

## 二流体ノズルを用いた噴霧熱分解法による Y 型フェライトの作製

宮島浩喜、柿崎浩一、神島謙二

(埼玉大学)

Preparation of Y-type ferrite particles by the Spray-Pyrolysis method using a two-fluid nozzle

K. Miyajima, K. Kakizaki, K. Kamishima

(Saitama Univ.)

### 諸言

噴霧熱分解法は均一なナノサイズ粒子の作製、連続的に作製することが期待できる方法である。しかし、この方法のみを用いた M 型を除く六方晶フェライトの作製の報告は非常に少ない<sup>1)</sup>。本研究ではこの方法のみを用い、六方晶 Y 型フェライト  $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$  の作製を行った。従来は噴霧する液滴の粒形を最も小さくできる超音波スプレーノズル<sup>1)</sup>を利用し、噴霧化を行っていた。超音波スプレーノズルに内蔵されている圧電セラミックスの耐久温度は約  $120^\circ\text{C}$  である。しかし、電気炉内を  $1300^\circ\text{C}$  にすると、電気炉上部とノズルの結合部分の温度が  $65\sim 280^\circ\text{C}$  まで上昇する。このような高温域では超音波スプレーノズルの噴霧化は停止し、使用を続けることはできない。そこで本研究では、より単純な機構で高温下でも連続的に噴霧化をすることができる二流体ノズルを利用した。

### 実験方法

$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  を六方晶 Y 型フェライト  $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$  の組成になるように秤量し、純水に溶かした。この溶液を攪拌しながら  $70^\circ\text{C}$  まで加熱し、クエン酸を金属イオンと等モル加えた。室温まで下げた後、アンモニア水溶液で pH7.0 に調整し、12 時間攪拌した。これを原料溶液とした。二流体ノズルに原料溶液を流量 1.0 mL/s で供給し、電気炉中の石英管内に噴霧した。この時の空気量を  $10\sim 15\text{ L/min}$  にし、電気炉内を  $1150\sim 1300^\circ\text{C}$  にすることで熱分解を行った。得た試料を X 線回折装置 (XRD)、振動試料型磁力計 (VSM) により測定した。

### 実験結果

図 1 は熱分解温度  $1150\sim 1300^\circ\text{C}$  で作製した試料の X 線回折図である。熱分解温度  $1250^\circ\text{C}$  で六方晶 Y 型フェライト  $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$  が最も生成している。図 2 と六方晶 Y 型フェライト  $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$  のキュリー点が  $340^\circ\text{C}$  であることからこの試料の主相が  $\text{Co}_2\text{Y}$  フェライトであることが確認できた。以上から、二流体ノズルを利用した噴霧熱分解法による六方晶フェライトの作製に成功した。

### 参考文献

- 1) REN Ping et al, J WUHAN UNIV TECHNOL, Vol.22 No.1 (2006) 168-170

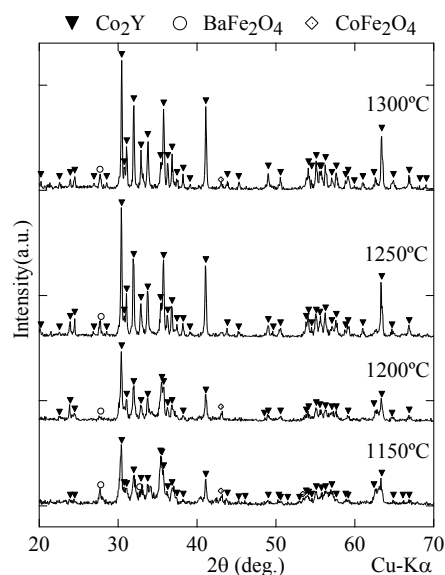


図 1: 焼成温度  $1150\sim 1300^\circ\text{C}$  で

熱分解した試料の X 線回折図

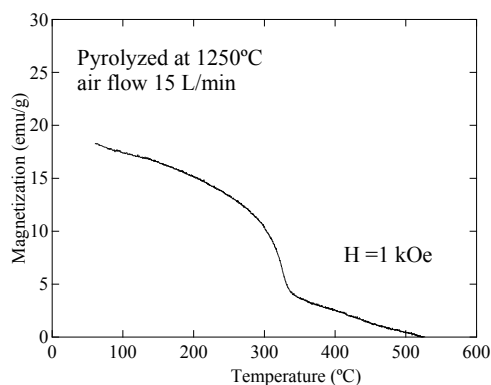


図 2:  $1250^\circ\text{C}$  で焼成した試料の磁化の温度依存性

## Characterization of Nanocrystalline Fine $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ Soft Ferrite Powder Synthesized by Ultrasonic Spray Pyrolysis Method

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

<sup>1</sup>Graduate School of Science and Technology, Shizuoka University, 3-5-1 Johoku Naka-ku, Hamamatsu 432-8561, Shizuoka Japan

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

<sup>3</sup>Department of Metallurgy and Ceramics Science, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 O-okayama Meguro-ku, Tokyo 152-8550

<sup>4</sup>Research Institute of Electronics, Shizuoka University, 3-5-1 Johoku Naka-ku, Hamamatsu 432-8561, Shizuoka Japan

Ultrasonic spray pyrolysis (USP) has been successfully used to synthesize fine ceramic particles with several advantage such as convenient, controllable and continuous process<sup>(1)</sup>. In the present work, nano-magnetic unsintered magnesium ferrite as dried powder has been synthesized using ultrasonic spray pyrolysis technique without any additives and post-annealing processes. Magnesium ferrite is a very useful soft magnetic ceramic material and it expected to be suitable for local hyperthermia when compared with other ferrites<sup>(2)</sup>. Spherical nano-sized magnesium ferrite powders were obtained using ultrasonically atomized aqueous solutions of iron (III) nitrate and magnesium nitrate mixture followed by thermal decomposition of dried mist in nitrogen atmosphere. Different pyrolysis temperature applied to the reactor furnace was found to have a significant impact on the crystallinity and morphology of the magnesium ferrite powders. Structural characterization was carried out using x-ray powder diffraction (XRD) method to evaluate crystallographic analysis and crystallite size. Figure 1 shows that all the samples are single phase cubic ferrites particles with the space group Fd-3m and lattice constant vary from 0.829 nm to 0.838 nm with increasing pyrolysis temperature from 600 °C to 800 °C. Crystallite size of the nanoparticles increased from  $5.24 \pm 51$  to  $15.97 \pm 45$  nm when pyrolysis temperature increased from 600 °C to 800 °C. Formation of ferrites was examined using Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). The nanocrystallite nature and morphology of the as dried powder was evidenced by transmission electron microscopy (TEM) (Fig. 2). The effects of the pyrolysis temperature on the particle size distribution were investigated using laser particle size analyzer. Results showed that particle sizes were decreased from 253 nm to 67 nm by increasing pyrolysis temperature from 600 °C to 800 °C and also narrower size distribution was obtained using higher pyrolysis temperature. The agglomerates observed by field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM) proved that  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  nanocrystallites shows high dispersibility. Also, particles prepared at 800 °C had less aggregated structure than those prepared from 600 °C to 700 °C. The composition examined using energy-dispersive spectroscopy (EDS) was stoichiometric. Magnetic properties of synthesized  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  powder were examined using VSM.

### Reference:

- 1) Kang et al. *Mat. Sci. Eng. B*, **127** (2006) 99.
- 2) Franco et al., *J. Appl. Phys.*, **109** (2011) 07B505.

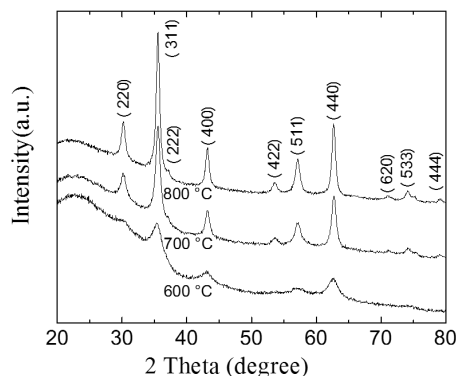


Fig. 1. XRD patterns of Mg-ferrite nanoparticles synthesized at various pyrolysis temperature.

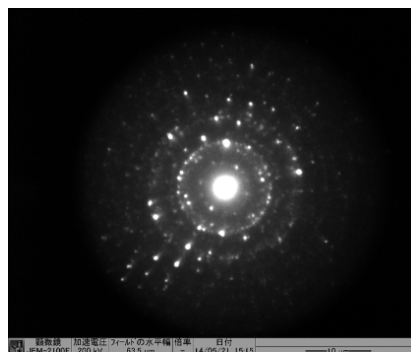


Fig. 2. SAED pattern of Mg-ferrite nanoparticles synthesized at 600 °C.

# Controlled microwave-assisted synthesis of nano-crystalline zinc ferrite

Ranjit Sai<sup>1,2\*</sup>, Suresh D. Kulkarni<sup>2</sup>, Navakanta Bhat<sup>2</sup>, and S. A. Shivashankar<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Department of Electrical and Communication Engineering, Tohoku University, Sendai, Japan

<sup>2</sup>Centre for Nano Science and Engineering, Indian Institute of Science, Bangalore, India)

Controlled synthesis of nanocrystalline spinel ferrites are of immense importance owing to their interesting magnetic characteristics at nanoscale that leads not only to study the process of magnetization in them at that scale but also to use them for the development of various functional devices. Among largely-favoured low-temperature solution-based processing methods, as demonstrated in our earlier work<sup>1</sup>, microwave-irradiation-assisted synthesis technique (MAST) offers rapid way to obtain pure crystallites with very narrow size distribution. However, the use of surfactant and the need of post-synthesis anneal was unavoidable in order to control distribution and growth of particle size. In this work we will demonstrate surfactant-free and anneal-free synthesis of zinc ferrite nanocrystallites with tunable physical and chemical properties by same MAST but with slightly altered synthesis conditions. Furthermore we will also show the effect of processing conditions on their properties.

For the synthesis of zinc ferrite by MAST, metalorganic complexes such as  $Zn(acac)_2$  and  $Fe(acac)_3$  were chosen (in stoichiometric ratio) as precursors and taken in a solvent mixture containing ethanol, 1-decanol, and a small quantity of de-ionized water (5:8:1) and stirred mildly until a clear solution resulted. The clear solution was then transferred to a Pyrex glass vessel, designed for 'Discover SP' system (Microwave reactor, CEM Corp., US), and placed inside the microwave cavity for the exposure of microwave irradiation (2.45 GHz, 300 W) for just 10 minutes so as to complete the reaction that resulted in pure nanocrystalline zinc ferrite powder (sample name: N10x) as precipitate at the bottom of the vessel. 1-decanol, being a high boiling point solvent, pushed the overall boiling point of the solution mixture near to 200 °C, while serving the purpose of surfactant due to its high viscosity. Therefore, the inclusion of 1-decanol was found to be crucial to control shape and size of the nanocrystallites. The purity and crystallinity of the samples were confirmed through powder X-ray diffraction (PXRD; Fig. 1) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Scanning electron microscopy (SEM) image of the crystallites revealed mono-dispersed particles of ~ 5-7 nm diameters in agglomerated state. Magnetization of these nanocrystallites, measured at low (3 K) temperature by using SQUID magnetometer, revealed (Fig. 3) hysteresis with saturation magnetization ( $M_S$ ) and coercivity of 30 emu/g and 400 Oe respectively. Zinc ferrite – a normal spinel, which ideally is antiferromagnetic (below  $T_N=10$  K) in bulk, displayed superparamagnetism even at room temperature (Fig. 1c). This observation is a clear evidence of process-induced distribution of cations in the lattice that in turn enables ferrimagnetically coupled superexchange interactions among the  $Fe^{3+}$  ions present both in tetrahedral and octahedral sites. It is also to be noted that the inversion was infused in the crystal structure only at ~190 °C and is believed to be influenced heavily by the presence of microwave irradiation. Prolonged exposure (1 hour; sample name: N10 x-1H) of microwave irradiation, however, resulted in a little reduction in  $M_S$  (23 emu/g), while uniform growth of nanocrystallites up to 20 nm was observed (Fig. 1 and 2). Therefore, an anneal-free alternative to crystal growth was evidenced.

## Reference

- 1) R. Sai *et al*, J. Mater. Chem., **22**, 5 (2012), 2149.

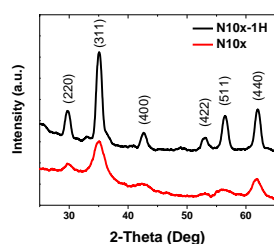


Fig. 1: XRD patterns of N10x and N10x-1H

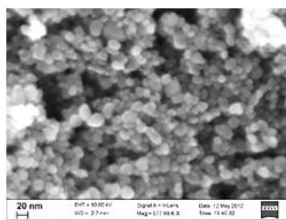


Fig. 2: SEM image of N10x-1H

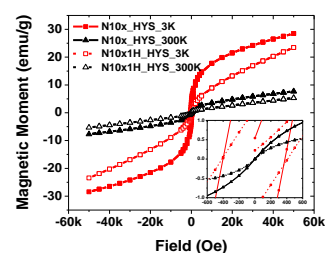


Fig. 3: M-H plot of N10x and N10x-1H measured at 3 K and 300 K

## 短絡・開放同軸線路を用いた透磁率・誘電率の相互補正測定

武田 茂, 発知富夫\*, 本村貞美\*, 鈴木洋介\*

(有) Magnontech, \*キーコム 株

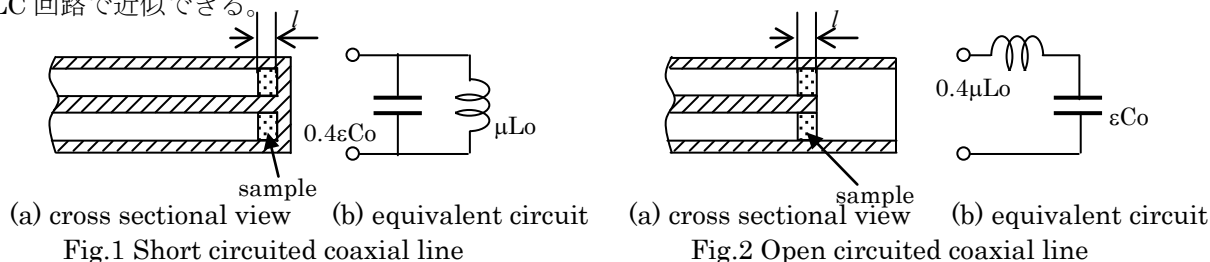
Inter correction measurement of permeability and permittivity by short and open circuited coaxial line

S. Takeda, T. Hotchi\*, S. Motomura\*, and H. Suzuki\*

(Magnontech, Ltd., \*KEYCOM Corp.)

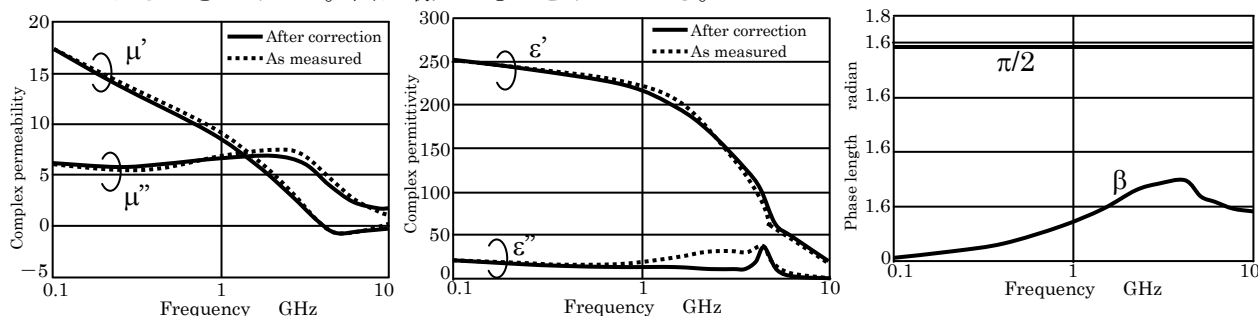
**はじめに** 短絡・開放同軸線路を用いて透磁率・誘電率を測定する方法はよく知られている<sup>1)</sup>。この方法では、お互いの効果を考慮する必要があるが、一般に解析手法は面倒である。今回、解析方法として、集中定数回路近似を用いることにより、両者の効果を簡単に補正できる方法を考案したので報告する。

**測定理論** Fig.1 に短絡同軸線路を、Fig.2 に開放同軸線路を示す。円筒形試料が内外導体に緊密に接触した状態で挿入されている。それぞれの線路は、試料表面を基準面とすると等価回路として並列 LC 回路と直列 LC 回路で近似できる。



図中、 $L_0=L/l$ ,  $C_0=C/l$  であり、 $L=166.7[\text{nH/m}]$ ,  $C=66.7[\text{pF/m}]$  は  $50\Omega$  同軸線路の単位長当たりのインダクタンスと静電容量である。また  $l$  は試料の厚みである。試料の透磁率と誘電率を  $\mu$  と  $\epsilon$  で示した。等価回路の 0.4 の係数は、位相変化が  $\pi/2$  以下であれば、集中定数近似が 5% 以下で成立するためのものである。このような配置で、試料がある場合とない場合の  $S_{11}$  パラメータを測定する。Fig.1 の場合は  $\epsilon$  が既知であれば  $\mu$  を求めることができ、Fig.2 の場合は  $\mu$  が既知であれば  $\epsilon$  を求めることができる。そこで、最初、 $\epsilon=1$  として  $\mu$  を求め、これを  $\mu_1$  とする。同じように、 $\mu=1$  として  $\epsilon$  を求め、これを  $\epsilon_1$  とする。次に、 $\epsilon=\epsilon_1$  として  $\mu$  を求め、これを  $\mu_2$  とする。同じように、 $\mu=\mu_1$  として  $\epsilon$  を求め、これを  $\epsilon_2$  とする。この操作を続ければ、補正の精度は向上する。しかし、実際には 1 回の操作で十分であり、2 回目以降はほとんど変化しない。また、最終的に得られた  $\mu$ ,  $\epsilon$  を用いて、 $\beta=(2\pi f/c)\sqrt{\epsilon\mu}l$  を計算して、各周波数  $f$  で  $\beta<\pi/2$  であることを確認する。ただし、 $c$  は真空中の光速である。

**実験結果** 同軸線路としては APC-7 を用いた。円筒形試料の寸法は  $7\text{mm}\phi \times 3\text{mm}\phi$  であり、金型で打ち抜いて作成した。試料の端部は凹凸を示すが、外導体と内導体との試料の接触状況は、軽く金型で押しでも外れないほどの緊密さである。被測定試料は NEC トーキョー製 K4E 材で、厚みは  $0.3\text{mm}$  である。Fig.3 に測定結果を示す。複数回測定で、透磁率の測定値はほとんど変化しなかったが、誘電率測定は  $\epsilon'$  の最大値で 20% ~ 30% のばらつきがあった。図は最大のものを示している。



透磁率と誘電率の両者はお互いに影響を受けるが、実数部より虚数部の方が補正後変化は大きかった。特に誘電率の虚数部は透磁率の影響を受ける。位相変化  $\beta$  は  $3.7\text{GHz}$  で最大をとるが、 $\pi/2$  より十分に小さく、今回の測定が集中定数近似範囲内であることを示している。

### 参考文献

1) 橋本 「高周波領域における材料定数測定法」 p17, 森北出版 (2003)

## High frequency soft-magnetic properties and thermal stability of CoPd-SrTiO<sub>3</sub> nano-composite films

Yiwen Zhang<sup>1</sup>, Nobukiyo Kobayashi<sup>2</sup>, Masayuki Naoe<sup>2</sup>, Shigehiro Ohnuma<sup>1,2</sup> and Hiroshi Masumoto<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Frontier Research Institute for Interdisciplinary Sciences, Tohoku University, Sendai, 980-8578, Japan

<sup>2</sup> DENJIKEN, Sendai, 982-0807, Japan

Soft magnetic films with high permeability and ferromagnetic resonance frequency have been studied intensively for the application in micro-electronic device components. Recent work has been done on soft-magnetic Co-based nano-composite films to keep their permeability as high as possible to GHz frequency.<sup>1)</sup> However, the resonance frequency ( $f_r$ ) of the films is still low which may limit the application in higher-frequency magnetic devices. According to the modified Landau-Lifshitz equation, it is required of large values of magnetic anisotropy field ( $H_k$ ) and saturation magnetization ( $M_s$ ) to obtain high  $f_r$ . Soft-magnetic films studied to date have large  $M_s$ , but show rarely high  $H_k$ . Recently, a few films demonstrate high  $H_k$ , whereas, they show low thermal stability, which is a big disadvantage for the high temperature processing in practical applications (such as Surface mounted technology at 250°C for Printed circuit board). In this report, SrTiO<sub>3</sub> (STO) is employed as nonmagnetic ceramic phase due to its thermal stability and high resistivity ( $\rho$ ). Pd is induced to form CoPd alloy nanoparticles to enlarge anisotropy ( $H_k$ ). To prevent oxidation of Co metal, a kind of tandem sputtering method is used. The composition, structure, magnetic properties and thermal stability of the CoPd-STO films have been investigated.

The CoPd-STO nano-composite films were deposited onto Si and quartz substrates by sputtering methods, using a STO target and a composite target composed of a Co disk, Pd chips. The chemical composition of the films was analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Film structures were investigated by XRD. The microstructure of films was characterized by TEM. The magnetization was measured with VSM. The permeability ( $\mu$ ) was determined by a shielded loop coil method.

The CoPd-STO films consist of amorphous STO matrix and CoPd nano-particles. The CoPd phase shows fcc structure. The CoPd-STO films have a typical in-plane uniaxial soft magnetic properties, with the easy axis (parallel) and hard axis (perpendicular to easy magnetic direction) (Fig. 1). The magnetization hysteresis loops of the films show magnetization ( $B_s$ ) of about 10 kG,  $H_k$  of around 950 Oe, and  $\rho$  of 300  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ . It is noteworthy that the magnetic properties of the sample after annealing treatment at 250 °C shows no obvious change compared with that of the as-deposited film. From XRD analysis (Fig. 2), it is clearly proved that the CoPd particles have no change after annealing treatment for both size and crystalline structure. The measured  $\mu'$  is approximately 10, which keeps constant up to 3 GHz. The calculated  $\mu'$  by L.L.G. formula is consistent with the measured results and shows the resonance frequency at about 9 GHz.

### Reference

- 1) Y. W. Zhang et al., IEEE Trans. Magn., vol. 47 (2011), 3795-3798.

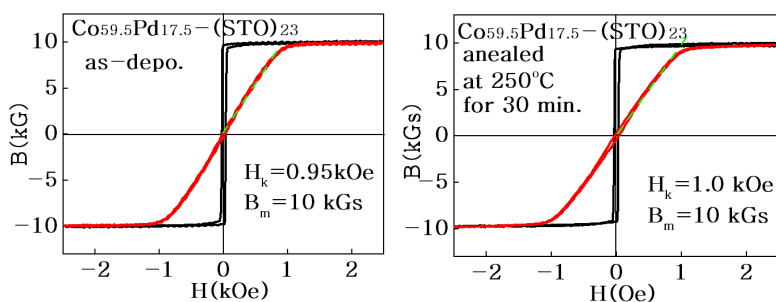


Fig.1 Hysteresis loops of CoPd-(STO) nano-composite film: a) as deposited, b) annealed at 250 °C for 30 min.

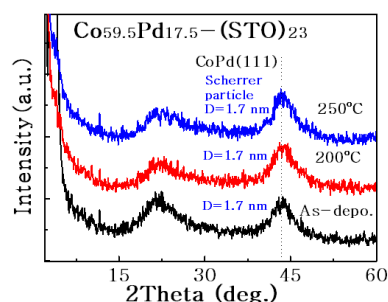


Fig.2 XRD spectra of the as-deposited and annealed CoPd-STO samples.



## MgO 単結晶基板上に形成した Fe-Si 合金薄膜の構造解析

相田拓也・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 Analysis of Fe-Si Alloy Thin Films Formed on MgO Single-Crystal Substrates

Takuya Aida, Tetsuroh Kawai, Mitsuru Ohtake, Masaaki Futamoto, Fumiyoshi Kirino\*, and Nobuyuki Inaba\*\*

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

**はじめに** Fe-Si合金は高い透磁率を持つ代表的な軟磁性材料であり、電磁鋼板から薄膜デバイスまで、幅広い分野で用いられている。Fe-Si薄膜の構造と磁気特性はSi/Fe組成や形成条件により変化することが報告されている<sup>1,2)</sup>。薄膜応用デバイスの可能性検討では、膜の結晶方位が基板方位により制御されたエピタキシャル膜を用いて、特性解析を行うことが有効である。本研究では、MgO(100), (110), (111)基板上にFe-Si膜を形成し、基板温度、Si/Fe組成、および、基板結晶方位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RHEED装置付きの超高真空RFマグネトロンスパッタリング装置を用いた。MgO基板上にRTから600°Cの間の一定基板温度で40 nm厚のFe<sub>100-x</sub>Si<sub>x</sub> (at. %)膜を形成した。Si組成xを0から10の間で変化させた。構造評価にはRHEED, XRD, AFMを、磁化曲線測定にはVSMを用いた。

**実験結果** Fig. 1にMgO(100)基板上に形成したFe<sub>94</sub>Si<sub>6</sub>膜のRHEEDパターンを示す。いずれの基板温度においても、Fig. 1(d)中の指数で示すように、bcc(100)単結晶表面の形成を示す回折パターンが観察されており、エピタキシャル膜が得られていることが分かる。RHEED解析から決定した結晶方位関係は

$$\text{Fe}_{94}\text{Si}_6(100)[011]_{\text{bcc}} \parallel \text{MgO}(100)[001]$$

である。Fig. 2(a-1)–(d-1)に面外XRDパターンを示す。bcc構造を持つFe<sub>94</sub>Si<sub>6</sub>膜からの鮮明な反射を確認できる。Fe<sub>94</sub>Si<sub>6</sub>(200)反射に対して測定を行ったロックイングカーブをFig. 2(a-2)–(d-2)に示す。基板温度の上昇に伴い、 $\Delta\theta_{50}$ 値が減少しており、歪が緩和されていることが分かる。Fig. 3にAFM像を示す。基板温度が600°Cまで上昇すると、基板表面に到達した原子の表面拡散が促進され、ファセットが発達した島状表面が形成されていることが分かる。当日は、Si/Fe組成や基板結晶方位の依存性についても報告する。

**参考文献**

1) M. Takahashi, S. Suwabe, T. Narita, and T. Wakiyama: *J. Magn. Soc. Jpn.*, **10**, 307 (1986). 2) S. Yaegashi, T. Kurihara, and K. Satoh: *J. Magn. Soc. Jpn.*, **20**, 437 (1996).

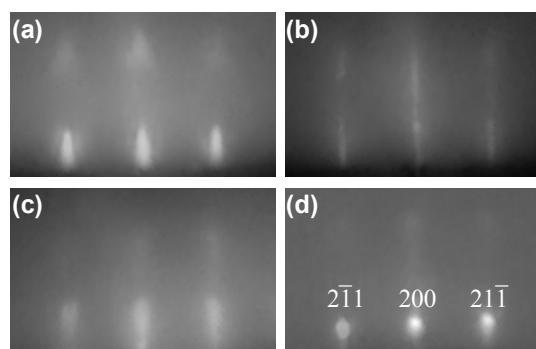


Fig. 1 RHEED patterns observed for Fe<sub>94</sub>Si<sub>6</sub> films deposited on MgO(100) substrates at (a) RT, (b) 200 °C, (c) 400 °C, and (d) 600 °C.

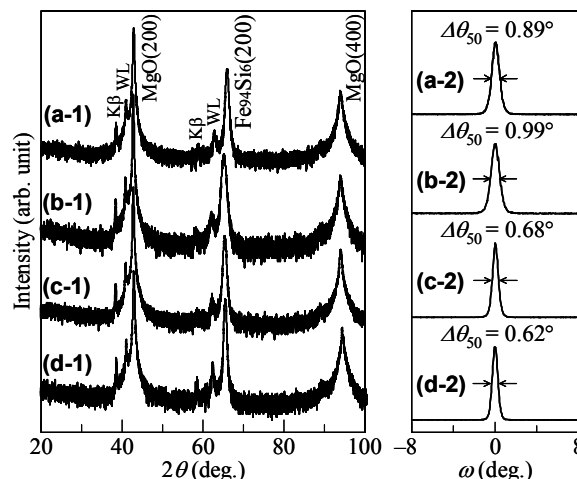


Fig. 2 (a-1)–(d-1) Out-of-plane XRD patterns of Fe<sub>94</sub>Si<sub>6</sub> films deposited on MgO(100) substrates at (a-1) RT, (b-1) 200 °C, (c-1) 400 °C, and (d-1) 600 °C. (a-2)–(d-2) Rocking curves measured by fixing the diffraction angles at the peak angles of Fe<sub>94</sub>Si<sub>6</sub>(200) reflections in (a-1)–(d-1), respectively. The intensity is shown (a-1)–(d-1) in a logarithmic scale or (a-2)–(d-2) in a linear scale.

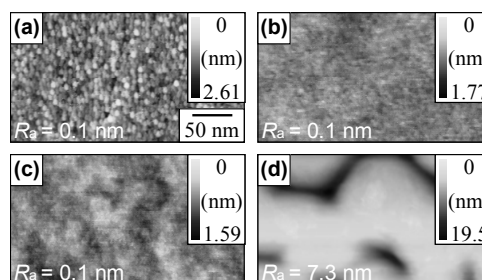


Fig. 3 AFM images observed for Fe<sub>94</sub>Si<sub>6</sub> films deposited on MgO(100) substrates at (a) RT, (b) 200 °C, (c) 400 °C, and (d) 600 °C.

## 高純度化による Fe-(4-6)wt%Si 合金の磁気特性改善

レイ チェ, 三村 悠, 堀内 拓郎, 佐々木 巖, 小川 俊文\*, 恵良 秀則, 開道 力\*\*  
(九州工業大, \* 福岡県工技センター機電研, \*\* 北九州高専)

Improvement of Magnetic Properties on Fe-(4-6)wt%Si alloys using High Purity Metallurgy

Z. Lei, Y. Mimura, T. Horiuchi, I. Sasaki, T. Ogawa\*, H. Era, and C. Kaido\*\*

(Kyushu Inst. of Tech., \* Mechanics & Electronics Research Institute, Fukuoka Industrial Technology Center,  
\*\* Kitakyushu National Coll. of Tech.)

### はじめに

鉄-シリコン合金はシリコン濃度を上げることにより, 高透磁率, 低磁歪及び低鉄損など磁気特性が向上する. さらに, 不純物を低減させることで, 磁壁移動, 磁区回転が容易になることにより, ヒステリシス損を低下させ, 磁気特性向上が期待できる<sup>1)</sup>.

本研究では高純度原料をコールドクルーシブル溶解 (CCLM) 装置で溶解した. CCLM 装置は高真空雰囲気中で溶融物と坩堝を非接触することができ, また磁力攪拌する<sup>2)</sup> ことにより, 不純物の混入を最小限に抑え, 合金の均質化を行うことができる. 今回, Fe-(4-6)wt%Si 合金を作製し, 不純物の低減とシリコン高濃度化が磁束密度, 保磁力と透磁率など磁気特性へ及ぼす影響を調査することを目的とした.

### 実験方法

CCLM 装置 (富士電機製) を用いて純度 99.99% 電解鉄マイロン SHP (東邦亜鉛社製) と純度 99.999% シリコン (高純度化学研究所製) を高真空雰囲気 ( $\times 10^{-3} Pa$  以下), 保温時間 20 分の条件で溶解・凝固させ, Fe-(4-6)wt%Si のインゴットを作製した. インゴットから環状試料を切り出し, 自動直流磁化特性装置 (メトロン技研製) 用いてヒステリシスループ ( $H_{max} = 5000 A/m$ ) を描いた. さらに, それぞれインゴットの微細構造と結晶方位等を観察した.

### 実験結果

Fig.1 に Fe-5wt%Si と Fe-6wt%Si の磁気特性を示す. Fig.1(a) により, 保磁力とヒステリシス損は Fe-5wt%Si では 19A/m と 0.68W/kg, Fe-6wt%Si では 10A/m と 0.37W/kg であり, 約 2 倍の差が確認した. Fig.1(b) から, Fe-6wt%Si の透磁率は 0.028H/m であり, Fe-5wt%Si の 0.008H/m と比べ約 3 倍である. Fe-4wt%Si の結果及びこれらの詳細な磁区, 結晶方位・構造を踏まえ詳しく発表する.

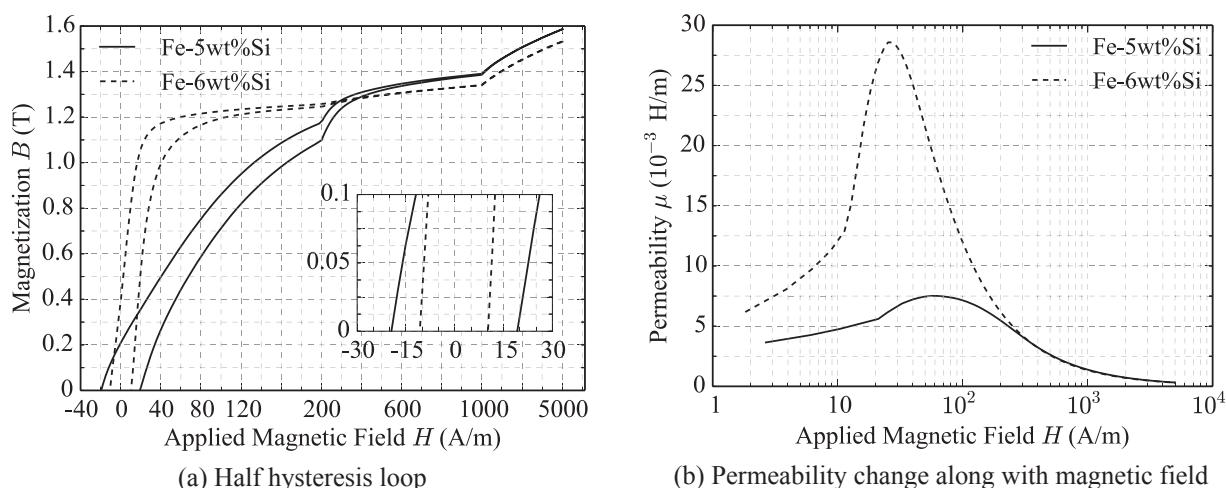


Fig. 1: The magnetic properties of Fe-5wt%Si and Fe-6wt%Si ring samples

### 参考文献

- 1) C. Kaido, T. Ogawa, Y. Arita, J. Yamasaki, and Y. Shishido: Optimum Iron Loss of Non-oriented Electrical Steel Sheets. *J. Magn. Soc. Japan*, 31(4):316--321, 2007.
- 2) K. Ono, T. Ogawa, and T. Sen: Develop of New Material using Vaccum Technology: Development of High Purity Iron Base Alloy. *Research paper of Industry Technology Center in Fukuoka*, (9):99--103, 1999.

# Fe-Cr-Ni-Si-Co-Mn 合金の磁気・形状記憶特性

武藤 寛明\*、戸高 孝  
(大分大学)

Magnetic and Shape Memory Properties of Fe-Cr-Ni-Si-Co-Mn alloy

Hiroaki Muto\*, Takashi Todaka  
(Oita University)

## はじめに

形状記憶合金には Ti-Ni 合金、Cu 系合金、Fe 系合金の 3 種類が存在する。しかしながら、既存の形状記憶合金は応用範囲が狭いため生産量も少ないといった短所を抱えている。そこで、著者らは、経済性・加工性に優れる Fe 系形状記憶合金である Fe-Mn-Si 合金に強磁性を付加した強磁性形状記憶合金の開発を試み、これまでに、Fe-Mn-Si 合金をベースとして、強磁性化のために Co および Ni、耐食性向上のために Cr を添加した Fe-Cr-Ni-Si-Co-Mn 合金を開発し特性改善の検討を行ってきた<sup>1)</sup>。本報告では、Fe-Cr-Ni-Si-Co-Mn 合金の組成や製造方法の最適化を行うために、磁気特性や形状記憶特性の検討を行った結果について述べる。

## 実験方法

薄帯試料の作製は、大気中液体急冷法により行った。磁気特性の評価は、振動試料型磁力計(VSM)により、飽和磁化  $M_s$  [emu/g] を、薄帯用磁気特性測定装置<sup>2)</sup>により保磁力  $H_c$  [A/m] 及び比磁化率  $\chi_r$  を測定することにより行った。形状記憶特性の評価は、形状記憶効果<sup>2)</sup>  $SME$  [%] を測定した。また、VSM により、キュリー点  $T_c$  [°C]、熱機械分析装置(TMA)によりオーステナイト変態終了温度  $A_f$  [°C] の測定を行った。

## 実験結果及び考察

Fig. 1 と Fig. 2 に  $Fe_{71.5-x}Cr_9Ni_6Si_xCo_4Mn_4$  合金の飽和磁化  $M_s$  と形状記憶効果  $SME$  の測定結果をそれぞれ示す。Fig.1 に示すように、Si の含有量が減少することで飽和磁化  $M_s$  の値は増加している。これは、Si の含有量を減らし、Fe に置換した結果である。また、Fig. 2 より、形状記憶効果  $SME$  は Si の含有量が 5wt% 以下の試料において急激に低下することが確認された。これは主相となる形状記憶相の減少が原因と考えられる。今回作製した Si の含有量が 5.1wt% の  $Fe_{71.9}Cr_9Ni_6Si_{5.1}Co_4Mn_4$  試料は、飽和磁化  $M_s$  が 69.5emu/g で形状記憶効果  $SME$  が 100% となり、形状記憶特性を劣化させることなく、磁気特性の向上に成功している。詳細な実験結果は発表時に報告する。

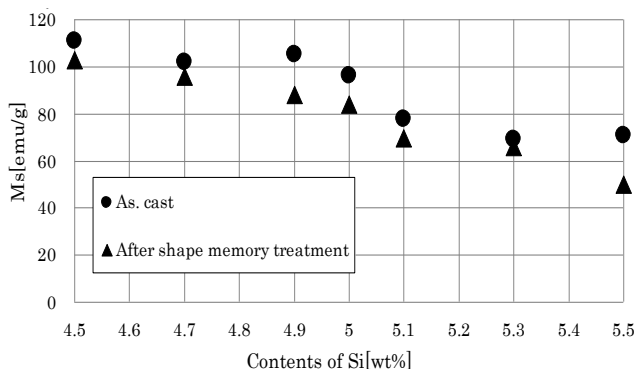


Fig.1  $M_s$  vs. Si contents in wt%.

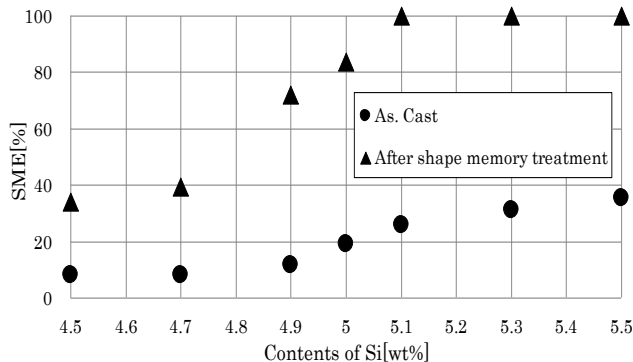


Fig.2  $SME$  vs. Si contents in wt%

## 参考文献

- 1) T. Todaka, M. Szpryngacz, M. Enokizono, International Journal of Applied Electromagnetics and Mechanics, IOS-press, Vol.19, No.1-4, pp.149-152, 2004.
- 2) T. Todaka, Journal of JSAEM, vol. 12, No. 3, pp. 169-174, 2004.



## ナノ結晶のランダム磁気異方性のシミュレーション

李昇珍、井波暢人\*、石川 正\*、岩野 薫\*、三俣千春\*\*、小野寛太\*、柳原英人、喜多英治  
(筑波大学、\*高エネルギー加速器研究機構、\*\*物質・材料研究機構)

Micromagnetics simulation of random magnetic anisotropy in magnetic nanocrystals

S.-J. Lee, N. Inami\*, T. Ishikawa\*, K. Iwano\*, C. Mitsumata\*\*, K. Ono\*, H. Yanagihara, E. Kita  
(University of Tsukuba, \*KEK, \*NIMS)

### はじめに

ナノ結晶磁性材料に発現する軟磁性特性は、Herzer によって提唱されたランダム磁気異方性(Random Anisotropy Model)で解釈され、保磁力が粒径の 6 乗に比例する関係が示されている<sup>1)</sup>。ナノ結晶の粒径によって変化する交換結合長と磁化の実空間分布との関係を明らかにするために、シングルスピンのモデルによる Landau-Lifshitz-Gilbert(LLG)方程式を用いてシミュレーションを行なっている<sup>2)</sup>。粒径と保磁力の関係を調べるため計算セルサイズ(N)を 10~80 に対してシミュレーションを行なったところ、保磁力は D の 4~5 乗に比例し、N が大きくなるとその指数は小さくなる傾向が見られた<sup>3)</sup>。さらに N を 128 まで増やして計算しても、保磁力は D<sup>4</sup>に近い関係に従い 6 乗則には近づかなかった。そこでシングルスピンのモデルで用いた粒子間交換相互作用  $E_{int} \sim D^{-(1+\delta)}$  ( $\delta=0$ )において  $\delta$  の値を修正して保磁力が D<sup>6</sup>乗則に従う場合の粒子間交換相互作用を議論することとした。

### シミュレーション手法と結果

一辺 D の立方体形状の磁性粒子を N×N×N の格子点に配置し、各粒子にはランダムな一軸磁気異方性と、粒子間強磁性交換相互作用を与えて、式(1)の LLG 方程式により磁化曲線のシミュレーションを行なった。計算セルサイズ(N)を 16,32,64,128 に設定しスーパーコンピュータ (SR16000/M1)を用いた。

$$\frac{d\vec{m}_i}{dt} = -\gamma [\vec{m}_i \times \vec{H}_{eff}] - \frac{\alpha}{m} [\vec{m}_i \times [\vec{m}_i \times \vec{H}_{eff}]] \quad (1)$$

粒径を 5nm~30nm とし、保磁力と磁化過程での磁化分布を求めた。Fig.1 に保磁力の粒径依存性を示す。シングルスピンのモデルで粒子間交換相互作用  $E_{int}$  は  $D^{-(1+\delta)}$  に比例すると仮定した。 $\delta$  が 0 の場合  $H_c$  は D の 4.76 乗に比例し、6 乗に比例するためには  $\delta=0.29$  になる(Fig.2)。 $\delta$  は計算サイズ N により変化する結果がえられ、N=16 のときは  $\delta=0.1$ 、N=32 のとき  $\delta=0.29$  になった。さらに N を増やして  $\delta$  の値を求め、物理的な意義を議論する予定である。

### 謝辞

本研究は、(独) 科学技術振興機構 (JST) による産学共創基礎基盤研究「革新的次世代高性能磁石」の支援を受けて行なわれたものである。

### 参考文献

- 1) G. Herzer, *J. Magn. Magn. Mater.*, 294 (2005) 99., G. Herzer, *Handbook of Magnetic Materials*, vol. 10, Elsevier, Amsterdam 1997, p.415.
- 2) S.-J. Lee, *et al.*, *J. Magn. Magn. Mater.* 323 (2011) 28.
- 3) S.-J. Lee, *et al.*, *J. Kor. Phys. Soc.* 63 (2013) 768-772

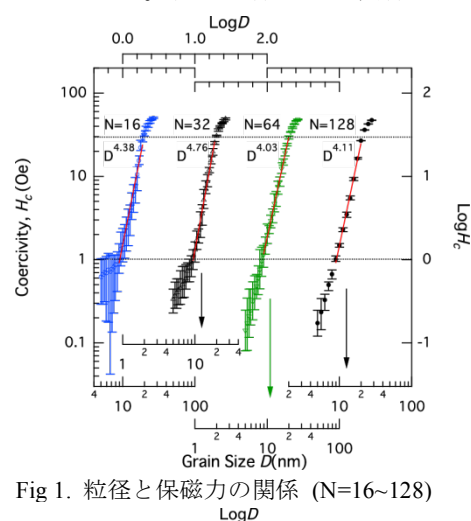


Fig.1. 粒径と保磁力の関係 (N=16~128)

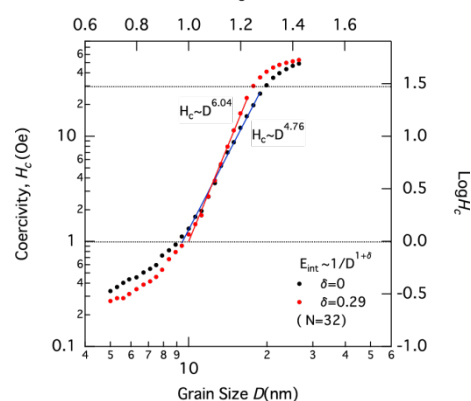


Fig.2. 粒子間交換相互作用による粒径と保磁力の関係(N=32)

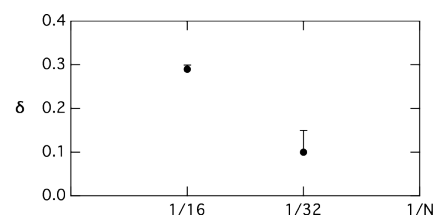


Fig.3.  $\delta$  の計算サイズ N 依存性  
粒子間交換相互作用:  $E_{int} \sim D^{-(1+\delta)}$

## アモルファス CoFeSiB 薄膜の耐熱性の向上

神保睦子, 藤原裕司\*, 清水利文  
(大同大学, \*三重大学)

Improvement of thermal stability of CoFeSiB thin films

T.Shimizu, Y.Fujiwara, M.Jimbo  
(Daido Univ., \*Mie Univ. )

### 1. はじめに

アモルファス (a-) CoFeSiB 合金は、磁歪がほぼゼロで保磁力が 0.1Oe 以下と軟磁気特性に非常に優れており、1970 年代に東北大学金属材料研究所の増本健教授のグループが多くの研究<sup>1)</sup>を行なっている。一方、近年、磁性グラニューラー薄膜の TMR を利用した GIG 磁気センサー<sup>2)</sup>の開発が進展している。この GIG 磁気センサーは、軟磁性薄膜をヨーク部に使用し、軟磁性薄膜の漏れ磁界を利用してグラニューラー薄膜の TMR 特性の感度を上昇させている。現在、ヨーク部に主に用いられているのが a-CoFeSiB 薄膜である。この薄膜は、非常に軟磁気特性に優れているが、薄膜であるために合金より耐熱性が低く、そのため、センサーに加工するための耐熱性の改善が必要である。一般にメタル-メタロイド系のアモルファス薄膜の結晶化温度は、メタル-メタル系のアモルファス薄膜よりも低い。そこで、a-CoFeSiB 薄膜に Zr などの金属を少量添加してその耐熱性の向上を検討したので、その結果について報告する。

### 2. 実験方法

試料は、RF スパッタ装置を用い、CoFeSiB ターゲットとその上に金属チップ (Ti, Zr, Ta, Nb, Hf, Mo, Cr) を数個置いて作製した。金属チップの大きさは 5x5x1mm で、組成は金属の種類により少しばらつきがあり数 at% である。作製した試料の膜厚は約 500nm で、上部には保護膜として SiN 膜を 10nm 蒸着した。作製した試料は、 $2 \times 10^{-5}$ Torr の真空中で 1 時間磁界中熱処理を行なった。熱処理温度は、200°C から 350°C である。磁気特性は VSM で測定し、XRD などで構造を解析した。

### 3. 実験結果

作製した試料の保磁力は、添加した金属により変化した。Ti や Cr を添加した試料では、作製したままの状態では保磁力が大きくなり、その他の試料では保磁力の変化は見られなかった。特に、Hf と Ta を添加した試料では Fig. 1 に示すように、CoFeSiB よりも高い熱処理温度まで低い保磁力を維持した。この時の Ta を添加した試料の飽和磁化の変化を Fig. 2 に示す。飽和磁化は CoFeSiB よりも添加量により減少するが、CoFeSiB よりも熱処理による低下が小さいことが分かる。このように、Hf や Ta をわずかに添加するだけで CoFeSiB 薄膜の軟磁気特性の耐熱性に向上が見られた。

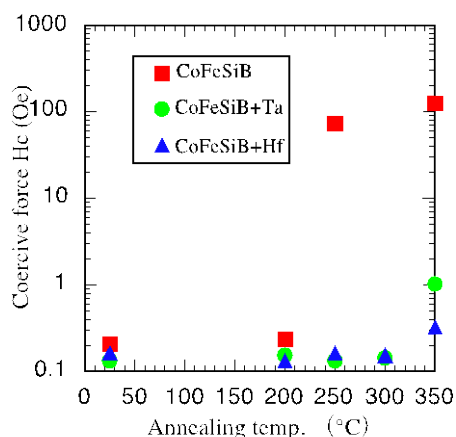


Fig.1 Dependence of the coercive force on annealing temperature for CoFeSiB, CoFeSiB+Ta and CoFeSiB+Hf thin films.

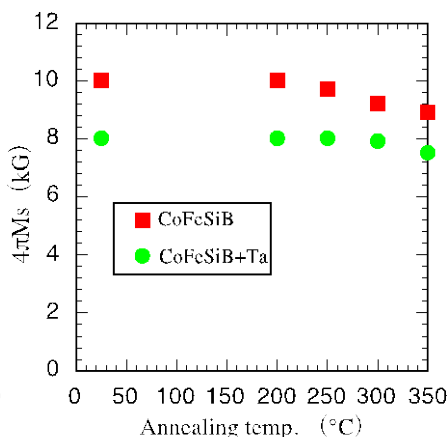


Fig.2 Dependence of the saturation magnetization on annealing temperature for CoFeSiB and CoFeSiB+Ta thin films.

#### 参考文献

例えば

- H.Fujimori and N.S.Kazama : Sci Rep. RITU, A-27 (1979) 177  
2) N.Kobayashi et al. : J.Magn. Magn.Mater.,30,188(1998)

## 厚肉非晶質合金箔の加工性と磁気特性

佐藤 駿

(SACO 合同会社)

Magnetic properties of thick amorphous alloy sheets

T. Sato

(SACO Limited Liability Company)

### はじめに

急冷法で作製される市販の非晶質合金箔の板厚はすべて 30 $\mu\text{m}$  以下である。板厚が2倍になれば生産性が上がりコストダウンになる。変圧器のコアでは占積率が向上し機器の小型化ができる。巻線の量も削減され機器の価格を下げるができる。実験室規模ではすでに 100 $\mu\text{m}$  をこえる板厚が達成されている<sup>1)</sup>。しかし、工業規模では、40 $\mu\text{m}$  以上の非晶質箔が製造されたという報告を聞かない。著者らは最近、25mm 幅、50 $\mu\text{m}$  厚の FeSiB 非晶質箔帯を連続で 150kg 製造できることを実証した。

本報告では、その厚肉箔の加工性、磁気特性について報告する。

### 製造方法

合金組成 Fe<sub>78</sub>Si<sub>9</sub>B<sub>13</sub> (at%) の非晶質箔帯が、文献1) に示されるダブルスリットノズル法を用いて作製された。幅 25mm、板厚 50 $\mu\text{m}$  である。ロールの肉厚を十分大きくすることが重要である。周速は 25m/s で通常板厚 (約 25 $\mu\text{m}$ ) と同じである。パドル付近の様子を Fig.1 に模式的に示した。

### 加工性

フリー面を外にして密着曲げできる。ロール面を外にすると破断した。スリット加工ができる。最小幅は 1 mm であった。ハンディタイプの金型で冷間打抜き加工ができる。

### 磁気特性

As cast の磁気特性を Fig.2 に示す。鉄損は 2kHz 以下の周波数で、同じ板厚の 3%珪素鋼板の約 1/2 である。6.5%珪素鋼板に比べても低い。市販の非晶質箔 (25 $\mu\text{m}$ ) よりわずかに大きい。

Fig.3 は、トロイダルコアの無磁場焼鈍後の 50Hz における BH 特性を示す。B<sub>m</sub>=1.38T における鉄損は方向性電磁鋼板 23ZH85 の 55%である。

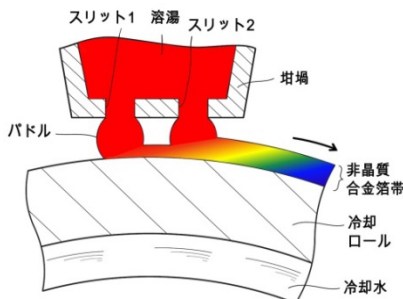


Fig.1 Schematic view of double slotted nozzle method.

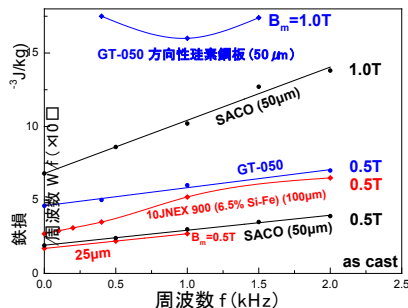


Fig.2 Core losses of thick amorphous sheet comparing other materials.

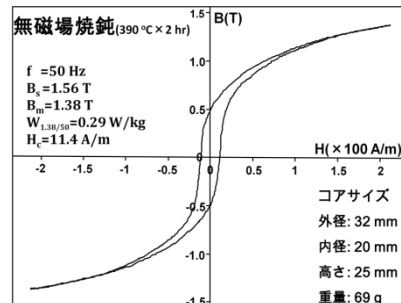


Fig.3 BH loop of thick sheet non-field annealed.

文献 1) 日本特許登録番号 1575136(1990)

# コア-シェル構造 CoPt-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 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-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 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)<sub>max</sub>, 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 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B, 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-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 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 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-coated CoPt particles. The core-shell structured CoPt-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 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 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 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, CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 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.

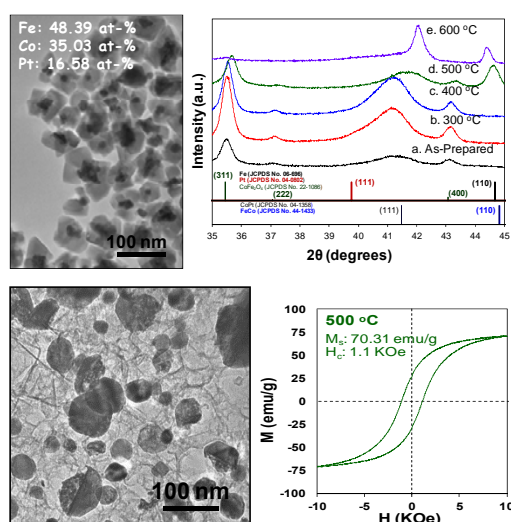


図 1 (a) TEM photograph of core-shell structured CoPt/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, (b) XRD patterns of the product heat-treated at different temperatures, (c) micrograph of the product annealed at 600 °C, (d) magnetic loop of the product annealed at 500 °C.



## 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、MgF<sub>2</sub> 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 Fe<sub>9</sub>Co<sub>8</sub>Mg<sub>26</sub>F<sub>57</sub> 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  $-200^\circ\text{C}$  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。

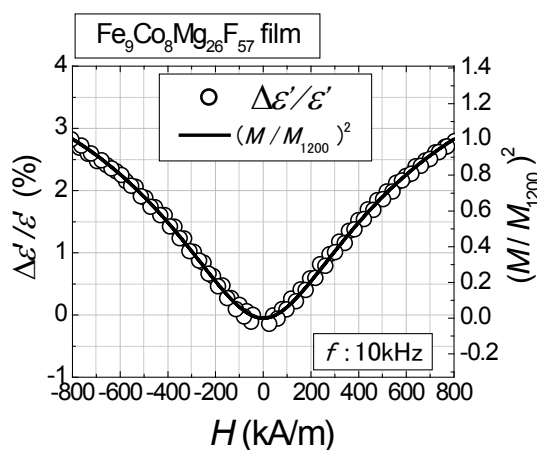


Fig. 1. Magnetodielectric ratio  $\Delta \epsilon' / \epsilon'_0$  vs. applied magnetic field  $H$  in the Fe<sub>9</sub>Co<sub>8</sub>Mg<sub>26</sub>F<sub>57</sub> film. The solid curve represents the values of  $(M/M_{1200})^2$  as a function of magnetic field  $H$ .

## Co<sub>2</sub>Fe(AlSi)-MgF<sub>2</sub> 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 Co<sub>2</sub>Fe(AlSi)-MgF<sub>2</sub> 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<sup>1)</sup>。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<sup>2)</sup>。しかしながら、CFAS-MgF<sub>2</sub>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<sup>®3)</sup>の実現のため高い耐熱性が求められている<sup>4)</sup>。本研究では、Al、Siの組成を変化させたCo<sub>2</sub>Fe(AlSi)-MgF<sub>2</sub>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/MgF<sub>2</sub>(10 nm)/CFAS(1 nm)/MgF<sub>2</sub>(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., Materia 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)

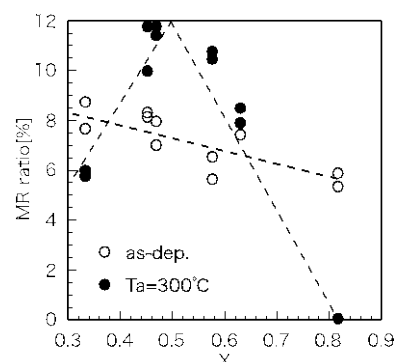


Fig. 1 MR ratio of the as-dep. and Ta=300°C films as function of X.

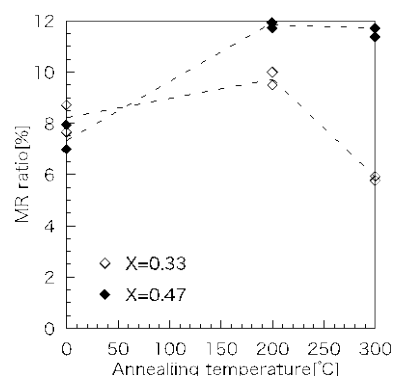


Fig. 2 Annealing temperature dependence of MR ratio

## 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<sup>1)</sup>。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<sup>2)</sup>や高温で熱処理したグラフェン<sup>3)</sup>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, H<sub>2</sub>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。

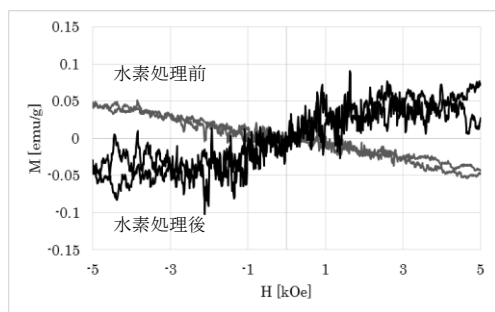
### 実験結果

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<sup>3)</sup>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。

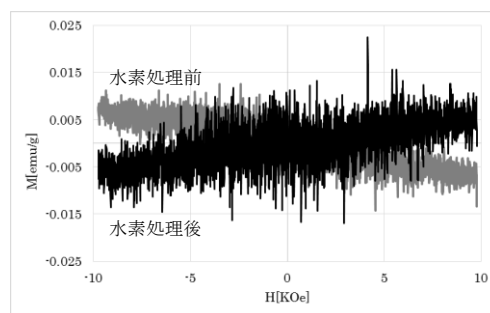
Fig.2 は液相放電法で合成したカーボン微粒子の磁気特性である。水素処理前は反磁性を示しているが、処理後に若干の常磁性を示しており、水素処理により磁気特性に変化が表れたことがわかる。また、TGA, XRD から、水素処理後にカーボン微粒子の結晶性が向上していることがわかっている。Asano らは結晶性の低いナノカーボン微粒子が強磁性を示し、結晶性の向上が強磁性の消失につながると報告しており<sup>2)</sup>、水素処理による結晶性の向上が今回のカーボン微粒子が強磁性を示さなかった原因の 1 つであると考えられる。

### 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.

# 化学的手法により合成した Fe ナノ粒子の生成過程、生成相と飽和磁化の相関

○小川智之  
(東北大院工)

Correlation between growth dynamics, phase and saturation magnetization of Fe nanoparticles synthesized by chemical route

○T. Ogawa  
(Eng. Tohoku Univ.)

## はじめに

新たな磁気デバイス用材料のひとつとして、高飽和磁化を有する磁性ナノ粒子の集合体の研究・開発が盛んに行われている。例えば、化学的に合成された Fe ナノ粒子は高飽和磁化を有しており、そのポリマーとの複合材料は粒子間で働く強い双極子相互作用磁界(3kOe 以上)を起源とした高周波駆動デバイス用材料として注目されており、我々の研究グループでも精力的に研究を行ってきた。これまでの我々の研究から、合成した Fe ナノ粒子の飽和磁化は温度や反応時間等の合成条件に非常に敏感であり、特に、界面活性剤の役割が重要であることを見出してきた。本研究では、種々の界面活性剤を用いて合成した Fe ナノ粒子について、Fe 原材料の熱分解過程の知見を交えながら、飽和磁化および結晶構造との関係を議論する。

## 実験方法

Fe ナノ粒子表面への物理・化学吸着力の指標として界面活性剤の分子構造を反映した極性を表す親水新油バランス (HLB) 値を用い、比較的強く吸着する界面活性剤としてオレイルアミン (OlAm; HLB = 9.3)、弱く吸着する界面活性剤としてトリベンジルアミン(TBeAm; HLB = 2.3)、トリオクチルアミン (TOcAm; HLB = 1.3) を選択した。これらの界面活性剤を含んだ溶媒中で  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  を熱分解することによって Fe ナノ粒子を得た。得られた Fe ナノ粒子に対し、X 線回折(XRD)、X 線吸収微細構造解析(XAFS)、透過型電子顕微鏡観察(TEM)、飽和磁化の評価を行った。また、フーリエ変換型赤外吸収(FT-IR)スペクトルを用いて  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  の熱分解過程を評価した。

## 実験結果

TBeAmおよびTOcAmを用いた場合、飽和磁化は最大で200emu/g程度であり、バルク値(220emu/g)に匹敵する値となっていることが分かった。また、OlAmを用いた場合では160emu/gと20%程度小さい。XRDおよびXAFSの結果から、飽和磁化が大きいFeナノ粒子ではバルクFeと同様のbcc相を長周期で構成しているのに対し、飽和磁化が小さいFeナノ粒子では格子が伸張し歪み、かつ、短周期の構造であることが分かった。以上の結果から、飽和磁化と結晶相との間に相関があり、これはFe原子間で働く交換相互作用に起因するものと考えられる。一方、図1に示すFT-IRの結果から、 $\text{Fe}(\text{CO})_5$  の分解は界面活性剤種に依存し、TBeAmやTOcAmでは $\text{Fe}(\text{CO})_5$  の熱分解が緩やかであることが分かる。以上の結果から、緩やかな $\text{Fe}(\text{CO})_5$  の熱分解はFeナノ粒子生成時に緩やかなFe原子の供給につながり、結果として、長周期のbcc相の形成を促し、飽和磁化の大きなFeナノ粒子となることが推察される。

本研究の一部は日本学術振興会科学研究費補助金 基盤研究(B) 23360132、若手研究 (A) 26709018によって支援されている。

## 参考文献

- 1) M. Kamata *et al.*, IEEE Trans. Magn. **48**, No.11, 3944 (2012).
- 2) H. Kura *et al.*, J. Phys. Chem. C **114**, 5835 (2010).
- 3) T. Ogawa *et al.*, J. Magn. **16**(3), 308 (2011).

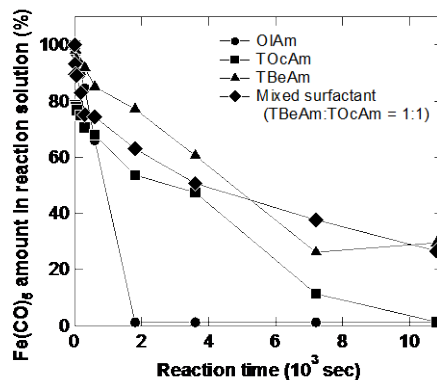


Fig.1  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  amount vs. reaction time for synthesis of Fe NPs using various kinds of surfactant.



## 水素ガス中低温熱処理による Fe ナノ粒子の飽和磁化改善

金甫根、藏裕彰、田中雅明、林靖、長谷川順、小川智之\*  
((株) デンソー、\*東北大院工)

Improvement of saturation magnetization of Fe nanoparticles  
by low-temperature post-annealing in a hydrogen atmosphere

M. Kin, H. Kura, M. Tanaka, Y. Hayashi, J. Hasegawa, T. Ogawa\*  
(DENSO CORPORATION, \*Eng. Tohoku Univ.)

### はじめに

Fe ナノ粒子は他の磁性ナノ粒子と比べ高い飽和磁化を有するため、基礎的な研究だけでなく新規軟磁性材料などへの応用に向けた研究も盛んに行われている。Fe ナノ粒子の合成法の一つとして、 $\text{Fe}(\text{CO})_5$  の熱分解法が知られている。その方法を改良した  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  とオレイルアミンを反応させた前駆体(反応前駆体)を熱分解させる方法は、Fe ナノ粒子の粒径を 10 nm 以下の範囲で制御することに優れている<sup>1)</sup>。しかしながら、反応前駆体の熱分解法で得られた Fe ナノ粒子(6.5 nm)の飽和磁化は 300 K で  $155 \text{ emu/g}_{\text{net}}$  であり、バルクの  $\alpha\text{-Fe}$  の値の 71%に留まっている<sup>2)</sup>。その原因は得られたナノ粒子の結晶構造が  $\alpha\text{-Fe}$  に比べて歪んでいることだと考えられている。本研究では Fe ナノ粒子の歪みを緩和し飽和磁化を向上させるため、水素雰囲気中で熱処理することを試みた。

### 実験方法

$\text{Fe}(\text{CO})_5$  とオレイルアミン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 Fe ナノ粒子を合成した。合成後、ナノ粒子を洗浄し永久磁石で回収した。回収したナノ粒子を減圧乾燥( $\sim 10^{-2}$  Torr)により粉末状とした。その後、水素ガス中において 200 °C で 4 時間熱処理を行った。X 線回折装置(XRD)、透過型電子顕微鏡(TEM)、試料振動型磁力計(VSM)を用いて、Fe ナノ粒子の結晶構造、粒径、磁気履歴曲線を評価した。

### 実験結果

合成直後と水素ガス中熱処理後の Fe ナノ粒子の XRD の結果を Fig.1 に示す。合成直後は  $\alpha\text{-Fe}$  のピーク位置に比べて低角側に回折線が確認され、格子が広がるように歪んでいることがわかる。一方、水素ガス中熱処理後は  $\alpha\text{-Fe}$  のピーク位置とほぼ同じ位置に回折線が確認された。合成直後および水素ガス中熱処理後の Fe ナノ粒子の飽和磁化の大きさは、Fig.2 に示す磁気履歴曲線からそれぞれ  $86 \text{ emu/g}_{\text{net}}$ ,  $188 \text{ emu/g}_{\text{net}}$  であった。水素ガス中熱処理後に飽和磁化が大きく向上した原因は、Fe ナノ粒子の結晶構造が  $\alpha\text{-Fe}$  に近づいたためだと考えられる。また、合成直後と水素ガス中熱処理後の TEM 像より、Fe ナノ粒子の平均粒径が 6.5nm であり、熱処理前後でナノ粒子の粒径に変化がないことがわかった。これは界面活性剤が脱離・分解しないで粒子表面に配位しているためと考えられる。以上の結果より、低温の水素ガス中で熱処理を行うことで、10nm 以下の高飽和磁化の Fe ナノ粒子を得ることができた。

### 参考文献

1) T. Ogawa et. al., J. Magn. Soc. Jpn., 36, 202 (2012)

2) M. Kamata et. al., J. Magn. Soc. Jpn., 36, 309 (2012)

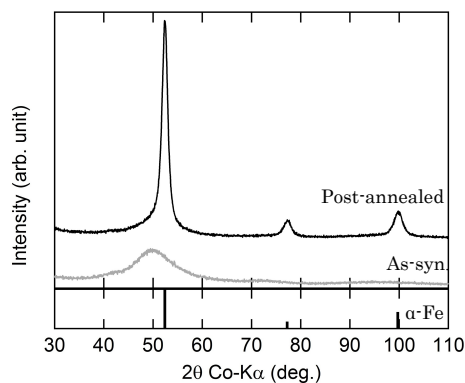


Fig.1 XRD patterns of Fe nanoparticles

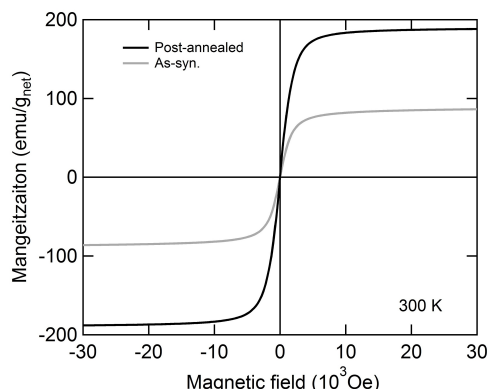


Fig.2 M-H curves of Fe nanoparticles

## 電界により誘導される磁気相転移の観測に向けた

 $\alpha$ -Fe / MgO ナノ粒子集合体の作製

石山敦之、佐藤徹哉  
(慶應義塾大学)

Preparation of  $\alpha$ -Fe / MgO Nanoparticle Assembly for Observation of Magnetic Phase Transition induced by Electric Field

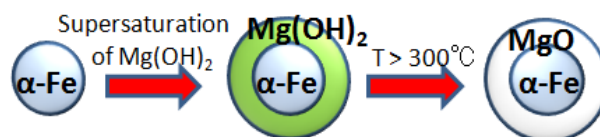
A.Ishiyama, T.Sato  
(Keio Univ.)

**はじめに**

強磁性ナノ粒子の集合体は超常磁性、スーパースピングラス磁性、超強磁性といったバルクにはない特有の磁気秩序を示す。これらの磁気秩序はナノ粒子間の磁気双極子相互作用エネルギー $E_{dip}$ とナノ粒子の磁気異方性エネルギー $E_a$ の比 $E_{dip}/E_a$ を秩序パラメータとして相転移を起こすと考えられている[1]。本研究では電界を用いてナノ粒子の $E_a$ を変調し、超常磁性 $\leftrightarrow$ スーパースピングラス磁性間、スーパースピングラス磁性 $\leftrightarrow$ 超強磁性間の磁気相転移を起こすことのできる $\alpha$ -Fe / MgO ナノ粒子の作製を目指す。

**実験方法**

$\alpha$ -Fe / MgO ナノ粒子の作製を以下の方法で目指した (Scheme.1)。まずベンジルエーテル中で $\text{Fe}(\text{CO})_5$ の熱分解を用いて $\alpha$ -Fe ナノ粒子を作製した。ここに $\text{Mg}(\text{OH})_2$ を分散させたオクチルエーテルを少量加え、加熱によりオクチルエーテルを蒸発させるという工程を繰り返すことで $\alpha$ -Fe ナノ粒子上に $\text{Mg}(\text{OH})_2$ を析出させ、 $\alpha$ -Fe /  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  ナノ粒子を作製した。その後マッフル炉で $\alpha$ -Fe /  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  ナノ粒子を熱処理することで $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の脱水反応を促し $\alpha$ -Fe / MgO ナノ粒子の作製を目指す。



Scheme.1 Synthesis of  $\alpha$ -Fe / MgO nanoparticles .

**結果**

Fig.1 に熱処理前後の試料の X 線回折の結果を示す。熱処理前の試料では $\alpha$ -Fe のピークが観測され、熱処理後の試料では $\text{Fe}_3\text{O}_4$ のピークが観測された。大気中で $600^\circ\text{C}$ で熱処理をしても $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ のピークが観測されなかったことは、ナノ粒子の表面に MgO が存在し、酸化防止膜の役割を果たしていることを示唆している。今後は試料を真空中で熱処理することで $\alpha$ -Fe の $\text{Fe}_3\text{O}_4$ への酸化を防ぎ、 $\alpha$ -Fe / MgO ナノ粒子を作製する。講演では作製した $\alpha$ -Fe / MgO ナノ粒子集合体の特性についての議論を行なう。

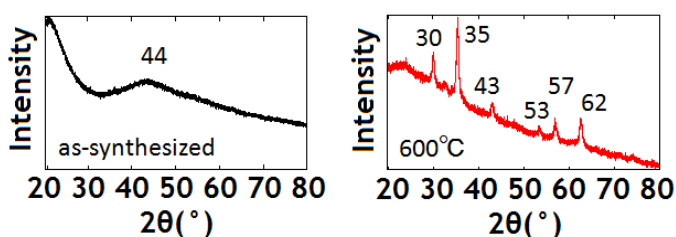


Fig.1 XRD profiles of the nanoparticles  
(black : before calcinated, red : after calcinated).

**参考文献**

[1] K. Hiroi, *et al.*, J. Phys. : Condens. Matter **26**, 176001 (2014).

## 磁性金属ナノ粒子含有多層カーボンナノチューブの $\text{CaH}_2$ を用いた低温合成

山本真平<sup>1</sup>、リース・セインベルグ<sup>2</sup>、辻本将彦<sup>1</sup>、小林洋治<sup>2</sup>、高野幹夫<sup>1,3</sup>、陰山洋<sup>2</sup>  
 ( <sup>1</sup>京大物質-細胞統合システム拠点、<sup>2</sup>京大院工、<sup>3</sup>岡山大学 )

CaH<sub>2</sub>-assisted low temperature synthesis of metallic magnetic nanoparticle-loaded multiwalled carbon tubes  
 S. Yamamoto<sup>1</sup>, L. Seinberg<sup>2</sup>, M. Tsujimoto<sup>1</sup>, Y. Kobayashi<sup>2</sup>, M. Takano<sup>1,3</sup>, H. Kageyama<sup>2</sup>  
 ( <sup>1</sup>iCeMS, Kyoto Univ., <sup>2</sup>Eng. Kyoto Univ. <sup>3</sup>Okayama Univ. )

### はじめに

カーボンナノチューブ(CNT)は、その優れた物理・化学的性質により、大きな注目を集めている。これまでに様々な合成方法が開発されており、中でも有機金属塩を不活性ガス雰囲気下で熱分解することにより CNT を得る手法(熱分解法)は、その簡便さ故に大量生産に適した手法である。熱分解法で得られる CNT は金属ナノ粒子を含んでおり、CNT および金属ナノ粒子に由来する多機能性を活かした応用も期待されている<sup>1)</sup>。しかし、CNT 生成の触媒として働く金属ナノ粒子を形成する際に必要となる有機物配位子の還元能力が乏しいため、一般に 800°C 以上の高い反応温度が必要であり<sup>2)</sup>、構造制御が困難となる問題があった。本研究では、固相反応における強力な還元剤として注目されている水素化カルシウム( $\text{CaH}_2$ )<sup>3-5)</sup>を添加することにより、CNT 生成温度の低下を試みた結果<sup>6)</sup>を報告する。

### 実験方法

不活性ガス雰囲気下、 $\text{CaH}_2$  とステアリン酸ニッケル(II)(またはステアリン酸鉄(III))を重量比 1:2 で混合・パイレックスガラス管に封入し、400, 450 および 500°C で所定時間熱処理を行った。その後、反応副生成物である CaO や未反応の  $\text{CaH}_2$  を洗浄・除去することにより、ニッケル(または鉄)ナノ粒子がドーパされた多層カーボンナノチューブ(MWCNT)を得た。

### 結果及び考察

Fig.1 に、ステアリン酸ニッケル(II)を 400, 450 および 500°C で 24 時間熱処理することにより得られた試料の透過型電子顕微鏡(TEM)像を示す。いずれの温度においてもニッケルナノ粒子がドーパされた MWCNT の生成が観測されており、 $\text{CaH}_2$  の添加により CNT 生成温度が従来の半分程度にまで低下したことがわかる。当日はステアリン酸鉄(III)を原料とする系と併せて、ニッケル(または鉄)ナノ粒子がドーパされた MWCNT の構造制御・磁気特性についても報告する予定である。

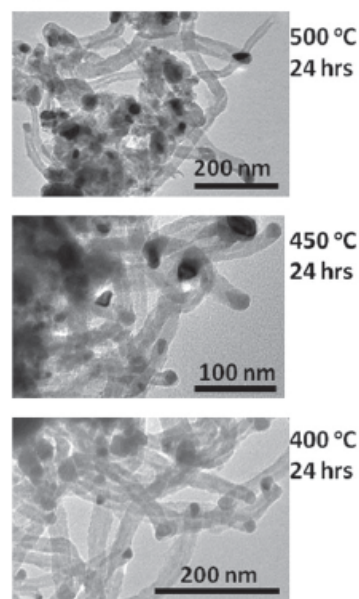


Fig.1 TEM images of the samples prepared with nickel(II) stearate at 500, 450 and 400 °C for 24 h.

### 参考文献

- 1) A. Masotti and A. Caporali, *Int. J. Mol. Sci.*, **2013**, *14*, 24619.
- 2) F. Geng *et al.*, *J. Mater. Chem.*, **2005**, *15*, 844.
- 3) S. Yamamoto *et al.*, *Chem. Mater.*, **2011**, *23*, 1564.
- 4) L. Seinberg *et al.*, *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 8237
- 5) K. Kohara *et al.*, *Chem. Commun.*, **2013**, *49*, 2563.
- 6) L. Seinberg *et al.*, *Chem. Commun.*, **2014**, *50*, 6866.

# 超音速フリージェット PVD による Fe 厚膜の成膜と軟磁気特性

湯本敦史, 鷹野一朗\*, 丹羽直毅\*  
(芝浦工大, \*工学院大)

Formation and soft-magnetic properties of thick Fe film deposited by Supersonic Free-Jet PVD

A.Yumoto, I.Takano, N.Niwa  
(Shibaura Inst. of Tech., \*Kogakuin Univ.)

## はじめに

超音速フリージェット PVD は、不活性ガス雰囲気中で皮膜となる原料を加熱蒸発させることにより生成される nm サイズの粒子（ナノ粒子）を、超音速のガス流により加速、基板上にナノ粒子を堆積させることにより皮膜形成させる新しい原理による成膜技術である。これまでの研究成果により、ナノ粒子の堆積によって成膜される本法の皮膜はナノ結晶組織を呈し、また、高い成膜速度で膜厚数十 $\mu\text{m}$  以上の緻密な厚膜を形成させることが可能であることが既に明らかとなっている。軟磁性材料は、結晶粒をナノオーダーまで微細化していくと、保磁力が結晶サイズに比例して減少することがよく知られている。本研究は、超音速フリージェット PVD によりナノ結晶 Fe 基軟磁性膜を成膜し、成膜条件が及ぼす磁気特性への影響を評価検討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)

SFJ-PVD 装置の概略図を Fig.1 に示す。本装置は、ナノ粒子生成室 (Fig.1 下のチャンバ) と膜形成室 (Fig.1 上のチャンバ)、及び真空排気系で構成されている。ナノ粒子生成室と膜形成室は搬送管により連結されており、搬送管の先端には超音速ノズルが取り付けられている。真空排気系により両チャンバを減圧し、ナノ粒子生成室に不活性ガス（本研究では He を使用）を導入すると両チャンバ間の差圧により生成室側から膜形成室側へのガス流が発生する。不活性ガス雰囲気としたナノ粒子生成室で、膜材料を加熱蒸発させ蒸発した材料原子が不活性ガス原子との衝突により冷却・凝集しナノ粒子となる。生成させたナノ粒子は、ガス流により搬送管を通り膜形成室に搬送、超音速ノズルによりガス流はマッハ 4.2 の超音速ガス流に加速され、ガス流と共に加速させたナノ粒子を基板上に堆積、膜を形成させる。

### 実験条件

基板には、 $\phi 5 \times 1.0(\text{mm})$  の A1050 アルミニウムを用い、膜原料には純鉄 (4N) を使用した。膜原料の加熱源にはアーク加熱を用い電力 0.6kW、基板は無加熱とし、超音速ノズルの形状差異による膜特性への影響を検討した。成膜した Fe 膜は、SEM, TEM, XRD, ビッカース硬さ試験, VSM により評価を行った。

### 実験結果

膜断面の SEM 写真を Fig.2 に示す。Fig.2 により膜中及び基板界面にき裂などの欠陥は観察されず、緻密な Fe 膜が形成されていることが確認された。また、TEM 観察および X 線回折結果から、Fe 膜の結晶粒径が $\sim 20\text{nm}$  程度の等軸  $\alpha$  相で構成されていること、配向性の無い多結晶膜であることが確認された。以上の結果は、本研究で検討した全条件において同じ結果であった。保磁力及びビッカース硬さは、成膜に用いるノズルの形状により異なり、 $H_c$  が  $32.6\text{A/m} \sim 132\text{A/m}$ ,  $H_v$  が  $937 \sim 1190$  であった。

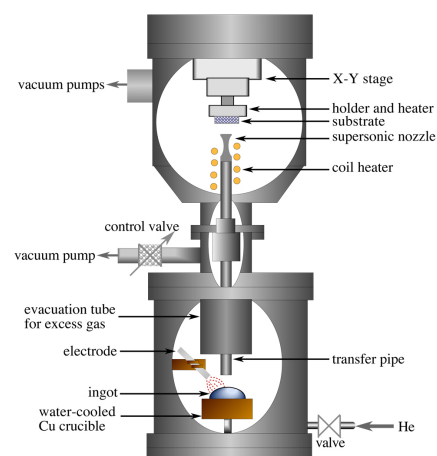


Fig.1 Schematic diagram of SFJ-PVD apparatus.

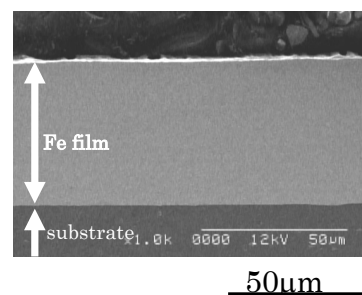


Fig.2 Cross-sectional SEM image of Fe film on A1050 substrate.



## PLD 法により作製した Pr-Fe-B 系等方性磁石膜の磁気特性と膜構造

大島 修一\* 柳井 武志 中野 正基 福永 博俊 (長崎大学)

Magnetic properties and structure of isotropic Pr-Fe-B film magnets prepared by PLD method

Oshima Shuichi\*, Takeshi Yanai, Masaki Nakano, Hirotooshi Fukunaga (Nagasaki University)

### はじめに

モータ等の電子機器の小型化に伴い、内部に用いられる永久磁石の薄手化、およびその磁気特性の向上が期待されている。すでに我々は、数 10  $\mu\text{m}$  厚の等方性 Nd-Fe-B 系ナノコンポジット系磁石膜を作製し、1.0 T 程度の比較的大きな残留磁化を実現した<sup>(1)</sup>ものの、現状で 300 kA/m 程度の保磁力を増加させれば、磁気特性の更なる向上が期待される。本研究では、室温の飽和磁化値(1.56 T)が Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 相の値(1.61 T)に比べ劣るものの、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 硬磁性相より高い結晶磁気異方性定数を有する Pr<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 硬磁性相に着目し、等方性 Pr-Fe-B 系厚膜磁石を作製し、その磁気特性ならびに膜構造について評価・検討した結果を報告する。

### 実験方法

成膜法として PLD (Pulsed Laser Deposition)法を用いた。約 6.5 rpm で回転させた Pr<sub>x</sub>Fe<sub>14</sub>B (x=2.0~2.4)合金ターゲットに、波長 355 nm の Nd:YAG レーザを照射し、厚膜磁石を成膜した。具体的には、ターゲット-Ta 基板間距離を 10 mm とし、レーザーパワー 2 W、成膜時間 60 min 一定の条件下において、10  $\mu\text{m}$  厚以上の試料を作製した。成膜直後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 Pr と Fe の含有量を測定した。膜断面の観察には TEM を用いた。

### 実験結果

Fig.1 に作製した試料内の Pr 含有量ならびに磁気特性の関係を示す。Pr 含有量減少に伴い、残留磁化値は低下し、Pr<sub>2.0</sub>Fe<sub>14</sub>B ターゲットを用いた試料では、希土類含有量が 9 at.%程度で保磁力は約 350 kA/m の値を示す。その一方で、Pr<sub>2.2</sub>Fe<sub>14</sub>B, Pr<sub>2.4</sub>Fe<sub>14</sub>B ターゲットを用いた試料の残留磁化値は 1.0 T 程度の比較的高い値を示すと共に、400 kA/m 以上の保磁力が得られる。Fig. 2 に示すように、Pr<sub>2.2</sub>Fe<sub>14</sub>B ターゲットより作製し、1.0 T 程度の残留磁化ならびに 400 kA/m を超える保磁力を両立した Pr-Fe-B 系試料 (Pr 含有量 : 11.8 at.%)と既報の Nd-Fe-B 系ナノコンポジット磁石膜<sup>(1)</sup>のリコイル特性を比べたところ、より優れた特性を示すことが確認された。本学会発表では TEM による微細構造観察の結果も含めて議論する予定である。

### 参考文献

- (1) 本村浩介ら : 電気学会マグネティクス研究会試料, MAG-12-072(2012)

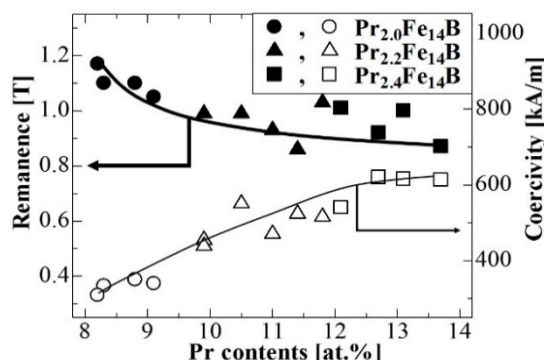


Fig.1 Magnetic properties of Pr-Fe-B samples

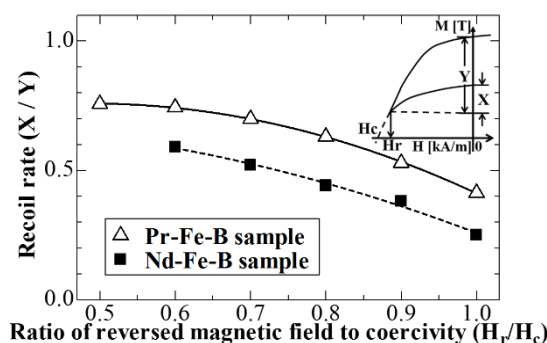


Fig.2 Recoil rates of Pr-Fe-B and Nd-Fe-B samples

# 階層分析法を用いた RF スパッタリング FePt 磁石膜の成膜条件パラメータと膜品質の属人的相関関係の抽出

廣瀬伸吾、江塚幸敏  
(産総研)

Extraction of Thinking Process in Gross Relationship Between Deposition Conditions and Film Quality of FePt Magnet Film by RF Sputtering Using Analytic Hierarchy Process  
Shingo HIROSE, Yukitoshi EZUKA  
(AIST)

## はじめに

近年、熟練技能者の高齢化や若年層の製造業離れなど、複合的な要因が重なり、熟練技能者の経験やノウハウを若年層に維持、伝承していくことが困難な状況になりつつある。本報告では、RF スパッタリングを用いた場合の磁石膜の高品質化に関わる影響項目と成膜条件パラメータとの相互の関係を分析して、階層分析法 (Analytic Hierarchy Process: AHP) <sup>1)</sup>を用いることで数値化・定量化することで、熟練作業者の経験や考え方の維持および継承に利用できることを紹介する。

## 実験方法、結果および考察

成膜の最適化やトラブル対策時の熟練者の思考プロセスは、経験や知識に基づいて主観的に判断されており、属人的なものであって形式知化されにくい。ここでは、一層目を高品質磁石膜作成を目的として、二層目を品質に関わる影響因子 (評価基準) として、「膜厚」、「組成」、「膜構造」、「欠陥」として、三層目として、成膜パラメータ (代替案) を「チャンバ内圧力」、「RF 出力」、「基板温度」、「ターゲット・基板間距離」、「バファー層」、「ポスト熱処理」として三層の AHP 階層構造を作成した (図 1)。

AHP 分析では、あらかじめ用意した重みベクトルを用いて各項目ごとに、どちらがどれぐらい重要かを一対比較して行列 (マトリクス) を構成する。二層と三層目で得られた一対比較マトリクスの固有ベクトルをスーパーマトリクス法によって求めることで AHP 分析による影響度が求まる。

図 2 に示したのは、FePt 膜 RF スパッタリングにおいて 20 年の経験を有するエンジニアの結果である。この結果から、磁石膜の高品質化のためには、条件パラメータとして「チャンバ内圧力」を第一優先で調整することがわかった。膜品質に満足できない場合は次いで「RF パワー」を調整し、「基板温度」を三番目に変更することが明らかとなった。この判断は、過去に経験的に得られたに実験結果に基づいており、思考プロセスを形式化できたことがわかった。なお、講演では、別の対象者への適用との比較検証を含めて考察を行う。

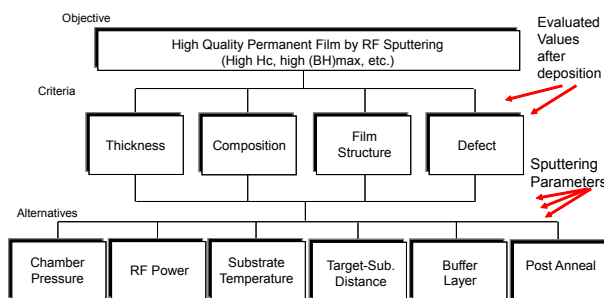


図 1 高 Hc・高 BHmax を目的とする FePt 膜の RF スパッタリング成膜条件と品質を決定する影響因子との因果関係を示した AHP 階層構造モデル

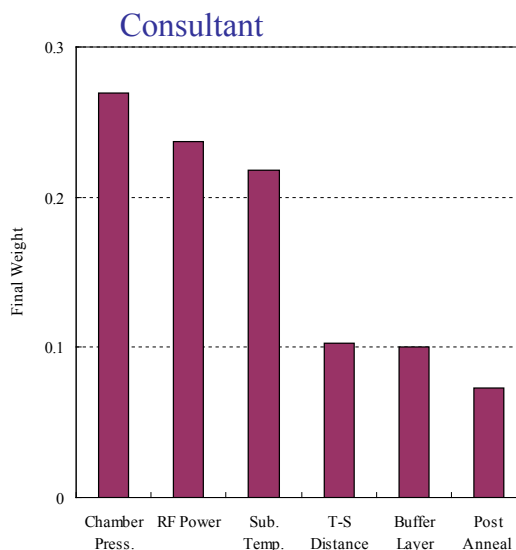


図 2 キャリアを有するエンジニアの AHP 分析結果

# FTS 法における薄膜初期形成時の in-situ 応力観察

林原久憲、中込将成、高村陽太、中川茂樹  
 (東京工業大学 理工学研究科 電子物理工学専攻)

In-situ stress observation at the initial stage of film growth in FTS method  
 Hisanori Hayashibara, Masanari Nakagome, Yota Takamura, and Shigeki Nakagawa  
 (Dept. of Physical Electronics, Tokyo Institute of Technology)

## はじめに

対向ターゲット式スパッタ(FTS)法ではそのターゲットと基板の位置関係からスパッタ粒子は基板に対し斜め方向から入射する。そのため、スパッタ粒子はターゲットの向かい合う方向(対向方向, Facing direction)とそれに膜面内で直交する方向(直交方向, Orthogonal direction)に異方的な運動量を持ち、これにより膜中には異方的な応力が形成される場合がある。この異方的な応力を積極的に利用すれば、多機能な磁性薄膜の形成が期待できる<sup>1,2)</sup>。我々は FTS 装置に片持ち梁法を用いた応力の in-situ 測定システムを導入し、この異方的な応力の形成過程の観測を行ってきた。今回、従来に比べ厚さが約 1/7 の 30 $\mu\text{m}$  の薄いガラス基板を用いることで測定感度を 100 倍以上向上させ、Ti や FeCo 薄膜などの膜堆積初期段階の応力形成過程を評価した。

## 実験方法

Fig. 1 に FTS 装置に対応した応力の in-situ 測定システムを示す。膜の内部応力によるガラス基板のたわみ量をレーザー変位計を用いた片持ち梁法で in-situ 観測した。この際、対向方向と直交方向の 2 方向にそれぞれ短冊状のガラス基板を配置し、各方向の基板のたわみ量の変化を調べた。

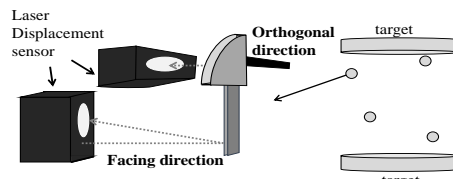


Fig. 1 In-situ stress observation system

## 実験結果

Fig. 2 にガラス基板上に Ti を直接成膜した場合の膜厚に対するたわみ量の変化を示す。曲線の傾きは膜厚増加に伴い膜内部に新たに形成されていく応力を表しており、正の傾きでは引張応力、負の傾きでは圧縮応力が優位に形成されていることを示す。見込み膜厚が 1.5 nm まで(領域 1)は引張応力が形成され、その後一定の圧縮応力(領域 2)が形成された。

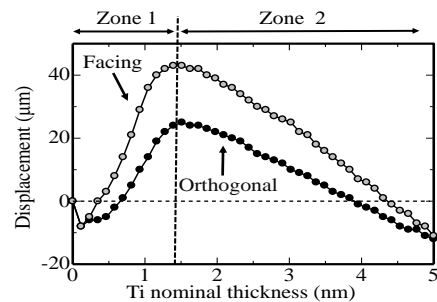


Fig. 2 Displacement as a function of film thickness for Ti

領域 1 では Ti 粒子がガラス基板上に島状に成長し、島間のファンデルワールス力により実効的な引張応力が働いたと考えられる。対向方向と直交方向で引張応力の大きさが異なることから、膜堆積初期時の島の形状が正円ではなく直交方向に長軸を持つ楕円状になっている可能性が高い。領域 2 では層状成長が支配的となり、peening 効果により圧縮応力が形成されたと考えられる。この傾向は Ru 膜でも観測された。

一方、FeCo 膜の場合 (Fig. 3) は引張応力が形成された後 4 nm 付近で特異なたわみ量の変化が観測された。この変化は成膜レートに依らず同程度の膜厚で現れた。当日はこの現象について詳細に議論したい。

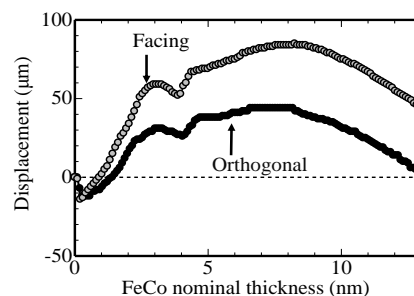


Fig. 3 Displacement as a function of film thickness for FeCo

## 参考文献

- 1) 中川茂樹, 日本磁気学会誌「まぐね」 **8**, 107 (2013).
- 2) A. Hashimoto, K. Hirata, T. Matsuu, S. Saito, and S. Nakagawa, IEEE Trans. Magn. **44**, 3899 (2008).

## FeCo ナノ粒子と FePt 電析膜の複合薄膜作製に関する検討

林禎彰, 横井甫, 栢修一郎, 藏裕彰\*, 柳井武志\*\*, 小川智之\*, 石山和志, 中野正基\*\*, 福永博俊\*\*  
(東北大学電気通信研究所, \*東北大学大学院工学研究科, \*\*長崎大学)

Study on fabrication of composite film composed of FeCo nanoparticles and FePt electroplated film

Y. Hayashi, H. Yokoi, S. Hashi, H. Kura\*, T. Yanai\*\*, T. Ogawa\*, K. Ishiyama, M. Nakano\*\*, H. Fukunaga\*\*  
(RIEC, Tohoku Univ., \*Eng., Tohoku Univ., \*\*Nagasaki Univ.)

### はじめに

近年, 磁気記録応用やバイオ応用などへの期待から様々な磁性ナノ粒子の合成例や合成技術が報告されている。これらの磁性ナノ粒子を複合的に積み重ね, 粒子間に生じる微細な空隙を他の磁性物質で充填することで, ナノコンポジット磁石実現の可能性があることから, 我々は電気化学的手法による磁性ナノ粒子を用いた複合薄膜作製に関する検討を行っている。既に, ランダムな構造ではあるが酸化物磁性ナノ粒子を用いた複合薄膜の作製を報告した。優れた磁気特性を発現するためには金属磁性ナノ粒子を用いることが望まれ, おおよそ数 10 nm 以下であると報告される交換結合長内に金属磁性ナノ粒子と他の磁性物質が存在する非常に微細な組織が必要である。そこで本研究では, 金属磁性ナノ粒子を用いたナノコンポジット磁石膜作製への応用を目的とし, FeCo ナノ粒子(平均粒径: 15 nm)を用いた電気泳動粒子堆積(EPD)膜に対する FePt 電析による複合化に関する検討を行った。

### 実験方法

複合化に用いる FeCo ナノ粒子は,  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  および  $\text{Co}(\text{CO})_8$  の混合前駆体を, 界面活性剤を含む溶媒中で熱分解することにより合成した。合成した FeCo ナノ粒子をエタノール 30 mL に分散させ, EPD 用のナノ粒子分散液(懸濁液)とした。合成後の FeCo ナノ粒子は界面活性剤により被覆されているが, EPD 法によりナノ粒子を堆積させるためには, FeCo ナノ粒子の表面電位を制御する必要があるため, カチオン性界面活性剤であるポリエチレンイミンを懸濁液に加えた。基板にはスライドガラス上に成膜したモリブデン(Mo)膜を用い, FeCo ナノ粒子を EPD 法により堆積させた。その後, FeCo ナノ粒子 EPD 膜に対してナノ粒子表面の界面活性剤および酸化層を取り除くため, 真空中熱処理(150 °C) および  $\text{H}_2$  ガス雰囲気中熱処理(280 °C)を施した。その後, FeCo ナノ粒子 EPD 膜に対して, FePt の電析を行った。電析後, 複合薄膜に対して FePt 膜の規則化のため, 真空中熱処理(750 °C)を施した。膜の磁気特性測定は VSM, 表面観察は SEM, 元素分析は波長分散型 X 線分析(WDX)により行った。

### 実験結果

Fig. 1 に真空中熱処理後の FePt 電析単体膜および 2 種類の複合薄膜の磁化曲線(第 1-2 象限)を示す。膜の体積を正確に評価できておらず磁化値は[emu]のままを示しているが, FePt の電析量はクーロンメータによる電荷量制御により, 高い再現性を確認していることから, 磁化値の差は FeCo ナノ粒子の複合量に対応していると考えられる。FeCo ナノ粒子の複合量の増加(EPD 時の印加電圧により制御)に伴い, 残留磁化付近での磁化値の減少が激しくなり, 複合薄膜の磁化曲線の振舞いは FePt 単体膜とは異なり相分離を生じていることがわかる。また FeCo ナノ粒子の複合量が多くなると, 保磁力も 14 kOe から 11.7 kOe まで減少している。膜中の FeCo ナノ粒子同士の凝集や, 熱処理時の FePt 膜への拡散の影響などについて検討する必要があるため, 今後は膜中のナノ粒子の状態など, TEM などを用いて微細構造と磁気特性との関係を明らかにしていく予定である。

**謝辞** 本研究の一部は JSPS 特別研究員奨励費 26-7528 の助成を受けたものである。

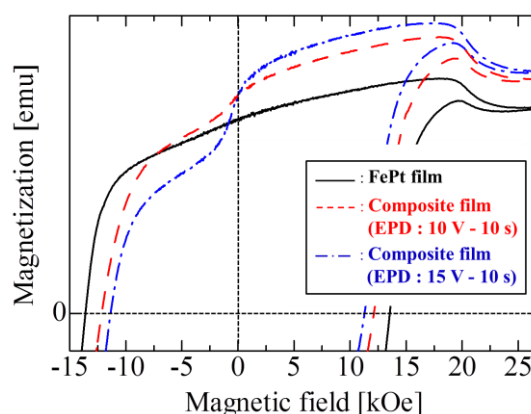


Fig. 1 M-H curves (first and second quadrant) of annealed FePt electroplated film and annealed composite films.