

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 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 α 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。

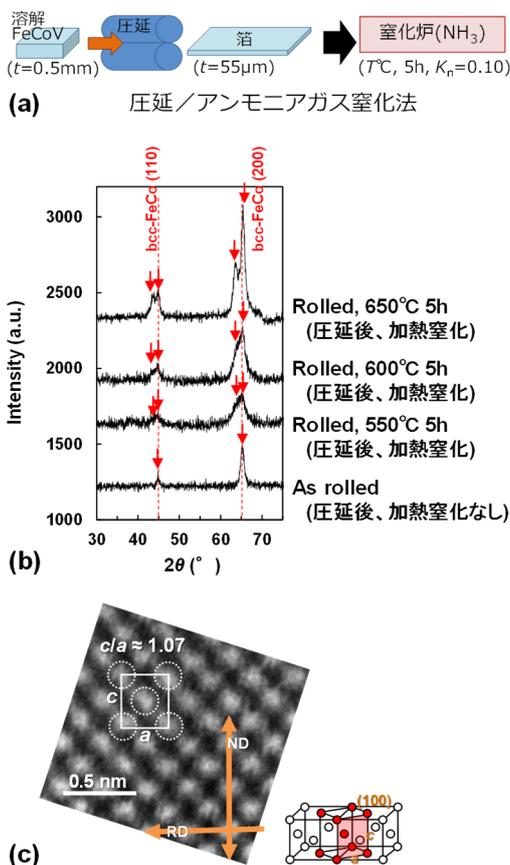


Fig. 1. (a) Sample preparation process (rolling and ammonia-nitriding method). Out-of-plane XRD patterns (b) and TEM image (c) of the Fe-Co-V foils nitrided at $0 \leq T \leq 650^\circ\text{C}$, and $T = 650^\circ\text{C}$, respectively.

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 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) 基板の上に基板加熱温度 300°C で Pd および Rh ($t = 20 \text{ nm}$) を、次に 200°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 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 Pa 、Rh 下地の試料では 0.3 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 (Δ) 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。

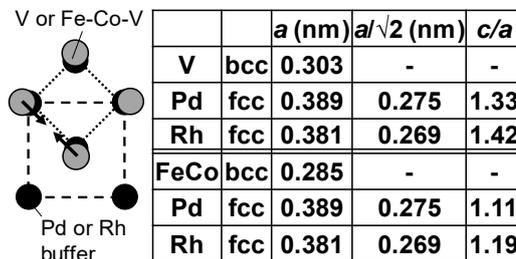


Fig. 1. Relationship between the Pd or Rh buffer layer and the V or Fe-Co-V layer.

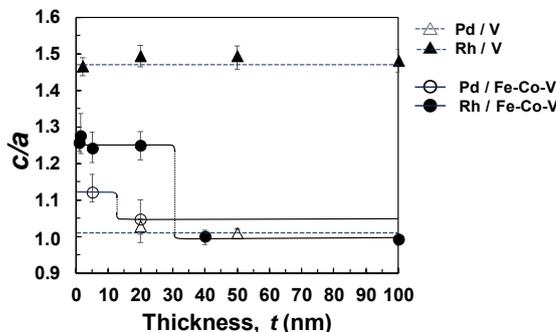


Fig. 2. Film thickness (t)-dependences of c/a of Pd/V (Δ), Rh/V (\blacktriangle), Pd/ $(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{90}\text{V}_{10}$ (\circ) and Rh/ $(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{90}\text{V}_{10}$ (\bullet) films ($t \text{ nm}$).

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 が極めて低いために 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 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°C で下地層として Rh、次に基板加熱温度 200°C で Fe-Co-V ($t = 1.5, 5 \text{ nm}$)、最後に室温でキャップ層 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 kOe であるのに対し、 $D = 80 \text{ nm}$ では 6 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 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。

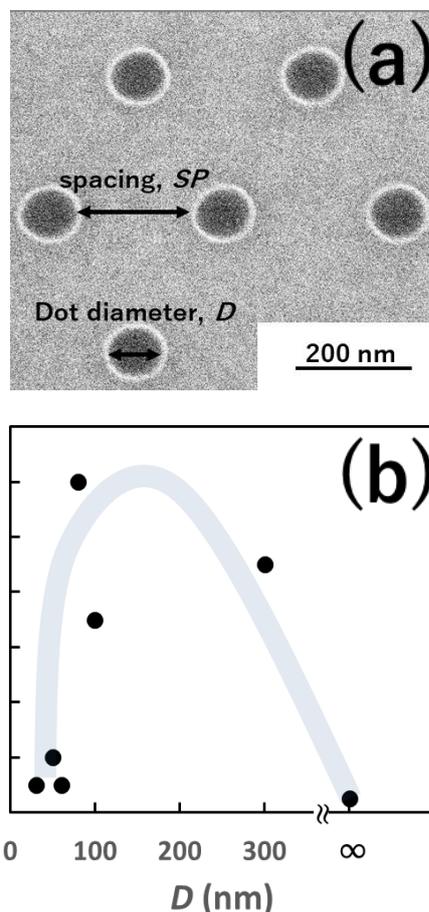


Figure 1. (a) SEM image after the microfabrication, and (b) dot diameter dependence of perpendicular coercivity.

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/cm³ 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、SiO₂ または SrTiO₃ (STO) (100) 基板上に (Fe_{0.5}Co_{0.5})-Ag ($t_{\text{total}} = 5 \sim 10$ nm) 及び (Fe_{0.4}Co_{0.4}V_{0.2})-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 N₂ 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、N₂ 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。

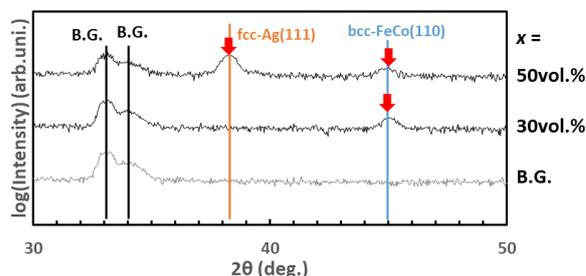


Fig. 1 Out-of-plane XRD patterns of FeCo-Ag (x vol.% Ag) films.

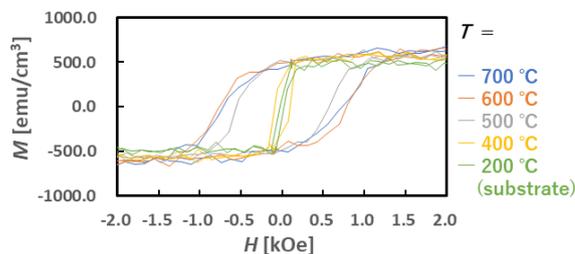


Fig. 2 In-plane magnetization curves of STO (100) sub./ (Fe_{0.4}Co_{0.4}V_{0.2})-N-Ag (N₂ = 1.5 sccm, $x = 50$ vol.% Ag) films ($t_{\text{total}} = 40$ nm) annealed at several temperatures (T).

High Throughput synthesis of TbCu₇ type Sm-Fe based thin films

A. R. Dilipan^{1, 2}, D. Ogawa¹, H. Sepehri-Amin^{1, 2}, R. Modak¹, V. K. Kushwaha¹, Y. Sakuraba^{1, 2}, K. Uchida^{1, 2}, K. Hono^{1, 2}, Y. K. Takahashi¹.

¹ National Institute for Materials science, Tsukuba 305-0047, Japan.

² 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 SmFe₁₂ (ThMn₁₂-type) compound have been extensively studied in recent years due to their low rare earth (RE) content and high saturation magnetization. However, SmFe₁₂ 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 TbCu₇-type Sm-Fe compounds are interesting because Fe can be accommodated beyond the stoichiometry of SmFe₇, 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 TbCu₇-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 TbCu₇-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.

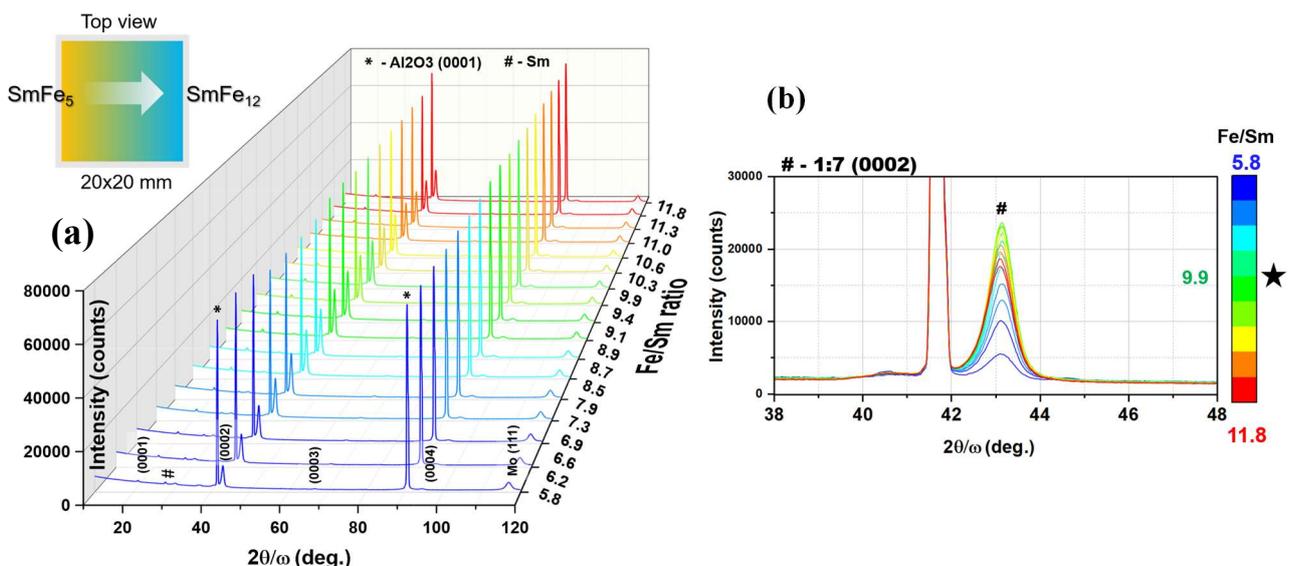


Fig 1. (a) XRD of combinatorial thin film with varying Fe:Sm ratio from 5.8 to 11.8 (b) The intensity variation of the TbCu₇-type (0002) peak.

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^{1,2}, 辻川 雅人², 白井 正文^{2,3}

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

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

Zi-Jian Qiao^{1,2}, M. Tsujikawa², M. Shirai^{2,3}

(¹ Grad. Sch. of Eng., Tohoku Univ., ² RIEC, Tohoku Univ., ³ 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、

$XA-Mn_2FeGa$ 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).

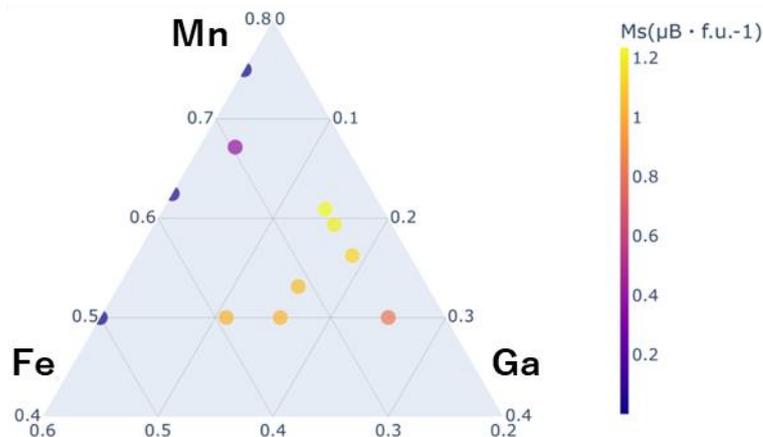


Fig. 1. (Color online) Magnetization of the tetragonal $XA-Mn_{2+x}Fe_{1+y}Ga_{1-x-y}$ alloys