鉄白金ナノ粒子の極微構造観察と規則相低温合成

Structural Characterization and Low Temperature Synthesis of FePt Nanoparticles

03115

研究代表者 大阪大学産業科学研究所 助手 佐藤 和久 Kazuhisa Sato

Two-dimensionally dispersed $L1_0$ -FePt nanoparticles as small as 12nm with orientation was fabricated by electron-beam evaporation and post-deposition annealing at 873K. After a prolonged annealing at 873K for 86.4ks, the increase of coercivity was almost saturated and coercivity reached 5.5kOe at 300K, which is very small compared to the values reported on FePt nanoparticles with larger particle sizes. Long-range order parameter of the fabricated nanoparticles was determined by electron diffraction at 200kV taking the multiple scattering into consideration. Obtained order parameter remained 0.55 for the nanoparticles with an axial ratio c/a of 0.961 ± 0.003 . The low degree of order is thought to be responsible for the small coercivity in spite of the long-time annealing as high a temperature as 873 K. In order to enhance the $L1_0$ phase formation under the lower annealing temperature, effect of Cu addition on the atomic ordering of FePt nanoparticles were examined. As a result, a low temperature synthesis of isolated and oriented $L1_0$ -FePtCu nanoparticles with high-density dispersion has been achieved by conventional rf-magnetron sputtering technique with a single crystal NaCl substrate. Hard magnetic $L1_0$ -type ordered phase with a coercivity of about 1.4 kOe was directly formed at low substrate temperature as low as 613 K without any post-deposition annealing. Hard magnetic properties were sensitive to Pt concentration. It is considered that additive Cu replaces the Fe-site in the $L1_0$ -FePtCu phase.

研究目的

パソコンのハードディスクなどに代表される磁気記録媒体の記録密度は年々増加しており、今世紀初頭には 100Gbit/in² を超える記録密度が必要とされるという予測がある。しかしながら従来用いられてきた連続磁性薄膜は現在これ以上の高記録密度化が困難な段階に達している。そこで現行の磁気記録媒体に代わる、新しい超高密度磁気記録材料創製が望まれる。記録密度上昇には記録単位の小形化、すなわち磁性体結晶粒の微細化が不可欠であるが、同時に自発磁化の熱揺らぎによる記録データの不鮮明化や消失を排除すること

が必要である。すなわち磁気異方性の大きな物質を用いて微細結晶粒を作製する必要がある。また現行の連続磁性膜では結晶粒間での交換相互作用による磁化反転ノイズを避けることができず、磁気記録単位の微細化には限界がある。しかし、磁気記録単位を孤立化させることで粒子間の交換相互作用を断ち切れればさらなる高記録密度化が可能となる。著者らは電子ビーム蒸着法を用いて Fe と Pt を逐次蒸着することにより 10nm サイズの FePt 規則合金ナノ粒子を作製し、その構造形態と磁気的性質について調べてきた。これらナノ粒子は単結晶基板上に方位配向しており、かつ 2 次元的に分散（粒子間距離 5 nm 程度）している。ナ

ノ構造の制御による粒子の磁氣的孤立化、高い残留磁化比、大きな保磁力といった磁気記録媒体に要求される諸性質の向上もさることながら、本質的に FePt 合金の示す硬質磁性はその規則構造に起因するため、まず規則化過程を解明することが望まれる。そこで、現在、FePt ナノ粒子の高分解能電子顕微鏡観察、ナノビーム電子回折、ナノビーム EDS 組成分析を行い、規則化過程での構造変化とマクロな磁気測定結果とを対比させつつ両者の相関について研究を進めている。しかしながら現在測定されている保磁力の最大値は室温で約 10kOe であり、単磁区微粒子の理論から予想される値より熱擾乱を考慮しても一桁以上小さな値にとどまっている。巨大な保磁力は大きな結晶磁気異方性によるものであり、磁気異方性の発現は規則構造に由来する。しかしながらこれまでナノ粒子において精密に規則度を測定した例は無い。一方、規則相形成には 873K 以上での熱処理が必要であるが、FePt ナノ粒子分散膜の磁気記録媒体への応用を考えると約 600K 以下での規則相形成が望まれている。そこで本研究では、電子回折法と多重散乱を考慮した回折強度計算による FePt ナノ粒子規則度測定と L1₀ 型規則相の低温合成を目的とした。

研究成果の概要

1. 電子回折による FePt ナノ粒子規則度測定

FePt ナノ粒子の結晶磁気異方性の大きさは合金の長範囲規則度に依存しており、磁性制御の観点から規則度の定量評価が望まれる。規則度は通常、X 線回折により規則格子反射と基本格子反射強度との比から測定される。しかしながら、粒径 10nm 程度で単結晶基板上に 2 次元分散した L1₀ 型 FePt ナノ粒子の規則格子反射を X 線回折法により高精度に定量評価することは難しい。そこで本研究では、X 線と比較して約 1 万倍散乱能の大きい電子線を用いた規則度測定を試みた。電子回折では強度解析に際し電子の多重散乱を考慮する必要がある。また、強度解析に際し、試料厚さ、合金組成、格子定数などを知る必要がある。これら全てのパラメータは電子顕微鏡を用いて決定した。以下に順を追ってこれら規則度測定手法の詳細と測定結果を述べる。

規則度測定に用いた試料は平均粒径 12nm の Fe-56at%Pt ナノ粒子分散膜であり、製膜後 873K にて

86.4ks の熱処理を行った試料である。対応した MgO 基板に製膜した試料において、室温で 5.5kOe の保磁力が得られている。これら試料は大気中劈開した単結晶 NaCl と単結晶 MgO (001) を蒸着基板として用い、Pt, Fe, Al₂O₃ の順に逐次蒸着することにより作製した。このとき Pt ナノ粒子が続いて蒸着される Fe ナノ粒子の核生成サイトとして働き、Fe と Pt との間には $\langle 100 \rangle_{\text{Fe}} \parallel \langle 100 \rangle_{\text{Pt}}$, $\{011\}_{\text{Fe}} \parallel \{010\}_{\text{Pt}}$ の結晶方位関係が見られる。蒸着中の基板保持温度は 673K である。以前の研究から、蒸着直後の段階では Fe/Pt ナノ複合粒子が形成され、蒸着後の 773K 以上の温度での熱処理により L1₀ 型規則構造が形成されることが判明している。制限視野電子回折 (SAED) 図形は透過電子顕微鏡 (TEM, JEM-2010, 200kV) を用いて観察し、イメージングプレートを用いてデジタル記録した。このとき、 $[11\bar{6}]$ 入射にて $hh0$ 系統反射を励起させることにより、回折強度の試料厚さ依存性を単純化した。合金組成の分析は 300kV-TEM (JEM-3000F) に搭載したエネルギー分散型 X 線分光装置を用いて行った。平均組成は Fe-56at%Pt である。このとき特性 X 線の積分強度統計誤差は 0.1% 程度である。平均試料厚さは断面 TEM 観察結果から 7nm と見積もった。電子回折強度計算はマルチスライス法を用いて行った。計算に際し空間周波数成分は 30nm^{-1} まで取り込み、また、投影ポテンシャルの虚数項は実数項の 10% として吸収を考慮した。計算に必要な格子定数は規則度測定に用いた FePt ナノ粒子分散膜を用いて SAED 図形から測定した。このとき、 $a = 0.386\text{ nm}$, $c = 0.371\text{ nm}$, 軸比 $c/a = 0.961 \pm 0.003$ であり、カメラ長は Pt 多結晶薄膜を標準試料として校正した。Debye-Waller 因子 (温度因子) はバルクでの報告値を用いた。強度計算に用いたパラメータを表 1 に示す。

図 1 は計算により求めた回折強度比 I_{110}/I_{220} の規則度依存性を表すグラフに実測回折強度比を記入した図である。図中、実線で示した曲線はバルクの温度因子を用いた場合の結果、破線は $B=0.01\text{nm}^2$ を用いた場合の結果であり、点線は SAED 図形から測定した回折強度比 I_{110}/I_{220} を示す。グラフの交点から規則度は $S=0.55$ (バルクの温度因子使用), $S = 0.53$ ($B=0.01\text{nm}^2$ 使用) と求められ、温度因子増加により規則度が僅かに減少することが判明した。

これまで粒径 2-3nm 程度の Pd や Cu, Cr 粒子について温度因子の大幅な増加が報告されているが、Fe, Pt の実測例は無い。図 1 に示す様に温度因子の増大

表1 FePt 規則合金のマルチスライス計算に用いたパラメータ

Alloy	Fe-Pt
Composition	56at%Pt
Space Group	P4/mmm
Lattice constant	a = 0.386, c = 0.371nm
Temperature factor (B)	0.003, 0.01nm ²
Accelerating Voltage	200kV
Absorption (Imaginary Potential)	10% of Real Potential
Spatial Frequency Limit	30nm ⁻¹
Slice thickness	0.1nm
Zone Axis	[116], [001]

は規則度の低下を生じ、特に規則度が高い領域においてこの傾向が顕著である。本研究では $B=0.01\text{nm}^2$ という非常に大きい値を用いた（破線）が、規則度低下は3.6%であった。より正確な規則度測定には温度因子の粒径依存性解明が望まれる。以上の規則度測定結果から、873K-86.4ksの熱処理にも関わらず室温での保磁力が高々5.5kOeに留まっていた起源として、比較的低い規則度にその起源があることが判明した。L1₀型FePt規則合金において、結晶磁気異方性定数 (K_u) は規則度 (S) の平方に比例するとされている。そこで、結晶磁気異方性定数と規則度との相関について検討した。まず、結晶磁気異方性定数は粒子のランダム配向を仮定して Pfeiffer の式を用いて推算した。このとき飽和磁化の値は製膜モニターにて測定した平均蒸着厚さから推算した。得られた結果を表2に示す。

表2を見ると、FePt ナノ粒子における K_u 推算値はバルク合金における K_u 報告値と規則度の平方との積とオーダー的によく一致していることがわかる。したがってさらに大きい保磁力を発現させるためには規則度を高くする必要があると言える。しかしながら、873K 以上での熱処理は応用上の観点からは望ましくない。そこで、より低温熱処理条件下にて規則相形成

表2 K_u と S との相関

平均規則度 S	0.55
バルク合金での K_u 報告値	$6.6 \times 10^6 \text{J/m}^3$
$K_u \times S^2$	$2.0 \times 10^6 \text{J/m}^3$
ナノ粒子 K_u 推算値	$1.4 \times 10^6 \text{J/m}^3$

を促進する手法について検討した結果を次節に示す。

2. 第3元素添加による規則相低温合成

これまで、FePt 薄膜において規則化温度低減に関する多くの試みが報告されており、特に Cu, Ag 等第3元素添加が効果的であることが知られているが、ナノ粒子への適用例は極めて少ない。また、従来の研究において、配向成長、低温合成、微細化等それぞれの項目について検討した報告例はあるが、上記条件を全て満たす試料合成法は未だ見つかっていない。そこで本研究では L1₀ 型薄膜において規則相低温合成に対する顕著な効果が知られている固溶型 Cu を FePt ナノ粒子に添加し、低温規則化並びに形成されるナノ粒子形態について研究を行った。添加した Cu 濃度は約 10at% とした。このとき規則相の低温合成とともに高密度分散した微細なナノ粒子組織形成を試みた。製膜後の熱処理過程でのナノ粒子の凝集・粗大化を抑制するためには製膜段階で規則相を形成しておく必要があると言える。そこで電子ビーム蒸着と比較して製膜速度が約5倍速い RF マグネトロンスパッタ法を用いて、FePtCu ナノ粒子高密度分散組織形成を試みた。製膜時の基板保持温度をパラメータとして、高密度 L1₀ 型 FePt ナノ粒子配向分散膜形成について検討したところ、基板温度 613K にて 10nm サイズの FePtCu ナノ粒子が $10^{11}\text{--}10^{12}\text{cm}^{-2}$ のオーダーで高密度に分散した組織が得られた。この粒子密度は電子ビーム蒸着で形

図1 回折強度比の規則度依存性と実測強度比との関係。

図2 $\text{Fe}_{37}\text{Pt}_{52}\text{Cu}_{11}$ ナノ粒子高密度配向分散膜のTEM像と対応したSAED図形ならびに高分解能TEM像。指数のc, aはそれぞれc軸垂直、面内配向した領域からの回折斑点であることを示す。

成された組織と比較して一桁高い。結晶配向はわずかに回折環が見られるものの概ね(001)配向していた。図2にTEM観察結果を示す。高分解能観察の結果、ナノ粒子内に二つ以上のバリエーション構造が形成されている粒子が見られたが、その形態は逐次蒸着法により形成された微細ドメイン構造とは異なっていた。

Pt-richな合金組成から、添加したCuは L_{10} 構造中にてFeサイトを置換していると考えられる。Fe-Cu, Pt-Cu合金において、Cu添加により融点が低下することからFePt合金においてもCu添加により融点が低下すると考えられる。融点低下により相対的に熱平衡空孔濃度が増加し拡散係数が大きくなることにより低温での規則相形成が促進されているものと考えられる。Fe-Pt-Cu薄膜においても同様の低温規則化機構が指摘されている。

図3にFePtCuナノ粒子分散膜の磁化曲線を示す。製膜後の熱処理無しで室温で1.4kOe, 10Kにて5.3kOeという大きな保磁力が得られた。本手法では613Kという低温にて製膜時間60secという短時間で方位配向・高密度分散し、高保磁力を示すFePtCuナノ粒子を形成することができ、これまでに無い画期的な結果であると言える。ナノビームEDSを用いた個々のナノ粒子における合金組成分析の結果、合金組成分布は非常に小さくほぼ平均組成と一致していた。製膜時間、基板温度を種々変化させたが、現在のところ最も大きな保磁力は図3に示した試料において得られた。このとき製膜時間が短くなるに連れて粒子サイズ

図3 FePtCuナノ粒子高密度分散膜にて得られた磁化曲線。(a)300K、(b)10Kにて測定。熱処理はしていない。磁化容易軸である L_{10} 構造のc軸は膜面内ならびに膜面垂直両方向に配向していたことから、磁化曲線においても面内・面直両方向にほぼ同程度のオーダーの保磁力が得られ、かつその形状もよく似ていると考えられる。

が低下し、保磁力は急激に減少した。このとき、粒径減少に伴う保磁力の減少は室温のみならず10Kにおいても見られたことから、粒径減少に伴い規則度が低下していると考えられる。規則度の低下は結晶磁気異方性の低下につながる。また、残留磁化比は10Kでは粒径に依らずほぼ約0.5であったが、300Kでの値は粒径減少とともに大幅に減少し、平均粒径5nmの試料では0.01程度であった。粒径低下に伴い磁化の熱擾乱の影響が顕著に現れており、粒径減少に伴う規則度減少を示唆している。そこで本手法にて作製したスパッタ膜の規則度をさらに高めるべく、製膜後に673Kにて熱処理したところ、ナノ粒子組織の合体・成長が生じた。電子ビーム蒸着で製膜した場合にはこのような凝集は見られなかったことから、凝集抑制という観点からはPt種結晶ナノ粒子を用いる逐次蒸着法の意義があると言える。今後、Cu濃度の最適値を探索するとともに、低温エピタキシャル成長を達成しつつナノ粒子組織の凝集を抑制した組織形成方法を検討していく必要がある。

今後の研究の見通し

本研究ではまず、電子回折強度測定と多重散乱を考

慮した回折強度計算により 12nm サイズの $L1_0$ -FePt ナノ粒子の平均規則度を測定する新しい手法を提案し、測定結果を示した。この手法は X 線回折による回折強度定量評価が困難な非常に微細な体積を有する規則合金ナノ粒子試料の規則度評価に適している。この手法をナノビーム電子回折法に適用し、個々のナノ粒子規則度測定を現在進めている。今後、(1) 規則度の粒径依存性、(2) 規則化の限界粒径、(3) これに伴う高保磁力限界、(4) 規則度と結晶磁気異方性定数の関係、などの研究が必要であり、より高い精度のナノ粒子構造の解析、形態観察などが要求される。より正確な規則度測定には温度因子の粒径依存性解明が望ま

れる。非常に微細な粒径を有する FePt ナノ粒子の規則化過程とその高分解能 TEM 観察についても、現在研究を進めている。

一方、規則相低温合成に関して本研究では方位配向 $L1_0$ -FePtCu ナノ粒子高密度分散膜を 613K という低温にて形成することができたが、添加した Cu は Fe サイトを置換していると考えられ磁氣的性質への影響が懸念される。したがって Cu 濃度の最適値を探索し Cu 添加量を減少させること、より低温での規則相形成の可能性、Cu 添加による飽和磁化、磁気異方性定数の変化について検討する必要がある。