

# 日本磁気学会論文特集号

## 8巻2号

ONLINE ISSN: 2432-0471

Electronic Journal URL: <https://www.jstage.jst.go.jp/browse/msjtsmj/-char/ja/>

---

### CONTENTS

#### Hard and Soft Magnetic Materials

- バイモルフ型振動発電を想定した負磁歪軟磁性材料の開発に関する基礎検討  
..... 阿部宏恒・後藤太一・直江正幸・荒井賢一・石山和志 73

#### Thin Films, Fine Particles, Multilayers, Superlattices

- 磁気渦構造を持つ中空構造  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ナノ粒子の磁気加熱特性  
..... 秋山 遥・Tonthat Loi・桑波田晃弘・藪上 信・小林 悟 79

#### Measurement Technique, High-frequency Devices, Magnetic Imaging

- Bi, Ga 置換 Eu ガーネットの室温における磁化及び角運動量補償組成  
..... 朝野 航・Md Abdullah Al Masud・西 敬生・大島大輝・加藤剛志・  
李 基鎮・河原正美・Fatima Zahra Chafi・西川雅美・石橋隆幸 84

---

#### Board of Directors of The Magnetism Society of Japan

<b>President:</b>	Y. Takemura
<b>Vice Presidents:</b>	T. Ono, A. Kikitsu
<b>Directors, General Affairs:</b>	H. Yuasa, T. Yamada
<b>Directors, Treasurer:</b>	A. Yamaguchi, S. Murakami
<b>Directors, Planning:</b>	M. Mizuguchi, Y. Okada
<b>Directors, Editorial:</b>	S. Yabukami, T. Taniyama
<b>Directors, Public Relations:</b>	K. Kakizaki, R. Umetsu
<b>Directors, International Affairs:</b>	H. Kikuchi, Y. Nozaki
<b>Specially Appointed Director, Contents Control &amp; Management:</b>	K. Nakamura
<b>Specially Appointed Director, Societies &amp; Academic Collaborations:</b>	A. Saito
<b>Specially Appointed Director, IcAUMS:</b>	H. Yanagihara
<b>Auditors:</b>	K. Kobayashi, H. Saito



## バイモルフ型振動発電を想定した 負磁歪軟磁性材料の開発に関する基礎検討

### Study on Development of Negative Magnetostrictive Soft Magnetic Material for Bimorph-Type Power Generation

阿部宏恒<sup>a, b)</sup>, 後藤太一<sup>b)</sup>, 直江正幸<sup>c)</sup>, 荒井賢一<sup>c)</sup>, 石山和志<sup>b)†</sup>

<sup>a)</sup>東北大学大学院工学研究科, 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6 (〒980-8579)

<sup>b)</sup>東北大学電気通信研究所, 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1 (〒980-8577)

<sup>c)</sup>国立財団法人電磁材料研究所, 宮城県富谷市成田 9-5-1 (〒981-3341)

H. Abe<sup>a, b)</sup>, T. Goto<sup>b)</sup>, M. Naoe<sup>c)</sup>, K. I. Arai<sup>c)</sup> and K. Ishiyama<sup>b)†</sup>

<sup>a)</sup> Graduate School of Engineering, Tohoku University, Aramaki Aza-Aoba 6-6, Aoba-ku, Sendai, Miyagi 101-0062, Japan

<sup>b)</sup> Research Institute of Electrical Communication, Tohoku University, Katahira 2-1-1, Aoba-ku, Sendai, Miyagi 980-8577, Japan

<sup>c)</sup> Research Institute for Electromagnetic Materials, Narita 9-5-1, Tomiya, Miyagi 101-0047, Japan

This paper describes the development of a negative magnetostrictive soft magnetic film and its application as a bimorph-type power generation device based on electromagnetic induction. The authors focused on amorphous Sm-Fe films combining soft magnetic properties and a large negative magnetostriction constant  $\lambda$  with in-plane rotating field annealing in particular, a Sm content of 14 at.% enabled us to obtain a minimum coercivity and high negative  $\lambda$  by in-plane rotating field annealing. To fabricate a cantilever for the bimorph-type device, negative magnetostrictive  $\text{Sm}_{14}\text{Fe}_{86}$  film and polycrystalline  $\text{Fe}_{27}\text{Co}_{73}$  film (positive magnetostrictive) were deposited on the front and back of thin glass substrate, respectively. The cantilever demonstrated a larger output voltage than a unimorph-type device using one side of  $\text{Fe}_{27}\text{Co}_{73}$  film. We believe that by increasing the cross-sectional area and the number of coil turns, intermittent operation of small devices is feasible.

**Key words:** energy harvesting, vibration power generation, inverse magnetostrictive effect, soft magnetic material, magnetic thin film, negative magnetostrictive material

#### 1. はじめに

近年, インターネットの発展に伴い IoT(Internet of Things)の普及が進んでいる。IoT デバイスは, 駆動時に電源からセンサまでの長い配線が必要であり, 電池駆動の場合は交換に手間がかかるというような, 電力供給に問題を抱えている。そこで, 環境の中に薄く広く存在するエネルギーから微小な電力を収穫する, 環境発電技術を IoT デバイス用の電源として応用する検討が進んでいる<sup>1)</sup>。環境発電のエネルギー源は, 太陽光<sup>2)</sup>, 排熱<sup>3)</sup>, 電波<sup>4)</sup>などがあるが, 振動を電力へ変換する振動発電が注目を集めている<sup>5)</sup>。振動発電は, メカニカルな構造を利用する電磁誘導方式<sup>6)</sup>と静電誘導方式<sup>7)</sup>, 材料の特性を利用する圧電方式<sup>8)</sup>と逆磁歪方式<sup>9)</sup>に分類される。我々の研究グループは, 強磁性材料の逆磁歪効果を用いた逆磁歪方式を利用した発電デバイスの実現を目指している。

逆磁歪効果を利用した発電デバイスの発電原理を説明する。コイル内へ配置した磁歪材料を振動させると, 上下に振れた際に磁歪材料が変形し引張・圧縮応力が印加される。それに伴い, 逆磁歪効果により磁性体内の磁化方向が時間変化し, 電磁誘導により電圧へ変換されるというものである。現在検討されている逆磁歪式振動発電デバイスは, 正磁歪材料をフレームへ接合したユニモルフ型カンチレバーが主流である<sup>10)</sup>。これに対し我々が提案する発電デバイスは, 正磁歪材料の裏面へ負磁歪材料を接合したバイモルフ型カンチレバーである。バイモルフ構造にすることで, 正磁歪

材料の磁化の増減に伴い負磁歪材料の磁化も増減し, より多くの磁化変化量が得られると考える。実際に負磁歪素子として Ni クラッド鋼板を用いたバイモルフ型デバイスの開発が行われているが<sup>11)</sup>, Ni は磁歪定数が低く, 加えて軟磁気特性の改善が必要である。Fe-Ga<sup>12)</sup>を代表とした正磁歪材料は逆磁歪式振動発電へ向けた開発が進められているが, 負磁歪材料の応用へ向けた検討は少ない。そこで, 我々は負磁歪材料の中では比較的大きな電気機械結合係数と,  $-10^3$  ppm を超える超磁歪を有する Sm-Fe<sup>13)</sup>に着目している。逆磁歪式振動発電に向けた磁歪材料には, 微小な応力で磁化が回転する, 軟磁気特性の優れた材料が求められており, Sm-Fe は非常に大きな結晶磁気異方性により磁化回転が困難であるため, 多結晶バルク体での逆磁歪式振動発電への応用は向いていない。しかし, Sm-Fe はスパッタ法により非晶質化し結晶磁気異方性を除去することが可能であるため, 微小な応力で磁化が回転する負磁歪軟磁性材料の実現できると考える。

本稿では, 保磁力・磁歪定数・磁化回転に着目し開発した負磁歪軟磁性材料の特性と, 開発した負磁歪軟磁性材料のバイモルフ型発電デバイスへの有効性を検討した結果を述べる。

#### 2. 負磁歪軟磁性材料の開発

##### 2.1 実験方法

Sm-Fe の成膜には, 高周波マグネトロンスパッタ装置を使用した。Fe ターゲット上に Sm チップを配置した複合ターゲットの Sm チップ数を変え, Sm 組成を 7~67 at.% の範囲で変化させた。基板には, 膜組成, 結晶構造, 磁化特性の評価用として

Corresponding author: K. Ishiyama  
(e-mail: [kazushi.ishiyama.d8@tohoku.ac.jp](mailto:kazushi.ishiyama.d8@tohoku.ac.jp)).

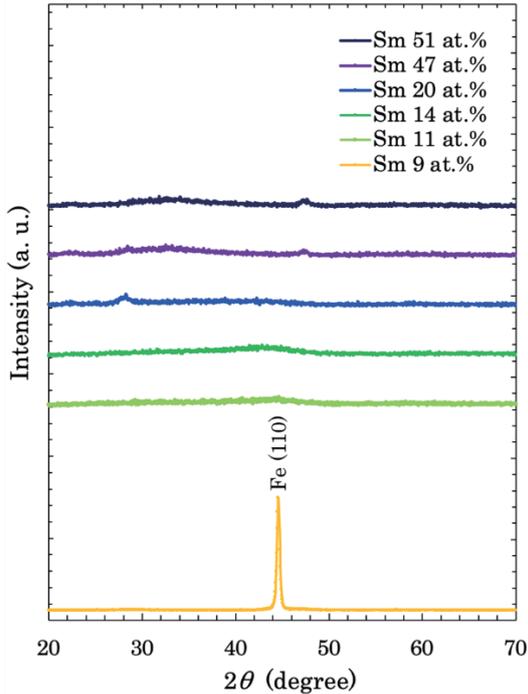


Fig. 1 X-ray diffraction pattern of SmFe with different compositions of Sm.

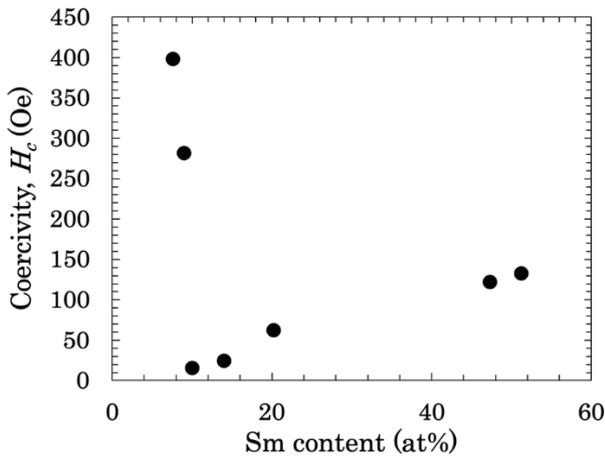


Fig. 2 Sm content dependence of coercivity in as-deposited SmFe films.

6×6×0.15 mm<sup>3</sup>のガラス基板 (松浪硝子工業) と、磁歪量の評価用として10×20×0.5 mm<sup>3</sup>、ヤング率7.36×10<sup>11</sup> GPa、ポアソン比0.23の短冊形状ガラス基板 (CORNING) を用い、試料の膜厚は全て1±0.01 μmとした。スパッタ条件は、投入電力を200 W、Ar ガス圧を2.1 Pa、成膜時の基板は水冷とした。膜の表面には、酸化防止を目的としてSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>を0.1 μm成膜した。さらに、回転磁界中熱処理により、成膜時に誘導された不均一な異方性や残留応力を除去し、静磁界中熱処理により、一軸磁気異方性の誘導を行った。回転磁界中熱処理、静磁界中熱処理は、3 kOe の磁界中で50~400 °Cまで各2時間ずつ施した。

膜の特性評価は、膜組成を走査型電子顕微鏡のエネルギー分散型X線分光法により測定し、結晶構造をX線回折法(XRD)により解析した。磁化および保磁力H<sub>c</sub>は、振動試料型磁力型(VSM)によ

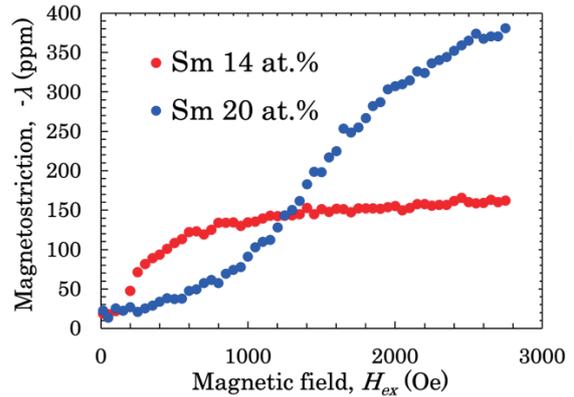


Fig. 3 Magnetostriction as function of applied field.

り測定した磁化曲線から評価した。磁歪量λは、光てこ法により、強度が最大2.75 kOeの回転磁界中で磁歪による伸び縮みによって生じる試料のたわみを位置検出センサで検出し、換算した。λの算出は、試料のたわみΔS<sub>p-p</sub>、基板厚t、試料固定端とスポット間の距離l、試料と位置検出センサの距離L、試料膜厚d、基板ヤング率E<sub>s</sub>、試料膜のヤング率E<sub>f</sub>、基板のポアソン比U<sub>s</sub>を用いて以下の式<sup>14)</sup>により行った。

$$\lambda = E_s t^2 \Delta S_{p-p} / 18 l L d E_f \cdot (1 - U_s) \quad (2.1)$$

なお、本稿で示すXRDの回折パターン、H<sub>c</sub>、λは全て室温における測定値である。

## 2.2 実験結果

Fig. 1にXRDの回折パターンを示す。Sm組成が9 at.%以下の試料では、明瞭なFeピークが見られ<sup>15)</sup>、結晶化を確認した。Sm組成が11 at.%および14 at.%の試料では、Sm-Feの非晶質化を示唆するブロードな回折パターンを確認した。また、Sm組成が20, 47 at.%の試料では、2θ = 28°で回折ピークが観測された。この回折ピークはSm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の回折ピーク位置と一致しており<sup>16)</sup>、ターゲットの時間経過による酸化や、チャンバーへ残留した酸素による成膜時の酸化が原因と考える。Sm組成が47, 51 at.%の試料では2θ = 47°付近に微少な回折ピークが観測された。この回折ピークはSmの回折ピーク位置と一致しており<sup>17)</sup>、Sm組成の増加が原因と考えられる。しかし、前述した二つの回折ピークは、現段階では断定に至っていない。これらの微少な回折ピークが観測された試料の結晶構造は、回折ピークの数少なくその強度は小さいため、微結晶であると考えられる。

Fig. 2にH<sub>c</sub>の組成依存性を示す。結晶化を確認したSm組成が9 at.%以下のサンプルでは、結晶磁気異方性によりH<sub>c</sub>は200 Oe以上の大きな値を確認した。Sm組成が11 at.%以上のサンプルでは、スパッタ法により非晶質化・微結晶化に成功しH<sub>c</sub>は最小で15 Oeまで減少したが、Sm組成の増加に伴い再びH<sub>c</sub>も増加した。これは、Sm組成の増加に伴い、結晶磁気異方性が影響し始めたことが原因であると考えられる。

Fig. 3にH<sub>c</sub>が小さく磁化の大きなSm組成である14および20 at.%の試料のλと磁界強度H<sub>ex</sub>の関係を示す。H<sub>ex</sub>を2.75 kO

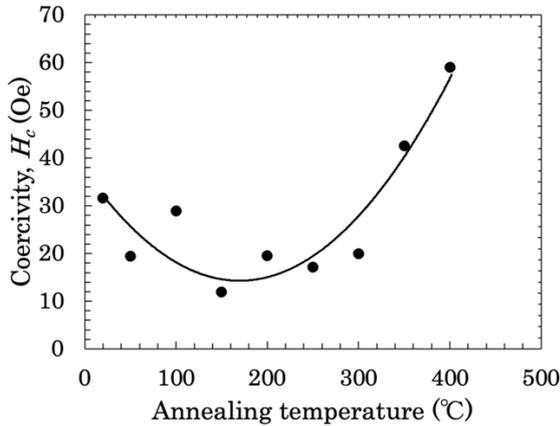


Fig. 4 Annealing temperature dependence of coercivity of  $\text{Sm}_{14}\text{Fe}_{86}$  film.

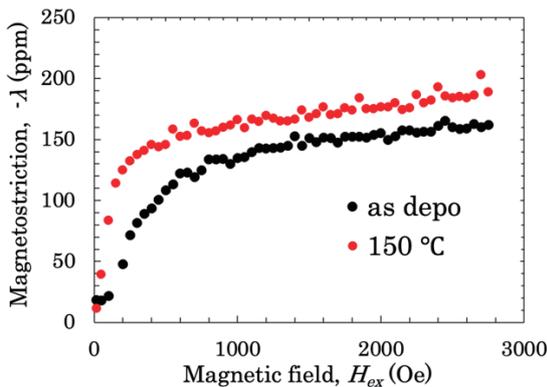


Fig. 5 Magnetostriction properties: as-deposited  $\text{Sm}_{14}\text{Fe}_{86}$  film shown as black circles and annealed  $\text{Sm}_{14}\text{Fe}_{86}$  film (at 150 °C) as red circles, respectively.

にすると、 $\lambda$ はSm組成が14 at.%の時よりもSm組成が20 at.%の時の方が大きくなったが、曲線はSm組成が20 at.%の時よりもSm組成が14 at.%の時の方が弱い磁界で立ち上がった。誘導起電力の増加には磁歪量よりも磁化回転の容易さが重要であり、Sm組成が14 at.%の試料が発電デバイスへの応用に最適である。

Fig. 4にSm組成が14 at.%の試料の、 $H_c$ の熱処理温度依存性を示す。 $H_c$ は磁界中熱処理により、150 °Cの低温磁界中熱処理時に $H_c$ は最小の12 Oeを示し成膜時に誘導された不均一な異方性が緩和に成功した。その後は結晶化温度に近づくにつれて微細な結晶化が始まり、結晶磁気異方性の影響により $H_c$ が増加していく傾向が見られた。

Fig. 5に磁歪量と回転磁界強度の関係を示す。 $H_c$ が最小値を示した150 °Cに熱処理を施した試料は、成膜直後のas depo試料よりも弱い磁界で立ち上がり、150 °Cに熱処理を施した試料の方が磁化回転が容易であることが分かった。よって、Sm組成が14 at.%の試料に対する150 °Cの低温磁界中熱処理は、軟磁気特性の改善に有効である。

### 3. バイモルフ型発電デバイスの発電特性

#### 3.1 バイモルフ型発電デバイスの開発

バイモルフ型発電デバイスは、基板片面へ負磁歪軟磁性材料、逆

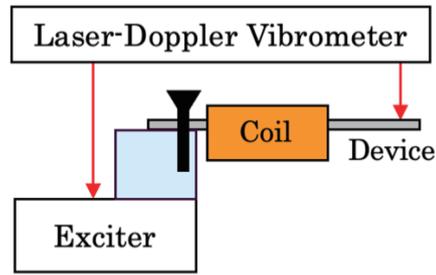


Fig. 6 Schematic view of measurement system for power generation characteristics

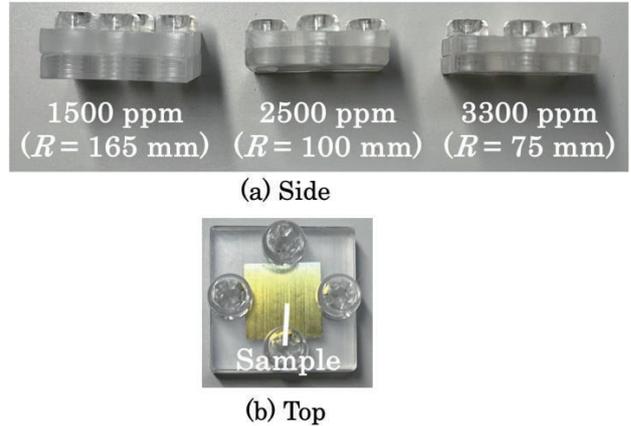


Fig. 7 Photographs of acrylic jigs for fixing applied tensile or compressive stress to films.

側の面へ正磁歪材料を成膜し構成した。本稿では、正磁歪素子にFe-Coを用いた。Fe-Coは、磁歪量の最も大きい組成<sup>18)</sup>である $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}$ 近傍の組成で、Sm組成が14 at.%の試料と同じ強度のバイアス磁界印加時に磁化変化量が最大となる組成を選び、 $\text{Fe}_{27}\text{Co}_{73}$ に制御した。

10 × 20 × 0.5 mmの短冊形状のガラス基板を用い、膜厚は $\text{Sm}_{14}\text{Fe}_{86}$ 、 $\text{Fe}_{27}\text{Co}_{73}$ ともに1 μmに制御した。スパッタの条件は、投入電力を200 W、Arガス圧を2.1 Pa、成膜時の基板は水冷とした。膜の表面には、酸化防止を目的として基板両面に $\text{Si}_3\text{N}_4$ を0.1 μm成膜した。成膜後、3 kOe、150 °Cの低温で、回転磁界中熱処理と長手方向に対する静磁界中熱処理を、各2時間ずつ施した。

#### 3.2 実験条件

発電特性の評価はFig. 6に示す測定系により行った。誘導起電力の検出コイルとして、全長12 mmの1000ターンコイルを使用した。

また発電実験時にデバイスへ加わった応力は、加振器の振動振幅とデバイスの先端変位をレーザードップラー振動計により測定し、これらを減算することで求めた梁のたわみを応力へ換算することで導出した。

発電実験の際、デバイスを片持ち梁の機械的共振周波数725 Hzで振動させ、加振器の振動振幅は0.3~1.3 μmまで変化させた。

バイアス磁界は、Fig. 7に示した1500, 2500, 3300 ppmのひずみが印加可能な、曲率半径Rが165, 100, 75 mmの亚克力製治具に試料を挟み込んで湾曲させることにより、磁化方向に対し引

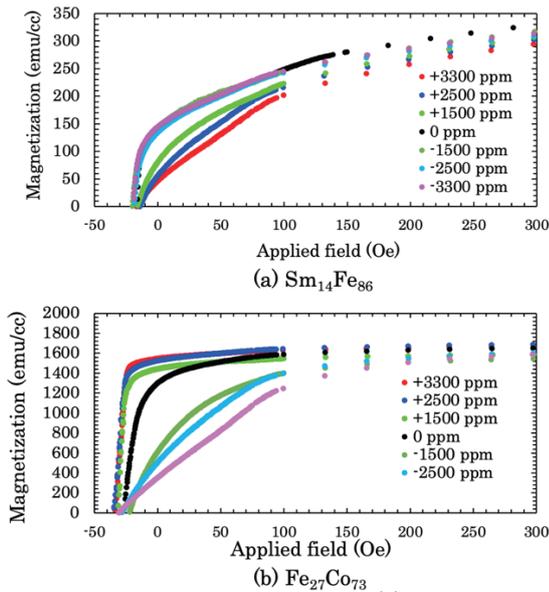


Fig. 8 Demagnetization curves of (a)  $\text{Sm}_{14}\text{Fe}_{86}$  and (b)  $\text{Fe}_{27}\text{Co}_{73}$  film under tensile (+) or compressive (-) stress.

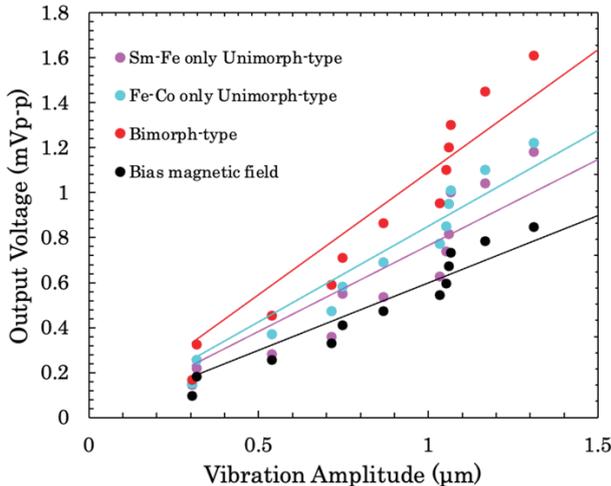


Fig. 9 Vibration amplitude dependence of output voltage from pick-up coil.

張 (+)・圧縮 (-)ひずみを印加しながら VSM で減磁曲線を測定し、磁化変化量  $\Delta M$  が最大となる磁界を確認することで定めた。

### 3.3 実験結果および考察

Fig. 8 にひずみ印加時の減磁曲線を示す。  $\text{Sm}_{14}\text{Fe}_{86}$  では、静磁界中熱処理により一軸磁気異方性を誘導し、その容易軸方向に引張・圧縮応力の印加を行ったため、圧縮応力の印加時には減磁曲線変化は小さく、引張応力の印加時にのみ大きな変化が見られた。これは、引張・圧縮応力を印加した際のモーメントの回転から納得できる結果である。一方で、XRD にて結晶構造が多結晶であることを確認している  $\text{Fe}_{27}\text{Co}_{73}$  では、静磁界中熱処理を施しても異方性は誘導されずおおそ等方的であることを、VSM により測定した磁化曲線から確認しているため、ランダムな方向に向いている内部モーメントがその向きを変えるために減磁曲線が変化の様子が見られた。

また、 $\pm 3300$  ppm のひずみを印加した際、磁化変化量は  $-4$  Oe

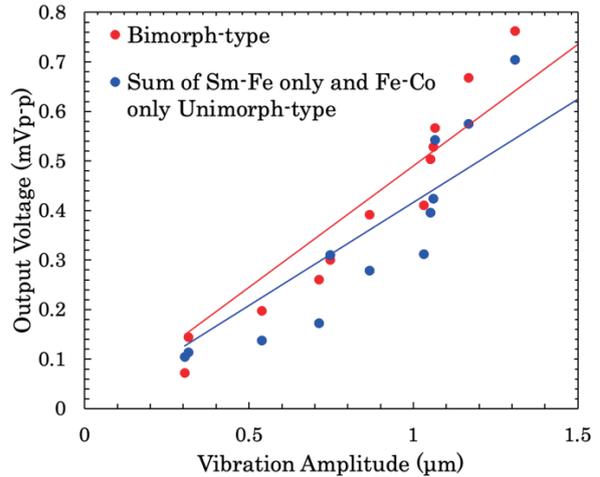


Fig. 10 Vibration amplitude dependence of output voltage from pick-up coil, excluding the effect of permanent magnets.

の磁界印加時に最大となり、合計で  $1377$  emu/cc の磁化変化を確認した。よって、発電実験は、デバイスを磁化飽和後、残留磁化状態から  $-4$  Oe のバイアス磁界の印加下で行った。

開発した負歪軟磁性材料の有効性は、バイモルフ型発電デバイスとユニモルフ型発電デバイスの発電特性を比較することで確認した。ユニモルフ型発電デバイスは、 $\text{Sm}_{14}\text{Fe}_{86}$ 、 $\text{Fe}_{27}\text{Co}_{73}$  を基板片面へ  $1 \mu\text{m}$  成膜し準備した。また、本研究の実験系では、不均一な直流バイアス磁界中でピックアップコイルが振動することにより、誘導機電力が生じる。そこで誘導機電力の影響を確認するために、磁歪膜を成膜していない基板に対してもバイアス磁界印加の下で発電実験を行った。

Fig. 9 にコイル出力の振動振幅依存性を示す。桃色、水色でプロットした点はそれぞれ  $\text{Sm}_{14}\text{Fe}_{86}$ 、 $\text{Fe}_{27}\text{Co}_{73}$  のみを成膜したユニモルフ型デバイス、赤でプロットした点はバイモルフ型デバイス、黒でプロットした点は磁歪膜を成膜していない基板のコイル出力を示している。それぞれ  $\text{Sm}_{14}\text{Fe}_{86}$ 、 $\text{Fe}_{27}\text{Co}_{73}$  のみをそれぞれ片面へ対し成膜したユニモルフ型発電デバイスのコイル出力は、おおそ一致した。しかし、ファラデーの電磁誘導の法則によりコイル出力は磁化変化に比例するため、3.2 節で  $\pm 3300$  ppm のひずみを印加した際、 $\text{Sm}_{14}\text{Fe}_{86}$  の磁化変化の約 7 倍の磁化変化を持つことを確認した  $\text{Fe}_{27}\text{Co}_{73}$  のみのユニモルフ型デバイスのコイル出力は、 $\text{Sm}_{14}\text{Fe}_{86}$  のみのユニモルフ型発電デバイスのコイル出力の 7 倍大きくなるはずである。これは、発電実験時に発電デバイスへ加わったひずみが  $\pm 4.9$  ppm と非常に小さかったことが原因で磁化変化が不十分であったため、二つのユニモルフ型発電デバイスのコイル出力がおおそ一致してしまったものと考えられる。また、磁歪膜を成膜していない基板へ対しバイアス磁界印加の下で行った発電実験の結果に着目すると、全ての振動振幅においてバイモルフ型発電デバイスの半分以上の出力電圧を確認した。そこで磁歪膜による出力を比較するために、Fig. 10 にバイアス磁界の不均一性による誘導起電力をバックグラウンドとして差し引いて検討した結果を示す。赤でプロットした点はバイモルフ型発電デバイスのコイル出力からバックグラウンドを差し引いた結果、青でプロットした点は  $\text{Sm}_{14}\text{Fe}_{86}$ 、 $\text{Fe}_{27}\text{Co}_{73}$  のユニモルフ型発電デバイスのコイル

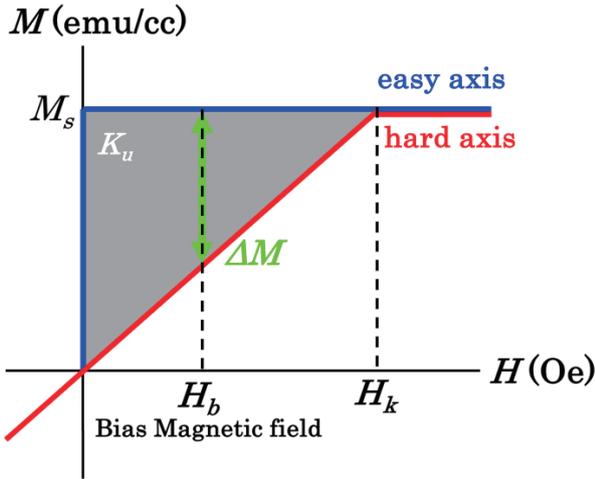


Fig. 11 Change in magnetization curve due to inverse magnetostriction effect.

出力からそれぞれバックグラウンドを差し引いて二つのコイル出力を合計した結果を示している。二つの結果に対し原点から近似した直線はおおよそ一致した。振動振幅が大きくなるにつれてコイル出力差が僅かに大きくなる傾向が見られたが、これはバイモルフ型発電デバイスの方がユニモルフ型発電デバイスよりも体積が大きいので、バイモルフ型発電デバイスの方が振動振幅の増加につれて永久磁石へより大きく引き寄せられ、ユニモルフ型発電デバイスよりも多くの、永久磁石による磁束をピックアップしてしまったことが原因であると考えられる。よって、正磁歪薄膜を用いたユニモルフ型発電デバイスに対して、負磁歪材料をカンチレバー裏面に成膜しバイモルフ型発電デバイスとすることで、負磁歪材料からの発電エネルギーも合わせて獲得できることを明らかにできた。また、 $1\mu\text{m}$ 以上の振動振幅ではコイル出力が線型的にジャンプする様子が見られたが、この要因も、振幅が大きくなることで発電デバイスと永久磁石の距離が近づき、永久磁石の磁束をピックアップしてしまったことであると考えられる。バイモルフ型発電デバイスのコイル出力は、振動振幅  $1.3\mu\text{m}$  の振動時に最大で  $1.6\text{mV}_{\text{pp}}$  となり、供給電力最大の法則から、 $0.99\text{nW}$  の発電性能が算出された。

### 3.4 発電量の妥当性に関する検討

前節の振動試験により得られたコイル出力の測定値と、算出した理論値と比較することで、測定値の妥当性を検討した。まず、Fig. 8 に示したひずみ  $\sigma$  を与えながら測定した減磁曲線から、 $\Delta M$  を読み取る。次に(a), (b)から読み取った  $\Delta M$  の合計を、縦軸へ  $\Delta M$ 、横軸へ  $\sigma$  をとったグラフ上へプロットする。続いて、プロットした値と原点の計四点から、 $\sigma$  に対する  $\Delta M$  の増加傾向を定式化する。最後に、前節でレーザー変位計により求めた、振動試験時にデバイスへ印加されたひずみの値を代入することで、振動試験時に起こった磁性膜の  $\Delta M$  を導出する。ここで求めた  $\Delta M$  を用い、ファラデーの電磁誘導の法則と供給電力最大の法則により理論的なコイル出力を算出し、前節で求めた測定値との比較を行った。

$\Delta M$  と  $\sigma$  に関する近似曲線は、以下のように導出した。

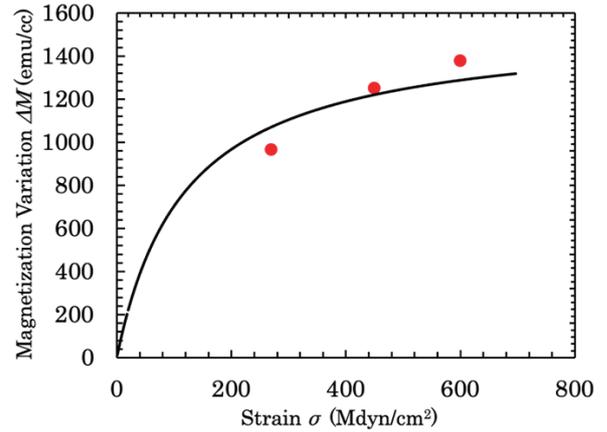


Fig. 12 Strain vs. stress depending magnetization variation at applied field of  $-4\text{ Oe}$  in Fig. 8.

磁歪材料へ応力を加えると、Fig. 11 のように一軸磁気異方性エネルギー  $K_u$  が生じ、磁界の印加方向によって容易軸方向と困難軸方向に分かれる。

このとき磁歪定数  $\lambda$  と応力  $\sigma$  の間に、

$$K_u = 3/2\lambda\sigma \quad (3.1)$$

が成り立つ。

さらに、 $K_u$  を一辺の長さ  $M_s$ 、もう一辺の長さが  $H_k$  の三角形として、囲まれた面積を導出すると、

$$K_u = 1/2M_sH_k \quad (3.2)$$

と表すことができる。

ゆえに  $K_u$  に関する(3.1)、(3.2)の二式より

$$3/2\lambda\sigma = 1/2M_sH_k \quad (3.3)$$

が成り立つ。

ここで、バイアス磁界  $H_b$  を印加した場合を考えると、 $\Delta M$  は  $H_k$  を用いて

$$\Delta M = M_s - M_s \cdot H_b/H_k \quad (3.4)$$

と表すことができる。

さらに、(3.4)式を  $H_k$  について解くと、

$$H_k = (M_s H_b)/(M_s - \Delta M) \quad (3.5)$$

(3.5)式を(3.3)式へ代入し  $\Delta M$  を  $\sigma$  について整理すると、

$$\Delta M = M_s + (-M_s^2 H_b/3\lambda) \cdot 1/\sigma \quad (3.6)$$

(ただし、 $0 < \Delta M < M_s$ )

で表され、 $\Delta M$  と  $\sigma$  は負の反比例の関係になる。

よって、最小二乗法を用いて負の反比例の関数でフィッティングした近似曲線を Fig. 12 に示す。

発電実験の際、デバイスには  $0.4\text{ Mdyn/cm}^2 (\pm 4.9\text{ ppm})$  の応力が印加されたことを確認しており、この値を近似曲線へ代入すると  $\Delta M = 5.3\text{ emu/cc}$  が算出される。

ここで、ファラデーの電磁誘導の法則と供給電力最大の法則より  $1.6\text{ nW}$  の発電量が算出され、実測値  $0.99\text{ nW}$  と比較すると誤差がある。しかし、Fig. 12 において近似に使用した  $\sigma$  は  $270\text{ Mdyn/cm}^2 (\pm 1500\text{ ppm})$ 、 $450\text{ Mdyn/cm}^2 (\pm 2500\text{ ppm})$ 、 $600\text{ Mdyn/cm}^2 (\pm 3300\text{ ppm})$  と、発電実験時に加わった  $0.4\text{ Mdyn/cm}^2$  の応力と比較すると非常に大き

な値である。よって、この近似曲線の精度を考慮すると、実測した発電量はおよそ妥当であると言える。

また、梁状のデバイスの先端に錘を配置するといった手法により振動時のたわみを大きくし、 $600 \text{ Mdyn/cm}^2$  ( $\pm 3300 \text{ ppm}$ ) のひずみを与えることができれば、 $1.1 \mu\text{W}$  の発電量が期待される。近年の VLSI の低消費電力化や無線技術の発展により、数十  $\mu\text{W}$  程度の発電量があれば環境発電と無線センサとを組み合わせた無線センサネットワーク・ノードを動かすことが可能である<sup>19)</sup>ため、断面積やコイル巻数を増加することで小型デバイスの間欠的な動作は実現可能であると考えられる。さらに、錘の配置により機械的共振周波数を下げることで、環境振動や歩行運動の際に発生する低周波数帯への周波数制御が可能である。

#### 4. まとめ

本稿では、結晶磁気異方性の大きな Sm-Fe の軟磁気特性を改善することで開発した負磁歪軟磁性材料の特性と、バイモルフ型発電デバイスへの有効性について述べた。Sm-Fe をスパッタ法により成膜し、非晶質化に成功した Sm 組成で低保磁力化に成功した。特に、保磁力の小さく、磁化回転が容易な Sm 組成が 14 at.% の試料に対し、 $150 \text{ }^\circ\text{C}$  の低温磁界中熱処理を施すことで、保磁力は最小の 12 Oe を示し、微小な応力で磁化が回転する負磁歪材料軟磁性材料の開発に成功した。Sm<sub>14</sub>Fe<sub>86</sub> を 1  $\mu\text{m}$  成膜した裏面へ Fe<sub>27</sub>Co<sub>73</sub> を 1  $\mu\text{m}$  成膜したバイモルフ型発電デバイスのコイル出力は、Sm<sub>14</sub>Fe<sub>86</sub>、Fe<sub>27</sub>Co<sub>73</sub> のみをそれぞれ 1  $\mu\text{m}$  成膜したユニモルフ型発電デバイスの合計とおおよそ一致し、正磁歪薄膜を用いたユニモルフ型発電デバイスに対して、負磁歪材料をカンチレバー裏面に成膜しバイモルフ型発電デバイスとすることで、負磁歪材料からの発電エネルギーも合わせて獲得できることを明らかにできた。よって、開発した負磁歪軟磁性材料はバイモルフ型発電デバイスへ有効であることがわかった。

さらに、発電デバイスへ  $600 \text{ Mdyn/cm}^2$  ( $\pm 3300 \text{ ppm}$ ) のひずみを与えることが出来れば、 $1377 \text{ emu/cc}$  の磁化変化

による  $1.1 \mu\text{W}$  の発電量が算出され、断面積やコイル巻数を増加により小型デバイスの間欠的な動作が期待される。

**謝辞** 本研究の一部は、東北大学電気通信研究所研究基盤センターで行われました。XRD の回折パターンを測定する際にご助言を頂いた、東北大学電気通信研究所研究基盤センター技術職員の丹野健徳様に感謝致します。

#### References

- 1) K. Takeuchi: *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **67**, 334 (2016).
- 2) M. Kameda: *J. IEIE. Jpn.*, **37**, 343 (2017).
- 3) R. Funahashi: *J. Surf. Sci. Soc. Jpn.*, **34**, 210 (2013).
- 4) R. Sharma, R. Mishra, T. Ngo, Y. Guo, S. Fukami, H. Sato, H. Ohno and H. Yang: *Nat. Commun.*, **12**, 2924 (2021).
- 5) I. Kanno: *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **67**, 348 (2016).
- 6) S. P. Beeby, R. N. Torah, M. J. Tudor, P. Glynn-Jones, T. O. Donnell, C. R. Saha, and S. Roy: *J. Micromech. Microeng.*, **17**, 1257 (2007).
- 7) Y. Naruse, N. Matsubara, K. Mabuchi, M. Izumi, and S. Suzuki: *J. Micromech. Microeng.*, **19**, 094002 (2009).
- 8) N. S. Shenck and J. A. Paradiso: *IEEE Micro.*, **21**, 30 (2001).
- 9) T. Ueno: *Mater. Jpn.*, **59**, 6 (2020).
- 10) J. Hu, F. Xu, A. Q. Huang, and F. G. Yuan: *Smart Mater. Struct.*, **20**, 015021 (2011).
- 11) D. Neyama, M. B. F. Siti, K. Y. Inoue, H. Kurita, S. Osana, N. Miyamoto, T. Tayama, D. Chiba, M. Watanabe, H. Shiku, and F. Narita: *Sens. Actuator A Phys.*, **349** 114052 (2023).
- 12) Y. Endo: *Mater. Jpn.*, **59**, 26 (2020).
- 13) A. E. Clark and H. Eda: "Giant magnetostrictive material", p.262 (Nikkan kougyou shinbunsha, Tokyo, 1995).
- 14) Y. Shimada, H. Fukunaga, S. Hatta, and K. Yamada: "Jiseizairyuu-busseki kougakutekitokusei to sokuteihou", p.326 (Kodansha, Tokyo, 1999).
- 15) E. A. Owen, E. L. Yates: *Philos. Mag.*, **15**, 472 (1993).
- 16) V. M. Goldschmidt, T. F. W. Barth, and G. Lunde, Skr. Nor. Vidensk.- Akad., Oslo I. Mat. -Naturvidensk. Kl. **7**, 24 (1925).
- 17) Y. C. Zhao, F. Porsch, and W. B. Holzapfel: *Phys. Rev. B* **50**, 6603 (1994).
- 18) Y. Mashiyama: *Sci. Rept. Tohoku Univ.*, **21**, 394 (1932).
- 19) Y. Suzuki: "Handbook of Environmental Power Generation" (NTS, Tokyo, 2012).

2023年10月12日受理, 2024年02月06日再受理, 2024年05月24日採録



## 磁気渦構造を持つ中空構造 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ナノ粒子の磁気加熱特性

### Magnetic heating properties of hollow Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles with magnetic vortex structure

秋山遥<sup>a)†</sup>・Tonthat Loi<sup>b)</sup>・桑波田晃弘<sup>a),b)</sup>・藪上信<sup>a),b)</sup>・小林悟<sup>c)</sup>

<sup>a)</sup> 東北大学大学院医工学研究科, 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-05 (〒980-8579)

<sup>b)</sup> 東北大学大学院工学研究科, 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-05 (〒980-8579)

<sup>c)</sup> 岩手大学大学院総合科学研究科, 岩手県盛岡市上田 4-3-5 (〒020-8551)

H. Akiyama<sup>a)†</sup>, L. Tonthat<sup>b)</sup>, A. Kuwahata<sup>a),b)</sup>, S. Yabukami<sup>a),b)</sup>, and S. Kobayashi<sup>c)</sup>

<sup>a)</sup>Graduate School of Biomedical Engineering, Tohoku Univ., 6-6-05 Aramaki Aza Aoba, Aoba-ku, Sendai 980-8579, Japan

<sup>b)</sup>Graduate School of Engineering, Tohoku Univ., 6-6-05 Aramaki Aza Aoba, Aoba-ku, Sendai 980-8579, Japan

<sup>c)</sup>Graduate School of Science and Engineering, Iwate Univ., 4-3-5 Ueda, Morioka 020-8551, Japan

Hollow-structured Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles, with an increased surface area compared to solid counterparts, show promise in cancer therapy through potential applications in magnetic hyperthermia and drug delivery via encapsulation. This study investigates the shell thickness-dependent heating efficiency of hollow Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles with a magnetic vortex structure less prone to magnetization reversal. Using the solvothermal method, we maintained a nearly constant inner diameter (230 nm) while varying shell thickness (400 nm, 530 nm, and 720 nm in outer diameter denoted as H400, H530, and H720) by adjusting only the outer diameter through a change in reagent ratio and heating temperature. Under an applied AC magnetic field of 270 kHz, 429.5 Oe, the specific absorption rate (SAR) values of H400, H530, and H720 samples (calculated based on the initial temperature rising rate observed during the time interval of 0 to 30s) were 265.1, 130.2, and 120.9 W/g, respectively. These findings, supported by DC hysteresis loss experiments and micromagnetic simulations of AC hysteresis loss, indicate that particles with thinner shells at the same inner diameter exhibit enhanced heating efficiency due to a stable magnetic vortex structure and significant hysteresis loss. This highlights the potential utility of hollow nanoparticles with thin shells as a particle shape for magnetic hyperthermia.

**Key words:** magnetic hyperthermia, hollow Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles, magnetic vortex structure, heating efficiency

#### 1. はじめに

がんに対する治療法として、温熱療法が注目されている。この治療法ではがん組織が正常組織よりも温熱に弱いことを利用して、がん組織のみを選択的に壊死や縮退させることができる。そのため、現在一般的ながん治療法である手術療法、薬物療法、放射線療法に比べ、患者への負担が少ない低侵襲な治療法として期待できる。温熱療法の主な加熱方式には RF 誘電加熱法<sup>1)</sup>や超音波加熱法<sup>2)</sup>などがあり、医療現場でがん治療に用いられている。しかし、これらの方式では加熱領域の制御が難しく、がん組織のみを選択的に加熱できない場合がある。そこで、磁性体を発熱体としてがん組織に埋め込み、磁気により局所的な加熱を可能とする磁気温熱療法<sup>3)-7)</sup>が盛んに研究されている。

磁気温熱療法においては、生体内に投与する磁性体の質量を可能な限り抑えるために、少量で加熱効率の高い磁性体が求められている。これまで我々は、生体適合性が高く、化学合成による形態制御が比較的容易であり、磁気応答性も高いことが知られている Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (マグネタイト) をベースに数 100 nm 程度の直径を有する中空磁性ナノ粒子<sup>8)</sup>に着目した。中でも、Fig. 1(a)のように、粒子内部のスピンの中心軸の回りに渦を巻くように配向する、「磁気渦

構造」と呼ばれる磁気状態が低磁場で現れること、粒子サイズが大きくなると磁気渦構造が安定な磁場領域が拡大することを明らかにしてきた。一方、中空構造の Mn<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ナノ粒子を用いて発熱特性を議論している先行例がある<sup>9)</sup>。しかし、これは中空構造の有無による発熱特性の違いを議論しているが、サイズによる磁化特性や発熱特性を検討したものではない。

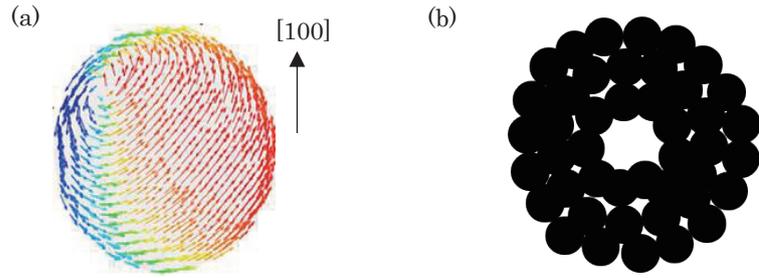
そこで、本研究では、磁気渦構造等の磁気特性と交流磁界に対する加熱特性の関係について検討した。中空磁性ナノ粒子の磁気渦構造は主として外径の殻厚に応じて決定されることから、ここでは中空磁性ナノ粒子の中空構造の内径をほぼ一定とし、外径を変化させることで殻厚を変化させ、交流磁界に対する加熱効率と磁気特性との関連を評価した。その結果、殻厚が薄い中空磁性ナノ粒子ほど、加熱効率が高く、磁性ナノ粒子の磁化曲線から得られたヒステリシス損失の傾向と対応した。加えてボルテックス構造を有する中空磁性ナノ粒子を用いたマイクロマグネティックシミュレーションの結果を勘案すると、ボルテックスが安定化する構造がヒステリシス損を大きくし、加熱効率が高まるメカニズム<sup>10)</sup>とも対応した。

#### 2. 中空磁性ナノ粒子の作製と特性評価

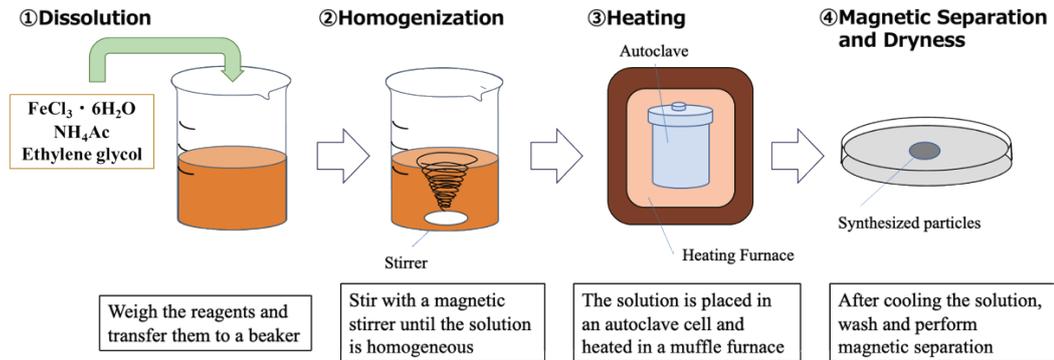
##### 2.1 中空構造を有する磁性ナノ粒子の作製

Fig. 1 はマイクロマグネティックシミュレーションに

<sup>†</sup>Corresponding author: H. Akiyama:  
(e-mail: akiyama.haruka.q3@dc.tohoku.ac.jp).



**Fig. 1** (a) Magnetic vortex structure of particles associated with hollow structure<sup>11)</sup>. The color of the arrows indicates the degree of spin direction along the magnetic field in the [100] direction, with the red and blue spins oriented parallel and antiparallel to the magnetic field, respectively. The vortex structure of the spins is counterclockwise. (b) Shape of magnetic particles with hollow structure.



**Fig. 2** Synthesis procedure of hollow structured  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles using solvothermal method.

**Table 1** Synthesis conditions of hollow  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles.

Outer diameter (nm)	400	530	720
Heating temperature (°C)	220	230	230
Heating time (h)	12	12	12
Reagent ratio ( $\text{NH}_4\text{Ac} : \text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) (mol/L)	0.6 : 0.06	0.75 : 0.1	2.25 : 0.1

**Table 2** Size of the synthesized hollow nanoparticles.

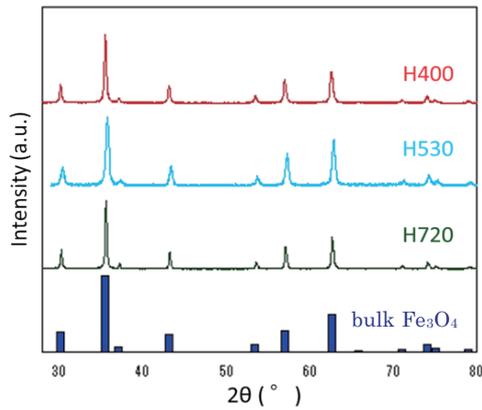
Outer diameter (nm)	400	530	720
Inner diameter (nm)	230	240	220
Inner/Outer ratio	0.58	0.45	0.31

よる磁気渦<sup>11)</sup>と磁性ナノ粒子の内部に中空を有する構造<sup>12)</sup>を示したものである。Fig. 1(a)は、中空磁性ナノ粒子の磁気渦の向きを示したものである。矢印の色は [100] 方向の磁場に沿ったスピンの向きの度合いを示し、赤と青のスピンはそれぞれ磁場に平行、反平行に向いている。また、スピンの渦構造は反時計回りである。対象とする中空磁性ナノ粒子は中心付近が空洞であることから、交換相互作用および静磁気相互作用により磁気渦構造をとるとエネルギー的に安定化しやすい特徴を有する。また、Fig. 1(b)は、本研究で用いる粒子の構造を模式的に示した図で、酸化鉄の微粒子が集合することで中心が空洞の球体を形成している。Fig. 2 は中空構造をもつ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子化学合成および作製の手順を示したものである。本実験では、直径数 100 nm 程度の中空構造

の粒子を作製するため、Solvothermal 法<sup>12)</sup>を用いた。本実験では、Table 1 に示すように、直径が 400 nm, 530 nm, 720 nm の 3 種類の粒子を作製し、以後本論文では、H400, H530, H720 と呼ぶ。試料作製に用いた試薬は、塩化鉄六水和物 ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、酢酸アンモニウム ( $\text{NH}_4\text{Ac}$ )、エチレングリコール ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ ) (全て関東化学株式会社) の 3 種類である。試薬を秤量したのち、エチレングリコールに塩化鉄六水和物と酢酸アンモニウムを溶液が均一になるまで全て磁気攪拌で溶解させた。均一になった溶液をオートクレーブセルに入れ、Table 1 に示すパラメータでマッフル炉で加熱した。加熱開始から 12 時間経過した後、オートクレーブセルをマッフル炉から取り出し溶液を空冷した。その後、蒸留水とエタノールを用いて粒子の洗浄を行い、磁気分離を用いて目的の試料を回収し、ドラフト内で乾燥させることで試料を得た。合成した中空磁性ナノ粒子は、Table 2 に示すような、外径と内径の異なる 3 種類の中空構造を持つ黒色の粉末状の粒子である。

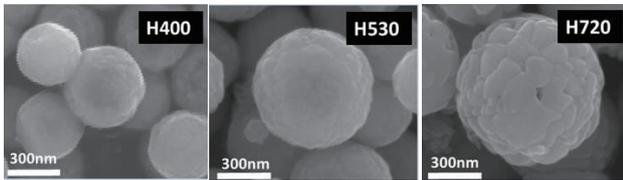
**2.2 中空磁性ナノ粒子の評価**

上記の手順で作製した中空磁性ナノ粒子を X線回折装置 (XRD: Rigaku Ultima IV,  $\text{CuK}\alpha$  線 40kV/40mA, リガク(株)) を用いて

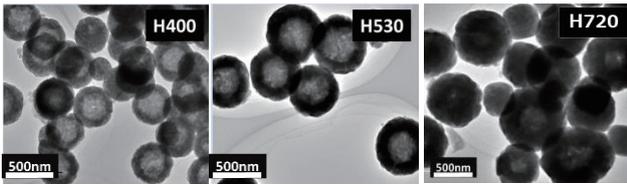


**Fig. 3** XRD patterns for three samples H400, H530, H720, and bulk  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

(a)



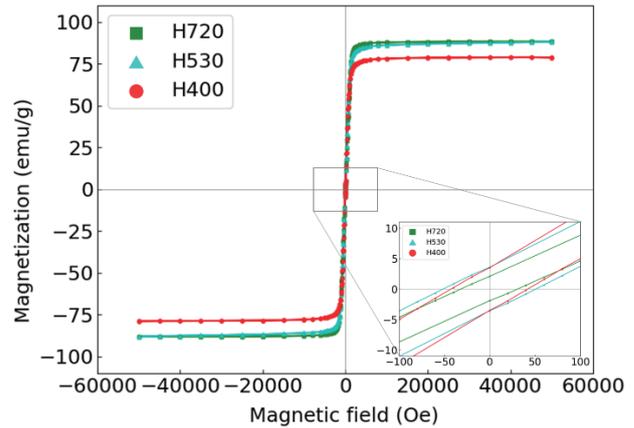
(b)



**Fig. 4** Morphology of three samples observed by (a) SEM and (b) TEM.

結晶構造を評価した。Fig. 3 に示すバルク状  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  と 3 種類の中空ナノ粒子の X 線回折を示したグラフであり、中空磁性ナノ粒子はすべてバルク状  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ <sup>13)</sup> と同一の結晶構造であることを確認した。続いて走査型電子顕微鏡 (SEM: JSM-7800F PRIME, 日本電子株) および透過型電子顕微鏡 (TEM: JEM-2100, 日本電子株) を用いて形態観察を行い、3 種類のそれぞれの粒子の外径が 400 nm, 530 nm, 720 nm, 内径が 230 nm ± 10 nm 以内であることを確認した。作製した粒子の内径または外径の平均値を求める際には、TEM 画像の粒子部分の、白く見える明るい箇所と黒く見える暗い箇所の境界部分に円を描き、ImageJ を用いて計測するポイントを数 10~100 個取り直径を計測し、平均を算出した<sup>8)</sup>。Fig. 4(a) は、走査型電子顕微鏡 (SEM) による観察結果であり、それぞれの磁性ナノ粒子は、小さな微粒子が集合体となって球体を形成していた。Fig. 4(b) は、透過型電子顕微鏡 (TEM) の観察結果であり、粒子の中心部分の黒色が薄いことから、中央に空洞が存在する中空構造が出来ていたと判断した。また、本研究で用いている粒子は、X 線回折や電子線回折、電子線後方散乱回折の結果から<sup>8)</sup>、単結晶的なメソ結晶であることを確認しており、シェラーの式より結晶子サイズは平均 20~30 nm と求められる。

Fig. 5 は超伝導量子干渉型磁束計 (SQUID: MPMS-XL, Quantum Design 社) を用いて合成した中空磁性ナノ粒子の静的



**Fig. 5** Magnetization hysteresis loops at 300K for hollow nanoparticles with varying shell thickness.

な磁化曲線を H400, H530, H720 の 3 試料それぞれ測定したものである。粒子間相互作用の影響を低減するために、SQUID 測定用のナノ粒子はエポキシ分散した。300K におけるそれぞれの飽和磁化は、H400, H530, H720 の順にそれぞれ 78.9 emu/g, 88.1 emu/g, 88.2 emu/g であった。

### 2.3 測定試料の親水化処理と溶液分散

作製した試料の加熱効率の測定にあたり、親水化処理を施した粒子を超純水に分散させた。粒子を溶液内に均一に分散させることで、粒子への磁場印加を均一にした。粒子を超純水に分散する前に施した親水化処理では、水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAH: tetramethyl ammonium hydroxide) を用いて粒子表面の親水化を行った<sup>14)</sup>。その親水化処理を施した粒子を水に分散し、1 mg/mL の濃度になるように溶液を調整した。

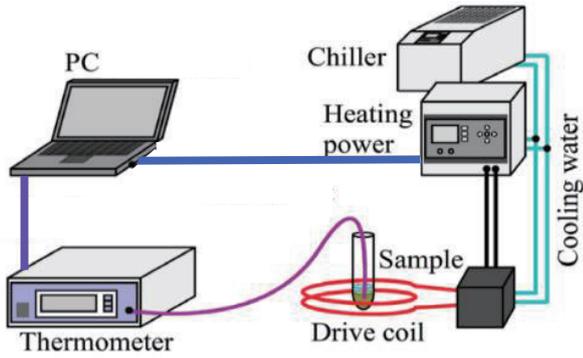
## 3. 交流磁界下における粒子の加熱特性

### 3.1 交流磁界による磁性ナノ粒子への加熱効率の測定

Fig. 6 は交流磁界 (270 kHz, 429.5 Oe) により磁性ナノ粒子を加熱する実験装置の構成である<sup>15) 16)</sup>。Fig. 6 の装置は加熱用電源 (EasyHeat 2.4 kW, Ambrell), 冷却装置 (FLOWMAX, Miller Electric MFG), 加熱用励磁コイル, 温度測定用光ファイバー温度計 (FL-2000, 安立計器), 測定データ記録用 PC から構成されている。また、加熱用励磁コイルの仕様は Table 3 に示した。本測定では、上記で作製した粒子を溶液に分散したサンプルをマイクロチューブ (プラスチック製, 容量 3 mL) に 1 mL 分取したものをコイルの中に配置し、コイルとマイクロチューブの間は発泡スチロールで断熱した。また、粒子の沈殿を軽減するため、測定直前にマイクロチューブをチューブミキサーにかけることで再度分散させた。

### 3.2 交流磁界印加における磁性粒子の外径の違いによる温度変化と加熱効率

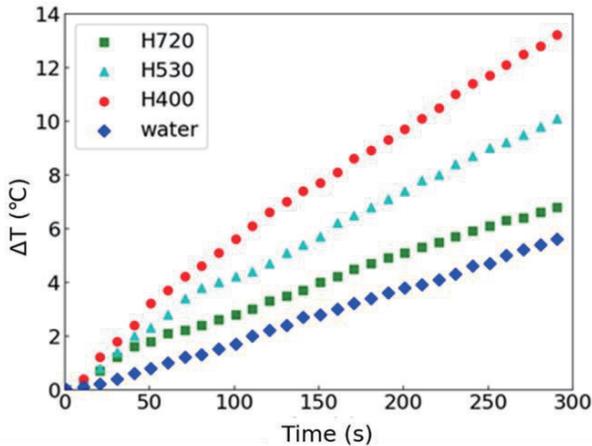
Fig. 7 は、外径の異なる 3 種類の粒子 (H400, H530, H720, 磁性ナノ粒子の質量を 1 mg に一定にしたもの) に交流磁界



**Fig. 6** Experimental setup for measuring heat efficiency of magnetic particles under AC magnetic field.

**Table 3** Information of drive coil.

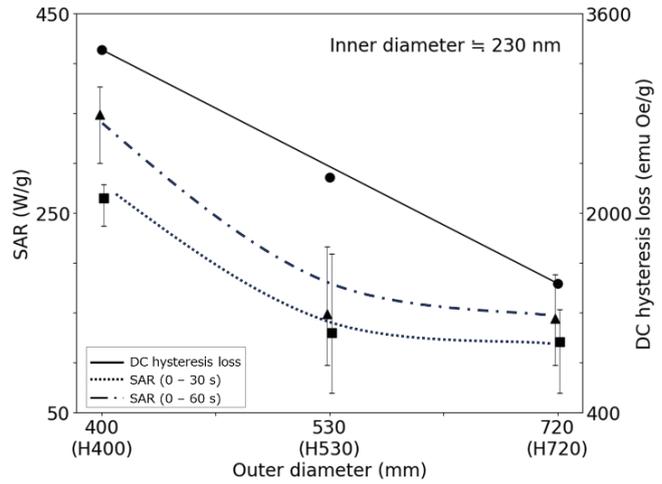
Outer diameter (mm)	42
Inner diameter (mm)	30
Pitch (mm)	32
Number of turns	4



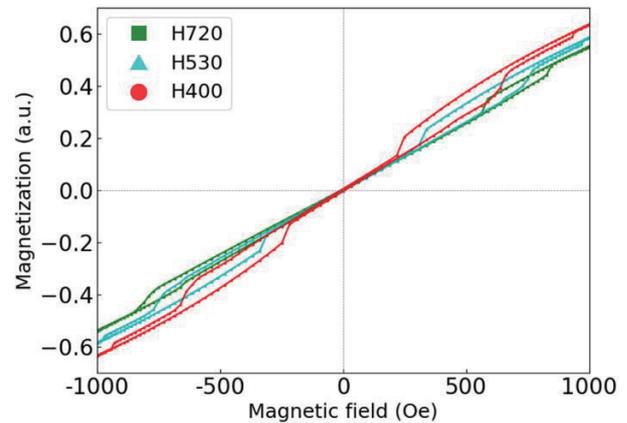
**Fig. 7** Temperature increase in samples containing hollow magnetic nanoparticles with outer diameters of 400 nm, 530 nm, and 720 nm, as well as a control sample with only water, when subjected to an applied AC magnetic field (270 kHz, 429.5 Oe).

を印加したときの時間と、磁性ナノ粒子付近の超純水の温度変化の関係を示したものである。Fig. 7に示すように、外径寸法が小さいほど、加熱温度が高くなった。また、これらの試料の時間経過に対する温度変化のデータを用いた SAR (Specific Absorption Rate)<sup>17)18)</sup>は、(1)式を用いて求めた。ただし、 $m_s$ はサンプル全体の質量、 $m_{Fe}$ は磁性ナノ粒子の質量、 $c$ は水の比熱、 $T$ は温度である。Fig. 8は、0~30秒間と0~60秒間の SAR の平均値を、各試料ごとに3回ずつ計測

$$SAR = \frac{m_s}{m_{Fe}} \cdot c \cdot \frac{dT}{dt} \quad (1)$$



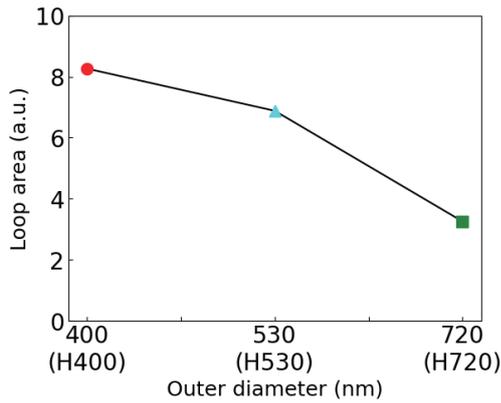
**Fig. 8** Specific absorption rate (SAR), representing heating efficiency, and DC hysteresis loss for hollow nanoparticles with varying shell thickness.



**Fig. 9** Simulation results of hollow magnetic nanoparticles (H400, H530, H720) under AC magnetic field at 500 kHz frequency and 1000 Oe magnetic field amplitude.

して求めたものである。SARは■および▲で表し、粒径の異なる3種類の試料をサンプル毎に測定した直流のヒステリシス損失の値(周波数の値を積算していないもの)をFig. 8に●および実線で併記した。その結果、外殻が薄いほどSARが大きく、この傾向は静的ヒステリシス損失と対応した。これらの結果から、外殻厚が薄いほど異方性が強く磁気渦構造が安定化しやすいため、保磁力が大きくなりやすい。また、Fig. 9は、マイクロマグネティクスシミュレーションを用いて、セルサイズ8nm、磁場振幅1000Oe、周波数500kHzの条件下で交流磁場下における外径の異なる3種類の粒子(H400, H530, H720)の磁化曲線を求めたものである。このデータを用いて計算した各粒子のヒステリシスループの面積はFig. 10に示す通りであり、H400, H530, H720の順にそれぞれ8.26, 6.88, 3.26 (a.u.)であった。

マイクロマグネティクスシミュレーションの結果<sup>10)</sup>より、磁気渦構造からカーリング渦構造に変化する過程において、殻厚が厚い場合(H720のケース)は、多くのスピンドル



**Fig. 10** Area of hysteresis loops obtained from simulation results of hollow magnetic nanoparticles (H400, H530, H720) when AC magnetic field is applied.

ずつエネルギーを下げる方向に配向することで安定状態に移行できるが、殻厚が薄い場合 (H400 のケース) はスピンの数が少ない分、磁気構造変化に必要な 1 スピン当たりの担うエネルギー変化量が多くなるため、磁気構造変化が起こりにくくなる。その結果、殻厚が薄い場合はカーリング渦構造をとるまでに必要な外部磁場が大きくなり、ヒステリシス損失が大きくなるため、交流磁界による加熱効率が高まったものと考えられる。

#### 4. まとめ

Solvothermal 法により磁気渦構造を持つ中空構造の  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (マグネタイト) 粒子を作製し、内径が等しく粒子の殻厚が異なる 3 種類の試料を交流磁界により加熱して、加熱効率を評価した。加熱効率は、粒子の内径がほぼ等しい場合、外殻厚が薄い粒子ほど加熱効率が高くなった。この結果は、静的磁化曲線でヒステリシス損失が大きくなった実験結果とも対応し、外殻厚さが薄いほど、磁気渦構造が安定し、ヒステリシス損失が増大して、加熱効率が向上したと考えられる。

今後の課題は、外径を等しくした際の粒子の殻厚と加熱効率の関係や、内外径比を等しくした際の粒径と加熱効率の関係、また、生体内に投与することを考慮した粒径 100 nm 程度のさらに小さな粒子の中空構造による磁気特性を調査するとともに、水以外の生体内により近い粘性の溶液に分散した際の粒子の加熱効率も検討する必要がある。また、磁性粒子の生体への安全性についても今後動物実験等を通じて検討する必要がある。

**謝辞** 本研究の一部は、JST 大学発新産業創出基金事業 可能性検証 (JPMJSF23C4)、テルモ生命科学振興財団助成金 (2309000931)、科研費挑戦的研究 (萌芽) (24K21603)、AMED 異分野融合型研究開発推進支援事業 (PA-47) の成果である。

#### References

- 1) H. Kato, T. Takasugi, R. Tanaka, and Y. Yamamoto: *Therm. Med.*, **36**, 59 (2020).
- 2) H. P. Kok, E. N. K. Cressman, W. Ceelen, C. L. Brace, R. Ivkov, H. Gröll, G. T. Harr, P. Wust, and J. Crezee: *Int. J. Hyperth.*, **37**, 711 (2020).
- 3) G. Shi, R. Takeda, S. Trisnanto, T. Yamada, S. Ota, and Y. Takemura: *J. Magn. Magn. Mater.*, **473**, 148 (2019).
- 4) A. Ohki, Y. Yokoyama, T. Yasuda, S. Kouda, S. Shibata, Y. Shimomura, X. Wu, Y. Hamada, S. Mori, T. Takeda, K. Murase, S. Tanaka, and H. Yamamoto: *Nano Biomed.*, **12**, 43 (2020).
- 5) R. K. Gilchrist, R. Medal, W. D. Shorey, R. C. Hanselman, J. C. Parrott, and C. B. Taylor: *Ann. Surg.*, **146**, 596 (1957).
- 6) L. Tonthat, A. Kuwahata, T. Ogawa, and S. Yabukami: *IEEE Trans. Magn.*, **59**, 5400305 (2023).
- 7) L. Tonthat, M. Kimura, T. Ogawa, N. Kitamura, Y. Kobayashi, K. Gonda, and S. Yabukami: *AIP Adv.*, **13**, 025239 (2023).
- 8) M. Chiba, S. Kobayashi, K. Noguchi, T. Murakami, J. A. Szpunar, and J. Manjanna: *J. Magn. Magn. Mater.*, **512**, 167012 (2020).
- 9) K. Shen, L. Li, F. Tan, S. Wu, T. Jin, J. You, M. Y. Chee, Y. Yan, and W. S. Lew: *Nanoscale*, **15**, 17946 (2023).
- 10) T. Tsuji and S. Kobayashi: *AIP Adv.*, **14**, 015235 (2024).
- 11) N. Hirano, S. Kobayashi, E. Nomura, M. Chiba, H. Kasai, Z. Akase, T. Akashi, A. Sugawara, and H. Shinada: *Appl. Phys. Lett.*, **119**, 132401 (2021).
- 12) D. T. Nguyen and K. S. Kim: *Powder Technol.*, **301**, 1112 (2016).
- 13) Y. Xu, M. Yamazaki, and P. Villars: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **50**, 11RH02 (2011).
- 14) Á. L. Andrade, J. D. Fabris, J. D. Ardisson, M. A. Valente, and J. M. F. Ferreira: *J. Nanomater.*, 454759 (2012).
- 15) A. Shikano, L. Tonthat, A. Kuwahata, A. Sukhbaatar, T. Kodama, and S. Yabukami: *T. Magn. Soc. Jpn.*, (Special Issues), **6**, 100 (2022).
- 16) A. Shikano, L. Tonthat, and S. Yabukami: *IEEE Trans. Electr. Electron. Eng.*, **16**, 807 (2021).
- 17) L. Tonthat, Y. Yamamoto, F. Aki, H. Saito, and K. Mitobe: *IEEE Trans. Electr. Electron. Eng.*, **14**, 648 (2019).
- 18) L. Tonthat, Y. Yamamoto, K. Mitobe, and S. Yabukami: *AIP Adv.*, **10**, 125324 (2020).

2023年11月14日受理, 2024年5月25日再受理, 2024年7月25日採録

## Bi, Ga 置換 Eu ガーネットの室温における磁化及び角運動量補償組成

# Magnetization and angular momentum compensation composition of Bi, Ga substituted Eu garnets at room temperature

朝野 航<sup>a)</sup>・Md Abdullah Al Masud<sup>a)</sup>・西 敬生<sup>b)</sup>・大島 大輝<sup>c)</sup>・加藤 剛志<sup>c)</sup>・李 基鎮<sup>d)</sup>・

河原 正美<sup>e)</sup>・Fatima Zahra Chafi<sup>a)</sup>・西川 雅美<sup>a)</sup>・石橋 隆幸<sup>a)†</sup>

<sup>a)</sup>長岡技術科学大学, 新潟県長岡市上富岡町 1603-1 (〒940-2188)

<sup>b)</sup>神戸市立工業高等専門学校, 兵庫県神戸市西区学園東町 8 丁目 3 (〒651-2102)

<sup>c)</sup>名古屋大学, 愛知県名古屋市千種区不老町 (〒464-8603)

<sup>d)</sup>西江大学校, ソウル特別市麻浦区ペクポム路 35 (〒04107)

<sup>e)</sup>株式会社高純度化学研究所, 埼玉県坂戸市千代田 5 丁目 1-28 (〒350-0214)

W. Asano<sup>a)</sup>, M. A. A. Masud<sup>a)</sup>, T. Nishi<sup>b)</sup>, D. Oshima<sup>c)</sup>, T. Kato<sup>c)</sup>, K. Lee<sup>d)</sup>,

M. Kawahara<sup>e)</sup>, F. Z. Chafi<sup>a)</sup>, M. Nishikawa<sup>a)</sup>, T. Ishibashi<sup>a)†</sup>

<sup>a)</sup> Nagaoka Univ. Tech., 1603-1 Kamitomioka-machi, Nagaoka-shi, Niigata 940-2188, Japan

<sup>b)</sup> Kobe City College Tech., 8-3 Gakuenhigashi-machi, Nishi-ku, Kobe-shi, Hyogo 651-2102, Japan

<sup>c)</sup> Nagoya Univ., Nagoya-shi, Aichi 464-8603, Japan

<sup>d)</sup> Sogang Univ., 35 Baekbeom-ro, Mapo-gu, Seoul 04107, Korea

<sup>e)</sup> Kojundo Chem., 5-1-28 Chiyoda, Sakado-shi, Saitama, 350-0214, Japan

It is expected that ferromagnetic resonance frequency increased at compensation point for an angular momentum. In this study,  $\text{EuBi}_2\text{Fe}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$  thin films prepared by metal-organic decomposition method were characterized by magneto-optical measurements and ferromagnetic resonance measurements. Compensation points for magnetization and an angular momentum were found at Ga compositions of 1 – 1.1 and 0.9 – 1, respectively. Gyromagnetic ratio was increased at Ga compositions of 1.

**Keywords:** Metal-organic decomposition method, Bi-substituted rare earth iron garnet, Gyromagnetic ratio, Angular momentum compensation composition, Ferromagnetic resonance, High frequency property

### 1. 序論

Bi 置換希土類鉄ガーネット( $\text{R}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ )は、可視から近赤外領域で優れた磁気光学(MO)特性を示すこと<sup>1)~3)</sup>から、光アイソレータや磁気光学イメージングに用いられている。さらに、磁気光学イメージングでは、高周波プローブでは検出の困難な数 GHz 以上の近傍磁場の計測が期待されている。これまでに我々は、高周波領域における磁場を可視化する MO イメージング技術の開発に取り組み、 $\text{Nd}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  薄膜を用いて、マイクロストリップラインから生じる近傍磁場を 6 GHz の周波数まで可視化することに成功している<sup>4)</sup>。しかし、さらに高い周波数の測定を高感度に行うためには、高周波特性の改善が必要である。そのためには、強磁性共鳴の周波数を向上させる必要がある。フェリ磁性体においては、角運動が消失する角運動量補償組成付近で、強磁性共鳴周波数が大きく増大することが知られている<sup>5), 6)</sup>。そこで我々は、角運動量が補償点付

近の Bi 置換希土類鉄ガーネットを作製することを目的として研究を行ってきた。

Bi 置換希土類鉄ガーネットは、鉄イオンを含む四面体、八面体サイトと、希土類イオンを含む十二面体からなる。3つの四面体サイトと2つの八面体サイトに反平行の磁気モーメントを持つ  $\text{Fe}^{3+}$  が存在するため、フェリ磁性を示す。これらの  $\text{Fe}^{3+}$  を  $\text{Al}^{3+}$  や  $\text{Ga}^{3+}$  のような非磁性イオンで置換することで飽和磁化を制御することができる。また、選択する希土類イオンの種類によって、磁気モーメントの方向や大きさが異なる。そのため、非磁性イオンおよび希土類イオンの量を適切に選ぶことによって、角運動量補償組成を得ることができると考えられる。ただし、希土類イオンの種類によって磁性ガーネットの磁歪定数が大きく異なるため、得ようとする磁気異方性も考慮しながら組成を選択する必要がある。これまでに、Y, Nd, Eu, Sm, Pr などの希土類イオンを含む Bi 置換希土類鉄ガーネットについて磁気異方性を調べた結果<sup>4)</sup>から、 $\text{EuBi}_2\text{Fe}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$  は、磁気イメージングに適した面内磁気異方性を有し、角運動量補償組成が得られると期待できることがわかった。本論文では、 $\text{EuBi}_2\text{Fe}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$  ( $x=0, 0.5, 0.9, 1, 1.1, 1.2, 1.3, 1.4$ ,

Corresponding author: T. Ishibashi  
(e-mail: [t\\_bashi@mst.nagaokaut.ac.jp](mailto:t_bashi@mst.nagaokaut.ac.jp))

1.5, 2)薄膜を作製し、強磁性共鳴(FMR)測定による評価を行った結果について報告する。

## 2. 磁性ガーネットの高周波特性について

MO イメージング技術の高周波特性を改善するためには、まず、大きな磁気回転比 $\gamma$ が必要である。次式は、強磁性体の磁化の時間応答を示すLLG方程式である<sup>5)</sup>。

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = -\gamma[\mathbf{M} \times \mathbf{H}] + \frac{\alpha}{M_s} \left[ \mathbf{M} \times \frac{d\mathbf{M}}{dt} \right] \quad (1)$$

ここで、 $\mathbf{M}$ は磁化ベクトル、 $\mathbf{H}$ は磁場、 $\gamma$ は磁気回転比、 $\alpha$ はダンピング定数である。第1項が歳差運動項、第2項が減衰項である。歳差運動項に含まれる係数 $\gamma$ は共鳴周波数と比例関係にあり、これを制御することが重要である。

フェリ磁性の磁性ガーネットの場合、有効磁気回転比 $\gamma_{\text{eff}}$ は、希土類の磁気回転比 $\gamma_R$ 、希土類の磁気モーメント $M_R$ 、鉄の磁気回転比 $\gamma_{\text{Fe}}$ 、四面体および八面体サイトの $\text{Fe}^{3+}$ の磁気モーメント $M_{\text{Fe}(te)}$ 、 $M_{\text{Fe}(oc)}$ を用いて次のように表される<sup>6)</sup>。

$$\gamma_{\text{eff}} = \frac{M}{S} = \frac{M_R + (M_{\text{Fe}(te)} - M_{\text{Fe}(oc)})}{\frac{M_R}{|\gamma_R|} + \frac{(M_{\text{Fe}(te)} - M_{\text{Fe}(oc)})}{|\gamma_{\text{Fe}}|}} = g_{\text{eff}} \frac{e}{2mc} \quad (2)$$

ここで、 $M$ は正味の磁化、 $S$ は正味の角運動量である。大きな磁気回転比を得るためには、上式より、正味の角運動量 $S$ を小さくすればよいことがわかる。すなわち角運動量補償組成付近で大きな磁気回転比が得られると考えられる。一方で、磁気光学イメージングに用いるためには、面内磁気異方性、すなわち負の有効磁気異方性を兼ね備える必要がある。有効磁気異方性 $K_{\text{eff}}$ は次のような式で表すことができる<sup>7)</sup>。

$$K_{\text{eff}} = K_1 + K_u - 2\pi M_s^2 \quad (3)$$

ここで、 $K_1$ は結晶磁気異方性定数、 $K_u$ は一軸誘導磁気異方性定数、 $2\pi M_s^2$ は形状磁気異方性定数である。このうち、一軸誘導磁気異方性は選択した希土類サイトの元素の種類に依存する。また、形状磁気異方性は飽和磁化 $M_s$ を変える、すなわち四面体サイトに非磁性イオンを置換することによって制御することができる。ただし、形状磁気異方性については、角運動量補償組成付近では $M_s$ が小さくなり、磁気異方性への寄与は小さくなる。一軸誘導磁気異方性については、ガーネットの磁歪定数が希土類の種類によって符号も大きさも大きく異なることを利用して制御できると考えられる。一軸誘導磁気異方性定数と磁歪定数の関係は、次式で与えられる<sup>8)</sup>。

$$K_u = -\frac{3}{2}\lambda\sigma \quad (4)$$

ここで、 $\lambda$ は磁歪定数、 $\sigma$ は引っ張り応力である。また有機金属分解(MOD)法で作製したBi置換希土類鉄ガーネットは、基板との熱膨張係数の違いから、面内引っ張り応力が生じる<sup>9)</sup>。例えば、Ce, Sm, Euを用いた磁性ガーネットは、比較的大きな正の磁歪定数を有するため、面内引っ張り応力が面内磁気異方性に寄与することが期待される。

## 3. 実験

### 3.1 $\text{EuBi}_2\text{Fe}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$ 薄膜の作製

$\text{EuBi}_2\text{Fe}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$  ( $x=0, 0.5, 0.9, 1, 1.1, 1.2, 1.3, 1.4, 1.5, 2$ )薄膜は、MOD溶液( $\text{BiFeEu}(2/5/1)$ ,  $\text{BiFeEuGa}(2/3/1/2)$ 、高純度化学研究所)を用いて各Ga置換量になるように調製した溶液を $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  (GGG) (100)基板上に滴下、スピコーターで3000 rpm、30秒の条件で塗布した。その後、 $100^\circ\text{C}$ のホットプレートで10分間乾燥、 $450^\circ\text{C}$ のホットプレートで10分間仮焼成を行った。この操作を5回繰り返した後、 $770^\circ\text{C}$ のマッフル炉で3時間本焼成を行った。

### 3.2 $\text{EuBi}_2\text{Fe}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$ 薄膜の評価

作製したガーネット薄膜の評価は、XRD測定、磁気光学測定およびFMR測定により評価を行った。XRD測定は、X線回折装置(Smart Lab 3kW (Rigaku))を使用し、線源はCu、測定範囲は $2\theta=20-80^\circ$ とした。磁気光学測定は、ストークスパラメータ法<sup>10, 11)</sup>を用いて、マルチチャンネル分光器(USB2000+VIS-NIR)を使用し、波長範囲は450–950 nmとした。ここで、磁場は面直方向に印加された。FMR測定は、電子スピン共鳴分光装置(JEOL JES-RE2X)を使用し、マイクロ波周波数9.09 GHz、掃引磁場範囲0–10 kOe、変調磁場0.5 Oe、電力5 mW、磁場印加角度 $\beta=0-180^\circ$  (面直方向を $0^\circ$ )として行った。

### 3.3 FMR測定による磁気異方性および高周波特性の評価

作製した薄膜の磁気異方性および磁気回転比 $\gamma$ を、共鳴磁場 $H_{\text{res}}$ の磁場方向依存性の測定から求めた<sup>7, 12)</sup>。この手法により、結晶磁気異方性定数 $K_1$ 、一軸誘導磁気異方性定数 $K_u$ および磁気回転比 $\gamma$ の値を同時に調べることができる。

(100)配向の試料において、FMR測定の実験と解析に用いた座標系の模式図をFig. 1に示す。 $\theta$ と $\phi$ はそれぞれ磁化の極角と方位角である。 $\beta$ は外部直流磁場 $H$ の極角である。このときFMRが生じる条件は次式で与えられる<sup>7, 13)</sup>。

$$\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 = \frac{1}{M_s^2 \sin^2 \theta} \left[ \frac{\partial^2 E}{\partial \theta^2} \frac{\partial^2 E}{\partial \phi^2} - \frac{\partial^2 E}{\partial \theta \partial \phi} \right] \quad (5)$$

ここで、 $\omega$ は入射マイクロ波の角周波数、 $M_s$ は試料の飽和磁化である。

単位体積当たりの磁化の総エネルギー $E$ は、ゼーマンエネルギー、一軸誘導磁気異方性エネルギー、結晶磁気異方性エネルギー、形状磁気異方性エネルギーの和として次の

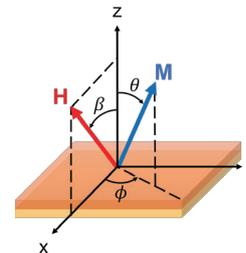


Fig. 1 A schematic illustration of coordinate system used in the experiments and analysis of FMR.

ように表される。

$$E = -HM_s(\sin\theta \cos\phi \sin\beta + \cos\theta \cos\beta) + K_u \sin^2\theta + \frac{K_1}{4}(\sin^4\theta \sin^2 2\phi + \sin^2 2\theta) + 2\pi M_s^2 \cos^2\theta \quad (6)$$

ここで、平衡状態で  $\theta$  と  $\phi$  は、 $\partial E/\partial\theta = 0$  および  $\partial E/\partial\phi = 0$  を満たす。これを代入することで、共鳴条件式が次のように求められる。

$$\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 = \left[ H\cos(\beta - \theta) + 2\left(\frac{K_u}{M_s} - 2\pi M_s\right)\cos 2\theta + \frac{2K_1}{M_s}\cos 4\theta \right] \times \left[ H\cos(\beta - \theta) + 2\left(\frac{K_u}{M_s} - 2\pi M_s\right)\cos^2\theta + \frac{K_1}{2M_s}(3 + \cos 4\theta) \right] \quad (7)$$

ここで、 $H$  は  $H_{res}$  である。 $\beta$  を変数として  $H_{res}$  を数値的に解き、実験で求めた  $H_{res}$  の  $\beta$  依存性に対して、最もよいフィッティング曲線を与えるパラメータとして、 $K_1, K_u, \gamma$  を求めた。

#### 4. 結果および考察

##### 4.1 XRD 測定結果

作製した薄膜の XRD パターンを Fig. 2 に示す。全ての薄膜はいずれも GGG 基板の回折ピークの低角側にガーネット薄膜の回折ピークを確認できたことから、(100)配向した薄膜が得られていることがわかる。また、ピーク位置から求めた格子定数と最小二乗法によるフィッティング結果を Fig. 3 に示す。Ga 置換量が増加するとともに僅かであるが格子定数が小さくなる傾向が見られた。ここで、四面体サイトの  $Fe^{3+}$  および  $Ga^{3+}$  のイオン半径が 0.049 nm, 0.047 nm<sup>14)</sup> であることから、 $Ga^{3+}$  が  $Fe^{3+}$  の四面体サイトに優先的に置換されることで格子定数がわずかに小さくなったと考えられる。

##### 4.2 磁気光学測定結果

作製した試料のファラデー回転角測定結果を Fig. 4 に示す。全ての薄膜において、520 nm 付近にピークを有する典型的な高濃度 Bi 置換希土類鉄ガーネットのファラデー回転スペクトルが得られた<sup>15)</sup>。また、Fig. 5 に 520 nm におけるファラデー回転角と Ga 置換量の関係を示す。図中の点線は、Bi 置換磁性ガーネットファラデー回転スペクトル

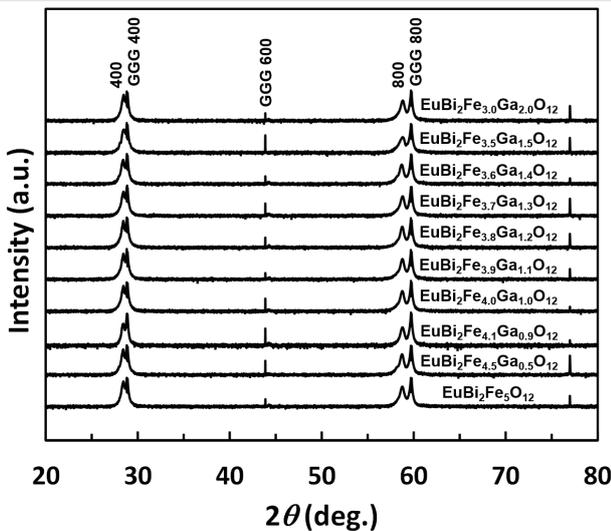


Fig. 2 XRD patterns of  $EuBi_2Fe_{5-x}Ga_xO_{12}$  thin films prepared on GGG (100) substrates.

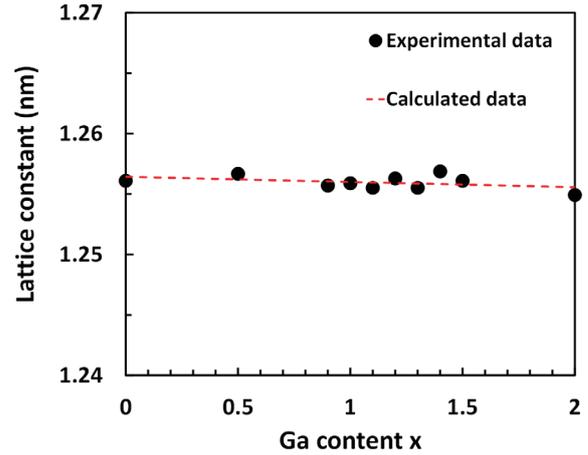


Fig. 3 Calculated value by the least-squares method and experimental data of  $EuBi_2Fe_{5-x}Ga_xO_{12}$  thin films prepared on GGG (100) substrates.

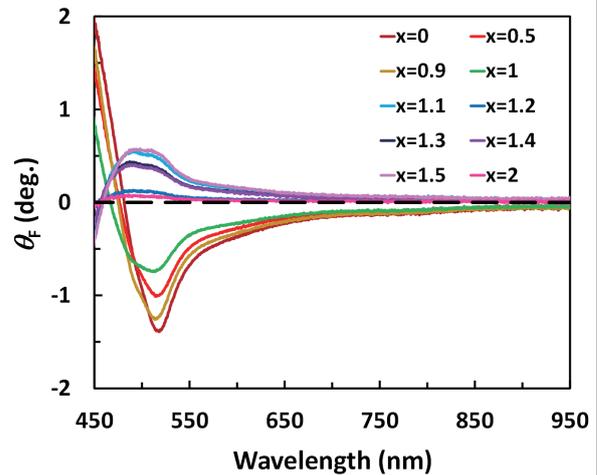


Fig. 4 Faraday spectra of  $EuBi_2Fe_{5-x}Ga_xO_{12}$  thin films prepared on GGG (100) substrates.

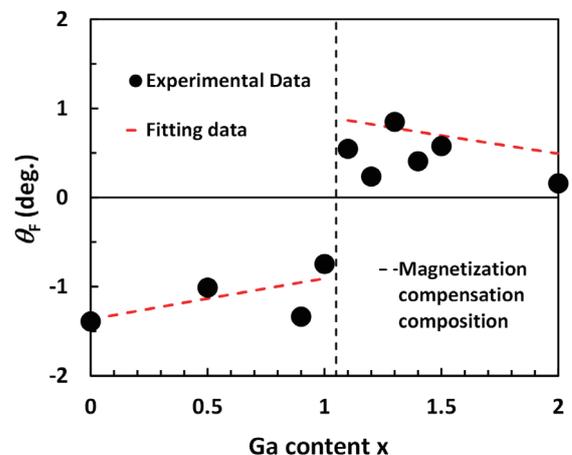


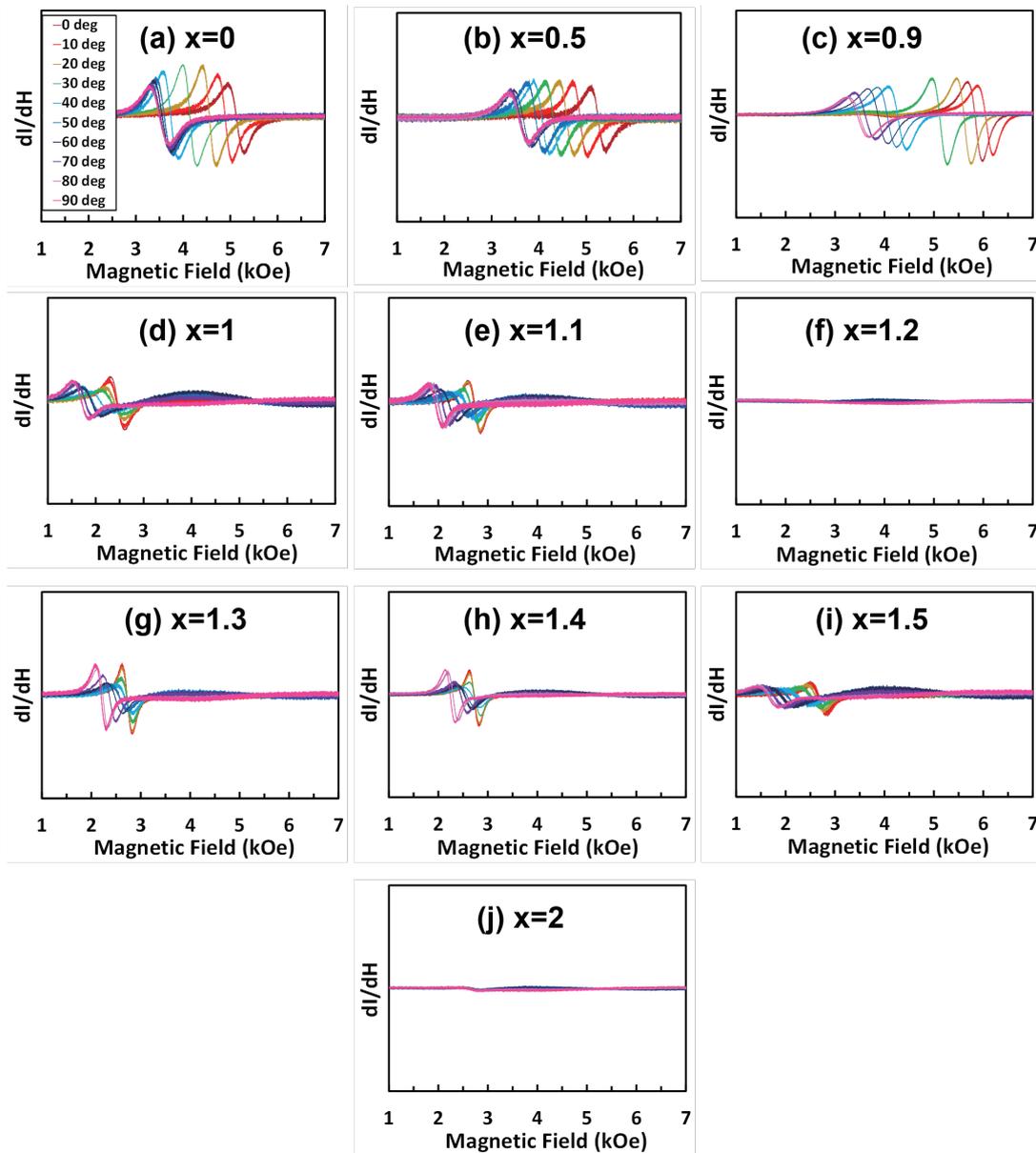
Fig. 5 Faraday rotation angle and Ga content of substitution around 520 nm of  $EuBi_2Fe_{5-x}Ga_xO_{12}$  thin films.

が次式,

$$\theta_F(\omega) = \frac{\pi e^2 \omega^2}{2nmc} \sum_{i=a,d} \left[ \frac{N_i f_i}{\omega_{0i}} \left\{ \frac{(\omega_{0i} + \Delta_i)^2 - \omega^2 - \Gamma_i^2}{[(\omega_{0i} + \Delta_i)^2 - \omega^2 + \Gamma_i^2]^2 + 4\omega^2 \Gamma_i^2} - \frac{(\omega_{0i} - \Delta_i)^2 - \omega^2 - \Gamma_i^2}{[(\omega_{0i} - \Delta_i)^2 - \omega^2 + \Gamma_i^2]^2 + 4\omega^2 \Gamma_i^2} \right\} \right] \quad (8)$$

で表されることを利用して求めた回転角である<sup>16)</sup>。  $e$  は電子の電荷、  $m$  は電子の質量、  $N$  は活性イオン密度、  $\omega_{0i\pm}$  ( $=\omega_0 \pm \Delta$ ) は右円偏光と左円偏光の共鳴エネルギー、  $\omega_0$  は共鳴電子遷移エネルギー、  $f_{\pm i}$  は右円偏光と左円偏光の振動子強度、  $\Gamma_i$  は遷移の半値幅である。 また、  $i(=a,d)$  は、  $a$  は八面体サイトおよび  $d$  は四面体サイトを表す。 ただし、  $x=0$

の時のファラデー回転角-1.4度として、 Ga置換量依存性を計算した。 また、導入した  $\text{Ga}^{3+}$  の90%が四面体サイトの  $\text{Fe}^{3+}$  を置換する<sup>16)</sup>とした。 Ga置換量0~1の時と、 Ga置換量1.1~2の時とでスペクトルの正負が反転していることがわかる。 この結果は、四面体サイトと八面体サイトの磁気モーメントの優位が反転したことを示すものである。 したがって、 Ga置換量1~1.1の間に正味の磁化が消失する磁化補償組成が存在すると考えられる。 また、得られたファラデー回転角の Ga置換量依存性については、実験データにばらつきがあるものの予想と傾向が合っていることがわかる。



**Fig. 6** FMR spectra of (a) $x=0$ , (b) $x=0.5$ , (c) $x=0.9$ , (d) $x=1$ , (e) $x=1.1$ , (f) $x=1.2$ , (g) $x=1.3$ , (h) $x=1.4$ , (i) $x=1.5$ , and (j) $x=2$  of  $\text{EuBi}_2\text{Fe}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$  thin films prepared on GGG (100) substrates.

4.3 FMR 測定結果

作製した試料の FMR の測定結果を Fig. 6 に、 $H_{res}$  の値を  $\beta$  に対してプロットしたものを Fig. 7 に示す。  $H_{res}$  の実験値は FMR スペクトルを積分して得られたマイクロ波の吸収の値が最大となる磁場の値とした。 Ga 置換量 0~1.5 の時は、  $H_{res}$  は  $\beta=90^\circ$  で対称であったため、  $\beta=100-180^\circ$  のスペクトルは省略した。 また、各スペクトルに重畳した GGG 基板由来の信号を差し引いた。 GGG 基板の電子スピン共鳴の吸収は  $Gd^{3+}$  などに起因する常磁性共鳴によるものであると考えられる<sup>5)</sup>。

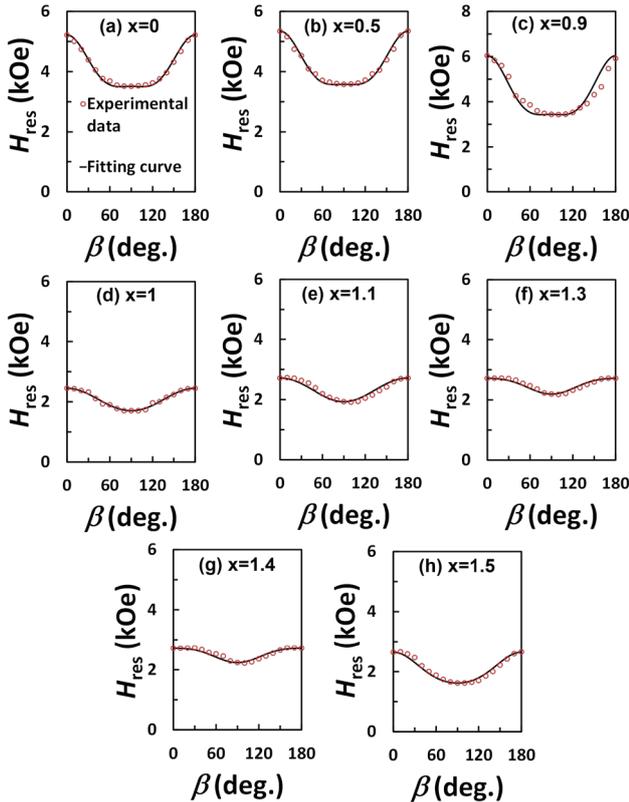


Fig. 7 The angle of magnetic field application  $\beta$  dependence of resonance magnetic field  $H_{res}$  of (a) $x=0$ , (b) $x=0.5$ , (c) $x=0.9$ , (d) $x=1$ , (e) $x=1.1$ , (f) $x=1.3$ , (g) $x=1.4$ , and (h) $x=1.5$  of  $EuBi_2Fe_{5-x}Ga_xO_{12}$  thin films prepared on GGG (100) substrates.

Table 1  $K_1$ ,  $K_u$ ,  $K_{eff}$  and  $\gamma$  of  $EuBi_2Fe_{5-x}Ga_xO_{12}$  thin films deduced from FMR analysis.

Ga content	$K_1$ ( $\times 10^3$ erg/cm <sup>3</sup> )	$K_u$ ( $\times 10^3$ erg/cm <sup>3</sup> )	$K_{eff}$ ( $\times 10^3$ erg/cm <sup>3</sup> )	$\gamma$ (MHz/Oe)
0	-25.9	20.6	-96.1	2.51
0.5	-14.8	-12.2	-55.7	2.46
0.9	-8.49	-17.7	-29.6	2.60
1	-0.0941	-2.18	-3.23	4.72
1.1	-0.00717	-0.350	-0.368	4.19
1.2	—	—	—	—
1.3	0.695	-0.958	-2.95	3.74
1.4	1.36	1.20	-3.76	3.67
1.5	-2.15	-3.61	-17.2	4.95
2	—	—	—	—

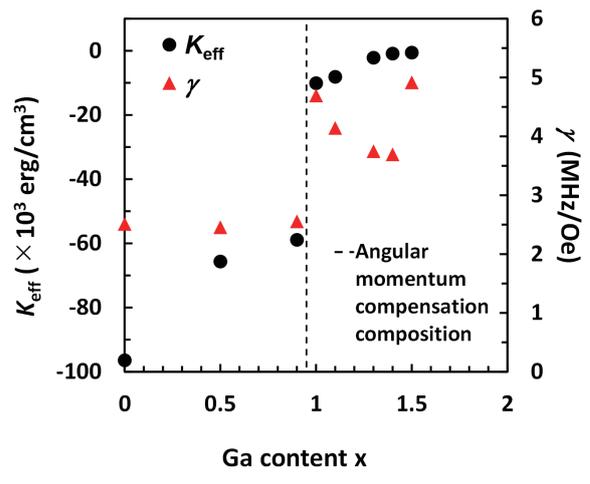


Fig. 8 Effective magnetic anisotropy constant  $K_{eff}$  and gyromagnetic ratio  $\gamma$  of  $EuBi_2Fe_{5-x}Ga_xO_{12}$  thin films.

Ga 置換量 1.2, 2 の時は、 FMR スペクトルのピークが他のものとは非常に小さく  $H_{res}$  の確認が出来なかった。 Ga 置換量 0~1.5 の時は、  $H_{res}$  が  $\beta=90^\circ$  で最小値となり、  $\beta=0^\circ, 180^\circ$  で最大値となっていることから、面内方向に磁化容易軸を持つことがわかる。 また、  $\beta=0^\circ$  の  $H_{res}$  が Ga 置換量 0.9 で約 6 kOe だったのに対し、 Ga 置換量 1 で約 2.5 kOe と約 0.4 倍に減少した。 共鳴磁場が減少したことによって、磁気回転比  $\gamma$  の値が大きくなると予想される。

5.4 FMR 測定解析結果

今回は、飽和磁化として文献値を用いて算出し解析した。条件としては、格子定数を 1.260 nm、温度を 295 K、 $Bi^{3+}$  の磁気モーメントは 0、 $Ga^{3+}$  は  $Fe^{3+}$  の四面体サイトに 90% 置換する<sup>16)</sup>こととした。  $Y_3Fe_5O_{12}$  の磁気モーメント<sup>17)</sup>から室温の  $Fe^{3+}$  の磁気モーメントを、  $Eu_3Fe_5O_{12}$  の磁気モーメント<sup>18)</sup>から室温の  $Eu^{3+}$  の磁気モーメントを算出した。 これらを用いて飽和磁化を算出した結果は、 Ga 置換量 0, 0.5, 0.9, 1, 1.1, 1.2, 1.3, 1.4, 1.5, 2 でそれぞれ 120.8, 66.5, 23.1, 12.2, 1.3, 9.5, 20.4, 31.3, 42.1, 96.4 emu/cm<sup>3</sup> であった。

式(7)を用いたフィッティングにより求めた異方性定数  $K_1$ ,  $K_u$ ,  $K_{eff}$  および磁気回転比  $\gamma$  を Table 1 に示す。 また、  $K_{eff}$  と  $\gamma$  の Ga 置換量依存性を Fig. 8 に示す。 およびは、 Ga 置換量を増加することによって減少する傾向が見られた。 しかし、  $K_u$  については、負の値を示した。 このことは、正の磁歪定数をもつ希土類 (Y, Nd) を用いたビスマス置換磁性ガーネットと反対の結果であり、この材料が負の磁歪定数を持つことを示している。最終的に  $K_{eff}$  が負の値を持ったことから、Eu を用いることで、Ga 置換量を 1.5 まで増加させても負の値となり、磁気光学イメージング材料として必要な面内磁気異方性を示した。さらに、 $\gamma$  は Ga 置換量を 0.9 から 1 に増加させたところで、約 4.7 MHz/Oe と他のものとは比べて約 1.9 倍に増加した。このことから、Ga 置換量 0.9~1 で角運動量補償組成があると考えられる。

## 6. 結論

MOD 法を用いて GGG(100)基板上に(100)配向した  $\text{EuBi}_2\text{Fe}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$  ( $x=0, 0.5, 0.9, 1, 1.1, 1.2, 1.3, 1.4, 1.5, 2$ ) 薄膜を作製した。磁気光学測定の結果、全ての薄膜において、520 nm 付近にピークを有する典型的な高濃度 Bi 置換希土類鉄ガーネットのファラデー回転スペクトルが得られた。また、ファラデースペクトルの正負が逆転したことから、Ga 置換量 1~1.1 の間に正味の磁化が消失する磁化補償組成が存在すると考えられる。FMR 測定の解析結果から、Ga 置換量 0.9~1 で角運動量補償組成が存在すると考えられる。また、Ga 置換量を 0.9 から 1 に増やしたところで、 $\gamma$  が約 4.7 MHz/Oe と他のものと比べて約 1.9 倍に増加した。

今回、Bi 置換量が 2.0 と高い Bi 置換磁性ガーネット薄膜において、室温で磁化補償組成および角運動量補償組成が得られることを初めて示すことができた。さらに、角運動量補償組成付近で  $\gamma$  の増大が観察され、Bi 置換磁性ガーネットの高周波特性向上の可能性が示された。

**謝辞** 本研究の一部は、JSPS 二国間交流事業(JPJSBP-120208805)、名古屋大学未来材料・システム研究所共同研究の支援を受けて実施された。

## References

- 1) L. E. Helseth, R. W. Hansen, E. I. Il'yashenko, M. Baziljevich, and T. H. Johansen: *Phys. Rev. B*, **64**, 174406 (2001).
- 2) S. Wittekoek, T. J. A. Poprna, J. M. Robertson, and P. F. Bongers: *Phys. Rev. B*, **12**, 2777 (1975).
- 3) M. Gomi, K. Satoh, and M. Abe: *J. Appl. Phys.*, **63**, 3642 (1988).
- 4) R. Urakawa, W. Asano, M. Nishikawa, M. Kawahara, T. Nishi, D. Oshima, T. Kato, and T. Ishibashi: *AIP. Adv.*, **12**, 095322 (2022).
- 5) K. Ohta: *Jikikogaku no Kiso 2* (in Japanese), p. 341 (Kyoritsu Shuppan, Tokyo, 2017).
- 6) R. C. LeCraw, J. P. Remeika, and H. Matthews: *J. Appl. Phys.*, **36**, 901 (1965).
- 7) H. Makino, and H. Yasuharu: *Mat. Res. Bull.*, **16**, 957 (1981).
- 8) P. Hansen, and J. P. Krumme: *Thin Solid Films*, **114**, 69 (1984).
- 9) V. J. Fratello, S. J. Licht, C. D. Brabde, H. M. O'Bryan, and F. A. Baiocchi: *J. Cryst. Growth*, **142**, 93 (1994).
- 10) S. Wang, H. Onoda, J. Harbovsky, H. Yanagihara, J. Inoue, M. Veis, and T. Ishibashi: *J. Magn. Soc. Jpn.*, **47**, 137 (2023).
- 11) H. Sakaguchi, S. Isogami, M. Niimi, and T. Ishibashi: *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **56**, 365002 (2023).
- 12) N. Adachi, V. P. Denysenkov, S. I. Khartsev, A. M. Grishin, and T. Okuda: *J. Appl. Phys.*, **88**, 2734 (2000).
- 13) N. Bloembergen: *Proc. IRE*, **44**, 1259 (1956).
- 14) R. D. Shannon: *Acta Crystallogr.*, **A32**, 751 (1976).
- 15) T. Ishibashi: *J. Magn. Soc. Jpn.*, **44**, 108 (2020).
- 16) L. E. Helseth, R. W. Hansen, E. I. Il'yashenko, M. Baziljevich, and T. H. Johansen: *Phys. Rev. B*, **64**, 174406 (2001).
- 17) P. Hansen, and J. P. Krumme: *J. Appl. Phys.*, **45**, 2728 (1974).
- 18) L. G. Van Uitert, E. M. Gyorgy, W. A. Bonner, W. H. Grodkiewicz, E. J. Heilner, and G. J. Zyzdik: *Res. Bull.*, **6**, 1185 (1971).

2023 年 12 月 20 日受理, 2024 年 4 月 26 日採録

## Editorial Committee Members • Paper Committee Members

S. Yabukami and T. Taniyama (Chairperson), N. H. Pham, D. Oyama and M. Ohtake (Secretary)					
H. Aoki	M. Goto	T. Goto	K. Hioki	S. Inui	K. Ito
M. Iwai	Y. Kamihara	H. Kikuchi	T. Kojima	H. Kura	A. Kuwahata
K. Masuda	Y. Nakamura	K. Nishijima	T. Nozaki	T. Sato	E. Shikoh
T. Suetsuna	K. Suzuki	Y. Takamura	K. Tham	T. Tanaka	M. Toko
N. Wakiya	S. Yakata	A. Yao	S. Yamada	M. Yoshida	
N. Adachi	K. Bessho	M. Doi	T. Doi	T. Hasegawa	R. Hashimoto
S. Haku	S. Honda	S. Isogami	T. Kawaguchi	T. Kawai	N. Kikuchi
K. Kobayashi	T. Maki	S. Muroga	M. Naoe	T. Narita	M. Sakakibara
Y. Sato	S. Seino	M. Sekino	Y. Shiota	T. Shirokura	S. Sugahara
I. Tagawa	K. Tajima	M. Takezawa	T. Takura	S. Tamaru	T. Yamazaki
S. Yoshimura					

### Notice for Photocopying

If you wish to photocopy any work of this publication, you have to get permission from the following organization to which licensing of copyright clearance is delegated by the copyright owner.

〈All users except those in USA〉

Japan Academic Association for Copyright Clearance, Inc. (JAACC)  
6-41 Akasaka 9-chome, Minato-ku, Tokyo 107-0052 Japan  
Phone 81-3-3475-5618 FAX 81-3-3475-5619 E-mail: info@jaacc.jp

〈Users in USA〉

Copyright Clearance Center, Inc.  
222 Rosewood Drive, Danvers, MA01923 USA  
Phone 1-978-750-8400 FAX 1-978-646-8600

If CC BY 4.0 license icon is indicated in the paper, the Magnetics Society of Japan allows anyone to reuse the papers published under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

Link to the Creative Commons license: <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

Legal codes of CC BY 4.0: <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/legalcode>

### 編集委員・論文委員

藪上 信 (理事)	谷山智康 (理事)	Pham NamHai (幹事)	大竹 充 (幹事)	小山大介 (幹事)					
青木 英恵	伊藤 啓太	乾 成里	岩井 守生	神原 陽一	菊池 弘昭	藏 裕彰	桑波 田晃弘	小嶋 隆幸	
後藤 太一	後藤 稜	佐藤 拓	仕 幸英治	末綱 倫浩	鈴木 和也	高村 陽太	田中 哲郎	都 甲 大	
Kim Kong Tham		仲村 泰明	西 島 健一	野崎 友大	日置 敬子	増田 啓介	八尾 惇	家 形 論	
山田 晋也	吉田 征弘	脇谷 尚樹							
安達 信泰	磯上 慎二	川井 哲郎	川口 昂彦	菊池 伸明	小林 宏一郎	榊原 満	佐藤 佑樹	塩田 陽一	
白倉 孝典	菅原 聡	清野 智史	関野 正樹	田倉 哲也	田河 育也	竹澤 昌晃	田島 克文	田丸 慎吾	
土井 達也	土井 正晶	直江 正幸	成田 正敬	白 怜士	橋本 良介	長谷川 崇	別所 和宏	本多 周太	
榎 智仁	室賀 翔	山崎 貴大	吉村 哲						

### 複写をされる方へ

当学会は下記協会に複写複製および転載複製に係る権利委託をしています。当該利用をご希望の方は、学術著作権協会 (<https://www.jaacc.org/>) が提供している複製利用許諾システムもしくは転載許諾システムを通じて申請ください。

権利委託先：一般社団法人学術著作権協会

〒107-0052 東京都港区赤坂9-6-41 乃木坂ビル

電話 (03) 3475-5618 FAX (03) 3475-5619 E-mail: info@jaacc.jp

ただし、クリエイティブ・コモンズ [表示 4.0 国際] (CC BY 4.0) の表示が付されている論文を、そのライセンス条件の範囲内で再利用する場合には、本学会からの許諾を必要としません。

クリエイティブ・コモンズ・ライセンス <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

リーガルコード <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/legalcode.ja>

## 日本磁気学会論文特集号

Vol. 8 No. 2 (通巻第16号) 2024年9月1日発行

Vol. 8 No. 2 Published Sep. 1, 2024

by the Magnetics Society of Japan

Tokyo YWCA building Rm207, 1-8-11 Kanda surugadai, Chiyoda-ku, Tokyo 101-0062

Tel. +81-3-5281-0106 Fax. +81-3-5281-0107

Printed by JP Corporation Co., Ltd.

Sports Plaza building 401, 2-4-3, Shinkamata Ota-ku, Tokyo 144-0054

Advertising agency: Kagaku Gijutsu-sha

発行：(公社)日本磁気学会 101-0062 東京都千代田区神田駿河台 1-8-11 東京YWCA会館 207 号室

製作：ジェイピーシー 144-0054 東京都大田区新蒲田 2-4-3 スポーツプラザビル401 Tel. (03) 6715-7915

広告取扱い：科学技術社 111-0052 東京都台東区柳橋 2-10-8 武田ビル4F Tel. (03) 5809-1132

Copyright ©2024 by the Magnetics Society of Japan