科学研究費助成事業

研究成果報告書

科研費

 平成 29 年 6月19日現在

 機関番号: 11101

 研究種目: 若手研究(B)

 研究期間: 2014 ~ 2016

 課題番号: 26870030

 研究課題名(和文)電歪・磁歪型マルチフェロイック素子の性能を実用段階まで引き上げるための検証

 研究課題名(英文) Verification for boosting performance of electro-magnetostrictive multiferroic device to practical stage

 研究代表者

 久保田 健(Kubota, Takeshi)

 弘前大学・北日本新エネルギー研究所・准教授

 研究者番号: 70400405

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 3,100,000 円

研究成果の概要(和文):誘電 - 磁歪型マルチフェロイック素子の無給電磁界センサ/振動磁界エネルギーハー ベスタとしての出力特性を引き上げることを目的に、磁歪層の磁歪増加と肉厚化、ならびにデバイスとしての構 成最適化研究を行った。 磁界応答性が良く、比較的高い磁歪、高いアモルファス形成能を有する鉄系アモルファス合金Fe-Si-B-Pを磁歪 層として選択し、アモルファス単相からなる170μm厚の長尺薄帯の作製に成功、磁歪層の肉厚化で素子の出力が 増加することを確認した。また、磁歪層を熱処理することで表面近傍だけ部分結晶化させた際、素子動作方向の 磁歪量が増加することを利用し、素子の出力向上を確認した。

研究成果の概要(英文): Enhancement of the magnetostriction and thickening for the magnetostrictive layer and structural optimization as a stacked device have been investigated with a purpose of the boosting generation output of the electro-magnetostrictive multferrioc device as passive-typed electromagnetic field sensor / magnetic field energy-harvester operating. An Fe-Si-B-P amorphous alloy with a combination of good permeability, relatively high magnetostriction and high grass-forming ability was adopted for magnetostrictive layer. As the results, the critical thickness of the long melt-spun ribbon with single amorphous phase was reached 170 um, and generation output of the device improved with increase the thickness of the ribbon i.e. magnetostrictive layer was confirmed. Additionally leveraging in-plane magnetostriction increase of the annealed ribbon in consequence of partially crystallization only near the surface of the ribbon, enhancement of the output generation of the device has been confirmed.

研究分野:非平衡相軟磁性材料の創製とそれを用いた電磁デバイスの開発

キーワード: マルチフェロイック素子 磁歪 アモルファス合金 発電

2版

1. 研究開始当初の背景

(1)マルチフェロイクス技術は機能素材の 複合による多機能化、または新規に発現す る機能によってエネルギー変換を行う技術 で、既存の機能材料単体では不可能な装置 並みの仕事を素子のみで達成できるため、 単純構造・小型軽量・省資源等の観点から 次世代材料として高い優位性を持つ。この ため、高感度磁気センサや電力源(エネル ギー・ハーベスタ)を製品出口として見据 えた研究が国内外で活発に行われており、 電力変換施設の安全管理用(漏洩磁界によ るトランス状態の無給電モニタリング)や、 アメリカではMEMS技術を用いた超小型の 発電用(軍事用途)等が提案されている。

(2)これら素子の感度や発電効率は「電歪材料の性能を如何にして引き出すか」に強く 依存し、A:高性能な磁歪材料(や電歪材料)を用いる、B:共振モードで利得を稼 ぐ、C:材料界面の接合度の向上(改善) の3項となる。

①Aについては、Fe-Co-V (70~90x10⁻⁶) Fe-Ga (Galfenol: 140~200x10⁻⁶) ∜Tb-Dy-Fe (Terfenol-D:~2000x10⁻⁶) などの大磁歪材 料、高磁歪感受率の観点からFe-Si-Bや Fe-Co-Si-B等のFe系アモルファス合金薄帯 (20~30x10⁻⁶)が用いられるが、低磁界感 度と応答性の観点から実用化には後者が適 している。しかしながら、アモルファス薄 帯は10⁻⁶K/s級の超急冷法でのみ製造される ものであって、40um厚とするのが限界であ る(市販品は25µm厚)。この厚み制約によ って、10Oe以下の磁界で充分動作する材料 ながらもアクチュエートするべき電歪材料 (例えばPZT ~260um厚) を効果的に動作 させるだけ機械力が取り出せず、素子とし ての性能は極めて低下する。 (図1のスパッ タ材、2,8.5,10µmの差)他方、結晶系でバ ルク化できる大磁歪材料では、機械力は充 分ながら動作に要する磁界として2000e (16kA/m)以上が必要であって強大すぎる。

②Bについては、構造的問題であって、特 定の周波数であればそこそこの性能を示す が、共振周波数以外での出力は極めて低く、 5分の1以下に低下する。また、共振点はデ バイスのアスペクト比にしか設計自由度が 無いため、汎用性を求めた場合の設計方針 は逆であって、非共振点での性能を高め、 これについて議論するべきである。 ③Cについては、変形という機械力を材料 間で如何に効果的に伝達するかであって、 現在は2種の方法がとられる。MEMS系小型 デバイスであればスパッタ法による磁歪層 または電歪層の積層を行うため、その材料 間の高い結合強度が担保される反面、大型 品には適用困難である。大型品においては セラミクスと金属間の異相接合技術が極め て高度・高価であるため、エポキシ系やシ アノアクリレート系接着剤が常用される。

ただし、接着層の厚みや均一塗布の管理に 難があること、および樹脂系接着剤はヤン グ率(2~5GPa)が金属やセラミクスの値 より極めて小さく、この接着層が緩衝帯と なることから、機械的結合強度としては致 命的な問題を抱える。

(3)我々のグループでは、磁歪・電歪マルチ フェロイック素子を磁界センサや磁界発電 素子としてデバイス化するにあたり、電歪 材料をPZTに固定し、磁歪材料を種々変更 した研究を行い、さらには積層方法につい てもスパッタと接着剤の2法を検証してき た。得られた成果の一つ、接着剤による Fe-Pd/PZT/Fe-Pdの3層積層素子のエネルギ ー・ハーベスタについては、世界最高値と 肩を並べる (図1のribbon-30mmのデータ)。 しかしながら非共振周波数における生成電 力はどちらの素子についても100μW/cm³以 下である。また、同種のデバイスではミリ ワット級の発電能力を有する素子は報告が 無く、既存概念から脱却する必要性を痛感 した。



図 1. Fe-Pd/PZT/Fe-Pd 複合素子における 発生電圧の磁歪層厚み依存性と接合 種別の影響

2. 研究の目的

(1)本研究は電歪材料が磁歪材料から感受 する機械変形力を飛躍的に高めるための研 究である。このため、磁歪の磁場応答性の 高い鉄基アモルファス合金を磁歪層とし、 その肉厚化、組織最適化、さらには素子の 最適化を目指した。

3. 研究の方法

(1)試料の作製

①Fe₇₆Si₉B₁₀P₅ (at%) 母合金は Fe (99.9wt%)、

Si (99.99wt%)、B (99.5wt%) および Fe₃P (99wt%)を原料にアーク溶解法にて作製し、 これを大気中液体急冷法に供することで厚 みの異なる薄帯材 (t: 21~208 µm)を得た。 ②熱処理は真空中、結晶化温度(550°C)近 傍を含めた 300~560°C にて 2 時間保持後、炉 冷した。

③複合素子は、誘電体 PZT (Fuji Ceramics 製、 C-3 および C-62、t: 260 µm) 板材の両面に Fe₇₆Si₉B₁₀P₅磁歪薄帯を1枚ずつ貼り付けた3 層構造素子、または2枚ずつ貼り付けた5層 構造素子として作製した。

(2)磁歪材料の物性評価

①薄帯材の初期構造について、相の同定は X 線回折法による確認と、示差走査熱量計

(DSC)での結晶化時ピーク波形の形状および発熱量からアモルファス単相と決定し、同時に熱処理温度の選定を行った。また、一部の磁歪試料については必要に応じて透過型 電子顕微鏡で組織観察を行った。

②薄帯試料の磁歪は2軸直交歪ゲージを薄帯 の両面に貼り付けたものを測定用試料とし, 振動試料型磁力計のマグネットを用いて磁 場を印可しながら測定した。なお本稿で示さ れる飽和磁歪は、歪ゲージに対して平行な磁 界を印可した場合のデータを示している。 ③素子の出力特性評価には、ファンクショ ン・ジェネレータ、バイポーラ・アンプ、ロ ックイン・アンプ、オシロスコープおよびソ レノイドコイルで構築した自作システムを 用い、素子は直流重畳磁界下にて、任意の周 波数と強度をもった正弦波交流磁界で励磁 し、その際に得られた出力信号から開放電圧 を算出した。次いで素子に負荷抵抗を接続し た際の電圧変化から生成電力を見積もった。 ④接着層の材質影響評価は、金属系では種々 のハンダおよびUアロイ、樹脂系ではエポキ シ系接着剤を使用し、素子の共振周波数にお ける発生電圧挙動から評価した。

4. 研究成果

(1)肉厚なアモルファス合金磁歪層の作製 ①Fe₇₆Si₉B₁₀P₅アモルファス合金は高飽和磁 束密度と高磁歪、さらに低保磁力と高透磁 率を兼備した軟磁性合金材料である一方、 従前の急冷アモルファス合金(Fe-Si-Bや Fe-Co-Si-B等)と比してアモルファス形成 能は顕著に高い。肉厚化は薄帯作製時に使 用する液体急冷装置の溶湯噴射ノズルの吹 出圧力ならびに回転凝固ロールの周速度の 制御により行った。

②図2に示した作製薄帯における厚み別の X線回折、ならびに最も厚い薄帯(171mm) における高分解電子顕微鏡像と制限視野回 折図形のように、本研究で選択した Fe7₆Si₉B₁₀P₅アモルファス合金は、銅単ロー ル液体急冷法を用いた場合、約170µm程度 の厚みまではアモルファス単相構造を形成 できることがわかった。

③なお、肉厚な長尺連続薄帯を製造する場合、ロール径は大きい方が好ましく、直径200mmのロールでは厚み120µm程度であって、上述のデータは直径300mmのロールを使用した結果である。実験室規模の装置ではこれが限界といえ、工業的により大径のロールを使用した場合、その臨界厚みは向上するものと予想される。



図2 種々の肉厚で作製した Fe76Si9B10P5合 金急冷薄帯における X 線回折図形 (上)と厚み 171µm 薄帯の TEM 像.

(2)肉厚化が素子の出力に及ぼす影響 ①図3はアモルファス単相のFe₇₆Si₉B₁₀P₅合 金薄帯を急冷直後の状態で誘電体PZT板 (C-62)と積層した素子における発生電圧 を示す。素子の磁歪層が肉厚化されること で、出力電圧は増加することが見てとれる。 ②ここで、磁歪層の厚みは基準材(20µm) に対して2.5倍(52µm)あるいは4倍(81µm) である。磁界エネルギー・ハーベスタとし てみれば、曲線下の積分値が総出力として の取れ高に相当するため、厚みの増加は出 力の増加ときれいに比例する。

③しかしながら、磁界センサとしてみれば、 特定バイアス下での発生電圧は高い方が高 性能であって、またバイアスは低いことが



図3 種々の厚みの Fe76Si9B10P5 アモルファ ス薄帯(急冷材)を磁歪層として用い た複合素子における出力電圧の直流 バイアス磁界依存性.

好ましい。この観点からいえば、肉厚化に よって最適バイアス磁界は増大(劣化)し、 発生電圧量は正の相関を示すもののあまり 増加しなかった。

④この原因については、肉厚化すると反磁界影響が大きくなるため透磁率は低下し、これが出力電圧の低下を招き、同時に生じている肉厚化(磁歪層の体積増加)による総出力の増加を一部相殺しているためと考えられる。

(3)熱処理軟磁性化による磁歪層の改質 ①軟磁性アモルファス合金は、熱処理する ことで構造緩和が進行、あるいは急冷時の 不均一な熱歪みが開放されることで軟磁気 特性が向上する。そのため、軟磁性アモル ファス合金はキュリー温度直下、または近 傍で熱処理することが常識とされる。本研 究過程においても、Fe₇₆Si₉B₁₀P₅アモルファ ス薄帯材の軟磁性化を目的に熱処理を実施 した。

②その結果、アモルファス構造単相を維持 する熱処理条件(例えば500℃)では、複合 素子(PZTはC-3)において、出力電圧の極 大値をとるバイアス磁界が低下し、電圧自 体も増加することが確認された(図4)。 これは熱処理による軟磁性化効果であって、 透磁率増加による磁歪の磁界応答性の向上 によるものといえる。また、結晶材Fe-Pd合 金を用いて作製した素子における最高デー タを合わせて示すが、最適バイアス磁界、 発生電圧ともに高く、磁界センサとしてみ れば性能は各段に向上したと言える。

(4)部分結晶化アモルファス合金の高磁歪 ①一方、図4において高温熱処理材(520℃) が極めて高い出力電圧を示していることが わかる。この熱処理材はX線回折の結果か ら結晶相の生成が認められた。通常、アモ ルファス相に結晶相が析出すれば軟磁気特



 図4 熱処理 Fe₇₆Si₉B₁₀P₅合金薄帯を用いた 素子における発生電圧のバイアス磁 界依存性.(Fe-Pd 結晶材を用いた素子 の最適化データも参考用に示した)



図5 Fe₇₆Si₉B₁₀P₅合金薄帯(t: 21µm)にお ける飽和磁歪量の熱処理温度依存性.

性は劣化するはずであって、当初の予想と は異なる結果が得られた。

②この現象を詳しく調査するため、熱処理 温度別の飽和磁歪を評価した結果を図5に 示す。まず、480~500℃はアモルファス単 相であって、その飽和磁歪量は急冷直後の 値(26x10⁻⁶)とほぼ同程度である。しかし、 熱処理温度の増加に伴い結晶相の生成が起 こると飽和磁歪は増加する。飽和磁歪量は 520℃で極大値の37x10⁻⁶を示し、結晶化が進 行するそれ以上の高温熱処理では急激に低 下して急冷直後の値を下回った。 ③結晶相の析出初期において特異な高磁歪 が発現する原因を調べるため、透過型電子 顕微鏡観察を行った結果、高磁歪試料では 表面近傍のみに結晶像が析出しており、内 部のほとんど(少なくとも表面から3mm以 深) はアモルファス単相を維持しているこ とが確認された。一方、520℃以上の高温熱 処理試料では、表面域における析出結晶相 の分布量が増加しており、温度上昇と相ま って内部にも結晶相の析出が認められた。 ④これらの結果から、磁歪発生の主因子は アモルファス相であって、定量的結論に至

っていないものの、表面近傍に特定量の結 晶が分散析出した際に、素子動作方向への 磁歪が増加することが分かった。

⑤薄帯材では本来、静磁エネルギー最小化 の原理から面内方向を向いた磁区が優勢と なる。しかし、結晶の析出に際しては体積 収縮を伴なうため、析出結晶粒の近傍では 応力場が生じていると考えられる。本アモ ルファス相の磁歪は正であるため、磁区の 向きと平行になる。表面近傍にのみ存在す る応力によって、薄帯内部が面外方向に引 っ張られると、形成磁区も面外に揃う。結 果、素子動作方向である面内方向の磁歪伸 縮量が見かけ上増加したと考えられる。

(5)肉厚化と部分結晶化効果の両立可能性 ①項目(2)では磁歪層の肉厚化による発生 電圧の増大、項目(4)では磁歪層(21µm厚) の部分結晶化による発生電圧の増大につい て論じたが、これらを両立できれば本研究 にて開発する素子の性能はより高くなると 期待されるため、追跡調査を実施した。 ②図6には、種々の厚みのFe₇₆Si₉B₁₀P₅合金 アモルファス薄帯における飽和磁歪の熱 処理温度依存性として、典型的な3つ(t:21, 64, 121µm) を示す。急冷直後の飽和磁歪は 26x10-6程度とすべての試料がほぼ同じ値 であるが、結晶化の開始とともに増加、以 後結晶化が進行するにつれて低下する傾 向がみられる。極大値を示す熱処理温度は 520℃と変化はなく、これらの結果から、 試料の厚みが異なっても初期の構造なら びに熱処理による構造の変化(結晶化)に 差異はないと考えられる。その一方、飽和 磁歪の極大値には明らかな厚み依存性が 現れ、厚みが増加するに伴い飽和磁歪量は 低下した。

③飽和磁歪が極大値を示すことは、磁歪薄 帯の表面層近傍のみに収縮を伴って析出 する結晶相の影響と考えられる。他方、厚 みの増加で飽和磁歪量が低下することに ついては、熱分析の結果や低温側熱処理時 の磁歪挙動から考えるに、試料表面層は起 の磁歪挙動から考えるに、試料表面層は結 晶化するものの内部はアモルファス相が 積寄与率が低いためと予想される。極大以 降の飽和磁歪量の低下には若干の厚み依 存性がみられるが、磁歪量の減少そのもの は結晶相の体積分率効果と残存アモルファ ス相の発現可能な飽和磁歪量の2つのバラ ンスによるものと考えられる。

④図7は種々の厚みのFe₇₆Si₉B₁₀P₅合金薄 帯を磁歪層とした三層構造素子(PZTは C-3)における出力電圧の重畳磁バイアス 磁界依存性を示す。ここで、磁歪層はいず れも最大飽和磁歪を発現する熱処理を施 した薄帯を用いている。図から、磁歪層の 厚みによって出力電圧が顕著に変化する



図6種々の厚みの Fe₇₆Si₉B₁₀P₅ アモルファ ス薄帯における飽和磁歪量の熱処理温 度依存性.





こと、厚みの増加に応じて出力電圧の極大 値をとる直流重畳磁界(*H*_{bias})は増加する ことがわかる。ここで、出力電圧値につい ては、図4に示すデータと励起磁界幅が異 なるが、21µm厚の磁歪層を用いた素子では 駆動磁界0.50e下で53.6mV(107mV/Oe)を 示し、図4に示す駆動磁界1.00e下で 91.2mVの場合よりも最適なバイアス状態 下で動作できていると言える。出力電圧は 肉厚化に伴って増加し、64µmで190mV/Oe と約2倍にまで達した。その後、さらなる 肉厚化では出力電圧は次第に減少する傾 向を示し、121µmでは約100mV/Oeまで低下 した。

⑤項目(2)に示す80µm厚までのアモルファ ス単相薄帯を磁歪層とした素子の実験で は、肉厚化と出力電圧に単調な正相関がみ られたのに対し、部分結晶化した磁歪層を 用いた今回の実験では、64µm厚を極大とす る傾向がみられており、これらの相違から 出力電圧の大小を決定する要素に違いが あると予想される。磁歪層が発現する飽和 磁歪(図6)は肉厚化するに伴い減少して いることを踏まえて考えれば、磁歪層の部 分結晶化による飽和磁歪量の増大効果(伸 縮代の増加)、ならびに肉厚化効果(変形 カの増加)のいずれもが出力電圧の増加に 寄与するが、磁歪層に内部構造に依存した 最適な厚みが存在するといえ、今回の場合 ではそれが64um厚であったといえる。なお、 極大値が肉厚化によって高重畳磁界側へ 遷移する現象については、磁歪層の反磁界 効果と考える。

(6)研究まとめ

①本研究では、圧電-誘電複合素子の出力 向上を目的に、磁歪層としてアモルファス 合金を選択し、Fe-Pd結晶性磁歪合金を用い た三層複合素子との比較で、非共振域にお ける出力電圧を50倍とすることを目指した。 ②素子の性能を高める要素として、アモル ファス磁歪層の肉厚化による磁界伸縮部の 体積増加、ならびに部分結晶化効果による

素子動作方向の磁歪量増加を見出した。 ③結果、開発素子の出力電圧は飛躍的に増 大したが、研究に得られた三層素子の最高 出力は従来素子と比して13倍程度、片側二 層とした五層素子では17倍程度であって、 実用化指標として設定した50倍には達する には、さらなるアイディアが必要といえる。 ④本研究素子は接着剤や低融点合金を用い た接合で素子化される。接着層の材質・機 械的性質によっても素子の性能が左右され ることを見出しており、せん断応力が高い ほど出力電圧が高くなる傾向を得ているが、 断面占積率が70~80%程度となる急冷薄帯 を磁歪層として用いており、接合において は主に薄帯の表面性状の影響を強く受ける ため、確度のあるデータ獲得には達してい ない。これについては継続して取り組む。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1件)

 ①<u>久保田健</u>,木村奈津子,古屋泰文,"磁歪/電歪複合型パッシブ磁界センサの高性能化にむけた非晶質系磁歪層の構造制御"(査読無),第24回MAGDAコンファレンス講演論文集,101-104頁(2015). http://www.jsaem.gr.jp/magda2015/index.html

〔学会発表〕(計10件)

- ①<u>久保田健</u>, "材料開発から環境発電デバイス・システム開発へ磁性材料と電磁デバイスの開発", NPO法人 CAE 懇話会 東北ブロック第 26 回東北 CAE 懇話会, 2016 年 10月 26 日, 青森県産業技術センター弘前地域研究所(弘前).
- ②<u>久保田健</u>, "磁性材料と電磁デバイスの開発", 産官学金オープンイノベーションサロン(青森県商工労働部), 2016年9月1日, 弘前大学青森キャンパス(青森).
- ③<u>久保田健</u>,木村奈津子,Ijlal Hasif,古屋 泰文,"形状と構造の最適化によるアモルフ ァス系磁歪薄帯を用いた磁界発電素子の 高出力化",日本金属学会2016年春期大会, 2016年3月24日,東京理科大学葛飾キャ ンパス(葛飾区).
- ④<u>久保田健</u>,木村奈津子,古屋泰文, "FeSiPB/PZT/FeSiPBマルチフェロイック・コンポジットのエネルギーハーベスティング特性",第25回MRS-J年次大会,2015年12月10日,万博橋会議センター(横浜).
- ⑤久保田健,木村奈津子,古屋泰文,湯 蓋邦夫,"磁歪/電歪複層素子 FeSiBP/PZT の生成電圧におよぼす磁歪層の影響",第 14回日本金属学会東北支部研究発表大会, 2015年12月5日,弘前大学文京キャンパス(弘前).
- ⑥<u>久保田健</u>,木村奈津子,古屋泰文,"磁 歪/電歪複合型パッシブ磁界センサの高性 能化にむけた非晶質系磁歪層の構造制御", 第24回MAGDAコンファレンス in Tohoku, 2015年10月12日,東北大学流体科学研究

所(仙台).

- ⑦<u>Takeshi Kubota</u>, Shuta Fukuoka and Yasubumi Furuya, "Improvement of Generation Output in Multi-ferroic FeSiBP/PZT/FeSiBP Composite with Thick Magnetostrictive Layer", IUMRS-ICAM2015, 2015 年 10 月 27 日, 済州島 (韓国).
- ⑧久保田健,木村奈津子,古屋泰文,"ア モルファス磁歪合金薄帯/PZT積層型マル チフェロイック素子の高出力化にむけた 磁歪層の組織制御",日本金属学会2015年 秋期大会,2015年9月18日,九州大学糸 伊都キャンパス(福岡).
- ⑨<u>久保田健</u>,福岡修太,古屋泰文,"磁歪/ 圧電複合素子の出力電圧・電力におよぼす 磁歪層の設計と特性",日本金属学会2015 年春季講演大会,2015年3月19日,東京 大学駒場Iキャンパス(目黒)
- ⑩福岡 修太,木村 奈津子,<u>久保田 健</u>,古 屋 泰文, "FeSiBP/PZT/FeSiBP 積層型 ME 磁気センサの磁歪層厚みと熱処理の効果", 日本金属学会 2014 年秋季講演大会,2014 年9月 25日,名古屋大学東山キャンパス (名古屋).

[その他]

- ホームページ等
- ①弘前大学北日本新エネルギー研究所ホームページ-情報公開(年報、リーフレット) http://njrise.cc.hirosaki-u.ac.jp/contents/inform ation-disclosure
- ②<u>久保田</u>健,木村 奈津子,"部分結晶化させた Fe 系アモルファス合金の高磁歪化とそれを用いた発電デバイス",東北大学金属材料研究所共同利用研究 平成 26 年度研究部共同研究報告書,117-118 頁(2015). http://www.imr.tohoku.ac.jp/media/files/research/reports/rep2015/3-6.pdf

6. 研究組織

(1)研究代表者

久保田 健(KUBOTA, Takeshi) 弘前大学・北日本新エネルギー研究所・准 教授 研究者番号:70400405

(4)研究協力者

- 古屋 泰文(FURUYA, Yasubumi)
- 湯葢 邦夫 (YUBUTA, Kunio)
- 木村 奈津子 (KIMURA, Natsuko)
- 福岡 修太 (FUKUOKA, Shuta)
- イジュラル ハシフ (IJLAL, Hasif)