

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 25 日現在

機関番号：17301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K06508

研究課題名(和文) 強磁性金属ナノワイヤー集積型次世代高性能磁石の開発

研究課題名(英文) Fabrication of Metallic Nanowire Arrays with Excellent Ferromagnetic Performance

研究代表者

大貝 猛 (OHGAI, Takeshi)

長崎大学・工学研究科・准教授

研究者番号：60253481

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：アルミニウムを陽極酸化処理し、超高アスペクト比型ナノチャンネルを有するアルミナ製テンプレート(L/D 1000)の開発に成功した。作製したテンプレートの微細孔中に、水溶液電析法によりCoを充填することで、一軸磁気異方性を有したCoナノワイヤー配列素子を作製できた。Coナノワイヤーの成長速度は電析電位や電解浴の種類・浴温の変更により制御できた。また、塩化物浴ではCoナノワイヤーの成長速度の変化に伴ってCoの結晶配向性が変わることを確認した。成長速度を小さくしたとき、Co(002)の配向性指数は増大し、それに伴い角形比や保磁力の向上が見られ、角形比90%以上、保磁力1.6 kOe以上を達成した。

研究成果の概要(英文)：Ferromagnetic nanocomposite thick films, which contained (002) textured hcp-Co nanowire arrays, were synthesized by potentiostatic electrochemical reduction of Co²⁺ ions in anodized aluminum oxide (AAO) nanochannel films. The aspect ratio of hcp-Co nanowires with diameter in ca. 25 nm reached up to ca. 1,800. Texture coefficient, TC₀₀₂ increased with decreasing the overpotential for hcp-Co electrodeposition by shifting the cathode potential nobler than the transition potential, E_{tra} (ca. -0.77 V vs. Ag/AgCl). In a similar way, TC₀₀₂ increased sharply with decreasing the growth rate of hcp-Co nanowires smaller than the transition growth rate, R_{tra} (ca. 600 nm s⁻¹). Perpendicular magnetization performance was observed in AAO nanocomposite films containing hcp-Co nanowire arrays. With increasing TC₀₀₂, coercivity of the nanocomposite film increased and reached up to 1.66 kOe with the squareness of ca. 0.9 at room temperature.

研究分野：金属表面工学

キーワード：陽極酸化 電析 ナノチャンネル ナノワイヤー コバルト 結晶配向性 保磁力 角型比

1. 研究開始当初の背景

永久磁石材料の優れた性能は、化合物相の大きな結晶磁気異方性に起因するが、近年、この硬質磁性相をナノメートルオーダーまで薄膜化させ、FeCo 合金等の高飽和磁束密度を有する軟質磁性相の薄膜と交互積層させた異方性ナノコンポジット磁性多層膜において大きな $(BH)_{max}$ が観測されている。特に、気相成長法を利用したナノメートルオーダーでの組織制御技術で優れた磁気特性が発現されており、磁性体の磁区構造を精度良くコントロール出来れば永久磁石材料の更なる高性能化が期待できる。

強磁性金属の中でも、特に、hcp-Co 結晶は c 軸方向に自発磁化する特異的な性質を有するため、膜面垂直方向に c 軸配向させた hcp-Co 薄膜は異方性磁石として利用可能であり、この磁性薄膜は、スパッタ法や MBE 法等の真空プロセスにより、1 nm/s 以下の低速条件下で作製されている。一方で従来から、高速成膜が可能な水溶液からの電析法を用いた Co 薄膜や Co 合金薄膜の作製も試みられている。しかしながら、薄膜形状による反磁界の影響により、完全な垂直磁化特性を有する薄膜の合成に関する報告例は殆どない。

2. 研究の目的

研究代表者はこれまでに、市販のポリマー製メンブレンフィルターを利用して、水溶液からの金属電析法を利用して、細線状の 1 次元構造体である強磁性金属 (Ni, Co, Fe) ナノワイヤー配列素子の合成に成功しており、このナノワイヤーの直径を約 300 nm から 50 nm 程度まで小さくすると保磁力が約 1 kOe まで増大することを見出している【*Electro-deposited Nanowires and Their Applications*, IN-TECH, Book Chapter.3 (February, 2010), pp.61-84】。

そこで本研究では、細孔径 D が 30 nm 以下で長さ L が 30 μm 以上の超高アスペクト比型ナノチャンネルを有するアルミナ製テンプレート ($L/D = 1000$) の開発を行う。そして、その微細孔中に水溶液からの電析法により 100 m/s 以上の高速成長条件下で Co を充填することで、Co をナノワイヤー形状化し、形状磁気異方性を増大させ、一軸磁気異方性を示す Co ナノワイヤー配列素子を作製することを目的とする。さらに、角形比 90% 以上の垂直磁化特性を有する Co ナノワイヤー配列素子の作製を目指すため、Co ナノワイヤーの成長速度が hcp-Co 結晶の c 軸配向性に及ぼす影響についても調査する。

3. 研究の方法

(1) アルミナ製テンプレートの作製

まず、図 1-(a) に示すように、Al 棒の断面を機械研磨および電解研磨し、断面の平滑性を高めた。次に、図 1-(b) に示すように、平滑にした断面に陽極酸化 (0.3M H_2SO_4 , 20V) を施した。その後、図 1-(c) に示すように、過塩素酸とエタノールを含む水溶液を用いたアノ

ード剥離処理により、アルミニウム棒からアルミナ層を剥離することで、アルミナ製テンプレートを作製した。得られたテンプレートは FE-SEM を使用して構造解析を行った。

(2) Co ナノワイヤーの作製、構造解析および磁気特性評価

図 1-(d) に示すように、得られたテンプレートの剥離面に金スパッタ膜を形成させた後、図 1-(e) に示すように、微細孔中への Co の電析を行った。電析には電解浴として、0.5 M $\text{CoCl}_2 + 0.4 \text{ M H}_3\text{BO}_3$, 0.5 M $\text{CoSO}_4 + 0.4 \text{ M H}_3\text{BO}_3$ の 2 種類を用いた。また、電析時の電解浴の浴温は 20, 40, 60, 80、電析電位は -0.95 V ~ -0.65 V vs. Ag/AgCl とし、試料ごとに 0.05 V 刻みで電析電位を変更して電析を行った。得られた Co ナノワイヤー配列素子は、磁気特性を VSM 測定、結晶配向性を XRD 測定により評価した。また、図 1-(f) に示すように、5 N NaOH を用いて配列素子のアルミナ部分を溶解させて取り除いた後、SEM および TEM を使用して、Co ナノワイヤーの構造解析を行った。

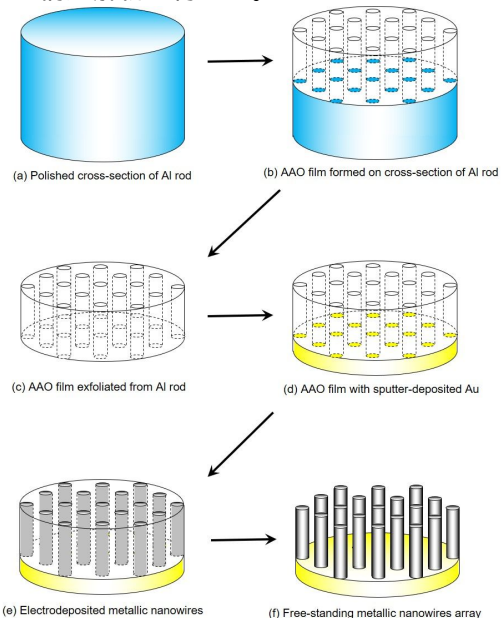


図 1. アルミナ製テンプレートおよび電析 Co ナノワイヤー配列素子の作製過程

4. 研究成果

(1) アルミナ製テンプレートの構造解析

Al 棒を 24 時間陽極酸化 (0.3 H_2SO_4 , 20V) することにより、45 μm 程度の厚さを持つアルミナ製テンプレートが得られた。テンプレートの表面と断面の SEM 像を図 2 に示す。これらの SEM 像をもとに、単位面積あたりの細孔数を見積もると、 3.93×10^8 個 / mm^2 であり、非常に高密度でまっすぐな細孔を有するテンプレートが得られた。細孔径は後述する Co ナノワイヤーの TEM 観察により 30 nm 以下と見積もられるため、アスペクト比が 1000 を超える細孔を有するテンプレートの作製に成功した。

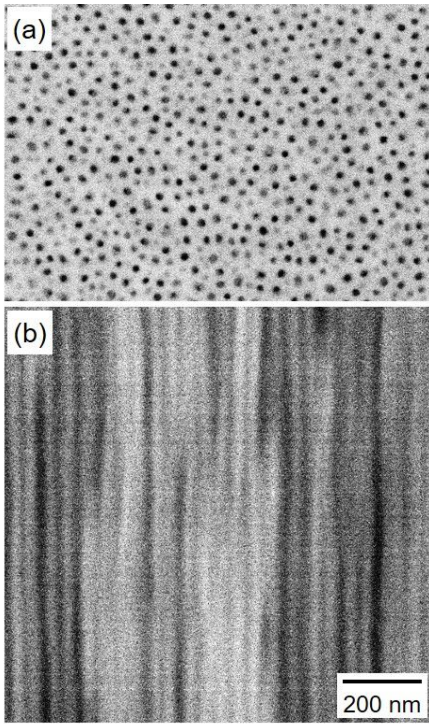


図 2. アルミナ被膜の SEM 像 (a)表面, (b)断面)

(2) 電析電位と Co ナノワイヤーの成長速度

電析時の Co ナノワイヤーの成長速度は、電解浴の浴温を上げる、或いは、図 3 に示すように、大きな過電圧をかけることにより増大した。また、多くの電析条件において塩化物浴から得られたナノワイヤーの方が硫酸浴から得られたものよりも成長速度が大きくなることが確認された。これは、塩化物イオンには pH 緩衝作用がないため、副反応である水素発生が抑制されたからであると推測される。

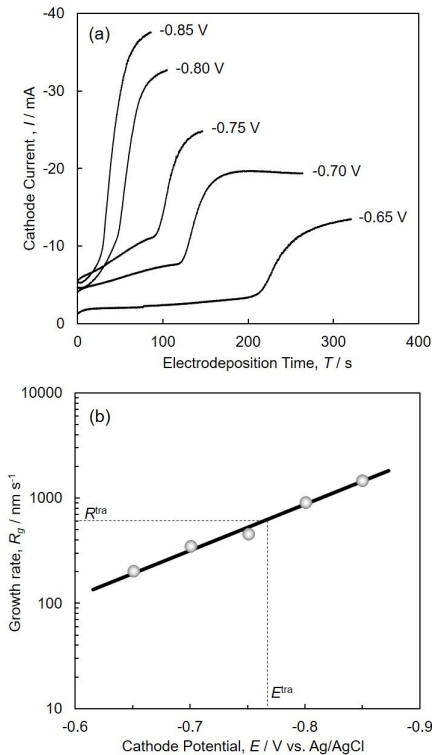


図 3. 電析電位とナノワイヤーの成長速度の関係

(3) Co ナノワイヤーの構造解析

電析後のアルミナ製テンプレートのアルミナ部分を除去し SEM 観察を行うと、図 4-(a) および図 4-(b)のように多数の Co ナノワイヤーが整列して並んでいる様子を確認できた。また、Co ナノワイヤー配列素子の TEM 像を図 5 に示す。TEM 像をもとに、ナノワイヤーの直径を測定すると 28.19 nm であった。これがアルミナ製テンプレートのより正確な細孔径に対応すると考えると、先述したように確かにアスペクト比が 1000 を超える細孔を有するテンプレートの作製ができていたと結論付けた。

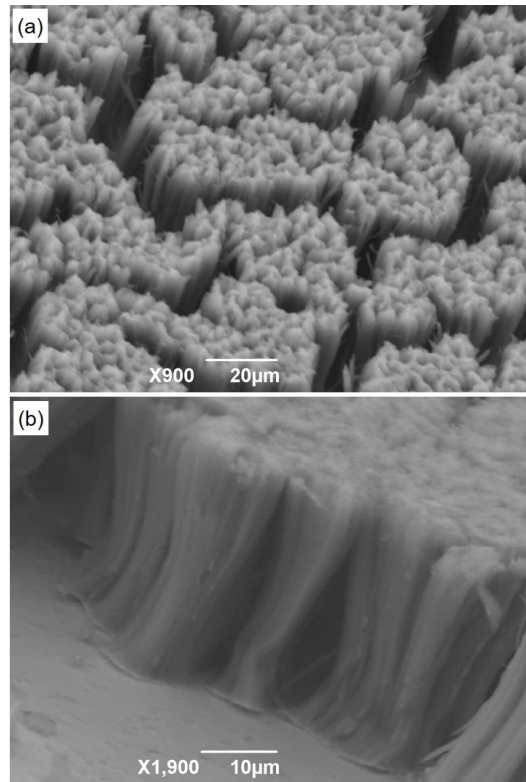


図 4. Co ナノワイヤー配列素子の SEM 像 (a) 表面側, (b) 断面側)

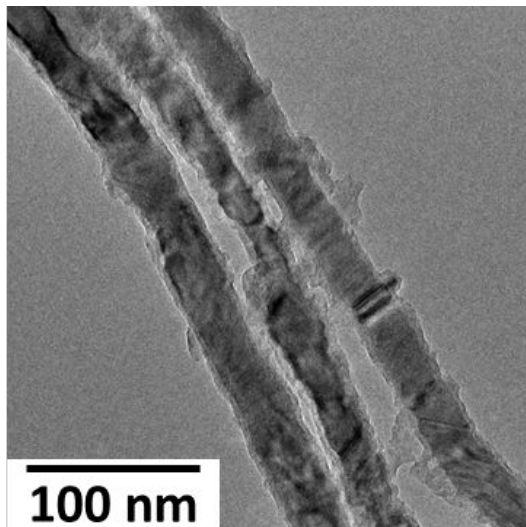


図 5. Co ナノワイヤー配列素子の TEM 像

(4) Co ナノワイヤーの成長速度と結晶配向性の関係

硫酸浴から電析した Co ナノワイヤー配列素子では、Co ナノワイヤーの成長速度の変化に伴う Co の結晶配向性の変化は確認されなかった。しかし、塩化物浴では成長速度が変わると、結晶配向性が大きく変化した。図 6 に Co ナノワイヤー配列素子の X 線回折プロファイルを示す。成長速度が大きい時には、Co (100) に強く配向しているが、成長速度を小さくすると、(002) の配向性が增大していることが確認できる。

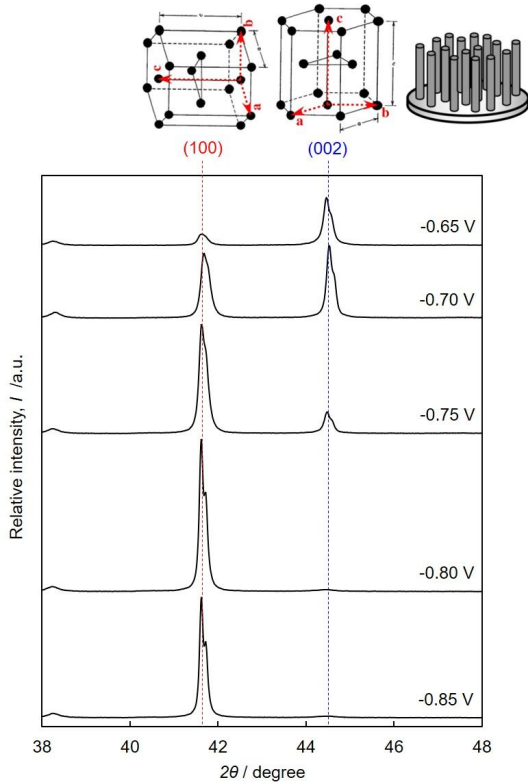


図 6. 成長速度の変化に伴う結晶配向性の変化

次に、以下のハリスの式を用いて、各電析条件において作製した Co ナノワイヤーの成長速度と (002) 配向性指数の関係を図 7 にまとめた。ここで、 I_0 は標準 Co 粉末試料におけるある格子面の強度、 I は測定試料におけるある格子面の強度、 N は計算に考慮される格子面の総数を表す。 TC_{002} が 1 以上の場合、(002) が優先的に配向していることを意味する。

図 7-(a) から明らかなように、陰極電位を遷移電位 E^{tra} (-0.77 V vs. Ag/AgCl) より貴な領域に移行させると、(002) 配向性指数 TC_{002} が増大する傾向が確認された。

また、同様に、図 7-(b) から明らかなように、成長速度を遷移速度 R^{tra} (600 nm/sec) より小さくすると、(002) 配向性指数 TC_{002} が増大する傾向が確認された。

$$\text{配向性指数 } TC(h_i k_i l_i) = \frac{I(h_i k_i l_i)/I_0(h_i k_i l_i)}{(1/N) \times \sum_{j=1}^n I(h_j k_j l_j)/I_0(h_j k_j l_j)}$$

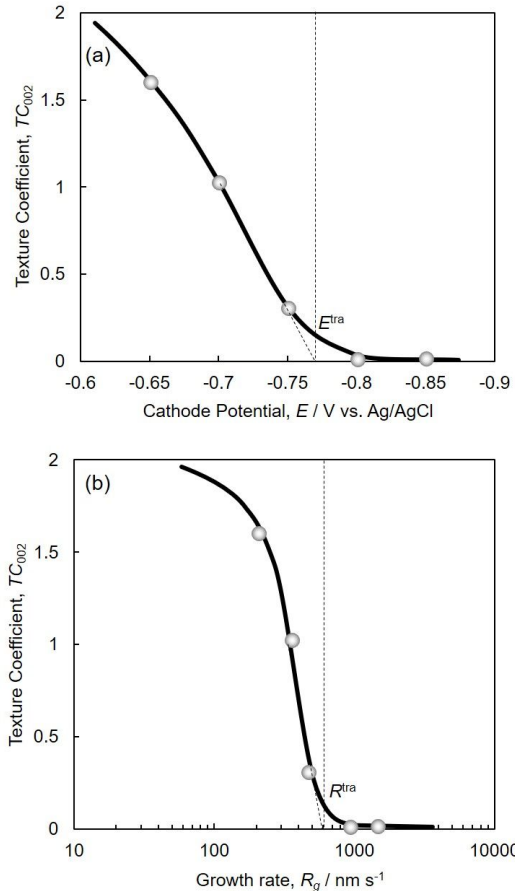


図 7. (002) 配向性指数と電位、成長速度の関係

電析における析出過程は、溶媒した金属イオンが陰極近傍に引き寄せられると、脱溶媒し、金属表面に吸着する。吸着したアディオンは電極より電子を受け取り、中性原子(アドトム)となり、素地表面上で表面拡散し、最も安定な位置に落ち着くと説明される。

ここで、hcp-Co がとりうる結晶面では、(002) が他の (100) などと比べ、最も原子が細密に配列している。成長速度が小さい場合は、素地表面に吸着した Co 原子(アドトム)の表面拡散が十分に起こる時間が確保され、細密な (002) 結晶面を形成できたと考えられる。一方で成長速度が大きくなると、素地表面上へのイオン(原子)の供給に対して、原子の表面拡散が追従できず、細密な (002) 面が形成できなかったと考察した。

(5) Co ナノワイヤー配列素子の磁気特性

塩化物浴から各陰極電位で電析された Co ナノワイヤー配列素子の長軸方向に磁場を印加して測定された磁気ヒステリシス曲線を図 8 に示す。各電析条件で得られた Co ナノワイヤー配列素子は一軸磁気異方性を持ち、保磁力 1 kOe 以上を実現した。これは、Co ナノワイヤーの高いアスペクト比に基づく形状磁気異方性により、膜面垂直方向(perpendicular)に容易磁化方向が生じたためであると考察した。

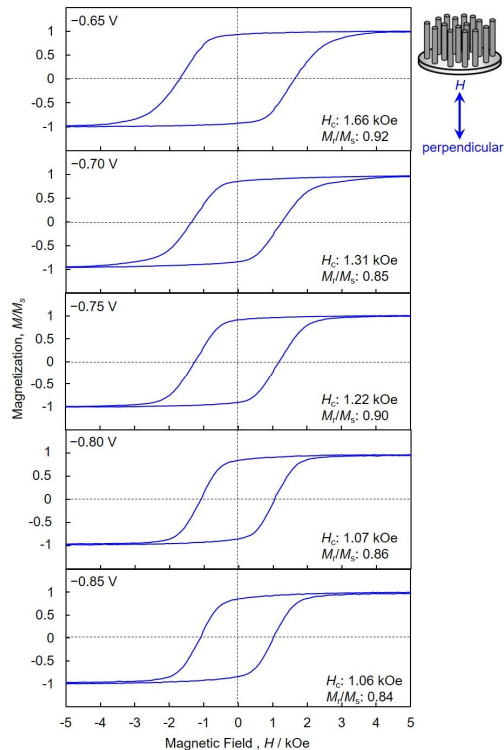


図 8. 塩化物浴から電析された Co ナノワイヤー配列素子の磁気特性

(6) Co ナノワイヤー配列素子の (002) 配向性指数と磁気特性の関係

得られた Co ナノワイヤー配列素子の (002) 配向性指数と磁気特性の関係を図 9 に示す。(002) 配向性指数が大きくなると、保磁力や角形比は増加し、保磁力は 1.6 kOe 以上、角形比は 90% 以上を実現した。これは、Co ナノワイヤーの容易磁化方向である長軸方向と、hcp-Co 結晶の容易磁化方向である c 軸方向が一致したためであると考察した。

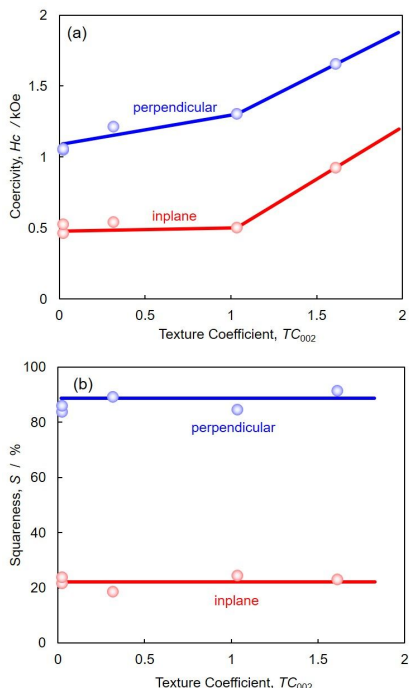


図 9. (002) 配向性指数と磁気特性の関係 (a)保磁力, (b)角形比)

(7) まとめ

アルミニウムを陽極酸化処理することで、超高アスペクト比型ナノチャンネルを有するアルミナ製テンプレート ($L/D = 1000$) の開発に成功した。作製したテンプレートの微細孔中に、水溶液からの電析によって Co を充填することで、一軸磁気異方性を持った Co ナノワイヤー配列素子を作製できた。Co ナノワイヤーの成長速度は電析電位や電解浴の種類・浴温の変更により制御できた。また、塩化物浴では Co ナノワイヤーの成長速度の変化に伴って Co の結晶配向性が変わることを確認した。成長速度を小さくしたとき、Co (002) の配向性指数は増大し、それに伴い角形比や保磁力の向上が見られ、角形比 90% 以上、保磁力 1.6 kOe 以上を達成した。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 2 件)

Uniaxial Magnetization Performance of Textured Fe Nanowire Arrays Electrodeposited by a Pulsed Potential Deposition Technique.

C. Neetzel, T. Ohgai, T. Yanai, M. Nakano and H. Fukunaga

Nanoscale Research Letters, Vol.12 (2017) art.no. 598 (8 pages) 査読有

Uniaxial Magnetization Performance of Co- Al_2O_3 Nano-composite Films Electrochemically Synthesized from Acidic Aqueous Solution.

C. Neetzel, T. Ohgai, T. Yanai, M. Nakano and H. Fukunaga

Journal of Solid State Electrochemistry, Vol.20, No.6 (2016) pp.1665-1672 査読有

[学会発表] (計 12 件)

アルマイト被膜のナノ細孔中に電析された強磁性金属ナノワイヤー配列素子の物性, 大貝 猛, 電気化学秋季大会講演要旨集, 長崎大, 2017 年 9 月, 招 2F08

スルファミン酸浴からの Co ナノワイヤー配列構造体の電析, 佐伯 龍聖, 林田 将充, 山本 将貴, 大貝 猛, 資源・素材講演集 Vol.4, No.2, PY1-49 (2017) 北海道大, 2017 年 9 月

ナノチャンネル細孔内への強磁性金属の電析, 伊野 智尋, 林田 将充, 山本 将貴, 大貝 猛, 資源・素材講演集 Vol.4, No.2, 3410-13-03 (2017) 北海道大, 2017 年 9 月

ナノ細孔中に電析された金属の充填率に及ぼす細孔径の影響, 伊野智尋, 林田将充, 山本将貴, 大貝 猛, 金属学会・鉄鋼協会・軽金属学会九州支部, 熊本大, 2017 年 6 月, P36

ナノチャンネル細孔内に電析された強磁性金属の充填率測定, 伊野智尋, 林田将充, 山本将貴, 大貝 猛, 資源・素材学会九州支部春季例会, 熊本大, 2017 年 6 月, pp.20-22

電析法による強磁性金属ナノワイヤー配列素子の作製, 神田隆広、濱田貴裕、林田将充、山本将貴、大貝 猛, 応用物理学会九州支部学術講演会, 対馬, 2016 年 12 月, p.134

クエン酸浴から電析されたコバルトナノワイヤー配列素子の一軸磁気異方性, 濱田貴裕、神田隆広、林田将充、山本将貴、大貝 猛, 第 36 回表面科学学術講演会, 名古屋, 2016 年 11 月, p.201, 31a06S

電析 Co ナノワイヤー配列素子の一軸磁気異方性, 神田隆広、濱田貴裕、林田将充、山本将貴、大貝 猛, 第 36 回表面科学学術講演会, 名古屋, 2016 年 11 月, p.202, 31a07S

クエン酸浴から電析された Co ナノワイヤー配列素子の一軸磁気異方性, 濱田貴裕、神田隆広、林田将充、山本将貴、大貝 猛, 金属学会・鉄鋼協会・軽金属学会九州支部, 九州大, 2016 年 6 月, B10

電析法による強磁性 Co 基合金ナノワイヤー配列素子の作製, 横田 衛己、石塚 啓、大貝 猛, 応用物理学会九州支部学術講演会, 琉球大, 2015 年 12 月, p.140

電析 Co 基合金ナノワイヤー配列素子の高保磁力化, 横田 衛己、石塚 啓、大貝 猛, 資源・素材学会秋季講演大会, 愛媛大, 2015 年 9 月, 1818

Uniaxial Magnetization Behavior of Co Nanowire Array Electrodeposited in Anodized Aluminum Oxide Nanochannels with Ultra-high Aspect Ratio, C. Neetzel, T. Ohgai, T. Yanai, M. Nakano, H. Fukunaga, *SEAD 27* (The 27th Symposium on Electromagnetics and Dynamics), Sasebo, Japan (May, 2015) pp.181-182

6 . 研究組織

(1)研究代表者

大貝 猛 (OHGAI, Takeshi)

長崎大学・工学研究科・准教授

研究者番号 : 60253481