

# 電析法による強磁性金属ナノワイヤーの作製

大貝猛\*・高尾慶蔵\*・水本将之\*・香川明男\*・田中美知\*\*・住田成和\*\*

## Fabrication of Ferromagnetic Metal Nanowires Using Electrodeposition Technique

by

Takeshi OHGAI\*, Keizo TAKAO\*, Masayuki MIZUMOTO\*, Akio KAGAWA\*,  
Yoshitomo TANAKA\*\* and Shigekazu SUMITA\*\*

Ferromagnetic metals such as Ni, Co and Fe were electrodeposited from aqueous solution into polycarbonate membrane filters with numerical cylindrical nanopores to fabricate the magnetic metal nanowire array. With increasing cathode potential to the maximum of -1.2 V, growth rate of the nanowires increased up to around 30 nm•sec<sup>-1</sup>. Aspect ratio of nanowires reached up to around 120 and the cylindrical shape was precisely transferred from nanopores to nanowires. Magnetization curves revealed that the nanowires were spontaneously magnetized to the long axis direction and the coercive force reached to the maximum of ca. 1 kOe.

**Key words:** *Electrodeposition, Ferromagnetic, Nanowires, Nanopores, Membrane*

### 1. 緒言

近年、ナノテクノロジーが新たな産業革命を引き起こす科学技術として大きな注目を浴び、IT・バイオ・環境・エネルギー・材料全ての分野を変革する科学技術として期待されている。その為、文部科学省が掲げた第2期科学技術基本計画の中に、広範囲な分野に大きな波及効果を及ぼす基盤として、材料分野でのナノテクノロジーの研究開発の重点化が挙げられている。ナノテクノロジーの適用により、原子や分子の配列をナノスケールで自在に制御できるため、電子デバイス等の加工精度が上がり、高機能・高品質化が実現し、各種製品に大きな付加価値を与えることができる。金属ナノワイヤー<sup>1-4)</sup>の作製技術もナノテクノロジーのひとつであり、近年、多方面から注目を浴びている。金属ナノワイヤーとは、金属原子からなる、あるいは金属原子が主な構成要素であり、ナノメートルからサブミクロンオーダーの幅を有する線状構造体のことで

ある。応用分野としては、量子素子が組み込まれた超小型集積回路の配線材料への応用や、超薄型フラットパネルディスプレイなどの光源素子への応用が期待されている。強磁性を有する鉄族金属ナノワイヤー<sup>5-8)</sup>では、磁気記録媒体等の磁性材料への応用が期待されている。その中でも、ハードディスクドライブ(HDD)への応用は実用化が可能な領域にあり、商品化が期待されている。ハードディスクは高速に回転する円盤上にデータを磁気記録し、記録された磁化分布を磁気ヘッドで電気信号として高速に読み出す装置のことで、現在の高度情報化社会を支える基幹技術となっている。従来の面内記録方式はディスクに対して平行に磁化されるため、面記録密度を上昇させるためには、記録媒体を構成している最小単位の磁性粒子を微細化しなければならない。しかし、結晶粒の微細化が進むと、「熱揺らぎ」の現象が現れてくる。熱揺らぎとは、熱エネ

平成20年12月17日受理

\* 材料工学科 (Department of Materials Science and Engineering)

\*\* TDK 株式会社テクニカルセンター (Technical Center, TDK Corporation)

ルギーにより、結晶粒の磁化方向が変化しデータが失われてしまう現象である。その為、面内記録方式のハードディスクは30ギガビット/平方インチあたりが限界だとされている。それに反して、金属ナノワイヤーを採用することによりできる垂直記録方式はディスクに対して垂直に記録するため、隣接ビットの反磁界が互いに強めあうように作用するので、面内記録のときと違って、結晶粒の垂直方向のサイズを小さくする必要がなく、熱揺らぎの影響も無視することができる。その結果、1テラビット/平方インチ(1000ギガビット/平方インチ)の記録が可能となる。

金属ナノワイヤーの作製法は様々なものがあり、走査型トンネル顕微鏡(STM)による原子操作を応用して作製する方法や、ミリメートルオーダーの直径を持つ金属導線を引っ張り作製する方法がある。また、鋳型を用いて作製する方法としては、PVD法やCVD法等の“ドライプロセス”、無電解めっきや電析法などの“ウェットプロセス”がある。鋳型を用いない場合は、少量のナノワイヤーしか得られず、ハードディスク等への応用が難しくなる。鋳型を用いる際に、高規則性のナノポア配列を有する鋳型<sup>9-15)</sup>を用いると、多量のナノワイヤーを作製することが可能となる。ドライプロセスでは、大掛かりな設備に多額の投資が必要であるのに対し、ウェットプロセスでは、比較的簡単な装置でナノワイヤーの作製が可能となる。また、無電解めっきと比較し、電析法では高精度に鋳型と同じものを再現でき、非常に複雑な形状のものでも作製可能である。このことから、鋳型を用いた電析法は低コストで生産性・高付加価値をもたらす技術と言える。そこで本研究では、安価で容易に作製できる電析法を適用し、鉄族金属ナノワイヤーを作製し、その作製条件と組織・構造・磁気特性との関連性を調査した。

## 2. 実験方法

本研究では、ナノワイヤー作製の為のテンプレートとしてポリカーボネート製メンブレンフィルター(孔径50, 100, 200, 300 nm, 孔深さ6000 nm, 孔密度 $10^8$  pores/cm<sup>2</sup>)を使用した。**Fig. 1**に孔径100 nmのポリカーボネート製メンブレンフィルターのSEM像を示す。孔の配置は不規則であるが、孔の形状は理想的な円柱状であると推定される。

このメンブレンフィルターを電極として利用するために、厚さ約200nmの金薄膜をメンブレンの表面にスパッタコーティングし、電気伝導性を付与した。金薄

膜をコーティングしたテンプレートを銅板上にのせ、上から直径6 mmの穴を開けたポリイミドテープで被覆し、直径6 mmの穴の部分にのみ電解液が浸透するように加工し、一定面積部でナノワイヤーが作製できるように調整した。**Fig. 2**にテンプレートの概念図を示す。ポリカーボネート製メンブレンフィルターの金スパッタされた面と銅板は、図のように銀ペーストで接着させた。

電解時の陰極には、金薄膜をコーティングしたポリカーボネート製メンブレンフィルターを使用し、陽極には金線、参照電極には銀/塩化銀電極を使用した。電解浴は、硫酸ニッケル(または、硫酸コバルト、硫酸鉄)およびホウ酸から合成した。**Fig. 3**に電解装置の概念図を示す。メンブレンフィルターのポア全体に電解液が浸透するように、電解前に、テンプレート電極をエタノール中に一定時間浸漬させる前処理を行った。

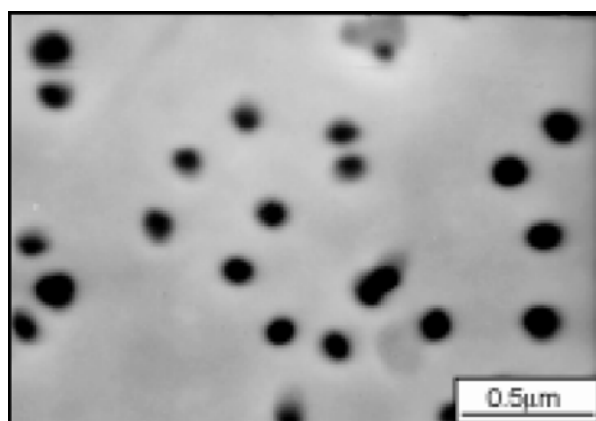


Fig.1 SEM image of polycarbonate membrane filter with sputtered gold layer. Pore-diameter is ca. 100 nm, pore-length is around 6  $\mu$ m and pore-density is about  $10^8$  pores/cm<sup>2</sup>.

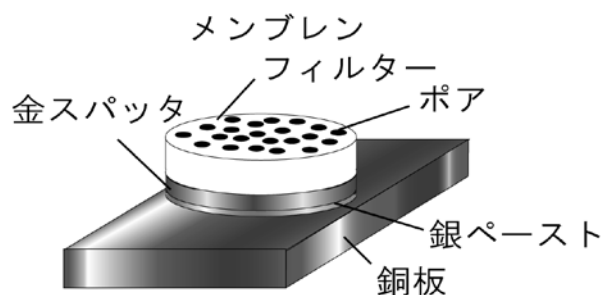


Fig.2 Schematic image of nano-porous template composed of polycarbonate membrane filter with sputtered gold layer and copper sheet.

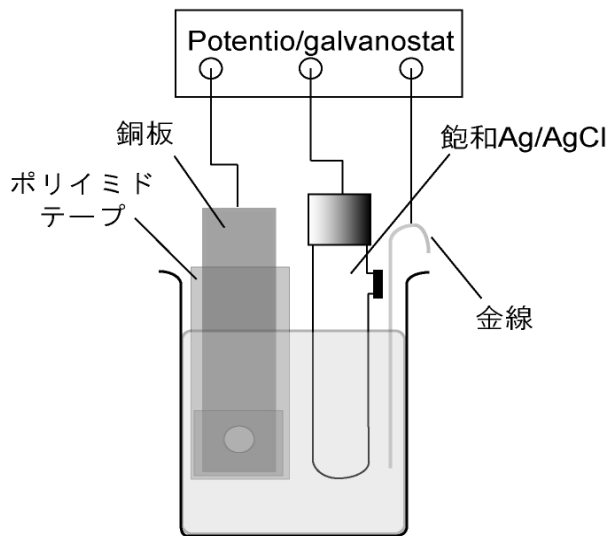


Fig.3 Electrolysis apparatus composed of nano-porous template cathode, gold anode and Ag/AgCl reference electrode.

まず、ナノワイヤー析出の最適電位領域を決定するために、各々の電解浴でカソード分極曲線を測定した。 $-1\mu\text{A}\sim 1\text{A}$ までの電流領域で定電流電解し、その際の陰極電位を測定し、得られたデータをカソード分極曲線としてプロットした。この分極曲線から、ナノワイヤー析出の最適電位領域を推定した。次に、この最適電位領域において、定電位電解法により、ナノワイヤーを電析成長させた。この際、電流の経時変化を追跡し、ナノワイヤーの成長過程について検討した。

電析法により作製したナノワイヤー試料の、金スパッタ薄膜上に配列しているナノワイヤー部のみを観察するために、有機溶媒によりポリカーボネート製メンブレン部のみを溶かし、金スパッタ面を銅板上に載せ、SEM観察用試料とした。有機溶媒としてはジクロロメタンとクロロホルムを使用し、ジクロロメタンでポリカーボネートを溶解し、クロロホルムにて洗浄した。

電析法により作製したナノワイヤーの構造を透過型電子顕微鏡 (TEM) の明視野像と電子線回折パターンにより評価した。メンブレンを直径 3 mm (内径 1 mm) のメッシュに有機溶剤を用いて接着し、80℃の高温槽で 90 分間放置した。電子線がナノワイヤーを透過できるように、精密イオン研磨装置により試料の中央に穴を開けた。このイオン研磨された試料を TEM 観察用として供した。

作製したナノワイヤーの磁気特性は、振動試料型磁力計 (VSM) により評価した。測定温度は室温で、外部磁場は 10 kOe まで印加した。

### 3. 結果および考察

#### 3.1 ナノワイヤーの電析過程

ニッケル、コバルトおよび鉄ナノワイヤー電析時のカソード分極曲線を Fig. 4 に示す。この分極曲線から明らかなように、 $-0.7\text{ V (vs. Ag/AgCl)}$  付近からニッケルやコバルトは析出開始している。その後、カソード電流の増加に伴い、電荷移動律速から物質移動律速へと移行している<sup>16-20)</sup>。 $-1.5\text{ V}$  付近から物質移動過程が支配的であるため、ナノテンプレートに沿った均質なナノワイヤーは作製できず、粉末状の電析物が付着するものと判断される。したがって、ニッケルおよびコバルトナノワイヤー析出の最適電位領域は $-0.9\sim -1.2\text{ V}$  付近であると決定した。一方、鉄の分極曲線の場合、より卑な $-0.9\text{ V}$  付近から析出開始している。カソード電流の増加に伴い、電荷移動律速から物質移動律速へと移行し、ニッケルやコバルトの場合と同様に、 $-1.5\text{ V}$  付近から物質移動過程が支配的となっている。したがって、鉄ナノワイヤー析出の最適電位領域は $-1.0\sim -1.2\text{ V}$  付近であると決定した。

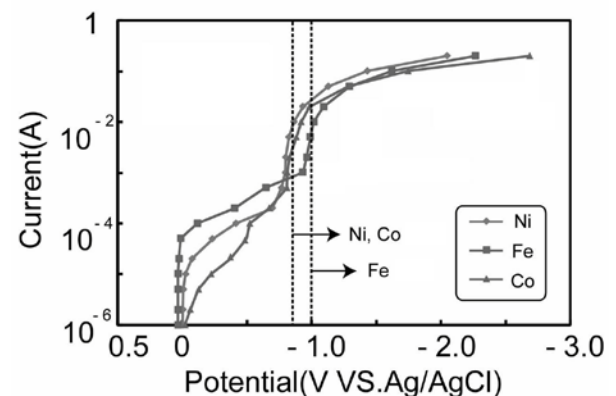


Fig.4 Polarization curves obtained from the solutions containing each iron-group metal ions.

メンブレンのポア全体に電解液を浸透させるために、前処理としてメンブレンをエタノール中に浸漬させた。エタノール浸透時間を 1, 5, 10 分と時間を変えて比較することにより、最適条件を決定した。エタノール浸透時間とニッケルナノワイヤー電析時における電流の経時変化の関係を Fig. 5 に示す。この際の陰極電位は $-1.0\text{ V}$  に設定した。図から明らかなように、電解直後は、電流が減少していることが分かる。これは、ポア中のニッケルイオンが還元消費され、濃度が低下したことによるものと推定される。その後、電流一定値となる段階で、電解浴本体からポア中へのニッケルイオ

ンの拡散速度とポア内での金属への還元速度が定常状態となる。この電流値一定領域でナノワイヤーがメンブレンのポアに沿って均一成長していると考えられる。その後、電流が急激に高くなる領域では、電析金属がメンブレンのポアを充填してしまい、さらにメンブレンフィルター表面上で2次元的な薄膜として成長していると考えられる。

エタノール浸透時間が、1 分の場合は、ナノワイヤー析出電流が低く、析出時間が短いので、一部のポアのみ電解液が浸透し、不均一成長しているものと推定される。一方、エタノール浸透時間を 5 分および 10 分とした場合、ナノワイヤー析出電流が高く、析出時間が長いので、全部のポアで電解液が浸透し、ナノワイヤーが均一成長しているものと推定される。そこで本実験では、電解前のエタノール浸透時間を 10 分と決定した。

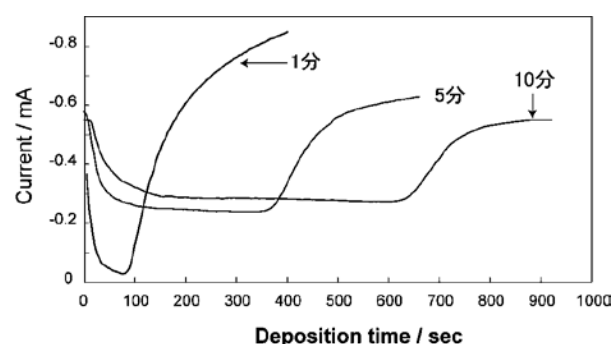


Fig.5 Effect of ethanol-pretreatment on the time dependence of cathodic current during electrodeposition of Ni nanowires. Porous electrode was immersed in ethanol for certain time before electrodeposition of Ni nanowires in electrolytic solution.

**Figure 6** に、 $-0.9\text{V} \sim -1.2\text{V}$  の範囲で、ニッケルナノワイヤーを定電位析出させた際のカソード電流の経時変化を示す。この図から明らかなように、電位が卑になる程、ナノポアの充填時間が短く、電流値が高いことが分かる。この結果より、ニッケルナノワイヤーの成長速度は電位に大きく依存することが判明した。 $-0.9 \sim -1.2\text{V}$  の各電位における成長速度を調査した結果、電析電位と電析速度には比例関係があり、電位を卑にすると、成長速度が速くなることが明確となった。その為、電析電位が貴な領域ではナノポアを金属原子で高密度に充填できると予測される。陰極電位が  $-1.0\text{V}$  の場合、ニッケルナノワイヤーの成長速度は、約  $6\text{ nm/s}$  であり、 $-1.2\text{V}$  では、約  $30\text{ nm/s}$  で成長す

ることが判明した。また、各電位において、ナノワイヤーがメンブレンのポアを充填している状態において、各々の電析時間と電析電流値の積から、電気量を概算した。その結果、電気量は、電析電位にほとんど依存しないことが判明した。このことより、最適電位領域においては、どの電位でもナノポアを高密度に充填でき、ポアの形状に沿った金属ナノワイヤーを作製できることが判明した。

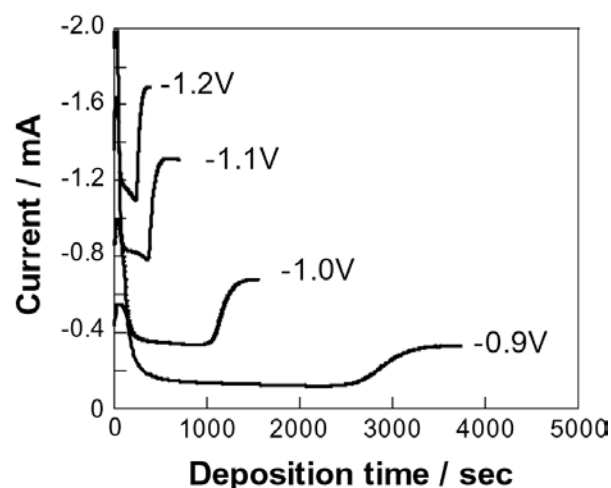


Fig.6 Effect of cathode potential on the time dependence of cathodic current during electrodeposition of Ni nanowires.

**Figure 7** に、 $-0.9\text{V} \sim -1.2\text{V}$  の範囲で、コバルトナノワイヤーを定電位析出させた際のカソード電流の経時変化を示す。**Fig. 4** の分極曲線からも推定されるように、コバルトの場合は、ニッケルの結果 (**Fig. 6**) とほぼ同様であり、ナノワイヤーの電析速度と電析電位とは比例関係にあり、電位を卑にすると、成長速度が速くなることが判明した。また、鉄ナノワイヤー作製時における電析電流の経時変化も調査した結果、コバルトやニッケルの場合と同様の傾向を示すことが判明した。ただし、鉄浴は酸化しやすい為に、電析過程が pH に大きく依存するナノワイヤーの電析においては、電解液の管理が困難で、ナノワイヤーの成長過程に関する実験では再現性の面で若干の課題を残した。電解浴中の鉄イオンの酸化防止策を今後検討し、均質な鉄ナノワイヤーを再現性良く作製できる手法を見出す必要がある。

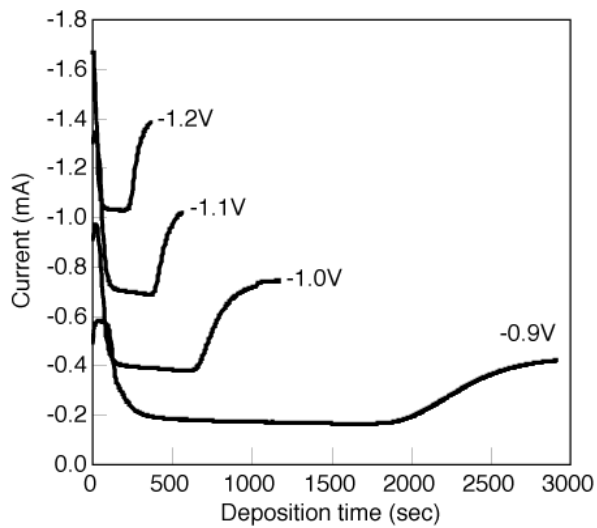


Fig.7 Effect of cathode potential on the time dependence of cathodic current during electrodeposition of Co nanowires.

### 3.2 ナノワイヤーの構造解析

Figure 8(a)～(c)に、電析電位 $-1.0\text{ V}$ で作製したニッケル、コバルトおよび鉄ナノワイヤーのSEM像を示す。得られたナノワイヤーのSEM像から、直径や長さを測定した結果、テンプレートであるメンブレンフィルターのポア形状（ポア径  $200\text{ nm}$ 、ポア長さ  $6\text{ }\mu\text{m}$ ）とほぼ一致しており、高アスペクト比のナノワイヤーが均質に成長していることが判明した。また、1次元的なナノワイヤーの成長に引き続いて、2次元的なバルクナノワイヤーの成長がメンブレン表面で進行していたことが、ニッケルナノワイヤーのSEM像（Fig.8(a)）より明確となった。鉄ナノワイヤーのSEM像では、ナノワイヤーの下にバルク状になった鉄が見られることから、ナノポアを充填した鉄はメンブレン表面上でデンドライト状に成長するものと推定される。これらの結果から、さらにアスペクト比が高いナノポーラステンプレートを利用して、ナノワイヤーを成長させても、その形状に沿った高アスペクト比のナノワイヤーが作製できるものと期待される。

Figure 9に、電析電位 $-1.0\text{ V}$ で作製したコバルトナノワイヤーの断面方向からのSEM像を示す。図から明らかなように、得られたコバルトナノワイヤーは、メンブレンフィルターのポア形状（ポア径  $200\text{ nm}$ 、ポア長さ  $6\text{ }\mu\text{m}$ ）にほぼ一致しており、高アスペクト比形状のナノワイヤーが、スパッタ金薄膜を土台にして、膜面に対して垂直方向に均質成長していることが分かる。

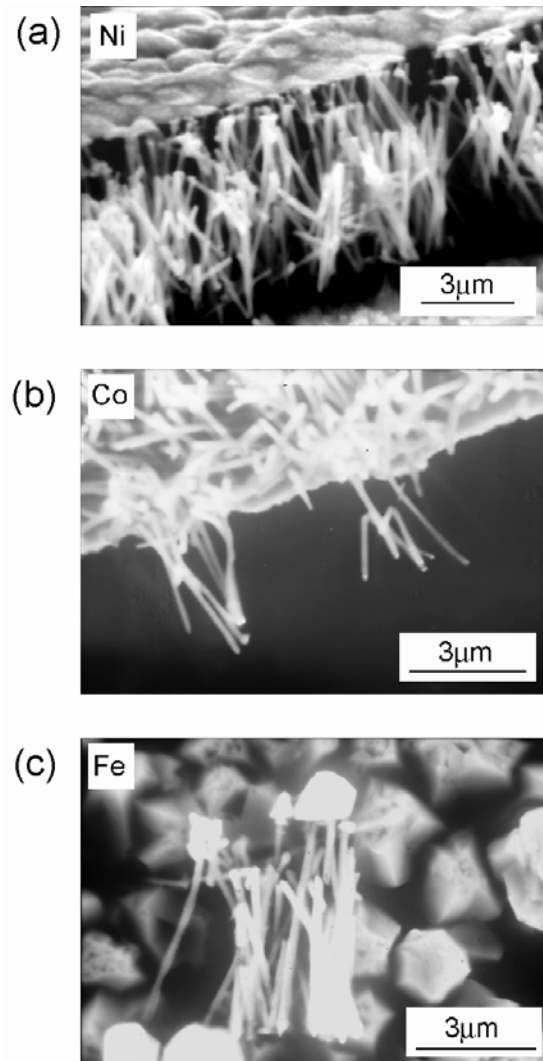


Fig.8 SEM images of electrodeposited Ni nanowires (a), Co nanowires (b) and Fe nanowires (c) separated from polycarbonate membrane filters. These nanowires diameters are around  $200\text{ nm}$ .

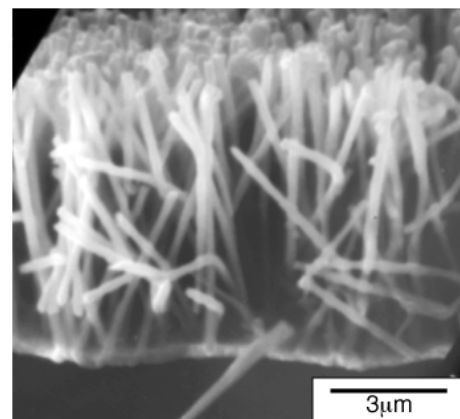


Fig.9 SEM image of electrodeposited Co nanowires separated from a membrane filter with pore-diameter of  $200\text{ nm}$ .

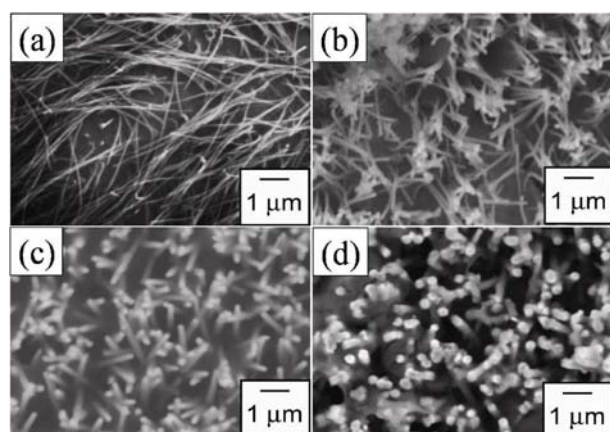


Fig.10 SEM images of electrodeposited Co nanowires separated from polycarbonate membrane filters. These nanowires diameters are around 50 nm (a), 100 nm (b), 200 nm (c) and 300 nm (d).

**Figure 10** に、ポア径の異なる4種類のメンブレンフィルター（ポア径：50, 100, 200, 300 nm）にコバルトを電析させ、得られたナノワイヤーを長軸方向から観察した際のSEM像を示す。いずれの場合も、ナノワイヤーの形状は、メンブレンフィルターのポア形状にほぼ一致しており、高アスペクト比形状のナノワイヤーが均質に成長していることが判明した。

また、得られたニッケル、コバルトおよび鉄ナノワイヤーを断面TEM観察し、組織および結晶構造を調べた。**Figure 11** に、電析電位 $-1.0\text{V}$ で作製したニッケル、コバルトおよび鉄ナノワイヤーの明視野像と電子線回折パターンを示す。この電子線回折パターンから、ニッケルナノワイヤーは単結晶組織でfcc構造の $\langle 111 \rangle$ 方向に成長していることが判明した。また、コバルトナノワイヤーの場合も、単結晶組織でhcp構造の $\langle 002 \rangle$ 方向に成長していることが明確となった。これら、 $\langle 111 \rangle$ や $\langle 002 \rangle$ に対応する $(111)$ 面や $(002)$ 面は、fccおよびhcpの最密充填面であり、金属電析が低過電圧で均一結晶成長していることが推定される。一方、鉄ナノワイヤーの場合も、単結晶組織であったが、bcc構造の $\langle 210 \rangle$ 方向に成長していることが判明した。bccの最密充填面に対応する $\langle 110 \rangle$ 方向に成長しなかったのは、鉄電析過程における過電圧の存在<sup>16), 17)</sup>および鉄イオンの酸化に基づく、ポア内での水酸化物生成等による不均一電析によるものと推定される。

**Figure 12** に、コバルトナノワイヤー側面部の明視野像と電子線回折パターンを示す。図から明らかに、ナノワイヤーの長軸方向にも均質な単結晶組織として成長していることが分かる。

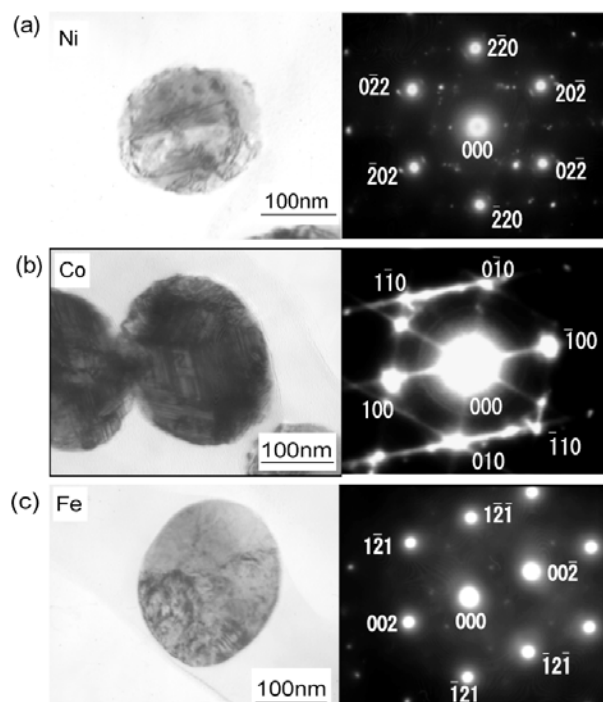


Fig.11 TEM bright images and diffraction patterns of electrodeposited Ni nanowires (a), Co nanowires (b) and Fe nanowires (c) separated from polycarbonate membrane filters. These nanowires diameters are around 200 nm.

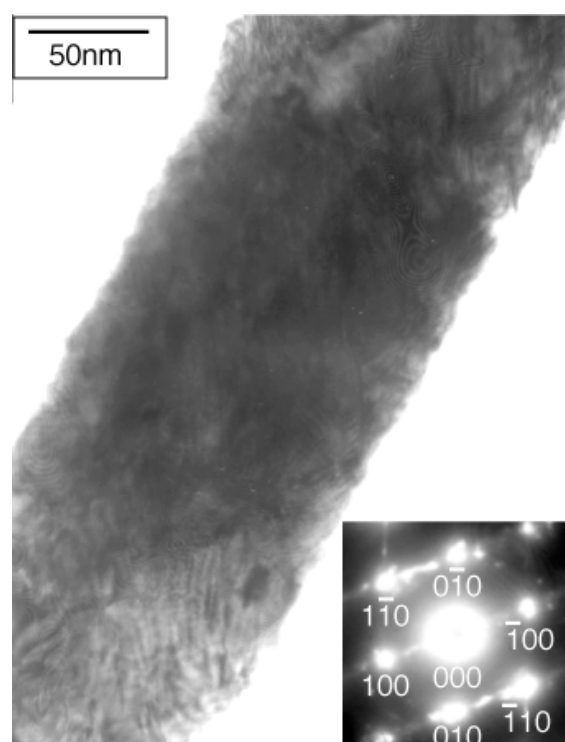


Fig.12 TEM bright images and diffraction patterns of electrodeposited Co nanowires separated from a membrane filter with pore-diameter of 100 nm.



### 3.3 ナノワイヤーの磁気特性

通常、ニッケル、コバルト、鉄等の磁性薄膜の場合、磁化容易方向は膜面内方向であり、保磁力は面内方向で約 100 Oe 程度であり、面直方向へはほとんど磁化しないことが知られている。これは、膜面直方向へは反磁界係数が大きくなり、試料の内部磁場が試料表面で生成する磁極に基づく反磁場により打ち消されるためであると推定される。一方、本研究で作製したナノワイヤーアレイ型の試料の場合、膜面直方向（ナノワイヤーの長軸方向）への反磁界係数が極端に小さくなるため、垂直磁化膜となる可能性がある。

ニッケル、コバルト、鉄ナノワイヤーをそれぞれ含むメンブレンフィルター表面に対し垂直方向（ナノワイヤーの長軸方向）に磁場をかけて各々の試料の磁化曲線を測定した結果を Fig. 13 に示す。これらの磁化曲線は、典型的な磁気メモリ材料に見られる角形ヒステリシス曲線であり、コバルトナノワイヤーの場合、保磁力が 1 kOe を越える ( $H_c=1084$  Oe) ことが判明した。一方、ナノワイヤーの長軸に対して垂直方向（メンブレンフィルター膜面内方向）に磁場をかけた場合、飽和磁化状態に至るまでに約 10 kOe を要し、磁化困難であることが判明した。垂直方向（ナノワイヤーの長軸方向）に磁場をかけた場合、保磁力以上の磁場で磁化され、飽和磁化と残留磁化がほぼ一致しているのは、ナノワイヤー特有の形状磁気異方性<sup>21-25)</sup>によるものと考えられる。

磁化過程が、回転磁化による場合、 $H_c=2K/M_s$  と表記でき、磁気異方性定数  $K$  が大きく、飽和磁化  $M_s$  が小さくなると、保磁力  $H_c$  は増大することになる。Ni の磁気異方性定数は、 $K_{Ni}=-4.5 \text{ kJ/m}^3=-562.5 \text{ kGOe}$ 、Co の磁気異方性定数は、 $K_{Co}=+530 \text{ kJ/m}^3=+66250 \text{ kGOe}$ 、Fe の磁気異方性定数は、 $K_{Fe}=+48 \text{ kJ/m}^3=+6000 \text{ kGOe}$  である。また、Ni の飽和磁化は、 $M_{Ni}=0.61 \text{ T}=6100 \text{ G}$ 、Co の飽和磁化は、 $M_{Co}=1.79 \text{ T}=17900 \text{ G}$ 、Fe の飽和磁化は、 $M_{Fe}=2.16 \text{ T}=21600 \text{ G}$  である。ゆえに、Ni の保磁力は、 $H_{Ni}=184 \text{ Oe}$ 、Co の保磁力は、 $H_{Co}=7400 \text{ Oe}$ 、Fe の保磁力は、 $H_{Fe}=555 \text{ Oe}$  と推定される。理論的には  $H_{Co}>H_{Fe}>H_{Ni}$  となり、本研究でもコバルトの保磁力が最も大きく、ニッケルの保磁力が最も小さい結果となり、保磁力に及ぼす磁気異方性定数の影響が大きく、直径 50 nm のナノワイヤーでは、単磁区構造に近い状態となり、回転磁化過程が支配的であることが推定される。

また、磁化過程が、磁壁移動による場合、 $H_c \propto \lambda \sigma / M_s$  と表記でき、磁歪定数  $\lambda$  および内部応力  $\sigma$  が大きくなる

と、保磁力  $H_c$  は増大することになる。Ni の磁歪定数は、 $\lambda_{Ni}=-2.0 \times 10^{-5}$ 、Co の磁歪定数は、 $\lambda_{Co}=-5.0 \times 10^{-5}$ 、Fe の磁歪定数は、 $\lambda_{Fe}=+2.0 \times 10^{-5}$  であり、ほぼ同一レベルなので、内部応力が保磁力に大きく影響するものと推定される。ナノワイヤーの場合、直径が 100 nm より大きくなると、多磁区構造となり、磁壁移動過程が支配的となることが推定される。本研究においても、ナノワイヤーの直径が 100 nm より大きくなると、保磁力が 100~200 Oe レベルにまで激減し、残留磁化が飽和磁化に比べ、著しく小さくなった。

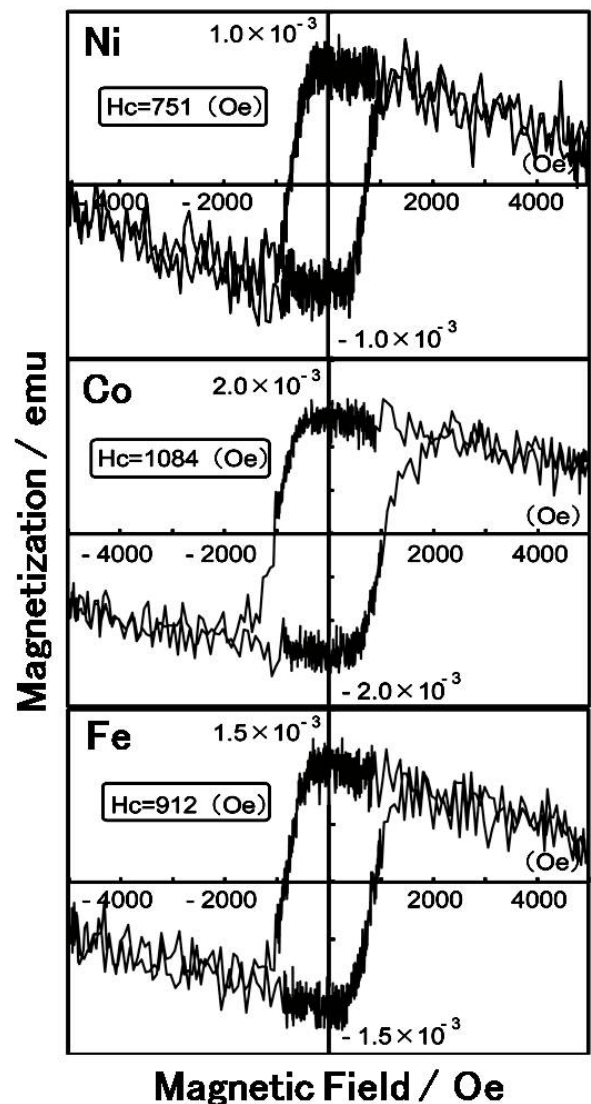


Fig.13 Magnetic hysteresis loops of Ni, Co and Fe nanowires electrodeposited into polycarbonate templates with pore-diameter of 50 nm.

### 4. 結言

ニッケルおよびコバルトナノワイヤー析出の最適電位領域は-0.9~-1.2 V 付近であり、鉄ナノワイヤー析

出の最適電位領域は $-1.0 \sim -1.2$  V 付近であることが判明した。電解前に、テンプレート電極をエタノール中に 10 分程度浸漬させる前処理を施すと、ナノワイヤー析出時の電流が高くなり、析出時間も長くなるので、メンブレンの全ポアに電解液が浸透し、ナノワイヤーが均一成長するものと推定された。また、ニッケルおよびコバルトナノワイヤーを $-0.9$  V $\sim$  $-1.2$  V の電位領域で定電位電析させた場合、電流の経時変化測定によりナノワイヤーの成長過程を追跡でき、陰極電位が $-1.0$  V の場合、ニッケルナノワイヤーの成長速度は、約 6 nm/s であり、コバルトナノワイヤーの成長速度は、約 10 nm/s であった。金属ナノワイヤーの形状はメンブレンフィルターのポア形状と一致しており、高アスペクト比のナノワイヤーが均質に成長していることが分かった。金属ナノワイヤーは単結晶組織であり、ニッケルは〈111〉、コバルトは〈002〉、鉄は〈210〉方向にそれぞれ優先成長することが判明した。金属ナノワイヤーは形状磁気異方性によりメンブレンフィルターに垂直方向に磁化されやすいことが判明した。このようなナノワイヤー特有の大きな形状磁気異方性は、次世代ハードディスク等の超高密度垂直磁気記録媒体として応用可能である。

謝辞：本研究は、平成 19-20 年度科学研究費補助金・基盤研究(C) (課題番号 19560734)、平成 17 年度財団法人矢崎科学技術振興記念財団研究助成・一般研究、平成 18 年度長崎大学高度化推進経費(学長裁量経費・萌芽研究)、平成 18-20 年度 TDK 株式会社共同研究費を受けて遂行された。

#### 参考文献

- 1) C. R. Martin, *Adv. Mater.* **3**, 457 (1991).
- 2) T. M. Whitney, J. S. Jiang, P. C. Searson and C. L. Chien, *Science* **261**, 1316 (1993).
- 3) I. Chlebny, B. Doudin, and J.-Ph. Ansermet, *Nanostruct. Mater.* **2**, 637 (1993).
- 4) C. R. Martin, *Science* **266**, 1961 (1994).
- 5) T. Thurn-Albrecht, J. Schotter, G. A. Kästle, N. Emley, T. Shibauchi, L. Krusin-Elbaum, K. Guarini, C. T. Black, M. T. Tuominen and T. P. Russell, *Science* **290**, 2126 (2000).
- 6) L. Piraux, J. M. George, J. F. Despres, C. Leroy, E. Ferain, R. Legras, K. Ounadjela and A. Fert, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 2484 (1994).
- 7) A. Blondel, J. P. Meier, B. Doudin and J.-Ph. Ansermet, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 3019 (1994).
- 8) G. P. Heydon, S. R. Hoon, A. N. Farley, S. L. Tomlinson, M. S. Valera, K. Attenborough and W. Schwarzacher, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **30**, 1083 (1997).
- 9) D. AlMaw-lawi, N. Coombs and M. Moskovits, *J. Appl. Phys.* **70**, 4421 (1991).
- 10) H. Masuda and K. Fukuda, *Science* **268**, 1466 (1995).
- 11) K. Nielsch, F. Müller, A. P. Li, and U. Gösele, *Adv. Mater.* **12**, 582 (2000).
- 12) G. Sauer, G. Brehm, S. Schneider, K. Nielsch, R. B. Wehrspohn, J. Choi, H. Hofmeister, and U. Gösele, *J. Appl. Phys.* **91**, 3243 (2002).
- 13) F. Li and R. M. Metzger, *J. Appl. Phys.* **81**, 3806 (1997).
- 14) H. Zeng, M. Zheng, R. Skomski, D. J. Sellmyer, Y. Liu, L. Menon and S. Bandyopadhyay, *J. Appl. Phys.* **87**, 4718 (2000).
- 15) A. J. Yin, J. Li, W. Jian, A. J. Bennett and J. M. Xu, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 1039 (2001).
- 16) K.E. Heusler, *Zeit. Electrochimie* **62**, 582 (1958)
- 17) J. O'M. Bockris and H. Kita, *J. Electrochem. Soc.* **108**, 676 (1961).
- 18) K. Higashi, H. Fukushima, T. Urakawa, T. Adaniya, K. Matsudo, *J. Electrochem. Soc.* **128**, 2081 (1981).
- 19) T. Tsuru, S. Kobayashi, T. Akiyama, H. Fukushima, S. K. Gogia and R. Kammel, *J. Appl. Electrochem.* **27**, 209 (1997).
- 20) H. Nakano, K. Nakahara, S. Kawano, S. Oue, T. Akiyama and H. Fukushima, *J. Appl. Electrochem.* **32**, 43 (2002).
- 21) B. Voegeli, A. Blondel, B. Doudin and J.-Ph. Ansermet, *J. Magn. Magn. Mater.* **151**, 388 (1995).
- 22) B. Doudin, A. Blondel and J.-Ph. Ansermet, *J. Appl. Phys.* **79**, 6090 (1996).
- 23) T. Ohgai, X. Hoffer, L. Gravier, J. E. Wegrowe, J.-Ph. Ansermet, *Nanotechnology* **14**, 978 (2003).
- 24) T. Ohgai, X. Hoffer, A. Fabian, L. Gravier and J.-Ph. Ansermet, *J. Mater. Chem.* **13**, 2530 (2003).
- 25) T. Ohgai, L. Gravier, X. Hoffer, M. Lindeberg, K. Hjort, R. Spohr, J.-Ph. Ansermet, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **36**, 3109 (2003).