孝夫
(大阪大学)

Local structure analysis of $\text{Cu}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ by XAFS measurement

Takashi Nakagawa, Miyu Hisamatsu, Shun Fujieda, Satoshi Seino, Takao A. Yamamoto
(Osaka Univ.)

はじめに

CoFe_2O_4 薄膜を基板との格子不整合によって歪ませると、磁気弾性効果により保磁力が大きく増大することが知られている¹⁾。そこで我々は Co^{2+} を Cu^{2+} で部分置換をすれば、ヤン・テラー効果に起因する歪みでバルク体でも保磁力を高められると考え、一般的な固相反応法で $\text{Cu}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ を合成した。その結果、置換量 x が $x < 0.6$ で立方晶の単相が、 $x > 0.7$ で正方晶の単相が得られ、 $x = 0.6 \sim 0.7$ で二相が共存することがわかった。また、Co を含有する正方晶単相の組成では CoFe_2O_4 よりも高い保磁力を示すことを明らかにした²⁾。しかし、各イオンがどのサイトにどれぐらい占有しているのか、また、イオン周辺の酸素の配置が歪んでいるのかなどは分かってはいない。そこで、単相で得られた $\text{Cu}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ の Cu、Co、Fe の K 吸収端 XAFS 測定を行い、サイト占有率や局所構造を解析した。

実験方法

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 Cu_2O 、 CoO を $x = 0.0, 0.5, 0.8, 1.0$ となるように秤量し、ボールミルで混合後、空气中 950°C で 10 時間焼成した。得られた試料を XRD、VSM で測定し、以前の試料と特性が変わらないことを確認した。得られた $\text{Cu}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ の Cu、Co、Fe の K 吸収端 XAFS 測定は、あいちシンクロトロン光センターのビームライン BL11S2 で透過法により行った。

実験結果

XANES スペクトルによりどの組成でも Fe は +3 価、Co および Cu は +2 価であることがわかった。EXAFS 解析の結果、Co と Cu とともに A サイトの占有率は低く B サイトを占有する傾向があり、Cu の方がより B サイトに入りやすいことがわかった。各金属原子と B サイトの 6 個の酸素との原子間距離を右図に示す。 $x = 0$ では、Co も Fe も B サイトの酸素は正八面体となっている。一方で、 $x = 0.5$ の試料は XRD では立方晶の単相であり、Co と Fe の B サイトは正八面体であった。これに対し、Cu の周りの酸素の原子間距離は c 面内の 4 つと c 軸方向の 2 つとは異なり、ヤン・テラー効果により c 軸方向に伸びた状態であることがわかった。Cu の置換量を 0.8 にすると、Co も Fe も正八面体がやや変形することが示唆された。すべて Cu で置換した場合 ($x = 1.0$) は、Fe の周囲の酸素のうち c 軸方向の 2 つとの原子間距離は伸び、Cu と同様に変形していることがわかった。また、Cu の置換量が増加するにつれて、Cu 周囲の正方晶歪が大きくなっていることが示された。

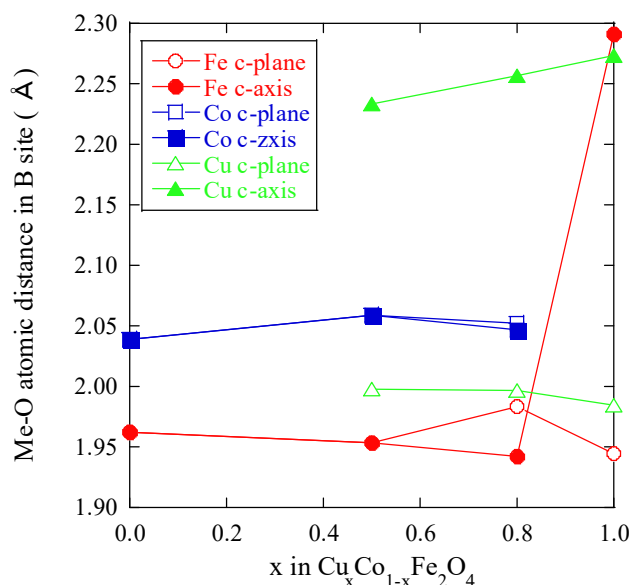


Fig. Atomic distance from metal to oxygen in B site determined by EXAFS analysis.

参考文献

- 1) H. Onoda, H. Sukegawa, E. Kita, H. Yanagihara, IEEE Trans. Magn. **54** (2018) 2502104.
- 2) M. Hisamatsu, S. Fujieda, S. Seino, T. Nakagawa, T. A. Yamamoto, IEEE Trans. Magn. **57** (2021) 2100804.

Mn_xCoFe_{2-x}O₄ のヤーン・テラー効果による結晶歪みと磁気特性の変化

柏木春穂、藤枝俊、清野智史、中川貴
大阪大学 大学院工学研究科

Crystal distortion due to Jahn-Teller effect and change in magnetic properties of Mn_xCoFe_{2-x}O₄

H. Kashiwagi, S. Fujieda, S. Seino, T. Nakagawa
Graduate School of Engineering, Osaka University

はじめに

CoFe₂O₄ 薄膜を基板との格子不整合によって歪ませると、磁気弾性効果により磁気異方性が增大する¹⁾。また、基板を用いずに歪みを導入するため、CoFe₂O₄ 微粒子の Co を Mn で部分置換してヤーン・テラー効果に起因する格子歪みを誘起すると磁気異方性が增大し、それに伴って保磁力も増加する²⁾。バルク状態の Mn_xCoFe_{2-x}O₄ においても同様の効果が期待される。そこで、本研究では、固相法で作製した Mn_xCoFe_{2-x}O₄ のヤーン・テラー効果に起因する格子歪みと磁気特性の変化を明らかにする。

実験方法

α-Fe₂O₃、Mn₂O₃ および CoO 粉末を出発原料として用いた。混合粉をペレット化したのち、900 °C の大気雰囲気下で 50 時間保持し、固相反応法によりバルク状態の Mn_xCoFe_{2-x}O₄ を作製した。結晶構造を調べるため、Cu-Kα 線での X 線回折測定を行った。磁化測定は振動試料型磁力計を用いた。

実験結果

Mn_xCoFe_{2-x}O₄ の X 線回折パターンを Fig. 1 に示す。x = 0.0 および 1.0 の試料において立方晶の回折パターンが見られた。また、x = 2.0 の試料においては正方晶の回折パターンが見られた。いずれも単相の試料であった。一方、中間組成である x = 1.6 の試料において、立方晶および正方晶の回折パターンが同時に表れた。すべての組成において、立方晶と正方晶以外の異相は見られなかった。X 線回折パターンから算出した格子定数の Mn 置換量依存性を Fig. 2 に示す。立方晶相において、x の変化による a 軸の格子定数の変化は小さかった。一方、正方晶相においては a 軸および b 軸が縮小し、c 軸は伸長した。この正方歪み c/a は、立方晶と正方晶の二相共存状態である x = 1.2 より徐々に増大し、x = 2.0 で最大値 1.15 を示した。この歪みは Co を Mn で部分置換したことで生じたヤーン・テラー効果に起因する。また、磁化測定の結果より、x = 1.6 の試料は、立方晶単相を示す x = 0.0 と比較して大きな保磁力を示した。つまり、バルク状態においても、保磁力の増加はヤーン・テラー効果に起因する格子歪みと密接に関係することが明らかになった。

参考文献

- 1) H. Onoda et al., *IEEE Trans. Magn.* **54** (2018) 2502104
- 2) S. Yamada et al., *IEEE Trans. Magn.* **56** (2020) 6702618

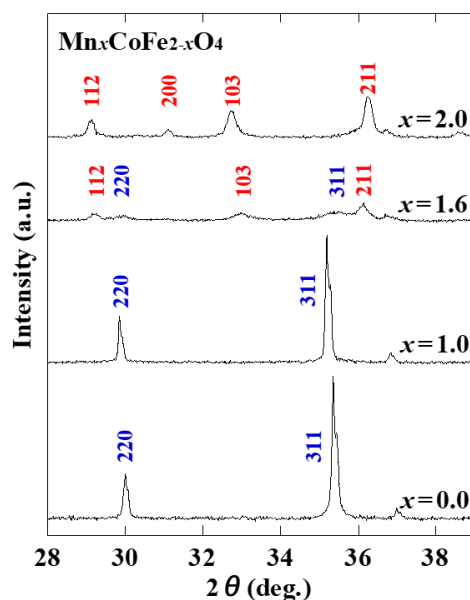


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of Mn_xCoFe_{2-x}O₄ with x = 0.0, 1.0, 1.6 and 2.0.

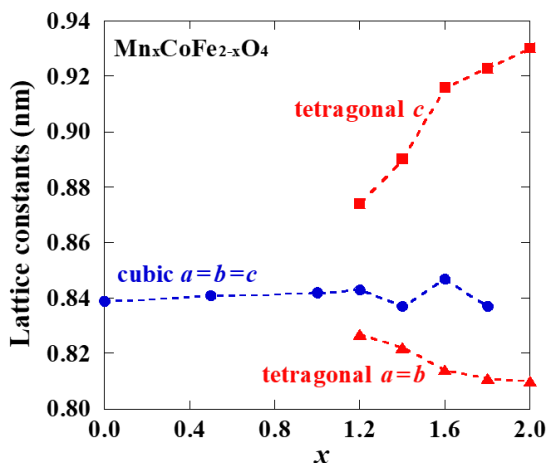


Fig. 2 Mn concentration x dependence of lattice constants.

Zr_{11.5}Fe₅₃Si_{35.5} 組成の新規ハード磁性化合物

山本 浩之, 上田 和浩, 北川 功
(日立製作所 研究開発グループ)

Novel hard magnetic compound with Zr_{11.5}Fe₅₃Si_{35.5} composition.

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

研究背景

xEV 等の電動化アプリケーションの拡大に伴い高性能希土類磁石のニーズが高まる中、将来の希土類元素の供給量不足の懸念から、希土類レス・希土類フリーの新磁石化合物探索も重要な研究である。Zr-Fe-Si の三元系では多数の三元化合物が報告されており¹⁾、最近では ThMn₁₂ 構造の ZrFe₁₀Si₂ 相や²⁾、六方晶 Zr(Fe,Si)₂ ラーベス相が高い磁気異方性を有することが報告されている³⁾。本研究ではこのように多元化合物の出現が期待される Zr-Fe-Si の三元系に着目し、新たな希土類フリー化合物の発見を目的に材料探索実験を行った。

実験方法

本研究では、Fig. 1 の三元組成プロットに示すように、Fe : 35~80mol% の組成範囲で合計 45 試料を作製した。合金試料は Ar 雰囲気中のアーク溶解を用いて作製した。得られた合金を管状炉に導入し、200 Pa の Ar ガスフロー雰囲気において 1050°C × 24h の熱処理を実施した。熱処理後の合金試料を破砕し、数 mm サイズの小片を樹脂含浸・研磨した後、SEM と極 Kerr 顕微鏡により組織観察を実施した。また、合金試料を 75μm 以下の粉末状に粉砕し、それを用いて VSM と熱磁気天秤による磁気特性評価および XRD による結晶構造評価を行った。さらに詳細な結晶構造評価として TEM を用いた電子線回折評価を行った。

実験結果

Fig.2 に典型的な試料の特性評価結果を示す。Fig.2(a)(b) より合金中にメイズ状の磁区模様を示す領域が確認され、Zr : 11.5 at%、Fe : 53.0 at%、Si : 35.5 at% 組成のハード磁性相 (相 X) が存在すると判った。この合金の磁気特性は Fig.2(c) に示すように保磁力のあるヒステリシス曲線を示し、熱磁気天秤の測定から相 X の T_c は 260°C であると判った。また、相 X に相当する XRD ピークパターン (Fig.2(d) 赤矢印) は、既存データベースに登録されている粉末 XRD パターンでは整合できなかった。そこで合金中から FIB で抽出した微小結晶を電子線回折で分析した結果、相 X は直方晶系と判明し、過去に報告のない新規磁性化合物と結論付けた。

参考文献

- 1) C.P. Wang et. al., Journal of Phase Equilibria and Diffusion, Vol. 34, No.4, 277 (2013).
- 2) A.M. Gabay et. al., Journal of Alloys and Compounds, 657, 5, 133 (2016).
- 3) D. Goll et al, Physica Status Solidi - Rapid Research Letter, 12, 1700221 (2017).

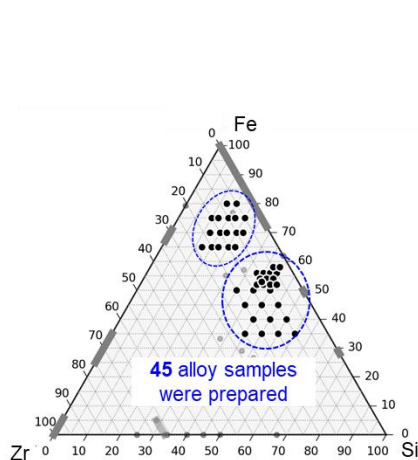


Fig.1. 作製した合金試料の組成 (仕込み組成)

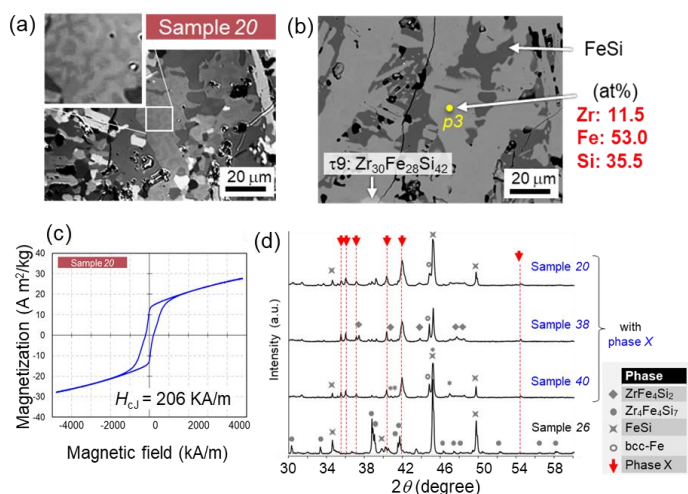


Fig.2. 典型試料の(a)極 Kerr 顕微鏡像、(b)BSE 像と EDX 分析、(c)M-H 曲線、(d)XRD パターン