

CoFe₂O₄-フッ化物系ナノグラニューラー膜のファラデー効果

小林伸聖、岩佐忠義、池田賢司、荒井賢一
(公益財団法人 電磁材料研究所)

Faraday effect of CoFe₂O₄-fluoride nanogranular films
Nobukiyo Kobayashi, Tadayoshi Iwasa, Kenji Ikeda, Ken-Ichi Arai
(Research Institute for Electromagnetic Material, DENJIKEN)

はじめに

我々は、強磁性金属から成るナノ粒子が、フッ化物などの透光性セラミック中に分散した微細構造を有するナノグラニューラー膜において、光通信の波長帯において Bi-YIG の約 40 倍もの大きなファラデー効果が得られることを明らかにした¹⁾。ナノグラニューラー膜は、スパッタ法で作製される膜厚がサブミクロンから数ミクロン程度の薄膜材料であり、これを用いることによって、光通信デバイスの微細化・集積化が可能となる。一方、ナノグラニューラー膜は、膜中に磁性金属から成るグラニューラーを含むために、透過光が膜中の金属に吸収され光透過率が減少する。本研究では、光透過率の高いナノグラニューラー膜を得ることを目的とし、グラニューラーが酸化物磁性体である CoFe₂O₄ フェライトから成るナノグラニューラーの作製を試み、その光透過特性とファラデー効果を検討した。

実験方法

薄膜試料は、RF スパッタ装置を用いたタンデム法によって作製した。2つのターゲットホルダーの一方に、FeCo 合金ターゲット(76 mm φ)、他方に CaF₂ もしくは BaF₂(76 mm φ)のフッ化物粉末焼結ターゲットを配置し、Ar ガス雰囲気中にて同時にスパッタした。基板には、50×50×0.5 mm の石英ガラスを用いた。成膜中の基板温度は 300~700°C に設定し、成膜後には希薄な酸素雰囲気にて 400~800°C の所定の温度で 1 時間保持した。膜組成は、波長分散型分光分析法(WDS)を用いて分析し、磁化曲線は、振動試料磁力計(VSM)を用いて測定した。光透過率の測定は分光光度計を用いた。ファラデー回転角は、ネオアーク社製 BH-501F-SV1-DJK を用いて 500~1700nm の波長範囲で測定した。膜の構造解析には、X 線回折法(XRD)を用いた。

結果

Fig.1 には、700°C に加熱した基板上に作製した Fe₄₄Co₃₂Ba₁₃F₁₁ 膜について、成膜状態とガス圧 30mTorr の Ar+1%O₂ ガス中で 600°C に加熱後の、光透過率の波長依存性を示す。成膜状態ではほとんど光を通さないが、希薄な酸素中の熱処理によって、透過率は大幅に大きくなっていることが分かる。Fig.2 には、Fig.1 に示した熱処理後のファラデーローブを示す。ローブは 760、1550nm で反転しており、膜はナノグラニューラー構造であることが示唆される。また、XRD の結果から、熱処理後では膜中に CoFe₂O₄ ナノ粒子が存在することが分かった。

謝辞

本研究の一部は、JSPS 科研費 JP20H02468、JP20K03843、JST-CREST JPMJCR19T1 の助成を受けて行われました。

参考文献

- 1) N. Kobayashi, K. Ikeda, Bo Gu, S. Takahashi, H. Masumoto, and S. Maekawa, Scientific Reports, 8, 4978 (2018)

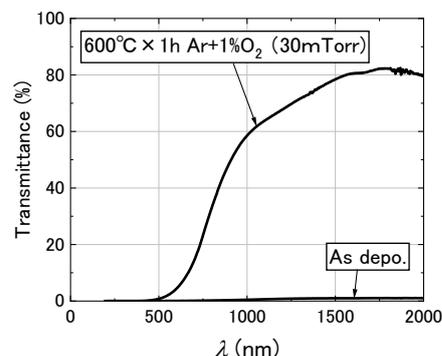


Fig.1 Wavelength dependence of transmittance in Fe₄₄Co₃₂Ba₁₃F₁₁ film as deposited state and after annealing in Ar+1%O₂.

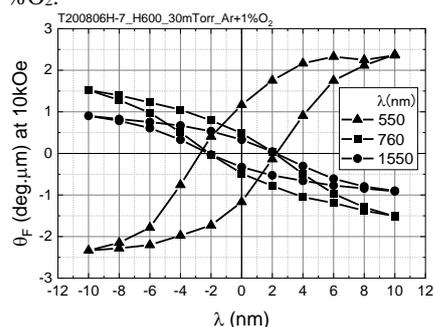


Fig.2 Faraday loops of Fe₄₄Co₃₂Ba₁₃F₁₁ film after annealing in Ar+1%O₂.

等方性 Co-MgF₂ グラニューラー膜の作製と磁気光学特性

宮本光教*、久保利哉*、須江聡**、曾根原誠**、佐藤敏郎**
(*シチズンファインデバイス、**信州大学)

Fabrication of isotropic Co-MgF₂ granular films and their magneto-optical properties.

M. Miyamoto, T. Kubo, S. Sue, M. Sonehara, T. Sato
(*Citizen Fine device Co.,Ltd., Shinshu University)

はじめに

近年、省エネルギーや脱炭素社会の構築が望まれ、電子機器の高効率化が求められている。特にパワーエレクトロニクス機器は SiC/GaN パワー半導体の普及により高周波化・小型化が進み、機器内部に流れる高周波電流を正確且つ *in-situ* 計測したいという要求が高まっている。著者らが提案するファラデー効果を利用した光プローブ電流センサ¹⁾は、これらの要求を満たすことが可能である。本センサの磁界感応素子に用いるグラニューラー膜は磁気共鳴周波数が数百 MHz~GHz 帯にあり、広帯域で動作が期待できる材料²⁾であるが、外部磁界に対する感度は十分ではない。本実験では、外部磁界に対する感度向上を目指し、膜面内および膜垂直方向に対して三次元的に等方性のグラニューラー膜を作製し、その磁気光学特性を測定し性能評価した。

実験方法

共蒸着法により Co と MgF₂ を別々の蒸発源から蒸発させ、ガラス基板 (SCHOTT 製: D263Teco) 上にグラニューラー膜を成膜した。成膜中のガラス基板温度は 450 °C とし、Co と MgF₂ の体積比率を Co : MgF₂ = 1:2, 1:3, 1:4 に制御し、およそ 1~2 μm の厚さになるように成膜した。作製した試料は TEM 像から Co ナノ粒子の分散状態観察を行い、膜面内および膜垂直方向の磁化曲線から異方性を評価した。また、波長 1550 nm における透過率とファラデー効果の測定値から、ファラデー素子としての性能指数を求めた。

実験結果

これまでの研究で、共蒸着法で作製される Co-MgF₂ グラニューラー膜は、Co 濃度が高いほど、高温で成膜するほど Co ナノ粒子径が増大し、超常磁性から強磁性的な性質に変化することが分かっている。また、粒子間距離が近いほどナノ粒子間の磁気双極子相互作用が強く、ファラデー効果が増加し、透過率が低下する傾向がある。相互作用が強く働く場合、得られる膜は反磁界の影響で形状磁気異方性を有し、膜面内方向が磁化容易軸、膜垂直方向が磁化困難軸になる。Fig. 1 に、体積比 Co : MgF₂ = 1 : 4 で作製した試料の磁化曲線とファラデーローブを示す。この結果から膜面内および膜垂直方向に対して等方性であることを確認した。これは、Co ナノ粒子同士の粒子間距離が十分に離れたことで、Co ナノ粒子が磁氣的に孤立したことが要因と考えられる。この影響で、透過率と低磁界におけるファラデー効果が向上し、ファラデー素子としての性能指数が向上することを確認した。

参考文献

- 1) M. Miyamoto, T. Kubo, Y. Fujishiro, K. Shiota, M. Sonehara and T. Sato: *IEEE Trans. Magn.*, 54, 11, #2501205, 2018.
- 2) Y. Shimada: *IEEJ Journal*, 4, 2, pp.93-100, 2009.

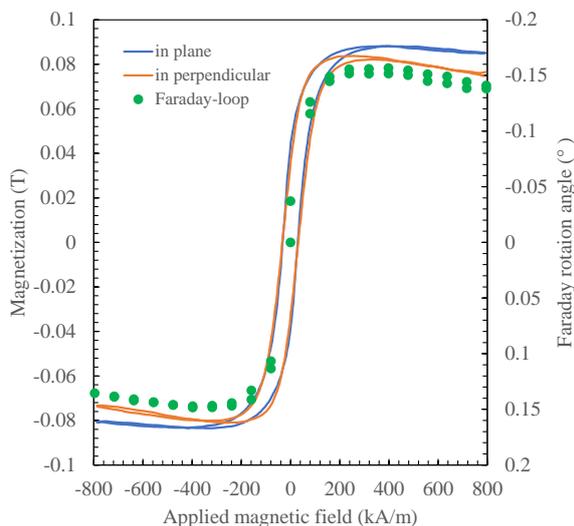


Fig. 1. Magnetization curves and faraday-loop of Co-MgF₂ granular film deposited at 450 °C, volume ratio of 1:4.

蛋白質 PfV 結晶中に合成した超常磁性 Co-Pt ナノ粒子の交流帯磁率

田形翔¹, 神田大輔¹, 小林直登¹, 市川 聡², 岸田憲明¹,

東浦彰史³, 中谷亮一^{1,4,5}, 中川敦史⁶, 白土 優^{1,4,5}

(1 大阪大学大学院工学研究科, 2 大阪大学超高压電子顕微鏡センター, 3 広島大学医学系研究科
4 大阪大学 CSRN, 5 大阪大学先導的学際研究機構, 6 大阪大学蛋白質研究所)

AC magnetic susceptibility of superparamagnetic Co-Pt nanoparticles synthesized
in *Pyrococcus furiosus* virus-like particle crystal

Kakeru Tagata¹, Daisuke Kanda¹, Naoto Kobayashi¹, Satoshi Ichikawa², Noriaki Kishida¹,
Akifumi Higashiura³, Ryoichi Nakatani^{1,4,5}, Atsushi Nakagawa⁶, and Yu Shiratsuchi^{1,4,5}

(1 Grad. Sch. Eng., Osaka Univ. 2 UHVEM, Osaka Univ. 3 Grad. Sch. Med., Hiroshima Univ. 4 CSRN,
Osaka Univ. 5 OTRI, Osaka Univ., 6. Institute for Protein Research, Osaka Univ.)

はじめに 磁性ナノ粒子を 3 次元に規則配列させた構造体は、その粒子間の距離やサイズを制御することで強磁性共鳴周波数を制御することが期待されている。我々は、ナノ構造体のテンプレートとして蛋白質 *Pyrococcus furiosus* virus-like particle (PfV) の結晶を用いた研究を進めている。本研究では、PfV 結晶中に合成した Co-Pt 超常磁性ナノ粒子の交流帯磁率測定を基に、粒子間相互作用を検討した結果について報告する。

実験方法 PfV および PfV 結晶の作製方法、PfV 結晶への磁性ナノ粒子の合成方法については、我々の既報 [1] を参照されたい。PfV 結晶中に合成した Co-Pt ナノ粒子の構造評価には透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いた。PfV 結晶に合成させた Co-Pt ナノ粒子に対して交流帯磁率測定を行った。交流磁場の測定周波数は 100 から 10000 Hz へと変化させた。測定温度は 10~300 K とした。交流帯磁率測定には、PPMS を用いた。

実験結果 合成濃度を 33.3 mM とした場合、ナノ粒子が凝集した。これに対して、合成濃度を 5.55 mM まで低下させると、孤立したナノ粒子が形成された。図 1 に、合成濃度を 5.55 mM とした場合の Co-Pt ナノ粒子の交流帯磁率の温度依存性を示す。交流帯磁率は温度変化に対してピークを示した。ピーク温度は、交流磁場の周波数に対して指数関数的に上昇し、緩和時間 $\tau = \tau_0 \exp(K_u V / k_B T)$ で表される磁気緩和機構で記述できることが分かる。また、ナノ粒子間の磁氣的相互作用の評価指標として、周波数 50 Hz における $\Delta T / T \Delta (\log f)$ を用いたところ、合成濃度により $\Delta T / T \Delta (\log f)$ が小さくなり、粒子間の相互作用の上昇が示唆される。TEM による構造評価結果と比較すると、合成濃度を 33.3 mM とした場合のナノ粒子は、凝集により単一粒子のように振る舞うため粒子間相互作用が小さく、合成濃度を 5.55 mM とした場合には孤立粒子が形成されるため、粒子間相互作用が上昇したものと考えられる。

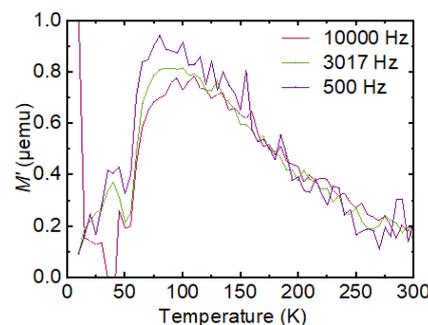


図1 合成濃度を 11.1 mM とした Co-Pt ナノ粒子の交流帯磁率の温度依存性.

[1] M. Taniguchi, K. Tagata, Y. Shiratsuchi *et al.*, J. Phys. Chem. Solid, accepted.

数珠状 Fe-B アモルファス微粒子の高周波磁気特性

村田啓太, 宮崎孝道, 青木英恵, 増本博, 遠藤恭 (東北大)

Study on High-frequency Magnetic Properties of Amorphous Fe-B Chain Particles

K. Murata, T. Miyazaki, H. Aoki, H. Masumoto, Y. Endo (Tohoku Univ.)

はじめに

5G およびポスト 5G といった携帯端末の高周波化にともない、不要輻射によるデバイス間・内での電磁干渉が問題となっている。この問題を解決するために、新たな電磁ノイズ抑制シート(NSS)の創製に向けた磁性材料の研究開発が盛んに行われている。我々の研究グループでは、分散した球形状のアモルファス Fe-B 微粒子に着目し、その高周波磁気特性を検討してきた。その結果、1–3 GHz の周波数帯において強磁性共鳴が観測され、磁気損失が 0.5–10 GHz と幅広い周波数帯に及ぶものの、磁気損失が反磁界の影響により低いことが課題であることを報告した¹⁾。本研究では、この課題を解決して磁気損失の更なる向上を目指して、球形微粒子を数珠状に配列させたアモルファス Fe-B 微粒子を合成し、それらの高周波磁気特性について検討した。

実験方法

微粒子の合成には、磁界中で Fe 系水溶液（前駆体）中に B 系水溶液（還元剤）を滴下しながら攪拌させて微粒子を析出させる水溶液還元法を用いた。なお、微粒子合成時の磁界印加時間は 0–90 min の範囲で変化させた。また、磁気特性評価用として、合成した微粒子を樹脂に分散させた状態で、3 kOe の外部磁界中で一方向に配向させたコンポジット材を合成した。

合成した試料の構造評価には SEM と TEM を用いた。SEM 像からわかるように、合成した微粒子の形状は主に球状微粒子がつながって数珠状となった。磁気特性評価用に合成したコンポジット材に関しては、外部磁界印加方向に配向した。また、合成した試料の磁気特性評価には、VSM、短絡型マイクロストリップ線路と VNA を組み合わせた複素透磁率測定法を用いた。

結果および考察

数珠状 Fe-B 微粒子コンポジット材と球形 Fe-B 微粒子コンポジット材における複素透磁率の周波数特性を FIG.1 に示す。透磁率の実部に関しては、微粒子合成時の磁界印加時間に依存せず、いずれも増加した。これらは磁界配向方向での反磁界の減少によるものである。また、得られた透磁率の実部の値とコンポジットの充填率を Bruggeman による式²⁾に代入して固有透磁率の値を算出すると、数珠状の場合にはおよそ 33 となり、球形の場合に比べて 3.5 倍程度高くなった。また、透磁率の虚部に関しては、1–3 GHz において強磁性共鳴に由来するピークが観測され、ピーク値は磁界配向させると反磁界の減少により増加した。さらに、ピーク周波数に関しては、数珠状微粒子の数の増加にともない低下する傾向を示した。充填率の増加、鎖状粒子を均一に形成・配向させることにより、更なる透磁率の増加が可能であるものと考えられる。以上の結果から、数珠状 Fe-B アモルファス微粒子は新規 NSS を構成する材料候補の一つとして期待できる。

謝辞

本研究の一部は、JSPS 科研費 JP19K21952 の助成、文科省革新的パワーエレクトロニクス創出基盤技術研究開発事業 JPJ009777、東北大学 CIES、東北大学 CSIS の支援のもとで行われました。

参考文献 1) KM et al., T. Magn. Soc. Jpn, (Special Issues), 5, 1 (2021)., 2) D.A.G. Bruggeman, Annalen der Physik., 416, 636 (1935).

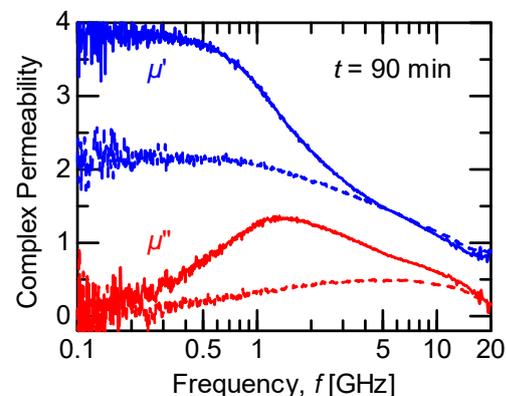


FIG. 1. Frequency dependence of complex permeability for amorphous Fe-B particle composites. Solid lines and dotted lines represent the results of Fe-B chain particles and those of Fe-B spherical particles, respectively.

微結晶化した Fe-Ga-C 膜における磁気特性の膜厚依存性

村松省吾, 宮崎孝道, 遠藤恭 (東北大)

Thickness Dependence of High-frequency Magnetic Properties for Fe-Ga-C films with Fine Crystalline
Shogo Muramatsu, Takamichi Miyazaki, Yasushi Endo (Tohoku Univ.)

はじめに 新規高周波磁気デバイスへの応用を目指して, 巨大な飽和磁歪を有する Fe-Ga 合金薄膜の研究開発が行われている. これまでに, 我々のグループでは, 軽元素を添加した Fe-Ga 多結晶薄膜における構造と磁気特性の軽元素組成による変化について検討してきた. その結果, 軽元素を 10 at.%以上 Fe-Ga 多結晶膜に添加すると, それらの結晶構造に関してはアモルファスもしくは微細化し, また磁気特性に関しては保磁力とダンピング定数が低くなることを報告したり¹⁾. その一方で, 10 at.%以上の軽元素添加により Fe-Ga 多結晶膜における磁気特性の膜厚による変化については十分に検討されていない. 本研究では, 軽元素として C を選択し, 微結晶化する Fe-Ga (Fe-Ga-C) 薄膜における磁気特性の膜厚依存性について検討・議論する.

実験方法 試料作製には DC マグネトロンスパッタリングを用いた. 作製した試料の構成はガラス基板上に製膜した 5–100 nm 厚の $(\text{Fe}_{0.75}\text{Ga}_{0.25})_{84.5}\text{C}_{15.5}$ (Fe-Ga-C) 薄膜である. なお, 試料の組成に関しては, EPMA と VSM 測定より決定した飽和磁化値とから算出した.

作製した試料の構造に関しては, XRD, TEM, AFM を用いて評価した. なお, XRD パターンおよび TEM 観察の結果から, 作製した試料は膜厚に関係なく, いずれも微結晶状態となった. また, それらの磁気特性に関しては, VSM, 高感度薄膜磁歪測定法 (光てこ法), ブロードバンド強磁性共鳴 (B-FMR) 測定法を用いて評価した.

結果および考察 FIG. 1 は Fe-Ga-C 薄膜における容易軸方向の保磁力(H_c), 飽和磁歪(λ_s)と有効面内ダンピング定数(α_{eff})の膜厚依存性である. H_c は膜厚の増加とともに緩やかに増加した. また, これらの値はおおよそ 5–20 Oe 程度となり, Fe-Ga 多結晶膜(50 Oe)²⁾の場合に比べて十分に低くなった. λ_s 値は膜厚の増加とともに 15 から 65 ppm まで増加し, 30 nm 以上の膜厚領域ではおおよそ 55 ppm 程度とほぼ一定となった. 20 nm 以上の膜厚領域における λ_s 値は Fe-Ga 多結晶膜(55 ppm)²⁾とほぼ同程度であった. α_{eff} は膜厚の増加とともに 0.02 から 0.006 へ減少し, 30 nm 以上の膜厚領域ではおおよそ 0.01 で一定となった. この挙動は λ_s の膜厚による変化と類似している. また, いずれの α_{eff} 値も Fe-Ga 多結晶膜(0.04)²⁾と比べて低く, 異方性分散等の磁気的不均一性が抑制されたことによるものと考えられる. これらの結果から, 微結晶化した Fe-Ga-C 多結晶膜では膜厚に関係なく磁気特性を向上させることが可能であることを示唆している.

謝辞 本研究の一部は, 東北大学 CIES, 東北大学 CSIS および ASRC の支援のもとで行われました.

参考文献 1) 遠藤恭, マグネティックス研究会資料, MAG-20-111 (2020)., 2) 川辺泰之ら, T. Magn. Soc. Jpn, (Special Issues), 3, 34-38 (2019).

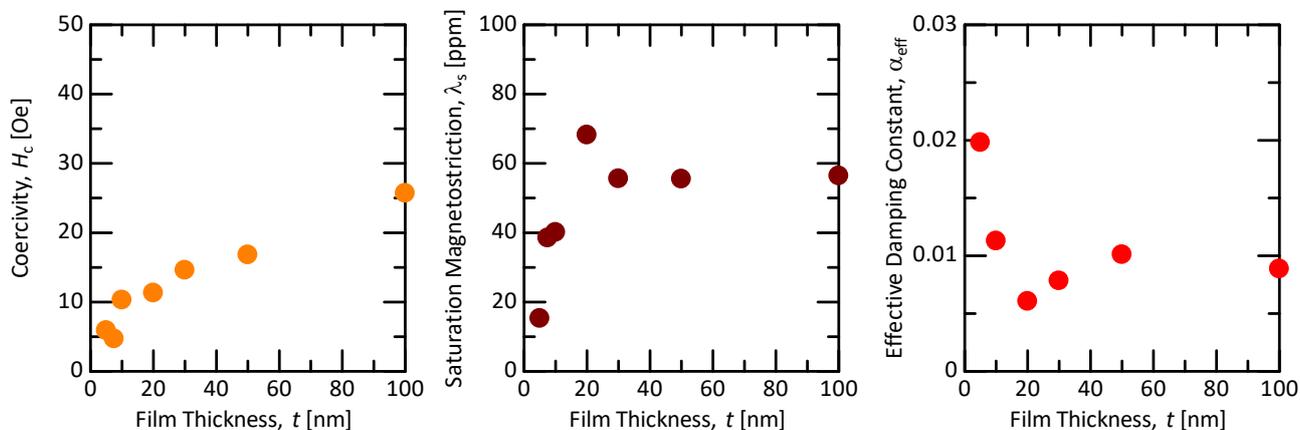


FIG. 1. Change in coercivity (H_c), saturation magnetostriction (λ_s), and effective damping constant (α_{eff}) of Fe-Ga-C film with film thickness.