

# Simple Synthesis and Characterization of Superparamagnetic Magnesium Ferrite Nanoparticles Coated with Silica Shell

Harinarayan Das<sup>1, 2</sup>, Takashi Arai<sup>1</sup>, Naonori Sakamoto<sup>3</sup>, Kazuo Shinozaki<sup>4</sup>, Hisao Suzuki<sup>1, 3</sup>, Naoki Wakiya<sup>1, 3</sup>

<sup>1</sup>Graduate School of Science and Technology, Shizuoka University, Japan

<sup>2</sup>Materials Science Division, Atomic Energy Centre, Dhaka-1000, Bangladesh

<sup>3</sup>Research Institute of Electronics, Shizuoka University, Japan

<sup>4</sup>Department of Metallurgy and Ceramics Science, Tokyo Institute of Technology, Japan

Magnesium ferrite ( $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ ) is one of the important magnetic materials for technological applications. Recently it is more applicable in achieving local hyperthermia when compared with other ferrites<sup>(1)</sup>. However, it is necessary to coat the particles with another materials in order to make them biocompatible and suitable for specific applications. In recent years, silica has been widely used as a coating material, because it is nontoxic, biocompatible, optically transparent, chemically inert, and has a well-known surface chemistry<sup>(2)</sup>. In the present study, we report large scale synthesis of monodispersed silica coated magnetic nanoparticles generated by facile chemical method.  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles were prepared using the single step ultrasonic spray pyrolysis process. The particles were synthesized at 700 °C from nitrate precursor aqueous solutions. Then these nanoparticles coated with silica layer were prepared by hydrolysis and the condensation of tetraethyl orthosilicate (TEOS) using HCl as a catalyst, with the nucleation of the formed silica on the surfaces of the  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles that were characterized using XRD, FE-SEM, TEM and VSM etc.

It can be seen in XRD patterns (Fig. 1) that  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  was successfully coated with silica while the crystal structure was remained unchanged. The coated pattern also exhibited a hump near angles  $2\theta$  between 20 °C and 25° which indicating the presence of silica in the surface of nanoparticles. It can be clearly revealed from TEM images (Fig. 2) that all the particles are highly spherical in shape. A layer of silica was coated onto the dispersed nanoparticles using hydrolysis and the poly-condensation of TEOS in the presence of an acidic catalyst. The coating process resulted in a relatively homogeneous amorphous layer, clearly visible on the surface of the crystalline nanoparticles. Occasionally, some individual silica gel were also present. Relatively better coverage of silica on big size nanoparticles than small particles; however, the coating looks rougher compared to uncoated surface. The saturated magnetization value ( $M_s$ ) for silica coated sample was 11 emu/g which was lower compared to the uncoated sample (16.8 emu/g). This large margin of saturation magnetization decreased due to the effect of amorphous silica layer coated on the  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles when the introduction of a non-magnetic material shell (i.e. silica) has led to a dilution of the  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles magnetic behavior due to the additional mass of the silica shell.

## Reference:

- [1] Franco *et al.*, J. Appl. Phys. 109 (2011) 07B505.  
[2] Bojana *et al.*, Ceramics International 38 (2012) 6636-6641.

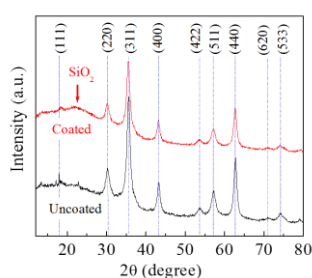


Fig. 1 XRD patterns of uncoated and silica coated  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles.

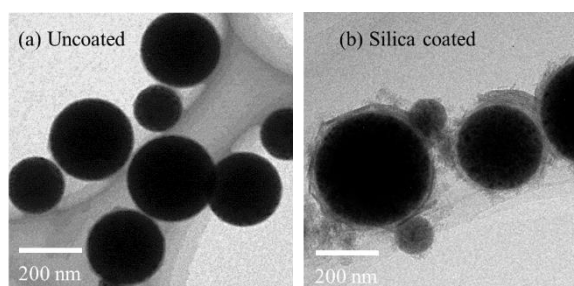


Fig. 2 TEM images of (a) uncoated and (b) silica coated  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles.

# 鉄系メタルコンポジット鉄心材料用 カルボニル鉄粉の高抵抗皮膜形成に関する基礎検討

杉村 佳奈子, 宮嶋 優希, 林 文隆, 曾根原 誠, 佐藤 敏郎, 是津 信行, 手嶋 勝弥  
(信州大)

Surface coating of high resistive thin film on Carbonyl-iron powder for Iron-based metal composite core

K. Sugimura, Y. Miyajima, F. Hayashi, M. Sonehara, T. Sato, N. Zettsu, K. Teshima  
(Shinshu Univ.)

## はじめに

近年, 小型・高効率化が可能であることから電力変換装置に SiC/GaN パワー半導体デバイスの利用が期待されている. これらを用いることで, DC-DC コンバータのスイッチング周波数を数 MHz~数十 MHz に高周波化することができ, 電源小型化の障害になっているリアクトルやトランスの小型化が可能になる. これにより, パワーエレクトロニクス機器の小型軽量化が実現できる. しかし, トランスなどに使用されている従来の Mn-Zn フェライトでは数 MHz 以上の高周波での利用は困難である.

本研究では数 MHz 以上を動作周波数とするカルボニル鉄粉 (以下, CIP) / エポキシ樹脂からなる鉄系メタルコンポジット鉄心を開発することを目的とするものである. しかし, 従来は CIP の凝集によるクラスター化が渦電流損失の増大につながる課題があった. 渦電流損失を低減する方法として, CIP 表面に高抵抗膜を被覆し粒子同士の金属接触を防ぐという方法がある<sup>1)</sup>. 本稿では, CIP 表面へのシリカコーティングおよび酸化皮膜処理について報告する.

## 実験方法

磁性微粒子として BASF 社製の CIP を用いた. CIP のシリカコートには液相加水分解法(Stöber 法)を採用し<sup>2)</sup>, 表面酸化には大気中で加熱する方法を採用した.

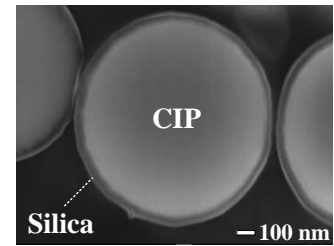
シリカコート CIP および表面酸化 CIP を粉末 X 線回折法(XRD)および電界放出形走査電子顕微鏡(FE-SEM)で分析した. また, 集束イオンビーム装置(FIB)およびイオンミリング装置を用いて CIP を切断し, 横断面を FE-SEM およびエネルギー分散型 X 線分析(EDX)で分析した.

## 実験結果

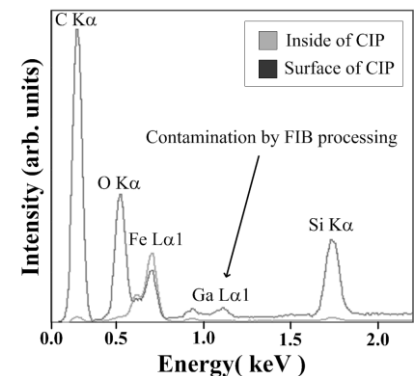
Fig. 1(a)に FIB で切断したシリカコート CIP の断面 SEM 像を, (b)に EDX の結果を示す. 二次電子像のコントラストから CIP 表面にシリカ薄膜が生成していることが示唆された. 膜厚は 20~40 [nm]であった. 断面の EDX から CIP 表面だけがシリカコートされていることを確認した. 発表当日は表面酸化 CIP の分析結果についても報告する. Fig. 2 に示す静磁化特性より, シリカ薄膜が 20~40 [nm]程度の場合と同様に CIP を 200 °C で 4h 加熱した場合も飽和磁化が約 10%低下することがわかった. これらより, CIP 表面に高抵抗膜が被覆されていることが示唆された.

## 参考文献

- 1) 伊志嶺朝之 ほか, SEI テクニカルレビュー 178, pp. 121-127 (2011)
- 2) Stöber, W., et al. *J. Colloid Interface Sci.*, 26, pp. 62-69 (1968)



(a) SEM image of the silica-coating on CIP



(b) Spectrum of the silica-coating on CIP by EDX

Fig. 1 Result of EDX

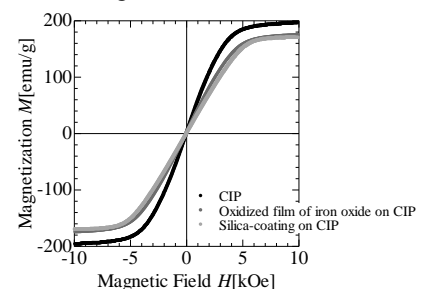


Fig. 2 Satic magnetization curve of the CIP, Oxidized film of iron oxide on CIP and Silica-coating on CIP

## MgO(001)基板上に形成した単結晶 Fe-Al 合金薄膜の構造と磁気特性

阿部達哉・川井哲郎・大竹充・二本正昭・桐野文良\*・稲葉信幸\*\*

(中央大, \*東京藝大, \*\*山形大)

Structure and Magnetic Properties of Fe-Al Alloy Single-Crystal Thin Films Formed on MgO(001) Substrates

Tatsuya Abe, Tetsuroh Kawai, Mitsuru Ohtake, Masaaki Futamoto, Fumiyoshi Kirino\*, and Nobuyuki Inaba\*\*

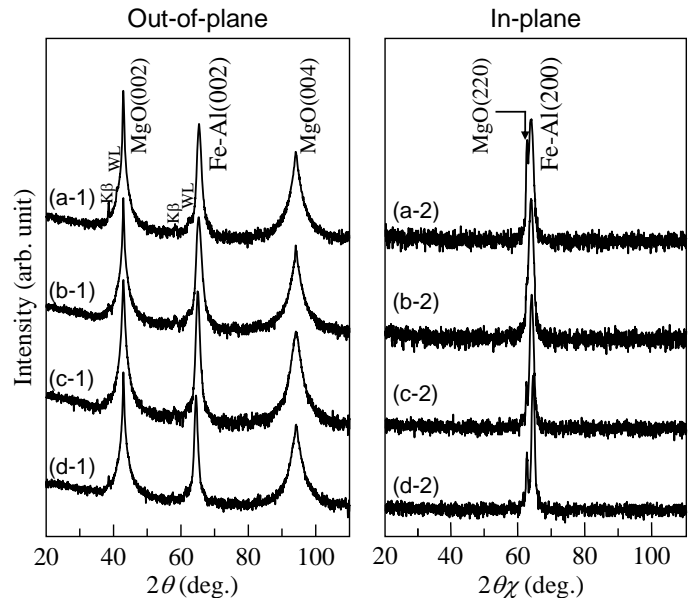
(Chuo Univ., \*Tokyo Univ. Arts, \*\*Yamagata Univ.)

**はじめに** 軟磁性Fe合金は変圧器の鉄心やモータの磁心、磁気センサなどの薄膜応用まで幅広く用いられている。磁性材料の基本構造や磁気特性を把握するためには、単結晶基板に対して結晶方位制御されたエピタキシャル膜を用いること有効である。我々は、これまで、MgO(001)基板上にFe-B<sup>1,2)</sup>やFe-Si<sup>3)</sup>合金膜を形成し、基本特性を調べてきた。本研究では、代表的な高透磁率材料であるFe-Al合金に対してエピタキシャル膜の形成を試み、基板温度およびAl/Fe組成が構造と磁気特性に及ぼす影響について系統的に調べた。

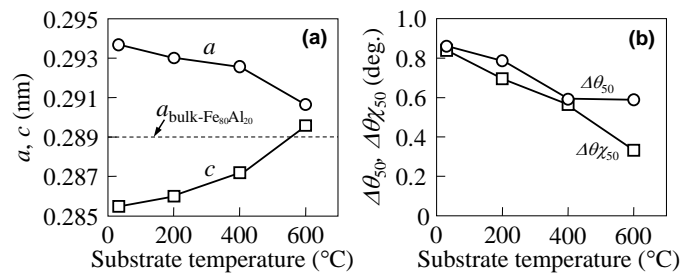
**実験方法** 膜形成には超高真空RFマグネトロンシステムを用いた。MgO基板上に室温(RT)から600°Cの間の一定基板温度で40 nm厚のFe<sub>100-x</sub>Al<sub>x</sub> (at. %)合金膜を形成した。xを0から30 at. %の間で変化させた。構造評価にはRHEED, XRD, AFM, 磁化曲線測定にはVSMを用いた。

**実験結果** 実験結果の一例としてFe<sub>80</sub>Al<sub>20</sub>合金膜の面外および面内XRDパターンをFig. 1に示す。RHEED観察により、室温(RT)~600°Cの基板温度範囲でFe-Al膜はエピタキシャル成長し、その方位関係はFe<sub>80</sub>Al<sub>20</sub>(001)[100] || MgO(001)[110]であることを確認した。面外Fe-Al(002)および面内Fe-Al(200)基本反射は観察されているが、超格子反射は認められない。このことから、D0<sub>3</sub>やB2などの規則相は形成されておらず、不規則相(A2)が形成されていることが分かる。Fig. 2(a)に基本反射の回折角から算出した面内格子間隔*a*と面外間隔*c*を示す。格子ミスマッチ(-3%)の影響を受けて、面内格子は膨張し、面外格子は収縮していることが分かる。基板温度が増加すると、*a*および*c*はバルク値に近づいており、歪が緩和されていることが分かる。Fig. 2(b)にΔ*θ*<sub>50</sub>およびΔ*θ*<sub>50</sub>の基板温度依存性を示す。基板温度の上昇に伴い、いずれの値も減少していることから、配向分散も減少していることが分かる。当日は、Fe-Al合金のAl組成依存性および磁気特性についても報告する予定である。

**参考文献** 1) M. Ohtake, T. Kawai, Y. Asai, M. Futamoto, and N. Inada: ICAUMS 2014, A6-10, Haikou, China, 29th Oct. 2014.  
2) T. Kawai, T. Aida, M. Ohtake, and M. Futamoto: INTERMAG 2015, ED-05, Beijing, China, 14th May 2015.  
3) T. Kawai, T. Aida, M. Ohtake, and M. Futamoto: *J. Appl. Phys.*, **117**, 17A303 (2015).



**Fig. 1** (a-1)–(d-1) Out-of-plane and (a-2)–(d-2) in-plane XRD patterns of Fe<sub>80</sub>Al<sub>20</sub> films deposited on MgO(001) substrates at (a) RT, (b) 200 °C, (c) 400 °C, and (d) 600 °C. The intensity is shown in logarithmic scale.



**Fig. 2** Substrate temperature dependences of (a) *a*, *c* and (b) Δ*θ*<sub>50</sub>, Δ*θ*<sub>χ50</sub>.

# Fe-Al(001)単結晶薄膜の磁歪挙動

川井哲郎・大竹充・二本正昭

(中央大)

Magnetostrictive behavior of Fe-Al(001) single-crystal films

Tetsuroh Kawai, Mitsuru Ohtake, Masaaki Futamoto

(Chuo Univ.)

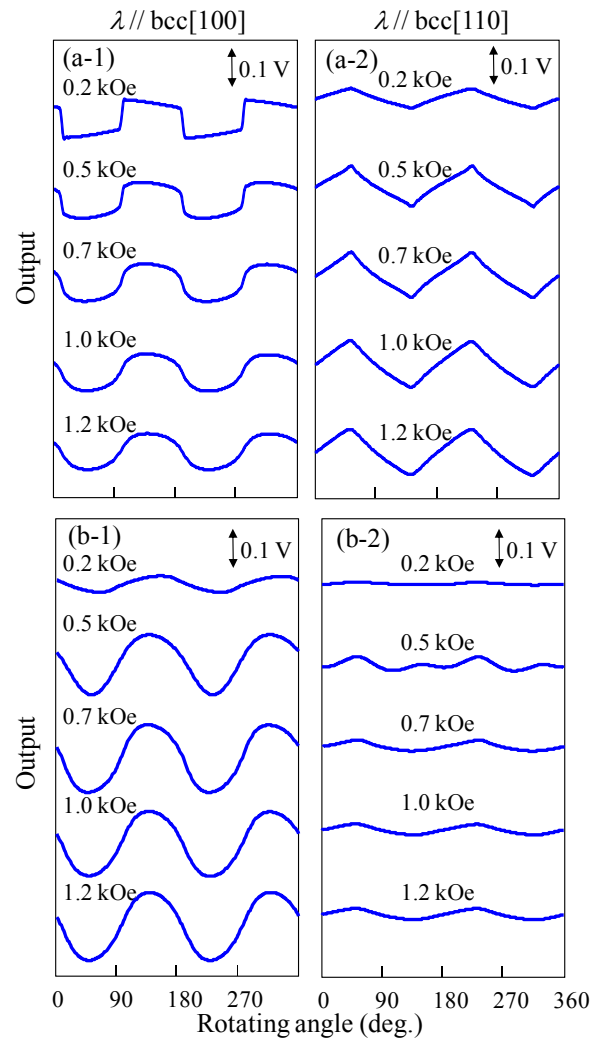
**はじめに** Fe-Al 合金は優れた軟磁気特性を示し幅広く実用化されている。Al 含有量が増すと結晶磁気異方性が低下すると共に大きな磁歪を示すため<sup>1)</sup>、振動を利用した磁歪発電素子への展開も期待される<sup>2)</sup>。しかし、Fe-Al 単結晶薄膜の磁歪の報告例は無い。本研究では規則相(D03)が出現せずに bcc 単相が得られると想定される組成範囲で bcc(001)単結晶薄膜を作製し回転磁場中でその磁歪挙動を測定した。

**実験方法** Fe-Al 合金ターゲット ( $\text{Fe}_{100-x}\text{Al}_x$ ,  $x=0-20$  at. %)を使用して超高真空 RF マグネトロンスパッタ装置により MgO(001)単結晶基板上に厚さ 200 nm の膜を基板温度 300 °C で作製した。RHEED と XRD により作製した膜がエピタキシャル成長した bcc(001)単結晶膜であることを確認した。磁化曲線は VSM で、磁歪は片持ち梁法で最大 1.2 kOe の回転磁場中で測定した。磁歪算出に使用するヤング率とポアソン比については単結晶の弾性の異方性を考慮した計算値を用いた。

**実験結果と考察** Fig. 1 に磁歪測定結果を示す。Fe<sub>90</sub>Al<sub>10</sub> 膜の磁歪挙動は bcc(001)面の結晶磁気異方性 (4 回対称) を反映しており pure-Fe 膜と類似している。容易軸方向 ( $\lambda // [100]$ ) で観察した磁歪はバスタブ状で 0.2 kOe の小さな磁場からすでに出力は飽和しており、磁場が大きくなるにつれて正弦波に近づく。困難軸方向 ( $\lambda // [110]$ ) で観察した磁歪は三角波状で 0.2 kOe の小さな磁場では出力が小さく、磁場が大きくなるにつれて出力は大きくなり、0.7 kOe 程度で飽和する。これらの挙動は修正一斉回転モデル<sup>3)</sup>で説明出来る。一方、Fe<sub>80</sub>Al<sub>20</sub> 膜の磁歪挙動は異なっている。容易軸方向で観察した磁歪であってもその出力は大きな磁場依存性を示し、1.0 kOe 以上では飽和する。その振幅は Fe<sub>90</sub>Al<sub>10</sub> 膜よりもはるかに大きい。出力波形は磁場が大きくなるにつれて正弦波に近づく。困難軸方向で観察した磁歪の振幅は小さく、かつ大きな磁場依存性を示し、0.7 kOe まででは不規則な波形を示し、1.0 kOe 以上では飽和する。したがって、Fe<sub>80</sub>Al<sub>20</sub> 膜では bcc(001)面の結晶磁気異方性以外の付加的な異方性 (例えば垂直異方性) が磁歪挙動に影響していると考えられる。1.2 kOe での測定結果から磁歪定数を算出すると、Fe<sub>90</sub>Al<sub>10</sub> 膜では  $\lambda_{100}=33 \times 10^{-6}$ 、 $\lambda_{111}=-18 \times 10^{-6}$ 、Fe<sub>80</sub>Al<sub>20</sub> 膜では  $\lambda_{100}=56 \times 10^{-6}$ 、 $\lambda_{111}=-4 \times 10^{-6}$  となり、Al 量依存性は  $\lambda_{100}$  が正で大きくなり、 $\lambda_{111}$  は負でその絶対値が小さくなるというバルク Fe-Al 合金の傾向と類似している。

## 参考文献

- 1) 近角聡信 他編, 磁性体ハンドブック, p. 1078 (朝倉書店, 1975).
- 2) 上野敏幸, 精密工学会誌 79, 305(2003).
- 3) 川井哲郎, 相田拓也, 大竹充, 二本正昭, 第 38 回日本磁気学会学術講演会概要集, C-05 (2014).  
To be published in *J. Mag. Soc. Jpn.*, (2015).



**Fig. 1** Magnetostrictive behavior measured for (a) Fe<sub>90</sub>Al<sub>10</sub> and (b) Fe<sub>80</sub>Al<sub>20</sub> (001) single-crystal films along (a-1 and b-1) bcc[100] and along (a-2 and b-2) bcc[110] under various magnetic fields.

## PLD 法により Si 基板上へ成膜した Fe-Co 膜の諸特性

山下 昂洋, 柳井 武志, 中野 正基, 福永 博俊 (長崎大学)

Characteristics of Fe-Co films deposited on Si substrates by PLD method

A. Yamashita, T. Yanai, M. Nakano, and H. Fukunaga (Nagasaki University)

### 1. はじめに

我々は、数 10  $\mu\text{m}/\text{h}$  の成膜速度を有する PLD(Pulsed Laser Deposition)法を用い Nd-Fe-B 系厚膜磁石等を作製<sup>(1)</sup>すると共に、小型の電子デバイスへの搭載を進めてきた。加えて、その手法でのレーザービームのスポットサイズ(エネルギー密度)が、ターゲットより数  $\mu\text{m}$  径の粗大粒として飛び出す「ドロプレット」の数や大きさ、ひいては試料の組成や磁気特性に著しく影響を及ぼすことを報告した<sup>(2)</sup>。

本研究では、上記のレーザービームのスポットサイズが磁性材料の成膜に及ぼす影響に関して、高飽和磁化材料として知られ、電着法やスパッタリング法での作製が報告されている  $\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}$  磁性膜<sup>(3)-(5)</sup>に着目した。本稿では、基礎的な実験として、レーザービームのスポットサイズを変化させ、Fe-Co 膜を成膜した際の組成、表面形態ならびに磁気特性を評価したので報告する。

### 2. 実験方法

6.5 rpm で回転させた  $\text{Fe}_{66}\text{Co}_{34}$  合金ターゲットに波長 355 nm の Nd-YAG パルスレーザーを周波数 30 Hz で照射し、対面に設置した 5 mm 角の(100)単結晶 Si 基板上に堆積させた。その際、レーザービームのスポットサイズを変化させるため、集光レンズの位置を変更し、下式で定義する  $DF\ rate$  <sup>(2)</sup> を 0~0.3 と変更して実験を行った。

$$DF\ rate = (TD - FD) / FD$$

ここで、 $TD$  はターゲットから集光レンズまでの距離、 $FD$  は集光レンズの集光距離を意味する。

本稿で示す全ての磁気特性は成膜直後のものであり VSM で測定した。組成分析には SEM-EDX を用いた。

### 3. 実験結果

$DF\ rate$  を変化させ作製した試料の組成を Fig.1 に示す。ターゲット表面上でのレーザービーム径を低減させ、最終的に「Just Focus ( $DF\ rate=0$ )」にした際、試料の組成はターゲット組成に比べ Fe-rich になる。この結果は、Nd-Fe-B ターゲットでの傾向と一致する<sup>(2)</sup>。試料の表面形態の観察とあわせて考えると、比較的大きなレーザービームサイズとなる 0.15 から 0.3 の範囲の  $DF\ rate$  では組成転写性が優れる理由として、ターゲット組成を保持したドロプレットが基板上に堆積されたためと推察される。一方、 $DF\ rate=0$  の条件で作製した試料は、ドロプレットの量が著しく減少することで、表面平滑性が向上することが確認された。更に本実験では、 $\text{Fe}_{66}\text{Co}_{34}$  組成のターゲットを用いたため、上述した「レーザービーム径を絞った際、Fe 原子が基板方向に直進性を持って堆積される  $DF\ rate=0$  の条件」において  $\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}$  程度の組成も得ることができた。Fig. 2 はさまざまな  $DF\ rate$  の条件のもと作製した試料の磁気特性である。

本実験では、左軸で示す印加磁界 1400 kA/m 時の磁化は 2.2 T を超える高い値を示しており、最大印加磁界 16 kA/m の、下で評価した保磁力は、 $DF\ rate$  の低下に伴い減少することが確認された。

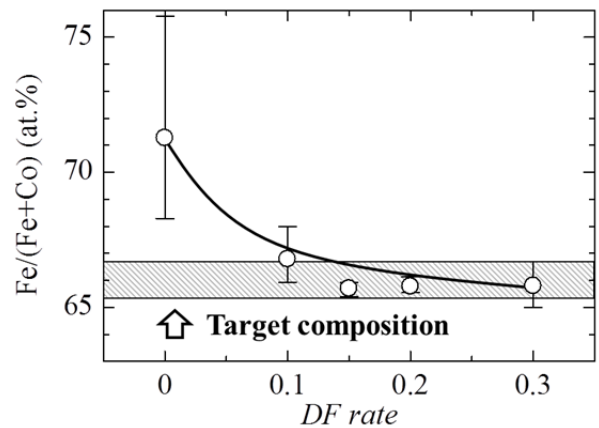


Fig.1 Average compositions of each sample as a function of  $DF\ rate$  in the usage of a  $\text{Fe}_{66}\text{Co}_{34}$  target.

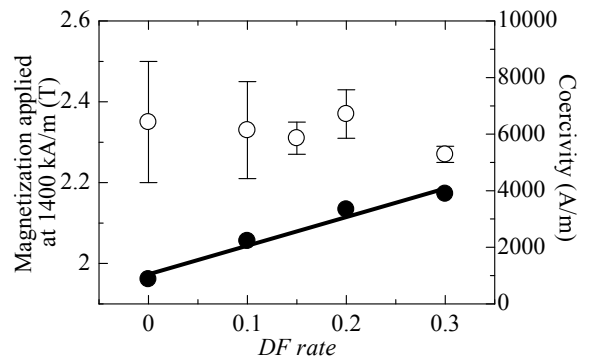


Fig.2 Maximum magnetization and coercivity at applied magnetic field of 1400 and 16 kA/m, respectively, of as-deposited samples as a function of  $DF\ rates$ .

### 参考文献

- (1) M. Nakano *et al.*, *IEEE Trans. Mag.* **43**, 2672(2007).
- (2) H. Fukunaga *et al.*, *J. Appl. Phys.* **109**, 0A758-1(2011).
- (3) X. Liu *et al.*, *J. Appl. Phys.* **103**, 07E726-1(2011).
- (4) Y. P. Wu *et al.*, *IEEE Trans. Mag.* **50**, 100204(2014).
- (5) T. Yanai *et al.*, *Journal of the Korean Physical Society*, **62**, No.12, 1966(2013).

# 鉄基薄膜における異常ネルンスト効果

佐知嵩之, 釘宮由充, 栗巣普揮, 赤井光治, 山本節夫  
(山口大)

Anomalous Nernst effect in Fe-based thin films

T. Sachi, Y. Kugimiya, H. Kurisu, K. Akai and S. Yamamoto  
(Yamaguchi Univ.)

## はじめに

環境負荷の小さい熱電発電技術が注目されている。異常ネルンスト効果を用いた熱電発電は、ゼーベック効果やスピンゼーベック効果を利用したものとは比べて、磁化方向で電界の向きを制御可能であるために単一の磁性材料でも電圧増大が可能である点や、電極層を必要としない単純な構造であることから低コストで量産性に優れている点などの利点がある。<sup>1)</sup> そこで本研究では、Fe をベースとした薄膜の異常ネルンスト効果による熱電発電について検討した。

## 実験方法

RF マグネトロンスパッタ装置を用いて、Si 基板に Fe 薄膜及び Fe-Al 薄膜、センダスト薄膜(Fe-9.5%Si-5.5%Al)を膜厚 100 [nm]ほど堆積した。電気抵抗率、磁化ヒステリシス、熱電変換による起電力の測定はそれぞれ四探針法、振動試料型磁力計、熱電変換特性測定装置を用いた。起電力測定においては磁性薄膜の上部と基板の下部との間に 10[K]の温度差を付けて測定を行った。

## 実験結果・考察

Fig.1 に、鉄基薄膜における異常ネルンスト電圧 ( $E_{ANE}$ ) の印加磁場依存性を示す。 $E_{ANE}$  は純鉄の薄膜では非常に小さかったが、Al を添加することで増大した。センダスト薄膜では特に大きな起電力が得られた。Fig.2 に、Fe-Al 薄膜の飽和磁化 ( $M_S$ ) と電気抵抗率 ( $\rho$ ) の Al 含有量依存性を示す。Al の含有量が増加するほど飽和磁化は小さくなり、電気抵抗率は増加した。強磁性体原子の Fe 格子中に非磁性原子である Al が置換されることから飽和磁化の減少は説明できる。<sup>2)</sup> また、電気抵抗率が増加するのは合金化による自由電子の散乱が顕著になったためであると推測される。Fig.3 に、異常ネルンスト電圧  $E_{ANE}$  の Al 含有量依存性を示す。 $M_S$  及び  $\rho$  の値がともにほどほどに大きい値となると、すなわち Al 含有量が 20 %付近で  $E_{ANE}$  が最大値になることがわかった。つまり  $E_{ANE}$  は飽和磁化と電気抵抗率の値に影響される。

## まとめ

Fe 薄膜ではわずかな起電力しか得られなかったが、センダスト薄膜では大きな起電力が得られた。 $E_{ANE}$  の増加は Fe に Al を添加することによって、電気抵抗率  $\rho$  の増加に起因するものであり、最適な Al 含有量が存在することが分かった。

## 参考文献

- 1) Y. Sakuraba, K. Hasegawa, M. Mizuguchi, T. Kubota, S. Mizukami, T. Miyazaki, K. Takanashi, "Anomalous Nernst Effect in L1<sub>0</sub>-FePt/MnGa Thermopiles for New Thermoelectric Applications," *Applied Physics Express*, **6** (2013).
- 2) 森田真英, 松岡範佳, 村松幸之助, 竹内光明, 村松義人, "Fe-Al 合金薄膜の磁歪特性," 日本金属学会誌, **Vol.70**, No.8, pp.622-625 (2006).

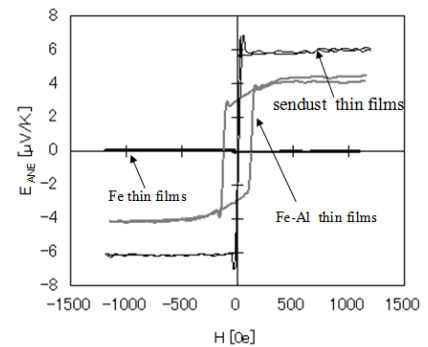


Fig.1 Magnetic field  $H$  dependence of anomalous Nernst voltage  $E_{ANE}$  in Fe-based thin films.

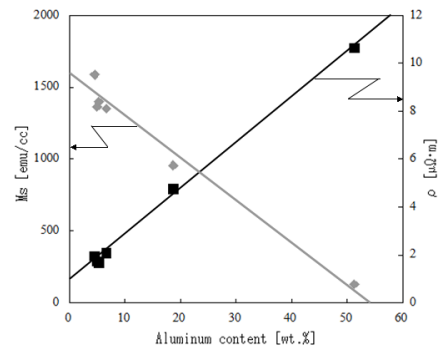


Fig.2 Aluminum content dependence of saturation magnetization  $M_S$  and electrical resistivity  $\rho$  for Fe-Al thin films.

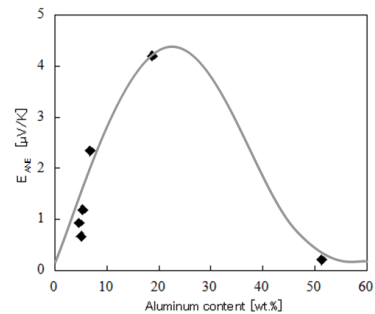


Fig.3 Aluminum content dependence of anomalous Nernst voltage  $E_{ANE}$  in Fe-Al thin films.