

単位胞解析による L1₀ 型 FePt 合金薄膜中の 磁性結晶粒への軽元素固溶の評価

Evaluating solid solution of light elements in magnetic grains in L1₀-FePt alloy films by unit cell analysis

岩動 大樹^{a)}, 田中 元人^{a)}, 齊藤 節^{a)}, タム キム コング^{b)}, 小川 智之^{a)}, 齊藤 伸^{a)†}
^{a)}東北大学大学院工学研究科電子工学専攻, 宮城県仙台市青葉区荒巻青葉 6-6-05 (〒980-8579)
^{b)}田中貴金属工業株式会社, 茨城県つくば市和台 22 (〒300-4247)

Daiki Isurugi^{a)}, Gento Tanaka^{a)}, Takashi Saito^{a)}, Kim Kong Tham^{b)}, Tomoyuki Ogawa^{a)},
and Shin Saito^{a)†}

^{a)} Department of Electronic Engineering, Graduate School of Engineering, Tohoku Univ.,

6-6-05, Aza-Aoba, Aramaki, Aoba-ku, Sendai 980-8579, Japan

^{b)} TANAKA Kikinzoku Kogyo K. K., 22, Wadai, Tsukuba 300-4247, Japan

In this study, we propose a novel evaluation method, unit cell analysis, which plots L1₀-type lattice constants c and a on two orthogonal axes. We applied it to FePt alloy films to evaluate its usefulness. It was found that the unit cell volume of FePt alloy films does not change even if the degree of order changes. Unit cell analysis was also performed for FePt alloy films deposited with N₂ and H₂ gases. The unit cell volume increased as the mixing ratio increased. This is due to the solid solution of nitrogen and hydrogen in the FePt lattice. In addition, the solid solution of N atoms anisotropically stretches the c -axis, while that of H atoms isotropically stretches the lattice of the L1₀ phase.

Key words: HAMR, L1₀-FePt, lattice constants, solid solution, nitrogen-added sputtering, hydrogen-added sputtering

1. はじめに

熱アシスト磁気記録媒体の記録層では、室温で高い一軸結晶磁気異方性エネルギーを有する L1₀ 型 FePt 相が有力な候補材料であり、粒界材 (Grain boundary material: GBM) としては C¹⁻³⁾や BN^{4, 5)}, MgO⁶⁾, B₂O₃⁷⁾, TiO₂^{8, 9)}, SiO₂¹⁰⁻¹³⁾, MnO¹⁴⁾, Ta₂O₅¹⁵⁾, Al₂O₃¹⁶⁻¹⁸⁾, AlN¹⁹⁾, Cr₂O₃²⁰⁾ など様々な材料種を用いたグラニューラ薄膜の実用開発が進められている。これまでに成膜時に FePt と GBM との分離が不十分な状態で析出凝固が起きると、GBM を構成する軽元素 B, C, N が磁性結晶粒内に残存してしまう可能性が報告されており、磁性結晶粒への軽元素の固溶量の評価が求められている⁷⁾。しかしながらシングルナノメートル膜厚のグラニューラ薄膜であって、しかも磁性結晶粒内に存在する軽元素について定量評価することは容易ではなく、これまでほとんど議論されてこなかった。今回我々はグラニューラ薄膜評価の前段階として、FePt 合金薄膜を用いて L1₀ 相の単位胞体積が、格子中に固溶した軽元素量に敏感な指標となる傍証を得たので報告する。

2. 実験方法

試料は量産で用いられるインラインスパッタ装置とほぼ同型機であるキャノンアネルバ社製 C3010 (7 チャンバ構成, 片面成膜) で作製した。試料の層構成は FePt (ガス圧 8.0 Pa, 膜厚 300, 5 nm) / MgO (4.0 Pa, 5 nm) / Co₆₀W₄₀ もしくは Cr₅₀Ti₅₀ (0.6 Pa, 80 nm) / ガラス基板とした。MgO

は RF マグネトロンスパッタ法, FePt, Co₆₀W₄₀ および Cr₅₀Ti₅₀ は DC マグネトロンスパッタ法を用いて成膜した。FePt 成膜時の基板温度は 250–620 °C とし、ガス添加成膜の場合、N₂ は Ar ガスとの全ガス流量に対する流量比 0–50 % のガスとして、H₂ は Ar ガスとの混合比 7 % の希釈ガスを用意して使用した。他の層は Ar ガスのみで成膜した。

結晶構造は波長 1.542 Å の Cu Kα 線を用いた Out-of-plane および In-plane X 線回折 (XRD), 磁気特性

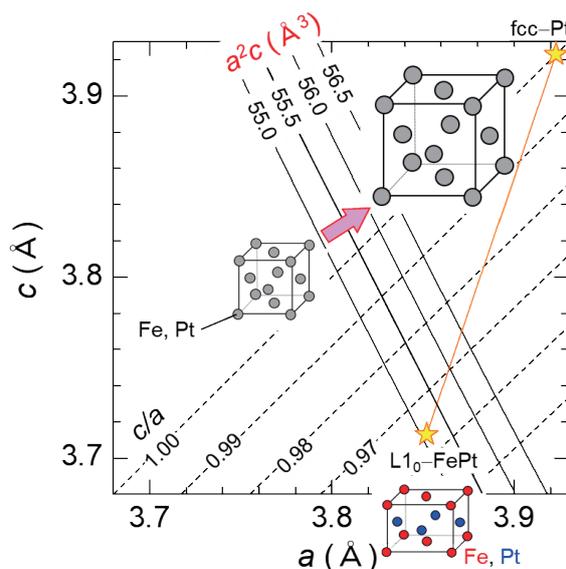


Fig. 1 Frame of graph of lattice constants of L1₀ FePt for unit cell analysis. The symbol of star represents literature values of lattice constants (a , c) for L1₀ Fe₅₀Pt₅₀ of (3.85, 3.71)²¹⁾ and fcc Pt of (3.91, 3.91)²²⁾, respectively.

Corresponding author: Shin Saito (e-mail: shin.saito.d6@tohoku.ac.jp).

は SQUID VSM (Quantum Design 社製 MPMS3) をそれぞれ用いて解析した。

3. 実験結果および考察

3.1 単位胞解析の提案

Fig. 1 は, L1₀ 相の単位胞を解析するための格子定数のグラフである. c を縦軸, a を横軸にとると, 軸比 c/a の等値線は右上がりの直線 (破線), 単位胞体積 (a^2c) は右下がりの曲線 (実線: 記載範囲ではほぼ直線にみえる) として描かれる. 図中左下の星印は L1₀ 型に完全に規則化した Fe(50 at%)Pt(50 at%) の格子定数²¹⁾, 右上の星印は面立方晶 (fcc) の Pt の格子定数²²⁾ の文献値をプロットしたものである. ベガード則を考慮すると, L1₀ 型 FePt の組成が Pt 高濃度側にずれた場合, 格子定数はオレンジ色で示した実線上を変化するものと考えられる. このグラフ上に様々なプロセス条件で作製される FePt 基薄膜の L1₀ 相の格子定数 (a, c) をプロットすれば, 単位胞変化に関する情報が得られる. 以降ではこの解析手法を単位胞解析と呼ぶことにする.

3.2 基板温度を変化させて作製した FePt 合金薄膜

単位胞解析の 1 つめの例として基板温度を変化させてスパッタ成膜した FePt 合金薄膜の結果を示す. Fig. 2 には基板温度を 250–550 °C まで変化させてスパッタ成膜した FePt 合金薄膜の (a) Out-of-plane および (b) In-plane XRD プロファイルを示す. 試料の層構成は FePt(300 nm)/MgO (5 nm)/Cr₅₀Ti₅₀ (80 nm)/Sub. である. (a) Out-of-plane プロファイルを見ると室温で成膜した試料では FePt (111) および (002) 面からの回折線が観測される. 基板温度を上げると 300°C 以上からは FePt (001) 面からの回折線が観測され, 規則化が進行している様子が窺える. (b) In-plane プロファイルにおいても同様に 300°C 以上で FePt (110) および (220) 面からの回折線が確認され規則化が進行していることがわかる.

Fig. 3 には基板温度を変化させて成膜した FePt 合金薄膜の規則度を示す. ここで規則度は In-plane XRD プロ

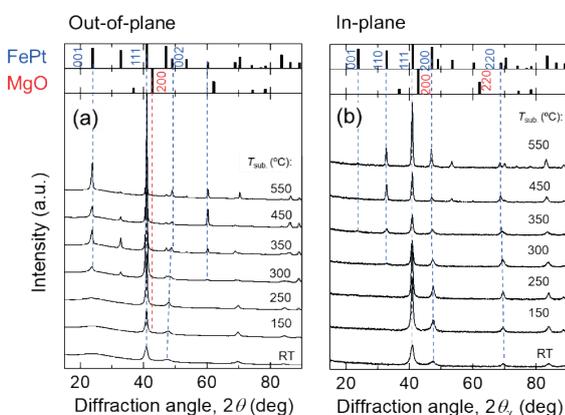


Fig. 2 (a) Out-of-plane and (b) in-plane XRD profiles of FePt alloy films deposited at various substrate temperatures.

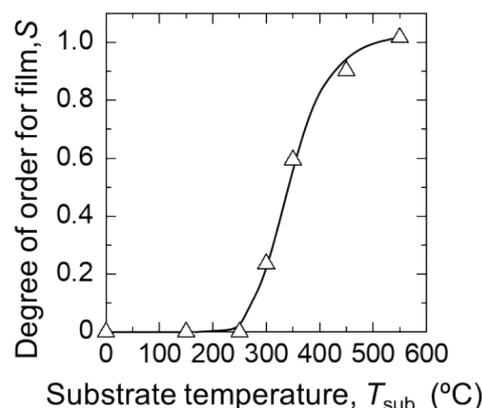


Fig. 3 Degree of order of FePt alloy films deposited at various substrate temperatures.

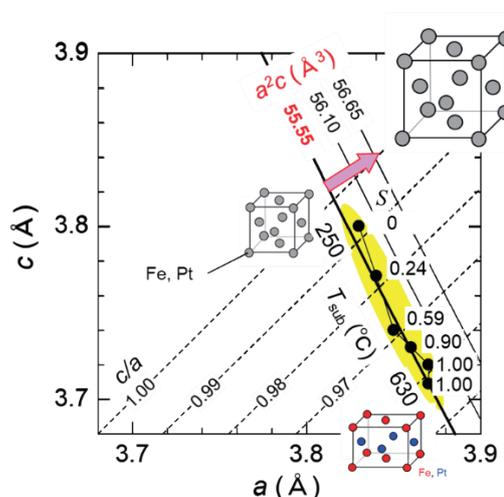


Fig. 4 Lattice constants of FePt phase in FePt alloy films deposited by varying substrate temperature from 250–630°C.

ファイルにおける FePt (110) および (220) 面からの回折線により算出した²³⁾. 規則度は基板温度が室温から 250°C までは 0 であるが 300°C 以上で増加し, 550°C で 1.0 となった. 基板温度を高温にしたことで Fe および Pt の原子拡散が促進され, 規則化が進行したのと考えられる. 磁化曲線を確認したところ, 保磁力は基板温度が室温では 0.4 kOe であったのに対し, 550°C の場合には 6.2 kOe を示し, 規則度の増加に対応して変化することがわかった.

Fig. 4 には基板温度を 250 から 630°C まで変化させてスパッタ成膜した FePt 合金薄膜中の FePt 相の格子定数をプロットした. 試料の層構成は FePt (5 nm)/MgO (5 nm)/Cr₅₀Ti₅₀ (80 nm)/Sub. である. 試料中の FePt 結晶粒は c 軸配向していたため, In-plane X 線回折による (200) 面ならびに Out-of-plane X 線回折による (002) 面からの回折線のブラッグ角から格子定数 (a, c) を算出した. プロットによると合金薄膜の (a, c) のプロットは基板温度を上げて作製するほど右下にシフトし (a : 増加, c : 減少), c/a が低下していくことがわかる. これは添え書きした規則度

の向上とも対応している．一方これらの試料の単位胞体積は，成膜時の基板温度によらずほぼ 55.55 \AA^3 で一定値を示している．これは FePt 合金薄膜では規則-不規則の構造変化の過程で単位胞体積はほとんど変化しないことを示している．そこで本研究ではこの 55.55 \AA^3 を FePt の単位胞体積の基準とした．

3.3 N₂ もしくは H₂ 添加して作製した FePt 合金薄膜

単位胞解析の2つ目の例として基板温度 550°C のもと Ar ガスに H₂ および N₂ ガスを添加して成膜した FePt 合金薄膜の例を示す．この実験は成膜中に軽元素を膜中に侵入・脱離させ，Fe 原子や Pt 原子の拡散を促進させることで，規則度を向上させること，さらにはそのことによって規則化温度を低減させることを目的として行ったものである．

まず，Fig. 5 に N₂ ガスを添加して作製した FePt 薄膜の (a) Out-of-plane および (b) In-plane XRD プロファイルを示す．試料の層構成は FePt (5 nm)/MgO (5 nm)/Co₆₀W₄₀ (80 nm)/Sub. である．参考のため上部には MgO および L1₀ 型 FePt 相の粉末回折プロファイルも示した．N₂ ガスを添

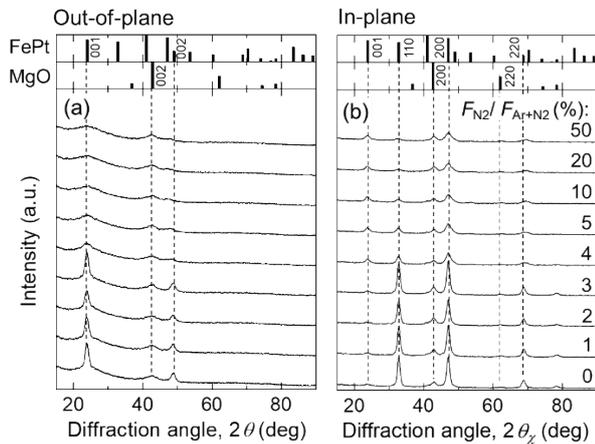


Fig. 5 (a) Out-of-plane and (b) in-plane XRD profiles of FePt thin films deposited with various N₂ flow ratios.

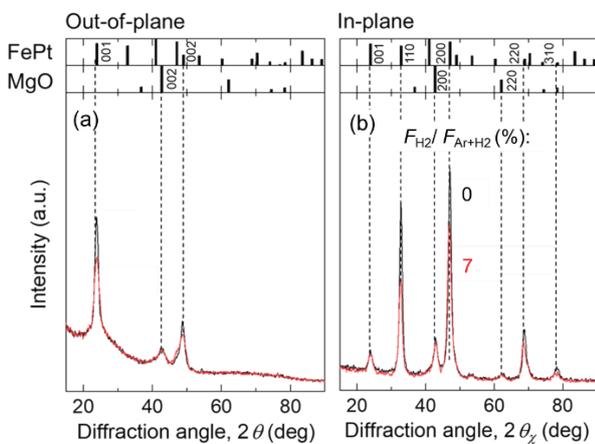


Fig. 6 (a) Out-of-plane and (b) in-plane XRD profiles of FePt thin films deposited (red) with and (black) without 7% H₂ gas.

加せず作製した FePt 薄膜において，Out-of-plane では FePt (001) および (002) 面から，In-plane では FePt (110), (200) および (220) 面からの回折線が観測され，FePt 結晶粒は (002) 面配向していることがわかる．N₂ ガス流量比を増加させると 3% までは回折線強度に大きな変化はないが，4% 以上で回折線強度が低下していることがわかる．

次に，Fig. 6 に H₂ ガスを添加して作製した FePt 薄膜の (a) Out-of-plane および (b) In-plane XRD プロファイルを示す．参考のため上部には MgO および L1₀ 型 FePt 相の粉末回折プロファイルも示した．H₂ を 7% 混合したガスで成膜した試料では配向は変化しないものの回折線強度が低下した．

Fig. 7 に N₂ および H₂ 添加成膜した FePt 合金薄膜の規則度を示す．N₂ ガス添加していない試料では規則度は 1.0 だったのに対し N₂ ガス流量比の増加により 3% まではわずかに低下し，4% 以上で大きく低下して 0.5 程度を示した．H₂ ガスを 7% 混合したガスで成膜した試料では規則度は約 0.85 を示し，N₂ ガスの場合と同様にガス添加にともない規則度は低下してしまうことがわかった．磁化曲線を確認したところ，保磁力はガスを添加していない場合，20 kOe であったのに対し，ガスを添加した場合，窒素では 50% の流量比の試料で 0.5 kOe，水素では 7% の混合比の試料で 9.3 kOe を示し，規則度の低下に対応して変化することがわかった．

この規則度低下の原因を解明するために，単位胞解析を行った．Fig. 8 に N₂, H₂ 添加成膜した FePt 合金薄膜の単位胞解析の結果を示す．N₂ 添加成膜した試料においては，N₂ 流量比を 0 から 50% まで増加させると，(a, c) のプロットはグラフ中で上側にシフトし (c: 増加)，単位胞体積は 55.55 から 56.89 \AA^3 まで増大している．H₂ 添加成膜した試料においては H₂ 混合比を 0 から 7% まで増加させると，(a, c) のプロットはグラフ中で右上側にシフトし (a, c: 増

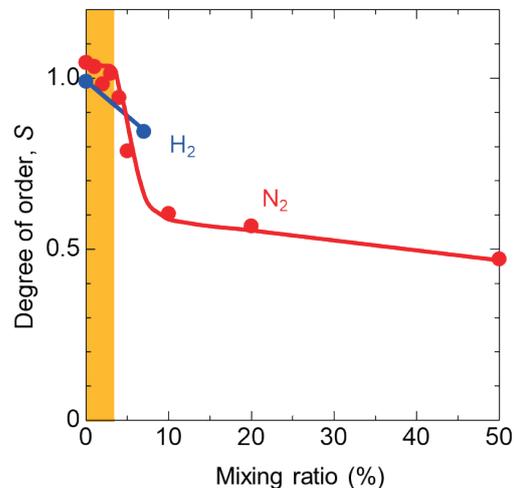


Fig. 7 Degree of order of FePt alloy films deposited with (red) Ar + N₂ or (blue) Ar + H₂ mixing gas at 8.0 Pa.

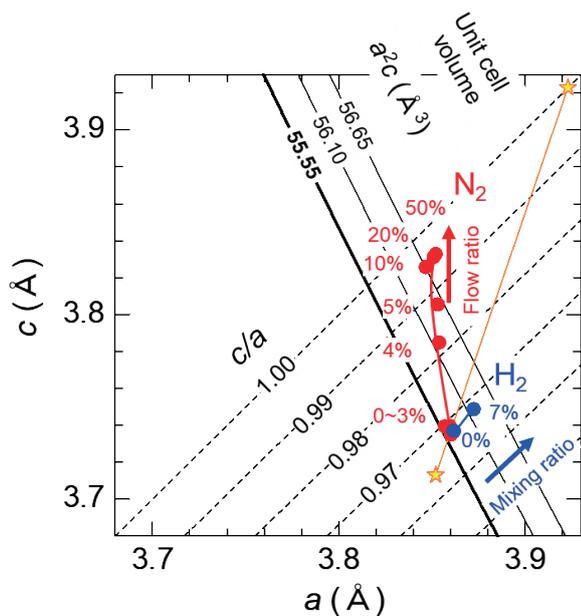


Fig. 8 Unit cell analysis of FePt alloy films deposited with various N₂ ratio or H₂ mixing ratios.

加), 単位胞体積は 55.55 から 56.10 Å³ まで増大した。これらの体積増加の際の格子定数変化の方向は, L1₀ 型 FePt 相に対するベガード則に則った格子定数変化を示したオレンジ色の実線の方向と異なっている。以上のことを考慮すると添加ガス量の増加にともなう単位胞体積の増加は, L1₀ 相中の Fe や Pt の組成ずれによるものではなく, ガスを構成する軽元素が FePt 結晶粒内に残存してしまったためと考えられる。したがって添加ガス量の増加にともなう規則度の低下は, 侵入型で固溶した N 原子, H 原子が L1₀ 型のサイトを占める Fe 原子と Pt 原子の規則配列の形成を妨げるためにもたらされるものと推察される。

最後に N 原子や H 原子の侵入サイトについて考察する。N₂ 添加成膜試料では N₂ 添加量の増加にともない c が増加 (a はほぼ一定, ただし依然として c < a) しているから, N 原子は c 軸方向の最隣接原子との化学結合により c 軸方向に並ぶ原子間に選択的に侵入するものと推察される。一方, H₂ 添加成膜試料では H₂ 添加量の増加にともない a も c も増加 (単位胞体積一定の等値線に対して直交方向に増加) するから, 原子半径の小さい H 原子は, 最隣接原子からの化学ポテンシャルの影響をあまり受けない格子間隙に等方的に侵入することが伺える。

4. まとめ

L1₀ 型 FePt 結晶粒に固溶する軽元素の量について知見を得るため, L1₀ 型相の格子定数 c と a を縦軸と横軸にとったグラフに実験データをプロットする単位胞解析を提案し, これを種々のプロセスで作製される FePt 合金薄膜に適用して有用性を示した。まず基板温度を変化させて作製した FePt 合金薄膜の解析から, FePt 相は規則度が変化しても

単位胞体積は一定であることがわかった。次に, N₂ および H₂ ガスを添加して成膜した FePt 合金薄膜について単位胞解析を行ったところ, ガス添加量の増加にともない単位胞体積が増大した。体積増加の際の格子定数変化を考え合わせると N₂ 添加成膜試料では N 原子は c 軸方向に並ぶ原子間に選択的に侵入しており, H 原子は格子間隙に等方的に侵入していることが推察される。

謝辞 本研究は Advanced storage research consortium (ASRC) の助成, ならびに JST 次世代研究者挑戦的研究プログラム JPMJSP2114 の支援を受けて行われた。また, 磁気特性は, 文部科学省 先端研究基盤共用促進事業の支援を受けて設立された, 東北大学大学院工学研究科 日本カンタム・デザイン電子物性計測室にて評価された。

References

- 1) J. S. Chen, B. C. Lim, J. F. Hu, B. Liu, G. M. Chow, and G. Ju: *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 132506 (2007).
- 2) A. Perumal, Y. K. Takahashi, and K. Hono: *J. Appl. Phys.*, **105**, 07B732 (2009).
- 3) B. S. D. Ch. S. Varaprasad, J. Wang, T. Shiroyama, Y. K. Takahashi, K. Hono: *IEEE Trans. Magn.*, **51**, 3200904 (2015).
- 4) B. Zhou, D. E. Laughlin, J. Zhou: *Appl. Phys. Lett.*, **118**, 162403, (2021).
- 5) R. Streubel, A. T. N'Diaye, K. Srinivasan, A. Kalitsov, S. Jain, A. Ajan, and P. Fischer: *J. Phys. Condens. Matter.*, **33**, 104003 (2021).
- 6) Y. Peng, J. -G. Zhu, and D. E. Laughlin: *J. Appl. Phys.*, **99**, 08F907 (2006).
- 7) T. Saito, K. K. Tham, R. Kushibiki, T. Ogawa, and S. Saito: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **59**, 045501 (2020).
- 8) Y. F. Ding, J. S. Chen, B. C. Lim, J. F. Hu, B. Liu, and G. Ju: *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 032506 (2008).
- 9) T. Ono, T. Moriya, M. Hatayama, N. Kikuchi, S. Okamoto, T. Shimatsu: *J. Appl. Phys.*, **115**, 17B709 (2014).
- 10) E. Yang and D. E. Laughlin: *J. Appl. Phys.*, **104**, 023904 (2008).
- 11) T. Saito, O. Kitakami, Y. Shimada: *J. Magn. Magn. Mater.*, **239**, 310 (2002).
- 12) L. Zhang, L. Liu, K. Hayasaka, S. Ishio: *J. Alloys Compd.*, **651**, 389 (2015).
- 13) T. O. Seki, Y. K. Takahashi, K. Hono: *J. Appl. Phys.*, **103**, 023910 (2008).
- 14) C.L. Platt, K.W. Wierman, J. K. Howard, A.G. Roy, and D.E. Laughlin: *J. Magn. Magn. Mater.*, **260**, 487 (2003).
- 15) B. C. Lim, J. S. Chen, J. F. Hu, P. W. Lwin, Y. F. Ding, K. M. Cher, and B. Liu: *J. Appl. Phys.*, **105**, 07A730 (2009).
- 16) J. Bai, Z. Yang, F. Wei, M. Matsumoto, and A. Morisako: *J. Magn. Magn. Mater.*, **257**, 132 (2003).
- 17) S. Okamoto, O. Kitakami: *J. Magn. Magn. Mater.*, **310**, 2367 (2007).
- 18) M. Matsumoto, A. Morisako, N. Katayama: *J. Appl. Phys.*, **93**, 7169 (2003).
- 19) S. Chen, P. Kuo, C. Lie, and J. Hua: *J. Magn. Magn. Mater.*, **236**, 151 (2001).
- 20) T. Shiroyama, B. S. D. Ch. S. Varaprasad, Y. K. Takahashi, and K. Hono: *IEEE Trans. Magn.*, **50**, 3202404 (2014).
- 21) Powder diffraction file, Inorganic International Centre of Diffraction Data PDF 43-1359.
- 22) Wheeler P. Davey: *Phys. Rev.*, **25**, 753 (1925).
- 23) T. Saito, K. K. Tham, R. Kushibiki, T. Ogawa, and S. Saito: *AIP Adv.*, **11**, 015310 (2021).

2022年11月15日受理, 2023年1月22日採録