FePt ナノ粒子の磁気特性と LB 法による単層膜形成

Magnetic Properties and LB Monolayer Fabrication of FePt Nano-particles

土屋裕子・伊藤顕知・寺西利治*・清水多可美*・三宅幹夫*

(株)日立製作所 中央研究所, 国分寺市東恋ヶ窪 1-280 (〒185-8601)

*北陸先端科学技術大学院大学, 石川県能美郡辰口町旭台 1-1 (〒923-1292)

Y. Tsuchiya, K. Ito, T. Teranishi*, T. Shimizu*, and M. Miyake*

Central Research Laboratory, Hitachi, Ltd., 1-280 Higashi-Koigakubo, Kokubunji, Tokyo 185-8601

*Japan Advanced Inst. of Sci. & Tech., 1-1 Asahidai, Tatsunokuchi, Nomi, Ishikawa 923-1292

The composition, crystal structure, and magnetic properties of chemically synthesized FePt nano-particles were investigated. The composition of these particles is closely related to the crystal structure. FePt nano-particles with a composition range of $53.3 < \text{Fe (atomic \%)} < 70$ show high coercivity after annealing at 600°C in vacuum, and are transformed from a chemically disordered fcc structure to a chemically ordered L_{10} phase. An annealed film of $\text{Fe}_{63}\text{Pt}_{37}$ nano-particles has an out-of-plane coercivity of 11450 Oe. We applied the Langmuir-Blodgett technique for mono-layer fabrication of FePt nano-particles. The obtained mono-layer, with a thickness of 6 nm, has a hexagonal-like close-packed assembly with an area of $12 \times 20 \text{ nm}^2$.

Key words: FePt nano-particles, ordered L_{10} phase, Langmuir-Blodgett technique, mono-layer

1. はじめに

1 Tb/in²級の超高密度磁気記録媒体では、記録分解能の向上と高 S/N 化のために記録層の結晶粒の微細化が必須である。熱減磁耐性を考慮すると、1 Tb/in²級の記録材料には高い一軸異方性定数(K_u)を持つこと、粒径分散が狭いことの2点が必要となる。

FePt 規則合金は、 K_u の値が $\sim 10^8 \text{ erg/cc}$ のオーダーで、従来の Co 系材料より1桁大きい。将来の超高密度磁気記録材料として注目されている¹⁾。IBM の Sun 等は、有機溶媒中で直径 5 nm 程度の FePt ナノ粒子を化学的に合成し、粒径分散<10%が可能であることを示した²⁾。また彼等は FePt ナノ粒子が規則的に配列した自己組織化膜を形成し、将来の超高密度磁気記録媒体として、ナノ粒子の自己組織化媒体が使用可能であることを示した^{2),3)}。

ナノ粒子を利用した媒体の実用化には、①FePt ナノ粒子の組成、磁気特性制御、②製膜方法の高スループット化、膜厚制御、③規則化のための熱処理温度低減、④ナノ粒子の磁化容易軸の配向制御、といった課題が存在する。本研究では、上記の課題のうち、媒体の磁気特性を決定する FePt ナノ粒子の組成と結晶構造、磁気特性について検討を行った。また、自己組織化に代わる新しい製膜方法として、膜厚制御性の高い Langmuir-Blodgett(LB)法で FePt ナノ粒子の単層膜の形成について検討した。

2. 実験方法

FePt ナノ粒子の合成は、文献²⁾記載の方法を参考に行った。Fe, Pt の合成原料はそれぞれ $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Pt}(\text{acac})_2$ を用いた。合成した粒子の組成は TEM-EDX(日立製 H-9000NAR, 300 kV)、粒径分散

は TEM(日立製 H-7100, 100 kV)で測定した。合成直後と熱処理後の粒子の結晶構造と磁化曲線は、石英基板にデポした FePt ナノ粒子の厚膜の X 線結晶回折測定並びに VSM (理研電子製), SQUID (Quantum Design 製 MPMS 7T) 測定により求めた。FePt 膜の熱処理は $10^{-5} \sim 10^{-6} \text{ torr}$ の真空中で行った。FePt ナノ粒子の LB 単層膜は、清浄水面上に FePt ナノ粒子のコロイド溶液を展開し所定の圧力で圧縮して作製した。その後、水平付着法により基板上に LB 単層膜を転写した。

3. 結果と考察

3.1 FePt ナノ粒子の組成と結晶構造、磁気特性

Fig.1(a)に有機合成で得られた FePt ナノ粒子の TEM 像を示す。TEM 観察の結果、FePt ナノ粒子の平均粒径は 3 nm で、粒径分散は 6.3%であることがわかった。Fig.1(b)は1個の粒子の高分解能 TEM 像で、合成直後の FePt ナノ粒子は fcc 結晶構造を持つ合金で、単結晶粒子であることがわかった。

Fig. 1 TEM micrographs of synthesized FePt nano-particles.

Fig. 2 Material ratio dependence of the FePt composition.

Fig.2は、Fe, Pt 原料の仕込み比と得られた FePt ナノ粒子の組成の関係を示したものである。各合成における組成ばらつきは図中に円で示した。Fig.2より、Pt 原料の量を固定して Fe 原料を増加させると、合成で得られた FePt ナノ粒子中に含まれる Fe 組成比が上昇することがわかった。

Fig.3に組成の異なる3種類の FePt ナノ粒子厚膜の熱処理前後の X 線回折スペクトルを示す。熱処理条件は真空中 600℃ 60分とした。Fig.3より、熱処理前の結晶構造は組成にかかわらず共通して fcc 構造であることがわかった。一方、熱処理後の結晶構造は組成によって異なっている。例えば組成が Fe₂₈Pt₇₂で Fe 組成量が少ない場合、熱処理後は FePt₃ 規則化構造に変化することが判明した。組成が Fe₆₃Pt₃₇の場合、超格子線の出現と(200), (002) ピークの分裂が見られることから、L1₀ 規則化構造に変化することがわかった。ただ、FePt₃規則化構造、L1₀規則化構造ともに、単結晶粒子において結晶構造の何パーセントが規則化しているかは今後の検討課題である。Fe が 74 atomic %と多い場合は、熱処理後も規則化せず fcc 構造のままであることがわかった。

熱処理後の FePt ナノ粒子の組成と保磁力、変化しうる結晶構造の関係を Fig.4 にまとめて示す。熱処理条件は真空中 600℃ 60分とし、熱処理には石英基板上にデポした FePt ナノ粒子の厚膜を用いた。Fig.4の横軸はナノ粒子の Fe 含有量 (atomic %)、縦軸は熱処理後の垂直方向の保磁力を示す。また、図中にナノ粒子の Fe 含有量と熱処理後の結晶構造の関係を示した。Fig.4からわかるように、FePt ナノ粒子の熱処理後の保磁力は組成によって大きく異なり、Fe 含有量が 60 atomic %前後のところで保磁力が最高値を示すことがわかった。基板面内方向と垂直方向の保磁力はほとんど同じであり、異方性はみられなかった。

Fig.5は組成 Fe₆₃Pt₃₇のときの M-H ループであり、真空中 600℃ 60分の熱処理後、垂直方向の保磁力 11450 Oe が得られた。この値は現行媒体の保磁力の約 2 倍以上に相当する。熱処理後のナノ粒子配列を TEM 観察した結果、ナノ粒子の集塊化がみられたが、複数の粒子が大きな粒子に成長する融合は観測されなかった。

組成の異なる FePt ナノ粒子の保磁力を調べた結果、高い保磁力が得られた組成範囲は、Fig.4に示すように 53.3 < Fe (atomic %) < 70 であることがわかった。また、この組成範囲において、熱処理後に L1₀ 規則化構造に変化することが判明した。上記の組成範囲よりも Fe 含有量が少ない場合は熱処理後に FePt₃ 規則化構造となり、Fe 含有量が多い場合は規則化せずに fcc 構造のままであるこ

Fig. 5 M-H loop of Fe₆₃Pt₃₇ nano-particles at room temperature.

とがわかった。今回の実験の熱処理条件における規則化の程度については、今後の検討課題である。

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of FePt nano-particles before and after annealing in vacuum at 600°C.

Fig. 4 Composition dependence of the out-of-plane coercivity and crystal structure after annealing at 600°C in vacuum.

Fig. 6 Annealing temperature dependence of the X-ray diffraction patterns.

FePt ナノ粒子の組成を $\text{Fe}_{60}\text{Pt}_{40}$ に固定し、熱処理温度を変えた場合の X 線回折スペクトルを Fig.6 に示す。熱処理条件は真空中 30 分とした、Fig.4 のデータより、この組成は熱処理後に $L1_0$ 規則化構造になることがわかっていて、Fig.6 を見ると、熱処理温度が 450°C 以上で $L1_0$ 規則化に伴う超格子線が出現し、 550°C 以上で明確な $L1_0$ 規則化構造が観測された。これより、ナノ粒子の規則化は熱処理温度が高いほど進行していることがわかった。Fig.7 は、このときの熱処理温度と膜面垂直方向の保磁力の関係を示したものである。熱処理温度の上昇に伴い $L1_0$ 規則化が進むため、保磁力の値が大きくなっていることがわかる。熱処理温度が 400°C のとき保磁力の値は約 200 Oe であったが、それ以下の熱処理温度では保磁力は数十 Oe 程度の微量で測定できなかった。X 線回折スペクトルのデータと保磁力のデータをあわせると、今回の熱処理条件下では、化学的に合成された直径 3 nm の FePt ナノ粒子厚膜の規則化は 400°C 近傍で始まることが示唆されるが、正確な規則化開始温度の決定については、今後の検討課題である。

3.2 Langmuir-Blodgett 法による FePt ナノ粒子単層膜の形成

Fig.8 に Langmuir-Blodgett 法の原理を示す。親水基と疎水基を持つ有機分子を水面上に展開すると、Fig.8(a) に示すように親水基を水面側、疎水基を外側にむけて有機分子の単層膜が形成される。この単層膜を(b)のように圧縮し、(c)のように基板上に写し取ったものが Langmuir-Blodgett (LB) 膜である。

有機分子を配位子とする金属ナノ粒子の場合、一般的に親水基が金属コアを向いて配位するので、水面と接する側は疎水基となる。オレイン酸、オレイルアミンを配位子とする FePt ナノ粒子も、Fig.8(d) に示すように水面上に展開して圧縮することによって LB 法による単層膜を得ることができる。LB 膜を基板上に転写する方法はいくつか知られているが、今回は基板を水面に平行に昇降させる水平付着法を用いた。また、LB 膜の基板転写プロセスを複数回行うことによって、積層された LB 膜を得ることができる。

Fig.8(e) に LB 膜製造装置の概略を示した。底の浅いトラフ（水槽）にイオン交換水を満たし、可動バリアーと壁に挟まれた領域にナノ粒子のコロイド溶液を滴下して水面上に展開した後、表面張力をモニターしながら可動バリアーを動かして圧縮し、粒子間隔が密な LB 膜を形成した後、水平付着法で LB 膜を基板上に転写した。

Fig.9 は、水面上に展開した FePt ナノ粒子の占有面積(A)と表面圧(π)の関係を示した π -A 曲線である。このとき LB 膜を形成した FePt ナノ粒子溶液はクロロホルム溶媒を用いた。Fig.9 より、水面上に形成した FePt ナノ粒子の単層膜の圧縮が進み、粒子占有面積が狭くなると、表面圧が高くなることがわかる。図中に示した a-b 間は、水面上の FePt ナノ粒子が単層を保ったまま圧縮が進む領域である。b 点の変曲点で、この点より圧縮が進むと π -A 曲線の傾きが小さくなる。このため、b-c 間は圧縮過剰によって部分的に単層膜が壊れて多層膜になる領域になる。従って変曲点前後の圧力で LB 膜を形成すれば、粒子が close-pack された単層膜が得られることになる。

LB 法で形成した FePt ナノ粒子の単層膜の TEM 像を Fig.10(a), (b) に示す。表面圧はそれぞれ 10, 16.6 dyn/cm で変曲点の前と後

Fig. 7 Annealing temperature dependence of the out-of-plane coercivity (composition: $\text{Fe}_{60}\text{Pt}_{40}$).

Fig. 8 Langmuir-Blodgett technique for single-layer fabrication.

Fig. 9 π -A curve for chemically synthesized FePt nanoparticles.

の圧力に相当する。どちらの表面圧においても、粒子間隔が密な FePt ナノ粒子の LB 単層膜が得られている。Fig.11(c)は LB 単層膜の粒子配列を示す高分解能 SEM 像である。この図より、FePt ナノ粒子の配列は六方最密充填構造に近い配列であることがわかった。AFM 測定より、FePt ナノ粒子の LB 単層膜の膜厚は 6 nm であった。今回使用した FePt ナノ粒子の平均粒径が 3 nm、配位子のオレイン酸、オレイルアミンの長さが約 1.5 nm であることから、膜厚の点からも、FePt ナノ粒子の単層膜が形成されていることが確認された。

Fig.10(a)に示したように、表面圧が 10 dyn/cm で作成した LB 単層膜にはいくつかの空隙が見られる。このような空隙は、圧縮の圧力不足によるもの、あるいは FePt ナノ粒子のコロイド溶液中にある過剰な配位子（オレイン酸、オレイルアミン）の塊と考えられる。また、TEM 像中には、粒径 3 nm の FePt ナノ粒子も大きな粒子が散見される。これらの粒子は、TEM-EDX 解析により、FePt ナノ粒子合成時の副産物である Fe 単結晶粒子であることが判明した。

圧縮時の表面圧が変曲点を以上である 16.6 dyn/cm の場合、Fig.10(b)に示されるように、粒子が close-pack された単層膜が見られる一方で、圧縮過剰で単層膜同士が乗り上げて形成された 2 層膜も存在することがわかった。また、このような過剰な圧縮状態においても、わずかながら空隙が存在することが判明した。

今回作製した FePt ナノ粒子の LB 単層膜のサイズは $12 \times 20 \text{ cm}^2$ であったが、膜の中央部分と可動バリアー付近とは膜の均一性に差が見られた。また、表面圧が変曲点以上の圧力においても LB 単層膜中に空隙が散見された。今後、製膜条件を最適化することにより、空隙のない closed-pack された FePt ナノ粒子単層膜が得ることが可能であると考えられる。

4. まとめ

FePt ナノ粒子の組成と結晶構造、磁気特性について検討した結果、 $53.3 < \text{Fe (atomic \%)} < 70$ の範囲の Fe 含有量で熱処理後に L1₀ 規則化構造をとり、高い保磁力を持つことがわかった。特に、組成が Fe₆₃Pt₃₇ のとき、真空中 600°C 60 分の熱処理で、現行媒体の 2 倍以上の保磁力値である $H_c = 11450 \text{ Oe}$ が得られた。また、X 線回折スペクトルと保磁力のデータより、真空中熱処理では化学的に合成された直径 3 nm の FePt ナノ粒子厚膜の規則化は 400°C 近傍で始まることが示唆された。規則化開始温度並びに規則化度の決定は今後の検討事項である。更に、膜厚制御性の高い新規な製膜方法として Langmuir-Blodgett 法を用い、close-pack された粒子配列を持つ FePt ナノ粒子単層膜が形成できる事を示した。

文 献

- 1) D. Weller, A. Moser, L. Folks, M. E. Best, W. Lee, F. Toney, M. Schwickert, J. Thiele, and M. F. Doerner: *IEEE Trans. Magn.*, **36**, 10 (2000).
- 2) S. Sun, C. B. Murray, D. Weller, L. Folks, and A. Moser: *Science*, **287**, 1989 (2000).
- 3) S. Sun, S. Anders, H. F. Hamann, J. Thiele, J. E. E. Baglin, T. Thomson, E. E. Fullerton, C. B. Murray, and B. D. Terris: *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 2884 (2002).

(a) 10 dyn/cm

(b) 16.6 dyn/cm

(c)

Fig.10 (a),(b) TEM images of LB films of FePt nano-particles.
(c) High resolution SEM images of a LB single-layer of FePt nano-particles.

2002 年 10 月 7 日受理、 2003 年 1 月 17 日採録