



Title	強磁性L1 <sub>0</sub> 型規則合金ナノ粒子の原子的構造と相変態
Author(s)	佐藤, 和久; 今野, 豊彦; 弘津, 禎彦
Citation	まてりあ. 2014, 53(10), p. 471-478
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/89453">https://hdl.handle.net/11094/89453</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

# 強磁性 $L1_0$ 型規則合金ナノ粒子の 原子的構造と相変態

佐藤和久<sup>1)</sup> 今野豊彦<sup>2)</sup> 弘津禎彦<sup>\*\*</sup>

## 1. 緒 言

近年、マルチメディアの発展により取り扱うデータ量が急激に増大し、情報ストレージ技術の中心的な役割を果たしているハードディスクドライブ(HDD)のさらなる大容量化が進んでいる(2012年時点で750 Gbit/inch<sup>2</sup>)。これは垂直磁気記録媒体の導入だけでなく、トンネル磁気抵抗(TMR)効果を利用した磁気ヘッドの開発をはじめ、関係する諸技術の飛躍的向上によるものである<sup>(1)</sup>。90年代以降、高い結晶磁気異方性エネルギーを有し、磁化が熱的に安定な新しい磁気記録材料探索が進められてきた<sup>(2)</sup>。その結果、 $L1_0$ 型規則構造を有するFePt系規則合金が注目を集め、様々な手法によるナノ粒子組織形成をはじめ、磁気特性評価、規則相低温合成など多方面から研究がなされてきた<sup>(3)-(6)</sup>。これは本合金系が現行の磁気記録媒体と比較して約3倍高い飽和磁化、1桁以上高い結晶磁気異方性エネルギーを有することから、極薄・極微小結晶粒サイズにおいても室温で強磁性が安定に保持されると考えられるためである( $L1_0$ 型規則合金ナノ粒子に関する研究動向の一端は文献(7)を参照されたい)。

上記のような背景のもと、著者らは粒径分布・組成分布を極力抑制した $L1_0$ 型FePt, CoPt, FePd規則合金ナノ粒子方位配向組織の創製に取り組み、電子線構造解析と磁性評価を行ってきた<sup>(3)(8)-(12)</sup>。これら合金系の優れた硬磁気特性は、正方晶規則格子による高い一軸結晶磁気異方性エネルギーに起因することから<sup>(13)-(15)</sup>、ナノ粒子内での規則格子形成が室温での優れた硬磁気特性発現のための重要因子と言える。著者らは電子回折強度測定、回折強度計算、電子線ホログラフィー法を組み合わせ、規則合金ナノ粒子における長範囲規則度を決定する新しい方法(制限視野電子回折(SAED)およびナノビーム電子回折(NBED)に適用可能)を確立し

た<sup>(16)-(18)</sup>。この手法を用いて、個々のFePdナノ粒子(粒径約6-12 nm)における規則度とその粒径依存性(8 nm以下で規則度が約25%低下)を明らかにし<sup>(18)</sup>、保磁力の粒径依存性の起源を規則度低下による結晶磁気異方性エネルギーの低下に求めた<sup>(19)</sup>。本手法の詳細は原論文<sup>(16)-(18)</sup>または解説<sup>(20)(21)</sup>を参照されたい。

最近に至り、より微細な粒径2~3 nmサイズのFePt, CoPtナノ粒子の原子的構造に関心が集まっており、高分解能透過電子顕微鏡(HRTEM)をはじめX線回折(放射光)や計算機シミュレーションにより種々研究がなされている<sup>(22)-(26)</sup>。しかしながら、これら超微細原子クラスターを対象とした場合、従来型電顕ではHRTEM観察時のデフォーカスによるアーティファクト(偽像)の発生をはじめ、ナノプローブ径や収束角(平行度)などNBEDにおいても種々の制約があり、精密な構造解析が難しい。このようなクラスター構造解明には、収差補正HRTEMによる原子的構造の直接観察が有効である<sup>(27)(28)</sup>。

著者らの研究により、FePdナノ粒子はFePtナノ粒子と比較して単一バリエーション粒子を形成しやすく、したがって粒子形態が単純なことから規則構造観察に有利であることが判明している<sup>(10)(12)</sup>。一方、粒径2~3 nmサイズの微細粒子の合成と磁気特性に関して、近年CoPtナノ粒子に関する研究報告が増加しており、その詳細な原子的構造解明が望まれる<sup>(22)-(26)</sup>。本稿では、粒径2~10 nmサイズの $L1_0$ 型FePdならびにCoPt合金ナノ粒子における規則格子形成とその原子的構造について、収差補正HRTEM観察に基づく著者らの最近の研究結果を中心に紹介する。

## 2. 実験方法

FePdおよびCoPt合金ナノ粒子の作製には超高真空電子

\* 東北大学金属材料研究所 1)准教授 2)教授 \*\* 大阪大学名誉教授

Atomic Structure and Phase Transformation of Ferromagnetic  $L1_0$ -type Ordered Alloy Nanoparticles; Kazuhisa Sato\*, Toyohiko J. Konno\*, Yoshihiko Hirotsu\*\* (\*Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai. \*\*Emeritus Professor, Osaka University, Suita)

Keywords: magnetic nanoparticles, atomic ordering,  $L1_0$ -type ordered structure, high-resolution transmission electron microscopy, aberration correction

2014年6月20日受理[doi:10.2320/materia.53.471]

ビーム蒸着法( $\sim 10^{-7}$  Pa)を用いた。FePd ナノ粒子では Pd と Fe の逐次蒸着により、673 K に保持した単結晶 NaCl (001) 基板上にナノ粒子を形成した。Fe 蒸着後、ナノ粒子の固定と保護(酸化防止)を図るため  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を蒸着し、ナノ粒子表面を非晶質  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜にて覆った。CoPt ナノ粒子膜についても同様の方法で作製したが、Pt, Co 逐次蒸着の基板温度は 653 K とした。作製した試料薄膜を蒸留水に浸して NaCl 基板を除去し、 $\phi 3$  mm Cu メッシュもしくは Mo マイクログリッド(高温対応)に拘い取り、透過電子顕微鏡(TEM)観察用試料とした。蒸着したままの試料は Fe(bcc) と Pd(fcc)あるいは Co と Pt(ともに fcc)のナノ複合粒子であり、蒸着後の 873–973 K での熱処理により合金化・規則化を図った。このとき、NaCl 基板除去後の試料薄膜について、真空炉( $< 2 \times 10^{-5}$  Pa)を用いて熱処理を行った。単結晶 NaCl(001)基板上での蒸着金属のエピタキシャル成長に起因して、規則化熱処理後の方位関係は  $\langle 100 \rangle \text{L1}_0 \parallel \langle 100 \rangle_{\text{NaCl}}$ ,  $\{001\} \text{L1}_0 \parallel \{001\}_{\text{NaCl}}$  である<sup>(7)</sup>。また、平均組成はそれぞれ Fe–49 at % Pd, Co–61 at % Pt である(いずれも TEM に搭載したエネルギー分散 X 線分光装置(EDX)による分析値)。

ナノ粒子の原子の構造観察には、結像系に収差補正装置を搭載した 300 kV 電界放射型 TEM (FEI TITAN80–300, 東北大学百万ボルト電子顕微鏡室)を用いた。またナノ粒子組織と電子回折パターンの観察には従来型 300 kV–TEM (JEOL JEM–3011)も用いた。収差補正 TEM 観察に先立ち、通常の光軸調整操作の後、非晶質カーボン薄膜を用いて残留収差の補正を行った。このとき、非晶質膜の厚さ・平坦性と事前の照射系光軸調整が、Zemlin tableau<sup>(29)</sup>を利用した残留収差補正プロセスの収束性に大きく影響することが経験的に明らかとなっている(注：入射電子線を 20–30 mrad 程度傾斜し、方位角も変化させながらアモルファス薄膜を高倍率(通常、直接倍率 30 万倍以上)で観察する。得られた一連の画像のフーリエ変換(FFT)パターンを傾斜角・方位角に対して 2 次元的に表示したものを Zemlin tableau と呼び、パターンの楕円度や対称性をもとに収差補正を行う)。マルチスライス法による HRTEM 像シミュレーションには MACTEMPAS (Total Resolution LLC)と QSTEM<sup>(30)</sup>を用いた。合金組成は TEM に搭載したエネルギー分散 X 線分光器(EDX)により分析した。

本手法で作製した合金ナノ粒子には、粒径分布だけでなく組成分布も存在するが、この組成分布範囲はナノビーム EDX 分析によって明らかにした。粒径分布は対数正規分布で近似され、標準偏差( $\ln \sigma$ )は約 0.2 前後である(例えば平均粒径 11 nm の場合、粒径は 5 nm から 18 nm の間に分布)<sup>(12)</sup>。組成分布に関しては、平均組成 Fe–58 at % Pd(直径  $1.2 \mu\text{m}$  の広領域での分析結果)を有する試料の場合、個々の粒子毎の合金組成は 50 at % Pd から 62 at % Pd の間に分布し、平均値 58 at % Pd(広領域での分析結果と一致)、標準偏差は 4 at % Pd であり、標本中 45% の粒子が平均組成を有していた(計 53 個のナノ粒子を分析、積分強度統計誤差は Fe–K $\alpha$  線について約 2% 以下)<sup>(18)</sup>。さらに、少なくとも粒径 6.5

nm 以上のナノ粒子において合金組成は粒径に依存しないことも判明している<sup>(18)</sup>。

本稿では、上記のような範囲で粒径分布・組成分布を有する規則合金ナノ粒子集団を対象に、その原子の構造と規則格子形成について HRTEM 観察に基づいて得られた実験結果を述べ、合金ナノ粒子における規則–不規則変態に関する最近の研究の一端を紹介する。

### 3. $\text{L1}_0$ 型 FePd および CoPt ナノ粒子規則構造の粒子サイズ・熱処理による変化

#### (1) 結像系収差補正電顕による FePd ナノ粒子の原子的構造観察

図 1 (a)に 10 nm サイズの FePd ナノ粒子(平均組成：Fe–49 at % Pd)の HRTEM 像と FFT パターン(左下)を示す<sup>(31)</sup>。熱処理条件は 873 K にて 3.6 ks 保持、冷却速度 0.167 K/s (10 K/min)である。著者らの以前の研究によると、本熱処理条件で生成する  $\text{L1}_0$  型規則格子は規則度  $S \approx 0.8$  に相当する(等比組成換算)。粒子は周囲を非晶質  $\text{Al}_2\text{O}_3$  に囲まれている。観察条件は、3 次球面収差係数  $C_s = -340$  nm(表示値)、ディフォーカス  $\Delta f = -13$  nm(オーバーフォーカス)であり、入射方位は  $\text{L1}_0$  型構造の  $[001]$  である。ディフォーカス量は非晶質  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜での FFT パターンの解析により見積もった。規則格子の  $(110)$  に対応した原子配列が白い輝点として見られる。 $\text{L1}_0$  型構造では  $[001]$  方向に Fe

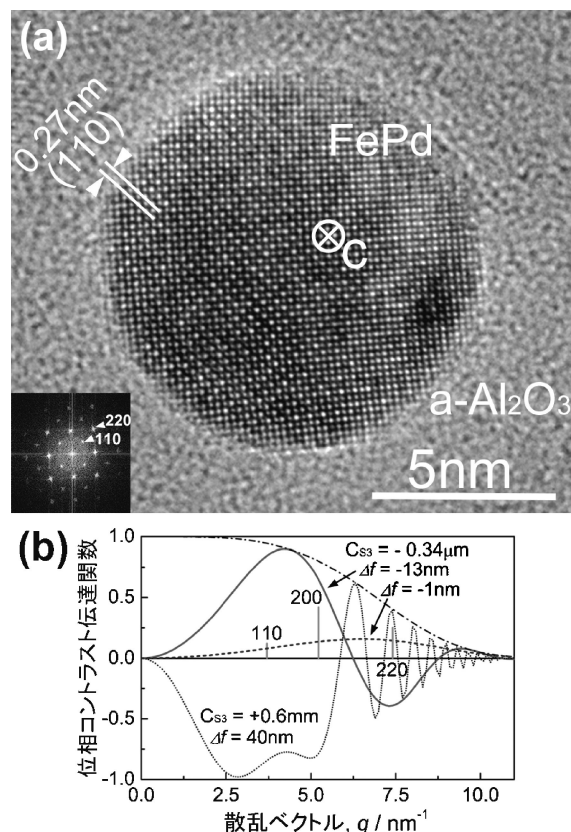


図 1 (a)  $\text{L1}_0$  型 FePd ナノ粒子の HRTEM 像とナノ粒子(結晶)領域の FFT パターン(左下), (b) 位相コントラスト伝達関数。

(001)とPd(001)が交互に積層しており、このとき{220}面も<110>方向にFeとPd原子面の交互配列に起因して像強度の変調を有する。FFTパターンに見られる110規則格子反射は、この<110>方向へのFeとPd原子面の交互配列に起因する。図1(a)のHRTEM像を見ると、粒子内部のみならず非晶質 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜との界面付近の原子配列も明瞭に観察できていることがわかる。これは収差補正により、最適ディフォーカス(Scherzer focus)が正焦点近傍となり、エッジ部分でのアーティファクトが低減されるためである。

図1(b)に位相コントラスト伝達関数(PCTF)を示す。実線は図1(a)のHRTEM像観察条件に対応している。また破線は $C_s = -340 \text{ nm}$ の場合の最適ディフォーカス( $\Delta f = -1 \text{ nm}$ )におけるPCTFを、一点鎖線は包絡関数を示す。情報限界はヤングフリンジテストに基づいて $10 \text{ nm}^{-1}$ とした。今回の観察条件下では、(1)PCTFは広い空間周波数帯域で正の値を取り散乱ベクトル $q = 4.2 \text{ nm}^{-1}$ で最大となること、(2)110反射、200反射に対し220反射の位相が反転していることが特徴である。ここで $q = 2 \sin \theta / \lambda = 1/d_{hkl}$ である( $\theta, \lambda, d_{hkl}$ はそれぞれBragg角、電子線波長、面間隔)。図2に $\text{L}_{10}$ 型規則構造の[001]入射シミュレーション像のディフォーカスによる変化を示す(厚さ $7 \text{ nm}$ で計算、粒子厚さの見積りは電子線ホログラフィーを用いた以前の研究結果に基づく<sup>(18)</sup>)。最適ディフォーカス( $\Delta f = -1 \text{ nm}$ )における緩やかなPCTFでの計算像と比較して、今回の観察条件下( $\Delta f = -13 \text{ nm}$ )での像の方がより明瞭な規則構造のコントラストが得られている(原子位置は明るいコントラストで投影)。さらに、Fe原子コラムとPd原子コラムのコントラストの強弱が原子番号の大小(投影ポテンシャルの大小)を定性的に反映していることがわかる(原点がFe原子)。比較のため、 $C_s$ 値を $-2 \mu\text{m}$ に設定し、Scherzer focus ( $\Delta f = -3 \text{ nm}$ )にて像観察を行ったところ、図1(a)と同様のHRTEM像が得られたが(この場合、図1(b)破線と同様、110, 200, 220反射位置でPCTFは全て正值を取り、緩やかに変化する)、ナノ粒子内(結晶領域)の像コントラストが図1(a)の像と比べて低下

しており、像シミュレーションで得られた傾向を再現した。したがって、220反射の位相が反転した本観察条件の方が、反転させない場合よりもFe原子位置、Pd原子位置のコントラストを引き立たせ、より明瞭な規則構造のコントラストを与える。すなわち、本観察条件( $C_s$ と $\Delta f$ の組み合わせ)のもとでは、Fe, Pd原子コラム像が高いコントラストで観察されると同時に、ナノ粒子界面近傍のアーティファクトがほぼ消えることが判明した。

分解能の観点からは、FePdの(110)、(200)面等の観察には従来型電顕の性能でも十分可能である。従来型電界放射型電顕( $300 \text{ kV}$ ,  $C_s = 0.6 \text{ mm}$ ,  $\Delta f = 40 \text{ nm}$ (アンダーフォーカス))におけるPCTFを図1(b)(点線)に示す。110, 200を含む広い空間周波数帯域にわたって $|\sin \chi(q)| \approx 1$ が成り立っていることがわかる( $\chi(q)$ は収差関数)。しかしながら収差補正電顕では $C_s$ を含め多くの高次収差が補正されていることから、ナノ粒子界面近傍を含め、より良い像質が得られている。特に収差補正電顕ではビーム傾斜、シフト、収束角等、照射系光軸がある程度変化しても、波面収差をもたらさないことが指摘されており、収差補正の実用上の利点の1つと言える<sup>(32)</sup>。一方、従来型電顕とは異なり、 $C_s$ が小さい収差補正電顕では、わずかなディフォーカス量でもPCTFが大きく変動する(収差関数の $\Delta f$ 項の位相角への寄与が大きい、Fig. 1(a)の観察条件では $\Delta f$ 項の位相変化への寄与( $\Delta f = 1 \text{ nm}$ あたり)は $C_s$ 項の約 $10^3$ 倍)ことから、より複雑な結晶の構造像を観察する場合には特に注意が必要と言える(実際に $\Delta f$ のわずかな変化に応じて、図2に示したシミュレーション像のコントラストも変化していることがわかる)。このほか、本研究ではナノ粒子内での格子歪が明瞭に観察された(図1(a)のHRTEM像においても格子が連続的に緩やかに湾曲していることがわかる)。収差補正により、界面付近を含め非常に明瞭に局所的な原子配列の観察が可能となったため、このような格子歪の存在も容易に検出できるようになったものと考えられる<sup>(31)(33)</sup>。

## (2) FePd 規則合金ナノ粒子における高温相(不規則相)の凍結

前節と同一の試料(平均組成Fe-49 at%Pd)を用いて、種々の粒径を有するFePdナノ粒子のHRTEM像観察を行った(負の $C_s$ 、わずかにオーバーフォーカス条件)。その例を図3に示す。粒径はそれぞれ(a)  $2 \text{ nm}$ 、(b)  $4 \text{ nm}$ 、(c)  $5 \text{ nm}$ 、(d)  $5 \text{ nm}$ 、(e)  $6 \text{ nm}$ 、(f)  $9 \text{ nm}$ である。粒径 $2\text{--}5 \text{ nm}$ サイズの微細なナノ粒子においても、原子的構造が明瞭に観察されている。しかしながら、これらの微細粒子では、規則格子は粒子内で部分的に観察されるのみであり、規則格子反射強度も極めて弱い。一方、粒径が約 $6 \text{ nm}$ 以上のナノ粒子では $\text{L}_{10}$ 型規則構造が明瞭に観察される(図3(e), (f))。このとき、図3(b)に示す粒子は(c), (d)に示す粒子よりも粒径がわずかに小さいものの、(110)面に対応した規則格子のコントラストならびに規則格子反射(FFTパターン中の矢印)は(b)の粒子の方が明瞭に観察される。このようなわずかな相違は、粒子ごとの組成変動に起因すると推察される。著者らの経験では、粒径約 $5 \text{ nm}$ 以下の粒子からナノビームEDXを用い

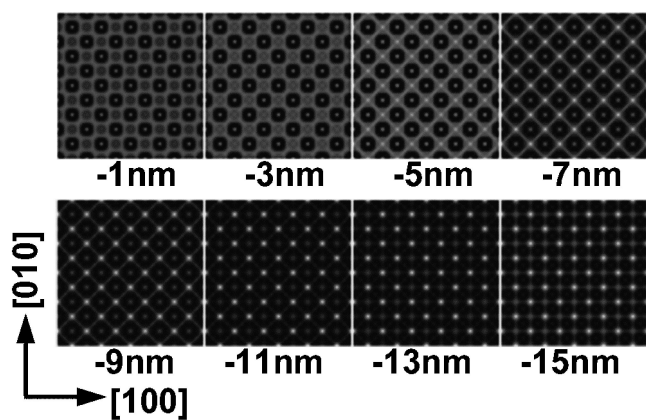


図2  $\text{L}_{10}$ 型FePd規則合金における[001]入射HRTEM像のマルチスライスシミュレーション像( $\text{L}_{10}$ 構造を $5 \times 5$ で表示)。試料厚さ $7 \text{ nm}$ における計算結果( $C_s = -340 \text{ nm}$ )。各計算像下の数値はディフォーカス量(アンダーフォーカスを正值とする)。



て合金組成を定量評価することはX線強度(S/N)の観点から困難であった。本稿冒頭で述べたように、粒子ごとの合金組成分布はおおよそ $\pm 4$  at%の範囲に収まること、本試料において粒径約5 nm以下の粒子はいずれも同様の弱い規則格子コントラストを示すことから、組成による多少の変動はあるものの、全体として粒径5 nm以下の粒子では規則格子形成が不十分であると考えられる(規則度が極めて低い)。以前のNBEDに基づく規則度定量解析結果によると、十分に熱処理を行った試料(873 Kにて36 ks保持、冷却速度0.167 K/s)においても粒径8 nm以下で規則度 $S$ の低下が検出されている。例えば、粒径7.1 nmの粒子において $S=0.60$ 、粒径8.6 nmの粒子では $S=0.83$ という値が得られている(ナノビーム元素分析での組成はともにFe-58 at%Pdであり、規則度の相違は粒径の違いに起因する)<sup>(18)</sup>。

粒径3-4 nmサイズのFePdナノ粒子に関するPanらの研究によると、バルク合金の規則-不規則変態温度(本稿では以下 $T_c$ と表記)以上で熱処理(1073 K-14.4 ks)した試料において室温で不規則相の存在が報告されている<sup>(34)</sup>。一方、AllyeauらはCoPt合金ナノ粒子について、バルク合金の $T_c$ (1098 K)と比較して相対的に低温(773 K)で長時間(57.6

ks)熱処理した2-3 nmサイズのCoPtナノ粒子において、 $L1_0$ 型規則構造の形成を報告している(彼らは923 Kで熱処理した場合には規則相が得られたなかったと述べている)<sup>(25)</sup>。また、 $\text{Cu}_3\text{Au}$ ナノ粒子での実験(平均粒径4-20 nm)<sup>(35)</sup>および計算結果<sup>(36)(37)</sup>によると、 $T_c$ は粒径減少に伴い低下する。現時点では粒径5 nm以下の微細なFePdナノ粒子を用いた規則-不規則変態の直接観察例はないものの、平均粒径10-14 nmの範囲において著者らは電顕内加熱実験によって $T_c$ の低下を観察している(この粒径範囲ではバルク合金の $T_c$ と比較して $T_c$ 低下幅は最大80 K程度に留まる)<sup>(33)(38)(39)</sup>。バルクのFe-Pd合金では、 $L1_0$ 型規則相は最大約48.5-60.5 at%Pdの組成範囲で形成され、合金組成に応じて変態温度 $T_c$ が約878 K(48.5 at%Pd)から $1063 \pm 20$  K(58 at%Pd)の範囲で変化する<sup>(40)</sup>。したがって、FePdナノ粒子では等比組成近傍の粒子の方が $T_c$ 低下の影響を受けやすい。

以上のような既往の研究報告を考慮すると、規則化熱処理後に徐冷する、あるいは粒径に依存した $T_c$ 以下で熱処理することにより、規則化が進行すると考えられる。この様子を模式的に図4に示す<sup>(41)</sup>。ここで注意すべき点は、 $L1_0$ -A1変態はバルク合金では1次変態であるが、ナノ粒子に関する理論計算では温度に対する連続的な規則度変化が多数報告されていることである<sup>(23)(42)-(44)</sup>。このため、図4においてもナノ粒子規則度の連続的な温度変化を仮定しているが、その実験的検証には粒径分布・組成分布を排した理想的なナノ粒子集団を用いた加熱観察等の実験が必要であり、未だ実現には至っていない。図4に示すように粒径減少に伴い $T_c$ が低下し、やがて室温付近あるいは室温以下にまで達した場合、もはや熱処理による規則化は望めず、準安定不規則相が凍結されることになる<sup>(35)(36)</sup>(合金ナノ粒子におけるマルテンサイト変態の場合には、変態は極低温でも進行する<sup>(45)</sup>)。図3(a)-(d)の粒子において観察された弱い規則格子コントラストは、定性的にはあるが、このような $T_c$ の粒径依存性に

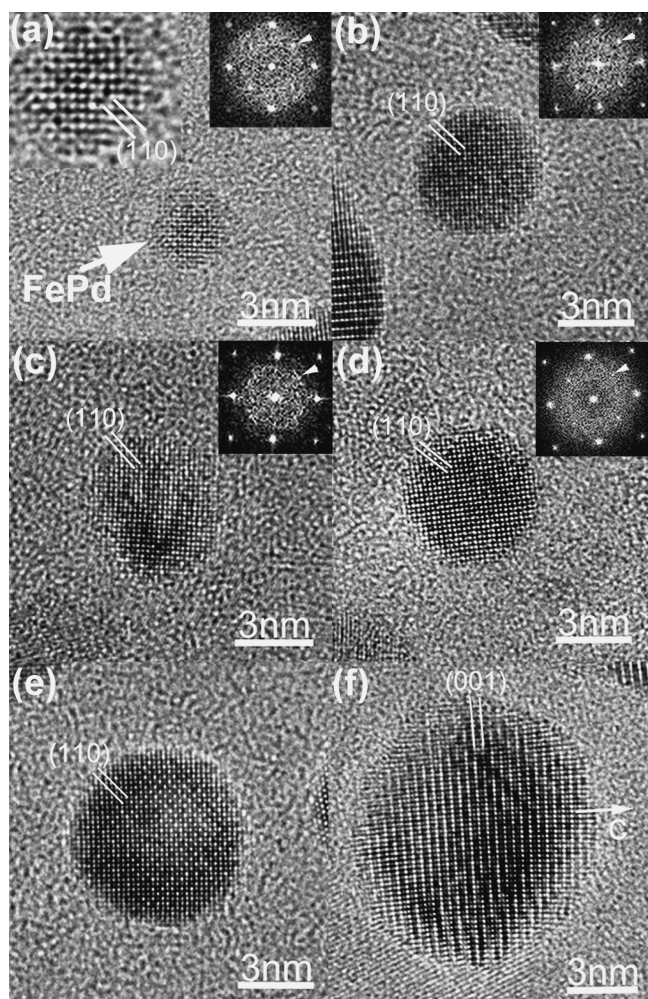


図3 FePdナノ粒子のHRTEM像とFFTパターン。粒径はそれぞれ(a) 2 nm(FePdナノ粒子の拡大像を左上に示す)、(b) 4 nm、(c) 5 nm、(d) 5 nm、(e) 6 nm、(f) 9 nm。

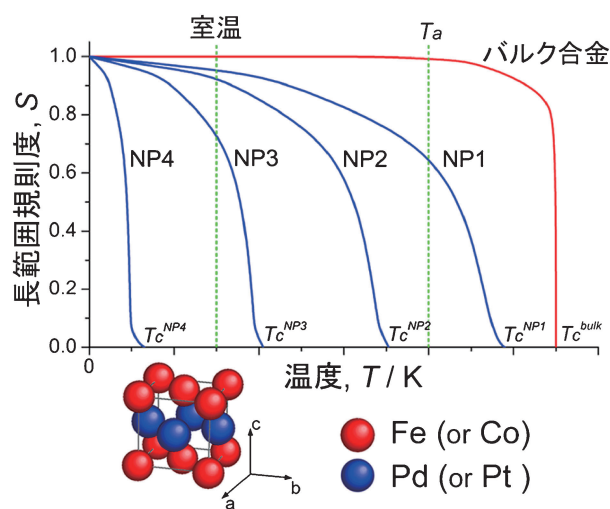


図4 粒径減少に伴う規則-不規則変態温度( $T_c$ )の低下を示す模式図。NP1>NP2>NP3>NP4の順に粒径が小さい。 $T_a$ は熱処理温度を表す。

伴う冷却過程での部分的規則化あるいは凍結された不規則相中の短範囲規則構造と推察される。そこで、規則化に及ぼす熱処理温度と冷却速度の影響について検討することとした。次節では、粒径 2–3 nm サイズの CoPt ナノ粒子について得られた結果を述べる。L1<sub>0</sub> 型 CoPt は FePd と同様に高い結晶磁気異方性エネルギーを有し<sup>(2)</sup>、粒径 5 nm 以下の極微細粒子においても室温で強磁性が保持されうると考えられることから、近年研究報告が実験・計算ともに増加しつつある<sup>(22)–(26)</sup>。なお、合金ナノ粒子における規則–不規則変態とその粒径依存性に関する過去の報告例については、文献(7)の5.3節を参照されたい。

### (3) CoPt ナノ粒子の規則化に及ぼす粒径と冷却速度の影響

本研究では平均粒径 4 nm の CoPt ナノ粒子を作製し、粒径分布(約 2 nm~7 nm の間に分布)を利用して規則化に及ぼす粒径と冷却速度の影響を調べた。比較のため、規則化熱処理後の冷却速度を 1.83 K/s (110 K/min, 以下、急冷)および 0.025 K/s (1.5 K/min, 以下、徐冷)とした。作製した試料の明視野 TEM 像と対応した SAED 図形を図 5 に示す<sup>(46)</sup>。熱処理条件は、(a) 873 K–3.6 ks, 徐冷, (b) 873 K–3.6 ks, 急冷, (c) 973 K–3.6 ks, 急冷である。また、それぞれに対応した粒径分布ヒストグラムを(a')–(c')に示す。熱処理条件に関わらず規則格子反射が現れており、いずれの試料においても粒径 4 nm サイズの方位配向 L1<sub>0</sub> 型 CoPt 規則合金ナノ粒子が生成していることがわかる(合金組成は Co–61 at%Pt)。ここで、規則格子反射 001 と 110 はそれぞれ *c* 軸が膜面内方向、膜面垂直方向に配向した規則相粒子に起因する(それぞれ *a*–, *c*–ドメインと呼称)。

図 6 に粒径 4–5 nm サイズ(平均粒径付近)の CoPt ナノ粒子の HRTEM 像と FFT パターンを示す<sup>(46)</sup>。C<sub>s</sub> 値は 4

μm, アンダーフォーカスで観察した。熱処理条件は(a) 873 K–3.6 ks, 徐冷, (b) 873 K–3.6 ks, 急冷, (c) 973 K–3.6 ks, 急冷であり、左右の像はそれぞれ粒径約 5 nm, 4 nm の

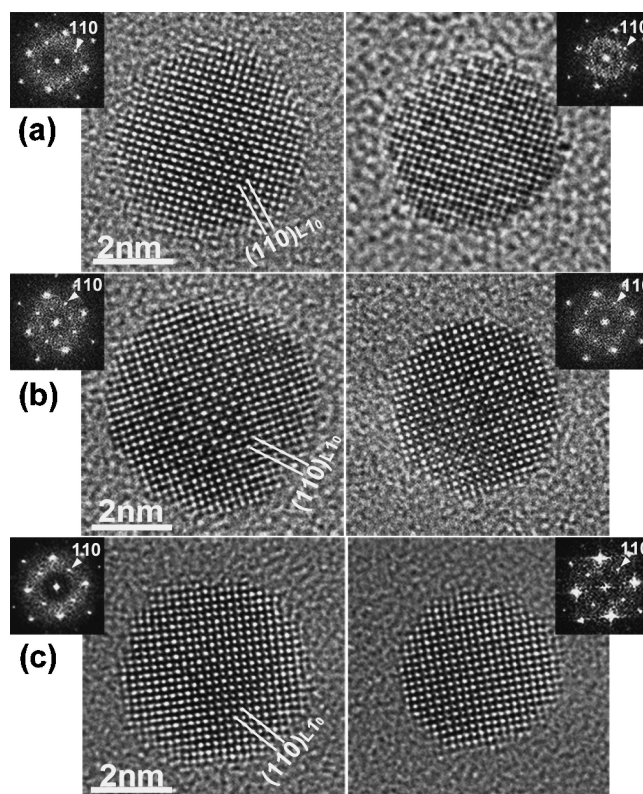


図 6 粒径 4–5 nm サイズの CoPt ナノ粒子の HRTEM 像と FFT パターン。熱処理条件および粒径はそれぞれ(a) 873 K–3.6 ks(徐冷), 4.5 nm(左), 4 nm(右), (b) 873 K–3.6 ks(急冷), 5 nm(左), 4 nm(右), (c) 973 K–3.6 ks(急冷), 4.5 nm(左), 4 nm(右)。

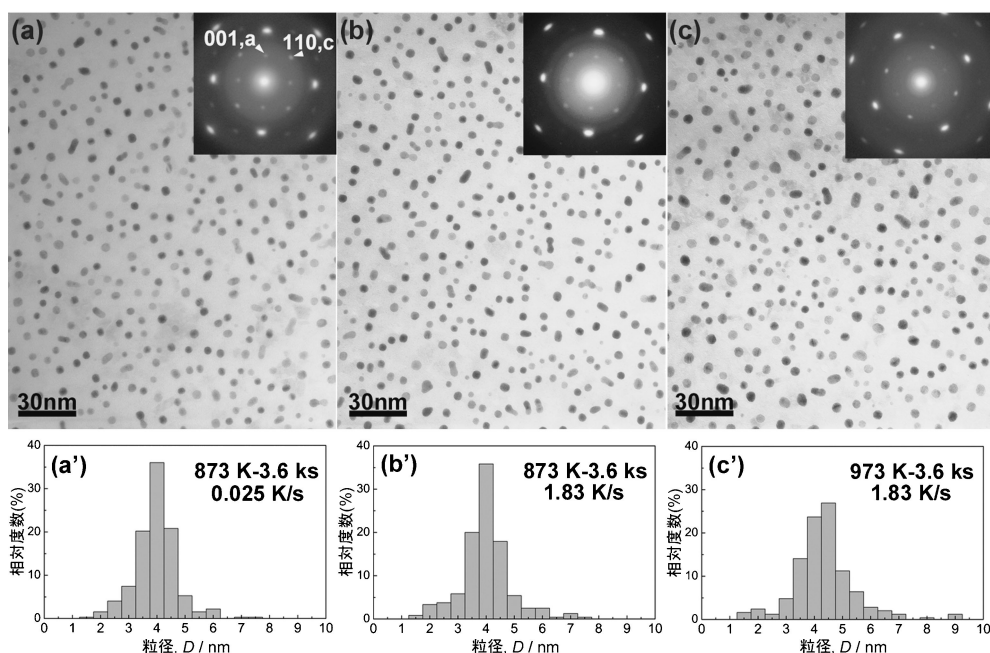


図 5 CoPt ナノ粒子の明視野 TEM 像と対応した SAED パターン。熱処理条件はそれぞれ(a) 873 K–3.6 ks(徐冷), (b) 873 K–3.6 ks(急冷), (c) 973 K–3.6 ks(急冷)。(a')–(c')は対応した粒径分布ヒストグラム。

粒子における観察結果である．いずれの場合にも， $L1_0$  型規則構造が形成されていることが像および FFT パターンからわかる．また，粒子中心部と比較して周縁部では(110)面に対応した規則格子のコントラストがやや弱くなっている．この起源について次節でモデルクラスターを用いた像シミュレーションに基づいて述べる．

図 7 に粒径約 3 nm サイズの CoPt ナノ粒子の HRTEM 像と FFT パターンを示す<sup>(46)</sup>．熱処理条件は(a)873 K-3.6 ks (徐冷)，(b)873 K-3.6 ks(急冷)，(c)973 K-3.6 ks(急冷)，である．これらのナノ粒子は粒径分布ヒストグラムの下限付近に相当する．873 K で熱処理後徐冷した試料では  $L1_0$  型規則格子が生成しており，図 7 (a) 左では規則格子の(001)面による倍周期の格子縞が，図 7 (a) 右では(110)格子縞が見られる．このとき，前図 6 に示した粒径 4-5 nm サイズの粒子と同様に，粒子周縁部で規則格子のコントラストが徐々に低下していることがわかる．さらに，対応した FFT パター

ン上で001あるいは110規則格子反射の強度は極めて弱く，規則度は低いと考えられる．本試料において規則格子が観察された最小粒径は約 2 nm であった．

一方，873 K, 973 K いずれからの急冷試料においても，これら規則格子に起因した像強度の変調や FFT での規則格子反射は全く見られず，不規則相(Al, FCC 構造)であることが判明した(図 7 (b), (c))．この観察結果は，粒径 3 nm サイズの Co-61 at%Pt 合金ナノ粒子における規則-不規則変態温度は 873 K 以下(バルク合金では  $T_c \sim 1023$  K)<sup>(40)</sup>であることを示している．したがって，熱処理後に徐冷することにより冷却過程で規則化する(図 7 (a)，ただし規則度は低い)．一方，急冷した場合には不規則相が凍結されることになる(図 7 (b), (c))．また，粒子サイズをパラメータとした急冷試料に関する不規則相粒子の存在割合は，873 K 熱処理の場合，全体の14%であり(図 7 (d))，一方，973 K 熱処理の場合には24%であった．このように， $T_c$  の粒径依存性が顕在化する粒径範囲のナノ粒子では，冷却速度が規則化を支配する重要な因子であることが判明した．これらの結果は，Alloyeau らの低温時効による規則化の報告と一致する<sup>(25)</sup>．また，Co-Pt 合金における相互拡散係数の文献値<sup>(47)</sup>を用いて拡散距離を見積もると，873 K で 3.2 nm，773 K ではわずか 0.3 nm となる(拡散時間 3.6 ks)．粒径減少による変態温度の低下・規則度の連続的な温度変化とともに，このような速度論的制約により，規則度の低いナノ粒子が生成し易いことがわかる．

#### 4. 観察結果に対する HRTEM 像シミュレーションからの考察

粒径 3-5 nm サイズの CoPt ナノ粒子において，粒子中心部と比較して周縁部では(110)面に対応した  $L1_0$  型規則格子のコントラストがやや弱くなっていることを前節で述べた(図 6，図 7 (a))．この起源が粒子形態に起因するものであるか，あるいは粒子表面近傍での規則度低下によるものかを明らかにする目的で，構造モデル(切頭八面体， $L1_0$  型構造，規則度  $S=1$ )を用いた像シミュレーションを行った(結像条件は， $C_s=1 \mu\text{m}$ ， $\Delta f=1.7 \text{ nm}$ ，加速電圧 300 kV)．このとき，粒径の異なる 2 種類の  $L1_0$  型構造モデルについて，それぞれ[001]入射および[100]入射にて計算を行った．構成原子数はそれぞれ8,000個( $\text{Co}_{4032}\text{Pt}_{3968}$ ，粒径は[100]方向に 5.7 nm，[001]方向に 5.5 nm)ならびに1,289個( $\text{Co}_{657}\text{Pt}_{632}$ ，粒径は[100]方向に 3 nm，[001]方向に 2.9 nm)である．まず，粒径 5.7 nm の構造モデルについて[001]入射で得られた計算結果について述べる．図 8 (a)は構造モデルの模式図(赤が Pt，青が Co)を，図 8 (b)はそのシミュレーション像を示す．図 8 (b)を見ると，粒子中心部から{100}あるいは{111}ファセットに近づくにつれて像コントラストが弱くなっていることがわかる．それぞれのファセット方向についての像強度プロファイルと対応した構造モデル断面模式図を図 8 (c)，(d)に示す．プロファイル A-A'({100}ファセット間)と比較して，B-B'({111}ファセット間)において

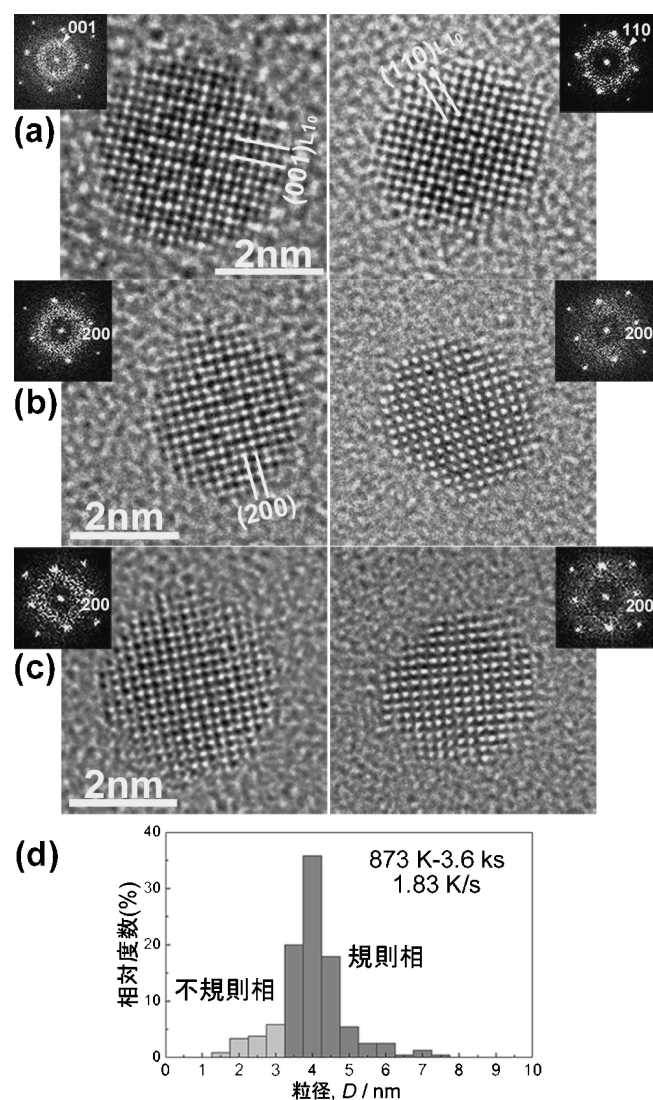


図 7 粒径約 3 nm サイズの CoPt ナノ粒子の HRTEM 像と FFT パターン．熱処理条件と粒径はそれぞれ(a) 873 K-3.6 ks (徐冷)，3.5 nm (左)，3 nm (右)，(b) 873 K-3.6 ks(急冷)，3 nm (左)，3 nm (右)，(c) 973 K-3.6 ks(急冷)，3.5 nm (左)，3 nm (右)．(d) 粒径分布ヒストグラム(873 K-3.6 ks 熱処理，急冷)．



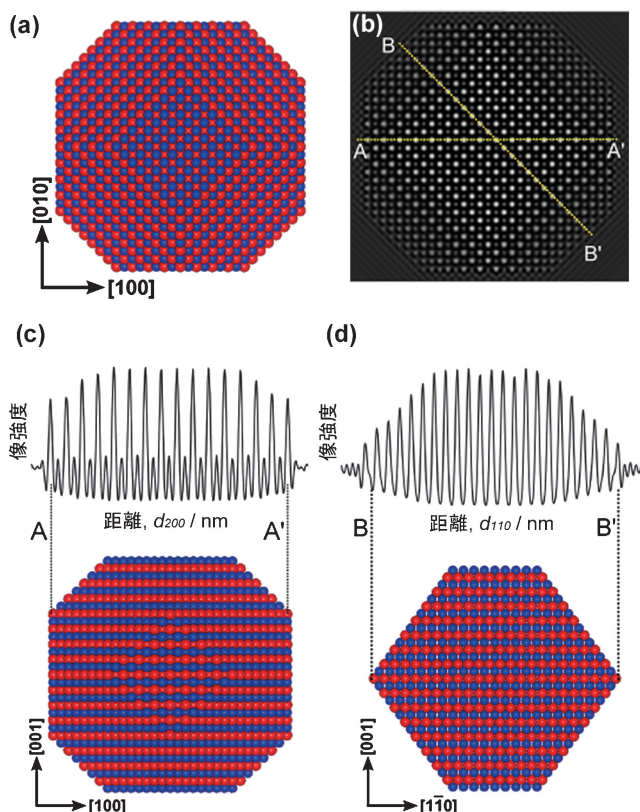


図8 (a)[001]方向から投影した切頭八面体構造モデル( $L_{10}$ 型構造,  $\text{Co}_{4032}\text{Pt}_{3968}$ , 赤がPt, 青がCo)と(b)シミュレーション像. (c){100}ファセット間(A-A')での像強度プロファイル( $d_{200}=0.19$  nm), (d){111}ファセット間(B-B')での像強度プロファイル( $d_{110}=0.27$  nm).

顕著なPt位置での像強度の低下が見られ, 規則構造像コントラストが低下している. このとき, ファセット近傍での厚さ変化(減少)は{111}ファセットにおいて著しい. すなわち, 本研究で観察された粒子周縁部での規則格子コントラストの低下は, 粒子形態(厚さ減少)による像強度変化により説明可能である. [100]入射の場合にも全く同様の傾向が見られた. 回折強度計算によると,  $L_{10}$ 型規則合金では試料厚さと共に多重散乱の影響で規則格子反射が増大する(例えば $\text{CoPt}$ [001]入射の場合, 厚さ約3~12 nmの範囲で規則格子反射強度が増加). これにより, 相対的に試料の厚い領域は薄い領域に比べて見かけ上, より高い規則構造像コントラストを与えられと考えられ, 観察結果を説明できる.

図9に粒径3 nmの $\text{Co}_{657}\text{Pt}_{632}$ 構造モデルについて得られた像計算結果を示す. 図9(a)は[001]入射, (b)は[100]入射である. 入射方向によらず, この場合にも粒子周縁部での規則格子コントラストの低下が観察される. 図8(b)と同様, {111}ファセット近傍での像強度低下が著しい. さらに, 晶帯軸からのわずかな試料傾斜(9 mrad( $=0.5^\circ$ ))により規則格子のコントラストは大きく変化し, 像およびFFTパターンからの規則格子の識別が困難になることも判明した.

以上の結果から, 本研究で観察された粒子周縁部での規則格子コントラストの低下は, 粒子形態(厚さ)による像強度変化により定性的に説明できることが明らかとなった.

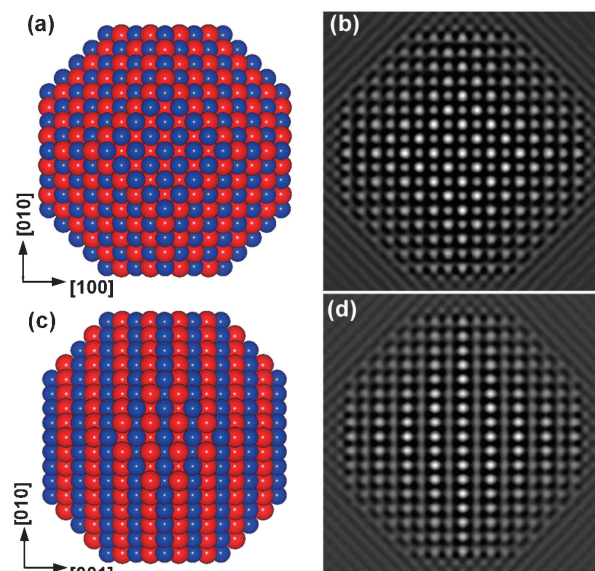


図9 粒径3 nmサイズの構造モデル( $\text{Co}_{657}\text{Pt}_{632}$ )とシミュレーション像. (a)[001]入射, (b)[100]入射.

## 5. おわりに

本稿では,  $L_{10}$ 型強磁性規則合金ナノ粒子における最近の研究について, 原子的構造と規則-不規則変態に焦点を絞りその一端を紹介した. 規則合金ナノ粒子において, 粒径低下に伴う不規則構造の出現やその粒子サイズについて, 合金系や粒子形成手法による相違など, これまでに数多くの実験結果が報告されてきた. この現象はバルク合金における規則化と対比して, 有限の原子数で構成された孤立粒子における規則化の駆動力(自由エネルギー変化)という観点から理解が可能である. 本研究では統計熱力学的要因に加え, 冷却速度という速度論的観点から, 従来の実験結果を説明できることを示した. このとき, 高々1.8 K/s程度の冷却速度でも顕著な急冷効果が生じる点が合金ナノ粒子の特徴と言え, このような実験結果を説明する速度論的解釈が必要となっている.

本稿においては, 結像系収差補正HRTEMがナノ粒子構造観察手法として重要であることを示した. この手法の利点として以下の3点が挙げられる. すなわち, (1)正焦点近傍での像観察が可能となったこと(アーティファクトの軽減, 界面・粒界・ナノクラスターの観察に有利), (2) $C_s$ を始め多くの高次収差が補正されていること(分解能・像質の飛躍的向上), (3)試料の高角度傾斜と超高分解能の両立(例えば本研究で用いた電顕では, 通常2軸傾斜試料ホルダーにて $\pm 35^\circ$ の傾斜が可能), である. これら3要素はいずれも従来型電顕には無く, 材料科学の研究において極めて重要な意味を持つ. 収差補正電顕と付属分析技術による原子的構造と微細組織・組成の解明は, 新しい材料創製や現象の解明に資するところが大きいと期待される.

最後に, 本研究の遂行に際しお世話頂いた, 東北大学先端



## 文 献

- Ultramicrosc., **107**(2007), 116–123.
- (28) K. Sato, M. Mizuguchi, R. Tang, J.-G. Kang, M. Ishimaru, K. Takanashi and T. J. Konno: Appl. Phys. Lett., **101**(2012), 191902.
- (29) F. Zemlin, K. Weiss, P. Schiske, W. Kunath and K. -H. Herrmann: Ultramicrosc., **3**(1978), 49–60.
- (30) <http://www.christophktkoch.com/stem/index.html>
- (31) K. Sato, T. J. Konno and Y. Hirotsu: J. Appl. Phys., **105**(2009), 034308.
- (32) S. Uhleman and M. Haider: Ultramicrosc., **72**(1998), 109–119.
- (33) A. Kovács, K. Sato, V. K. Lazarov, P. L. Galindo, T. J. Konno and Y. Hirotsu: Phys. Rev. Lett., **103**(2009), 115703.
- (34) H. Pan, S. Fukami, J. Yamasaki and N. Tanaka: Mater. Trans., **44**(2003), 2048–2054.
- (35) H. Yasuda and H. Mori: Z. Phys. D, **37**(1996) 181–186.
- (36) T. Tadaki, T. Kinoshita, Y. Nakata, T. Ohkubo and Y. Hirotsu: Z. Phys. D, **40**(1997), 493–495.
- (37) H. Numakura and T. Ichitsubo: Philos. Mag., **85**(2005), 855–865.
- (38) K. Sato and Y. Hirotsu: Mater. Trans., **47**(2006), 59–62.
- (39) K. Sato, A. Kovács and Y. Hirotsu: Thin Solid Films, **519**(2011), 3305–3311.
- (40) T. B. Massalski, H. Okamoto, P. R. Subramanian and L. Kacprzak (ed), Binary Alloy Phase Diagrams, 2<sup>nd</sup> ed., ASM International, Materials Park, OH, (1990).
- (41) K. Sato: Nature Mater., **8**(2009), 924–925.
- (42) R. V. Chepurskii and W. H. Butler: Phys. Rev. B, **72**(2005), 134205.
- (43) M. Müller and K. Albe: Phys. Rev. B, **72**(2005), 094203.
- (44) B. Yang, M. Asta, O. N. Mryasov, T. J. Klemmer and R. W. Chantrell: Acta Mater., **54**(2006), 4201–4211.
- (45) K. Asaka, T. Tadaki and Y. Hirotsu: Philos. Mag. A, **82**(2002), 463–478.
- (46) K. Sato, K. Yanajima and T. J. Konno: Philos. Mag. Lett., **92**(2012), 408–416.
- (47) Y. Iijima, O. Taguchi and K. Hirano: Trans. Jpn. Inst. Met., **21**(1980), 366–374.

★★



弘津禎彦