

平成 26 年 6 月 5 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(S)

研究期間：2009～2013

課題番号：21226007

研究課題名(和文) 極限磁性スピナノ構造体の創製

研究課題名(英文) Creation of Spin-Nanostructure with Extreme High Magnetic Moment

研究代表者

高橋 研 (Takahashi, Migaku)

東北大学・未来科学技術共同研究センター・教授

研究者番号：70108471

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 159,700,000円、(間接経費) 47,910,000円

研究成果の概要(和文)：新たな高飽和磁化材料探索を念頭に、準安定窒化鉄相に着目しそのナノ粒子化技術、および、鉄基ナノ粒子の集合体化技術の構築を行った。最適な原材料を合成し、プロセス条件の最適化を行うことで、234emu/gの飽和磁化を有する単相の窒化鉄ナノ粒子の獲得に世界で初めて成功した。また、粒径10nm程度の鉄ナノ粒子を用いて、ナノ粒子共凝集法を新たに考案することで、充填率を0.5%から40%まで制御可能な集合体プロセス技術の確立に成功した。

研究成果の概要(英文)：In order to obtain a new magnetic material with high saturation magnetization, establishment of synthesis method of α -Fe₁₆N₂ nanoparticles and fabrication method of Fe-based nanoparticle assembly. By synthesizing new precursors and optimizing process conditions, single-phase of α -Fe₁₆N₂ nanoparticles was successfully synthesized for the first time, whose saturation magnetization was 234emu/g. By applying Fe nanoparticles with 10nm in diameter, newly developed coagulation method of nanoparticles could control a volume fraction from 0.5% to 40% of the Fe nanoparticle assembly.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学・電子・電気材料工学

キーワード：電気・電子材料 窒化鉄 飽和磁化 ナノ粒子 薄膜

1. 研究開始当初の背景

大容量の情報をより高速で伝送する高速情報通信システムに対応した超低消費電力かつ小型であり、加えて、限られた資源環境を駆使し低環境負荷、二酸化炭素排出の大幅抑制を可能とする電子デバイス・電気機器が切望されている。このようなデバイスの革新的な高機能・高品位化を実現するため、電気電子材料において中核をなす磁性材料の新たなブレークスルーが必要な局面を迎えている。特に、材料固有の磁気物性値である飽和磁化の高い磁性材料が必要不可欠であり、最大の鍵となる。

一例として永久磁石材料(ハード磁性材料)を挙げると、現状の永久磁石型モータ用の材料として用いられる Nd 系希土類合金磁石の永久磁石特性はすでに理論限界である 64MGOe に達しつつある。これは、材料固有の磁気物性値である結晶磁気異方性磁界が 76kOe と大きいものの飽和磁化が高々 1.6T と小さいことに由来し、高飽和磁化を有する新たな磁性材料の開発が革新的な永久磁石を得る上で最大の鍵となる。このような現状は、軟磁性材料においても同様な状況下であり、磁気デバイスの軽薄短小化に対応するため、2.0T の Fe-Si 系電磁鋼や 2.4T の Fe-Co 合金を超える高飽和磁化が得られる新磁性材料の探査が肝要である。

高飽和磁化の研究は磁性材料研究の王道であり、その歴史はおよそ 100 年にも及ぶ。しかしながら、得られる飽和磁化の上限はスレーター・ポーリング曲線に縛られ、先述の Fe-Co 合金の 2.4T を超える新たな材料の発見に未だ至っていない。この現状を打破するため、本研究では、高飽和磁化の可能性を秘めた窒化鉄に着目した。特に、 Fe_{16}N_2 相は準安定相であるものの最大で 10kOe 程度の大きな結晶磁気異方性磁界を示し、かつ、2.4T の飽和磁化を有する。さらに、これまでの Fe_{16}N_2 多層薄膜の研究から、格子を大きく歪ませ、鉄-鉄原子間隔をより大きくすることにより磁気体積効果が促進され、鉄 1 原子当たり $2.4\mu_{\text{B}}$ (μ_{B} : 原子磁気モーメント) を越える巨大磁気モーメントが発現する可能性があることが見出されている。しかしながら、下地層の格子定数を制御した多層薄膜化により Fe_{16}N_2 相の格子を歪ませる手法ではすでに限界に達している。下地層の制限がないナノ粒子化によりフリーな界面を有する表面原子の存在を積極活用し、 Fe_{16}N_2 相の格子を歪ませることが可能となれば、スレーター・ポーリング曲線限界を打ち破る極限磁性発現の可能性を秘めている。

2. 研究の目的

上記の背景を鑑み、本研究では、各種構造評価および磁気物性評価を通して、単相の窒化鉄ナノ粒子を再現性良く直接的あるいは間接的に合成する手法の確立を目指し、極限磁性発現の可能性を探る。また、これまで構築してきた磁性ナノ粒子を用いて、集合体形成技術を段階的に構築し、磁気デバイス材料としてのナノ粒子集合体の応用展開を図る。

3. 研究の方法

(1) 窒化鉄ナノ粒子の合成

特に重要となるのは、窒化鉄ナノ粒子の窒素濃度制御にある。これは単に反応場中の窒素の存在量の精密制御を意味するばかりでなく、均一に鉄と反応させ、合成された窒化鉄ナノ粒子の組成ばらつきの低減が鍵を握る。本研究では、直接合成法として、アンモニア添加による窒化、および窒素原子含有錯体材料による窒化、の二種類の直接合成手法の検討を行った。一方、間接合成において最大の問題は粒子間で生じる凝集・焼結であり、これを抑制するため、200 以下の窒化プロセス開発に特化した。

(2) 鉄基ナノ粒子の集合体技術の構築

将来の窒化鉄ナノ粒子集合体の磁気デバイス応用を念頭として、ナノ粒子の凝集状態および高密度均一分散状態の制御手法の確立を図る。窒化鉄ナノ粒子集合体形成に先駆け、鉄ナノ粒子をモデル粒子として原理確認実験を行った。高密度均一分散状態の実現のため、コア-シェル型ナノ粒子化技術を援用し、粒子表面の界面活性剤をシェル層とした極薄化により解決を図った。また、粒子濃度を希薄濃度から高密度まで広範囲にわたり制御する手法の構築を行った。さらに、集合体プロセス時に印加する外部磁場による集合体ナノ組織と磁気特性との相関を調べた。

(3) 窒化鉄の構造・磁気物性評価

作製した窒化鉄ナノ粒子に対し、X 線回折 (XRD)、透過型電子顕微鏡 (TEM) などによるナノ粒子の粒径、形態、集合体ナノ組織などの構造評価を行い、さらに、超伝導量子干渉磁力計 (SQUID) や強磁場振動試料型磁力計 (VSM)、強磁性共鳴による磁気物性評価技術を駆使し、相と磁気物性との相関を明らかにした。また、ナノ粒子合成技術の進捗にあわせ、窒化鉄薄膜の構造・磁気物性の情報を援用して相の同定を行った。さらに、将来の新たな磁性材料探索として、窒化鉄を主骨格として、磁気物性値の第三元素による置換効果の検証を薄膜化技術を駆使して行った。

4. 研究成果

(1) 準安定 Fe_{16}N_2 単相ナノ粒子の安定合成と磁気特性

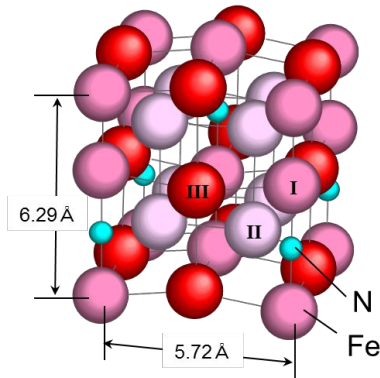


図 1. α' - Fe_{16}N_2 の結晶構造.

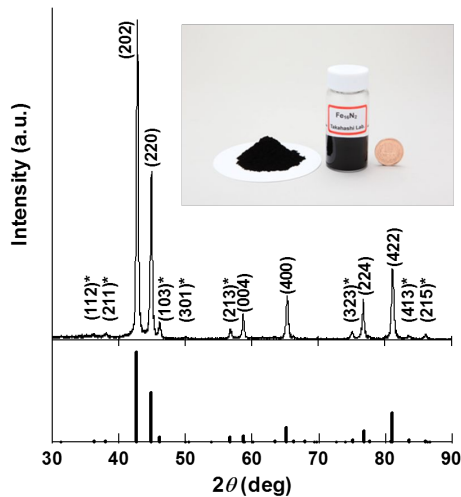


図 2. 合成した窒化鉄ナノ粒子の X 線回折結果と試料の概観写真.

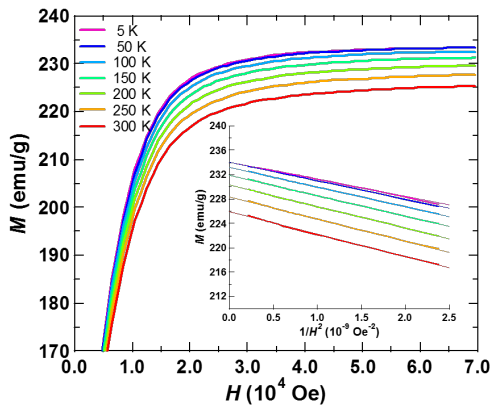


図 3. 窒化鉄ナノ粒子の各温度における磁化曲線と飽和漸近則を用いた解析結果.

Fe_{16}N_2 相の窒化鉄 (図 1) が巨大飽和磁化を持つ可能性を 1972 年に薄膜形態として提唱されて以来、本研究代表者を含めた多くの研究グループが薄膜、あるいは、ナノ粒子の形態で精力的に研究を行ってきた。しかしながら、単相として得ることは難しく、材料の

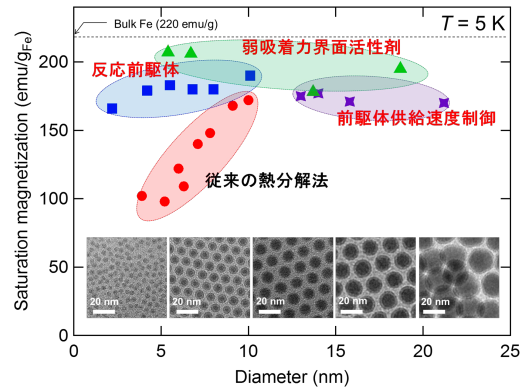


図 4. 様々な方法で合成した純鉄ナノ粒子の飽和磁化の粒径依存性.

発見から 40 年経過した今なお Fe_{16}N_2 相の飽和磁化に関しては未だ議論の最中にある。本研究では、最適原材料を合成し、それを用いて高い生成率で再現性良く Fe_{16}N_2 ナノ粒子が得られる前駆体の合成技術を構築した。結果として、1 グラム程度の Fe_{16}N_2 相ほぼ単相の窒化鉄ナノ粒子の合成が世界で初めて可能となった。図 2 に示す XRD の結果から、窒素原子が歪んだ鉄の結晶構造中で秩序を持って配列していることを意味する超格子回折が多数観察されており、合成した窒化鉄ナノ粒子は α' - Fe_{16}N_2 相の結晶構造であることを確認した。また、飽和磁化値は 5K の極低温において 234emu/g、室温においても 226emu/g を示し、薄膜形態の値(240emu/g)と同程度となっている。また、従来のバルク純鉄の飽和磁化値 220emu/g (5K) および 218emu/g (室温) を大きく上回ることも、 Fe_{16}N_2 相の高い生成率を確認できる (図 3 参照)。本研究の成果は、長年にわたり議論の的となった窒化鉄の飽和磁化について大きな影響を与えており、これまでに 20 件以上の招待講演・依頼講演を受ける等、すでに当該研究分野のみならず幅広い分野に大きな学術的インパクトを与えている。

(2) 高飽和磁化を有する純鉄ナノ粒子の低温化学合成とその飽和磁化

従来法である $\text{Fe}(\text{CO})_5$ を熱分解することで得られる純鉄ナノ粒子の飽和磁化は最大で 170 emu/g_{Fe} 程度とバルク値(220 emu/g_{Fe}) に比べ小さく (図 4 中 印) 粒径だけでなく試薬の仕込み量比や反応温度・時間等に大きく依存する。これは純鉄ナノ粒子の飽和磁化が粒子の表面状態だけでなく、粒子内の炭素や酸素等の不純物や粒子核の生成ダイナミクスによる影響を受けるためである。本研究では、(i) 独自合成技術により $\text{Fe}(\text{CO})_5$ とオレイルアミン(OAm)を反応させた反応前駆体 ($\text{Fe}(\text{CO})_x\text{-OAm}$)、および、(ii) OAm に比べ弱い

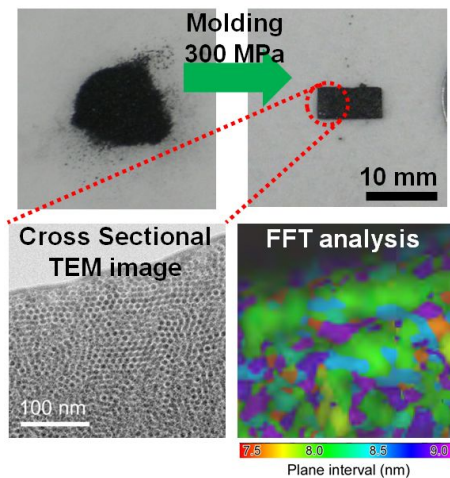


図5. 純鉄ナノ粒子集合体の断面TEM像とその高速フーリエ変換解析結果.

表面吸着力の界面活性剤、を用いて一定の合成条件のもと純鉄ナノ粒子の合成を試みた。その結果、(i)では、純鉄ナノ粒子の鉄重量当たりの飽和磁化は粒径10nmにおいて最大値192 emu/g_{Fe} (図4中 印) 2.3nmにおいても165 emu/g_{Fe}を示し、従来法に比べ、飛躍的に飽和磁化が向上した純鉄ナノ粒子を得ることに成功した。また、(ii)では、粒径6nmにおいても207 emu/g_{Fe} (図4中 印)とバルク値に匹敵する値が得られている。これら大きな飽和磁化は、反応前駆体や弱吸着力界面活性剤を用いることにより、CO配位子や界面活性剤起因の炭素や酸素等の不純物の純鉄ナノ粒子への混入が低減されたことによるものと考えている。本成果は、これまで報告されている純鉄ナノ粒子の飽和磁化の値(200 emu/g)を凌ぐ世界最高の値となっており、新たに提案した純鉄ナノ粒子の合成法は学術的・工学応用上価値が高いと言える。

(3) 3次元自己組織化純鉄ナノ粒子集合体の形成とその磁気特性

磁性ナノ粒子集合体の磁気特性は粒子の磁気異方性と双極子磁界の働きによって決定づけられる。飽和磁化が高く磁気異方性が小さいFeナノ粒子の集合体では、強い磁気双極子相互作用の影響が磁気特性において顕在化すると考えられる。磁気双極子相互作用の寄与を検討する上で、均質な集合体の作製とその粒子充填率の見積もりは必須である。本研究では、Fe(CO)_x-OAm反応前駆体を熱分解して得られる単分散純鉄ナノ粒子を用いて集合体を作製し、そのナノ組織の直接観察および磁気物性評価を通して、磁性ナノ粒子集合体における磁気双極子相互作用エネルギーの定量評価手法を提案した。図5に平均粒径8.2nmの純鉄ナノ粒子を用いて作製

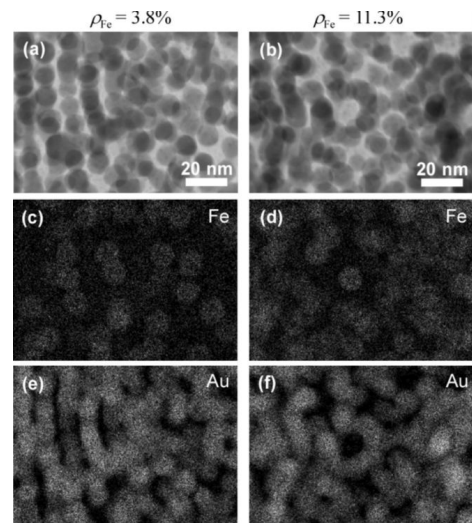


図6. 純鉄/金ナノ粒子集合体のTEM像と鉄および金の元素マッピング.

した集合体の断面TEM像を示す。自己組織化により一定の粒子間距離を維持した状態で最密充填構造を形成していることが分かった。FFT解析結果を用いた推定から、純鉄ナノ粒子の充填率の最大値は43%と見積もられた。孤立した粒子と集合体の超常磁性転移温度の比較を通して磁気双極子相互作用エネルギーを求めると、充填率から計算される2粒子モデルにおける双極子相互作用エネルギーの約13倍でよく近似できることが分かった。結果として、集合体中のナノ粒子の受ける双極子磁界は最大で約6 kOeと見積もられた。これはFeナノ粒子の異方性磁界(約1 kOe)に比べて6倍大きく、この系では磁気双極子相互作用に由来する特異な磁気特性の発現が期待される。

また、粒子を母材内に均一に分散し、かつ、粒子濃度を広範囲で制御することで磁気双極子相互作用の強さを系統的に変化させる手法として、我々は平均粒径8.2nm純鉄ナノ粒子と同程度のサイズの高磁性体の金ナノ粒子を同時に凝集させる“ナノ粒子共凝集法”を新たに考案し、純鉄/金ナノ粒子集合体の作製を試みた(図6参照)。この集合体においては、純鉄ナノ粒子と金ナノ粒子の混合比を変えることにより、純鉄ナノ粒子を0.5~43%の体積濃度範囲で制御することが可能となった。保磁力、および、残留磁化を中心とした磁気特性から、純鉄ナノ粒子濃度が10%を超える領域では、ナノ粒子の磁気モーメントが磁氣的に強く連結し、連鎖的な磁気反転を誘起することによって軟磁気特性が発現することが分かった。集合体の磁気特性は磁性ナノ粒子の本質的な磁気異方性と集合体化によってもたらされる磁気双極子相互作用の競合によって決定づけられることが明らかとなった。

以上の成果は、化学的に合成した磁性ナノ粒子の特長を積極的に活用した新規かつ独創的な集合体形成技術であり、本成果に基づ

き純鉄ナノ粒子の合成技術と併せてこれまでに国内外で 6 件の招待講演を行っている。将来的に、窒化鉄ナノ粒子の集合体形成技術への展開が成されれば、学術的・工学応用上のインパクトは大きいと言える。

(4) 窒化鉄の飽和磁化・熱安定性における第三元素置換効果の検証

窒化鉄の結晶構造を主骨格として、飽和磁化の更なる高特性化を念頭とした場合、鉄原子の飽和磁化および熱安定性の厳密評価が重要となる。本研究では、スパッタ法を用いて窒素濃度 11at.%における結晶構造中の鉄原子サイトの一部を Pt, Cr で置換した窒化鉄薄膜における結晶構造と飽和磁化および熱分解温度との相関を詳細に調べた。窒素濃度および白金置換濃度を系統的に変化させた窒化鉄薄膜の XRD の結果から、 α' 相に起因する回折を観測し、同じ窒素濃度においても白金置換濃度の増加とともに α' 相の熱安定性が低くなり、 γ' 相が生成されることが分かった。また、白金置換した α' 相の格子定数 a および c は無置換の場合とほぼ同様の变化を示すものの、白金置換による c 軸の伸張の効果は少なくなり、窒素濃度 11at.%では、白金濃度によらず c 軸長は一定の値となること分かった。このような窒素濃度 11at.%の白金置換した窒化鉄薄膜における 1 金属原子当たりの平均飽和磁気モーメントは、白金濃度の増加に伴い $2.3\mu_B$ から $2.0\mu_B$ 程度まで単調に減少することが分かった。これは、窒素原子侵入による磁気体積効果を通して発現する磁気モーメントの増大が α' 相の形成能の低下によって抑制されているためと考えられる。一方、Fe との二元相図において高温領域まで bcc 固溶体を形成可能な Cr に着目し、鉄サイトの一部を Cr で置換した窒素鉄薄膜の磁化の温度依存性を詳細に調べた。その結果、Cr で鉄サイトを 10at.%以上置換した場合、 α' 相から bcc Fe-Cr 相および γ' (Fe-Cr)₄N 相への相分離を示す温度は 400 以上となっており、Cr 置換しない場合に比べ 2 倍以上高温化していることが分かり、窒化鉄相の高熱耐性化に成功した。この時、1 金属原子当たりの平均飽和磁気モーメントは、 $1.8\mu_B$ 程度まで減少することが分かり、Cr による置換は飽和磁化に対し非磁性あるいは反強磁性的な寄与となることが分かる。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 33 件)

1. S. Yamamoto, R. Gallage, Y. Ogata, Y. Kusano, N. Kobayashi, T. Ogawa, N. Hayashi, K. Kohara, M. Takahashi, and M. Takano, "Quantitative understanding of thermal stability of α' - Fe_{16}N_2 ", Chem. Commun., 査読有, 49 (70),

7708-7710 (2013). doi: 10.1039/c3cc43590c

2. T. Ogawa, Y. Ogata, R. Gallage, N. Kobayashi, N. Hayashi, Y. Kusano, S. Yamamoto, K. Kohara, M. Doi, M. Takano and M. Takahashi, "Challenge to the Synthesis of α' - Fe_{16}N_2 Compound Nanoparticle with High Saturation Magnetization for Rare Earth Free New Permanent Magnetic Material", Applied Physics Express, 査読有, 6 (7), 073007-1-073007-3 (2013).

<http://dx.doi.org/10.7567/APEX.6.073007>

3. H. Kura, T. Ogawa, R. Tate, K. Hata and M. Takahashi, "Size effect of Fe nanoparticles on the high frequency dynamics for highly dense self-organized assemblies", Journal of Applied Physics, 査読有, 111, No. 7, 07B517-1 - 07B517-3 (2012). doi:10.1063/1.3676224

4. K. Hiroi, H. Kura, T. Ogawa, M. Takahashi and T. Sato, "Spin-glasslike behavior of magnetic ordered state originating from strong interparticle magnetostatic interaction in α -Fe nanoparticle agglomerate", Appl. Phys. Lett., 査読有, 98, 252505 -1-252505-3 (2011). doi: 10.1063/1.3602313

5. H. Kura, M. Takahashi, and T. Ogawa, "Synthesis of Monodisperse Iron Nanoparticles with High Saturation Magnetization using $\text{Fe}(\text{CO})_x$ -Oleylamine Reacted Precursor", Journal of Physical Chemistry C, 査読有, 114, 5835-5838 (2010). doi: 10.1021/jp911161g

6. H. T. Hai, H. T. Yang, H. Kura, D. Hasegawa, Y. Ogata, M. Takahashi and T. Ogawa, "Size control and characterization of wustite (core)/spinel (shell) nanocubes obtained by decomposition of iron oleate complex.", Journal of Colloid and Interface Science, 査読有, 346, 37-42 (2010). doi:10.1016/j.jcis.2010.02.025

〔学会発表〕(計 54 件)(うち、招待講演 計 22 件)

1. M. Takahashi and T. Ogawa " α' , α'' - Fe_{16}N_2 Interstitial Compound - Single phase formation and magnetism of nano particles -" [invited], International Conference on Nanoscale Magnetism (ICNM-2013), 2nd - 6th Sept. 2013 (Istanbul, Turkey)

2. M. Takahashi and T. Ogawa, "Synthesis and magnetic characterization of α' - Fe_{16}N_2 Interstitial Compound - New Candidate for Permanent Magnetic Material with Rare Earth Element Free -" [invited], IEEE International Magnetism Conference (INTERMAG 2012), Vancouver, Canada, 7-11 May 2012.

3. M. Takahashi and T. Ogawa, " Fe_{16}N_2 Interstitial Compound - New Candidate for Permanent Magnetic Material with Rare Earth Element Free -" [invited], 56th Annual

Conference on Magnetism and Magnetic Material (MMM), Scottsdale, USA, 30th October 3rd November 2011.

4. T. Ogawa, “Development of High Performance Magnetic Materials with Rare Earth Element (REE) Less/Free” [invited], U.S. – Japan Roundtable Discussion on Rare Earth Elements Research and Development for Clean Energy Technologies, U.S. Department of Energy, Lawrence Livermore National Laboratory, 18-19 November 2010.

5. M. Takahashi and T. Ogawa, “Fast frequency magnetic response of Fe-based magnetic nanoparticle assembly for high frequency devices” [invited], India-Japan Workshop On Biomolecular Electronics & Organic Nanotechnology for Environment Preservation (IJBEONEP2009), New Delhi, India, 17-20 December 2009.

〔図書〕(計2件)

1. 高橋研、小川智之、(株)エヌ・ティー・エ

ス、「テラビット対応自己組織化ナノ粒子配列型磁気記録媒体」、自己組織化ハンドブック(全937ページ)第2編第2章第1節第3項 607-610 ページ、2009年

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高橋 研 (TAKAHASHI, MIGAKU)
東北大学・未来科学技術共同研究センター・教授
研究者番号：70108471

(2) 研究分担者

角田 匡清 (TSUNODA, MASAKIYO)
東北大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：80250702

小川 智之 (OGAWA, TOMOYUKI)
東北大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：50372305