

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 28 日現在

機関番号：83906

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2011～2012

課題番号：23710140

研究課題名（和文） 磁性ナノ粒子自己組織化膜における超強磁性に関する研究

研究課題名（英文） Study of super ferromagnetism formed in a self-assembled film of magnetic nanoparticles

研究代表者

山本 和生（YAMAMOTO KAZUO）

一般財団法人ファインセラミックスセンター・ナノ構造研究所・主任研究員

研究者番号：80466292

研究成果の概要（和文）：磁性ナノ粒子自己組織化膜に形成される集団的に各粒子の磁化が揃う「超強磁性現象」の特徴を、電子線ホログラフィーとローレンツ顕微鏡法を用いて解明することが目的である。ホログラフィー観察の結果、超強磁性の磁区構造はミクロンオーダーであり、温度変化により磁壁が移動することがわかった。また、超強磁性—超常磁性転移の観察にも成功した。動的ローレンツ顕微鏡法により、100-300 nm の領域で磁化が強く揃っており、その領域の磁化ベクトルが高速に回転していることが明らかになった。

研究成果の概要（英文）：Electron holography and Lorentz microscopy were used to clarify the features of "super-ferromagnetism" that is formed in a self-assembled film of magnetic nanoparticles. The electron holography revealed that the micron-scale super-ferromagnetic domain structures moved as the sample temperature increased. Also the holography successfully showed the transition of super-ferromagnetism to super-paramagnetism. The Lorentz microscopy clarified that the magnetic moments in 100 - 300 nm region rapidly rotated because of the thermal energy.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学，ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：ナノ材料解析・評価，電子顕微鏡，ナノ磁性

1. 研究開始当初の背景

(1) 強磁性ナノ粒子を規則正しく配列させた膜（磁性ナノ粒子自己組織化膜）は、次世代の超高密度磁気記録媒体を実現できる可能性を持っている。しかし、超常磁性現象や超強磁性現象など、超高密度記録を妨げる物理学的な課題が残されている。

(2) 超強磁性は、各ナノ粒子間に働く磁気的相互作用により、粒子が持つ磁化ベクトルが集団的にある方向に揃う現象であり、1946年に理論的に予想されていた。

(3) 走査型磁気力顕微鏡法や電子線ホログラフィーにより、Co ナノ粒子自己組織化膜中に、集団的に磁化が揃った領域が観察されており、超強磁性による磁区構造が確認されている。しかし、超強磁性磁区構造の動的な振る舞いについては、まだ明らかにされていない。

2. 研究の目的

(1) 本研究の目的は、磁性ナノ粒子自己組織化膜に形成される超強磁性現象を、電子線ホログラフィーやローレンツ顕微鏡法を用いてその場観察し、超強磁性の特徴やそのメ

カニズムを明らかにすることを目的としている。

3. 研究の方法

(1) アモルファスカーボン膜上に磁性ナノ粒子 (Co, Fe_3O_4 など) を自己組織化させ、透過型電子顕微鏡 (TEM) 用のサンプルを作製した。

(2) 磁性ナノ粒子自己組織化膜を TEM の中で磁場印加や温度変化をさせ、膜中に形成される超強磁性磁区構造を電子線ホログラフィーでその場観察した。

(3) 動的ローレンツ顕微鏡法を用いて、ナノ領域の超強磁性現象の振る舞いを観察した。この観察においても、TEM 試料の温度を変化させながら、TV レートの時間分解能 (1/30 秒) で観察を行った。

4. 研究成果

(1) Fe_3O_4 ナノ粒子を用いて自己組織化膜を作製した。図 1 (a), (b) に TEM 写真を示す。各粒子は単層の六方格子を組んでおり、部分的に配列していない箇所も観察された。高倍率像の写真から、各粒子の直径は約 15 nm であり、粒子は約 2 nm 離れていることを確認した。ほとんどの粒子は単結晶であったが、まれに多結晶も見られた。

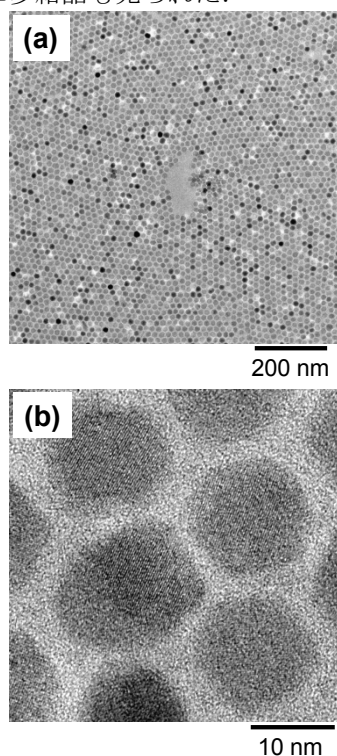


図 1 直径 15 nm Fe_3O_4 ナノ粒子自己組織化膜. (a) 粒子配列を示す TEM 像, (b) 高分解能 TEM 像.

(2) 電子線ホログラフィーを用いて、上記の試料を室温 (300 K) と低温 (124 K) で観察した。図 2(a) は、同試料の低倍率 (x 2000) の TEM 像である。この領域で電子線ホログラフィー計測を行った結果をそれぞれ図 2(b) と図 2(c) に示す。図中の白線、黒線は磁力線に相当する。

室温 (図 2(b)) では、膜中に 1~5 μm の渦状磁区構造が観察された。また、その磁化ベクトルの回転方向はいずれも反時計方向であった。これは、各粒子の磁気ダイポール相互作用が 1~5 μm 領域で閉じ、集団挙動によって渦を形成し全体の磁氣的エネルギーを下げているものと考えられる。また、渦状磁区の回転方向が同じであることは、渦同士にもなんらかの磁氣的相互作用が働いていることも考えられる。

次に、試料を無磁場中で 124 K まで冷却した (図 2(c))。その結果、渦状磁区は無くなっていることがわかった。磁化ベクトルは、試料のエッジと平行な方向に一律に向いていることがわかった。この磁区は非常に大きく数 10 μm のオーダーでベクトルが揃っている。この大きさは、通常の磁性薄膜と異なり、超強磁性の特徴の一つと思われる。

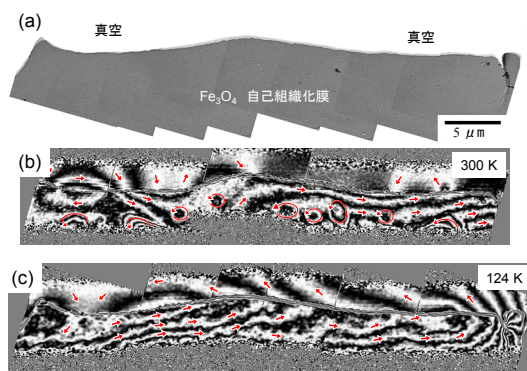


図 2 電子線ホログラフィーによって観察された超強磁性磁区構造. (a) TEM 像, (b) 室温 (300 K) における超強磁性磁区構造, (c) 低温 (124 K) における超強磁性磁区構造.

(3) 直径 8 nm の Co ナノ粒子を用いて自己組織化膜 (粒子間は約 4 nm) を作製 (図 3) し、同様に電子線ホログラフィーで超強磁性磁区構造を観察した (図 4 (b)-(f))。まず、TEM の対物レンズを用いて、60 度に傾斜させた試料に磁場を印加しながら 121 K まで冷却した (フィールドクール: Field Cool)。膜面内の印加磁場は 3380 G であり、方向は図 4 (a) の TEM 像に示した方向である。その後、試料の傾斜を元に戻し、対物レンズの磁場を Off にした後の電子線ホログラフィー像を図 4 (b) に示す。印加した磁場の方向に沿って、超強磁性の磁力線が観察されている。その後、

無磁場中で加熱を行った。図 4 (c) に示すように 171 K になると、左の領域から逆方向に揃った磁区が形成され、中央付近で磁化ベクトルの衝突が起こり、その結果トランスバースウォール (transverse wall) と思われる磁壁が形成されている。磁壁の幅は 5~7 μm もあった。さらに加熱すると図 4 (d) に示すように磁壁は右方向に移動し、271 K (図 4 (e)) で、観察領域全体の磁化ベクトルが反転した。323 K (図 4 (f)) になると、左の領域から磁化の揃っていない領域 (超常磁性と思われる領域) が現れた。

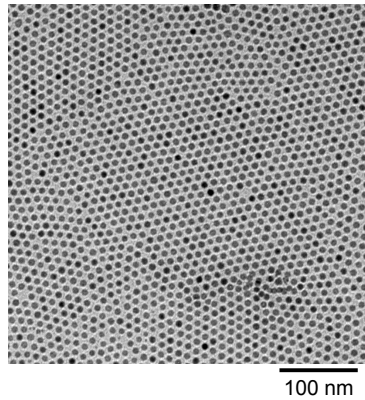


図 3 直径 8 nm の Co ナノ粒子自己組織化膜の TEM 像。

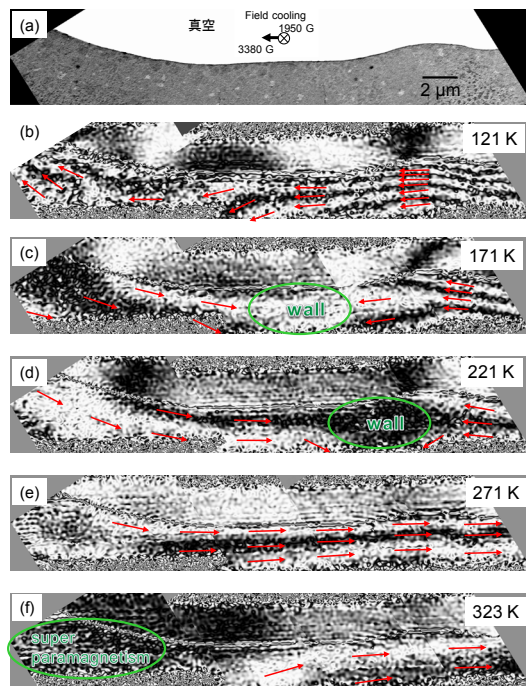


図 4 直径 8 nm の Co ナノ粒子自己組織化膜中の超常磁性磁区構造の挙動 (温度変化)。(a) TEM 像, (b) 121 K, (c) 171 K, (d) 221 K, (e) 271 K, (f) 323 K における超常磁性磁区構造。

以上のように、超常磁性磁区構造の磁壁移

動、磁化反転、超常磁性への転移を直接観察することに成功した。通常の強磁性と異なるところは、その磁区や磁壁の大きさが μm オーダーと非常に大きいことである。これは超強磁性の際だった特徴と言える。

(4) ナノ領域の磁化を動的に観察するために、高速 TV カメラを用いてローレンツ顕微鏡像を撮影した。用いた試料は、直径 8 nm の Co ナノ粒子自己組織化膜であり、無磁場中で試料を冷却しながら動画撮影した。動画の時間分解能は 1/30 秒である。図 5 (a)-(d) は、ローレンツ顕微鏡像の連続したフレーム像であり、露光時間は 1/30 秒である。つまり、各フレーム間は 1/30 秒のインターバルがある。像の黒いコントラストは、粒子が塊になった部分であり、グレーの領域が単層に配列した自己組織化膜の部分である。動画では、自己組織化膜中に観察される弱い白黒のコントラストが激しく揺れる様子が観察された。これは、磁化が高速で回転していると考えられる。そこで、磁化反転を定量的に評価するため、各フレームで強度の差分を計算した。その差分像を図 5 (e)-(g) に示す。

たとえば、各フレーム間の時間、つまり 1/30 秒の間に磁化が反転しなければ、その差分像にはコントラストがつかない (図 5 (e) の場所 A)。しかし、磁化反転すると差分像に白黒の強いコントラストが現れる (図 5 (f) の場所 A)。さらに次のフレームの間に磁化反転が起こると白黒のコントラストが逆転する (図 5 (g) の場所 A)。磁化反転している領域は、約 100-300 nm の領域である。つまり、各粒子の磁化ベクトルはローカルな領域では強く揃っており、その領域が高速に回転 or 反転していることがわかった。また、図 5 (e)-(g) の場所 B では、磁化ベクトルが揃ったローカルな領域が 3 つ集まり、その中で渦を形成し、その渦の回転が 1/30 秒で反転していることを示している。このように各フレームの差分像を取ることで、磁化反転に要する時間を統計的に計測することができる。

試料の各温度について、磁化反転の時間と頻度をプロットしたグラフを図 6 に示す。たとえば、室温 (295 K) の時、1/30 秒で磁化反転する頻度は約 42% であるが、試料を冷却するとその頻度は大きく低下し、223 K では 18% になった。また、試料を冷却することによって、磁化反転にかかる時間も長くなっていることがわかる。これは、磁化反転が熱揺らぎによって生じていることを示している。これらのデータから、アレニウスプロットを作成した (図 7)。温度の逆数に従って、 $\ln(t)$ (t は時間) の値は直線に変化し、この直線から、磁化反転に伴う活性化エネルギーは 0.083 [eV] と算出された。この値は、超強磁性の振る舞いを理論的に考察あるいは計算機シミ

ユレーションなどに役に立つと思われる。

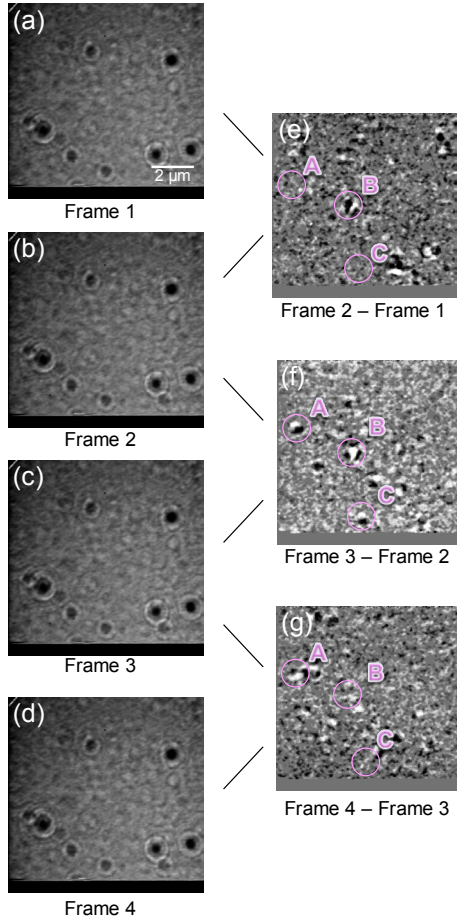


図5 ローレンツ顕微鏡法を用いたナノ領域における磁化反転の動的観察(295 K)。(a)-(b)TVカメラで撮影したローレンツ顕微鏡像の各フレーム(時間分解能は1/30秒)。(e)-(f)各フレームの差分像(白黒のコントラストは、各フレームの間で磁化反転したことを示す。)

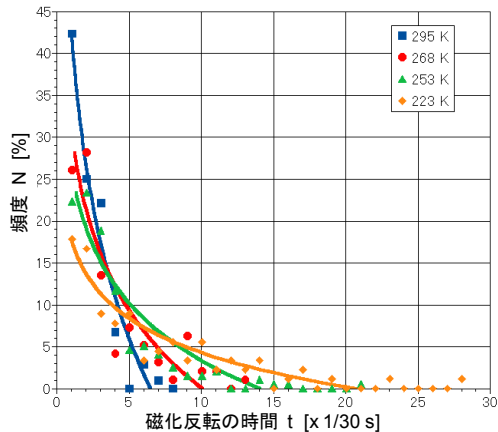


図6 各試料温度における磁化反転の時間 [x 1/30 s] とその頻度 [%]

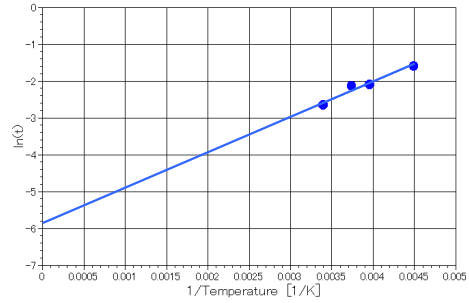


図7 磁化反転のアレニウスプロット

以上のように、本研究では、電子線ホログラフィーと動的ローレンツ顕微鏡法を用いて、磁性ナノ粒子自己組織化膜に形成された超強磁性磁区構造の挙動をその場観察することに世界で初めて成功した。このような磁性物理学的な現象のメカニズムが今後理論的に明らかになり、超高密度磁気記録材料への課題を克服する指針が得られることを期待する。

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2件)

(1) Kazuo Yamamoto, Tsukasa Hirayama, Takayoshi Tanji, Development of advanced electron holographic techniques and application to industrial materials and devices, *Microscopy*, 査読有, 62(suppl. 1), 2013, S29-S41
DOI:10.1093/jmicro/dft006

(2) Kazuo Yamamoto, Charles R. Hogg, Saeki Yamamuro, Tsukasa Hirayama, Sara A. Majetich, Dipolar ferromagnetic phase transition in Fe_3O_4 nanoparticle arrays observed by Lorentz microscopy and electron holography, *Applied Physics Letters*, 査読有, 98, 2011, 72509
DOI:10.1063/1.3556562

[学会発表] (計4件)

① Kazuo Yamamoto, Charles R. Hogg, Saeki Yamamuro, Tsukasa Hirayama, Sara A. Majetich, In-situ observation of dipolar ferromagnetic phase transition in Fe_3O_4 nanoparticle arrays by electron holography and Lorentz microscopy, *Microscopy and Microanalysis 2012*, 2012年8月1日, アメリカ合衆国, アリゾナ州, フェニックス

② 山本和生, 電子線ホログラフィーによる電場、磁場のその場観察, 日本顕微鏡学会若手

研究部会，2012年1月5日，名古屋市

③山本和生，山室佐益，平山司，C. R. Hogg，
S. A. Majetich，強磁性ナノ粒子アレイ膜中
に出現する超強磁性磁区構造のその場観察，
ナノ学会，2011年6月3日，札幌市

④山本和生，電子線ホログラフィーを用いた
強磁性ナノ粒子アレイ膜中のギャラクシー
ライク磁気ドメインの直接観察，日本地球惑
星科学連合2011年大会，2011年5月24日，
千葉市

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山本 和生 (YAMAMOTO KAZUO)

一般財団法人ファインセラミックスセンタ
ー・ナノ構造研究所・主任研究員

研究者番号：80466292

(2) 研究協力者

マジェティック サラ (MAJETICH SARA)

アメリカ合衆国 カーネギーメロン大学・教
授