

FePt、FePtCu および FePtAu ナノ粒子の
規則化と高保磁力化に関する研究

平成 19 年度

藏 裕 彰

目次

第 1 章 序論	1
1.1 はじめに.....	1
1.2 磁気記録材料研究の現状.....	2
1.3 化学合成された FePt ナノ粒子の問題点.....	5
1.4 研究の目的.....	7
1.5 本論文の構成.....	8
第 2 章 理論	10
2.1 規則合金.....	10
2.1.1 規則合金の種類と構造.....	11
2.1.2 規則合金の統計熱力学的理論.....	13
2.1.3 ナノ粒子の規則化.....	16
2.1.4 超格子反射.....	19
2.1.5 規則度の決定法.....	20
2.2 FePt 規則合金.....	21
2.2.1 FePt 規則合金の磁性.....	22
2.2.2 FePt の規則化.....	24
2.3 ナノ粒子.....	29
2.3.1 ナノ粒子の製法.....	30
2.3.2 ホットソープ法.....	31
2.3.3 ナノ粒子の磁性.....	34
2.3.4 ナノ粒子の集合体の磁性.....	36
第 3 章 FePtCu ナノ粒子の規則化および高保磁力化	41
3.1 はじめに.....	41
3.2 試料作製.....	43
3.2.1 ナノ粒子合成条件.....	43
3.2.2 熱処理.....	44

3.3 試料評価方法	46
3.3.1 化学組成分析.....	46
3.3.2 TEM 観察.....	46
3.3.3 結晶構造解析.....	47
3.3.4 磁気測定.....	47
3.4 結果及び考察	48
3.4.1 化学組成分析結果.....	48
3.4.2 TEM 観察結果.....	51
3.4.3 FePtCu ナノ粒子の規則化温度と保磁力の変化.....	60
3.4.4 化学組成比の規則化への影響.....	71
3.4.5 FePtCu ナノ粒子の磁気異方性.....	79
3.5 第3章のまとめ	81
第4章 FePt,FePtCu および FePtAu ナノ粒子における	
高磁場中熱処理の効果と焼結の規則化への寄与	83
4.1 はじめに	83
4.2 試料作製	86
4.2.1 ナノ粒子合成条件.....	86
4.2.2 SiO ₂ コート.....	88
4.2.3 高磁場中熱処理.....	89
4.3 結果及び考察	90
4.3.1 粒子形状と結晶構造の評価.....	90
4.3.2 磁気測定結果.....	96
4.4 第4章のまとめ	111
第5章 結論	113
謝辞.....	115
付録A 残留磁化の反転磁場依存性と反転磁場分布.....	117
付録B S-W モデルを用いたナノ粒子配向体の磁場の磁化依存性.....	121

著者の寄与となる発表論文および学会講演..... 126

第1章 序論

1.1 はじめに

近年、ナノテクノロジーの進展に伴う微細加工技術の進歩は著しく、ナノメートルスケールの非常に微細なサイズを有する様々な材料の開発がなされ、研究が行われている。その中でもナノメートルサイズの磁性粒子には、基礎的な興味と技術的な関心が高まっている。磁性体は、磁石、モーター、電力変換、データ記録デバイス、エレクトロニクス等において重要な位置を占めている。現代技術の重要な側面である小型化では、ナノメートルといったような極端に小さな磁石が特に求められている。自然界では、室温で強磁性を示す元素はFe、Co、およびNiであり、Mn、Cr、Euの化合物や合金のいくつかも強磁性体である。しかしながら、Rhクラスター^[1,1]やPdナノ粒子^[1,2]などで、強磁性が発現するといった発見がなされ、このようなナノメートルサイズの系では、磁性の挙動はマクロスコピックな系とは大きく異なることが示された。そして磁性ナノ粒子が新規で予想外の機能を有する材料として大変な注目を集めている。

ナノ粒子やナノ構造体の作製には様々な物理的方法と化学的方法を用いたアプローチがある。基板上に堆積したナノ粒子を得る方法としては、化学気相成長法、垂直パルスレーザー蒸着法、スパッタリング法、分子線エピタキシー法などで基板上にアイランド状のナノ粒子を成長させたものや、膜状に堆積させた後に電子線リソグラフィーなどの微細加工技術をもちいてナノ粒子を得る方法などがある。基板を必要としない手法としては不活性ガス中凝縮法、界面活性剤液面連続真空蒸着法、液相化学合成などがある^[1,3]。目的となるサイズのナノ粒子を作成することが、研究と実用化のための前提条件であることはいうまでもない。ナノメートルサイズの領域では磁気特性はサイズに強く依存するため、狭いサイズ分布すなわち単分散性を有することが極めて望ましい。作製法が異なると、粒子サイズだけではなく、結晶構造、表面状態、形状等が異なる。磁性は結晶状態や表面状態に応じて敏感に変化するため、同じ粒子サイズを有するナノ粒子でも、作製方法によって磁性

が大きく異なるという例が多数知られている。重要なことは、目的とする機能を発現させるために、作製法を吟味する必要があるということである。

とりわけ、化学的手法で合成された磁性ナノ粒子は、単分散でかつ界面活性剤で保護された磁性コロイドの状態で作られるため、ハンドリングが容易であり、さまざまな分野で活用されつつある。磁性コロイドは外部磁場により遠隔操作が可能であるため、生体医療などへの応用が盛んになされている^[1.4]。また単分散の磁性ナノ粒子は、自己組織化して高度に秩序化された超構造体を形成し、その磁化方向を外部磁場によって制御できることから^[1.5]、高密度記録媒体への応用が期待されている。実際、磁性ナノ粒子の工学利用は磁気記録分野がその中心となっており、近年の高度情報化はより高密度・大容量の磁気記録デバイスの実現を切望している状況にあるといえる。

1.2 磁気記録材料研究の現状

磁気記録は不揮発・書き換え可能・記録が容易などの優れた特徴を有し、今日ではいたるところで情報の記録や保存などに用いられている。近年の情報通信の高速化・大容量化に伴い、磁気ハードディスクのような大量の情報を高速に処理する記録装置は必要不可欠となっている。フラッシュメモリーなどの比較的新しい記録媒体も登場し、表 1-1 に示されるような特徴の違いから^[1.6]、記録する用途によってメディアを使い分けるような利用法がなされている。そのなかで、磁気ハードディスクにはさらなる大容量化が求められている。

ハードディスク装置(HDD)の記録密度は図 1-1 にあるように、1990 年代初頭から年率 60～100%の割合で成長を続け、2002 年には市販される HDD の記録密度は 50Gbit/in²まで達成し、2005 年には 100Gbit/in²にいたるようになった。しかしながら、このころから記録密度の伸び率は衰え始め、現在では年率約 30%程度に落ち着いている^[1.8]。この一因として記録媒体に要求される特性が非常にシビアであり、現状の HDD の機構では 100Gbit/in²以上の高密度化が非常に困難であるためである。具体的には媒体の低ノイズ化、高密度化、再生ヘッドの高分解能化が基本的な設計指針となり研究がおこなわれている。このような S/N 比の優れた高密度記録媒体を実現するためには、記録ビットとなる結晶粒の孤立化を図ることによって結晶粒間の交換相互作用を弱め、さらに結晶粒自身を微細化する必要がある。垂直記録方式を用いることによって、減磁界は粒径が小さくなるほど抑えられるため、高密度化するほど安定度は増していく。しかしながら、結晶粒径が 10nm を切る領域では熱擾乱の影響により磁化方向を安定して固定できなくなってしまう。300Gbit/in²以上の記録密度を実現するためには、平均粒径 7nm 以下で分散は 5%以内に抑えなければならない^[1.7]。し

かし、従来のHDD媒体を作製する際に用いるスパッタ製膜技術をはじめとする気相法では、粒経分布は少なくとも2nm程度に抑えることが限界であり、新たな技術への転換が求められている。

この問題の解決手段として、化学的手法で合成されたナノ粒子が注目されている。代表的なものとして、2000年にIBMのSunらによって報告された自己組織化したFePtナノ粒子があげられる^[1.9]。規則合金であるL1₀-FePtは大きな一軸磁気異方性を有する材料として知られているが（構造や規則化の定義等については2章で詳しく説明）、Sunらは有機溶媒中でFePtナノ粒子を合成することにより、平均粒径4nm 粒径分散5%以下という極めて均一なナノ粒子を作成した。この粒子は先に述べたHDDを形成する上での要求粒径および分散基準を十分満たすものである。図1-2のようにナノ粒子は自己組織化することができ、またこの手法は界面活性剤を選ぶことによって粒子間距離を制御することができることから、図1-3のような1粒子を1記録bitとするパターンドメディアの実現において最も有効な方法となりうる。以来、この系において様々な研究がなされている。

表 1-1 HDD とフラッシュメモリーの性能比較^[1.6]
(○および×はそれぞれの領域における優劣を示す)

	HDD	フラッシュメモリー
容量	○	×
価格	○	×
書き込み回数	○	×
省電力	×	○
サイズ	×	○
耐衝撃性	×	○

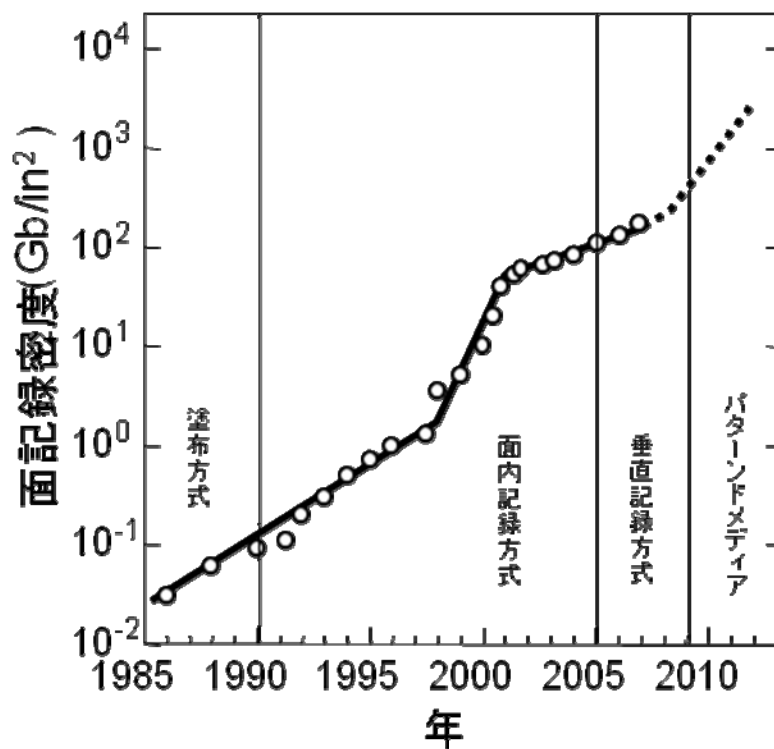


図 1-1 HDD の記録方式による容量の推移と今後の展望^[1.8]

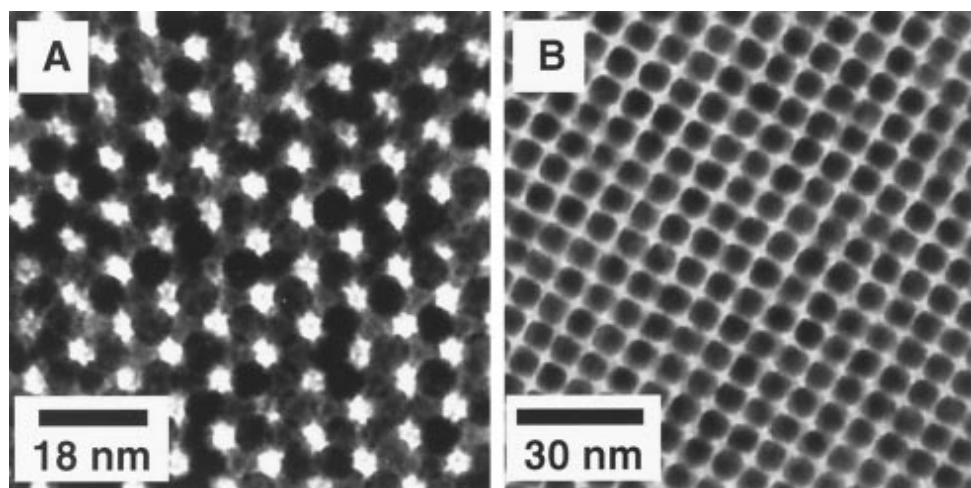


図 1-2 Sun らが合成した FePt ナノ粒子の TEM 像^[1.9]

A;3D 自己集合した粒径 4nm の FePt ナノ粒子

B;2D 自己集合した粒径 6nm の FePt ナノ粒子

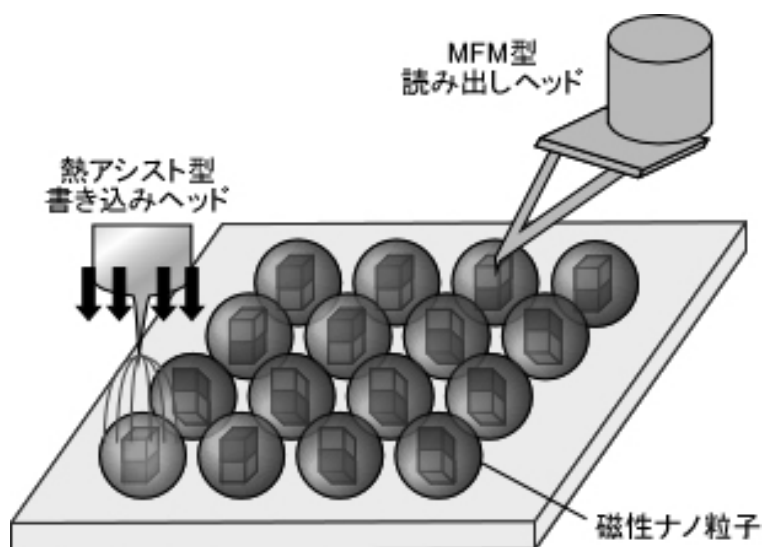


図 1-3 パターンドメディアの模式図

1.3 化学合成された FePt ナノ粒子の問題点

磁気記録媒体において記録した磁気情報が熱擾乱の影響を受けることなく、その磁気モーメントの方向を保持するためには、異方性エネルギーが熱エネルギーよりも大きくなることが重要であり、具体的には

$$\frac{K_u V}{k_B T} \gg \sim 80 \quad (1-1)$$

を満たす必要がある。ここで K_u : 単位体積当たりの異方性定数、 V : 粒子の体積、 k_B : ボルツマン定数、 T : 温度である^[1,10]。L1₀-FePt および他の高異方性材料の物性値と(1-1)式が 85 となるような粒径を表 1-2 にまとめて示した。バルク L1₀-FePt の異方性エネルギーは $6.6 \times 10^7 \text{ erg/cm}^3$ と非常に大きく、(1-1)式を満たす粒径は 2.1nm と小さいため、FePt は超高密度記録媒体の材料として有望であることが明らかである。

Sun らの合成した FePt では単分散と自己組織化する特性から、記録媒体への応用が進む

と思われた。しかしながら、合成したナノ粒子は $L1_0$ 構造ではなく、準安定構造である fcc 不規則相を示した。不規則構造の FePt の磁気異方性は $L1_0$ 構造のものに比べ 100 分の 1 以下である。この粒子を高い異方性を有する規則構造に変態させるためには、約 550°C で熱処理を施す必要があった。この温度での熱処理は粒子同士の焼結を引き起こし、粒径を増大させ分散も増大させてしまうという問題があった。さらにこのときの異方性の方向はランダムであり、垂直記録媒体として用いるには粒子を配向させなければならないといった課題もあった。また化学的に合成した FePt ナノ粒子では化学組成の不均一ができてくるといった問題もある。この不均一は粒子ごとの保磁力の差となって現われてくるため、媒体として用いるためには極力均一なナノ粒子を合成する必要がある。その他の問題として微小領域に磁気データを書き込む手法として、図 1-3 のように熱アシストを用いて、磁気データを書き込むということが考案されているが、FePt では保磁力が約 5.5T と大きく、さらにキュリー点も 477°C と比較的高温であることから、書き込みが難しく応用には不向きであるともされている。

表 1-2 記録媒体として期待される材料の異方性定数 K_u 、磁化 M_s 、異方性磁界 H_k 、キュリー点 T_c 、および $K_u V/k_B T=85$ となる粒径^[1,11]

	材料	K_u (10^7erg/cm^3)	M_s (emu/cm^3)	H_k (kOe)	T_c ($^\circ\text{C}$)	最小粒径 ($K_u V/k_B T=85$)
Co 系	$\text{CoCr}_{18}\text{Pt}_{20}\text{B}_4$	0.2	320	17		12.9
	Co	0.45	1422	6	1115	9.5
	CoPt_3	2.0	36	36	930	4.7
$L1_0$ 合金系	FePt	6.6-10	1140	135	487	2.1
	FePd	1.8	1100	33	477	5.0
	CoPt	4.9	800	123	567	3.0
	MnAl	1.7	560	61	377	5.1
	MnBi	1.18	620	38	340	6.1
希土類合金系	$\text{Fe}_{14}\text{Nb}_2\text{B}$	4.6	1270	72	312	3.1
	SmCo_5	11-20	910	240-400	730	1.6
	TbFe_3	1	200	100	130	6.7
	GdFe_3	0.53	192	55	230	6.7

1.4 研究の目的

前節をまとめると、FePt ナノ粒子についての課題は以下の通りである。

1. 規則化温度の低減
2. 化学組成の均一化
3. 保磁力の低減
4. キュリー一点の低減
5. 磁化容易軸の配向

本研究では、規則化温度の低減と磁化容易軸の配向を目的として研究を行っている。FePt の規則化温度を低減するための最も有効な手段の一つとして、不純物の添加がある。FePt 薄膜は Cu を添加することにより規則化温度が大きく低下することが報告されており、^{[1.12][1.13]}FePtCu ナノ粒子においても同様に規則化温度が低下することが期待されている。したがって FePtCu ナノ粒子を化学液相法により合成し、熱処理を施し低温での規則化温度の変化を評価する。また Cu 添加による詳細な規則化促進のメカニズムは解明されておらず、これを解明することによって、規則化に最適な条件を検討する。そのために様々な化学組成の FePtCu ナノ粒子を作成し、その規則化温度および規則度の変化を詳細に観察し、さらなる規則化温度の低下を目指す。

磁化容易軸の配向の付与は、70kOe の高磁場中で熱処理を施すことによって試みる。一軸磁気異方性を有するいくつかの磁性材料では、その構造変態中に磁場を印加することにより異方性が磁場の方向に誘起することが知られており^[1.14]、FePt についても同様の現象が期待される。すなわち、不規則構造を有する FePt ナノ粒子の熱処理を高磁場中で施し、磁気測定の結果からその配向を評価する。規則化温度の低減が期待される FePtCu および FePtAu^[1.15] ナノ粒子についても同様の実験を行う。磁化容易軸の配向に有利な条件を検討する目的で、熱処理中の磁化の挙動を観察することにより、規則化がどのように進んでいるかを検討し、考察を行う。磁場中熱処理による磁気異方性の配向が可能であれば、ナノ粒子を自己組織化させた後に熱処理によって磁気異方性を配向させることができる。この手順は極めて単純であり、応用を考える上で非常に適していると考えられる。

1.5 本論文の構成

本論文の構成は以下のとおりである

第 1 章では『序論』として研究の背景および目的について記した。第 2 章では『理論』として、規則化、FePt 合金、ナノ粒子に関する基礎的な知識および近年の報告について本研究に直接関係深いものを選び記す。第 3 章では『FePtCu ナノ粒子の規則化および高保磁力化』として、化学的手法によって合成した様々な組成の FePtCu ナノ粒子の規則化について述べる。規則度は主に結晶構造と磁氣的挙動の観点から評価した。組成の変化に伴う規則度の差異を検討することにより、Cu 添加による規則化促進メカニズムを明らかにするとともに、規則化に最適な条件を検討する。第 4 章では『FePt、FePtCu および FePtAu ナノ粒子の高磁場中熱処理の効果』として、70kOe の磁場中で熱処理を施した FePt、FePtCu および FePtAu ナノ粒子の反転磁化分布を、印加した磁場に対して平行な方向と垂直な方向に対して調査することにより、その配向度を評価する。熱処理時の磁化挙動から配向に必要な条件を考察する。第 5 章では『結論』として全体を総括し本研究で得られた結論を示す。各章末にはそれぞれの章で用いた参考文献をまとめて記載する。

1 章の参考文献

- [1.1] R. Guirado-Lopez, D. Spanjaard, and M. C. Desjpnqueres, *Phys. Rev. B* **57**, 6305 (1998).
- [1.2] T. Shinohara, T. Sato, and T. Taniyama, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 197201 (2003).
- [1.3] 岩村 秀, 廣瀬 千秋, ナノ粒子科学 - 基本原理から応用まで -, 株式会社エヌティーエス (2007).
- [1.4] A. Jordan, R. Scholz, P. Wust, H. Fahling, and R. J. Felix, *Magn. Mater.* **201**, 413 (1999).
- [1.5] J-M. Qui, J. Bai, and J-P. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 222506 (2006).
- [1.6] 平成 19 年 8 月 21 日付, *日本経済新聞* 11 面, (2007).
- [1.7] R. Wood, *IEEE. Trans. Magn.* **36**, 36 (2000).
- [1.8] 猪俣 浩一郎, 黒部 篤, 東芝ホームページ - ナノで実現する新しいデバイス原理への挑戦 -, URL : http://www.toshoba.co.jp/tech/review/1999/02/a02/index_j.html#4
- [1.9] S. Sun, C. B. Murray, L. Folks, and A. Moser, *Science* **287**, 1989 (2000).
- [1.10] J. Garcia-Otero, A. J. Garcia-Bastida and J. Rivas, *J. Magn. Magn. Mater.* **189**, 377 (1998).
- [1.11] 田中 啓太, 東北大学大学院工学研究科電子工学専攻 修士学位論文, (2005).
- [1.12] T. Maeda, T. Kai, A. Kikitu, T. Nagase, and J. Akiyama, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 2147 (2002).
- [1.13] K. M. Park, K. H. Na, J. G. Na, P. W. Jang, H. J. Kim, and S. R. Lee, *IEEE Trans. Magn.* **38**, 1961 (2000).
- [1.14] M. Takahashi, S. Kadowaki, T. Wakiyama, T. Anayama. and M. Takahashi, *J. Phys. Soc. Jpn*, **47**, 1117 (1979).
- [1.15] Z. Jia, S. Kang, S. Shi, D. E. Nikles, and J. W. Harrell, *J. Appl. Phys.* **97**, 10J310 (2005).
- [1.16]

第2章 理論

2.1 規則合金^[2.1]

合金の規則化についての見解・研究は、1919年に Tammann が Cu-Au 固溶合金は 50 at.% を境として、Cu 側と Au 側で酸に対する溶解性が異なることから、fcc 格子中の Cu と Au の規則的配列を想像したことが始まりである。結晶構造解析技術として X 線回折法の発達に伴い、1923年に Bain が Cu_3Au について、1925年に Johannsson と Linde が CuAu についてその実証与えた。CuAu 合金を例に取り上げると、高温では各格子点はすべて 50%の確率で Cu または Au で占められており、このような乱雑な原子配列を持った状態は不規則状態と呼ばれる。徐々に温度を下げていき、不規則状態が規則化していくにつれて、その合金の物性に変化が現れる。その例として、図 2-1 および図 2-2 に示すような電気抵抗、比熱などがあげられる。図よりある温度 T_λ で物性が大きく変化することがわかる。この T_λ は規則化温度と呼ばれている。FePt の節でも述べるが本研究で議論の焦点となる磁気異方性も規則化によって大きく変化することが知られている。これらのことから、 $L1_0$ 合金材料を用いて素子を開発する上で、規則合金の理解は必要不可欠であるといえよう。

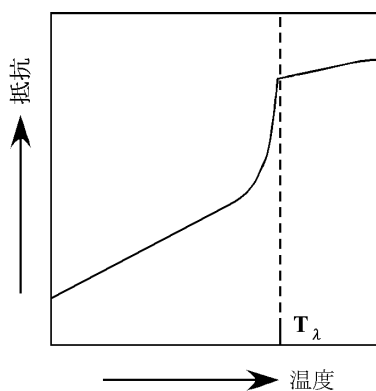


図 2-1 規則化を伴う抵抗の温度変化^[2-1]

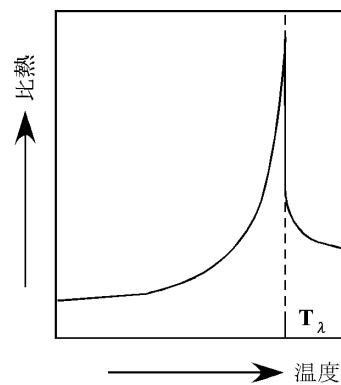


図 2-2 規則化を伴う比熱の温度変化^[2-1]

2.1.1 規則合金の種類と構造

規則合金の基本的な構成は、異種原子同士は隣接し、同種原子同士は離れようとする傾向を示すと考えることが一般的であり、規則構造をとることにより系全体のエネルギーを低下させようとするのが規則化の原動力と解釈することが出来る。この考えは次のセクションで述べる統計論的取り扱いにそのまま取り入れられている。以下では理論的取り扱いが容易な $L2_0$ 型規則合金と、本研究で取り扱う Fe、Pt、Cu から成る合金が形成する $L1_x$ 型規則合金について、その構造などを紹介する。

a) $L2_0$ 型規則合金

最も単純な構造を有する規則構造として $L2_0$ 型構造がある。この構造は図 2-3 に示すように bcc 格子の体心の位置 β と立方体の頂点の位置 α で、合金を形成する原子が棲み分けられているような状態であり、この構造はイオン結晶である CsCl が持つ構造と等しいため、塩化セシウム型とも呼ばれている。この構造を形成する合金は CuZn、FeCo、CuPd、AuMn、FeV などがある。

b) $L1_x$ 型規則合金

図 2-4 に CuAu 型規則格子 ($L1_0$) を、図 2-5 に Cu_3Au 型規則格子 ($L1_2$) を示す。fcc 構造は $\alpha(000)$ 、 $\beta(1/2\ 1/2\ 0)$ 、 $\gamma(1/2\ 0\ 1/2)$ 、 $\delta(0\ 1/2\ 1/2)$ の四個の副格子からなるが、 $L1_0$ 構造は $\alpha\beta$ と $\gamma\delta$ で合金を形成する原子が異なる状態である。結果として図のように繰り返し層状構造を形成する。Cu と Au の原子直径は大きく異なるため、この規則構造は fcc ではなく c 軸方向につぶれた fct 格子となる。 $L1_0$ 構造の場合、規則化の指針として fct 構造への変態がよく実験的に用いられている。この構造を示すものとして、CuAu の他に本研究で用いられる 3d 強磁性金属-白金族合金や NiMn、InMg などがある。その結晶構造から、 $L1_0$ 構造を持つ強磁性金属合金は z 方向に一軸異方性を有する。 $L1_2$ 構造は fcc 構造の 4 つの副格子のうちの一つだけが異なり、3:1 の組成比で規則構造を形成する。この構造の原子配置は立方対称性を持ち、 $L1_0$ 構造のように正方晶にはならない。この構造を示すものとして、ほとんどの $L1_0$ 構造を示す合金の組み合わせに加えてさらに Ag-Pt、Ni-Fe などがあり、その数は大変多い。

図 2-6 に示した構造は、 $L1_1$ 構造と呼ばれ CuPt 規則合金にのみ見出される。この構造は $L1_0$ のように $[001]$ 面層状構造ではなく、 $[111]$ 面で交互に層を成すもので単位格子は通常の fcc 格子よりも $2 \times 2 \times 2$ 倍と大きく、原子半径の差に起因する格子の変形を考えると、 $[111]$ 面に潰れた構造を持つと考えられ、実際そのような菱面体構造を示す。他の合金系には見られない大変珍しい構造である。

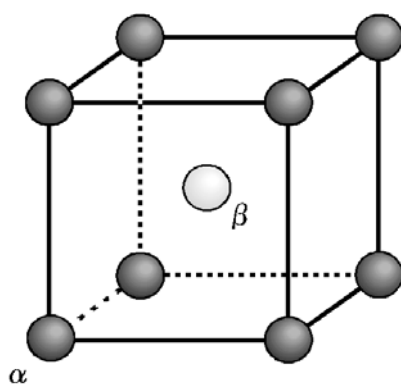


図 2-3 L₂₀ 型規則格子

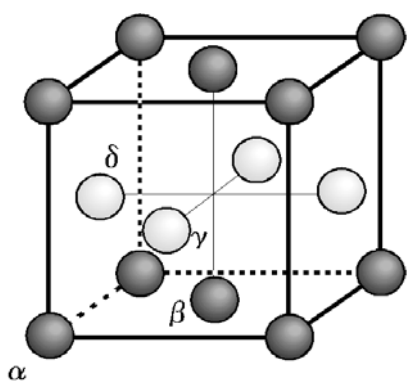


図 2-4 L₁₀ 型規則格子

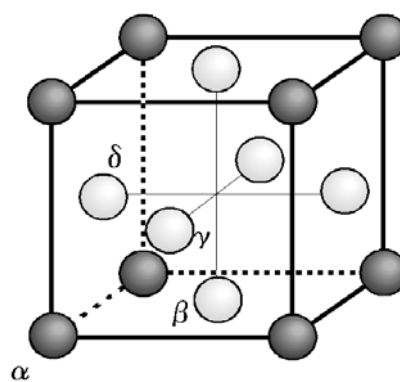


図 2-5 L₁₂ 型規則格子

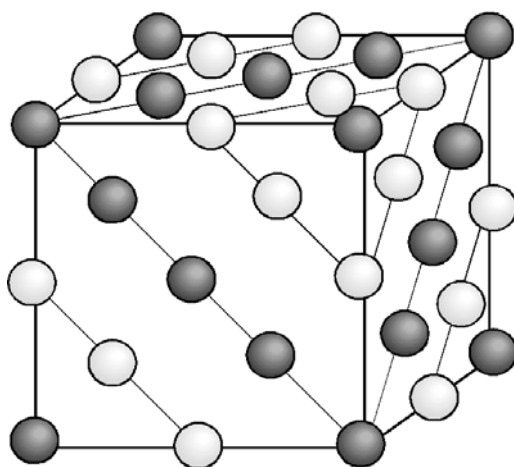


図 2-6 L₁₁ 型規則格子

2.1.2 規則合金の統計熱力学的理論

規則格子の熱力学を考える上で、系の持つ自由エネルギーの理解が重要となる。平衡状態はギブスの自由エネルギーが極小になる状態として捉えることが出来る。液体や固体などの凝集体では、内部エネルギー U のほとんどは凝集エネルギーであり、これに絶対値として凝集エネルギーの10分の1程度の格子の熱振動のエネルギーが加わる。常圧付近の固体を扱う場合、圧力・体積の項はほとんど無視できる大きさであるので、

$$F = U - TS \quad (2-1)$$

というヘルムホルツの自由エネルギーを用いることが出来る。ここで T は温度であり S はエントロピーである。熱振動のエネルギーは規則不規則の配列の相違によって大きな影響を受けないであろうから U の内容は凝集エネルギーの変化にのみ注目すればよいことになる。低温では(2-1)式の U が支配的になるため、異種原子の接近がエネルギー的に好都合ならば、A原子の隣にB原子、B原子の隣にA原子という繰り返しの規則構造が実現するであろう。高温では $-TS$ 項が効くため、不規則構造を取ることによって凝集エネルギー上の不利を越えてエントロピーが増大し、自由エネルギーが減少するため、不規則状態が実現する。

最も簡単な統計熱力学的理論としてBragg-Williamsの理論がある。簡単な例として図2-3のようなCsCl型のA原子、B原子からなる規則合金について考える。全原子数を N とすると、隅の α 副格子点数、体心の β 副格子点数、A原子数、B原子数はすべて $N/2$ となる。凝集エネルギーを決定する量として、隣接原子間の相互作用ポテンシャルを定義する。例えば、A原子とB原子が隣接するときのポテンシャルを V_{AB} とする。このような作用エネルギーは通常図2-7のように原子間距離の関数であるが、多少の格子定数の変化は簡単にするため考慮しない。完全規則化状態においてはA原子の隣接原子8個はすべてB原子であるため、凝集エネルギーは V_{AB} のみからなる。配列が乱れると V_{AA} や V_{BB} のポテンシャルも含まれてくる。さらに配列の乱れを決定する量として規則度を定義する。 α 上に乗るべき原子Aが α 上で見出される確率を p とすると、規則度 s は、

$$s = 2p - 1 \quad (2-2)$$

と決めることが出来る。つまり完全に不規則な状態では $p = 1/2$ であるから規則度は0となるし、完全規則化状態では $p = 1$ であるから規則度は1となる。

隣接原子数を $z(=8)$ として、凝集エネルギー U を表すと次のようになる。

$$\begin{aligned}
U &= Nz(1+s^2)V_{AB}/4 + Nz(1-s^2)(V_{AA} + V_{BB})/8 \\
&= Nz(2V_{AB} + V_{AA} + V_{BB})/8 + Nz\{2V_{AB} - (V_{AA} + V_{BB})\}s^2/8 \quad (2-3) \\
&= V_0 + NzVs^2/8
\end{aligned}$$

ここで2行目の第1項は定数 V_0 とした。3行目の第2項の V は

$$V = 2V_{AB} - (V_{AA} + V_{BB}) \quad (2.4)$$

であり、その意味はポテンシャル V_{AB} と比べて、 V_{AA} と V_{BB} の平均値がどの程度異なるのかを表す量であり、 V_{AB} のほうが安定であれば、規則化したほうが好都合ということになり、すなわち $V < 0$ が規則化の傾向を示す指針となる。この時、内部エネルギーは規則度の2乗に比例して下がるのがわかる。

次にエントロピーを計算すると、A原子とB原子の配置の場合の数を考えた上で s を用いて次のように表すことができる。

$$\begin{aligned}
S &= k_B \ln \left[\frac{(N/2)!}{\{N(1+s)/4\}! \{N(1-s)/4\}!} \right]^2 \\
&= \frac{-k_B N}{2} \cdot \{(1+s) \ln(1+s) + (1-s) \ln(1-s) - 2 \ln 2\} \quad (2-5)
\end{aligned}$$

ここで k_B はボルツマン定数であり、Stirling の公式を利用して式の展開を行った。(2-3)式と(2-5)式を(2-1)式に代入すると自由エネルギー F は

$$F = V_0 + \frac{NzVs^2}{8} + \frac{k_B TN}{2} \cdot \{(1+s) \ln(1+s) + (1-s) \ln(1-s) - 2 \ln 2\} \quad (2-6)$$

となる。ある温度 T に対して安定な規則度 s を見積もるために、 F の極小値を求める必要がある。(2-6)式を s で微分し 0 と置き、

$$\frac{\partial F}{\partial s} = \frac{NzVs}{4} + \frac{Nk_B T}{2} \cdot \ln \left\{ \frac{(1+s)}{(1-s)} \right\} = 0 \quad (2-7)$$

この式を書き換えると

$$\frac{(1+s)}{(1-s)} = \exp \left(-\frac{zVs}{2k_B T} \right) \quad (2-8)$$

となり、さらに変形して

$$s = \tanh \left(-\frac{zVs}{4k_B T} \right) \quad (2-9)$$

となる。これが T と s の関係を表す式である。規則度の温度変化は図 2-8 のようになり、規則化温度 T_λ で規則-不規則変態をすることがわかる。規則化温度は V に関係しており、すなわち規則相の安定度に他ならない。

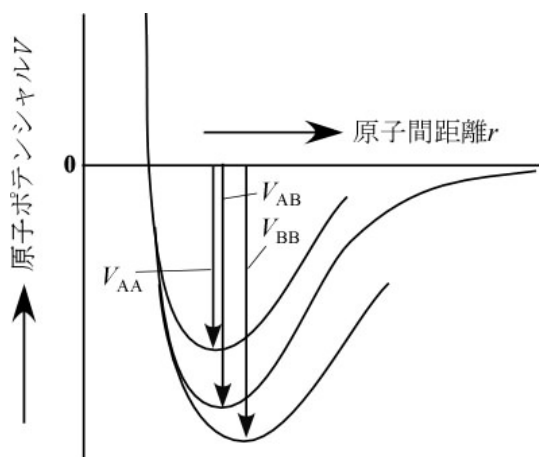


図 2-7 原子間ポテンシャルの決定

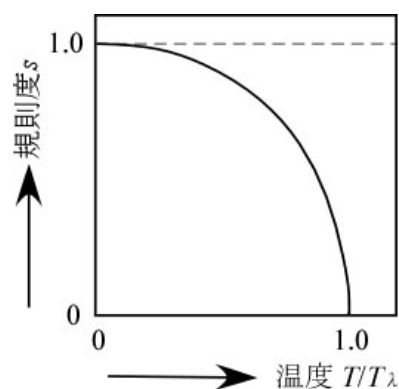


図 2-7 規則度 s の温度変化

2.1.3 ナノ粒子の規則化

ここまで合金の規則化温度を考える上で、凝集エネルギーがフォノンのエネルギーに比べてはるかに大きいと考えてきたが、ナノ粒子系では凝集エネルギーが小さくなるためフォノンの項を無視することはできない。図 2-9 のようにナノ粒子のサイズの減少に伴って、物質の結合力の指標であるデバイ温度の減少が観測される。これは粒子のソフト化とも呼ばれる現象で、後の節で紹介するナノ粒子化による融点降下なども、これによって引き起こされることが知られている。以下に粒子のソフト化が規則化温度にどのような影響を与えるかについて説明する。

A 元素と B 元素からなる組成比 $n:1-n$ の規則合金の規則相(O)と不規則相(D)をまたはのよ
うに記述する。合金化によるギブスの自由エネルギーの変化分 ΔG は

(2-10)

(2-12)

と書くことができる。一方ギブスの自由エネルギーは温度 T の関数で

$$G = H - TS = H_0 + \int_0^T C_p dT - T \int_0^T \frac{C_p}{T} dT \quad (2-12)$$

と表すことができる。ここで H はエンタルピーであり、 H_0 、 C_p は 0K でのエンタルピーと定圧比熱である。定圧比熱 C_p と定積比熱 C_v は以下の関係がある。

$$C_P = C_V + \frac{\alpha_V^2 TV}{K} \quad (2-13)$$

ここで α_V 、 V および K は体積膨張率、モル体積および等温圧縮率であり、これらの値はベガード則に従って組成比に対して線形に変化する量である。したがって(2-10)式及び(2-11)式を考慮して(2-13)式を(2-12)式に代入し、 ΔG を求めると(2-13)式の第2項は自動的に打ち消される。即ち

$$\Delta G = \Delta H_0 + \int_0^T \Delta C_V dT - T \int_0^T \frac{\Delta C_V}{T} dT \quad (2-14)$$

のように表すことができる。定積比熱はデバイ温度 T_0 を用いて温度 T の関数として以下のように表すことができる。

$$(2-15)$$

ここで N はアボガドロ数である。(2-15)式を(2-14)式に代入することによってギブスの自由エネルギーを温度 T の1変数関係式とすることができた。ここで例として $\text{Au}_{0.25}\text{Cu}_{0.75}$ 規則合金および $\text{Au}_{0.25}\text{Cu}_{0.75}$ 不規則合金のバルク状態におけるギブスの自由エネルギーの温度依存性を図2-10に示す。実験的に得られたプロットに対して(2-14)式をフィッティングすることによって、デバイ温度 $T_{\theta\text{AuCu(O)}}=276.3\text{K}$ および $T_{\theta\text{AuCu(D)}}=238.5\text{K}$ が得られた。この値は他の実験によって求められたデバイ温度 $T_{\theta\text{EXPAuCu(O)}}=272\text{K}$ および $T_{\theta\text{EXPAuCu(D)}}=239\text{K}$ とほぼ一致しており、この式が実験によく合っていることを証明している。

先に述べたとおり、ナノサイズ化に伴う粒子のソフト化はデバイ温度の低下を引き起こす。簡単のため、 $\text{Au}_{0.25}\text{Cu}_{0.75}$ 合金のナノサイズ化によるデバイ温度の低下を50K、100K、150K、200Kとして、(2-14)式に代入し、規則相と不規則相の安定度を示す指標として $\Delta G(\text{D}) - \Delta G(\text{O})$ を計算し、 T を横軸として表すと図2-11のようになる。自由エネルギーが0になる温度を境に低温側では系は規則相が、高温側では不規則相がそれぞれ安定となる。すなわち、この温度が規則化温度 T_λ となる。図のように規則化温度はデバイ温度の減少分

が大きくなるほど低下することがわかる。すなわち粒径の減少に伴って規則化温度 T_λ が低下することは明白であり、ある温度での系の規則度 s は粒径の減少に伴って減少することが明らかになった。

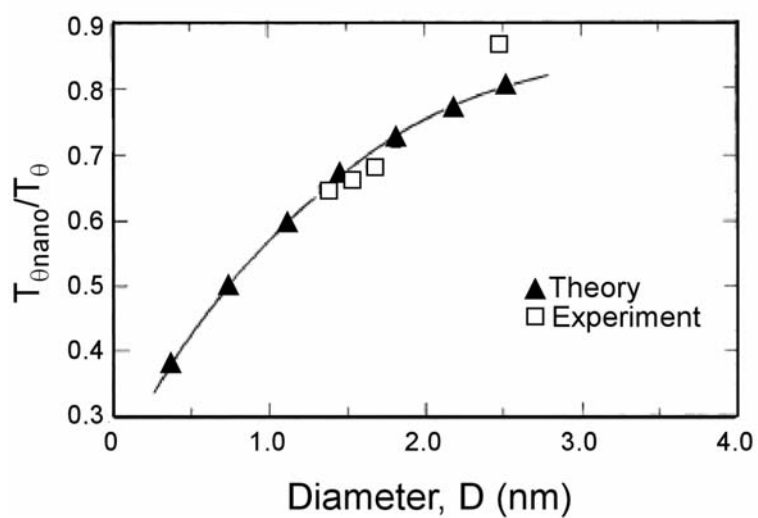


図 2-8 デバイ温度の粒径依存性^[2-2]

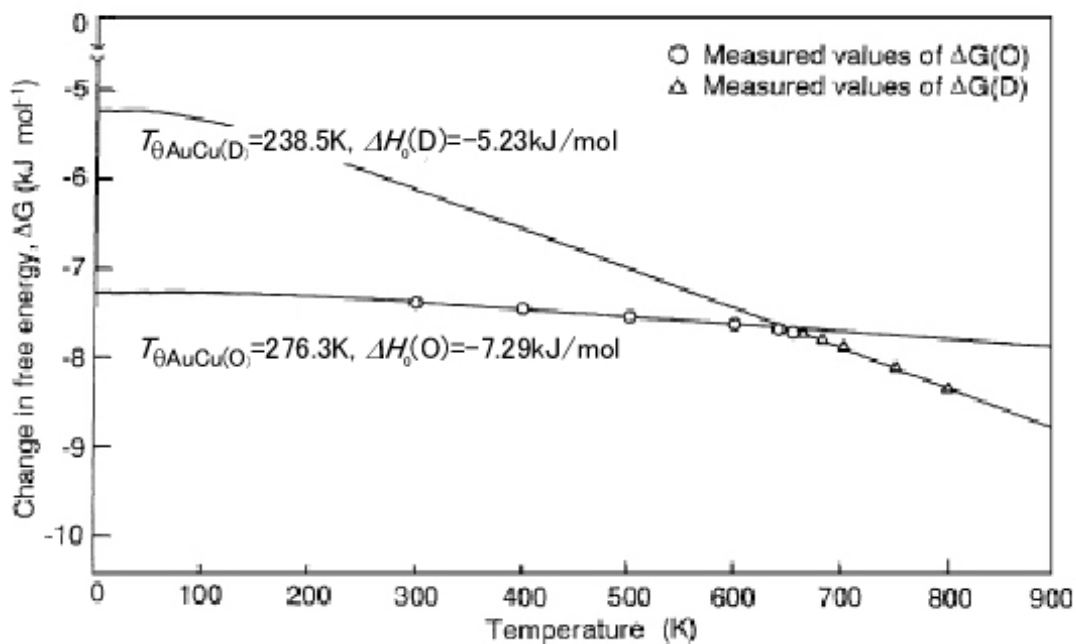


図 2-9 Au_{0.25}Cu_{0.75} 合金の ΔG の温度依存性^[2-3]

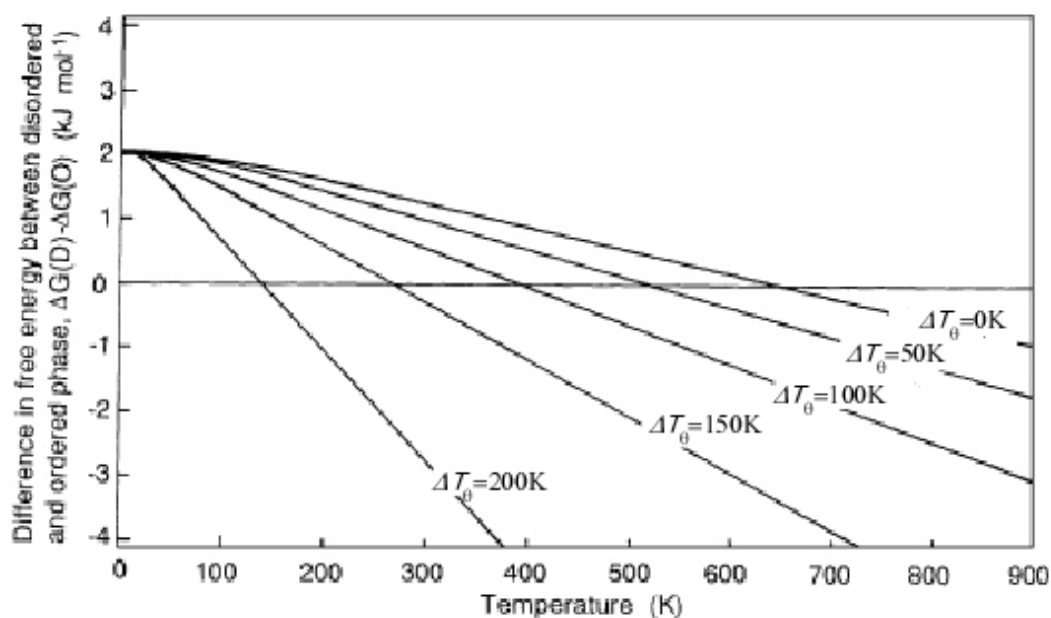


図 2-10 $\Delta G_{AuCu(D)} - \Delta G_{AuCu(O)}$ の温度依存性^[2-3]

2.1.4 超格子反射

前述のように規則合金の構造を解析する上で、X線・電子線・中性子線などの回折現象の利用は極めて有効である。規則合金では、不規則配置の合金の格子が生じる回折線(ブラッグ反射)に加えて、規則配置に起因する余分の回折線が出現する。後者は超格子反射と呼ばれ、規則化の証明や先に述べた規則度 s の決定にしばしば用いられる。超格子反射は合金が規則化して後に述べる消滅則が異なってくることに由来する。

例として fcc 構造の(001)面による回折を考える。この(001)面による回折線は、図 2-12 に示すような構造においては、不規則構造の場合は $z=1, 0$ の面からの回折線の位相と $z=1/2$ の面からの回折線の位相が半波長分だけずれたため、回折線が打ち消しあって、(001)のブラッグ反射は起こらない。これは fcc の消滅則、

$$F = f[1 + \exp\{\pi i(h+k)\} + \exp\{\pi i(k+l)\} + \exp\{\pi i(l+h)\}] \quad (2-16)$$

からも容易にわかる。ここで f は原子散乱因子であり、(hkl)面からの回折線は $F \neq 0$ で現れる。しかし規則化した合金においては、 L_{12} 型規則のように fcc 構造を取っていたとしても、 $z=1$ の面と $z=1/2$ の面で原子散乱因子が異なるため回折線が完全には打ち消しあわず、結果として(001)の回折線が観測できる。

本研究で対象とする L_{10} 型規則格子の消滅則は次のように表すことができる。

$$F = f_A[1 + \exp\{\pi i(h+k)\}] + f_B[\exp\{\pi i(k+l)\} + \exp\{\pi i(l+h)\}] \quad (2-17)$$

(2-16)式と(2-17)式を比較すると、消滅則の変化がよくわかる。(100)反射などの超格子反射の出現に加えて、正方晶となることによる(200)、(002)反射などの回折線の分裂が生じる。

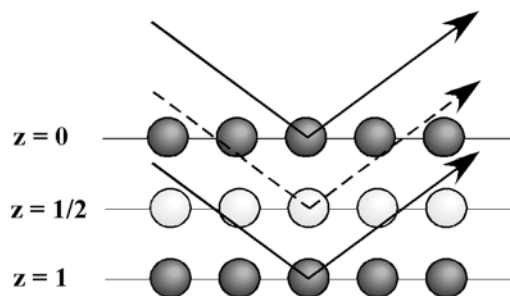


図 2-12 L_{10} 構造の(001)面によるブラッグ反射の模式図

2.1.5 規則度の決定法

これまで述べてきたとおり、規則構造の観測には X 線回折をはじめとした、回折実験が有効な手段として用いられており、結晶の規則度を知るには X 線回折パターンから求める方法が最も信頼度が高い。この節では $L1_0$ 構造の規則度を求める手段として 2 つの方法を紹介する。

① 超格子反射による規則度の決定^[2.4]

完全に規則化した $L1_0$ 構造について得られる X 線回折パターンのうち、超格子反射である (001) 面からの回折ピークの積分強度と、(111) 面からの回折ピークの積分強度の比 R_f を先に求め、規則度を求めたい試料において同様の比 r を求める。そこでこれらの比を用いて

$$s^2 = \frac{r}{R_f} \quad (2-18)$$

と規則度 s を定義することが出来る。系が完全に不規則構造を示すとき、超格子反射は現れないため規則度 $s = 0$ となり、規則化が進行するにつれて超格子反射が強くなり、それに伴い r/R_f が増大し規則度も上昇するということがわかる。

② c/a 値を用いた規則度の決定^[2.5]

$L1_0$ 構造は規則化が進行するにつれて、合金を形成する元素の原子半径の差から c 軸方向につぶれた形状になることは先に述べたとおりである。 c/a 値を用いた規則度の決定法はこの現象を利用したものである。完全に規則化した c/a 値を S_f とし、規則度を求めたい試料の c/a 値を S_a とすると、規則度 s は

$$s^2 = \frac{1 - S_a}{1 - S_f} \quad (2-19)$$

と与えることが出来る。

①、②ともに規則度 s を仮定して理論的に強度比等を計算した結果とよく一致することが知られている。実験等で規則度を導くため(2-18)式または(2-19)式を用いる場合には、完全に規則化した試料を作製し、詳細に評価する必要がある。

2.2 FePt 規則合金

FePt 二元合金は CuAu 型の規則構造を示す合金であり、図 2-13 の相図が示すとおり、Fe 組成が 45~64 at.% で $L1_0$ 構造を有する。格子定数は $a=3.85\text{\AA}$ 、 $c=3.71\text{\AA}$ であり、 c/a 値が 0.964 であるような正方構造を有する^[2.6]。この $L1_0$ -FePt 合金は巨大磁気異方性 ($6.6\sim 10\times 10^7$ erg/cm³) を有し^[2.7]、その異方性の方向は c 軸に平行である。またこの大きな磁気異方性から、 $L1_0$ -FePt を用いて 1Tbit/inch² 以上の記録が原理的に可能であると実証され^[2.8]、将来の超高密度磁気記録媒体としての利用が期待されている。さらに近紫外領域で大きな磁気光学効果を示すこと^{[2.9][2.10][2.11]}から光磁気材料としての応用も有望視される材料である。この節では FePt 規則合金の巨大磁気異方性の起源を説明するとともに、応用に際してきわめて重要となる、規則化に関する最近の研究報告について紹介する。

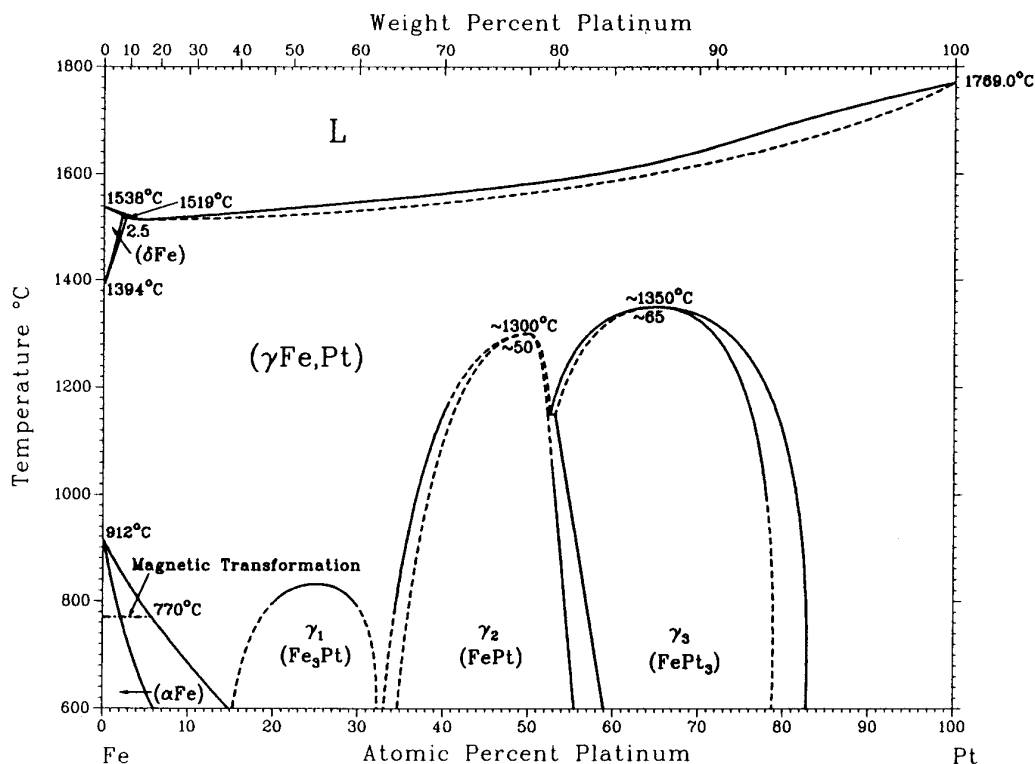


図 2-13 FePt 二元合金相図^[2.12]

2.2.1 FePt 規則合金の磁性^{[2.13] [2.14] [2.15] [2.16]}

4d 遷移金属 Pd、5d 遷移金属 Pt は貴金属の中でも白金族とよばれ、強磁性体になる直前の金属として知られている。白金族原子は鉄族原子の影響により大きなスピン偏極を示すことから、物理学的にも興味深く、様々な分野で研究されている。この白金族-鉄族合金では規則合金化することにより、白金族の 4d、5d バンドと鉄族の 3d バンドの混成化が進み、それによって白金族のスピン磁気モーメントが誘起され、鉄族の軌道磁気モーメント成分が復活するといわれている。図 2-14 に理論計算によって与えられた FePt 規則合金の電子状態密度を示す。Fe と Pt の電子状態は混成化し、これにより Pt のスピン磁気モーメントが誘起される。結果として得られた Fe と Pt のスピン軌道結合エネルギー ζ 、スピン磁気モーメント S 、軌道磁気モーメント L 、スピンと軌道磁気モーメントの合計 M_{total} 、実験によって測定された磁気モーメント M_{ex} を Table 1 に示す。FePt は規則合金化することにより、Fe のスピン磁気モーメントが増大し、軌道磁気モーメントが復活していることがわかる。また Pt の磁気モーメントが誘起され、Pt の持つ大きなスピン軌道結合定数により、この系は大変大きなスピン軌道相互作用を持つことが推測され、このことが巨大磁気異方性を発生させる原因になっていると考えられる。さらにこの大きなスピン軌道相互作用が、大きな磁気光学効果を引き起こすとされ、磁気光学材料としても期待され、盛んに研究がなされている。

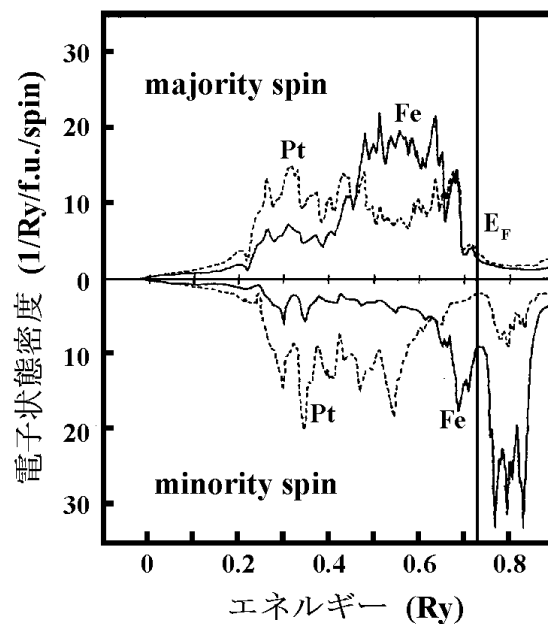


図 2-14 FePt 規則合金の電子状態^[2.13]

表 2-1 FePt 規則合金の磁気モーメントとスピン軌道結合エネルギー^[2.13]

	$S(\mu_B)$	$L(\mu_B)$	$ \zeta_{\uparrow} $ (mRy)	$ \zeta_{\downarrow} $ (mRy)	$M_{\text{total}}(\mu_B)$	$M_{\text{ex}}(\mu_B)$
Fe	2.93	0.08	4.46	3.33	3.40	3.40
Pt	0.33	0.05	40.85	38.99		

スピン軌道相互作用^{[2.17][2.18]}

結晶は原子あるいはイオンの配列であって互いに電氣的に結合している。この結晶中に存在する原子の磁気モーメントは、この結晶とは直接の相互作用は無いはずである。しかし、電子のスピンと軌道との間に相互作用があれば、軌道は電氣的に隣の原子の軌道と作用し合い、結晶にかかわってくることになる。ある電子についてみると、電子は軌道角運動量 L を持っている。このため軌道運動による磁気モーメントが生ずる。その磁気モーメントが作る磁界の中に電子は自分自身を置いている。見方を変えて、座標の原点を原子核から電子の位置に移して考えれば、電子の回りを核が回り、核電荷の回転により生じた磁界の中に電子がいるといってもよいであろう(図 2-15)。電子の周囲をめぐる原子核の角運動量は 1 電子の角運動量 L と同じ向きをもち、そこに出来る H_{eff} の強さはこの角運動量に比例する。

$$H_{\text{eff}} \propto L \quad (2-20)$$

1 電子のスピン角運動量を S とすると、その磁気モーメントは

$$m = -2\mu_B S / \hbar \quad (2-21)$$

よって H_{eff} 中の m の磁気エネルギーは

$$U = -mH_{\text{eff}} = 2\mu_B SH_{\text{eff}} / \hbar \propto LS \quad (2-22)$$

である。そこで、比例定数を ζ とおいて

$$U = \zeta LS = \zeta LS \cos\theta \quad (2-23)$$

で表す。ここで θ は L と S の成す角である。(2-23)式は L と S とを平行もしくは反平行にする作用が働いており、この相互作用をスピン軌道相互作用と呼んでいる。1 電子の場合には

>0 なので、 L と S の向きが平行のときエネルギーが最も高く、反平行のときにエネルギーは低い。Fe や Pt の場合 ζ は負の値を示すため、 S と L は平行のときに最も安定となる。

スピン軌道相互作用が存在すると、異方性が生じる。そのメカニズムについて説明する。図 2-16 のようにスピンの回転が y 方向から x 方向に回ると、スピンの回転に伴って軌道もまわり、軌道の重なり具合が変わっていく。軌道の重なりで決まる交換作用の大きさも変化する。スピンの y 方向を向くとき軌道の重なりが最も大きく、交換積分によってエネルギーが低下するならば、この方向が磁化容易軸となる。

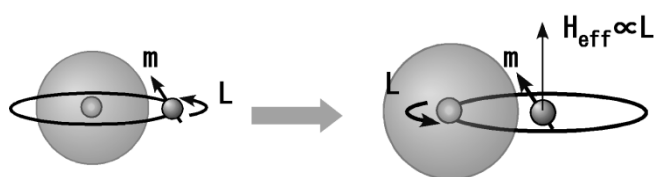


図 2-15 スピン軌道相互作用の概念図

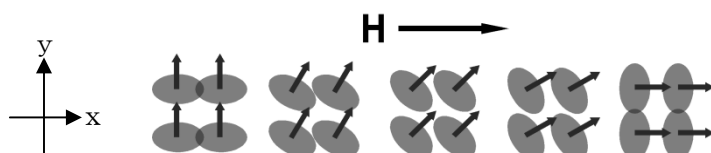


図 2-16 スピン軌道相互作用による磁気異方性の出現

2.2.2 FePt の規則化

FePt 合金は低温相で $L1_0$ 構造を示すことは前述のとおりであるが、蒸着や化学合成などで試料を作製した場合、しばしば準安定状態である高温相の不規則合金となることがある。このような場合、規則相が出現するためには、原子が合金中で十分に拡散することが出来る温度まで加熱しなければならない。このような温度のことを規則転移温度または規則化温度と呼ぶことがあり、2.1 節で述べた規則化温度 T_λ とは異なる意味で用いられ、以下では規則化温度という単語はすべて前者の規則転移温度の意味で用いる。FePt 不規則合金を規則化させるには、 550°C 以上で熱処理を施す必要があり、このことが FePt 合金系の応用への大きな障壁となっている。高温での熱処理は、コストを要するだけでなく、FePt ナノ粒子

を磁気記録媒体へ用いる際に、微粒子化に伴う融点の低下とあいまってグレインの焼結が生じ、記録ビットが判別できなくなるという欠点を持つ。

この問題を解決するために、規則化のための熱処理温度を低下させる試みが精力的になされている。それらを列挙すると、①多層膜を作製した後の熱処理、②Ag 基板上での成膜、③熱処理雰囲気の改善、④単原子膜交互積層、⑤第3元素の添加、⑥多結晶粒子の融合による規則化、など様々である。この節では、これらの手法の規則化温度低下のメカニズムやその特徴について述べる。

① Fe(25Å)/Pt(25Å)多層膜化^[2.19]

FePt を多層薄膜化することにより、原子拡散の効率が上昇し、規則化温度が 300°C 付近まで低下する。金属などを多層膜化した際には、その界面では原子の拡散が起りやすくなっており、非常に薄い膜を層積させることによって界面での原子の拡散効率を上昇させ規則化を促すことができる。膜厚比を変えることによって FePt₃ や Fe₃Pt 規則合金が形成されるようになり、磁気異方性を制御することが可能となる(図 2-17)。

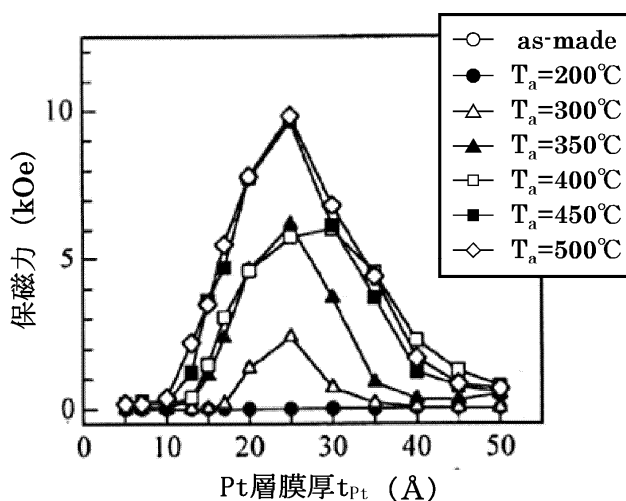


図 2-17 [Fe(25Å)/Pt(t_{Pt} Å)]₁₀ 薄膜の保磁力の熱処理温度 T_a 依存性^[2.19]

② Ag(100)基板上でのエピタキシャル成長^[2.20]

Ag は FePt 不規則相よりもわずかに大きな格子定数を持つため、Ag(100)上にエピタキシャル成長させた FePt にはその格子定数の違いからひずみが生じる。FePt は規則化に伴い、c 軸方向は短くなるが、a 軸方向は伸びることが知られており、Ag(100)基板上の FePt は規則化することでひずみを減少させて安定化しようとする。FePt 薄膜を成長させる際の Ag 基板

温度が低いときには原子拡散が小さいため規則化は起こらないが、基板温度を 300°C に熱して成長させた FePt 膜は、拡散とひずみの影響により L1₀ 構造を有する。

③ 処理雰囲気の改善^[2.21]

水素ガス雰囲気中、および真空中(~10⁻⁶Torr)において FePt 薄膜の規則化温度が低下することが報告されている(図 2-18)。これは FePt 薄膜中の Fe が成膜中、熱処理中などに酸素と結合して Fe₂O₃ となり規則化をさまたげるが、熱処理雰囲気を变えること、および薄膜中の酸素を除去することによって熱処理中の酸化を防ぎ、規則化温度を低下させるというものである。また水素ガスの圧力が上昇すると規則化が促進されるという傾向がある。これは水素ガスが膜内に進入した結果 Fe と Pt の拡散が増大し、規則化を促進するものと考えられている。

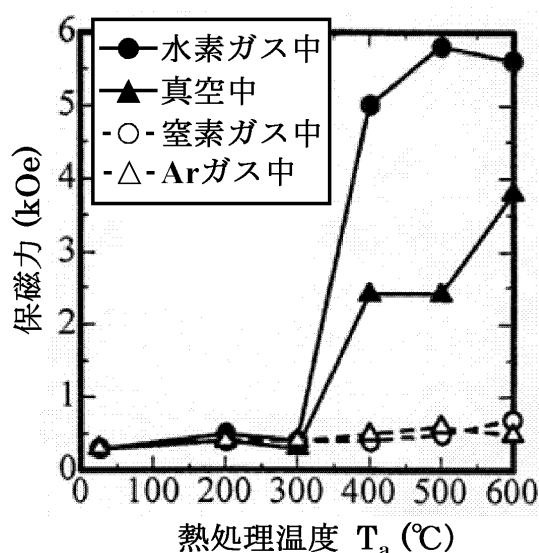


図 2-18 FePt 薄膜の面内保磁力の熱処理雰囲気による違い^[2.21]

④ 単原子膜交互積層^[2.22]

L1₀ 構造は図 2-4 にあるように異種元素が(001)方向に交互に積層するような構造を持つ。ここで述べる方法では MBE(分子線エピタキシー)装置を用いて Fe と Pt を 1 原子層ずつ交互に積層させた構造を人工的に実現させ、規則化した FePt 薄膜を得る。基板温度 200°C 前後で成膜することにより、規則度の高い L1₀FePt 薄膜が得られる。

⑤ 第3元素の添加

これは FePt のほかに第3の元素を添加することにより、原子拡散を促進させ規則化を促そうという手法である。FePt ナノ粒子については Ag、Au を添加することにより規則化温度が大きく低下し^[2,23]、FePt と同様の規則相を有する CoPt 合金については Pb、Sn、Sb、Bi^[2,24] を添加することにより規則化温度が低下するという報告がなされている。このような研究の中で、Cu 元素を添加した FePt 薄膜の熱処理温度の低下は大きく、他の元素の添加が規則化に必要な熱処理温度を 400°C まで低下させるのに対し、Cu の添加は熱処理温度を 300°C にまで低下させている^{[2,25][2,26]}。図 2-19 をみると、Ag を添加した FePt 薄膜は規則化後の格子定数は FePt 規則合金のものとは変わらないのに対し、Cu を添加した FePt 薄膜は格子定数が大きく異なっていることがわかる。さらに、FePtAg 薄膜は熱処理後に Ag の析出を観測したが、FePtCu 薄膜では、元素の析出は見られていない。すなわち、Cu は原子の拡散を促進させると共に、FePt 合金中で固溶することにより、規則相のポテンシャルエネルギーを下げ、規則化を促している。これに対し、その他の元素は析出することにより系の拡散を促進させ規則化を促しているという違いが見られる。

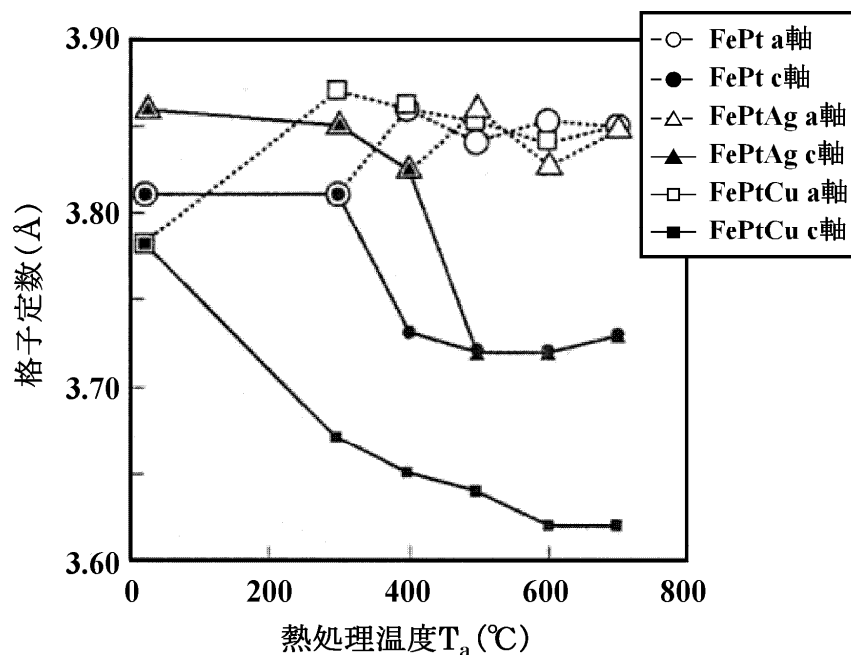
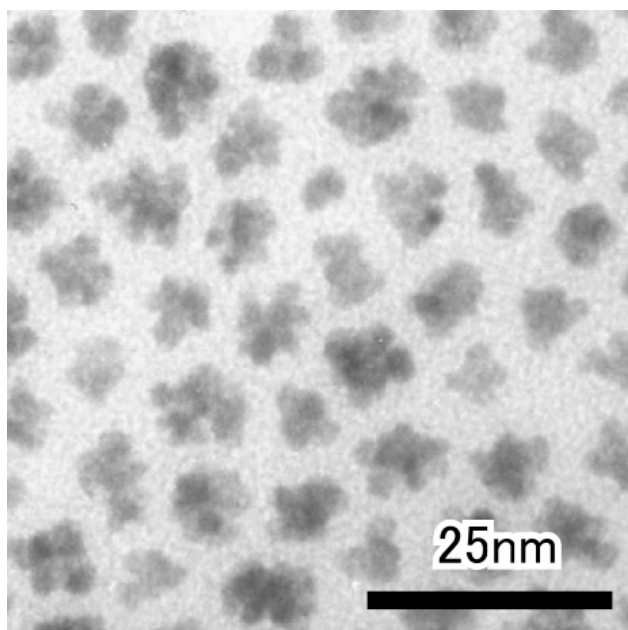


図 2-19 FePt、FePtAg、FePtCu 薄膜の熱処理温度に対する格子定数の変化^[2-23]

⑥ 多結晶粒子の融合による規則化^[2,27]

これは焼結時の原子拡散を利用して規則化温度の低下を可能にした報告である。図 2-20 のような FePt 微結晶が集合したような一次凝集粒子を合成し、このナノ粒子について熱処理を行ったところ、約 300°C 付近から規則化の兆候が現れた。粒径が小さいナノ粒子ほど表面エネルギーが大きく、融点が低いといった傾向があり、焼結して融合し単結晶化する温度も低い傾向にある。これは焼結時には大きく原子拡散が起こるため規則化が促進されるためであると考えられている。この研究ではそのようなごく小さなナノ粒子が集合したナノ粒子をポリオール法と呼ばれる手法で合成することに成功し、単結晶の FePt ナノ粒子よりかなり低い温度での規則化に成功している。しかしながら高い規則度を有するまでには至らず、そのような粒子を得るためには従来の高温での熱処理が必要であった。

図 2-20 多結晶 FePt ナノ粒子の TEM 像^[2,27]

2.3 ナノ粒子^[2.28]

ナノ粒子は超微粒子とも呼ばれ、具体的には光学顕微鏡ではでは見えないが、電子顕微鏡でようやく観測できるような粒子であり、数字で示せば文字通り直径 100nm 以下、 $10^{7\sim 8}$ 個以下の原子からなる粒子である。通常、物性で取り扱う物質は、原子の数が無限個($\sim 10^{23}$ 個)の集まりであり、結晶において 3 次元の周期性がほぼ無限に保たれているとみなされ、結晶の性質はこの無限の周期性によって定められるものである。だがナノ粒子の場合、単位体積あたりの表面積の割合が増加し、表面では結晶の周期性が打ち切られることになるため、結晶本来の性質が変化する。例として、物質に特有と考えられる性質である融点も、粒子のサイズが小さくなると低下することが知られている(図 2-21)。これらの性質は有限サイズ効果と呼ばれ、元の固体とは異なるふるまいをするような、物質の新しい状態とも呼ぶべき系が、ナノ粒子化によって作り出される。

応用を考えると、ナノ粒子をバルクの延長として考えるだけでなく、上で述べたようなサイズ効果を意識し積極的に利用することが、新たなデバイスを設計するうえで大変重要である。また応用上、ナノ粒子の機能を選択するためには単分散ナノ粒子の合成が望まれており、様々な種類の単分散ナノ粒子の製法・物性などについて盛んに研究が行われている。

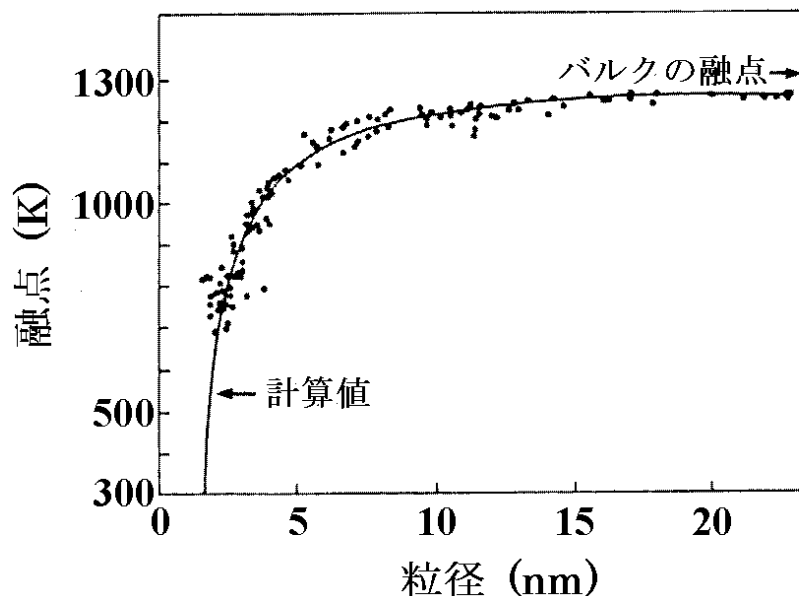


図 2-21 金ナノ粒子のサイズ効果による融点降下^[2.28]

2.3.1 ナノ粒子の製法^[2,29]

ナノ粒子の製法は大きく分けて気相法・液相法・粉砕法の三つに分けることが出来る。以下にそれらの特徴と利点などを紹介する

a) 気相法

気相法とは、気相中におけるナノ粒子の製造法のこと、ガス-粒子転換プロセスとも呼ばれる。純粋ガス中で粒子を合成・成長させることから、不純物の混入が少なく、高純度かつ明確な晶壁を持つ粒子の合成が可能である。原料となる蒸気および反応ガスの濃度、キャリアガスなどの選択により、大きさ、濃度、結晶構造などを制御することが出来る。しかし、それらの緻密な制御は製法上非常に困難である。さらに生成粒子が凝集体であることが多く、化学組成が均一な粒子の合成が困難であるという問題がある。

b) 液相法

液相中で合成したナノ粒子の利点は、作製される粒子が溶媒分散系で得られ、ほぼ球形の粒子が得られ、他の方法では作製が困難な物質系の粒子が合成できることにある。これらの利点を生かすために、粒径の制御、分散溶媒の選択、表面状態の制御など解決すべき課題がある。ナノ粒子の液相での化学合成法は様々であるが、いずれの場合であっても、①核形成②成長③成長停止の過程を経る。本研究で用いるポリオールプロセスは液相法の一つであり、後の節で詳しく解説する。

c) 粉砕法

これは微粒子を作製したいバルク固体を機械的に細分化する方法であり、微粒子製造方法としては最も古くから用いられてきた方法である。粒子の作製法としては非常に容易であるが、粒径分散が大きく、作製できる粒径サイズには限界があるため、ナノサイズの微粒子の作製には適していない。また物理的に細分化するため、結晶構造に歪みなどが出来やすいという問題もある。近年では粉砕したさいに化学反応を誘起させ、それを用いてナノスケールの微粒子を生成するといった、メカノケミカルと呼ばれる微粒子合成法も開発されている。

d) その他の微粒子作製技術

分子線エピタキシー(MBE)やリソグラフィ技術を用いて基板上にナノ粒子を成長させる方法が確立されてきており、半導体量子井戸構造の作製などが非常に緻密なオーダーで可能になってきた。ナノテクノロジーの新たなアプローチとして盛んに研究が行われている。

2.3.2 ホットソープ法^{[2.30][2.31][2.32]}

この手法は液相法のひとつであり、反応場としての界面活性剤のバスを使い、核成長が起こった際に瞬時に微結晶表面に界面活性剤が配位することにより、反応速度が急激に低下し凝集が抑制され、単分散のナノ粒子が形成されるというものである。図 2-22 にその原理図を示す。反応容器に反応溶媒と界面活性剤を混合し、不活性ガス中で溶媒の沸点近くまで加熱する。その際反応溶液はホットバス状になり、その中でナノ粒子の原料となる反応前駆体が熱分解や化学反応を起こし、前駆体の濃度が局所的に上がり核発生の閾値を越えると、結晶核が生成される。ナノ粒子結晶合成の第 1 段階はこの核形成である。核形成が進むか否かは、問題のナノ結晶の形成が可能であるか否かを示す目安となる。単分散のナノ粒子を得るためには、核形成事象が成長段階と時間的にはっきりと分かれていることが望ましい。核形成が粒子成長の段階とかぶると、成長に要する時間が個々の粒子によって異なるため、粒子のサイズ分布を引き起こす。ナノ粒子結晶合成の第 2 段階は粒子の成長である。核形成の時と同様に反応前駆体と成長粒子が溶液中に存在する必要がある。前駆体が消費された時に成長が完結するのだが、長時間の成長を行うと、粒子の衝突や、粒子が再び核形成前の状態に戻り別の粒子の成長に寄与するオストワルド熟成のような現象が起こり、粒径の分布を広くしてしまうので注意が必要である。

粒子サイズの調節は核形成速度と成長速度を制御することで行うことができる。核形成の速度が速いと、高濃度の核が生成するため最終的に小さいナノ粒子が得られる。遅い核生成の場合には同じ量の前駆体を低濃度の核が消費するため、大型の粒子が得られることになる。具体的には反応温度を変えることによって核形成速度と成長速度を調節できる。これは核形成の活性化エネルギーが粒子成長の活性化エネルギーに比べて通常はるかに高いためであり、したがって温度の変化に対して核形成速度のほうが敏感であるためである。粒子成長の模式図を図 2-23 に示す。

IBM の Sun らによって合成された FePt ナノ粒子は、前駆体として鉄ペンタカルボニル $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ と白金アセチルアセトナト : $(\text{Pt}(\text{acac})_2)$ $[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2]$ を用いた。ジオクチルエーテル $[(\text{C}_8\text{H}_{15})_2\text{O}]$ 溶媒中に界面活性剤であるオレイン酸 $[\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}]$ とオレイルアミン $[\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{NH}_2]$ を加えたものをホットバスとした。鉄ペンタカルボニルは熱分解によって 0 価の Fe を中間物質として溶出し、 $\text{Pt}(\text{acac})_2$ は Pt^{2+} イオンを溶出する。これらの元素を同時に析出させることによって FePt ナノ粒子が得られた。FePt ナノ粒子合成の簡単な模式図を図 2-24 に示す。Sun らは初期のうち Pt の還元剤として 1,2-ヘキサデカンジオール $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}]$ を用いていたが、Pt は還元力が非常に強いため還元剤なしでも

ナノ粒子化するとの報告がなされ^[2,33]、また、還元剤は核形成を速めるため、粒径の大きな FePt ナノ粒子を合成するために界面活性剤を用いない合成法が近年多く報告されている。

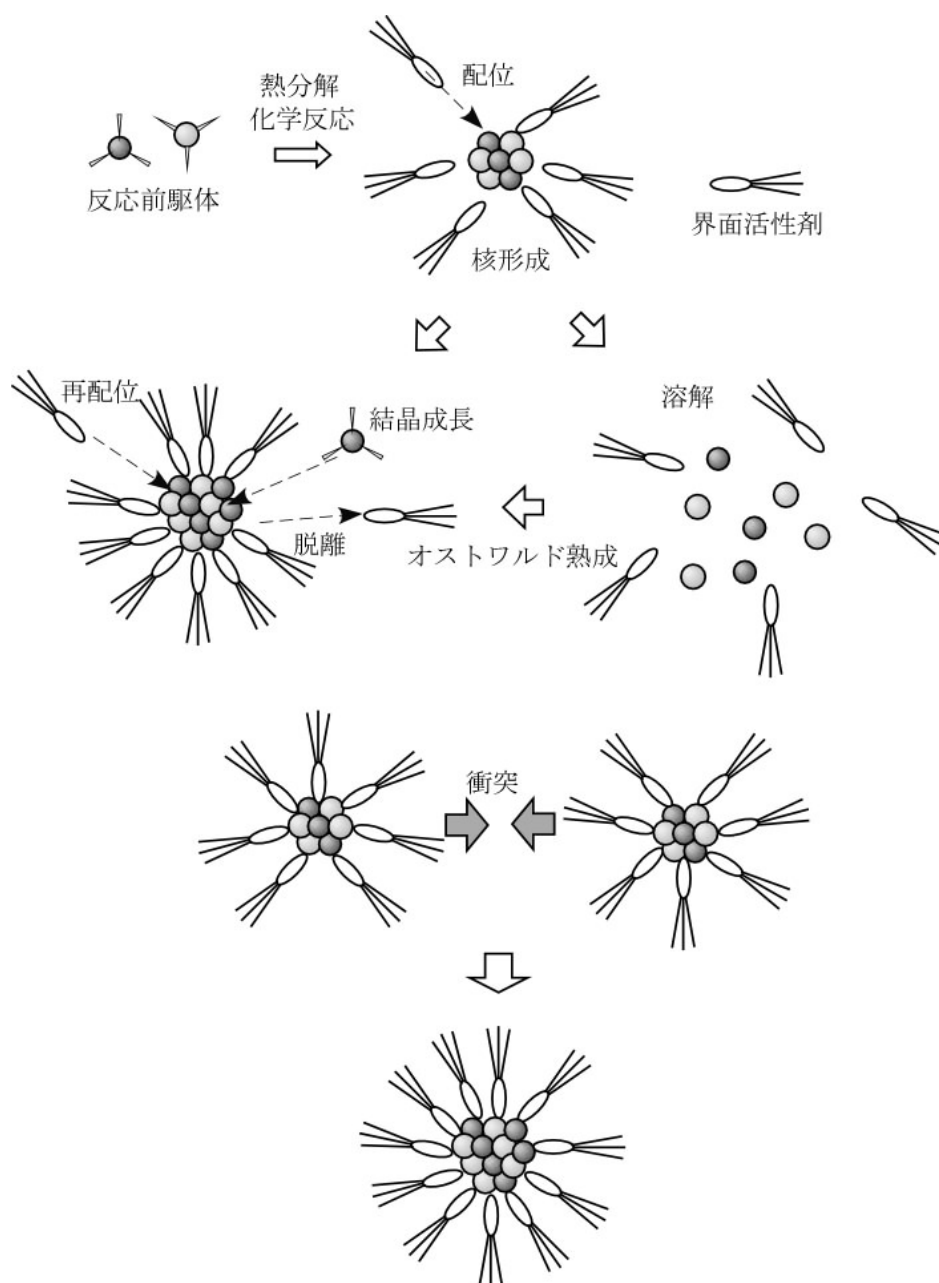


図 2-22 ホットソープ法の概念図

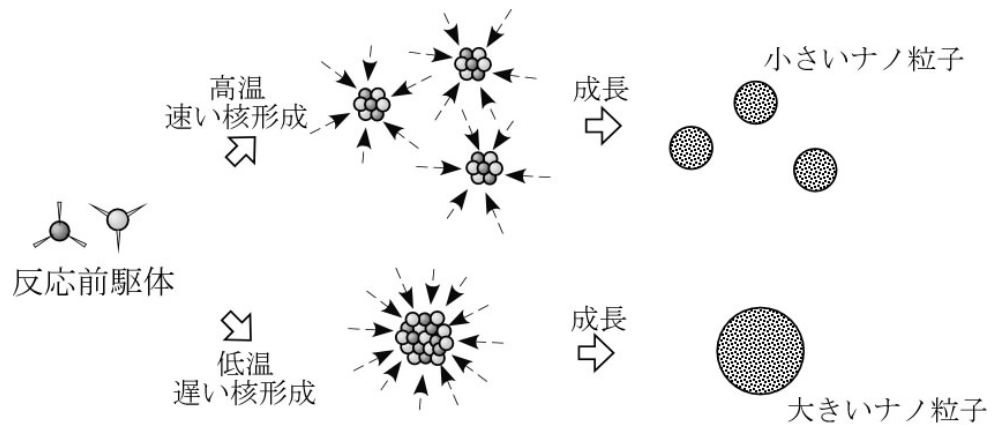


図 2-23 粒子成長の模式図

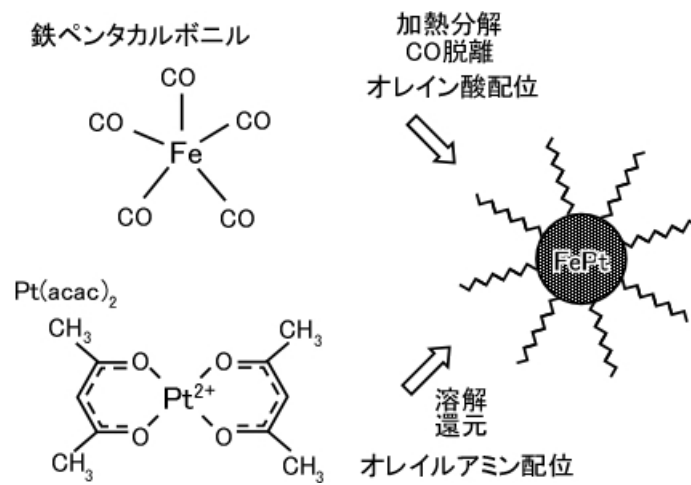


図 2-24 FePt ナノ粒子の合成の模式図

2.3.3 ナノ粒子の磁性^{[2.17][2.34]}

強磁性体はバルクのときには多磁区構造をとり、磁区と磁区の間は磁壁で区切られている。単一磁区内では原子の持つ磁気モーメントは同じ方向を向いている。磁壁内では磁気モーメントが徐々に向きを変えている。多磁区構造の強磁性体では図 2-25 に示すように、磁化はまず磁壁の移動によって増大し、続いて磁化容易方向からの回転によって飽和する。磁壁の厚みは約 100nm と見積もられている。磁壁の厚さ以下の大きさの微粒子では、粒子内に磁壁が存在しない方が安定となり、強磁性体は単磁区構造をとる。単磁区構造では磁化反転は磁気モーメントの回転のみで起こるため、磁化を反転させるためには多磁区構造の磁壁移動と比較して大きな磁場強度が必要となる。

単磁区粒子の特徴は Frenkel と Dorfman によって発見され、その後 Stoner や Kittel や Neel により研究され、単磁区粒子の出現条件の厳密解が Brown により与えられた。ここにその一部を紹介する。

一軸異方性が大きい場合の臨界サイズについて考える。まず独立した単軸構造を持つ半径 r の球状強磁性体微粒子を考えると、外部磁場が存在しない場合、次の静磁エネルギー U_m のみが存在する。

$$U_m = \frac{1}{2} \left(\frac{4}{3} \pi \right) I_s^2 \left(\frac{4}{3} \pi r^3 \right) \quad (2-24)$$

ここで I_s は磁化である。次に球が 2 つの磁区に分割されたとすると、静磁エネルギーは半分になるが、磁壁エネルギーが加わる。 γ を単位面積当りの磁壁エネルギー、単磁区になる粒子半径の臨界値を r_c とすると、

$$\frac{1}{2} \left(\frac{4}{3} \pi \right) I_s^2 \left(\frac{4}{3} \pi r_c^3 \right) = \frac{1}{4} \left(\frac{4}{3} \pi \right) I_s^2 \left(\frac{4}{3} \pi r_c^3 \right) + \pi r_c^2 \gamma \quad (2-25)$$

となり、 r_c は次式で与えられる。

$$r_c = \frac{9\gamma}{4\pi I_s^2} \quad (2-26)$$

この計算には磁壁の厚さが球の半径より十分に小さいという仮定が含まれていることに注意する必要がある。粒子が集合した場合には、粒子間の磁気的な相互作用のため静磁エネルギーが減少し、それだけ臨界サイズは大きくなる。

実際、磁気特性に変化が現れる臨界サイズはおおよそ 10nm から 100nm である。例として独立した粒子の有限温度での保磁力の粒子直径に対する変化を図 2-26 に示す。粒径を小さくすると、全体のエネルギーに対する磁壁エネルギーの割合が大きくなり、多磁区構造はもはや安定ではなく、単磁区構造が形成され保磁力が増大する。さらに粒径を小さくすると、超常磁性を示すようになり保磁力が減少していく。

一方、磁化の大きさ自体は本質的にはサイズの影響を受けにくい。特に局在スピンの系においてはスピンの大きさは局所的な環境のみで決まるので、10nm 程度の大きさでもバルクと同様の環境が実現される。しかし、有限温度での磁化の熱平均値は、超常磁性の影響により減少する。

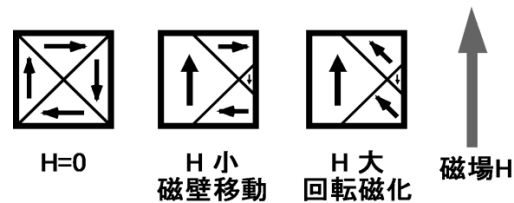


図 2-25 多磁区構造強磁性体の磁化

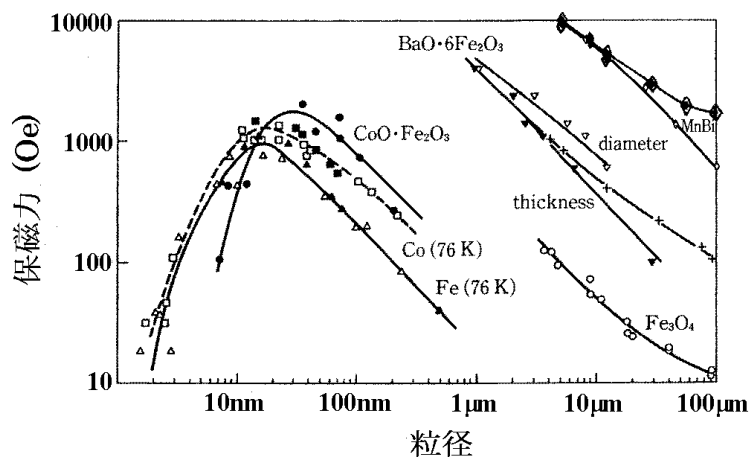


図 2-26 保磁力の粒子サイズ依存性^[2-26]

2.3.4 ナノ粒子の集合体の磁性^{[2.17][2.35]}

磁性ナノ粒子を磁気記録媒体などへ用いる際に、その磁性の熱揺らぎへの耐性が重要になる。前節で述べたように、磁性ナノ粒子はその粒径が小さくなるにつれて、超常磁性により保磁力が減少する。磁性ナノ粒子の集合体を応用する上でその保磁力の温度依存性を考えることは非常に重要である。

簡単のため一軸異方性 K_u を有し単磁区構造を持つ体積 v の粒子について考える。この粒子の磁化が反転する際に、超えるべきエネルギー障壁 ΔE は

$$\Delta E = K_u v \quad (2-27)$$

と表せる。もしこの障壁が熱エネルギー $k_B T$ の大きさまで低下すれば、磁界を与えなくても熱運動によって自由に磁化が反転するようになるであろう。このような状態を超常磁性と呼んでいる。しかし、統計力学によれば確率的に磁化の反転は起こりうる。 ΔE が大きいほど逆転の確率が小さくなることは容易に理解できる。ここで等しい体積 v を持ち異方軸と磁化の方向のそろった微粒子の集合体の磁化の緩和を考えると、

$$I(t) = I_s e^{-t/\tau} \quad (2-28)$$

の形で減少していくであろう。ここで τ はこの変化を示す緩和時間であり、 T に対して

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (2-29)$$

の関係を持つ。ここで τ_0 はフォノン振動の周波数であり、Neel の研究によれば $\tau_0 = 10^{-9}$ sec である。(2-29)式の対数を取ると、

$$\log \tau = -9 + 0.434 \frac{\Delta E}{kT} \quad (2-30)$$

となり、実験的に観測しうる時間変化として $\tau = 100$ sec としてみると、

$$\log 10^2 = -9 + 0.434 \frac{\Delta E}{kT}$$

$$\Delta E \approx 25k_B T \quad (2-31)$$

となる。ここで磁場 H が磁化 I と逆方向に印加されているときの磁化の緩和を考える。このとき、 ΔE は磁場の印加によって静磁エネルギーの分だけ減少するため、次式のように変化する。

$$\Delta E = \frac{(2K_u v - IH)^2}{4K_u v} = K_u v \left(1 - \frac{H}{H_0}\right)^2 \quad (2-32)$$

ここで、 H_0 は異方性磁界であり、 $T=0\text{ K}$ での保磁力でもある。これを(2-31)式に代入して、

$$\Delta E = \frac{1}{2} K_u v \left(1 - \frac{H}{H_0}\right)^2 = 25k_B T \quad (2-33)$$

ここで、ブロッキング温度は磁化が反転するための温度であったから、このときの H は温度 T での保磁力となる。書き換えると

$$H = H_C(T) = H_C(0) \left\{ 1 - 50 \left(\frac{k_B T}{K_u v} \right)^{1/2} \right\} \quad (2-34)$$

となり、異方軸のそろったナノ粒子の保磁力は温度の 1/2 乗に比例して減少することがわかる。ただし、異方軸のそろったナノ粒子集合体を形成することは技術上難しく、本研究で用いる微粒子集合体の異方軸はランダムな方向を向いている。この場合、保磁力の温度依存性は、

$$H_C = H_0 \left[0.479 - 0.81 \left\{ \frac{k_B T}{2K_u v} (\ln \tau_m + 20.7) \right\}^{3/4} \right] \quad (2-35)$$

となることが知られており^[2-35]、異方軸が揃っている場合とは異なり、保磁力は温度の 3/4 乗で減少する。ここで τ_m は磁場を印加する時間である。ただしこの式は粒子が磁気的に分離しているという前提があることを忘れてはならない。

2章の参考文献

- [2.1] 藤田英一, *金属物理 ー材料科学の基礎ー*, アグネ技術センター(1996).
- [2.2] M.-Y. Zhou, and P. Sheng, *Phys. Rev. B* **43**, 3464 (1991).
- [2.3] H. Yasuda, and H. Mori, *Z. Phys. D* **37**, 181 (1996).
- [2.4] 高橋由紀子, 大沼正人, 小山敏幸, 大久保忠勝, 宝野和博, 第27回日本応用磁気学会学術講演概要集 p.246 (2003).
- [2.5] B. W. Roberts, *Acta Metall.* **2**, 597 (1954).
- [2.6] K. Inomata, T. Sawa, and S. Hashimoto, *J. Appl. Phys.* **64**, 2537 (1988).
- [2.7] R. Wood, *IEEE Trans. Mag.* **36**, 36 (2002).
- [2.8] D. Weller, A. Moser, L. Folks, M. E. Best, W. Lee, M. F. Toney, M. Schwickert, J-U. Thiele, and M. F. Doerner, *IEEE Trans. Magn.* **36**, 10 (2000).
- [2.9] G. Armelles, D. Weller, B. Rellinghaus, R. F. C. Farrow, M. F. Toney, P. Caro, A. Cebollada, and M. I. Alonso, *IEEE Trans. Magn.* **33**, 3220 (1997).
- [2.10] Y. M. Hu, J. C. A. Huang, S. Y. Huang, and T. H. Wu, *IEEE Trans. Magn.* **37**, 2417 (2001).
- [2.11] I. Osterloh, P. M. Oppeneert, J. Sticht, and J. Kubler, *J. Phys. Condens. Matter* **6**, 285 (1994).
- [2.12] H. Okumoto, *ASM HANDBOOK Vol.3 Alloy Phase Diagrams*. The Materials Information Society p.371 (1995).
- [2.13] A. Sakuma, *J. Phys. Soc. Jpn.* **63**, 3053 (1994).
- [2.14] V. I. Anisimov and M. A. Korotin, *Phys. Met. Metall.* **68**, 53 (1989).
- [2.15] I. V. Solovyev, P. H. Deberichs, and I. Mertig, *Phys. Rev. B* **52**, 13419 (1995).
- [2.16] 佐藤勝昭, 第3回化合物磁性材料専門研究会試料「磁気光学効果による3d遷移/貴金属多層膜の磁気物性の解明」, (2002).
- [2.17] 太田恵造, *磁気工学の基礎II*, 共立出版 (1973).
- [2.18] 近角聰信, *強磁性体の物理(下)*, 裳華房 (1978).
- [2.19] Y. Endo, N. Kikuchi, O. Kitakami, and Y. Shimada, *J. Appl. Phys.* **89**, 7065 (2001).

-
- [2.20] Y-N. Hsu, S. Jeong, and D. E. Laughlin, *J. Appl. Phys.* **89**, 7068 (2001).
- [2.21] 神木太朗, 中川茂樹, *日本応用磁気学会誌* **28**, 330 (2004).
- [2.22] T. Shima, T. moriguchi, S. Mitani, and K. Takanashi, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 288 (2002).
- [2.23] J. W. Harrell, D. E. Nikles, S. S. Kang, X. C. Sun, and Z. Jia, *J. Magn. Soc. Jpn.* **28**, 847 (2004).
- [2.24] O. Kitakami, Y. Shimada, K. Oikawa, H. Daimon, and K. Fukamichi, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 1104 (2001).
- [2.25] T. Maeda, T. Kai, A. Kikitu, T. Nagase, and J. Akiyama, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 2147 (2002).
- [2.26] K. M. Park, K. H. Na, J. G. Na, P. W. Jang, H. J. Kim, and S. R. Lee, *IEEE Trans. Magn.* **38**, 1961 (2000).
- [2.27] M. Takahashi, T. Ogawa, D. Hasegawa, and B. Jeyadevan, *J. Appl. Phys.* **97**, 10J307 (2005).
- [2.28] 柳田博明, *微粒子工学大系 第1巻 基本技術*, フジ・テクノシステム(2001).
- [2.29] 小泉光恵, 奥山喜久夫, 目 義雄, *ナノ粒子の製造・評価・応用・機器の最新技術*, シーエムシー出版 (2002).
- [2.30] C. B. Murray, D. J. Norris, and M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 8706 (1993).
- [2.31] S. Sun, C. B. Murray, L. Folks, and A. Moser, *Science* **287**, 1989 (2000).
- [2.32] 斎藤進六, *ナノ粒子ハンドブック*, フジ・テクノシステム (1990).
- [2.33] 真下正夫, 小島勇夫, 土井清三, *表面分析図鑑*, 共立出版(1994).
- [2.34] M. Chen, J. P. Liu, and S. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 8394 (2004).
- [2.35] J. Garcia-Otero, A. J. Garcia-Bastida and J. Rivas, *J. Magn. Magn. Mater.* **189**, 377 (1998).

第3章

FePtCu ナノ粒子の規則化

および高保磁力化

3.1 はじめに

本章では、ホットソープ法を用いて合成した FePtCu ナノ粒子について、Cu 元素の添加が規則化温度と磁気異方性にどのように作用するのかを詳細に検討する。第2章でも述べたとおり、FePt 合金における不純物の添加は、規則化に大きく影響することは明らかである。しかしながら、過去の FePtCu 薄膜の研究において Cu 元素は他の元素とは異なり、FePt 外部に析出せず、固溶する形で規則化温度を低減させていた^[3.1]。また FePtCu 薄膜の保磁力は FePt の保磁力と比べて低く、他の不純物を添加した報告とは異なっていた。FePtAu や FePtAg などの場合、熱処理後に得られる試料は L1₀-FePt と不純物元素に分離しており、磁気異方性は L1₀-FePt によるものであり非常に大きい。他の元素の添加では得られない、FePtCu で見られる固溶という形での規則化は、FePt の高すぎる磁気異方性のコントロールをするための有益な手段であると考えられる。この FePtCu 薄膜では、Cu 添加による規則化温度低減のメカニズムは解明されておらず、また Fe と Pt の化学組成比は 1:1 で固定されていたため、Cu が規則構造にどのように組み込まれているのかについては不明であり、また規則化に最適な FePtCu 化学組成の検討はなされていない。

したがって本研究では様々な化学組成を有する FePtCu ナノ粒子を合成し規則化に最適な化学組成比の検討を行う。ナノ粒子合成法は Sun らの行ったホットソープ法をベースとして行った。ホットソープ法により合成した FePt ナノ粒子は、表 3-1 に示されるような特徴を有しており、他の化学液相法によって合成した FePt ナノ粒子を比較すると、自己組織化や粒径分散の面で優れており、1章で示したようなパターンドメディアへの応用を目指す上で最も適したナノ粒子合成法である。さらに溶媒や界面活性剤を変更することができ、比較的容易に第3元素の添加ができることが可能であると考えられる。2章で述べたように、

ナノ粒子系での規則合金では粒径の減少に伴って規則相の安定度が低下する可能性があり、近年の研究で、FePt グラニューラー薄膜において結晶子サイズが 3nm 以下では規則化が生じないことが報告されている^[3,2]。粒子サイズが小さすぎて規則化が生じない状況を防ぐために、ナノ粒子は粒径が 5nm 程度になるように合成した。Cu の添加は、Cu の前駆体として銅(II)アセチルアセトナト、 $\text{Cu}(\text{acac})_2$ [$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$]を Sun らの行ったホットソープ法に組み込むことによって行った。

表 3-1 化学液相法による様々な FePt ナノ粒子合成法

	合成の特徴	得られる粒子の特徴
ホットソープ法	溶媒・界面活性剤の選択性が高い	粒径 3nm~10nm 単結晶 高分散性 fcc 不規則相
ポリオール法	溶媒が還元剤として働く	粒径 5nm~20nm サイズによっては凝集状態 単結晶 or 多結晶 部分的に L1 ₀ 相
逆ミセル法	常温での合成が可能	粒径分散が大きい 組成分散が小さい fcc 不規則相

3.2 試料作製

3.2.1 ナノ粒子合成条件

ホットソープ法による FePtCu ナノ粒子の基本的な合成法は次のとおりである。ナノ粒子作製装置の模式図を図 3-1 に示す。

- ① 反応溶媒となるジオクチルエーテル、DOE[(C₈H₁₇)₂O]もしくはジフェニルエーテル、DPE[(C₆H₅)₂O]に Pt の前駆体と Cu の前駆体である Pt(acac)₂ と Cu(acac)₂ をそれぞれ任意の量だけ丸底フラスコに入れ、Pt および Cu イオンの還元剤となるヘキサデカンジオール HDdiol を合成する Pt と Cu 前駆体のモル数の倍量だけ混合し、酸化を防ぐために N₂ ガス中で置換した反応系の中で約 100°C に加熱しよく溶解させる。
- ② 界面活性剤となるオレイン酸とオレイルアミンを注入し、さらに Fe の前駆体となる鉄ペンタカルボニル(Fe(CO)₅)を加えた後に、溶媒を任意の温度上昇レートで加熱する。
- ③ 溶液中で Pt イオンおよび Cu イオンの還元と、Fe(CO)₅ の熱分解を同時に起こすことにより FePtCu ナノ粒子の核が生成し、溶液の色が黒色に変化する。その後還留を行い、ナノ粒子を成長させる。
- ④ ヒーターを外し溶液が室温に冷えたら大気中に開放する。
- ⑤ 反応後の溶液にエタノールを溶液に対して倍量加え遠心分離を行い、黒色の沈殿物と茶色の上澄みに分離させ、上澄みを捨てることにより反応溶媒、反応副生成物および余分な界面活性剤を除去する。
- ⑥ 沈殿物に無極性溶媒であるノルマルヘキサンを加え、超音波を用いて分散させる。ここで再び界面活性剤であるオレイン酸オレイルアミンを加えることによってナノ粒子の凝集を防ぎ、⑧で得られる粒子の収率を向上させることができる。
- ⑦ ⑥で得られたものにエタノールを加え遠心分離を行い、再び黒色の沈殿物を得る。
- ⑧ 沈殿物にノルマルヘキサンを加え、超音波で分散させた後、遠心分離を行い、黒色の上澄み液を得て、沈殿したものは廃棄する。大きすぎる粒子や凝集粒子はここで沈殿し、結果として粒径の揃ったナノ粒子を得ることが出来る。
- ⑨ ⑧で得たものにエタノール 20ml を加え遠心分離を行い、沈殿物を得る。
- ⑩ ⑨で得られたものを乾燥させ、粉末状の FePtCu ナノ粒子を得る。

以上のような操作で、粒径約 2~3nm の FePtCu ナノ粒子を得ることが出来る。さらに大き

な粒子を得たい場合には、④で得たものに再び HDdiol、Pt(acac)₂、Cu(acac)₂を加え、100°C に加熱し、Fe(CO)₅を加え③の操作を繰り返すことによって粒径を成長させることが出来る。この成長回数を増やすことにより、粒径を 3~6nm の範囲で制御することが出来る。ナノ粒子の化学組成比は、前駆体の比率を変えることによって制御することが出来る。詳細な合成条件を以下に記す。温度上昇のパターンを図 3-2 に示す。

前駆体	Fe(CO) ₅ :	0.8~1.25mmol (0.10~0.15ml)		
		純度 90%		関東化学株式会社製
	Pt(acac) ₂ :	0.3~0.6mmol (130~200mg)		
		純度 90%		Aldrich 社製
	Cu(acac) ₂ :	0~0.5mmol (40~120mg)		
		純度 99%		Aldrich 社製
溶媒	DOE :	20ml	純度 99%	Aldrich 社製
還元剤	HDdiol :	2.5mmol (450mg)		
		純度 90%		Aldrich 社製
界面活性剤	オレイン酸 :	0.5mmol (0.16ml)		
			純度 99%	Aldrich 社製
		オレイルアミン :	0.5mmol (0.17ml)	
		純度 70%		Aldrich 社製

成長時間 : 図 3-2 参照

成長回数 : 1~4 回

3.2.2 熱処理

化学合成によって作製した FePtCu ナノ粒子は、FePt ナノ粒子の場合と同様に高温相である fcc 不規則構造を示す。これを規則化させるために、熱処理により原子の拡散を促すことで安定な構造へ結晶構造変態させる必要がある。本研究では、真空($\sim 6 \times 10^{-6}$ Torr)排気した石英管中に FePt ナノ粒子を封入し、マッフル炉にて任意の温度で 1 時間の熱処理を施した。任意の温度に熱した炉に試料を入れたときから 1 時間経過した後に試料を炉から出し、氷水で急冷した。

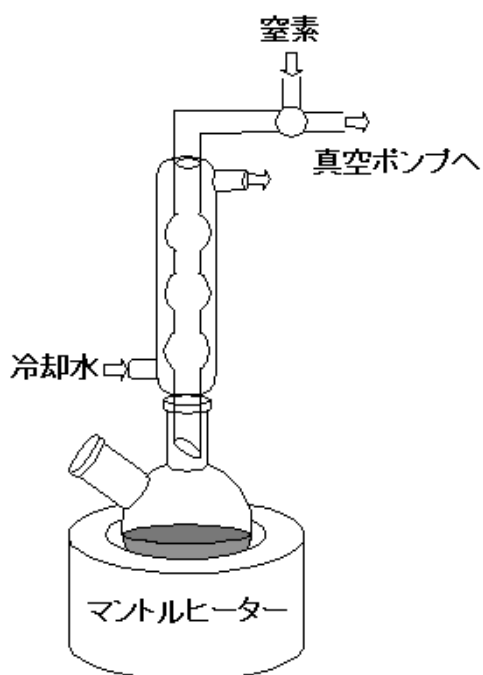


図 3-1. ホットソープ法によるナノ粒子作製装置の模式図

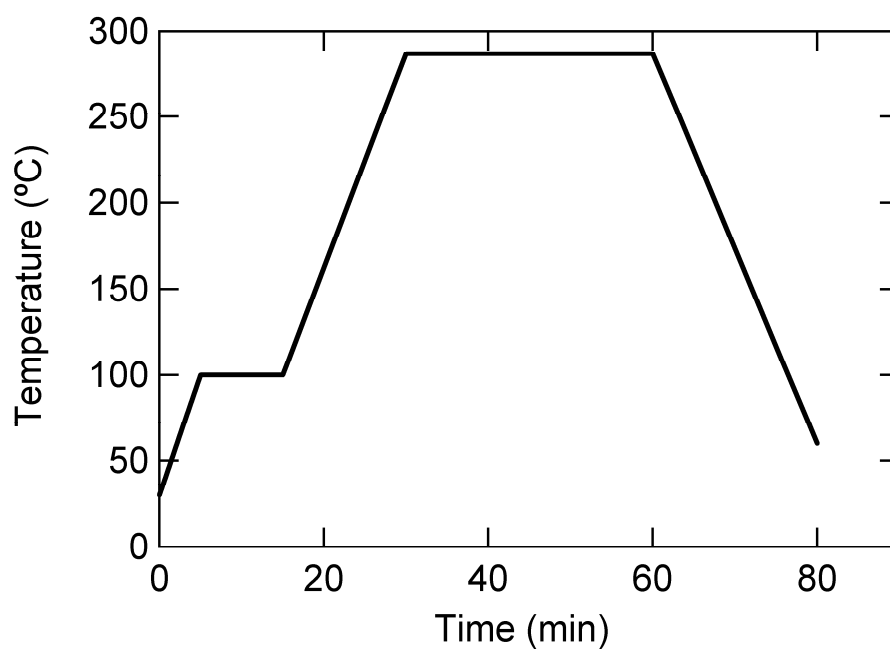


図 3-2. ナノ粒子合成時の温度チャート

3.3 試料評価方法

3.3.1 化学組成分析

EPMA によって求められた結果を、後に述べる X 線回折法により求めた格子定数と比較することによって、信頼性の高い化学組成を得た。EPMA 測定用の試料は Ag 製の導電性テープに粉末状のナノ粒子を付着させ、上から強くプレスして試料表面を平坦化することで作成した。測定には試料内の 10 箇所での点分析を行い、各箇所与えられた化学組成比の平均を試料の化学組成比として用いた。EPMA の仕様は次のとおりである。

装置	: EPMA-8705 SHIMAZU 社製
電子線分解能	: 6nm
表示信号	: 二次電子、反射電子、X 線、吸収電子
分析モード	: 点分析、線分析、面分析
加速電圧	: 0~30kV
試料最大寸法	: 102mmφ×40mm
分光結晶	: LiF、PET、ADP、RAP、PbST
ビーム径	: 1~200μm

3.3.2 TEM 観察

ナノ粒子の形状および粒径評価は透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて行った。プラスチック支持膜の張られた TEM 観察用銅製グリッドの上に、FePt ナノ粒子をノルマルヘキサンに非常に希薄に分散させた溶液を数滴滴下し、ノルマルヘキサンを蒸発させることで TEM 観察用の試料とした。粒径分散を評価するために TEM 写真を用いて、300~500 個の FePtCu ナノ粒子の粒径を測定し、その試料の平均粒径と標準偏差を求め。用いた TEM の仕様は次のとおりである

装置	: TECNAI F20 FEI 社製
分解能	: 格子像 0.10nm、粒子像 0.19nm
加速電圧	: 200kV
倍率	: 20~1,800,000

3.3.3 結晶構造解析

格子定数および結晶構造の決定には粉末 X 線回折法を用いた。清浄なガラス製の試料ホルダーに FePt ナノ粒子を入れ、エタノールを数滴垂らすことにより粒子を固め、エタノールが蒸発したのち、測定試料とした。格子定数の決定には、十分な強度が観測できる最も高角側の回折ピークについて、ガウシアン関数でフィッティングを行い、ピークの角度を正確に決め、これを用いて対応するミラー指数をもつ格子面間隔を導き、そこから格子定数を導き出した。結晶構造は、回折パターンより推定した。用いた粉末 X 線回折装置の仕様と測定条件は次のとおりである。

装置	: RAD-C CN-2013 RIGAKU 社製
使用 X 線	: Cu-K α 線(波長:1.54051 Å[K α_1]、1.54433 Å[K α_2])
入射スリット幅	: 0.45mm
受光スリット幅	: 0.3mm
管電圧	: 50kV
管電流	: 100mA
ステップ	: 0.02°
測定速度	: 1.5°/min
測定範囲	: 20 ~ 80°

3.3.4 磁気測定

磁気測定には超伝導量子干渉素子(Superconducting Quantum Interference Devices: SQUID)磁力計を用いた。様々な化学組成比、粒径、温度においてヒステリシス曲線を得て、その保磁力の大きさを規則化の指標とした。FePt ナノ粒子の磁化は大きいため、試料ホルダーとして使用したテフロンチューブ、石英管およびストローの磁化にたいする影響は、十分小さいとして無視した。装置の仕様と測定条件は次のとおりである

装置	: MPMS-5 Quantum Design 社製
印加磁場	: -5.5 ~ 5.5 T
測定温度	: 5 ~ 300 K

3.4 結果及び考察

3.4.1 化学組成分析結果

・ EPMA 化学組成と格子定数の関係

図 3-3 に様々な化学組成を持つ熱処理前の FePtCu ナノ粒子の粉末 X 線回折パターンおよび fcc-FePt の文献値を示す^[3-3]。すべての粒子は fcc 構造を持ち、酸化物などの他の相の形成はみられなかった。Cu 濃度の増加に伴い、回折ピークが高角側（図中の矢印の方向）にシフトしていることがわかる。これは FePt 不規則合金と Cu が固溶体を形成し、格子定数が変化していることを示す。ホットソープ法に単に Cu(acac)₂ を加えることによって、FePt に Cu 元素を添加できることが明らかになった。図 3-4 に EPMA により求めた FePtCu ナノ粒子の化学組成比と、その格子定数の関係を示した。関係図を作る上でナノ粒子の化学組成比は Fe : Pt が 1:1 に近いものを選んだ。これを見ると Cu の濃度と格子定数はほぼ直線関係にあることがわかる。格子定数が小さい Cu と格子定数が大きい FePt 不規則合金が固溶体を形成しているため、Vegard 則に基づいて、Cu 濃度の増加に伴い格子定数が直線的に減少するものと考えられる。さらに、Vegard 則でのフィッティングが可能なことから、EPMA による化学組成分析の信頼性が確認される。EPMA で求められる組成は、用いられるビーム径 1~200nm の中に含まれるすべての粒子の平均値であり、個々の粒子の組成を得るためには EDX(エネルギー分散 X 線)分析などを用いた超微小領域での組成評価が必要である。

・ 化学組成比と薬品仕込み量の関係

前駆体となる薬品の量と EPMA によって与えられた化学組成比の関係の一部を表 3-2 に示す。薬品のモル比率と化学組成比は異なるため、目的の化学組成をもつナノ粒子を合成する際には仕込み量を詳細に設定することが重要である。Cu を添加することによって Fe の濃度が減少する傾向が見られた。このホットソープ法では鉄ペンタカルボニルがオレイン酸と結びつき中間生成物を形成することによって安定化し熱分解しにくくなること、および Fe の酸化によって Pt の還元が進むことから、目的とする Fe 化学組成よりも多くの Fe 前駆体を注入する必要があることがあった。Cu の添加に伴い、Cu の還元も Fe の酸化によって進むものと考えられるため、Fe 濃度が減少したものと考えられる。2 章で紹介したように還元剤を用いない FePt ナノ粒子合成法が報告されているが、Cu(acac)₂ を加えることによる FePtCu ナノ粒子合成においては、還元剤である HDdiol を用いないで Cu の添加を合成することができなかった。これは Pt²⁺イオンと比べて Cu²⁺イオンが還元されにくいためであり、このイ

オン化傾向の違いにより Pt および Cu 前駆体を同モル量程度で合成したナノ粒子の状態では Cu よりも Pt の方が多く含まれている。HDdiol の量を多くすることによって Cu を多く添加することが可能である。しかしながら HDdiol は室温では個体であり、粒子回収時に粒子と結合し粒子同志を凝集させやすくするといった問題がある。このため、HDdiol の量はあまり増加させることができない。高濃度の Cu を添加するためには Pt および Fe 前駆体量を減少させることによって行う必要がある。

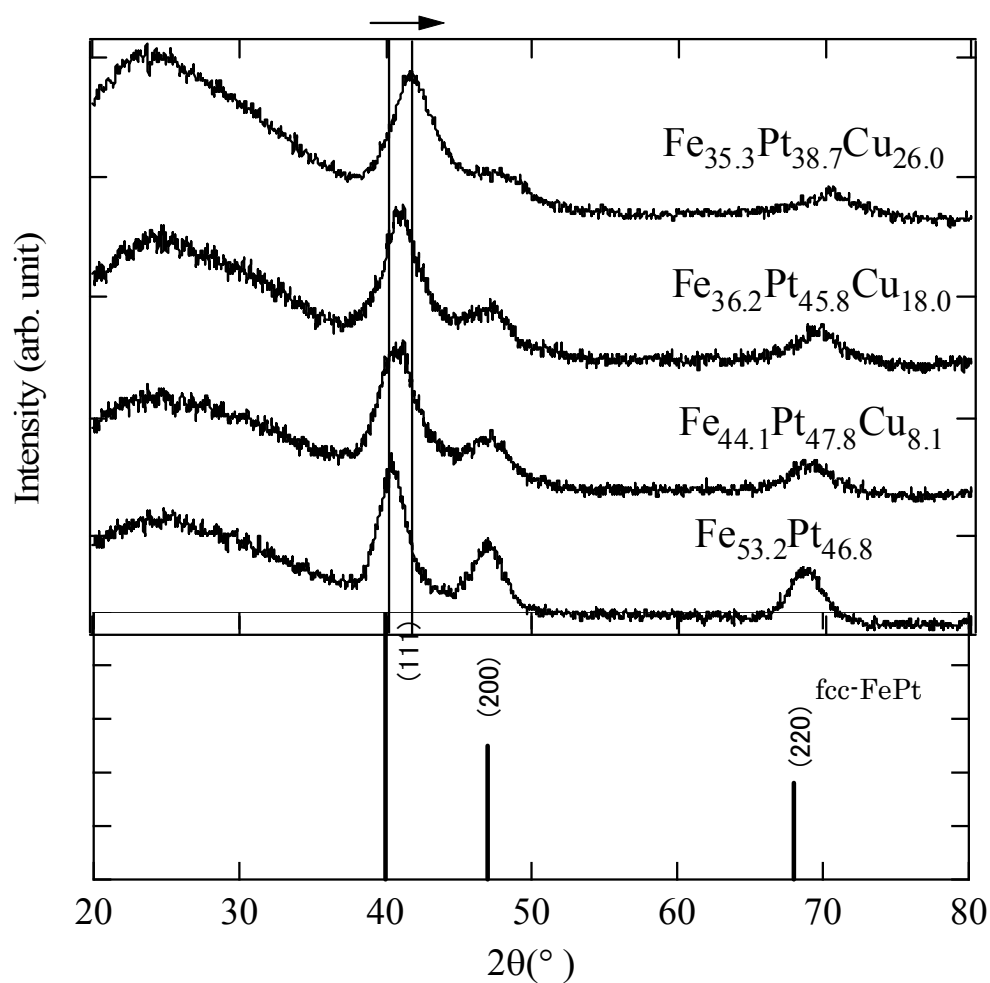


図 3-3 様々な化学組成 FePtCu ナノ粒子の熱処理前の粉末 X 線回折パターン
および fcc-FePt の粉末回折パターンの文献値^[3-3]

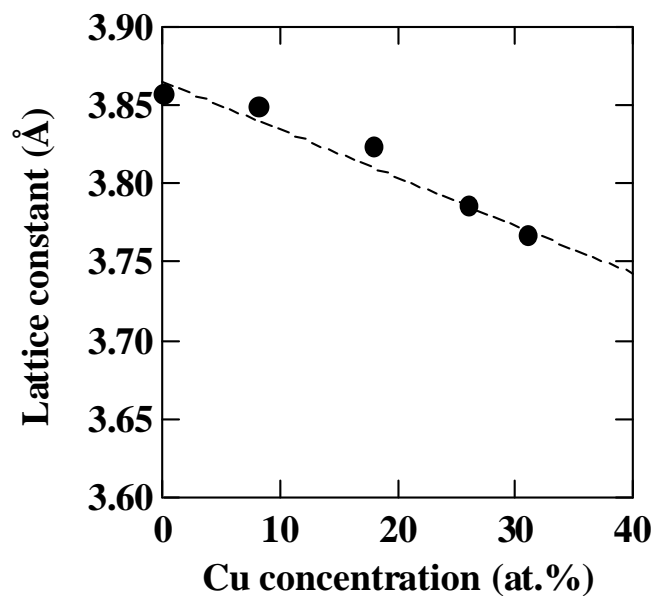


図 3-4 FePtCu ナノ粒子の化学組成比と格子定数の関係

表 3-2 薬品の仕込み量と FePtCu ナノ粒子化学組成比の関係

Fe(CO) ₅ (at.% / mmol)	Pt(acac) ₂ (at.% / mmol)	Cu(acac) ₂ (at.% / mmol)	Fe (at.%)	Pt (at.%)	Cu (at.%)
62.1 / 1.00	37.9 / 0.61	0 / 0	53.2	46.8	0
60.9 / 0.92	33.8 / 0.51	5.3 / 0.08	44.1	47.8	8.1
62.1 / 1.08	24.7 / 0.43	13.2 / 0.23	44.4	40.3	15.2
53.5 / 0.92	26.7 / 0.46	19.8 / 0.34	41.0	41.3	17.7
57.5 / 1.15	21.5 / 0.43	21.0 / 0.42	35.3	38.7	26.0
58.0 / 1.23	17.9 / 0.38	24.1 / 0.51	32.6	34.2	33.2

3.4.2 TEM 観察および結晶構造解析結果

・ FePtCu ナノ粒子の形状評価および化学組成分散

3.2 節で述べたように、FePt ナノ粒子の粒径は、作製したナノ粒子にさらに薬品を加えることによって増大させることができる。ナノ粒子を作製し、新たに薬品を加えないものを成長回数 1 回とし、一度薬品を加えたものを成長回数 2 回、二度薬品を加えたものを成長回数 3 回のように表すことにする。成長回数 1~3 回のナノ粒子の TEM 像と粒径分布を図 3-5 ~ 図 3-10 に示す。成長回数を 1 回増やすごとに直径が約 1nm 増大した。粒径分布はガウス分布を示し、標準偏差は 15~20% となった。粒径は、仕込む薬品の量よりも成長回数によって大きく変化することがわかった。図 3-11 と図 3-12 に 2 回成長によって得られた $\text{Fe}_{35.3}\text{Pt}_{38.7}\text{Cu}_{26.0}$ ナノ粒子の TEM 像とその粒径分布を示す。TEM 観察用試料を作製する際に、ノルマルヘキサンをゆっくり蒸発させると図 3-11 のような自己組織化したナノ粒子集合体を得ることが出来る。乾燥室中などで素早く溶媒を蒸発させると、図 3-5 のように、ナノ粒子は整列することなく、ランダムに分散した状態の TEM 像が得られる。FePtCu ナノ粒子の粒径分布を FePt ナノ粒子の粒径分布と比較すると、平均粒径はほぼ等しく、分散は大きくなる傾向が見られた。様々な化学組成を有する FePt および FePtCu ナノ粒子の平均粒径 D_{TEM} と分散 σ を表 3-3 にまとめた。Cu の濃度が増大するほど粒径分布は広がる傾向にあった。図 3-3 の XRD パターンの半値幅をシェラーの式

$$\beta = \frac{0.94\lambda}{D\cos\theta} \quad (3-1)$$

に代入することによって求めた粒子サイズ D_{XRD} と、 D_{TEM} を比較したものを図 3-13 に示す。Cu 濃度の増加に伴い D_{XRD} は減少した。しかしながら図 3-11 のように FePtCu ナノ粒子の TEM 像からは明確な粒界や微結晶の存在は観測されなかった。つまり図 3-3 の半値幅の増大は、回折に寄与する結晶子サイズの減少によるものではなく、その他の原因により生じていると考えられる。その一つとして、粒子の化学組成分散があげられる。図 3-4 のように格子定数は Cu 濃度によって敏感に変化するため、粒子の化学組成に差が存在すると回折線の分散に現れると考えられる。具体的な化学組成分散の見積もりは、図 3-14 のように回折線のある格子定数を有する粒子からの回折ピークの足し合わせとして考え、その積分強度の比より Cu 濃度比を導いた。基本となる回折波形は、粒径から見積もられる理想的な波形ではなく、同程度の粒径を有する FePt ナノ粒子の回折パターンを用いた。これは Cu が添

加されていないナノ粒子においても、Fe と Pt の組成分散によるピーク幅の増大や粒径分散などにより理想的な波形が得られないための措置であり、上記の影響を差し引いた形での Cu 添加による影響を検討できる。図 3-3 において $2\theta = 70^\circ$ 付近のピークは(220)面からの回折線であり、他の面からの回折線との重なりがなく、また解析に必要な強度も得られるため、このピークを用いて解析を行った。バックグラウンドは 2θ の 1 次の関数として差し引いた。得られた化学組成分布を図 3-15 に示す。Cu 濃度はピークトップから見積もられた格子定数を図 3-4 と照らし合わせることで求めた。これによると組成分散は Cu 濃度の増加に伴い増大していることが明らかとなった。Cu 濃度の増加に伴う化学組成分散の増大と粒径分散の増大は、Cu(acac)₂ の DOE への溶解性の低さと Cu イオンの弱い還元力が原因となり、図 3-16 のように核形成にタイムラグができることによって生じたものと考えられる。2 章で説明したとおり粒径分布が狭いナノ粒子を合成するためには、核形成の時間を短くしなければならない。FePt ナノ粒子の合成においては 120°C 付近から Fe の分解と Pt の還元が始まり、核形成が進むとされている。しかしながら FePtCu では、図 3-16(a)のように Cu(acac)₂ の溶解度は低く、DOE に完全に溶解させるには反応系を $130\sim 140^\circ\text{C}$ に加熱する必要がある。このとき系の中では図 3-16(c)のようにすでに核形成がある程度進んでおり、Cu を含まないナノ粒子の核が既に形成されていると考えられ、また Cu イオン濃度の急激な上昇により核形成のムラが生じ、粒径分散の原因となると考えられる。Cu イオンよりも Pt イオンのほうが速く還元するため粒子成長時にも組成の片寄りが生じる。これらの現象がナノ粒子の組成分散と粒径分布を増大させていると考えられる。

回折ピーク幅の増大は結晶内の欠陥や不純物の影響でも観測される。ホットゾープ法で合成したナノ粒子には C 元素などの不純物が導入されやすいといった実験結果が得られており³⁻⁴⁾、今回得られた FePtCu ナノ粒子に関しても同様の結果が生じている可能性がある。これらの影響と先に述べた組成分散による影響とを XRD パターンの上で完全に分離して評価することは難しい。より詳細に検討するためには EXAFS(X 線吸収端微細構造解析)などを用いて粒子内での局所的な原子の分布を調査する方法が望ましい。

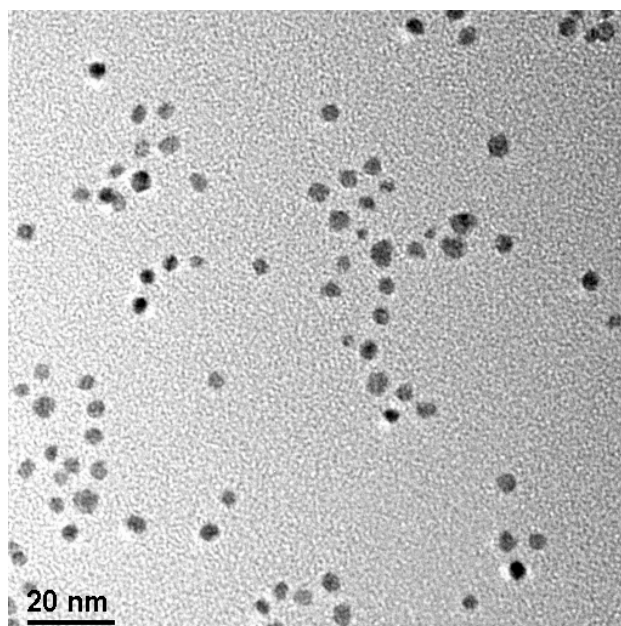


図 3-5 成長回数 1 回の FePt ナノ粒子の TEM 像

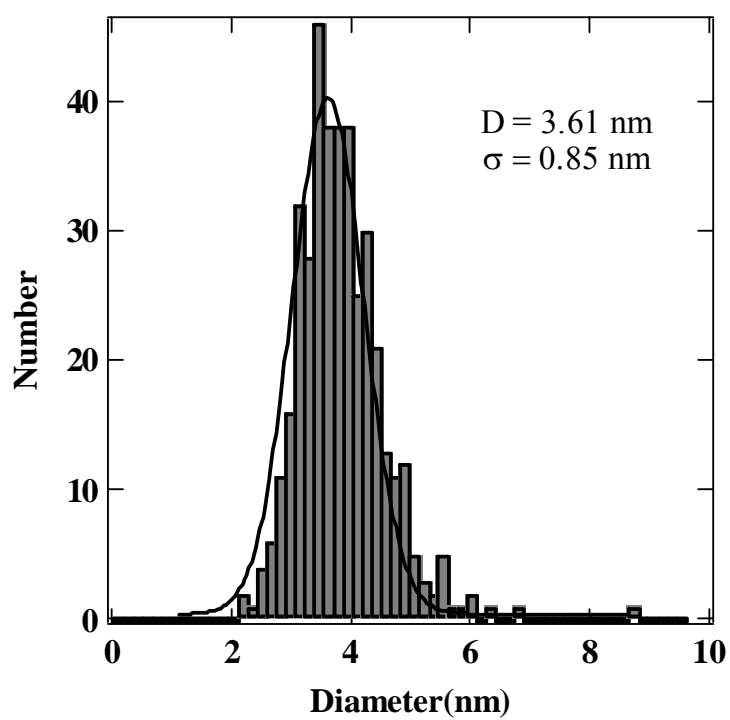


図 3-6 成長回数 1 回の FePt ナノ粒子の粒径分布

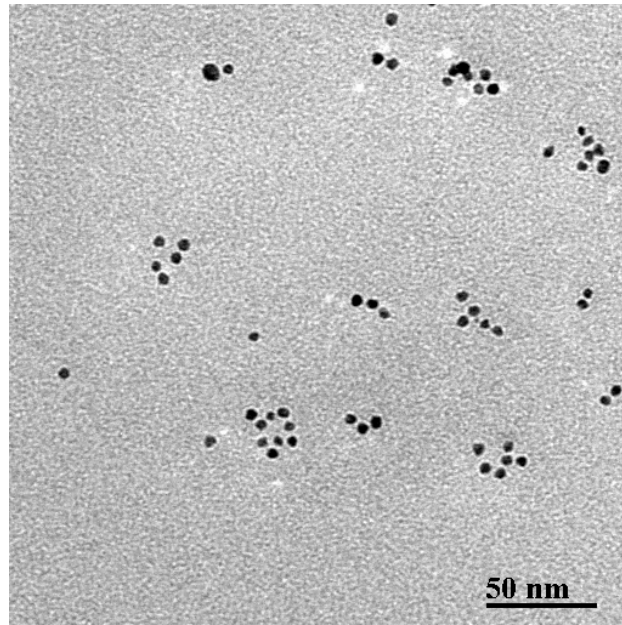


図 3-7 成長回数 2 回の FePt ナノ粒子の TEM 像

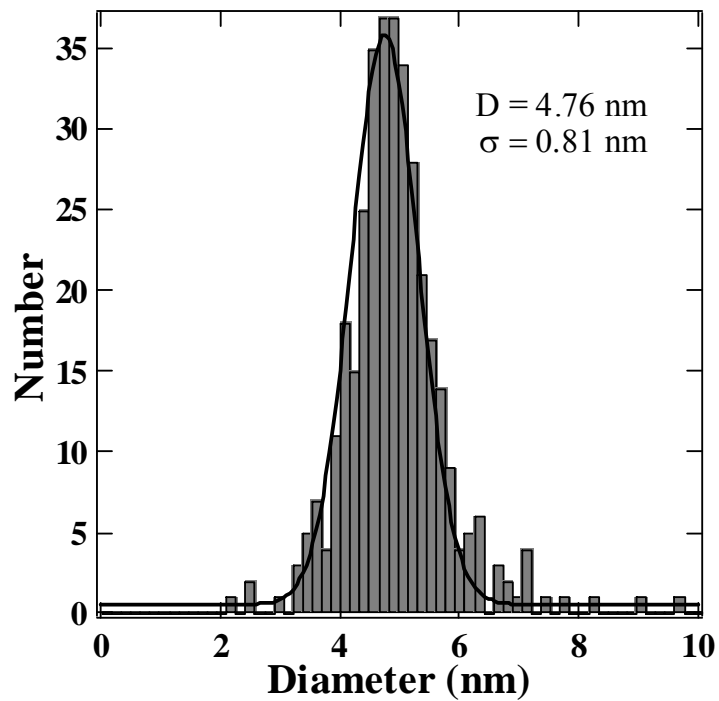


図 3-8 成長回数 2 回の FePt ナノ粒子の粒径分布

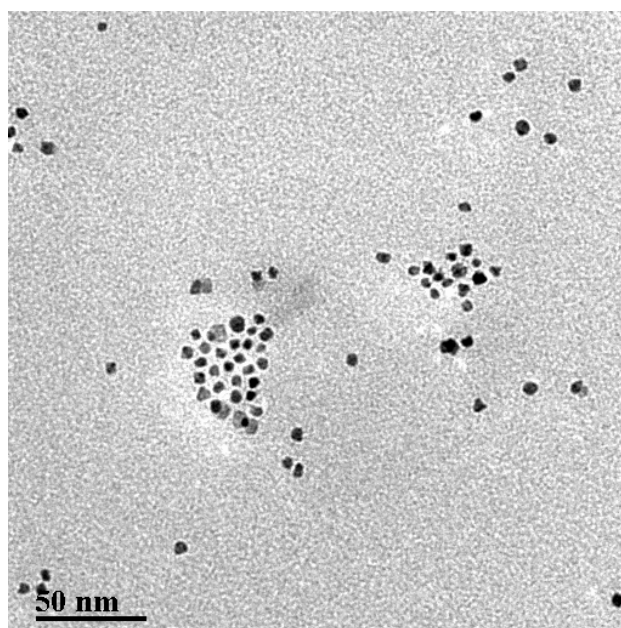


図 3-9 成長回数 3 回の FePt ナノ粒子の TEM 像

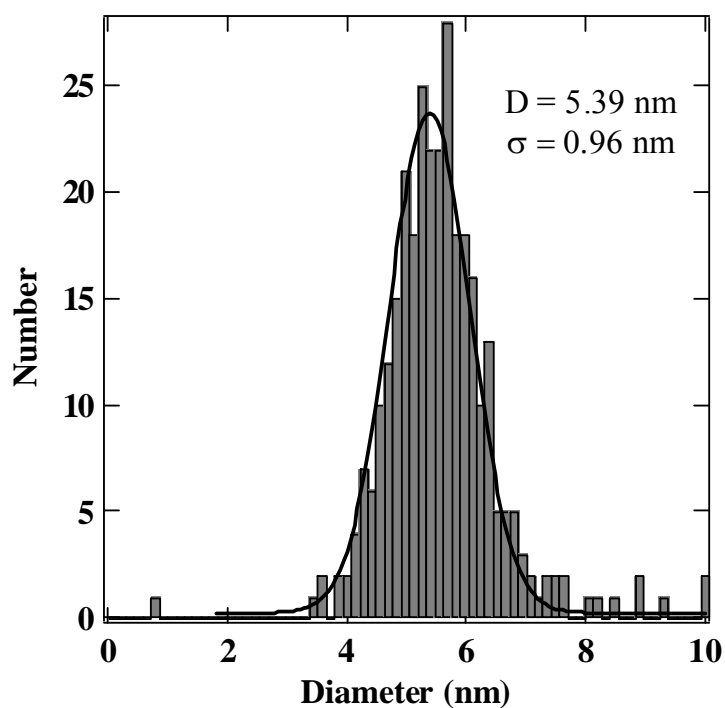
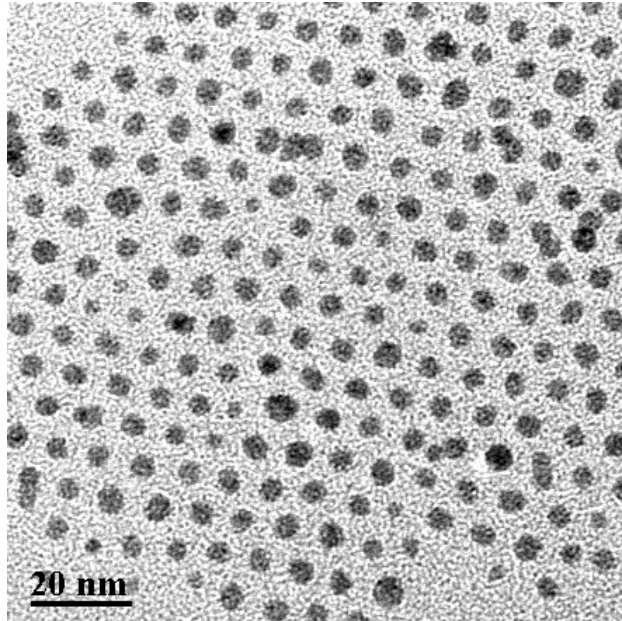
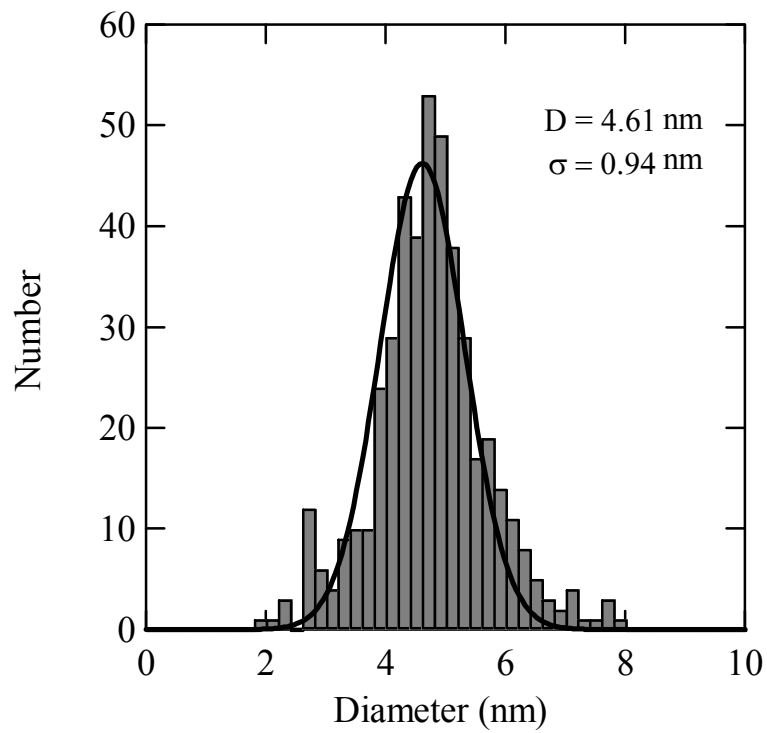


図 3-10 成長回数 3 回の FePt ナノ粒子の粒径分布

図 3-11 自己集合した $\text{Fe}_{44.1}\text{Pt}_{47.8}\text{Cu}_{8.1}$ ナノ粒子の TEM 像図 3-12 $\text{Fe}_{44.1}\text{Pt}_{47.8}\text{Cu}_{8.1}$ ナノ粒子の粒径分布

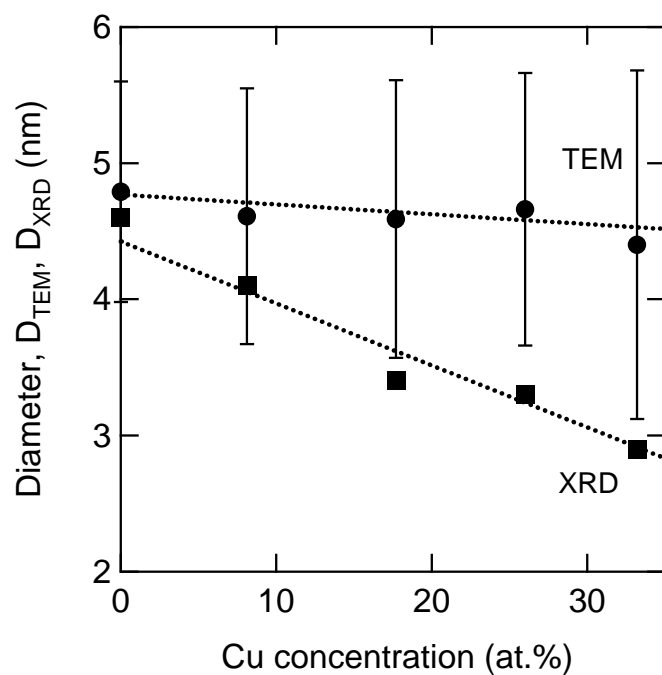


図 3-13 D_{TEM} および D_{XRD} の Cu 濃度依存性

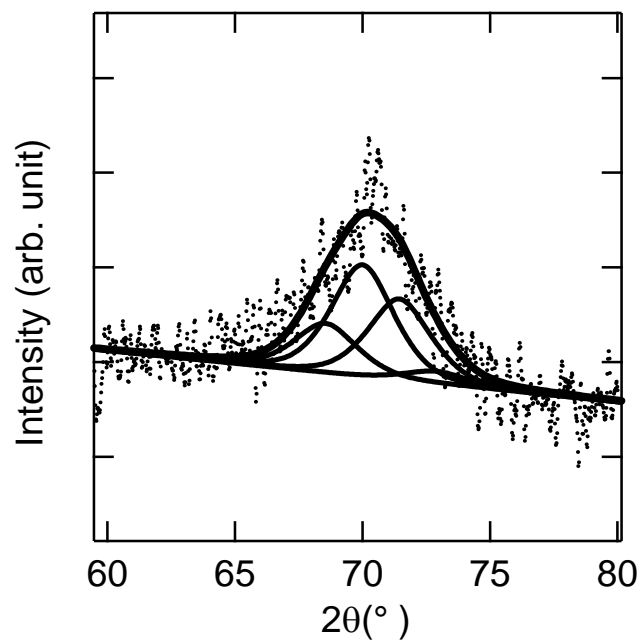


図 3-14 $\text{Fe}_{35.3}\text{Pt}_{38.7}\text{Cu}_{26.0}$ ナノ粒子の(220)回折線の FePt ナノ粒子から導いた基本波形の足し合わせによるフィッティング

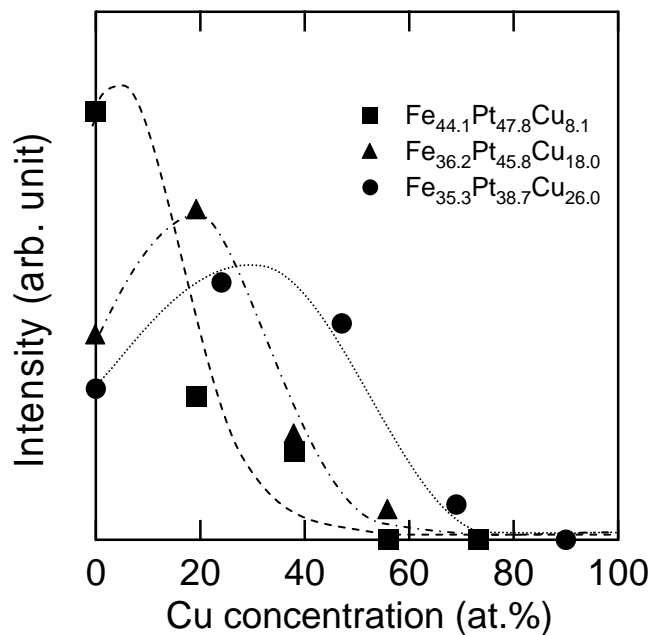


図 3-15 様々な組成を有する FePtCu ナノ粒子の組成分布

表 3-3 様々な化学組成を有する FePtCu ナノ粒子の D_{TEM} 、 D_{XRD} 、 σ

	$D_{\text{TEM}}(\text{nm})$	$D_{\text{XRD}}(\text{nm})$	$\sigma(\text{nm})$
$\text{Fe}_{53.2}\text{Pt}_{46.8}$	4.79	4.6	0.81
$\text{Fe}_{44.1}\text{Pt}_{47.8}\text{Cu}_{8.1}$	4.61	4.1	0.94
$\text{Fe}_{41.0}\text{Pt}_{41.3}\text{Cu}_{17.7}$	4.59	3.4	1.02
$\text{Fe}_{35.3}\text{Pt}_{38.7}\text{Cu}_{26.0}$	4.66	3.3	1.00
$\text{Fe}_{32.6}\text{Pt}_{34.2}\text{Cu}_{33.2}$	4.40	2.9	1.28

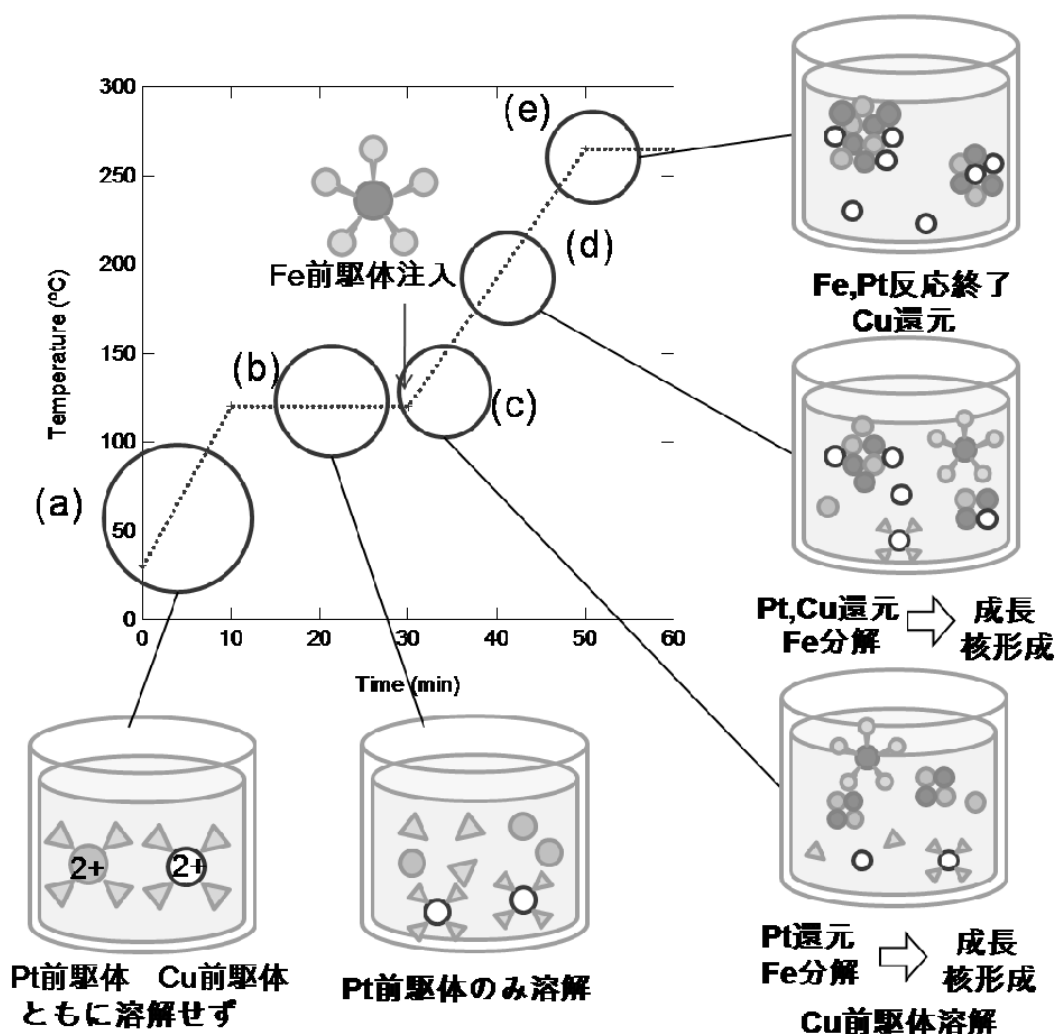


図 3-16 FePtCu ナノ粒子合成反応時の系の概念図

3.4.3 FePtCu ナノ粒子の規則化温度と保磁力の変化

本研究では fct 構造への転移と磁気異方性の増大を規則化の指標とする。これらはそれぞれ格子定数の c/a 値の減少と保磁力の増大となって現れる。 c/a の値は XRD パターンの解析により比較的容易に求めることが可能である。しかしながら保磁力はナノ粒子集合体の場合、双極子相互作用や交換結合によって保磁力は大きく変化するため、物理量として用いるには注意が必要である。L1₀-FePt 合金のような非常に異方性エネルギーの大きい系を考える場合、空間的に働く双極子相互作用によるエネルギーは規則相の異方性エネルギーに比べて非常に小さいため無視できるが^[3.5]、焼結体を形成した際に粒子間に働く交換相互作用エネルギーは、異方性エネルギーよりも極めて大きいため、無視することができない^[3.6]。このため粒子同士を物理的に切り離すことが重要となる。すなわち、粒子を修飾する界面活性剤はナノ粒子の磁性の評価を行う上でも非常に有用である。しかしながら熱処理後のナノ粒子においては、界面活性剤は蒸発・分解し、図 3-17 のように焼結・融合するため正確に保磁力を測定することができない。

このため本研究では、ヘキサン中に高濃度で分散させた FePt ナノ粒子にオレイン酸とオレイルアミンを添加し、その後ヘキサンのみを蒸発させることによって通常の粉末状粒子よりも粒子間の界面活性剤が多い試料を作成した。このようにして得られたナノ粒子に 400°C で 1 時間の熱処理を施したものの TEM 像を図 3-18 に示す。同様の熱処理を加えた未処理の FePt ナノ粒子は図 3-17 に示すように、粒界がほとんど消失してしまっているのに対し、一連の処理を行った粒子は、オレイン酸とオレイルアミンは分解しアモルファスカーボン化していると考えられ、その影響で TEM 像がぼやけているが、激しい粒子の焼結は緩和され、ナノ粒子は球形を保っていることがわかる。

界面活性剤の添加量を変化させた Fe_{54.8}Pt_{45.2} ナノ粒子の 350°C での熱処理前後におけるヒステリシス曲線を図 3-19 に示す。熱処理後のナノ粒子は図 3-20 に示すように、安定剤の添加には関係なくすべて fcc 構造であり、粒径もほぼ同じである。熱処理前のナノ粒子の保磁力は界面活性剤の添加量に依存せず一定であった。熱処理に伴いナノ粒子の保磁力は増大し、この熱処理後の保磁力は界面活性剤の添加量の増加に伴い増大していた。この保磁力の増大は図 3-21 で説明されるように、規則化に伴うものではなく、熱処理により粒子の接近し、双極子相互作用の働きによりブロッキング温度は上昇し、それに伴い保磁力が上昇したものであり、界面活性剤を添加したナノ粒子に関しては熱処理による焼結が緩和されているため、交換相互作用が働かず保磁力が減少しなかったものと予想される。

本論文では、特別な明記がないものはすべてこの界面活性剤添加によるナノ粒子の焼結抑制を行った上で磁気測定を行っている。

・熱処理前後のナノ粒子の結晶構造

熱処理前の FePtCu ナノ粒子の結晶構造は図 3-3 に示したとおり、化学組成に関係なく fcc 構造となった。FePt ナノ粒子と同様、ホットソープ法を用いて作製した FePtCu ナノ粒子は、還流温度 287°C では高温相である不規則構造を持ち、規則化しないことがわかった。

図 3-22 に 400°C の熱処理前後の $\text{Fe}_{53.2}\text{Pt}_{46.8}$ ナノ粒子および $\text{Fe}_{35.3}\text{Pt}_{38.7}\text{Cu}_{26.0}$ ナノ粒子の XRD パターンと、比較のために L1_0 -FePt 合金の $\text{CuK}\alpha$ 線を用いた X 線回折におけるピーク出現角度と強度の文献値を示した^[3-7]。 $\text{Fe}_{53.2}\text{Pt}_{46.8}$ ナノ粒子の熱処理に伴う結晶構造の変化は観測されなかった。 $\text{Fe}_{35.3}\text{Pt}_{38.7}\text{Cu}_{26.0}$ ナノ粒子では 350、400°C で熱処理を施すことによって、結晶構造が fcc から L1_0 に変態し、また熱処理により粒子の焼結と化学組成の均一化が生じ、回折ピークの半値幅は大きく減少した。これらのことより、Cu の添加が規則化を促していることがわかる。熱処理後の FePtCu の回折パターンには Cu の析出によるピークは見られないため、Cu は FePt と固溶した状態で規則相を形成していることがわかる。350°C の熱処理によって超格子回折である (201)、(112) 面による回折ピークが出現し、また正方晶への変態を示す (200) と (002)、(220) と (202) ピークの分裂がわずかに確認できる。このことから 350°C の熱処理で $\text{Fe}_{35.3}\text{Pt}_{38.7}\text{Cu}_{26.0}$ ナノ粒子の規則化が始まっていることがわかる。400°C の熱処理では、規則化に伴うすべての回折ピークが確認できるため、規則度が熱処理温度の上昇に伴って増大することが分かる。

FePt ナノ粒子の場合、400°C の熱処理による半値幅の減少はわずかであり、これは粒径に換算すると $D_{\text{XRD}} = 4.6\text{nm}$ から 5nm 程度の成長にとどまっていることを示す。しかしながら $\text{Fe}_{35.3}\text{Pt}_{38.7}\text{Cu}_{26.0}$ は熱処理による結晶粒子の大きさは $D_{\text{XRD}} = 3.3\text{nm}$ から 5.1nm と大きく増大している。 $\text{Fe}_{31.1}\text{Pt}_{36.6}\text{Cu}_{32.3}$ ナノ粒子と $\text{Fe}_{50.5}\text{Pt}_{49.5}$ ナノ粒子の結晶子サイズ D_{XRD} と熱処理温度の関係をまとめたものを図 3-23 に示す。FePtCu ナノ粒子は化学組成分散が大きく、回折ピークの幅は増大すると考えられる。したがって実際の粒径はこれらの値よりも大きな値になると考えられる。FePt ナノ粒子よりも FePtCu ナノ粒子の方が粒子同士の焼結・融合が進みやすいという傾向が見られた。バルク Cu の融点は約 1100°C であり、Fe ~ 1500°C および Pt ~ 1800°C と比較すると非常に小さい。すなわち Cu の添加はナノ粒子の融点の降下を引き起こし、その影響で FePtCu ナノ粒子では焼結および融合が進んだものと考えられる。

図 3-24 に $\text{Fe}_{31.1}\text{Pt}_{36.6}\text{Cu}_{32.3}$ ナノ粒子と $\text{Fe}_{50.5}\text{Pt}_{49.5}$ ナノ粒子の c/a 値の熱処理温度による変化

を示した。未熱処理のナノ粒子については、ナノ粒子成長過程において 287°C で還留を行うため、この温度を熱処理温度として図中に示した。Cu を添加したナノ粒子では 350°C から 400°C で急激に c/a 値が減少し、それ以上の温度では熱処理温度の増大に伴って c/a は徐々に減少した。400°C の熱処理でかなり規則度の高いナノ粒子が得られたことが分かる。ナノ粒子の規則相は粒径の増大に伴い安定化するが、FePtCu ナノ粒子は図 3-23 のように焼結が進行することにより粒径が増大し、それによって到達しうる規則度も上昇しているものと考えられる。Fe_{50.5}Pt_{49.5} ナノ粒子では 450°C 付近で規則化の兆候が現れるがその超格子回折の強度は弱く、550°C の熱処理でもほとんど規則化が進行しなかった。Cu 元素の添加により 200°C 以上の規則化温度の低下が引き起こされることがわかった。Fe_{31.1}Pt_{36.6}Cu_{32.3} ナノ粒子の c/a の値は最小で 0.929 となり、L₁₀-FePt 合金の $c/a = 0.964$ を大きく下回る値となった。Cu は Fe と全域で固溶相を形成することが知られており、Cu と Pt は 2 章で紹介したように L₁₁ 規則相を形成する。FePtCu 規則合金では FeCu と Pt が 1 対 1 となるような組成比で規則化すると考えられるが、バルク Fe₂₅Pt₅₀Cu₂₅ の結晶構造は図 3-26 のような FeCu と Pt で層状構造を持つ L₁₀ 構造となることが知られており、その c/a は 0.919 と非常に小さい^[3-8]。本研究における FePtCu ナノ粒子も Cu 添加によって c/a の値が大きく減少していることから、Cu が Fe と置換して L₁₀ 構造を形成していることが推測される。規則度 s を次式

$$s^2 = \frac{1 - S_a}{1 - S_f} \quad (2-19)$$

を用いて見積もると、図 3-27 のようになった。ここで FePtCu ナノ粒子の規則度を求める際に使用する S_f の値として、本来ならば Fe_{31.1}Pt_{36.6}Cu_{32.3} のバルクの値を用いるのが適当である。しかしながら FePtCu 三元合金の規則相において詳細に調べた文献はなく、比較対象として Fe₂₅Pt₅₀Cu₂₅ の値 $S_{\text{FePtCu}} = 0.919$ を用いた。これによると Cu の添加によって非常に規則度の高い L₁₀ 合金ナノ粒子が比較的低温の熱処理によって得られていることがわかる。FePt ナノ粒子では 450 度の熱処理によって焼結融合した表面のみに原子拡散がおこり規則化する可能性があるが、大部分は fcc 構造を有していると考えられ、実際の規則度は大部分が 0 のままである。L₁₀-FePtCu 規則合金では c/a の値は小さく、同種原子同士の距離は遠くなり、異種原子同士の重なりが大きくなる傾向がある。これはつまり規則構造を形成することによるエネルギー利得が大きいことにほかならない。Cu が FePt 規則格子に固溶することにより規則相がより安定化していると考えられる。

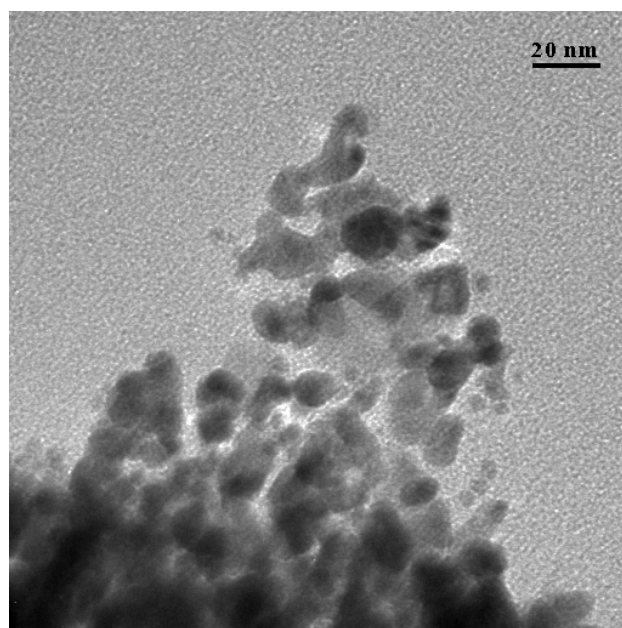


図 3-17 400°Cで熱処理を施した FePt ナノ粒子の TEM 像

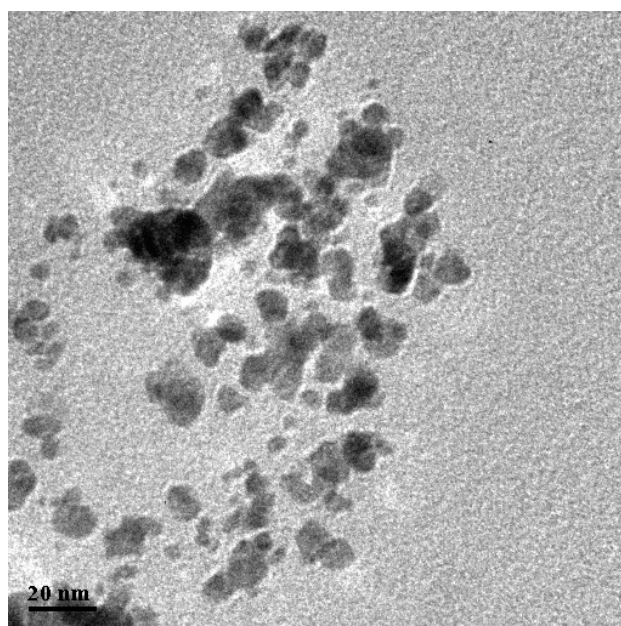


図 3-18 界面活性剤を加えた後に 400°Cで熱処理を施した FePt ナノ粒子の TEM 像

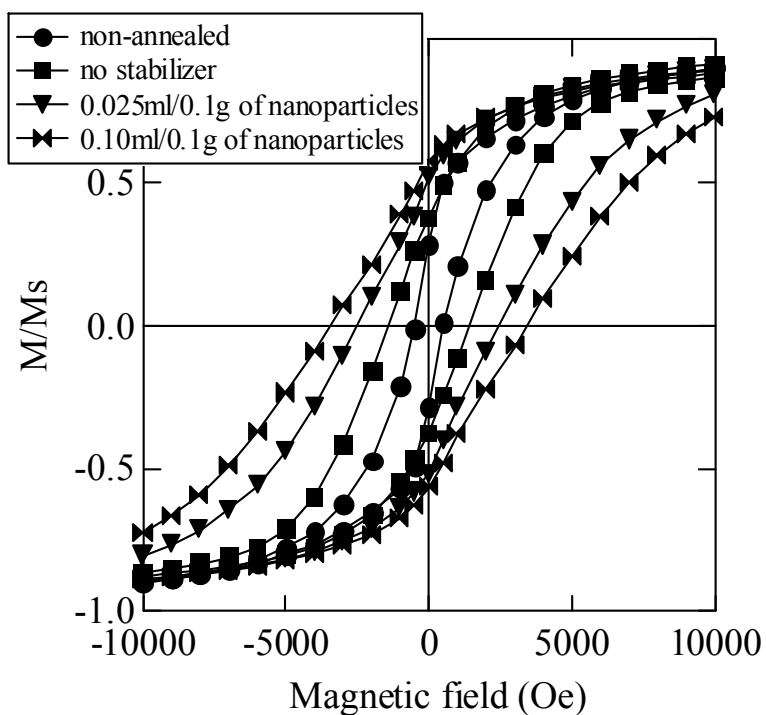


図 3-19 安定剤を添加し 350°C で熱処理を施した $\text{Fe}_{54.8}\text{Pt}_{45.2}$ ナノ粒子のヒステリシス曲線(測定温度 10K)

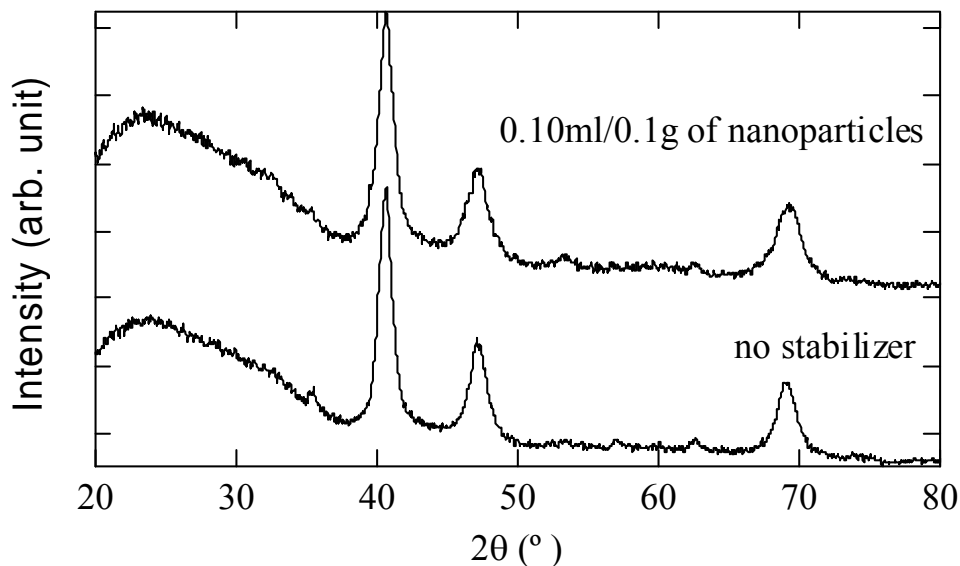


図 3-20 安定剤を添加し 350°C で熱処理を施した $\text{Fe}_{54.8}\text{Pt}_{45.2}$ ナノ粒子の粉末 X 線回折パターン

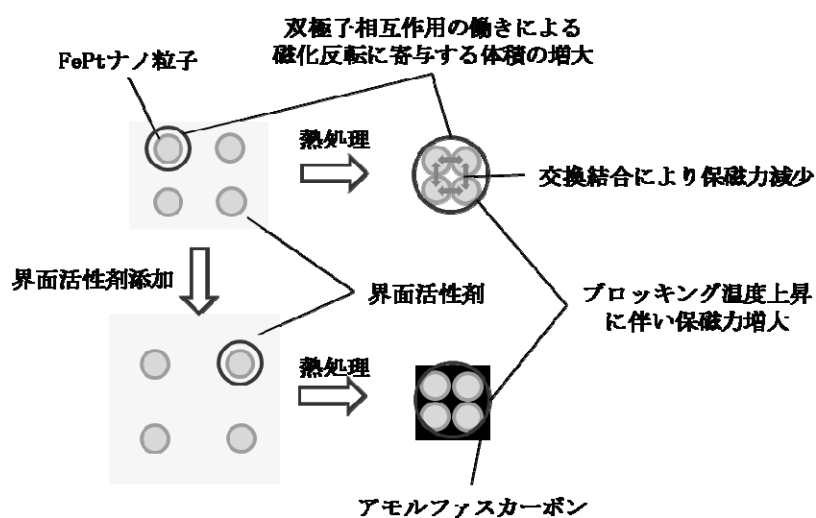


図 3-21 界面活性剤添加による粒子焼結抑制の模式図

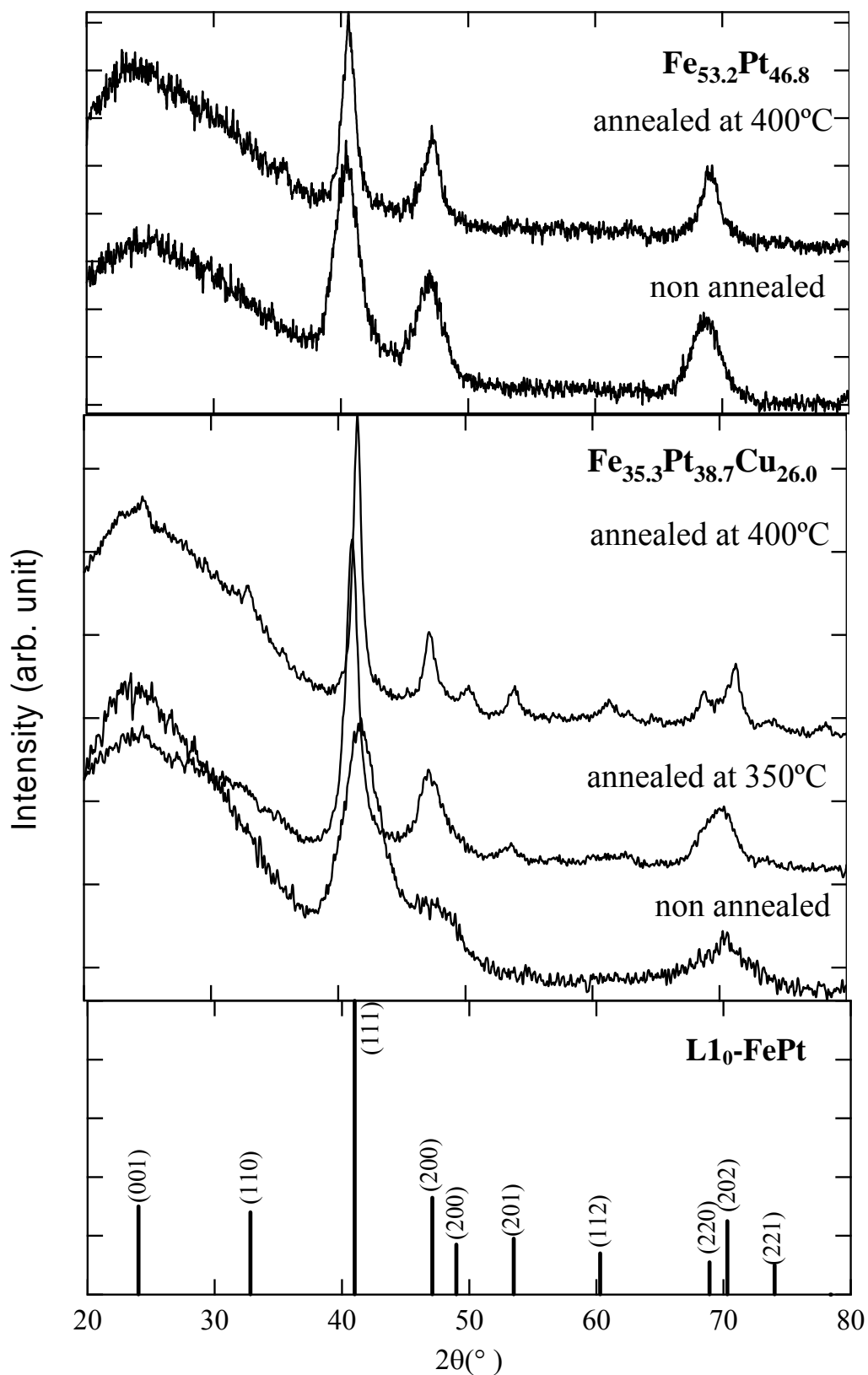
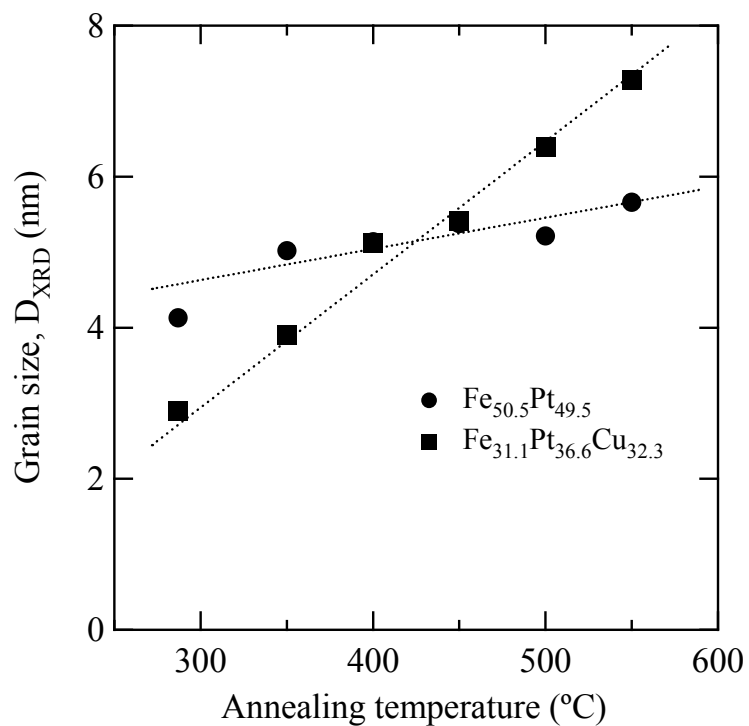
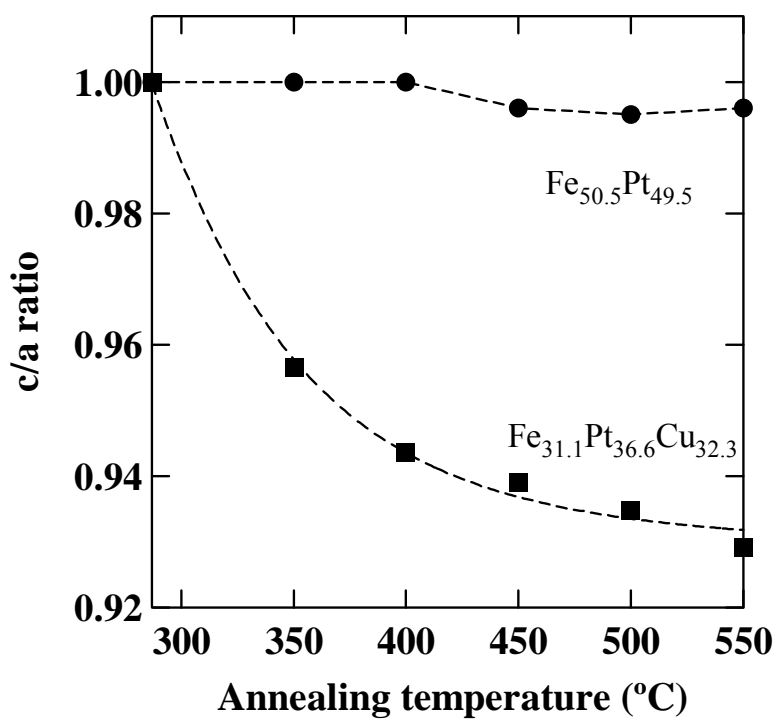


図 3-22 $\text{Fe}_{53.2}\text{Pt}_{46.8}$ 、 $\text{Fe}_{35.3}\text{Pt}_{38.7}\text{Cu}_{26.0}$ ナノ粒子の熱処理前後の粉末 X 線回折パターン

および $L1_0$ -FePt の粉末回折パターンの文献値^[3-7]

図 3-23 D_{XRD} の熱処理温度依存性図 3-24 $\text{Fe}_{31.1}\text{Pt}_{36.6}\text{Cu}_{32.3}$ 、 $\text{Fe}_{50.5}\text{Pt}_{49.5}$ ナノ粒子の c/a 値の熱処理温度依存性

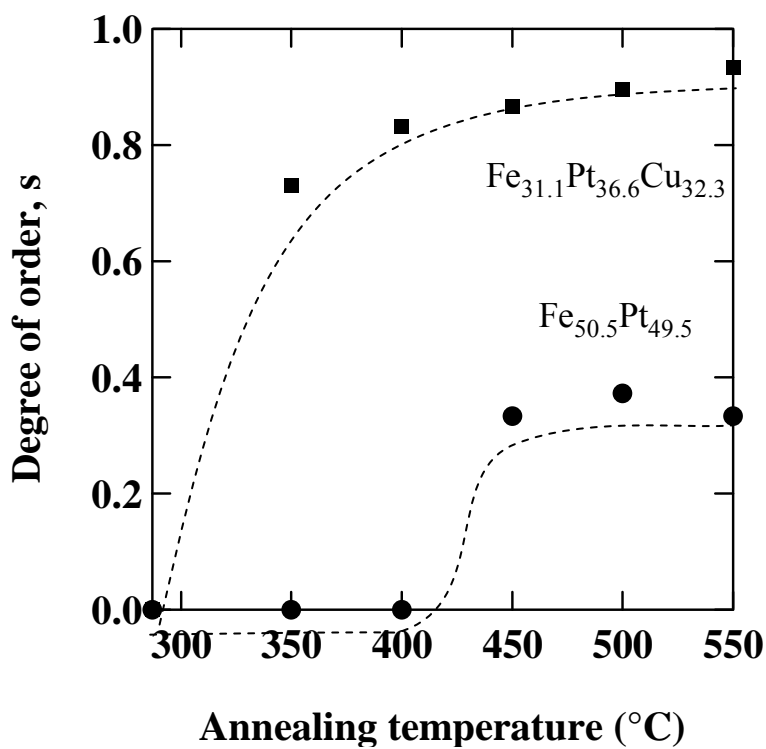


図 3-25 Fe_{31.1}Pt_{36.6}Cu_{32.3}、Fe_{50.5}Pt_{49.5} ナノ粒子の規則度 s の熱処理温度依存性

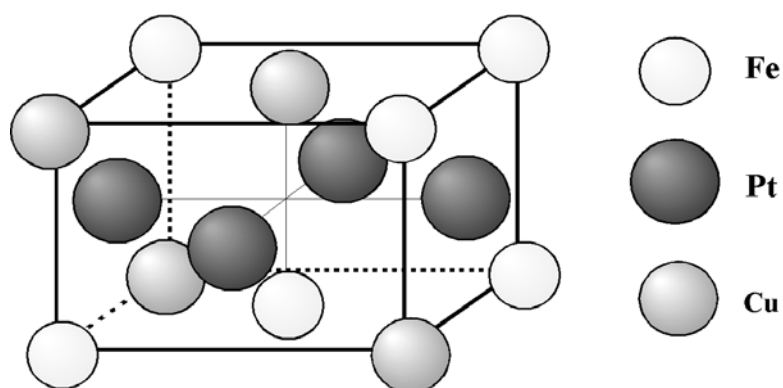


図 3-26 (FeCu)Pt 規則構造の模式図

・熱処理前後のナノ粒子の磁性

図 3-27 に粒径 4.8nm の $\text{Fe}_{53.2}\text{Pt}_{46.8}$ ナノ粒子の熱処理前におけるヒステリシス曲線を示した。通常、SQUID 測定により求められた磁気モーメントを、試料の体積または重さで割ることにより磁化を導くことが出来るが、ホットソープ法で作製したナノ粒子試料にはナノ粒子の界面活性剤が多く含まれているため、正確に磁化を決定することは出来ない。よって、ヒステリシス曲線の縦軸には各サンプルの 10K での飽和磁化 M_s の値で補正した磁化の値を用いた。保磁力は室温では超常磁性のためまったく観測されず、測定温度 10K において約 800Oe となった。図 3-28 に様々な化学組成を持つ熱処理前の FePtCu ナノ粒子の 10K におけるヒステリシス曲線を示した。熱処理前のナノ粒子は不規則相であり、粒径はほぼ一定であるため、保磁力は化学組成にほとんど依存しない結果となった。図 3-29 に $\text{Fe}_{31.1}\text{Pt}_{36.6}\text{Cu}_{32.3}$ ナノ粒子と $\text{Fe}_{50.5}\text{Pt}_{49.5}$ ナノ粒子の 10K での保磁力の熱処理温度による変化を示した。図 3-24 と同様、未熱処理のナノ粒子については還留温度 287°C を熱処理温度として図中に示した。 $\text{Fe}_{31.1}\text{Pt}_{36.6}\text{Cu}_{32.3}$ ナノ粒子は熱処理温度の上昇に伴い、保磁力が大きく増大している。図 3-24 と比較すると、規則化により磁気異方性が増大し、保磁力が増大することが分かる。一方、 $\text{Fe}_{50.5}\text{Pt}_{49.5}$ ナノ粒子の保磁力は熱処理温度の上昇とともにわずかに増大するにとどまった。この熱処理による保磁力の増大には、規則化による寄与は極めて小さく、高温熱処理による粒径の成長が引き起こすブロッキング温度の上昇が主な原因であると考えられる。

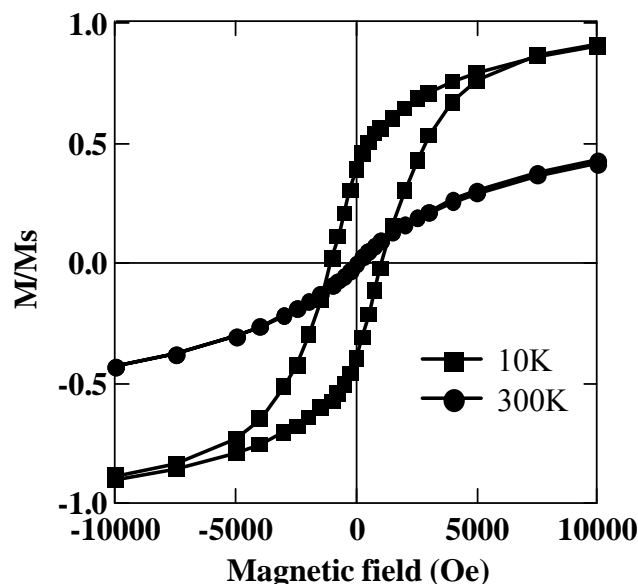


図 3-27 熱処理前の $\text{Fe}_{53.2}\text{Pt}_{46.8}$ ナノ粒子($D=4.8\text{nm}$)のヒステリシス曲線

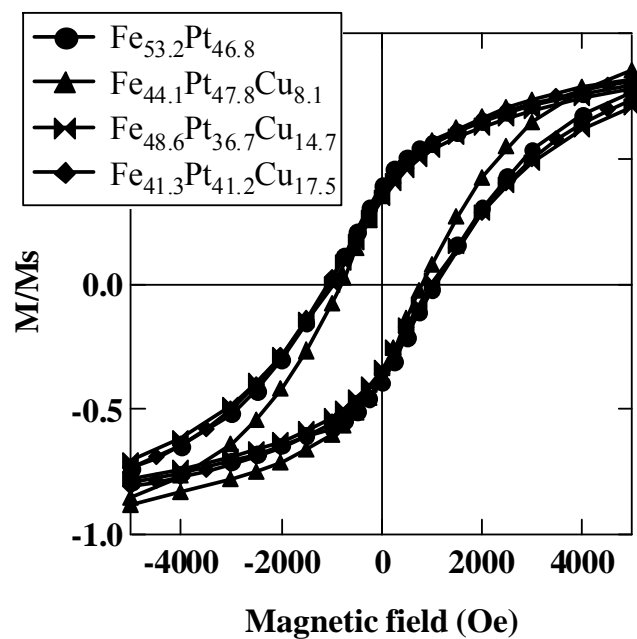


図 3-28 熱処理前の様々な化学組成の FePtCu ナノ粒子のヒステリシス曲線
(測定温度：10K)

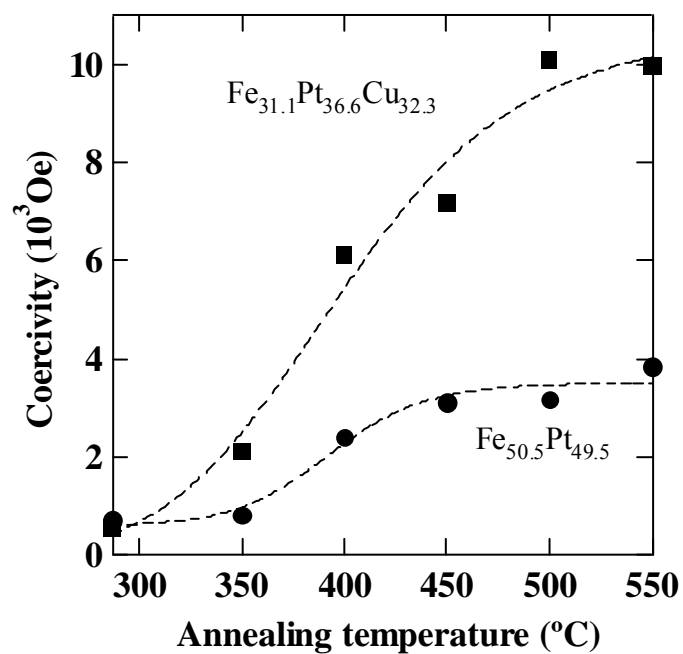


図 3-29 Fe_{31.1}Pt_{36.6}Cu_{32.3}、Fe_{50.5}Pt_{49.5} ナノ粒子の保磁力(10K)の熱処理温度依存性

3.4.4 化学組成比の規則化および保磁力への影響

・ $(\text{Fe}_y\text{Pt}_{100-y})_{100-x}\text{Cu}_x$ の規則化と磁性

図 3-30 に 400°C で熱処理を施した様々な化学組成を持つ 2 回成長の FePtCu ナノ粒子の粉末 X 線回折パターンを示した。Cu 濃度が 8at.% 以下の FePtCu ナノ粒子では規則化に伴う超格子回折ピークは出現しなかった。しかし、Cu 濃度を増大させると超格子回折ピークが出現し、Cu の濃度の増大に伴って超格子回折強度は強くなり、規則構造への構造変態に伴うピークの分裂が顕著になった。すなわち Cu 濃度が増大するほど規則化は進行していると考えられる。

詳細な検討を行うために、400°C で熱処理を施した FePtCu ナノ粒子の c/a 値と保磁力の Cu 濃度依存性をそれぞれ図 3-31 と図 3-32 に示した。FePtCu の化学組成を $(\text{Fe}_y\text{Pt}_{100-y})_{100-x}\text{Cu}_x$ と表したとき、Fe-rich : $53 \leq y < 60$, Pt-rich : $40 < y \leq 47$ 、equiatomic : $47 < y < 53$ と分類し、図中に示した。 $x < 20$ の領域においては、Fe-rich ナノ粒子は他の試料と比較して、 c/a 値は小さく、保磁力は大きくなり規則化が進みやすいものと考えられる。Fe-rich ナノ粒子の保磁力は $x \sim 20$ で最大となった。化学組成比 $x \geq 20$ のナノ粒子については Pt-rich ナノ粒子の規則化が最も顕著であり、続いて equiatomic、Fe-rich ナノ粒子の順に c/a 値が小さくなり、規則化しにくくなる。Pt-rich、equiatomic ナノ粒子の保磁力は $x \sim 25$ で最大値を示している。 $x \sim 30$ までは Cu 濃度の増大に伴って c/a 値は減少した。しかし Cu 濃度をさらに増大させると、 c/a の値は増大し、規則化しにくくなる傾向を示した。

これら現象は、Fe ($r_{\text{Fe}} = 1.24\text{\AA}$)、Pt ($r_{\text{Pt}} = 1.39\text{\AA}$)、Cu ($r_{\text{Cu}} = 1.28\text{\AA}$) の原子半径の違いから説明することが出来る。Cu は Fe、Pt と比較すると原子空孔形成エネルギーが低く(表 3-4)、拡散し易い元素であると考えられることから、FePtCu 合金中では、拡散力の大きい Cu が格子内で移動して空孔を形成し、その空孔に他の原子が入ることによって原子拡散が進行すると推測される。ここで、Cu が拡散することによって形成される空孔には、Cu よりも原子半径の大きな Pt は移動しにくく、Cu よりも原子半径が小さい Fe は移動しやすいと考えられ(図 3-33)、Fe-rich 試料においては、系の拡散力が大きいことが推測される。これは Cu 濃度が希薄な場合、Fe-rich ナノ粒子の規則化が容易であることを意味する。Cu 濃度が増大すると空孔の濃度が高くなり、拡散力が増大するため、Pt-rich 試料であっても規則化に十分な拡散を得ることが出来る。FePtCu ナノ粒子では、規則相を形成する際に図 3-26 のように、Cu は Fe のサイトに入り規則化が進行すると考えられる。すなわち規則相を形成するためには、Pt の濃度は FePt の場合と同様、全体として Pt=35-57 at.% の範囲である必要があると考

えられる。Fe-rich 試料においては、Cu 濃度の増大に伴い Pt の濃度が相対的に低くなり、規則相が安定化する化学組成比 Pt=35-57 at.%から外れ、それによって規則化が抑制されるものと考えられる。Pt-rich 試料においては高濃度の Cu が添加されても、規則相が安定化する化学組成比が満足されるため、規則化が進行し、 c/a 値が減少するものと考えられる。

規則度の低い FePtCu 合金では Fe と Pt バンドの混成化が進まず、大きなスピン軌道相互作用が得られないため、異方性は小さく、保磁力が減少する。しかし、Pt-rich、equiatomic ナノ粒子では、Cu が高濃度になるにつれて規則化と保磁力の密接な関係が消失する結果となった。保磁力が $x \sim 25$ 以上で減少する理由は、Cu 濃度の増大に伴い Fe 濃度が低下し、Pt を完全に磁気偏極させることができなくなることにありと考えられる。Fe-rich ナノ粒子では、高濃度の Cu を有する試料においても、Pt を十分に磁気偏極させる Fe 濃度を有するため、 c/a の最小値と保磁力の最大値が同じ Cu 濃度で現れる。Pt-rich ナノ粒子においては、Fe 濃度が低下しても Cu が代わりに Fe サイトに入るため、保磁力が最大となる Cu 濃度でも c/a 値は最小とならない。しかし、さらに高い Cu 濃度の領域においては、Pt 化学組成が先に述べた規則相を形成するための最小値を下回り、規則化が進行しないため c/a 値が増加する。

c/a 値および保磁力の FePtCu 三元図を図 3-34、3-35 に示す。これによると 400°C 1 時間の熱処理条件下では、 $\text{Cu} > 25\text{at.}\%$ であれば規則化に十分な熱拡散を得ることができると考えられる。また $\text{Fe} > 35\text{at.}\%$ で Pt はほぼ完全に磁気偏極すると考えられ、これらの条件を満たすナノ粒子の化学組成は、 $\text{Fe}_{35}\text{Pt}_{40}\text{Cu}_{25}$ となり規則相が安定化する化学組成の範囲内にあることがわかる。この化学組成比付近で保磁力最大となる。以上の議論をまとめると、高保磁力を有する FePtCu ナノ粒子を得るための条件は次のようになる。

1. 高濃度の Cu は規則化を促進し、それに伴い磁気異方性を増大させる。
2. Fe は Pt を完全に磁気偏極させるだけの濃度を持つことが必要である
3. Pt の濃度は規則相を形成する化学組成比の範囲内 (Pt=35-57 at.%) である必要がある

本研究で得られた最大の保磁力を示すナノ粒子の化学組成は $\text{Fe}_{35.3}\text{Pt}_{38.7}\text{Cu}_{26.0}$ であるが、化学組成を変化させることにより、さらに大きな保磁力を有する FePtCu ナノ粒子を作製できる可能性がある。 400°C で熱処理した $\text{Fe}_{35.3}\text{Pt}_{38.7}\text{Cu}_{26.0}$ ナノ粒子の様々な温度でのヒステリシス曲線を図 3-36 に示す。10K での保磁力は 10kOe となり、異方性磁界は約 20kOe 程度であると考えられる。完全に規則化した FePt の異方性磁界は約 110kOe であるから、これには及ばないものの、非常に大きな保磁力を持つ FePtCu ナノ粒子を低温熱処理によって作製するこ

とができた。

表 3-4 Cu、Pt、Fe、Au、Ag の原子空孔形成エネルギー^[3.9]

金属	原子空孔形成エネルギー(eV)
Cu	1.28
Pt	1.51
Fe	1.60
Au	0.95
Ag	1.13

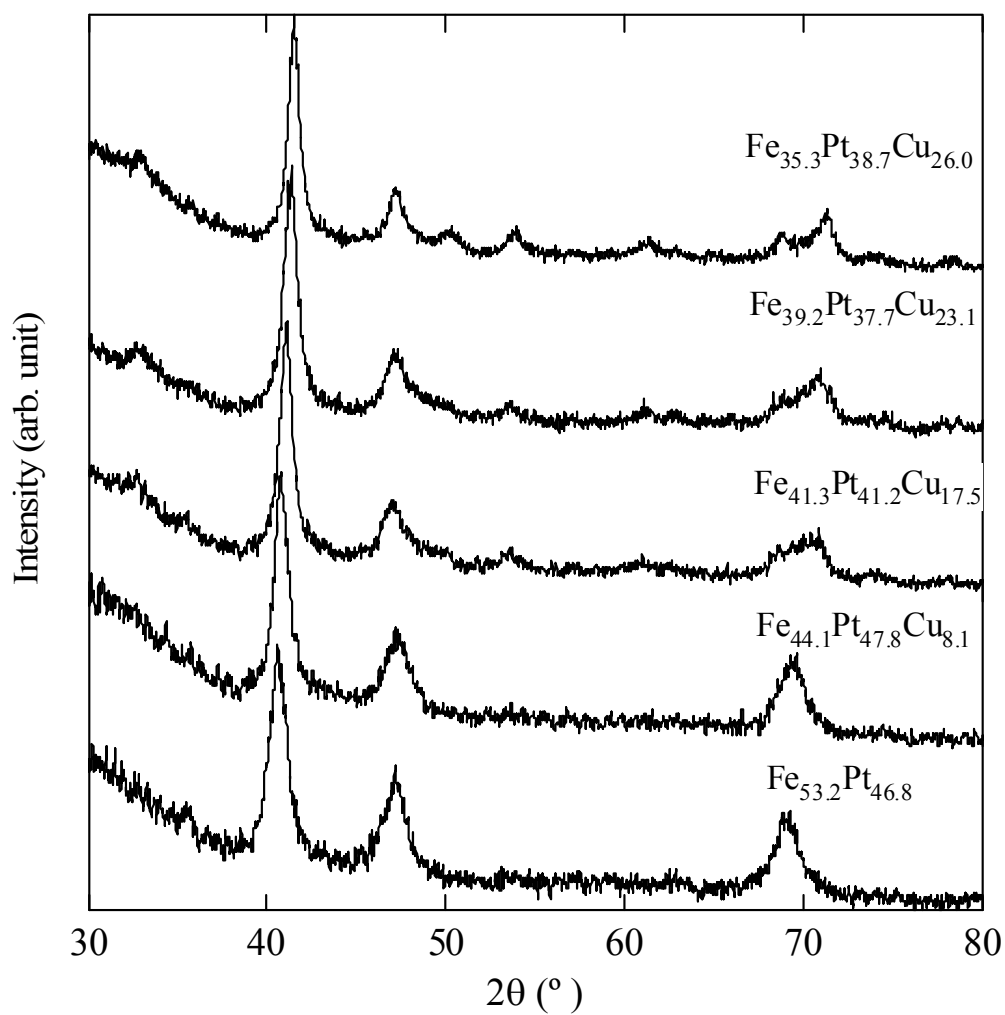


図 3-30 400°Cで熱処理後の様々な化学組成の FePtCu ナノ粒子の粉末 X 線パターン

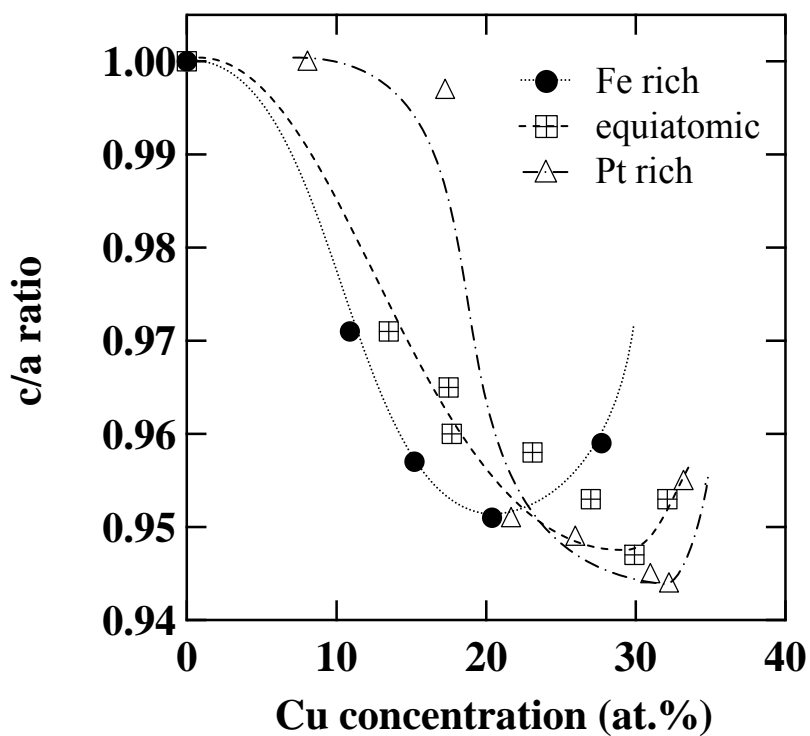


図 3-31 400°Cで熱処理した FePtCu ナノ粒子の c/a 値の Cu 濃度依存性

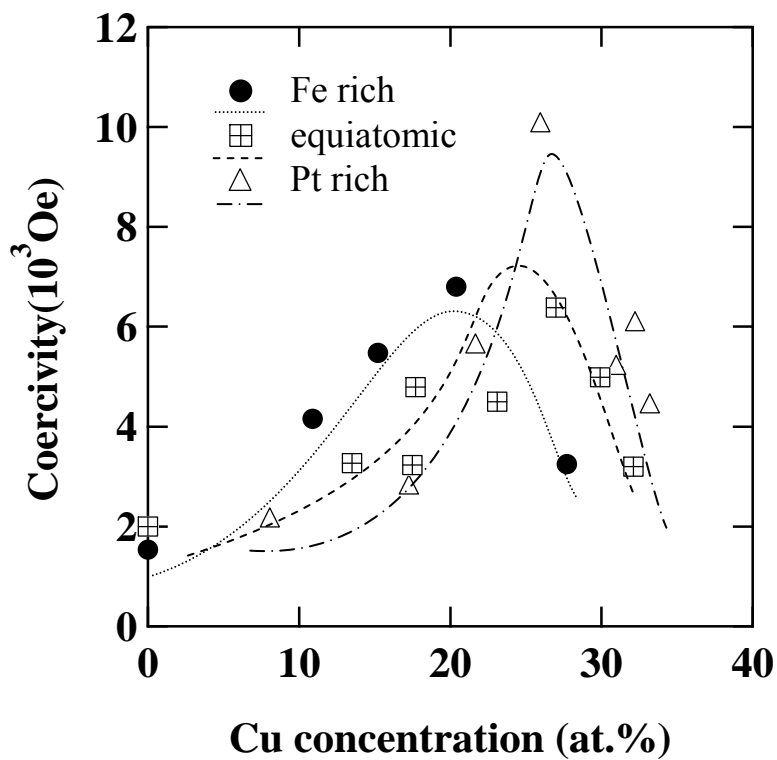


図 3-32 400°Cで熱処理した FePtCu ナノ粒子の保磁力(10K)の Cu 濃度依存性

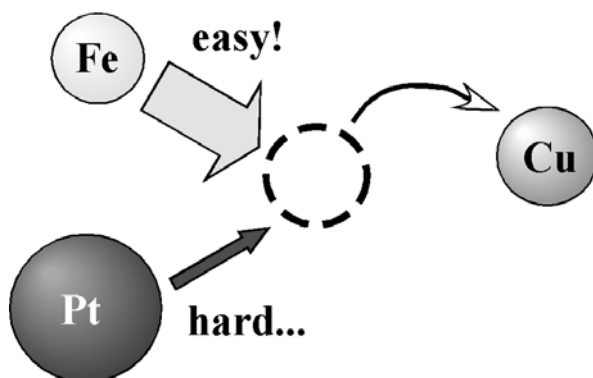


図 3-33 FePtCu の原子拡散の概念図

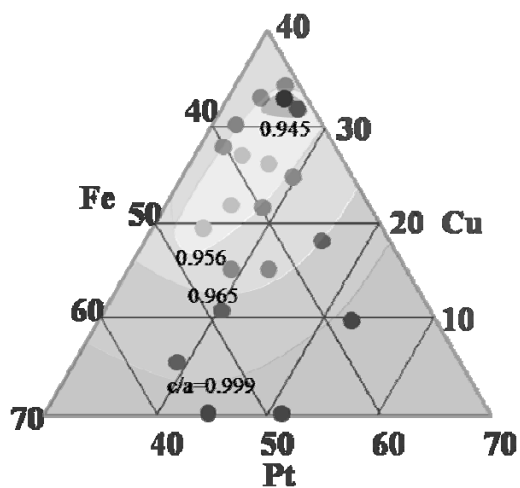
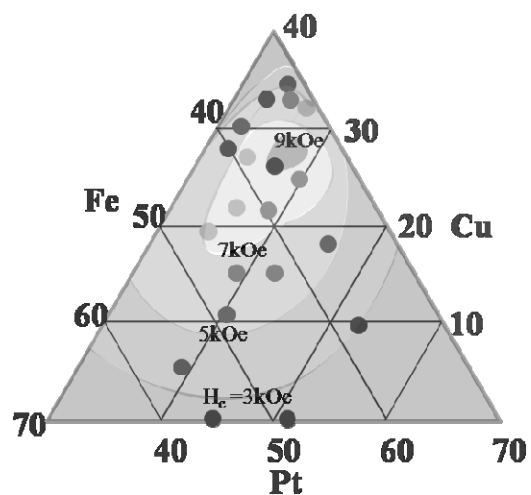
図 3-34 400°Cで1時間熱処理を施した FePtCu ナノ粒子の c/a の三元相図

図 3-35 400°Cで1時間熱処理を施した FePtCu ナノ粒子の保磁力の三元相図

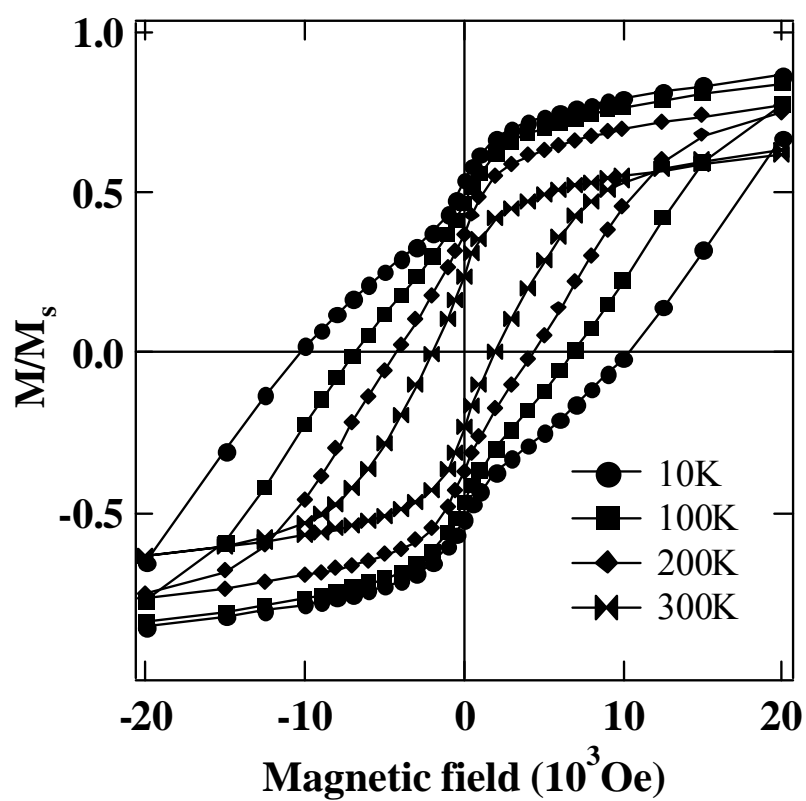


図 3-36 $L1_0$ - $Fe_{35.3}Pt_{38.7}Cu_{26.0}$ ナノ粒子のヒステリシス曲線

・化学組成分散の磁気特性への影響

前述の通り FePtCu ナノ粒子には大きな化学組成分散が存在する。FePtCu ナノ粒子の熱処理後の保磁力は Cu 濃度により大きく変化するため、化学組成分散の磁気特性への影響を検討する必要がある。熱処理後の粒子では焼結・融合が起こり組成の均質化が進行するため、熱処理前と比較すると化学組成分散は減少すると考えられるが、その影響は無視できない。FePtCu ナノ粒子の化学組成分散は個々の粒子の規則度に分散を生じさせると考えられる。規則度の分散はそのまま保磁力の分散となって現れるが、保磁力は平均化された磁化の反転が観測されるため、保磁力の分散を評価するためには磁化の反転磁場分布(Switching Field Distribution:S.F.D.[第4章および付録A参照])を評価する必要がある。

規則度および粒径が一定であれば、図 3-37 左図のように S.F.D.の分散は狭く残留保磁力は異方性磁界の半分の値となる。しかしながら化学組成分散により、個々の規則度に差が生じると図 3-37 右図のように残留保磁力の分散は S.F.D.の分布の増大として現れ、観測される保磁力は最大の異方性磁界の半分よりも小さい値となる。図 3-38 に規則化した FePt ナノ粒子と FePtCu ナノ粒子の S.F.D.を示す。FePt ナノ粒子にくらべ FePtCu ナノ粒子の S.F.D.の分布は非常に広く、これは化学組成分散の影響によるものであると考えられる。これらのナノ粒子のヒステリシス曲線を図 3-39 に示す。最大の異方性磁界は 40kOe で同程度だが、FePt ナノ粒子の保磁力は 19kOe であるのに対し FePtCu ナノ粒子の保磁力は 8kOe と非常に小さい。より高保磁力を有する FePtCu ナノ粒子を得るためには組成分散の少ないナノ粒子の合成が必要不可欠である。

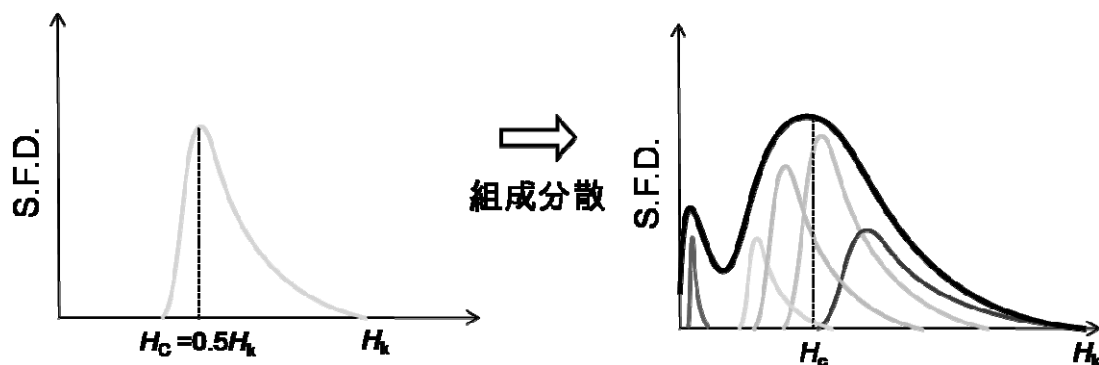


図 3-37 組成分散が引き起こす保磁力の反転磁場分布の増大の模式図

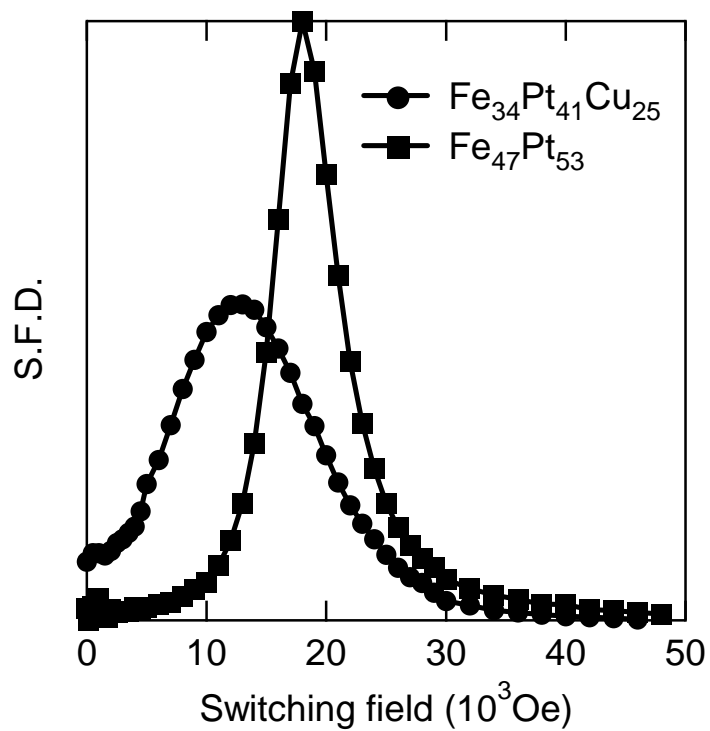


図 3-38 規則化した FePtCu および FePt ナノ粒子の S.F.D.(測定温度 10K)

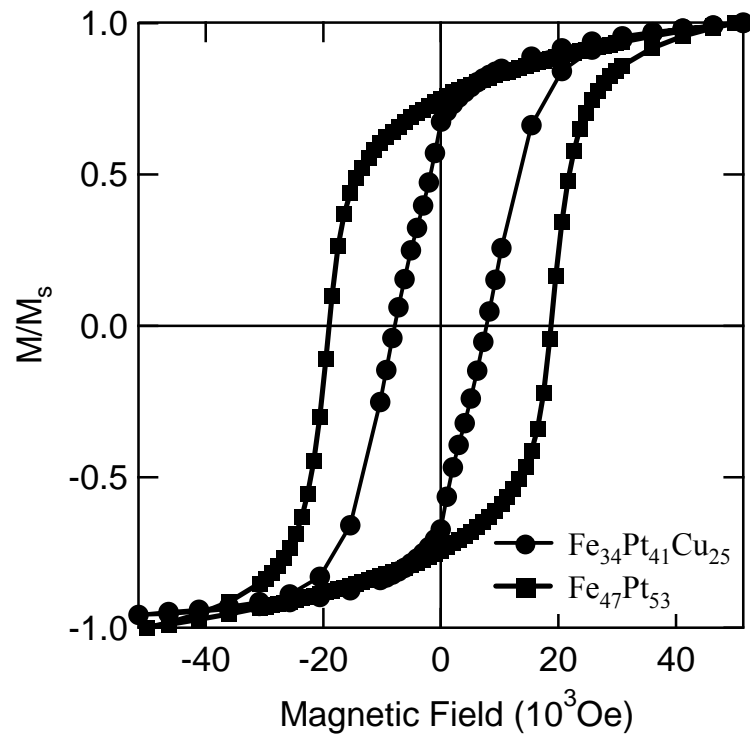


図 3-39 規則化した FePtCu および FePt ナノ粒子のヒステリシスループ。(測定温度 10K)

3.4.5 FePtCu ナノ粒子の磁気異方性

飽和磁化が不明なナノ粒子の磁気異方性を検討する最も有効な方法として、2章で紹介したように、保磁力の温度依存性に対して次式

$$H_c = H_k \left[0.479 - 0.81 \left\{ \frac{k_B T}{2K_u v} (\ln \tau_m + 20.7) \right\}^{3/4} \right] \quad (2-35)$$

を用いてフィッティングを行い、式中にあるナノ粒子の磁性の熱に対する安定度を表す量である $K_u v$ を算出する。 v にはナノ粒子の平均体積を用いることにより K_u を導くことが出来る。

400°Cで熱処理を施した様々な化学組成・粒径の FePtCu ナノ粒子の保磁力の温度依存性を図 3-35 に示す。図中のフィッティング曲線には(2-37)式を用いた。保磁力が小さいナノ粒子では、粒径分散および組成分散の影響が大きく現れる、(2-35)式でフィッティングを行うことが出来なかった。求めた $K_u v$ と H_k の値をナノ粒子の化学組成、熱処理前の粒径 D_{TEM} 、scherrer の式により見積もった熱処理後の粒径 D_{XRD} 、 c/a 値とともに表 3-5 に示した。Cu を添加したナノ粒子の組成はすべて規則化する化学組成の範囲にあるが、 c/a の値が大きく異なっていることがわかる。多少の化学組成の相違いはあるものの、粒径の増大に伴い、 c/a 値は減少し、規則度が高くなることがわかる。2章で述べたように、FePt ナノ粒子の規則相は粒径の減少に伴って不安定化するという理論的見解と一致している。

磁気記録に必要な熱安定性の目安は、1章で述べたとおり

$$\frac{K_u V}{k_B T} > 80 \quad (1-1)$$

である。今回作製した $\text{Fe}_{35.7}\text{Pt}_{42.3}\text{Cu}_{22.0}$ ナノ粒子の(1-1)式の室温での値は、約 90 となり、磁気記録媒体として用いるには、十分大きい値であると言えよう。最も規則度が高い $\text{Fe}_{35.7}\text{Pt}_{42.3}\text{Cu}_{22.0}$ ナノ粒子の K_u を計算したところ、 $0.94 \times 10^7 \text{ erg/cm}^3$ となった。完全に規則化した FePt 合金の値は $6.6 \times 10^7 \text{ erg/cm}^3$ であり、計算された K_u はこの値には及ばないが、現在、垂直磁気記録媒体として用いられている CoCr 合金の約 3 倍、および単体のコバルトに匹敵す

る非常に大きな値となった。さらに大きな磁気異方性エネルギーを有するナノ粒子を作製するためには、粒径を大きくし、規則化に必要な熱拡散を得るための最低濃度の Cu 元素を添加したナノ粒子を作製すればよいと考えられる。

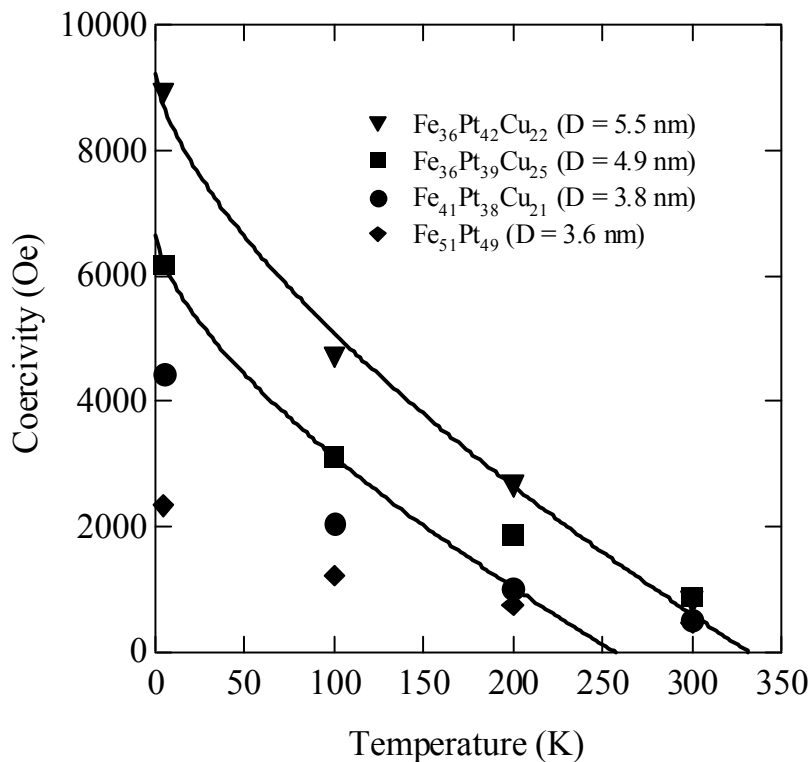


図 3-35 様々な化学組成・粒径の FePtCu ナノ粒子の保磁力の温度依存性

表 3-5 様々な化学組成を有する FePtCu ナノ粒子の

D_{TEM} 、 D_{XRD} 、 c/a 値、 K_uV 、 H_k

	$D_{\text{TEM}}(\text{nm})$	$D_{\text{XRD}}(\text{nm})$	c/a	$K_uV(10^{-12}\text{erg})$	$H_k(\text{kOe})$
Fe _{50.9} Pt _{49.1}	3.6	4.2	1	-	-
Fe _{41.3} Pt _{37.8} Cu _{20.8}	3.8	6.8	0.963	-	-
Fe _{36.0} Pt _{38.7} Cu _{25.3}	4.9	6.1	0.951	0.88	13.5

$\text{Fe}_{35.7}\text{Pt}_{42.3}\text{Cu}_{22.0}$	5.5	6.3	0.942	1.14	19.3
--	-----	-----	-------	------	------

3.5 第3章のまとめ

FePtCu ナノ粒子をホットソープ法によって合成することが出来た。その化学組成は各元素の源となる薬品の量を変えることによって制御可能であり、粒径は成長回数を増やすことによって制御することが出来た。FePtCu ナノ粒子は FePt ナノ粒子と比べて融点が低く、焼結による結晶粒径の増大が進行しやすいことがわかった。作成した粒径約 5nm の FePtCu ナノ粒子は不規則相である fcc 構造を持ち、Cu 濃度が約 10 at.% を超えるナノ粒子は、400°C の熱処理で $L1_0$ 構造に変態した。規則化は拡散力の大きい Cu 元素が FePt に固溶することによって進行するため、Cu 濃度が高いほど規則化が速く進む結果となった。

Cu 濃度が高いナノ粒子においては、Cu 濃度だけでなく Fe と Pt の組成比が規則化に大きく影響することが示された。具体的には規則相は Pt サイトと FeCu サイトから成る構造を持つため、規則相を安定化するには Pt の組成比は 35-57at.% の範囲にあることが必要である。Fe 濃度が 35at.% を超えるナノ粒子においては、 c/a が小さく規則度が高いナノ粒子ほど大きな保磁力を有する。一方、Fe 濃度がこの組成を下回ると、規則化したナノ粒子であっても、Pt の十分な磁気偏極が得られず保磁力の減少が認められた。巨大磁気異方性を有するためには Fe 濃度が 35at.% を超えるナノ粒子であることが必要である。

FePtCu ナノ粒子の化学組成分散は Cu 濃度の上昇にともない大きくなる傾向を示した。化学組成分散は Cu 前駆体の溶解性が低く、Cu イオンの還元力が Pt イオンと比べ弱いため生じたものと考えられる。化学組成分散は保磁力の分散を生じさせ、全体の保磁力の減少を引き起こす。高保磁力の FePtCu ナノ粒子を得るためには、ナノ粒子合成方法を再検討し化学組成分散の小さいナノ粒子を得る必要がある。

作成したナノ粒子に界面活性剤であるオレイン酸とオレイルアミンを添加することで、ナノ粒子の焼結を防ぎ、磁氣的相互作用の弱いナノ粒子集合体の形成に成功した。それによって磁気異方性エネルギーの見積もりが可能となり、400°C で熱処理を施した $\text{Fe}_{35.7}\text{Pt}_{42.3}\text{Cu}_{22.0}$ ナノ粒子の磁気異方性エネルギーは $0.9 \times 10^7 \text{ erg/cm}^3$ となった。この値は完全に規則化した FePt 合金 $6.6 \times 10^7 \text{ erg/cm}^3$ には及ばないが、非常に大きな値となった。粒径が大きいナノ粒子ほど規則化は進みやすく、それに伴い保磁力が増大する結果となった。

3章の参考文献

- [3.1] T. Maeda, T. Kai, A. Kikitu, T. Nagase, and J. Akiyama, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 2147 (2002).
- [3.2] Y. K. Takahashi, T. Ohkubo, M. Ohnuma, and K. Hono, *J. Appl. Phys.* **93**, 7160 (2003).
- [3.3] JCPDS 29-717.
- [3.4] Keita Watanabe, Hiroaki Kura, and Tetsuya Sato, *Science Tech. Advan. Mater.*, **7**, 145 (2006).
- [3.5] 太田恵造, *磁気工学の基礎 I・II*, 共立出版 (1973).
- [3.6] S. Wang, S. S. Kang, J. W. Harrell, X. W. Wu, and R. W. Chantrell, *Phys. Rev. B* **68**, 104413 (2003).
- [3.7] JCPDS 43-1359.
- [3.8] JCPDS 42-1359.
- [3.9] 藤田英一, *金属物理 ー材料科学の基礎ー*, アグネ技術センター(1996).

第4章

FePt,FePtCu および FePtAu

ナノ粒子における高磁場中熱処理

の効果と焼結の規則化への寄与

4.1 はじめに

磁性ナノ粒子を超大容量の磁気記録媒体として期待されるパターンドメディアに用いるためには、一軸磁気異方性を有するナノ粒子を基板上に組織的に並べるだけでなく、その磁気異方性の方向を基板に対して垂直な方向に揃える必要がある。L1₀-FePt ナノ粒子を用いる上でもこれは重要な問題であり、精力的に研究がおこなわれている。L1₀-FePt ナノ粒子の磁化容易軸はc軸に対して平行であるが、このc軸配向を実現する最も簡単な手法として、あらかじめ規則化したFePtナノ粒子を基板上に磁場を印加しながら堆積させる手法がある。気相法で作成した部分的に規則化したFePtナノ粒子を磁場中堆積させることで、c軸配向を試みた報告がある^[4.1]。この報告によると図4-1(a)のように基板に平行な方向へのc軸配向は容易であったのに対し、(b)のような基板に垂直な方向への配向については良い結果が得られなかった。また化学的に合成したL1₀-FePtナノ粒子については、溶液中などのように粒子が自由に動くことが可能な状態であれば磁場印加によって容易にc軸が回転し、そのまま固定することで高い配向性を有するナノ粒子分散体を得られる^[4.2]。このようにして得られた試料では図4-2のXRDパターンのように(001)や(002)などL1₀-FePtのc面からの回折ピークが大きくエンハンスしている。しかしながらこれらの手法の操作は煩雑であり、また図1-3のようなメディアを作成するにはいくつかの障壁が残されており、デバイスとして用いるには至っていない。

本章では、c 軸配向の手法として高磁場中での熱処理を提案する。いくつかの磁性材料において磁場中で相転移させることによって、磁気異方性の方向が揃うことが報告されており^{[4.3][4.4]}、FePt ナノ粒子についても、磁場中で不規則-規則転移させることによって、磁場に対して平行な方向に配向した c 軸を有する $L1_0$ -FePt を選択的に誘起させることを目的とする。この手法は規則化させた後に配向させる手法とは異なり、その手順も非常に容易であり、自己組織化粒子の集合体をそのまま c 軸配向させることができる可能性があるため、応用において非常に有用であると考えられる。 $L1_0$ -FePt のキュリー一点は表 1-1 に示すように 487°C である。磁場中熱処理により高い配向度を得るためには、この温度以下で熱処理を行う必要がある。規則化温度は FePt ナノ粒子の場合 550°C 前後とされており、効果的な熱処理ができない可能性がある。そこで本研究では規則化温度が FePt ナノ粒子よりも低い FePtCu および FePtAu ナノ粒子を用いて磁場中熱処理を行いその配向度を調べる。この章ではさらに焼結の規則化への寄与を明確にするために、従来通りのナノ粒子に加え、 SiO_2 でコートしたナノ粒子を用いて実験を行う。磁場中熱処理はカンタムデザイン社製 MPMS-7 SQUID 磁力計のオープンオプションを用いることにより行う。70kOe の超高磁場を印加しながら 500°C まで温度を上昇させることが可能であり、同時に磁気測定を行うことができるため、熱処理中の磁氣的振る舞いを観測することにより、ナノ粒子の状態の変化を推測することができると思われる。これを用いて規則化と焼結の関係も明確にする。

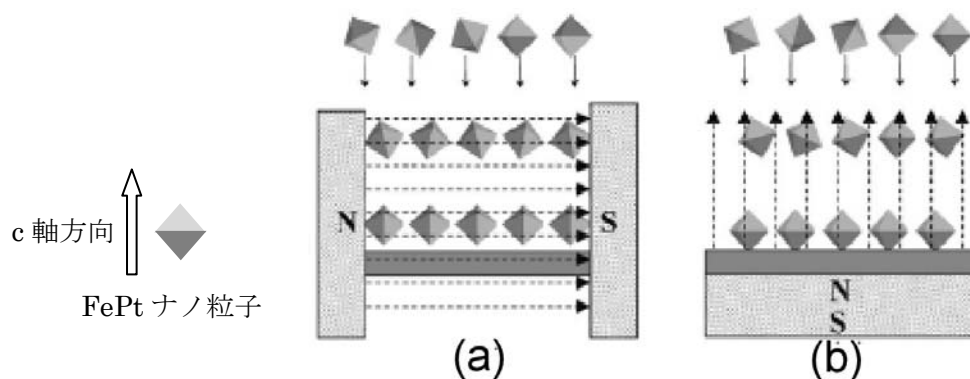


図 4-1 磁場中堆積による FePt ナノ粒子の c 軸配向の模式図^[4-1]

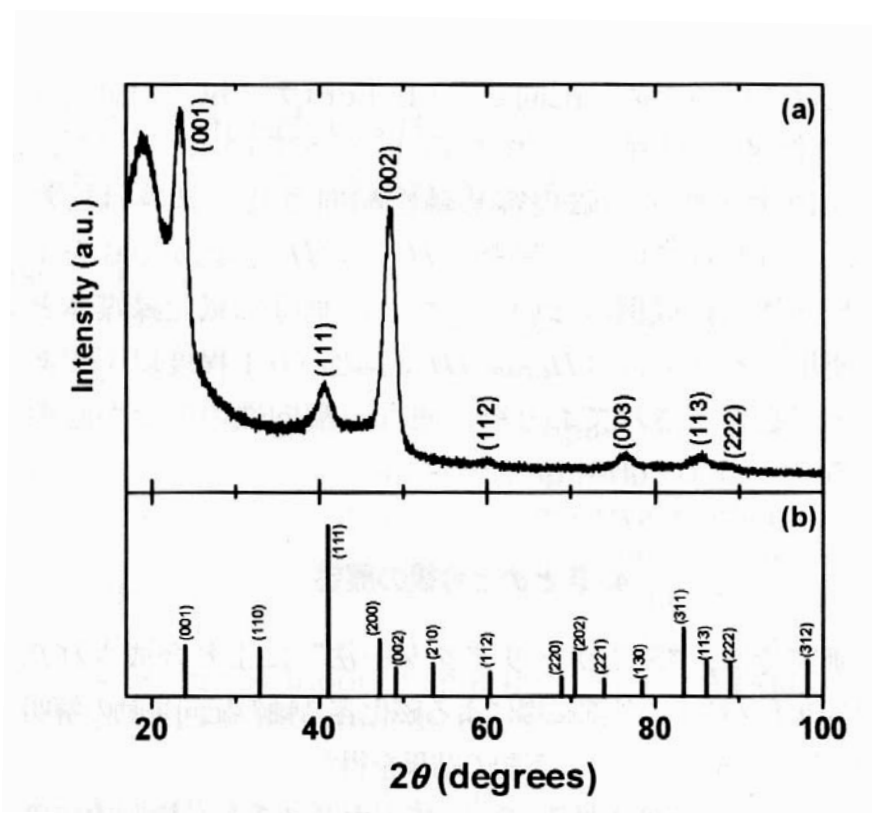


図 4-2 c 軸配向した FePt ナノ粒子分散系の XRD パターン^[4-2]

4.2 試料作製

4.2.1 ナノ粒子合成条件

FePt、FePtCu および FePtAu ナノ粒子は第3章の粒子と同様、ホットソープ法をベースとした方法を用いて合成した。FePtAu ナノ粒子を合成する際に、Auの前駆体として Au アセテート、 $\text{Au}(\text{AC})_3$ [$\text{Au}(\text{CH}_3\text{COO})_3$] を用い、界面活性剤にはヘキサデシルアミン、HDA [$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NH}_2$] およびアダマンタンカルボン酸、ADA [$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{COOH}$] を用いて合成をおこなった。ナノ粒子の化学組成や合成条件は、過去の報告から今回の研究に適した粒子が得られる条件を選んだ。組成とその合成条件を以下に記す。ここで SiO_2 コートを施さないナノ粒子には、正確な磁気測定を行うため、3章と同様、界面活性剤を加えることによる粒子の磁気的な分離を行った。

・ FePt ナノ粒子^[4,5]

前駆体	$\text{Fe}(\text{CO})_5$:	1.0mmol 純度 90% (関東化学株式会社製)
	$\text{Pt}(\text{acac})_2$:	0.6mmol 純度 99% (Aldrich 社製)
溶媒	DPE : 30ml	純度 99% (Aldrich 社製)
還元剤	使用せず	
界面活性剤	オレイン酸 :	0.6mmol 純度 99% (Aldrich 社製)
	オレイルアミン :	1.8mmol 純度 70% (Aldrich 社製)
成長時間	図 4-3 参照	
成長回数	1	

・ FePtCu ナノ粒子

前駆体	$\text{Fe}(\text{CO})_5$:	1.2mmol 純度 90%
	$\text{Pt}(\text{acac})_2$:	0.4mmol 純度 99%
	$\text{Cu}(\text{acac})_2$:	0.4mmol 純度 99% (Aldrich 社製)
溶媒	DOE :	20ml 純度 99% (Aldrich 社製)
還元剤	HDdiol :	2.5mmol

界面活性剤 オレイン酸： 0.5mmol 純度 99%
 オレイルアミン： 0.5mmol 純度 70%

成長時間：図 4-3 参照

成長回数：3 回

・ FePtAu ナノ粒子^[4,6]

前駆体 Fe(CO)₅： 1.5mmol 純度 90%
 Pt(acac)₂： 0.5mmol 純度 99%
 Au(AC)₃： 0.3mmol 純度 99% (Alfa Aesar 社製)

溶媒 DPE： 20ml 純度 99%

還元剤 使用せず

界面活性剤 HDA： 6ml 純度 99% (Fluca 社製)
 ADA： 3mmol 純度 99% (Aldrich 社製)

成長時間：図 4-3 参照

成長回数：1 回

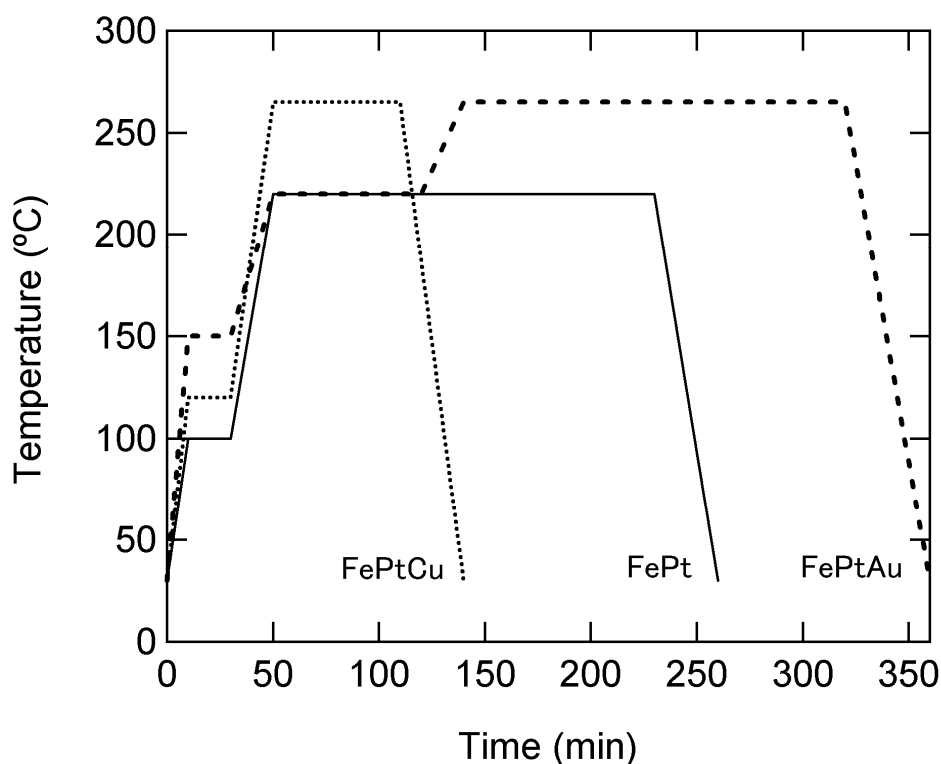


図 4-3 FePt、FePtCu、FePtAu ナノ粒子合成時の温度チャート

4.2.2 SiO₂ コート

ナノ粒子の SiO₂ コートでは Gong らによって行われたマイクロエマルジョン法を参考にした^[4,7]。その手順は以下のとおりである。

- ① シクロヘキサンに分散したナノ粒子の濃度を 1.5g/l 程度になるように調整し、よく攪拌する。
- ② 50ml のフラスコに 40ml のシクロヘキサンと 5ml のイゲパール、Igepal、CO-520 (Aldrich 社製)を加え約 30 分間超音波で攪拌を行う。イゲパールは図 4-4 のような構造を持ち、界面活性剤として知られている。
- ③ ②で得られた溶液に①を 5ml 加え 30 分間超音波攪拌を行う。この際にイゲパールはナノ粒子の界面活性剤に再修飾し 2 重膜を形成する。
- ④ ③の混合物にアンモニア水溶液 0.5ml を加え少し攪拌した後に、SiO₂ の前駆体となるテトラオルソエトキシシラン、TEOS [(C₂H₅O)₄Si] (Aldrich 社製)を 0.15ml 加え、マグネティックスターラーを用いて 500rpm で 24 時間攪拌する。SiO₂ は TEOS のゾル-ゲル反応を利用して合成するが、このときアンモニア水溶液はこの反応の触媒として働く。TEOS のゾルゲル反応はイゲパール分子を核として進行するため結果としてナノ粒子の周囲に SiO₂ のシェルが形成される。
- ⑤ ④で得られた溶液にエタノールを加え、遠心分離を行うことによって SiO₂ コートされたナノ粒子を分離する。このとき得られるナノ粒子は表面に OH 基が存在するため、ヘキサンやトルエンのような無極性溶媒ではなく、水やエタノールのような極性溶媒によく分散する。

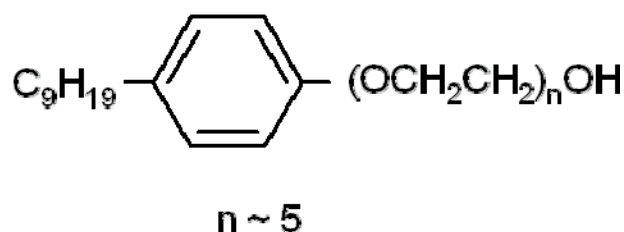


図 4-4 Igepal-CO520 の化学式

4.2.3 高磁場中熱処理

高磁場中熱処理および磁気測定には、前述のとおり MPMS-7 SQUID 磁力計を用いた。熱処理および測定には図 4-5 のような試料を用意した。磁気測定としては、磁化の温度依存、ヒステリシス曲線ならびに、残留磁化の反転磁場依存性と磁化の反転磁場分布(SFD : Switching Field Distribution)を測定した。

残留磁化の反転磁場依存性の測定手順は以下のとおりである。

- ① 室温で高磁場(-50kOe 以上)を印加後、磁場を印加したまま測定温度(10K)に冷却する。
- ② 磁場をオーバーシュートさせないように 0 に戻し残留磁化を測定する。
- ③ 任意の磁場を最初に印加した方向とは逆の方向に印加した後に、再び磁場を 0 に戻し残留磁化を測定する。
- ④ 印加する磁場を増大させながら③を繰り返すことによって残留磁化の反転磁場依存性が得られる。
- ⑤ 残留磁化の反転磁場依存性を印加磁場で微分することにより磁化の反転磁場分布を得ることができる。

装置の仕様は次のとおりである。

装置	: MPMS-7 Quantum Design 社製
印加磁場	: -70 ~ 70 kOe
測定温度	: 通常時 10 ~ 400 K : オープン使用时 300 ~ 800 K
昇温速度	: 10K/min 以下

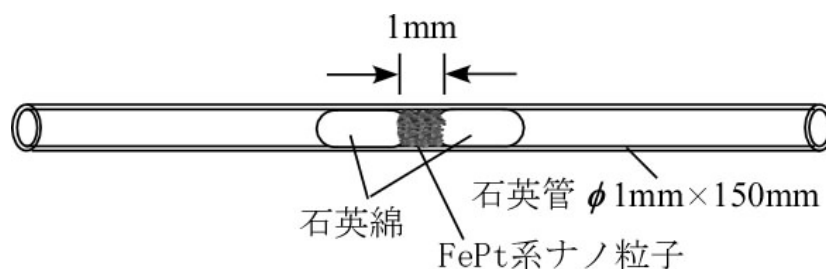


図 4-5 MPMS-7 オープンオプション用試料の模式図

4.3 結果及び考察

4.3.1 粒子形状と結晶構造の評価

はじめに熱処理前後におけるナノ粒子形状の変化およびその結晶構造に関する結果を示す。3章と同様に TEM 観察および XRD を用いてナノ粒子の形状評価および結晶構造の評価を行っている。図 4-6 に FePt ナノ粒子、図 4-7 に FePtCu ナノ粒子、図 4-8 に FePtAu ナノ粒子、図 4-9 に SiO₂ コートを施したナノ粒子の TEM 像をそれぞれ示した。また TEM 像より見積もったナノ粒子の平均直径 D と粒径分布 σ および EPMA により見積もった化学組成を表 4-1 に示した。FePt ナノ粒子に比べ FePtCu および FePtAu ナノ粒子の粒径分散は大きくなった。これは 3章で合成した FePtCu ナノ粒子と同様、第 3 元素の添加が核生成の時間の差を生じさせてしまったことが原因であると考えられる。SiO₂ コートをを行ったナノ粒子では図 4-9 のように、ナノ粒子の周囲に SiO₂ のシェルが均一に成長し、FePt ナノ粒子は完全に分離されている。SiO₂ の膜厚は約 8nm であり、SiO₂ コートが不完全なナノ粒子は TEM 観察からは見出されなかった。FePtCu および FePtAu ナノ粒子についても同様に SiO₂ コートをを行うことができた。

MPMS-7 において 477°C で熱処理を施したナノ粒子は、図 4-5 のような石英管中でナノ粒子が密に詰まった状態で熱処理が行われるため、焼結体を形成しており、従来の操作により TEM 観察試料を作製することはできなかった。そこで焼結体をエッチング加工し、試料の断面の TEM 像を観察することにより粒子形状を評価した。得られた FePt ナノ粒子焼結体と FePtCu ナノ粒子焼結体の断面 TEM 像を図 4-10 と図 4-11 にそれぞれ示す。FePtAu ナノ粒子に関しては、焼結体が脆く、エッチング加工を行うことが困難であった。FePt ナノ粒子は熱処理によってモザイク状の多結晶構造を有する焼結体を形成し、そのグレインサイズも 5nm から約 15nm へと大きく増加し、大きいものでは 30nm 近くに達した。明確な粒界が存在し、また磁気的な分離も行われていることから、アモルファスカーボンが微結晶間に存在しているものと考えられる。FePtCu ナノ粒子では熱処理による粒径の成長は 4.5nm から 7nm へと 3nm 程度のわずかな増大にとどまり、FePt のような非常に大きなグレインは観察されなかった。また粒径が成長していない粒子も存在した。FePtCu ナノ粒子焼結体では、FePt のようなモザイク状ではなく、丸いナノ粒子がアモルファスカーボンのマトリックス中に独立して存在していた。この違いが生じるメカニズムについては現在不明である。

しかしながら両方の試料においてナノ粒子同士の融合によるグレインの成長と、アモルファスカーボンによる粒子の分離が行われていると考えられる。表 4-1 に得られたグレインサイズをまとめて記した。

熱処理前にはすべての粒子は fcc 構造を持ち、不規則相にあった。磁場中熱処理後のナノ粒子の構造評価は試料の量が少ないため困難であった。そのため同じナノ粒子について、真空熱処理炉を用いて 477°C で熱処理を施して構造決定用の試料とした。MPMS-7 中の熱処理条件と近いものにするため、昇温レートを 10K/min とし熱処理時間は 4 時間とした。ただし外部磁場は印加しなかった。得られた XRD パターンを図 4-12 に示す。SiO₂ でコートしなかった試料にはすべて規則化のピークが観測されたのに対し、SiO₂ でコートした試料では、すべてのナノ粒子について顕著な変化は観測されなかった。FePtAu ナノ粒子では熱処理により L1₀-FePt と Au が相分離しており、これは過去の報告と一致する^[4.8]。以上の結果より焼結が粒子の低温規則化の重要な要素であることは間違いないであろう。SiO₂ コートを施した FePt ナノ粒子の規則化温度は 700°C 程度であり、従来の FePt ナノ粒子の規則化温度である 550°C よりも高温であると報告されている^[4.9]。これは SiO₂ コートにより粒子表面の拡散および形状の変化などに制約が生じることに起因するものと考えられる。一方 SiO₂ コートを施した FePtCu ナノ粒子においては、(110)面からの回折線がわずかに検出されており、一部のナノ粒子について規則化が進行しているものと考えられる。FePtCu ナノ粒子は粒径分散および組成分散が大きいため、その中の規則化条件を満足した粒子のみが規則化したものと考えられる。従って FePtCu ナノ粒子は焼結を伴わずに低温で規則化する可能性があるため、別途検討が必要な問題であると言えよう。FePtAu ナノ粒子では 477°C の熱処理で規則化が生じなかったが、FePtAu ナノ粒子に関しても規則化条件の再検討が必要である。

表 4-1 FePt、FePtCu、FePtAu ナノ粒子の化学組成と熱処理前の粒径 D 、
粒径分散 σ および熱処理後の平均グレインサイズ

	Fe ₄₇ Pt ₅₃	Fe ₃₄ Pt ₄₁ Cu ₂₅	Fe ₄₁ Pt ₃₆ Au ₂₃
D (nm)	5.2	4.5	5.4
σ (nm)	0.6	1.3	1.7
grain size (nm)	15.2	7.4	---

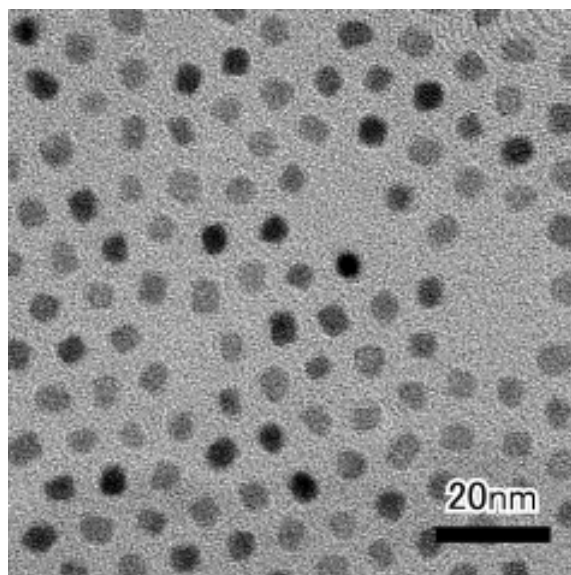


図 4-6 FePt ナノ粒子の TEM 像

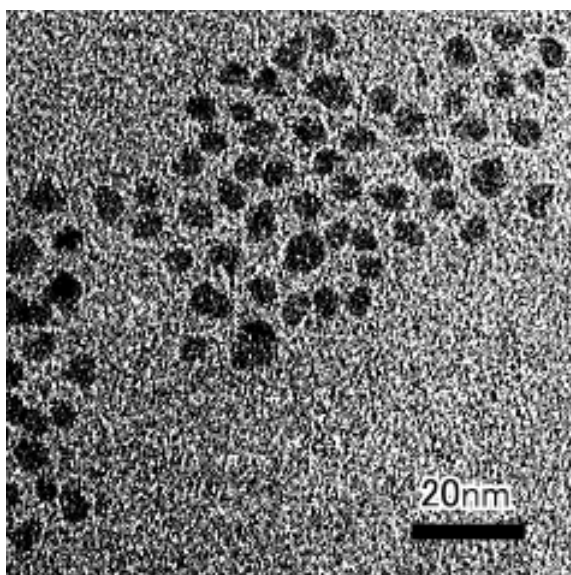


図 4-7 FePtCu ナノ粒子の TEM 像

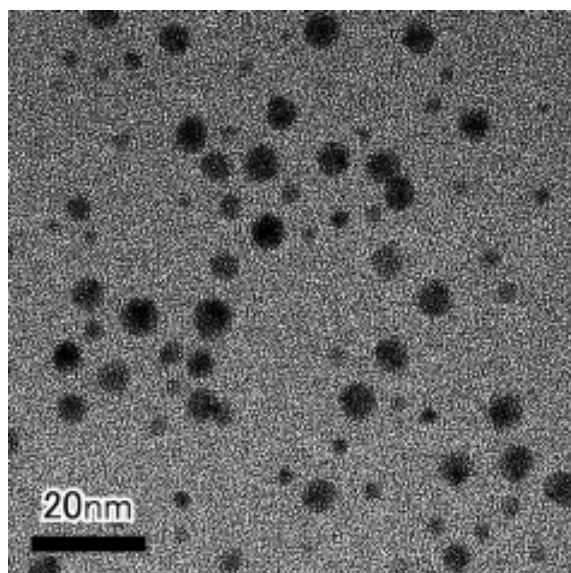
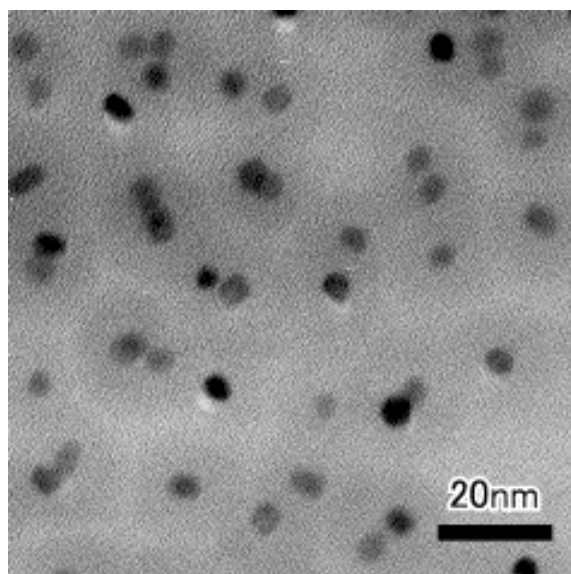


図 4-8 FePtAu ナノ粒子の TEM 像

図 4-9 SiO₂ でコートした FePt ナノ粒子の TEM 像

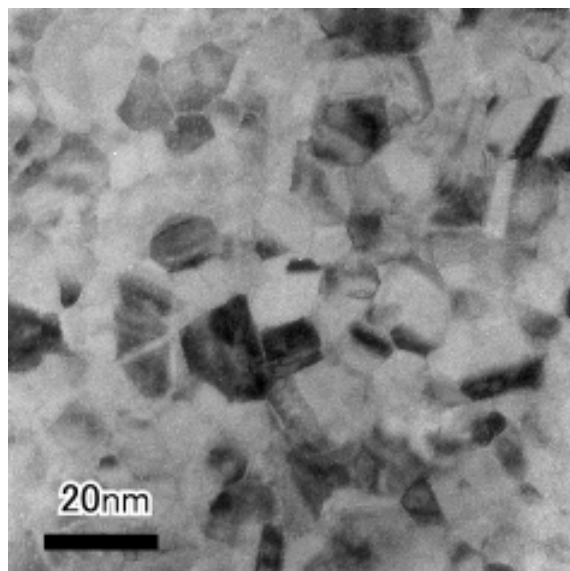


図 4-10 477°Cで磁場中熱処理を施した FePt ナノ粒子の断面 TEM 像

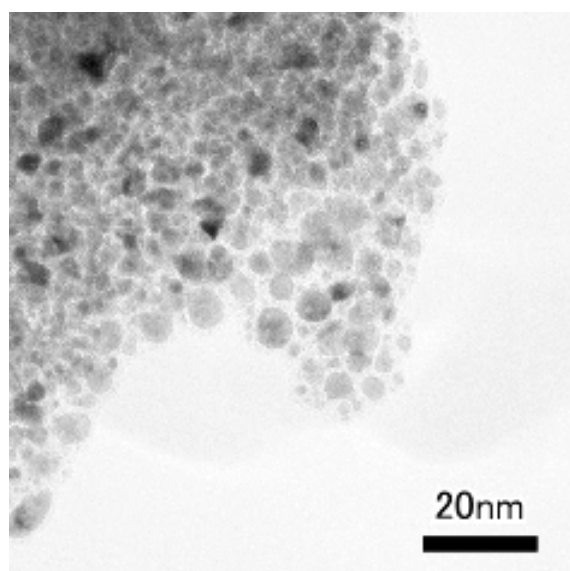


図 4-11 477°Cで磁場中熱処理を施した FePtCu ナノ粒子の断面 TEM 像

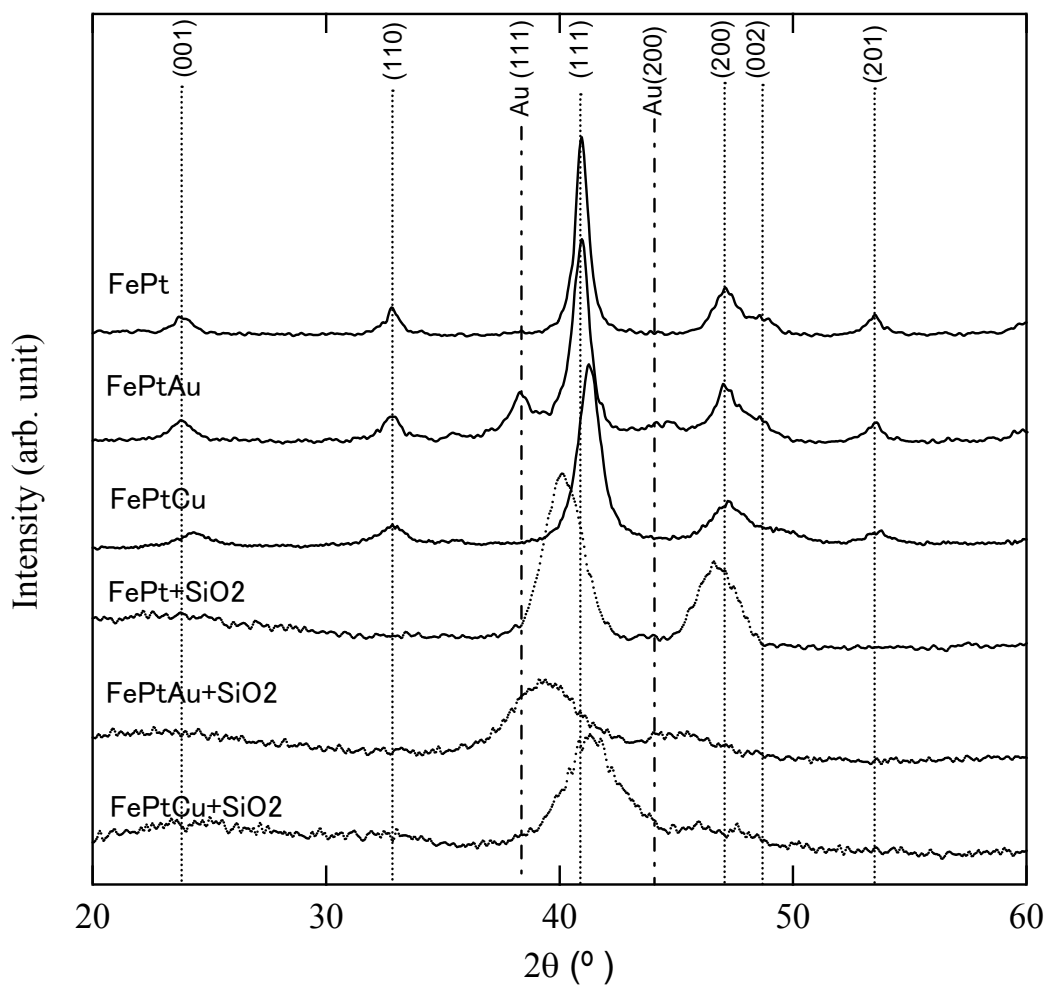


図 4-12 477°Cで熱処理を施した FePt 系ナノ粒子の XRD パターン

4.3.2 磁気測定結果

・磁場中熱処理時の磁化の挙動

熱処理による各ナノ粒子の状態を明確にするため、磁場中熱処理時の磁化の挙動について評価する。図 4-13 に 70kOe の磁場印加下における熱処理時の磁化の温度依存性を示す。磁化の値は比較のため 350K での 70kOe 印加時の磁化の値で規格化した。不規則構造を有する FePt ナノ粒子のブロッキング温度は、粒径にも依存するが約 50K~100K 程度であり、室温以上では超常磁性を示すため、磁化は熱揺らぎの影響により温度上昇に伴い単調に減少する。しかしながら、すべてのナノ粒子において 500~550K と 650~700K 付近で磁化の極大値が観測された。さらに低温側の極大値の大きさはほぼ同じであるのに対し、高温側の極大の値は FePtAu ナノ粒子で飛びぬけて大きく、FePt と FePtCu ナノ粒子ではわずかな上昇にとどまった。試料の Fe 濃度は熱処理によっては変化せず、また XRD の結果からも Fe の析出は見られないため、これらの磁化の上昇の原因は熱揺らぎに対する耐性の向上、即ち $K_u v$ の上昇が起こっていることによって生じていると考えられる。系では磁気異方性エネルギー K_u の増大、もしくは磁化反転に寄与する体積の増大のどちらかが上記の温度で生じている可能性がある。

この理由を解明するために、 SiO_2 でコートした FePt ナノ粒子と規則化しない化学組成を有する $\text{Fe}_{30}\text{Pt}_{70}$ ナノ粒子を用いて同様の実験を行った。その結果を図 4-14 に示す。 SiO_2 でコートしたナノ粒子では顕著な磁化の増加は見られず、一方規則化組成から外れた FePt ナノ粒子では 550K 付近での磁化の増加は観測されたが、700K 付近での磁化の増加は観測されなかった。すなわち図 4-13 における 650~700K 付近での磁化の増加は規則化による K_u の増大に由来するものであると推測される。500~550K 付近での磁化の増加は、 SiO_2 でコートされた FePt ナノ粒子では観測されなかったことから、界面活性剤の分解に伴う粒子密度の増加によって引き起こされる、 v の増大に起因するものであると考えられる。示差熱天秤を用いて 20mg の FePt ナノ粒子の重量変化を温度の関数として測定した結果を図 4-15 に示す。600K 付近でその重量は大きく減少している。界面活性剤であるオレイン酸およびオレイルアミンの沸点は~580K および~620 K であり、この変化は界面活性剤が蒸発・分解したため生じたものと考えられる。ただし、この重量測定は常圧で行われており、MPMS-7 のオーブンの中は減圧状態であるため、600K より低温の 500~550K で界面活性剤の蒸発・分解が生じているものと考えられる。すなわち 500~550K の範囲での磁化の極大は、粒子同士が近づき双極子相互作用が働いたことによる v の上昇により生じたものと考えられる。この温度以

上で磁化は一度減少している。もしナノ粒子が融合しているならば、規則化が促進され、 K_u の増大に伴う磁化の増大が観測されるはずである。それゆえ 550K 付近ではナノ粒子同士の融合は生じていないと推測される。粒子同士の融合の開始は再び磁化の増加が始まる 600K 付近であると考えられる。SiO₂ でコートした FePt ナノ粒子では 600K 付近でわずかな磁化の増大が観測された。ここではナノ粒子の均質化が生じていると考えられる。化学的手法で作成されたナノ粒子は欠陥が多く存在していると考えられ、熱処理により結晶性が向上し、磁化が増加したものと考えられる。

次に 650~700K 付近で見られる各ナノ粒子の磁化の増大率の相違について考察する。この温度での磁化の増大は規則化による K_u の増大が原因であると考えられる、それゆえ、この磁化の相違は熱処理によって増大した K_u の大きさがナノ粒子によって異なることに起因するはずである。L1₀-FePtCu の磁気異方性は L1₀-FePt の値と比べて 10 分の 1 程度であることが第 3 章で示されたが、FePtAu ナノ粒子では熱処理によって L1₀-FePt が Au に分離するため、磁気異方性は L1₀-FePt によるものと考えると、この増大率の相違が説明できる。FePt ナノ粒子の磁化は FePtAu と比べると増大率はわずかであった。これは到達規則度の違いに起因すると考えられる。すなわち FePtAu ナノ粒子は焼結、融合後にはかなり大きな規則度を有するものと考えられるが、FePt では粒子の融合時にわずかに規則化する部分もあるが、ほとんどが不規則相の状態であると考えられる。これをしらべるために、試料を磁場中で 750K に保持した際の磁化の変化を図 4-16 に示した。すべてのナノ粒子について 750K 到達時の 70kOe 印加下での磁化の値を 1 として磁化の規格化を行った。これによると FePtAu および FePtCu ナノ粒子では磁化の増大はわずかであるが、FePt ナノ粒子では大きく磁化が増大した。FePt では規則化が時間とともに進行するため磁化が大きく増加するのに対し、FePtCu および FePtAu では規則化が融合時にほぼ終了しているため 750K での磁化の増大が小さかったものと考えられる。FePtCu と FePtAu では融合と同時に規則化が終了し、FePt では融合時に規則化が瞬時に進行するわけではなく、高温で保持すると徐々に進行する。

FePt, FePtCu ナノ粒子および SiO₂ でコートした FePt ナノ粒子の熱処理後の磁化の温度依存性を図 4-17 に示す。磁化は熱処理前の 350K、70kOe での磁化の値で規格化した。これによると規則化した FePt および FePtCu ナノ粒子の磁化は熱処理前と比べて約 9 倍に増大した。キュリー点 T_c は磁化の温度依存性の変曲点の付近であると考えられ、FePt と FePtCu の T_c はそれぞれの $T_{cFePt} \sim 700K$ 、 $T_{cFePtCu} \sim 550K$ と見積もられた。ガラスコートした FePt ナノ粒子では粒子の均質化により 350K での磁化は約 4 倍にまで上昇した。

以上をまとめるとナノ粒子の状態は図 4-18 のようなスキームで変化していると考えられる。

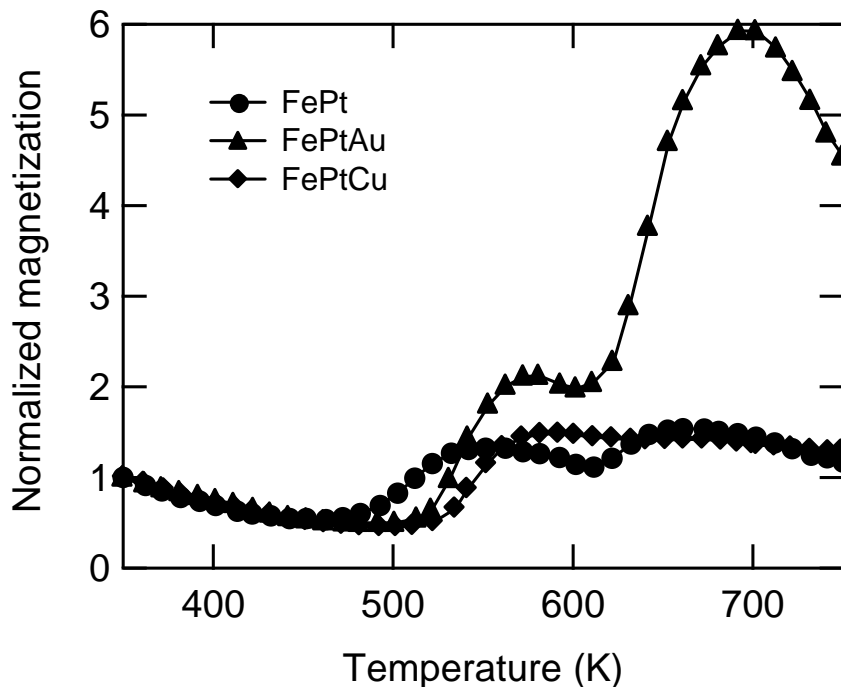


図 4-13 FePt、FePtAu、FePtCu ナノ粒子の昇温時の磁化の温度依存性

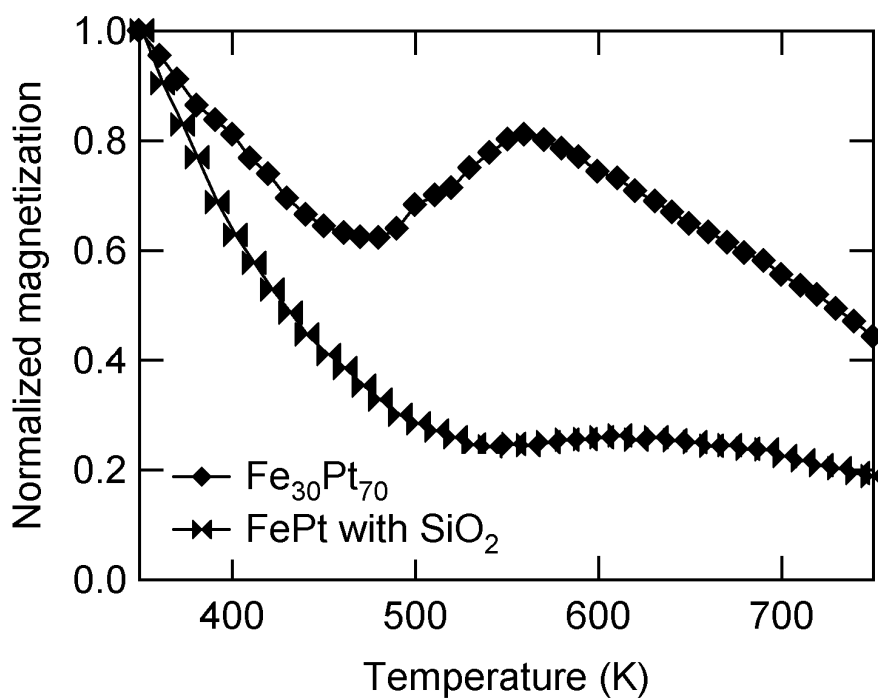


図 4-14 Fe₃₀Pt₇₀ ナノ粒子および SiO₂ でコートした FePt ナノ粒子の
昇温時の磁化温度依存性

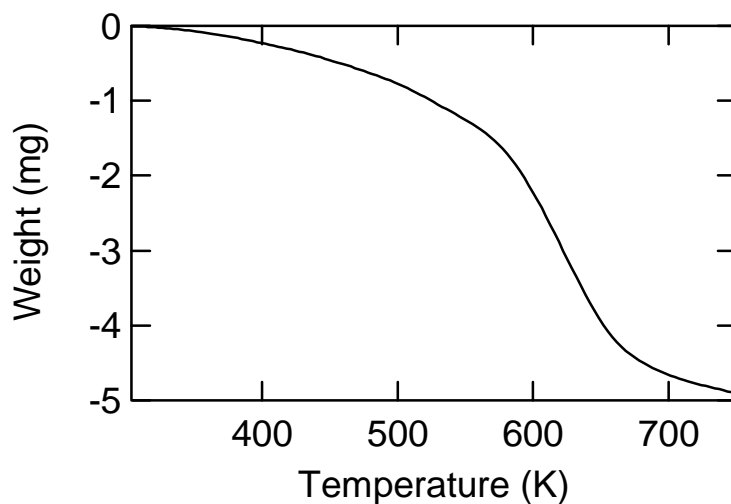


図 4-15 熱処理による FePt ナノ粒子の質量変化

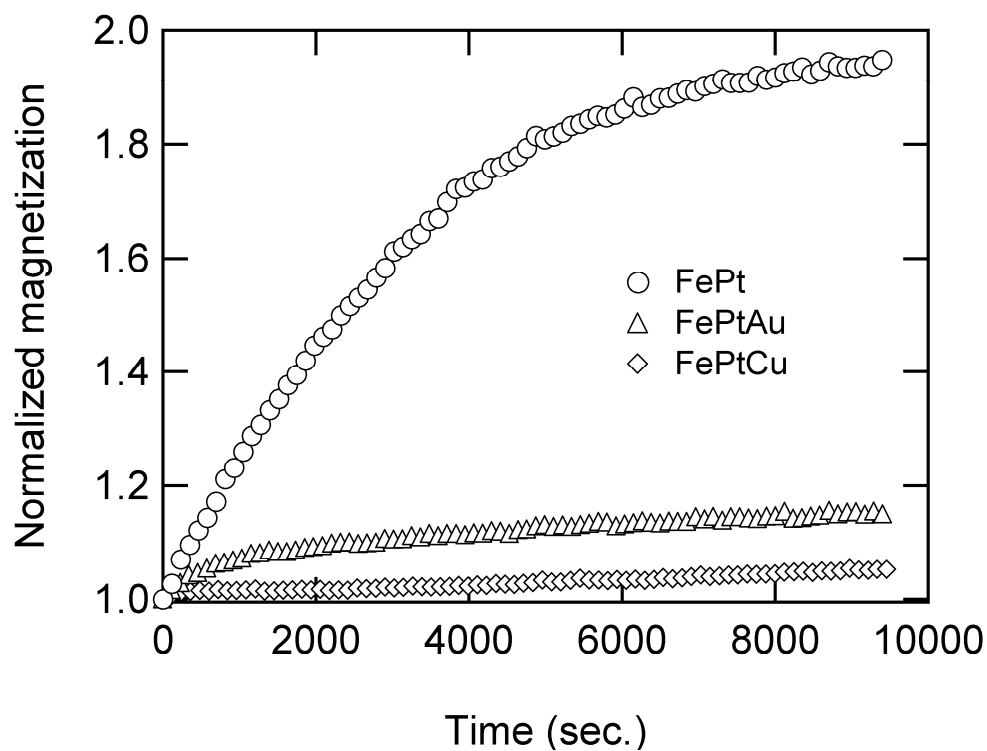


図 4-16 750K 保持時の FePt、FePtAu および FePtCu の磁化の経時変化

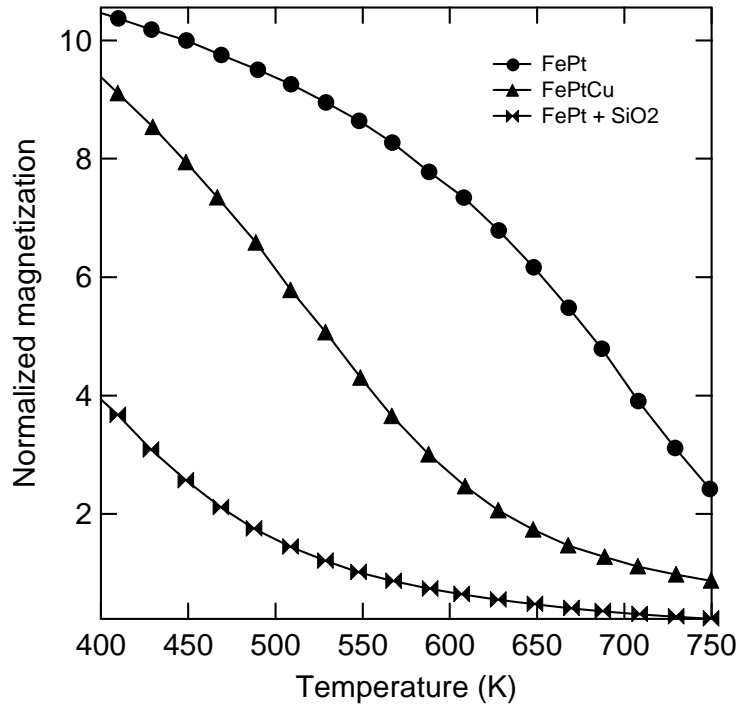


図 4-17 FePt、FePtCu ナノ粒子およびに SiO₂ でコートした FePt ナノ粒子の冷却時の磁化の温度依存性

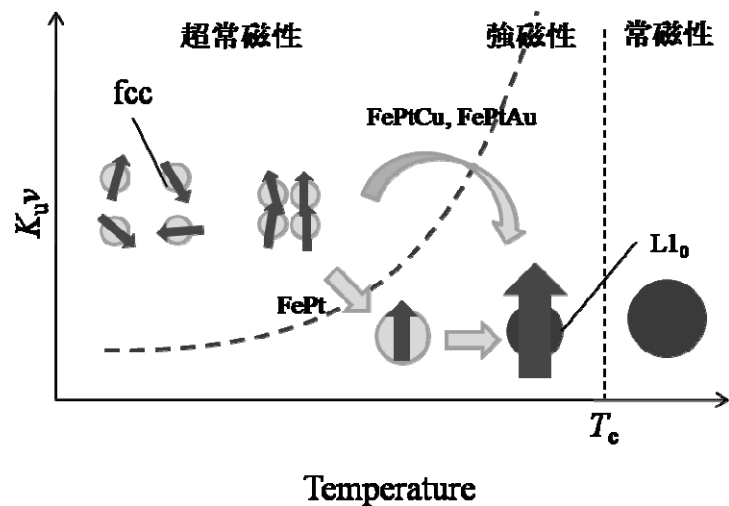


図 4-18 熱処理温度の上昇に伴うナノ粒子の状態の変化(凝集→焼結→規則化)とそれに伴う $K_{u,v}$ の増加の模式図

・ 残留磁化の反転磁場依存性と反転磁場分布

ここでは一般的なヒステリシスループではなく、残留磁化の反転磁場依存性とその微分形である磁化の反転磁場分布, Switching Field Distribution を調べた。S.F.D.測定は磁気記録材料の評価にしばしば用いられる手法であり^[4,10]、硬磁性体粒子の磁性の調査に優れた評価方法である。ヒステリシスループでは異方性を表す物性値として保磁力 H_c が求められるが、この方法では、印加する磁場によって反転した磁気モーメントの量を可視的に表現することができる。磁化測定時には外部磁場を印加しないため、バックグラウンドの磁化を差し引く必要がないという利点もある。残留磁化の反転磁場依存性と反転磁場分布に関しては付録 A において詳細に説明を行う。本研究のように配向した磁性体の評価を行う場合、S.F.D.が高磁場側へのシフトする様子が観測されるはずである。

図 4-19、図 4-20、図 4-21 に 10K で測定した FePt、FePtAu、FePtCu ナノ粒子の 750K、70kOe で行った磁場中熱処理後の残留磁化の反転磁場依存性と S.F.D.を示す。比較のために磁場を印加せずに熱処理を施した試料についても同様の測定を行った。ナノ粒子の配向性を検討するために、磁場中熱処理を施した試料については、熱処理時の印加磁場方向に対して平行な方向と垂直な方向について磁気測定を行った。その結果 FePt ナノ粒子の S.F.D.にのみ測定方向に対する変化が観測され、FePtCu および FePtAu ナノ粒子の S.F.D.では測定方向に対する差異は観測されなかった。FePt ナノ粒子では図 4-19 のように磁場印加方向に平行な方向が磁化容易軸となり、したがって垂直な方向は磁化困難軸となった。磁場中熱処理により c 軸配向が観測されたナノ粒子は FePt のみであり、FePtCu および FePtAu ナノ粒子では配向が観測されなかった。FePt ナノ粒子に比べて FePtCu および FePtAu ナノ粒子の S.F.D.は広がっているが、これは前述のように化学組成分散によるものであると考えられる。FePtAu ナノ粒子も FePtCu と同様広い化学組成分散を持つと考えられる。図 4-19 と図 4-20 を比較すると、FePtAu では FePt よりも高い反転磁場を有する粒子が多いことが分かるが、これは FePt よりも FePtAu ナノ粒子の規則度の方が高いためであると推測される。Au には Cu と同様、拡散を促進させ規則化を進行させる働きがあることが示された。

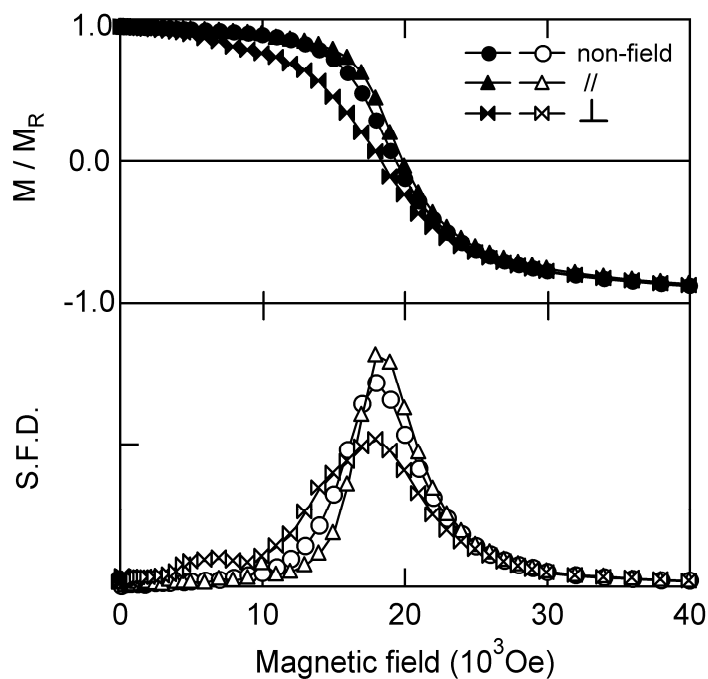


図 4-19 10K における FePt ナノ粒子の熱処理後の
残留磁化の反転磁場依存性と反転磁場分布

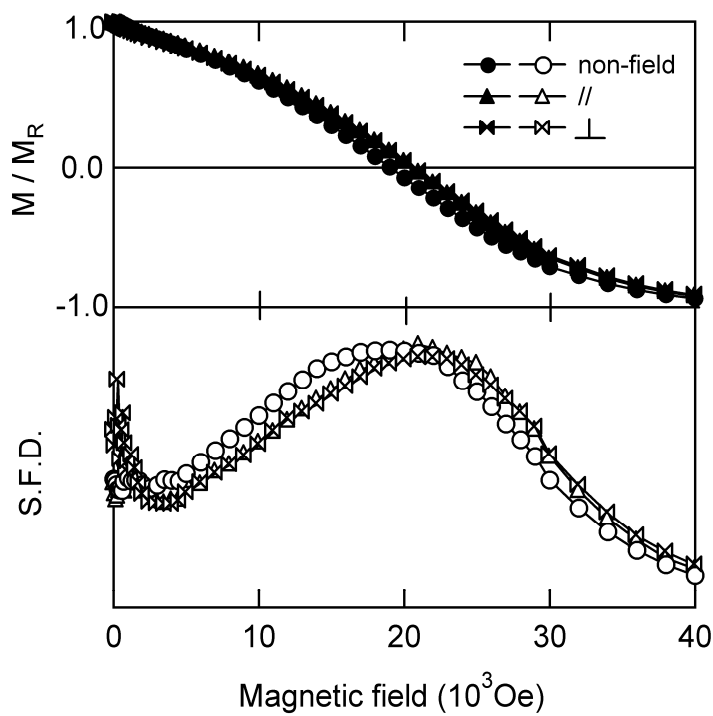


図 4-20 10K における FePtAu ナノ粒子の熱処理後の
残留磁化の反転磁場依存性と反転磁場分布

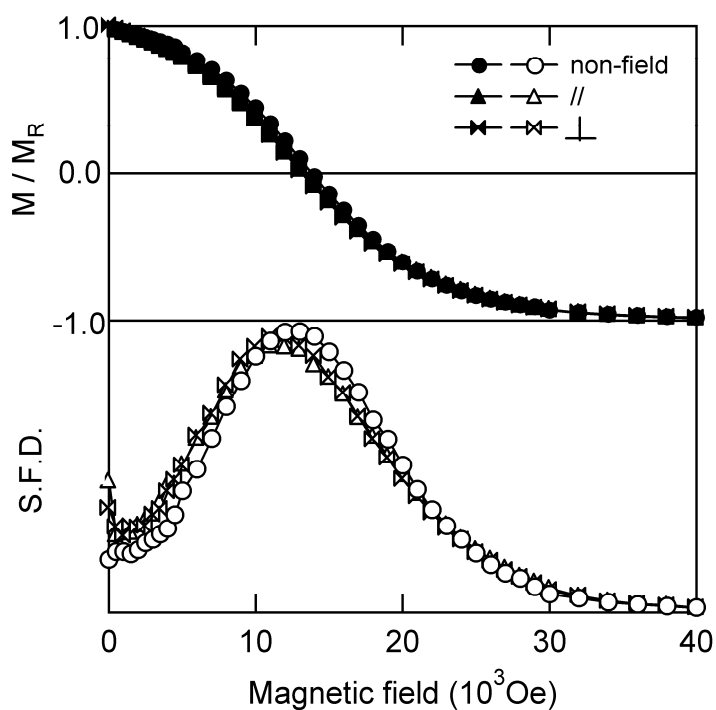


図 4-21 10K における FePtCu ナノ粒子の熱処理後の
残留磁化の反転磁場依存性と反転磁場分布

・配向度の評価

c 軸配向が観測された FePt ナノ粒子のヒステリシスループを図 4-22 に示す。これによる磁化容易方向と磁化困難方向でヒステリシスループに大きな差が生じている。この試料の配向度を決定するにあたって、今回得られた FePt ナノ粒子焼結体を Stoner-Wohlfarth (S-W) タイプの粒子^[4.11]の集合体と仮定して、その理論計算と比較して配向度の評価を行う。S-W モデルを用いて配向体の磁化の磁場依存性を数値計算によって求めたが、その手法については付録 B に記述する。

ナノ粒子配向体は図 4-23 のように磁化容易軸(c 軸)が回転楕円体型の分布をしているとし、その配向度を楕円率 p で表現する。すなわち無配向であれば $p=1$ となり完全配向であれば楕円率 $p = \infty$ となる。図 4-24 に様々な p を有する S-W 型ナノ粒子集合体の磁化容易方向及び磁化困難方向におけるヒステリシスループを示す。ここで H_k は粒子の異方性磁場であり M_s は飽和磁化を意味する。用いた計算のアルゴリズムは付録 B に記述する。配向度が高いほどループ形状に大きく差が生じていることがわかる。 $p=1000$ の粒子集合体ではほぼ完全配向といえるループとなる。これを用いて配向度を評価するために、物理量として、磁化容易方向と磁化困難方向における残留磁化 M_R の比(4-1)式、および保磁力 H_C の比(4-2)式を求め、これと実験結果を比較するものとする。

$$M_{R_ratio} = \frac{M_{R_hard}}{M_{R_easy}} \quad (4-1)$$

$$H_{C_ratio} = \frac{H_{C_hard}}{H_{C_easy}} \quad (4-2)$$

図 4-24 より導いた p と M_{R_ratio} および H_{C_ratio} の関係を図 4-25 に示した。 M_{R_ratio} および H_{C_ratio} の値はどちらも p の増加に伴って単調に減少する。

図 4-21 より今回作成した FePt ナノ粒子配向体の M_{R_ratio} および H_{C_ratio} はそれぞれ 0.93 および 0.56 であった。これらから見積もられた楕円率の理論値はそれぞれ 1.3 および 3.5 となり両者の間に矛盾が生じてしまった。これは得られた粒子は S-W 型の粒子ではなく、現実には FePt の H_k の大きさには分布がある。また図 4-19 に見られるように磁化困難軸方向の測定において低い磁場で磁気モーメントの反転があり、これは規則化していない軟磁性領域が存在しているためである。これらの理由により実験値と理論とは必ずしも一致しないことになる。図 4-26 に数値計算によって得られる、 $p=2$ で配向した硬磁性体($H_k=40\text{kOe}$)と

軟磁性体($H_k=5kOe$)のヒステリシスループ、およびにそれらを足し合わせることで得られるヒステリシスループを示した。これに示されるように、一般的に硬磁性材料に軟磁性体が混入した場合、硬磁性材料だけの試料より保磁力は小さくなり、残留磁化は大きく観測される。今回作成した FePt ナノ粒子においても c 軸配向した一軸異方性を有する $L1_0$ -FePt と、軟磁性を示す fccFePt が混在していると考えられ、本来の M_{R_ratio} の値は得られた 0.93 よりも小さく、 H_{C_ratio} は 0.53 よりも大きいと推測される。以上を考慮すると p は 1.5 ~ 2 の範囲内にあると考えられる。更に詳細な検討するためには、 H_k の分布があり、また軟磁性体領域の磁性も考慮したモデルを用いる必要がある。

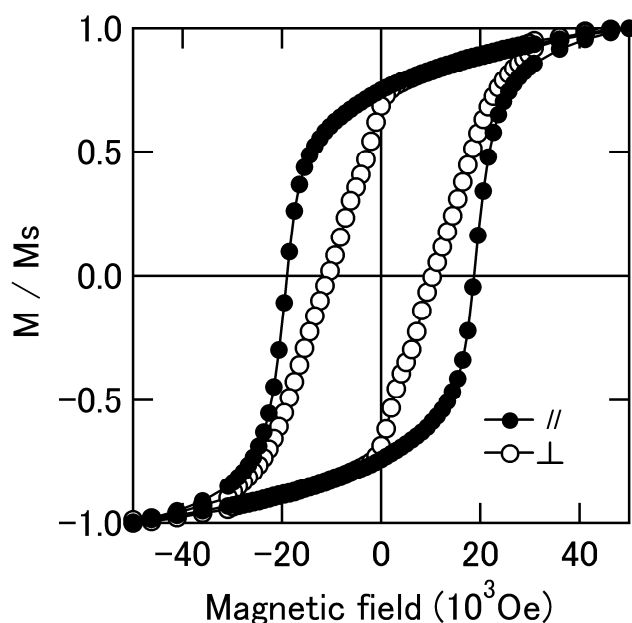


図 4-22 c 軸配向した FePt ナノ粒子のヒステリシスループ

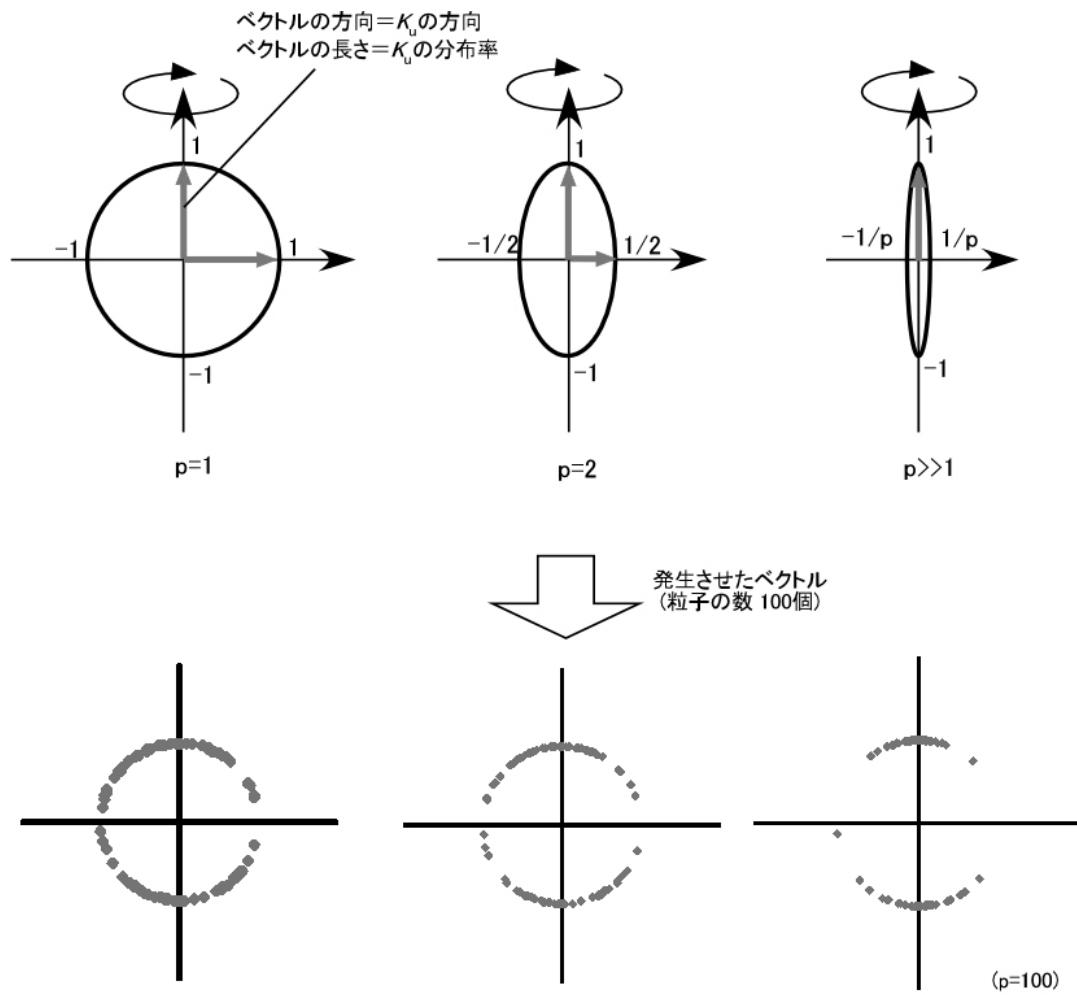


図 4-23 回転楕円分布とそれによって発生する K_u ベクトル

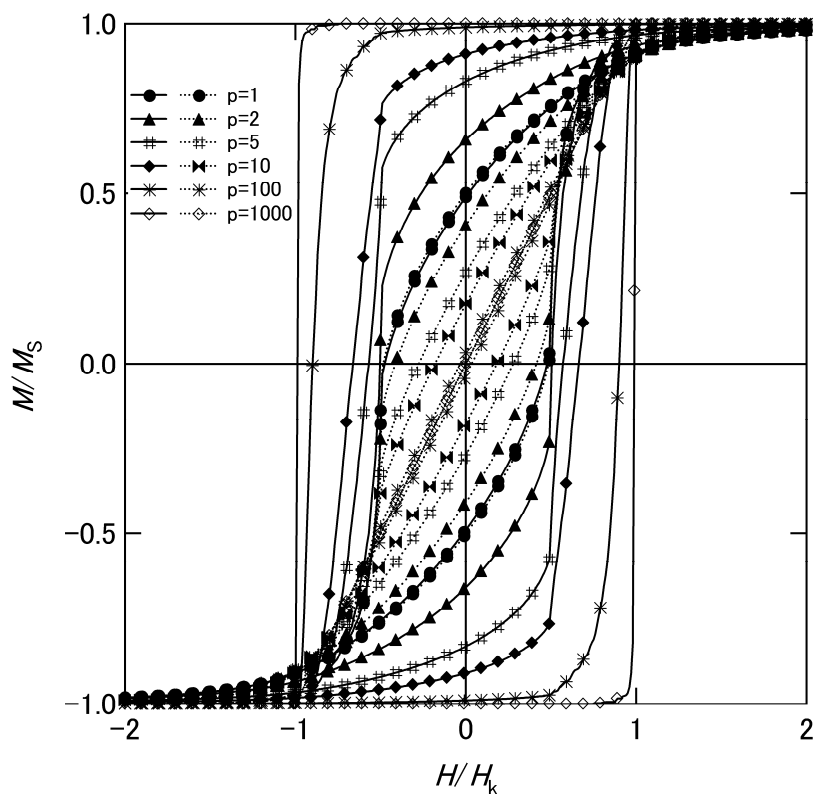


図 4-24 様々な配向度を有する S-W 型ナノ粒子のヒステリシスループ

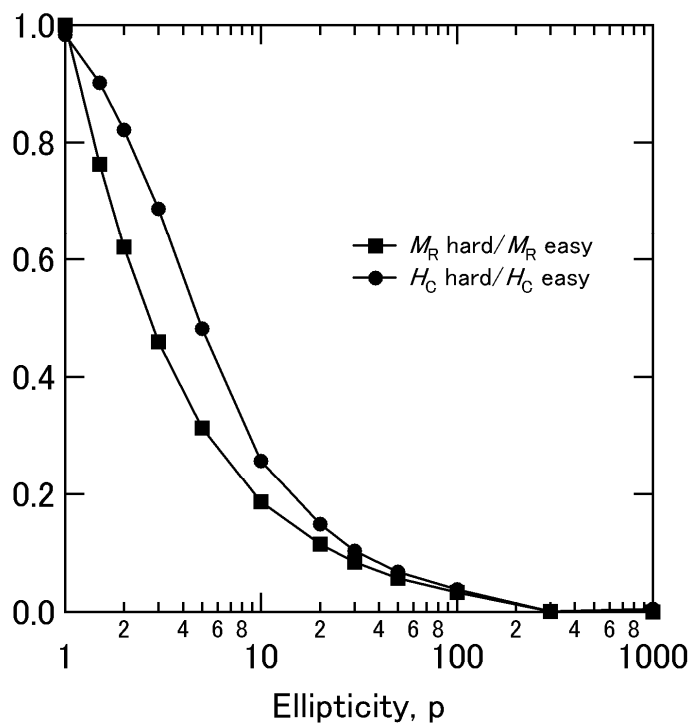


図 4-25 M_{R_ratio} および H_{C_ratio} の配向度に対する変化の理論値

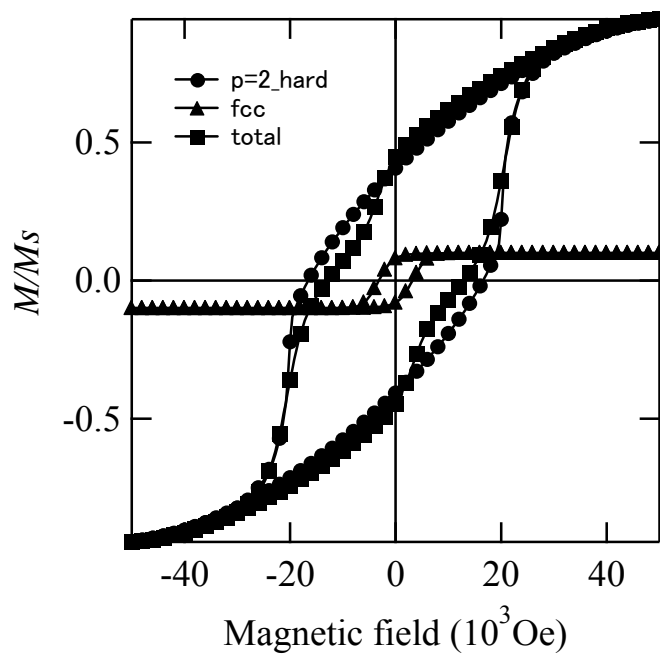


図 4-26 軟磁性成分($H_k=5\text{kOe}$)を内包する $p=2$ 、 $H_k=40\text{kOe}$ の磁化困難方向における
ヒステリシスループの理論値

・配向メカニズムの考察

磁場中熱処理による FePt ナノ粒子の磁場印加方向への c 軸配向は、磁場印加時における規則相の静磁エネルギーが c 軸方向によって異なることに起因すると考えられる。即ち図 4-27 に表されるように、磁場と平行な方向の c 軸が最も安定となり、磁場に対して垂直な方向の c 軸が不安定となる。これにより磁場印加状態で fcc が規則化する場合、磁場印加方向に平行な c 軸を有する規則相が選択的に現れると考えられる。結晶方向がランダムの場合、結晶方向は維持されるため、c 軸の方向は図 4-28 のように印加磁場に対して最小の角をなす [100] 方向が選択される。このようなメカニズムで得られる c 軸配向体では、c 軸と外部磁場とのなす角は最大で 54° であり、楕円率に換算すると楕円率 $p=5$ 以上の配向体が得られると考えられる。

本研究では、c 軸配向は FePt ナノ粒子のみに観測され、その配向体の楕円率は 1.5~2 程度であり、Cu および Au を添加した FePt ナノ粒子においては配向が観測されなかった。この結果は上記の配向メカニズムを否定するものであり、実際にはナノ粒子の規則化が焼結に伴って進行したため、磁場方向に依存しない規則相が生じたと考えられる。焼結時に生じる規則相の c 軸の方向はランダムであると仮定すると、FePtCu および FePtAu ナノ粒子では系全体が焼結により高規則度化するため、配向が得られないものと考えられる。FePt の粒子では規則度が低いため、磁場方向によって配向度が異なるナノ粒子が得られる余地が存在する。即ち図 4-29 のように、印加磁場方向に対して平行な c 軸を有する領域では高規則度化したほうが安定であるため規則化が進み、印加磁場に対して垂直な c 軸を有する領域では低規則度の状態が維持されているものと考えられる。

外部磁場を印加することにより FePt の規則化の選択的な促進が可能であることが示された。高配向度のナノ粒子集合体は、静磁エネルギーの影響を大きくすればよい。即ち印加磁場強度の増大や低熱処理温度での規則化によって実現できると考えられる。しかしながら、さらに高い配向度を有する系の作製には c 軸配向が不可欠である。このため、焼結を伴わない状態での磁場印加状態での規則化を実現させる必要がある。

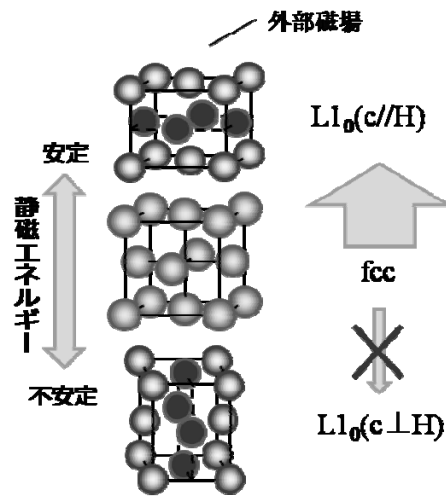


図 4-27 外部磁場印加状態における静磁エネルギーの c 軸方向依存性

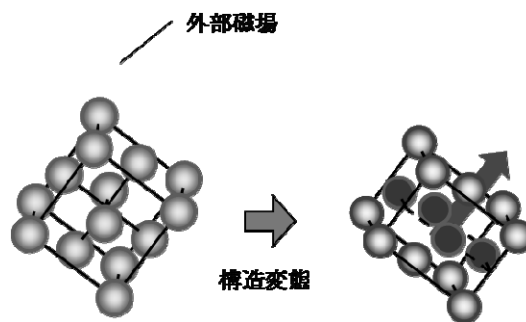


図 4-28 外部磁場印加状態における結晶方向を維持した FePt の規則化の模式図

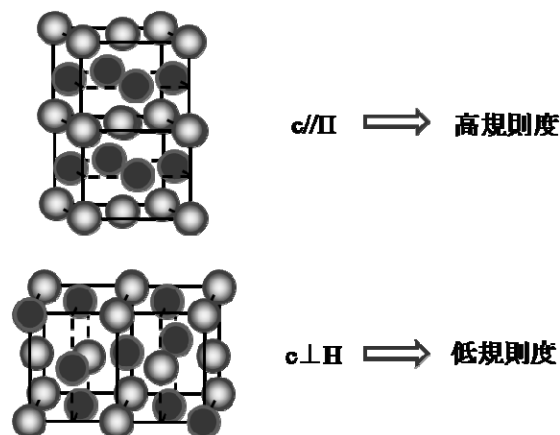


図 4-29 規則度の方向依存性

4.4 第4章のまとめ

ホットソープ法で合成した FePt、FePtCu、FePtAu ナノ粒子に $70\text{kOe} \cdot 750\text{K}$ という条件下で磁場中熱処理を施した結果、すべての試料で規則化が観測されたが、c 軸配向は FePt ナノ粒子のみに確認された。S-W モデルを用いた理論的な考察により、この FePt ナノ粒子の配向度は楕円率 1.5~2 の楕円体分布で表現できる。

SiO₂ コートを施した FePt および FePtAu ナノ粒子では規則化は観測されなかった。このことから粒子の焼結・融合は低温で規則化を促す上での重要なファクターであることが示された。SiO₂ コートを施した FePtCu ナノ粒子では部分的な規則化が観測された。FePtCu ナノ粒子ではこの規則化条件満たす粒子を作製することによって、焼結を伴わずに高保磁力を有する粒子が得られる可能性がある。

熱処理時の磁化の挙動を評価することにより、FePtCu および FePtAu ナノ粒子は焼結と同時に規則化が進み規則度が上昇し、一方 FePt ナノ粒子は高温で保持することにより徐々に規則化が進むことを見出した。

SiO₂ でコートした FePt ナノ粒子では熱処理による構造や粒径の変化は観測されなかった。しかしながら 350K での磁化は約 4 倍に増加した。これは熱処理により粒子の均質化が進んだことによって生じたと考えられる。

FePt ナノ粒子の磁化容易軸の配向は印加磁場方向に対して規則度に分布が生じることによって得られた。磁場による選択的規則化の促進が可能であることが実験的に示された。さらに高配向度の試料を得るためには焼結を伴わない磁場中規則化を実現する必要がある。

4章の参考文献

-
- [4-1] J-M. Qui, J. Bai, and J-P. Wang: *Appl. Phys. Lett.* **89**, 222506 (2006).
- [4-2] Y. Tamada, Y. Morimoto, S. Yamamoto, M. takano, S. Nasu, and T. Ono: *J. Magn. Mater.* **310**, (2007) 2381.
- [4-3] M. Takahashi, S. Kadowaki, T. Wakiyama, T. Anayama. and M. Takahashi, *J. Phys. Soc. Jpn*, **47**, 1117 (1979).
- [4-4] S. Morito, T. Kakeshita, K. Hirata, and K. Otsuka, *Acta. Mater*, **46**, 5377 (1998).
- [4-5] M. Chen, J. Kim, J. P. Liu, H. Fan, and S. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 7133 (2006)
- [4-6] Z. Jia, S. Kang, S. Shi, D. E. Nikles, and J. W. Harrell, *J. Appl. Phys.* **97**, 10J310 (2005).
- [4-7] J-L. Gong, J-H. Jiang, Y. Liang, G-L. Shen, R-Q. Yu, and J. Coll, *Int. Science* **298**, 752 (2006).
- [4-8] J. W. Harrell, D. E. Nikles, S. S. Kang, X. C. Sun, and Z. Jia, *J. Magn. Soc. Jpn.* **28**, 847 (2004).
- [4-9] S. Yamamoto, Y. Morimoto, T. Ono, and M. Takano, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 032503 (2005).
- [4-10] D. E. Speliotis, and W. Lynch, *J. Appl. Phys.* **69**, 4496 (1991).
- [4-11] E. C. Stoner, and E. P. Wohlfarth: *IEEE Trans. Magn.* **27**, 3475 (1991).

第 5 章 結論

次世代の超高密度磁気記録媒体の実現のためには、巨大な磁気異方性を有する $L1_0$ -FePt などのナノ粒子を基板上に配列させる手法を確立することが必要である。化学的に合成したナノ粒子は、粒子間に適当な間隔を維持しながら自発的に最密に配列するため、この特性を生かして記録媒体を作製しようという試みが盛んになされている。そのなかで、FePt の高い規則化温度が応用の障壁となっていたが、本研究では FePt ナノ粒子に Cu を添加することでその規則化温度の低減を試みた。また FePt ナノ粒子の規則化メカニズムを明らかにすることにより、規則化に有利なナノ粒子の諸条件を導き出した。FePt を記録媒体へ用いるためには c 軸配向が不可欠であるが、高磁場中熱処理を施すことによりこれを試みた。以下に本研究によって得られた結果と FePt 系ナノ粒子研究における今後の課題についてまとめる。

1. ホットソープ法を用いて FePt ナノ粒子に Cu 元素を 0~36% の範囲で添加することができた。その規則化温度は濃度によって変化するが、25% 程度の FePtCu ナノ粒子ではおおよそ 400°C 程度であった。得られた粒子の規則度は ~ 0.8 と非常に高く、FePt ナノ粒子で同程度の規則度を得るためには 700°C 以上での熱処理が必要であることを考慮すると Cu 添加の効果は非常に大きい。Cu 元素は $L1_0$ -FePt の Fe サイトに固溶することで規則化温度を低下させるが、これは他の第 3 元素の添加では見られない現象であり、その化学組成比によって磁気異方性および規則化促進度合を変化させることができる。Fe_{35.7}Pt_{42.3}Cu_{22.0} ナノ粒子の 400°C での熱処理後の磁気異方性は $K_u=0.9 \times 10^7 \text{erg/cm}^3$ と見積もられた。異方性磁界 H_k は約 20kOe であり、FePt の 55kOe には及ばないものの、応用上扱いやすい大きさである。異方性の値は化学組成を変化させることによって広範囲で制御可能である。
2. 熱処理中に磁化測定を行うことにより、FePtCu および FePtAu ナノ粒子は焼結、

融合と同時に規則化が進行することが明らかになった。一方 FePt ナノ粒子では融合時の規則化はわずかであり、その後高温に保持することによって高い磁気異方性を持つ相に変態していくことがわかった。FePtCu および FePtAu ナノ粒子は低温・短時間の熱処理で高い規則度を持ちうるため、これを用いることで熱処理プロセスの高速化が可能となる。

3. 磁場中熱処理によって FePt ナノ粒子のみで磁化容易軸の配向が観測された。焼結によって生じる規則相の c 軸方向はランダムであると考えられる。このため、FePt ナノ粒子で得られた配向は規則度の印加磁場方向依存性によって出現したと考えられる。FePtCu および FePtAu では、速い規則化プロセスにより系全体の規則度が上昇するため、磁化容易軸の配向は観測されなかった。70kOe・750K という熱処理条件下での FePt ナノ粒子の配向度は、配向体を回転楕円体分布であると仮定すると、1.5~2 の楕円率であると見積もられた。この手法により高い配向度を得るためには、高磁場低温の熱処理条件でゆっくりと規則化を進行させる必要がある。さらに高配向度のナノ粒子集合体を得るためには焼結を伴わない状況での磁場中規則化を実現し、c 軸の配向度を高めることが重要である。
4. SiO₂ でコートした FePt および FePtAu ナノ粒子では 477°C 以下の熱処理では規則化は観測されなかった。粒子の焼結、融合は低温規則化の最も重要な要素であることが示された。FePtCu では部分的な規則化が観測された。規則化条件を満たす FePtCu ナノ粒子を促成することによって、焼結を伴わない状態での規則化が実現できる可能性がある。
5. 化学組成分散を抑えることによって系の保磁力は大きく増大する。したがってナノ粒子合成過程を詳細に制御することによって、均質なナノ粒子の合成手法を確立する必要がある。

FePt 系のナノ粒子を効率よく規則化させるには、原子が拡散するための条件を整えることが重要である。粒子の融合、第 3 元素の添加や欠陥の導入がこれにあたる。第 3 元素添加濃度を変化させることで、原子拡散速度を制御することにより、FePt 系ナノ粒子の磁場中熱処理による配向制御をより効率的に行うことができると期待される。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、絶えず貴重な御指導と御助言を賜りました慶應義塾大学理工学部物理情報工学科 佐藤徹哉教授に深く感謝いたします。

本論文作成にあたり、貴重な御意見を戴きました東北大学工学部電子工学科 高橋研教授に深く感謝いたします。

本論文作成にあたり、貴重な御意見を戴きました慶應義塾大学理工学部応用化学科 磯部徹彦教授に深く感謝いたします。

本論文作成にあたり、貴重な御意見を戴きました慶應義塾大学理工学部物理情報工学科 太田英二教授に深く感謝いたします。

本論文作成にあたり、貴重な御意見を戴きました慶應義塾大学理工学部物理情報工学科 的場正憲教授に深く感謝いたします。

本研究を遂行するにあたり、貴重な御指導と御助言を戴きました東北大学工学部 小川智之助手に深く感謝いたします。

本研究を遂行するにあたり、貴重な御指導と御意見を戴きました独立行政法人日本原子力研究所 篠原武尚博士に深く感謝いたします。

本研究を遂行するにあたり、貴重な御意見を戴きました慶應義塾大学理工学部物理情報工学科 牧英之助手に深く感謝いたします。

本研究における配向体試料の磁化の磁場依存性の理論計算を行うにあたり御協力をいただきました東北大学工学部電子工学科 研究員 長谷川大二博士に深く感謝いたします。

本研究における TEM 観察実験を行うにあたり御協力を戴きました東北大学工学研究科合同計測分析室 宮崎孝道博士に深く感謝いたします。

本研究における試料分析を快く引き受けて戴きました慶應義塾大学中央試験所の皆様に深く感謝いたします。

本研究の遂行にあたり御協力戴きました慶應義塾大学 COE ライフコンジュケートケミストリーの関係者の皆様に深く感謝いたします。

本研究において討論ならびに実験に御協力戴きました慶應義塾大学理工学部 小松克伊氏、
藪内真氏、渡辺敬太氏、田中洋範氏、乾智絵氏、庭山潤氏に深く感謝いたします。

本論文の作成にあたり御協力戴きました東北大学工学部電子工学科 高橋研究室の皆さま
に深く感謝いたします。

本研究の遂行に御協力戴いた慶應義塾大学太田・佐藤・牧研究室の諸氏に感謝いたします。

最後に本研究を遂行するにあたり御協力戴きましたすべての方々に感謝いたします

付録 A 残留磁化の反転磁場依存性と反転磁場分布^[1]

残留磁化の反転磁場依存性は残留磁化曲線とも呼ばれ、記録媒体の評価方法として一般的に用いられる。ヒステリシスループでは磁場を掃引しながら磁化を測定するが、残留磁化曲線では反転磁場を印加した後の残留磁化を測定するために、測定は磁場 0 の状態で行われる。この状態ではヒステリシスループとは異なり、磁場による磁化の回転成分が含まれないため、純粋に反転した磁化の成分だけを観測することができる。集合体の磁気異方性を評価する上で、残留磁化曲線の測定は優れた手法であるといえる。以下に S-W 型粒子集合体の磁化反転に関する基本的な考え方を拡張し、理想的な粒子集合体の残留磁化曲線について紹介する。

まず図 A-1 のようにある粒子の一軸異方性 K_u の磁化容易軸を x 軸に取り外部磁化の方向は簡単のため x-y 面内に定義し、x 軸からの角度、つまり K_u とのなす角を θ とする。このとき磁化 M は x-y 面内に存在しその x 軸からの角度を ϕ とする。このときの粒子の磁気エネルギーは

$$E = K_u \sin^2 \theta - M_s H \cos(\phi - \theta) \quad (\text{A-1})$$

となる。 M_s は飽和磁化であり M の大きさである。ここで第 1 項は一軸異方性によるエネルギー、第 2 項は外場によるゼーマンエネルギー(静磁エネルギー)である。外部磁場の H と ϕ を定めた時の θ の値を求めるためには、次の二つの式を満たせばよい。

ここで H_k は異方性磁界を示し、 h は H/H_k 、 $K_u = M_s H_k / 2$ である。印加する磁場の大きさを増していくと、(A-3)式で求められる値は減少していき、やがて 0 となる。このとき一般的に $d^3E/d\theta^3 \neq 0$ であるから、それまで安定であった磁化方向はエネルギーの変曲点となり、磁化は他のエネルギー極小の方向まで不連続に向きを変える。すなわち磁化の反転が起こる。したがって磁化反転の必要条件は

となる。 $h_x = h \cos\phi$ 、 $h_y = h \sin\phi$ とし、(A-2)式(A-3)式を(A-4)式に代入し、 $M_s H_k$ で割ると

この両式を満たす h_x 、 h_y 、 θ を反転磁界に対応することを表す意味で h'_x 、 h'_y 、 θ' とすると、以下の関係式が得られる。

この両式より θ' を消去して h'_x と h'_y の関係を求めると、

となる。これを h_x 、 h_y 平面上にプロットすると図 A-2 のようになる。この曲線はアステロイド曲線と呼ばれている。この図で原点 0 からアステロイド上の一点に向かうベクトルは、反転磁界の大きさと方向をあたえるから、すなわち h の極座標表示であるといえる。実際に反転磁界が観測されるためには、磁界は異方性の方向となす角が 90° 以上となる方向に印加される必要があり、すなわち $h=0$ のとき $\theta=0$ である場合は、 $h_x < 0$ でなくてはならない。これは(A-7)式を満たしおり、図 A-2 の左半分がこれに対応する。反対に右半分は $h=0$ のとき $\theta=180^\circ$ である場合の反転磁界を与える。印加ベクトルをこの平面上に描いたとき、もしそのベクトルがアステロイド曲線内であれば磁化反転は起こらず、曲線外であれば磁化反転が起る。これを用いて作成した、1 粒子の反転磁界 h_n 、保磁力 h_c および残留磁化 m_r と角度 ϕ の関係を図 A-3 に表す。ここで m_r は残留磁化を飽和磁化で規格化したものでありその値は $m_s \cos \phi$ であり、 h_c は $|\phi - \theta| < 90^\circ$ の条件を満たす h である。初期条件として $h=0$ のとき $\theta=180^\circ$ とした。この図より、 h_n は $\phi=45^\circ$ を境にして左右対称であり、 $\phi=45^\circ$ で極小値 0.5 を示し、 $\phi=0$ 、 90° で最大値 1 を示すことがわかる。また $0 \leq \phi < 45^\circ$ の範囲では h_c は磁場反転によって決定し、 $h_c = h_n$ であり、 $45^\circ \leq \phi \leq 90^\circ$ の範囲では h_c は磁化回転により決定し、 $h_c < h_n$ である。

このことから、ランダムに配向した一軸異方性を持つ粒子について残留磁化曲線およびその磁場での微分形(S.F.D.)を描くと、図 A-4 のようになる。 $\phi=45^\circ$ を有する粒子が磁場 $H_k/2$ で最も早く磁化反転し、その後磁場が H_k に達するまで徐々に磁化の反転が生じ、S.F.D. は H_k まで単調減少する。実際の測定系では熱エネルギーの影響や、S-W モデルの仮定が成立しない部分があるため、総じて磁化反転は理論値よりも小さい磁場で開始する。すなわち S.F.D. は図 A-4 の系列 EXP ように理論値からははずれ、やや丸みを帯びた曲線となる。

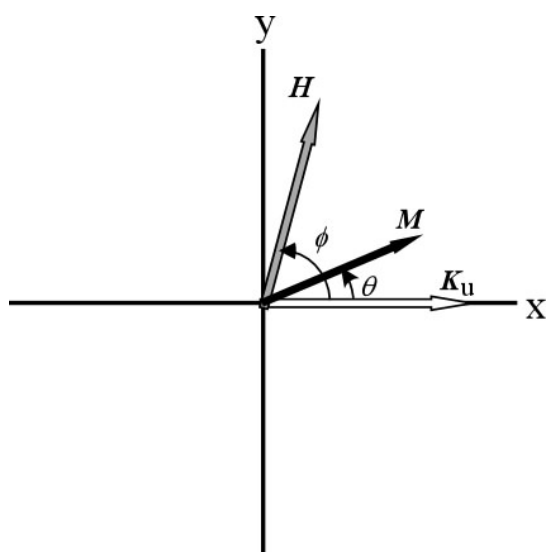


図 A-1 磁化反転機構の説明に用いた座標系

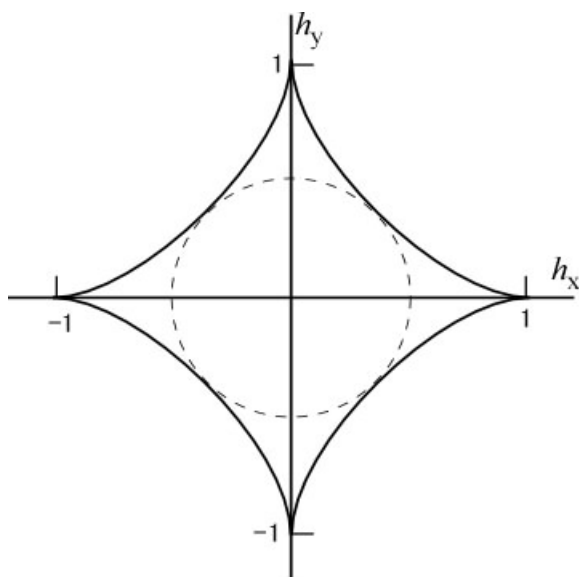


図 A-2 S-W 型磁化反転機構の反転磁界臨界曲線を示すアステロイド曲線

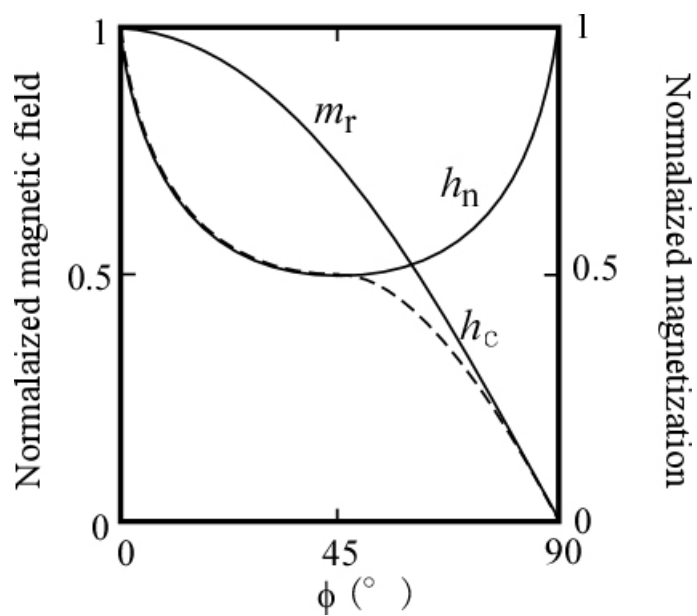


図 A-3 反転磁界 h_n 、保磁力 h_c および残留磁化 m_r の磁場印加角度 ϕ 依存性

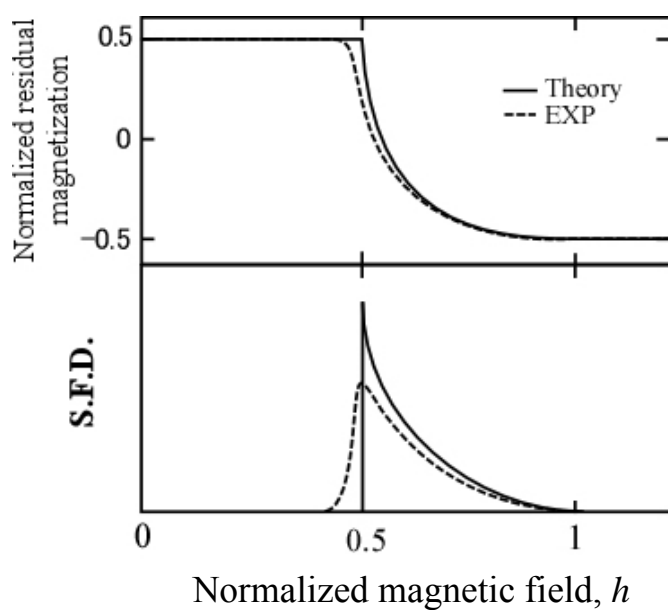


図 A-4 ランダムに配向した一軸異方性を有する粒子の残留磁化曲線および S.F.D. 系列 EXP は回転磁化以外の磁化反転機構が存在する状況での残留磁化曲線および S.F.D.

付録 B S-W モデルを用いたナノ粒子配向体の 磁化の磁場依存性の数値計算

S-W 粒子 1 粒子の磁化の磁場依存性を拡張することで、S-W 粒子の配向体の M - H ループの描画を試みる。具体的には、まず S-W 粒子の磁化の磁場依存性を数値計算によって求め、その後、回転楕円体分布によって重みづけされた S-W 粒子の磁化の磁場依存性の総和をとることによって配向体の M - H ループを描くものとする。以下にその詳細な計算法等について説明する。簡単のため平面内での磁化過程を考えることとする。

・ 1 粒子の磁化の磁場依存性の算出

一軸異方性 K_u を有する S-W 型粒子の磁気エネルギーは付録 A で示した通り

$$E = K_u \sin^2 \theta - M_s H \cos(\phi - \theta) \quad (\text{B-1})$$

で表すことができる。座標系は図 A-1 と同じであるとする。ある印加磁場 H を与えたのちに E の θ に対する極小値を計算することで最も安定な θ を求めることができる。磁化 M は印加磁場 H の方向への射影成分が測定値として求められることから、 $M = M_s \cos(\phi - \theta)$ である。ループを得るには、 H の大きさを変化させたときの M の値を求めればよい。図 B-1 に $\phi = 45^\circ$ 、 $h = 10, 1, 0.3, 0.1$ とした時の E の θ に対する変化を示す。 $h < h_n$ のとき、(B-1) 式は図 B-1 の $h = 0.3, 0.1$ のように 2 つの極小値を有することになるが、このときの θ は初期値 θ_0 に近い方を選ぶ。これは、 M - H ループはある磁界 H に対して 2 点で準安定状態に対応する値 M を持つが、その値は初期の磁化の方向に依存することに該当する。十分に大きな磁場を印加した時の θ の値は ϕ と一致する。このため実際に計算を行う際には、 ϕ を決定した後に初期値を $h = 10$ 、 $\theta_0 = \phi$ として $h = -10$ まで徐々に減少させ、そのつど θ を求め M を導く。 $h = -10$ に達したのち $h = 10$ まで徐々に増加させ、そのつど M を導く。この一連の作業によって一軸異方性 K_u を有する S-W 型粒子の M - H ループを描くことができる。

・ 回転楕円体分布による重みづけ

配向体の M - H ループは、配向体を形成する個々の粒子のヒステリシスループを総和することによって描くことができる。これを算出するため、任意の方向を向いた粒子を回転楕円体分布によって重みづけし、これをランダムに足し合わせることによって S-W 型粒子配向体の M - H ループを描く。重みづけの方法は以下のとおりである。ここでも簡単のため 2

次元で考える。ある配向体は楕円率 p の楕円体の分布を持つとする。粒子の磁化容易軸の方向をベクトルで表すことにし、図 B-2 のようにランダムに発生させたベクトルを楕円体の長手方向(図では y 軸方向)に p 倍し、そのベクトルと半径 1 の円との交点を新たなベクトルとすることによって配向の重みづけを行った。重みづけをおこなうことによってランダムに発生させたベクトルは、図 B-3 のように長軸方向に配向したベクトルとなる。こうして得られた個々の配向粒子に対して M-H ループを求め、合算することにより配向体の M-H ループが得られる。本論文では印加磁場の方向は楕円体の長軸方向と短軸方向に限定して計算を行っている。

数値計算に用いたフローチャートを図 B-4 に示す。

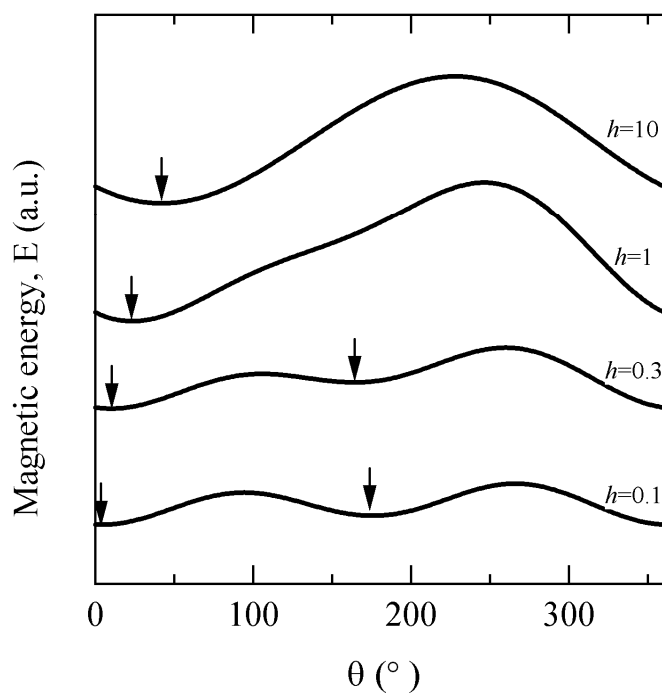


図 B-1 $\phi=45^\circ$ 、 $h=10$ 、 1 、 0.3 、 0.1 とした時の磁気エネルギー E の θ 依存性

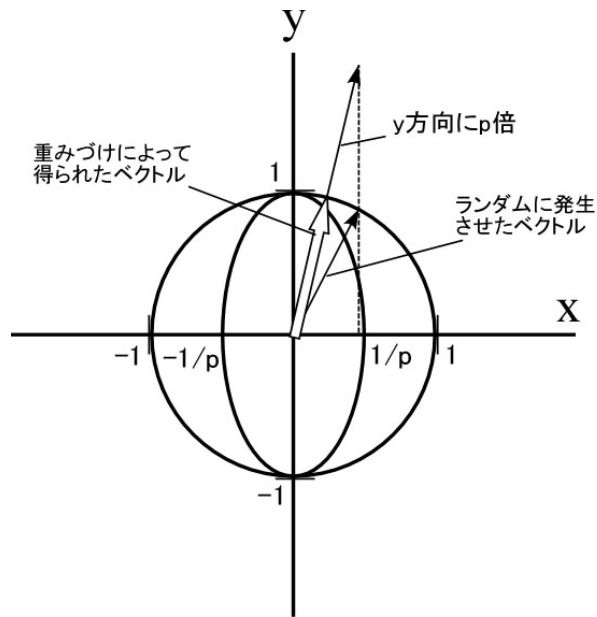


図 B-2 重みづけ

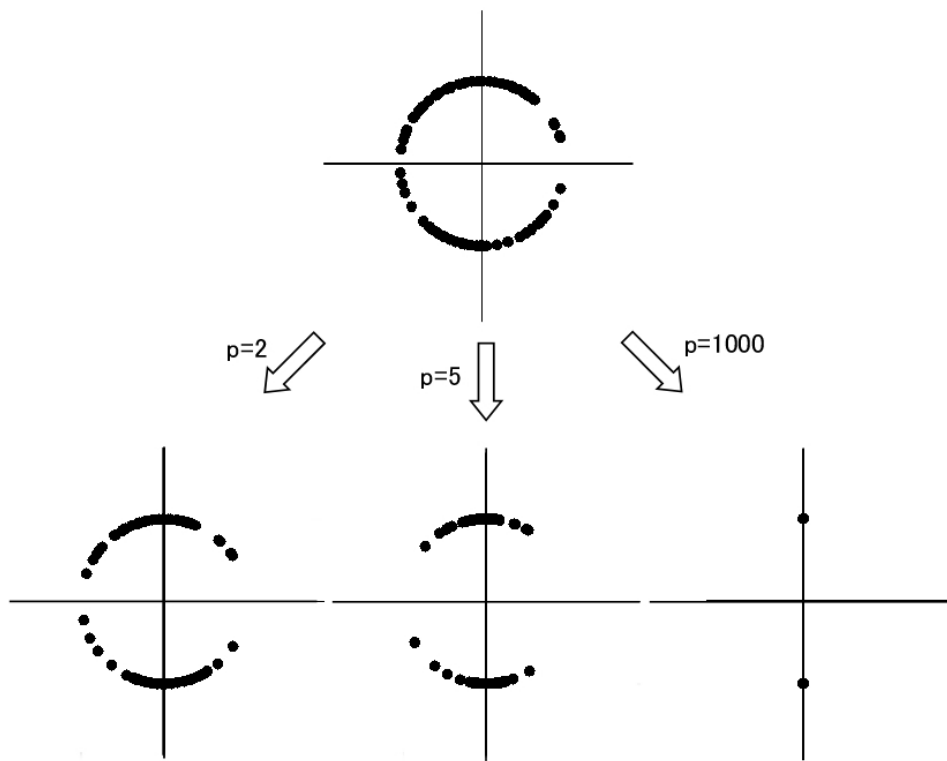


図 B-3 ランダムに発生させたベクトルとこれに $p=2,5,1000$ で重みづけを行ったベクトル

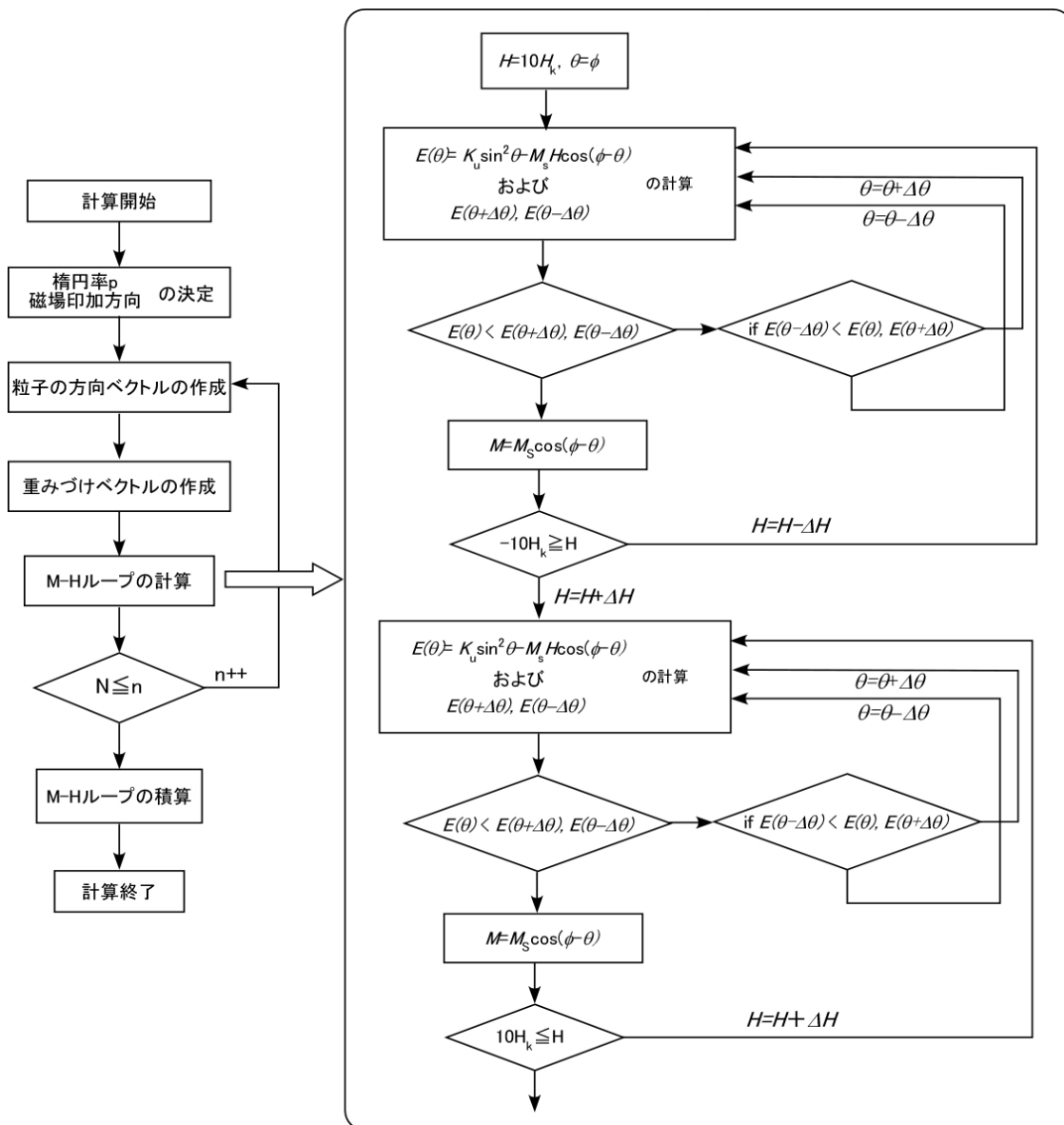


図 B-4 フローチャート

付録の参考文献

-
- [1] 飯田修一 著, *磁気工学講座－磁性薄膜工学－*, 丸善, (1977).

著者の寄与となる発表論文および学会講演

定期刊行誌掲載論文（主論文に関連する原著論文）

1. Hiroaki Kura and Tetsuya Sato: “Synthesis of $L1_0$ - $(Fe_yPt_{100-y})_{100-x}Cu_x$ nanoparticles with high coercivity by annealing at 400 °C”, Journal of Applied Physics, Vol. 96, p5771-5774 (2004).
2. Hiroaki Kura and Tetsuya Sato: “Preparation of non-coagulated FePtCu nanoparticles with high coercivity”, Physica status solidi C, Vol. 1, No. 12, p3499-3502 (2004).
3. Hiroaki Kura, Tetsuya Sato, Migaku Takahashi, and Tomoyuki Ogawa: “The Effect of coalescence on ordering and c-axis orientation of FePt, FePtAu and FePtCu nanoparticles heat-treated in magnetic field” Japanese Journal of Applied Physics, [accepted for publication].

定期刊行誌掲載論文（その他の論文）

1. Keita Watanabe, Hiroaki Kura, and Tetsuya Sato: “Transformation to $L1_0$ structure in FePd nanoparticles synthesized by modified polyol process”, Science and Technology of Advanced Materials, Vol.7, No.2, p145-149 (2006).
2. Chie Inui, Hiroaki Kura, Tetsuya Sato, Yosuke Tsuge, Seimei Shiratori, Hisanori Okita, Akihiro Tagaya and Yasuhiro Koike: “Preparation of nanocomposite for optical application using surface modified ZnTe nanoparticles and zero-birefringence polymer”, Journal of Materials Science, Vol. 42, p8144-8149 (2007).
3. Chie Inui, Yosuke Tsuge, Hiroaki Kura, Shinobu Fujihara, Seimei Shiratori, Tetsuya Sato, “Preparation of one-dimensional photonic crystals by sol-gel process for magneto optical materials”, Thin Solid Films, [in printing].
4. Kenta Seki, Hiroaki Kura, Tetsuya Sato, and Tomoyasu Taniyama: “Size dependence of martensite transformation temperature in ferromagnetic shape memory alloy FePd” Journal of Applied Physics, [accepted for publication].

その他の国際会議発表

1. Hiroaki Kura and Tetsuya Sato: “Preparation of non-coagulated FePtCu nanoparticles with high coercivity”, Second Seeheim Conference on Magnetism 2004, June 2004, Seeheim (Germany).
2. Niwayama Yutaka, Hiroaki Kura, and Tetsuya Sato: “Synthesis and characterization of ferromagnetic $Zn_{1-x}Cr_xTe$ nanoparticles”, the 6th edition of the International Conferences on fine particle magnetism, Oct. 2007, Rome (Italy).

国内学会発表

1. 藏 裕彰, 篠原 武尚, 佐藤 徹哉: 「FePd 超微粒子の作製と磁気測定」日本物理学会 2002 年秋季大会, 2002 年 9 月(中部大学, 愛知).
2. 藏 裕彰, 篠原 武尚, 佐藤 徹哉: 「FCT 構造を持つ FePd 超微粒子の磁気測定」2003 年 3 月 日本物理学会 第 58 回年次大会, 2003 年 3 月(東北大学, 宮城).
3. 藏 裕彰, 佐藤 徹哉: 「Cu を添加した FePt 合金超微粒子の秩序化温度と磁性」日本物理学会 2003 年秋季大会, 2003 年 9 月(岡山大学, 岡山).
4. 藏 裕彰, 佐藤 徹哉: 「FePtCu 超微粒子の規則化温度と磁性」日本物理学会第 59 回年次大会, 2004 年 3 月(九州大学箱崎キャンパス, 福岡).
5. 藏 裕彰, 佐藤 徹哉: 「高保磁力を有する FePtCu 超微粒子の合成」日本物理学会 2004 年秋季大会, 2004 年 9 月(青森大学, 青森).
6. 藏 裕彰, 佐藤 徹哉: 「ポリオールプロセスにより作製した FePtCu 超微粒子の磁気特性」第 28 回日本応用磁気学会学術講演会, 2004 年 9 月(沖縄コンベンションセンター, 沖縄).
7. 藏 裕彰, 佐藤 徹哉: 「オートクレーブを用いた $L1_0FePtCu$ ナノ粒子の合成」日本物理学会 2005 年秋季大会, 2005 年 9 月(同志社大学田辺キャンパス, 京都).

その他の国内学会発表

1. 渡辺 敬太, 藏 裕彰, 大場 洋次郎, 佐藤 徹哉: 「ポリオールプロセスで作成した $L1_0-FePd$ 超微粒子の磁性」日本物理学会 2004 年秋季大会, 2004 年 9 月(青森大学, 青森).

2. 関 健太, 藏 裕彰, 佐藤 徹哉:「強磁性 FePd 形状記憶合金超微粒子の磁気特性」日本物理学会 2004 年秋季大会, 2004 年 9 月(青森大学, 青森).
3. 渡辺 敬太, 藏 裕彰, 大場 洋次郎, 佐藤 徹哉:「ポリオールプロセスで作成した $L1_0$ -FePd 超微粒子の磁性」日本物理学会 2004 年秋季大会, 2004 年 9 月(青森大学, 青森).
4. 渡辺 敬太, 藏 裕彰, 佐藤 徹哉:「ポリオールプロセスで作製した FePd 規則合金超微粒子の磁気特性」第 28 回日本応用磁気学会学術講演会, 2004 年 9 月(沖縄コンベンションセンター, 沖縄).
5. 関 健太, 藏 裕彰, 佐藤 徹哉:「強磁性 Fe-Pd 超微粒子のマルテンサイト変態」日本物理学会第 60 回年次大会, 2005 年 3 月(東京理科大学野田キャンパス, 千葉).
6. 田中 洋範, 藏 裕彰, 佐藤 徹哉:「希薄磁性半導体 $Cd_{1-x}Mn_xTe$ 超微粒子の作成と評価」日本物理学会第 2005 年秋季大会, 2005 年 9 月(同志社大学田辺キャンパス, 京都).
7. 庭山 潤, 藏 裕彰, 佐藤 徹哉:「強磁性半導体(Zn, Cr)Te 超微粒子の合成と評価」日本物理学会第 2005 年秋季大会, 2005 年 9 月(同志社大学田辺キャンパス, 京都).
8. 乾 智絵, 藏 裕彰, 佐藤 徹哉, 大喜田 尚紀, 多加谷 明広, 小池 康博, 柘植 洋祐, 白鳥 世明:「表面修飾 ZnTe ナノ粒子を用いたポリマー系ナノコンポジットの作製」日本材料科学会講演大会, 2006 年 5 月(東京工業大学, 東京).
9. 庭山 潤, 藏 裕彰, 佐藤 徹哉:「強磁性を示す希薄磁性半導体 $Zn_{1-x}Cr_xTe$ ナノ粒子の化学的手法による作製」日本物理学会 2006 年秋季大会, 2006 年 9 月(千葉大学西千葉キャンパス, 千葉).
10. 乾 智絵, 柘植 洋祐, 藤原 忍, 藏 裕彰, 白鳥 世明, 佐藤 徹哉:「ゾルゲル法による磁性フォトニック結晶の作製と評価」第 54 回応用物理学関係連合講演会, 2007 年 3 月(青山学院大学相模原キャンパス, 神奈川).