

Fe₁₆N₂/Fe₃O₄ コア・シェルナノワイヤの作製と 磁化過程の精密測定

北海道大学 大学院工学研究院応用化学部門 柳瀬 隆

Fabrication of Fe₁₆N₂/Fe₃O₄ Core-shell Nanowires and
Measurement of their Magnetization Process

Takashi Yanase

Faculty of Engineering, Hokkaido University

化学気相蒸着法により合成した単結晶 Fe ナノワイヤを基にして 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呼んでいる新規な手法を開発した。低酸素圧下でゆっくりと酸化することによりエピタキシャルな関係を保ちながら 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された厚さに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。当初の計画ではコア材料に Fe₁₆N₂ を用いる予定であったが、予定変更により Fe をコア材料に用いたため内容が題目と異なることを申し添えておく。

Fe/Fe₃O₄ core-shell nanowire was fabricated using a single-crystal Fe nanowire synthesized by chemical vapor deposition. The novel methodology called resistance monitoring method was developed to control the thickness of Fe₃O₄ layer. Slow oxidation under low oxygen pressure enabled to epitaxially grow the Fe₃O₄ layer on Fe (100). The oxide thickness estimated from the resistance monitoring method was consistent to that determined by TEM observation. We concluded that the resistance monitoring method is very powerful to fabricate Fe/Fe₃O₄ with precise oxide thickness.

1. 背景

磁化が大きい物質 (Fe や Fe₁₆N₂ 等) の保磁力を高めることが出来れば、強力な永久磁石を作製できるというアイデアの発端は Coehoorn が発表した論文¹⁾にある。これは硬磁性体と軟磁性体の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硬磁性体の磁化方向にピン止めされるため、保磁力が上がるというものである (交換スプリング効果)。このアイデアを元に、大きな磁化を持つ Fe (軟磁性) と Fe₃O₄ (硬磁性) のコンポジットを作製できれば強力な永久磁石を作製できると考えた。ナノ粒子のコンポジット²⁾ (FePt/Fe₃Pt系) や多層膜³⁾ (FePt/Fe系) に関する文献は見られるが、軟磁性体を利用していないことや微小 (マイクロ) 磁石としての応用のみという問題があった。本研究では永久磁石への応用を指向して酸化層の厚さが制御された Fe/Fe₃O₄ コア・シェルナノワイヤの作製を試みた。

2. 実験方法

2.1 化学気相蒸着法によるFeナノワイヤの作製

図1にFeナノワイヤを作製するために本研究で使用した化学気相蒸着(CVD)装置の概略図を示す。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制御が可能であり、原料である FeCl_2 を供給するラインと還元ガスを供給する H_2 ラインを分離することにより安定した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 FeO ナノ粒子⁴⁾を塗布した SiO_2/Si 基板をゾーンBからゾーンCの領域に配置したのち、 FeCl_2 を 530°C に基板を 800°C に加熱し、 FeCl_2 ラインからはアルゴンガスを 20sccm の速さで、 H_2 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。

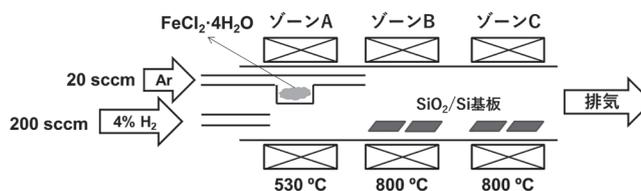


図1 Feナノワイヤ作製用CVD装置

2.2 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った。そこで本研究では抵抗モニタリング法と呼んでいる新規な酸化法を開発して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、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常時モニタリングする。次にFeナノワイヤ周辺の酸素分圧を $10^{-2}\sim 1\text{Pa}$ にした後、ヒーターを用いて $300\sim 400^\circ\text{C}$ 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。

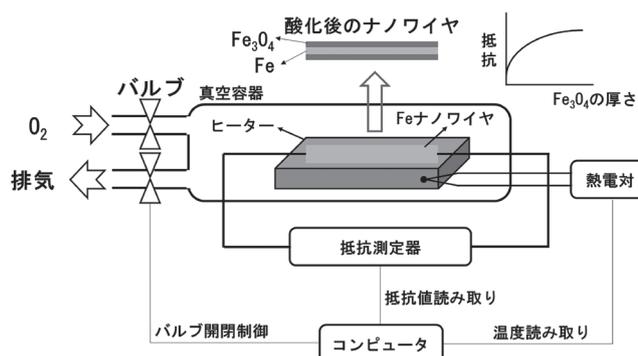


図2 抵抗モニタリング法

3. 結果と考察

3.1 Feナノワイヤの形状観察と物性評価⁵⁾

作製したナノワイヤ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 $\alpha\text{-Fe}$ 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

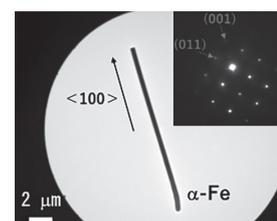


図3 Feナノワイヤ

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。

3.2 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22.14Ω、酸化終了時の抵抗値は30.31Ωであった。この時、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。γ-Fe₂O₃で見られる720 cm⁻¹のピークは確認できなかったことから、ナノワイヤ表面にはFe₃O₄が形成されていると考えられる。

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4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変化が見られ、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5(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 a -Fe(110)、 a -Fe(200)、Fe₃O₄(220)に対応する。結晶方位の関係から a -Fe<100>方向とFe₃O₄<110>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。基本的には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 a -Feが存在している。

つづいて、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5(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 a -Fe(100)面であるこ

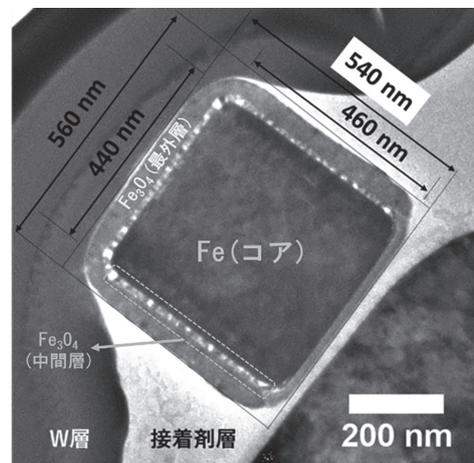


図4 Fe/Fe₃O₄ナノワイヤの断面TEM

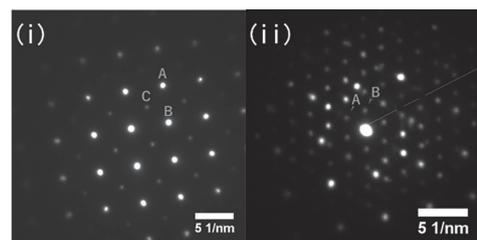


図5 (i) コアと (ii) シェル部分の電子線回折像

とを考えると、 Fe_3O_4 は $a\text{-Fe}\langle 100 \rangle$ 方向と $\text{Fe}_3\text{O}_4 \langle 110 \rangle$ 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 $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 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 Fe_3O_4 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 Fe_3O_4 の厚さが他の部分より薄いので、すべての側面に対する Fe_3O_4 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 Fe_3O_4 の厚さに一致する。このことから抵抗モニタリング法は $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 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。

4. 結論

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する。本研究で開発した抵抗モニタリング法を用いることにより、 Fe_3O_4 の厚さを常に推定しながら酸化を行うことが可能である。実際に、抵抗モニタリング法で推定した Fe_3O_4 の厚さと TEM 観察により決定した Fe_3O_4 の厚さは一致しており、抵抗モニタリング法は有効な手法と言える。

5. 謝辞

本研究は、平成 30 年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝いたします。

6. 参考文献

- 1) R. Coehoorn, D. B. De Mooji, J. P. W. B. Duchateau, and K. H. J. Buschow, *J. Physique*, 49, 669, (1988).
- 2) H. Zeng, J. Li, J. P. Liu, Z. L. Wang, and S. Sun, *Nature* 420, 395 (2002).
- 3) P. M. S. Monteiro, and D. S. Schmool, *Phys. Rev. B*, 81, 214439 (2010).
- 4) Y. Hou, Z. Xu, and S. Sun, *Angew. Chem.* 119, 6445 (2007).
- 5) T. Yanase, U. Ogihara, Y. Awashima, T. Yanagida, K. Nagashima, T. Nagahama, and T. Shimada, *Cryst. Growth Des.*, 19, 7257 (2019).