



方位配向強磁性規則合金ナノ粒子

弘 津 禎 彦*

Two dimensionally dispersed hard magnetic ordered alloy nanoparticles

Key words : hard magnetic nanoparticles, ordered alloy, epitaxial growth, electron microscopy, nanostructure analysis

1. はじめに

コンピュータのハードディスクに代表される磁気記録媒体の記録密度は年々上昇し、2010年頃には数百Gbit/in²という記録密度が要求されるであろう。現在の磁気記録媒体はCo-Cr系の合金スパッタ膜であり、数十nm径の強磁性Co-Cr(六方晶)結晶粒が膜面内に容易磁化軸のc軸を持つように面内配向した単層硬磁性膜である。高記録密度の要請に伴い、次第にCo-Cr粒子サイズは小さくなり、最近では約20nmの粒径にまでなっている。記録磁気ドメインの境界はCo-Crナノ粒子サイズの幅でドメインが入り組んでおり、またドメイン境界を介して磁気的な影響が磁化反転ノイズとして現れる。このため、磁気記録ドメインサイズ(ビット長)を約100nm以下に小さくは出来ないという欠点がある。これが現在の磁気記録媒体である。

では、次世代の高記録密度磁気記録媒体とはどのようなものであろうか。それは、(1)強磁性粒子サイズが10nm程度以下であり、それらが(2)2次元均一分散し、かつ、(3)磁性粒子間の磁気的結合を避けるために非磁性絶縁体などで粒子同士が隔絶され、さらに(4)面内、あるいは面垂直に磁化容易軸を持つように方位配向したものの、ということになる。勿論、このような記録媒体で高記録密度を達成するには、

磁気ヘッドのさらに高い感度が必要となり、記録方式自体にも飛躍が必要となる。

要請(1),(3)を達成する目的で、10nmサイズの強磁性ナノ粒子を非磁性絶縁体膜内に分散させる方法が考えられる。しかし、一般に、強磁性結晶のサイズがナノスケールまで小さくなると磁気モーメントの熱擾乱が大きくなり、ナノ結晶は超常磁性体となる。この熱擾乱に打ち勝つためには、結晶磁気異方性(K_u)の非常に大きい結晶のナノ粒子化を行う必要がある。非常に大きな K_u 値を有し、キュリー点が高い磁性体としては、L1₀型構造の規則合金FePt, FePd, CoPtなどが考えられる。このことを利用し、最近では非晶質Al₂O₃や炭素で取り囲んだ10~20nmサイズのCoPt, FePtナノ粒子分散膜がスパッタ法により合成されて来ている。スパッタ法による場合、これらナノ粒子を2次元分散させ、かつ方位配向させた膜を合成することは一般に困難である。我々は以下に示す手法により、上記の(1)~(4)を満たす方位配向強磁性ナノ粒子2次元分散膜を作製し、磁気特性ならびにナノ構造について調べた。

2. 方位配向 FePt, FePdナノ粒子2次元分散膜の作製^{1~3)}

ナノ粒子作製には電子ビーム蒸着法(真空度約3x10⁻⁷Pa)を用いた。まず、Pt, Pdなどを673Kに加熱した単結晶NaClあるいはMgOの(001)劈開面基板上に少量蒸着した。このとき、Pt, Pdナノ粒子は基板に対して、{100}_{Pt(Pd)}//{100}_{NaCl(MgO)}, <011>_{Pt(Pd)}//<011>_{NaCl(MgO)}の関係でエピタキシャル成長する。これら貴金属ナノ粒子を“seed”として用い、その後、同じ基板温度のもとでFeを蒸着するが、Feナノ粒子は全てこれらseed粒子に{011}_{Fe}//{010}_{Pt(Pd)}, <100>_{Fe}//<100>_{Pt(Pd)}のエピタキシャル関係のもとに捕獲される。最後に、ナノ粒子の固定、酸化防止

* Yoshihiko HIROTSU
1945年1月9日生
1969年東京工業大学大学院理工学研究科金属工学専攻修士課程修了
現在、大阪大学産業科学研究所・材料機能物性研究分野、教授、工学博士、材料科学
TEL 06-6879-8430
FAX 06-6879-8434
E-Mail hirotsu@sanken.osaka-u.ac.jp



の目的で、絶縁体 Al_2O_3 を蒸着する(蒸着 Al_2O_3 は非晶質体)。この後、所定の温度で熱処理することにより、ナノ粒子複合体の原子相互拡散・合金化に伴うL1₀型規則合金ナノ粒子化が進行する。結果として、相互に一定の結晶学的方位関係を持ったL1₀-FePt, FePdナノ粒子の分散した膜が形成される。規則合金ナノ粒子のサイズ, 組成, 分散形態が磁気特性を支配する重要なパラメーターとなるが、これらの制御はseedナノ粒子やFeナノ粒子の蒸着条件や蒸着量の制御によってある範囲で可能である。特に組成に関しては、幸いL1₀相の組成域は広く、原子比1:1 = Fe:Pt(Pd)をめどに蒸着を行えば、いずれのナノ粒子も十分L1₀組成範囲に入ることがナノビーム元素分析により確かめられた。図1は1:1組成でのFe-Pt不規則相とL1₀規則相の構造(正方晶, 軸比 $c/a \sim 0.96$)を示す。

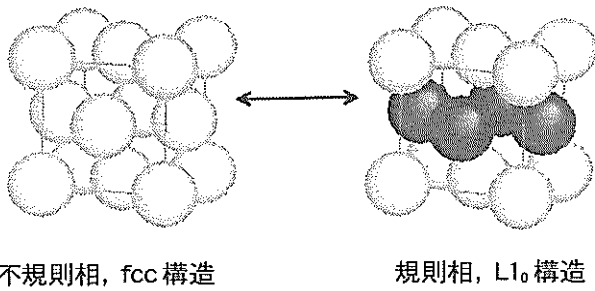


図1 fcc不規則相とL1₀規則相の構造

3. ナノ粒子の規則化過程とナノ構造

As-deposited試料に熱処理を施すことで、ナノ粒子複合体の合金化, 規則化が進行する。電子顕微鏡内試料加熱・電子回折によれば、合金化に伴いその都度、規則化が進行するようである。図2には、FePtナノ粒子を873K-3.6ks熱処理したときのナノ粒子膜の電顕像を示す。FePtナノ粒子がほぼ同様なサイズで均一分散していること、制限視野電子回折図形(挿入)より、ナノ粒子での原子の規則配列化が進行し、かつナノ粒子が方位配向していることが判る。規則相ナノ粒子の高分解能電顕像を図3に示す。いずれのFePtナノ粒子中にも中心付近に正方晶c-軸が膜面に垂直なドメイン, その周辺にc-軸を膜面内に持つ2つのドメインが存在しているが、このことはナノビーム回折によっても確認された。つまり、結晶学的に成長可能な3つの方位を持つドメイン構造が存在している。さらに長時間熱処理す

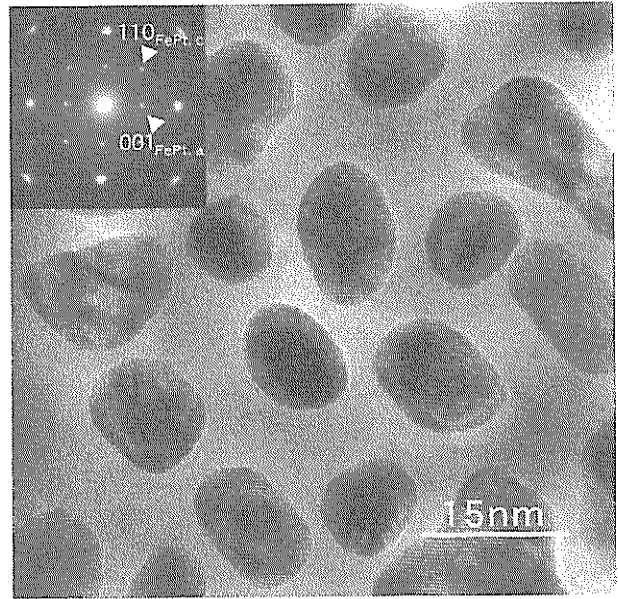


図2 FePtナノ粒子膜の電子顕微鏡像

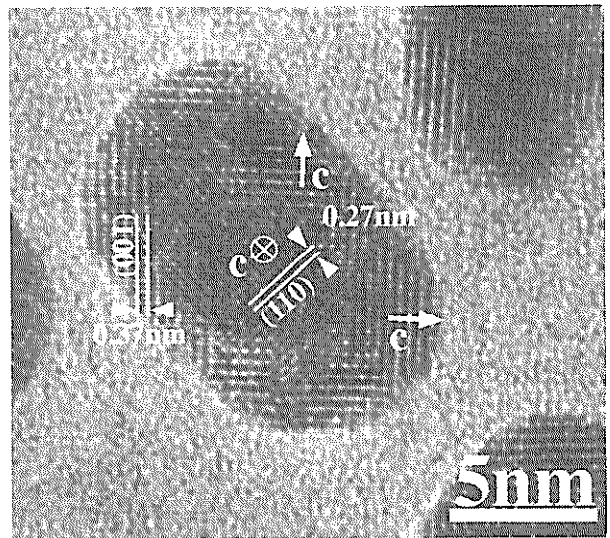


図3 L1₀-FePtナノ粒子構造の高分解能電顕像

ると、膜面に垂直なc-軸を持つドメインが成長し、単一方位の粒子を形成する傾向があることが判っている。

以上は、FePt系の規則合金ナノ粒子の構造観察例であるが、FePd系ではどうであろうか? FePdの場合もFePtと同様な約10nmサイズの方位配向均一分散L1₀規則合金ナノ粒子膜が作製された。図4に高倍率電顕像を示す。FePdナノ粒子の特徴は、粒子がファセットを持つ傾向にあり、また、高い割合でナノ粒子のc-軸が膜面に垂直な方位を向き、かつ構造的に単一方位の粒子構造を取ることである。

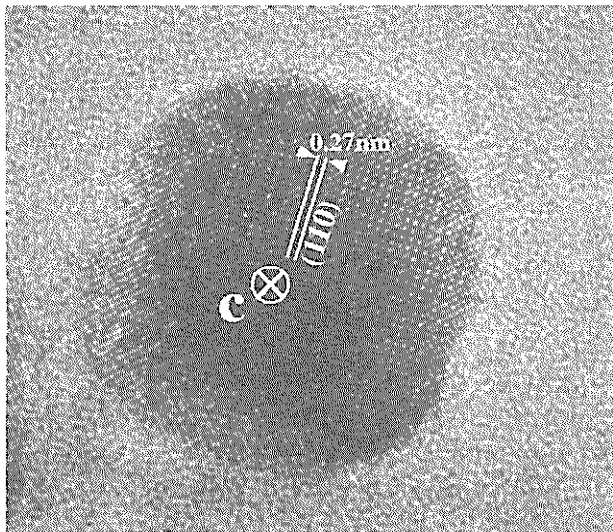


図4 L10-FePdナノ粒子構造の高分解能電顕像

さらにFePd系では、FePt系に比べて規則相形成のための熱処理温度が約100K低いことも特徴である。これには原子拡散係数の温度依存性の違いが関与していると思われる。

4. 磁気特性

FePt, FePdナノ粒子いずれの場合も、規則合金化熱処理前ではいずれもソフトな磁性を示し、保磁力(Hc)は数十~数百A/m程度である。熱処理に伴い、Hcは数百kA/mまで急上昇する。これは熱処理によるL10構造形成により、結晶磁気異方性が急増するためであり、また、長時間熱処理によりさらにHcが伸びるのは、規則度の上昇と単一方位ナノ粒子が形成(特にFePtの場合)されるためである。図5に平均組成56at%PtのFePtナノ粒子膜(ナノ粒子サイズ~10nm)を873K-86.4 ks熱処理した場合の膜垂直および膜面内の磁化特性を示す。なお、磁気測定はSQUID磁束計により行った。十分高いHcが得られ、角型比も良好であることがわかる。

先に述べたように、FePd系ナノ粒子膜では、主に膜面に垂直方向に容易磁化軸(c-軸)を持つ単一方位ナノ粒子が多く生成する。また、この系では規則合金化熱処理温度が低いことが特徴である。熱処理温度とHcとの関係をFePt系と比較して図6に示す。データはすべて熱処理時間3.6ksのものであるが、熱処理時間を長くすることで保磁力は増加する。

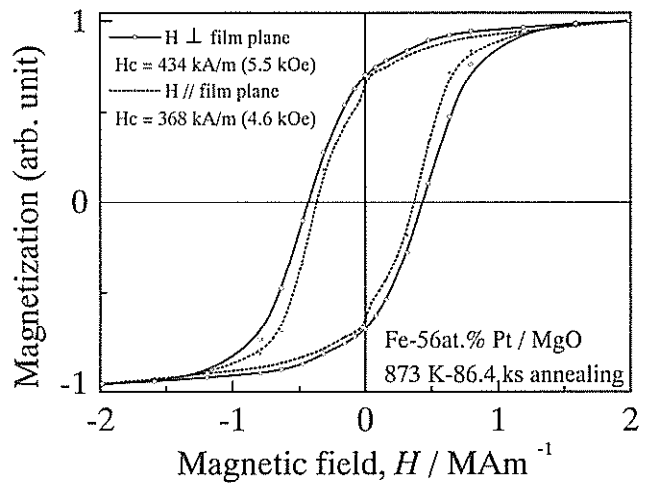


図5 FePtナノ粒子膜の磁化曲線

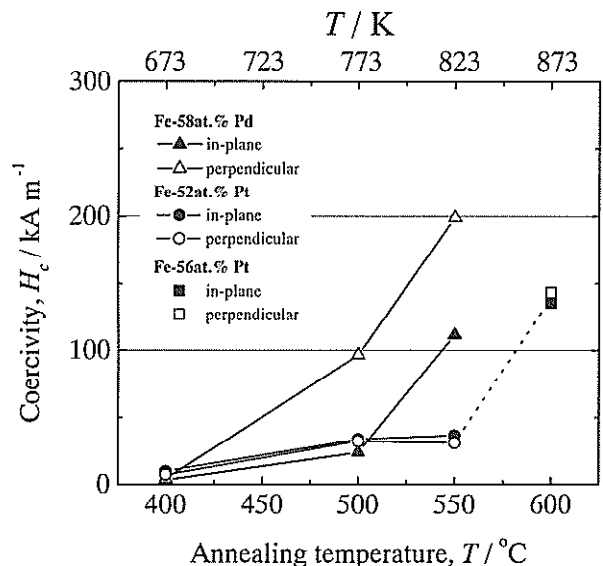


図6 FePd, FePtナノ粒子膜の熱処理温度と保磁力

5. 今後の展望

本稿では筆者らが取り組んでいる方位配向した強磁性ナノ粒子の均一分散膜合成方法、および、得られたナノ粒子の構造の特徴、磁気特性などについて紹介した。このように10nm程度のサイズからなる硬質磁性合金のナノ粒子膜においても、バルクの場合と同様な硬質磁性が現れることが判明した。FePt, FePdナノ粒子膜の場合、大きなHcに加え、磁化も大きいいため、将来的には高密度磁気記録媒体、光磁気記録媒体への応用も可能である。この場合、磁気

特性としては高い角型比や垂直磁気特性の得られる方位配向ナノ粒子膜が有利であり、ここで紹介したようなエピタキシャル成長を利用する方法は有効であろう。

ところで、本テーマでは、FePt, FePd粒子の方位配向性と基板結晶との関係、結晶学的ドメイン構造と磁気ドメインとの関係、ナノ粒子の磁化過程と粒子間近接効果、など、ナノ結晶磁性としての多くの興味ある問題が含まれている。

これらに関する研究も現在進行中である。ここで紹介した研究は、下波助手(現米国KOMAG社)、

佐藤和久助手との共同研究によるものであり、産業科学研究所COE研究テーマの一つである。

参考文献

- 1) B. Bian, Y. Hirotsu, K. Sato, and A. Maki-no, Appl. Phys. Lett., (1999) 75, 3686.
- 2) K. Sato, B. Bian, and Y. Hirotsu, Jpn. J. Appl. Phys., (2000) 39, L1121.
- 3) K. Sato, B. Bian, and Y. Hirotsu, Scripta Mater., (2001) 44, 1389.

