

# 内在する Au ナノ粒子の局在表面プラズモン共鳴下における CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> マトリックスの磁気異方性評価

西川祥子、佐藤徹哉  
(慶大理工)

Evaluation of magnetic anisotropy of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> matrix under localized surface plasmon resonance  
of Au nanocrystal

S.Nishikawa and T.Sato  
(Keio Univ.)

## はじめに

金属ナノ粒子の局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) に伴って発生する局在増強電場は、周囲の媒質の磁気光学効果を増大させる働きがあることが報告されている。<sup>1)</sup> 磁気光学効果の増大は、局在増強電場がスピン軌道相互作用に影響を及ぼすことに起因するものと考えられるが、その詳細は未だ明らかではない。<sup>2)</sup> 本研究では Au ナノ粒子の LSPR に伴って発生する局在増強電場によるスピン軌道相互作用の変調を利用して CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の磁気異方性の変化を観測することを目指す。

## 実験方法

Au ナノ粒子は以下の二通りの方法で作製した。まず、石英基板上に Au を蒸着し、アニールすることにより粒成長させた。次に、電子線リソグラフィを用いて Au ナノ配列を作製した。どちらのサンプルにおいても、その上から高周波マグネトロンスパッタで CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> を堆積させ、アニールにより結晶化させた。このようにして作製したサンプルについて、吸収スペクトルとファラデー効果の測定を行った。さらに、ファラデー効果の磁場依存性の測定を行い、LSPR による CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の磁性への影響を調べた。

## 結果・考察

図 1(a)に粒成長法により作製したサンプルについて、ファラデー効果の磁場依存性を測定波長を変えて測定した結果を示す。(b) は Au ナノ粒子が埋め込まれた CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> サンプルの他に CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> のみのサンプルも用意し、それぞれの測定結果から保磁力の値の変化をプロットしたものである。

これにより、Au ナノ粒子を含むサンプルは、含まないサンプルと比較して 640 nm 付近で保磁力が減少傾向にあることが分かった。この波長は作製したサンプルの LSPR 波長と一致することから、LSPR により CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> のスピン軌道相互作用の変調を介し、磁気異方性が変化したことを示唆する。しかし、磁化測定では保磁力の変化を観測することができなかった。これは、磁的に保磁力の変化を観測するには局在増強電場が十分でなかったためであると考えられる。

そこで今回は電子線リソグラフィを用いて Au ナノ配列を作製した。粒径分散を抑え、LSPR 波長における効果を増大させることで、磁化測定による保磁力の変化を観察することを目指す。

## 参考文献

- 1) S.Ozaki. et al., J. Appl. Phys. 106, 123530 (2009).
- 2) S.Tomita. et al., Phys. Rev. Lett. **96**, 167402 (2006).

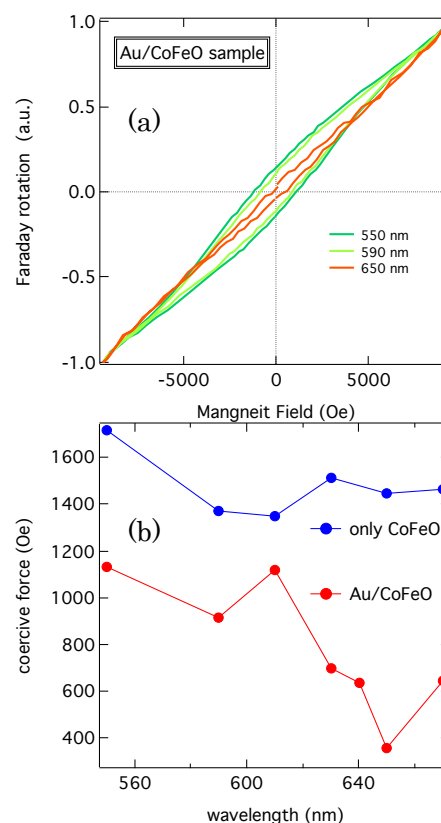


図 1. Au/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> サンプルのファラデー効果温度依存性 (a) と測定波長による保磁力の変化 (b)

# 残留応力により生成された磁区のモンテカルロ法解析

寺島 頌一、山口 克彦、内一 哲哉\*、高木 敏行\*  
(福島大、\*東北大)

Analysis of magnetic domain by residual stress using Monte Carlo method

K. Terashima, K. Yamaguchi, T. Uchimoto\*, T. Takagi\*  
(Fukushima Univ. \*Touhoku Univ.)

## はじめに

本来、オーステナイト系ステンレス鋼は非磁性材料だが、経年劣化や歪みによって磁性を持つ。また、局所的な劣化を検出するために磁気的非破壊検査(NDE)の新規手法として、磁区観察顕微鏡とマイクロ磁気光学カー効果( $\mu$ -MOKE)磁力計を組み合わせた  $\mu$ -Kerr 顕微鏡が開発された。Fig. 1 (a)は鏡面研磨を施した SUS304 の磁区観察像であり、結晶粒毎の磁区が明確に確認できた。また、磁区毎にスポットを当て磁化測定を行うと、磁気特性に差が見られた。これは結晶粒毎に磁気異方性を持っている為と考えられる。本研究では、ブロック毎に異方性の向きが異なるクラスターに対してモンテカルロ(MC)シミュレーションを行い、磁区観察像と磁気異方性の関係について検証した。

## 手法

計算に用いた磁気クラスターは、 $40 \times 50 \times 5$  に配置されたスピンベクトルで構成され、 $10 \times 10 \times 5$  のブロックに分けられる。セルはそれぞれ異なる向きの磁気異方性を持っており、Fig. 1 (b)は各ブロックの一軸磁気異方性の向きを表している。計算はメトロポリスサンプリングによる MC シミュレーションで行い、ハミルトニアンには(1)式を用いた。第一項が交換相互作用、第二項が一軸磁気異方性、第三項が印加磁場を与え、 $S_i$  は  $i$  番目のスピンベクトルであり、 $|S_i|=1$  とした。 $S_{easy}$  はブロック毎の容易軸方向の単位ベクトルを表し、交換相互作用は同一セルに配置されたスピン間でのみ作用するものとした<sup>1)</sup>。

$$H = -J \sum_{near} S_i S_j - K \sum_i (S_i \cdot S_{easy})^2 + B \sum_i S_i \quad (1)$$

## 結果

クラスターに対して面内方向に印加磁場を与えヒステリシスカーブの計算を行った結果、各ブロックの磁気特性が異なることが確認できた。また、減磁曲線のうち、磁場が 0.22 と -0.22 の時のスピン状態を確認すると、各スピンはセル毎に異なる向きをとっていた。これらの結果は各ブロックのもつ磁気異方性に起因したものである。Fig. 1 (c)には前述した2つのスピン状態の差をとったものを示した。セル毎に陰影が表れることは、磁区観察による結果と一致している。以上のことから、本シミュレーションで用いたモデルは妥当であり、磁区観察像における陰影は、結晶粒毎に方向が異なる磁気異方性に起因するものであるといえる。

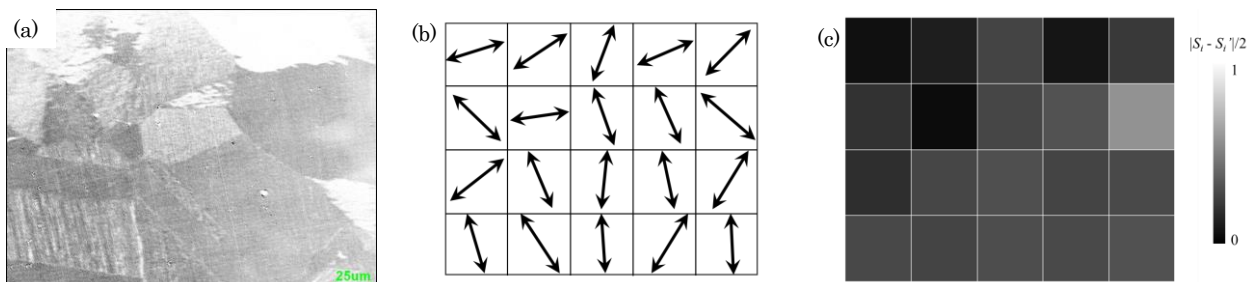


Fig.1 (a) Magnetic domain observation of SUS304. (b) The easy axis of magnetization for each block. (c) Differential image of  $|S_i - S_j|/2$  between  $B=0.22$  and  $B=-0.22$ . The white colour represents that  $|S_i - S_j|/2 = 1$  and the black colour is  $|S_i - S_j|/2 = 0$ .

## 参考文献

- 1) K. Yamaguchi, K. Suzuki, O. Nittono, T. Uchimoto, T. Takagi, *IEEE Transactions on Magnetics*, vol. 47, 2011, pp. 1118-1121.

L1<sub>0</sub>-FePt, CoPt 合金の磁気異方性に与えるスピン揺らぎの影響

小林尚史, 兵頭一茂, 佐久間昭正

(東北大)

First principles study for the effect of spin fluctuation on the crystalline magnetic anisotropy in L1<sub>0</sub>-type ordered alloys

N. Kobayashi, K. Hyodo, and A. Sakuma

(Tohoku Univ.)

## はじめに

$K_u$  の温度依存性の一つの起源として, 強磁性体中のスピンの熱揺らぎが挙げられる. 絶対零度において磁化容易軸方向を向いている各サイトの磁気モーメントは, 温度が上昇するとそれぞれ異なる方向を向くようになり, 結果として平均の磁気モーメントが小さくなる. このようにスピンの熱揺らぎは磁気モーメントの減少として観測される. そこで本研究では  $K_u$  の温度依存性の起源とされているスピン揺らぎの大きさを変化させた場合の,  $K_u$  の値を理論的に調べることで,  $K_u$  の温度依存性に関する理解を得ることを目的とした.

計算対象は, 磁気異方性定数  $K_u$  が高い FePt, CoPt とした. これらの合金は L1<sub>0</sub> 構造と呼ばれる Fe(Co) と Pt が交互に層状に重なった結晶構造を有している.

本研究では熱揺らぎによって磁気モーメントが取り得る方向を, 2つの方向に限った上で, スピン揺らぎを  $(\text{Fe}\uparrow)_{1-x}(\text{Fe}\downarrow)_x\text{Pt}$  (スピン  $\uparrow, \downarrow$  状態の原子比率  $X$ ) のようにスピン状態の不規則性として表現した.

計算は第一原理バンド計算手法の強結合線形マフィンティン軌道 (TB-LMTO) 法<sup>1)</sup> を用いて行った. また, 2方向の鉄原子スピンの不規則性の計算には, コヒーレントポテンシャル近似 (CPA) を用いた.

## 結果および考察

Fig.1(a),(b) はそれぞれ FePt, CoPt における  $M$  の  $X$  依存性,  $K_u$  の  $X$  依存性のグラフである. Fig.1 から FePt, CoPt いずれの場合もスピン揺らぎ  $X$  の増大とともに  $K_u$  が単調減少する傾向を示しており, 磁気異方性がスピンの空間的ゆらぎと密接に関係していることが理解される. このことは, 温度上昇に伴う結晶磁気異方性定数の低下がスピン揺らぎに基づくものであることを示唆している.

また, 双方の材料について  $K_u$  が  $M_s$  の  $\alpha$  乗に比例すると仮定し, 二つのグラフからフィティングによって  $\alpha$  を求めたところ, FePt では  $\alpha \approx 2.2$ , CoPt では  $\alpha \approx 1.9$  という結果が得られた. FePt に関しては, 岡本ら<sup>2)</sup> による実験で, 磁気異方性定数は磁気モーメントの 2.1 乗に比例するという結果が得られており, 本研究の計算結果が, 実験の傾向をよく再現していることが判明した. この結果は, Callen-Callen<sup>3)</sup> による現象論において磁気異方性定数は磁気モーメントの 3 乗に比例するという結果になっていることと比較して, 非常に高い精度であることが分かる.

## References

- 1) I. Turek, V. Drchal, J. Kudrnovský, M. Šöb, and P. Weinberger, *Electronic Structure Of Disordered Alloys, Surface and Interfaces*, Kluwer, Boston, USA, (1997).
- 2) S. Okamoto, N. Kikuchi, O. Kitakami, T. Miyazaki, and Y. Shimada, *Phys. Rev. B* **66**, 024413 (2002).
- 3) H. B. Callen and E. Callen, *J. Phys. Chem. Solids*. **27**, 1271 (1966).

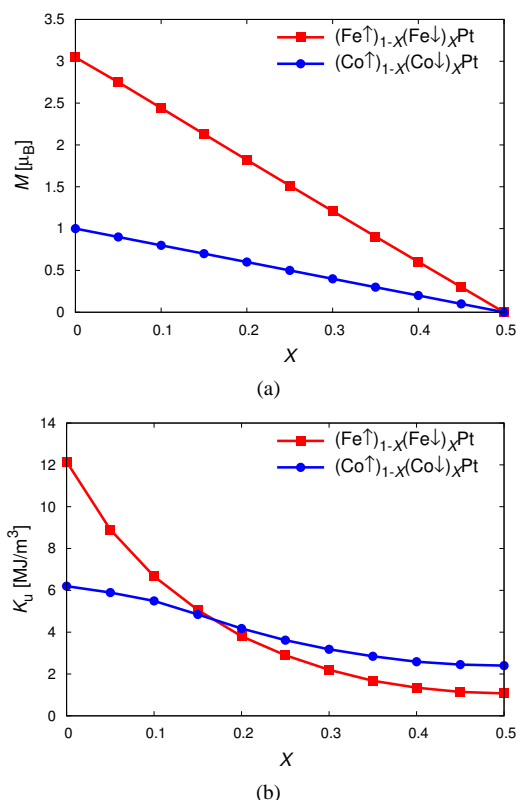


Fig. 1 Calculated magnetic moments (a) and anisotropy constants (b) of FePt and CoPt as a function of  $X$ .

## Nd-Fe-B 薄膜磁石垂直磁気異方性の基板温度依存

王 斯遠 馬 闌 劉 小晰

信州大学

The Dependence of Crystal Orientation on deposition temperature of Nd-Fe-B thin films

Siyuan Wang Chuang Ma Xiaoxi Liu

Shinshu University

## 1. はじめに

情報化社会が進み、高容量の記録媒体の実現のために高記録密度の記録媒体が要求される。高記録密度の実現のため垂直磁気異方性でなければならないため、本研究では、Nd-Fe-Bに着目し、垂直磁気異方性の基板温度依存を研究テーマとし、試料の作製及び特性評価を行った。

## 2. 実験方法

対向ターゲット式スパッタリング装置 (FTS : Facing Targets Sputtering) と DC マグネトロンスパッタリング装置を用いて、薄膜を作製した。スパッタ時の真空到達圧力は  $1.8 \times 10^{-6}$  Torr とした。W/Nd-Fe-B/W/Ti の薄膜を熱酸化シリコン (SiO<sub>2</sub>/Si) 基板上に作製した。薄膜形成後に真空熱処理装置を用いて、20分で650°Cまで加熱し、5分間真空熱処理後自然冷却させた。その時の真空到達圧力は  $9.0 \times 10^{-7}$  Torr とした。真空熱処理を施した試料を振動試料型磁力計 (以下VSM : Vibrating Sample Magnetometer) で初期磁化曲線およびヒステリシスループによる磁気特性を測定した。その時の最大印加磁場は24kOe とした。

## 3. 実験結果

Fig.1 (a) から (d) までは基板加熱をそれぞれ100°C、200°C、300°C、400°Cで、W/Nd-Fe-B/W/Ti 四層膜を20nm/50nm/20nm/5nm 作製し、真空熱処理を施した試料のヒステリシスループを示す。この4枚の試料を比較すると、磁性層を300°Cと400°Cで製膜した試料から、Nd-Fe-Bの垂直磁気異方性が温度に依存していることが分かった。

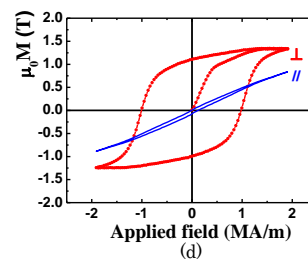
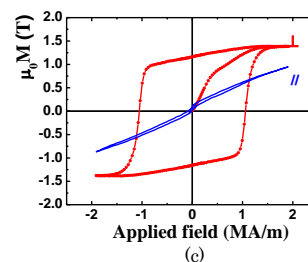
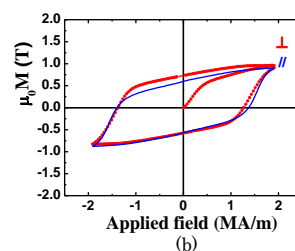
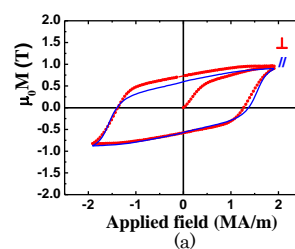


Fig.1 磁性層成膜温度で(a)は 100°C、(b)は 200°C、(c)は 300°C、(d)は 400°C

## Tb<sub>23</sub>Co<sub>77</sub> 垂直磁化膜のミクロスコピックな磁化過程の観察

安居院あかね、櫻井浩<sup>1</sup>、鈴木宏輔<sup>1</sup>、田久保翔太<sup>1</sup>、劉小晰<sup>2</sup>

(原子力機構、群馬大院理工<sup>1</sup>、信州大院工<sup>2</sup>)

Microscopic magnetization curves of Tb<sub>23</sub>Co<sub>77</sub> film

Akane Agui, Hiroshi Sakurai<sup>1</sup>, Kousuke Suzuki<sup>1</sup>, Syouta Takubo<sup>1</sup>, Xiaoxi Liu<sup>2</sup>

(JAEA, Gumma univ.<sup>1</sup>, Sinsyu univ.<sup>2</sup>)

### はじめに

我々はこれまでに、高輝度放射光を持つ板磁気コンプトン散乱の印加磁場依存性からスピン選択磁化測定を提案している全磁化測定とを組み合わせることで、全磁化曲線をスピン成分の磁化曲線(SSMH)、軌道成分の磁化曲線(OSMH)に分ける手法、さらにモデルフィッティングを利用して、スピン成分を構成元素別にした磁化曲線(ESMH)を得る手法を確立している<sup>1,2)</sup>。本研究は Tb<sub>23</sub>Co<sub>77</sub> 膜についてこれらミクロスコピックな磁化曲線を測定したので報告する。

### 測定方法

磁気コンプトン散乱測定は大型放射光施設 SPring-8・BL08W で行った。RF スパッタリング法でアルミ箔の上に Ti (30nm)/Tb<sub>23</sub>Co<sub>77</sub> (200nm) を 10 層、成膜したものを Tb<sub>23</sub>Co<sub>77</sub> 膜試料とした。全磁化曲線は SQUID で測定した。測定はともに、室温で行い、印加磁場は膜面に垂直に印加した。

### 測定結果

図 1 に Tb<sub>23</sub>Co<sub>77</sub> 膜の磁化曲線を示す。太線、◆、◇はそれぞれ全磁化曲線、SSMH、OSMH である。スピン成分と軌道成分の比を図 2 に示す。全磁化、スピン成分、軌道成分の保持力は一致していることが分かる。全磁化に対し、スピン成分は同じ向き、軌道成分は反対向きである。スピン成分と軌道成分はフェリ的な関係にある。図 2 にスピン成分と軌道成分の比を示す。スピン成分と軌道成分の向きが逆なため、比の値はマイナスになっている。スピン成分も軌道成分も明瞭なヒステリシスを示しているが、磁化反転に関わらず比の値はほぼ一定である。また値の絶対値は 1 より大きく、全磁化の発現は全磁場領域でスピン成分が支配的であることが分かる。

これまで我々は組成比の異なる垂直磁化膜についてミクロスコピックな磁化曲線について報告してきた<sup>3)</sup>。それらではスピンと軌道の成分の比は、磁化反転前後で異なり複雑な変化を示した。それらの結果と比較すると保持力が大きいとき、SSMH と OSMH は安定した磁化反転を示し、保持力が小さいと互に拮抗し複雑な挙動を示すようになって考えている。

### 参考文献

- 1) A. Agui et. al., Appl. Phys. Express, 4 (2011) 083002.
- 2) A. Agui et. al., J. Appl. Phys. 114 (2013) 183904.
- 3) S. Tabubo et. al, 磁気学会(2015).

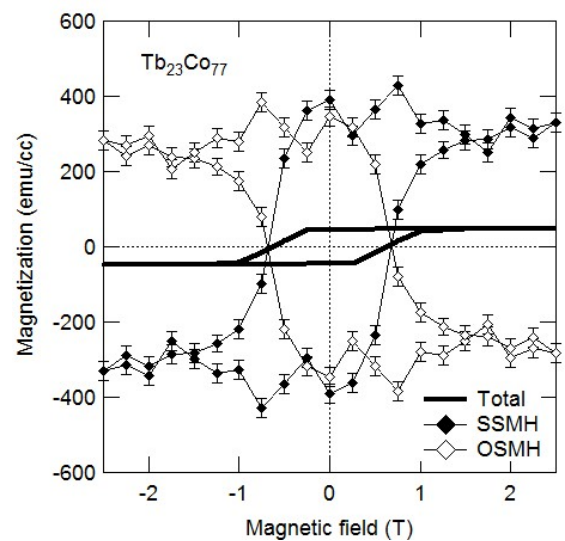


図 1: Tb<sub>23</sub>Co<sub>77</sub> 膜の磁化曲線。太線: 全磁化。  
●: スピン成分。○: 軌道成分。

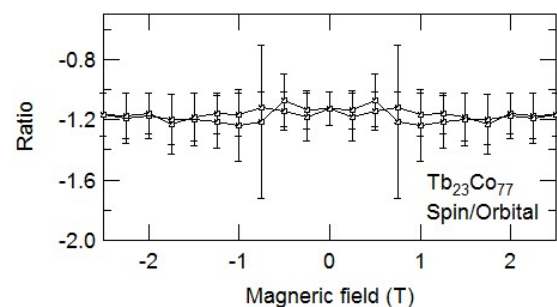


図 2: スピン成分と軌道成分の比。

## 基板による応力の $\text{Nd}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Fe}_4\text{GaO}_{12}$ 薄膜の磁気異方性への影響

箸中 貴大, 佐々木 教真, 石橋 隆幸 (長岡技科大)

谷山 智康 (東工大)

The effect of strain induced by substrates on magnetic anisotropy in  $\text{Nd}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Fe}_4\text{GaO}_{12}$  thin films

T. Hashinaka, M. Sasaki, T. Ishibashi (Nagaoka Univ. of Tech.)

T. Taniyama (Tokyo Inst. of Tech.)

**1. はじめに** これまでに我々は、有機金属分解 (MOD) 法を用いて作製した磁気光学特性に優れた  $\text{Nd}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Fe}_4\text{GaO}_{12}$  (Bi2.5-NIGG) の磁気異方性について報告した [1]。今回は、Bi2.5-NIGG 薄膜と基板との格子不整合や熱膨張係数差に起因する薄膜中の残留応力が磁気異方性に及ぼす影響について調べた結果について報告する。

**2. 実験方法**  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  (GGG) (100) 基板上に、MOD 法により Bi2.5-NIGG 薄膜を作製した。用いた MOD 溶液は、高純度化学研究所製  $\text{Nd}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Fe}_4\text{GaO}_{12}$  膜用溶液 NdBiFeGa-04(0.5/2.5/4/1) である。薄膜は MOD 溶液の塗布 (3000 rpm、60 秒)、乾燥 (100°C、10 分)、仮焼成 (450°C、10 分) を 5 回繰り返した後、本焼成 (700°C、3 時間) により結晶化を行った。そして、同じ工程をもう一度繰り返し、厚さを 0.4  $\mu\text{m}$  とした。また、残留応力の影響を調べるために、GGG 基板を研磨により厚さを 0.1mm まで薄くした試料についても評価を行った。

**3. 結果及び考察** Fig. 1 に Bi2.5-NIGG 薄膜の XRD 測定結果を示す。800 回折線の位置および逆格子マッピング測定の結果から Bi2.5-NIGG 薄膜と GGG 基板との格子不整合による歪みは緩和していることがわかった。一方、熱膨張係数の差による引っ張り応力が生じていることがわかった。Fig. 2 に波長 524 nm における Bi2.5-NIGG 薄膜のファラデーヒステリシスを示す。結晶磁気異方性における磁化容易軸は  $\langle 111 \rangle$  であるが、薄膜中の残留応力により (100) 基板上でも垂直磁気異方性が得られた。一方、基板を 0.1 mm まで研磨した試料では、回折ピークが基板、薄膜ともに低角側にシフトし、薄膜中の応力が低減していることが予想される。さらにヒステリシスに見られる保磁力の減少も、残留応力の減少を示唆している。

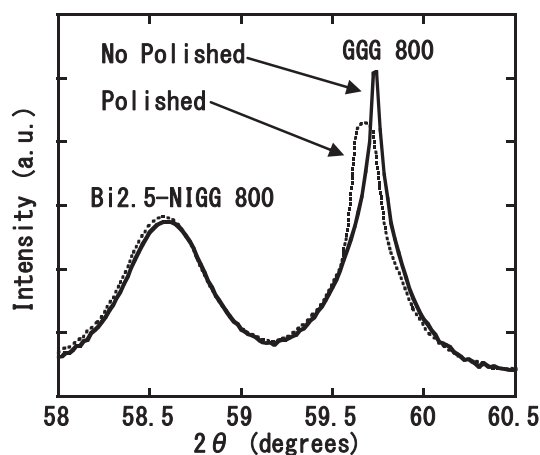


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of the Bi2.5-NIGG film on GGG (100)

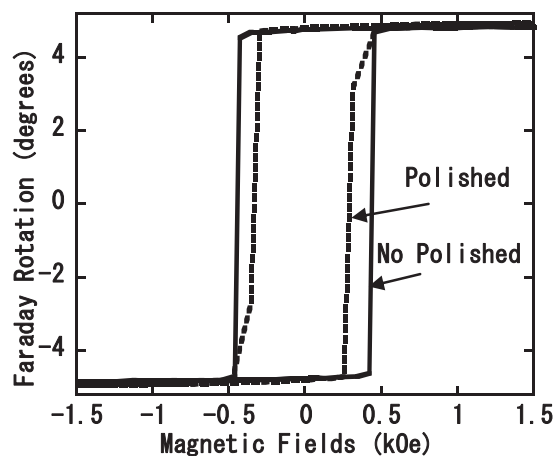


Fig. 2 Faraday hysteresis loops of the Bi2.5-NIGG film on GGG (100)

**謝辞** 試料を研磨して頂いた株式会社山口製作所に感謝いたします。この研究の一部は、東工大応セラ研共同利用研究および(独)情報通信研究機構の委託研究「革新的な三次元映像技術による超臨場感コミュニケーション技術の開発」により行った。

**参考文献** [1] M. Sasaki, G. Lou, T. Ishibashi, T. Kato and S. Iwata, IEICE Technical Report, Vol. 114, No. 505, MAG-15-36 (2015)

## 層状化合物強磁性体 $ACo_2X_2$ の磁気異方性

今井正樹, 菅野誉, 道岡千城, 楊金虎\*, 陳斌\*, 植田浩明, 吉村一良  
(京大院理, \*杭州師範大物理)

Magnetic anisotropy in ferromagnetic layered compounds  $ACo_2X_2$   
M. Imai, T. Kanno, C. Michioka, J. Yang\*, B. Chen\*, H. Ueda, and K. Yoshimura  
(Kyoto Univ., \*Hangzhou Normal Univ.)

### はじめに

ThCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>型構造の3d遷移金属化合物は鉄系超伝導体の発見<sup>1)</sup>以来精力的に研究が行われている。Fig. 1に示すように、これらの層状化合物はT=遷移金属イオンにX=ニクトゲン、カルコゲンが四面体配位し、それらが稜共有してT<sub>2</sub>X<sub>2</sub>擬二次元面を形成し、A層と交互に積層している。T=Fe, Niでは超伝導が発現する一方で、Coでは面内に強磁性相互作用がはたらき磁気秩序を示す。例えば、 $ACo_2Se_2$  (A=K, Rb, Cs)はいずれもCoモーメントがab面内で強磁性的にそろい、A=K, Rbでは面間も強磁性的にそろう強磁性体であり、A=Csでは面間に反強磁性相互作用がはたらき反強磁性体である<sup>2)</sup>。さらに $ACo_2P_2$  (A=アルカリ土類金属, 希土類金属)でも面内に強磁性相互作用がはたらいておりA=Caでは面内強磁性のA型の反強磁性秩序を示し<sup>3)</sup>、A=Srでは基底状態では磁気秩序を示さないが、磁場の印加により強磁性体となる遍歴電子メタ磁性転移を示す<sup>4)</sup>。そしてA=Laでは $KCo_2Se_2$ と同様に強磁性磁気秩序を示す<sup>5), 6)</sup>。

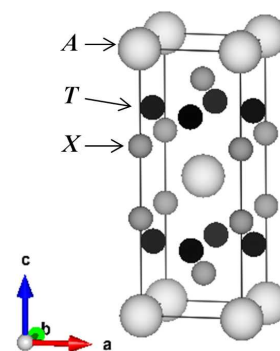


Fig. 1 The crystal structure of  $AT_2X_2$ .

今回我々はこれらの層状コバルト化合物の強磁性状態における磁気異方性について発表を行う。

### 実験方法

$ACo_2Se_2$  (A=K, Rb, Cs),  $KCo_2(Se_{1-x}S_x)_2$ ,  $LaCo_2P_2$ の単結晶の育成を行い、得られた単結晶にa軸およびc軸方向に磁場を印加しSQUID磁束系による磁化測定を行った。

### 実験結果

いずれの単結晶試料でも強磁性転移温度以下ではab面を容易軸とする強い磁気異方性が見られた。 $LaCo_2P_2$ では磁気困難軸のc軸方向に磁場をかけた場合、温度2Kの状態では飽和させるのに50 kOe磁場を必要とした。さらに $ACo_2Se_2$  (A=K, Rb, Cs),  $KCo_2(Se_{1-x}S_x)_2$ では異方性が強く、飽和させるにはさらに大きな磁場が必要である。これらの強磁性金属としては大きな磁気異方性は、層状の結晶構造やCoイオンのスピン-軌道相互作用に起因していると考えられる。

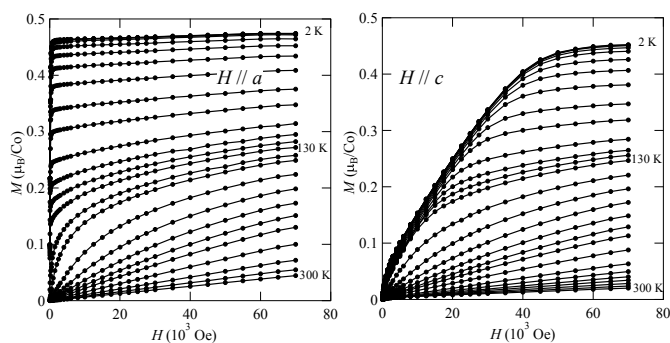


Fig. 2 Magnetization curves of  $LaCo_2P_2$ .

### 参考文献

- 1) M. Rotter, M. Tegel, D. Johrendt: *Phys. Rev. Lett.* **101**, 107006 (2008).
- 2) J. Yang, B. Chen, H. Wang, Q. Mao, M. Imai, K. Kazuyoshi, and M. Fang: *Phys. Rev. B*, **88**, 064406 (2013).
- 3) M. Reehuis, W. Jeitschko, G. Kotzyba, B. Zimmer, and X. Hu: *J. Alloys Compd.* **266**, 54 (1998).
- 4) M. Imai, C. Michioka, H. Ohta, A. Matsuo, K. Kindo, H. Ueda, and K. Yoshimura: *Phys. Rev. B*, **90**, 014407 (2014).
- 5) M. Reehuis, C. Ritter, R. Ballou, and W. Jeitschko: *J. Magn. Magn. Mater.* **138**, 85 (1994).
- 6) M. Imai, C. Michioka, H. Ueda, and K. Yoshimura: *Phys. Rev. B*, **91**, 184414 (2015).