種々の融点を有する粒界材により2相析出させた FePt グラニュラ薄膜の構造と磁気特性(1)

○齊藤 節¹, タム キム コング², 櫛引 了輔², 小川 智之¹, 斉藤 伸¹

(1. 東北大学, 2. 田中貴金属)

Structure and magnetic properties of FePt granular film precipitated in two phases by grain boundary

materials with various melting points (1)

^OTakashi Saito¹, Kim Kong Tham², Ryosuke Kushibiki², Tomoyuki Ogawa¹, and Shin Saito¹

(1. Tohoku Univ., 2. TANAKA KIKINZOKU KOGYO K. K.)

はじめに 垂直磁気記録媒体のグラニュラ記録層では、室温で高い結晶磁気異方性エネルギーを有する磁性 結晶粒の c 軸配向化、柱状組織化、ならびに磁気的孤立化が求められている。これらの要求を満たすため従 来の媒体では、磁性層中の粒界材 (Grain boundary material: GBM) は重要な役割を担ってきた。現状実用され ている CoPt-酸化物グラニュラ薄膜においては、CoPt 磁性結晶粒の粒界に非磁性酸化物が析出する。このグ ラニュラ層では、磁性結晶粒内に導入される積層欠陥、さらには磁性結晶粒の飽和磁化や結晶磁気異方性エ ネルギーが粒界材融点に強く依存することが明らかとなっている¹⁾。一方、次世代の熱アシスト磁気記録用 の媒体では、L1₀型 FePt グラニュラ薄膜が有力な候補材料である。この FePt グラニュラ薄膜に関する先行研 究では、粒界材の電気陰性度²⁾、表面エネルギー³⁾、凝集エネルギー⁴⁾と、グラニュラ組織ならびに磁気特性と の相関が報じられているが、粒界材の融点に着目して特性を整理している報告は見当たらない。そこで、今 回我々は融点が異なる様々な GBM を有する FePt-GBM グラニュラ薄膜の構造および磁気特性を評価し、粒 界材融点との相関を議論したので報告する。

実験結果 試料の層構成は FePt-30vol.%GBM (5 nm)/MgO(5 nm)/a-Co₆₀W₄₀(80 nm)/Sub.とした。GBM は B₂O₃ (*T*_m: 450 °C)、 MoO₃ (795 °C)、SnO (1080 °C)、GeO₂ (1115 °C)、WO₃ (1473 °C)、Nb₂O₅ (1512 °C)、SiO₂ (1723 °C)、 TiO₂ (1857 °C)、MnO (1945 °C)、Y₂O₃ (2425 °C)、ZrO₂ (2715 °C)、BN (2973 °C)、C (3500 °C)である。磁性層は FePt 相の規則化のため、基板温度を 550 °C として成膜した。XRD 測定により試料中には *c* 軸配向した FePt 結晶粒が存在していることがわかった。Fig. 1 に (a) FePt-B₂O₃、(b) SnO、(c) TiO₂、(d) C (カーボン)グラニュ ラ薄膜の磁化曲線を示す。なお、FePt グラニュラ薄膜の磁化は FePt 結晶粒と粒界材との体積平均値である。 非磁性の粒界材と FePt の体積割合は一定にもかかわらず、飽和磁化 (*M*_s) や保磁力 (*H*_c) は試料間で大きく 異なる。Fig. 2 には *M*_sの粒界材融点依存性を示した。粒界材融点が 450 から 3500 °C に増加すると、*M*_sは 795 から 497 emu/cm³ へと単調に減少した。FePt グラニュラ薄膜においても *M*_sは粒界材の融点に強く依存するこ とがわかった。これは粒界材の融点が低いほど、FePt 結晶粒と粒界材との 2 相析出が良好となるためと考え られる。講演では、保磁力、FePt 結晶粒の粒径および規則度と、粒界材融点との相関についても議論する。

参考文献 1) R. Kushibiki et al., *IEEE Trans. Magn.*, **53**, 3200604 (2017). 2) T. Ono et al., *The 13th Joint MMM-Intermag Conference*, CV-08, San Diego (2016). 3) S. D. Granz et al., *Eur. Phys. J. B*, **86**, 81 (2013). 4) T. Shiroyama et al., *IEEE Trans. Magn.*, **49**, 3616 (2013).





Fig. 1 Typical M–H loops for $L1_0$ type FePt granular films with GBMs of (a) B_2O_3 , (b) SnO, (c) TiO₂, and (d) C.

Fig. 2 $M_{\rm s}$ for FePt granular films as a function of the $T_{\rm m}$ of the GBMs.

種々の融点を有する粒界材により2相析出させた

FePt グラニュラ薄膜の構造と磁気特性 (2)

○齊藤 節1, タム キム コング2, 櫛引 了輔2, 小川 智之1, 斉藤 伸1

(1. 東北大学, 2. 田中貴金属)

Structure and magnetic properties of FePt granular film precipitated in two phases by grain boundary

materials with various melting points (2)

^OTakashi Saito¹, Kim Kong Tham², Ryosuke Kushibiki², Tomoyuki Ogawa¹, and Shin Saito¹

(1. Tohoku Univ., 2. TANAKA KIKINZOKU KOGYO K. K.)

はじめに 次世代の熱アシスト磁気記録用の媒体では、室温で高い一軸結晶磁気異方性を有する L1₀型 FePt 結晶粒を非磁性粒界材 (Grain boundary material: GBM) で孤立化させたグラニュラ薄膜が有力な候補材料であ る¹⁾。この FePt グラニュラ薄膜の GBM の材料開発に関する先行研究では、GBM として C, GeO₂, SiO₂, TiO₂, C-Ag のうち何種かを用いた試料の特性評価の報告はあるが^{2,3)}、材料種が少なく GBM がもたらすグラニュ ラ薄膜の構造と磁気特性について系統的にはまとめられていない。そこで、今回我々は FePt 相と粒界相との 2 相析出の指標である粒界材の融点^{4,5)} に着目し、450 °C の B₂O₃から 3500 °C の C (カーボン) まで 12 種の 融点の異なる GBM を用いて FePt-GBM グラニュラ薄膜を作製し、垂直磁気異方性 ($K_{u\perp}$ ^{exp}) と粒界材融点と の相関を議論したので報告する。

実験結果 試料の層構成は FePt-30vol.%GBM (5 nm)/MgO(5 nm)/a-Co₆₀W₄₀(80 nm)/Sub.とした。GBM は B₂O₃、 SnO、GeO₂、WO₃、Nb₂O₅、SiO₂、TiO₂、MnO、Y₂O₃、ZrO₂、BN、C である。磁性層は FePt 相の規則化のた め、基板温度を 550 °C として成膜した。XRD 測定により GBM によっては面直、面内に *c* 軸配向した結晶粒 が混在していることがわかった。Fig. 1 に一例として、(a) FePt-B₂O₃, (b) -SnO, (c) -C グラニュラ薄膜の垂直磁 気トルク曲線を示す。なお、θは基板法線方向からの磁化のなす角度である。Fe-Pt の組成や、FePt 相と非磁 性粒界材との体積割合が一定であるにもかかわらず、トルク曲線の振幅は GBM に依存して変化することが わかった。また、FePt-B₂O₃, SnO グラニュラ薄膜では、トルク曲線中の θ = 0, 180, 360 (deg)でうねりが観測さ れた。これは*c* 軸面内配向結晶粒に起因する 90 (deg) 位相がずれたトルク曲線が重畳したためと考えられる。 Fig. 2 には K_{u1} ^{esp} を粒界材融点に対してプロットした。 K_{u1} ^{esp} は 5.8×10⁶ から 2.2×10⁷ erg/cm³ まで様々な値を とるが、その分布には傾向が認められず、 K_{u1} ^{esp} は粒界材融点に依存しないことがわかった。Fig. 3 には K_{u1} ^{esp} と FePt 結晶粒の規則度 (S_{in})との相関を示した。ここで、S_{in} は in-plane XRD の FePt 相(110)、(220)面からの 回折線の積分強度を用いて算出した⁵)。 K_{u1} ^{esp} は GBM に依存せず、 S_{in} と正の相関があることがわかった。こ のことから、 K_{u1} ^{esp} は FePt 相と粒界相との 2 相析出ではなく、FePt 結晶粒の規則化と強い相関があることが わかった。

参考文献 1) D. Weller et al., *Phys. Status Solidi A*, **210**, 1245 (2013). 2) T. Ono et al., *Appl. Phys. Lett.*, **110**, 022402 (2017). 3) L. Zhang et al., *J. Magn. Magn. Mater.*, **322**, 2658 (2010). 4) R. Kushibiki et al., *IEEE Trans. Magn.*, **53**, 3200404 (2017). 5) T. Saito et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **59**, 045501 (2020).







Fig. 1 Typical torque curves for FePt granular films with (a) B_2O_3 , (b) SnO, and (c) C GBMs.

Fig. 2 $K_{u \perp} e^{xp}$ for FePt granular films as a function of T_m for the various GBMs.

Fig. 3 $K_{u\perp}^{exp}$ as a function of S_{in} for L1₀ typed FePt granular films.

L10-FePt 作製プロセスにおける実効的組成比変動現象の

起源および抑制検討

小松田恭祐¹, 塚本新²

(1日本大学大学院理工学研究科,2日本大学理工学部)

Investigation of origin and suppression to variation of composition ratio in L10- FePt fabrication process

K. Komatsuda¹, A. Tsukamoto²

(¹Graduate School of Nihon Univ, ²College of Science and Technology, Nihon Univ.)

はじめに 超高密度磁気記録媒体の作製を目的として、Fe/Pt 二層膜に対して急速昇温熱処理(RTA: Rapid Thermal Annealing)および急速降温熱処理(RCP: Rapid Cooling Process)を施すことで, L10規則合金化した FePt 孤立微粒子群が生成可能であることを報告している¹⁾. そのプロセス途中で L10- FePt 以外の, Fe を含む相 が出現することが確認されているが、これらの詳細な生成段階は不明確であった.本研究では、主に磁気特

性の観点から L10- FePt 以外の異種 Fe 系相の存在を明らかにする.

実験方法

①[ナノ微粒子形成の基板依存性] (i) 熱酸化 Si 基板および (ii) 熱 酸化 Si 基板上に SiN(20nm)を積層した基板の各々に対して、初期積 層厚 1.88 nm 一定, 種々の組成比 Fe_xPt_{100-x} (x = 50~63.7 at.%)で Fe/ Pt 二層膜を成膜した. これらの試料に対して到達真空度<1.0×10-3 Pa の雰囲気下で赤外線ランプ光照射による昇温速度約 180 ℃/sec., 目標最高到達温度 700 ℃の急速昇温を行い、その後、窒素導入によ り降温速度約-120 ℃/sec.で急速降温処理を行った.

②[3 条件での Fe 薄膜形成] (a) 熱酸化 Si 基板上に sub./ Fe(trenm)/ SiN(3 nm) (tre = 1.88, 3.26, 5.26)の膜構成で成膜した. (b) 熱酸化 Si 基板上に sub./ SiN(20 nm)/ Fe(1.88 nm)/ SiN(3 nm)の膜構成で成膜し た. (c) 熱酸化 Si 基板上に真空下にてプラズマアッシングを施し, 真空下で連続して (a) と同条件で成膜した.

Fe, Ptの成膜はDCマグネトロンスパッタ法, SiNの成膜はRF マグネトロンスパッタ法にて行った. 作製した試料の磁気特性評価 には超伝導量子干渉素子式振動試料型磁力計(SQUID-VSM)を用 い,磁化曲線測定を行った.

実験結果 Fig.1 に, 基板(i)(ii)上で作製した FePt ナノ微粒子試料(粒 形~16 nm)の磁気特性から算出した,飽和磁化 Ms,保持力 Hcの Fe 組成比依存性を示す.最表面が SiOx である基板(i)に対し SiN である 基板(ii)を用いた場合,組成比 x= 50 at.%における Ms, Hc が共に増 大, Ms, Hc が最大となる Fe 組成比が 50:50 側にシフトする, 等の 効果が確認できる. この結果は、高い保磁力を示す成膜組成比がス トイキオメトリより Fe 過多側となる原因が、成膜段階での SiOx/Fe Fig.2 Magnetic moment of interface modified

界面における Fe 化合物生成にあるとの仮定を支持するものであ



Fig.1 (1) Saturation magnetization $M_{\rm S}$ and (2) Coercivity H_C of FePt sample (i) (ii)



Fe thin film samples (a) - (c)

る.また,詳細検討を行った Fig.2 の結果より,(a) SiOx 上の Fe 薄膜では一定量の Fe 磁気モーメント量の消 失が見られるが、(b) SiN 上の Fe 薄膜では、その現象が大幅に改善した. さらに (c) の結果から、消失の要 因が界面原子種のみならず、大気暴露による効果が主要な要因であることが明らかとなった.

以上より基板最表面の窒化 Si 化による有効性,プラズマアッシングによる低減効果の可能性が示された.

謝辞 本研究の一部は、情報ストレージ研究推進機構の助成により行った.

参考文献

- 1) Y. Itoh, T. Aoyagi, A. Tsukamoto, K. Nakagawa, A. Itoh and T. Katayama: Jpn. J. Appl. Phys., 43, 12, 8040(2004)
- 2) Y. Utsushikawa, K. Niizuma: Journal of Alloys and Compounds 222 (1995) 188-192

FePt グラニュラー薄膜の微細組織に及ぼす格子不整合の影響

鈴木一平、高橋有紀子、宝野和博(物質・材料研究機構) Lattice mismatch effect on the microstructure of FePt based granular films I. Suzuki, YK. Takahashi, and K. Hono (NIMS)

<u>はじめに</u>

熱アシスト磁気記録(HAMR)は、記録密度 4 Tbit/in²を超える超高密度磁気記録が可能であるとされ、その開 発が急がれている。そのような超高密度記録を実現する HAMR 媒体には、柱状構造を有する FePt 粒子の平 均粒子サイズ(D)が 4.3 nm、粒子密度(GD)が 3.8×10¹²/cm²以上にまで微細化された FePt グラニュラー膜の開 発が必要不可欠である⁽¹⁾。そのために、非磁性マトリックスの材料探索や成膜プロセスの最適化⁽²⁾を中心とし た手法によって、媒体開発が進められてきた。一方で、薄膜の微細組織制御には下地層も重要な役割を果た す。エピタキシャル薄膜においては、とりわけ成長初期では格子ミスマッチと薄膜の粒子サイズに相関があ ることが知られている⁽³⁾。そこで本研究では、FePt-C グラニュラー膜の粒子密度改善を目的とし、格子ミス マッチ変調に伴う FePt グラニュラー薄膜の微細組織変化を詳細に調べた。

<u>実験方法</u>

マグネトロンスパッタ法を用いて、異なる格子ミスマッチを有する基板上に FeP 及び FePt-C グラニュラー 薄膜を作製した。基板は SrTiO₃(STO), MgAl₂O₄(MAO), MgO, TiO₂ 基板を用いることで、格子ミスマッチを約 1%~16%の間で変調した。微細組織は TEM を、磁気特性は SQUID-VSM を用いてそれぞれ評価した。

<u>結果</u>

膜成長初期の粒子サイズや密度を調べるため、膜厚 1.0 nm の FePt 薄膜を基板温度 600 ℃ で堆積した。Fig.1 (a)及び(b)に、格子ミスマッチが 1.3%と 8.3%である STO 及び MgO 基板上の FePt 膜の平面 TEM 像を示す。 これらの像から STO/FePt では D が 6.3 nm であるのに対し MgO では D 4.7 nm と、格子ミスマッチの増大に 伴い D が縮小することが分かった。Fig.1 (c)にミスマッチに対する D 及び GD をプロットしている。D はミ スマッチの増大に伴い減少し、16%ではその変化が飽和しつつある。それに伴い GD もミスマッチの増大と ともに増大し、徐々に飽和していくことが分かった。これらの結果より、格子ミスマッチ制御が粒子サイズ や粒子密度の改善に大きく寄与することが分かった。当日は FePt-C についての結果と合わせて議論する。



Fig.1 Plan-view TEM images of 1.0-nm-thick FePt grown on (a) STO and (b) MgO. (c) Average grain size and grain density as a function of lattice mismatch.

<u>参考文献</u>

- 1) D. Weller et. al., IEEE. Trans. Magn. 50, 3100108 (2014).
- 2) I. Suzuki et. al., J. Magn. Magn. Mater. 500, 166418 (2020).
- 3) Y. Chen et. al., Phys. Rev. Lett. 77, 4046 (1996).

強磁性粒界材を含有するキャップ層による フルグラニュラ積層型垂直磁気記録媒体の反転磁界分布および表面粗さの低減 。タムキムコング^a, 櫛引了輔^a, 鎌田知成^a, 斉藤伸^b (^a田中貴金属工業株式会社,^b東北大学)

Reduction of switching field distribution and surface roughness for full granular stacked perpendicular recording media by utilizing cap layer consisting of ferromagnetic grain boundary

> ^oKim Kong Tham ^{a)}, Ryosuke Kushibiki ^{a)}, Tomonari Kamada ^{a)}, and Shin Saito ^{b)} (^{a)}TANAKA KIKINZOKU KOGYO K.K., ^{b)}Tohoku University)

はじめに 現在市販されている垂直磁気記録媒体はグラニュラ層(GRL)とキャップ層(CL)の積層構造からなっている.GRLは CoPt 合金結晶粒と非磁性粒界酸化物で構成されている.GRLの粒界材としては、 B_2O_3 が高結晶磁気異方性エネルギー(K_u)を持つコラム状成長磁性結晶粒との二相析出を促進する効果的な材料であることが報告された¹⁾.CLは積層媒体の粒間交換結合²⁾と反転磁界分布³⁾を制御するために用いられている.CL 材料の一つとして、強い粒界交換結合を有する CoPtCrB の連続膜が提案されている⁴⁾.この材料の課題は GRLの金属-酸化物の相分離構造上に積層した場合に金属結晶粒上に CL 金属が核発生しやすいため CL の厚み方向に構造が不均一になることである.このことにより精密な粒間交換結合の制御が困難となり、媒体の反転磁界分布が増大してしまう⁵⁾.この問題を解決するために、我々は高 K_u CoPt 結晶粒と強磁性粒界酸化物からなるグラニュラ型 CL を用いた積層型媒体を提案した⁶⁾.本講演では CL の粒間交換結合を変化させるため、CL の強磁性酸化物の含有量を変化させた検討を行い、その反転磁界分布と微細構造を調べたので報告する.

実験結果 媒体は室温で作製し,層構成を Sub/Ta (5 nm)/Ni₉₀W₁₀ (6 nm)/Ru (0.6 Pa, 10 nm)/Ru (8 Pa, 10 nm)/Ru₅₀Co₂₅Cr₂₅-30vol%TiO₂ (1 nm)/Co₈₀Pt₂₀-30vol%B₂O₃ (16 nm)/Co₈₀Pt₂₀-(5~30) vol%Gd₂O₃ (0~9 nm)/C (7 nm) とした.

Fig. 1 には、様々な Gd₂O₃含有量の CoPt-Gd₂O₃ グラニュラ CL を用 いた積層媒体の反転磁界分布の CL 厚さへの依存性を示している.比 較のため、CoPtCrB 連続 CL を用いた媒体の反転磁界分布もプロット されている.ここで、反転磁界分布は $\Delta H_c \ge H_c$ の比率から評価され る [¬]. ΔH_c は挿入図に示すように、規格化された M_s の半分でのマイ ナーとメジャーヒステリシスループとの差として定義される. CoPt-Gd₂O₃ CL を用いた積層媒体の場合、CL の厚さが増加すると、 $\Delta H_c/H_c$ は減少する傾向を示す. CL の厚さ 4 nm に注目すると、Gd₂O₃ の含有量が 30 から 5vol%に減少すると、 $\Delta H_d/H_c$ は 0.15 から 0.06 に 大幅に減少する.これは、CL の Gd₂O₃ の含有量を減らすことで反転 磁界分布が減少することを示している.さらに、積層媒体の $\Delta H_d/H_c$ を CoPt-Gd₂O₃ グラニュラ CL と CoPtCrB 連続 CL で比較すると、Gd₂O₃ グラニュラ CL は CoPtCrB 連続 CL を用いた媒体よりも反転磁界分布 が小さくなっていることを示している.

Fig. 2 には, (a) CoPt-15vol%Gd₂O₃, (b) CoPt-30vol%Gd₂O₃および (c) CoPtCrB CL を用いた媒体の断面 TEM 写真を示している. CoPt-Gd₂O₃ CL を用いた媒体に注目すると, Gd₂O₃の含有量を 30 か ら 15vol%に低減しても, 媒体の表面は CoPtCrB CL を用いた媒体に 比べて平坦である. EDX 元素分析によると, 磁性結晶粒の均一な構 造と GRL から CL までの粒界を観察することができる. これらの結 果は, CoPt-Gd₂O₃ CL を用いることで, 現在の CL に比べて表面が平 坦で反転磁界分布が狭い媒体を実現できることを示している.

参考文献 1) K. K. Tham et al., Jpn. J. Appl. Phys., **55**, 07MC06 (2016). 2) Y. Sonobe et al., J. Appl. Phys., **91**, 8055 (2002). 3) Y. Sonobe et al., J. Magn. Magn. Mater., **303**, 292 (2006). 4) G. A. Bertero et al., IEEE Trans. Magn., **38**, 1627 (2002). 5) K. K. Tham et al., J. Appl. Phys., **112**, 093917 (2012). 6) K. K. Tham et al., IEEE Trans. Magn., **55**, 3200305 (2019). 7) I. Tagawa et al., IEEE Trans. Magn., **27**, 4975 (1991).



Fig. 1 Dependence of switching field distribution for stacked media with CoPt– Gd_2O_3 granular CL of various content of Gd_2O_3 on CL thickness (solid lines). For a comparison, switching field distribution of the medium with CoPtCrB continuous CL is also plotted (dotted line).



Fig. 2 Cross section TEM images of media with (a) $CoPt-15vol\%Gd_2O_3$, (b) $CoPt-30vol\%Gd_2O_3$, and (c) CoPtCrB CLs.