

平成 21 年 5 月 18 日現在

研究種目：若手研究(B)
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19760459
 研究課題名（和文）L1₀型 FePd ナノ粒子の規則不規則変態及び磁気変態の透過電子顕微鏡による観察
 研究課題名（英文）Order-disorder transformation and magnetic transformation of L1₀-type FePd alloy nanoparticles studied by transmission electron microscopy

研究代表者
 佐藤 和久 (SATO KAZUHISA)
 東北大学・金属材料研究所・助教
 研究者番号：70314424

研究成果の概要：硬質磁性 FePd ナノ粒子の規則不規則変態を透過電子顕微鏡法・電子回折法により詳細に調べた結果、相変態温度の粒径依存性、変態温度直上での短範囲規則構造、高温での不規則化過程、規則格子形成の臨界粒径と格子歪について新たな知見を得ることができた。これまで不明であった L1₀ 型規則合金ナノ粒子における規則不規則変態の粒径依存性を実験的に明らかにすることができた。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	2,500,000	0	2,500,000
2008 年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	270,000	3,670,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属物性

キーワード：微粒子・クラスター

1. 研究開始当初の背景

L1₀型規則構造を有する FePt、FePd ナノ粒子は次世代超高密度磁気記録媒体の候補として期待されており、これまでに構造・組織形態と磁気特性に関して数多くの実験的・理論的研究がなされてきた。しかしながら、これらナノ粒子における規則不規則変態や磁気変態とその粒径依存性が未解明のままとなっていた。粒径分布の存在や高温での顕著な粒成長により、実験的研究が困難であったため考えられる。特に規則不規則変態は規則化の限界サイズと関連があり、結晶粒径の微細化による磁気記録密度の高密度化を図る

上で、その解明が望まれていた。

2. 研究の目的

本研究では上記背景のもと、透過電子顕微鏡法・電子回折法とその周辺技法を駆使して、L1₀型 FePd 規則合金ナノ粒子における規則不規則変態と磁気変態の粒径依存性を調べ、その起源について検討するとともに、ナノ粒子における相変態を左右する基本因子を明らかにすることを目的とする。

3. 研究の方法

本研究では、研究代表者らがこれまでに確

立してきた電子ビーム逐次蒸着法により、単結晶基板上で方位配向したFePdナノ粒子分散膜を作製した。構造・組織形態の評価には透過電子顕微鏡(JEOL JEM-3000F、FEI Titan80-300)を用いた。高温その場観察には試料加熱ステージを用いた。

4. 研究成果

(1) 規則不規則変態の観察

平均粒径が8-14nmの範囲の試料において、規則格子反射強度が600-800°Cの温度範囲で急激に減落した。このとき、同じ合金組成の試料について比較すると、粒径低下により規則不規則変態温度が低下する傾向が見られた。しかしながら、バルク合金の場合と異なり、規則格子反射強度の減落は必ずしも急峻ではなかった。粒径分布の影響と考えられるが、最近の複数のシミュレーションにおいても同様な連続的な規則度低下が報告されており、ナノ粒子表面近傍へのFeもしくはPt(Pd)の偏析による表面誘起不規則化によると考えられている。700°C付近での不規則化過程を高分解能観察した結果、2-3nmサイズの微細な規則化領域が粒子周縁部に残存した粒子が多数観察された。この観察結果は、必ずしもナノ粒子表面付近から不規則化が進行するわけではないことを示している。本研究でこれまでに得られている規則不規則変態温度の合金組成依存性および粒径依存性を下の図1a、bに示す。

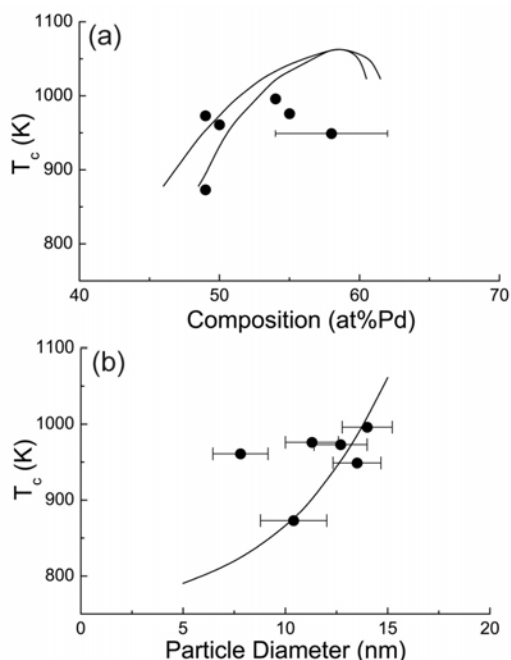


図1 (a) FePd ナノ粒子の規則不規則変態温度の合金組成依存性。実線はバルク合金での変態温度(平衡状態図による)。(b) 規則不規則変態の粒径依存性。実線は粒子体積(D^3)に基づくフィッティングを表す。

(2) 規則構造の粒径依存性

FePd ナノ粒子規則構造の粒径依存性を調べる目的で、結像系に球面収差補正装置を搭載した高分解能電子顕微鏡による原子レベルの分解能での極微構造観察を行った。その結果、粒径6nm以上の粒子ではナノ粒子全面に規則格子が形成されていること、規則格子がナノ粒子周縁部(非晶質アルミナ膜との界面)まで形成されていることが判明した。一方で、粒径5nm以下の粒子では、ナノ粒子内に部分的に短範囲の規則格子が形成されていた。高温その場観察時に変態温度直上で短範囲規則構造が観察されたことを考慮すると、粒径5nm付近を境に規則不規則変態温度が顕著に低下しているものと考えられる。本研究結果は、粒径8nm以下での規則度低下、保磁力低下とよく一致している。図2に高分解能観察結果を示す。

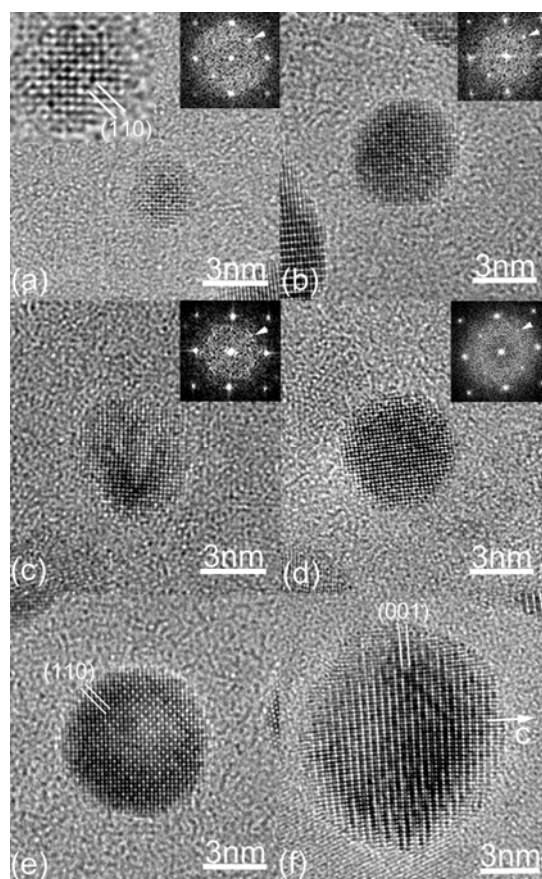


図2 FePd ナノ粒子の高分解能観察結果。粒径はそれぞれ、(a)2nm、(b)4nm、(c)5nm、(d)5nm、(e)6nm、(f)9nm。粒径5nm以下では短範囲規則構造が形成されている。

続いて、粒径低下に伴う不規則化への格子歪みの影響について詳細に検討した結果、粒径10nm以下の粒子において顕著な格子歪みが観察されること、歪んだ粒子の割合は全体の約15%に及ぶことが判明した。したがって、

格子歪みによる不規則化の影響が考えられるが、同一粒径でも顕著に歪んだ粒子と歪んでいない粒子が観察されるなど、格子歪みと粒径との相関は系統的では無く、現在、その詳細は不明である。球面収差補正により最適観察条件(焦点外れ量)が正焦点位置近傍となり、ナノ粒子界面近傍での格子の浸み出しなどのアーティファクトが軽減された結果、格子歪みの存在を明瞭に観察することができたと考えられる。顕著な格子歪みを有するナノ粒子の例を図3に示す。

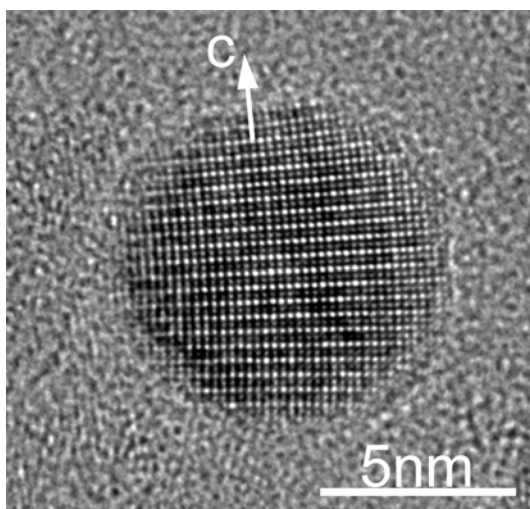


図3 格子歪みを有する FePd ナノ粒子の高分解能電顕像。粒子の左側では格子が圧縮されている様子がわかる。

(3)磁気変態の観察

本研究では、ローレンツ電子顕微鏡法と電子線ホログラフィーにより FePd ナノ粒子における磁気変態観察を試みた。その結果、まずローレンツ電子顕微鏡法では、フレネル法によりフォーカスの反転による粒子内でのコントラストの反転が観察されたが、これらは主にフレネル縞であり、明瞭な磁気コントラストを捉えることはできなかった。同様に、加熱ホルダーを用いて高温でのコントラストの変化検出を試みたが、有意な差を得ることができなかった。

一方、電子線ホログラフィーでは、加熱ホルダーを用いて室温から 600°Cまで加熱しながら観察を行った。しかしながら室温と 600°Cで得られた結果(位相再生像)には有意な差が見られず、ナノ粒子の形態を反映したコントラストが観察されるのみであった。

以上の結果、本研究では FePd ナノ粒子の磁気変態を捉えることができなかった。これらはいずれも粒径 10nm 程度以下のナノ粒子では磁化が非常に小さいことによると考えられる。ナノ粒子における磁気変態の解明は今後の課題である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 6 件)

- ① K. Sato, T. J. Konno, and Y. Hirotsu, Atomic structure imaging of L10-type FePd nanoparticles by spherical aberration corrected high-resolution transmission electron microscopy, *Journal of Applied Physics*, 105(3), 034308-1-034308-5, (2009), 査読有
- ② K. Sato, J. G. Wen, J. M. Zuo, Intermetallic ordering and structure in Fe-Pd alloy nanoparticles, *Journal of Applied Physics*, 105(9), 093509-1-093509-7, (2009), 査読有
- ③ Y. Hirotsu, H. W. Ryu, K. Sato, and M. Ishimaru, Electron microscopy study of L10-FePtCu nanoparticles synthesized at 613 K, *Journal of Microscopy*, (2009) in press, 査読有
- ④ K. Sato, T. J. Konno, and Y. Hirotsu, L10-type ordered structure of FePd nanoparticles studied by high-resolution transmission electron microscopy, *Proceedings of the 14th European Microscopy Congress*, 2, (2008), 619-620, 査読有
- ⑤ 佐藤和久, 弘津禎彦, L10 型 FePd 規則合金ナノ粒子の長範囲規則度, *日本結晶学会誌*, 50(4), (2008), 262-268, 査読有
- ⑥ A. Kovács, K. Sato, and Y. Hirotsu, High-resolution transmission electron microscopy analysis of L10 ordering in Fe/Pd thin layers, *Journal of Applied Physics*, 102(12), (2007), 123512-1-123512-4, 査読有

[学会発表] (計 9 件)

- ① 佐藤和久, 青柳健大, 今野豊彦, 弘津禎彦, 走査透過電子顕微鏡による FePd ナノ粒子の極微構造及び立体形状観察, 日本金属学会 2009 年春期(第 144 回)大会, 平成 21 年 3 月 30 日, 東京工業大学
- ② K. Sato, T. J. Konno, and Y. Hirotsu, L1₀-type ordered structure of FePd nanoparticles studied by high-resolution transmission electron microscopy, 14th European Microscopy Congress, 平成 20 年 9 月 4 日, Aachen, Germany
- ③ K. Sato and Y. Hirotsu, Determination of order parameter of single L1₀-FePd nanoparticles by nanobeam electron

diffraction, XXI Congress of the International Union of Crystallography, 平成 20 年 8 月 2 6 日, 大阪国際会議場

- ④ K. Sato, T. J. Konno, and Y. Hirotsu, High-resolution TEM observation of $L1_0$ -type FePd nanoparticles, Microscopy and Microanalysis 2008, 平成 20 年 8 月 4 日, Albuquerque, New Mexico, USA
- ⑤ K. Sato, T. J. Konno, and Y. Hirotsu, Atomic structure of $L1_0$ -FePd nanoparticles studied by high-resolution transmission electron microscopy, The 1st International Symposium on Advanced Microscopy and Theoretical Calculations, 平成 20 年 6 月 30 日, 名古屋国際会議場
- ⑥ 佐藤和久, 今野豊彦, 弘津禎彦, 方位配向 FePd 合金ナノ粒子規則構造の高分解能電子顕微鏡観察, 日本顕微鏡学会第 64 回学術講演会, 平成 20 年 5 月 23 日, 国立京都国際会館
- ⑦ 佐藤和久, 今野豊彦, 弘津禎彦, $L1_0$ 型 FePd 規則合金ナノ粒子の極微構造観察, 日本金属学会 2008 年春期(第 142 回)大会, 平成 20 年 3 月 28 日, 武蔵工業大学
- ⑧ A. Kovacs, K. Sato, and Y. Hirotsu, $L1_0$ ordering and order-disorder transformation in Pd-Co-Fe magnetic nanoparticles, 6th International Conference on Fine Particle Magnetism, 平成 19 年 10 月 11 日, Rome, Italy
- ⑨ Y. Hirotsu, K. Sato, A. Kovacs, H. Naganuma, H. W. Ryu, Fabrication of oriented hard-magnetic alloy nanoparticles and their characterization, The 1st International Symposium on Advanced Magnetic Materials and Applications, 平成 19 年 5 月 30 日, Jeju, Korea

[その他]

ホームページ等

<http://konno-lab.imr.tohoku.ac.jp/>

[http://db.tohoku.ac.jp/whois/detail/60a](http://db.tohoku.ac.jp/whois/detail/60a015e70906fc5403093e8bed073170.html)

[015e70906fc5403093e8bed073170.html](http://db.tohoku.ac.jp/whois/detail/60a015e70906fc5403093e8bed073170.html)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐藤 和久 (SATO KAZUHISA)

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号 : 70314424

(2) 研究分担者

研究者番号 :

(3) 連携研究者

研究者番号 :