

Title	L1 ₀ 型FePd規則合金ナノ粒子の長範囲規則度
Author(s)	SATO, Kazuhisa; HIROTSU, Yoshihiko
Citation	日本結晶学会誌. 2008, 50(4), p. 262-268
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/97372
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

L1₀型 FePd 規則合金ナノ粒子の長範囲規則度

東北大学金属材料研究所 佐藤和久
 大阪大学産業科学研究所 弘津禎彦

Kazuhisa SATO and Yoshihiko HIROTSU: Long-Range Order Parameter of L1₀-Type FePd Ordered Alloy Nanoparticles

Hard magnetic properties of FePd nanoparticles originate from their L1₀-type tetragonal ordered structure with high magnetocrystalline anisotropy energy. In order to know correlations among the long-range order (LRO) parameter (S), the particle size and the anisotropy energy, we employed a new technique to determine LRO parameter of single L1₀-FePd nanoparticle using nanobeam electron diffraction (NBD). The LRO parameter was determined by quantitative analysis of NBD intensities recorded on imaging plates together with intensity calculations considering the multiple scattering of electrons. In taking NBD patterns, $hh0$ systematic reflections were excited using a transmission electron microscope with a field emission gun operated at 300 kV. Specimen thickness was evaluated by electron holography. The obtained order parameters of individual nanoparticles larger than 8 nm are almost around the mean LRO parameter ($S = 0.79$) determined by selected area electron diffraction. In contrast, the parameters gradually decrease as the particle size decreases below 8 nm ($S = 0.60 \sim 0.73$). The low degree of order in very small particles is responsible for the coercivity (anisotropy energy) decrease of the L1₀ nanoparticles in smaller sized region. Experimental conditions required for NBD analysis are presented in detail and the possible experimental errors of the determined LRO parameters are discussed.

1. はじめに

パソコンのハードディスクに代表される磁気記録媒体の記録密度は年々急上昇を続けている。¹⁾ 1998年頃には 10 Gbit/inch² 以下であった記録密度が、現在では 300 Gbit/inch² を超えている。また、2005年から垂直磁気記録方式を採用した磁気ディスク装置が商品化されている。巨大磁気抵抗効果を利用した新しい磁気ヘッドの開発など、周辺技術の飛躍的な向上も高密度化をなし得た要因である。磁気記録媒体の高密度化に伴い、記録に用いられる強磁性層粒子の微細化が進められてきたが、一方で、磁化の熱擾乱の影響が現実化してきた。²⁾ そこで、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記録材料探索が進められてきた。現在、L1₀型規則構造を有する FePt 系規則合金が注目を集め、そのナノ粒子形成や組織形態・磁性に関する研究が世界中で活発に行われている。³⁾ これは FePt 規則合金が現行の媒体と比較して約3倍高い飽和磁化、1桁以上高い結晶磁気異方性定数 (K_u) を有することに由来し、⁴⁾ 極薄・極微小結晶サイズにおいても室温で強磁性が安定に保持され得ると考えられるためである。また、上記とほぼ同じ理由で、L1₀型 FePt と同型の FePd 規則合金ナノ粒子の研究も進められてきている。

著者らは単結晶基板上方位配向・孤立分散した L1₀型 FePt、FePd ナノ粒子を作製し、その構造形態、規則化と硬質磁性について研究を進めてきた。⁵⁻⁷⁾ これら L1₀型規則合金ナノ粒子の硬質磁性は、単磁区粒子の磁化の一斉回転に起因し、⁸⁾ 結晶磁気異方性の大きさが磁化反転のエネルギー障壁となる。結晶磁気異方性定数は長範囲規則度 (S) の自乗に比例するとされており、⁹⁾ 実際に FePt 薄膜において、磁気異方性と規則度との関係が報告されている。^{10,11)} ナノ粒子の場合にも、その磁気物性は蒸着後の熱処理過程で形成される規則構造の長範囲規則度に大きく依存する。^{12,13)} さらに、粒径低下に伴い、保磁力が急激に低下する。¹⁴⁾ そこで、これら 10 nm サイズの L1₀型規則合金ナノ粒子の長範囲規則度はいかなる値であるか、興味もたれる。しかしながら単結晶基板に二次元的に分散したナノ粒子の規則度を、汎用の X線回折装置を用いて測定することは困難である。これは、試料中に占める規則合金ナノ粒子の体積が非常に小さく、強度の弱い規則格子反射を高精度に測定することが困難なことによる。さらに規則度への粒径分布の影響が懸念されるが、X線回折では個々のナノ粒子の規則度を決定することができない。一方、電子線を用いた場合、非常に微細な物質に対しても十分な散乱強度を得ることが可能である。しかしながら、通常、電子回折ではナノ粒子といえども試料厚さに依存して

多重散乱効果が無視し得ず、電子回折強度の定量評価には注意が必要である。最近われわれは電子回折強度の定量解析と、多重散乱を考慮した回折強度計算とを組み合わせ、10 nmサイズのL1₀型規則合金ナノ粒子の長範囲規則度を測定する方法を考案し、FePtナノ粒子についてその規則度の定量評価を行った。¹⁵⁾ さらに規則度測定精度に及ぼす加速電圧、温度因子、試料厚さの効果について調べた。¹⁶⁾ 続いて、この手法をナノビーム電子回折(NBD)法に適用し、個々のL1₀型FePdナノ粒子の規則度とその粒径依存性を調べた。その結果、粒径8 nm以下での規則度低下を観測し、規則度の粒径依存性を実験的に初めて明らかにした。¹⁷⁾ この研究により、粒径低下に伴う急激な保磁力低下の原因が、規則度低下による結晶磁気異方性エネルギーの低下に起因することを指摘した。^{17),18)} 本稿では、著者らが行ってきた電子回折による規則合金ナノ粒子の長範囲規則度測定手法と、FePdナノ粒子について得られた結果を紹介する。

2. ナノ粒子形態と合金組成分布

FePdナノ粒子は超高真空電子ビーム蒸着法を用いて、Pd、Feの逐次蒸着により、673 Kに保持したNaCl基板上に形成した。¹²⁾ Fe蒸着後、ナノ粒子の固定と保護(酸化防止)を図るため、ナノ粒子表面を非晶質Al₂O₃薄膜にて覆

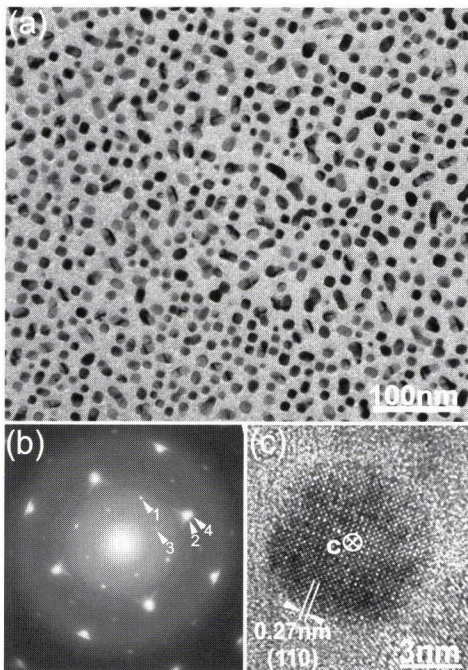


図1 L1₀型FePdナノ粒子分散膜(873 K-36 ks熱処理)の(a)明視野像、(b)SAED図形、(c)高分解能像(粒径7 nm)。(A bright-field TEM image (a), and the corresponding SAED pattern (B) for L1₀-FePd nanoparticles after annealing at 873 K for 36 ks. An HREM image of a 7-nm-sized FePd nanoparticle is also shown in inset.)

った。蒸着したままの試料はbcc-FeとPdとのナノ複合粒子であり、NaCl基板上へのPd、Feのエピタキシャル成長により、 $\langle 011 \rangle_{\text{Pd}} \parallel \langle 011 \rangle_{\text{NaCl}}$ 、 $\{100\}_{\text{Pd}} \parallel \{100\}_{\text{NaCl}}$ 、ならびに $\langle 100 \rangle_{\text{Fe}} \parallel \langle 100 \rangle_{\text{Pd}}$ 、 $\{011\}_{\text{Fe}} \parallel \{010\}_{\text{Pd}}$ の方位関係が見られた。その後、蒸留水中にてNaCl基板を除去し、3 mmφ Cuグリッドに試料薄膜のみ揃い取り、透過電子顕微鏡(TEM)観察試料とした。FeとPdとの規則合金化を図るため、蒸着後に真空炉中873 Kにて熱処理を行った。このとき昇降温速度はそれぞれ約5、10 K/minとした。試料の観察には電界放射型透過電子顕微鏡(JEOL JEM-3000F、加速電圧300 kV)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(EDS)により分析した。

図1に本手法にて作製したL1₀型FePdナノ粒子の明視野像(図1a)と制限視野電子回折(SAED)図形(図1b)、高分解能像(図1c、c軸膜面垂直配向粒子)を示す。熱処理条件は873 K-36 ksである。10 nmサイズの孤立したFePdナノ粒子が分散している様子がわかる。粒径分布は対数正規分布関数に従い、平均粒径11.3 nm、標準偏差 $\ln\sigma = 0.21$ であった。ここでナノ粒子の投影形状として楕円体を仮定し、その長軸と短軸の平均値を粒径と定義した。熱処理条件とナノ粒子サイズとの関係を調べた結果、873 K以下

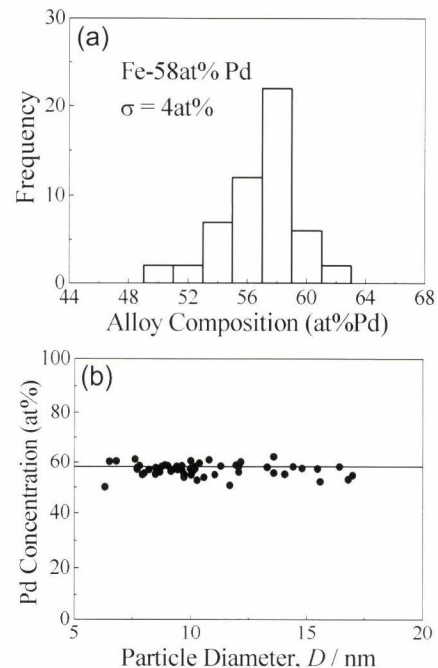


図2 (a) ナノビームEDSにより分析した粒子ごとの合金組成分布を表すヒストグラム。平均組成は58 at% Pd、標準偏差4 at%。(b) FePdナノ粒子の合金組成の粒径依存性。(a) A histogram of the alloy composition of FePd nanoparticles analyzed by nanobeam EDS. The mean composition is 58 at% Pd with standard deviation of 4 at%. (b) Particle diameter dependence of the alloy composition analyzed by nanobeam EDS and the corresponding bright-field TEM images.)

での熱処理では、規則合金化過程でナノ粒子の凝集・合体成長はきわめて少なく、粒径とその分布は変化していないことが判明した。¹²⁾ この結果は、規則合金化が個々のナノ粒子内にて進行していることを示している。図 1b で、矢印 1, 2 はそれぞれ規則格子反射 110, 基本反射 200 を示し、c 軸が垂直配向した FePd ナノ粒子 ([001] 入射) に対応している。また、回折斑点 3, 4 はそれぞれ 001, 002 反射を示し、c 軸が面内配向したナノ粒子に対応している ([100] 入射)。高分解能観察の結果、c 軸 (磁化容易軸) が面直配向した単結晶 FePd ナノ粒子 (明視野像で正方形状に見える) の割合が高いことが判明している。個々の粒子からのナノビーム EDS 分析の結果、粒子ごとに合金組成に分布があることが明らかになった。分析に際し、毎秒当たりのカウント数は約 600、強度統計誤差は約 2% 以下 (Fe-K α 特性 X 線について) であり、S/N 比は十分である。分析結果を Pd 濃度のヒストグラムとして図 2a に示す。分析は 53 個のナノ粒子について行った。平均組成は Fe-58 at % Pd であり、広領域 (約 1.2 $\mu\text{m}\phi$) での分析結果と一致する。次に、ナノ EDS 分析後、同一視野にて明視野像を観察することにより、粒径と合金組成との関係を調査した。その結果、図 2b に示すように、本試料において合金組成に明確な粒径依存性はないことが判明した。¹⁷⁾

3. 規則度の測定と強度計算

長範囲規則度は以下の式 (1) で表される定義を採用する。¹⁹⁾

$$S = \frac{r_\alpha - x_A}{y_\beta} = \frac{r_\beta - x_B}{y_\alpha} \quad (1)$$

ここで、 r_α , r_β はそれぞれ α , β 副格子の占有率、 x_A , x_B は A-B 合金の組成 (本研究での平均組成: Fe-58 at % Pd)、 y_α , y_β は α , β 副格子の割合 (L1₀ 構造ではともに 0.5) である。本研究では、TEM の利点である NBD により、個々のナノ粒子について回折強度測定を行い、規則度の粒径依存性を調べた。TEM 像と回折図形はイメージングプレート (Fuji Film FDL-UR-V) を用いて記録した。また事前の電子回折強度計算結果から、系統反射励起により強度の厚さ依存性が非常に単純化されることが判明したため、回折強度はすべて $hh0$ 系統反射励起条件下で測定した。¹⁵⁾⁻¹⁷⁾ 規則格子反射 110 と基本反射 220 の回折強度比 (I_{110}/I_{220}) の計算例を図 3a に示す。まず、[001] 晶帯軸入射の場合、厚さ 15 nm 以下の領域で強度比が振動していることがわかる。ここで、[110]* を回転軸として、 $[\bar{1}10]^*$ 方向に 10°, 13.3°, 19.5°, と傾斜していくことにより、 $[\bar{1}18]$, $[\bar{1}16]$, $[\bar{1}14]$, といった晶帯軸が現れ、このとき $hh0$ 系統反射が強く励起される。図 3a に示した強度計算結果を見ると、 $[\bar{1}11]$ 入射では試料厚さとともに強度比は単調増加すること、さらに $[\bar{1}10]^*$ 方向への傾斜角にはほとんど依存しないことがわ

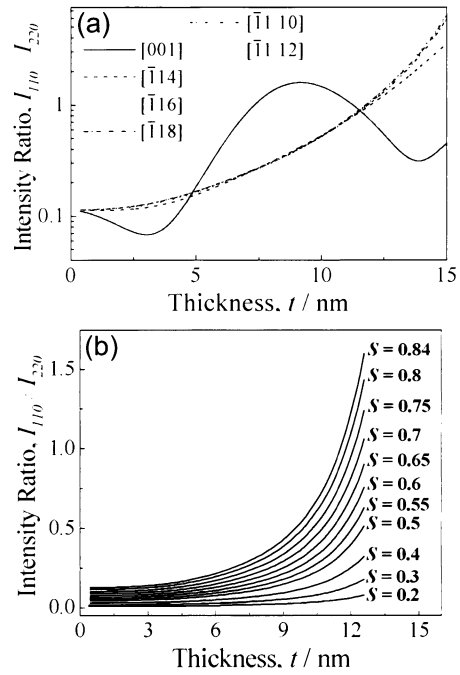


図 3 (a) 回折強度比 I_{110}/I_{220} の入射方位と試料厚さ依存性 (規則度 0.8 で計算). 加速電圧 300 kV. (b) 回折強度比 I_{110}/I_{220} の規則度と試料厚さ依存性 ($[\bar{1}16]$ 入射). 副格子の占有率を変化させて計算. ((a) Thickness dependence of the calculated intensity ratio, I_{110}/I_{220} , for several beam incidences under $S = 0.8$ (300 kV). (b) Thickness dependence of the calculated intensity ratio under several degree of order. The order parameter was changed by varying the atom fractions in the calculation. The beam incidence is $[\bar{1}16]$.)

かる。前者の条件は、膜厚測定誤差の影響を軽減できる利点がある。また、後者の条件は特に実験上非常に好都合であり、強度測定に際し回折強度が $I_{hh0} = I_{\bar{h}\bar{h}0}$ を満たしていることに主に注意を払えばよいことになる。実測の回折強度比をマルチスライス法による強度計算結果と対比させることにより、長範囲規則度を決定した。計算では副格子占有率を変化させることにより規則度を変化させた。種々の規則度のもとでの強度計算例を図 3b に示す。マルチスライス法による計算結果と対比させるために、実験に際し入射電子線収束角 (半頂角) は 0.4 mrad 以下に保ち、平行照射条件とした。このとき、プローブ径は約 4 nm である (半値幅)。計算に必要な格子定数 ($a = 0.383$ nm, $c = 0.366$ nm) は当該試料を用いて SAED 図形から、Pt 多結晶薄膜を内部標準として事前に測定した。透過波・回折波の強度計算には Mac Tempas を用いた。温度因子 (B : Debye-Waller 因子) は Fe, Pd に対してそれぞれバルクでの報告値 0.0035 nm², 0.0045 nm² を用いた。²⁰⁾ Pd,²¹⁾ Cr,²²⁾ Cu²³⁾ などの超微粒子 (粒径 2 ~ 3 nm) においては温度因子の増大 ($B \sim 0.01$ nm²) が報告されている。そこで本

研究では比較のため、バルクの温度因子のほか、 $B = 0.01 \text{ nm}^2$ を仮定して強度計算を行った。その結果、大幅な温度因子の増加により規則度がわずかに減少すること、規則度が高いほど温度因子の影響が顕著になることが判明したが、規則度の減少は最大0.03～0.06程度であり、温度因子の規則度に与える影響はそれほど大きくはなかった。^{15),16)} 強度計算には、空間周波数 30 nm^{-1} までの回折波を取り込んだ。計算でのスライス厚さは加速電圧 300 kV, 1 MV (後述) の場合にそれぞれ 0.14 nm, 0.28 nm とした。試料中での電子線の吸収に関しては、投影ポテンシャル虚数項を実数項の 10% として計算に取り込んだ。

4. 超高压電子顕微鏡の利用とナノ粒子の厚さ測定

電子回折強度の計算結果から、加速電圧上昇とともに試料厚さ 15 nm 以下の領域において回折強度比の試料厚さ依存性が小さくなることが判明した。¹⁶⁾ すなわち規則度測定に際し膜厚測定誤差を受けにくいことになる。そこで、加速電圧 300 kV と 1 MV (Hitachi H-3000) にて $[\bar{1}16]$ 入射の SAED 図形を撮影し、強度解析を行った。ここで実測の回折強度比を与える試料厚さと規則度との関係を図 4a に示す。これは実測強度比を説明し得る規則度と厚さとの関係を、強度計算結果をもとにプロットした図である。例えば、加速電圧 300 kV の場合、実測強度比 $I_{110}/I_{220} = 0.293$ を満たす規則度と厚さとの組み合わせを図 3b から抽出すると、図 4a の○のデータ点が得られる。図中、2つの曲線の交点が平均規則度 (0.84) と平均試料厚さ (7.6 nm) とを同時に与えることがわかる。すなわち、異なる加速電圧下で同一試料について強度測定を行い比較することにより、平均規則度と平均試料厚さが同時に決まることを示している。加速電圧 300 kV と 1 MV での SAED 図形による平均規則度測定結果はそれぞれ 0.79, 0.82 であり、ほぼ一致する。¹⁶⁾

次に電子線ホログラフィーによるナノ粒子厚さの測定について述べる。電子線ホログラフィーでは、試料中を透過した散乱波と真空中を通過した参照波が制限視野絞り位置に挿入された電子線バイプリズムを通過することにより干渉するが、このとき真空中を通過した電子波と比較して、試料中を透過した電子波では平均内部ポテンシャルにより位相が変化する。したがって、平均内部ポテンシャルが既知の試料を用いれば試料厚さを知ることができる。測定原理の詳細は文献^{24),25)}を参照されたい。干渉縞間隔 (Δt) と平均内部ポテンシャル (V_0) は以下の式 (2) で表される。^{26),27)}

$$\Delta t = \frac{2E_0\lambda}{V_0} \cdot \frac{1 + \frac{eE_0}{2m_0c^2}}{1 + \frac{eE_0}{m_0c^2}} \quad (2)$$

ここで E_0 : 加速電圧, λ : 電子の波長, e : 電荷, m_0 : 電
日本結晶学会誌 第 50 巻 第 4 号 (2008)

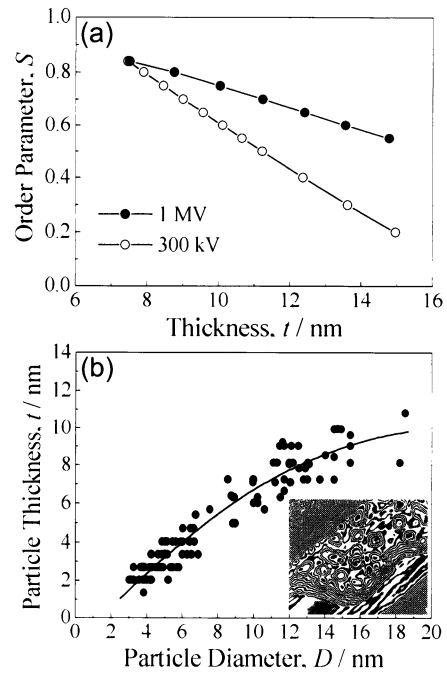


図 4 (a) 加速電圧 300 kV ならびに 1 MV で測定した回折強度比を与える長範囲規則度とナノ粒子厚さとの関係 ($[\bar{1}16]$ 入射). (b) FePd ナノ粒子の試料厚さの粒径依存性. 干渉像の例 (20 倍増幅) もあわせて示す. ((a) Thickness dependence of the order parameter for 300-kV and 1-MV electrons derived based on the experimentally obtained intensity ratios with beam incidence of $[\bar{1}16]$. (b) Particle diameter dependence of the particle thickness for FePd nanoparticles measured by electron holography. An interferogram (amplification : $\times 20$) is also shown in the inset.)

子の静止質量, c : 光速である。図 4a による平均試料厚さ 7.6 nm を用いて、式 (2) から平均内部ポテンシャルを推算すると 23.9 V であった。この値を用いて、ビーム方向に沿ったナノ粒子厚さと観察粒径との関係を調べた (Hitachi HF-2000, JEOL JEM-3000F)。^{16),17)} 図 4b に、平均粒径の異なる複数の試料の観察から得られたナノ粒子厚さの粒径依存性を示す。粒径増加とともに粒子厚さも増加しているが、このとき厚さの増加は緩やかであり、したがって粒径増加とともに面内方向への優先的な粒成長が生じているものと考えられる。電子線ホログラフィーによる干渉像の例を図 4b 内に示す。上面が平坦な粒子が多数見られる。

5. NBD による規則度測定

$[\bar{1}14]$, $[\bar{1}16]$, $[\bar{1}18]$ 入射を用いて $hh0$ 系統反射を励起させた NBD 図形ならびにそれらに対応した明視野像を多数の粒子から得た。NBD 図形の例を図 5 に示す。例えば、図 5a では $hh0$ 系統反射以外に 441 , 351 などの弱い反射も見

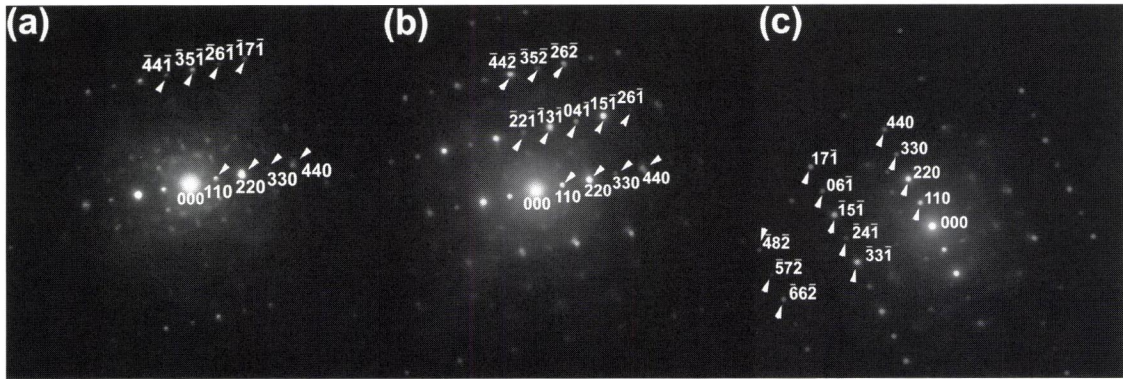


図5 個々のL1₀型FePdナノ粒子から観察した $[\bar{1}1\bar{1}]$ 入射NBD図形の例。(a) 粒径6.8 nm, $[\bar{1}18]$ 入射, (b) 粒径8.2 nm, $[\bar{1}14]$ 入射, (c) 粒径10.2 nm, $[\bar{1}16]$ 入射。(NBD patterns for individual FePd nanoparticles observed at 300 kV. Particle diameter (D) and the beam incidence are as follows : (a) D = 6.8 nm, $[\bar{1}18]$, (b) D = 8.2 nm, $[\bar{1}14]$, and (c) D = 10.2 nm, $[\bar{1}16]$.)

られる。これら $hh0$ 系統反射以外の回折斑点の励起は回折強度比 I_{110}/I_{220} にはほとんど影響しない。なぜならば、図3aに示したように、回折強度比 I_{110}/I_{220} は $[001]^*$ から $[\bar{1}10]^*$ への傾斜角には依存しないからである。したがって強度解析精度に最も影響を及ぼす因子は平行ビーム照射と条件 $I_{hh0} = I_{\bar{h}\bar{h}0}$ を満たすことである。図6aに各試料厚さにおける回折強度比の規則度依存性の計算例を示す。これは図3bの計算結果に基づいており、実測の回折強度比と対比することにより、規則度を決定することができる。強度解析にあたり、粒子厚さは図4bから見積もった。図6bに測定した長範囲規則度の粒径依存性を示す。実線は300 kVにてSAED図形(領域約640 nm ϕ)から測定した平均規則度である。個々のFePdナノ粒子の規則度は粒径8 nm以上では平均値とほぼ一致し、粒径8 nm以下の領域で平均値約0.8から0.6まで0.2程度減少した。図中○は平均組成(F-58 at % Pd)を用いて規則度を算出した結果、●はNBD図形および明視野像観察後、ただちに同一粒子からナノビームEDSにて分析した合金組成を用いて規則度を算出した結果である。○、●ともに大きな相違がなく、組成分布の影響は小さい。粒径8 nm以下での規則度低下は、結晶磁気異方性エネルギーの低下を招く。ナノ粒子径の減少に伴う規則度の低下は磁気記録密度向上への制約につながり、産業応用上の1つの制約を与える。

以下に、規則度測定精度に及ぼす種々の因子と、その測定結果への影響について考察する。まず、図3bや図6aに示すように、試料厚さの測定精度が規則度測定に最も影響を与える。本研究では、異なる加速電圧下で回折強度を測定し、平均厚さを見積もったが(図4a)、この結果は断面観察¹⁵⁾や電子線ホログラフィーによる平均厚さ測定結果¹⁶⁾とほぼ一致していた。図4bに示した試料厚さ-粒径曲線の偏差は最大0.73 nmであり、この偏差は300 kVにおいて規則度の誤差0.07に対応する。次に、温度因子の影響であるが、すでに述べたように $B = 0.01 \text{ nm}^2$ という非常

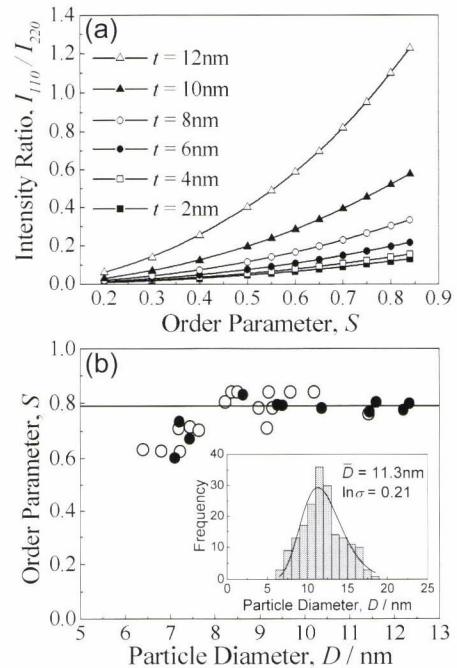


図6 (a) 種々の厚さのもとでの回折強度比 I_{110}/I_{220} の規則度依存性(計算)。(b) 規則度の粒径依存性。実線はSAED図形の強度解析から得られた平均規則度を示す。挿入図は粒径分布ヒストグラム。((a) Order parameter dependence of the I_{110}/I_{220} intensity ratio for several specimen thickness calculated by multislice method. (b) Particle diameter dependence of the order parameter determined by NBD at 300 kV. The solid line indicates the mean order parameter determined by SAED at 300 kV. A histogram of the size distribution is shown in the inset.)

に大きい値を仮定しても、規則度の減少は最大0.03~0.06程度である。これらの誤差による規則度の変化は、実測の粒径に依存した規則度減少(平均値から約0.2減少)の15~35%程度である。さらに、NBD図形の観察・撮影時

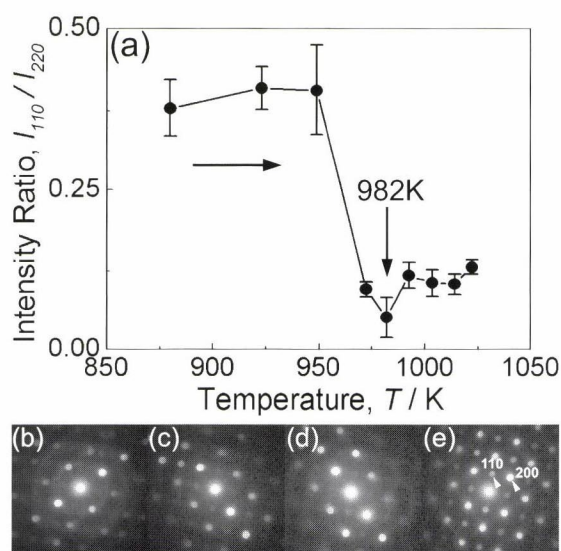


図7 (a) SAED 図形の強度解析による回折強度比 I_{110}/I_{220} の温度依存性 ([001] 入射). 982 K で強度比が急激に低下 (平均粒径 13.5 nm, $\ln\sigma = 0.16$). 983 K で観察した NBD 図形を (b) ~ (d) に示す. 粒径は (b) 11.5 nm, (c) 13 nm, (d) 14 nm, (e) 15 nm. ((a) Annealing temperature dependence of the intensity ratio I_{110}/I_{220} obtained by the intensity analyses of the SAED patterns (beam incidence: [001]). At 982 K, the intensity ratio abruptly decreases (mean size: 13.5 nm, $\ln\sigma = 0.16$). NBD patterns for FePd nanoparticles observed at 983 K. The observed particle sizes are (b) 11.5 nm, (c) 13 nm, (d) 14 nm, and (e) 15 nm.)

には、ナノ粒子は電界放射型電子銃による高輝度電子線に曝される。そこで同一粒子から回折図形を2度撮影し、その強度プロファイルを比較したところ、両者はまったく同一であった。すなわち本研究における十数秒間の電子線照射による構造への影響はない。

では図6bの規則度低下の起源は何であろうか？ 格子軟化による Debye 温度の低下 (温度因子増加) が考えられる。Cu₃Au 規則合金ナノ粒子において、格子軟化による Debye 温度の低下により規則不規則変態温度が低下することが指摘されている。²⁸⁾ そこで、FePd ナノ粒子の規則不規則変態を電子顕微鏡内加熱その場観察したところ、図7aに示すようにバルク合金 ($T_c = 1063$ K) と比較して、規則不規則変態温度が 80 K 低下した。²⁹⁾ また図7c, dに示すように、変態温度以上にて NBD 図形に非常に弱い規則格子反射が残留した (それぞれ粒径 13, 14 nm)。詳細は省略するが、Warren-Cowley パラメーター³⁰⁾ を用いて短範囲規則 (SRO) と長範囲規則 (LRO) の強度比 (I_{SRO}/I_{LRO}) を 110 逆格子点について計算したところ、NBD 図形に残留した非常に弱い 110 反射強度はナノ粒子中に残留する SRO に起因することが判明した (このとき、 $I_{SRO}/I_{LRO} \approx$

0.04 - 0.14)。²⁹⁾ 一方、図7e (粒径 15 nm) では明瞭な規則格子反射が見られ、変態温度の粒径依存性を示している。

計算機シミュレーションにおいても、ナノ粒子における規則不規則変態温度の低下による高温相の安定化が指摘されており、一次相変態を示すバルクと比較して、緩やかな規則度の温度変化が報告されている。^{31),32)} 合金ナノ粒子における規則不規則変態と、その粒径依存性の定量的な実験的研究は今後の課題である。

6. まとめ

本稿では、次世代超高密度磁気記録媒体の候補と考えられる L1₀ 型 FePd 規則合金ナノ粒子における長範囲規則度のナノビーム電子回折を用いた測定手法と実施例を紹介した。本研究により、規則合金ナノ粒子の規則度の直接的測定を行い、その粒径依存性を実験的に示すことができた。本研究は、最近発展した電界放射型電子銃による高輝度かつコヒーレントな電子源と、電子線に対して高感度で強度線形性に優れたイメージングプレートを用いることにより達成されたものであり、粒径 10 nm 以下の FePd ナノ粒子からの回折強度を精密に定量評価することができた。本稿で紹介した手法では、温度因子を除き、ナノ粒子の格子定数、合金組成、試料厚さ、回折強度、結晶粒径、結晶配向などすべて同一試料から実験的に決定していることが特徴である。また、異なる加速電圧下で回折強度を測定することにより、平均試料厚さを評価することができる。本研究では、 $[\bar{1}1\bar{1}]$ 入射条件下にて規則格子反射 110 と基本反射 220 との強度比をもとに規則度を測定したが、このほか、330 と 440 との強度比の厚さ依存性についても検討した。回折強度計算の結果、330/440 強度比は試料厚さ 10 nm 以下の極薄領域においても振動し、規則度測定には不向きであることが判明した。 $[h10]$ 入射の場合にも同様であった (001/002 強度比からの規則度測定は可能)。したがって、励起誤差と試料厚さ測定誤差の影響を受けにくい、110/220 あるいは 001/002 強度比の利用が有用である。今後、より精度を高めた規則度解析には、温度因子の粒径依存性解明が望まれる。一方、応用上の観点からは規則相の磁化容易軸の配向制御や低温合成が不可欠であるが、この点に関して最近、FePd ナノ粒子に微量の Cu や Co を添加することにより c 軸配向性が著しく改善されること (Cu 添加で 74%, Co 添加で 90%)^{33),34)} や、FePt への Cu 添加により規則化温度が低下する³⁵⁾ ことなどが明らかとなった。

また、Fe 濃度や (Fe + Cu) 濃度の調整により、ソフト/ハードナノコンポジット粒子が形成^{36),37)} されることや、Co 添加の場合に飽和磁化が増加³⁸⁾ することも明らかになった。

本研究は、著者らが大阪大学産業科学研究所において行った研究であり、文部科学省科学研究費補助金基盤研究

(S)(No.16106008), 若手研究(B)(Nos.19760459, 17760531, 15760490), (財)材料科学研究助成, (財)ホソカワ粉体工学振興財団研究助成の支援を受けた。本研究遂行にあたりご支援いただいた, 大阪大学超高压電子顕微鏡センター 森博太郎教授, JFCC 平山 司博士, 王 洲光博士に感謝します。規則相低温合成とc軸配向性の改善に関する最近の研究結果は, 永沼 博博士(現:東北大学), András Kovács 博士(現: University of Oxford), 柳 韓蔚博士(現: SAMSUNG)らの研究結果による。

文 献

- 1) <http://www.labs.fujitsu.com/jp/gijyutsu/jiki>
- 2) 島田 寛: までりあ, **40**, 770 (2001).
- 3) 北上 修, 島田 寛: までりあ, **40**, 786 (2001).
- 4) D. Weller and M. F. Doerner: *Annu. Rev. Mater. Sci.* **30**, 611 (2000).
- 5) B. Bian, Y. Hirotsu, K. Sato, T. Ohkubo and A. Makino: *J. Electron Microsc.* **48**, 753 (1999).
- 6) B. Bian, K. Sato, Y. Hirotsu and A. Makino: *Appl. Phys. Lett.* **75**, 3686 (1999).
- 7) K. Sato, B. Bian and Y. Hirotsu: *Jpn. J. Appl. Phys. Part2* **39**, L1121 (2000).
- 8) S. Okamoto, O. Kitakami, N. Kikuchi, T. Miyazaki, Y. Shimada and Y. K. Takahashi: *Phys. Rev. B* **67**, 094422 (2003).
- 9) S. Ostanin, S. S. A. Razee, J. B. Staunton, B. Ginatempo and Ezio Bruno: *J. Appl. Phys.* **93**, 453 (2003).
- 10) H. Kanazawa, G. Lauhoff and T. Suzuki: *J. Appl. Phys.* **87**, 6143 (2000).
- 11) S. Okamoto, N. Kikuchi, O. Kitakami, T. Miyazaki, Y. Shimada and K. Fukamichi: *Phys. Rev. B* **66**, 024413 (2002).
- 12) K. Sato and Y. Hirotsu: *J. Appl. Phys.* **93**, 6291 (2003).
- 13) K. Sato and Y. Hirotsu: *J. Magn. Magn. Mater.* **272-276**, 1497 (2004).
- 14) K. Sato and Y. Hirotsu: *J. Appl. Phys.* **93**, 7414 (2003).
- 15) K. Sato and Y. Hirotsu: *Mater. Trans.* **44**, 1518 (2003).
- 16) K. Sato, Y. Hirotsu, H. Mori, Z. Wang and T. Hirayama: *J. Appl. Phys.* **97**, 084301 (2005).
- 17) K. Sato, Y. Hirotsu, H. Mori, Z. Wang and T. Hirayama: *J. Appl. Phys.* **98**, 024308 (2005).
- 18) H. Naganuma, K. Sato and Y. Hirotsu: *J. Magn. Magn. Mater.* **310**, 2356 (2007).
- 19) B. E. Warren: *X-ray Diffraction*, p.208, Dover, New York (1990).
- 20) N. M. Butt, J. Bashir, T. M. Willis and G. Heger: *Acta Crystallogr.* **44**, 396 (1988).
- 21) K. Ohshima, S. Yatsuya and J. Harada: *J. Phys. Soc. Jpn.* **50**, 3071 (1981).
- 22) Y. Kashiwase, I. Nishida, Y. Kainuma and K. Kimoto: *J. Phys. Soc. Jpn.* **38**, 899 (1975).
- 23) M. D. Crescenzi, M. Diociaiuti, L. Lozzi, P. Picozzi and S. Santucci: *Phys. Rev. B* **35**, 5997 (1987).
- 24) A. Tonomura, T. Matsuda, T. Kawasaki, J. Endo and N. Osakabe: *Phys. Rev. Lett.* **54**, 60 (1985).
- 25) J. Endo, T. Matsuda and A. Tonomura: *Jpn. J. Appl. Phys.* **18**, 2291 (1979).
- 26) 矢田慶治: 日本結晶学会誌 **17**, 226 (1975).
- 27) J. Endo, T. Matsuda and A. Tonomura: *Jpn. J. Appl. Phys.* **18**, 2291 (1979).
- 28) H. Yasuda and H. Mori: *Z. Phys. D : At., Mol. Clusters* **37**, 181 (1996).
- 29) K. Sato and Y. Hirotsu: *Mater. Trans.* **47**, 59 (2006).
- 30) J. M. Cowley: *J. Appl. Phys.* **21**, 24 (1950).
- 31) T. Tadaki, T. Kinoshita, Y. Nakata, T. Ohkubo and Y. Hirotsu: *Z. Phys. D : At., Mol. Clusters* **40**, 493 (1997).
- 32) R. V. Chepulsii and W. H. Butler: *Phys. Rev. B* **72**, 134205 (2005).
- 33) H. Naganuma, K. Sato and Y. Hirotsu: *J. Appl. Phys.* **100**, 074914 (2006).
- 34) A. Kovács, K. Sato and Y. Hirotsu: *J. Appl. Phys.* **101**, 033910 (2007).
- 35) W. H. Ryu, H. Naganuma, K. Sato and Y. Hirotsu: *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, L608 (2006).
- 36) J. Kawamura, K. Sato and Y. Hirotsu: *J. Appl. Phys.* **96**, 3906 (2004).
- 37) H. Naganuma, K. Sato and Y. Hirotsu: *J. Appl. Phys.* **99**, 08N706 (2006).
- 38) A. Kovács, K. Sato and Y. Hirotsu: *IEEE Trans. Magn.* **43**, 3097 (2007).

プロフィール



佐藤和久 Kazuhisa SATO
 東北大学金属材料研究所
 Institute for Materials Research, Tohoku University
 〒980-8577 仙台市青葉区片平2-1-1
 2-1-1 Katahira, Aoba, Sendai 980-8577
 e-mail: ksato@imr.tohoku.ac.jp
 最終学歴: 大阪大学大学院工学研究科博士前期課程修了
 専門分野: 材料科学, 電子顕微鏡
 現在の研究テーマ: 合金ナノ構造の電子線構造解析



弘津禎彦 Yoshihiko HIROTSU
 大阪大学産業科学研究所*
 The Institute of Scientific and Industrial Research,
 Osaka University
 〒567-0047 茨木市美穂ヶ丘8-1
 8-1 Mihogaoka, Ibaraki 567-0047
 e-mail: yhirotsu@sanken.osaka-u.ac.jp
 最終学歴: 東京工業大学大学院工学研究科修士課程修了
 専門分野: 材料科学, 電子顕微鏡
 現在の研究テーマ: アモルファス, ナノ結晶の電子線構造解析
 *20年3月停年退職