

単分散 PMMA 粒子をテンプレートに用いた二次元周期構造を有する球殻状薄膜の作製

森宏徳、*篠崎和夫、坂元尚紀、鈴木久男、脇谷尚樹
(静岡大、*東工大)

Preparation of two-dimensional closed-packed shell structure of thin film formed using PMMA particles as a template

Hironori Mori, *Kazuo Shinozaki, Naonori Sakamoto, Hisao Suzuki, Naoki Wakiya
(Shizuoka Univ, *Tokyo Tech.)

はじめに

2次元周期構造を有する薄膜には種々の新しい応用展開が期待されている。我々は2次元に最密充填させた高分子球をテンプレートに用いることにより、半球の球殻状薄膜が配列した構造を作製することに成功している。この構造では、薄膜は基板からの拘束が小さいため、自立膜のような薄膜の特性発現も期待される。本研究では電気磁気効果に着目し、2次元球殻構造を有する強誘電体と強磁性体のマルチフェロイック積層薄膜の作製を目的とした。

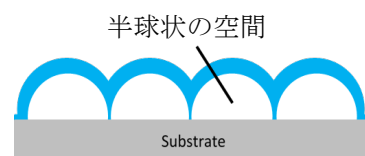


図1 球殻状薄膜の模式図

実験方法

下部電極として LaNiO_3 (LNO)、強誘電体として $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT)、強磁性体及び上部電極として Terfenol-D を用いた二次元周期構造を有する球殻状薄膜を PLD 法で作製した。まず、水とトルエンの混合溶液に平均粒径 $10\ \mu\text{m}$ の PMMA を溶かしたコロイド溶液を、基板処理を施し親水性にした Si 基板にスピコート法で基板の上にテンプレートを作製した。このテンプレート付き基板に室温で LNO を成膜し、成膜後に基板を 600°C でアニールを行った。続いて、基板温度を 500°C にして PZT を、室温で Terfenol-D を成膜した。Terfenol-D は、PLD チャンバー内でターゲットに対し垂直になるよう設置して成膜することで、電極の孤立化を図った。

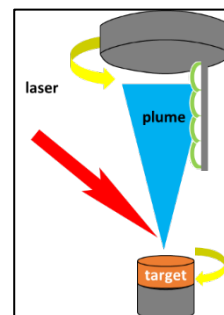


図2 Terfenol-D 薄膜の作製方法

実験結果

作製した試料の表面 SEM 写真および EDS による元素分析の結果を図3に示す。LNO 由来の La と PZT 由来の Ti はそれぞれの球殻の全体から検出されているのに対し、Terfenol-D 由来の Fe はそれぞれの球殻の左半分から多く検出されていることがわかる。以上の結果から、上部電極が孤立した目的のマルチフェロイック薄膜が作製でき

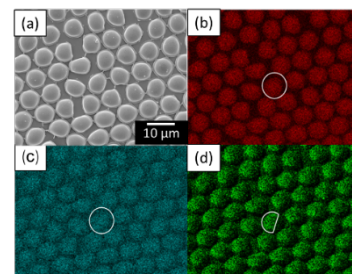


図3 作製した試料の(a)SEM 写真、EDS による面分析 (b)La, (c)Ti, (d)Fe

ていることが示唆された。また、Si 基板上に PLD 法で直接成膜した Terfenol-D 薄膜の VSM 測定結果では、強磁性を示したため、今回作製した薄膜の Terfenol-D 薄膜も強磁性を示すと考えられる。

PEN 有機膜上の多結晶・アモルファス Co、Fe 磁性薄膜

海住英生、阿部太郎、石丸学*、久保耕司**、西井準治
(北大電子研、*九工大、**帝人デュポンフィルム(株))

Polycrystalline and amorphous Co and Fe magnetic thin films on PEN organic substrates

H. Kaiju, T. Abe, M. Ishimaru*, K. Kubo** and J. Nishii

(Hokkaido Univ. RIES, *Kyushu Inst. Technology, **Teijin DuPont Films Japan Limited)

はじめに

ポリエチレンナフタレート (PEN) 有機膜上に Ni、Ni₇₅Fe₂₅ 磁性薄膜を蒸着すると、Ni、Fe 原子が PEN 内に潜り込まず、明瞭な界面、及び、平坦な表面が形成される [1]。これにより、異方性磁気抵抗 (AMR) 効果や磁気光学カー効果 (MOKE) が観測される [2, 3]。本研究では、PEN 有機膜上の Co、Fe 磁性薄膜に注目し、その表面・内部構造および磁気特性を調べることを目的とした。

実験方法

PEN 有機膜 (帝人デュポンフィルム社製 TEONEX Q65、長さ 10 mm、幅 2 mm、膜厚 25 μm) 上の Co、Fe 磁性薄膜の作製には抵抗加熱式磁場中真空蒸着装置を用いた。蒸着パワーは 250-450 W、蒸着時の圧力は $\sim 10^{-3}\text{Pa}$ 、蒸着膜厚レートは 1.5-2.5 nm/min とした。誘導磁気異方性を付与するための面内磁場は 360 Oe とした。表面状態観察には原子間力顕微鏡 (AFM) を用いた。内部構造解析には透過型電子顕微鏡 (TEM)、電子線回折を用い、断面 TEM 試料の作製には Ar イオンミリングを用いた。このとき、電子ビームによる試料の温度上昇を抑えるため低温ステージを用いた。磁気特性評価には集光型面内 MOKE 法を用いた。最大印加磁場は 1 kOe、面内印加磁場回転角は 0-90°、観測スポットサイズ径は 3 μm 、測定温度は室温とした。

実験結果

図 1 に Fe/PEN における保磁力の Fe 膜厚依存性を示す。Fe 膜厚が薄くなるに従い、保磁力が低下し、7 nm 以下では保磁力が消失する。7 nm 以下での保磁力消失は Fe 薄膜のアモルファス化、及び、ナノ結晶化に起因することが断面 TEM 観察と電子線回折の結果から明らかになった。一方で、図 2 に示すように、Co/PEN では、7 nm 以下の Co 膜厚においても保磁力は消失せず、むしろ、極大値を示すことがわかった。これは、Co 薄膜の多結晶化、及び、誘導磁気異方性と形状磁気異方性の競合により説明できることが構造・磁気異方性解析により明らかになった。

参考文献

- [1] H. Kaiju *et al.*, Appl. Surf. Sci. **255**, 3706 (2009). [2] H. Kaiju *et al.*, IEEE Trans. Magn. **46**, 1356 (2010).
[3] H. Kaiju *et al.*, J. Appl. Phys. **111**, 07C104 (2012).

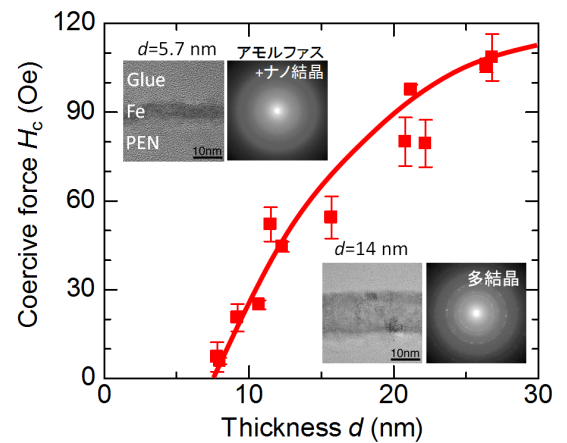


図 1: Fe/PEN における保磁力の Fe 膜厚依存性。内挿図は断面 TEM 像と電子線回折の結果。

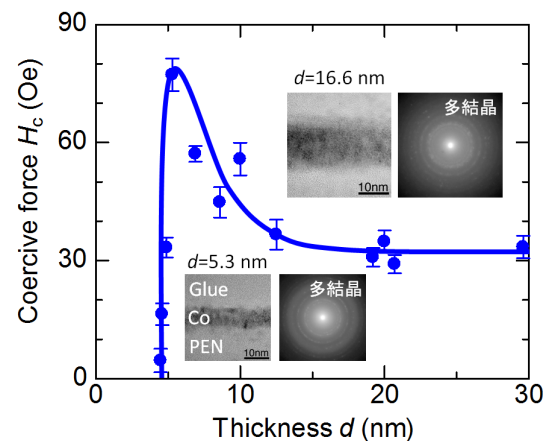


図 2: Co/PEN における保磁力の Co 膜厚依存性。内挿図は断面 TEM 像と電子線回折の結果。

超音速フリージェット PVD による酸化鉄膜の形成

安部史也, 湯本敦史, 政広泰*, 大越慎一**, 生井飛鳥**, 吉清まりえ**, 山本剛久***
(芝浦工大, *TANAKA ホールディングス(株), **東大院, ***名大院)

Preparation of iron oxide films deposited by Supersonic Free-Jet PVD

F. Abe, A. Yumoto, Y. Masahiro*, S. Ohkoshi**, A. Namai**, M. Yoshikiyo**, T. Yamamoto***
(Shibaura Inst. of Tech., *TANAKA HOLDINGS Co., Ltd., **Univ. of Tokyo, ***Nagoya Univ.)

緒言

Fe_2O_3 は, α 相, β 相, γ 相, ε 相などが存在し, 各相において種々の磁気特性を示す. ε 相 (斜方晶, 空間群 $\text{Pna}2_1$) は, 金属酸化物中で最大の保磁力を有する材料であることが知られており¹⁾, 貴金属及び希土類元素を含まない永久磁石として注目されている. しかし, 既存の薄膜技術において酸化鉄の結晶構造を制御することは困難であり, ε 相を含む酸化鉄膜の成膜に関する研究報告例は少ない. 超音速フリージェット PVD は, 生成直後の活性なナノ粒子を超音速ガス流で加速させ, 基板にナノ粒子を堆積させることにより膜形成する新しい原理による成膜方法である. 本研究は, ε 相を含む焼結酸化鉄を原料に用い, 超音速フリージェット PVD により酸化鉄膜の形成を試み, 成膜条件が及ぼす磁気特性への影響を評価することを目的とする.

実験方法

超音速フリージェット PVD (Supersonic Free-Jet PVD; SFJ-PVD)

Fig.1 に SFJ-PVD 装置の概略図を示す. 本装置は, 膜形成室 (Fig.1 上のチャンバ), ナノ粒子生成室 (Fig.1 下のチャンバ) 及び真空排気系より構成されており, 両チャンバは搬送管で連結し, 搬送管の先端には超音速ノズルを装着している. 真空排気系により両チャンバを真空状態にした後, ナノ粒子生成室に He ガスを導入し, 真空排気している膜形成室との間の差圧によりガス流を生起させる. ナノ粒子生成室に設置した膜原料ターゲットに Nd:YAG パルスレーザー (波長 $\lambda=532\text{nm}$) を照射・アブレーションすることによりナノ粒子を生成させる. 生成されたナノ粒子は, ガス流によって膜形成室まで搬送し, 超音速ノズルを通過することで加速され, 膜形成室に設置した基板に衝突・堆積をして成膜が行われる.

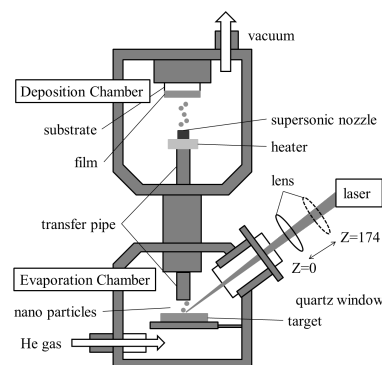


Fig.1 Schematic diagram of SFJ-PVD apparatus.

実験条件

成膜には, 基板に $\phi 5\text{mm}$ 板厚 1mm の無酸素銅 (C1020) を用い, ターゲットには, 逆ミセル法-ゾルゲル法により形成させたシリカが被覆された Fe_2O_3 微粉末 (ε 相 77%・ α 相 23%程度) と, シリカが被覆されていない Fe_2O_3 微粉末 (ε 相 78%・ α 相 22%程度) を焼結した 2 種類を膜原料として用いた. 本実験では, 成膜条件としてナノ粒子生成室圧力, レーザー出力, フルエンスなど各成膜因子が膜特性に与える影響を評価検討した (成膜パラメータの詳細は講演時に説明). 成膜した皮膜の磁気特性は, SQUID により評価した.

結果

Fig.2 に成膜させた膜表面の写真を示す. 表面が均一な膜の成膜に成功した. また, 成膜した皮膜の残留磁化及び保磁力には, ターゲットへのレーザー照射面積が最も重要な因子の一つであることを明らかとした. 本実験において最も高い保磁力 (3.5kOe) を示した皮膜はフルエンス 32 J/cm^2 で成膜した試料であった.

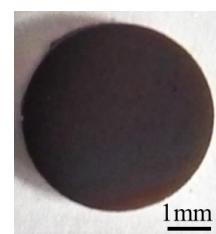


Fig.2 Surface photograph of iron oxide film.

参考文献

- 1) A. Namai, et.al. : NATURE COMMUNICATIONS (DOI: 10.1038/ncomms2038) , pp.1-6(2012).

イオン照射による MnGa 膜の非磁性化と非磁性層厚の制御

大島大輝, 加藤剛志, 高橋茂樹*, 園部義明*, 岩田聡, 綱島滋**
(名大, *サムスン日本研究所, **名産研)

Creation of non-magnetic layer and control of its layer thickness by ion irradiation on MnGa films

D. Oshima, T. Kato, S. Takahashi*, Y. Sonobe*, S. Iwata, S. Tsunashima**
(Nagoya Univ., *Samsung R&D Institute Japan, **NISRI)

はじめに

我々はこれまでに, $L1_0$ 規則相の MnGa に対しイオン照射することにより, MnGa が A1 不規則相へと遷移し非磁性化すること, また, その性質を利用してビットパターン媒体 (BPM) が作製できることを示してきた¹⁾. 本研究では, イオン照射により MnGa 膜を表層から所望の深さまで非磁性化する手法について検討したので報告する.

実験方法

単結晶 MgO (001) 基板の上に RF マグネトロンスパッタにより Cr (2 nm) / MnGa (15 nm) / Cr (20 nm) / MgO sub. の膜構成で成膜した. 全ての層は基板温度 100 °C 以下で成膜し, Cr 下地層と MnGa 層の成膜後にはそれぞれ 600 °C で 60 min, 400 °C で 30 min のポストアニールを行った. 作製した膜に対し, イオン注入装置を用い, Kr^+ イオン照射を行った. 照射エネルギーは 5, 10, 30 keV とし, 照射量は 30 keV の場合には 1×10^{14} ions/cm², 5, 10 keV の場合には 3×10^{14} ions/cm² とした. 照射角度を膜面垂直方向に対し, 0° から 70° 傾けて照射することにより, 非磁性化する厚さを変化させた. 照射前後の磁気特性は, 交番磁界勾配型磁力計により測定した.

実験結果

Fig. 1 に照射前および 5 keV の Kr^+ イオンを膜面垂直方向から 60° 傾けて 3×10^{14} ions/cm² 照射した後の膜面垂直方向の磁化曲線を示す. 照射前の磁化曲線が典型的な垂直磁化膜の磁化曲線となっているのに対し, 照射後の磁化曲線は飽和磁化のみが低下し, 磁化曲線の形状や保磁力にはほとんど変化が見られない. このことから, 表面からある程度の深さ分のみが非磁性化されており, また, その非磁性化された層と強磁性を保持している層は非常にシャープに分離していると予想される. そこで, 飽和磁化の低下分から, 非磁性化された層の層厚を見積もった.

Fig. 2 に照射角度と非磁性化された層の層厚の関係を示す. 垂直入射の場合には, イオンのエネルギーが 30 keV のときに 1×10^{14} ions/cm² の照射で膜全体が非磁性化している. イオンエネルギーが低くなるにつれてイオンの膜中への侵入長が減少するため, 非磁性化された層の層厚が薄くなっている. また, エネルギー一定で, 照射角度を大きくすると, イオンが膜面に対し浅い角度で入射するようになるために, 非磁性化される層の厚さが薄くなっている. Fig. 2 から, 照射エネルギーおよび照射角度を適切に選ぶことで非磁性化させる層の厚さを自由に選ぶことが可能であることがわかる. さらに, その層厚は 1 nm レベルで制御できることを示唆している.

謝辞

本研究は Samsung Global MRAM Innovation Program の支援により行われた.

参考文献

- 1) D. Oshima et. al., IEEE Trans. Magn., vol. 49, 3608 (2013)

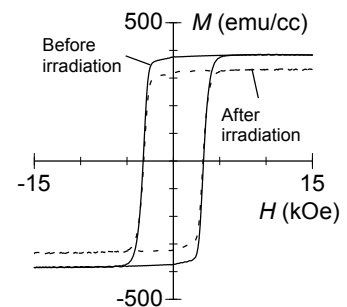


Fig. 1 Out-of-plane M - H loops of MnGa film before and after the 5 keV ion irradiation along 60° from film normal.

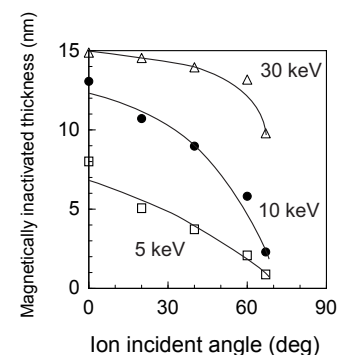


Fig. 2 Ion incident angle dependences of non-magnetic layer thicknesses on MnGa films.

高エネルギーレーザー密度下で作製した Nd-Fe-B 系ナノコンポジット磁石膜

藤山 賢二* 柳井 武志 中野 正基 福永 博俊 (長崎大学)

Nd-Fe-B nano-composite film magnets prepared by high laser energy density

Kenji Fujiyama*, Takeshi Yanai, Masaki Nakano, Hirotohi Fukunaga (Nagasaki University)

はじめに 「薄手永久磁石の特性向上」はモータの小型化・高性能化に貢献するものであり、更なる進展が期待される⁽¹⁾⁽²⁾。そういう中、我々は、「高トルクを有するシリンダ型小型モータ」を一つの応用例として、PLD(Pulsed Laser Deposition)法を用い、保磁力 400 kA/m 程度、残留磁化 0.9 T 程度、 $(BH)_{\max}$ 90 kJ/m³ の磁気特性を目標値として等方性 Nd-Fe-B/ α -Fe 系ナノコンポジット厚膜磁石の作製を試みてきた。その結果、ターゲット表面に照射するレーザーのビーム径を 1 mm 以下に絞り、エネルギー密度として 10 J/cm² 以上の著しく大きな条件下で成膜した際、化学量論組成に対し Nd-rich ターゲットを用いたにもかかわらず、Nd-poor となるナノコンポジット組成の試料が得られ、熱処理後、残留磁化 1.0 T、 $(BH)_{\max}$ 100 kJ/m³ 程度の値を達成した⁽³⁾。本研究では、上述した試料に関し、成膜時間の増加による成膜メカニズムの変化を検討するとともに、Nd 含有量を制御し、 $(BH)_{\max}$ の向上も試みた。

実験方法 約 6.5 rpm で回転させた Nd_xFe₁₄B (x=2.4~2.6)合金ターゲットに、波長 355 nm の Nd:YAG レーザを照射し成膜する PLD (Pulsed Laser Deposition)法を用い、Nd-Fe-B 系磁石膜を作製した。具体的には、ターゲット-Ta 基板間距離を 10-12 mm とし、レーザーパワー4 W 固定、エネルギー密度 10 J/cm² 以上、成膜時間 30 ~ 180 min の条件を用い成膜した。成膜直後の試料は非晶質であるため、熱処理時間 1.8 s 程度の極短時間熱処理を施した後、印加磁界 7 T のパルス着磁を行い、最大印加磁界 2.5 T のもと VSM で磁気特性を評価した。組成は SEM-EDX で Nd と Fe の含有量を測定した。

実験結果 Fig.1 は、成膜時間 60 min. (膜厚: 15 μ m) ならびに 180 min (膜厚: 65 μ m) 後の試料の表面形態である。長時間の連続した成膜に伴い、「ターゲット表面のエロージョンの進行⁽⁴⁾」や「ターゲット温度の上昇⁽⁴⁾」が、「ドロプレットの爆発的な増加をもたらし、「ドロプレットの量やサイズの著しい増加」が生じた様子が了解される。成膜時間 120 min.までは、 $(BH)_{\max}$ 100 kJ/m³ 程度の値を保持したものの、180 min.に達するとその値が急激に低下した。上記のドロプレットの爆発的な増加は、試料の組成を化学量論組成に対し Nd リッチ側にシフトさせるとともに、試料内に空隙をもたらし、磁気特性の劣化を招いたものと考えられる。そこで、成膜時間を 60 min.に固定し、ターゲットの組成を変化させながら、様々な Nd 含有量の試料を作製し $(BH)_{\max}$ を評価した。結果を Fig. 2 に示す。Nd 含有量を増加するにつれ $(BH)_{\max}$ は増加し、11.5 at.%で最大 130 kJ/m³ 程度に達することを確認した。発表時には微細構造観察結果も併せて報告する予定である。

参考文献

- (1) M. Uehara et al., *IEEE Trans. Magn.*, vol. 41, No.10,3838(2005).
- (2) N. M. Dempsey et al., *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, 092509(2007).
- (3) 本村ら: 電気学会マグネティクス研究会資料, MAG-12-072(2012).
- (4) レーザアブレーションとその産業応用調査専門委員会, 「レーザーアブレーションとその応用」(電気学会編)(1911).

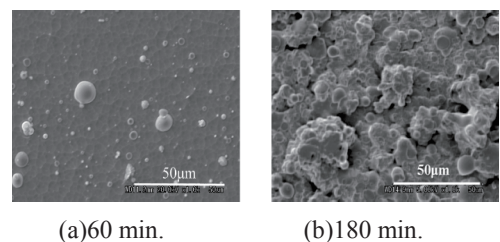


Fig.1 Surface morphology of samples Prepared by using different deposition time.

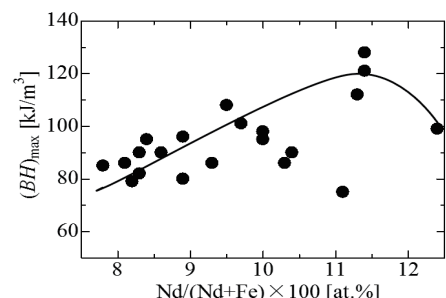


Fig.2 $(BH)_{\max}$ as a function of Nd contents.

Co(11 $\bar{2}$ 0)_{hcp} および Fe-Co(100)_{bcc} 下地層上に形成した エピタキシャル SmCo₅ 合金薄膜の構造と磁気特性

大竹充・堀田裕介・鈴木中・山田真・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 SmCo₅ Alloy Epitaxial Thin Films
Formed on Co(11 $\bar{2}$ 0)_{hcp} and Fe-Co(100)_{bcc} Underlayers

Mitsuru Ohtake, Yusuke Hotta, Ataru Suzuki, Makoto Yamada, Masaaki Futamoto,
Fumiyoshi Kirino*, and Nobuyuki Inaba**
(Chuo Univ., *Tokyo Univ. Arts, **Yamagata Univ.)

はじめに SmCo₅ 規則合金は 10⁸ erg/cm³ オーダーの高い一軸磁気異方性エネルギーと 700 °C 程度の高いキュリー温度を持つ。そのため、膜面内に磁化容易軸を持つ SmCo₅ 層と高い飽和磁化を持つ磁性層を積層させた膜は異方性ナノコンポジット磁石の基礎検討に用いられている^{1,2)}。しかしながら、薄膜の場合、SmCo₅ 相と類似した六方晶構造を持つ Sm₂Co₇ 相などが混在する場合は報告されている³⁾。六方晶系 Sm-Co 相の格子間隔は互いに類似しているため、面内もしくは面外の面間隔を測定する X 線回折 (2 θ / ω , 2 θ / ϕ スキャン XRD) では識別が容易でない。このような結晶構造解析には逆格子マップ測定が有効である⁴⁾。本研究では、膜形成中の逆格子マップ測定が可能である反射高速電子回折 (RHEED) 機構付きの MBE 装置を用いることにより、Co(11 $\bar{2}$ 0)_{hcp} もしくは Fe₆₅Co₃₅(211)_{bcc} 下地層上に Sm₁₇Co₈₃ (at. %) 膜を形成し、構造と磁気特性を調べた。

実験方法 MgO(100)単結晶基板の上に 20 nm 厚の Co(11 $\bar{2}$ 0)_{hcp} および Fe₆₅Co₃₅(100)_{bcc} 下地層をヘテロエピタキシャル成長させた。そして、これらの下地層上に 20 nm 厚の Sm₁₇Co₈₃ 膜を形成した。膜形成時の基板温度は 500 °C とした。構造評価には RHEED, XRD, 磁気特性評価には VSM, SQUID 磁力計を用いた。

実験結果 Fig. 1(a)–(b)に Co および Fe-Co 下地層上に形成した Sm-Co 膜に対して観察を行った RHEED パターンを示す。鮮明な回折パターンが観察されており、エピタキシャル Sm-Co 膜が得られていることが分かる。Fig. 1(c)–(f)に R₂T₁₇, RT₅, R₂T₇, RT₃ 構造の Sm-Co(11 $\bar{2}$ 0)双結晶に対して回折パターンのシミュレーションを行った結果を示す⁴⁾。観察された RHEED パターンは、いずれも、RT₅ 構造の場合のシミュレーション結果 (Fig. 1(d)) と一致している。したがって、RT₅ 構造を持つ Sm-Co 膜が Sm-Co(11 $\bar{2}$ 0)[0001]_{RT₅} + (11 $\bar{2}$ 0)[1 $\bar{1}$ 00]_{RT₅} || Co(11 $\bar{2}$ 0)[0001]_{hcp} + (11 $\bar{2}$ 0)[1 $\bar{1}$ 00]_{hcp}, Fe-Co(100)[011]_{bcc} || MgO(100)[001] の方位関係で形成されており、c 軸が膜面内において直交した関係を持つ双結晶から構成されていることが分かった。Fig. 1(g)に Co 下地層上に形成した Sm-Co 膜の磁化曲線を示す。膜面内において双結晶の互いの c 軸から 45° 回転した方向 (MgO[011]) に磁界を印加した際、より大きな飽和磁界が観察されている。

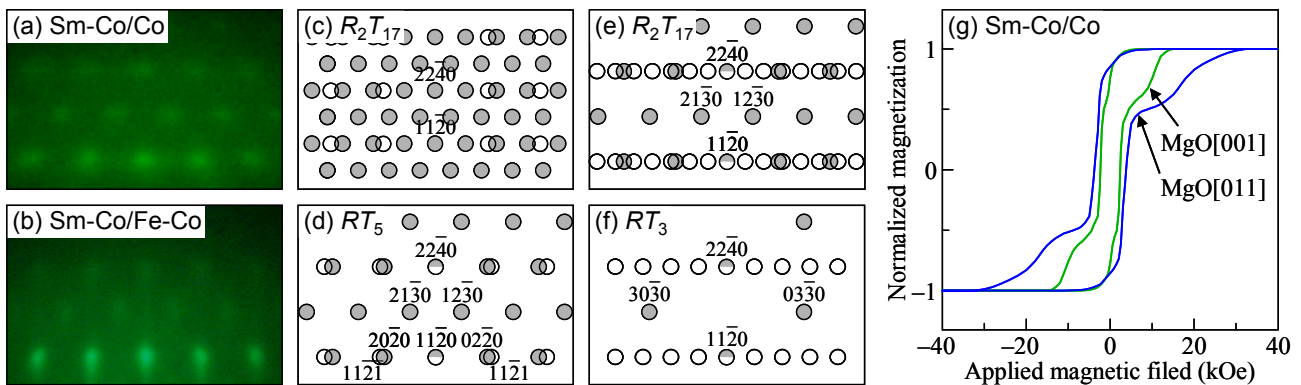


Fig. 1 [(a), (b)] RHEED patterns observed for Sm-Co films deposited on (a) Co(11 $\bar{2}$ 0)_{hcp} and (b) Fe-Co(100)_{bcc} underlayers. (c)–(f) Schematic diagrams of diffraction patterns simulated for Sm-Co(11 $\bar{2}$ 0) bi-crystals with (c) R₂T₁₇, (d) RT₅, (e) R₂T₇, and (f) RT₃ structures. (g) Magnetization curves measured for the Sm-Co film deposited on Co underlayer.

謝辞 SQUID 磁力計による磁化曲線測定では中央大学物理学科の佐藤博彦教授のご協力を頂きました。

- 参考文献**
- 1) J. Zhang, Y. K. Takahashi, R. Gopalan, and K. Hono: *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 122509 (2005).
 - 2) V. Neu, S. Sawatzki, M. Kopte, Ch. Mickel, and L. Schultz: *IEEE Trans. Magn.*, **48**, 3599 (2012).
 - 3) M. Benaissa, K. M. Krishnan, E. E. Fullerton, and J. S. Jiang: *IEEE Trans. Magn.*, **34**, 1204 (1998).
 - 4) M. Ohtake and M. Futamoto: IcAUMS 2014, A5-28, Haikou, China, 31 October 2014.

極薄 CoPt 垂直磁気異方性膜における磁区サイズの 磁場印加方向依存性

原竜大, 早川研人, 河村春樹, 杉田龍二
(茨城大)

Dependence of magnetic domain size of ultra-thin CoPt perpendicular magnetic anisotropy films
on applied magnetic field direction

R. Hara, K. Hayakawa, H. Kawamura and R. Sugita
(Ibaraki Univ.)

はじめに

CoPt 基薄膜は高い垂直磁気異方性と飽和磁化を有するため、磁気記録媒体等の磁気デバイス用薄膜として研究されている^{1), 2)}。CoPt 垂直磁気異方性薄膜の磁気特性及び磁区構造については多くの研究がなされているが、10 nm 以下の極薄膜における磁区サイズの磁場印加方向依存性についてはこれまでほとんど議論されていない。そこで本研究では、極薄 CoPt 垂直磁気異方性膜を膜面垂直方向及び面内方向に消磁し、その磁区サイズの消磁磁場印加方向依存性を明らかにする。

実験方法

試料の構造は Pt (2 nm) / Co₇₀Pt₃₀ (3~10 nm) / Ru (20 nm) / Pt (100 nm) / Glass substrate であり、RF マグネトロンスパッタリング装置を用いて基板加熱を行わずに作製した。成膜時の Ar ガス圧は 2×10^{-3} Torr とした。作製した試料を膜面垂直方向及び面内方向に磁場を印加することより AC 消磁し (それぞれ垂直消磁及び面内消磁と称する)、磁区構造を磁気力顕微鏡 (MFM) を用いて観察した。

実験結果

垂直消磁あるいは面内消磁した膜厚 3, 5, 7 及び 10 nm の CoPt 垂直磁気異方性膜の MFM 像を Fig. 1 に示す。また、Fig. 1 より求めた平均磁区サイズを Fig. 2 に示す。Figs. 1, 2 より、膜厚 3 nm の膜の磁区サイズは、垂直消磁の場合、約 400 nm であるが、面内消磁の場合は約 200 nm であり垂直消磁の約 1/2 になっていることがわかる。いずれの消磁方向で消磁した場合も、膜厚の増加に伴い磁区サイズは減少している。また、5 及び 7 nm の膜における面内消磁の磁区サイズは 3 nm の膜と同様に、垂直消磁よりも小さいが、膜厚が 10 nm になるとほぼ同じサイズの約 70 nm になっている。このような磁区サイズの消磁磁場印加方向依存性及び膜厚依存性の理由は次のように考えられる。垂直消磁の際には、垂直異方性磁場 H_k が高く核生成磁場 H_n が大きいために反転磁区の核が発生しにくい。一方、面内消磁の場合、面内方向を向いた磁化は、印加磁場が低下すると面内方向は不安定な状態にあるため、hcp c 軸が垂直方向からわずかに傾いていると上向きあるいは下向きに回転しやすい。それゆえ、面内消磁は垂直消磁に比べて磁区が多く発生する、すなわち磁区が小さくなるものと考えられる。

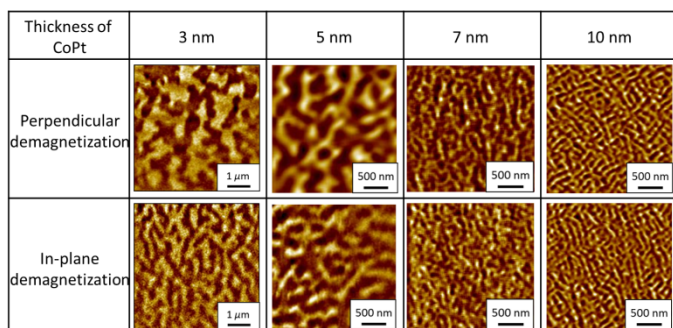


Fig. 1 MFM images of perpendicularly and in-plane demagnetized CoPt films with thickness of 3, 5, 7 and 10 nm.

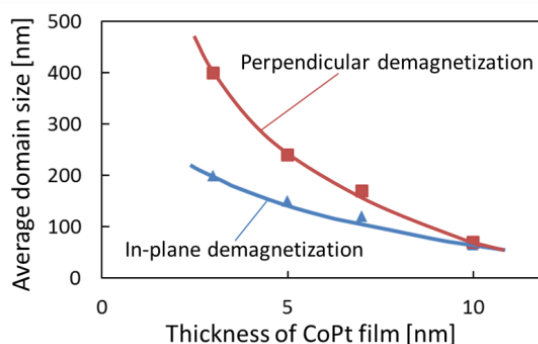


Fig. 2 Dependence of domain size on CoPt film thickness.

参考文献

- [1] B. Varghese, S. N. Piramaanayagam, W. K. Lee, and H. K. Tan: *IEEE Trans. Magn.*, **50**, 3201606 (2014).
- [2] Y. Yang, J. S. Chen, and G. M. Chow: *J. Appl. Phys.*, **109**, 07B744 (2011).

高配向 Nd-Fe-B 薄膜の作製

東 佑, 岡本 聡, 菊池 伸明, 北上 修
(東北大学)

Fabrication of highly-oriented Nd-Fe-B thin films
Y. Azuma, S. Okamoto, N. Kikuchi, O. Kitakami
(Tohoku University)

1. はじめに

省資源, 省エネルギーの観点から Nd-Fe-B 磁石の高性能化が強く求められている. 高性能化に向けた課題がいくつかある中で, 高保磁力化は重要課題の一つである. Nd-Fe-B 磁石の高保磁力化を実現するためには, 磁化反転機構の理解が不可欠であり, 薄膜を用いたモデル実験が多く報告されている. さらに詳細な議論のためには, 結晶配向性, 粒子サイズ・形状等の制御された良質な薄膜試料が不可欠である. 本研究では, 下地材料や組成, 基板温度について検討を行い, 高品質な Nd-Fe-B 薄膜の作製を試みた.

2. 実験方法

マグネトロンスパッタ法により, 熱酸化膜 Si 基板上に W or Mo(30 nm)/Nd(0.25 nm)/Nd-Fe-B(50 nm)/W or Mo(5 nm)の積層構造を作製した. 下地層を室温で成膜した後, 基板温度 T_{sub} を 500~700 °C として Nd 層, Nd-Fe-B 層, キャップ層を成膜した. Nd-Fe-B 層は Nd, Fe, B の 3 元同時スパッタにより形成し, 各元素の堆積速度を制御することにより設計組成 $\text{Nd}_{13}\text{Fe}_{79}\text{B}_8$ に調整した. 試料の結晶構造は X 線回折(XRD), 磁気特性を振動試料型磁力計(VSM), 試料表面観察は原子間力顕微鏡(AFM)を用いてそれぞれ評価した.

3. 実験結果

まず W 下地の結果について述べる. Fig. 1 に XRD プロファイルの基板温度 T_{sub} 依存性を示す. $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相からの回折は, すべての T_{sub} において 001 が最も強く, (001)配向している様子が確認できる. 001 以外には弱い 214 と 105 が観測された. 中でも $T_{\text{sub}} = 600$ °C においては 214 と 105 の回折ピークはほぼ消失しており, 強い(001)配向が実現されている. Fig. 2 に $T_{\text{sub}} = 600$ °C で成膜した試料の AFM 像を示す. W 下地では T_{sub} 上昇に伴い, 粒子は 200 nm 程度の島状構造から, c 面からなる 1 μm 程度のテラス状粒子へと移行することが分かった. 一方, Mo 下地の場合, XRD プロファイルは W 下地の場合とほぼ同様であったが, 粒状形状は T_{sub} を変化させても島状構造のままであった.

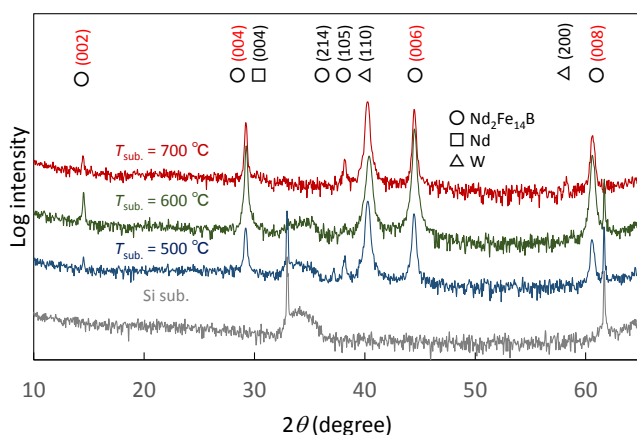


Fig. 1 XRD profiles of Nd-Fe-B thin films grown on W underlayer.

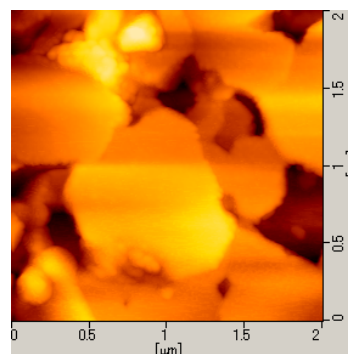


Fig. 2 AFM image of Nd-Fe-B film grown on W underlayer at 600 °C

参考文献

S. Sugimoto, J. Phys. D : Appl. Phys. **44**, 064002 (2011).

$L1_0$ 規則合金と $3d$ 遷移金属の磁性エピタキシャル二層膜の形成

落合亮真・中村将大・野口陽平・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)

Preparation of Epitaxial Magnetic Bi-layer Films Consisting of $L1_0$ Ordered Alloy and $3d$ Transition Metal
Ryoma Ochiai, Masahiro Nakamura, Youhei Noguchi, Mitsuru Ohtake,
Masaaki Futamoto, Fumiyoshi Kirino*, and Nobuyuki Inaba**
(Chuo Univ., *Tokyo Univ. Arts, **Yamagata Univ.)

はじめに 硬磁性と軟磁性材料からなる積層膜は異方性ナノコンポジット磁石構造の基礎検討や薄膜磁石としてマイクロモータやMEMS 応用に向けて研究されている。硬磁性材料として、専ら SmCo_5 や $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ などの希土類系合金材料が検討されているが、膜応用の場合、 $L1_0$ 型構造を持つ FePd や FePt 合金なども候補となる。しかしながら、 $L1_0$ 規則合金を用いた形成報告例は殆ど無い^{1,3)}。本研究では、 $L1_0$ 規則合金を用いた積層膜の可能性を検討することを目的に、結晶方位の異なる MgO 単結晶基板上に硬磁性 $L1_0$ の FePd , FePt と高 M_s を持つ Fe , Co からなる二層膜を形成し、構造と磁気特性を調べた。

実験方法 膜形成には UHV-RF マグネトロンスパッタ装置を使用し、基板には (001), (011), (111) 方位の MgO 単結晶を用いた。基板上に FePd , FePt (20 nm)/ Fe , Co (20 nm) の順で積層した二層膜、および、積層順を逆にした二層膜を 200°C の基板温度で形成した。そして、すべての膜がエピタキシャル成長していることを RHEED 観察により確認した。製膜後、 $A2$ 不規則構造の FePd および FePt 層を $L1_0$ 相に規則化させるために 600°C で熱処理を施した。構造解析には RHEED, XRD, AFM, 磁気特性評価には VSM を用いた。

実験結果 Fig. 1(a)–(b)に FePd/Fe/MgO(001) と Fe/FePd/MgO(001) 試料で測定した面外および面内 XRD パターンを示す。面外パターンでは FePd(001) 超格子反射、 FePd(002) 基本反射、 Fe(002) 反射が観察されている。一方、面内 XRD パターンでは FePd(200) 基本反射と Fe(110) 反射は観察されているが、 $L1_0$ - FePd 結晶からの超格子反射は認められない。従って、いずれの試料とも、 FePd 層は c 軸が面直に向いた $L1_0(001)$ 結晶から構成されていることが分かる。RHEED および XRD 解析から決定したエピタキシャル方位関係は $\text{FePd(001)}[100]_{L1_0} \parallel \text{Fe(001)}[110] \parallel \text{MgO(001)}[100]$ である。Fig. 1(c)–(f)に MgO(011) および (111) 基板上に形成した二層膜の XRD パターンを示す。 MgO(011) 基板上に形成した膜に対しては面外 FePd(022) と面内 FePd(200) 基本反射、 MgO(111) 基板上に形成した膜に対しては面外 FePd(111) と面内 FePd(220)+(220) 基本反射が観察されているが、明瞭な超格子反射は認められない。基板結晶方位により規則相形成が異なる可能性も考えられる。当日は磁気特性も含めて、 FePt , Co を組み合わせた結果についても報告する予定である。

- 参考文献**
- 1) T. Teranishi, A. Wachi, M. Kanehara, T. Shoji, N. Sakuma, and M. Nakaya: *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 4210 (2008).
 - 2) J. P. Liu, C. P. Luo, Y. Liu, and D. J. Sellmyer: *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 483 (1998).
 - 3) Y. K. Takahashi, T. O. Seki, K. Hono, T. Shima, and K. Takanashi: *J. Appl. Phys.*, **96**, 475 (2004).

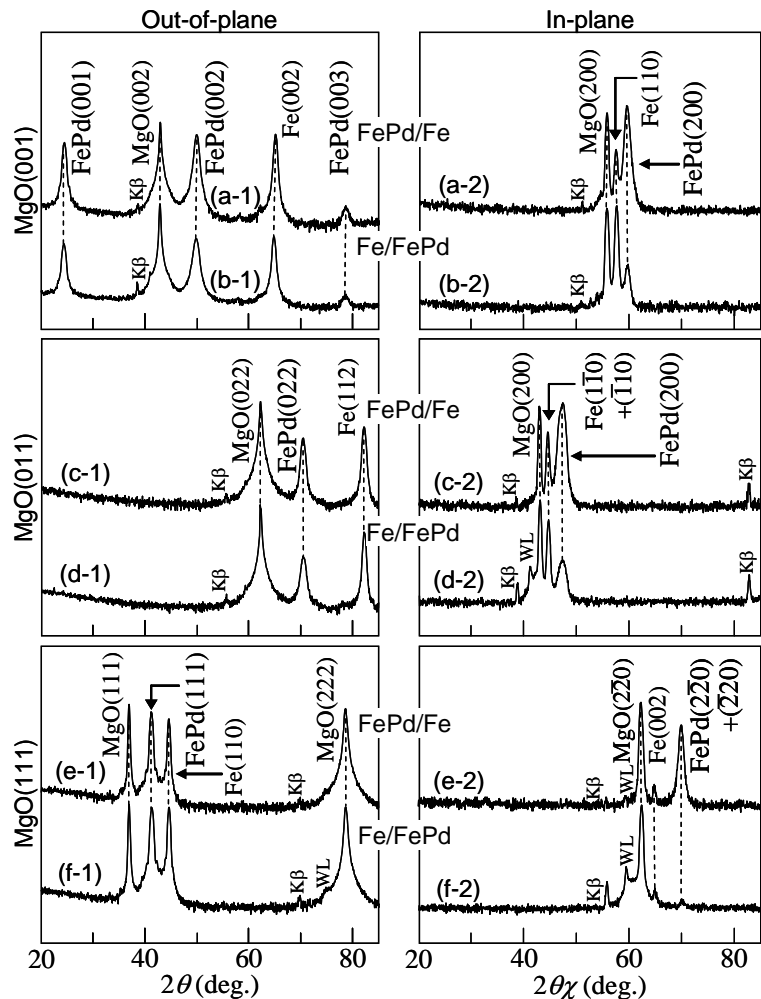


Fig. 1 (a-1)–(f-1) Out-of-plane and (a-2)–(f-2) in-plane XRD patterns of [(a), (c), (e)] FePd/Fe and [(b), (d), (f)] Fe/FePd films formed on MgO substrates of [(a), (b)] (001), [(c), (d)] (011), and [(e), (f)] (111) orientations.

交互積層法により作製した高保磁力を有する $D0_{22}$ - Mn_3Ge 薄膜の磁気特性

○渡部健太¹(院生) 土井正晶² 嶋敏之²
(東北大学大学院工学研究科¹ 東北学院大学大学院工学研究科²)

Magnetic properties of $D0_{22}$ - Mn_3Ge thin films with a high coercivity fabricated by laminated sputtering method

K. Watanabe¹, M. Doi², T. Shima²

(Graduate school of engineering, Tohoku university¹ Graduate school of engineering, Tohoku gakuin university²)

【背景】

現在、省エネルギー、クリーンエネルギーな社会の実現に向けて技術開発がさらに進歩している。そこで、省エネルギーかつ、より高性能な次世代超高密度・大容量・超高速のスピン트로ニクスデバイスの開発が強く要求されている。超高密度化、超高集積化において熱揺らぎによる磁性層の超常磁性化が問題視され、安定して強磁性としての状態を維持するためには 10^7 erg/cm^3 ほどの高い結晶磁気異方性を有する磁性材料が必要となる。そこで、従来の MRAM に用いられている Co-Fe-B ($\sim 10^6 \text{ erg/cm}^3$) に代わり、高い結晶磁気異方性 ($2.3 \times 10^7 \text{ erg/cm}^3$) を有し、なおかつ高いキュリー温度 ($\sim 850 \text{ K}$) を有する $D0_{22}$ - Mn_3Ge が注目されている¹⁾。本研究では、STT-MRAM、垂直磁化膜の次世代材料として注目されている $D0_{22}$ - Mn_3Ge 薄膜を交互積層スパッタ法において人工的に金属積層制御し、薄膜作製を行い、磁気特性を調べることを目的とした。

【実験方法】

本研究において、薄膜試料は、超高真空多元スパッタ装置を用いて MgO(100)単結晶基板上に成膜した。膜構成はバッファ層として Cr を 5 nm、磁性層として $[Mn_xGe]_t$ 多層膜を 100 nm、キャップ層として Cr を 10 nm とした。到達真空度は $7.0 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ 以下の条件下で成膜を行った。積層回数は $t = 1 \sim 30$ 回、Mn 組成比は $x = 2.7 \sim 3.5$ 、基板温度 T_s は $T_s = 400 \sim 500 \text{ }^\circ\text{C}$ 、アニール温度 T_a は $T_a = 475 \sim 550 \text{ }^\circ\text{C}$ まで変化させて成膜を行った。まず、Mn 層と Ge 層の積層順序を変化させた場合の結晶成長を調べるために $D0_{22}$ - Mn_3Ge は組成比が化学量論比より Mn リッチ領域でその結晶構造が安定に得られることから、Mn の組成比を $x = 3.5$ 、 $t = 15$ として $[Mn_{3.5}Ge]_{15}$ を磁性層とした。磁性層である $[Mn_{3.5}Ge]_{15}$ は Mn 原子と Ge 原子を交互に成膜するのを各原子 15 回繰り返して、多層構造を有する $[Mn_{3.5}Ge]_{15}$ 層とした。また、 $[Mn_xGe]_t$ 多層膜における磁気特性の積層回数依存性、Mn 組成比依存性、 $[Mn_xGe]_t$ 多層膜において高配向な単相の $D0_{22}$ - Mn_3Ge 結晶構造と良好な磁気特性を得るために基板温度 T_s 、また磁性層の結晶化を図るためのアニール温度 T_a の最適条件を検討した。成膜後結晶構造は X 線回折法(XRD)、磁気特性は超伝導量子干渉型磁束計(SQUID)を用いて評価した。

【結果】

アニール温度 T_a の最適条件を検討するため $T_a = 475 \sim 550 \text{ }^\circ\text{C}$ まで変化させ結晶構造と磁気特性を評価した。Fig. 1 にはアニール温度 $T_a = 475 \sim 550 \text{ }^\circ\text{C}$ まで変化させ成膜した時の、X 線回折パターンと SQUID による磁化曲線の結果を示す。 $T_a = 500 \text{ }^\circ\text{C}$ において最も単相に近い(001)高配向を示す薄膜が得られ、飽和磁化が $M_s = 119 \text{ emu/cc}$ 、保磁力 $H_c = 11.9 \text{ kOe}$ を示した。講演では、膜構造、飽和磁化、保磁力及び結晶磁気異方性の Mn 組成比依存性について詳しく報告する。

【参考文献】

- 1) Atsushi Sugihara, Shigemi Mizukami, Yuki Yamada, Kazuyuki Koike, and Terunobu Miyazaki : Appl. Phys. Lett., 104, 132404 (2014).

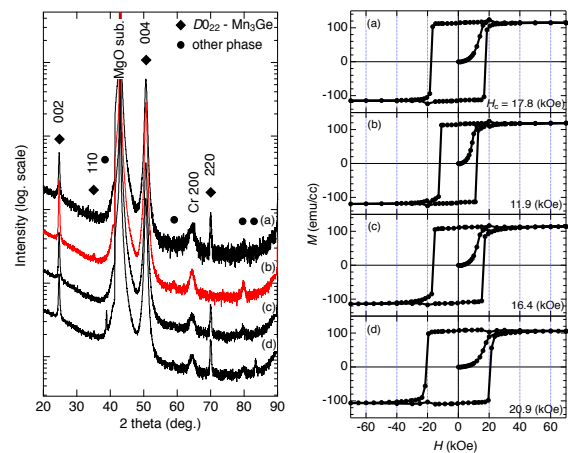


Fig. 1 XRD patterns and M - H curves of Cr (5nm) / $[Mn_{3.5}Ge]_{15}$ (100nm) / Cr (10nm) $T_s = 450 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_a =$ (a) $475 \text{ }^\circ\text{C}$, (b) $500 \text{ }^\circ\text{C}$ (c) $525 \text{ }^\circ\text{C}$, (d) $550 \text{ }^\circ\text{C}$ for 60 min.

$L1_0$ -FePt 多結晶膜における磁気異方性とバリエント形成の Fe 組成依存性

堀田明良*, 小野拓也***, 島津武仁*, 菊池伸明*, 岡本 聡*, 北上 修*
(*東北大学, **富士電機)

Fe content dependences of magnetic anisotropy and variant in $L1_0$ -FePt poly-crystalline films

A. Hotta*, T. Ono***, T. Shimatsu*, N. Kikuchi*, S. Okamoto*, and O. Kitakami*
(*Tohoku University, **Fuji Electric Co., Ltd.)

はじめに $L1_0$ -FePt は 7×10^7 erg/cm³ 程度の大きな一軸磁気異方性を有し^{1,2)}, そのグラニューラ垂直磁化膜は次世代磁気記録媒体の有力候補と目されている. 実用化に向けては, $L1_0$ -構造の c 軸が面内に配向したバリエント成分を無くすことが求められる. これまでに, 50 at. %Fe 以上の高濃度 Fe 組成の単結晶膜³⁾やグラニューラ膜⁴⁾でバリエントの存在が報告されているが, その組成依存性や磁気異方性に対する影響は解明されていない. そこで我々は, $L1_0$ -FePt 膜の低温形成に有効な超清浄雰囲気中のスパッタ法⁵⁾を用いて種々の組成の $L1_0$ -FePt 多結晶膜を形成し, バリエント成分の組成依存性と, それが磁気異方性に与える影響を調べた.

実験方法 試料は, 超高真空マグネトロンスパッタ装置を用いて形成した. 多結晶 FePt は, 2.5 インチガラスディスク上に, (001)配向した MgO 多結晶膜等の下地膜を形成し, その上にエピタキシャル成長させた. FePt の組成は, ラザフォード後方散乱分光により分析した. 結晶構造解析には面直および面内 X 線回折 (XRD) を用いた. 磁気異方性定数 $K_u (= K_{u1} + K_{u2})$, K_{u1} および K_{u2} はそれぞれ 1 次, 2 次の一軸磁気異方性定数)は, 異常ホール効果による磁化方位検出を利用して磁気トルク波形を測定して求めた (最大印加磁界 7 T).

結果及び考察 Fig.1 に K_u および規則度 S の Fe 組成依存性を示す. なお, 組成による c 軸の配向分散に顕著な差は認められなかった. K_u および S は Fe 組成の増加とともに増加し, 50 at. %組成付近で最大値を示した. さらに Fe 組成を増加させると, K_u および S は低下するものの, S の低下に対して K_u の低下が大きいことがわかった. また, K_u の低下にともない K_{u1} に対する K_{u2} の割合が増加していた. Fig.2 は面内 XRD 測定の結果から得られた, バリエント成分の規則線である FePt(001)面の回折強度と, FePt(110), (200), (220)面の回折線から Williamson-Hall plot を用いて算出した結晶の相対歪の Fe 組成依存性である. Fe 組成の増加にともない, 50 at. %Fe 組成以上の組成域では FePt(001)面の回折強度が顕著に増加しており, 相対歪も増加していた. これは, 低 Fe 組成からバリエントは形成されており, Fe が 50 at. %を超えるとバリエントが急激に増加することを示している. 高 Fe 組成でのバリエント成分の増加は K_u の低下とよく対応している. また, K_{u2} の増加はバリエント領域の大きさがスピンの交換長より短いため, 磁化が高次の対称性のエネルギー障壁を感じるためであると考えられる.

参考文献 1) R. F. C. Farrow, *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **79**, 5967 (1996)., 2) S. Okamoto, *et al.*, *Phys. Rev. B*, **66**, 024413 (2002)., 3) K. Barmak, *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **95**, 7501 (2004)., 4) H. Ho, *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **116**, 193510 (2014)., 5) T. Shimatsu, *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **109**, 07B726 (2011).

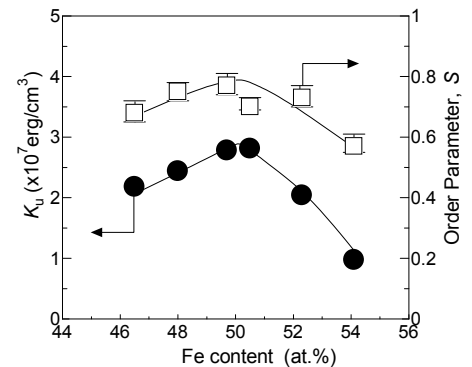


Fig.1 Fe content dependence of K_u and S .

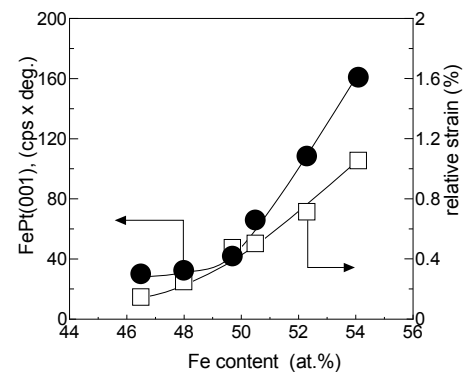


Fig.2 Fe content dependence of integrated FePt(001) peak intensity and relative strain.

スパッタ法と急速昇温熱処理による L1₀-FeNi 相の形成

田代 敬之、水口 将輝、小金澤 智之*、佐藤 和久、今野 豊彦、高梨 弘毅
(東北大学金研、JASRI-SPring-8*)

Formation of L1₀ phase for FeNi by sputtering and rapid thermal annealing
T. Y. Tashiro, M. Mizuguchi, T. Koganezawa*, K. Sato, T. J. Konno, K. Takanashi
(Tohoku Univ. IMR, JASRI-SPring-8*)

はじめに

L1₀型の結晶構造を示す磁性材料は高い一軸磁気異方性(K_u)を発現するものが多く、FePt や MnGa などスピントロニクス分野で広く利用されている。L1₀-FeNi 合金は、安価な材料で構成されているにも関わらず比較的高い $K_u(1.3 \times 10^7 \text{ erg/cm}^3)^1$ を有することから、レアアース・フリー磁石材料として期待されている。しかしながら、規則-不規則相間の形成エネルギーの差が小さいため、規則-不規則変態温度が 320°C^2 と低く、熱処理による規則化には膨大な時間が必要である。我々は、スパッタ法と急速昇温熱処理(RTA)³を用いた手法により L1₀相の形成を試みた。

実験方法

試料は、マグネトロンスパッタリング法を用いて MgO(001)基板上に FeNi 薄膜を形成し、その後、真空中で RTA を施した。FeNi 膜は、Fe および Ni を同時もしくは交互に積層し、総膜厚および交互積層における 1 層あたりの膜厚を変化させて成膜した。熱処理は、昇温速度および熱処理温度を系統的に変化させた。作製した FeNi 薄膜について、電子線マイクロアナライザ(EPMA)、超伝導量子干渉素子(SQUID)、X 線回折(XRD)および透過電子顕微鏡観察(TEM)により組成、磁気特性、結晶構造、組織をそれぞれ評価した。L1₀規則構造に由来する極めて強度の弱い超格子ピークの観測には、SPring-8 BL46XU の高輝度放射光を利用した XRD を行った。

実験結果

MgO 基板上に Fe および Ni を $x \text{ nm}$ ずつ積層した多層膜構造(総膜厚: 15, 30 nm)の試料について RTA を行った。これらの試料について SPring-8 で In-plane XRD を行ったところ、L1₀構造に起因する超格子ピークが明瞭に観測された。さらに、磁化曲線を SQUID を用いて測定したところ、膜面垂直方向の磁化曲線において保磁力($H_{c\perp}$)と残留磁化($M_{r\perp}$)が観測された。観測された超格子ピークおよび基本ピークの積分強度比から算出した規則度(S)と磁化曲線で観測された $H_{c\perp}$ と残留磁化比($M_{r\perp}/M_s$)を Fig. 1 にまとめた。多層膜試料における $H_{c\perp}$ および $M_{r\perp}/M_s$ は、 S に対して正の相関を持つことが分かった。また、TEM 観察から規則相は膜中に分散して存在しており、それらに起因して $H_{c\perp}$ や $M_{r\perp}/M_s$ が現れると考えられる。

参考文献

- 1) J. Paulevé *et al.*, J. Appl. Phys. **39**, 989 (1968).
- 2) K. B. Reuter *et al.*, Metall. Trans. A **20** (1989) p. 719.
- 3) M. Mizuguchi *et al.*, APL Mater. **1** 032117 (2013).

謝辞

本研究は、文部科学省元素戦略磁性材料研究拠点(ESICMM)の助成を受けて行われた。

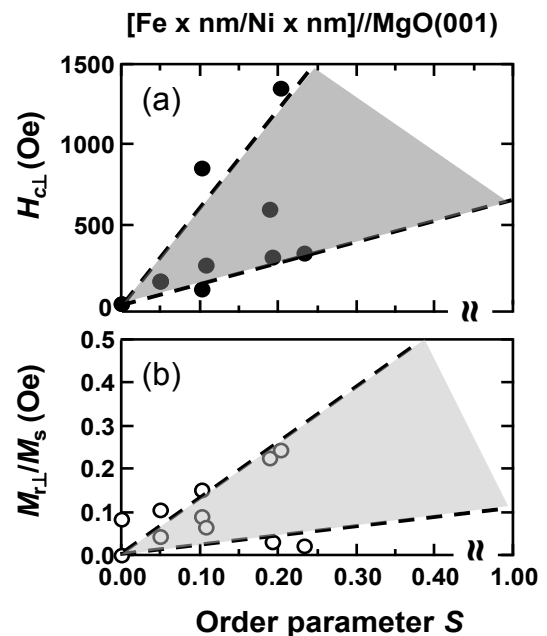


Fig. 1 (a) Coercivity ($H_{c\perp}$) and (b) remanence magnetization ratio ($M_{r\perp}/M_s$) of Fe/Ni multilayer as a function of order parameter (S).

Pd-Sb 添加 L1₀-CoPt 薄膜の結晶配向性と磁気特性

狩野智弘・柿崎浩一・神島謙二
(埼玉大学大学院理工学研究科)

Crystal orientation and magnetic properties of Pd-Sb added L1₀-CoPt thin films

T. Kanou, K. Kakizaki, K. Kamishima

(Graduate School of Science and Engineering, Saitama University)

1. 緒言

磁気記録において従来の記録方式では記録密度の向上が限界に近づきつつある中、スピントロニクスを応用した各種メモリデバイスの研究が盛んに行われている。例えば、擬1次元強磁性体にスピン偏極流を流すことで磁壁が移動することが見いだされており、特定の領域の磁化方向を制御できることから、メモリとしての応用が期待されている¹⁾。そこで本研究では、スピン偏極流を作り出す強磁性電極材料として L1₀-CoPt 合金を用いた垂直磁化膜を選択し、垂直磁気異方性の発現に向けて組成および熱処理条件の最適化を行い、良質な垂直磁化膜を得ること目的とした。

2. 実験方法

成膜には、対向ターゲット型 rf マグネトロンスパッタ装置を用いた。ターゲットには Co 円板(76 mm^φ)上に Pt チップ(1 cm²)および Pd チップ(1 cm²)を貼り付けたものを用い、これに Co 板(1 cm²)上に粒状の Sb を配置したものを使用した。チャンバー内を 2.5×10⁻⁶ Torr 以下に排気後、Ar ガスを導入し、ガス圧を 1.0×10⁻² Torr とした。投入電力は 4.4 W/cm² とし、合成石英基板上に常温にて成膜した。成膜後、減圧下水素気流中(10 sccm)、500~700°C で 1 時間熱処理を行い、試料を得た。

3. 結果および考察

Fig.1 は、減圧下水素気流中 600°C で 1 時間熱処理した Sb/Pd 比の異なる PdSb-CoPt 薄膜の X 線回折図を示す。L1₀ 規則相由来の(001)および(110)面からの回折線が観測され、全ての試料において fct-CoPt 相の生成が確認できる。特に Sb/Pd 比が 2.2 の試料では(001)面からの回折線のみが現れており、(001)面が膜面内に強く配向した膜となる。

Fig.2 はこれらの PdSb-CoPt 薄膜の磁化値および保磁力の Sb/Pd 比依存性を示す。保磁力についてみると、Sb/Pd 比が 2.0 以下では磁氣的に等方な膜であるが、それ以上の試料では膜面垂直方向の保磁力が増大する一方で膜面内方向の保磁力は減少し、垂直磁化膜となる。これは fct-CoPt の磁化容易軸である[001]方向が膜面垂直方向に配向したためと考えられる。一方、磁化値は Sb/Pd 比の増加に伴い減少し、2.2 の試料で最小値となる。これは Sb/Pd 比が 2.2 の試料で規則化が最も進行したためと考えられる。以上の結果から Sb/Pd 比 2.2 において良質な垂直磁化膜が得られた。

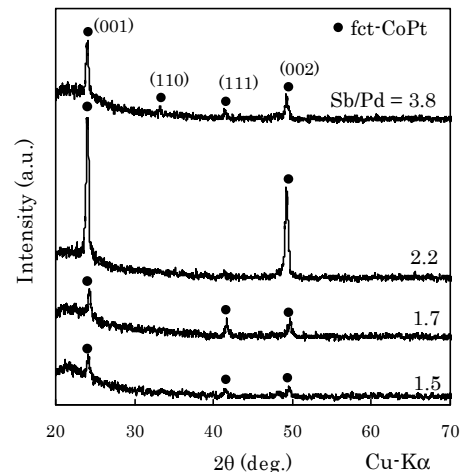


Fig.1 XRD patterns of PdSb-CoPt thin films deposited with various Sb/Pd ratio, then annealed at 600°C for 1h. in H₂.

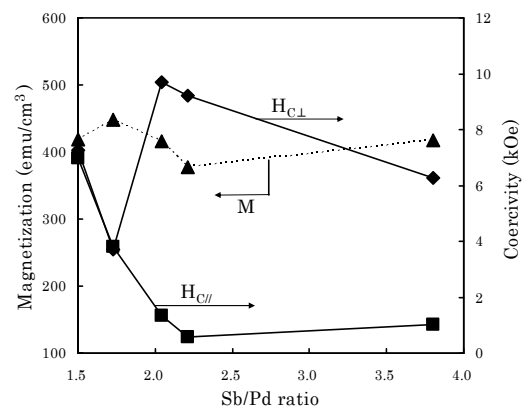


Fig.2 Dependence of magnetization and coercivity on Sb/Pd ratio for PdSb-CoPt thin films annealed at 600°C for 1h. in H₂.

参考文献

- 1) A. Yamaguchi, T. Ono, S. Nasu, K. Miyake, K. Mibu, T. Shinjo: Phys. Rev. Lett., **92** (2004) 077205.

カーボンナノチューブに内包された FePt 微粒子の組成制御

前田知樹, 牟田亮, 高瀬祥, 藤原裕司, 佐藤英樹, 前田浩二, 神保睦子*, 小林 正
(三重大, *大同大)

Composition control of FePt particles in carbon nano-tube

T. Maeda, R. Muta, S. Takase, Y. Fujiwara, H. Sato, K. Maeda, M. Jinbo, T. Kobayashi, (Mie Univ, *Daoud Univ)

1. まえがき

FePt 微粒子はその組成や構造によって軟磁性や強磁性など様々な性質を示し、その応用範囲は広く、近年は医療分野への応用も広がっている¹⁾。FePt 微粒子はカーボンナノチューブ (CNT) に内包させることで磁気力顕微鏡の探針や磁気ハイパーサーミアなどへの応用が期待できる。しかし、磁気力顕微鏡では高保磁力、磁気ハイパーサーミアでは低保磁力が適している等、応用形態により求められる磁性は異なる。そこで、本研究では CNT に内包された FePt 微粒子の組成を制御について検討した。

2. 実験方法

FePt 合金触媒はマグネトロンスパッタリング装置により、Si 基板に成膜した。Fe ターゲット上に Pt チップを配置した複合ターゲットを使用しており、Pt チップの枚数により FePt 組成を制御した。CNT の成長には MPECVD 法を採用した。構造解析は TEM、SEM、磁気特性は AGM と VSM を用いて評価した。

3. 実験結果

Fig.1 に CNT 先端に内包されている微粒子の代表的な TEM 画像を示す。触媒に用いた FePt の組成比は Fe77at.%Pt23at.% である。この画像から MPECVD 装置を用いて成長させた CNT の特徴である bamboo 構造が確認できる。本研究において CNT の成長が確認された基板では、全ての CNT 先端に微粒子の存在が確認されている。

Fig2 に TEM 画像から測定した CNT に内包されている微粒子の粒径ヒストグラムの比較を示す。FePt 触媒の組成比、Fe77at.%Pt23at.%の結果において、FePt 膜厚が増えるに従って分布のピークは減少しており、膜厚増加と粒径平均の減少が対応していることがわかる。本研究では水素処理時間、触媒金属は変えていないので、微粒子径の変化は触媒膜厚の変化が原因と考えられる。

触媒組成比 Pt23at.%と Pt0.8at.%のデータを比較すると、同じ膜厚であるにも関わらず、Pt0.7%の触媒を用いて作られた CNT 内包微粒子のほうが粒径の分散が抑えられていることがわかる。このことから、粒径分布に FePt 触媒の組成依存性があると考えられる。

当日は磁気特性の膜厚と触媒組成依存性およびさらに詳細な構造解析の結果について報告する。

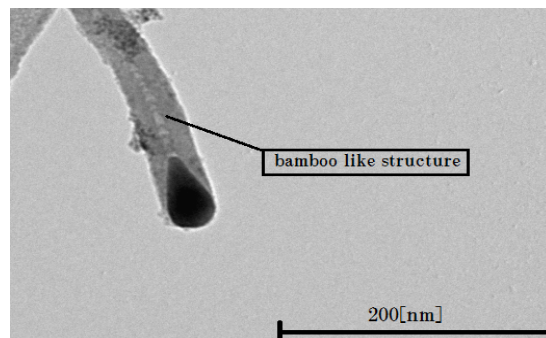


Fig.1 Typical TEM image of CNT which was grown on Si/FePt10nm.

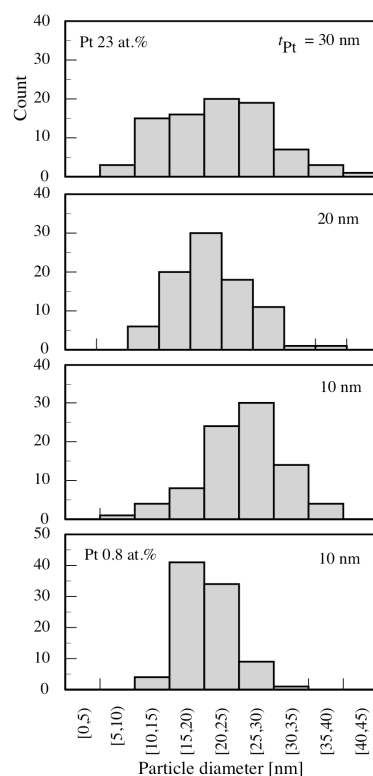


Fig.2. Distribution of diameter of FePt particles.

参考文献

- (1) Q. A. Pankhurst, et al : Appl. Phys., 36, R167-R181(2003).

立方体形状 $L1_0$ -FePt ナノ粒子の基板上的での磁場配向に関するモデル計算

山本真平

(京都大学物質-細胞統合システム拠点)

Model Calculations on Magnetic Field Alignment of Cubic-Shaped $L1_0$ -FePt Nanoparticles on Substrate

S. Yamamoto

(iCeMS, Kyoto University)

はじめに

$L1_0$ 規則構造を有する FePt は CoCr 系合金の 10 倍以上も高い磁気異方性定数 K_u (約 7×10^7 erg/cc) を有することが知られており、そのナノ粒子は 1 Tb/inch^2 を超える将来の超高密度記録媒体の有力な候補である。我々は“ SiO_2 -Nanoreactor 法”と呼ばれる全く新しい合成ルートを用いることにより、大きさが均一で磁気特性に優れ、かつ水溶液・有機溶媒に安定に分散する $L1_0$ -FePt ナノ粒子を合成することに成功している¹⁾。

$L1_0$ -FePt ナノ粒子の磁気記録媒体への応用を考えた場合、その磁化容易軸を基板垂直方向に配向させることは極めて重要な課題である。溶媒中に安定分散した $L1_0$ -FePt ナノ粒子を基板上に展開し外部磁場で配向させる手法は簡便性に優れた利点を有するが、十分な配向度を得るためには 100 T 以上もの極めて高い磁場が必要となる問題があった²⁾。本研究では、立方体形状を有する $L1_0$ -FePt ナノ粒子の磁場配向に関するモデル計算を行い、得られた結果を球状 $L1_0$ -FePt ナノ粒子の場合と比較した。

モデル

立方体形状 $L1_0$ -FePt ナノ粒子として、辺の長さが a (nm)、磁化容易軸が面に垂直となるモデル粒子を考える(Fig.1(a))。粒子の表面は適当な界面活性剤で被覆されており、溶媒に安定分散する。立方体形状のナノ粒子分散液を基板上に展開・溶媒を蒸発させることにより得られるナノ粒子は、基板表面に面で接することが知られている³⁾。粒子形状に由来する特徴であり、立方体形状 $L1_0$ -FePt ナノ粒子の場合も同様であると考えられる。そのため、球状粒子の場合とは異なり、溶媒蒸発後の粒子の磁化は基板に垂直または平行の配置しか取ることができない(Fig.1(b)および(c))。本発表では、磁化が基板に垂直となるために必要な角度条件(α , 溶液中で粒子の磁化と外部磁場のなす角度)および外部磁場条件について検討した結果を報告する。

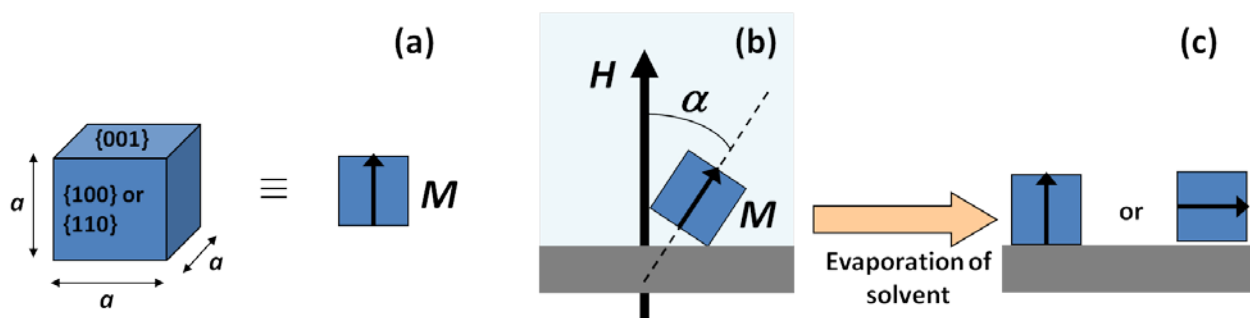


Fig. 1 (a) Schematic representation of (a) the cubic-shaped $L1_0$ -FePt nanoparticle with an edge length of a nm, and the cubic-shaped $L1_0$ -FePt nanoparticle on substrate (b) before and (c) after evaporation of the carrier solvent. Here, M , H and α represent magnetization of the particle, external magnetic field and the angle between M and H , respectively.

参考文献

- 1) S. Yamamoto et al., *Appl. Phys. Lett.* **87**, 032503(2005); S. Yamamoto et al., *Chem. Mater.* **18**, 5385(2006).
- 2) J. A. Bain and W. F. Egelhoff Jr *Appl. Phys. Lett.* **88** (2006) 242508
- 3) 例えば S. Yamamuro and K. Sumiyama *Chem. Phys. Lett.* **418** (2006) 166.

FePt@PbS-コア@シェル型ナノ粒子のサイズ制御と磁気特性

山本真平

(京都大学物質-細胞統合システム拠点)

Size-controlled synthesis and magnetic properties of FePt@PbS-core@shell nanoparticles

S. Yamamoto

(iCeMS, Kyoto University)

はじめに

非磁性材料を用いた表面修飾により、磁性ナノ粒子の磁気特性を制御する試みは古くから研究されてきた¹⁾。磁性ナノ粒子と非磁性材料ナノ粒子からなるヘテロダイマー型粒子では接触界面が小さいため磁気特性には余り変化が見られない。一方、磁性ナノ粒子表面を非磁性材料で被覆するコア@シェル型粒子では大きな接触界面を反映して、磁気特性が大きく変化する事が知られている²⁾。しかしながら、非磁性材料シェル形成による磁気特性変化に関しては報告されているものの、シェル相の膜厚の変化が及ぼす影響を検討した例はない。本研究では、FePt ナノ粒子の表面に様々な膜厚の PbS を被覆した FePt@PbS コア@シェル型ナノ粒子を合成し、その構造・磁気特性について評価した。

実験方法

コアとなる FePt ナノ粒子は、Sun らの方法³⁾で合成した直径 3.73 nm のものを使用した。FePt ナノ粒子表面での PbS シェル形成は、アルゴン雰囲気下、FePt ナノ粒子、PbO、オレイン酸、イオウをトリ-n-オクチルアミン中で反応させることにより行った。得られた試料の構造・磁気特性は、XRD 測定、透過型電子顕微鏡(TEM)観察、VSM による磁化測定等により評価した。

結果および考察

80-170°Cの異なる反応温度で PbS シェル形成反応を行った試料の TEM 像を Fig.1 に示す。いずれの反応温度においても FePt ナノ粒子表面に PbS シェルが生成しており、更に PbS シェル厚さが反応温度に強く依存していることが分かる。発表では合成の詳細及び構造・磁気特性について報告する。

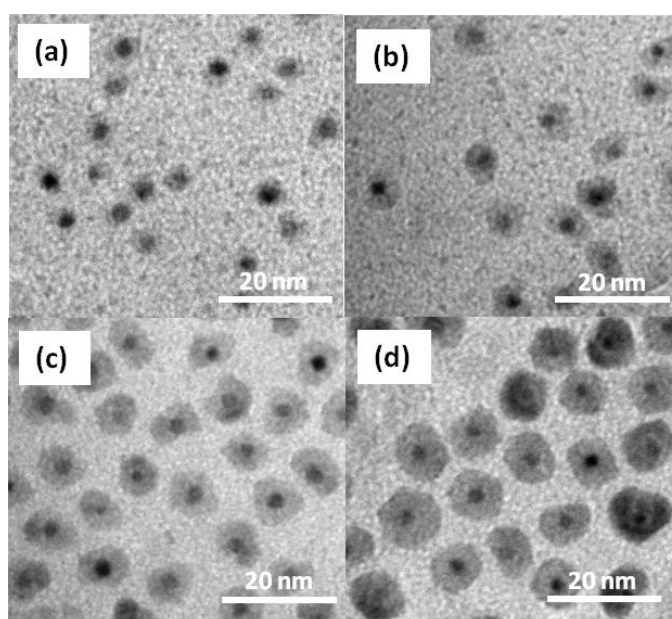


Fig. 1 TEM images of the FePt@PbS-core@shell nanoparticles prepared at (a) 80 °C, (b) 110 °C, (c) 140 °C, and (d) 170 °C for 20 min.

参考文献

- 1) 総説として、(a) Green, M. *Small* **2005**, *1*, 684. (b) Cozzoli, P. D.; Pellegrino, T.; Manna, L. *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 1195.
- 2) 例えば、(a) Lee, J.-S.; Bondnarchuk, M. I.; Shevchenko E. V.; and Talapin, D. V. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 6382. (b) Kim, H.; Achermann, M.; Balet, L. P.; Hollingsworth, J. A.; Klimov, V. I. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 544.
- 3) Sun, S.; Murray, C. B.; Weller, D.; Folks, L.; Moser, A. *Science* **2000**, *287*, 1989.

シリカ被覆マグネタイト粒子の作成および粒子間磁氣的相互作用評価

バラチャンドラン ジャヤデワン、福永 真夕、古川 逸朗、クヤ ジョン、宮村 弘、間宮 広明*
(滋賀県立大学、物質材料研究機構*)

Preparation of Silica-coated Magnetite Particles and Evaluation of Their Magnetic Interaction

Balachandran Jeyadevan, Fukunaga Mayu, Furukawa Etsuro, Cuya Jhon, Miyamura Hiroshi, Mamiya Hiroaki*
(The University of Shiga Prefecture, NIMS*)

1. 緒言

近年、磁性ナノ粒子はがん温熱療法への利用が期待されている。しかし、磁気特性に起因する発熱量の評価や最適化を図る上で、粒子間の磁氣的相互作用が問題となっている。そのため、粒子間相互作用の無い状態での磁気特性評価が必要不可欠である。本研究では、マグネタイトナノ粒子(MNPs)表面を非磁性材であるシリカで被覆し、粒子間相互作用の影響を抑えることで、粒子本来の磁気特性の評価を試みた。

2. 実験方法

オレイン酸および1-オクタデセン中にゲーサイトを加熱することで MNPs を得た。合成した粒子をシクロヘキサンと IGEPAL® CO-520 の混合溶液に加え、その懸濁液を攪拌しながら、アンモニア水とオルトケイ酸テトラエチル(TEOS)を加え、粒子へのシリカ被覆を行った。作製した試料の粒径および形状評価には透過型電子顕微鏡(TEM)を用い、結晶構造解析にはX線回折(XRD)装置を用いた。また、表面状態解析にはフーリエ変換赤外分光(FT-IR)装置を用いた。磁気特性評価には、零磁場冷却/磁場中冷却での交流磁化率およびFORC(First Order Reversal Curve)図を用いた。

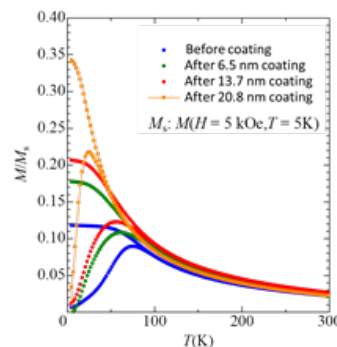
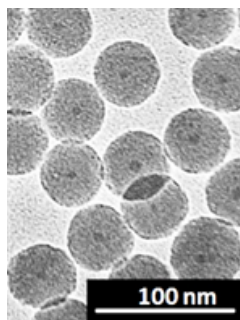


Fig. 1. TEM image of silica-coated MNPs (diameter of magnetite particles, 7.8 nm and silica shell thickness, 20.8 nm).

Fig. 2. Zero-field-cooled and field-cooled curves of silica-coated MNPs with an average diameter of 7.8 nm.

3. 結果と考察

合成した粒径 15.0 および 7.8 nm の MNPs を用いて、アンモニア水や TEOS の量、反応時間を変化させることで、膜厚 2.6–28.5 nm のシリカ被覆 MNPs の作製に成功した(Fig. 1)。また、シリカ被覆前後の MNPs の磁気特性を測定した結果、シリカ膜厚の増大と共に、零磁場冷却での温度—磁化率曲線のピーク温度(ブロッキング温度、 T_B)が減少した(Fig. 2)。さらに、粒子間相互作用の評価方法である FORC 図解析においても、相互作用磁場 H_U 方向の幅が減少した (Fig. 3)。特に、粒径 7.8 nm の MNPs において、膜厚 20.8 nm のシリカ被覆を行った結果、相互作用の無い試料の作製に成功した。よって、試料の粒子間相互作用の影響を評価する手法として、FORC 図の解析が適切であることを実験的に証明した。さらなる磁気特性解析により、磁気温熱療法に用いる MNPs の設計について、新たな指針の考案が期待できる。

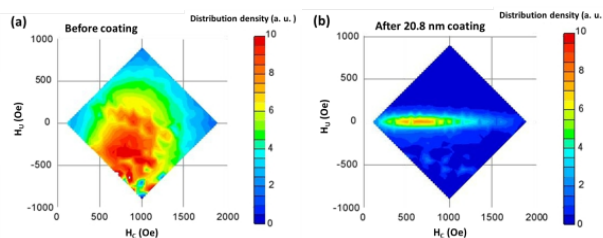


Fig. 3. FORC diagrams of MNPs (7.8 nm in diameter), (a) before and (b) after silica coating (shell thickness, 20.8 nm).

共沈法とフラックス法による(Cu,Fe)Fe₂O₄ 微粒子の作製と特性評価

Hawa Latiff、岸本幹雄、柳原英人、Sonia Sharmin、喜多英治
筑波大学数理物質科学研究科

Characterization of (Cu,Fe)Fe₂O₄ nanoparticles obtained via coprecipitation and flux methods

H. Latiff, M. Kishimoto, H. Yanagihara, S. Sharmin, E. Kita
Institute of Applied Physics, University of Tsukuba

Introduction

Magnetic nanoparticles such as magnetite (Fe₃O₄) and transition metal doped ferrites in the form of MFe₂O₄ (M= Zn, Mn, Fe, Co, Ni etc.) are promising materials with intrinsic magnetism whose stoichiometry can be manipulated to tailor their properties for specific applications. Most spinel ferrites usually crystallize into a cubic lattice structure. Copper ferrite, CuFe₂O₄, may exist in cubic and tetragonal symmetries. The structural phase transition occurs as a result of the Jahn-Teller effect and is typically accompanied by a Jahn-Teller distortion in the structure. [1-2] This lattice distortion along with its effect on the realization of ferrimagnetism as a consequence of the Cu²⁺ cationic distribution is of fundamental importance. We aim to investigate the control of lattice distortion of Cu doped spinel ferrite particles. In this paper, we report the fabrication and characterization of Cu doped spinel ferrite nanoparticles obtained by co-precipitation and the flux treatment method.

Experimental procedures

The samples were prepared with the addition of Cu²⁺ of different molar ratios to FeFe₂O₄ (Cu_xFe_(1-x)Fe₂O₄ (x=0, 3, 13, 50%)). Aqueous solutions containing Cu²⁺, Fe²⁺, and Fe³⁺ were mixed with NaOH aqueous solution to form a precipitate. The precipitate was then mixed with KBr flux, and annealed at 850°C for 3 hours. The obtained particles were then rinsed with water a few times to remove the flux. Finally, the particles were reduced by in hydrogen gas at 380-530°C for 3 hours. X-ray Diffraction (XRD) and a vibrating sample magnetometer (VSM) were used to characterize the materials.

Results

Figure 1 (a) shows the XRD pattern obtained from the sample with x=3% before reduction with H₂ gas. The confirmed hematite corundum structure is due to oxidation during high annealing temperature. After reduction, a single spinel phase could be confirmed (Fig.1 (b)). Fig. 2 shows diffraction patterns after reduction for samples with increasing Cu content (x=0, 3, 13, and 50%). Single spinel phase was obtained for sample x=0, 3, 13%. A slight peak attributable to Cu is observed when the Cu content is increased to x=50%. The crystallite sizes calculated from Scherrer's equation were in the range of 30 – 50 nm. The saturation magnetization of the sample with x=3% is 37.4 emu/g and coercivity was 171 Oe. By using this fabrication method, we were able to dope up to 13% of Cu and obtain a single phase spinel structure. All samples were cubic spinel and we were not able to find any Jahn-Teller distortion. In this case, further control in the annealing condition is necessary.

References

- 1) H. A. Jahn and E. Teller, *Proc. Roy. Soc.*, **A161**, 220-235 (1937)
- 2) T. Tanaka, S. Fukae, M. Chiba, H. Okimura and Y. Koizumi, *J. Magn. Soc. Jpn.* **20**, 265–268 (1996)ss

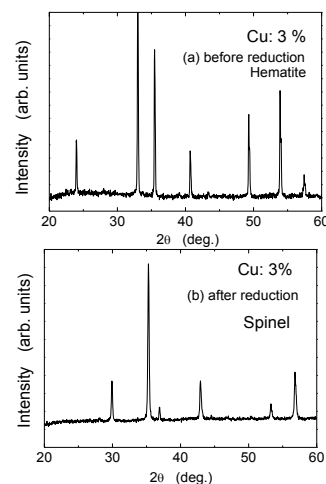


Fig.1. XRD patterns of sample x=3% (a) before and (b) after reduction with H₂ gas.

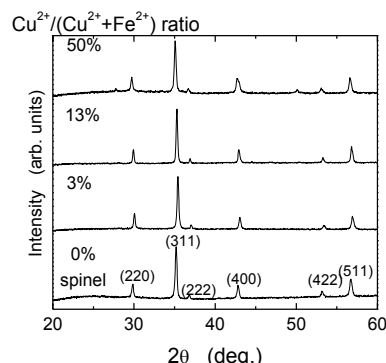


Fig.1. XRD patterns of samples x=0, 3, 13 and 50% after H₂ gas reduction.

磁性ナノ粒子分散体の交流磁化過程と発熱機構の解明

黒岩拓也,大田浩司,ハワアリマ,岸本幹雄,柳原英人,喜多英治,間宮広明^A
(筑波大学,NIMS^A)

Dynamic hysteresis loops and explication of heat generation mechanism
T.Kuroiwa,K.Ota,A.Hawa,M.Kishimoto,H.Yanagihara,E.Kita,H.Mamiya^A
(Univ.Tsukuba,NIMS^A)

はじめに

近年がんの治療法の一つとして、がんを選択的に加温する磁気温熱療法が注目されている。磁気温熱療法とは磁性ナノ粒子分散体をがんを集積させ、外部磁界の印加により発熱させ、がんを死滅させるというものである。しかし人体に印加可能な磁界の振幅には制限があるため、磁気温熱療法を実現するためには高効率に発熱するナノ粒子分散体を開発する必要がある。

液体中に分散した磁性ナノ粒子に交流磁界を印加した際の発熱機構には「磁気ヒステリシス損失」、超常磁性にみられる「ネール緩和」、粒子の回転運動による「ブラウン緩和」が考えられる。これらの発熱への寄与は印加磁界の振幅と周波数に依存する。そこで磁性ナノ粒子分散体として強磁性ナノ粒子を用い、高効率に発熱するための要員を解明する。ここでは開発した高周波磁界発生装置により計測した2種類の強磁性ナノ粒子の交流磁化過程について緩和の発熱に対する影響について議論する。

実験装置

本研究で開発した高周波磁界発生装置では、LC共振回路を用い、変圧器による入力インピーダンスの低減、また高周波装置であるためリッツ線（配線用）による導線抵抗の低減を行った。磁界発生部にはリッツ線を用いた巻数100のソレノイドコイル（径14mm,長さ30mm）を用いた。磁化検出には巻数25の8の字ピックアップコイルを用いた。検出された磁化信号をデジタルオシロスコープにより積分しMH曲線を再構築した。印加可能な磁界振幅は400kHz以下で600Oe、1MHz以下では300Oeである。¹⁾

実験結果

2種類の強磁性ナノ粒子として磁気異方性の起源の異なる、板状マグヘマイト粒子（DINP²⁾）、球状マグネタイト粒子（SCF3³⁾）のTEM写真を図1、図2に示す。板状マグヘマイト粒子は比較的粒径が大きく（30~50nm）異方的形状による磁気異方性があり、交流磁化は直流磁気ヒステリシスの影響が大きいと考えられる。一方、球状Co添加マグネタイト粒子は比較的粒径が小さく（22nm）、結晶磁気異方性が優勢で、発熱機構には緩和機構が影響していると判断される交流磁化過程を観測した。SCF2試料の高周波磁化過程の時間応答を変化させ、直流磁界でのMH曲線と比較すると、周波数による位相の遅れが影響していることが示唆された（図3）。二種の強磁性分散体の差を明らかにして、磁気緩和とブラウン緩和の寄与について議論する。

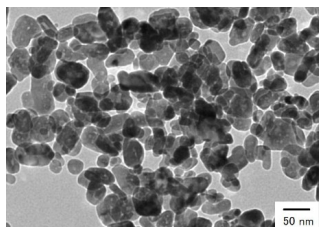


図1 楕円板状強磁性Fe₃O₄ナノ粒子 (DINP)

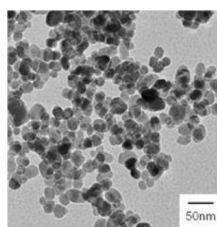


図2. 球状Co添加Fe₃O₄強磁性粒子 (.SCF3)

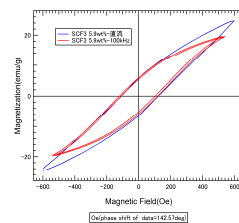


図3.SCF3(100kHz)の位相をずらしたMH曲線とDCでのMH曲線

参考文献

1)大田他 第38回磁気学会(2014)4aF-12、2) M. Kishimoto *et al.*, IEEE Mag.49 (2013)4756、3) E. Kita *et al.*, J. Phys. :D.43 (2010) 474011

ナノ強磁性粒における磁気ヒステリシス・スケーリング特性

佐藤琢磨、小林悟、X.L.Dong*、L.Zhang*、村上武
(岩手大工、中国・大連理工大学)

Magnetic hysteresis scaling for ferromagnetic nanoparticles

T. Sato, S. Kobayashi, X.L. Dong, L. Zhang, T. Murakami
(Iwate Univ., Dalian Univ. of Tech. *)

はじめに

強磁性体の磁気ヒステリシス・スケーリングは、材料特性評価や基礎物理学的観点で興味を持たれている。例えば、マイナーループのヒステリシス損失 W_F^* と残留磁束密度 B_R^* の間には、べき指数 1.4 のスケーリング則が成り立つ[1]。しかし、過去の研究では、磁化過程において磁壁の非可逆的移動が支配的なバルク材で確認されたのみである。本研究では、磁化回転が主な磁化機構であるナノ強磁性粒(粒子径~磁壁厚程度以下)のスケーリング特性を詳しく調べたので報告する。

実験方法

Fe, Co, Ni の 3 種類の強磁性遷移金属について、水素プラズマ金属反応法[2]を用いて、液体窒素急冷後(平均粒径 Fe:24±10nm (Fig.1), Co:54±9nm, Ni:41±11nm)及び水冷後(平均粒径 Fe:47±24nm, Co:94±30nm, Ni:16±4nm)の計 6 種類のナノ粒子試料を用意した。X線回折(CuK α 線)による結晶構造解析、TEM 観察、及び SQUID 磁束計による磁気マイナーループ測定(温度 10~300K)を行った。

実験結果

Fig.2 に、温度 300K のマイナーループ群から得た、各試料の残留磁束密度とヒステリシス損失の両対数グラフを示す。全ての試料で直線性を示し、両変数間にべきの関係があることが分かった。直線部を以下の式でフィットしたところ、全ての試料、温度範囲において、バルク材と同等のべき指数 $n_m=1.42\pm0.08$ を得た。

$$W_F^* = W_m^0 \left(\frac{B_R^*}{B_a} \right)^{n_m}$$

W_F^* : ヒステリシス損失
 W_m^0 : マイナーループ係数
 B_R^* : 残留磁化 B_a : 任意定数 n_m : べき指数

この結果は、ナノ強磁性粒においても普遍的スケーリング則が成立することを示している。

Fig.3 に Fe 試料におけるマイナーループ係数 W_m^0 の温度依存性を示す。低温で W_m^0 が顕著な増加を示すこと、液体窒素冷却後試料(粒子径が小)では W_m^0 が約 30% 大きいことを見出した。同様な温度依存性は Ni, Co 試料でも観測された。一方、保磁力 H_c は、Fe 及び Ni 試料では特に粒子径が大きい試料で増大が見られた。以上の W_m^0 及び H_c の結果は、磁気異方性、粒子径、粒子形態の観点から定性的に説明できると考えられる。

参考文献

- [1] S. Kobayashi, Phys. Rev. Lett. Vol. 106 (2011) 057207.
- [2] X.L. Dong etc.: J. Mater. Res., Vol.14 (1999) 398.

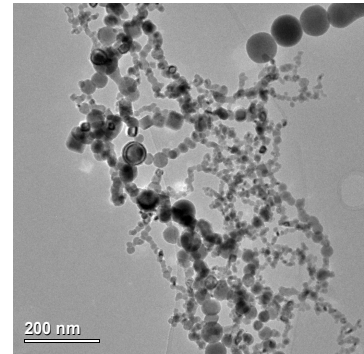


Fig.1 Transmission electron micrograph of Fe nanoparticle, obtained after Liq.N $_2$ cooling.

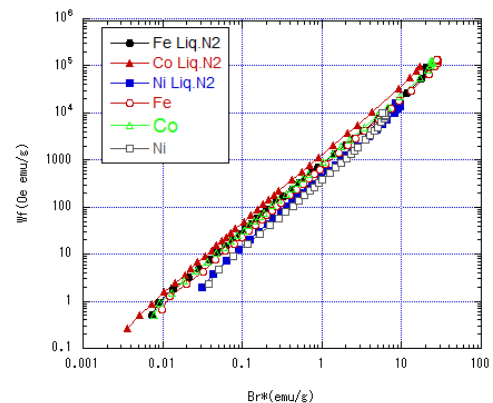


Fig.2 Relation between hysteresis loss and remanence of minor loops taken at 300K

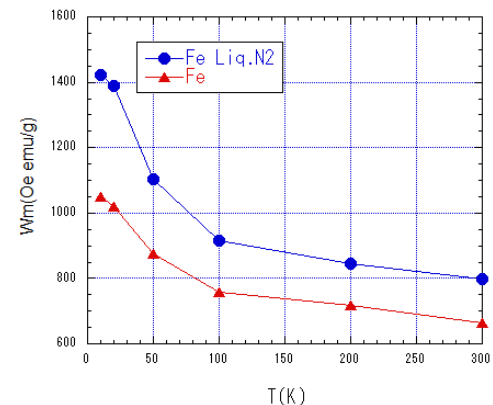


Fig.3 Temperature dependence of minor-loop coefficient for Fe samples

Fe ナノ粒子集合体のコアロス特性

金甫根、藏裕彰、渡辺弘紀、林靖、小川智之*
((株) デンソー、*東北大院工)

Core loss properties of Fe nanoparticle assembly
M. Kin, H. Kura, H. Watanabe, Y. Hayashi, T. Ogawa*
(DENSO CORPORATION, *Eng. Tohoku Univ.)

はじめに

Fe ナノ粒子集合体(FNA)は軟磁性材料等への応用が期待される材料である¹⁾。これまでFNAのコアロス特性に関する報告はなく、FNAの超常磁性や超強磁性といった磁気挙動がコアロス特性に与える影響についての議論は全くなされていない。本研究では粒径を変化させたFeナノ粒子を加圧成形することによってリング形状のFNA試料を作製し、その交流磁化測定をとおしてFNAの磁気挙動がコアロス特性に及ぼす影響について評価を行った。

実験方法

Fe ナノ粒子は $\text{Fe}(\text{CO})_5$ と界面活性剤を反応させた前駆体を溶媒中で熱分解することによって合成した²⁾。合成条件を調整することで、粒径4.0 nmと6.5 nmのFe粒子をそれぞれ作製した。作製したナノ粒子に対し減圧熱処理($\sim 10^{-2}$ Torr, 200 °C)を行い余分な界面活性剤や有機物を除去したものを成型用粉末とした。この粉末を加圧成形することでリング形状試料を作製した(図1)。以上の作業はFeナノ粒子の酸化を防ぐため、酸素濃度と水分濃度が共に1.0 ppm以下のArガス雰囲気グローブボックス中で行った。超伝導量子干渉磁力計を用いて、粉末のFNAの磁化率の温度依存性を評価した。B-Hアナライザ(岩通計測製)を用いて成形体のFNAの交流磁化曲線とコアロス进行评估した。

実験結果

磁化率の温度依存性から、粒径4.0 nmのFNAでは150 Kにおいて超常磁性転移温度(T_f)が観測され、室温では超常磁性的な振舞いを示した。一方、粒径6.5 nmのFNAでは400 K以下の温度範囲において T_f が確認されず、室温では超強磁性的な振舞いを示した。図2に成形体のFNAの交流磁化曲線($B_{\text{max}}=50$ mT, 周波数1, 100 kHz)を示す。共に交流磁化曲線の周波数依存性が小さいことから、渦電流損失はほぼ生じていないことが示唆された。これはナノ粒子表面に残存する界面活性剤がナノ粒子間を電気的に絶縁しているためであると考えられる。粒径6.5 nmのFNAでは強磁性由来のヒステリシスが観測され、コアロスは100 kHzで1488 kW/m^3 であった。一方、粒径4.0 nmのFNAの交流磁化曲線は100 kHzにおいてもヒステリシスが観測されずコアロスは測定限界以下であった。これらの結果より、超常磁性状態のFNAでは損失の非常に小さいコアを作製できることが明らかになった。

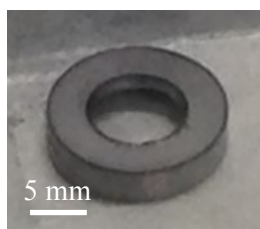


Fig.1 A ring-shaped specimen by molding FNA.

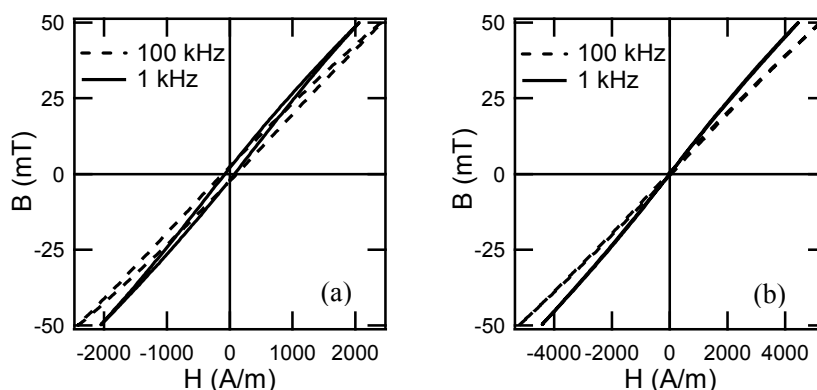


Fig.2 AC hysteresis curves of FNA with (a) 6.5 nm and (b) 4 nm in diameter.

参考文献

- 1) H. Kura *et. al.*, J. Magn. Soc. Jpn., 35, 203 (2011).
- 2) H. Kura *et. al.*, J. Phys. Chem. C 114, 5835 (2010).

オレイルアミン被覆型鉄ナノ粒子を用いた窒化鉄ナノ粒子の合成

小川智之、[○]本波優介

(東北大院工)

Synthesis of α'' -Fe₁₆N₂ nanoparticles by using Fe nanoparticles covered by oleylamineT. Ogawa、[○]Y. Honnami

(Eng. Tohoku Univ.)

はじめに

窒化鉄(α'' -Fe₁₆N₂)は高飽和磁化(高 M_s :226 emu/g)、高結晶磁気異方性磁界(11.8 kOe)といった特性を持つことから、界面活性剤で覆われた α'' -Fe₁₆N₂ ナノ粒子およびその集合体は様々な応用が期待されている。これまで α'' -Fe₁₆N₂ 粒子は酸化鉄を出発材料として作製されてきた¹⁾。しかし、この方法で作製された粒子は粒径のばらつきが大きく、粒子凝集が生じてしまう問題がある。そこで本研究では、界面活性剤(オレイルアミン(OAm))で覆われ、かつ、均一粒径の Fe ナノ粒子²⁾に着目し、それを出発材料とし、 α'' -Fe₁₆N₂ ナノ粒子の作製を試みた。

実験方法

Fe(CO)₅ と OAm の混合前駆体を Dodecane 溶媒中で熱分解することにより Fe ナノ粒子を得た²⁾。得られた Fe ナノ粒子を H₂ ガス中で熱処理を行った。その後、NH₃ ガスを用いた窒化処理を行い α'' -Fe₁₆N₂ を作製した。試料振動型磁力計(VSM)、X線回折装置(XRD)、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて、ナノ粒子の磁気特性、結晶構造および粒径を評価した。

実験結果

最適な条件下で窒化処理を行ったナノ粒子の XRD の結果を Fig.1 に示す。これより、所望の α'' -Fe₁₆N₂ 相の他に α -Fe 相や ϵ -Fe₃N 相が混在していることが分かる。Rietveld 解析の結果、 α'' -Fe₁₆N₂ が 70%、 α -Fe が 10%、 ϵ -Fe₃N が 20%生成していた。各生成相割合と各相の M_s の文献値をもとに試料の M_s を計算すると、205 emu/g であった。一方、VSM から得られた M_s の値は 209 emu/g であり、この結果は実験誤差の範囲内で Rietveld 解析の結果と一致した。以上のことから、合成した試料は多相であることが分かった。窒化処理前後の粒子の TEM 像を Fig.2 に示す。窒化処理前後の平均粒径はそれぞれ 10.6 nm、10.5 nm であり、ほとんど変化がなく粒子凝集も起きていないことが分かった。

この成果は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の委託事業未来開拓研究プログラム「次世代自動車向け高効率モーター用磁性材料技術開発」の結果得られたものです。

参考文献

- 1) T. Ogawa *et al.*, Appl. Phys. Express, **6**, 073007(2013).
- 2) H. Kura *et al.*, J. Phys. Chem. C **114**, 5835 (2010).

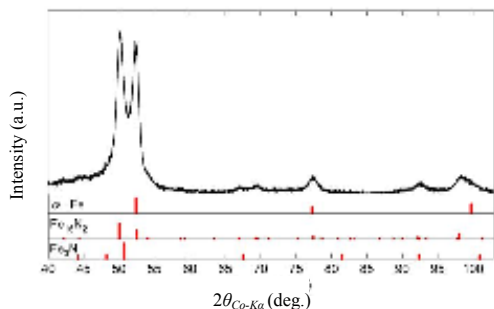


Fig.1 XRD pattern of Fe-N nanoparticles.

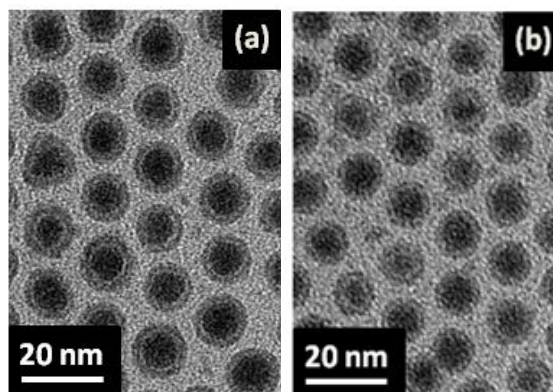


Fig.2 TEM images of nanoparticles (a) before and (b) after nitridation process.

無配向 α'' -Fe₁₆N₂ ナノ粒子集合体の回転ヒステリシス損失解析

○飛世 正博, 小川 智之, 斉藤 伸 (東北大学)

Rotational hysteresis loss analysis for randomly oriented α'' -Fe₁₆N₂ nanoparticles assembly

Masahiro Tobise, Tomoyuki Ogawa and Shin Saito (Tohoku University)

はじめに

窒素侵入型化合物 α'' -Fe₁₆N₂ は室温において約 1620 emu/cm³ の飽和磁化と 10⁶ erg/cm³ 以上の一軸結晶磁気異方性エネルギーを有することが薄膜の研究から知られており¹⁾, 等方性高飽和磁化ハード磁性材料として期待されている²⁾. α'' -Fe₁₆N₂ 無配向試料を得る研究としては, Fe 酸化物あるいは水酸化物のナノ粒子を還元して Fe を作製し, 引き続き窒化することによって集合体を作製する試みがいくつか報告³⁻⁴⁾ されている. 課題は α'' -Fe₁₆N₂ ナノ粒子の異方性磁界 H_k^{ptc} を高めるとともに, 集合体中での粒子間に働く磁氣的相互作用を低減させて保磁力 H_c を向上させることである. しかしながら α'' -Fe₁₆N₂ ナノ粒子の磁気異方性や集合体中での磁氣的粒間相互作用についての定量的な報告は少なく, 無配向試料の H_c 発現起源の磁気物性に基づく理解には至っていない. 我々は Fe 系ナノ粒子では酸化部や充填率の影響で体積を正確に評価することが困難であることを鑑み, 磁性ナノ粒子ならびにその集合体の磁気特性を場の次元で評価することが適切であろうと考えた. 本講演では, α'' -Fe₁₆N₂ ナノ粒子集合体の回転ヒステリシス損失(磁界を正回転, 負回転させた際に得られる磁気トルク曲線の差)を測定することによって, 無配向 α'' -Fe₁₆N₂ ナノ粒子集合体の種々の特性磁界の評価を試みた結果を報告する.

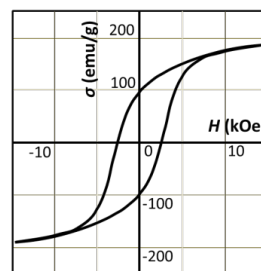


Fig. 1 Hysteresis loop of α'' -Fe₁₆N₂ nanoparticles

実験方法

α'' -Fe₁₆N₂ ナノ粒子は, 酸化鉄を還元・窒化して合成し無配向試料とした. 粉末 X 線回折の結果から, 合成したナノ粒子の 90% は規則化していることを確認している. 透過電子顕微鏡観察から求めたナノ粒子の粒径を用いて計算した $K_u V/kT$ は (K_u : 磁気異方性エネルギー, V : 体積, k : ボルツマン定数, T : 絶対温度) は 20000 以上であり, 今回合成したナノ粒子では特性評価における熱擾乱の影響は無視できることを確認した. 無配向試料の H_c は VSM (最大印加磁界: 14 kOe) により, H_k^{ptc} (外挿によって求められる回転ヒステリシス損失が 0 となる磁界) と H_p (回転ヒステリシス損失が最大となる磁界) はトルク磁力計 (最大印加磁界: 20 kOe) により測定した.

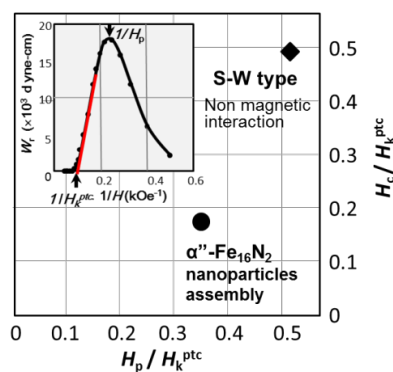


Fig. 2 Relationship between H_c/H_k^{ptc} and H_p/H_k^{ptc} of α'' -Fe₁₆N₂ nanoparticles assembly

実験結果

Fig. 1 に無配向 α'' -Fe₁₆N₂ ナノ粒子集合体の磁化曲線を, Fig. 2 の挿入図にその回転ヒステリシス損失曲線を示した. 今回合成した α'' -Fe₁₆N₂ ナノ粒子集合体の H_k^{ptc} は 11.0 kOe, H_p は 3.9 kOe, H_c は 1.9 kOe であった. 薄膜で報告¹⁾ されている H_k の値 (K_u の測定値から $H_k = 2K_u/M_s$ の式を用いて算出) が 6.2 kOe であったことを考慮すると, ナノ粒子の異方性磁界は薄膜のそれよりも高い. このことは集合体が規則度の高い α'' 相ナノ粒子から構成されていることを示唆している. 集合体としての磁気特性解析をするために, Fig. 2 に無配向試料の H_p/H_k^{ptc} 対 H_c/H_k^{ptc} のグラフを示した. 丸 ● (0.35, 0.18) は実験値, 菱形 ◆ (0.51, 0.48) は磁氣的相互作用が無い場合の理論値である. 本稿に示した集合体試料の場合, ナノ粒子の磁氣的孤立性を高める方策により H_c は 2.7 倍向上の余地があることがわかる.

参考文献 1) M. Takahashi et al., *J. Magn. Magn. Mat.*, **239**, 479 (2002). 2) T. Ogawa et al., *Appl. Phys. Express*, **6**, 073007 (2013). 3) E. Kita et al., *J. Magn. Magn. Mat.*, **310**, 2411 (2007). 4) S. Yamashita et al., *J. Solid State Chem.*, **194**, 76 (2012).