



強磁性規則合金ナノ粒子の原子的構造 Atomic Structure Imaging of Ferromagnetic Long-Range Ordered Alloy Nanoparticles

佐藤 和久^a, 今野 豊彦^a, 弘津 禎彦^b

Kazuhisa Sato, Toyohiko J. Konno and Yoshihiko Hirotsu

^a東北大学金属材料研究所

^b大阪大学産業科学研究所

要旨 磁性材料の微細化・集積化とともに、従来ない非常に微細な粒径 2-3 nm サイズの磁性合金ナノ粒子の構造と機能に関心が集まっている。このような原子クラスターの構造解明には、収差補正電子顕微鏡による原子的構造観察が必須である。本稿では、次世代超高密度磁気記録媒体として期待される L1₀ 型 FePd 及び CoPt ナノ粒子における規則格子形成とその原子的構造について、収差補正高分解能電子顕微鏡観察に基づく最近の研究結果を紹介する。

キーワード：高分解能電子顕微鏡，収差補正，磁性合金ナノ粒子，長範囲規則構造，サイズ効果

1. はじめに

強磁性金属ナノ粒子は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、その原子的構造と磁性に関する研究が国内外で活発に進められている。これまでに高分解能電子顕微鏡 (HRTEM) を用いて局所領域での極微構造が観察され、磁気特性との関連が調べられてきた。近年、球面収差補正技術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。著者らはこれまで、次世代超高密度磁気記録媒体として期待される、強磁性 L1₀ 型 FePt, FePd 規則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¹⁾。この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ことから、ナノ粒子内での規則格子形成が室温での優れた硬磁気特性発現に与る重要因子の1つである²⁾。一方、孤立したナノ粒子では、融点をはじめ相変態温度が粒径(体積)減少とともに低下することが知られている³⁾。規則合金ナノ粒子においても、規則一不規則変態温度の粒径依存性に関する研究が過去に多数報告されてきた^{4,5)}。近年、粒径 2-3 nm サイズの非常に微細な磁性合金ナノ粒子の原子的構造に関心が集まっており、HRTEM

をはじめ放射光や計算機シミュレーションにより種々研究がなされている⁶⁻⁹⁾。しかしながら、従来型電顕では粒径 ~ 2 nm サイズの粒子における原子的構造の観察には種々の制約があり、不明な点も多い。このような原子クラスターの構造解明には、収差補正 HRTEM による原子的構造観察が必須である。本稿では、L1₀ 型 FePd ならびに CoPt 合金ナノ粒子における規則格子形成とその原子的構造について、収差補正 HRTEM 観察に基づく最近の研究結果を紹介する。

2. 実験方法

合金ナノ粒子の作製には超高真空電子ビーム蒸着法 (~ 10⁻⁷ Pa) を用いた。まず、FePd ナノ粒子では Pd と Fe の逐次蒸着により、673 K に保持した NaCl(001) 基板にナノ粒子を形成した。Fe 蒸着後、ナノ粒子の固定と保護(酸化防止)を図るため、ナノ粒子表面を非晶質 Al₂O₃ 薄膜にて覆った¹⁰⁾。CoPt 合金ナノ粒子も同様に基板温度 653 K にて Pt と Co の逐次蒸着により作製した¹¹⁾。作製した試料薄膜を蒸留水に浸して NaCl 基板を除去し、Cu メッシュもしくは Mo マイクログリッドに挿入取り、TEM 観察用試料とした。蒸着したままの試料は Fe (bcc) と Pd (fcc) あるいは Co と Pt (ともに fcc) のナノ複合粒子であり、蒸着後の 873-973 K での熱処理により規則化を図った。単結晶 NaCl(001) 基板上での蒸着金属のエピタキシャル成長に起因して、規則化熱処理後の方位関係は $\langle 100 \rangle_{L1_0} \parallel \langle 100 \rangle_{NaCl}$, $\{001\}_{L1_0} \parallel \{001\}_{NaCl}$ である。また、平均組成はそれぞれ Fe-49at%Pd, Co-61at%Pt (いずれも EDS 分析値) である。

ナノ粒子組織の観察には結像系に収差補正装置 (CEOS, CETCOR) を搭載した電界放射型透過電子顕微鏡 (FEI TITAN80-300, 加速電圧 300 kV) を用いた。観察に先立ち、通常の光軸調整操作の後、非晶質カーボン薄膜を用いて残留収差の補正を行った。このとき、非晶質膜の厚さ・平坦性と事前の照射系光軸調整が、残留収差補正過程での Zemlin tableau の束束性に大きく影響する。マルチスライス法による HRTEM 像シミュレーションには MACTEMPAS (Total Resolution LLC) と QSTEM (<http://www.christophkoch.com/stem/index.html>) を用いた。

3. L1₀ 型規則合金ナノ粒子の原子的構造観察

図 1 (a) に 10 nm サイズの FePd ナノ粒子の HRTEM 像とシミュレーション像 (左下、厚さ 7 nm で計算) を示す¹⁰⁾。熱処理条件は 873 K にて 1 h 保持、平均冷却速度 10 K/min である。粒子は周囲を非晶質 Al₂O₃ に囲まれている。観察条件は、3 次球面収差係数 C_s = -340 nm, ディフォーカス Δf = -13 nm (オーバーフォーカス) であり、入射方位は L1₀ 型構造の [001] である。規則格子の (110) に対応した原子配列が白い輝点として見られる。L1₀ 型構造では [001] 方向に Fe(001) と Pd(001) が交互に積層しており、このとき {220} 面も $\langle 110 \rangle$ 方向に Fe と Pd 原子面の交互配列に起因して像強度の変調を有する。図 1 (b) に示したナノ粒子領域

^a 〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1
2012 年 5 月 11 日受付

でのフーリエ変換 (FFT) パターンに見られる 110 規則格子反射は、この $\langle 110 \rangle$ 方向への Fe と Pd 原子面の交互配列に起因する。図 1 (a) の HRTEM 像を見ると、粒子内部のみならず非晶質 Al_2O_3 膜との界面付近の原子配列も明瞭に観察できていることがわかる。これは収差補正により、最適ディフォーカス (Scherzer focus) が正焦点近傍となるためである (例えば $C_s = 1 \mu\text{m}$ の場合、 $\Delta f = 1.6 \text{ nm}$)。本研究では、ディフォーカス量は非晶質 Al_2O_3 膜での FFT パターン (図 1 (c)) の解析により見積もった。

図 1 (d) に位相コントラスト伝達関数 (PCTF) を示す。実線は図 1 (a) の HRTEM 像観察条件に対応している。また破線は $C_s = -340 \text{ nm}$ の場合の最適ディフォーカス ($\Delta f = -1 \text{ nm}$) における PCTF を、一点鎖線は包絡関数を示す。情報限界はヤングフリンジテストに基づいて 10 nm^{-1} とした。今回の観察条件下では PCTF は広い空間周波数帯域で正の値を取り、 $q = 4.2 \text{ nm}^{-1}$ で最大となる (110 規則格子反射, 200 基本反射位置はそれぞれ 3.7 nm^{-1} , 5.2 nm^{-1})。また、原子位置は明るいコントラストで投影されることになる (シミュレーション像参照)。比較のため、従来型電界放射型電顕 (300 kV, $C_s = 0.6 \text{ mm}$, $\Delta f = 40 \text{ nm}$ (アンダーフォーカス))

における PCTF を点線で示す。分解能の観点からは、(110), (200) 面等の観察には従来型電顕の性能でも十分可能であるが、収差補正電顕では C_s を含め多くの高次収差が補正されていることから、ナノ粒子界面近傍を含め、より良い像質が得られている¹⁰⁾。特に収差補正電顕ではビーム傾斜、シフト、収束角等、照射系光軸がわずかに変化しても、波面収差をもたらさないことが指摘されており、収差補正の実用上の利点の 1 つと言える¹²⁾。 C_s 値を $-2 \mu\text{m}$ に設定し、Scherzer focus ($\Delta f = -3 \text{ nm}$) にて像観察を行ったところ、図 1 (a) と同様の HRTEM 像が得られた (この場合、図 1 (d) 破線と同様、110, 200, 220 反射位置で PCTF は全て正値を取る) が、ナノ粒子内 (結晶領域) の像コントラストが図 1 (a) の像と比べて低下していた¹⁾。したがって図 1 (a) では最適ディフォーカス値からのわずかな焦点外れにより、110, 200 反射位置での PCTF が増強され (図 1 (d)), 像コントラストがやや強調されたものと推察される。このように従来型電顕と異なり、 C_s が小さい収差補正電顕では、わずかなディフォーカス量でも PCTF が大きく変動する (収差関数の Δf 項の位相角への寄与が大きい、図 1 (a) の観察条件では Δf 項の寄与 ($\Delta f = 1 \text{ nm}$ あたり) は C_s 項の約 10^3 倍) ことから、より複雑な結晶の構造像を観察する場合には特に注意が必要と言える。このほか、本研究ではナノ粒子内での格子歪が明瞭に観察された (図 1 (a) の HRTEM 像においても格子が連続的に曲がっていることがわかる)¹⁰⁾。収差補正により、界面付近を含め非常に明瞭に局所的な原子配列の観察が可能となったため、このような格子歪の存在も明瞭に検出できるようになったと考えられる¹³⁾。

同様に、種々の粒径を有する FePd ナノ粒子の HRTEM 像観察を行った。その例を図 2 に示す。粒径 2–5 nm サイズの微細なナノ粒子においても、原子の構造が明瞭に観察される。しかしながら、規則格子は粒子内で部分的に観察され、規則格子反射強度も極めて弱いことが判明した。このような局所的な規則格子は不規則相 (高温相) に現れる短範囲規則構造と推察される。同一試料において粒径が約 6 nm サイズ以上のナノ粒子では、 $L1_0$ 型規則構造が明瞭に観察されたことから、規則不規則変態温度の粒径依存性を反映した結果と考えられる。高温 (1073K) で熱処理した粒径 3–4 nm サイズの FePd ナノ粒子について、不規則相の形成が報告されている¹⁴⁾。一方、低温 (773 K) で長時間 (16 h) 熱処理した 2–3 nm サイズの CoPt ナノ粒子において、 $L1_0$ 型規則構造の形成が報告されている⁷⁾。以前の Cu_3Au ナノ粒子での実験⁴⁾ 及び計算結果⁵⁾ や FePd ナノ粒子におけるその場観察結果¹⁵⁾ によると、粒径減少とともに規則不規則変態温度は低下する。したがって、規則化熱処理後の徐冷あるいは粒径に依存した変態温度以下での長時間熱処理により、規則化が進行すると考えられる。この様子を模式的に図 3 に示す¹⁶⁾ ($A1-L1_0$ 変態はバルクでは 1 次変態であるが、ナノ粒子に関する計算では温度に対する連続的な規則度変化が多数報告されている^{8,17)})。変態温度が室温以下に低下した場合、もはや熱処理

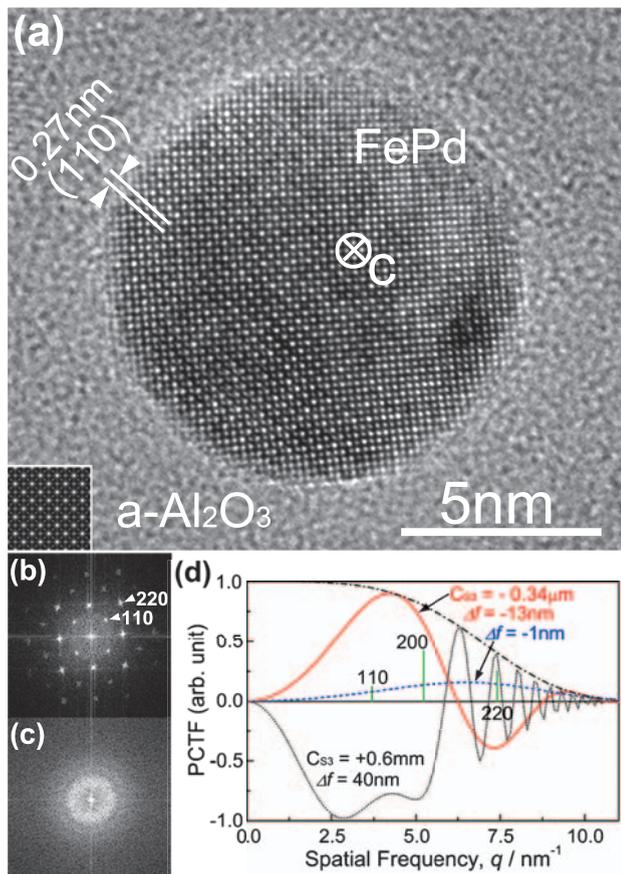


図 1 (a) $L1_0$ 型 FePd ナノ粒子の HRTEM 像とシミュレーション像 (左下)。入射軸は $L1_0$ 構造の $[001]$, (b) ナノ粒子 (結晶) 領域の FFT パターン, (c) 非晶質領域の FFT パターン, (d) 位相コントラスト伝達関数。

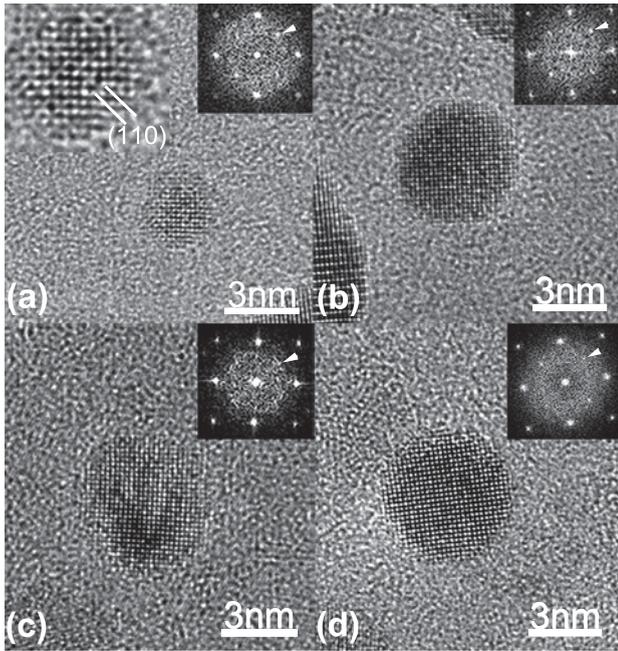


図2 FePd ナノ粒子のHRTEM 像とFFT パターン. 粒径はそれぞれ (a) 2 nm, (b) 4 nm, (c) 5 nm, (d) 5 nm.

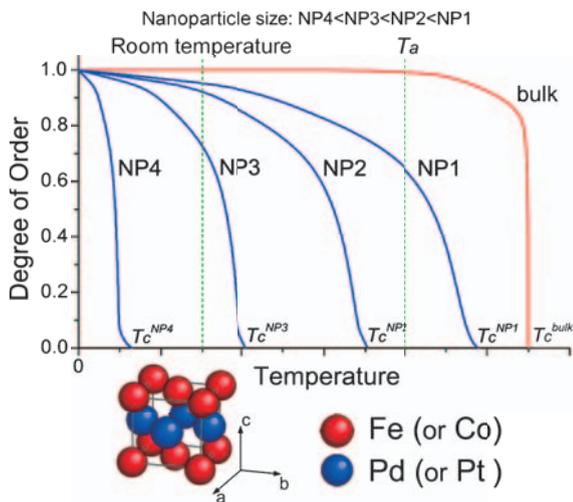


図3 粒径減少に伴う規則不規則変態温度の低下を示す模式図と L_{10} 型規則構造の模式図.

による規則化は望めず、準安定不規則相が凍結される. そこで次節では、規則化に及ぼす冷却速度の影響に着目し、非常に微細な粒径 2–3 nm サイズの Co-Pt 合金ナノ粒子の原子的構造に関する観察結果を紹介する. なお、ナノ粒子における規則不規則変態とその粒径依存性に関する過去の報告例については、文献 1 の 5.3 節を参照されたい.

4. ナノ粒子における規則化に及ぼす粒径と冷却速度の影響

本研究では平均粒径 4 nm の CoPt ナノ粒子を作製し、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 110 K/min (急冷) 及び 1.5 K/min (徐

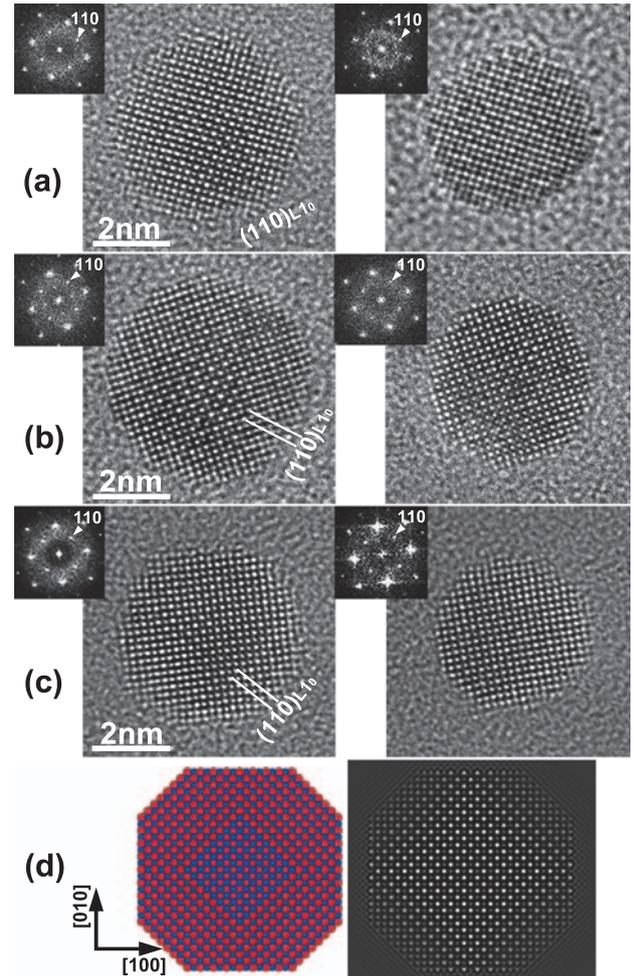


図4 粒径 4–5 nm サイズの CoPt ナノ粒子のHRTEM 像とFFT パターン. 熱処理条件及び粒径はそれぞれ (a) 873 K-1 h, 徐冷, 4.5 nm (左), 4 nm (右), (b) 873 K-1 h, 急冷, 5 nm (左), 4 nm (右), (c) 973 K-1 h, 急冷, 4.5 nm (左), 4 nm (右). (d) 構造モデルとシミュレーション像.

冷) とした. 図4に粒径 4–5 nm サイズ (平均粒径付近) の CoPt ナノ粒子のHRTEM 像とFFT パターンを示す¹¹⁾. C_s 値は 4 μm , アンダーフォーカスで観察した. 熱処理条件は (a) 873 K-1 h, 徐冷, (b) 873 K-1 h, 急冷, (c) 973 K-1 h, 急冷であり、左右の像はそれぞれ粒径約 5 nm, 4 nm の粒子における観察結果である. いずれの場合にも、 L_{10} 型規則構造が形成されていることが像及びFFT パターンからわかる. また、粒子中心部と比較して周縁部では (110) 面に対応した規則格子のコントラストがやや弱くなっている. これは粒子の形態を反映して、粒子中心部から周縁部にかけて厚さの変化により、像コントラストが変化していると考えられる. そこで、図4(d)左に示す構造モデル (truncated octahedron, 構成原子数 8,000) を用いて像シミュレーションを行った. その結果、図4(d)右に示すように粒子中心部から {111} あるいは {100} ファセットに近づくにつれて像コントラストが弱くなっており、概ね実験で得られた傾向を再現できた. このように、粒径 4–5 nm サイズの CoPt ナノ粒子は冷却速

度によらず規則化していることが判明した。

図5に粒径3 nmサイズのCoPtナノ粒子のHRTEM像とFFTパターンを示す¹¹⁾。熱処理条件は(a) 873 K-1 h, 徐冷, (b) 873 K-1 h, 急冷, (c) 973 K-1 h, 急冷, である。これらのナノ粒子は粒径分布ヒストグラムの下限付近に相当する。873 Kで熱処理後徐冷した試料ではL1₀型規則格子が生成しており, 図5(a)左では規則格子の(001)面による倍周期の格子縞が, 図5(a)右では(110)格子縞が見られる。しかしながら対応した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。規則格子が観察された最小粒径は約2 nmであった。一方, 急冷試料ではこれら規則格子に起因した像強度の変調や規則格子反射は全く見られず, 不規則相(A1, FCC構造)であることが判明した(図5(b), (c))。この観察結果は, 粒径3 nm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約873 K以下(バルク~1023 K)であることを示している。すなわち, 873 Kあるいは973 Kでの熱処理は変態温

度以上(高温相領域)での熱処理に相当する。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(図5(a))。一方, 急冷した場合には不規則相が凍結されることになり(図5(b), (c)), その場合の不規則相粒子の存在割合は, 全体の14%(873 K熱処理)及び24%(973 K熱処理)であった(図5(d))。このように, 変態温度の粒径依存性が顕在化するサイズのナノ粒子では, 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¹⁸⁾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0.3 nmとなる(拡散時間1 h)。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磁束計を用いて磁化測定を行ったところ, 873 K-1 h熱処理後の徐冷により膜面垂直方向の保磁力が約20%増加し, 2,200 Oe(10 K)を示した¹¹⁾。

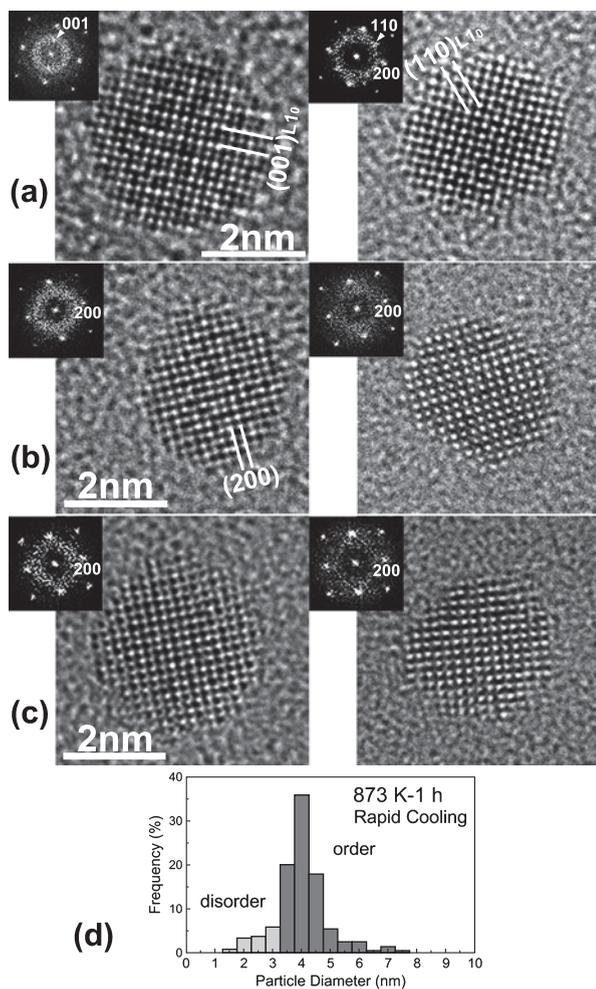


図5 粒径約3 nmサイズのCoPtナノ粒子のHRTEM像とFFTパターン。熱処理条件と粒径はそれぞれ(a) 873 K-1 h, 徐冷, 3.5 nm (左), 3 nm (右), (b) 873 K-1 h, 急冷, 3 nm (左), 3 nm (右), (c) 973 K-1 h, 急冷, 3.5 nm (左), 3 nm (右)。(d) 粒径分布ヒストグラム(873 K-1 h熱処理, 急冷)。

5. まとめ

本稿では, L1₀型強磁性規則合金ナノ粒子における最近の研究について, 原子的構造と規則不規則変態の粒径依存性に焦点を絞り, その一端を紹介した。ナノ粒子の構造観察における結像系収差補正の利点として, (1) 正焦点近傍での像観察が可能となったこと(アーティファクトの軽減), (2) C_sを始め多くの高次収差が補正されていること(分解能・像質の飛躍的向上), (3) 試料の高角度傾斜と超高分解能の両立(例えば本研究で用いた電顕では, 通常の2軸傾斜試料ホルダーにて±35°の傾斜が可能), の3点が挙げられる。これら3要素はいずれも従来型電顕には無く, 材料科学の研究において極めて重要な意味を持つ。今後, 収差補正電顕を駆使して, 原子数百個程度から成る超微細磁性合金ナノ粒子の原子的構造を明らかにすることにより, 次世代スピントロニクス素子や超高密度磁気記録媒体の創製に資することができると期待される。本稿では割愛したが, FePd, CoPtなどの規則合金では構成元素間での原子番号差が大きいことから, 原子分解能HAADF-STEMを用いることにより, FeとPdあるいはCoとPtを区別した像観察が可能であり, 非常に有用な構造及び組成情報が得られる^{1,19,20)}。

6. 謝辞

本稿で紹介した研究の一部は, 科学研究費補助金挑戦的萌芽研究(No. 23651094), 若手研究(B)(No. 19760459), 基盤研究(S)(No. 16106008)の支援を受けて実施した。Co-Ptナノ粒子に関する研究結果は, 東北大学大学院生 築嶋啓吾氏(現:(株)千代田化工建設)の修士論文研究による。電子顕微鏡観察に際し種々お世話頂いた, 東北大学百万ボルト電子顕微鏡室の青柳英二氏, 早坂祐一郎氏に感謝致します。

文 献

- 1) Sato, K., Konno, T.J. and Hirotsu, Y.: *Advances in Imaging and Electron Physics*, **170**, 165–225 (2012)
- 2) Weller, D. and Doerner, M.F.: *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **30**, 611–644 (2000)
- 3) Baletto, F. and Ferrando, R.: *Rev. Mod. Phys.*, **77**, 371–423 (2005)
- 4) Yasuda, H. and Mori, H.: *Z. Phys. D*, **37**, 181–186 (1996)
- 5) Tadaki, T., Kinoshita, T., Nakata, Y., Ohkubo, T. and Hirotsu, Y.: *Z. Phys. D*, **40**, 493–495 (1997)
- 6) Tournus, F., Tamion, A., Blanc, N., Hannour, A., Bardotti, L., Prével, B., Ohresser, P., Bonet, E., Epicier, T. and Dupuis, V.: *Phys. Rev. B*, **77**, 144411(1)–144411(11) (2008)
- 7) Alloyeau, D., Ricolleau, C., Mottet, C., Oikawa, T., Langlois, C., Le Bouar, Y., Braidy, N. and Loiseau, A.: *Nature Mater.*, **8**, 940–946 (2009)
- 8) Rossi, G., Ferrando, R. and Mottet, C.: *Faraday Discuss.*, **138**, 193–210 (2008)
- 9) Andreazza, P., Mottet, C., Andreazza-Vignolle, C., Penuelas, J., Tolentino, H.C.N., De Santis, M., Felici, R. and Bouet, N.: *Phys. Rev. B*, **82**, 155453(1)–155453(8) (2010)
- 10) Sato, K., Konno, T.J. and Hirotsu, Y.: *J. Appl. Phys.*, **105**, 034308(1)–034308(5) (2009)
- 11) Sato, K., Yanajima, K. and Konno, T.J.: *Philos. Mag. Lett.*, **92**, 408–416 (2012)
- 12) Uhleman, S. and Haider, M.: *Ultramicrosc.*, **72**, 109–119 (1998)
- 13) Kovács, A., Sato, K., Lazarov, V.K., Galindo, P.L., Konno, T.J. and Hirotsu, Y.: *Phys. Rev. Lett.*, **103**, 115703(1)–115703(4) (2009)
- 14) Pan, H., Fukami, S., Yamasaki, J. and Tanaka, N.: *Mater. Trans.*, **44**, 2048–2054 (2003)
- 15) Sato, K. and Hirotsu, Y.: *Mater. Trans.*, **47**, 59–62 (2006)
- 16) Sato, K.: *Nature Mater.*, **8**, 924–925 (2009)
- 17) Yang, B., Asta, M., Mryasov, O.N., Klemmer, T.J. and Chantrell, R.W.: *Acta Mater.*, **54**, 4201–4211 (2006)
- 18) Iijima, Y., Taguchi, O. and Hirano, K.: *Trans. Jpn. Inst. Met.*, **21**, 366–374 (1980)
- 19) Sato, K., Wen, J.G. and Zuo, J.M.: *J. Appl. Phys.*, **105**, 093509(1)–093509(7) (2009)
- 20) Sato, K., Yanajima, K. and Konno, T.J.: *Thin Solid Films*, **520**, 3544–3552 (2012)