

機関番号：13903

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2008 ～ 2010

課題番号：20360313

研究課題名（和文） FeCo 単結晶ナノワイヤ内包 CNT 垂直磁化強磁性材料の作製と評価

研究課題名（英文） Synthesis and magnetic characterization of FeCo single crystalline nanowire encapsulated inside carbon nanotubes

研究代表者

林 靖彦 (HAYASHI YASUHIKO)

名古屋工業大学・工学研究科・准教授

研究者番号：50314084

研究成果の概要（和文）：本研究は、カーボンナノチューブ（以後 CNT と呼ぶ）を成長する際に FeCo ナノワイヤをチューブ内に内包することで、ナノ領域でアスペクト比が大きな形状、CNT により大気から遮断した、「FeCo 単結晶ナノワイヤ」を作製しナノ磁性を評価する。本研究から、スピントロニクス・デバイスとして活用できる機能を見出し、①空気中で安定、②室温で大きな保持力、③大きな磁気異方性を併せ持つ機能の発現をより顕在化させる材料設計の知見を得る。

研究成果の概要（英文）：Significant interest has been shown on the encapsulating of carbon nanotubes (CNTs) with various metals. Especially, encapsulation ferromagnetic metal nanowire into CNTs would be very important due to their magnetic properties and the interesting structural phases that may exist in the nanoscale regime. Here, we report the synthesis of FeCo magnetic nanowires inside CNTs by a DC plasma chemical deposition (CVD). The detailed characterization of FeCo metal nanowires inside CNTs is transmission electron microscopy (TEM) and off-axis electron holography. The magnetic properties such as coercivity, saturation magnetization and magnetic anisotropy have been measured. FeCo nanowires inside CNTs has attracted much interest because of their strong perpendicular anisotropy at the surface or interface and technologically useful applications to information storage.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	7,400,000	2,220,000	9,620,000
2009 年度	4,900,000	1,470,000	6,370,000
2010 年度	2,500,000	750,000	3,250,000
年度	0	0	0
年度	0	0	0
総計	14,800,000	4,440,000	19,240,000

研究分野：ナノ物性

科研費の分科・細目：構造・機能材料

キーワード：磁性，ナノ材料，ナノチューブ・フラーレン，マイクロ・ナノデバイス，半導体物性

1. 研究開始当初の背景

「電荷」制御によるエレクトロニクスの限

界が認識され始め、電子の持つ「スピン」自由度を活用した次世代ナノスピントロニクス・デバイスの開発に関心が寄せられている。

デバイス開発には、材料創成からデバイス作製プロセスの構築が必要である。

従来、単層・多層カーボンナノチューブ (CNT) の化学処理により末端を開け、磁性金属溶液に浸し毛細管 (キャピラリ) 現象により磁性金属を内包させる方法が報告されている。また、磁化特性として SQUID 磁気センサや振動試料型磁力計 (VSM) によるマクロ領域での評価結果であった。

このような中、単層・多層 CNT の成長と同時に磁性金属を内包する手法の開発 (in-situ プロセス)、磁化特性として、単一の FeCo 単結晶ナノワイヤおよびある間隔で配置した FeCo 単結晶ナノワイヤの磁性相互作用に関する革新的評価が求められている。

2. 研究の目的

基板上に FeCo 単結晶ナノワイヤを高密度に成長させることで、垂直磁化強磁性材料として有望となることから、高密度記録媒体磁気メモリ (MRAM) への応用を考えている。

本研究では、CNT を成長する際に同時に FeCo をチューブ内に内包することで、ナノ領域でアスペクト比が大きな形状、CNT により大気から遮断した、「FeCo 単結晶ナノワイヤ」を作製しその磁性を評価することで、スピントロニクス・デバイスとして活用できる機能を見出し、

- ①空気中で安定、
- ②室温で大きな保持力、
- ③大きな磁気異方性

を併せ持つ機能の発現をより顕在化させる材料設計の知見を得る。

3. 研究の方法

これまでの研究から、従来の CNT を成長する方法では磁性金属 (Fe, Co, Ni など) を内包させることが困難であることが分かった。研究代表者らは、極薄膜 Pd と極薄膜触媒金属を積層することで、CNT の成長と同時に金属を内包させる方法を発見している。

本研究では、Si 基板上に Fe, Co, Pd の多層金属薄膜を制御して、DC プラズマ化学気相成長法 (CVD) により、炭化水素ガスとしてアセチレン (C₂H₂) を用い、成長時の基板温度を 650°C-750°C、チャンバー内圧力を 20Torr として 10 分間 CNT を成長した。

成長後、内包する金属ナノワイヤは高分解能透過型電子顕微鏡 (TEM) により、マクロレベルの磁化評価を VSM により、それぞれ評価を行った。単一ナノワイヤのナノ領域での磁性は、物質内の複雑な磁化分布を位相情報として取り出すことができる「電子線ホログラフィー」により評価した。ホログラフィー

一の評価では、デンマーク工科大学の電子顕微鏡センターの協力を得て実施した。

4. 研究成果

本研究では、以下の課題を実施し研究成果を得た。

(1) DC プラズマ CVD による FeCo 単結晶ナノワイヤ内包 CNT の作製

Si 基板上に Fe/Co/Pd のように金属薄膜を積層し、DC プラズマ CVD により CNT を成長すると同時に金属ナノワイヤをチューブ内に内包することに成功した。走査型電子顕微鏡 (SEM) 像を示すように (図 1)、Si 基板に対して垂直配向し、CNT チューブ先端領域に金属ワイヤが存在することが分かる。

しかし、Fe 層の膜厚が増加すると、CNT のチューブ径が小さくなり基板に対する垂直配向性が悪くなることが確認できる。また、成長後のナノワイヤ内包 CNT は、Fe, Co, Pd の積層順によらず同様な形態であることが分かり、なぜこのような結果になるかは、現在の検討中である。

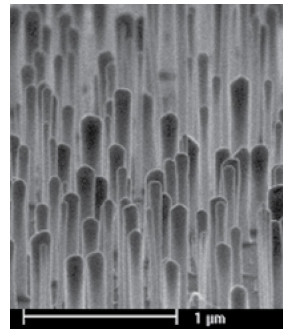


図 1. ナノワイ内包 CNT の SEM 像

(2) 高分解 TEM (HR-TEM) による内包した FeCo 単結晶ナノワイヤの微細構造評価

FeCo ナノワイヤ内包 CNT の成長条件の最適化を行い、HR-TEM により微細構造評価を行った。FeCo は単結晶ではなく、多結晶になっていることが電子線回折像から分かった。

エネルギー分散法 (EDS) によるチューブ内の元素マップを評価したところ、CNT の先端領域 (CNT 成長方向) では Co に起因する強い信号を得る一方で、Fe に起因する信号は非常に弱かった。この CNT の先端領域 (Co のみが存在する領域) の HR-TEM より、グラフアイト G(002)面と Co(200)面は平行になっており、Co は面心立方格子構造 (fcc) であることが分かった。Co の安定層は六方最密充填構造 (hcp) であるが、本研究では fcc 構造が観測されている。この結果は、ナノ領域に閉

じ込められた (ナノ閉じ込め効果) ことにより, Co がバルクの振る舞いとは異なることを示唆している.

(3) 基板に垂直に配向した FeCo 単結晶ナノワイヤ内包 CNT のマクロ磁化特性評価

5mm 角の Si 基板上に成長した FeCo 単結晶ナノワイヤ内包 CNT アレーのマイクロ磁化特性を, VSM により室温で行った. ナノワイヤ内包 CNT の成長温度を, 700°C から 750°C に上げることで, 磁気ヒステリシス曲線における飽和磁化 (Ms) に変化は観測されなかったが, 保持力 (Hc) が著しく向上することが分かった. CNT の成長方向 (長軸方向) およびそれに対して 90° に磁場を印可することで, 1 次元ナノワイヤの形状に起因した, 形状磁気異方性が明瞭に観測された. これは, 垂直磁化強磁性材料として有望であることを示し, 高密度記録媒体 MRAM への応用する際の重要な結果になり得る.

(4) 電子線ホログラフィー法による FeCo 単結晶ナノワイヤ内包 CNT のナノ磁化特性評価

単一の金属ナノワイヤ内包 CNT, および隣り合う 2 組の金属ナノワイヤ内包 CNT の磁気特性の評価を, TEM による電子線ホログラフィー法を用いて発生した磁場を直接観察した. 室温でナノワイヤ内包 CNT の長軸方向に対し垂直に磁化していることが分かった. ホログラフィーの結果から, ワイヤ径=64nm, 長さ=300nm の内包する金属ワイヤの磁束密度を見積もると 1.2T となり, この値はバルクに比べ小さくなっていた. この理由として, ワイヤの形状が完全なロッド形状でないこと, EDS で検出された残留酸素等の影響が考えられる.

CNT のチューブ径が異なる (直径 20nm ~ 100nm) 単一の金属内包 CNT から, 直径に応じたナノ領域の磁力線の変化を確認した. また, 2 本の金属内包 CNT を 350nm 程度の間隔で配置し, 電子線ホログラフィー法により磁性相互作用を明らかにした. これは, 金属ナノワイヤ内包 CNT を基板に集積化する際の重要な結果となり得る.

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 4 件)

[1] Yasuhiko Hayashi, T. Fujita, T. Tokunaga, K. Kaneko, M. Tanemura, T. Butler, N. Rupesinghe, J.D. Carey, S.R.P. Silva, K.B.K. Teo, G.A.J. Amaratunga, "Microstructure and local magnetic

induction of segmented and alloyed Pd/Co nanocomposites encapsulated inside vertically aligned multiwalled carbon nanotubes," *Diamond and Related Materials* 17 (2008) 581-584. 査読有

[2] K. Yamaguchi, M. Kitazawa, Z.P. Wang, Y. Sugita, J. Tanaka, M. Tanemura, Y. Hayashi, "Room-temperature growth of ion-induced carbon nanofibers: Effects of ion species," *Diamond and Related Materials* 17 (2008) 525-528. 査読有

[3] Y. Hayashi, T. Fujita, T. Tokunaga, B. Jang, M. Tanemura, G. A. J. Amaratunga, "Growth and Nanoscale Magnetic Properties of Ferromagnetic Nanowire Encapsulated Inside Carbon Nanotubes," *IEEE Transactions on Magnetics* 45 (2009) 2488-2491. 査読有

[4] T. Tokunaga, Y. Horita, T. Kanematsu, I. Nomura, T. Iijima, Y. Hayashi, K. Kuroda, "In-situ TEM observation of internal metal inside metal filled carbon fiber," *Diamond and Related Materials* 20 (2011) 210-212. 査読有

[学会発表] (計 4 件)

[1] Y. Hayashi, B. Jang, Y. Itou, Y. Matsuoka, T. Tokunaga, T. Fujita, M. Tanemura, T. Soga, T. Jimbo, G. A. J. Amaratunga, "In Situ Encapsulation of Foreign Materials into Carbon Nanotubes during Growth," *International Symposium on Nanoscience and Nanotechnology 2008* (Shah Alam, Selangor, Malaysia) November 18-21, 2008. INVITED SPEAKSER

[2] Y. Hayashi, T. Tokunaga, T. Iijima, B. Jang, R. A. Afre, M. Tanemura, T. Soga, G. A. J. Amaratunga, "Synthesis and characterization of one-dimensional nanowires for electronics, spintronics and energy conversion," *2010 International Conference on Electronic Devices, Systems & Applications* (Kuala Lumpur, Malaysia) April 11-13, 2010. KEYNOTE SPEAKSER

[3] Y. Hayashi, G. A. J. Amaratunga, "Ferromagnetic Nanowire Encapsulated Inside Carbon Nanotubes Toward Spintronics Application," *International Conference on Carbon Nanotechnology: Potential and Challenges* (Kanpur, India) December 15-17, 2010. INVITED SPEAKSER

[4] Y. Hayashi, "Encapsulation of metals within carbon nanotubes towards nano-space reactor,"

INDO-JAPAN Conference on Frontier Nano-Materials for Energy (FNE-2012) (Greater Noida, India) January 9-11, 2012. INVITED SPEAKSER

研究者番号：

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

http://www.geocities.jp/nit_hayashi_personal_hp/

6. 研究組織

(1) 研究代表者

林 靖彦 (HAYASHI YASUHIKO)
名古屋工業大学・工学研究科・准教授
研究者番号：50314084

(2) 研究分担者

種村眞幸 (TANEMURA MASAKI)
名古屋工業大学・工学研究科・教授
研究者番号：30236715

金子賢治 (KANEKO KENJI)
九州大学・工学研究科・教授
研究者番号：30336002

藤田武志 (FUJITA TAKESHI)
東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・
准教授
研究者番号：90363382

(3) 連携研究者

()