

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 8 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2016

課題番号：25286019

研究課題名(和文)アモルファス合金ナノワイヤーを用いた磁気センサ開発

研究課題名(英文)Development of magnetic sensor using amorphous alloy nanowire

研究代表者

中山 幸仁(Nakayama, Koji)

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：50312640

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、低保磁力、高透磁率を有する $\text{Co}_{36}\text{Fe}_{36}\text{B}_{19}\text{Si}_5\text{Nb}_4$ アモルファス合金に対してガスアトマイズ法によりナノワイヤーを作製し、これを用いてナノスケールにおける磁気インピーダンス効果を検証するとともに、ナノサイズの磁気センサーの可能性を見出した。主な研究成果として、1) ナノワイヤーの作製の際のガスアトマイズの最適化条件、2) 集束イオンビームを用いたナノワイヤーの固定法の確立、3) プロトタイプのナノ磁気インピーダンスセンサの構築、4) ナノ磁気インピーダンスセンサを用いた外部磁場の検出ならびに強磁性共鳴の周波数依存性の検出、6) ワイヤ直径に依存するインピーダンス変化率の検出である。

研究成果の概要(英文)：In this study, nanowires were created from $\text{Co}_{36}\text{Fe}_{36}\text{B}_{19}\text{Si}_5\text{Nb}_4$ amorphous alloy, which is a soft magnetic material and has low coercive force and high magnetic permeability by gas atomization method. We verified the magnetic impedance effect at the nanoscale. We have been conducting research on the development of nanosized magnetic sensors. Main research results include 1) Optimization conditions of gas atomization in fabrication of nanowire, 2) Establishment of nanowire fixing method using focused ion beam, 3) Construction of prototype nano magnetic impedance sensor, 4) Detection of external magnetic field using nano magnetic impedance sensor and measurements of frequency dependence of ferromagnetic resonance, 6) Detection of impedance change depending on wire diameters.

研究分野：ナノサイエンス

キーワード：nanowire magnetic sensor

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

1993年に名古屋大学の毛利教授のグループは、結晶磁気異方性のない軟磁性アモルファス合金ワイヤーに高周波電流を通電すると、ワイヤーのインピーダンスが外部磁場の大きさに対応して鋭く変化することを見出している。ワイヤー直径 a 、長さ l 、抵抗率 ρ 、高周波の角振動数 ω とすると、表皮効果による電流の通路断面積は、表皮深さ $\delta = \sqrt{2\rho/\omega\mu}$ となり、電流と垂直方向の透磁率 μ が外部磁場 H_{ex} で変化を受けるので、その結果、電気抵抗 $R = \rho l / \pi(a - \delta)^2$ やインダクタンス $L = \mu l / 8\pi$ が変化し、最終的にはインピーダンス $Z = R + j\omega L$ に変化が現れる。高い磁界検出感度を得るためには、低い保磁力と高い透磁率とを併せ持つ合金が必要となる。

ナノテク研究分野においてカーボンナノチューブやSiナノワイヤー等の1次元ナノ構造に関する研究が加速しているが、これらのナノワイヤーは一般的に結晶質材料から構成されている。このような結晶質材料には例えナノサイズであっても転位、点欠陥、双晶、結晶粒界などの様々な欠陥サイトを含むため、欠陥サイトへ機械的応力集中が加わると破壊の起点となってしまう、長尺なナノワイヤーの生成が困難である。一方、アモルファス合金材料には転位欠陥や結晶粒界がなく、機械的な応力負荷に対して均一な応力分散を生じるため超高強度・高弾性を併せ持つ優れた機械的特性を持ち、また、ガラス転移温度(T_g)以上へ加熱すると粘性が急激に低下する熱可塑性、即ち「ガラス細工」が可能となる。研究代表者は、世界で初めてナノワイヤーの長尺化、大量生産に成功しており、アモルファス合金ナノワイヤーの作製手法を独自に開発し確立している。

2. 研究の目的

本研究は、合金探索・作製技術、ナノ微細加工技術、ならびに高周波測定を更に推し進め、以下に示す三項目の達成を目指し研究を推進する。

(1) 高い磁界検出能の獲得に向け、低い保磁力、広い過冷却液体領域を有する軟磁性合金を作製する。

(2) 1マイクロ以下の高空間分解能の獲得に向け、ガスアトマイズ法を用いて直径(50 nm ~ 1 μ m)、高アスペクト比(1000以上)の軟磁性の特性を持つアモルファス合金ナノワイヤーを作製し、これらを走査電子顕微鏡(SEM)集束イオンビーム(FIB)ナノプローバー(NP)複合装置を用いてプロトタイプナノMIセンサ素子を構築する。

(3) ナノMIセンサ素子に対して高周波(<20 GHz)インピーダンス測定、外部磁場(<200 Oe)応答特性評価を実施する。

3. 研究の方法

低保磁力、高透磁率を有するFe系およびCo系アモルファス合金材料の探索、ならびにガスアトマイズ法によるアモルファス合金ナノワイヤーの作製は本研究の基本要素技術である。また、SEM-FIB-NP装置内におけるナノ微細加工技術を用いたナノワイヤーの加工は研究代表者の中山が担当した。作製したプロトタイプの磁気デバイスに対する磁場中の高周波インピーダンス測定は、この分野で実績のある研究分担者の藪上が担当した。それぞれの研究成果をフィードバックさせながら、プロトタイプナノMI素子センサの作製、評価に関する研究を研究代表者の中山が中心となり、研究成果を取り纏めた。

4. 研究成果

(1) ガスアトマイズ工程には、ガスの種類、融解温度、溶湯粘度、合金種、ガス圧力、ノズル形状など多くのパラメータが存在する。一般的な粉体作製では、溶湯温度を液相線温度以上に加熱して溶湯粘度を極端に減少させることにより球状化を容易にするが、ナノワイヤーの作製においては、できるだけ温度を下げて粘性の高い状態でガスアトマイズを実施した。図1は、溶湯温度を1500 $^{\circ}$ C、ガス圧力を10MPaで噴射させた際に生成した粉体とワイヤーのSEM像を示す。軟磁性合金には、低い保磁力(3 A/m)と高い透磁率(25000@1kHz)を併せ持つ $\text{Co}_{36}\text{Fe}_{36}\text{B}_{19}\text{Si}_5\text{Nb}_4$ (at%)を用いた。粉体が混入しているものの、非常に長尺なワイヤーが形成されていることが分かる。

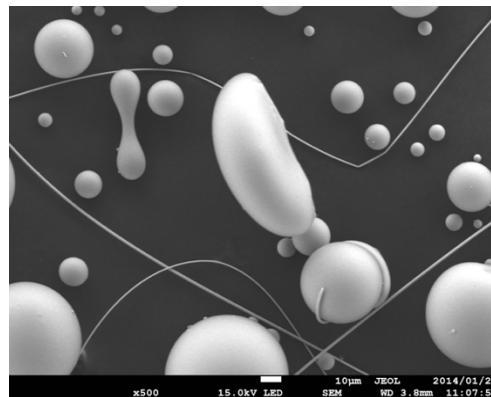


図1 ガスアトマイズ法により作製されたCoFe系軟磁性粉体とワイヤーのSEM像。

尚、本ガスアトマイズ法をPd系合金に適用することにより更に大量のナノワイヤーを生成することに成功した。作製したPd系合金ナノワイヤーを細胞中の微小管の運動を制御する電極として用いた研究へと活用した。更に、本ナノファイバーをハイドロゲルと混合することにより導電性が発現し、筋細胞の培養に活用した。Zr系合金を用いてもナノワイヤーを作製することに成功し、これを複合強化材料としてアルミ合金中へ混合焼結さ

せたところ、アルミ合金と比較して約 1.5 倍の圧縮強度が得られることも見出している。更に TiAl 合金や CeAl 合金を用いたところメディアン直径で 3 μm の粉体を作製することにも成功した。これらの研究成果は本科研費研究におけるガスアトマイズ実験の知見を活かした波及効果によるものである。

(2) SEM-FIB-NP 複合装置を用いてプロトタイプタイプのナノ MI 素子を構築した。図 2 は金電極上に $\text{Co}_{36}\text{Fe}_{36}\text{B}_{19}\text{Si}_5\text{Nb}_4$ ナノワイヤーを固定した際の SEM 像である。これはナノプローブを用いて、まず図 1 のようなナノワイヤーに対して FIB のカーボンデポによってナノプローブ上に固定する。約 30~50mm の長さを持つようにナノワイヤーを FIB で切断する。このナノワイヤーを金電極上へ FIB のカーボンデポによりナノワイヤーを固定する。予め電子線リソグラフィ装置ならびに Ar イオンエッチング装置を用いて金電極の作製を行った。

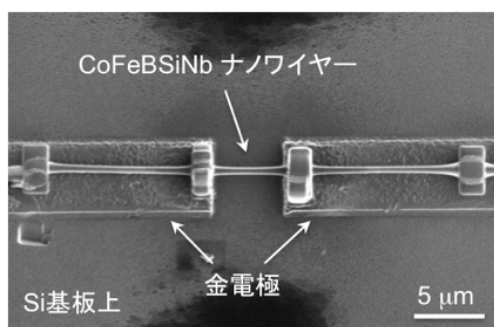


図 2 プロトタイプの磁気インピーダンスセンサの SEM 像。

(3) プロトタイプタイプのナノ MI 素子の電極へウエファープローブを接触させてネットワークアナライザーを接続し、ヘルムホルツコイルから発生する外部磁場を一次的に変化させて測定した。その結果、直径が 380 nm のナノワイヤーに対し、周波数が 500MHz ~ 3GHz の領域において最大で 0.45% のインピーダンス変化率があることを見出した (図 3)。

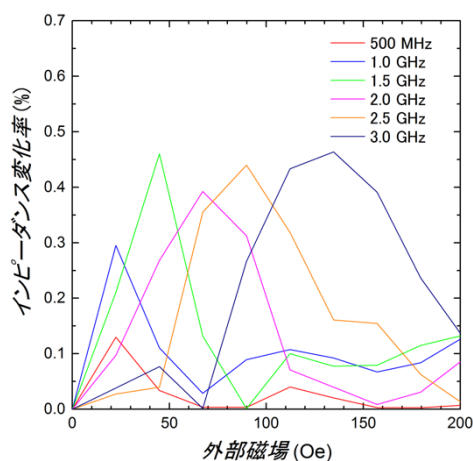


図 3 ナノ MI 素子における外部磁場のインピーダンス変化率。

また、直径が 3 μm のワイヤーにおいてはインピーダンス変化率が 25% になることも見出された。

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 9 件)

- ① Y. Ishikawa, M. Takeda, S. Tsukimoto, K. S. Nakayama, and N. Asao, Cerium oxide nanorods with unprecedented low-temperature oxygen storage capacity, *Adv. Mater.*, 査読有, 28, 2016, 1467-1471. DOI: 10.1002/adma.201504101
- ② Z. Wang, K. Georgarakis, G. Xie, K. S. Nakayama, D. Louzguine-Luzgin, A. R. Yavari, Microstructure and mechanical behavior of metallic glass fiber reinforced Al alloy matrix composites, *Sci. Rep.*, 査読有, 6, 2016, 24384. DOI: 10.1038/srep24384
- ③ S. Ahadian, R. B. Sadeghian, S. Yaginuma, J. R.-Azcón, Y. Nashimoto, X. Liang, H. Bae, K. Nakajima, H. Shiku, T. Matsue, K. S. Nakayama, and A. Khademhosseini, Hydrogels containing metallic glass sub-micron wires for regulating skeletal muscle cell behavior, *Biomater. Sci.*, 査読有, 3, 2015, 1417-1498. DOI: 10.1039/c5bm00215j
- ④ Y. Ishikawa, S. Tsukimoto, K. S. Nakayama, and N. Asao, Ultrafine sodium titanate nanowires with extraordinary Sr ion-exchange properties, *Nano Lett.*, 査読有, 15, 2015, 2980-2984. DOI: 10.1021/nl504820c
- ⑤ S. Yaginuma, C. Nakajima, N. Kaneko, Y. Yokoyama, and K. S. Nakayama, Log-normal diameter distribution of Pd-based metallic glass droplet and wire, *Sci. Rep.*, 査読有, 5, 2015, 10711. DOI: 10.1038/srep10711
- ⑥ K. Kim, A. Sikora, K. S. Nakayama, M. Umetsu, W. Hwang, W. Teizer, Electric field-induced reversible trapping of microtubules along metallic glass microwire electrodes, *J. Appl. Phys.*, 査読有, 117, 2015, 144701. DOI: 10.1063/1.4917203
- ⑦ K. S. Nakayama, T. Chiba, S. Tsukimoto, Y. Yokoyama, T. Shima, S. Yabukami, Ferromagnetic resonance in soft-magnetic metallic glass nanowire and microwire,

Appl. Phys. Lett., 査読有,105, 2014, 202403.

DOI: 10.1063/1.4902147

- ⑧ K. Kim, A. Sikora, K. S. Nakayama, H. Nakazawa, M. Umetsu, W. Hwang, and W. Teizer, Functional localization of kinesin/microtubule-based motility system along metallic glass microwires, *Appl. Phys. Lett.*, 査読有, 105, 2014, 143701.
DOI: 10.1063/1.4896964
- ⑨ R. B. Sadeghian, S. Ahadian, S. Yaginuma, J. R. Azcón, X. Liang, K. Nakajima, H. Shiku, T. Matsue, K. S. Nakayama, A. Khademhosseini, Metallic glass nanofibers in future hydrogel-based scaffolds, *IEEE Eng. Med. Biol. Mag.*, 査読有, 2014, 5276-5279.
DOI: 10.1109/EMBC.2014.6944816

[学会発表] (計 8 件)

- ① K. S. Nakayama, Ultrafine sodium titanate nanowires with extraordinary strontium ion-exchange properties, 63rd International Symposium of the AVS, November 8, 2016 「Nashville (USA)」
- ② K. S. Nakayama, Ultrafine sodium titanate nanowires with extraordinary Sr ion-exchange properties, IVC-20, August 25, 2016 「Busan (Korea)」
- ③ K. S. Nakayama, Magneto-impedance effect in metallic glass nano and micro wire, THERMC 2016, May 29, 2016 「Graz (Austria)」
- ④ K. S. Nakayama, Y. Ishikawa, S. Tsukimoto, and N. Asao, Ultrafine sodium titanate nanowires with extraordinary ion-exchange property, 4th International Nanofibers Symposium, October 15, 2015 「東工大 (東京都・目黒区)」
- ⑤ K. S. Nakayama, Log-normal diameter distribution of Pd-based metallic glass droplet and wire, International Symposium on Metastable and Nano Materials, July 16, 2015 「Paris (France)」
- ⑥ K. S. Nakayama, Ferromagnetic resonance in soft-magnetic metallic glass nanowire and microwire, TMS 2015, March 18, 2015 「Orland (USA)」
- ⑦ S. Yaginuma, Y. Yokoyama, K. S. Nakayama, Temperature dependence on the droplet and wire formation of Pd-based metallic glass, The 2nd International Symposium on the Functionality of Organized Nanostructures 2014, November 27, 2014 「東工大 (東京都・目黒区)」

- ⑧ K. S. Nakayama, Formation of metallic glass nanowires by gas atomization, International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films, April 28, 2014 「San Diego (USA)」

[その他]

- ① 東北大学プレスリリース「アモルファス合金ナノワイヤーの磁気センシング」2014年11月20日
<http://www.tohoku.ac.jp/japanese/2014/11/press20141119-02.html>
- ② 日経産業新聞「金属糸で心臓・脳診断」2014年12月2日
- ③ 日刊工業新聞「アモルファス合金ナノワイヤ磁気センサー作製」2014年11月25日

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中山 幸仁 (NAKAYAMA, Koji)
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：50312640

(2) 研究分担者

藪上 信 (YABUKAMI, Shin)
東北学院大学・工学部・教授
研究者番号：00302232