

α -FeOOH を用いて作製した α'' -Fe₁₆N₂ 磁性ナノ粒子の磁気特性

○飛世 正博, 斉藤 伸 (東北大学)

Magnetic properties of α'' -Fe₁₆N₂ magnetic nanoparticles
synthesized using various α -FeOOH as raw materials
Masahiro Tobise, Shin Saito (Tohoku University)

はじめに

窒素侵入型化合物 α'' -Fe₁₆N₂ は約 226 emu/g の飽和磁化と 9.6×10^6 erg/cm³ 以上の一軸結晶磁気異方性エネルギーを有することから, 等方性ハード磁性材料として応用が期待されている¹⁾. α'' -Fe₁₆N₂ 粒子の合成方法として α -FeOOH を脱水して α -Fe₂O₃ にした後, 還元して Fe を作製し, 引き続き窒化するプロセスが知られている²⁾. 一般に出発原料の形状が変われば中間あるいは最終生成物の形状も変化すると考えられるが, この α'' -Fe₁₆N₂ 粒子合成プロセスにおいて出発原料の形状を詳細に変えて検討した例はない. 本研究では α -FeOOH の形状を変化させた場合, 最終的にいかなる真性的な磁気特性を有する α'' -Fe₁₆N₂ 粒子が合成されるかを評価した. まず Fig.1 に示した「第一鉄塩水溶液の中和-湿式酸化法における α -FeOOH の合成条件」³⁾を参照して α -FeOOH 単相が生成する領域 (図中の斜線部に対応) を求め, この領域の中で反応条件を変えて作製した α -FeOOH を出発原料とした.

実験方法

第一鉄塩水溶液の中和-湿式酸化法において, 第一鉄塩には FeSO₄ を, 中和するためのアルカリには Na₂CO₃ を用いた. Fig.2 にこの反応実験で行ったモル比 R と酸化温度を示した. モル比は 1, 2 および 3 を選び, 酸化温度は 30, 50 および 70 °C とした. 生成した α -FeOOH を加熱して α -Fe₂O₃ とした後, 300~380 °C で 2 時間水素中還元処理を行った. 引き続き 135~170 °C で 4 時間アンモニア中窒化処理を行った. 生成相の同定は X 線回折によった. 無配向試料の磁化 σ および保磁力 H_c は VSM で測定した. またトルクメータによる回転ヒステリシス損失解析によって $H_{W=0}$ (外挿によって求められる回転ヒステリシス損失が 0 となる磁界) を測定した.

実験結果

Fig. 2 に各々の反応条件における生成相を示した. 図中の A, B および C の条件で α -FeOOH 単相が得られた. その他の条件では異相が生じた. Fig.3 に, これらの α -FeOOH を TEM で観察した結果を示す. 酸化温度が 50 °C, モル比が 2 あるいは 3 のときは紡錘状の形状 (A と B) を呈し, 酸化温度が 40 °C, モル比が 3 のときは球状に近い形状 (C) となった. 酸化温度が 10 °C 異なると α -FeOOH の形状が大きく変化することがわかる. Table 1 に, これらの α -FeOOH から作製した α'' -Fe₁₆N₂ ナノ粒子集合体の磁化 σ と $H_{W=0}$ および保磁力 H_c を示した. $H_{W=0}$ は A, B, C とも同じ程度であるが, σ と H_c は A, B と C では異なった. C は A, B より粒径が小さいため酸化の影響を受けて σ が低下したが, 粒子の孤立性が高くなり H_c が向上したと推察している. 講演では中間生成物である Fe 粒子の形状との関連も含めて報告する.

参考文献 1) T. Ogawa et al., *Appl. Phys. Express*, **6**, 073007 (2013). 2) K. Shibata et al., *J. Magn. Soc. Jpn.*, **30**, 501 (2006). 3) M. Koyama et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **47**, 1646 (1974).

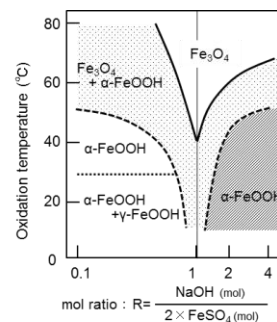


Fig.1 Conditions for formation of α -FeOOH reported by Koyama et al.³⁾

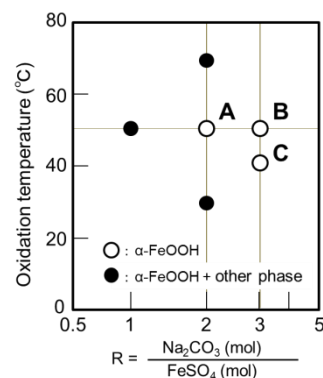


Fig.2 Conditions for formation of α -FeOOH by the air oxidation

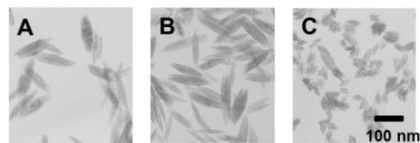


Fig.3 Shape of α -FeOOH synthesized under the conditions of A, B and C in Fig.2

Table 1. σ and H_c of α'' -Fe₁₆N₂ nanoparticles produced by reduction and nitriding from several α -FeOOH

	A	B	C
σ (emu/g)	186	187	135
$H_{W=0}$ (kOe)	11.1	11.5	11.0
H_c (Oe)	1710	1680	2020

CaH₂還元による SiO₂ 被覆 FeCo 合金ナノ粒子合成

山本真平¹、辻本将彦²

(¹産業技術総合研究所、²京都大学)

SiO₂-coated FeCo alloy nanoparticles prepared by reduction with CaH₂

S. Yamamoto¹ and M. Tsujimoto²

(¹National Institute of Advanced Science and Technology, ²Kyoto University)

はじめに

体心立方(bcc)構造を有する FeCo 合金(Fe_{1-x}Co_x, x < 0.75)はきわめて重要なソフト磁性材料であり、特に x = 0.35 においてその飽和磁化(M_s)は全物質中で最大となることが知られている(M_s ~ 240 emu/g)。高い M_s と低い磁気異方性を併せ持つナノ材料は磁気シールドや圧粉磁心といった電磁気分野における応用に加えて、近年、生理活性物質の磁気分離、磁気誘導薬物輸送、磁気ハイパーサーミアや核磁気共鳴画像(MRI)診断における造影剤といった新たな応用も試みられている。一方、金属(合金)磁性ナノ粒子はいったん酸化されてしまうと、その大きな M_s が失われてしまうために、耐酸化性の付与は応用上重要な課題である。SiO₂ や Al₂O₃ 等の保護皮膜で安定化された FeCo 合金ナノ粒子がゾル-ゲル法により作製されているが、一般に 800℃程度の高温度で作製されるため、粒径・形状の制御は難しい¹⁾。

最近、我々は、CaH₂を還元剤として用いることにより、粒径・形状が均一な SiO₂被覆金属鉄(α-Fe)ナノ粒子を合成することに成功した^{2,3)}。CaH₂を還元剤として用いる最大の利点は、還元温度をきわめて低くできる点にあり、高温反応で問題となる粒子凝集・焼結がほとんど起こらないため、原料粒子の形状を反映した粒子を得ることができる。本発表では、SiO₂で被覆された CoFe₂O₄ナノ粒子を CaH₂で還元し、FeCo 合金ナノ粒子の合成を試みた結果について報告する⁴⁾。

実験

原料となる CoFe₂O₄ナノ粒子は既報に従って調製した⁵⁾。SiO₂被覆・CaH₂還元は既報に従って行った²⁾。還元反応後の試料は、飽和 NH₄Cl/CH₃OH 溶液を用いて大気中で洗浄した後に、真空乾燥した。特性評価は真空乾燥後の試料を用いて行った。

結果及び考察

Fig.1 に CaH₂還元(500 °C, 12hr)前後における試料の透過型電子顕微鏡(TEM)像を示す。還元後においても粒子の凝集・焼結はほとんど起こっておらず、球状の粒子形態が維持されていることがわかる。当日は、得られた試料の磁気特性および表面修飾についても報告する予定である。

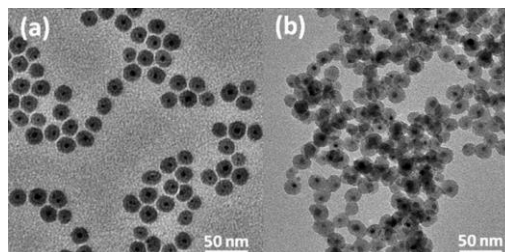


Fig.1 (a)還元前および(b)還元後の試料の TEM 像

参考文献

- 1) 例えば、A. Casu, *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2008**, 10, 1043.
- 2) S. Yamamoto *et al.*, *Chem. Mater.*, **2011**, 23, 1564.
- 3) K. Kohara *et al.*, *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 2563.
- 4) S. Yamamoto *et al.*, *RSC Adv.*, **2015**, 5, 100084.
- 5) S. Sun *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 273.

外部磁界を用いた窒化鉄ナノ粒子柱状集合体の作製とその高周波磁気特性

○本波優介、小川智之

(東北大院工)

Fabrication of α'' -Fe₁₆N₂ nanoparticles pillar aggregation by using external magnetic field and its high frequency magnetic properties

○Y. Honnami, T. Ogawa

(Eng. Tohoku Univ.)

はじめに

磁性ナノ粒子集合体の磁化を GHz 帯域で駆動させる一手法として、ナノ粒子を一方方向に並べ集合体中の内部磁界を揃え、マクロな形状異方性を付与することが提案されている。従来、鉄ナノ粒子(飽和磁化 M_s :120 emu/g)を用い、外部磁界中で固化することで柱状集合体を作製してきた¹⁾。しかし、この方法ではナノ粒子の配列制御が不十分であるため、さらに柱状化を促進することでさらなる高周波応答が可能になると考えられる。本研究では、鉄より飽和磁化が大きい窒化鉄(α'' -Fe₁₆N₂)ナノ粒子(M_s :209 emu/g)を用い、外部磁界を印加することで、粒子の自己組織化による柱状集合体の生成を促し、集合体中の内部磁界を揃えることを試みた。

実験方法

α'' -Fe₁₆N₂ ナノ粒子に適量のエポキシ樹脂を加え混練し、Fig.1 に示す装置を用いて 4.5 kOe の外部磁界(H_{fix})中で 100℃まで加熱して集合体を作製した。試料振動型磁力計(VSM)、S パラメータ型透磁率測定装置を用いて、ナノ粒子柱状集合体の磁化曲線および複素透磁率スペクトルを評価した。

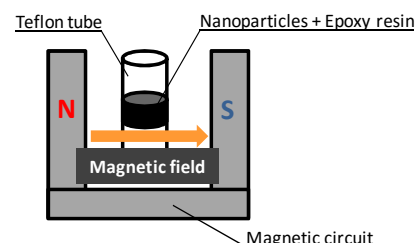


Fig.1 Experimental setup for fabricating pillar aggregation.

実験結果

作製した試料の磁化曲線から x、y、z 軸それぞれの方向に対する反磁界係数を求めプロットした結果を Fig.2 に示す。この反磁界係数の振る舞いは、x(H_{fix})方向と z 方向への柱状集合体成長に関して空間的な制限があることを反映し、y 方向の柱状幅の増大を示唆する。また、 f_r を測定した結果を Fig.3 に示す。 H_{fix} を印加して作製した試料では、高周波部分での複素透磁率の虚数成分が減少している。虚数成分の 27%の減少率は充填率の変化分よりも大きいため、柱状集合体化によって f_r が増加していると考えられる。結果として、従来の鉄ナノ粒子を用いた方法で得た $f_r = 11.1$ GHz に匹敵する $f_r \approx 10$ GHz を達成した。

本研究開発成果の一部は、METI/NEDO「次世代自動車向け高効率モーター用磁性材料技術開発／高効率モーター用磁性材料技術研究組合(MagHEM)」(共同研究)にて行われました。

参考文献

1) T.Ogawa *et al.*, Journal of Applied Physics, **115**,17A512(2014).

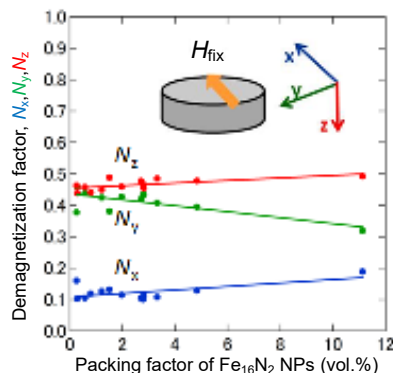


Fig.2 Packing factor dependence of the demagnetization coefficient N_x , N_y and N_z of the pillar aggregation.

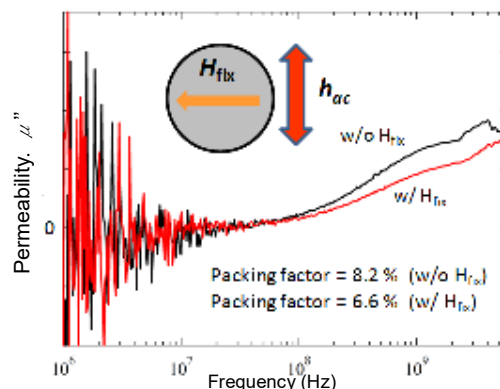


Fig.3 Imaginary part of complex magnetic permeability spectra of pillar aggregation w/ $H_{fix}=4.5$ kOe and w/o H_{fix} .

メソポーラス下地層を利用した FePt ナノ粒子の孤立分散膜の形成

磯田倫央 榮岩哲二

(信州大学大学院 理工学系研究科 情報工学専攻)

Formation of Isolation Dispersion FePt Nanoparticle for
Using Mesoporous Ground Layer

Norihsa Isoda, Tetsuji Haeiwa

(Faculty of Engineering, Graduate School of Science and Engineering, Shinshu University)

はじめに

近年、情報化社会の進展に伴い、情報量が飛躍的に増大しており、大きさのそろい孤立したナノスケールの磁性粒子が、超高密度媒体やスピントロニクスデバイスの基本構造として求められている。界面活性剤の自己組織化を利用したメソポーラス構造は、規則的に配列した数 nm の細孔を形成でき、ナノサイズの加工のテンプレートとして期待されている。我々のグループは、メソポーラスシリカ薄膜を下地層として、Co ナノ粒子の配列を試み、10nm 前後の Co 粒子が細孔に沿って孤立配列し、Co 粒子は超常磁性を示すことを報告している¹⁾。本研究では、メソポーラス下地層利用して、FePt ナノ粒子の孤立分散形成を試みたので報告する。

実験方法

シリコンウェーハ基板上に界面活性剤 Pluronic F127 を用いて膜厚 100~200nm の下地層を形成する²⁾。EISA 法では、乾燥条件により、メソポーラスシリカ薄膜の構造が変化するため、温度湿度の制御を行い、下地基板の作製をした。FePt 薄膜は、DC マグネトロンスパッタリング装置を使用し、550℃ から 650℃ の範囲で加熱基板上に膜厚 3nm となるように成膜した。構造の評価には XRD、SEM を、磁化測定には試料振動型磁力計(VSM)を用いた。

実験結果

Fig.1 に(a)メソポーラス下地層、(b)基板温度 550℃で成膜した FePt 薄膜、(c)基板温度 650℃での FePt 薄膜の表面 SEM 画像を示す。下地層には、細孔径約 10nm、周期約 12nm、壁厚約 3nm の細孔が観察された。550℃の場合、平均粒子径 3nm で孤立粒子が分散した状態となったが、孤立粒子は下地層の細孔の淵に沿って配列している。650℃では、平均粒子径 9nm に成長し、下地層の構造に沿った構造は観察されなかった。Fig.2 にメソポーラス下地上に基板温度 650℃で成膜した FePt ナノ粒子分散薄膜の磁化曲線を示す。FePt ナノ粒子は強磁性を示し 12kOe では飽和していないことから L10 構造への規則化が進んでいるものと考えられる。L10 規則化を進めるための熱処理、磁化特性についての詳細は、当日報告する予定である。

参考文献

- 1) Y.Saito, T.Haeiwa Magnetics Jpn. pp369,(2013)
- 2) G.N.A. Hussien H.Shirakawa, W.D.Nix, and B.M.Clemens, J.Appl.Phys100, 114322 ,(2006).

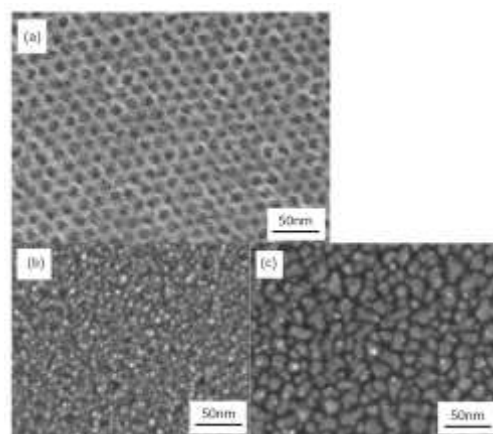


Fig.1 SEM image of (a)mesoporous silica film, (b)FePt(550°C) nanoparticles, and (c)FePt(650°C) nanoparticles

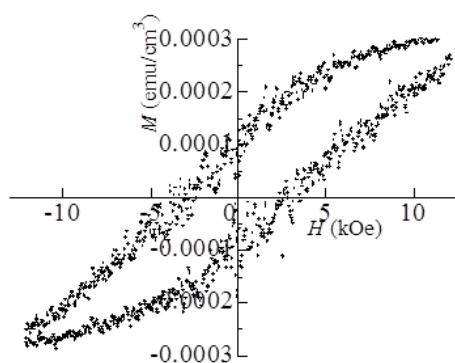


Fig.2 Hysteresis loop of FePt(650°C) nanoparticles

樹脂基板上に成膜した ZrTi 添加 FeCo-(C₄F₈)_n

グラニューラー薄膜の軟磁気特性

浅田啓純・神島謙二・柿崎浩一

(埼玉大学大学院理工学研究科)

Soft magnetic properties of Zr and Ti added FeCo-(C₄F₈)_n
granular thin films deposited on resin substrate

K.Asada, K.Kamishima, K.Kakizaki

(Graduate School of Science and Engineering, Saitama University)

1. 緒言

近年、RFID 技術の重要性が高まっている。RFID で IC タグを金属に組み込む場合、高周波帯では渦電流による受信感度の低下が懸念される。そこで渦電流の発生を抑制し、受信感度を向上させる電磁波吸収シートの開発を目的とした。使用する軟磁性材料には高抵抗率および高周波帯で安定した透磁率を持つことが要求されることから、高抵抗率を有するフルオロカーボン重合体をマトリクスとしてその中に高飽和磁化をもつ (Fe₆₅Co₃₅)_{100-(x+y)}Zr_xTi_y 粒子を分散させたグラニューラー構造に着目した。(Fe₆₅Co₃₅)_{100-(x+y)}Zr_xTi_y-(C₄F₈)_n グラニューラー薄膜を石英ガラスおよび樹脂基板上に成膜した際の磁気特性を調べたので報告する。

2. 実験方法

成膜には対向ターゲット型 rf マグネトロンスパッタ装置を用いた。ターゲットには Fe 円板上に Co, Zr および Ti チップを貼り付けたものを使用し、組成を (Fe₆₅Co₃₅)₉₃Zr₄Ti₃ にした。チャンバ内を 3.0×10⁻⁶Torr 以下に排気した後、C₄F₈ ガス、Ar ガスの順で導入し、全圧を 10 mTorr となるようにした。その際、C₄F₈ ガス分圧は 0~5.0×10⁻⁵Torr の範囲で変化させた。投入電力は 4.4W/cm² とし、膜厚が 300 nm となるように石英ガラスおよび Kapton® 基板上に成膜した。薄膜の組成はエネルギー分散型 X 線分析装置を用いて定量した。磁気特性は振動試料型磁力計により測定し、膜表面の構造は高分解能走査型電子顕微鏡により観察した。

3. 結果および考察

図 1 はカプトン基板上に成膜した(a) (Fe₆₅Co₃₅)₉₃Zr₄Ti₃ 合金薄膜および(b) (Fe₆₅Co₃₅)₉₃Zr₄Ti₃-(C₄F₈)_n グラニューラー薄膜の表面 SEM 像を示す。(C₄F₈)_n マトリクスの導入により、FeCo 合金の粒径が減少することが確認できる。これは(C₄F₈)_n 重合体により FeCo 粒子の結晶成長が抑制されたためであり、結晶磁気異方性の低下に繋がることから、保磁力の低下が期待できる。

図 2 は石英ガラスおよびカプトン基板上に成膜した (Fe₆₅Co₃₅)₉₃Zr₄Ti₃-(C₄F₈)_n グラニューラー薄膜における磁気特性の C₄F₈ ガス分圧依存性を示す。飽和磁化値は C₄F₈ ガス分圧の増加に伴い減少する傾向を示す。これは非磁性の(C₄F₈)_n 重合体が形成され、強磁性体の体積分率が減少したためである。一方、保磁力は C₄F₈ ガス分圧の増加に伴い低下し、1.5×10⁻⁵ Torr で極小値となる。これは、(C₄F₈)_n マトリクスによって FeCo 粒子の成長が抑制され、結晶磁気異方性が低減したためである。以上の結果より、C₄F₈ ガス分圧 1.5×10⁻⁵Torr で成膜した試料において、カプトン基板上で飽和磁化 1100 emu/cm³ を維持しながら 16 Oe の低保磁力が得られ、軟磁気特性の改善が達成された。

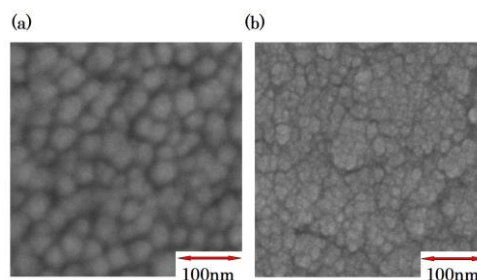


Fig.1 SEM images for (a)(Fe₆₅Co₃₅)₉₃Zr₄Ti₃ alloy and (b) (Fe₆₅Co₃₅)₉₃Zr₄Ti₃-(C₄F₈)_n granular thin films deposited on kapton substrates.

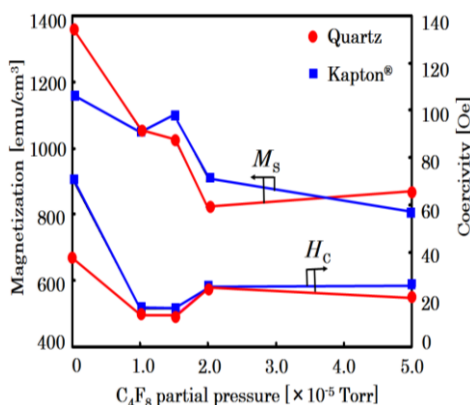


Fig.2 Dependence of magnetization and coercivity on C₄F₈ partial pressure for (Fe₆₅Co₃₅)₉₃Zr₄Ti₃-(C₄F₈)_n granular thin films deposited on kapton and quartz substrates

CoFeAlSi-Al₂O₃ グラニューラー膜の構造と磁気抵抗特性

服部真史, 神保睦子, 藤原裕司*, 清水利文
(大同大, *三重大)

Structure and magnetoresistance effect of CoFeAlSi-Al₂O₃ granular films

M.Hattori, M.Jimbo, Y.Fujiwara*, T.Shimizu
(Daido Univ. and *Mie Univ.)

1. はじめに

絶縁体中に金属微粒子を含むグラニューラー薄膜は作製が容易であるが、抵抗変化率が接合系に比較して小さく、また、磁化回転に大きな磁界を必要とすることから応用に関しての研究はあまりなされていない。

我々は、ホイスラー合金の CoFeAlSi²⁾ を、Al₂O₃ 中に分散したグラニューラー膜の磁気抵抗効果を検討し、グラニューラー膜でもハーフメタル性を示し、合金系のグラニューラー膜よりも大きな MR 比を得ることが出来ることを報告した。今回は、基板上的バッファー層の構造により、グラニューラー薄膜の磁気抵抗効果がどのように変化するかを検討したので、その結果について報告する。

2. 実験方法

試料は、MgO, AlO ターゲットと CoFeAlSi ターゲットを交互に放電させ、その上部で、基板ホルダーを回転させて製膜を行った。基板はスライドガラスで、膜構成は Substrate/バッファー層 (3nm) /CFAS (t_{CFAS}nm)/AlO

(t_{AlO}nm)/CFAS (t_{CFAS}nm)/AlO (3nm) である。CFAS の膜厚は 2.0nm から 3.0nm, AlO は 1.0 から 2.0nm まで変化させた。到達真空度は 2×10^{-8} Torr 以下で、作製時の Ar 圧は 4mTorr である。バッファー層は AlO と MgO とし、作製した試料は直流 2 端子法、あるいは 4 端子法で室温で抵抗変化を測定した。また、膜の構造を X 線回折装置と TEM, AFM を用いて評価した。

3. 実験結果

15%以上の大きな MR 比を示す試料は、今のところ特定のスライドガラス上でのみしか作製できない。そこで、今回は基板上と異なるバッファー層の表面ラフネスを AFM により観察した。その結果を Fig.1 に示す。ガラス基板と AlO では表面ラフネスが 0.7nm とあまり違いがないが、MgO では 0.3nm と大きく低下し、平坦な表面になっているのが分かる。Fig.2 は、AlO と MgO をバッファー層とした時の MR 比の CFAS 膜厚依存性である。表面荒さの小さな MgO の方がより厚い CFAS 膜厚で大きな MR 比が得られているのが分かる。しかし、試料の抵抗率を比較すると、大きな MR 比を示す抵抗率はほぼ同じで、 $1 \times 10^{10} \mu \Omega \text{cm}$ 程度であった。

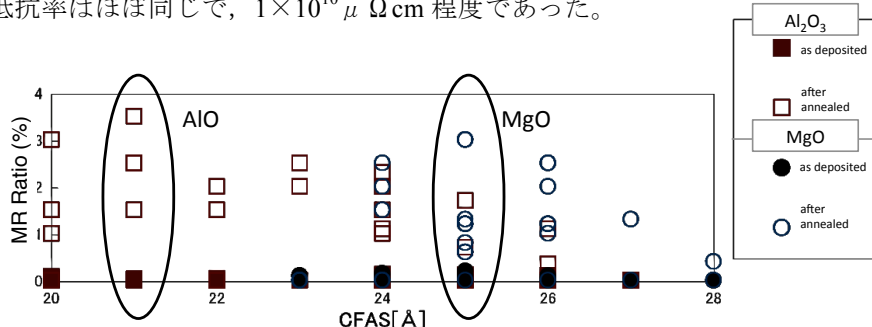


Fig.2 Dependence of MR ratio on CFAS thickness.

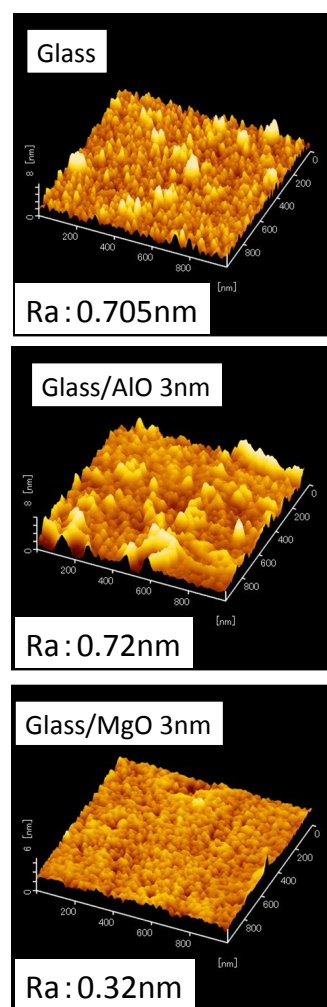


Fig.1 AFM images of AlO and MgO buffer layer for CoFeAlSi-AlO granular film.