

# グラフェンナノリボンの炭素空孔によるヤーンテラー変形と磁性

太田 憲雄  
(筑波大数理物質)

Jahn-Teller distortion and magnetism of carbon void defect on graphene-nano-ribbon

Norio Ota

Pure and applied sciences, University of Tsukuba

## はじめに

グラフェンやグラファイトで報告されている室温強磁性<sup>1)</sup> やリチウムイオン電池における触媒反応の起因は炭素の抜けた空孔が一因ではないかと考えられている。最近STMを用いた炭素配置の観察がなされるようになってきた<sup>2-3)</sup>。しかし、安定炭素配置やそれにとまう多重スピン配置の計算によりさらに詳細なメカニズム解明が必要である。ここでは第一原理計算による予測をおこないSTM実験との照合を行った。無限長のABスタック2層グラフェンリボンを対象に、ガウシアンパッケージでの密度汎関数法計算をおこなった。GGA近似で6-31Gd基底関数系を用いた。

## Yahn-Teller 変形と安定スピン配置

図1の初期の空孔配置は、まわりの3個の炭素が正三角形(一辺2.48Å)である。6個の不安定電子をもつが交換相互作用によるエネルギー上昇を避けるため、Yahn-Teller変形を引き起こす。図2が計算結果で、空孔のまわりの炭素は2等辺三角形(長辺2.59Å, 短辺2.14Å)となって安定する。多重スピン状態として $S_z$ が6/2から0/2にいたる4個が可能であるが、安定なスピン状態は $S_z = 2/2$ であった。スピン密度を見ると、長辺端の炭素にUp-Spinが最も密に集中する。シグマ電子とパイ電子が混合した形状である。

## サイトと安定スピン配置

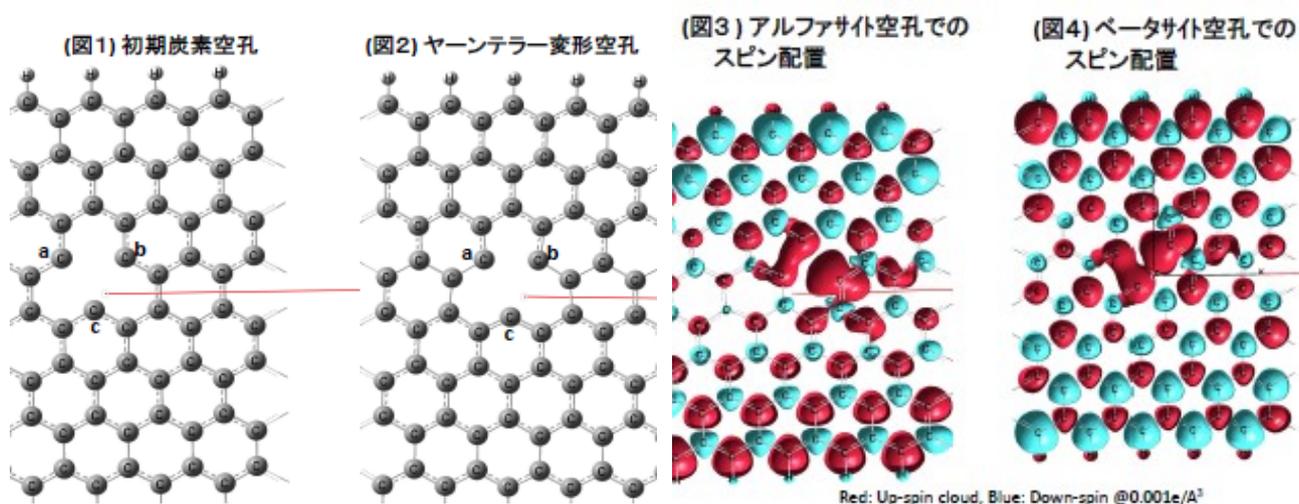
ABスタック2層グラフェンでは、格子ベクトルに対応し2種(アルファ、ベータ)の位置の炭素がある。アルファ位置空孔での安定スピン配置は図3となった。またベータ位置の場合は図4である。この二つの空孔付近の電荷およびスピン密度配置をくらべると互いに60度異なる回転対称となった。

## 実験との比較

M. Ziatdinovらによる最近のSTM観察<sup>3)</sup>では、ABスタックグラファイトの最表面をアルゴンでたたいた空孔で互いに60度配置が異なる2種の欠陥が見出されている。今回の計算でのふたつの安定スピン配置に対応すると推測される。ただし、欠陥中心の詳細(Yahn-teller変形)やスピン密度分布はまだ観察されていない。今後の実験に期待したい。

## 参考文献

- 1) J. Cervenka et al, Nature Physics, **5**, 840 (2009)
- 2) T. Kondo et al, Phys. Rev. B, **86**, 035436(2012)
- 3) M. Ziatdinov et al, Phys. Rev. B, **89**, 155045(2014)



# 表面ナノ金属構造を有する基板の作製と 高密度 FePt 孤立微粒子形成

今里真之<sup>1</sup>, 塚本新<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>日本大学大学院理工学研究科, <sup>2</sup>日本大学理工学部)

Fabrication of surface nano metallic structure and high density isolated FePt particles

M. Imazato<sup>1</sup>, A. Tsukamoto<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>Graduate School of Nihon University, <sup>2</sup>College of Science and Technology, Nihon University)

## はじめに

本研究は BPM (Bit Patterned media) 等において重要となる, 高密度に配列した磁性微粒子形成手法を得ることを目的とする. 我々は高分子ポリマーの自己組織化/集積化現象を利用した周期的表面ナノ凹部を有する基板 (Nano dent Array :NDA) の作製<sup>1)</sup>, 配列したナノシリカ粒子間に Au を充填した構造を作製することで, Au と SiO<sub>2</sub> の表面エネルギー差により Au 上部へと FePt 孤立微粒子形成位置誘導の可能性を報告している<sup>2)</sup>. 本報告では, 双対の関係となる粒径 10 nm 以下の孤立配列した Au 粒子形状の形成を目的とし, 上記 NDA 上に成膜した金属薄膜に傾斜 Ar<sup>+</sup>エッチングを行い形成した基板を用い高密度 FePt 孤立微粒子群を作製した.

## 実験

最終的な基板での表面構造スケールを決定する NDA 凹部間隔として 12 nm 程度とすることを目標とし, 分子量 8400 g/mol の両媒親性トリブロックコポリマーの自己組織化/集積化現象を用いて作製した. NDA の表面 SEM 像を Fig. 1 に示す. 凹部は稠密構造である六方細密構造状に配列し, 平均凹部径は約 5 nm, 凹部配列の間隔は 11.2~14.0 nm である下地を形成した.

DC magnetron sputter 法にて Au(2.5 nm)/Fe(1.0 nm)/NDA の順に成膜した. SEM 観察により表面に連続した金属膜が形成されたことを確認し, 膜面から 5° の低入射角度にて傾斜 Ar<sup>+</sup>ドライエッチングを行った. Fig. 2 に表面 SEM 像を示す. 平均粒径約 9.5 nm, 下地構造を反映していると考えられる領域の Au 粒子群の配列の間隔は 12.7~15.0 nm である. 膜面全体にわたって均一な Au ナノ粒子群の形成には至らなかったが, 明らかに下地構造とエッチング方向を反映したと思われる粒径 10 nm 以下の粒子群が形成された.

FePt 孤立微粒子の高密度化及び微細化を期待し, (A):表面ナノ金属構造上, (B):熱酸化平坦 Si 基板上にそれぞれ同条件にて FePt 孤立微粒子を形成し比較, 検討を行った. まず(A)の場合につき, 組成比が Fe<sub>50</sub>Pt<sub>50</sub> となるように Pt (1.05 nm)/Fe(0.83 nm)/sub の順に成膜し, 急速昇降温熱処理 (Rapid Thermal Annealing :RTA)<sup>1)</sup> により最高到達温度 ( $T_M = 406$  °C), 昇温速度 ( $T_R = 107$  °C/s) として FePt 孤立微粒子を作製した. Fig. 3(a) に表面 SEM 像を示す. 表面ナノ金属構造上に作製した孤立微粒子群の平均粒径 ( $D_a = 7.63$  nm), 粒子数密度が 3.82 T particle/in<sup>2</sup> となる領域を観察した. 次に比較対象となる(B)について同条件で Pt/Fe/sub の順に成膜し RTA により  $T_M = 672$  °C,  $T_R = 112$  °C/s として FePt 孤立微粒子を作製した. Fig. 3(b) に表面 SEM 像を示す. 熱酸化平坦 Si 基板上に作製した微粒子群の  $D_a = 14.1$  nm, 粒子数密度は 0.76 T particle/in<sup>2</sup> である. 以上より表面ナノ金属構造上において熱酸化平坦 Si 基板上では得られなかった高密度な微細粒子群が生じたことを確認した.

## まとめ

表面凹部間隔 11.2 ~ 14.0 nm の NDA を用いて Au 粒子が孤立配列した粒径 10 nm 以下の下地形状を得ることを目的とし検討を行い, 平均 Au 粒径約 9.5 nm の表面ナノ金属構造を形成した. 形成した基板を用い FePt 孤立微粒子を形成することで熱酸化平坦 Si 基板上では観察されなかった高密度な微細粒子群の存在を確認した.

**謝辞** 本研究の一部は情報ストレージ研究推進機構, 文部科学省私立大学戦略的研究基盤支援事業 (S1311020) の助成により行ったものである.

**参考文献** 1) A,Itoh J, A.Tsukamoto. Magn. Soc. Jpn. 33, 6-2, pp507-512 (2009).

2) 藤井翔太,水澤謙太,塚本新,伊藤彰義 自己集積ナノシリカを利用した金属/誘電体ナノ構造基板の作製 日本磁気学会学術講演会 (2011).

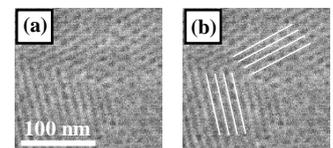


Fig. 1 SEM planer view image of NDA (b) guide to eye.

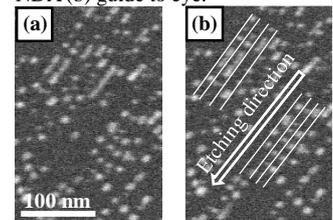


Fig. 2 SEM planer view image of etched Au/Fe/NDA thin film (b) guide to eye.

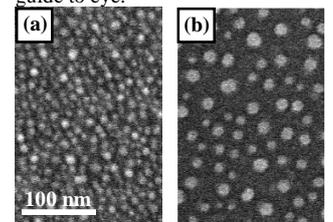


Fig. 3 SEM planer view images of FePt isolated grain. (a) on etched Au/Fe/NDA thin film, (b) on SiO<sub>2</sub>/Si sub.

# 強磁性金属カイラルメタ分子における磁気共鳴

児玉俊之, 富田知志, 澤田桂\*, 細糸信好, 柳久雄

(奈良先端大物質, \*理研 SPring-8)

Magnetic Resonance of Ferromagnetic-Metal Chiral Meta-Morecules

T. Kodama, S. Tomita, K. Sawada\*, N. Hosoi, and H. Yanagi

(GSMS-NAIST, \*RIKEN SPring-8 Center)

## 1 はじめに

我々はこれまで、薄膜応力を利用してコバルト (Co) の螺旋構造-Co カイラルメタ分子-を作製し、磁気共鳴を調べてきた<sup>1,2)</sup>。角度分解電子スピン共鳴 (ESR) 測定の結果、Co カイラルメタ分子に対して印加する磁場の角度を変えても、共鳴磁場がシフトしない特異な共鳴が得られた。この共鳴の起源として、Co 薄膜の Kittel モードの強磁性共鳴が考えられた。しかしながら、リフトオフされていない Co 残留膜からの共鳴信号と重なっていたため、詳細な検討は難しかった。そこで本研究では作製工程を改良し、残留膜の無い試料の作製を試みた。

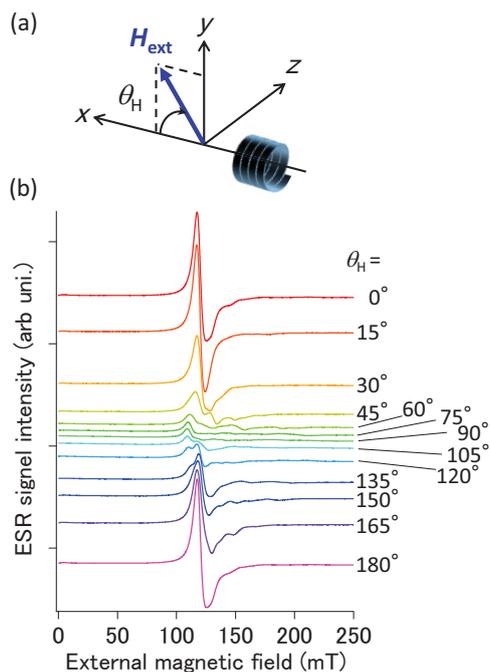
## 2 結果および考察

改良した作製工程では、まずシリコン基板上にレジスト SU8 を短冊状にパターニングする。次にパーマロイ ( $\text{Fe}_{21.5}\text{Ni}_{78.5}$ , Py) 薄膜をマグネトロンスパッタリング装置で成膜する。そして N-メチル-2-ピロリドンに浸けると短冊は基板から剥がれる。このとき、Py 薄膜が誘起する応力のため自発的に巻き上がり、自立した Py カイラルメタ分子が形成される。これらのメタ分子の内、14 個を別のシリコン基板に移し、配向させた上でグリスで固定した。この試料に対し、Fig. 1(a) に示すように印加磁場 ( $H_{\text{ext}}$ ) の角度 ( $\theta_H$ ) を変えて、角度分解 ESR 測定を行った。

Py カイラルメタ分子の ESR スペクトルを Fig. 1(b) に示す。 $\theta_H = 0^\circ$  のとき、115 mT に大きな共鳴ピークが見える。このピークは  $\theta_H$  が  $90^\circ$  に近づくにつれて、強度は低下するが、共鳴磁場はほとんどシフトしない。一方で、 $\theta_H$  が  $45^\circ$  になると、128 mT や 150 mT に新たな共鳴が現れる。これらの共鳴は  $\theta_H$  が  $90^\circ$  に近づくにつれて、高磁場にシフトしていく。このシフトしない共鳴とシフトする共鳴の起源は共に、Py 薄膜の三次元構造での Kittel モードの強磁性共鳴であると考えられる。講演では、Py 以外の金属カイラル構造での磁気共鳴についても報告する予定である。

## References

- 1) T. Kodama, S. Tomita, N. Hosoi, H. Yanagi, submitted.
- 2) 児玉俊之, 富田知志, 細糸信好, 柳久雄, 第 37 回日本磁気学会学術講演概要集, p368, 6aD-1(2013)



**Fig. 1** (a) Schematic illustration of sample configuration in angle-resolved ESR measurements. (b) Angular dependence of ESR spectra of Py CMMs.

## Co/Pt ナノドットの強磁性共鳴測定

菊池伸明, 古田正樹, 岡本 聡, 北上 修, 島津武仁  
(東北大)

FMR measurement on Co/Pt multilayer nanodots

N. Kikuchi, M. Furuta, S. Okamoto, O. Kitakami, and T. Shimatsu  
(Tohoku Univ.)

### はじめに

スピントルクオシレータやマイクロ波アシスト磁化反転など, 磁化の共鳴現象と密接に関係するデバイスが注目を集めている. これらのデバイスでは, 大振幅の非線形領域での挙動の理解が必要であるが, 通常の強磁性共鳴 (FMR) 測定においては安定点付近の微小振動の範囲の測定にとどまっている. また, ナノ構造の FMR 測定には, トンネル接合などを利用して磁気抵抗効果による検出が広く用いられている. しかしながら, これらの手法では参照層の磁化との相対位置が信号として検出されるため, 参照層の磁化も変化するような大きな磁場のもとでは, 解析が非常に複雑となる. そこで, 本研究においては, マイクロ波帯域の交流磁場下における磁化の挙動の異常 Hall 効果による検出を試みた. 異常 Hall 効果では参照層等の複雑な構造は不要である. 今回は, 垂直に磁化した Co/Pt 多層膜ナノドットについて測定した結果を報告する.

### 実験方法および結果

Co/Pt 多層膜は, DC マグネトロンスパッタリングにより,  $\text{SiO}_2$  sub./Ta(2)/Pt(25)/[Co(1.3)/Pt(0.5)]<sub>4</sub>/Pt(10) という構成で成膜した. 括弧内の数字は nm 単位での膜厚である. 薄膜の状態での有効異方性磁界  $H_{\text{keff}}^{\text{film}}$  は -1 kOe であった. この多層膜を直径  $d = 400 \sim 3000$  nm のドット状に加工し, 異常 Hall 効果計測用の電極およびマイクロ波交流磁場印加用の Cu 線路をあわせて形成した. Fig. 1 に試料の光学顕微鏡写真の一例を示す. Cu 線路の太さは  $5 \mu\text{m}$  であり, その直下に Co/Pt 多層膜ドットが配置してある. FMR の測定は, dc は膜面に垂直に, マイクロ波交流磁場を膜面内に印加した状態で行った. この配置では, 磁化は膜面に垂直な軸を中心に歳差運動を行うため, それに伴い磁化の垂直成分が減少する. その磁化の変化を Hall 効果の変化量として検出した. なお, 本研究では, 得られる信号が微弱であるため, 交流磁場強度を約 10 kHz で振幅変調し, 同期した Hall 効果の変化をロックインアンプで検出した. Fig. 2 に, 周波数  $f_{\text{rf}} = 7$  GHz, 振幅  $H_{\text{rf}} = 80$  Oe のマイクロ波交流磁場下で測定した直径 400 ~ 3000 nm の Co/Pt ドットの異常 Hall 効果の変化量  $\Delta V_{\text{AHE}}$  を dc 磁場  $H_{\text{dc}}$  の関数として示す. いずれの場合にも, 共鳴に伴う磁化の垂直成分の減少によるディップがみられた. 直径の減少に伴い, ディップの位置は反磁界の減少に対応して低磁場側にシフトした. また, 直径 400 nm の場合には, 明瞭に分離した複数のディップが観測された. これは, 波数の異なる定在波間のエネルギー差が増加したことに対応する.

**謝辞** 本研究の一部は, 文科省「ナノマクロ物質・デバイス・システム創製アライアンス」および科研費, JST「戦略的イノベーション創出推進プログラム(S-イノベ)」ならびに SRC からの援助の下行われた.

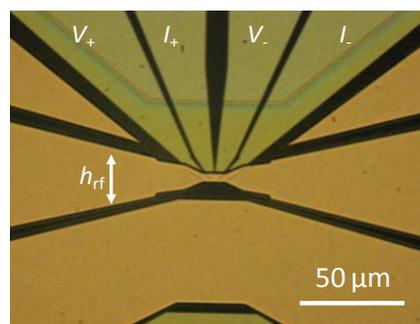


Fig. 1 Optical microscope image of AHE measurement device with a Cu coplanar waveguide for rf field application.

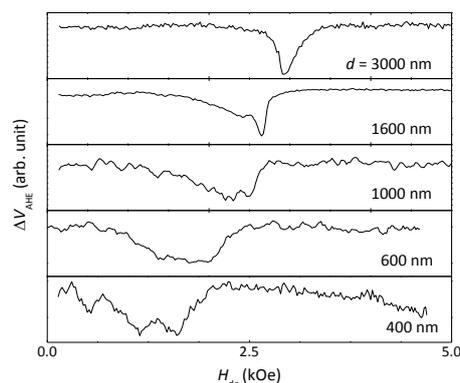


Fig. 2 AHE voltage change  $\Delta V_{\text{AHE}}$  of single Co/Pt multilayer dots with diameters  $d = 400 - 3000$  nm as a function of dc field  $H_{\text{dc}}$ . ( $f_{\text{rf}} = 7$  GHz,  $h_{\text{rf}} = 80$  Oe)