

平成 21 年 4 月 24 日現在

研究種目：基盤研究 (C)
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19560734
 研究課題名 (和文) 電析法による強磁性非晶質合金ナノワイヤーの作製と
 その磁気センサー素子への応用
 研究課題名 (英文) Fabrication and Characterization of Ferromagnetic Amorphous
 Alloy Nanowires Using Electrodeposition Technique
 研究代表者
 大貝 猛 (OHGAI TAKESHI)
 長崎大学・工学部・准教授
 研究者番号：60253481

研究成果の概要：微結晶または非晶質状態となる Ni-Mo(W)および Ni-Fe-Mo(W)合金、更に、各々の合金ナノワイヤーの電析条件と得られた合金の組成、結晶構造および軟磁気特性との関連性を調査した。作製した試料を、断面 SEM 観察および TEM 観察した結果、合金中のモリブデン含有率の増加に伴い結晶粒は微細化し、非晶質状態へと変化することがわかった。また、テンプレート中に、高アスペクト比のナノワイヤーが形成できることが判明した。合金化により、薄膜・ナノワイヤーともに保磁力が小さくなった。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	2,900,000	870,000	3,770,000
2008 年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工/処理

キーワード：電析、めっき、ナノワイヤー、ナノピラー、薄膜、磁性材料、アモルファス

1. 研究開始当初の背景

1994年にベルギーの L.Piroux 等の研究グループとスイスの J-Ph.Ansermet 等の研究グループが独立にほぼ同時期に、強磁性金属多層ナノワイヤーの作製に成功し、15%程の巨大磁気抵抗効果が観測されたことを報告している^{1),2)}。この手法は、低コストな設備で実験できる水溶液からの金属電析技術を用いており、且つ、積層界面に対して垂直方向に電流を流すことができるため、各層の膜厚を 10～20 ナノメートルレベルに厚くしても、巨大磁気抵抗効果を発現できるという利点がある。ところが、強磁性金属多層ナノワイヤーは保磁力が 1kOe 以上になるため、このままでは磁気センサーとしての適用は極めて

困難である。

研究代表者は、既に、水溶液から金属ナノワイヤーを電析させる技術およびその特性評価法を確立しており、また、鉄族金属を微結晶化または非晶質化させると軟磁気特性が著しく向上することが知られている。鉄族金属と Mo や W を合金電析させると、非晶質化することが知られているため、本研究では、電析法を利用して Ni-Mo および Ni-W 非晶質合金ナノワイヤーの作製が可能であると考えた。

1) L. Piroux, J. M. George, J. F. Despres, C. Leroy, E. Ferain, R. Legras and A. Fert, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 2484 (1994).

2) A. Blondel, J. P. Meier, B. Doudin and J-Ph. Ansermet, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 3019 (1994).

2. 研究の目的

化合物半導体を用いる磁気センサ素子として、InSb や GaAs 等のIII-V族やII-VI族化合物がホール効果素子に利用されており、一方、強磁性金属を用いる磁気センサ素子として、Ni, Co, Fe 等の遷移金属が磁気抵抗効果素子に応用されている。強磁性薄膜を用いた磁気抵抗効果素子はスパッタリング法等の真空プロセスにより製造され、膜面内方向に電流を流すことにより 2%程度の磁気抵抗変化率を示すが、金属薄膜であるため抵抗値そのものが小さい。そこで本研究では、製造コストの面で有利な、水溶液からの合金電析技術を応用し、Ni-Mo および Ni-W 系非晶質合金をメンブレンフィルター等のナノポア中に成長させ、強磁性非晶質合金ナノワイヤーを作製し、これを高感度磁気センサー用素子として利用することを目的とした。

3. 研究の方法

電解浴は、Ni-Fe, Ni-Mo, Ni-W, Ni-Cr 合金電析の場合、硫酸ニッケル、モリブデン酸ナトリウム、タングステン酸ナトリウム、塩化クロム、ホウ酸、クエン酸等から合成した (Table1 参照)。陰極には、薄膜試料作製の場合、銅箔を用い、ナノワイヤー試料作製には、ポリカーボネート製メンブレンフィルター (ポア径: 100nm, ポアの深さ: 6 μ m, ポア密度 10⁷~10⁸/cm²) を用いた。まず、薄膜およびナノワイヤー成長に最適な電位領域を決定するため、カソード分極曲線 (電流-電位曲線) を測定した。また、最適電位において、電析電流の経時変化を計測し、ナノワイヤーの成長速度を推定した。ナノワイヤー試料作製時には、電析前にナノポーラステンプレート陰極をエタノール中で一定時間超音波攪拌させ、ナノポア中に電解液が浸透しやすいようにした。電析後の試料は、X線回折法による構造解析、SEM, TEM, EDX による組織観察、構造解析、元素分析を行った。また、振動試料型磁力計 (VSM) により直流磁化特性を評価した。

Table 1 Electrolytic solution composition for electrodeposition of Ni-W (Ni-Mo) alloys.

イオン種 (mol)	W in Bath (at.%)						
	0%	5%	10%	20%	30%	40%	50%
Na ₂ WO ₄ · 2H ₂ O	0	0.02	0.05	0.10	0.15	0.20	0.25
NiSO ₄ · 6H ₂ O	0.50	0.48	0.45	0.40	0.35	0.30	0.25
C ₃ H ₄ (OH)(COOH) ₃	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50

(Ni-Mo合金電解浴ではNa₂MoO₄ · 2H₂Oを使用
Ni-Fe-W合金電解浴ではFeSO₄ · 7H₂Oを添加)

4. 研究成果

4.1 二元系合金の電析挙動

Ni-Mo, Ni-W, Ni-Cr 合金電析の際のカソード分極曲線を Fig.1 に示す。Ni-Mo および Ni-W 合金は-0.6V 付近から析出開始し、Ni-Cr 合金はより卑な-0.8V 付近から析出開始することが判明した。これは、Ni-Cr 合金浴においてはギ酸が添加されており、これが Ni イオンや Cr イオンと安定な錯イオンを形成するため析出過電圧が増加したことによるものと推定される。この結果、Ni-Mo および Ni-W 合金析出の最適電位領域は、-1.0~-1.5V、また、Ni-Cr 合金析出の最適電位領域は、-1.2~-2.0V と決定した。Figure 2 に、Ni-Mo および Ni-W 合金電析における、電解液組成と電析合金組成の関係を示す。電解液中の Mo または W 濃度の増加に伴い、電析合金中の Mo または W 含有量も線形的に増加している。電解液中の Mo または W 濃度が約 50 at.% の時、電析合金中の Mo または W 含有量は約 20 at.% である。

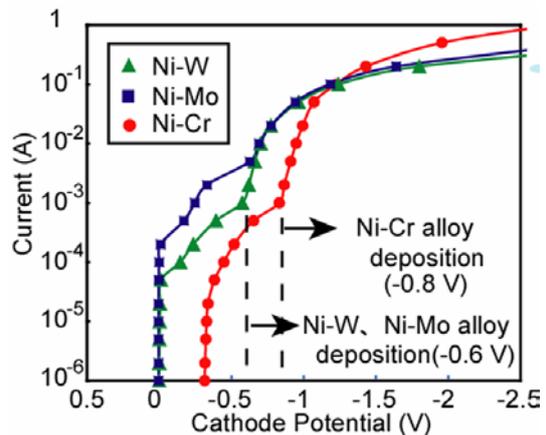


Figure 1 Cathodic polarization curves for electrodeposition of Ni-Mo, Ni-W and Ni-Cr alloys.

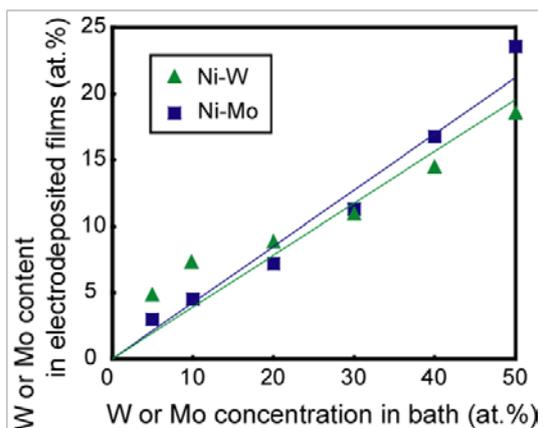


Figure 2 Relationship between W or Mo content in electrodeposited films and W or Mo concentration in electrolytic solution.

4.2 二元系電析合金の構造解析

Ni-Mo, Ni-W, Ni-Cr 合金電析膜の X 線回折パターンを Fig. 3 示す。電析膜中の Mo, W, Cr 含有量の増加に伴い、Ni(111)ピークは低角度側へシフトし、かつ、ブロード化することが判明した。これは、Mo, W, Cr を含有する Ni 固溶体の結晶粒が微細化したためであると推定される。また、Mo, W, Cr の中でも、特に Cr の場合、数%の固溶でも結晶粒微細化が顕著に現われている。Figure 4 に、Ni-Mo および Ni-W 電析合金における、電析合金組成と Ni 固溶体の格子定数の関係を示す。電析合金中の Mo または W 含有量の増加に伴い、Ni 固溶体の格子定数も線形的に増加している。これは、Mo または W が金属状態で、Ni 中に固溶していることを示唆する。

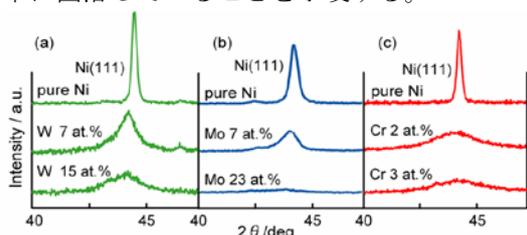


Figure 3 X-ray diffraction patterns of electrodeposited Ni-W alloy films (a), Ni-Mo alloy films (b) and Ni-Cr alloy films (c).

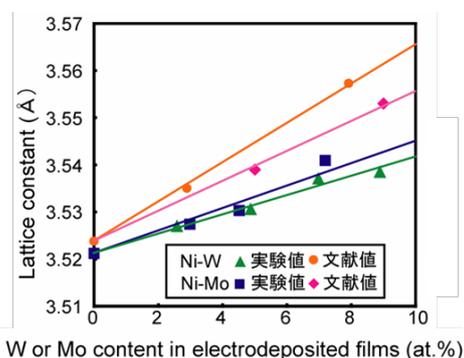


Figure 4 Relationship between lattice constant and W or Mo content in electrodeposited films.

4.3 二元系電析合金の磁気特性

純 Ni および Ni-Mo, Ni-W, Ni-Cr 合金電析膜の直流磁化曲線を Fig.5 に示す。純 Ni の保磁力は面内方向で約 100 Oe であるが、合金化により、保磁力は約 20 Oe まで低減化しており、特に、Ni-23at.%Mo 合金の場合、保磁力が面内方向で 6 Oe まで低下しており、軟磁気特性が大幅に改善されていることが判明した。これは、Fig.3 の Ni-Mo, Ni-W, Ni-Cr 合金電析膜の X 線回折パターンからも推定できるように、Ni への Mo, W, Cr の固溶により Ni 固溶体の結晶粒が著しく微細化し、結晶磁気異方性エネルギーが大幅に低減したことによるものと推定される。

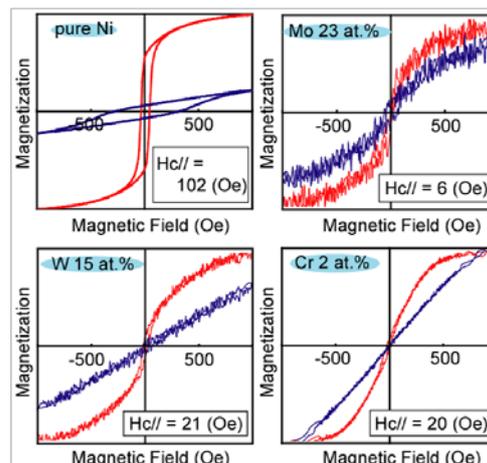


Figure 5 Magnetic hysteresis loops of electrodeposited Ni-Mo, Ni-W and Ni-Cr alloy films.

4.4 三元系合金の電析挙動と磁気特性

Figure 6 に、Ni-Fe-W 三元系合金電析における、電解液組成と電析合金組成の関係を示す。ここで、電解液中の Fe 濃度は、20 at.% に固定されている。電解液中の W 濃度の増加に伴い、電析合金中の W 含有量は増加するが、Fe 含有量は減少することが判明した。通常、Ni-Fe 二元系合金電析においては、電気化学的に卑な Fe が優先析出する異常型共析となることが知られているが、本研究では、電解液中に W が存在することにより、Fe の優先析出が抑えられ、正常型共析となることが判明した。純 Ni および Ni-Mo, Ni-W, Ni-Cr, Ni-Fe-W 合金電析膜の保磁力と Mo, W および Cr 含有率の関係を Fig.7 に示す。純 Ni の場合、保磁力は 100 Oe 程であるが、Mo, W および Cr 含有率の増加に伴い、保磁力は減少し、Mo が 20% 程含有された場合、保磁力は 5 Oe 程まで低下し、軟磁気特性が改善されていることが判明した。

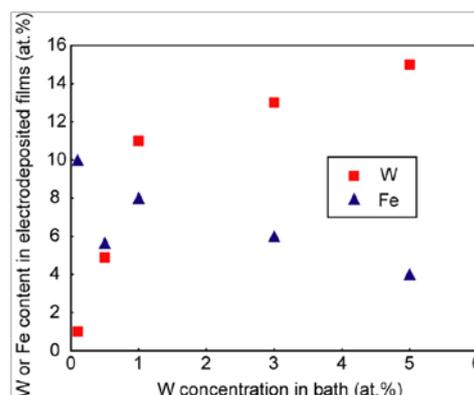


Figure 6 Relationship between W and Fe content in electrodeposited Ni-Fe-W ternary alloy films and W concentration in electrolytic solution.

また、Ni-Fe-W 合金の場合、W 含有量が 5% 程度であっても、保磁力は 10 Oe 程まで低下することが判明した。これは、膜面において磁化容易方向である Ni(111)結晶面が優先配向した Ni 固溶体の結晶粒が微細化し、微細結晶粒間の磁氣的相互作用により結晶磁気異方性エネルギーが低減したことによるものと推定される。

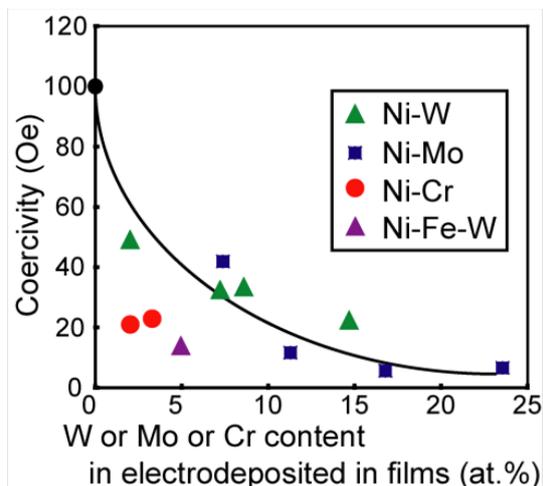


Figure 7 Effect of W or Mo or Cr content on the coercivity of electrodeposited Ni alloy films.

4.5 電析合金ナノワイヤーの形状

Figure 8 に、Ni-W 電析合金ナノワイヤーの SEM 像を示す。既報の純金属ナノワイヤーの場合と同様に、メンブレンフィルターのポア形状を反映した、高アスペクト比で直線性の高い形状となっていることが分かる。

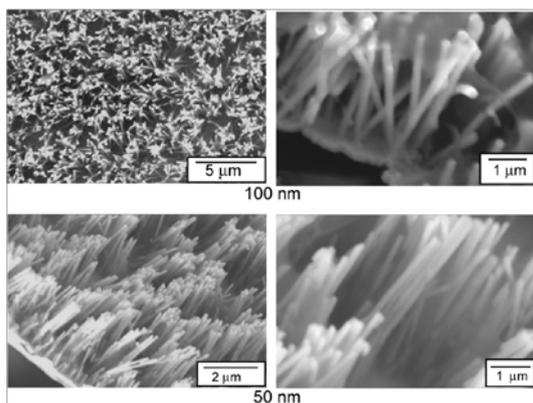


Figure 8 SEM images of Ni-W alloy nanowires electrodeposited from aqueous solution.

結論

Ni-Fe, Ni-Mo, Ni-W, Ni-Cr 等の微結晶またはアモルファス合金の薄膜およびナノワイヤーを電析法により作製できた。また、保磁力 6 Oe レベルの優れた軟磁気特性を有する Ni-23at.%Mo 電析合金を作製できた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 6 件)

- ① T. Ohgai, K. Hjort, R. Spohr and R. Neumann;
Electrodeposition of Cobalt Based Ferromagnetic Metal Nanowires in Polycarbonate Films with Cylindrical Nanochannels Fabricated by Heavy-Ion-Track Etching.
Journal of Applied Electrochemistry, Vol.38, No.5 (2008) pp.713-719 査読有
- ② R. Washio, M. Mizumoto, T. Ohgai and A. Kagawa;
Metallic Nanowires Electrodeposited in Nano-Porous Polycarbonate Membrane.
Trans. Indian Inst. Met., Vol.60, No.2 (2007) pp.225-227 査読有
- ③ T. Ohgai, M. Mizumoto, S. Nomura and A. Kagawa;
Electrochemical Fabrication of Metallic Nanowires and Metal Oxide Nanopores.
Materials and Manufacturing Processes, Vol.22, No.4 (2007) 440-443 査読有
- ④ T. Ohgai, M. Mizumoto, S. Nomura and A. Kagawa;
Electrodeposition of Metallic Nanowires in Nanoporous Polycarbonate Films.
Materials Science Forum, Vol.539-543 (2007) pp.1253-1257 査読有
- ⑤ 大貝猛, 高尾慶蔵, 水本将之, 香川明男, 田中美知, 住田成和;
電析法による強磁性金属ナノワイヤーの作製
長崎大学工学部研究報告, 39 巻, 72 号 (2009) pp. 60-67 査読無
- ⑥ 大貝猛; ホール効果と磁気抵抗効果
表面技術, Vol. 59, No. 3 (2008) pp. 182-184 査読無

[学会発表] (計 10 件)

- ① T. Fujimaru, T. Ohgai, K. Takao, M. Mizumoto, A. Kagawa, Y. Tanaka and S. Sumita;
Magnetic Property of Electrodeposited Ni-W, Ni-Mo and Ni-Cr Alloys
Nagasaki Symposium on Nano-Dynamics 2009,

Nagasaki, Japan (Jan., 2009) pp.76-77

- ② Y. Kawanaka, T. Ohgai, K. Takao, M. Mizumoto, A. Kagawa, Y. Tanaka and S. Sumita;
Electrodeposition Process of Zn-Te Compound Semiconductors
Nagasaki Symposium on Nano-Dynamics 2009,
Nagasaki, Japan (Jan., 2009) pp.74-75
- ③ T. Ohgai, M. Mizumoto, A. Kagawa, K. Takao, Y. Tanaka and S. Sumita;
Ferromagnetic Metal Nanowires Electrodeposited into Cylindrical Nanochannels
The 10th Joint Symposium of Nagasaki University and Cheju National University on Science and Technology,
Cheju, Korea (June, 2008) pp.131-134
- ④ R. Washio, M. Mizumoto, T. Ohgai, A. Kagawa, K. Takao, N. Uchida, Y. Tanaka and S. Sumita;
Electrodeposition of Nano-crystalline Nickel-Molybdenum Alloys
Nagasaki Symposium on Nano-Dynamics 2008,
Nagasaki, Japan (Jan., 2008) pp.51-52
- ⑤ Y. Kawanaka, M. Mizumoto, T. Ohgai, A. Kagawa, K. Takao, Y. Tanaka and S. Sumita;
Electrodeposition of Zinc-Telluride Compound Semiconductors
Nagasaki Symposium on Nano-Dynamics 2008,
Nagasaki, Japan (Jan., 2008) pp.61-62
- ⑥ T. Fujimaru, M. Mizumoto, T. Ohgai, A. Kagawa, K. Takao, Y. Tanaka and S. Sumita;
Soft Magnetic Property of Electrodeposited Nickel-Tungsten Alloys
Nagasaki Symposium on Nano-Dynamics 2008,
Nagasaki, Japan (Jan., 2008) pp.67-68
- ⑦ 大貝猛, 水本将之, 香川明男, 高尾慶蔵, 田中美知, 住田成和;
電析法により作製された鉄族金属ナノワイヤの一軸磁気異方性
表面技術協会第 118 回講演大会, 近畿大, 2008 年 9 月, pp.64-65
- ⑧ 大貝猛, 高尾慶蔵, 水本将之, 香川明男, 田中美知, 住田成和;
鉄族金属合金電析膜の軟磁気特性
表面技術協会第 119 回講演大会, 山梨大, 2009 年 3 月, pp.160-161

- ⑨ 大貝猛;
電析法による金属ナノワイヤの作製
金属学会・鉄鋼協会九州支部, 九工大, 2008 年 3 月, pp.15-26
- ⑩ 津田仁, 大貝猛, 高尾慶蔵, 水本将之, 香川明男, 田中美知, 住田成和;
Ni-Fe 合金電析膜の軟磁気特性
表面技術協会九州支部・腐食防食協会九州支部第 161 回例会, 九工大, 2008 年 12 月, pp.4-5

6. 研究組織
(1) 研究代表者

大貝 猛 (OHGAI TAKESHI)
長崎大学・工学部・准教授
研究者番号: 60253481

(2) 研究分担者

香川 明男 (KAGAWA AKIO)
長崎大学・工学部・教授
研究者番号: 00093401

水本将之 (MIZUMOTO MASAYUKI)
長崎大学・工学部・助教
研究者番号: 90325671

高尾慶蔵 (TAKAO KEIZO)
長崎大学・工学部・技術職員
90380823