

Title	方位配向FePt、FePdナノ粒子の構造と硬質磁性
Author(s)	佐藤, 和久; 弘津, 禎彦
Citation	大阪大学低温センターだより. 2002, 117, p. 1-5
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/4065">https://hdl.handle.net/11094/4065</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

# 方位配向 FePt、FePd ナノ粒子の構造と硬質磁性

産業科学研究所 佐藤和久、弘津禎彦 (内線8431、8430)

E-mail: sato@sanken.osaka-u.ac.jp

## 1. はじめに

ナノメートルサイズの金属・合金微粒子(ナノ粒子)はその構造形態、電気的、磁気的性質など様々な観点から興味を持たれており、特に構造、結晶成長等に関しては半世紀以上昔から研究が進められてきた。近年、高分解能電子顕微鏡や SQUID 磁束計など観察・測定技術の進歩により、ナノ粒子において原子レベルでの像観察や極微小領域からの電子回折・組成分析が可能となり、また微小体積にもかかわらず容易に磁化測定が行えるようになった。現在では種々の方法で様々な磁性金属ナノ粒子が合成され、興味ある電気的磁気的性質が研究されているが、これらの研究の背景には構造・物性の解明と言った基礎的な興味のみならず硬質磁性ナノ粒子の高密度磁気記録媒体への応用といった実用面での要請が存在することが挙げられる。ここ数年間で磁気記録密度は驚異的な上昇を遂げているが、現行の連続媒体では高密度化の限界に達している<sup>1)</sup>。より高密度化を図るためには、磁化の熱揺らぎを抑制するべく磁気異方性の大きな物質を用いて10nm サイズの微細結晶粒を作製し、かつ低ノイズ化を図るために記録単位間での交換結合を断ち切ることが必要となる。このため近年、大きな結晶磁気異方性を有する10nm サイズの孤立ナノ粒子が注目されるに至った。現在、FePt、CoPt などいずれも $10^6 \sim 10^7 \text{ J/m}^3$ という大きな磁気異方性定数を有する規則合金ナノ粒子(L1<sub>0</sub>(CuAu I)型構造)が活発に研究されている。その多くはスパッタ法により作製され、非磁性マトリックス中に磁性ナノ粒子がランダムに分散した形態を有している。これら磁性ナノ粒子膜でより優れた硬質磁気特性を得るには粒度分布のみならず粒配向の制御が今後必要と考えられている。著者らは単結晶基板表面上への粒子のエピタキシャル成長を利用して、方位配向ナノ粒子分散超薄膜(単層膜)の作製を試みている。本稿では現在著者らが取り組んでいる FePt ならびに FePd 規則合金ナノ粒子の合成、構造形態と硬質磁性について簡単に紹介したい。

## 2. 実験および結果

試料作製は $10^{-9}$  torr に排気した真空チャンバー内にて電子ビーム蒸着法により、Pt (あるいは Pd)、Fe、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の順に逐次蒸着することにより作製した(図1参照)。蒸着基板には単結晶 NaCl (001)ならびに MgO (001)を用い、真空チャンバー内で673K にて加熱・脱ガスした。本作製法では、まず Pt (Pd)が基板上で5 nm サイズのアイランドを形成し、続いて蒸着される Fe の核生成サイトとして働く。蒸着した状態では、Pt (Pd)と Fe とは合金化せず fcc-Pt (Pd)と bcc-Fe のナノ複合粒子を形成する。また Pt (Pd)が基板結晶に対しエピタキシャル成長し、さらに Fe が Pt (Pd)上にエピタキシャル成長するた

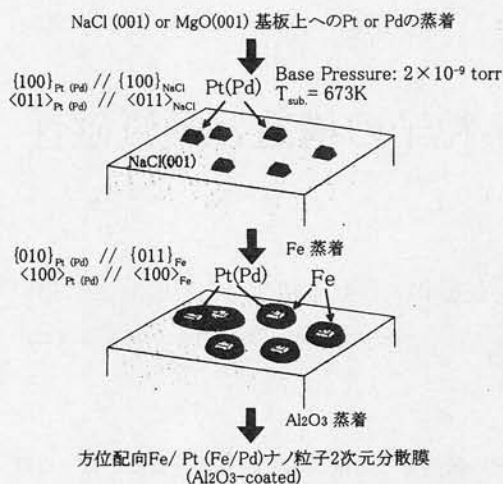


図1 方位配向Fe/Pt、Fe/Pdナノ粒子分散膜作製方法の模式図。

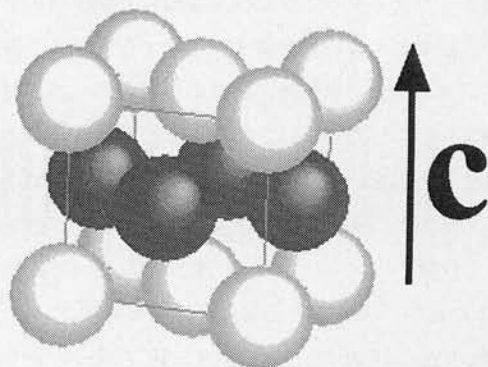


図2 L<sub>1</sub><sub>0</sub>型規則構造の模式図。

(<001>、c-軸)に沿って格子が約4%縮み、c-軸が磁化容易軸となる。作製したFe/Pt複合ナノ粒子を加熱していくと773K付近で規則格子反射が現れ始めるが、bcc-Feからの回折斑点も残っていた。これはFeとPtの合金化・規則化過程がPt “seed” ナノ粒子へのFeの固溶により進行していることを示唆している。さらに昇温を続け873Kに達すると残留していたbcc-Feからの回折斑点はすべて消失し、L<sub>1</sub><sub>0</sub>-FePt単相となった(L<sub>1</sub><sub>0</sub>相はナノビーム回折図形から確認)。図3に蒸着後873Kで21.6ks熱処理を行った後観察したFePtナノ粒子の高分解能電子顕微鏡像とナノビーム回折図形(ビーム径~1nm)を示す<sup>2)</sup>。一

め、作製したナノ粒子間には互いに一定の結晶方位関係が成り立つ(方位関係:  $\{100\}_{Pt(Pd)} // \{100\}_{NaCl}$ ,  $\langle 011 \rangle_{Pt(Pd)} // \langle 011 \rangle_{NaCl}$  ならびに  $\{011\}_{Fe} // \{010\}_{Pt(Pd)}$ ,  $\langle 100 \rangle_{Fe} // \langle 100 \rangle_{Pt(Pd)}$ )。したがって基板結晶の主軸に平行にFeナノ粒子の磁化容易軸が向くことになる。粒子の酸化・汚染防止のためFeの蒸着後、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を蒸着した。なお、作製したナノ粒子の構造・組織は透過型電子顕微鏡(加速電圧200及び300kV)により観察し、磁氣的性質はSQUID磁束計により評価した。

FeとPtをほぼ等量蒸着した複合ナノ粒子に熱処理(昇降温速度はそれぞれ約5及び10K/min)を施すとPtとFeとが合金化し、本来の安定相であるL<sub>1</sub><sub>0</sub>規則合金ナノ粒子が生成した。L<sub>1</sub><sub>0</sub>構造の模式図を図2に示す。原子配列の規則化により積層方向

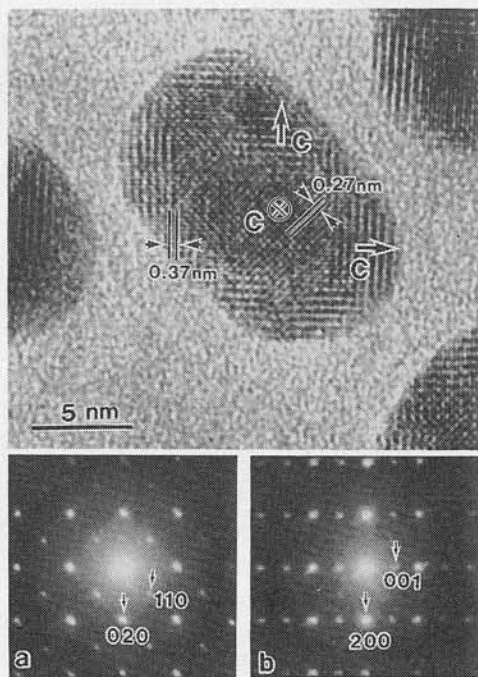


図3 蒸着後873Kにて21.6ks熱処理したFePtナノ粒子分散膜(平均組成:Fe-56at.%Pt)の高分解能電顕像とナノビーム電子回折図形。3種類の直交したバリエントから成る微細ドメイン構造が形成されていることがわかる。

つのナノ粒子の中には規則格子の  $c$ -軸の向きが異なる3種類のバリエントが共存しドメイン構造を形成していることがわかる。このときナノ粒子の中心付近は  $c$ -軸が膜面(紙面)垂直配向し( $c$ -ドメイン)、その周囲を面内配向したバリエント( $a$ -、 $b$ -ドメイン)が取り囲んでいることが明らかとなった。このようなナノサイズの規則構造において構造上のドメイン形成が進行することは一見不思議である。3種類のバリエントドメインの生成確率が等価であるということと、バリエント形成により規則化過程での歪場を緩和できるということがドメイン構造形成の理由として挙げられるが、その詳細は今後明らかにする必要がある。さらに熱処理を続けるとこれらの微細ドメイン構造が解消されていき単一バリエント粒子が生成した(図4参照)<sup>3)</sup>。本研究で作製したFe/Ptナノ粒子分散膜は蒸着したままの段階ではいずれも保磁力は $0.1\text{Am}^{-1}$ 程度という小さな値であったが、蒸着後の熱処理により保磁力が数百 $\text{kAm}^{-1}$ のオーダーまで急激に増大し、熱処理時間の増加とともに上昇している。保磁力急増の原因は熱処理により結晶磁気異方性の大きな $\text{Ll}_0$ -FePt(規則構造)が生成したことであり、さらに上述したような3種類のバリエントドメイン構造の解消も寄与している。図5に3種類のFePt試料に対する保磁力の熱処理時間依存性を示す。平均粒径、平均組成に依らず熱処理過程で膜面垂直方向の保磁力が面内方向の保磁力よりも大きくなっていく。これは $c$ -ドメインの成長に対応している。図6に300Kで測定した $\text{Ll}_0$ -FePtナノ粒子分散膜( $\text{MgO}$ 基板、Fe-56at.%Pt、873K-86.4ks熱処理、平均粒径12nm)の磁化曲線を示す。3種類のデータはそれぞれ外部磁場 $H//[100]_{\text{MgO}}$ (面内方向)、 $H//[010]_{\text{MgO}}$ (面内方向)、 $H//[001]_{\text{MgO}}$ (面垂直方向)のもとで測定した結果である。面内方向は両者ともほぼ同じ保磁力を示し、面垂直方向では面内よりもわずかに保磁力が大きく $437\text{kAm}^{-1}$ となった。したがって $c$ -軸配向粒

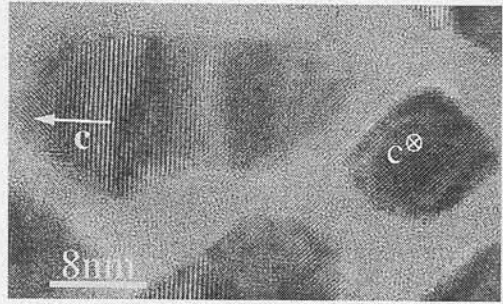


図4 図3に示した試料を蒸着後873Kにて86.4ks熱処理したのち観察した高分解能電顕像。微細ドメイン構造が解消され、単一バリエント粒子が形成されていることがわかる。

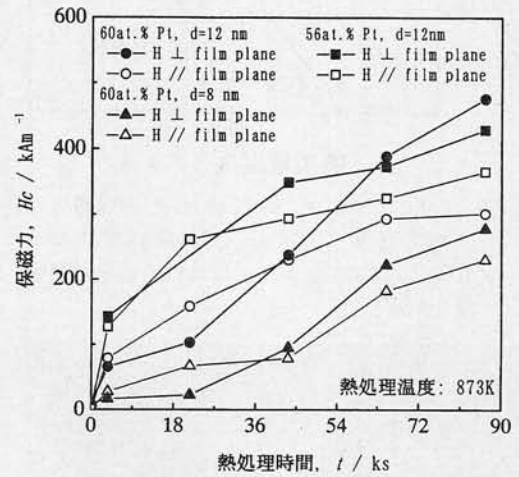


図5 FePtナノ粒子分散膜が示す保磁力の873Kでの熱処理時間に対する変化。

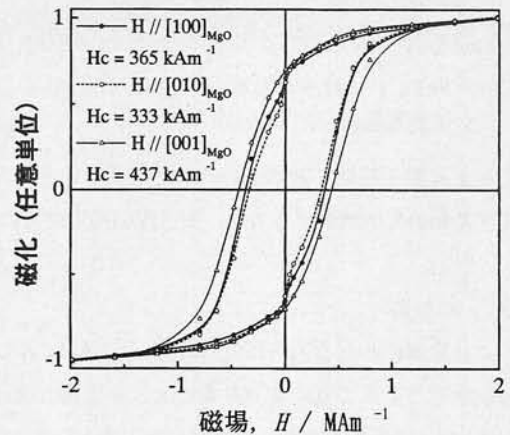


図6 FePtナノ粒子分散膜(Fe-56at.%Pt、873K-86.4ks熱処理)の室温における磁化曲線。

子の割合が面内配向粒子より少し多いということが推察される。角型比は約0.6~0.7であり、ランダムに配向した一軸異方性単磁区粒子での理論値0.5<sup>4)</sup>よりも大きくなっている。

同様の手法で作製した FePd ナノ粒子における実験結果<sup>5)</sup>を示す。FePd において明らかとなった顕著な特徴は、FePt の場合とは異なり規則化過程において微細ドメイン構造が見られなかった点と FePt よりも約100K 低い温度(773K)から保磁力の増大が見られた点である。後者は変態温度ならびに融点の違いにより原子拡散の観点から定性的に説明できる。図7に FePd ナノ粒子の保磁力の熱処理温度に対する変化を示す(FePt ナノ粒子の結果も併せて示す

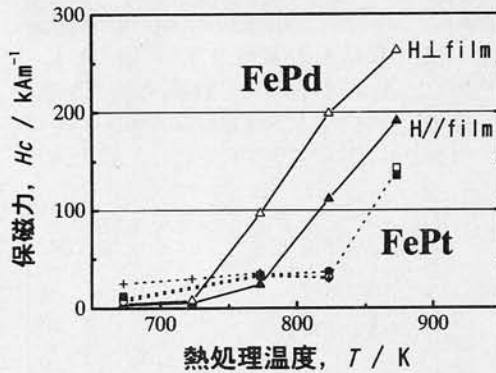


図7 FePd ナノ粒子(Fe-58at.%Pd)の保磁力の熱処理温度に対する変化(熱処理時間は3.6ks)。FePt ナノ粒子における測定結果も併せて示した。

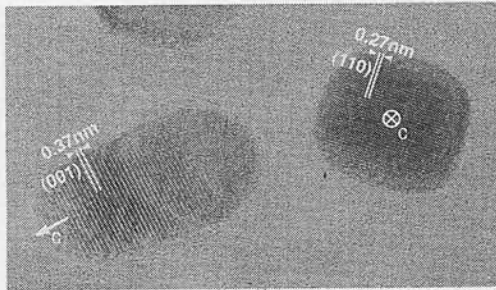


図8 FePd ナノ粒子分散膜(Fe-58at.%Pd)の高分解能電顕像(873K-3.6ks 熱処理)。

：図中点線)。773K では膜面垂直方向の保磁力が面内方向の値よりも4 倍程度大きく、c-軸が垂直配向した粒子の割合が非常に高いことがわかる。823K 以上の温度での熱処理により垂直方向だけでなく面内方向の保磁力も急速に増加しているが、これは規則化の進行過程でc-軸が面内方向に配向した粒子が生成・成長したことに対応する。図8に蒸着後873K で3.6ks 熱処理を行った後観察した FePd ナノ粒子の高分解能電顕像と対応した制限視野電子回折図形を示す。c-軸が膜面垂直方向ならびに面内方向に配向した粒子(いずれも単一バリエーション)が見える。高分解能電子顕微鏡観察の結果から FePt、FePd ともに単一バリエーション構造が安定な粒子形態であることが判明し、両者の熱処理初期でのドメイン構造の違いは規則化進行時の原子拡散の速さに起因しているものと推察される。また、FePd では、(1)規則化がより低温で進むこと、(2)微細ドメイン構造をとらないこと、(3)c-軸が著しく膜面垂直方向に配向する傾向が見られること、(4)粒度分布が FePt よりもやや小さいこと、など FePt と比較して応用上有利な特徴を備えていることが明らかとなった。特に上記特徴(3)においてc-軸の配向制御は磁化容易軸の配向制御でも有り、面内配向の可能性について今後検討したい。

### 3. まとめ

ここ数年にわたる国内外での研究(主に FePt と CoPt ナノ粒子)により、作製方法に依らず L1<sub>0</sub>構造を形成することにより室温で非常に大きな保磁力(組成、粒子サイズ、熱処理方法により保磁力に分布はあるが)が得られること、ならびに高保磁力発現には873K 程度の温度での熱処理(規則合金化)が必要なことなどがわかってきた。その後、第三元素添加<sup>6)</sup>などの方法により規則相形成温度の低減が可能であることが示され、ここ1年の間にこれまで知られていたよりも大幅に低い温度での規則相形成が報告

されつつある(実用化を考えた場合、熱処理温度は少なくとも300℃程度以下にする必要があると言われている)。また将来的に磁気記録媒体への応用を考えた場合、ぜひとも必要となる磁化容易軸の配向制御の方法に関してもいくつかの実験が進められつつあり、本研究で示した手法はこのうちの1つに位置付けされる。さらに粒子組成・サイズの統計変動の抑制、粒子の周期配列化などの課題が残されている。一つの究極の目標は数 nm サイズの方位配向ナノ粒子を周期配列化させ、1 粒子/1 ビット(単純計算で Tbit / in<sup>2</sup>)の超高密度磁気記録媒体の創製であると考えている。一方、FePt ナノ粒子においてこれまで報告されている最大の保磁力(室温)は約1.6MAm<sup>-1</sup>程度<sup>7)</sup>であり、Stoner-Wohlfarth モデル<sup>4)</sup>から予測される値(熱揺らぎを考慮しても)大きく下回っている。ナノ粒子構造における規則度ならびに磁気異方性定数の大きさがバルクや薄膜で報告されている値と比較して小さいのではということが考えられ、さらなる研究が必要である。

最後に、SQUID 磁束計による磁化測定に際しお世話頂きました川合知二教授、田中秀和助手をはじめ川合研究室の皆様へ深謝致します。

## 参考文献

- 1) R. L. White et al., IEEE Trans. Magn. 33 (1997) 990
- 2) B. Bian et al., Appl. Phys. Lett. 75 (1999) 3686
- 3) K. Sato et al., Scripta Mater. 44 (2001) 1389
- 4) E. S. Stoner and E. P. Wohlfarth: Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A240 (1948) 599
- 5) K. Sato et al., Jpn. J. Appl. Phys. 39 (2000) L1121
- 6) C. Chen et al., Appl. Phys. Lett. 76 (2000) 3218
- 7) 齋藤ら, 第23回日本応用磁気学会学術講演概要集 (1999) 125