

H₂O を架橋配位子とする 1次元構造金属錯体の磁性

野本尚之、藤原隆司、澤田祐也*、木田孝則*、萩原政幸*、鎌田憲彦、本多善太郎
(埼玉大院理工、*阪大先端強磁場)

Magnetic properties of H₂O bridged one-dimensional metal complexes

N. Nomoto, T. Fujihara, Y. Sawada*, T. Kida*, M. Hagiwara*, N. Kamata, and Z. Honda
(Saitama Univ., *AHMF, Osaka Univ.)

はじめに

複数の金属に配位結合する分子やイオン (架橋配位子) を含む金属錯体は金属上に磁気モーメントが局在し、架橋配位子を介して超交換相互作用が働いたため、スピン系の良い候補物質となることが知られている。架橋配位子の中でも H₂O は 90° に近い結合角をとることが知られており、架橋配位型 H₂O を含む金属錯体は強磁性体となることが期待される。しかしながら架橋配位型 H₂O を含む金属錯体の報告例は少なく、その探索と磁性の調査が求められる。これまでの研究によりカルボン酸の存在が H₂O を架橋配位子として安定化させることが分かっており、各種カルボン酸と金属イオンの組み合わせにおいて物質探索を行った。その結果、カルボン酸の一種である *p*-スルホ安息香酸 (sba) と Co の組み合わせにおいて強磁性を示す H₂O 架橋型錯体を得た。本研究では各種 H₂O 架橋金属錯体の単結晶育成を行い、得られた結晶の構造と磁性の関係を明らかにすることを目的とした。

実験方法

各種遷移金属塩と KHsba の水溶液に、アンモニア水を水酸化剤として加え、水熱法、溶媒蒸発法の 2 方法で金属錯体を合成した。水熱法では水 - エタノール混合溶媒を用いて加熱温度と加熱時間を検討した。溶媒蒸発法では水を溶媒に用いてアンモニア濃度を調整し、恒温槽で一定温度に保つことにより結晶を育成した。各種結晶の構造解析には単結晶及び粉末 X 線構造解析法を用い、磁気測定を SQUID 磁束計、比熱測定を熱緩和法により行った。

実験結果

水熱反応の結果、1次元金属錯体 Co₃(sba)₂(OH)₂(H₂O)₂ ①の単結晶が得られた。一方、溶媒蒸発法では別構造の 1次元金属錯体 [M(sba)(H₂O)₂] · H₂O (M = Co, Ni, Cu) ②の単結晶、及び粉末が得られた。①、②どちらも H₂O や OH が M を架橋して 1次元鎖を形成し、それらが sba により保持された構造であった (Fig. 1)。磁気測定の結果、②M = Cu 以外の錯体はすべて強磁性 (②M = Cu は反強磁性) を示した (Fig. 2)。①、②とも 1次元鎖に沿った M-O-M 結合角が 90° に近く、強磁性的な超交換相互作用が一方方向に強く働き擬 1次元強磁性体となったと思われる。一般に低次元磁性体のキュリー温度は低いことが知られており、比熱測定により磁気相転移を調べたところ①のキュリー点は T_C = 1.54 K であった。また、②M = Cu の帯磁率はスピン 1/2 1次元反強磁性体モデルの計算値とよく一致した。M = Cu のみ反強磁性を示すのは Cu²⁺ イオンのヤーン・テラー効果により、強磁性的な超交換相互作用を示す Cu-O-Cu 結合角が歪んだためであると考えられる。当日詳細を報告する。

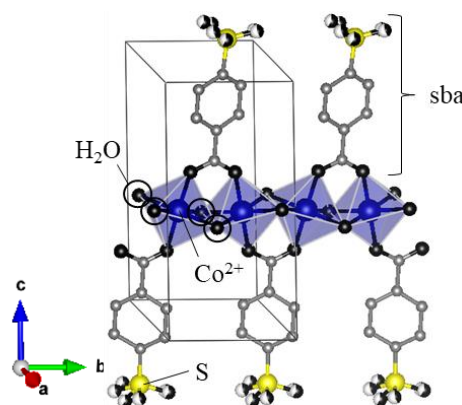


Fig. 1 Crystal structure of [Co(sba)(H₂O)₂] · H₂O.

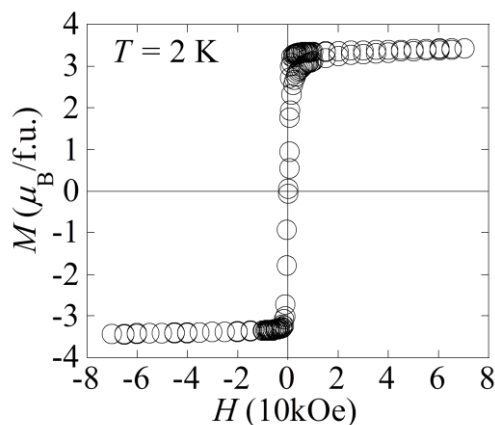


Fig. 2 Magnetization M vs. magnetic field H curve for [Co(sba)(H₂O)₂] · H₂O.

層状化合物超伝導体 $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_{3-\delta}$ の非経験的な磁気構造

藤乗優治郎, 中西愛, 神原陽一
(慶應大学)

Magnetic Quantum phase transition of a superconducting layered compound, $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_{3-\delta}$

Y. Tojo, M. Nakanishi, Y. Kamihara
(Keio Univ.)

緒言

ペロブスカイト型構造を示す酸化物は、酸素欠損の量や構成元素により、その電氣的/磁氣的性質が大きく変わることが知られている。一方、混合(複合)アニオン化合物と呼ばれる化合物は、透明酸化物伝導体¹、光触媒材料²、および高温超伝導³のような多様な機能性を示すことが近年知られている。2009年に鉄系高温超伝導体の一つとして報告された $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_{3-\delta}$ ^{4,5} は、ペロブスカイト関連 $\text{Sr}_2\text{VO}_{3-\delta}$ 層と PbO 型 FeAs 層が互いに積層した混合アニオン層状化合物(Mixed anion layered compounds: MALC)である。 $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_{3-\delta}$ の磁性は、単位格子中に磁気イオンを2種類含むため、複雑である。 $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_{3-\delta}$ のような MALC の磁性等の機能性解釈には、計算機科学によるサポートが必須である。本報告は非経験的な電子状態と、実験で得られた電子磁気状態相図を比較検討し、 $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_{3-\delta}$ における酸素欠損由来の磁気量子相転移の詳細を明らかにする。

方法

Projected Augmented Wave (PAW)法^{6,7}による電子状態計算コード Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP)を用いて非経験的な計算を行った。基本単位包の a, b 軸を 45° 回転してそれぞれ $\sqrt{2}$ 倍に拡張した a', b' 軸を基本並進ベクトルとした拡張単位包(Super cell)を仮想結晶とした。欠損の生じる酸素サイトは、内部構造緩和後に内部エネルギーが最小値($\Delta E = 0$)となる構造として定義した。

結果と考察

$\delta = 0, 0.25, 0.5$ の磁性相を非経験的に求めた。 $\delta = 0.25$ の場合、酸素欠損の導入された Supercell は12種類存在する。 $\delta = 0.25$ の場合、Fe の磁気秩序はストライプ型の反強磁性相(s-AF)を仮定し、V の磁気秩序は反強磁性相(酸素欠損のある場合は、フェリ磁性相)を初期値として使用し、最安定な酸素欠損位置を得た。酸素欠損位置による内部エネルギーの変化を Fig. 1 に示す。酸素欠損の導入とともに、V と Fe の磁気モーメントはいずれも増加することが非経験的に示された。この計算結果は、実験で得られた相図と定性的には矛盾しない。

参考文献

- 1) 平松秀典, 神原陽一, 透明酸化物機能材料の開発と応用 監修 細野秀雄, 平野正浩 (CMC 出版, 東京, 2006) p. 71-93
- 2) A. Ishikawa, et al, J. Am. Chem. Soc. 124, 13547 (2002).
- 3) 神原陽一, 低温工学 52, 383-388 (2017).
- 4) X. Zhu, et al, Phys. Rev. B 79, 220512 (2009).
- 5) Y. Tojo, et al, arXiv:1802.03907 (2018).
- 6) P. E. Blöchl, Phys. Rev. B 50, 17953-17979 (1994).
- 7) G. Kresse and D. Joubert, Phys. Rev. B 59, 1758 (1999).

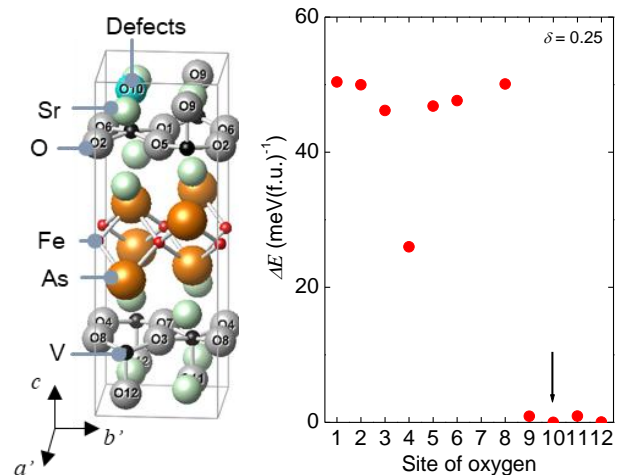


Fig. 1 The left shows a supercell structure of $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_{3-\delta}$. The right shows ΔE versus several site of oxygen deficiency.

Me²⁺Ti⁴⁺置換 Ba₁₂Fe₂₈Ti₁₅O₈₄ の作製と磁性

安田直生、柿崎浩一、神島謙二
(埼玉大学)

Synthesis and magnetic properties of Me²⁺Ti⁴⁺ substituted Ba₁₂Fe₂₈Ti₁₅O₈₄
N. Yasuda, K. Kakizaki, K. Kamishima
(Saitama Univ.)

1. 緒言

Ba-Fe-Ti 三元系酸化物は磁性と誘電性を併せ持つ材料として期待され、盛んに研究がなされている。

その中で Ba₁₂Fe₂₈Ti₁₅O₈₄ は 1991 年に Grey らによって発見されたペロブスカイト様構造とスピネル構造の積層によって記述できる単斜晶系の化合物である。¹⁾ この磁性と誘電性は Curecheriu らによって測定された。²⁾ しかし置換系についての報告はない。

そこで本研究では母物質である Ba₁₂Fe₂₈Ti₁₅O₈₄ と、Ti と Zn ないしは Co で置換した Ba₁₂Fe₂₈Ti₁₅O₈₄ の作製を試みた。

2. 実験方法

原料として BaCO₃, α-Fe₂O₃, TiO₂, ZnO もしくは CoO を用いて粉末冶金法により試料を作製した。これらの粉末を化学量論通りに Ba:Fe:Ti:(Zn or Co)=12:28-2x:15+x:x となるよう秤量し、1100 rpm で 10 分間、遊星ボールミルを用いて混合・粉砕した。得られた粉末をディスク状に成型し、1100~1400°C で 5 時間焼成した。作製した試料について粉末 X 線回折法(XRD)を用いて結晶構造を解析し、振動試料型磁力計(VSM)を用いて磁気特性を測定した。

3. 結果と考察

図 1 に異なる焼成温度(T_s)で作製した Ba₁₂Fe₂₈Ti₁₅O₈₄ の X 線回折図を示す。 $T_s=1100\sim 1300^\circ\text{C}$ では目的物が単相で得られた。しかし、 $T_s=1400^\circ\text{C}$ では試料が融解し、BaFe₁₂O₁₉(BaM)が生成した。図 2 に作製した試料の飽和磁化と保磁力の焼成温度依存性を示す。単相試料は 12.5 emu/g の飽和磁化および 30~50 Oe の保磁力を示した。この値は文献値²⁾と一致する。焼成温度 1400°C で飽和磁化が大きく増加した。これは異相として飽和磁化の大きい BaM が生成したためだと考えられる。

図 3 に $T_s=1300^\circ\text{C}$ で作製した置換量 x の異なる Zn 置換系 Ba₁₂Fe_{28-2x}Ti_{15+x}Zn_xO₈₄ の X 線回折図を示す。Zn 置換系では $x=2.5$ まで単相で目的物を得ることができた。置換限界以上において異相として BaM, Ba₂Fe₂Ti₄O₁₃, 立方晶 BaTiO₃ が生成した。異相として生成した物質には 2 価金属が含まれないが、BaM 中において $2\text{Fe}^{3+}\rightarrow\text{Me}^{2+}+\text{Ti}^{4+}$ の置換により、2 価金属が含まれていることが考えられる。また、Co 置換系では $x=3$ まで単相で目的物を得ることができた。

4. 参考文献

- 1) I. E. Grey *et al.*, J. Solid State Chem., 91 (1991) 131.
- 2) L. P. Curecheriu *et al.*, J. Phys. D: Appl. Phys. 41 (2011) 435002.

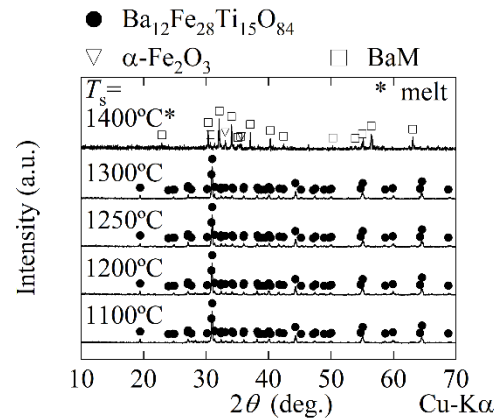


図 1 異なる焼成温度で作製した Ba₁₂Fe₂₈Ti₁₅O₈₄ の X 線回折図

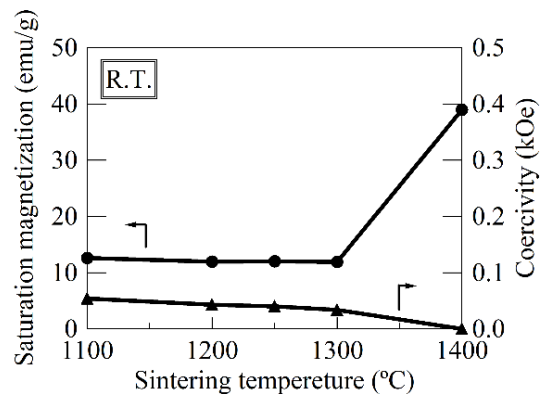


図 2 Ba₁₂Fe₂₈Ti₁₅O₈₄ の飽和磁化と保磁力の焼成温度依存性

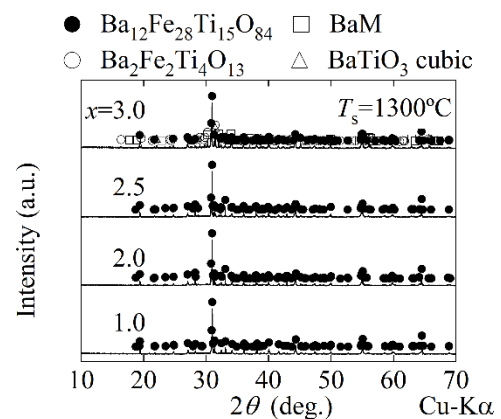


図 3 Ba₁₂Fe_{28-2x}Ti_{15+x}Zn_xO₈₄ の X 線回折図

CoFe₂O₄/Pb[Zr,Ti]O₃ 積層膜の磁気-電気効果

中尾 翔陽, 神島 謙二, 柿崎 浩一
(埼玉大学 大学院 理工学研究科)

Magnetoelectric effect on CoFe₂O₄ / Pb[Zr,Ti]O₃ multi-layered thin films

S. Nakao, K. Kamishima, K. Kakizaki

(Graduate School of Science and Engineering, Saitama University)

はじめに

マルチフェロイック材料の中には磁気-電気(ME)効果を発現するものがあり、盛んに研究されている¹⁾. この現象を応用したデバイスとして多値メモリー, 磁気センサーなどが考案されている²⁾. 本研究では, 磁気歪みを生じる強磁性体として CoFe₂O₄(CFO)を, 圧電体として Pb[Zr,Ti]O₃(PZT)を選択し, これらを rf スパッタ法により積層膜とすることで, その ME 効果について調べたので報告する.

実験方法

試料は rf スパッタ法によって作製した. ターゲットには Ti, Pt, CFO および PZT 円板(各 76 mm^φ)を使用した. チャンバー内を 8.0×10⁻⁷ Torr 以下に排気後, Ar ガスを導入して 10 mTorr とし, 基板加熱は行わず, 合成石英ガラス基板上に, Ti 層 20 nm および Pt 層 100 nm を連続で成膜した. その後, Pt 電極にマスクを取り付け, 再度, チャンバー内を 8.0×10⁻⁷ Torr 以下に排気後, Ar ガス圧を 10 mTorr とし, CFO 層を 50 nm 堆積した後, 大気中 800°C で 5 時間熱処理を行った. この CFO 層上に前述の条件で PZT 層を 200 nm, CFO 層を 50 nm 連続で成膜し, 最終的な熱処理を大気中 600 および 700°C で 5 時間行った.

得られた薄膜の結晶構造は X 線回折法(XRD)により解析した. また, ME 効果の測定は, 分極処理を行った試料を用い, 直流磁場および交流磁場を膜面に対し垂直に印加し, 誘起電圧をロックインアンプにより測定した

結果および検討

Fig. 1 は, 600 および 700°C で熱処理した CFO/PZT/CFO 積層膜の X 線回折図を示す. 両試料において CoFe₂O₄ 相および Pb[Zr,Ti]O₃ 相からの回折線が現れており, 目的とする PZT と CFO の積層膜が得られた. また, いずれの試料も, CoFe₂O₄ 相の {1 1 1} 面が膜面内に配向した膜となる. これは, 下部電極の Pt 層に対して CFO 層がエピタキシャル的に成長したためである. 一方, Pb[Zr,Ti]O₃ 相の (1 1 1) 面の回折線は, Pt 相 (1 1 1) 面の回折線と重なっており確認できないが, (1 0 1) および (1 1 0) 面の回折線がわずかに認められることから Pb[Zr,Ti]O₃ 相は結晶化しており, その (1 1 1) 面が膜面内に配向していると推察される.

Fig. 2 は, これらの試料の ME 係数の直流磁場依存性を示す. 最大 ME 係数は, 600 および 700°C で熱処理した試料においてそれぞれ 328 および 697 mV/cm · Oe であった. また, 700°C で熱処理した試料では, 600°C で熱処理した試料に比べ低磁場から ME 係数が増大し始める. これは, 界面の結合がより強固となり小さい歪みが伝わりやすくなったためである.

参考文献

- 1) N. A. Spaldin, M. Fiebing : Mater. Sci., 309 (2005) 391.
- 2) J. Zhou, H. He, Z. Shi, C. Nan : Appl. Phys. Lett., 88 (2006) 013111.

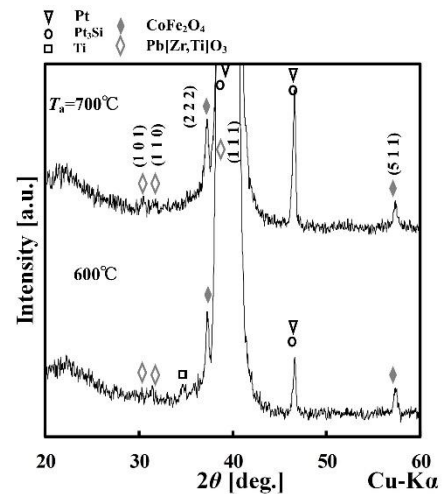


Fig. 1 XRD patterns of the CFO/PZT/CFO multi-layered films annealed at 600 and 700°C in air.

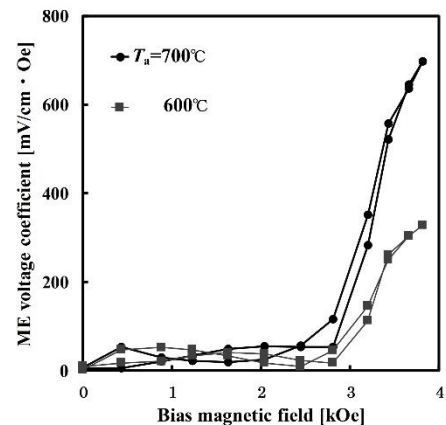


Fig. 2 DC magnetic field dependence of ME coefficients for the CFO/PZT/CFO multi-layered films annealed at 600 and 700°C in air.

反応性パルス DC スパッタリング法による $(\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Fe},\text{Co})\text{O}_3$ 強磁性・強誘電薄膜の高品位作製とその磁気および誘電特性

M. Kuppan¹, 山本 大地¹, 吉村 哲^{1,2}

(¹秋田大, ²JST さきがけ)

Fabrication of highly qualified $(\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Fe},\text{Co})\text{O}_3$ multiferroic thin films by using a pulsed DC reactive sputtering method and its magnetic and dielectric properties

M. Kuppan¹, D. Yamamoto¹, and S. Yoshimura^{1,2}

(¹Akita Univ., ²JST PRESTO)

はじめに 強磁性・強誘電材料は、電場(E)による磁化(M)の方向制御、磁場(H)による電気分極(P)の方向制御が可能とされていることから、革新的な次世代電子材料として研究が活発化してきている。電圧駆動型の磁気デバイスに本材料を使用する場合、高信号出力化などの観点から高い飽和磁化 (M_s)、高集積化などの観点から垂直磁気異方性 ($H_{k\perp}$)、などの磁気特性が求められる。しかしながら、これまで検討されてきた強磁性・強誘電材料の多くは、強誘電材料に磁性元素をドーピングすることで強磁性を発現させてきた場合が多く、また良好な強誘電特性を維持する観点からそのドーピング量を抑制してきた結果、大きな M_s および明確な $H_{k\perp}$ を有する材料はほとんど報告されていない。著者がこれまで注目してきた $(\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{FeO}_3$ 強磁性・強誘電材料について、酸化物や窒化物の薄膜の、高速成膜化・高成膜電圧化・アーク放電の抑制、に効果的な反応性パルス DC スパッタリング法を用いて薄膜成膜した結果、RF マグネトロンスパッタリング法で成膜していたこれまでの薄膜よりも高品位な薄膜が得られ、これまで得られていた値の 1.5 倍程度の大きな M_s (90 emu/cm^3) が得られた²⁾。しかし、その薄膜の磁化容易方向は薄膜面内であり、その保磁力は 2–3 kOe 程度と、磁気デバイス応用には適していなかった。本研究では、 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{FeO}_3$ 以外にも強磁性・強誘電性が確認されている材料、 $(\text{Bi}_x\text{A})(\text{Fe},\text{Co})\text{O}_3$ ($\text{A}=\text{La}^3, \text{Nd}^4, \text{Gd}^3$) の中から $(\text{Bi},\text{La})(\text{Fe},\text{Co})\text{O}_3$ に着目し、反応性パルス DC スパッタリング法を用いて、その高品位薄膜の作製を行い、磁気および誘電特性を調べた。

方法 $(\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Fe}_{0.75}\text{Co}_{0.25})\text{O}_3$ ($x=0.44\sim 0.69$) (BLFCO) 薄膜(膜厚 300 nm)を、反応性パルス DC スパッタリング法を用いて、熱酸化膜付き Si 基板上に Ta(5 nm)/Pt(100 nm)の下地層を成膜した後、積層膜として作製した。積層膜は、Ta を室温、Pt を 300°C、BLFCO を 600°C、の基板温度で成膜した。スパッタリングターゲットには、La-Fe-O 粉末、Fe 粉末、Co 粉末を焼結させて作製した導電性ターゲットに Bi シートを配置したものを用いた。反応性パルス DC スパッタリング法におけるパルス条件として、周波数を 50~250 kHz の範囲で変化させ、電力は 150 W、デューティー (ON:OFF) 比は 2:1 の一定値とした。作製した積層膜の構造解析は、X線回折装置(XRD)により、磁気測定は、振動試料型磁力計(VSM)により、誘電測定は、BLFCO 積層膜の最表面に Pt ドット状電極($\phi 100 \mu\text{m}$)を成膜した後に、強誘電体特性評価システムにより行った。

結果 Fig.1 に、反応性パルス DC スパッタリング法を用いて作製した BLFCO 薄膜の飽和磁化および保磁力の、Bi に対する La 置換量依存性を示す。保磁力に関しては、薄膜面内方向と垂直方向の両方の値を示している。最大の M_s が得られる時の La 置換量(60%程度)において、薄膜面内方向および垂直方向の両方で大きな保磁力が得られ、かつ垂直方向において明瞭に大きな保磁力が得られた。VSM 測定において印加磁界方向を薄膜面内方向から垂直方向まで変化させて磁化曲線を測定した結果、BLFCO 薄膜の磁化容易方向は完全に垂直方向であった。また、図中に示すように、本 BLFCO 薄膜において、原点对称性が良く明瞭なヒステリシスを有する P - E 曲線が得られており、良好な強誘電特性も得られている。これまで報告されている La ドープ BiFeO_3 薄膜では実現されなかった優れた磁気特性が得られた要因は、高いエネルギーを有するスパッタ粒子が離散 (パルス) 的に基板に到達することで、粒子の基板表面での拡散が促進し、結晶性の良い薄膜が得られたことによると考えられる。

参考文献 1) D. Pelleymounter et al., 2014 Soc. Vac. Coat., 57th Annual Technical Conference Proceedings, Chicago, USA. 2) 吉村 第 41 回日本磁気学会学術講演概要集, 19pA-15. 3) K. G. Yang et al., J. Appl. Phys., 107, 124109 (2010). 4) F. Huang et al., Appl. Phys. Lett., 89, 242914 (2006). 5) P. Suresh et. Al., Mater. Sci. Eng., 73, 012082 (2015).

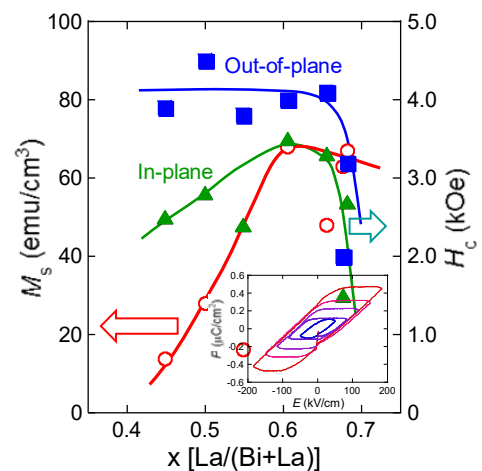


Fig. 1 Dependence of M_s and H_c on La concentration of $(\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Fe},\text{Co})\text{O}_3$ thin films fabricated by pulsed DC reactive sputtering method. P - E curves of $(\text{Bi}_{0.41}\text{La}_{0.59})(\text{Fe},\text{Co})\text{O}_3$ thin film is also shown in this figure.

近赤外域での磁性多層膜への表面プラズモン励起条件

○斉藤 伸, 大木 敬介, 赤羽 浩一, 内田 裕久* (東北大学, *豊橋技術科学大学)

Condition of surface plasmon resonance in near-infrared region for magnetic multilayer film

S. Saito, K. Ooki, K. Akahane and H. Uchida* (Tohoku Univ. *Toyohashi Univ. Tech.)

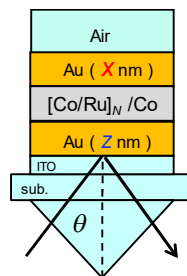
1. はじめに

磁気センサは空間の磁界の大きさや方向を検出するデバイスである。所望の周波数帯において高い検出感度や必要なダイナミックレンジを達成するために、様々な磁界効果を測定原理とするデバイスが提案され、実用化されている。中でも光をプローブとしたセンサは検出部を小型にでき、真空中、液中、あるいは光ファイバを用いて狭空間中での磁界のセンシングが可能となるため注目されている。簡素な光学系によりセンサを構成するためには、偏光変化ではなく光の強度変化を用いることが有効であり、我々は強磁性/非磁性多層膜 (GMR 多層膜) やグラニューラ膜等に現れるマグネトリフラクティブ効果 (MRE) に注目している。MRE の先行研究は、理論報告は 1995 年以降¹⁾、実験報告は 2002 年以降²⁾ から散見される。しかしながら、実験者の主な興味が磁気抵抗素子の MR 曲線の非接触計測にあったため、MRE 増強についての材料・層構成についての検討は十分になされていない。著者らは、零磁場での反平行配列を確実に実現できる Co/Ru 磁性多層膜の MRE を検討し^{3,4)}、反射型で 0.3% 程度の MRE が得られることを報告した⁵⁾。今回は表面プラズモン共鳴 (SPR) を励起することで MRE 増強を試みた。本講演ではまず近赤外域での SPR 条件について説明する。

2. 実験結果

まず Au 薄膜の近赤外域での SPR 条件を計算した。Fig. 1 には膜厚 20 nm の Au 薄膜について、クレッチマン配置の際の P 偏光反射率の入射角依存性を、波長 250 nm から 1750 nm まで計算してマップ状に示した。挿入図は波長 1550 nm における反射率の入射角依存性であり、マップ内の破線に対応する。入射角依存性によると赤外域での SPR 吸収にともなう反射率の極小 (ディップ) は可視光域よりも鋭く観察されることがわかる。Au の膜厚についても検討したところ、波長 1550 nm では膜厚 20 nm 程度でディップが最も深くなり、波長が長くなるほどディップが深くなる膜厚が薄くなることが確認された。これは試料内での伝導電子の散乱損失が増大し SPR が弱められる結果である。

続いて SPR 強励起のための Au 層と磁性層との積層構造を検討した。Fig. 2 (右) には、Fig. 2 (左) の層構成の試料・セッティングにおける、波長 1550 nm の P 偏光を入射した場合の SPR 共鳴角でのディップの深さ $100-R_{\min}$ を種々の Au 層膜厚 x , z に対して計算した結果を示した。磁性層部分の層構成を Co(4 nm)/ Ru(0.7 nm)/ Co(4 nm) とした場合 ($N=1$)、 $x < 10$, $z = 0$ で深いディップが現れることがわかる。このディップの深さは、多層膜の N 数を大きくするほど浅くなり低膜厚側へとシフトした。以上の計算の結果から、1550 nm で SPR を強励起するためには、磁性層を可能な限り薄くし、空気側に 10 nm 以下の薄い Au 層を設ける層構成が有効であると見積もられた。



- 参考文献 1) J. C. Jacquet et al., *MRS*, **384**, 477 (1995).
 2) V. G. Kravets et al., *PRB*, **65**, 054415 (2002). 3) H. Sato et al., *IEEJ Trans. on Fund. and Mater.*, **136**, 174 (2016).
 4) K. Ooki et al., *41th Ann. Conf. Magn. Soc. Jpn.*, 19Pa-02.
 5) S. Saito et al., *41th Ann. Conf. Magn. Soc. Jpn.*, 19Pa-01.

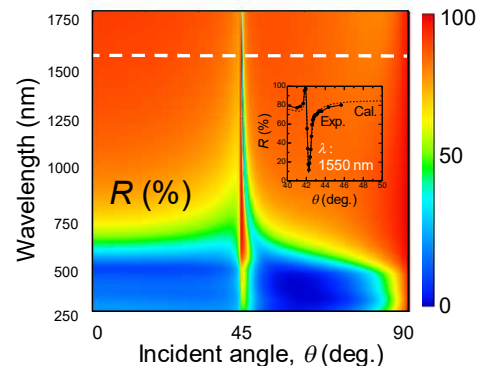


Fig. 1 P-pol. reflectivity map of a Au(20 nm) film with the Kretschmann configuration plotted against wavelength and incident angle.

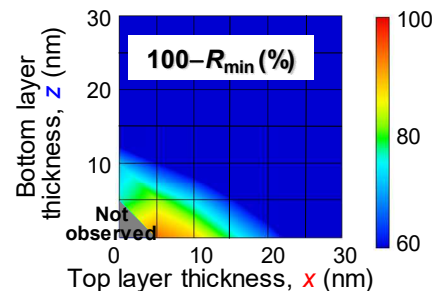


Fig. 2 (Left) Kretschmann configuration and stacking structure for reflectivity calculation. (Right) dip depth plotted against Au thicknesses, x and z for Au(x nm)/ Co(4 nm)/ Ru(0.7 nm)/ Co(4 nm)/ Au(z nm)/ ITO(2 nm)/ glass sub.

表面プラズモン励起による Co/Ru 多層膜の 近赤外マグネトリフレクティブ効果の増強

○齊藤 伸, 大木 敬介, 赤羽 浩一, 内田 裕久* (東北大学、*豊橋技術科学大学)

Enhancement of NIR magneto-refractive effect for Co/Ru multilayer film by surface plasmon resonance

S. Saito, K. Ooki, K. Akahane and H. Uchida* (Tohoku Univ. *Toyohashi Univ. Tech.)

1. はじめに 強磁性/非磁性多層膜 (GMR 多層膜) で観測される反射型配置におけるマグネトリフレクティブ効果 (MRE) は、強磁性層の磁化配列に対応して反射光に強度変化が現れるため注目されている。しかしながら報告されている光量変化は 1550 nm で 0.3 % 程度と小さく、実際にアプリケーションに展開するためには MRE の材料および層構成の検討をさらに深める必要がある。一般に磁性多層膜における MRE は伝導電子のスピンの依存散乱によりもたらされる効果であると理解されている。そこで著者は MRE を増強する方策として伝導電子の集団運動の共鳴現象である、表面プラズモン共鳴 (SPR) を磁性多層膜に励起することを考えた。本講演では、近赤外域での MRE について SPR での増強現象を実測するとともに、スピン依存散乱を現象論的に扱った拡張ドルーデモデルに基づく誘電率解析により本現象を評価した結果を報告する。

2. 実験結果 Fig. 1 に Co(4 nm)/ Ru(0.7 nm)/Co(4 nm) 磁性多層膜にプラズモン励起層として Au(10 nm) のキャップ層を設けた試料をクレッチマン配置した際の、波長 1550 nm の P 偏光反射率の入射角依存性を示す。グラフの周囲には典型的な入射角における反射率磁気履歴曲線を示した。磁界は試料面内で光の進行方向と垂直方向に印加した。全反射臨界角 A では磁気光学効果は認められないが、B および D では横カー効果、C では MRE が支配的に観測されている。このことは磁性多層膜の磁化状態 (右向き/左向き、平行/反平行) を入射角の選定により判定できることを示している。横カー効果が発現しない SPR 共鳴角 C に注目し、MRE の SPR による増強効果について解析した。Fig. 2 上段に Au キャップ層膜厚を変化させた試料の MRE ($\Delta R/R$) をプラズモン励起強度 (ディップの深さ) に対してプロットした結果を示す。Au キャップ層膜厚を 30 nm から 4 nm まで薄くして SPR を強く励起すると、MRE は 1.8 % まで増大した。これは R の低下 (副軸参照) だけでなく ΔR の増加との相乗効果でもたらされたものである。磁性多層膜の部分を一層膜近似し、この層での伝導電子の平均散乱時間 τ_{SAL} 、平均スピン依存散乱係数 β_{SAL} を誘電率解析により求めた結果が Fig. 2 下図である。磁性多層膜の部分は Co(4 nm)/ Ru(0.7 nm)/Co(4 nm) で一定であるにもかかわらず、Au キャップ層の膜厚を 10 nm 以下にしていくと β_{SAL} が著しく増強していく様子がわかる。SPR 条件では伝導電子が膜厚方向の反電界を感じて集団運動をおこすことを考慮すると、 β_{SAL} の増大は個々の伝導電子の積層方向の運動成分が増加し多層膜中でのスピン依存散乱の頻度が高くなる結果もたらされたものと推察している。

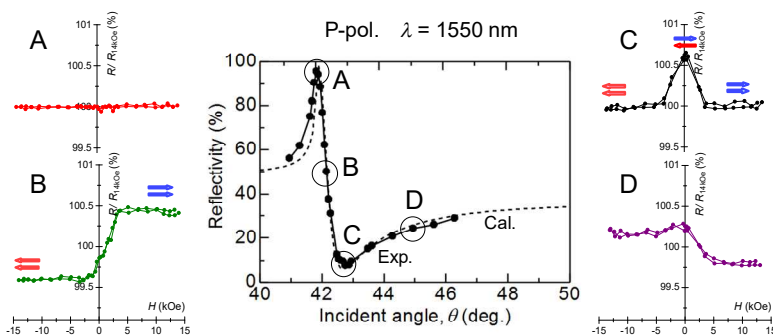


Fig. 1 Incident angle dependence of P-pol. reflectivity at 1550 nm for a Au(10 nm)/ Co(4)/ Ru(0.7)/ Co(4)/ ITO(2)/ sub. film with the Kretschmann configuration. Surrounding graphs are reflectivity hysteresis loops at (A) critical angle of total reflection, (B) intermediate angle between A and C, (C) SPR angle and (D) larger angle than C, respectively.

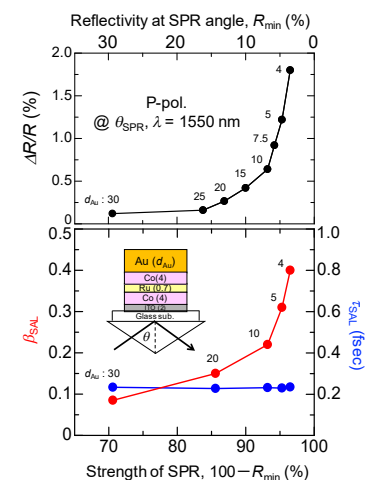


Fig. 2 (Upper) MRE and (lower) β_{SAL} and τ_{SAL} as a function of strength of SPR, $100-R_{min}$ for Au(d_{Au} nm)/ Co(4)/ Ru(0.7)/ Co(4)/ ITO(2)/ sub. film with the Kretschmann configuration at the θ_{SPR} with $\lambda=1550$ nm.

CeF₃ 単結晶の光軸に垂直な方向の Faraday 効果の正確な測定

朝日透、中川鉄馬*、チョウコン
(早稲田大学、*神奈川産技総研、**物材機構)

Accurate measurement of Faraday effect of CeF₃ single crystal in the direction perpendicular to its optic axis
Toru Asahi, *Kenta Nakagawa, Kun Zhang
(Waseda Univ., *KISTEC)

はじめに

近年、光通信や材料加工の分野において、レーザー光の発振強度の不安定の原因となる戻り光を遮断するため、磁場印加により発現する偏光面の回転 (Faraday 回転, FR) を利用した光アイソレータ材料の研究が盛んである。一方、既存の旋光計や円二色性分散計といった光学測定装置では、直線複屈折 (LB) や直線二色性 (LD) といった光学的異方性が発現する方向の FR の測定は不可能であったため、これまで、FR の研究が立方晶系結晶、異方性結晶の光軸方向、及びアモルファス材料に限定されていた。したがって、FR を利用した光学素子である光アイソレータの開発は、等方性材料以外はほとんど無視されてきた。

一方、我々が独自に開発してきた一般型高精度万能旋光計 (Generalized-High Accuracy Universal Polarimeter, G-HAUP) は、異方性媒質における光学活性、自然円二色性, LB, 及び LD の同時スペクトル測定が可能な光学測定装置である [1-3]。本装置の試料室に、光の伝搬方向に平行ないし反平行な外部磁場を印加出来る磁石を導入すれば、異方性材料の FR, 磁気円二色性 (MCD), LB, 及び LD の同時スペクトル測定が可能になると考えられる。

そこで、本研究では、*P-3c1* に属する一軸結晶である CeF₃ 単結晶の光軸 (*c* 軸) 方向及び光軸に垂直な (*a* 軸) 方向の FR, MCD, LB, 及び LD スペクトルを G-HAUP により測定することとした。

実験結果

磁場は測定試料を一組 (2 個) の Nd-Fe-B (NIB) 磁石で挟むことにより印加し、その大きさは 0.5 T であった。CeF₃ 単結晶の *c* 軸及び *a* 軸方向の LB, LD, FR, 及び MCD スペクトルを Fig. 1 に示す。*c* 軸及び *a* 軸方向の FR (Verdet constant: *V*) は、観測された波長領域で正であり、その大きさはほぼ等しかった。この結果は、*c* 軸及び *a* 軸方向の磁気感受率の大きさがほぼ等しいという SQUID による測定結果と一致する。

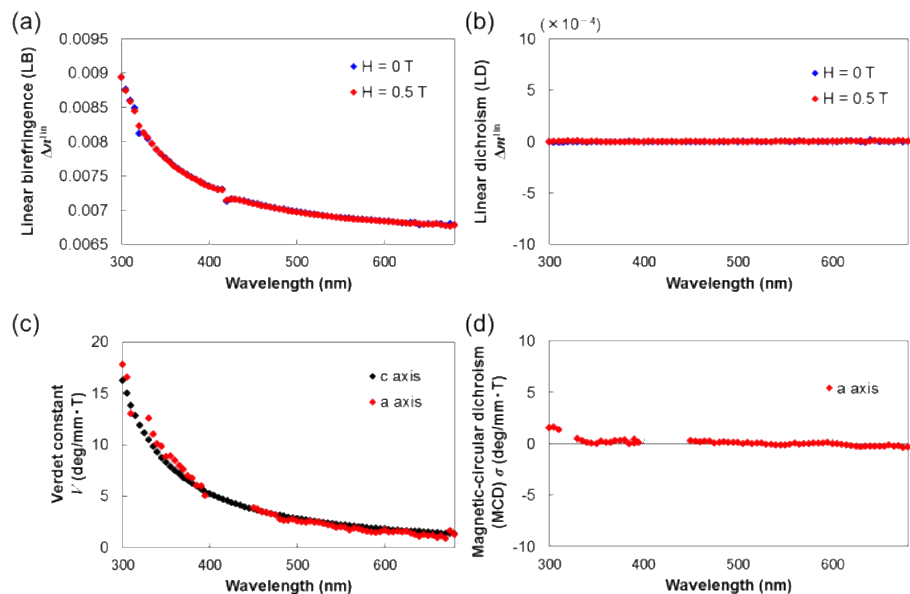


Fig.1 Wavelength dependences of LB (a), LD (b), *V* (c), and MCD (d) of CeF₃ single crystal along the *c* and *a* axes

参考文献

- (1) J. Kobayashi, T. Asahi, M. Sakurai, M. Takahashi, K. Okubo, Y. Enomoto, *Phys. Rev. B*, **53**, 11784 (1996).
- (2) M. Tanaka, N. Nakamura, H. Koshima, T. Asahi, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **45**, 175303 (2012).
- (3) A. Takanabe, M. Tanaka, K. Johmoto, H. Uekusa, T. Mori, H. Koshima, T. Asahi, *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 15066 (2016).

$R_{0.5}Bi_{2.5}Fe_5O_{12}$ (R = Eu, Sm, Pr) 薄膜の作製と評価

西川雅美¹、相場遥佳¹、浦川諒大¹、木村優太¹、藤枝崇周¹、山本匠¹、婁庚健¹
河原正美²、石橋隆幸¹

(¹長岡技術科学大学、²(株)高純度化学研究所)

Preparation and characterization of $R_{0.5}Bi_{2.5}Fe_5O_{12}$ (R=Eu, Sm, Pr) thin films.

M. Nishikawa¹, H. Aiba¹, R. Urakawa¹, Y. Kimura¹, T. Fujieda¹, T. Yamamoto¹, G. Lou¹,
M. Kawahara², T. Ishibashi¹

(¹Nagaoka Univ. of Tech., ²Kojundo Chem. Lab.)

はじめに

Biを置換した希土類鉄ガーネットは、磁場分布を可視化する磁気光学イメージングに利用されている。これまでに、我々は、MOD法により、希土類元素がY、Ndである高濃度Bi置換鉄ガーネット膜の作製に成功し、それらは優れた磁気光学効果を示すことを明らかにしてきた^{1,2)}。今後、更なる高感度化や高周波特性に優れた磁気光学素子の実現には、Bi置換希土類鉄ガーネットの磁気異方性を制御することで、ファラデー回転角の外部磁場依存特性の緻密に調整することが求められる。本研究では、誘導磁気異方性に関する逆磁歪効果に着目して、Y、Ndと磁歪定数の異なる希土類元素として、Eu、Sm、Prを選出し、これらの元素置換が、磁気光学特性に及ぼす影響について調査した。

実験

GGG (111)基板に、各組成のMOD溶液((株)高純度化学製)をスピコートし、100°Cで10分間乾燥した後、450°Cで10分間仮焼成を行った。この工程を5回繰り返した後、各温度(650~710°C)で本焼成を行い、Bi希土類鉄ガーネット薄膜($R_{0.5}Bi_{2.5}Fe_5O_{12}$: R=Eu, Sm, Pr)を得た。得られた薄膜は、波長520~530 nmにおけるファラデー回転角の磁場依存性を測定した。

結果と考察

Fig. 1に、希土類にEu、Sm、Prを用いたBi置換磁性ガーネット薄膜のファラデー回転角の磁場依存性を示す。比較のため、GGG (111)基板上に成膜したNdガーネット薄膜の結果も示す。いずれの希土類を用いた場合でも、Ndの場合に匹敵する大きなファラデー回転角が得られることと、ヒステリシスの形状から111方向が磁化容易軸であることがわかった。また、Ndガーネットと比べて、Eu、Sm、Prガーネットのヒステリシスループの傾きは緩やかになり、保磁力は大きくなる傾向が見られた。ヒステリシスの形状の違いは、磁歪定数の違いによる影響が考えられる。磁歪定数の λ_{111} 符号は、Prは不明であるが、NdとSmは負、Euは正である。そのため、GGG (111)とガーネット膜の間の格子不整合や熱膨張係数の違いによる歪みについても今後調べる必要がある。一方、保磁力が大きくなったことについては、結晶性の違いが影響している可能性もあるため、今後、薄膜作製条件の最適化が必要である。

以上から、これまで報告のない希土類(Eu、Sm、Pr)を用いたBi置換磁性ガーネットに関して作製に初めて成功し、Ndと同程度のファラデー効果が得られること、磁気異方性を制御できる可能性が示された。

謝辞 本研究の一部は、科研費基盤研究(A)(18H03776)の助成により行った。

参考文献

- 1) M. Sasaki et al., Jpn. J. Appl. Phys., 55 (2016) 055501.
- 2) G. Lou et al., Optical Mat. Exp., 7 (2017) pp.2248-2259.

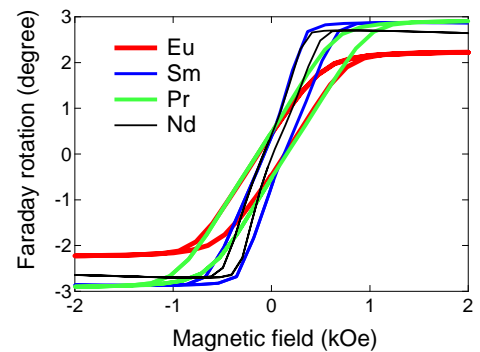


Fig. 1 Faraday hysteresis loops of the garnet films.

強磁性・強誘電薄膜の電気磁気効果測定に向けた (Bi_{1-x}La_x)(Fe,Co)O₃ 薄膜の磁気光学特性の評価

吉村 哲^{1,2}

(1秋田大, 2JST さきがけ)

Evaluation of magneto-optical properties of (Bi_{1-x}La_x)(Fe,Co)O₃ thin films
for the measurement of electromagnetic effect of multiferroic thin filmsS. Yoshimura^{1,2}

(1Akita Univ., 2JST PRESTO)

はじめに 近年、磁気モーメントの電圧駆動に関する研究が盛んになってきており、新しい低消費電力磁気デバイスの実現が期待されている。報告例が多い代表的な研究に、1. 圧電材料と磁歪材料との積層体を用いる、2. トンネル磁気抵抗積層膜を用いる、3. 反強磁性・強誘電(BiFeO₃)薄膜と磁性薄膜との積層膜を用いる、4. 反強磁性・常誘電(α -Cr₂O₃)薄膜と磁性薄膜との積層膜を用いる、などが挙げられる。著者も、単相で強磁性・強誘電特性を有する薄膜を用いた、電界印加のみによる磁化反転の検討を行っている¹⁾。以上のような現状から、磁気モーメントの電圧駆動方式は、将来性のある新規かつ有効なものとして位置付けられていることが明白である。しかしながら、作製した薄膜試料の特性評価では、振動試料型磁束計(VSM)や給電プローバ付きの強誘電テスターを使用し、磁気特性 (M (磁化)- H (磁界)曲線) と強誘電特性 (P (電気分極)- E (電界)曲線) が別々に評価されているに過ぎず、電圧駆動型の磁気デバイスの実用可能性を正しく検証するためには、その特徴ある現象: 電気磁気効果特性 (M - E 曲線: 磁化の電界応答) の評価を行うことが必要不可欠であるが、それを直接評価した報告はほとんど無い。本研究では、磁気 Kerr 効果測定機構と強誘電テスターとを組み合わせることで新規に構築を試みている、これまでに無かった、磁化の電界応答を測定する『電気磁気効果特性評価装置』を完成させることを最終目的とし、強磁性・強誘電薄膜の磁気光学特性の評価を行った。

構想 Fig.1 に、『電気磁気効果特性評価装置』の模式図を示す。強磁性・強誘電薄膜の下地層を兼ねる下部電極と強磁性・強誘電薄膜上に成膜した 100 μm 径の ITO (導電・透明) 上部電極に給電プローバを当てて強磁性・強誘電薄膜に電界を印加しながら、磁気 Kerr 効果測定のための偏光レーザーを上部電極部分に当ててその下部に位置する強磁性・強誘電薄膜の磁化を測定するものである。

検討事項 BiFeO₃ 系の強磁性・強誘電薄膜において、その光磁気特性の詳細はほとんど調べられていない。光磁気特性が不明である限り、『電気磁気効果特性評価装置』における磁気 Kerr 効果測定機構の仕様を確定させることができない。よって、本研究では、電圧駆動型の磁気デバイスに適用できる可能性のある、大きな磁化および垂直磁気異方性が得られた (Bi_{0.41}La_{0.59})(Fe_{0.75}Co_{0.25})O₃ (BLFCO) 強磁性・強誘電薄膜²⁾ において、その光磁気特性を調べた。

結果 Fig.2 に、BLFCO 強磁性・強誘電薄膜における、磁気 Kerr 回転角および楕円率のレーザー波長依存性を示す。あわせて、本薄膜における、VSM を用いて測定した磁化曲線 (薄膜面内および垂直) と極 Kerr 効果測定装置 (レーザー波長: 658 nm) を用いて測定した磁化曲線も示す。いずれの光磁気特性検出方法においても、650 から 700 nm までの波長領域において、非常に大きな値が得られたが、磁気 Kerr 回転角においては極性が変化する様子も見られた。これらの変化は干渉によるものと考えられる。以上より、BLFCO 強磁性・強誘電薄膜は、優れた光磁気特性を有する可能性があるものの、その電気磁気効果を正しく測定するためには、磁気 Kerr 効果測定機構において、適切なレーザー波長および検出方法を選択する必要があることが判った。

参考文献 1) S. Yoshimura et al., Magn. Soc. Jpn., 42, 11-14 (2018). 2) 吉村, 他 第 42 回日本磁気学会学術講演概要集, 発表予定。

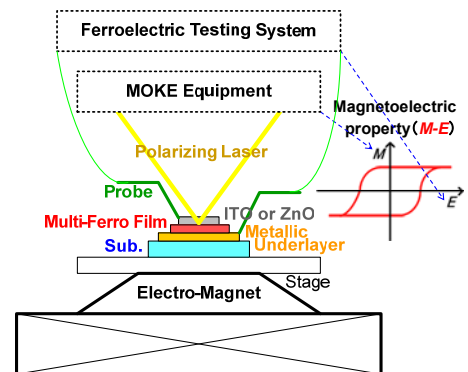


Fig.1 Schematic diagram of a new system for measurement of electromagnetic effect.

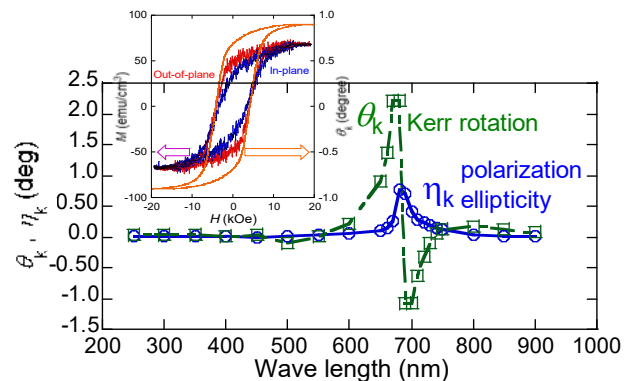


Fig.2 Dependence of θ_k and η_k on wavelength of polarized laser for BLFCO film. M - H curves (out-of-plane and in-plane) and θ_k - H curve are also shown.

Application of MEMS Magnetic Sensors for MedTech Innovation

Jian LU*, Ryutaro MAEDA

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST),
Namiki 1-2-1, Tsukuba, Ikaraki, 305-8564, Japan

(*Corresponding Author email: jian-lu@aist.go.jp; Tel: 029-849-1180)

In recent days, the advances of MEMS technology enable mass production and commercialization of ultra-small and low-power MEMS magnetic sensor with ultra-high sensitivity of a few μT . Besides explosive growth in smart phone applications, those ultra-sensitive MEMS magnetic sensors are believed extremely important for medical technology innovations due to inherent characteristics of the magnetic field to human body.

Towards real time imaging of human organs during medical surgeries for organ excision or tumor care, i.e. laparoscopic hepatectomy, we have been engaged in developing a high-resolution location tracking system by using artificial magnetic field and 3D MEMS magnetic sensor nodes for years. In this talk, fundamental principle of the system will be presented and demonstrated. Our preliminary results indicated that location resolution of a few mm can be achieved when multi-pairs of electrical magnetics were applied to create a unique magnetic field, in which both DC and AC signals were combined for noise cancellation as well as for rotation recognition. Our experimental results also suggested that mapping of the whole magnetic field, as an extension of simulation, may greatly improve positioning accuracy. Besides stability and repeatability, many other specifications of the system were investigated and discussed in details.

In addition, a few other examples of using MEMS magnetic sensors will be given and discussed herein. Related works on integration and assembly of ultra-compact wireless implantable sensor nodes for animal monitoring as well as its wireless power supply system will be introduced too for better understanding technical issues for practical application of above technologies in MedTech Innovations.

Development of high-sensitive and wide-range linear magnetic field sensor

M. Masuda^{1,2}, Y. Moriyasu², Y. Ando¹

¹Tohoku University, 6-6-05 Aoba-yama, Sendai Miyagi 980-8579, Japan

²R&D center, Asahi Kasei Microdevices Corp., 3050 Okata, Atsugi Kanagawa 243-0021, Japan

Recently, there are increasing interests in high sensitive magnetic sensors from a view point of application to biomagnetic sensing and non-destructive analysis. For example, pT level or smaller value of magnetic detectivity is required for the detection of electrical activities in brain and heart. Spin-valve TMR sensor is one of the candidates to realize such high performance at room temperature without complicated equipment. High sensitive spin-valve TMR with bottom free layer structure has been reported^{1,2}. Nevertheless, in general, there are technical tradeoff between the magnetic sensitivity and the input range of the magnetic field.

In our study, an improved magnetic sensor structure with highly enhanced magnetic sensitivity has been developed by incorporating an optimally designed magnetic flux concentrators (MFC) with bottom free structured TMR. Also excellent linearity with wide input range has been successfully obtained by using magnetically balanced closed-loop system.

Figure 1 shows transfer functions of the magnetic sensor with MFC and that without MFC. The magnetic sensitivity is enhanced over 87 times larger than that without MFC. In order to make such high sensitivity compatible with wide input range, we utilized magnetically balanced closed loop system. The linearity of the closed loop sensor is better than $\pm 0.1\%$ F.S. (Fig.2) in the range as much as $\pm 100\ \mu\text{T}$, which is larger than the earth magnetic field. Figure 3 shows a sensor output signal spectrum in which an input sine wave signal of 354 pT rms at 10 Hz is detected with sufficient SNR.

This sensor device structure explained above is envisioned to become a key technology in realizing the magnetic sensing of pT level.

- 1) K. Fujiwara et al, Journal of Applied Physics, 111 (2012) 07C710
- 2) K. Fujiwara et al, Japanese Journal of Applied Physics, 52 (2013) 04CM07

Acknowledgement

The success of this sensor development owes much to helpful supports from and valuable discussions with Dr.Oogane and Dr.Fujiwara of Tohoku University.

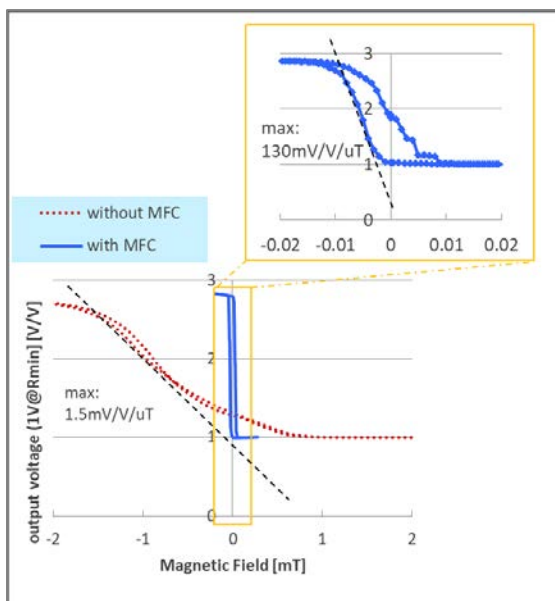


Fig. 1 transfer functions of the magnetic sensor

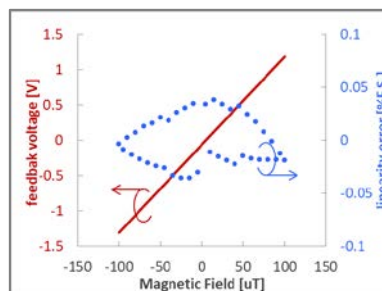


Fig. 2 Feedback voltage and linearity error

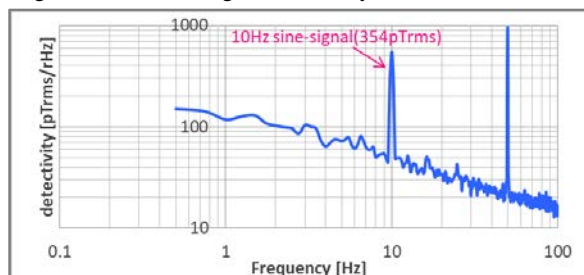


Fig. 3 Spectrum of the sensor output signal with 10Hz sine wave input

Magnetic Sensors for Automobile

Takamoto Furuichi¹, Masahiro Yoshimura¹, Ryuichiro Abe¹, Michihiro Makita²,
Mikihiko Oogane³, Takafumi Nakano³, Takahiro Ogasawara³, Masakiyo Tsunoda⁴, and Yasuo Ando³
(DENSO CORP. Sensor & Semiconductor Process R&D Div.¹, Semiconductor Sensor Engineering Div.²,
Tohoku Univ. Department of Applied Physics³, Tohoku Univ. Department of Electronic Engineering⁴)

Magnetic Sensors for Automobile

In order to address the enhancement of emission regulations, “Electronicization of cars” including electronic control of engines has progressed rapidly and many semiconductor sensor devices have been adopted in automobile. Magnetic sensors, for detecting the rotation angle of Cam and Crank, the position of accelerator pedal, the speed of vehicle / wheel, and the current of battery etc., are mounted about 10 or more pieces in a car, and the quantity of them are increasing. In the future, electric vehicles such as PHEV/EV will increase due to global fuel efficiency regulations and EV strategy of European automobile manufacturers, and the amount of current sensors for inverters and/or EV batteries are expected to grow drastically.

The needs for these current sensors are

- 1) Miniaturize ; To correspond the space reduction due to increasing the number of battery cells
- 2) High precision ; To use up batteries for extending the EV cruising distance
- 3) High current detection : To drive the motor with high current.

In general, Hall sensor is used as magnetic detecting devices for automotive current. It has a magnetic yoke to improve sensitivity and noise tolerance¹. Others, shunt resistance device and a flux gate device are used as more accurate detection applications. However, these devices have a disadvantage that the size is large.

Current Sensor using MTJ Element²

Therefore, we aimed to productionize the small (yokeless) and high precision current sensors, we developed the new type current sensors which detect the magnetic field without yoke using with the high sensitive magnetic tunnel junction (MTJ) element. To realize the high accuracy, we need to reduce the nonlinearity to 0.1% FS or less. In addition, currents to be monitored may be as large as 1,000A, it is estimated that the magnetic sensors should have a dynamic range as wide as the order of 1,000Oe.

For these reasons, we adopted a structure which have in-plane magnetized free layer and perpendicularly magnetized reference layer, compared to the conventional MTJ sensors which have in-plane magnetized free and reference layer of CoFeB / MgO / CoFeB MTJ. In reference layer, we applied the synthetic antiferromagnetic (SAF) structure due to the high exchange bias, the wide dynamic range of +/-2,500Oe. In free layer, in order to optimize the anisotropic magnetic field, we investigated the thickness dependence of it. When the thickness is 1.8 nm or more, it becomes in-plane magnetization, and when the film thickness becomes thick, the slope of minor $G - H$ curve decreases, it is equivalent to the decreasing the sensor sensitivity. This is consistent with the minor $G - H$ curve calculated by the Slonczewski model³. As the result, we achieved the nonlinearity <0.1% FS within $\pm 1,000$ Oe.

Reference

- 1) M. Kato, nikel BP Car Electronics p127 (2014)
- 2) T. Nakano, *et al.*, Appl. Phys. Lett. 110, 012401 (2017)
- 3) J. C. Slonczewski, Phys. Rev. B 39, 6995 (1989)

A multi-channel SQUID system for biomagnetic measurements

¹Yoshiaki Adachi, ²Shigenori Kawabata

(1. Applied Electronics Laboratory, Kanazawa Institute of Technology;

2. Department of Advanced Technology in Medicine, Tokyo Medical and Dental University)

Biomagnetic measurement is a promising tool to investigate electrical activities in a living body noninvasively. A weak magnetic field induced from nerves or muscles is detected by highly sensitive magnetic flux sensors, and magnetic source analysis reconstructs the electrophysiological current distribution.

Superconducting quantum interference devices (SQUIDs) are typically applied to the detection of the biomagnetic signals whose intensity is on the order of 10^{-15} – 10^{-12} T. The structure of the SQUID is a superconductor ring with a single or two Josephson junctions, consisting of two superconductors sandwiching a thin insulating or normal conducting layer to form a weak link. When a bias current larger than the critical current is applied to the ring, the SQUID induces a voltage (V). The voltage is modulated periodically depending on a magnetic flux (Φ) applied to the SQUID ring. The period is exactly equal to the magnetic flux quantum. This gives a large differential coefficient ($dV/d\Phi$) that contributes to highly sensitive magnetic flux detection. The SQUID is connected to a flux-locked loop (FLL) [1] to linearize its output and improve its dynamic range. The flux quanta counting [2], thanks to the periodic characteristics of the Φ -V curve of the SQUID, also broadens the dynamic range. The SQUID sensors are usually equipped with a superconducting gradiometric pickup coil to cancel external magnetic flux disturbances. These make it possible to detect cardiac biomagnetic fields outside of a magnetically shielded room [3].

We developed a SQUID biomagnetic measurement system intended for the spinal cord, peripheral nerves, and muscles [4]. The system had two main characteristic features. The first one was the sensor array equipped with 44 vector-type gradiometric magnetometers arranged in an area of 110 mm \times 160 mm. The vector-type gradiometric magnetometer was composed of one axial-type and two planar-type gradiometric pickup coils combined into a single bobbin. Each pickup coil was coupled with three individual SQUIDs and oriented perpendicular to each other so that three independent components of magnetic fields, not only the radial component but also the components tangential to the body surface, could be detected simultaneously. This is effective to extract the magnetic field information maximally from the narrow observation area, such as a neck or wrist. The second characteristic feature was the uniquely shaped cryostat to keep the SQUID sensors in their superconducting state. The cryostat had a cylindrical main body to reserve liquid helium (LHe) and a protrusion from its side surface. The sensor array was installed along the upper side in the protrusion so that the magnetic field could be detected from the bottom of the target pillowed on the protrusion. The cool-to-warm separation at the sensor array was approximately 10 mm.

Our SQUID system was equipped with closed-cycle helium recondensation using a pulse tube cryocooler [4]. In the past, high operational cost because of the LHe consumption to keep the superconducting state of the sensors prevented conventional SQUID systems from becoming widespread. However, the closed-cycle helium recondensation allowed us to recycle almost 100% of the LHe, so our SQUID system continued to be in operation for more than nine months without refilling the LHe, and the operational cost of the system was drastically reduced.

Using the SQUID system, we had already corrected spinal cords' or peripheral nerves' biomagnetic data from more than one hundred subjects. Neural current distributions were reconstructed from the obtained biomagnetic data using spatial filter analysis. Propagation of the neural signals along spinal cords or peripheral nerves was clearly visualized as a transition of the reconstructed current distribution. It was indicated that clinically significant information can be obtained by our SQUID system [5].

References

- 1) D. Drung, R. Cantor, M. Peters, H.J. Scheer, and H. Koch: *Appl. Phys. Lett.*, **57**, 406 (1990).
- 2) D. Drung: *Supercond. Sci. Tech.*, **16**, 1320 (2003).
- 3) K. Kobayashi, M. Yoshizawa, D. Oyama, and Y. Uchikawa: *IEEE Trans. Mag.*, **50**, 5001003 (2014).
- 4) Y. Adachi *et al.*: *Supercond. Sci. Tech.*, **30**, 063001, (2017).
- 5) S. Sumiya *et al.*: *Sci. Rep.*, **7**, 2192, (2017).

Recent developments on magnetoimpedance sensor

Tsuyoshi Uchiyama

Graduate school of engineering, Nagoya University, Nagoya 464-8603, Nagoya, Japan

Sensitive micro magnetic sensors referred to as MI sensors¹⁾ are based on magnetoimpedance (MI) effect in amorphous wires and CMOS IC electronic circuits providing a sharp-pulse excitation. Micro sized mass production MI IC chips for electronic compasses have been supplied since 2002 for mobile phones and since 2010 for smart phones. Making use of ultra-low intrinsic magnetic noise in amorphous wires, pico-Tesla (10^{-8} Oe) resolution had been realized for developed MI sensor, in which several hundred turns pick-up coil was used for signal detection.

For measuring extremely weak magnetic field such as a bio-magnetic field, it is necessary for canceling the background uniform noises such as geomagnetic field. We have developed a gradiometer based on the MI sensor. The gradiometer is composed of a pair of MI elements: a sensing element and a reference element with distance between elements of 3 cm. The gradiometer has a good linearity and a high sensitivity of 1.2×10^5 V/T even for no amplification (Fig.1). The sensitivity difference in two heads is within 1%. As shown in Fig. 2, the noise level of the gradiometer is approximately $2 \text{ pT/Hz}^{1/2}$ at 1Hz. We have also demonstrated bio-magnetic field measurement using the high performance MI gradiometer²⁾⁻³⁾.

Three principal advantageous features of the amorphous wire MI sensor in summarized are follows.

- 1) Sub-millimeter size sensor head is realized with a high sensitivity of several nT resolution. Utilizing this advantage, 3-axis electronic compass chips having $10 \text{ }\mu\text{m}$ diameter amorphous wire heads are in producing; those are compatible with the advanced integrated circuitry for smart phones.
- 2) Ultra high sensitivity with a resolution of 1 pT without any magnetic shielding in a portable type MI sensor operating at room temperature have been realized.
- 3) Ultra quick response for magnetic field signal detection will be useful for micro size wireless receiver application.

References

- 1) K. Mohri, Y. Honkura, L. V. Panina, T. Uchiyama, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, **12**(2012), 7491.
- 2) K. Wang, S. Tajima, D. Song, N. Hamada, C. M. Cai, T. Uchiyama, J. Appl. Phys., **117**(2015), 17B306.
- 3) T. Takiya and T. Uchiyama, IEEE. Trans. Mag., **53**(2017),4002804.

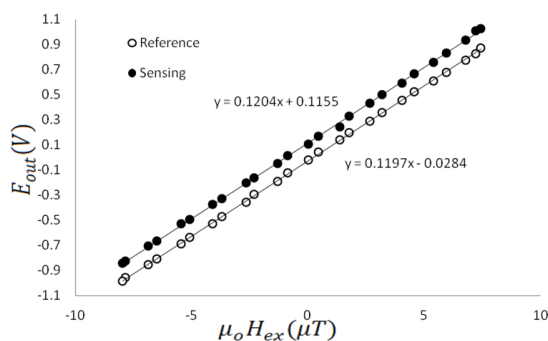


Fig.1 Field detection characteristics of the MI gradiometer. Number of turns of the pick-up coil is 600 and the length of the wire is 1 cm.

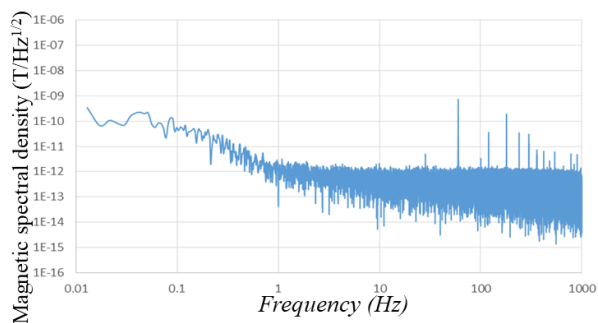


Fig.2 Magnetic noise spectral density of the MI gradiometer.

Measurement of Magnetoencephalography and Magnetocardiography using Tunnel Magneto-Resistance Sensor

K. Fujiwara¹, M. Oogane¹, A. Kanno², M. Imada³, J. Jono³, T. Terauchi³, T. Okuno³, Y. Aritomi³,
K. Hashimoto³, M. Morikawa³, M. Tsuchida³, N. Nakasato⁴, and Y. Ando¹

¹Department of Applied Physics, Graduate School of Engineering, Tohoku University, Sendai 980-8579, Japan; ²Department of Electromagnetic Neurophysiology, Tohoku University School of Medicine, Sendai 980-8575, Japan; ³Konicaminolta, Inc., Hachioji, Tokyo 192-8505, Japan; ⁴Department of Epileptology, Tohoku University School of Medicine, Sendai 980-8575, Japan)

The electrical activity of the tissue of the human body creates magnetic field. Measurement of biomagnetic fields such as magnetoencephalography (MEG) and magnetocardiography (MCG) is useful for elucidation of biological functions and diagnosis of diseases from its non-invasiveness and high spatial resolution. However, such measurements requires the use of SQUIDs with high equipment and running costs, especially the price of liquid helium. We have been studying to measure these biomagnetic fields using tunnel magneto-resistance (TMR) sensor which is a room temperature operating device. In this study, we performed MCG and MEG measurement using low noise, high sensitivity TMR sensor and circuit system.

The Magnetic Tunnel Junction (MTJ) multilayer film constituting the TMR sensor was deposited on a thermally oxidized Si substrate. MTJs were micro-fabricated by photolithography and Ar ion milling. To reduce the $1/f$ noise, MTJs were connected in 870 series and 2 parallel¹⁾; the size of the integrated TMR sensors was $7.1 \times 7.1 \text{ mm}^2$.

Fig. 1 shows the MCG signals using TMR sensor. The R peak of MCG was observed without averaging. This is the first demonstration of real-time MCG measurement using the TMR sensors. In addition, the Q and S peaks were clearly observed with 64 times averaging. Fig. 2 shows the MEG signal acquired by the TMR sensor. The signal was averaged 10,000 times with alpha wave as a trigger. Although there was a phase shift, the same 10 Hz signal as the brain wave was obtained in the MEG. The amplitude of the magnetic field was approximately 2 pTp-p, which is consistent with the reported value²⁾; the correlation coefficient of the MEG with the EEG was as high as 0.7 or more.

This work was supported by the S-Innovation program, Japan Science and Technology Agency (JST) and Center for Spintronics Research Network, Tohoku University.

Reference

- 1) K. Fujiwara et al., Jpn. J. Appl. Phys. 52 (2013) 04CM07
- 2) D. Cohen, Science 175 (1972) 664

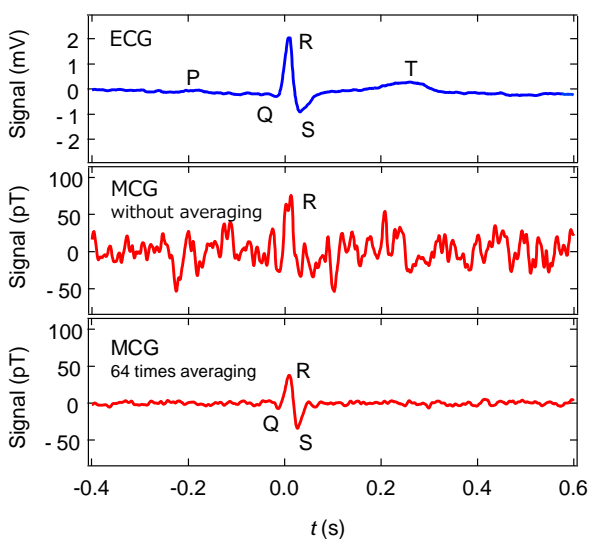


Fig. 1 Electrocardiography (ECG) and magneto-cardiography (MCG) using TMR sensor.

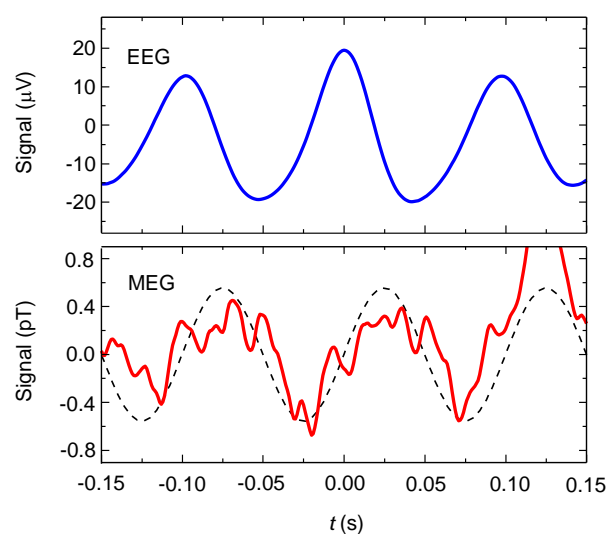


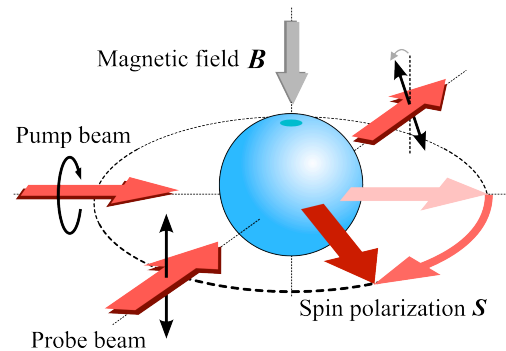
Fig. 2 Electroencephalography (EEG) and magneto-encephalography (MEG) using TMR sensor.

Optically Pumped Atomic Magnetometers: Perspectives for New Optical Biomagnetic Imaging Systems

Tetsuo Kobayashi

Graduate School of Engineering, Kyoto University, Kyoto 615-8510, Japan

In recent years, **optically pumped atomic magnetometers (OPMs)** operating under **spin-exchange relaxation-free (SERF)** conditions have reached sensitivities comparable to and even surpassing those of superconducting quantum interference devices (SQUIDs) [1-3]. OPMs are based on the detection of electron spin precession in alkali-metal atoms contained in glass cells. In the pump-probe arrangement as shown in the right figure, a circularly polarized pump laser beam and a linearly polarized probe laser beam crossed orthogonally in the center of the glass cell including vaporized alkali-metal atoms. At present, the most sensitive OPM has sensitivity of $160 \text{ fT/Hz}^{1/2}$ in a gradiometer arrangement with a measurement volume of 0.45 cm^3 at the frequency range lower than 100 Hz. In addition, OPMs have the intrinsic advantage of not requiring cryogenic cooling. Therefore, OPMs are currently expected to overtake SQUIDs and the possibilities for using OPMs for biomagnetic field measurements and MRI have been demonstrated.



We have been developing OPMs with pump-probe arrangement since 2006 [3-6] and started to fabricate compact and portable potassium OPM modules in 2012 [7]. The figure at the bottom illustrates one of our OPM module reported in 2015 [8]. The sensitivity of the OPM module reached $21 \text{ fT/Hz}^{1/2}$ at 10 Hz, so that we carried out measurements of human magnetoencephalograms with it. Compared with the results obtained with SQUID-based magnetometers, we could successfully observe distinct features of event-related desynchronization in the 8-13 Hz (alpha) band associated with eyes open [8].

Meanwhile, we have also been challenging to detect NMR signals and MRI with OPMs [9] at ultra-low field (ULF) below several hundred μT . Since sensitivity of OPMs does not depend on frequency, OPMs are suitable to be used as receiving sensors for ULF-MRI systems. In 2017, for the first time, we have shown that MRI and NMR signals could be acquired with the same OPAM module described above operating at a Larmor frequency of 5 kHz without the use of any cryogenics [10].

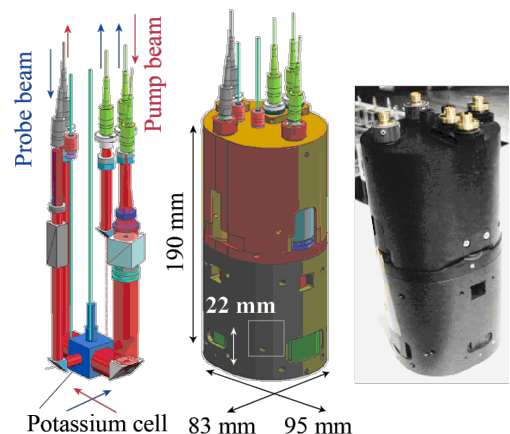
We believe that the applicability of new ultra-sensitive optical biomagnetic imaging systems might provide important advancements in neuroscience and also improve the clinical diagnosis of neurological and psychiatric disorders.

Acknowledgement

This work was supported by Grant-in-Aid for Researches (15H01813), MEXT, Japan as well as Grant Program through The Nakatani Foundation for Advancement of Measuring Technologies in Biomedical Engineering, Japan.

References

- 1) D. Budker and M. Romalis, *Nature Physics*, **3** (2007) 227-234.
- 2) I.K. Kominis *et al*, *Nature*, **422** (2003) 596-599.
- 3) T. Kobayashi, *Magnetics Japan*, **13**(3) (2018) 135-143.
- 4) Y. Ito *et al*, *AIP advances*, **2** (2012) 032127.
- 5) K. Kamada *et al*, *JJAP*, **54** (2015) 026601.
- 6) K. Nishi *et al*, *Optic Express*, **26**(2) (2018) 1988-1996.
- 7) K. Okano, *et al*, *Proc. of IEEE Sensors 2012* (2012) 239-243.
- 8) K. Kamada *et al*, *Optics Express*, **23**(5) (2015) 6976 -6987.
- 9) T. Oida *et al*, *J. of Magnetic Resonance*, **217** (2012) 100-108.
- 10) I. Hilschensch *et al*, *J. of Magnetic Resonance*, **274** (2017) 89-94.



Possibilities of Diamond Quantum Sensors

Mutsuko Hatano and Takayuki Iwasaki

(Department of Electrical Engineering, Tokyo Institute of Technology).

Ookayama, Meguro, Tokyo 152-8552, Japan

Phone: +81-03-3726-3999 E-mail: hatano.m.ab@m.titech.ac.jp

Nitrogen-vacancy (NV) centers in diamond have superior physical properties at room temperature for quantum sensing of magnetic field, electronic field, temperature, and pressure with scalable applications from atomic-scale to macroscopic range. We would like to introduce highly sensitive diamond sensors by applying advanced nano-device technologies, quantum sensing protocols and module system. For application, we will show the biological imaging, nano-scale NMR, and the device sensing. Advanced technologies for spintronics and electronics are needed for higher performance.

