

平成21年5月1日現在

研究種目：基盤研究(S)

研究期間：2004～2008

課題番号：16106008

研究課題名（和文） 気相急冷による硬質磁性合金ナノ粒子の形成と電子線構造解析ならびに磁性評価

研究課題名（英文） Fabrication of Hard Magnetic Alloy Nanoparticles by Vapor-Deposition and Their Electron Diffraction Structure Analysis and Magnetic Property Measurements

研究代表者

弘津 禎彦 (HIROTSU YOSHIHIKO)

大阪大学・産業科学研究所・招へい教授

研究者番号：70016525

研究成果の概要：L1<sub>0</sub>-Fe系規則合金ナノ粒子の粒子サイズ分散の少ないナノ粒子膜を合成し、硬質磁性特性が得られる臨界粒子サイズと規則構造形成臨界サイズとの相関を詳細に調べ、超高密度磁気記録媒体材料への応用に必要となる知見を得た。また、この種のL1<sub>0</sub>-ナノ粒子分散膜の低温合成、垂直磁化膜の合成などの成果も得られた。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2004年度	33,400,000	10,020,000	43,420,000
2005年度	22,600,000	6,780,000	29,380,000
2006年度	11,100,000	3,330,000	14,430,000
2007年度	11,100,000	3,330,000	14,430,000
2008年度	6,600,000	1,980,000	8,580,000
総計	84,800,000	25,440,000	110,240,000

研究分野：材料科学、極微構造解析学

科研費の分科・細目：材料工学、金属物性

キーワード：L1<sub>0</sub>型規則合金、硬質磁性ナノ粒子、方位配向、2次元孤立分散、超常磁性臨界サイズ、規則不規則変態、規則度、ナノビーム電子回折

## 1. 研究開始当初の背景

優れた一軸結晶磁気異方性から、L1<sub>0</sub>-FePt、CoPtの硬質磁性ナノ粒子のスパッタ合成と磁気特性評価が盛んとなっていたが、応用展開上、超常磁性臨界サイズと規則構造の関係を正しく知る必要が生じて来ており、また、低温合成や、垂直配向化の技術の必要性が議論され始めていた。

## 2. 研究の目的

(1) 粒径 5nm 以下に至るまでの種々のサイズの硬質磁性合金ナノ粒子の方位配向・高密度2次元孤立分散膜を合成し、

それらナノ粒子の規則構造と硬質磁性との関係を詳細に調べ、超高密度磁気記録媒体材料への応用上必要な知見を得ること。

(2) 硬質磁性合金ナノ粒子膜の低温合成および垂直磁化ナノ粒子膜の合成。

## 3. 研究の方法

(1) NaCl, MgO(001)基板への逐次電子ビーム蒸着, RFスパッタによるL1<sub>0</sub>-FePd

(Cu,Co), FePt(Cu,Co) 2次元分散ナノ粒子の形成と、非晶質アルミナまたはカーボン膜の蒸着によるナノ粒子の固定（本研究では、こ

こまでのプロセスをナノ粒子（膜）合成と呼ぶ）。

(2) 本研究費購入の超伝導量子干渉磁束計による磁気特性測定、ならびに電子顕微鏡手法による極微構造形態観察、ナノビーム電子線構造解析によるナノ粒子規則度測定。

#### 4. 研究成果

##### 4.1 研究項目と成果の概要

本研究上重要と考えられる基礎的研究事項を7項目選び、研究を進めた。

##### (1) 方位配向・高密度孤立分散硬質磁性 $L1_0$ -Fe合金系ナノ粒子の合成法の確立および粒子サイズと磁気特性の関係の検討

4-15nmの任意の平均サイズを有する方位配向・高密度孤立分散硬質磁性  $L1_0$ 型Fe系合金ナノ粒子を電子ビーム逐次蒸着法により合成する方法を確立し、これらのナノ粒子のサイズ分布、方位配向、構造を調べ、さらに磁気特性の粒子サイズ依存性について詳細に調べた。FePdナノ粒子では、理論予想値5nmよりも大きい7~8nmのサイズから超常磁性的性質が出現する。

##### (2) c軸配向・高密度孤立分散硬質磁性 $L1_0$ -FeCoPd, FeCuPdナノ粒子の合成

$L1_0$ -FePdナノ粒子にCo, Cuを第3元素として添加し、電子ビーム逐次蒸着法により、容易磁化軸である正方晶  $L1_0$ 構造のc軸を基板面（膜面）に垂直に持つc軸配向・高密度孤立分散硬質磁性  $L1_0$ -FeCoPd, FeCuPdナノ粒子の合成を行った。

##### (3) 方位配向・高密度孤立分散硬質磁性 $L1_0$ 型Fe合金ナノ粒子の低温合成

従来、合成温度が高い(600-700°C)ため応用上不利とされていた硬質磁性  $L1_0$ -FePtナノ粒子の低温合成法を検討した。第3元素としてCuを添加し、マグネトロンスパッタ法を用いることにより方位配向・高密度孤立分散硬質磁性  $L1_0$ -FeCuPtナノ粒子の低温合成(340°C基板上直接合成)を達成した。

##### (4) $L1_0$ -FePd, FePtCuナノ粒子の規則度の粒子サイズ依存性の精密測定

$L1_0$ -Fe系ナノ粒子の原子配列規則化に伴う規則度の電子回折強度測定による測定法について検討し、孤立粒子からのナノビーム電子回折強度測定による「規則度の粒子サイズ依存性」に関する初めての知見を得た。 $L1_0$ -FePdの規則度は約8nmの粒子サイズから急に降下し始める。本手法を低温合成されたCu添加  $L1_0$ -FePtCuナノ粒子の規則度測定に応用し、同様な結果を得た。図1にFePd, FePtCuナノ粒子の規則度(S)と粒子サイズ(d)との関係及び、それぞれの超常磁性限界サイズを

示す。

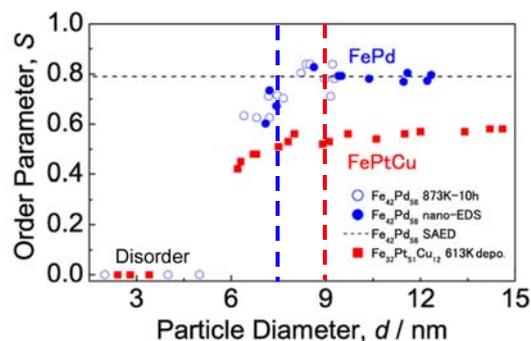


図1  $L1_0$ -FePd, FePtCuナノ粒子の規則度と粒子サイズの関係。縦破線はFePd, FePtCuナノ粒子での超常磁性限界サイズ。横破線は制限視野回折法で得られた平均規則度。○, ●はそれぞれ、平均組成およびナノビームEDS組成から得られたデータ。

##### (5) $L1_0$ -FePdナノ粒子の規則不規則変態の直接観察および規則構造の高分解能観察

電顕内試料加熱による  $L1_0$ -FePdナノ粒子の規則不規則変態の直接観察を行い、平均粒子サイズ13nm以下で変態温度が約80K低下することを見出し、サイズ低下に伴う規則格子の不安定化が認められた。また、収差補正超高分解能電顕による極微構造形態のサイズ依存性について調べ、10nm以下のサイズで大きな格子歪を有する粒子が観察され、規則相中での不規則領域の割合の増加が5nm以下のサイズで顕著となった。

##### (6) $L1_0$ -FePtCu規則合金中のCu原子位置の決定

規則度の測定に必要となる  $L1_0$ -FePtCu規則合金中のCu原子位置を知るため、電子回折条件依存・特性X線励起強度変化の現象を利用してCu原子位置を決定し、CuがFe位置に置換することを見出した。

##### (7) 気相急冷法による非晶質Fe-Pt系薄膜の作製と硬質磁性 $L1_0$ -FePtナノ粒子析出

マグネトロンスパッタ法で合成した非晶質Fe-Pt-Zr-B膜の熱処理により、粒径10-20nmの  $L1_0$ -FePtナノ粒子析出組織(母相はFePtZrB-fcc相)を実現し、高保磁力(6.5kOe)のFe系ナノ結晶薄膜を得た。

#### 4.2 まとめ

(1)  $L1_0$ -FePd, FePtCu規則合金ナノ粒子の超常磁性臨界サイズが理論から予測されるサイズより約2倍程度大きく、粒子サイズ低下に伴う合金規則度の降下と深く関係すること、熱処理に起因した最大規則度の低い合金ほど超常磁性臨界サイズが大きくなることなどを見出した。硬質磁性ナノ粒子の規則度と超常磁性の関係を実験的に明らかにしたのは世界初である。今後、当硬質磁性合金ナノ粒子系の低温合成に関して重要な知見となる。

(2) L<sub>10</sub>-Fe系規則合金ナノ粒子の基板面垂直方向のc軸配向度を高めること、および、合成温度（通常 600 °C以上）を下げることで応用展開上の重要事項である。本研究では、第3元素としてのCo添加がL<sub>10</sub>-FePdナノ粒子のc軸配向度向上に非常に有効であり、また、Cu添加がFePtナノ粒子系において合成温度低下に有効であることを見出した。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者には下線)

[雑誌論文] (計 26 件)

- 1 “Electron microscopy study of L<sub>10</sub>-FePtCu nanoparticles synthesized at 613 K”, Y. Hirotsu, H. W. Ryu, K. Sato, and M. Ishimaru, *J. Microscopy*, (2009) in press, refereed.
- 2 “Atomic structure imaging of L<sub>10</sub>-type FePd nanoparticles by spherical aberration corrected high-resolution transmission electron microscopy”, K. Sato, T. J. Konno, and Y. Hirotsu, *J. Appl. Phys.*, **105**(3), 034308\_1-034308\_5, (2009), refereed.
- 3 “Structural and magnetic properties of L<sub>10</sub>-FeCoPt nanoparticles prepared by rf-sputtering”, A. Kovács and Y. Hirotsu, *Applied Physics A*, **93**(2), 543-547 (2008), refereed.
- 4 “High-resolution transmission electron microscopy analysis of L<sub>10</sub> ordering process in Fe/Pd thin layers”, A. Kovács, K. Sato and Y. Hirotsu, *J. Appl. Phys.*, **102**(12), 123512\_1-123512\_4, (2007), refereed.
- 5 “Low-Temperature Atomic Ordering of Oriented L<sub>10</sub>-FePtCu Nanoparticles with High Areal-Density Characterized by Transmission Electron Microscopy and Electron Diffraction”, H. W. Ryu, K. Sato and Y. Hirotsu, *Mater. Trans.*, **48**(5), 903-908, (2007), refereed.
- 6 “Fabrication of L<sub>10</sub>-FeCoPd nanocrystalline particles with tilted magnetic easy axis”, A. Kovács and Y. Hirotsu, *Appl. Phys. Lett.*, **91**(19), 193106\_1-193106\_3 (2008), refereed.
- 7 “Improvement of Structural and Magnetic Properties of L<sub>10</sub>-FePd nanocrystals by Co addition”, A. Kovács, K. Sato and Y. Hirotsu, *IEEE Trans. Magn.*, **43**(6), 3097-3099, (2007), refereed.
- 8 “Particle size dependence of atomic ordering and magnetic properties of L<sub>10</sub>-FePd nanoparticles”, H. Naganuma, K. Sato and Y. Hirotsu, *J. Magn. Magn. Mater.*, **310**(2), 2356-2358, (2007), refereed.
- 9 “Magnetic properties and microstructure of FePt-M-B(M=Zr, Nb, La) films”, H. Okumura, S. Nishinakagawa, T. Bitoh, A. Makino, K. Sato and Y. Hirotsu, *J. Magn. Magn. Mater.*, **310**(2), 2527-2528, (2007), refereed.
- 10 “Strong perpendicular magnetic anisotropy of Fe-Pd nanocrystalline particles enhanced by Co addition”, A. Kovács, K. Sato and Y. Hirotsu, *Appl. Phys.*, **101**(3), 033910\_1-033910\_4, (2007), refereed.
- 11 “Low-temperature synthesis of oriented L<sub>10</sub>-FePtCu nanoparticles with high coercivity”, H. W. Ryu, K. Sato and Y. Hirotsu, *Solid State Phenomena*, **124-126**, 855-858, (2007), refereed.
- 12 “Direct synthesis of isolated L<sub>10</sub>-FePtCu nanoparticles by rf-magnetron sputtering”, H. W. Ryu, K. Sato and Y. Hirotsu, *Solid State Phenomena*, **127**, 129-133, (2007), refereed.
- 13 “Structure and magnetic properties of nanocrystalline Pd-Co and Pd-Co-Fe layers”, A. Kovács, K. Sato and Y. Hirotsu, *Solid State Phenomena*, **124-126**, 907-910, (2007), refereed.
- 14 “Magnetic Properties and Structure of Fe-Pt-M-B (M = Zr, Nb and Ti) Alloys Produced by Quenching Technique”, A. Makino, T. Bitoh, A. Inoue and Y. Hirotsu, *J. Alloys and Comp.*, **434-435**, 614-617 (2007), refereed.
- 15 “Melt-Spun L<sub>10</sub> Fe-Pt-(Zr, Nb and Ti)-B Nanocrystalline Alloys with High Coercivity”, A. Makino, T. Bitoh, A. Inoue and Y. Hirotsu, *Mater. Sci. Eng. A*, **449-451**, 66-70, (2007), refereed.
- 16 “Fabrication of oriented L<sub>10</sub>-FeCuPd and composite bcc-Fe/ L<sub>10</sub>-FeCuPd nanoparticles: alloy composition dependence of magnetic properties” H. Naganuma, K. Sato and Y. Hirotsu, *J. Appl. Phys.*, **99**(8), 08N706\_1-08N706\_3, (2006), refereed.
- 17 “Order-disorder transformation in L<sub>10</sub>-FePd nanoparticles studied by electron diffraction”, K. Sato and Y. Hirotsu, *Mater. Trans.*, **47**(1), 59-62, (2006), refereed.
- 18 “Long-range order parameter of single L<sub>10</sub>-FePd nanoparticle determined by nanobeam electron diffraction: Particle size dependence of the order parameter”, K. Sato, Y. Hirotsu, H. Mori, Z. Wang and T. Hirayama, *J. Appl. Phys.*, **98**(2), 024308\_1-024308\_8, (2005), refereed.
- 19 “Growth and atomic ordering of hard magnetic L<sub>10</sub>-FePt, FePd and CoPt alloy nanoparticles studied by transmission electron microscopy: alloy system and particle size dependence”, Y. Hirotsu and K. Sato, *J. Ceramic Processing Research*, **6**(3), 236-244, (2005), refereed.
- 20 “Determination of order parameter of L<sub>10</sub>-FePd nanoparticles by electron diffraction”, K. Sato, Y. Hirotsu, H. Mori, Z. Wang and T. Hirayama *J. Appl. Phys.*, **97**(8), 084301\_1-084301\_7, (2005), refereed.
- 21 “Two dimensionally dispersed Fe/FePd nanocomposite particles synthesized by electron beam deposition”, Y. Hirotsu, K. Sato and J. Kawamura, *Mater. Sci. Forum*, **502**, 275-280, (2005), refereed.
- 22 “Order parameter analysis of L<sub>10</sub>-FePd particles by nano-beam electron diffraction”, K. Sato and Y. Hirotsu, *Archives of Materials Science*, **26**(1-2), 17-23, (2005), refereed.
- 23 “Structural characterization of oriented L<sub>10</sub>-FePd nanoparticles”, K. Sato and Y. Hirotsu, *Appl. Phys.*, **101**(3), 033910\_1-033910\_4, (2007), refereed.

- Hirotsu, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **29**(4), 1647-1650, (2004), refereed.
- 24 “Fabrication of exchange-coupled  $\alpha$ -Fe/L1<sub>0</sub>-FePd nanocomposite isolated particles”, J. Kawamura, K. Sato and Y. Hirotsu, *J. Appl. Phys.*, **96**(7), 3906-3911, (2004), refereed.
- 25 “Magnetoanisotropy, long-range order parameter and thermal stability of isolated L1<sub>0</sub> FePt nanoparticles with mutual fixed orientation”, K. Sato and Y. Hirotsu, *J. Magn. Magn. Mater.*, **272-276**, 1497-1499, (2004), refereed.
- 26 “The investigation of multiply twinned L1<sub>0</sub>-type FePt nanoparticles by transmission electron microscopy”, A. Kovács, K. Sato, G. Sáfrán, P. B. Barna and Y. Hirotsu, *Philos. Mag.*, **84**(20), 2075-2081, (2004), refereed.

[学会発表 (招待講演)] (計 12 件)

1. “L1<sub>0</sub>-structure formation of FePtCu nanoparticles at 613K using magnetron sputtering”, Y. Hirotsu, H. W. Ryu, K. Sato, M. Ishimaru, 7th Polish-Japanese Joint Seminar on Micro and Nano Analysis (Sept.7-10, 2008, Warsaw)
2. “Long-range order structure in L1<sub>0</sub>-type FePd nanoparticles studied by HRTEM and electron diffraction”, K. Sato, Seminar: Oxford Materials Electron Microscopy & Microanalysis Group (Sept.8, 2008, Hume-Rothery Lecture Theatre, University of Oxford).
3. “Fabrication of oriented hard-magnetic alloy nanoparticles and their characterization”, Y. Hirotsu, K. Sato, A. Kovács, H. Naganuma, H. W. Ryu, The 1st International Symposium on Advanced Magnetic Materials and Applications (ISAMMA, May 28-June 1, 2007, Jeju, Korea).
4. “Atomic ordering and hard magnetic properties of L1<sub>0</sub>-type FePtCu nanoparticles studied by transmission electron microscopy and electron diffraction”, Y. Hirotsu, H. W. Ryu, and K. Sato, 6<sup>th</sup> Japanese-Polish Joint Seminar on Materials Analysis-New developments and analysis for fabrication of functional nanostructure (Sept. 11-13, 2006 Tateyama-Toyama).
5. “Effects of additive elements on atomic ordering and hard magnetic properties of L1<sub>0</sub>-type FePt and FePd alloy nanoparticles”, Y. Hirotsu, K. Sato, H. W. Ryu and A. Kovács, 48<sup>th</sup> IUVSTA Workshop, Innovational Training Course on “Influence of Trace Elements on the Nucleation and Growth of Thin Films” (Aug.26-31, 2006, Budapest, Hungary).
6. “Two Dimensionally Dispersed Fe/FePd Nanocomposite Particles Synthesized by Electron Beam Deposition”, Y. Hirotsu, K. Sato and J. Kawamura, International Conference on New Frontiers of Process Science and Engineering in Materials Science (PSEA'04, Nov.24-26, 2004, Kyoto).
7. “Fabrication and TEM characterization of hard magnetic ordered alloy nano-particles”,

- Y. Hirotsu and K. Sato, 4<sup>th</sup> 21<sup>st</sup> Century COE “Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience” Int’l Symp. (Nov.18-19, 2005, Toba).
8. “電子回折によるL1<sub>0</sub>型FePdナノ粒子の長範囲規則度とその粒径依存性”, 佐藤和久, 日本顕微鏡学会第 50 回シンポジウム(2005年11月2日, 九州大学).
  9. “ナノビーム電子回折によるL1<sub>0</sub>-FePdナノ粒子の長範囲規則度測定”, 佐藤和久, 弘津禎彦, 日本顕微鏡学会第 61 回学術講演会(2005年6月3日, つくば国際会議場).
  10. “Growth and atomic ordering of hard magnetic L1<sub>0</sub>-FePt, FePd and CoPt alloy nanoparticles studied by transmission electron microscopy”, Y. Hirotsu and K. Sato, 2004 Fall Int’l Symposium on Crystal Growth and Devices (2004 Fall ISCG&D, Nov.10-13, 2004, Seoul, Korea).
  11. “Structure and metallurgy of alloy nanoparticles in Fe-Pd system”, Y. Hirotsu and K. Sato, L1<sub>0</sub> Ordered Intermetallic and Related Phases for Permanent Magnet and Recording Applications (Aug.15-20, 2004, Copper Mountain, Colorado, USA).
  12. Analysis of Oriented L1<sub>0</sub>-FePt and FePd Nanoparticles”, Y. Hirotsu and K. Sato, 日本応用磁気学会第 28 回学術講演会(2004年9月21日, 沖縄コンベンションセンター).

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

1. 名称: 磁性体粒子及びその製造方法  
発明者: 弘津禎彦, András Kovács, 佐藤和久  
出願人: 国立大学法人大阪大学  
種類: 特許願  
番号: 特願 2006-220037  
出願年月日: 平成 18 年 8 月 11 日  
国内外の別: 国内

6. 研究組織

- (1) 研究代表者  
弘津 禎彦(HIROTSU YOSHIHIKO)  
大阪大学・産業科学研究所・招へい教授  
研究者番号: 70016525
- (2) 研究分担者  
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  
石丸 学(ISHIMARU MANABU)  
大阪大学・産業科学研究所・准教授  
研究者番号: 00264086  
平田 秋彦(HIRATA AKIHIKO)  
大阪大学・産業科学研究所・助教  
研究者番号: 90350488  
牧野 彰宏(MAKINO AKIHIRO)  
東北大学・金属材料研究所・教授  
研究者番号: 30315642