

# 気固反応によりマグネタイトから合成した Fe 基ミクロン粒子への酸化被膜の低温形成

°宮澤 守, 小川 智之, 飛世 正博, 齊藤 伸 (東北大学)

Low temperature formation of oxide film on Fe-based micron particles synthesized from magnetite by gas-solid reaction

Miyazawa Mamoru, Ogawa Tomoyuki, Tobise Masahiro, Shin Saito (Tohoku University)

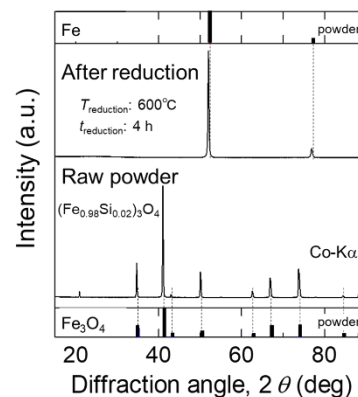
**はじめに** 近年, 低炭素社会への移行の中で, 家電製品における消費電力の削減が進められており, 高効率かつ小型な電源デバイスの需要が増している. これに用いられる軟磁性材料には, 動作周波数での渦損を軽減するために, 高電気抵抗, 高飽和磁化, 低保磁力という 3 つの特性を併せ持つことが求められ, Fe 基圧粉磁心材料が注目されている. 本用途に用いられるミクロン径の軟磁性粉は, 渦損対策のために後工程で粒子表面に絶縁材料を被覆させて使用されているが, 被覆絶縁材料の体積による飽和磁化の低下や軟磁性導出のための歪取り焼鈍熱処理時の被膜の分解を抑制することに課題がある. そこで本研究では気固反応を駆使して粉末作製時に磁性粉の表層を酸化させることにより, 極薄絶縁被膜付きの Fe 基ミクロン粒子の作製を目指した.

**実験結果** Fe 基ミクロン粒子に高飽和磁化軟磁性を導出するためには, 粒子内の集合組織の磁歪と結晶磁気異方性の調整が必要である. そこで今回の検討では極少量の Si を固溶させた Fe のナノメートル寸法の多結晶からなる軟磁性粒子の作製を提案した. 具体的には原料を Si 添加マグネタイト ( $(\text{Fe}_{0.98}\text{Si}_{0.02})_3\text{O}_4$ ) とし, これを結晶相の変化を伴う還元により軸方位無配向のナノ多結晶粒子の作製を試みた. Fig. 1 に原料粉と還元粉の X 線回折プロファイル (XRD) を示す. 参考のため逆スピネル型マグネタイトと体心立方型 (bcc) 鉄の粉末プロファイルも示している. 還元は水素ガスを用い大気圧下で  $600^\circ\text{C}$  に加熱しながら行った. 原料粉および還元粉のプロファイルには, それぞれ逆スピネル, bcc 由来の回折線のみが観測されている. これらから今回の実験では還元が十分に進んでおり, 酸化相が残存していないことがわかる.

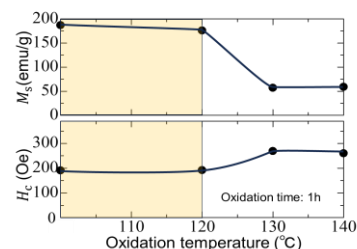
続いて還元粉に酸化皮膜を設けるために, 乾燥空気を用い大気圧下で加熱しながら酸化を行った. Fig. 2 に 1 時間の酸化プロセス後の試料粉の飽和磁化  $M_s$  および保磁力  $H_c$  の酸化温度依存性を示す. 酸化温度の高温化にともない  $M_s$  は減少,  $H_c$  は増加し, 共に  $120^\circ\text{C}$  から  $130^\circ\text{C}$  の間で大きく変化した. Fig. 3 に酸化プロセス後の試料粉の体積抵抗率  $\rho$  の酸化温度依存性を示す. 酸化温度を高温化すると  $\rho$  は  $120^\circ\text{C}$  までは緩やかに増加し  $120^\circ\text{C}$  から  $130^\circ\text{C}$  の間では 5 桁以上も著しく増加した. さらに温度を増加させた場合  $\rho$  はほとんど変化しなかった. これらの結果は, マグネタイトからの還元粉は  $120$  から  $130^\circ\text{C}$  という低温で酸化が一気に進行することが示唆している. 以上により  $120^\circ\text{C}$  付近にて酸化の活性化ポテンシャルの解析を行うことで極薄酸化皮膜付き Fe 基ミクロン粒子を形成できることがわかった.

**謝辞:** Si 添加マグネタイト原料粉は関東電化株式会社により提供を受けた.

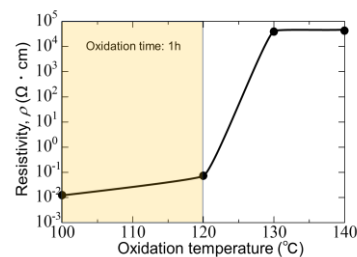
本研究の一部は, 文科省 革新的パワーエレクトロニクス創出基盤技術研究開発事業の支援を受けて行われた.



**Fig. 1** XRD profiles for raw and after reduction powders. Powder patterns for inverse-spinel  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and bcc Fe are also shown.



**Fig. 2** Dependence of saturation magnetization,  $M_s$ , and coercivity,  $H_c$ , of Fe-Si powders on oxidation temperature.



**Fig. 3** Dependence of the volume resistivity,  $\rho$ , of FeSi powders on oxidation temperature.

# 圧粉コアの直流バイアス特性と $B-H$ カーブ特徴解析の相関

大沼智幸<sup>1</sup>、小野暢久<sup>1</sup>、岡本聡<sup>1,2</sup>

(<sup>1</sup>東北大多元研,<sup>2</sup>東北大 CSIS)

## Correlation between iron loss and features of $B-H$ curves of dust cores under the application of dc bias field

T. Onuma<sup>1</sup>, N. Ono<sup>1</sup>, and S. Okamoto<sup>1,2</sup>

(<sup>1</sup>IMRAM, Tohoku Univ., <sup>2</sup>CSIS, Tohoku Univ.)

### はじめに

近年、再生可能エネルギーや電気自動車の普及に伴い、電力変換器の小型化・効率化が求められており、パワーデバイスの効率向上に加え、受動素子の損失低減が不可欠な状況となっている。特にトランスやインダクタにおいては高周波帯での損失低減が急務であり、損失の多くを占める鉄損のメカニズム解明が待たれている。また、インダクタ材料は直流バイアスを印加して使用されることが多く、バイアス印加時の鉄損の挙動は重要な性能指標である。我々はバイアス印加時の鉄損挙動を  $B-H$  カーブの形状の変化と関連付けて考察し、主成分分析(PCA)を用いることで、 $B-H$  カーブの非線形な形状の変化を数値的に捉えることを試みてきた<sup>1)</sup>。本研究では Magnetics 社製センダスト(Kool M $\mu$ )<sup>®</sup>圧粉コアおよび FeSi(XFlux)<sup>®</sup>圧粉コアの鉄損、 $B-H$  カーブ形状を解析した。

### 実験方法

鉄損は2コイル法で測定し、直流バイアスは3次コイルを用いて印加した。各バイアス条件において、磁束密度  $\Delta B$  を 40 mT、周波数  $f$  を 100 kHz に固定して鉄損および  $B-H$  カーブデータを取得し、得られた  $B-H$  カーブデータを PCA により解析した。

### 実験結果

Fig.1 にセンダストおよび FeSi 圧粉コアの鉄損のバイアス特性を示す。FeSi の鉄損はバイアスに対し単調に低下するのに対し、センダストの鉄損は一旦低下した後に再び増加する。Fig.2 にセンダスト圧粉コアにバイアス磁界を印加した際の  $B-H$  カーブの形状変化を示す。磁束密度  $B = 0$  T 付近ではバイアス印加にともない  $B-H$  カーブ形状は Upper branch、Lower branch とともに左にシフトする。一方、FeSi 圧粉コアの場合は Fig.3 に示すとおり  $B = 0$  T 付近で Upper branch が右に、Lower branch が左に変化する。Fig.4 は各コアの  $B-H$  カーブの Upper branch の挙動を PCA で解析した結果である。図中の数値はバイアス磁界 (A/m) である。PC1 のスコアはバイアス印加による  $B-H$  カーブの傾きの変化、PC2 のスコアは  $B-H$  カーブの非線形な形状の変化を表現している。センダストの PC2 スコアにはバイアス 2000~2200 A/m において不連続な変化が観測される。これは Fig.1 の鉄損変化と対応している。このように材料毎に異なる DC バイアス特性に対して、PCA により  $B-H$  カーブ挙動が明確に異なっていることを示すことができた。

### 謝辞

本研究は文部科学省 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 JPJ009777 およびデータ創出・活用型マテリアル研究開発プロジェクト事業(データ創出・活用型磁性材料研究拠点)JPMXP1122715503 の助成を受けたものです。また本研究では PCA ツールとしてトヨタ自動車㈱の材料解析クラウドサービス WAVEBASE を使用しました。

### 参考文献

- 1) T. Onuma, Z. Li and S. Okamoto, IEEE Trans. Magn., doi: 10.1109/TMAG.2023.3281548.

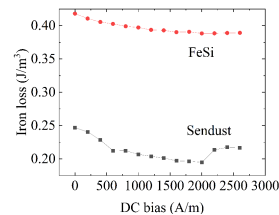


Fig.1 Iron loss of Sendust and FeSi dust cores under DC bias fields.

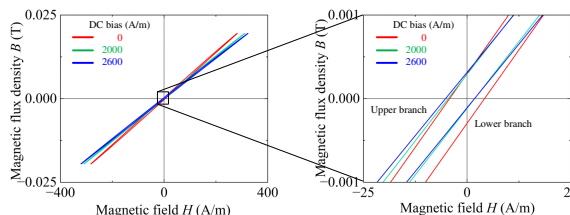


Fig. 2  $B-H$  curves of a Sendust dust core under DC bias fields.

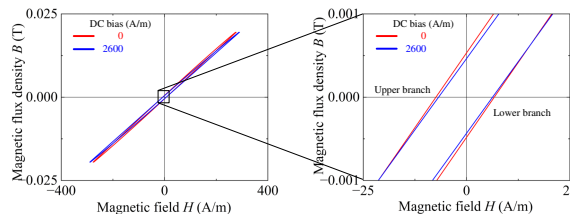


Fig. 3  $B-H$  curves of an FeSi dust core under DC bias fields.

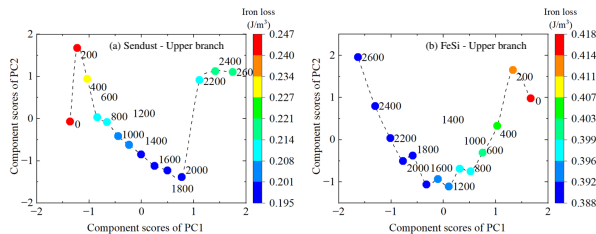


Fig.4 Shape analyses of upper branches  $B-H$  curves of (a) Sendust and (b) FeSi.

# 形状の異なる電解鉄粉からなるトロイダルコアにおける磁気特性

児玉雄大, グエンフォン, 宮崎孝道, 室賀翔, 遠藤恭  
(東北大)

Study on magnetic properties of toroidal cores composed of electrolytic iron powders with different shapes  
Yudai Kodama, Phuong Nguyen, Takamichi Miyazaki, Sho Muroga and Yasushi Endo  
(Tohoku Univ.)

**はじめに** カーボンニュートラルの実現へ向け、パワーエレクトロニクス技術の進歩が必要不可欠である。スイッチング電源等のパワエレ機器を構成するトランス、インダクタといった受動素子は損失・体積割合が大きく、高飽和磁束密度と低損失を満たす新たな軟磁性材料の開発が必須な状況である。なかでも、金属磁性粉末は高飽和磁束密度を有し、自由に形状を変えることができるため、軟磁性材料として近年注目を集めている。しかしながら、フェライトコアと比較すると抵抗が低く、渦電流が流れやすいため、損失が大きいといった課題を抱えている。

本研究では、軟磁性材料として高飽和磁束密度を有するさまざまな形状を有する電解鉄粉に着目し、それらの圧粉磁心を作製し、磁気特性の形状による効果を検討した。

**実験方法** 本研究では、試料として、図1に示すように、針状、扁平状、球状といった異なる形状の数十  $\mu\text{m}$  程度の電解鉄粉からなるトロイダルコアを用いた。これらのトロイダルコアは以下のように作製した。すなわち、まず、鉄粉とわずかな量のバインダを十分に混練させた後、あらかじめ準備した金型を用いてプレス機によりトロイダルコアを圧粉成形した。成形後、150  $^{\circ}\text{C}$  一定の温度で2時間熱処理を施し、コアの作製を行った。

作製したコアの構造解析と組成分析は、SEM, XRD および EDX を用いた。また、それらの磁気特性評価には、B-H アナライザ、インピーダンスアナライザおよび VSM を用いた。なお、これらの評価はすべて室温で行った。

**結果** 図2に形状の異なる電解鉄粉からなるトロイダルコアにおけるコアロス(1周期)の周波数依存性を示す。すべてのコアについて低周波帯ではコアロスは低く一定となり、高周波帯では、周波数の増加とともに、コアロスが増加した。また、扁平状と比較して、針状と球状におけるコアロスの増加が数十 kHz 程度の低い周波帯で発生し、その変化も顕著であった。これらの違いは、粒子形状に起因するものである。すなわち、針状の場合には、圧粉磁心にした際に粒子同士が絡まりあい、粒子間の渦電流損によるものと考えられる。また、球状の場合には、針状、扁平状と比較すると粒子の断面積が大きいため、粒子内で発生する渦電流損によるものと考えられる。以上の結果は、粒子形状を変えることで、磁気特性の制御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 JPJ009777 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。

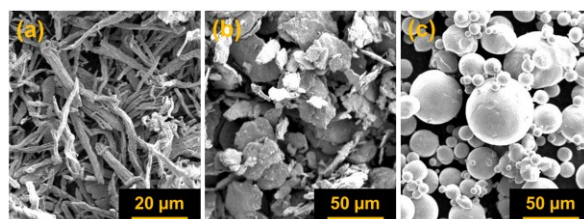


Fig. 1 : SEM images of electrolytic iron powders with different shape ((a) : Needle (b) : Flake (c) : Spherical)

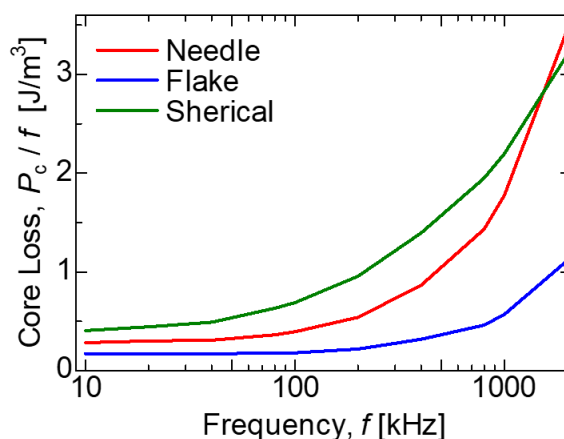


Fig. 2 : Frequency dependence of core loss per one cycle at maximum magnetic flux density ( $B_m$ ) of 10 mT in the toroidal cores composed of electrolytic iron powders with different shapes.

## 磁化反転過程に基づく各種トロイダル磁心の鉄損解析

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>東北大工、<sup>4</sup>東北大 CSIS、<sup>5</sup>トーキン、<sup>6</sup>NIMS)

Iron loss analyses of toroidal cores of various materials based on magnetization reversal processes

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

パワーエレクトロニクスの小型化・高効率化実現に向けて、高周波領域における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おり、その物理的メカニズムはまだよく理解されていない。この課題に対して、我々はセンダスト圧粉磁心に対して、正弦波励磁のブロードバンド鉄損計測を行い、過去に提案された 2 種の鉄損解析モデル(磁化過程分離モデル[1],実効磁壁モデル[2])を組み合わせることで、磁化反転過程に基づく鉄損要因解析を行ってきた[3]。本研究では、本手法を他の材料系に展開して材料毎の鉄損と磁化過程解析結果との相関を調べることを進めている。まずは MnZn フェライト磁心に対する解析結果を既に報告したセンダスト圧粉磁心の結果と比較した結果を報告する。

### 実験方法

トロイダル形状のセンダスト圧粉磁心および MnZn フェライト磁心(外径 13 mm、内径 8 mm、厚み 5 mm)に対し、2 コイル法及び共振法[4]を併用して 100 Hz から 55 MHz の範囲でのブロードバンド鉄損計測を行った。それらのデータを基に磁化過程分離モデルおよび実効磁壁モデルを用いて要因解析を行った。

### 実験結果

得られた一周周期当たりの鉄損  $P_c$  の測定結果(データ点)及び解析結果(線)を Fig.1 に示す。塗りつぶし・白抜きマークは 2 コイル法・共振法の結果を表しており、色の濃(丸マーク)・淡(三角マーク)はセンダスト圧粉磁心、MnZn フェライト磁心を表している。また、実線・点線は解析によって得られた、不可逆および可逆磁化過程を要因とする鉄損成分を表している。低周波・高周波領域では不可逆過程・可逆過程がそれぞれ支配的であり、実験結果を良く再現できている。また、実効磁壁モデルより得られる実効磁壁数  $n_{\text{eff}}$  と磁壁ダンピング  $\beta$  の比  $n_{\text{eff}}/\beta$  の周波数依存性を Fig.2 に示す。両試料において  $n_{\text{eff}}/\beta$  の値は周波数とともに増加し、特定の周波数以上で減少ないし飽和する傾向が見られ、飽和に達する周波数と Fig.1 に示す、可逆磁化過程が支配的になる周波数はよく一致している。これらの結果より、不可逆磁化過程は磁壁移動、可逆磁化過程は磁壁数の飽和、すなわち磁化回転への移行に対応するものと考えられる。したがって、高周波領域における鉄損の大幅な増加は、センダスト、フェライトともに磁壁移動から磁化回転への磁化反転過程の変化を伴っていると結論付けられる。両者を比較すると、フェライトの方が低周波領域で鉄損が低いが、センダストよりも低い周波数、1 MHz 付近で  $n_{\text{eff}}/\beta$  が飽和し、鉄損が急増している。これら磁化過程に関する周波数特性の違いに関して、比透磁率(センダスト: 25、フェライト: 2,700)、磁気共鳴、伝導率特性、磁区構造などの観点から考察を進めている。

### 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] Y. Sakaki, IEEE Trans. Magn., **MAG-16**, 569 (1980),  
[3] N. Ono, *et al.*, IEEE Trans. Magn. (to be published), [4] M. Mu, *et al.*, IEEE Trans. Power Electro. **29**, 4374 (2014)

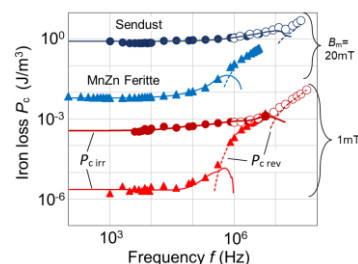


Fig.1. Experimental iron loss per cycle (marks) and analyzed ones (lines) of Sendust dust core (circle) and MnZn ferrite core (triangle).

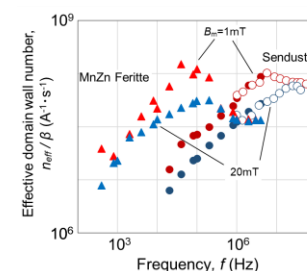


Fig.2. Effective domain wall number  $n_{\text{eff}}/\beta$  of Sendust dust core and MnZn ferrite core.



# パワエレ用軟磁性粒子測定のためのトランス結合型透磁率測定装置の改良

田丸 慎吾  
(産総研)

Modification of transformer coupled permeameter for measuring a soft magnetic particle targeting power electronics applications

S. Tamaru  
(AIST)

## はじめに

パワエレ技術は、脱炭素社会実現に向けた中核技術の一つに位置づけられており、その重要性は近年益々高まってきている。現時点ではインダクタコアの損失が周波数に伴い急激に増加し、回路全体の高周波限界を決めてしまっているため、コア用軟磁性材料の損失機構の解明及びその低減は喫緊の課題である。

重要なパワエレ用インダクタコアの一つに圧粉磁心がある。これはアトマイズ磁性粉末材料をコア形状に加圧成型したもので、粒子表面に酸化膜が形成され渦電流が抑えられるため、数 100 kHz 程度までは優れた特性を示す[1]。しかしパワエレ回路の更なる高周波化のため、より低損失の材料が求められている。

従来の透磁率測定はコア最終形状のみ測定可能であったが、粉末状態、理想的には単一粒子の測定ができれば、高周波特性や損失機構の詳細がより明らかになり、高性能な圧粉磁心材料の創成に繋がる事が期待される。この目的のため、本研究では、我々がマイクロ波帯の透磁率測定のために開発したトランス結合型透磁率測定装置(Transformer coupled permeameter, 以下 TC-Perm)の下限周波数を拡張し[2]、100 kHz - 100 MHz に渡って圧粉磁心用単一磁性粒子の透磁率測定を可能にする改良を行った。

## 実験結果

Fig. 1 に治具周りの構成図及び写真、治具の透過係数  $S_{21}$  を示す。治具は 2 つの短絡終端された平面導波路 (CPW1,2) から構成されており、信号検出する CPW2 の出力インピーダンスは極めて低い。一方その信号を増幅する低雑音アンプ(LNA)の入力インピーダンスは  $50 \Omega$  であり、従来の TC-Perm ではこれらが直接接続され、その結果大きなインピーダンス不整合が生じていた。この問題を解決するため、巻線比 1:7 のインピーダンス整合トランス及び、そのトランスと CPW2 間を接続する、特性インピーダンスが約  $0.9 \Omega$  の同軸ケーブルを作製し、Fig. 1 に示す通り接続した。その結果インピーダンス不整合が解消され、数 MHz 以下の帯域で  $S_{21}$  が約 16 dB 向上、つまり巻線比だけ信号が昇圧されていることが確認された。

次にこの構成の TC-Perm を用いて、直径約  $50 \mu\text{m}$  の球形をした  $\text{Fe}_2\text{B}$  アトマイズ単一粒子を測定したところ、Fig. 2 に示す通り、200 kHz - 100 MHz に渡って良好な感度で試料に由来する信号が観測出来た。ここで、70 MHz 近傍に共振的な振る舞いが見えるが、これは CPW2 とインピーダンス整合トランス間の反射によって生じるアーティファクトであり、校正によって取り除くことが出来る。

発表では、TC-Perm の低周波限界拡張に伴い観測された従来未知のノイズや残留信号及びその除去方法、拡張後の装置の校正方法並びにそれによって得られる単一磁性粒子の透磁率測定結果について報告する。

## 参考文献

- 1) 住友電工テクニカルレビュー、2016年1月号 No.188,      2) J. Magn. Mater. 501, 166434(2020).

## 謝辞

本研究は文部科学省 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 JPJ009777 の助成を受けたものです。

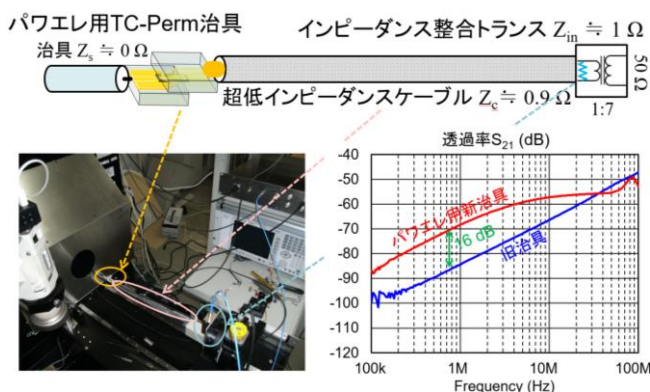


図 1、パワエレ用 TC-Perm 治具の構成、写真及び  $S_{21}$ 。

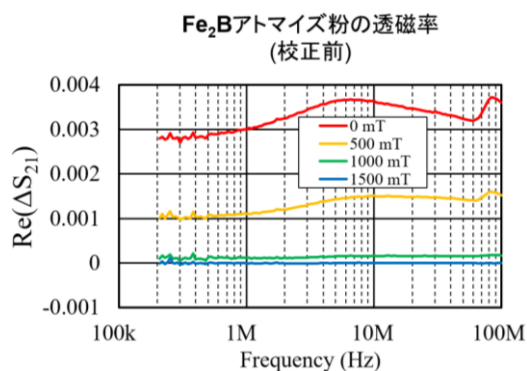


図 2、パワエレ用に改良した TC-Perm による  $\text{Fe}_2\text{B}$  アトマイズ粒子の測定結果。

## 高透磁率を有する 面内一軸異方性 CoFeNi-MgF<sub>2</sub> ナノグラニューラー膜

直江正幸、曾根原誠\*、宮地幸祐\*、佐藤敏郎\*、室賀翔\*\*、遠藤恭\*\*、小林伸聖、荒井賢一  
(電磁研、\*信州大、\*\*東北大)

In-plane anisotropic CoFeNi-MgF<sub>2</sub> nanogranular films having low anisotropy field for high permeability at VHF band  
M. Naoe, M. Sonehara\*, K. Miyaji\*, T. Sato\*, S. Muroga\*\*, Y. Endo\*\*, N. Kobayashi, K-I. Arai  
(DENJIKEN-Res. Inst. EM Mater., \*Shinshu Univ., \*\*Tohoku Univ.)

### はじめに

一軸異方性ナノグラニューラー膜は、8 kA/m を超えるような異方性磁界  $H_k$  を容易に呈し、かつ比抵抗  $\rho$  が高いため、UHF~SHF 帯薄膜材料として有望である。しかし、高い  $H_k$  は磁化困難軸の透磁率低下をもたらすため、次世代のオンチップ POL(Point Of Load)電源用途のような 100 MHz 付近の VHF 帯で 100 以上の比透磁率と低損失を両立するには、むしろ適度な  $H_k$  が重要となる。これまで、高い飽和磁化  $M_s$  および低い結晶異方性定数  $K_1$  の二元 CoFe 合金およびフッ化物を用いた面内一軸異方性ナノグラニューラー膜について検討したが、CoFe の比較的高い正の磁歪定数  $\lambda$  により膜の異方性が影響を受け、低  $\lambda$  だが高  $K_1$  となる Co-rich 合金組成域に使用が限定されるため、高透磁率化が不十分であった。高  $M_s$ 、低  $\lambda$ 、および低  $K_1$  の CoFe 代替材は限られるが、本研究では、CoFe の正磁歪を Ni の負磁歪により低減できるため Fe-rich にでき、低  $K_1$  で高  $M_s$  も保てることを期待される三元 CoFeNi 合金を採用し、MgF<sub>2</sub> マトリックスのナノグラニューラー膜作製を試みた。

### 実験方法

タンデムスパッタ装置の陰極を CoFeNi 合金とし、組成を Co<sub>60</sub>Fe<sub>25</sub>Ni<sub>15</sub>、Co<sub>70</sub>Fe<sub>20</sub>Ni<sub>10</sub>、および Co<sub>80</sub>Ni<sub>15</sub>Ni<sub>5</sub> (全て at. %) とした。この三組成では、いずれの  $M_s$  も Co<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub> (at. %) と同等の約 1.9 T である一方、 $\lambda$  および  $K_1$  は Co<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub> の +10 ppm および  $-5 \times 10^4$  J/m<sup>3</sup> よりも低いが、Co-rich であるほど零磁歪に近づき、 $K_1$  が負に高くなる特徴がある。もう一つの陰極には MgF<sub>2</sub> 焼結体を用いた。陰極と対向する水冷陽極に設置のガラス基板を公転させることで、プラズマを立てた両陰極上を交互に通過させ、磁界中成膜した。 $\rho$  (=膜組成) は両陰極への投入電力比、厚みは成膜時間で制御した。その他条件は、0.33 m/s の基板周速、 $1 \times 10^{-5}$  Pa 以下の真空到達、および 1.07 Pa の Ar 成膜ガス圧である。試料は、VSM による静磁化測定、短絡マイクロストリップライン法による透磁率測定、および直流四探針法による比抵抗測定などにより評価した。

### 実験結果

Co<sub>60</sub>Fe<sub>25</sub>Ni<sub>15</sub>-MgF<sub>2</sub> 膜の膜厚は 539 nm、比抵抗は 14.7  $\mu\Omega\cdot\text{m}$  であった。Fig. 1 は本膜の磁気特性である。成膜中の基板への直流磁界印加方向に沿った面内磁化容易軸となっており、磁歪によって一軸異方性が影響を受けている様子はない。 $\rho$  および  $M_s$  が本膜と同じ約 15  $\mu\Omega\cdot\text{m}$  および約 1.1 T になるよう成膜した Co<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub>-MgF<sub>2</sub> 膜と比較すると、 $H_k$  は約 17% 減少した (6 → 5 kA/m)。これにより、低周波での静的な  $\mu'$  は、これも Co<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub>-MgF<sub>2</sub> 比で 30% 増加した (100 → 130)。強磁性共鳴周波数は僅かに低下したが、100 MHz 付近での  $\mu''$  は低い。この低  $H_k$  と高透磁率化は、Co<sub>60</sub>Fe<sub>25</sub>Ni<sub>15</sub> が Co<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub> よりも低  $K_1$  かつ低  $\lambda$  であることに起因すると考えられる。

### 謝辞

本研究の一部は、JST A-STEP、JPMJTR22R9 の支援を受けた。

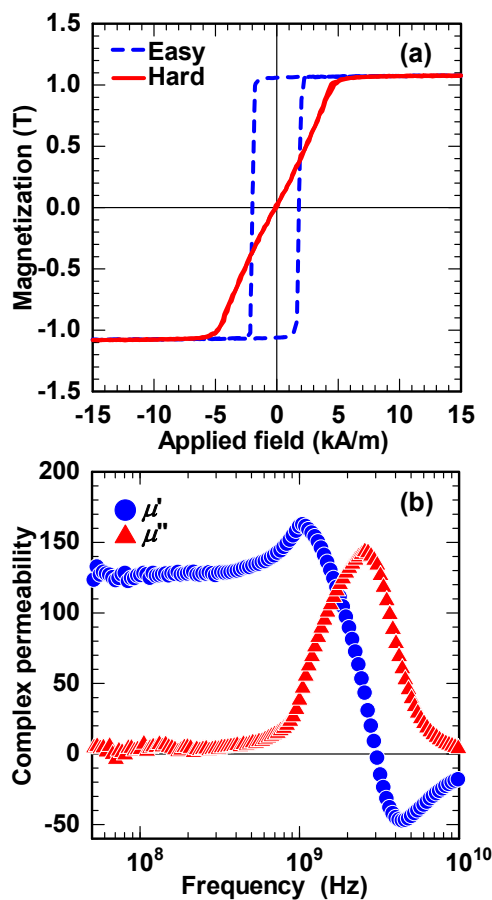


Fig. 1 In-plane magnetic properties of Co<sub>60</sub>Fe<sub>25</sub>Ni<sub>15</sub>-MgF<sub>2</sub> film having thickness of 539 nm and resistivity of 14.7  $\mu\Omega\cdot\text{m}$ : (a) Magnetization curves and (b) Complex permeability spectra of magnetic hard axis.

## サブミクロン Fe-Ni-B アモルファス微粒子の構造と磁気特性

若林 和志, 宮崎 孝道, 室賀 翔, 遠藤 恭 (東北大学)

The structure and magnetic properties of submicron Fe-Ni-B amorphous particles

Kazushi Wakabayashi, Takamichi Miyazaki, Sho Muroga, Yasushi Endo (Tohoku Univ.)

### はじめに

数 10MHz~数 GHz で動作するインダクタや電磁ノイズ抑制体などに用いられる軟磁性材料には、低損失と高い共鳴周波数が要求される。その材料候補として、グラニューラ薄膜やミクロン径の微粒子が挙げられるが、生産性や損失の観点から実用化には課題が残っている。我々のグループでは、その材料候補の一つとして、強磁性金属元素を有するサブミクロン径の軟磁性微粒子に着目した。これまでに、水溶液還元反応法を用いて合成されたサブミクロン径のアモルファス Fe-B 微粒子は、1-3 GHz 付近で自然共鳴周波数が得られ、固有透磁率が 9-14 となることを報告した<sup>[1]</sup>。本研究では、新たに強磁性元素である Ni を添加した Fe-Ni-B 微粒子を合成し、それらの構造および磁気特性について検討する。

### 実験方法

Fe-Ni-B 微粒子は、鉄塩、ニッケル塩を溶解させた水溶液中に還元剤となる NaBH<sub>4</sub> を滴下することで合成した。また、合成した粒子は Ar ガス中で 400 °C, 1 時間熱処理を施した。

合成した微粒子の形状および構造、組成に関しては、SEM-EDX および TEM を用いて評価した。また、それらの磁気特性に関しては、絶縁体の樹脂中に微粒子を 50 vol.% になるように分散させたコンポジット材を作製し、それらを用いて VSM および短絡型マイクロストリップ線路と VNA を組み合わせた複素透磁率測定法により評価した。

### 実験結果

図 1 は合成した Fe-Ni-B 微粒子における(a)SEM 像の一例と (b)電子線解析(TEM 観察)の結果である。形状は非凝集性の球状で、平均粒径 D<sub>50</sub> は 204 nm であった。また、合成した微粒子の結晶構造に関して、電子線解析においてハローパターンを観測したことから、合成した微粒子はアモルファス構造を有していることがわかった。また、熱処理を施した後も熱処理前と同様の結果となり、アモルファス構造を有していた。

図 2 は Fe-Ni-B 微粒子における複素透磁率の熱処理効果である。透磁率の実部  $\mu'$  は 2 となり、熱処理を施すと 2.8 へ増加した。また、透磁率の虚部  $\mu''$  はブロードなピークが発生し、熱処理を施すことで立ち上がりを 1 GHz 付近まで抑制することが確認された。これらの結果は、熱処理によって微粒子のひずみが緩和されたことによるものと考えられる。

以上の結果は、水溶液還元反応法を用いて合成した Fe-Ni-B 微粒子は安定性が高く、渦電流損失を高周波帯まで抑制することができることを意味している。したがって、数 10MHz~数 GHz で動作するインダクタや電磁ノイズ抑制体などへの応用が期待される。

### 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 JPJ009777 およびデータ創出・活用型マテリアル研究開発プロジェクト JPMXP1122715503 のもとで行われました。また、東北大学 CIES および東北大学 CSIS の支援のもとで行われました。

### 参考文献

[1] K. Murata, T. Miyazaki, H. Masumoto, Y. Endo, T. Magn. Soc. Jpn. (Special Issues), 5, 1-5 (2021)

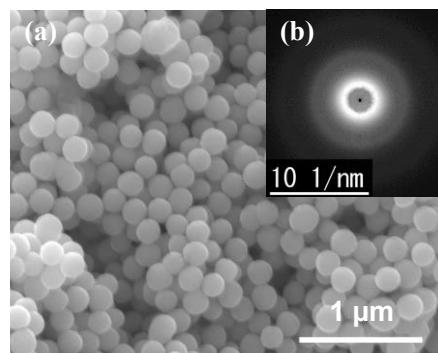


Fig. 1 (a) SEM image (b) the electron diffraction peaks image of Fe-Ni-B particles.

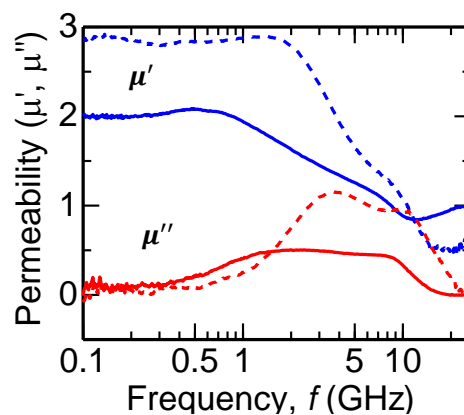


Fig. 2. Complex permeability of Fe-Ni-B composites with as made (solid line) and annealed (dashed line).



## 1.61 T の高い $B_s$ と高耐食性を有する FeCo 基アモルファス合金粉末

梶浦良紀、長谷川暁斗、細野雅和、吉留和宏、大塚翔太\*2、大久保等\*2、松元裕之  
(TDK 株式会社 材料研究センター, \*2 TDK 株式会社 マグネティクスビジネスグループ)

Novel FeCo based FeCoBPSiCr Amorphous Alloy Powder with High  $B_s$  of 1.61 T and High Corrosion Resistance

Y. Kajiura<sup>\*1</sup>, A. Hasegawa<sup>\*1</sup>, M. Hosono<sup>\*1</sup>, K. Yoshidome<sup>\*1</sup>, S. Otsuka<sup>\*2</sup>, H. Okubo<sup>\*2</sup>, H. Matsumoto<sup>\*1</sup>

(\*1 Materials Research Center, TDK Corporation, \*2 Magnetics Business Group, TDK Corporation)

### 緒言

近年における電子機器の高機能化に伴い、インダクタにおいては、高い飽和磁束密度( $B_s$ )に加えて様々な製品形状や使用環境に適用するために、高い  $B_s$  と優れた耐食性を両立できる金属軟磁性粉末が求められている。本研究では、高い  $B_s$  と高い耐食性が確認されている FeCoBPSiCr アモルファス合金に着目し、FeCoBPSiCr 合金の粉末化を試みた。本報告では、1.61 T の高い  $B_s$  と、既存の FeSiB 系アモルファス合金粉末を凌駕する優れた耐食性を両立できる FeCoBPSiCr アモルファス合金粉末を見出したとともに、得られた粉末を用いたインダクタ素子における直流重畳特性を報告する。

### 実験方法

Fe(99.9 mass%), Co(99.8 mass%), B(99.5 mass%), Fe<sub>3</sub>P (99.9 mass%), Si (99.999 mass%), Cr (99.9 mass%)の原料を用いて高周波溶解にて母合金を作製し、単ロール液体急冷法により幅 1-5 mm, 厚み約 20-80  $\mu\text{m}$  の金属薄帯を作製した。X 線回折から、アモルファス単相が得られる最大厚みを臨界厚みとし、臨界厚みの大きさからアモルファス形成能を評価した。 $B_s$  は、振動試料型磁力計を用いて測定した。耐食性は、厚み 20  $\mu\text{m}$  の金属薄帯を作用電極とし、対極に Pt 線、参照電極に Ag/AgCl 電極を用いて電気化学測定を行うことで評価した。また、ガスアトマイズ法を用いて粉末化を行った。作製した粉末を 63  $\mu\text{m}$  の篩を用いて分級した粉末を使用し、透過型電子顕微鏡 (TEM)を用いて粉末のアモルファス状態を確認した。作製した粉末を使用し 2.0 (L)  $\times$  1.2 (W)  $\times$  0.8 (H) mm の外寸となるインダクタを作製し、LCR メーターを用いて直流重畳特性を評価した。

### 実験結果

Table 1 に FeCoBPSiCr アモルファス合金および既存の FeSiBC アモルファス合金における臨界厚み、腐食電位、腐食電流密度および磁気特性を示す。Table 1 より FeCoBPSiCr 合金は、粉末化が可能で 87  $\mu\text{m}$  の高いアモルファス形成能を有すると同時に、-520 mV の高い腐食電位と 23.7  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  の低い腐食電流密度を示し、既存の FeSiBC 合金よりも優れた耐食性を有する合金であることが示された。

Fig. 1 に、ガスアトマイズにより作製した FeCoBPSiCr アモルファス合金粉末および既存の FeSiBC アモルファス合金粉末を用いたインダクタ素子における直流重畳特性を FeCoBPSiCr アモルファス合金粉末の TEM 像および電子線回折パターンと共に示す。Fig. 1 より、FeCoBPSiCr アモルファス合金粉末は均一なアモルファス相を有し、FeCoBPSiCr アモルファス合金粉末を用いたインダクタ素子は既存の FeSiBC アモルファス合金粉末を用いた場合と同等以上の優れた直流重畳特性を示すことが確認された。

Table 1 Amorphous forming ability, corrosion characteristics and magnetic characteristics of metallic ribbons in the FeCoBPSiCr and commercial FeSiBC amorphous alloys.

Composition	Amorphous forming ability ( $\mu\text{m}$ )	$E_{\text{corr}}$ (mV)	$i_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$H_c$ (A/m)	$B_s$ (T)
FeCoBPSiCr	87	-520	23.7	20.4	1.71
FeSiBC	60	-677	53.1	25.7	1.69

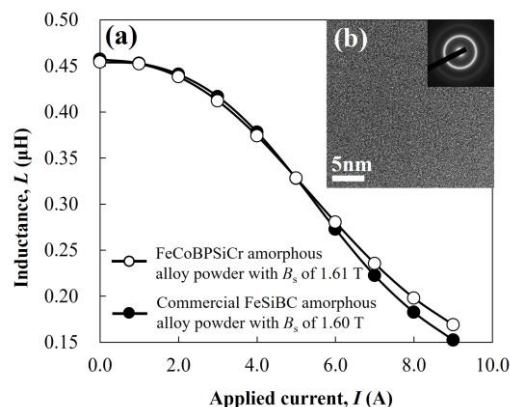


Fig. 1 (a) DC-bias characteristics of the FeCoBPSiCr and commercial FeSiBC amorphous alloy powders, (b) TEM image of the FeCoBPSiCr amorphous alloy powder with SAED pattern



## 鉄基アモルファス球状微粒子の開発

津代 嶺、遠藤 恭\*  
(戸田工業 (株)、\*東北大)

## Development of spherical iron-based amorphous fine particles

R. Tsushiro, Y. Endo\*  
(Toda Kogyo Corp., \*Tohoku univ.)

## はじめに

インダクタなどの電子部品の高性能化において、使用する磁性材料の特性改善が求められており、微細な軟磁性金属粉末の開発が注目されている。軟磁性金属粉末の量産にはアトマイズ法が多く用いられているが、製法的に  $1\mu\text{m}$  以下の微粒子の作製が困難である。液相還元法を用いれば微粒子の作製は可能であるが、従来の手法<sup>1),2)</sup>では一次粒子径の均一性や凝集物の発生に課題があった。ここでは、新たな液相還元法を検討し上述の課題を解決した Fe-B 微粒子を開発したことについて報告する。

## 実験方法

液相還元法の原料種、錯化剤、反応条件 (pH、温度、雰囲気、攪拌条件など)、絶縁処理方法を検討し、目標とする Fe-B 組成のアモルファス粒子を作製した。得られた粉末の一次粒子径と分布は走査型電子顕微鏡(SEM)を、凝集粒子径は粒度分布計を用いて評価した。透磁率の周波数特性は 30~40vol%含有させた樹脂混練シートをネットワークアナライザで測定した。

## 実験結果

Fig.1 は作製した Fe-B 粒子の SEM 像である。流動性に有利な真球状の粒子となっていることが分かった。また、作製条件を調整することにより、平均一次粒子径が  $0.2\mu\text{m}$  以下の微粒子も得ることができた。一次粒子径の均一性と分散性について、Sample A、B と同程度の大きさの Fe-B 粒子を従来法で作製し比較した。その結果を Table 1 に示す。粒子の均一性を表す  $S/DI$  および凝集度を表す  $D2/DI$  とともに、従来品よりも本開発品の方が小さい値となっており、均一で分散性の良い粒子になっていることが分かった。

透磁率の周波数特性を Fig.2 に示す。軟磁性粉は、特に高周波において粒子間および粒子内渦電流損が発生し特性が低下することが問題となるが、本開発品は 1GHz の高周波帯域において、従来品よりも小さい  $\mu''$  を示し 4 倍以上の高い  $Q$  値を示すことから、渦電流損が減少していると考えられる。

磁性粒子を高充填し高密度化することでもインダクタの特性は向上するため、現在、本開発品を数  $10\mu\text{m}$  の大粒子と混合させた場合の特性評価も検討中である。

## 参考文献

- 1) K. Murata, T. Miyazaki, H. Masumoto, and Y. Endo: *Trans. Magn. Soc. Jpn.*, **5**(1), 1, (2021).
- 2) S. Yuki, K. Shimba, N. Tezuka, and S. Sugimoto: *Journal of the Japan Institute of Metals and Materials*, **76**(4), 278, (2012).

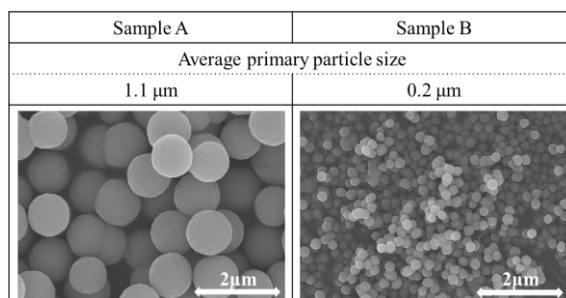


Fig.1 SEM images of Fe-B particles.

Table 1 Characteristics of samples.

Sample	Method	Primary particle Size	$S/DI$	$D2/DI$	$Q$ at 1GHz ( $\mu'/\mu''$ )
A	Developed	1.1	0.12	1.2	10.9
B	Developed	0.2	0.14	0.8	15.9
Ref.) C	Conventional	1.0	0.36	7.2	2.7
Ref.) D	Conventional	0.5	0.28	3.3	4.3

S: SD of primary particle size, DI: average primary particle size, D2: average agglomerated particle size

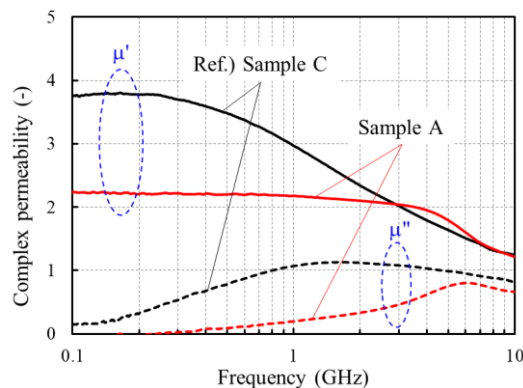


Fig.2 Complex permeability vs. frequency.

# 陰解法を用いたナノ結晶軟磁性材料マイクロマグネティックシミュレーションの高速化

田中智大、安宅正、風間正喜  
(富士通株式会社)

Speeding up of Micromagnetic Simulation for Nanocrystalline Soft Magnetic Material by Implicit Method

T. Tanaka, T. Ataka, M. Kazama  
(Fujitsu Limited)

## はじめに

次世代パワー半導体を用いたパワーデバイスの高周波動作による小型化・省エネルギー化が期待されている。それに伴いインダクタやトランスといった受動素子はこれまでより高周波で動作することが求められ、高周波においても低損失な受動素子開発が重要になっている。マイクロマグネティックシミュレーションによる磁性体内部の磁区生成・消失の分析は高周波駆動時の損失起源の解明に寄与できると考えられる。しかしながらスイッチング周期は依然マイクロマグネティックシミュレーションの時間刻みに比べ大きいためシミュレーションの高速化が求められている。磁化運動を記述する Landau-Lifshitz-Gilbert (LLG) 方程式は磁化の歳差項と減衰項から成るが、我々は数 100 kHz ~ 1 MHz 帯では磁化運動が遅くなり歳差を無視し減衰だけを考慮した場合でも妥当な結果が得られるという仮定のもと、歳差項を無視した LLG 方程式の陰解法を開発した。本報告では陰解法の詳細、計算高速化の結果、歳差項を無視した影響を報告する予定である。

## 計算方法

ナノ結晶軟磁性材料は 10 ナノメートル程度のメッシュに分割されており、各メッシュ領域において磁気異方性がランダム配向しているランダム磁気異方性モデルを用いて表現する。一定周波数をもつ外部磁界を磁性体に一様に印加する。磁化運動は以下のような歳差項を無視した LLG 方程式に従うとする。時間刻み拡大のため LLG 方程式による時間発展はエネルギー最小化を利用した陰解法を開発し用いる。

$$\frac{\partial \mathbf{m}}{\partial t} = -\frac{\gamma}{2} \mathbf{m} \times (\mathbf{m} \times \mathbf{H}_{\text{eff}})$$

$\mathbf{m}$ ,  $\gamma$ ,  $\mathbf{H}_{\text{eff}}$  はそれぞれ単位磁化ベクトル、ジャイロ磁気定数、有効磁界であり、ダンピング定数は 1 である。

## 結果

飽和磁化が 1.6 T、サイズが 10  $\mu\text{m}$  x 2  $\mu\text{m}$  x 0.05  $\mu\text{m}$  の薄帯モデルに振幅 3000 A/m、周波数 1MHz の外部磁界を印加した条件に対し我々が開発した新手法を用いて計算する。比較のため Crank Nicolson 法による解析を実施したところ新手法は Crank Nicolson 法に比べて約 2 倍高速化される。Fig. 1 に磁化状態のスナップショットを示す。磁区幅を分析するとどちらの手法も磁区幅 180nm~400nm にピークが集まり、歳差項を無視する影響は 1MHz 以下では小さいと考えられる。

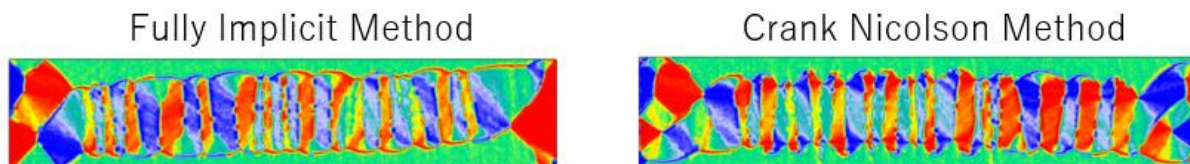


Fig. 1 Magnetization visualization of the implicit method and the semi-implicit Crank Nicolson method.

# 温度・Dy 添加量・配向度を変化させた Nd-Fe-B 焼結磁石の FORC ダイアグラムの特徴抽出

石上啓介<sup>1</sup>、鍋田滉希<sup>1</sup>、古澤大介<sup>2</sup>、榎智仁<sup>2</sup>、西内武司<sup>2</sup>、中村哲也<sup>3</sup>、岡本聡<sup>1,4,5</sup>  
 (<sup>1</sup>東北大多元研、<sup>2</sup>プロテリアル、<sup>3</sup>東北大 SRIS、<sup>4</sup>東北大 CSIS、<sup>5</sup>NIMS)

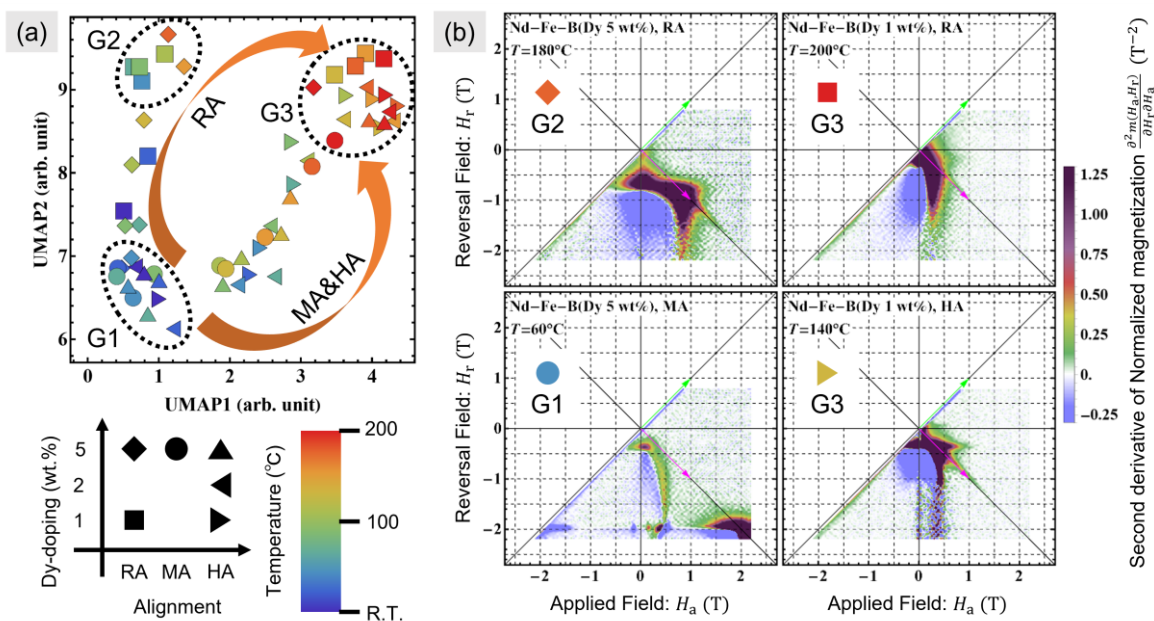
Feature extraction of FORC diagrams of Nd-Fe-B sintered magnets with different temperatures, Dy doping, and alignment

K. Ishigami<sup>1</sup>, K. Nabeta<sup>1</sup>, D. Furusawa<sup>2</sup>, T. Maki<sup>2</sup>, T. Nishiuchi<sup>2</sup>, T. Nakamura<sup>3</sup>, S. Okamoto<sup>1,4,5</sup>  
 (<sup>1</sup>IMRAM, Tohoku Univ., <sup>2</sup>Proterial, Ltd., <sup>3</sup>SRIS, Tohoku Univ., <sup>4</sup>CSIS, Tohoku Univ., <sup>5</sup>NIMS)

First-order Reversal Curve (FORC) 解析は磁石材料の磁化反転素過程を解析する手法の一つである。FORC diagram を用いて磁化反転挙動解析を解析した過去の研究の多くは、FORC diagram 上のスポットの位置と広がりや保磁力とそれらの分散と解釈してきたが、永久磁石材料の FORC diagram は複雑なため、この解釈の元となる hysteron 分布と磁化反転の分布が一致するという仮定を永久磁石材料に適用するのは不相当と考えられる。そこで本研究では、複雑な FORC diagram パターンの原因を明らかにするために、温度・Dy 添加量・配向度を変えながら Nd-Fe-B 焼結磁石の FORC diagram を多数計測し、機械学習で FORC diagram の特徴変化を把握、パラメータと FORC diagram の変化の関係を定量評価することで、FORC diagram 上の特徴変化に対応するパラメータ変化を解明する。

Dy 添加量(1, 2, 5 wt.%)と配向度(無配向: RA, 中配向: MA, 高配向: HA)を変化させた Nd-Fe-B 焼結磁石を試料とし、試料形状を 0.5 mm×0.5 mm×3.0 mm に加工し、振動試料型磁力計で FORC diagram の温度依存性を計測した。FORC diagram の次元は 22,046、データ数は 58 であった。このデータセットを UMAP アルゴリズムで 5 次元に次元削減し、第 1 軸 vs 第 2 軸で作った潜在空間プロットが Fig. 1(a)である。ここで、マーカー同士が近いことは FORC diagram が類似することを意味する。Fig. 1(a)において、低温の FORC diagram は Dy 添加量と配向度とは無関係に Group 1(G1) に含まれ、同様に高温の FORC diagram は Group 3(G3)に含まれた。一方で、低温の FORC diagram から高温の FORC diagram に至るパスは二通りあり、Group 2(G2)を経て G3 に変化するパスは無配向磁石、G2 を経ずに G3 に変化するパスは中配向および高配向磁石であった。Fig. 1(b)は各グループに含まれる FORC diagram の代表例であり、これから G1→G2 のパスはスポットの消失と分散の増大(磁化過程が変化)、G1→G3 および G2→G3 のパスはスポットの消失と分散の増大を伴わない FORC diagram の縮小(磁化過程は不変)に対応すると考えられる。

本研究は、文部科学省データ創出・活用型材料研究開発プロジェクト事業 JPMXP1122715503 ならびに物質・材料研究機構 磁石材料ズオープンプラットフォームの助成を受けた。



**Fig. 1** Dimension reduction of FORC diagrams of Dy-doped Nd-Fe-B sintered magnets. (a) 1st and 2nd UMAP latent space plot, (b) FORC diagrams located in the corner of the latent space.



## 配向度、Dy 組成の異なる Nd-Fe-B 焼結磁石の

## FORC ダイアグラム測定

鍋田滉希<sup>1</sup>、石上啓介<sup>1</sup>、古澤大介<sup>2</sup>、楨智仁<sup>2</sup>、西内武司<sup>2</sup>、岡本聡<sup>1,3,4</sup>(東北大多元研<sup>1</sup>、プロテリアル<sup>2</sup>、東北大 CSIS<sup>3</sup>、NIMS<sup>4</sup>)

Measurement of FORC diagram for Nd-Fe-B having different alignment degree and Dy compositions

K. Nabeta<sup>1</sup>, K. Ishigami<sup>1</sup>, D. Furusawa<sup>2</sup>, T. Maki<sup>2</sup>, T. Nishiuchi<sup>2</sup>, and S. Okamoto<sup>1,3,4</sup>(<sup>1</sup>IMRAM, Tohoku Univ., <sup>2</sup>Proterial, Ltd., <sup>3</sup>CSIS, Tohoku Univ., <sup>4</sup>NIMS)**はじめに**

Nd-Fe-B 焼結磁石の保磁力は多くの要因が関係するが、中でも c 軸配向性について SEM/EBSD ならびに MOKE を用いた系統的な研究がなされ、隣接粒子間の c 軸方位の違いが各粒界での磁壁デピニングに強く影響することが報告されている<sup>1)</sup>。この結果は磁化過程が微細組織構造に強く影響することを示すものであるが、その影響は保磁力だけでなく、磁化曲線形状全体で評価すべきものである。磁化曲線形状や磁化過程を特徴づける解析手法として FORC ダイアグラムがある<sup>2)</sup>。現在 c 軸配向性だけでなく Dy 組成も系統的に変化させた Nd-Fe-B 焼結磁石に対して、FORC ダイアグラム測定を実施し、SEM/EBSD ならびに MOKE 測定との相関性についての調査を進めている。今回は現在までに得られた結果を報告する。

**実験方法**

Nd-Fe-B 焼結磁石に Dy を 0、1、2、5 wt.% 添加したものについて無配向、中配向、高配向の配向度をもつ計 12 種類の試料を用意した。平均粒子サイズは約 5  $\mu\text{m}$  である。試料は機械研磨により c 軸方向を長軸とし約  $0.5 \times 0.5 \times 3 \text{ mm}^3$  に加工した。測定は VSM を用いた。測定温度は室温および 40  $^{\circ}\text{C}$  ~ 200  $^{\circ}\text{C}$  の範囲で 20  $^{\circ}\text{C}$  刻みとした。最大印可磁場は室温で 2.6 T、40  $^{\circ}\text{C}$  ~ 200  $^{\circ}\text{C}$  では 2.2 T である。

**実験結果**

Fig.1 に 160  $^{\circ}\text{C}$  で測定した無配向ならびに中配向の Dy 5 wt.% Nd-Fe-B 焼結磁石の磁化曲線および FORC ダイアグラムを示す。低磁場スポットと高磁場スポットの現れ方やスポットの大きさに加えて、高磁場スポットから複数のテールが見られており、斜め 45  $^{\circ}$  ラインに沿ったもの、 $H$  軸に沿ったもの、 $H_c$  軸に沿ったものなどが見られ、これらの現れ方に両試料で明確に違いが見られた。またカラースケールの負領域の現れ方にも大きな違いが見られており、磁区構造や磁化過程の大きな違いを反映したものと考えられる。今後はこれらの FORC ダイアグラムパターンの違いと微細組織、磁区構造との相関を解析していく。

**謝辞**

本研究は、文部科学省データ創出・活用型マテリアル研究開発プロジェクト事業（データ創出・活用型磁性材料研究拠点）JPMXP1122715503 ならびに NIMS 磁石 MOP の支援を受けて行われました。

**参考文献**

- 1) T. Maki *et al.*, J. Magn. Soc. Jpn., **42**, 24-29 (2018)
- 2) K. Miyazawa *et al.*, Acta Mater., **162**, 1-9 (2019)

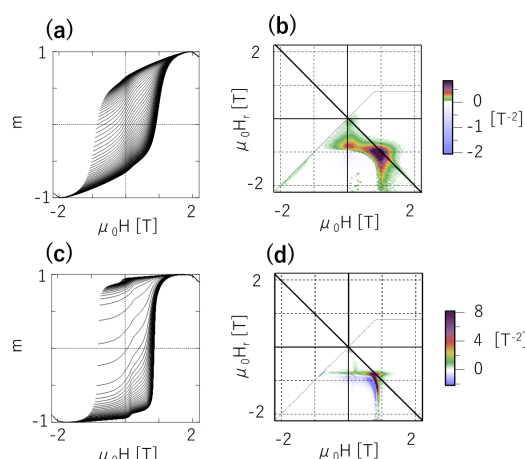


Fig. 1 Magnetization curve and FORC diagrams of Nd-Fe-B sintered magnets with Dy 5 wt.% of (a) - (b) non-aligned and (c) - (d) medium-aligned measured at 160  $^{\circ}\text{C}$ .

## Tb 拡散 Nd-Fe-B 焼結磁石の 3 次元的な微細組織と磁区構造からの特徴抽出

諏訪 智巳、石上 啓介、鈴木 基寛\*、岡本 聡  
(東北大学 多元研、\*関西学院大)

Feature extraction of 3D microstructure and magnetic domain in a Tb diffused Nd-Fe-B sintered magnet  
Tomomi Suwa, Keisuke Ishigami, Motohiro Suzuki\*, Satoshi Okamoto  
(Tohoku University, \*Kwansei Gakuin University)

### はじめに

永久磁石の磁化過程は複雑な微細組織と相関があり、これまでは Kerr 顕微鏡などの 2 次元的な磁区観察手法により研究されてきた。しかし、現実の磁区構造は 3 次元のネットワーク構造を取り、2 次元観察では評価が困難である。そのため、磁石内部の 3 次元的な微細組織と磁区構造を観測することは、多くの磁石研究者にとって長年の夢であった。ごく最近、3 次元 SEM と硬 X 線磁気トモグラフィーを組み合わせた手法により、同一視野領域における 3 次元的な微細組織と磁区構造の観察が可能になった<sup>2)</sup>。微細組織と磁区構造の相関を調べるためには、それらの特徴を抽出し、比較することが必要であるが、微細組織や磁区構造の形状の複雑性から人間の認識に基づく方法では容易ではない。本研究では、この問題を克服するために、Nd-Fe-B 焼結磁石の 3 次元的な微細組織と磁区構造からデータ駆動型の手法を用いて特徴を抽出することを試みた。

### 実験

本検討では Tb 拡散 Nd-Fe-B 焼結磁石の 3 次元的な微細組織と磁区構造のデータセットを使用した<sup>2)</sup>。このデータセットは、 $18\mu\text{m} \times 10\mu\text{m} \times 18\mu\text{m}$  の 3D-SEM 画像の微細組織と、その同一視野領域の 3 次元磁区構造からなる。また、この 3 次元磁区構造は磁場を +5.5 T から -5.5 T まで変化させたときの残留磁化状態の磁区構造である。これらのデータを用いて解析を行った。

### 実験結果

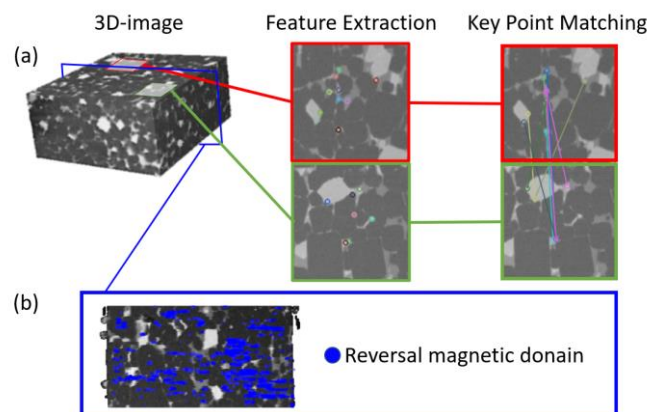
微細組織は AKAZE アルゴリズム<sup>3)</sup>を用いて特徴抽出を行った。抽出された特徴は主に  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相と Nd リッチ相の界面に対応している (図(a))。これは、この手法が対象領域に含まれる Nd リッチ相を正しく抽出できることを示している。これらの特徴を抽出した後、異なる微細組織に対して同様の解析を行い、類似した組織の対応付けを行った。磁区構造は、磁場を段階的に変化させた際の磁化反転部分のセグメンテーションを 3 次元的に行った (図(b))。これらの過程を経て、微細組織の特徴と磁区構造との相関を見出すことを試みている。

### 謝辞

本研究は、文部科学省データ創出・活用型マテリアル研究開発プロジェクト事業 (データ創出・活用型磁性材料研究拠点) JPMXP1122715503 ならびに NIMS 磁石 MOP の支援を受けて行われた。

### 参考文献

- 1) J. D. Livingston, J. Appl. Phys. **57**, 4137–4139 (1985).
- 2) M. Takeuchi, et al., NPG Asia Materials, **14**, 70 (2022)
- 3) P.F. Alcantarilla, et.al., Proceedings British Machine Vision Conference 2013, 13.1–13.11 (2013).



Nd-Fe-B 磁石の(a) 微細組織の特徴抽出と対応付け  
(b) -2.2T から -2.7T までの反転磁区マッピング

## DFT 計算から見た La-Co 共置換 M 型フェライトの Co 置換サイト選択性

和氣剛, 太田寛人\*, 池野豪一\*\*, 田畑吉計, 中村裕之  
(京都大, 同志社大\*, 大阪公立大\*\*)

Site selectivity of Co in La-Co co-substituted M-type ferrites: DFT calculation study

T. Waki, H. Ohta\*, H. Ikeno\*\*, Y. Tabata, H. Nakamura  
(Kyoto Univ., Doshisya Univ.\*, Osaka Metropolitan Univ.\*\*)

## 1 はじめに

M 型フェライト ( $AFe_{12}O_{19}$ ,  $A = Ca, Sr, Ba$ , etc.) は、現行のフェライト磁石の母材である。そこに La と Co を共置換した、La-Co 共置換 M 型フェライトは高性能フェライト磁石の母材として用いられ、微量の Co の導入により無置換品に比べ保磁力が 20% 程度向上するために注目されている<sup>1,2)</sup>。保磁力向上の主要因は  $Co^{2+}$  による母材の磁気異方性増強によると理解されていたが、最近までその増強機構には論争があった。近年では、 $Co^{2+}$  の主要な置換サイトは 5 つある Fe サイト ( $2a, 2b, 4f_1, 4f_2, 12k$ ) のうち  $4f_1$  (四面体サイト) で、そこに置換されたものが一軸磁気異方性に寄与することが判明している<sup>3)</sup>。一方で、それ以外のサイト ( $2a, 12k$  八面体サイト) にも  $Co^{2+}$  は置換され、そこでは面内異方性を示し磁気異方性を低下させることも示唆されており、より効果的に Co を利用するためには Co を選択的に  $4f_1$  に置換することが求められる。これまでに A サイトカチオンの種類もしくは、c 軸長と Co の  $4f_1$  占有率との相関が示唆されている<sup>4)</sup> が、その詳細は解明されていない。Co の  $4f_1$  サイト選択性の解明が、高性能フェライト磁石のさらなる性能向上のための材料設計指針構築につながる。我々はこれまでに  $A = Ca, Sr$  についての計算結果について部分的に DFT 計算の結果を報告している<sup>5)</sup>。本研究では  $A = Ba$  の計算結果を加え、DFT 計算による  $Co^{2+}$  サイト占有エネルギーの A カチオン依存性と局所構造の相関について報告する。

## 2 計算

密度汎関数理論による電子状態計算 (DFT 計算) により、 $A = Ca, Sr, Ba$  の各 M 型フェライトの 5 つの異なる Fe サイトに  $Co^{2+}$  が置換された際のエネルギーを計算し、その安定性、安定構造について検討を行った。計算には、平面波基底と PAW 法を用いた VASP パッケージ<sup>6)</sup> を用いた。 $AFe_{12}O_{19}$  の単位胞を元に  $2 \times 2 \times 1$  の超構造を作成し、その中の Fe 原子 1 つを Co 原子に置換したものの全エネルギーを計算した。Co の価数を +2 とするために超構造あたり電子を 1 つ追加した。交換関数には HSE06<sup>7)</sup> を使い、k-mesh は  $2 \times 2 \times 1$ 、エネルギーカットオフは 500 eV とした。エネルギー計算の際には、構造緩和 (GGA-U を用いた計算で初期構造を決定し、最終的には HSE06) を行い、Co 置換サイトの局所構造についても検討を行った。

## 3 結果および考察

$A = Ca, Sr, Ba$  について計算を行ったところ、どの系においても  $Co^{2+}@4f_1$  (以下サイト名のみを表記) が最安定となることが判明した。次いで  $2a, 12k$  が 100 meV 程度でエネルギーが接近している。 $2b, 4f_2$  は 1000 meV 程度離れており、これらには実質置換しないと考えられる。また、 $Co^{2+}$  のモーメントはホストサイトの  $Fe^{3+}$  のモーメントと平行である。A カチオンサイズが小さくなるにつれ、 $4f_1$  占有時のエネルギーが相対的に安定化することが示され、実験と整合的である。M 型フェライトは、A カチオンを含む R ブロックと、S ブロックが交互に積層する構造を有しているが、A カチオンが小さくなるにつれ R ブロックは c 軸方向に収縮し、S ブロックは膨張する傾向が計算により再現された。局所構造に注目すると、 $Co^{2+}$  が置換しうる  $2a, 4f_1, 12k$  は S ブロック中および R ブロックとの境界に位置するが、 $2a$  サイト (の配位多面体) は S ブロックと同様膨張する一方、 $4f_1, 12k$  は収縮する。 $Co^{2+}$  は  $Fe^{3+}$  よりも大きなカチオンであり、八面体サイトへの置換は置換多面体の収縮により不安定化することを考えると、A カチオンが小さくなることと  $12k$  サイトへの置換の不安定化は整合的である。一方で、 $2a$  サイトは逆に膨張傾向を示すが、これは、対称性の制約により  $4f_1$  の収縮と連動して起こっている。 $Co^{2+}@2a$  の  $4f_1$  に対する相対的なエネルギーの変化は A カチオンサイズに対し単調ではなく、局所的な歪みも占有エネルギーに寄与していると考えられる。

## References

- 1) K. Iida et al., J. Magn. Soc. Jpn. **23**, 1093 (1999).
- 2) Y. Kobayashi et al., J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy **55**, 541 (2008).
- 3) 中村裕之 粉体および粉末冶金 **67**, 78 (2020).
- 4) H. Nakamura et al., J. Phys.: Mater. **2**, 015007 (2019).
- 5) 小林 他 第 45 回日本磁気学会学術講演会 01aD-7.
- 6) G. Kresse and J. Furthmuller, Vienna *Ab-initio* Simulation Package, University of Wien, 2001.
- 7) J. Heyd et al., J. Chem. Phys. **118**, 8207 (2003).



## La-(Co, Zn)置換 M 型 Sr フェライトの磁気特性評価

中井 慎司、傍島 遼太、和氣 剛、田畑 吉計、中村 裕之  
(京都大学)

Evaluation of magnetic properties of La-(Co, Zn) substituted M-type Sr ferrite

S. Nakai, R. Sobajima, T. Waki, Y. Tabata, H. Nakamura  
(Kyoto University)

## はじめに

M 型 Sr フェライト ( $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ) はフェライト磁石母材であり、元素置換による母材の高性能化が試みられている。 $\text{Fe}^{3+}$ の一部を  $\text{Co}^{2+}$  で置換し、その電荷補償として  $\text{Sr}^{2+}$ の一部を  $\text{La}^{3+}$  で置換した La-Co 共置換 M 型 Sr フェライト ( $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ ) は異方性磁場が増大し、磁化も僅かに増大する[1]。一方、La-Zn 共置換 M 型 Sr フェライト ( $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ ) では、磁化が増大する[2]。大気酸素分圧下での合成では  $\text{Co}^{2+}$  および  $\text{Zn}^{2+}$  の固溶限は  $x \leq 0.3$  であるが、高酸素圧環境を用いることで  $\text{Co}^{2+}$  および  $\text{Zn}^{2+}$  の固溶限を増大でき、またそれに伴う性能の向上が確認された[3-5]。そのため、 $\text{Co}^{2+}$  と  $\text{Zn}^{2+}$  を同時に高濃度置換した La-(Co, Zn)置換 M 型 Sr フェライト ( $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_y\text{Zn}_{x-y}\text{O}_{19}$ ) では異方性磁場と磁化の両方を大きく増強できる可能性がある。

しかし  $\text{Co}^{2+}$  と  $\text{Zn}^{2+}$  を同時に置換する場合、その磁気特性は La-Co 共置換と La-Zn 共置換からの内挿で理解できるとは限らない。 $\text{Co}^{2+}$  の磁気異方性への寄与は結晶学的サイトによって異なり、最優先サイトの  $4f_1$  を占有する  $\text{Co}^{2+}$  のみが磁気異方性の増強に働く[6]。一方で  $4f_1$  サイトは  $\text{Zn}^{2+}$  の最優先サイトでもある[7]。そのため、置換量の増大に伴い、 $4f_1$  サイトにおいて  $\text{Co}^{2+}$  と  $\text{Zn}^{2+}$  の競合が起きる可能性があり、期待通りの磁性を示すとは限らない。

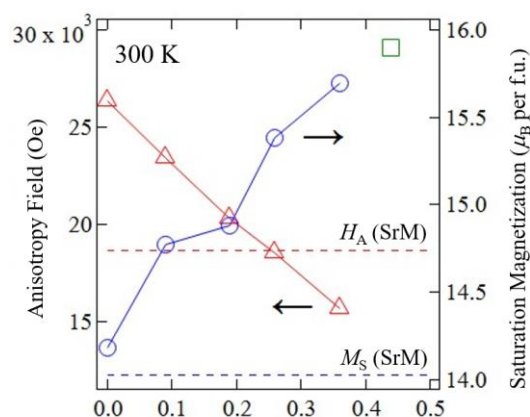
そこで本研究では高濃度 La-(Co, Zn)置換 M 型 Sr フェライトを合成し、その磁気特性を調査した。

## 実験方法

La-(Co, Zn)置換 M 型 Sr フェライト  $\text{Sr}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Fe}_{11.5}\text{Co}_{0.5-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$  ( $x = 0, 0.1, \dots, 0.4$ ) の多結晶試料を固相反応法により合成した。最終熱処理は酸素分圧 10 atm 下、1200°C で行った。試料の相同定は XRD、組成分析は WDX により行った。磁化曲線は VSM により測定し、室温での飽和磁化、異方性磁場を見積もった。

## 結果と考察

Fig. 1 に室温における La-(Co, Zn)置換 M 型 Sr フェライト多結晶の飽和磁化および異方性磁場を示す。M 型フェライトはフェリ磁性であり、低温での磁化は各磁性イオンの磁気モーメントの足し合わせで理解される。飽和磁化が組成に対して概ね線形であることから  $\text{Co}^{2+}$  および  $\text{Zn}^{2+}$  のサイト占有の競合は起こっていないものと考えられる。また異方性磁場も組成に対して線形であり、 $\text{Co}^{2+}$  と  $\text{Zn}^{2+}$  が磁気異方性に与える影響は単純な足し合わせとして理解できる。磁気異方性の増強に寄与する  $\text{Co}^{2+}$  の存在下であっても、 $\text{Zn}^{2+}$  置換による磁気異方性の劣化は顕著に起こる。発表では低温での磁気特性のふるまいや、フェライト磁石母材としての性能の評価を行う予定である。



Zn content  $x$  in M-phase detected by WDX analysis

Fig. 1 Saturation magnetization ( $M_S$ ) and anisotropy field ( $H_A$ ) at 300 K versus Zn content  $x$  in M-phase detected by WDX analysis. Blue and red dashed lines are  $M_S$  and  $H_A$  of  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ , respectively [8].  $M_S$  of La-Zn co-substituted SrM ( $x = 0.5$ ) is also described as a green square [5].

**参考文献** [1] K. Iida et al., J. Magn. Soc. Jpn. **23** (1999) 1093. [2] H. Taguchi et al., Abstracts of ICF 7 (1996) 26. [3] T. Waki et al., Mater. Res. Bull. **104** (2018) 87. [4] 和氣 剛 他、粉体および粉末冶金、**69**(7)、2022年、288-292. [5] T. Waki et al., in preparation (ssrs.4085484). [6] 有本省吾 他、日本磁気学会 (第46回講演大会)、[08-aC]、2022年 [7] L. Lechevallier et al., J. Phys.: Condens. Matter **16** (2004) 5359. [8] B. T. Shirk and W. R. Buessem, J. Appl. Phys. **40** (1969) 1294.

## La-Co 共置換 M 型 Sr フェライトの熱処理による保磁力の変化

若林大成、和氣剛、田畑吉計、中村裕之

(京都大学)

Change of coercivity by heat treatment in La-Co co-substituted M-type Sr ferrite

T. Wakabayashi, T. Waki, Y. Tabata, H. Nakamura

(Kyoto University)

## 研究目的

M 型 Sr フェライト  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  は永久磁石材料として広く用いられ、La-Co 共置換により、磁化を下げずに保磁力が向上するため、高性能フェライト磁石としてモーター等に用いられている [1]。M 型フェライトには 5 つの異なる Fe サイトが存在し、 $\text{Co}^{2+}$  の置換サイトや、Co 置換による異方性発現機構は長らく論争があったが、近年では最優先置換サイトの  $4f_1$  (四面体配位) に置換された 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 [2]。 $4f_1$  サイト以外への置換もエネルギー的に接近しているため、 $\text{Co}^{2+}$  の分布は熱処理条件によって制御できる。我々はこれまでに、熱処理後の徐冷速度を低下させることにより、異方性磁場が増大することを報告した [3][4]。一般的に、永久磁石の性能として重要な保磁力は、母材の磁気異方性のみならず、磁性粒子の大きさや形状、粒界相の状態にも影響される、構造敏感な指標である。本研究では、La-Co 共置換 M 型 Sr フェライトの熱処理による Co の分布変化を通じた保磁力の変化について調査した。

## 実験方法

$\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Fe}_{11.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{19}$  の多結晶試料は固相反応法により合成した。原料粉末を化学量論組成となるように混合し、酸素分圧 1 atm 下で  $1300^\circ\text{C}$ 、12 時間焼成した。その後、遊星ボールミル (FRITSCH) を用いて、 $1\mu\text{m}$  程度の粒径となるよう粉碎し、酸素分圧 1 atm 下で  $1000^\circ\text{C}$ 、1 時間保持して、室温まで徐冷した ( $-200$ ,  $-50$ ,  $-20^\circ\text{C/h}$ 、以下それぞれ SC200, SC50, SC20)。磁化曲線は、粉末をパラフィンで固定した無配向試料を用い、VSM (東英工業) により測定した ( $T = 298\text{ K}$ )。

## 実験結果

Fig. 1 に熱処理後の試料の減磁曲線を示す。遊星ボールミルで粉碎した直後の保磁力は小さい ( $H_c \sim 2000\text{ Oe}$ ) が、熱処理を施すことによって、保磁力が増大することを確認した。これは粉碎によって導入された結晶ひずみが熱処理によって取り除かれたことに起因する [5]。また、徐冷速度を小さくすると、保磁力が増大することが分かる。これはより低速で冷却されることによって、 $\text{Co}^{2+}$  の  $4f_1$  サイト占有の割合が増加し、異方性磁場が増大したためと考えられる。一方で、SC20 は SC200 よりも 8% 程、異方性磁場が増大することを確認している [3] が、保磁力の増加量は 3% 程にとどまっている。これは、保磁力が異方性磁場という数値だけでは表現されない、複雑な磁化反転機構に支配されていることを示唆している。

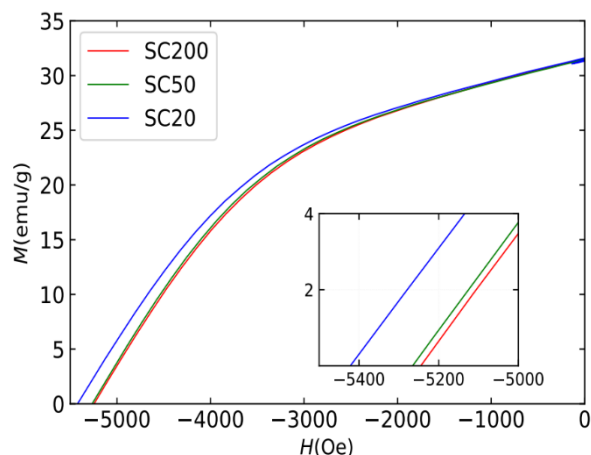


Fig.1 Demagnetization curve of samples

## 参考文献

- [1] K. Iida et al. J. Magn. Soc. Japan, 23, 1093-1096 (1999)
- [2] H. Nakamura, J. Jpn. Soc. Powder Metallurgy, 67(2020) 78-83
- [3] 和氣 他 粉体粉末冶金協会 2023 年度春季大会 2-33A
- [4] 有本 他 第 46 回日本磁気学会学術講演会 08aC-4
- [5] 田口 他 日本応用磁気学会誌, 18(1994)197-200

# KBr フラックスを用いた La-Co-Sr フェライト粒子の作製

小高千洋、岸本幹雄、喜多英治、柳原英人  
(筑波大学)

Fabrication of La-Co-Sr ferrite particles using molten potassium bromide flux

C. Kodaka, M. Kishimoto, E. Kita and H. Yanagihara  
(Univ. of Tsukuba)

## はじめに

1952年にBaフェライトが発表されて以来、フェライト磁石は、長きにわたり特性改善が続けられてきた。磁石としての高性能化には、サブミクロンサイズの粒子を作製し高密度かつ高配向化するプロセス技術と、飽和磁化や異方性定数を高めるための組成制御技術が重要である。様々なM型フェライトの中でLa-Co-Srフェライトは $\text{Fe}^{3+}$ の一部を $\text{Co}^{2+}$ に置換することで非置換のものと比較して室温の残留磁化が数%、保磁力が20%向上すると報告されている<sup>1)</sup>。一般に六方晶Srフェライト粒子は高温での固体反応であるセラミックス法を用いた試料を中心に研究が行われてきたが、この手法は不規則な形状や凝集などの課題を抱えている。この解決方法として低温での合成が可能なフラックス法による試料作製<sup>2)</sup>が挙げられる。本研究では臭化カリウム(KBr)を熔融塩フラックスとして用い、低温で六方晶La-Co-Srフェライト粒子の合成を行った。さらに $\text{La}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ の置換量を変化させることによる特性変化や結晶構造や粒形についても報告する。

## 実験方法

La-Co-Srフェライト粒子を得るため、まず組成比に従って $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{La}^{3+}$ イオンを含む水溶液を調整し、NaOH水溶液を混合することで共沈させた。沈殿物を含む懸濁液を中性になるまで水洗し、臭化カリウム(KBr)を溶解させた後、加熱して水分を蒸発させた。沈殿物とKBrの混合物を乳鉢で粉砕した後、マッフル炉を用いて空气中800°Cで1時間、坩堝内で加熱した。熱処理後はKBrを除去するために十分に水洗した。作製した試料の評価として透過型電子顕微鏡(TEM)での粒子形状観察、X線回折(XRD)による結晶構造解析、振動試料磁力計(VSM)による磁気測定を行った。

## 実験結果

Fig.1にLa-Co-Srフェライト粒子のXRDパターンを示す。M型フェライトと弱い $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の回折線が確認された。Fig.2にLa-Co-SrフェライトのLa置換に対するa軸、c軸の格子定数変化を示す。a軸は変化が見られなかったが、c軸は線形に減少した。これは $\text{La}^{3+}$ (1.17 Å)と $\text{Sr}^{2+}$ (1.32 Å)、 $\text{Co}^{2+}$ (0.69 Å)と $\text{Fe}^{3+}$ (0.79 Å)のイオン半径の違いにより起こる<sup>1)</sup>。講演では合成条件や結晶構造、磁気特性について詳細な実験結果を報告する。

## 参考文献

- 1) K. Iida, Y. Minachi, K. Masuzawa, H. Nishio, H. Taguchi, *J. Magn. Soc. Jpn.*, **23**, 1093–1096 (1999).
- 2) M. Kishimoto, H. Yanagihara: *J. Magn. Magn. Mater.*, **579**, 170871 (2023).

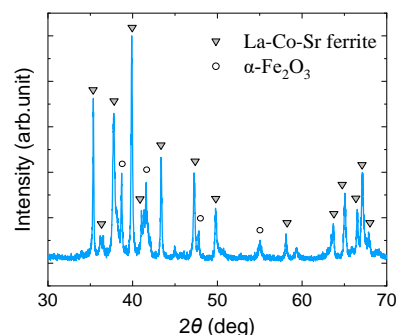


Fig.1. XRD patterns of La-Co-Sr ferrite.

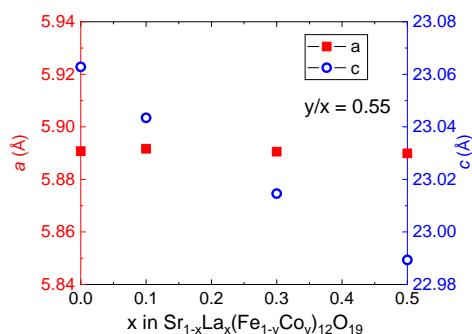


Fig.2. Dependence of lattice parameters  $a$  (■, closed squares) and  $c$  (○, open circles) of La-Co-Sr ferrites on the substitute of the lanthanum,  $x$ .



# 圧延 / アンモニア窒化法で作製された Fe-Co-V-N バルクの bct 構造

長谷川 崇  
(秋田大理工)

bct Fe-Co-V-N foils fabricated by rolling and ammonia-nitriding method

T. Hasegawa  
(Akita Univ.)

## はじめに

永久磁石の高性能化のためには、高い一軸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、Fe-Co に対して V-N を同時添加することで、Fe-Co 格子に対して正方晶 (bct) 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[1,2]。本研究では、バルク状態において bct 構造の Fe-Co 基合金を合成することを目的として、圧延 / アンモニア窒化法に注目し、圧延した Fe-Co-V に対する N 添加効果を調べた。

## 実験方法

試料作製工程 (圧延 / アンモニアガス窒化法) を Fig.1(a) に示す。初めに溶解法で Fe-Co-V インゴット (厚み  $t=0.5 \text{ mm}$ ) を作製し、次いで厚みが  $t=55 \mu\text{m}$  の箔になるまで圧延を行い、最後にアンモニアガス窒化を行った。最終的な試料構成は次の通りである:  $(\text{Fe}_{0.45}\text{Co}_{0.45}\text{V}_{0.10})_{100-x}\text{N}_x$  ( $x=0, 1.5 \text{ at.}\%$ ,  $t=55 \mu\text{m}$ )。ここで V 組成は、先の筆者らの報告において  $M_s$  と  $K_u$  のバランスが最もよかった 10 at.% に固定した[1]。N 添加量は、窒化ポテンシャル (アンモニアと水素の分圧比  $K_n = 0.10$ ) と熱処理条件 ( $T^\circ\text{C}$ , 5 h) で制御し、SEM 付属の EDS を用いた組成分析の結果、試料中の N 組成 ( $x$ ) は各々の試料で 0 at.% と 1.5 at.% になっていることがわかった。結晶構造解析には X 線回折装置 (CuK $\alpha$  線, Out-of-plane XRD) と TEM を用いた。

## 実験結果

Fig.1(b) は、溶解法で作製した Fe-Co-V インゴットを圧延し、その後熱処理条件  $T=0$  (As-rolled: 圧延ままで窒化なし), 550, 600, 650  $^\circ\text{C}$  でアンモニア窒化した箔試料の XRD パターンである。全ての試料において、観察される中で最も強いピークは 65 $^\circ$  付近の bcc-FeCo(200) ピークであることから、圧延工程を経ることで試料はおおむね垂直方向に (200) 配向したことがわかる。また窒化温度の上昇に伴い、これらのピークは二又に分かれてツインピークに変化している。この原因としては Fe-Co-V-N の結晶構造の bct 化の可能性が考えられる。Fig.1(c) は、 $T=650^\circ\text{C}$  で窒化した試料の断面 TEM 像である。TEM 像をみると、格子定数の長さが  $c > a$  である bct 格子像が見てとれる。ここから算出される軸比  $c/a$  は約 1.07 である。この値は先の XRD のツインピークから算出される値と僅かに異なるだけである。以上より、Fe-Co への V-N 同時添加は、薄膜状態の Fe-Co に対してだけでなく、バルク状態の Fe-Co に対しても bct 化する効果があることがわかる。これは将来的な FeCo の永久磁石化における重要な指針の一つになると考える

## 参考文献

[1] T. Hasegawa, Sci. Rep. 13 (2023) 5666. [2] 特許第 6923185 号. この研究は科研費基盤 B (JP20H02832)、ASRC、東北大学金属材料研究所との共同研究(202212-RDKGE-0027)の支援を受けた。

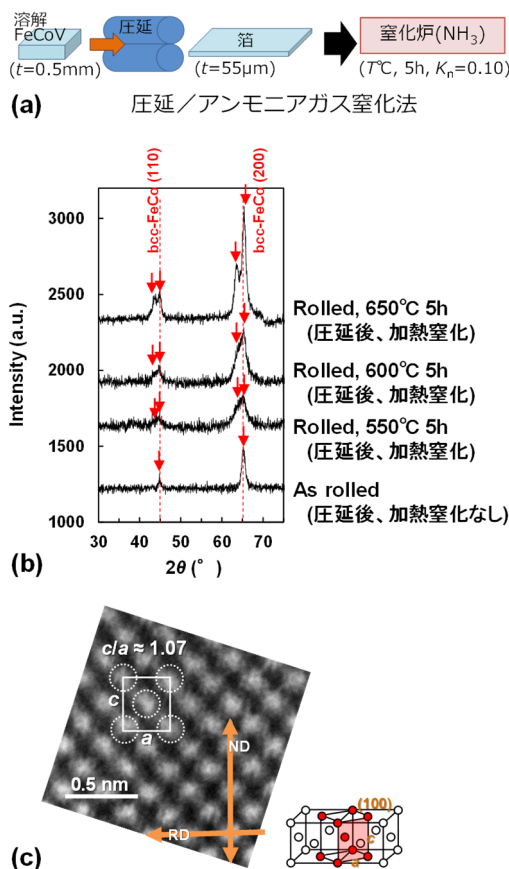


Fig. 1. (a) Sample preparation process (rolling and ammonia-nitriding method). Out-of-plane XRD patterns (b) and TEM image (c) of the Fe-Co-V foils nitrided at  $0 \leq T \leq 650^\circ\text{C}$ , and  $T = 650^\circ\text{C}$ , respectively.

# V の特異な格子歪と Fe-Co-V 薄膜の正方晶化

村上知優(院生), 長谷川崇  
(秋田大理工)

Lattice distortion of V element and bct Fe-Co-V films

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

## はじめに

Fe-Co は高飽和磁化をもつ材料であり、一軸結晶磁気異方性 ( $K_u$ ) が付与できれば高性能な永久磁石材料になる可能性がある。一般的な Fe-Co の熱力学的に安定な結晶構造は体心立方晶 (bcc) であるが、正方晶 (bct) 化すると  $10^6 \text{ J/m}^3$  オーダーの高い  $K_u$  が得られることが実験的にわかっている[1]。また、Fe-Co 薄膜に対して置換型元素 V を添加すると bct 化が促進されることがわかっている。しかし、置換型元素 V が bct 化に寄与する詳細なメカニズムは明らかになっていない。そこで本研究では、まず初めに V 単体に着目し、Pd や Rh 下地との格子不整合を利用して V に対して格子歪を導入し、V 単体の結晶構造の変化を調べた。次いで、V を添加した Fe-Co-V 薄膜の結晶構造変化を調べた。

## 実験方法

試料作製には 2 種類の多元マグネトロンスパッタ装置 (到達真空度:  $10^{-5}$  および  $10^{-7}$  Pa) を用いた。はじめに MgO (100) 基板に基板加熱温度  $300^\circ\text{C}$  で Pd および Rh ( $t = 20 \text{ nm}$ ) を、次に  $200^\circ\text{C}$  で V および  $(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{80}\text{V}_{20}$  ( $t \text{ nm}$ ) を、Fig.1 の概念図に示すようにエピタキシャル成長させた。そして最後に室温でキャップ層  $\text{SiO}_2$  ( $t = 5 \text{ nm}$ ) を成膜した。なお Ar ガス圧は、Pd 下地の試料では  $0.5 \text{ Pa}$ 、Rh 下地の試料では  $0.3 \text{ Pa}$  とした。Fe-Co-V の組成分析には EPMA、膜厚評価には接触式段差計、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。

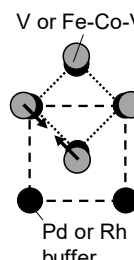
## 実験結果

Fig.2 は、Pd または Rh 下地層上に、V 単体または  $(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{80}\text{V}_{20}$  をエピタキシャル成長させた試料の軸比 ( $c/a$ ) の膜厚 ( $t$ ) 依存性である。Pd/V ( $\Delta$ ) 薄膜では、 $t$  に依存せずに  $c/a \approx 1.0$  (bcc) の一定値が得られている。V 単体の熱平衡状態は  $c/a = 1.0$  (bcc) であるので、ここでは一般的な熱平衡状態が得られている。一方で Rh/V ( $\blacktriangle$ ) 薄膜では、 $t$  に依存せずに  $c/a \approx 1.45$  (fcc) の一定値が得られている。これは、Fig.1 の概念図に示すように、Rh の格子定数が Pd よりも小さいことが要因と考えられ、ここでの V は、Rh との格子不整合に起因して準安定な fcc に変態していると考えられる。またこの fcc 化は、 $t = 100 \text{ nm}$  の厚膜領域まで生じている。このように、V 元素は bcc と fcc の形成エネルギーが拮抗している可能性が高いと考える。次に Pd/ $(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{90}\text{V}_{10}$  ( $\circ$ ) および Rh/ $(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{90}\text{V}_{10}$  ( $\bullet$ ) 薄膜に注目する。V 未添加の Fe-Co の熱平衡状態は  $c/a = 1.0$  (bcc) であるが、 $t \leq 20 \text{ nm}$  の領域では、両者とも bct 構造が形成されており、厚膜化とともに不連続に bcc 構造へと変態している。この結果は、V 単体が bcc か fcc のどちらか一方を形成しやすいという特異な性質を反映した結果であると考えられる。

## 参考文献

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

この研究は科研費基盤 B (JP20H02832) の支援を受けた。



		$a$ (nm)	$a/\sqrt{2}$ (nm)	$c/a$
V	bcc	0.303	-	-
Pd	fcc	0.389	0.275	1.33
Rh	fcc	0.381	0.269	1.42
FeCo	bcc	0.285	-	-
Pd	fcc	0.389	0.275	1.11
Rh	fcc	0.381	0.269	1.19

Fig. 1. Relationship between the Pd or Rh buffer layer and the V or Fe-Co-V layer.

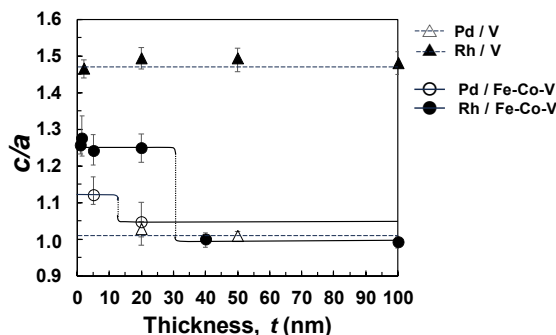


Fig. 2. Film thickness ( $t$ )-dependences of  $c/a$  of Pd/V ( $\Delta$ ), Rh/V ( $\blacktriangle$ ), Pd/ $(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{90}\text{V}_{10}$  ( $\circ$ ) and Rh/ $(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{90}\text{V}_{10}$  ( $\bullet$ ) films ( $t \text{ nm}$ ).

# 正方晶 Fe-Co-V 薄膜のナノスケール微細加工と磁気特性

榎本健太(院生), 長谷川崇  
(秋田大理工)

Microfabrication and magnetic properties of tetragonally distorted Fe-Co-V films

K. Enomoto, T. Hasegawa  
(Akita Univ.)

## はじめに

永久磁石の機能向上のためには高い飽和磁化 ( $M_s$ ) および高い一軸結晶磁気異方性定数 ( $K_u$ ) 並びに高い保磁力 ( $H_c$ ) が必要とされる。一般的な FeCo は、bcc 構造をとり、全遷移金属合金中で最大の  $M_s$  を有するが、 $K_u$  が極めて低いため  $H_c$  はほぼゼロとなる。しかし本研究室ではこれまでに、Rh 下地や STO 基板と FeCo との格子不整合を利用したり、V(N, C)などの第三元素を添加したりすることで、FeCo の軸比 ( $c/a$ ) を変化させることができ、理想的には  $c/a = 1.2$  付近にした場合に  $10^7 \text{ erg/cm}^3$  オーダーに高  $K_u$  化することを明らかにした[1]。ここで、一般的に磁性体の保磁力にはサイズ効果がみられ、連続膜状態では  $H_c$  が極めて低いが、微細加工すると高保磁力化するケースが多々報告されている[2]。そこで本研究では、電子線 (EB) リソグラフィを用いて FeCo 基合金薄膜を微細加工し、 $H_c$  のサイズ依存性を調べた。

## 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、MgO 基板上に基板加熱温度  $300^\circ\text{C}$  で下地層として Rh、次に基板加熱温度  $200^\circ\text{C}$  で Fe-Co-V ( $t = 1.5, 5 \text{ nm}$ )、最後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、Fe-Co-V の軸比  $c/a$  の制御が最も容易であった 20 at.% とした。その後 EB 描画装置を用いて薄膜を、ドット径 ( $D$ ) = 300, 100, 80, 60, 50, 30 nm に微細加工した。磁気特性の評価には極カー効果 (MOKE) 顕微鏡を用いた。

## 実験結果

Fig. 1(a)は、Rh/Fe-Co-V ( $t = 1.5 \text{ nm}$ ) 薄膜の上に作製したレジストマスク (EB 描画後に現像した直後) の SEM 像である。設計通りの円形ドットが形成されていることがわかる。Fig. 1(b)は、微細加工した後(ミリング直後)の Rh/Fe-Co-V ( $t = 1.5 \text{ nm}$ ) ドットの  $H_c$  のドット径  $D$  依存性である。なおここには示していないが、すべての磁化曲線において2段ループが観察されたので、ここでは  $H_c$  の高い値の成分の方をプロットしている。グラフより、 $D \geq 100 \text{ nm}$  の範囲では、 $D$  の減少に伴い  $H_c$  は増加している。連続膜 ( $D = \infty$ ) での  $H_c$  は  $0.25 \text{ kOe}$  であるのに対し、 $D = 80 \text{ nm}$  では  $6 \text{ kOe}$  程度まで増加している。このことから、将来的に FeCo 基合金磁石の高保磁力化を達成するために狙うべき粒子サイズは約  $100 \text{ nm}$  未満であることが示唆される。

## 参考文献

- [1] T. Hasegawa et al., Sci. Rep. 9 (2019) 5248.  
[2] T. Bublath and D. Goll, J. Appl. Phys. 110 (2011) 073908.  
この研究は科研費基盤 B (JP20H02832) の支援を受けた。

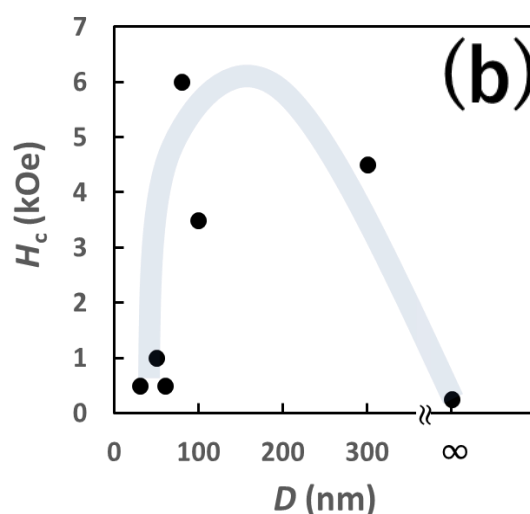
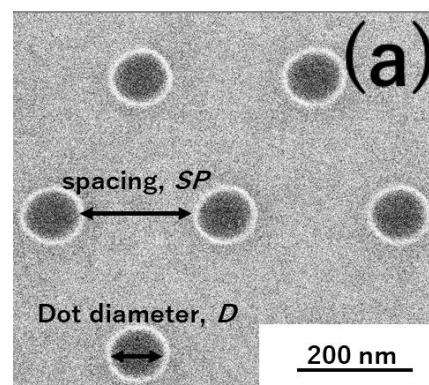


Figure 1. (a) SEM image after the microfabrication, and (b) dot diameter dependence of perpendicular coercivity.



# FeCo 基合金薄膜への Ag 添加による微粒子化と磁気特性

榎田健人 (院生), 長谷川崇  
(秋田大理工)

Granularization and magnetic properties of FeCo-based alloy films with added Ag

K. Kunigida, T. Hasegawa  
(Akita Univ.)

## はじめに

高性能な永久磁石材料の条件は、高い飽和磁化 ( $M_s$ )、一軸磁気異方性 ( $K_u$ )、保磁力 ( $H_c$ ) である。一般的な FeCo は、室温で体心立方 (bcc) 構造をとり、Slater-Pauling 曲線より全遷移金属合金中で最大の  $M_s$  を有することが知られるが、 $K_u$  が極めて低いために  $H_c$  はほぼ 0 となる。しかし本研究室では、Rh 下地などと FeCo との格子不整合を利用したエピタキシャル成長や、V(N, C) などの第三元素の添加を用いることで、FeCo の軸比 ( $c/a$ ) を変化させることができ、特に  $c/a = 1.2$  付近にした場合に  $10^7$  erg/cm<sup>3</sup> オーダーの  $K_u$  をもつことを明らかにした[1]。また一般的に磁性体の結晶粒を微細化すると高  $H_c$  化することが知られている[2]。そこで本研究では、Fe とは非固溶系である Ag に着目し[3]、これを FeCo に添加することで、FeCo の微粒子化 (グラニューラー化) を試みた。

## 実験方法

成膜には高真空多元マグネトロンスパッタ装置 (到達真空度  $\sim 10^{-5}$  Pa) を用いた。Fe, Co, V, Ag 単体ターゲットを用いて、SiO<sub>2</sub> または SrTiO<sub>3</sub> (STO) (100) 基板上に (Fe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>)-Ag ( $t_{\text{total}} = 5 \sim 10$  nm) 及び (Fe<sub>0.4</sub>Co<sub>0.4</sub>V<sub>0.2</sub>)-N-Ag ( $t_{\text{total}} = 20 \sim 40$  nm) を成膜した。なお、STO 基板上の成膜時は、配向のために 200 °C で基板加熱した。N 添加量は、Ar と N<sub>2</sub> の混合ガスを用いて制御した。全ガス圧を 0.5 Pa とし、Ar の流量を 102 sccm、N<sub>2</sub> の流量を 1.5 sccm とした。Ag 添加量は磁性膜全体に対して 0~50 vol.% の範囲で変化させた。また、成膜後に必要に応じて加熱温度  $T = 400 \sim 700$  °C で 10 分間の後熱処理 (到達真空度  $\sim 10^{-4}$  Pa, 昇温速度 300 °C/s, 空冷) を行った。

## 実験結果

Fig. 1 は、(Fe-Co)-Ag ( $x$  vol.% Ag) 薄膜の XRD パターンである。 $x \geq 50$  vol.% の試料では、bcc-FeCo (110) ピークと fcc-Ag (111) ピークの両方が観察されることから、FeCo 相と Ag 相は非固溶状態で存在していると考えられる。Fig. 2 は、Fe-Co-V-N に  $x = 50$  vol.% Ag を添加し、各温度  $T$  で後熱処理した試料の面内磁化曲線である。 $H_c$  は、 $T \leq 400$  °C ではほぼ 0 kOe であったが、 $T \geq 500$  °C では約 0.7 kOe であった。ここには示していないが、 $x = 0$  vol.% Ag の試料では、 $H_c$  はほぼ 0 kOe であった。これらのことから、50 vol.% 以上の Ag 添加によって、Fe-Co-V-N の微粒子化 (グラニューラー化) が生じると考えられる。

## 参考文献

- [1] T. Hasegawa et al., Sci. Rep. 9 (2019) 5248.
- [2] T. Bublath and D. Goll, J. Appl. Phys. 110 (2011) 073908.
- [3] O.A. Bannykh, K. Enami, S. Nagasaki, and A. Nishiwaki, AGNE Gijutsu Center Co., Ltd., Tetsugokinjotaizushu -nigenkei kara nanagenkei made- (in Japanese) (2001) p.3  
この研究は科研費基盤 B (JP20H02832) の支援を受けた。

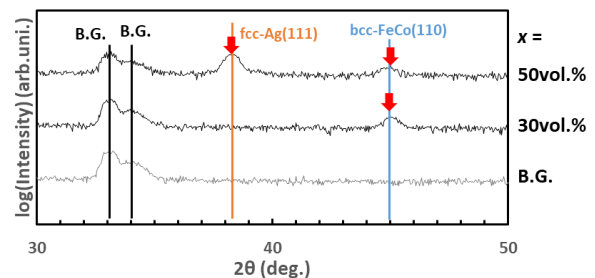


Fig. 1 Out-of-plane XRD patterns of FeCo-Ag ( $x$  vol.% Ag) films.

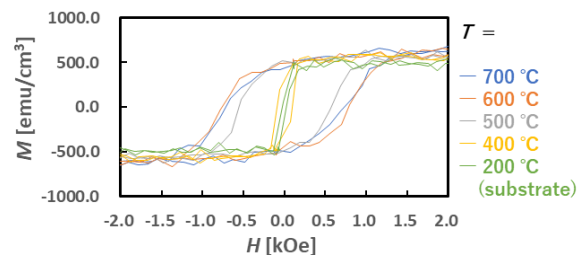


Fig. 2 In-plane magnetization curves of STO (100) sub./ (Fe<sub>0.4</sub>Co<sub>0.4</sub>V<sub>0.2</sub>)-N-Ag (N<sub>2</sub> = 1.5 sccm,  $x = 50$  vol.% Ag) films ( $t_{\text{total}} = 40$  nm) annealed at several temperatures ( $T$ ).

## High Throughput synthesis of TbCu<sub>7</sub> type Sm-Fe based thin films

A. R. Dilipan<sup>1, 2</sup>, D. Ogawa<sup>1</sup>, H. Sepehri-Amin<sup>1, 2</sup>, R. Modak<sup>1</sup>, V. K. Kushwaha<sup>1</sup>, Y. Sakuraba<sup>1, 2</sup>, K. Uchida<sup>1, 2</sup>, K. Hono<sup>1, 2</sup>, Y. K. Takahashi<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> National Institute for Materials science, Tsukuba 305-0047, Japan.

<sup>2</sup> Graduate School of Science and Technology, University of Tsukuba, Tsukuba 305-8577, Japan.

Sm-Fe based compounds have the potential for next-generation permanent magnets (PM) for balanced use of rare earth elements other than Nd [1]. In the Sm-Fe system, the SmFe<sub>12</sub> (ThMn<sub>12</sub>-type) compound have been extensively studied in recent years due to their low rare earth (RE) content and high saturation magnetization. However, SmFe<sub>12</sub> is unstable and requires large amounts of stabilizers such as Ti, V etc., which in turn dilutes its magnetization [2]. On the other hand, the metastable TbCu<sub>7</sub>-type Sm-Fe compounds are interesting because Fe can be accommodated beyond the stoichiometry of SmFe<sub>7</sub>, i.e., Fe:Sm>7. Nitriding this system can develop a strong uniaxial anisotropy [3], which is required for permanent magnets. However, the exact range of Fe:Sm ratio and nitrogen concentration suitable for superior hard magnetic properties is not well explored, which is the aim of the present work.

In this study, we present a systematic investigation of the formation of the TbCu<sub>7</sub>-type phase for a range of Fe:Sm ratios using the combinatorial thin film technique. We have synthesized a linear composition gradient of Fe:Sm ranging from 5.8 to 11.8 in a single thin film. Composition and phase analysis is performed using high throughput XRF and XRD measured at 1 mm intervals in the thin film as shown in Figure 1(a). The highest intensity of the TbCu<sub>7</sub>-type phase is observed when the Fe:Sm ratio is ~9.9 (Figure 1(b)). Nitriding of this composition graded thin film was then performed and the magnetic properties at different positions of the film were measured using magneto-optical Kerr effect hysteresis and SQUID-VSM. A high saturation magnetization of 1.4 T with a strong uniaxial magneto-crystalline anisotropy is achieved, showing that this system has potential as a future permanent magnetic material.

### Reference

- 1) K. Binnemans, J. Sustain.Metall., 4, 126-146, 2018
- 2) Y.K. Takahashi, H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, Sci. Technol. Adv. Mater. 22 (2021) 449–460.
- 3) S. Sato, K. Nishikawa, E. Node, S. Okada, Jal com, 929 (2022)167280.

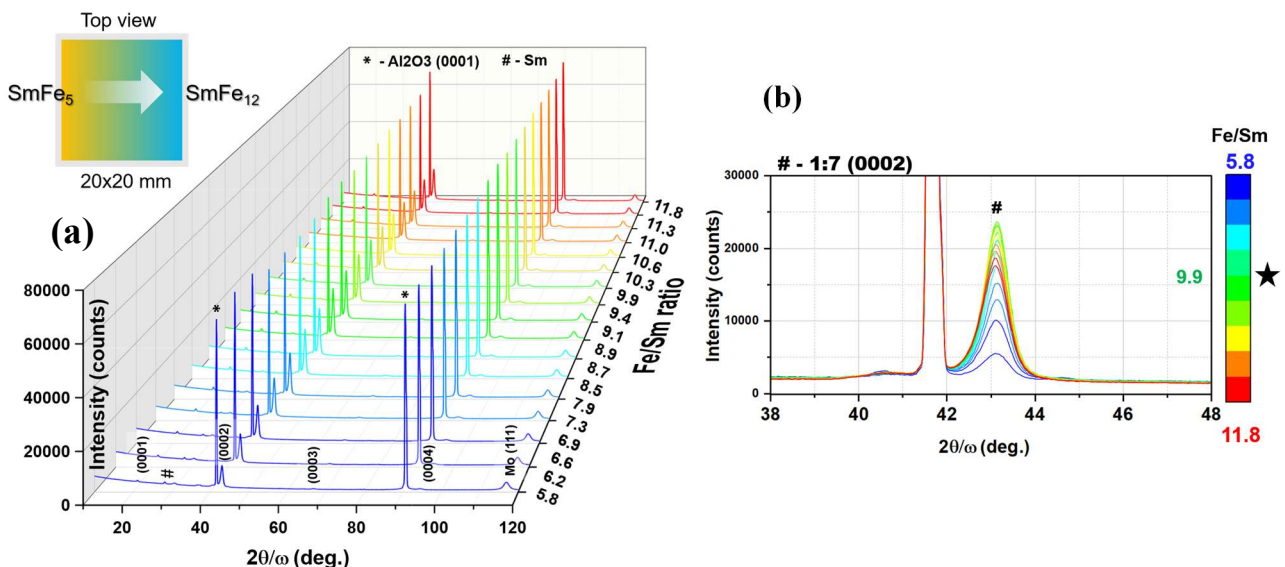


Fig 1. (a) XRD of combinatorial thin film with varying Fe:Sm ratio from 5.8 to 11.8 (b) The intensity variation of the TbCu<sub>7</sub>-type (0002) peak.

# 高磁化・高磁気異方性を有する正方晶逆ホイスラー合金の探索

喬 子建<sup>1,2</sup>, 辻川 雅人<sup>2</sup>, 白井 正文<sup>2,3</sup>

(<sup>1</sup> 東北大学 大学院工学研究科, <sup>2</sup> 東北大学 電気通信研究所, <sup>3</sup> 東北大学 CSIS)

An exploration of tetragonal inverse Heusler alloys with high magnetization and high magnetic anisotropy

Zi-Jian Qiao<sup>1,2</sup>, M. Tsujikawa<sup>2</sup>, M. Shirai<sup>2,3</sup>

(<sup>1</sup> Grad. Sch. of Eng., Tohoku Univ., <sup>2</sup> RIEC, Tohoku Univ., <sup>3</sup> CSIS, Tohoku Univ.)

## はじめに

正方晶ホイスラー合金  $X_2YZ$  は、高結晶磁気異方性( $K_u$ )により、レアアースフリー永久磁石の候補として期待されているが、その多くがフェリ磁性を示し、飽和磁化( $M_s$ )が小さいことが問題である。本研究では、高  $K_u$  を有する代表的な正方晶逆ホイスラー合金  $XA-Mn_{2+x}Fe_{1+y}Z_{1-x-y}$  ( $Z$ : 典型元素) を対象として、合金組成が  $M_s$  に及ぼす影響を、ベイズ最適化と第一原理計算手法を組合せて明らかにした。また、 $Z$  原子の一部を原子半径の大きい典型元素で置換することで、格子拡張により高  $K_u$  と高  $M_s$  が両立した四元ホイスラー合金を理論的に探索した。

## 計算方法

ベイズ推定では、説明変数を合金組成( $x, y$ )とし、目的変数を  $M_s$  または  $K_u$  と定義した。ガウス過程回帰モデルは GPy フレームワーク [1] を用いて作成した。不規則合金の計算には、Special Quasi-random Structure (SQS) 法 [2, 3] を用いて、スーパーセル内の疑似的な原子配置を考慮した。構造緩和と電子状態計算には第一原理計算コード VASP [4] を用いた。

## 計算結果

Fig. 1 には、正方晶  $XA-Mn_{2+x}Fe_{1+y}Ga_{1-x-y}$  合金の  $M_s$  に対する計算結果を示している。 $x$  と  $y$  の刻みが 0.0625 で、64 個の原子を含むスーパーセルに対して計算を実行した。結果として、Mn と Fe 濃度の増加に伴い、 $M_s$  も増大することがわかった。しかし、ある濃度を超えると、Mn 原子と逆向きスピンの持つ Fe 原子が Ga サイトを占め、 $M_s$  はまた減少する。ここで考慮した形成可能な 136 種の組成から、ベイズ推定の結果により、 $Mn_{2.4375}FeGa_{0.5625}$  の  $M_s$  が最大の  $1.235\mu_B \cdot f.u.^{-1}$  に達して、

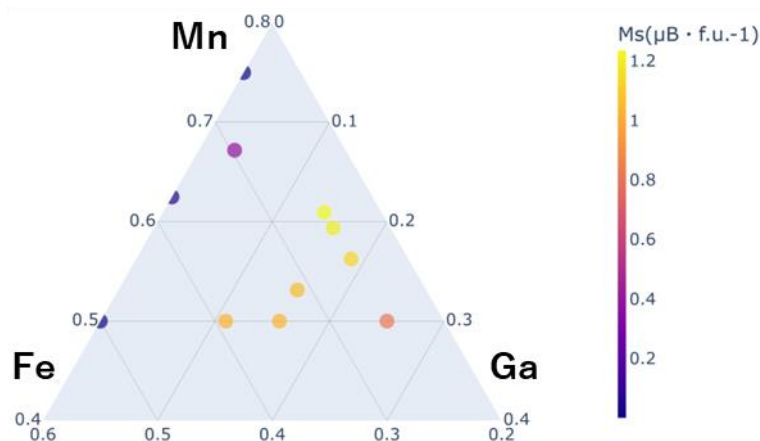


Fig. 1. (Color online) Magnetization of the tetragonal  $XA-Mn_{2+x}Fe_{1+y}Ga_{1-x-y}$  alloys

$XA-Mn_2FeGa$  に対する計算値  $0.821\mu_B \cdot f.u.^{-1}$  と比べて  $M_s$  の増大が見られた。また、正方晶  $Mn_{2.4375}FeGa_{0.5625}$  の立方晶との形成エネルギー差は  $-0.304eV \cdot f.u.^{-1}$  と計算された。一方、 $K_u$  は  $2.242 MJ/m^3$  と計算され、正方晶  $Fe_{1.5}Mn_{1.0}Ga_{1.5}$  合金に対する理論予測値 [5] と同程度の値が得られた。

講演では、Ga 以外の典型元素を含む正方晶逆ホイスラー合金に対する探索結果についても報告する。

## 謝 辞

本研究は、JST 次世代研究者挑戦的研究プログラム JPMJSP2114 の支援を受けたものである。

## 参考文献

- [1] SheffieldML, GPy: a Gaussian processes framework in python, <http://sheffieldml.github.io/GPy/>
- [2] A. Zunger, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **65**, 353 (1990).
- [3] A. Van de Walle, *et al.*, CALPHAD, **42**, 13-18 (2013).
- [4] G. Kresse and J. Furthmüller, Phys. Rev. B **54**, 11169 (1996).
- [5] M. Tsujikawa, Y. Mitsuhashi, and M. Shirai, Jpn. J. Appl. Phys. **59**, 055506 (2020).