

α -(Fe, Co)OOH を出発原料とした還元窒化プロセスによる セミハード α'' -(Fe, Co)₁₆N₂ ナノ粒子作製の試み

飛世 正博, 斉藤 伸 (東北大学)

Challenge to the synthesis of semi-hard α'' -(Fe, Co)₁₆N₂ nanoparticles obtained
by hydrogen reduction and subsequent nitrogenation starting from α -(Fe, Co)OOH
Masahiro Tobise, Shin Saito (Tohoku University)

はじめに 窒素侵入型化合物 α'' -Fe₁₆N₂ は 226 emu/g の飽和磁化と 9.6×10^6 erg/cm³ の一軸結晶磁気異方性エネルギーを有することからセミハード磁性材料としての応用が期待されている¹⁾。講演者らは水酸化鉄および酸化鉄を還元して得た Fe 粒子を窒化し α'' -Fe₁₆N₂ 粒子を合成するプロセスにおいて、出発原料やプロセス条件と α'' -Fe₁₆N₂ 粒子形態との相関および粒子形態が磁気特性に及ぼす影響について一連の研究を行っている²⁾。今回は第一原理計算によって結晶磁気異方性の増大が予測されているものの薄膜では形成が難しい α'' -(Fe, Co)₁₆N₂ 相³⁾ について粒子での実現を目指すべく、Fe を Co で置換した出発原料からの還元窒化合成法を検討した。

実験方法 まず第一鉄塩水溶液の中和-湿式酸化法により、出発原料となる α -(Fe, Co)OOH ナノ粒子を合成した。原料として FeSO₄ と CoSO₄ を用い、目標とする合成物質を α -(Fe_{1-x}Co_x)OOH と表した場合の x が 0.02 および 0.05 となるよう配合した。中和するためのアルカリには Na₂CO₃ を用いた。次に出発原料を 300~500 °C で 4 時間 水素中還元し、引き続き 150~170 °C で 5 時間アンモニア中窒化を行った。粒子形態は TEM, 生成相は X 線回折, 磁気特性は VSM で評価した。

実験結果 Fig. 1 に合成した出発原料ナノ粒子の TEM 像を示す。 $x = 0$ および 0.02 の場合はスピンドル形状の粒子が形成されるが、0.05 では球形粒子が支配的に形成された。生成相は $x = 0$ および 0.02 の場合は α -(Fe, Co)OOH 単相であったが、0.05 では α -(Fe, Co)OOH と α -(Fe, Co)₂O₃ の混相であった。したがって今回の合成条件ではスピンドル形状粒子が (Fe, Co)OOH, 球状粒子が α -(Fe, Co)₂O₃ であり Co 含有量の増大により α -(Fe, Co)₂O₃ 相が形成されやすくなることが示唆される。続いて実施した還元プロセスの検討では、いずれの Co 濃度の試料も 340 °C 以上で還元され、 α -(Fe, Co) 単相粒子が生成されることを確認した。Fig. 2 に還元された α -(Fe, Co) ナノ粒子の結晶子径 D の Co 量依存性を示す。Co 含有量の増加にともない D は減少した。さらに得られた還元粒子に対して種々の条件で窒化処理を行ったところ、Co 含有試料では α'' -(Fe, Co)₁₆N₂ の単相試料は得られず、未窒化の α 相が残存した。Fig. 3 に種々の条件で還元窒化したナノ粒子集合体の H_c の Co 量依存性を示す。一例として還元温度 340 °C, 窒化温度 155 °C の場合に注目すると (●), $x = 0$ では α'' -Fe₁₆N₂ 粒子が形成され集合体の H_c は 1050 Oe を示したが、 x の増加にともない H_c は低下している。これは異方性の小さい未窒化 α -(Fe, Co)相が残存していることと対応している。講演では還元後の α 相からの α'' -(Fe, Co)₁₆N₂ 相の生成率を向上させるための窒化条件について詳細に報告する。

参考文献 1) R. Skomski, J. M. D. Coey, *Scripta Materialia.*, **112**, 3 (2016). 2) M. Tobise, T. Ogawa, and S. Saito, *J. Magn. Soc. Jpn.*, **41**, 58 (2017). 3) X. Zhao, C. Wang, Y. Yao, and K. Ho, *Phys. Rev.*, **B94**, 224424 (2016).

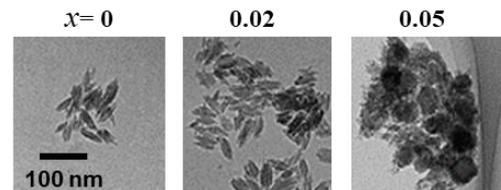


Fig. 1 TEM images of nanoparticles as starting materials synthesized by neutralizing and oxidation

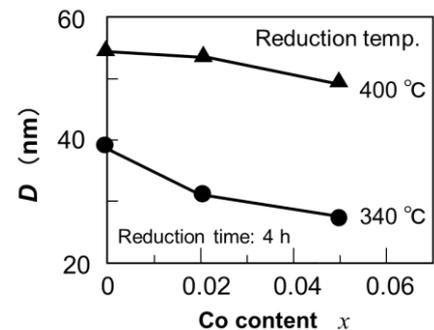


Fig. 2 The change of crystallite diameter D of reduced α -(Fe, Co) as a function of Co content for starting materials.

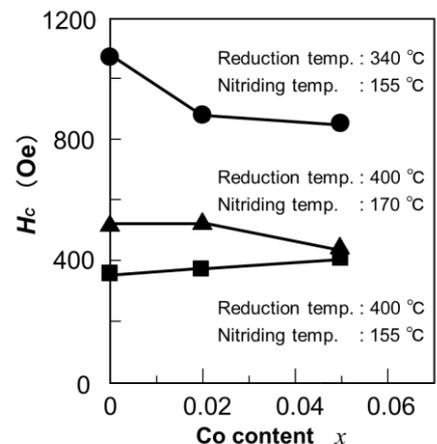


Fig. 3 H_c of nanoparticles obtained by hydrogen reduced α -(Fe, Co) nanoparticles and subsequent nitrogenation.

強磁性窒化鉄系複合材料の作製とその磁気特性

○小川智之^{1,2,3}、小林斉也^{1,3,4}、ルワン ガラゲ⁵

(¹東北大院工、²東北大 RaMGI、³株式会社 Future Materialz、⁴京都大学 iCeMS、⁵Univ. Ruhuna)

Fabrication of ferromagnetic iron-nitride nanocomposite and its magnetic properties

○T. Ogawa^{1,2,3}, N. Kobayashi^{1,3,4}, and R. Gallage⁵

(¹Eng., Tohoku Univ., ²RaMGI, Tohoku Univ., ³Future Materialz Co. Ltd., ⁴iCeMS, Kyoto Univ. ⁵Univ. Ruhuna)

強磁性窒化鉄(α' -Fe₁₆N₂)は大きな飽和磁化(234emu/g)と結晶磁気異方性(1×10^7 erg/cm³)を有し¹⁾、サブミクロンサイズ～ナノサイズの粒子粉末およびそれらのバルク体は将来の低消費電力・高効率モータや高周波デバイス、電磁波吸収用部材などに資する新たな高機能磁性材料²⁾のひとつとして注目されている。しかしながら、磁気異方性が既存の希土類系永久磁石材料に比べ小さいことから、応用展開を図る上で特性の改善が必要となる場合がある。

本講演では、 α' -Fe₁₆N₂粉末の高飽和磁化の特徴を活かしつつ Fe₁₆N₂相の高異方性化を実現することを意図し、既存の希土類系材料の一例として Sm-Fe-N 相に着目し、それら粉末の複合化を行うことで、残留磁化(M_r)や保磁力(H_c)等の磁気特性の制御性に関する基礎検討を行った。

高磁気異方性を有する Sm-Fe-N 磁石粉末(日亜化学工業社製)と α' -Fe₁₆N₂粉末を所望の比率で混合し、無磁場中で樹脂をバインダーとして簡易成型しミリメートルサイズのバルク状試料を作製した。結果の一例として、作製した試料の磁化曲線を Fig.1 に示す。非常に興味深いのは、窒化鉄粉末単体(同図中点線)あるいは Sm-Fe-N 粉末単体(同図中実線)とは異なる磁化曲線となり、両者の中間的特性が得られている点にある。特に、Fe₁₆N₂と Sm-Fe-N の磁化が一緒になって外部磁場に追従し、保磁力近傍で一斉に磁化反転する挙動が観測されている。これは Fe₁₆N₂粉末と Sm-Fe-N 粉末間で強い磁氣的相互作用(交換相互作用など)が存在していることを示唆している。また、Fig.2 に示すように、 M_r および H_c の磁気特性の絶対値には改良の余地が残されるものの、組成比率に対し系統的に磁気特性が変化していることが分かり、 α' -Fe₁₆N₂-Sm-Fe-N 複合材料において再現性良く磁気特性を制御できることが示唆された。

本研究の推進にあたり、Sm-Fe-N 磁粉をご提供いただきました日亜化学工業株式会社様、ならびに、理論的側面から議論いただきました大阪大学川村光教授に感謝申し上げます。本研究の一部は、科学研究費補助金 基盤研究(B)(一般) (18H01466)、公益財団法人三菱 UFJ 技術育成財団 平成 29 年度第 2 回研究開発助成金の支援を受けて行われたものである。

参考文献

- 1) T. Ogawa *et al.*, *Appl. Phys. Exp.* **6** (7), 073007 (2013).
- 2) 小川智之、まぐね **12**, No. 3, 115 (2017).

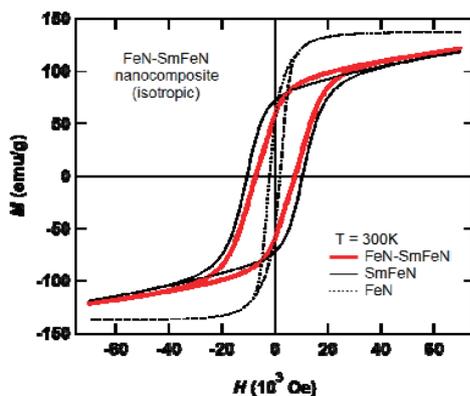


Fig.1 Magnetization curves for bulk α' , α' -Fe₁₆N₂, Sm-Fe-N and Fe₁₆N₂-Sm-Fe-N nanocomposite.

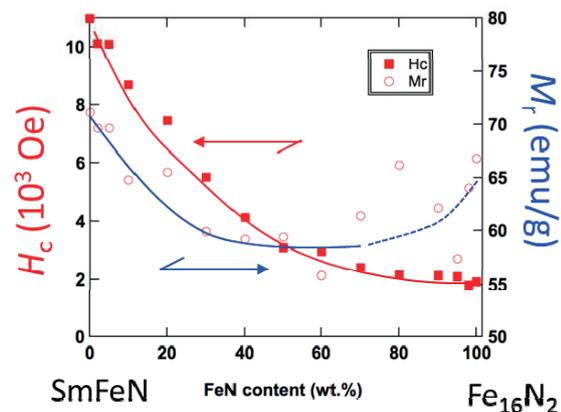


Fig.2 M_r and H_c v.s. Fe₁₆N₂ content for bulk Fe₁₆N₂-Sm-Fe-N nanocomposite.

Fe-Ni-epoxy 複合膜の LbL 法アシスト複合めっきによる作製

竹内 誠, 武藤 浩行*, 渡邊 佳孝, 藤田 直幸 (奈良高専, *豊橋技科大)

Fabrication of Magnetic Fe-Ni-epoxy Composite Film by the LbL Assisted Composite Plating Method

M. Takeuchi, H. Muto*, Y. Watanabe, N. Fujita

(National Institute of technology, Nara College, *Toyohashi University of Technology)

はじめに

本研究室ではウェットプロセスによる電磁波吸収材料の作製を目指している。本研究では、LbL (Layer by Layer) 法で電荷を増加させた磁性金属微粒子 (Fe-Ni 微粒子) を電気泳動力により陰極に引き付け絶縁膜 (epoxy) と共析させることで膜中に取り込む方法を考案し、これを「LbL 法アシスト複合めっき法」と名付けた。LbL 法とは粒子をポリカチオン系溶液とポリアニオン系溶液に交互浸漬させ、粒子表面に電荷を付与する技術であり、これを磁性金属微粒子に適用すれば表面電荷量を増加させることができ、成膜した際に膜中の金属微粒子量の増加が期待できる。

実験方法

Fe-Ni 微粒子(ニラコ社製, 平均粒径 60nm)をポリアニオン系溶液 (PSS : 1wt.%, NaCl:0.5mM) に浸漬後, ポリカチオン系溶液 (PDPA : 1wt.%, NaCl:0.5mM) に浸漬させ表面電荷の調節を行った。0.25~3.0g/L の Fe-Ni 微粒子と 40ml/L の水溶性エポキシ(日本ペイント製 N12)をイオン交換水に添加したものを反応液とした。1cm² の Cu 板を陰極, Ti/Pt 板を陽極にして電流密度 -4mA/cm² で 5min の条件で電析を行った。膜中の Fe-Ni 含有率は, 飽和磁化の大きさと膜重量から算出した。

実験結果

LbL 処理を施すことにより溶液中の Fe-Ni の分散性が向上することが観察された。図 1 より, 溶液中の Fe-Ni 濃度が高濃度になるほど膜中の微粒子含有率が高くなるが, LbL 処理有りの場合の方が, 表面電荷が増加するため, 高い膜中微粒子含有率が得られることが明らかになった。図 2 の LbL 処理無しの場合の膜の断面写真では, 粒子が膜中に凝集して存在しているため, 観察試料作製時の研磨で凝集粒子が脱離したことが原因による断面の凹凸が観察された。一方, 図 3 の LbL 処理有りの場合は, 反応液中に微粒子が均一に存在しているため, 膜中でも凝集が起らず均一な複合膜が得られた。また, LbL 処理無しの場合は約 35 μ m であった膜厚が, LbL 処理有りの場合は約 80 μ m と 2 倍以上になっていた。LbL 処理無しの場合は, Fe-Ni 凝集体がエポキシの成長を阻害するため, 膜厚が小さくなったと考えている。以上のことから, LbL 法アシスト複合めっきを適用することで, 均一でより厚い Fe-Ni-epoxy 複合膜が得られることが分かった。

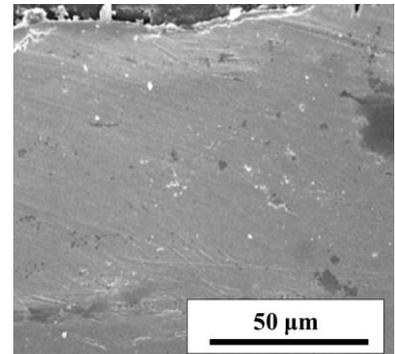
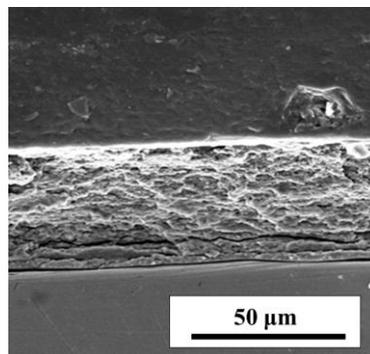
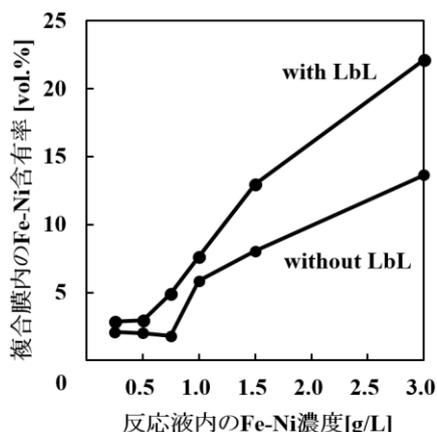


図 1 溶液中 Fe-Ni 濃度と Fe-Ni 含有率

図 2 LbL 処理無しの膜断面像

図 3 LbL 処理有りの膜断面像

磁性ナノ粒子の規則配列制御のためのメソポーラスシリカ細孔壁構造

木村貴俊 榮岩哲二

信州大学 工学部

Structure of mesoporous silica thin films for ordered magnetic nanoparticles

Takatoshi Kimura, Tetsuji Haeiwa

(Faculty of Engineering, Shinshu University)

はじめに

界面活性剤の自己組織化を利用したメソポーラスシリカは、直径約 10nm の細孔を持つことから、細孔の細孔壁を利用した磁性ナノワイヤ及びナノ粒子の配列制御の可能性を検討している。一昨年、我々は蒸発誘起型自己組織化(EISA)法で作製した界面活性剤 F127 を使用したメソポーラスシリカ薄膜上にスパッタ法で FePt ナノ粒子形成を行ったところ FePt ナノ粒子は細孔壁に配列することがわかった¹⁾。本研究では、EISA 法によるメソポーラスシリカ薄膜の合成過程(MPT)における表面構造の変化を調べ、ナノ粒子配列に適した表面構造の可能性を検討したので報告する。

実験方法

低抵抗シリコンウェーハ基板上に界面活性剤 PluronicF127 を使用し、膜厚 100~200nm のメソポーラスシリカ薄膜を作成する²⁾。湿度・温度の制御を行い、乾燥時間 6 時間から 12 時間の範囲で薄膜を作製し、その表面構造変化を調べた。メソポーラスシリカ薄膜上に、DC マグネトロンスパッタリング法により、基板温度 300°C での FePt ナノ粒子形成を試みた。表面構造は、SEM により観察した。

実験結果

Fig.1 に高湿度環境下で合成時間(a)6 時間、(b)12 時間のメソポーラスシリカ薄膜の表面 SEM 画像を示す。合成初期の(a)では、右上から左下方向に直線的な壁が形成され、その壁が平行に配列している。壁厚は約 5nm、間隔 14nm であった。合成の進んだ(b)では、メソ孔周囲の壁が形成され(a)で観察された壁の平行配列は明確でなくなった。(a)、(b)細孔壁間に薄層が存在し、ともに明確なメソ孔形成は観察されなかった。

Fig.2 に合成時間(a)6 時間、(b)12 時間 MPT 上に形成した FePt ナノ粒子の SEM 画像を示す。どちらも粒子径約 2nm の FePt ナノ粒子が観察された。

FePt ナノ粒子は細孔壁上だけでなく、壁間の薄膜上にも形成されている。これは、細孔壁とその間の薄膜と高低差がなく、両者に粒子形成されたものだと考えられる。今後、メソポーラスシリカ薄膜では規則配列化・高低差の改善を行い、粒径 5nm 程度の FePt 粒子形成と L10 規則構造化を検討し、当日報告する予定である。

参考文献

1) N.Isoda, T.Haeiwa, *Magnetics Jpn*, 6pE-4,(2016)

2) G.N.A. Hussen, H.SHIRAKAWA, W.D.Nix, and B.M.Clemens, *J.Appl.Phys*100,114322,(2006)

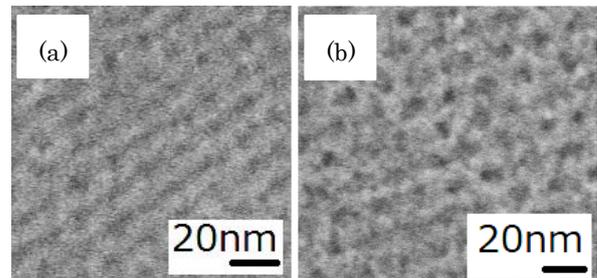


Fig.1 SEM image of mesoporous silica film, (a)Dry for 6 hour, (b)Dry for 12 hour

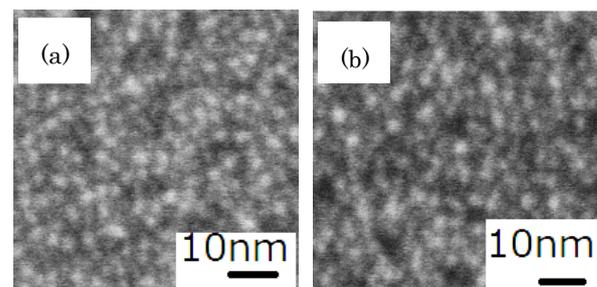


Fig.2 SEM image of FePt(300°C) on mesoporous silica film,(a)Dry for 6 hour, (b)Dry for 12 hour

Co 充填に適した六方晶メソポーラス薄膜垂直配向化の検討

佐藤健裕、榮岩哲二
(信州大学 工学部)

Structure of hexagonal mesoporous silica thin films with Co nano-particles

T.Satou, T.Haeiwa

(Faculty of Engineering, Shinshu University)

はじめに

界面活性剤の自己組織化する性質を利用した、メソポーラスシリカ薄膜(MP 薄膜)は規則配列した数 nm のメソ孔と酸化壁をもち、メソ孔内に磁性金属を充填することで形成された磁性ナノワイヤアレイは高感度磁気センサの材料となると期待される。MP 薄膜成膜法である蒸発誘起自己組織化法(EISA 法)¹⁾では、メソ孔は基板に平行方向に配列する傾向があり、基板に垂直配向した MP 薄膜合成が大きなテーマである。本研究は、垂直配向 MP 薄膜成膜を目的として、界面活性剤を Pluronic P104 とする MP 薄膜を EISA 法で製膜し、蒸発速度に関わる湿度による表面構造変化を検討したのでその報告をする。

実験方法

基板には低抵抗シリコンウェハを用いた。溶液①: EtOH(エタノール)、1MHCl、TEOS、H₂O と、溶液②: Pluronic P104、EtOH を混合し、EtOH を加えコーティング液とする。この溶液を基板にディップコートし、高湿度環境下で 6 時間エイジングする。その後、真空乾燥し、メソポーラスシリカ薄膜を形成した。メソ孔内への Co 充填は、電解パルスメッキにより行った。薄膜内の P104 は、紫外線 30 分照射で除去し、Co 充填は電流値、カウント数を変えて行った。試料評価は、SEM で行った。

実験結果

Fig 1 にエイジング時の湿度が(a)92%の時、(b) 87%の MP 薄膜の表面の SEM 画像を示す。湿度が 92%の時、メソ孔はランダム配列であった。湿度 87%の時、六角型に規則配列したメソ孔が観察された。P104 は広い濃度範囲でヘキサゴナル構造となることから表面の六角配列は、メソ孔がヘキサゴナル構造を持ち、基板に垂直配向していると考えられる。湿度 87%での蒸発速度が垂直配向に適していると考えられる。

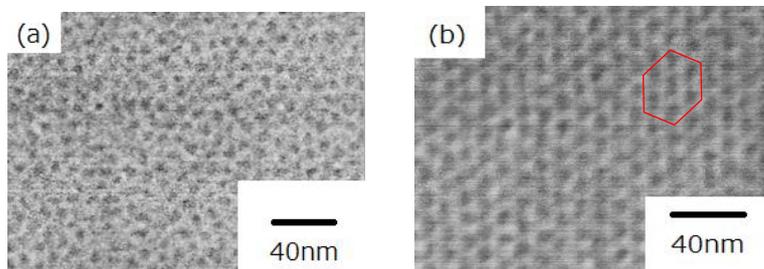


Fig 1 SEM image of mesoporous silica film,
(a) The humidity is 92%, (b) The humidity is 87%

垂直配向の可能性を調べるためにメソ孔内への Co 充填を試みた。Fig 2 に電流値 1mA でメッキを行った場合の表面 SEM 画像を示す。薄膜表面に大きな Co 粒子が観察された。この Co 粒子は、電流値 1mA 以上の場合いずれも観察されるが、1mA より低電流では観察されないため、高電流では MP 薄膜構造の局所破壊が生じると考えられる。今後メソ孔の垂直配向の確認を進め、1mA 以下の電流値で最適メッキ条件を検討し、詳細を当日報告する予定である。

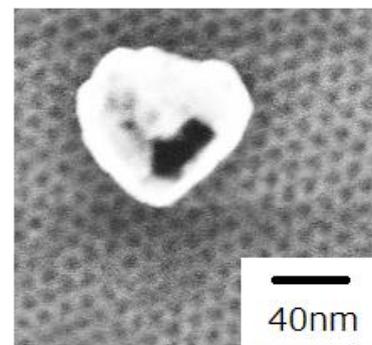


Fig 2 Surface of mesoporous silica thin film at 1 mA

参考文献

- 1) Synthesis of Surfactant-Templated Silica Films with Orthogonally Hexagonal Mesophase (J.phys. Chem. B 2005,109,3279-3283)