

## 磁性ナノ粒子膜に対する SQUID インダクタンスの応答

矢野 峻<sup>†</sup> 奥村 崇之<sup>†</sup> 赤池 宏之<sup>†</sup> 藤巻 朗<sup>†</sup>

<sup>†</sup>名古屋大学大学院量子工学専攻 〒464-8603 愛知県名古屋市千種区不老町

E-mail: <sup>†</sup> s-yano@super.nuqe.nagoya-u.ac.jp

**あらまし** 本誌では、磁性ナノ粒子膜に対する SQUID インダクタンスの応答について述べる。我々は単一磁束量子(SFQ)回路の高性能化を目指して、磁性ナノ粒子をはじめとする磁性体材料の導入を検討している。本研究では、磁性ナノ粒子溶液の溶媒を蒸発させることにより形成した Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 磁性ナノ粒子膜を用いて、超伝導量子干渉計(SQUID)のインダクタンスの変化を調べた。その結果、粒径 5nm の Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の磁性ナノ粒子膜を用いた時、2種類の SQUID 構造に対して、13%及び 15%の SQUID インダクタンスの増加を確認した。また、粒径 5nm 及び 50nm の磁性ナノ粒子を用いて、粒径の違いによる効果を調べたところ、粒径の小さい方がインダクタンスは大きく変化することがわかった。

**キーワード** 磁性ナノ粒子, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, SQUID, SFQ 回路

## Response of SQUID inductance to magnetic nanoparticle films

Shun YANO<sup>†</sup> Takayuki OKUMURA<sup>†</sup> Hiroyuki AKAIKE<sup>†</sup> and Akira FUJIMAKI<sup>†</sup>

<sup>†</sup> Department of Quantum Engineering, Nagoya University Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya, Aichi, 464-8603 Japan

E-mail: <sup>†</sup> s-yano@super.nuqe.nagoya-u.ac.jp

**Abstract** We present the response of SQUID inductance to magnetic nanoparticle films. We have been studying the use of magnetic materials including magnetic nanoparticles for fabricating high performance Single-Flux-Quantum (SFQ) circuits. In this work, we measured the inductance of Superconducting Quantum Interference Device (SQUID) with and without the Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticle films formed by evaporating the solvent of magnetic nanoparticle solutions. Results showed that 13% and 15% increases in SQUID inductance were obtained for two kinds of SQUIDs with the films composed by 5nm nanoparticles. We also found that the increase in SQUID inductance was larger for a SQUID with the film of 5nm nanoparticles than for a SQUID with the film of 50nm in investigation of dependence of the inductance increase on nanoparticle size.

**Keyword** Magnetic nanoparticle, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, SQUID, SFQ circuit

### 1. はじめに

単一磁束量子(SFQ)回路は、数 100GHz の高速動作性と半導体に比べ 1/1000 の低消費電力性を特徴に持つ、次世代の集積回路として注目されている。しかし、SFQ 回路のさらなる高性能化・高機能化に向けて、様々な課題がある。その一つが、微細化上の課題である。超伝導マイクロストリップ線路では、微細化を行うとフリッジ効果が大きくなり、シートインダクタンスが低下してしまう[1]。微細化を行うために線幅を細くしても、フリッジ効果により、線の長さを十分に短くすることができない。そのため、シートインダクタンスの低減を回避する必要がある。また、同様に、シートインダクタンスの低減やカイネティックインダクタンス成分の寄与のため、大きな相互インダクタンスの実現が困難になってくる。これは、大規模化に必要なカレントリサイクル技術を始めとする相互インダクタンスを用いる回路の実現を難しくする[2]。そのため、磁気

的インダクタンス成分の増加や高磁気結合係数の実現により、単位長さあたりの相互インダクタンスを大きくする必要がある。一方、微細化以外の観点からの課題は、SFQ 回路に適した大容量メモリが存在していないことである[3]。このメモリは、SFQ 回路の高機能化、あるいは、SFQ 回路の応用範囲を拡大するためには不可欠な回路・機能である。

これらの課題を解決するために、我々は磁性体材料を導入することを検討している。磁性体の特徴である高透磁率に着目すると、自己・相互インダクタンスの増加、高効率のモートが実現可能である。また、磁気ヒステリシスに着目すると、大容量メモリが実現可能である。

我々は、磁性体材料として、磁性ナノ粒子に着目した。磁性ナノ粒子は粒径や材料を変えることにより、磁気特性を変えることが可能なため、プロセスが簡単になると考えている。また、磁性ナノ粒子は粒径を小

小さくすると超常磁性となり、磁化曲線のヒステリシスがなくなる[4]。そこで、磁性ナノ粒子を用いるにあたって、磁性ナノ粒子の粒径・材料、磁性パターン内の磁性ナノ粒子の濃度、磁性パターンの極低温での磁気特性を明らかにする必要がある。

研究の第一段階として、磁性ナノ粒子溶液とフォトリソグリスを混合して作成した磁性ナノ粒子分散レジストを用いることを考えた[5]。磁性ナノ粒子はトルエン中に分散させた平均粒径が様々な  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  を使い、磁性ナノ粒子溶液とレジストを 1:1 で混合した。磁性ナノ粒子分散レジストパターン形成前後の超伝導量子干渉計(SQUID)のインダクタンス変化からその磁気的効果を評価したが、明確なインダクタンス変化は見られなかった。その原因として、レジストに分散させているため、膜中に占める磁性ナノ粒子の体積の割合(体積率)が低くなり、磁化が小さくなっていることが考えられた。実際、磁性ナノ粒子の体積率を見積もったところ、0.05%程度であることがわかった。そこで、磁性ナノ粒子の体積率の増加が必要である。本研究では、体積率を増加させる方法として、磁性ナノ粒子溶液の溶媒を蒸発させることにより形成した磁性ナノ粒子膜を用いることを考えた。本誌では、膜厚及び粒径の違う磁性ナノ粒子膜を用いて SQUID インダクタンスへの影響を評価したので報告する。

## 2. 実験方法

磁性ナノ粒子は市販のもので、トルエン中に分散させた平均粒径が 5nm と 50nm の  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  を用いた。磁性ナノ粒子のトルエン中での濃度は、それぞれ 5mg/ml, 6mg/ml であった。

まずは、磁性ナノ粒子膜の作成方法について述べる。SQUID が配置されたチップ上に磁性ナノ粒子溶液を滴下後、ホットプレート上で  $135^\circ\text{C}$ , 10min ベイクを行い、トルエンを蒸発させた。次に保護用のフォトリソグリスを塗布し、ホットプレート上で  $135^\circ\text{C}$ , 30min ハードベイクを行った。

次に評価用 SQUID について述べる。本研究では、2種類の SQUID を用いた。両 SQUID ともワッシャー型であるが、その断面構造図に大きな違いがある。それぞれの SQUID の断面構造図(磁性ナノ粒子膜付)及びデバイスの顕微鏡写真(磁性ナノ粒子膜なし)を図 1、及び図 2 に示す。ともに Nb/ $\text{AlO}_x$ /Nb プロセスで作製されており、チップ全体に磁性ナノ粒子膜が形成されている。なお、図 1、及び 2 では磁性ナノ粒子膜を NP film と記してある。図 1(a) の SQUID では、下部 Nb(膜厚 300nm)で SQUID のワッシャーを形成されており、ワッシャー上に  $\text{SiO}_2$  が膜厚 900nm で堆積されている。磁性ナノ粒子膜はその上に形成されるため、ワッシャ

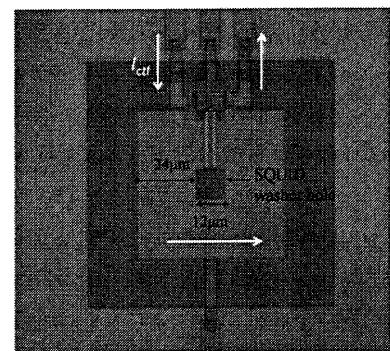
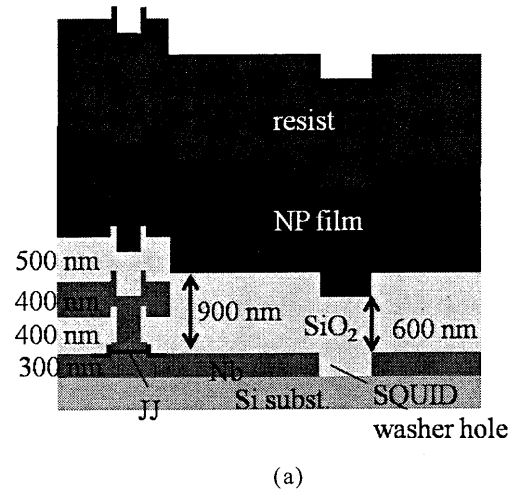


図 1 SQUID の断面図(a)と顕微鏡写真(b)

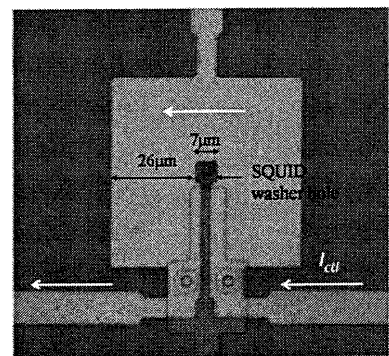
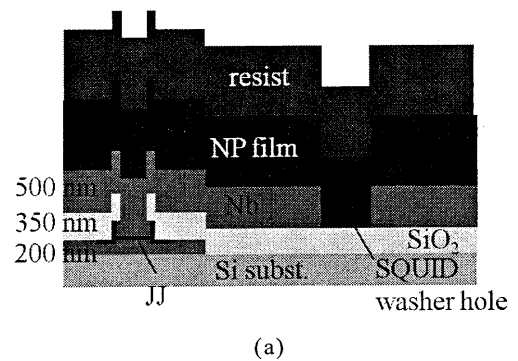


図 2 SQUID の断面図(a)と顕微鏡写真(b)

一ホール上端からの最近接距離は、ワッシャーホール直上の磁性ナノ粒子膜下面の 600nm となる。図 2(a)の SQUID では、上部配線 Nb (膜厚 500nm) で SQUID のワッシャーを形成した。ワッシャー上に SiO<sub>2</sub> がなく、直接ワッシャーホール内に磁性ナノ粒子膜を作成することができる。

次に評価方法について述べる。SQUID ワッシャーに図 1(b)、及び図 2(b)で示すような制御電流  $I_{ctl}$  を流すことにより、微弱な磁場を与え、SQUID のインダクタンスを評価する。SQUID のインダクタンス  $L$  は以下のような式で与えられる。

$$L = \frac{\Phi_0}{\Delta I_{ctl}}$$

ここで、 $\Phi_0$  は磁束量子であり、 $2.07 \times 10^{-15} \text{Wb}$  である。図 3 に SQUID の臨界電流 ( $I_c$ ) の制御電流依存性を示す。X 軸が  $I_{ctl}$ 、Y 軸が  $I_c$  である。図 3 に示す  $\Delta I_{ctl}$  を読み取ることによりインダクタンス  $L$  を評価する。本研究では、磁性ナノ粒子膜形成前後での SQUID インダクタンス変化を上記の方法で測定し、磁性ナノ粒子膜の効果として、インダクタンス変化を評価した。

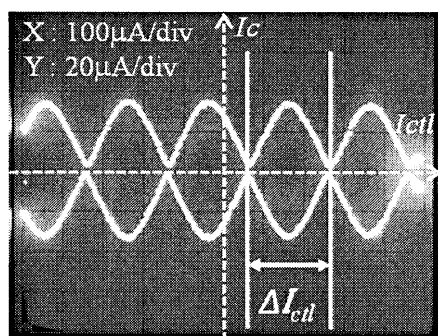


図 3 SQUID の  $I_c$ - $I_{ctl}$  特性

### 3. 実験結果及び考察

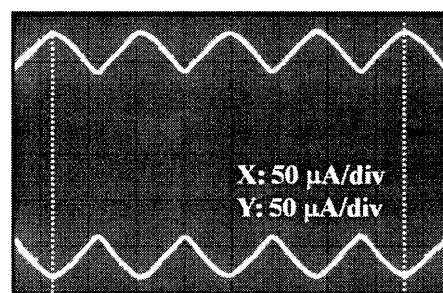
#### 3.1. 磁性ナノ粒子膜の効果

磁性ナノ粒子には粒径が 5nm のものを用い、今までに見ることのできなかつた明確なインダクタンス変化を目指した。評価用 SQUID には、図 1 の SQUID を用いた。SQUID チップ上に単位面積当たりの磁性ナノ粒子の質量が  $800 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  になるように磁性ナノ粒子膜を作成した。磁性ナノ粒子膜の膜厚を見積もったところ、3100nm 程度と考えられる。

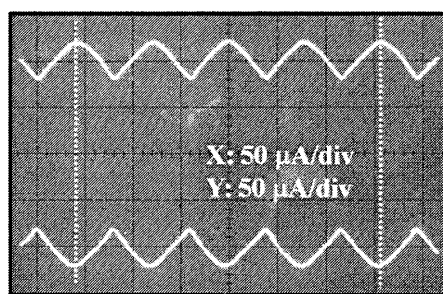
結果を図 4 に示す。磁性ナノ粒子膜形成前の  $I_c$ - $I_{ctl}$  特性が図 4(a)、形成後の  $I_c$ - $I_{ctl}$  特性が図 4(b)である。図 4 を比較すると、磁性ナノ粒子膜形成後は明らかに  $\Delta I_{ctl}$  が短くなっているのがわかる。磁性ナノ粒子膜形成前後でのインダクタンス  $L$  は、22.6pH から 25.6pH へと

13%増加した。磁性ナノ粒子分散レジストを用いたときより、明確なインダクタンスの変化が見られた。

また、磁性ナノ粒子膜形成前後で  $I_{ctl} = 0$  における  $I_c$  の  $I_{ctl}$  方向のシフトは特に見られなかった。これは、形成した磁性ナノ粒子膜の膜全体としての平均磁化がゼロとなっていることを意味するものと思われる。もし、ナノ粒子膜が有限の平均磁化を持っているとすると、 $I_{ctl} = 0$  における  $I_c$  の  $I_{ctl}$  方向にシフトすることになるからである。従って、 $I_{ctl}$  による磁場を与える前には、磁性ナノ粒子の効果による磁場が SQUID に加わっていないと考えられる。SFQ 回路において、冷却時の超伝導になる前に磁場にさらされると、トラップしてしまい、回路が誤動作してしまう。今回は  $I_{ctl}$  方向のずれがなかったため、SFQ 回路に悪影響を及ぼさない可能性が大きい。また、制御電流  $I_{ctl}$  の向きによる  $I_c$ - $I_{ctl}$  特性のヒステリシスがなかった。磁性ナノ粒子膜の磁化曲線にヒステリシスがあると、+方向から-方向へと  $I_{ctl}$  を流す場合とその逆の場合で磁場の向きが変わるため、SQUID の  $I_c$ - $I_{ctl}$  特性にもヒステリシスが生じてくると考えられる。今回は、SQUID の  $I_c$ - $I_{ctl}$  特性にヒステリシスが見られなかったことから、磁性ナノ粒子膜の磁化曲線にもヒステリシスがないと考えられる。



(a)



(b)

図 4 粒径が 5nm のときの  $I_c$ - $I_{ctl}$  特性  
磁性ナノ粒子膜形成前(a)と形成後(b)

#### 3.2. 粒径の依存性

磁性ナノ粒子には平均粒径が 5nm と 50nm のものを用い、粒径の違いによる効果を調べた。評価用 SQUID には、図 2 の SQUID を用いた。SQUID ワッシャー上

に  $\text{SiO}_2$  のない SQUID 構造を用いることにより、磁性ナノ粒子膜の磁気的効果をより顕著にすることができる。SQUID チップ上に単位面積当たりの磁性ナノ粒子の質量がそれぞれ  $200\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、 $240\mu\text{g}/\text{cm}^2$  になるように磁性ナノ粒子膜を作成した。磁性ナノ粒子膜の膜厚を見積もったところ、 $770\text{nm}$  程度と考えられる。

結果を図 5、及び図 6 に示す。5nm の磁性ナノ粒子膜形成前後の  $I_c$ - $I_{cII}$  特性を図 5(a),(b) に、50nm の時のものを図 6(a),(b) に示す。磁性ナノ粒子膜形成前後でのインダクタンス  $L$  は、磁性ナノ粒子の粒径が 5nm のとき  $10.4\text{pH}$  から  $11.9\text{pH}$  へと 15% 増加し、50nm のとき  $9.66\text{pH}$  から  $10.1\text{pH}$  へと 5% 増加した。磁性ナノ粒子の粒径が 5nm のときは、3.1 節の実験のときよりもインダクタンス変化率が 13% から 15% へとわずかに増加した。磁性ナノ粒子膜の膜厚は 1/3 以下に減少しているものの、ワッシャー上、及びワッシャーホールの中に直接ナノ粒子膜を形成したために、3.1 節の結果よりも大きな変化を得ることができたと思われる。一方、粒径 5nm 及び 50nm の結果を比較すると、粒径の違いによってインダクタンスの変化に大きな差が生じた。そのことについて考察する。

粒径の違いによって差が生じた原因として、保磁力が関係していると考えている。温度を考慮した時の保磁力  $H_c$  は、以下の式で表すことができる[6]。

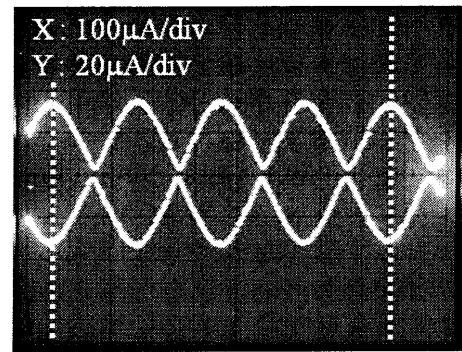
$$H_c = \frac{2K}{M_s} \left[ 1 - \left( \frac{25kT}{KV} \right)^{\frac{1}{2}} \right]$$

$K$  は異方性定数、 $M_s$  は飽和磁化、 $k$  はボルツマン定数、 $T$  は温度、 $V$  は磁性ナノ粒子の体積である。保磁力  $H_c$  がゼロになる点の体積を  $V_{sp}$  とおき、その時の粒径を  $D_{sp}$  とおくと、次の式で表すことができる。

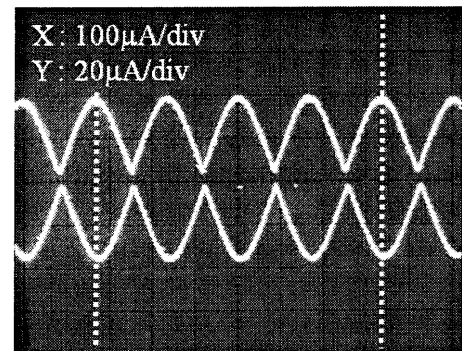
$$H_c = \frac{2K}{M_s} \left[ 1 - \left( \frac{D_{sp}}{D} \right)^{\frac{3}{2}} \right]$$

この式から、粒径  $D$  が小さいと保磁力  $H_c$  は小さくなることがわかる。保磁力の小さい方が磁化の向きは回転しやすい。そのため、インダクタンスが大きく変化すると考えられる。

本研究の場合について考えてみる。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の  $K$  は  $13\text{kJ}/\text{m}^3$ 、 $M_s$  は  $0.64\text{Wb}/\text{m}^2$  である[7]。また、 $k$  は  $1.38 \times 10^{-23}\text{J}/\text{K}$ 、 $T$  は  $4.2\text{K}$  のとき、 $D_{sp}$  は  $5.97\text{nm}$  となる。磁性ナノ粒子の粒径が 5nm のときは保磁力  $H_c$  がなく、超常磁性だと考えられる。粒径が 50nm のときは、保磁力  $H_c$  は  $39\text{kA}/\text{m}$  となる。この差がインダクタンスの変化に出てきたと考えている。

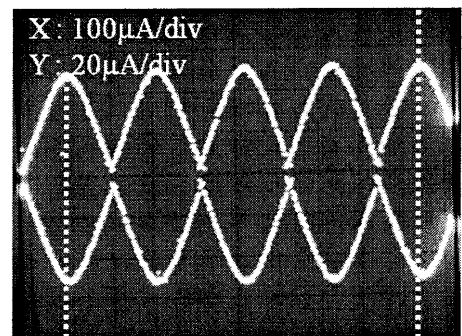


(a)

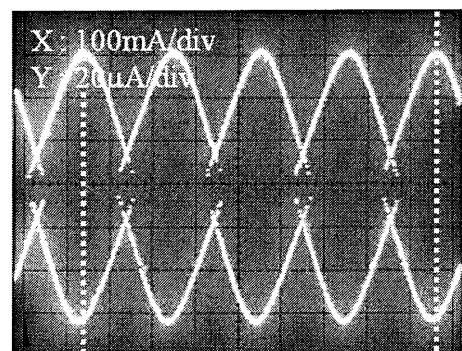


(b)

図 5 粒径が 5nm のときの  $I_c$ - $I_{cII}$  特性  
磁性ナノ粒子膜形成前(a)と形成後(b)



(a)



(b)

図 6 粒径が 50nm のときの  $I_c$ - $I_{cII}$  特性  
磁性ナノ粒子膜形成前(a)と形成後(b)

#### 4. 結論

SQUID のインダクタンス変化から  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性ナノ粒子膜の磁氣的効果を評価した。磁性ナノ粒子分散レジストを用いていたときは、インダクタンスが数%の増加に対して、今回の磁性ナノ粒子膜を用いたときは、15%の増加と明確な増加を見ることができた。また、磁性ナノ粒子の粒径によりインダクタンスの増加に差が生じた。粒径の小さい方がインダクタンスは大きく増加することがわかった。

今後は、磁性ナノ粒子の粒径や磁性ナノ粒子膜の膜厚の違いによる効果を詳しく調べていく。また、より詳しく評価するために、磁性ナノ粒子膜の体積率や SQUID の磁界分布を調べていく。

#### 5. 謝辞

本研究は、科学研究費基盤研究(B) (課題番号 22360124) によって支援されている。

#### 文 献

- [1] W.H Chang, "The inductance of superconducting strip transmission line," J. Appl. Phys., vol. 50, pp. 8129-8134, 1979.
- [2] M. Igarashi, Y. Yamanashi, N. Yoshikawa, K. Fujiwara, Y. Hashimoto, "SFQ Pulse Transfer Circuits Using Inductive Coupling for Current Recycling," IEEE Trans. Appl. Supercond., Vol. 19, no. 3, pp. 649-652, Jun. 2009.
- [3] R. Held, J. Xul, A. Schmehl, C. W. Schneider, J. Mannhart, and M. R. Beasley, "Superconducting memory based on ferromagnetism," Appl. Phys. Lett., vol. 89, 163509, 2006.
- [4] Gunter Schmid, "Nanoparticles: From Theory to Application." WILEY-VCH, 2004, ch. 3.
- [5] H. Akaike, K. Shigehara, T. Okumura, S. Yano, "The Effect of Magnetic Nanoparticles on Inductance for SFQ Device Application," ASC 2010 IEPB-06, IEEE Trans. Appl. Supercond., vol. 21, pp.131-134, 2011.
- [6] G. I. Frolov, O. I. Bachina, M. M. Zav'yalova, and S.I. Ravochnik, "Magnetic Properties of Nanoparticles of 3d Metals," ISSN 1063-7842, Technical Physics, Vol. 53, No. 8, pp. 1059-1064, 2008.
- [7] K. Ohta, "Fundamentals of magnetic engineering. (in Japanese)" Tokyo: Kyoritsu Shuppan, 2007, ch. 4.