

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2007～2008

課題番号：19560661

研究課題名 (和文) 微粒子などの微細構造を利用した α'' -Fe₁₆N₂の磁気異方性の研究研究課題名 (英文) Study on the magnetic anisotropy of α'' -Fe₁₆N₂ with nanostructured materials

研究代表者

喜多 英治 (KITA EIJI)

筑波大学・大学院数理物質科学研究科・教授

研究者番号：80134203

研究成果の概要：

稀少金属を含まない高磁気異方性を持つ強磁性材料として鉄窒化物 α'' -Fe₁₆N₂に着目し、磁気異方性評価のため、20nm 単相微粒子を磁場中配向することにより高配向試料を作製した。トルク測定の詳細な解析により磁気異方性の大きさを評価し、 $K_U = 6.1 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$ を得た。さらに微粒子試料のサイズを拡大することによりバルク状試料を得る手法開発を試みた。130nm程度の γ' -Fe₄N試料を得る手法として、窒化と還元を繰り返す多段窒化法を開発に成功した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2008年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属物性

キーワード：電子・磁気物性

1. 研究開始当初の背景

近年、情報化社会の発展には磁気記録、特にハードディスクの画期的な大容量化が大きく寄与している。この大容量化に伴いバックアップ・システムに対しても大容量化が要求される。すなわちテラバイトを越す巨大なデータをバックアップする手段が要求される。磁気テープは録音録画用にはその使命を終えた記録様式ではあるが、大きな容量とコスト面から、データ保存用メディアとしては大きな意味を持っていて、ハードディスクのバックアップとして最適なものである。

磁気テープは微粒子強磁性体を用いて記

録材料として発展してきた。記録密度の高密度化を図るためには、微粒子サイズの微細化や保磁力の大きな材料の開発が行われている。今までの針状粒子を用いたままサイズを縮小することは、磁性粒子の体積の減少から超常磁性などの磁化の不安定さを招く。また形状磁気異方性に依存する保磁力は磁化の大きさに制限され、さらなる増大は見込めない。一軸結晶磁気異方性を持つ材料で球形の微粒子が利用できれば、記録波長を短くすることができ、記録密度を向上させることができる。

このような強い結晶磁気異方性を持つ材

料が記録媒体として注目されている。なかでも FePt ナノ粒子がその牽引役である。FePt は L_{10} 規則構造をとると面心立方晶から正方晶に歪み、 10^7 erg/cm^3 を超える非常に大きな磁気異方性を示す。また鉄窒化物である $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ もその規則相である $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ 相では正方晶にひずむ。この規則相は、 $\alpha\text{-Fe}$ を超える巨大磁気モーメントを持つ物質として活発な研究が行われた。また最近、 $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ 超微粒子の生成が報告され[1]、薄膜と同様に通常のバルクの生成過程とは異なり、比較的低温で生成されることがわかった。磁気異方性に関しては単結晶では、 10^7 erg/cm^3 程度[2] が報告されていて、微粒子試料でも $4.1 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$ の一軸異方性[3] を持つ事が、我々の研究で明らかになった。すでにこの材料を利用した磁気記録媒体の開発が始められている[4]。

この微粒子材料は低温で合成することができ、高い磁気異方性を持つ磁性材料としての性能を引き出せれば、コスト面を含めて有利な点が多い。また軽元素である窒素原子が、磁気異方性にどのような影響を与えるかが明らかになると高磁気異方性材料の開発指針が得られ大変有意義である。

2. 研究の目的

この研究では、高保磁力・高磁束密度材料として期待される鉄窒化物 $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ について、その磁気異方性に着目し、発生機構に関する研究を行い、試料の作製状態や薄膜や微粒子など強磁性体の次元性との関係を明らかにする。また稀少金属を含まない高性能磁性材料を実現させるため、磁性材料としての基本性能の高い $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$ を含め、基礎物性研究を容易とさせる試料の作製について種々の検討を加える。

(1) 微粒子配向試料における磁気異方性定数の評価

まず磁気異方性を精細に調べるため、現在もっとも容易に試料が調整可能と考えられるナノ粒子について、磁気異方性主軸が良く配向させた試料について回転ヒステリシスを測定し真の磁気異方性の検討を行う。すでに単純な磁化過程やトルク測定について検討を行っているが、配向の影響を考慮に入れた解析を行う。

(2) 大きな粒子や薄膜における単層資料の作製

磁気異方性などの物性定数の決定には単結晶が最も適するが、それに代わるものとしては、が望ましい。現在、20nm 程度の $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ 粒子単相試料が得られているが、強磁性部分はさほど大きくない。この研究では

① 大きな粒径の単相微粒子窒化物

② 薄膜における窒化鉄の単相化

を行い、より本質的な物性に対する知見を得

ることを目的とした。表面部分の酸化や歪みの影響の少ない試料を作製して、その磁化と磁気異方性を評価する。粒径を大きくするだけではなく、製作プロセス中での酸化を防ぐ手段を検討し、配向試料を作製する。

試料作製の過程において微粒子窒化における窒素拡散の役割を明かすため、反応時間と生成物の関係を調べ薄膜の窒化と比較した。

3. 研究の方法

(1) 微粒子配向試料の磁気異方性

すでに $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ 相がほとんどを占める微粒子の作製は多く報告されている。この粒子をバインダー中に分散させて磁場中で乾燥させることにより、磁場方向に磁化容易軸を配向させた試料を作製しその保磁力から磁気異方性の大きさを $2.6 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$ と決定した。[3] またトルク測定からは $4.1 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$ が得られた。これらの値は、薄膜での測定結果 $1.6 \times 10^7 \text{ erg/cm}^3$ に比べると小さな値である。しかし微粒子試料は、薄膜とは異なり飽和磁化の値が正しく求まるため、薄膜に比べて精度が低いとは言えない。さらに正確に磁気異方性を評価するために回転ヒステリシス解析をトルク測定に適用した。

(2) 微細構造を利用した単相試料の作製

窒化により単相試料が安定に作製できるように試料作製を行った。窒化鉄微粒子を得るために、金属鉄をアンモニア窒化する。金属鉄微粒子は酸化鉄微粒子の還元により作製するが、最終試料の粒子径は出発材料の酸化微粒子の形状に依存する。このため粒子直径を 20nm から 150nm 程度に変化させた酸化微粒子を出発原料として調整した。

酸化微粒子を出発原料を電気炉により約 400°C で水素中還元することにより金属鉄を得た。還元終了後、直ちにアンモニアと水素気流中の熱処理によるアンモニア窒化を施した。単相化を試みる化合物としては、強磁性材料として可能性の高い $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ 及び $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$ とした。

アンモニア窒化法では表面層と内部で窒素濃度に勾配を生じる可能性がある。このため均一相を得る条件を求めることは容易ではない。そこで単相試料を得る方法として窒化を行った後、水素アニールを施し、表面から過剰な窒素を除去した後、再度低温で窒化を繰り返す多段階窒化を考案した。この手法により $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$ 単相試料の作製に適用した。

4. 研究成果

(1) $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ 微粒子試料の磁気異方性

① 磁気異方性の実験的決定

窒化を行った微粒子状試料 M1, M2, M3 と M1, M2 をテープ状に塗布し磁場によって異方性主軸を一方向に配向させた試料も測定に

用いた。以下、M1, M2, M3 微粒子試料、M1, M2 配向試料とする。

その他、配向度の低いM2 配向試料、ビデオテープも比較・参考のために測定を行った。それぞれ以下、M2 低配向試料、ビデオテープと呼ぶ。

まず、すでに報告した実験結果をまとめる。

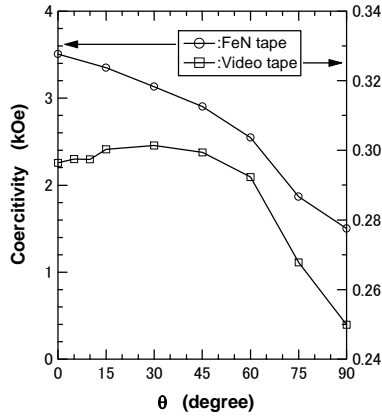


図1 M2 配向試料の保磁力の角度依存性[2]

図1は、配向した試料の印加磁場を配向方向から傾けたときの磁化曲線と保磁力の変化を示す。一軸磁気異方性を持つ単磁区粒子の磁化が一斉回転する磁化過程モデルでよく説明が付く。同じ図に示したビデオテープは、一軸磁気異方性をもつ針状微粒子を用いているが、一斉回転モデルではなくファニングモデルなどが当てはまり、角度が小さい付近での保磁力の減少がその特徴である。保磁力の大きさから

$$H_C = \frac{2K_1}{M_s}$$

見積もった磁気異方性の大きさ K_1 は $2.3 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$ であった。ただし磁化過程には一斉回転モデルを仮定しているが、このモデルがどの程度正しいかは定かではなく、磁気異方性定数を小さく見積もっている可能性は高い。次に磁気トルクの測定を行った。

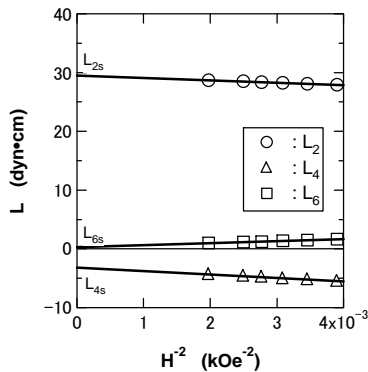


図2 磁気トルクの磁場依存性[2]

磁気トルクによる磁気異方性定数の算出においては磁区や磁化過程の影響を抑えることができる。図2にはトルク曲線をフーリエ変換し、 $\sin 2\theta$, $\sin 4\theta$, $\sin 6\theta$ 成分に分解して、その振幅を $L_{2\theta}$, $L_{4\theta}$, $L_{6\theta}$ 、と表した。横軸には印加磁場の二乗の逆数をとることで、0における値が磁場無限大の場合の値に外掃することを意味する。このトルク値から $4.1 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$ の一軸異方性が算出された。

このように典型的な静的磁気測定により得られた磁気異方性定数は、いずれも薄膜単結晶で得られた値 $1.6 \times 10^7 \text{ erg/cm}^3$ より小さい。この差異の一つの原因は、微粒子試料では完全に磁気容易軸を配向させることは困難であり、容易軸分散による減少があると考えられる。飽和磁化と残留磁化の比(角型)が90%を超える試料ではあるが特に一軸異方性の保磁力には分散の影響が大きい。そこで分散の影響を最も受けにくいと考えられる、トルク測定における回転ヒステリシスの解析を行った。

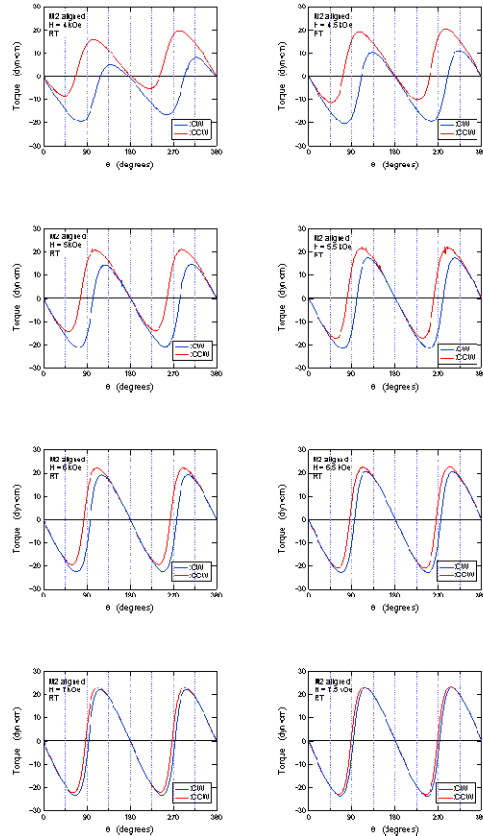


図3 M2 試料の回転ヒステリシス

この目的に必要なデータは、種々の磁場強度でのトルクの履歴曲線であり、その履歴面積を算出することから始まる。もし完全に磁化が磁場の方向に向いてしまうほど強い磁場の元では、磁場を右回りと左回りで回転さ

せたときの差はほとんどない。磁場の大きさが小さくなって磁気異方性の影響が出はじめると右回転と左回転で磁気トルクに差がはじめる。図3に印加磁場4 kOe から7.5 kOe までの磁気トルクの測定結果を示す。このデータから履歴面積を算出し、測定磁場の逆数に対してプロットしたのが図4である。

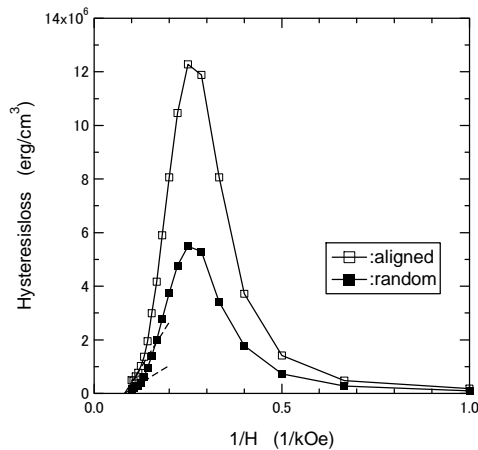


図4 回転ヒステリシスの磁場変化

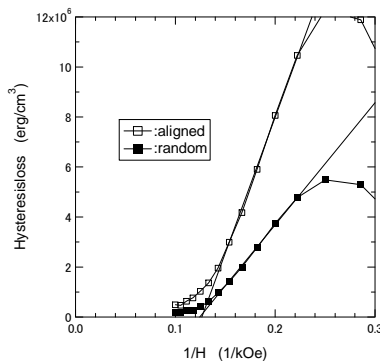


図5 回転ヒステリシスの磁場変化(高磁場部分)

図4および図5では配向させた試料(aligned)と配向の度合いの低い試料(random)についてのデータを示した。強度は異なるが両者の形状はほぼ同じである。ここでピークを示す磁場 H_p とヒステリシスが0となる磁場 H_c を求めるとそれぞれ4 kOe、8 kOeとなった(図5)。この H_c を微粒子一個の固有の一軸異方性磁場と考えると、 $H_c = 2K_u/M_s$ より磁気異方性が見積もれ、 $K_u = 6.1 \times 10^6$ erg/cm³が得られた。また配向度に依らず同じ値が得られたことも注目すべき事である。

② 磁気異方性定数の評価

微粒子集合体としての磁気異方性を磁気

トルクと磁気異方性定数の関係式を用いて求めたが、磁気異方性を見積もるためには強磁性成分の実質的な体積が必要である。試料には強磁性と常磁性の鉄原子が含まれるため、強磁性部分の体積あたりの磁化をメスbauer効果の測定結果から得られる強磁性原子分率を用いて求めた質量磁化(196 ± 10 emu / Fe1g)と理論密度を用いて求めた。磁化の大きさを測定データから決定できることは、微粒子試料を用いた研究の長所であり、薄膜試料に対して優位性を持つ。

一方、磁化曲線の結果から得られた異方性定数 $K_u = 2.3 \times 10^8$ erg/cm³となる。この値はトルク測定からの見積もりよりも小さい。理想的なS-Wモデルの保磁力の角度依存性には、測定方向が異方性主軸方向からずれると、急激に保磁力が減少する。容易軸に分布がある試料では、主軸方向が中心からずれた部分は、真の保磁力から大きく減少するため配向度は保磁力に大きく影響する。

次に磁気異方性には粒径依存性がないものと仮定し、強磁性部分である α' -Fe₁₆N₂の一軸異方性定数 K_{u1} を推定してみた。微粒子試料では磁気異方性主軸の分布がトルクの大きさに影響する。磁場冷却方向からの主軸の角度を θ とすると分布を考慮に入れたトルクには $[1 - (\cos^2 \theta)]/2$ の補正項[5]がかかり、トルクの大きさは減少する。磁化曲線の角形(約0.9)から $\cos \theta$ を大雑把に見積もると、測定値は真の値からおよそ30%程度減少する。トルクから得られた $K_{u1} = 4.1 \times 10^6$ erg/cm³であるので、真の K_{u1} は 5.9×10^6 erg/cm³と推察することができる。この大きさは回転ヒステリシスの解析から求めた大きさ $K_u = 6.1 \times 10^6$ erg/cm³にほぼ等しく、微粒子試料の真の異方性定数と判断して良いと考える。

本研究の結果は単結晶 α' -Fe₁₆N₂(001)薄膜の結果($K_{u1} = 1.6 \times 10^7$ erg/cm³, $K_{u2} = 0.4 \times 10^7$ erg/cm³) [2]と比べると1/2~1/3程度であるが、スパッタ法による単相配向薄膜の結果($K_u = 6.1 \times 10^6$ erg/cm³)とは同程度の大きさである。異方性主軸の配向度の不充分さを考慮に入れても単結晶との強度の違いは明かである。またこの違いは α' -Fe₁₆N₂相の規則度や薄膜試料に特有な結晶の歪みによる一軸異方性、試料に依存する磁化の大きさに起因すると考えられる。

③ 磁気異方性の起源について

α' -Fe₁₆N₂に見られた磁気異方性の発生原因として、一軸に伸張した結晶構造が関係していると推測でき、これにはいくつかの機構が考えられる。窒化鉄は原子番号の大きな元素を含まないため、スピン軌道相互作用の大きい元素が寄与するような機構は考えられない。最近、我々は鉄3価だけで構成される

マグヘマイトについて、立方晶から一軸に伸びた構造を持ち、空孔が規則化することを見つけ、伸張したc軸を容易軸とする一軸異方性($\sim 5 \times 10^{12}$ erg/cm³)を観測した。この酸化物が鉄3価イオンしか含まないため、軌道角運動量の影響は小さいと考え、双極子和の計算から磁気異方性の大きさが双極子相互作用で説明できることを示した。そこで $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ においても結晶構造から影響が予想できる双極子相互作用の磁気異方性への寄与を見積もることとした。

双極子和の計算には磁性原子の格子点位置と磁気モーメントが必要となる。結晶格子点の位置は少し古いJackによるデータを使った。磁気モーメントの大きさは中性子回折で決定されるべきであるが、残念ながら測定に十分なバルク試料が実現できていない。このためMössbauer効果の内部磁場と磁気モーメントの関係を用いた。現在のところ、伸張したc軸方向が容易軸となる一軸磁気異方性($\sim 10^{12}$ erg/cm³)が発生することが分かった。また双極子相互作用による磁気異方性は、c軸方向への伸張の効果より、c軸に沿った磁気モーメントの大きさの違いに大きく依存する傾向が見られた。その大きさは実験で観測される一軸異方性を全て説明できるものではない。双極子相互作用も部分的な寄与があると考えられるが異方的な構造に起因する電子状態が軌道角運動量を有限なものとしている可能性が高い。

(2) 窒化物微粒子における単相化の試み

① γ' -Fe₄N 単相試料作製(多段窒化法)

アンモニア窒化法は鉄窒化物を得る一般的な手法であるが、単相の化合物を得る条件は簡単に生えられない。この研究では100nm程度の微粒子において窒素単相を得るため窒化と水素還元を繰り返す多段階窒化を行った。磁化測定とMössbauer分光用の試料は雰囲気窒素置換したグローブボックス中でエポキシもしくはワニスで封入し、酸化を防止した。

まず130 nm Fe₃O₄ 粒子を出発物質とした γ' -Fe₄N 単相試料作製を行った。出発物質を673Kで2.5h還元処理し α -Fe 単相の微粒子を得た。この鉄微粒子を230 °C、24 hの窒化を行った場合、完全に α -Fe が消失し、 γ' -Fe₄N を主相とし僅かに ϵ -Fe₃N が混入した粒子が生成した。205 °C以下では少量の α'' -Fe₁₆N₂ の生成が見られた。

そこで γ' -Fe₄N 生成の最適窒化条件を230 °C 24 h として(M1)この粒子に対し還元と窒化を行った。230 °C 1.75 h のアニールで ϵ 相に起因する反射が消失し、 α -Fe のブロードな反射が現れた(M2)。このことからこの窒化鉄粒子は γ' 相をコアとし ϵ 相が表面に存

在するコアシェル型構造をとり、水素アニールにより表面窒素原子が脱離し α -Fe になったと考えられる。

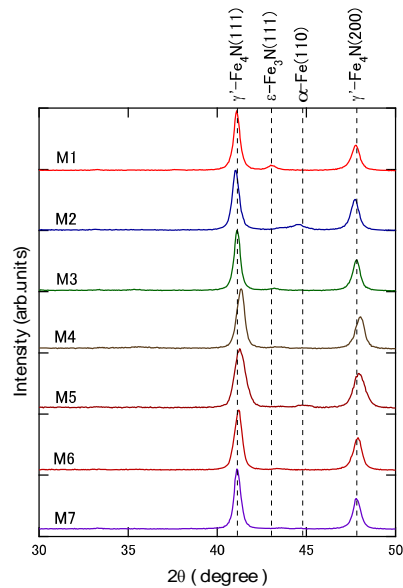


図6 鉄窒化物のX線回折

水素アニール時間 h_1 と窒化時間 h_2 を変えて二次窒化を行った結果を図6に示す。処理条件は時間を(h_1, h_2)と表してM3(1, 24), M4(1.75, 24), M5(2, 24), M6(1.75, 18), M7(1.75, 12)である。水素アニール1h 205 °C 18 h の条件(M6)で最も γ' -Fe₄N 単相に近い試料が得られた。これにより多段階窒化法が単相化に有効であることが示された。残念ながら $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ についてはまだ確定した手法を見出せておらず、今後の検討課題とする。

② 鉄微粒子窒化反応における窒素拡散

室温にてMössbauer分光で観察した結果から強磁性体成分の化合物相生成量を同定した。これには化合物により内部磁場の大きさが異なることを利用する。ただし ϵ 相が生成した場合は、常磁性となる事があり注意が必要である。

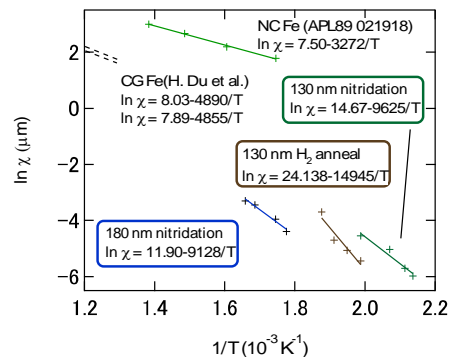


図7 窒化鉄試料の窒素拡散

この生成量を用いて窒化過程における活性

化エネルギーを検討した。窒化温度を変えて α -Fe 粒子を 24 h 窒化し、生成物の変化を調べた。130 nm 試料の窒化では 230°C でほぼ完全に窒化し、 γ' 相が主であった。180 nm 粒子では 320°C でほぼ窒化し、 ε 相が増大した。このように粒径が 50 nm 異なることで窒化温度が 100°C 程変化した。ここで拡散プロセスは以下の拡散方程式で表せる。

$$\frac{dx}{dt} = \Omega D_{eff}^N \frac{\Delta c}{x} \quad (1)$$

ここで x は窒化深さ、 D_{eff}^N は拡散定数、 Δc は窒素濃度の勾配、 τ は窒化時間、 Ω は γ' 相と ε 相の平均モル体積である。これを両辺積分すると、

$$x^2 = 2\Omega\Delta c \left[D_0 \exp\left(-\frac{Q_{eff}^N}{RT}\right) \right] \quad (2)$$

が得られる。ここで Q_{eff}^N は活性化エネルギーである。メスバウア分光から得られた窒化相の比率から窒化深さを算出し、その対数を温度の逆数に対して図 5 にプロットした。得られた直線の傾きより得られた活性化エネルギーは 130 nm 粒子で 144.6 kJ/mol、180 nm 粒子で 151.7 kJ/mol であった。この値は多結晶薄膜の窒化の場合に比べて 2~3 倍大きい。この原因の一つとして焼結防止に SiO_2 表面被覆を用いたことにより、窒素侵入が抑えられた可能性が考えられる。また球形の結晶のため薄膜より歪みが大きいなど不完全性が高く、窒素侵入を阻害する事も考えられる。この解析では、微粒子表面からの窒素侵入を平面的に扱ったが、球形の効果を正しく取り入れた解析を進行中であり、終了次第論文発表する予定である。

参考文献

- [1] A. Nagatomi, *et al.*, J. Jpn. Soc. Powder Powder Metall., 46, 151 (1999).
- [2] H. Takahashi, *et al.*, IEEE. Trans. Magn., 35, 2982 (1999).
- [3] 柴田謙一他、日本応用磁気学会誌, 30, 501 (2006).
- [4] Y. Sasaki *et al.*, IEEE Trans. Magn., 41, 3241 (2005).
- [5] R.W. Chantrell *et al.*, J. Magn. Magn. Mater. 38, 83 (1983).

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計 6 件)

- ① 皆川真、岸本幹雄、柳原英人、喜多英治、“高機能窒化鉄粒子の作製と活性化エネルギー”、日本金属学会、2010 年 3 月 30 日、筑

波大学

- ② 皆川真、柳原英人、喜多英治、岸本幹雄、“窒化鉄 γ' -Fe₄N 球形粒子の生成と窒化過程の解明”、日本磁気学会、2009 年 9 月 14 日、長崎大学

- ③ 皆川真、岸本幹雄、喜多英治、柳原英人 “窒化鉄 γ' -Fe₄N 粒子の作製と高純化”、日本金属学会、2009 年 3 月 30 日、東工大

- ④ 皆川真、柳原英人、喜多英治、岸本幹雄 “サブミクロン γ' -Fe₄N 球形粒子の生成と粒径制御”、日本磁気学会、2008 年 9 月 14 日、東北学院大学

- ⑤ 皆川真、岸本幹雄、喜多英治、柳原英人、“サブミクロン Fe₃O₄ 粒子を用いた窒化鉄 γ' -Fe₄N 粒子生成”、日本金属学会、2008 年 3 月 28 日、武蔵工業大学

- ⑥ 皆川真、柳原英人、喜多英治、岸本幹雄、“サブミクロン γ' -Fe₄N 粒子の生成と磁性”、日本応用磁気学会、2007 年 9 月 11 日、学習院大学

6. 研究組織

(1) 研究代表者

喜多 英治 (KITA EIJI)

筑波大学・大学院数理物質科学研究科・教授

研究者番号：80134203

(2) 研究分担者

柳原 英人 (YANAGIHARA HIDETO)

筑波大学・大学院数理物質科学研究科・准教授

研究者番号：50302386

(3) 連携研究者

なし