トピックス

FePt 合金薄膜の規則化過程と規則化のサイズ効果

Ordering Process and Size Effect of FePt Magnetic Thin Films

高橋有紀子・宝野和博 Y. K. Takahashi and K. Hono 物質・材料研究機構 National Institute for Materials Science (NIMS) っくば市千現 1-2-1 (〒305-0047) 1-2-1 Sengen, Tsukuba 305-0047, Japan

This paper gives an overview on the characteristics of $A1 \rightarrow L1_0$ ordering of sputtered FePt thin films. Microstructural observation results suggest that the *insitu* ordering of FePt films progresses by the discontinous ordering process at low temperature (300°C), and this result has been extended to interpret the ordering process of FePt nanoparticles. The effects of using additives to decrease the ordering temperature of FePt continuous films and nanopariticles are discussed. The experimentally observed size effect of ordering of FePt nanoparticles is explained by using the Bragg–Williams approach. Finally, the effect of interfacial disordering on the magnetization process of FePt nanoparticles is discussed.

Key words: L1₀-FePt, ordering, thin films, magnetic properties, nanocrystal, nanoparticles

1. はじめに

近年、1 Tbit/in²を超える記録密度を達成することを目 的として,磁気記録用媒体,ヘッド,信号処理技術の研究 が精力的に行われている.磁気記録媒体は数 nm 程度の強 磁性微粒子が非磁性マトリックス中に分散した薄膜で、十 分な S/N 比を得るために磁性結晶粒径のさらなる微細化 が求められている. 磁気的に孤立した磁性結晶粒が数 nm 程度のサイズにまで微細化されると、 $K_{u}V(K_{u}:$ 結晶磁気 異方性, V: 粒子の体積) で表される粒子の異方性エネル ギーが減少し、熱エネルギーによる粒子の磁化反転が起こ るようになる. これを防ぐために高い異方性エネルギーを もつ材料を媒体として使用する必要があり、その候補の一 っとして L10 型の規則合金である FePt 相が注目されてい る. L1₀-FePt 相は, c 軸方向に Fe と Pt の積層構造を有 し、7×107 erg/cm³¹⁾と非常に大きな結晶磁気異方性を有 する. これは現行の媒体材料である CoCr 基合金に比して 1 桁大きい値である. 磁気記録媒体の熱安定性に必要な条 件を $K_u V/kT = 60$ とした場合^{2)~4)},室温では約4nmまで 微粒子化が可能となりさらに耐食性にも優れることから, L1₀-FePt は次世代の高密度磁気記録媒体材料として世界 中で精力的な研究が行われている.

FePt 規則合金を磁気記録媒体として使うためには L1₀-FePt ナノ粒子の作製, ナノ粒子の高密度分散ならびに磁 気的孤立化,配向の制御,規則化温度の低減といった問題 がある.筆者らは上記の問題点のうち特にL1₀-FePtナノ 粒子の作製および規則化温度の低減に注目し,透過電子顕 微鏡 (TEM)を用いて FePt 薄膜の組織および構造を詳細 に検討した.本稿では,最近の研究結果である FePt 連続 膜の規則化過程および FePt 微粒子の規則化のサイズ効果 を中心に紹介し,低温規則化のメカニズムと指針を提案す る.

2. FePt 連続膜の規則化過程

FePt の熱力学的な規則-不規則変態点 (T_c) は 1300℃と 非常に高い. このためバルク合金を1300℃以上で不規則 化後、室温に焼き入れても規則変態のキネティクスが高 く,不規則状態を凍結することができない.その結果, FePt の等原子組成の合金では焼き入れ直後でも規則度が ほぼ1のL1₀-FePt 相が得られる⁵⁾. 一方で FePt 薄膜をス パッタ法などの気相急冷法で作製すると、固相に存在する T_cを通過しないために, 成膜直後では準安定な fcc 不規則 相(A1構造)が形成される. この準安定 A1 相を L1₀ 規則 相に変態させるためには、原子の体拡散が必要となるの で, T_m/2の600℃程度での熱処理が必要となる.ここで T_mは合金の融点である.しかし,このような高い温度で 熱処理をすると FePt の規則化のみならず粒子の粗大化と 合体が起こる⁶⁾. また現行の媒体製造技術ではこのような 高温熱処理工程を加えることには多くの困難がある。この ために低温での熱処理により A1 相を L10 構造に規則化 させる必要があり、そのために規則化温度を低減させるた めの多くの研究が行われてきた7)~13). 成膜後の体拡散を用 いる限り T_m/2 から規則化温度を大きく下げることは困難 であるが、我々は成膜中に膜表面で起こる表面拡散を用い れば低温でも規則化を進行させることができるのではない かと考え、300℃に加熱したガラス基板上に FePt を作製 し, 成膜直後で長距離規則度 S が 0.8 程度の L1₀-FePt 薄 膜の作製に成功した14). さらに、規則化の膜厚依存性を調 べることにより FePt の低温での規則化過程を明らかにし た15)

Fig. 1 に室温および 300℃の基板温度で作製した膜厚 300 nm の FePt 薄膜の S と保磁力 H_cの熱処理温度依存



Fig. 1 Changes in the coercivity and degree of order of FePt sputtered films deposited on glass substrates at RT and 300° C as a function of the annealing temperature.

性を示す¹⁴⁾. SはX線回折パターンの(001)と(002)の積 分強度比から求められた. 300℃の基板温度で堆積された 膜は, 成膜直後で S=0.8 という高い規則度をもつために, H_cも約8kOeと大きな値を示すが、室温で作製した薄膜 は、S=0 であるために Hc も 0.3 kOe と非常に小さい値と なっている. 室温成膜した fcc-FePt 膜は 500℃以上の熱 処理により規則化が進行し始め、Hc も増加するが、高いS と H_cを成膜後の熱処理で得るためには T_m/2 の 600℃で の熱処理が必要である. このように基板加熱をすることに より 300℃という低温で高い規則度を有する FePt 薄膜が 得られるが、室温基板に成膜した A1 相の膜の場合、成膜 後600℃もの高い温度で熱処理しなければ高い S ならび に H_cを得ることができない.わずか 300℃で S=0.8 とい う高い規則度が得られるのは、基板加熱により規則化が表 面拡散により成膜中に連続的に進行するためであると当初 は結論づけられていた、ところが、このような基板加熱に よる in-situ の規則化過程を解明するために膜厚を変化さ せて S と 微細構造の検討を行った結果, 意外にも低温での 規則化過程はこのような単純なものではないことがわかっ てきた.

Fig. 2 に 300°Cの基板温度で成膜された FePt 薄膜の S と H_c の膜厚に対する変化を示す¹⁵⁾. S と H_c は膜厚の減少 とともに小さくなり, 膜厚が 10 nm のときには S=0, H_c = 0.3 kOe と非常に小さい値を示す. Fig. 3 にこれらの薄 膜の TEM 像および制限視野電子線回折 (SAED) パターン を示す. 膜厚 10 nm の薄膜では平均結晶粒径が約5 nm 程度のナノ結晶膜となっており, SAED から規則化が全く 起こっていないことがわかる. H_c が小さいのは膜が規則 化していないためである. 膜厚 50 nm の薄膜では約5 nm の結晶粒の中に矢印で示されるように異常粒成長した粗大 な結晶粒がいくつか観察されるようになる. ナノビーム電



Fig. 2 Changes in the coercivity and degree of order of FePt sputtered films deposited at 300° C as a function of the film thickness.



Fig. 3 TEM images and SAED patterns of FePt sputtered films deposited at 300° C with thicknesses of (a) 10 nm, (b) 50 nm, (c) 100 nm, and (d) 300 nm. The arrows indicate the abnormally grown grains. [Reproduced from *JAP*, **93**, 7580 (2003), with the permission of The American Institute of Physics.]

子線を用いて個々の結晶粒から回折パターンを取ることに より,異常粒成長していないナノ結晶が不規則状態のまま であるのに対して,異常粒成長した粒子はすべて規則化し ていることがわかった.さらに膜厚を増加させると異常粒 成長した結晶粒の体積分率が増えるために平均的な規則度 が増加する.300 nmの膜ではS=1に近づいているが, TEMの面内観察では膜全体を粒成長した結晶粒が占めて いるように観察される.ここで,10 nmの膜厚の薄膜は約 5 nmの不規則相のナノ結晶から構成されていたことに注 目されたい.成膜条件は膜厚にかかわらず一定であった.



Fig. 4 Cross-sectional TEM images and SAED patterns of FePt film with a thickness of 300 nm. [Reproduced from *JAP*, **93**, 7580 (2003), with the permission of The American Institute of Physics.]

もし、柱状成長により連続的に結晶粒が成長し規則化が進行したとすれば、300 nmの膜の断面観察で不規則相のナノ結晶で構成される初期層が観察されるはずである.ところが、Fig.4 に示す300 nmの薄膜の断面 TEM 像を観察すると、粒成長は膜の全体積に及んでおり、規則化が異常粒成長による再結晶により進行し、膜厚が薄いときにナノ結晶であった領域でも後の異常粒成長により規則化したと結論づけることができる.このような異常粒成長が始まる臨界膜厚は約50 nm であり、その駆動力は、膜厚の増加に伴うナノ結晶の粒界エネルギーおよび歪みエネルギーの蓄積であると考えられる.

Klemmer らは冷間圧延した FePd バルク合金は冷間圧 延していないものに比べて規則化が起こりやすくなること を報告している^{16),*1}.冷間加工されていないバルク合金の 場合、規則変態は体拡散により連続的に進む、このため規 則化は体拡散の進行する Tm/2 以上の温度でなければ進行 しない、しかし、冷間圧延により強く変形させられた組織 の場合、転位の蓄積によって歪みエネルギーが高い状態か ら転位密度の低い結晶粒が核生成し、体拡散よりも 2~3 桁程度速い粒界拡散により再結晶粒が成長する. この再結 晶粒の粒界が進行するときに進行界面で粒界拡散により原 子の再配列が可能となり、準安定状態の fcc 相から L10 規 則相に変態していく. このとき, fcc 相中に再結晶界面が 通過しない限り規則化が進行しないので、このような規則 化を不連続規則化 (discontinuous ordering) と呼んでい る (Fig. 5). 反応界面の通過による不連続的な相変態は Cu-Co¹⁷⁾ や Al-Li¹⁸⁾ などの過飽和固溶体からの析出過程 において体拡散が十分に進行しない温度領域で観察されて



Fig. 5 Schematic image of discontinuous ordering.

おり、FePtのfcc相からLl₀相への変態においても、 $T_m/2$ 以下での低温領域で支配的になる変態メカニズムである と考えられる.実際、Barmakらは高温熱処理によるFePt 薄膜の規則化過程を詳細に観察しているが、彼らは異常粒 成長による規則化は報告していない¹⁹.

3. FePt グラニュラー膜の規則化過程

FePt連続膜の低温規則化は、粒界拡散による不連続的 な規則化過程であることが明らかとなった.このことは低 温規則化では粒界拡散による反応界面の移動を可能とする ために、まず粒子の合体が必要であることを示唆してい る.FePtグラニュラー薄膜の規則化過程では、粒子の粗大 化・合体(焼結, sintering)が観察されてはいるが⁶⁾、実験 的に粒子の合体が低温規則化の必要条件であることを確立 した例はない.Saitoらは粒子合体した界面から規則化が 始まると報告しているが²⁰⁾、その実験的検証は十分ではな い.ナノ粒子の合体(焼結)と規則化の関係は超高密度磁 気記録媒体を作製するうえで、最も重要な基礎的な問題で あり、原子レベルでナノ粒子の規則化過程が解明されるこ とが必要である.

不規則相を規則相へ変態させるには, Fe, Pt 原子の短距 離拡散および fcc→fct の格子変形が必要となる。速度論 的な規則化温度の低減についての報告には①高圧スパッ タ²¹⁾, ②Fe/Pt多層膜の熱処理^{22), 23)}, ③第3元素の添 加^{7)~13)}, ④単原子交互積層²⁴⁾, ⑤イオン照射²⁵⁾, ⑥非化学 量論組成膜²⁶⁾, ⑦Ag下地膜²⁷⁾といったものがある. 拡散 を促進させているのが②③⑤であり、格子変形のための弾 性エネルギーを与えているのが①⑥⑦となる.ただし従来 の研究では大部分連続膜について規則化温度の変化を研究 しており、連続膜で現れる効果が超高密度磁気記録媒体で 想定される孤立ナノ粒子でも得られるという保証はない. そこでグラニュラー型媒体への応用を念頭において、特に 第3元素の添加について注目して、現在ある文献からどの ようにすれば規則化温度を低減することができるのかを考 えたい. Ag, B, Cu, Ir, Sn, Pb, Sb, Bi, Zr^{7)~13)}などの元素を FePt 連続膜に添加することにより、速度論的な規則化温 度が低減するという報告がある. これら第3元素の添加に は、①原子拡散の促進による低温規則化、②侵入型元素添 加による弾性エネルギー増加による低温規則化,の2種類

^{*1} FePd の規則-不規則変態温度は FePt よりも低温であるの で, FePd は fcc 相に溶体化後に不規則状態で焼き入れるこ とができるので, このようなバルクで不規則相から規則化の 実験観察を行うことができる.

のメカニズムが考えられる. 拡散の促進による低温規則化 には、添加する元素の種類として FePt に対して非固溶の 元素と固溶元素の2種類が挙げられる.スパッタにより強 制固溶された非固溶元素の場合、成膜後の低温熱処理で第 3元素が粒内から排除されることにより原子サイトの交換 が可能になり規則化が同時に起こるというものである.原 子の直接交換は通常起こらないと想定されるので、非固溶 元素が粒子表面に達すると同時に原子空孔が粒内に侵入 し、これが Fe-Pt の規則化を促進すると考えられる²⁸⁾. 一 方, Maeda らは FePt と高い固溶度をもつ Cu の添加に よっても規則化温度が低下することを報告している⁷⁾. TEM 観察により Cu 添加 FePt 連続膜の結晶粒径は同一 条件で成膜した FePt 膜よりも大きかったことから、筆者 らは Cu 添加による規則化温度の低減は拡散係数の増加に 起因していると結論づけた⁸⁾. しかし Maeda らは熱力学的 な計算により、FePtCu 固溶体は FePt に比して、規則相と 不規則相の自由エネルギー差が大きく,不規則-規則変態 の駆動力が増加するため規則化温度が低減すると説明して いる²⁹⁾. 一方, Bamark らは DSC 測定によって規則化温度 と活性化エネルギーを測定し、Cu 添加による規則化温度 低減は Cu の本質的な効果ではなく, Fe : Pt 比が Cu 添加 により変化することにあるとしている³⁰⁾. Cu 添加 FePt 連 続膜では規則化温度の低減が見られるのに対して, FePt-Al₂O₃ グラニュラー薄膜では Cu 添加による規則化温度低 減の効果は全く得られない³¹⁾. Sun らも化学的な方法で作 製された Cu 添加 FePt ナノ粒子において,Cu 添加による 規則化温度低減の効果は得られないと報告している³²⁾.こ れは後述するように FePt 粒子が数 nm のサイズになる と,規則-不規則変態温度が低減して規則化の駆動力が減 少することに原因があると考えられる.

一方, Kang らは化学的な方法で作製した FePt ナノ粒 子の規則化温度は非固溶タイプの Ag を添加することによ り粒子の粗大化・合体を起こさずに 100℃以上低下するこ とを報告している³³⁾. これは, Ag が FePt に固溶しないた めにこれが熱処理によりナノ結晶から排除される過程で空 孔がナノ粒子内の導入されることにより原子の移動が起こ りやすくなるためであると考えられている²⁸⁾. このほかに も, Chen ら¹⁰⁾は CoPt-SiO₂ グラニュラー薄膜に Ag を添 加することにより、規則化温度の低減を報告しているもの の、微細構造観察を行っていないため粒成長については不 明である.このようにグラニュラー薄膜の低温規則化には 非固溶元素をスパッタ法などにより FePt 粒子に強制固溶 させ、非固溶元素が粒界へ偏析しかつ粒成長が起こらない ような温度で熱処理を行うことが有望な方法と考えられ る. また, Jeyadevan ら³⁴⁾はポリオールプロセスを用いた FePt ナノ粒子の合成において、反応速度を遅くすること により、5~10 nm 程度の L10-FePt 微粒子の直接合成に 成功している. 化学的な合成方法においてはこのような反 応速度の制御も L1₀-FePt ナノ粒子作製上重要であること がわかる.

4. FePt 微粒子の規則化のサイズ効果

ガラス基板上の FePt 薄膜や FePt-Al₂O₃ グラニュラー 膜の規則化を調査していた過程で,筆者らは FePt の規則 度が粒子サイズに依存することを示唆するようなさまざま な実験結果を得た。例えば、FePt-Al₂O₃ 膜を規則化させ るためには、600℃以上での熱処理が必要であった が35,36),連続膜では500℃程度で規則化が進行するこ と14)、 グラニュラー膜の規則化が観察されるときには、 必 ず粒子の合体・成長が起こっていること^{35),36)},さらに,上 述のように全く同じ条件で成膜した FePt 薄膜で,ナノ結 晶薄膜では規則化が観察されないのに、異常粒成長した粒 子は規則化していたこと¹⁵⁾,などである.さらに Yasuda-Mori³⁷⁾はL1₀構造をもつCuAuナノ粒子を電子顕微鏡内 で作製し、その規則化過程を詳細に研究することにより CuAuの規則化にサイズ依存性があることを実験的に報告 している. 彼らは規則化のサイズ効果はデバイ温度の低下 に起因するとしている.磁気記録媒体の強磁性微粒子のサ イズも数 nm のオーダーになることから,規則合金である FePt においてもサイズの減少に伴う不規則化が問題にな ると考えられる. そこで筆者らはさまざまなサイズの FePt 粒子を分散させたグラニュラー薄膜を作製し、その 規則度について検討を行った. グラニュラー薄膜は FePt と Al₂O₃の体積分率の異なる多層膜を作製し、それらを熱 処理することにより作製した³⁵⁾. そのほかにも熱酸化膜付



Fig. 6 TEM images and SAED patterns of (a), (b) FePt(0.5 nm)/Al₂O₃(0.5 nm) multilayer and (c), (d) FePt(0.5 nm)/Al₂O₃(2 nm) multilayer film after annealing at 600°C for 192 h.

Si 基板上の FePt 粒子の規則度についても検討してい る³⁵⁾. 粒子のサイズは FePt/Al₂O₃ 多層膜の層厚と熱処理 条件を変化させることにより制御した. Fig. 6 には FePt-Al₂O₃ グラニュラー膜の面内の TEM 像を示す. (a) は FePt の体積分率が 50%, (b) は 20% である. それぞれ 600℃で 192 時間の熱処理を行っている. (a) の平均粒子 径は約 8.1 nm で SAED パターンより L1₀ 構造に規則化 していることがわかる. 一方 (b) では,平均粒子径は約 3.5 nm で SAED パターンより不規則相であることがわかる.

Fig. 7 に電子線回折像の (110) および (111) の積分強度 比から見積もった S の平均粒子径に対する変化を示す.平 均粒子径が 3.5 nm 以下では規則化が起こらないことがわ かる.平均粒子径が 3.5 nm 以上では粒子サイズの減少と



Fig. 7 Change in the degree of order, s, as a function of the particle size in the Al₂O₃ matrix.



Fig. 8 In-plane hysteresis loops for (a) FePt(0.5 nm)/Al₂O₃(0.5 nm) multilayer and (b) FePt(0.5 nm)/Al₂O₃(2 nm) multilayer film after annealing at 600°C for various lengths of time. [Reproduced from *JAP*, **93**, 71660 (2003), with the permission of The American Institute of Physics.]

ともにSが減少する. この場合,規則化の臨界サイズは約 3.5 nm である. Fig. 8 にはそれぞれの薄膜の面内磁化曲 線を示す. FePt $(0.5 \text{ nm})/\text{Al}_2O_3$ (0.5 nm)多層膜では,熱 処理時間の増加とともに H_c が増加する. これは規則化が 進行するためである. 一方 FePt $(0.5 \text{ nm})/\text{Al}_2O_3$ (2 nm)多 層膜では,熱処理時間の増加に対して全く変化せず,超常 磁性的な磁化曲線となっている. これらの結果は同じ熱処 理を与えた試料であっても規則度が粒子サイズとともに減 少し,いずれ全く規則化しない臨界サイズに到達すること を示唆している.

この結果を説明するために、規則-不規則変態温度(T_c)を規則化した粒子の自由エネルギーと不規則状態の粒子の 自由エネルギーが等しくなる温度と定義して、 T_c のサイズ依存性の傾向を簡単な Bragg-Williams 近似^{38), 39)} により計算した.真空との表面をもつ球状の FePt 粒子を仮定し、単純化のために完全な不規則状態と完全な規則状態の 二つの状態の自由エネルギー(F=U-TS,ただし U は内部エネルギー、T は絶対温度、S はエントロピーで体積変化は無視)のみを考慮している。内部エネルギーは原子対の Lennard-Jones ポテンシャルの和をとることにより求めた.ポテンシャルのパラメータは Fe, Pt,および FePt の構造と融点を再現するように分子動力学法による加熱シミュレーションにより決定した。内部エネルギーは以下のように与えられる.

$$U = \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=i+1}^{N} \varepsilon \left\{ \left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^6 \right\}$$
(1)

ただし、Nは原子数、 r_0 は再隣接距離、 ϵ は原子間隔が r_0 のときの最小エネルギー、 r_{ij} は原子iと原子jの距離である. $r_0 \ge \epsilon$ は、原子対の種類によって変化するパラメータである. L1₀-FePt のエントロピーは

$$S = k_{\rm B} \ln W_{\rm sub}^{4} = 4k_{\rm B} \ln \frac{(N/4)!}{((N/4)p)!((N/4)(1-p))!} \quad (2)$$

で与えられる. W_{sub} は一つの副格子中の Fe と Pt の配置 の数, p は占有確率である. 不規則および完全規則状態の



Fig. 9 Change in normalized T_c as a function of particle size.

日本応用磁気学会誌 Vol. 29, No. 2, 2005

自由エネルギーが等しくなる温度を T_c と定義し, T_c を粒 子サイズに対してプロットしたのが Fig.9 である. 図中の 破線は本実験の熱処理温度 600℃である. Tc は粒子サイ ズの減少とともに低下し、粒子サイズが1.5 nm よりも小 さくなると、T_cは規則化のための熱処理温度よりも低く なる.この場合,この温度では不規則相が安定となるので 規則化は起こらない、以上のことより、規則化のサイズ依 存性は、定性的には粒子サイズの減少に伴う規則-不規則 変態温度の低下に起因しているといえる。規則一不規則変 態温度の低下は、粒子のサイズの低減に伴う全体積に対す る表面の割合の増加に起因している. FePt 粒子が真空自 由表面の場合,規則化の臨界サイズは約1.5 nm となって いるが、臨界サイズは表面あるいは界面エネルギーに大き く依存するため、非磁性マトリックスや基板によっても大 きく変化する.また、ここで示した計算は非常に単純なモ デルでの計算であるので計算で出てきた数値には任意性が あり、単に規則化のサイズ依存性の傾向を示したに過ぎな い. Diffuse-interface 理論による FePt 粒子の規則度のサ イズ依存性の計算においても同様の傾向が予測されてお り³⁵⁾、また最近ではより厳密な計算によって規則化温度の サイズ依存性が検証されている40). このような結果から規 則化に粒子サイズ依存性があるのは実験的にも理論的にも 十分根拠があるものといえる. 最近, Miyazaki らはCマ トリックス中の FePt 微粒子の規則度を電子顕微鏡ナノ回 折によって詳細に検討し41),規則化の臨界サイズは約2 nm であると報告している. このサイズは超常磁性の臨界 サイズよりも小さいので、規則化のサイズ効果は適当なマ トリックスや基板を選択することにより、媒体開発上深刻 な問題とならないと考えられる.一方で、規則度の減少は 規則化の臨界サイズよりも大きなサイズで始まっており、 規則度の減少に伴う粒子の結晶磁気異方性の低下が粒子の 熱安定性に大きな影響をもたらす可能性も否めない.

5. 界面不規則 FePt 粒子の磁気特性

Koyama らの Diffuse-interface 理論に基づく計算によ ると、ナノ粒子のサイズ効果で規則度が低下した場合、粒 子全体の規則度が平均的に減少するのではなく、粒子表面 から規則度が低下する⁴²⁾. L1₀-FePt 粒子の表面や界面に 存在する不規則相成分が L1₀-FePt 粒子の磁気特性に与え る影響は、粒子サイズの減少に伴い全体積に対する表面の 割合が大きくなるために無視できなくなる. このような界 面不規則相の磁化挙動への影響を調べるために、筆者らは L1₀-FePt 島状ナノ粒子を室温で 5 nm の Al₂O₃ でキャッ ピングすることにより、イオン照射効果により界面層が不 規則化した FePt 粒子を作製した⁴³⁾. なお、試料膜厚は 10 nm である.

Fig. 10 に FePt 島状薄膜および Al₂O₃ をキャップした ものの断面 TEM 像を示す. (a) および (b) は明視野像, (c)



Fig. 10 TEM bright-field images (a) and dark-field images (b) taken with the (001) superlattice spot (c) and (d) and with the (002) fundamental spot (e) and (f) of a 10-nm-thick FePt film and one capped with Al_2O_3 at RT.



Fig. 11 Hysteresis loops of FePt film (a) deposited at 700 $^\circ\!\!\!C$ and (b) Al_2O_3 capped at RT.

および (d) は (001) 規則反射斑点を用いて結像した暗視野 像, (e) および (f) は (002) 基本反射斑点を用いて結像した 暗視野像となっている. $Al_2O_3 + * * y = 7$ がない場合, (c) お よび (e) ともに, 粒子全体が明るく結像されており粒子全 体が規則化していることがわかる. 一方, FePt 粒子上に Al_2O_3 を成膜をした場合, 規則反射斑点で結像された暗視 野像 (d) から, FePt と Al_2O_3 の界面が暗くなっているこ



Fig. 12 Temperature-dependent coercivity of FePt particulate film capped with Al_2O_3 . The solid curve denotes the best fitting obtained by using Eq. (3).

とがわかる.基本反射斑点で結像された暗視野像(f)は粒子全体が明るく結像されていることから,(d)の界面部分は不規則相となっていることがわかる.不規則相の厚みは約2.5 nm である.

Fig. 11 にこれらの薄膜の膜面内および垂直方向の磁化 曲線を示す. Al₂O₃ キャップがない場合, SQUID の最大印 加磁場である 50 kOe を印加しても磁化を飽和させること ができず,保磁力は 50 kOe 以上と考えられる. FePt 島状 薄膜に Al₂O₃ キャップをすることにより約 20 kOe で磁化 を飽和させることができるようになり,保磁力も約 24 kOe まで低下する.磁化容易軸と磁化困難軸で囲まれる面 積より見積もった異方性エネルギーは約 3.2×10^7 erg/cc となる. この値は,完全に規則化した FePt の結晶磁気異 方性を 7×10^7 erg/cc,不規則相を 0 erg/cc とおいたと き,断面 TEM により見積もられる体積分率から計算され る値にほぼ一致する.

FePt 成膜時の試料膜厚を 5 nm と薄くすると平均粒子 径約 26 nm, 高さ約 13 nm に減少する. Al₂O₃ を 5 nm 成 膜することにより FePt 粒子の表面約 2.5 nm 程度が不規 則化する. ここで, 界面不規則 FePt 粒子の磁化反転のエ ネルギー障壁を見積もる⁴⁴⁾. 反転磁場の温度変化を (3) 式 のようなエネルギー障壁を仮定しフィッティングする.

$$E(T) = E_0(T) \left(1 - \frac{H}{H_c^0} \right)^a$$
(3)

ただし、 E_0 は零磁場でのエネルギー障壁、 H_c^0 は熱擾乱を 考慮しないときの保磁力、 α は磁化過程に依存する定数で ある. Okamoto らの報告⁴⁵⁾では平均粒子径が 20 nm 以下 では一斉回転の磁化過程であること、平均粒子径が約 26 nm であること、および表面に不規則相が存在しているこ とから、非一斉回転の磁化過程を仮定し α =1.5 とした. H_c^0 は温度に対して変化しないと仮定した. Néel-Arrhenius の式⁴⁰⁾を用いて、フィッティングした結果を Fig. 12 に示す. その結果, E_0 は 3.8×10^{-12} erg, H_c^0 は 23 kOe と なった. E_0 の値は, $K_u V$ で与えられるエネルギー 4.8×10^{-10} erg に比して 2 桁小さいものとなっているが, Okamoto ら⁴⁵⁾ によって示された非一斉回転の磁化過程を示す FePt 粒子のエネルギー障壁と同程度となっている. また, Schrefl ら⁴⁷⁾ によるマイクロマグネティクスの計算では, 界面不規則粒子の磁化過程は, 界面不規則相から磁化反転 が起こる非一斉回転であることが示されている. このよう に界面不規則 FePt 粒子の磁化反転のエネルギー障壁は界 面不規則相が存在しない場合とほぼ同程度の値となってい るが, 反転磁場が大きく低下しており詳細な検討は今後の 課題である.

6. ま と め

低温で規則化した薄膜の微細組織を調べることにより, FePt 薄膜の規則化過程について検討した.300℃の基板に 成膜した FePt 連続膜においては粒界エネルギーおよび歪 みエネルギーを緩和するためにナノ結晶粒の異常粒成長が 起き,界面移動に伴って規則化が不連続的に進行する.こ のことは,低温規則化には粒子の合体が必要であることを 示唆している.また,FePt 連続膜の規則化温度を低減する ためにはある種の第3元素添加などが有効に働くものの, ナノ粒子になると連続膜と同一の効果が得られない場合が ある.しかし,FePt に非固溶元素を強制固溶させたグラ ニュラー薄膜については、ナノ粒子においても粒子合体せ ずに低温で規則化する場合もある.

ナノ粒子の規則化にはサイズ依存性が存在する. これは 粒子サイズの減少に伴う全エネルギーに対する表面エネル ギーの増加による規則-不規則変態温度の低下に起因して いる. 規則化の臨界粒径は微粒子の表面および界面エネル ギーに依存するためマトリックスや基板によって大きく変 化し,通常 FePt の超常磁性臨界径よりも小さいが,今後 媒体設計を行う場合に規則度のサイズ依存性や界面での不 規則化を考慮する必要がある.

謝辞本研究は東北大学金属材料研究所の高梨弘毅教授,嶋 敏之博士,東北大学多元科学研究所の岡本 聡博士,物質・材料研究機構の大久保忠勝博士,大沼正人博士,小山敏幸博士との共同研究の結果を中心としてまとめたものであり,日頃のご協力,ご助言に感謝します.本研究は 文部科学省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」の援助を受けて行われました.

References

- 1) O. A. Ivanov, L. V. Solina, V. A. Demshima, and L. M. Maget: *Phys. Met. Metallogr.*, **35**, 81 (1973).
- D. Weller and A. Moser: *IEEE Trans. Magn.*, 35, 4423 (1999).

- H. N. Bertram, H. Zhou, and R. Gustafson: *IEEE Trans.* Magn., 34, 1945 (1998).
- 4) S. H. Charap. P. L. Lu, and Y. He: *IEEE Trans. Magn.*, **33**, 978 (1997).
- 5) Y. Yasuda, N. Kimura, K. Hono, T. Sakurai, and K. Yasuda: J. Magn. Magn. Mat., 170, 289 (1997).
- 6) M. Watanabe, T. Masumoto, D. H. Ping, and K. Hono: *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 3971 (2000).
- 7) T. Maeda, T. Kai, A. Kikitsu, T. Nagase, and J. Akiyama: *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 2147 (2002).
- Y. K. Takahashi, M. Ohnuma, and K. Hono: J. Magn. Magn. Mat., 246, 259 (2002).
- 9) O. Kitakami, Y. Shimada, K. Oikawa, H. Daimon, and K. Fukamichi: *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 1104 (2001).
- 10) C. Chen, O. Kitakami, S. Okamoto, and Y. Shimada: *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 3218 (2000).
- C. L. Platt, K. W. Wierman, E. B. Svedberg, R. van de Veerdonk, J. K. Howard, A. G. Roy, and D. E. Lsughlin: J. Appl. Phys., 92, 6104 (2002).
- S. R. Lee, S. Yang, Y. K. Kim, and J. G. Na: J. Appl. Phys., 91, 6857 (2002).
- K. Nishiyama, K. Takahashi, H. Uchida, and M. Inoue: J. Magn. Magn. Mat., 272–276, 2189 (2004).
- 14) Y. K. Takahashi, M. Ohnuma, and K. Hono: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40**, L1367 (2001).
- 15) Y. K. Takahashi, M. Ohnuma, and K. Hono: J. Appl. Phys., 93, 7580 (2003).
- 16) T. J. Klemmer, C. Liu, N. Shukla, X. W. Wu, D. Weller, M. Tanase, D. E. Laughlin, and W. A. Soffa: J. Magn. Magn. Mat., 266, 79 (2003).
- 17) A. Perovic and G. R. Ballufi: Acta Met., 29, 53 (1982).
- 18) D. B. Williams and J. W. Edington: Acta Met., 24, 323 (1976).
- 19) R. A. Ristau, K. Barmak, K. R. Coffey, and J. K. Howard: J. Mater. Res., 14, 3263 (1999).
- 20) T. Saito, O. Kitakami, and Y. Shimada: J. Magn. Magn. Mat., 239, 310 (2002).
- 21) T. Suzuki, K. Harada, N. Honda, and K. Ouchi: J. Magn. Magn. Mat., 193, 85 (1999).
- 22) C. P. Luo and D. J. Sellmyer: *IEEE Trans. Magn.*, **31**, 2764 (1995).
- 23) Y. Endo, N. Kikuchi, O. Kitakami, and Y. Shimada: J. Appl. Phys., 89, 7065 (2001).
- 24) T. Shima, T. Moriguchi, S. Mitani, and K. Takanashi: *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 288 (2002).
- D. Ravelosona, C. Chappert, V. Mathet, and H. Bernas: J. Appl. Phys., 87, 5771 (2000).
- 26) T. Seki, T. Shima, K. Takanashi, Y. Takahashi, E. Matsubara, Y. K. Takahashi, and K. Hono: J. Appl. Phys., 96, 1127 (2004).
- 27) X. H. Xu, H. S. Wu, F. Wang, and X. L. Li: *Appl. Surf. Sci.*, 233, 1 (2004).
- 28) O. Kitakami, H. Yamaguchi, S. Okamoto, and Y. Shimada: The First Asia Forum, Okinawa, September 22.
- 29) T. Maeda, A. Kikitsu, T. Kai, T. Nagase, H. Aikawa, and J. Akiyama: *IEEE Trans. Magn.*, 38, 2796 (2002).
- 30) K. Barmak, D. C. Berrya, B. J. Kima, K. W. Wierman, E. B. Svedberg, and J. K. Howard: Engineering Conferences International, Copper Mountain, August 15–20, 2004.
- 31) Y. K. Takahashi and K. Hono: *Scripta Mater*, to be published.
- 32) X. Sun, S. Kang, J. W. Harrell, D. E. Nikles, Z. R. Dai, J. Li, and Z. L. Wang: J. Appl. Phys., 93, 7337 (2003).

- S. S. Kang, D. E. Nikles, and J. W. Harrel: *J. Appl. Phys.*, 93, 7178 (2003).
- 34) B. Jayadevan, K. Urakawa, K. Hobo, N. Chinnasamy, K. Shinoda, K. Tohji, D. D. Djayaprawira, M. Tsunoda, and M. Takahashi: *Jpn. J. Appl. Phys.*, 42, L350 (2003).
- 35) Y.K. Takahashi, T. Koyama, T. Ohkubo, M. Ohnuma, and K. Hono: *J. Appl. Phys.*, **95**, 2690 (2004).
- 36) Y. K. Takahashi, T. Ohkubo, M. Ohnuma, and K. Hono: J. Appl. Phys., 93, 7166 (2003).
- 37) H. Yasuda and H. Mori: Z. Phys. D: At., Mol. Clusters, 37, 181 (1996).
- 38) W. L. Bragg and E. J. Williams: Proc. R. Soc. London, Ser. A, 145, 699 (1934).
- 39) W. L. Bragg and E. J. Williams: Proc. R. Soc. London, Ser. A, 145, 540 (1934).
- B. Yang, M. Asta, O. N. Mryasov, T. Klemmer, and R. Chantrell: Engineering Conferences International, Copper Mountain, August 15–20, 2004.
- 41) T. Miyazaki, Z. Akase, Y. Murakami, D. Shindo, S. Okamoto, O. Kitakami, Y. Shimada, Y. K. Takahashi, and K. Hono: Digests of the 28th Annual Conference on Magnetics in Japan, 21pC-11.
- 42) T. Koyama and H. Onodera: Materia Japan, in press.
- 43) Y. K. Takahashi and K. Hono: *Appl. Phys. Lett.*, 84, 383 (2004).
- Y. K. Takahashi, K. Hono, and S. Okamoto: to be submitted.
- 45) S. Okamoto, O. Kitakami, N. Kikuchi, T. Miyazaki, Y. Shimada, and Y. K. Takahashi: *Phys. Rev. B*, 67, 094422 (2003).
- 46) L. Néel: Adv. Phys., 4, 191 (1955).
- T. Schrefl, D. Suess, G. Hrkac, W. Scholz, and J. Filder: Engineering Conferences International, Copper Mountain, August 15–20, 2004.

(2004 年 10 月 25 日受理)



高橋有紀子 たかはし ゆきこ

2001 東北大学大学院電子工学専攻, 同年 物質・材料研究機構 物性解析研究グルー プポストドク, 2002 科学技術振興事業団 科学技術特別研究員, 同年 日本学術振興 会 科学技術特別研究員, 2005 物質・材 料研究機構研究員, 現在に至る. 専門 磁性薄膜 (工博)



宝野和博 ほうの かずひろ

1988 ペンシルベニア州大学院金属工学 科 Ph.D, 同年 カーネギーメロン大学材 料科学科ポストドック, 1990 東北大学金 属材料研究所助手, 1995 科学技術庁金属 材料技術研究所主任研究官, 1998 同物性 解析研究部第3研究室長, 2002 物質・ 材料研究機構 ナノ組織解析グループディ レクター, 2004 物質・材料研究機構 フェロー,現在に至る. 専門 金属材料 (工博)