

令和 3 年 5 月 25 日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K15386

研究課題名(和文)化学気相蒸着法によるFe/非磁性金属/Fe超格子ナノワイヤ作製と磁気特性評価

研究課題名(英文)Growth of Fe/non-magnetic metal/Fe superlattice nanowires by chemical vapor deposition and their magnetic property

研究代表者

柳瀬 隆 (Yanase, Takashi)

北海道大学・工学研究院・助教

研究者番号：00640765

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)：化学気相蒸着法により合成した単結晶Feナノワイヤの表面を酸化することで、Fe/Fe₃O₄コア・シェルナノワイヤの作製を試みた。酸化層であるFe₃O₄の厚さを制御して酸化を行うために抵抗モニタリング法という新たな手法を開発した。低温・低酸素圧下でゆっくりと酸化することにより、Fe(100)上にエピタキシャルの関係を保ちながらFe₃O₄が形成されることを明らかにした。さらに抵抗モニタリング法で算出したFe₃O₄の厚さが透過型電子顕微鏡で観察した厚さと一致することを確認し、抵抗モニタリング法の有効性を実証した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

CVD法により作製したFeナノワイヤは大きなアスペクト比と良好な結晶性を有し、この手法はNiやCoといった他の強磁性ナノワイヤの作製に転用できる。本研究で開発した抵抗モニタリング法はFeナノワイヤに対してのみではなく、酸化などで抵抗が変化する材料に対して普遍的に用いることができる。実際に、抵抗モニタリング法で推定した酸化層の厚さとTEM観察により決定した酸化層の厚さは一致しており、その有効性を実証できた。将来的には、この抵抗モニタリング法を用いてコアとシェルの厚さが適切に制御されたナノワイヤを量産することで、交換スプリング効果を利用した希少金属を用いない強力な永久磁石ができると考える。

研究成果の概要(英文)：Fe/Fe₃O₄ core-shell nanowires were formed by oxidizing a single-crystal Fe nanowire grown by chemical vapor deposition. The novel methodology called the resistance monitoring method was developed to control the thickness of the Fe₃O₄ layer. Slow oxidation at low temperature and under low oxygen pressure enabled to grow the Fe₃O₄ layer on Fe (100) epitaxially. The oxide thickness estimated from the resistance monitoring method was consistent with that determined by TEM observation. We concluded that the resistance monitoring method is compelling to fabricate Fe/Fe₃O₄ with precise oxide thickness.

研究分野：固体化学

キーワード：ナノワイヤ 化学気相蒸着法 抵抗モニタリング法 コア・シェル構造

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

強磁性体ナノワイヤを創成することは結晶成長や形状異方性の大きな材料での磁化といった基礎科学的な興味に止まらず、次世代の高密度記憶媒体・磁気抵抗(MR)素子やドラッグデリバリー・磁気温熱がん治療など、磁気デバイス応用から生体応用までを含む重要なテクノロジーになると考えられる。従来、強磁性体ナノワイヤはAAOテンプレートを利用した電析法や電子線リソグラフィを利用したエッチング法により作製されてきたが、多結晶になる・ナノワイヤ表面が酸化する・エッチング端面が劣化する・コストが掛かるといった問題がある。一方、比較的安価で良質な単結晶ナノワイヤを実現できる化学気相蒸着法(CVD法)は半導体材料分野(例えばSiやGaAsのナノワイヤ)では多数の成功を収めたが、Auナノ粒子を触媒とするVLS成長を利用できない金属強磁性材料では報告が極端に少ない。

このような状況を打破するために申請者は独自の流路分離型CVD装置を自作し、Feナノ粒子を利用したVS成長によりFeナノワイヤの作製を行ってきた。作製技術の向上により、アスペクト比(長さ÷径)が30を超える単結晶Feナノワイヤを作製できる。申請者が持つCVD技術を発展させてFeナノワイヤ中にヘテロ構造を自在に作り込むことができれば、強磁性を利用した設計自由度の高いナノワイヤ構造体を統一的に作製できるのではないかと考えるに至った。本研究を足掛かりにして、ボトムアップ型のCVD法により任意に設計された強磁性ナノワイヤ構造体を自在に作製できることを目指した。

2. 研究の目的

研究開始当初は次世代のMR素子として有望な面直通電型巨大磁気抵抗素子へ応用可能なFe/非磁性金属(NM)/Fe超格子構造の作製を目的としていたが、実験技術的課題と新型コロナウイルス感染症の流行により予定を変更して、Fe/Fe₃O₄コア・シェルナノワイヤの作製とその磁気特性評価を行った。Fe₃O₄コア・シェルナノワイヤのような硬磁性体(Fe₃O₄)と軟磁性体(Fe)からなるコンポジット材料を作製すると、界面では交換相互作用により軟磁性体のスピンの磁化方向にピン止めされるため、保持力が上がる(交換スプリング効果)。そのため、Fe/Fe₃O₄コア・シェルナノワイヤを実現できれば、希土類を利用しない強力な永久磁石を作製できると考えられる。本研究ではFe/Fe₃O₄コア・シェルナノワイヤの作製と1本のナノワイヤに対する交換スプリング効果の検証を試み、永久磁石への応用可能性を探索した。

3. 研究の方法

(1) 化学気相蒸着法によるFeナノワイヤの作製

Feナノワイヤは図1に示す化学気相蒸着(CVD)装置を用いて作製した。3ゾーン電気炉におけるそれぞれのゾーンは独立して温度を制御でき、原料(FeCl₂)ラインと還元ガス(H₂)ラインを分離することにより安定したFeナノワイヤの作製を実現した。ホットインジェクション法により作製したFe₀ナノ粒子を塗布したSiO₂/Si基板をゾーンBからゾーンCの領域に配置したのち、FeCl₂を530に基板を800に加熱し、FeCl₂ラインからはアルゴンガスを20sccmの速さで、H₂ラインからは4%水素を200sccmの速さで流して反応させFeナノワイヤを作製した。

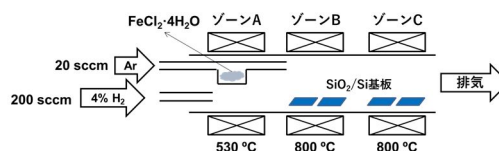


図1 Feナノワイヤ作製用CVD装置

(2) 抵抗モニタリング法を用いた酸化によるFe/Fe₃O₄コア・シェルナノワイヤの作製

Feナノワイヤの直径は数百ナノメートルであり、単純に空気酸化したのではFeナノワイヤ全体が一瞬で酸化されてしまうため、酸素分圧や加熱温度を精密に制御して酸化を行う必要がある。そこで本研究では抵抗モニタリング法という新しい酸化法を開発してFe/Fe₃O₄コア・シェルナノワイヤの作製を試みた。図2に抵抗モニタリング法の概略図を示してある。抵抗モニタリング法による酸化層の厚さ制御は以下のようにして行う。まず、CVDにより作製したFeナノワイヤを4端子電極上に取り付けて抵抗を一定時間間隔で測定する。次にFeナノワイヤ周辺の酸素分圧を0.01-1Paにした後、ヒーターを用いて300-400で加熱する。Feナノワイヤの一部が酸化された時、全抵抗はFe部分とFe₃O₄部分の合成抵抗と解釈でき、その値からFe₃O₄部分の厚さが算出できる。この方法ならば常にFe₃O₄の厚さを推定しながら酸化できるため、コアとシェルの比率を任意に制御できる。低温・低酸素圧で酸化することにより、表面からゆっくりと酸化でき、十分な精度で酸化膜厚を制御することが可能である。

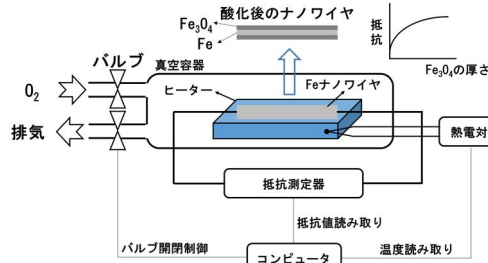


図2 抵抗モニタリング法

4. 研究成果

(1) Fe ナノワイヤの形状観察と物性評価

作製した Fe ナノワイヤ 1 本をピックアップし、透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いてその形状を観察したところアスペクト比は 30 を超えた。さらに電子線回折像から bcc 構造を有する単結晶の α -Fe であることを確認した。ナノワイヤは (100) 面により囲まれており、その成長方向は $\langle 100 \rangle$ と決定した。得られたナノワイヤについて抵抗の温度依存性を 4 端子法により評価したところ残留抵抗比が 11.6 となり、これは電着法などにより作製された多結晶 Fe ナノワイヤのそれ (2-5) と比較して 2 倍以上という大きな値であった。この結果は作製した Fe ナノワイヤの結晶性が高いことを示している。さらに磁気光学カー効果から保磁力がバルクの Fe の 50 倍以上であることが確認され、これは大きなアスペクト比に由来する形状異方性を反映したものであると解釈できる。保磁力の磁場方向依存性を評価したところ $1/\cos\theta$ の関係が観測され、通常の磁区移動のメカニズムで磁化が進行していることが明らかになった。単磁区の回転による磁化を実現するには更なる細線化が必要である。

(2) Fe/Fe₃O₄ ナノワイヤの断面観察による抵抗モニタリング法の有効性実証

抵抗モニタリング法を用いて Fe ナノワイヤを酸素分圧 0.02-0.04Pa かつ酸化温度 400 という条件で 105 分間酸化した。酸化前の抵抗は 22.14 Ω 、酸化終了時の抵抗値は 30.31 Ω であった。Fe 部分と Fe₃O₄ 部分が並列に接続していると考えれば、予想される酸化層の厚さは約 50nm である。さらに、ラマン分光法を用いて Fe ナノワイヤ表面が酸化されていることを確認した。酸化前には見られなかった Fe₃O₄ 由来と考えられる 670 cm^{-1} 付近のピークが酸化後には出現した。 α -Fe₂O₃ で見られる 720 cm^{-1} のピークは確認されなかったことから、ナノワイヤ表面には Fe₃O₄ が形成していると結論付けた。

酸化した Fe ナノワイヤの構造を詳細に調べるために試料に対して断面 TEM 観察を行った。図 3 に酸化した Fe ナノワイヤ断面の TEM 像を示す。ナノワイヤ外周部とコアで明らかなコントラストの違いが見られ、最外層・中間層・コアの 3 層構造になっていることが確認された。ナノワイヤ断面は長辺 560nm、短辺 540nm であり、コアは長辺 460nm、短辺 440nm であった。つづいて、各部分の電子線回折像に基づいてナノワイヤの構造について解析を行った。

ナノワイヤのコア部分について観察した電子線回折像を図 4(i) に示す。スポット A、B、C を代表とする周期的なパターンが確認され、配向性の高い結晶であることが確認された。各点は α -Fe(110)、 α -Fe(200)、Fe₃O₄(220) に対応する。結晶方位の関係から α -Fe $\langle 100 \rangle$ 方向と Fe₃O₄ $\langle 110 \rangle$ 方向が一致するように格子整合してエピタキシャルに成長していると考えられる。このコア部分に生じた Fe₃O₄ 相は断面試料作製時に形成した自然酸化によるものと推察している。基本的に、コア部分では酸化前の結晶構造が保持されており、単結晶の α -Fe が存在している。さらに、最外層と中間層の構造について解析を行うため、最外層と中間層を含む部分について電子線回折像を観察した (図 4(ii))。スポット A、B はそれぞれ Fe₃O₄(002) と Fe₃O₄(110) に対応している。ナノワイヤ側面が α -Fe(100) 面であることを考えると、Fe₃O₄ は α -Fe $\langle 100 \rangle$ 方向と Fe₃O₄ $\langle 110 \rangle$ 方向が一致するように格子整合して存在していると考えられる。このことから非常に良好な界面を有する Fe/Fe₃O₄ コア・シェルナノワイヤを抵抗モニタリング法により作製できたと言える。

最後に TEM 像から実際に形成した Fe₃O₄ の厚さを決定し、抵抗モニタリング法から得られた結果と比較した。基板と接触していた面の Fe₃O₄ の厚さが他の部分より薄いので、すべての側面に対する Fe₃O₄ の厚さの平均値を算出したところ 50nm となり、これは抵抗モニタリング法で算出した Fe₃O₄ の厚さに一致する。このことから抵抗モニタリング法は Fe/Fe₃O₄ コア・シェル構造を作製するための有効な手法であることが実証できた。磁化測定も行ったが、交換スプリング効果は見られなかった。これは Fe₃O₄ 層が薄すぎたためと考察しており、コアとシェルの厚さを適切に制御すれば交換スプリング効果は観測できると考えている。

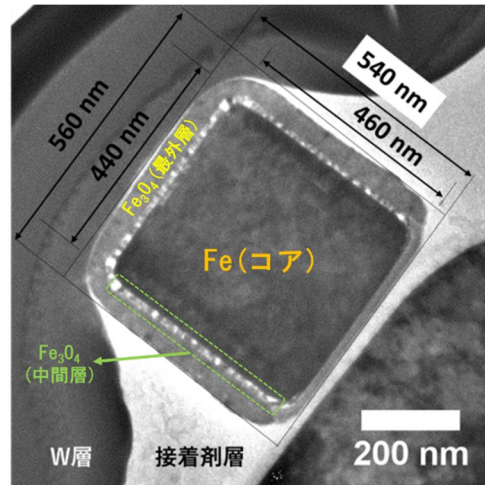


図 3 Fe/Fe₃O₄ ナノワイヤの断面 TEM

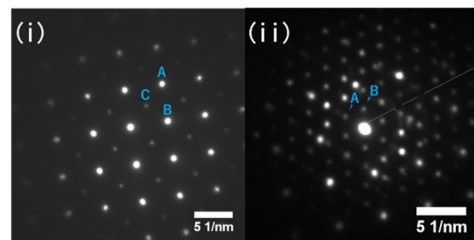


図 4 (i) コアと (ii) シェル部分の電子線回折像

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Yanase Takashi, Ogihara Uika, Awashima Yoshihiro, Yanagida Takeshi, Nagashima Kazuki, Nagahama Taro, Shimada Toshihiro	4. 巻 19
2. 論文標題 Growth Kinetics and Magnetic Property of Single-Crystal Fe Nanowires Grown via Vapor-Solid Mechanism Using Chemically Synthesized FeO Nanoparticle Catalysts	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Crystal Growth & Design	6. 最初と最後の頁 7257 ~ 7263
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.cgd.9b01148	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔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 淡嶋義弘、柳瀬隆、長浜太郎、島田敏宏
2. 発表標題 磁性体ナノワイヤのCVD合成と単一ナノワイヤに対する物性評価
3. 学会等名 応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019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
---------	---------