

平成 27 年 6 月 12 日現在

機関番号：11401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25600092

研究課題名(和文) 磁場値計測・近接場磁気力顕微鏡の開発と高性能磁石材料の高分解能磁区観察への適用

研究課題名(英文) Development of near-field magnetic force microscopy for measuring absolute value of magnetic field and its application to high-resolution magnetic imaging of high performance permanent magnets

研究代表者

齊藤 準 (Saito, Hitoshi)

秋田大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：00270843

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：磁区構造観察ツールとして広く用いられている磁気力顕微鏡は、空間分解能は優れるものの磁場勾配を計測しており像解釈に際して定量性に難があった。本研究課題では申請者がこれまで開発した近接場磁気力顕微鏡の磁場勾配計測の技術を、新たに常磁性探針ならびに超常磁性探針と組み合わせることで、定量性に優れる計測対象である磁場の絶対値計測の可能性をFePt永久磁石厚膜に対して実証した。合わせて計測感度に優れる超常磁性探針を開発した。

研究成果の概要(英文)：Magnetic force microscopy (MFM) has been widely used to observe magnetic domain structure with high-spatial resolution for various magnetic materials. However quantitative interpretation of MFM image is still difficult, because MFM technique measures magnetic field derivative, but not magnetic field. In this study, we proposed novel magnetic force microscopy which enables to measure the absolute value of magnetic field, which is useful for quantitative analysis of domain structure, by combining our previously developed near-field magnetic force microscopy with a paramagnetic or a superparamagnetic tips. We have demonstrated the possibility of measuring the absolute value of magnetic field for thick films of FePt permanent magnet by using the present microscopy with developed high-sensitivity superparamagnetic tips.

研究分野：磁気工学、磁気計測

キーワード：磁気力顕微鏡 磁場計測 磁区観察 永久磁石

1. 研究開始当初の背景

(1) 磁区構造観察ツールとして広く用いられている磁気力顕微鏡は、空間分解能は優れるものの磁場勾配を計測しているため、像解釈に際しては定量性に難があった。本研究では申請者がこれまで開発した近接場磁気力顕微鏡（現在は、交番磁気力顕微鏡と呼称している）の磁場勾配計測の技術を、新たに常磁性探針と組み合わせることで、定量性に優れた計測対象である磁場の絶対値計測が可能になることを着想した。

近接場磁気力顕微鏡は、観察試料からの直流磁場の勾配を、探針磁化を周期的に変化させたソフト磁性探針を用いて計測する技術である。探針磁化の周期的変化は、交流磁場を探針に印加して発生させる。近接場磁気力顕微鏡は、探針試料間の探針の共振周波数と異なる交番磁気力が引き起こす探針振動の周波数変調を利用して、観察試料からの直流磁場の勾配を計測する。観察試料からの直流磁場がゼロになるときは、探針振動の周波数変調が発生しないので、磁場のゼロ検出が可能である。同時に当該顕微鏡では周波数変調の検出には、探針振動信号を周波数復調した後、ロックイン検出法を用いることができるので、試料表面近傍での磁気信号の単独検出が可能になり、空間分解能を向上させることができる。なお、汎用の磁気力顕微鏡では、試料表面近傍で磁気情報に表面凹凸情報が混入するので、磁気イメージングは困難である。

磁場の絶対値計測は、常磁性探針の探針磁化が、印加磁場がゼロのときにゼロになる性質を利用する。常磁性探針に加わる試料からの直流磁場を打ち消すまで、外部から直流磁場を加えると、常磁性探針の探針磁化がゼロになることで探針振動の周波数変調が発生しなくなり、磁場の絶対値計測が可能になることが、原理的に予測される。

(2) 強い直流磁場を発生する高性能永久磁石の高分解能観察は、従来の強磁性探針では困難であった。これは探針が試料表面近傍で探針試料間の磁気力により、試料に磁気吸着する、あるいは探針の振動が不安定になるからである。本課題で用いる常磁性探針は、磁化の大きさを強磁性探針以下になるように調整可能であるので、高性能永久磁石の試料表面近傍での高分解能観察ができるものと着想した。

2. 研究の目的

(1) 計測対象として定量性に優れた磁場を、高分解能で計測できる新たな顕微手法（磁場値検出・近接場磁気力顕微鏡）を開発する。
 (2) 当該顕微鏡を用いて、高性能磁石材料の高分解能磁区観察を行う。

3. 研究の方法

(1) 当該顕微鏡の計測システムを現有の磁気力顕微鏡をベースに組み上げる。当該顕微

鏡の実現には、探針に直流磁場と交流磁場を印加する磁場源が必要になる。ここで交流磁場源は探針磁化の検出に用いるが、その課題は検出感度向上のための大きな磁場勾配値と、探針磁化を変化させないための小さな磁場値を両立できるものを実現することである。

(2) 当該顕微鏡に用いる常磁性探針を既存のスパッタリング装置を用いて試作し、磁化率向上を検討する。その方策として、

①磁化率が、強磁性体の常磁性転移温度（キュリー温度）付近で極大となるホプキンソン効果を利用する。キュリー温度を室温近傍に制御するためには、a) 強磁性合金(Fe, Co, Ni 基合金)に磁性原子間の平行スピン配列を阻害する反強磁性金属 (Cr, Mn) 等を添加した結晶質合金を用いる、b) 強磁性金属に半金属 (B, C, Si) を加えて急冷して作製する非晶質合金を用いる。

②強磁性粒子を微細化することで発現する超常磁性を利用したさらに大きな磁化率を有する微粒子薄膜を利用した超常磁性探針の開発を試みる

(3) 当該顕微鏡の試作調整・改良を行う。

(4) 当該顕微鏡を用いて高性能磁石材料の磁区観察を行う。

4. 研究成果

(1) 磁場像を直流磁場一定の下で取得し、直流磁場を変化させた一連の磁場像から、磁場ゼロの場所を検出する計測を実施した。この計測法を用いて自作した膜厚 300 nm の FePt 厚膜磁石を観察し、間接的ではあるが直流磁場の絶対値計測に成功した。その測定感度向

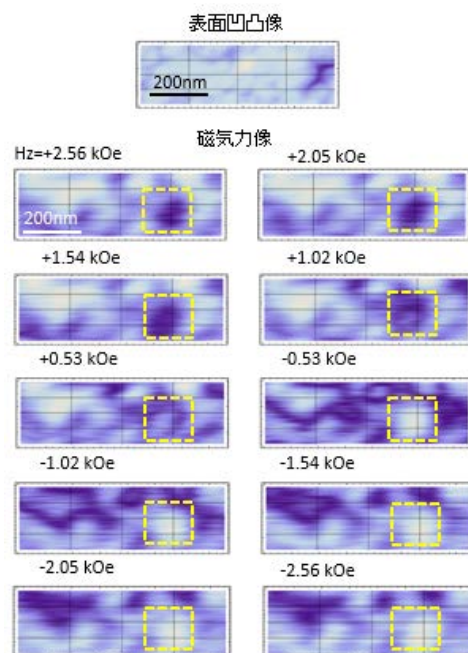


図1 FePt 厚膜磁石の磁気力像。四角で囲まれた場所では、外部から印加する直流磁場が+1.54 kOe のときに磁気力が極小を示した。

上には、常磁性体より磁化率の大きな超常磁性合金を用いて作製した超常磁性探針の使用が効果的であった。

図1にFeCo-Al₂O₃系超常磁性探針を用いて、交流磁場強度が一定(振幅1.6kOe)の下で、外部から印加する直流磁場強度を変化させて、計測した磁気力像を表面凹凸像と共に示す。FeCo-Al₂O₃系超常磁性探針はSi探針にFeCo-Al₂O₃系グラニューラー合金を100nm成膜して自作した。交流磁場と直流磁場は、試作した電磁石を用いて観察試料面に垂直方向に印加した。したがって試料の直流磁場の計測方向は試料面に垂直方向である。なお、測定雰囲気は大気中である。

図に見るように、四角で囲んだ領域において、外部からの直流磁場を磁気信号が減少するように印加したところ、+1.54kOeにおいて、磁気力信号が極小となることがわかった。したがって、この領域から発生している直流磁場の強度は-1.54kOe程度であることが推察される。磁気力顕微鏡を用いた磁場の絶対値計測は国内外においてこれまで報告がなく、初めて成功した意義は大きいものと考えられる。

当初に予定した各測定点で磁場の絶対値計測を、直流磁場のフィードバック制御を用いて行わなかった理由は、フィードバック制御の際に計測位置の熱ドリフトが大きかったことによる。今後の改善が必要である。

(2) 当該顕微鏡用の探針に用いる磁性体について薄膜を作製して磁化率を調べた結果を表1に示す。ここでは単一元素で大きな磁化率を示す常磁性体であるPdの値も比較のために示した。

表のNiCr、FeCr、FeMnは結晶質合金であり、キュリー温度が室温付近となるように調整した組成において、10⁻⁸から10⁻⁷(H/m)のPdと比較して1桁以上大きな磁化率が得られた。またFeMoB非晶質合金では、キュリー温度を室温付近となるように調整した結果、10⁻⁷(H/m)台の磁化率を得た。これらの合金

表1 常磁性体および超常磁性合金の薄膜での磁化率、探針にした場合の感度。

材料組成	薄膜磁化率 (H/m)	探針感度 位相差 (°)
Pd	7.6 × 10 ⁻⁹	0
Ni ₉₃ Cr ₇	4.7 × 10 ⁻⁸	4.5
Fe ₅₉ Cr ₄₁	6.0 × 10 ⁻⁸	
Fe ₆₇ Mn ₃₃	1.2 × 10 ⁻⁷	21.2
Fe ₈₅ Mo ₈ B ₇	1.4 × 10 ⁻⁷	26.1
Co ₃₂ Ag ₆₈	4.0 × 10 ⁻⁶	
Fe ₂₃ Co ₁₀ Ag ₆₇	6.1 × 10 ⁻⁶	
Fe ₂₆ Co ₁₂ (Al ₂ O ₃) ₆₂	7.7 × 10 ⁻⁶	

をSi探針母材に成膜して作製した常磁性探針を、汎用の位相検出方式の磁気力顕微鏡の探針としてFeNdB永久磁石を観察したところ、磁区観察が可能であった。表には永久磁石の観察像での最大の位相差を示した。位相差は5°弱から26°程度であり、発生磁場の大きな永久磁石においては、汎用の磁気力顕微鏡においては十分に磁区観察が可能な検出感度であった。しかしながらこれらの探針では探針作製後の酸化等による磁気特性の劣化が見られた。

次に、更なる検出感度の向上ならびに化学的安定性の向上を目的として、さらに大きな磁化率が期待できる超常磁性合金を用いた超常磁性探針の作製を検討した。超常磁性は強磁性体粒子の粒径を減少させると熱エネルギーの影響により強磁性体粒子の磁化方向が粒子全体で一方向を向いたままで、その磁化方向が熱揺らぎを起こす現象である。超常磁性合金に磁場を印加することにより、磁場印加方向に磁気モーメントが時間平均として発生する。

表のCoAg、FeCoAg、FeCo(Al₂O₃)は強磁性体微粒子が非磁性体粒界により分離されたグラニューラー合金であり、グラニューラー合金薄膜の強磁性体粒子の粒径を組成や成膜条件を調整することにより、超常磁性合金薄膜として、磁化率が常磁性体薄膜より1桁大きな10⁻⁶(H/m)台の値を得た。高磁化率の超常磁性合金を用いて超常磁性探針を開発することで、図1に示したような磁場値計測イメージングを実現することができた。常磁性探針ならびに超常磁性探針に関する系統的な研究は報告されておらず、応用も進んでいないことから、本成果の意義は大きいものと考えられる。

なお、磁気力顕微鏡探針の計測感度の評価に際しては、研究計画になかった事項であるが、交流磁場応答から評価する手法を新たに開発し特許出願した。(次ページの特許③に対応)

(3) 超常磁性探針は、高性能永久磁石の観察時に通常の強磁性探針で発生していた、探針試料間の大き過ぎる磁気力による探針の物理吸着や探針振動が不安定になる不具合を回避できる。本探針を用いることで、当該顕微鏡のベースである交番磁気力顕微鏡(当該顕微鏡との違いは、①外部からの直流磁場を印加しない、②探針に大きな交流磁場を印加する、点である)において、FeNdB系高性能永久磁石の高分解能イメージングにも成功した。超常磁性探針の開発により交番磁気力顕微鏡を用いた永久磁石の高分解能観察が可能になった意義は大きいものと考えられる。

5. 主な発表論文等

〔学会発表〕(計7件)

①木下幸則, 中山翔太, 江川元太, 吉村 哲, 齊藤 準, 永久磁石材料の交番磁気力顕微鏡を用いた微細磁区構造観察, 日本金属学会 2015 年春期大会, 2015. 3. 20, 東京大学 (東京都目黒区)

②中山翔太, 江川元太, 木下幸則, 吉村 哲, 齊藤 準, 磁場計測方向を制御可能な超常磁性探針を用いた交番磁気力顕微鏡による FePt 永久磁石厚膜の表面近傍磁場イメージング, 第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 2015. 3. 13, 東海大学 (神奈川県平塚市)

③S. Nakayama, G. Egawa, Y. Kinoshita, S. Yoshimura, and H. Saito, Near-contact magnetic field imaging of hard magnetic FePt films by alternating magnetic force microscopy with high-susceptibility superparamagnetic Ag-Co tip, 59th MMM Conference, 2014. 11. 4 (Honolulu, Hawaii)

④木下幸則, 中山翔太, 江川元太, 吉村 哲, 齊藤 準, 永久磁石における交番磁気力顕微鏡を用いた表面近傍・直流磁場イメージング, 第 38 回日本磁気学会学術講演会, 2014. 9. 5, 慶應義塾大学 (神奈川県横浜市)

⑤中山翔太, 岩井 航, 江川元太, 木下幸則, 吉村 哲, 齊藤 準, 交番磁気力顕微鏡を用いた高磁化率 Ag-Co 超常磁性探針による FePt 永久磁石厚膜の表面近傍磁場イメージング, 第 38 回日本磁気学会学術講演会, 2014. 9. 4, 慶應義塾大学 (神奈川県横浜市)

⑥吉村 哲, 番匠春嵐, F. Zheng, 江川元太, 木下幸則, 齊藤 準, 交番磁気力顕微鏡を用いた強い直流磁場計測に向けた高磁化率 Fe 基常磁性および Ag-Co 超常磁性探針の開発, 第 38 回日本磁気学会学術講演会, 2014. 9. 4, 慶應義塾大学 (神奈川県横浜市)

⑦齊藤 準, 木下幸則, 江川元太, 吉村 哲, 野村 光, 中谷亮一, 交番磁気力顕微鏡を用いた磁場の絶対値計測法の提案, 第 37 回日本磁気学会学術講演会, 2013. 9. 3, 北海道大学 (北海道札幌市)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計4件)

①名称: 強磁場発生試料の磁場観察方法および装置

発明者: 齊藤 準, 吉村 哲, 木下幸則

権利者: 秋田大学

種類: 特許

番号: 特願 2014-165492

出願年月日: 26 年 8 月 15 日

国内外の別: 国内

②名称: 強磁場計測および磁場値測定用磁気力顕微鏡探針

発明者: 吉村 哲, 齊藤 準

権利者: 秋田大学

種類: 特許

番号: 特願 2014-165435

出願年月日: 26 年 8 月 15 日

国内外の別: 国内

③名称: 磁気力顕微鏡用探針の評価装置および評価方法

発明者: 齊藤 準, 木下幸則, 吉村 哲

権利者: 秋田大学

種類: 特許

番号: 特願 2014-107632

出願年月日: 26 年 5 月 24 日

国内外の別: 国内

④名称: 磁場値測定装置および磁場値測定方法

発明者: 齊藤 準, 吉村 哲, 木下幸則、

野村 光, 中谷亮一

権利者: 秋田大学、大阪大学

種類: 特許

番号: PCT/JP2014/059276

出願年月日: 26 年 3 月 28 日

国内外の別: 国外

6. 研究組織

(1) 研究代表者

齊藤 準 (SAITO, Hitoshi)

秋田大学・工学資源学研究科・教授

研究者番号: 00270843

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

吉村 哲 (YOSHIMURA, Satoru)

秋田大学・工学資源学研究科・准教授

研究者番号: 40419429

木下幸則 (KINOSHITA, Yukinori)

秋田大学・ベンチャービジネスラボラトリー・特任助教 (現: 秋田大学・工学資源学

研究科・助教)

研究者番号: 10635501