強磁性超弾性合金を用いた振動発電の基礎検討

小澤海斗, 枦修一郎, 石山和志 (東北大学 電気通信研究所) Study of vibration power generation using ferromagnetic superelastic 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¹⁾を利用した発電 デバイスが開発されている。本研究では振動発電に 着目し、超弾性合金の応力による相変態を発電に利 用する新方式²⁾を提案してきた。Fe-Mn-Al-Ni系合金 は母相が強磁性でマルテンサイト相が反強磁性³⁾で あるため、応力による相変態で磁性・非磁性が変化 する。この変化をコイルで検出すれば電力を取り出 せる可能性がある。我々はこれまでにFe-Mn-Al-Ni 系合金の磁気特性を測定した結果、応力印加時に磁 化変化は得られた²⁾が、変態が誘起される臨界応力 には及ばず、非磁性相を誘起できなかった。

そこで本報告では、応力誘起相変態を利用した振 動発電の実現に向け、Fe-Mn-Al-Ni 系合金の材料特 性を検討した結果を述べる。

2. 実験方法

短冊形状にしたFe-Mn-Al-Ni単結晶合金の磁気特 性は、強力な圧縮応力を印加できるように改良した 治具を用いて、BHループトレーサにより測定した。 また、短冊状試料に対して圧縮応力印加により座屈 変形させた箇所と、応力無印加の箇所をそれぞれナ イタールで約2分間エッチングし、エタノールで約5 分間超音波洗浄したのち組織観察を行った。

3. 実験結果

Fig. 1にFe-Mn-Al-Ni単結晶合金に対し、圧縮応力 を印加した際のBH曲線を示す。約600 MPaの応力印 加時では磁束密度が約0.1 Tとなり、完全に非磁性に はならなかったが、応力無印加時との磁束密度差を 得た。さらに、除荷により磁化がおおよそ元に戻る ことも確認し、応力誘起による磁化変化を示した。 Fig. 2 (a) (b)にはFe-Mn-Al-Ni合金の光学顕微鏡写真 を示す。Fig. 2 (a)は母相であるが、単結晶のため結 晶粒界は観察されない。Fig. 2 (b) は座屈変形させた 箇所の組織である。起伏と幅を持つプレートが見ら れ、組織の観点でも応力誘起マルテンサイトを確認



Fig. 1. Changes of B-H curve under applied compressive Stress



(a) Parent phase(b) Martensite phaseFig. 2. Optical micrograph of Fe-Mn-Al-Ni alloy

した。今後は、相変態時の合金の磁気特性と組織、 結晶構造などを関連付けて評価する予定である。

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、貝沼亮 介教授、大森俊洋准教授、許皛助教に感謝する。

<u>参考文献</u>

- K. Takeuchi: J. Surf. Finish. Soc. Jpn., 67, 334 (2016).
- K. Ozawa, S. Hashi and K. Ishiyama: "Study of vibration power generation using ferromagnetic shape memory alloy," *Annual Meeting Record I.E.E. Japan.*, (2021.3), p.107.
- T. Omori and R. Kainuma: *Materia Japan.*, 54, 398 (2015).

振動発電デバイスに搭載した方向性電磁鋼板の磁束密度変化

藤枝 俊*、岡田 拓*、枦 修一郎**、石山和志***、鈴木 茂****、 清野智史*、中川 貴*、山本孝夫* (*阪大 工学研究科、**東北学院大 工学部、***東北大 通研、 ****東北大 マイクロシステム融合研究開発センター⁴)

Magnetic flux density change of grain-oriented electromagnetic steel on vibration power generation device S. Fujieda^{*}, T. Okada^{*}, S. Hashi^{**}, K. Ishiyama^{***}, S. Suzuki^{****}, S. Seino^{*}, T. Nakagawa^{*}, T. A. Yamamoto^{*} (*Graduate School of Engineering, Osaka Univ.*, Faculty of Engineering, Tohoku Gakuin Univ.**, RIEC, Tohoku Univ.***, μSIC, Tohoku Univ.***)

はじめに

逆磁歪効果と呼ばれる磁歪の逆効果を利用した振動発電は、身辺で発生する振動を電気エネルギーに変換するエナジーハーベスティング技術として注目されている。Fe-Ga 合金単結晶を搭載した振動発電デバイスは、逆磁歪効果による大きな磁束密度変化に起因して優れた発電特性を示す¹⁾。 用途拡大に向けてデバイスの大型化による発電特性の大幅な向上が期待されるが²⁾、Fe-Ga 合金単結晶の大型化は研究開発の段階である³⁾。このような状況で、最近、Fe-Si 合金単結晶でも逆磁歪効果により大きな磁束密度変化が得られることが報告された⁴⁾。本研究では、大型化に対応可能な方向性電磁鋼板と呼ばれる圧延方向に<100> 配向した Fe-Si 合金多結晶を振動発電デバイスに搭載して、その磁束密度変化を評価した。

実験方法

ユニモルフU字型の振動発電デバイスを用いて振動発電試験を行った(Fig. 1(a)参照)。圧延方向 と長手方向が平行になるように長さ16 mm および幅4 mm の板状に切り出した厚さ0.35mmの方向 性電磁鋼板を鉄製のU字型フレームに張り付けた後、巻き数3638 ターンの空芯コイルを取り付け た。また、永久磁石を用いてバイアス磁場を印加した。

実験結果

Fig. 1(a)に振動発電試験の模式図を示す。この試験では、 デバイスの片端を加振機に固定して機械共振周波数近傍の 108 Hz で強制的に振動させた。この際、他端の振幅Δd をレ ーザー変位計で計測し、Δd = 2 mm となるように重りおよび 加速度を調整した。バイアス磁場を変化させるために異な る表面磁束の永久磁石を用いて上述の振動発電試験を行っ た。開回路電圧の表面磁束依存性を Fig. 1(b)に示す。表面磁 束の増大に伴い、開回路電圧は上昇し、約 3.5 V の極大値を 示した。この最適化したバイアス磁場において、鉄製フレ ームの発電への影響を考慮して方向性電磁鋼板に生じる磁 束密度変化を Faraday の法則に基づいて求めた結果、約 0.65 T に達することが明らかになった。従って、方向性電磁鋼板 の大型デバイスへの応用が期待される。

参考文献

- 1) S. Fujieda et al., IEEE Trans. Magn., 50 (2014) 2505204.
- 2) 上野敏幸, 日本金属学会会報 まてりあ 59 (2020) 6.
- 3) 南部十輝他, 日本金属学会会報 まてりあ 56 (2017) 27.
- 4) F. Osanai et al., Proc. 24th Soft Mag. Mater. Conf., (2019) P-071.



Fig. 1 (a) Schematic illustration of setup to measure vibration power generation properties. (b) Peak-to-peak value of open circuit voltage V_{p-p} as a function of surface magnetic flux of magnets.

ナノ結晶軟磁性材料の高磁歪化に向けた合金設計

佐野光哉¹⁾、冨田龍也²⁾、岡智絵美¹⁾、櫻井淳平¹⁾、山崎貴大¹⁾、秦誠一¹⁾ (¹⁾名古屋大、²⁾株式会社東北マグネットインスティテュート) Design of nanocrystalline soft magnetic material with large magnetostriction K. Sano¹⁾, T. Tomita²⁾, C. Oka¹⁾, J. Sakurai¹⁾, T. Yamazaki¹⁾, S. Hata¹⁾ (¹⁾Nagoya Univ., ²⁾Tohoku Magnet Institute Co., Ltd.)

<u>はじめに</u>

磁歪式振動ハーベスタは、Beyond 5G の IoT デバイスの自立電源として常時モニタリング、材料診断 技術などへの応用が期待される。デバイスの小形化に向けて出力の向上が求められており、そのために は高磁歪と高磁化率を併せ持つ材料が必要であるが、これらの特性を両立する単相材料は存在しない。 そこで本研究では、高磁化率を示す NANOMET[®] (Fe-Si-B-P-Cu-C) 軟磁性合金¹⁾をベースにしたナノ結 晶分散アモルファス磁歪合金を提案し、結晶構造、磁気、磁歪特性に対する AI 添加効果を紹介する。

<u>実験方法</u>

薄膜サンプルは、Fe-Si-B-P-Cu-C 合金と Al 単体の 2 つのターゲットを用いて、高周波マグネトロンス パッタリング法によって Si 基板上に成膜した。サンプルの組成は、(Fe-Si-B-P-Cu-C)_{100-x}Al_x (x = 0, 3, 7 at%)であった。また成膜したサンプルは、赤外線ランプ加熱装置を用いて 250, 450, 650°C で 1 分間加 熱した。さらに磁場中熱処理による影響²⁾を調べるため、熱処理時に磁場を印加したサンプルも作製し た。磁歪は光てこ法を用いて測定し、磁化曲線は振動試料形磁力計を用いて測定した。

<u>実験結果</u>

Fig.1(a)に示すように、磁化率は熱処理温度の上昇に伴い減少し、磁場の印加に伴い急激に増加した。 前者はアモルファス母相からの不純物相の析出に起因し、後者は磁場によるα-Feナノ結晶の配向による ものであると考えられる。Fig.1(b)に示すように、磁歪による変位量は450°C以上の熱処理によって減 少し、磁場の印加によっても減少した。前者はX線回折の結果からナノ結晶化によるものであり、後者 は磁場中熱処理による残留伸びの存在による磁歪変位量の伸びしろの減少に起因すると考察した。また、 250°C で磁場中で熱処理したサンプルで、比較的高い磁化率と磁歪が得られた。本研究は、新しい磁歪 合金を用いた振動ハーベスタの開発に貢献するものであると考えている。



Fig. 1 (a) Magnetic susceptibility and (b) magnetostrictive cantilever displacement dependence on annealing temperature and magnetic field for an (Fe-Si-B-P-Cu-C)_{100-x}Al_x (x = 7 at%) thin films.

参考文献

- 1) A. Makino, H. Men, T. Kubota, K. Yubuta, and A. Inoue: IEEE Trans. Magn. 45, 10 (2009)
- 2) Ming Liu, Zhi Wang, Yan-chao Xu, Ming Yue, J. Appl. Phys. 117, 17B729 (2015)

ナノ結晶磁性体における局所的磁歪効果

塚原宙^{1,2}、今村裕志²、三俣千春³、鈴木清策⁴、小野寛太^{1,5} (¹高エネ研,²産総研,³物材機構,⁴モナッシュ大学,⁵大阪大学)

Effects of local magnetostriction in nanocrystalline soft magnetic materials

H. Tsukahara^{1,2}, H. Imamura², C. Mitsumata³, K. Suzuki⁴, K. Ono^{1,5}

¹High Energy Accelerator Research Organization (KEK), Tsukuba, Ibaraki 305-0801, Japan

²National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Tsukuba, Ibaraki, 305-8568, Japan

³National Institute for Materials Science (NIMS), Tsukuba 305-0047, Japan

⁴Monash University, Clayton, VIC 3800, Australia

⁵Osaka University, Osaka 565-0871, Japan

はじめに

軟磁性材料はモーターやインダクタなどのデバイスに必要不可欠な部品である。デバイス内では交流磁場が発 生し、軟磁性材料の磁化応答が遅延するとエネルギー損失が発生するため、デバイスの性能を低下させる。高 周波領域ではエネルギー損失は古典渦損および異常渦損に支配される。ナノ結晶軟磁性体は結晶粒径を10 nm 程度まで減少させる事により低保磁力を実現した優れた軟磁性材料であり、また電気抵抗が高いために古典 渦損も小さい。よって、さらなる高エネルギー効率化には異常渦損の減少が必要となる。我々は異常渦損の 原因として磁歪に着目し、ナノ結晶磁性体における磁歪分布を明らかにし、磁歪が磁壁移動に及ぼす影響を 明らかにした。

計算方法

図 1(a) に示されるシミュレーションモデルを使用した。シミュレーションモデルの大きさは 2048×2048×2 nm³ であり、平均粒径 12.7 nm の結晶粒で分割されている。結晶粒の結晶軸はランダムに配向しており、立方対称を

考えた。磁区構造は単純なストライプ構造を仮定し、ナノ結 晶磁性体における磁歪分布を計算した。ナノ結晶では磁歪定 数および異方性定数以外は α -Fe のパラメータを使用した。 シミュレーションでは磁歪定数を $\lambda_{100} = 20.0 \times 10^{-5}, \lambda_{111} =$ -7.22×10^{-5} と α -Fe よりも大きくし、磁壁移動に対する 磁歪の効果を顕著化した。また結晶磁気異方性を無視した。

計算結果

結晶粒毎に結晶軸の向きが異なるため、磁化が同じ向きを 向いていても磁歪は異なる。そのため結晶粒界面では応力 が発生し、更に結晶粒を歪ませる。完全に磁化が配向した 場合、 α -Feの磁歪定数を使用すると、計算された磁化の方 向の平均磁歪は -9.9×10^{-6} であり、結晶粒毎に独立した 磁歪の足し合わせである $-4.4 \times 10^{-6} (2/5\lambda_{100} + 3/5\lambda_{111})$ よりも実験値 -8.9×10^{-6} に近くなる。このナノ結晶磁性 体における内部応力の存在は磁歪分布を不均一にする。図 1(b) にストライプ磁区構造における歪分布を記載する。歪 は不均一であり結晶粒内部においても変化する。この局所 的に大きな歪は磁壁運動に影響を与え異常渦損を上昇させ る。本発表では平均磁歪が消失する条件や磁歪定数による 磁壁移動の変化について議論する。

謝辞

本研究はトヨタ自動車との共同研究で実施され、シミュレー ションは東北大のスーパーコンピューター MASAMUNE-IMR を使用して行われた。



Fig 1: (a) Simulation model of this study. (b)Color map of strain in NSMM $_{\circ}$

電解めっき法により形成した Fe-Co 合金膜の構造と磁気・磁歪特性

中村優太¹・明田俊祐¹・近藤輝¹・大竹充¹・川井哲郎¹・二本正昭¹・桐野文良²・稲葉信幸³ (¹横浜国大,²東京藝大,³山形大)

Structural, Magnetic, and Magnetostrictive Properties of Fe-Co Alloy Films Prepared by Electroplating Yuta Nakamura¹, Shunsuke Aketa¹, Hikaru Kondo¹, Mitsuru Ohtake¹,

Tetsuroh Kawai¹, Masaaki Futamoto¹, Fumiyoshi Kirino², Nobuyuki Inaba³

(¹Yokohama Nat. Univ., ²Tokyo Univ. Arts, ³Yamagata Univ.)

はじめに Fe-Co 合金は大きな飽和磁化を示す代表的な軟磁性材料であり、その膜は磁気センサや磁気ヘッドなどのデバイスで用いられている.また、Fe-Co 合金は 10⁻⁴ オーダーの比較的大きな磁歪を持つことが知られており、近年、磁歪材料としても注目されつつある.応用目的によってはマイクロメーターオーダーの 膜厚が要求され、そのような場合、めっき法による膜形成が有効である.これまで、種々のめっき条件が構造や磁気特性に及ぼす影響が調べられている¹⁻²⁾.本研究では、電解めっき法により、浴組成、浴温度、電流 密度などの条件を系統的に変化させて、Fe-Co 膜を形成し、構造、磁気、磁歪特性を調べた.

実験方法パドルによる撹拌機能を備えた電解めっき 装置を用いた.定電流源を用い,陽極は Fe 板,陰極は Cu 基板とすることにより,Cu 基板上に膜形成を行った. めっき浴の典型的な成分と濃度を Table 1 に示す.クエ ン酸(C₆H₈O₇・H₂O)をベースとした浴に,硫酸鉄(II) 七水和物(FeSO₄・7H₂O)と硫酸コバルト(II)七水和物 (CoSO₄・7H₂O)を加え,比率を変えることにより,膜 組成を変化させた.構造解析にはX線回折装置,磁化曲 線測定には試料振動型磁力計を用いた.磁歪特性は片持 ち梁状にした試料に面内磁界を印加し,その時のそり量 を干渉計で測定することにより評価した.

ChemicalsConcentration (mol/L) $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 0.2 (1-x) $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ 0.2 xNaCl0.85 $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ 0.05

0.02

Table 1Bath compositions.



C7H4NNaO3S·5H2O

Fig. 1 Dependences of Co concentration in bath on saturation magnetization and coercivity of electroplated Fe-Co film.

磁歪特性やめっき条件を系統的に変化させた場合の膜特性を詳細に議論する.

- 1) T. Yokoshima, K. Imai, T. Hiraiwa and T. Osaka: IEEE Trans. Magn., 40, 2332 (2004).
- 2) T. Yanai, K. Mieda, J. Kaji, R. Tanaka, A. Yamashita, T. Morimura, M. Nakano, and H. Fukunaga: *AIP Adv.*, **10**, 055001 (2020).

高純度 Fe 薄帯における構造と磁気特性の熱処理による影響

遠藤恭,馬小童,梅津理恵,宮崎孝道,三上慎太郎*,平城智博*(東北大学,*東邦亜鉛(株))

Influence of Annealing Temperature on Structure and Magnetic Properties of Pure Fe Ribbons

Y. Endo, X. Ma, R. Umetsu, T. Miyazaki, S. Mikami*, T. Hiraki* (Tohoku Univ., *TOHO ZINC Co., Ltd.) はじめに

Fe 系および Co 系アモルファス合金薄帯は,高飽和磁束密度,高透磁率,低磁歪,低損失など優れ た磁気特性を有している.このことから,これらの薄帯を用いて,低損失電力用変圧器などエネル ギー高効率な環境負荷軽減型デバイスへの応用開発が精力的に行われている.また,デバイスの更 なる省エネ化・高周波化に向けて,既存の薄帯よりも飽和磁束密度(飽和磁化)が高くかつ高周波 損失の低い新規の軟磁性合金薄帯の研究開発も進められている.本研究では,圧延加工を施すこと により,従来のアモルファス合金薄帯に比べてより薄い膜厚を実現した高純度 Fe 薄帯に着目し, それらの薄帯における構造と磁気特性の熱処理による効果について検討した.

実験方法

圧延加工した 5,10 および 30 μm 厚の高純度 Fe 薄帯を,石英ガラス管に真空封入し 1273~1573 K で 三時間保持して熱処理を施した.熱処理前後の高純度 Fe 薄帯における結晶構造は XRD および EBSD を用いて評価した.また,磁気特性は VSM,フェライトヨーク法による透磁率測定装置,独自に 開発した薄帯磁歪装置¹⁾を用いて評価した.

結果および考察

逆極点図マップ(図1)からわかるように、熱処理温度 の増加にともない、結晶方位は〈100〉優先配向(//ND) からランダム配向となった.また、粒組織は熱処理に より圧延から微粒へ, さらに粗粒へと変化した. これ らの結果から、高純度 Fe 薄帯の構造は、圧延による、 (100) 配向から粗粒によるランダム配向へ変化してい ることがわかった. 図2は5 μm 厚の高純度 Fe 薄帯に おける飽和磁化(4πM_s)の熱処理温度による変化である. 4πM。は熱処理の影響を受けずほぼ一定となり, Feのバ ルク値(2.16 T)とほぼ一致している. この結果は熱処理 による Fe 酸化物や Fe 窒化物などの合金形成が起こっ ていないことを意味している. また, 図 3 は熱処理温 度の異なる 5 μm 厚の高純度 Fe 薄帯における透磁率の 周波数特性である. 透磁率は, 熱処理温度に依存せず, MHz 付近までほとんど変化せず,損失が抑制されてい るものと考えられる. また, MHz 以上の周波数帯では 透磁率は減少するものの,その値は Fe 系アモルファス 合金薄帯に比べて高くなった.この結果は、高純度 Fe 薄帯が新規の環境負荷軽減型デバイスへ応用できるこ とを示唆している.

謝辞

本研究の一部は,科研費挑戦的萌芽 (JP19K21952)のの 補助と,東北大学 CSRN,東北大学 CSIS,東北大学 CIES および ASRC の支援のものと行われた.

参考文献 1) YE et al., DIGESTS of 42th Conf. Magn. 279 (2018). permeability for 5-um thick Fe ribbons with



FIG. 1. Inverse pole figure map of 5-um thick pure Fe ribbons with various annealing temp..



FIG. 2. Change in saturation magnetization of 5-um thick Fe ribbons with annealing temp..



FIG. 3. Frequency dependence of relative permeability for 5-um thick Fe ribbons with various annealing temp..

液体急冷法および冷間圧延により作製された純鉄箔の磁気特性

棚瀬純平, 上村卓也*, 土田英治* 竹内恒博, 藤崎敬介 (豊田工業大学大学院, *丸嘉工業株式会社)

Magnetic characteristics of pure iron thin film manufactured by planer flow casting and cold rolling process

J. Tanase, T. Uemura*, E. Tsuchida*, T. Takeuchi, K. Fujisaki

(Toyota Technological Institute, *Maruyoshi CO., LTD.)

1. はじめに

半導体デバイスのスイッチ動作を用いた電力変換技術は今日の省エネルギー社会において不可欠な技術で あり、装置はさらなる小型・軽量化が望まれている.その解決方法の一つであるスイッチング周波数の増加 は、コンデンサやインダクタといった受動素子の小型化を可能にする手法であるが、インダクタの磁心材料 である軟磁性材料では透磁率の低下や鉄損が増加するといった課題がある.小型化の観点から重要である高 飽和磁化を有する金属系軟磁性材料では、MHz帯域における渦電流を抑制するためには数 μm 以下の厚さで あることが必要となる.¹⁾本稿は、高飽和磁化かつ低コストである鉄を用いて、量産性に優れた液体急冷法お よび冷間圧延により作製した純鉄数 μm 厚金属箔について報告するものである.

2. 実験方法

冷間圧延用薄帯の作製には液体急冷装置(日新技研)を用いた.真空中で材料を誘導加熱により溶解させ、 回転ドラムに溶湯を吹き付けることにより薄帯を得た.この薄帯を冷間圧延機により厚さが数 µm 程度とな るまで圧延した. 箔の磁気特性は BH アナライザ SY-956 単板試験機(岩通計測)を用いて計測した.この際, 空隙の補償は空芯コイルに発生する誘導電圧の値を用いて行った.

3. 試作結果と交流磁気特性

液体急冷法による薄帯作製では、原料に 99.99 %の純鉄を用い、チャンバー内を 3×10⁻² Pa まで真空引き後、誘導加熱により純鉄を溶解、Ar 雰囲気中にて 2000 rpm で回転する銅製ドラムに射出圧 1.4 kg/cm² にて溶湯を射出することで薄帯を得た.得られた薄帯は厚さが 30 µm 程度であり、表面に光沢があり、折り曲げも可能である.また、圧延するために十分な長さを持っている.この薄帯を 0.5 mm/sの圧延速度で適度に圧下しながら圧延することで、最小で厚さ 2.5 µm の箔を得た.このときの加工率は 92 %程度であった.液体急冷法により得た薄帯と圧延後の箔を Fig.1 に示す.また、単板試験により測定した箔の 1 kHz 正弦波励磁における動的磁化曲線を Fig.2 に示す.磁化曲線から 10,000 A/m の印可磁界にて磁化が 1.5 T 程度であることから膜面方向には[110]軸もしくは[111]軸を有する結晶が配向していると予想される.²⁾ この箔の集合組織や高周波における磁気特性などは、後日報告する予定である.



Fig.1 Appearances of pure iron thin films (a) before cold rolling, (b) after cold rolling (2.9 µm thickness) 参考文献





- 1) 島田寛、「磁性材料-物性・工学的特性と測定法」,講談社サイエンティフィク,1999
- 2) 太田恵造, 「磁気工学の基礎Ⅱ」, 共立出版, 1973

Fe 系微細結晶材料の磁場中熱処理による磁気特性及び信頼性

佐久間 穂崇、矢澤 翔大、渡邊 洋*、新妻 清純 (日本大学、*東静工業(株))

Magnetic Properties and Reliability of Fe-Based Nano-crystalline Materials by Heat Treatment in Magnetic Field H.Sakuma, S.Yazawa, H.Watanabe,K.Niizuma (Nihon University, *TOHSEI INDUSTRIAL CO.,LTD.)

<u>はじめに</u>

近年、磁性部品開発においては、高周波化することで小型化、高効率化する傾向にある。しかし、周波数 の高周波化は、透磁率の低下、損失の増大、損失による温度上昇、等の問題がある。そこで、高周波でも優 れた軟磁気特性を有し、多様な磁性部品への適用が進められているナノクリスタル材料に着目した。

高周波での性能が求められている中、ナノクリスタル磁性材料において、磁場中熱処理を行い薄帯の幅方 向にわずかに誘導磁気異方性を付与することで、低角型比の B-H ループを示し、高周波において、高い透磁 率が得られることが報告されている。

本研究では、Fe-Cu-Nb-Si-B系ナノクリスタル磁性材料を用いて、薄帯幅方向に磁場中熱処理を行い、誘導磁気異方性と磁気特性及びその信頼性について検討を行う。

<u>実験方法</u>

Fe-Cu-Nb-Si-B 系の厚さ 14 µmのナノクリスタル材料の薄帯をトロイダルコア状に巻いた試料を印加磁場 10 kOe で磁場中熱処理を行った。熱処理温度 Ta を 460 ℃から 660 ℃とし、熱処理時間を 30 分一定で行った。 雰囲気は大気、冷却速度は自然冷却で熱処理を行った。磁場中熱処理したコアは、インピーダンスアナライ ザによりインダクタンス L を測定し比透磁率µrを算出した。結晶構造解析は XRD にて行った。磁心損失 Pcv[kW/m3]は B-H アナライザにより測定した。誘導磁気異方性の付与は B-H ループの角形比から判別した。

<u>実験結果</u>

磁場中熱処理を行なった際の温度変化(460℃~660℃) による角型比の熱処理温度依存性を Fig.1 に示す。Fig.1 より、角型比は熱処理温度上昇とともに徐々に低下し 540℃付近で角型比 10%以下の最小値を示しその後温度 上昇とともに増加した。さらに高温の 650℃付近で急激に 低下し 660℃では角型比 1%未満となった。磁場中熱処理 温度 540℃において、周波数 500kHz での比透磁率 μ r が 7000 以上と高い磁気特性を示した。組織構造は bcc Fe が 生成していた。一方 660℃では周波数 500kHz で比透磁率 μ r は 150 と低い値を示した。組織構造は bcc Fe の他に軟 磁気特性を阻害する Fe-B 系化合物が生成されていた。



Fig.1 磁場中熱処理による角型比温度依存性

参考文献

- 1) Y.Yoshizawa,S.Oguma and K.Yamauchi,J.Appl.Phys., 64,(1988) 6044
- 2) 吉沢克仁、山内 清隆:「超微細結晶粒組織からなる Fe 基軟磁性 日本金属学会誌 53-2 (1989) P.241-248
- 3) 3) 吉沢克二・森春幸・荒川俊介・山内清隆:ナノ結晶 Fe-Cu-Nb-Si-B 合金の誘導磁気異方性と磁気特性 日本応用磁気学会 19,457-460(1995)

侵入型元素共添加 a"-Fe₁₆(N, C)2 粒子の合成

- 気相・固相反応プロセスによる新たな Fe 基侵入型化合物合成法の提案

[°]飛世 正博^{1,}野村 祐司², 児玉 美香², 斉藤 伸¹

(1. 東北大学, 2. 大陽日酸株式会社)

Synthesis of interstitial co-addition a"-Fe16(N, C)2 particles

- Proposal of the synthesis method for new Fe-based interstitial compound by gas-solid reactions

Masahiro Tobise¹, Yuji Nomura², Mika Kodama², and Shin Saito¹

(1. Tohoku University, 2. TAIYO NIPPON SANSO CORPORATION)

<u>l</u>はじめに</u> *a*"-Fe₁₆M₂相 (M= N, C) は, M 元素が *c* 軸方向の原子間隙に交互に侵入した規則構造であり, 薄膜や 薄帯の実験によるとその一軸結晶磁気異方性エネルギーは 10⁷ erg/cm³ (M: N) から -6×10^{6} erg/cm³ (M: C) まで大 きく変化することが知られている^{1) 2)}. したがって N と C を共添加した *a*"-Fe₁₆M₂ 相では一軸結晶磁気異方性エネル ギーを自在に制御できるため希土類フリーギャップ磁石から軟磁性コア材料まで様々なアプリケーションに道を拓くと 考えられ, その粉体粒子の合成は極めて興味深い. 講演者らはこれまで水酸化鉄や酸化鉄を出発原料として *a*"-Fe₁₆M₂ 粒子を合成する気相・固相反応プロセスの研究を行ってきた ^{3) 4)}. N 侵入型化合物である *a*"-Fe₁₆N₂ 粒 子は *a*-Fe 粒子を NH₃ 雰囲気中 170 °C, 5h 窒化処理することによって合成できるが, 同様に C 含有ガスを用い て *a*-Fe 粒子を NH₃ 雰囲気中 170 °C, 5h 窒化処理することによって合成できるが, 同様に C 含有ガスを用い て *a*-Fe 粒子と反応させてもセメンタイト Fe₃C が生成してしまい C 侵入型化合物を合成することは困難である. 今回侵入型元素である N と C を Fe の格子間に共添加するためにガス種, 反応ルート等を変えて検討した結 果, 一旦 N のみを侵入させた *a*"-Fe₁₆N₂粒子を経由させることによって *a*"-Fe₁₆(N, C)₂粒子の合成が可能になる ことを見出したので報告する.

<u>実験方法</u>出発原料には市販の Fe₃O₄ 粒子を用いた. H₂ ガスで 340~500 ℃, 4 h 還元した後, NH₃ ガスで 150~180 ℃, 5 h 窒化し,引き続き CO あるいは C₂H₂を用い 150~200 ℃,4~8 h の炭化処理を行った. 生成 相は X 線回折,磁気特性は VSM (最大印加磁場:15 kOe) で評価した.

実験結果 気相・固相反応におけるガス種,温度,時間および反応ルートを検討した.特に還元後の反応 ルートについては窒化および炭化を同時に行うルート,炭化を行い次に窒化を行うルート,窒化を行い次に炭



Fig. 1 The gas-solid reaction route to synthesize α "-Fe₁₆(N, C)₂ particles.

Fig. 2 XRD patterns of α "-Fe₁₆N₂ particles and α "-Fe₁₆(N, C)₂ particles.

化を行うルートの 3 種類を検討した. この中で α"-Fe₁₆(N, C)₂を合成できたのはFig.1に示した 「窒化を行い次に炭化を行うルート」のみであっ た. Fig. 2 に還元温度:400 ℃、窒化温度: 170 ℃で合成した a"-Fe₁₆N₂ 粒子,および同条 件で還元・窒化後 170 ℃で炭化することによっ て得られた a"-Fe₁₆(N, C)₂ 粒子の XRD パター ンを示した. a"-Fe₁₆(N, C)₂ 粒子の回折角は a"-Fe₁₆N₂ 粒子のそれとほぼ同じであった. 燃焼 法によるC量分析の結果,本試料には0.8 wt% (a-Fe の C 固溶限: 0.02 wt%の 40 倍)の C が 含まれていることがわかった. 別途行ったメスバ ウアー分光によると a"相には N 侵入のみでは 説明できないスペクトルスプリティングが観測さ

れておりCが a"相に侵入していることを示唆している.本報で紹介した「侵入型元素の置換法」は Fe 基侵入型 化合物の新しい合成法として有用である.

参考文献 1) M. Takahashi et al., *J. Magn. Soc. Jpn.*, **239**, 479 (2002). 2) M. Mehedi et al., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **50**, 37LT01 (2017). 3) M. Tobise et al., *AIP Adv.*, **9**, 035233 (2019). 4) M. Tobise et al., *IEEE Trans, Mag.*, **57**, 2100305 (2021).

金属カルボニル混合前駆体を用いた Fe-Mn 合金ナノ粒子の合成と磁気特性

小川智之,[°]吉田知将,斉藤伸 (東北大学)

Synthesis of Fe-Mn alloy nanoparticles using metal carbonyl mixed precursor

and its magnetic properties

T. Ogawa, T. Yoshida, S. Saito

(Eng. Tohoku Univ.)

はじめに

モータやトランスの小型化には, 軟磁性材料の高飽和磁化, 高透磁率が求められている. これまで Fe に少量の Mn を 添加することで良好な軟磁性を示すことが報告されている[1]. ナノサイズの Fe-Mn 粒子を凝集させることで, さらなる 軟磁気特性の向上が期待される. 本研究では, 金属カルボニル反応前駆体を新たに合成し、 それを用いた均一粒径を有 する Fe-Mn ナノ粒子の合成を行った. また, 磁気特性の評価を通して軟磁気特性の発現メカニズムを検討した.

実験方法

Fe-Mn ナノ粒子は作製時の酸化を限りなく抑えるため酸素濃度が 0.1ppm 未満に制 御されたグローブボックス内で液相合成によって作製した. 200℃に加熱したケロ シン溶媒中に所望組成の Fe(CO)₅, Mn(CO)₅と界面活性材としてオレイルアミンを混 合した反応前駆体を投入し攪拌,反応後アセトンで洗浄し磁気回収,真空乾燥によ って粉末を得た. 得られた Fe-Mn ナノ粒子は真空中で熱処理し余分な界面活性剤 を除去した. その後粉末を水素ガス中(流量 1L/min)で 200℃~800℃で熱処理し結 晶性を向上させた[2]. 構造解析には XRD,透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いた.磁

晶性を向上させた[2]. 構造解析には XRD, 透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いた.磁 Fig.1 TEM image of Fe-Mn nanoparticles. 気特性の評価には VSM を用いた.

実験結果

合成した Mn 濃度 0.3%の Fe-Mn ナノ粒子の TEM 像を Fig.1 に示す. 均一な 10nm 程度の粒径のナノ粒子が合成できていることが分かった. また, XRD による構造解析の結果(Fig.2), 真空熱処理後は(110)面起因の回折線のみが観測され短距離秩序となっているが,水素ガス中での熱処理によって長距離秩序を有する bcc 構造となっていることが分かった. また, 磁化曲線の結果から, Mn 組成比が小さいナノ粒子で高い飽和磁化(219emu/g)と低い保磁力(0.70e)が観測されることが示されている.

参考文献

[1] T. Kon, N. et al., Journal of Alloys and Compounds, 861, 157983, (2021)

[2] M. Kin, et al., Journal of Applied Physics, **117**, 17E714 (2015)

謝辞

本研究の推進にあたり,反応前駆体の合成をご指導いただきました株式会社デンソー 藏裕彰様に心より感謝 申し上げます.





Fig.2 XRD patterns of Fe-Mn nanoparticles with different annealing conditions.

強磁性亜鉛フェライトにおける強磁性共鳴の温度依存性

安達信泰、難波研一、中田勇輔、新海圭亮(名古屋工業大学) Temperature dependence of the FMR spectra of Ferromagnetic Zinc Ferrite N. Adachi, K. Naniwa, Y. Nakata, K. Shinkai (Nagoya Institute of Technology)

1.はじめに

可視光領域に高い透過率を示す ZnFe₂O₄に関して、有機金属分解法により作製した薄膜の強磁性を報告してきた¹⁾。この強磁性は、キュリー点が 190℃付近にあること、可視光短波長領域で 80 K 程度の低温で、-10³ deg/cm ほどの比較的大きなファラデー回転を示すことを報告した。本研究では、磁気共鳴により ZnFe₂O₄ 薄膜の磁気特性の温度特性について報告する。

2. 実験方法

ZnFe₂O₄薄膜は有機金属溶液(高純度化学)を石英基板上にスピンコーティングして成膜し、熱処理結晶化 して作製した。有機金属溶液は、Zn と Fe が 1:2 の組成比となるように混合し、溶液滴下後 100°C で 30min 乾燥し、有機物を分解させるために 300°Cで 30min 仮熱処理を行った。これを約 0.3µm の膜厚が得られるま で繰り返し、その後、熱処理を行い結晶化させた。様々な温度条件で作製した膜のうち、比較的大きな磁化 を示す膜について評価を行った。

3. 結果と考察

結晶化した薄膜は単相のスピネル型構造を示す多結晶回折ピークのみが観測された。Fig. 1 には、600℃、1 時間で焼成した薄膜の 10 kOe までの磁気ヒステレシス曲線の温度依存性を示す。以前の報告で、キュリー点 は 190 K 付近にあることを示したが保磁力は温度の上昇とともに減少する。4 K では、700 Oe 程度の保磁 力を示すが、温度を増大すると急速に保磁力は小さくなり、80 K でほぼ保磁力は消失する。500℃_2h の焼成 条件で 44.5emu/g@30 kOe の磁化を示した試料について X バンドにおける磁気共鳴を観測した結果、Fig.2 に 示すように 80 K 以下の低温領域で温度減少とともに共鳴磁界が低磁界側にシフトする。一方で、100 K 以上 では、温度の増大するとともに共鳴磁界は、緩やかに大きくなる傾向を示し、キュリー温度前後でも連続的 に変化し、室温で g=2.01 に相当する常磁性共鳴スペクトルが得られた。周波数と強磁性共鳴磁界との関係式

は: $f_0 = \frac{\gamma}{2\pi} \sqrt{(H_r + H_A)(H_r + H_A + 4\pi M_s)}$ と表すことができ、異方性磁界 H_Aが低温で増大することが 80

K以下での共鳴磁界の著しい減少の原因と考えられる。関係式から逆算すると4Kにおいて、H_A=800 Oeと見 積もられた。ただし、磁化の見積もりに常磁性成分か含まれている可能性もあり注意が必要である。

謝辞: 磁化、磁気共鳴測定で、分子科学研究所の伊木氏、藤原氏らスタッフの皆様にお世話になりました。 ここに感謝致します。

Ref. 1) N. Adachi et.al., 第 44 回日本磁気学会学術講演概要集(2020) 15a-D1



Fig.1 The temperature dependence of the magnetic hysteresis curves for $ZnFe_2O_4$ films annealed at 600 °C, 1hour.



Fig.2. The temperature dependence of the magnetic resonance field of $ZnFe_2O_4$ film annealed at 500 °C, 2hour.

MgO(001)単結晶基板上に形成した Fe-B-N 合金膜の構造と磁気特性

Structural and Magnetic Properties of Fe-B-N Alloy Films Formed on MgO(001) Single-Crystal Substrates Yura Maeda¹, Kosuke Imamura¹, Mitsuru Ohtake¹, Tetsuroh Kawai¹, Masaaki Futamoto¹, Fumiyoshi Kirino², Nobuyuki Inaba³ (¹Yokohama Nat. Univ., ²Tokyo Univ. Arts, ³Yamagata Univ.)

はじめに Fe-B 合金は高い透磁率と飽和磁化を持ち,バルク材料は 変圧器の低損失コアとして,薄膜材料は磁気センサなどで用いられ ている.これまで,軟磁気特性を向上させるために窒素(N)を添加 する試みが行われている¹⁻³⁾.しかしながら,BとN組成を系統的に 変化させて,構造と磁気特性を調べた報告はほとんどない.本研究 では,基本特性を明らかにすることを目的に薄膜材料を活用し,反 応性スパッタリング法により,Fe-B-N 膜の形成を試みた.そして, 膜成長,構造および磁気特性を調べた.

<u>実験方法</u> MgO(001)単結晶基板上に400 ℃で40 nm 厚の Fe-B-N 合金膜を形成した.ターゲットに は Fe-B 合金を用い, Ar と N₂の分圧を調整する ことにより N 添加量を変化させた.構造評価に は RHEED および XRD, 表面形態観察には AFM, 磁化曲線測定には VSM を用いた.

実験結果 Fig.1にFe₉₂B₈合金ターゲットを用い て窒素分圧を 0.1 および 5%として形成した Fe-B-N 膜の RHEED パターンを示す.窒素分圧 0.1% に お い て は Fe-B-N(001)[110]_{bcc} || MgO(001)[100]の結晶方位関係でエピタキシャル 成長していることが分かった.窒素分圧を 5%ま で増加させると多結晶膜が形成された. Fig.2に 窒素分圧を 0.1 および 5% で形成した Fe-B-N 膜の 面外 XRD パターンを示す.窒素分圧 5%の膜で は bcc(002), bcc(110), bcc(211)面からの回折が現 れており,多結晶であることを確認できる.この ことより窒素添加がエピタキシャル成長を阻害 することが示唆された.当日は,他の組成や磁気 特性についても報告する.



Fig. 1 RHEED patterns observed for Fe-B-N films formed on MgO(001) substrate under (a) 0.1 and (b) 5 % P_{N_2} .



Fig. 2 Out-of-plane XRD patterns observed for Fe-B-N films formed on MgO(001) substrates under (a) 0.1 and (b) $5 \% P_{N_2}$.

- 1) T. Shimatsu, Y. Sakai, M. Takahashi, T. Wakiyama, and K. Hiraga: J. Magn. Soc. Jpn, 15, 351 (1991).
- 2) K.H. Kim, J.H. Jeong, J. Kim, S.H. Han, and H.J. Kim: J. Magn. Magn. Mater., 239, 487 (2002).
- 3) I. Fernandez-Martinez, M.S. Martin-Gonzalez, R. Gonzalez-Arrabal, R. Alvarez-Sanchez, F.Briones, and J.L. Cost-Kramer: *J. Magn. Magn. Mater.* **320**. 68 (2008).

Fe 系ナノ結晶球形粉末コンポジット磁心の作製と特性評価

木村創一、川田奈波、曽根原誠、佐藤敏郎 (信州大学)

Fabrication and evaluation of Fe based nanocrystalline sphere powder composite core

S.Kimura, N.Kawada, M.Sonehara, T.Sato

(Shinshu University)

<u>はじめに</u>

近年,SiCやGaNパワー半導体の登場によりスイッチンング電源モジュールのさらなる高効率化,小型軽量化が期待されているが,高周波で利用可能な磁心材料の開発がボトルネックとなっている.そこで筆者らは、フェライト磁心に代わる高周波電力用メタルコンポジット磁心を提案している.¹¹メタルコンポジット磁心はうず電流の抑制を目的とした微細な軟磁性粉末を採用し、非磁性樹脂をバインダとして作製する.本検討では、軟磁性粉末として磁歪定数の小さいFe-Si-Nb-B-Cu系ナノ結晶球形粉末に着目した.磁心にFe系ナノ結晶球形粉末を用いることで、先に筆者らが作製した微細Fe系アモルファス球形粉末コンポジット磁心よりも低保磁力・低損失の磁心を作製することが可能になると期待される.本報告は両者を用いた磁心を作製し、磁気特性を比較した結果を述べる.

<u>実験方法</u>

使用した軟磁性粉末は,熱酸化被膜が形成されたメディアン径 3.5 µmのFe-Si-Nb-B-Cu系ナノ結晶球形粉末(以下,Fe-nanoと略記)と, メディアン径 2.5µmのFe-Si-B-Cr-C系アモルファス合金球形粉末(以下,Fe-AMOと略記)を用いた.これらの粉末をエポキシ樹脂を バインダとして大気中でキャスティング成形し,熱硬化してコンポ ジット磁心を作製した.磁性体体積充填率はFe-nano系で64%,Fe-AMO系で67%であり,両者の違いは粉末粒度分布の違いに関係して いると思われる.作製したコンポジット磁心の静磁化特性,複素透磁 率と鉄損の周波数特性を測定した.

<u>実験結果</u>

Table 1 は Fe-nano と Fe-Amo 粉末単体およびコンポジット磁心の保磁 力を比較したものである. Fe-nano 粉末と Fe-AMO 粉末は粉末単体で の保磁力は同程度であるが,コンポジット磁心に成形後の保磁力は Fe-nano 粉末を採用した方が Fe-AMO 粉末の場合に対して 1/3 も小さい. 低磁歪の Fe-nano 粉末は磁心成形時の歪みによる影響が小さいことが 磁心保磁力が小さい理由であると考えられる. なお,コンポジット磁 心の比透磁率は両者ともに約 10 であった. Fig.2 に鉄損の周波数特性 を示す. 1 MHz の鉄損は Fe-nano 粉末コンポジット磁心が Fe-AMO 粉 末コンポジット磁心の半分程度であり, Fe-nano 粉末と Fe-AMO 粉末の

Table 1Coercivities of Fe-nano andFe-AMO powder and composite cores.

| 1 1 | | |
|-------------------------------|-----------|-----------|
| | Fe-nano | Fe-AMO |
| | (64vol.%) | (67vol.%) |
| Coercivity Hc(Oe) (powder) | 0.9 | 1.2 |
| Coercivity Hc(Oe) (core) | 1.0 | 3.2 |



composite core.

電気抵抗率が同程度であり、前者の方が粉末メディアン径が大きいことを考えると、Fe-nano粉末コンポジット磁心の方がうず電流損失は大きくなると推定され、1MHzの鉄損の違いはヒステリシス損失の違いが大き く寄与しているものと考えられる.コンポジット磁心の静磁化特性ならびに複素透磁率の周波数特性は学術 講演会で報告する.

<u>参考文献</u>

1) K. Sugimura et al., IEEE Trans. Magn., vol.53, no.11, #2801406, Nov. 2017.

対向ターゲット式スパッタ法による高周波動作用 CoZrO 薄膜の作製

河原和馬、金子忠幸、*安田智貴、*棚瀬純平、高村陽太、*藤崎敬介、中川茂樹 (東京工業大学、*豊田工業大学)

CoZrO nanogranular films for high frequency operation prepared by facing targets sputtering K. Kawahara, T. Kaneko, T. Yasuda, J. Tanase, Y. Takamura, K. Fujisaki, S. Nakagawa (Tokyo Tech, *Toyota Technol. Inst.)

<u>はじめに</u>

SiC や GaN デバイスによりパワーエレクトロニクス回路の動作周波数の高周波化¹⁾が進み,情報機器中の DC-DC コンバータでは 10 MHz 以上の動作が検討されている.このような高周波動作用インダクタの磁性体 コア材料には,強磁性共鳴磁気周波数(*f*, すなわち異方性)が十分に高く,かつ,うず電流損失を低減させる ため極薄で電気抵抗率が高いことが求められている.このような材料候補の1つとして CoZrO ナノグラニュ ラー薄膜^{2,3)}が注目されている.本研究では,誘導磁気異方性の制御に優れた対向ターゲット式スパッタリン グ法(FTS)⁴⁾を用いて CoZrO 薄膜を作製し,その基本特性の評価を行った.

試料の作製方法

FTS の二つのターゲットの内,下部の Co ターゲット上に Zr チップを 載せ,Ar と O₂の混合ガスを用いた直流の反応性スパッタリングにより, ガラス基板上に膜厚 420 nm の CoZrO 薄膜を作製した.全ガス圧は 0.5 Pa,酸素分圧は 1.6%とした.基板温度は室温とした.

実験結果

X線光電子分光法により, 膜中の Co 原子が金属状態のまま存在することを確認した. 組成比は Co₆₅Zr₁₁O₂₄であった.また,4端子法で測定した電気抵抗率は 240 μ Ω cm²とナノグラニュラー膜の典型値を示した.

CoZrO 薄膜の断面透過型電子顕微鏡 (TEM) 像(Fig. 1) からコラムナー構造を有することがわかった.また,この領域の高速フーリエ変換解析 (Fig. 1 inset) から, Co コラムナー内は多結晶であることがわかった.

Fig. 2 に CoZrO 薄膜の直流磁場に対する磁化-磁場ヒステリシスループ を示す. 2 つのループは面内で直交する 2 方向で測定したもので,FTS タ ーゲットに対して対向方向(Facing)が磁化容易軸,直交方向(Orthogonal)に 磁化困難軸を持つ. これは FTS 成膜時に形成された誘導磁気異方性によ るものである. 直交方向のメジャーループのヒステリシス損失は,3100 J/m³と大きく,これは多結晶体であることが原因の 1 つと考えられる. 飽 和磁化 I_s は 1.1 T,異方性磁界 H_k は,9100 A/m であった. Kittel の式か ら算出される共鳴周波数 f_r は 3.17 GHz で,この値は 10MHz 帯で用いる には十分高いものである.



Fig. 1 Cross-section TEM images of the Co-Zr-O film prepared by FTS



Fig. 2 In-plane dc magnetic hysteresis loop of a Co-Zr-O film prepared by FTS.

謝辞

TEM による Co-Zr-O 薄膜の断面観察は東工大オープンファシリティセンター分析部門を利用した.4端子 法による電気抵抗率測定は東京工業大学の山田・宮島研究室のご協力で実施した.本研究の一部は,文部科 学省,省エネルギー社会の実現に資する次世代半導体研究開発の支援を受けて実施した.

参考文献

J. Millán et al, IEEE Trans. Power Electron., 29, 2155 (2014). 2) Z. Liu et al, J. Magn. Magn. Mater., 262, 308 (2003).
Y.Sun et al, IEEE Trans. Magn., 43, 4060 (2007). 4) A. Hashimoto et al, J. Magn. Magn. Mater., 320, 3008 (2008).