

令和 3 年 6 月 16 日現在

機関番号：11301

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2018～2020

課題番号：18H05936・19K21102

研究課題名（和文）磁性ナノ粒子の楕円化による新しい磁気-電気-光複機能ナノグラニューラー膜の高機能化

研究課題名（英文）Magnetic-electric-optical multi-functionality of nano-granular film by controlling the shape of magnetic nano-particle

研究代表者

青木 英恵 (Aoki, Hanae)

東北大学・学際科学フロンティア研究所・助教

研究者番号：60733920

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,300,000円

研究成果の概要（和文）：磁性ナノ粒子が誘電体セラミクス中に分散するナノグラニューラー薄膜は、室温における磁場変化で誘電率や電気抵抗が変化するトンネル磁気誘電効果やトンネル磁気抵抗効果などの複機能性を示すことが知られている。本研究では、これまで「球形」でしか報告されていなかった磁性ナノ粒子を「縦長楕円形」および「横長楕円形」にすることにより、膜の面内と垂直で異なる複機能性を同時に発現させることに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

次世代の多機能電子デバイス用の材料開発には、複数の機能性を同時に併せ持ち、かつ高効率でエネルギー変換可能な「複機能磁性材料」の開発が求められる。本研究では、従来の等方的な球形磁性ナノ粒子の常識を破り、粒子を「縦長楕円形」および「横長楕円形」にすることで、膜の面内と垂直で異なる複機能性を同時に発現させることに成功した。直流と交流の磁気変換特性を数ナノメートルの微小領域で制御できることから、デバイスの小型化・省電力化への貢献が期待される。

研究成果の概要（英文）：Nano-granular films, where the ferromagnetic nano-granules are dispersed in an insulative ceramics matrix, are known to exhibit the tunneling magneto-dielectric and magneto-resistance effect at room temperature. Instead of the conventional spherical shape of nano-granules, we change the nano-particle to ellipsoidal and lateral shape in this study. The film exhibits different multi-functionality independently along film plane and out-of-plane, respectively.

研究分野：高周波磁性材料

キーワード：ナノ粒子 トンネル磁気抵抗効果 トンネル磁気誘電効果 扁平 ナノグラニューラー

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

次世代の多機能電子デバイス用の材料開発には、複数の機能性を同時に併せ持ち、かつ高効率でエネルギー変換可能な「複機能磁性材料」の開発が求められる。磁性ナノ粒子が誘電体中に分散する「ナノグラニューラー薄膜」は、室温における磁場変化で誘電率  $\epsilon$  が変化する「トンネル磁気誘電 (TMD) 効果」が知られるが、球状の磁性粒子が均一分散した膜でしか報告されていない。

### 2. 研究の目的

本研究は、粒子形状を「縦長楕円形」および「横長扁平形」にしたナノグラニューラー膜を作製し、TMD 効果およびトンネル磁気抵抗(TMR)効果などの「複機能磁性」に与える粒子形状の影響を体系的に調べ、新機能・高機能「複機能磁性材料」を開発することを目的とした。

### 3. 研究の方法

粒子形状を縦長楕円形および横長扁平形にしたナノグラニューラー膜は、基板が金属およびセラミクスターゲット上を交互に通過するタンデムスパッタ法および金属とセラミクスの同時スパッタ法の2つの方法で成膜した。縦長楕円形粒子の膜は Co-SiO<sub>2</sub> 系膜、横長扁平形粒子の膜は Co-BaF<sub>2</sub> 膜で実現できた。膜の組成は XRF、結晶性は XRD、微細構造は TEM で評価した。電気比抵抗は4探針法、TMR は膜の面内に 12kOe の磁界を印加したときの電気比抵抗の変化率を評価した。

誘電特性は、膜の上下に電極を作製し、低周波(20Hz-1MHz)帯では LCR、高周波(20-120MHz)帯ではインピーダンスアナライザを使用して測定した。TMD は膜の面内に 12kOe の磁界を印加したときの誘電率の変化率を評価した。

### 4. 研究成果

本研究の成果は、1)粒子形状を縦長楕円化した Co-SiO<sub>2</sub> 膜の形状磁気異方性効果および高周波軟磁気特性、2)粒子形状を横長扁平化した Co-BaF<sub>2</sub> 膜の異なる性質のトンネル磁気効果の同時発現の2つである。以下にそれぞれの成果の内容について記述する。

#### 1) 粒子形状を縦長楕円化した Co-SiO<sub>2</sub> 膜の形状磁気異方性効果および高周波軟磁気特性

膜面垂直方向に縦長楕円形状である Co 粒子を内包する Co-SiO<sub>2</sub> ナノグラニューラー膜の作製に成功した。50-60at.% Co の組成域では、膜は 10 GHz を超える自然磁気共鳴周波数を示す優れた高周波軟磁気特性を示した[1]。一方で 20-30at.%Co の組成域では、膜は最大で 2.5%のトンネル磁気抵抗効果を示した。また 25at.%Co 付近の膜で、粒子形状を縦長楕円形状から横長扁平形へ変化させることにも成功し、いずれの膜でもトンネル磁気抵抗効果が得られたが、特に粒子を横長扁平化した場合において、弱磁界に対して最も抵抗変化率が大きくなることを見出した[2]。

[1] H. Kijima-Aoki et al., Surfaces and Interfaces of Metal Oxide Thin Films, Multilayers, Nanoparticles and Nanocomposites, Springer International Publishing (2021) Chapter 12 In press.

[2] 青木英恵、曹 洋、大沼繁弘、小林伸聖、増本博「トンネル効果に与える Co-BaF<sub>2</sub> ナノグラニューラー層状膜の Co 粒子の形状と周期性の影響」日本金属学会秋季講演大会 2020 年 9 月

#### 2) 粒子形状を横長扁平化した Co-BaF<sub>2</sub> 膜の異なる性質のトンネル磁気効果の同時発現

Co-BaF<sub>2</sub> 系ナノグラニューラー膜は、粒子形状を球形および横長扁平形に変化させることに成功した。球形ナノ粒子の Co-BaF<sub>2</sub> 膜では、42at.%の Co 組成において、35MHz 帯で 6.0%

の TMD 効果および 5.9% の TMR 効果を一つの膜で実現した[3]。磁性金属粒子間のスピン依存トンネル電流ならびに孤立した磁性粒子ペアの間のスピン依存電荷分極の両方が関与していることを明らかにした。Co-BaF<sub>2</sub> 系ナノグラニューラー膜では、高抵抗で良好な結晶性の BaF<sub>2</sub> マトリクスが、TMR および TMD の異なる性質のトンネル効果の同時発現に寄与していると考えられた。このことに着想を得て、タンデム法を用いて横長扁平ナノ粒子が面内に配列する Co-BaF<sub>2</sub> 膜の作製にも取り組んだ。横長扁平粒子の Co-BaF<sub>2</sub> 膜は、粒子の密度および間隔が面内・面直で異なるために、面内(扁平方向)には低電気比抵抗、面直(短軸方向)には高電気比抵抗を示す。電気抵抗値の違いから、面内に TMR 効果、面直には TMD 効果と、ひとつの膜で性質の異なるトンネル効果を膜の面内および面直のそれぞれの方向で得ることに成功した。

[3] H. Kijima-Aoki et al., J. Appl. Phys. 128 (2020) 133904

1)の成果からナノ粒子の形状制御による新規磁気物性制御法の展開、2)の成果から直流-交流の両方のトンネル特性をハイブリッドした機能性材料への展開が期待できる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Hanae Kijima-Aoki ; Shigeru Takeda ; Shigehiro Ohnuma ; Hiroshi Masumoto	4. 巻 9
2. 論文標題 High-Frequency Soft Magnetic Properties of Co-SiO <sub>2</sub> Nanogranular Films With Large Out-of-Plane Magnetic Anisotropy	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 IEEE Magnetism Letters	6. 最初と最後の頁 3704205
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1109/LMAG.2018.2849713	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Kijima-Aoki Hanae, Cao Yang, Kobayashi Nobukiyo, Takahashi Saburo, Ohnuma Shigehiro, Masumoto Hiroshi	4. 巻 128
2. 論文標題 Large magnetodielectric effect based on spin-dependent charge transfer in metal/insulator type Co-(BaF <sub>2</sub> ) nanogranular films	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 133904 - 133904
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0021636	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 H. Kijima-Aoki and H. Masumoto
2. 発表標題 Low-loss nanogranular Co based soft magnetic films for 10 GHz application
3. 学会等名 International Union of Materials Research Societies-International Conference on Electromagnetic Materials (IUMRS-ICEM2018) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 青木英恵、武田茂、大沼繁弘、増本博
2. 発表標題 大きな垂直磁気異方性を有するCo-SiO <sub>2</sub> ナノグラニューラー膜の 10GHz帯高周波軟磁気特性
3. 学会等名 日本磁気学会学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 青木英恵、曹洋、小林伸聖、大沼繁弘、増本博
2. 発表標題 Co-BaF <sub>2</sub> ナノグラニューラー膜の磁気-誘電効果
3. 学会等名 日本金属学会秋季講演大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 H. Kijima-Aoki, Y. Cao, Y. Endo, N. Kobayashi, S. Ohnuma, and H. Masumoto
2. 発表標題 Tunneling Magneto-Dielectric Effects of Crystallized Co-BaF <sub>2</sub> Nano-granular Films at MHz Frequencies
3. 学会等名 Joint MMM-Intermag Conference (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 青木英恵、曹洋、大沼繁弘、小林伸聖、増本博
2. 発表標題 トンネル効果に与える Co-BaF <sub>2</sub> ナノグラニューラー層状膜の Co 粒子の形状と周期性の影響
3. 学会等名 日本金属学会秋季講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 木村萌、曹洋、青木英恵、大沼繁弘、小林伸聖、増本博
2. 発表標題 Co-MgO 系ナノコンポジット薄膜の電気および磁気特性
3. 学会等名 日本金属学会秋季講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 本田祥基、大沼正人、 増本博、大沼繁弘、青木英恵、木村萌
2. 発表標題 金属 - 絶縁体ナノグラニューラ-薄膜の微細構造と特性
3. 学会等名 日本金属学会秋季講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 青木英恵、曹 洋、大沼繁弘、小林伸聖、 増本博
2. 発表標題 粒子の形状制御によるナノグラニューラ-膜の磁気異方性制御
3. 学会等名 日本金属学会春季講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 打越雄央、青木英恵、小林伸聖、大沼繁弘、増本博
2. 発表標題 磁性ナノ粒子を扁平化したCo-BaF <sub>2</sub> ナノグラニューラ-膜の電気・磁気特性
3. 学会等名 日本金属学会春季講演大会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Roca, A.G., Mele, P., Kijima-Aoki, H., Fantechi, E., Vejpravova, J.K., Kalbac, M., Kaneko, S., Endo, T.	4. 発行年 2021年
2. 出版社 Springer International Publishing	5. 総ページ数 220
3. 書名 Surfaces and Interfaces of Metal Oxide Thin Films, Multilayers, Nanoparticles and Nanocomposites	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------