

気相急冷による硬質磁性合金ナノ粒子の形成と電子線構造解析 ならびに磁性評価

Fabrication of Hard Magnetic Alloy Nanoparticles by Vapor-Deposition and
Their Electron Diffraction Structure Analysis and Magnetic Property
Measurements

弘津 禎彦 (HIROTSU YOSHIHIKO)
大阪大学・産業科学研究所・名誉教授



研究の概要

サイズ分散の少ない $L1_0$ -Fe 系規則合金硬質磁性ナノ粒子膜を気相急冷法により合成し、ナノ粒子の規則構造と超常磁性臨界粒子サイズとの相関を電子線構造解析ならびに磁性評価により詳細に調べ、超高密度磁気記録媒体材料への応用に必要となる知見を得た。また、この $L1_0$ -Fe 系ナノ粒子分散膜の低温合成、垂直磁化膜の合成などの成果も得られた。

研究分野：材料科学、極微構造解析学

科研費の分科・細目：材料工学、金属物性

キーワード： $L1_0$ 型規則合金、硬質磁性ナノ粒子、方位配向、2次元孤立分散、超常磁性臨界サイズ、規則不規則変態、規則度、ナノビーム電子回折

1. 研究開始当初の背景

優れた一軸結晶磁気異方性から、 $L1_0$ -FePt, CoPt の硬質磁性ナノ粒子のスパッタ合成と磁気特性評価が盛んとなっていたが、応用展開上、超常磁性臨界サイズと規則構造の関係を正しく知る必要が生じて来ており、また、低温合成や、垂直配向化の技術の必要性が議論され始めていた。

2. 研究の目的

(1) 粒径 5nm 以下に至るまでの種々のサイズの硬質磁性合金ナノ粒子の方位配向・高密度2次元孤立分散膜を合成し、それらナノ粒子の規則構造と硬質磁性との関係を詳細に調べ、超高密度磁気記録媒体材料への応用上必要な知見を得ること。
(2) 硬質磁性合金ナノ粒子膜の低温合成および垂直磁化ナノ粒子膜の合成。

3. 研究の方法

(1) NaCl, MgO(001)基板への逐次電子ビーム蒸着, RF スパッタによる $L1_0$ -FePd (Cu, Co), FePt(Cu, Co) 2次元分散ナノ粒子の形成と、非晶質アルミナまたはカーボン膜の蒸着によるナノ粒子の固定 (本研究では、ここまでのプロセスをナノ粒子 (膜)

合成と呼ぶ)。

(2) 本研究費購入の超伝導量子干渉磁束計による磁気特性測定、ならびに電子顕微鏡手法による極微構造形態観察、ナノビーム電子線構造解析によるナノ粒子規則度測定。

4. 研究の主な成果

本研究上重要と考えられる基礎的研究事項を7項目選び、研究を進めた。

(1) 方位配向・高密度孤立分散硬質磁性 $L1_0$ -Fe 合金系ナノ粒子の合成法の確立および粒子サイズと磁気特性の関係の検討

4-15nm の任意の平均サイズを有する方位配向・高密度孤立分散硬質磁性 $L1_0$ 型 Fe 系合金ナノ粒子を電子ビーム逐次蒸着法により合成する方法を確立し、これらのナノ粒子のサイズ分布、方位配向、構造を調べ、さらに磁気特性の粒子サイズ依存性について詳細に調べた。FePd ナノ粒子では、**理論予想値 5nm よりも大きい7~8nmのサイズから超常磁性的性質が出現する。**

(2) c 軸配向・高密度孤立分散硬質磁性 $L1_0$ -FeCoPd, FeCuPd ナノ粒子の合成

$L1_0$ -FePd ナノ粒子に Co, Cu を第3元素として添加し、電子ビーム逐次蒸着法により、容易磁化軸である正方晶 $L1_0$ 構造の c 軸を基板面 (膜面) に垂直に持つ c 軸配向・高密度

孤立分散硬質磁性 $L1_0$ -FeCoPd, FeCuPd ナノ粒子の合成を行った。

(3) 方位配向・高密度孤立分散硬質磁性 $L1_0$ 型 Fe 合金ナノ粒子の低温合成

従来、合成温度が高い(600-700°C)ため応用上不利とされていた硬質磁性 $L1_0$ -FePt ナノ粒子の低温合成法を検討した。第3元素としてCuを添加し、マグネトロンスパッタ法を用いることにより方位配向・高密度孤立分散硬質磁性 $L1_0$ -FeCuPt ナノ粒子の低温合成(340 °C 基板上直接合成)を達成した。

(4) $L1_0$ -FePd, FePtCu ナノ粒子の規則度の粒子サイズ依存性の精密測定

$L1_0$ -Fe 系ナノ粒子の原子配列規則化に伴う規則度の電子回折強度測定による測定法について検討し、孤立粒子からのナノビーム電子回折強度測定による「規則度の粒子サイズ依存性」に関する初めての知見を得た。 $L1_0$ -FePd の規則度は約 8nm の粒子サイズから急に低下し始める。本手法を低温合成された Cu 添加 $L1_0$ -FePtCu ナノ粒子の規則度測定に応用し、同様な結果を得た。

(5) $L1_0$ -FePd ナノ粒子の規則不規則変態の直接観察および規則構造の高分解能観察

電顕内試料加熱による $L1_0$ -FePd ナノ粒子の規則不規則変態の直接観察を行い、平均粒子サイズ 13nm 以下で変態温度が約 80K 低下することを見出し、サイズ低下に伴う規則格子の不安定化が認められた。また、収差補正超高分解能電顕による極微構造形態のサイズ依存性について調べ、10nm 以下のサイズで大きな格子歪を有する粒子が観察され、規則相中での不規則領域の割合の増加が 5nm 以下のサイズで顕著となった。

(6) $L1_0$ -FePtCu 規則合金中の Cu 原子位置の決定

規則度の測定に必要な $L1_0$ -FePtCu 規則合金中の Cu 原子位置を知るため、電子回折条件依存・特性 X 線励起強度変化の現象を利用して Cu 原子位置を決定し、Cu が Fe 位置に置換することを見出した。

(7) 気相急冷法による非晶質 Fe-Pt 系薄膜の作製と硬質磁性 $L1_0$ -FePt ナノ粒子析出

マグネトロンスパッタ法で合成した非晶質 Fe-Pt-Zr-B 膜の熱処理により、粒径 10-20nm の $L1_0$ -FePt ナノ粒子析出組織(母相は FePtZrB-fcc 相)を実現し、高保磁力 (6.5kOe) の Fe 系ナノ結晶薄膜を得た。

5. 得られた成果の世界・日本における位置づけとインパクト

(1) $L1_0$ -FePd, FePtCu 規則合金ナノ粒子の超常磁性臨界サイズが理論から予測されるサイズより約 2 倍程度大きく、粒子サイズ低下に伴う合金規則度の降下と深く関係すること、熱処理に起因した最大規則度の低い合金ほど超常磁性臨界サイズが大きくなることなどを見出した。硬質磁性ナノ粒子の規則度と超常磁性の関係を実験的に明らかにしたのは世界初である。今後、当硬質磁性合金ナノ粒子系の低温合成に関して重要な知見となる。

(2) $L1_0$ -Fe 系規則合金ナノ粒子の基板面垂直方向の c 軸配向度を高めること、および、合成温度(通常 600 °C 以上)を下げるのが応用展開上の重要事項である。本研究では、第3元素としての Co 添加が $L1_0$ -FePd ナノ粒子の c 軸配向度向上に非常に有効であり、また、Cu 添加が FePt ナノ粒子系において合成温度低下に有効であることを見出した。

6. 主な発表論文

1. Electron microscopy study of $L1_0$ -FePtCu nanoparticles synthesized at 613 K, **Y. Hirotsu**, H. W. Ryu, **K. Sato**, and **M. Ishimaru**, *J. Microscopy*, (2009) in press.
2. Atomic structure imaging of $L1_0$ -type FePd nanoparticles by spherical aberration corrected high-resolution transmission electron microscopy, **K. Sato**, T. J. Konno, and **Y. Hirotsu**, *J. Appl. Phys.*, **105**(3), 034308_1-034308_5, (2009).
3. Improvement of Structural and Magnetic Properties of $L1_0$ -FePd nanocrystals by Co addition, A. Kovács, **K. Sato** and **Y. Hirotsu**, *IEEE Trans. Magn.*, **43**(6), 3097-3099, (2007).
4. Particle size dependence of atomic ordering and magnetic properties of $L1_0$ -FePd nanoparticles, H. Naganuma, **K. Sato** and **Y. Hirotsu**, *J. Magn. Mater.*, **310**(2), 2356-2358, (2007).
5. Strong perpendicular magnetic anisotropy of Fe-Pd nanocrystalline particles enhanced by Co addition, A. Kovács, **K. Sato** and **Y. Hirotsu**, *J. Appl. Phys.*, **101**(3), 033910_1-033910_4, (2007).
6. Long-range order parameter of single $L1_0$ -FePd nanoparticle determined by nanobeam electron diffraction: Particle size dependence of the order parameter, **K. Sato**, **Y. Hirotsu**, H. Mori, Z. Wang and T. Hirayama, *J. Appl. Phys.*, **98**(2), 024308_1-024308_8, (2005).

(他 20 件)