

コア-シェル構造 CoPt-CoFe₂O₄ 粒子の作製とその還元雰囲気熱処理による 結晶構造および磁気特性の変化

クヤ ジョン、宮村 弘、バラチャンドラン ジャヤデワン、石尾 俊二*
(滋賀県立大学、秋田大学*)

Structural and magnetic property changes of core-shell structured CoPt-CoFe₂O₄ particle during heat treatment under reducing atmosphere

Cuya Jhon, Miyamura Hiroshi, Balachandran Jeyadevan, Ishio Shunji*
(The University of Shiga Prefecture, Akita University*)

1. Introduction

Energy product (BH)_{max}, which is a function of saturation magnetization (M_s) and magnetic anisotropy of the material, is the decisive factor in the development of strong magnets. Though record energy product has been obtained by the invention of Nd₂Fe₁₄B, the use of rare-earth elements such as Nd has prompted the researchers to look for (a) new compounds composed of earth abundant materials with high magnetization and high anisotropy on one hand and (b) exchange-coupling between hard-magnetic compound and a soft phase with high M_s . We attempted the preparation of exchange-coupled magnet through the formation of CoPt(core)-FeCo(shell) using solution technique and subsequent heat treatment. Here, the synthesis of core-shell structured CoPt-CoFe₂O₄ particle and structural and magnetic property changes during heat treatment under reducing atmosphere are reported.

2. Experimental

CoPt nanoparticles with varying composition and size ranging between few nm to few tens of nm were synthesized by heating in an alcoholic solution containing cobalt acetate, dihydrogen hexachloroplatinate and surface protecting agent, oleylamine. Then, these particles were introduced into a mixture of oleylamine and oleic acid, containing cobalt and iron acetylacetonate. Finally, the suspension was heated to temperatures above 250 °C to obtain the CoFe₂O₄-coated CoPt particles. The core-shell structured CoPt-CoFe₂O₄ particles were heat treated under reducing atmosphere to obtain a soft-hard magnetic composite. Morphological, structural and magnetic properties of the products obtained at various heat treatment temperatures were analysed using TEM, XRD and VSM, respectively.

3. Results and Discussion

A typical result obtained from the morphological analysis of the samples synthesized using the above technique is shown in Fig. 1(a). The presence of the CoPt core surrounded by the cobalt ferrite shell was confirmed from the observation under TEM and EDS mapping. Though the heat treatment under hydrogen atmosphere was carried out to reduce the CoFe₂O₄ shell and to obtain high M_s and magnetically soft FeCo alloy shell, the presence of FeCo was not determined at none of the heat-treatment temperatures. In contrast, CoFe₂O₄ crystals grew with higher heat treatment temperatures. Then, at 600 °C underwent reduction and diffused into the CoPt core. This transition was clearly observed in the XRD profiles (Fig. 1(b)) and in the transmission micrograph (Fig. 1(c)). On the other hand, the coercivity of the particles exhibited a maximum of 1.1 kOe, when shell was partially reduced. The details of the structural transformation process and the magnetic properties obtained thereof will be discussed.

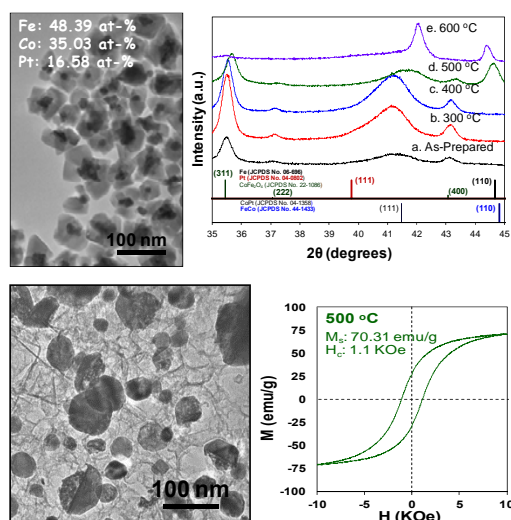


図 1 (a) TEM photograph of core-shell structured CoPt/CoFe₂O₄, (b) XRD patterns of the product heat-treated at different temperatures, (c) micrograph of the product annealed at 600 °C, (d) magnetic loop of the product annealed at 500 °C.

FeCo-MgF ナノグラニューラ膜の磁気-誘電効果

小林伸聖, 岩佐忠義, 石田今朝男, 増本博*, 高橋三郎**, 前川禎通***
(電磁研, *東北大学際研, **東北大金研, ***原研先端基礎研)

Magnetic-dielectric effects of FeCo-MgF insulating nanogranular films

N. Kobayashi, T. Iwasa, K. Ishida, H. Masumoto*, S. Takahashi**, and S. Maekawa***
(DENJIKEN, *FRIS, Tohoku Univ., **IMR, Tohoku Univ., ***ASRC, JAEA)

はじめに

金属-絶縁体ナノグラニューラ薄膜は、絶縁体マトリックスに微細な金属グラニューラが分散したナノメートルサイズの構造を有し、高周波軟磁性やトンネル型磁気抵抗効果などの、絶縁体と磁性粒子の双方の特性が複合化したユニークな機能性を発現する。マトリックスの絶縁体は誘電特性を示すので、金属グラニューラを含むナノグラニューラ構造薄膜において、特徴的な誘電特性を示すことが期待される。本研究では、結晶化したマトリックスを有するナノグラニューラ薄膜として FeCo-MgF 系に着目し、その誘電特性および磁気-誘電効果について検討し、その発現メカニズムについて理論考察を行った。

実験方法

薄膜試料は、高周波スパッタ装置により、タンデム法によって作製した。ターゲットは FeCo 合金円板(75mm φ)と、MgF₂ 円板(75mm φ)を用いた。誘電特性評価には LCR メーターを用い、磁化曲線は、AGM (alternating gradient magnetometer) で測定した。構造解析は XRD および高分解能 TEM、組成分析は WDS によって行った。尚、各測定は室温で行った。

結果

Fig. 1 には Fe₉Co₈Mg₂₆F₅₇ 膜の印加磁界 (H) と誘電率の変化率 ($\Delta \epsilon' / \epsilon'_0$) を示す。誘電率は、H の増加に伴って増加し、H=800kA/m において約 3% の変化率を示す。 $\Delta \epsilon' / \epsilon'_0$ は $(M/M_{1200})^2$ の外挿曲線と非常に良く対応しており、このことは、誘電率の変化が膜の磁化過程に対応していることを示している。この膜の電気抵抗率は我々の測定系の上限限界の $\sim 10^4 \Omega \text{m}$ を超えたほぼ絶縁体であり、磁気抵抗効果も観測されないことから、この膜の磁気-誘電効果は複相系の古典論では説明することができない。我々は、電界変化に伴うナノグラニューラ間の電荷の振動を考慮することによって、ナノグラニューラ膜の誘電特性の挙動およびその磁界変化のメカニズムを解明し、理論計算と実験値の非常に良好な一致を確認した。これまでに報告されているマルチフェロイック材料等の磁気-誘電効果を示す材料は、特性が確認される温度は -200°C 程度の極低温であり、室温で磁気-誘電効果が確認されたのは、実用的にも有意な結果である。

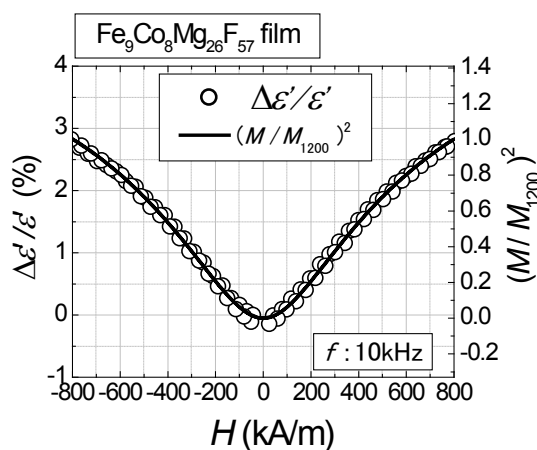


Fig. 1. Magnetodielectric ratio $\Delta \epsilon' / \epsilon'_0$ vs. applied magnetic field H in the Fe₉Co₈Mg₂₆F₅₇ film. The solid curve represents the values of $(M/M_{1200})^2$ as a function of magnetic field H.

Co₂Fe(AlSi)-MgF₂ グラニューラー薄膜のトンネル磁気抵抗効果

篠田将利、藤原裕司、前田浩二、加藤剛志*、服部真史**、神保睦子**、小林正
(三重大工、*名古屋大工、**大同大)

Tunneling magnetoresistance effect of Co₂Fe(AlSi)-MgF₂ granular films

M. Shinoda, Y. Fujiwara, K. Maeda, T. Kato*, M. Hattori**, M. Jimbo**, T. Kobayashi
(Mie Univ., *Nagoya Univ., **Daido Univ.)

はじめに

磁性金属-絶縁体グラニューラー薄膜のTMR比は磁性金属のスピンの極率に依存すると報告されている¹⁾。また、ハーフメタルであるCFASのスピンの極率は、化学組成に密接に関係がある²⁾。しかしながら、CFAS-MgF₂ グラニューラー薄膜では微粒子表面に化合物が形成され、その結果CFAS微粒子の組成が変化する可能性が考えられる。また、高感度磁界センセGIGS^{®3)}の実現のため高い耐熱性が求められている⁴⁾。本研究では、Al、Siの組成を変化させたCo₂Fe(AlSi)-MgF₂ グラニューラー薄膜を作製し、CoとFeに対するAlとSiの組成比依存と耐熱性について検討した。

実験方法

試料はRF及びDCマグネトロンスパッタ法を用いて成膜した。基板には熱酸化膜付Si(100)とNaClを使用した。組成変化はCFASターゲット上にAl、Siのチップを置くことで制御し、各組成はEPMAにより分析した。膜構成はSubstrate/MgF₂ (10 nm)/CFAS(1 nm)/MgF₂ (5 nm)である。成膜後CFASの規則化を促すために、真空中において任意の温度で1時間保持することで熱処理を行った。MR効果は直流2端子法で、最大印加磁界±15kOeで測定した。測定はすべて室温で行った。CoとFeに対するAlとSiの組成比をXとする(1)。

$$X = \frac{Al+Si}{Co+Fe} \dots(1)$$

実験結果

Fig. 1は熱処理前(as-dep.)と熱処理後(Ta=300°C)の試料のMR比の組成依存性である。as-dep.において、MR比はXに従って減少傾向にあった。これは増加させたAl、Siが非磁性体であるため、磁性金属微粒子の磁気モーメントが減少したことに起因していると考えている。また、Ta=300°Cにおいて、MR比はX=0.47で11.7%の極大を示した。また、組成変化前(X=0.33)のTa=300°Cでは5.9%とMR比は減少したが、X=0.47のTa=200, 300°Cではそれぞれ11.9, 11.7%と高いMR比を示している(Fig.2)。これにより、Ta=300°Cまでの温度範囲において高いMR比を保持し、高い耐熱性を得られたことが確認できた。以上の結果から、成膜時の磁性金属の組成を変化することは、熱処理後のMR比の向上において一つの有効な手段であると考えている。

参考文献

- 1) J. Inoue and S. Maekawa., Phys.Rev.B., **53**, R11927(1996).
- 2) Y.K.Takahashi et al., Mater.Japan., **47**(8), pp406-412 (2008)
- 3) N. Kobayashi et al., 電気学会マグネティックス研究会資料, **06-81**, 41-46 (2006)
- 4) N. Kobayashi et al., 日本金属学会誌, **76**, **6**, pp. 375-379 (2012)

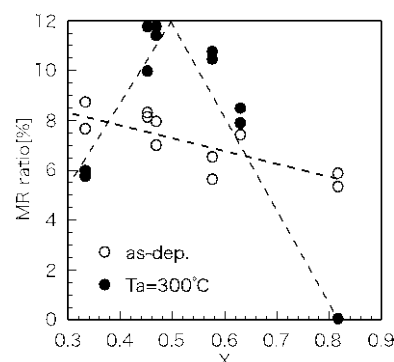


Fig. 1 MR ratio of the as-dep. and Ta=300°C films as function of X.

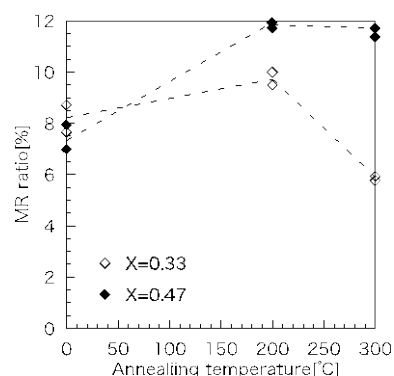


Fig. 2 Annealing temperature dependence of MR ratio

液相放電法で作製されたカーボン微粒子の磁気特性

稲森太一、藤原裕司、村上淳、田中貴大、高瀬祥、前田浩二、神保睦子*、青木裕介、小林正
(三重大工、*大同大)

Magnetic properties of carbon nano-particles synthesized by discharge in ethanol

T. Inamori, Y. Fujiwara, J. Murakami, T. Tanaka, S. Takase, K. Maeda, M. Jimbo*, Y. Aoki, K. Kobayashi
(Mie Univ., *Daido Univ.)

はじめに

グラフェンの端を水素などで終端すると強磁性を示すと理論的に指摘されている¹⁾。実験的にも、水素含有雰囲気下でレーザ蒸発させたナノカーボン微粒子²⁾や高温で熱処理したグラフェン³⁾が強磁性を示すとの報告がある。炭素単体を強磁性化できれば応用面からも興味深い。本研究では液相放電法で合成したカーボン微粒子およびグラフェンの磁気特性を評価したので報告する。

実験方法

カーボン微粒子はエタノール中の放電により合成した。放電電流は 10A である。グラフェンは Cheap Tubes Inc.より酸化グラフェンを購入し、試料とした。どちらの試料も水素の吸着を目的として Ar, H₂混合ガス雰囲気下、大気圧、800°C~900°Cで熱処理(水素処理)を行った。酸化グラフェンに関しては、水素処理における水素の吸着を促進させることを目的として、処理前に 16 時間超音波処理を行った。TGA, XRD, TEM で構造解析を用い、VSM で磁気特性を評価した。

実験結果

Fig.1 にグラフェンの磁気特性を示す。未処理のグラフェンはグラファイトと同様に反磁性を示しているが、水素処理を行ったグラフェンのヒステリシスループは強磁性的な形状を示している。飽和磁化を見積もると 0.04 emu/g 程度であり、この値は、Wang らが報告している熱処理した酸化グラフェンの飽和磁化の値³⁾と同程度である。水素処理により、磁気特性に変化が表れていることから、水素の存在がグラフェンの磁気特性に影響を与えていることがわかる。

Fig.2 は液相放電法で合成したカーボン微粒子の磁気特性である。水素処理前は反磁性を示しているが、処理後に若干の常磁性を示しており、水素処理により磁気特性に変化が表れたことがわかる。また、TGA, XRD から、水素処理後にカーボン微粒子の結晶性が向上していることがわかっている。Asano らは結晶性の低いナノカーボン微粒子が強磁性を示し、結晶性の向上が強磁性の消失につながると報告しており²⁾、水素処理による結晶性の向上が今回のカーボン微粒子が強磁性を示さなかった原因の 1 つであると考えられる。

参考文献

- 1) N. Ohta et al.: J. Magn. Soc. Jpn. **34** (2010) 573.
- 2) H. Asano et al.: J. Phys.: Cond. Matter. **22** (2010) 334209.
- 3) Y. Wang et al.: Nano Lett. **9** (2009) 220.

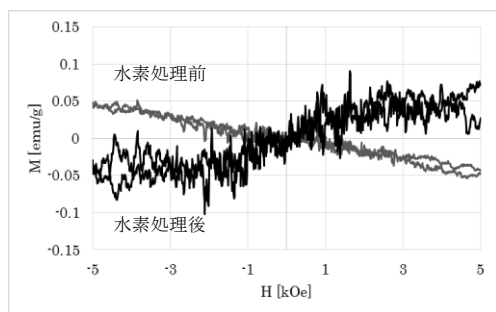


Fig.1 Magnetic hysteresis loops of graphene powder.

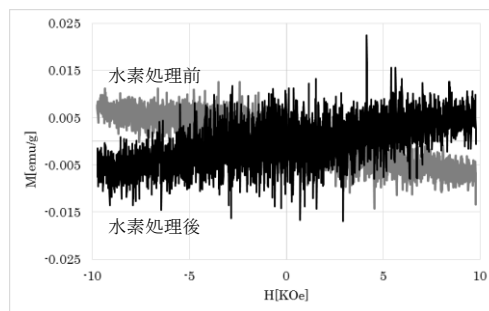


Fig.2 Magnetic hysteresis loops of carbon nano-particles.