

令和 5 年 6 月 15 日現在

機関番号：21601

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2022

課題番号：20K15124

研究課題名（和文）高規則化構造を目指した三元合金サブナノ磁石の創成

研究課題名（英文）Creation of ternary alloy subnano magnets for highly ordered structures

研究代表者

井田 由美（IDA, Yumi）

福島県立医科大学・公私立大学の部局等・講師

研究者番号：10792278

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究の目的は、アークプラズマ蒸着法を用いて、三元系合金サブナノ粒子を作製し、磁気特性と構造の相関を明らかにすることで、新しい強磁性物質群を創出することである。アークプラズマ蒸着法では、パルス放電の回数により粒子の大きさを制御できる特徴がある。FeとNiの割合を1:1で固定しAlの割合を変化させたFeNiAlの合金粒子を系統的に作製した。磁気測定では、Alの含有量が過剰量になるほど、磁気ヒステリシスが顕著に観測された。一方、FeNi粒子では見られなかったため、FeNiAlの三元系固有の物性であると推測される。FeNiAlの組成比の違いによる酸化数変化と磁気特性の関連性を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

数nm程度の粒径をもつサブナノ粒子は、極低温における磁気挙動にバルクとは異なる特異的な性質が現れると期待されている未知な領域である。近年では、単一元素よりも2種類以上の元素を組み合わせたサブナノ粒子の機能性の向上が見受けられる。

自然界ではより複雑な系が大部分を占めているため、マクロとミクロの間の系を解明することが新しい物質系を開拓する上で重要である。様々な組み合わせを試すには、一度に大量合成ができ、煩雑な処理を必要としない方法でスクリーニングできることが望ましい。スクリーニングの結果、最適な組み合わせの粒子の物性を明らかにすることは、新しい材料の素材として候補となり得る可能性がある。

研究成果の概要（英文）：The study aims to create a new group of ferromagnetic materials by preparing ternary alloy subnano particles using the arc plasma deposition method and clarifying the correlation between their magnetic properties and their structure. The arc plasma deposition method has the feature that the particle size can be controlled by the number of pulsed discharges. Alloy particles of FeNiAl, in which the ratio of Fe to Ni is fixed at the ratio of 1 to 1 and the ratio of Al is varied, were systematically fabricated. In magnetic measurements, a significant magnetic hysteresis was observed as the Al content increased to an excess amount. In contrast, this was not observed in the FeNi particles, and is assumed to be an intrinsic property of the FeNiAl ternary system. It was clarified that the relationship between the change in oxidation number and magnetic properties for different composition ratios of FeNiAl.

研究分野：分子磁性

キーワード：多元系合金粒子 磁性 アークプラズマ蒸着 鉄 ニッケル アルミニウム

1. 研究開始当初の背景

磁石性能の高いネオジム磁石は、HDD などの小型電子機器や自動車などの産業用モータの幅広い分野で用いられている。それを上回る次世代の高性能磁性材料として注目されているのが、ナノコンポジット磁石である。

ナノコンポジット磁石は、硬磁性相（磁気ヒステリシス有り）と軟磁性相（磁気ヒステリシス無し）が交互にサンドウィッチした構造を有している。この2つの層間に働く磁氣的相互作用を利用して、高磁化・高保磁力を実現する。このような構造を規則化構造という。非磁性（強磁性以外）添加物を入れることによって、粒子間との磁氣的相互作用が働き、粒子自身の磁気安定性を確保する（図 1）。つまり、バルク磁石のように磁区構造を取ることで安定化していると言い換えることができる。

ナノ粒子よりもさらに小さな合金サブナノ粒子にすることで、磁区構造を取らない方が安定化する。そのため、元素の組み合わせによって粒子内に磁気モーメントを平行にする強磁性的相互作用を発現させることができるのではないかと着想した。

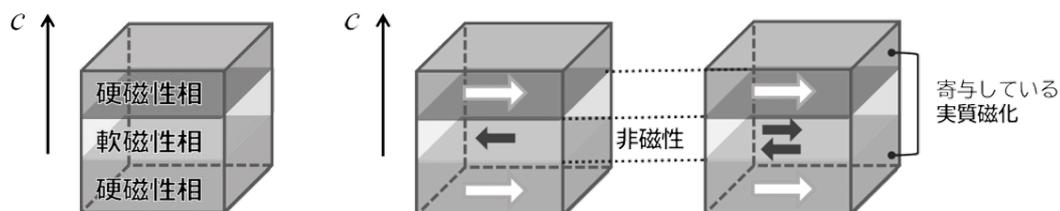


図 1 ナノコンポジット磁石のモデル

2. 研究の目的

本研究の目的は、「アークプラズマ蒸着法を用いて、系統的に三元合金サブナノ粒子を作製し、新しい強磁性物質群の創出するために磁気特性と構造の相関を明らかにすること」である。

3. 研究の方法

3-1 様々な合金組成をもつサブナノ粒子の合成

合金サブナノ粒子の作製には、アークプラズマ蒸着 (Arc Plasma Deposition; APD) 法を用いた (図 2)。目的の元素の数に応じて蒸着源をパルス的にアーク放電し、それぞれの金属イオンを基材 (ポリイミドフィルム) に同時に蒸着させた。放電回数と放電電圧の値が大きいほど、金属の蒸着量は多くなるため、粒径と組成比の制御は放電回数と放電電圧を変化させて行った。本研究では、Fe と Ni の二元系の粒子と Fe と Ni と Al の三元系粒子を作製した。また対照実験として、酸素雰囲気下で試料作製をした。これはチャンバー内に 100 sccm の過剰な O₂ ガスを流しながら蒸着したものである。

粒径の評価については、STM(走査型トンネル顕微鏡)を用いて大きさを測定した。ポリイ

ミドフィルムに蒸着させた試料では測定できないため、HOPG（高配向性熱分解グラファイト）を基材として蒸着させた試料で評価した。

3-2 様々な合金組成をもつサブナノ粒子の酸化数の見積もり

XAFS 測定から、Fe と Ni の XANES スペクトルの解析を行うことで、それぞれの金属の酸化数を見積もった。

3-3 様々な合金組成をもつサブナノ粒子の磁気特性評価

作製した試料は、SQUID 磁束計を用いて磁化曲線を測定し、飽和磁化と保磁力の値を定量した。

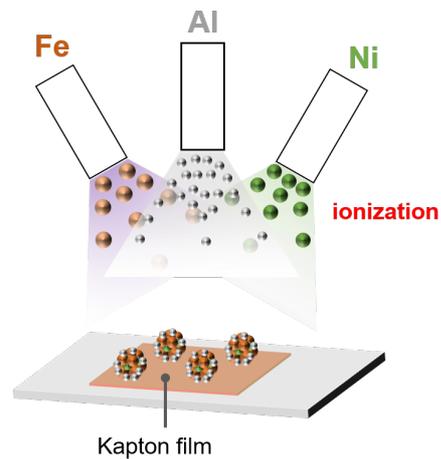


図 2 アークプラズマ蒸着方法

4. 研究成果

4-1 組成比の異なる三元系 (FeNiAl) の合金粒子を作製し、組成比に依存して各々の金属酸化数が変化することを明らかにした

STM 測定から、FeNiAl の合金粒子の大きさは 3-5 nm であった。

図 3 は FeNiAl の試料における Fe と Ni の XANES スペクトルを重ねて示したものである。これらのスペクトルは、Fe と Ni の電圧値を 100V に固定し、Al の電圧値を 100～220V の範囲で変化させた試料を示している。これらのスペクトル傾向から、Al の電圧値が高い試料ほど、Fe と Ni はゼロ価箔の端が近くなっていることが分かる。これは、Fe と Ni の酸化数が減少し、ゼロ価に近似していることを意味する。つまり、Al の蒸着量が多いほど、Fe と Ni の還元が促進されることが示唆された。

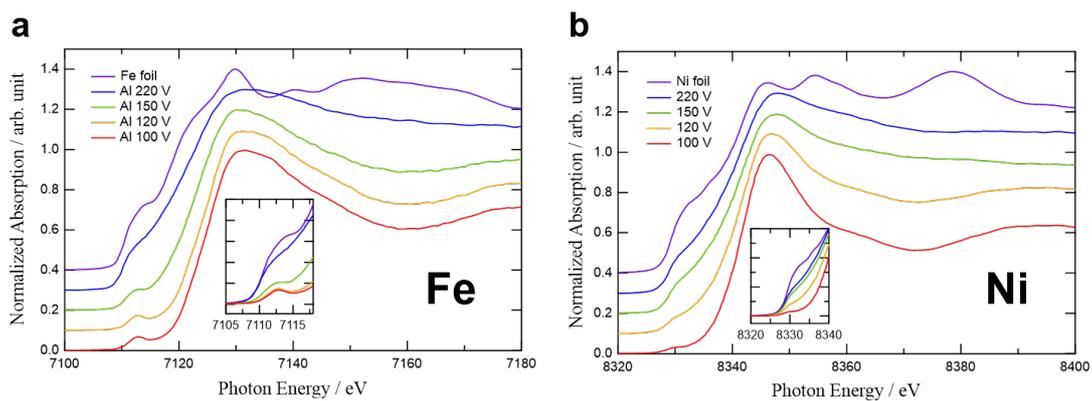


図 3 a) Fe と b) Ni の XANES スペクトル

対照実験として酸素雰囲気下で作製した酸化物試料と大気暴露した酸化物試料とでは、Fe と Ni の酸化状態に明らかな違いが現れた。この酸化状態の違いは、磁気特性においても顕著であった。

4-2 磁気特性と金属酸化数に相関があることを見出した

【磁気測定】 Fe₁Ni₁ をベースに Al の蒸着量を変化させた試料の磁気測定を行った。Al の放電電圧値の範囲は 100~250 V で作製した試料を用いた。これらの試料の飽和磁化 M_s と保磁力 H_c は、100V で 0.99×10^{-4} emu とほぼゼロ

(ヒステリシスなし)、150V で 2.71×10^{-4} emu と 737 Oe であった。

図 4 に他の試料も含めた磁気パラメータの相関をプロットした。このプロットは、Al の放電電圧値の関数として、飽和磁化 M_s と保磁力 H_c の関係を示している。Al の電圧が高くなると、飽和磁化 M_s には大きな変化がない一方で、保磁力 H_c にはピークがあることは注目すべき点である。

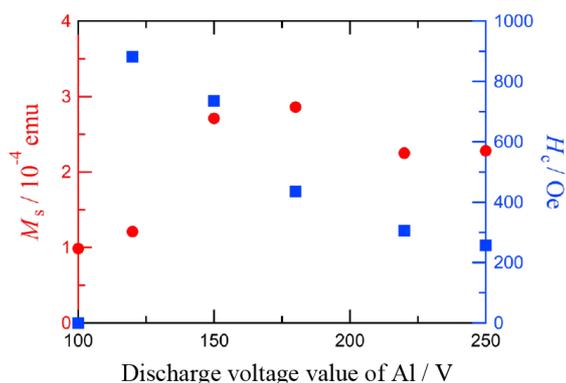


図 4 Al の放電電圧値と M_s と H_c の関係

【磁気特性と金属酸化数の相関】 これらの磁気特性の結果と Fe と Ni の酸化状態は密接に関係している。Fe、Ni、Al の電圧値が 100 V のとき、XANES スペクトル上のエッジは酸化物のエッジに酷似している。したがって、この条件では Fe と Ni は酸化している状態であり、低い飽和磁化 M_s を示し、ヒステリシスも観測されない。

大気暴露での試料の保磁力 H_c が小さいことを確認するために、各金属 (Fe、Ni、Al) を 20 ショット (放電回数) で蒸着した様々な組成条件と大気暴露で磁気測定を実施した。これらの試料では、磁気ヒステリシスは認められなかった。したがって、単元素の空気曝露した試料は保磁力 H_c がほぼゼロになる。一方、磁気ヒステリシスを生じた Fe₁₀₀Ni₁₀₀Al₁₅₀ 試料 (添字は放電電圧値を示す) は、XANES スペクトルにおいて、Fe と Ni がわずかに酸化されていた。FeNiAl 酸化物は磁気ヒステリシスを示さず、分岐ブロッキング温度 T_B も観測されないため、酸化が進むと保磁力 H_c の消失が促進されることがわかった。

酸化状態を決定する要因は、還元された FeNi を包含する Al (酸化アルミニウム) の粒子が形成されることに起因すると考えられる。酸化状態の変化は飽和磁化 M_s に大きな影響を与えないが、保磁力 H_c は Al の蒸着量の少ない初期に最大を示し、Al 量が多くなると減少することから、Fe と Ni の隣接原子の環境に依存すると考えられる。高い保磁力は、粒子表面の部分酸化と Fe-Ni 原子間の無秩序構造が寄与している可能性がある。保磁力が低下しているのは、小さなパーマロイ粒子であることが予想されるが、保磁力がゼロにならないものは、局所的な規則正しい構造の形成を示すと考えられる。

本研究の成果は、Al の蒸着量を制御するだけで、高い保磁力を持つ磁性超小型粒子を合成できる簡便で汎用性のある方法を確立した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

| |
|--|
| 1. 発表者名 井田由美, 田邊 真, 山元 公寿 |
| 2. 発表標題 プラズマ蒸着による鉄を主元素とする極小粒子の構造評価と磁気特性 |
| 3. 学会等名 日本化学会第101春季年会 |
| 4. 発表年 2021年 |

〔図書〕 計0件

〔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 |
|---------|---------|
|---------|---------|