Phase-field 法に基づく FePt 微粒子規則化に対する サイズ依存性の解析

小山 敏 幸* 小野寺秀博

独立行政法人物質・材料研究機構計算材料科学研究センター，粒子・統計熱力学グループ

J. Japan Inst. Metals, Vol. 68, No. 12 (2004), pp. 1008-1012
Special Issue on Computer Aided Phase Diagram Assessment and Its Extension to Materials Design
© 2004 The Japan Institute of Metals

Analysis of Size Dependence on the Ordering of FePt Nano-Particle Based on the Phase-Field Method

Toshiyuki Koyama* and Hidehiro Onodera

Computational Materials Science Center Independent Administrative Institution National Institute for Materials Science.
Tsukuba 305-0047

The FePt nano-particle structure has been considered to be a candidate for the next generation of high-density recording media due to its large magnetocrystalline anisotropy. The large magnetocrystalline anisotropy originates in $L1_0$ ordered structure of the FePt phase. However, it has been reported in recent investigation that disordering takes place when the FePt particle size is smaller than a critical size for ordering. In this study, the ordering of FePt nano-particle is modeled using the phase-field method, and the size dependence on the ordering of FePt nano-particle is analyzed based on this model. As a result, the disordering in the FePt particle proceeded rapidly when the particle size is less than the critical size for ordering. This phenomenon is due to an increase of the volume fraction of the disordered region at the vicinity of particle surface, when the particle size decreases.

(Received June 15, 2004; Accepted July 9, 2004)

Keywords: phase transformation, order-disorder phase transition, computer simulation, evolution equation, magnetic material, recording media

1. 緒 言

近年，ハードディスクに代表される磁気記録媒体の高密度化を目指して記録層の微細化が進められている。しかし微細化に伴い，熱揺らぎによる超常磁性現象が顕在化するため，より結晶磁気異方性の大きな材料が注目を集めている¹⁾。FePt 相は現在のハードディスクに使用されている Co 基合金に比較して結晶磁気異方性エネルギーが大きい²⁻⁴⁾ので，次世代の高密度磁気記録媒体の候補として，現在世界的に研究が進められている。

この高い結晶磁気異方性は，FePt 相が $L1_0$ 規則構造を有する場合に発現する。しかし，スパッタリングによって，FePt ナノ微粒子が分散したナノグラニューラ組織を作製すると，粒子サイズが非常に小さい場合，FePt 相は規則化せず A1 構造 (fcc) を取ることが実験的に多く観察されている⁴⁻⁹⁾。さらに最近，FePt 相の規則-不規則変態にはサイズ依存性があることが示唆され，臨界サイズ以下では規則化は生じないことが実験的に報告されている^{10,11)}。また分子シミュレーション¹²⁾や連続体シミュレーション^{11,13)}によっても，FePt 相の規則-不規則変態にはサイズ依存性があることが示

されている。

本論文では，Phase-field 法¹⁴⁾に基づき FePt 微粒子の規則-不規則変態をモデル化し，規則化のサイズ依存性を本モデルに基づき解析した。Phase-field 法は連続体モデルに基づく組織形成シミュレーション法で，平衡状態図における熱力学データベースを直接利用できる利点を有する。また通常のパソコンで比較的容易に計算を進めることができる。特に FePt 微粒子のサイズを拘束条件として考慮した相安定性を試行錯誤的に解析するには非常に有効な計算手法である。本論文では，計算モデルの詳細について説明するとともに，微粒子における規則-不規則変態を制御する上で考慮すべき点について考察する。

2. 計 算 方 法

FePt 相の規則-不規則変態 (A1 から $L1_0$) を記述する秩序変数として， $L1_0$ 相の長範囲規則度 $s(\mathbf{r}, t)$ を採用する。 $s(\mathbf{r}, t)$ は位置 $\mathbf{r}$ および時間 t における規則度で，変域を $(-1 \leq s \leq 1)$ とする。 $s=0$ は不規則相 (A1) を， $s=\pm 1$ が平衡規則度の規則相 ($L1_0$) に対応している。以下において，全自由エネルギーの評価法および Phase-field 法の発展方程式を利用した微粒子の平衡規則度プロファイルの計算法について説明する。なお“平衡規則度プロファイル”とは，粒子サイズを固

* Corresponding author, E-mail: KOYAMA.Toshiyuki@nims.go.jp

定した条件下で、最も全自由エネルギーの低い、粒子内における規則度のプロファイルの意味するものとする。

2.1 全自由エネルギーの設定

規則化に伴う化学的自由エネルギーを、Landau 理論¹⁵⁾の現象論的自由エネルギー関数を用いて、

$$G_c(s) = W(1-s^2)^2 = W(1+s)^2(1-s)^2 \quad (1)$$

にて近似する(規則度は温度の関数でもあるが、本計算では温度を一定に設定し、その温度における最大規則度(平衡規則度)を 1 となるように s を規格化している)。この曲線は $s=0$ にて極大値 $f(0) = W \geq 0$ 、および $s = \pm 1$ にて極小値 $f(\pm 1) = 0$ を持つ。 W は規則化の駆動力で、これは Fe-Pt 2 元系の化学的自由エネルギーの熱力学データを用いて算出する。Fe-Pt 2 元系における不規則相(A1)の化学的自由エネルギー G_c^{A1} と規則相(L1₀)の化学的自由エネルギー $G_c^{L1_0}$ は、Fredriksson と Sundman¹⁶⁾ によって、副格子モデルに基づき求められているので、これを用いて W は、 $W = G_c^{A1} - G_c^{L1_0}$ と計算される。なお L1₀ 相は正確には正方晶であるので、A1 から L1₀ への相変態は、正確には 1 次相転移であるが、ここでは、式(1)のように 2 次相転移(A1 から L1₀ への秩序変数の変化においてエントロピーの不連続性に起因するエネルギー障壁を考慮しない)として扱う。本計算の目的は規則度プロファイルの定常状態の計算にあるので、この仮定は結果に多大な影響を及ぼさない。なぜなら 1 次相転移におけるエネルギー障壁は、規則化の速度論に大きく影響するが、最終定常状態にはそれほど影響しないと考えられるからである。

さて、次に規則-不規則変態における規則度場の勾配エネルギー¹⁷⁾ E_{grad} は、

$$E_{grad} = \frac{1}{2} \kappa_s |\nabla s|^2 \quad (2)$$

にて与えられる。 κ_s は勾配エネルギー係数で、

$$\kappa_s = \frac{1}{2} (\Delta x)^2 W \quad (3)$$

にて計算される¹⁸⁾。 Δx は逆位相境界の幅である。Watanabe らによる実験データ⁴⁾ より、Fe-45 at% Pt (923 K) において、およそ $\Delta x = 1.38 \times 10^{-9}$ (m) と見積もることができ、また Fredriksson と Sundman の化学的自由エネルギー関数¹⁶⁾ を用いて、Fe-45 at% Pt (923 K) において、 $W = 2.24 \times 10^3$ (J/mol) と計算されるので、勾配エネルギー係数は式(3)より、 $\kappa_s = 2.13 \times 10^{-15}$ (Jm²/mol) と計算される。なお今回の計算では弾性歪エネルギーは省略する。エピタキシャル成長時の基板から拘束を考慮する時には、弾性歪エネルギーは重要な役割を果たすと考えられるが、本論文は議論を簡単にするためにそこまで踏み込まない。

以上から、系の全自由エネルギー G_{sys} は、式(1)と(2)を位置 $\mathbf{r}$ で積分して

$$G_{sys} = \int_{\mathbf{r}} \left[G_c(s) + \frac{1}{2} \kappa_s |\nabla s|^2 \right] d\mathbf{r} \quad (4)$$

と表現することができる。また計算に用いた数値は Table 1 のようにまとめられる。 c_0 は FePt 相中の Pt のモル分率である。

Table 1 Numerical values used for calculation.

c_0	0.45	0.50
T/K	923	873
$W(c_0, T) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$	2.24×10^3	3.82×10^3
$\Delta x/\text{m}$	1.38×10^{-9}	1.38×10^{-9}
$\kappa_s/\text{m}^2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$	2.13×10^{-15}	2.13×10^{-15}

2.2 平衡規則度プロファイルの計算

Phase-field 法における秩序変数 $s(\mathbf{r}, t)$ の発展方程式は、

$$\frac{\partial s}{\partial t} = -L \left(\frac{\delta G_{sys}}{\delta s} \right) = -L \left(\frac{\partial G_c}{\partial s} - \kappa_s \nabla^2 s \right) \quad (5)$$

にて与えられる。 L は規則化の速度定数である。この場合、秩序変数は $s(\mathbf{r}, t)$ のみであるので、本計算における Phase-field 法は、非保存場における時間依存型 Ginzburg-Landau 理論¹⁵⁾における計算手法に等しい。

以下において、この式を用いた微粒子の平衡規則度プロファイルの計算方法について説明する。議論を簡単にするため、微粒子の形状は直径 d の球と仮定する。これより規則度プロファイルも球対称となるので、式(5)を球座標系(r を動径方向の位置座標とする)に書き直すと

$$\frac{\partial s}{\partial t} = -L \left\{ \frac{\partial G_c}{\partial s} - \frac{2\kappa_s}{r} \frac{\partial s}{\partial r} - \kappa_s \frac{\partial^2 s}{\partial r^2} \right\} \quad (6)$$

を得る。微粒子内の平衡規則度プロファイルは、はじめに粒子サイズ d を固定し、粒子内のいたるところで、上式が定常($\partial s/\partial t = 0$)になるまで繰り返し計算することによって、求めることができる。また計算の境界条件として粒子表面における規則度は常に 0 と設定した。始めに設定する粒子サイズを変えて同様に計算することによって、粒子サイズに対する平衡規則度プロファイルが得られる。なおこの計算手法は、非古典的核形成理論における臨界核の平衡プロファイルの計算(オイラー方程式を直接解く場合)¹⁹⁾を、発展方程式を用いた反復計算にて行った場合に等しい。

以上の計算から得られる平衡規則度プロファイルを用い、粒子内の位置 r における規則度 $s(r)$ の自乗を粒子全体に対して積分し体積平均することによって、粒子の規則度の自乗平均 $\langle s^2 \rangle$ を

$$\langle s^2 \rangle \equiv \frac{\int_0^{d/2} 4\pi r^2 s^2(r) dr}{\frac{4}{3} \pi (d/2)^3} \quad (7)$$

を計算することができる。 $\langle s^2 \rangle$ は d の関数として表現される。

3. 計算結果

Fig. 1 は始めに設定する粒子サイズを変えて、安定な規則化状態(サイズに拘束された熱力学的に定常な状態)を計算した結果である。計算条件は温度 873 K、および粒子の組成は Fe-50 at% Pt である。粒子内の白さが規則度の自乗に対応しているので、黒と白が、それぞれ不規則状態および平衡規則状態を表している。また粒子の外側は、粒子の不規則およ

Fig. 1 Simulation results of stable order parameter value, which depends on the particle size, inside the FePt phase. The brightness in the particle is proportional to s^2 .

Fig. 2 Calculation results of stable order parameter profile with different particle size, d , at 873 K. Numerical values in the figure indicate the particle size, d .

び規則状態を見やすいように灰色とした。これより、粒子サイズが小さい時には、粒子は黒となり不規則状態を取ることがわかる。また粒子が大きくなると、規則状態が安定となり、およそ、粒子サイズ $d=3\sim 4$ (nm) 付近が両状態の境界に対応する。特に (f) や (g) の粒子に着目すると、中心部の規則度が高く、表面に近づくにつれて規則度が連続的に減少している。

Fig. 2 に粒子の断面規則度プロファイルのサイズ依存性を示す。縦軸が規則度の自乗 s^2 で横軸が距離 (粒子の中心が原点) であり、図中の数値が粒子サイズ d (直径) である。 d が 5 nm 以上では、表面付近の規則度プロファイルの形状は変化せず、粒子サイズの増加に伴い表面のプロファイルは単に平行移動しているのみであるが、粒子サイズが 4 nm 付近から

Fig. 3 Particle size dependence of the average degree of order, $\langle s^2 \rangle$, inside the FePt particle.

粒子中心位置における規則度が低下し始め、2 nm 以下では規則化できないことがわかる。

Fig. 3 は、粒子サイズ d に対して、粒子内の規則度の自乗平均 $\langle s^2 \rangle$ を記入したグラフである。 $d=4$ nm 付近から急激に規則度が低下し、曲線が横軸と交わる時の d の値はおよそ 2 nm となる。

4. 考 察

本計算は連続体モデルに基づく規則度プロファイルの解析

であるので、離散的な原子の描像と直接対応しているわけではない。通常、連続場のプロファイルと離散的な原子の描像の対応関係としては以下の 2 つが考えられている。例えば今回の 1 粒子内の平衡規則度プロファイルを例にとると、1 つは「同サイズの異なる粒子を多数取り出し、離散的な原子の描像から定義される粒子内の局所的な規則度(例えば短範囲規則度)を統計的に平均した値として規則度の連続プロファイルを定義する場合」、もう 1 つは、「すでに定常状態となった 1 つの粒子を、時間を変えて多数回観察し、離散的な原子の描像から定義される粒子内の局所的な規則度の時間平均を取り、規則度の連続プロファイルを定義する場合」である。したがって離散的な原子の描像として、表面付近において局所的な規則度が 0 と 1 の間を頻繁に揺らいでいるような場合、実験的に捉えた 1 つの粒子の規則度プロファイルが非常にシャープであっても、統計的に平均すると、なだらかになる場合がある。つまり連続体モデルにおいて局所的な秩序変数を定義する際、このような粗視化(空間もしくは時間に対する統計的平均化)が暗黙の了解の上に行われているので注意を要する。特に数ナノサイズの微粒子では、定常状態であっても、離散的な原子の描像から定義される局所的な規則度は動的に大きく揺らいでいる可能性が高い。つまり本計算は、この揺らいでいる状態を統計的に平均した結果と解釈すべきと思われる。特に本計算では平衡状態図に直接対応した化学的自由エネルギーと、実験データに基づく勾配エネルギーを採用しているので、局所的なエネルギーバランスの観点から見ると、計算結果は定量性のある信頼度の高い結果が得られていると思われる。現在実験的に導かれている FePt 相の規則化の最小サイズは、2~4 nm である^{11,20)}。Fig. 2 の平衡規則度プロファイルに見るように、かなり良い精度でこの結果と対応している。また Fukami と Tanaka¹²⁾ は、FePt クラスターの有するヘルムホルツの自由エネルギーを用いて規則化の臨界サイズの計算を試みているが、その値は 1 nm 程度であり、本計算結果よりも若干小さい。彼らは内部エネルギーの計算において、最近接原子間の結合エネルギーのみを考慮しているので、この点が本計算との最も大きな相違点と思われる。なぜならば、本計算は現象論的手法であるがために、化学的自由エネルギーおよび勾配エネルギーに原子間の長距離相互作用エネルギーが含まれていることになるからである。

本計算に用いられている大きな仮定として、粒子表面位置における規則度を強制的に 0 に設定している点がある。これは例えば、不規則相の母相内に不規則相の析出相が整合析出している 2 相分離組織の状況に等しい。特にアモルファスアルミナにて FePt 相(L1₀)を覆うと、その界面が不規則化することがすでに実験的に確認されている²¹⁾ので、少なくともアモルファスアルミナ中の FePt ナノグラニューラ組織^{4,13)}を想定する場合には、この仮定は許容できると思われる。本計算は Phase-field 法における計算モデルであるので、この仮定から必然的に表面付近に規則度が連続的に減少する領域が現れる(Fig. 2 参照)。粒子サイズを小さくすると、この規則度が連続減少する領域が重なってくるので、その結果、粒子内部の規則度の低下が生じる。したがって、微

粒子の不規則化は、モデルによる計算エラーと見る場合があるがこれは正しくない。表面における規則度が連続的に減少している領域は人為的に与えたものではなく、化学的自由エネルギーと勾配エネルギーのバランスによって決まる安定な界面プロファイルである。つまり、計算に現れる規則度プロファイルは全自由エネルギーのバランスの下に決定されているので、本計算にて得られた平衡規則度プロファイル形状は全て、全自由エネルギー最小という明確な物理的意味を持つ。

さて、高密度磁気記録材料における実用的な観点から、より小さな粒子サイズで、規則度を向上させることが望まれる。これを実現するためには、エネルギーバランスの点から、「規則化の化学的駆動力を増大させる」もしくは「勾配エネルギー係数の値を小さくする」の 2 つが考えられる。Fig. 4 は、Fig. 3 と同じ図で、図中の点線が Fig. 3 の曲線である。実線の曲線が“規則化の駆動力を 2 倍にした場合”と“勾配エネルギー係数の値を 1/2 にした場合”の計算結果であり、計算の理論式から容易に理解できるように、この両者は全く同じ曲線となる。点線と実線を比較すると、実線の方が点線の場合よりも規則度が大きく、また規則化できる最小サイズも減少している。実際に材料開発を行う場合、規則化の化学的駆動力を増加させる方法は、FePt の L1₀ 相を安定化させる元素を添加する方法、もしくは外部圧力(もしくはエピタキシャル成長における基板からの応力)によって L1₀ 相を安定化させるなどの方法が一般的に考えられる。他方、勾配エネルギーを減少させる方法は、勾配エネルギー係数を減少させるような表面偏析元素を添加する方法、もしくは勾配エネルギー係数を減少させるような母相に FePt 微粒子を埋め込む方法が考えられる。本計算から、規則化の化学的駆動力を 2 倍に上げることと、勾配エネルギーを半分にするのは同じ結果になるので、おそらく実用的には後者のアプローチの方がより実現性が高いのではないかと考えられる。なぜなら元素添加によって規則化の化学的駆動力を 2 倍にするためには、多くの場合、多量に元素を添加する必要があるが、それでは飽和磁化等の磁気特性自体が劣化するこ

Fig. 4 Particle size dependence of the average degree of order, $\langle s^2 \rangle$. The dotted line is the same as that of solid one in Fig. 3. The solid line is the calculation result in the case of the condition ($W \rightarrow 2W$) or ($\kappa_s \rightarrow \kappa_s/2$).

とになる。したがって、FePt 相の磁気特性を変化させずに規則化サイズの低下を実現しようとしたら、勾配エネルギー係数の低下を目指した方法が有益と思われる。なお勾配エネルギー係数は界面エネルギー密度および界面幅に比例する¹⁸⁾ので、勾配エネルギー係数の低下は界面エネルギー密度の減少に対応している。

本計算は平衡規則度プロファイルの計算であるので、規則化の速度論的な側面²²⁾についてはふれなかった。しかし、本計算のもともとの定式化が、Phase-field 法における計算理論に基づいているので、本計算モデルによって、規則度プロファイルの時間発展も同様に解析可能である点を記しておく。特に拡散係数と規則化の速度論の関係は今後の興味ある課題の 1 つと考えられる。

5. 結 論

本研究では、Phase-field 法に基づき FePt 微粒子の規則-不規則変態をモデル化し、規則化のサイズ依存性を解析した。その結果、以下の結論を得た。

(1) FePt 微粒子の規則-不規則変態には、サイズ依存性があり、およそ 4 nm あたりから急激に不規則化が進行する結果が得られた。

(2) 微粒子の不規則化現象は、粒子サイズ減少に伴い、表面近傍における規則度が低い領域が、微粒子全体に対して支配的になることが原因であると考えられる。

(3) FePt 微粒子の規則化の促進には、勾配エネルギー係数の減少を追求することが効果的と思われる。

本計算結果の一部は、科学技術振興調整費総合研究「ナノヘテロ金属材料の機能発現メカニズムの解明に基づく新金属材料創製に関する研究」、NEDO 材料・ナノテクノロジープログラム「材料技術の知識の構造化」プロジェクト、超高速コンピュータ網形成プロジェクト「ナノサイエンス実証研究」

および、JST CREST 研究「材料の組織特性設計統合化システムの開発」の補助の下に行われた成果であり、ここに謝意を表します。

文 献

- 1) S. Okamoto, O. Kitakami, T. Ibusuki and H. Shimada: *Materia Japan* **42**(2003) 475.
- 2) T. Shima and H. Takanashi: *Materia Japan* **42**(2003) 481.
- 3) O. A. Ivanov, L. V. Solina, V. A. Demshina and L. M. Maget: *Phys. Met. Metallogr.* **35**(1973) 81.
- 4) M. Watanabe, T. Masumoto, D. H. Ping and K. Hono: *Appl. Phys. Lett.* **76**(2000) 3971.
- 5) M. L. Yan, H. Zeng, N. Powers and D. J. Sellmyer: *J. Appl. Phys.* **91**(2002) 8471.
- 6) H. Zeng, S. Sun, T. S. Vedantam, J. P. Liu and Z. L. Wang: *Appl. Phys. Lett.* **80**(2002) 2583.
- 7) P. C. Kuo, S. C. Chen, Y. D. Yao, A. C. Sun and C. C. Chiang: *J. Appl. Phys.* **91**(2002) 8638.
- 8) T. Saito, O. Kitakami and Y. Shimada: *J. Magn. Magn. Mater.* **239**(2002) 310.
- 9) Y. K. Takahashi, M. Ohnuma and K. Hono: *J. Appl. Phys.* **93**(2003) 7580.
- 10) Y. K. Takahashi, T. Ohkubo, M. Ohnuma and K. Hono: *J. Appl. Phys.* **93**(2003) 7166.
- 11) Y. K. Takahashi, T. Koyama, M. Ohnuma, T. Ohkubo and K. Hono: *J. Appl. Phys.* **95**(2004) 2690.
- 12) S. Fukami and N. Tanaka: *Phil. Mag. Lett.* **84**(2004) 33.
- 13) T. Koyama and H. Onodera: *Mater. Trans.* **44**(2003) 1523.
- 14) T. Koyama: *Materia Japan* **42**(2003) 397.
- 15) T. Ohta: Seminar Text of the Japan Institute of Metals, “*Basis and Application of Phase Transformations in Materials Science*”, (1996) 29.
- 16) P. Fredriksson and B. Sundman: *CALPHAD* **25**(2001) 535.
- 17) J. W. Cahn and J. E. Hilliard: *J. Chem. Phys.* **31**(1959) 688.
- 18) T. Koyama: Nishiyama Memorial Seminar Text (180, 181), *Modeling and Simulation for Microstructure and Mechanical Properties Control of Steels*, (The Iron and Steel Inst. of Japan, 2004) 47.
- 19) R. Poduri and L.-Q. Chen: *Acta Mater.* **44**(1996) 4253.
- 20) K. Sato, M. Fujiyoshi, M. Ishimaru and Y. Hirotsu: *Scr. Mater.* **48**(2003) 921.
- 21) Y. K. Takahashi and K. Hono: *Appl. Phys. Lett.* **84**(2004) 383.
- 22) O. Kitakami, S. Okamoto, N. Kikuchi, T. Miyazaki and H. Shimada: *Monthly Journal of the Magnetism Society of Japan* **26**(2002) 1047.