FePt ナノ粒子の磁気状態に関する XMCD による研究
XMCD Study of Magnetic States in FePt Nano-Particles

圓山 裕 [A], 石松直樹 [A], 磯濱陽一 [A], 河村直己 [B], 岩木 貫 [C], 戸田俊行 [D], 奥山喜久夫 [E]
H. Maruyama [A], N. Ishimatsu [A], Y. Isohama [A], N. Kawamura [B], T. Iwaki [C], T. Toda [D], and K. Okuyama [E]

[A] 広島大学大学院理学研究科, [B] 高輝度光科学研究センター, [C] (財)化学技術戦略推進機構,
[D] 戸田工業株式会社, [E] 広島大学大学院工学研究科
[A] Graduate School of Science, Hiroshima Univ., [B] JASRI-SPring-8, [C] Jpn. Chemical Innovation Inst.,
[D] Toda Kogyo Corp., [E] Graduate School of Engineering, Hiroshima Univ.

FePt 合金のナノ粒子と粉末試料について，X 線近吸収端構造(XANES)と X 線磁気円二色性(XMCD)を Fe *K*-吸収端と Pt $L_{2,3}$-吸収端で測定した．その結果，還元熱処理温度 300～400℃が強磁性ナノ粒子の形成に適していることが分かった．Pt $L_{2,3}$-吸収端 XMCD から，Pt 5*d* 磁気分極の軌道成分が合金と較べてナノ粒子で増大することが分かった．FePt ナノ粒子での保磁力の向上との関連が示唆される．

For FePt nanoparticles and alloys X-ray absorption near-edge structure (XANES) and X-ray magnetic circular dichroism (XMCD) were recorded at the Fe *K*-edge and the Pt $L_{2,3}$-edges. As a result, thermal reducing treatment at the temperatures ranging 300-400℃ is suitable for forming ferromagnetic nanoparticles. The Pt $L_{2,3}$-edges XMCD indicate that orbital component of the Pt 5*d* magnetic polarization is enhanced in the nanoparticles compared with that in the alloys, which is probably related to the improvement of magnetic coercivity.

はじめに

高密度磁気記録媒体の開発に向けてスパッター膜，ナノ粒子，バイオ技術の応用などが試行されている．これらの技術の確立には，ナノサイズ物質の作成条件の最適化とナノスケールでの物性評価方法の確立，それらの間のフィードバックが不可欠と考えられる．最近，FePt 合金のナノ粒子を作成する技術が開発され，更に，熱処理によって高い保磁力を持つ強磁性ナノ粒子の作成が可能になった[1]．この FePt ナノ粒子の高密度磁気記録媒体への応用が期待されている．

本研究では，Fe *K*-吸収端と Pt $L_{2,3}$-吸収端での X 線近吸収端構造(XANES)と X 線磁気円二色性(XMCD)スペクトルを測定し，スペクトルの元素選択的な情報から，①還元熱処理の条件，②Pt 磁気モーメントに対する軌道の寄与，③ナノ粒子とバルク試料との比較を行う．これによる (1) 規則相 FePt 強磁性ナノ粒子の作成条件の最適化と，(2) 高保磁力の発現

メカニズムの理解を目的としている.

ナノサイズの FePt 合金微粒子は as-grown 状態で超常磁性を示す．この微粒子に還元雰囲気中で規則化熱処理を施すことによって強磁性ナノ粒子が生成される．しかし，その過程で微粒子の焼結を回避するためには，熱処理条件の最適化が不可欠であり，ナノ粒子の構造と化学的状態を特定する必要がある．この目的に XANES は適している．また，FePt ナノ粒子はバルク試料と較べて高い保磁力を持つが，何故，ナノ粒子で高保磁力が得られるのか, 磁気特性に対する Pt 原子の役割は何かなど，ナノ粒子の磁性に関する基本的な問題と深く関わっている.

実験

(1) 試料

FePt ナノ粒子は液相法で作成された[1]．これは，ferric-acetyl-acetonate, Fe(*acac*)$_3$, と platinum-acetyl-acetonate, Pt(*acac*)$_2$, を前駆体として NaOH の ethylene-glycol 溶液との混合液を作成し，撹拌・反応後，Ar 雰囲気中に霧状に分散させて加熱乾燥することによって微粒子を形成される方法である．NaOH の添加によって FePt 微粒子の沈殿が抑制され, 粒子の凝集を避ける効果があると考えられる．生成された微粒子は, as-grown の状態で粒径 2-3 nm で，超常磁性を示す.

本実験に用いたナノ粒子は，Table-I に示されている温度で FePt(L1$_0$ 型)規則化のために水素雰囲気中での還元処理が施されたものである．試料 D は L1$_0$ 型の fct 構造を明瞭に示すが，他の試料は複数の相から成る．規則化が進むと強磁性になるが，粒子が凝集するために粒径が 7 nm 以上と大きくなる.

Table-I. FePt nanoparticles.

Sample	Thermal Treatment	Size	Magnetism
A	as-grown	3nm	SP
B	annealed at 200℃	-	SP
C	annealed at 300℃	-	SP
D	annealed at 500℃	>7nm	F
E	annealed at 600℃	>7nm	F

SP: super-paramagnetism, F: ferromagnetism

Table-II. Ordered and disordered FePt alloys.

Sample	Structure	Size	Magnetism
Ordered	L1$_0$-type	≤ 25 μm	F
Disordered	fcc	≤ 25 μm	F

また，参照物質として規則相(L1$_0$ 型)及び不規則相(fcc 構造)FePt (49.8at%Pt-Fe)合金の粉末試料を準備した.

(2) XMCD 測定

粉末試料を用いた X 線吸収測定は SPring-8 BL39XU で透過法によって Fe *K*-吸収端と Pt *L*$_2$-, *L*$_3$-吸収端で行われた．XMCD は試料に 20kOe の磁場を印加して偏光反転法を用いて測定された[2].

実験結果と考察

(1) XANES

FePt ナノ粒子の Fe *K*-吸収端 XANES の還元熱処理温度による変化を Fig.1 に示す．as-grown の試料 A は 7.111keV にプレピークと 7.129keV に主ピークを持つ酸化物特有のスペクトル形状を示す．比較的低温で還元処理された試料 B と C は Fe_3O_4 (magnetite)のスペクトル形状と極めてよく一致することから，スピネル構造を持つと考えられる．一方，500℃で焼鈍された試料 D では，FePt 合金の XANES とよく一致することから，還元が完了していることが分かる．規則化された試料 E は B と C の中間的な状態であったことから，熱処理後の酸化が推測される．以上の結果か

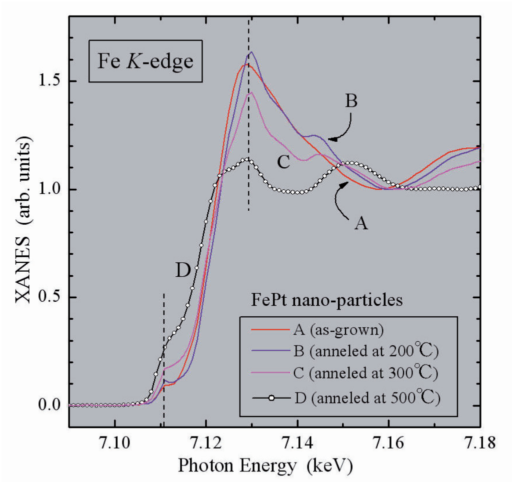

Fig.1.　Fe K-edge XANES in FePt nanoparticles.

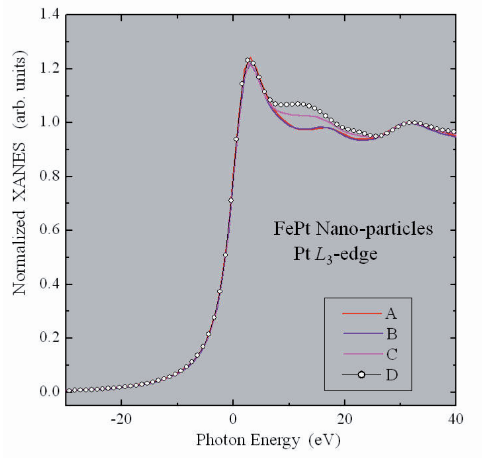

Fig.2.　Pt L_3-edge XANES in FePt nanoparticles.

ら，300～400℃での熱処理が適していると考えられる．

還元処理温度による Pt L_3-吸収端 XANES の変化を Fig.2 に示す．White-line 強度に変化が見られないことから，Pt 5d 伝導バンドのホール数に顕著な変化は無い．一方，10eV 付近の強度の増加が試料 D で顕著である．試料 D の金属的な電子状態は，Fig.1 の結果と整合する．Pt 5d 電子構造はナノ粒子と規則合金の間で差異は少ない．FePt ナノ粒子の表面を覆う分子との間の電荷移動が推測されるが，スペクトル形状にその影響は見られない．

(2) Pt L_2-, L_3-吸収端 XMCD

FePt ナノ粒子の XMCD を Fig.3 に示す．スペクトル形状は全ての試料で半値幅約 10eV の Lorentz 関数でよく記述される．L_2-吸収端で正，L_3-吸収端で負の符号を示すことから，これらの試料で Pt は Fe と平行（強磁性的）に結合していることが分かる．しかし，その強度は熱処理の条件に依って大きく異なっている．試料 D では L_3-XMCD 強度が約 15%にも及んでいる．試料 D と C の差は僅かだが，B と C は大きく異なる．試料 B と C の作成条件の相異が超常磁性から強磁性への磁気状態の変化に強く影響している．

一方，バルク試料の XMCD では，スペクトル強度は不規則相の方が規則相よりも大きい．これは，Fe-Pt 原子対の数が不規則相の方が規則相より多いことから定性的に説明され，Pt L-吸収端 XMCD が Fe の磁気状態に由来することを示唆している．ナノ粒子の還元が進み金属的な電子状態に移行するとき，XMCD 強度は増大するが，規則化が進むと逆に減少することが分かる．

(3) 磁気モーメントと軌道成分

磁気異方性はスピン軌道相互作用に由来することから，物質構造とその対称性，電子状態などと密接に関係する．ナノ粒子の磁気状態について，磁気光学総和則[3,4]を用いると Pt 原子当たりの角運動量期待値のスピン $<S_z>$ と軌道 $<L_z>$ の大きさを見積もることができる．スピン磁気モーメント(μ_S)と軌道磁気モーメント(μ_L)を求め，ナノ粒子とバルク試料での値を比較した（Fig.4）．

ナノ粒子 D と C は比較的大きな磁気モーメントを持ち，バルク試料のそれに匹敵する．特に，不規則相 FePt 合金に近い大きさである事から，規則化ナノ粒子は結晶学的には歪ん

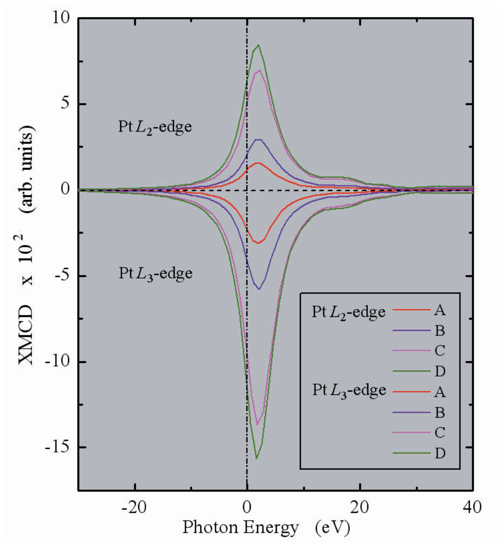

Fig.3. Pt L-edge XMCD in FePt nanoparticles.

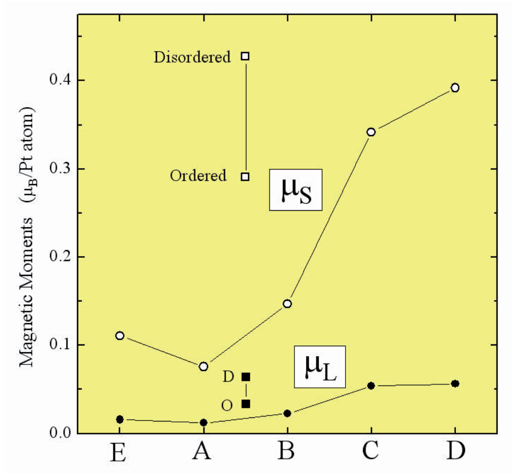

Fig.4. Spin (μ_S) and orbital (μ_L) moments per Pt atom in FePt nanoparticles and alloys.

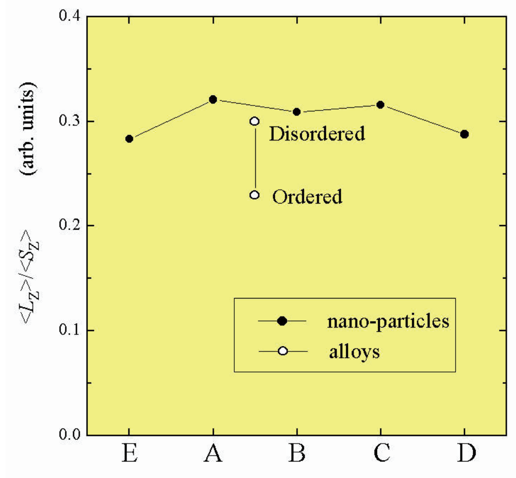

Fig.5. Ratio of $<L_Z>$ to $<S_Z>$ in FePt nanoparticles and alloys.

だ構造と考えられる．これは粉末 X 線回折の結果とも矛盾しない．ナノ粒子 A 及び B と較べると，還元熱処理によって磁気モーメントが急速に増加することが分かる．μ_S の増加に較べると，μ_L の増加は僅かである．

そこで，磁気異方性に関わる軌道成分について，スピンに対する軌道の割合を$<L_z>/<S_z>$比で評価した．その結果を Fig.5 に示す．ナノ粒子では 0.28～0.32 もの相対的に大きな値が見積もられたのに対して，バルクの規則相では 0.23，不規則相では 0.30 となった．規則相ナノ粒子(D)で$<L_z>/<S_z>$～0.29 と不規則相 FePt 合金と近い値が得られたことは注目される．ナノ粒子の$<L_z>/<S_z>$比は熱処理には余り依存しないが，歪んだ構造を反映すると考えられる．$<L_z>/<S_z>$比が大きいことは，ナノ粒子の磁性を特徴付けるものと云える．

まとめと課題

保磁力の増大には，磁気モーメントが大きくかつ軌道磁気モーメントの寄与も大きいことが条件の一つと推測される．FePt ナノ粒子で十分に還元処理されたものは，この条件を満たしている可能性がある．粒子の焼結を避けて FePt ナノ粒子を規則化する還元熱処理温度の最適化が重要である．一方，規則化したナノ粒子の$<L_z>/<S_z>$比が規則相 FePt 合金と較べて大きな値を示すことは，FePt ナノ粒子と合金を区別する特徴と考えられる．

規則相 FePt 強磁性ナノ粒子の保磁力・残留磁化の大きさと$<L_z>/<S_z>$比との間の定量的な対応の検証が今後の課題である．また，磁気異方性と$<L_z>/<S_z>$比に関する規則相と不規則相の比較，組成変化なども興味深い．

参考文献

[1] T.Iwaki, Y.Kakihara, T.Toda, M.Abdullah, and K.Okuyama; *J.Appl.Phys*.**94** (2003) 6807.

[2] M.Suzuki *et al*., *Jpn.J.Appl.Phys.* **37** (1998) L1488.

[3] B.T.Thole, *et al.*, *Phys.Rev.Lett*. **68** (1992) 1943.

[4] P.Carra, *et al*., *Phys.Rev.Lett.* **70** (1993) 694.