

原子クラスターにおけるハード磁性発現のための 基礎的学理の究明

Characterization of Atomic Clusters for Applications to Hard Magnetic Materials

H25助自36

代表研究者 佐藤和久 東北大学 金属材料研究所 准教授
Kazuhiisa Sato Associate Professor, Institute for Materials Research, Tohoku University
共同研究者 今野豊彦 東北大学 金属材料研究所 教授
Toyohiko J. Konno Professor, Institute for Materials Research, Tohoku University

We report on atomic structure imaging of epitaxial $L1_0$ CoPt nanoparticles using chemically sensitive high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy (HAADF-STEM). Highly ordered nanoparticles formed by annealing at 973 K show single variant structure with perpendicular c-axis orientation, while multi-variant ordered domains are frequently observed for specimens annealed at 873 K. It was found that the (001) facets of the multi-variant particles are terminated by Co atoms rather than by Pt, presumably due to the intermediate stage of atomic ordering. Coexistence of single variant particles and multi-variant particles in a same specimen film suggests that the interfacial energy between variant domains be small enough to form such structural domains in a nanoparticle as small as 4 nm in diameter. Then we examined the effect of cooling rates on the size-dependent atomic ordering of CoPt nanoparticles. The $L1_0$ ordering is strongly influenced by the cooling rate after annealing at 873 K for 1h: nanoparticles of ≈ 3 nm in diameter show the disordered phase by rapid cooling (1.83 K/s), while the $L1_0$ ordered phase is obtained when the cooling rate is slow (0.025 K/s). The result unambiguously indicates that the order-disorder transformation temperature of CoPt nanoparticles smaller than 3 nm is lower than 873 K. On the other hand, a slow cooling process promotes the atomic ordering, which resulted in an enhancement of magnetic coercivity by 20%. The present study thus demonstrates the improvement of hard magnetic properties of CoPt nanoparticles by controlling the cooling rate, and offers a kinetic explanation for size-dependent atomic ordering, in addition to the thermodynamic explanation of a reduced stability for the ordered phase in the smaller nanoparticles.

研究目的

強磁性を示す遷移金属・合金ナノ粒子は、ソフト磁性材料をはじめ、トンネル磁気抵抗素子や磁気記録媒体への応用が期待され、その原子的構造・ナノ組織形態と磁気機能に関す

る研究が国内外で活発に進められてきた。近年、球面収差補正電子顕微鏡が利用できるようになり、一段と高分解能かつレンズ収差によるアーティファクトの無い原子的構造観察が可能となった。しかしながら、粒径1nmサイズの原子クラスターの構造と磁性研究の多くは

計算機シミュレーションに留まり、系統的な実験的研究はほとんどなされていない。この極限サイズ原子クラスターの構造とその安定性、ならびに磁氣的性質と粒子間での磁氣的協力現象の系統的实验による解明は、次世代省エネルギー・低環境負荷スピントロニクス素子をはじめとする先端磁性材料の創製に資するところが大きいと期待される。

研究代表者はこれまで、次世代超高密度磁気記録媒体として期待される、強磁性 L_{10} 型FePt、FePd、CoPt合金ナノ粒子の電子線構造解析と磁性評価に従事してきた。これら合金系の優れた硬磁気特性は、正方晶規則格子による高い一軸結晶磁気異方性エネルギーに起因する。すなわち、ナノ粒子における規則格子形成が優れた硬磁気特性発現に与る重要因子である。最近に至り、規則-不規則変態温度が原子拡散の可能な温度以上にある限り、変態温度以下での熱処理、あるいは高温からの徐冷により、粒径2~3nmサイズのナノ粒子においても、規則格子形成が可能であることを示した。近年、このようなナノ磁性体クラスターが脚光を浴びつつあるが、その原子的構造と相安定性、電子状態、磁氣的性質や、クラスター間での磁氣的協力現象の詳細は未解明である。本研究では、最新電子顕微鏡法を用いて、1~3 nmサイズのCoPt合金クラスターの(1)原子分解能イメージングと電子分光による構造と電子状態の解明、(2)精密磁化測定によるマクロな磁気物性の解明を行い、極限サイズナノ磁性体クラスターの構造と磁気特性発現にあずかる基礎的学理を究明、すなわち、どれほど小さく高密度なクラスターがハード磁性に寄与するか、を解明することを目的とする。

概 要

強磁性 L_{10} 型規則合金ナノ粒子の示す優れた硬磁気特性は正方晶規則格子による高い結晶磁気異方性エネルギーに起因することから、ナノ粒子内での規則格子形成とその相安定性が硬磁気特性発現のための重要因子である。本研究では、粒径2~10 nmサイズの L_{10} 型CoPt合金ナノ粒子について、収差補正電顕による原子的構造観察を行い、微細なナノ粒子における規則格子形成とその相安定性について検討した。

本研究ではまず、十分に規則化熱処理を行った10nmサイズのCoPtナノ粒子(合金組成:Co-55at%Pt)について、高角環状暗視野走査透過電子顕微鏡法(HAADF-STEM)を用いて原子分解能観察を行った。蒸着後の規則化熱処理条件は973 Kにて6 ksであり、熱処理後の冷却速度は0.05 K/sとした。CoPtナノ粒子はNaCl基板上でエピタキシャル成長しており、方位関係は $\langle 100 \rangle_{\text{CoPt}} \parallel \langle 100 \rangle_{\text{NaCl}}$, $\{001\}_{\text{CoPt}} \parallel \{001\}_{\text{NaCl}}$ であった。回折パターン上には強い110規則格子反射が見られ、CoPtナノ粒子が規則化していること、正方晶規則格子のc軸が膜面垂直方向に優先配向していることが確認できた。HAADF-STEM観察の結果、ほとんどの粒子が単結晶であること、像強度が粒子周縁部で低下する傾向があることが明らかとなった。構造モデルを用いた像シミュレーションの結果、ナノ粒子内部でのHAADF-STEM像コントラストの変化は粒子形態(厚さ変化)を反映していることが明らかとなった。電子エネルギー損失分光法(STEM-EELS線分析)を行ったところ、粒子内においてCo $L_{2,3}$ エッジにおけるwhite line ratio (L_3/L_2)はほぼ一定であり、したがって粒子の表面酸化等はないことが判明した。

続いて873 Kにて36 ks熱処理した試料を観

察したところ、粒子内に規則格子ドメインが存在した。このとき粒子中心部ではc軸が垂直方向に配向しており(c-ドメイン)、その周辺領域ではc軸が面内配向していた(a, b-ドメイン)。このa-あるいはb-ドメインでは観察方位が[100]入射となり、[001]方向へのCoとPtの交互積層を直接観察することができる。その結果、{001}ファセットがCo原子面で終端化されていることが判明した。理論計算によると、FePt系のL1₀型規則合金ナノ粒子では最表面がPtで終端化されると報告されている。規則格子ドメインが存在することと合わせて、873 K-36ks熱処理後のCoPtナノ粒子は規則化の途中段階にあると推察される。

以上の実験結果に基づき、熱処理温度が973 Kより低温の場合でも、規則化熱処理後に徐冷することにより規則化が進行するものと考えられる。そこで、規則化に及ぼす熱処理温度と冷却速度の影響について検討することとした。まず、平均粒径4 nmのCoPtナノ粒子(Co-61at%Pt)を作製し、粒径分布(約2 nm~7 nmの間に分布)を利用して規則度に及ぼす粒径と冷却速度の影響を調べた。比較のため、規則化熱処理後の冷却速度を1.83 K/s(以下、急冷)及び0.025 K/s(以下、徐冷)とした。

873 Kで熱処理後徐冷した試料では粒径に関わらずL1₀型規則格子が生成しており、規則格子が観察された最小粒径は約2 nmであった。しかしながら、FFTパターン上で001あるいは110規則格子反射の強度は極めて弱く、規則度は低いと考えられる。

一方、873K、973Kいずれからの急冷試料においても、これら規則格子に起因した像強度の変調やFFTでの規則格子反射は全く見られず、不規則相であることが判明した。この観察結果は、粒径3nmサイズのCo-61at%Pt合金ナノ粒子における規則-不規則変態温度は873 K

以下(バルク $T_c \sim 1023$ K)であることを示している。したがって、熱処理後に徐冷することにより冷却過程で規則化する。一方、急冷した場合には不規則相が凍結されることになる。また、粒子サイズをパラメータとした急冷試料に関する不規則相粒子の存在割合は、873K熱処理の場合、全体の14%であり、一方、973K熱処理の場合には24%であった。このように、 T_c の粒径依存性が顕在化する粒径範囲のナノ粒子では、冷却速度が規則化を支配する重要な因子であることが判明した。また、Co-Pt合金における相互拡散係数の文献値を用いて拡散距離を見積もると、873 Kで3.2 nm、773 Kではわずかに0.3 nmとなる(拡散時間3.6 ks)。粒径減少による変態温度の低下・規則度の連続的な温度変化とともに、このような速度論的制約により、規則度の低いナノ粒子が生成し易いことがわかる。なお、この平均粒径4 nmのCoPtナノ粒子分散膜について、SQUID磁力計を用いて磁化測定を行ったところ、873 K-3.6 ks熱処理後の徐冷により膜面垂直方向の保磁力(10 K)が約20%増加し、2200 Oeを示した。このように、高々1.8 K/s程度の冷却速度でも顕著な急冷効果が生じる点が合金ナノ粒子の特徴と言え、規則不規則変態温度の粒径依存性を考慮した最適な熱処理温度と冷却速度の設定により、磁気特性の更なる向上も可能と考えられる。

— 以下割愛 —