

磁性シフトレジスタを用いたファンアウト素子

野村 光, 吉岡 直倫, 中谷 亮一
(大阪大)

Fan-out element based on nano-magnet shift register
Hikaru Nomura, Naomichi Yoshioka, Ryoichi Nakatani
(Osaka Univ.)

はじめに

近年, 磁性量子セルラオートマタ (Magnetic quantum cellular automata : MQCA)¹ に代表される微小磁性体を利用した素子が低消費電力, 荷電粒子に対する高い耐性などの利点から注目を集めている. なかでもバイナリ演算が可能な磁性論理演算素子(magnetic logic gate : MLG)²は従来の半導体を基盤とした論理ゲートを代替する新規素子として期待されている. 我々はこれまでに, MLG を基盤とした NAND/NOR 論理ゲートや, 磁性シフトレジスタ³を提案してきた. しかし, 実用を考えた場合, 複数の論理ゲートを組み合わせなければならない. このためには, ファンアウト数 2 以上の素子が不可欠となる. そこで本研究では, 磁性シフトレジスタに基づくファンアウト数 2 の素子を提案する.

実験方法

図 1 に磁性シフトレジスタに接続された磁性ファンアウト素子の模式図を示す. 磁性ファンアウト素子として, Au(3 nm)/Ni-20 at.%Fe(20 nm)の膜構成を持つ微小磁性体を電子線リソグラフィ法, イオンビームスパッタリング法, リフトオフ法を用いて Si 基板上に作製した. また, 本素子の動作検証を行うため, 始めに磁気力顕微鏡法(magnetic force microscopy: MFM)による磁性マニピュレーションを用い情報の書き込みを行った. 続いて, 一様な外部磁場をトリガーとしてファンアウト操作を実行した. 最後に, 高さ一定モード磁気力顕微鏡法により素子のバイナリ状態を確認した. MFM には外部コントローラにより制御可能にした日立ハイテクサイエンス社製磁気力顕微(SII-A300)を用いた. MFM の外部コントローラには LabVIEW FPGA を用いて開発した独自のコントローラを, MFM 探針には市販のカンチレバー (SI-DL40) にイオンビームスパッタリング法を用いて Co-17 at.%Pt (80 nm)を製膜したものをを用いた.

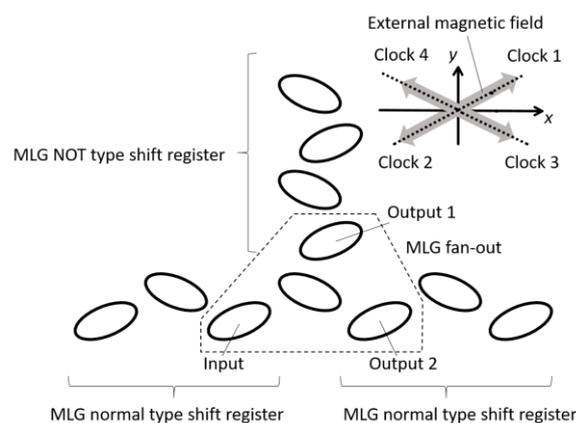


図 1 磁性シフトレジスタに接続された磁性ファンアウト素子の模式図.

実験結果

磁性ファンアウト素子に対し, Input = 1 を入力後, 図 1 中の Clock 1 ~ Clock 4 に示す向きに適切な強度の外部磁場を印加した結果, Input へ書き込まれた情報が, Output 1 と Output 2 へそれぞれ分岐した. Output 1 は NOT 型シフトレジスタであるため Output 1 = NOT(Input) = 0 の情報が出力された. Output 2 は通常のシフトレジスタであるため, Output 2 = Input = 1 の情報が出力された. このことから, 本素子は, 磁性シフトレジスタと組合せた状態でファンアウト数 2 の素子として動作することが示された. 本素子を用いることで, 近い将来, 複数の演算ゲートを接続した MQCA 回路が実証されるものと期待している.

参考文献

- 1) R. P. Cowburn and M. E. Welland, Science, 287, 1466 (2000).
- 2) H. Nomura and R. Nakatani, Applied Physics Express, 013004 (2011).
- 3) 野村 光, 森田陽大, 中谷亮一, 信学技報, vol. 113, no. 407, MR2013-39, pp. 35-40, 2014 年 1 月.

薄い Co 層を導入した Pt/Co/Tb-Co 多層細線の電流誘起磁壁移動

黒川雄一郎、鷲見聡*、栗野博之*
(九州大学, *豊田工業大学)

Current-induced domain wall motion in Pt/Co/Tb-Co multilayered wires with inserted thin Co layer
Yuichiro Kurokawa, *Satoshi Sumi, and *Hiroyuki Awano
(Kyushu Univ., *Toyota Technological Inst.)

序論

電流による磁壁の駆動は、レーストラックメモリをはじめとした新規な磁気メモリや論理素子への応用が期待されるスピントロニクス of 新しい研究分野である。我々のグループでは希土類磁性細線を用いてこの電流誘起磁壁移動を観察してきた。最近の研究で、磁性体-重金属界面でスピンホール効果(SHE)とジャロシンスキー守谷相互作用(DMI)が発生し、それがトルクとして働き電流誘起磁壁移動に寄与することがわかってきた。この研究では、Pt/Tb-Co 磁性細線を作製し、Pt/Tb-Co 界面に薄い Co 層を挿入していくことで、Pt から受け取るトルクが変化することを期待し、実験を行った。

実験方法

試料の成膜はスパッタリング装置を用いて行った。Tb-Co 合金を積層し、3 nm-Pt 層を膜上部に堆積した。またその時、 $t = 0 - 0.3$ nm までの膜厚 t を持つ Co 層を Pt と Tb-Co の間に挿入した。Tb-Co 層と Co 層は合計して膜厚が 6 nm になるように設計した。試料の細線への加工は電子ビームリソグラフィとリフトオフ法を用いて行った。加工した細線の幅は $1.5\mu\text{m}$ である。この細線に $1\mu\text{s}$ のパルス幅を持つパルス電流を印加することで電流誘起磁壁移動を観察した。電流誘起磁壁移動はカー効果顕微鏡を用いて観察した。

実験結果

Pt/Co($t = 0 - 0.3\text{nm}$)/Tb-Co($6 - t\text{nm}$)の電流誘起磁壁移動を観察したところ、全ての試料で磁壁が電流方向へ移動することが分かった。これは、Pt からのトルクによって磁壁が駆動されていることを示している。次に、印加電流密度に対する磁壁速度の変化を図 1 に示す。図によると、挿入 Co 層の膜厚を変化させていくと、Co 層の膜厚が大きくなるにしたがって低い電流密度でより速い磁壁速度に到達することがわかった。Pt からのトルクの受け取りやすさはスピンミキシングコンダクタンス G で決定される[1]。Co 層を挿入することで界面での G が変化することにより、Co 層を挿入した場合のほうがより磁壁が移動しやすくなったことが考えられた。

謝辞

本研究は私立大学戦略的研究基盤形成支援事業：マイクロ・メソ構造制御による革新的グリーン電子素子・材料技術の基盤形成(2014-2019) および科研費 No.26630137 (2014-2016)の支援を受けて行ったものです。

参考文献

[1] W. Zhang, W. Han, X. Jiang, S-H. Yang, and S. S. P. Parkin, Nat. Phys. **27**, 496 (2015).

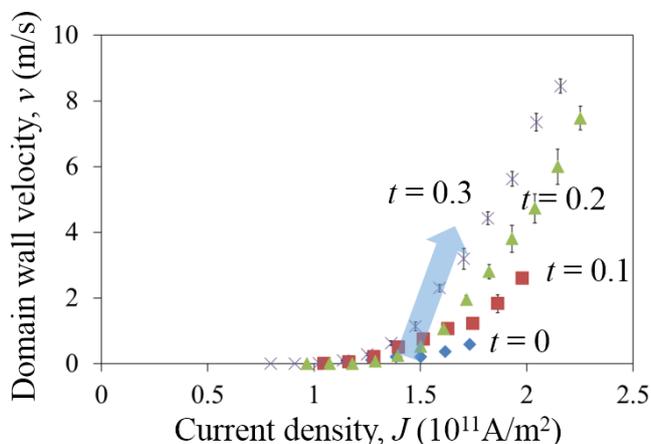


Fig. 1 Velocity (v) of domain wall in Pt/Co(t nm)/Tb-Co($6 - t$ nm) wires as a function of current density (J).

Co₂MnAl_{1-x}Si_x 薄膜における高異常ネルンスト効果とその起源

桜庭裕弥¹、兵頭一茂²、三谷誠司¹、佐久間昭正²

(¹ 物材機構、² 東北大院工)

Large anomalous Nernst effect in Co₂MnAl_{1-x}Si_x Heusler thin film and its origin

Y. Sakuraba¹, K. Hyodo², S. Mitani¹ and A. Sakuma²

(¹NIMS, ²Tohoku Univ.)

背景

異常ネルンスト効果は強磁性体に熱流が流れた際に、温度勾配と磁化の外積方向に電界が生じる現象である。一般的な熱電効果であるゼーベック効果では温度勾配と電界が同軸方向に現れる1次元的現象であるのに対し、異常ネルンスト効果は磁化・熱流・電界が3次元的に生じるため、熱電対列の構成が容易であり大面積熱源を利用した環境発電応用が期待できる[1,2]。試算によれば、 $\mu\text{W-mW}$ の発電力が目標とされる実用環境発電技術に向けては、最低でも $10\text{-}20\ \mu\text{V/K}$ 以上の熱電能が求められるが[1]、これまでに室温以上のキュリー温度を持つ強磁性体において観測されている異常ネルンスト効果による熱電能は、FePtやMnGaで報告されている $1\ \mu\text{V/K}$ が最大であり[3]、少なくとも一桁以上大きなネルンスト効果を示す材料を開拓する必要がある。大きな異常ネルンスト効果を示す材料探索の指針はまだ確立されていないが、電界の線形応答の表式から[4]、異常ホール角 θ_{AHE} 、ゼーベック効果 S 、電気抵抗率 ρ 、熱電気テンソル非対角項 α_{xy} ($\propto d\sigma_{xy}/d\varepsilon$)が大きい材料が有望であると考えられる。本研究では、これらの要素を合わせ持つ材料系としてCo₂MnAl_{1-x}Si_x(CMAS)系ホイスラー合金に注目した。Co₂MnAlは高い内因性異常ホール効果を示すことが予測されるとともに、 $d\sigma_{xy}/d\varepsilon$ はフェルミ準位近傍で急峻である。従って、Al:Siの組成比を変え、フェルミ準位を制御することで、大きな異常ネルンスト効果が生じる可能性がある。

実験方法

エピタキシャルCMAS薄膜(50nm)はCo₂MnSiとCo₂MnAlターゲットを利用したコスパッタ法によってAl:Si組成比 x を変化させた。成膜は室温で行い、成膜後に $500\text{-}700^\circ\text{C}$ の熱処理を行った。異常ネルンスト効果は、面内方向に熱流を流し、面直磁場を印加する配置で測定した(図1挿入図)。

実験結果

作製したCMAS膜の異常ホール効果を測定した結果、Co₂MnAl($x=0$)で最大の異常ホール伝導度が観測され、 x 増大とともに単調減少した。一方、異常ネルンスト効果はCo₂MnAlでは小さく x 増大とともに大きくなり、 $x=0.37$ の試料で最大 $4\ \mu\text{V/K}$ が観測された(図1)。またこの試料を 600°C 以上の高温で熱処理し、 L_2 規則度を高めることで出力は $6\ \mu\text{V/K}$ まで向上した。これは金属系強磁性材料としては最も大きな値である。この x 依存性を解析した結果、 $x=0.37$ における大きな異常ネルンスト効果は、ゼーベック効果 \times 異常ホール効果によって生じる寄与と α_{xy} の寄与の2つが相乗的に効いていることが分かった。第一原理計算により α_{xy} を算出した結果、実験結果と定量的に比較的良好な一致が見られた。

参考文献

- 1) Y. Sakuraba, Scripta Materialia 111, 29-32 (2016).
- 2) Y. Sakuraba et al., APEX 6, 033003 (2013)
- 3) K. Hasegawa et al APL 106, 252405 (2015)
- 4) K. Behnia J. Phys. Cond. Matt 21, 113101 (2009)

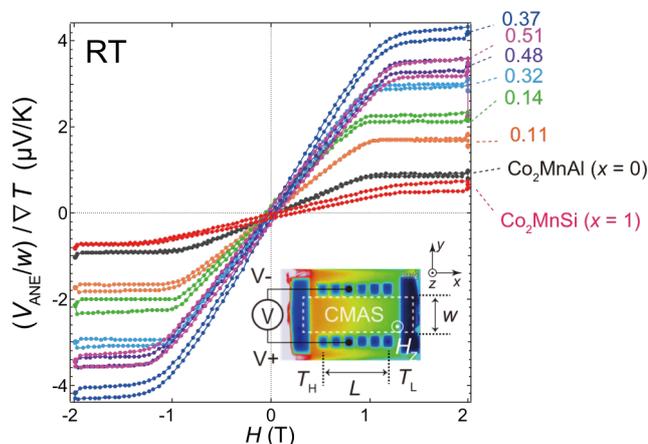


図1 作製したCMAS薄膜の異常ネルンスト電圧(温度勾配と試料幅で規格化)の磁場依存性

酸化物磁性体/非磁性金属界面への Ru 挿入による スピンゼーベック起電力の増加

中田記矢¹、中村瞭平¹、稲見翔¹、湯浅裕美^{1,2}

(1.九州大学、2.JST PRESTO)

Spin Seebeck voltage enhancement by inserting Ru layer into interface of oxidized magnetic material/nonmagnetic metal

F.Nakata¹, R.Nakamura¹, S.Inami¹, H.Yuasa^{1,2}

(1.Kyushu Univ. 2.JST PRESTO)

はじめに

熱電発電の一種であるスピンゼーベック発電について、その起電力を決定付ける重要なパラメータの一つであるスピンホール角に着目し、スピンゼーベック発電の起電力向上を図った。Ta や W は Pt よりもスピンホール角が大きいにも関わらず^{1),2),3)}、YIG と組み合わせたときの起電力は大きくない⁴⁾。この原因を YIG との界面の酸化によるスピンミキシングコンダクタンスの劣化と考えた。これを改善するため、Ta や W よりも酸化しにくいと報告されている Ta₅₀W₅₀ 合金を非磁性層に採用したところ⁵⁾、酸化抑制によるスピンミキシングコンダクタンスの改善は見られなかったが、Ta₅₀W₅₀ のスピンホール角が W よりも大きいことが分かった⁶⁾。本報告では、界面に酸化耐性の高い金属を挿入し、スピンミキシングコンダクタンスを改善する方針とした。

実験方法

磁性絶縁体として厚さ 1 mm のバルク焼結体 YIG を用い、その上に各種非磁性層をスパッタし試料を作成した。Fig.1 に示した熱付与機構を用いて試料に温度差を加え、起電力を測定し、スピンゼーベック係数を算出した。

実験結果

非磁性金属層の総膜厚 5 nm におけるスピンゼーベック係数の大きさを Fig.2 に示す。界面に何も挿入していない試料、界面の酸化を抑制すべく界面に Pt を 0.5 nm 挿入した試料、同じく界面に Ru を 0.5 nm 挿入した試料をそれぞれ作成した。ここで、Pt, Ru は Ta, W, Ta₅₀W₅₀ とスピンホール角の符号が逆であることに留意が必要である。界面に Pt を挿入した試料では、スピンミキシングコンダクタンスが劣悪な Ta, Ta₅₀W₅₀ では僅かにスピンゼーベック係数が増加したものの、大きな効果は得られなかった。次に、Ru を挿入した試料では、全ての試料でスピンゼーベック係数は増大し、バルク部分がスピンホール角の大きい Ta₅₀W₅₀ の試料で、今回作成した試料の中で最も大きなスピンゼーベック係数を示した。さらに、YIG/Pt に比べて YIG/Ru/Pt の起電力が大きいことから、Ru のスピンミキシングコンダクタンスが Pt より高いことが分かった。

謝辞

この研究は、JST さきがけ (No. JPMJPR15R8)、立石科学技術振興財団の支援を受け行われました。

参考文献

- 1) L.Liu *et al.*: Phys. Rev. Lett. 106, 036601 (2011) etc,
- 2) L.Liu *et al.*: Science 336 555 (2012). etc,
- 3) Qiang Hao *et al.*: Phys. Rev. Appl. 3, 034009 (2015). etc,
- 4) Ishida *et al.*: arXiv:1307.3320,
- 5) Yoda *et al.*: J. Japan Inst. Met. Mater. 361121 (1972)
- 6) Nakata *et al.*: The 64th JSAP spring meeting 14p-P10-78 (2017)

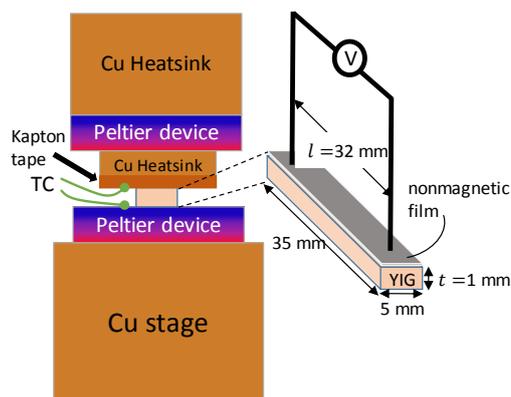


Fig1. Experimental structure.

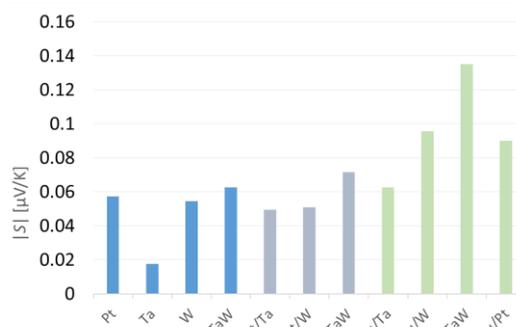


Fig2. Spin Seebeck coefficient dependence on materials.

Spectroscopic generalized magneto-optical ellipsometry of Py/Ag/Bi trilayers

S. Tomita¹, P. Riego^{2,3}, K. Murakami¹, T. Kodama¹, N. Hosoito¹, H. Yanagi¹, and A. Berger²

(¹GSMS-NAIST, Japan, ²CIC nanoGUNE, Spain, ³ Universidad del País Vasco, Spain)

Spin-orbit coupling (SOC) is a key phenomenon in modern magnetism and spintronics. Much attention has been paid recently to the Rashba-type SOC at interfaces. Large values of the Rashba coefficient have been found at interfaces between heavy elements with strong SOC, for example, bismuth (Bi), and non-magnetic metals, for example, silver (Ag). In transport measurements, the Ag/Bi interface with a ferromagnetic permalloy (Py) layer gives rise to a very large spin-charge conversion¹, due to the Rashba-type SOC at the interface. From the microscopic point of view, SOC is relevant to magneto-optical (MO) properties as well as to electron transport. However, MO responses in the ferromagnetic Py in proximity to a Ag/Bi Rashba interface have not yet been explored. In this contribution, we study Py/Ag/Bi trilayers using spectroscopic generalized MO ellipsometry (S-GME)².

Py, Bi, and Ag layers were deposited onto silicon substrates at room temperature using magnetron sputtering with an argon gas pressure of 4.2×10^{-3} Torr. The Py, Bi, and Ag deposition rates were 0.10, 0.15, and 0.25 nm/s, respectively. In the trilayer sample labeled PSB1, a Bi layer having 10 nm in thickness was deposited on the Si substrate first, after which a Ag layer of 5 nm and a Py layer of 30 nm thickness were sequentially deposited. The other trilayer sample, which is labeled PSB2, has an inverted structure, meaning that a 5 nm thick Ag layer was sputtered onto the initially deposited Py layer, which was furthermore covered by a Bi layer of 10 nm thickness. The control sample has only a Py layer with 30 nm thickness. All samples were coated by a 2 nm thick tantalum (Ta) layer to avoid oxidization of the functional layers.

Our three samples have been characterized in detail using this S-GME setup at various wavelength λ in visible and near-infrared regions. A multiparameter least-squares fitting procedure² of the acquired data enables us to extract the reflection matrix. From the reflection matrix elements, we evaluate the Kerr rotation θ_K and ellipticity ϵ_K values, we have evaluated the Kerr amplitude $|\Theta_K(\lambda)| = \sqrt{[\theta_K(\lambda)]^2 + [\epsilon_K(\lambda)]^2}$

In Fig. 1(a), $|\Theta_K(\lambda)|$ of the three samples are plotted as a function of λ . Overall, the three samples show a decrease in $|\Theta_K(\lambda)|$ at a longer λ . Experimental results in Fig. 1(a) demonstrate that the PSB2 sample (blue circles) has a smaller $|\Theta_K(\lambda)|$ than the control sample (black triangles) over all the explored spectral range. This seems to be consistent with the fact that the ferromagnetic Py layer is buried below 5 nm of Ag and 10 nm of Bi, which are not magneto-optically active themselves, and thus the overall MO signal of the sample is reduced.

Contrastingly, the PSB1 sample (red squares), in which the Py layer has an Ag/Bi underlayer, shows an enhanced $|\Theta_K(\lambda)|$ at every λ with respect to the reference sample. In order to make this enhancement clearer, we have normalized $|\Theta_K(\lambda)|$ of the PSB1 and PSB2 samples to the one of the control Py sample. The experimentally observed “enhancement factor” $|\Theta_K(\lambda)|/|\Theta_K(\lambda)|_{\text{Control}}$ is shown in Fig. 1(b) as a function of λ in red squares for PSB1 and blue circles for PSB2. For PSB1, the enhancement factor for $|\Theta_K(\lambda)|$ is 1.2 at $\lambda = 450$ nm and increases up to 1.4 at a longer λ in the near-infrared region ($\lambda = 800$ nm). On the other hand, for PSB2, the enhancement factor is smaller than one for all values of λ , starting at approximately 0.5 at $\lambda = 450$ nm and increasing modestly to 0.6 for a longer λ . We therefore conclude that the presence of the Ag/Bi bilayer enhances the MO response of adjacent Py layers, particularly in the near-infrared region³.

References

- 1) Rojas Sánchez J C, Vila L, Desfonds G, Gambarelli S, Attané J P, De Teresa J M, Magén C and Fert A 2013 *Nature Comm.* **4** 2944
- 2) Berger A and Puffall M R 1997 *Appl. Phys. Lett.* **71** 965
- 3) Riego P, Tomita S, Murakami K, Kodama T, Hosoito N, Yanagi H, Berger A 2017 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **50** 19LT01

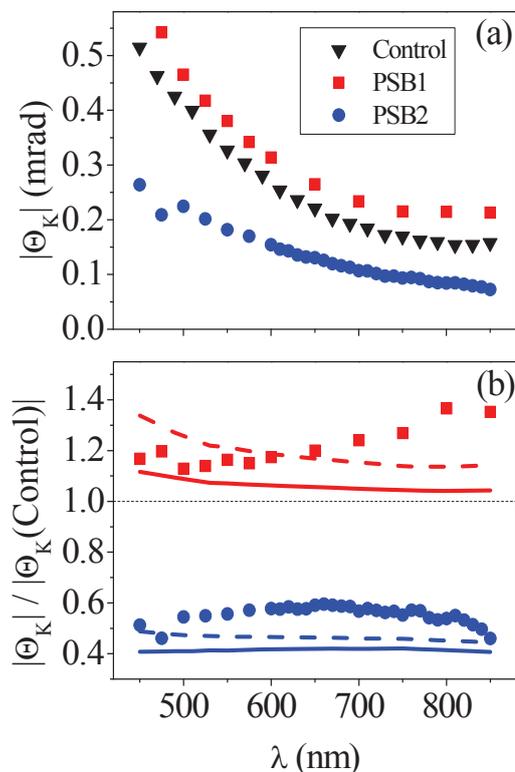


Fig. 1 (a) Kerr amplitude $|\Theta_K(\lambda)|$ of PSB1 (red squares), PSB2 (blue circles), and control samples (black triangles). (b) $|\Theta_K(\lambda)|$ of the PSB1 and PSB2 samples normalized to the control sample's $|\Theta_K(\lambda)|$.

Microstructure dependent magnetization dynamics of polycrystalline YIG thin films

Satya Prakash Pati and Yasushi Endo
(Tohoku University)

Studies on microstructure-dependent magnetization dynamics of yttrium iron garnet (YIG, $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$) have received considerable attention after it was first studied by Lecraw et.al.[1]. YIG has been proved to be an efficient material for magnonics and spintronics application after discovery of spin pumping [2], spin seebeck effect [3] and spin hall magnetoresistance [4] phenomena. Being a magnetic insulator, YIG often considered as the best medium for spin-wave propagation due to its very small intrinsic damping parameter in bulk $\sim 3 \times 10^{-5}$ [5]. Moreover, for device application, it is required to fabricate YIG thin films over a metallic electrode without affecting its damping parameter. In this study, we report the use of a platinum electrode to control the microstructure as well as Gilbert damping parameter of polycrystalline YIG films.

Amorphous YIG films ($t_{\text{YIG}}=400, 100$ and 50nm) were deposited on Al_2O_3 (0001) substrates without and with a Pt (25 nm) buffer layer by RF magnetron sputtering at room temperature while maintaining a base pressure of $\sim 4.0 \times 10^{-4}$ Pa. YIG deposition was performed at an RF power of 180 W in a mixed gas of Ar = 3.8 SCCM and $\text{O}_2 = 1.2$ SCCM. The deposition rate was 2.17 nm/min. The as-deposited YIG films were post-annealed at various temperatures (973–1173 K) in air for three hours. X-ray diffraction (XRD) and X-ray fluorescence (XRF) were used to analyze the structure and composition, respectively. The surface morphology of the films was studied by atomic force microscopy (AFM). VSM was used to investigate the static magnetization properties while magnetization dynamics of films were estimated by the field domain ferromagnetic resonance (FMR) spectra using the coplanar waveguide (CPW).

Figure 1 compares the AFM image of 100-nm thick YIG films without and with the buffer layer exhibiting surface roughness 4.50 nm and 2.47 nm, respectively. The grain size of the YIG film with the buffer layer is much larger than that of the YIG film without the buffer layer, and the average values are several hundred nanometers. This result means that the Pt buffer layer improves the grain size and surface roughness of the post annealed YIG film. Figure 2 shows the thickness dependence of Gilbert damping parameter (α) in YIG films without and with the Pt buffer layer. In every case, α increases as the film thickness decreases. Their values of the films with the buffer layer become lower than that of films without the buffer layer, and are very close to the bulk value [5]. For example 100-nm thick YIG film has $\alpha \sim 3.5 \times 10^{-4}$ and 11.4×10^{-4} for the Pt-buffered and non-buffered cases, respectively. This result may be extrinsic in origin, as Pt-buffered films have both larger grain size and lower roughness, thus lower α , however due to the high structural in-homogeneity in the films without the buffer layer have higher α . On the basis of these results, it is revealed that the damping parameter can be significantly reduced by improving the surface morphology by using a Pt buffer layer which may act as a lower electrode in magnonics and spintronics applications.

This work was partly supported by JSPS KAKENHI Grant Number JP26289082, JP17H03226, JP17F17070 from MEXT, Japan and Murata Science Foundation and ASRC in Japan. S. P. Pati would like to thank JSPS for the international post-doctoral research fellowship (ID no: P17070).

References

[1] R. C. Lecraw *et al.*, Phys. Rev.110, 1311(1958).

[2] Y. Kajiwara *et al.*, Nature 464, 262 (2010).

[3] K. Uchida *et al.*, Nat. Mater. 9, 894 (2010).

[4] C. Hahn *et al.*, Phys. Rev. B 87, 174417 (2013).

[5] M. Sparks, Ferromagnetic-Relaxation Theory (McGraw Hill, New York,(1964).

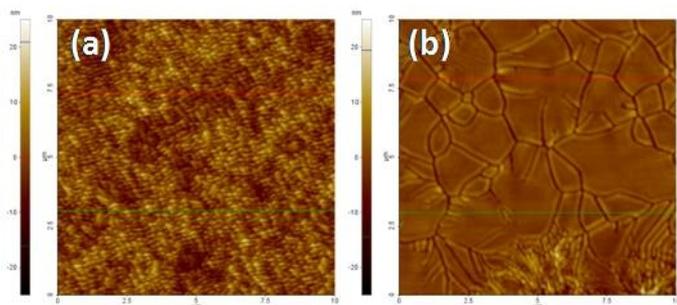


Fig. 1 AFM image of (a) $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{sub})/\text{YIG}(100)$ and (b) $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{sub})/\text{Pt}(25)/\text{YIG}(100)$ post annealed at 1173 K .

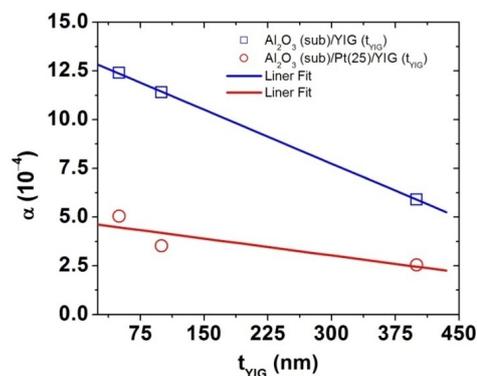


Fig. 2 Thickness (t_{YIG}) dependent Gilbert damping parameter (α) of YIG film without and with a Pt buffer layer.

サブミクロンサイズ Fe-Pt 粒子を用いたコア/シェル粒子の試作

林 禎彰、石山和志
(東北大学 電気通信研究所)

Preparation of core/shell particles using sub-micron sized Fe-Pt particles

Y. Hayashi, K. Ishiyama

(Research Institute of Electrical Communication, Tohoku University)

はじめに

磁性相を磁氣的に孤立させた組織を持つグラニュー媒体のような材料は高保磁力を発現しており¹⁾、このような組織の形成は磁石材料の高保磁力化にも貢献することが期待される。しかし、このような磁石材料は微細な組織制御を必要とするため、その形成が困難である。我々は、磁石相/非磁性相-コア/シェル粒子を応用し、微細な組織制御を果した磁石材料を形成することを検討している。これは、コア/シェル粒子を磁石材料の原材料として利用し、コア/シェル粒子のコアサイズやシェル厚み等を制御することで、形成される磁石材料の組織制御を行うものである。本研究では、目的とする磁石材料の原材料となるコア/シェル粒子の検討として、粒子径約 200nm のサブミクロンサイズ Fe-Pt 粒子を合成し、それを用いた L1₀ Fe-Pt/SiO₂-コア/シェル粒子の試作を行った。

実験方法

サブミクロンサイズ Fe-Pt 粒子はポリオール法により合成した。エチレングリコール中に、Fe(acac)₃、Pt(acac)₂、ポリビニルピロリドン(PVP)、オレイルアミン、オレイン酸を溶解し、マグネチックスターラーによる攪拌をしながら沸点(198 °C)で 1 時間の反応を行うことで Fe-Pt 粒子を得た。また、Fe(acac)₃ と Pt(acac)₂ の投入量は、粒子の組成が概ね Fe : Pt = 50 : 50 (at.%) になるように調整した。次に、Fe-Pt 粒子表面上へ SiO₂ シェルの形成を Stöber 法により行った。エタノール中に Fe-Pt 粒子を分散させた分散液に、アンモニア水とオルトケイ酸テトラエチル(TEOS)を加え、超音波による攪拌をしながら 2 時間の反応を行うことで Fe-Pt/SiO₂-コア/シェル粒子を得た。作製したコア/シェル粒子は、その Fe-Pt コアを fcc 構造から L1₀ 構造へ規則化させるため、900 °C で 1 時間の H₂ ガス雰囲気中熱処理を施した。試作した粒子の磁気特性測定は VSM、観察は SEM、結晶構造解析は XRD、組成分析は EDX により行った。

実験結果

Fig.1 (a) に示す Fe-Pt 粒子の SEM(2 次電子)画像より、粒子径約 200 nm のサブミクロンサイズ粒子の合成が確認された。XRD より求めた結晶子径が約 2nm であることから、粒子径約 2nm の微粒子が凝集し、このサブミクロンサイズ粒子を形成していると考えられる。次に、Fig.1 (b) と Fig.1 (c) に熱処理前後のコア/シェル粒子の SEM(反射電子)画像をそれぞれ示す。熱処理前の粒子よりコア/シェル構造を確認でき、その粒子径が約 450 nm であることから、約 120~130nm の SiO₂ シェルが Fe-Pt 粒子表面に形成されていると考えられる。そして、熱処理後の粒子も、このコア/シェル構造を維持していることがわかる。また、その Fe-Pt コアが L1₀ 構造への規則化していることが XRD より確認された。

よって、L1₀ Fe-Pt/SiO₂-コア/シェル粒子の形成が果たされていると考えられる。一方で、熱処理後の粒子にはシェル中でコアが分裂している粒子も観察された。これはシェル厚みに起因するものと考えており、この分裂の抑制にはシェル相の薄手化が必要であると考えている。最後に、熱処理後のコア/シェル粒子の M-H 曲線を Fig.1 (d) に示す。熱処理後の粒子は保磁力が 22kOe と高い値を示したが、その M-H 曲線には軟磁気的な振舞いも含まれていた。このため、熱処理による Fe-Pt コアの規則化が不十分であることや組成ずれを生じた Fe-Pt 粒子が存在していることなどが考えられる。今後は、微細組織の観察や熱処理条件の検討を行っていく予定である。

参考文献 1) T. Shima, et al., *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 2571 (2004).

謝辞 VSM 測定(最大印加磁界:70kOe)にご協力頂いた榊玉川製作所に感謝致します。

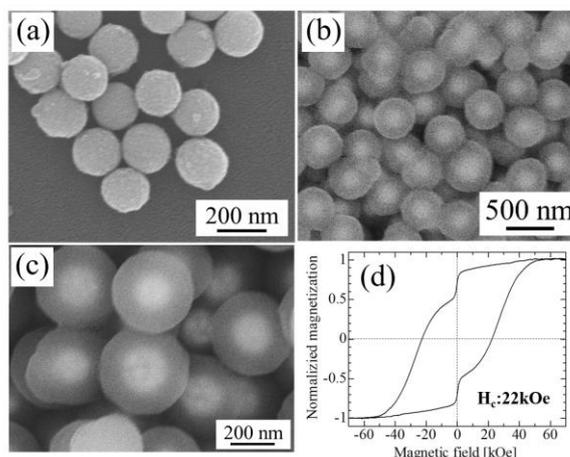


Fig. 1 (a) Secondary electron image of as-synthesized Fe-Pt nanoparticles. Low loss backscattered electron images of (b) as-prepared core/shell particles and (c) annealed core/shell particles. (d) M-H curve of annealed core/shell particles.

孤立したマグネタイトナノ粒子の磁気特性評価

間宮広明、福本浩哉*、西垣淳平*、クヤ ジョン*、バラチャンドラン ジャヤデワン*、
(物質・材料研究機構、*滋賀県立大学)

Magnetic characterization of well-isolated magnetite nanoparticles
H. Mamiya, H. Fukumoto*, J. Nishigaki*, J. Cuya*, and B. Jeyadevan*
(NIMS, *The University of Shiga Prefecture)

Introduction

In recent year, method for synthesizing magnetic nanoparticles has made remarkable progress. However, the true magnetic characteristics of the nanoparticles such as magnetic anisotropy is yet to be revealed due to interactions between nanoparticles. As a consequence, the application-oriented design of magnetic nanoparticles has become difficult. Thus in this study, we have prepared ideal interaction-free magnetite nanoparticle system by coating magnetite particles with silica of enough shell thicknesses and measured their magnetic properties to clarify the true magnetic anisotropy of individual magnetite nanoparticles.

Experimental

First, magnetite particles with average diameters of 7.8 nm and 13.1 nm were synthesized. Then, these magnetite particles were coated with silica shell of thicknesses 20.8 and 28.9 nm, respectively. In the first-order reversal curve (FORC) diagrams (Fig. 1), we can find that interaction field disappears with coating. In other words, the magnetite nanoparticles are magnetically isolated by the silica-shell. This fact can be confirmed by the proportional relationship between isothermal remanent magnetization and DC demagnetization remanence.

Results and discussion

Using these well-isolated magnetite nanoparticles, the magnetic measurements yield intriguing information as follows: (A) Remanent magnetization from the magnetic saturation is just equal to a half of the saturation magnetization, and magnetization curves can be explained as the superimposition of Stoner-Wohlfarth hysteresis loops considering the switching field distribution derived from the remanence analysis. These results clearly indicates that uniaxial magnetic anisotropy is predominant in the individual magnetite nanoparticles in spite of the cubic symmetry of their crystal. (B) Blocking temperature distributions calculated from thermal decay curves of isothermal remanent magnetization at various applied fields show that the coercivity significantly varies even for the same size, although their mean value becomes higher when the size is smaller. These results indicate that the magnetic anisotropy is not only correlated with the surface/volume ratio, but also considerably affected by the other factors such as crystallinity, lattice strain, or particle shape. Further discussion will also be reported.

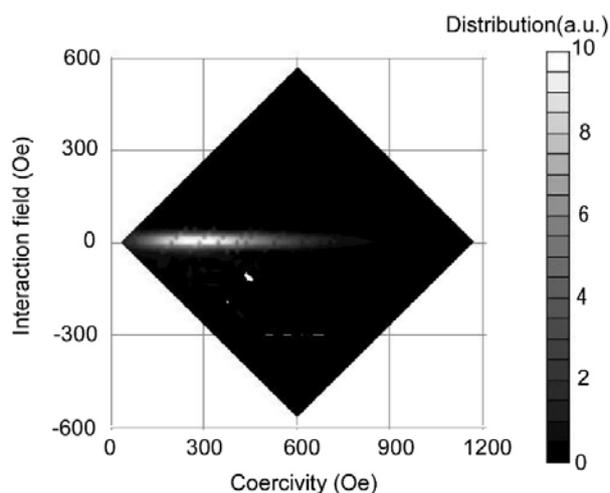


Fig. 1 FORC diagram for magnetite particles of 13.1 nm.

Mn フェライト微粒子の作製と磁気特性評価

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

Synthesis and characterization of magnetic property of Mn ferrite nanoparticles

R. Shigesawa, H. Latiff, M. Kishimoto, E. Kita, and H. Yanagihara
(Institute of Applied Physics, Univ. of Tsukuba)

はじめに

スピネル構造の Co フェライト薄膜は、格子不整合等による正方歪みにより大きな垂直磁気異方性を示すことが知られている[1]。したがって正方歪みを導入したままバルク化できれば、新規な永久磁石材料となる可能性が開ける。そこで我々は微粒子化した Co フェライトに正方歪みを導入する手法の一つとして、ヤーン・テラー(JT)効果に着目した。JT イオンである Cu^{2+} をスピネルフェライトの B サイトの Co^{2+} と共存させることで、 $(\text{Cu},\text{Co})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 微粒子に正方歪みを導入し、保磁力が増大することを確認した[2]。しかし、 Cu^{2+} イオンは、 $1\mu_{\text{B}}$ の磁気モーメントしか持たないため、飽和磁化が小さく永久磁石材料として適当でない。これを改善するために $\text{Mn}^{3+}(4\mu_{\text{B}})$ を JT イオンとして導入することを目指し、最初のステップとして Mn フェライト単相の合成条件と、結晶構造制御について検討した。

実験方法

試料は Mn^{2+} 、 Fe^{3+} イオン水溶液に NaOH 水溶液を投入し、難溶性塩として沈殿させる共沈法を用いて合成した。沈殿物として生成した Mn フェライト微粒子は、水熱法によって適切な粒径に粒成長させた後に水洗し、 $\text{pH}=7$ に調整した。 Mn^{2+} と Fe^{3+} の仕込み量 $n = \text{Mn}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ を変化させ、 $n=0.5, 0.67, 1, 1.3$ となる試料を作製した。試料評価方法には、透過型電子顕微鏡(TEM)での粒子形状観察、X 線回折(XRD)による結晶構造解析、振動試料型磁束計(VSM)を用いた室温における最大印加磁場 8 kOe での磁化測定を行った。

結果

Fig. 1 は $n=0.5, 0.67, 1.0, 1.3$ での XRD パターンである。いずれの組成でも主相として立方晶スピネルの回折線が観測された。特に $n=0.67, 1.3$ の組成では単相の試料が得られたことが示唆された。一方、 $n=0.5$ の組成では Fe^{3+} と Mn^{3+} を含むコランダム構造の酸化物、 $n=1$ で立方晶スピネルの Mn_3O_4 が微量に析出した。Fig. 2 にそれぞれの n での磁化曲線を示す。立方晶スピネル単相が生成されている $n=0.67$ の試料では、70 emu/g 程度の飽和磁化を示した。これは Mn フェライトの飽和磁化の概算値である 117.5 emu/g よりも小さな値であるが、いくつかの先行研究の値と同等かそれ以上であった[3][4]。講演では結晶構造と Mn の酸化数の制御に関する詳細な実験結果を報告する。

参考文献

- 1) T. Niizeki *et al.*, Appl. Phys. Lett, 103 162407 (2013).
- 2) H. Latiff *et al.*, IEEE Trans. Magn, accepted April 2017.
- 3) P. Iranmanesh *et al.*, J. Magn. Magn. Mater, 425 31-36 (2017).
- 4) Y. Köseoğlu *et al.*, Ceram. Int, 38 3625-3634 (2012).

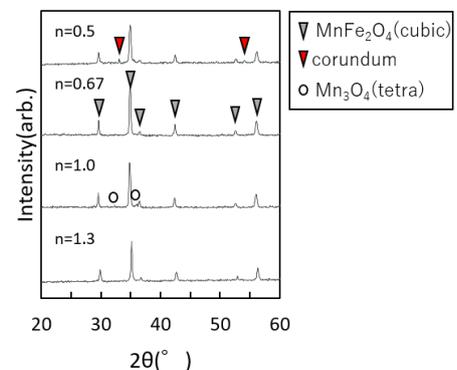


Fig. 1 XRD patterns of samples with $n=0.5, 0.67, 1.0, 1.3$.

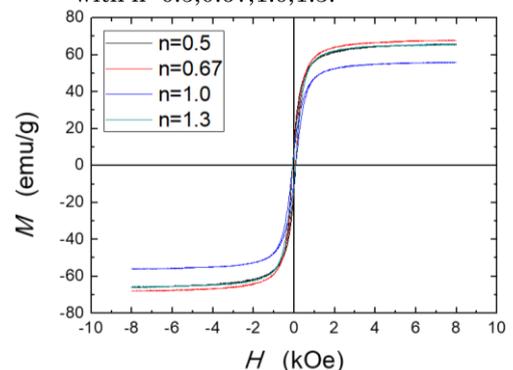


Fig. 2 MH loops for $n=0.5, 0.67, 1.0, 1.3$.

SiO₂ で表面被覆した α'' -Fe₁₆N₂ ナノ粒子の回転ヒステリシス損失解析

○飛世 正博, 斉藤 伸 (東北大学)

Rotational hysteresis loss analysis for SiO₂ coated α'' -Fe₁₆N₂ nanoparticles
Masahiro Tobise, and Shin Saito (Tohoku University)

はじめに

窒素侵入型化合物 α'' -Fe₁₆N₂ は約 226 emu/g の飽和磁化と 9.6×10^6 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から、ハードあるいはセミハード磁性材料としての応用が期待されている¹⁾。講演者らは酸化鉄や水酸化鉄を還元した Fe 粒子を窒化することによって α'' -Fe₁₆N₂ 粒子を合成するプロセスにおいて、出発原料やプロセス条件による α'' -Fe₁₆N₂ 粒子の形態変化、およびそれらが磁気特性に与える影響について一連の研究を行っている²⁾。課題は α'' -Fe₁₆N₂ ナノ粒子の異方性磁界を高めるとともに、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を向上させることである。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から、ナノ粒子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種々の特性磁界を場の次元で評価することが適切であろうと考えている。今回、粒子間の磁氣的相互作用を低減するために、 α'' -Fe₁₆N₂ ナノ粒子表面に SiO₂ を被覆し、トルクメータを用いた回転ヒステリシス損失解析によって種々の特性磁界を評価したので報告する。

実験方法

出発原料には Nanotek 社製の球状 γ -Fe₂O₃ ナノ粒子を用いた。300~380 °C で水素中 2 時間の還元処理、引き続き 135~170 °C でアンモニアガス中 4 時間の窒化処理を行った。次に TEOS (Tetraethyl orthosilicate) を用いて攪拌しながら反応させ α'' -Fe₁₆N₂ ナノ粒子表面に SiO₂ を被覆させた。SiO₂ の厚さは TEOS 量および反応時間を変えて制御した。回転ヒステリシス損失 W_r が 0 となる磁界 $H_{Wr=0}$ 、 W_r が最大となる磁界 H_p を磁気トルクメータで、 H_c を VSM で測定した。

実験結果

Fig. 1 に SiO₂ で被覆された α'' -Fe₁₆N₂ ナノ粒子の TEM 像を示した。被覆層の平均厚さは TEM 像から求めた。Fig. 2 に γ -Fe₂O₃ ナノ粒子を出発原料として SiO₂ 被覆層の厚さを変えて作製した α'' -Fe₁₆N₂ ナノ粒子の $H_{Wr=0}$ 、 H_p 、 H_c 、および $H_p/H_{Wr=0}$ の変化を示した。5nm 以上の SiO₂ で被覆することにより $H_{Wr=0}$ は 12.4 kOe から 11.5 kOe 程度に低下した。 H_c は 2050 Oe から 2300 Oe 程度に、 H_p は 3700 Oe から 4200 Oe 程度に高くなった。 $H_p/H_{Wr=0}$ は、0.30 から 0.37 程度となり、磁氣的相互作用がない場合の理論計算値 0.51 の 60% から 76% まで向上した。SiO₂ で被覆することにより磁性粒子の孤立性は高まったと考えられる。

参考文献 1) R. Skomski and J. M. D. Coey, *Scripta Mater.*, **112** (2016) 3. 2) M. Tobise, T. Ogawa, and S. Saito, *J. Magn. Soc. Jpn.*, **41** (2017) 58.

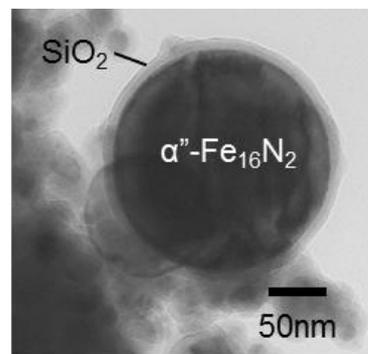


Fig. 1 TEM image of α'' -Fe₁₆N₂ nanoparticles coated with SiO₂

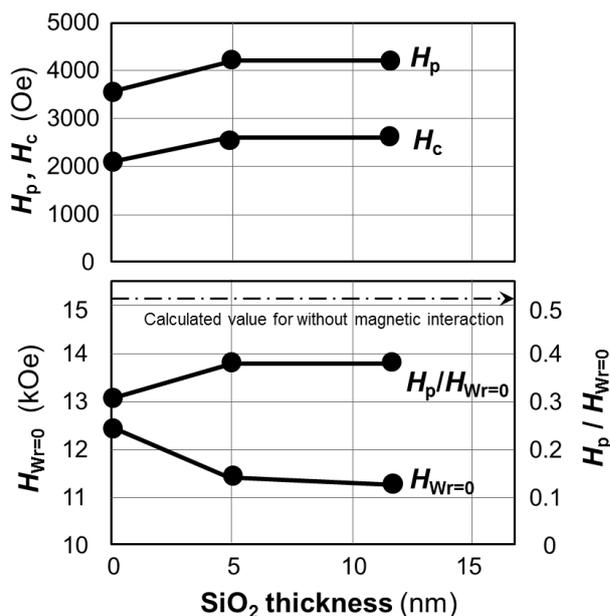


Fig. 2 $H_{Wr=0}$, H_p and $H_p/H_{Wr=0}$ changes as a function of SiO₂ thickness.

外部磁界と外部電界を用いた窒化鉄ナノ粒子柱状集合体の作製と その静的・動的磁気特性

○小川智之^{1,2}、本波優介¹、遠藤恭¹

(¹東北大院工、²東北大 RaMGI)

Columnar-structured assembly of iron-nitride nanoparticles fabricated by external magnetic and electric fields and its static and dynamic magnetic properties

○T. Ogawa^{1,2}, Y. Honnami¹, Y. Endo¹

(¹Eng., ²RaMGI, Tohoku Univ.)

はじめに

我々は、磁性ナノ粒子集合体を GHz 帯域で駆動させるひとつの手法として、高飽和磁化ナノ粒子を一方方向に並べることで集合体中の内部磁界を揃え形状異方性を付与することを提案している¹⁾。これまで、純鉄ナノ粒子を用いて外部磁界を印加しながら母材を固化することで柱状集合体を実現してきた。しかし、この手法ではナノ粒子の配列が不十分・不均一であった。そこで、本研究では、高飽和磁化ナノ粒子として窒化鉄(α'' -Fe₁₆N₂)ナノ粒子を用い、更に、外部磁界と同時に外部電界を印加することで、粒子配列と同時に母材料の配列を促し柱状集合体形状の積極制御を試みた。また、得られた集合体の反磁界係数および高周波磁気特性の評価を通して、GHz 帯域駆動の検証を行った。

実験方法

合成した α'' -Fe₁₆N₂ ナノ粒子と液状エポキシ系樹脂を混合しテフロンチューブに詰めた後、磁気回路中で DC 磁界($H_{\text{fix}} = 4.5 \text{ kOe}$)とそれに平行して DC 電界($E_{\text{fix}} = 50 \text{ V/cm} \sim 8 \text{ kV/cm}$)を印加しながら 100°C に加熱して樹脂を固めて集合体とした。試料振動型磁力計(VSM)、および、面内高周波プローバを用いて、得られた集合体の静的・動的特性を評価した。

実験結果

作製した円盤状試料の各方向(x, y, z)の磁化曲線から算出した反磁界係数を用いて得られる面内形状異方性指数 $m (=N_y/N_x)$ の充填率依存性を Fig.1 に示す。これより、今回用いた低粘性のエポキシ樹脂の適用と外部磁界に加え外部電界を同時印加することにより、 m は最大で 35 程度まで大きくなり、これは窒化鉄ナノ粒子集合体の柱状構造が促進していることを示唆する。Fig.2 に、S パラメータの S_{11} 実数成分の周波数依存性を示す。図中矢印で示すスペクトルの極大位置は強磁性共鳴周波数を示し、 m が 16 から 30 まで増加するとともに、11.7GHz から 19.1GHz まで増大していることが分かった。これは窒化鉄ナノ粒子集合体の柱状構造の促進により集合体中の内部磁界が大きくなり、結果として、高周波駆動化に繋がったものと考えられる。

参考文献

- 1) 小川智之、まぐね **12**, No. 3, 115 (2017).

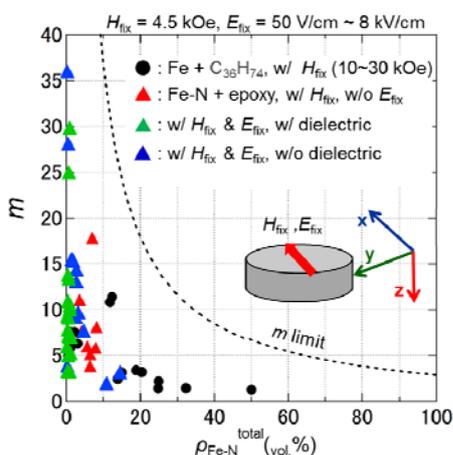


Fig.1 m v.s. $\rho_{\text{Fe-N}}^{\text{total}}$ for Fe-N assemblies fabricated by w/ H_{fix} and w/ or w/o E_{fix} .

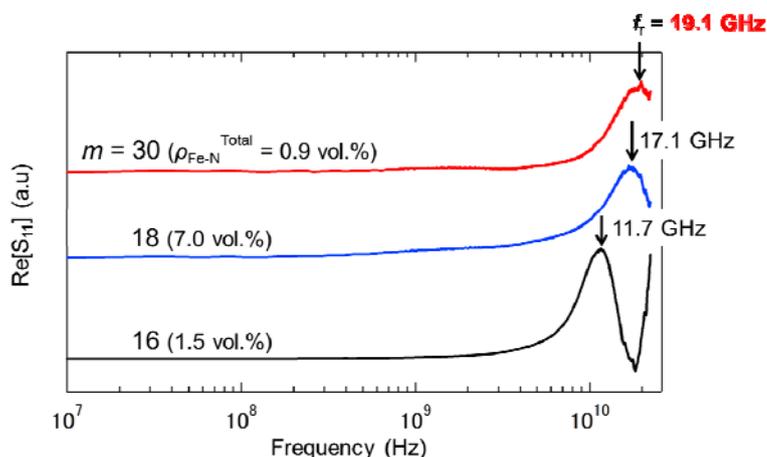


Fig.2 Frequency dependence of real part of S_{11} for Fe-N columnar structured assemblies with different m .