CoPt 基グラニュラ媒体の磁気特性と微細組織におよぼす粒界酸化物種の効果

°タム キム コング^{a)}, 櫛引 了輔^{a)}, 日向 慎太朗^{b)}, 斉藤 伸^{b)} (^{a)}田

Effect of oxide boundary materials on magnetic properties and microstructure of CoPt-based granular media

°Kim Kong Tham ^{a)}, Ryosuke Kushibiki ^{a)}, Shintaro Hinata ^{b)}, and Shin Saito ^{b)} (^{a)} TANAKA KIKINZOKU KOGYO K.K., ^{b)} Tohoku University)

はじめに 近年,磁性層として CoPt 基強磁性金属合金 酸化物の薄膜 (グラニュラ媒体) を用いた現行の垂直磁気 記録媒体の記録密度は, trilemma 問題のため伸び悩みを迎えており, これを打破するためにマイクロ波アシスト磁 気記録 (MAMR) 等が提案されている¹⁾.この方式では,磁性結晶粒の微細化による熱擾乱に抗するため,10⁷ erg/cm³ 台以上の一軸結晶磁気異方性エネルギー (Ku) を有するコラム状の結晶粒が適用される.しかしながら、これまで の磁性結晶粒の K_uは添加する粒界酸化物材料 (例:SiO₂, TiO₂, Ta₂O₅) によって 1.2×10⁷ から 5.5×10⁶ erg/cm³以下 まで大きく減少することが報告されているが²⁾、この減少を抑制する粒界材料の選定指針がない状況である.本講 演では、室温で作成した種々の粒界酸化物材料を有する CoPt 基のグラニュラ媒体を作製し、その磁気特性と組織 について調べ、粒界酸化物の選定指針についてまとめたので報告する.

実験結果 検討に用いた CoPt 基グラニュラ媒体の下地層は Co60Cr40-26 vol% SiO2 (2 nm) / Ru (20 nm) / Pt (6 nm) / Ta (5 nm) / glass sub. とした. CoPt 基グラニュラ媒体は、CosoPt20-30 vol% 酸化 物 (酸化物: ZrO₂, Cr₂O₃, Y₂O₃, Al₂O₃, MnO, TiO₂, WO₂, SiO₂, Mn₃O₄, WO₃, Co₃O₄, MoO₃, B₂O₃) を室温で作製した. 一例として, これらの グラニュラ媒体の中で最も高い保磁力 (H_c) を示す CoPt-B₂O₃ グラ ニュラ媒体の磁化曲線をFig.1に示す.挿入図は,同媒体の平面TEM 像である. グラニュラ媒体の膜厚 (dmag) が 16 nm の場合, Hcと核 生成磁界 (H_n) はそれぞれ 8.0 と 1.6 kOe であり, これまで報告され たグラニュラ媒体の磁気特性より高くなっている²⁾. この際に, 粒 間交換結合の強度に関係する保磁力近傍の磁化勾配4π|dM/dH|は1.5 程度であり、粒間交換結合が低いことを示唆している. TEM 像から、 各結晶粒が円形と仮定し,その直径を結晶粒径とする場合,その平 均値は 6.5 nm であり, 従来のグラニュラ媒体の平均粒径の 8~9 nm³⁾ よりも小さくなっている. Fig.2 には、CoPt-B₂O₃グラニュラ媒体の コラム状成長の様式を調べるため、全体の (a)飽和磁化 (Ms×dmag) と (b)一軸結晶磁気異方性 ($K_u \times d_{mag}$) を d_{mag} に対してプロットした 結果を示す. d_{mag} を4~16 nm に変化させたとき、 $M_s \times d_{mag}$ が原点を 通過しており, 膜厚方向に非磁性の部分が存在しないことを示して いる. また, このプロットの傾きから求めた M_sは 780 emu/cm³であ る. $K_{\text{u}} \times d_{\text{mag}}$ のプロットにおいては, $d_{\text{mag}} \ge 4 \sim 16 \text{ nm}$ に変化させた とき、直線に変化し、膜厚方向に均一な組織を持っていることを示 唆している. また, このプロットの傾きから求めた Ku は 7.6×10⁶ erg/cm3である. 30 vol%の酸化物を除き,各結晶粒の飽和磁化と一 軸結晶磁気異方性がそれぞれ約 1115 emu/cm³と 1.1×10⁷ erg/cm³ であ り, Co₈₀Pt₂₀合金の M_sと K_u⁴にほぼ一致しており, CoPt の結晶粒と B2O3酸化物がほぼ完全に相分離していることを示唆している.以上 の結果を総括すると、CoPt 基合金グラニュラ媒体の結晶粒と粒界と の相分離を促進し、10⁷ erg/cm³を超える高い K_uを得るためには B₂O₃ が有望な粒界酸化物材料であるといえる.講演では他の酸化物材料 を添加した際の磁気特性を併せて紹介し、磁性結晶粒のK_uに及ぼす 酸化物材料種中の主要素について系統的に議論する.

参考文献 1) J. G. Zhu et al., IEEE Tran. Magn., 44, 125 (2008). 2) J. Ariake et al., IEEE Trans. Magn., 41, 3142 (2005). 3) V. Mehta et al., Appl. Phys. Lett., 106, 202403 (2015). 4) N. Nozawa et al., IEEE Tran. Magn., 49, 3596 (2013).



Fig. 1 *m-H* loops of CoPt-B₂O₃ granular media with layer thickness (d_{mag}) : 4-16 nm. Inset shows in-plane-view TEM image the granular media.



Fig. 2 Dependences of (a) $M_s \times d_{mag}$ and (b) $K_u \times d_{mag}$ on d_{mag} of a CoPt- B₂O₃ granular medium.

磁気カー効果を用いた保磁力及び残留保磁力の測定

宫嶋利之、*遠藤拓、*鈴木良夫

(日本大学大学院、*日本大学)

Measurement of Coercive Force and Residual Coercive Force Using Magneto-optical Kerr Effect

T. Miyajima, H. Endo, Y. suzuki

(Nihon Univ. Graduate school, *Nihon Univ.)

はじめに

磁気記録では、記録密度の増大に伴い、磁気記録媒体粒子の微細化が進み、それに伴って、熱ゆらぎによる記録情報の消失が問題となる。熱ゆらぎを正しく評価するためには、様々な時間スケールでの磁化反転の 測定が必要である。本研究では、ミリ秒程度の磁界掃引中での磁化反転の様子を磁気カー効果を用いて測定 する装置(磁気カー効果装置)を開発し、熱ゆらぎの評価を行った。

実験方法

試料としては、2種類の CoCrPt 垂直膜を使用した。試料1は、組成 Co_{64.9} Cr_{15.4} Pt_{19.7} [at.%]、飽和磁化 M_s = 164.2 [emu/cm³]、保磁力 H_c = 2300 [Oe]、 H_K = 9 [kOe]であり、試料2は、組成 Co_{66.1} Cr_{14.8} Pt_{19.7} [at.%]、 M_s = 181.9 [emu/cm³]、 H_c = 2450 [Oe]、 H_K = 7 [kOe]である。いずれも磁性層の層厚 15 [nm]、結晶粒子の平均半径 4.5 [nm]である。ここで H_K は、VSM での面内方向磁化曲線から求め、形状異方性の補正はしていない。磁気カー効果装置を用いて、磁化反転の様子を測定した。測定に用いたパルス磁界の最大は20 [kOe]であり、最大磁界が大きくなるにつれ、磁界印加速度も0.1 [MOe/s]~4.5 [MOe/s]の範囲で速くなる。

実験結果及び考察

図1に磁気カー効果装置で測定した試料1(H_{K} =9[kOe])の磁化曲線を示す。保磁力付近を見ると、多少の ばらつきはあるが、どの磁化曲線もほぼ同じところを通っていることがわかる。すなわち、磁界印加速度に かかわらず保磁力は一定となった。図2に試料2(H_{K} =7[kOe])の磁化曲線を示す。この磁化曲線は、試料1 の場合(図1)と違い、最大磁界が大きくなる、つまり磁界印加速度が速くなるに伴い、保磁力が大きくなって いる。試料1と試料2では、 H_{K} に2[kOe]の差があり、試料1の方が熱による影響を受けにくいことがわかる。 図1と図2の磁化曲線に示された保磁力付近のばらつきの原因は、 H_{K} の差が磁化曲線に表れたと考えられる。

磁気カー効果装置の磁化曲線(図 1)より、試料 1($H_{K}=7$ [kOe])での残留保磁力を求めたところ 4200[Oe]となった。この値は、同じ試料での VSM 測定から求めた残留保磁力 3400[Oe]よりも大きい値となった。これは、 VSM での磁界印加速度が 46 [Oe/s]であるのに対し、磁気カー効果装置での磁界印加速度は、 9.3×10^{5} [Oe/s] と4 桁以上速いことから、熱の影響を受け難くなったためである。試料 2 も試料 1 と同様に残留保磁力を求 め VSM の残留保磁力と比較した。磁気カー効果装置での残留保磁力は 3600 [Oe]、VSM の残留保磁力は 2900 [Oe]となり、試料 1 の場合と同じく磁気カー効果装置の方が大きくなった。

残留保磁力に着目してみると、試料1と試料2での値はほぼ同じであり、保磁力測定で見られた両者の安 定性の違いは、残留保磁力には反映されなかった。









希土類--遷移金属合金フェリ磁性体の電流磁気効果

笠谷雄一,吉川大貴*,塚本新

(日大理工,*日本大院理工)

Galvanomagnetic effect of rare earth-transition metal ferrimagnets Y. Kasatani, H. Yoshikawa*, and A. Tsukamoto (College of Science and Technology, Nihon Univ., *Graduate School of Science and Technology, Nihon Univ.)

1 はじめに

近年、希土類--遷移金属合金フェリ磁性体において、全光型磁化反転¹⁾や非対称電流磁壁駆動²⁾などの興味深い磁化ダイナミク スが報告され、将来の高効率スピントロニクスデバイスへの応用の可能性が示唆されている。一方で、角運動量補償現象や磁化補 償現象を発現するフェリ磁性体において、補償組成近傍でのスピンの振舞いは基礎物性の観点で重要であり、盛んに研究されて いる。

本研究では、希土類金属の磁性発現に寄与する 4f および 5d スピンと遷移金属磁性の発現に寄与する 3d スピンによる複雑なス ピン系を有する希土類–遷移金属合金フェリ磁性体 GdFeCo において、磁化特性、電気的測定および磁気光学測定による多面的な 計測から各スピンの役割およびその振舞いを理解する。

2 実験方法

ガラス基板上に、マグネトロンスパッタリングにより、SiN(60 nm)/Gd_x(Fe_{0.875}Co_{0.125})_{100-x}(20 nm)/SiN(5 nm) (x = 22, 23, 24, 25, 26)多層膜を成膜した。GdFeCoの磁化状態の振る舞いを理解するために、超伝導量子干渉素子–試料振動型磁磁力計(SQUID–VSM)を用いて試料薄膜の磁化特性を評価した。また、試料の電気磁気効果について検討を行うために、試料薄膜に4端子電極を接続し、面直および面内方向の外部磁場中で磁気抵抗測定およびホール測定を行った。さらに、試料薄膜を光学系に設置し、波長 634.8 nm の He–Ne レーザーを用いて磁気光学効果(Faraday 効果、磁気光学 Kerr 効果)の測定を行った。各測定はすべて室温(295 K)にて行った。

3 実験結果および考察



Fig. 1 Out-of-plane and in-plane magnetic field dependence of normalized Hall voltage.

Fig. 1 に各組成における規格化ホール電圧の面 直および面内外部磁場依存性を示す。 $x \le 24$ と x ≥ 25 を比べると、ホール電圧の正負が反転し ていることがわかる。また、面直測定において、 x = 24、25 において保磁力の急激な増加を観測 した。一方で、磁気光学測定の結果、ほぼ同様 の面直・面内磁場依存性を観測した。これより、 GdFeCo系における電流磁気効果は伝導電子(s 電子)と強くカップリングする 3d スピンが主な 要因であると考えられる。特に、面内磁場中での ホール測定の結果より、x = 22、23、24、26 では 異常ホール効果が支配的であるのに対し、x = 25 ではプレーナーホール効果が支配的であると考え られる。以上より、磁化補償組成近傍の各スピン の方向を検出することは磁気光学効果では極めて 測定が困難であるが、電流磁気効果を用いること により明確に特定することが可能となる。

謝辞

本研究は、平成 25-29 年度文部科学省私立大学戦略的基盤形成支援事業(S1311020)および平成 26-30 年度文部科学省科学研 究費補助金 新学術領域研究(研究領域提案型)ナノスピン変換科学(Grant No. 26103004)の助成により行われた。

References

1) C. D. Stanciu, F. Hamsteen, A. V. Kimmel, A. Kirilyuk, A. Tsukamoto, A. Itoh, and Th. Rasing: Phys. Rev. Lett., 99, 047601 (2007).

イオン照射による Si 基板上 MnGa (001)配向膜の磁気パターニング

石川 徹,根来 翼,大島 大輝,加藤 剛志,岩田 聡 (名古屋大学)

Ion-irradiation patterning of (001) oriented MnGa film grown on Si substrate T. Ishikawa, T. Negoro, D. Oshima, T. Kato, S. Iwata (Nagoya Univ.)

<u>はじめに</u>

イオン照射により材料の表面形状を変化させずに磁気的パターン構造を作製する手法は,低コストのビットパタ ーン媒体(BPM)作製手法として有効である.我々は,大きな垂直磁気異方性を有する L1₀-MnGa 規則合金膜に注 目し,MnGa 膜への局所的なイオン照射によるビットパターンの作製を行ってきた¹⁾.これまで,MgO(001)単結晶 基板上の(001)配向 MnGa 膜のビットパターンについて報告してきたが,応用上安価なガラス基板等を用いる必要 がある.そこで,我々は熱酸化膜付き Si 基板上に(001)配向 L1₀-MnGa の成膜を試み²⁾,今回,この Si 基板上の(001) 配向 L1₀-MnGa 膜への局所的イオン照射による磁気パターン構造の作製を試みたので報告する.

<u>実験方法</u>

L1₀-MnGa 規則合金膜の作製は、マグネトロンスパッタリング法にて行い、膜構成は Cr (2 nm) / MnGa (15 nm) / Cr (20 nm) / MgO (20 nm) / NiTa (25 nm) / Si sub. とした. なお、MgO 層のみ超高真空蒸着により室温で成膜した. MgO 層上の Cr バッファ層は室温でスパッタ成膜後、600℃で60分間、真空中で熱処理を行った. その後 100℃付近まで徐冷した後 MnGa 膜を成膜し、成膜後 L1₀規則化のため 400℃で 30 分間、真空中で熱処理を行った. なお、マ グネトロンスパッタ室と真空蒸着室は高真空で繋がれており、試料を大気暴露することなく成膜した. その後、電子ビーム露光装置および、イオン注入装置を利用して磁気パターン構造を形成した.

実験結果

Fig. 1(a)は, Si 基板上に作製した MnGa 膜の *M*-*H*ループを示している. なお, 参考のため過去に報告した MgO(001) 基板上の MnGa 膜の *M*-*H*ループ¹も(b)図に示す. MgO(001)上の MnGa 膜に比べ, 飽和磁化が 100 emu/cc と小さく, 保磁力が 10 kOe と大きいことから, Si 基板上の MnGa 膜は MgO(001)基板のものに比べ膜の均一性などが劣って いると考えられる. しかしながら, 膜法線方向を容易軸とする大きな垂直磁気異方性を示しており, (001)配向の L1₀-MnGa 膜が得られている. Fig. 2 は, この膜に局所的なイオン照射をすることにより作製した(a) 1500 nm ピッ チ, (b) 150 nm ピッチパターンの MFM 像である. ここには示していないが, 膜の表面荒さは 1.2nm 程度であり, イオン照射による形状の変化は観測されなかった. (a), (b)ともにイオン照射されたビット間の領域において磁気 コントラストが消失しているが, イオン照射されていないビット内には磁気的な構造が観察される. しかしながら, 100 nm 以下のピッチでは磁気的なパターン構造を確認することができなかった. この原因として膜の表面 平 坦性や膜の均一性が考えられる. 今後は, バッファ層の検討などにより, Si またはガラス基板上の L1₀-MnGa 膜の 配向性, 均一性を向上させることで, より微細な磁気パターン構造の形成を目指す.

<u>参考文献</u>

- 1) D. Oshima et.al., IEEE Trans. Magn., vol.49, p.3608 (2013).
- 2) 根来翼 他, 第 38 回 日本磁気学会学術講演会, 3pA-2 (2014).



Fig. 1 (a) *M-H* loops of as-prepared MnGa film grown on Si Fig. 2 MFM images of ion-beam patterned MnGa substrate. *M-H* loops of MnGa grown on MgO (001) substrate films with the pitch sizes of (a) 1500 and (b) 150 nm. are shown in (b) as a comparison.

低エネルギー Kr+イオン照射による MnGa ビットパターン構造の作製

福田憲吾,松永隆雅,大島大輝,加藤剛志,岩田聡 (名古屋大学) Fabrication of MnGa bit patterned structure by low energy Kr⁺ ion irradiation

K. Fukuta, T. Matsunaga, D. Oshima, T. Kato, S. Iwata

(Nagoya Univ.)

はじめに

これまで我々は大きな垂直磁気異方性を持つ L1₀-MnGa 膜に 30keV の Kr⁺イオンを照射することで MnGa 膜を非磁性化できることを示すとともに、これを利用した高密度ビットパターン膜の作製を報告してきた¹⁾. しかし、更なる高密度化のためには、レジスト薄膜化による微細レジストパターン形成が必須であり、その ため照射イオンの低エネルギー化および MnGa 膜の薄膜化が必要となる.本研究では、照射イオンのエネル ギーを 10 keV とし、MnGa 膜厚を 15 nm から 10 nm および 5nm に薄膜化し、微細ビットパターン構造を作製 したので報告する.

<u>実験方法</u>

RF マグネトロンスパッタリング装置により Cr (2 nm) / MnGa (5~10 nm) / Cr (20 nm) / MgO(001) を成膜した.まず、MgO 基板上に 400 °C で Cr(20 nm)をスパッタ成膜し、成膜後 600 °C で 60 分加熱処理した.次に、MnGa を 300 °C でスパッタ成膜し、L1₀規則化のため 400 °C で 30 分熱処理を行った.最後に保護膜として Cr (2 nm)をスパッタ成膜した.ビットパターン構造はサンプル上に ZEP520A レジストを塗布し、電子ビーム露光 によりレジストマスクを作製した後、10 keV の一様な Kr⁺イオンを 3×10¹⁴ ions/cm² 照射した.その後、酸素 プラズマでレジストを除去した.なお、微細パターン作成のため ZEP520A の膜厚を 40 nm まで薄くした.

<u>実験結果</u>

10 nm の MnGa は角型比 1 の垂直磁化膜となり、大きな垂直磁気異方性を示すことを確認した. Fig. 1 に、 50 nm ピッチに加工したレジストパターンの走査型電子顕微鏡 (SEM)像を示す. レジスト厚はそれぞれ(a)100 nm および(b)40 nm である. レジスト厚 100 nm ではレジストパターンが倒れてしまっているのに対し、レジ スト厚 40 nm ではそのような様子は見られない. このようにレジスト厚を薄膜化することで、より微細なレ ジストパターンの形成が可能となることが分かる. Fig. 2 に 150nm ピッチで加工した MnGa ビットパターン 膜の磁気力顕微鏡像を示す. イオン非照射領域 (ビット) は垂直磁化を保っており、明暗のコントラストが 得られているのに対し、イオン照射領域 (スペース) は非磁性化され磁気コントラストが消失しており、イ オン照射により磁気パターンが形成できていることがわかる. レジスト厚を薄くした場合、照射イオンのエ ネルギーを低くする必要があるが、今回 40 nm のレジスト厚では 10 keV、3×10¹⁴ ions/cm² のイオン照射で MnGa のパターン化が可能であることが分かった.

参考文献

1) D. Oshima et al., IEEE Trans., Magn., vol. 49, 3608 (2013)



Fig. 1 SEM images of patterned ZEP520A resist with pitch size of 50 nm. Resist thicknesses are (a) 100nm and (b) 40nm.



Fig. 2 MFM image of ion-beam patterned MnGa film with the pitch size of 150 nm.

イオン照射した MnGa 膜の磁気特性の温度依存性

大島大輝,加藤剛志,岩田聡 (名大) Temperature dependence of magnetic properties of ion-irradiated MnGa films D. Oshima, T. Kato, S. Iwata (Nagoya Univ.)

はじめに

我々はこれまでに MnGa 膜を用いたイオン照射型のビットパターン媒体の作製に取り組んできた¹⁾. これ は、少量の Kr イオンを L1₀-MnGa 膜へ照射することで、不規則相である A1-MnGa 膜へと遷移させ、非磁性 化することを利用して作製したものである. しかしながら、イオン照射による MnGa の磁性遷移過程につい ては十分理解されていない. そこで本研究では、イオン照射された MnGa 膜の磁気特性の温度依存性を測定 することにより、強磁性 MnGa 相の活性化体積などを推定したので報告する.

実験方法

RF マグネトロンスパッタ法により単結晶 MgO (001)基板上に Cr (2 nm) / MnGa (15 nm) / Cr (20 nm) / MgO(001)の膜構成で成膜した. Cr 層は基板温度 400 °C で成膜し, 600 °C で 60 min のポストアニールを行った. MnGa 層は基板温度 300 °C で成膜し, 400 °C で 60 min のポストアニールを行った. イオン注入装置を用い, 作製した MnGa 膜に 30 keV の Kr イオンを 5×10¹² ~ 2×10¹⁴ ions/cm² の範囲で照射した. 磁気特性の温度 依存性は物理特性測定装置 (PPMS) を用いて調べた.

実験結果

イオン照射前の MnGa 膜の飽和磁化 M_s は室温で 650 emu/cc であった. Fig. 1 にイオン照射前および照射後 の MnGa 膜の保磁力 H_c の温度依存性を示す. イオン照射前の MnGa の H_c は 300 K で 1.5 kOe であったが, 50 K では 1.9 kOe と若干大きくなった. 一方,照射量が 2×10¹³ ions/cm²の MnGa 膜では, 300 K の H_c が 2.7 kOe であるのに対し, 50 K では 12 kOe と 4.4 倍に増加した. 2×10¹³ ions/cm² 照射後の MnGa 膜の 300 K と 50 K における M_s はそれぞれ, 170 emu/cc, 210 emu/cc であった. また, トルク曲線から見積もった 300 K と 50 K における垂直磁気異方性定数 K_u はそれぞれ, 3.2, 6.5 Merg/cc となった. 300 K と 50 K の M_s および K_u を比 較すると,一軸異方性の材料における $K_u \propto M_s^3$ の関係²⁾を示している.一方, 2 K_u/M_s から算出した異方性 磁界 H_k は 300 K, 50 K でそれぞれ 38 kOe, 62 kOe となる. つまり, Fig. 1 で示した 2×10¹³ ions/cm²照射後の MnGa 膜の低温での保磁力増加は H_k の増加だけでは説明できないことが分かった. 次に,イオン照射された

MnGa 膜中では、非磁性化された A1-MnGa マトリクス中に強磁性の L1₀-MnGa が分散したような構造をとっていると考え、Sharrock の式³⁾を用 いて H_c の温度依存性のフィッティングを行い、活性化体積を見積もった. Fig. 1 の実線は、Sharrock の式において試行周波数 $f_0 = 10^9$ Hz、観測時間 t =100 sec、指数 n = 0.5、 $K_u \sim 10^7$ erg/cc、活性化体積 V = 200 nm³ とした結果で ある. イオン照射された MnGa 膜は膜厚方向に均一な構造を有すると仮定す ると、活性化体積 V = 200 nm³は、(3.7 nm)² × 15 nm に相当する. 照射量 2 × 10¹³ ions/cm² は(2.2 nm)² の面積にイオンが 1 つ照射されると計算されるが、これ と活性化体積から見積もられる面積が同程度となることが分かった.

<u>参考文献</u>

- 1) D. Oshima et. al., IEEE Trans. Magn., 49, 3608 (2013).
- 2) H. B. Callen et. al., J. Phys. Chem. Solids, 27, 1271 (1966).
- 3) M. P. Sharrock, J. Appl. Phys., 76, 6413 (1994).



Fig. 1 Temperature dependence of coercivity H_c of MnGa films before and after the ion doses of 1 × 10¹³ and 2 × 10¹³ ions/cm². The solid line represents the fitted curve by Sharrock's equation³⁾.