

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 24 日現在

機関番号： 12701
 研究種目： 基盤研究 (C)
 研究期間： 2009 年 ～ 2011 年
 課題番号： 21560683
 研究課題名 (和文) ナノ磁性粒子の自己組織化過程に現れる規則的配列とその発現機構
 研究課題名 (英文) Study on the self-organizing arrangements of nano-scale magnetic particles in Cu-base alloys and their mechanisms

研究代表者

竹田 真帆人 (TAKEDA Mahoto)
 横浜国立大学・工学研究院・准教授

研究者番号： 30188198

研究成果の概要 (和文)： ナノグラニューラー磁性体は、次世代の高密度・高機能磁気記録媒体として大きな期待を集めている。磁気特性を含め、これらの材料の諸性質は組織に強く依存すると考えられてきたが、X 線回折法などの平均的手法が中心で磁性体の組織と物性に関する詳細な検討が十分になされていなかった。本研究では、透過型電子顕微鏡と SQUID 装置を組み合わせるとともに、バルク材料からナノ磁性体形成の方法を用いることにより、いろいろな磁性体分布の試料を作成して磁性体の構造、組織、組成と磁気特性の対応関係を明らかにした。また、従来流布してきた解釈の問題点を指摘し、磁気抵抗効果の新しい考え方を提出した。

研究成果の概要 (英文)： Nano-granular ferromagnetic materials have heterogeneous microstructures comprising ferromagnetic fine particles and metallic or non-metallic bases. Accordingly, the microstructures are likely to give significant influences to their physical properties such as the giant magneto-resistance (GMR) effect. Despite the anticipation, the relationship between microstructure and magnetic properties has been investigated in few cases so far. The present study was aimed to make a close investigation to the relationship in Cu-Ni-Fe alloys, using transmission electron microscopy (TEM) and SQUID magnetic measurements. This investigation revealed that microstructure consisting of super-paramagnetic particles surpassed that containing fine ferromagnetic particles in the GMR effect.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	3,100,000	930,000	4,030,000
2010 年度	500,000	150,000	650,000
2011 年度	200,000	60,000	260,000
年度			
年度			
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

研究分野： 工学

科研費の分科・細目： 材料工学・金属物性・ナノ物性

キーワード： 銅合金、ナノグラニューラー磁性体、透過電子顕微鏡、組成分析、SQUID 測定

1. 研究開始当初の背景

近年、磁気記録の技術向上に対する強い要請が原動力になり、ナノ磁性体を基本単位としたパターンドメディアやスピナルブ、反

強磁性結合薄膜等、種々の新規デバイスが開発されている。磁気記録密度を 1Tbit/inch² レベルまで向上するには、数十 nm レベルの磁性微粒子を自己形成させることが必須と

考えられている。しかし磁性粒子が微細化すると、超常磁性の発現など新たな課題も発生し、これらを克服するための技術についても模索が続けられている。

これまで多くの磁気応用デバイスが開発されたが、その一方で、実用特性を支配する物理的な機構の理解が、必ずしも期待通りに進んだわけではない。スピン構造は複数の相互作用により支配されており、それらの詳細釣り合いを分離して研究することに、まだ多くの困難があることは否定できない。人工積層薄膜等、実用デバイスに関する大きな特徴は、非平衡性の強い人工的構造であると言う点である。人工的構造は、構造を能動的に決定でき、大きな特性が得られる反面、物質内部に働く複数の相互作用の効果を強制的に確定する側面を持つ。本来、磁性粒子は相互作用の総和の結果、何らかの構造や物性を実現するので、平衡状態に近い状態で、それらのバランスがどのように実現されているか知る事は、所期の物性を得るためにも、効率の良い実用デバイスを創製するためにも、非常に有用な情報となり得るが、現状では、両者の間にまだ隔たりが存在する。

グラニューラー磁性体に関する研究には、固相相変態を用いる方法がある。この方法では、巨大磁気抵抗効果 (GMR) 等に大きな利得は得られないものの、粒子径や粒子間距離を連続的に変化させて磁気特性と組織を調べることができる等、他の方法によって置き換えることのできない重要な利点を有している。本研究は、このような利点に注目し、固相相変態を利用して、固体混合物質の中で生じるナノ粒子の組織発展と磁気的特性の関係を調べる。ナノ磁性粒子の組成や分散状態を系統的、連続的に変えながら、組織と磁気的相互作用の詳細な対応関係を明らかにしようとするものである。

2. 研究の目的

ナノグラニューラー磁性体に関する実験的研究は、これまで磁気測定を基礎としたものが多く、構造や微視的組織に着目した研究は少ない。ナノグラニューラー磁性体の磁気特性が試料作製方法によって変化することは多くの報告が有り、構造や組織形態からの検討が

待たれていると言っても過言ではない。本研究では、ナノ磁性粒子の組織形成と磁性の相互関係を明らかにすることを目的とする。具体的には、現在までに銅中でのコバルト、鉄、鉄-コバルト複合粒子形成について系統的に蓄積された本研究室での実験及び計算結果を基礎として、本研究では Ni 添加の影響を調べることにした。Ni を含む Cu-Ni-Fe 合金や Cu-Ni-Co 合金は、磁性の観点から調べられており、Cu-Ni-Fe 合金は高水準の磁気抵抗比が報告されている。本研究では、これらの研究報告を参考としながら Ni が構造、磁気特性に与える影響、即ち、

- (1) Ni 添加が鉄及びコバルト析出粒子形成に及ぼす影響、
- (2) Ni 添加が磁気特性に及ぼす影響、
- (3) Ni 添加の 3 元系合金における GMR 特性、を検討することとした。

3. 研究の方法

本研究で用いた研究手法及び条件は以下の通りである。

(1) 試料の作製方法

本研究では複数の合金組成を持つ実験試料を溶解により準備した。これらの試料はすべて、99.9%の純度を持つ銅素材と99.9%のコバルト、鉄素材を原料とし、アーク溶解法で溶製した。新たに採用する3元系試料では、2元系合金と比較するために目標の合金組成を Cu-5at%Ni-5at%Fe、Cu-10at%Ni-5at%Fe、Cu-15at%Ni-5at%Fe、Cu-20at%Ni-5at%Fe、Cu-25at%Ni-5at%Fe および Cu-5at%Ni-5at%Co、Cu-10at%Ni-5at%Co、Cu-15at%Ni-5at%Co、Cu-20at%Ni-5at%Co、Cu-25at%Ni-5at%Co とした。上記の通り3元系合金でも Fe 濃度は 5at% 固定としているので、組成上は Cu の一部を Ni に置き換えた形になっている。合金化にはアーク溶解を用いたが、溶製後に、圧延、切断、再溶解、焼鈍を繰り返すことによって組成均一性の高い合金母材を得る。これに加えて、更に最終圧延を加え、溶体化処理、等温焼鈍を施してそれぞれ TEM 観察、磁気測定の実験用材料とした。組成は、最終段階に蛍光 X 線分析を用いて確認した。溶体化温度は 1323K (1050°C) に固定した。焼鈍温度は、723-973 (500-700°C) である。

(2) 観察及び測定手法

- ・明視野 TEM 観察

汎用型の日立 H-800 型 TEM を用いた。加速電圧は 175kV、200kV で、入射電子線を結晶の 001 方位に調整し、軸上照明により観察した。

・高分解能 TEM 観察

日本電子製 JEM3010 型電界放出型 TEM を 300 kV で使用した。この場合も、入射電子線を結晶の 001 方位に合わせて軸上照明により観察した。

・EELS-元素マッピング

高分解能観察に用いた装置、観察条件で 2 次元の元素マップを取得した。元素マッピングについては、 $L_{2,3}$ ロスピークを利用した。

・磁化測定

Quantum Design 社製 MPMS を利用して、M-H 測定と M-T 測定を行った。なお、M-H 測定では、測定温度 5K、最大印加磁場を -5T から 5T まで、DC モードで行った。M-T 測定では、無磁場で室温から 5K 冷却し、初期印加磁場 100-0e を印加して -5K から 300K まで昇温し、磁場印加のまま再度 5K まで冷却した。

4. 研究成果

本研究では、いろいろな熱処理条件で銅の中にナノ磁性粒子を分散させたナノ磁性体試料を作製し、透過電子顕微鏡及び EELS、EDX 分析、SQUID 磁化測定を行って析出過程における構造・組成の変化と磁気特性の関係を詳細に調べた。Cu-Ni-Fe 合金では Ni 添加量の増加によって、通常の析出現象には見られない析出粒子の 1 次元配向が発生することを明らかにした。磁性粒子の析出には、時効温度が重要な影響因子で、高温ではこのような粒子の配向が起きず、棒状粒子になることが分かった。時効条件に応じて SQUID 磁化測定を行ったところ、低温時効では一軸性磁性粒子の発生と解釈できる結果が得られたが、高温側での時効では、超常磁性に近い磁化曲線が得られた。磁化と温度の関係から、磁化は時効時間に沿って単純な変化を示していない。組成分析の結果を考慮すると、これは構造・組成変化に基づく現象であると考えられる。磁気抵抗効果については従来微細な強磁性粒子の形成が重要と考えられてきた。しかし本研究によると、超常磁性粒子である方が高い GMR 効果を示した。MR 比の定義式に則ってこの原因を議論し、実験結果をより良く説明する解釈を提案した。

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 13 件)

1. “Study on the microstructures and the magnetic properties of precipitates in a $Cu_{75}-Fe_5-Ni_{20}$ alloy”
S. Kang, M. Takeda, M. Takeguchi, Z. Hiroi, G.-W. Kim, D.-S. Bae, C.-G. Lee, B.-H. Koo, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 12 (2012) 1337-1340. (査読有)
2. “Nano-scale precipitates formed in a Cu-Co based alloys and their magnetic properties”, T. Moriki, S. Kang, M. Takeguchi, M. Takeda, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 12 (2012) 1688-1691. (査読有)
3. “TEM study and magnetic measurements of precipitates formed in Cu-Fe-Ni alloys” S. Kang, M. Takeda, M. Takeguchi, D.-S. Bae, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 11(2011) 10800-10803. (査読有)
4. “Microstructure affecting magnetoresistance of a $Cu_{75}-Fe_5-Ni_{20}$ alloy” S. Kang, M. Takeda, D.-S. BAE, K. Takanashi, M. Mizuguchi Japanese Journal of Applied Physics, (2011) 0458071-4. (査読有)
5. 「 $Cu_{75}-Ni_{20}-Fe_5$ 合金における時効組織と磁気特性の関係」姜 星、竹田真帆人、竹口雅樹、銅と銅合金技術研究会 49 (2011) 23-28. (査読有)
6. 「Ni 添加による Cu-Co 系合金の組織と磁気特性への影響」森木隆大、竹田真帆人、竹口雅樹、銅と銅合金技術研究会 49 (2011) 29-32. (査読有)
7. “Precipitation behavior and magnetic properties of nano-scale particles in a Cu-Fe-Ni alloy” S. Kang, M. Takeda, and M. Takeguchi Materials Science Forum 654-656 (2010) 2342-2345. (査読有)
8. 「Cu-Fe-Ni 合金の時効過程における析出粒子の構造変化」, 姜 星、竹田真帆人、竹口雅樹、銅と銅合金技術研究会 49 (2010) 91-95. (査読有)
9. “The microstructure and magnetic properties of nano-scale Fe magnetic particles precipitated in a Cu-Fe alloy” N. Wada, K. Takamatsu, M. Takeda, M. Takeguchi and M-G. Blanchin Internat. Journal of Materials Res., (2010) 361-365. (査読有)
10. “The Relationship between the Micro-

structure and the Magnetic Properties of Nano-scale Magnetic Particles in a Cu-Fe-Co Ternary Alloy”

N. Wada, Y. Azuma, M. Takeda and Z. Hiroi
Internat. Journal of Materials Res.,
(2010) 356-360. (査読有)

11. “TEM study and magnetic measurements of nano-scale particles formed in Cu-base alloys” S. KANG, T. MURAMATSU, M. TAKEDA, Advanced Materials Research, 89-91 (2010) 757-762. (査読有)
12. “Linear arrangement of nano-scale magnetic particles formed in Cu-Fe-Ni Alloys”, S. Kang, M. Takeda, M. Takeguchi and D-S. Bae. J. Alloys and Compounds, 496(2010) 196-201. (査読有)
13. “Magnetic and magneto-resistive properties related to microstructure in Cu₇₅-Fe₅-Ni₂₀ alloys”
S. Kang, M. Takeda, Z. Hiroi, G. W. Kim, C. G. Lee, and B. H. Koo, J. of Physics D, Applied physics, 43 (2010)415101-6. (査読有)

[学会発表] (計 16 件)

1. 日本金属学会春季講演大会：
「Cu-10Ni-5Co 合金における析出粒子の微細構造と磁性の影響」
李東海、澁谷遊、竹田真帆人、竹口雅樹
(2012. 3. 28-30, 横浜)
2. 銅及び銅合金技術研究会講演大会：
「Cu-Ni-Fe 合金における析出粒子の成長過程と磁性との関係」
高野充輝、竹田真帆人、姜星、竹口雅樹
(2011. 11. 14-15, 京都)
3. International Symposium on Advanced Engineering: “Precipitation behavior of nano-scale magnetic particles and their properties in Cu-X (X=Co, Fe, Ni) alloys”, M. Takeda, T. Moriki, S. Kang, N. Wada (2011. 11. 10-12, Pusan, Korea)
4. 日本金属学会秋季講演大会: 「Cu-Ni-Fe 合金における析出粒子の成長過程と磁性の影響」 (2011. 11. 4-5, 那覇)
高野充輝、竹田真帆人、姜星、竹口雅樹
5. IUMRS-ICEM 2010, “Nano-scale precipitates formed in a Cu-Co based alloys and their magnetic properties”
T. Moriki, S. Kang, M. Takeguchi, M. Takeda (2010. 8. 22-27, Seoul, Korea)
6. IUMRS-ICEM 2010, “A Study on Micro-structures and Magnetic Properties of Precipitates in a Cu-Fe-Ni alloy”
S. Kang, M. Takeda, Z. Hiroi,
M. Takeguchi, G. W. Kim, D. S. Bae, C. G. Lee,
B. H. Koo
(2010. 8. 22-27, Seoul, Korea)
7. IEEE-INEC2010: “TEM study and magnetic measurements of precipitates formed in Cu-Fe-Ni alloys” S. Kang, M. Takeda, M. Takeguchi, D-S. Bae (2010. 1. 3-9, Hong-Kong, China)
8. 日本金属学会春季講演大会: 「Cu-Fe-Ni 合金における析出粒子の微視的組織と磁気特性に関する研究」姜星、竹田真帆人、竹口雅樹 (2010. 3. 28-30, つくば)
9. 日本金属学会春季講演大会: 「Cu-Co 系合金中の Co 微粒子の析出過程と磁気特性の関係」森木隆大、須永康平、竹田真帆人 (2010. 3. 28-30, つくば)
10. 2010 Summer conference of Korean Magnetics Society, “Microstructures and Magnetic Properties of nano-scale particles formed in a Cu₇₅-Fe₅-Ni₂₀ alloy aged at 1073K” S. Kang, M. Takeda, Z. Hiroi, M. Takeguchi, (2010. 6. 10-12 Guangwon-do, Korea)
11. PRICM 7, “Precipitation behavior and magnetic properties of nano-scale particles in a Cu-Fe-Ni alloy”
S. Kang, M. Takeda, Z. Hiroi,
M. Takeguchi, (2010. 8. 2-6 Chains, Australia)
12. 銅及び銅合金技術研究会講演大会：
「Cu-Fe-Ni 合金における時効組織と磁気的特性の関係」姜星、竹田真帆人、竹口雅樹 (2010. 11. 4-5, 東京)
13. 銅及び銅合金技術研究会講演大会: 「Ni 添加による Cu-Co 合金の組織と磁気特性への影響」森木隆大、竹田真帆人、竹口雅樹 (2010. 11. 4-5, 東京)
14. 銅及び銅合金技術研究会講演大会：
「Cu-Fe-Ni 合金の時効過程における析出粒子の構造変化」姜星、竹田真帆人、竹口雅樹 (2009. 11. 11-12, 京都)
15. 日本金属学会秋季講演大会: 「Cu-Fe-Ni 合金で形成された析出粒子の微細構造の研究」, 姜星、村松鉄平、竹田真帆人 (2009. 9. 15-17, 京都)
16. THERMEC 2009: “TEM study and magnetic measurements of nano-scale particles formed in Cu-based alloys”
S. Kang, T. Muramatsu, M. Takeda
(2009. 8. 25-29, 独・ベルリン)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

竹田 真帆人 (TAKEDA Mahoto)
横浜国立大学・工学研究院・准教授
研究者番号：30188198

(2) 研究分担者

()
研究者番号：

(3) 連携研究者

廣井 善二 (HIROI Zenji)
東京大学・物性研究所・教授
研究者番号：30192719