

平成 30 年 5 月 14 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K13640

研究課題名(和文)低次元性と極限環境を利用した新奇ナノ磁石の創製

研究課題名(英文)Synthesis of novel nanomagnets utilizing low dimensionality and extreme environment

研究代表者

佐藤 和久 (Sato, Kazuhisa)

大阪大学・超高压電子顕微鏡センター・准教授

研究者番号：70314424

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、バルク材合成が容易でないFeNi合金を低次元化し、極限環境(高エネルギー電子線照射)を利用して高速拡散を誘起することにより規則相形成を図り、新奇ナノ磁石創製に挑戦した。(1)電子照射促進規則化の確認、(2)Fe-Ni合金薄膜における照射促進規則化、(3)FeNiナノ結晶合金に及ぼす高エネルギー電子照射の影響、の3点について研究した。その結果、超高压電子顕微鏡を利用した照射促進規則化を用いることにより、通常の熱処理では容易には形成されないL10型FeNi規則相を短時間で生成させることが可能であることを実証し、FeNi規則相が573 Kにおいて安定相であることを示す新たな知見を得た。

研究成果の概要(英文)：L10-type FeNi ordered phase, which was firstly found in a meteorite, is hard to synthesize as a bulk form at a laboratory. We have studied rapid atomic diffusion in FeNi alloy thin films under 1 MeV-electron irradiation in an attempt to largely enhance atomic ordering at low annealing temperatures. In this study, (1) electron irradiation-enhanced ordering of Co-Pt alloy nanoparticles was confirmed, (2) L10-FeNi phase was formed via electron irradiation-enhanced ordering, and (3) effect of 2-MeV-electron irradiation on structural changes of ordered FeNi nanocrystalline alloys was examined. We have demonstrated that radiation-enhanced ordering is a suitable way to promote atomic ordering in FeNi alloy. We proved that L10-FeNi ordered phase is the stable phase at 573 K.

研究分野：ナノ材料工学

キーワード：低次元性 極限環境 ナノ磁石 電子照射 規則合金 FeNi 照射促進規則化 超高压電子顕微鏡

1. 研究開始当初の背景

近年、マルチメディアの発展により取り扱うデータ量が急激に増大し(ビッグデータ)、情報ストレージ技術の中心的な役割を果たしているハードディスクドライブのさらなる大容量化が進んでいる。90年代以降、高い結晶磁気異方性エネルギーを有し、磁化が熱的に安定な新しい磁気記録材料探索が進められてきた。その結果、L1₀型規則構造を有するFePt系規則合金が注目を集め、多方面から世界中で研究がなされてきた。しかしながら、合成温度が高いこと(500 ~ 700)、高価なPtを多量に用いることなどから未だ実用化には至っていない。

最近に至り、希少元素や希土類金属元素を含まないFeNi合金が新しい磁性材料の候補として国内外で注目を集めつつある[水口ら、*あたりあ* 50 (2011) 389, Lewis et al. *J. Phys.: Condens. Matter* 26 (2014) 064213]。これは等比組成近傍のFeNi合金において、磁気的にハードなL1₀型規則相が存在することによる。このL1₀型FeNiの磁気異方性エネルギーはFePtに匹敵するとされている[Paulevé et al. *J. Appl. Phys.* 39 (1968) 989]。この規則相は隕石中で見つか[J. I. Goldstein and J. M. Short, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 31 (1967) 23]、規則化には天文学的な時間が必要であることが判明し、これまで人工的には中性子[Paulevé et al. *J. Appl. Phys.* 39 (1968) 989]や電子線照射 [Chamberod et al. *J. Magn. Magn. Mater.* 10 (1979) 139, Reuter et al. *Metall. Trans.* 20A (1989) 711]、強歪加工[Lee et al. *Philos. Mag. Lett.* 94 (2014) 639]や人工格子形成[Kojima et al. *J. Phys.: Conf. Ser.* 266 (2011) 012119]などによる局所的な規則相形成が報告されているものの、バルク合金での安定的な合成例は無い。

研究代表者は、方位配向L1₀型FePt、CoPt、FePd規則合金ナノ粒子の創製に取り組み、電子線構造解析と磁性評価を行ってきた[佐藤ら、*あたりあ* 53 (2014) 471]。その結果、超薄膜化やナノ粒子化など、磁性材料を低次元化することにより、バルク合金と比較して低温・短時間で規則格子の形成が可能であることが判明している[K. Sato, *Nature Mater.* 8 (2009) 924]。現在、申請者所属部局では、新しい超高压電子顕微鏡が導入され稼働を始めつつある。この超高压電顕は試料加熱ステージを有し、室温~800の温度範囲にて高エネルギー電子線(1MeV)照射が可能である。また、電子直接検出型高速カメラが搭載されており、1600 フレーム/秒での超高速画像撮影が可能であり、規則化過程をはじめ原子レベルでの合金の相変態を実空間で捉えることが可能である。このような背景のもと、本研究計画の着想に至った。

2. 研究の目的

隕石中に含まれるL1₀型FeNi規則相は、希少元素や希土類金属元素を含まないことから、次世代磁気記録材料・永久磁石材料の

切り札として注目を集めつつあるが、規則化には天文学的な拡散時間を要し、バルク材合成は極めて難しい。本研究では、FeNi合金を低次元化(超薄膜化、ナノ粒子化)して、極限環境(高エネルギー電子線照射)を利用して、熱処理による高速拡散を誘起することにより規則相を形成し、新奇FeNiナノ磁石の創製に挑戦する。ナノ磁石における低温・短時間での規則格子形成過程を電子直接検出型高速カメラにより原子レベルでリアルタイム観察し、規則化に関する組織学的・速度論的知見をもとにナノ磁石バルク化を目指す。

3. 研究の方法

Fe-Ni合金薄膜(厚さ約30 nm, $t/\lambda = 0.3$)は、単結晶NaCl(001)基板にRFマグネトロンスパッタ法を用いて成膜し、試料表面をアモルファスカーボン薄膜でコーティングした。成膜温度は623 Kである。作製した試料薄膜を所属部局に設置の物質・生命科学超高压電子顕微鏡(JEM-1000EES、加速電圧1 MV)を用いて加熱その場観察した。画像記録にはCCD(Gatan OriusSC200D)及びCMOSカメラ(Gatan K2IS)を用いた。観察温度は573 K、電子線照射時のドースレートは $1.6\text{--}8.9 \times 10^{24}$ e/m²sである。本実験に先立ち、規則-不規則相転移に関して多くの知見が得られているCo-Pt合金ナノ粒子を用いて電子照射下での規則化過程観察を行い、照射促進規則化現象の発現を確認した。さらに、非平衡プロセスを経て規則化させたFeNiナノ結晶合金[Makino et al. *Scientific Reports* 5 (2015) 16627]を用いて、高エネルギー電子照射(1 MeV及び2 MeV)による規則構造への影響について検討した。この実験には所属部局に設置の3MV超高压電子顕微鏡(Hitachi H-3000)を用いた。

4. 研究成果

(1) 電子照射促進規則化に関する予備実験

Co-45at%Pt不規則合金ナノ粒子分散膜を超高压電顕内で573 Kに加熱し、1 MeV電子照射(8.9×10^{24} e/m²s)を行ったところ、規則格子反射が現れることが判明した。

その場観察で得られたc軸配向変化を観察時間に対して整理した結果を図1に示す。規則格子のc軸の向きをパラメーター η を用いて表している。 $\eta = \pm 1$ はそれぞれc軸が面内で母相の[010]、[100]に沿って配向した規則化ドメインに対応している。また、 $\eta = 0$ は不規則構造を表している。この図から、2.5 ms間隔で規則化と不規則化を繰り返し、また、規則格子のc軸の向きが時間変動していることがわかる。さらに、c軸が膜面垂直方向(電子線平行方向)に配向したドメインも低い頻度ながら形成されていることが判明した。この観察結果は、不規則構造の3種類の主軸が、いずれも規則格子のc軸になり得ることを示している。

本合金ナノ粒子の速度論的規則化温度は約 800 K であることから[Sato et al. *J. Ceramic Soc. Jpn.* 122 (2014) 317], 準安定不規則相への高エネルギー電子照射により規則化したと考えられる。このように本実験条件下にて照射促進規則化が発現することを確認した。詳細は発表論文リストの論文 1 を参照されたい。

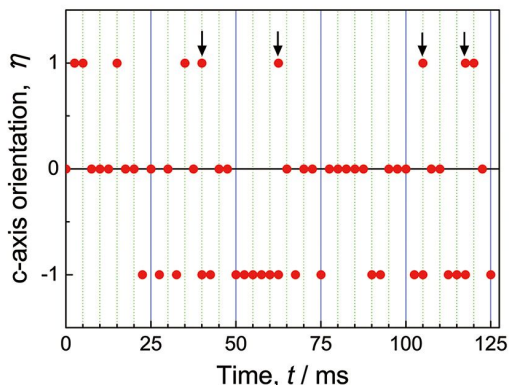


図 1. 規則格子 c 軸配向の時間変化

(2) Fe-Ni 合金薄膜における照射促進規則化

図 2 に Fe-Ni 合金薄膜における電子照射前後での制限視野電子回折(SAED)図形を示す。1 MeV での電子照射条件は試料温度 573 K、ドーズレートは $1.6 \times 10^{24} \text{ e/m}^2\text{s}$ である。照射前(a)は固溶体であるが、900 s 照射後(b)に 110 規則格子反射が現れており、規則化していることがわかる(規則格子反射の拡大像を右上に示す)。さらに、電子照射により結晶配向性が著しく改善している。電子を照射せず、573 K で 18 ks 保持したところ、規則化は生じなかった。弾き出し加速電圧の閾値は Fe が 370 kV、Ni が 440 kV である。これらの結果から、Fe-Ni 合金薄膜においても電子照射誘起規則化が生じることが明らかとなった。すなわち、 $L1_0$ 型 FeNi 規則相は少なくとも 573 K において安定相であることを示している(電子照射誘起規則化は準安定不規則相の規則化において発現する)。なお、図 2(b)の透過波付近の円形模様は試料由来では無くアーティファクトである。

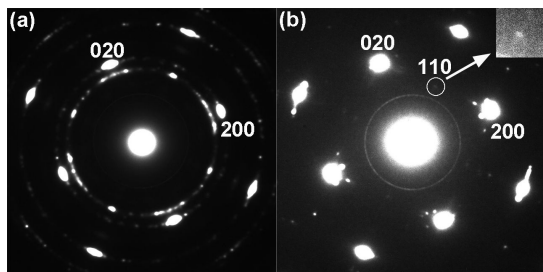


図 2. 電子照射前後での SAED 図形 (a)照射前、(b)照射後、右上挿入図は 110 反射の拡大

図 3 に規則化領域の[001]入射高分解能電顕像(1 MV で観察)とフーリエ変換図形を示す。高分解能像には直交した {200} 格子縞が観察される(面間隔 $\sim 0.18 \text{ nm}$)。Fe と Ni の原子散乱因子の値が近いことに起因して、像には $L1_0$ 型規則格子による倍周期の格子縞は見ら

れないが、フーリエ変換図形には 110 規則格子反射が明瞭に現れており(c 軸は紙面垂直方向に配向)、この領域が規則化していることを示している(c 軸が面内配向した領域からの 001 規則格子反射も見られる)。

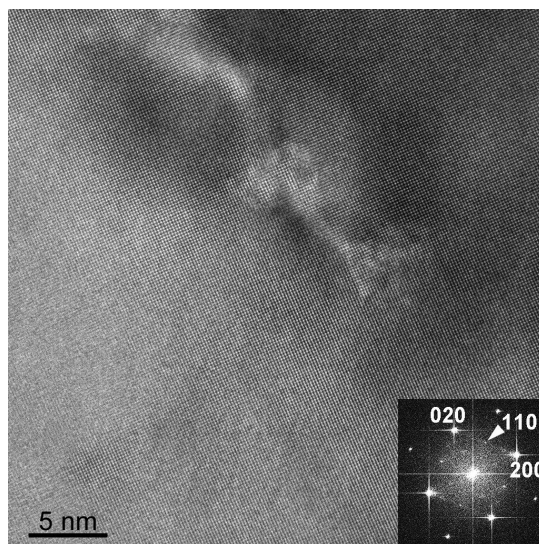


図 3. $L1_0$ 型 FeNi 規則相の[001]入射高分解能電顕像とフーリエ変換図形(1 MV)

(3) FeNi ナノ結晶合金規則相に及ぼす高エネルギー電子照射の影響

液体急冷と熱処理により作製された $L1_0$ 型規則相を含む FeNi 系ナノ結晶合金に高エネルギー電子照射を行った。照射条件は加速電圧 1 MV、ドーズレート $2.4 \times 10^{24} \text{ e/m}^2\text{s}$ 、試料温度 583 K である。SAED 図形から得られた回折強度プロファイルを図 4 に示す。

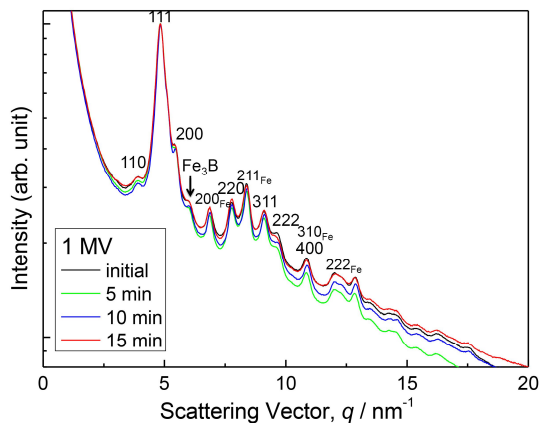


図 4. FeNi ナノ結晶合金の電子回折強度プロファイルとその 1 MeV 電子照射による変化

照射時間 900 s までの範囲では 110 規則格子反射の強度に変化は見られない。加速電圧 2 MV にて同一試料に対し電子照射を行った場合($6.7 \times 10^{24} \text{ e/m}^2\text{s}$)にも、110 規則格子反射強度に変化は見られなかった。したがって、1 MeV 及び 2 MeV 電子照射により、FeNi ナノ結晶合金の規則度は変化しないことが判明した。

照射環境下での規則-不規則相変態に関して理論的考察が報告されている[Banerjee and Urban, *Phys. Stat. Sol. (a)* 81 (1984) 145,

Matsumura et al., *Phys. Rev. B* **54** (1996) 6184]. 以下に、電子照射下での長範囲規則度 S の温度依存性について Banerjee and Urban の論文をもとに考察する。まず、高エネルギー電子照射により原子が弾き出され(knock-on)、空孔と格子間原子が生成する。Schulson のレビュー [*J. Nuclear Mater.* **83** (1979) 239]によると、照射により生成した空孔の熱活性化による拡散が電子照射による規則化の支配因子であると報告されている。さらに、電子照射下での規則化に関して、Zee and Wilkes [*Philos. Mag. A* **42** (1980) 463] や Hameed et al. [*Philos. Mag. A* **46** (1982) 707]、Banerjee and Urban [前出]により、臨界温度(下限温度) T_c^* の存在が示されている。これは弾き出し損傷による不規則化と、熱散逸過程としての規則化が競合し、そのバランスが温度に依存することに起因する。電子照射下での規則度の温度依存性を示す模式図を図 5 に示す(2 次変態の場合)。

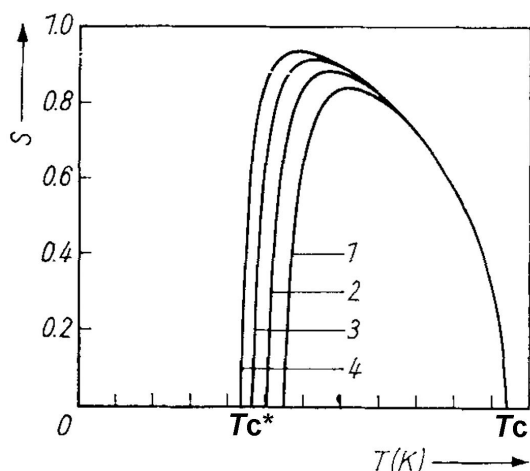


図 5. 電子照射下での規則度の温度依存性 [Banerjee & Urban 1984 より引用]。

ドースレートの増加に伴い T_c^* は高温側にシフトする。 T_c は熱力学的規則化温度である。照射促進規則化を図る上で、電子照射時の試料保持温度 T_i ($T_c^* \leq T_i \leq T_c$) により到達しうる規則度が決まることを図 5 は示している。研究代表者らの以前の研究により、 T_c は $813 \leq T_c < 873$ (単位: K) であることが判明している [Sato et al. *AIP Advances*, **6**(5) (2016) 055218]。本研究で FeNi ナノ結晶合金への電子照射により規則度が変化しなかった原因として、本試料の規則度が液体急冷後の熱処理 (673 K-288 h) により、すでに $T_i = 583$ K で到達可能な平衡規則度 $S(T_i)$ に到達していたためと推察される。

本研究では、超高压電子顕微鏡を利用した照射促進規則化プロセスを用いることにより、通常の熱処理では容易には形成されない $L1_0$ 型 FeNi 規則相を短時間で生成させることが可能であることを実証し、 $L1_0$ 型 FeNi 規則相が 573 K において安定相であることを示す新たな知見を得た。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 7 件)

1. 佐藤和久, 保田英洋, 合金ナノ粒子における構造ゆらぎの時間分解超高压電子顕微鏡観察, 顕微鏡, 53(2) (2018) in press. 【査読有】
2. K. Sato and H. Yasuda, Fluctuation of long-range order in Co-Pt alloy nanoparticles revealed by time-resolved electron microscopy, *Applied Physics Letters*, **110**(15) (2017) 153101-1-153101-4. 【査読有】 10.1063/1.4980077
3. K. Sato, Y. Yamashita, H. Yasuda, and H. Mori, Maximum usable thickness revisited: Imaging dislocations in Si by modern high-voltage scanning transmission electron microscopy, *Japanese Journal of Applied Physics*, **56** (2017) 100304-1-100304-4. 【査読有】 10.7567/JJAP.56.100304
4. K. Sato and H. Yasuda, Electron-irradiation-enhanced atomic ordering in magnetic nanoparticles revealed by high-voltage transmission electron microscopy, *Proceedings of the 3rd East-Asia Microscopy Conference* (2017) 354. <http://eamc3.org/index.php>
5. K. Sato, P. Sharma, Y. Zhang, K. Takenaka, A. Makino, Crystallization induced ordering of hard magnetic $L1_0$ phase in melt-spun FeNi-based ribbons, *AIP Advances*, **6**(5) (2016) 055218-1-055218-9. 【査読有】 10.1063/1.4952968
6. K. Sato and H. Yasuda, In situ UHVEM observation of atomic ordering in magnetic nanoparticles using a direct detection camera, *Proceedings of the 16th European Microscopy Congress* (2016) 4 pages (Article Number: 6114). 【査読有】 10.1002/9783527808465.EMC2016.6114
7. 佐藤和久, Parmanand Sharma 張岩, 竹中佳生, 牧野 彰宏, Fe-Ni 基ナノ結晶合金における $L1_0$ 型規則相の生成, *まてりあ*, **55**(12) (2016) 596. 【査読有】 10.2320/materia.55.596

[学会発表] (計 11 件)

1. K. Sato and H. Yasuda, Fluctuation of long-range order in Co-Pt alloy nanoparticles revealed by time-resolved high-voltage electron microscopy, 19th International Microscopy Congress (IMC19), Sydney, Australia, 2018 年 9 月
2. 佐藤和久, 保田英洋, 超高压電子顕微鏡を用いた 1/400 秒スケールその場観察と極厚試料における観察可能厚さの定量評価超顕微科学研究拠点事業平成 29 年度研究発表会, 福岡, 2017 年 12 月
3. K. Sato and H. Yasuda, Electron-irradiation-enhanced atomic ordering in magnetic nanoparticles revealed by high-voltage

- transmission electron microscopy, The 3rd East-Asia Microscopy Conference (EAMC3), Busan, Korea, 2017 年 11 月
4. 佐藤和久, 保田英洋, 合金ナノ粒子における電子照射誘起規則化過程の 1/400 秒スケール観察, 日本物理学会第 72 回年次大会, 豊中, 2017 年 3 月
 5. K. Sato and H. Yasuda, Direct imaging of electron irradiation induced atomic ordering in CoPt nanoparticles, 5th International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials, Lisbon, Portugal, 2017 年 3 月
 6. K. Sato and H. Yasuda, *In situ* UHVEM observation of atomic ordering in alloy nanoparticles using a direct detection camera, Workshop on High-resolution Quantitative Measurements, 三浦, 2017 年 2 月【招待講演】
 7. 佐藤和久, 最新電子顕微鏡法によるナノ磁性材料の原子的構造評価, 大阪大学超高压電子顕微鏡センター・材料系共同利用研究報告会, 吹田, 2017 年 1 月
 8. K. Sato and H. Yasuda, *In situ* UHVEM observation of atomic ordering in magnetic nanoparticles using a direct detection camera, The 16th European Microscopy Congress (emc2016), Lyon, France, 2016 年 8 月
 9. 佐藤和久, 透過電子顕微鏡によるナノ磁性材料の原子的構造評価, 日本顕微鏡学会関西支部平成 28 年度特別講演会, 宇治, 2016 年 10 月【招待講演】
 10. 佐藤和久, 保田英洋, CoPt ナノ粒子規則化過程の超高压電子顕微鏡その場加熱高速観察, 日本金属学会 2016 年秋期(第 159 回)講演大会, 豊中, 2016 年 9 月
 11. 佐藤和久, 保田英洋, ナノ粒子における規則化過程の超高压電子顕微鏡観察, 日本顕微鏡学会第 72 回学術講演会, 仙台, 2016 年 6 月

〔その他〕

所属部局ホームページ

<http://www.uhvem.osaka-u.ac.jp/>

研究代表者ホームページ(所属機関)

<http://www.dma.jim.osaka-u.ac.jp/view?l=ja&u=2875>

所属部局の研究紹介動画

<https://www.youtube.com/watch?v=Nh5UG9Wck4k>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐藤 和久 (SATO KAZUHISA)

大阪大学・超高压電子顕微鏡センター・准教授

研究者番号：70314424

(2) 研究分担者

該当なし

(3) 連携研究者

保田 英洋 (YASUDA HIDEHIRO)

大阪大学・超高压電子顕微鏡センター・センター長・教授

研究者番号：60210259

(4) 研究協力者

該当なし