

チョクラスキー法による Fe-Ga 基 磁歪合金の大型単結晶製造技術の開発

南都十輝^{*1)} 安藤宏孝^{*1)} 渡邊清和^{*2)} 高橋和也^{*2)} 福田承生^{*3)}
上野敏幸^{**} 川又 透^{**1)} 藤枝 俊^{**1)} 鈴木 茂^{**2)}

1. はじめに

エネルギーハーベスティング(環境発電)は、身近な微小エネルギーを利用する技術であり、欧米を中心に盛んに研究されている⁽¹⁾。この技術による発電量は比較的低いものの、IoT(モノのインターネット)社会に使われるセンサーや無線通信等に用いる電源に利用できる。我が国のナノテクノロジー・材料の研究分野においても、高効率エネルギー利用のための革新的材料の技術開発が重視されており⁽²⁾、それに関連して微小エネルギーを利用した革新的環境発電技術の開発課題が科学技術振興機構等で取り上げられている。たとえば、身の回りの振動エネルギーは、磁歪材料を用いて電気エネルギーへ変換することが可能であり⁽³⁾、そのための優れた磁歪特性を示す材料として Fe-Ga 合金が注目されている⁽⁴⁾⁻⁽⁶⁾。これまで、磁歪材料として粗大粒からなる多結晶の比較的小型の棒状の Fe-Ga 合金が市販されていたが、その結晶方位の集積度は十分でなかった。このため、振動発電等に Fe-Ga 基合金の大型単結晶の製造技術の開発が求められていた。本技術開発では、結晶成長等に関する困難な技術課題に取り組み、この合金単結晶育成の技術開発に成功した。本稿では、それらの技術開発の要点について紹介するとともに、このプロセスにより製造した合金単結晶の特性等について述べる。

2. 単結晶育成上の課題

体心立方構造の Fe-Ga 基合金の磁歪特性は、結晶方位に大きく依存し、 $\langle 001 \rangle$ 方向に大きな磁歪を示す。このため、この合金を振動発電用デバイス等として用いるときには、振動方向と結晶方位の関係を考慮する必要がある。しかし、この合金の単結晶を融液法で育成するときには、凝固における組成変化が課題となる。図1は、Fe-Ga 系の Fe 側の平衡状態図を模式的に示している。平衡状態図では 20% Ga の合金を凝固させると、初晶として Fe 過剰の固相が出現し、さらに温度が下がると Ga の組成が徐々に高くなっていく。これまでの Fe-Ga 合金単結晶は、比較的小型の結晶を育成するブリッジマン法等により作製されていた。本技術開発では、単結晶の大型化に向けチョクラスキー法(CZ法)を採用し、それらの凝固に関する研究課題にも取り組んだ。本技術では育成する単結晶の化学組成に多少ばらつきがあっても、求められる特性を満足するため、凝固過程が複雑な単結晶でも育成できることを明らかにした。

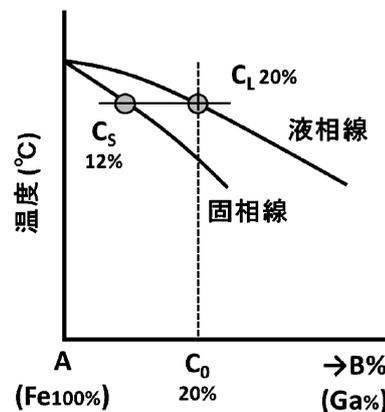


図1 1500°C付近における Fe 側の Fe-Ga 系の平衡状態図。

* 株式会社福田結晶技術研究所；1)社員，2)課長，3)社長

** 金沢大学理工学域；准教授

*** 東北大学多元物質科学研究所；1)助教，2)教授

Development of Growth Processes of Large-sized Single Crystals of Magnetostrictive Fe-Ga Base Alloys by the Czochralski Method; Toki Nanto*, Hiroyuki Ando*, Kiyokazu Watanabe*, Kazuya Takahashi*, Tsuguo Fukuda*, Toshiyuki Ueno**, Tohru Kawamata***, Shun Fujieda***, Shigeru Suzuki*** (*Fukuda Crystal Laboratory. **Kanazawa University. ***Tohoku University)

2016年10月21日受理[doi:10.2320/materia.56.27]

3. プロセス設計コンセプトと開発技術

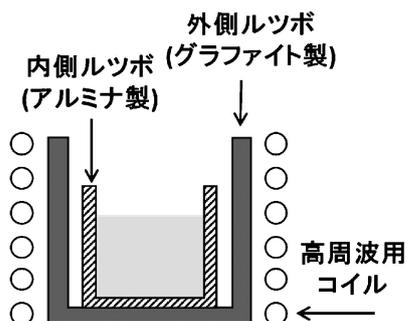
CZ法によるFe-Ga基合金の大型単結晶の製造技術の開発では、まずFe-Ga二元系合金単結晶を製造できるようにし、次にGaの一部を他の元素で置き換えることにより、多元系合金単結晶の育成技術の確立も目指した。

今回のFe-Ga基合金は、図1の平衡状態図に示したように、Gaの分配係数が1より小さいという特徴がある。このため、冷却過程で大きくGaの固液分配が異なるため融液界面が不安定になり、インゴット表面が平滑でなくなる可能性が高い。本技術開発ではこの課題を解決するために、インゴットの凝固時の温度勾配を制御した。

また、ブリッジマン法や一方向凝固法による単結晶育成では種結晶の方位制御に課題があるのに対し、CZ法では育成する結晶がルツボに接触していないため、目的の結晶方位の単結晶が比較的容易に得られる。また、CZ法の加熱炉の操業においては、ルツボの周囲に発熱体を置くことにより、安定した発熱により融体の温度を制御しやすくでき、電力消費量を低減できる。そこで本開発技術では、図2に示すように、グラファイト製の外側ルツボと外側ルツボ内に配置されたアルミナ製の内側ルツボとからなる二重ルツボとした。結晶育成においては、ルツボ内のFe-Ga原料融液に種結晶を接触させた後に、種結晶を引き上げて単結晶を育成させた。内側ルツボの材質はアルミナ以外の酸化物や非酸化物系セラミック製の耐火物でもよい。このような結晶引き上げに関する周辺技術により、単結晶育成の際にGa酸化物等の浮遊物発生が抑制され、浮遊物による結晶の多結晶化やポイド発生が防止された。

4. 開発合金の特性

今回のFe-Ga基合金の磁歪特性は、化学組成や結晶方位に依存するため、化学組成や結晶方位を系統的に評価した。育成したFe-Ga基合金を磁歪材料として実用するには、インゴットの単結晶の方位だけでなく、化学組成、表面性状、磁歪特性、磁区構造等も重要になる。インゴットの結晶方位は、シード結晶とほぼ同様であり、以下のようにして、表面性状等の特性に関する課題を解決してきた。



(1) インゴットにおける化学組成変動

インゴットの長さ方向の異なる場所から切り出した試験片の化学組成を分析し、各位置の磁歪量を測定した。その結果、インゴットの上部では仕込み組成よりFe量が多めであり、下部になるとGa量が多めになっていることを明らかにした。例として、初期Ga量が20%の合金素材を溶融し、長さ130mmのインゴットを作製したときのGaの組成変動幅は約3.5% (約14.0%-17.5%)であった。なお、それに対応した磁歪量は、合金中のGa量によってほぼ決まり、大よそ250ppm以上であった。これらの特性は、目標値の200ppmを上回っていた。

(2) インゴットの表面性状

インゴットの表面性状は、製品の歩留まりを向上させる上で非常に重要である。表面性状が悪い時にはインゴット内部に欠陥が残りやすいことが多く、それらの欠陥発生を抑制する点からも表面性状を良好にする必要がある。本技術開発では、インゴットの凝固時に適度な凝固方向への温度勾配をもたせることにより、インゴットの表面性状が良好になることを明らかにした。その例として、図3にチョコラルスキー法で小さい温度勾配で引き上げた合金、中程度の温度勾配で引き上げた合金、および大きな温度勾配で引き上げたFe-Ga合金単結晶の外観写真を示した。これらの結果は、温度勾配が大きいほど表面性状が良好であることを示している。このような結晶成長固時のプロセス条件の制御により、直径2インチ(約50mm)、長さ約150mm以上(世界最高レベル)の大きさのFe-Ga基合金単結晶の育成に成功した。

(3) インゴット各部位の磁歪特性

合金単結晶のインゴットの異なる部位から板状試料を切り出し、それらの磁歪特性を評価した。ここでは、磁歪量は板状試料の長手方向(ほぼ<001>)と直角方向に対して磁場を印加により生じるひずみ量の差として、データを整理した。CZ法とブリッジマン法による試料の結果を、図4にまとめて示した。磁歪は大よそ合金中のGa量によって決まり、適度な組成ではCZ法による合金の特性が優れていた。

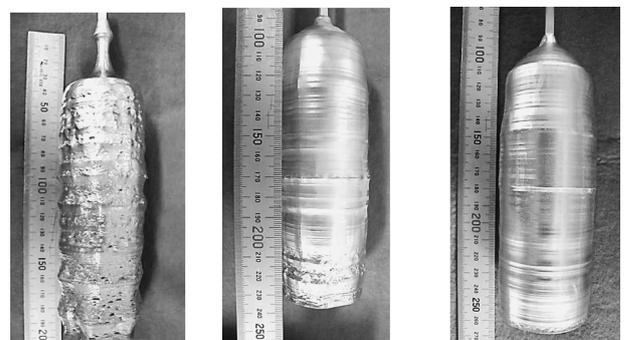


図3 チョクラスキー法の引き上げた表面性状が不十分な合金単結晶(左)、やや不十分な合金単結晶(中)、および表面性状に優れた合金単結晶(右)の外観写真。

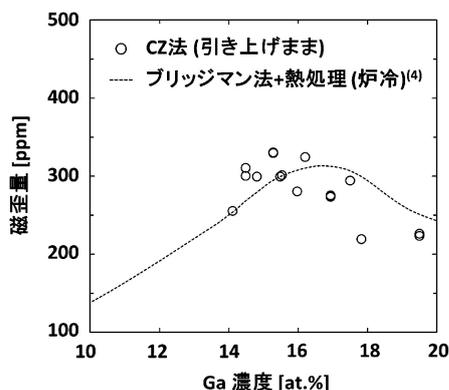


図4 磁歪のGa濃度依存性. 大型のCZ法による単結晶と小型ブリッジマン法による単結晶の磁歪量. Fe-Ga15%付近の組成で200 ppm以上の磁歪量が得られる.

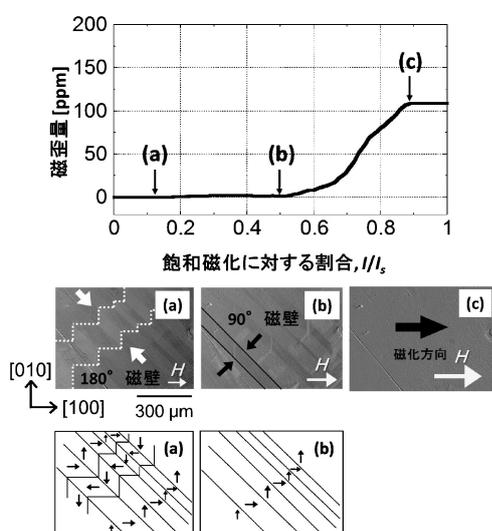


図5 磁場印加に伴うFe-Ga合金単結晶の磁歪変化(上), Kerr顕微鏡を用いた(001)面の磁区構造観察図(中)および磁区構造(矢印は磁気モーメントの方向)の模式図(下).

(4) 磁区構造

磁歪特性の発現には、合金中の磁区構造が重要な役割を演じているが、これまでの磁歪材料において磁区を観察した例は少ない。本技術開発においては、磁歪特性を最大限に発現させるために、育成した合金単結晶に対して磁場を印加しながら磁区観察を行った。Kerr効果顕微鏡により、磁場の増大に伴う合金単結晶の磁区構造の変化を観察した例を図5に示す。無磁場状態では、(a)に示すように、縞状の平行な90°磁壁およびジグザグ状の180°磁壁に囲まれた磁区構造となっていた。この状態に磁場を印加していくと、(b)に示すように、低磁場で180°磁壁が動き出すが、その段階では大きな磁歪は発生しなかった。さらに大きな磁場を印加すると、(c)に示すように、90°磁壁が動き出し、その時に大きな磁歪が発生することが明らかになった。

本研究開発では、これらの初期磁区構造と磁壁移動の過程を明らかにするだけでなく、外部応力印加による磁壁移動の

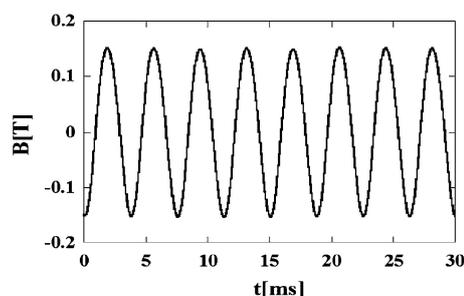


図6 約270 Hzの共振周波数で振動するFe-Ga合金単結晶からの磁束密度発生.

観察により、振動発電(外力による磁束密度変化)に関する90°磁壁が動きやすいという重要な知見も得ることができた⁽⁷⁾。これらの結果に対応し、図6は約270 Hzの共振周波数で板状のFe-Ga合金単結晶を低加速度で振動させたときに発生する磁束密度の時間変化の例を示している、これらの結果は、本合金単結晶により効率的な振動発電が可能であることを示している。以上の知見は、この合金単結晶をセンサーやアクチュエータのデバイス用に設計する上で非常に重要な結果となっている。

5. 実用化状況と今後の展望

本技術に関しては、特開2016-028831等の特許で開示されており、多元系合金単結晶の育成にも適用できる。育成した単結晶は、電器メーカー、機能性素材メーカー等へ供給しているとともに、学術機関等でも磁性の研究に利用されている。合金単結晶は、振動発電用デバイスだけでなくアクチュエータにも利用でき、さらに利用拡大が期待されている。本合金単結晶の各種デバイスへの応用においては、デバイスのサイズや利用形態に応じた単結晶を製造することも可能である。

本技術開発は、科学技術振興機構の復興促進プログラムや戦略的創造推進事業、文部科学省の人・環境と物質をつなぐイノベーション創出ダイナミック・アライアンスプロジェクト等の支援で行われた。関係各位に深く感謝申し上げたい。

文 献

- (1) S. Priya, D. Inman (Eds): Energy Harvesting Technologies, Springer (2009).
- (2) <http://www8.cao.go.jp/cstp/kihon3/bunyabetu6-2.pdf>
- (3) T. Ueno and S. Yamada: IEEE Trans. Magn., **47**(2011), 2407-2409.
- (4) A. E. Clark, K. B. Hathaway, M. Wun-Fogle, J. B. Restorff, T. A. Lograsso, V. M. Keppens, G. Pethculescu and R. A. Taylor: J. Appl. Phys., **93**(2003), 8621-8623.
- (5) S. Fujieda, S. Suzuki, A. Minato, T. Fukuda and T. Ueno: IEEE Trans. Magn., **50**(2014), 2505204-1-4.
- (6) 鈴木 茂, 藤枝 俊, 福田 承生: AEM 会誌, **24**(2016), 22-27.
- (7) S. Asano, S. Fujieda, S. Hashi, K. Ishiyama, T. Fukuda and S. Suzuki: IEEE Magn. Letters, in press.