

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 20 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23360132

研究課題名(和文) 純鉄スピナノクラスター三次元自己組織化バルク材料の創製と超軟磁気特性の発現

研究課題名(英文) Development of 3D self-organized Fe spin-nano-cluster bulk for soft magnetic materia

研究代表者

小川 智之(Ogawa, Tomoyuki)

東北大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：50372305

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,200,000円、(間接経費) 4,560,000円

研究成果の概要(和文)：高飽和磁化純鉄スピナノクラスター(Fe-SNC)、および、そのバルクサイズの自己組織化集合体の作製を行い、軟磁気特性の獲得を図った。その結果、表面吸着力の弱い界面活性剤を用いることで、bcc相の生成を促し、バルク値に匹敵する200emu/g以上の飽和磁化を有するFe-SNCの合成に成功した。また、Fe-SNC自己組織化集合体では、Fe-SNC間で働く磁気双極子相互作用の増強により保磁力が1.70eまで低減することが分かった。

研究成果の概要(英文)：Fe Spin-Nano-Cluster (Fe-SNC) with high saturation magnetization and their self-organized assembly were fabricated for soft magnetic material. As a result, by applying a surfactant with weak absorption ability, Fe-SNCs with high saturation magnetization over 200 emu/g are successfully synthesized, which is due to promoting formation of bcc phase. And Fe-SNC self-organized assembly shows low coercivity 1.7 Oe, which is originated from enhanced strong magnetic dipole interaction between Fe-SNCs.

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：電子・電気材料 純鉄 スピナノクラスター

### 1. 研究開始当初の背景

限りある資源を有効活用しながら、かつ、持続可能な環境・社会の実現を目指し、ハイブリッドカー・電気自動車の普及や情報通信技術の高速高密度化による電力需要の増大に対し柔軟に対応するため、極低消費電力型の電子デバイス、電気機器が切望されている。日本で消費される電力の7割は軟磁性材料を搭載した機器によって占められており、軟磁性材料の高性能化、特に高飽和磁化は低消費電力機器を具現化する上で必要不可欠となっている。現在の軟磁性材料研究は、非磁性添加物による磁気特性の改善に終始しており、これによる飽和磁化の低減は不可避でありデバイスや電気機器の特性の向上には限界が指摘されはじめている。また、従来の軟磁性材料の結晶粒径は小さくてもサブマイクロメートル程度であり、結晶粒径が単磁区粒径を下回るサイズ(100nm以下)の実現は困難であり、軟磁性材料の高性能化に対する障壁のひとつとなっている。

### 2. 研究の目的

上記の背景を鑑み、本研究では、高飽和磁化が期待される純鉄スピナノクラスター(純鉄ナノ粒子;Fe-SNC)を構成要素とし、均一結晶粒(10nm以下)をmmサイズまで三次元的に自己組織化させるボトムアップ型プロセスを構築し、磁気特性と集合体組織との相関を調べることで、高飽和磁化(180~200 emu/g)・低保磁力(1 Oe以下)を兼ね備えたこれまでにない新たな軟磁性材料の獲得を図る。

### 3. 研究の方法

#### (1) 高飽和磁化を有する Fe-SNC の合成

化学的手法により作製した Fe-SNC は、粒子表面に吸着した界面活性剤が高飽和磁化と低保磁力化を阻害している可能性がある。本研究では、Fe-SNC 表面に対する界面活性剤の物理的・化学的吸着力に着目し、オレイルアミン(OIAm)に加えて、OIAmより弱い吸着力を有する界面活性剤(トリベンジルアミン(TBeAm)、トリオクチルアミン(TOcAm)、およびそれらの混合(Mixed))を適用し、Fe-SNCの合成を行った。

#### (2) Fe-SNC 三次元自己組織化バルクの作製

界面活性剤で覆われた Fe-SNC を金型とプレス機を用いて簡易成型を行った。界面活性剤の脱離・除去を念頭に、成型したバルク試料に対し 100 ~ 500 の範囲で真空中熱処理を行った。

#### (3) Fe-SNC 集合体の構造・磁気特性評価

(1)および(2)で作製された Fe-SNC およびその集合体について、透過型電子顕微鏡(TEM)やX線回折(XRD)等を用いた構造評価、ならびに、飽和磁化、保磁力、および、磁気力顕微鏡(MFM)を用いた磁気特性評価を行った。また、Fe-SNC 集合体における磁気構造についてモンテカルロシミュレーションを行い、磁気力顕微鏡像との比較を行った。

### 4. 研究成果

#### (1) 高飽和磁化を有する Fe-SNC の合成

図1に示すXRDの結果から、TBeAmを用いて合成した Fe-SNC(以下、TBeAm-Fe-SNC)では、bcc-Fe相に起因する明瞭な回折線のみが観測された。一方、OIAmを用いて合成した Fe-SNCでは、格子定数がbcc-Feよりも4%程度大きく、0.5nm程度の極微細な結晶子から構成された“歪んだbcc相”を有していることが分かった。また、TOcAmを用いて合成した Fe-SNCでは、“歪んだbcc相”とbcc相が混在していることが分かる。Rietvelt解析から、TBeAmおよびMixed-Fe-SNCでは、bcc-Fe相の体積は99%と見積もられ、ほぼ単相となっていることが分かる。Fe-SNC表面への吸着力は界面活性剤の極性の大きさで決まり、極性を決める親水親油バランス(HLB値)はTBeAmやTOcAmでは1~2程度とOIAm(同9)と比べ小さい。この界面活性剤の吸着力の差がFe-SNC合成時の核生成・粒子成長過程に影響を与え、生成するFe-SNCの結晶相が異なるものと考えられる。特に、吸着力の低減は個々のFe-SNC内のFe原子の拡散を表面から促進し、bcc相の生成を促す効果があるものと考えられる。一方、Fe-SNCのTEM観察結果を図2に示す。平均粒径は、

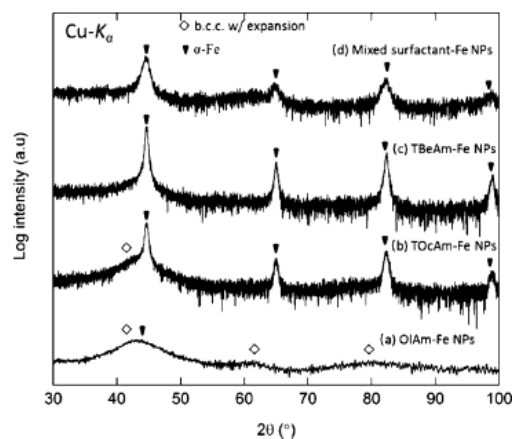


図 1. 様々な界面活性剤を用いて合成した Fe-SNC の X 線回折結果.

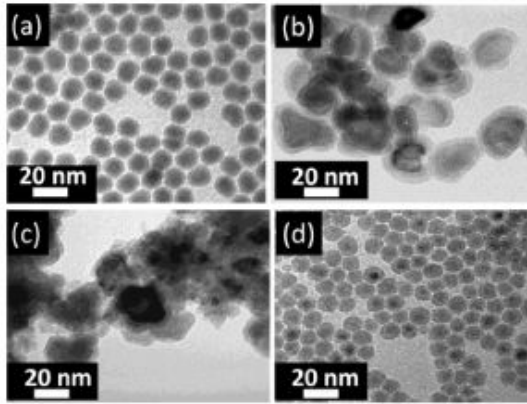


図 2. 様々な界面活性剤を用いて合成した Fe-SNC の TEM 像. (a) OIAm、(b) TocAm、(c) TBeAm、(d) Mixed

表 1. 各種界面活性剤で合成した Fe-SNC の飽和磁化.

	$\sigma_s^{5K}$ (emu/g)	$\sigma_s^{300K}$ (emu/g)	$\sigma_s^{300K} / \sigma_s^{5K}$
OIAm-Fe-SNC	150	137	0.91
TOcAm-Fe-SNC	171	162	0.94
TBeAm-Fe-SNC	208	198	0.95
Mixed-Fe-SNC	214	207	0.97

6.4nm(OIAm-Fe-SNC)、16nm(TOcAm-Fe-SNC)、30nm(TBeAm-Fe-SNC)、6.7nm(Mixed-Fe-SNC) となり、X 線回折線半値幅から得られる結晶子サイズと比較すると、Mixed-Fe-SNC では単結晶の Fe-SNC となっていることが分かる。

各種界面活性剤を用いて合成した Fe-SNC の飽和磁化の結果を表 1 に示す。この結果から、TBeAm および Mixed-Fe-SNC では、5K において 200 emu/g 以上のバルク値に匹敵する飽和磁化が観測された。得られた相との相関を考慮すると、“歪んだ bcc 相”の存在は、飽和磁化の低減と温度上昇に伴う低減を顕在化し、bcc 相の生成促進が高飽和磁化化に重要であることがわかる。

#### (2) Fe-SNC 三次元自己組織化バルクの作製

200 で真空中熱処理を行ったバルク試料の断面 TEM 像を図 3 に示す。この図より、粒径 6.5nm の Fe-SNC が自己組織化して周期的に配列していることが分かる。また、高速フーリエ変換 (FFT) 解析した結果、Fe-SNC は 0.8nm の空隙をはさみながら fcc 最密配列し、Fe-SNC 充填率が 52%まで向上していることが分かった。0.8nm の空隙は界面活性剤鎖長 (1.6nm) と比べて小さく、真空熱処理により余分な界面活性剤の脱離・除去が促進し、Fe-SNC 充填率が向上したものと考えられる。200 の真空熱処理前後で、保磁力は 10 Oe から 1.7 Oe まで約 1 桁減少し、Fe-SNC を用

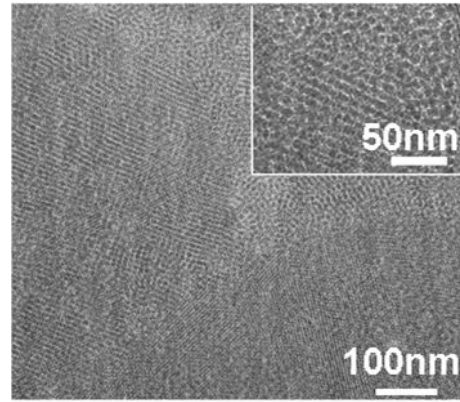


図 3. 200 で真空熱処理した Fe-SNC 集合体の断面 TEM 像.

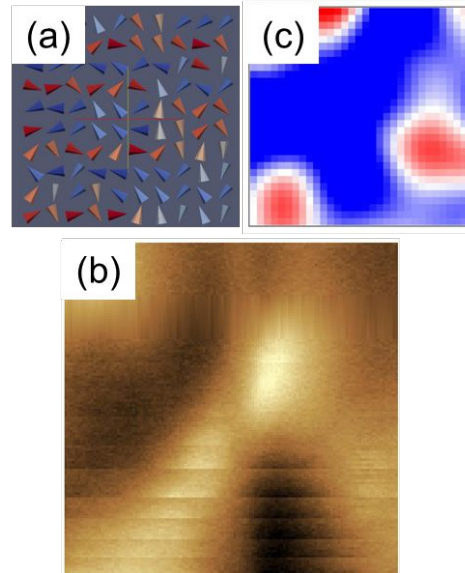


図 4. モンテカルロシミュレーションによる Fe-SNC 集合体の (a) 磁化配列、および (c) 漏れ磁場分布、ならびに、(b) MFM 像.

いた軟磁気特性の導出に世界で初めて成功した。この保磁力の低減は、Fe-SNC 間で働く磁気双極子相互作用が粒子間距離の低減により増強されたことによるものと考えられる。今後、更なる保磁力の低減を実現するためには、Fe-SNC 同士の直接交換相互作用の促進も視野に入れ、Fe-SNC 表面/界面の厳密制御が必須となる。

#### (3) Fe-SNC 集合体の構造・磁気特性評価

(1) および (2) で作製した Fe-SNC 個々の磁気異方性エネルギー  $E_a$ 、および Fe-SNC 集合体の双極子相互作用エネルギー  $E_{dip}$  を静的磁気測定から評価し、 $E_{dip} : E_a = 0.86 : 1$  の粒子集合体を得られたことが分かった。交流磁化率の温度変化が周波数に依存しないことから、

作製された Fe-SNC 集合体は超強磁性を示すものと評価した。この結果は、 $E_{\text{dip}}/E_a \sim 1$  で超強磁性が発現することを示唆するこれまでの研究と矛盾しない。同様の  $E_{\text{dip}}/E_a$  を用いてモンテカルロシミュレーションにより Fe-SNC 磁気モーメント配列を検討した。その結果、図 4(a) に示すように粒子配置に関わらず零磁場では Fe-SNC 磁気モーメントの方向が揃った 1 次元的領域が形成され、隣接する領域は反強磁性的配置を取ることが分かった。 $E_{\text{dip}}/E_a$  を変化させて粒子磁気モーメント配列を調べると、 $E_{\text{dip}}/E_a \sim 1$  で上述の配列が明確に形成され、シミュレーションからも超強磁性が発現する  $E_{\text{dip}}/E_a$  は 1 程度であることが示された。次に、MFM により調べた Fe-SNC 集合体の試料表面漏れ磁場分布を図 4(b) に示す。また、シミュレーションにより評価した粒子磁気モーメント配列から求めた試料表面から 100 nm における漏れ磁場分布を図 4(c) に示す。このシミュレーション結果は MFM 観測と矛盾しないものである。以上より、超強磁性が発現する  $E_{\text{dip}}/E_a$  は 1 程度であることが確認され、その超強磁性状態における粒子磁化配列を特定した。

#### 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 7 件)

1. T. Ogawa, H. Kura, R. Tate, T. Oikawa and K. Hata, "Fast magnetic response in gigahertz-band for columnar-structured Fe nanoparticle assembly", *Journal of Applied Physics*, 査読有, **115**, 17A512-1-17A512-3 (2014). doi: 10.1063/1.4863940
2. 鎌田真之, 蔵裕彰, 高橋研, 小川智之, 田中寿郎, 「低吸着界面活性剤を添加した Fe ナノ粒子における飽和磁化の改善」, *日本磁気学会誌*, 査読有, **36**, 309 - 312 (2012).  
<http://dx.doi.org/10.3379/msjmag.1209R001>
3. 蔵裕彰, 館龍, 高橋研, 小川智之, 「磁気双極子相互作用が Fe ナノ粒子集合体の磁気特性に及ぼす影響」, *日本磁気学会誌*, 査読有, **35**, 203 - 210 (2011).  
<http://dx.doi.org/10.3379/msjmag.1104R007>
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  $\alpha$ -Fe nanoparticle agglomerate", *Appl. Phys. Lett.*, 査読有, **98**, 252505-1-252505-3 (2011). doi:10.1063/1.3602313

〔学会発表〕(計 8 件)

1. T. Ogawa, H. Kura, R. Tate, T. Oikawa, K. Hata and M. Takahashi, "Fast magnetic response in GHz-band for columnar-structured Fe nanoparticle

assembly", 58<sup>th</sup> Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials (MMM 2013), Denver, USA, 4 - 8 November 2013.

2. T. Ogawa and H. Kura, "Low-temperature chemical synthesis of size and phase controlled Fe-based nanoparticles with high saturation magnetization", 8<sup>th</sup> International Conference on Fine Particle Magnetism (ICFPM-2013), Perpignan, France, 24 - 27 June 2013.
3. K. Hiroi, H. Kura, T. Ogawa and T. Sato, "Ferromagnetic behavior of film-form assembly of  $\alpha$ -Fe nanoparticles with strong interparticle dipolar interaction", 8<sup>th</sup> International Conference on Fine Particle Magnetism (ICFPM-2013), Perpignan, France, 24 - 27 June 2013.
4. M. Kamata, H. Kura, M. Takahashi, T. Ogawa and T. Tanaka, "Direct synthesis of single crystalline  $\alpha$ -Fe nanoparticles with high saturation magnetization by mixed surfactant", IEEE International Magnetism Conference (INTERMAG 2012), Vancouver, Canada, 7-11 May 2012.
5. T. Ogawa and M. Takahashi, "Fast Magnetic Response of Chemically Synthesized Fe-based Magnetic Nanoparticle Assembly for High Frequency Devices" [invited], International Conference on Materials for Advanced Technologies (ICMAT 2011), Suntec, Singapore, 26 June - 1 July 2011.

〔図書〕(計 1 件)

1. 小川智之, シーエムシー出版社, 「純鉄ナノ粒子の低温化学合成の現状と展望」, 機能材料 2013 年 1 月号, Vol.33, No.1, 特集 低温合成による新材料創製 - 異分野横断で見える無機化学の可能性 -, 2013 年, 11-16 ページ

〔産業財産権〕

出願状況 (計 1 件)

名称: 磁性誘電体材料  
 発明者: 小川智之、他 4 名  
 権利者: 東北大学、他 1 機関  
 種類: 特許  
 番号: 特願 2011-182162  
 出願年月日: 2011 年 8 月 24 日  
 国内外の別: 国内

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

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

(2) 研究分担者

佐藤 徹哉 ( SATO TETSUYA )  
慶應義塾大学・理工学学部・教授  
研究者番号： 20162448