

電析 CoPt 合金薄膜の構造と磁気特性

荒木大輝¹、園部義明²、高橋有紀子^{1,3}、本多周太⁴、小野輝男⁵、本間敬之^{1,2}
 (¹早大先進理工、²早大ナノ・ライフ、³物質・材料研究機構、⁴関西大シス理、⁵京大化研)

Structures and magnetic properties of electrodeposited CoPt-alloy thin films

Daiki Araki¹, Yoshiaki Sonobe², Yukiko Takahashi^{1,3}, Syuta Honda⁴, Teruo Ono⁵, and Takayuki Homma^{1,2}
 (¹Waseda Univ., ²Waseda Res. Org. for Nano & Life Innovation, ³NIMS, ⁴Kansai Univ., ⁵Kyoto Univ.)

はじめに

高記録密度、高速動作に優れる縦型多値磁壁メモリでは、記録層と呼ばれる、大きな垂直磁気異方性 (PMA) を持つ数 nm 厚の平滑な磁性層が必要である^[1,2]。電解析出法 (電析法) は高アスペクト比な構造を有する本メモリの作製に適しているが、同方法による記録層に適する磁性層の形成は未だ報告されていない^[3]。本検討では結晶核発生と析出速度制御の観点から電析系を最適化することで記録層に適する CoPt 薄膜の作製を試みると共に、その構造と磁気特性を解析した。

実験方法

本検討で用いた電析条件を Table 1 に示す。基板にはスパッタ法で作製した Pt(111)基板 (Ra=0.2 nm) を使用した。また数 nm 厚の CoPt 層を平滑に析出させるため、電析浴の金属塩濃度を低濃度領域で最適化して結晶核発生と析出速度を制御した。作製した薄膜の磁気特性は振動試料型磁力計 (VSM) と極 Kerr 効果測定装置で評価した。また結晶構造を X 線回折法 (XRD) で、表面粗さを原子間力顕微鏡 (AFM) で、断面の構造を透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて解析した。

実験結果

電析時間 75 s で作製した CoPt 薄膜の断面 TEM 像を Fig.1 に示す。CoPt 層の膜厚は 5 nm で、EDS より組成は Co₄₇Pt₅₃ (at.%) であった。また HR-TEM 像、電子線回折像、XRD より CoPt 層は fcc (111) 配向し、エピタキシャルに成長したことが示唆された。AFM 測定より膜表面の Ra は 0.4 nm であり、非常に平滑であることが確認された。同試料の磁化曲線を Fig.2 に示す。一軸異方性を示し、磁気異方性定数 K_{eff} は $1.9 \text{ Merg} \cdot \text{cm}^{-3}$ であった。大きな磁気異方性は主に基板との界面に起因すると考えられる。また飽和磁化 M_S は $630 \text{ emu} \cdot \text{cm}^{-3}$ 、保磁力 H_C は 2.4 kOe、核生成磁界 H_n は 2.0 kOe であった。本電析浴系を用いることで、さらに薄い膜厚 1.5 nm 程度の PMA 膜を作製することも確認された。以上より、電析時の析出速度と核発生を制御することで、縦型多値磁壁メモリの記録層に適した構造と磁気特性を有する CoPt 薄膜を作製可能となった。

謝辞

本研究の一部は CREST(No.JR-MJCR21C1)の支援により実施された。

参考文献

- 1) Y. M. Hung et al., J. Magn. Soc. Jpn., **45**, 6-11 (2021).
- 2) S. Honda and Y. Sonobe, J. Phys. D: Appl. Phys. **57**, 325002 (2024).
- 3) T. Huang et al., IEEE Trans. Magn., **59**(11), 1301005 (2023).

Table 1 Electrodeposition conditions

Working electrode	Pt(15 nm)/Ti(5 nm)/SiO ₂ /Si	
Counter electrode	Pt mesh	
Reference electrode	Ag/AgCl	
Temperature	25 °C	
Bath composition	CoSO ₄	1 mM
	H ₂ PtCl ₆	1 mM
	Na ₂ SO ₄	0.1 M
Potential	-650 mV	
Deposition time	20-300 s	

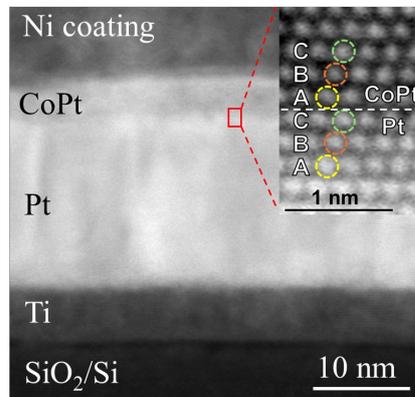


Fig.1 Cross sectional TEM image of the electrodeposited CoPt film

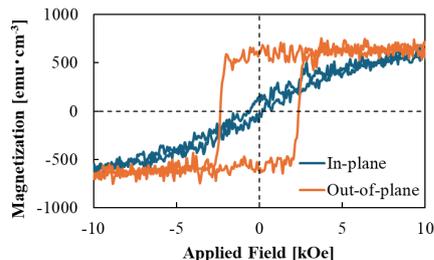


Fig.2 Magnetization curves of the electrodeposited CoPt film.

二浴法により電析された Co-Pt 多層ナノ細線の 作製と磁気特性評価

川名梨央¹, 大口奈都子¹, 斎藤美紀子², 本間敬之^{2,3}, 加藤剛志⁴, 小野輝男⁵, 嶋睦宏¹, 山田啓介¹
(¹岐阜大院自,²早大 ナノ・ライフ,³早大 先進理工,⁴名大,⁵京大化研)

Fabrication and magnetic property analysis of Co-Pt alloy nanowires
with multilayer structure prepared by electrodeposition in dual bath
Kawana Rio¹, Natsuko Ohguchi¹, Mikiko Saito², Takayuki Homma^{2,3}, Takeshi Kato⁴
Teruo Ono⁵, Mutsuhiro Shima¹, and Keisuke Yamada¹
(¹Gifu Univ., ²Res. Org. for Nano and Life Innov. Waseda Univ.,
³Dept. of Appl. Chem. Waseda Univ., ⁴Nagoya Univ., ⁵ICR Kyoto Univ.)

【緒言】 現在、高速動作・高密度・低価格を実現する新しい三次元磁気メモリデバイスの開発が期待されている^[1,2]。この磁気メモリは、磁壁ピン層と磁区層からなる磁性ナノ細線で構成され、細線中の磁壁を電流で駆動させることで記録を行う原理である。磁性ナノ細線の材料として適している物質に Co-Pt 合金が挙げられている。三次元磁気メモリの磁壁ピン層と磁区層には、Co-Pt 合金の組成に依存した層(K_u 値の小さいまたは大きい層)を組み合わせることでメモリデバイスが実現できることが理論計算よりわかっている^[1,2]。昨年度の報告において、Co-Pt 電析溶液の濃度比と電析電位を変化させることで、組成の異なる単層の Co-Pt 合金ナノ細線を作製し、磁気特性を評価することができた^[3,4]。本研究では、二浴法を用いて組成の異なる Co-Pt 合金を組み合わせた Co-Pt 多層ナノ細線を電析法により作製することを目的とした。作製した試料は、各層膜厚を変化させ、その構造および磁気特性を評価した。

【実験方法】 試料は、ポリカーボネート製のテンプレートの細孔に、濃度比の異なる電析溶液(Co : Pt = 25 : 4, 0.25 : 4 [mM])を用いて、二浴電析法により作製した。Fig. 1(a)には、Co-Pt 多層ナノ細線構造の概略図を示す。各試料の作製条件として Co-Pt 合金層の層厚 ($t = 12.5 \sim 500$ nm) を変化させ、各層を 26~368 回積層させた。ナノ細線の結晶構造及び磁気特性を XRD 及び VSM を用いて測定し、微細構造を SEM を用いて観察した。

【結果と考察】 Fig. 1(b)に各試料の XRD 測定結果を示すように、FCC 合金に由来するピークが観測され、EDX 測定結果から、 $\text{Co}_{80}\text{Pt}_{20}$ と $\text{Co}_{12}\text{Pt}_{88}$ の組成をもつ Co-Pt 細線の形成が確認できた。SEM の結果から、層厚の異なる Co-Pt 多層ナノ細線を確認した。Fig. 1(c)に示すように、 $t = 25, 50$ nm のとき、細線平行方向の保磁力 H_c が垂直方向よりも大きく、磁化反転における異方性を反映する傾向が示された。

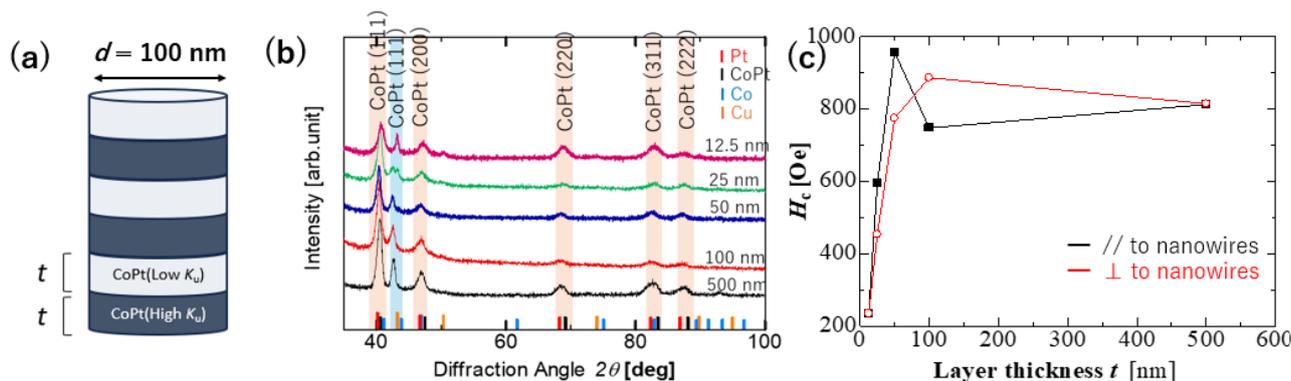


Fig.1 (a) Image of Co-Pt nanowire with multilayer structure. (b) XRD patterns of Co-Pt alloy nanowires with multilayer structure at various t . (c) Coercivity of Co-Pt nanowires with multilayer structure at various t .

参考文献 [1] Y. M. Hung, et. al., *J. Magn. Soc. Jpn*, **45**, 6–11 (2021). [2] S. Honda, Y. Sonobe. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **55**, 395001 (2022). [3] 大口奈都子 他, 第 47 回日本磁気学会学術講演会 27aC-4. [3] N. Oguchi, et. al., *J. Magn. Mater.* **601**, 172159 (2024).

【謝辞】 本研究は、CREST 「3 次元磁気メモリの開発」の助成を受けて行われた。

垂直磁界アシスト式および逆磁歪式電磁誘導型振動発電デバイスの 梁材料への適用に向けた 3d 強磁性遷移金属合金厚膜の電解めっき法による形成

中村優太¹・明田俊祐¹・鴨川宏幸^{1,2}・大竹充¹
(¹横浜国大, ²関東化成)

Formation of 3d Ferromagnetic Transition Metal Alloy Thick Films by Electroplating for Application to Beam Material of Perpendicular Magnetic Field Assisted and Inverse Magnetostrictive Electromagnetic Vibration Powered Generators

Yuta Nakamura¹, Shunsuke Aketa¹, Hiroyuki Kamogawa^{1,2}, and Mitsuru Ohtake¹

(¹Yokohama Nat. Univ., ²Kanto Kasei Co., Ltd.)

はじめに 3d 強磁性遷移金属の Fe, Co, Ni からなる合金は代表的な強磁性材料であり, その薄膜は磁気ヘッドや磁気センサなどの様々な磁気デバイスで利用されている. 一方, 良好な軟磁気特性や磁歪特性を持つ厚膜を形成することが出来れば, 近年, 注目されつつある環境発電を行う逆磁歪式¹⁻³⁾や垂直磁界アシスト式⁴⁾の電磁誘導型振動発電デバイスの梁材料としても活用できる可能性がある. そこで, 本研究では, 3d 強磁性遷移金属合金の厚膜を電解めっき法により形成し, 振動発電デバイスへ適用することを目的とした磁気特性の評価を行った.

実験方法 Ni-Fe および Co-Ni 合金の膜形成には, 陽極を Ni 板とし, 陰極を Cu 基板とした電解めっき装置を用いた. Fe-Co 合金の膜形成の際は, 陽極を Fe 板とした. めっき浴中の金属イオンの比率を調整することで, 組成の異なる厚膜を形成した. 膜の組成分析には EDS, 結晶構造解析には XRD を用いた. 磁気特性測定には VSM を使い, メジャーループから飽和磁束密度 (B_s) と保磁力 (H_c) を評価した. また, 垂直磁界アシスト式振動発電における磁束変化挙動を想定し, 垂直磁界アシスト式で印加される面内磁界強度に相当する 25 Oe を最大とするマイナーループ測定を行い, 磁化曲線の傾き (α) を評価した. 磁歪測定には片持ち梁法を用い, 測定したそり量 (ΔS_{sat}) により磁歪特性を評価した.

実験結果 形成した Ni-Fe および Fe-Co 合金厚膜の結晶構造を Fig. 1(a)に示す. Ni-Fe 合金では, Ni リッチ組成では fcc 相, Fe リッチ組成では bcc 相となることが分かる. 一方, Fe-Co 合金では, Fe から 80 at. % Co 付近までの幅広い組成で bcc 相となっている. B_s と H_c の組成依存性をそれぞれ Fig. 1(b)と(c)に示す. B_s に関しては Fe-Co 合金で高い値を示し, H_c に関しては Ni-Fe 合金が低い値を示した. また, Fig. 1(d)に示す α についても Ni-Fe 合金の方がより広い組成範囲で大きな値となることが分かった. 良好な軟磁気特性を示す Ni-Fe 合金は, 垂直磁界アシスト式において, より多くの磁束変化量が得られ, 高出力化に繋がることを予想される. Fig. 1(e)には ΔS_{sat} を示す. Fe-Co 合金でより大きな ΔS_{sat} が得られており, 逆磁歪式で要求される特性のひとつは満たしていることが分かる. 当日は, Co-Ni 合金の結果も含めて報告を行う.

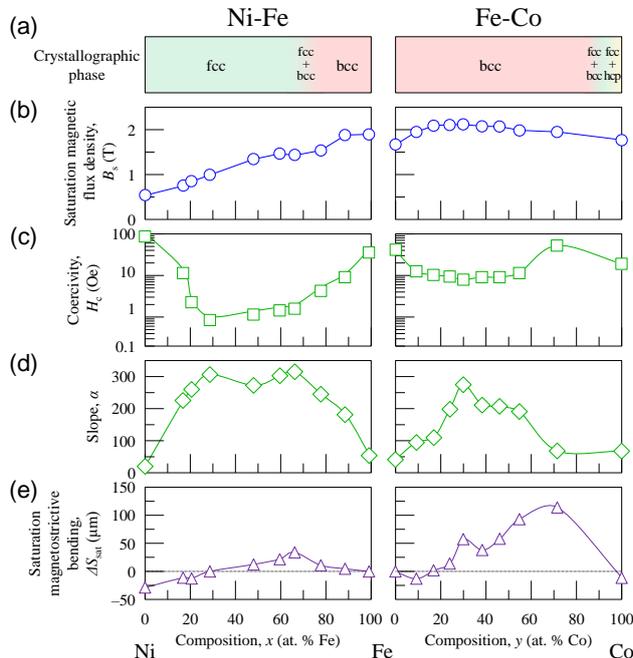


Fig. 1 Compositional dependences of (a) crystallographic phase, (b) saturation magnetic flux density, (c) coercivity, (d) slope of minor loop, and (e) saturation magnetostrictive bending measured for Ni-Fe and Fe-Co alloy thick films.

- 1) T. Ueno and S. Yamada: *IEEE Trans. Magn.*, **47**, 2407 (2011).
- 2) S. Fujieda, S. Suzuki, A. Minato, T. Fukuda, and T. Ueno: *IEEE Trans. Magn.*, **50**, 2505204 (2014).
- 3) 長内史也, 栢修一郎, 石山和志: 平成 31 年電気学会全国大会論文集, p. 146 (2019).
- 4) 大竹充, 川井哲郎, 二本正昭「発電装置」特願 2022-086851 / 特開 2023-174153 (2022).

3d 強磁性遷移金属合金厚膜をめっきした梁材料を用いた 垂直磁界アシスト式および逆磁歪式電磁誘導型振動発電デバイス

中村優太¹・明田俊祐¹・鴨川宏幸^{1,2}・大竹充¹
(¹横浜国大, ²関東化成)

Perpendicular Magnetic Field Assisted and Inverse Magnetostrictive Electromagnetic Vibration Powered Generators
Using Beam Materials Plated with 3d Ferromagnetic Transition Metal Alloy Thick Films
Yuta Nakamura¹, Shunsuke Aketa¹, Hiroyuki Kamogawa^{1,2}, and Mitsuru Ohtake¹
(¹Yokohama Nat. Univ., ²Kanto Kasei Co., Ltd.)

はじめに 3d 強磁性遷移金属合金の厚膜は、垂直磁界アシスト式¹⁾や逆磁歪式²⁻⁶⁾の電磁誘導型振動発電デバイスの梁材料として活用できる可能性があり、その発電性能は梁材料の各種磁気特性に大きな影響を受けることが考えられる。しかしながら、これまでデバイスに適用されている梁材料は、 $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$ ^{2,3)}、 $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}$ ⁴⁾、 $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ ⁵⁾、 Fe-Si ⁶⁾、 Fe-Si-B ⁷⁾などの薄板や薄帯であり、材料の磁気特性と発電特性の相関は限定的にしか明らかになっていない。そこで、本研究では、電解めっき法により同一条件下で Cu 基板上に組成を系統的に変化させることにより形成した Ni-Fe、Fe-Co、Co-Ni 合金の厚膜を垂直磁界アシスト式および逆磁歪式の梁材料として適用し、各種磁気特性と発電特性の関係を調べた。

実験方法 磁性体梁材料として、Ni-Fe、Fe-Co、Co-Ni 合金厚膜を電解めっきした Cu 板 (50 mm × 10 mm × 300 μm) を用いた。長手方向の端から 10 mm の部分を固定することで、梁材料を片持ちの状態にし、検出用コイル (抵抗: 1.2 kΩ, 巻数: 8000 回, 最内径: 12 mm × 16 mm, 全長: 40 mm) 内に挿入して、梁のみを加振機で強制振動させて、コイルの出力波形をオシロスコープで観察することにより発電特性を評価した。このとき、ヘルムホルツコイルを用いて、垂直磁界アシスト式では梁材料に対して垂直方向に、逆磁歪式では梁材料の長手方向に、バイアス磁界を印加した。

実験結果 Ni-Fe および Fe-Co 合金厚膜をめっきした梁を用いた際の、垂直磁界アシスト式における最大ピーク電圧の組成依存性を Fig. 1(a) に示す。Ni-Fe 合金では最大 6.6 V、Fe-Co 合金では最大 0.9 V の出力電圧が観察された。逆磁歪式における最大ピーク電圧の組成依存性を Fig. 1(b) に示す。Ni-Fe 合金では最大 0.9 V、Fe-Co 合金では最大 0.4 V となり、いずれの方式においても Ni-Fe 合金の方がより大きな出力が得られることが分かった。ファラデーの電磁誘導の法則により求めた磁束密度変化量 (ΔB) の組成依存性を Fig. 1(c) に示す。いずれの方式においても、Ni-Fe 合金の方が大きな ΔB となっていることが見てとれる。磁束密度の最大変化量は飽和磁束密度 (B_s) の 2 倍と考えられるため、 $2B_s$ に対する ΔB の比から、材料本来の特性を利用できているかを評価した。その組成依存性を Fig. 1(d) に示す。Fe-Co 合金では、最大でも 20% 程度に留まっており、本来の高い B_s が利用できていないことが分かった。一方で、Ni-Fe 合金は B_s が小さくても、優れた軟磁気特性を持つため、本来に近い特性が発揮できていることが分かった。Fe-Co 合金は軟磁気特性の改善により、更なる高出力化に繋がる可能性があることが示唆された。当日は、Co-Ni 合金を用いた場合の結果も報告する。

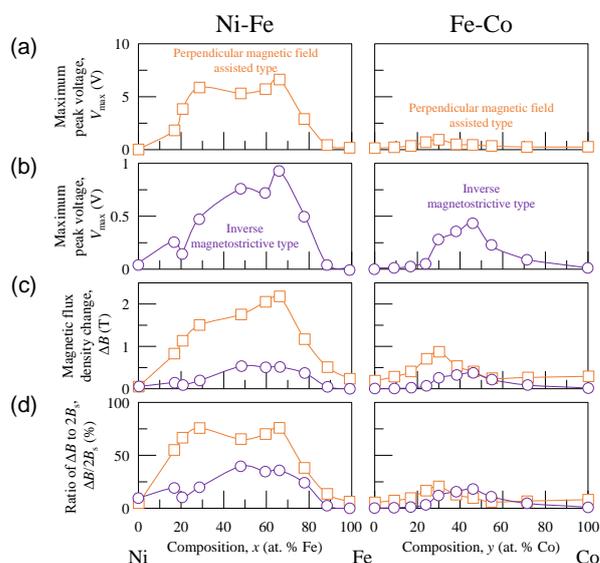


Fig. 1 Compositional dependences of (a) maximum peak voltages, (b) magnetic flux density change, (c) ratio of magnetic flux density change to double saturation magnetic flux density.

- 1) 大竹充, 川井哲郎, 二本正昭「発電装置」特願 2022-086851 / 特開 2023-174153 (2022).
- 2) T. Ueno and S. Yamada: *IEEE Trans. Magn.*, **47**, 2407 (2011).
- 3) S. Fujieda, S. Suzuki, A. Minato, T. Fukuda, and T. Ueno: *IEEE Trans. Magn.*, **50**, 2505204 (2014).
- 4) S. Yamaura, S. Makino, N. Kimura, M. Yokoyama, T. Kubota, and Y. Furuya: *Trans. Mat. Res. Soc. Japan*, **42**, 127 (2017).
- 5) Z. Yang, K. Nakajima, R. Onodera, T. Tayama, D. Chiba, and F. Narita: *Appl. Phys. Lett.*, **112**, 073902 (2018).
- 6) T. Okada, S. Fujieda, S. Hashi, K. Ishiyama, S. Suzuki, S. Seino, T. Nakagawa, and T. A. Yamamoto: *Mater. Trans.*, **62**, 1798 (2021).
- 7) 長内史也, 栢修一郎, 石山和志: 平成 31 年電気学会全国大会論文集, p. 146 (2019).

ヒータ援用ホットカソード RF スパッタ法による MgO 薄膜の成膜速度の高速化機構の考察

○山田 航太^{a)}, 宮崎 大輝^{a)}, 加藤 絢^{b)}, 鈴木 浩明^{c)}, 大泉 武司^{c)}, 田河 育也^{b)},
小川 智之^{a)}, 斉藤 伸^{a)} (^{a)}東北大学, ^{b)}東北工業大学, ^{c)}アリオス)

Mechanism of high-speed RF sputtering of MgO thin films by heat-assisted hot cathode method

○Kota Yamada^{a)}, Daiki Miyazaki^{a)}, Aya Kato^{b)}, Hiroaki Suzuki^{c)}, Takeshi Ohizumi^{c)},
Ikuya Tagawa^{b)}, Tomoyuki Ogawa^{a)}, and Shin Saito^{a)}

(^{a)}Tohoku Univ. , ^{b)}Tohoku Institute of Technology Univ. , ^{c)}Arios Inc.)

はじめに 酸化物や窒化物絶縁体薄膜の形成は、半導体メモリ、磁気記録・スピントロニクスデバイス等の先端電子デバイスを実現する上で必須な基盤技術である。特に高い耐熱性、熱伝導特性、電気絶縁性、2次電子放出能を有する MgO はその特長を活かして様々なデバイスで重要な機能を担っている。MgO の成膜技術としては、高密度・高密着性の観点から RF マグネトロンスパッタリング法が好適であり、成膜速度を一般の金属材料程度まで高速化することが期待されている。MgO 薄膜の高速成膜方法としては、カソード水冷による冷却を抑制してターゲット素材を高温化するホットカソード法¹⁾が知られている。この手法は RF 放電中の Ar⁺イオン衝撃によりターゲット素材を昇温させるものである。我々はこの方法をさらに発展させ、従来冷却する仕様となっているカソード内にヒータを導入してターゲット素材を昇温するヒータ援用ホットカソード法を開発し、MgO の成膜速度をさらに高速化できることを示した。このように MgO については、ターゲット素材を高温化することが高速成膜に極めて有効であることが明白であるが、本手法の他材料への適用優位性を示すためには、高速成膜の原理が高温下での昇華現象なのかスパッタリング現象の促進なのかを明らかにする必要がある。そこで本研究ではヒータと RF イオン衝撃の 2 種のターゲット素材の加熱方法で異なるターゲット素材の温度分布を作り出し、対面する基板への着膜の膜厚分布とを比較することで、成膜速度の高速化の起源を考察した。

実験結果 Fig. 1 に開発したヒータ援用加熱カソードの模式図を示す。高温ヒータ加熱と RF 放電との両立のために、部材の高耐熱化とヒータ回路への RF 重畳の抑制の対策を施し、130 mm ϕ MgO ターゲットの表面温度 550 °C (ヒータ電流: 20 A) を達成した。成膜時には基板ターゲット間距離を極力縮め 35 mm とし、カソードに RF 電力を 1000 W 投入した。ターゲット素材にはスパッタ中に熱応力差によって素材体積が不揃いに破断することを防ぐため、10 mm 角チップをモザイク状に敷き詰めて用いた。Fig. 2 にヒータ加熱を援用したホットカソード放電成膜時の (a) ターゲット温度分布と (b) 膜厚分布を示す。温度分布は概して中心付近が高温化するが、チップの熱膨張によりセンターチップは周囲のチップとの間に隙間ができ温度が上がらないために、双峰状となっている。双峰高温部はエロージョンよりも内側であった。ヒータ電流の増大により、低温部と高温部の温度差が増大し双峰状のプロファイルは増強した。一方膜厚分布は中心対称のガウシアン状であり、ヒータ電流を増大してもガウシアンプロファイル自体は変わらなかった。温度上昇に対して膜厚分布プロファイルが変わらないことから、MgO の支配的な成膜機構はスパッタリング現象、すなわちエロージョン部位が高温化し、素材のスパッタ率が増大したことに起因すると考えられる。

参考文献 1) M. Terauchi et al., *J. SID*, 16/12, 1995, (2008).

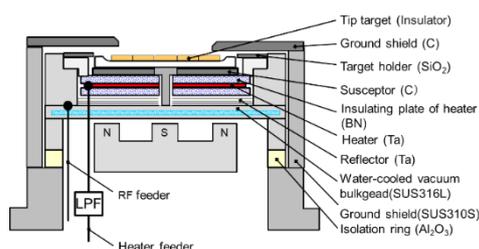


Fig. 1 Schematic of heater-assisted hot cathode.

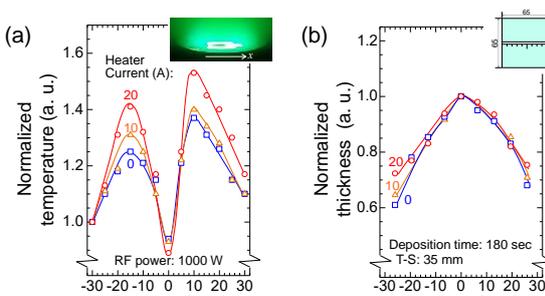


Fig. 2 Normalized profiles of (a) temperature on the target surface, and (b) film thickness with heat-assisted hot cathode RF sputtering.

STMによる C₇₀-Co ナノ島/有機-無機ハイブリッド界面の 垂直磁気異方性増大の起源解明

吉田海仁¹, 小野広喜¹, 石青¹, 藤本一志¹, 梅田佳孝¹, 筒井健三郎¹, 三浦直也¹,
山本航平³, 石山修³, 中村永研³, 松尾豊¹, 横山利彦³, 水口将輝^{1,2}, 宮町俊生^{1,2}
(¹名大院工, ²名大未来研, ³分子研)

Investigating the origin of enhanced perpendicular magnetic anisotropy in
C₇₀-Co nano-islands/organic-inorganic hybrid interface by STM.

¹K. Yoshida, ¹H. Ono, ¹Q. Shi, ¹K. Fujimoto, ¹Y. Umeda, ¹K. Tsutsui, ¹N. Miura, ³K. Yamamoto,
³O. Ishiyama, ³E. Nakamura, ¹Y. Matsuo, ³T. Yokoyama, ^{1,2}M. Mizuguchi, ^{1,2}T. Miyamachi
(¹Sch. Eng. Nagoya Univ., ²IMaSS. Nagoya Univ., ³IMS)

はじめに

磁気メモリへの応用が期待されるナノ磁性金属とスピン散逸の小さい有機分子から構成される有機-無機ハイブリッド構造において、その界面スピン状態を制御することは新規磁気状態の創出につながると期待される。我々は強磁性 Co ナノ島と高い導電性を示すナノ炭素材料 C₇₀ 分子に着目し、それらで形成される C₇₀-Co ナノ島ハイブリッド界面について、低速電子線回折 (LEED) と X 線吸収分光法/X 線磁気円二色性 (XAS/XMCD) を用いて構造・磁気状態を評価してきた。その結果、C₇₀-Co 界面磁気結合に由来すると考えられる Co ナノ島の面直磁気異方性の増大が確認された。本研究では新たに走査型トンネル顕微鏡 (STM) を用いて C₇₀-Co ナノ島ハイブリッド界面の構造評価を行い、磁気状態変化の起源をミクロに解明することを試みた。

実験方法

Cu(111)単結晶上に Co を蒸着して Co ナノ島を成長させた後、C₇₀ を 1~3 分子層蒸着して C₇₀-Co 界面を作製し、その表面構造を STM により観察した。また、分子科学研究所 UVSOR BL4B にて超高真空・極低温環境下で XAS/XMCD 測定を行い、磁気状態評価を行った。

実験結果

Co ナノ島の成長様式を STM で観察した結果、1.5 原子層で島同士が繋がり始める様子が確認された。次に XAS/XMCD 測定を行い、C₇₀ 蒸着前後の Co ナノ島の磁気モーメントを外部磁場 ±5 T におけるスペクトルから算出し、磁化曲線を Co XAS の L₃ 端ピーク強度の印加磁場依存性をプロットすることにより得た。曲線の形状評価から、孤立した Co ナノ島では個別に起きた磁化反転が、島同士が繋がることによりコヒーレントに生じることがわかった^[1]。さらに、Co ナノ島の磁化曲線の C₇₀ 膜厚依存性を調べた結果、C₇₀ の蒸着量増大に伴う面直磁気異方性の増大が確認された。C₇₀-Co 界面の STM 観察の結果と併せて、C₇₀ の吸着構造と Co ナノ島の垂直磁気異方性増大の相関を議論する。

[1] A Hahlin et al., J. Phys.: Condens. Matter, 15, S573 (2003).

Fe(001)表面上 MnTe エピタキシャル成長の STM/STS 研究

関 温杜¹, 名和 憲嗣^{2,3}, 山田 豊和^{1,4}

(1. 千葉大工, 2. 三重大工, 3. NIMS, 4. 千葉大分子キラル)

STM/STS Study on Epitaxial Growth of MnTe film on Fe(001)

H. Seki, K. Nawa, T. K. Yamada

(1. Chiba Univ., 2. Mie Univ., 3. NIMS, 4. Chiba Univ. Mol. Chiral. Res.)

はじめに

表面や磁性による空間反転および時間反転対称性の破れから新規なトポロジカル磁性が原子層物質では発現する。この特異な磁性は対称性によって決定されるため、不純物や欠陥の影響を受けず耐久性が高いとされる。遷移金属ダイカルコゲナイドである磁性トポロジカル絶縁体 MnBi_2Te_4 や **Altermagnetism** を有する NiAs 型 MnTe などユニークな磁性の報告がある [2]。これらは主にバルク結晶で合成されてきたが、量産化には真空エピタキシャル成膜が不可欠である。

本研究では、**Altermagnetism** を有する MnTe のエピタキシャル成長制御を目指す。バルク MnTe は六方晶系をとるが、基板を体心立方(bcc)にすると bcc 系の MnTe ができ磁気構造も変化する。一般に、六方晶系ではキュリー温度は高い (約 310 K) [3]が、bcc 系ではキュリー温度は下がる (<65 K) [4]。しかし、一般に強磁性と反強磁性間の強い交換相互作用を使えば熱揺らぎ以上に強く磁化を固定できる。特に、Mn/Fe(001)系では Mn 薄膜のネール温度は室温以上に増加する [5]。

我々は、bcc-Fe(001)表面上に Mn と Te をエピタキシャル成長させ、積層や合金化構造を、超高真空・走査トンネル顕微鏡および走査トンネル分光法 (STM/STS) を用いて原子層磁石エピタキシャル成長制御法の確立を目指す。

実験手法

本研究は、全て超高真空 (3×10^{-8} Pa) で実施した。清浄で平坦な Fe(001)表面を、準備槽での Ar^+ スパッタと加熱 (基板温度 560 °C) により得た (約 200 時間)。清浄化した Fe(001)ウイスカ表面に Te (純度 99.9999%) を蒸着し、ポストアニール後の表面構造変化を観察した。試料の局所電子状態密度 (LDOS) は STS を用いて計測した。Te 膜上に Mn (純度 99.999%) をさらに蒸着し、ポストアニール後の表面を観察した。Te と Mn の蒸着量は水晶振動子 (QCM) で制御した。

結果

(1) Te/Fe(001) : Fe(001)原子テラス (40 - 100 nm) 上に、Te を 0.5 monolayers (MLs) 分、室温蒸着した (QCM = 0.134 nm)。直径 1 nm 程度の Te 粒が成長した。その後、500 K、611 K、671 K ポストアニールした。500 K と 611 K で粒が徐々にやや角ばった丸い島 (直径 ~ 20 nm) に拡大した。この Te 島の高さは約 166 pm であった。原子像から Te は bcc 構造を持つ。しかし、671 K では、Te はステップフロー成長し四角島 (角の角度 90°) を形成した。

(2) Mn/Te/Fe(001) : 0.9 MLs Te 単層膜上に、室温で Mn 0.3 MLs 蒸着した。Te 膜は Fe に比べ表面エネルギーが圧倒的に低いため、安定に表面に存在できる。Te 膜表面では Fe(001)表面状態ピークはなく均一な電子状態を示した。これは Fe/Te 界面は安定で合金化しにくい事を示唆する。この表面に Mn を蒸着しポストアニールも行った。その結果、加熱前 (室温製膜) 表面では Mn/Te 積層膜を示唆する結果を得た。しかし、加熱後は、MnTe 合金領域と二層 Te 領域を確認した。さらに STS 結果を DFT 計算と比較し元素同定を行った。

参考文献 : [1] Deng *et al.*, *Science* 367, 895–900 (2020). [2] Krempaský, J. *et al.*, *Nature* 2024, 626 (7999), 517–522. [3] Hennion *et al.*, *Phys. Rev. B* 66, 224426 (2002). [4] C. Ferrer-Roca *et al.*, *Phys Rev B* 61, 13679 (2000). [5] T. K. Yamada, *et al.*, *Microscopy Research and Technique*, 66, 93-104 (2005)

凝集・孤立状態における Fe 系磁性ナノ粒子の交流磁気特性

柳田翔一^{1,2}, 山口恭周¹, 小坂奈月¹, 五月女容之¹, マクナミー キャシー³, 山本真平², 齊藤 伸¹, 小川智之¹ (1 東北大, 2 三恵技研工業株式会社, 3 京都大)

AC magnetic properties of Fe-based magnetic nanoparticles in aggregated and isolated states.

Shoichi Yanagita^{1,2}, Yukichika Yamaguchi¹, Natsuki Kosaka¹, Yoshiyuki Sotome¹, Cathy E. McNamee³, Shinpei Yamamoto², Shin Saito¹, and Tomoyuki Ogawa¹

(Dept, Elec, Eng, Grad, School. Eng, Tohoku Univ.

Advanced Research Department, Development Division, Sankei Giken Kogyo Co., Ltd.

Department of Chemical Engineering, Graduate School Engineering, Kyoto University)

はじめに

情報デバイスの小型化に伴い、磁性ナノ粒子(NPs)は、超常磁性やブロッキング現象など従来の材料とは異なる特性を有している為、小型アンテナや電磁波吸収材としての応用が期待されている。しかしその磁気特性に不明点が多く、特に異なる磁性 NPs が混在する 2 相系では単相 NPs とは異なる特性が確認されている。例に Fe-Fe₃O₄ NPs 共集合体では、 χ'' の温度依存性曲線において 230 K 付近に極大値ピークを示した。これは磁性 NPs の凝集・孤立状態変化に伴う静磁気相互作用の変化による結果と予測されるが、詳細は未確認である。本研究では、磁性 NPs の凝集・孤立状態を制御し、その交流磁化率を評価して、磁性 NPs の凝集・孤立状態とブロッキング現象のメカニズムを検証した。

実験方法

ホットソープ法を用いて合成した Fe NPs^[1]と Fe₃O₄ NPs^[2]を凝集状態のサンプルとした。各磁性 NPs をヘキサン 5 ml に分散させた。分散溶液に磁性 NPs が 1 wt% になるようにパラフィン樹脂へ加えて、加熱混合した。ヘキサンが完全蒸発させて得られた磁性 NPs - 1 wt% パラフィン樹脂サンプルを孤立状態のサンプルとした。評価は、透過型電子顕微鏡(TEM)と超伝導量子干渉計による磁気特性評価を実施した。

実験結果

TEM 観察より粒径は Fe NPs = 11.9 nm, Fe₃O₄ NPs = 4.3 nm であった。各サンプルの断面 TEM 観察から、NPs 粉末集合体の中では NPs が凝集状態にあり、1 wt% パラフィン樹脂サンプルからは、パラフィン樹脂内で分散・隣接状態であった。

Fig. 1 に(a)Fe₃O₄ NPs 及び(b)Fe NPs、その 1 wt% パラフィン樹脂サンプルの交流磁化率 χ'' の温度依存性グラフを示す。Fe₃O₄ NPs とその 1 wt% パラフィン樹脂サンプルと共に、 $T_B = 50$ K に極大値ピークを示した。Fe₃O₄ NPs ではその凝集・孤立状態に関係なく、NPs 同士の静磁気相互作用が非常小さいためにブロッキング現象を示す。Fe NPs では、 χ'' に明確な極大値を取る温度点は確認できなかったが、1 wt% パラフィン樹脂サンプルでは、180 K 付近に極大値ピークを取った。Fe NP (11.9 nm) の $T_B(\text{cal})$ を求めた結果 $T_B(\text{cal}) = 178$ K であり、 $T_B = 180$ K と近い値であった。この計算結果と断面 TEM 画像の結果より、180 K 付近の極大値ピークは Fe NPs のブロッキング現象によるものである予想される。ただ、粒径の異なる Fe NPs の孤立状態における T_B の観測や Mn, Zn などの Fe 系酸化物での評価は未実施の為、引き続き研究が必要である。

参考文献

- 1) Hiroaki Kura, et. al, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 13, 5835-5838 (2010).
- 2) Shouheng Sun, et. al, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 1, 273-279 (2004).

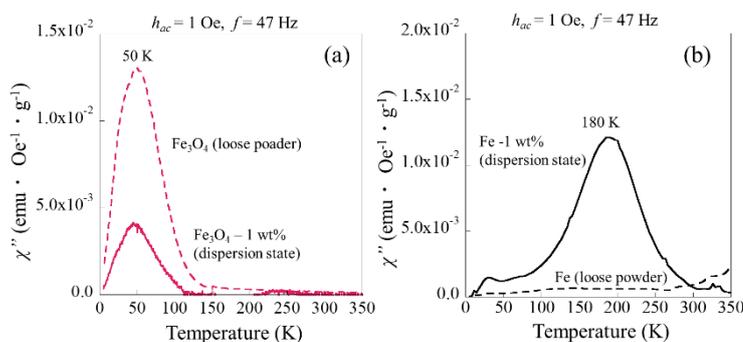


Fig. 1 Temperature dependences of imaginary parts of the magnetic susceptibility χ'' of NPs of loose powder state and dispersion state of (a) Fe₃O₄ and (b) Fe, respectively.

磁化容易軸の配向に依存するマルチコア磁性ナノ粒子の複素磁化率

Menghao Li¹、Suko Bagus Trisnanto¹、大多哲史²、竹村泰司¹

(¹横浜国立大学、²静岡大学)

Dependence of complex magnetic susceptibility on alignment of easy axis
in multicore-structured magnetic nanoparticles

Menghao Li¹, Suko Bagus Trisnanto¹, Satoshi Ota², Yasushi Takemura¹

(¹Yokohama National University, ²Shizuoka University)

はじめに

複数の小径コアで構成されるマルチコア磁性ナノ粒子は磁気温熱療法や磁気粒子イメージングなどへの応用が期待されている。本研究ではその磁化ダイナミクスに注目した。交流磁化率を測定することにより、Néel緩和の活性化エネルギーなどを評価することができる¹⁾。測定に使用した磁性ナノ粒子は、エポキシ樹脂中に固定した試料であり、エポキシ樹脂を固化させる過程で直流磁界を印加し、磁化容易軸を配向させている^{2,3)}。磁化容易軸の配向度に依存する、磁性ナノ粒子の磁化反転における活性化エネルギーや磁気異方性などを評価したので報告する。

実験方法と結果

MRIの造影剤として臨床使用されている Resovist[®] (主成分 γ -Fe₂O₃, Fe₃O₄) の有効成分であり、マルチコア構造を有する Ferucarbotran (名糖産業株式会社) を使用した。エポキシ樹脂で固定させた磁性ナノ粒子に対して、直流磁界中で磁化容易軸を配向固定させた試料と、無磁界中で固定した試料を作製した。後者では磁化容易軸は無配向であると考えられる。0.8 T/ μ_0 、若しくは 1 T/ μ_0 の直流磁界中で固定させることにより、磁化容易軸の配向度が異なるサンプルを作製した。磁化容易軸の配向方向に平行及び垂直方向の交流磁化率を測定した。印加する交流磁界の強度は 0.1 mT/ μ_0 、周波数範囲は 100 Hz から 10 MHz とした。

Fig. 1 に磁化容易軸の配向度 ρ に依存する Néel 緩和の活性化エネルギーを室温の熱エネルギーで除した $\sigma = K_u V / k_B T$ を示す。配向度の上昇に伴い、活性化エネルギーが増加する。活性化エネルギーが磁性ナノ粒子の濃度に依存するのは、マルチコア粒子間の双極子相互作用と理解される⁴⁾。

測定試料、実験条件並びに得られた結果の詳細は当日発表する。

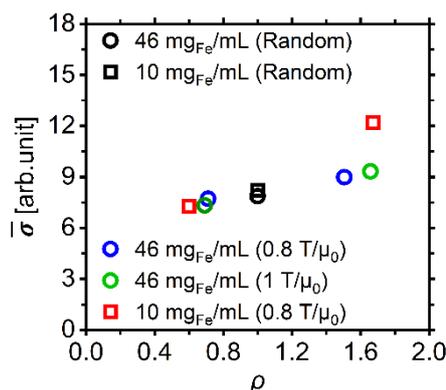


Fig. 1 Dependence of the ratio of activation energy to thermal energy on the degree of easy axis alignment.

参考文献

- 1) S. B. Trisnanto *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **130**, 064302, 2021.
- 2) T. Yoshida *et al.*, *J. Magn. Magn. Mater.*, **427**, 162, 2017.
- 3) G. Shi *et al.*, *J. Magn. Magn. Mater.*, **473**, 148, 2019.
- 4) S. Ota *et al.*, *J. Phys. Chem. C.*, **123**, 28859 - 28866, 2019.

ナノグラニューラーバルク材料の高周波複素誘電特性

鈴木一行、岩佐忠義、池田賢司、直江正幸、小林伸聖
(公益財団法人 電磁材料研究所)

High-frequency complex permittivity of bulky nanogranular materials

K. Suzuki, T. Iwasa, K. Ikeda, M. Naoe, N. Kobayashi
(DENJIKEN - Research Institute for Electromagnetic Materials)

はじめに

Fe、Co、およびFeCo合金などの強磁性金属と、窒化物、酸化物、およびフッ化物などのセラミックスとの複相構造であるナノグラニューラー材料は、セラミックスのマトリックス中にナノメートルサイズの磁性金属粒子がほぼ均一に分散した微細な構造を有し、その膜構造に起因する量子サイズ効果によって、新しい原理に基づくユニークかつ多様な機能性を発揮するため、様々な電磁気デバイスへの応用も期待されている。昨年の本講演会にて、タンデムスパッタ法で作製されるナノグラニューラー材料をバルク材化する方法、およびその電磁気特性について示したり。今回は、その作製プロセスにおいて、ナノグラニューラー薄膜を基板から剥離して得られた粉末を加圧成型して特性評価した後に、再度粉碎して加圧成型を繰り返すことにより、誘電損失が大きく低減することを見出したので、その詳細について報告する。

実験方法

FeCoとBaF₂をターゲットとするタンデムスパッタ法により数10 μmのナノグラニューラー膜をレジスト塗布ガラス基板上に成膜した。得られた膜を有機溶媒で剥離して粉碎した後、ペレット型およびリングコア型の金型に封入し、面圧6.9×10⁸ Paで加圧成型した。寸法、質量、静磁化特性、および高周波の複素誘電率・複素透磁率特性を測定して、再び粉碎し加圧成型するルーチンを繰り返した。

結果

今回作製したFeCoBaF系のナノグラニューラー材料では、粉碎・加圧成型の繰り返しによる嵩密度(充填率)の変化はほぼ無かった。粉碎・加圧を4回繰り返して成型したペレット型バルク材の磁化特性および複素誘電率スペクトルをFig. 1およびFig. 2にそれぞれ示す。粉碎・加圧の回数と10 MHzおよび100 MHzでの誘電正接との関係をFig. 3に示す。粉碎と加圧成型の繰り返しにより、誘電損失が大きく低減していることがわかる。この傾向は、同様の方法で作製した複数の試料で例外なく再現した。なお、高周波複素透磁率については、繰り返しによる顕著な変化は無かった。X線回折(θ-2θスキャン)では粉碎・加圧回数による差異は現れなかったため、電子顕微鏡観察を実施した。粉碎・加圧による構造の変化についての考察を含めて、講演にて詳細を議論する。

参考文献

- 小林, 他: 第47回日本磁気学会学術講演概要集, 29aB-2, p. 199 (2023).

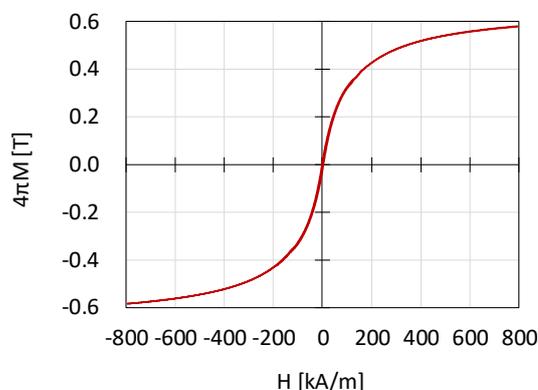


Fig. 1 Magnetization curve of Fe₃₁Co₂₂Ba₁₇F₃₀ BNGM (Bulky Nano-Granular Material).

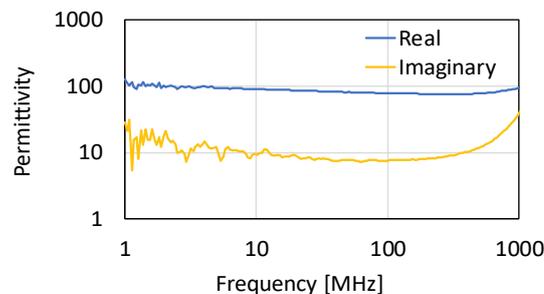


Fig. 2 Complex permittivity spectra of Fe₃₁Co₂₂Ba₁₇F₃₀ BNGM.

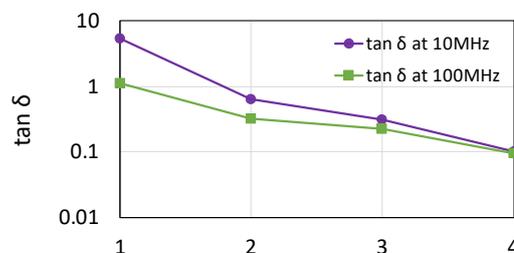


Fig. 3 Dielectric loss at 10 MHz and 100 MHz in relation to the number of times of powdering and pressurized forming.

メスバウアー効果による超常磁性ナノ粒子の磁気緩和の観測

喜多英治、小高千洋、小野寺礼尚¹、間宮広明²、小川智之³、関戸尊子、柳原英人
筑波大数理、¹茨城高専、²物材機構、³東北大工

Magnetic relaxation of Superparamagnetic Iron Oxide nanoparticles studied by Mössbauer spectroscopy

E. Kita, C. Kodaka, R. Onodera¹, H. Mamiya², T. Ogawa³, T. Sekido, H. Yanagihara

Univ. of Tsukuba, NIT Ibaraki college¹, NIMS², Tohoku Univ³.

はじめに

磁性ナノ粒子 (MNP) の磁気特性はサイズによって劇的な変化を示す。この性質を利用して新しい用途が開拓されてきた。磁気ナノ粒子温熱療法、磁性粒子イメージング (MPI)、磁気共鳴イメージング (MRI) 造影剤など、バイオメディカル用途は治療や診断の医療分野に広く適用されようとしている。これらの用途にはナノ粒子の示す緩和現象が関係していて、その挙動を理解するには、基本的な物理的特性を注意深く調べる必要がある。ここでは観測時間を変えた観測としてメスバウアー効果 (MS) や AC 帯磁率、動的磁化測定を利用して緩和現象を議論する。

磁気緩和

ナノ粒子の磁気特性は、外部磁場に対する時間依存の磁化挙動、すなわち緩和現象による超常磁性 (SPM) として記述されている。主な緩和メカニズムはネール機構であり、ナノ粒子の磁化の熱緩和が原因となるネール機構の特性時間 τ_N は、次のように表せる¹⁾。

$$\tau_N = \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{\sigma}} \tau_0 \frac{1}{2} \exp(\sigma),$$

ここで、 $\sigma = KV / (k_B T)$ 、 $\tau_0 = 10^{-10}$ s、 $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23}$ [JK⁻¹]である。表 I には、この式に基づいて $K = 10^4$ [Jm⁻³]、 $T=300$ [K] として計算した τ_N を示している。ナノ粒子の体積が 8 倍に増加すると、 τ_N が 10^{-24} s のオーダーから 10^{-3} s に変わる。

実験

試料には Future Materials 社製の酸化鉄 (SPIO) ナノ粒子(直径 5.11nm, 分散 1.37nm)を用いた。交流帯磁率および弱磁場下での磁化の温度変化を測定した。MS 測定には約 20mg の乾燥試料を鉛板のサンプルホルダーにパラフィンワックスを用いて固定した。密閉サイクル冷凍機を使用して測定温度を室温から 3 K の範囲で変化させた。²⁾

Fig.1 にメスバウアー効果の測定結果を示す。常温では吸収強度が小さく、十分に固定されていない事が考えられる。最低温度では γ -Fe₂O₃ を示すスペクトルが得られ、50K~30K ではそれらが磁気緩和を示すスペクトルが観測された。しかし単一粒径粒子で予測されるスペクトルでは解析できず、分散を考慮する必要がある。1kHz の AC 帯磁率測定からは 23.1K にピークが見られた。メスバウアー効果は講演では常温での動的磁化曲線を含めて緩和を議論する。

参考文献

- 1) P. C. Fannin, S.W. Charles, J. Phys. D, **27**, (1994) 185.
- 2) E. Kita, *et..al*, IEEE Mag. Lett., **14** (2023) 6100205.

Table I. τ_N calculated for a cube.

a [nm]	Volume [m ³]	τ_N (s)
10	10^{-24}	6.4×10^{-24}
15.8	4×10^{-24}	4.5×10^{-7}
20	8×10^{-24}	1.9×10^{-3}

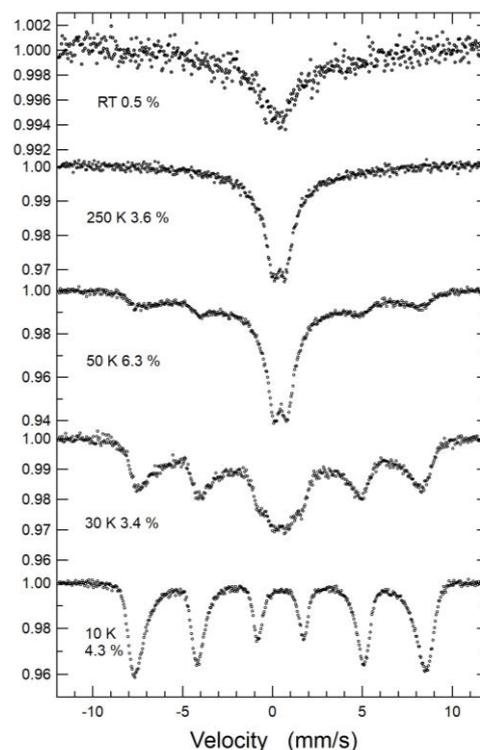


Fig. 1. Mössbauer spectra for SPIO NPs.

磁性ナノ粒子鎖を利用した多孔質樹脂作製における磁場強度依存性

小林京貴、櫻井淳平、秦誠一、岡智絵美
(名古屋大)

Magnetic field strength dependence in porous resin manufacturing using magnetic-nanoparticle chains

A. Kobayashi, J. Sakurai, S. Hata, C. Oka
(Nagoya Univ.)

はじめに

一様磁場下における磁性ナノ粒子 (MNP) の鎖状構造 (MNP 鎖) 形成は、一方向性多孔質樹脂作製に応用可能である。しかし、その作製条件と得られる多孔質構造の関係は未だ不明な点が多い。本研究では、MNP 鎖形成状態に影響する磁場強度を変えて多孔質樹脂を作製し、多孔質構造の磁場強度依存性を調査した。

実験方法

先行研究同様、磁性酸化鉄ナノ粒子 (粒径: 70–250 nm) と UV 硬化樹脂を用いて実験を行った¹⁾。磁場印加には電磁石を用い、一様磁場下 (30–90 mT) に MNP と未硬化樹脂の混合物を 10 分間静置した後、UV を試料の直上 (磁場と並行方向) から照射して樹脂を硬化させ直径約 20 mm、厚さ約 500 μm のディスク形状試料を作製した。そして、洗浄後の試料の上面と断面を SEM で観察した。UV を試料直上から照射した場合、MNP 鎖内部に存在する樹脂が未硬化となり、洗浄時に MNP とともに除去され、磁場印加方向に沿った一方向性細孔が形成される。多孔質構造の評価は上面 SEM 像から行い、細孔の円相当径、細孔数を算出した。

実験結果

Fig. 1 に、90 mT の磁場下で作製した試料の上面と断面の SEM 像を示す。SEM 像内で白く見えるものが MNP であり、黒く見えるものが細孔である。Fig. 1(b) の断面 SEM 像から、磁場印加方向に沿った MNP 鎖形成を確認できる。それぞれの磁場下で作製した試料の多孔質構造解析結果を Fig. 2 に示す。細孔の円相当径の平均値は、30 mT と 50 mT でほぼ変化なし、70 mT、90 mT で減少傾向となることがわかった。30 mT、50 mT で大きな円相当径となるのは、分岐の多い MNP 鎖が形成され、複数の細孔が連結した大きな細孔が形成されたためと考えられる。これにより、30 mT と 50 mT で細孔数は少ない値となる。50 mT 以降で細孔の円相当径が減少傾向となるのは、磁場増加に伴い MNP 鎖の分岐構造が減少し、細孔同士の連結による細孔径の増大が抑制されることに起因すると考えられる。このことは、細孔数が 50 mT 以降で増加する傾向とも一致する。これに加え、細孔の円相当径が減少する要因として、高密度な MNP 鎖が形成され、MNP 鎖自体の径が小さくなることも影響していると考えられる。

このことから、一方向性多孔質樹脂作製時における磁場強度により、MNP 鎖形成状態が変化し、得られる多孔質構造が変化することが明らかとなった。

参考文献

- 1) A. Kobayashi et al., *IEEE Magn. Lett.*, **14**, 6100305 (2023)

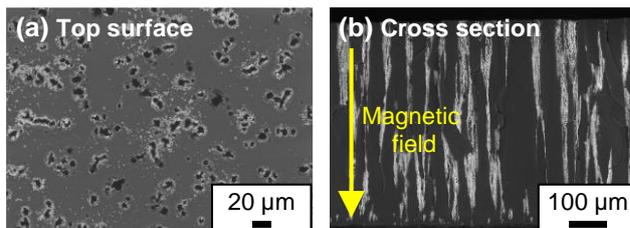


Fig. 1 SEM images of (a) top surface and (b) cross section of a sample manufactured at 90 mT.

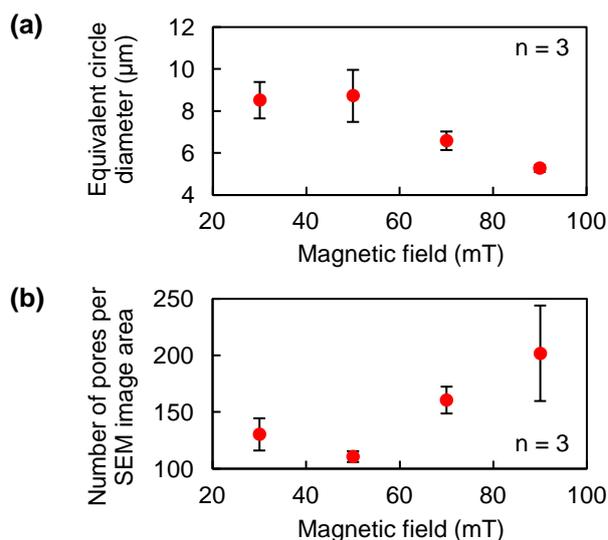


Fig. 2 Relationship between magnetic field and (a) equivalent circle diameter and (b) number of pores per SEM image area.