

平成 21 年 3 月 31 日現在

研究種目：基盤研究 (A)

研究期間：2005 年度 ~ 2008 年度

課題番号：17206032

研究課題名 (和文) イオンビーム誘起 CVD 法による超微粒子の作製とその磁性

研究課題名 (英文) Fabrication and Magnetism of Fine Nano-Particles by Ion-Beam Induced CVD

研究代表者：鈴木 孝雄 (豊田工業大学 大学院工学研究科 教授)

研究者番号 70005495

## 研究成果の概要：

イオンビーム CVD 法により、高磁気異方性材料である FePt, FeCoPt 等の微粒子を作成することに成功した。そしてそれらの磁気特性、磁化分布および構造を明らかにした。また本作成法の他作成法に対する優位性を実証できた。さらには化学的自己組織化法により磁気的一次相転移を示す FeRh 微粒子及びその複合微粒子の作成に成功し、印加磁界の転移温度に及ぼす効果について明らかにし、一次相転移メカニズムについて貴重な知見を得た。

また、強磁性相と反強磁性相からなる複合微粒子の磁化分布をシミュレーションにより明らかにすることができた。

本研究の成果は、将来の高密度磁気記録ビットパターン媒体の開発に貴重な知見である。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
平成 17 年度	17,500,000 円	5,250,000 円	22,750,000 円
平成 18 年度	12,000,000 円	3,600,000 円	15,600,000 円
平成 19 年度	4,200,000 円	1,260,000 円	5,460,000 円
平成 20 年度	4,200,000 円	1,260,000 円	5,460,000 円
総計	37,900,000 円	11,370,000 円	49,270,000 円

## 研究分野：工学

科研費の分科・細目：【分科】電気電子工学 【細目】電子・電気材料工学

キーワード： ナノ粒子 強磁性 巨大磁気異方性

イオンビーム イオンビーム誘起 CVD 法

## 1. 研究開始当初の背景

本代表研究者は、40 年以上にわたり磁性薄膜、微粒子の磁性研究、特に磁気異方性について研究を行って来ている。

一方、最近非常に大きな磁気異方性をもつ規則合金 FePt が、熱的安定性及び記録・再生特性の観点から超高密度磁気記録材料、特にナノ・ビット・垂直磁気記録媒体として有力視されている。これはナノサイズ・粒子を一ビットとする記録方式であり、これまでの連続膜媒体とは、物理的に異なった極限状態での磁性を対象とするため、基本

磁性を詳細に検討することが不可欠である。しかしながら、このようなナノ粒子のもつ磁気異方性を実験的あるいは理論的に明らかにした研究はまだ緒に就いたばかりであり、多くの未知の点が残されている。又そのようなナノ粒子作成法そのものも未だ確立されていない。本代表研究者はすでに新しいナノ粒子作成法としてイオンビームを用いた方法(イオンビーム誘起 CVD 法)を提案し、その優位性を示してきた。本研究は、この方法を、高い磁気異方性を示す磁性ナノ粒子の作成に応用するものである。

## 2. 研究の目的

このような背景において、本研究は、新しい作成法としてイオンビーム誘起 CVD 法を提案し、作成条件が (Fe,Co)-Pt 合金ナノ磁性粒子の構造、磁性に及ぼす影響を系統的に調べ、空間的極限状態における磁性について知見を得ることを目的にしている。併せて、電子ビーム法および化学的自己組織法により作成したナノ粒子のもつ磁性と比較検討を行い、磁性ナノ粒子の磁性を明らかにするものである。

## 3. 研究の方法

### (1) 微粒子作成法

本研究はイオンビーム誘起 CVD 法を用いて、分子ガスの磁性金属を下地基板の上に堆積させて、微粒子を作成するものである。その原理を図 1 に示す。分子ガスとしては、 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 、 $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$ 、 $(\text{CH}_3)_3(\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_5\text{H}_4)\text{Pt}$  等を用い、FePt、FeCoPt 等の合金微粒子をガラス、MgO、Si 等の基板の上に作成する。この際、イオンビームとしては、Ga<sup>+</sup>イオンを用い、ビーム照射する空間的位置はコンピューター・プログラムを用いて制御し、任意の粒子サイズ、高さ、形状の粒子を再現性よく作成できることが検証された。

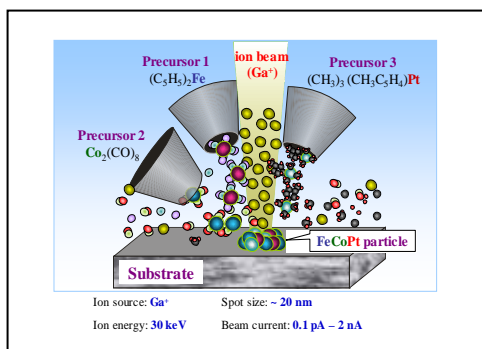


図 1 IBICVD法の原理

このように作成された粒子径は、約 50 nm から 1,000 nm ぐらいまでの範囲である。

一方、化学的自己組織法を用いてナノ粒子の作成も行った。この方法は一般的に用いられている方法ではあるが、後で述べるような一次相転移を示す FeRh の微粒子作成では今まで報告がなく、本研究で初めて FeRh ナノ粒子が作成され、その磁性、及び相転移のメカニズムが明らかにされたものである。

### (2) 構造解析

ナノ粒子の構造解析には、高分解能電子顕微鏡 (加速電圧 400kV)、走査型電子顕微鏡、原子間力顕微鏡、および高出力 X-線回折装置 (18 kW, Cu K $\alpha$ ) を用いた。

### (3) 磁気特性測定

飽和磁化、抗磁力等の磁気特性は、高感度磁化測定装置 (最大印加磁界: 15 kOe、温度範囲: -200 ~ 250) および高感度磁界勾配型磁気力計 (最大印加磁界 20 kOe) を用いて行った。また磁区観察は磁気力顕微鏡を用いた。

## 4. 研究成果

### (1) 高い磁気異方性を示す (FeCo)-Pt 合金粒子の構造及び磁気特性

#### 構造解析

本研究では、Fe, Co, FePt, CoPt, FeCoPt を IBICVD 法により作成した。これら微粒子のサイズ、形状は Ga<sup>+</sup>イオンの走査により制御できる。一例として図 2 に FePt 微粒子の原子力顕微鏡像を示す。このように規則的配列ノパターンが本作成法では再現性よく実現できる。

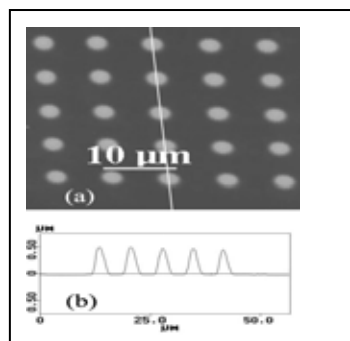


図 2 Fe 粒子の原子間力顕微鏡像

これら微粒子の電子線回折写真を図 3 及び結晶構造の結果を表 1 に示す。

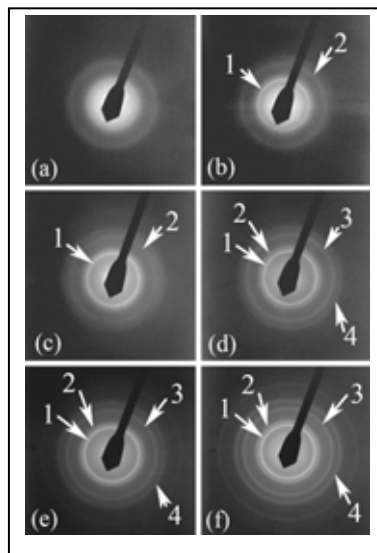


図 3 FePt, CoPt の作成直後、熱処理後の電子線回折パターン

(a), (b): FePt (Ga+8pA), (c), (d): FePt (Ga+1pA), (e), (f): CoPt (Ga+8pA) a, c, e: 熱処理前, b, d, f: 熱処理後

物質	作成直後	熱処理後 (600 °C、25 時間)
Fe	非晶質	bcc
Co	非晶質	hcp+ fcc
FePt	非晶質	fcc+bct ( <i>L10</i> )
CoPt	非晶質	fcc+bct ( <i>L10</i> )
FeCoPt	非晶質	fcc+bct ( <i>L10</i> )

表 1 種々の物質の作成直後、及び熱処理後における結晶構造。

特徴的な点は、いずれの物質においても作成直後は非晶質構造を示している点である。そして熱処理を行うことにより、FePt, CoPt 等は規則化構造である fcc+bct (*L10*) 構造に移行することである。

#### 磁気特性及び磁区構造

これら微粒子 FePt 及び FeCo の磁気特性の一例を図 4 に示す。この図からわかるように熱処理後においては、磁化曲線は強い垂直磁気異方性の存在を示唆している形をとっており、その大きさ  $K_u$  は ( $10^6$  erg/cc) のオーダーであると考えられる。

このことは、図 5 に示す磁気力顕微鏡による観察結果と矛盾しない結果となっている。また FePt の場合、作成直後は構造は非晶質であるにも関わらず、磁化曲線が測定されている。このことは CoPt と大きく異なる結果である。

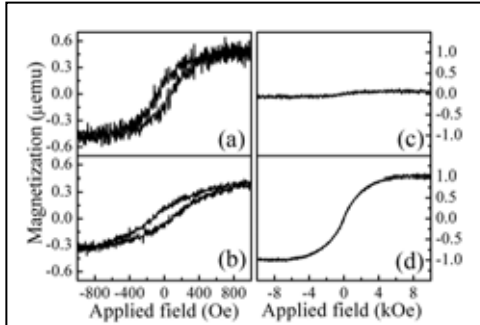


図 4 磁化曲線の一例 (a, b: FePt; c, d: CoPt) (a, c; 熱処理前、b, d; 熱処理後 (600 °C、1 時間))

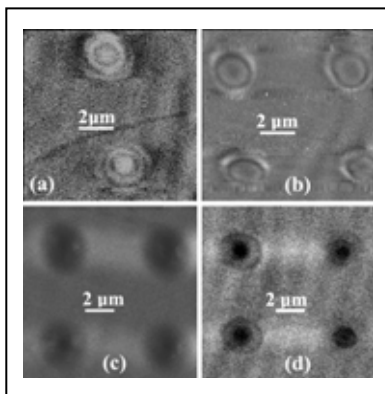


図 5 磁気力顕微鏡写真 (図 3 に対応した条

件)

次に、異常ホール効果を用いて微粒子個々の磁化曲線を測定する試みについて述べる。この方法は 2 端子対からなる 4 端子方を用いるものであるが、電極には Pt を用いた。そして、電極上に Fe を IBICVD 法で作成し、熱処理を施し、*L10*FePt 相の実現を狙う方法である。この実験は現在予備実験の段階であるが、600 °C、1 時間の熱処理の場合には、垂直磁気異方性をもった微粒子が作成されていることを示唆するホール効果磁化曲線を得ることが出来た。

#### (2) 磁気的二次相転移を示す FeRh ナノ粒子の構造及び磁気特性

FeRh 規則相は、低温では反強磁性、約 100 °C 以上では強磁性になるという二次相転移を示す材料として知られている。FePt と FeRh からナノ複合微粒子は将来の高記録密度材料として注目を集めているが、本研究においては、FeRh 微粒子及び FeRh/FePt 複合微粒子の作成を化学的自己組織化法により試みた。その結果、図 5 に示すように平均粒径約 3 nm の微粒子の作成に成功した。このような微粒子の磁化は図 6 に示すような変化をとることがわかった。即ち FeRh 微粒子、及び FeRh/FePt 複合微粒子共に相変化を示すが、複合微粒子の方が、転移がシャープでありそれに伴い磁化及び抗磁力が大きく変化することがわかった。このことは、FeRh/FePt 複合粒子は光アシスト型高密度記録ビットパターン媒体への応用に関して非常に有望であることが示唆されている。しかしながら、外部印加磁界によって転移温度は変化することが実験的に確認されたがこのことは、応用上今後の重要な検討課題である。

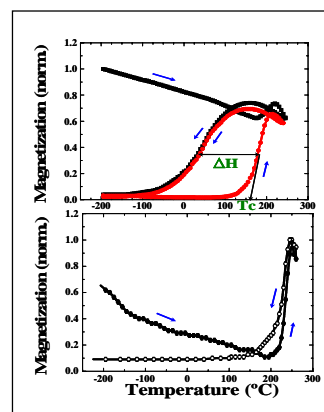


図 6 FeRh (上) 及び FeRh/FePt 複合ナノ粒子 (下) の磁化の温度変化

### (3) シミュレーションによるナノ粒子の磁化分布の解析

強磁性相と反強磁性相からナノ複合体の磁化分布の解明は基礎及び応用の観点から非常に重要である。

本研究では、図7に示すような複合ナノ粒子の磁化分布をランダウ・リフシッツ・ギルバート方程式(LLG)及び原子モデル(Atomistic Model, AM)を用いてシミュレーションを行い解析を行った。この二つの方法の差は、LLGは絶対温度におけるスピン分布を計算するに対してAMは有限温度におけるスピン分布をエネルギー的に最少な状態として導くものである。一例として強磁性相と反強磁性相の結合が弱い場合について二つのモデルに基づく結果を図7に示す。

このようにLLG法によると強磁性相内にマルチ磁区が存在することが新しく判明した。一方AMモデルではこのような磁区は現れない。この原因については、今後の検討課題である。

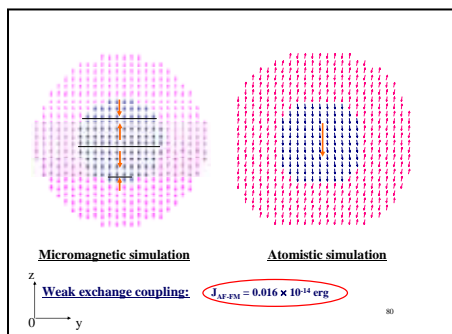


図7 強磁性相と反強磁性相からなる直径20 nmのナノ複合体における磁化分布

### (4) まとめ

以上本研究の概要について述べた。次にこれらのまとめを以下記述する。

本IBICVD法を用いて高磁気異方性をもつFePt, FePt, FeCoPt等の微粒子の作成が検証された。

これらの微粒子の磁化曲線および磁区観察から磁化は垂直方向をとっていることが示唆された。

そして磁気異方性の大きさは106~7 erg/cc程度あることがわかった。

化学的自己組織化法により世界で初めて一次相転移を示すFeRhおよびその複合ナノ粒子の作成に成功した。

これら微粒子の磁化の温度変化の測定結果から複合ナノ粒子は急峻な相変化を示すことがわかった。

反強磁性相及び強磁性相からなる複合ナノ粒子の磁化分布をシミュレーションにて解析を行った結果、結合が弱い時は強磁性相に複数のマイクロ・ドメイン

が生じることがわかった。

本研究の上記結果は、将来高密度磁気記録ビットパターン媒体の開発に大きな知見を与えるものである。

### 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 34 件)

Hnin Yu Yu Ko, Sho Inoue, Nguyen T. Nam and Takao Suzuki:

“Magnetic Properties of Nano-composite Particles of FePt/FeRh” IEEE Transactions on Magnetics, 査読有 Vol.44, No.11, pp2870-2783 (2008).

Hnin Yu Yu Ko, Takao Suzuki, Nguyen T. Nam, Nguyen N. Phuoc and Jiangwei Cao, Yoshihiko Hirotsu:

“Magnetic and structural characterizations on nanoparticles of FePt, FeRh and their composites” J. Magnetism and Magnetic Materials, 査読有 Vol.320, pp3120-3123 (2008).

Hnin Yu Yu Ko, T.Suzuki:

“Synthesis and magnetic properties of self-organized FeRh nanoparticles” J.Appl.Phys., 査読有 Vol.101, 09J103 1-3 (2007).

Yevgen Pogoryelov, T.Suzuki:

“Fabrication of Alloy FeCoPt Particles by IBICVD and Their Characterization” IEEE Trans. Magn., 査読有 Vol.43, No.2, pp888-890 (2007).

Q.Xu, Y.Kageyama and T.Suzuki:

“Novel Fabrication Method of IBICVD for FePt and CoPt Particles” IEEE Trans. Magn., 査読有 Vol.41, No.10, pp3379-3381 (2005).

Q.Y.Xu, Y.Kageyama and T.Suzuki:

“Ion-beam-induced Chemical-vapor Deposition of FePt and CoPt Particles” J. Appl. Phys., 査読有 Vol.97, 10K307 1-3 (2005).

Q.Xu, Y.Kageyama and T.Suzuki:

“Magnetic Domain Observation of FePt and CoPt Particles Fabricated by IBICVD” Trans. Magn. Soc. Jpn., 査読有 Vol.5, No.1, pp18-21 (2005).



Q.Xu, Y.Kageyama and T.Suzuki:  
“ Fabrication of FePt and Fe Particles  
by Ion Beam Induced CVD ” Trans. Magn.  
Soc.Jpn., 査読有 Vol.4, pp221-224  
(2004).

[学会発表](計 96 件)

Takao Suzuki :  
“ Study of Nano-composite Particles and  
Multi-layers of FeRh/FePt with First  
Order Magnetic Phase Transition ”  
(Asian Magnetism Conference 2008 (AMC  
2008), Busan, Korea, December 10-13,  
2008).

Hnin Yu Yu Ko, Ajay Tiwari and Takao  
Suzuki :  
“ Magnetic Properties of FeRh  
Nanoparticles and their  
Nanocomposite ” (Asian Magnetism  
Conference 2008 (AMC 2008), Busan,  
Korea, December 10-13, 2008).

Ajay Tiwari, Yevgen Pogoryelov, Aung  
Htoo and Takao Suzuki:  
“ Magnetic properties of Fe and FePt dot  
patterns fabricated by IBICVD ” (第  
32 回日本磁気学会学術講演会, Miyagi,  
Japan, September 12 - 14, 2008).

Takao Suzuki :  
“ Study of Composite Nano-particles of  
(FePt/FeRh) for Future BPM ” (第 25  
回 SRC 技術報告会, Tokyo, Japan, May 28,  
2008).

Takao Suzuki, Yevgen Pogoryelov, Aung  
Htoo :  
“ Magnetic properties characterization  
of single IBICVD fabricated magnetic  
particles ” (International Magnetism  
Conference (INTERMAG 2008), Madrid,  
Spain, May 4-8, 2008).

Q.Xu, T.Suzuki and Y.Pogoryelov:  
“ Magnetic and Structural Properties of  
IBICVD Fabricated Fe, FePt and CoPt  
Particles ” (Toyota Workshop,  
Taichung, Taiwan, Nov. 24-25, 2005).

Q.Xu, Y.Pogoryelov, T.Suzuki:  
“ Magnetic force microscopy of IBICVD  
fabricated submicron sized Fe and FePt  
particles ” (29th Annual Conference  
on Magnetism in Japan, Nagano, Japan,  
Sept. 19-22, 2005).

Q.Xu, Y.Kageyama and T.Suzuki:  
“ Ion Beam Induced Chemical Vapor  
Deposition of FePt and CoPt  
Particles ” (49th Conference on  
Magnetism and Magnetic Materials (MMM  
2004), Jacksonville, Florida, USA,  
Nov. 7-11, 2004).

Q.Xu, Y.Kageyama and T.Suzuki:  
“ Magnetic Domain Observations of FePt  
and CoPt Particles Fabricated by  
IBICVD ” (The First Asia Forum on  
magnetic/ MSJ Annual Meeting, Okinawa,  
Japan, Sept. 21-24, 2004).

Q.Xu, Y.Kageyama and T.Suzuki:  
“ Nano-particles Fabrication of FePt  
and Fe by Ion Beam Induced CVD ” (The  
9th Magneto-optical Recording  
International Symposium, Yokohama,  
JAPAN, May 16-19, 2004).

[産業財産権]

出願状況(計 8 件)

- ・【特許名】Magnetic Alloy for Magnetic  
Recording Medium and Magnetic Recording  
and Reproducing Apparatus Using the  
Magnetic Alloy  
【発明人】鈴木孝雄、金澤博(昭和電工)  
【出願番号】12/112,581  
【出願日】2008 年 4 月 30 日、米国
- ・【特許名】磁性合金、磁気記録媒体、および  
磁気記録再生装置  
【発明人】鈴木孝雄、金澤博(昭和電工)  
【出願番号】特願 2002-219084  
【出願日】2002 年 7 月 29 日、日本
- ・【特許名】垂直磁化膜の作成及び垂直磁化膜、  
磁気記録媒体及び磁気ディスク  
【発明人】鈴木孝雄、タヤ、SRC  
【出願番号】特願 2001-219429  
【出願日】2001 年 7 月 19 日、日本
- ・【特許名】強磁性パーティクルの作製及び  
強磁性薄膜並びに磁気記録媒体  
【発明人】鈴木孝雄、アダムワヰツ、SRC  
【出願番号】特願 2001-142476  
【出願日】2001 年 5 月 11 日、日本
- ・【特許名】記録媒体基板およびその製造法  
【発明人】鈴木孝雄、川原伸章(テソ-)  
大原淳士(テソ-)  
【出願番号】特願平 10-289769  
【出願日】1998 年 10 月 12 日、日本

・【特許名】光磁気記録媒体及びその製造方法  
【発明人】鈴木孝雄、William V. Drent、  
伊藤祐介  
【出願番号】特願平 9-266886  
【出願日】1997 年 9 月 30 日、日本

・【特許名】垂直磁気記録媒体およびその製造方法  
【発明人】鈴木孝雄、山田芳靖、服部正(デ  
ンソー)、川原伸章(デンソー)  
【出願番号】特願平 9-80692  
【出願日】1997 年 3 月 31 日、日本

・【特許名】光磁気記録媒体及びその製造法  
【発明人】服部正(デンソー)、鈴木孝雄、  
佐田登志夫、M.Mansuripur(アリゾナ大学)  
【出願番号】特願平 8-48647  
【出願日】1996 年 3 月 1 日、日本

取得状況(計 3 件)

・【発明の名称】光 - 磁気光学効果測定装置  
(脱酸素材封入方式)  
【発明者】鈴木孝雄、William V. Drent(豊  
田工業大学)、近藤拓也(トヨタ自  
動車)、松尾充久、井下章(トヨタ)  
【登録日】H.18 年 3 月 10 日  
【登録番号】3778669

・【発明の名称】光 - 磁気光学効果測定装置  
(真空または窒素置換方式)  
【発明者】鈴木孝雄、William V. Drent(豊  
田工業大学)、近藤拓也(トヨタ自  
動車)、松尾充久、井下章(トヨタ)  
【登録日】H.18 年 3 月 10 日  
【登録番号】3778670

・【発明の名称】光 - 磁気光学効果測定装置  
(回転式光検出器方式)  
【発明者】鈴木孝雄、William V. Drent(豊  
田工業大学)、近藤拓也(トヨタ自  
動車)、松尾充久、井下章(トヨタ)  
【登録日】H.17 年 11 月 11 日  
【登録番号】3739190

[その他]

【受賞】

・Takao Suzuki:  
IEEE Distinguished Lecturer 賞  
(2008 年 4 月磁性国際会議(スペイン)授  
賞式、IEEE Magnetic Society)

・Yevgen Pogoryelov, Takao Suzuki  
“APDSC 06 Outstanding Poster Award”  
“Fabrication of Alloy FeCoPT Particles  
by IBICVD and their characterization”  
(2006 年 8 月 29 日、Asia-Pacific Data  
Storage Conference, Hsinchu, Taiwan)

6. 研究組織

(1)研究代表者

鈴木 孝雄 : 70005495  
豊田工業大学大学院 工学研究科  
教授

(2)研究分担者

中島 健太郎 : 50410840  
豊田工業大学大学院 工学研究科  
助教授

Jinhua, Yin : 10367823  
豊田工業大学大学院 工学研究科  
ポスドクトラル研究員

Amarendra, Singh : 00367822  
豊田工業大学大学院 工学研究科  
ポスドクトラル研究員

Yevgen, Pogoryelov : 60410841  
豊田工業大学大学院 工学研究科  
ポスドクトラル研究員

Hnin, Yu Yu Ko : 40368460  
豊田工業大学大学院 工学研究科  
ポスドクトラル研究員

Nguyen, Nguyen, Phuoc : 90449489  
豊田工業大学大学院 工学研究科  
ポスドクトラル研究員

田中 喜典 : 70410842  
豊田工業大学大学院 工学研究科  
ポスドクトラル研究員

Tieren, Gao : 20449482  
豊田工業大学大学院 工学研究科  
ポスドクトラル研究員

Wei, Lu : 10465586  
豊田工業大学大学院 工学研究科  
ポスドクトラル研究員

Ajay, Tiwari : 70508390  
豊田工業大学大学院 工学研究科  
ポスドクトラル研究員

(3)連携研究者

佐久間 昭正 : 30361124  
東北大学・工学研究科 教授