

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 4月18日現在

機関番号：17301

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2011～2012

課題番号：23760287

研究課題名（和文） 磁歪誘導軟磁性効果を利用した新原理超磁歪材料の開発

研究課題名（英文） Development of a novel magnetostrictive material using the exchange softening effect by magnetostriction

研究代表者

柳井 武志（YANAI TAKESHI）

長崎大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：30404239

研究成果の概要（和文）：

Fe-Ga 急冷薄帯に関して、添加物の利用による結晶粒の微細化を検討したが、Fe-Ga 相以外の化合物が析出しやすい傾向が得られ、特性改善は困難であった。そこで、研究計画に掲げた電析手法の確立の方へ研究の主眼を移した。Fe-Ga に関するめっき膜は、Ga を水溶液から析出させることが困難であることから、これまでほとんど報告はなかった。これに対し、近年の環境意識の高まりに配慮し、排水規制物質を用いないめっき浴を採用し、所望する組成を有する比較的厚い Fe-Ga 膜を作製することができた。めっき浴への添加物を検討し、結晶粒を微細化することが課題となった。Fe-Ga のミクロ構造と磁気特性の関係を明らかにすべく、保磁力の結晶粒径依存性に関して計算機解析を行った。その結果、結晶粒径を小さくすると、Terfenol-D が 20 nm 付近の結晶粒径で急激に保磁力が減少するのに対し、Fe-Ga では 100 nm 付近から滑らかに保磁力が減少することがわかった。

研究成果の概要（英文）：

Although Fe-Ga ribbons with some additives were investigated for refining the grain size, the research target was shifted from the ribbons to the Fe-Ga films since some unrequired crystalline phases were observed in the annealed ribbons. Electrodeposited Fe-Ga films are rarely reported since gallium is very difficult to electrodeposit from aqueous solutions. In this study, we investigated magnetic and structural properties of the Fe-Ga film prepared from a new plating bath without toxic substances specified by an Ordinance of the Ministry of the Environment in Japan. Consequently, thick Fe-Ga films with the suitable Ga content range from 10 to 35 at.% were obtained. Refinement of grain size in the electrodeposited films by additives is one of our future works. In order to clarify the relationship between microstructure and magnetic property in an Fe-Ga alloy, grain size dependence of coercivity was simulated. Consequently, it is found that the coercivity of the Fe-Ga alloy decreases slightly with decreasing the grain size whereas the coercivity of Terfenol-D decreases drastically.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	2,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：磁性材料

科研費の分科・細目：電気電子工学・電子・電気材料工学

キーワード：磁歪，電析，ナノ結晶，軟磁性

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

1. 研究開始当初の背景

近年、MEMS 関連市場は、自動車や情報通信分野を中心に急速に発展しており、今後もますますの発展が期待される市場である。その規模は、研究開始当初で約 5,000 億円といわれており、2015 年には 2 兆 4000 億円にまで拡大すると予測されている。本応募課題で研究対象とした磁歪材料は、MEMS 関連の分野ではセンサやアクチュエータに応用される材料である。磁歪材料を用いたアクチュエータは、電歪材料よりも大きな変位が得られることに加え、非接触で駆動できる。これらの長所を生かし、今後 MEMS 分野でのますますの応用が期待される。

大磁歪を得るためには、異方性定数 K_u の原子間距離 a の微分 (dK_u/da) が大きく、弾性率が小さい必要がある。 dK_u/da を大きくするには、 K_u の増加が必要であるが、 K_u の増加は軟磁気特性を劣化させるため、優れた軟磁性の実現と大磁歪の両立は一般的に困難である。研究開始当初、軟磁性と磁歪特性のバランスが最も優れた磁歪材料は、Terfenol-D ($Tb_{0.3}Dy_{0.7}Fe_2$ 合金) であった。Terfenol-D に代表される $REFe_2$ 化合物 (RE は希土類元素) は、数千 ppm 程度の大きな変位を示し「超磁歪材料」と呼ばれる。Terfenol-D は、負の K_u を持つ $TbFe_2$ と正の K_u を持つ $DyFe_2$ を合金化することで、 K_u を 1 桁小さくし、優れた軟磁性と超磁歪特性を両立した。現在も、更なる K_u の低減のため、非晶質化やナノ結晶化に関する研究が行われているが、軟磁性・超磁歪を同時に満足する十分な材料開発には至っていない。また、 $REFe_2$ 磁歪材料は、希土類元素が高価であることに加え、大磁歪を得るために結晶方位を揃える必要があることから、一般に高価である。また、中国から輸入が必要な Tb や Dy などの重希土類を使用していることから、資源の安定供給面が懸念される。磁歪デバイスの高性能および省エネ化のために、これらの問題点を克服できる新原理に基づく新たな材料の開発が強く所望されていた。

Terfenol-D に替わる材料として、期待される材料が本研究課題で取り扱った Fe-Ga 合金である。Fe-Ga の磁歪特性に関しては、2000 年頃から積極的に研究され始めた。既報の結果では、Terfenol-D と同程度の大きな磁歪値が得られたという報告がある。キュリー温度は 2 倍程度、飽和磁化は 1.5 倍程度それぞれ Terfenol-D よりも高く、 K_u は一桁小さい。申請者は H18 年度の科学研究費補助金の萌芽研究採択課題「ナノ結晶組織のマニピュレーションによる超軟磁性・超磁歪材料の創製」

に分担者として加わった。その中で、Terfenol-D の結晶粒を微細化すると当初の予想をはるかに上回る急激な軟磁性と磁歪特性の改善が起こることが計算機解析により明らかとなった。これは、微細な領域では結晶磁気異方性の効果よりも、隣接する磁気モーメントの向きを揃える磁歪の効果を上回り「磁歪誘導による軟磁性化」が起こるためである。Terfenol-D の場合、 K_u が大きいため、急激に特性を改善させるためには極微細化 (20 nm 以下) が必要であったが、Fe-Ga 合金では、 K_u が Terfenol-D よりも 1 桁小さいため、百 nm 程度のより実現が容易な粒子サイズでこの効果が発現すると考えられ、この「磁歪誘導軟磁性効果」を利用すれば、Terfenol-D よりも容易に優れた軟磁気特性と磁歪特性を得られると予測した。

2. 研究の目的

本研究の目的は、Fe-Ga 系磁歪材料において、

- ① 超磁歪・超軟磁性を実現する作製条件の解明
- ② 電析による成膜技術の確立
- ③ 結晶構造 (粒径や配向など) と磁歪および磁気特性の関係の明確化

を主な研究目的とした。

3. 研究の方法

本研究では、主に

- ① 急冷薄帯を用いた結晶構造制御
- ② 電析法による成膜技術の確立
- ③ 計算機解析を用いた材料設計

を検討した。それぞれに関して、その方法を記述する。

(a) 急冷薄帯を用いた結晶構造制御

$Fe_{100-x}Ga_x$ や添加物を加えた $(Fe_{83}Ga_{17})_{100-y}B_y$ 薄帯を単ロール法により作製した。各元素を所望する組成になるように秤量し、石英で作製したノズル内に挿入し、チャンバー内に配置した。チャンバー内は、Ar 雰囲気とし、ロールは、Cu ロールを用いた。ロール速度は、10 - 50 m/s の間で変化させた。

(b) 電析法による成膜技術の確立

電析法は主に、電解めっきと無電解めっきに大別できるが、浴管理や廃液処理の面で有利な電解めっきを採用した。電解めっきによる Fe-Ga 膜の作製に関しては、Ga を水溶液中か

ら析出させることが困難であることから、これまでにほとんど報告がなかった。最近、優れた特性を有する Fe-Ga 膜が報告されたが、めっき浴内に日本では省令により排水規制されているホウ素を含む化合物であるホウ酸が用いられていた。近年は、環境への意識が高まっていることから、本研究では、できる限り排水規制物質を使用しないことを目標に掲げ、ホウ酸に変わる酸としてクエン酸に着目した。クエン酸浴は、Ni の装飾めっきの分野で提案されためっき浴である。クエン酸浴から作製した Ni 膜は、ホウ酸浴から作製した Ni 膜よりも、結晶が微細でかつ等方的な組織が得られると報告されている。結晶粒の微細化は、研究背景で述べた「磁歪誘導軟磁性効果」の発現には有利に作用することから、本研究で採用することにした。まずは、Ni 膜に近い合金系である Fe-Ni にクエン酸浴を適用し、クエン酸浴に関する基礎的な知見を得た。本課題で扱った Fe-Ga 系とは材料系が異なるため、詳細は記載しないが、pH 調整をしなくても良好な軟磁気特性が得られることや NaCl を用いて組成分布が改善できる点など、Fe-Ga 系のめっき膜作製にあたって、一部その知見を活用している。浴組成ならびにめっき条件を表 1 および表 2 に示す。

表 1 めっき浴組成.

試薬名	濃度
硫酸鉄	100 g/L
硫酸ガリウム	0 - 75 g/L
NaCl	50 g/L
クエン酸	0- 200 g/L

表 2 めっき条件

pH (調整なし)	約 2
浴温度	30-70 °C
電流密度	0.67 - 2.67 mA/mm ²
成膜時間	10 - 40 min

各試薬を所望する濃度になるように秤量し、2 時間程度の建浴を行い、その後、ホットプレートにより所望する浴温度まで加熱した。陽極には 500 μm 厚の Fe を、陰極には同じく 500 μm 厚を有する Cu を、それぞれ用いた。成膜面積は 75 mm² とし、電流密度ならびに成膜時間はコンピューターに接続した直流電源を用いて制御した。

(c) 計算機解析を用いた材料設計
計算機を用い、Fe-Ga 合金の結晶粒径と保磁

力の関係を評価した。計算には、20×20×20 個の立方体結晶からなるモデルを仮定し、その内部で蓄えられる、

- ① 印加磁界によるエネルギー
- ② 結晶磁気異方性エネルギー
- ③ 交換結合によるエネルギー
- ④ 静磁気エネルギー
- ⑤ 弾性エネルギー
- ⑥ 磁気弾性エネルギー

を計算した。これらのエネルギーの総和が極小となるように、各結晶の磁化の方向を決定し、印加磁界 H と磁化 M の関係を評価した。得られた M-H 曲線から保磁力の値を決定した。

(d) 各種特性評価

(a) および (b) で作製した試料の各種特性評価についてここでまとめて記述する。試料の表面形態の観察および組成の評価には、SEM-EDX (Hitachi High-technologies S-3000) を用いた。結晶構造の評価に XRD (Rigaku Rint 2000) を使用した。XRD の測定では、Cu の K α 線を用い、2 θ が 40-60 ° の範囲を測定した。磁気特性の評価には、B-H ループトレーサー (Riken Denshi BHS-40) および VSM (Tamakawa) を用いた。得られたヒステリシスループから保磁力を評価した。膜厚は、マイクロメーター (Mitutoyo CPM15-25MJ) で評価した。組成および膜厚の評価に際しては、場所によるばらつきを考慮し、試料内の複数の点を測定し、その平均値を試料の組成および膜厚として表記した。

4. 研究成果

研究成果に関しても、研究方法と同様、成果の概要を個別に記述する。

(a) 急冷薄帯を用いた結晶構造制御

Fe_{100-x}Ga_x の急冷薄帯を、単ロール法にて作製した。x は 0 から 30 の範囲で変化させ、ロール速度は 10 m/s とした。作製した薄帯は、As-cast 状態で Fe-Ga または Fe の結晶相から構成されており、軟磁性化の指標となる保磁力の値は、x は 0 から 30 の範囲でほぼ一様の 2 kA/m であった。ロール速度 10 m/s 程度の急冷速度では、微結晶構築が不十分であると判断し、ロール速度の増加を検討したが、飛躍的な効果は観測されなかったため、添加物に着目することにした。結晶粒の微細化を鑑み、B を添加した (Fe₈₃Ga₁₇)_{100-y}B_y 急冷薄帯を作製した。y の増加に伴い、X 線の回折ピークがブロードになる傾向が得られ、非晶質化が進み、y = 20 で非晶質状態となった。y の増加に伴い、非晶質化が進む傾向が得られたが、y = 10 以上の試料では、B と Fe の化合物と予

測される Fe-Ga 相以外の磁性相の析出が観測された。残留応力の緩和による軟磁気特性改善ならびに非晶質状態からのナノ結晶化を鑑み、 $\gamma = 20$ の試料において、300~700 度での熱処理を施したが、Fe-B 系化合物の析出等により、飛躍的な軟磁気特性の改善は観測されなかった。

(b) 電析法による成膜技術の確立

クエン酸量の最適化を行うため、陰極効率のクエン酸依存性を評価した。陰極効率は、通電した総電荷量からファラデーの法則を用いて計算される理論析出質量と実際の成膜で得られた膜の質量の比から計算できる値であり、その値が高い程、無駄の少ない成膜となる。本研究では、Fe-Ga 膜を MEMS 等へ応用することを考えており、数~数十 μm といったある程度厚い膜を作製する必要がある。陰極効率が低い場合、所望する厚みを得るために長時間の成膜が必要になり、工業的な応用には適さない。そこで、陰極効率をクエン酸量の最適化の指標とすることにした。図 1 に陰極効率のクエン酸量依存性を示す。図 1 より、クエン酸量の増加に伴い、急激に陰極効率が減少することがわかる。すなわち、高い陰極効率を得る観点からは、クエン酸量は少ない方が望ましいことがわかった。この結果を踏まえ、クエン酸を 0 g/L とした膜を作製したところ、表面が粗い膜となった。また、めっき浴の安定性が低く、成膜前後で浴状態が大きく変化した。粗い表面や不安定な浴は工業的な応用を鑑みた場合、不利な要素となるため、クエン酸はある程度添加することが望ましいと判断した。

少ないクエン酸濃度、具体的には 15 と 30 g/L で作製した膜の XRD パターンを図 2 に示す。図 2 では、比較のため 0 g/L で作製した Fe-Ga 膜の XRD パターンも示している。図 2 より、0~30 g/L のクエン酸濃度の範囲では、回折パターンには大きな差異は観測されなかった。Fe-Ga の結晶相からの回折ピークが確認され、クエン酸浴からも Fe-Ga 膜を作製できることがわかった。

図 3 は、本検討の中で、ある程度の厚みを持ちかつ最も Ga を多く含む組成が得られた Fe-Ga 膜のヒステリシスループである。膜組成は $\text{Fe}_{85.5}\text{Ga}_{14.5}$ であり、2 μm 程度の比較的厚い膜が得られた。過去の報告によれば、Ga が 10~35 at.% の範囲で、100 ppm を超える大きな磁歪が観測されていることから、その範囲内の膜を作製することができていることが了解される。

クエン酸量が少ない範囲では、クエン酸添加による結晶粒の微細化効果は観測されなかったため、添加物を用いて結晶粒を微細化することが今後の課題となった。

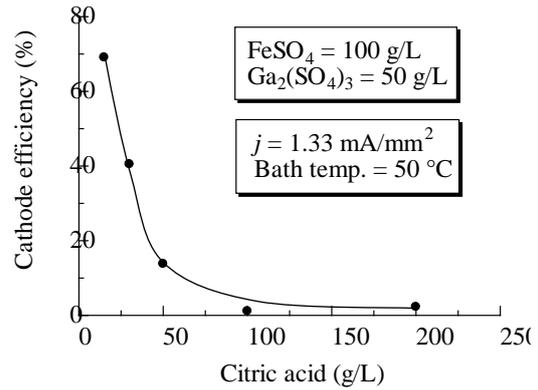


図 1 陰極効率のクエン酸量依存性

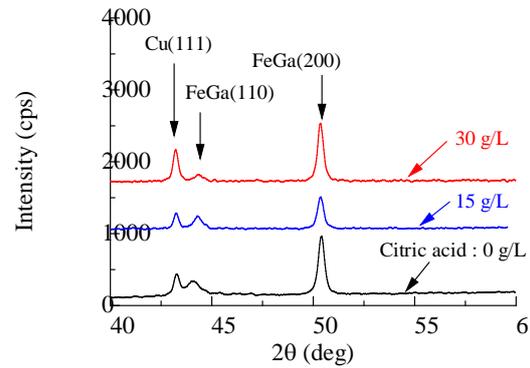


図 2 0~30 g/L のクエン酸濃度で作製した Fe-Ga 膜の XRD パターン

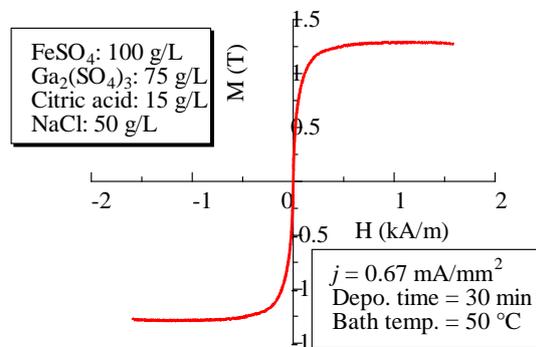


図 3 所望する厚みおよび組成を有する Fe-Ga 膜のヒステリシスループ

(c) 計算機解析を用いた材料設計

図 4 に Fe-Ga 合金の保磁力の結晶粒径依存性を示す。比較のため、図 4 には Terfenol-D の解析結果も併記した。Fe-Ga 合金は組成により、物理定数が変化する。本解析では、大きな磁歪が報告されている付近の組成である $\text{Fe}_{81.3}\text{Ga}_{18.7}$ を想定して解析を行った。図 4 より、結晶粒径を小さくしていくと、Terfenol-D が 20 nm 付近の結晶粒径で急激に保磁力が変化するのに対し、Fe-Ga では 100 nm 付近から滑らかに保磁力が減少することがわかる。す

なわち, Terfenol-D で観測されたような急激な特性改善は, Fe-Ga 合金では観測されない結果となった。ただし, Fe-Ga の保磁力はもともと Terfenol-D よりも小さく, また特性の改善が完了する結晶粒径が 50 nm 付近であり, Terfenol-D の 20 nm よりも大きな粒径である。このことは, Fe-Ga は Terfenol-D よりも組織制御による軟磁気特性が容易であることを示唆するものであり, 当初の予想通り, より「磁歪誘導軟磁性効果」を発現しやすい合金系であることが確認できた。今後は, 組成の範囲を広げた検討や印加磁界方向に対する磁気特性の変化の評価などを行い, より「磁歪誘導軟磁性効果」を得やすい構造組織を検討する必要がある。

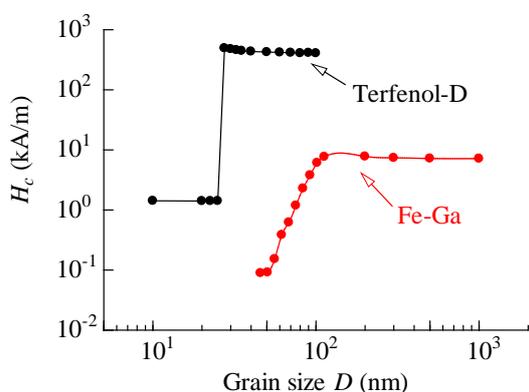


図 4 Terfenol-D と Fe-Ga 合金の保磁力の結晶粒径依存性

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計 2 件)

2012. 10. 4

T. Yanai, T. Kawaguchi, M. Nakano, K. Suzuki, H. Fukunaga, Electrodeposited Fe-Ga films prepared from citric acid based bath, ICAUMS2012(International Conference of the Asian Union of Magnetics Societies).

2013. 7. 22 (発表決定)

T. Yanai, T. Kawaguchi, T. Shimokawa, Y. Watanabe, M. Nakano, K. Suzuki, H. Fukunaga, Electrodeposited Fe-Ga films, ISAMMA 2013(The 3rd International Symposium on Advanced Magnetic Materials and Applications).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

柳井 武志 (YANAI TAKESHI)
長崎大学・大学院工学研究科・助教