

# ナノ粒子磁性体とその磁気特性

## Preparation of Monodisperse FePt Nanoparticles and Magnetic Films

松井 功

■ MATSUI Isao

ナノ粒子は従来のバルク材料と異なって、電気、磁気、光学などの新しい特性を表す新材料として注目されている。特に、ナノ粒子を磁性体として用いることにより、次世代の高密度磁気記録デバイスが実現できることが期待されている。IBM社によって発表されて以来、世界中で注目されているFePt(鉄白金)ナノ粒子の磁気特性について検討した。

プラズマCVD(Chemical Vapor Deposition)法を用いてFePtナノ粒子を合成することで、基板上に容易にナノ粒子薄膜を作製することが可能となった。得られたナノ粒子薄膜に加熱処理を施すことにより、結晶相はfcc(面心立方構造)から強い磁性を示すfct(面心正方構造)のL1<sub>0</sub>相(FeとPtが層状に並んだ構造)へ変化した。加熱処理温度が高いほど大きな保磁力が得られ、850℃での加熱処理では10 kOe以上の保磁力を示した。また、ナノ粒子と基板との相互作用を利用することが規則化と磁化容易軸の垂直配向を達成するために有用であることがわかった。

Nanoparticles have been attracting considerable attention because they are expected to be useful as novel materials for various devices such as memories, batteries, and displays. In particular, the field of magnetic media is considered to be one of the most promising applications for nanoparticle technology. An IBM group has reported the possibility of using chemically synthesized nanoparticles in the liquid phase for terabit-scale high-density magnetic storage media, in which they showed that chemically synthesized FePt nanoparticles have a large coercivity compared with conventional cobalt alloy magnetic materials.

Toshiba has studied an FePt nanoparticle film for high-density magnetic storage media prepared by plasma chemical vapor deposition (PCVD). As-synthesized nanoparticles did not exhibit a loop-shaped magnetization curve. Annealing in atmospheric hydrogen was conducted to transform the crystals from a face-centered cubic (fcc) structure to a face-centered tetragonal (fct) L1<sub>0</sub> ordered structure. A higher annealing temperature resulted in more ordered L1<sub>0</sub> phase formation and larger coercivity. A sample annealed at 750 °C exhibited a room-temperature coercivity of 10 kOe. It was also confirmed that the interaction between nanoparticles and substrate has a crucial effect on the control of nanoparticle crystal axis orientation to attain perpendicular recording.

### 1 まえがき

ナノ粒子磁性体は、IBM社の発表<sup>(1)</sup>以来、世界中の研究者が注目している材料である。その発表は、FePt(鉄白金)のナノメートル(nm)サイズの粒子をあらかじめ合成し、所定の基板にたい積させて磁性媒体を作製する方法で、高密度磁気記録媒体への応用が期待されている。粒子径を5 nm程度に制御できれば、達成される記録密度は数十T(テラ: 10<sup>12</sup>)ビット/in<sup>2</sup>以上に相当する。粒子自体が離散的に基板に保持されるので、粒子1個に1ビットを記録することを想定した次世代の記録媒体にとって、理想的な材料と考えられる。

このナノ粒子について、液相を用いた合成方法が多数検討されている。液相合成法は、溶液中に少量の原料を瞬間的に投入し短時間で反応を行うことで、nmサイズの粒子を得ようとする方法である。

この方法は比較的粒子径のそろった粒子が合成できるという利点の半面、溶液中の不純物が粒子に残りやすいという欠点が指摘されている。また、合成した粒子が凝集しや

すいので、それを防ぐにはナノ粒子の表面に凝集抑制剤を付加しておく必要がある。ナノ粒子磁性体は垂直磁気記録媒体として用いることが想定されるが、垂直磁気記録に対応したナノ粒子の結晶軸の垂直配向を実現する際に、凝集抑制剤はその障害になることが指摘されている。

一方、ナノ粒子を気相を用いて合成する方法は高純度化しやすいという利点があるが、凝集を防ぐことが難しいという欠点がある。

そこで、プラズマCVD(Chemical Vapor Deposition)によってFePtナノ粒子を合成する方法を開発した。この方法によって合成した単分散のシングルnmのFePtナノ粒子を用いて、ナノ粒子薄膜を作製した。この薄膜を加熱処理することによって、L1<sub>0</sub>規則相と呼ばれる強い磁性を表す結晶相に変換させ、その磁気特性を評価した。基板との相互作用を利用した、L1<sub>0</sub>規則相の形成と結晶軸配向の制御の可能性について検討した。

以下にこれらの結果をまとめて述べる。

## 2 プラズマ CVD を用いたナノ粒子合成

CVDは薄膜成長方法として一般的なプロセス技術であり、その特徴として、比較的多種類の材料系に適用が可能(例えば、ほかの合成法では難しい窒化ガリウム(GaN)などの窒化物を含めた半導体)であること、結晶性を比較的自由に制御できること、合成粒子を直接基板にたい積させることができ、積層構造の作製や粒子のパッシベーション処理などの薄膜プロセスとしての連続性が保てること、などが挙げられる。原料を加熱して反応を進行させる熱CVDによっても粒子を連続的に気相合成することは可能であるが、熱CVDによるnmサイズの粒子生成では凝集体の生成が起こり、その抑制が困難である<sup>(2)</sup>。

したがって、CVDによって分散したナノ粒子合成を行うには、ナノ粒子の凝集を抑制する手段として、粒子間に何らかの反発力を働かせる工夫が必要である。プラズマ電場中では粒子が帯電することが知られている。そのため、合成された粒子間には静電反発力が働く。その結果、凝集のない粒子を合成することが可能となる<sup>(3), (4)</sup>。

Feの原料としては(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Fe(フェロセン)、Ptの原料としてはCH<sub>3</sub>Cp<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Pt(トリメチルメチルシクロペンタジエニル白金)を用いた。これらの原料容器に、キャリアガス(アルゴン又は水素)を供給することにより、その蒸気圧分の蒸気を随伴させて反応器に供給する。キャリアガス流量と容器温度を調整することにより、反応部に供給する所定の原料供給量を設定できる。

合成したFePtナノ粒子の透過型電子顕微鏡(TEM)写真の一例を図1に示す。ナノ粒子は、粒子径が約1nmで、均一にしかも凝集することなく分散した状態で形成されていることがわかる。図(a)、(b)、(c)はそれぞれプラズマの印加時間を変えて合成したもので、この方法は、印加時間を変えることによって粒子薄膜の密度を制御できることが特徴である。

TEM写真からこのナノ粒子の粒子径分布を求めた結果を

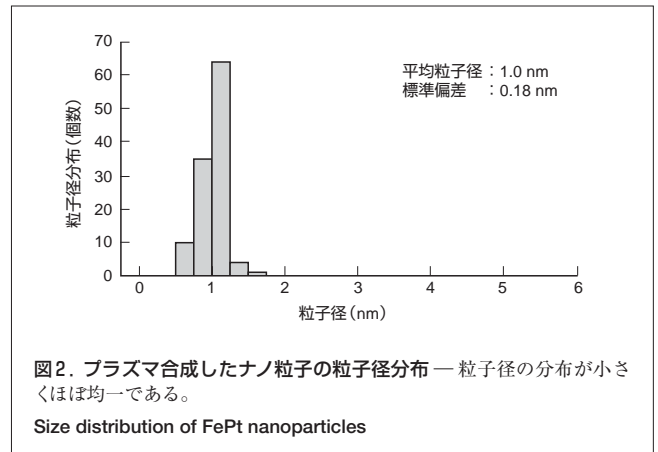
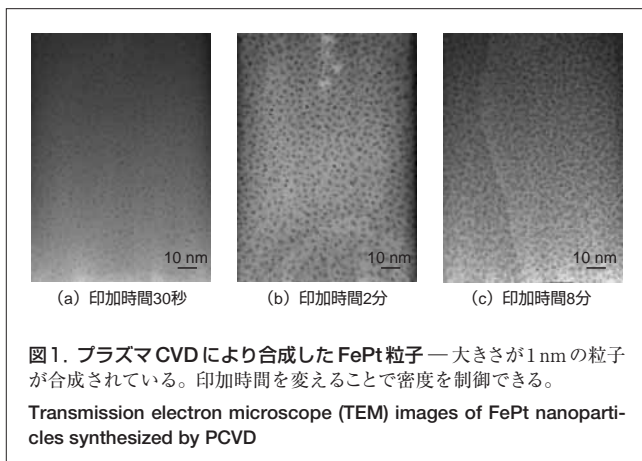


図2に示す。粒子径の分布は極めて小さく、平均粒子径1.0nm、標準偏差0.18nmの粒子が合成されていることがわかる。

この方法によれば、単分散で凝集のないナノ粒子から成る薄膜を容易に基板上に形成できる。液相合成によって作製したナノ粒子薄膜では、粒子表面が凝集抑制剤などによって汚染されることがあるが、ここで作製したものは、そのようなおそれのない高純度な膜であると言える。FePtナノ粒子は磁性体としてだけでなく、触媒としての利用も考えられている。表示素子用電極としての応用が検討されているCNT(Carbon NanoTube)の成長では、高純度で均一な粒子径の触媒を基板上に配置することが技術的な課題となっている。ここで示したFePtナノ粒子薄膜はこのような用途への応用も考えられる。

## 3 FePt ナノ粒子薄膜の磁気特性と結晶構造

### 3.1 FePt ナノ粒子薄膜の磁気特性

ナノ粒子薄膜を酸化マグネシウム(MgO)(001)基板と石英基板上にて作製した。その特性を評価することにより、ナノ粒子と基板の相互作用などの影響について検討した。

FePtナノ粒子の磁化に関して、その粒子径が3nm程度でないと安定な磁化が得られないとされている<sup>(5)</sup>。そこでまず、ナノ粒子の粒子層数を3~4層の複層とした薄膜について、磁気特性を測定した。作製した薄膜を加熱処理した後、磁化を測定した結果を図3に示す。加熱処理の雰囲気水を素にすることにより、FePtナノ粒子が磁化し保磁力を持つことが観測された。

ナノ粒子薄膜の結晶構造が加熱温度によってどのように変わるかを、X線回折法により測定した結果を図4に示す。450℃以上の加熱で、L1<sub>0</sub>規則相と呼ばれるFePt特有の結晶相を表す信号が現れている。この信号は650℃以上に加熱することでより強く現れる。室温で合成したナノ粒子の

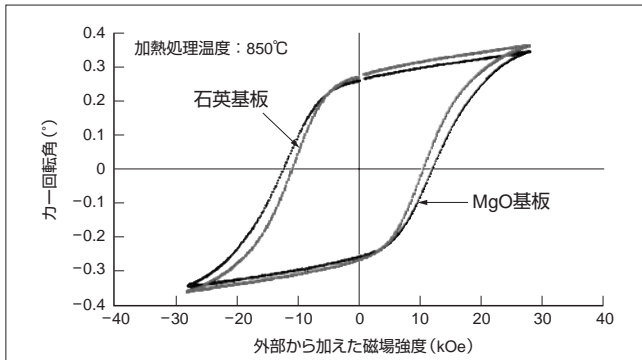


図3. プラズマ合成した FePt ナノ粒子の磁気特性 — 加熱処理によって 10 kOe 以上の保磁力が得られる。カー回転角は磁化の強さを表す尺度で、磁化に比例する。

Magnetization curves of annealed multilayered FePt nanoparticles

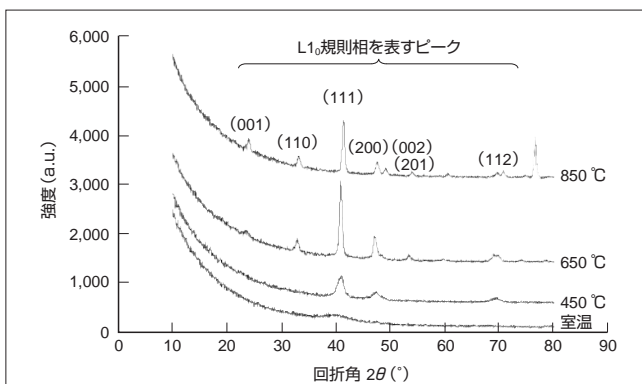


図4. ナノ粒子薄膜の加熱処理による L1<sub>0</sub> 規則相の形成 — 加熱処理温度を上げることにより L1<sub>0</sub> 規則化が進行している。

X-ray diffraction (XRD) curves of annealed FePt nanoparticles

結晶構造は fcc (面心立方) である。加熱することによってその構造は fct (面心正方) の L1<sub>0</sub> 規則相へと変化する。その結果、FePt は強い磁化を表す。

図3に示すとおり、石英基板と MgO 基板を比較すると、いずれの基板を用いてもほぼ同程度の磁化特性が得られ、保磁力にも大きな違いがないことがわかる。このことは、加熱処理後の FePt の構造がほとんど同じであることを示している。加熱過程において、粒子は基板から影響を受けることなく L1<sub>0</sub> 規則相が形成されていると言える。言い換えると、粒子間相互の作用、すなわち加熱処理過程における粒子-粒子界面での原子交換の効果が、粒子-基板間のそれよりも大きいことを示唆している。そこで、TEM を用いて薄膜の断面を観察し、加熱処理後の粒子の形態を検討した。

図5に示すように、加熱処理前にはほぼ 1 nm の粒子径を持っていたナノ粒子の大きさは、数十～100 nm にまで成長していることがわかる。固体である結晶の構造変化、つまり、原子配置の入替えには大きなエネルギーを必要とする。固

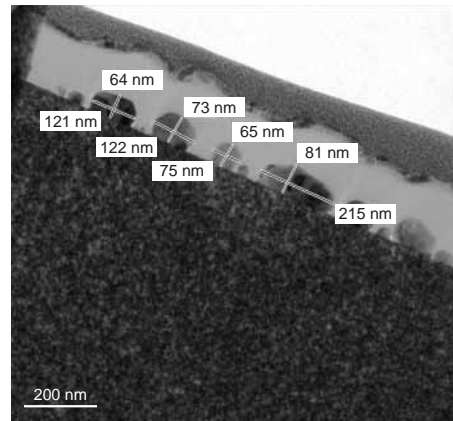


図5. 加熱処理後の複層ナノ粒子の形態 — 加熱により粒子径が増大している。

TEM image of annealed multilayered FePt nanoparticles

体内部の原子は周囲の原子に束縛されているため、エネルギー的にもっとも動きやすいのは最表面の原子である。ほかの粒子と接している表面原子は更に動きやすく、結果的に粒子-粒子界面が基点となって結晶構造の変化が進行すると考えられる<sup>(6)</sup>。ナノ粒子の複層膜では粒子-粒子界面からの L1<sub>0</sub> 規則相の形成が支配的に進行し、粒子径を 10 nm 以下に制御することは難しい。

### 3.2 L1<sub>0</sub> 規則相の形成と磁化容易軸の配向制御

ナノ粒子を磁性媒体として応用する場合、媒体は垂直磁気記録方式となることが想定される。FePt ナノ粒子の磁化容易軸は、L1<sub>0</sub> 規則相においてはその結晶の c 軸に相当する。そこで、10 nm 以下のナノ粒子の L1<sub>0</sub> 規則化と c 軸の垂直配向制御を目的として、粒子-基板間の相互作用を利用するこ

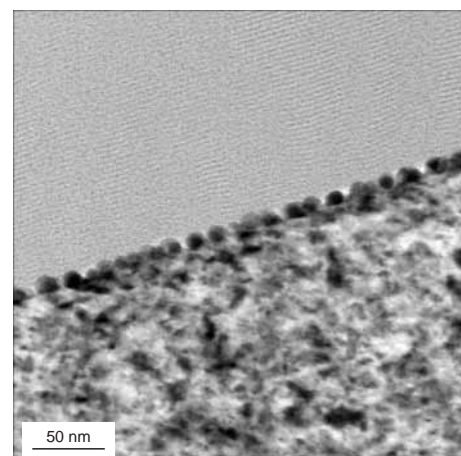


図6. 加熱処理後の単層ナノ粒子の形態 — 加熱後の粒子径はほぼ 5 nm 程度である。

TEM image of annealed monolayered FePt nanoparticles



とを考え、MgO (001) 基板の単層のナノ粒子薄膜を用いて検討した。

加熱処理後の薄膜の断面TEM写真を図6に示す。加熱処理の過程で粒子径の成長が見られることは前述の試験結果と同様であるが、粒子径は5 nm程度でほぼ均一な粒子が形成されていることがわかる。単層ナノ粒子の面内の密度を適切に制御することによって、粒子径の制御が可能になった。

粒子径の成長は粒子が基板上をマイグレーション(基板表面上での移動)し、その過程で粒子どうしの衝突が起きていることを示唆している。この過程は、ナノ粒子の結晶軸の配向を制御する際に重要である。図7に示すように、ナノ粒子の結晶格子は基板として用いたMgO (001)とほぼ一致しており、FePtのc軸の配向が実現されている。この薄膜の磁気特性を測定した結果を図8に示す。その磁気特性は、基板に垂直方向に磁場を印加したときのほうが、水平に印加し

たときよりも強い磁化が得られている。

これらから、基板とナノ粒子界面の相互作用を利用することで、ナノ粒子結晶の規則化と配向性の同時制御が可能であると考えられる。

## 4 あとがき

プラズマCVDによってFePtを単分散のシングルnmの粒子として合成することに成功し、得られたナノ粒子を用いてナノ粒子薄膜を作製した。その磁気特性を評価したところ、加熱処理の過程で、FePtナノ粒子と基板との相互作用の結果、ナノ粒子の結晶構造がL1<sub>0</sub>規則相に変化すると同時に、基板と配向することが確認できた。ナノ粒子薄膜においては、ナノ粒子と基板との相互作用を利用することによって、結晶の規則化と軸の配向制御を行える可能性のあることを示した。

## 謝辞

この研究は、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の“ナノ粒子の合成と機能化技術プロジェクト”の一部として行われた。ご指導、ご協力いただいた関係各位に深く感謝の意を表します。

## 文献

- (1) Sun, S., et al. Monodisperse FePt Nanoparticles and Ferromagnetic FePt Nanocrystal Superlattices. *Science*. **287**, 2000, p.1989 - 1992.
- (2) Seto, K., et al. Sintering of Polydisperse Nanometer-Sized Agglomerates. *Aerosol Sci. Technol.* **27**, 1997, p.422 - 438.
- (3) Matsui, I. Preparation of magnetic nanoparticles by pulsed plasma chemical vapor synthesis. *J. Nanoparticle Res.* **8**, 2006, p.429 - 443.
- (4) Matsui, I. Preparation of FePt Magnetic Nanoparticle film by Plasma Chemical Vapor Deposition for Ultrahigh Density Data Storage Media. *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, 2006, p.8302 - 8307.
- (5) Miyazaki, et al. Size effect on the ordering of L1<sub>0</sub> FePt nanoparticles. *Phys. Rev. B* **72**, 2005, p.144419-1 - 144419-5.
- (6) Thomson, T., et al. Structural and magnetic model of self-assembled FePt nanoparticle arrays. *J. Appl. Phys.* **96**, 2004, p.1197 - 1201.

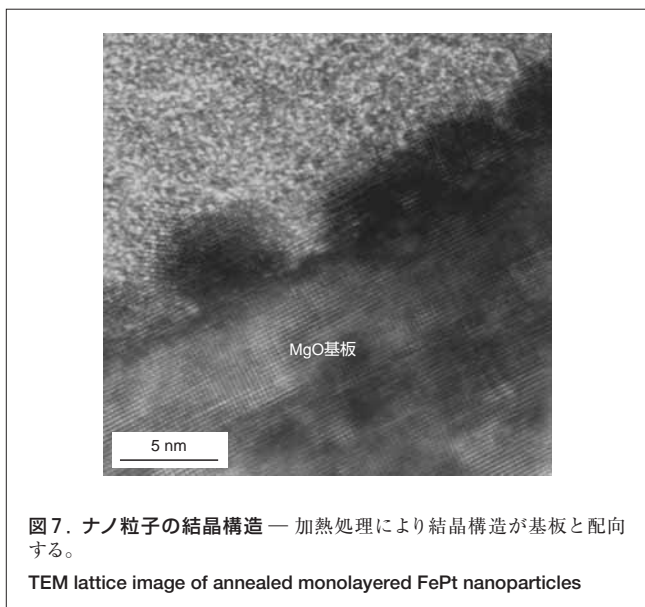


図7. ナノ粒子の結晶構造 — 加熱処理により結晶構造が基板と配向する。

TEM lattice image of annealed monolayered FePt nanoparticles

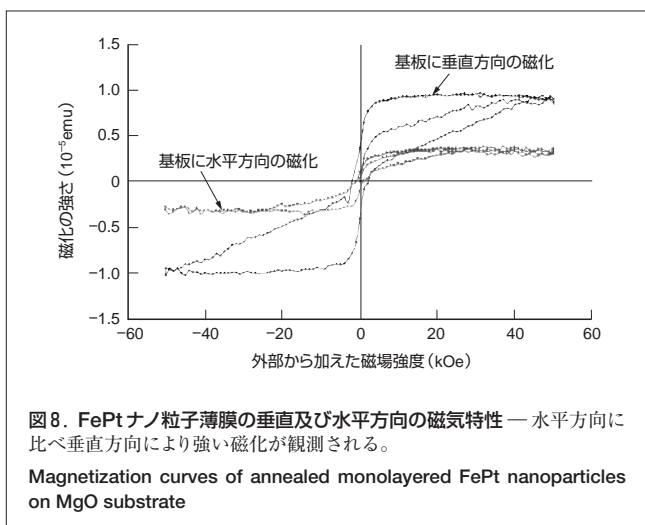


図8. FePtナノ粒子薄膜の垂直及び水平方向の磁気特性 — 水平方向に比べ垂直方向により強い磁化が観測される。

Magnetization curves of annealed monolayered FePt nanoparticles on MgO substrate



松井 功 MATSUI Isao

研究開発センター 先端機能材料ラボラトリー。  
ナノ粒子を用いた電子デバイスの開発に従事。  
Advanced Functional Material Lab.