

Title	方位配向FePtナノ粒子2次元分散膜の構造と磁氣的性質
Author(s)	佐藤, 和久; 卞, 波; 弘津, 禎彦
Citation	まてりあ. 2001, 40(2), p. 172-177
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/97380">https://hdl.handle.net/11094/97380</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

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

Osaka University

# 方位配向 FePt ナノ粒子

## 2次元分散膜の構造と磁氣的性質

佐藤和久\* 卞波\*\* 弘津禎彦\*\*\*

### 1. はじめに

ナノメートル・サイズの金属微粒子(ナノ粒子)・クラスターはその構造, 相変態, および諸物性(電氣的, 磁氣的, 光學的性質および触媒特性など)に興味を持たれ現在まで様々な研究が成されてきている. ナノ粒子の分散あるいは支持形態は作製方法により異なるが, その中の一つに支持基板を利用して基板にナノ粒子を分散させる方法が見られる. 金属ナノ粒子の集合体では, 粒子を取り巻く環境により発現する諸性質が変化する. 強磁性金属ナノ粒子を基板上に2次元あるいは3次的に分散させた薄膜は, 粒子サイズ, 粒子間距離, 粒結晶方位などの制御により軟磁性, 硬磁性, 超常磁性とその磁氣的性質を変え, その構造と磁性, 電気伝導の関わりについて興味を持たれている.

近年, 磁気記録媒体の記録密度が年々上昇し, 従来型の連続媒体は高記録密度化の限界に達している<sup>(1)</sup>. さらに2010年頃には約100 Gbit/in<sup>2(2)(3)</sup>という記録密度に達すると予測されている. 記録密度上昇のためには記録単位のサイズ低下が必要であり, このため高い磁気異方性を有し大きな保磁力を示す磁性金属ナノ粒子が高密度磁気記録媒体として注目されるに至り, hcp-Co<sup>(4)</sup>やFePt<sup>(5)(6)(8)-(13)</sup>, CoPt<sup>(7)</sup>などの系において現在活発に研究されている. 著者らは, 電子ビーム蒸着法によりAuまたはPtナノ粒子を“seed”結晶とした方位配向 $\alpha$ -Feナノ粒子( $\alpha$ -Fe/fcc-Au<sup>(14)</sup>,  $\alpha$ -Fe/fcc-Pt<sup>(5)</sup>)

を作製しその構造・組織形態と磁氣的性質について研究してきた<sup>(5)(6)(12)-(15)</sup>. これらのナノ粒子はいずれも単結晶基板上に蒸着され, 表面は非晶質(a-)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜あるいはMgO膜で覆われており, 磁性層は単層(ナノ粒子が基板に2次元分散)である. 2次元分散の場合, TEM観察により粒子組織を粒径と粒子間距離, あるいは粒子の面充填率で整理することができ, 3次元分散の場合よりも評価しやすい利点がある. Ptをseedナノ粒子としてその上にFeを成長させた場合, 蒸着後に熱処理を施すことによりFeとPtとが合金化・規則化し, 等原子比付近の組成では, L1<sub>0</sub>型(CuAu I型)FePt規則合金ナノ粒子が生成する. このL1<sub>0</sub>-FePtは従来からバルク・連続薄膜において結晶の低対称性に起因した非常に大きな結晶磁気異方性を有することが知られており, ナノ粒子分散膜においてもこれまでに室温で815 kAm<sup>-1</sup>(10 kOe)を越える巨大な保磁力が得られている<sup>(13)</sup>. 我々はこれまでの実験で, 蒸着条件(基板の方位, 基板温度, 蒸着速度, 平均蒸着厚さ)の選択・制御により, FePtナノ粒子の成長方位や, 粒径ならびに粒子間距離をある程度制御することが可能であることを示した. ナノ粒子の方位配向は磁化容易軸の方向制御につながり応用上の観点から重要であり, 粒子の分散形態は膜の諸物性を左右する重要なパラメータである. 本稿では, このFePt規則合金ナノ粒子の構造と磁氣的性質について著者らがこれまでに行ってきた研究を紹介する.

\* 大阪大学助手; 産業科学研究所(〒567-0047 茨木市美穂ヶ丘8-1)

\*\* 大阪大学助手; 産業科学研究所, 現在: カーネギーメロン大学データストレージシステムセンター博士研究員

\*\*\* 大阪大学教授; 産業科学研究所

Structure and Magnetic Properties of 2-dimensionally Dispersed FePt Nanoparticles with Orientation; Kazuhisa Sato\*, Bo Bian\*\*, Yoshihiko Hirotsu\*\*\*(\*, \*\*Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University, Ibaraki. \*\*Present address: Data Storage systems Center, Carnegie Mellon University, Pittsburgh, Pennsylvania 15213.)

Keywords: electron-beam deposition, transmission electron microscopy, oriented nanoparticles iron-platinum, hard magnetism, atomic ordering

2000年9月22日受理

## 2. 実験方法

ナノ粒子作製には電子ビーム蒸着法(真空度約 $3 \times 10^{-7}$  Pa)を用いた。通常の真空蒸着法でFePt合金を蒸発させることはFeとPtの蒸気圧の差により組成制御が困難であった為、以下のようにPtなど貴金属元素を“seed”として用い、まずその“seed”ナノ粒子上にbcc-Feナノ粒子をエピタキシャル成長させ、その後所定の温度で熱処理することによりFePt規則合金ナノ粒子を得た。この様子を模式図として図1に示す。まず、673 Kに加熱した単結晶NaCl(001)劈開面基板上にPtを蒸着すると、fcc-Ptナノ粒子がNaCl上にほぼ均一に分散する。このときPtは $\{100\}_{Pt} // \{100\}_{NaCl}$ ,  $\langle 011 \rangle_{Pt} // \langle 011 \rangle_{NaCl}$ の関係でエピタキシャル成長する。次にPtナノ粒子分散NaCl基板の上にFeを蒸着すると、Feが優先的にPtナノ粒子に捕獲されて、Ptナノ粒子を取り囲むようにしてbcc-Feナノ粒子が形成される。Feナノ粒子とPtナノ粒子の間には方位関係： $\{011\}_{Fe} // \{010\}_{Pt}$ ,  $\langle 100 \rangle_{Fe} // \langle 100 \rangle_{Pt}$ が成立する。さらにナノ粒子の固定とFeの酸化防止の為、 $Al_2O_3$ を蒸着した。蒸着後に真空炉中(雰囲気圧 $2 \times 10^{-5}$  Pa)で約773 K以上の温度で熱処理することにより、FeとPtとの合金化・規則化が起こる。このとき、FeとPtの平均蒸着厚さを制御することにより、 $L1_0$ 型規則合金(FePt)ナノ粒子が得られる。Fe-Pt 2元系の平衡状態

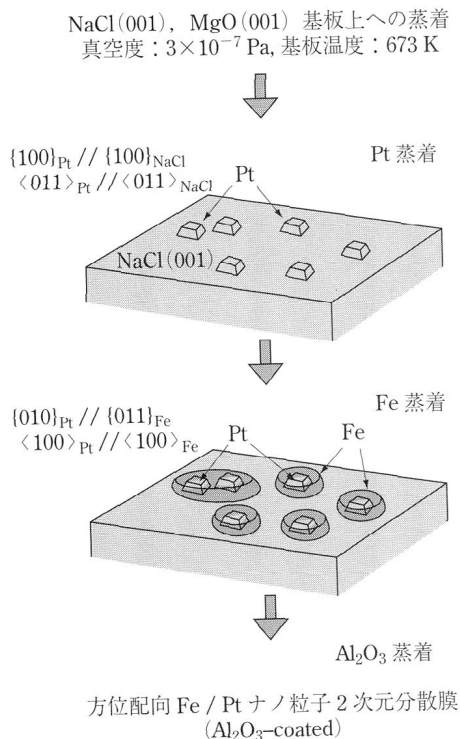


図1 方位配向Fe/Ptナノ粒子2次元分散膜の作製方法。FeがPtに捕獲される様子を模式的に示したが、実際にはこの図のように全てFeとPtとが一對一に対応しているわけではなく、二つ以上のFe/Pt粒子対が合体している箇所も見られる。

図<sup>(16)</sup>とFe-Ptの結晶構造を図2に示す。本方法ではFeが貴金属“seed”上に捕獲されるため、最初にPtの基板上での分散形態を制御することにより、FePtナノ粒子の粒径や粒子間距離をある程度制御できる。また、蒸着基板にはNaCl(001)とともに単結晶MgO(001)も同時に用いている。NaCl基板に蒸着された試料を用いて透視型電子顕微鏡(TEM, 加速電圧200 kVおよび300 kV)観察を、同時にMgO基板に蒸着された試料を用いて超伝導量子干渉(SQUID)磁束計による磁化測定を行った。なお、NaCl基板、MgO基板上に同時に作製されたFePtナノ粒子はいずれもほぼ同様の磁気特性を示すことが確認されている<sup>(8)</sup>。作製した試料の熱処理には真空炉と電子顕微鏡内試料加熱ステージ(鏡筒内雰囲気圧 $2 \times 10^{-5}$  Pa以下)を併用した。加熱温度範囲は室温から873 Kである。また、試料の組成分析はTEMに搭載したエネルギー分散X線分光装置(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy; EDS)を用いて行った。さらに試料のX線回折はCu-K $\alpha$ 線を用いて $\theta$ -2 $\theta$ 法により行った。このとき回折角の較正は試料を担持しているMgO(100)単結晶基板を内部標準として行った。

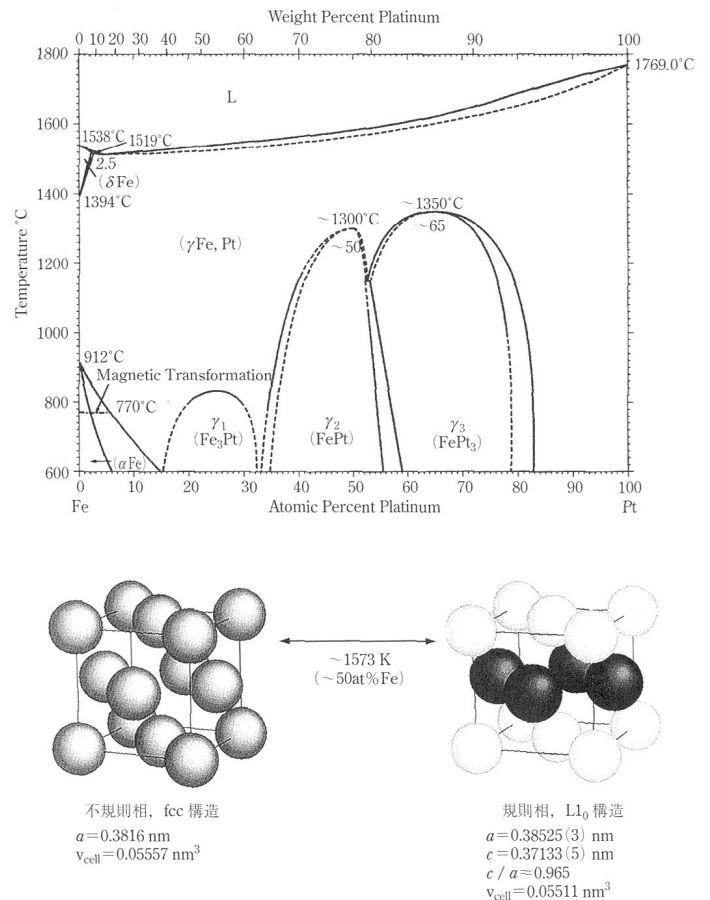


図2 Fe-Pt 2元系合金の平衡状態図と不規則相および規則相(CuAu I型構造)の結晶構造の模式図。広い組成範囲にわたってFePtが形成される。

### 3. 規則化過程

方位配向 Fe/Pt ナノ粒子分散膜を蒸着後熱処理 ( $2 \times 10^{-5}$  Pa の雰囲気中 873 K にて 21.6 ks (6 時間) 熱処理) した後の TEM 像を図 3 に示す。これは単結晶 NaCl(001) 基板上に Pt, Fe,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の順に蒸着し, 蒸着後蒸留水中で基板の NaCl を溶解除去した後, TEM 用 Cu メッシュに掬い取り TEM 観察したものである。以下, 本稿で紹介する TEM 像は全て同様の方法により観察したものである。試料の平均組成は Fe-56 at%Pt である。粒径 12 nm 程度の粒子が粒子間隔 4 nm 程度で分散している様子がわかる。SAED 図形から Fe と Pt とが合金化・規則化しており, また, TEM 像の全てのナノ粒子中に規則格子を反映する格子像が観察される。図 4 にこの試料の高分解能電子顕微鏡 (High-Resolution Electron Microscope; HREM) 像を示す。一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<sup>(5)(8)</sup>。このような  $c$ -ドメインや  $a$ -または  $b$ -ドメインが存在することは, このような領域からのナノビーム回折図形(図 4(a), (b))からも分かる。また, ナノビーム回折により, 規則相が  $L1_0$  構造の FePt であることも判明した。このとき, 基板とともに熱処理した場合と基板から剥離して電顕内で加熱した場合, いずれの場合も組織に特徴的な差異はこれまでで見出されていない。FePt のように  $\text{fcc} \leftrightarrow L1_0$  規則不規則変態を示す合金系では規則化

に伴って形成した正方晶による歪を緩和するために単一バリエントではなく  $a$ -,  $b$ -,  $c$ - 各バリエントが生成することが知られている。3 種類のバリエントの生成確率が等価であると

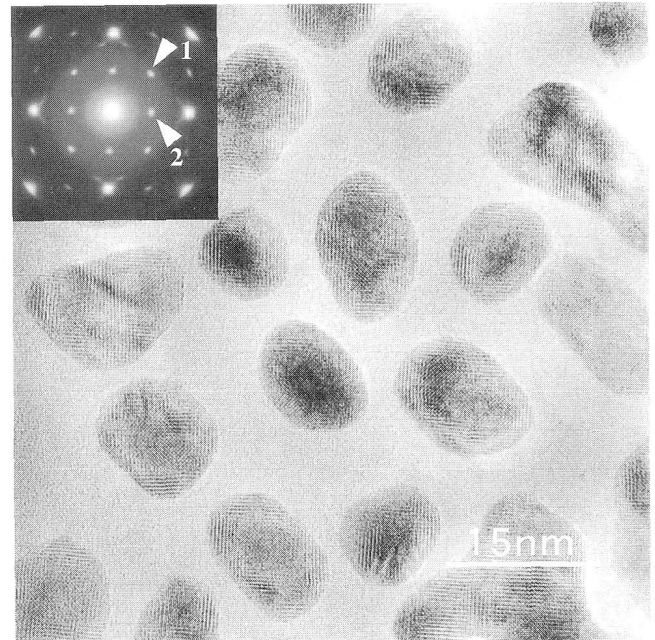


図 3 蒸着後 873 K にて 6 時間熱処理を行った後の FePt ナノ粒子 2 次元分散膜(平均組成 Fe-56 at%Pt)の TEM 像と対応した SAED 図形。SAED 図形に規則格子反射(矢印 1 は  $c$ -ドメインによる 110 回折斑点, 2 は  $a$ -ドメインによる 001 回折斑点)。像の格子縞からも規則格子が形成されていることが窺える。

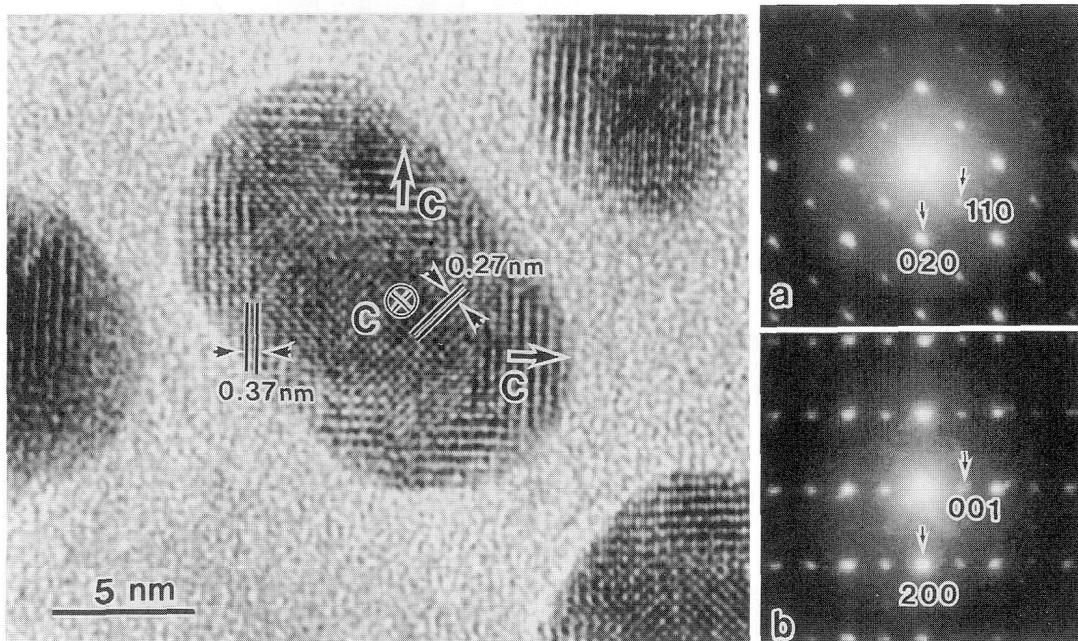


図 4 図 3 を拡大した HREM 像と NBD 図形。HREM 像から, 一つの粒子の中に  $c$  軸の向きが異なる 3 種類の規則格子バリエントが共存したドメイン構造が形成されていることがわかる。また, NBD 図形(a)は  $c$ -ドメイン( $c$  軸が膜面垂直配向, HREM 像の粒子の中心部分に対応した領域)からの回折図形, (b)は  $a$ -ドメイン( $c$  軸が面内配向した領域, HREM 像の粒子の周縁部)からの回折図形。

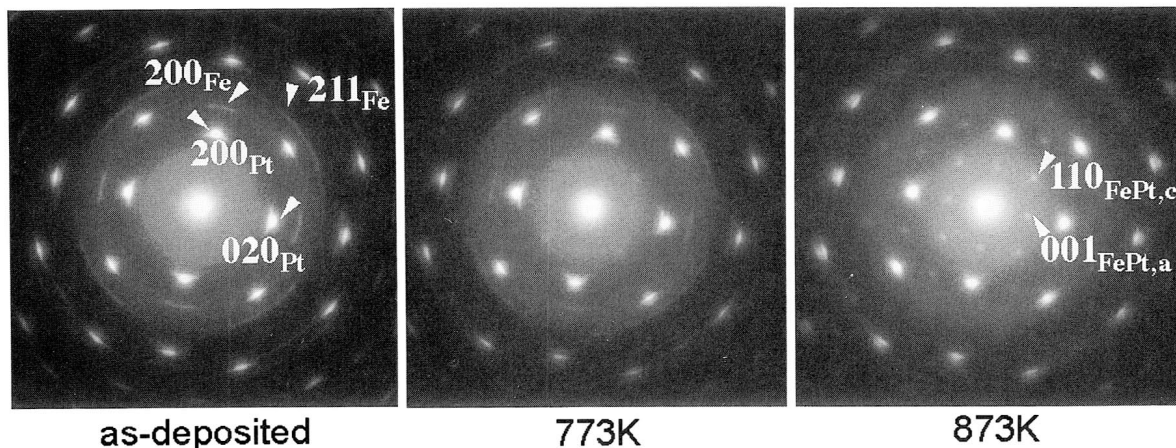


図5 熱処理によるSAED図形の変化. 蒸着したままではbcc-Feとfcc-Ptとが単体のまま一定の方位関係(本文参照)を保って存在している. 熱処理温度の上昇に伴い, FeとPtとが合金化・規則化する. 773 Kでは規則格子反射と残留したbcc-Feの回折斑点が共存している. 873 Kではbcc-Feの回折斑点はすべて消え, 規則相単相になっている. ハローパターンは非晶質 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜によるものである.

いうことと, バリエーション形成により規則化過程での歪みを緩和できるということが, 上述したようなドメイン構造が形成される理由として挙げられる. その理由の詳細については今後明らかにする必要がある.

ここで, FeとPtとの合金化・規則化過程でのSAED図形の変化を室温から873 KまでTEM内その場観察した結果を示す(図5, 平均組成はFe-56 at%Pt)<sup>(12)</sup>. まず蒸着したままの試料ではfcc-Ptとbcc-Feとがそれぞれ単体で存在し, 互いに一定の方位関係を保っていることがわかる. これを加熱していくと773 K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る. これはFeとPtの合金化・規則化過程がほぼ同時に進行していることを示唆している. さらに昇温を続け873 K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,  $L1_0$ -FePt単相となっていることがわかる( $L1_0$ 相はNBD図形から確認).

#### 4. 粒子組織と磁気的性質

前節ではFe/Ptナノ粒子分散膜の構造・組織形態と合金化・規則化過程についてTEM観察の結果をもとに紹介した. 本節ではこれまでに述べた構造の変化と対比させながら, 合金化・規則化過程と磁気的性質の変化について述べる. 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(数Oe~数10 Oe)という小さな値<sup>(5)(8)</sup>であった. ところが蒸着後の熱処理により, 保磁力が数百 $\text{kAm}^{-1}$ (数千Oe)のオーダーまで急激に増大した. これは熱処理によりFeがPtに固溶し結晶磁気異方性の大きな $L1_0$ -FePtが生成したことによる. 従来の報告では $L1_0$ -FePtの結晶磁気異方性定数は $10^6$ ~ $10^7 \text{ [Jm}^{-3}\text{]}$ のオーダーであると言われている<sup>(17)(18)</sup>. 図6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. 縦軸は保磁力 $[\text{kAm}^{-1}]$ , 横軸は熱処理時間 $[\text{s}]$ である.

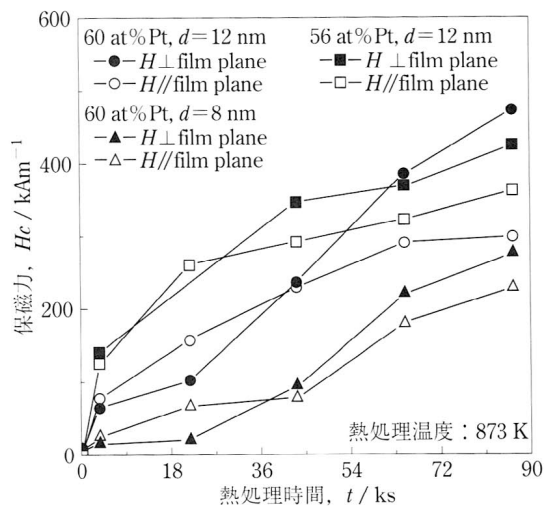


図6 熱処理時間に対する保磁力の変化. 熱処理温度は873 K. 平均粒径, 平均組成に依らず, 約43.2 ks(約12 h)経過したところで膜面垂直方向の保磁力が面内方向の保磁力よりも大きくなっている. これはc-ドメインの成長に対応している.

いずれの試料においても約43.2 ks(約12 h)熱処理したところで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る. 図7に300 Kで測定した $L1_0$ -FePtナノ粒子分散膜(MgO基板, Fe-56 at%Pt, 873 K-24 h熱処理, 平均粒径12 nm)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,  $437 \text{ kAm}^{-1}$ (5.5 kOe)となった. したがってa-, b-ドメインの体積がほぼ等しくc-ドメインの体積が他より少し大き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>(19)</sup>よりも大きくなっている.

この値はドメイン間の交換結合に関連しているものと思われるが、詳細はさだかではない。図8(a), (b)に図7に対応したFe-56 at%Pt 試料についての873 K-3.6 ks(1 h)および86.4 ks(24 h)熱処理後のHREM像を示す。熱処理時間の増加により、図4に示したドメイン構造が消え、単一バリエーションから成るナノ粒子や2種類のバリエーションが共存したナノ粒子が形成されていることがわかる。保磁力の増加は規則度の増大のみならず、こうした粒子内での微細ドメイン構造の解消により一つの粒子内で磁化容易軸の向きが統一されたことによると考えられる。次に平均粒径20 nmの試料での実験結果を示す。図9は組成がFe-51 at%Ptで873 Kにて43.2 ks(12 h)熱処理した試料の室温で測定した磁化曲線と

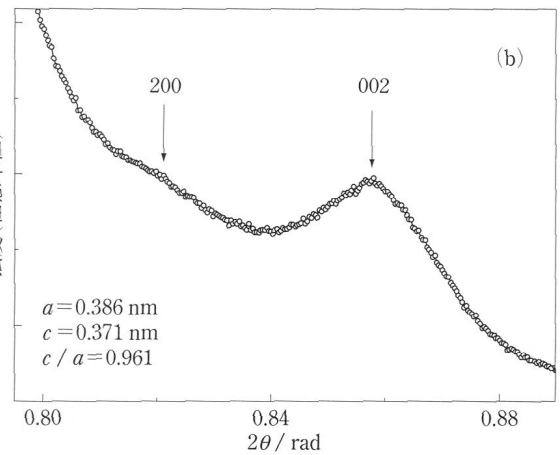
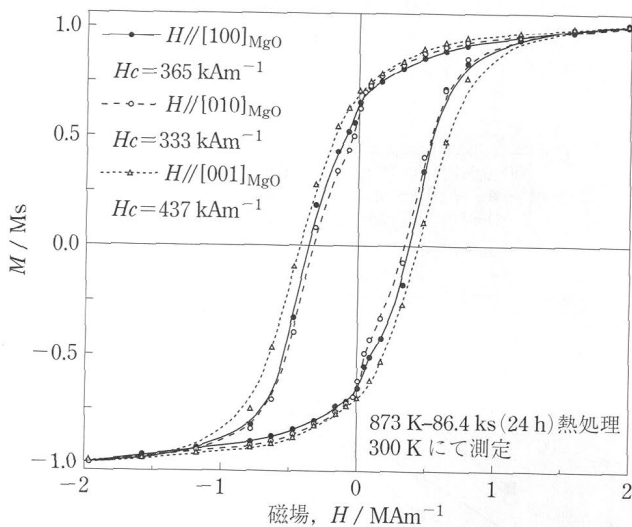
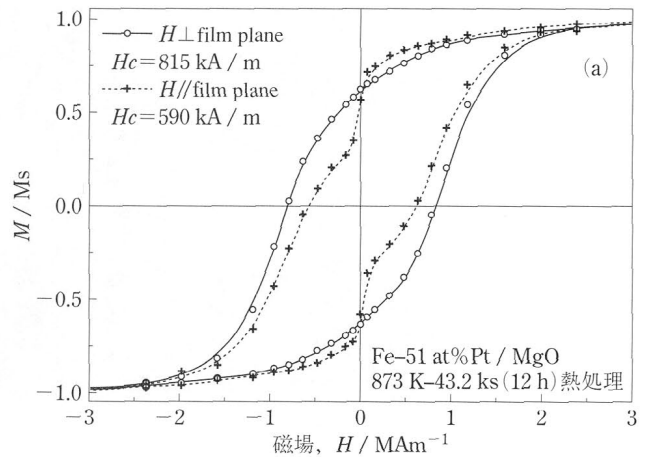


図7 FePt ナノ粒子(873 Kで86.4 ks(24 h)熱処理, 平均組成 Fe-56 at%Pt)の磁化曲線の磁場印加方向依存性. 測定は室温で行った. 面垂直方向の保磁力が面内よりも大きくなっている.

図9 粒径が大きい場合(平均粒径20 nm)の磁化曲線(a)とXRDプロファイル(b). 測定はいずれも室温. 熱処理(873 K-43.2 ks(12 h))によりc-ドメインが大きく成長し, 膜面垂直方向に815 kA/mの保磁力が得られている. XRDプロファイルから求めた格子定数は $a=0.386$  nm,  $c=0.371$  nm,  $c/a=0.961$ であった.

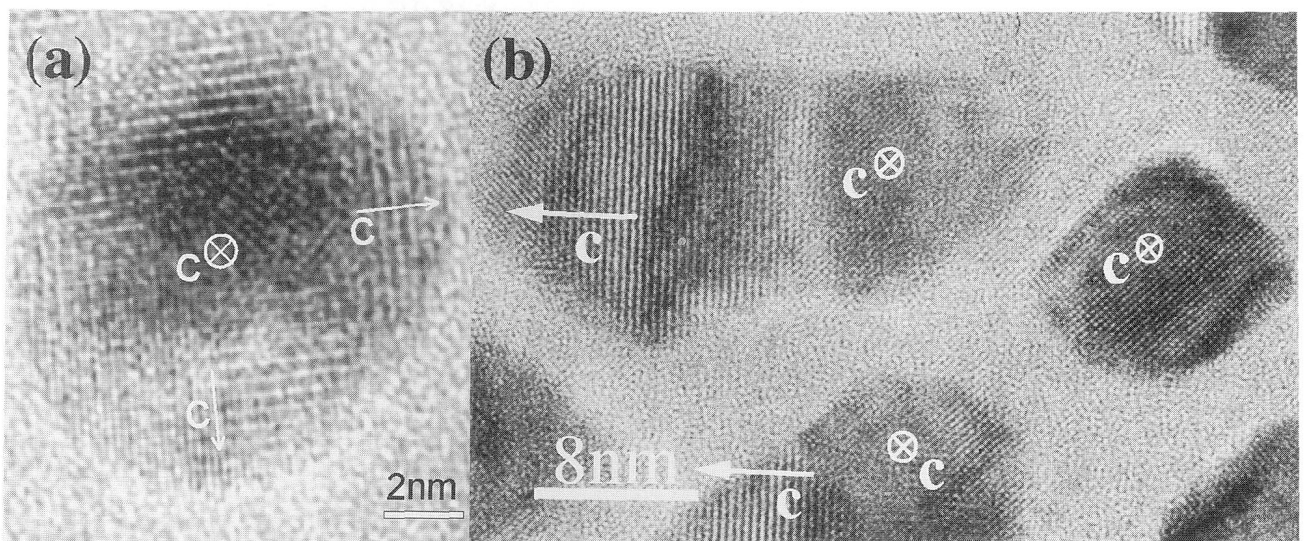


図8 図7に対応した試料のHREM像. 熱処理温度は873 Kで(a)は3.6 ks(1 h), (b)は86.4 ks(24 h)熱処理後に観察. (a)では3種類の規則格子バリエーションからなるドメイン構造が見られる. (b)ではこのドメイン構造が消え, 大きく成長したa-およびc-ドメインが見られる.

X線回折(XRD)プロファイルである。XRDプロファイルから200反射と002反射の分離が見られ、規則化していることおよびc軸配向粒子の割合が多いことがわかる。またXRDと同一試料を用いて測定した磁化曲線では面垂直方向に815 kAm<sup>-1</sup>(10 kOe)という大きな保磁力が得られている。ただ面内方向(H//[100]<sub>MgO</sub>)にも590 kAm<sup>-1</sup>(7.5 kOe)の保磁力を持っており、試料の中にc-ドメインだけでなくa-ドメインが成長している箇所があることを示している。このXRDプロファイルから格子定数を算出した結果、 $a=0.386$  nm,  $c=0.371$  nm, 軸比 $c/a=0.961$ であった。FePt薄膜において、Cebolladaら<sup>(20)</sup>は $c/a=0.957$ , 長距離規則度 $S=0.9 \pm 0.1$ , Visokay and Sinclair<sup>(21)</sup>は $c/a=0.964$ ,  $S=0.8$ を報告している。

## 5. おわりに

方位配向L1<sub>0</sub>-FePtナノ粒子2次元分散膜の構造と磁気的性質と題して著者らの最近の研究を紹介した。ナノ粒子分散膜では作製条件から作製された試料の構造・組織的特徴に至るまで実験上のパラメータが多いことが特徴である。本稿を締めくくりにあたって本研究の現状の問題点と今後の課題をいくつか列挙してみたい。構造的には、FeとPtとが合金化・規則化する際にどのように拡散が進みドメイン構造(3-バリエーション)形成に至るのか、ドメイン構造の安定化要因は何か、などの課題が残されている。また、長距離規則度、試料の飽和磁化の絶対値、ナノ粒子の結晶磁気異方性定数、なども未解決であるが、今後の課題である。本稿で紹介したような等原子比組成付近のFePt規則合金ナノ粒子は大きな保磁力を有する点の特徴であり、この特徴を生かして磁気記録媒体への応用が期待されており、近年国内外で非常に活発に研究されている。ただ磁気異方性が大き過ぎることによりオーバーライトが難しくなるであろうといった問題点が報告<sup>(6)</sup>がされている。さらに将来的には10 nmサイズの粒子について、1粒子/1ビットの情報をいかにして記録・再生するかといった根本的な課題が残されている。ナノ粒子の方位配向はないものの、Sunらの行ったFePtナノ粒子の規則配列化<sup>(22)</sup>はこの点に大きい活路を切り開く方法として注目されている。

本研究を行うに当たり、ご協力頂きました秋田県立大学牧野彰宏教授(前アルプス電気株)に深謝致します。また

SQUIDによる磁化測定に際しお世話頂きました大阪大学産業科学研究所 川合知二教授、田中秀和助手に感謝致します。本研究は文部省中核的研究拠点形成プログラム(COE)ならびに大阪大学産業科学研究所リーダーシップ支援経費により支援されております。

## 文 献

- (1) R. L. White, R. M. H. New and R. F. W. Pease: IEEE Trans. Magn., **33**(1997), 990.
- (2) E. S. Murdock: IEEE Trans. Magn., **28**(1992), 3078.
- (3) M. H. Kryder: MRS Bull., **21**(1996), 17.
- (4) O. Kitakami, H. Sato and Y. Shimada: Phys. Rev. B, **56**(1997), 13849.
- (5) B. Bian, Y. Hirotsu, K. Sato, T. Ohkubo and A. Makino: J. Electron Microsc., **48**(1999), 753.
- (6) T. Shimatsu, J. C. Lodder, Y. Sugita and Y. Nakamura: IEEE Trans. Magn., **35**(1999), 2697.
- (7) C. Chen, O. Kitakami and Y. Shimada: IEEE Trans. Magn., **35**(1999), 3466.
- (8) B. Bian, K. Sato, Y. Hirotsu and A. Makino: Appl. Phys. Lett., **75**(1999), 3686.
- (9) B. Bian, D. E. Laughlin, K. Sato and Y. Hirotsu: J. Appl. Phys., **87**(2000), 6962.
- (10) M. Watanabe, T. Masumoto, D. H. Ping and K. Hono: Appl. Phys. Lett., **76**(2000), 3971.
- (11) B. Bian, D. E. Laughlin, K. Sato and Y. Hirotsu: IEEE Trans. Magn. (in press).
- (12) K. Sato, B. Bian and Y. Hirotsu: J. Ceramic Processing Research, (in press).
- (13) K. Sato, B. Bian and Y. Hirotsu: Scripta Materialia, (in press).
- (14) B. Bian and Y. Hirotsu: Jpn. J. Appl. Phys., **36**(1997), L1232.
- (15) B. Bian, K. Sato, T. Ohukubo, Y. Hirotsu and A. Makino: J. Magn. Soc. Jpn., **23**(1999), 736.
- (16) T. B. Massalski, H. Okamoto, P. R. Subramanian and L. Kacprzak(ed): *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd ed. ASM International, Materials Park, Ohio, (1990), 1755.
- (17) A. Sakuma: J. Phys. Soc. Jpn., **63**(1994), 3053.
- (18) T. Klemmer, D. Hoydick, H. Okumura, B. Zhang and W. A. Soffa: Scripta Metall. Mater., **33**(1995), 1793.
- (19) E. S. Stoner and E. P. Wohlfarth: Philos. Trans. R. Soc. London, **Ser. A 240**(1948), 599; (Reprinted: IEEE Trans. Magn., **27**(1991), 3475).
- (20) A. Cebollada, D. Weller, J. Sticht, G. R. Harp, R. F. C. Farrow, R. F. Marks, R. Savoy and J. C. Scott: Phys. Rev. B, **50**(1994), 3419.
- (21) M. R. Visokay and R. Sinclair: Appl. Phys. Lett., **66**(1995), 1692; B. Bian, K. Sato, T. Ohkubo, Y. Hirotsu and A. Makino: J. Magn. Soc. Jpn., **23**(1999), 736.
- (22) S. Sun, C. B. Murray, D. Weller, L. Folks and A. Moser: Science, **287**(2000), 1989.