

## Kronmüller 式とランダウ理論 -自由エネルギー地形による保磁力表現 (1)-

三俣千春、小嗣真人  
(東京理科大)

Kronmüller formula and Landau theory -expression for coercivity using free energy landscape (1) -

C. Mitsumata, and M. Kotsugi  
(Tokyo Univ. of Science)

## 1 はじめに

ランダウ理論では秩序変数の関数として自由エネルギーを記述し、エネルギー極小状態を決定する。エネルギー極小状態は外場の影響で変化するが、これに追従して変化する秩序変数の追跡によって系の相転移などを解析する。磁性材料の場合、系の磁化が秩序変数となるので、磁化反転などの現象にランダウ理論を利用することが可能である。

磁性材料の特性を表す典型的な指標として保磁力が上げられる。保磁力機構については未解明な部分が多く残されているが、現象論的には以下の Kronmüller 式がその特徴を良く表現している。 $H_c = \alpha H_k - N_d M_s$ 、ここで、 $H_c, H_k, N_d, M_s$  はそれぞれ保磁力、異方性磁場、反磁場係数および飽和磁化である。 $\alpha$  は減衰係数で  $0 < \alpha \leq 1$  の範囲となっている。多くの実用材料では  $\alpha \sim 0.3$  程度であり、 $H_k$  とは大きな隔りがある。 $\alpha$  の解析は micro-magnetics の手法で行われてきたが、保磁力機構の解析と併せてさらなる理解が必要と考えられる。ここでは、ランダウ理論を用いて Kronmüller 式の導出を行い、保磁力機構について考える。

## 2 結果および考察

磁性材料の自由エネルギーは全磁気モーメント  $m$  の関数として  $F(m) = U(m) - k_B T S(m)$  で表される。 $U, k_B, T, S$  はそれぞれ内部エネルギー、Boltzman 定数、温度、エントロピーである。全磁気モーメントは系の体積と磁化を  $V$  および  $M$  として  $m = VM/4\pi$  である。Kronmüller 式は陽に温度を含まないので、以下では  $T = 0$  として議論を進める。自由エネルギーの極小条件は、 $\partial F/\partial m = 0$  を満足する  $m$  で決定される。ここで外部磁場  $H_{app}$  の影響を考慮するために Zeeman エネルギー  $-mH_{app}$  を自由エネルギーに加える。解析対象を  $m > 0 \rightarrow m < 0$  の磁化反転とし、外部磁場は  $H_{app} < 0$  と考える。よって外部磁場を印加した時の磁化反転の条件は、 $m > 0$  の領域にエネルギー極小状態が存在しないことを意味する。これを式に表すと、 $\partial(U(m) - mH_{app})/\partial m \geq 0$  となる。同式を外部磁場に対して整理すると、 $\partial U(m)/\partial m \geq H_{app}$  となるので、自由エネルギー地形の傾斜の最小値よりも小さくなる  $H_{app}$  が反転磁場であり、等式の条件が保磁力  $H_c$  を与える。具体的な内部エネルギーの形として、

$$U_1(m) = K_u V \left(1 - \frac{m^2}{m_s^2}\right) + \frac{2\pi N_d}{V} m^2 \quad (1)$$

$$U_2(m) = \frac{K_u V}{\sigma^4 m_s^4} m^4 - 2 \left(\frac{K_u V}{\sigma^2 m_s^2} - \frac{\pi N_d}{V}\right) m^2 + K_u V \quad (2)$$

を考える。 $U_1$  は一斉磁化回転となる SW 模型、 $U_2$  は二重極小状態を持つエネルギー地形で、残留磁化状態  $m_r$  においてエネルギー極小となる関数である。ここで  $\sigma$  は角型比 ( $m_r/m_s$ ) を示す。二つの場合ともに磁気異方性  $K_u$  によってエネルギー障壁高さが規定されていると仮定する。これらを用いて保磁力を計算した結果は以下となる。

$$H_{c1} = \frac{2K_u V}{m_s} - \frac{4\pi N_d m_s}{V} = H_k - H_d M_s \quad (3)$$

$$H_{c2} = \sqrt{\frac{64\sigma^4 m_s^4}{27K_u V} \left(\frac{K_u V}{\sigma^2 m_s^2} - \frac{\pi N_d}{V}\right)^3} = \sqrt{\frac{16\sigma^4}{27H_k} \left(\frac{H_k}{\sigma^2} - \frac{N_d M_s}{2}\right)^3} \approx \frac{4}{\sqrt{27}} \left(\frac{1}{\sigma} H_k - \frac{3\sigma}{4} N_d M_s\right) \quad (4)$$

これらを Kronmüller 式の形に整理し直すと、 $H_{c1}$  では  $\alpha = 1$ 、 $H_{c2}$  では  $\alpha < 1$  であることを示すことができる<sup>1)</sup>。

## References

- 1) C. Mitsumata and M. Kotsugi: *J. Magn. Soc. Jpn.*, under review.

## 保磁力の温度依存性とエントロピー -自由エネルギー地形による保磁力表現 (2)-

三俣千春、小嗣真人  
(東京理科大)

Temperature dependence of coercivity and entropy -expression for coercivity using free energy landscape (2) -

C. Mitsumata, and M. Kotsugi  
(Tokyo Univ. of Science)

## 1 はじめに

ランダウ理論を用いた自由エネルギー地形の解析から、磁性材料の保磁力を表現する方法について検討を行った。その結果、磁化反転に必要な磁場の大きさは自由エネルギー地形の傾斜に依存することが明らかとなった。自由エネルギー地形は磁化過程に影響されるので、保磁力の大きさにも違いが表れることが分かった。これらの結果を利用して、保磁力の温度依存性について検討を行った。

## 2 結果および考察

ランダウ理論では秩序変数の関数として自由エネルギーが表現され、その極小条件を与える秩序変数が系の状態として実現される。磁性材料の場合、秩序変数は磁化によって表現可能なことから、磁化反転も系の安定状態から決定できる。系の安定条件は自由エネルギーの微分で評価されるが、エネルギーを磁化で微分することは有効磁場を計算することに他ならない。系の自由エネルギーは  $F(m) = U(m) - k_B T S(m)$  で与えられる。ここで  $U, T, S$  はそれぞれ内部エネルギー、温度、エントロピーである。また、 $k_B$  は Boltzmann 定数を表す。ここでは、 $U$  が二重極小曲線であると考えて、

$$U(m) = \frac{K_u V}{\sigma^4 m_s^4} m^4 - 2 \left( \frac{K_u V}{\sigma^2 m_s^2} - \frac{\pi N_d}{V} \right) m^2 + K_u V \quad (1)$$

とする。 $K_u, V, \sigma, N_d, m(m_s)$  はそれぞれ磁気異方性エネルギー、系の体積、角型比、反磁場係数、全磁気モーメント（飽和）を示す。ここで、具体的にエントロピーを計算するため、以下の仮定をする。磁性材料の磁気異方性が非常に強く、磁化は Ising 模型の様に正負の2状態のみであると考えられる。すると、系のエントロピーは、

$$S(m) = \phi \left( 1 - \frac{m^2}{m_s^2} \right) \quad (2)$$

のように計算できる。この仮定は磁化反転確率が Gauss 分布に従うと考えるものである。ここで  $\phi$  は比例定数である。

以上の関数を用いて保磁力  $H_c$  を計算する。 $H_c$  は自由エネルギー地形の傾斜から計算されるので、 $|\partial F / \partial m|$  の最大値を求める。

$$H_c = \left| \frac{\partial F(m)}{\partial m} \right|_{m=m_c} \quad (3)$$

ただし、

$$m_c = \sqrt{\frac{\sigma^4 m_s^4}{6 K_u V} \left( \frac{2 K_u V}{\sigma^2 m_s^2} - \frac{2 \pi N_d}{V} - k_B T \frac{\phi}{m_s^2} \right)} \quad (4)$$

である。係数を整理して  $\gamma$  とすれば、

$$H_c \sim \sqrt{(1 - \gamma T)^3} \quad (5)$$

となり、 $-T^{3/2}$  の関数形で保磁力が温度上昇とともに低下する結果が示された<sup>1)</sup>。

温度依存性は内部エネルギーおよびエントロピーの関数形に依存し、例えば  $P(m) \sim e^{-\phi m}$  の形 (Poisson 分布) に磁化反転確率を制御可能であれば保磁力が温度依存しない系を実現可能である。

## References

- 1) C. Mitsumata and M. Kotsugi: *J. Magn. Soc. Jpn.*, under review.

## 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 アンチフェロ成分を持つ磁気相の磁気構造解析

田中誠也<sup>1</sup>, 丸山健一<sup>1</sup>, 鬼柳亮嗣<sup>2</sup>, 中尾朗子<sup>3</sup>, 森山健太郎<sup>3</sup>, 石川喜久<sup>3</sup>, 内海重宜<sup>1</sup>

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

Magnetic structure analysis of magnetic phase with antiferro component appearing in  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$

S. Tanaka<sup>1</sup>, K. Maruyama<sup>1</sup>, R. Kiyanagi<sup>2</sup>, A. Nakao<sup>3</sup>, K. Moriyama<sup>3</sup>, Y. Ishikawa<sup>3</sup>, S. Utsumi<sup>1</sup>

(Suwa Univ. of Sci<sup>1</sup>, J-PARC Center, JAEA<sup>2</sup>, CROSS<sup>3</sup>)

### はじめに

我々はこれまでに、中性子回折および磁化測定により M 型六方晶フェライト  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$  が Sc 濃度  $x$  および温度  $T$  で発現する磁気相を示す  $x$ - $T$  磁気相図を作製した。これによると、 $x \geq 0.06$  で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。ヘリカルの回転角  $\phi$  は  $x$  の増加とともに大きくなり、 $x \geq 0.19$  で  $\phi = 180^\circ$  に達しアンチフェロ成分を持つ磁性相が発現する。本研究の目的は、中性子回折測定データの解析により  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$  のアンチフェロ成分を持つ磁気相の結晶および磁気構造を決定することである。

### 実験方法

試料にはフラックス法により育成した Sc 濃度  $x=0.193$  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、6 K で中性子回折測定を行った。結晶および磁気構造解析はソフトウェア JANA2020 を用いて実施した。

### 実験結果

図 1 に 6 K における  $x=0.193$  結晶の構造因子の実測値 ( $F_{\text{obs}}$ ) と計算値 ( $F_{\text{cal}}$ ) の比較を示す。両者は良く一致し、 $R$  因子は結晶因子で 9%, 磁気因子で 15% であった。結晶構造解析の結果、 $x=0.193$  結晶では Sc は Octahedral サイト ( $4f_2$ ) を多く置換することが示された。図 2 に、解析の結果得られた  $x=0.193$  結晶の磁気構造を示す。比較のために  $x=0$  結晶のフェリ磁気構造も示す。 $x=0$  結晶のフェリ磁気構造では  $c$  軸方向に向いていた磁気モーメントは、 $x=0.193$  結晶ではほぼ  $ab$  面に横たわるが、わずかに  $c$  軸成分を持つスピncyアント磁気構造であることが分かった。Fe2-Fe5 の磁気モーメントのなす角度に着目すると、 $x=0$  結晶では  $0^\circ$  であったが、 $x=0.193$  結晶では  $115^\circ$  となった。Sc の  $4f_2$  への強いサイトプレファレンスにより、Fe2-Fe5 間の超交換相互作用が相対的に強化されたため、スピncyアント磁気構造が発生したと考えられる。

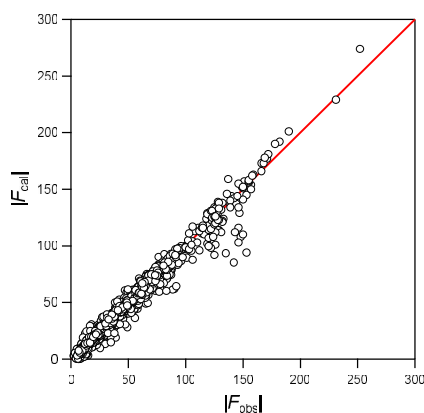


図 1 Sc 濃度  $x=0.193$  の結晶および磁気構造因子  $|F_{\text{obs}}|$  と  $|F_{\text{cal}}|$  の比較。

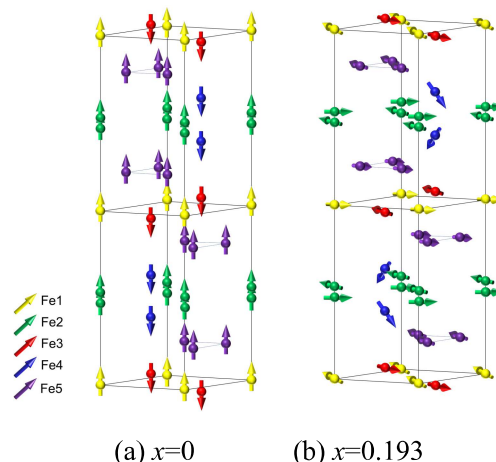


図 2 Sc 濃度 (a)  $x=0$ , (b)  $x=0.193$  の磁気構造。

**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。

## La-Co 共置換 M 型 Sr フェライトの熱処理による Co 置換サイト分布の制御

有本将吾、和氣剛、田畑吉計、中村裕之  
(京都大学)

Control of Co distribution by heat treatment in La-Co co-substituted M-type Sr ferrite

S. Arimoto, T. Waki, Y. Tabata, H. Nakamura  
(Kyoto University)

## 研究目的

M 型 Sr フェライト  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  は  $\text{Fe}^{3+}$  ( $3d^5, S=5/2$ ) が磁性を担うフェリ磁性体であり、低価格・化学的に安定・資源的に豊富などの理由から永久磁石の母材として用いられている。この物質は  $\text{Fe}^{3+}$  の一部を  $\text{Co}^{2+}$  で置換し、電荷補償のため  $\text{Sr}^{2+}$  の一部を  $\text{La}^{3+}$  で置換することで異方性が向上することが知られている<sup>1)</sup>(La-Co 共置換 M 型 Sr フェライト)。最近、Co の最優先置換サイトは四面体配位の  $4f_1$  (2a と 12k にも分布) であり、また  $4f_1$  サイトの Co のみが一軸異方性の増強に寄与することが明らかになっている<sup>2)</sup>。第一原理計算によると、 $4f_1$ 、2a、12k への Co の占有エネルギー差は合成温度程度で接近しており<sup>3)</sup>、熱処理による Co の分布状況の変化が期待できる。Co は供給不安のある元素であり、Co を  $4f_1$  に集中させることができれば、より有効的に活用できる。本研究では、熱処理による Co の分布変化を通じた磁気異方性の変化について調査した。

## 実験方法

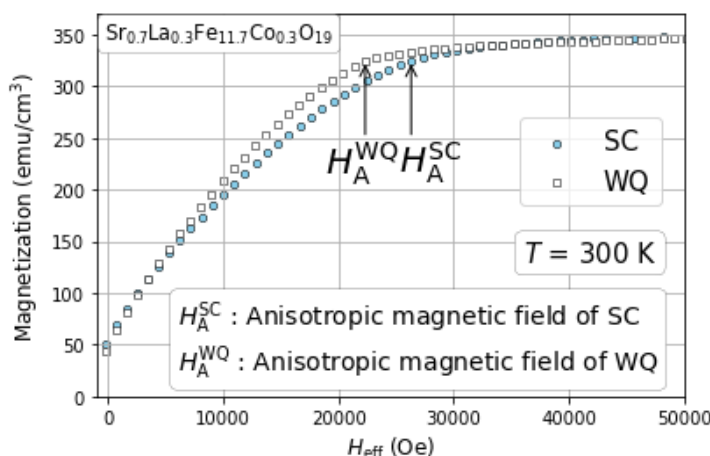
$\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Fe}_{11.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{19}$  の多結晶試料を固相反応法により合成した。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (99.99%)、 $\text{SrCO}_3$ (99.9%)、 $\text{La}_2\text{O}_3$ (99.99%)、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ (99.9%)を、化学量論組成となるように秤量し、乾式で 1 h 混合、ペレットに成形し、焼成温度 1300 °C、焼成雰囲気中の酸素分圧 1 atm で 12 h 保持した。数回の粉碎混合焼結を繰り返し、最終的には 200 °C/h で徐冷した(SC)。また、酸素分圧 1 atm 雰囲気下で 1000 °C で焼鈍し、水冷による急冷処理を行った(WQ)。XRD、WDX により相同定を行い、磁化測定には、磁場中配向試料を用いた。磁化困難軸(磁場配向方向と垂直方向)に対し磁場を印加して SQUID 磁束計(Quantum Design 社 MPMS)を用いて磁化曲線を測定した( $T=5\text{-}300\text{ K}$ ,  $H=0\text{-}7\text{ T}$ )。

## 実験結果

【図】に SC 試料と WQ 試料の磁化困難方向の磁化曲線を示す。SC と WQ の組成は同じであるが、磁化曲線の挙動は一致しなかった。SPD 法により異方性磁界を見積もったところ、WQ では  $H_A^{\text{WQ}} = 22\text{ kOe}$ 、SC では  $H_A^{\text{SC}} = 26\text{ kOe}$  となった。この異方性の違いは、熱処理の違いに起因し、Co の置換サイト分布を反映している。SC ではより低温の平衡分布が実現し、最安定置換サイトが多く占有されていると考えられる。したがって、最安定置換サイトの Co が一軸異方性を向上させていることを示している。このことはこれまでの研究結果<sup>2)</sup>とよく一致しており、より低温での熱処理が  $4f_1$  への Co 置換占有率を向上させ磁気異方性の向上に寄与するといえる。

## 参考文献

- 1) K.Iida, Y. Minachi, K.Masuzawa, et al. J. Magn. Soc. Japan, **23**, 1093-1096 (1999)
- 2) H. Nakamura, J. Jpn. Soc. Powder Metallurgy, **67** (2020) 78-83
- 3) 小林 他 第 45 回 日本磁気学会学術講演概要集 (2021) 01aD - 7



【図】 SC と WQ の磁化曲線



## 高酸素圧 FZ 法による Co 置換 W 型フェライト単結晶の育成

中井 慎司、和氣 剛、田畑 吉計、中村 裕之

(京都大学)

Single crystal growth of Co substituted W-type ferrite by high oxygen pressure floating zone method

S. Nakai, T. Waki, Y. Tabata, H. Nakamura

(Kyoto Univ.)

はじめに

W 型フェライト ( $A\text{Fe}^{2+}_2\text{Fe}^{3+}_{16}\text{O}_{27}$ ,  $A = \text{Sr}, \text{Ba}, \dots$ ) は六方晶フェライトの一種であり、次世代の永久磁石材料として期待されているが、大気中で不安定という問題がある[1]。W 型フェライトの  $\text{Fe}^{2+}$  をすべて大気中で安定な  $\text{Me}^{2+}$  ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ...) で置換した  $A\text{Me}^{2+}_2\text{Fe}^{3+}_{16}\text{O}_{27}$  (以降  $\text{Me}$  安定化 W) は比較的容易に得られると考えられている[2]が、必ず不純物を伴い単相化しない[3]。最近我々は、 $\text{Me}$  安定化 W においてもなお  $\text{Fe}^{2+}$  が発生し、化学量論組成とはならないことが単相化しない原因であること、また、発生する  $\text{Fe}^{2+}$  の量が酸素分圧に依存することを報告している[4]。本研究では、化学量論組成の Co 置換 W 型フェライト ( $\text{SrCo}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ ) の単結晶合成を目的として、超高酸素圧下での FZ 法による単結晶合成を試みた。

実験方法

FZ 法による結晶合成には、高圧型レーザー単結晶育成装置 (クリスタルシステム) を用い、 $p_{\text{O}_2} = 10 \text{ MPa}$  で育成した。原料棒は化学量論組成の粉末を焼結させたものを用いた。試料の相同定は粉末 X 線回折 (XRD) により行い、組成分析は走査型電子顕微鏡 (SEM) に付属のエネルギー分散型 X 線回折 (EDX) と波長分散型 X 線回折 (WDX) により行った。

実験結果

FZ 法による結晶育成の結果、Fig. 1 の様な結晶が得られた。また劈開により、c 面が見られた。一方で、結晶の一部を粉末化し XRD による相同定の結果、W 相が主相であるものの、不純物としてスピネルフェライト、M 型フェライト、X 型フェライトが確認された。また EDX による元素マッピング (Fig. 2) では、Co スピネルと思われる不純物相が広範囲に確認できた。WDX による組成分析の結果、W 相の組成は位置に依存しているが、化学量論組成よりも Fe が多く、Co が少ない傾向が見られた ( $\text{SrCo}_{2-\delta}\text{Fe}_{16+\delta}\text{O}_{27}$ ,  $\delta \sim 0.4$ )。Co 置換 W 型フェライトが合致融解する温度では高酸素圧環境においても  $\text{Fe}^{2+}$  の発生を完全に抑制できないことが分かった。

参考文献

- [1] Y. Goto et al., J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy **17** (1971) 193-197
- [2] R. C. Pullar, Prog. Mater. Sci. **57** (2012) 1191-1334
- [3] M. I. Mørch et al., IUCrJ **6** (2019) 492-499
- [4] S. Nakai et al., J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy **69** (2022) (accept)



Fig. 1  $\text{SrCo}_2\text{W}$  crystals obtained by FZ method in high oxygen pressure

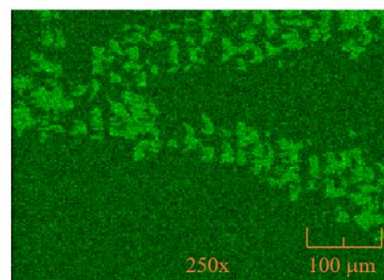


Fig. 2 Element mapping of Co. The bright area is Co spinel ferrite, and the rest area is W-type ferrite

## Sm(Fe-Co)-B 薄膜の Al 層拡散による保磁力向上

森 裕一、神林 守人、畑中 辰汰朗、中塚 奏賀、平山 和樹、土井 正晶、嶋 敏之  
(東北学院大工)

Improvement of coercivity for Sm(Fe-Co)<sub>12</sub>-B thin films by Al layer diffusion

Y. Mori, M. Kambayshi, S. Hatanaka, S. Nakatsuka, K. Hirayama, M. Doi and T. Shima  
(Tohoku Gakuin Univ.)

## はじめに

ThMn<sub>12</sub>型構造を有する RFe<sub>12</sub>化合物は高い飽和磁化を示すことから新規高性能永久磁石として期待されている。中でも Sm(Fe<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>)<sub>12</sub> 薄膜は室温において優れた飽和磁化  $\mu_0 M_s = 1.77$  T、異方性磁場  $\mu_0 H_A = 12$  T、キュリー温度  $T_C = 586$  °C を示すことが報告されている<sup>1)</sup>。我々は Sm(Fe<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>)<sub>12</sub> 薄膜へ B を添加することにより、SmFe<sub>12</sub> 柱状粒子が B を含有するアモルファス粒界相により明瞭に分断された構造を示し、高い保磁力  $\mu_0 H_C = 1.2$  T が得られることを報告した<sup>2)</sup>。また、形成された粒界相は主に Fe, Co 及び B で構成されることから強磁性を示すことが考えられ、粒界相の磁気特性の調整により更なる保磁力の向上が期待される。その 1 つの手法として Si を粒界拡散させた Sm(Fe-Co)<sub>12</sub>-B 薄膜を作製し、その磁気特性と微細組織を詳細に調べ、磁化反転プロセスをマイクロマグネティックシミュレーションを用いて評価した。その結果、磁性層へ拡散した Si は粒界相に集中して分布し保磁力は 1.11 T から 1.31 T に向上することが確認された<sup>3)</sup>。しかしながら、キャップ層から拡散した Si は磁性層の上部 25 %程度に留まることが観察され、それらの結果を元にしたシミュレーションから Si が完全に粒界拡散されれば、保磁力は 1.9 T まで大きく増加することが予測された。このように、粒界相への非磁性元素の拡散は保磁力向上に有効であり、粒界相へ完全に拡散させることで大きな保磁力が期待される。本研究では拡散元素として Al を選択し、Al 層成膜後に熱処理を行うことにより保磁力向上を目指した。

## 実験方法

試料作製は超高真空多元スパッタ装置を用いて作製した。4.0 × 10<sup>-8</sup> Pa 以下の真空雰囲気中において、700 °C で基板クリーニングした MgO(100)単結晶基板の基板温度を 400 °C に設定し、ガス圧 1.30 mTorr の Ar 雰囲気中において V 下地層を 20 nm、磁性層として Sm(Fe-Co)<sub>12</sub>-B を 100 nm 成膜した。続いて基板温度 450 °C において、拡散元素として Al 層を  $t_{Al} = 0 \sim 100$  nm 成膜した後、 $T_a = 350 \sim 500$  °C の熱処理温度で  $t_a = 0 \sim 300$  min の熱処理を行い、最後に酸化防止層として V 層を 10 nm 成膜した。作製した試料の結晶構造は X 線回折(XRD)により、磁気特性は超伝導量子干渉磁束計(SQUID)を用いて評価した。

## 実験結果

Al 層を付与しない Sm(Fe<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>)<sub>12</sub>-B 薄膜において膜面垂直方向に測定した磁化曲線より 1.23 T と高い保磁力が得られた。続いて、磁性層上に Al 層 18 nm 成膜した試料を 450 °C で熱処理することにより保磁力は 1.55 T に増加し、Al 層厚及び熱処理条件を変化させることにより最大 1.78 T の高い保磁力が得られた。講演では、Al 層厚及び熱処理条件による構造と磁気特性の変化について詳細に報告する。

## 参考文献

- 1) Y. Hirayama, Y. K. Takahashi, S. Hirose, K. Hono, *Scr. Mater.*, **138** (2017) 62-65.
- 2) H. Sepehri-Amin, Y. Tamazawa, M. Kambayashi, G. Saito, Y. K. Takahashi, D. Ogawa, T. Ohkubo, S. Hirose, M. Doi, T. Shima, K. Hono, *Scr. Mater.*, **194** (2020) 337-342.
- 3) A. Boyachkin, H. Sepehri-Amin, M. Kambayashi, Y. Mori, T. Ohkubo, Y. K. Takahashi, T. Shima, K. Hono, *Acta. Mater.*, **227** (2022) 117716.

## Sm(Fe<sub>80</sub>Co<sub>20</sub>)<sub>12</sub> エピタキシャル微粒子薄膜の作製

鍋田滉希<sup>1</sup>、芳賀僚太<sup>1</sup>、菊池伸明<sup>1</sup>、高橋有紀子<sup>1,2</sup>、岡本聡<sup>1,2,3</sup>  
(東北大多元研<sup>1</sup>、NIMS<sup>2</sup>、東北大 CSIS<sup>3</sup>)

Fabrication of epitaxially grown Sm(Fe<sub>80</sub>Co<sub>20</sub>)<sub>12</sub> particulate films  
K. Nabeta<sup>1</sup>, R. Haga<sup>1</sup>, N. Kikuchi<sup>1</sup>, Y. K. Takahashi<sup>1,2</sup>, and S. Okamoto<sup>1,2,3</sup>  
(<sup>1</sup>IMRAM, Tohoku Univ., <sup>2</sup>NIMS, <sup>3</sup>CSIS, Tohoku Univ.)

### はじめに

ThMn<sub>12</sub>型構造をもつ SmFe<sub>12</sub>系磁石は現在最高性能の Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 磁石を超える飽和磁化、高いキュリー温度から新規永久磁石として期待されているが<sup>1</sup>、10 T を超える異方性磁場を有しかつこれまでの多くの研究にも関わらず保磁力はその 1 割程度の値に留まっている。我々は理想的な孤立微粒子組織を目指して、Sm(Fe<sub>80</sub>Co<sub>20</sub>)<sub>12</sub> エピタキシャル薄膜を利用して微粒子薄膜を作製し、保磁力発現について検討した。これまでの SmFe<sub>12</sub>系エピタキシャル薄膜は V 下地層が多用されているが<sup>2</sup>、下地層界面での α-Fe 析出などが報告されており、V 下地膜は極薄領域における微粒子作製には不適である。本研究では W 下地膜の利用と、保護層ならびに微粒子成長の制御について調べた結果を報告する。

### 実験方法

薄膜作製はマグネトロンスパッタリング法により行った。Sm(Fe<sub>80</sub>Co<sub>20</sub>)<sub>12</sub> エピタキシャル成長は MgO(100)基板を用い、基板温度は 530 °C とし、Sm と Fe<sub>80</sub>Co<sub>20</sub> の同時スパッタにより行った。原子間力顕微鏡 (AFM) による表面観察、透過型電子顕微鏡 (TEM) による微細組織観察、X 線回折 (XRD) による構造解析、エネルギー分散型分光法 (EDS) による組成分析、振動試料型磁力計 (VSM)、異常ホール効果 (AHE) による磁気特性の測定を行った。

### 実験結果

Fig.1(a)に W 下地層の上に成長させた Sm(Fe<sub>80</sub>Co<sub>20</sub>)<sub>12</sub> エピタキシャル微粒子の断面 TEM 像を示す。下地界面から良好なエピタキシャル成長が実現されており V 下地膜で問題であった α-Fe 析出の抑制に成功したことが分かる。一方、W 保護層界面においてアモルファス状の拡散層の形成が確認された。これは W スパッタの際の反跳アルゴンなどの高エネルギー粒子の照射によるものと推察し、より軽元素の保護層材料を検討した。いくつかの材料を検討した結果、Fig.1(b)に示すように V を用いることで保護層界面での拡散層形成を抑制できることが分かった。Sm(Fe<sub>80</sub>Co<sub>20</sub>)<sub>12</sub> 堆積膜厚を減少させることによる粒径微細化、及びそれに対応した保磁力増大も確認した。しかし、保磁力は最大で 0.73 T に留まっており、W 下地膜の平滑性が非常に良いため粒子孤立性が不十分であったためと推察した。これを改善するため、初期核層として MgO(100)基板上に基板温度 600°C で V を島状成長させ、その上に W 下地膜及び Sm(Fe<sub>80</sub>Co<sub>20</sub>)<sub>12</sub> エピタキシャル微粒子膜を成長させた。その結果、Sm(Fe<sub>80</sub>Co<sub>20</sub>)<sub>12</sub> 堆積膜厚が 2 nm において粒径 60 nm の孤立微粒子成長を確認できた。しかしこの場合でも保磁力は 0.72 T に留まっている。今後詳細な微細構造の解析により保磁力向上が不十分である原因を調査する予定である。

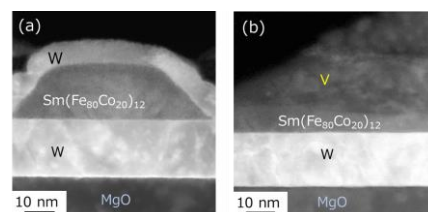


Fig. 1 Fig. 1 Cross-sectional TEM images of Sm(Fe<sub>80</sub>Co<sub>20</sub>)<sub>12</sub> particulate thin films grown on W underlayers with (a) W and (b) V cap layers.

謝辞 本研究は元素戦略磁性材料研究拠点(JPMXP0112101004)の支援で行われました。

### 参考文献

1) Y. Hirayama et al., Scr. Mater., **138**, 62-65 (2017).

# Fe-Co-V-N 薄膜の室温での相図と一軸磁気異方性

長谷川崇, 白井千尋(院生), 西川大登(院生)  
(秋田大理工)

Phase diagrams and uniaxial magnetocrystalline anisotropy of Fe-Co-V-N films

T. Hasegawa, C. Shirai, T. Nishikawa  
(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、FeCo に対して VN を同時添加することで、FeCo 格子に対して正方晶歪みを導入し、 $10^6 \text{ J/m}^3$  オーダーの高  $K_u$  が得られることを報告している[1]。本研究では、Fe-Co-V-N の組成比を変えて室温での結晶構造と磁気特性を詳細に調べた。

## 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 ( $t = 20 \text{ nm}$ ) /  $\{(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)_{0.9}\text{V}_{0.1}\}_{100-x}\text{N}_x$  ( $t = 20 \text{ nm}$ ) /  $\text{SiO}_2$  ( $t = 5 \text{ nm}$ )。Rh と Fe-Co-V-N は基板加熱温度が各々  $300^\circ\text{C}$ 、 $200^\circ\text{C}$  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  $\text{N}_2$  の混合比で制御した。本実験での  $\text{N}_2$  の分圧 ( $\text{N}_2/(\text{Ar} + \text{N}_2)$ ) は 0~50% で変化させた。Fe-Co-V 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 は、Fe-Co-V-N 薄膜の室温での(a)  $c/a$  と(b)  $K_u$  の組成依存性である。Fig.1(a)において、赤丸で示される領域は  $c/a = 1.0$  の bcc、青丸で示される領域は  $c/a = 1.4$  の fcc、それ以外の色 (橙や緑) で示される領域では  $1.0 < c/a < 1.4$  の bct 構造を有している。N を含まない FeCo の第一原理計算の結果では、最大  $K_u$  をとる軸比は  $c/a = 1.25$  であった。実験的に  $c/a = 1.25$  をとる領域は Fig.1(a) で緑丸で示される組成  $(x, y) = (4.0, 0.5)$  付近に存在し、Fig.1(b) をみるとその領域で  $K_u$  は最大値をとっている。加えて Fe リッチな  $(x, y) = (3.0, 0.4)$  付近においても  $K_u$  は最大値をとっているが、この領域の軸比は  $c/a = 1.1$  である。すなわち N 添加された FeCo における理想的な軸比は必ずしも  $c/a = 1.25$  ではなく  $c/a = 1.1$  付近でもよい可能性が示唆され、この結果は、ここには示していないが第一原理計算の結果と定性的に一致する。また  $K_u$  値は最大で  $10^6 \text{ J/m}^3$  オーダーと非常に高い値をとっており、本材料は高  $K_u$  と高  $M_s$  を兼ね備えた硬磁性材料として有用であると考えられる。

## 参考文献

[1] T. Hasegawa et al., Sci. Rep. 9 (2019) 5248. [2] T. Hasegawa et al., Thin Solid Films 739 (2021) 138990.

この研究は NEDO 未踏チャレンジ 2050、科研費基盤 B (JP20H02832)、ASRC、東北大学金属材料研究所との共同研究(202112-RDKGE-0018)の支援を受けた。

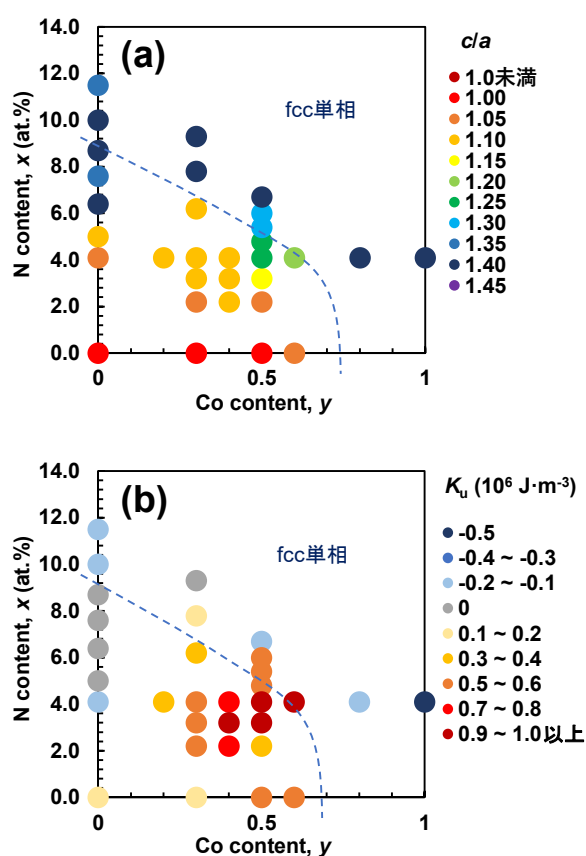


Figure 1. (a)  $c/a$  ratio and (b)  $K_u$  of the MgO (100) substrate/ Rh ( $t = 20 \text{ nm}$ ) /  $\{(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)_{0.9}\text{V}_{0.1}\}_{100-x}\text{N}_x$  ( $t = 20 \text{ nm}$ ) /  $\text{SiO}_2$  ( $t = 5 \text{ nm}$ ) continuous films at room temperature.



# Fe-Co 薄膜の bct 構造と一軸磁気異方性の V-N 添加量依存性

村上知優(学部生), 長谷川崇  
(秋田大理工)

bct structure and uniaxial magnetic anisotropy of V-N added Fe-Co films.

C. Murakami, T. Hasegawa  
(Akita Univ.)

## はじめに

現在実用化されているほとんどの高性能磁石は希土類元素を含むが、正方晶 (bct) の FeCo はそれを含まない。また、FeCo 薄膜に対して置換型元素 V (10 at.%) と侵入型元素 N を同時添加すると bct 構造となり、 $10^6 \text{ J/m}^3$  オーダーの高い結晶磁気異方性 ( $K_u$ ) が得られることがわかっている[1]。しかし、置換型元素 V と侵入型元素 N を添加して形成された bct 構造において、軸比 ( $c/a$ ) が 1.25 付近のときの磁気特性は未だ明らかになっていない。そこで本研究では、FeCo への V 添加量に注目し、結晶構造と磁気特性の変化を調べた。

## 実験方法

試料作製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、STO (100) 基板上に基板加熱温度  $200^\circ\text{C}$  で Fe-Co-V-N ( $t = 20 \text{ nm}$ )、次に室温でキャップ層  $\text{SiO}_2$  ( $t = 5 \text{ nm}$ ) を成膜した。V 組成は FeCo に対して 10 at.% および 20 at.% とし、その上で N 添加量を変化させた。ここでは Ar と  $\text{N}_2$  の混合ガス圧を 0.3 Pa とし、 $\text{N}_2$  のガス圧を 0 - 0.045 Pa で変化させた。Fe-Co-V の組成分析には EPMA、磁気特性評価には VSM、結晶構造解析には In-plane XRD および Out-of-plane XRD を用いた。

## 実験結果

Fig.1(a)は、FeCo に対して V を 10 at.% (白丸) および 20 at.% (黒丸) 添加した試料の  $c/a$  の N 添加量依存性である。V = 20 at.% では、N 添加量に対して  $c/a$  が連続的に変化し、V = 10 at.% では得られなかった  $c/a = 1.2$  が得られている。Fig.1.(b)は、 $K_u$  と  $c/a$  の相関図である。 $K_u$  の最大値は V = 20 at.% において得られている。ここには示していないが、磁化曲線を見ると N = 0.015 Pa で固定した場合、V = 10 at.% よりも V = 20 at.% の方が磁化が 20 % 減少するが、垂直磁化膜になっていた。次いで Fig.1.(b)をみると、 $K_u$  の最大値は、V = 10 % でも 20 % でも同様に  $c/a = 1.1$  付近で得られている。この傾向は理論計算結果と矛盾しない。以上の結果より、FeCo への置換型元素 V の添加量は、10 at.% よりも 20 at.% のほうが好適であることがわかる。

## 参考文献

[1] T. Hasegawa et al., Sci. Rep. 9 (2019) 5248.

この研究は NEDO 未踏チャレンジ 2050、科研費基盤 B (JP20H02832) の支援を受けた。

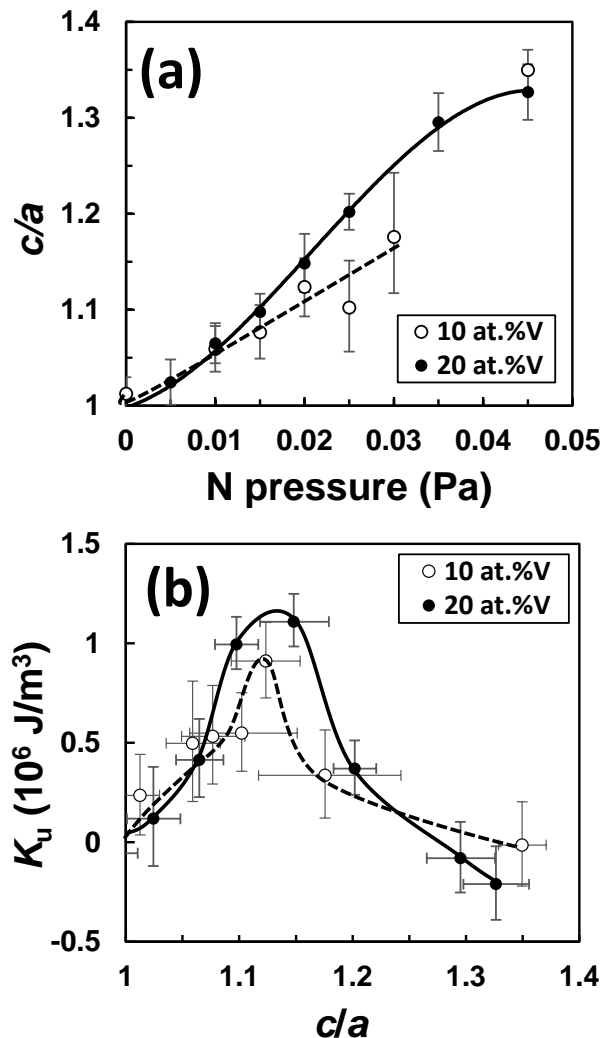


Figure 1. (a) N pressure-dependence of  $c/a$ , and (b)  $K_u$  as a function of  $c/a$  of the STO (100) sub./  $(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{0.9}\text{V}_{0.1})_{100-x}\text{N}_x$  ( $t = 20 \text{ nm}$ ) (○) and STO (100) sub./  $(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{0.8}\text{V}_{0.2})_{100-x}\text{N}_x$  (●) continuous films.

# Massive transformation in FeNi nanopowders with nanotwin-assisted nitridation

Jian Wang<sup>1</sup>, Yusuke Hirayama<sup>1</sup>, Zheng Liu<sup>1</sup>, Kazuyuki Suzuki<sup>1</sup>, Wataru Yamaguchi<sup>1</sup>, Kwangjae Park<sup>1</sup>, Kenta Takagi<sup>1</sup>, Hiroaki Kura<sup>2</sup>, Eiji Watanabe<sup>2</sup> and Kimihiro Ozaki<sup>1</sup>  
<sup>1</sup> AIST, <sup>2</sup> DENSO CORP.

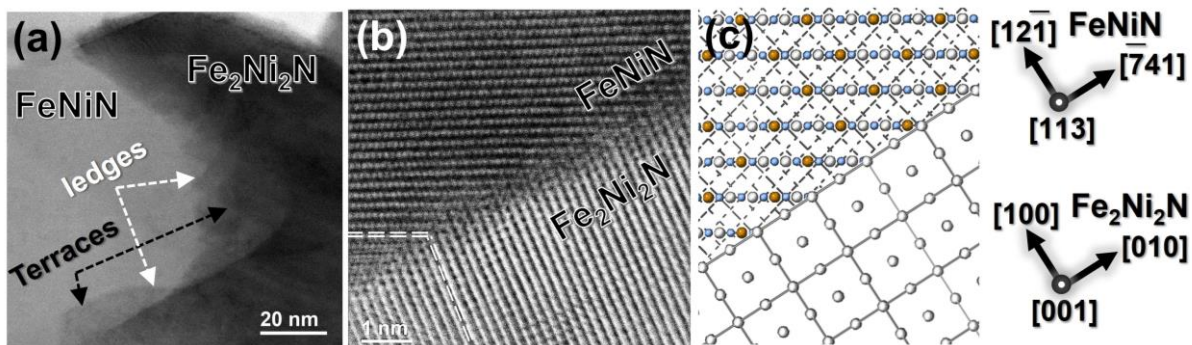
L1<sub>0</sub>-ordered FeNi alloy (tetraenaite), a promising candidate for rare-earth-free and low-cost permanent magnet applications, is attracting increasing attention from academic and industrial communities. Highly ordered single-phase L1<sub>0</sub>-FeNi is difficult to synthesize efficiently because of its low chemical order-disorder transition temperature (200~320 °C). A non-equilibrium synthetic route utilizing a nitrogen topotactic reaction has been considered a valid approach, [1] although the phase transformation mechanism is currently unknown. Recently, we investigated the basis of this reaction, namely the formation mechanism of the tetragonal FeNiN precursor phase during the nitridation of FeNi nanopowders.[2]

The FeNi nanopowders (NPs) were firstly prepared by a low oxygen induction thermal plasma system. Then the as ITP processed FeNi NPs were first reduced in an electric furnace at 400 °C under a hydrogen gas flow at 1 L/min for 2 h. Then, the processed NPs were nitrided at 350 °C under a large amount of ammonia gas flowing at a rate of 2 L/min for 16 h. To prevent oxidation, most of the experiments and evaluations in this work were carried out under a low oxygen atmosphere (glovebox) without exposure to the atmosphere, except when briefly removing the samples for characterisation by SEM and TEM.

Detailed microstructure indicates intensive nanotwins in the nitrided FeNi NPs which results in a distorted lattice and Fe segregates at the TBs, which may provide preferential nucleation sites for the FeNiN product phase in the Fe<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>N parent matrix. Furthermore, detailed microstructure analysis revealed that the growth of the FeNiN product phase followed a massive transformation with high-index irrational orientation relationships and ledge-wise growth motion characteristics detected at the FeNiN/Fe<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>N migrating interface. Based on the results, we delineated a potential formation route of the FeNiN precursor phase in the FeNi NPs during nitridation, which could contribute to the basic understanding of this mechanism and promote further optimisation of the synthesis of bulk ordered FeNi alloys for various magnetic applications. This work was partially supported by the project “Development of Magnetic Material Technology for High-Efficiency Motors” commissioned by Japan’s New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO).

## Reference

- 1) Goto, S. *et al.* Synthesis of single-phase L1<sub>0</sub>-FeNi magnet powder by nitrogen insertion and topotactic extraction. *Sci Rep* 7, 13216, doi:10.1038/s41598-017-13562-2 (2017).
- 2) Wang, J., Hirayama, Y., Liu, Z. *et al.* Massive transformation in FeNi nanopowders with nanotwin-assisted nitridation. *Sci Rep* 12, 3679, <https://doi.org/10.1038/s41598-022-07479-8> (2022).



**Fig. 1.** ABF-STEM images of nitrided FeNi NPs with terraces/ledges demonstrating the ledge-wise growth motion of the FeNiN/Fe<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>N interface (a & b). (c) schematizes the representative high-index orientation relationship present in (b).[2]

## 複合配向化した微粒子コンポジット材の磁気特性に関する研究

若林 和志、村田 啓太、宮崎 孝道、増本 博、遠藤 恭 (東北大学)

Study on magnetic properties of mixed and oriented soft magnetic particles composites

Kazushi Wakabayashi, Keita Murata, Takamichi Miyazaki, Hiroshi Masumoto, Yasushi Endo  
(Tohoku Univ.)

### はじめに

次世代パワーエレクトロニクス技術の一つであるトランスやインダクタといった受動素子では、既存の軟磁性材料に替わる新たな材料が必要とされている。軟磁性微粒子コンポジット材は、高飽和磁束密度かつ低損失といった特長を有することから、これらの素子を構成する軟磁性材料の有力な候補である。その一方で、充填率に限界があり、透磁率が低いことが課題である。この課題を解決するためには、ミクロンおよびサブミクロン径の異なる二種類以上の磁性微粒子を複合配向化させて反磁界の低減による透磁率の向上が重要である。我々はこれまでに、1  $\mu\text{m}$  径の Fe 微粒子と 10 nm 径の  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  微粒子を複合配向させて透磁率を向上させることに成功した<sup>[1]</sup>。また、二種類の微粒子における飽和磁束密度の差が大きく、初透磁率領域のみしか適応できないことを明確にした。本研究では、サブミクロン径のアモルファス Fe-B 微粒子と、さまざまな飽和磁化 $\sigma_s$ を有するミクロン径の軟磁性微粒子を複合して磁界配向させたコンポジット材を合成し、それらの磁気特性について検討した。

### 実験方法

合成した試料は、水溶液還元法で合成したサブミクロン径のアモルファス Fe-B 微粒子<sup>[2]</sup>(実測値 $\sigma_s$  : 140 emu/g)とミクロン径微粒子(Fe, FeNi, Fe-Si-Cr-B, Fe-Al-Si, 実測値 $\sigma_s$  : 220, 149, 145, 115 emu/g)の重量比を変えた状態で 30 vol.%として樹脂中に分散させ、最大磁界 3 kOe の電磁石を用いて配向処理をしたコンポジット材である。

合成した試料の形状評価には SEM を、また、それらの磁気特性評価には VSM, フェライトヨークを利用した透磁率測定法を用いた。

### 実験結果

図 1 は重量比 4 : 1 で複合配向化させた Fe-Al-Si/Fe-B 複合微粒子コンポジット材の表面形状像である。Fe-Al-Si 微粒子の隙間に Fe-B 微粒子が詰められている様子が観察された。この傾向は他のコンポジット材でも確認された。これらの結果は、ミクロン径微粒子の $\sigma_s$ によらず、Fe-B 微粒子がミクロン径微粒子からの漏れ磁束によって配向したものと考えられる。

図 2 は Fe-Al-Si/Fe-B 複合微粒子コンポジット材における比透磁率 $\mu_r$ の重量比による変化である。 $\mu_r$ は、Fe-B 微粒子の割合が増加するとともに減少した。これは Fe-Al-Si 微粒子に比べて Fe-B 微粒子の透磁率が低いことによるものと考えられる。また、各重量比での磁界配向処理の有無による差に着目すると、いずれも磁界配向処理を行うと $\mu_r$ の増加した。なかでも、Fe-Si-Al と Fe-B の重量比が 4 : 1 のとき、 $\mu_r$ は 1.5 倍程度に増大した。これらの結果は Fe-B と他の微粒子からなるコンポジット材でも同様の傾向となった。

以上の結果から、ミクロン径微粒子に最適な比率で Fe-B 微粒子との複合化を試みると、ミクロン径微粒子の反磁界を効率的に低減し、高透磁率化させることが可能であることを示唆している。

### 謝辞

本研究の一部は、文部科学省革新的パワーエレクトロニクス創出基盤技術研究開発事業 JP00977 のもとで行われました。また、東北大学国際集積エレクトロニクス開発センター(CIES)および東北大学先端スピントロニクス研究開発センター(CSIS)の支援のもとで行われました。

### 参考文献

- [1] Y. Shimada et al., J. Appl. Phys. 101, 09M505(2007).  
[2] K. Murata et al., T. Magn. Soc. Jpn. (Special Issues), 5, 1-5 (2021)

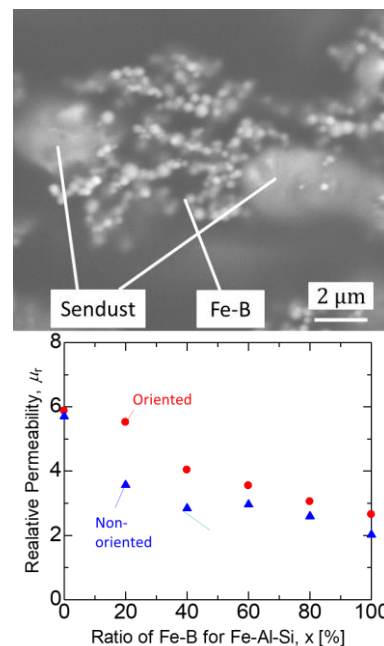


図 2. Fe-Al-Si/Fe-B 複合微粒子コンポジット材における $\mu_r$ の重量比による変化

# 新幹線電装品コンバータ・インバータシステム用

## 圧粉磁心リアクトルの開発

金谷 孝紀, 佐藤 敏郎, 曾根原誠 (信州大学)

Development of pressed magnetic core reactor  
for converter/inverter system for shinkansen electric equipment  
Takanori Kanaya, Toshiro Sato, Makoto Sonehara (Shinshu University)

### はじめに

新幹線電装品用直流 100 V 入力-200 V 出力昇圧コンバータ/60 Hz・1.5 kW 出力インバータシステムへの適用を目的に、鉄系アモルファス合金球形粉末を用いた圧粉磁心、ならびに鉄系ナノ結晶合金球形粉末を用いた圧粉磁心を試作し、これらを用いたプレーナリアクトルのコンバータ/インバータシステムへの実装評価を進めている。Table.1 および Table.2 は昇圧コンバータ/インバータシステムの開発仕様を示したものであり、1 MHz スイッチング昇圧コンバータ用リアクトルおよび 700 kHz-PWM インバータ用出力 LC フィルタ用リアクトルの試作とコンバータ/インバータシステムへの実装評価の結果を報告する。

### 圧粉磁心

Fig.1 は鉄系アモルファス合金球形粉末を用いた圧粉磁心の比透磁率と鉄損の周波数特性の一例を示したものであり、比透磁率は約 36 で 5MHz までほぼ一定であった。鉄系ナノ結晶合金球形粉末を用いた圧粉磁心の磁気特性については学術講演会で報告する。

### コンバータリアクトルの磁束密度分布の一例

Fig.2 に昇圧コンバータ用プレーナリアクトルの磁束密度分布の一例を示す。コンバータの定格直流電流と三角波リップル電流が重畳した最大ピーク時の磁束密度は、圧粉磁心の飽和磁束密度 (0.93 T) に対し約 10% のおよそ 100 mT 程度であり、コンバータの定格動作時でも磁心の磁気飽和の影響はほとんどない。学術講演会では、鉄系アモルファスと鉄系ナノ結晶の 2 種類の合金球形粉末を用いた圧粉磁心のリアクトルの試作・評価を行った結果の比較と、コンバータ・インバータシステムに適用した結果を報告する。

Table.1 Specifications of GaN-FET boost converter

Input voltage	DC100 V
Output voltage・current	DC200 V・7.5 A
Switching frequency	1 MHz
DC choke reactor	10.9 $\mu$ H

Table.2 Specifications of GaN-FET PWM inverter

Input voltage	DC200 V
Output voltage	AC100 V (60 Hz)・15 A
Carrier frequency	700 kHz
Reactor for LC filter	27 $\mu$ H

[1] 藤倉律也, 他, 電学マグネティクス研資, MAG19-068, 2019 年 8 月.

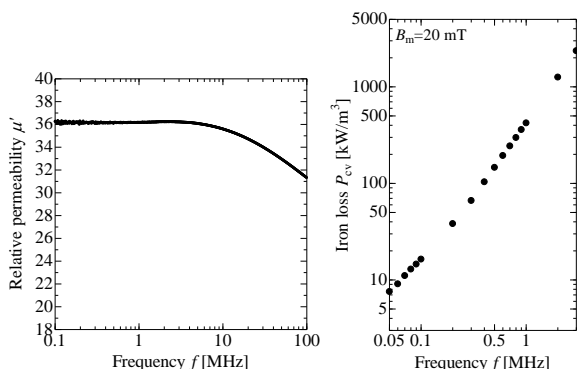


Fig.1 Frequency versus relative permeability and iron loss of pressed magnetic powder core using two kinds of Fe-based amorphous sphere powder with  $D_{50}$  of 3.5  $\mu$ m and 10  $\mu$ m.

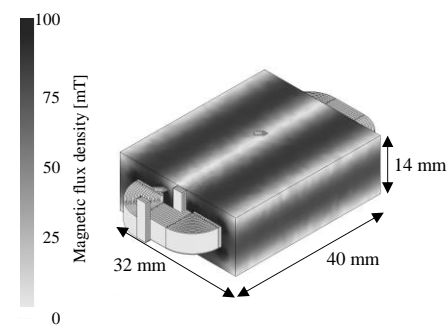


Fig.2 Magnetic flux density distribution of planer reactor for 100 V input/200 V-1.5 kW output, 1 MHz switching boost converter.



## 2 コイル法と共振法の併用によるセンダスト圧粉コアのブロードバンド鉄損測定

小野 暢久<sup>1</sup>、上原 裕二<sup>2</sup>、遠藤 恭<sup>3,4</sup>、吉田 栄吉<sup>1</sup>、及川 英彦<sup>5</sup>、菊池 伸明<sup>1</sup>、岡本 聡<sup>1,4,6</sup>

(<sup>1</sup>東北大多元研、<sup>2</sup>磁気デバイス研究所、<sup>3</sup>東北大院工、<sup>4</sup>東北大 CSIS、<sup>5</sup>トーキン、<sup>6</sup>NIMS)

Broadband iron loss measurements in a Sendust dust core using 2-coil and capacitance cancellation methods

N. Ono<sup>1</sup>, Y. Uehara<sup>2</sup>, Y. Endo<sup>3,4</sup>, S. Yoshida<sup>1</sup>, H. Oikawa<sup>5</sup>, N. Kikuchi<sup>1</sup>, S. Okamoto<sup>1,4,6</sup>

(<sup>1</sup>IMRAM, Tohoku Univ., <sup>2</sup>Magnetic Device Laboratory, <sup>3</sup>Graduate School of Eng. Tohoku Univ.,

<sup>4</sup>CSIS, Tohoku Univ., <sup>5</sup>TOKIN, <sup>6</sup>NIMS)

### はじめに

高効率パワーエレクトロニクスの実現に向けて、磁性素子の低損失化への要求が高まっている。そのためには鉄損起源を明らかにすることが重要であるが、広く用いられている Steinmetz 式による解析は現象論的な解釈に留まっている。この課題に対して、Fiorillo らはフェライトコアに対して磁化過程に基づく鉄損要因解析手法を提案しており[1]、我々は本手法を圧粉コア等の金属系材料への拡張を検討している。本手法の特徴はブロードバンド鉄損測定を行う点にあるが、標準的な鉄損測定である 2 コイル法では数 MHz が上限である[2]。本研究では、2 コイル法と共振法[3]を組み合わせることで圧粉コアのブロードバンド鉄損測定を行った。さらにコア厚みの薄い試料も併用し、100 Hz ~ 55 MHz の広い帯域で高精度な鉄損測定を実施した結果を報告する。

### 実験方法

試料はトロイダル形状のセンダスト圧粉磁性コア(外径 13 mm、内径 8 mm、粉末粒径 11.2 μm) であり、厚みは 5 mm ならびに 1 mm の 2 種類を用いた。2 コイル法の測定は BH アナライザ(IWATSU SY-8218)を使用した。共振法の測定系については文献[4]を参考されたい。

### 実験結果

2 種類の異なる測定手法での鉄損測定データの整合性を得るため、コイルの結合係数は 0.85 以上であることを確認し、さらにインピーダンスや透磁率なども一致を確認しながらデータ取得を行った。そのようにして測定した 2 コイル法ならびに共振法のセンダスト圧粉コアの各励磁振幅における鉄損の周波数依存性を Fig.1 に示す。塗りつぶしならびに白抜きマークは 2 コイル法、共振法の結果であり、さらに黒マークならびに赤マークが 5 mm、1 mm 厚試料の結果である。2 コイル法と共振法それぞれの測定結果が良好に接続しており、ブロードバンドでの鉄損測定が実現できたことが分かる。さらに 1 mm 厚試料では自己共振周波数が高周波側にシフトするため、測定周波数上限が 55 MHz にまで高められる。本測定結果より、今回用いたセンダスト圧粉コアでは 1 MHz 付近から鉄損が顕著に増加しており、鉄損要因が変化していると予想される。今後、本ブロードバンド鉄損計測を各種コア材料に適用し、鉄損要因解析を進める予定である。

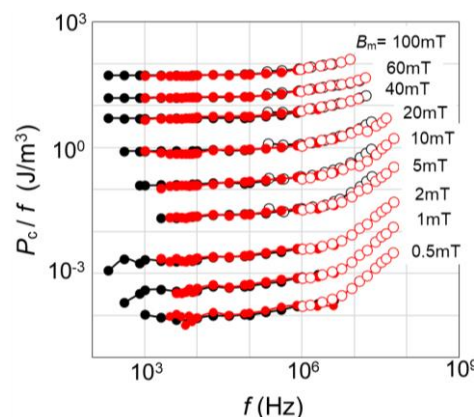


Fig.1 Broad band iron loss measurements of a Sendust dust core by means of two-coil (solid marks) and capacitive cancellation methods (open marks). Black and red marks are the 5 mm and 1 mm-thick cores, respectively.

### 謝辞

本研究は文科省革新的パワーエレクトロニクス創出基盤技術研究開発事業 JPJ009777 の支援の下で行われた。

### 参考文献

- 1) C. Beatrice et al., J. Magn. Magn. Mater. **429**, 129 (2017)
- 2) F. Dong Tan et al., IEEE Trans. Power Electro. **10**, 124 (1995)
- 3) M. Mu et al., IEEE Trans. Power Electro. **29**, 4374 (2014)
- 4) 上原 裕二 ほか：, 電気学会静止器・回転機合同研究会資料, SA-22-012/RM-22-012(2022)

## 熱処理を施した高純度 Fe 薄帯における構造と磁気特性

馬小童<sup>1</sup>, 梅津理恵<sup>1</sup>, 宮崎孝道<sup>1</sup>, 三上慎太郎<sup>2</sup>, 平城智博<sup>2</sup>, 遠藤恭<sup>1</sup> (<sup>1</sup>東北大, <sup>2</sup>東邦亜鉛(株))

Study on Structure and Magnetic Properties of Pure Fe Ribbons with Annealing Treatment

X. Ma<sup>1</sup>, R. Umetsu<sup>1</sup>, T. Miyazaki<sup>1</sup>, S. Mikami<sup>2</sup>, T. Hiraki<sup>2</sup>, Y. Endo<sup>1</sup> (<sup>1</sup>Tohoku Univ., <sup>2</sup>TOHO ZINC Co., Ltd.)

### はじめに

近年、エネルギー高効率パワーエレクトロニクスデバイスへの展開を目指し、デバイスの一部を担う軟磁性材料の開発が盛んに行われている。なかでも、軟磁性アモルファス薄帯は、高飽和磁束密度かつ低損失といった優れた特性を有することから、有力な材料候補の一つとされている。その一方で、今後の更なる省エネ化・高周波化を目指す上では、従来の薄帯では特性を満足できず、新規軟磁性薄帯の開発が必要不可欠である。我々のグループでは、これまでに高飽和磁束密度を有する高純度 Fe 薄帯に着目し、1273 K 以上の高い熱処理温度で結晶配向が変化し軟磁気特性が改善することを報告した[1]。本研究では、より低い熱処理温度範囲での高純度 Fe 薄帯における磁気特性の熱処理による効果を明確にするため、それらの熱処理前後での構造と磁気特性について検討した。

### 実験方法

作製した試料は熱処理を施した高純度 Fe 薄帯である。薄帯厚は 5, 10, 20, 30, 40, 50  $\mu\text{m}$  である。また、熱処理条件は真空中で 873, 973, 1073, 1173 K の一定温度とし、保持時間は 3 時間とした。

作製した試料の結晶構造評価には XRD 及び EBSD。また、それらの磁気特性の評価には VSM, フェライトヨークによる複素透磁率法、BH アナライザ、自作の磁歪測定装置を用いた。

### 結果および考察

逆極点図マップ(図 1)に示すように、圧延組織の優先配向は熱処理を施すと(100)–(111)配向から(111)優先配向へと変化した。また、結晶粒径は熱処理により粗大化した。

図 2 は熱処理温度の異なる 20  $\mu\text{m}$  厚の高純度 Fe 薄帯における複素透磁率の周波数特性である。透磁率は熱処理温度により変化した。すなわち、熱処理温度増加にともない透磁率が増加し、より低周波帯から減少した。この挙動は熱処理温度の増加にともない結晶粒が粗大化し、渦損が増加したことによる。

コアロス(図 3)は熱処理の有無に関係なく周波数の増加にともない増加した。また、コアロス値は熱処理を施すと減少した。この原因は圧延による歪みの緩和によるものと考えられる。これらの結果から、低い温度での熱処理においても高純度 Fe 薄帯の軟磁気特性が向上することがわかった。

### 謝辞

本研究の一部は、文科省革新的パワーエレクトロニクス創出基盤技術研究開発事業 JPJ009777, 東北大学 CSIS および CIES の支援のもとで行われた。

### 参考文献

[1] Y.Endo, et al., DIGESTS of 45<sup>th</sup> Conf. Magn. 177(2021)

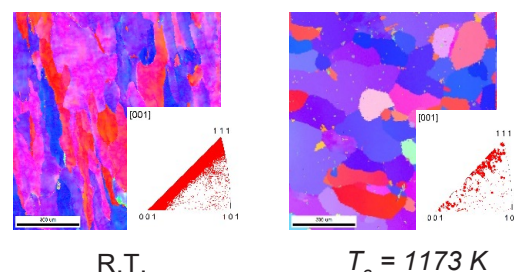


FIG. 1. Inverse pole figure map of 20- $\mu\text{m}$  thick mairon UHP ribbons before and after annealing.

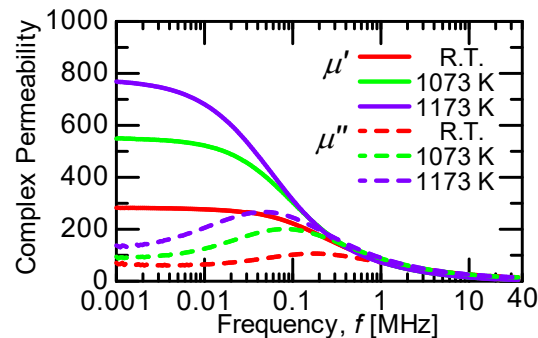


FIG. 2. Frequency dependence of complex permeability for 20- $\mu\text{m}$  thick Fe ribbons with various annealing temp..

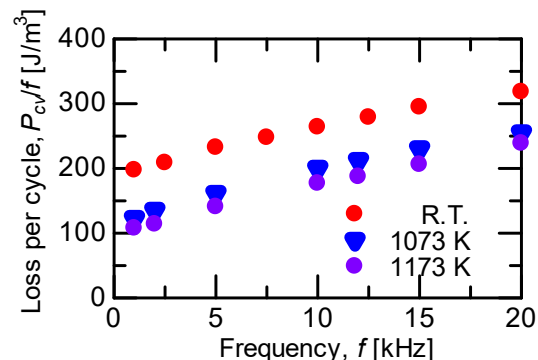


FIG. 3. Frequency dependence of core loss per cycle at  $B_m = 0.5$  T for 20- $\mu\text{m}$  thick Fe ribbons with or without annealing.

# 反応性対向ターゲット式スパッタ法で作製した CoZrO 薄膜における酸素導入量が磁気特性に与える影響

金子忠幸, 仁田帆南, 高村陽太, 中川茂樹  
(東京工業大学)

Effects of oxygen gas flow on magnetic property of CoZrO films formed by reactive facing target sputtering  
T. Kaneko, H. Nitta, Y. Takamura, S. Nakagawa  
(Tokyo Institute of Technology)

## はじめに

強磁性微粒子が酸化物マトリクス内に析出したナノグラニューラー構造を作る薄膜は、比較的高い飽和磁化と、高い電気抵抗率が得られ、パワーエレクトロニクス回路用の高周波磁性材料として有望である。CoZrO 薄膜は低磁歪特性に基づく軟磁気特性が得られることが知られており<sup>1,2)</sup>、これに高い一軸磁気異方性を付与することができれば、さらなる低損失な高周波動作インダクタ用のコア材が実現できる。対向ターゲット式スパッタリング法(FTS)は、スパッタ粒子の斜方入射により CoZrO 薄膜に面内一軸磁気異方性を付与できる<sup>3)</sup>。本研究では、成膜時の酸素流量が膜構造や磁気異方性に与える影響について考察した。

## 実験方法

Co ターゲットと Zr チップによる複合ターゲットを用いて、FTS により、ガラス基板上に CoZrO 薄膜を室温で成膜した。Zr チップ数により Co/Zr 組成比が 85/15 および 82/18 となるように調整した。成膜ガスには Ar と O<sub>2</sub> の混合ガスを用い、全ガス圧は 0.5 Pa、酸素流量は 0 - 0.9 sccm の範囲で変化させた。

## 実験結果

今回の酸素流量の範囲でアモルファス構造であることを X 線回折により確認した。

Fig. 1 に CoZrO 薄膜(膜厚 90 nm)の電気抵抗率  $\rho$  と飽和磁化  $I_s$  の酸素流量依存性を示す。どちらの組成でも酸素導入により  $I_s$  は上昇し始める。これは Co に固溶していた Zr が選択的に酸化され、Co-Zr 合金粒の組成が Co リッチに変化する事によるものと考えられる。Co/Zr 比が 85/15 の膜で酸素導入量が 0.7 sccm 以上で減少するのは、Co 自身の酸化が顕著となることによる  $I_s$  の減少と考えられる。 $\rho$  はどちらの組成でも酸素導入による Zr 酸化物の形成により増加する。Co/Zr 比が 85/15 の膜では酸素流量が 0.4 sccm 程度で酸素導入量の増加により  $\rho$  が上昇し、飽和磁化が極大を示す酸素範囲と一致する。Co の酸化が顕著になると考えられる 0.9 sccm 以上では急激に  $\rho$  が上昇する。Zr 組成が高い 82/18 の場合ではその変化が緩やかに表れているといえる。

Fig.2 は、Co/Zr 比が 82/18 の CoZrO 薄膜の異方性磁界  $H_k$  の酸素流量依存性である。酸素流量 0.5 sccm 程度で極大を取る傾向が見え、その磁化特性を図中に示す。酸素導入によって  $\rho$  の高い状態で  $H_k$  の制御ができる可能性があると考えられる。

## 謝辞

4 探針法による電気抵抗率は東京工業大学の山田・宮島研究室のご協力で測定した。本研究の一部は、パワーアカデミーの支援を受けて実施した。

## 参考文献

- 1) S. Ohnuma et al., J. Magn. Magn. Mater., **310**, 2503 (2007).
- 2) Y. Sun et al., IEEE, Trans. Magn., **43**, 4060 (2007).
- 3) K. Kawahara et al., 日本磁気学会学術講演会, o2pC-4 (2021).

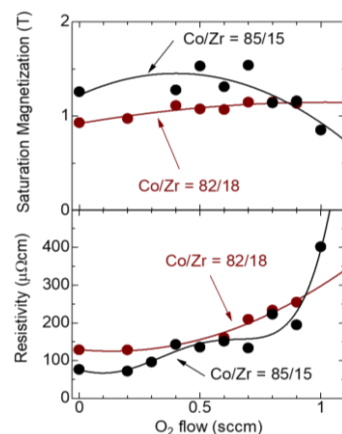


Fig. 1  $I_s$  and  $\rho$  for CoZrO thin films as a function of oxygen flow.

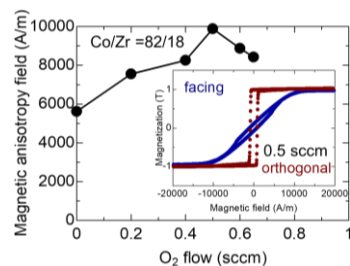


Fig. 2 O<sub>2</sub> flow dependence on  $H_k$  of CoZrO thin films.

## Development of Fe<sub>2</sub>B powders as noise suppression materials for 5G communications

H. Sepehri-Amin<sup>1</sup>, P. Tozman<sup>1</sup>, Xin Tang<sup>1</sup>, S. Tamaru<sup>2</sup>, T. Igarashi<sup>3</sup>, S. Okamoto<sup>4</sup>, T. Ohkubo<sup>1</sup> and K. Hono<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Research Center for Magnetic and Spintronic Materials, National Institute for Materials Science, Tsukuba 305-0047, Japan

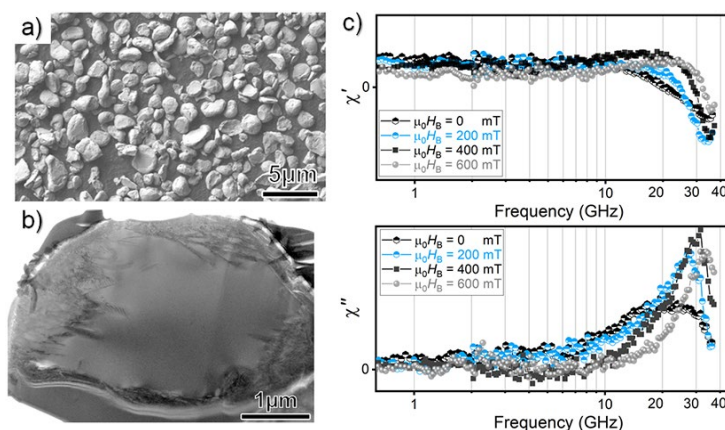
<sup>2</sup> Research Center for Emerging Computing Technologies (RCECT), National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Tsukuba, Japan

<sup>3</sup> TOKIN Corporation, 7-1, Koriyama 6-chome, Taihaku-ku, Sendai, Miyagi 982-8510, Japan

<sup>4</sup> Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials (IMRAM), Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-Ku, Sendai 980-8577, Japan

The role of high frequency electronic devices in the world is increasing due to the emergence of information societies and the prospects toward further implementation of artificial intelligence and use of big data. However, evolution of high frequency electronic devices accompanies with a rise of electromagnetic (EM) noises which should be suppressed. One way to overcome this problem is the development of noise suppression materials which can absorb the EM noises above 20 GHz range. Although various ferromagnetic materials have been used as noise suppression materials for different frequency regions [1-4], there is no practical materials to suppress the noises at the frequency range of above 20 GHz required for 5G communications. In this work, we developed Fe<sub>2</sub>B ferromagnetic powders that can suppress EM noise at the frequency range of 10-35 GHz.

Fe<sub>2</sub>B alloy ingot was prepared by induction melting. Spherical shaped powders were prepared by the jet-milling process. The size of the particles varies depending on grinding gasses such as N<sub>2</sub> and He with different inlet pressure during jet-milling. Based on XRD analysis, the main phase in the as-cast and after jet-milling process was found to have the CuAl<sub>2</sub> type crystal structure. Figure 1 (a) shows secondary electron (SE)-SEM image of the jet-milled powders. The average particle size of the powder is ~3 μm. Figure 1(b) shows bright-field (BF)-TEM image obtained from a single jet-milled Fe<sub>2</sub>B particle indicating that the powders are single crystalline. Based on XRD on magnetically aligned particles and M-H curve



**Figure 1:** (a) SE- SEM showing morphology of the developed jet-milled Fe<sub>2</sub>B powders. (b) BF-TEM image obtained from inside of a single Fe<sub>2</sub>B particle showing single crystalline nature of the particle. (c) Real ( $\chi'$ ) and imaginary ( $\chi''$ ) part of the magnetic susceptibility under 0, 200, 400, and 600 mT bias magnetic field.

measurements, we have found the developed Fe<sub>2</sub>B powders show basal anisotropy. The single crystalline powders were magnetically aligned and fixed in an epoxy resin. The magnetic susceptibility of the aligned powders was measured using transformer coupled permeameter (TC-Perm) [5]. Figure 1(c) shows real ( $\chi'$ ) and imaginary ( $\chi''$ ) part of the magnetic susceptibility as a function of frequency under bias magnetic field ( $\mu_0 H_B$ ) of 0-600 mT. The developed Fe<sub>2</sub>B powder give a broad ferromagnetic resonance peak covering the frequency range of 12-35 GHz under  $\mu_0 H_B = 0$  T. Upon increasing  $\mu_0 H_B$ , FMR peak shifts to a larger frequency range. We will discuss how selection of appropriate particle size and their single crystallinity are important factors to realize FMR peaks above 20 GHz desired for EM noise suppression for 5G communications.

**Acknowledgement:** This work was in-part supported by MIC/SCOPE grant number 195003002.

**References:** [1] H. Y. Yang *et al.* J. Alloys Compd. 493 (2010) 549-552. [2] C. Yu *et al.* Dalton Trans. 41 (2012) 723-726. [3] X. Liu *et al.* J. All. Comp. 765 (2018) 943-650. [4] M. Green, *et al.* Mater. Chem. Front. 2 (2018) 1119. [5] S. Tamaru *et al.* J. Magn. Magn. Mater. 501 (2020) 166434.



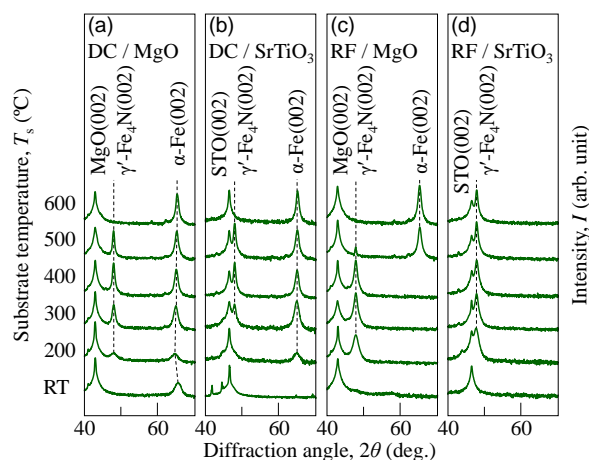
# 反応性 DC および RF スパッタリング法により単結晶基板上に形成した Fe-N 薄膜における $\gamma'$ 相の形成

前田悠良<sup>1</sup>・今村光佑<sup>1</sup>・大竹充<sup>1</sup>・磯上慎二<sup>2</sup>・二本正昭<sup>1</sup>・川井哲郎<sup>1</sup>・桐野文良<sup>3</sup>・稲葉信幸<sup>4</sup>  
(<sup>1</sup>横浜国大, <sup>2</sup>物材機構, <sup>3</sup>東京藝大, <sup>4</sup>山形大)

$\gamma'$  Phase Formation in Fe-N Thin Films Prepared on Single-Crystal Substrates  
by Reactive DC and RF Sputtering

Yura Maeda<sup>1</sup>, Kosuke Imamura<sup>1</sup>, Mitsuru Ohtake<sup>1</sup>, Shinji Isogami<sup>2</sup>,  
Masaaki Futamoto<sup>1</sup>, Tetsuroh Kawai<sup>1</sup>, Fumiyoshi Kirino<sup>3</sup>, Nobuyuki Inaba<sup>4</sup>  
(<sup>1</sup>Yokohama Nat. Univ., <sup>2</sup>NIMS, <sup>3</sup>Tokyo Univ. Arts, <sup>4</sup>Yamagata Univ.)

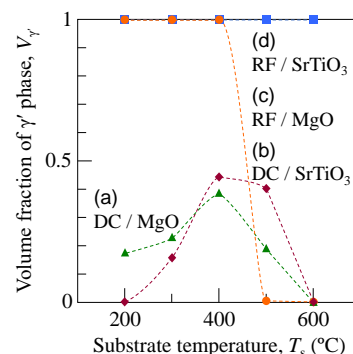
**はじめに**  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N 相は、スピン偏極率が大きいことからスピントロニクス応用を目的に注目されている。これまで、Fe<sub>4</sub>N 薄膜の形成には、MBE 法に加えて、反応性スパッタリング法も活用されている。反応性スパッタリング法による窒化物薄膜の作製では、DC と RF の放電方式の違いにより結晶性が変化することが報告されており<sup>1-3</sup>、窒化鉄の場合においても相形成に影響を及ぼすことが考えられる。これまで、DC および RF の両方式により Fe<sub>4</sub>N スパッタ膜が形成されているが、同様な実験条件下で放電方式を比較した報告は殆ど無い。本研究では、DC と RF の 2 つのスパッタリング法で、製膜速度が同じになるように投入電力を調整した上で、MgO および SrTiO<sub>3</sub>(001) 単結晶基板上に Fe-N 膜の形成を行い、放電方式の違いが相形成、構造、磁気特性に及ぼす影響を詳細に調べた。



**Fig. 1** XRD patterns measured for Fe-N films prepared on (a, c) MgO(001) and (b, d) SrTiO<sub>3</sub>(001) substrates by (a, b) DC and (c, d) RF sputtering.

**実験方法** 膜形成には DC と RF 電源の切り替えが可能な超高真空マグネトロン・スパッタリング装置を用いた。室温から 600 °C の間の一定温度で MgO および SrTiO<sub>3</sub>(001) 基板上に 40 nm 厚の Fe-N 膜を形成した。Ar と N<sub>2</sub> の混合ガスの全圧に対する N<sub>2</sub> 分圧比は 5% とした。構造評価には RHEED および XRD, 組成評価には XPS, 磁化曲線測定には VSM を用いた。

**実験結果** 基板温度 200 °C 以上において、エピタキシャル膜が得られた。Fig. 1 に XRD パターンを示す。2 $\theta$  = 48° 付近に  $\gamma'$  相の形成に対応する Fe<sub>4</sub>N(002) 反射, 2 $\theta$  = 65° 付近に  $\alpha$  相の形成に対応する Fe(002) 反射が現れている。これらのデータから、 $\gamma'$  と  $\alpha$  相の体積比を算出した。Fig. 2 に体積比の基板温度依存性を示す。MgO および SrTiO<sub>3</sub> のいずれの基板上に形成した場合においても、DC よりも、プラズマ密度が高い RF を用いることにより、 $\gamma'$  相の形成が促進されていることが分かる。更に、MgO 基板よりも格子ミスマッチが小さい SrTiO<sub>3</sub> 基板を用いることで、 $\gamma'$  相は更に安定化させられることが分かる。当日は詳細構造と磁気特性の関係についても議論する。



**Fig. 2** Volume fractions of  $\gamma'$  phase in Fe-N films prepared on (a, c) MgO and (b, d) SrTiO<sub>3</sub> substrates by (a, b) DC and (c, d) RF sputtering.

- 1) S. Tan, X. Zhang, X. Wu, F. Fang, and J. Jiang: *Thin Solid Films*, **519**, 2116 (2011).
- 2) J. Hahn, M. Friedrich, R. Pintaske, M. Schaller, N. Kahl, D. D. T. Zahn, and F. Richter: *Diamond Relat. Mater.*, **5**, 1103 (1996).
- 3) A. Schütze, K. Bewilogua, H. Lüthje, S. Kouptsidis, and S. Jäger: *Surf. Coat. Technol.*, **74-75**, 717 (1995).

MgO(110)および(111)基板上における  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N 薄膜のエピタキシャル成長

今村光佑<sup>1</sup>・前田悠良<sup>1</sup>・大竹充<sup>1</sup>・磯上慎二<sup>2</sup>・二本正昭<sup>1</sup>・川井哲郎<sup>1</sup>・桐野文良<sup>3</sup>・稲葉信幸<sup>4</sup>  
(<sup>1</sup>横浜国大, <sup>2</sup>物材機構, <sup>3</sup>東京藝大, <sup>4</sup>山形大)

Epitaxial Growth of  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N Thin Films on MgO Substrates of (110) and (111) Orientations

Kosuke Imamura<sup>1</sup>, Yura Maeda<sup>1</sup>, Mitsuru Ohtake<sup>1</sup>, Shinji Isogami<sup>2</sup>

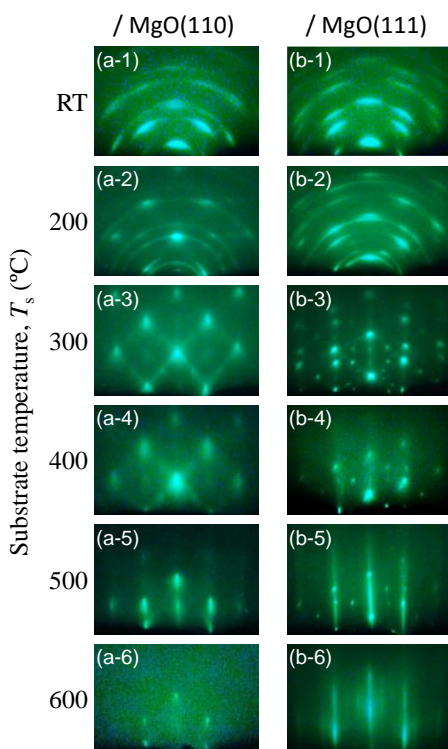
Masaaki Futamoto<sup>1</sup>, Tetsuroh Kawai<sup>1</sup>, Fumiyoshi Kirino<sup>3</sup> and Nobuyuki Inaba<sup>4</sup>

(<sup>1</sup>Yokohama Nat. Univ., <sup>2</sup>NIMS, <sup>3</sup>Tokyo Univ. Arts, <sup>4</sup>Yamagata Univ.)

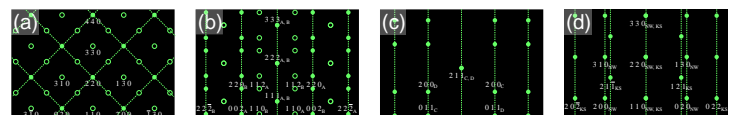
**はじめに**  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N は, Fe の fcc 格子の体心位置に N が侵入した構造をとる軟質磁性体で, 負に大きなスピン偏極率を持つことから, 近年はスピントロニクス応用の観点で注目される材料である<sup>1-4</sup>). 最近, 我々は Fe-N 膜を, N<sub>2</sub> 分圧比および基板温度を軸とした広範なスパッタリング条件のもとで MgO(001)基板上に形成して構造を詳細に調べ,  $\gamma$ 相がエピタキシャル成長する条件をまとめた<sup>4</sup>). 一方で, 薄膜を用いて磁気異方性を考慮した物性評価を行う際には, 形状に起因する面直方向の反磁界が妨げとなるため, 面方位を変えて単結晶膜を作製することも重要となる. そこで本研究では, Fe-N 膜を MgO(110)および(111)上に形成する際の基板温度が  $\gamma$ 相のエピタキシャル成長と構造に与える影響について系統的に調べた.

**実験方法** 超高真空 RF マグネトロン・スパッタリング装置を用いて, Ar と N<sub>2</sub> の混合ガス (全圧 0.67 Pa, N<sub>2</sub> 分圧比 5%) 下で Fe ターゲットをスパッタすることにより, 40 nm 厚の Fe-N 膜を MgO(110)および(111)基板上に形成した. このとき, 基板温度を RT~600 °C の間で変化させた. 構造評価には RHEED, XRD, XPS, AFM を, 磁気特性評価には VSM を用いた.

**実験結果** MgO(110)および(111)基板上に形成した Fe-N 膜の RHEED パターンを Fig. 1(a)および(b)にそれぞれ示す. いずれの基板上に 200 °C 以下で形成した膜に対してはリング状の回折パターンが認められ, 多結晶膜となっていることが分かる. 低温では Fe あるいは N の基板上における表面拡散が不十分であり, エピタキシャル成長が起きていない. MgO(110)基板上に 300~400 °C, MgO(111)基板上に 300~500 °C で形成した膜の RHEED パターンは Fig. 2(a)および(b)の模式図に示す  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N 相からの回折パターンとそれぞれ一致しており,  $\gamma'$ 相のエピタキシャル成長はこの温度範囲において起こることが分かる. MgO(110)基板上では膜と基板が同じ方位関係の  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N(110)[001]  $\parallel$  MgO(110)[001], MgO(111)基板上では双晶を伴って  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N(111)[ $\bar{1}$ 10]<sub>A</sub>,  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N(111)[110]<sub>B</sub>  $\parallel$  MgO(111)[110]の方位関係となっている. そして, MgO(110)基板上では 500 °C 以上で, MgO(111)基板上では 600 °C 以上で形成した膜の回折パターンは Fig. 2(c)および(d)に示す  $\alpha$ -Fe 相からのパターンと一致しており, 高温では N の脱離によって  $\alpha$  相がエピタキシャル成長したと考えられる. また, 基板面方位によって, N 脱離の臨界温度が異なっている. 結晶表面の格子間隔や表面自由エネルギーの違いが N の脱離反応に影響を及ぼしていることが考えられ, (110)に比べて(111)結晶の方が N が脱離しにくいことが示唆される. 当日は, XRD による詳細な膜構造の解析に加え, 表面形態および磁気特性についても報告する.



**Fig. 1** RHEED patterns observed for Fe-N films formed on (a) MgO(110) and (b) MgO(111) substrates at (a-1,b-1) RT, (a-2,b-2) 200, (a-3,b-3) 300, (a-4,b-4) 400, (a-5,b-5) 500, (a-6,b-6) 600 °C.



**Fig. 2** Schematic diagrams of RHEED patterns simulated for epitaxial films with orientation relationships of (a)  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N(110)[001]  $\parallel$  MgO(110)[001], (b)  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N(111)[110]<sub>A</sub>,  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N(111)[110]<sub>B</sub>  $\parallel$  MgO(111)[110], (c)  $\alpha$ -Fe(211)[011]<sub>C</sub>,  $\alpha$ -Fe(211)[011]<sub>D</sub>  $\parallel$  MgO(110)[001], and (d)  $\alpha$ -Fe(110)[111]  $\parallel$  MgO(111)[110] (NW) and  $\alpha$ -Fe(110)[001]  $\parallel$  MgO(111)[110] (KS).

- 1) M. Tsunoda, Y. Komazaki, S. Kokado, S. Isogami, C. C. Chen, and M. Takahashi: *Appl. Phys. Express*, **2**, 083001 (2009).
- 2) A. Narahara, K. Ito, T. Suemasu, Y. K. Takahashi, A. Ranajikanth, and K. Hono: *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 202502 (2009).
- 3) S. Isogami, M. Tsunoda, M. Oogane, A. Sakuma, and M. Takahashi: *J. Magn. Soc. Jpn.*, **38**, 162 (2014).
- 4) K. Ito, S. Higashikozono, F. Takata, T. Gushi, K. Toko, and T. Suemasu: *J. Cryst. Growth*, **455**, 66 (2016).
- 5) 今村光佑, 前田悠良, 大竹充, 磯上慎二, 二本正昭, 川井哲郎, 桐野文良, 稲葉信幸: to be published in *T. Magn. Soc. Jpn.*, **6** (2022).

## 組成および原子規則度制御による軟磁性 FeAlSi 薄膜実現のための指針

赤松昇馬、中野貴文、角田匡清、安藤康夫、大兼幹彦  
(東北大学大学院 工学研究科)

Guidelines for realization of FeAlSi films with soft magnetic properties  
by control of composition and atomic ordering

S. Akamatsu, T. Nakano, M. Tsunoda, Y. Ando, and M. Oogane  
(Graduate School of Engineering, Tohoku University)

## はじめに

センダスト合金 ( $\text{Fe}_{73.7}\text{Al}_{9.7}\text{Si}_{16.6}$ ) [1]は、 $\Delta_1$ バンドのスピンの分極率が高く結晶磁気異方性が小さいため、トンネル磁気抵抗 (TMR) センサーのフリー層への応用が期待できる[2]。しかし、従来は FeAlSi 薄膜のスピントロニクス応用に関する検討は十分でなく、軟磁気特性の発現機構も明確に理解されていなかった。本研究の目的は、FeAlSi 薄膜の組成および原子規則度を制御することで、優れた軟磁気特性を実現することである。

## 実験方法

薄膜試料は MgO(001) 基板に DC/RF マグネトロンスパッタリングを用いて成膜した。膜構成は MgO-subst./MgO (20nm)/FeAlSi(30)/Ta(5)である。様々な組成の FeAlSi 膜を成膜し、成膜後  $T_a=300\text{-}600^\circ\text{C}$  で熱処理をおこない、原子規則度を変化させた。試料の結晶構造と磁気特性は X 線回折 (XRD) と振動試料型磁力計により評価した。

## 実験結果

種々の組成の磁化曲線から異方性磁界  $H_k$  を評価した結果、 $T_a$  の上昇によって結晶磁気異方性 ( $K_1$ ) の符号反転が確認され、最小の  $H_k$  は  $0.43\text{ Oe}$  であった。 $K_1$  の符号反転は、 $\text{D}_{03}\text{-Fe}_3\text{Si}$ ,  $\text{D}_{03}\text{-Fe}_3\text{Al}$ ,  $\text{B}_2\text{-Fe}_3\text{Si}$ ,  $\text{B}_2\text{-Fe}_3\text{Al}$ ,  $\text{A}_2\text{-FeAlSi}$  の様々な規則相の体積比率の変化によるものと推測される。XRD で実験的に評価した  $\text{D}_{03}$  相,  $\text{B}_2$  相の原子規則度と、各規則相の  $K_1$  のバルク値[3, 4]を用いて、 $K_1$  の Al 濃度依存性のシミュレーションをおこなった。Fig.1 は、 $K_1 \sim 0$  が得られた膜組成での  $K_1$  の実験結果とシミュレーション結果を示している。バルクのそれも合わせて示した。シミュレーション結果は実験結果と同じ傾向を示しており、 $K_1 \sim 0$  の点は原子規則度が低下するにつれて、Al リッチ組成にシフトすることがわかった。このことから、膜組成と原子規則度を制御し、FeAlSi 薄膜中の規則相のうち、唯一負の  $K_1$  を有する  $\text{D}_{03}\text{-Fe}_3\text{Al}$  の体積比率を調整することで、優れた軟磁気特性を有する FeAlSi 薄膜を得られることを見出した。当日の発表では、 $K_1 \sim 0$  が得られた試料の磁気光学 Kerr 効果測定の結果と合わせて、軟磁気特性の発現機構に関する詳細な議論をおこなう。本研究は、FeAlSi 薄膜が TMR センサー素子のフリー層材料として有望であることを初めて示し、TMR センサーの飛躍的な性能向上に貢献すると期待できる。本研究は、JSPS 科研費、東北大学 GP-Spin プログラム、NEDO 先導研究プロジェクト、東北大学 CSIS および東北大学 CIES の支援を受けた。

膜組成と原子規則度を制御し、FeAlSi 薄膜中の規則相のうち、唯一負の  $K_1$  を有する  $\text{D}_{03}\text{-Fe}_3\text{Al}$  の体積比率を調整することで、優れた軟磁気特性を有する FeAlSi 薄膜を得られることを見出した。当日の発表では、 $K_1 \sim 0$  が得られた試料の磁気光学 Kerr 効果測定の結果と合わせて、軟磁気特性の発現機構に関する詳細な議論をおこなう。本研究は、FeAlSi 薄膜が TMR センサー素子のフリー層材料として有望であることを初めて示し、TMR センサーの飛躍的な性能向上に貢献すると期待できる。本研究は、JSPS 科研費、東北大学 GP-Spin プログラム、NEDO 先導研究プロジェクト、東北大学 CSIS および東北大学 CIES の支援を受けた。

## 参考文献

- [1] H. Masumoto, T. Yamamoto, J. Jpn. Inst. Met. **1**, 127 (1937).
- [2] S. Akamatsu, M. Oogane *et al.*, AIP Adv. **11**, 045027 (2021).
- [3] M. Takahashi *et al.*, J. Jpn. Inst. Met. **10**, 221 (1986).
- [4] T. Kamimori, M. Shida, M. Goto, and H. Fujiwara, J. Magn. Magn. Mater. **54**, 927 (1986).

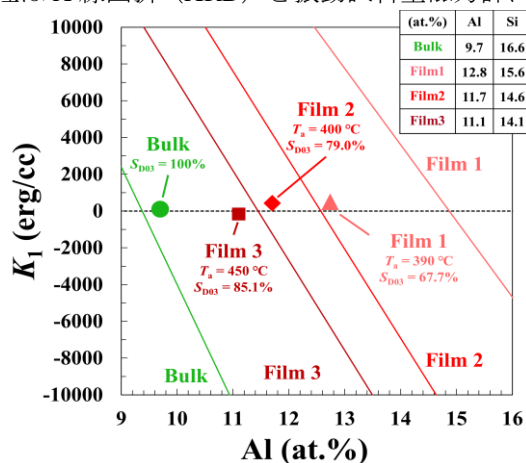


Fig.1: Experimental (plotted points) and simulation (solid lines) results of  $K_1$  dependence on Al concentration.



# タンデム法で成膜した強磁性 CoFe-フッ化物ナノグラニューラー膜の一軸異方性

直江正幸、曾根原誠\*、遠藤恭\*\*、小林伸聖、荒井賢一  
(電磁研、\*信州大、\*\*東北大)

Uniaxial anisotropy of ferromagnetic nanogranular films consisting of binary CoFe alloys and fluorides

M. Naoe, M. Sonehara\*, Y. Endo\*\*, N. Kobayashi, and K.I. Arai

(DENJIKEN-Res. Inst. Electromagnetic Mater., \*Shinshu Univ., \*\*Tohoku Univ.)

**はじめに** 強磁性のナノグラニューラー膜は一軸磁気異方性を付与すると強い異方性磁界を呈し、かつフッ化物をマトリックス材料とすると高比抵抗となることから、高周波用途に適している<sup>1,2)</sup>。また、用いる磁性金属の組成を選択することで、高周波特性を調整可能である<sup>3)</sup>。他方、同時スパッタの一種であるタンデム法で成膜すると、本法の基板公転に由来した自己組織化により磁性ナノグラニューラーの結晶配向が起り、成膜中に磁界印加しなくとも強い面内一軸異方性を誘導できる<sup>4)</sup>。このような背景において、磁化が高い一方で結晶磁気異方性定数が低い二元 CoFe 合金を用いてナノグラニューラー膜の高透磁率化を試みている。その研究過程で、上記の結晶配向で誘導される異方性の方向に CoFe 組成依存性があることがわかった。強磁性ナノグラニューラー膜の異方性要因について、解明の一助になるのと考えられる。

**実験方法** Fig. 1 に模式図を示すタンデム法において、磁性金属陰極は CoFe 合金とし、合金組成  $\text{Co}_x\text{Fe}_{100-x}$  において化学組成  $x$  を 0~94 (at. %)とした。フッ化物陰極には  $\text{CaF}_2$  もしくは  $\text{MgF}_2$  の緻密焼結体を用いた。陽極に設置のガラス基板を水冷しながら周速 0.33 m/s で公転させた。この基板公転軌道下に配置され、かつ同時にプラズマが立てられた上記両陰極上を基板が通過することで、ナノスケールの相分離構造(ナノグラニューラー構造)を形成しながら膜が堆積する。 $1 \times 10^{-5}$  Pa 以下の真空到達の後、Ar 成膜ガス圧は 1.07 Pa とした。膜中の CoFe とフッ化物との比率は、両ターゲットの投入電力比で制御し揃えた。試料は、静磁化測定、高周波複素透磁率測定、比抵抗測定、XRD などにより評価した。

**結果と考察**  $x=35 \sim 80$  の範囲で面内一軸異方性が得られ、 $x=0$  および 15 では面内等方性、 $x=94$  では垂直磁化となった。Fig. 2 は、基板公転方向を 0 deg. と定義し、ここから公転の遠心方向を正の角度とした時の磁化容易軸の方向について、 $x$  依存性を纏めたものである。Co リッチ組成側では容易軸が +90 deg. に近くなった。+90 deg. は、上記の結晶配向で誘導される容易軸の従来方向である。一方、Fe リッチになると 0 deg. に近づき、やがて負の角度となった。これらは、Fig. 2 に併記した CoFe の結晶磁気異方性定数  $K_1$  の組成依存性<sup>4)</sup> に対応しているように見える。タンデム法の膜厚分布に由来した磁気ひずみによる正磁歪材料の異方性成分は、0 deg. 付近に弱く誘導されると推測される。例えば、 $\text{Co}_{70}\text{Fe}_{30}$  は CoFe で最も正の磁歪定数  $\lambda$  が高いが、 $K_1$  も負に高い。この場合は結晶配向による異方性が優勢で、+90 deg. 方向へ容易軸が向く。他方、 $\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50}$  や  $\text{Co}_{35}\text{Fe}_{65}$  は  $\lambda$  が高い一方で  $K_1$  は低いので、結晶配向による異方性が弱くなり、容易軸が 0 deg. 付近に向くものと考えられる。

## 参考文献

- 1) Naoe, et al.: *IEEE Magn. Lett.*, **5** (2014).
- 2) Naoe, et al.: *J. Magn. Magn. Mater.*, **391** (2015).
- 3) 直江 他: *電気学会研究会資料*, MAG-13-133 (2013).
- 4) Shih: *Phys. Rev.*, **46** (1934).

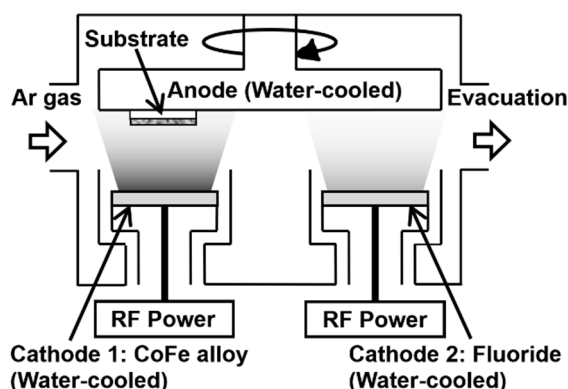


Fig. 1 Schematic view of a tandem sputtering equipment.

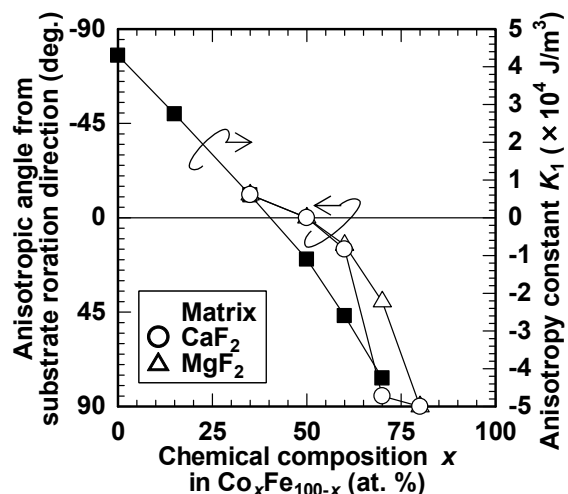


Fig. 2 Anisotropic angle from substrate rotation direction and anisotropy constant as a function of chemical composition  $x$  in  $\text{Co}_x\text{Fe}_{100-x}$ .



# 非磁性 Cu 中間層を用いた NiFeMo 薄膜の軟磁性化

平山慶明, 芦澤好人, 中川活二  
(日本大学)

Soft Magnetization of NiFeMo Thin Films using Non-magnetic Cu Intermediate Layer  
Yoshiaki Hirayama, Yoshito Ashizawa, and Katsuji Nakagawa  
(Nihon Univ.)

## はじめに

高周波電流を通電した磁性体に外部磁界を印加することによる透磁率変化を介し、インピーダンスが変化する現象を利用した GMI センサは高感度化や産業応用が議論されている<sup>[1]</sup>. 我々は、飽和磁化が大きく、優れた軟磁気特性を有する NiFeMo 薄膜において、多層薄膜構造を利用したさらなる軟磁性化に着目した. 一般に、強磁性体内に形成される磁壁は材料の磁気異方性や膜厚によって変化し、膜厚が厚いところでは磁壁のスピンの膜面内方向で回転する Bloch 磁壁となり、薄くなると磁壁の部分の反磁場が大きくなり磁壁上下に現れる磁極による静磁エネルギーが増すためスピンは膜面内で回転する Néel 磁壁となる. ここで、非磁性層を強磁性層で挟んだ構造においては、強磁性層間結合により、Néel 磁壁対が形成されることで、軟磁気特性の向上が報告されている<sup>[2]</sup>. そこで本研究では、NiFeMo 薄膜の磁壁構造の制御による軟磁性化を目指し、磁気特性の非磁性 Cu 膜厚依存性について検討した.

## 実験方法

NiFeMo / Cu / NiFeMo 薄膜を RF マグネトロンスパッタリング法を用いて SiO<sub>2</sub> 基板に成膜した. NiFeMo 薄膜の作製には Ni<sub>79</sub>Fe<sub>16</sub>Mo<sub>5</sub> (at.%) の合金ターゲットを用いた. また、非磁性中間層 Cu の膜厚  $d_{Cu}$  は 1 nm, 1.5 nm, 3 nm とし、NiFeMo 薄膜の膜厚は 50 nm 一定とした. 作製した磁性薄膜には振動試料型磁力計 VSM を用いて薄膜の面に平行な方向の静的磁気特性を測定した.

## 実験結果

NiFeMo / Cu / NiFeMo 薄膜の保磁力  $H_c$  を  $d_{Cu}$  に対して Figure 1 に示す. いずれの  $d_{Cu}$  においても数 A/m の  $H_c$  を示した. 一方、比較として示した NiFeMo 単層 100 nm の  $H_c = 1.7$  kA/m を点線で示した. 単層 100 nm を中間層で 50 nm に区切ることで、 $H_c$  が 3 桁低減した. したがって、NiFeMo と Cu の 3 層構造により、単層でブロッホ磁壁の膜厚を用いても、磁壁結合によって軟磁性化したことが示唆される.

**謝辞** 本研究は、平成 31 年度理工学部プロジェクト研究助成金の支援を受けた.

## 参考文献

- 1) H. Kikuchi, S. Yabukami, M. Yamaguchi, K. I. Arai, and T. Suzuki: *J. Magu. Soc. Jpn.*, **26**, 562, (2002).
- 2) H. Clow : *Nature*, **194**, 1035, (1962).

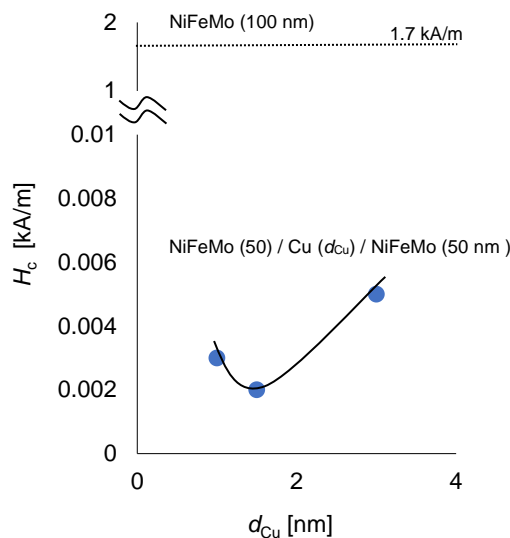


Figure 1.  $H_c$  of NiFeMo / Cu / NiFeMo trilayer films as a function of  $d_{Cu}$ .

# 亜鉛フェライト薄膜のコバルト置換による磁気特性の制御

安達信泰・難波研一・中田勇輔・新海圭亮 (名古屋工業大学)

Control of Magnetic Properties due to Co substitutions for Zinc Iron Ferrite Film

N. Adachi, K. NaniwaY. Nakata, K. Shinkai (Nagoya Institute of Technology)

## 1. 緒言

我々は、反強磁性体として知られていた  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  に関して、有機金属分解(MOD)法で部分的に逆スピネル構造を作ることによってフェリ磁性化し、最大の磁化を得る条件を探索してきた<sup>1)</sup>。本研究では、コバルト置換による  $\text{ZnFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_4$  に関して磁化や保磁力を制御する試みについて報告する。

## 2. 実験方法

薄膜は、MOD 法を用いて、シリカガラス基板上にスピナーコート法で作製した。溶液滴下後は、 $100^\circ\text{C}$  で乾燥し、 $300^\circ\text{C}$  で仮熱処理を行った。必要な膜厚までこの工程を繰り返した後、熱処理結晶化させた。焼成温度は焼成温度を  $500^\circ\text{C}$  から  $800^\circ\text{C}$  の範囲で行った。作製した試料に対し、XRD(RIGAKU: RINT1000)による結晶の評価、FE-SEM(JEOL:JES600F)による微構造観察、SQUID(Quantum Design: MPMS-7)による磁化測定、ESR(Bruker EMS/E500)測定を行った。

## 3. 結果と考察

膜厚は FE-SEM の断面観察により  $300\text{nm}$  程度と見積もった。XRD 回折パターンでは、スピネル構造由来する回折ピークのみが得られた。 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  薄膜の場合は、フェリ磁性相の保磁力  $H_c$  は  $700\text{ Oe}$  と一定で、作製条件により、飽和磁化  $M_s$  が変化した。現時点で、 $500^\circ\text{C}$ \_2h 付近、 $480^\circ\text{C}$ \_12h の範囲で  $40\sim 50\text{emu/g}$  を示し、予想最大飽和磁化  $77\text{emu/g}$  には届かないまでも、低温で大きな磁化が得られている。コバルト置換では、置換率と焼成条件により、飽和磁化と保磁力が大きく変化した。8時間の焼成温度の条件下では、飽和磁化は置換率  $x$  とともにいったん増大したのち、減少する。Fig.1 には、 $x=0.75$  の焼成条件に依存した磁化曲線 ( $T=4\text{ K}$ ) を示す。高温長時間焼成で大きな磁化 ( $M_s=60\text{ emu/g}$ ) を示し、高温短時間焼成で大きな保磁力 ( $H_c=5\text{ kOe}$ ) を示す傾向が見られた。 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  薄膜の場合は、メスbauer分光評価で  $\text{Fe}^{3+}$  のみの存在を確認できたのに対して、Co 置換の場合の価数は未同定で、2 価や 3 価の存在する可能性がある。また、4 面体か 8 面体サイトに Co イオンが存在する比率によっても  $M_s$  は異なる値を持つため、 $M_s$  と  $H_c$  の増大あるいは減少理由は、いろいろなモデルが考えられる。キュリー温度  $T_c$  に関しては、どの組成も Arrott plot から約  $200\text{ K}$  を示した(Fig.2)。低温領域で極小ピークのみが観測されたのは、異方性磁界の増大により、ゼロ磁場ですでに共鳴が起きていることが示唆される。磁気共鳴の観測では、低温で異方性磁界の増大による共鳴磁界の低磁界側へのシフトを半値幅の増大が観測されたことから Co 置換は、保磁力を顕著に増大させることが期待できる。

謝辞: 本研究の一部は文部科学省ナノテクノロジーブタットホーム事業<分子・物質合成>[ 課題番号 ] S-21-MS-1043 の支援により自然科学研究機構 分子化学研究所で実施された。

### 参考文献

1) N.Adachi et.al. 02PC1 日本磁気学会第 45 回学術講演会予稿集

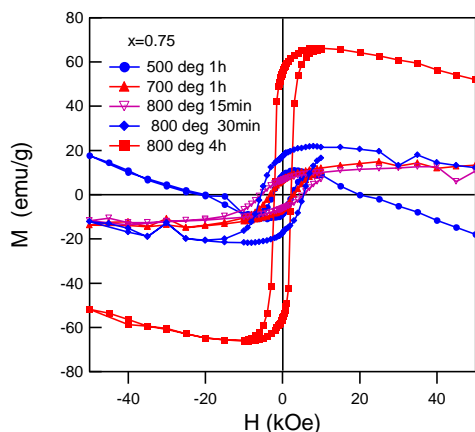


Fig.1 Magnetic hysteresis curves  $\text{Zn}(\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x)\text{O}_4$  ( $x=0.75$ ) annealed various conditions.

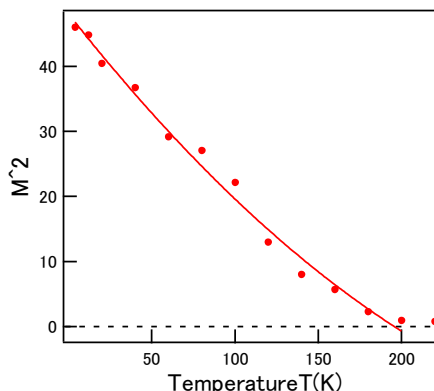


Fig. 2 Arrott plot of  $\text{Zn}(\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x)\text{O}_4$  ( $x=1.0$ ) annealed at  $500^\circ\text{C}$ \_1H

# Fe<sup>2+</sup>, Ti<sup>4+</sup>置換六方晶フェライトの作製

中原 想来、柿崎 浩一、神島 謙二  
(埼玉大学)

Synthesis of Fe<sup>2+</sup>, Ti<sup>4+</sup> substituted hexaferrites

S. Nakahara, K. Kakizaki, K. Kamishima  
(Saitama Univ.)

## 緒言

BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> (M型) の Fe<sup>3+</sup>サイトを他の3価のイオンで置換する研究は1950年代以降あり<sup>1)</sup>、異なる価数のイオンを用いて平均価数が3価になるように置換することも可能である。Ba<sub>5</sub>Ti<sub>3</sub>Me<sub>2+2</sub>Fe<sub>12</sub>O<sub>31</sub> (18H型) に関して、副生成物への Fe<sup>2+</sup>の混入は示唆されているものの、Me<sup>2+</sup> = Fe<sup>2+</sup>の18H型は作製されていない<sup>2)</sup>。本研究では六方晶フェライトの Fe<sup>3+</sup>を Fe<sup>2+</sup>と Ti<sup>4+</sup>で置換し、Fe<sup>2+</sup>イオンを含むフェライト作製プロセスを吟味するとともに、未だ報告例のないM型での Fe<sup>2+</sup>置換および Fe<sup>2+</sup>を含む18H型の作製を目的とした。

## 実験方法

Fe<sup>2+</sup>以外の原料粉 (BaCO<sub>3</sub>, α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>) を目的組成から Fe<sup>2+</sup>を差し引いた分だけ秤量、混合した。混合後、1 mm<sup>φ</sup> のジルコニアボールを用いた遊星ボールミル (1100 rpm, 600 sec.) で粉砕し、乾燥させた。700°C で脱気処理を行った後、目的組成となるように Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> を混合、これを内径 3 mm<sup>φ</sup>、外径 10 mm<sup>φ</sup> のトロイダル形状に 0.5 t/cm<sup>2</sup> で加圧成型した。成型後、試料を石英管に入れて内圧 1.0 Pa 以下で真空封入を行い、この石英管を 1000~1200°C で 5 h. 加熱した。試料の結晶構造は粉末 X 線回折法で同定し、磁気特性は振動試料型磁力計 (VSM) を用いて測定した。

## 結果と考察

Fig. 1 に 1200°C で本焼成を行った BaFe<sup>3+</sup><sub>12-2x</sub>(Fe<sup>2+</sup>Ti<sup>4+</sup>)<sub>x</sub>O<sub>19</sub> の X 線回折図を示す。置換量  $x = 1.0, 2.0, 2.2$  において M 型の単相が得られた。

Fig. 2 に 1200°C で焼成した試料の室温における磁化曲線を示す。置換量が増えるにしたがって、強磁性から常磁性へと変化した。この変化は Fe<sup>3+</sup>が Ti<sup>4+</sup>が置換されたことで、超交換相互作用が部分的に弱まったためであると考えられる。よって Fe<sup>3+</sup>が Fe<sup>2+</sup>、Ti<sup>4+</sup>で置換されたと言える。

Fig. 3 に 1000~1200°C で焼成した Ba<sub>5</sub>Ti<sup>4+</sup><sub>3</sub>(Fe<sup>2+</sup>Ti<sup>4+</sup>)<sub>2+x</sub>Fe<sup>3+</sup><sub>12-2x</sub>O<sub>31</sub> ( $x = -1.0$ ) の X 線回折図を示す。18H型は Y型に BaTiO<sub>3</sub>層を3つ加えた構造であり、その18H型が主相として得られた。副生成物としては Y型フェライト相と BaTiO<sub>3</sub>相が生成したが、1200°C の焼成ではほぼ単相の試料が得られた。このことから、Fe<sup>2+</sup>が固溶した18H型を作製できたと言える。

## 参考文献

- 1) A. H. Mones, E. Banks; *J. Phys. Chem. Solids*, **4**, 217 (1958).
- 2) Q. Li *et al.*; *Acta Mater.*, **231**, 117854 (2022).

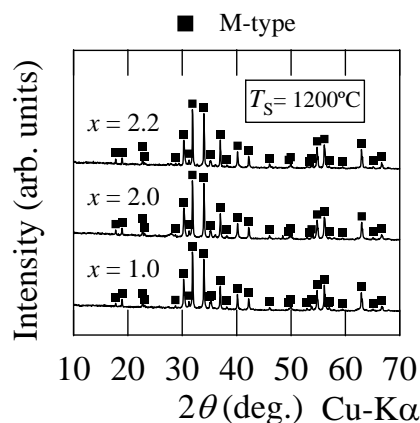


Fig. 1 BaFe<sup>3+</sup><sub>12-2x</sub>(Fe<sup>2+</sup>Ti<sup>4+</sup>)<sub>x</sub>O<sub>19</sub> の X 線回折図

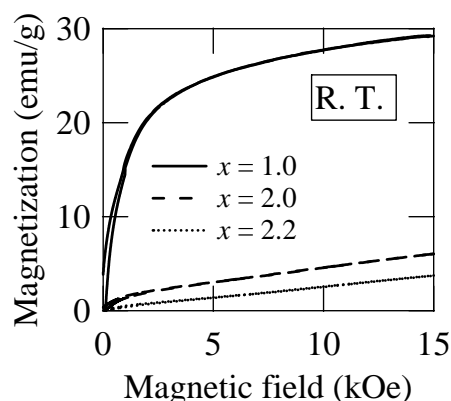


Fig. 2 BaFe<sup>3+</sup><sub>12-2x</sub>(Fe<sup>2+</sup>Ti<sup>4+</sup>)<sub>x</sub>O<sub>19</sub> ( $T_S = 1200^\circ\text{C}$ ) の磁化曲線

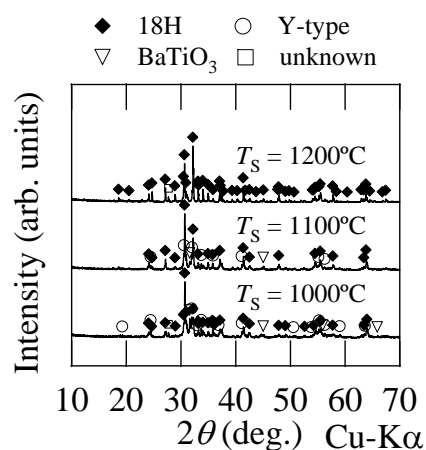


Fig. 3 Ba<sub>5</sub>Fe<sup>3+</sup><sub>12-2x</sub>Ti<sup>4+</sup><sub>3</sub>(Fe<sup>2+</sup>Ti<sup>4+</sup>)<sub>2+x</sub>O<sub>31</sub> ( $x = -1.0$ ) の X 線回折図