

ナノ構造を持つ鉄酸化物・鉄窒化物磁性材料の作製と  
Mössbauer分光による試料成長過程の研究

皆川 真

2011年 2月

筑波大学大学院博士課程

数理物質科学研究科博士論文

博士（工学）

ナノ構造を持つ鉄酸化物・鉄窒化物磁性材料の作製と  
Mössbauer 分光による試料成長過程の研究

皆川 真

（電子・物理工学専攻）

# 目次

1	序論	1
1.1	ナノテクノロジー	1
1.2	ナノ構造を持つ鉄化合物とその成長過程	2
2	侵入型化合物である窒化鉄粒子の生成と窒素拡散機構の解明	3
2.1	序論	3
2.1.1	窒化鉄とその物性	3
2.1.2	強磁性体のサイズ効果-ナノ粒子-	5
2.1.3	窒化鉄の試料作製法	7
2.1.4	湿式法を用いた $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ナノ粒子の作製法	9
2.1.5	Mössbauer 効果	13
2.1.6	研究目的	22
2.2	実験方法	25
2.2.1	湿式法を用いた $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 粒子の作製	25
2.2.2	$\text{SiO}_2$ 被覆による $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 粒子の焼結防止処理	25
2.2.3	水素還元・アンモニア窒化法	26
2.2.4	サブミクロン粒子を用いた $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ 粒子の作製と窒素脱離による組成制御	28
2.2.5	サブミクロン粒子を用いた $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ 粒子の作製と多段窒化法による単相化	28
2.2.6	小粒径 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 粒子を出発材料とした $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ 作製	29
2.2.7	Mössbauer 分光測定	29
2.2.8	$\theta$ - $2\theta$ XRD による組成評価	30
2.2.9	VSM による磁化過程の測定	30
2.2.10	電子顕微鏡による試料の撮像	30
2.3	結果	31
2.3.1	窒素脱離による $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ 粒子の作製	31
2.3.2	多段窒化法による $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ 単相粒子の作製	38
2.3.3	共沈法による $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 粒子の作製	45
2.3.4	均一沈殿法による出発物質の作製と粒径制御	45
2.3.5	$\text{SiO}_2$ 被覆による $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 粒子の焼結防止処理	52
2.3.6	小粒径 $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ の作製	59
2.4	窒素拡散に関する考察	67
2.5	まとめ	73
3	オゾンアシスト MBE による $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の成長機構	75
3.1	序論	75
3.1.1	スピントロニクスにおける絶縁性強磁性薄膜	75
3.1.2	スピネルフェライト	76
3.1.3	磁気異方性の発現機構	80
3.1.4	$\text{O}_3$ アシスト MBE により作製された $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の先行研究	80
3.1.5	目的	82
3.2	実験方法	86

3.2.1	試料作製装置	86
3.2.2	試料作製条件	87
3.2.3	高純度 O <sub>3</sub> 発生装置	89
3.2.4	トルク測定	91
3.3	結果	93
3.3.1	RHEED による膜成長時の結晶構造観察	93
3.3.2	γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 標準試料の観察	93
3.3.3	Fe <sub>3-δ</sub> O <sub>4</sub> 膜における組成の膜厚依存性	94
3.3.4	膜厚に依存した磁気異方性の変化	97
3.4	考察	104
3.5	まとめ	105
4	結論	106
	謝辞	107
	Appendix A 磁気異方性とトルク	113

# 1 序論

## 1.1 ナノテクノロジー

ナノテクノロジーとは広義に言えば材料、加工技術、測定技術の相互フィードバックによる機能の縮小及び集積化である。ナノ領域では物性に関わる様々な長さに比べ素子長が縮小することによりバルクでは得られない様々な物理現象が発現し、材料そのものに機能性を持たせることが可能となった。

実際に人間の技術がナノ領域に到達したのが X 線の発見である。非常に短い波長を持つこの電磁波を用いて、Bragg 父子は結晶が原子の周期的配列によって成り立っていることを示し、結晶学の誕生と共にバルクと単結晶の違いが明確となった。特に単結晶の作製は半導体で進み、ゲルマニウム単結晶を用いて整流作用を持つトランジスタの発明が為された。これにより材料に機能性を持たせることに成功した。そしてリソグラフィによるシリコン単結晶を加工の加工が発明され平坦な結晶面上に Integrated Circuit(IC) を形成することに成功した。この手法はバルクを加工してナノ構造を作り出すトップダウンの手法である。

またこの時代磁性体が記録媒体として用いられることになった。これらの多くは強磁性の微粒子であり、この作製には原子を積み上げて構造を形成するビルドアップの手法が用いられている。この磁性微粒子は比較的容易に粒子径を制御することができ、これらによりミクロンオーダー以下の結晶が得られるようになったことで、それらがバルクとは異なる物性を示すことが分かってきた。この領域の磁性微粒子では、粒子径が磁壁の幅より小さくなると時へ記事体が形成されなくなり、単磁区状態となるこのため保磁力の増大が見られる。また、このような磁気記録媒体に見られるようなサブミクロンの材料では、バルクとは異なる材料も実用材料として実現される。例えば  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  のような準安定相が微粒子の主流となり材料として用いられるようになり、侵入型化合物である窒化鉄  $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$  も耐蝕性と磁気モーメントの大きさから金属粒子の代替として応用が検討されたことがある。これらの材料はバルクで準安定状態として存在するためにバルク試料は得難いものの、低コストで高い機能性を持つ材料として、多くの研究がなされてきた。

ナノ領域においての材料開発が盛んになり、構造制御が可能となってくると、これまで無視できていた Å オーダーの界面における平坦性やヘテロエピタキシャル膜における僅か数%の格子不整合、そして界面における不連続性が物性に影響することが明らかになってきた。高い制御性によって作製された試料では平均自由行程や波動関数の浸みだし、そしてスピン相関長といった「物性に関わる特徴的な長さ」よりも素子長を制御良く縮めることが可能となり、磁性と電気伝導といった異なる物性に関わる新たな性質が観測されることとなる。Giant Magneto-Resistance(GMR) は電子の平均自由行程に比べ素子長が短くなったことによって実現された。また Tunneling Magneto-Resistance(TMR) は事実上、電子のスピンが保存される(スピンコヒーレント)トンネル現象によって実用化にたどり着いた。またバルクでは為しえなかった、空間的に限られた領域を切り出すことも可能となる。このようにナノ領域では物理的にも応用的にも興味深い現象が見られる。

ここでナノ領域で実用化される材料は、前述の物理特徴長とサイズの関係から生まれるナノ物性を利用した材料と、バルクでは安定に存在しない結晶を安定化させて利用する二つのケースがある。磁性材料の限ると前者のナノ物性は、Co/Pt 人工格子の垂直磁気異方性 [1] や Co/Ru/Co に見られる強い反強磁性結合 [2]、Co/CoO の微粒子のように反強磁性体が強磁性体の磁化をピン止めして生じる交換バイアス [3] といったものがある。もう一つは何らかの理由でバルクでは得られない材料であり、こちらはナノ構造を持つ  $\text{C}_{60}$ [4] やカーボンナノチューブ [5] といった有機物、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  に代表される準安定相、そして窒化鉄や炭化鉄のような侵入型化合物である。このようにナノ領域における材料物性は、材料科学を「現代の錬金術」たらしめることになった。

## 1.2 ナノ構造を持つ鉄化合物とその成長過程

鉄はクラーク数で4番目に位置する非常に普遍的な元素であるが、高い機械的強度を持つ強磁性体である。また自然鉄に2.2%含まれる $^{57}\text{Fe}$ がMössbauer核と呼ばれる特殊な原子核であり、原子核が感じる電子スピン磁気モーメントの秩序や電子密度などの情報を容易に得ることができる。鉄が注目される理由の一つに組成によって柔軟に性質を変化させる点がある。炭素を添加した鉄は非常に強靱な鋼となり、機械的強度が必要とされる領域では欠かすことができない。またFeにやはりクラーク数で上位に位置するSiを加えると軟磁性を示し、非常に安価なトランスの鉄心として近代以降のエネルギー事情を支えてきた。そして鉄を主としてレアアースを含む $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ は非常に大きなBH積を持つ永久磁石となり、高出力のモーターには欠かすことができない。更に磁鉄鉱( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )を始めとする酸化物のイオン結晶は種々の金属イオンを取り込んで軟質磁性から硬質磁性まで様々な性質を示し、バルク試料が得られることや酸化物由来の安定性もあつていろいろな応用が為されている。しかしFeOや $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ といった一部の相は準安定相である。また侵入型化合物である炭化鉄や窒化鉄はFeと侵入原子の組成比によって性質を変え、その内のいくつかは非常に興味深い性質を示す。しかし先に述べたとおり準安定相や侵入型化合物はバルク試料は得難く、応用範囲は限られてきた。

しかし近年の研究で $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は薄膜として用いる場合、鉄と酸素のみで構成される絶縁性強磁性体として注目を集めている。また窒化鉄 $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ は高いスピン分極を示すスピントロニクス材料、 $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ は巨大磁気モーメントと高保磁力を示す永久磁石材料としての特性が理解されるようになった。このように限られた空間領域でのみ得られるが、レアメタルを用いずとも高機能な磁氣的性質を得られるこれらの材料を効率的に作製する手法が求められている。

そこで原子を積み上げながら作製する、いわゆるビルドアップの手法によりナノ領域の試料を作製することにより、これらの準安定相や侵入型化合物といった空間的に限られた領域でのみ存在する相を得ることが一般的である。しかし試料の大きさがミクロンオーダーに近づくとつれて組成が連続的に変化し勾配が現れることが分かっている。またこれらのナノ領域における組成の定量的な決定や磁氣的性質の観察は非常に困難である。そこでMössbauer分光を用いることにより磁氣的な情報を得ながら組成を決定し、特に拡散の観点から試料の成長過程を観察することができる考えた。これを用いて試料作製手法にフィードバックを掛けることで、よりよい試料を得ることを目的とした。

## 2 侵入型化合物である窒化鉄粒子の生成と窒素拡散機構の解明

### 2.1 序論

#### 2.1.1 窒化鉄とその物性

本研究で侵入型化合物の代表として扱った窒化鉄は、耐候性及び耐蝕性を持ち力学的強度も高い [6][7]。そのことから元来鉄製品の表面保護膜として用いられてきた。その結晶構造は K. H. Jack により初めて詳しく検討された [8]。結果として窒化鉄は比較的大きな Fe 原子の格子間に窒素原子が侵入し、基本となる Fe の結晶構造が変化していることが示された。Fig.2.1 に窒化鉄の相図を示す。縦軸が温度、横軸が窒素原子濃度 (上段は wt.%、下段は at.%) である。窒素濃度の高い順に並べると  $\zeta$ -Fe<sub>2</sub>N 及び  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N、 $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N、そして  $\alpha'$ -Fe<sub>8</sub>N と  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> である。Jack の報告から 20 年ほどは窒化鉄は特に安定相における研究が多くなされていたが、状況が一変したのは 1972 年の Kim と Takahashi による  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> における巨大磁気モーメントの発見である [9]。その値は  $3.0\mu_B$  と Fe の  $2.2\mu_B$  や FeCo の  $2.46\mu_B$  [10] に比べて大きく、興味を惹くには十分であった。この相は準安定相であるためバルク単相試料は得られず、試料の生成は主にナノ領域で行われてきた [11]。しかし未だに報告によって大きく物性が異なり、現在でも議論的となっている。興味深い磁気特性に加え、窒化鉄は普遍的な元素のみで構成されるという利点も存在する。このことからレアメタル代替材料の一つとして位置づけられている。

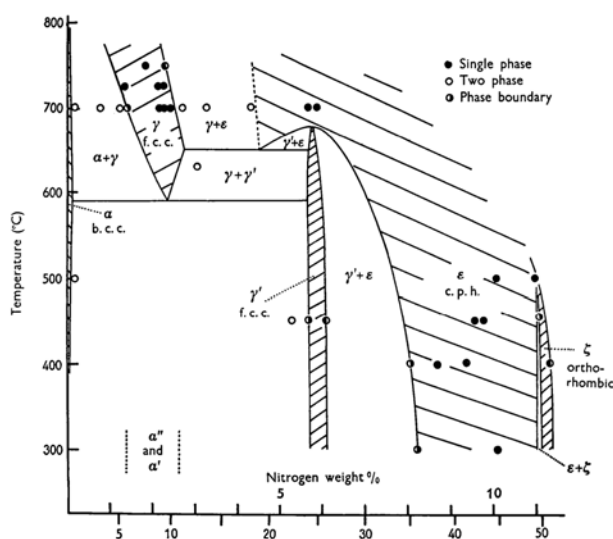


図 2.1: 窒化鉄相図 [12]

- $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>

$\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> は図 2.2 に示す通り bcc 構造の  $\alpha$ -Fe に窒素原子が規則的に格子間侵入、一軸伸展した bct 構造をとる。鉄原子は窒素原子からの距離に応じて 3 つのサイトを取り、それぞれ異なる磁気モーメントを持つ。窒素原子が規則配列していない  $\alpha'$ -Fe<sub>8</sub>N も存在するが、これは 4 つの鉄サイトをもち [13] 物性も大きく異なる。 $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> は 1951 年 K. H. Jack により結晶構造 [14] が報告されたが、最初は注目を集めることは無かった。これは準安定相であるため単相のバルク試料が得られなかったことも関係している。しかし 1972 年に Kim、Takahashi [9] によって  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> が 2.8

T という巨大磁気モーメントを持つ可能性が報告され、これが窒化鉄全体に対する興味は高まりを見せ長らく研究の対象であり続けることになった。しばらくの間  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> 単相の試料は得られず、飽和磁化を初めとする様々な物性は明らかにならなかったが、1990年 Komuro ら [15][16] が MBE を用いた反応性蒸着で単相エピタキシャル薄膜の作製に成功し、その磁気モーメントは 3.0 T に達すると報告した。多くの単相試料作製の試みがなされたが、磁化の大きさは作製方法に依存している。スパッタによって作製した薄膜では 236~239 emu/g とあまり大きな値は報告されていない [17]。数値計算による結果も  $2.5 \mu_B$  前後という飽和磁化を支持しており [18]、LDA+U 法を用いた場合に  $2.85 \mu_B$  という値が得られている [19]。薄膜の磁気モーメントが安定しないのは、窒化鉄の場合基板からの格子歪みによって容易に磁気モーメントが変化しうることも一因と考えられる [20]。粉体試料としてはまず永富らが針状粒子を用いて単相試料の作成に成功 [21] し、その後服部ら [22] や武田ら [23] が球形粒子を用いて単相に近い試料を生成した。しかし前述の粉体試料では飽和磁化は 162 emu/g [21]、200 emu/g [22] の範囲であった。しかし吉川らは 100 nm 超の比較的大きな粒子に低温にて長時間の窒化を施し、鉄原子比率で 19 % の常磁性成分を含みながら、225 emu/g という値を計測している [24]。微粒子試料では再現性の問題も少ないことから、サイズ効果を見捨てるような大きさの試料を用いることで粉体の  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> の磁気モーメントは一応の決着がついたと言える。

また同じ bct である  $\alpha'$ -Fe<sub>8</sub>N と比較して窒素の規則化が見られるこの相では、結晶構造に依存する大きな一軸磁気異方性を持つ。Sugita ら [16] により飽和磁化 3.0 T と同時にエピタキシャル薄膜の磁気異方性定数が測定され、500 Å の膜厚で  $K_1 = 4.8 \times 10^5$  erg/cm<sup>3</sup> を得た。また H.Takahashi らが測定した単結晶薄膜ではそれぞれ (110) 面内で  $7.8 \times 10^6$  erg/cm<sup>3</sup> [25] 及び (001) 面直に  $K_u = 1.6 \times 10^7$  erg/cm<sup>3</sup> [26] という大きな値が得られている。この値は FePt に匹敵するものであり、磁気モーメントの大きさも相まって永久磁石として Nd<sub>14</sub>Fe<sub>2</sub>B を超える可能性を持つ。しかしながら測定方法による大きな差は、磁化の測定と共に不確定さの存在を示唆する。粉体試料を磁場勾配によって配向した試料は、c 軸のみが揃っているという点でエピタキシャル薄膜試料とは異なる。我々のグループでは過去に粉体配向試料を用いて一軸磁気異方性定数を  $K_{u1} = 4.4 \times 10^6$  erg/cm<sup>3</sup> と測定している [27]。このように磁気異方性定数はその桁数も定まっていない状況である。

このように興味深い物性を示す  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> は再現性の良い試料が得られなかったが、ようやく 10~20 nm 程度と非常に限られた空間で生成される微粒子として応用が始まっており [11]、更に特性を上げた試料が待たれる。

- $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N

鉄窒化物の中で比較的安定な相として  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N がある。これは本来は常磁性である  $\gamma$ -Fe の体心位置に窒素原子が侵入し格子伸展したペロプスカイト型構造を取り、 $M_S = 193$  emu/g の強磁性となる [28]。この化合物の耐食性などの利点から微粒子磁気記録媒体への応用を含めた研究がなされてきた [28]。ペロプスカイト型構造であり三軸とも等方的であるため鉄原子のサイトは面心位置と角位置の二種類に思えるが、実際には磁化容易軸を持ち面心位置の Fe 原子は容易軸と直交するか否かで更に分けられ [29]、結果として  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N は三つの Fe サイトを持つ。また中性子線回折により磁気的な構造も決定されている [30]。

この相で最も特徴的なものがスピン分極率の予測であり、理論計算によって完全にスピン分極したハーフメタルであることが予測されている [31]。これを元にエピタキシャル薄膜 [32][33] を用いた MTJ 素子が作製されており、-18.5 % の負の MR が観測されている [34]。このことからスピン



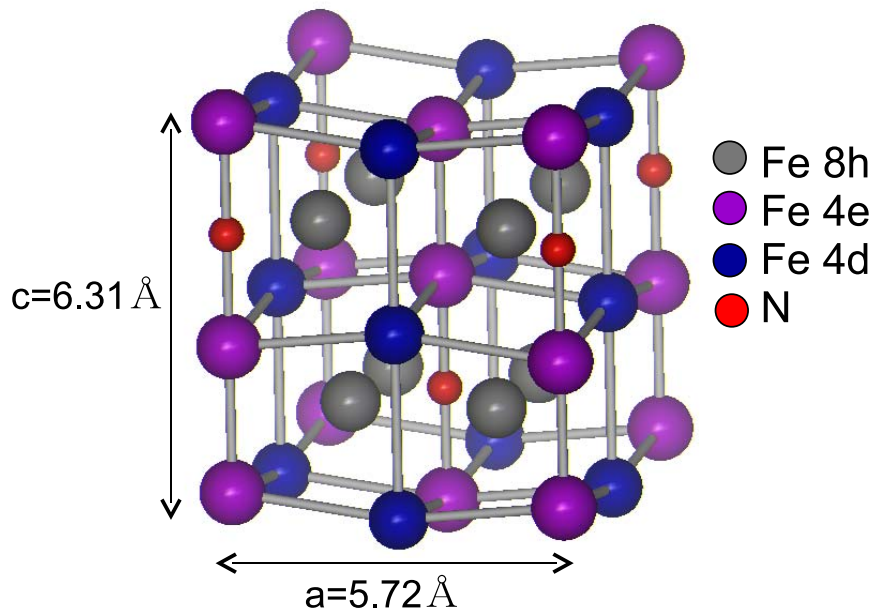


図 2.2:  $\alpha''$ - $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  の単位格子図

分極率は負と考えられる。また自己配列する量子ドット [35] といった報告もなされており、応用上も興味深い。また  $c$  軸方向のみ配向した多結晶薄膜に対し Andreev 反射を用いてスピン分極率を測定し、7.8 K で  $P=0.59$  という値を得た報告も存在する [36]。本来ハーフメタルであれば更に大きな MR が期待されるが、この報告ではさほどでもない。これは窒化鉄薄膜が基板からの格子歪みの影響を大きく受けるためであり、例えば磁気モーメントが変化すると行った報告が存在する [20]。理論計算で仮定したような、よりバルクに近い試料を作製することができれば、更なる応用が期待できる。

- $\epsilon$ - $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$

窒化鉄の中で最も安定な相が  $\epsilon$ - $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$  である。これは六方最密充填構造を取り [37][38][39][40]、窒素濃度は  $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{N}$  で 33 at.%、 $\epsilon$ - $\text{Fe}_3\text{N}$  で 25 at.% となり、組成比は連続的に変化する。また  $c$  軸方向に容易軸を持つ結晶磁気異方性を示すことが中性子回折によって示されている [41]。また比較的大きな磁気モーメント  $1.5 \mu_B/\text{Fe atom}$  を持ち、 $\epsilon$ - $\text{Fe}_3\text{N}$  の組成では  $123 \text{ emu/g}$  となり、 $T_C=575 \text{ K}$  と室温で強磁性である [40]。しかしこの相は窒素濃度が一定でなく、窒素濃度の増加と共に格子は伸展する。格子定数は Vegard's 則に従い比例的に変化し [42]、また磁気モーメントと  $T_C$  が低下するという特徴がある [43]。また単相のものでも試料中の窒素濃度勾配が生じやすく、また  $100^\circ\text{C}$  でのアニールで窒素の再拡散が起こるなどの問題もある [44]。しかし窒素拡散を研究する上では最も扱いやすい相である。

### 2.1.2 強磁性体のサイズ効果-ナノ粒子-

バルクの強磁性体が天然で得られる場合、多くは磁鉄鉱つまり  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  である。これはときおり単結晶として産出され、わずかだが残留磁化を持つ。実際に応用に供されるのは  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  を含めた各種フェライ

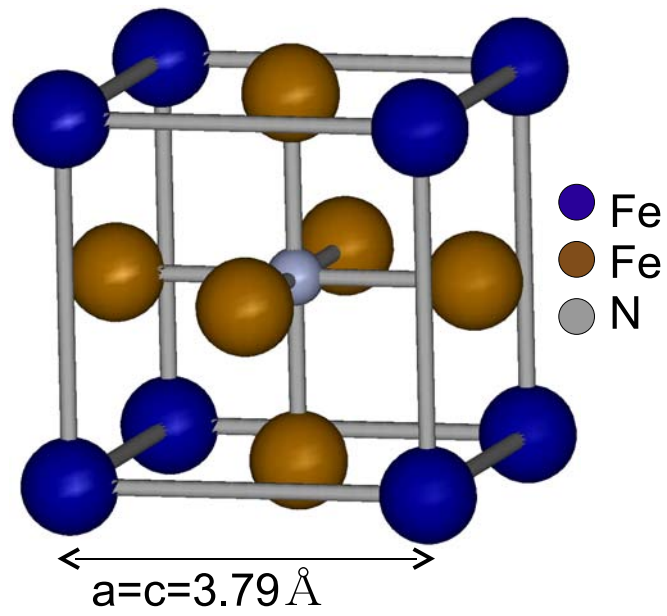


図 2.3:  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N の単位格子図

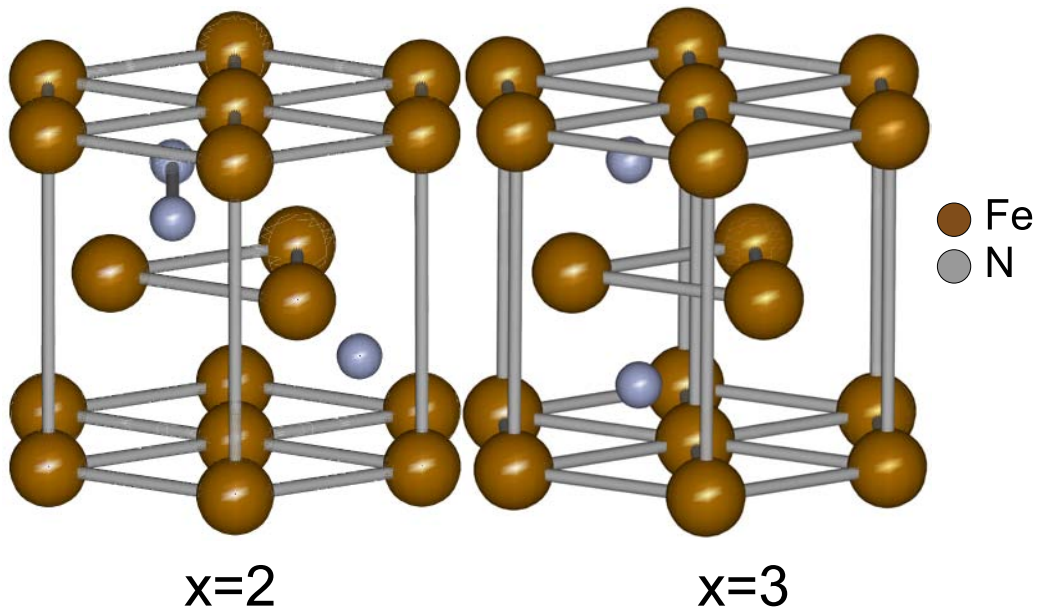


図 2.4:  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N の格子図

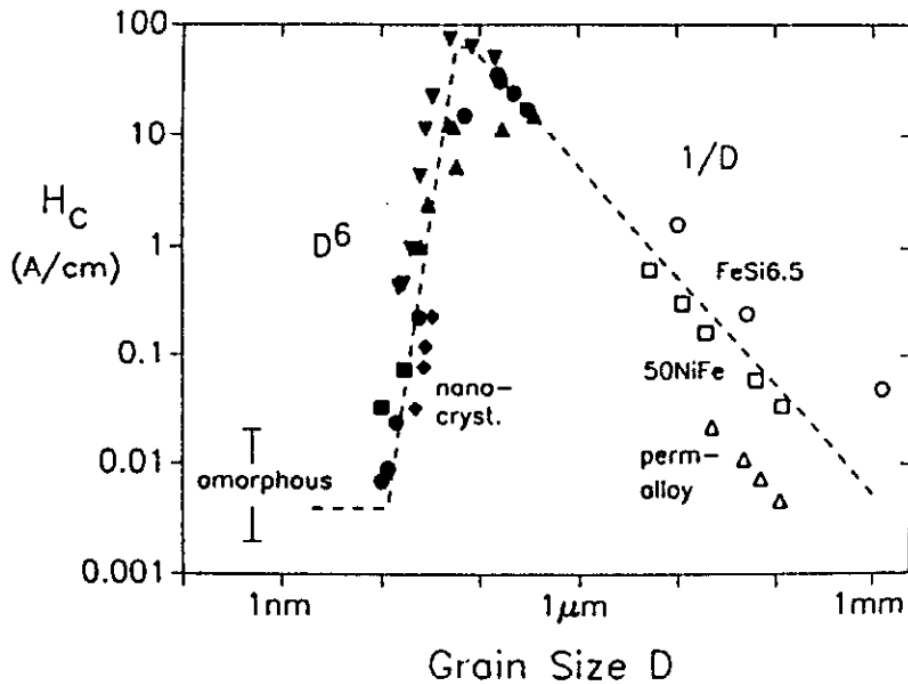


図 2.5: 強磁性粒子の粒径と保磁力の依存性 [45]

トや遷移金属化合物だが、前者は焼結体であり後者も単結晶ではなく、粒界の存在が磁氣的性質を決定している。このように顕微的に観察するとバルク材料でもナノ構造が影響を及ぼしている。

一方、薄膜や有機物中に分散させた微粒子といった意図的にナノ構造を作製した材料は磁気記録に用いられており、現在の大容量記録媒体の技術を下支えしている。微粒子に着目して話を進めると、記録波長の縮小と共に用いられる磁性粒子の粒径も縮小しており、現在応用に供されているものは 50 nm 以下の針状粒子である。これは形状磁気異方性により記録を保っている。しかしこの粒子は粒径に比して体積が小さく、超常磁性限界に達しつつある。そこで結晶磁気異方性を利用した球形粒子の応用が提案されている。

実際にミクロスコピックな現象とマクロスコピックな現象にどのような相関があるのかを考えてみる。バルクでの磁化反転機構は主として磁壁移動によるものであるが、微粒子が磁壁サイズに近づくとつれて磁壁エネルギーに比べ単磁区の場合の静磁エネルギーの方がエネルギー的に有利になり、粒子の単磁区化及び磁気異方性による磁化反転機構へと移行し、保磁力は増大する [46]。粒子を集団として捉えた場合、この保磁力の増加は粒径を  $D$  として  $1/D$  則に従う [45]。しかし粒子径が凡そ  $10^{-7}$  m を境に今度は  $D^6$  則に従う急激な保磁力の減少が起こる。最終的には粒子径が  $10^{-8}$  m を下回ると超常磁性へと移行してしまう [47]。粒子径の不均一さは磁気記録に於いては致命的となりうるため、磁性粒子には均一な形状及び粒径であることが求められている。

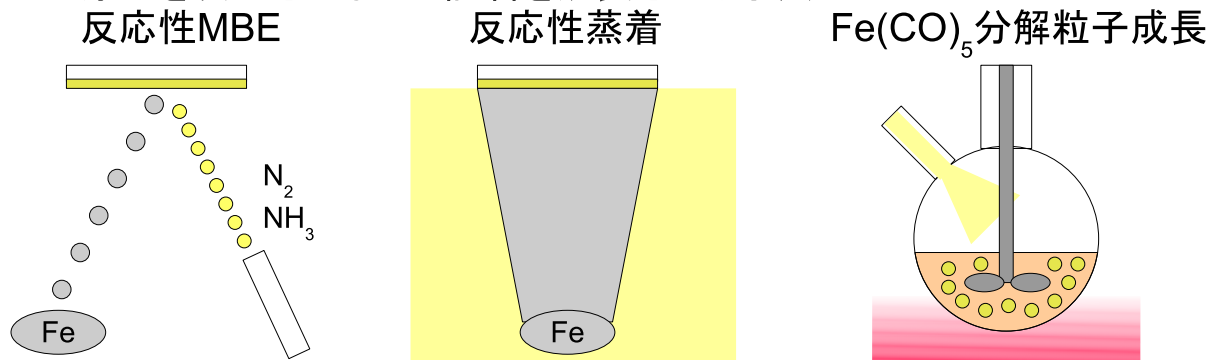
### 2.1.3 窒化鉄の試料作製法

窒化鉄のような侵入型化合物の場合、バルク試料は非常に得難いことは既に述べた。バルクが得られるようなものでも、多くは窒素濃度の高い安定相であり、なおかつ数  $\mu\text{m}$  厚の箔体である [41]。このような試料では窒素濃度勾配の可能性も排除できない。そこで Fe 層を成長させながら窒素と反応させる手

法と、既に生成している Fe に窒素を導入する手法の二つがとられる。これらを Fig.2.6 に示す。最も平坦かつ良質な単結晶薄膜を作製可能なものが反応性 MBE である [?][15]。反応源には  $N_2$  や  $NH_3$  が用いられる。真空度と装置構造を簡便にする代わりに結晶性等の試料の質が落ちるものが反応性蒸着である [9]。またこの図には載せていないが反応性スパッタリングも薄膜の作製に用いられる。微粒子としては  $Fe(CO)_5$  を熱分解し Fe 粒子を成長させながら窒化する手法も存在する。

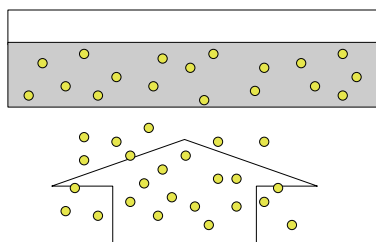
一方 N 原子を Fe に強制的に導入する手法として、イオンインプラネーションがとられることがある。こちらはイオンのエネルギー等を工夫することによって様々な試料が得られる。そして最も古典的かつ簡便なものが  $NH_3$  窒化である。こちらは他の手法とは違い、窒素の拡散をもって論じることができる。そこで本研究ではこの  $NH_3$  窒化を採用し、拡散方程式を用いて定量的な窒素の拡散を調べた。

・N原子を反応させながら試料を成長させる手法

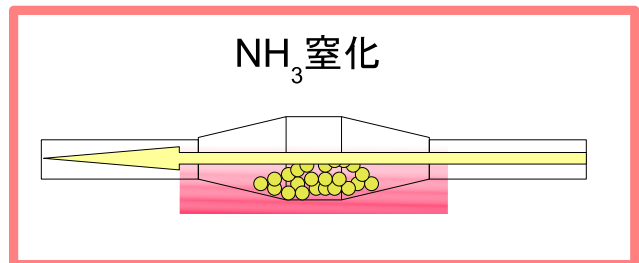


・N原子を表面から侵入させる手法

イオンインプラネーション



$NH_3$  窒化



$NH_3$  窒化に着目

図 2.6: 窒化鉄の作製手法

ここで  $NH_3$  窒化法のように拡散による窒化の進行について考えてみる。一般的な二元系の拡散の図を Fig.2.7 に示し、拡散に関する考察を行う。まず  $t=0$  では二つの相は分離している。熱を与えると二つの相は相互に拡散し混ざり合うが、濃度プロファイルは有限時間では平衡に達しない。Fe に対し  $NH_3$  を行う場合、この点が問題となる。つまり有限時間で均質な窒素濃度を持つ試料を作製することは非常に困難なのである。もし  $10^{-4}$  m オーダー以上の厚みを持つバルク箔体に窒化を施しても試料の表面は窒化鉄が生成するが、中心部には  $\alpha$ -Fe が残留してしまう。つまりこの大きさの試料は事実上無限系と見なすこととなる。

これに対し窒素濃度勾配を平滑化させ更に試料奥まで窒素拡散を促す手法が Backward growth である [48]。この進行の模式図を Fig.2.8 に示す。これにはまず一次窒化を施す必要がある。これを Inward

growth とし、濃度プロファイルは Original profile として示されている。中心には  $\alpha$ -Fe が存在し、その外側に  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N が、そして表面には窒素濃度の高い  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N が生成し、 $\epsilon$  相は窒素濃度勾配を持つ (図最上段)。この試料を NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> 混合気流中でアニールすることにより 1a、1b、2 のような窒素の再分配が行われる。これにはケミカルポテンシャル [49] が関係している。1a は非常に単純であり、 $\epsilon$  相の内部のみで窒素の再分配が行われ、窒素濃度が平滑化する。1b は  $\epsilon$  相と  $\gamma'$  相の界面で窒素の再分配が起こり、 $\epsilon$  相の窒素原子が表面側に脱離し  $\gamma'$  相の比率が増大する。1a と 1b は同時に起こり、窒素濃度は平滑化される。2 は Backward growth の名の通り、 $\epsilon$  相の界面から  $\gamma'$  相を通してより深くまで窒素が拡散し、新たな  $\gamma'$  相を形成する。これにより最終的には  $\gamma'/\alpha$  の二元系の試料が得られる。

このように窒素濃度を多様に制御することは有限系の試料においても有効な手段となる。本研究では球形粒子を用い、Backward growth の原理を応用して種々の窒化鉄を生成した。

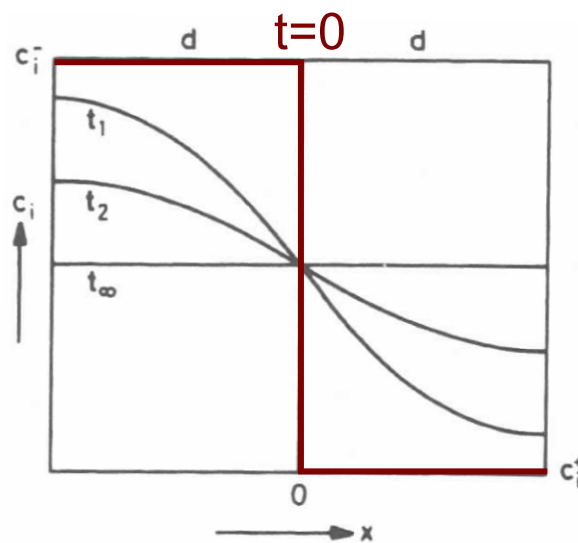


図 2.7: 一般的な二元系の拡散 [50]

#### 2.1.4 湿式法を用いた Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ナノ粒子の作製法

先に示したとおり微粒子の物性は粒径や形状に強く依存する。球形であれば形状磁気異方性を無視することも可能であり、また粒径に比して粒子体積を大きくすることができる。そこで窒化鉄粒子も同様に均一な粒径と、球形状であることが求められる。これは窒化鉄の出発物質も同様である。そこで本研究では出発物質として粒径が単分散かつ球形のスピネル型酸化鉄 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> を選択した。これは酸化物であるため安定であり、種々のフェライトとして様々な元素を固溶させることができる。酸化鉄微粒子を作製する場合にはトップダウン型の粉砕法とビルドアップ型の成長法が挙げられるが、粉砕法では粉砕法ではミクロンオーダー以上の粒子を生成することに長けており、また粒子形状を球形にすることは非常に困難である。そこで本研究ではまず液相成長法の一つである共沈法を採用した。

##### 1 共沈法/co-precipitation[51]

物性測定には形状異方性の効果を排除することが望ましく、球形もしくは多面体の粒子を作製することのできる手法として共沈法がある。この方法の利点としてまず形状も多面体、球体、針状、

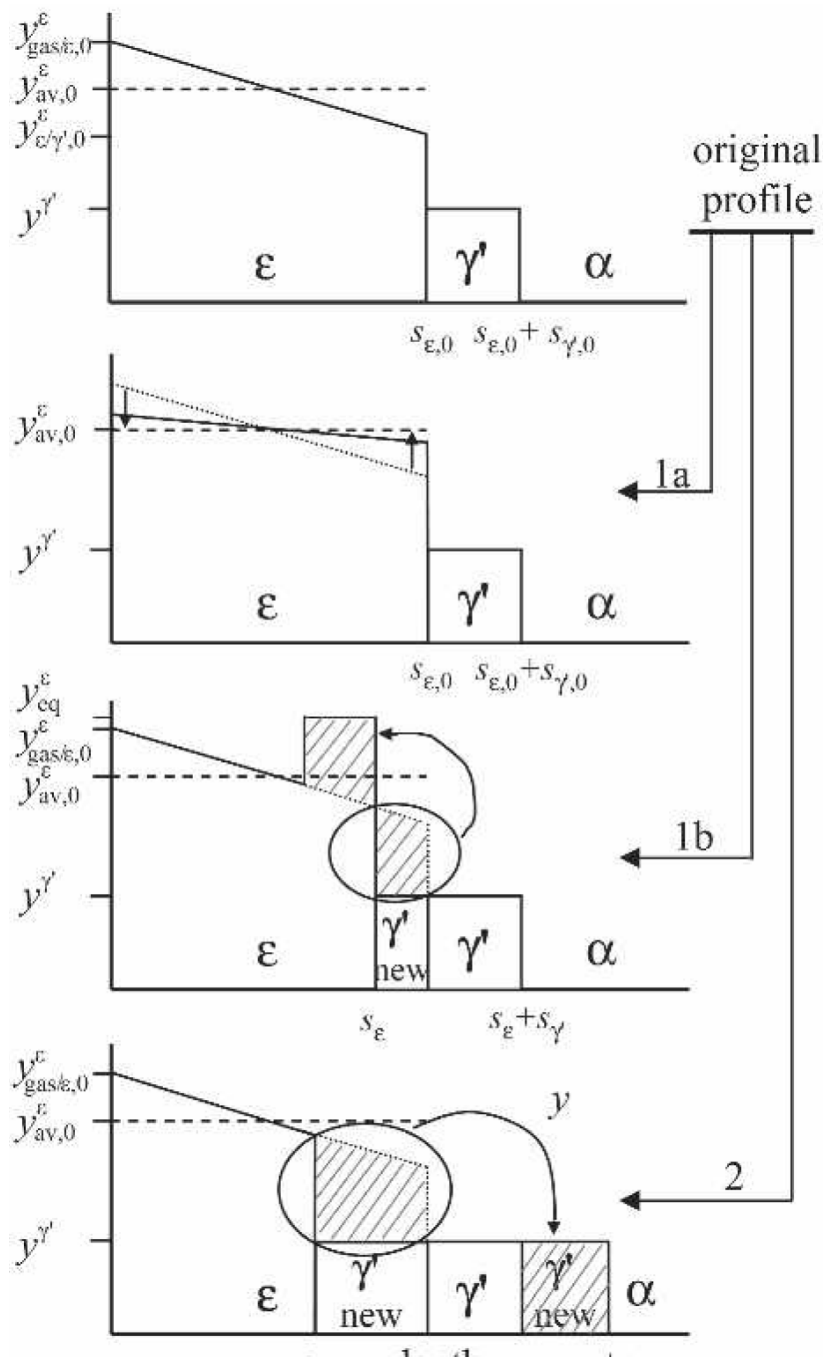
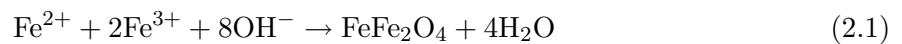


図 2.8: Backward Growth の模式図 [48]

板状と様々なものを均一に作製することができる。そして粒径が単分散であることに加え、pHの制御が主たる化学合成法のためビーカー等の非常に簡便な装置で行うことができるというものがある。具体的なプロセスとしては以下のようなものである。金属イオンを含む水溶液のpHを制御すると、特定のpH領域でその金属イオンを含む沈殿物を得ることが出来る。ここで水溶液が二種類の金属イオンを含む場合、通常はそれぞれの金属イオンが単独で水酸化物等の沈殿を作る。しかし一方の金属イオンが沈殿するpH領域に入った際、もう一方の金属イオンの溶解度積が沈殿の条件を満たしていなくても両方の金属イオンを含む沈殿を形成する現象がある。この現象を共沈(co-precipitation)と呼び、この反応を用いた液相成長法を共沈法と呼ぶ。共沈現象が起こるの原因には吸着、吸蔵、固溶体生成などが挙げられ、そのうち吸着は最も一般的な原因である。

共沈法の利点を挙げると先に挙げた簡便さと均一性に加え、次のようなものがある。まず沈殿物の組成を原料によって任意に変えられるので、所定の組成の生成物が得られる。また物理的、機械的混合に比べて組成のばらつきが少なく、均一性の高い生成物が得やすい。そして熱を加える過程が無いため、高温に弱い物質でも作成が可能なのも魅力である。共沈法によりFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>を得るプロセスは大まかにはEq.2.1によって記述される[46]。



共沈法のプロセスを詳しく述べると次のようなものになる。まず2種の金属イオンが共存する水溶液から沈殿をさせるには金属をイオンの状態から難溶性の塩にする必要がある。例えば水酸化物であればアルカリ金属元素以外の塩であれば殆どの金属元素のものが水溶液に溶解しない。本研究で目的とする鉄酸化物の場合も初期に生成する粒子は水酸化物である。これらの水酸化物の溶解度はpHと直接結びついている。例えば2価の金属水酸化物Mについて考えると、その解離平衡はM(OH)<sub>2</sub> ⇌ M<sup>2+</sup> + 2OH<sup>-</sup>で、この溶解度積をSとすると

$$[\text{M}^{2+}][\text{OH}^{-}]^2 = S(\text{一定}) \quad (2.2)$$

と書くことが出来る。このことから[OH<sup>-</sup>]濃度を変化させると液中の[M<sup>2+</sup>]濃度が変化することが分かる。[OH<sup>-</sup>]濃度とpHの関係は自明で

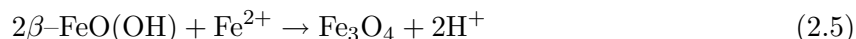
$$\log[\text{OH}^{-}] = -14 + \text{pH} \quad (2.3)$$

であるため、Eq.2.2及びEq.2.3を用いると以下の式が得られる。

$$\log[\text{M}^{2+}] = (28 + \log S) - 2\text{pH} \quad (2.4)$$

金属イオンが実際に沈殿するpH領域には非常に幅があり、例えばFe<sup>2+</sup>では8~9、Fe<sup>3+</sup>では2~3と同一の元素でも価数が違えば適合するpHは大きく異なる。pHを緩やかに変化させる場合、2種類の金属イオンにおいて沈殿するpHがかなり異なる場合には、pH変化の経過において両者の中間のpH領域に入った場合にはどちらか一方の沈殿しか得られない。Fe<sup>2+</sup>とFe<sup>3+</sup>を用いてFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>を作製する場合でも例外ではなく、pHを酸性から塩基性へと変化させる過程で、まずFe<sup>3+</sup>イオンのみが水酸化物へと変化し、黄褐色のβ-FeO(OH)が生成する[52]。pHが更に上昇し5を超えると、





という反応が起こり、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  が生成する。このように共沈現象は細かく見るとそれぞれのイオンが別々に沈殿していることになる。pH の緩やかな変化が生成物の不均一さを招くような場合、金属イオン溶液と pH 調整剤を急激かつ均一に混ぜ合わせる方法も採られる。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  を生成する場合、共沈法は 40nm 以下という超微粒子を作製するのに適しており、大きな粒径のものを得たという報告は無い。

## 2 均一沈殿法/homogeneous precipitation

共沈法は他の方法に比べ容易に粒径分布を制御できるが、それでも制御すべきパラメータの多さから再現性等が不十分である場合が考えられる。具体的なパラメータとしては金属イオン溶液の濃度及びイオン比、NaOH など沈殿剤の濃度、溶液の攪拌速度、温度、沈殿剤もしくは金属イオン溶液の滴下速度が挙げられる。このうち滴下作業は人間が行う場合が多く、作業者の熟練度によって再現性が大きく変化することとなる。また滴下を機械的に制御したとしても、溶液内では一時的に濃度の不均一がでてしまい、完全な均一性は保つことができない。この点を解消する為に用いられるのが均一沈殿法 (homogeneous precipitation) である [51]。これは水溶液中で沈殿剤となる物質を徐々に生成することにより、目的とする元素を定量的に沈殿させること、緻密な沈殿を作ることが可能となる。具体的には以下のように分類される。

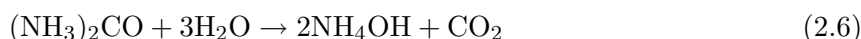
- pH の上昇、下降による沈殿生成  
pH を制御することにより沈殿を得られるような場合に用いる。
- 反応液中で生成する沈殿剤による沈殿生成  
沈殿剤となりうるアニオンを含むエステルや含イオン化合物は加水分解し、それぞれの遊離酸や硫化物イオンを生成する。
- 酸化還元反応による沈殿生成  
目的金属イオンの参加数を変化させることを目的とし、加熱すると加水分解により徐々に還元剤や酸化剤を生成する様な物質を添加する。例として還元剤のグリコールを生成するモノ酢酸エステルと酸化剤として臭素酸が挙げられる。
- 酵素反応による沈殿生成  
pH 制御の一種だが、酵素を加えることにより室温付近で加水分解による沈殿剤生成を行う方法である。尿素を加水分解するウレアーゼ、*p*-ニトロフェニルリン酸を加水分解するホスファターゼ等が用いられる。
- 錯体の分解による沈殿生成  
可溶性錯体は加熱などにより徐々に分解し、金属イオンを生成する。
- 有機溶媒除去による沈殿生成  
目的沈殿物を溶解する有機溶媒を加熱により除去する。この場合有機溶媒には水と混合可能であること、水より蒸発しやすいことが求められる。

本研究では  $\text{Fe}^{2+}$  及び  $\text{Fe}^{3+}$  イオンを含む酸性水溶液の pH を上昇させる沈殿剤を加えた。そのような試薬として尿素やヘキサメチレンテトラミン (HMT) が挙げられるが、今回は尿素を選択した。



これは金属イオン溶液に予め、熱分解により沈殿剤を生成するような物質を加えておき、溶液を加熱することにより溶液全体で均一に沈殿剤を生成させ pH を制御する方法である。溶液を加熱する際に熱勾配が存在しないようにすれば沈殿剤は溶液全体で均一かつ徐々に生成し、最終的に共沈反応が起こり  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子が生成する。

尿素の加水分解の過程は以下の式で表される。



この反応により塩基性の  $\text{NH}_4\text{OH}$  及び酸性の  $\text{CO}_2$  が生成する。共沈法では pH 3 での  $\beta\text{-FeOOH}$  の粒子核の生成から pH 5 で  $\text{Fe}^{2+}$  が取り付き  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  として沈殿するまでさほど時間は掛からず、粒子径もさほど大きくなる。しかし均一沈殿法では黄褐色の  $\beta\text{-FeOOH}$  の生成時間が長く粒子核としての成長が時間に比例して起こるため、大きな粒子が得られる。例えば松田らは磁場中での  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  合成を試み、15 時間の反応で粒径分布は 50~500 nm と広いものの平均粒径 280 nm の試料を得た [53]。また Wanquan Jiang らは尿素分解反応の途中で均一な攪拌の元に高濃度の  $\text{NaOH}$  を加え、その後に界面活性剤のデキストランで表面修飾することで二つの粒径の異なる単分散の試料を作製することに成功し、一つは平均粒径 25.3 nm, 標準偏差 5.9 nm、もう一つは平均粒径 56.2 nm, 標準偏差 11.2 nm [54] であった。このように均一沈殿法は粒径の増大及び粒径の単分散化をより実現できる可能性を持つ技術である。

### 2.1.5 Mössbauer 効果

本研究ではナノ構造及び組成比率、拡散を評価する強力な手段として Mössbauer 分光を用いた。ここで簡単に原理を述べる [55]。Mössbauer 分光は原子核スピンにおける  $\gamma$  線の無反跳共鳴吸収現象を利用したもので、核スピンの感じる超微細構造を鋭敏に検出することが可能である。まず原子核位置の電子密度によって核スピンの基底状態と励起状態のエネルギー準位幅が変化する異性体シフト (Isomeric Shift)、電子スピンの磁気モーメントに秩序が存在する場合に核スピンの準位がゼーマン分裂する内部磁場 (Hyperfine Field)、そして結晶の対称性が崩れた際に生じる電場勾配による四極子電場 (Quadrupole Splitting) の三つである。これらがそれぞれの鉄化合物及び結晶学的に非対称な原子サイトで異なるため、磁気的な状態や電子密度の変化、結晶構造の転移といったものを原子サイト比率で検出することが可能で、相比率をも決定できる。

#### 1 反跳現象について

原子核のエネルギー状態を表す上で核スピン  $I$  は重要なパラメータである [55]。原子核が自転しているとすれば正電荷の回転に伴う核電磁石となり、核スピンの生まれる。核磁石を外部磁場中に置くことで、量子力学的な制約の下に  $2I + 1$  個のエネルギー準位が生まれる。ここにエネルギー準位間隔に相当する電磁波を照射することで、原子核は共鳴吸収を起こし核スピンはより高い準位に移る。角磁気共鳴 (NMR) では、印加磁場もしくは照射電磁波の一方を固定し、もう一方を変化させることで準位間のエネルギーを知ることが出来る。

ここで光源に励起状態にある原子核を用いる。この光源から放射される電磁波は原子核内部でのエネルギー遷移に伴うものであるため  $\gamma$  線と呼ばれる。 $\gamma$  線は波長が 10 pm よりも短く通常の電子遷移によって放出される光に比べて極めてエネルギーが大きい。 $\gamma$  線の吸収体として基底状態にある同種の原子核を用いれば、当然共鳴吸収が見られることが予想されるであろう。しかし多く

の場合では共鳴吸収は観測されない。これは  $\gamma$  線を放射する際に原子核の反跳現象が起き、エネルギーが減少するためである。これは  $\gamma$  線を電磁波としてではなく光子として捉えると説明できる。まず光子の静止質量  $m$  とエネルギー  $E_r$  の関係はアインシュタインによる有名な式 2.7 で与えられる。

$$h\nu = \frac{hc}{\lambda} = E_r = mc^2 \quad (2.7)$$

$c$  は光速、 $\lambda$  は波長である。光子は質量を持つために原子核がそれを放出する際には反対方向に反動で運動を行う。原子核の速度を  $v$ 、質量を  $M$  とすると、運動量保存の法則から次式 2.8 が得られる。

$$p = Mv = mc = \frac{E_r}{c} = \frac{h\nu}{c} \quad (2.8)$$

この運動エネルギーは次式 2.9 から得られる。

$$E_R = \frac{Mv^2}{2} = \frac{(Mv)^2}{2M} = \frac{1}{2M} \left( \frac{E_r}{c} \right)^2 \quad (2.9)$$

このエネルギー  $E_R$  は反跳エネルギーと呼ばれる。線源から放射される  $\gamma$  線は本来のエネルギーより  $E_R$  だけ不足している。また吸収体の原子核でも同様の反跳現象が起こり、 $E_R$  だけ余分のエネルギーを吸収する必要がある。結果として  $2E_R$  のエネルギーが不足することとなり、共鳴吸収は起こらない。しかし通常の電子遷移に伴う共鳴吸収でも同様の反跳現象が起きていることが考えられる。原子核準位遷移との違いは放出される光子のエネルギーが桁違いに小さいことであり、そのため準位幅の広がりや以下に述べる不確定性定理によって  $2E_R$  のエネルギー不足が補われている。

不確定性定理を簡単に述べると、量子力学的な世界では観測によって観測対象の状態が変化してしまうために位置及び運動量が確定的な値を持たないという定理である。ここで位置の不確定さを  $\Delta q$ 、運動量の不確定さを  $\Delta p$  とすると

$$\Delta q \cdot \Delta p \cong \frac{h}{2\pi} \quad (2.10)$$

という関係がある。不確定性定理はエネルギーと時間でも表すことができる。励起準位の平均寿命  $\tau$  は時刻の不確定さを、準位幅  $\Gamma$  は状態のエネルギーの不確定さを表し、

$$\tau \cdot \Gamma \cong \frac{h}{2\pi} \quad (2.11)$$

という関係も同様に成立する。励起状態の平均寿命は電子でも原子核でも  $10^{-8}$  sec 程度であり、式 2.11 から準位幅  $\Gamma$  は  $10^{-8}$  eV 程度となる。

## 2 Mössbauer 効果とは

特定の原子核に於いては前述の反跳現象は非常に起こりにくく、エネルギー  $2E_R$  を補うことなく  $\gamma$  線共鳴吸収が観測される。この現象を無反跳核  $\gamma$  線共鳴、もしくは発見者の名を用いて Mössbauer 効果と呼ぶ。反跳現象が起こらないのは原子が結晶内に硬く縛られているためであり、その確率を無

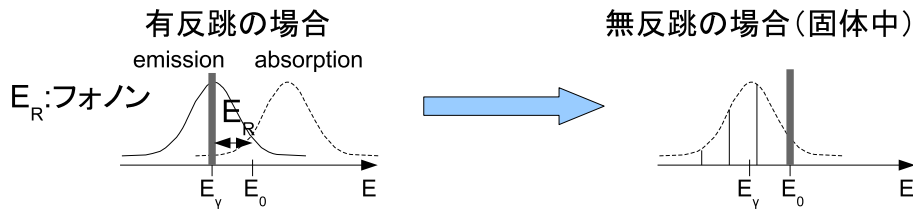


図 2.9: 反跳現象とエネルギー準位

反跳分率と呼ぶ。重い原子核でなおかつ  $\gamma$  線が低エネルギーである場合に無反跳分率が高まりやすい。'無反跳'かつ'核'の共鳴吸収であることは他の測定方法には無い様々なメリットを Mössbauer 効果にもたらしめている。まず遷移エネルギー  $E$  が電子の共鳴放出に比べ桁違いに大きいため、エネルギー分解能に相当する  $\gamma/E$  の値が非常に小さく、本来なら分離できないような僅かなスペクトルの変化も鋭敏に検出することを可能としている。また線源と吸収体それぞれでの原子核の置かれた状態つまり超微細構造の違いによって僅かにエネルギー状態が変化し、その変化の状態は化合物によってユニークである。このように原子核外の状態を良く反映したスペクトルが得られるため、それらを研究する化学、物性物理学にとって強力な手段となる。また Fig.2.10 に示したように共鳴吸収スペクトルの半値幅は  $\Gamma_{exp} \cong 2\Gamma$  となり、先に述べた準位幅の 2 倍となる。これと Eq.2.11 にしめした不確定性定理との関係から励起準位の平均寿命も得られる。幸運なことに  $^{57}\text{Fe}$  原子核がこの無反跳核であるため、Mössbauer 効果は鉄を含む化合物の同定及び超微細構造の解明に用いられ、磁性分野に大きな貢献をしてきた。

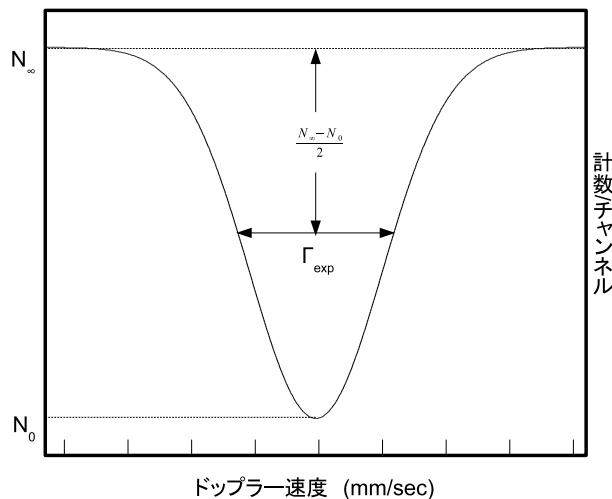


図 2.10: 共鳴吸収スペクトル及び半値幅  $\Gamma$  の関係

### 3 Mössbauer 効果の測定方法及びスペクトルについて

線源と試料の状態が完全に同一であれば共鳴吸収が観測されるのは先に述べた。しかし実際にそのような場合でも例えば線幅の広がり等を観察するためには  $\gamma$  線エネルギーの変調が必要であり、また大抵の場合は線源と試料の状態は異なるためにエネルギー状態も異なり、 $\gamma$  線のエネルギーを適宜増減させなければ共鳴吸収は見られない。そのため線源・試料・検出器を一直線上に並べた上

で線源もしくは試料を直線上で周期運動させ、ドップラー効果によりエネルギー変調を行い時間に対して連続スペクトルを得る。運動速度は光速  $c$  に比べて非常に小さくおよそ 15 mm/sec までの範囲に収まるが、原子核のエネルギー変化もごく微小なため十分な変調であると言える。実際の測定では検出器の計数を時間で区切りドップラー速度と対応させている。検出器の計数を蓄積していく上で、計数を  $N$  とするとほぼ  $\sqrt{N}$  の統計誤差が現れる。結果として信号成分の判別を妨害する統計誤差は  $1/\sqrt{N}$  で減少していく。

#### 4 $^{57}\text{Fe}$ Mössbauer 効果

$^{57}\text{Fe}$  を計測対象とした放射性同位体は、崩壊後に  $^{57}\text{Fe}$  の励起状態  $I=3/2$  へと変化する必要がある。そこで用いられるのが  $^{57}\text{Co}$  である。以下に崩壊過程を簡単に述べる。まず  $^{57}\text{Co}$  核が外部から電子を捕獲し陽子が中性子に変化、原子量は変わらず  $^{57}\text{Fe}$  の励起状態すなわち核スピン  $I=5/2$  へと崩壊する。そこから  $I=3/2$  へと遷移し、最後に  $I=1/2$  の基底状態に遷移する際に 14.4 keV の  $\gamma$  線が共鳴放出される。

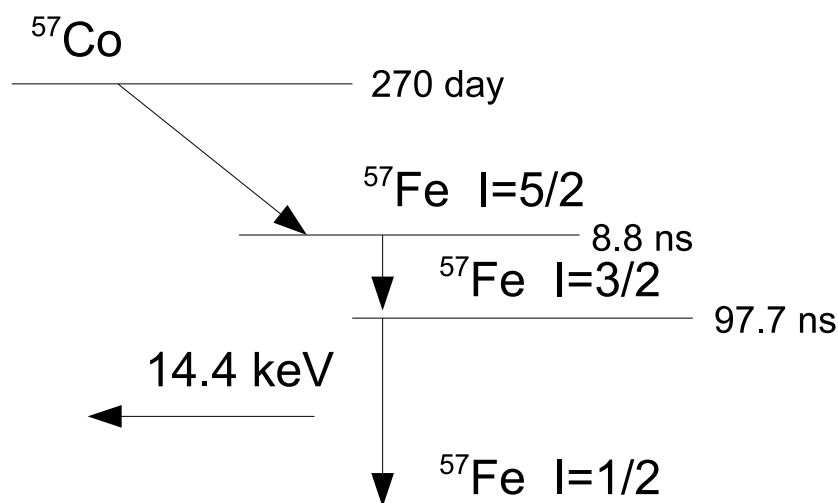


図 2.11:  $^{57}\text{Co}$  の崩壊過程 [56]

以下に Mössbauer 分光によって知ることのできる原子核位置の超微細構造について述べる。

- 異性体 (化学) シフト/Isomeric Shift

原子核は僅かであるが核外電子状態の影響を受ける。原子核位置での負の電子雲密度が高いほど、正電荷を持つ原子核のエネルギー状態は安定化し、エネルギー準位は低くなる。もし核の励起準位も基底準位と全く同様に变化すれば遷移エネルギーは変わらず、Mössbauer スペクトルは全く変化しないはずである。しかし原子核のエネルギー状態が異なる場合には核の大きさも変化する。核内のポテンシャルを表すために、核を導体球中に正電荷が均一にばらまかれたという近似を使うと良い。この場合には核内のポテンシャルは放物線状に変化し、

$$V(r) = \frac{Ze}{R} \left\{ \frac{3}{2} - \frac{1}{2} \left( \frac{r}{R} \right)^2 \right\} \quad (2.12)$$

と表される。これを用いるとエネルギー増加分は

$$\Delta E = -e|\phi(0)|^2 \left\{ \int_0^R V(r) \cdot 4\pi r^2 dr - \int_0^R \frac{Ze}{r} \cdot 4\pi r^2 dr \right\} \quad (2.13)$$

$|\phi(0)|^2$  は核位置での電子密度、 $R$  は核半径、 $Z$  は核の原子番号である。核の基底状態と励起状態の半径を  $R_g$  及び  $R_e$  とすると、遷移エネルギーの増加は  $\Delta E_e - \Delta E_g$  となる。線源と吸収体における原子核位置の電子密度をそれぞれ  $|\phi(0)|_S^2$ 、 $|\phi(0)|_A^2$  とすると、エネルギーシフト量は次のようになる。

$$\delta = \frac{2}{5}\pi Ze^2(R_e^2 - R_g^2) \{|\phi(0)|_A^2 - |\phi(0)|_S^2\} \quad (2.14)$$

基底状態と励起状態の核半径差  $R_e - R_g$  を  $\Delta R$  で表すと、 $R_e + R_g \cong 2R$  として次の形でも表される。

$$\delta = \frac{4}{5}\pi Ze^2 R^2 \frac{\Delta R}{R} \{|\phi(0)|_A^2 - |\phi(0)|_S^2\} \quad (2.15)$$

Mössbauer スペクトル上では実際に式 2.15 に示した量だけ相対エネルギー 0 からシフトが起こる。

- 内部磁場/Hyperfine field

原子核の核スピン  $I$  が  $I \cong 1/2$  の場合には、原子核は核磁気モーメント  $\mu$  を持ち核磁石に相当する。核のエネルギー準位が異なる場合には準位毎に核スピンを持つ。原子核の位置に磁場があれば、エネルギー準位はゼーマン効果により  $2I + 1$  個に分裂し、それぞれ磁気量子数  $M$  で対応づけられる。ここで強磁性体、反強磁性体のように電子のスピンに偏りが見られる場合には外部から磁場を与えることなく核位置に磁場が生じる。これを内部磁場と呼ぶ。<sup>57</sup>Fe 核は基底状態の核スピンの  $1/2$ 、第一励起状態では  $3/2$  であり、磁場の元ではそれぞれ 2 個、4 個に準位が分裂する。基底・励起状態間の遷移は磁気量子数  $M$  の変化が  $-1, 0, +1$  の場合に限られるため、遷移は 6 パターンに限定される。その結果無磁場中では 1 本だった Mössbauer スペクトルが 6 本に分裂する。隣接するピーク同士の間隔は中央の 2 本のみが異なる。<sup>57</sup>Fe 核の基底状態の  $\mu_N$  は NMR によって求められているので、Mössbauer スペクトルから基底状態の分裂間隔すなわち内部磁場が求まり、加えて励起状態での核の磁気モーメントが分かる。実際の Mössbauer スペクトルの解析に於いては  $\alpha$ -Fe を標準試料に用い、内部磁場 330 kOe、異性体シフト  $I_S = 0$  を基準とする。

- 四極子分裂/Quadrupole splitting

核スピン  $I \geq 1$  においては核の正電荷は球対称の分布をせず、回転楕円体の形状をとる。この場合原子核は電気的 four-pole モーメントを持つことになる。球対称からの歪みを考慮して次式 2.16 により四極子モーメント  $Q$  を定義する。

$$eQ = \int (3z^2 - r^2)\sigma d\tau_n \quad (2.16)$$

ただし  $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$  であり、 $z$  軸は核スピン軸である。球対称分布であれば  $x^2 = y^2 = z^2 = r^2/3$  であるから  $Q$  は 0 となる。ここで  $x = y = 0$  のような棒状核を想定し、 $z$  軸上に負の点電荷を置くようなモデルを考える。ここでは内部磁場が無いものとする。詳しい計算は省くが、この場合棒状核は  $z$  軸の核外負電荷方向に向いた場合が最もエネルギーが低くなり、エネルギーを量子力学的な描像で表すと次の式 2.17 となる。

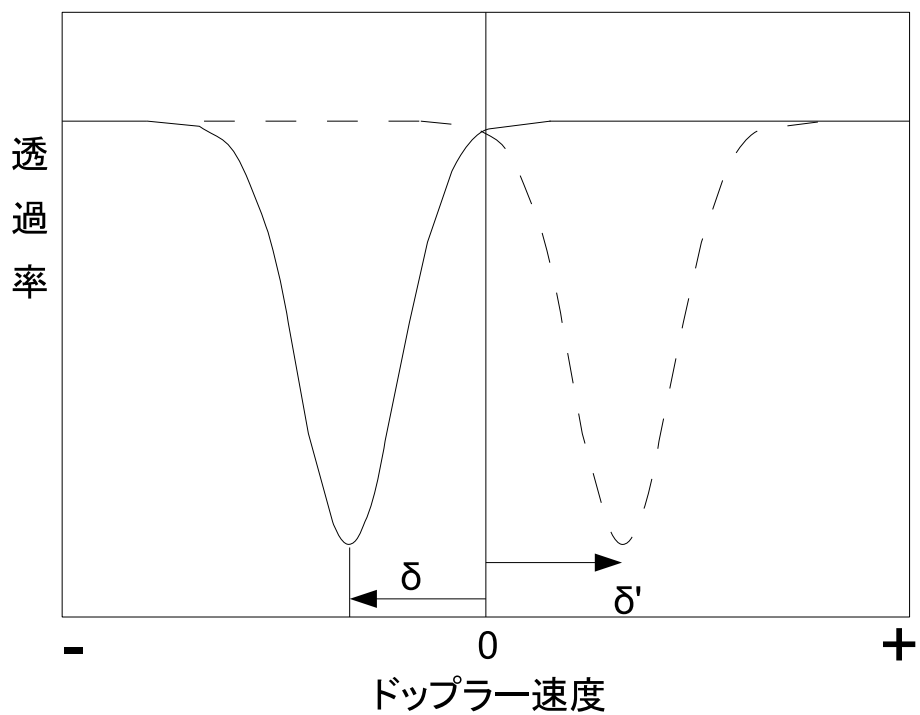
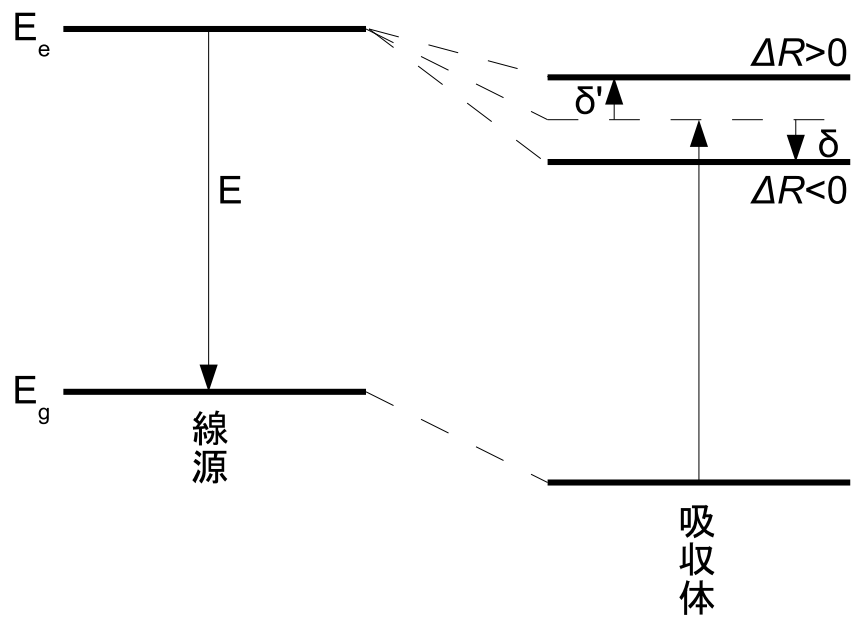


図 2.12: 異性体シフトによるエネルギー準位の変化

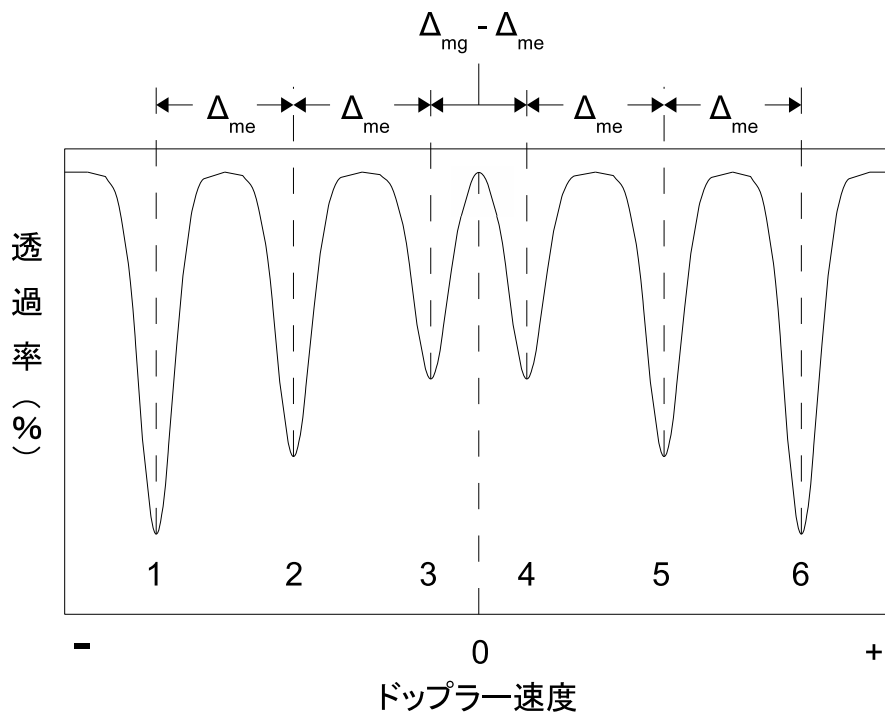
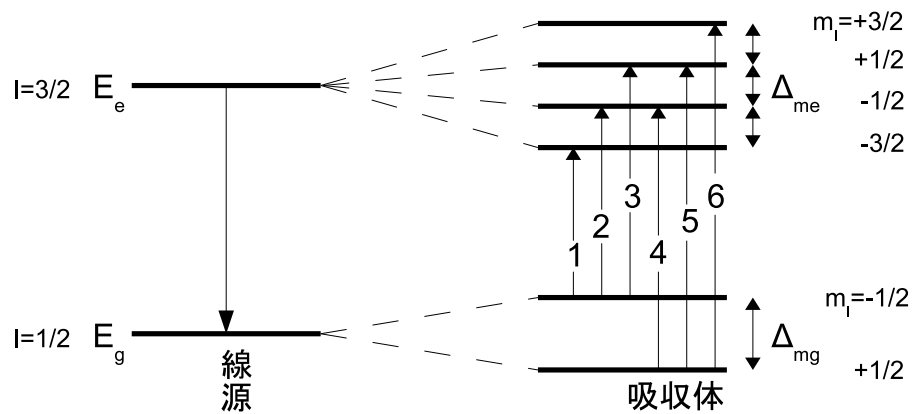


図 2.13: 内部磁場による準位のゼーマン分裂

$$E_Q = \frac{e^2qQ}{4} \cdot \frac{3M^2 - I(I+1)}{I(2I-1)} \quad (2.17)$$

$^{57}\text{Fe}$  の励起状態は  $I = 3/2$  であるため、 $M = \pm 3/2$  及び  $M = \pm 1/2$  を式 2.17 に代入するとエネルギー準位は次の 2 準位になることが分かる。ちなみに基底状態  $I = 1/2 < 1$  は変化しない。

$$E_{\frac{3}{2}, \pm \frac{3}{2}} = \frac{e^2qQ}{4} \quad E_{\frac{3}{2}, \pm \frac{1}{2}} = -\frac{e^2qQ}{4} \quad (2.18)$$

励起準位の分裂により基底状態との間に 2 種類の遷移が起こるため、本来 1 本であった Mössbauer スペクトルは 2 本に分裂する。この場合異性体シフトはそれらの中間の位置となる。これを図 2.14 に示す。

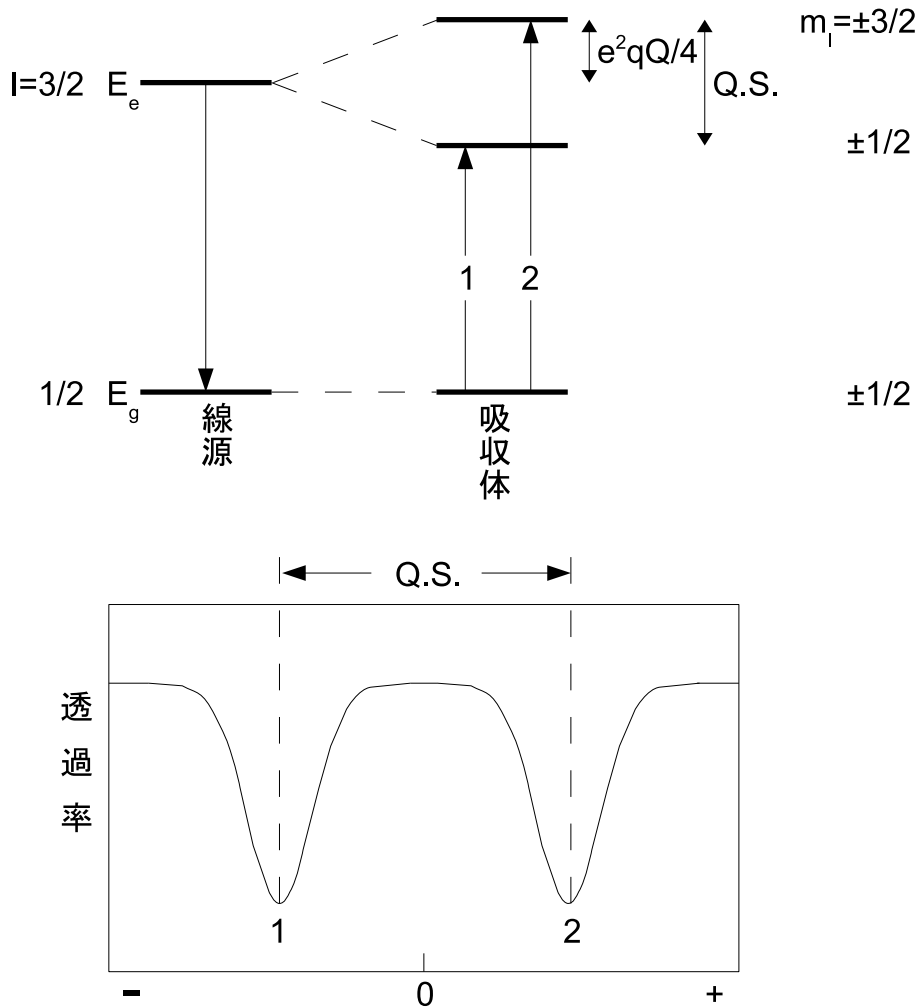


図 2.14: 四極子分裂のみが存在する場合のエネルギー準位

ここでさらに内部磁場が存在する場合は更に複雑化する。最も簡単な場合として、電場勾配の最大軸と磁場の方向が一致している準位図を図 2.15 に示す。このように Mössbauer スペクトルのピークは 6 本のままだが左右非対称となる。



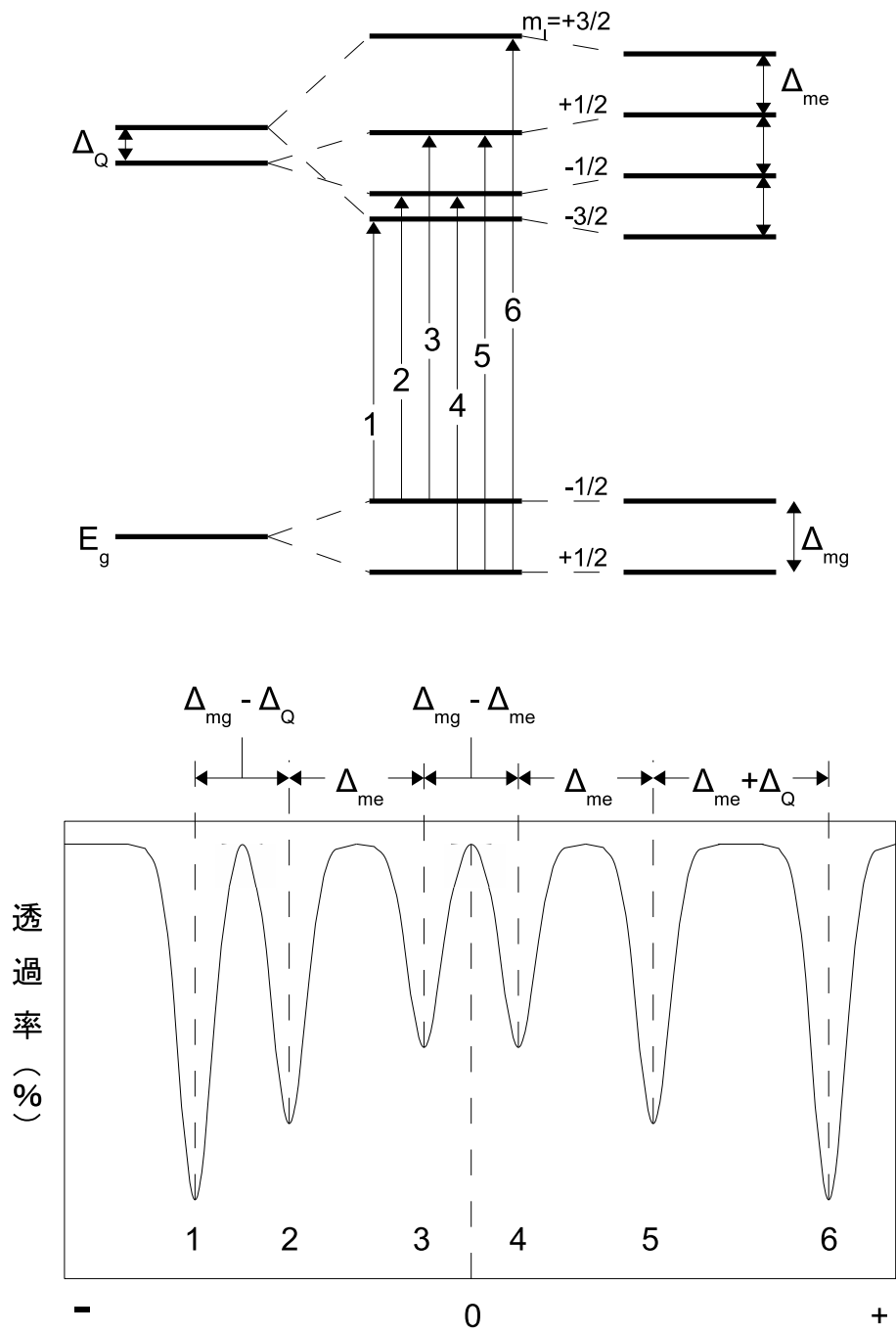


図 2.15: 四極子分裂及び内部磁場が存在する場合のエネルギー準位

## 8 Mössbauer 分光の測定装置

Mössbauer 分光の測定装置を Fig.2.16 に示す。ここでいくつかの工夫が取られ、Mössbauer 分光による微細なエネルギー分解を可能としている。まずドップラー速度によるエネルギー変調は比例的である事が望ましいため、変位が  $x = at^2$  及び  $x = -at^2$  となる二つの放物線関数を組み合わせて線源を振動させている。これを微分するとそれぞれ  $\frac{dx}{dt} = v = 2at$  及び  $\frac{dx}{dt} = v = -2at$  となり、速度は時間に比例した変化を示すようになる。これにより時間分解能をそのままエネルギー分解能へと繋げることができる。一般的な Mössbauer 分光のエネルギー分解能は以下のように表される。

$$\Delta E = 14.4(\text{keV}) \times \left( \frac{v(\text{mm/sec})}{3.00 \times 10^8(\text{m/sec})} \right) \cong 4.0 \times 10^{-8} \text{eV} \quad (2.19)$$

これにより本来なら縮退して見えない準位の分裂も観察することができる。線源は単振動に近い周期運動を取るので一定時間毎に特定の速度つまりエネルギーを取る。我々の用いた装置では同一の周期で一周期を 1024 チャンネルに等時間間隔で分割し、時間分解し積算を行うことでスペクトルを得た。一周期ではある速度を二度通ることになりスペクトルは線対称に現れるので、中心を取って折り返した。標準試料としては  $\alpha$ -Fe 箔を用い、内部磁場 (330 kOe) と異性体シフトの基準として速度の校正を行った。

Mössbauer 分光には二つのセッティングが存在する。一つは透過 (Transmission) である。これは  $^{57}\text{Fe}$  を含む試料に対し  $\gamma$  線を透過させ後方でカウンターによってカウント数の変化を検出するもので、 $\alpha$ -Fe にして  $10 \mu\text{m}$  程度の厚みの試料まで測定可能なので箔体もしくは粉体の測定に適している。特定の線源速度での吸収を測定するため、スペクトルは下側に現れる。逆に多くの薄膜試料において  $\gamma$  線は基板で吸収され、この測定には適さない。酸化鉄もしくは窒化鉄粒子にはこちらの測定法を用いた。

もう一つは内部転換電子法 (Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy, CEMS) である。こちらは  $^{57}\text{Fe}$  原子核が 14.4 keV の  $\gamma$  線を共鳴吸収したのち基底状態に戻る際、高い確率で 7.3 keV のエネルギーを持つ K 殻の電子を叩き出す現象を利用したもので、電子によるパルス線源速度に対してプロットするため、スペクトルは上側に現れる。この手法では試料深くからの電子は減衰してしまい、結果として試料表面から 100 nm 程度の深さまでの状態を調べることができる表面測定となっている。こちらは基板上に作製した薄膜試料の測定に適している。 $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$  薄膜にはこちらの測定法を用いた。

### 2.1.6 研究目的

窒化鉄試料は多くの場合バルクにおいて作製されるが、侵入型化合物であるため完全に均質なものは得られない。この試料作製を議論する上で窒素拡散に関する考察は非常に有用である。特に近年ではナノ構造を持つ微粒子や薄膜に注目が集まっている。これは試料がナノ領域まで縮小することで均質な窒化を行うことができ、また種々の記録媒体への応用の可能性があるためである。特に球形微粒子は一度に多量かつ均質な試料が得られ、物性測定の試料として有用である。しかしこれらの定量的な測定手段はまだ乏しく、また有限系であるためバルクとは異なる試料成長が見込まれる。そこで微粒子に関する窒素拡散を定量的に議論する必要がある。本研究では特にサブミクロン粒子を用いて種々の窒化鉄粒子を作製し、Mössbauer 分光によってその成長過程及び窒素拡散機構を観察した。またそれによって試料

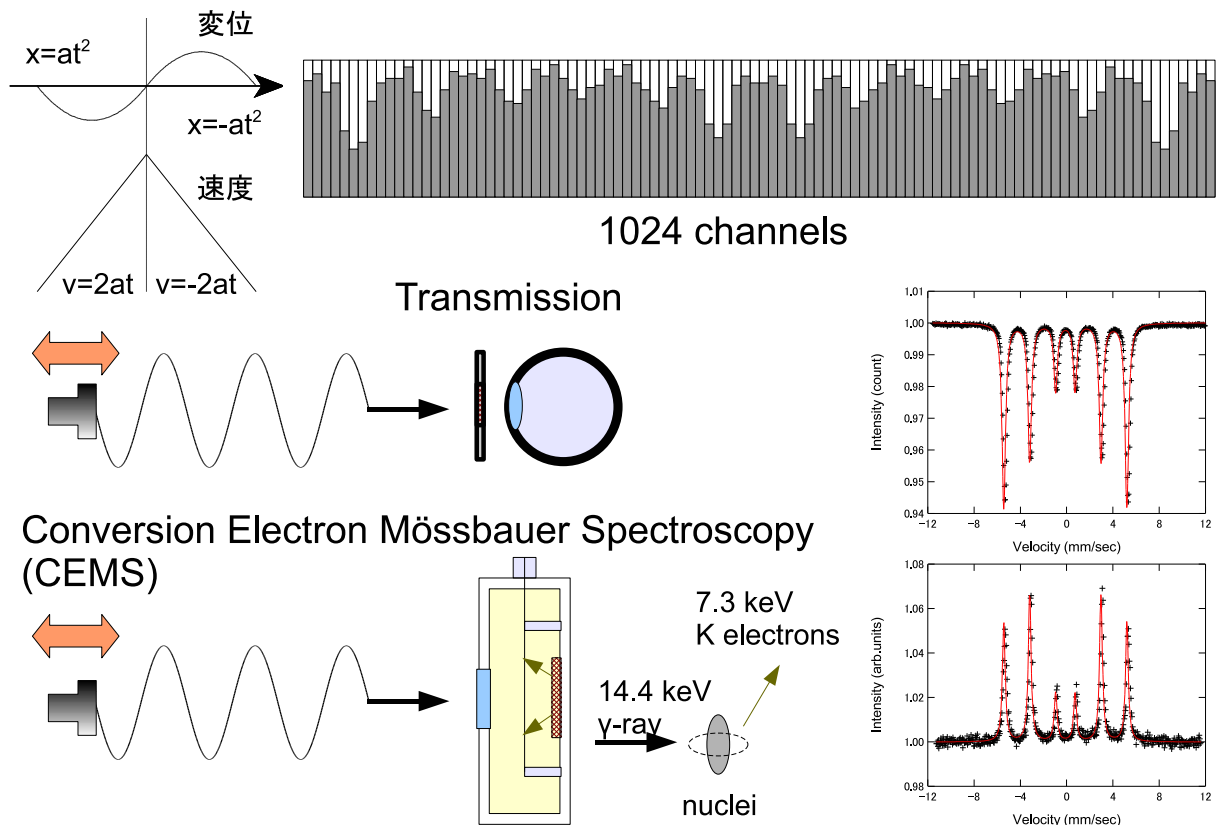


図 2.16: Mössbauer 分光の測定手法

作製法にフィードバックを掛けることによりよりよい試料の作製を目指した。また Mössbauer 分光が微粒子系において定量的な測定が可能である強力な手段であることを示した。

## 2.2 実験方法

本研究では窒化鉄粒子を作製する出発物質としてスピネル型酸化鉄  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  を用いた。サブミクロンサイズの試料を得るため主に既製品の 130 nm 及び 180 nm の微粒子（戸田工業製）を使用した。より均質かつ粒径の制御された出発物質を得るため、特に粒径の小さなものに関しては自ら合成を行った。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子を得る手法としては、序論で述べた共沈法及び均一沈殿法の二種類を用いた。

### 2.2.1 湿式法を用いた $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 粒子の作製

#### a 共沈法

共沈法による試料作成法として次のような手順を採った。使用した試薬は以下の通りである。

$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (MW:198.81)

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (MW:270.30)

$\text{NaOH}$  (MW:40.00)

$\text{Fe}^{2+}$  及び  $\text{Fe}^{3+}$  の供給源としてそれぞれ  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  を、pH を制御する沈殿剤として塩基性の  $\text{NaOH}$  を用いた。濃度及び Fe イオン比を決定した後試薬を秤量し、 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  及び  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{NaOH}$  に分けてそれぞれ 1 分程度  $\text{N}_2$  ガスをパージしたイオン交換水に溶解した。その後マグネットスターラーを用いて Fe イオン水溶液を攪拌し、 $\text{NaOH}$  水溶液を滴下することで沈殿を得た。生成された粒子は時間経過と共に沈降し上澄みと分離する。上澄みには沈殿を形成しなかったイオンが含まれているためこれを捨て、イオン交換水を注ぐという手順を複数回繰り返し沈殿を洗浄する。最後に沈殿を乾燥させることで試料を得た。

#### b 均一沈殿法

実験の手順として以下のようなものを選択した。まず  $\text{Fe}^{2+}$  イオン及び  $\text{Fe}^{3+}$  イオンの供給源としてそれぞれ  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  を用いた。

まず Fe イオンの比率と濃度を変えた場合の粒子生成を調べた。沈殿剤には尿素 ( $\text{NH}_2\text{CONH}_2$ ) を用いた。 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  及び  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_2\text{CONH}_2$  をイオン交換水に溶解し、90 °C に予熱した恒温水槽に浸し、尿素の分解を促して pH を制御した。この際溶媒であるイオン交換水の揮発を抑えるためにビーカーにラップフィルムを用いて蓋をし、一定速度で攪拌を行った。 $\text{Fe}^{2+}$  イオンと  $\text{Fe}^{3+}$  イオンの比率は 10:1.0、8.0:1.0、6.0:1.0、5.0:1.0、4.0:1.0、2.0:1.0 とし、Fe イオンを合わせた濃度を 0.050 molar、0.10 molar、0.20 molar、0.25 molar と条件を変えてそれぞれ実験を行った。溶媒に用いたイオン交換水の量は Fe イオン濃度が 0.050 molar の場合のみ 800 ml、その他の濃度では 400 ml とした。尿素の量は Fe イオン濃度が 0.050 molar 及び 0.10 molar の場合 18 g、0.20 molar 及び 0.25 molar の場合 36 g とした。反応時間は 5 h とした。

次に良好な試料の得られた条件で反応時間をパラメータとして粒径の制御を行った。沈殿剤には  $\text{NH}_2\text{CONH}_2$  及び  $\text{NaOH}$  を用いた。先ほどと同様に恒温水槽で尿素の分解を促し、粒子核を成長させた。反応時間は 30 min、60 min、90 min、120 min とし、時間経過後に恒温水槽で温度を保ったまま  $\text{NaOH}$  溶液を滴下することで粒径を固定した。

### 2.2.2 $\text{SiO}_2$ 被覆による $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 粒子の焼結防止処理

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子は酸化物であるため安定であるが、還元により  $\alpha\text{-Fe}$  へと転移する際に融点よりも低い温度でも粒子界面で激しく焼結する。これを防ぐため粒子表面に焼結防止層を形成することが行われる。

本研究では焼結防止剤として  $\text{SiO}_2$  を採用した。まず  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子を生成したのち、粒子は乾燥を防ぐことで凝集を防ぐことができる。粒子が分散した溶液にケイ酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  MW:122.0638) を粒子質量に対し 3 wt.% の  $\text{SiO}_2$  が析出するよう溶かし、1 h 攪拌する。そうすると溶液は塩基性に傾くので、 $\text{HCl}$  を用いて溶液を徐々に中和することで粒子表面のみに  $\text{SiO}_2$  を析出させることができる。これを均一沈殿法で作製した粒子に適用し、その還元及び窒化の様子を観察することで焼結防止層がそれらのプロセスにどのように影響するかを見た。

### 2.2.3 水素還元・アンモニア窒化法

共沈法及び均一沈殿法を用いて作製した  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子、及び焼結防止処理がなされた粒径 130 nm 及び 180 nm の  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子を出発物質として用い水素還元及びアンモニア窒化を連続的に行い、窒化鉄粒子の生成を試みた。装置の概要を図 2.17 に示す。試料は中央に膨らみのついた石英管中に入れられ、外気を遮断して還元から窒化までのプロセスを行うことが可能である。石英管の外径は中央部が 23.5 mm、その他が 15 mm である。中央部には内部に突起がつけられており、石英管を回転させることにより試料の攪拌が可能となっている。石英管の中央部は温度分布を均一に保つための炉心管及び銅ブロックによって囲まれている。電気炉の電源は銅ブロックの温度を監視しており、PID による温度制御が可能となっている。

反応に用いる気体は  $\text{Ar}$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{NH}_3$  の三種である。 $\text{NH}_3$  は流量計 1 によって流量をモニターした。 $\text{H}_2$  及び  $\text{Ar}$  はニードルバルブによって流量を微調整した。混合気体は石英管内部を通過した後、流量計 2 によって流量をモニターする。その後硫酸トラップを通過して大気中に排気される。その他ロータリーポンプによる真空引きと試料を封入するトルエンを投入するためにバルブが一つ設けられている。実際の反応過程は試料を大気に触れることによる酸化から守るため、全ての反応は試料を石英管内部に封入後、連続的に行い、試料を取り出す際にはトルエンに浸すことにより大気との接触を抑えた。

まず出発物質を 0.8~2.5 g 程度秤量し、石英管の中央部に封入後石英管の両端をシリコン栓で密閉した。その後ロータリーポンプを用いて 0.1 Torr まで真空度を上げた後、 $\text{Ar}$  によって置換する手順を三度繰り返し、反応経路内部の酸素量をできる限り抑えた。この手順の後、 $\text{Ar}$  を 50 sccm 流しながら 400 °C まで昇温し、温度を保ったまま  $\text{H}_2$  を 200 sccm 流して 1.5~2.5 h 還元処理を行った。その後  $\text{H}_2$  を 50 sccm 流しながら目的の窒化温度まで降温し、 $\text{NH}_3$  の流量を 100 sccm として窒化処理を行った。一部の実験では窒化後、 $\text{H}_2$  100 sccm 気流中でのアニール及び温度を変えての  $\text{NH}_3$  再窒化を行った。大まかな還元・窒化条件を以下の表に示す。

	試料質量	還元温度	還元時間	窒化温度	窒化時間	Backward growth
180nm 粒子	0.8 g	400 °C	2.5 h	290~350 °C	1 day	
130nm 粒子	0.8 g	400 °C	2.5 h	155~240 °C	1~7 days	
共沈法粒子	1.0~2.5 g	400 °C	1.5 h	155~ 400 °C	24~72 h	×
均一沈殿法粒子	0.8 g	400 °C	2.5 h	230 °C	24 h	×

表 2.1:  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子の還元及び窒化条件

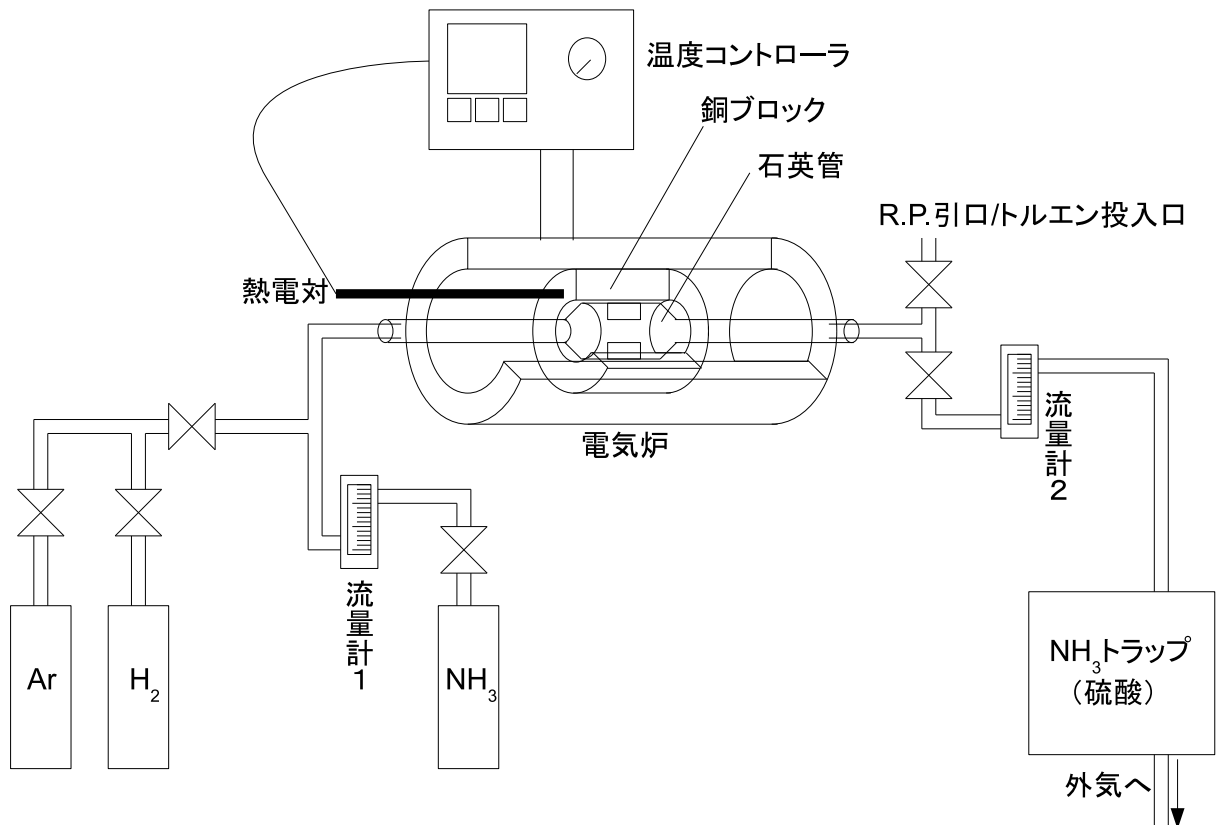


図 2.17: 還元及び窒化装置の概略図

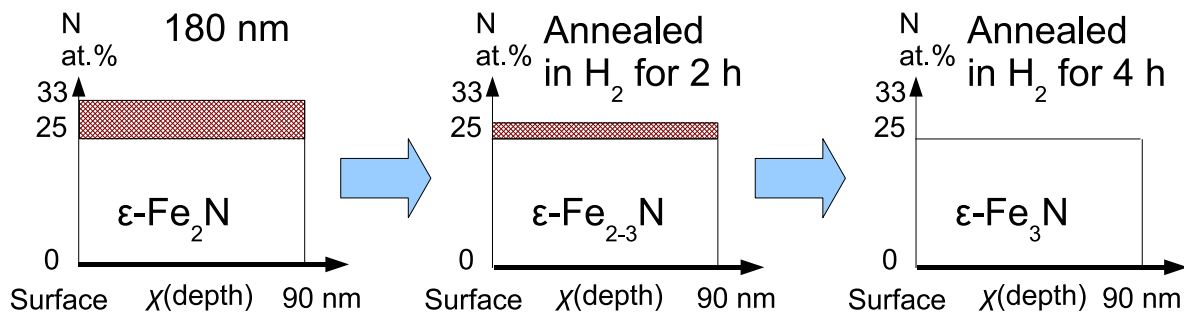


図 2.18: 180 nm 粒子における窒素脱離による組成制御の模式図

## 2.2.4 サブミクロン粒子を用いた $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N 粒子の作製と窒素脱離による組成制御

$\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub> は安定相であり最も広い温度領域で得られるが、組成比が不安定であるため  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N は比較的得難い。そこで粒径 180 nm の粒子を用いて  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N を生成し、窒素脱離による組成の制御を行った。ここで  $\alpha$ -Fe の bcc 構造から  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N の fcc[8, 57]、 $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N の hcp[37, 38, 39, 40] への転移は充填率を含め大幅な結晶構造の変化が見られ、窒化相の形成に関しては結晶構造の変化に留意した。これをふまえた上で窒化粒子の均質化には Backward growth を用いた。これはバルクに対して適用される場合、一次窒化 (Forward reaction) を施した試料に対し NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> 気流中でアニールを行うことで余分な窒素原子を脱離させつつ更に試料深くまでの窒化を行うものである [48]。これを有限系の粒子で行う場合、窒素原子を目的の結晶構造が維持される範囲で限界まで詰め込み (Forward reaction)、その後余分な窒素を脱離させ (Backward growth)、必要であれば再度の窒化により単相の試料を得た。

まず一次窒化として NH<sub>3</sub> 気流中で温度を変えて 24 h の窒化を行い、 $\epsilon$  単相が得られる条件を探索した。これを H<sub>2</sub> 気流中で処理時間を変えてアニールし、いくつかの試料を得た。それぞれの試料は XRD にて生成相を大まかに確認し、またその格子定数から  $\epsilon$ -Fe<sub>x</sub>N の組成  $x$  を算出した。そして Mössbauer 分光にて超微細構造、特に磁気的秩序を観察し、文献との比較でより確かな相の決定を行った。更に VSM にて磁化過程を観察し、Mössbauer 分光の結果と比較した。また TEM にて粒子形状及び粒径を確認した。そして本研究で用いた焼結防止処理のなされたサブミクロン粒子における hcp-Fe の窒化過程を解明するため、得られた結果から拡散定数の算出を行った。

## 2.2.5 サブミクロン粒子を用いた $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N 粒子の作製と多段窒化法による単相化

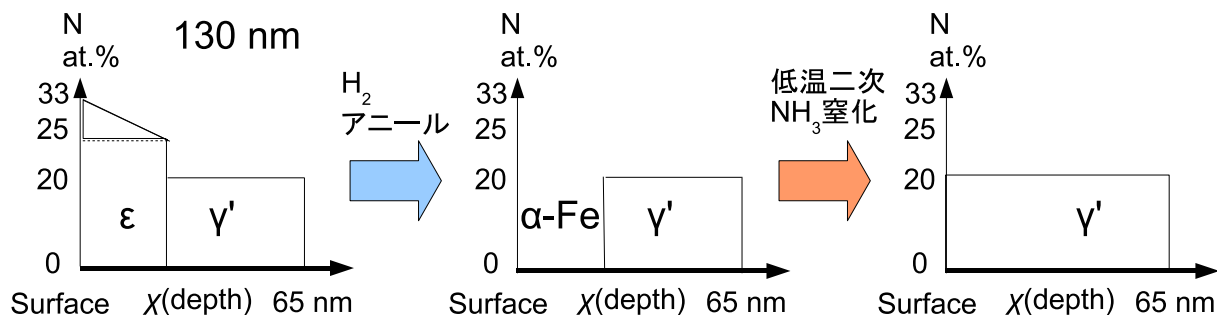


図 2.19: 130 nm 粒子における多段窒化法の模式図

粒径 130 nm の粒子に多段窒化法を適応し、 $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N の生成を行った。この手法もまた Backward growth に属するものであるが、 $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N では窒素原子濃度が粒子全体で均一となるよう処理を行ったのに対し、多段窒化法では不均一な窒化を行った粒子の窒素濃度勾配を平滑化することを目的とした。この手法でも粒子を H<sub>2</sub> 還元後、まず NH<sub>3</sub> 気流中で 24 h の窒化を施し、粒子の中心まで窒素が到達し  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N が生成、 $\alpha$ -Fe の消失する一次窒化の条件を探した。この際  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N は  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N とは異なり窒素濃度がほぼ一定であるため窒素濃度勾配が生じず、粒子の表面から穏やかに  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N へと移行してしまう。この粒子表面の  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N のみを除去するために H<sub>2</sub> アニールを施した。これにより窒素脱離を促して表面層のみを  $\alpha$ -Fe に戻し、より低温にて NH<sub>3</sub> 気流中で二次窒化を施し、 $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N 単相化を進めた。還元は 400 °C 2.5 h H<sub>2</sub> 気流中で行い、その他の条件は一次窒化の条件と関連するため結果に記載する。それぞれのプロセスにおける組成は XRD で測定し、次のプロセスにフィードバックを掛けた。最終的に得られた



$\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N 粒子は Mössbauer 分光にて組成比と超微細構造を、VSM にて磁化過程を測定した。また TEM にて粒子形状及び粒径、結晶性を確認した。

#### 2.2.6 小粒径 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 粒子を出発材料とした $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> 作製

$\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> は基本的に bcc-Fe の構造を保ったまま窒素原子を侵入させる必要があるため穏やかな反応が期待できる低温での窒化が主である。また窒素原子の規則化が  $\alpha'$ -Fe<sub>8</sub>N に対して  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> を特徴づけるため、長時間の反応によるアニール効果があることが望ましい。このような低温での反応は窒素拡散が不活発となり単相の得られる領域が制限される。そこで先に共沈法及び均一沈殿法で作製した小粒径の Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 粒子を出発物質として  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> の生成を行った。反応プロセスは以下のようなものである。粒子を H<sub>2</sub> 気流中で還元後、NH<sub>3</sub> 気流中で窒化温度及び窒化時間を変更して窒化粒子を作製した。生成相の観察には主に XRD を用い、特徴的なくつかの試料に関しては Mössbauer 分光で詳細な組成の観察を行った。

#### 2.2.7 Mössbauer 分光測定

<sup>57</sup>Fe を含む試料を測定するため、線源は Rh マトリックス中に <sup>57</sup>Co を拡散させたものを用いた。 $\gamma$  線は直進性と安全性を確保するためコリメータ及び防御管によって進行方向を制限している。線源のエネルギー変調には振動によるドップラー効果を用いた。測定器の配置としては  $\gamma$  線源の振動方向と同じ直線上に試料、カウンターを設置している。

透過測定に供する試料は以下のように準備した。まず 1 mm 厚の鉛板に直径 1 cm の穴を開け、片側をカプトンテープで塞ぐ。酸化鉄は 30 mg を秤量後、窒化ホウ素 50 mg と乳鉢で混合し鉛板の穴に注ぎ、もう片側をカプトンテープで塞いで封入した。還元した  $\alpha$ -Fe 及び窒化鉄の試料は酸化を防ぐためグローブボックス中で扱った。エポキシ系接着剤であるアラルダイトスタンダードを良く脱気したのち試料を混合し、酸化鉄と同様にカプトンテープで片側を塞いだ鉛板の穴に注ぎ、エポキシが固まったのちもう片側をカプトンテープで塞いだ。

4.2 K での低温測定にはクライオスタットを用い、以下の手順で行った。鉛板に封入した試料をクライオスタットの真空槽に液体ヘリウム槽から突出したフィンガー部に取り付け、ターボ分子ポンプを用いて真空槽を排気する。真空槽の内側には液体窒素槽、液体 He 槽があり、試料は真空中で 4.2 K まで冷却される。クライオスタット下部には  $\gamma$  線を透過する窓が設けられており、試料への  $\gamma$  線の入射が可能となっている。液体窒素を 12 h 毎に液体窒素槽に満たすことで、およそ 3 days の測定が可能である。

スペクトルのフィッティングには市販のソフトウェア Mosswin 3.0 を使用した。これは得られたスペクトルを複数の Sextet、Doublet、Singlet の足し合わせから成るものとしてサブスペクトルを仮定し、最小二乗法でフィッティングを行うものである。異性体シフト (Isomer Shift)、内部磁場 (Hyperfine Field)、四極子電場 (Quadrupole Splitting) の三つの超微細構造定数を求め、既存の報告と照らし合わせるにより生成相の原子サイト比率での存在比を決定した。また特に必要な場合には 4.2 K での測定により詳細な相決定も行った。これを用いて生成相及びその比率を求めた。また分類できないサブスペクトルに関しては特に磁気的な状態に着目した。またいくつかのスペクトルに関しては内部磁場の分布を導入することによりフィッティングを行ったのでここに記述する。これは単一のサブスペクトルを異性体シフト、四極子電場の値を変えず Zeeman 分裂の幅つまり内部磁場のみが変化するとし、これをヒストグラムで近似して導入するものである。これによりナノ材料に特有な界面の不連続性による磁気モーメントの乱れや減少を計算に導入することができる。

## 2.2.8 $\theta$ - $2\theta$ XRD による組成評価

共沈法・均一沈殿法により作製した粒子及び窒化粒子試料の生成相を同定するため X 線広角散乱測定を行った。測定にはディフラクトメーター法を用いた。これは  $\theta$ - $2\theta$  法とも呼ばれ、単色の X 線を試料に入射し、入射方向に対し試料角  $\theta$  及び散乱角  $2\theta$  を走査することで特定の結晶面がブラッグの法則  $2d \sin \theta = n\lambda$  を満たす角度で回折が起こり、反射を観測してスペクトルを得る。測定装置には 2 軸 X 線回折計 (理学電機株式会社製; RINT2000) を用いた。X 線源として密封式 Cu 管球を用い、測定にはモノクロメーターにより単色化した Cu- $K\alpha$  線を用いた。管球印加電圧及び電流は 40 kV、30 mA とした。スリット幅は線幅の分解能に影響するがダイバージェンススリット 1 degree、スキャッタスリット 1 degree、レシーピングスリット 0.3 mm と広くとった。これはバックグラウンドの影響を抑え細かなピークも拾い出すためである。ステップ幅は  $0.05^\circ$  とした。

## 2.2.9 VSM による磁化過程の測定

試料の磁化過程は試料振動型磁力計 (Vibrating Sample Magnetometer) を用いて測定した。三弗化テフロンもしくはプラスチックの試料ホルダを秤量し、試料を入れた後再び秤量することで試料の質量を求めた。試料が  $\alpha$ -Fe 及び窒化鉄粒子の場合はグローブボックス中で作業を行い、トルエンを含んだ状態で試料ホルダに注ぎ天秤上で秤量しながらトルエンを揮発させ、質量変化がなくなるまで置いた。試料秤量を終えた後 GE ワニスを用いて試料ホルダ内に試料を封入し、測定中の粒子移動及びこれ以上の酸化を防いだ。測定に用いた試料の質量はおよそ 20 mg 程度とした。試料ホルダ内で試料は円筒状に固められ球に近似することが可能となっており反磁場の影響を最小限に抑えてある。印加磁場は  $\pm 10$  kOe もしくは  $\pm 13$  kOe とし、飽和が見られない一部の試料には  $+15$  kOe まで印加した。

## 2.2.10 電子顕微鏡による試料の撮像

作製した粒子の形状や粒径分布、結晶性を調べる上で電子顕微鏡は強力な手段となる。ここでは解像度の違いを含めて二種類の電子顕微鏡を併用した。

### a 走査型電子顕微鏡 (SEM)

Scanning Electron Microscope (SEM) は解像限界は  $10^{-8}$  m 程度と透過型電子顕微鏡に劣るが、取り扱いが簡便であり試料の粒径分布を大まかに評価する用途には非常に適している。本研究では共沈法及び均一沈殿法を用いて生成した粒子の粒子形状及び粒径分布評価に用いた。使用した装置は S-4300SD (HITACHI 社製)、加速電圧は 5 kV とした。試料は粉末の状態もしくはトルエンやエタノール等の有機溶媒中に分散させたものを試料ホルダに貼り付けた導電性テープの上に塗布した。

### b 透過型電子顕微鏡 (TEM)

Transmission Electron Microscope (TEM) は  $10^{-9}$  m オーダーの解像度を持ち、また電子線回折像により結晶性や生成相を評価することが可能である。しかしながら取り扱いが難しく、単一の試料を撮像するのも十分な時間を要するため多くの試料を評価するのは難しい。そのため本研究では SEM や XRD を用いて良好と確認された試料のみを TEM を用いて撮像し、粒径分布の再確認と電子線回折による結晶性評価を行った。使用した装置は二つあり、一つは JEM-2010 (JEOL 社製)、加速電圧は 200 kV とした。これより電子線の波長は  $\lambda = \sqrt{\frac{150}{V}} = 0.0274 \text{ \AA}$  と求められる。こちらの装置では電子線回折も測定し、カメラ長は 120 cm であった。もう一つは H-7000 (HITACH

社製)であり、こちらの加速電圧は 100 kV もしくは 60 kV とした。試料はトルエンやエタノール等の有機溶媒中に分散させ、ピペットを用いてカーボン支持膜(応研商事社製)上に液滴を落とし、乾燥させた。

## 2.3 結果

### 2.3.1 窒素脱離による $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N 粒子の作製

ここでは 180 nm 粒子を用いて窒化鉄の生成を行った [58]。出発物質の Mössbauer スペクトルを Fig.2.22 に示す。Fe<sub>3- $\delta$</sub> O<sub>4</sub> の組成において  $\delta$  の値が若干大きい、ほぼ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> と言える。一次窒化の様子を XRD で観察したものを Fig.2.20 に示す。180 nm Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 粒子を 400°C H<sub>2</sub> 気流中で 2.5h 還元した試料は  $\alpha$ -Fe 単相であった。これを  $\alpha$ -Fe のピークが消失し粒子の中心が完全に窒化鉄となるまで窒化すると 330 °C 24 h で  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N が主となり、350 °C 24 h 窒化した試料では完全に  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N となった。この XRD パターンを Fig.2.21(a) に示す。この反射は  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N の文献値に比べ低角側に現れ、格子が広がっていることが分かった。格子定数と窒素濃度は Vegard's law に従うことが示されており [42]、以下の式にて窒素濃度を決定することができる。

$$x = \frac{0.0673}{a - 0.44709} = \frac{0.0318}{c - 0.42723}. \quad (2.20)$$

この式よりこの試料は  $\epsilon$ -Fe<sub>2.0</sub>N であることが分かった。更に同一条件で一次窒化した試料を 330 °C にて H<sub>2</sub> 気流中でアニールすると窒素が脱離して徐々に格子は縮み、2 h のアニールで  $\epsilon$ -Fe<sub>2.6</sub>N が、4 h のアニールで完全な  $\epsilon$ -Fe<sub>3.0</sub>N 単相粒子が生成した。ここで XRD のピークはブロードになっていないことから粒子全体からの均一な窒素脱離が起こったことが分かる。それぞれの試料の作製条件を表 2.2 に纏めた。(a)(b)(c) はこの項の他の図と共通である。室温にて Mössbauer 分光で観察した結果を Fig.2.23 に示す。As nitrided のサンプル (a) は二本の Singlet から成る完全な常磁性であった。H<sub>2</sub> アニールを 2 h 施したサンプル (b) では強磁性と常磁性の混ざり合ったスペクトルとなり、強磁性成分は単一だが内部磁場に分布が生じた。これを Fig.2.24 に示す。内部磁場の peak は 20.8 T であり、文献の  $\epsilon$ -Fe<sub>2.6</sub>N の値に一致した [59]。H<sub>2</sub> アニールを 4 h 施した試料では常磁性成分はほぼ消失した。強磁性成分の内部磁場の peak は 23.8 T となり、更に  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N に起因する内部磁場 29.9 T の強磁性成分 [59] が 5.4 % 存在した。これによりこの試料が  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N であるということが出来る。

VSM による磁化測定の結果を Fig.2.25 及び表 2.3 に示す。これは Mössbauer 分光の結果を裏付けるものであった。H<sub>2</sub> アニール前の試料 (a) は常磁性的であったが、H<sub>2</sub> アニールを 2 h 施した試料 (b) は強磁性的となり、飽和磁化は 63.0 emu/g となった。4 h の H<sub>2</sub> アニールを施した試料 (c) では飽和磁化は更に増加し 80.3 emu/g となり、バルクの 123 emu/g の約 2/3 となった。バルク値と差が生じた理由としては内部磁場に分布が生じていることや粒子表面の焼結防止処理成分が影響していると考えられる。

最後にそれぞれの過程での TEM 像を Fig.2.26 に示す。出発物質 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> は粒径が凡そ 180 nm の球形粒子である。これを H<sub>2</sub> 気流中で還元すると粒子が縮小し、粒径 100~150 nm の粒子となり、若干の焼結が見られた。これを NH<sub>3</sub> 気流中で窒化したが還元粒子に比べ粒子形状はほぼ変わらなかった。更に H<sub>2</sub> アニールでも変化は見られなかった。このことから処理過程において若干の粒径縮小は見られるもののおよそ形状は保たれることが分かった。

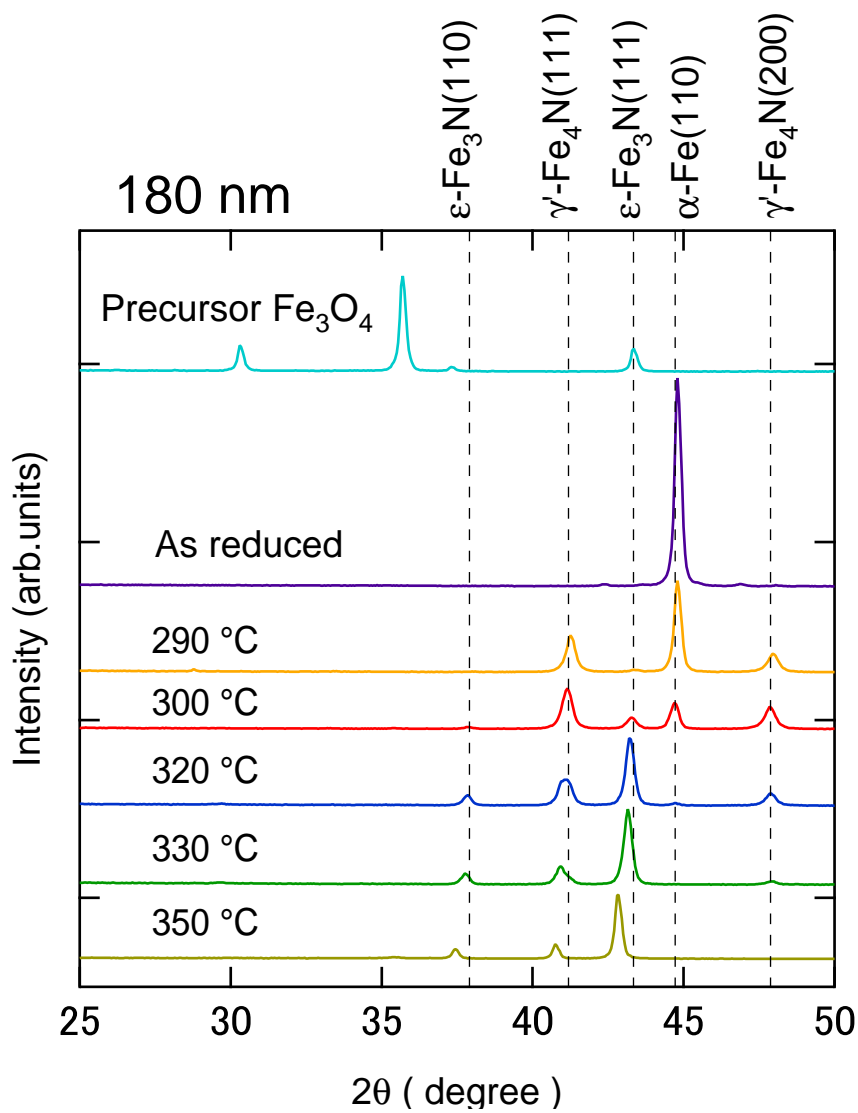


図 2.20: 一次窒化を施した 180 nm 粒子の XRD パターン

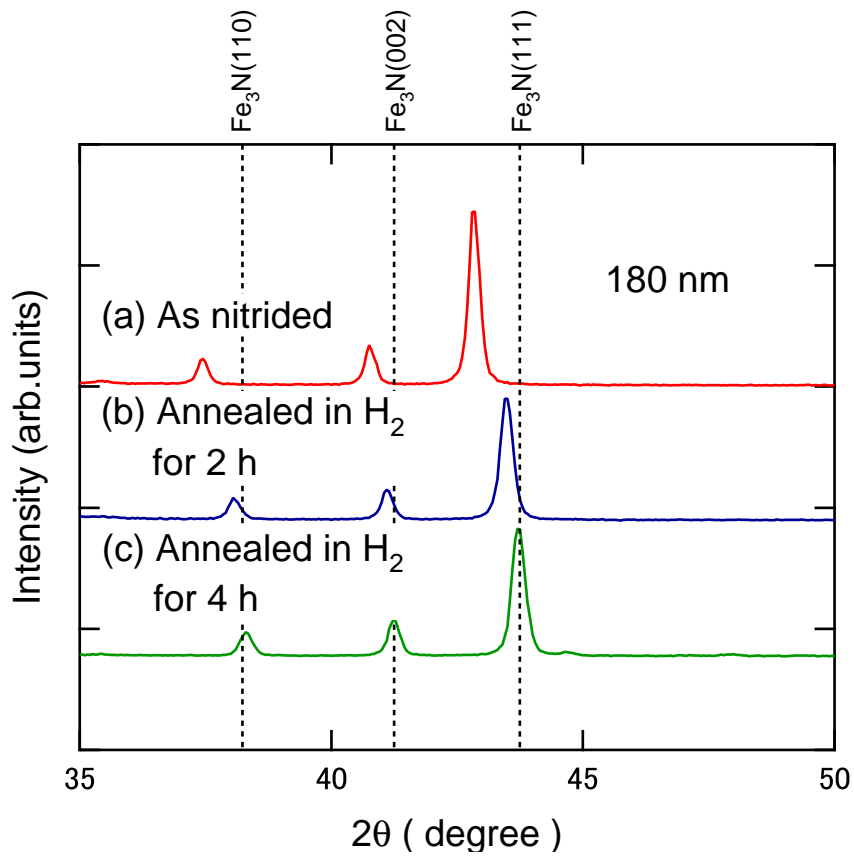


図 2.21: H<sub>2</sub> アニールを施した 180 nm 窒化粒子の XRD パターン

	一次窒化温度 (°C)	一次窒化時間 (h)	H <sub>2</sub> アニール温度 (°C)	H <sub>2</sub> アニール時間 (h)
(a)	350	24		
(b)	350	24	330	2.0
(c)	350	24	330	4.0

表 2.2: 180 nm 粒子の作製条件

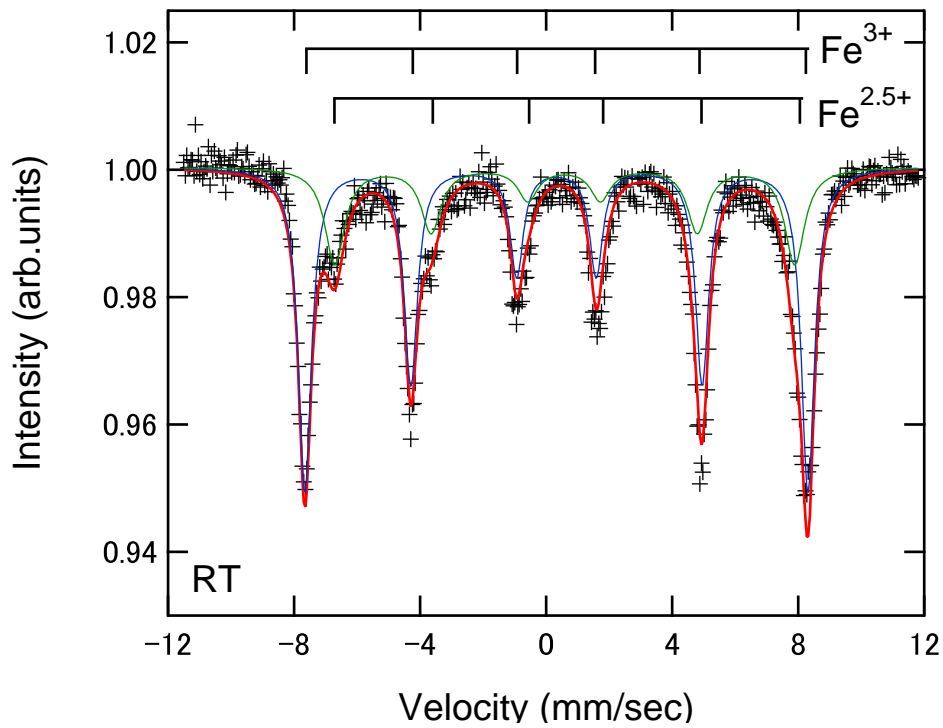


図 2.22: 室温における 180 nm  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子の Mössbauer スペクトル

	Site	$H_{\text{hf}}$ (kOe)	I.S.(mm/s)	Q.S.(mm/s)	L.W.(mm/s)	Area(%)
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	A site	495	0.33	-0.00	0.51	69.1
	B site	453	0.58	0.02	0.76	30.9

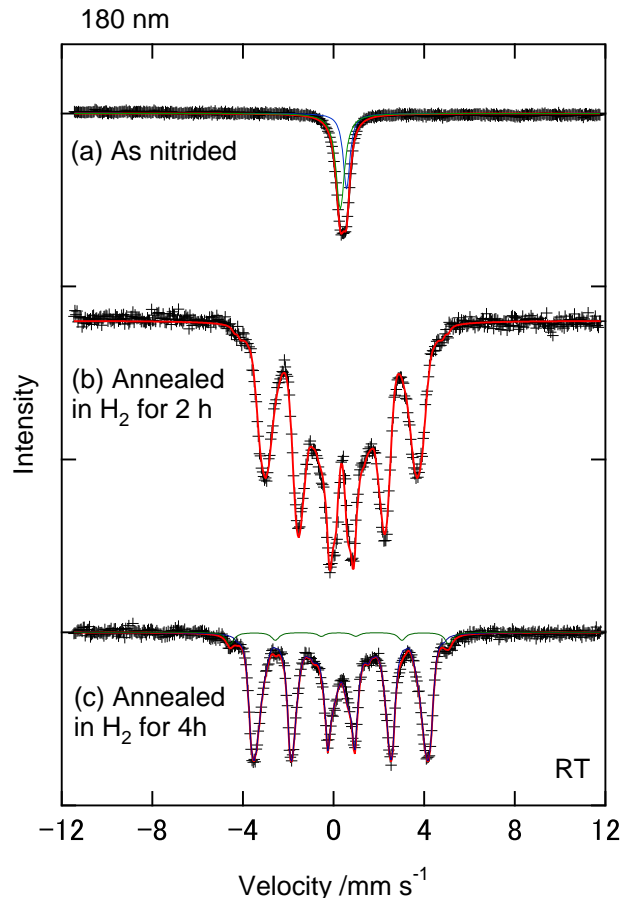


図 2.23:  $H_2$  アニールを施した 180 nm 窒化粒子の Mössbauer スペクトル

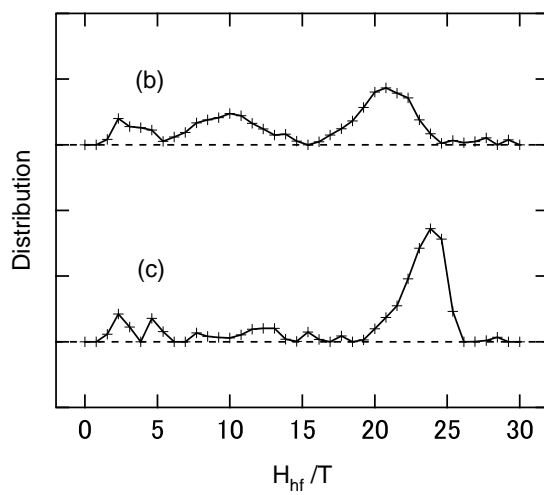


図 2.24:  $H_2$  アニールを施した 180 nm 窒化粒子の内部磁場分布

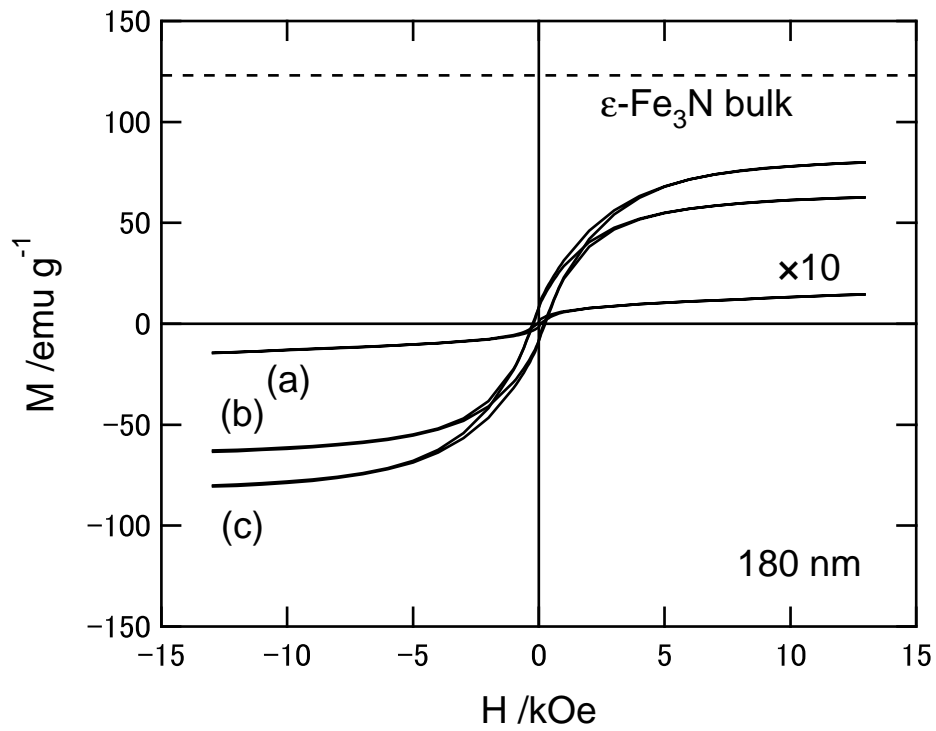


図 2.25: VSM により測定した 180 nm 窒化粒子の磁化過程。As nitrided の試料は 10 倍に拡大してある。

	飽和磁化 (emu/g)	角形比	保磁力 (Oe)
(a)	1.46	0.08	63.5
(b)	63.0	0.13	249
(c)	80.3	0.10	212

表 2.3: 180 nm 粒子の磁化及び保磁力



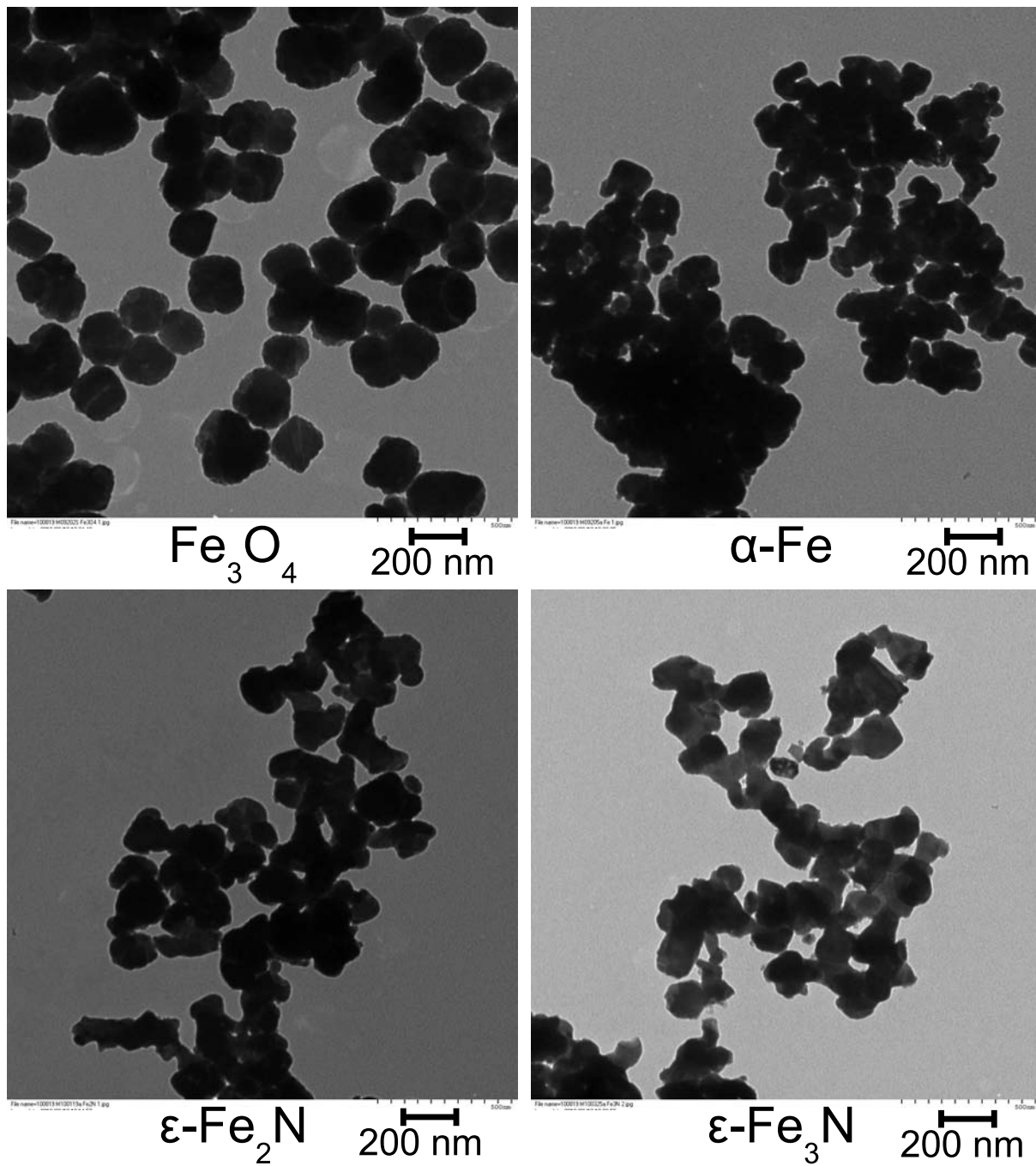


図 2.26: 180 nm 粒子の処理過程を観察した TEM 像

### 2.3.2 多段窒化法による $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N 単相粒子の作製

粒径 130 nm の粒子を用い、 $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N 単相粒子の生成を試みた。出発物質の Mössbauer スペクトルを Fig.2.29 に示す。こちらにも 180 nm の粒子と同様に Fe<sub>3- $\delta$</sub> O<sub>4</sub> の組成において  $\delta$  の値が若干大きい、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> である。出発物質から還元、一次窒化に至るプロセスの XRD パターンを Fig.2.27 に示す。出発物質の Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 微粒子を H<sub>2</sub> 気流中で 400 °C 2.5 h 還元すると  $\alpha$ -Fe 単相粒子となった。その後、窒化温度を 200~240 °C まで 10 °C 刻みで変化させ、24 h の一次窒化を行った。単相に近い粒子が得られた温度範囲では更に温度条件を細かくとった。その結果 230 °C にて窒化した試料では  $\alpha$ -Fe が消失し、 $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N が良く生成したが僅かに  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N の存在が見られた。

次にこの試料に対して多段窒化法を試みた。このプロセスでの処理条件を表 2.5 にまとめ、各段階での生成物の XRD パターンを Fig.2.28 に示した。M1 の As nitrided の試料に対して温度を 230 °C に保ったまま H<sub>2</sub> 気流中でアニールすることで窒素が脱離し  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N のピーク強度が弱まり、代わりに  $\alpha$ -Fe のピークが出現した。この試料を M2 とする。この後温度を下げて更に二次窒化を行うことで  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N の生成を抑えながら  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N の単相化を進めることができた。これらの試料を M3 から M7 に示す。H<sub>2</sub> アニール及び二次窒化の時間を工夫した結果、H<sub>2</sub> アニールを 1.75 h、二次窒化を 205 °C にて 18 h 行うことで最も  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N 単相に近い試料 M6 が得られた。試料の酸化を防ぐため、グローブボックス中でエポキシに封入し、室温及び 4.2 K にて Mössbauer スペクトルの測定を行った。結果を Fig.2.30 及び Fig.2.31 に示す。室温では凡そ 92 % が  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N に帰する成分であり、残りは常磁性的であった。4.2 K では凡そ 95 % が  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N であり、残りは Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> に起因する Fe<sup>3+</sup> の強磁性成分及び常磁性の表面酸化物であった。このように非常に単相に近い  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N の生成をサブミクロン粒子にて達成した。

ここで単相  $\gamma'$  相を得るため最適と判断される M6 試料を得る過程の XRD を纏めた結果を Fig.2.32 に示す。出発物質 (a)、還元試料 (b)、二段窒化試料 (e) については VSM にて磁化過程の測定を行った。これを Fig.2.33 及び表 2.6 に示す。出発物質 (a) の飽和磁化は 80.0 emu/g となり、バルク値に比べ 18 % 低下した。これはサイズ効果及び焼結防止剤が原因と考えられる。これを還元した試料 (b) では飽和磁化は 145 emu/g、 $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N 単相試料 (e) では 130 emu/g とバルク値の 2/3 まで低下した。この系統的な変化には出発物質で考察したものに加え、以下のような原因が考えられる。まず還元時に焼結防止剤は変化せず、コアの Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> から酸素が脱離し  $\alpha$ -Fe になることでコアの質量比率が相対的に低下していることが挙げられる。また Mössbauer 分光の測定時に比べ試料の封入が不完全であり、若干の酸化もあると考えられる。

またいくつかの試料に関して TEM 像及び電子線回折像を撮影した。出発物質 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (a) のものを Fig.2.34 に示す。粒子は 130 nm 程度の綺麗な球形であり、単一粒子の電子線回折像から単結晶であることが分かる。還元した  $\alpha$ -Fe 粒子 (b) のものを Fig.2.35 に示す。粒子は球形から崩れるが、単一粒子の電子線回折像からこちらも単結晶を保っていた。更に多段窒化法を施した  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N 粒子 (e) のものを Fig.2.36 に示す。粒子は焼結せず還元時の状態を保っていた。単一粒子の電子線回折像が得られなかったため、多数の粒子から撮影した。ここでは  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N に帰するスポットのあるリングが観察できた。このことから  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N 粒子が生成できたことが分かる。

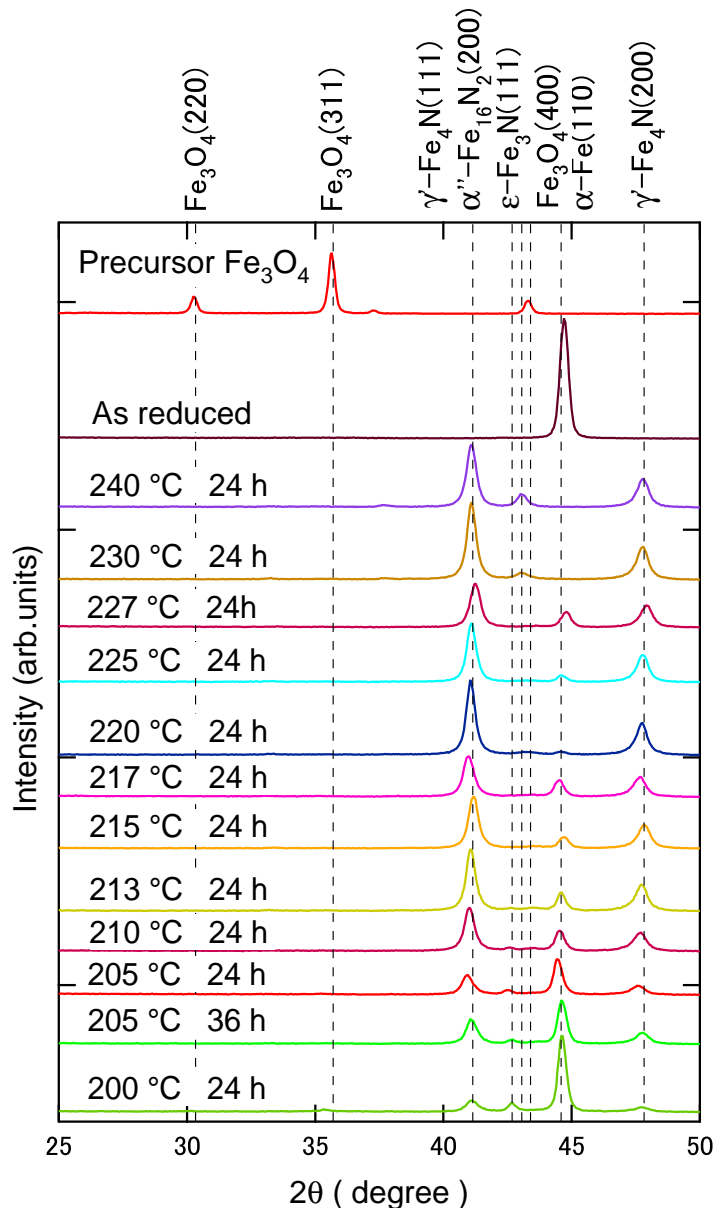


図 2.27: 一次窒化を施した 130 nm 粒子の XRD パターン

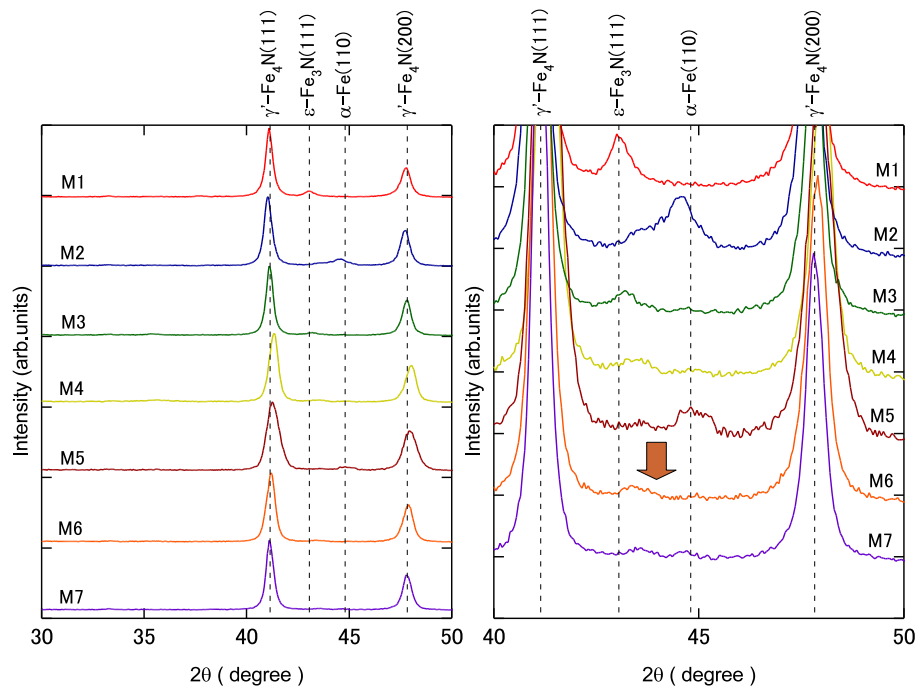


図 2.28: H<sub>2</sub> アニール及び二次窒化を施した 130 nm 粒子の XRD パターン

	一次窒化温度 (°C)	一次窒化時間 (h)	H <sub>2</sub> アニール温度 (°C)	H <sub>2</sub> アニール時間 (h)	二次窒化温度 (°C)	二次窒化時間 (h)
M1	230	24				
M2	230	24	230	1.0		
M3	230	24	230	1.0	205	24
M4	230	24	230	1.75	205	24
M5	230	24	230	2.0	205	24
M6	230	24	230	1.75	205	18
M7	230	24	230	1.75	205	12

表 2.4: 多段窒化法にて作製した試料の作製条件

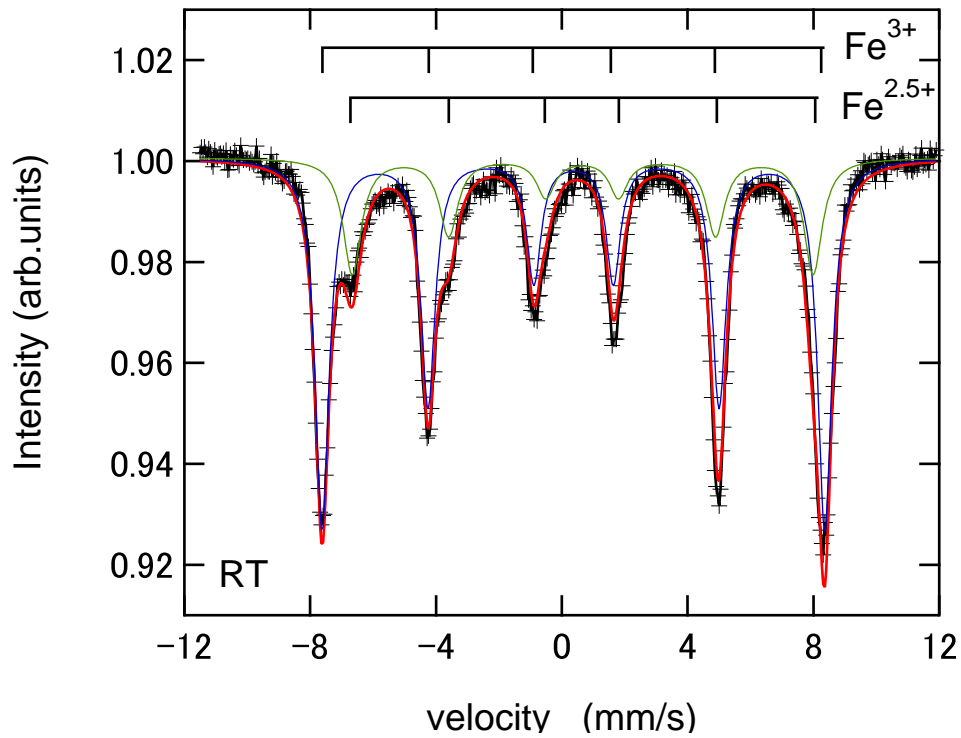


図 2.29: 室温における 130 nm  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子の Mössbauer スペクトル

	Site	$H_{\text{hf}}$ (kOe)	I.S.(mm/s)	Q.S.(mm/s)	L.W.(mm/s)	Area(%)
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	A site	496	0.37	-0.00	0.55	71.3
	B site	454	0.65	0.02	0.70	28.7

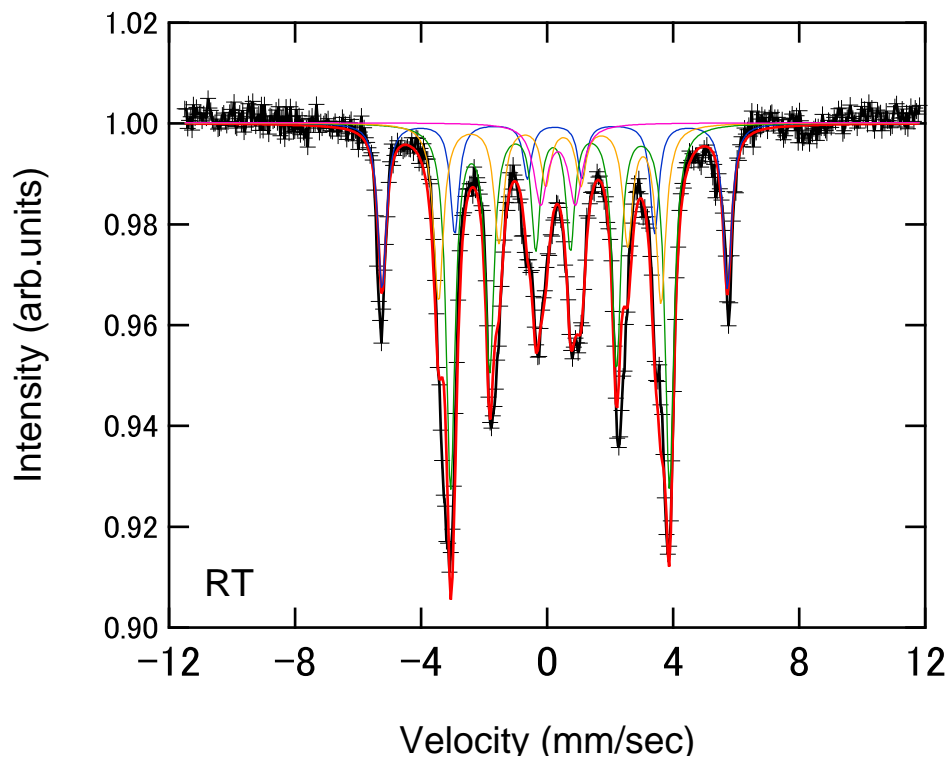


図 2.30: 室温における 130 nm  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N 粒子の Mössbauer スペクトル

	Site	H <sub>hf</sub> (kOe)	I.S.(mm/s)	Q.S.(mm/s)	L.W.(mm/s)	Area(%)
$\gamma'$ -Fe <sub>4</sub> N	(1)	340	0.24	0.00	0.33	20.8
	(2)	216	0.30	0.22	0.33	45.8
	(3)	219	0.30	-0.43	0.38	25.5
Fe-O			0.35	1.1	0.52	7.9

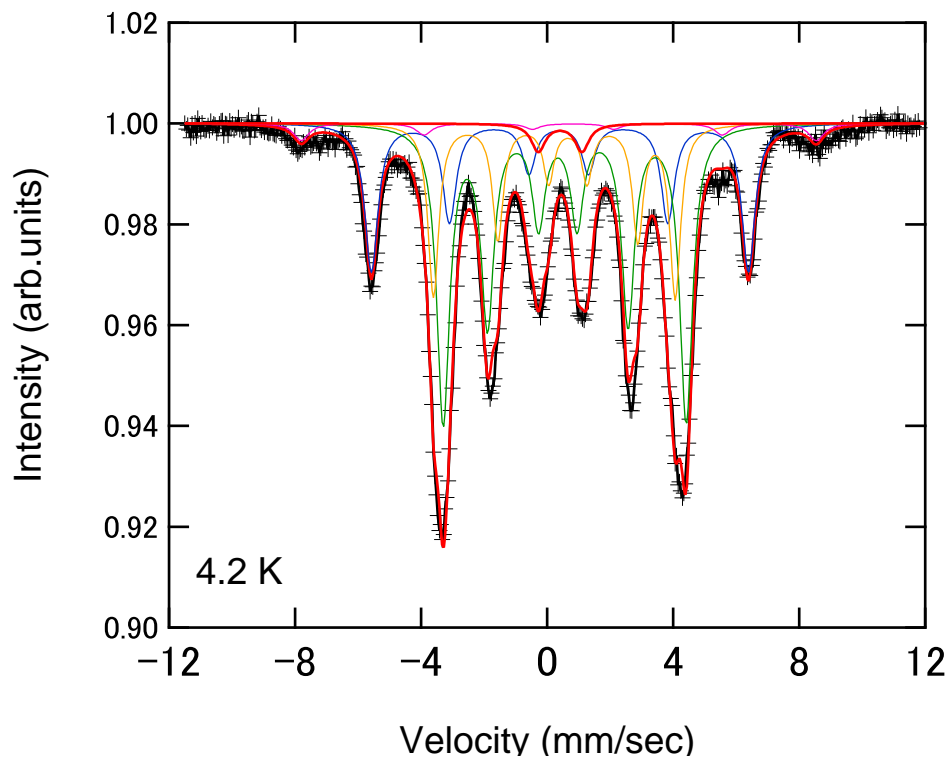


図 2.31: 4.2 K における 130 nm  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N 粒子の Mössbauer スペクトル

	Site	H <sub>hf</sub> (kOe)	I.S.(mm/s)	Q.S.(mm/s)	L.W.(mm/s)	Area(%)
$\gamma'$ -Fe <sub>4</sub> N	(1)	371	0.39	0.04	0.51	24.1
	(2)	239	0.45	0.22	0.49	47.2
	(3)	238	0.44	-0.43	0.41	23.0
Fe-O	Ferro	507	0.60	-0.46	0.59	3.3
Fe-O	Para		0.41	1.38	0.54	2.4

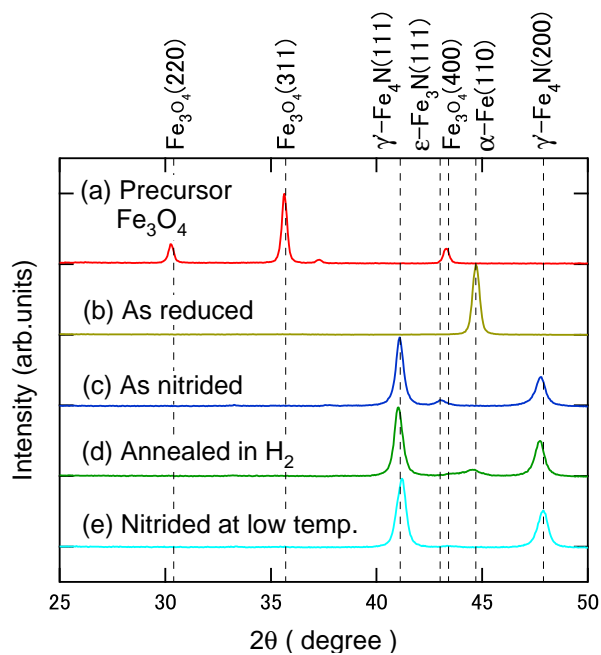


図 2.32: 130 nm 粒子の窒化過程におけるそれぞれの XRD パターン

	還元 温度 (°C)	還元 時間 (h)	一次窒化 温度 (°C)	一次窒化 時間 (h)	H <sub>2</sub> アニール 温度 (°)	H <sub>2</sub> アニール 時間 (h)	二次窒化 温度 (°C)	二次窒化 時間 (h)
(a)	Precursor	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>						
(b)	400	2.5						
(c)	400	2.5	230	24				
(d)	400	2.5	230	24	230	1.0		
(e)	400	2.5	230	24	230	1.75	205	18

表 2.5: 130 nm 粒子の作製条件



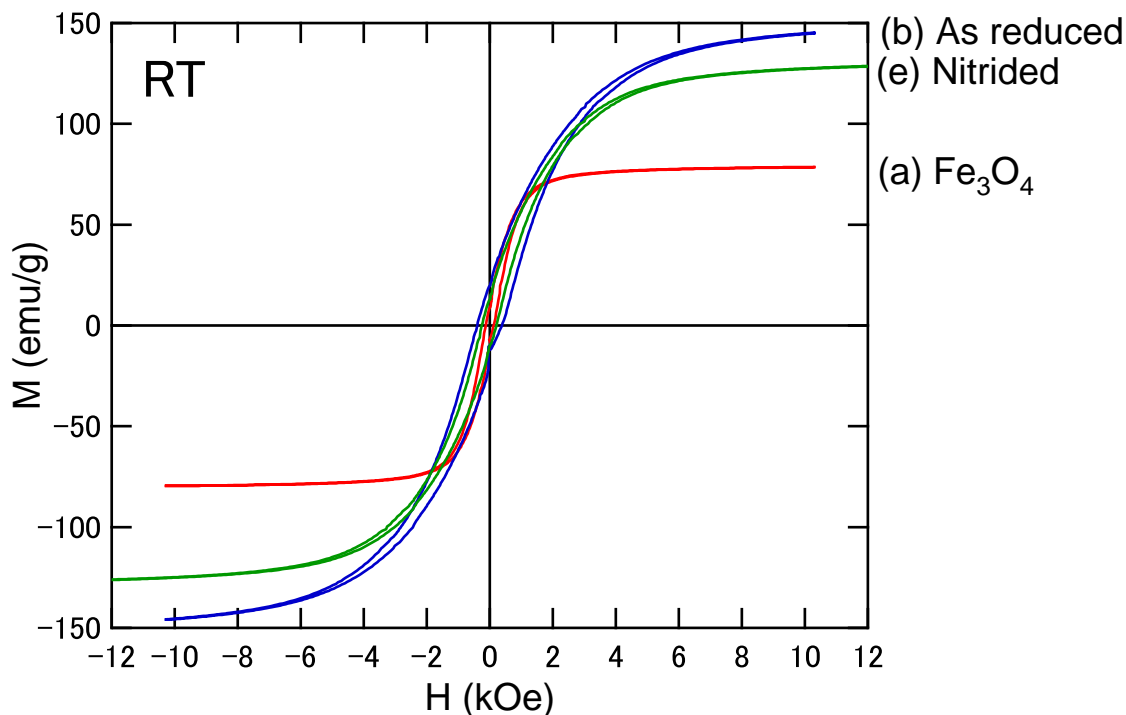


図 2.33: VSM により測定した 130 nm 粒子の磁化過程

	飽和磁化 (emu/g)	バルク値 (emu/g)	バルク値比	保磁力 (Oe)
(a)	80.0	98	0.82	0.125
(b)	145	218	0.67	0.395
(e)	130	193	0.67	0.223

表 2.6: 130 nm 粒子の磁化及び保磁力

### 2.3.3 共沈法による $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 粒子の作製

共沈法で得られた粒子は黒色であった。これらの XRD パターンを Fig.2.37 に示す。これらの粒子はスピネルフェライトに相当するピークを示し、 $\text{Fe}^{2+}$  及び  $\text{Fe}^{3+}$  を用いて作製したことから  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  であることが分かった。SEM で観察した像を Fig.2.38 に示す。これらの像から 20 nm 程度の結晶粒が 10  $\mu\text{m}$  程度の大きさの凝集体を作っていることが分かった。このことから粒子の分散性は比較的悪いと考えられる。この試料を後に示す  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$  の出発物質として採用した。

### 2.3.4 均一沈殿法による出発物質の作製と粒径制御

均一沈殿法では共沈法と異なり、まず pH 3 で  $\text{Fe}^{3+}$  が黄褐色の  $\beta\text{-FeOOH}$  として析出する。この粒子は反応と共に徐々に成長し、pH 5 でこれを粒子核として  $\text{Fe}^{2+}$  イオンが析出することで黒色の  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  へ

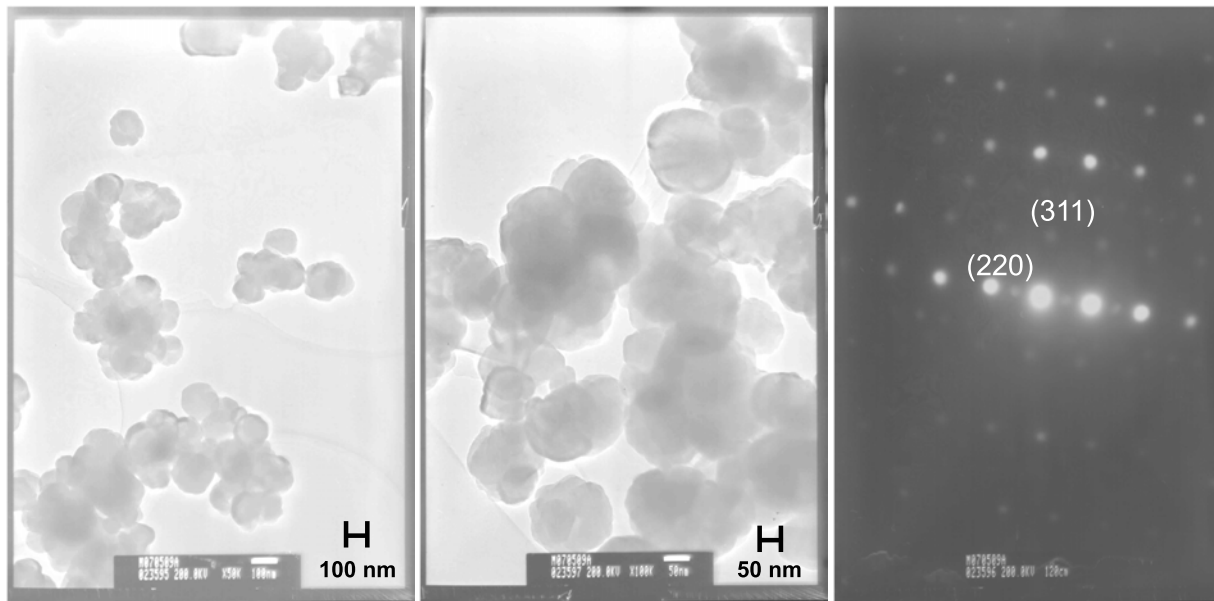


図 2.34: 130 nm Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 粒子の TEM 像及び電子線回折像

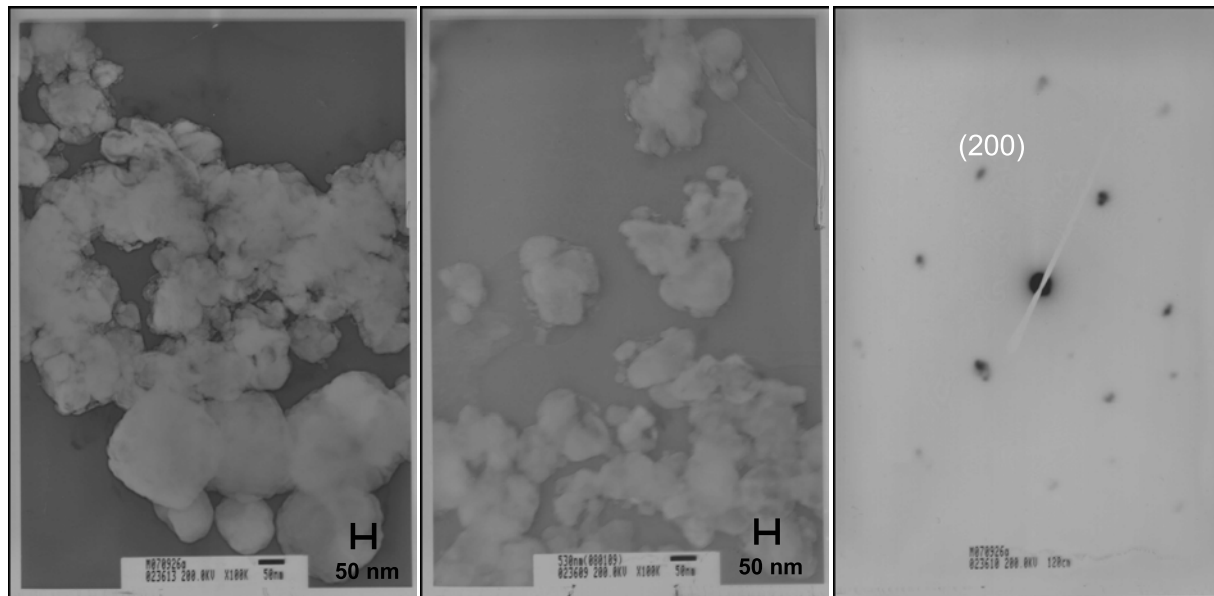


図 2.35: 130 nm α-Fe 粒子の TEM 像及び電子線回折像

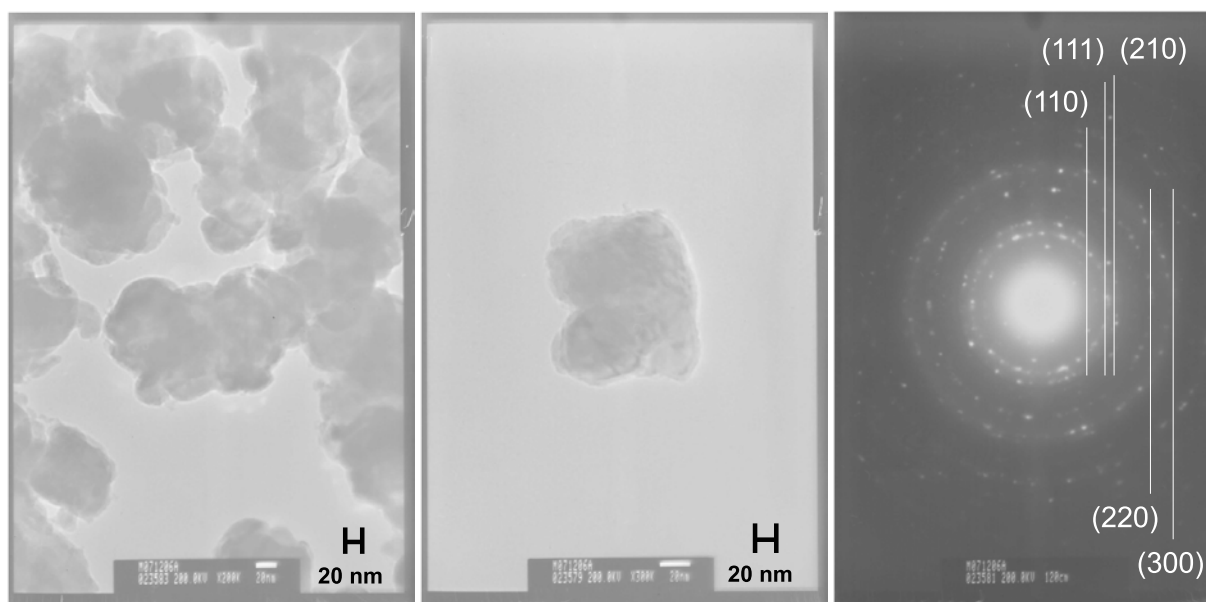


図 2.36: 130 nm  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N 粒子の TEM 像及び電子線回折像

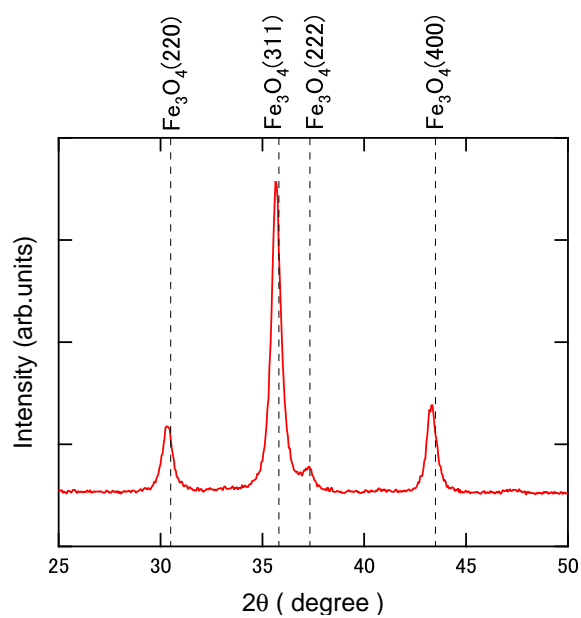
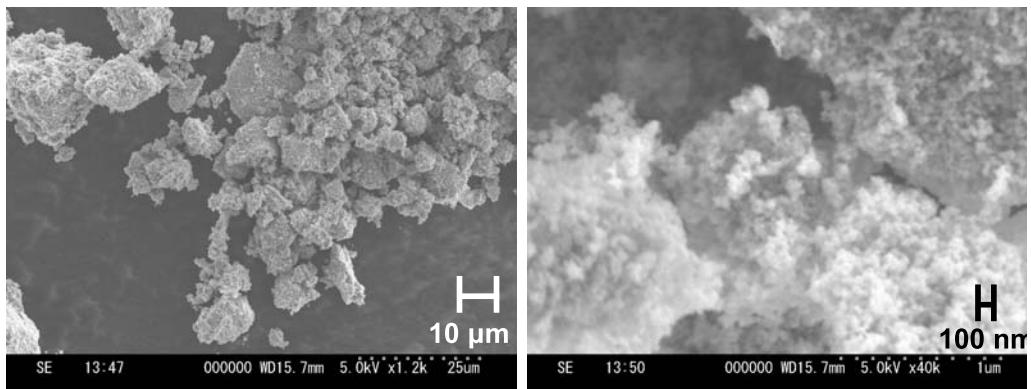
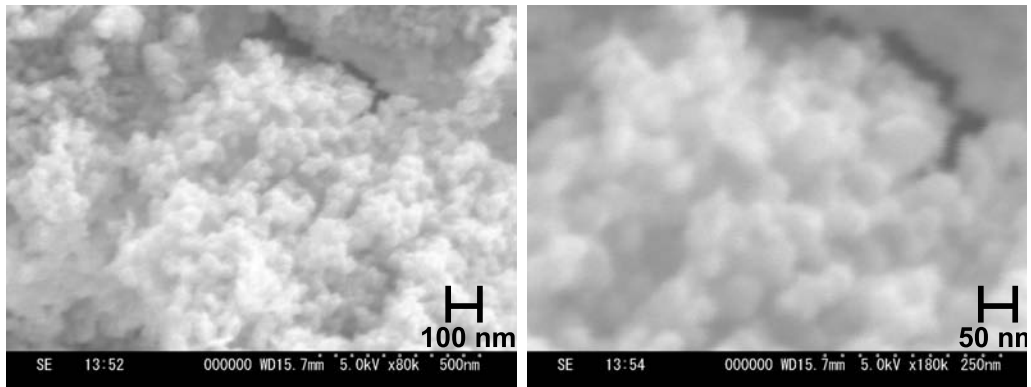


図 2.37: 共沈法で作製した粒子の XRD パターン



×1200

×40000



×80000

×180000

図 2.38: 共沈法で作製した粒子の SEM 像

と変化する。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の化学量論的なイオン比率は  $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}=1:2$  であるが、反応時間が 5 h と長く攪拌中に大気中の酸素が溶液へと溶解し一部の  $\text{Fe}^{2+}$  が酸化され  $\text{Fe}^{3+}$  と変化する。そこで  $\text{Fe}^{2+}$  を化学量論比に比べ多く準備する必要がある。これを考慮し、Fe イオン比及び Fe イオン濃度を変えて試料を作製し、XRD 及び SEM で観察した。XRD による観察の結果、Fe イオン比が  $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}=5:1$  の場合に Fe イオン濃度によらず良好な  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  が生成されたことが分かった。これを Fig.2.39 に示す。他のイオン濃度では  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  を主とするものの  $\alpha\text{-FeOOH}$  や  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  の混入が見られ、特に前者は SEM 像でも針状粒子として析出したため球形窒化鉄の出発物質として不適當である。

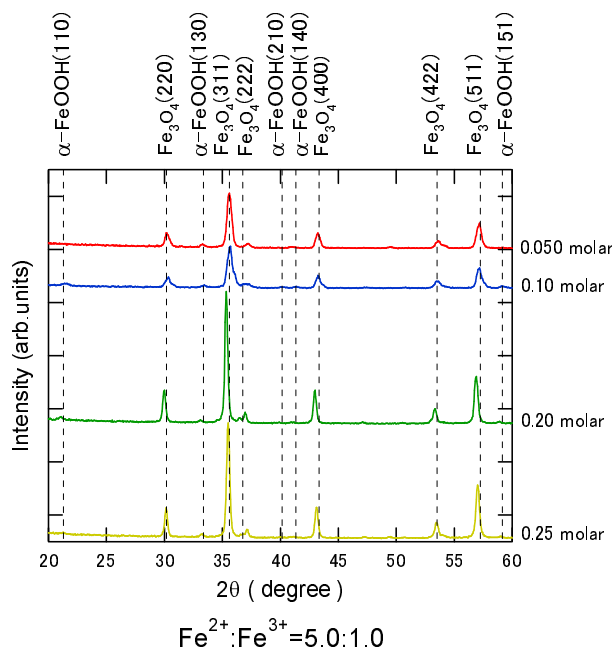


図 2.39:  $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}=5.0:1.0$  で均一沈殿法により作製した粒子の XRD パターン

これを SEM で観察した像を Fig.2.40 に示す。粒子は全て球形に近い多面体であり、Fe イオン濃度によりそれぞれ約 80 nm、100 nm、130 nm、150 nm と粒径を制御できた。特に良好であった条件が Fe イオン濃度 0.20 molar、 $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}=5.2:1.0$  という条件であった。この試料の TEM 像を観察したものを Fig.2.41 に示す。この像より得られた粒子は粒径が 100 nm から 200 nm の範囲に収まる多面体であることが分かり、粒子の単分散性が肯定された。次に制限視野電子線回折により単一粒子からの回折像を得た。回折像がリングではなく明瞭な回折斑点が得られていることから、生成した  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子が単結晶であることが分かった。

この試料に対して透過法による Mössbauer 分光の測定及び VSM による磁化過程の測定を行った。まず Mössbauer 分光の結果を図 2.42 に示す。 $\text{Fe}^{3+}$  に起因する  $H_{\text{hf}}=491$  kOe および  $\text{Fe}^{2.5+}$  に起因する  $H_{\text{hf}}=458$  kOe と二つのサイトが確認され、その比率はほぼ 1:2 となった。また常磁性を示す Doublet 等は確認されなかった。この結果より生成した粒子が  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  単相であることが分かった。

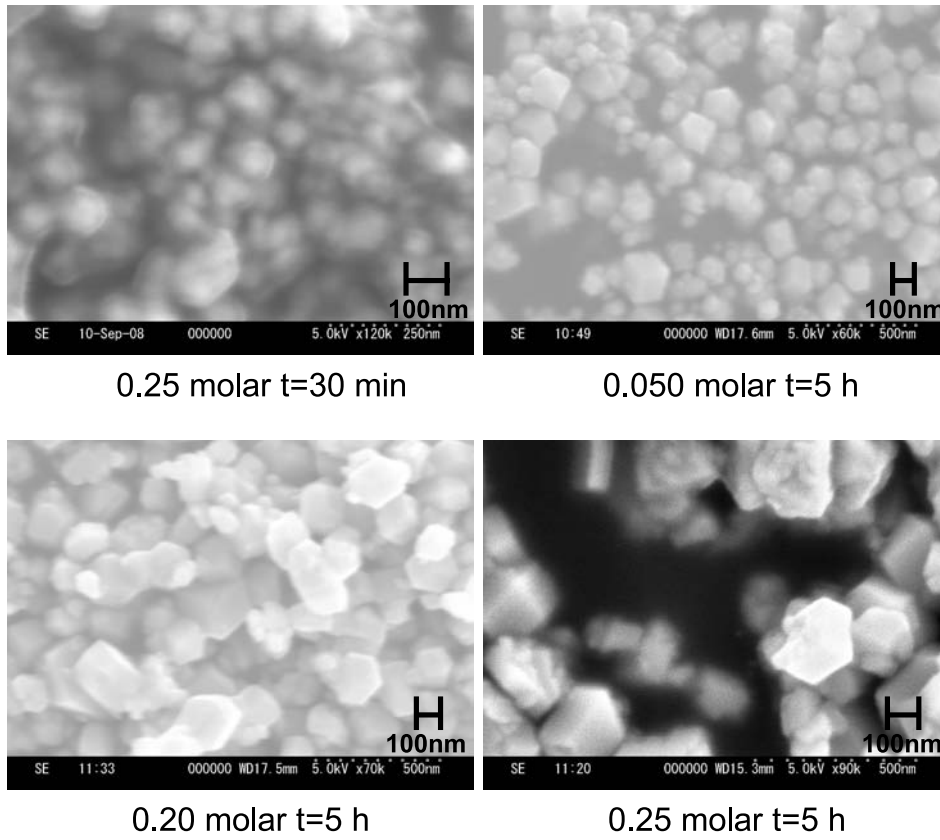
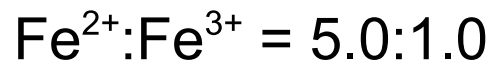


図 2.40:  $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}=5.0:1.0$  で均一沈殿法により作製した粒子の SEM 像

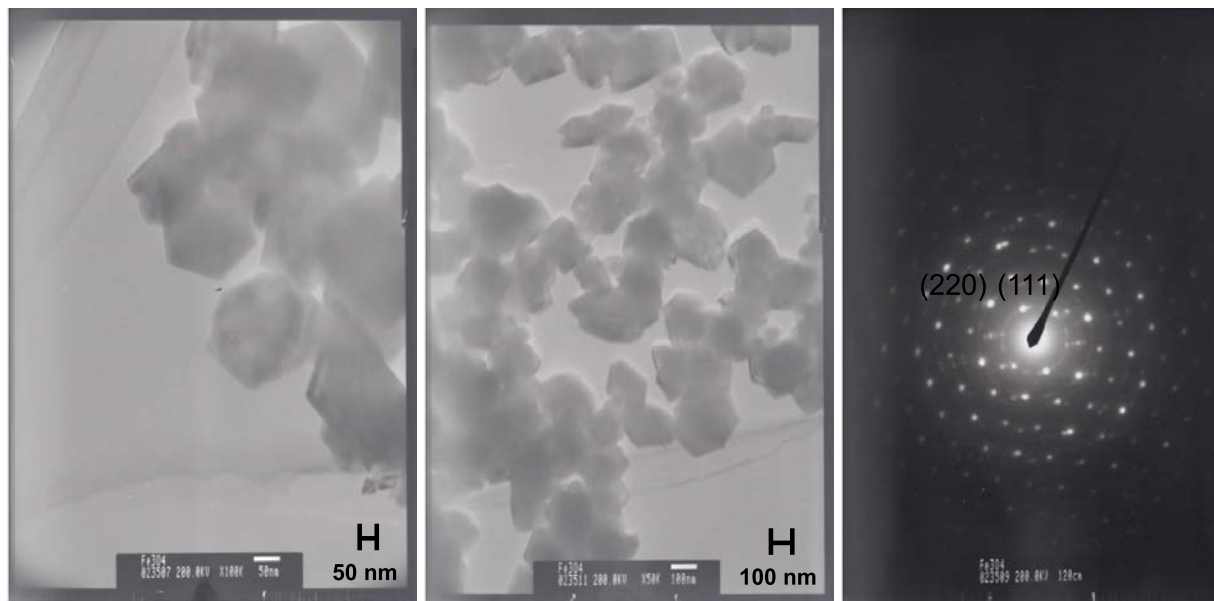


図 2.41: 均一沈殿法により作製した  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子の TEM 像及び電子線回折像

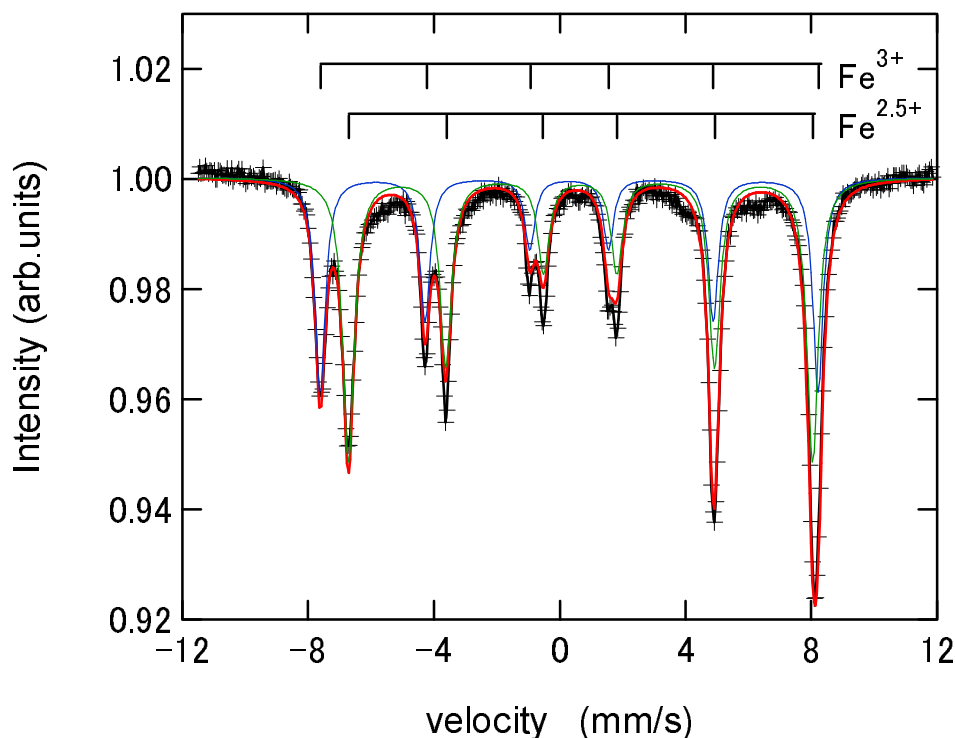


図 2.42: 均一沈殿法により作製した  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の室温における Mössbauer スペクトル

	Site	$H_{\text{hf}}$ (kOe)	I.S.(mm/s)	Q.S.(mm/s)	L.W.(mm/s)	Area(%)
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	A site	491	0.30	0.00	0.39	40.2
	B site	458	0.65	0.01	0.44	59.8

次に VSM を用いて磁化過程を測定した。これを図 2.43 に示す。飽和磁化は 80.0 emu/g、保磁力は 0.149 kOe と測定された。飽和磁化の値はバルク  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の文献値 [60] の 97.12 emu/g に比べ小さい。これは均一沈殿法が湿式法であるため生成粒子が水分を含有している事が一因と思われる [53]。また Mössbauer 分光の測定時間である  $10^{-8}$  sec では界面での磁気モーメントも秩序を持っているが、600 sec を超えるような VSM の測定時間では常磁性の成分が現れることも考えられる。

この試料が良好な  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  かつ粒径が揃っている事が確認されたため、これを還元及び窒化し、窒化鉄粒子の出発物質としての適性を見た。この SEM 像を Fig.2.44 に示す。還元は 400 °C にて  $\text{H}_2$  気流中で 2.5 h 行ったが激しい焼結が起こり、数 mm 径のバルク状に固まってしまった。この焼結体は窒化後までほぼ形を変えず残った。出発物質に求められる性質として均一な窒化を行うための攪拌が可能な必要があるが、焼結が激しいと攪拌によっても試料が混ざらず意味をなさない。このことから粒子そのものの焼結による成長は最小限に抑えられているが、焼結により粒子同士が繋がってしまい粒子の分散は困難であることが分かる。これより、均一沈殿法で生成した粒子を窒化鉄粒子の出発物質として用いるには焼結防止処理等の工夫が必要であることが分かる。

ここまでは反応時間を 5 h に固定して Fe イオン比及び Fe イオン濃度を変えることで粒径制御を行った。しかしこの手法には三つ問題点がある。一つは生成した粒子が液中で凝集しやすく分散したものが得難い点である。もう一つは薄い溶液で作製した小粒径の粒子は収率が悪く、一度に多量の試料を得ら



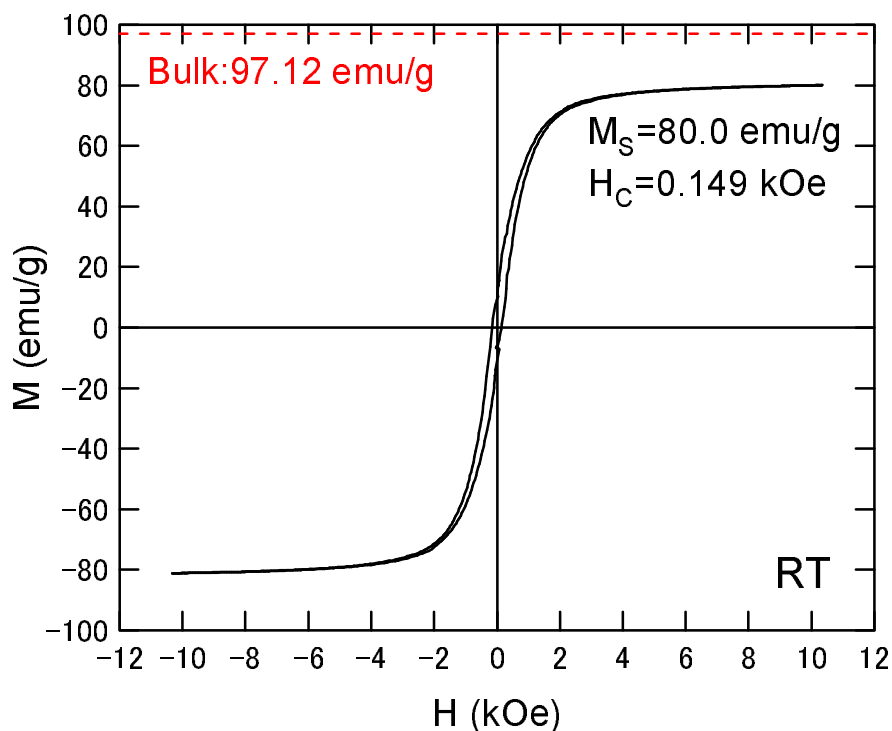


図 2.43: VSM により測定した均一沈殿法  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の磁化過程

れないという点である。更に最も小さな粒子でも 80 nm と比較的大きな粒径であり、 $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$  の出発物質としては若干難点がある。これらを改善するために沈殿剤に  $\text{NH}_2\text{CONH}_2$  に加え  $\text{NaOH}$  を用いることを行った。まず先の実験と同様に  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{NH}_2\text{CONH}_2$  の入った溶液を攪拌しながら  $90^\circ\text{C}$  に加熱し  $\beta\text{-FeOOH}$  粒子核の生成及び成長を促した。所定の反応時間が経過した後  $\text{NaOH}$  を滴下することで pH を 5 以上に急激に引き上げ粒子核を  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  として沈降させ、粒径の制御を試みた。Fe イオン濃度は 0.25 molar、Fe イオン比は  $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}=5.0:1.0$  と 5 h の反応で良好な試料が得られた条件を用いた。

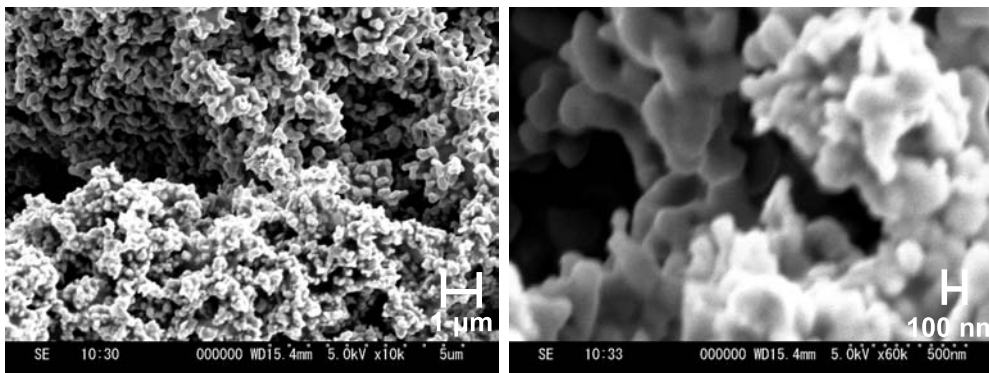
この XRD パターンを Fig.2.45 に示す。全ての試料で混入相はなく、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  単相が得られていることが分かる。この SEM 像を Fig.2.46 に示す。反応時間が長くなるほど粒径は増大し、30 min で 50 nm、60 min で 80 nm、90 min で 100 nm、120 min で 130 nm 程度の粒子が得られた。このように良好な単相化と粒径制御を両立するにはこの手法が優れていることが分かった。

### 2.3.5 $\text{SiO}_2$ 被覆による $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 粒子の焼結防止処理

前節で示したとおり、均一沈殿法により作製された  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子は還元時に激しい焼結を起こし、分散した  $\alpha\text{-Fe}$  粒子や窒化鉄粒子は得られない。そこで  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子の表面に  $\text{SiO}_2$  層を形成し、焼結を防ぐこととした。核となる  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の生成条件は先の均一沈殿法で反応時間 30 min で作製した粒径 50 nm のものと同じとした。

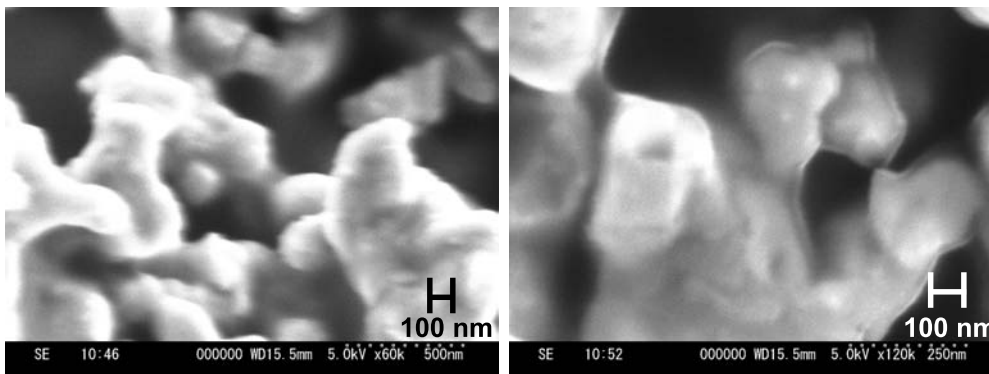
得られた粒子は沈降するものの一部は液中に分散し、液は半透明の黒色となった。これを孔径  $0.1\ \mu\text{m}$  のメンブレンフィルターを用いて濾過しようと試みたが全て透過してしまった。 $\text{SiO}_2$  を被着しない粒子では磁氣的凝集等により濾紙やフィルターによって粒子の大部分が濾過可能であるので、 $\text{SiO}_2$  は粒子表面にほどよく被着され、粒子は  $0.1\ \mu\text{m}$  を超えるようなクラスターを形成していないことが分かった。





(a)還元後の粒子

(b)還元後の粒子



(c)還元・窒化後の粒子

(d)還元・窒化後の粒子

図 2.44: 均一沈殿法  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  を還元及び窒化した試料の SEM 像

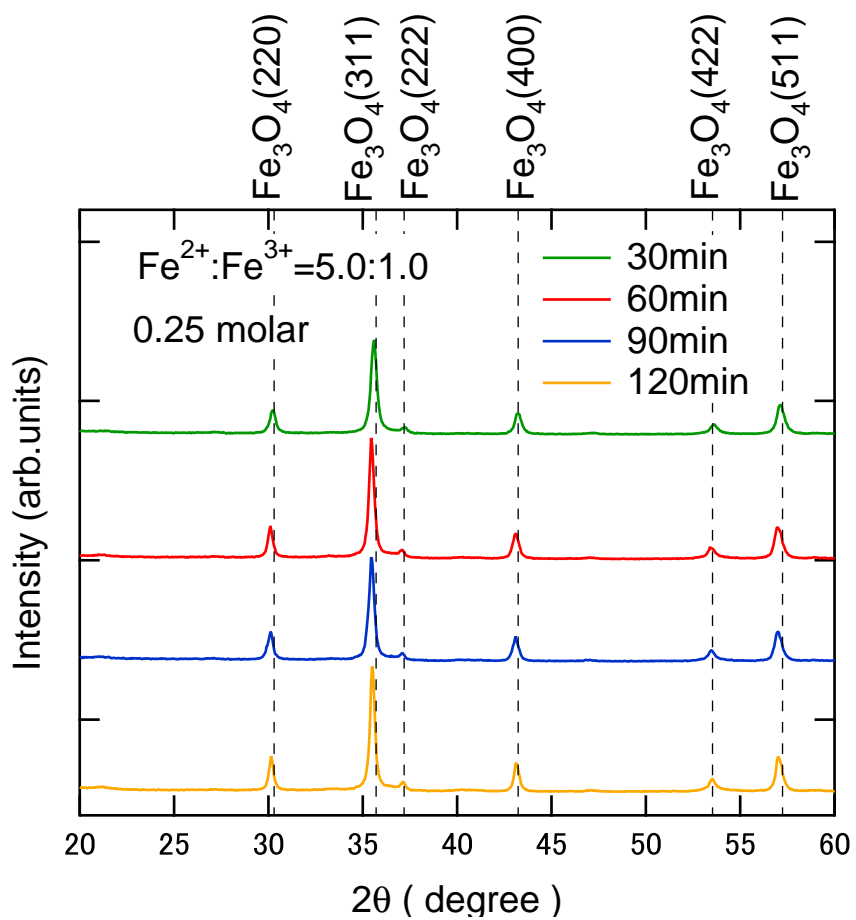


図 2.45: 反応時間により粒径制御した均一沈殿法  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子の XRD パターン

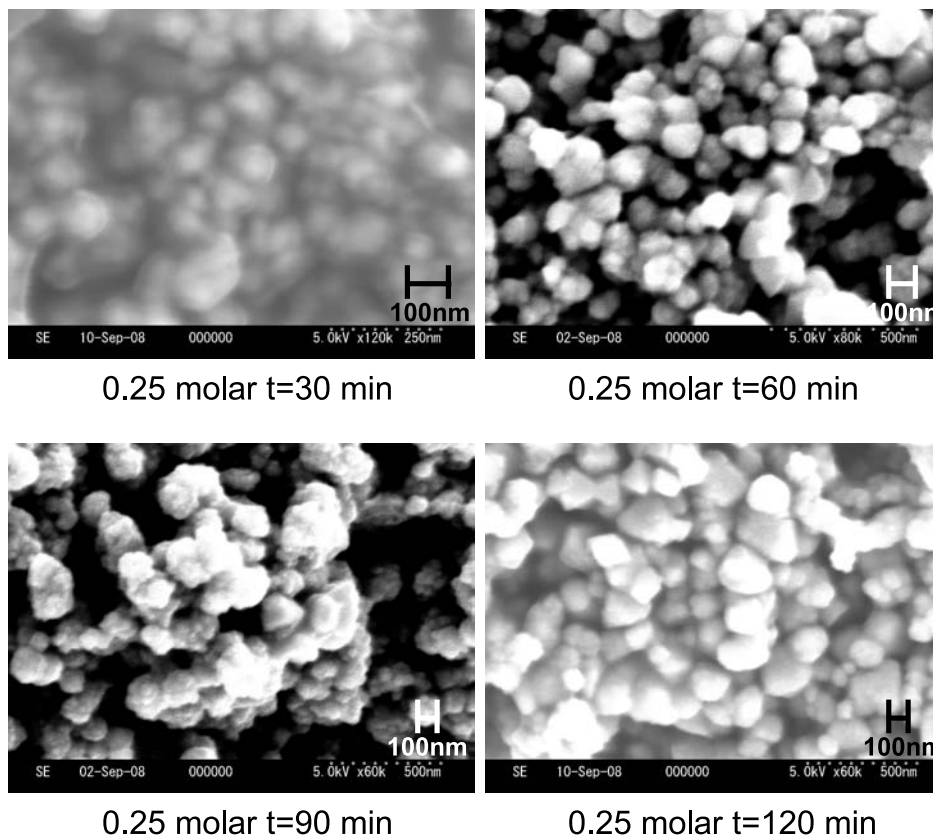
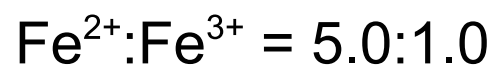


図 2.46: 反応時間により粒径制御した均一沈殿法 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 粒子の SEM 像

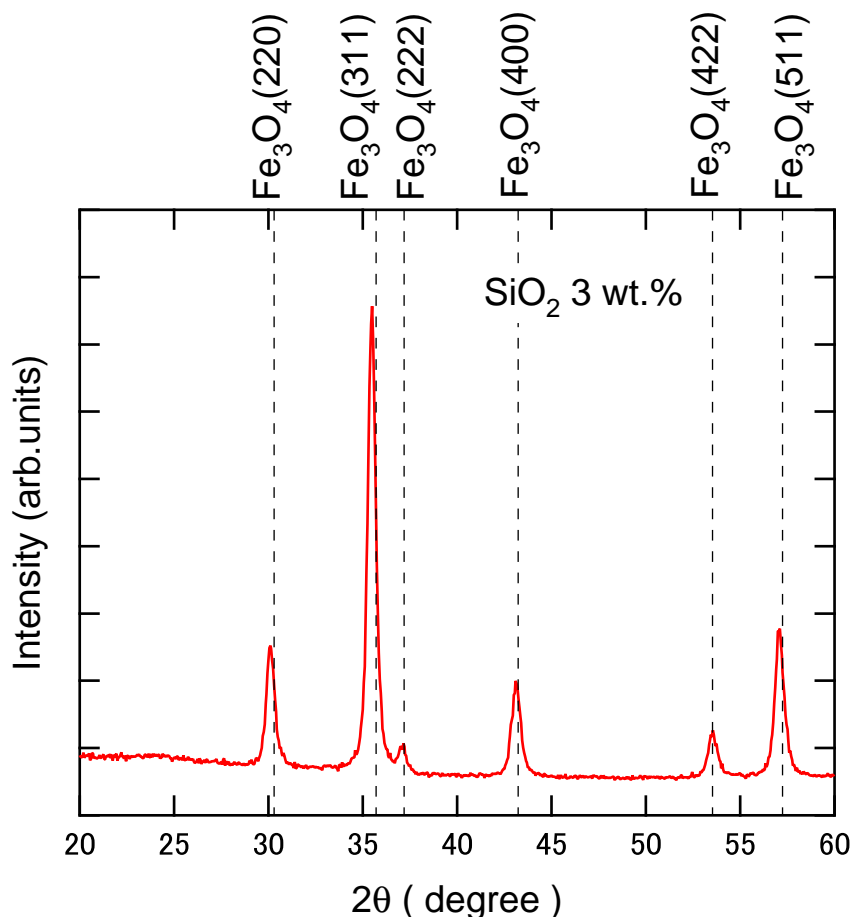


図 2.47:  $\text{SiO}_2$  被覆  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子の XRD パターン

この粒子の沈殿を磁氣的に捕集したのち純水でよく洗浄し、乾燥させた試料の XRD を測定したものを Fig.2.47 に示す。全てのピークは  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  に帰することが示され、この処理による粒子の変質や  $\text{SiO}_2$  結晶の析出は起こっていないことが分かった。ただ乾燥させた粒子の総質量は期待された量の 1/3 から 1/5 程度に留まった。この原因として HCl による粒子の溶解が起きていることが考えられる。

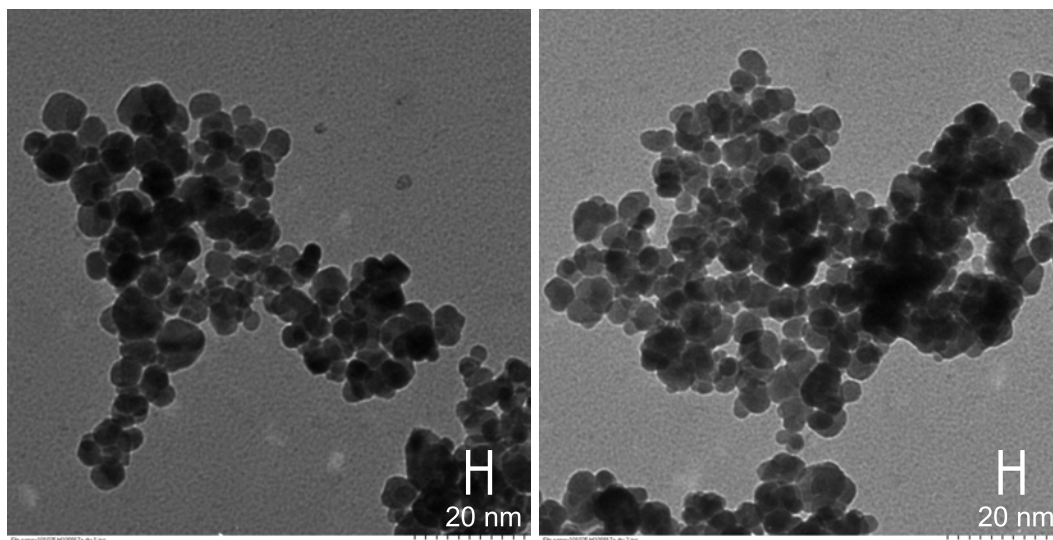


図 2.48: 乾燥させた  $\text{SiO}_2$  被覆粒子の TEM 像

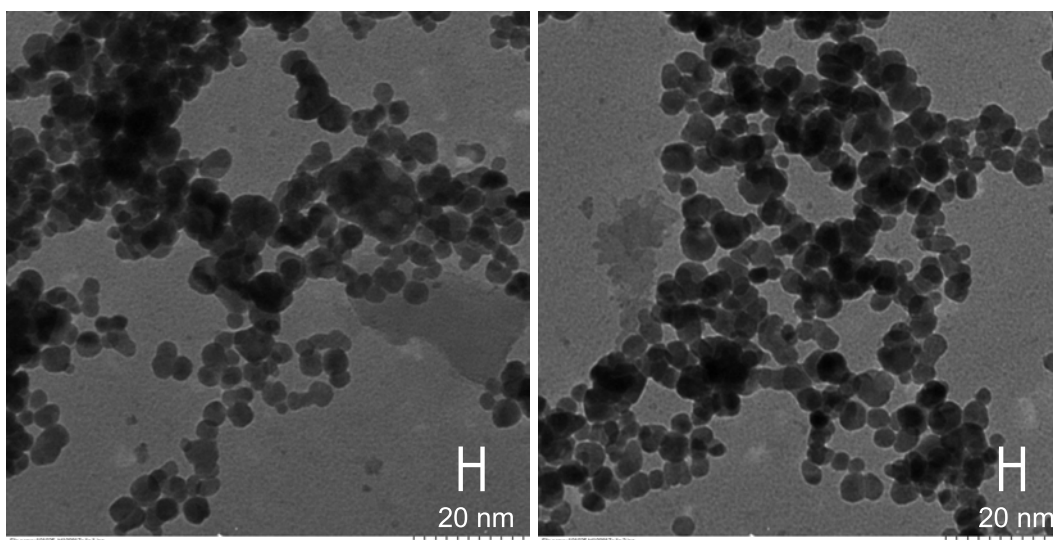


図 2.49: 液中分散させた  $\text{SiO}_2$  被覆粒子の TEM 像

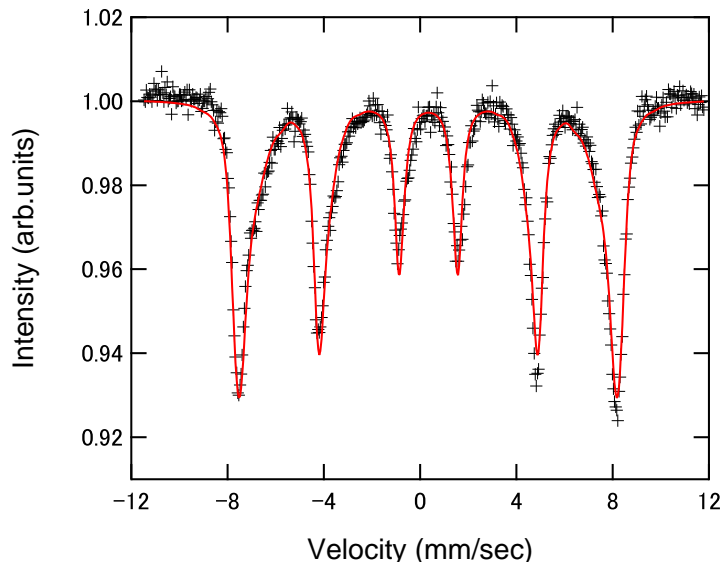


図 2.50: SiO<sub>2</sub> 被覆 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の Mössbauer スペクトル

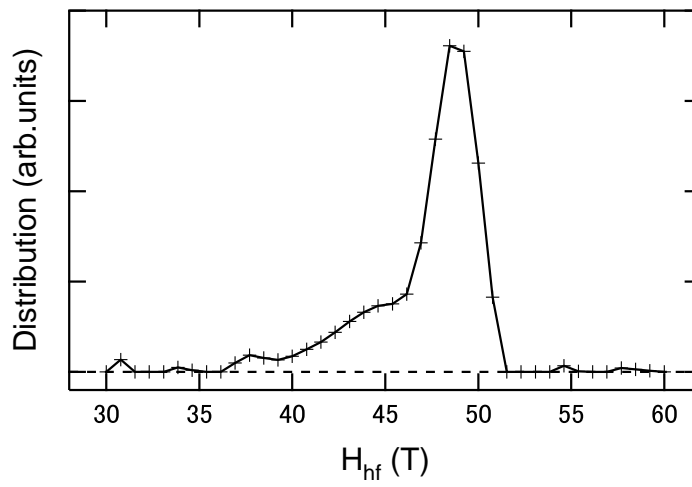


図 2.51: SiO<sub>2</sub> 被覆 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の内部磁場分布

	Site	H <sub>hf</sub> (kOe)	H <sub>hf</sub> peak (kOe)	I.S.(mm/s)	Q.S.(mm/s)	L.W.(mm/s)	Area(%)
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sup>3+</sup>	472	485	0.34	-0.02	0.41	100

このSiO<sub>2</sub>被覆Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>試料のTEM像を沈殿と分散液でそれぞれ撮影した。沈殿のTEM像をFig.2.48、分散液のものをFig.2.49に示す。それぞれ粒子径が20 nm弱と単分散であり、沈殿と分散液で違いは見られなかった。元となるFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>粒子のSEM像と比較すると粒径が50 nmから縮小していることが認められ、HClによる溶解が起こったことが示唆される。またこの観察では粒子表面のSiO<sub>2</sub>層の存在は認められず、実際の還元及び窒化実験をもって焼結防止効果を確認することとした。還元条件はH<sub>2</sub>気流中にて400 °Cで2.5 h、窒化条件はNH<sub>3</sub>気流中にて170 °Cで24 hとした。ここではTEM像のみを示すこととし、その結果をFig.2.52に示す。還元によって粒子は一度焼結するが、窒化を施すことにより粒子が再分散することが見て取れる。このように粒子のSiO<sub>2</sub>被覆処理は焼結防止に効果があることが実証できた。次章でその窒化の様子を詳しく述べる。

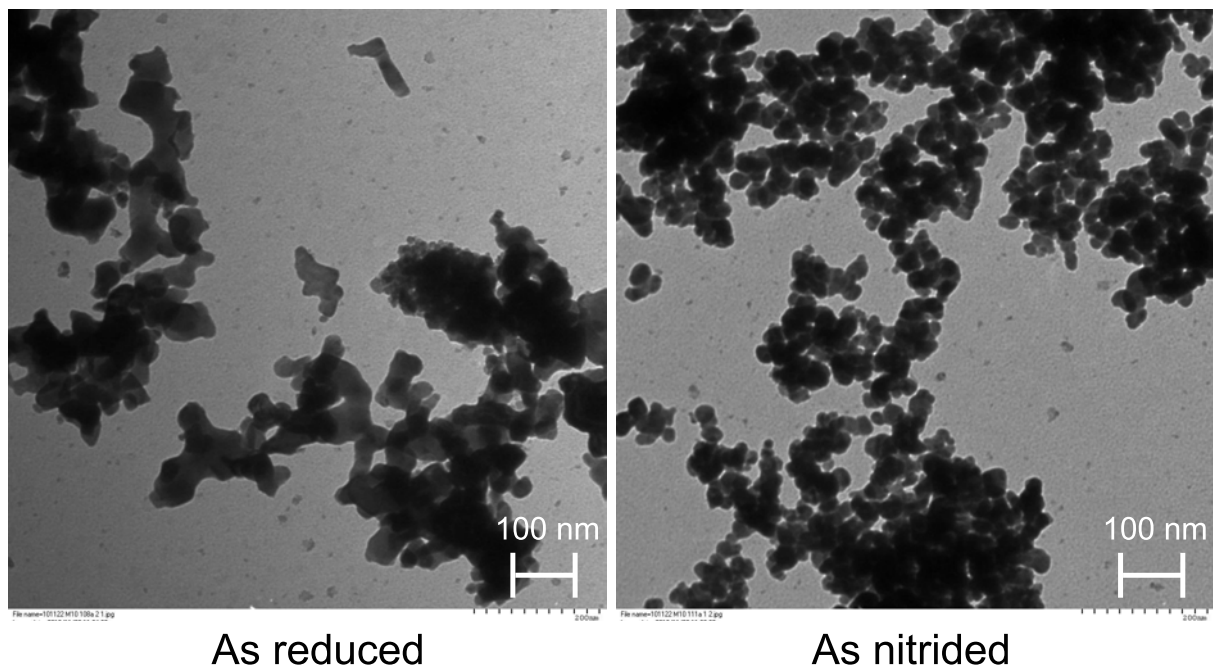


図 2.52: 還元及び窒化処理後のSiO<sub>2</sub>被覆粒子

Mössbauer 効果の測定結果と内部磁場に分布を持つことを考慮したフィッティングの結果を Fig.2.50 及び Fig.2.51 に示す。内部磁場の分布は比較的小さくFe<sup>3+</sup>に帰するスペクトルであった。この内部磁場の分布は粒子径の縮小によるものと考えられる。

VSMを用いて測定した磁化過程をFig.2.53に示す。飽和磁化は52.0 emu/g、保磁力は67.2 Oeと測定された。粒子径の縮小により飽和磁化の低下は著しく、Mössbauer分光の結果と一致している。

### 2.3.6 小粒径α''-Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>の作製

本稿では先に作製した粒径20 nm程度のFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>粒子を用いてα''-Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>の生成を行った。共沈法により作製した粒子は焼結防止処理を施しておらず、均一沈殿法により作製したものはSiO<sub>2</sub>による焼結防止処理を行っている。まず共沈法粒子を用いて還元及び窒化の条件を最適化した。まず還元の際に粒子が焼結し直径数mmの固まりになることが見受けられた。これは均一な窒化を行う上で障害と成りうるが、攪拌を適度に行うことで焼結体を砕くことができるため問題とはならなかった。還元及び窒化し

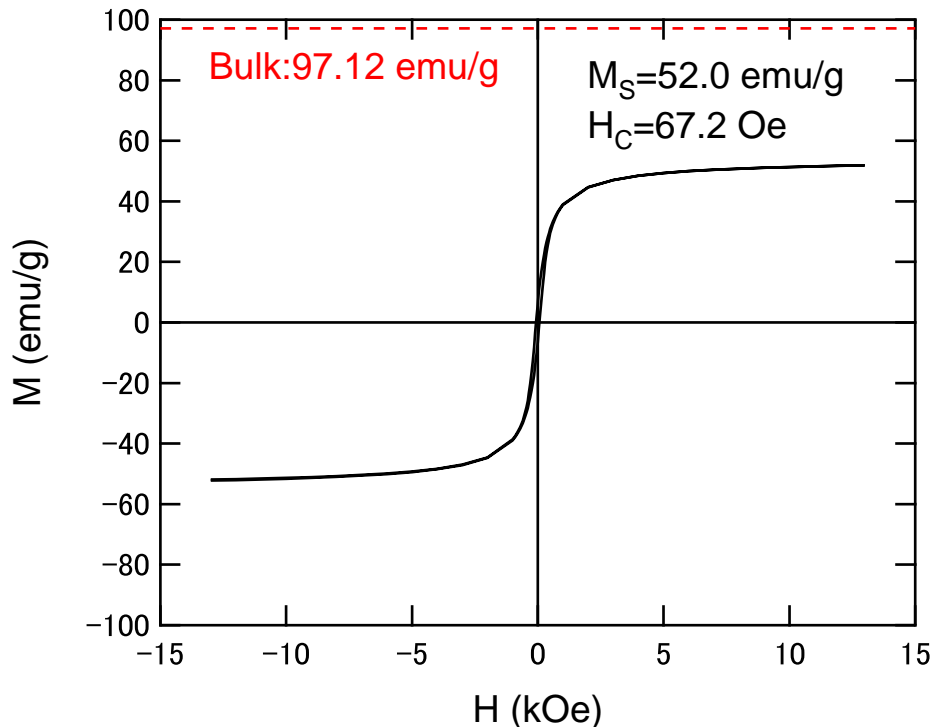


図 2.53: VSM により測定した SiO<sub>2</sub> 被覆 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の磁化過程

た試料の XRD の結果を図 2.54 に示す。まず還元試料だが  $\alpha$ -Fe のピークのみが観察され、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の残留は見られなかった。このことから還元が良く行われていることが分かる。次に温度範囲を 155 °C から 180 °C まで 5 °C おきに变化させ窒化を行った。窒化時間は 24 h に固定した。その結果全ての温度範囲で  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> の生成を確認した。しかし  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> 単相の試料は得られず、155 °C の試料を除き  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N の生成が見られ、温度の上昇と共にその比率は増大した。また  $\alpha$ -Fe は 170 °C の試料を除き残留していることが見てとれる。ここで 155 °C の試料にて  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> 及び  $\alpha$ -Fe のみが観察されたため、長時間窒化による  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> 単相試料の生成を目指し、155 °C 72 h の窒化を行った。しかし XRD により観察されたピークは 155 °C 24 h の試料と変わらず、窒素濃度が飽和していると考えられる。



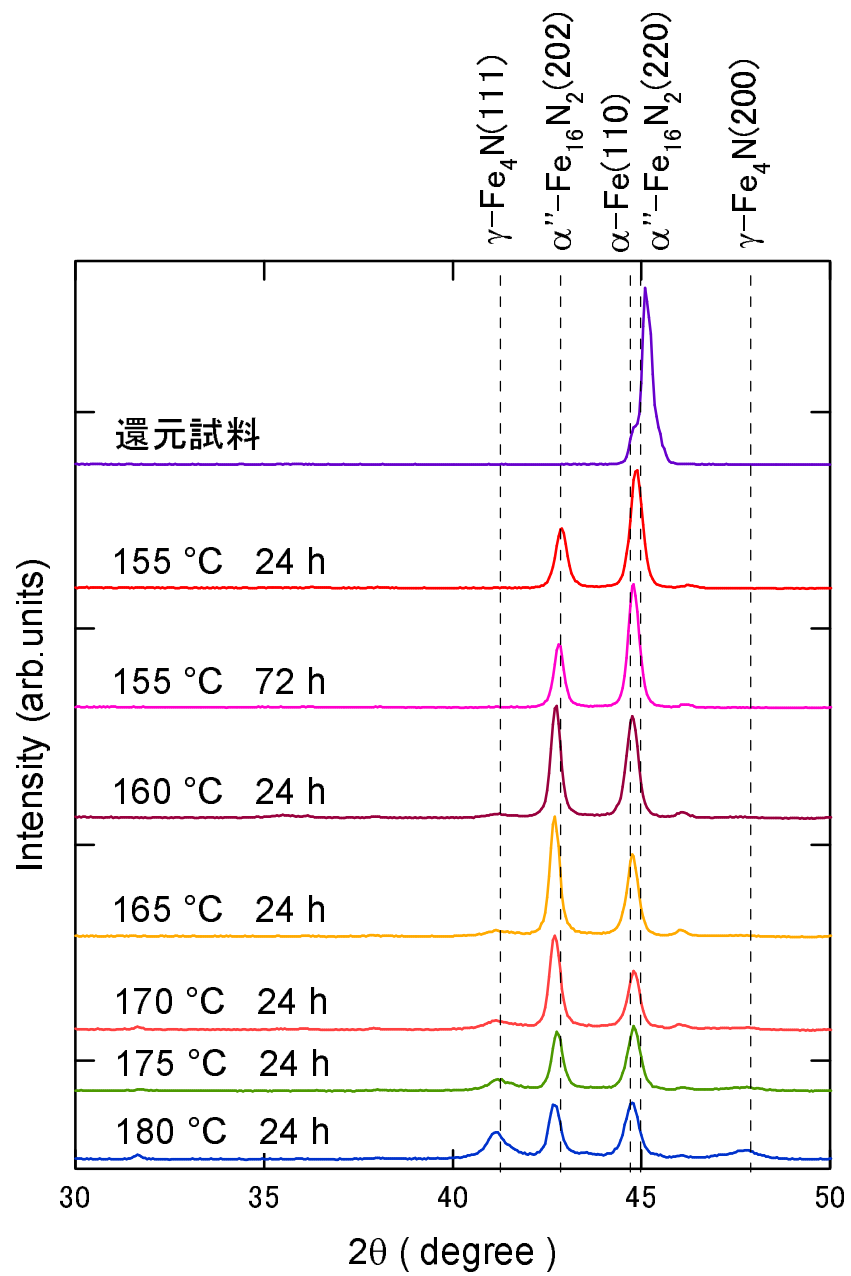


図 2.54: 共沈法粒子の窒化相 XRD パターン

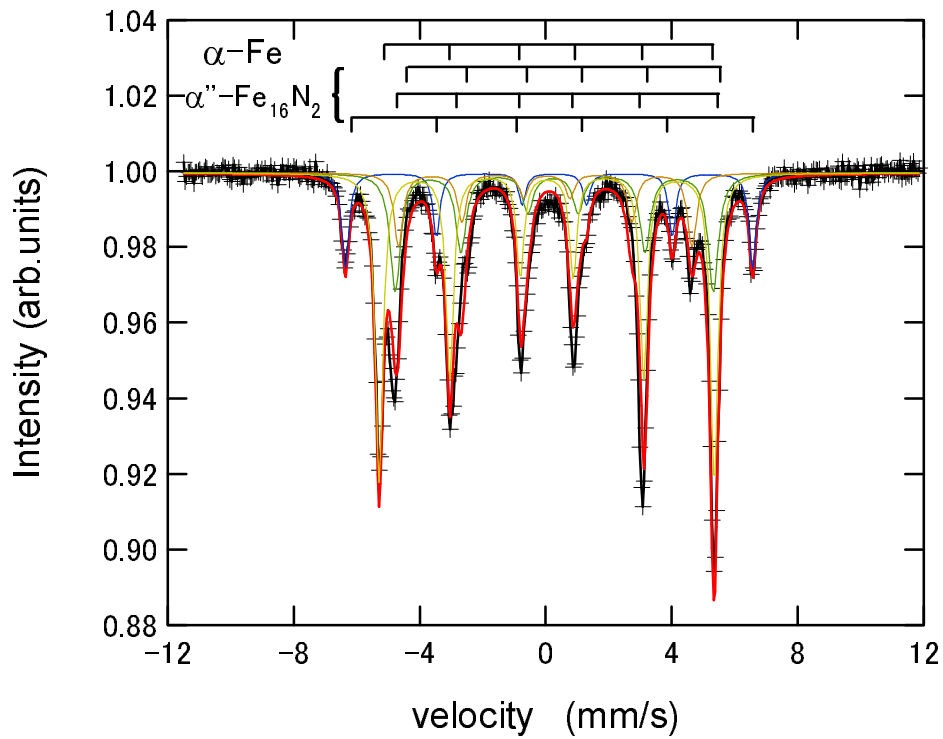


図 2.55: 155 °C 24 h 窒化試料の室温 Mössbauer スペクトル

	Site	$H_{hf}$ (kOe)	I.S.(mm/s)	Q.S.(mm/s)	L.W.(mm/s)	Area(%)
$\alpha''$ -Fe <sub>16</sub> N <sub>2</sub>	4d	401	0.19	-0.17	0.27	13.8
	8h	313	0.25	0.04	0.40	25.1
$\alpha$ -Fe	4e	289	0.01	-0.05	0.35	13.6
		330	0.03	0.00	0.29	47.5

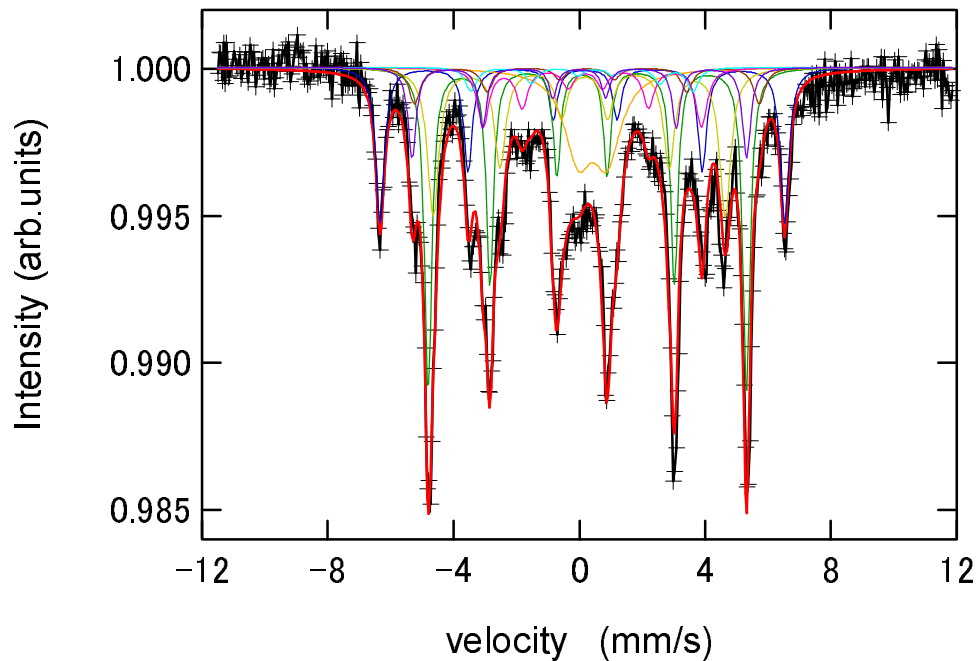


図 2.56: 170 °C 24h 窒化共沈法粒子の Mössbauer スペクトル

	Site	$H_{hf}$ (kOe)	I.S.(mm/s)	Q.S.(mm/s)	L.W.(mm/s)	Area(%)
$\alpha''$ -Fe <sub>16</sub> N <sub>2</sub>	4d	399	0.14	-0.09	0.33	15.5
	8h	314	0.17	0.16	0.28	27.6
	4e	288	0.08	-0.17	0.44	19.5
$\alpha$ -Fe		330	0.00	0.00	0.31	8.6
$\gamma'$ -Fe <sub>4</sub> N		340	0.24	0.00	0.43	4.7
		216	0.30	0.22	0.44	7.8
		219	0.30	-0.43	0.42	3.0
Fe-O	D		0.42	0.92	1.06	13.3

これらの試料のうち 155 °C 24 h 窒化試料と 170 °C 24 h 窒化試料を抜き出し、Mössbauer 分光を用いて生成相を観察した。155 °C 24 h 窒化試料の Mössbauer スペクトルを図 2.55 に示す。 $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> の生成比率は 52.5 % であり、残り 47.5 % は  $\alpha$ -Fe で他の相の存在を示すスペクトルは現れなかった。次に 170 °C, 24 h 窒化試料の Mössbauer スペクトルを図 2.56 に示す。8.6 % と僅かに  $\alpha$ -Fe の存在が認められるが 62.6 % が  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> であり、155 °C, 24 h の試料に比べその生成比率は高まった。しかし 13.3 % の Doublet が観察され、試料の酸化が進んでいることも伺える。残り 15.5 % は  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N であった。このように Mössbauer 分光では XRD で観察することが困難であった  $\alpha$ -Fe の存在を見出すことができたが、共沈法を用いた粒子は凝集などの要因により窒化の進行が不十分であることが示された。

次に生成した Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 粒子と、それを還元した試料、170 °C 24 h の窒化を行った試料に関して VSM 測定を行い、その結果を図 2.57 に示す。それぞれの試料の保磁力と飽和磁化は表にまとめた。まず共沈法にて作製した Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 粒子の飽和磁化は 61.6 emu/g と文献 [60] によるバルク値の 97.12 emu/g に比べ

非常に小さい。これは粒子の結晶粒径が小さいため結晶の不連続性によるサイズ効果が起きていること、共沈法が湿式法のため生成粒子がいくらか水分を含んでいることが理由と考えられる。次に還元試料の飽和磁化だが、これも僅かに文献値 218 emu/g[61] に対して僅かに小さい 203 emu/g となっている。還元時に 400 °C に達することから水分は含まれていないと考えられるため、やはりこれもサイズ効果による減少と考えられる。最後に 170 °C、24 h 窒化試料だが、飽和磁化は 167 emu/g と還元試料に比べて減少している。しかし保磁力は 0.822 kOe と大きく、また +15 kOe の磁場でも試料の磁化は僅かに飽和に達していないように見える。この保磁力増大は  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> に起因するものと考えられるため、更に純度の高い  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> 粒子が求められる。

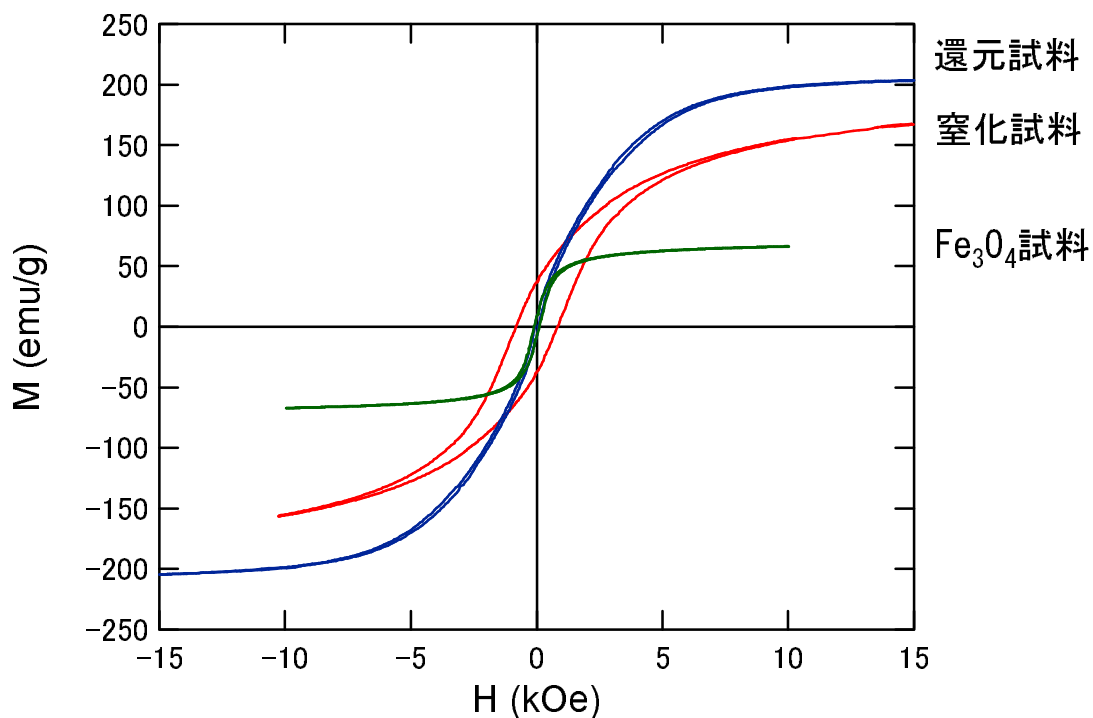


図 2.57: VSM により測定した共沈法試料の磁化過程

試料	飽和磁化 (emu/g)	保磁力 (kOe)
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	61.6	0.110
還元試料	203	0.0749
170 °C/24 h 窒化試料	167	0.822

表 2.7: 共沈法試料の飽和磁化及び保磁力

ここで比較的窒化がよく進行した 170 °C 24 h の窒化条件を用いて均一沈殿法にて作製した SiO<sub>2</sub> 被覆粒子を窒化し、生成相を XRD で調べた。まず 400 °C 2.5 h の還元で完全に  $\alpha$ -Fe 単相となることが観察された。これを窒化した粒子の XRD パターンを 2.58 に示す。上が比較のために載せた共沈法粒子による窒化鉄、下が SiO<sub>2</sub> 被覆粒子による窒化鉄のスペクトルである。作成条件は同じ 170 °C 24 h 窒化である。まず  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> は 42.7 ° の (202) と 44.7 ° の (220) のピーク強度比がおよそ 2:1 であり、共沈法

粒子では  $44.7^\circ$  のピークが若干高く、Mössbauer 分光の結果と同様  $\alpha$ -Fe の存在が認められる。しかし  $\text{SiO}_2$  被覆粒子では強度比はおよそ 2:1 であり、 $\alpha$ -Fe の消失が窺える。また混入した窒化相も共沈法粒子では  $\gamma'$ - $\text{Fe}_4\text{N}$  であったが  $\text{SiO}_2$  被覆粒子ではより窒素濃度の高い  $\epsilon$ - $\text{Fe}_3\text{N}$  であった。そこで Mössbauer 分光を測定した結果を Fig.2.59 に示す。およそ 40 % が  $\alpha''$ - $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  であり、残りは内部磁場に分布を持つ  $\epsilon$ - $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$  であり、 $\alpha$ -Fe の残留は認められなかった。これらのことから  $\text{SiO}_2$  被覆粒子では粒子の分散がなされたことで窒化は進行しやすくなっており、焼結防止処理層である  $\text{SiO}_2$  による窒素拡散の妨げは最小限になっていることが分かる。

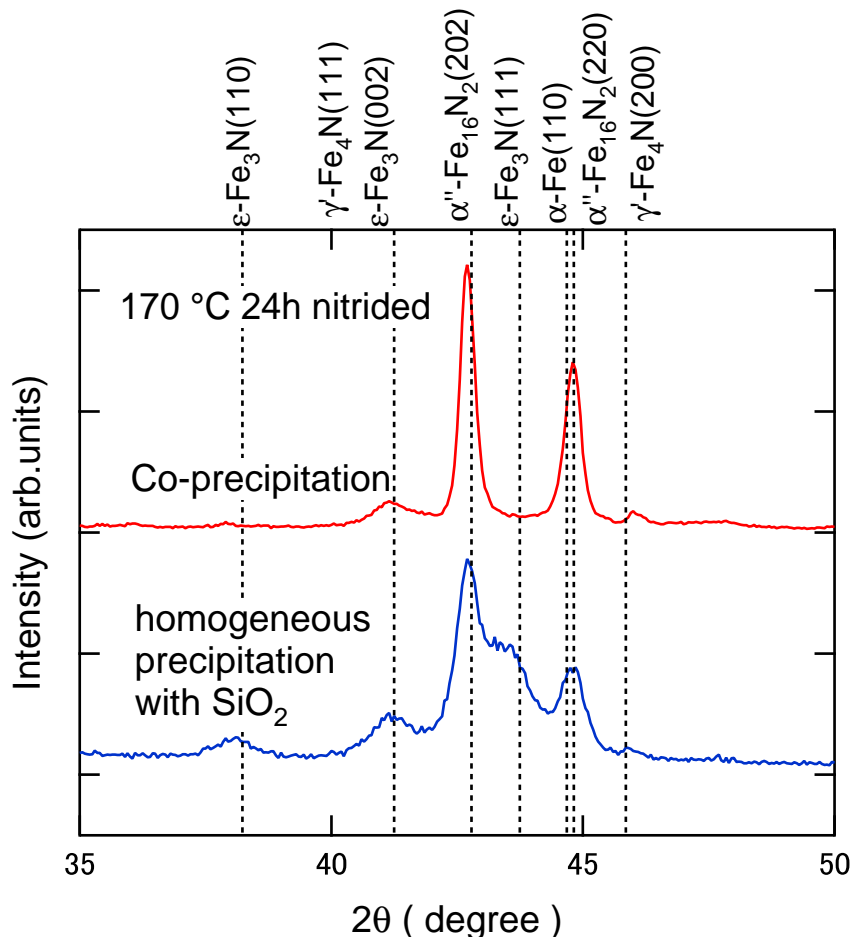


図 2.58: 窒化した  $\text{SiO}_2$  被覆粒子の XRD パターン

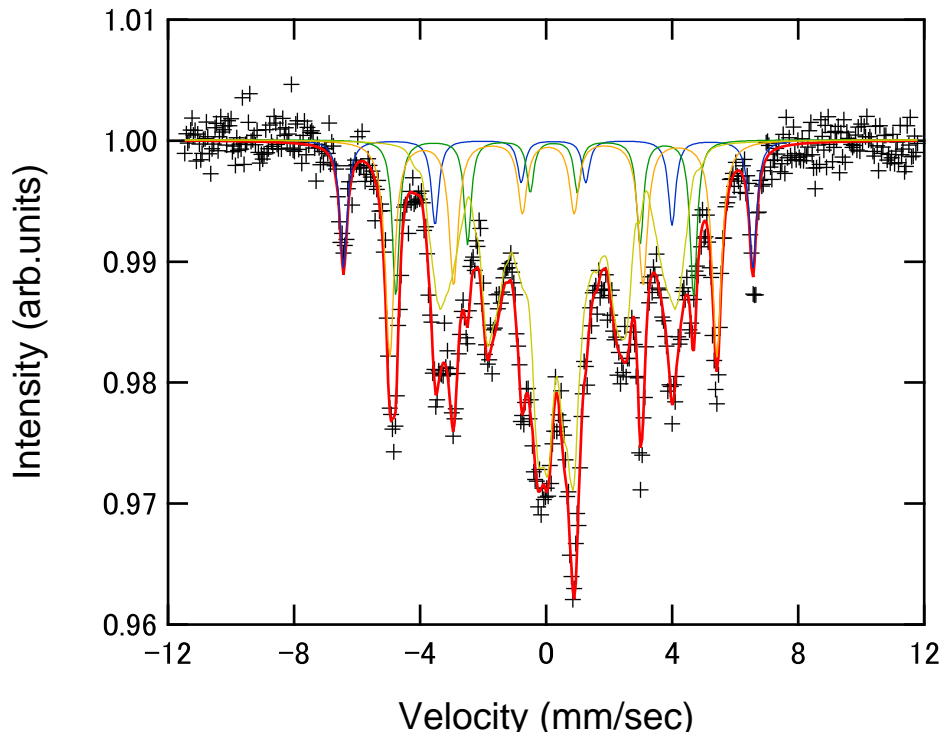


図 2.59: 窒化した SiO<sub>2</sub> 被覆粒子の室温 Mössbauer スペクトル

	Site	H <sub>hf</sub> (kOe)	H <sub>hf</sub> peak (kOe)	I.S.(mm/s)	Q.S.(mm/s)	L.W.(mm/s)	Area(%)
α''-Fe <sub>16</sub> N <sub>2</sub>	4d	403		0.15	-0.17	0.28	9.5
	8h	322		0.15	0.16	0.35	19.9
	4e	293		0.10	-0.29	0.26	10.8
ε-Fe <sub>2-3</sub> N		153	231	0.35	0.05	0.24	59.8

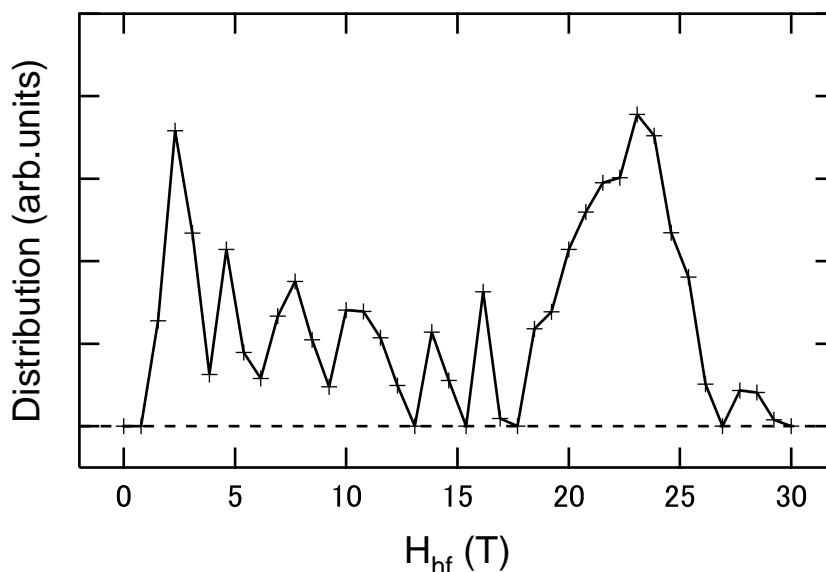


図 2.60: 窒化した SiO<sub>2</sub> 被覆粒子の内部磁場分布

## 2.4 窒素拡散に関する考察

窒化鉄の生成に於いて最も重要なのが窒素拡散の機構である。多くの場合二次元的に広がったバルク試料に対して考察が行われるが、本研究で用いた試料は零次元の球形粒子である。模式図を Fig.2.61 に示す。ここで試料の次元性を考慮し、どのようなモデルで窒素拡散を議論できるのか考察する必要がある。そこで拡散方程式を用いて議論を行うこととした。

最も簡単な一次元における Fick の第一法則は以下のように表される [50]。

$$J_i = -D_i \frac{\partial c_i}{\partial x} \quad (2.21)$$

式中の空間微分は、位置  $x_1$  と  $x_2$  の間の濃度差をとって以下のように記述される。

$$J_i(x_1) - J_i(x_2) = -\frac{\partial J_i}{\partial x} \Delta x = \frac{\partial c_i}{\partial t} \Delta x \quad (2.22)$$

よって、一次元の拡散方程式は次のようになる。

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} \quad (2.23)$$

これは二次元の板状試料の場合に相当する。

球の場合は  $u = cr$  という変数を代入して、やはり一次元で記述される。

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} \quad (2.24)$$

従って球形粒子試料であればバルクと同じように解析が可能である。そこで本稿では窒素拡散に関して二つの考察を行った。

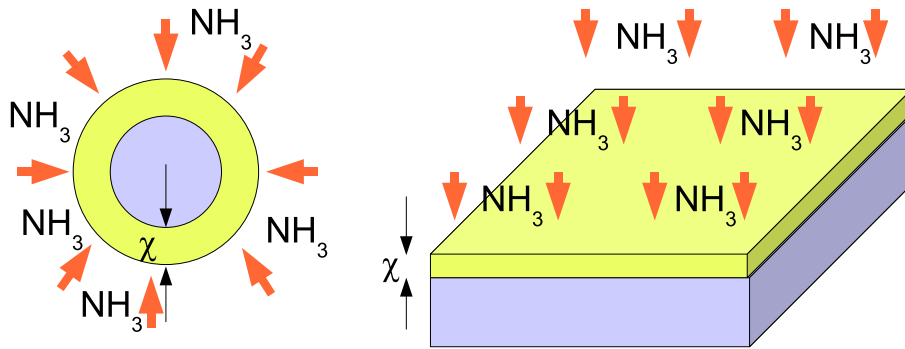


図 2.61: 試料の次元と窒化の進行の模式図

1 603 K における hcp-Fe の窒素拡散定数  $D_{hcp}^N$  の算出

一つは  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N 粒子からの均一な窒素脱離を仮定した、hcp-Fe における窒素の拡散定数  $D_{hcp}^N$  の算出である。H<sub>2</sub> アンニールの条件は 330 °C つまり 603 K であるためこの温度における  $D_{hcp}^N$  を求めた。これを求めるには窒素濃度  $c$  の時間変化と空間変化を求める必要がある。式 2.24 を更に積分すると以下の複雑な式が得られる。

$$q \int_0^d c(x, t) dx = q\bar{c}d = \frac{4c_a}{\pi} q \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{2d}{(2\nu+1)^2\pi} \exp\left(-\frac{(2\nu+1)^2\pi^2}{d^2}Dt\right) \quad (2.25)$$

総和に関して第一項のみとって近似すると、まず板状試料試料は以下の式になる。

$$\frac{\bar{c} - c_e}{c_a - c_e} = \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\pi^2}{d^2}Dt\right) \quad (2.26)$$

$\bar{c}$  は平均濃度、 $c_e$  は表面での最終濃度、 $c_a$  は初期濃度、 $D$  は拡散定数、 $d$  は窒化深さ、 $t$  は反応時間である。次に球形試料は以下の式になる。

$$\frac{\bar{c} - c_e}{c_a - c_e} = \frac{6}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\pi^2}{r_0^2}Dt\right) \quad (2.27)$$

$d$  と入れ替わった  $r_0$  は粒子半径である。このように板状試料及び球形試料では係数以外にほぼ違いはなくなることが示される。終端濃度は H<sub>2</sub> 気流のため  $c_e = 0$  とし、変形すると  $D$  は次のように表記される。

$$D = -\frac{r_0^2}{\pi^2 t} \ln\left(\frac{\pi^2 \bar{c}}{6c_a}\right) \quad (2.28)$$

濃度及び反応時間は表 2.4 に示した。これらを式 2.28 に代入して 330 °C における  $D_{hcp}^N$  を求めると、 $D_{hcp}^N = 1.58 \times 10^{-20}$  m<sup>2</sup>/sec となった。模式図を Fig.2.62 に示す。縦軸は窒素濃度を原子比 at.% で示したものの、横軸は反応時間であり、一次曲線で近似できると仮定している。

ここで薄板の  $\epsilon$ -Fe<sub>x</sub>N ( $2 \leq x \leq 3$ ) における拡散定数は  $D_{\epsilon}^N = 1.68 \times 10^{-7} \exp(-118000/RT)$  m<sup>2</sup>/sec[48] で表され、603 K では  $D_{\epsilon}^N = 1.01 \times 10^{-17}$  m<sup>2</sup>/sec となり、本研究での値に比べ 3 桁大きい。これ



平均濃度 $\bar{c}$ (at.%)	最終濃度 $c_e$ (at.%)	初期濃度 $c_a$ (at.%)	粒子半径 $r_0$ (m)	反応時間 $t$ (sec)
$\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ 25	H <sub>2</sub> flow 0	$\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}$ 33	180 nm diameter $9.0 \times 10^{-8}$	4 h $1.44 \times 10^4$

表 2.8:  $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$  粒子の反応における窒素濃度等の値

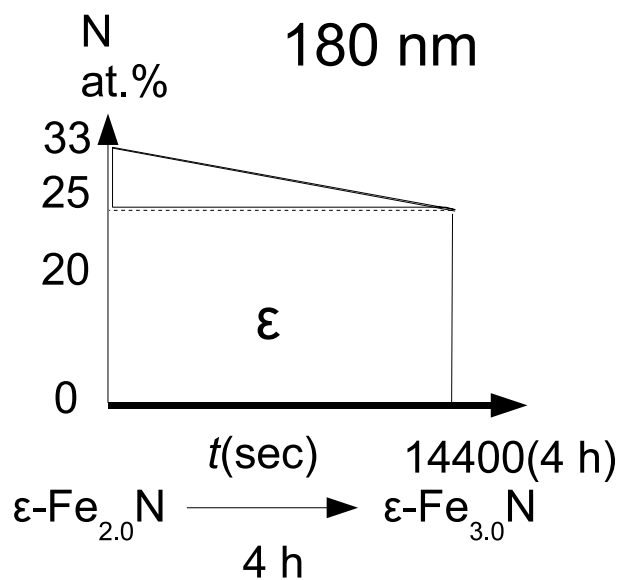


図 2.62:  $\epsilon$  相における拡散プロセスの模式図

は本研究で用いた粒子では表面に焼結防止処理がなされており、それが窒素拡散を防いでいるためと考えられる。模式図を Fig.2.63 に示す。例えば SiO<sub>2</sub> 中での窒素の拡散定数は  $D = 2.2 \times 10^{-8} \exp(2.2 \text{ eV}/kT) \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  と示されており [62]、603 K では  $9.01 \times 10^{-31} \text{ m}^2/\text{sec}$  となる。このように焼結防止層が隙間無く形成されている場合には拡散定数の低下が予測される。本研究で生成した SiO<sub>2</sub> コート粒子の拡散がさほど妨げられなかったのは、SiO<sub>2</sub> の質量比率が小さいため緻密な層は形成されず、隙間や結晶粒界から窒素の拡散が起きているためと考えられる。この考察については次項で詳しく述べる。

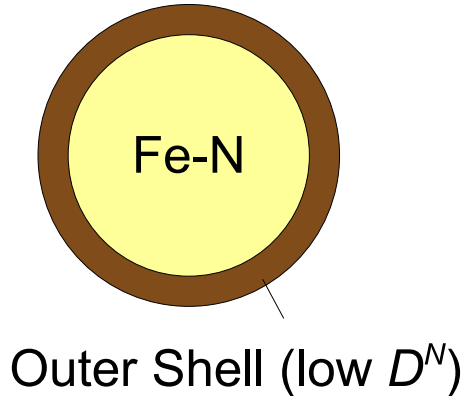


図 2.63: 焼結防止層の模式図

## 2 窒化鉄シェルを想定した窒化深さの温度依存性と窒化相の活性化エネルギーの算出

もう一つは窒化相を形成するために必要な活性化エネルギー  $Q_{eff}^N$  の算出である。通常鉄は bcc( $\alpha$ ) もしくは fcc( $\gamma$ ) 構造をとり、それぞれ窒素が固溶するが一定量を超えると窒化鉄として相が形成される。このように窒化鉄の形成には乗り越えるべきエネルギー障壁が存在することになる。これを一般的に活性化エネルギーと呼ぶ。通常この値は拡散定数  $D$  の関数であり、拡散定数は熱活性的な値であるため  $D$  を異なる温度で測定しそれらから算出される。前節で示したとおり拡散定数  $D$  は窒化深さ  $d$  の関数であり、つまり窒化深さから直接的に活性化エネルギー  $Q$  を算出することが可能である。これを単純化するため W.P.Tong らは Fick の第一法則に以下のような近似を加えた [63]。

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} \quad (2.29)$$

$\chi$  は窒化深さである。この式の両辺の  $\partial c_i$  を打ち消し合い、次の形とする。

$$\frac{\partial \chi}{\partial t} = D_i \frac{\partial c_i}{\partial \chi} \quad (2.30)$$

この右辺を更に近似することで、以下の形とした。 $\Omega$  は  $\gamma'$  相と  $\epsilon$  相の平均モル体積、 $\Delta c$  は窒素濃度勾配である。

$$\frac{\partial \chi}{\partial t} = \Omega D \frac{\Delta c}{\chi} \quad (2.31)$$

辺々積分して次のようになる。

$$\chi^2 = 2\Omega\Delta c D_{eff}^N \tau \quad (2.32)$$

$\tau$  は窒化時間である。拡散定数  $D_{eff}^N$  を熱活性的に表現すると活性化エネルギー  $Q_{eff}^N$  が指数関数的な項に乗り現れる。

$$\chi^2 = \Omega\Delta c [D_0 \exp(\frac{-Q_{eff}^N}{RT})] \tau \quad (2.33)$$

$D_0$  は温度に依存しない拡散定数、 $R$  は気体定数である。両辺対数をとると窒化深さ  $\chi$  の対数が温度の逆数に対して比例的、つまり Arrhenius plot として式が得られる。

$$\ln(\chi) = \frac{1}{2} \ln(2\Omega\Delta c D_0) + \frac{1}{2} \ln(\tau) - \frac{Q_{eff}^N}{2RT} \quad (2.34)$$

バルクではむしろ均質な窒化を試料全体に行うことが難しく、断面 SEM 等で窒化深さ  $\chi$  は容易に観察できる。しかし粒子ではそのような処理は困難である。しかし例えばナノ結晶薄膜では活性化エネルギーがバルクに比べ大幅に低下することが報告されており [63]、焼結防止処理の為された粒子の窒化に対する知見を得る上で活性化エネルギーの算出は大きな意義がある。そこで我々は  $\alpha$ -Fe のコアと窒化鉄のシェルを持つような不均一な窒化を施した粒子を提案する。これらを温度を変えて作製後、それぞれ Mössbauer 分光で観察し組成比を鉄原子比率で算出、結晶学的な知識を用いて組成の体積比率に直す。そして窒素濃度の高い  $\epsilon$  相が最外殻に、その内側に  $\gamma'$  相、そして場合によっては  $\alpha''$  相が存在し、コア部分が  $\alpha$ -Fe であると仮定して窒化鉄部分の窒化深さ  $\chi$  を求めた。これを前述の式 2.34 に示したように Arrhenius plot に乗せ、一次関数となることを確認した上で傾きから活性化エネルギー  $Q_{eff}^N$  を調べた。この活性化エネルギーを 130 nm と 180 nm の粒子でそれぞれ比較することで定量的な知見を得ることを目的とした。

まず不均一な窒化を施した粒子を 130 nm と 180 nm 粒子で作製し XRD で観察した結果を Fig.2.64 に示す。窒化時間は全て 24 h とした。130 nm 粒子では 230 °C でほぼ完全に窒化し  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N が主相であった。180 nm 粒子では 320 °C でほぼ完全に窒化し  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N が主相であった。このように粒径が 50 nm 増大することで窒化温度が 90 °C 高まり、また窒化相もより安定相へと移行した。ここでは何らかの違いがあることが間接的に示された。

次に Mössbauer 分光の結果から、生成物の比率が求められるが、これを用いて窒化深さ  $\chi$  を算出し Arrhenius plot に乗せた結果を Fig.2.65 に示す。文献値として H.Du らが粗粒の箔体で観測した値 [64] 及び W.P.Tong らが 10 nm 程度のナノ結晶箔体で観測した値 [63] も参照している。ただし窒化時間が文献では 4 h、本研究は 24 h と異なるため、補正を掛けた。式 2.34 より窒化時間は縦軸のオフセットとして作用するため、傾きに変化はない。バルクにおける窒化相の活性化エネルギーは  $\gamma'$  相で 88.3 kJ/mol、 $\epsilon$  相で 80.7 kJ/mol と報告され [64]、ナノクリスタルでは  $\gamma'$  と  $\epsilon$  の混合相だが 54.39 kJ/mol まで低下する [63]。本研究で用いた焼結防止処理が為されたサブマイクロン粒子の窒化深さは Arrhenius plot でバルクの場合と同様直線になり、その傾きから得られた活性化エネルギーは 130 nm 粒子で 162.7 kJ/mol、180 nm 粒子で 169.0 kJ/mol であり、粒径にほぼ依存せずバルクの倍程度の値が得られた。この場合、拡散定数  $D$  はバルクに比べ 0.13 倍となるが、先の  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N 粒子で得た  $D_{hcp}^N$  の三桁低下については説明できない。これは拡散定数  $D$  が以下の式で表されることで説明できる。

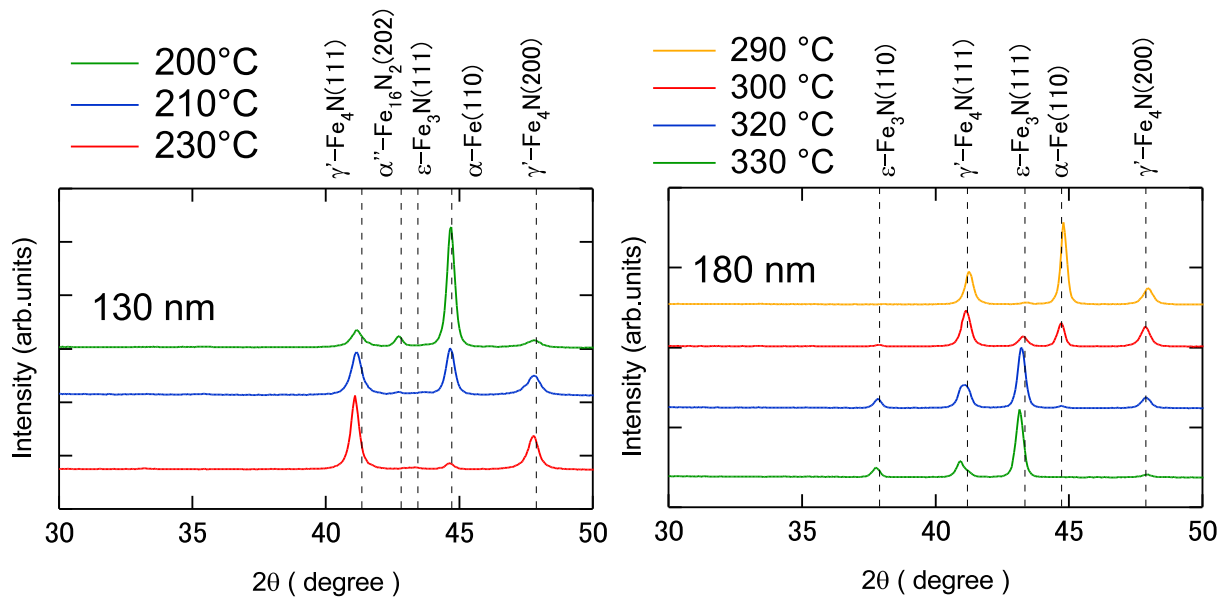


図 2.64: 粒径の異なるサブミクロン粒子の窒化と XRD パターン

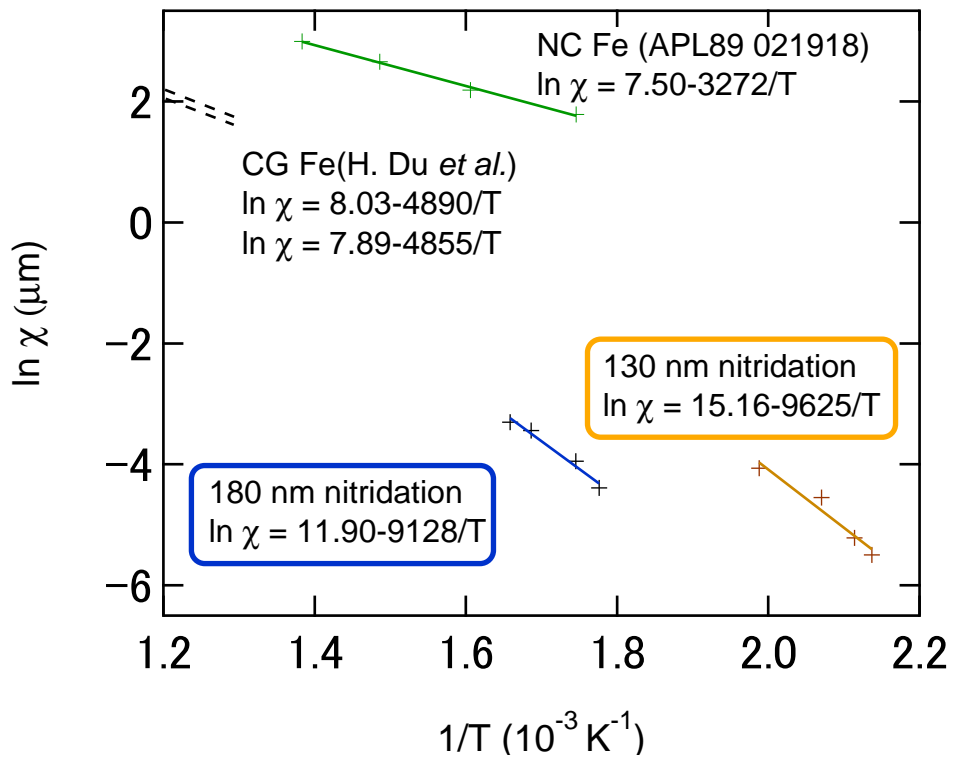


図 2.65: サブミクロン粒子の窒化温度と窒化深さの関係。粗粒の薄板 (CG Fe) 及びナノ結晶の薄板 (NC Fe) の場合を文献値として示してある。

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q_{eff}^N}{RT}\right) \quad (2.35)$$

焼結防止層によって系全体の  $D_0$  が二桁程度の低下を起こしているとするれば辻褄が合う。ここで焼結防止層と同様に窒素拡散を妨げる  $\text{Fe}_3\text{C}$  層を Fe 表面に形成した場合 [49] の窒素拡散について考えてみる。 $\text{Fe}_3\text{C}$  層は窒素拡散を妨げ、Fe 層も含めた系全体の拡散定数  $D^N$  が三桁程度低下することが示されている。本研究で用いた粒子に当てはめると、焼結防止処理層での窒素濃度が低いため Fe との界面に窒素が十分に供給されず、窒化鉄相は  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$  の窒素濃度  $N=11.1\%$  以下の値をとらないとすると窒化深さ  $\chi$  は制限を受ける。これを Fig.2.66 に示す。この窒化深さへの影響によって系全体の  $Q_{eff}^N$  が上昇していると考えられる。この機構が支配的であるため、 $Q_{eff}^N$  は粒径によらない値をとる。このように Mössbauer 分光を用いることによって  $D_0$  と  $Q_{eff}^N$  の分離に成功した。

これらの結果を用いて既報による 100 nm 粒子を用いた  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$  単相の生成実験 [24] との比較実験を行った。Fig.2.68 に示すように Kikkawa らは 130 °C 100 h の窒化で  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$  単相粒子の生成に成功している。我々は焼結防止処理のなされた 130 nm 粒子を用いたが、Fig.2.67 に示す XRD パターンより処理温度が 155 °C 以下では窒化相はほぼ観察されなかった。より高温かつ長時間の 170 °C 10 days 窒化でも窒素拡散は十分に進行せず  $\alpha\text{-Fe}$  が多量に残存し、さらに  $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$  の混入も見られた。このことから焼結防止層が窒素拡散を妨げるというモデルを実証できたと考えている。

## 2.5 まとめ

本研究では種々の窒化鉄相を主に焼結防止処理を施したサブミクロン粒子を用いて作製し、窒素拡散の機構について調べた。まず 180 nm  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子を出発物質として  $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$  を作製し窒素脱離によって組成制御を行った。その結果から焼結防止処理を施した hcp-Fe 粒子における 330 °C (603 K) での窒素の拡散定数は  $D_{hcp}^N = 1.58 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{sec}$  と算出できた。この値はバルクの hcp-Fe に比べ三桁ほど小さく、焼結防止処理の影響が窺える結果となった。次に 130 nm  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子を出発物質として多段窒化法を適用し  $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$  単相粒子を作製することに成功した。こちらは Mössbauer 分光で 95 %が  $\gamma'$  相であり、残りは表面酸化物であることが示されている。また XRD、電子線回折でも  $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$  に帰する回折が得られている。更にこれらの焼結防止処理を施した粒子による窒化鉄生成の知見を得るために、不均一な窒化を施した粒子を 130 nm 及び 180 nm で作製し、窒化相の活性化エネルギー  $Q_{eff}^N$  を算出した。XRD から粒径が 50 nm 増大すると窒化温度は 90 °C 上昇し、窒化相も  $\gamma'$  相から  $\epsilon$  相へと転移することが確認された。しかし Mössbauer 分光を用いて得た窒化深さから算出した活性化エネルギー  $Q_{eff}^N$  は、粒径によらず凡そ 160 kJ/mol とバルク試料における値の倍程度になった。これは粒子表面の焼結防止処理層で窒素拡散が妨げられ Fe との界面に窒素が十分に供給されず、窒化深さ  $\chi$  が制限を受け、系全体の  $Q_{eff}^N$  が上昇していると考えられる。この機構が支配的であるため、 $Q_{eff}^N$  は粒径によらない値をとる。更に  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$  の生成を行うため共沈法及び均一沈殿法を用いて出発物質  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  を作製し、粒径の制御を行った。その結果均一沈殿法で粒径を 50~150 nm の範囲で制御した  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子を得ることができた。更に焼結防止層として  $\text{SiO}_2$  被覆を行い、よく分散した粒子を得た。これを用いて  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$  を生成したが単相のものは得られず、更なる改良が必要である。このように Mössbauer 分光はナノ粒子における強力な測定手段となることを示すことができた。

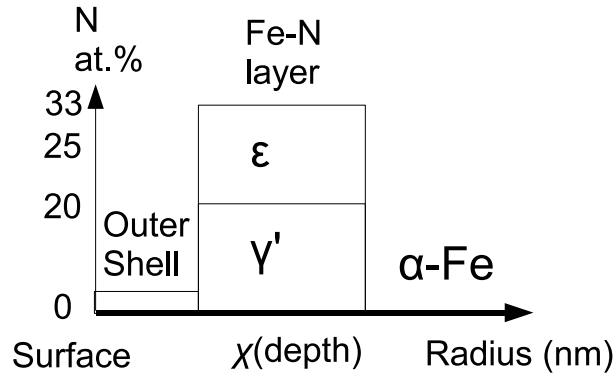


図 2.66: 焼結防止層による拡散への影響の模式図

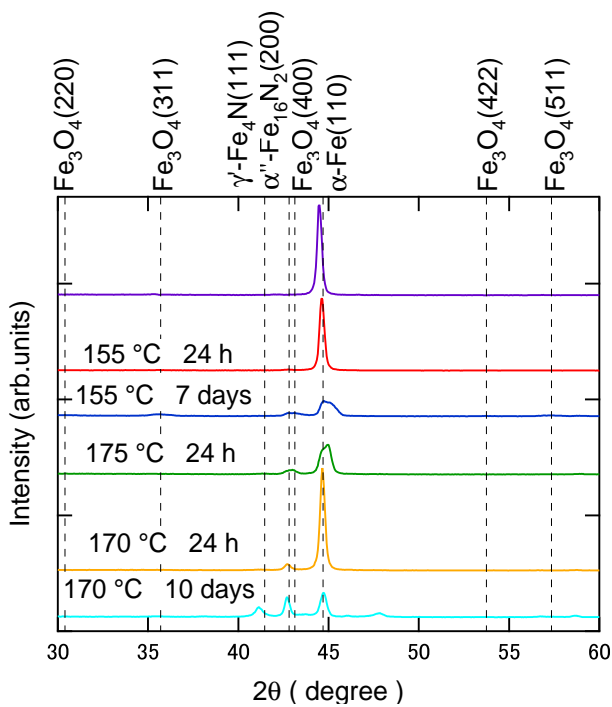


図 2.67: 130 nm 粒子を用いた低温長時間窒化による  $\alpha''$ - $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  生成の XRD パターン

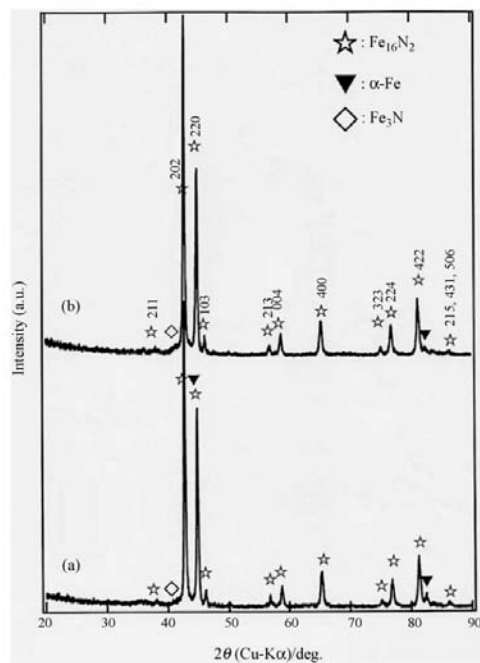


Fig. 1. X-ray diffraction patterns for products nitrided at 130 °C for 50 h (a) and 100 h (b).

図 2.68: Kikkawa らによる 100 nm 粒子を用いた  $\alpha''$ - $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  生成の XRD パターン [24]

### 3 オゾンアシスト MBE による $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の成長機構

#### 3.1 序論

いわゆるスピントロニクスが現実的なものとなったのは 1987 年の Giant Magneto-Resistance (GMR) の発見からである [65][66]。これは HDD のヘッドの高性能化に大きく貢献し、ムーアの法則に従った半導体技術の進歩に対し磁気記録技術が後れをとらずむしろ追い抜く原動力となっている。現在の HDD ヘッドではトンネル現象による Tunneling Magneto-Resistance (TMR)[67][68] が用いられているが、GMR 効果も電流方向を面内から面直に移した Current-Perpendicular-to-Plane (CPP)GMR が提案 [69] され、抵抗が小さく高周波応答に強いことから様々な研究が進められている。これらの現象は素子構造がスピン拡散長や平均自由行程のような「物性に関わる特徴的な長さ」よりも縮小されたことで実現された。これには半導体のリソグラフィ技術や様々な膜成長の技術の進歩が関わっており、現在のスピントロニクスやエレクトロニクスを支えていると行っても過言ではない。ところで素子サイズがナノ領域に到達したことで、スピン分極を電流にも拡張しそれが拡散する前に検出するようなデバイスも検討されている。その中の一つがスピンフィルター素子 [70] である。これは強磁性絶縁体の障壁を介したトンネル伝導によって高いスピン分極をした電流が得られるものである。スピン分極電流が今後のスピントロニクスの発展に於いて必要となることは十分に予測されるため、この素子を高性能化することが求められている。

##### 3.1.1 スピントロニクスにおける絶縁性強磁性薄膜

スピンフィルター素子は強磁性絶縁体を障壁層として用いた際に上下スピンのトンネル確率が異なる現象を利用したものである。これは交換分裂により電子のスピンの向きによって障壁高さが異なり、それがトンネル確率に指数関数的に影響するため片方のスピンを持つ電子のみが選択的にトンネルされるためである。トンネル確率は自由電子モデルによれば、以下のように表される [71][72]。

$$J_{\uparrow(\downarrow)} \propto \exp(-d\Phi_{\uparrow(\downarrow)}^{1/2}) \quad (3.1)$$

$d$  は障壁層の膜厚で、 $\Phi_{\uparrow(\downarrow)}$  はアップ (ダウン) スピンの感じる障壁高さである。このスピン偏極した電流は物質ごとのスピン拡散長だけは保たれるが、それを超えると分極は失われてしまう。実際に機能する素子として用いる場合はディテクタ層として強磁性金属層が用いられ、非磁性金属/強磁性絶縁体/強磁性金属の 3 層構造を持つスピンフィルタ型 Magnetic Tunnel Junction (MTJ) としての応用が期待されている。この際の TMR 比は以下のように定義される [72][71][73]。

$$MR = \frac{R_{\uparrow\downarrow} - R_{\uparrow\uparrow}}{R_{\uparrow\uparrow}} = \frac{2P_m P_f}{1 - P_m P_f} \quad (3.2)$$

$$P_f = \frac{J_{\uparrow} - J_{\downarrow}}{J_{\uparrow} + J_{\downarrow}} \quad (3.3)$$

$R_{\uparrow\downarrow}$  は両磁性層の磁化配列が反平行の時の抵抗値、 $R_{\uparrow\uparrow}$  は平行の時の抵抗値、 $J$  は電流密度、 $P_m$  は強磁性電極層のスピン分極率、 $P_f$  はフィルター効率 (分極率) を示す。

強磁性絶縁体材料	トンネル接合	フィルター効率	MR 比
EuS	Al/ <b>EuS</b> / Gd	87.5 %	130 % (2 K)[?]
	Al/ <b>EuS</b> /AlO <sub>x</sub> /Co		35 % (4.2 K)[74]
BiMnO <sub>3</sub>	Au/ <b>BiMnO<sub>3</sub></b> / SrTiO <sub>3</sub> / LSMO	22 %	50 % (3 K)[75]
La <sub>0.1</sub> Bi <sub>0.9</sub> MnO <sub>3</sub>	LSMO/SrTiO <sub>3</sub> / <b>LBMO</b> /Au	35 %	90 % (4 K)[76]
La <sub>2</sub> NiMnO <sub>6</sub>	LSMO/LTO/ <b>LNMO</b> /Pt/Au		-0.12 % (150K)[77]
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Au/ <b>NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b> / (SrTiO <sub>3</sub> )/ LSMO	22 %	40 % (10 K)[78]
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Au/ <b>CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b> / MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> / Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>		-43 % (室温)[79]
	Pt/ <b>CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b> /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Co		-3 % (室温) [80]
			-18 % (2K)

表 3.1: スピンフィルター型 MTJ の主な報告 : 太字は強磁性絶縁体を示す

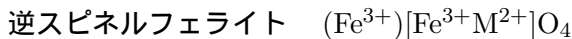
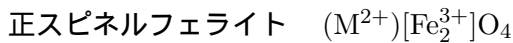
ここでスピンフィルタ型 MTJ の主な報告例を表 3.1 に示す。2002 年に、LeClair らによって Al/EuS/Gd 構造で 2 K において 100 % を超える MR 比が初めて観測された [?]。MR 比から式 3.2 を用いてフィルター効率  $P_f$  を計算すると、87.5 % だった。しかしながら、EuS と Gd がどちらも強磁性であるため、磁氣的に結合してしまい [74]、磁化配列が不安定であることから磁気抵抗も不安定なものであった。その後 Gajek らによって、BiMnO<sub>3</sub>[75]、La<sub>0.1</sub>Bi<sub>0.9</sub>MnO<sub>3</sub>[76] を強磁性絶縁体に用いて、両磁性層間に薄い絶縁層を挟むことで磁氣的結合を切断し、低温で MR が観測された。しかしながら、これらの強磁性絶縁体材料の  $T_C$  は室温よりもずっと低い。室温動作させるためには室温より高いキュリー温度 ( $T_C$ ) を持つ強磁性絶縁体材料が不可欠であるが、その候補としてこれまでにスピネル型フェライト CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> および γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ガーネット型フェライト Y<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> などが報告されている。実際に NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> を強磁性絶縁体に用いたスピンフィルター型 MTJ において、10 K と低温ながら 50 % の MR とフィルター効率  $P = 22 %$  が報告された [78]。しかしながら、強磁性電極に用いた La<sub>2/3</sub>Sr<sub>1/3</sub>TiO<sub>3</sub> の  $T_C$  が室温付近にあるため、室温での MR は観測されなかった。また、CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> を用いたスピンフィルターで、conductive-AFM による測定で得られた I-V 曲線を用いて解析した結果、室温で -43 % の MR 比が得られたとの報告があった [79]。この報告によれば、CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> は  $\text{Fe}_A^{3+}[\text{Co}^{2+}, \text{Fe}^{3+}]_B\text{O}_4$  というイオン式で表わされるが、Co<sup>2+</sup> が A サイトに入ることによって結果的に飽和磁化の減少およびアップスピンとダウンスピンのバンドギャップの縮小が起こり、その結果、MR が小さくなることが示唆されている。そして、2007 年に、CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> を強磁性絶縁体に用いて室温で -3 %、低温で -18 % と、実際に抵抗変化を観測された中で、室温での MR 比が初めて報告された [80]。また、Nagahama らは、Al/EuS/AlO<sub>x</sub>/Co 接合において MR のバイアス依存性を調べたところ、高バイアス領域において MR が増大するという非常に興味深い報告があった。それによれば、完全にスピン分極した EuS の伝導バンドを通して片方のスピンのみが先に Fowler-Nordheim tunneling [81] によってトンネル伝導を起こし、MR が増大するというを示唆している [74]。

### 3.1.2 スピネルフェライト

フェライトとはそもそも Ferric ion Fe<sup>3+</sup> を含む酸化物を言ったが、時には磁性酸化物の総称として用いられることもある広い呼称である [82]。結晶学的には一般的である六方晶、そして宝石として名高いスピネル (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) やガーネット (Mg<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>) と同様の結晶構造をとる。中でもスピネルフェライトは最も一般的であり、初期に研究が為された磁性体である。化学式としては 2 価金属イオンを M とし



て  $M^{2+}Fe_2^{3+}O_4$  もしくは  $MO \cdot Fe_2O_3$  と記述される。実際の単位格子はこれの  $2 \times 2 \times 2$  つまり 8 倍であり、24 個の金属イオンと 32 個の  $O^{2-}$  イオンを含む大きなものとなる。実際には  $O^{2-}$  イオンの大きさは 1.32 Å であるのに対し金属イオン  $M^{n+}$  の半径は 0.6~0.8 Å と小さく、O イオンの最密構造の空隙に小さな  $M^{n+}$  イオンが入り込み、全体として電荷が中和されることによってこの構造を保っている [83]。このうち 24 個の金属イオンは結晶学的に 2 種類に分類することができ、 $O^{2-}$  に四面体的に囲まれた 8 個の位置を A サイト、八面体的に囲まれた 16 個の位置を B サイトと呼ぶ。大まかに述べるとこの A サイトと B サイトの間にはアンチフェロの強い超交換作用が働いており、双方の磁気モーメントは反平行になる。しかし A サイトと B サイトの磁気モーメントが異なる場合、全体として磁気モーメントが外に現れることになる。これをフェライトの磁性ということでフェリ磁性と呼ぶ。ここで  $Fe^{3+}$  は 3d 軌道の電子が 3 個抜けることによっておよそ  $5 \mu_B$  の大きな磁気モーメントを示すが、この反平行の配列により、最も磁気モーメントの大きな  $MnFe_2O_4$  であっても  $\alpha$ -Fe の半分程度の飽和磁化に留まる。この系の磁性は 2 価の金属イオンの分布が大きく担っており、これが A サイトに入るものを正スピネル、B サイトに入るものを逆スピネルと呼ぶ。具体的に記述すれば以下になる。



$M^{2+}$  が Cd、Zn の場合は正スピネルになるが、その他は概ね逆スピネルである。正スピネルと逆スピネルの中間的な組成をとるものもあり、例えば  $MnFe_2O_4$  は初め正スピネルと思われたが、中性子回折の結果僅かに異なり、80~90 % の比率で正スピネルである事が分かった。主なスピネルフェライトの物性を表 3.2 に示す。

	a (Å)	$\rho$ ( $\Omega$ cm)	$\sigma_0$ (emu/g)	$T_C$ (°)	$K_1$ [kJ/m <sup>3</sup> ]
ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.44	10 <sup>2</sup>	AF	$T_N=9.5$ K	
MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.51	10 <sup>4</sup>	112	300	-4.0
FeFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.39	4×10 <sup>-3</sup>	98	585	-13.0
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.38	10 <sup>7</sup>	94	520	200
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.34	10 <sup>3</sup> -10 <sup>4</sup>	56	585	-6.9
CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (急冷)	8.37	10 <sup>5</sup>		455	-6.3
(徐冷)	8.22 (c=8.70)		30		-6.0
MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.36	10 <sup>7</sup>	31	440	-4.0
Li <sub>0.5</sub> Fe <sub>2.5</sub> O <sub>4</sub>	8.33	10 <sup>2</sup>	69	670	-8.3
$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.34		81	575	-4.6

表 3.2: 主なスピネルフェライトの物性

仮に正逆どちらのスピネル構造をとる場合でも僅かに A サイトと B サイトのイオンが入れ替わることは起こる。これを Anti Site Defects と呼ぶ。もっとも一般的なスピネルフェライト  $Fe_3O_4$  では全てが Fe イオンであるため Anti Site Defects は存在しない。このフェライトは天然でも磁鉄鉱として単結晶が算出し、また比較的大きな磁気モーメントを持つ。Zn フェライトは正スピネルであるので単純なモデルでは B サイトに存在する 2 個の  $Fe^{3+}$  が平行に結合した磁気モーメントの大きな磁性体になることが期待されるが、実際には A サイトに非磁性の  $Zn^{2+}$  イオンが入ることによって A サイトと B サイトの間の相互作用が弱まり、今度は B サイト間でアンチフェロの結合が現れてしまう。これにより正味の磁気モーメントは 0 になる。もう一つ特徴的なのが Co フェライトであり、こちらは B サイトに存在する三

方対称により  $\text{Co}^{2+}$  に残留する軌道磁気モーメントが完全に縮退が解けず残留し  $\langle 111 \rangle$  方向に整列することにより大きな正の  $K_1$  を示す。Cu フェライトに関しては急冷すると立方晶だが徐冷すると正方晶に歪み、物性に違いが表れる。

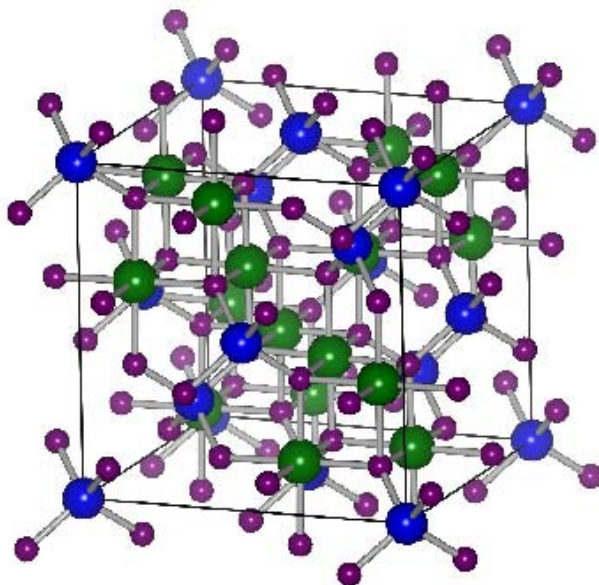


図 3.1:  $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$  の単位格子

ここで本研究で用いた  $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$  について詳しく述べる。マグネタイト ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) は全ての金属イオンが Fe でありスピネルフェライトの中でも最も単純な構造をとる。分かりやすい表現としては  $\text{Fe}_A^{3+}[\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{2+}]_B\text{O}_4^{2-}$  といった記述がなされ、O 原子に四面体的に囲まれた A サイトに  $\text{Fe}^{3+}$  が、八面体的に囲まれた B サイトに  $\text{Fe}^{2+}$  と  $\text{Fe}^{3+}$  がそれぞれ等量入ることによってこの組成比が保たれる。ここで B サイトの  $\text{Fe}^{2+}$  と  $\text{Fe}^{3+}$  の間で電子のホッピングが起こることによりスピネルフェライトとしては例外的に高い伝導度を示す。これは Mössbauer 分光では  $\text{Fe}^{2.5+}$  として観察される。ここで準安定相であるマグヘマイト ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) は組成比が異なるものやはりスピネルフェライトとして存在し、 $\text{Fe}_A^{3+}[\text{Fe}_{5/3}^{3+}\square_{1/3}]_B\text{O}_4^{2-}$  として記述される。 $\square$  は鉄欠陥であり、化学式当たり 1/3 個存在する。このように全ての Fe イオンが  $\text{Fe}^{3+}$  となることでこの組成を保っており、マグネタイトよりも酸化度が高く変質しにくい。また  $\text{Fe}^{2+}$  が存在しないため絶縁体である。これらの相は中間的な組成も取り、 $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$  として表記される。またフェリ磁性体であるという特徴があり、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  で  $M_S=98$  emu/g、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  で  $M_S=81$  emu/g と比較的大きな値であることが知られている。 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  は針状粒子が古くから磁気記録媒体として用いられてきた [84] が、前述の通り準安定相であるためパルク試料は得られず、いまだに明らかになっていない物性も多い。単結晶としてはいくつかの報告で  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  のエピタキシャル薄膜の作製に成功している。最も古いものは 1966 年の Takei らの報告であり、ここでは CVD を使用しているが表面の平坦性は確保されていない [85]。近年の報告では Fe を蒸着種とした反応性 MBE が主流である。こちらは平坦な界面を持つ良質な薄膜が得られる。Electron Cyclotron Resonance (ECR) により生成した酸素プラズマによる反応性 MBE の報告 [86][87] も存在するが、こちらはプラズマによる膜への影響が憂慮される。Voogt らは反応源として  $\text{NO}_2$  を用いた反応性 MBE により試料を作成し、その流量によって  $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$  における  $\delta$  の値を制御することに成功している [88]。これを Fig.3.2 に示す。しかし  $\text{NO}_2$  を用いる場合脱離した窒素の影響が考えられる。これらの微粒子や薄膜を用いて以下のような物性が明らかになっている。まず Apte らはネック状

の構造を持つナノ粒子に対し紫外線分光を用いて  $E_G=2.17\sim 2.18$  eV[89] の絶縁体であることを示している。エピタキシャル薄膜における磁気異方性に関しては Voogt らの報告が詳しく、磁化容易軸が  $\delta=0$  の  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  では  $\langle 111 \rangle$  もしくはランダムであり、僅かに面内から立ち上がる。しかし  $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$  では形状磁気異方性によりほぼ完全に in-plane となり、 $\delta=1/3$  の  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  では面内への形状磁気異方性を打ち破り out-of-plane となる。これを Fig.3.3 に示す。このようにエピタキシャル薄膜での物性は少しずつ調べられているが、例えば鉄欠陥の規則化等は試料により異なり完全な物性解明が待たれる。

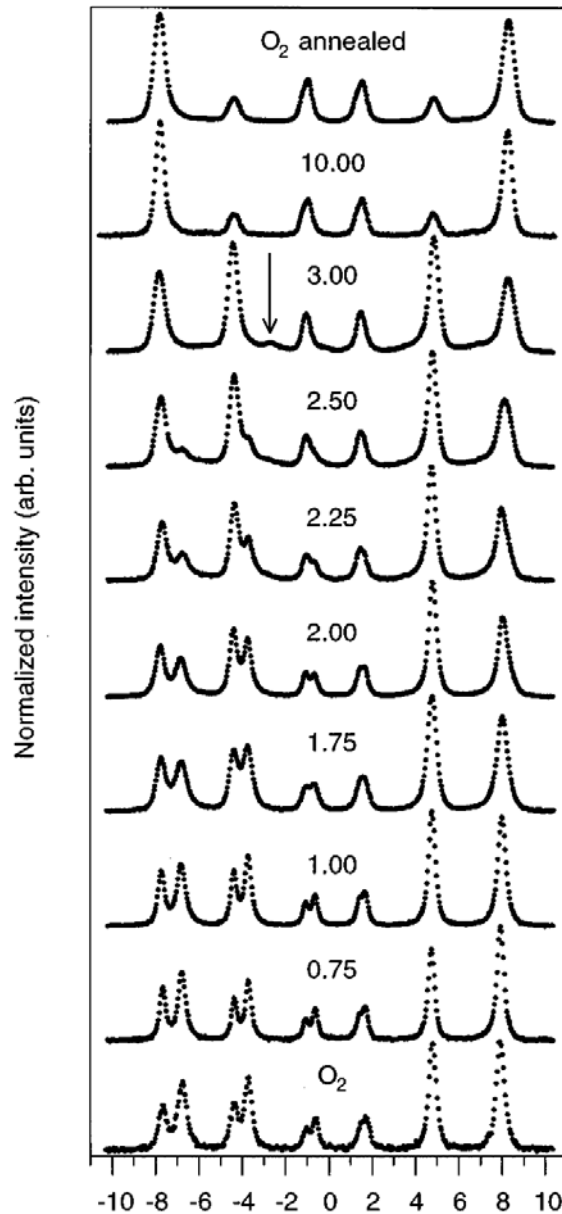


図 3.2: Voogt らにより作製された  $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$  エピタキシャル薄膜の CEMS スペクトル [88]

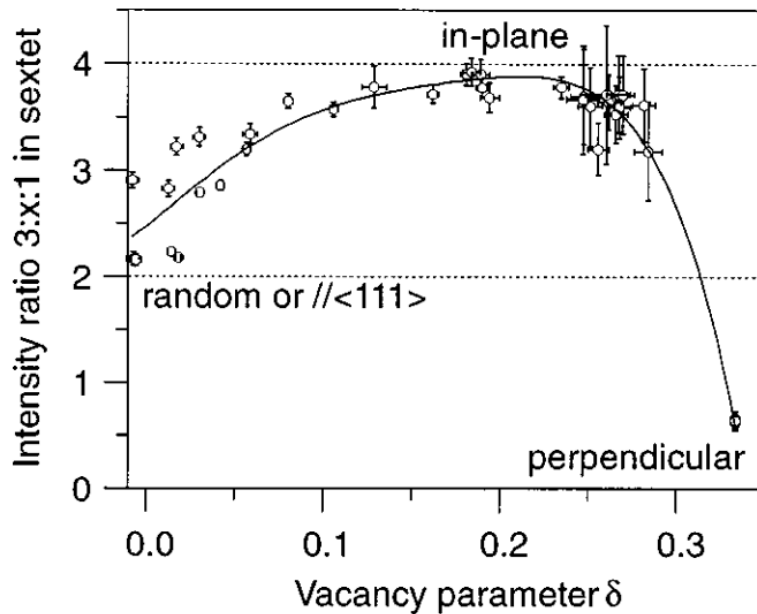


図 3.3: Voogt らにより作製された  $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$  エピタキシャル薄膜における磁気モーメントの角度 [88]

### 3.1.3 磁気異方性の発現機構

スピンや軌道角運動量に起因する磁気モーメントを持つ原子が結晶を形成した場合、結晶場によって軌道の縮退が解け、相互作用の符号や大きさによっては強磁性が発現することが期待される。しかし統計力学的なランジュバンの常磁性理論で示されたとおり、何らかの仮想的な有効磁場のようなものが存在しないと磁気モーメントの配列は実現できない。

磁気異方性ではこの磁場が異方性磁界という形で与えられる。これは古典的ではあるが、例えば強磁性共鳴のパラメータとして導入されており、逆に強磁性共鳴の結果から磁気異方性定数  $K$  を得ることが可能である。このような内部磁界が存在する場合、磁気モーメントの向きによってエネルギーが変化することは容易に想像できる。

まず歪みのない単結晶を想定すると、磁気異方性はまず大まかに結晶構造が立方晶の場合とそれ以外の場合で分類される。立方晶の場合は磁性原子の持つ角運動量に応じて磁気異方性定数の大きさは変化するが、磁化容易軸は  $\langle 100 \rangle$ 、 $\langle 110 \rangle$ 、 $\langle 111 \rangle$  いずれかをとるため等価な軸が複数本存在し、磁気モーメントの方向を定めることは難しい。一方例えば六方晶や立方晶など結晶の対称性が低下した場合や、 $L1_0$  構造の  $\text{FePt}$  のように原子配列に異方性が生じた場合は一軸異方性が生じる。これは容易面や容易円錐面をとる一部のものを除けば、磁化容易軸は  $c$  軸に定まるため磁気モーメントは一軸に留まり続ける。

単結晶であっても格子歪み [90] や表面・界面効果 [91] が存在する場合はまた磁気異方性エネルギーは変化しうる。これを更に微視的に見るとスピン-軌道相互作用による場合が多い。更にバルクでは圧延磁気異方性のような誘導磁気異方性も存在する。

### 3.1.4 $\text{O}_3$ アシスト MBE により作製された $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の先行研究

本研究室では  $\text{O}_3$  アシスト MBE により  $\text{MgO}(001)$  基板上に良質な  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  薄膜の作製を行い、物性を測定してきた。まず膜成長時の *in situ* RHEED 観察により、酸化源が  $\text{O}_2$  の場合は  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の、酸化源

が  $O_3$  の場合は  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  の作製に成功し、明瞭なストリークを確認した。さらに Fig.3.4 に示すようにどちらの場合もおよそ 130 Å までの厚さで RHEED 強度振動を観測した。これにより layer-by-layer の成長である事が分かり、原子層単位で平坦な  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  単結晶薄膜の作製に成功したことが分かった。また MgO(001) 基板に対する RHEED のストリークの間隔の変化から  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  の膜成長に伴う格子歪みの緩和を観測したものを Fig.3.5 に示す。これにより格子歪みはおよそ 20 Å 程度の膜厚で緩和されることが分かった。次に  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  及び  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  薄膜における電気抵抗率の温度依存性を測定したものを Fig.3.6 に示す。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜では 125 K 付近で Verwey 転移に伴う電気抵抗率の上昇が見られ、良質な  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  であることが分かった。 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  は  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  と比較して室温で 5 桁大きな電気抵抗率であり、良好な絶縁特性を持つことが分かった。

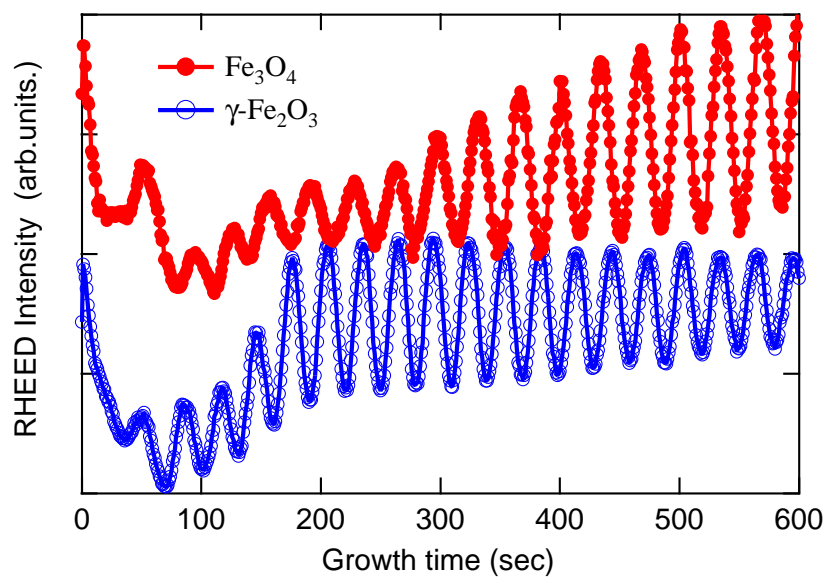


図 3.4: 酸化源を変えた反応性 MBE での RHEED 強度振動 [92]

更に放射光を用いてこの  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  薄膜の結晶構造を解析した結果、Fig.3.7 に示すように B サイトの vacancy が  $c$  軸方向に 3 倍周期で規則化し、伸展した単位格子を持つことが分かった。強磁性共鳴による磁気異方性の測定では、この構造に起因する  $c$  軸方向への一軸結晶磁気異方性が観測され、その大きさはおよそ  $K_u^D = 6.0 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$  である事が分かった。更にこの値を  $c/a$  の歪みに起因する双極子相互作用から計算した値と比較すると、良い一致を示した。しかし CEMS の結果はまた異なる様相を示した。Figure 3.8 に示すように  $O_3$  アシスト MBE により  $^{57}\text{Fe}$  エンリッチ種で作製した 86 Å の膜は  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  単相であったが、Fig.3.9 に示すように 1000 Å まで成長させるとほぼ完全に  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  へと移行することが分かった。このように  $O_3$  アシスト MBE による  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  エピタキシャル薄膜の成長過程にはまだ不明な点が多い。

$O_3$  アシスト MBE を用いて膜厚が十分に薄い領域では絶縁特性の良好な  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  が得られることが分かったため、本研究室では、TiN/ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /MgO/Fe という構造でスピンフィルター型 MTJ を作製し、室温で電気抵抗測定を行ったところ 1% 程度の MR 比が得られた。しかしながら、本来強磁性結合を切断するために挿入した MgO 層を介して  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  と Fe 層との間に強い反強磁性的な層間結合 [94] が生じ、磁気抵抗の測定に用いた磁場では両磁性層間の磁気モーメントを平行配列にするための磁場が足りなかった。この問題を解決するためには、より大きな磁場をかけるか、MgO 膜厚を厚くすることで層間

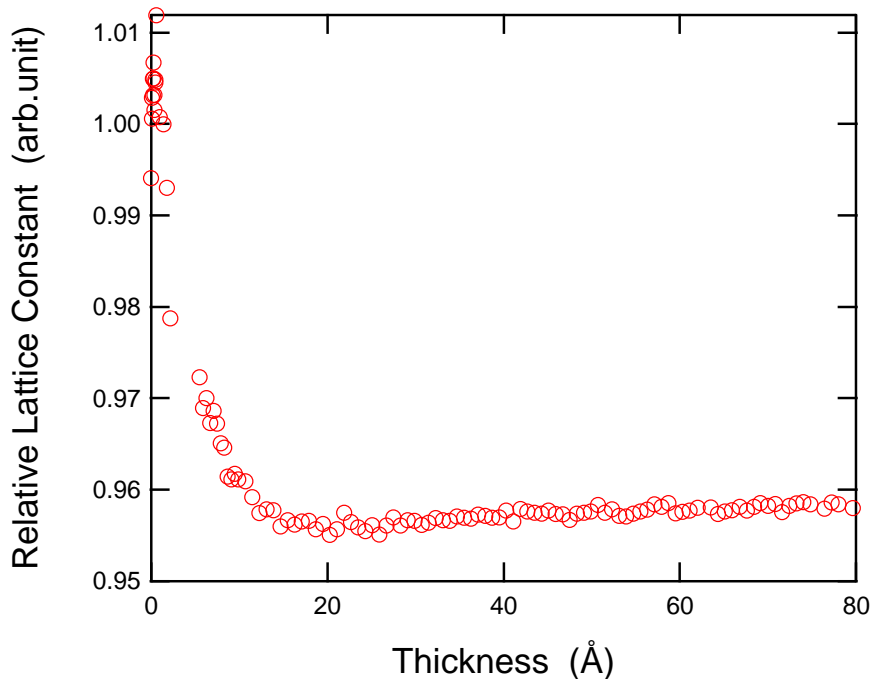


図 3.5: RHEED のストリーク幅から得た MgO(001)/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 界面における格子定数の変化。縦軸は MgO( $a=4.212$  Å) の 2 倍を 1 としている。[93]

結合を弱める必要がある。

### 3.1.5 目的

$\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は室温で強磁性絶縁体であり、室温で動作するスピントロニクス型 MTJ の障壁材料など新しいスピントロニクス材料として魅力的な特性を持つ。しかしながら準安定相であり、O<sub>3</sub> アシスト MBE を用いて作製した場合 1000 Å と厚い膜では Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> へと移行してしまうことが確認されている。これが  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜の成長に特有の現象なのか、それとも試料成長過程における O<sub>3</sub> の分解による酸化力の不足によるものなのか判別は難しい。この章では  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の成長過程における構造変化の解明について述べる。

薄膜の深さ方向の構造変化を見るために、<sup>57</sup>Fe エンリッチ層を深さ方向に対してある領域にのみ均一に挿入してこれをプローブ層とし、CEMS により組成観察を行った。また磁化容易軸方向の変化から磁気異方性の場所依存性を推察する。試料全体のマクロな磁気異方性測定として磁気トルクを測定し、局所的な異方性と比較検討を行う。

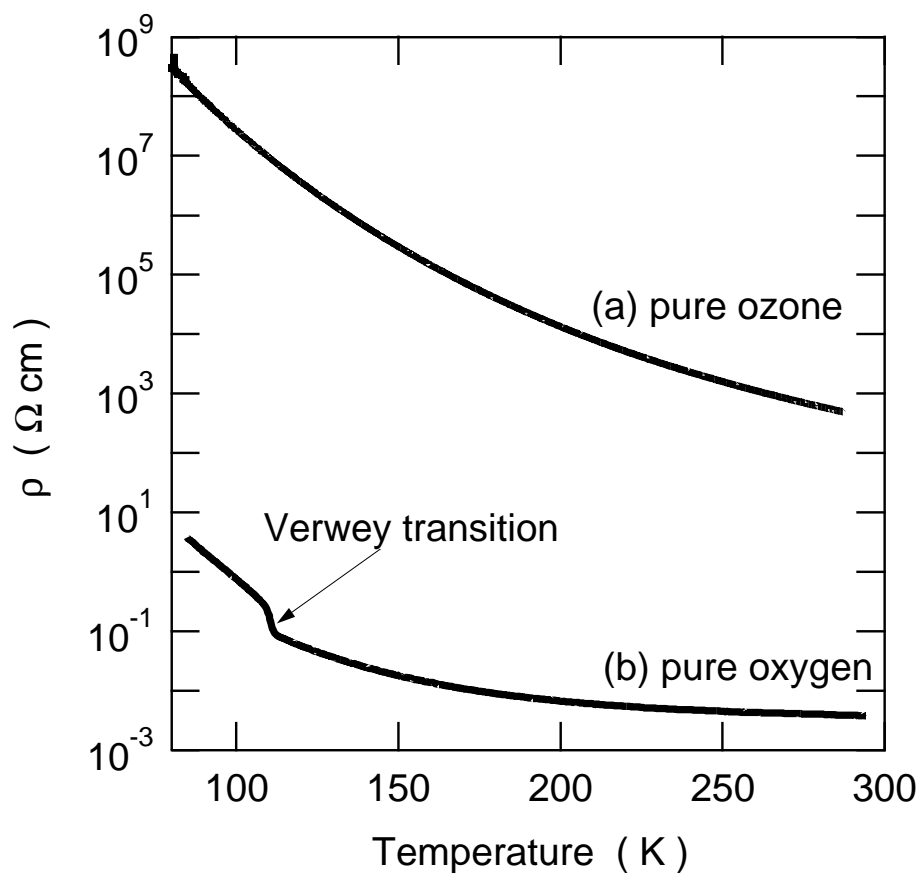


図 3.6:  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  及び  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  薄膜における電気抵抗率の温度依存性 [92]

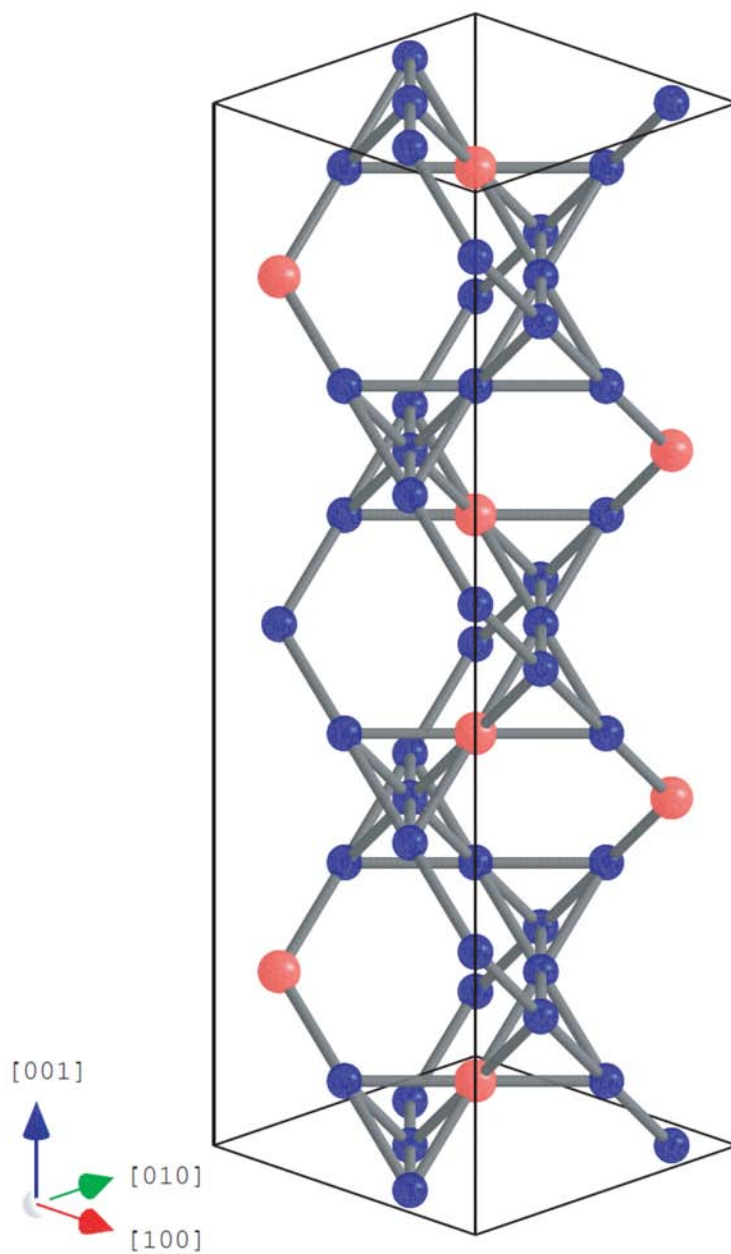


図 3.7: c 軸方向に B サイトの Vacancy が規則化した  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  の単位格子 [92]



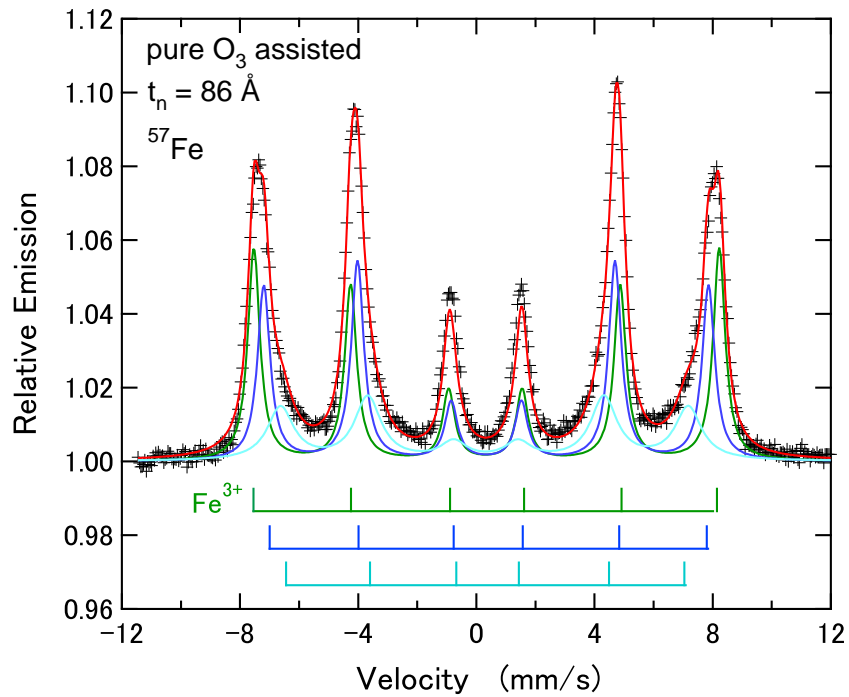


図 3.8: O<sub>3</sub> アシスト MBE で作製した膜厚 86 Å での鉄酸化物薄膜の CEMS スペクトル

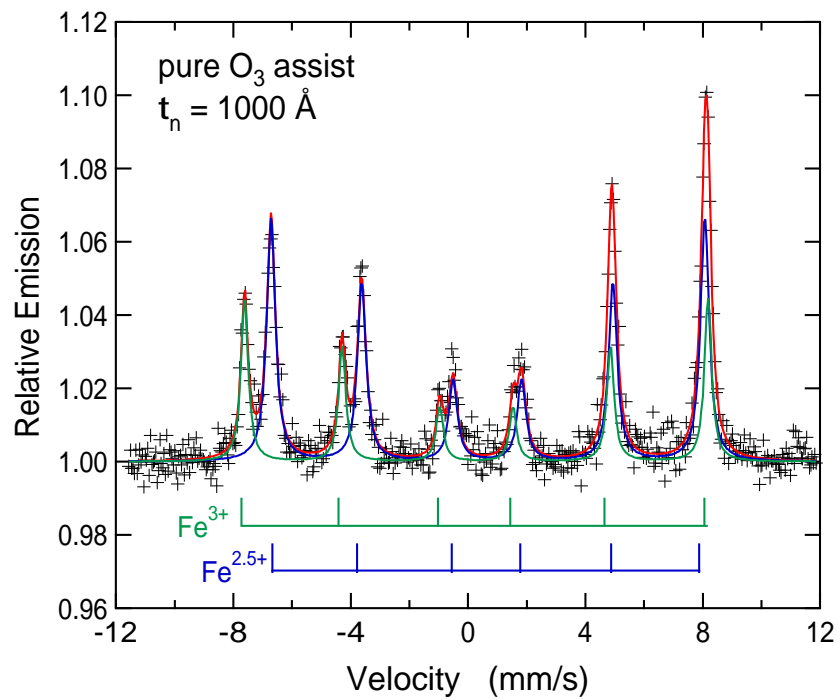


図 3.9: O<sub>3</sub> アシスト MBE で作製した膜厚 1000 Å での鉄酸化物薄膜の CEMS スペクトル

## 3.2 実験方法

先行研究 [88][92] で示されたとおり、反応性 MBE で作製される  $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4(001)$  のエピタキシャル膜は  $\delta$  の値を酸化源の濃度や強さによって自由に制御することができる。逆に言えば  $\delta = 1/3$  の  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  を維持するには成長条件を保持することが必要となる。この研究では酸化源に  $\text{O}_3$  を用い、まず標準試料として 1 個、そして 2 種類の設計でそれぞれ膜厚を変えて 4 個ずつ、合計 9 個の  $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4(001)$  膜を作製した。

### 3.2.1 試料作製装置

試料作製装置は Fig.3.10 に示すように O リングを用いて超高真空を実現する真空槽であり、超高真空を作り出す排気装置、成膜を行う蒸着装置及び制御装置からなる。排気装置は、1 台の大容量ロータリーポンプと 3 台のターボ分子ポンプ及び窒素シュラウドにより構成され、ロータリーポンプは真空槽の直接排気もしくはターボ分子ポンプの後方排気を行えるように配管がなされている。真空槽は成膜室であるメインチャンバーと基板準備室であるサブチャンバーから構成されており、両真空槽はドアバルブにより隔てられている。メインチャンバーの排気は大型のターボ分子ポンプ及び中型のターボ分子ポンプの 2 台が担っており、サブチャンバーは小型であるため小型のターボ分子ポンプ 1 台で排気されている。これにより試料交換時に大気圧に晒されるのはサブチャンバーのみであり、メインチャンバーの真空度を低下させることなく試料を交換することが可能である。メインチャンバーへの基板導入は、トランスファーロードを用いて、サブチャンバーに準備された基板ホルダーごとメインチャンバーへ挿入することで行う。メインチャンバーの真空度の維持は以下のような手順で行う。まずロータリーポンプによりメインチャンバーが  $10^{-3}$  Torr 程度になるまで予備排気を行い、続いてターボ分子ポンプで  $10^{-6}$  Torr 程度まで排気する。ここで四重極質量分析器 (Quadrupole Mass Spectrometer) によりメインチャンバーのヘリウム濃度を監視しながらチャンバーの継ぎ目にヘリウムガスを吹き付け、真空漏れがないことを確認する。その後チャンバーに巻き付けたヒーターを用いて  $150\text{ }^\circ\text{C}$  30 h のベーキングを行い、チャンバー内に付着したガス分子や水分を取り除く。これにより、チャンバー内の到達真空度は  $1 \times 10^{-9}$  Torr 程度を実現できる。

蒸着系はメインチャンバーの開閉を伴うことなく複数の蒸着種を扱うため以下のような構成となっている。まず蒸着源を加熱する電子銃である 10 kW 三連 e-gun(EB1)1 基、3 kW 三連 e-gun(EB2)1 基により合計 6 個の蒸着種を保持することができる。またそれぞれの電子銃に対し蒸着源と基板との経路を開閉するエアシャッター、水晶振動子型膜厚計を各 1 基ずつ装備している。また、反応性蒸着のための  $\text{O}_2$  もしくは  $\text{O}_3$  ガス導入のためのノズルが基板に向けてビーム状にガスを照射するよう設置されている。これにより分子ビームの平均自由行程を大きく損なうことなく基板直上でのみ反応を進めることができる。水晶振動子型膜厚計は振動子に付着した質量の変化から膜厚  $t_n$  及び蒸着速度を知ることができるが、これは基板とは離れており、蒸着種が反応しない場合の膜厚を得ることとなる。そこで反応性蒸着の場合は蒸着後の体積変化を考慮する必要がある。 $\alpha\text{-Fe}$  から  $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$  ではおよそ 1.3 倍の体積増加があるため、それを積算して膜厚を算出した。蒸着の制御には蒸着制御器 (Leybold-Inficon IC/5) を用い、接続された e-gun の電圧制御と水晶振動子による観測により膜厚、蒸着速度制御など一連の成膜作業を自動化している。基板ホルダの直下には可動式マスクが備え付けられており、基板の一部を蒸着源から隠すことができる。これによりくさび状に膜厚勾配のあるくさび (Wedge) 型試料を作製可能である。更に基板は回転導入により面内方向の回転が可能となっており、可動式マスクや数種の蒸着源と組み合わせることで膜厚方向に構造を持つ試料を膜厚を変えて同時に作製することができる。メインチャンバーには試料表面観察用に、反射高速電子線回折 (RHEED) 用の電子銃が取り付けられている。試料表面に

浅い角度で電子線を入射し、電子銃の反対側にある蛍光板に回折パターンを投影し観察することで、試料表面の平坦性及び結晶性のその場観察が可能となっている。スクリーン上に投影された像を CCD カメラで PC に取り込み、Labview を用いた計測システム (Acquisition system for Diffraction Images On Screen : ADIOS) によりリアルタイムに解析することが可能である。このプログラムにより任意の場所における RHEED 強度の時間変化を作製時に測定することができる。

### 3.2.2 試料作製条件

次に、試料作製の手順を述べる。特定の深さ領域からの CEMS スペクトルを得るために、蒸着種には通常の Fe( $^N$ Fe) に加え  $^{57}\text{Fe}$  を 50 % までエンリッチしたものの二つを準備した。それぞれ同位体比率が異なるのみで  $\alpha$ -Fe 単体である。CEMS の信号は  $^{57}\text{Fe}$  を蒸着した深さからのみ得られるものと近似できる。基板は MgO 単結晶 (フルウチ化学製) を使用した。CEMS の測定に用いる試料の基板は MgO ブロック (001) をヘキカイし、 $20 \times 20 \times 0.5$  mm としたものをを用いた。電気抵抗の測定に用いる試料は MgO (001) 研磨基板 ( $10 \times 20 \times 1$  mm) をを用いた。清浄な面を保つためヘキカイはサブチャンバーへ導入する直前にを行い、ヘキカイした面に蒸着を行った。基板をメインチャンバーに導入した後、基板温度  $700^\circ\text{C}$  で 1 h アニールし、基板表面に付着したガスや水分を脱離させ、更に表面の平坦性の向上を行う。その後基板温度を蒸着温度に安定させ  $\text{O}_3$  気流を排気系との平衡状態が保たれるよう導入し、 $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$  薄膜の作製を行った。作製した試料毎の作製条件を表 3.3 に示す。

	蒸着温度 $^\circ\text{C}$	$\text{O}_3$ 圧力 (Torr)	補正前蒸着レート ( $\text{\AA}/\text{sec}$ )	補正後蒸着レート ( $\text{\AA}/\text{sec}$ )	蒸着種	基板
$\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ Standard	250	$6 \times 10^{-6}$	0.05	0.065	$^{57}\text{Fe}$	ヘキカイ
Group 1	220	$3 \times 10^{-6}$	0.05	0.065	$^{57}\text{Fe} + ^N\text{Fe}$	ヘキカイ
Group 2	220	$3 \times 10^{-6}$	0.05	0.065	$^{57}\text{Fe} + ^N\text{Fe}$	ヘキカイ
Wedge	230	$3 \times 10^{-6}$	0.05	0.065	$^N\text{Fe}$	研磨

表 3.3:  $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$  膜の作製条件

$\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  Standard は標準となる CEMS スペクトルを得るために作製した試料であり、他の試料と比較して基板温度や  $\text{O}_3$  流量などの作製条件が若干異なる。蒸着種には  $^{57}\text{Fe}$  エンリッチ種のみが用いられており、CEMS では試料全体からの信号を観察している。Group 1 の試料は膜表面近傍の組成変化を観察するために作製した試料であり、膜表面から  $65 \text{ \AA} \sim 130 \text{ \AA}$  の位置に  $^{57}\text{Fe}$  エンリッチ層が存在する。完全に同一条件下で膜厚の異なる 4 個の試料を得るために Fig.3.11 に示すように可動式マスクと回転機構を用いた。まず基板を半分隠した状態で  $\text{O}_3$  反応性蒸着を用いて  $^N\text{Fe}$  種を補正後膜厚で  $130 \text{ \AA}$  蒸着する。次にマスクの位置を保持したまま基板を  $90^\circ$  回転させ、同様に  $^N\text{Fe}$  種で  $260 \text{ \AA}$  の蒸着を行う。そしてマスクをどけて基板全体に  $^{57}\text{Fe}$  エンリッチ種で  $65 \text{ \AA}$  を蒸着する。これがプローブ層となる。更にキャップ層として  $^N\text{Fe}$  種で  $65 \text{ \AA}$  の蒸着を行う。これにより  $^{57}\text{Fe}$  エンリッチ層を下部のテンプレート層の膜厚条件が異なるのみで蒸着することに成功した。この Group 1 の試料構造を Fig.3.12 に示す。

Group 2 の試料は膜の最下部に  $65 \text{ \AA}$  の  $^{57}\text{Fe}$  エンリッチ層を敷き、上部に  $^N\text{Fe}$  で  $\text{O}_3$  反応性蒸着膜を行ったものである。これにより膜下部の Vacancy が膜成長に伴いどのように変化するかを調べた。膜の作製方法は Group 2 に準ずるが、積層の順序が異なる。この構造を Fig.3.13 に示す。

試料構造を纏めたものを表 3.4 に示す。これらの試料を CEMS によって観察し、 $\text{Fe}^{3+}$  と  $\text{Fe}^{2.5+}$  の比率及びその他の超微細構造を調べた。

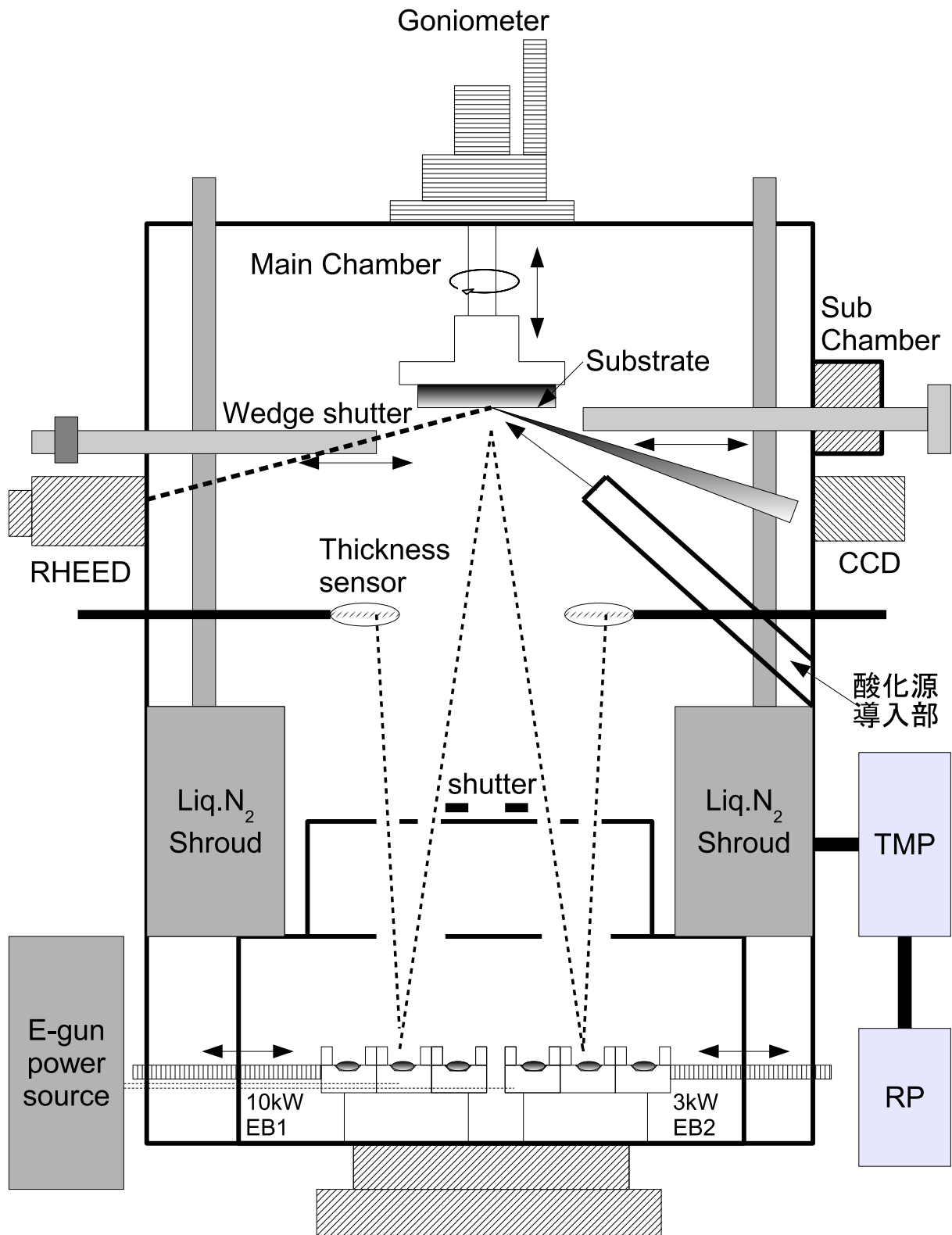


図 3.10: 超高真空チャンバーを用いた MBE 装置の概略図

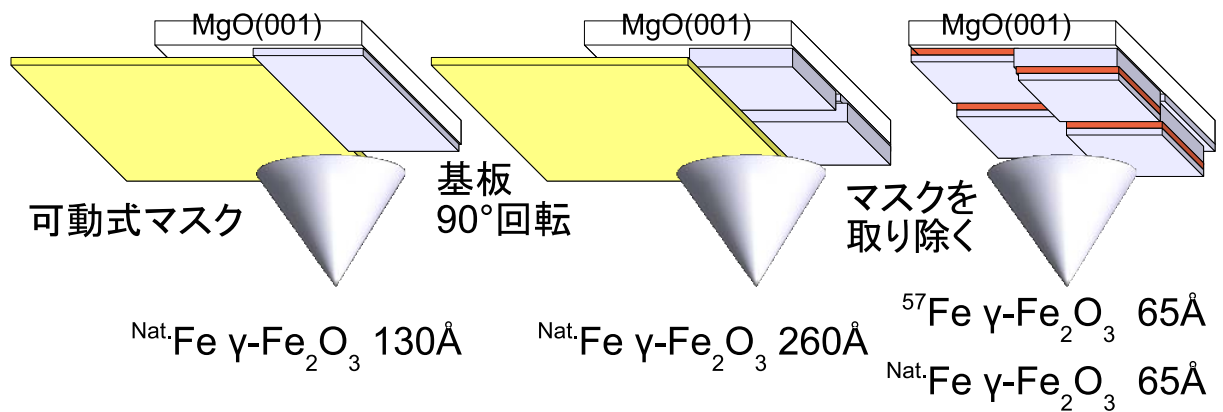


図 3.11: 可動式マスクと回転機構による同一条件下での膜厚の異なる試料の作製

また <sup>N</sup>Fe 種を用いて膜厚が一次関数的に変化する Wedge 型の Fe<sub>3-δ</sub>O<sub>4</sub> エピタキシャル膜を作製し、膜面内方向における電気抵抗率の膜厚依存性を調べた。

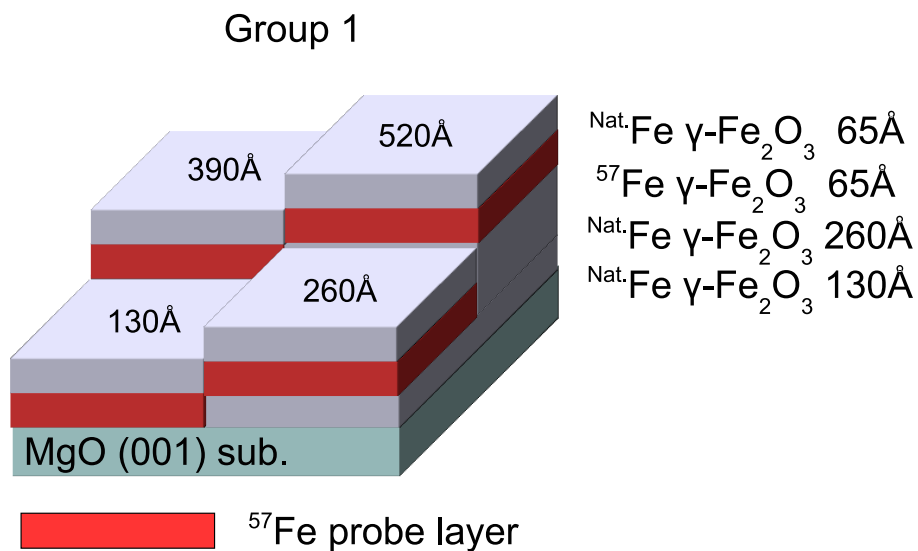


図 3.12: Group 1 の積層と試料構造

### 3.2.3 高純度 O<sub>3</sub> 発生装置

O<sub>3</sub> は酸素の同素体であり、酸素と比較して非常に酸化力が強い。先に述べたとおり反応性蒸着では酸化源として酸素プラズマや NO<sub>2</sub> 等が用いられるが、O<sub>3</sub> もその一つであり、酸化力の強さから酸化時間を制御することが難しいほどである。O<sub>3</sub> の難点として分解速度が速く直ぐに酸素へと変化してしまうという点も挙げられる。このことから通常的手法では純度の高い O<sub>3</sub> を得ることは難しい。

そこで本研究室では O<sub>3</sub> を固化させることによって保持し、純度の高い O<sub>3</sub> を得ることを行った。オゾン供給装置について説明する。酸素ポンベとチャンバーの間にはエコデザイン社製の純オゾン供給シス

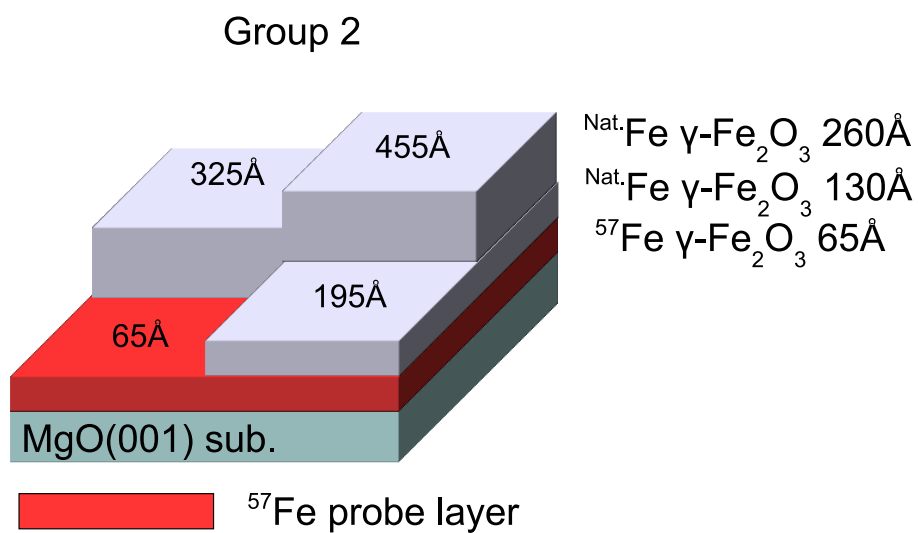


図 3.13: Group 2 の積層と試料構造

	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ standard			
enriched layer (Å)	86			
Group 1	1-A	1-B	1-C	1-D
total thickness (Å)	130	260	390	520
enriched layer (Å)	0-65	130-195	260-325	390-455
Group 2	2-E	2-F	2-G	2-H
total thickness (Å)	65	195	325	455
enriched layer (Å)	0-65	0-65	0-65	0-65

表 3.4: それぞれの  $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$  薄膜試料における構造と膜厚

テム (ED-POS-R1) が設置されている。この装置の概略図を Fig.3.14 に示す。この装置は高いオゾン濃度を得るための方法として知られる condensed purifying method[95] を利用している。以下、高濃度オゾンを得るための手順を述べる。まず、純酸素をオゾンの発生器 (ED-OG-R2+) に通し、およそ 10 % オゾンと酸素の混合ガスを得る。この混合ガスを液体窒素温度に保たれた捕集層へ送る。およそ 2000 Pa 程度の低温低圧下に置かれているため、オゾンと酸素に蒸気圧差が生じる。このため、捕集層にはオゾンのみが捕集され、残りの混合ガスは触媒を通して酸素に分解し、排気される。これをヒーターにより温度を上げることによって高濃度のオゾンガスが得られる仕組みになっている。このときの圧力はヒーターによる温度制御により 1000 Pa になるように安定させている。また、この装置ではバルブ操作により、酸素とオゾンの切り替えが可能である。配管の中に少しでも不純物が入ると、酸素に分解してしまう。そこで配管の中を清浄にし、オゾン作製方法を確立することで、常に 90 % を超えるオゾン濃度を発生可能な装置を作成した。

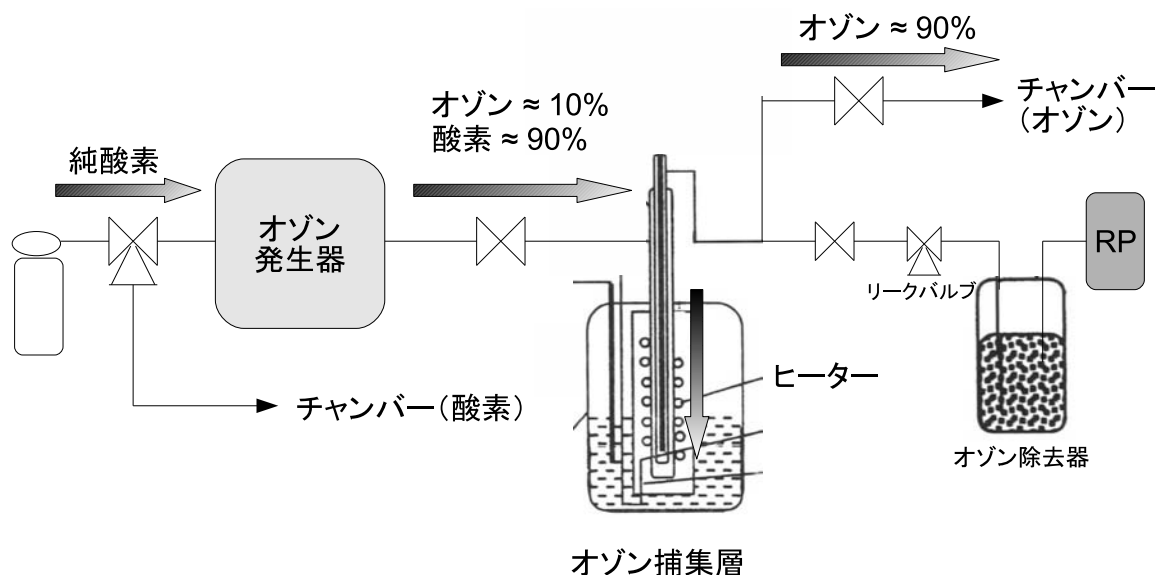


図 3.14: 高純度オゾン供給装置の概略図

### 3.2.4 トルク測定

$\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  薄膜における磁気異方性を観察するため、膜厚 167 Å の薄膜を作製しトルク測定を行った。測定には高感度トルク計として TRT-2-10(東英工業製) を用いた。試料を  $7 \times 7 \text{ mm}^2$  の大きさにヘキカイし、面内測定用もしくは面直測定用の試料ホルダにセットした。磁場印加を行う測定面を Fig.3.15 に示す。面内測定では (001) 面内、面直測定では (100) 面内に磁場を印加し、磁場の方向を回転させてトルク曲線を得た。印加磁場は 1000 Oe から 19000 Oe まで 1000 Oe 刻みで変化させた。

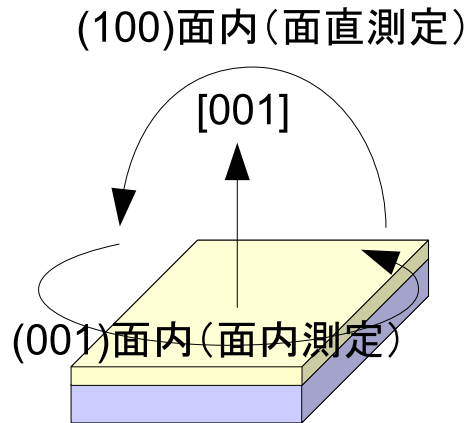


図 3.15: トルク測定における磁場印加面

詳細は Appendix A で述べるが、トルク曲線から磁気異方性定数を容易に得ることができる。立方異方性定数  $K_1$  を測定するため、(001) 面内を測定に用いるとトルクは以下のように表せる。

$$T = -\frac{K_1}{2} \sin 4\theta \quad (3.4)$$

一軸異方性定数  $K_{u1}$  及び  $K_{u2}$  を決定するため、 $c$  軸を含む (100) 面内を測定に用い、 $c$  軸からの  $I_S$  の角度を  $\theta$  とするとトルクは以下のように表せる。

$$T = -\frac{\partial E_A}{\partial \theta} = -(K_{u1} + K_{u2}) \sin 2\theta + \frac{1}{2} K_{u2} \sin 4\theta \quad (3.5)$$

それぞれの磁場条件におけるトルク曲線をフーリエ分解し、対称成分の係数を磁場の逆数に対してプロットし、 $1/H \sim 0$  に外挿した値を上記の式に当てはめることで磁気異方性定数を得た。



### 3.3 結果

#### 3.3.1 RHEED による膜成長時の結晶構造観察

それぞれの膜成長時における RHEED 像を Fig.3.16 に示す。(a) は MgO 基板であり、明瞭なストリークが観測される。このことから平坦な界面が実現されていることが分かる。(b) は  $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$  を 65 Å 蒸着後の RHEED 像である。やはり明瞭なストリークが観測され、 $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$  は MgO に対しほぼ 2 倍の格子定数を持つことから逆格子空間では MgO(001) に対し 2 倍周期でうっすらとストリークが現れる。このことから  $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$  が平坦な界面を持ちエピタキシャル成長していることが分かる。(c) は  $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$  を 260 Å 蒸着後の RHEED 像である。やはり明瞭なストリークであり、 $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$  は平坦性を保ったままエピタキシャル成長していることが分かる。しかし先に述べたとおり Fig.3.4 に示す RHEED 強度振動は 130 Å で終了しており、成長機構が変化していることは言及しておく必要がある。

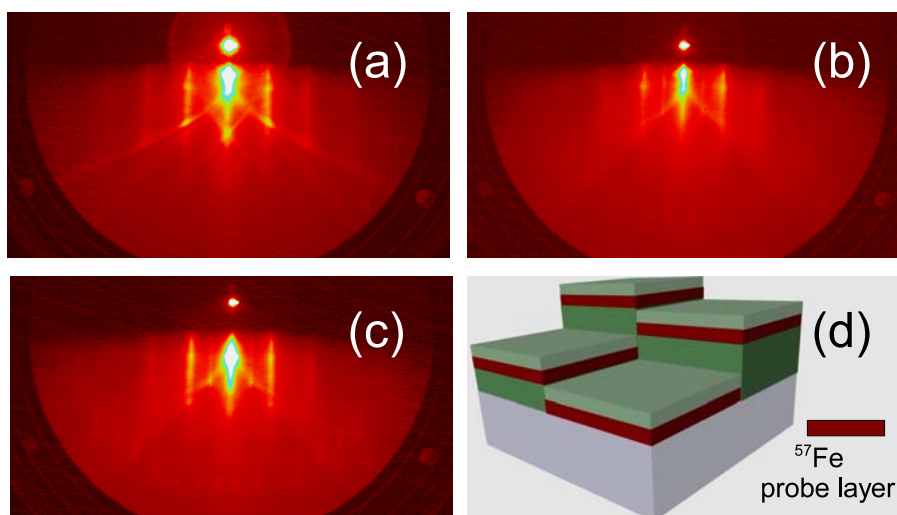


図 3.16:  $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$  膜成長時の RHEED 像。(a) は MgO(001)、(b) は 65 Å 時、(c) は 260 Å 時の  $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$  である。

#### 3.3.2 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 標準試料の観察

まず  $^{57}\text{Fe}$  エンリッチ種のみを用いて 86 Å の鉄酸化物エピタキシャル薄膜を作製し、これを  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  標準試料として CEMS の測定を行った。この結果を Fig.3.17 及び Fig.3.18 に示す。内部磁場に分布を持つものの  $\text{Fe}^{3+}$  に帰するスペクトルのみで構成され、RHEED のストリークパターンも併せて考えると  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  単結晶であることが分かった。試料の設計及び超微細構造は表 3.5 に示す。ここで磁気モーメントの角度  $\theta$  は入射  $\gamma$  線の角度に対して以下のように表される。6 本に分裂した各々のピーク強度比は  $3 : x : 1 : 1 : x : 3$  と記述され、 $x$  の値は以下のように表される [96]。

$$x = 4 \sin^2 \theta / (1 + \cos^2 \theta) \quad (3.6)$$

ここから  $\theta$  は以下のように表される。

Sample	thickness (Å)	Component	$H_{hf}$ (T)	$H_{hf}$ peak(T)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	LW (mm/s)	$\theta$ (degree)
$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Standard	86 Å	Fe <sup>3+</sup>	45.2	48.7	0.328	0.013	0.400	66.5

表 3.5: CEMS から得た  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 標準試料の超微細構造。  $H_{hf}$  は平均値でありピーク値は  $H_{hf}$  peak に示す。

$$\theta = \arccos \left( \sqrt{\frac{4-x}{4+x}} \right). \quad (3.7)$$

これより求めた  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 標準試料の  $\theta$  は 66.5° となり、面内から若干立ち上がっていることが分かった。

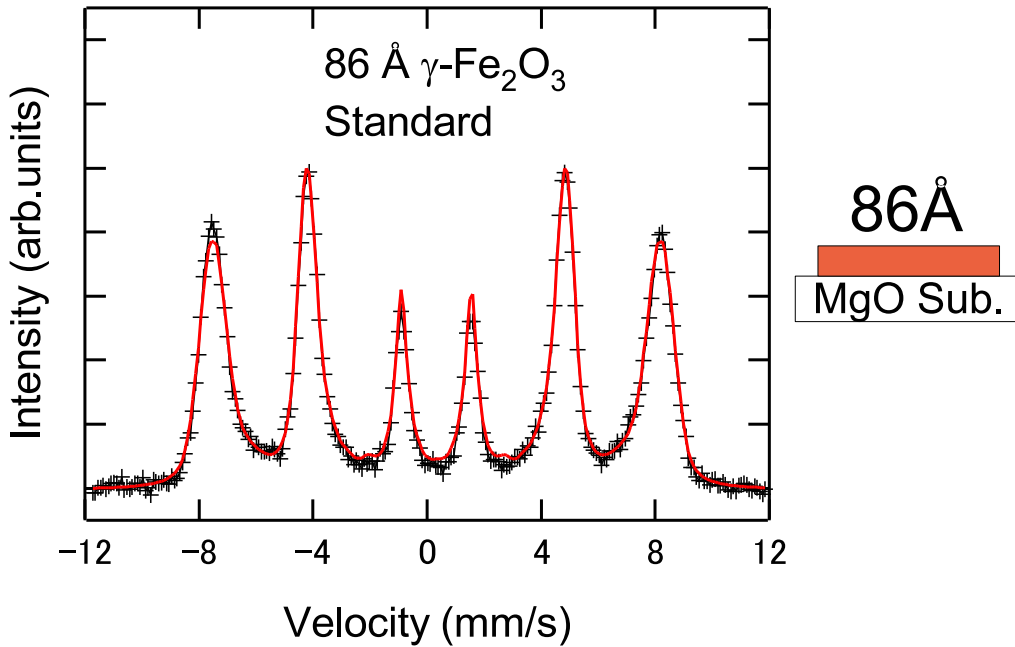


図 3.17: 膜厚 86 Å  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 標準試料の CEMS スペクトル

### 3.3.3 Fe<sub>3- $\delta$</sub> O<sub>4</sub> 膜における組成の膜厚依存性

膜表面近傍に <sup>57</sup>Fe 層を挿入した Group 1 に属する試料の CEMS スペクトルを Fig.3.19 及び Fig.3.20、そこから得た超微細構造を表 3.6 に示す [97]。最も薄い 130 Å の試料 1-A は内部磁場に分布を持つが極大値は 49.6 T と Fe<sup>3+</sup> のみから成るスペクトルで、 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $\delta = 1/3$ ) であった。しかし 260 Å の試料 1-B では既にスペクトルが左右非対称となり、僅かに異性体シフトが小さいものの Fe<sup>2.5+</sup> のサブスペクトルが観察できた。この Fe<sup>2.5+</sup> と Fe<sup>3+</sup> の強度比  $\beta$  から  $\delta$  は以下の式で求まる。

$$\delta = \frac{2 - \beta}{6 + 5\beta} \quad (3.8)$$

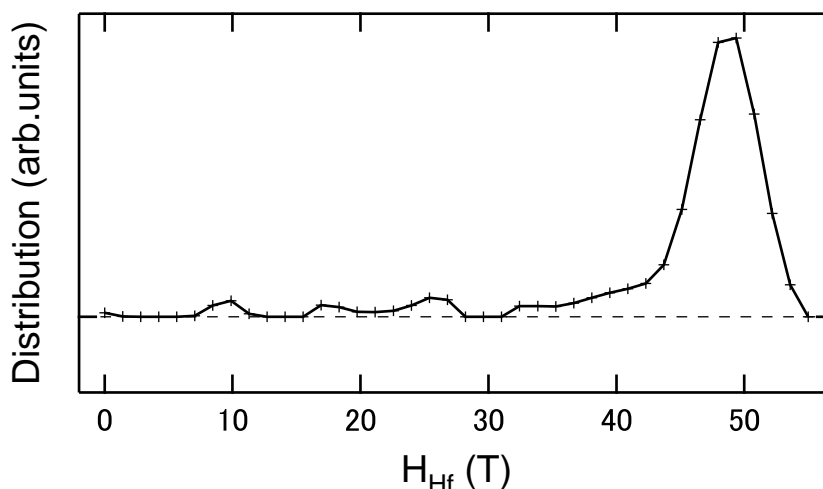


図 3.18: 膜厚 86 Å  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 標準試料の内部磁場分布

これより 260 Å では  $\delta=0.23$  となった。390 Å の試料 1-C では異性体シフトの値も通常の Fe<sup>2.5+</sup> と一致し、Fe<sub>3- $\delta$</sub> O<sub>4</sub> であるということが出来る。 $\delta=0.22$  となり、260Å の試料とさほど変化しなかった。520 Å の試料 1-D では更に Fe<sup>2.5+</sup> の強度は増し、 $\delta=0.18$  と  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $\delta = 1/3$ ) に比べ大きく減少した。このように O<sub>3</sub> アシスト MBE を用いた膜成長では 130 Å 以下の薄い膜厚では  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が得られるが、膜厚増加と共に Fe<sub>3- $\delta$</sub> O<sub>4</sub> へと移行し  $\delta$  の値は減少することが分かった。この結果は膜面内の電気抵抗の変化からも支持される。 $\beta$  及び  $\delta$  の値と電気抵抗を膜厚に対して同時に示したものを Fig.3.21 に示す。電気抵抗は 300 Å を境に急激に減少し、500 Å ではほぼ導電性を示した。これは全体の膜厚増加と共に伝導を担う Fe<sup>2.5+</sup> が増加していることから説明される。ただ CEMS スペクトルでは 260 Å で Fe<sup>2.5+</sup> が僅かに確認できたが、この程度の薄い領域では Fe<sup>2.5+</sup> はごく表面近傍にのみ分布しているため、抵抗率はさほど低下しなかったものと考えられる。補足としてこれらの試料では磁気モーメントの角度はおおよそ 65° 程度であり、膜厚によらない。

Sample	thickness (Å)	Component	$H_{\text{hf}}$ (T)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	LW (mm/s)	$\beta \equiv I^{2.5+}/I^{3+}$	$\delta$
1-A	130	Fe <sup>3+</sup>	45.0	0.333	0.025	0.400	0.0	0.33
1-B	260	Fe <sup>3+</sup>	49.8	0.333	-0.016	0.536	0.29	0.23
		Fe <sup>2.5+</sup>	44.6	0.519	-0.104	0.837		
1-C	390	Fe <sup>3+</sup>	50.6	0.350	-0.006	0.658	0.33	0.22
		Fe <sup>2.5+</sup>	46.1	0.638	0.023	0.512		
1-D	520	Fe <sup>3+</sup>	49.8	0.327	-0.025	0.555	0.49	0.18
		Fe <sup>2.5+</sup>	45.8	0.642	0.004	0.487		

表 3.6: CEMS より得た Group 1 の超微細構造。H<sub>hf</sub> は平均値である。

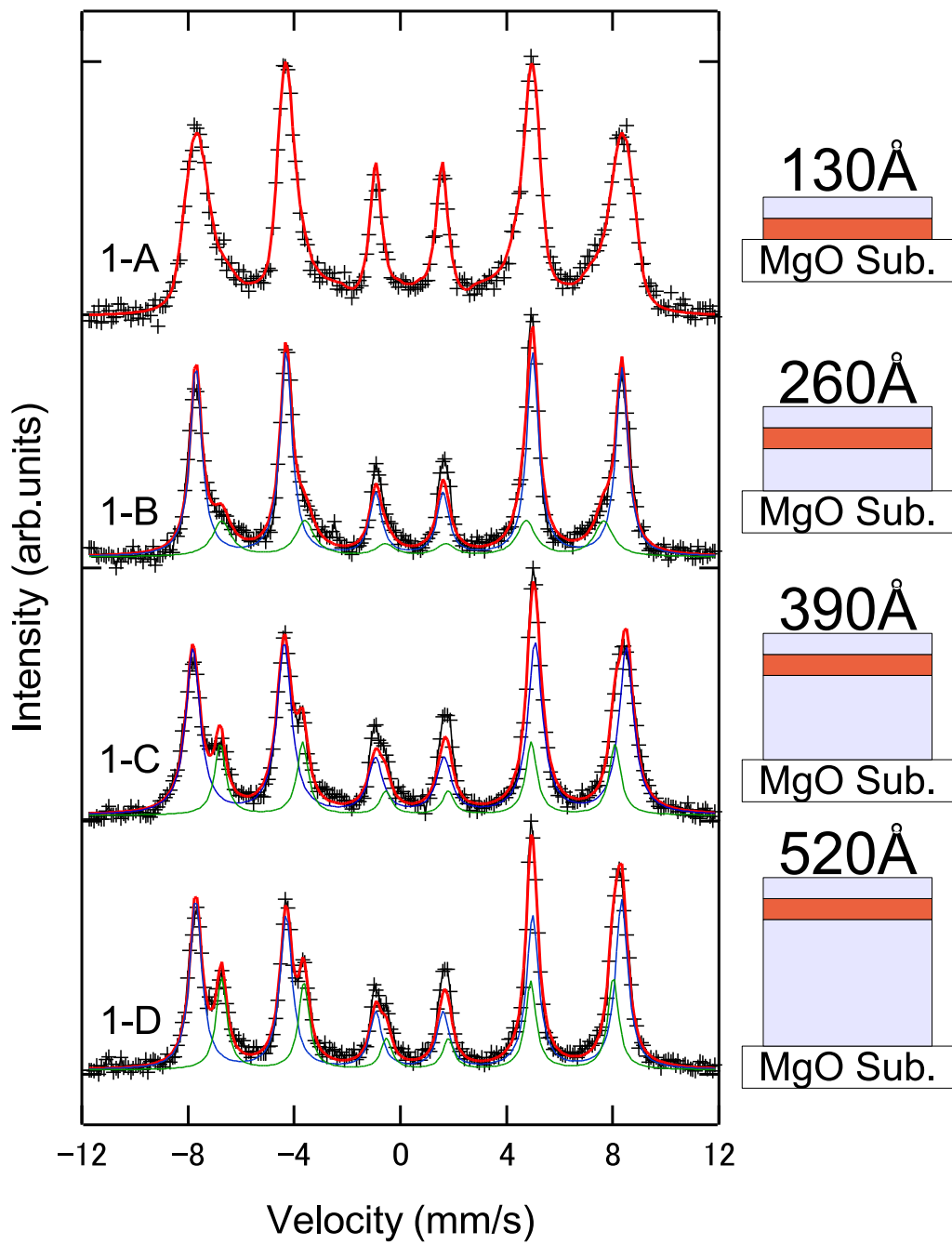


図 3.19:  $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$  膜における膜厚に依存した CEMS スペクトル

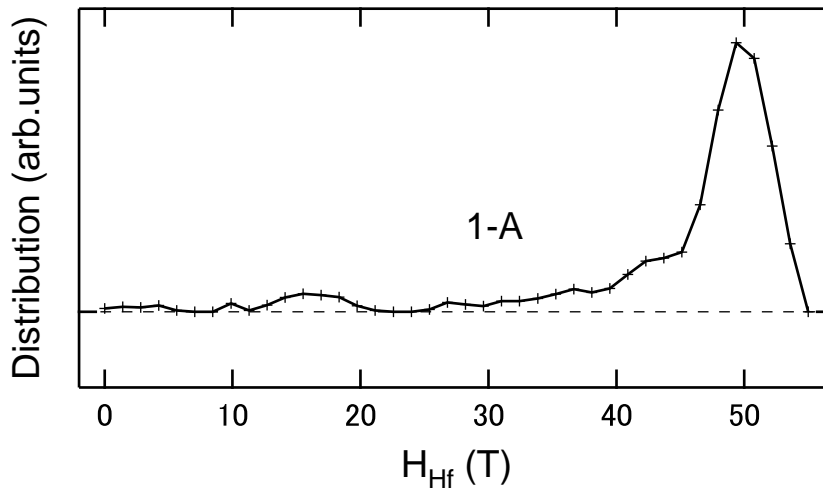


図 3.20:  $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$  膜における膜表面近傍の内部磁場分布

### 3.3.4 膜厚に依存した磁気異方性の変化

先の Group 1 の試料から得た CEMS スペクトルでは  $\text{Fe}^{2.5+}$  の膜深さ方向における分布は分からず、膜全体に均一に  $\text{Fe}^{2.5+}$  が分布している可能性がある。これを調べるため膜下部に  $^{57}\text{Fe}$  相を挿入した試料を作成し、CEMS スペクトルを測定した。これを Fig.3.23 及び Fig.3.24 に、そこから得た超微細構造を Fig.3.7 に示す。全ての試料で内部磁場に分布を持つ  $\text{Fe}^{3+}$  のみからなるスペクトルが得られ、膜下部は膜厚によらず  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  であった。このことから膜の下部には  $\text{Fe}^{2.5+}$  が拡散しておらず、 $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$  膜では Fe 欠陥が膜の深さ方向に分布を持つ事が分かった。ただし最も薄い  $65 \text{ \AA}$  の試料のみ  $H_{\text{hf}}$  が 10 % 程度低下し、また内部磁場分布も低磁場側まで裾を引いているのが見て取れる。CEMS スペクトルでもう一つ特徴的な変化は膜厚増加と共に 3-4 ピークに対して 2-5 ピークの強度が低下していることである。これは膜面下部の  $^{57}\text{Fe}$  エンリッチ層において膜厚増加と共に磁気モーメントが立ち上がっていることを示している。磁気モーメントの角度  $\theta$  を表 3.7 に示す。値が小さいほど磁気モーメントは面直方向に近づき、最も厚い  $455 \text{ \AA}$  の試料 2-H では  $x=0.91$  となり、 $\theta=37.5^\circ$  まで立ち上がっている。この値は Voogt らの報告した  $x \cong 0.5$  ( $\theta=28.1^\circ$ )[88] に比べると大きい、これは  $^{57}\text{Fe}$  プローブ層の位置が異なるためと考えられる。

次に膜厚  $167 \text{ \AA}$  の  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3(001)$  薄膜における面直方向のトルク曲線を Fig.3.26 に示す。Figure 3.22 に示すように  $\theta=0$  が面内である。2 回対称の成分が現れており、傾きから面内が容易軸であることが分かる。次に (001) 面内方向のトルク曲線を Fig.3.27 に示す。4 回対称の成分が現れていることが分かる。トルク曲線をフーリエ分解し、それぞれの対称成分を抜き出したものを Fig.3.28 に示す。1/H=0 の切片の値を取り、 $K_{u1}=2.49 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$ 、 $K_{u2}=6.1 \times 10^4 \text{ erg/cm}^3$ 、 $K_1=-5.0 \times 10^4 \text{ erg/cm}^3$  となった。この  $K_u=K_{u1}+K_{u2}=3.1 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$  は (001) 面直方向を向くが、 $M_S=400 \text{ emu/cm}^3$  とした場合の面内方向への形状磁気異方性  $-2\pi M_S^2=-9.1 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$  に比べると小さく、トルク測定では CEMS の結果にて (001) 面直方向に磁気モーメントが立ち上がっている理由は得られなかった。

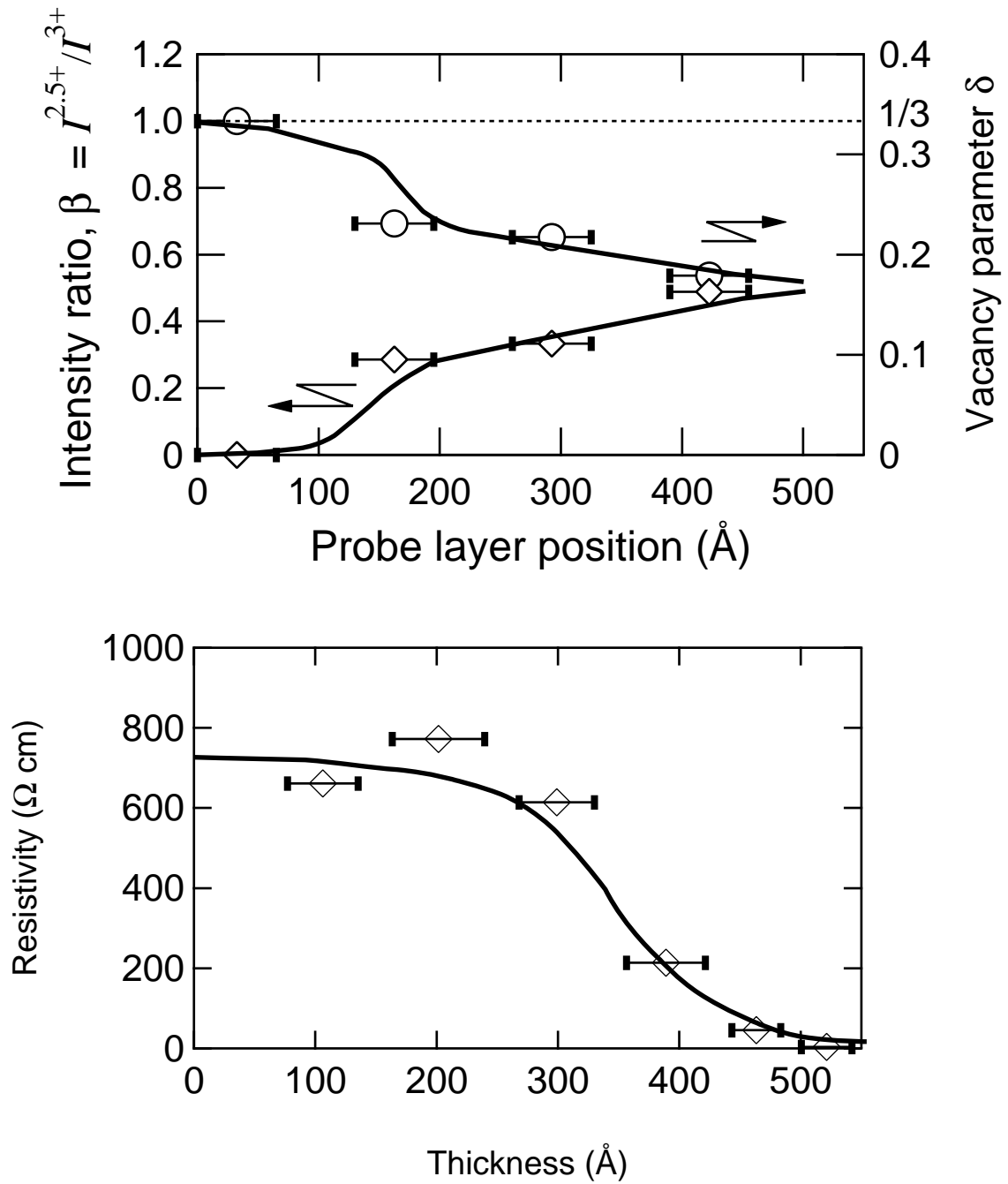


図 3.21:  $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$  膜における  $\delta$  及び電気抵抗率の膜厚依存性

(100)面内(面直測定)

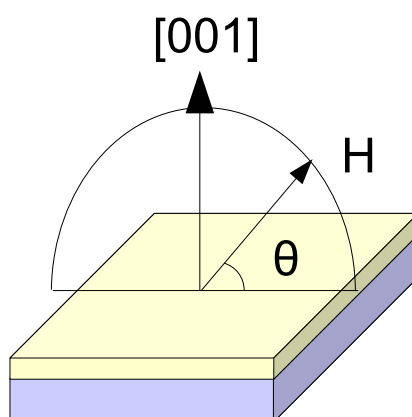


図 3.22: 面直測定における磁場印加

Sample	thickness (Å)	Component	$H_{\text{hf}}$ (T)	$H_{\text{hf}}$ peak (T)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	LW (mm/s)	$\theta$ (degree)
2-F	65	$\text{Fe}^{3+}$	38.6	43.7	0.333	0.034	0.400	65.3
2-G	195	$\text{Fe}^{3+}$	43.1	47.9	0.327	0.004	0.400	51.6
2-H	325	$\text{Fe}^{3+}$	42.8	47.9	0.328	-0.007	0.400	41.4
2-I	455	$\text{Fe}^{3+}$	43.6	49.4	0.326	-0.011	0.400	37.6

表 3.7: CEMS より得た Group 2 の超微細構造

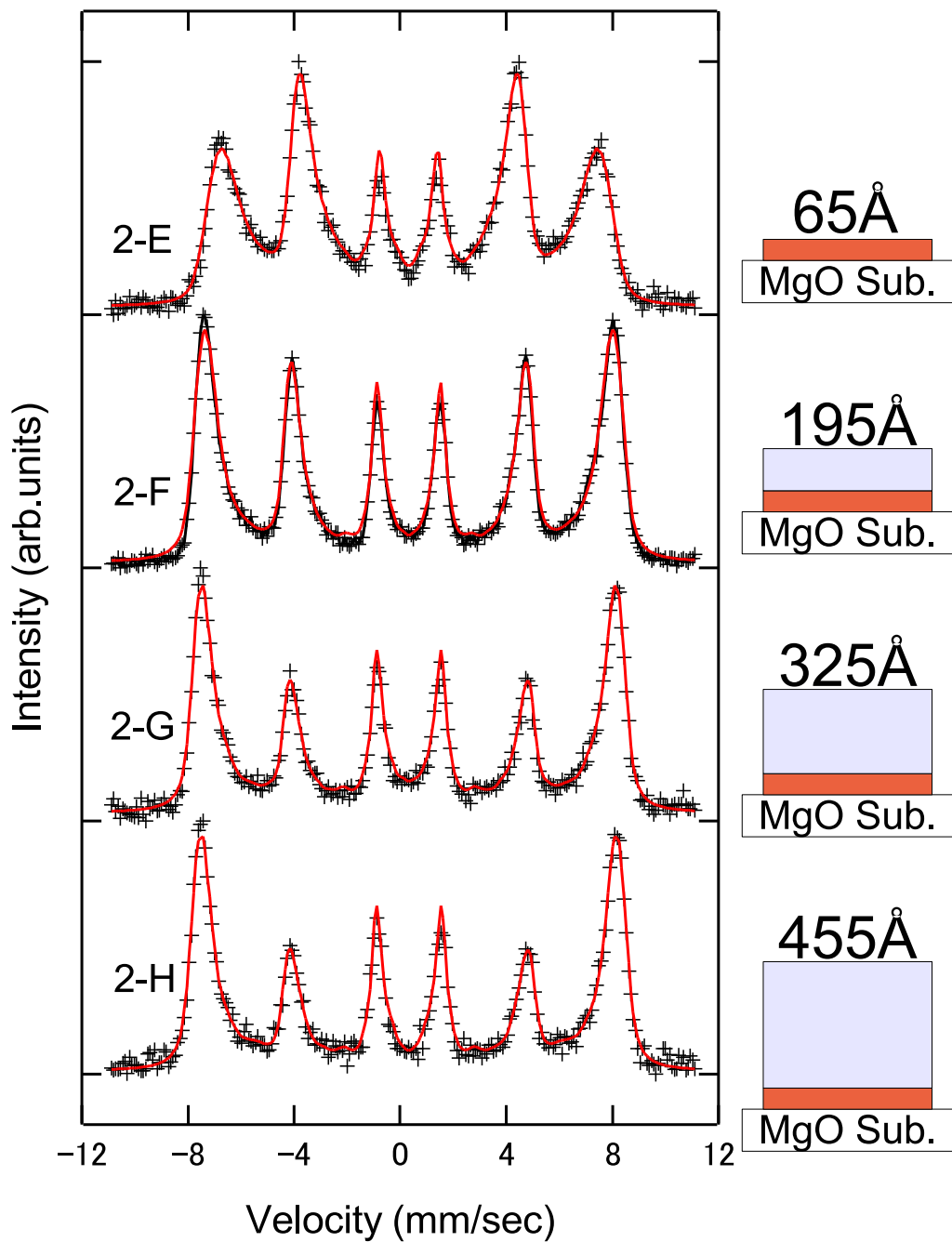


図 3.23: Fe<sub>3-δ</sub>O<sub>4</sub> 膜における膜下部の CEMS スペクトル



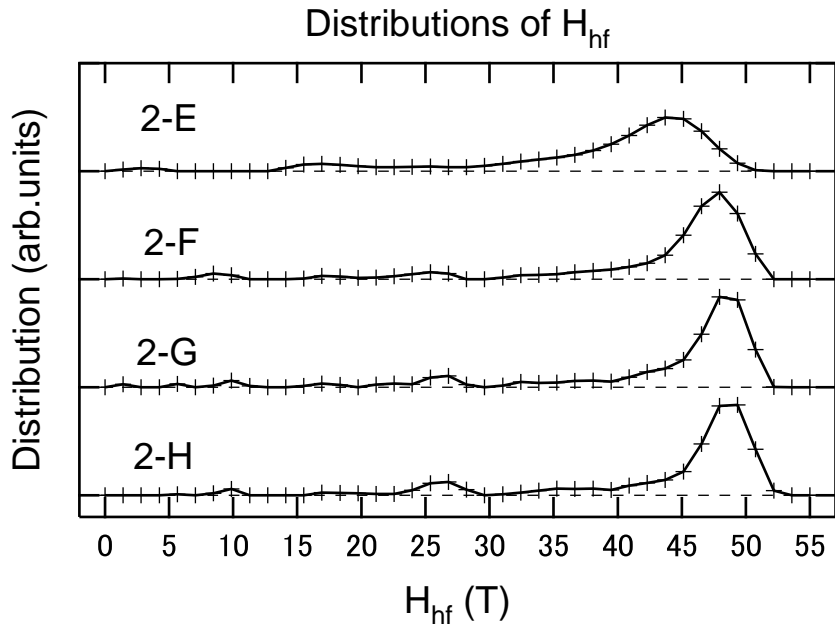


図 3.24:  $Fe_{3-\delta}O_4$  膜における膜下部の内部磁場分布

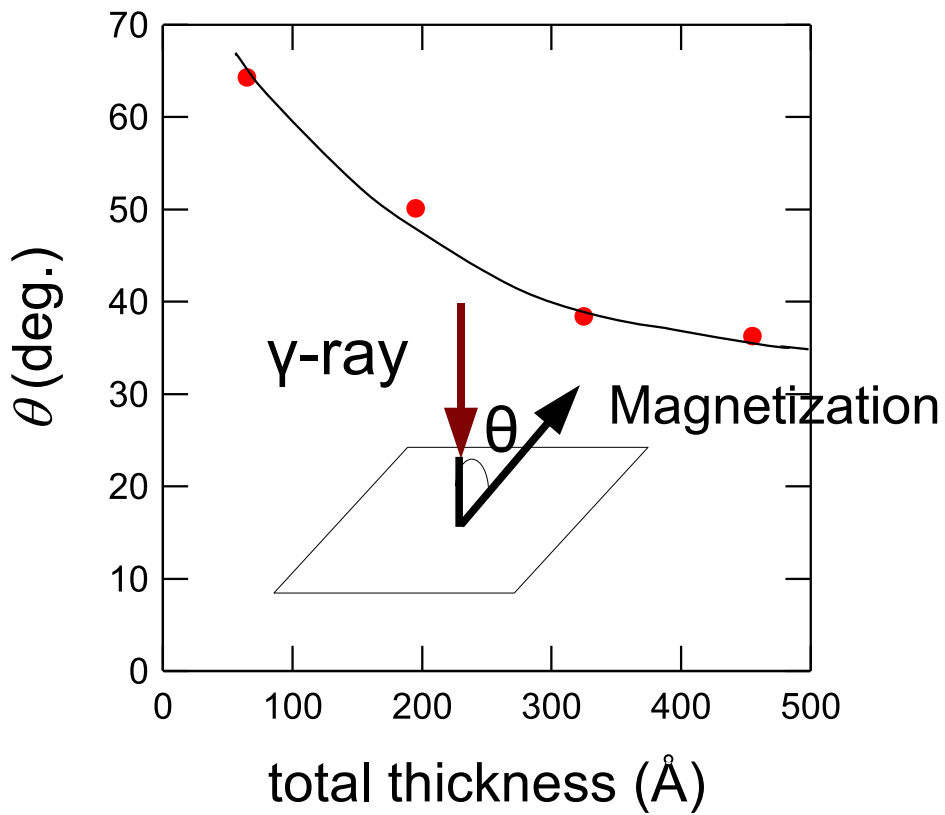


図 3.25: 膜下部における磁気モーメントの角度

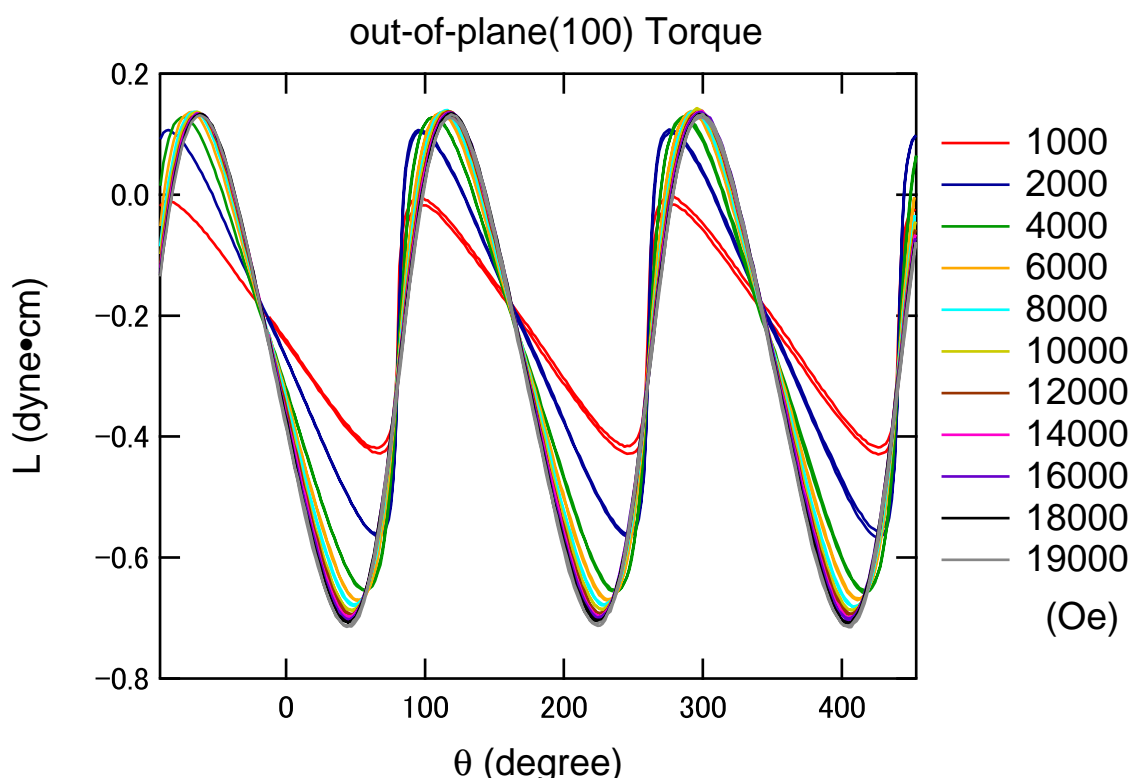


図 3.26:  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  薄膜における (001) 面直のトルク曲線

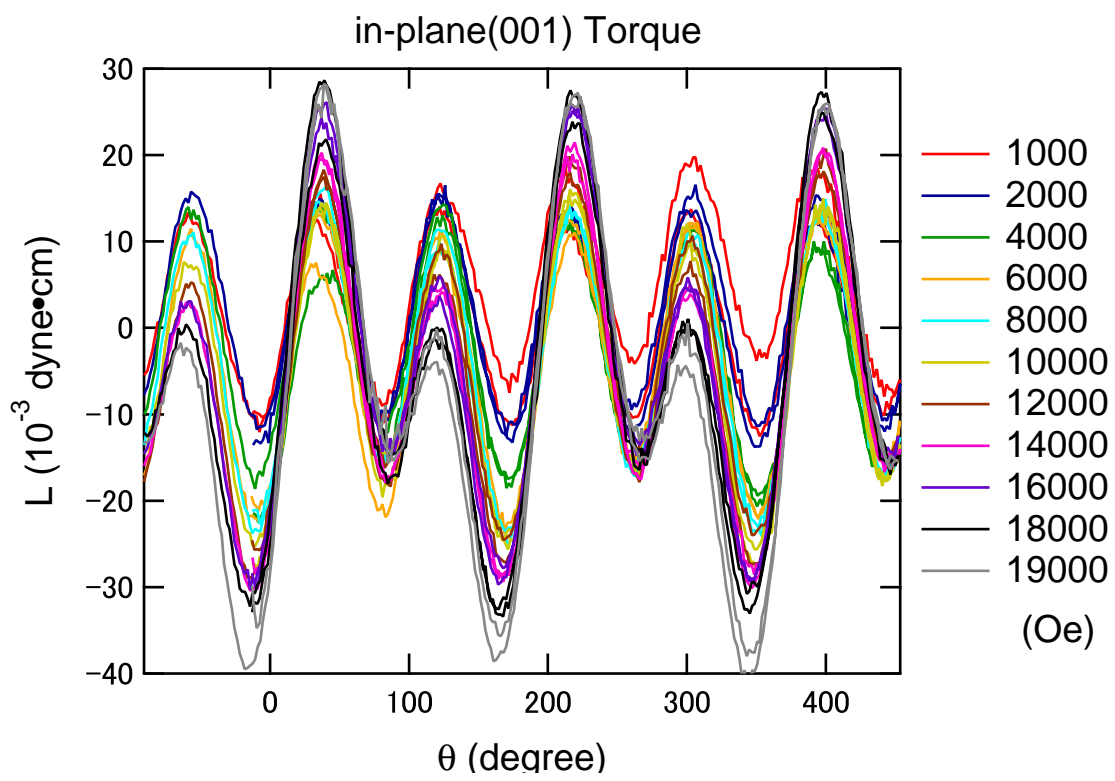


図 3.27:  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  薄膜における (001) 面内のトルク曲線

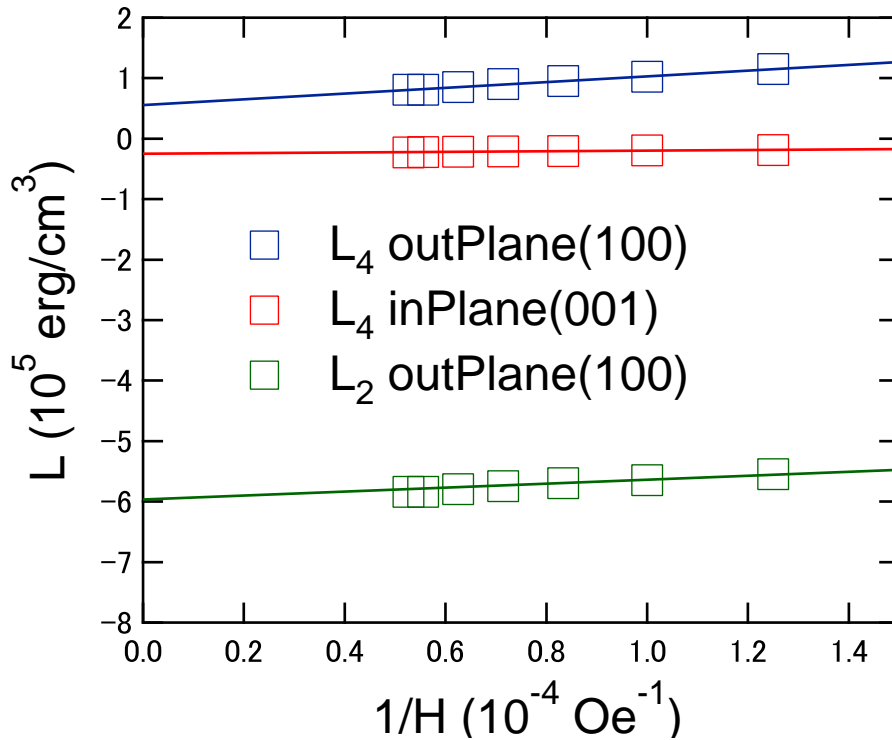


図 3.28:  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜の面内及び面直トルクの 2 回対称成分 L<sub>2</sub> と 4 回対称成分 L<sub>4</sub>

### 3.4 考察

まず Group 1 の試料において膜厚増加と共に膜面近傍の組成が Fe<sub>3- $\delta$</sub> O<sub>4</sub> に近づいていくことが観察された。これは電気抵抗の低下からも支持される。更に Group 2 の結果から Fe<sup>2.5+</sup> は膜下部には拡散しておらず、Fe 欠陥は深さ方向に分布を持つことが分かる。ここでプローブ層となる <sup>57</sup>Fe 層は同時蒸着されており異なるのはテンプレートとなる膜の厚さだけであり、O<sub>3</sub> 濃度の違い等は影響していない。このことから  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> はホモエピタキシーし難いという特性を持っていることが分かった。130 Å 以下の膜厚でホモエピタキシーを促されている理由として以下のようなモデルを提案する。RHEED intensity oscillation は 130 Å 以下の膜厚で観察され、薄い膜厚では layer-by-layer の層状成長が起こっていることが分かる。層状成長では表面は原子層単位で平坦であるため、蒸着により表面に到達した Fe 原子及び O 原子が表面拡散してエネルギー的に最小をとる位置を探して動くことが容易になり、vacancy の規則化が起こりやすく  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を安定化させていると考えられる。130 Å 以上の膜厚では層状成長が終了すると共に表面の平坦性は徐々に悪化し、それによりまず vacancy の不規則化が起こり、その層をテンプレートとする事で更に vacancy の数そのものが減少し Fe<sub>3- $\delta$</sub> O<sub>4</sub> 的に転移していくと考えられる。

Group 2 の試料において磁気モーメントが膜厚増加と共に膜面直に立ち上がっていく現象が観察された。これは良好な  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> エピタキシャル薄膜の持つ特性によるものと思われる。まず柳原らは O<sub>3</sub> アシスト MBE を用いて作製した  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜で c 軸方向に 3 倍周期の Vacancy の規則化が起こり、本来のスピネル型構造に比べ c 軸方向に 3 倍に伸びた単位格子であることを報告している [92]。またこの構造に起因する面直方向への結晶磁気異方性の存在も FMR により測定している [93]。これらのことから  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の良好なエピタキシャル薄膜では面直方向への結晶磁気異方性が本質的に存在していることが分かる。Voogt らが NO<sub>2</sub> アシスト MBE により作製した <sup>N</sup>Fe(50 Å)/<sup>57</sup>Fe(200 Å)/<sup>N</sup>Fe(50 Å)/MgO(001)

の構造を持つエピタキシャル薄膜でも  $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$  から  $\delta=1/3$  の  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  に移行した際 CEMS にて 2-5 ピークの強度が著しく低下し磁気モーメントが立ち上がった事が報告されている [88]。Voogt らの説明によると薄膜の  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  では A サイトと B サイトの Fe イオンにおける磁気モーメントが完全に反平行になっておらず B サイトが平均で  $4^\circ$  程度面内方向へと傾いているとしている。つまり  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  薄膜においては A サイト及び B サイトにおける磁気モーメントの角度は膜構造の影響を受けて変化しうることが分かる。Group 1 の試料から得た膜表面近傍における磁気モーメントの角度は膜厚によらずほぼ  $65^\circ$  程度であり、本研究で得た  $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$  薄膜は膜の深さ方向で異なる磁気モーメントの向きを持つことが分かる。この膜厚領域ではプロッホ磁壁は形成されず、磁区モデルを用いて磁気モーメントの角度が膜厚に対して分布を持つことの説明はできない。トルク測定で得た結果からも、膜厚  $167 \text{ \AA}$  の  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  薄膜では面内に容易軸を持つことが分かっており、正味の磁化がとる角度とサイト毎の磁気モーメントがとる構造は異なっている事が示唆される。

このことから、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  薄膜では B サイトにおける磁気モーメントの角度が膜厚の影響を受けて変化していると考えられる。

更に Group 2 においては  $65 \text{ \AA}$  の 2-E において  $H_{\text{hf}}$  の低下が見られた。ここで  $86 \text{ \AA}$  の  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  標準試料や、同じ  $^{57}\text{Fe}$  プローブ層位置を持つ  $130 \text{ \AA}$  の 1-A では  $H_{\text{hf}}$  の低下は見られない。ここで Yanagihara により  $\text{MgO}(001)$  基板上に  $\text{O}_3$  アシスト MBE を用いて  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  エピタキシャル薄膜を作製する際、基板からの歪みが  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  中で緩和されるまでに約  $20 \text{ \AA}$  必要であることが示されている [93]。  $\text{MgO}(001)$  基板直上に  $^{57}\text{Fe}$  層を蒸着した試料では、Fig.2.50 に示すような超微粒子と同様に  $H_{\text{hf}}$  に分布を持ち、これは格子歪みによるものと考えられる。また A-B サイト間の相互作用により磁気モーメントを保つスピネル型フェリ磁性体では界面におけるコヒーレンスの消失も磁気モーメントの安定を妨げる。 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  もまた単位格子が大きく、磁気モーメントのコヒーレンス消失が 1 ユニットセル分 ( $8.4 \text{ \AA}$ ) に及ぶと考えると、膜厚にして約  $28 \text{ \AA}$  の  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  が界面から何らかの影響を受けており、残り約  $35 \text{ \AA}$  が  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  としての性質を保っていることが分かる。このように  $65 \text{ \AA}$  の 2-E ではおよそ 43 % が界面でありコヒーレンスを失っているため、CEMS で観察した平均構造にも影響が現れていると考えられる。このように CEMS がナノ構造を持つ薄膜の磁性を観察するために十分な特性を備えていることが分かる。

### 3.5 まとめ

$\text{O}_3$  アシスト MBE によって  $\text{MgO}(001)$  基板上に構造及び膜厚を変化させて  $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$  エピタキシャル薄膜を作製し、CEMS によって深さ方向の局所的な超微細構造を観察した。膜表面付近に  $^{57}\text{Fe}$  層を挿入した試料では  $130 \text{ \AA}$  以下の薄い領域では  $\text{Fe}^{3+}$  のみであり  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  が得られるが、膜厚増加と共に  $\text{Fe}^{2.5+}$  の比率が増大し  $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$  に移行していることが分かった。これは面内方向の電気抵抗の変化からも裏付けられる。これは RHEED 強度振動が  $130 \text{ \AA}$  以下の膜厚で観察されることから、層状成長による原子層単位での平坦な界面が vacancy の規則化を促し、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  を安定化させている可能性を示唆している。このように  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  はホモエピタキシーし難いことが分かった。しかし  $130 \text{ \AA}$  はスピンフィルターの障壁層としては十分な厚さであり、現状でも素子の作製は可能であると言える。膜下部に  $^{57}\text{Fe}$  層を挿入した試料では膜厚によらず  $\text{Fe}^{3+}$  のスペクトルのみが得られ、 $\text{Fe}^{2.5+}$  は膜下部に拡散せず厚い膜では深さ方向に Fe 欠陥の分布が存在することが分かった。特徴的な現象として膜厚増加と共に磁気モーメントが立ち上がっていく現象が挙げられる。これは  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  が薄膜であるために A サイトと B サイトの Fe イオンの磁気モーメントが完全に反平行にはなっていないためと説明される。このように CEMS は薄膜の成長機構や磁気モーメントの構造などを観察するために強力な手段であることを示すことができた。

## 4 結論

本研究ではナノ領域でのみ得られる二種類の材料について Mössbauer 分光を用いて成長機構を解明した。侵入型化合物である窒化鉄粒子では窒素濃度制御によって  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>N、 $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N、 $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N をそれぞれ作製することに成功し、Mössbauer 分光及び XRD の結果から焼結防止処理層によって窒素拡散が妨げられ、系全体の窒化相の活性化エネルギー  $Q_{eff}^N$  がバルクに比べ上昇していることを示した。次に O<sub>3</sub> アシスト MBE により作製した Fe<sub>3- $\delta$</sub> O<sub>4</sub> エピタキシャル薄膜では、130 Å 以下の薄い膜厚でのみ  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が得られ、膜厚増加と共に徐々に Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> に近づくことが CEMS 及び電気抵抗の測定によって分かった。また厚い膜でも Fe<sup>2.5+</sup> は膜下部に拡散せず、Fe 欠陥は深さ方向に勾配を持つことが分かった。このことからスピニフィルタ型 MTJ の障壁材料として十分な膜厚で  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が得られることが示された。

これらを通して、Mössbauer 分光を用いることで特に <sup>57</sup>Fe を含む材料のナノ構造を観察し、更にそこから金属及び酸化物の成長機構を解明可能であることを示した。このように Mössbauer 分光は強力な測定手段となりうる。

## 謝辞

本論文の執筆を通して、私は研究者人生の転換点を見つけることができました。

本学入学から通しまして私をご指導下さいました喜多英治教授に深く感謝いたします。学生生活から研究まで全ての面で私を導いてくださいました。投稿論文及び博士論文という形で研究成果が結実しましたのは先生のお陰です。

研究をご指導下さり、研究者としての心構えをご教授下さいました柳原英人准教授に感謝いたします。先生には研究に留まらず専攻実験のTAとしても様々なことをお教えいただきました。これから40年にわたる研究者生活における大切なことを学ぶことができました。

充実した研究室生活を支えてくれました萩原君、吉岡君、小田島君、佐藤君を初めとする喜多研究室の皆様感謝します。

実験試料を提供して頂きました日立マクセルの岸本幹雄博士にこの場を借りまして御礼申し上げます。Mössbauer 分光の測定を快くお引き受け下さり、また測定技術をお教え下さいました名古屋工業大学の壬生攻教授に御礼申し上げます。

TEMをお貸し下さり、撮影のご指導を頂きました大嶋建一教授並びに大嶋研の川崎様に感謝申し上げます。

TEMの試料作製から撮影までご助力頂きました太田先生に感謝を申し上げます。

Mössbauer 分光の測定の間をご提供いただきました応用加速器部門の皆様感謝を申し上げます。

SEMをお貸し下さいました大塚研の皆様感謝いたします。

最後に、研究者と社会人としての助言をくれた父、実家から生活を支えてくれた母、そして博士課程の生活を見守ってくれた弟と妹に感謝します。

## 参考文献

- [1] H. Tokano, H. Yanagihara and E. Kita: J. Appl. Phys. **97** (2005) 016103.
- [2] S. S. P. Parkin, N. More and K. P. Roche: Phys. Rev. Lett. **64**.
- [3] J. Nogués and I. K. Schuller: J. Magn. Magn. Mater. **192** (1999) 203.
- [4] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl and R. E. Smalley: Nature **318**.
- [5] S. Iijima: Nature **354** (7) (1994) 56.
- [6] J.M.D.Coeys and P.A.I.Smith: J. Magn. Magn. Mater. **200** (1999) 405.
- [7] M.Takahashi and H.Shoji: J. Magn. Magn. Mater. **208** (2000) 145.
- [8] K. H. Jack: Proc. Roy. Soc. (London) A **195** (1948) 34.
- [9] T. K. Kim and M. Takahashi: Appl. Phys. Lett. **20** (12) (1972) 492.
- [10] 近角聡信, 太田恵造, 安達健五, 津屋昇, 石川義和: 磁性体ハンドブック (朝倉書店, 1975年6月30日).
- [11] Y.Sasaki, N.Usuki, K.Matsuo and M.Kishimoto: IEEE Tran. Magn. **41** (10) (2005) 3241.
- [12] K. H. Jack: Acta Cryst. **5** (1952) 404.
- [13] Z.W.Li, A.H.Morrish and C.Ortiz: J.Mater.Sci. **36** (2001) 5835.
- [14] K.H.Jack: Proc.Roy.Soc.(London) A **208** (1951) 216.
- [15] M.Komuro, Y.Kozono, M.Hanazono and Y.Sugita: J. Appl. Phys. **67** (9) (1990) 5126.
- [16] Y.Sugita, K.Mitsuoka, M.Komuro, H.Hoshiya, Y.Kozono and M.Hanazono: J. Appl. Phys. **70** (10) (1991) 5977.
- [17] H.Takahashi, H.Shoji and M.Takahashi: J. Magn. Magn. Mater. **174** (1997) 57.
- [18] R.Coehoorn, G.H.O.Daalderop and H.J.F.Jansen: Phys. Rev. B **48** (6) (1993) 3830.
- [19] W.Y.Lai, Q.Q.Zheng and W.Y.Hu: J. Phys: Condens. Matter. **6** (1994) L259.
- [20] S.Atiq, H.S.Ko, S.A.Siddiqi and S.C.Shin: Appl. Phys. Lett. **92** (2008) 222507.
- [21] 永富晶, 吉川信一, 樋野村徹, 那須三郎, 金丸文一: 粉体および粉末冶金 **46** (1999) 151.
- [22] 服部毅, 神谷信雄, 加藤義雄: Journal of the Magnetic Society of Japan **25** (4-2) (2001) 927.
- [23] 武田隆史, 久保田浩平, 吉川信一: J. Jpn. Powder Powder Metallurgy **53** (4) (2006) 329.
- [24] S.Kikkawa, A.Yamada, Y.Masubuchi and T.Takeda: Mat. Res. Bull. **43** (2008) 3352.
- [25] H. Takahashi, K. Mitsuoka, M. Komuro and Y. Sugita: J. Appl. Phys. **73** (10) (1993) 6060.



- [26] H. Takahashi, M. Igarashi, A. Kaneko, H. Miyajima and Y. Sugita: *IEEE Tras. Mang.* **35** (5) (1999) 2982.
- [27] E. Kita, K. Shibata, H. Yanagihara, Y. Sasaki and M. Kishimoto: *J. Magn. Magn. Mater.* **310** (2007) 2411.
- [28] K. Tagawa, E. .Kita and A. Tasaki: *Jpn. J. Appl. Phys.* **21** (11) (1982) 1596.
- [29] J.C.Wood and A.J.Nozik: *Phys. Rev. B* **4** (7) (1971) 2224.
- [30] B.C.Frazer: *Phys. Rev.* **112** (3) (1958) 751.
- [31] S. Kokado, N. Fujima, K. Harigaya, H. Shimizu and A. Sakuma: *Phys. Rev. B* **73** (2006) 172410.
- [32] J.M.Gallego, S.Y.Grachev, D.M.Borsa, D.O.Boerma, D.Écija and R.Miranda: *Phys. Rev. B* **70** (2004) 115417.
- [33] R. Loloee, K. R. Nikolaev and J. W. P. Pratt: *Appl. Phys. Lett.* **82** (2003) 3281.
- [34] K.Sunaga, M.Tsunoda, K.Komagaki, Y.Uehara and M.Takahashi: *J. Appl. Phys.* **102** (2007) 013917.
- [35] J.M.Gallego, S.Yu.Grachev, M.C.G.Passeggi,Jr, F.Sacharowitz, D.Ecija, R.Miranda and D.O.Boerma: *Phys. Rev. B* **69** (2004) 121404.
- [36] A. Narahara, I. Ito, T. Suemasu, Y. K. Takahashi, A. Ranajikanth and K. Hono: *Appl. Phys. Lett.* **94** (2009) 202502.
- [37] D. H. Jack and K. H. Jack: *Mater. Sci. Eng.* **11** (1973) 1.
- [38] A.Leineweber: *Acta Mater.* **55** (2007) 6651.
- [39] A.Leineweber, H.Jacobs, F.Hüning, H.Lueken, H.Schilder and W.Kockelmann: *J. Alloy Comp.* **288** (1999) 79.
- [40] S.Kurian and N.S.Gajbhiye: *Chem. Phys. Lett.* **493** (2010) 299.
- [41] M.Robbins and J.G.White: *J. Phys. Chem. Solids* **25** (1964) 717.
- [42] M. A. J. Somers, B. J. Kooi, L. Maldzinski, E. J. Mittemeijer, A. A. van der Horst, A. M. van der Kraan and N. M. van der Pers: *Acta Mater.* **45** (1997) 2013.
- [43] R. J. Bouchard, C. G. Frederick and V. Johnson: *J. Appl. Phys.* **45** (1974) 4067.
- [44] A. Leineweber: *Acta Mater.* **55** (2007) 6651.
- [45] G. Herzer: *Scripta. Metal. Mat.* **33** (1995) 1741.
- [46] 柳田博明: 微粒子工学大系 第II巻 応用技術 (フジ・テクノシステム, 2002年1月18日).
- [47] F.E.Luborsky: *J.Appl.Phys.* **32** (1961) S171.

- [48] T.Liapina, A.Leineweber and E.J.Mitteemeijer: *Met. Mat. Trans. A* **37A** (2006) 319.
- [49] M.Nikulussi, A.Leineweber and E.J.Mitteemeijer: *Phil. Mag.* **90** (2010) 1105.
- [50] T. Heumann: *Diffusion in Metallen* (Springer-Verlag, 1992).
- [51] 神保元二, 小沢英一, 向坂保雄, 小宮山宏, 定方正毅, 吉沢昭宣: 微粒子ハンドブック (朝倉書店, 1991年9月1日).
- [52] 松田恵三, 藤田安伸, 藤田一美, 光澤舜明: *日本化学会誌* (9) (1991) 1183.
- [53] 松田恵三, 池谷良行, 田村右京, 香山勲: *日本化学会誌* (4) (1982) 697.
- [54] W.Jiang, H.C.Yang, S.Y.Yang, H.E.Horng, J.C.Hung, Y.C.Chen and C.Y.Hong: *J. Magn. Magn. Mater.* (283) (2004) 210.
- [55] 佐野博敏: *メスバウアー分光学概論* (講談社, 1972年10月28日).
- [56] U.Gonser: *Mössbauer Spectroscopy* (Springer-Verlag, 1975).
- [57] K. H. Jack: *Proc. Roy. Soc. (London) A* **208** (1951) 216.
- [58] M. Minagawa, H. Yanagihara, M. Kishimoto and E. Kita: *Mat. Trans.* **in press**.
- [59] M. Kopcewicz, J. Jagielski, A. Turos and D. L. Williamson: *J. Appl. Phys.* **71** (1992) 4217.
- [60] L.Wang, J.Li, W.Ding, T.Zhou, B.Liu, W.Zhong, J.Wu and Y.Du: *J. Magn. Magn. Mater.* **207** (1999) 111.
- [61] 近角聡信: *強磁性体の物理 (下)* (裳華房, 1984年3月25日).
- [62] O.Jintsugawa, M.Sakuraba, T.Matsuura and J.Murota: *Surf. Int. Analy.* **34** (2002) 456.
- [63] W.P.Tong, C.S.He, J.C.He, L.Zuo, N.R.Tao and Z.B.Wang: *Appl. Phys. Lett.* **89** (2006) 021918.
- [64] H. Du and J. Ågren: *Z. Metallkd.* **86** (1995) 522.
- [65] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen, V. Dau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich and J. Chazelas: *Phys. Rev. Lett.* **61** (1988) 2472.
- [66] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach and W. Zinn: *Phys. Rev. B* **39** (1989) 4828.
- [67] T. Miyazaki and N. Tezuka: *J. Magn. Magn. Mater.* **139** (1995) L231.
- [68] S. Yuasa, T. Nagahama, A. Fukushima, Y. Suzuki and K. Ando: *Nature Materials* **3** (2004) 868.
- [69] L. Piraux, J. M. George, J. F. Despres, C. Leroy, E. Ferain, R. Legras, K. Ounadiela and A. Fert: *Appl. Phys. Lett.* **65** (1994) 2484.
- [70] G. X. Miao and J. S. Moodera: *J. Appl. Phys.* **108** (2010) 083910.
- [71] J. S. Moodera, X. Hao, G. A. Gibson and R. Meservey: *Phys. Rev. Lett.* **61** (1988) 637.

- [72] J. G. Simmons: *J. Appl. Phys.* **34** (1963) 1793.
- [73] P. LeClair, J. K. Ha., H. J. Swagten, J. T. Kohlhepp, C. H. van de Vin and W. J. M. de Jonge: *Appl. Phys. Lett.* **80** (2002) 625.
- [74] T. N. ans T. S. Santos and J. S. Moodera: *Phys. Rev. Lett.* **99** (2007) 016602.
- [75] M. Gajek, M. Bibes, A. Barthélémy, K. Bouzehouane, S. Fusil, M. Varela, J. Fontcuberta and A. Fert: *Phys. Rev. B* **72** (2005) 020406(R).
- [76] M. Gajek, M. Bibes, M. Varela, J. Fontcuberta, G. Herranz, S. Fusil, K. Bouzehouane, A. Barthélémy and A. Fert: *J. Appl. Phys.* **99** (2006) 08E504.
- [77] M. Hashisaka, D. Kan, A. Masuno, T. Terashima, M. Takano and K. Mibu: *J. Magn. Magn. Mater.* **310** (2007) 1975.
- [78] U. Lüders, M. Bibes, K. Bouzehouane, E. Jacquet, J. P. Contour, S. Fusil, J. F. Bobo, J. Fontcuberta., A. Bartheélémy and A. Fert: *Appl. Phys. Lett.* **88** (2006) 082505.
- [79] M. G. Chapline and S. X. Wang: *Phys. Rev. B* **74** (2006) 014418.
- [80] A. V. Ramos, M. J. Guittet and J. B. Moussy: *Appl. Phys. Lett.* **91** (2007) 122107.
- [81] R. H. Fowler and L. Nordheim: *Proc. Roy. Soc. London A* **119** (1928) 173.
- [82] 太田恵造: 磁気工学の基礎 I (共立全書, 1973 年 6 月 1 日).
- [83] 近角聡信: 強磁性体の物理 (上) (裳華房, 1978 年 10 月 25 日).
- [84] M. Kishimoto and K. Wakai: *Jpn. J. Appl. Phys.* **16** (1977) 2059.
- [85] H. Takei and S. Chiba: *Journal of the Physical Society of Japan* **21** (7) (1966) 1255.  
URL <http://jpsj.ipap.jp/link?JPSJ/21/1255/>
- [86] Y. Gao and S. A. Chambers: *Journal of Crystal Growth* **174** (1-4) (1997) 446;
- [87] A. Yanase and K. Siratori: *J. Appl. Phys.* **81** (1997) 3253.
- [88] F. C. Voogt, T. Fujii, P. J. M. Smulders, L. Niesen, M. A. James and T. Hibma: *Phys. Rev. B* **60** (15) (1999) 11193.
- [89] S. K. Apte, S. D. Naik, R. S. Sonawane and B. B. Kale: *J. Am. Ceram. Soc.* **90** (2) (2007) 412.
- [90] P. F. Carcia, A. D. Meinhaldt and A. Suna: *Appl. Phys. Lett.* **47** (1985) 178.
- [91] U. Gradmann: *Appl. Phys.* **3** (1974) 161.
- [92] H. Yanagihara, M. Hasegawa, E. Kita, Y. Wakabayashi, H. Sawa and K. Siratori: *J. Phys. Soc. Jpn.* **75** (2006) 054708.
- [93] H. Yanagihara, J. Hagiwara, M. Nakazumi, E. Kita and T. Furubayashi: *Appl. Phys. Lett.* **91** (7) (2007) 072508.

- [94] H. Yanagihara, Y. Toyoda and E. Kita: J. Appl. Phys. **101** (9) (2007) 09D101.
- [95] D. D. Berkley, A. M. Goldman, B. R. Johnson, J. Morton and T. Wang: Rev. Sci. Instrum. **60** (1989) 3769.
- [96] N.N.Greenwood and T.C.Gibb: *Mössbauer Spectroscopy* (Chapman & Hall, 1971).
- [97] M. Minagawa, H. Yanagihara, K. Uwabo, E. Kita and K. Mibu: J. Jpn. Appl. Phys. **49** (2010) 080216.
- [98] 太田恵造: 磁気工学の基礎 II (共立全書, 1973年11月5日).

## Appendix A 磁気異方性とトルク

物質の磁性を議論する上で欠かせないのが磁気異方性である。物質毎の磁気異方性は磁気異方性定数という物性で表され、この値により磁化容易軸や容易面が決定される。保磁力や飽和磁場の値に関わってくる重要なものである。結晶磁気異方性は大まかに結晶の対称性で分類され、立方異方性と一軸異方性の二つに分類される。本研究で用いた  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は本来立方晶であるが、O<sub>3</sub> アシスト MBE を用いて作製されたエピタキシャル薄膜では鉄欠陥の c 軸方向に沿った 3 倍周期の規則化に伴う一軸異方性が生じる。その特性を完全に理解し磁気異方性定数を高次の項まで求めるには高感度のトルク測定を行うことが望ましい。

### 1 立方晶の磁気異方性エネルギーの導出 [98]

立方晶にて自発磁化  $I$  が方向余弦  $\alpha_1$ 、 $\alpha_2$ 、 $\alpha_3$  の方向を向いているとする。その際の異方性エネルギー  $E_A$  は多次の項で展開されるが、立方晶の対称性から 0 次、2 次は定数項  $K_0$  に纏められ、奇数次の項は無視される。そこで 4 次及び 6 次の項をとって以下のように表記される。

$$E_A = K_0 + K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2 \quad (.1)$$

$K_1$ 、 $K_2$  を異方性定数と呼ぶ。 $\alpha^4$  の項が現れたのは 4 回対称の結晶構造を持つためである。磁気モーメントが向きやすい容易軸や向きにくい困難軸は通常の場合主要な結晶軸に沿って現れる。これは  $K_1$  と  $K_2$  の組み合わせによって変化し、先ほど述べた異方性磁界  $H_A$  の値も決定される。これを纏めたものを表.1 に示す。

$K_1$ 、 $K_2$ の値	$K_1 > 0$ $K_1 > -\frac{1}{9}K_2$	$0 > K_1 > -\frac{4}{9}K_2$	$K_1 < -\frac{4}{9}K_2$ 、 $K_1 < 0$ $K_1 < -\frac{1}{9}K_2$ 、 $K_1 > 0$
容易磁化方向	$\langle 100 \rangle$	$\langle 110 \rangle$	$\langle 111 \rangle$
異方性エネルギー $E_A$	0	$\frac{1}{4}K_1$	$\frac{1}{3}K_1 + \frac{1}{27}K_2$
異方性磁界 $H_A$	$2K_1/I_S$	(100): $-2K_1/I_S$ (110): $(K_1 + \frac{1}{2}K_2)/I_S$	$-\frac{4}{3}(K_1 + \frac{1}{3}K_2)/I_S$

表 .1: 立方晶における異方性

磁化に要するエネルギーから  $K_1$ 、 $K_2$  を求めるには以下の式を用いる。

$$E_{[110]} - E_{[100]} = \frac{K_1}{4} \quad (.2)$$

$$E_{[111]} - E_{[100]} = \frac{K_1}{3} + \frac{K_2}{27} \quad (.3)$$

これを変形して、

$$K_1 = 4(E_{[110]} - E_{[100]}) \quad (.4)$$

$$K_2 = 27(E_{[111]} - E_{[100]}) - 36(E_{[110]} - E_{[100]}) \quad (.5)$$

となる。極座標表示を用いるとエネルギー  $E_A$  は以下のように記述できる。

$$E_A = K_1 \sin^2 \theta + \left[ \frac{1}{4}(K_1 + K_2) \sin^2 2\varphi - K_1 \right] \sin^4 \theta - \frac{K_2}{4} \sin^2 2\varphi \sin^6 \theta \quad (.6)$$

と得られる。累乗の項を変形して、

$$E_A = \frac{K_1}{64} [(3 - 4 \cos 2\theta + \cos 4\theta)(1 - \cos 4\varphi) + 8(1 - \cos 4\theta)] + \frac{K_2}{256} [(2 - \cos 2\theta - 2 \cos 4\theta + \cos 6\theta)(1 - \cos 4\varphi)] \quad (.7)$$

という形に記述できる。特定の結晶面内では  $\theta$  や  $\varphi$  の値が固定され、より単純な形でエネルギーひいては  $K_1$ 、 $K_2$  を求めることができる。

## 2 立方晶における異方性磁界とトルク

ここで磁気異方性をエネルギーではなく特定の軸に異方性磁界  $H_A$  が生じているものとして記述することも可能である。主要軸  $\langle 100 \rangle$ 、 $\langle 110 \rangle$ 、 $\langle 111 \rangle$  の場合に分けて考える。

まず  $\langle 100 \rangle$  が容易軸である場合を考える。 $z$  方向を容易軸としてここに異方性磁界  $H_A$  が掛かっているとす。別の向きに磁気モーメント  $I_S$  が向いているとすると、 $H_A$  により  $I_S$  にはトルクが生じ、その大きさは  $\frac{\partial E_A}{\partial \theta}$  に等しい。

$$-I_S H_A \sin \theta = -\frac{\partial E_A}{\partial \theta} \quad (.8)$$

この  $E_A$  に Eq.7 を代入すると以下ようになる。

$$I_S H_A \sin \theta = \frac{K_1}{64} [(8 \sin 2\theta - 4 \sin 4\theta)(1 - \cos 4\varphi) + 32 \sin 4\theta] + \frac{K_2}{256} [(2 \sin 2\theta + 8 \sin 4\theta - 6 \sin 6\theta)(1 - \cos 4\varphi)] \quad (.9)$$

$\theta$  が小さい場合だけについて考えることにすれば  $\sin \theta \approx \theta$ 、 $\sin 2\theta \approx 2\theta$  のような近似が成り立ち、 $H_A$  は非常に簡単な形で記述できる。

$$H_A = \frac{2K_1}{I_S} \quad (.10)$$

このように  $K_2$ 、 $\varphi$  と無関係な形になる。これが  $\langle 100 \rangle$  方向が容易軸である場合の異方性磁界  $H_A$  である。

次に  $\langle 110 \rangle$  が容易軸である場合を考える。この時  $I_S$  は (100) 面もしくは (110) 面のどちらかの上で動き、それぞれ異なる形で記述される。

容易軸  $\langle 110 \rangle$  が  $yz$  面 (100) 内の [011] 方向をとる時を考えると、[011] と  $I_S$  のズレ角を  $\gamma$  として  $\theta = \pi/4 + \gamma$ 、 $\varphi = \pi/2$  となる。これより  $E_A = \frac{K_1}{8}(1 + \cos 4\gamma)$  となり、微分してトルクを求めると以下ようになる。

$$-I_S H_A \sin \gamma = -\frac{\partial E_A}{\partial \gamma} = \frac{K_1}{2} \sin 4\gamma \quad (.11)$$

$\sin \gamma = \gamma$ 、 $\sin 4\gamma = 4\gamma$  として、 $\langle 110 \rangle$  が容易軸の時は  $K_1 < 0$  であるので  $H_A$  は次のようにもとまる。

$$H_A = \frac{2|K_1|}{I_S} \quad (.12)$$

容易軸  $\langle 110 \rangle$  で (110) 面内の  $[110]$  方向が容易軸であるとする、 $\varphi = \pi/4$ 、 $\theta = \pi/2 + \gamma$  となり、 $E_A$  は若干複雑な形となる。

$$E_A = \frac{K_1}{32}(7 + 4 \cos 2\gamma - 3 \cos 4\gamma) + \frac{K_2}{128}(2 + \cos 2\gamma - 2 \cos 4\gamma - \cos 6\gamma) \quad (.13)$$

トルクは以下のようなになる。

$$-I_S H_A \sin \gamma = -\frac{\partial E_A}{\partial \gamma} = -\frac{K_1}{8}(-2 \sin 2\gamma + 3 \sin 4\gamma) - \frac{K_2}{64}(-\sin 2\gamma + 4 \sin 4\gamma + 3 \sin 6\gamma) \quad (.14)$$

やはり  $\sin 2\gamma \approx 2\gamma$ 、 $\sin 4\gamma \approx 4\gamma$ 、 $\sin 6\gamma \approx 6\gamma$  とすると、 $H_A$  は最終的に以下のようなになる。

$$H_A = \frac{(K_A + \frac{1}{2}K_2)}{I_S} \quad (.15)$$

最後に  $\langle 111 \rangle$  が容易軸である場合を考える。このとき  $I_S$  は  $(\bar{1}10)$  面内で動くとする。 $\delta$  を  $z$  軸と  $\langle 111 \rangle$  のなす角として  $\varphi = \pi/4$ 、 $\theta = \delta + \gamma$  と書ける。ここで  $\delta = \cos^{-1}(1/\sqrt{3})$  である。この場合の  $E_A$  は以下のようなになる。

$$E_A = \frac{K_1}{32}[7 - 4 \cos(2\delta + 2\gamma) - 3 \cos(4\delta + 4\gamma)] + \frac{K_2}{128}[2 - \cos(2\delta + 2\gamma) - 2 \cos(4\delta + 4\gamma) + \cos(6\delta + 6\gamma)] \quad (.16)$$

これを微分してトルクを求めると次のようになる。

$$-I_S H_A \sin \gamma = -\frac{\partial E_A}{\partial \gamma} = \frac{K_1}{8}[2 \sin(2\delta + 2\gamma) + 3 \sin(4\delta + 4\gamma)] - \frac{K_2}{64}[\sin(2\delta + 2\gamma) + 4 \sin(4\delta + 4\gamma) - 3 \sin(6\delta + 6\gamma)] \quad (.17)$$

やはり  $\gamma$  は小さいと近似し、 $\delta$  の値を入れて計算すると最終的に  $H_A$  は次のような形になる。

$$H_A = -\frac{4}{3I_S}(K_1 + \frac{K_2}{3}) \quad (.18)$$

このように立方晶の場合の異方性磁界  $H_A$  を求めることができた。

このようにトルクは磁気異方性の議論で重要となる。そこでトルク計を用いて磁気異方性定数  $K_1$  及び  $K_2$  を決定する手法を述べる。基本的には単結晶を用いて特定の結晶面内を選択すると余分な項を消去できる。そこでトルクを測定し、その対称性と大きさをトルクの式と比較することでこれを実現できる。

異方性エネルギー  $E_A$  は Eq.7 で与えられる。[100] を容易方向とし、トルク  $T = -\frac{\partial E_A}{\partial \theta}$  は次のようになる。

$$T = \frac{-K_1}{16} [(2 \sin 2\theta - \sin 4\theta)(1 - \cos 4\varphi) + 8 \sin 4\theta] + \frac{-K_2}{128} [(\sin 2\theta + 4 \sin 4\theta - 3 \sin 6\theta)(1 - \cos 4\varphi)] \quad (.19)$$

ここで (100) 面を測定面とする場合、 $\varphi = 0$  もしくは  $\varphi = \pi/2$  を満たすためどちらも  $\cos 4\varphi = 1$  になる。よって  $T$  は以下のようになる。

$$T = -\frac{K_1}{2} \sin 4\theta \quad (.20)$$

つまりトルクを測定すると 4 回対称の正弦関数が現れ、その係数の-2 倍が  $K_1$  となる。

次に (110) 面を測定面とする場合である。 $\varphi = \pi/4$  であるから  $\cos 4\varphi = -1$  となり、 $T$  は次のようになる。

$$T = -\frac{K_1}{8} (2 \sin 2\theta + 3 \sin 4\theta) - \frac{K_2}{64} (\sin 2\theta + 4 \sin 4\theta - 3 \sin 6\theta) \quad (.21)$$

2 回対称、4 回対称、6 回対称の成分がそれぞれ現れるので、これらの係数の連立方程式から  $K_1$ 、 $K_2$  が得られる。

そして (111) 面を測定面とする場合である。詳しい計算は省略するが、 $\gamma$  を  $I_S$  の  $\langle 111 \rangle$  からのずれとしてトルクは次のようになる。

$$T = -\frac{\partial E_A}{\partial \gamma} = \frac{K_2}{18} \sin 6\gamma \quad (.22)$$

よって 6 回対称の係数を 18 倍すると  $K_2$  が得られる。

### 3 六方晶を始めとする一軸異方性とトルク

一軸異方性を持つ結晶構造としてもっとも一般的なものは六方晶である。これは金属コバルトやバリウムフェライトなどが相当する。この結晶学的な異方性が磁気異方性にも影響を及ぼしている。六方晶は  $c$  面内に 6 回対称を持ち、 $\cos 6(\varphi \pm 2\pi n/6) = \cos 6\varphi$  という関係を満たし、 $\cos 6\varphi$  であれば対称性を満足するが、 $\cos 2\varphi$  や  $\cos 4\varphi$  では満足しないため、これらの項は異方性エネルギー  $E_A$  の式から取り除かなければならない。まず立方晶と同様奇数次の項は存在しない。2 次の項では立方晶とは異なり 3 軸が同等でないため係数は等しいとはおけず、次のような変換となる。

$$a_1 \alpha_1^2 + a_2 \alpha_2^2 + a_3 \alpha_3^2 = a_3 + \left( \frac{a_1 + a_2}{2} - a_3 \right) \sin^2 \theta + \frac{a_1 - a_2}{2} \sin^2 \theta \cos 2\varphi \quad (.23)$$

$\cos 2\varphi$  の項は取り除く必要があるので、非常に単純な形となる。

$$A_0 + A_1 \sin^2 \theta \quad (.24)$$

同様に 4 次、6 次の項についても変換を行うと、最終的には次のような結果が得られる。



$$E_A = K_0 + K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + K_3 \sin^6 \theta + K'_3 \sin^6 \theta \cos 6\varphi \quad (.25)$$

これが6次の項までとった六方晶の異方性エネルギーである。多くの場合は定数項と6次の値を省略して、

$$E_A = K_{u1} \sin^2 \theta + K_{u2} \sin^4 \theta \quad (.26)$$

と記述される。もしくは更に単純化して2次の項のみが残り、

$$E_A = K_u \sin^2 \theta \quad (.27)$$

となる。これらの Eq..26 や Eq..27 は六方晶だけではなく一軸磁気異方性全般に対して用いられる重要な式である。例えば窒化鉄  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> の様に格子の1軸が伸展したもののや L1<sub>0</sub> の FePt のように一軸方向に異方的な積層がなされている場合はこれに含まれる。

さてこのように一軸異方性定数  $K_{u1}$  及び  $K_{u2}$  が現れたが、Eq..26 を更に変形して先ほどの立方晶のような異方性主軸を探ってみる。まず累乗の項を変形すると以下ようになる。

$$E_A = \left(\frac{K_{u1}}{2} + \frac{3K_{u2}}{8}\right) - \left(\frac{K_{u1}}{2} + \frac{K_{u2}}{2}\right) \cos 2\theta + \left(\frac{K_{u2}}{8}\right) \cos 4\theta \quad (.28)$$

この最小値は一次微分及び二次微分を用いて  $\frac{\partial E_A}{\partial \theta} = 0$  かつ  $\frac{\partial^2 E_A}{\partial \theta^2} > 0$  を満たす位置であるため、一次微分を Eq..29 に、二次微分を Eq..30 に示す。

$$\frac{\partial E_A}{\partial \theta} = (K_{u1} + K_{u2}) \sin 2\theta - \frac{1}{2} K_{u2} \sin 4\theta \quad (.29)$$

$$\frac{\partial^2 E_A}{\partial \theta^2} = 2(K_{u1} + K_{u2}) \cos 2\theta - 2K_{u2} \cos 4\theta \quad (.30)$$

一次微分の式を変形する。

$$(K_{u1} + K_{u2}) \sin 2\theta - K_{u2} \sin 2\theta \cos 2\theta = 0 \quad (.31)$$

この Eq..31 より、 $\sin 2\theta = 0$  もしくは  $(K_{u1} + K_{u2}) - K_{u2} \cos 2\theta = 0$  の条件が導かれる。この後者の式を更に変換する。

$$(K_{u1} + K_{u2}) - K_{u2}(1 - 2\sin^2 \theta) = 0 \quad (.32)$$

$$K_{u1} + 2K_{u2} \sin^2 \theta = 0 \quad (.33)$$

$$\sin \theta = \sqrt{\frac{-K_{u1}}{2K_{u2}}} \quad (.34)$$

これらから  $E_A$  が最小となる  $\theta_0$  を求める。まず  $\sin 2\theta = 0$  となるのは  $\theta_0 = 0$  もしくは  $\theta_0 = \frac{\pi}{2}$  の時である。更に Eq..32 の逆数として、 $\theta_0 = \sin^{-1} \sqrt{-K_{u1}/2K_{u2}}$  が求められる。現実の結晶格子に

$K_{u1}, K_{u2}$	$K_{u1} > 0$		$K_{u1} < 0$	
	$K_{u1} + K_{u2} > 0$	$K_{u1} + K_{u2} < 0$	$K_{u1} + 2K_{u2} < 0$	$K_{u1} + 2K_{u2} > 0$
容易方向 $\theta_0$ :c 軸との角	$\theta_0 = 0$ c 軸、 $\uparrow$	$\theta_0 = \pi/2$ c 面、 $\perp$		$\sin \theta_0 = \sqrt{-K_{u1}/2K_{u2}}$ 円錐面
$E_A$	0	$K_{u1} + K_{u2}$		$-K_{u1}^2/4K_{u2}$
異方性磁界				
$H_{A\theta}$	$2K_{u1}/I_S$	$-2(K_{u1} + 2K_{u2})/I_S$		$2(K_{u1}/K_{u2} \times (K_{u1} + 2K_{u2}))/I_S$
$H_{A\varphi}$	0 (c 軸)	$36 K_3 I_S$ (c 面)		$36 K_3 \sin^4 \theta_0/I_S$

表 .2: 一軸異方性の取りうるパラメータ

話を戻すと  $\theta_0 = 0$  と c 軸にそった容易軸を持つものか、 $\theta_0 = \frac{\pi}{2}$  で c 面内で回転自由度をもつものか、もしくは中間的な角度で容易円錐面を形成するかのいずれかになる。これらを表.2 に示す。

このように一軸異方性では3つの場合に分類することができた。それぞれについて異方性磁界  $H_A$  を求めてみる。まず c 軸が容易軸の場合であるが、Eq..29 で求めた  $E_A$  の一次微分は  $H_A$  と  $I_S$  によるトルクと釣り合い、以下のような式となる。

$$-H_A I_S \sin \theta = -(K_{u1} + K_{u2}) \sin 2\theta - \left(\frac{K_{u2}}{2}\right) \sin 4\theta \quad (.35)$$

$\theta$  は小さいとすると以下のような近似ができる。

$$I_S H_A \theta = 2(K_{u1} + K_{u2})\theta - 2K_{u2}\theta = 2K_{u1}\theta \quad (.36)$$

よって異方性磁界  $H_A$  は次のようになる。

$$H_A = \frac{2K_{u1}}{I_S} \quad (.37)$$

次に c 面が容易面の場合である。 $\theta_0 = \pi/2$  であり、 $H_A$  は  $\theta = \pi/2$  方向にある。 $\theta = \pi/2 + \gamma$  とし以下のように書ける。

$$I_S H_A \sin \gamma = \frac{\partial E_A}{\partial \gamma} = (K_{u1} + K_{u2}) \sin 2\left(\frac{\pi}{2} + \gamma\right) - \left(\frac{K_{u2}}{2}\right) \sin 4\left(\frac{\pi}{2} + \gamma\right) \quad (.38)$$

やはり  $\gamma$  が小さいとして、以下のように近似される。

$$I_S H_A \gamma = -(K_{u1} + K_{u2})2\gamma - \left(\frac{K_{u2}}{2}\right)4\gamma = -2(K_{u1} + 2K_{u2})\gamma \quad (.39)$$

よって異方性磁界  $H_A$  の大きさは次のようになる。

$$H_A = \frac{-2(K_{u1} + 2K_{u2})}{I_S} \quad (.40)$$

最後に容易円錐面の場合である。 $\theta_0 = \sin^{-1} \sqrt{\frac{-K_{u1}}{2K_{u2}}}$  であり、この  $\theta_0$  からの  $I_S$  の角度を  $\gamma$  とし、 $\theta = \theta_0 + \gamma$  と置くと以下のようなになる。

$$I_S H_A \sin \gamma = (K_{u1} + K_{u2}) \sin 2(\theta_0 + \gamma) - \left(\frac{K_{u2}}{2}\right) \sin 4(\theta_0 + \gamma) \quad (.41)$$

やはり  $\gamma$  を小さいとすると、容易円錐面に沿って働く  $H_A$  は以下のようなになる。

$$H_A = \frac{(2K_{u1}/K_{u2})(K_{u1} + 2K_{u2})}{I_S} \quad (.42)$$

やはり一軸異方性でもトルク計を用いた異方性定数の決定が可能である。c 軸を含む面内を測定に用い、c 軸からの  $I_S$  の角度を  $\theta$  とすると、Eq..26 に示した異方性エネルギー  $E_A$  を用いてトルクは以下のように表せる。

$$T = -\frac{\partial E_A}{\partial \theta} = -(K_{u1} + K_{u2}) \sin 2\theta + \frac{1}{2} K_{u2} \sin 4\theta \quad (.43)$$

このように 4 回対称の成分から  $K_{u2}$  を算出し、2 回対称の成分と併せることで  $K_{u1}$  が分かる。更に粗い近似で Eq..27 を用いると次のようになる。

$$T = -K_u \sin 2\theta \quad (.44)$$

c 面内での測定では面内の角度  $\varphi$  に関するトルクが得られるが、Eq..25 の最後の項を用いて次のように表せる。

$$T = -\frac{\partial E_A}{\partial \varphi} = 6K'_3 \sin^6 \theta \sin 6\varphi \quad (.45)$$

このように一軸異方性定数は  $K_{u1}$ 、 $K_{u2}$  が存在するが、これらを纏めて  $K_u$  として扱うことがある。この  $K_u$  は  $K_{u1}$ 、 $K_{u1} + K_{u2}$ 、 $K_{u1} + 2K_{u2}$  のいずれかを指すためこれらの混在を避ける必要がある。実際に種々の物質で測定された一軸異方性定数を表.3 に示す。

	$K_{u1}$	$K_u (=K_{u1} + 2K_{u2})$	[kJ/m <sup>3</sup> ]
Co	530		
MnBi		630	
Mn <sub>2</sub> Sb		120	
BaM	330		
Fe <sub>2</sub> W	300		
Fe <sub>0.5</sub> Zn <sub>1.5</sub> Y		-90	
Co <sub>2</sub> Y		-90	
Co <sub>2</sub> Z		-180	

表 .3: 室温における種々の物質の一軸異方性定数