ナノリアクター法による $L1_0$ -FePt ナノ粒子の合成と磁気特性

山本 真平*

玉田 芳紀**

那須 三郎***

高野 幹夫****

小野 輝男*****

1. はじめに

IT 社会の発展には大量の情報を迅速に記録・処理することが不可欠であり、特に外部記憶装置であるハードディスクドライブ(HDD)は磁気記録技術の中核を成すものである。現行の HDD の記録密度は 200 Gbit/inch² 程度であるが、近い将来には 1 Tbit/inch² を超える高密度化が必要になると予想されている⁽¹⁾⁽²⁾。そのような記録密度においては、1 bit あたりに許容される大きさは、 $40 \times 15 \text{ nm}^2$ 以下程度と極めて小さいものになる。現行の HDD は、主に CoCr 系合金をスパッタすることにより作製されたグラニュー型磁性体薄膜を使用しているが、10~20 nm 程度の粒子サイズが限界であると言われている。しかし、1 Tbit/inch² を超える記録密度領域では、媒体ノイズを減少させるために 5~7 nm 程度の粒子サイズが必要となるため、新しい媒体材料の開発が求められている⁽¹⁾。

近年の化学的溶液合成法の発達により、大きさが均一で 10 nm より小さなサイズを有するナノ粒子を合成することが可能になってきた⁽³⁾⁻⁽⁵⁾。このようなナノ粒子は高密度化の限界を打ち破る可能性を有する素材として注目されており、究極的には図 1 に示すように 1 個のナノ粒子が 1 ビットを担う超高密度パターンドメディアへの応用が期待されている。磁気記録媒体として使用されるためには、一般に $K_u V / k_B T > 60$ を満足することが必要とされる⁽⁶⁾。ここで K_u は磁気異方性定数、 V はナノ粒子の体積、 k_B はボルツマン定数、 T は絶対温度である。すなわち、ナノ粒子状態で上記条件を満たすためには、大きな K_u を有する物質でナノ粒子を作

図 1 1 個のナノ粒子が 1 ビットを担う超高密度磁気記録媒体の模式図。

製しなければならないことがわかる。 $L1_0$ 構造の FePt 合金は、現行の磁気記録媒体材料である CoCr 系合金の約 10 倍以上にもおよぶ非常に大きな K_u ($1 \times 10^7 \text{ J/m}^3$ 程度) を有することが知られている。更に飽和磁化も比較的大きいことが知られており⁽⁷⁾⁽⁸⁾、 $L1_0$ -FePt 合金のナノ粒子は超テラビット級 HDD 実現のための究極材料と期待されている。本稿では、 $L1_0$ -FePt ナノ粒子に関する我々のグループの研究成果を紹介したい。

2. $L1_0$ -FePt ナノ粒子の合成と磁気特性

(1) 研究の背景

FePt 合金は全組成域にわたって固溶体を形成し、その組

* 京都大学化学研究所；特別教育研究助教(〒611-0011 京都府宇治市五ヶ庄)

** 京都大学化学研究所；大学院生，博士後期課程

*** 京都大学化学研究所；特別スタッフ

**** 京都大学化学研究所；特任教授

***** 京都大学化学研究所；教授

Synthesis and Magnetic Properties of $L1_0$ -FePt Nanoparticles Synthesized by Nanoreactor Method; Shinpei Yamamoto, Yoshinori Tamada, Saburo Nasu, Mikio Takano and Teruo Ono (Institute for Chemical Research, Kyoto University, Uji)

Keywords: $L1_0$ -FePt, nanoparticle, SiO_2 , patterned media, hard magnetic material

2008年1月21日受理

成に応じて様々な構造を形成する。 $L1_0$ 構造は Fe と Pt がほぼ等しい組成域で形成される構造であり、Fe 原子層と Pt 原子層が c 軸方向に交互に積み重なった特異な構造に由来する大きな磁気異方性を有する。 $L1_0$ -FePt 合金自体は高保磁力材料として古くより知られており、スパッタ製膜法を用いて磁気記録媒体の作製を試みる研究も盛んに行われている。しかし、 $L1_0$ 相の規則化温度(一般に 900 K 以上)がディスク基板の耐熱性と比べて高いことや、サイズおよび形状が均一なナノ粒子の作製が大きな課題となっている⁽¹⁾。一方、IBM 社の Sun らの報告⁽⁹⁾以降盛んに研究されるようになった化学的溶液法による FePt ナノ粒子の合成は、サイズおよび形状を比較的容易に揃えることができる利点がある⁽⁴⁾⁽⁹⁾⁻⁽¹⁷⁾。しかし、Fe および Pt がランダムに配列した face-centered cubic (fcc) 構造、または $L1_0$ 規則化度の不十分なナノ粒子しか得ることができず、磁気記録媒体の作製に不可欠である大きさが均一で高い保磁力を有する $L1_0$ -FePt ナノ粒子はこれまで合成されたことがない。化学的溶液法で合成した fcc-FePt ナノ粒子を熱処理し、規則化の進行を試みる研究も多く行われているが、熱処理時の高温によりナノ粒子同士の焼結が進行してしまい、サイズの不均一性や粒子としての孤立構造が保てなくなるという問題が生じている⁽¹⁸⁾。

最近、我々は図 2 に示すように化学的溶液法により合成した fcc-FePt ナノ粒子を SiO_2 で被覆した後に熱処理を行う「 SiO_2 ナノリアクター法」と呼ぶ合成方法を開発することにより、大きさが均一で優れた保磁力を有し、かつ各種溶媒に安定に分散する $L1_0$ -FePt ナノ粒子を合成することに成功した⁽¹⁹⁾。本法の最大の特徴は、ナノメートルサイズの反応容器(ナノリアクター)として働く SiO_2 被膜であり、 $L1_0$ 相の形成に必要とされる高温での熱処理において、Fe および Pt 原子の拡散を SiO_2 被膜内に限定する働きを有している。その結果、熱処理時におけるナノ粒子間の凝集はほぼ完全に抑制され、原料である fcc-FePt ナノ粒子のサイズの均一性を失うことなく $L1_0$ -FePt ナノ粒子を合成することが可能となった。また、本合成法のもう 1 つの大きな特徴は、熱処理終了後、 $L1_0$ -FePt ナノ粒子を包み込む SiO_2 被膜のみを選択的に溶解・除去することにより、十分に結晶化した $L1_0$ -FePt ナノ粒子だけを溶液中に安定に分散した状態で取り出すことができることである。以下に、合成方法の概要と得られた $L1_0$ -FePt ナノ粒子の構造・磁気特性に関して簡単に紹介する。

(2) 合成に関して

原料となる fcc-FePt ナノ粒子は、Sun らの方法⁽⁹⁾を用い

て合成し、その表面を Fan らの方法⁽²⁰⁾を用いて SiO_2 で被覆した。続いて、 $\text{H}_2(5\%)/\text{Ar}(95\%)$ の還元雰囲気下、所定の温度で熱処理を行うことにより、 $L1_0$ 構造を形成させた。最後に、水酸化テトラメチルアンモニウム (TMA, 25 mass%) 水溶液中で 48 時間反応させ SiO_2 被膜を溶解することにより、 $L1_0$ -FePt ナノ粒子が水溶液中に分散した試料を得た⁽¹⁹⁾。図 3 に合成の各段階における試料の透過型電子顕微鏡 (TEM) 像を示す。図 3(a) は原料となる fcc-FePt ナノ粒子であり、平均粒径が約 6.2 nm、標準偏差は 14% であった。図 3(b) は、 SiO_2 被覆後の試料の TEM 像であり、個々の FePt ナノ粒子が SiO_2 層によって均一に被覆されている事が観察できる。 SiO_2 で被覆された FePt ナノ粒子を 1173 K で 1 時間熱処理した試料の TEM 写真を図 3(c) に示す。 SiO_2 層には多少の焼結が観察されるが、内部のナノ粒子はほとんど凝集・焼結していないことが分かる。TEM 写真から、熱処理後のナノ粒子の平均粒径は約 6.5 nm、標準偏差は 15% と見積もられた。この値は熱処理前の値とほぼ等しい。このことから、個々のナノ粒子を SiO_2 層で被覆することにより、1173 K という高温であってもナノ粒子同士の焼結をほとんど起こさず熱処理が可能であることが分かった。図 3(d) に TMA 水溶液に分散した $L1_0$ -FePt ナノ粒子の TEM 写真を示す。アモルファス状態の SiO_2 は強い塩基性条件下で溶解することが知られている⁽²¹⁾。TMA は強塩基として SiO_2 層を溶解させるのみならず、ナノ粒子の表面に配位して凝集を抑制する役割も有しており、ナノ粒子は水溶液中で安定に分散した状態を保つことができると考えられ

図 3 (a) SiO_2 被覆前、(b) SiO_2 被覆後、(c) 1173 K での熱処理後、および (d) SiO_2 被覆剥離後の FePt ナノ粒子の TEM 像。

図 2 「 SiO_2 ナノリアクター法」による $L1_0$ -FePt ナノ粒子合成の模式図。

図4 クロロホルムに分散可能な $L1_0$ -FePt ナノ粒子の TEM 像.

る. また, SiO_2 層の溶解プロセスでは, 適当な界面活性剤を選択してやることにより, 水溶液のみならずトルエンやクロロホルム等の汎用有機溶剤に安定に分散可能な $L1_0$ -FePt ナノ粒子を得ることもできる⁽²²⁾⁽²³⁾. 有機溶剤に分散可能な $L1_0$ -FePt ナノ粒子の TEM 写真を図4に示す. 調製されたナノ粒子の表面は長さ約2 nm 程度の界面活性剤分子で覆われているため, ナノ粒子同士が接触することなく適当な粒子間隔で配列する. また, 記録媒体用として利用されている高分子バインダは有機溶剤に可溶なものが多く, この利点を生かした磁化容易軸の配向制御および配向状態の固定化に関しては後述する.

(3) 構造・磁気特性に関して

熱処理に伴う構造の変化を評価するために, 様々な温度 (T) で1時間熱処理された SiO_2 被覆化 FePt ナノ粒子の結晶構造を粉末 X 線回折 (XRD) 測定により評価した⁽²²⁾. 図5に XRD パターンを示す. 熱処理前の XRD パターン (図5(a)) は, fcc 構造に特徴的な3本の回折ピークを示す. $2\theta = 22^\circ$ 近傍のブロードなピークはアモルファス状態の SiO_2 (SiO_2 被膜) に帰属される. fcc 構造から $L1_0$ 規則構造への結晶構造の変化は, 873 K 程度から始まっており, また熱処理の温度を高くすることで規則化がさらに進行していることが分かる. Scherrer 式を用いた結晶サイズの評価, および $L1_0$ 相規則化の目安となるオーダーパラメータの評価から, 1173 K で熱処理を行うことにより大きさが均一で規則化度の高い $L1_0$ -FePt ナノ粒子を合成できることが分かった. また, 熱処理時間の影響についても評価しており⁽²⁴⁾⁽²⁵⁾, 1173 K での熱処理時間が短い場合 (1 時間) は試料中に数パーセント程度超常磁性を示す fcc-FePt ナノ粒子が残留するが, 熱処理時間を長くする (6 時間以上) ことによりほぼ完全に $L1_0$ -FePt ナノ粒子に変換できることも明らかにしている.

図6に, 1173 K で6時間熱処理を行うことにより作製された SiO_2 被覆化 $L1_0$ -FePt ナノ粒子の 300 K における磁化測定およびメスバウアースペクトル測定の結果を示す⁽²⁵⁾. 6.7 nm という小さな粒径にもかかわらず, 300 K で約 2.8 T にも及ぶ巨大な保磁力を有することがわかった. また, SiO_2 被膜を取り除いた状態での保磁力も同様の値であり, $L1_0$ -

図5 (a)熱処理前, および(b)873 K, (c)973 K, (d)1173 K, (e)1273 K で1時間熱処理された SiO_2 被覆化 FePt ナノ粒子の XRD パターン.

FePt ナノ粒子の優れた保磁力特性を損なうことなく, SiO_2 被膜を除去することが可能であることも確認している⁽²²⁾⁽²³⁾. また, 飽和磁化 (M_s) と残留磁化 (M_r) の比が0.5であることから, 個々の $L1_0$ -FePt ナノ粒子は磁気的に孤立しており, 更に磁化容易軸がランダムに配向した状態にあることがわかる. このことは, 表面の厚い SiO_2 被膜のためにナノ粒子間の凝集が抑制されているという実験結果とも一致する. 図6(b)に示されるメスバウアースペクトルは鋭い吸収線のみから形成されており, 鉄酸化物や軟磁性を示す不純物はほとんど含まれていないことが分かる. 測定されたメスバウアースペクトルは, ナノ粒子内部 (破線, site1) およびナノ粒子表面近傍 (点線, site2) の2つの成分のみを仮定することによりうまく再現することができる. またスペクトルの解析から得られた site1 のメスバウアーパラメータの値は, バルク状態の $L1_0$ -FePt の室温における値とほぼ等しくなった. すなわち, 合成されたナノ粒子は, 組成のみならず結晶構造の揺らぎも少ない良質な $L1_0$ -FePt ナノ粒子であることが分かった⁽²⁵⁾.

(4) 磁化容易軸の配向制御に関して

テラビット領域の磁気記録媒体では垂直磁気記録方式の採用が必須であり, そのためには個々のナノ粒子の磁化容易軸を基板垂直方向に配向させた状態で固定化することが必要となる. 溶液中に分散している $L1_0$ -FePt ナノ粒子は自由に回転することができるため, 外部磁場を用いて磁化容易軸の配

図6 1173 K, 6時間の熱処理で調製された SiO_2 被覆化 $L1_0$ -FePt ナノ粒子の 300 K における (a) 磁化曲線および (b) メスバウアースペクトル。

向を制御することが可能である⁽¹⁹⁾⁽²²⁾⁽²⁶⁾。配向挙動の詳細や配向制御された $L1_0$ -FePt ナノ粒子群の構造・磁気特性に関する知見を得るために、磁化容易軸が配向制御された状態で樹脂中に固定化された複合体を作製し、その特性の評価を行った⁽²⁷⁾。

図7に作製された複合体を永久磁石上に配置した状態を示す。複合体は永久磁石上で直立した状態を安定に保持することが可能であり、円筒形状を有する試料の長軸方向に大きな磁気異方性を有することが分かる。このことは複合体中の $L1_0$ -FePt ナノ粒子の磁化容易軸 (c 軸) が長軸方向に配向していることを示唆しており、長軸方向に配向磁場を印加した状態で試料が作製されていることと矛盾しない。得られた複合体試料の XRD パターンを図8に示す。測定は配向磁場の方向が回折面に対して垂直となる試料配置で行った。また、比較のために無配向状態における $L1_0$ -FePt の回折ピークの強度比(JCPDS431359)も併せて示す。 $2\theta=20^\circ$ 近傍に観察されているブロードなピークは固定化樹脂として使用しているガラス状態のポリスチレンに帰属される。無配向状態と比較して (001) 超格子ピークおよび (002) 基本ピークの強度が大幅に増加していることが分かる。また、(112) および (113) ピークが観測されているものの、 c 軸配向 FePt 薄膜試料でのみ観測例が報告されている (003) 超格子ピークも明瞭に観測されており、磁化容易軸の配向度が極めて高いことが分かる。なお、実験に使用した $L1_0$ -FePt ナノ粒子は 1173 K で 1 時間熱処理することにより作製された試料である。そのた

図7 永久磁石上に配置された複合体試料。

図8 (a) 複合体試料の XRD パターン、および (b) 無配向状態における $L1_0$ -FePt の回折ピーク強度の相対比。

め、不純物として試料中に数パーセント程度含まれている fcc-FePt ナノ粒子の (111) ピークが $2\theta=40^\circ$ 近傍に観測されている。

複合体の磁気特性を評価するために、配向磁場に対して平行 (容易軸方向) および垂直な方向 (困難軸方向) に外部磁場を印加し、室温で磁化測定を行った。得られた磁化曲線を図9に示す。容易軸および困難軸方向の磁化曲線は大きく異なっており、配向体が異方性の極めて強い磁気特性を有していることが分かる。容易軸方向の磁化曲線では、残留磁化が 9 T 印加時の磁化とほぼ等しくなっており、 c 軸が外部磁場と平行な方向に高度に配向しているという XRD 測定の結果と矛盾しない。残留磁化が 9 T の外部磁場下における磁化よりわずかに小さいのは、試料中に含まれている超常磁性の fcc-FePt ナノ粒子に由来するためであると考えられる。また、観測されたヒステリシスループは完全な角型ではないが、これはナノ粒子のサイズ分布に由来する反転磁場の分布のためであると考えられる。

化学的溶液法により合成した fcc-FePt ナノ粒子を SiO₂ で被覆した後に熱処理を行う「SiO₂ ナノリアクター法」と呼ぶ合成方法を用いることにより、大きさが均一で巨大な保磁力を有し、かつ水溶液や有機溶剤に安定に分散する L1₀-FePt ナノ粒子の合成に成功した。得られた L1₀-FePt ナノ粒子は下記の特徴を有している。

(1) 熱処理時の焼結が抑制されるため、サイズが小さく、大きさも均一である。

(2) 高温での熱処理による十分な規則化を反映して、小さなサイズ(約 6.7 nm)でも、室温で約 2.8 T にも及ぶ大きな保磁力を有する.

(3) 水のみならず、クロロホルムやトルエン等の汎用有機溶剤にも安定に分散可能であり、取り扱いが容易である。

(4) 外部磁場を用いることにより，溶液分散状態の $L1_0$ -FePt ナノ粒子の磁化容易軸を配向させることが可能である．また，適当な高分子バイндаを併用することにより配向状態を安定に固定化することも可能である．

今後は、得られた知見に基づいて、基板上での $L1_0$ -FePt ナノ粒子の規則配列化や磁化容易軸の配向制御・固定化を行うことにより、磁気記録媒体のプロトタイプの作製を試みたいと考えている。

- (9) S. Sun, C. B. Murray, D. Weller, L. Folks and A. Moser: Science, **287**(2000), 1989–1992.
- (10) X. Sun, S. Kang, J. W. Harrell, D. E. Nikles, Z. R. Dai, J. Li and Z. L. Wang: J. Appl. Phys., **93**(2003), 7337–7339.
- (11) S. Momose, H. Kodama, N. Ihara, T. Uzumaki and A. Tanaka: Jpn. J. Appl. Phys., **42**(2003), L1252–L1254.
- (12) T. Thomson, M. F. Toney, S. Raoux, S. L. Lee, S. Sun, C. B. Murray and B. D. Terris: J. Appl. Phys., **96**(2004), 1197–1201.
- (13) S. Kang, L. W. Harrel and D. E. Nikles: Nano Letters., **2**(2002), 1033–1036.
- (14) B. Jeyadevan, K. Urakawa, A. Hobo, N. Chinnasamy, K. Shinoda, K. Thoji, D. D. J. Djayaprawira, M. Tsunoda and M. Takahashi: Jpn. J. Appl. Phys., **42**(2003), L350–L352.
- (15) S. Wang, S. S. Kang, D. E. Nikles, J. W. Harrell and X. W. Wu: J. Mang. Mang. Mater., **266**(2003), 49–56.
- (16) S. Sun, S. Anders, T. Thomson, J. E. E. Baglin, M. F. Toney, H. F. Hamann, C. B. Murray and B. D. Terris: J. Phys. Chem. B, **107**(2003), 5419–5425.
- (17) C. Liu, X. Wu, T. Klemmer, N. Shukla, X. Yang, D. Weller, A. G. Roy, M. Tanase and D. Laughlin: J. Phys. Chem. B, **108**(2004), 6121–6123.
- (18) H. Zeng, S. Sun, T. S. Vedantam, J. P. Liu, Z. R. Dai and Z. L. Wang: J. Appl. Phys., **80**(2002), 2583–2585.
- (19) S. Yamamoto, Y. Morimoto, T. Ono and M. Takano: Appl. Phys. Lett., **87**(2005), 032503–1–032503–3.
- (20) H. Fan, K. Yang, D. M. Boye, T. Sigmon, K. J. Malloy, H. Xu, G. P. Lopez and C. J. Brinker: Science, **304**(2004), 567–571.
- (21) R. K. Iler: The Chemistry of Silica, John Wiley & Sons, New York, (1979).
- (22) Y. Morimoto, Y. Tamada, S. Yamamoto, M. Takano and T. Ono: J. Magn. Soc. Jpn., **30**(2006), 464–467.
- (23) S. Yamamoto, Y. Morimoto, Y. Tamada, Y. K. Takahashi, K. Hono, T. Ono and M. Takano: Chem. Mater., **18**(2006), 5385–5388.
- (24) Y. Tamada, S. Yamamoto, M. Takano, S. Nasu and T. Ono: J. Magn. Magn. Mater., **310**(2007), 2381–2383.
- (25) Y. Tamada, S. Yamamoto, M. Takano, S. Nasu and T. Ono: Appl. Phys. Lett., **90**(2007), 162509–1–162509–3.
- (26) J. A. Bain and W. F. Egelhoff Jr.: Appl. Phys. Lett., **88**(2006), 242508–1–242508–3.
- (27) S. Yamamoto, Y. Tamada, T. Ono and M. Takano: J. Magn. Soc. Jpn., **31**(2007), 199–202.

★★
山本真平

2000年 京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻博士課程終了

2003年 京都大学化学研究所教務職員

2005年 京都大学化学研究所特别教育研究助手

現在に至る。

専門分野：ナノ磁気化学, 有機/無機ナノ複合材料

ナノ材料の開発研究に従事。現在は、主に溶液化学的手法や固体化学的手法を用いた磁性ナノ粒子の合成を行っている。

★★

- (1) 稲葉信幸：まてりあ, **43**(2004), 17-22.
- (2) D. Weller and A. Moser: IEEE Trans. Magn., **35**(1999), 4423-4439.
- (3) T. Hyeon: Chem. Commun., (2003), 927-934.
- (4) S. Sun: Adv. Mater., **18**(2006), 393-403.
- (5) J. Park, J. Joo, S. G. Kwon, Y. Jang and T. Hyeon: Angew. Chem. Int. Ed., **46**(2007), 4630-4660.
- (6) 近角聡信：強磁性体の物理, 裳華房, (1978).
- (7) D. Weller, A. Moser, L. Folks, M. E. Best, W. Lee, M. F. Toney, M. Schwickert, J. U. Thiele and F. Doerner: IEEE Trans. Magn., **36**(2000), 10-15.
- (8) B. Rellinghaus, S. Stappert, M. Avet and E. F. Wassermann: J. Magn. Magn. Mater., **266**(2003), 142-154.