

# ナノ磁性粒子窒化鉄の磁気構造解析

利用者 今瀬肇<sup>1</sup>、西原美一<sup>2</sup>、横山淳<sup>2</sup>、岸本幹雄<sup>3</sup>  
 所属 <sup>1</sup>茨城県企画部、<sup>2</sup>茨城大学、<sup>3</sup>日立マクセル(株)

Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>を主成分とする球状Fe-N磁性微粒子は、磁気異方性が大きい等の良好な磁気特性を示すことから、テープ状磁気記録媒体の新材料として注目され、より高密度の磁気録媒体への応用をめざした企業による開発研究が進められている。また、Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>については、過去に巨大磁気モーメントが発現したとの報告があることから[1]、この材料の磁気モーメントの評価は、工学的のみならず物理的にも興味の対象である。しかし、Fe-N微粒子の表面は、酸化及び焼結防止のための非磁性ラミネート層で覆われており、この厚みを正確に決定することができない。よって、マクロな磁化測定より、Fe-N微粒子の磁気モーメントの大きさを定量的に評価することは困難とされている。このトライアルユース課題では磁性微粒子の評価や、作成条件の違いによる磁気モーメントの大きさや磁気微粒子のサイズの比較がどの程度可能かを示すために、偏極中性子粉末回折実験と中性子小角散乱実験を実施した。

## 1. 偏極中性子粉末回折実験

### 実験方法

試料は平均粒径の異なる2種類の球状Fe-N磁性微粒子(表1)を用意し、JRR-3のTAS-1を使って、両者の磁気モーメントの大きさを偏極中性子回折実験により比較した。まず、強度が強く、高分解能の測定が可能な中性子波長： $\lambda = 0.24 \text{ nm}$  ( $14.7 \text{ meV}$ )の偏極中性子を使い、磁気モーメントの大きさを現すflipping ratioを(202)ピークについて統計良く測定した。さらに、分解能は劣るがより大きなQ領域までの測定が可能となる $\lambda = 0.10 \text{ nm}$  ( $80 \text{ meV}$ )の偏極中性子を使い磁気形状因子の検証を行った。試料には電磁石を用いて10kOeの外部磁場を加え飽和状態にし、この飽和磁化に対して、偏極中性子のスピンを平行と反平行にして入射させた場合について回折強度、 $I(+)$ 及び $I(-)$ を測定した。

### 実験結果

2種類の試料は、マクロな磁化測定では飽和磁化が(a) 17nm試料 64 emu/g及び(b) 19nm試料 80.0 emu/gのように大きく異なる。 $\lambda = 0.24 \text{ nm}$ の偏極中性子によるこれらの(202)ピーク(図1)のflipping ratioから得られた磁化の相対値を比較し、2%の精度で両試料の窒化鉄成分の磁化が同じであることが明らかになった。(表1)。

また $\lambda = 0.10 \text{ nm}$ の偏極中性子を使いより広範囲なQ領域まで測定を拡張し、磁気散乱の成分のみを含む $I(+)-I(-)$ が従来の鉄の磁気形状因子を仮定すると良く説明できることがわかった。(図2)この磁気形状因子と鉄原子上のみの磁気モーメントを仮定して、上記のflipping ratioの絶対値から磁化の絶対値の評価を行うと、鉄原子1個あたり約2.2mBの値が得られた。この値は純鉄のそれとほぼ同等である。しかし微弱ではあるが、窒素のみが寄与する反射から鉄のモーメントと反対に向く窒素上のモーメントが示唆されており、鉄自身の巨大磁気モーメントの評価に関しては今後より精度の高い偏極中性子回折測定が必要であると思われる。

表1：磁化の相対値の比較

粒子平均サイズ	磁化の相対値
17 nm	1
19 nm	0.999 ± 0.021

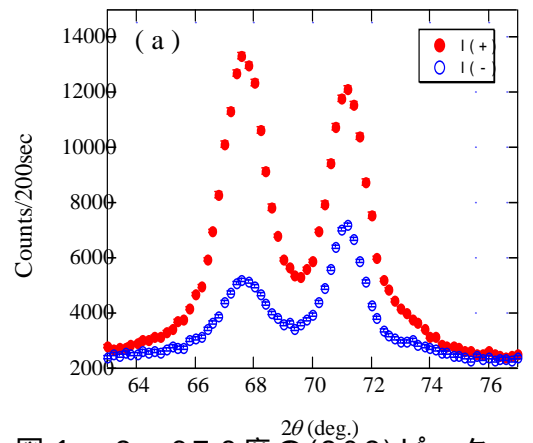


図1： $2\theta=67.8$ 度の(202)ピーク。 $I(+)$ と $I(-)$ の強度の比がflipping ratio。

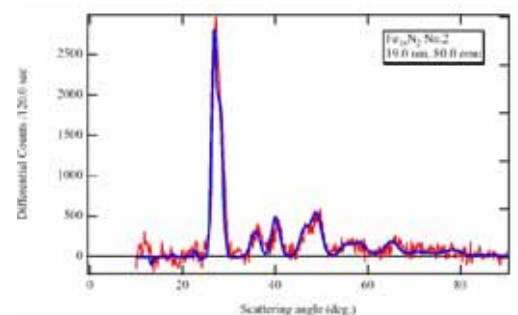


図2： $I(+)-I(-)$ の実験値(赤線)と鉄の磁気形状因子を仮定した磁気構造干渉項の計算結果(青線)。

## 2. 小角散乱実験

中性子小角散乱法は、ナノメートルからマイクロメートルのサイズを持つ物質の構造やその集合状態を評価する上で、非常に適した手法である。また、中性子は物質中の不対電子が形成する磁場と直接相互作用して散乱されるため、中性子小角散乱強度の磁気散乱成分を抽出することによって、微粒子内部の磁化に寄与する領域の体積を評価することが可能である。そこで、我々は、H18上期に引き続き、作成条件の異なる数種類のFe-N微粒子試料について、系統的な小角散乱実験を行い、その内部磁気構造について解析を行った。

### 実験方法

原子力機構の中性子小角散乱装置SANS-J-IIを用いて、Fe-N微粒子の中性子小角散乱実験を行った。実験では、試料に 原子力機構の集光型偏極中性子小角散乱装置 SANS-J-IIを用いて、作成条件の異なる数種類のFe-N微粒子の中性子小角散乱実験を行った。実験では、試料に 1Tの磁場を印加し、試料の磁化がほぼ飽和した状態で小角散乱測定を行った。また、磁気散乱に対して感度が高い偏極中性子ビームを用いた。その他の実験条件は、中性子波長： $\lambda = 0.65 \text{ nm}$ 、カメラ長： $L2 = 3 \text{ m}$ である

### 実験結果

入射中性子の極性が正極性および負極性の場合の散乱強度 $I^+$ および $I^-$ を測定した。図1にそれらの散乱強度の差 $I^+ - I^-$ の二次元強度分布を示す。図1より、磁気散乱に特徴的な異方的散乱パターンが明瞭に観測されたことが分かる。図2に印加磁場方向と垂直な方向の中性子小角散乱強度 $I^+$  および $I^-$  の $q$ 依存性を示す。この $I^+$  と $I^-$  の $q$ 依存性を、コアシェル構造球状粒子モデルに基づく関数で最小自乗フィッティングした。その結果、微粒子の平均粒径、表面被覆層の厚さ等を定量的に評価することが出来た(表2)。また、表面処理方法の異なる試料で、表面非磁性層の厚さに違いが観られた。

### まとめ

偏極中性子粉末回折実験と中性子小角散乱実験により Fe-N磁性微粒子のコア部の磁化の絶対値および内部磁気構造を定量的に評価することが出来た。

### 参考文献

[1] T.K. Kim and M. Takahashi, Appl. Phys. Lett. **20** (1972) 492.

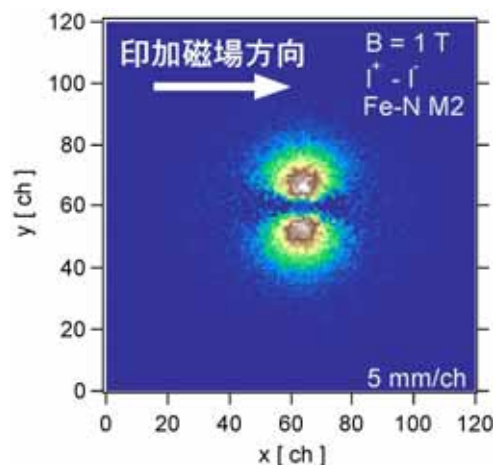


図1 中性子小角散乱強度の二次元分布。

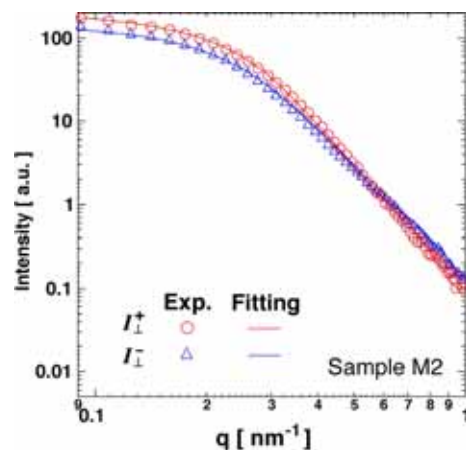


図2: 図1の解析から得られた純鉄の磁気形状因子 (実線はバルクの鉄に対する文献値)

表2 フィッティングにより得られたパラメータ

試料番号	表面処理方法	平均粒径 [nm]	表面非磁性層の厚さ [nm]
M2	改良前	16.8	3.5
M3	改良前	16.0	3.6
M6	改良後	17.2	2.9

# 垂直磁化膜および磁性ナノ結晶の 磁気ドメイン解析

利用者 今瀬 肇<sup>1</sup>、高山 定次<sup>2</sup>、栗野博之<sup>3</sup>、西原美一<sup>4</sup>

所属 <sup>1</sup>茨城県企画部、<sup>2</sup>核融合研究所、<sup>3</sup>日立マクセル(株)、<sup>4</sup>茨城大学

## 1. はじめに(背景、目的)

マイクロ波(波長0.1 mm – 1 m, 周波数0.3 GHz – 300 GHz)による物質加熱というものは、無機ではセラミック焼成、粉末冶金、そして近年ではナノ・マイクロスケールの機能性材料の生成に、有機においても各種高分子系の分解・合成に応用されてきている。その歴史は、1960年代に、誘電体であるセラミックスのマイクロ波加熱から始まった。1999年には、ペンシルバニア大学のRoy教授らによって、マイクロ波による粉末金属の焼結がNatureに報告された。それ以降、電磁波と導電性粒子の作用について、多くの研究成果が発表されている。その一つに磁鉄鉱(四酸化鉄)をマイクロ波の磁界で加熱すると非晶質化することがペンシルバニア大学のグループの報告がある。ドイツのカーlsruエ研究所において高山らは、通常の連続した金属では表皮効果のため、数ミクロンを超える深さにまで電磁波が浸透することは出来ないが、粉末金属・金属酸化物ではマイクロ波が内部に浸透可能な事を、世界で初めて実証した。実証実験は、銅粉または鉄粉を冷間プレスした試験体に1mmの穴を穿け、熱電対を試験体の中心に挿入し、試験体の中心温度と表面温度を測定した。その結果、マイクロ波を照射すると、圧粉体の内部温度が表面より速く上昇した。成形密度が50%以下の銅の場合、焼結が始まるまでは、僅か4mmの間隔で内部温度が表面温度よりも約100℃高くなった。焼結が始まると表面温度の方が高くなるので、試料表面からの放射冷却の影響ではなく、電磁波エネルギーが高熱伝導性材料である銅の熱伝導を凌いで局所加熱されたと考えられる。磁性体である鉄系試料の場合、導電体である銅の結果を上回る成形密度75%でも、マイクロ波が試料内部に透過した。これら一連の実験は、電界は電子を加速するが、磁界は渦電流を発生させるか、電子のスピンに直接作用している可能性を示していると考えている。本研究では、これらの作用を解明することと、電磁波による非平衡反応場で創成された磁性ナノ結晶のミクロな磁気構造解析を行うことを目的とし、磁鉄鉱をマイクロ波の最大電界と最大磁界で加熱し、そのマイクロ波印可下での磁気特性をTAS-1を用いて観察した。

## 2. 実験方法

シングルモード共振器をJRR-3(日本原子力開発機構)のTAS-1(三軸型中性子分光器)に設置し、結晶構造及び磁気特性のその場測定を行った。今回用いた粉末は高純度化学社製の磁鉄鉱粉末(粒径2 – 5 μm, 純度99.9%)を使用した。温度測定は、サンプル端面から放射温度計を用いて行った。放射温度計はジャパンセンサー社製のFTZ6(R220-50L22, 電子冷却InGaAs, 観測温度範囲: 220℃ - 1700℃, 検出波長: 1.95 - 2.5 mmスポット径: としてグルコース(和光純薬製)を用いた。10 mmのパナジウム管に試料を詰め、室温で測定を行った。波長: 2.357 Å、アナライザーによって弾性散乱回折、また偏極中性子を用いて弾性散乱回折を行った。動作距離500 mmにおいて3 mm)である。測定は、マイクロ波磁場加熱下で一定温度に保持し、直流外部磁場のon-offを交互に行いながら、そのときの中性子強度を検出器の角度を変えながら測定した。図1に用いたシングルモード共振器を示す。シングルモード共振器内部はターボポンプで10<sup>-4</sup>(Torr)の真空中に保持した。図2に外部磁場マグネットを示す。1テスラの磁場で測定を行った。



Fig.1 The picture of single mode cavity



Fig.2 The picture of TAS-1

## 3. 実験結果(図表を含めて)

図3(a)に400 Kにおけるマグネタイトの(1 1 1)面の中性子回折の測定結果を示す。外部磁場のon-offで中性子強度に大きな違いが見られた。一方、キュウリー温度付近である600 Kでは、外部磁場のon-offによる中性子強度の優位な差は見られなかった。その結果を図3(b)に示す。また加熱前後でマグネタイトに変化は見られなかった。

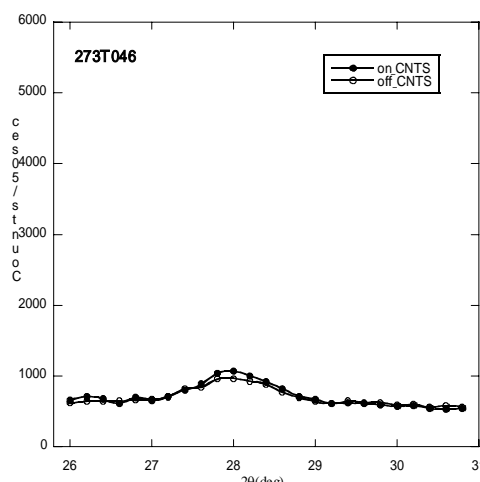
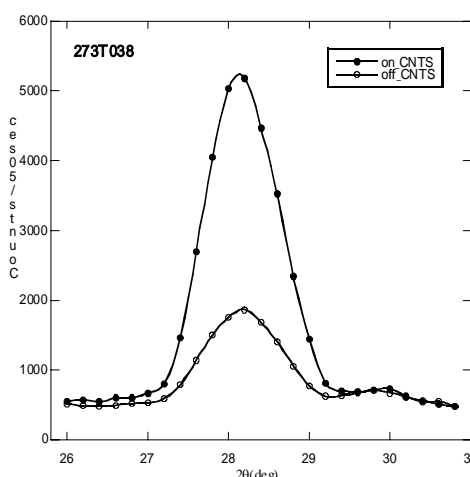


Fig.3 The polarized neutron scattering profile at (a) 400 K and (b) 600 K

## 4. まとめ

今回、シングルモード共振器を用いた中性子回折のその場計測に成功した。ナノ構造作製の新しい手段を開発することを目指し、さらに磁場と電場の比較などの詳細な実験を行う手がかりを得ることができた。



3.1 解析モデルについて

これまで、Fe-N微粒子の小角散乱データは、以下のコアシェル構造モデル（以降、Old modelと呼ぶ）を用いて、解析を行ってきた。

i) Old Model

- ・粒径分布  $f(r)$  が正規分布に従う。
- ・表面非磁性層は、粒径  $r$  に依存せず、一定の厚さ  $\Delta r_s$  を持つ。
- ・コア部分、シェル部分の核散乱長密度は、理論値を仮定した。
- ・Fe原子の磁気モーメントは、bccバルクFeの磁気モーメントの値を仮定した。

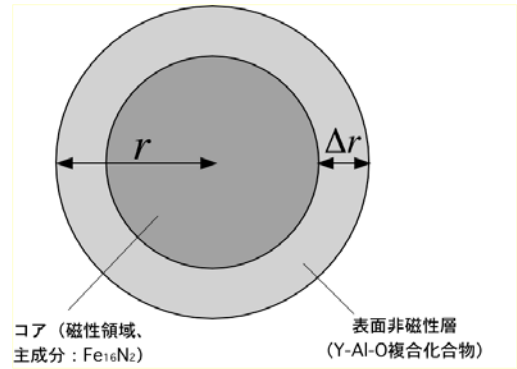


図3 Fe-N微粒子のコアシェル構造モデルの概念図

そこで、このOldモデルを用いて今回のデータを解析した結果を図2(a),(b)に示す。解析の結果より、high-q側の振る舞いをあまり良く再現できない傾向があることが分かった。そこで、解析モデルの再検討し、新しい解析モデルを考えた。この新しいモデル（以降、New modelと呼ぶ）では、試料の作成方法も考慮し、コアの磁性領域の体積と表面非磁性層部分の体積の比が一定になるようにした。（New modelでは、表面非磁性層の厚さが粒径に依存する。）New modelを用いた解析結果を図2(c),(d)に示す。図より、Old modelよりNew modelの方が、全体的に実験結果を良く再現することが分かった。また、比較のため、それぞれのモデルを用いて得られた表面非磁性層の厚さを表1にまとめて示す。

表1 偏極SANSの実験結果より求めた表面非磁性層の厚さ  $\Delta r_s$

Sample	Old Model	New Model
M2	3.4 nm	3.6 nm
M6	2.8 nm	3.1 nm

補足：表1のOld modelの解析結果は、過去に測定した  $0.1 < q \text{ [nm}^{-1}] < 1$  の範囲のデータについて、Old modelを用いて解析した結果である。表1のNew modelの解析結果は、今回測定した  $0.15 < q \text{ [nm}^{-1}] < 2$  の範囲のデータについて、New modelを用いて解析した結果である。

4. まとめ

今回、Fe-N微粒子について、 $0.15 < q \text{ [nm}^{-1}] < 2$  の範囲で、統計精度の良いデータを取得することが出来た。得られた結果について、磁性コアの体積と表面非磁性層の体積の比が一定となるモデルを考え解析した結果、実験データを良く再現できることがわかった。今後、作製条件の異なる試料について同様の解析を行い、解析モデルの妥当性について評価する。また、垂直磁気記録型ハードディスク膜の小角散乱実験を行い、完全消磁状態での磁気相関長の評価を試みる計画である。

参考文献

[1] 菊地、他：日本中性子科学会 第7回年会

# 垂直磁化膜および磁性ナノ結晶の磁気ドメイン解析

利用者 今瀬 肇<sup>1</sup>、西原 美一<sup>2</sup>、岸本 幹雄<sup>3</sup>  
 所属 <sup>1</sup>茨城県企画部、<sup>2</sup>茨城大学、<sup>3</sup>日立マクセル(株)

## 1. 概要および目的

Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>を主成分とする球状Fe-N微粒子は、優れた磁気記録特性を有することから、高密度磁気記録テープの新材料として企業による研究開発が進められている。このFe-N微粒子の表面は、酸化および焼結防止のために、非磁性ラミネート層でコーティングされている。この表面非磁性層の厚さの最適化は、磁気テープの記録特性を最大化する上で、重要な課題である。そこで、我々は、これまでに平均粒径20nm以下の球状Fe-N微粒子の表面非磁性層の厚さを定量的に評価することを目的として、 $0.1 < q \text{ [nm}^{-1}] < 1$ の範囲で、偏極中性子小角散乱実験を行ってきた<sup>[1]</sup>。得られた結果をコアシェル構造モデルで解析した結果、 $q > 1 \text{ nm}^{-1}$ の領域に、微粒子の表面構造を反映した特徴的な散乱プロファイルが現れることが示唆された(図1)。このq範囲のデータを取得・解析することにより、より精度良く、表面非磁性層の構造に関する情報が得られると考えられる。そこで、今回、表面処理方法の異なる2種類のFe-N微粒子について、 $0.15 < q \text{ [nm}^{-1}] < 2$ の範囲のデータを取得することを目指して、偏極中性子小角散乱実験を行った。

## 2. 実験条件

測定条件を以下に示す。

- ・試料：M2およびM6
- ・中性子波長：4.34
- ・カメラ長L2：2.406 m

## 3. 実験および解析結果

測定結果の一例を図2に示す。全試料について、図1に示したfitting結果より示唆される散乱強度の変化がHigh-q領域で観測された(図2)。

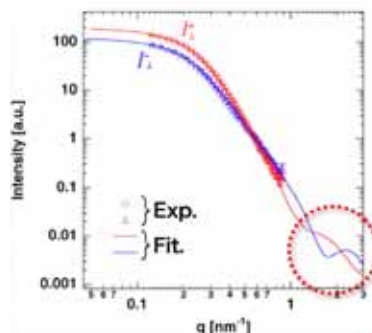
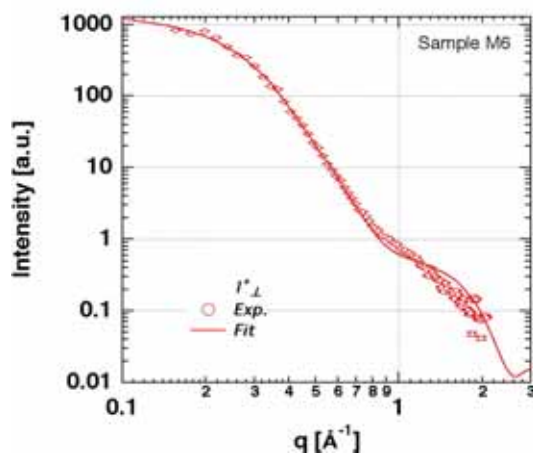
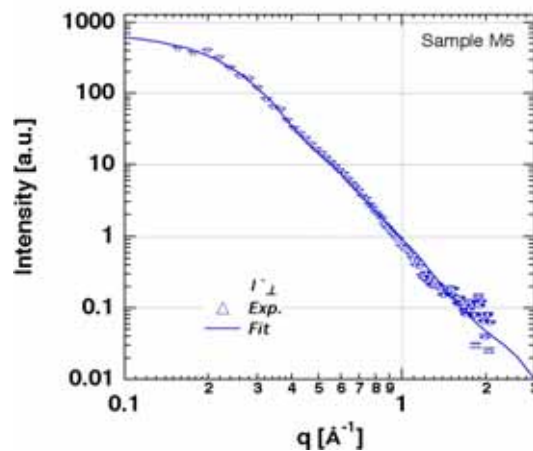


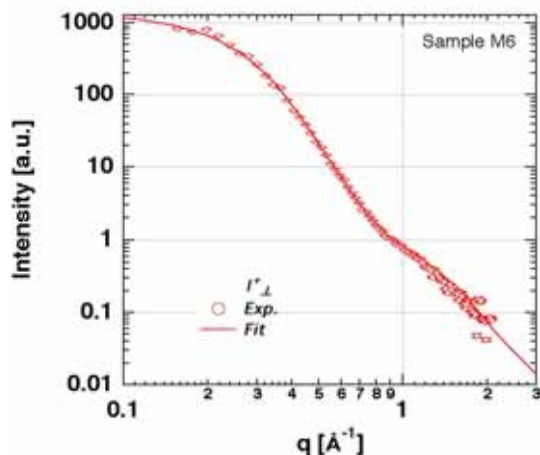
図1 I vs. q



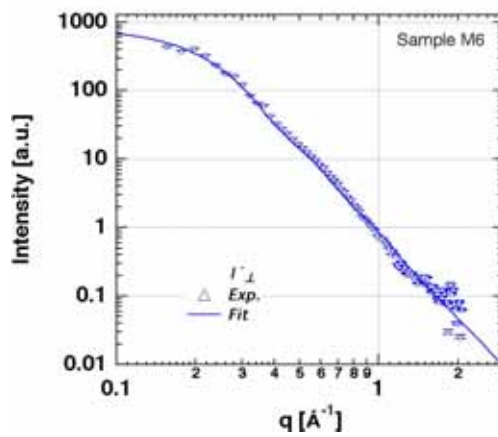
(a) Up spin, Old Model



(b) Down spin, Old Model



(c) Up spin, New Model



(d) Down spin, New Model

図2 M6データのFitting結果。(a)(b); old model、(c)(d); New model