

強磁性亜鉛フェライトの合成と磁気及び磁気光学特性

安達信泰、中田勇輔、新海圭亮 (名古屋工業大学)

Preparation and magnetic and magneto-optical properties of of Zinc Ferrite

N. Adachi, Y. Nakata, K. Shinkai (Nagoya Institute of Technology)

1.はじめに

可視光領域に高い透過率を示す ZnFe_2O_4 は、反強磁性を示すことが知られているが、作製手法により強磁性を示す報告もあり、磁気光学結晶として期待できる¹⁾²⁾。我々は、有機金属分解法により焼成温度 500°C 、焼成時間 1h で作製した ZnFe_2O_4 薄膜が極低温で大きな磁化を示したことを報告した³⁾。この強磁性は、逆スピネル配列に起因すると考えられる。本研究では、さらに結晶化の際の熱処理を様々な条件で行うことで、 ZnFe_2O_4 薄膜の磁気特性の最適化、磁気光学特性を報告する。

2. 実験方法

ZnFe_2O_4 薄膜は有機金属溶液 (高純度化学) をシリカガラス基板上にスピコーティングして成膜し、熱処理結晶化して作製した。有機金属溶液は、Zn と Fe が 1:2 の組成比となるように混合し、溶液滴下後は 100°C で 30min 乾燥し、有機物を分解させるために 300°C で 30min 仮熱処理を行った。これを約 $0.3\mu\text{m}$ の膜厚が得られるまで繰り返し、その後、熱処理を行い結晶化させた。熱処理は、温度を $400\sim 1000^\circ\text{C}$ 、時間を 1min \sim 12h まで変えて作製した。作製した試料に対し、XRD による結晶評価、SQUID による磁気特性の評価、またファラデー回転測定を低温で行った。

3. 結果と考察

結晶化した薄膜は、 ZnFe_2O_4 単相のスピネル構造を示す多結晶回折ピークのみが観測された。Fig. 1 に各焼成条件で作製した試料の温度 4K での磁化曲線を示した。どの試料においても保磁力は 700 Oe 程度を示し、強磁性は同じ磁性相に由来すると考えられる。10kOe の印加磁界において、 $495^\circ\text{C}_1\text{h}$ では 34.1emu/g 、 $500^\circ\text{C}_2\text{h}$ では 44.5emu/g の磁化を示した。また、 $480^\circ\text{C}_12\text{h}$ では 37.2emu/g の磁化を示したことから、大きな磁化を示す焼成条件は、焼成温度 500°C 付近・焼成時間 2h 程度から焼成温度 480°C 付近・焼成時間 12h 程度の間にあると考えられる。また、温度 $4\sim 300\text{K}$ における磁気ヒステリシス曲線からアロットプロットからキュリー温度を 190K 程度と見積もった。80 K におけるファラデー回転を Fig.2 に示す。磁界に対して負の回転角を示し、膜厚当りに換算すると、 470nm で、 $-1.8\times 10^3 \text{ deg/cm}$ を示し、短波長領域で比較的大きなファラデー効果を示すことが分かった。

謝辞：メスbauer分光測定で、名古屋工業大学の壬生教授、田中准教授にお世話になりました。SQUID 測定で、分子科学研究所の伊木氏、藤原氏らスタッフの皆様にお世話になりました。ここに感謝致します。

References

- 1) K. TANAKA et.al. , J. Phys. Chem Solids Vol 59, No. 9, pp. 1611–1618 (1998)
- 2) N. Wakiya et.al. J. Mag. Mat. 310 (2007) pp.2546-2548
- 3) N.Adachi et.al. 13aC-9 日本磁気学会第42回学術講演会予稿集

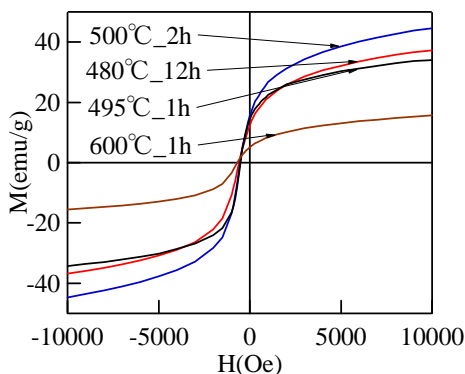


Fig.1 The magnetization curves depending on annealing conditions for ZnFe_2O_4 films.

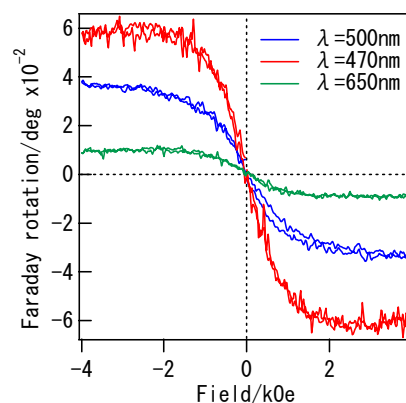


Fig.2. The Faraday Hysteresis curves at 80 K of ZnFe_2O_4

急冷により作製した高飽和磁化 Ca-Zn 系スピネルフェライト

橋本順平、柿崎浩一、神島謙二
(埼玉大学)

High saturation magnetization calcium-zinc spinel ferrite

prepared by rapid cooling

J. Hashimoto, K. Kakizaki, K. Kamishima
(Saitama Univ.)

緒言

スピネルフェライトは、一般に化学式 MeFe_2O_4 ($\text{Me} = \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \dots$) で表される。¹⁾ Mg 以外のアルカリ土類二価イオンは Me サイトに入らないと考えられていた。しかし先行研究²⁾の W 型フェライト組成を参考に $\text{CaZn}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ の組成で焼成を行うと高飽和磁化の Ca 系スピネルと $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、Ca 系酸化物の混相が得られた。但し、このスピネルの単相は得られていない。本研究では Ca-Zn 系高飽和磁化スピネルフェライトの単相を得るための作製条件を検討し、飽和磁化値向上を試みた。

実験方法

作製方法は粉末冶金法であり、2通りの焼成過程で行った。原料粉には CaCO_3 、 ZnO 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を使い、Ca 系副生成物を抑制するため Ca の少ない $\text{Ca}_{0.5}\text{Zn}_{2.5}\text{Fe}_{16-x}\text{O}_{27-\delta}$ 組成となるように秤量し、湿式ボールミルで 24 時間混合後、乾燥させた。混合粉末を 1 t/cm^2 でディスク状に加圧成型し、 $T_s = 1200 \sim 1300^\circ\text{C}$ で 5 時間焼成した。焼成後、空冷 (-200 K/h.) もしくは水冷により試料を得た。³⁾ 試料の結晶構造は粉末 X 線回折法で同定し、磁気特性は超伝導量子干渉型磁束計 (SQUID) を用いて測定した。

実験結果

図 1 に $\text{Ca}_{0.5}\text{Zn}_{2.5}\text{Fe}_{16-x}\text{O}_{27-\delta}$ ($0 \leq x \leq 7$)、 $T_s = 1300^\circ\text{C}$ 、急冷試料の X 線回折図を示す。どの試料もスピネルが主相であった。 $x = 0$ では $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が異相として残存するが、 $1 \leq x \leq 7$ ではスピネルの単相となった。これに対し、空冷 (-200 K/h.) の試料では $0 \leq x \leq 7$ の範囲でスピネルが生成したが、いずれも単相は得られず、異相として $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ca}_3\text{Fe}_{15}\text{O}_{25}$ が生成した。

図 2 に $\text{Ca}_{0.5}\text{Zn}_{2.5}\text{Fe}_{16-x}\text{O}_{27-\delta}$ ($0 \leq x \leq 7$)、 $T_s = 1300^\circ\text{C}$ 、急冷試料の飽和磁化を示す。300 K では $x = 1$ で最大値 93 emu/g であり、1.8 K では $x = 3$ で最大値 146 emu/g であった。一方、空冷 (-200 K/h.) した試料の飽和磁化の最大値は $x = 1$ で、300 K 及び 1.8 K においてそれぞれ 48 emu/g および 87 emu/g であった。また、急冷試料は導電性がありマグネタイト様スピネルであることが考えられるが、低温で通常の Zn 置換マグネタイト (約 140 emu/g)⁴⁾ より高い飽和磁化値であった。この結果より、急冷により二価鉄を含むマグネタイト様スピネルが生成しただけでなく、Ca を添加したことによりイオン分布に変化が生じ、磁化が増加したと考えられる。

参考文献

- 1) S. Blundell, Magnetism in Condensed Matter, 97-98 (Oxford Univ. Press, 2001)
- 2) 関川雄大, 柿崎浩一, 神島謙二; 第 41 回磁気学会学術講演会概要集, 5 (2017)
- 3) E. W. Gorter, Philips Res. Rep. 9, 356-360 (1954)
- 4) J. J. Went, E. W. Gorter, Philips Tech. Rev. 7, 185 (1952)

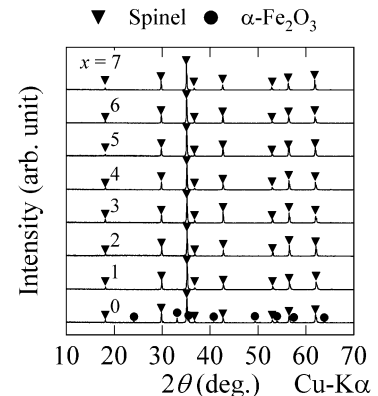


図 1 $\text{Ca}_{0.5}\text{Zn}_{2.5}\text{Fe}_{16-x}\text{O}_{27-\delta}$ ($T_s = 1300^\circ\text{C}$ ・急冷)の X 線回折図

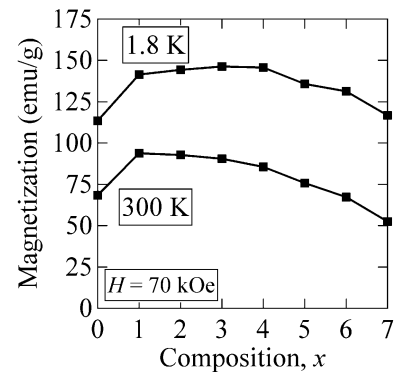


図 2 $\text{Ca}_{0.5}\text{Zn}_{2.5}\text{Fe}_{16-x}\text{O}_{27-\delta}$ ($T_s = 1300^\circ\text{C}$ ・急冷)の飽和磁化

Ca系 γ 型六方晶フェライトの磁気特性に対するNi, Zn置換効果

今井大貴、柿崎浩一、神島謙二
(埼玉大院理工)

NiZn-substitution effect on magnetic properties of Ca-based γ -class hexagonal ferrite

H. Imai, K. Kakizaki, K. Kamishima
(Saitama Univ.)

はじめに

CaやFeは地表付近での存在割合が大きく、資源的に豊富で毒性が低いという利点がある。そこで我々はCa, Feを用いた磁性体であるCa系 γ 型六方晶フェライト $A_4B_{20}O_{33}$ (A, B = Ca, Co, Fe)¹⁾の作製を試みた。Braunらの試料の組成比Ca:Co:Fe = 22:3:75で試料を作製した結果、 γ 型フェライトのほかに副生成物として非磁性物質の $CaFe_2O_4$ が生じ、 γ 型フェライト本来の磁気特性を評価できなかつた。しかし組成をCa:Co:Fe = 4.0:0.7:15.3とすることで γ 型フェライトの単相試料が作製できることを発見した。²⁾ Braunらは二価遷移金属がZnの場合には γ 型フェライトは作製できないとしていたため、¹⁾本研究ではCoをNiへ変更したうえでZn置換を試み、 γ 型フェライトの作製条件ならびに磁気特性への影響について調べた。

実験方法

Ca:Zn:Ni:Fe = 4.0:x:0.7-x:15.3となるように $CaCO_3$, ZnO, NiO, α - Fe_2O_3 を秤量し、遊星ボールミルによる粉碎を行った後、ディスク状に加圧成型し、1225°Cで本焼成した。試料の結晶構造は粉末X線回折法で同定し、磁気特性はVSMとSQUID磁束計を用いて測定した。

実験結果及び考察

図1はZn置換Ni- γ 型フェライト試料のX線回折図を示す。すべての組成において γ 型フェライト単相となった。Braunらは二価遷移金属をZnとした場合、通常 γ 型フェライトは作製できず、 Y_2O_3 等の添加が必要であると指摘した。¹⁾しかし本研究の組成においては、二価遷移金属をZnのみとした試料(x=0.7)についても γ 型フェライトが単相で得られた。

図2は各試料の熱磁気曲線を示す。いずれの試料でもキュリー点の一つであり、試料に含まれる強磁性体は γ 型フェライトのみだった。これはX線回折図の結果と矛盾せず、また得られた磁気特性が γ 型フェライトのみに起因することを示す。Niのみの γ 型フェライトのキュリー点は233°Cであり、Znの置換量が増加するに従いキュリー点は減少した。そしてZnのみの γ 型フェライトではキュリー点は103°Cとなった。キュリー点の減少は磁性イオンであるNiを非磁性イオンであるZnに置換したことで、酸素を介した磁性イオン間の超交換相互作用が弱くなったことに起因すると考えられる。

参考文献

- 1) P. B. Braun and W. Kwestroo, Philips Res. Repts., 15, 394 (1960)
- 2) 今井大貴、柿崎浩一、神島謙二; 第9回CSJ化学フェスタ予稿集, P9-115 (2019)

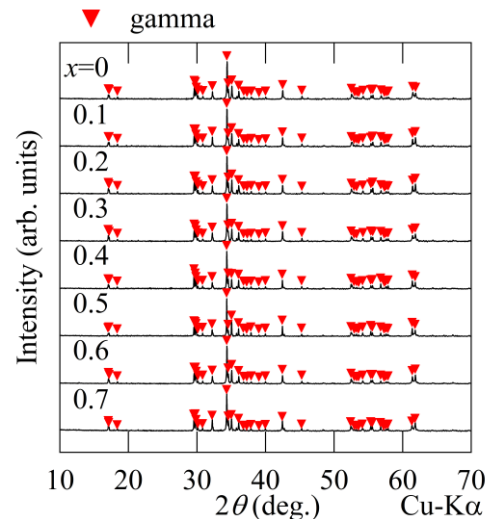


図1 組成Ca:Zn:Ni:Fe = 4.0:x:0.7-x:15.3、 $T_s=1225^\circ\text{C}$ の試料のX線回折図

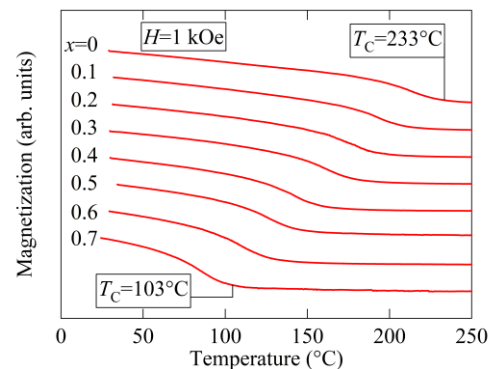


図2 組成Ca:Zn:Ni:Fe = 4.0:x:0.7-x:15.3、 $T_s=1225^\circ\text{C}$ の試料の熱磁気曲線

LiTi 置換 18H 型六方晶フェライトの作製

高橋久由、柿崎浩一、神島謙二
(埼玉大学 大学院 理工学研究科)

Synthesis of LiTi substituted 18H-type hexaferrite

H. Takahashi, K. Kakizaki, K. Kamishima

(Graduate School of Science and Engineering, Saitama University)

緒言

18H 型六方晶フェライトは、S ブロックと T ブロックからなる Y 型六方晶フェライトの T ブロックに六方晶チタン酸バリウム 3 化学式分の層が挟まった積層構造である。本研究室の先行研究において 18H 型の組成を $\text{Ba}_5\text{Me}_{2-x}\text{Ti}_{3-x}\text{Fe}_{12+2x}\text{O}_{31}$ としたとき、 $x = 0.5$ で最適組成となることがわかっている。¹⁾ 本研究では二価金属を $\text{Li}^{2/3}\text{Ti}^{4+}_{1/3}$ で置換した 18H 型フェライトを作製した。

実験方法

作製方法は 2 つあり、1 つ目の作製方法は乾式焼成法である。原料粉として BaCO_3 、 Li_2CO_3 、 TiO_2 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を用いて $\text{Ba}_5(\text{Li}_{2/3}\text{Ti}_{1/3})_{2-x}\text{Ti}_{3-x}\text{Fe}_{12+2x}\text{O}_{31}$ ($x = 0.125 \sim 1.250$) の化学量論組成になるように秤量し、乳鉢で乾式混合を行った。得られた試料を加圧成型し、 1100°C で 5 時間本焼成した。2 つ目の作製方法はエタノール焼成法であり、エタノールを分散媒とした湿式混合を行った。これらの作製方法により得られた試料について粉末 X 線回折法により試料の結晶構造を解析し、振動試料型磁力計 (VSM) を用いて磁気特性を測定した。

結果と考察

図 1 に乾式焼成法で作製した $\text{Ba}_5(\text{Li}_{2/3}\text{Ti}_{1/3})_{2-x}\text{Ti}_{3-x}\text{Fe}_{12+2x}\text{O}_{31}$ 試料の X 線回折図を示す。 $0.125 \leq x \leq 1.25$ の範囲で 18H 型が生成した。しかし、いずれも単相は得られず、異相が残った。最も単相に近いのは $x = 0.5$ の試料であり、これが最適な組成であると考えられる。

図 2 に $x = 0.5$ の組成で乾式焼成法とエタノール焼成法により作製した試料 ($\text{Ba}_5(\text{Li}_{2/3}\text{Ti}_{1/3})_{1.5}\text{Ti}_{2.5}\text{Fe}_{13}\text{O}_{31}$) の X 線回折図を示す。エタノール焼成法で作製した試料は単相であった。このことから、Li を用いた 18H 型の作製には、エタノール焼成法が適していると考えられる。

図 3 に乾式焼成法とエタノール焼成法により作製した $x = 0.5$ の試料 ($\text{Ba}_5(\text{Li}_{2/3}\text{Ti}_{1/3})_{1.5}\text{Ti}_{2.5}\text{Fe}_{13}\text{O}_{31}$) の熱磁気曲線を示す。乾式焼成法ではキュリー点が 2 ヶ所存在した。低温側が 18H 型で、高温側が LiTi 置換系の M 型フェライトに由来するものだと考えられる。エタノール焼成法では、M 型フェライトのキュリー点は消失し、磁気的にも単相になった。

乾式混合ではなくエタノール湿式混合を行うことで局所的な組成ずれによる副生成物の生成を抑制できたと考えられ、エタノール焼成法により単相の LiTi 置換 18H 型六方晶フェライトが得られた。

参考文献

- 1) K. Watanabe, T. Fujihara, K. Watanabe, K. Kakizaki, K. Kamishima : J. Phys. Soc. Jpn. 89, 014704, pp. 1-5 (2020).

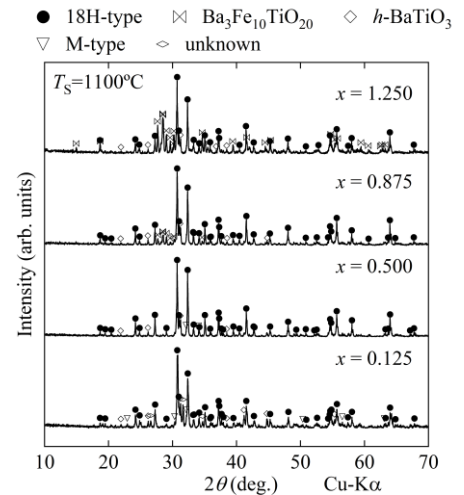


図 1 $\text{Ba}_5(\text{Li}_{2/3}\text{Ti}_{1/3})_{2-x}\text{Ti}_{3-x}\text{Fe}_{12+2x}\text{O}_{31}$ の X 線回折図

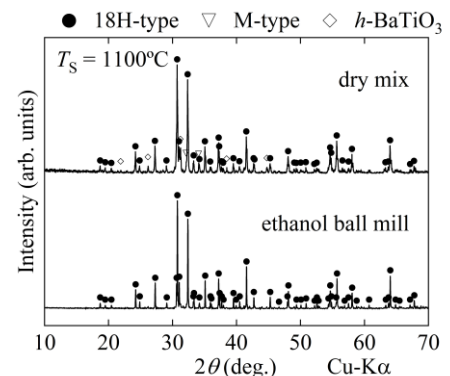


図 2 $\text{Ba}_5(\text{Li}_{2/3}\text{Ti}_{1/3})_{1.5}\text{Ti}_{2.5}\text{Fe}_{13}\text{O}_{31}$ の X 線回折図

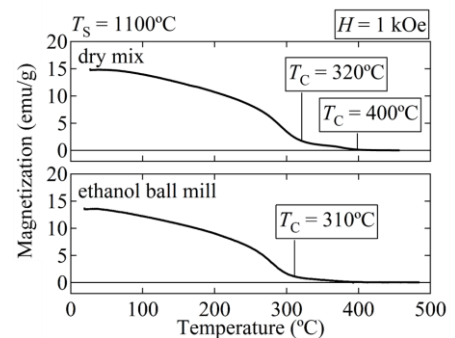


図 3 $\text{Ba}_5(\text{Li}_{2/3}\text{Ti}_{1/3})_{1.5}\text{Ti}_{2.5}\text{Fe}_{13}\text{O}_{31}$ の熱磁気曲線

Sr 置換 18H 型六方晶フェライトの作製

神治樹、柿崎浩一、神島謙二
(埼玉大学 大学院 理工学研究科)

Synthesis of Sr substituted 18H-type hexaferrite

H. Kan, K. Kakizaki, K. Kamishima

(Graduate School of Science and Engineering, Saitama University)

緒言

六方晶フェライトは M 型や Y 型などがあり、これらは S ブロック ($(2\text{MeFe}_2\text{O}_4)^{0\pm}, (2\text{Fe}_3\text{O}_4)^{2+}$)、R ブロック ($(\text{BaFe}_6\text{O}_{11})^{2-}$)、T ブロック ($(\text{Ba}_2\text{Fe}_8\text{O}_{14})^{0\pm}$) を組み合わせた積層構造である (Me は二価遷移金属イオン)。先行研究において、S ブロックと T ブロックで構成される Y 型の T ブロック間に六方晶 BaTiO_3 (*h*-BTO) 化学式から成る層が挟まってできた構造である 18H 型六方晶フェライトを見出した¹⁾。18H 型の最適組成は $\text{Ba}_5\text{Me}_{1.5}\text{Ti}_{2.5}\text{Fe}_{13}\text{O}_{31}$ であることが分かっている。本研究では、18H 型六方晶フェライトに含まれるアルカリ土類金属の Ba を Sr に換えて作製条件の探索を試みた。

実験方法

原料粉 SrCO_3 , BaCO_3 , ZnO , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, TiO_2 を化学量論組成 $(\text{Sr}_x\text{Ba}_{5-x})\text{Zn}_{1.5}\text{Ti}_{2.5}\text{Fe}_{13}\text{O}_{31}$ となるように秤量した。これらを湿式ボールミルで 24 時間混合し、乾燥させた。混合粉末を 1 t/cm^2 のディスク状に加圧成型し、 1250°C で 5 時間本焼成した。試料の結晶構造は粉末 X 線回折法で同定し、磁気特性は振動試料型磁力計 (VSM) を用いて測定した。

結果と考察

図 1 に 1250°C で焼成した $(\text{Sr}_x\text{Ba}_{5-x})\text{Zn}_{1.5}\text{Ti}_{2.5}\text{Fe}_{13}\text{O}_{31}$ ($0.00 \leq x \leq 0.80$) の X 線回折図を示す。全ての試料で 18H 型が生成したものの、 $x \geq 0.20$ の試料では異相である立方晶 SrTiO_3 (*c*-STO) 相のピークが観測された。

図 2 に 1250°C で焼成した $(\text{Sr}_x\text{Ba}_{5-x})\text{Zn}_{1.5}\text{Ti}_{2.5}\text{Fe}_{13}\text{O}_{31}$ ($x=0.00\sim 0.15$) の熱磁気曲線を示す。単相が得られた試料ではキュリー温度が 100°C 付近であり、Sr 置換により 18H 型六方晶フェライトのキュリー点は、ほぼ変化しなかった。

Sr 系 18H 型六方晶フェライトの生成限界が低いのは、STO の晶系によるものと考えられる。18H 型は六方晶 *h*-BTO 層が挟まってできた構造である一方、六方晶 *h*-STO は存在しない。これにより 18H 型六方晶構造に固溶し難く比較的生成しやすい立方晶 *c*-STO が副生成物として生じたと考えられる。

以上より、Sr 置換 18H 型六方晶フェライト $(\text{Sr}_x\text{Ba}_{5-x})\text{Zn}_{1.5}\text{Ti}_{2.5}\text{Fe}_{13}\text{O}_{31}$ の単相作製限界は $x \leq 0.15$ であることが分かった。

参考文献

- 1) K. Watanabe, T. Fujihara, K. Watanabe, K. Kakizaki, K. Kamishima: J. Phys. Soc. Jpn. 89, 014704, 1 (2020).

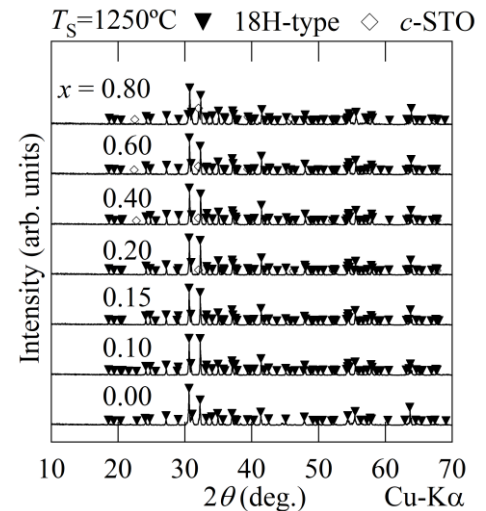


図 1 $(\text{Sr}_x\text{Ba}_{5-x})\text{Zn}_{1.5}\text{Ti}_{2.5}\text{Fe}_{13}\text{O}_{31}$ の X 線回折図

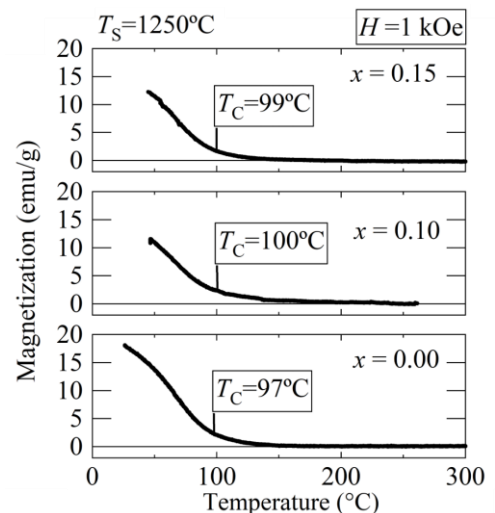


図 2 $(\text{Sr}_x\text{Ba}_{5-x})\text{Zn}_{1.5}\text{Ti}_{2.5}\text{Fe}_{13}\text{O}_{31}$ の熱磁気曲線

六方晶フェライト $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$ の磁気相図

丸山健一(院生)¹, 田中誠也(院生)¹, 内海重宜¹, 鬼柳亮嗣², 中尾朗子³, 森山健太郎³, 石川喜久³

(¹ 公立諏訪東京理科大学大学院, ² 日本原子力研究開発機構, ³ 総合科学研究機構)

Magnetic phase diagram of hexagonal ferrite $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$

K. Maruyama¹, S. Tanaka¹, S. Utsumi¹, R. Kiyonagi², A. Nakao³, K. Moriyama³, Y. Ishikawa³

(¹Suwa Univ. of Sci, ²Japan Atomic Energy Agency, ³CROSS)

はじめに

六方晶フェライト $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ に非磁性イオン Sc^{3+} を添加した $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$ では、磁気モーメントが角度配列したヘリカル磁性が発現する。六方晶フェライトで発現するヘリカル磁性は強誘電性も示すマルチフェロイクスとしても注目されている。我々は、様々な Sc 濃度 x を持つ $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$ の良質な単結晶の育成に成功している^[1]。本研究では、育成した $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$ 単結晶試料について中性子回折および磁化測定を行い、 T - x 磁気相図を作成したので報告する。

実験方法

$\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$ 単結晶試料はフラックス法により育成した。J-PARC の物質・生命科学実験施設 (MLF) BL18 に設置された、中性子単結晶回折装置 SENJU を用いて、TOF-Laue 中性子回折測定を様々な温度で行った^[2]。温度変化の速度は 0.5 K/min とした。入射中性子波長は 0.4-8.8Å である。また、試料振動型磁力計 (VSM) を用いて磁化の温度変化を測定した。外部磁場は 5 kOe とし、 c 軸方向に印加した。

実験結果

(00 l) 中性子回折パターンの温度依存の一例として、 $x=0.128$ 結晶の結果を Fig.1 に示す。(00 2($n+\delta$)) で指数付けされる磁気衛星反射が 212 K 以下で観測され、ヘリカル磁性とフェリ磁性の磁気相転移温度が 212 K であることが分かった。ここで δ は磁気衛星反射の非整合性を示す。 $x=0.153$ 結晶では全測定温度範囲 (<296 K) で磁気衛星反射が観測された。これら中性子回折と磁化の温度変化の結果に基づいて作成した $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$ の磁気相図を Fig.2 に示す。ヘリカル磁性は Sc 濃度 $x > 0.06$ の領域で観測され、高 Sc 濃度領域ではヘリカル磁性と反強磁性が共存した範囲があり、さらに高 Sc 濃度範囲では反強磁性相のみ観測された。

謝辞

中性子回折実験は、J-PAR・MLF のユーザープログラム (課題番号 2018B0073, 2019A0211, 2019B0098, 2020A0034) の下で行われた。

参考文献

[1] S. Utsumi *et al.*, *ACS Omega* in print.

[2] T. Ohhara *et al.*, *J. Appl. Crystallogr.* **2016**, 49, 120–127.

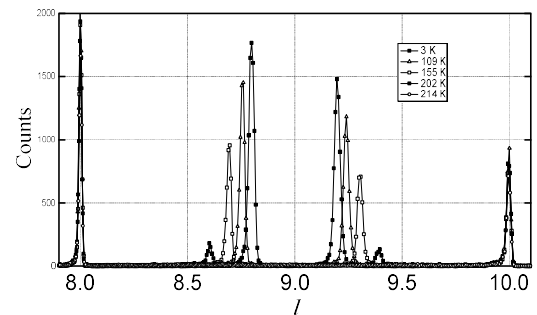


Fig. 1 Temperature dependence of (00 l) neutron diffraction pattern for the $x=0.128$ crystal.

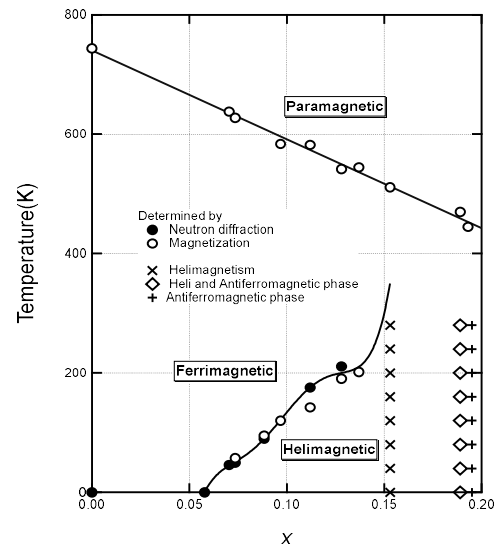


Fig. 2 Magnetic phase diagram of $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$ in the T - x plane.

磁気表面プラズモン効果用 Mn-Zn-Fe-O 薄膜の熱処理過程の解析

黒岩海斗, 芦澤好人, 中川活二
(日本大学)

Analyses of annealing process of Mn-Zn-Fe-O thin films for magneto-plasmonic effect

Kaito Kuroiwa, Yoshito Ashizawa, and Katsuji Nakagawa
(Nihon Univ.)

はじめに

表面プラズモンの励起状態が外部磁界によって変化する磁気表面プラズモン効果¹⁾が確認されている。誘電性磁性体を用いる検討として、これまで酸化物磁性体であるフェライト $M\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Zn}$) 薄膜を用いた $\text{Au}/M\text{Fe}_2\text{O}_4$ 二層薄膜構造で磁気表面プラズモン効果が報告されている²⁾。弱磁界における大きな磁気表面プラズモン効果を実現するため、軟磁気特性に優れた酸化物強磁性体である Mn-Zn フェライト薄膜に着目した。良質な薄膜を作製する手法として Mn-Zn-Fe-O スパッタ薄膜に焼成を行ったが、その時の熱処理過程の各条件のわずかな変化により大きく異なる結晶配向の薄膜が作製された。そこで本研究では、より良質な薄膜作製のため熱処理過程の各条件で作製された薄膜の評価を行い、膜中の結晶状態遷移の解析を目的とする。

実験方法

試料は、RF マグネトロンスパッタリング法により SiO_2 基板上に成膜後に高真空赤外線ランプ加熱装置を用いて熱処理を施した。ターゲットには、 $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ を用いた。Mn-Zn-Fe-O 薄膜は、一旦チャンバを 2.6×10^{-3} Pa 以下まで排気後、スパッタ時 Ar ガス圧 0.4 Pa、投入電力 100 W の条件で、膜厚 50 nm 程度を成膜した。

熱処理過程を Fig. 1 に示す。大気中において 300°C で焼成後、一旦真空中に引いた後、窒素を流入してから窒素中において 1100°C で焼成を行った。 1100°C 時の焼成時間 20 min 及び昇温時間 30 s を固定し、大気中焼成時間、真空引き時間、窒素流入時間を変化させた。作製された薄膜の結晶構造は X 線回折 (X-Ray Diffraction : XRD) 法を用いて評価し、磁気特性は振動試料型磁力計 (VSM) を用いて行った。

実験結果

窒素流入時間 t_N を 2 min および 10 min として焼成した薄膜の XRD プロファイルを図 2 に示す。 $t_N = 2$ min では Mn-Zn フェライト結晶粒の (3 1 1), (4 0 0), (3 3 3) 面からの回折線が観測された。一方、 $t_N = 10$ min では Mn-Zn フェライトの (4 0 0) 面に起因すると考えられる強い回折線が観測された。一方、Mn-Zn フェライト結晶では観測されない 41° 付近にも回折線が観測されている。そこで配向の変化や他の生成物を解析するために、各熱処理過程 (Fig. 1 中の 1~5) における構造解析を行った。Fig. 3 には $t_N = 2$ min において熱処理過程の各条件における XRD プロファイルを示す。 300°C の熱処理過程 1~3 では回折線が観測されなかったが、 1100°C の熱処理過程 4, 5 において Mn-Zn フェライト相からの回折線が観測された。以上より、形成する相や配向面が、結晶化温度以下での焼成条件により制御可能なことが示唆された。

参考文献

- 1) J. B. González-Díaz et al., *Phys. Rev. B*, **76**, 153402 (2007).
- 2) K. Narushima et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **55**, 07MC05 (2016).

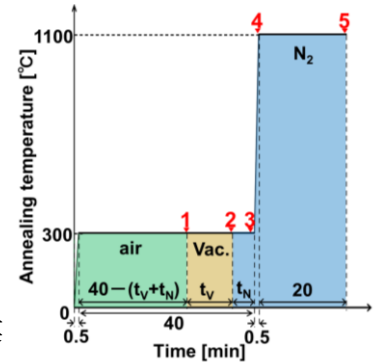


Fig. 1 Annealing process

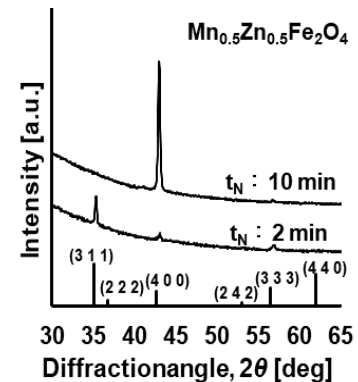


Fig. 2 XRD profiles for Mn-Zn-Fe-O thin films with different annealing time t_N , in N_2 atmosphere at 300°C .

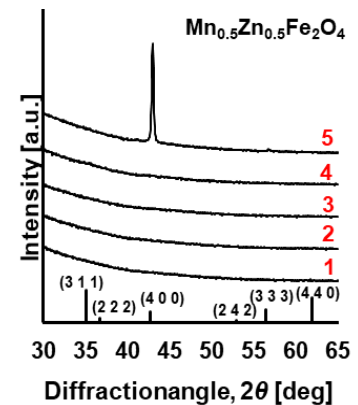


Fig. 3 XRD profiles for Mn-Zn-Fe-O thin films annealed at various conditions of the annealing process.

Fe-Si-Al ナノ結晶軟磁性合金の磁気特性

神山 望、松岡 孝、尾藤 輝夫*
(日本ケミコン株式会社、*秋田県立大学)

Soft Magnetic Properties of Fe-Si-Al Nano-crystalline Alloys
Nozomu Kamiyama, Takashi Matsuoka, Teruo Bitoh*
(Nippon Chemi-Con Corp., *Akita Prefect. Univ.)

緒言

Fe-Si-B-Nb-Cu 合金において、結晶粒径の微細化によって軟磁気特性が飛躍的に改善することが発見され既に実用化が広く進んでいる¹⁾。結晶粒径が微細化すると各結晶粒の結晶磁気異方性が平均化され全体として低減することから軟磁気特性が改善する。微細結晶は Si が固溶した α -Fe 相であり、その結晶磁気異方性はゼロではない²⁾。Fe-Si に Al を加えた合金は古くから研究され、組成と結晶磁気異方性定数 K_1 の関係が調べられており $K_1=0$ の組成が報告されている³⁾。筆者らは結晶磁気異方性を低減する目的で、Fe-Si の一部を Al で置換した組成で、液体急冷法によるアモルファス箔体から微結晶軟磁性材を試作した。結果、 $\text{Fe}_{67.5}\text{Si}_{15.5}\text{Al}_6\text{Nb}_3\text{B}_7\text{Cu}_1$ の組成の時に高い透磁率を示し、その時の結晶磁気異方性定数 K_1 がゼロに近いと考えられることを報告した⁴⁾。その後、上記組成を基に Fe と Si の組成比を変えた Fe-Si-Al ナノ結晶軟磁性材を試作り、熱処理時の保持温度と磁気特性の関係を評価したので報告する。

実験方法

原料を $\text{Fe}_{83-x}\text{Si}_x\text{Al}_6\text{Nb}_3\text{B}_7\text{Cu}_1$ ($x=15.5\sim 18.5$) の組成で秤量し、Ar 雰囲気中で溶解し母合金を作製した。これを液体急冷法により板厚 7~10 μm のアモルファス合金箔にし、巻回してトロイダル状の閉磁路コアに加工後、窒素雰囲気中で保持温度 520~590 $^{\circ}\text{C}$ の条件で熱処理して結晶化させた。磁気特性は、トロイダルコアを樹脂ケースに収納後、銅線を巻いて測定した。熱処理後の結晶相の構造は、XRD で確認した。磁歪は、トロイダルコアと同条件で熱処理した短冊状リボンを用いたひずみゲージ法で評価した。

結果

それぞれ $x=15.5 : 570^{\circ}\text{C}$ 、 $x=16.5 : 560^{\circ}\text{C}$ 、 $x=17.5 : 540^{\circ}\text{C}$ 、 $x=18.5 : 530^{\circ}\text{C}$ で透磁率が最大となり、Si 濃度が高いと透磁率が最大となる保持温度は低くなった (Fig.1)。 $x=16.5$ の磁歪は、550 $^{\circ}\text{C}$ 、560 $^{\circ}\text{C}$ = +1ppm、570 $^{\circ}\text{C}$ 、580 $^{\circ}\text{C}$ = -1 ppm であり、560~570 $^{\circ}\text{C}$ の間で正負が反転した。結晶化度は、550 $^{\circ}\text{C} : 67.7\% \rightarrow 580^{\circ}\text{C} : 74.2\%$ と保持温度が高いほど大きいことから、結晶相の体積変化が磁歪変化の原因と考えられる。 $x=16.5$ では、結晶相の格子定数は、550 $^{\circ}\text{C} : 0.2845\text{nm} \rightarrow 580^{\circ}\text{C} : 0.2843\text{nm}$ と保持温度が高いほど小さいことから、結晶相の Fe:Si:Al の比は保持温度により異なると考えられる。周囲温度によるインダクタンスの変化も保持温度で異なっており、結晶相の結晶磁気異方性定数 K_1 が異なる、すなわち結晶相の組成が異なると考えられる。以上より、Fe-Si-Al ナノ結晶軟磁性合金の磁気特性は、その構造によって異なり、磁気特性が最大となった保持温度では結晶磁気異方性定数 K_1 および磁歪が共にゼロ近傍となる構造であると推測される。また、母合金の Si 濃度が異なると同保持温度でも構造が異なるために、透磁率が最大となる保持温度が Si 濃度で異なると考えられる。

参考文献

- 1) G. Herzer, IEEE Trans. Magn., 25, 3327-3329 (1989)
- 2) S. Arajs, H. Chessin, D. S. Miller, J. App. Phys. 32, 857-859 (1961)
- 3) Zaimovsky, A. S., Selissky, I. P. J. Phys. (USSR) 4, 563-565 (1941)
- 4) 日本金属学会 2020 年秋季 第 167 回講演大会

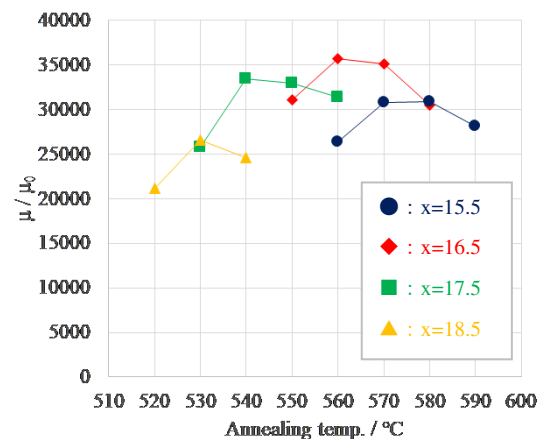


Fig.1 Annealing temperature dependence of permeability (100kHz) of $\text{Fe}_{83-x}\text{Si}_x\text{Al}_6\text{Nb}_3\text{B}_7\text{Cu}_1$

bcc 構造を持つ Fe-Co 合金単結晶膜の 磁歪特性に及ぼす熱処理の影響

秋田谷耀¹・芹澤伽那^{1,2}・大竹充¹・川井哲郎¹・二本正昭¹・桐野文良³・稲葉信幸⁴
(¹横浜国大, ²中央大, ³東京藝大, ⁴山形大)

Influence of Heat Treatment on the Magnetostrictive Property of Fe-Co Alloy Single-Crystal Films with bcc Structure

Teru Akitaya¹, Kana Serizawa^{1,2}, Mitsuru Ohtake¹, Tetsuroh Kawai¹, Masaaki Futamoto¹, Fumiyoshi Kirino³, Nobuyuki Inaba⁴
(¹Yokohama Nat. Univ., ²Chuo Univ., ³Tokyo Univ. Arts, ⁴Yamagata Univ.)

はじめに 大きな磁歪を示す軟磁性材料は、振動エネルギー・ハーベスタや力センサなどへの応用に向けて研究されている。逆磁歪効果による磁化回転には、磁歪定数 (λ) が大きいだけでなく、磁気異方性エネルギーも小さいことが必要である。また、コイル等で磁化回転を高感度に検出するためには、飽和磁束密度 (B_s) が高いことが望ましい。これらの要求を満たす材料として、近年、Co リッチ組成の Fe-Co 合金が注目されている¹⁻³。Fe-Co 合金は、35 at. % Co 付近で B_s が最大であり、40 at. % Co 付近で結晶磁気異方性エネルギーはほぼゼロとなる。そのため、Fe リッチ組成の Fe-Co 合金において大きな磁歪が得られれば、応用デバイスの特性向上が見込まれる。最近、我々は、VN(001)下地層上に 600 °C の高い成長温度で Fe₅₀Co₅₀(001)単結晶膜を形成し、 $\lambda_{100} = +300 \times 10^{-6}$ の飽和磁歪定数が得られることを報告した⁴。組成や熱処理法によっても、磁気異方性や磁歪が変化することが考えられる。本研究では、Co 組成を $x = 0 \sim 50$ at. % で変化させて Fe_{100-x}Co_x(001)単結晶膜を形成し、高温成長後の冷却速度を -600 °C/1.5~72 h ($\simeq -400 \sim -8.3$ °C/h) で変化させた。そして、組成および冷却速度が構造、磁気異方性、磁歪に及ぼす影響を系統的に調べた。

実験方法 膜形成には、超高真空高周波マグネトロン・スパッタリング装置を用いた。MgO(001)単結晶基板の上に 600 °C の基板温度で 10 nm 厚の VN 下地層および 100 nm 厚の Fe_{100-x}Co_x膜を形成した。その後、製膜装置内で、速度を制御して室温まで冷却させた。構造解析には RHEED および XRD、表面起伏観察には AFM、磁化曲線測定には VSM を用いた。磁歪特性は、片持ち梁状の試料の面内方向に回転磁界を印加し、そり量をレーザー変位計で測定することにより評価した。

実験結果 Fig. 1 に高温成長後に異なる速度で冷却した Fe_{100-x}Co_x膜の λ_{100} を示す。いずれの冷却速度に対しても、Co 組成の増加に伴い、 λ_{100} は増大しており、例えば、 -600 °C/1.5 h で冷却した Fe, Fe₇₀Co₃₀, Fe₅₀Co₅₀膜の λ_{100} は、それぞれ、 $+20 \times 10^{-6}$, $+210 \times 10^{-6}$, $+300 \times 10^{-6}$ であった。また、Fe および Fe₇₀Co₃₀膜では、冷却速度を低下させても、 λ_{100} に大きな変化は見られなかったが、Fe₅₀Co₅₀膜では、冷却速度の低下に伴い λ_{100} が増加し、 -600 °C/72 h まで減速させると λ_{100} は $+360 \times 10^{-6}$ にまで向上した。当日は、組成と冷却速度の変化に伴う構造の変化と、磁気異方性と磁歪特性との対応関係についても議論する。

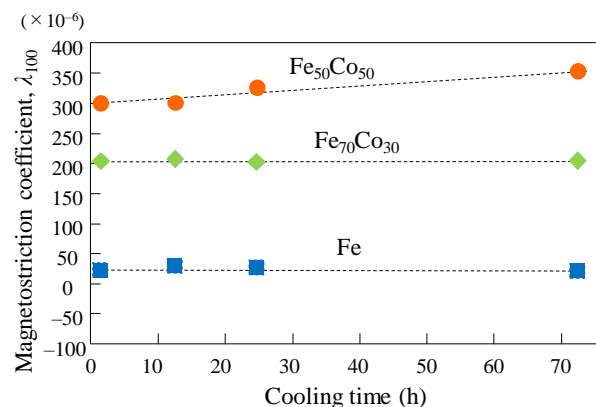


Fig. 1 Cooling time dependences of λ_{100} estimated for Fe_{100-x}Co_x films with different compositions.

1) D. Hunter *et al.*: *Nat. Commun.*, **2**, 518 (2011).

2) T. Yamazaki, T. Yamamoto, Y. Furuya, and W. Nakao: *Mech. Eng. J.*, **5**, 17-00569 (2018).

3) F. Narita: *Adv. Eng. Mater.*, **19**, 1600586 (2017).

4) 大竹充, 芹澤伽那, 川井哲郎, 二本正昭, 桐野文良, 稲葉信幸: 第43回日本磁気学会学術講演会概要集, p. 165 (2019).

磁気異方性を有する新規圧粉材料の磁気特性

末綱 倫浩、木内 宏彰、眞田 直幸
((株) 東芝 研究開発センター)

Magnetic properties of novel soft magnetic composite with magnetic anisotropy

T. Suetsuna, H. Kinouchi, and N. Sanada

(Corporate Research & Development Center, Toshiba Corporation)

はじめに

軟磁性材料は、モータ・発電機・変圧器や、電源用インダクタ・トランス等に幅広く適用されており、システムの小型化・高効率化のために軟磁性材料が果たす役割は非常に大きい。この時、軟磁性材料には、高飽和磁化、高透磁率、低鉄損等の特性が求められるが、高飽和磁化の磁性金属粒子を高密度に充填した圧粉材料はそれらの特性を満たす可能性のある有力な材料候補として注目されている。しかしながら、一般に、圧粉材料は鉄損が大きく、その低減が重要な課題となっている。我々は、鉄損を低減するために、磁気異方性を有する新規圧粉材料を開発した。本圧粉材料は扁平磁性金属粒子とバインダで構成されるが、扁平磁性金属粒子の組成を非晶質組成にし、扁平面内で磁気異方性を発現させる事によって、極めて低い鉄損を実現した。本研究では、その磁気特性について調査した。なお、圧粉材料は一般に磁束を三次元で制御する事が可能であるが、開発した圧粉材料は、含有する扁平磁性金属粒子の形状磁気異方性（扁平形状に起因）と、扁平面内に付与された磁気異方性から、更に優れた磁束の制御性を期待できるため、大きなポテンシャルを有する材料である。

実験方法および結果

まず、FeCoBSi 組成の非晶質薄帯を合成し、熱処理後に粉砕を行う事によって扁平磁性金属粒子を合成した。次に、合成した扁平磁性金属粒子をバインダと混合し、磁場中成型を行った後ホットプレス成型を行い、圧粉材料を合成した。その後、圧粉材料に磁場中熱処理を施す事によって、磁気異方性を有する圧粉材料を合成した。Fig. 1 に、磁場中熱処理前後での圧粉材料の保磁力変化を示す。Fig. 1 から、磁場中熱処理によって磁気異方性が付与され（容易軸方向と困難軸方向とで大きな保磁力差が生じた）、これに伴い、保磁力を大幅に低減できる事が分かった。Fig. 2 に、本研究で合成した圧粉材料（磁場中熱処理後）の容易軸方向の推定鉄損（1T・100Hz～1kHz 条件下）を示す。Fig. 2 から、本研究で合成した圧粉材料は、Fig. 1 の磁場中熱処理後の低保磁力特性を反映し、汎用圧粉材料や電磁鋼板と比べて、極めて低い鉄損を実現できる事が分かった。

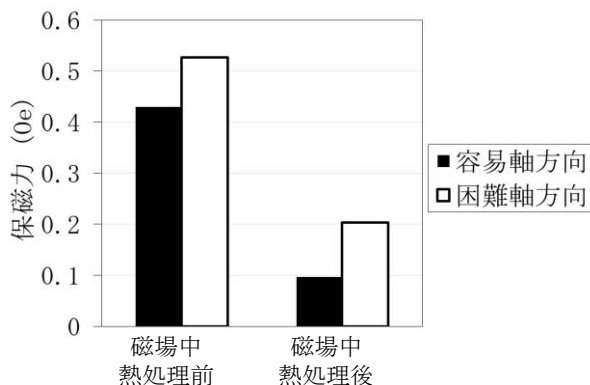


Fig. 1 磁場中熱処理前後での圧粉材料の保磁力変化

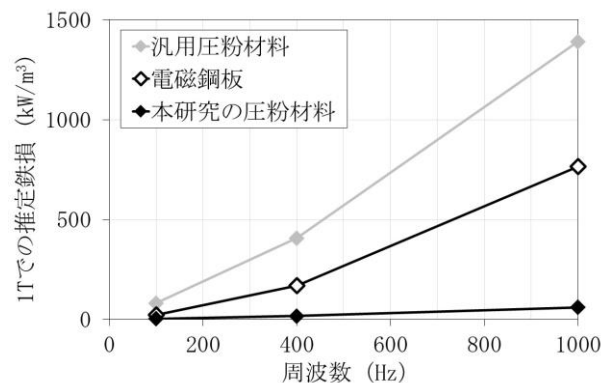


Fig. 2 本研究で合成した圧粉材料の容易軸方向の推定鉄損 (1T・100Hz～1kHz 条件下)

参考文献

- 1) T. Suetsuna, H. Kinouchi, T. Kawamoto, and N. Sanada, *J. Magn. Mater.* **473** (2019) 416-421.

Fe-Co 基合金を搭載した振動発電デバイスの 発電特性におよぼすバイアス磁場の影響

藤枝 俊*、井上森平*、岡田 拓*、長内史也**、栢 修一郎**、石山和志**、
清野智史*、中川 貴*、山本孝夫*
(*阪大 工学研究科、**東北大 通研)

Influence of bias magnetic fields on performance of vibration power generator using Fe-Co based alloy
S. Fujieda*, S. Inoue*, T. Okada*, F. Osanai**, S. Hashi**, K. Ishiyama**,
S. Seino*, T. Nakagawa*, T. A. Yamamoto*
(*Graduate School of Engineering Osaka University, **RIEC Tohoku University)

背景

IoT 機器を駆動させるためのメンテナンスフリー小型電源として、応力印加により磁性体の磁気特性が変化する磁歪の逆効果（逆磁歪効果）を利用して身の回りの振動から発電する振動発電エネルギーハーベスティングが注目を集めている¹⁾。最新のユニモルフ U 字型振動発電デバイスでは、U 字型フレームに磁性体を貼り付けた状態でコイルを巻き付け、永久磁石でバイアス磁場を印加する (Fig. 1 参照)²⁾。自由端を振動させると磁性体に引張りおよび圧縮応力が加わり、逆磁歪効果によりコイルを貫く磁束が変化するため電磁誘導により誘導起電力が生じる。優れた発電特性が得られる Fe-Ga 合金単結晶は振動発電用の逆磁歪材料としての応用が期待されるが^{3,4)}、実用的観点からは様々な材料の開発が望まれる。本研究では Fe-Ga 合金と比べて磁歪定数は小さいが飽和磁化が大きい Fe-Co 基合金に着目し、その振動発電特性におよぼすバイアス磁場の影響を評価した。

実験方法

多結晶の Fe-49 wt%Co-2 wt% V 合金の板状試料を U 字型フレームに貼り付けた後、巻き数 3638 ターンの空芯コイルを取り付けた。バイアス磁場を変化させるため、サイズが同じで表面磁束密度が異なる永久磁石を用いた。

実験結果

表面磁束密度 290 mT の永久磁石を用いた振動発電試験の結果を Fig. 2 に示す。この試験では、U 字型フレームの開口部が縮まるように自由端を 1 mm 変位させた反動でデバイスを自由減衰振動させた。開回路電圧は最初の振動で約 3 V の最大値を示した後、振動の減衰に伴い減少する。Faraday の法則に基づくと、この電圧は逆磁歪効果によりコイル内に約 0.19 T の磁束密度変化 (ΔB) が生じたことを意味する。異なる表面磁束密度の永久磁石を用いて同様の振動発電試験を行って評価した ΔB を Fig. 3 に示す。表面磁束密度の増大に伴い、 ΔB は大きくなること明らかになった。従って、Fe-Co 基合金を搭載した振動発電デバイスの発電特性の向上には、バイアス磁場の調整が効果的である。

参考文献

- 1) T. Ueno and S. Yamada, IEEE Trans. Magn., **47** (2011) 2407.
- 2) 上野, 日本 AEM 学会誌, **26** (2018) 185.
- 3) S. Fujieda et al., IEEE Trans. Magn., **50** (2014) 2505204.
- 4) 藤枝 他, 日本金属学会会報, **59** (2020) 10.

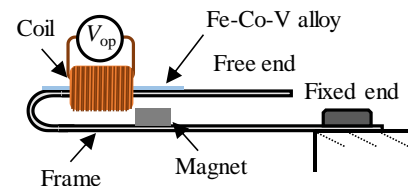


Fig. 1 Unimorph U-shaped vibration power generator.

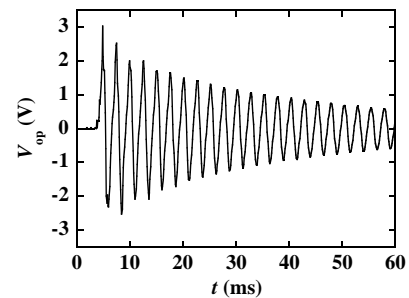


Fig. 2 Time response of open circuit voltage V_{op} .

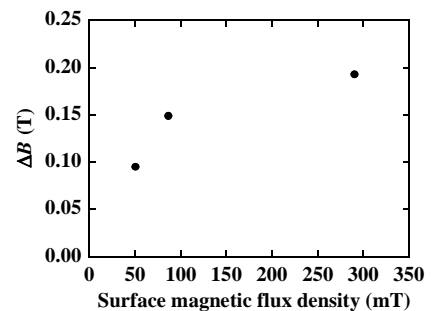


Fig. 3 Magnetic flux density change of core as a function of surface magnetic flux density of magnets.

強磁性形状記憶合金を利用した振動発電の基礎検討

小澤海斗, 栢修一郎, 石山和志
(東北大学 電気通信研究所)

Study of vibration power generation using ferromagnetic shape memory alloy

K. Ozawa, S. Hashi, K. Ishiyama
(RIEC, Tohoku University)

1. はじめに

近年、環境に存在する希薄なエネルギーを「収穫」して電力に変換する、環境発電技術を利用した発電デバイスが開発されており、これは小型電子機器など IoT デバイスの自立電源となりうる¹⁾。中でも、振動等の機械的な環境エネルギーも比較的大きな出力を得られることから、振動発電技術が特に低消費電力機器への電力供給源として期待が高まっている²⁾。本研究では、磁場により歪みが発生する強磁性形状記憶合金 (FSMA) を振動発電に使用することを提案する。Table 1 に各 FSMA の特徴をまとめた。この中で Fe-Mn-Al-Ni 系は加工性に優れ、超弾性を有する材料である。磁場誘起 (逆) マルテンサイト変態を起こし、母相は強磁性でマルテンサイト相は反強磁性とされている³⁾。したがって、母相の磁気モーメントの方向を揃えた状態で外部から応力を印加して応力により相変態を起こさせ、それに伴う磁化の差分を検出すれば電磁誘導により電力を取り出せる可能性がある。

そこで、本研究では強磁性形状記憶合金の応力誘起相変態を利用した振動発電デバイスの開発を目的として Fe-Mn-Al-Ni 系合金の磁気特性を検討する。

2. 実験方法

Fig. 1 には本研究における BH ループトレーサの装置構成を示す。短冊形状の試料に対して、応力無印加の状態と応力印加用治具を用いて外部から試料に応力を印加した状態でソレノイドコイル内に挿入し、0.1 Hz の正弦波交流磁界を印加すると、3000 ターンの検出コイルには試料内部の磁束の時間変化に伴う電圧が発生する。この電圧を DAQ デバイスにより取り込み、LabVIEW によるプログラムを用いて制御することで磁束密度を算出し、BH 曲線の測定が可能になる。

応力無印加時と応力印加時の磁束密度差を BH 曲線の測定結果から評価し、理論的な発電量を推定する。詳細は講演会で報告する。

Table 1. Characteristics of each FSMA

Alloy	Processability	Transition temperatures [K]	Strain mechanism
Ni-Mn-Ga	×	300~440	Twin deformation
Co-Ni-Al	△	~320	Twin deformation
Fe-Mn-Al-Ni	○	243	Magnetic field-invited transformation

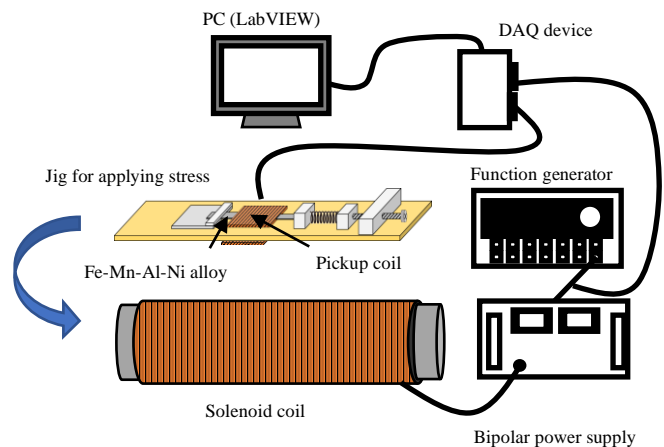


Fig. 1. Measurement system for BH loops

謝辞

試料提供ならびにご助言をいただいた東北大学大学院工学研究科金属フロンティア工学専攻員沼亮介教授、大森俊洋准教授、許晶助教に感謝する。

参考文献

- 1) K. Takeuchi: *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **67**, 334 (2016).
- 2) I. Kanno: *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **67**, 348 (2016).
- 3) T. Omori and R. Kainuma: *Materia Japan.*, **54**, 398 (2015).

交番磁気力顕微鏡を用いたパーマロイ・パターンド薄膜の磁壁移動イメージングにおける面内磁場強度依存性

成田 裕¹、大阪 飛翔¹、園部 博¹、Jong-Ching Wu²、齊藤 準¹

(¹秋田大理工、²National Changhua University of Education)

Magnetic imaging of domain wall movement of permalloy patterned thin films by alternating magnetic force microscopy and dependence of in-plane magnetic field intensity

Y. Narita¹, T. Osaka¹, H. Sonobe¹, J.C. Wu², H. Saito¹

(¹Akita Univ., ²National Changhua University of Education)

はじめに ソフト磁性材料の性能向上には、磁区構造を交流磁場下で観察し制御することが重要となる。しかしながら、磁気力顕微鏡(MFM)においては強磁性探針からの漏洩磁場により試料の磁区構造が変化しやすく、磁区構造の観察は無磁場下でも容易ではなかった。我々は昨年、ソフト磁性薄膜の交流磁場下での磁区構造観察を目的として、試料表面近傍で交流磁場を検出可能な交番磁気力顕微鏡(Alternating Magnetic Force Microscopy; A-MFM)に、残留磁場がゼロの超常磁性探針を用いる磁壁移動のイメージング法を提案し、交流磁場下でパーマロイ・パターンド薄膜を観察して、磁壁の移動範囲やピンポイントが容易に検出できることを報告した。本研究では、薄膜に印加する面内磁場成分を制御することで、磁壁を静止状態から移動範囲が変化するまで連続的に観察した結果を報告する。

実験方法 A-MFM は探針の共振周波数と異なる非共振の探針試料間の交番磁気力が誘起する探針振動の周波数変調を利用して磁場をロックイン検出する手法である。ソフト磁性薄膜の磁壁移動イメージングでは、超常磁性探針の磁気モーメントの大きさを外部交流磁場源の磁場方向に周期的に変化させた状態で、磁壁移動により磁壁から発生する磁場が探針に周期的に加わることで発生する交番磁気力を利用して、探針位置における磁壁移動の有無を検出する。A-MFM 観察には、自作した Co-GdOx 超常磁性探針 (磁性膜厚 100 nm) を用い、パーマロイ・パターンド薄膜 (4 μm 角、膜厚 75 nm、Ta キャップ層 2nm) を大気中で観察した。外部交流磁場源としてフェライトコアを用い、試作した三点支持台上に設置して試料と探針に印加する交流磁場の方向を、試料の膜面垂直方向を中心としてわずかに変化させた。交流磁場の周波数は 89 Hz であり、振幅を 50~400 Oe で変化させた。A-MFM 像はロックイン信号 ($X + iY = R \exp(i\theta)$) から選択して取得した。

実験結果 Fig.1(a)にパーマロイ・パターンド薄膜の面内磁場がゼロで磁壁が静止している状態での A-MFM 磁場像 (ロックイン X 信号)、図(b)に磁場強度像 (R 信号) を示す。ここで磁場の検出方向は膜面垂直方向で

あり垂直磁場を検出している。図(b)より磁壁の中心部の垂直磁場はゼロであり、図(a)により磁壁の両側で反対方向の垂直磁場が検出されることから、磁壁は図(c)に模式図を示したネール磁壁であることがわかる。Fig.2(a)に面内交流磁場を図の $\pm y$ 方向に 0.8 Oe 印加した場合に得られた A-MFM 磁場像 (X 信号) を示す。磁壁が移動する範囲内でのみ、探針は磁壁からの磁場を検出するので、磁壁の移動範囲を反映した像が得られる。図(b)、(c)に図(a)より識別した磁壁の最大移動位置の模式図を示す。面内磁場方向に平行な磁区の面積が増加するように磁壁が移動し、その最大移動位置では 90°磁壁以外に 180°磁壁も発生していることがわかる。学会ではこれらの詳細と共に、A-MFM 像に及ぼす交流磁場波形の影響についても報告する。

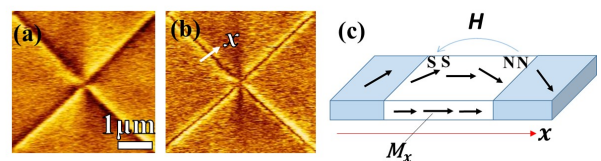


Fig.1 A-MFM images of lock-in X signal [(a)] and lock-in R signal [(b)] without in-plane magnetic field and schematic figure of magnetic field distribution from Neel wall [(c)].

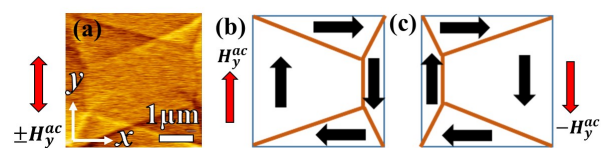


Fig.2 A-MFM images of lock-in X signal under in-plane magnetic field [(a)] and schematic figures of domain wall position with maximum domain wall movement. [(b), (c)]

交番磁気力顕微鏡を用いた磁気記録ヘッドの 高空間分解能・磁場エネルギーイメージング — 直流磁場と交流磁場の交差エネルギーによる信号強度の増大 —

今 裕史、園部 博、松村 透、齊藤 準
(秋田大理工)

High-resolution magnetic field energy imaging of magnetic recording heads by using energy cross term
of AC and DC magnetic field on alternating magnetic force microscopy

H. Kon, H. Sonobe, T. Matsumura, H. Saito
(Akita Univ.)

はじめに ハードディスクドライブの主要部品である磁気記録ヘッドにおいては高密度化のためにヘッド素子の小型化が進んでおり、磁気記録ヘッドから発生する交流磁場に対して高い空間分解能でのイメージングが求められている。我々はこれまで試料表面近傍の磁場の計測を可能にすることで空間分解能を大幅に向上させた交番磁気力顕微鏡 (Alternating Magnetic Force Microscopy; A-MFM) に高磁化率の Co-GdOx 系超常磁性探針を用いることで、磁気ヘッドから発生する交流磁場に対してその 2 乗値に対応する磁場エネルギーのイメージング手法を提案し、従来の磁場イメージングと比較して高い空間分解能を得ている¹⁾。本研究では、測定磁場の高周波化に向けて課題となる信号強度の増大のために、直流磁場と交流磁場の交差エネルギーを利用した高感度化を検討した。

実験方法 A-MFM 観察は自作した Co-GdOx 超常磁性探針 (磁性膜厚 100 nm) を用いて大気中で行った。観察試料には垂直磁気記録用の磁気記録ヘッドを用い、交流電流 I^{ac} および直流電流 I^{dc} を以下の範囲で印加した。 $I = I^{dc} + I^{ac} \cos(\omega t)$ ($I^{dc} : 0 \sim 5.0$ mA, $I^{ac} : 0 \sim 4.7$ mA, $\omega/2\pi = 89$ Hz) 電流印加により磁気力

$$F'_z = (\partial^2 / \partial z^2)(\mathbf{m}^{tip} \cdot \mathbf{H}) = (\partial^2 / \partial z^2)(\chi^{tip} \mathbf{H} \cdot \mathbf{H}) = \chi^{tip} (\partial^2 H^2 / \partial z^2)$$

($H^2 = (\mathbf{H}^{dc} + \mathbf{H}^{ac} \cos(\omega t)) \cdot (\mathbf{H}^{dc} + \mathbf{H}^{ac} \cos(\omega t))$) が発生する。本研究では、直流磁場と交流磁場の交差エネルギー像に対応する $F'_z(\omega t)$ 像 ($F'_z(\omega t) = 2\chi^{tip} (\partial^2 (H^{ac} H^{dc}) / \partial z^2) \cos(\omega t)$ (1))、交流磁場エネルギー像に対応する $F'_z(2\omega t)$ 像 ($F'_z(2\omega t) = \chi^{tip} / 2 (\partial^2 (H^{ac})^2 / \partial z^2) \cos(2\omega t)$ (2)) をイメージングし、その信号強度を比較した。

実験結果 Fig.1 に磁気記録ヘッドの主磁極付近の $F'_z(2\omega t)$ 像 ($I^{ac} = 4.7$ mA, $I^{dc} = 0$ mA) および $F'_z(\omega t)$ 像 ($I^{ac} = 4.7$ mA, $I^{dc} = 5.0$ mA) を示す。 $F'_z(\omega t)$ 像では $F'_z(2\omega t)$ 像と比較して信号強度が大きく、鮮明な像が得られた。Fig.2 に $F'_z(\omega t)$ 像と $F'_z(2\omega t)$ 像の主磁極中心部での信号強度の I^{ac} 依存性を示す。信号強度は概ね $F'_z(\omega t)$ 信号では I^{ac} に比例し、 $F'_z(2\omega t)$ 信号では I^{ac} の 2 乗に比例して変化しており、式(1)および (2)にしたがって変化していることがわかる。全ての I^{ac} の範囲で、直流電流 I^{dc} の印加により信号強度が増加しており、直流磁場と交流磁場の交差エネルギーを利用することで信号強度の増大が図られていることがわかる。講演ではこれらの詳細とともに周波数を増加させた結果について述べる。

参考文献: 1) P. Kumar et al., Appl. Phys. Lett., 111,183105(2017)

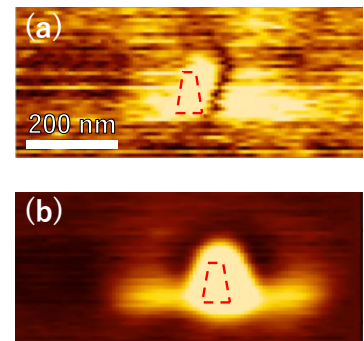


Fig.1 A-MFM images of AC magnetic field energy [(a)] and energy cross term of AC and DC magnetic field [(b)].

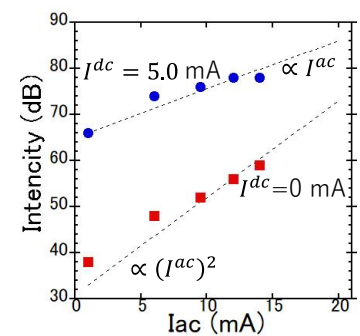


Fig.2 Dependences of AC current on A-MFM signal intensity at main pole with and without DC current.

交番磁気力顕微鏡を用いた垂直磁気記録媒体薄膜の ジグザグ状磁化反転境界の高分解能検出

田中 花道、和田 真羽、松村 透、齊藤 準

(秋田大理工)

High-resolution detection of zigzag magnetic reversal boundary of perpendicular magnetic recording media film by alternating magnetic force microscopy

H. Tanaka, S. Wada, T. Matsumura, H. Saito

(Akita Univ.)

はじめに 磁気力顕微鏡 (MFM) において、磁気記録媒体は顕微鏡開発当初からの観察対象であり、高密度磁気記録媒体を構成する 5 nm 程度の磁性結晶粒サイズに起因する nm オーダーのジグザク形状の磁化反転境界の検出が、MFM の空間分解能の究極的な目標となり得る。このため我々の研究グループでは、MFM の空間分解能を向上させるため、これまで困難であった試料表面近傍での磁場の単独検出が可能な交番磁気力顕微鏡 (Alternating Magnetic Force Microscopy; A-MFM) を開発し、さらに逆磁歪効果を利用することで測定感度を高めた Fe 系非晶質高磁歪ソフト磁性探針を開発して、高密度垂直磁気記録媒体に対して 3 nm 程度の空間分解能を空間スペクトルの評価により得ている。本研究では高い空間分解能を実空間で実証するために、保護膜のない高密度磁気記録媒体薄膜の A-MFM 観察を行い、さらに A-MFM の磁場勾配値のゼロ検出機能を利用して、磁場極性が反転する磁化反転境界を抽出した結果について報告する。

実験方法 A-MFM による直流磁場計測では探針に外部から交流磁場を印加し、探針の磁気モーメントの方向を周期的に変化させることで、試料からの直流磁場との相互作用により探針振動に誘起される周波数変調から直流磁場を検出する。ここでは、周波数変調した探針振動信号を周波数復調後に、交流磁場の駆動電圧を参照信号としてロックイン検出することで直流磁場に係わる画像信号 ($X+iY = R \exp(i\theta)$) を得る。垂直磁気記録媒体薄膜 (グラニューラ媒体・粒径 5 nm 程度で保護膜なし) を測定試料とし、A-MFM 観察を大気中で行った。用いたソフト磁性探針は、非晶質 $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{20}\text{B}_{20}$ ソフト磁性合金を Si 探針母材に 15 nm 程度成膜して自作した。A-MFM 観察では、探針に交流磁場 (振幅 150 Oe、周波数 89 Hz) を小型フェライトコアにより印加した。A-MFM 像の解析には、像信号の正負が反転する画素を抽出するプログラムを作成し、磁化反転境界の可視化を行った。

実験結果 Fig 1 (a)に 1 画素を 2.5 nm 角で観察した垂直磁気記録媒体薄膜の A-MFM 像 (ロックインアンプの X 信号)、図(b)に図(a)で信号の正負が反転する画素を抽出して得た磁化反転境界像、図(c)に図(b)の拡大像を示す。図(c)では画素サイズをメッシュで表している。図(b)では、5 nm 程度のジグザグ形状の磁化反転境界が観察でき、その大きさは像の空間スペクトルで評価した空間分解能 (5 nm) とも対応している。さらに結晶粒径の異なる垂直磁気記録媒体薄膜

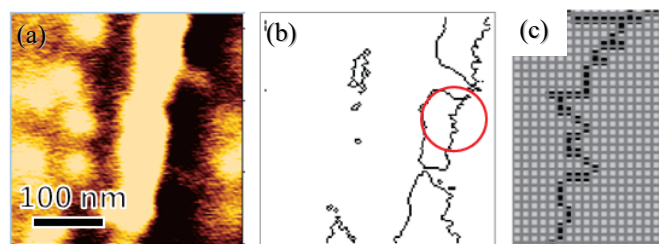


Fig.1 A-MFM images of lock-in X signal [(a)], magnetic reversal boundary detected image from the image (a) [(b)], and enlarged view of (b) [(c)] for a perpendicular magnetic recording media film.

を観察したところ、粒径の大小に相関した磁化反転境界が観察できた。さらに垂直磁気記録媒体の記録ビットのビット境界においてもジグザグ形状の磁化反転境界の観察に成功した。これらの詳細は学会で報告する。

謝辞 観察に用いた垂直磁気記録媒体薄膜は、JX 金属(株)様からご提供いただきました。ここに感謝申し上げます。

スピン偏極低エネルギー電子顕微鏡による アモルファス磁性ワイヤの磁区構造観察

立松峻一、下出晃広、岩永吉広、鈴木雅彦*、山内泰*
(愛知製鋼、*物材機構)

Magnetic domain structure observation of amorphous magnetic wires
by spin-polarized low energy electron microscopy

S. Tatematsu, A. Shimode, Y. Iwanaga, M. Suzuki, Y. Yamauchi
(Aichi Steel Corporation, *NIMS)

1. はじめに

MI センサは、MI (Magneto-Impedance, 磁気インピーダンス) 効果を利用した小型で高感度、且つ低消費電力の磁気センサであり、近年では磁気マーカを使用した自動運転やスポーツ計測におけるモーションセンサとして利用されている。その原理は、コア材料であるアモルファス磁性ワイヤにパルス電流を通電した際の、外部磁場に応じたインピーダンス変化を出力電圧に変換するものである。センサ性能として、これまでに $3\text{pT}/\sqrt{\text{Hz}}@10\text{Hz}$ の磁気分解能が得られているが、更なる低ノイズ化の方策として、ワイヤ表層の磁区構造に着目して開発を進めている。一方、従来ワイヤに適用されてきた磁区構造観察手段では、研磨などにより観察面の調整を行う必要があるため、形状や残留応力分布が磁気異方性へ及ぼす影響が損なわれた磁区構造が観察されている懸念がある。本研究では、極表層の磁化方向の観察手段であるスピン偏極低エネルギー電子顕微鏡を使用し、ほぼ非破壊でワイヤ表層の磁区構造の観察を試みるとともに、その構造と磁気特性や加工条件との対応を調査した。

2. 実験方法

回転液中紡糸法により CoFeSiB 系および CoFeNiSiBMo 系アモルファス磁性ワイヤを作製し、所望の線径になるよう伸線した。磁気特性は張力熱処理により調整した。磁区構造観察には、物材機構に設置されているスピン偏極低エネルギー電子顕微鏡を使用した。試料はアセトンで超音波洗浄を施したのち、図1に示すように試料ホルダーに固定した。観察直前には6~12時間 Ar^+ スパッタ処理し、表面堆積物のクリーニングを行った。

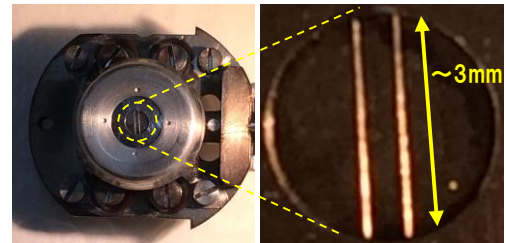


図1 観察したワイヤの外観

3. 実験結果

線径 $\phi 13\ \mu\text{m}$ 、円周方向の異方性磁界(Hk)18 Oe に調整した CoFeNiSiBMo 系アモルファス磁性ワイヤの磁区構造観察結果を図2に示す。試料の曲率による影響のためワイヤ表層の一部分のみではあるが、ほぼ非破壊で磁区構造が観察できている。この試料では、ワイヤ表層の磁区はほぼ円周方向を向いている。また磁壁内での磁化回転はワイヤ表層面内のみで垂直成分が無く、円周方向の磁気異方性が支配的であることが分かる。当日は他のワイヤの観察結果を示すとともに、磁気特性や加工条件との関係についても言及する。

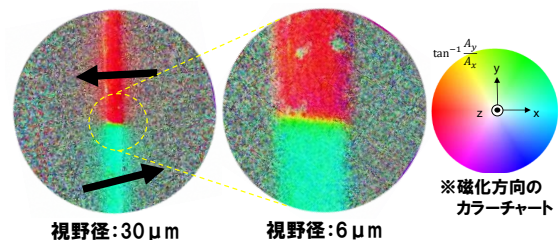


図2 SPLEEM で観察したワイヤの磁区構造

参考文献

- 1) L. V. Panina and K. Mohri: Applied Physics Letter, 65(1994), 9, 1189-1191

半導体レーザー光源を用いた時間分解磁気光学顕微鏡の開発

小笠原剛、中村遼*、山口明啓*

(産業技術総合研究所、*兵庫県立大)

Development of a time-resolved magneto-optical microscope using a semiconductor laser light source

Takeshi OGASAWARA, Ryo Nakamura*, Akinobu Yamaguchi*

(AIST, *Univ. of Hyogo)

磁区ダイナミクスの観察は、磁気デバイス等の研究・開発において強力な手法である。しかし、現在の放射光施設やモードロックレーザー等を用いる方法は、誰もが簡単に利用できる手法とは言い難い。また、これらの光源はパルス光の繰り返し周期が固定されているため、試料を光源の周期に合わせて準備する必要があった。本研究では、ピコ秒パルス半導体レーザーを光源に用いることにより、取り扱いが容易で、ピコ秒クラスの時間分解能をもち、任意の繰り返し周期での測定が可能で、時間分解磁気光学顕微鏡の開発を行った。

図1に、本研究で開発した時間分解磁気光学顕微鏡の構成を示す。半導体レーザーは、中心波長が 405 - 450 nm、最小パルス幅が 50 ps、最大繰り返し周波数が 200 MHz である。レーザー光は、ボイスコイルで振動させたマルチモードファイバーを通すことにより、干渉によるスペckルを均一化している。マルチモードファイバーのモード分散によりパルス幅は約 30 ps 広がり、時間分解能は最小で 80 ps 程度と考えられる。ベースとなる磁気光学顕微鏡はこれまでに筆者らが開発した高分解能磁気光学顕微鏡¹⁾で、従来の磁気光学顕微鏡に比べて高い空間分解能を持ち、磁化の3成分ベクトル観察が可能である。照明光の波長が 405 nm の場合、理論的な空間分解能は 260 nm である。

図2に、開発した磁気光学顕微鏡を用いて観察した磁区ダイナミクスの例を示す。試料はコプレーナ導波路上にパーマロイの微細構造を作製したもので、導波路にパルス電流を流すことにより幅 10 ns のパルス磁場を印加して磁区を変化させている。数マイクロメートル程度の微細構造中の磁区の運動も鮮明に観察できている。

参考文献

- 1) Takeshi Ogasawara, Japanese Journal of Applied Physics **56**, 108002 (2017).

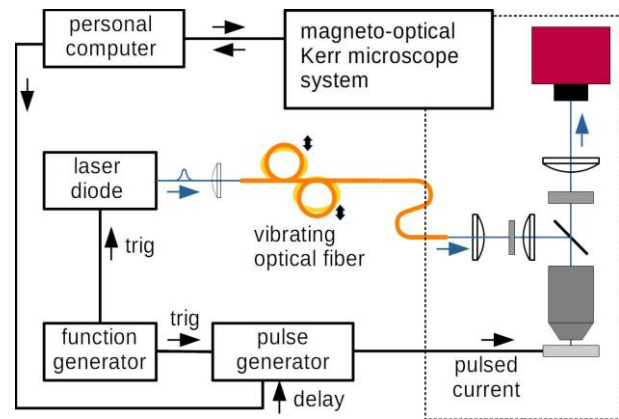


図1 : Schematic configuration of the time-resolved magneto-optical microscope system.

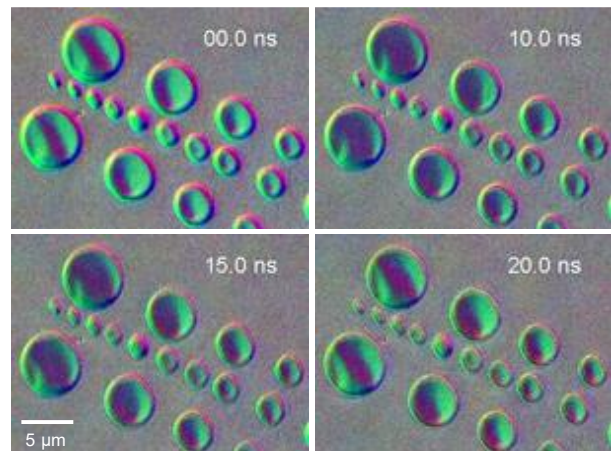


図2 : Magnetic domain dynamics observed by the time-resolved microscope.