

Fabrication and Magnetic Properties of Fe-Mn-Ga Alloys

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2023-01-31 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 三浦, 悠太, 土井, 正晶 メールアドレス: 所属:
URL	https://tohoku-gakuin.repo.nii.ac.jp/records/24923

Fe-Mn-Ga および軽元素添加型合金の作製と磁気特性

Fabrication and Magnetic Properties of Fe-Mn-Ga Alloys

三浦 悠太*
Yuta MIURA

土井 正晶*
Masaaki DOI

Abstract: When N was added to Fe₂MnGa alloy the fcc phase to stabilize. It was also confirmed that when C was added to Fe₂MnGaN, all samples showed an fcc phase. The maximum magnetization of $M_{80kOe} = 76.2$ emu/g was observed for Fe₂MnGaN_{0.1}C_{0.6}. On the other hand, huge increase of magnetization was observed for Ga rich Fe-Mn-Ga alloy. In the case of Fe_{1.5}MnGa_{1.5} alloy, a maximum saturation magnetization of $M_{80kOe} = 81.2$ emu/g was obtained, and it was shown that the magnetization increased by about 3 times compared to Fe₂MnGa alloy. From the results of the Mössbauer effect, it was shown that the single paramagnetic phase in Fe₂MnGa and the ferromagnetic phase with hyperfine field of 184.9 kOe was observed in Ga rich alloy. Increased magnetization is due to the increased volume ratio of the ferromagnetic phase, which increased up to 80%.

Keywords: Fe₂MnGa alloy, Ferrimagnetic, Ferromagnetic, Saturation magnetization, Mössbauer effect

1 はじめに

現代社会において、磁気記録媒体やハイブリッドカーのモータ、発電機をはじめ、磁性材料は様々な分野で用いられており、その重要性は年々高まっている。現在最も優れた磁気特性を示す永久磁石は1982年に佐川真人らによって開発されたNd-Fe-Bであり、高い磁気異方性(70 kOe)、高い保磁力(12 kOe)、高い飽和磁化(160 emu/g)など優れた性質を持っている^[1]が、未だにNd-Fe-Bを超える永久磁石の開発には至っていない。Nd-Fe-Bはキュリー温度が約311°C^[1]と高くないため熱減磁が激しく高温下で性能を発揮することが難しい。これに対してDyやTbなどの希土類元素を添加することで対策しているが、希土類元素は中国で90%産出されている^[2]こともあり、供給面や価格面で不安定である。また世界で使用される総電力量の40%から50%を占めている^[3]のがモータの消費電力であるため、希土類元素を含まずキュリー温度の高い磁性材料の開発は、価格変動や元素戦略の観点からだけでなく、省エネの観点からも必要不可欠である。正方晶のD0₂₂-Mn₃Gaは高い磁気異方性($\sim 10^7$ erg/cm³)と保磁力($H_c = 10$

kOe)^[4]を有するため近年注目されてきたが、MnIサイトとMnIIサイトが反平行に結合するフェリ磁性を示すため、飽和磁化が30 emu/gと低い問題点がある。またMnの一部を強磁性元素のFeで置換したFe₂MnGa合金はキュリー温度が約476°Cと報告されている。^[5] FeMnGa合金において熱処理温度が高温での研究は報告されており、熱処理温度が600°CではD0₁₉相が安定し、800°Cにおいてfcc構造が安定する。^[6] またFe₂MnGa合金において熱処理温度450°Cから650°CではD0₁₉相で安定することが確認されている^[7]ことから熱処理温度の変化によって様々な構造変化を起こす。構造としてbcc構造が安定するのが望ましく、熱処理温度が高温における測定は今回において望ましくない。また同研究室による結果からFe₂MnGa合金は熱処理温度 $T_a = 350^\circ\text{C}$, $t = 48\text{h}$ の試料では構造がbcc(disorder)となり安定となることが確認されているが、飽和磁化 $M_s = 27.7$ emu/gと低く、保磁力 $H_c = 0$ kOe、フェリ磁性を示すことが確認されている。そのためFe₂MnGaにおいて熱処理温度350°Cではbcc相が安定するため、軽元素で

*東北学院大学電気電子工学科

あるN、Cなどの小さな元素を侵入型で添加することで、bcc相が保たれたまま、格子を歪ませることで交換エネルギーが増え、フェリ磁性からフェロ磁性へと変化する可能性がある。また理論計算の結果、 Fe_2MnGa においてGaの組成を増やすと強磁性が安定し、Gaがリッチな組成になると、求めている構造のXA構造ができやすく、Nd-Fe-B磁石に匹敵する磁化と磁気異方性が得られるとの報告がある。^[8]そこで本研究では FeMnGa 合金においてフェリ磁性相からフェロ磁性相へと磁気相転移させることで結晶構造およびその格子定数の変化と磁気特性の関係を明らかにし、高飽和磁化材料の設計指針を得ることを目的とする。方法として「 FeMnGa 合金においてbcc構造を保ったまま軽元素であるNやCを添加することで格子を歪ませ、フェリ磁性相からフェロ磁性相へと変化させる方法」、また「 FeMnGa 合金のGaの組成量を増やし、価電子数を増やすことでフェリ磁性相からフェロ磁性相へと磁気相転移する方法」の2通りを行った。

2. 実験方法

試料の作製はアーク溶解炉を用いて真空度が 2.3×10^{-2} Pa以下で合金が均一になるように表裏2回ずつアーク溶解を行った。なお、原材料はMn(5N)、Fe(4N)、Ga(6N)、GaN(4N)、C(2N5)を用いた。作製した試料は $\text{Fe}_2\text{MnGaN}_x$ ($x = 0.1 \sim 0.7$)、 $\text{Fe}_2\text{MnGa}_{0.1}\text{C}_x$ ($x = 0 \sim 1.2$)、 $\text{Fe}_{2-x}\text{MnGa}_{1+x}$ ($x = 0 \sim 0.5$)合金であり、合金を作製した後、ダイヤモンドやすりで粉末にし、石英管に入れ、真空度が 2.3×10^{-2} Pa以下で真空封入を行った。その後マッフル炉を用いて熱処理を行った。熱処理条件は熱処理温度 $T_a = 350^\circ\text{C}$ 、熱処理時間 $t = 48\text{h}$ で行った。マッフル炉から石英管を取り出した後水で急冷した。アーク溶解炉で作製した合金はエネルギー分散型X線装置(EDX)で目的組成との誤差を確認し、すべての試料において誤差が3%以内の試料を用いて実験を行った。熱処理した粉末の試料はX線回折装置(XRD)を用いて結晶構造を測定した。物理特性測定装置(PPMS-VSM)また電子の状態を確認するためメスバウアー分光法を用いて磁気特性を測定し評価した。

3. 実験結果

Fig.1に熱処理温度 350°C で48時間熱処理を

行った時の $\text{Fe}_2\text{MnGaN}_x$ ($x = 0.1 \sim 0.7$)粉末試料のXRDパターンの結果を示す。すべての組成でbcc構造とfcc構造の混相を確認した。Nの添加量を増やすことでbcc構造からfcc構造へと安定していく結果となった。Fig.2にFig.1で示したbcc構造の格子定数の傾向図を示す。Nの組成量の変化に伴い、bcc構造の格子定数がほとんど変化していないことが確認された。目的である格子を広げることは示されなかった。

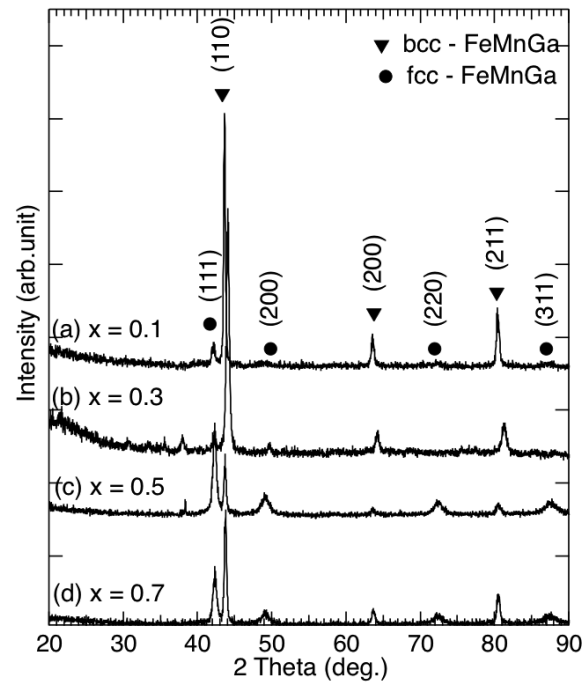


Fig.1 $\text{Fe}_2\text{MnGaN}_x$ ($x = 0.1 \sim 0.7$)合金を 350°C で48時間熱処理した試料のXRDパターン

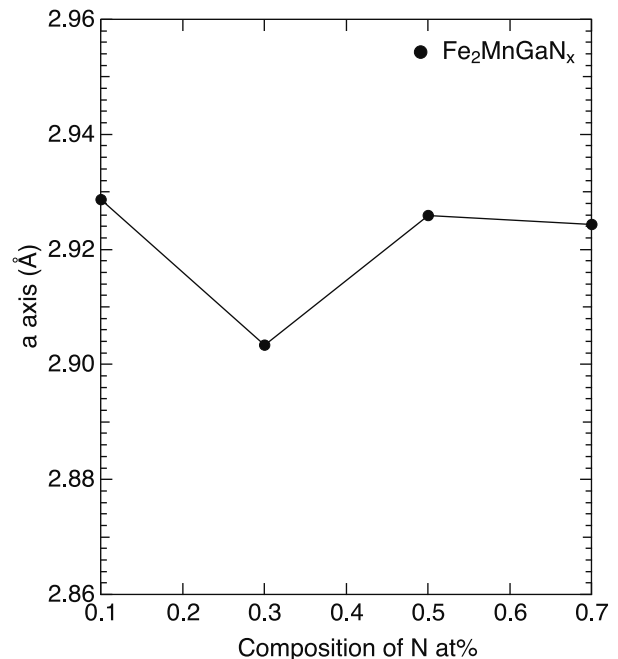


Fig.2 $\text{Fe}_2\text{MnGaN}_x$ ($x = 0.1 \sim 0.7$)合金によるbcc相のNの組成量に対する格子定数の変化

Fig.3 に $\text{Fe}_2\text{MnGaN}_x$ ($x = 0.1 \sim 0.7$)合金を 350°C で48時間熱処理した試料の磁気特性を示す。 $\text{Fe}_2\text{MnGaN}_{0.3}$ で最大の磁化 $M_{80\text{kOe}} = 46.1 \text{ emu/g}$ の磁化が得られた。Fig.4 に $\text{Fe}_2\text{MnGaN}_x$ ($x = 0.1 \sim 0.7$)合金による N の組成量に対する磁化の傾向図を示す。N の組成量が増えることで fcc 構造が安定化し、磁化は徐々に減少傾向にあると考えられる。Fig.5 に $\text{Fe}_2\text{MnGaN}_{0.1}\text{C}_x$ ($x = 0 \sim 1.2$)合金を 350°C で48時間熱処理した試料の XRD パターンを示す。C を添加することですべての組成で fcc 単相を確認した。C の添加量を増やすことで fcc 構造がさらに安定化することが確認された。また $x = 0.7 \sim 1.2$ において fcc(110)ピークが2相に枝分かれしていることが確認された。

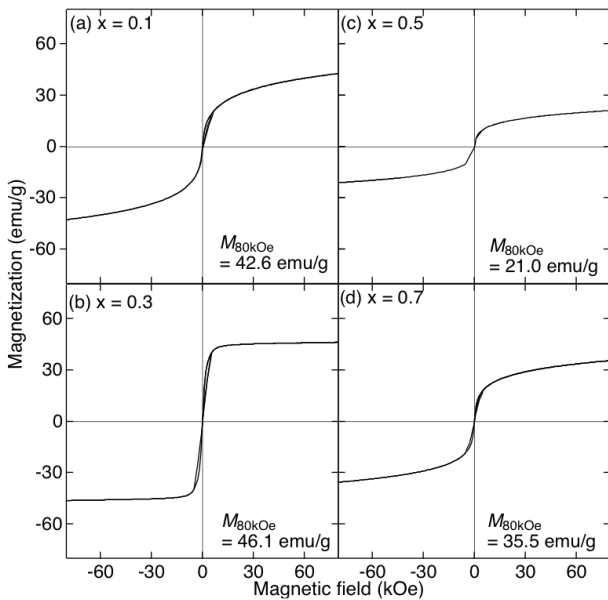


Fig.3 $\text{Fe}_2\text{MnGaN}_x$ ($x = 0.1 \sim 0.7$)合金を 350°C で48時間熱処理した試料の磁気特性

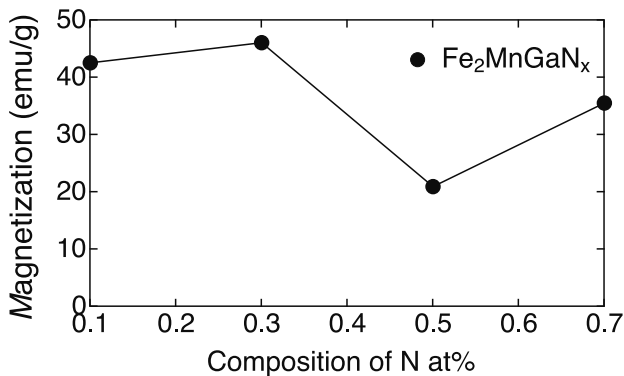


Fig.4 $\text{Fe}_2\text{MnGaN}_x$ ($x = 0.1 \sim 0.7$)合金における N の組成量に対する $H=80\text{kOe}$ の磁化

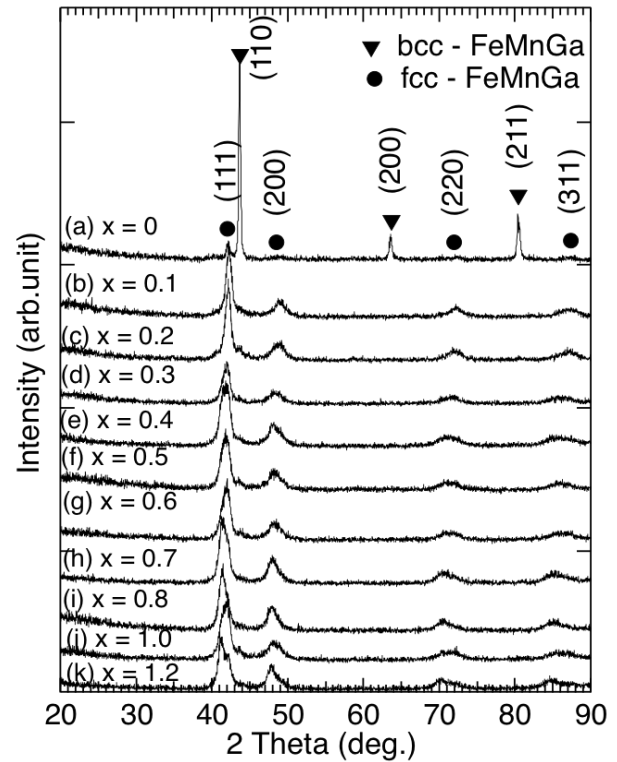


Fig.5 $\text{Fe}_2\text{MnGaN}_{0.1}\text{C}_x$ ($x = 0 \sim 1.2$)合金を 350°C で48時間熱処理の試料の XRD パターン

Fig.6 に Fig. 5 で示した fcc 相のピークについて格子定数の傾向図を示す。C の組成量増加に対して格子定数は徐々に増加していき、最大で 1.21% 増加することが確認された。Fig.7 に $\text{Fe}_2\text{MnGaN}_{0.1}\text{C}_x$ ($x = 0 \sim 1.2$)合金を 350°C で48時間熱処理した試料の磁気特性を示す。C の添加量に対して磁化は徐々に増加していき、 $x = 0.6$ において最大の磁化 $M_{80\text{kOe}} = 76.2 \text{ (emu/g)}$ を観測した。しかしながら、 $x = 0.7$ から磁化は徐々に減少していくことが確認された。これは前述で示したように fcc 構造が枝分かれしていることが要因であると考えられる。Fig.8 に $\text{Fe}_2\text{MnGaN}_{0.1}\text{C}_x$ ($x = 0 \sim 1.2$)合金による C の組成量に対する磁化の傾向図を示す。C の組成量が増えることで磁化は増大していき $x = 0.6$ で最大となり、0.6 以上 C の組成量が増えると、磁化は徐々に減少する傾向が得られた。 Fe_2MnGa 合金に対して、軽元素である N, C を入れることで磁化と結晶構造の変化、格子定数の変化を測定したが、どちらも格子が bcc 構造から fcc 構造へと構造が変化したため、比較できなくなった。そのため bcc 構造を保ったまま格子を歪ませることで、磁気相転移したか判断が難しい結果となった。次に Ga の組成量を増やすことで価電子数

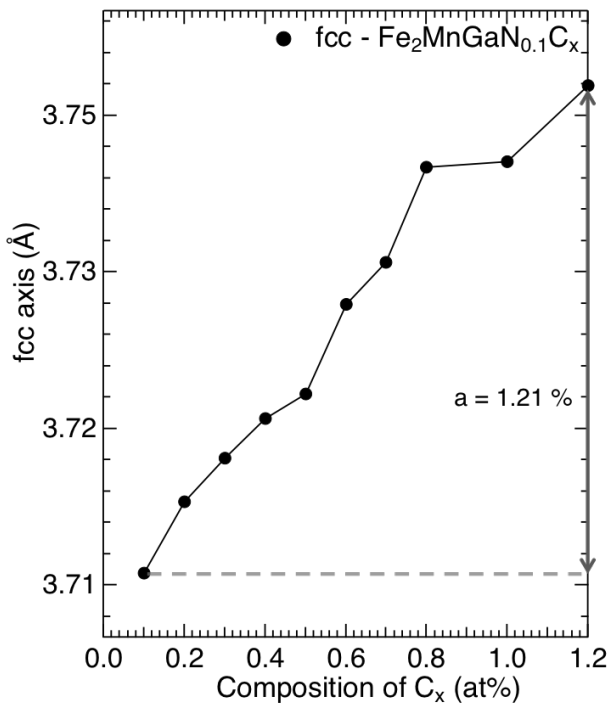


Fig.6 Fe₂MnGaN_{0.1}C_x (x = 0 ~ 1.2)合金による fcc 相の C の組成量に対する格子定数の変化

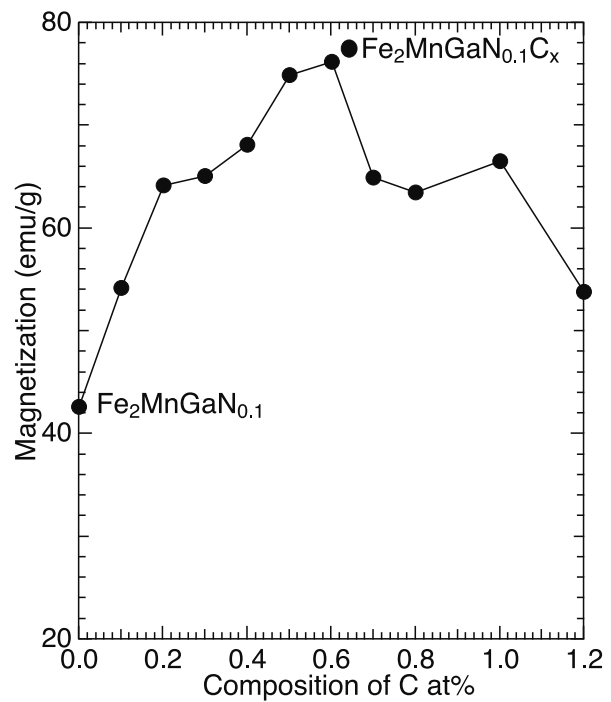


Fig.8 Fe₂MnGaN_{0.1}C_x (x = 0 ~ 1.2)合金による C の組成量に対する磁化

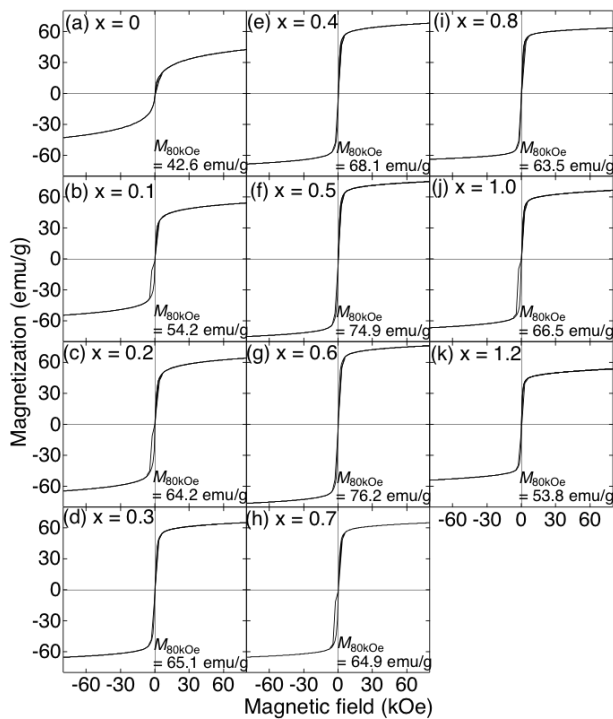


Fig.7 Fe₂MnGaN_{0.1}C_x (x = 0 ~ 1.2)合金を 350 °C で 48 時間熱処理した試料の磁気特性

を増やすことでフェリ磁性相からフェロ磁性相へと磁気相転移する方法の結果を示す。

Fig.9 に Fe_{2-x}MnGa_{1+x} (x = 0 ~ 0.5) 合金を 350 °C で 48 時間熱処理した試料の XRD パターンを示

す。Fe₂MnGa は bcc の単相となるが、Ga の組成量を増やすことで bcc と fcc の混相を示し、すべての試料で bcc 相が主相となることが確認された。しかしながら 38° 付近に Mn₈Ga₅ 相のピークが確認されたが、熱処理温度を下げることでこの Mn₈Ga₅ 相のピークが消滅することを確認している。また fcc 相や 33° 付近に L1₀ 相と他相が確認された。Fig.10 に Fig.9 で示した bcc 相のピークについて格子定数を表した図を示す。Ga の組成量を増やすことで格子定数が変化するか確認した。Fe₂MnGa と Fe_{1.5}MnGa_{1.5} を比較すると、bcc の格子定数はわずかに 0.21% ほど増加した。このときの体積変化は 0.651% ほど増加した。これは Ga が実際に bcc 相の中に入っていると考えられる。Fig.11 に Fe_{2-x}MnGa_{1+x} (x = 0 ~ 0.5) 合金を 350 °C で 48 時間熱処理した試料の磁気特性を測定した結果を示す。(a) x = 0 において M_{80kOe} = 27.7 emu/g の磁化を示し、Ga の組成量を増やすことで磁化は増大していき、(f) x = 0.5 の Fe_{1.5}MnGa_{1.5} の時最大となり、M_{80kOe} = 81.2 emu/g となった。また Fe₂MnGa の磁化は M_{80kOe} = 27.7 emu/g となり、Fe_{1.5}MnGa_{1.5} と比較すると約 3 倍の磁化が得られたことが示された。

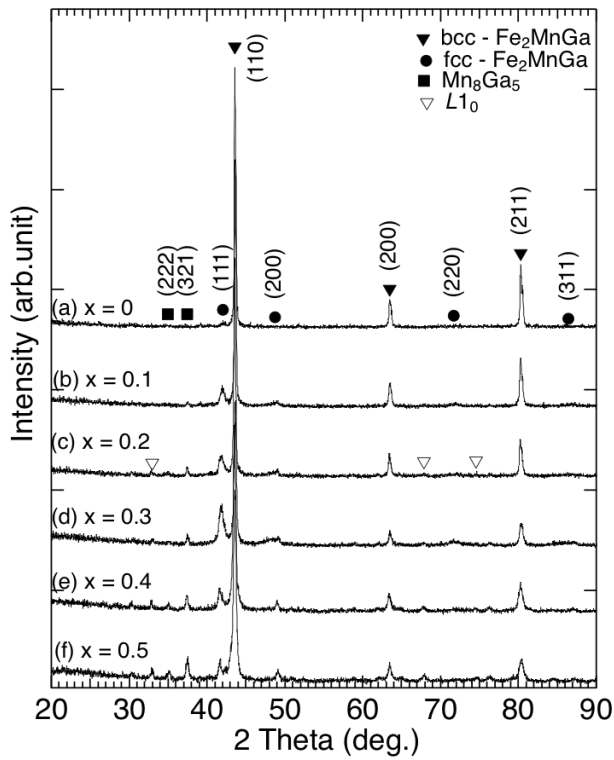


Fig.9 $\text{Fe}_{2-x}\text{MnGa}_{1+x}$ ($x = 0 \sim 0.5$) 合金を 350°C で 48 時間熱処理した試料の XRD パターン

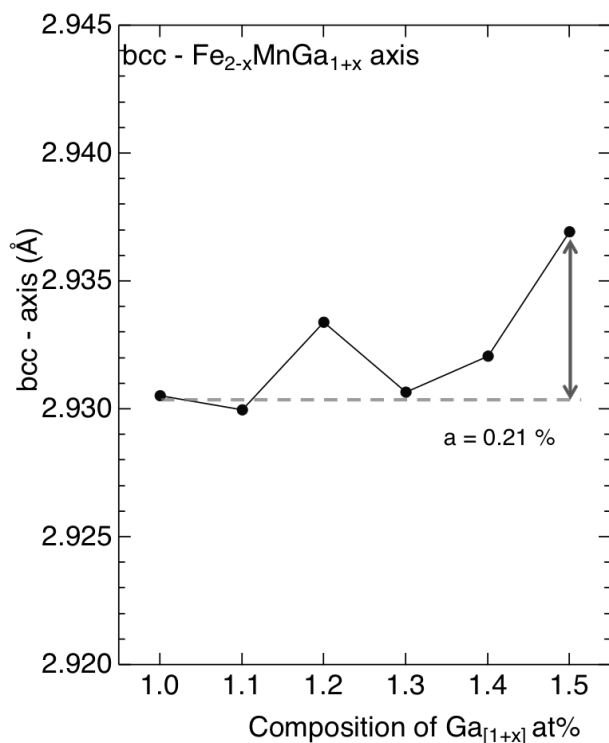


Fig.10 $\text{Fe}_{2-x}\text{MnGa}_{1+x}$ ($x = 0 \sim 0.5$)合金による bcc 相の Ga の組成量に対する格子定数の変化

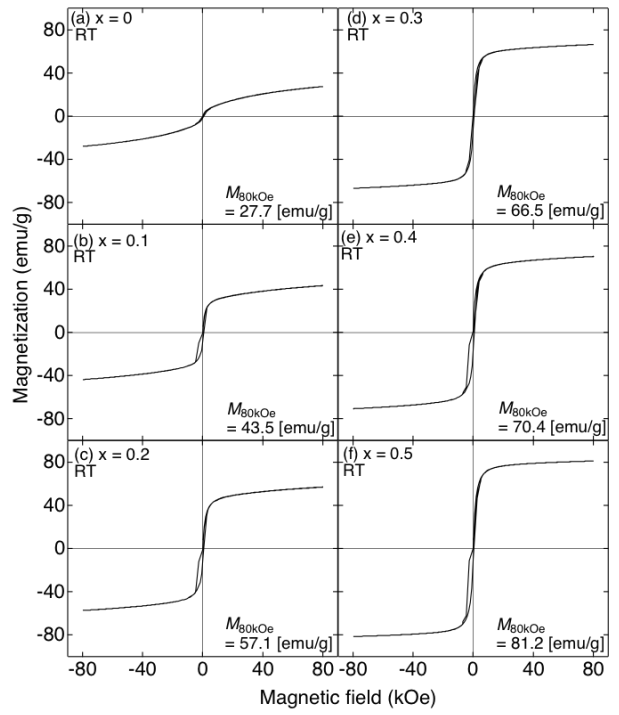


Fig.11 $\text{Fe}_{2-x}\text{MnGa}_{1+x}$ ($x = 0 \sim 0.5$) 合金を 350°C で 48 時間熱処理した試料の磁気特性

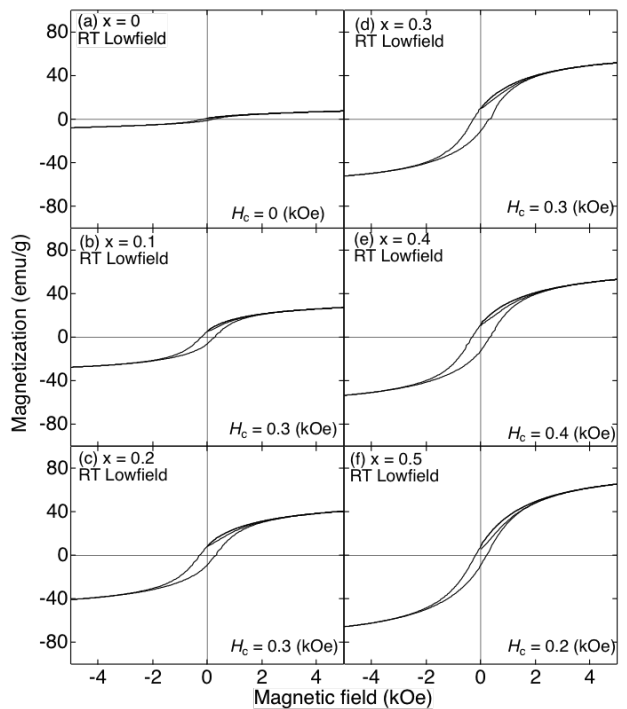


Fig.12 $\text{Fe}_{2-x}\text{MnGa}_{1+x}$ ($x = 0 \sim 0.5$) の試料で室温 低磁場における測定結果

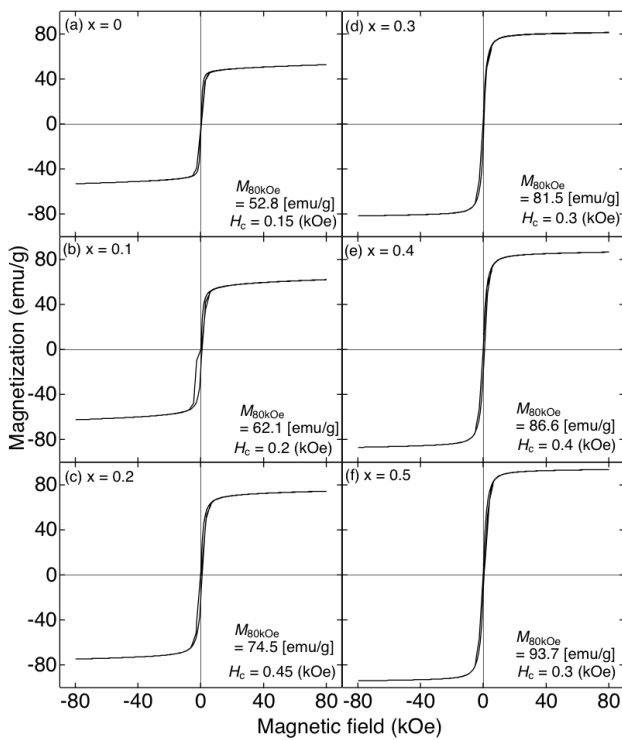


Fig.13 $Fe_{2-x}MnGa_{1+x}$ ($x = 0 \sim 0.5$) 合金、 $350^\circ C$ で 48 時間熱処理試料の磁気特性を低温測定結果

Fig.12 に $Fe_{2-x}MnGa_{1+x}$ ($x = 0 \sim 0.5$) の試料で室温において低磁場で測定した結果を示す。Fig.11 の結果において保磁力を確認するために磁場 15 kOe から -15 kOe の範囲で測定点が Fig.11 の場合より約 6 倍以上の測定点で測定した結果を示したものである。保磁力は(a) $x = 0$ において $H_c = 0$ kOe を示したが、Ga の組成量を増やすことで保磁力が確認され、(e) $x = 0.4$ において保磁力が最大となり、 $H_c = 0.4$ kOe が確認された。Fig.13 に $Fe_{2-x}MnGa_{1+x}$ ($x = 0 \sim 0.5$) 合金を $350^\circ C$ で 48 時間熱処理した試料の磁気特性を低温(10K)測定した結果を示す。低温測定した結果、保磁力が確認され、(a) $x = 0$ で $M_{80kOe} = 52.8$ emu/g, $H_c = 0.15$ kOe となり、Ga の組成量を増やしていくことで、磁化および保磁力が増大していき、(f) $x = 0.5$ で最大の磁化 $M_{80kOe} = 93.7$ emu/g を示した。低温測定において Fe_2MnGa の磁化と $Fe_{1.5}MnGa_{1.5}$ と比較すると約 1.7 倍以上の磁化が得られたことが示されたことから、室温測定と同様に Ga の組成量を増やすことで増大していく結果となった。

Fig.14 に $Fe_{2-x}MnGa_{1+x}$ ($x = 0 \sim 0.5$) の Ga 組成量に対して室温での磁化と低温測定での磁化、室温で低磁場測定での保磁力の傾向図を示す。

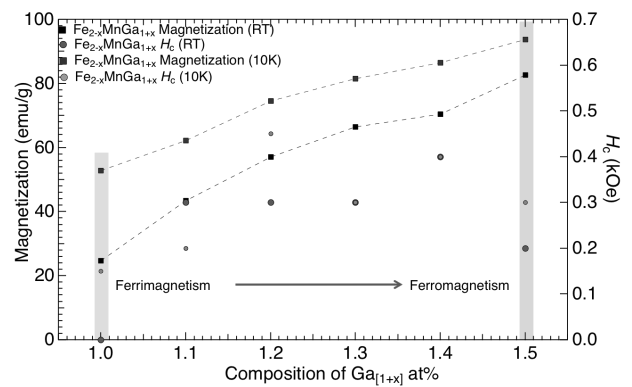


Fig.14 $Fe_{2-x}MnGa_{1+x}$ ($x = 0 \sim 0.5$) の Ga 組成量に対する室温と低温測定での磁化と保磁力

黒い点線が室温における $Fe_{2-x}MnGa_{1+x}$ ($x = 0 \sim 0.5$) の M_{80kOe} 時点での磁化、青い点線が低温における $Fe_{2-x}MnGa_{1+x}$ ($x = 0 \sim 0.5$) の M_{80kOe} 時点での磁化、赤い点が室温における $Fe_{2-x}MnGa_{1+x}$ ($x = 0 \sim 0.5$) の保磁力、緑の点が低温における $Fe_{2-x}MnGa_{1+x}$ ($x = 0 \sim 0.5$) の M_{80kOe} 時点での保磁力を示す。室温と低温における磁化測定結果から、どちらも単調に磁化が増加していることがわかる。また、保磁力は Fe_2MnGa では保磁力が確認されず、 $Fe_{1.6}MnGa_{1.4}$ において最大となり、 $H_c = 0.4$ kOe と確認された。これらのことから磁化の数値から Fe_2MnGa ではフェリ磁性であると考えられ、 $Fe_{1.5}MnGa_{1.5}$ ではフェロ磁性であると考えられる。メスbauer効果において Fe_2MnGa 合金と $Fe_{1.5}MnGa_{1.5}$ について比較することで磁化が増大した要因を以下で考察する。

Fig.15 から Fig.18 は Fe_2MnGa 合金、 $Fe_{1.7}MnGa_{1.3}$ 合金、 $Fe_{1.6}MnGa_{1.4}$ 合金、および $Fe_{1.5}MnGa_{1.5}$ 合金についてメスbauerスペクトルとその解析結果を示した図である。解析は非線形の最少自乗フィッティングにより行った。Table 1 ではこれらについての測定された超微細パラメータを示す。メスbauer効果から得られる超微細パラメータの説明として Table 1 からアイソマーシフト(Isomer shift (mm/s))は中心 0 mm/s からのシフトを示し、固体内の電子状態を調べることができるものである。eqQ (Quadrupole Splitting)は四極子分裂であり、核の電荷分布が球形とどの程度ずれているかを示すパラメータが四極子モーメントという。値が 0 に近いほど立方対称を示している。Hhf (kOe)は内部磁場であり、核の位置に磁場があるとゼーマン効果によりレベルの分裂が生じて、基底状態では $I = \pm 1/2$ が 2 本、励起状態では $I = \pm 3/2, \pm 1/2$ の 4

準位に分裂し、6本の遷移が起こり、スペクトルに現れる。この分裂状態を調べることで原子核に働く磁場の強さが明らかになり、 H_{hf} の大きさは磁気モーメントの値にほぼ比例する。 V ratio は各相の体積分率を示している。Fig. 15では Fe_2MnGa 合金のメスバウアー効果の結果であり、bcc構造の単相が示され、Table.1から内部磁場が0 kOeが示されたことから常磁性相となる結果が得られた。Fig.16からFig.18においてGaの組成量を増やすことで内部磁場を持っている相の体積分率が増え、 Fe_2MnGa 合金と比較して2相となった。これはbccの相が2相確認されたのではないかと考えられる。またTable 1の結果から Fe_2MnGa と同程度の常磁性相が第1相で確認され、第2相では $Fe_{1.5}MnGa_{1.5}$ 合金において内部磁場が184.9 kOeと大きく示されていることが確認された。この結果から $Fe_{1.5}MnGa_{1.5}$ ではフェリ磁性とフェロ磁性相が混相していると考えられる。磁化が増大した理由としてTable 1の体積比率からフェリ磁性相である第1相の割合が20%となり、フェロ磁性相の第2相が80%と増加した影響であると考えられる。また Fe_2MnGa と比較して $Fe_{1.5}MnGa_{1.5}$ では eqQ が0.03から0.09と増加しており、これは立方晶から歪みが大きくなっていると考えられるため増加したと考えられる。今後はフェリ磁性相をさらに減らし、フェロ磁性相の割合をさらに増やすことで磁気特性にどのような影響があるのか検討していく必要がある。

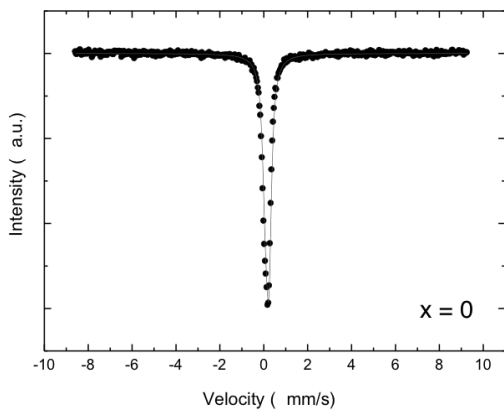


Fig. 15 Fe_2MnGa 合金のメスバウアースペクトルおよびの解析結果

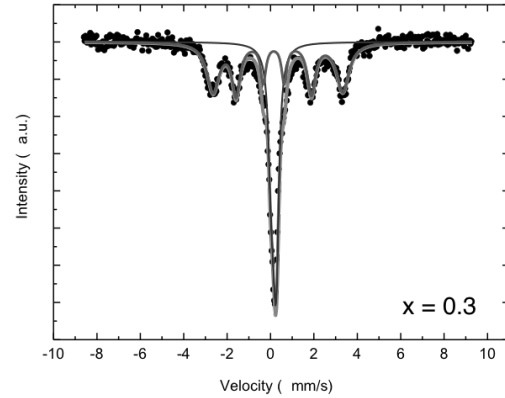


Fig.16 $Fe_{1.7}MnGa_{1.3}$ 合金のメスバウアースペクトルおよびの解析結果

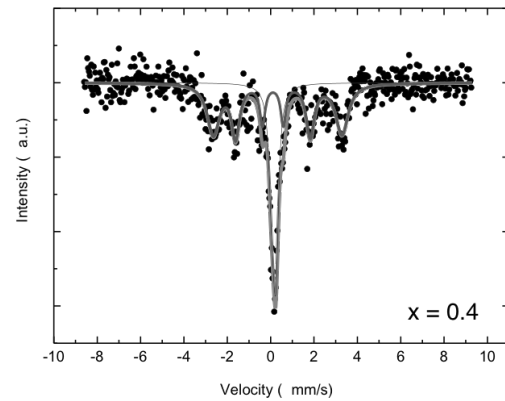


Fig.17 $Fe_{1.6}MnGa_{1.4}$ 合金のメスバウアースペクトルおよびの解析結果

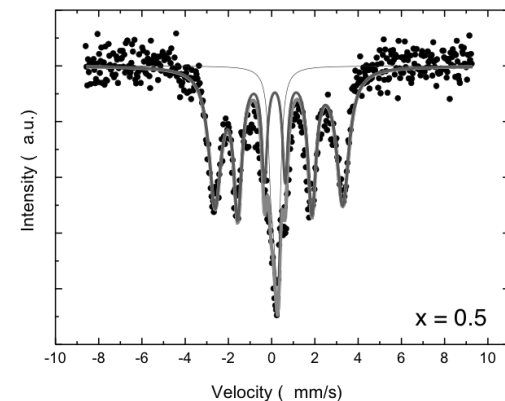


Fig.18 $Fe_{1.5}MnGa_{1.5}$ 合金のメスバウアースペクトルおよびの解析結果

Table 1 メスバウアー効果から得られた $\text{Fe}_{2-x}\text{MnGa}_{1+x}$ 合金の超微細パラメータ

	x = 0	x = 0.3		x = 0.4		x = 0.5	
phase	Phase 1	Phase 1	Phase 2	Phase 1	Phase 2	Phase 1	Phase 2
Isomer shift (mm/s)	0.17	0.18	0.24	0.17	0.21	0.17	0.24
eqQ (mm/s)	-0.03	-0.039	0.096	-0.037	0.109	-0.03	0.09
Hhf (kOe)	0.0	0.0	187.1	0.0	185.7	0.0	184.9
Hwidth (kOe)	0	0	10.0	0	10.0	0	10.0
V ratio	1.00	0.43	0.57	0.34	0.66	0.20	0.80

4. まとめ

本研究では「軽元素を添加することで格子を歪ませる方法」と「Ga の組成量を増やすこと即ち価電子数を増やすことでフェリ磁性相やフェロ磁性相へと磁気相転移する方法」を用いた。この2つの方法により、結晶構造およびその格子定数の変化と磁気特性の関係を明らかにすることを目的として研究を行った。軽元素である N や C を添加することで bcc 相から fcc 相へと主相が変化し、fcc 相が安定化することが確認され磁気相転移したか比較できなくなった。しかしながら C を添加させることでさらに fcc 相が安定化し、最大約 1.6 倍以上の磁化の増加が確認されたからフェリ磁性相からフェロ磁性相へと磁気相転移しているものと考察した。Ga の組成を増やしたことで磁化は増大していき、約 1.6 倍以上の磁化の増加が確認され、メスバウアー効果の結果からフェリ磁性相からフェロ磁性相へと磁気相転移していることが確認された。

謝辞

本研究の一部は東北学院大学工学総合研究所ハイテクリサーチセンター、東北大学金属材料研究所および JST 「産学共創基礎基盤研究プログラム」の支援を受けて行われた。

参考文献

- [1] M. Sagawa, S. Fujimura, et al., “New material for permanent magnets on a base of Nd and Fe (invited)”, *Journal of Applied Physics*, Volume 55, 2083 (1984).
- [2] “Mineral Commodity summaries 2015”, U.S. Geological Survey (2015), p.128.
- [3] 一般社団法人日本電機工業会「トップラン

ナーモータ」

- [4] B. Balke, G. H. Fecher, et al., “Mn₃Ga, a compensated ferrimagnet with high Curie temperature and low magnetic moment for spin torque transfer applications”, *Journal of Applied Physics*, Vol.90, 152504 (2007).
- [5] T. Gasi, A. K. Nayak. et al., “Structural and magnetic properties of the Heusler compound Fe₂MnGa”, *Journal of Applied Physics*, Vol.113, 17E301 (2013).
- [6] Z.H. Liu, Z. J. Tang, et al., “Tailoring structural and magnetic properties of Mn_{3-x}Fe_xGa alloys towards multifunctional applications”, *IUCrJ*, Vol.6, Part6, November (2018), p.796.
- [7] A. Koeba, T. Shima and M. Doi, “Observation of hyperfine structure of D022-Mn_{3-x}Fe_xGa by Mössbauer effect”, *Journal of Applied Physics*, Vol.55, 07MC04 (2016).
- [8] M. Tsujikawa, Y. Mitsuhashi, et al., “Theoretical design of tetragonal rare-earth-free alloys with high magnetization and high magnetic anisotropy”, *Journal of Applied Physics*, Vol.59, 055506 (2020).