

博士学位論文

L1₀型 FePt 基グラニューラ薄膜の
構造均一性と磁気特性の温度依存性に
及ぼす粒界材種の効果に関する研究

東北大学大学院工学研究科 電子工学専攻

齊藤 節

Study of Effect of Grain Boundary Material on Structural Homogeneity and Temperature Dependence of Magnetic Properties for L1₀ FePt-Based Granular Films

ABSTRACT : As the next-generation technology for magnetic recording, heat assisted magnetic recording (HAMR) has received a significant attention. As the magnetic layers material for the HAMR medium, an L1₀ FePt-based granular film with grain boundary material (GBM) which have high magnetocrystalline anisotropy (K_u) at room temperature and moderate Curie temperature (T_C) is a promising candidate. The requirements of the FePt granular films are as follows: 1) fine isolated magnetic grains, 2) high thermal stability at room temperature, and 3) steep temperature variation of the reversal magnetic field (H_{sw}) near the recording temperature. In order to achieve the requirements of the FePt granular films, it is essential to clarify the effect of the GBM on the structure and magnetic properties of granular films. In this study, the author experimentally clarified the mechanism for the formation of granular nanostructure and the L1₀-typed ordering of FePt grains, utilizing 14 kinds of non-magnetic materials such as carbon, oxides and nitrides as the GBMs. And temperature dependence of magnetic properties was analyzed by magnetic measurement and micromagnetic simulation. According to these results, a fabrication guideline for HAMR media was proposed.

This thesis is the summary of research to solve the above issues and consists of 6 Chapters.

In Chapter 1, the background and objective of this research are mentioned.

In Chapter 2, the method of fabrication of the samples, structural analysis and magnetic measurement used in this study are presented.

In Chapter 3, the mechanism for formation of granular nanostructure and the L1₀-typed ordering of FePt grains in granular films deposited on MgO underlayer are discussed. As the result, it is clarified that the granular nanostructure is determined by the wettability of FePt and GBM to the MgO underlayer and the melting point (T_m) of GBM. It is also found that the MgO/FePt hetero-interface forms an initial layer with strain lattice in FePt grains and the structure of the initial layer is disorder. In addition, it is found that the order layer is formed on the disorder layer and the degree of order is independent on the grain size and magnetic layer thickness. From these results, homogeneous L1₀ typed structure and high degree of order of grains are indispensable to achieve the high ordering FePt grain with small grain size.

In Chapter 4, the magnetic properties of FePt granular films with various GBMs at room temperature and their thickness dependence are analyzed. As the result, it is found that the

saturation magnetization (M_s) depends on T_m of GBM which shows the degree of the phase separation between FePt and GBM. It is also clarified that K_u of FePt grains consists of low-energy region ($K_u = 0$) and high-energy region ($K_u \sim 10^7$ erg/cm³), which corresponds to the inhomogeneity of degree of order as shown in the structural analysis result at Chapter 3. Considering of this inhomogeneous structure, K_u of the L1₀-typed FePt grains with perfect ordering structure is estimated to be 3.4×10^7 erg/cm³. From the above results, it is found that high degree of order in the granular films with low T_m GBM is necessary to achieve high M_s and K_u .

In Chapter 5, the temperature dependence of magnetic properties of magnetic grains in FePt granular films is investigated by magnetic experiment and simulation. From the investigation of thermal hysteresis measurement of the remanent magnetization, the median value of blocking temperature (T_B^{ave}) and its distribution width were evaluated. As the result, the magnitude of blocking temperature (T_B) distribution becomes smaller as T_B^{ave} approaches T_C . The magnitude of T_B distribution for typical granular films with $T_B^{\text{ave}}/T_C = 0.95$ and 1.0 is evaluated at 43 K and 0 K when the measurement time is assumed to be the recording time of 2×10^{-7} s. From this result, it is found that T_B distribution is suppressed at $T_B/T_C \sim 1$. On the other hand, according to the simulation of the temperature dependence of H_{sw} with thermal fluctuation, it is found that the incoherent magnetization switching and the same T_C for high and low K_u layers are effective in achieving $T_B/T_C \sim 1$ and steep temperature dependence of H_{sw} around T_C .

In Chapter 6, the summary of the thesis is stated.

目次

第1章 序論

第1節 背景

第1項 磁気記録媒体の高記録密度化の障壁.....	1
第2項 トリレンマ課題を克服する次世代磁気記録方式.....	2
第3項 FePt グラニューラ薄膜の構造における課題.....	2
第4項 FePt グラニューラ記録層の磁気特性における課題.....	3
第5項 FePt グラニューラ記録層の磁気特性の温度依存性における課題.....	3

第2節 本研究の目的.....	15
-----------------	----

第2章 実験および解析方法

第1節 試料作製方法.....	17
-----------------	----

第1項 成膜装置.....	17
第2項 成膜条件.....	18
第3項 試料加工方法.....	18

第2節 構造解析.....	22
---------------	----

第1項 膜厚測定.....	22
第2項 構造評価.....	22

第3節 磁気特性.....	30
---------------	----

第1項 磁化曲線評価.....	30
第2項 磁気異方性評価.....	30

第3章 FePt 基グラニューラ薄膜の析出分散構造に及ぼす粒界材の効果

第1節 緒言.....	38
-------------	----

第2節 FePt グラニューラ薄膜の組織に及ぼす粒界材の効果.....	40
-------------------------------------	----

第3節 FePt グラニューラ薄膜の規則度に及ぼすサイズ効果の影響.....	44
--	----

第1項 FePt グラニューラ薄膜の構造.....	44
第2項 FePt グラニューラ薄膜の均一性.....	44

第4節 FePt 結晶粒の規則度に及ぼす粒界材, 下地層の影響.....	56
--------------------------------------	----

第5節 FePt-粒界材グラニューラ薄膜の規則化機構.....	61
---------------------------------	----

第 6 節 結言	64
第 4 章 FePt 基グラニューラ薄膜の磁気特性に及ぼす粒界材の効果	
第 1 節 緒言	66
第 2 節 FePt-粒界材グラニューラ薄膜の飽和磁化に及ぼす粒界材の効果.....	70
第 3 節 FePt-粒界材グラニューラ薄膜の垂直磁気異方性エネルギーに及ぼす 粒界材の効果 ..	74
第 4 節 低粒径・高規則度 (高 K_u) のための材料設計指針.....	82
第 5 節 結言	84
第 5 章 FePt 基グラニューラ薄膜の磁気特性の温度依存性に及ぼす 磁性結晶粒の析出分散構造の均一性の影響	
第 1 節 緒言	86
第 2 節 FePt グラニューラ薄膜のキュリー温度	88
第 1 項 キュリー温度の評価法.....	88
第 2 項 FePt グラニューラ薄膜のキュリー温度と構造の相関.....	88
第 3 節 FePt グラニューラ薄膜のブロッキング温度とその分散.....	96
第 1 項 ブロッキング温度の評価法.....	96
第 2 項 ブロッキング温度分散と構造との相関	97
第 4 節 ブロッキング温度に及ぼす構造不均一性の影響.....	102
第 1 項 シミュレーションモデル	102
第 2 項 構造不均一な FePt 結晶粒のブロッキング温度	102
第 5 節 高分解能記録のための HAMR 媒体の設計指針.....	110
第 6 節 結言	112
第 6 章 結論	114
謝辞	120

第1章 序論

第1節 背景

第1項 磁気記録媒体の高記録密度化の障壁

近年の情報通信技術の発展により、扱う情報が従来の文字や画像だけでなく、音楽や動画、さらにはそれらを複合したマルチメディアコンテンツへと、急速に変化してきており、それらを保存するための大容量情報ストレージデバイスの需要が以前にも増して増加している。現在、そのストレージデバイスの中核を担うのが磁気記録装置であるハードディスクドライブ (**Hard Disk Drive**, **HDD**) である。

HDD は 1955 年に IBM 社により世界で初めて発売され、その際の面記録密度は 2 kb/in^2 であった [1]。その後、1975 年に岩崎らによって提唱された垂直磁気記録方式 [2] が 2003 年以降に採用され、記録密度を伸ばしてきたが、近年ではその記録密度の向上が鈍化している (Fig. 1-1 [3])。この要因として、高信号品質、高熱擾乱耐性、低書込み磁界が並立困難といったトリレンマ問題が挙げられる。

トリレンマ問題を解決するために、垂直磁気記録方式の信号品質に関して記録ビット間の転移線の乱れに起因したノイズを抑制することが求められている。Fig. 1-2 には、典型的な記録媒体の透過型電子顕微鏡 (TEM: **T**ransmission **E**lectron **M**icroscope) による平面像と、ビット形状を示している。一例として、 1 Tb/in^2 においては、1 ビットのビット幅およびトラック間隔はそれぞれ約 13 nm 、 50 nm であり、ビットの転移線は磁性結晶粒の粒径に起因していることがわかる。更に、記録密度が向上していくと、1 ビットの幅およびトラック間隔は狭小化していく。以上のことから、高信号品質化のための急峻なビット転移線を実現するためには、記録層磁性結晶粒の微細化が必要となる。

続いて、熱擾乱耐性に関しては、デジタル情報の「0」、 「1」に対応する磁化方向が、熱擾乱により無秩序化することを抑制することが求められている。熱擾乱耐性は磁化反転体積と一軸結晶磁気異方性 (K_u) との積で表される磁化反転ポテンシャルエネルギーによって決定される。そのため、高記録密度化にともなう磁性結晶粒径の低減により、ポテンシャルエネルギーが減少することで、熱擾乱の影響が顕著となる。そのため、高い熱擾乱耐性を確保するためには、高い K_u を有する磁性層材料が必須となる。

最後に、低書込み磁界に関しては、磁性結晶粒の記録磁界を磁気ヘッドが出し得る磁界の強度よりも小さくする必要がある。一般に高熱擾乱耐性化のため、 K_u を増加させると、異方性磁界 (H_k) も増加する。 H_k の大きな媒体は磁化反転磁界も増加してしまうため、記録を実行するには高い記録磁界が必要になるが、磁気ヘッドが出し得る磁界の強度には限界があるため記録自体が困難になってしまう。

以上のことから、高記録密度化に際して媒体に求められる 3 つの要件、磁性結晶

粒の微細化，熱擾乱耐性の向上，記録容易性の確保を両立することは非常に困難である．このような相反する要求のため媒体開発は行き詰まっており，これを打破するための手法が強く望まれている．

第2項 トリレンマ問題を克服する次世代磁気記録方式

前項で述べたトリレンマ問題を克服する次世代の磁気記録方式として，現在，熱アシスト磁気記録 (Heat Assisted Magnetic Recording, HAMR) 方式が注目されている [4,5,6,7,8]. Fig. 1-3にはHAMRの記録原理を示す．HAMRでは，室温で高信号品質，高熱擾乱耐性を満たす材料に対して，信号記録時にレーザー光を磁性媒体に照射し，局所的な加熱 ($300 - 400\text{ }^{\circ}\text{C}$)を行うことで (Fig. 1-3 (a))，磁性層の反転磁界 (H_{sw})を瞬間的に減少させ，書き込み容易性を確保している (Fig. 1-3 (b)) [9, 10]. また，記録温度近傍での反転磁界の急峻な温度変化により，高分解能記録が実現される．このようなHAMR媒体の断面構造は，磁界記録を担う裏打ち層，熱磁気記録を担う放熱層ならびに熱絶縁層，その上に情報の保持を担う記録層という層構成がとられている (Fig. 1-4). 裏打ち層はアモルファス軟磁性材料，放熱層では熱伝導率の高いCu, Ag合金が有望とされている．また，熱絶縁層，通称下地層では，効率的に加熱するための断熱性および結晶組織制御の観点からMgOが，記録層は，室温で高い K_u を発現し，適度なキュリー温度 (T_c)を有するL1₀型FePt系グラニューラ材料が有望視されている．

L1₀型FePtバルク材料は1934年にL. Grafらによって発見され [11]，1973年にO.A. Ivanovらによって，実験的に $K_u \sim 7.0 \times 10^7 \text{ erg/cm}^3$ という著しく大きい結晶磁気異方性エネルギーを有することが発見された [12]. その後，薄膜研究に移り，1993年に磁気光学材料の配向制御層として，MgO下地層が見つかった [13]. 2000年頃からは高記録密度記録媒体用材料として注目され [14]，その後，組織制御の観点からL1₀型FePt材料に非磁性材料を添加したL1₀型FePt系グラニューラ材料が開発された [15, 16, 17]. Fig. 1-5には，このようなL1₀型FePt系グラニューラ材料への要求を示した．記録密度が 2 Tb/in^2 の媒体では結晶粒径 (GD)が 6.0 nm ，室温での K_u が $3.5 \times 10^7 \text{ erg/cm}^3$ ，飽和磁化 (M_s)が 700 emu/cm^3 ， 4 Tb/in^2 の媒体では $GD = 4.3 \text{ nm}$ ，室温での $K_u = 5.0 \times 10^7 \text{ erg/cm}^3$ ， $M_s = 800 \text{ emu/cm}^3$ とシングルナノメータの粒径微細化・高熱擾乱耐性，ならびに高 M_s 化が求められている．また，磁気特性の温度依存性の制御のため $T_c \sim 750 \text{ K}$ ，その分散として $\sigma T_c / T_c = 2.0\%$ も合わせて要求されている．

第3項 FePt グラニューラ薄膜の構造における課題

FePt グラニューラ薄膜においては，FePt 結晶粒の微細化・孤立化と高熱擾乱耐性のための高規則化が求められるが，微細孤立 FePt 結晶粒の高規則化の指針は未だ明らかになっていないことが課題である．この実現のために先行研究では，組織・

規則化に関して、粒界材、FePt 結晶粒のサイズ、下地層との格子歪に注目した議論がそれぞれなされている。

まず、組織における FePt 結晶粒の微細化、孤立化に関しては、非磁性粒界材がナノ構造制御の鍵となっている。Fig. 1-6 に典型的な FePt グラニューラ磁性層の平面の TEM 像 [18] を示す。グラニューラ磁性層は FePt 結晶粒と非磁性粒界材とが 2 相分離析出することで、粒径微細化や孤立化の実現を試みている。先行研究においては、粒界材の凝集エネルギー [19] や、粒界材と FePt との界面エネルギー [20] に注目して、FePt 結晶粒の微細化、孤立化を試みた検討がなされている。

一方で、規則化に及ぼす粒径材の影響においては、先行研究により、添加される非磁性粒界材の種類に、 GD や S が依存することが報告されている (Table. 1. [20])。そのため、低粒径 FePt 結晶粒の高 S を実現する最適な粒径材を探索するため、C [21, 22], Al_2O_3 [23], SiO_2 [24], B_2O_3 [25], BN [26], TiO_2 [27], TiC-C [28], Cr_2O_3 [29] など、様々な粒界材を有する FePt グラニューラ薄膜の構造について議論がなされているが、低粒径 FePt 結晶粒の高規則度を実現する粒界材についての報告はなく、FePt 結晶粒の成長様式に及ぼす粒界材の影響は不明確である。

続いて、規則化に及ぼす FePt 結晶粒のサイズの影響に関しては、ナノ粒子や FePt 薄膜において、規則度 (S) と GD が関連し、低 GD で高 S が実現できないことが報告されている [30, 31]。この要因については、FePt が真空と界面を有することを想定したモデルで一般的に議論がなされている。このようなモデルでは、系の体積が減少すると、規則化に伴う自由エネルギーの変化よりも表面エネルギーが支配的になり、規則化してもさほど系のエネルギーが減少しなくなることで、規則化の進行が妨げられると考えられている。

最後に、規則化に及ぼす格子歪の影響においては、下地層の格子定数を $L1_0$ 型 FePt の格子定数よりも大きくすることで規則度が增加することが報告されている [32, 33, 34]。これは、下地層との格子不整合による面内方向の格子伸張が $L1_0$ 型規則構造の形成を促進していると考えられている。

以上のことから、それぞれ FePt 結晶粒のサイズ、粒界材、下地層との格子歪に注目した組織・規則度の議論は存在しているが、微細孤立 FePt 結晶粒の高規則化の指針は未だ明らかになっていない。その理由としては、FePt グラニューラ薄膜中の FePt 結晶粒では、MgO 下地層とのヘテロ界面や、2 相析出構造による粒界材との界面を有し、サイズ、粒界材、下地層が組織・規則度に複合的な影響を及ぼすため、それぞれを切り離して議論をするのは不十分であるからである。そのため、これらの影響をすべて鑑みた FePt 結晶粒の成長様式の議論が必要である。

第4項 FePt グラニューラ記録層の磁気特性における課題

前述のように、規則合金である $L1_0$ 型 FePt グラニューラ薄膜において、高 M_s 、高 K_u が求められているが、それを実現する媒体の設計指針が明らかになっていな

いことが課題である。FePt グラニューラ記録層の磁気特性に関する先行研究では、粒界材の電気陰性度[35]，表面エネルギー，凝集エネルギー [19]に着目し，グラニューラ薄膜の磁気特性が議論されているが， M_s , K_u の両方に注目して，真性磁気特性に及ぼす粒界材の効果を十分に議論した報告はなく，高 K_u , 高 M_s を実現する媒体の設計指針の提案には至っていない。一方で，不規則合金である CoPt 酸化物グラニューラ薄膜 [36, 37, 38]においては， M_s や K_u が粒界材融点 (T_m)に強く依存することが明らかとなっており，低 T_m 粒界材の添加が高 M_s , 高 K_u 化の鍵となることがわかっている[39, 40]。

また，評価法においては，先行研究において，C, GeO_2 , SiO_2 , TiO_2 , C-Ag を粒界材とした試料に対して面内磁化曲線や異常ホール効果から評価された垂直磁気異方性エネルギー ($K_{u\perp}$)が議論されている[41, 42]。面内磁化曲線を用いた測定法には，外部磁界 (H_{ext})が磁化の飽和には不十分である，異方性磁界の評価は熱擾乱の影響を受ける[43]という課題がある。また，異常ホール効果による測定では，L1₀型 FePt 結晶粒の結晶配向と GBM の導電率が異常ホール効果測定に及ぼす影響について明らかになっていないという課題が存在している。そのため，これらの懸念を払拭するためには，異方性磁界に対して十分大きい H_{ext} 下でトルク信号を直接測定することが必要不可欠である。

第5項 FePt グラニューラ記録層の磁気特性の温度依存性における課題

HAMR 媒体では，加熱して記録が行うため，磁気特性の温度依存性の評価やその制御が必須である。Fig. 1-7 に一般的な FePt 結晶粒の H_{sw} の温度依存性を示す。熱揺らぎのない単軸微粒子での H_{sw} は，ストーナーウォルファースモデルにより， $H_{\text{sw}} = H_k$ となり， T_c で 0 となる。一方で，熱揺らぎの影響がある系では， $H_{\text{sw}} < H_k$ となり，ブロッキング温度 (T_B)で $H_{\text{sw}} = 0$ になる。記録について考えると， T_B 以上では磁化曲線にヒステリシスが生じず，磁化の向きが定まらないため，記録温度 (T_{write})は $T_{\text{write}} \leq T_B$ を満たさなければならない。また， T_{write} での H_{sw} ($H_{\text{sw}}(T_{\text{write}})$)は磁気ヘッドの磁界 (H_{head})よりも小さくする必要があるため， $H_{\text{sw}}(T_{\text{write}}) \leq H_{\text{head}}$ を満たす必要がある。このような記録の制約に対して，結晶粒の T_B に分散がある媒体では，全結晶粒で $T_{\text{write}} \leq T_B$ かつ $H_{\text{sw}}(T_{\text{write}}) \leq H_{\text{head}}$ を実現できず，書き込み不可な結晶粒が出現する恐れがある。そのため，HAMR 媒体の記録には FePt 結晶粒の T_B 分散の抑制は必要不可欠である。

しかしながら，現状，HAMR 媒体の T_c , T_B は厳密な評価がなされていない。例えば，本来であれば FePt グラニューラ薄膜の磁化が 0 となる温度は T_B と呼ばれるべきであるが，その温度を T_c と呼んでいる論文が散見されている。また， T_B の計測に Kerr 効果による AC 磁化率 (χ_{AC})を使用する方法が提案されているが (Fig. 1-8 (a)) [44]，1 結晶粒の χ_{AC} に注目すると， T_B を超えると Super Para の影響が出てきてしまうため (Fig. 1-8 (b))，異なる T_B を持つ結晶粒の頻度分布の評価は困

難である。

以上より，グラニューラ薄膜に対して， T_C ， T_B を分離して評価する手法を提案し， T_B 分散の抑制指針を明確化する必要がある。また，磁気特性に分散を含む媒体の高分解能記録のための媒体設計指針の提案が必要である。

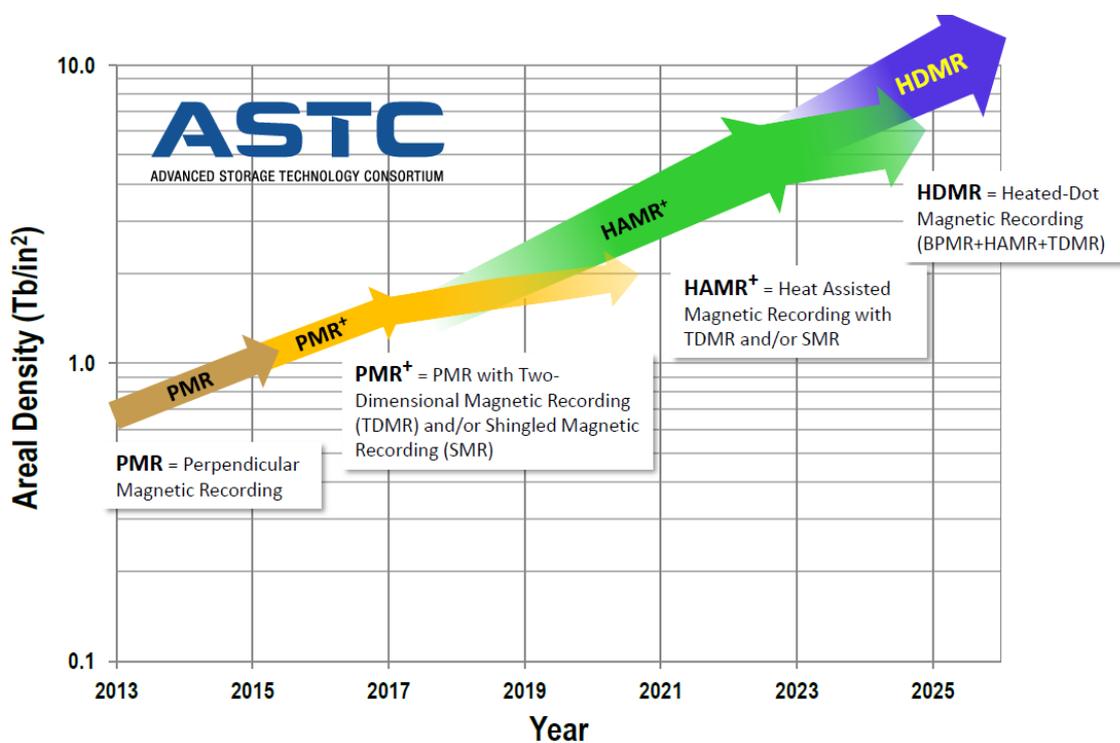


Fig. 1- 1 HDD における磁気記録密度の年推移のロードマップ

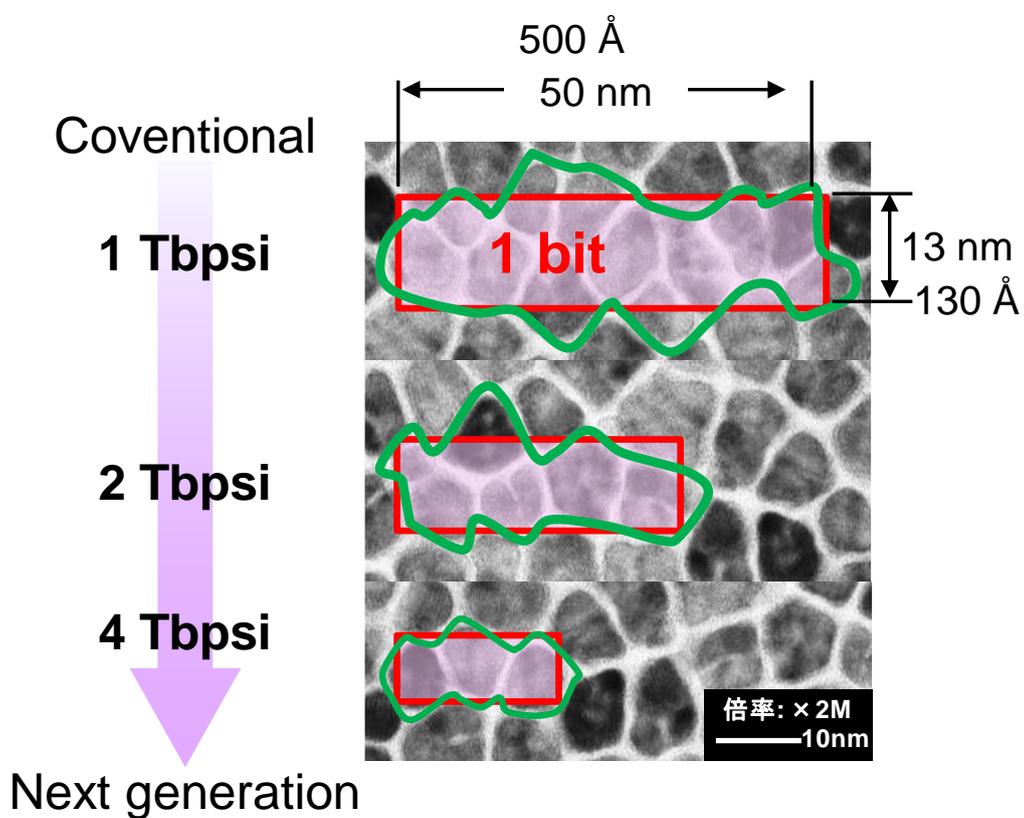
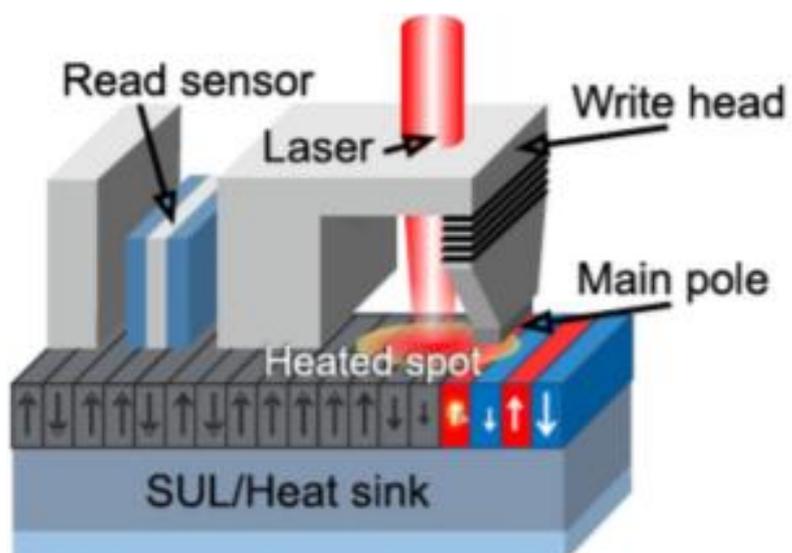


Fig. 1- 2 典型的な磁気記録媒体材料の平面 TEM 像とビット形状

(a)



(b)

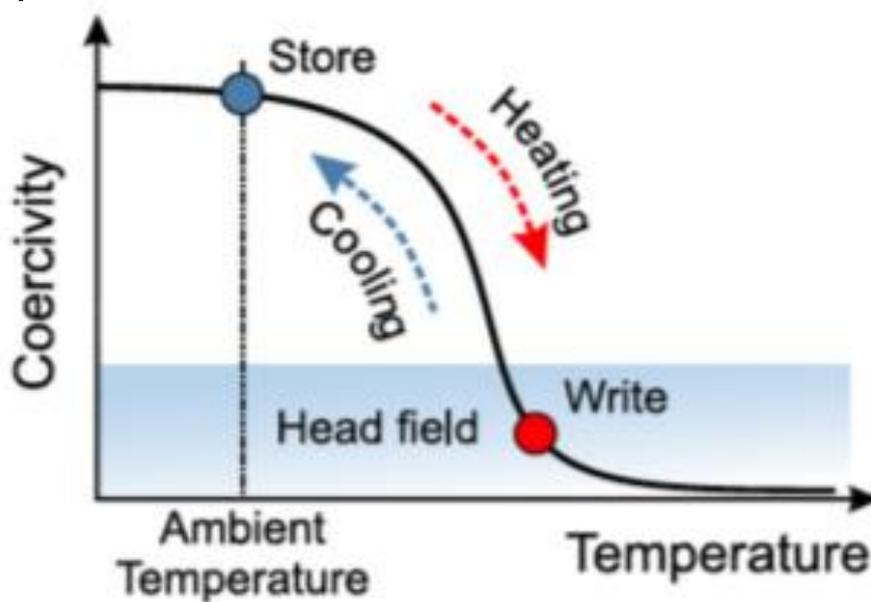


Fig. 1-3 HAMR の記録原理

(a) HAMR 媒体の記録時の加熱様式 (b) 反転磁界の温度依存性 [9]

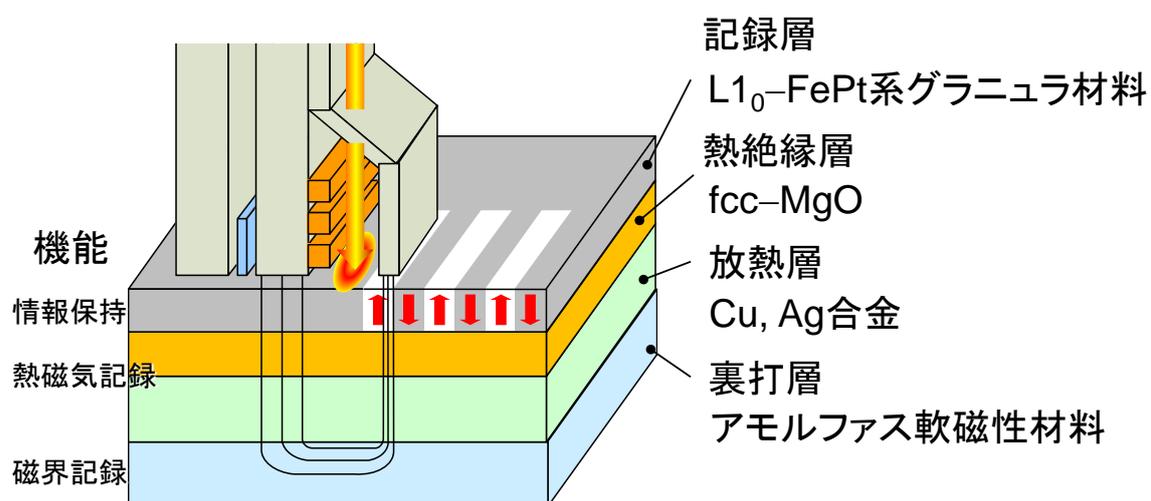


Fig. 1-4 HAMR 媒体の積層構成

Areal density (Tb/in ²)	2	4
<i>GD</i> , grain size (nm)	6.0	4.3
M_s film (emu/cm ³)	700	800
K_u (erg/cm ³) @RT	3.5×10^7	5.0×10^7
T_c (K)	≤ 750	700 - 750
$\sigma T_c / T_c$ (%)	2.0	2.0

Fig. 1-5 L1₀型 FePt 系グラニューラ材料への要求

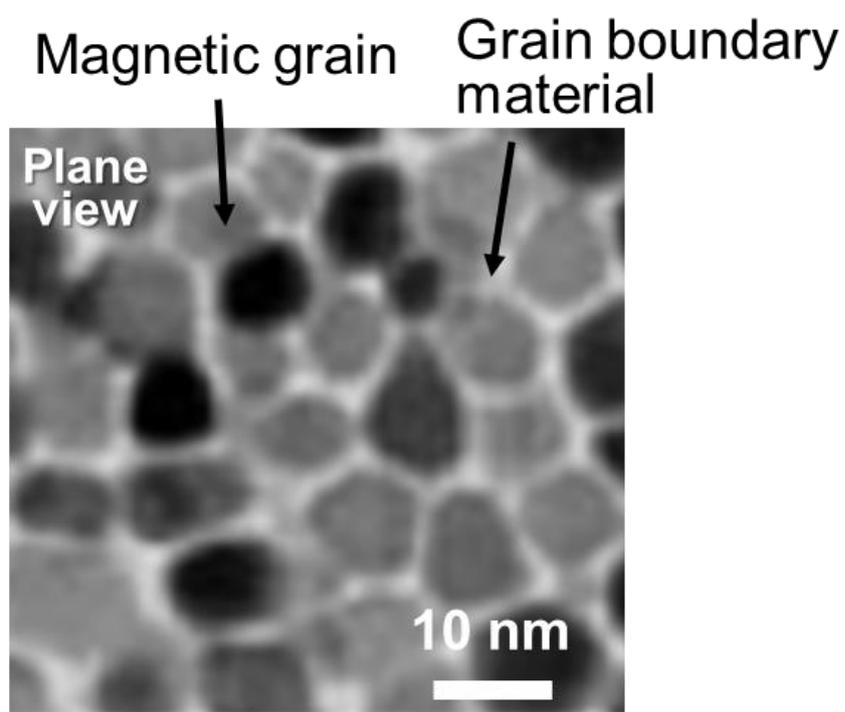


Fig. 1-6 典型的な FePt グラニューラ薄膜の平面組織

Table. 1 FePt グラニューラ薄膜の規則度と結晶粒径の粒界材種依存性

GBM (vol%)	Degree of order	Grain dia. (nm)
C (10)	0.72	11.3
B (10)	0.41	9.5
SiO _x (10)	0.46	12.1
Non	0.88	32

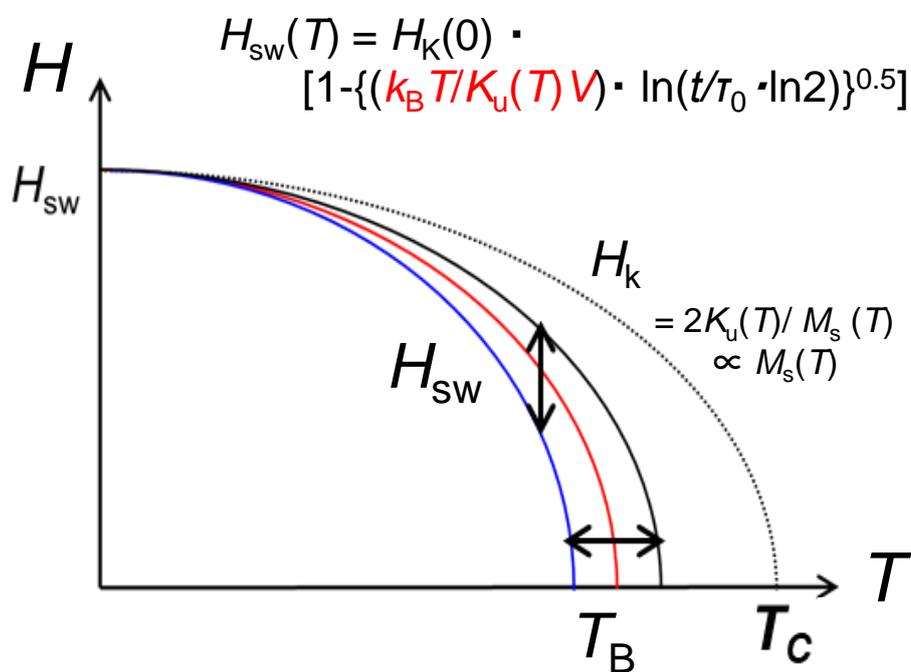


Fig. 1-7 熱揺らぎを考慮した, FePt 結晶粒の H_{sw} の温度依存性

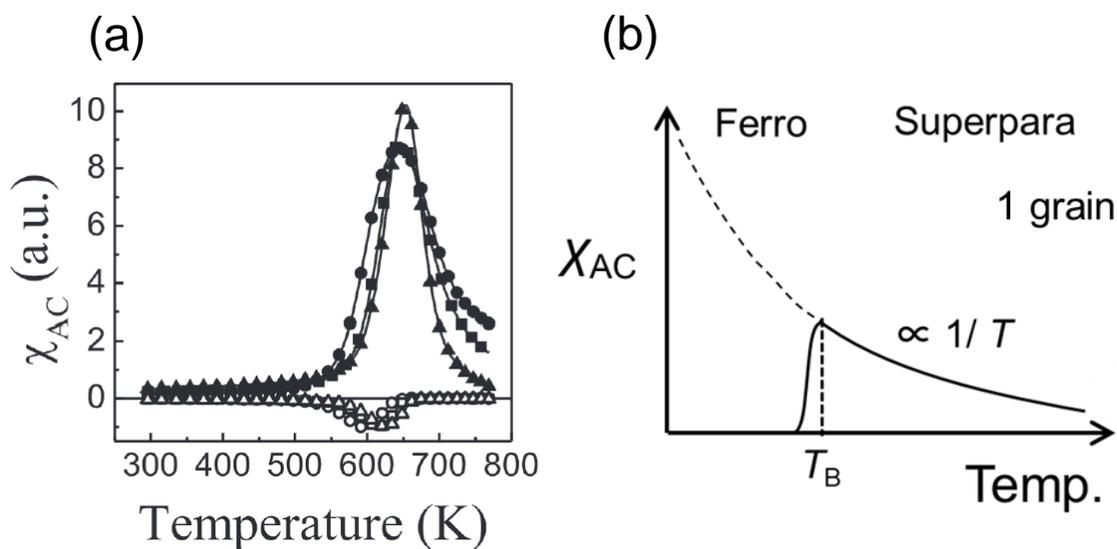


Fig. 1-8 Kerr 効果を用いた，従来の FePt グラニューラ薄膜の T_B の評価法
 (a) グラニューラ薄膜 (b) 1 結晶粒の AC 磁化率の温度依存性

第2節 本研究の目的

前節で述べたように、HAMR 媒体では、記録層磁性結晶粒の微細化、室温での高い熱擾乱耐性、記録温度近傍での反転磁界の急峻な温度変化特性が求められる。

本論文では、FePt 相と分離析出する粒界材種として炭素、酸化物、窒化物の14種の非磁性材料に着目し、2相分離析出組織の形成、FePt 結晶粒のL1₀型規則化、グラニューラ薄膜の磁気特性を実験的に明らかにすること、マイクロ磁気シミュレーションにより反転磁界の温度依存性を解析しHAMR 媒体の設計指針を提案することを目的とした。

本論文の概要は以下の通りであり、全6章より構成されている。

第1章は序論であり、本研究の背景および目的について述べた。

第2章では、本研究で用いた試料の作製方法と材料、およびそれらの構造および磁気特性の測定手法と解析方法について述べる。

第3章では、FePt グラニューラ薄膜の組織と結晶構造を評価し、MgO 下地層上に成膜されるグラニューラ組織の形成機構および磁性結晶粒の規則化機構について論じている。

第4章では、第3章にて評価した構造を有するFePt グラニューラ薄膜の室温での磁気特性について検討した。

第5章では、磁気特性の温度依存性を検討した後、HAMR に必要な要件を満たす媒体の設計指針の提案を行った。

第6章は本研究の結論である。

参考文献

-
- [1] 山森 一毅 , トランジスタ技術 , 2001 年 11 月号 , 176, アバールデータ
 - [2] S. Iwasaki et al., *IEEE Trans. Magn.* **5**, 1173 (1975)
 - [3] Roadmap of Advanced storage technology consortium (2016)
 - [4] J.-U. Thiele et al., *J. Appl. Phys.* **84**, 5686 (1998)
 - [5] M. L. Yan et al., *Appl. Phys. Lett.* **83**, 3332 (2003)
 - [6] B. Lim et al., *J. Appl. Phys.* **103**, 07E143 (2008)
 - [7] D. Weller et al., *Phys. Status Solidi A* **210**, 1245 (2013).
 - [8] D. Weller et al., *IEEE Trans. Magn.* **50**, 3100108 (2014).
 - [9] D. Weller et al., *J. Vac. Sci. Technol. B* **34**, 060801 (2016).
 - [10] M. Alex et al., *IEEE Trans. Magn.* **37**, 1244 (2001).
 - [11] L. Graf et al., *Phys. Z* **36**, 544 (1934)
 - [12] O. A. Ivanov et al., *Phys. Met. Metall.* **35**, 81 (1973)
 - [13] B. M. Lairson et al., *Appl. Phys. Lett.* **62**, 639 (1993)
 - [14] H. Hono et al., *Magnetics Jpn.* **3**, 248 (2008)
 - [15] A. Perumal et al., *APEX* **1**, 1013301 (2008)
 - [16] Y. Takahashi et al., *Magnetics Jpn.* **11**, 317 (2016)
 - [17] M. Watanabe et al., *Appl. Phys. Lett.* **76**, 3971 (2000)
 - [18] H. Pandey et al., *IEEE Trans. Magn.* **52**, 7 (2016)
 - [19] T. Shiroyama et al., *IEEE Trans. Magn.* **49**, 3616 (2013)
 - [20] S. D. Granz et al., *Eur. Phys. J. B* **86**, 81 (2013)
 - [21] A. Perumal et al., *Appl. Phys. Express* **1**, 101301 (2008)
 - [22] J. Wang et al., *Acta Materialia* **166**, 413 (2019)
 - [23] M. Watanabe et al., *Appl. Phys. Lett.* **76**, 3971 (2000)
 - [24] C. P. Luo et al., *Appl. Phys. Lett.* **75**, 3162 (1999)
 - [25] C. P. Luo et al., *Appl. Phys. Lett.* **77**, 2225 (2000)
 - [26] B. Li et al., *Appl. Phys. Lett.* **91**, 152502 (2007)
 - [27] Y. F. Ding et al., *Appl. Phys. Lett.* **93**, 032506 (2008)
 - [28] W. B. Cui, *Solid State Communications* **182**, 17 (2014)
 - [29] T. Shiriyama et al., *IEEE Trans. Magn.* **50**, 1 (2014)
 - [30] C.-B. Rong et al., *Adv. Mat.* **18**, 2984 (2006)
 - [31] Y. K. Takahashi et al., *J. Appl. Phys.* **95**, 2690 (2004)
 - [32] T. Seki et al., *J. Appl. Phys.* **96**, 15 (2004)
 - [33] Y. F. Ding et al., *J. Appl. Phys.* **97**, 10H303 (2005)
 - [34] S. Wicht et al., *J. Appl. Phys.* **119**, 115301 (2016)
 - [35] T. Ono et al., *The 13th Joint MMM-Intermag Conference CV-08*, San Diego (2016)
 - [36] R. Mukai et al., *IEEE Trans. Magn.* **41**, 3169 (2005)
 - [37] T. Oikawa et al., *IEEE Trans. Magn.* **38**, 1976 (2002)
 - [38] R. Kushibiki et al., *AIP Advances* **7**, 056512 (2017)
 - [39] R. Kushibiki et al., *IEEE Trans. Magn.* **53**, 3200604 (2017)
 - [40] K. K. Tham et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **55**, 07MC06 (2016)
 - [41] L. Zhang et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **322**, 2658 (2010)
 - [42] T. Ono et al., *Appl. Phys. Lett.* **110**, 022402, (2017)
 - [43] S. Saito et al., *J. Magn. Soc. Jpn.* **26**, 215 (2002)
 - [44] M. Chapline et al., *IEEE Trans. Magn.* **52**, 3200204 (2016)

第2章 実験および解析方法

第1節 試料作製方法

第1項 成膜装置

Fig. 2-1 には、本研究に用いたターゲット垂直配置式の超清浄雰囲気対応成膜装置の外観を示す。本成膜装置はインラインロードロック静止対向スパッタリング装置（アネルバ社製 C3010P7-UHV）であり、ロード/アンロードチャンバ（L/UL）と7室のプロセスチャンバ（P1～P7）により構成されている。また、各成膜室はゲートバルブによって仕切られている。基板の取り付けおよび取り出しはL/UL、成膜はP1, P3～P7、基板加熱はP1, 2, 5においてそれぞれ行った。

P1, P3, P5, P7 に設置されるターゲットの直径は 180 mm ϕ 、RF カソードである P4 に設置されるターゲットの直径は 180 mm ϕ である。マグネトロン放電用の Sm-Co 永久磁石はターゲット中心軸に対し非対称な形状を有し、偏心回転させて用いている。このような回転磁石カソード（Rotating magnetic cathode, RMC）方式を採用することにより、ターゲットの利用効率の向上とディスク基板上での膜厚分布の均一化が図られている。ターゲット-基板間距離（Target-substrate distance, T-S 距離）は 30 mm である。チャンバの内壁面及び防着板の一部は、複合電解研磨処理（Electro combination polishing treatment, ECP 処理）により実効的な表面積の低減が図られている。同時に表面酸化クロム膜不動態処理（Cr passivation treatment, CRP 処理）が施されているため、放出ガス量の低減が図られている [1-2]。

各チャンバの真空排気系における主排気用ポンプには、オイルフリーの磁気浮上型ターボ分子ポンプ（P1～P7：セイコー精機社製 STP-XH1303（排気速度 1200 l/s）、L/UL：大阪真空社製 TD711/1111）、バックポンプにはオイルフリーのスクロールポンプ（アネスト岩田社製 ISP-250（排気速度 250 l/s））が使用されている。本成膜装置では、主排気用のポンプを各チャンバに直接接続することでコンダクタンスの低減を図り、ポンプの実効排気速度を低下させない構造が採用されている。また、超清浄雰囲気を維持するために真空ベーキングが可能となっている。

本装置に用いられているプロセスガス供給のためには、オールメタル製バルブを使用し、配管には内壁面に CRP 処理を施したステンレス管を用いている。プロセスガスは、市販の高純度のガスを純化器（サエスゲッター社製モノトル PS4-MT3）を用いて H₂O 濃度 1 ppb 程度に抑制している。この値は、一般の高純度ガスに比較して 3 桁程度高純度であることを示している。

これらの結果、本成膜装置においては、圧力上昇率は 2.0×10^{-5} Pa l/s (1.5×10^{-7} Torr l/s)、到達真空度は 3.0×10^{-7} Pa (2.3×10^{-9} Torr) を実現している。この到達真空度は、通常の成膜装置において実現されるプロセス雰囲気と比較して 2 桁高い。

第2項 成膜条件

主な試料の作製条件は以下とした。

成膜方法：	DC マグネトロンスパッタリング法 RF マグネトロンスパッタリング法
基板：	2.5 インチ結晶化ガラスディスク (HOYA 社製 N105Z, 厚さ 0.8, 0.635 mm)
基板温度：	R.T. - 550 °C
プロセスガス：	Ar
保護層：	Carbon
層構成：	磁性層(2 - 10 nm)/ 熱絶縁層(5 nm)/ 配向誘導層 (80 nm)/ sub.

用いたターゲット材料は下記の通りである。

配向誘導層 (Texture inducing layer, TIL) 材料

(ターゲット径：180 mm ϕ , 数字は原子パーセントで示すターゲット組成)

- amorphous-Co₆₀-W₄₀

成膜ガス圧：0.6 Pa, 投入電力：1500 W

熱絶縁層 (ターゲット径：164 mm ϕ)

- MgO

成膜ガス圧：4.0 Pa, 投入電力：500 W

磁性層 (ターゲット径：153 mm ϕ)

- Fe₅₀Pt₅₀-30vol%GBM

(GBM: B₂O₃, MoO₃, SnO, GeO₂, WO₃, Nb₂O₅, SiO₂, TiO₂, MnO, Y₂O₃, ZrO₂, MgO, BN, C)

成膜ガス圧：8.0 Pa, 投入電力：100 W

粒界材の融点 (T_m) を Table. 1 に示した[3]。また、

Fig. 2-2 には縦軸に基板温度、横軸に時間をとった試料作製フローを示す。FePt グラニューラ薄膜の成膜時には、成膜時チャンバ内にてターゲットと反対側に搭載された加熱機構を用いて冷却の緩和を行い、L1₀ 構造への規則化の促進のための高温成膜を実現している。

第3項 試料加工方法

磁気特性の評価には、ディスクから切り出し加工した試料を用いた。具体的には、超音波加工機 (超音波工業社製 M100) を用いて、ガラス基板における成膜部分の中心を切り出した。垂直磁気異方性エネルギーの測定では 2 mm ϕ , 室温での磁化曲線測定では 4mm 角, 温度依存性測定では 3mm 角の試料片を用いた。

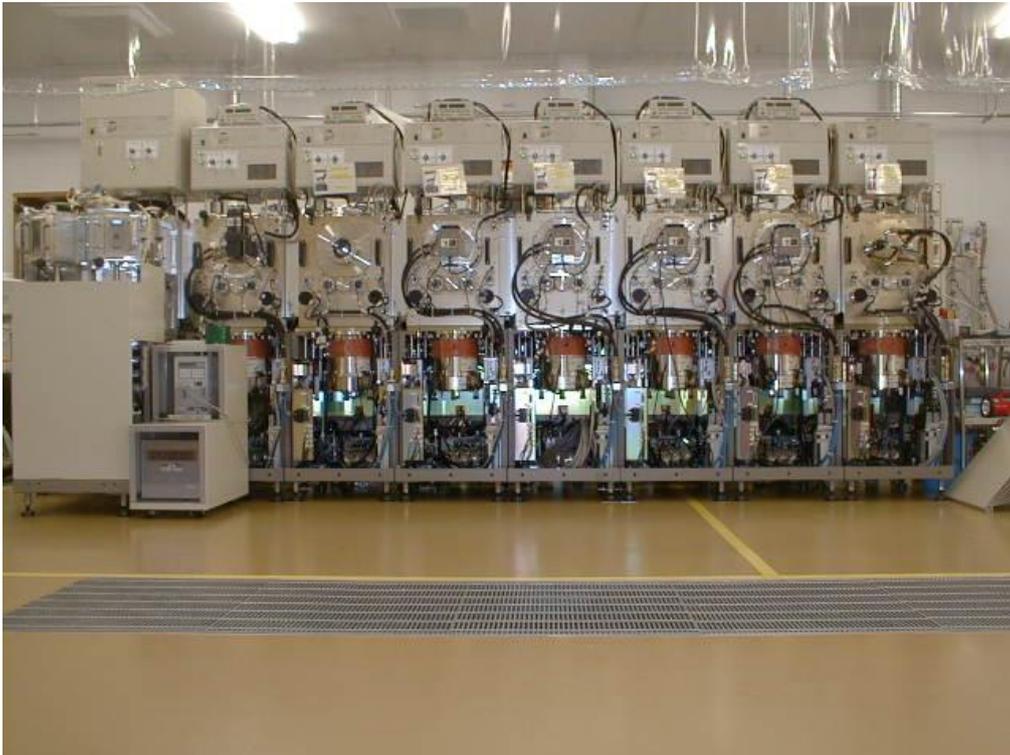


Fig. 2- 1 C-3010-UHV スパッタリング装置の概観

Table. 1 粒界材 (GBM)の融点 (T_m)

GBM	B ₂ O ₃	MoO ₃	SnO	GeO ₂	WO ₃	Nb ₂ O ₅	SiO ₂
T_m (°C)	450	795	1080	1115	1473	1512	1723
	TiO ₂	MnO	Y ₂ O ₃	ZrO ₂	MgO	BN	C
	1857	1945	2425	2715	2852	2973	3500

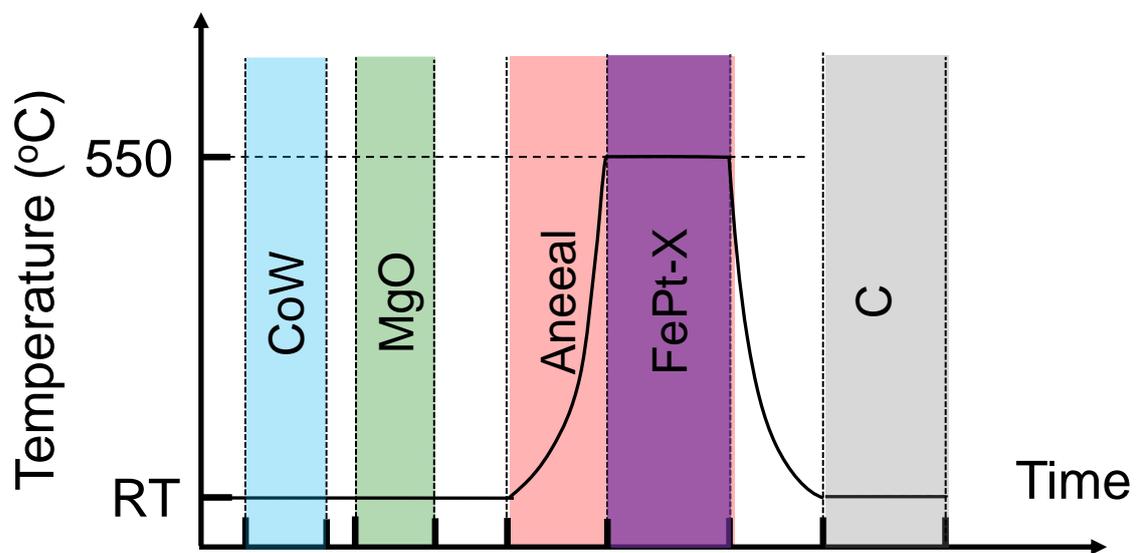


Fig. 2-2 FePt グラニューラ薄膜の成膜フロー

第2節 構造解析

第1項 膜厚測定

試料の膜厚は、成膜速度と成膜時間により制御した。以下に、成膜速度測定用試料の作製方法および膜厚測定法を述べる。

まず、ディスク径方向に数本油性マジックで線を書いたガラス基板を用意する。その基板の上に各材料を 50 ~ 200 nm 程度堆積させる。成膜後、試料をアセトンに浸し、超音波洗浄することにより基板上的マジックを除去する。この際、マジックとともにマジック上の膜も除去され、膜厚分の段差が出来る。その段差を触針式段差径 (小坂研究所社製 Surfcoorder ET200A) を用いて 6 ~ 12 点測定した。段差の平均値および成膜時間から対象材料の成膜速度を算出した。

第2項 構造評価

(1) X線回折法 (XRD)

結晶構造は、平行ビーム法を用いた X 線回折装置 (XRD: 理学電機社製 ATX-G, SmartLab) を用いて In-plane 回折法および Out-of-plane 回折法により解析した。In-plane X 線回折プロファイルの測定の際は、試料表面に対して X 線を全反射臨界角近傍の角度で入射し、試料面内方向の走査角 $2\theta_x$ における回折 X 線を観測した [4]。In-plane XRD プロファイルは、X 線入射角を 0.4° としたため、試料表層約 20 nm の膜面内方向の格子並進性に関する情報を反映する。得られた回折線の半値幅 (Γ)、回折角 (2θ)、X 線の波長 (λ) により、以下に示す Scherrer の式を用いて結晶粒径 (GD) を算出した。

$$GD = \frac{0.9\lambda}{\Gamma \cos \theta} \quad (2-1)$$

Fig. 2-3 には、本装置の光学系およびゴニオシステムの模式図を示す。測定条件は ATX-G では以下の通りである。

線源:	Cu- K_α 線 ($\lambda = 0.1542$ nm)	
X 線管電圧:	50 kV	
X 線管電流:	300 mA	
スリット条件		
入射側:	S1:	幅 0.2 mm × 高さ 10 mm
	ソーラスリット:	縦制限 0.48°
	S2:	幅 0.2 mm × 高さ 10 mm
受光側:	RS:	幅 0.5 mm × 高さ 20 mm
		(out-of-plane 測定時のみ)
	ソーラスリット:	縦制限 0.41°

		(in-plane 測定時のみ)
	GS :	無し
一方, SmartLab での測定条件は下記の通りである.		
線源 :	Cu- $K\alpha$ 線 ($\lambda = 0.1542$ nm)	
X線管電圧 :	45 kV	
X線管電流 :	200 mA	
スリット条件		
入射側 :	入射スリット :	幅 1.0 mm × 高さ 10 mm (In-plane)
		幅 0.2 mm × 高さ 10 mm (Out-of-plane)
	ソーラーズスリット :	縦制限 0.50 ° (In-plane) 5 ° (Out-of-plane)
受光側 :	受光スリット :	無し
	ソーラーズスリット :	縦制限 0.5° (in-plane 測定時のみ)

(2) 規則度評価法

FePt グラニューラ薄膜中の FePt 結晶粒の L1₀ 型構造の規則度は In-plane XRD プロファイルを用いて測定を行った。以下にその方法を示す。

一般に HAMR 媒体の材料研究では FePt 磁性結晶粒の規則度 (S) は次のように定義され、議論されている [5-6]。

$$S = \sqrt{\frac{(I_{001}/I_{002})_{\text{measured}}}{(I_{001}/I_{002})_{S=1}}} \quad (2-2)$$

ここで、 I_{hkl} は L1₀ 型 FePt 相の (hkl) 面からの回折線の積分強度である。Fig. 2-4 (a) には、FePt-C グラニューラ薄膜の Out-of-plane XRD プロファイルを示した。比較のために、ガラス基板および CoW 層 (バックグラウンド) のプロファイル (灰色) も合わせて示した。Fig. 2-4 (a) に示すように、 $2\theta = 24^\circ$ 付近で FePt (001) 面からの回折線とバックグラウンドの回折線とが重畳している。そのため、我々の試料では、 I_{001} を正確に算出することができず、式 (2-2) から規則度を評価することは困難である。そこで、In-plane XRD プロファイルを用いた規則度の評価手法を新たに提案した。この手法で導出される規則度を S_{in} とすると S_{in} は

$$S_{\text{in}} = \sqrt{\frac{(I_{110}/I_{220})_{\text{measured}}}{(I_{110}/I_{220})_{S_{\text{in}}=1}}} \quad (2-3)$$

と定義できる。Fig. 2-4 (b) は、(a) で示した試料の In-plane XRD プロファイルで

ある。バックグラウンドの強度に比べ、FePt (110)および (220)面からの回折線が強いため、 I_{110} 、 I_{220} をより正確に評価することが可能となる。以下では、式 (2-3)を使用して、グラニューラ薄膜中の FePt 結晶粒の規則度の評価を行った。

(3) c 軸面内配向 FePt 結晶粒の体積割合の評価法

本研究では、 c 軸面内配向 FePt 結晶粒の体積割合 (R_{parallel})を in-plane XRD から評価する方法について新たに提案した。Fig. 2-5に本手法の概要を示す。 $i_{\text{hkl}}^{\text{nor}}$ 、 $i_{\text{hkl}}^{\text{in}}$ は、 c 軸配向、 c 軸面内配向した L1₀型 FePt 結晶粒の (hkl)面からの回折線の積分強度である。 c 軸面内結晶粒の面内方向の結晶面は2次元ランダムであるため、一部の面内粒は(200)面を検出器に向けて存在する。このような結晶粒は、in-plane XRD では I_{200} に寄与し、 I_{002} には寄与しない。以上より、 I と i の関係は次のように示される。

$$I_{200} = i_{200}^{\text{nor.}} + i_{200}^{\text{in.}}, I_{002} = i_{002}^{\text{in.}} \quad (2-4)$$

したがって、 R_{parallel} は c 軸配向結晶粒と c 軸面内配向結晶粒に起因する積分強度の比で表されるため、

$$\begin{aligned} R_{\text{parallel}} &= (i_{002}^{\text{in.}} + i_{200}^{\text{in.}}) / (i_{002}^{\text{in.}} + i_{200}^{\text{in.}} + i_{200}^{\text{nor.}}) \\ &= 2I_{002} / (I_{200} + I_{002}) \end{aligned} \quad (2-5)$$

ここで、FePt 結晶粒は2次元ランダムに成長するので、 $i_{002}^{\text{in.}} \sim i_{200}^{\text{in.}} \sim I_{002}$ となる。また、我々の試料では、 c 軸配向結晶粒と c 軸面内配向結晶粒が混在することで、FePt (200)、(002)面からの回折線が重畳してしまうため、 I_{002} を直接評価するのは困難である。そこで、 I_{001} を活用し、次式から算出を行った。

$$\begin{aligned} I_{002} &= I_{001} \{S_{\text{in}}^2 \cdot (I_{001} / I_{002})_{\text{calc.}}\} \\ &= I_{001} / 2S_{\text{in}}^2 \end{aligned} \quad (2-6)$$

以下では、式 (2-5)、(2-6)を用いて、グラニューラ薄膜中の c 軸面内配向結晶粒の体積割合の評価を行った。

(4) 走査型透過電子顕微鏡法 (STEM)

試料断面の微細組織や原子配列の観察には、走査型透過電子顕微鏡 (Scanning transmission electron microscope, STEM) による観察を行った。日本電子社製 JEM-ARM200F を用いて、加速電圧を 200 kV とし、高倍観察では 4,000,000 倍の倍率で観察した。

特に異種原子の配列周期性を注目する場合には、STEM の高角散乱環状暗視野 (High-angle annular dark-field, HAADF) 法を用いた。Fig. 2-6に HAADF-STEM 法の模式図を示す。HAADF-STEM 法では、数百 kV の電圧で加速した電子ビームを収束レンズで試料にフォーカスして走査コイルで 2 次減走査し、それに同期して HAADF 検出器で測定した高角散乱電子の強度をモニターする。検出する散乱電子線の強度は原子番号の 2 乗に比例するため、原子の組成に非常に敏感で原子

番号の大きな原子は HAADF-STEM 像中では明るいコントラスト, 小さな原子は暗いコントラストとなる. 試料上での電子ビームの大きさは像の分解能を直接決定するので, できるだけ小さく絞る必要がある. 装置の最小ビーム径を決めるのは光源サイズ, 収束角 (回折収差), 収束レンズの球面収差, 電源・高圧の安定性および機械的安定性などである. このうち球面収差は最近開発された複数の多極子レンズを組み合わせた補正子によって, 0 に極めて近い値から負の値まで設定することができるようになり, これによって 0.1 nm をきる分解能が実現される [7].

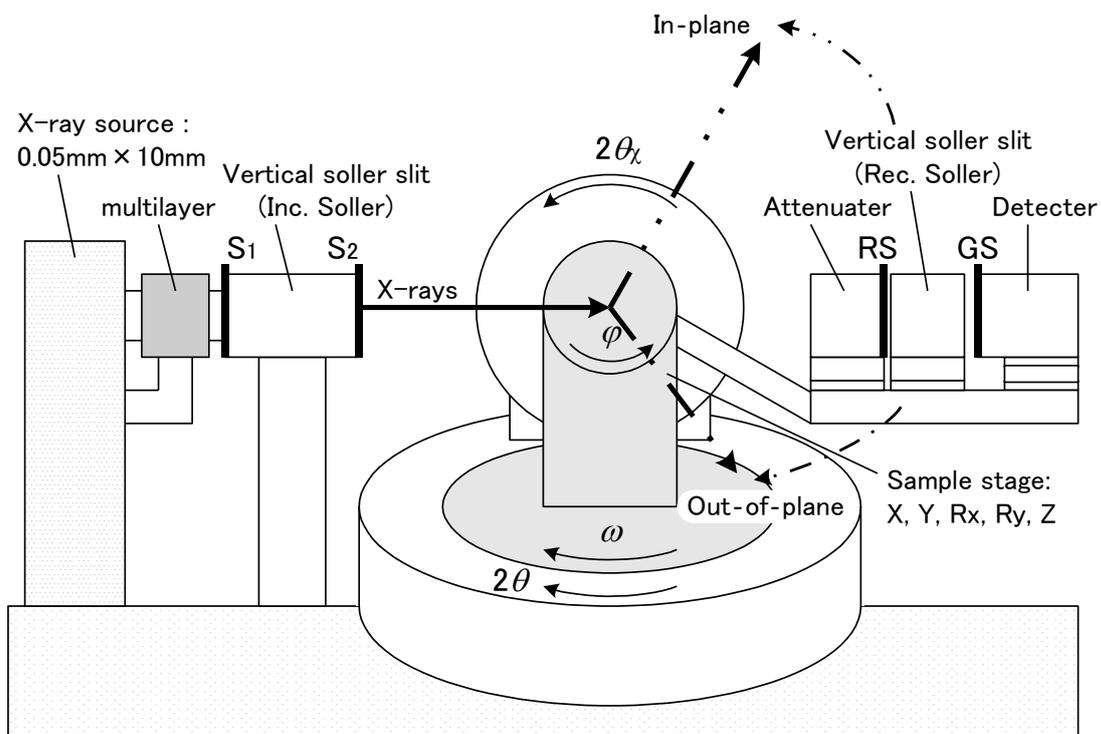


Fig. 2-3 X線回折装置のゴニオシステムおよび光学系の概略図

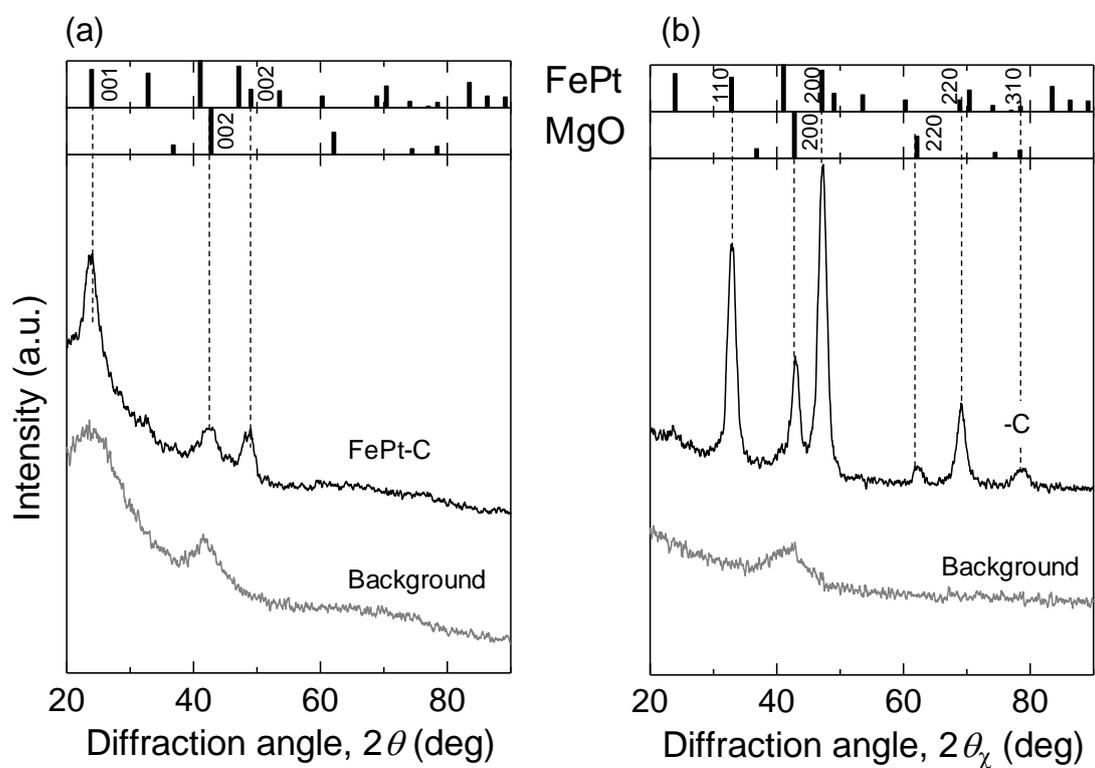
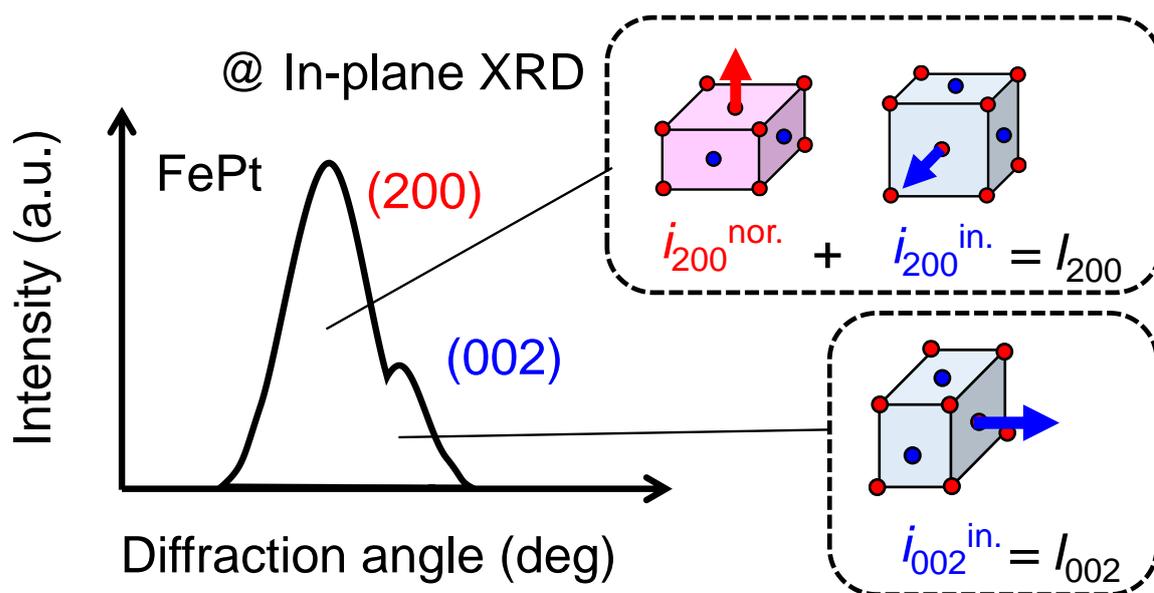


Fig. 2-4 FePt-C グラニューラ薄膜, バックグラウンドの
(a) Out-of-plane, (b) in-plane XRD プロファイル



$$\begin{aligned}
 R_{\text{parallel}} &= \frac{i_{002}^{\text{in.}} + i_{200}^{\text{in.}}}{i_{002}^{\text{in.}} + i_{200}^{\text{in.}} + i_{200}^{\text{nor.}}} \\
 &= \frac{2 I_{002}}{I_{002} + I_{200}}
 \end{aligned}$$

Fig. 2-5 c 軸面内配向 FePt 結晶粒の体積割合 (R_{parallel})の評価法の概要

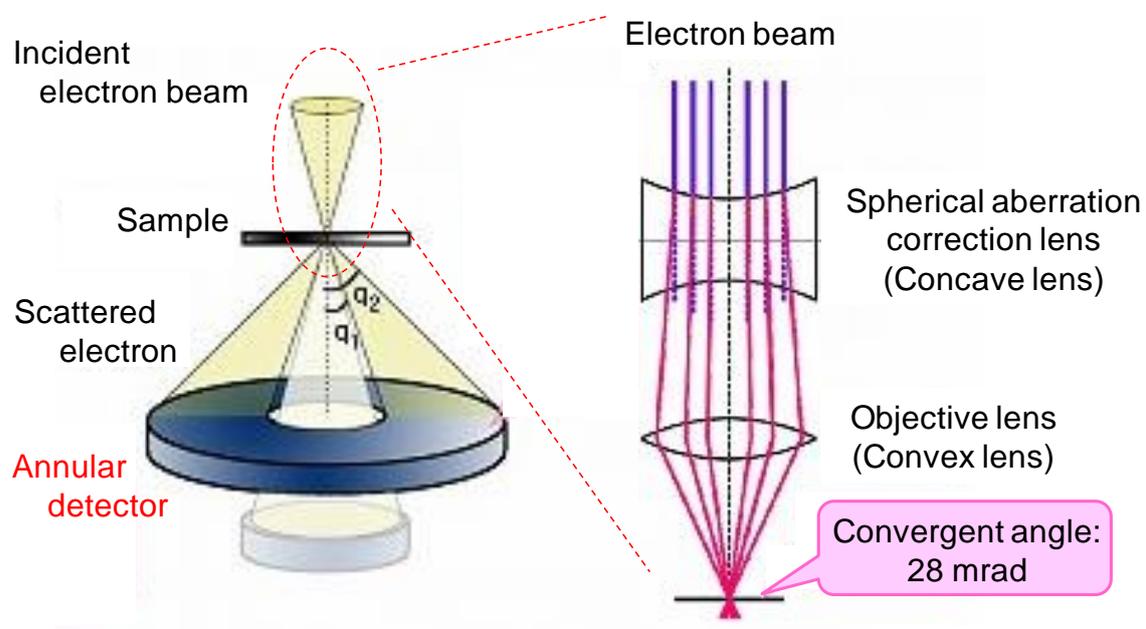


Fig. 2-6 高角散乱環状暗視野法の測定原理

磁気測定

第1項 磁化曲線評価

(1) 振動型磁力計

試料の垂直磁化曲線の温度依存性は、超伝導量子干渉素子 (SQUID) を有する振動試料型磁力計 (Squid-VSM: カンタムデザイン社製 MPMS3) を用いて測定した。測定時の最大印加磁界は 70 kOe とした。

(2) 温度依存性測定のための治具

高温ならびに低温での MPMS3 での磁化曲線の温度依存性の測定には、新たに開発した測定治具を用いた。Fig. 2-7 (a)には従来の低温での磁化曲線の測定治具を示す。従来方式では、4 mm 角の試料を切込の入ったストロー (内ストロー) とともに、もう一方のストロー (外ストロー) の内部に挿入することで、試料の固定を行っていた。しかしながら、試料の垂直出しや、ストローの熱膨張係数が $5 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$ と大きいことに起因する試料位置変動が課題であった。Fig. 2-7 (b)には新規開発した測定治具を示した。新規開発治具は、石英三角柱ブロックで試料を挟み、半割した石英試料棒に対して試料を面直に固定するといったものである。また、MPMS3 は低温での温度制御を He ガスにより行っているため、熱容量の小さい石英を用いることで試料の均熱化をはかっている。加えて、石英は熱膨張係数が $5 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ と小さいことから試料位置変動を抑制できる。

Fig. 2-8 には、高温測定における試料セッティングの模式図を示した。(a)に示すように、従来方式では、試料のみをヒータと熱電対を内蔵する試料棒に張り付けていた。しかしながら、本方式では、試料の垂直出しが困難であること、試料とヒータとの接触面積が小さく試料温度の均一昇温が困難であること、熱電対が示す温度と試料温度の乖離が大きいといった課題があった。そこで、(b)に示すように、新規治具を開発した。新規方式では、Cu 三角柱ブロックで試料を挟むことで、試料の垂直出しが実現される。また、Cu は熱伝導率が $403 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ と大きく、ヒータおよび試料と Cu ブロックを接触させることで、試料の均一昇温ならびに熱電対温度と試料温度との乖離の抑制を実現した。

以降では、これらの測定治具を用いて、磁化曲線の温度依存性の測定を行った。

第2項 磁気異方性評価

(1) トルク磁力計

試料全体の平均的な K_u 、並びに垂直磁気異方性エネルギー ($K_{u\perp}$) の評価は、磁気トルク曲線の解析により行った。磁気トルク曲線の測定はトルク磁力計 (Quantum Design、PPMS Torque Option) を使用して測定した。最大印加磁界は

試料の磁化を飽和させるため、90 kOeで行った。Fig. 2-9にトルク磁力計の概略図を示す。回転子を用いて、90 kOe下で磁気トルク ($l = m \times H_{\text{ext}}$) の角度依存性を測定した。ここで、 m は磁気モーメント、 H_{ext} は外部印加磁界である。トルク信号は Torque lever chip によってピエゾ抵抗の変化として検出される [8]。飽和トルク曲線の 2θ 成分 ($L_{2\theta}^{\text{sat}}$) と 4θ 成分 ($L_{4\theta}^{\text{sat}}$) はトルク曲線をフーリエ変換することで得られる。なお、試料法線からの m と H_{ext} の角度をそれぞれ θ と φ として定義した。また、 $K_{u\perp}$ は、次の式で表される。

$$K_{u\perp} = -L_{2\theta}^{\text{sat}} + 2\pi M_s^2 \quad (2-4)$$

ここで、 M_s はグラニューラ薄膜の体積平均をとった飽和磁化である。

(2) 高印加磁場下での垂直トルク計測法

ここでは、上記のトルク磁力計を用いた際の垂直トルクの計測法について述べる。Fig. 2-10は、一例として FePt-C グラニューラ薄膜に対して種々の H_{ext} 下で検出された垂直トルク信号を示す。黒塗と赤抜きの記号は、それぞれ H_{ext} の正方向と逆方向の回転を表す。いずれの波形においても一軸磁気異方性の 2 回対称性は観察されなかった。一方 $H_{\text{ext}} = 0$ kOe では、磁界印加していないにもかかわらず、信号は θ 成分の正弦波を示している。これは試料重量に起因したトルク成分であり、この成分が重畳したことで 2 回対称性が失われたと推察される。Fig. 2-11には、Fig. 2-10の信号に対してバックグラウンド補正をしたトルク曲線を示す。ここで、バックグラウンド補正は 0 kOe の信号を差し引くことによって実行した。 $H_{\text{ext}} = 20$ kOe では、回転ヒステリシス損失のない正弦曲線を得た。一方で、 $H_{\text{ext}} = 40$ kOe では、正回転と逆回転で波形が重ならず、回転ヒステリシス損失が観測された。 $H_{\text{ext}} \geq 60$ kOe では、回転ヒステリシス損失が完全になくなり、トルク曲線の振幅が飽和した。これらの結果は、 $H_{\text{ext}} \geq 60$ kOe では計測中に磁化は反転せず、回転したことを示している。以降では、回転ヒステリシス損失のないトルク曲線を取得するため、90 kOe 下でトルク測定を行った。

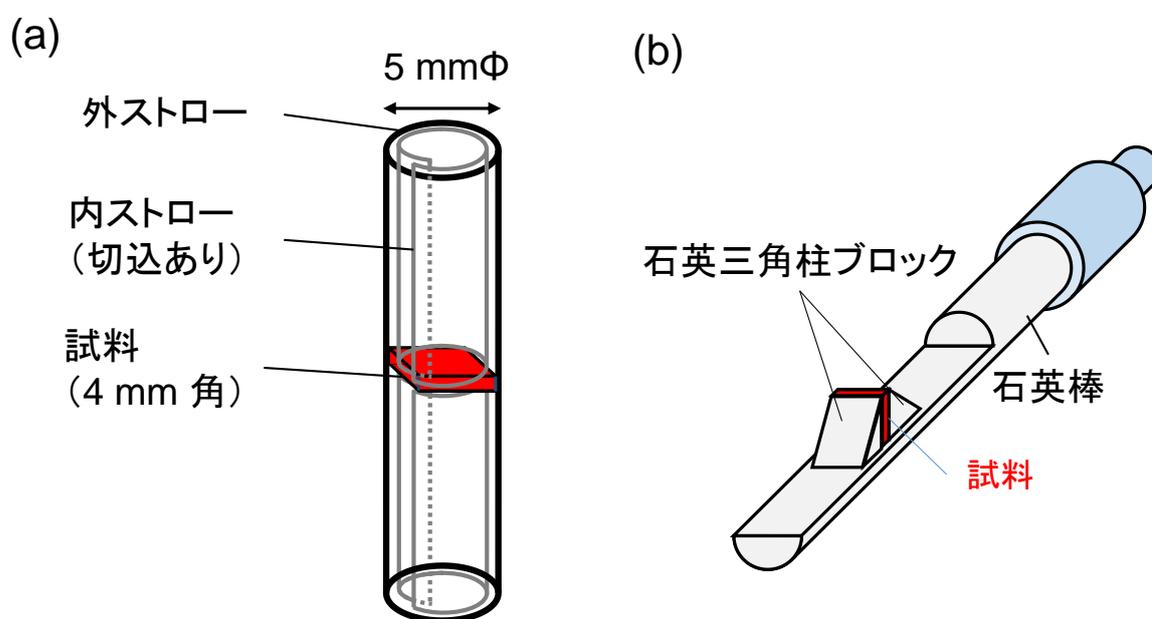


Fig. 2- 7 (a) 従来, (b) 新規提案の低温磁化曲線の測定治具

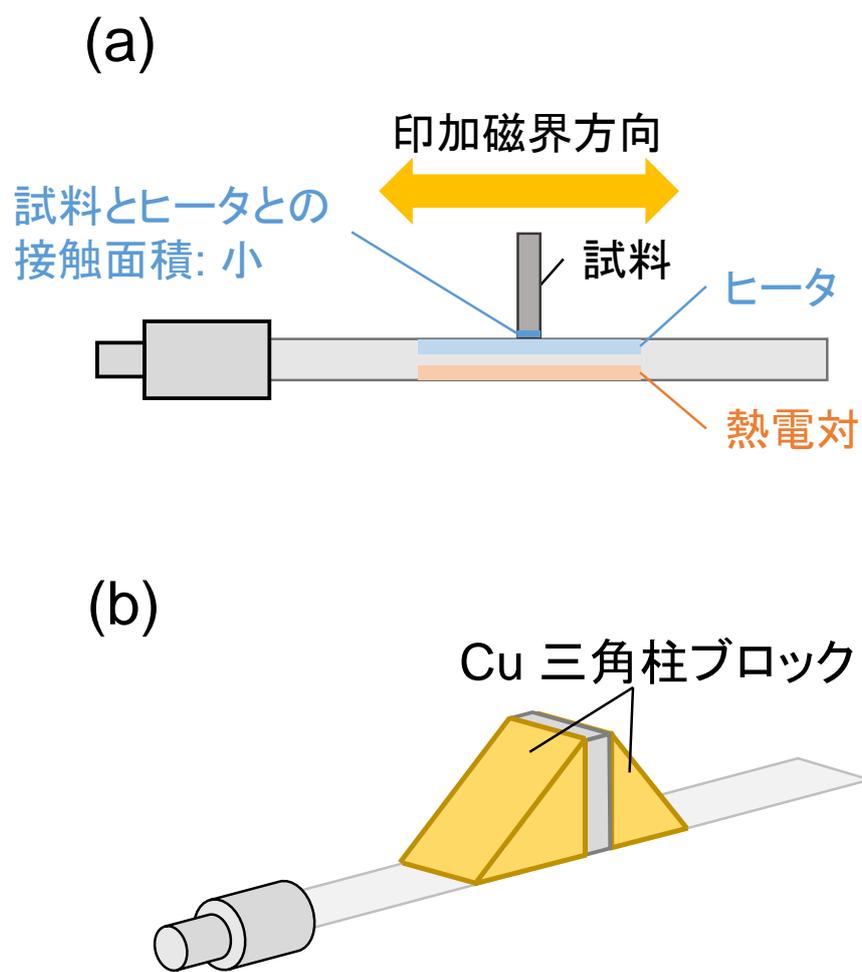


Fig. 2-8 高温での磁化曲線の測定における (a)従来, (b)新規試料セッティング

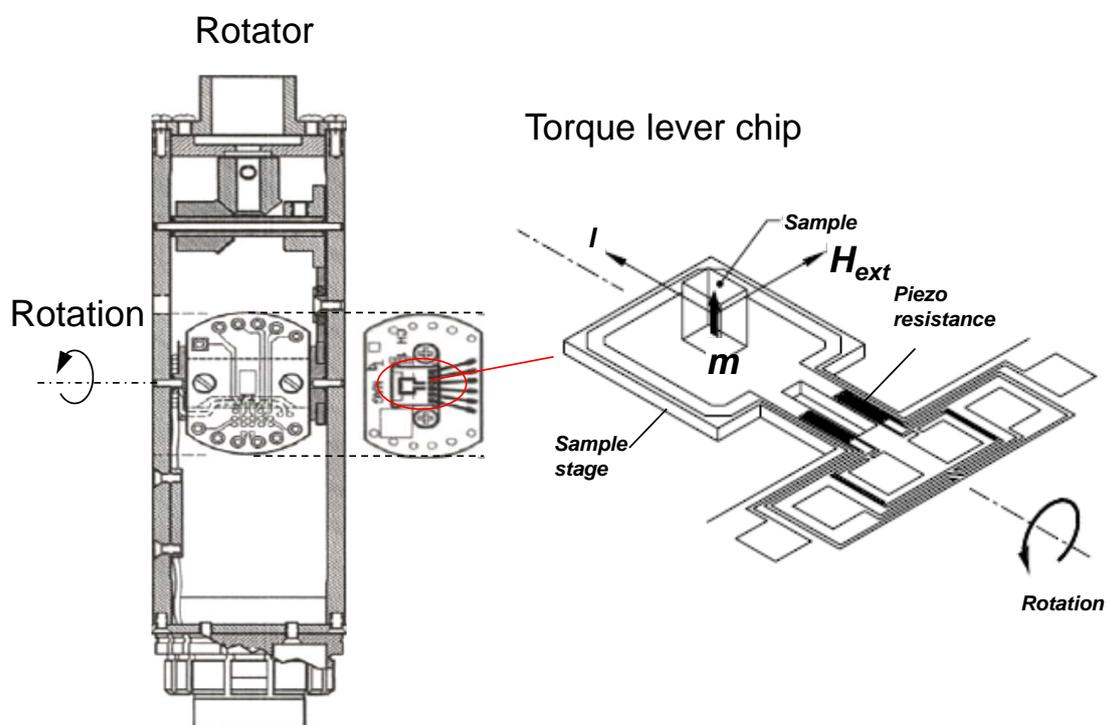


Fig. 2-9 トルク磁力計の概略図 (Copyright 2020 Quantum Design, Inc).

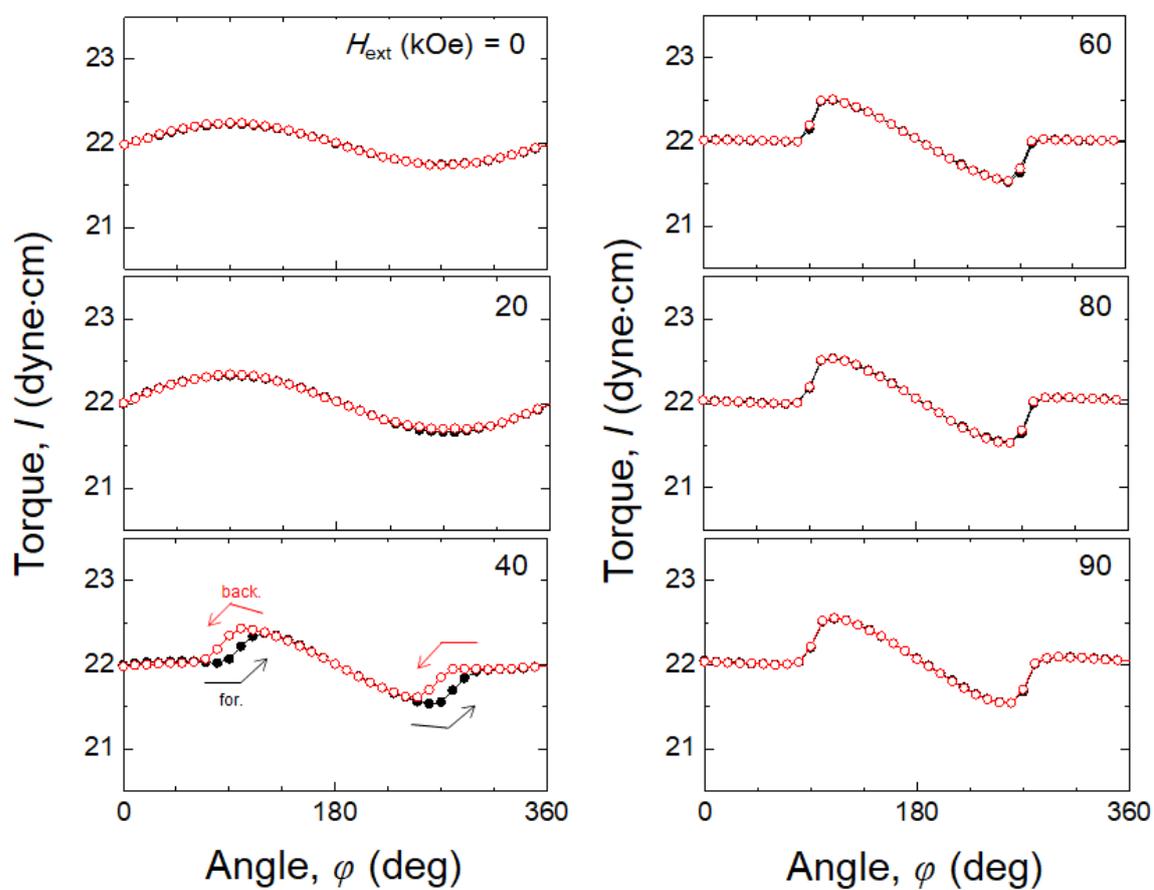


Fig. 2- 10 FePt-C グラニューラ薄膜における, 様々な印加磁界下でのトルク信号

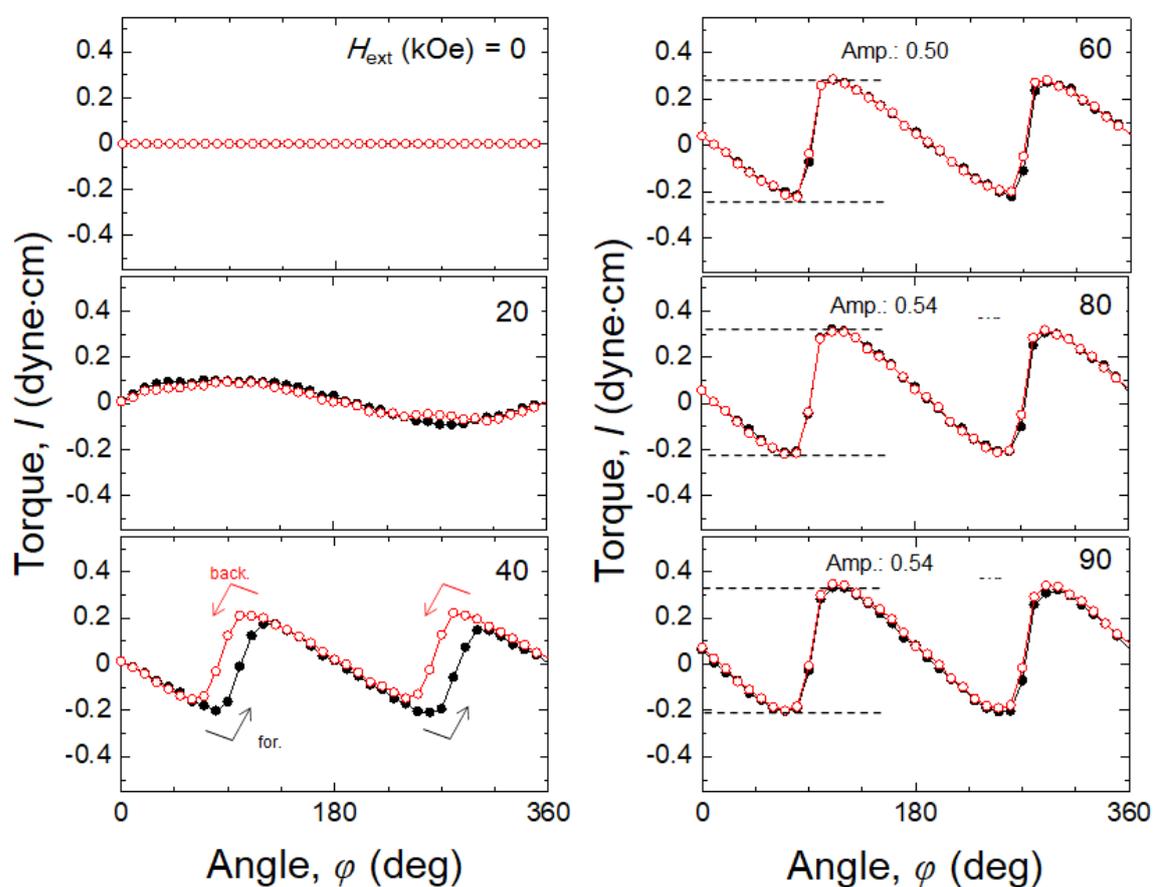


Fig. 2- 11 バックグラウンド補正した FePt-C グラニューラ薄膜のトルク曲線

参考文献

- [1] K. Sato et al., *Vacuum* **32**, 655 (1989)
- [2] S. Kato et al., *J. Vacuum Sci. & Tech. A* **8** (1990)
- [3] G. V. Samsonov, *The Oxide Handbook*. (IFI/Plenum, New York, NY, 1982), p. 51.
- [4] K. Omote et al., *Advances in X-Ray Chemical Analysis Jpn.* **30**, 205 (1999)
- [5] B. D. Cullity, *Element of X-Ray Diffraction*. Tokyo, Japan: Agune Shouhusha, 2009.
- [6] A. Yano et al., *IEEE Trans. Magn.* **41**, 3211(2005)
- [7] K. Saito, 日本結晶学会誌, 47, 9 (2005).
- [8] S. Spagna et al., *Mater. Sci. Forum* **302–303**, 401 (1999)

第3章 FePt 基グラニューラ薄膜の析出分散構造に及ぼす粒界材の効果

第1節 緒言

第1章で述べたように、FePt グラニューラ薄膜においては、微細孤立 FePt 結晶粒の高規則化が求められる。これらの実現のためには、組織・規則度に及ぼす FePt 結晶粒のサイズ、粒界材、下地層の複合的な影響を切り離して議論をするのは不十分であり、これらの影響をすべて鑑みた FePt 結晶粒の成長様式の議論が必要である。

Fig. 3-1 には、組織・規則度に影響を及ぼすと予測される因子を示した。まず、組織は FePt 結晶粒、MgO 下地層、粒界材の表面エネルギー差によって決定される濡れ角、FePt 結晶粒と粒界材との 2 相分離析出の度合いで決定される初期核のサイズ・距離・アスペクトに影響を受けると予測する。

続いて、規則化は FePt 結晶粒のサイズ、FePt 原子と粒界材構成原子との結合、下地層との格子歪の影響を受けると予測した。まず、サイズ効果に関しては、Fig. 3-1 に模式的に示した S の GD 依存性のよう、 S は規則化臨界粒径 ($GD_{\text{cri.order}}$) までは不規則で、 $GD_{\text{cri.order}}$ を超えると規則化すると予測される。その際に FePt 結晶粒内で均一に S が変化するのか、それとも、エネルギー的に不安定な表面は不規則相のまま、内部のみ規則化するという不均一構造を有するのかという 2 つの可能性が考えられる。そのため、サイズ効果について詳細に知るためには、構造均一性を詳細に評価することが手掛かりになると考えた。

また、粒界材、下地層については、それぞれが FePt 結晶粒と形成する界面に着目した。FePt 結晶粒と粒界材との界面の影響においては、それらの界面エネルギーを考える必要があると予測した。界面エネルギーは表面エネルギーと相関を持ち、表面エネルギーは粒界材の T_m と相関があるため、簡易的には粒界材の T_m に着目することで、粒界材の影響を検討できると考えた。一方で、下地層との界面では、格子歪について考える必要がある。格子歪は FePt 結晶粒と MgO 下地層の格子定数のずれで決まるため、その指標として MgO 下地層の格子定数 (a_{MgO}) に着目することで、下地層の影響が検討可能と考えた。

以上より、本章では種々の粒界材を有する FePt グラニューラ薄膜を作製し、FePt 結晶粒のサイズ、粒界材、下地層が FePt グラニューラ薄膜の析出分散構造に及ぼす影響について検討を行う。本章の構成は第1節にて緒言を述べ、第2節にて FePt グラニューラ薄膜の組織について、第3、4節では FePt グラニューラ薄膜の規則構造について検討した。第5節において FePt グラニューラ薄膜の規則化のメカニズムについて検討した。第6節は本章の結言である。

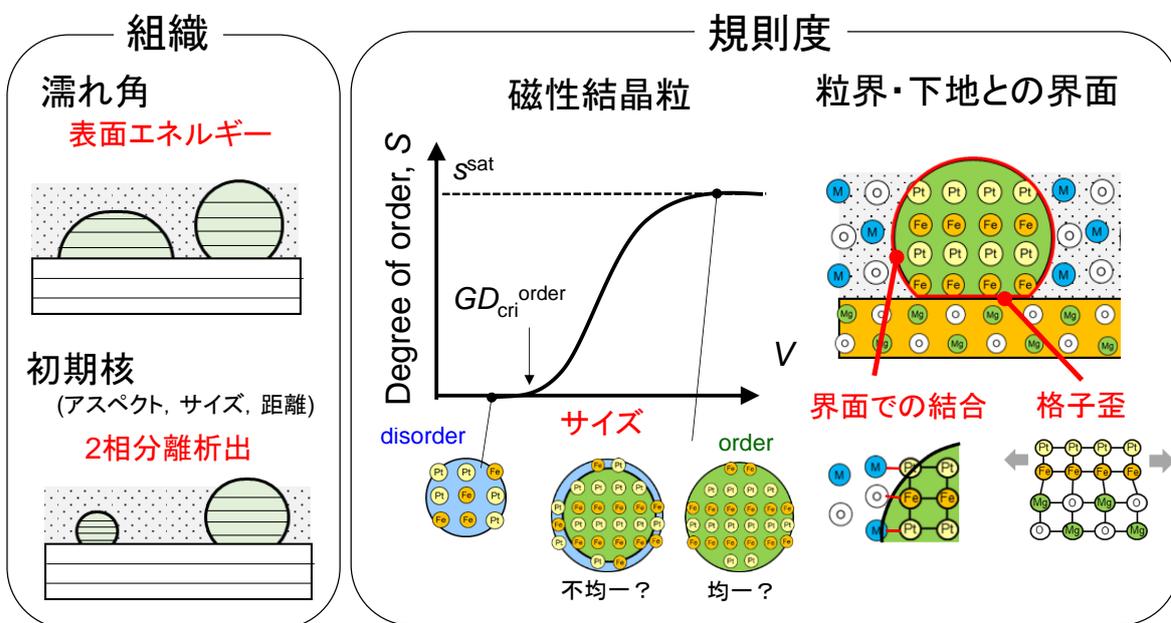


Fig. 3-1 組織・規則度 (S)に及ぼす FePt 結晶粒のサイズ・粒界材・下地層との格子歪の影響

第2節 FePt-粒界材グラニューラ薄膜の組織に及ぼす

粒界材の効果

Fig. 3-2 には、種々の粒界材を有する FePt グラニューラ薄膜の組織の平面 STEM 像を示した。図に見るように、粒界材種によって、下記のような組織を形成することがわかった。B₂O₃, MoO₃, ZrO₂, TiO₂, Nb₂O₅, GeO₂, Y₂O₃, BN, WO₃, SiO₂ を有するグラニューラ薄膜では、隣接する FePt 結晶粒同士が接触したメイズ状組織を形成している。一方、SnO, MnO 粒界材を有する試料では、FePt 結晶粒は肥大化しているものの、孤立した組織が、C 粒界材の試料では、結晶粒が肥大化せずに孤立化した組織が得られている。

これらの組織の形成要因について考えるため、一例として、FePt-SnO グラニューラ薄膜について、断面 HAADF-STEM 像、並びに組成分析を行った結果を Fig. 3-3 に示した。断面 HAADF-STEM 像と Fe, Pt の元素分析結果より、孤立した肥大な FePt 結晶粒が形成されていることがわかる。また、粒界材構成原子である Sn, O に注目すると、Sn, O は MgO 層上には存在せず、FePt 結晶粒を覆うように存在していることがわかる。これは、SnO は FePt には濡れるが、MgO にはまったく濡れないことを示しており、表面エネルギーの大小関係は MgO < SnO < FePt となることが予測される、また、スパッタリングにおける凝固過程に及ぼす融点の影響を考えると、SnO の融点は 1080 °C で FePt (1580 °C) より低いため、FePt 結晶粒の凝固の際には、SnO はまだ液相である。そのため、液相の SnO が押しのけられるように FePt 結晶粒が析出することで、結晶粒が肥大しているものと考えられる。以上のことから、FePt グラニューラ薄膜の組織は、粒界材の融点・表面エネルギーに影響を受けることが判明した。

Fig. 3-4 には FePt グラニューラ薄膜に及ぼすアモルファス粒界材の T_m と表面エネルギー (E_{suf}) の影響について示した。粒界材の融点 (T_m)、ならびに表面エネルギーの違いにより、組織は以下のように変化することがわかった。

1. $T_m > 1580 \text{ }^\circ\text{C}$ (FePt), $E_{\text{suf}} < 1.1 \text{ J/m}^2$ (MgO 下地層)
メイズ組織が形成
2. $T_m < 1580 \text{ }^\circ\text{C}$ (FePt), 1.1 J/m^2 (MgO 下地層) < $E_{\text{suf}} < 2.7 \text{ J/m}^2$ (FePt)
孤立肥大組織が形成
3. $T_m > 1580 \text{ }^\circ\text{C}$ (FePt), 2.7 J/m^2 (FePt) < E_{suf}
孤立組織が形成

以上より、FePt 結晶粒の粒界相との 2 相分離析出組織は、FePt の下地層に対する濡れ性、粒界材の融点とその下地層に対する濡れ性により決定づけられることを示した。

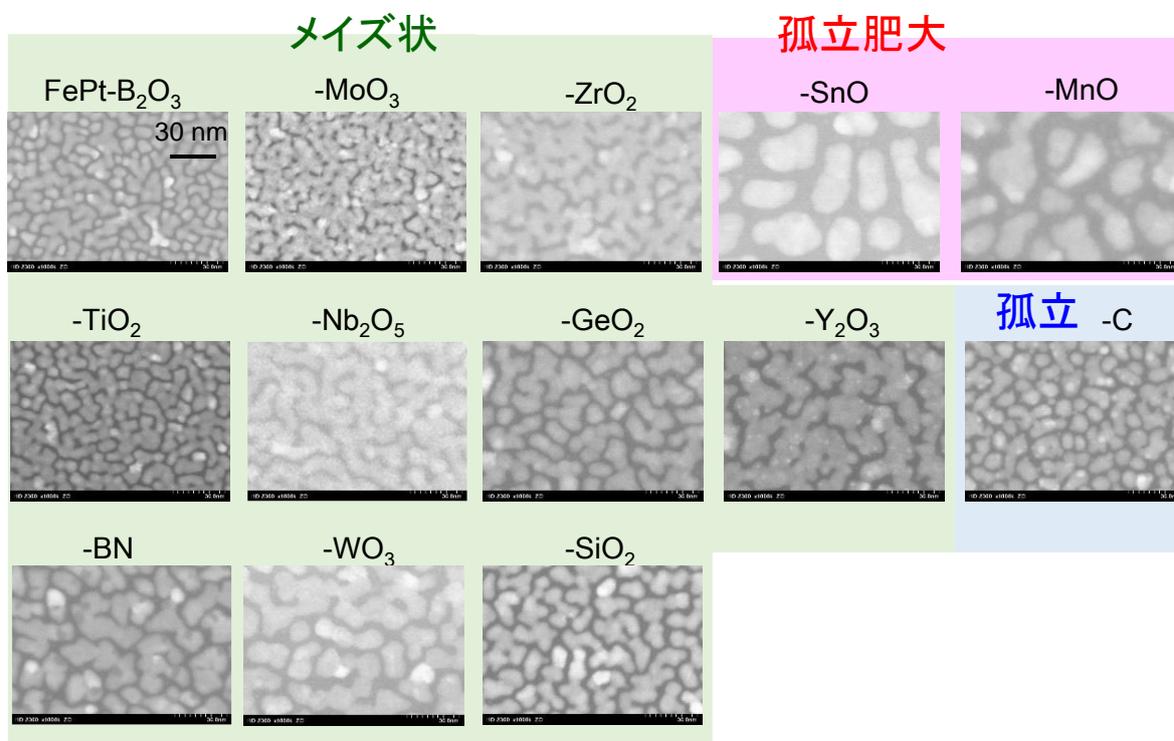


Fig. 3-2 種々の粒界材を有する FePt グラニューラ薄膜の組織

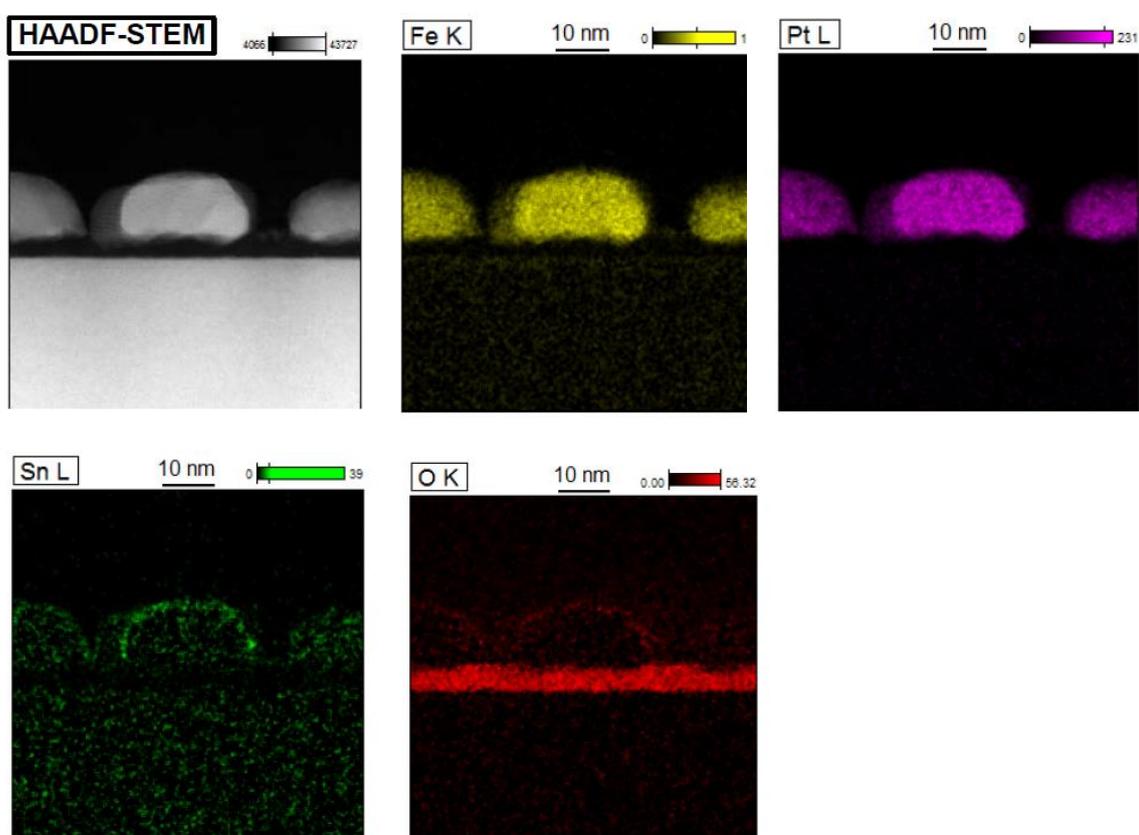


Fig. 3-3 FePt-SnO グラニューラ薄膜の断面 HAADF-STEM 像と Fe, Pt, Sn, O に対する組成分析結果

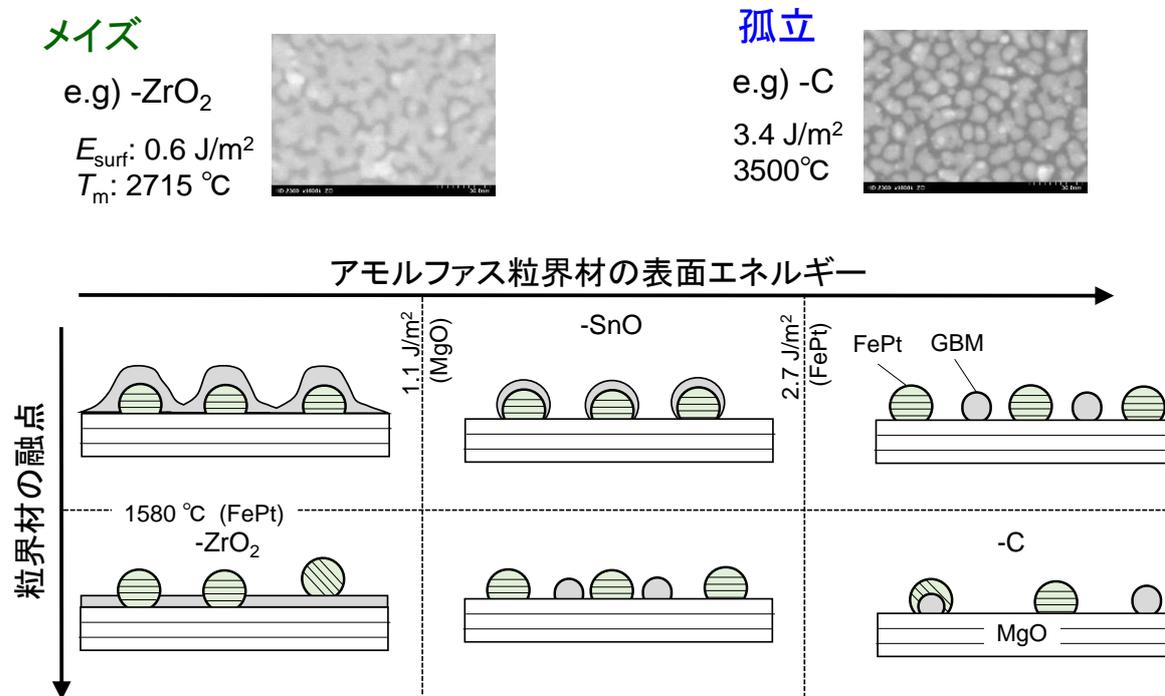


Fig. 3- 4 FePt グラニューラ薄膜の組織に及ぼす、粒界材の融点 (T_m)と表面エネルギー (E_{surf})の影響

第3節 FePt-粒界材グラニューラ薄膜の規則度に及ぼす

サイズ効果の影響

種々の粒界材を有する FePt グラニューラ薄膜の規則度に及ぼす、FePt 結晶粒のサイズ、粒界材、下地層の複合的な影響について検討を行っていきにあたり、まずサイズ効果の影響の解析を行った。

第1項 FePt グラニューラ薄膜の構造

始めに、XRD にて種々の粒界材を有するグラニューラ薄膜中に形成されている結晶粒の構造を評価した。Fig. 3-5 には、一例として、 B_2O_3 、 SnO 、 TiO_2 、 C を粒界材とした FePt グラニューラ薄膜の(a) out-of-plane, (b) in-plane の XRD プロファイルを示した。また、参考として上部に fcc-MgO および $L1_0$ 型 FePt 相の粉末 XRD パターンを示した。FePt 相の回折線に注目すると、Out-of-plane プロファイルでは (001) および (002) 面からの回折線が、In-plane プロファイルでは (110), (200), および (220) 面からの回折線が観察された。これは c 軸配向した FePt 結晶粒が存在していることを示している。一方で、酸化物粒界材を有する FePt グラニューラ薄膜では、In-plane XRD で FePt (001) 面からの回折線が観測されており、粒界材種によっては c 軸が面内方向を向いた c 軸面内配向結晶粒が形成されることを示唆している。加えて、FePt(110), (200), (220) 面の回折線の強度や急峻さは、粒界材に強く依存しており、粒界材が FePt 結晶粒の構造に影響を及ぼしていることがわかる。Fig. 3-6 には、一例として FePt- B_2O_3 グラニューラ薄膜の STEM-ED map を示す。赤、青、緑はそれぞれ (001), (110), (100) 面に対応している。グラニューラ薄膜中では、赤色で示される c 軸配向した FePt 結晶粒が支配的であるが、一部、緑色で示される c 軸面内配向結晶粒が存在していることがわかる。これは Fig. 3-5 に示す in-plane XRD プロファイルの結果に対応している。ここで、 c 軸面内配向結晶粒の形成過程について詳細に解析するため、一例として、FePt- B_2O_3 , - SnO グラニューラ薄膜中の c 軸面内配向結晶粒の断面 TEM 像を示した (Fig. 3-7)。FePt- B_2O_3 , - SnO グラニューラ薄膜ともに、 c 軸面内配向結晶粒は MgO 下地層からヘテロエピタキシャル成長していることがわかる。これは、 c 軸面内結晶粒は MgO 下地層の直上から成長したことを示しており、 c 軸配向結晶粒の成長の途中でバリアントが形成され面内配向結晶粒が形成されているのではないことを示している。

第2項 FePt グラニューラ薄膜の均一性

FePt グラニューラ薄膜中の FePt 結晶粒の規則度に及ぼすサイズの影響について検討するため、 c 軸配向した FePt 結晶粒の規則構造を膜厚依存性により詳細に調査した。Fig. 3-8 に、一例として、種々の膜厚 (d_{mag}) を有する FePt- SnO グラニュー

ラ薄膜の in-plane XRD プロファイルを示した. FePt 相の回折線に着目すると (110), (200), (220) 面からの回折線が観測されるため, いずれの試料でも c 軸配向した FePt 結晶粒が形成されていることがわかる. 規則度の算出に用いる規則線の I_{110} と基礎線の I_{220} においては, 膜厚によって比が変化している様子が確認できる. また, 厚膜になるにつれ, FePt 相の回折線の半値幅が急峻化していることがわかる. 以上のことから, 厚膜化するにつれて, 粒径や規則度の変化があることが示唆される.

このような膜厚方向の規則度の変化について定量的に議論するため, Fig. 3-9 に I_{110} , I_{220} の d_{mag} 依存性を示した. I_{110} , I_{220} とともに d_{mag} が 2 nm から 5 nm まで線形に増加し, 5 nm 以降では飽和するような傾向が得られた. ここで, それぞれの積分強度が線形に変化している領域に対して線形外挿線を考えると, I_{220} では, ほぼ原点を通るのに対して, I_{110} では d_{mag} 軸に対して切片を持ち, その切片の値は約 1 nm であった. このことは, FePt 結晶粒中に $I_{110} = 0$ cps で規則化に寄与していない不規則部が存在していることを示唆している. また, 線形に I_{110} , I_{220} が増加する部分は規則部, 飽和する部分は非エピタキシャル部を示している. 以上のことから, FePt 結晶粒中には, 規則, 不規則, 非エピタキシャル部が混在し, 規則構造に不均一性が生じていることが判明した. 続いて, このような規則構造の不均一性が規則度に及ぼす影響を検討する. Fig. 3-10 に, FePt-SnO グラニューラ薄膜の規則度と d_{mag} との関係を示した. ここで, $S_{\text{n}}^{\text{film}}$ は上記のような規則構造の不均一性を考慮せずに評価した膜の平均的な規則度を示している. また, $S_{\text{n}}^{\text{grad}}(\text{Disorder})$ と $S_{\text{n}}^{\text{grad}}(\text{Order})$ は規則構造の不均一性を考慮し, 不規則, 規則部のそれぞれの I_{110} , I_{220} の膜厚依存性の傾きから評価した値である. d_{mag} が 2 nm から 5 nm まで増加するにしたがって, $S_{\text{n}}^{\text{film}}$ は約 0.8 から 1.0 まで増加し, $d_{\text{mag}} \geq 5$ nm では $S_{\text{n}}^{\text{film}}$ は飽和し, $S_{\text{n}}^{\text{grad}}(\text{Order})$ に漸近した. 一方で, $S_{\text{n}}^{\text{grad}}(\text{Order})$ は d_{mag} に対して一定であり, 規則部の規則度は膜厚に対して依存しないことがわかった. 以上のことより, 規則構造の不均一性を考慮せずに, 膜の平均的な規則度を評価することで, 規則度の膜厚依存性が生じることを明らかにした.

続いて, 規則度にサイズ効果を詳細に議論するため, 膜厚方向の粒径の変化について定量的に評価した. Fig. 3-11 に FePt-SnO グラニューラ薄膜の GD と d_{mag} との関係を示した. d_{mag} が 0 nm から 10 nm まで増加するに従って, GD は単調に 0 nm から 9.7 nm まで増加した. このことから, 厚膜することで, GD が増大することがわかった. Fig. 3-12 には FePt-SnO グラニューラ薄膜の S_{n} の GD 依存性を示した. $S_{\text{n}}^{\text{film}}$ は GD と正相関を有し, 約 0.8 から 1.0 まで増加したが, $S_{\text{n}}^{\text{grad}}(\text{Order})$ は GD に対して, 一定であった. 一般に FePt グラニューラ薄膜では, 規則度が粒径と正相関を持ち, 低粒径・高規則度を両立することができないことが報告されている [1, 2, 3] が, この要因は構造不均一性のある試料に対して, 膜の平均的な規則度を評価することであると推察される. 以上のことから, MgO 下地層上に成膜した FePt グラニューラ薄膜では, $S_{\text{n}}^{\text{grad}}(\text{Order})$ に及ぼすサイズ効果の影響は無視でき

るほど小さいことがわかった。また、不規則部を抑制し、規則構造のみを有する FePt 結晶粒を作製することで、FePt 結晶粒は低粒径でも規則化することが明らかになった。以上のことから、微細 FePt 結晶粒の高規則化を実現するためには、不規則部の抑制が必要不可欠であるという指針が得られた。

ここで、このような規則構造の不均一性の形成要因について考える。Fig. 3-13 には、一例として FePt-B₂O₃ グラニューラ薄膜における (a) STEM の明視野像、(b) FePt 結晶粒、(c) 粒内上部、(d) MgO 界面近傍の STEM-HAADF 像を示した。CoW/ MgO 層上に成膜した FePt-B₂O₃ グラニューラ薄膜内に多数ある結晶粒 (Fig. 3-13 (a)) のうちの 1 つに注目し、原子配列を観察した (Fig. 3-13 (b))。Fig. 3-13 (c) に示す粒内上部では、輝度の高い Pt、輝度の低い Fe が層状に交互に規則的に配列している様子が観測されている。これは粒内上部は L₁₀ 構造を有し、規則化していることを示している。一方で、Fig. 3-13 (d) に示す MgO 下地層との界面近傍の拡大図から、初期部では原子が縦方向、横方向に歪み、層間での輝度差はほぼ観測されないことがわかった。また、原子が積層されるにしたがって、原子歪みが小さくなり、層間での輝度差がついていく様子が観測されている。このことから、MgO/FePt ヘテロ界面には歪み格子が形成され、FePt の歪み緩和層が不規則相となること、この不規則相上に規則相が形成されることが判明した。

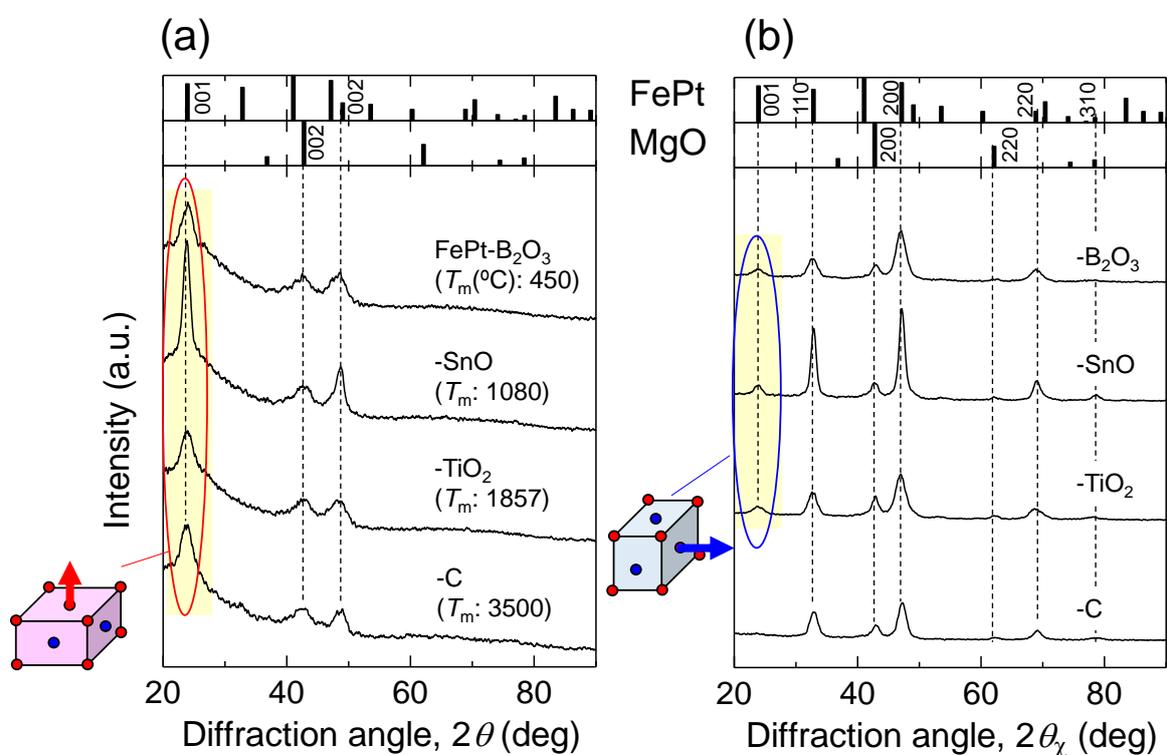


Fig. 3-5 B₂O₃, SnO, TiO₂, C を粒界材とした FePt グラニューラ薄膜の
(a) out-of-plane, (b) in-plane XRD プロファイル

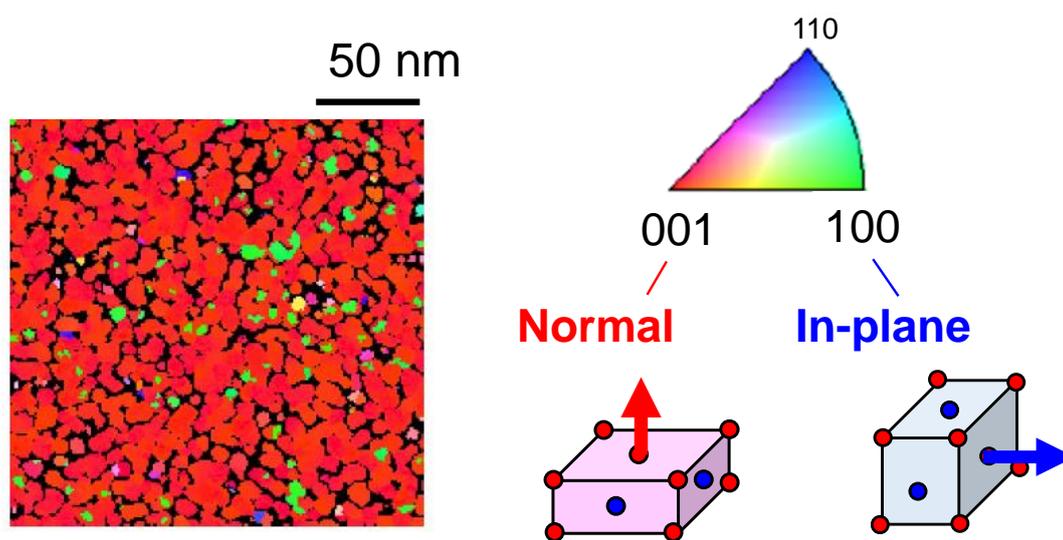
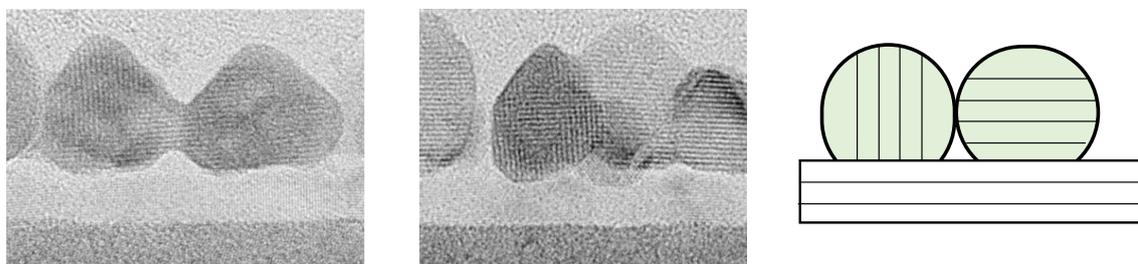


Fig. 3-6 FePt-B₂O₃ グラニューラ薄膜における試料垂直方向の STEM-ED map

(a) FePt-B₂O₃ (10 nm)



(b) FePt-SnO (10 nm)

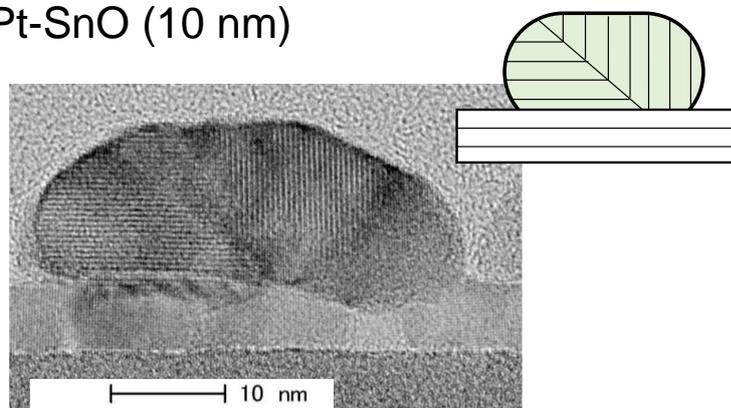


Fig. 3-7 (a) -B₂O₃, (b) -SnO グラニューラ薄膜中の *c* 軸面内配向結晶粒の形成様式

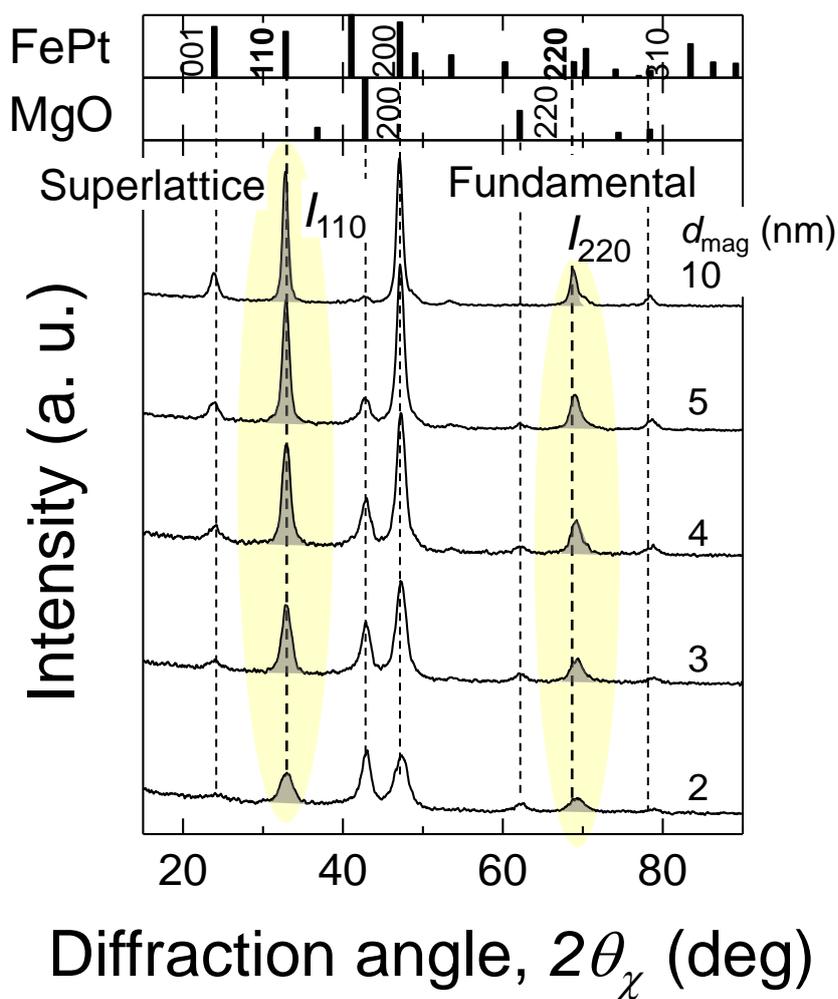


Fig. 3-8 種々の膜厚 (d_{mag})を有する FePt-SnO グラニューラ薄膜の in-plane XRD プロファイル

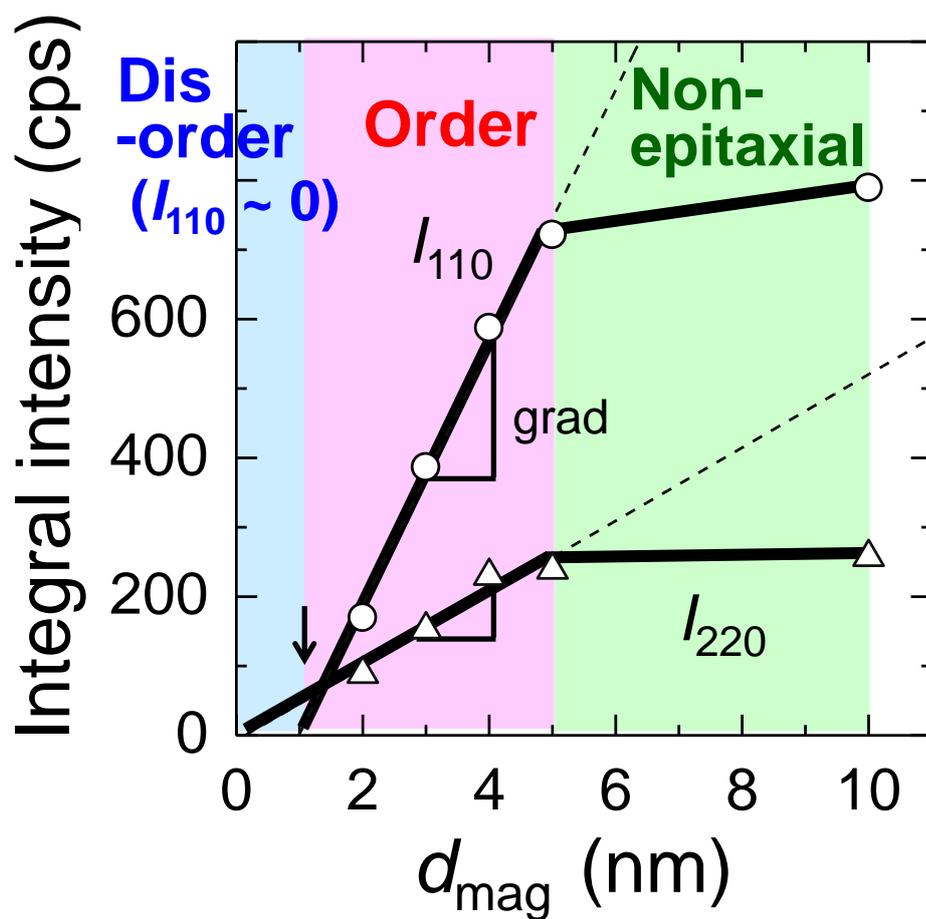


Fig. 3-9 FePt グラニューラ薄膜の FePt 相(110), (220)面からの積分強度 (I_{110} , I_{220})の膜厚 (d_{mag})依存性

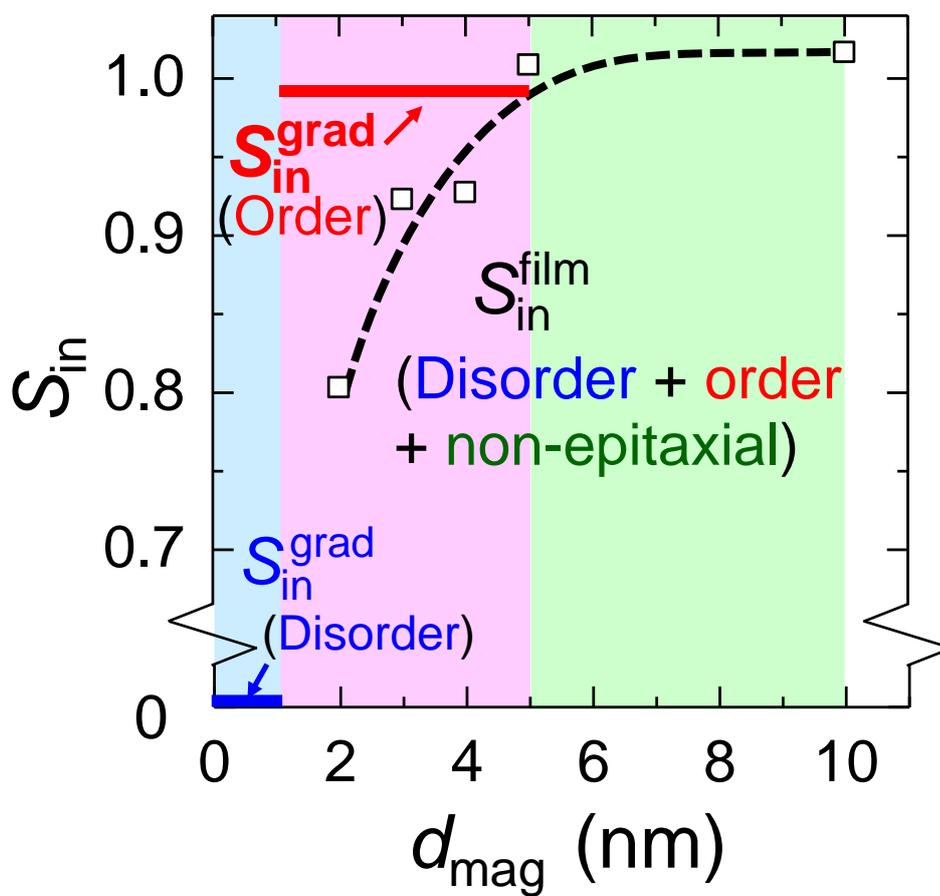


Fig. 3-10 FePt-SnO グラニューラ薄膜の規則度 (S_{in})と磁性層膜厚 (d_{mag})との関係

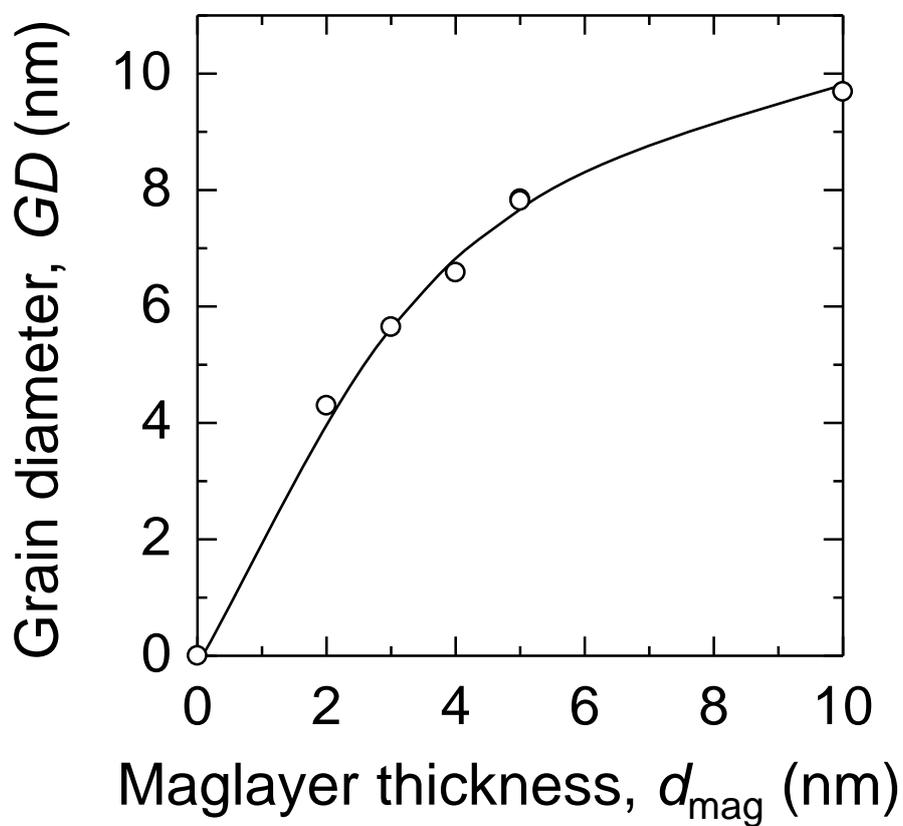


Fig. 3- 11 FePt-SnO グラニューラ薄膜の粒径 (GD)と膜厚 (d_{mag})の関係

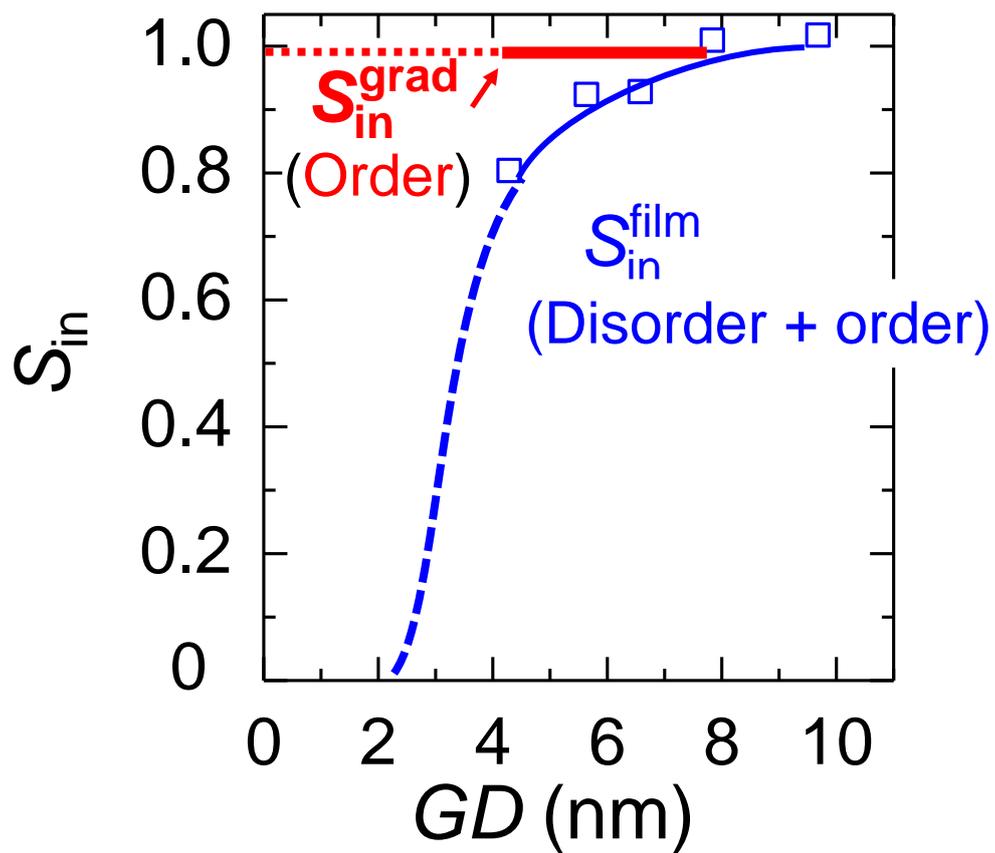


Fig. 3- 12 FePt-SnO グラニューラ薄膜の規則度 (S_{in})の粒径 (GD)依存性

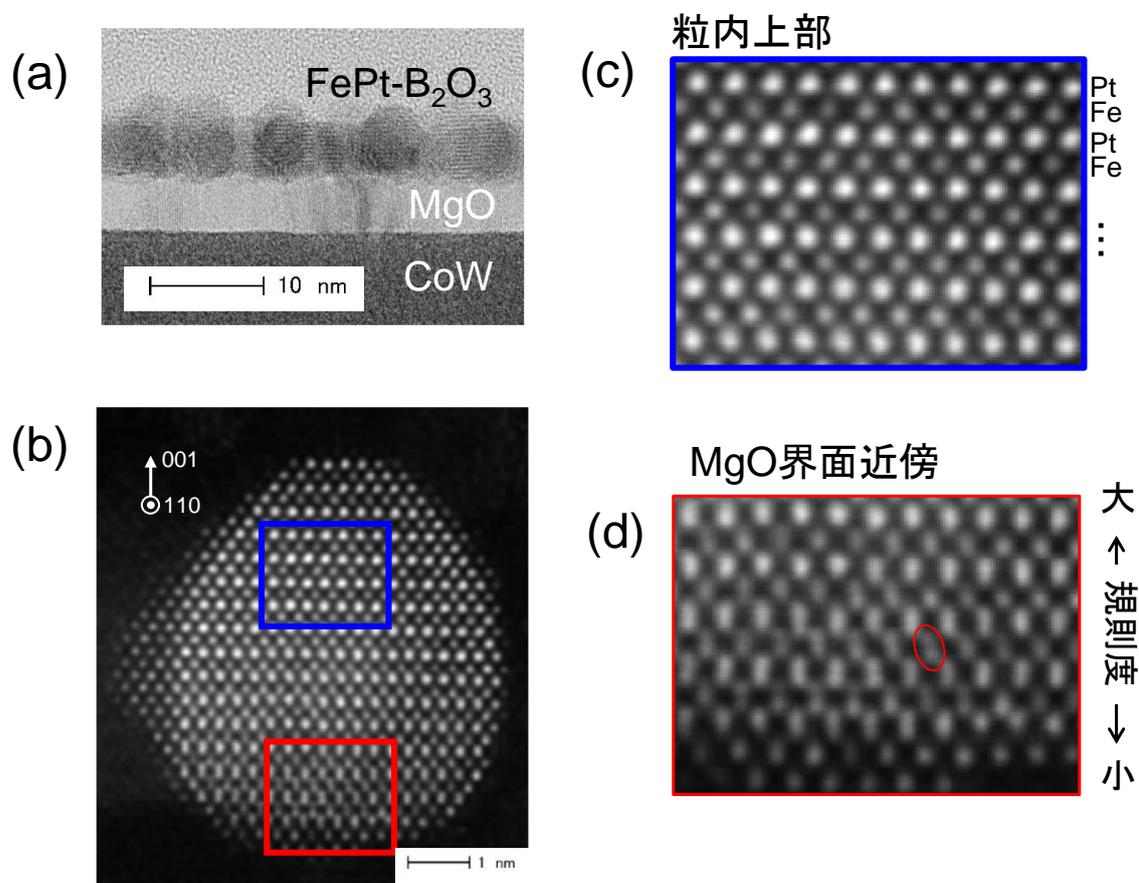


Fig. 3-13 FePt-B₂O₃ グラニューラ薄膜中の結晶粒の原子配列
 (a) STEM 明視野像 (b) FePt 結晶粒, (c) 粒内上部, (d) MgO 界面近傍の
 STEM-HAADF 像

第4節 FePt 結晶粒の規則度に及ぼす粒界材,

下地層の影響

本節では、粒界材、下地層が規則構造に及ぼす影響について考える。前述したように、粒界材の影響を検討するため、FePt 結晶粒と粒界材との界面エネルギーに着目し、その指標として界面エネルギーと相関がある粒界材の T_m を用いた。一方で、下地層の影響を検討するため、FePt 結晶粒と MgO 下地層との格子歪に着目し、その指標として MgO 下地層の格子定数 (a_{MgO}) を用いた。Fig. 3-14 (a) には、粒界材の T_m と、 $d_{\text{mag}} = 5 \text{ nm}$ での a_{MgO} に対する、 $S_{\text{in}^{\text{grad}}}(\text{Order})$ の変化をプロットした。 $S_{\text{in}^{\text{grad}}}(\text{Order})$ の等値線が概ね、縦方向に引けることから、 a_{MgO} との相関が強いことがわかり、 a_{MgO} が約 4.21 \AA から 4.24 \AA まで増加すると、 $S_{\text{in}^{\text{grad}}}(\text{Order})$ は約 0.62 から 0.99 まで増加した。以上の結果から、規則相の規則度は下地層とのヘテロ界面の影響を強く受けることが判明した。また、Fig. 3-14 (b) には一例として FePt-B₂O₃, SnO, MnO グラニューラ薄膜 ($d_{\text{mag}} = 5 \text{ nm}$) における in-plane XRD の MgO 相 (200) 面からの回折線のプロファイルを示した。MgO 相のブラック角 ($2\theta_x$) は粒界材種に依存して、約 42.9 から 42.6 deg まで変化することがわかった。Fig. 3-15 には、不規則部の体積膜厚 (d^{disorder}) と $d_{\text{mag}} = 2 \text{ nm}$ での a_{MgO} との相関を示した。ここで、 d^{disorder} は I_{110} の d_{mag} 依存性の切片より算出した。 a_{MgO} が約 4.20 \AA から 4.22 \AA まで増加するにしたがって、 d^{disorder} は約 0.1 から 1.6 nm まで増加している。これは、FePt 結晶粒と MgO 下地層との格子歪が増加し、FePt 結晶粒が面内方向に伸張することで d^{disorder} が増加することを示している。また、in-plane XRD プロファイルからも、MgO 相のブラック角が粒界材種に依存していることがわかる。

ここで、 a_{MgO} の粒界材種依存性の要因について考える。Fig. 3-16 (a) には、 a_{MgO} と GD との相関を示した。ここで、 GD は $d_{\text{mag}} = 2, 5 \text{ nm}$ のときの値をプロットしている。 GD が約 2.5 nm から 8 nm に増加するに伴い、 a_{MgO} が約 4.21 \AA から 4.24 \AA まで増加していることがわかる。これは FePt 結晶粒と MgO 下地層との界面の増大が a_{MgO} の増加に寄与していることを示唆している。L1₀ 型 FePt の格子定数 a の文献値である 3.85 \AA は、 a_{MgO} の文献値である 4.21 \AA よりも小さいが、点欠陥が入ることで [4], MgO の 1 格子に対して、FePt の 2 格子分がのるため、 a_{MgO} が増加すると考えられる (Fig. 3-16 (b))。

以上のことから、粒界材による FePt 結晶粒の粒径の変化が、格子歪に影響を及ぼし、その格子歪の変化が規則構造の変化を誘発していることが明らかになった。

Fig. 3-17 には、 R_{parallel} と $S_{\text{in}^{\text{grad}}}(\text{Order})$ との関係を示す。 R_{parallel} は $S_{\text{in}^{\text{grad}}}(\text{Order})$ が減少するにしたがって、減少することがわかった。これは、FePt 結晶粒が L1₀ 型構造への規則化に伴い、面内方向に伸張したようなテトラ構造を有することで、 c 軸面内配向結晶粒の形成を妨げていることを示している。

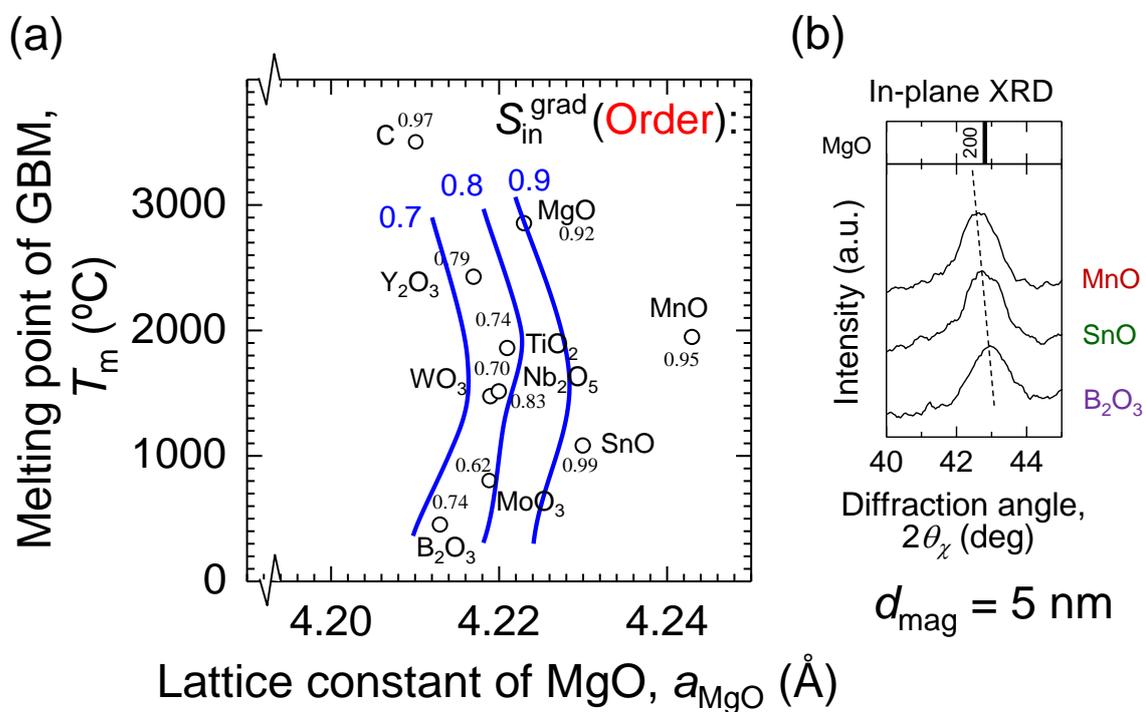


Fig. 3-14 (a) $d_{mag} = 5$ nm における MgO 下地層の格子定数 (a_{MgO}) と粒界材の融点 (T_m) に対する規則相の規則度 ($S_{in}^{grad}(\text{Order})$) の変化
 (b) MgO 相(200)のブラック角の変化

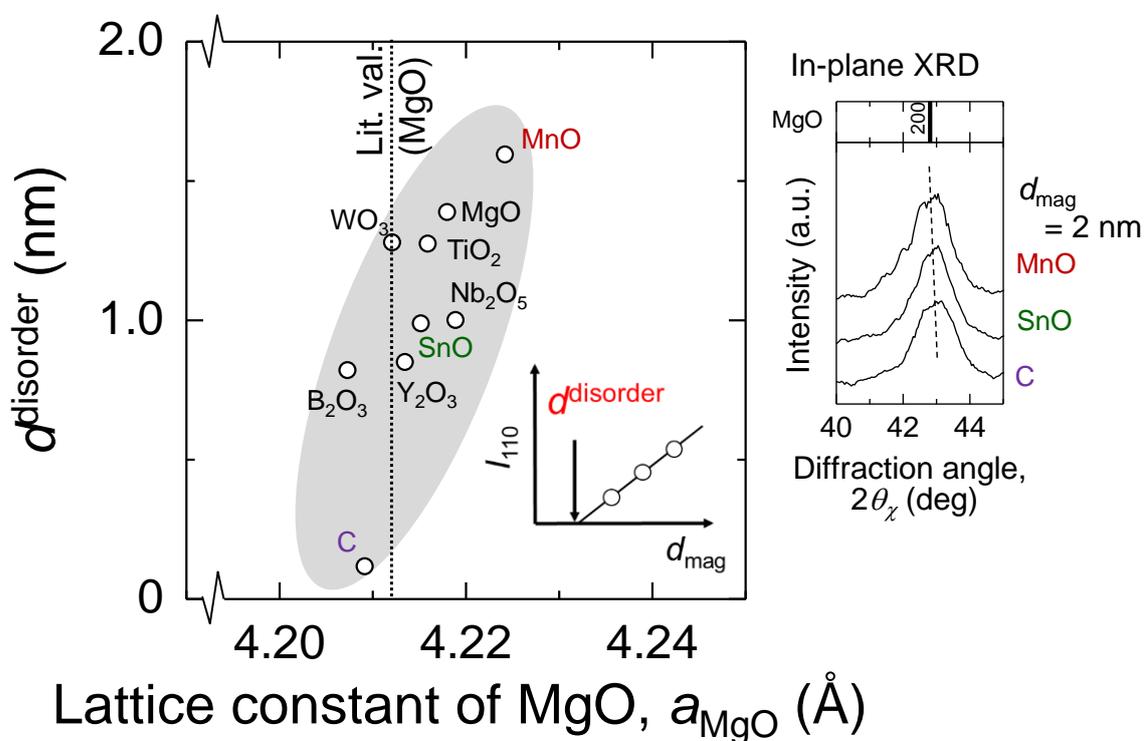


Fig. 3-15 不規則部の体積膜厚 (d^{disorder})と $d_{\text{mag}} = 2 \text{ nm}$ における MgO 下地層の格子定数 (a_{MgO})との相関

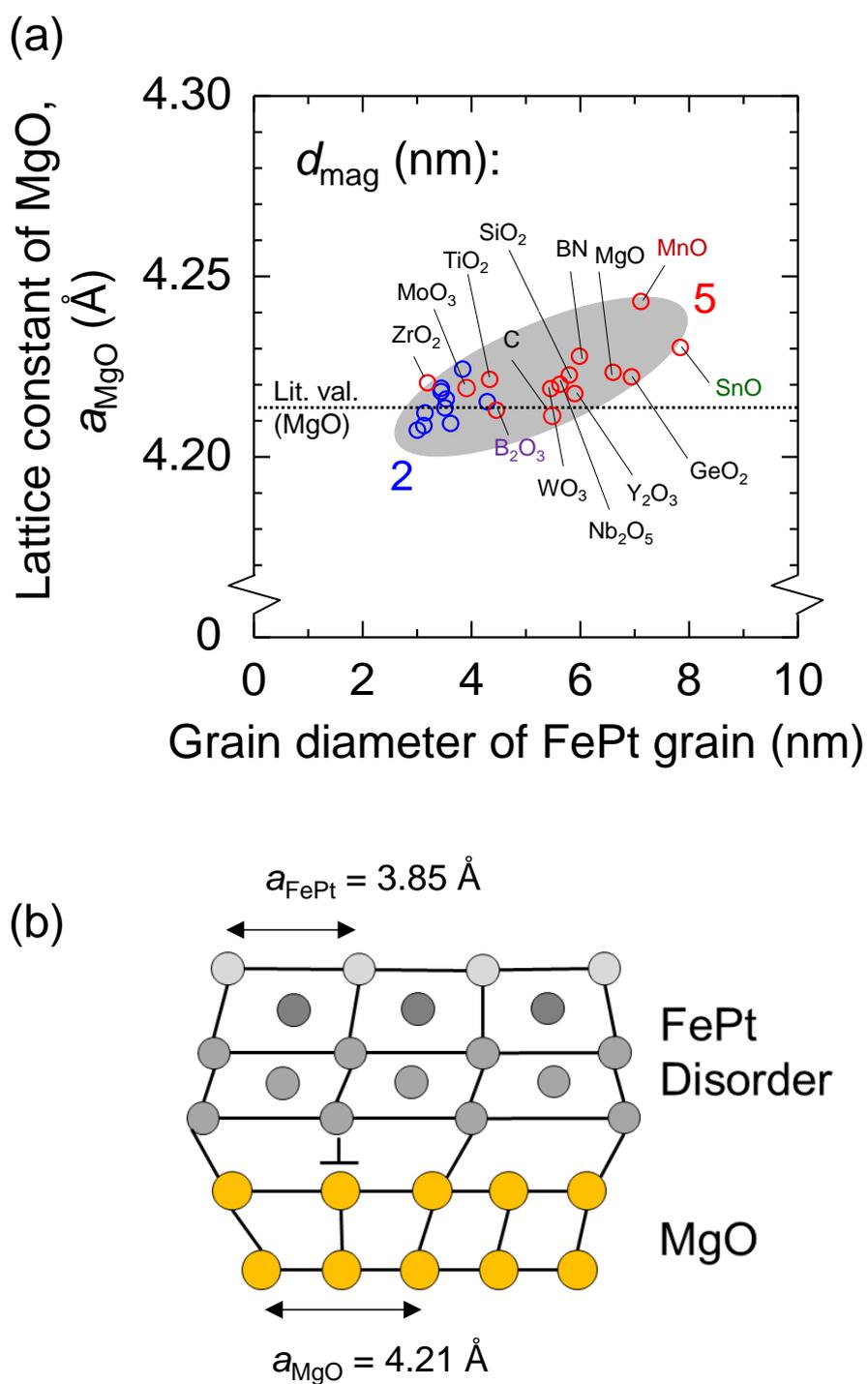


Fig. 3-16 (a) MgO 下地層の格子定数 (a_{MgO})と FePt 結晶粒径 (GD)との相関
 (b) 点欠陥による a_{MgO} の増加メカニズム

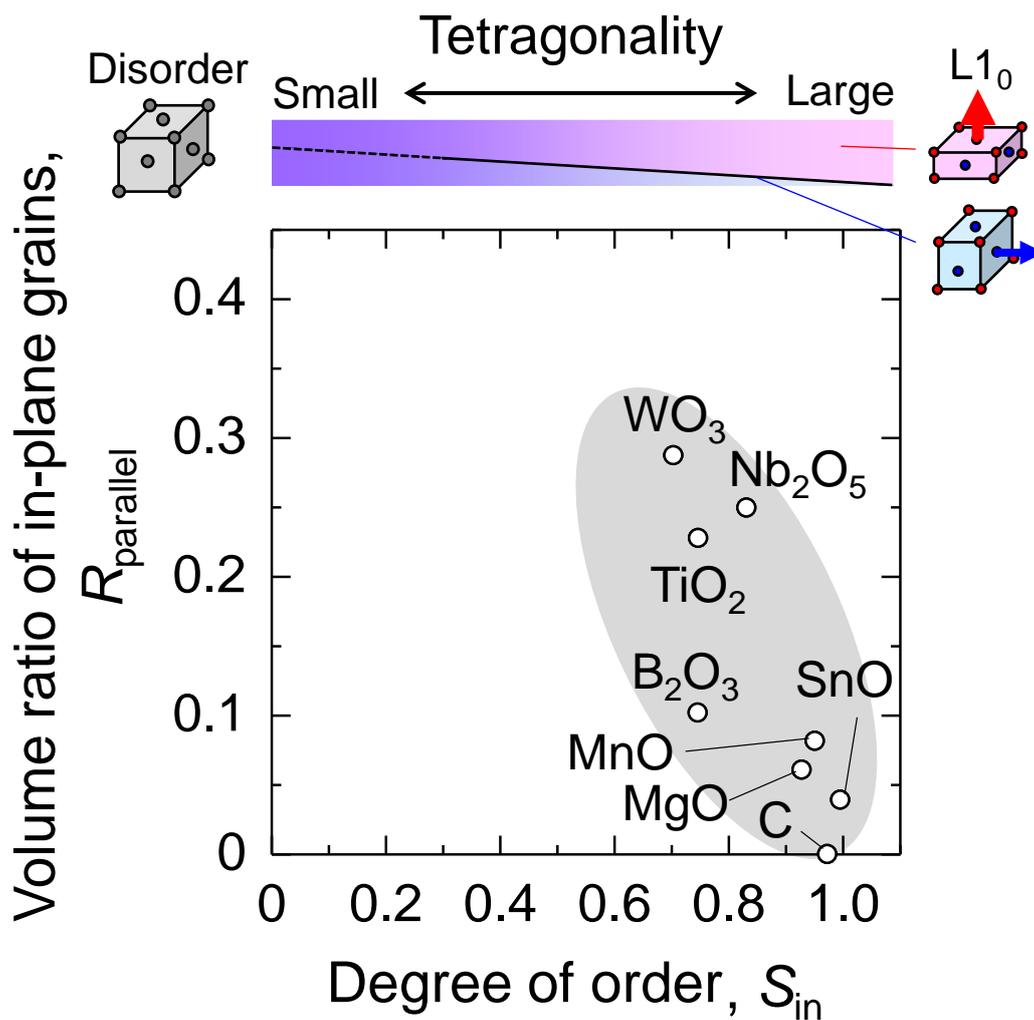


Fig. 3-17 c 軸面内配向結晶粒の体積割合 (R_{parallel}) と規則度 (S_{in}) との関係

第5節 FePt-粒界材グラニューラ薄膜の規則化機構

本節では、これまでの結果を踏まえて規則化のメカニズムを考える。Fig. 3-19にはその模式図を示す。まず、 a_{MgO} と FePt の格子定数の差による格子歪により FePt の格子が面内方向に伸張され、面直方向に格子が収縮する。その結果、最隣接原子対が層方向に形成される。正則固溶体近似においては、再隣接原子が Fe-Fe や Pt-Pt の同種原子同士での結合よりも、Fe-Pt の異種原子での結合の方が安定であるため、再隣接原子対は Fe-Pt となり層方向に Fe-Pt の原子対の数が増大していく。以上のことから、結晶粒は不規則構造から、膜厚方向に格子緩和しながら原子層の組成変調がかかっていくことで、徐々に規則構造へと変遷していくと推察される。

Fig. 3-19 には、規則構造の FePt 結晶粒の粒径・MgO 下地層の格子定数の依存性を示した。MgO 下地層上に FePt 結晶粒が成長すると、その GD の増加に応じて、 a_{MgO} が増加する。 GD が小さい場合は、 a_{MgO} の増加が小さく、MgO 下地層と FePt 結晶粒との格子歪も小さくなる。そのため、格子歪の緩和層である不規則部の体積は減少するが、格子歪の効果が弱まるため、規則部の規則度は減少する。一方で、 GD が大きい場合は、 a_{MgO} の増加が大きく、FePt 結晶粒との格子歪の効果も大きくなる。そのため、格子歪の緩和層である不規則部の体積が増加し、規則部の規則度も増加する。

自由エネルギー (正則固溶体近似):

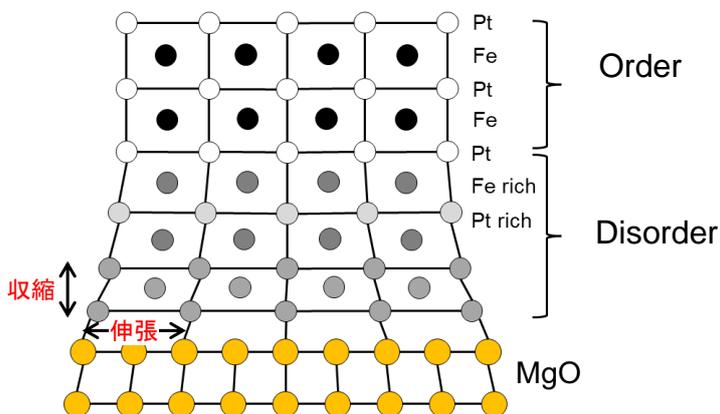
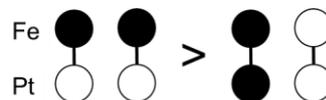
$$G = G_{\text{Fe}}(1-x) + G_{\text{Pt}}x + \Omega_{\text{FePt}}(1-x)x + RT[(1-x)\ln(1-x) + x\ln x]$$

x : Pt組成

G_M : Mの自由エネルギー

Ω_{FePt} : 相互作用パラメータ

$$\Omega_{\text{FePt}} < 0$$



5) 同種原子層の交互積層

4) Fe-Pt原子対数: 増大

3) 再隣接原子対: 層方向

2) 面直格子収縮

1) 面内格子伸張

Fig. 3-18 規則構造の不均一性の形成メカニズム

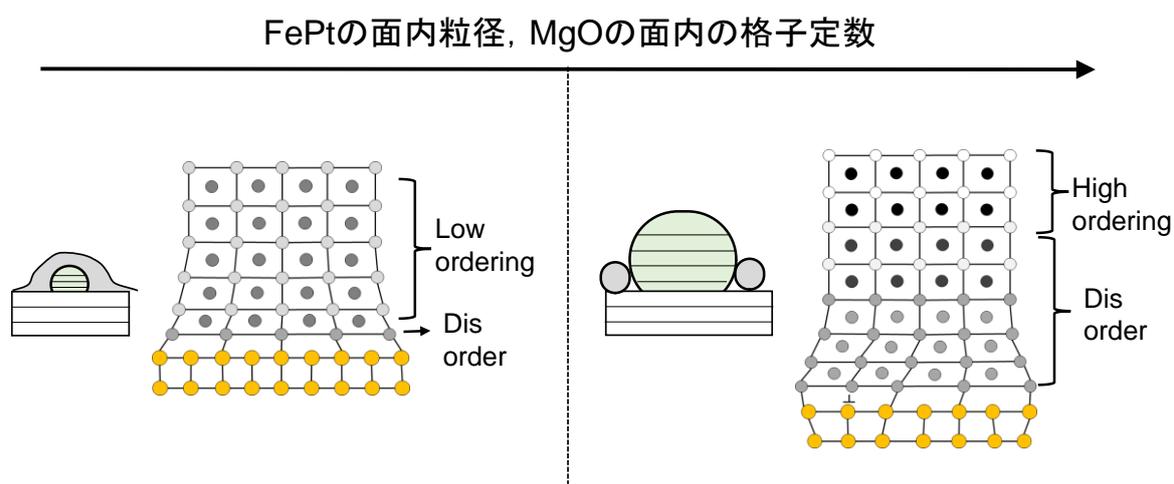


Fig. 3- 19 規則構造の FePt 結晶粒の粒径・MgO 下地層の格子定数の依存性

第6節 結言

本章では、種々の粒界材を有する FePt グラニューラ薄膜を作製し、粒界材が薄膜組織および、L1₀ 型 FePt 系規則合金の規則度に及ぼす影響について検討し、以下の結果を得た。

1. 組織に及ぼす粒界材の影響

膜厚 5nm の FePt グラニューラ薄膜の薄膜組織は、粒界材の融点 (T_m)、ならびに表面エネルギー (E_{suf})の違いにより、以下のように変化することがわかった。

1. $T_m > 1580\text{ }^\circ\text{C}$ (FePt), $E_{\text{suf}} < 1.1\text{ J/m}^2$ (MgO 下地層)

メイズ組織が形成

2. $T_m < 1580\text{ }^\circ\text{C}$ (FePt), 1.1 J/m^2 (MgO 下地層) $< E_{\text{suf}} < 2.7\text{ J/m}^2$ (FePt)

孤立肥大組織が形成

3. $T_m > 1580\text{ }^\circ\text{C}$ (FePt), 2.7 J/m^2 (FePt) $< E_{\text{suf}}$

孤立組織が形成

2. 規則度に及ぼす粒界材の影響

FePt グラニューラ薄膜の FePt 結晶粒では、L1₀ 規則構造の不均一性が存在し、2 相析出構造、並びに MgO 下地層と以下の相関を示すことがわかった。

1. FePt 結晶粒の規則化した領域では、L1₀ 規則度 (S_n)は MgO 下地層の格子定数と正相関を有し、MgO 下地層の格子定数が約 4.21 Å から 4.24 Å まで増加すると、規則相の S_n は約 0.62 から 0.99 まで増加した

2. FePt 結晶粒の粒径が約 2.5 nm から 8 nm に増加するに伴い、MgO 下地層の格子定数は約 4.21 Å から 4.24 Å まで増加した

3. FePt 結晶粒の粒径は粒界材に依存した

この実験結果から、粒界材による FePt 結晶粒の粒径の変化が、格子歪に影響を及ぼし、その格子歪の変化が規則構造の変化を誘発していることが明らかになった。さらに、規則構造の不均一性は MgO 下地層との格子歪によって形成され、FePt 結晶粒の歪み緩和層が不規則相となること、この不規則相上に形成された規則相の規則度には粒径依存性や膜厚依存性がないことを明らかにした。

以上より FePt 結晶粒において低粒径と高規則度を両立させるには、規則構造の不均一性の抑制と規則相の規則度の向上が必要不可欠であることが明らかになった。

参考文献

- [1] Y. K. Takahashi et al., *J. Appl. Phys.* **95**, 2690 (2004)
- [2] C.-B. Rong et al, *Adv. Mat.* **18**, 2984 (2006)
- [3] 平林 真, 岩崎 博, 1967, 規則格子と規則-不規則変態, 日本金属学会
- [4] S. Wicht et al, *J. Appl. Phys.* **119**, 115301 (2016)

第4章 FePt 基グラニューラ薄膜の磁気特性に及ぼす粒界材の効果

第1節 緒言

FePt グラニューラ薄膜の磁気特性に及ぼす影響を考えるにあたり、初めに現行で実用化されている CoPt グラニューラ薄膜の磁気特性について考える。第1章で述べたように、不規則合金である CoPt グラニューラ薄膜の磁気特性については、粒界材の T_m で整理されることが我々の研究室の検討によって明らかになっている。Fig. 4-1 には低融点 (T_m) な粒界材を有する CoPt グラニューラ薄膜の(a) 平面, (b) 断面 TEM 像を示した [1]。平面, 断面 TEM 像ともに、黒い部分の CoPt 結晶粒と白い部分の粒界材が良好に分離している様子が確認できる。Fig. 4-2 には、CoPt グラニューラ薄膜の(a) M_s , (b) K_u の粒界材 T_m 依存性を示した [2]。 M_s , K_u ともに T_m と線形の関係性を有し、低 T_m ほど、高 M_s , 高 K_u が実現される。特に、 M_s は、低 T_m ほど CoPt 結晶粒と粒界材が完全に分離したときの値である、c.s (complete separation) 値に近づく。このことから、粒界材の T_m は磁性層と粒界相の 2 相分離析出度合いの指標となっていることがわかる。

一方で、規則合金である L1₀ 型 FePt グラニューラ薄膜では、磁気特性が非磁性粒界材に依存することが報告されている [3, 4] が、 M_s , K_u の両方に注目して、真性磁気特性に及ぼす粒界材の影響を議論した報告はない。また、Fig. 4-3 に示したような、第3章で明らかにした FePt グラニューラ薄膜の規則構造の粒内不均一性と 2 相分離析出組織とが磁気特性に及ぼす影響についても明らかになっていない。

そこで本章では粒界材が FePt グラニューラ薄膜の磁気特性に及ぼす効果について、2 相分離析出の度合いの指標である粒界材の T_m に着目し、検討を行った。また、第3章で評価した組織、規則度、不規則 / 規則体積比、 c 軸配向の影響についても合わせて議論を行った。本章の構成は第1節にて緒言を述べ、第2節にて種々の粒界材を用いた FePt グラニューラ薄膜の飽和磁化、第3節においてグラニューラ薄膜の垂直磁気異方性エネルギーについて検討した。第4節はこれまでの結果を踏まえた低粒径・高規則度 (高 K_u) のための材料設計指針について検討した。第5節は本章の結言である。

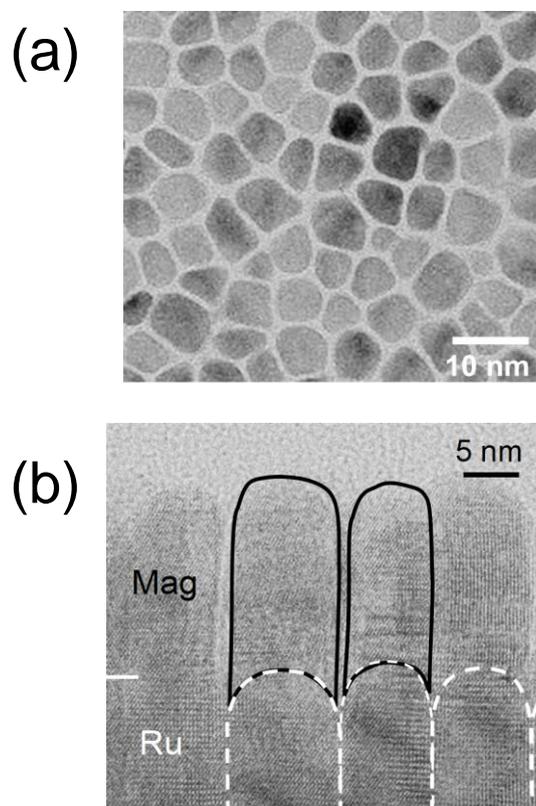


Fig. 4 - 1 CoPt グラニューラ薄膜の(a) 平面, (b) 断面 TEM

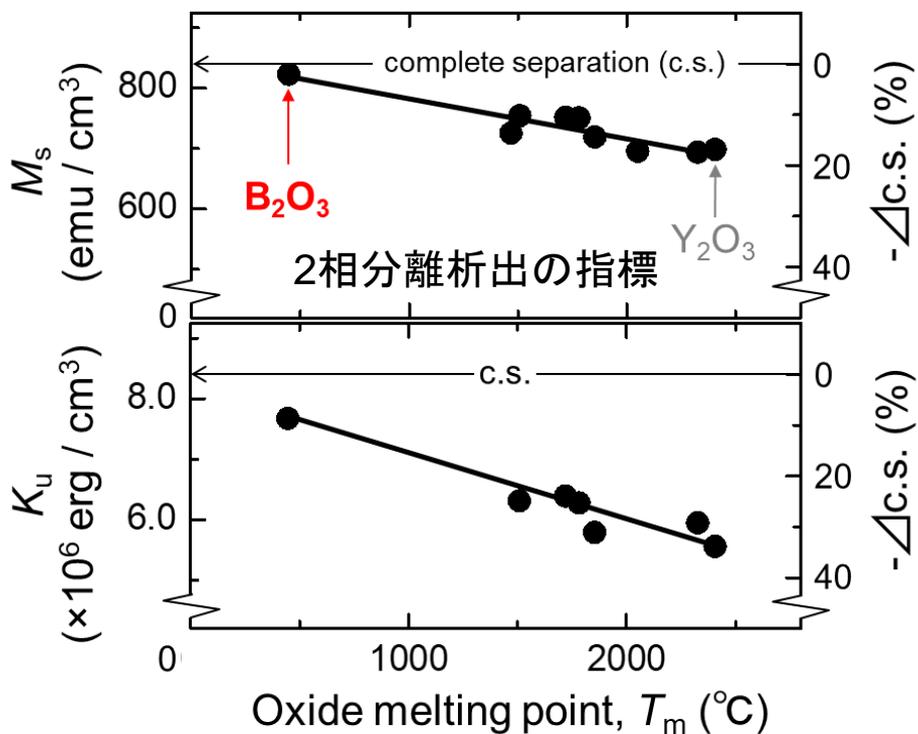


Fig. 4-2 CoPt グラニューラ薄膜の(a)飽和磁化 (M_s), (b) 垂直磁気異方性エネルギー (K_u)の粒界材融点 (T_m)の依存性

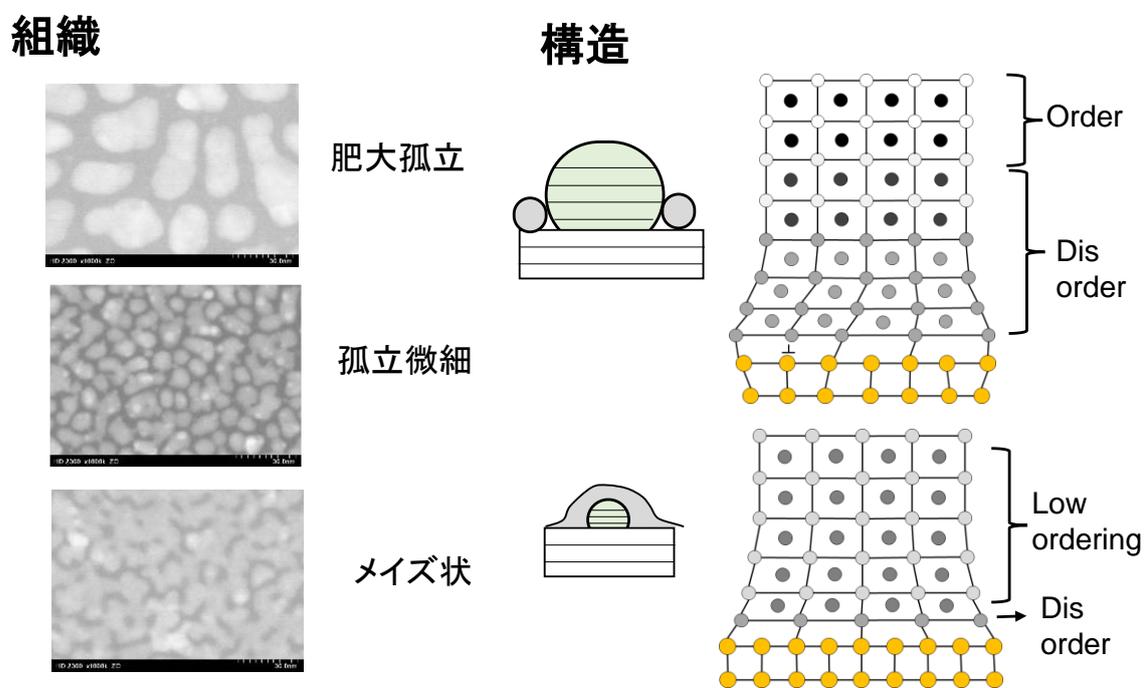


Fig. 4 - 3 FePt グラニューラ薄膜の組織と構造

第2節 FePt-粒界材グラニューラ薄膜の飽和磁化に及ぼす粒界材の効果

初めに、磁化曲線によりグラニューラ薄膜の M_s の評価を行った。Fig. 4-4 には、一例として、(a) FePt-B₂O₃ (T_m (°C): 450)、(b) SnO (1080)、(c) TiO₂ (1857)、C (3500) グラニューラ薄膜の磁化曲線を示した。なお、FePt グラニューラ薄膜の M_s は FePt 結晶粒と粒界材との体積平均をとった値である。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)、保磁力 (H_c) は試料間で大きく異なっていることがわかる。Fig. 4-5 には FePt グラニューラ薄膜の M_s の粒界材の T_m 依存性を示した。なお、各 M_s 値は、その膜厚依存性の傾きから評価した。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。特に HAMR 媒体で広く用いられている FePt-C グラニューラ薄膜 [5, 6, 7, 8, 9, 10] では、C 粒界材により FePt 結晶粒の飽和磁化が 1140 (文献値) [11, 12, 13] から 710 emu/cm³ まで低下した。以上のことから、FePt グラニューラ薄膜においても M_s は粒界材の融点に強く依存することを明らかにした。これは粒界材の融点が低いほど、FePt 結晶粒と粒界材との相分離が良好となるためと考えられる。以上の結果から、高 M_s の実現には、低融点を有する粒界材の添加が有効であるという指針が得られた。

ここで、粒界材との分離が不十分であると、FePt グラニューラ薄膜の磁気特性が劣化する要因は、FePt 結晶粒中に取り残された粒界材と Fe 原子との界面で、Fe のスピン軌道相互作用の片側が失われるためと考えられる。一方で、このような効果は、FePt と粒界材が接触する結晶粒の表皮でも同じく発生すると考えられ、サイズが小さいほど影響が顕著になると考えられる。一例として、FePt-C グラニューラ薄膜では、 M_s が文献値に比べて、40%程劣化しているため、薄膜中に 40%ほど磁性を失っている領域が存在していることを示唆している。

続いて、 H_c について議論する。Fig. 4-6 には、FePt グラニューラ薄膜の H_c の (a) 粒界材の T_m 、(b) S_m 依存性を示した。なお、 H_c の S_m 依存性のグラフには典型的な組織も合わせて示した。 H_c は粒界材に依存して、約 0.3 から 29.3 kOe まで様々な値を取るが、粒界材の T_m との相関は認められなかった。一方で、 H_c は S_m と正相関を有することが判明した。また、メイズ組織よりも孤立組織の方が H_c が向上していることがわかる。これらの結果から、粒界材種に依らず、 H_c は規則度との相関が強いことを明らかにした。

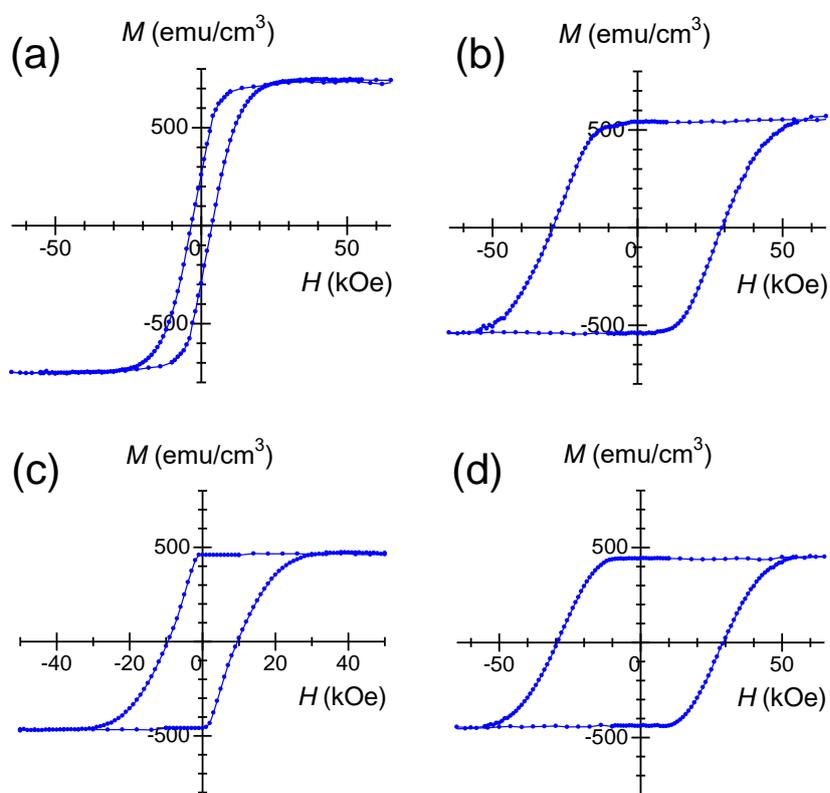


Fig. 4 - 4 (a) FePt-B₂O₃ (T_m (°C): 450)、(b) SnO (1080)、
(c) TiO₂ (1857)、C (3500) グラニューラ薄膜の磁化曲線

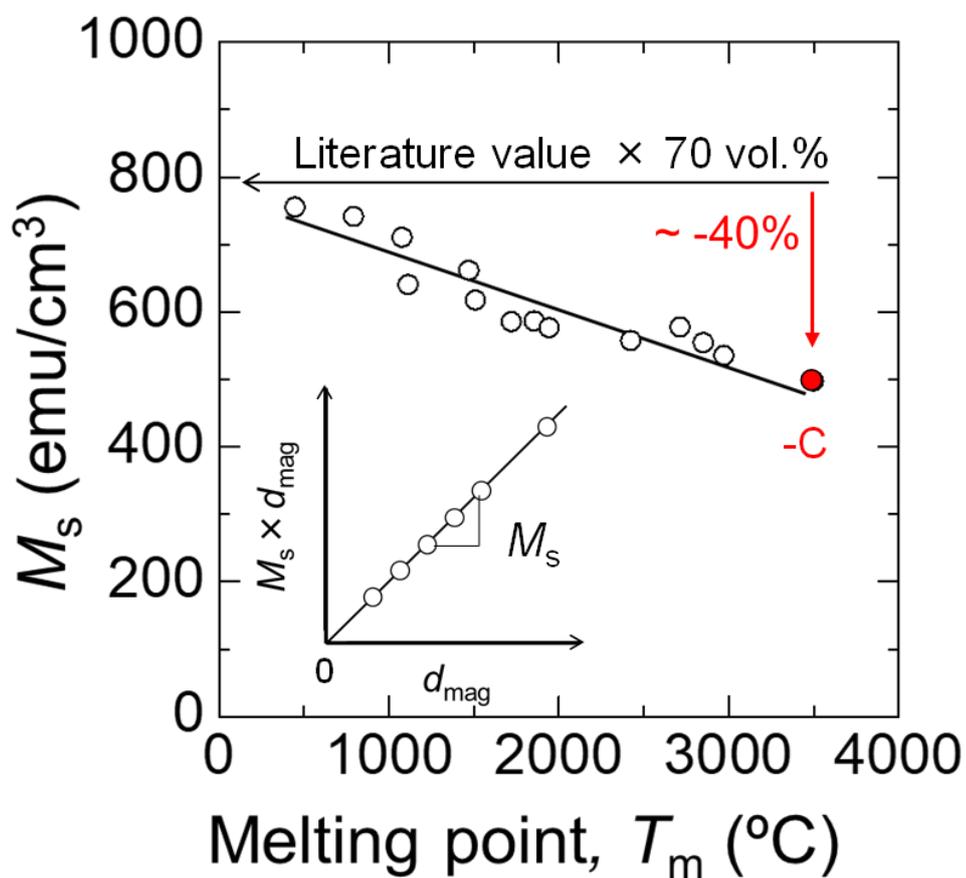


Fig. 4-5 FePt グラニューラ薄膜の飽和磁化 (M_s)の粒界材融点 (T_m)の依存性

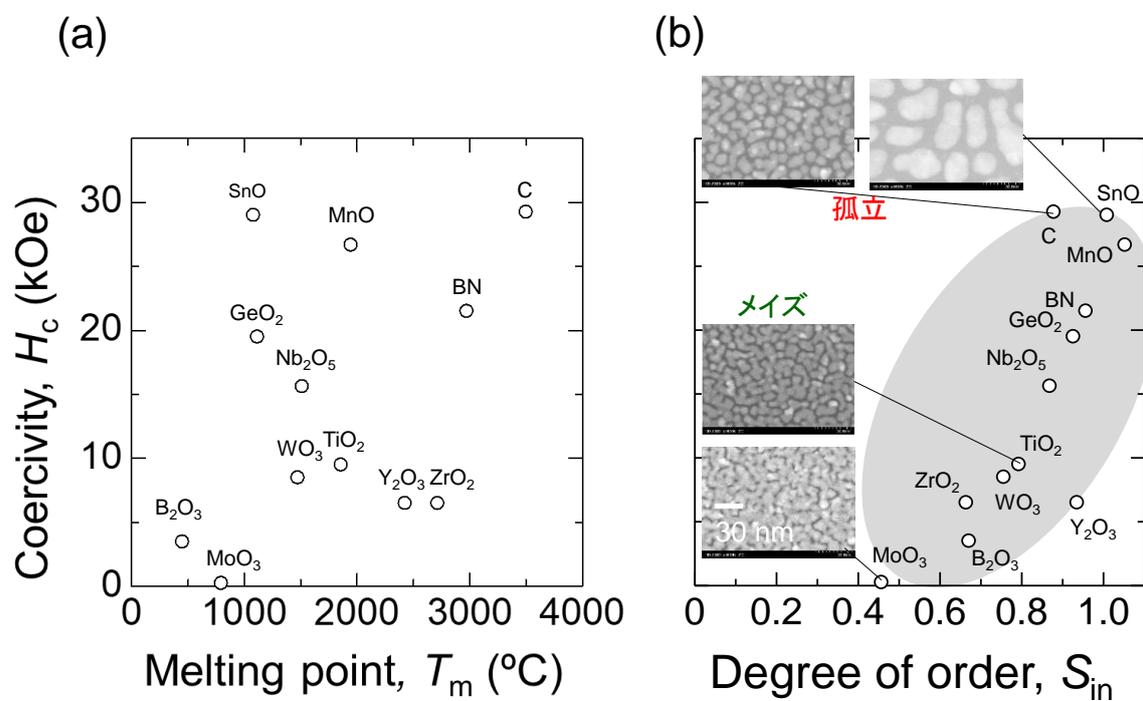


Fig. 4 - 6 FePt グラニューラ薄膜の保磁力 (H_c)の(a) 粒界材融点 (T_m),
(b) 規則度 (S_{in})依存性

第3節 FePt-粒界材グラニューラ薄膜の垂直磁気異方性

エネルギーに及ぼす粒界材の効果

Fig. 4-7には、一例として、(a) FePt-B₂O₃, (b) SnO, および (c) C 粒界材を有する FePt グラニューラ薄膜のトルク曲線を磁化の角度 θ に対して[14] 示した. いずれのグラニューラ薄膜でも FePt 相の体積割合は 70 %にもかかわらず, トルク曲線の振幅は試料間で著しく異なる. また, FePt-B₂O₃ グラニューラ薄膜のトルク曲線に注目すると $\theta = 180^\circ$ 付近でうねりのような振る舞いが確認できる. これは, c 軸面内配向結晶粒に起因する 90° 位相がシフトしたトルク曲線が重畳したことにより生じると考えられ, c 軸面内配向結晶粒はトルク曲線の高次項に影響を及ぼすものと考えられる. Fig. 4-8には, FePt グラニューラ薄膜における垂直磁気異方性エネルギーの 2θ 成分 ($K_{u\perp}^{2\theta}$)と 4θ 成分 ($K_{u\perp}^{4\theta}$)の比と, R_{parallel} との関係を示した. なお, $K_{u\perp}^{2\theta}$, $K_{u\perp}^{4\theta}$ は膜厚依存性を測定し, その傾きから算出した. $K_{u\perp}^{4\theta}/K_{u\perp}^{2\theta}$ は R_{parallel} と正相関を有し, R_{parallel} が 0 から 0.28 まで増加するにつれて, $K_{u\perp}^{4\theta}/K_{u\perp}^{2\theta}$ が 0.15 から 0.86 まで増加することが判明した. このことから, c 軸面内配向結晶粒は垂直トルク曲線の高次項 (4θ 成分)に影響を及ぼすことが判明した.

続いて, c 軸配向結晶粒の垂直磁気異方性エネルギーに対して, 第3章で明らかになった規則構造の不均一性が及ぼす影響を検討した. Fig. 4-9には, FePt-SnO グラニューラ薄膜の飽和トルクの 2θ 成分 ($I_{2\theta}^{\text{sat}}$)の d_{mag} 依存性を示した. $I_{2\theta}^{\text{sat}}$ は $d_{\text{mag}} = 2 \sim 7.5$ nm まで線形に増加し, $d_{\text{mag}} \geq 7.5$ nm では飽和するような描像が得られた. $I_{2\theta}^{\text{sat}}$ の線形的な増加は, 一定の規則度を有する FePt 結晶粒が d_{mag} 方向に均一に成長していることを示している. また, 線形外挿線を考えると, $I_{2\theta}^{\text{sat}}$ は d_{mag} 軸に切片を有し, その値は約 0.31 nm であった. これはグラニューラ薄膜中に異方性に寄与しない部分が存在していることを示唆する. 第3章の XRD 結果を鑑みると, この結果は不規則部があることに対応している. Fig. 4-10には, FePt-SnO グラニューラ薄膜の $K_{u\perp}$ と d_{mag} との関係を示した. ここで, $K_{u\perp}^{\text{film}}$ は構造不均一性を考慮せずに評価した膜の平均的な垂直磁気異方性エネルギーを示している. また, $K_{u\perp}^{\text{grad(Disorder)}}$, $K_{u\perp}^{\text{grad(Order)}}$ は規則構造の不均一性を考慮し, それぞれ部分の $I_{2\theta}^{\text{sat}}$ の膜厚依存性の傾きから評価した値である. d_{mag} が 2 nm から 7.5 nm まで増加するにしたがって増加し, $K_{u\perp}^{\text{film}}$ は約 1.9×10^7 から 2.2×10^7 erg/cm³ まで増加し, $K_{u\perp}^{\text{grad(Order)}}$ に漸近した. 一方で, $K_{u\perp}^{\text{grad(Order)}}$ は d_{mag} に対して一定であり, 規則部の垂直磁気異方性エネルギーは膜厚に対して依存しないことを明らかにした. 以上のことより, 垂直磁気異方性エネルギーにおいても, 規則構造の不均一性を考慮せずに, 膜の平均的な値を評価すると, 膜厚依存性が生じることを明らかにした. Fig. 4-11には, $K_{u\perp}^{\text{grad(Order)}}$ の粒界材の T_m と $S_m^{\text{grad(Order)}}$ に対する変化を示した. $K_{u\perp}^{\text{grad(Order)}}$ は粒界材種によって, 約 0.8×10^7 から 2.3×10^7 erg/cm³ まで様々な値を取ることがわかる. 等値線に注目すると, ほぼ縦方向に引

くことができることから、 $K_{u\perp}^{\text{grad}}(\text{Order})$ は $S_{\text{in}}^{\text{grad}}(\text{Order})$ と強く相関することが判明した。これは、 $K_{u\perp}^{\text{grad}}(\text{Order})$ は FePt 結晶粒と粒界材との 2 相分離の度合いよりも、L1₀ 構造への規則化によって、決定されることを示している。

以上の結果を踏まえて、FePt 結晶粒の結晶磁気異方性エネルギー (K_u) の評価を行った。Fig. 4-11 には、 K_u の $S_{\text{in}}^{\text{grad}}(\text{Order})$ 依存性を示した。なお、 K_u は c 軸面内配向結晶粒の体積割合 (R_{parallel})、粒界材の体積 (30vol%) を補正して、 $K_u = K_{u\perp}^{\text{grad}}(\text{Order}) / R_{\text{parallel}} \times 10/7$ で算出した。 K_u は $S_{\text{in}}^{\text{grad}}(\text{Order})$ と正相関を有し、完全に規則化した際 ($S_{\text{in}}^{\text{grad}}(\text{Order}) = 1.0$) に $K_u \sim 3.4 \times 10^7 \text{ erg/cm}^3$ であることが判明した。

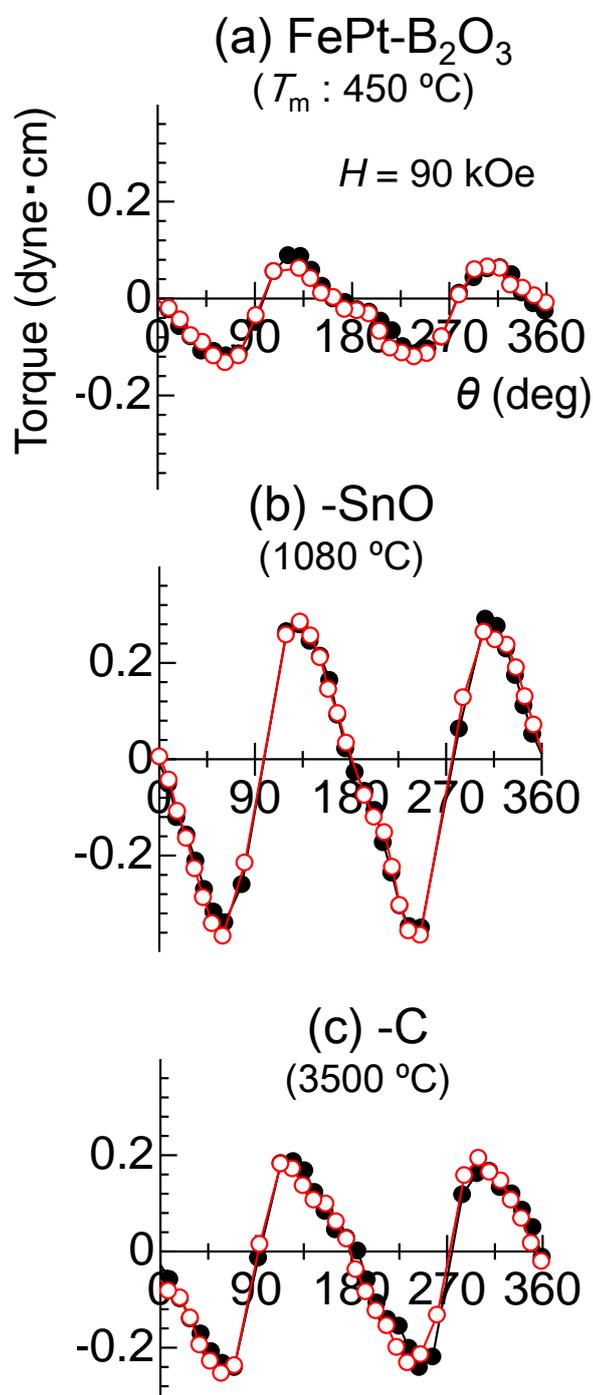


Fig. 4-7 (a) B₂O₃, (b) SnO, (c) C を粒界材とする FePt グラニューラ薄膜の垂直トルク曲線

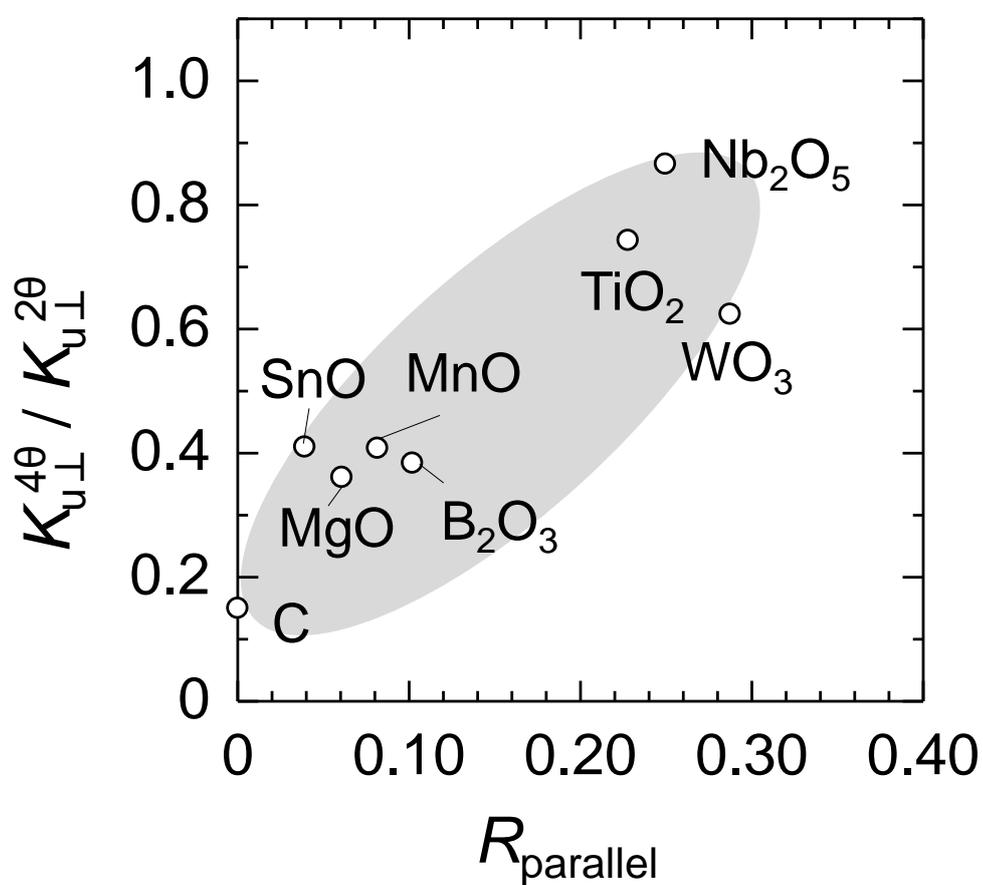


Fig. 4-8 FePt グラニューラ薄膜における垂直磁気異方性エネルギーの 2θ 成分と 4θ 成分の比 ($K_{u\perp}^{4\theta} / K_{u\perp}^{2\theta}$) と c 軸面内配向結晶粒の体積割合 (R_{parallel}) との相関

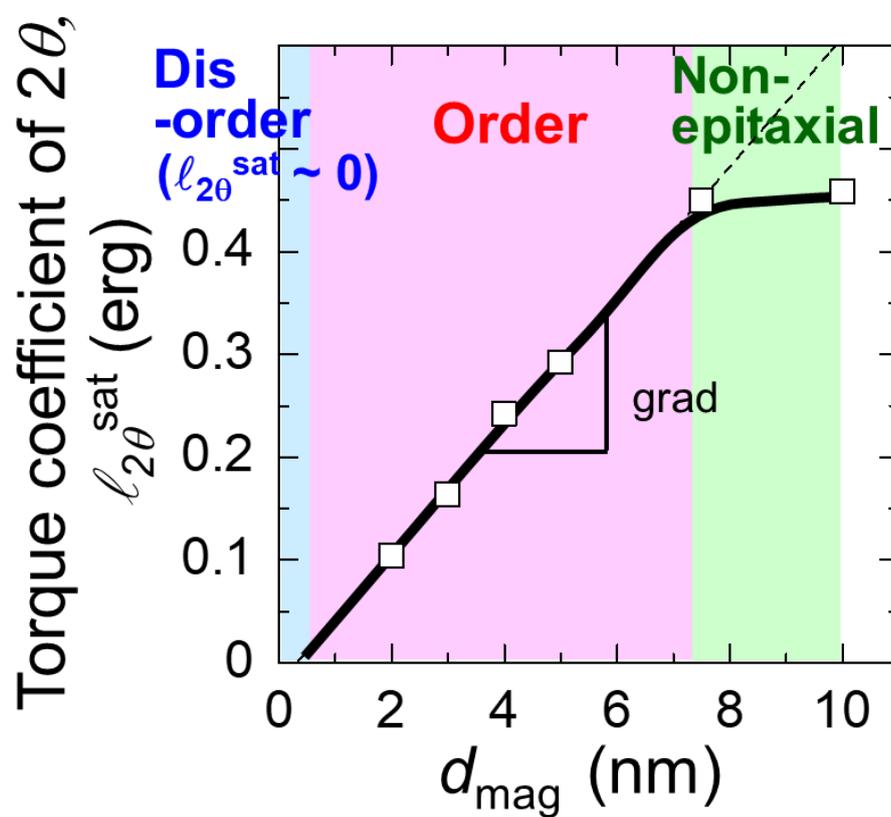


Fig. 4 - 9 FePt-SnO グラニューラ薄膜の垂直トルクの 2θ 成分 ($l_{2\theta}^{\text{sat}}$)の膜厚 (d_{mag})依存性

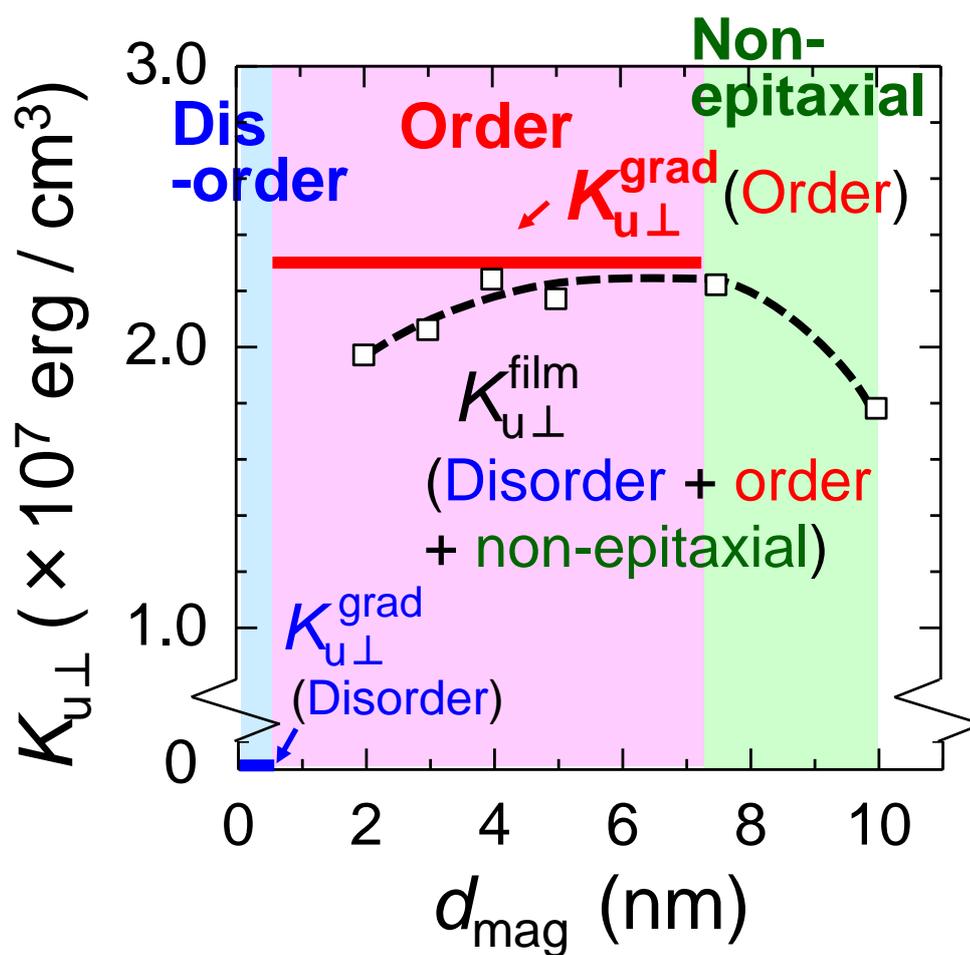


Fig. 4 - 10 FePt-SnO グラニューラ薄膜の垂直磁気異方性エネルギー ($K_{u\perp}$)と磁性層膜厚 (d_{mag})との関係

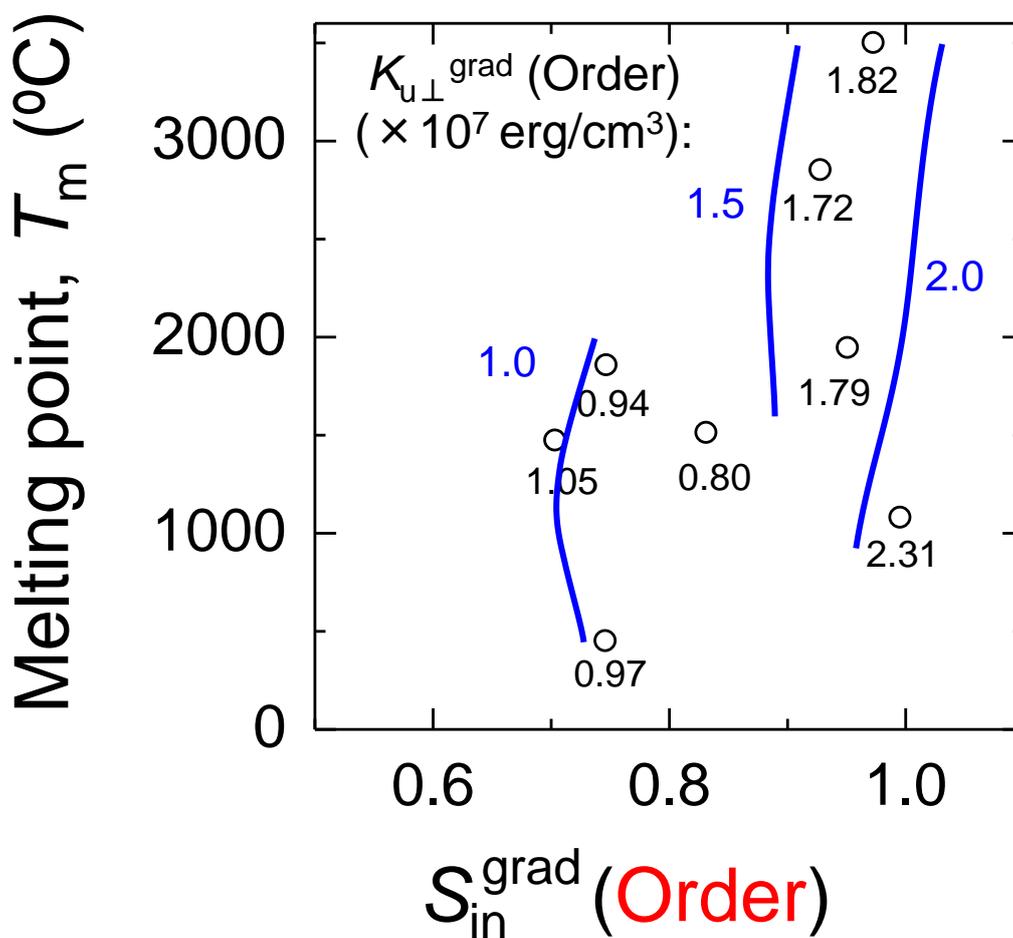


Fig. 4 - 11 粒界材の融点 (T_m)と規則部分の規則度 (S_{in}^{grad} (Order))に対する規則部分の垂直磁気異方性エネルギー ($K_{u\perp}^{grad}$ (Order))の変化

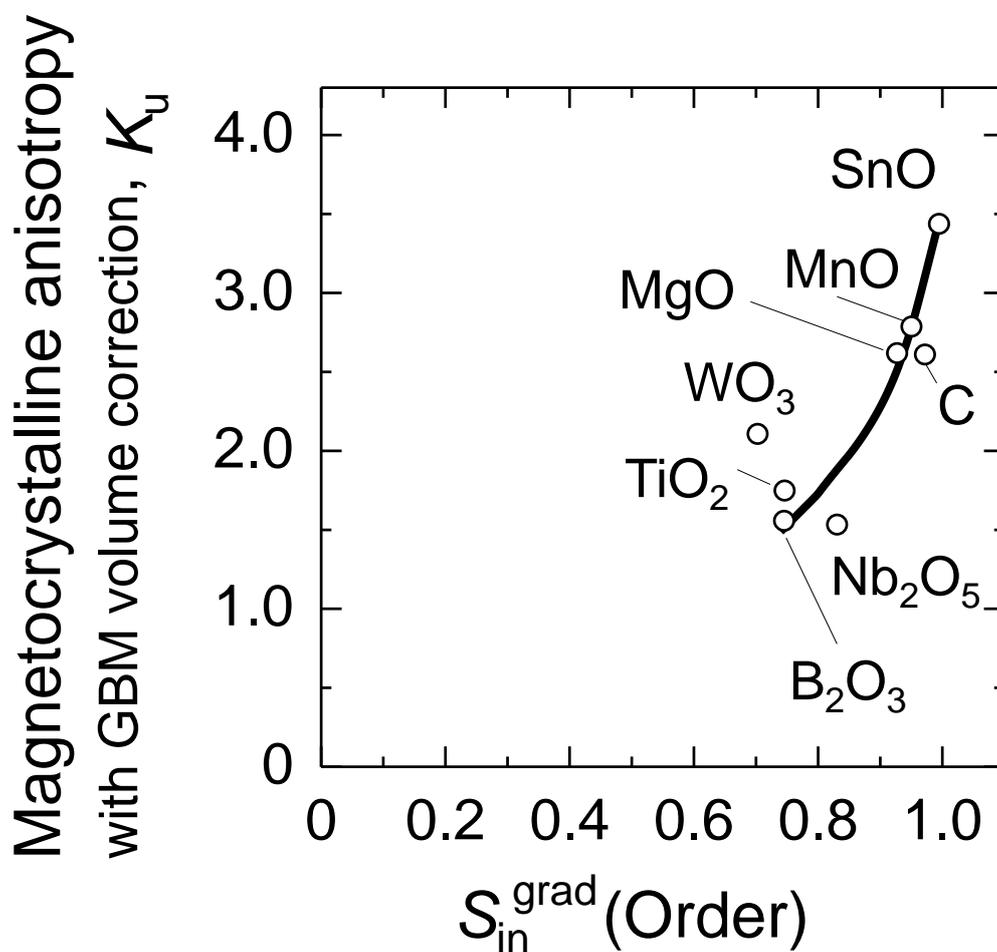


Fig. 4-12 FePt グラニューラ薄膜の結晶磁気異方性エネルギー (K_u)の規則部の規則度 (S_{in}^{grad} (Order))依存性

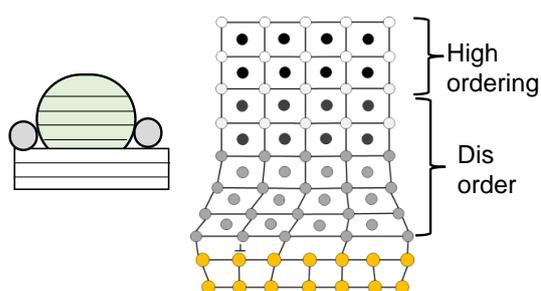
第4節 低粒径・高規則度 (高 K_u) のための材料設計指針

これまでの結果を踏まえて、低粒径・高規則度 (高 K_u) のための材料設計指針を提案する。Fig. 4 - 13 には、これまで得られた結果と、それを踏まえた材料設計指針を示した。まず、これまで得られている結果を総括する。規則度については、FePt の歪み緩和層が不規則相となること、この不規則相上に規則相が形成され、規則相の規則度は粒径依存性や膜厚依存性がないことを明らかにした。また、MgO 下地層の格子定数が増加するほど、規則部分の規則度の増加するものの、結晶粒中の不規則部の体積も増加してしまうことが判明した。また、磁気特性に関しては、 M_s は粒界材の T_m と負相関、 K_u は規則相の規則度と正相関を有することがわかった。以上のことから、不規則相を抑制し、規則相の規則度を増加させることが、低粒径・高規則度 (高 K_u) の鍵であることを本研究で明らかにした。

以上を踏まえ、材料設計指針としては、下地層との格子整合と後熱処理が効果的である。まず、下地層との格子整合によって、不規則相の抑制を行う。具体的には、FePt の面内方向の格子定数 3.85 \AA と同等の格子定数をもつ下地層を用いる。一方で、第3章の結果から、下地層の格子定数を小さくすると、規則部分の規則度が減少してしまうことが判明している。そのため、規則度を向上させるためには、純 FePt 層を $1 - 2 \text{ nm}$ ほどの極薄で成膜したのち、結晶粒が凝集しない程度の温度で長時間熱処理するのが効果的である。これにより、原子拡散が促進され、高規則度が得られる。

更に、柱状組織化には、後熱処理によって高規則化させた FePt 結晶粒を従来媒体の凹凸下地に見立てれば現行媒体の知見が活用できる。すなわち、1 on 1 成長させた FePt 結晶粒の上に FePt - 酸化物を2相析出させることで孤立した柱状磁性層の実現が可能であると考えた。この時、粒界材としては、第4章の知見から良好な相分離がなされる B_2O_3 が望ましい。また、 B_2O_3 は低 T_m 材料であるため、高 M_s 化も実現できる。

本論文での研究結果



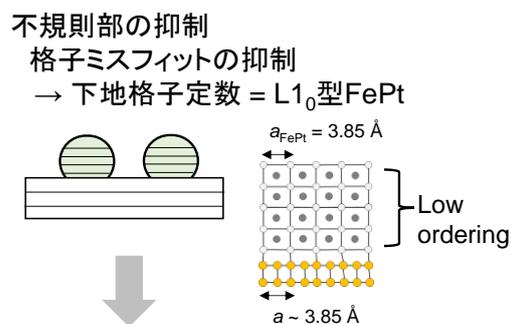
規則度

- ・ サイズ効果:
規則部の規則度は GD 依存なし
- ・ 格子ミスフィットの効果
規則部分の規則度, 不規則部の体積の増加

磁気特性

- ・ K_u : 規則度に依存

今後の展開



規則部の規則度の向上

- 熱によるマイグレーションの促進
→ 低温アニール

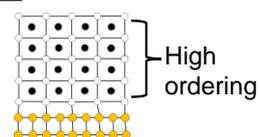


Fig. 4 - 13 低粒径・高規則度 (K_u)のための材料設計指針

第5節 結言

本章では、FePt グラニューラ薄膜の高 M_s 、高 K_u 化の実現のため、磁気特性に及ぼす粒界材種、構造の効果について検討を行なった。

以下に、本章にて得られた結果を小括する。

1. FePt グラニューラ薄膜の飽和磁化

FePt グラニューラ薄膜の M_s は、非磁性の粒界材と FePt の体積割合は一定にもかかわらず、 M_s は試料間で大きく異なり、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。これは粒界材の融点が低いほど、FePt 結晶粒と粒界材との相分離が良好となるためと考えられ、CoPt グラニューラ薄膜の傾向と同様である。このような考察から、高 M_s の実現には、低融点を有する粒界材の添加が有効であるという指針が得られた。

2. 垂直磁気異方性エネルギー

K_u は膜厚方向の規則度の不均一構造と対応して低エネルギー部 ($K_u = 0$) と高エネルギー部 ($K_u \sim 10^7$ erg/cm³) からなることを見出した。また、高エネルギー部分の K_u は粒界材の T_m よりも規則部分の規則度と強く相関することがわかった。これは、 K_u は FePt 結晶粒と粒界材との 2 相分離の度合いよりも、L1₀ 構造への規則化によって、決定されることを示しているものと考えられる。上記のような不均一性を考慮すると規則度 = 1 の L1₀ 型 FePt 相の K_u が 3.4×10^7 erg/cm³ と見積られることを示した。

参考文献

- [1] R. Kushibiki et al., *AIP ADVANCES*, **7**, 5 (2017)
- [2] R. Kushibiki et al., *IEEE Trans. Magn.* **53**, 11 (2017)
- [3] T. Ono et al., *The 13th Joint MMM-Intermag Conference*, CV-08, San Diego (2016)
- [4] T. Shiroyama et al., *IEEE Trans. Magn.*, **49**, 3616 (2013)
- [5] A. Perumal et al., *Appl. Phys. Express* **1**, 101301 (2008)
- [6] L. Zhang et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **322**, 2658 (2010)
- [7] B. S. D. Ch. S. Varaprasad et al., *IEEE Trans. Magn.* **51**, 3200904 (2015)
- [8] L. Zhang et al., *J. Appl. Phys.* **109**, 07B703 (2011)
- [9] O. Mosendz et al., *J. Appl. Phys.* **111**, 07B729 (2012)
- [10] S. Pisana et al., *J. Appl. Phys.* **113**, 043910 (2013)
- [11] T. Klemmer et al., *Scr. Metall. Mater.* **33**, 1793 (1995)
- [12] D. Weller et al., *IEEE Trans. Magn.* **35**, 4423 (1999)
- [13] D. Weller et al., *IEEE Trans. Magn.* **36**, 10 (2000)
- [14] F. Ono., *IEEE Trans. Magn.* **MAG-23**, 2428 (1987)

第5章 FePt 基グラニューラ薄膜の磁気特性の 温度依存性に及ぼす磁性結晶粒の析出 分散構造の均一性の影響

第1節 緒言

第1章で述べたように、HAMR 媒体では、磁気特性の温度依存性の分散を評価し、高分解能記録のための媒体設計指針の提案が必要である。本節では、はじめに、高分解能記録のための条件について考える。Fig. 5-1 には、HAMR 媒体における記録分解能の模式図を示した。HAMR 媒体での記録を考えるには、 H_{sw} の空間分布が必要であり、その導出にはレーザー加熱温度の空間分布、 H_{sw} の温度依存性を検討する必要がある。まず、レーザー加熱温度の空間分布を考え、レーザーの照射位置を原点 ($x=0$) とすると、ある位置 x での温度が特定できる。そして、 H_{sw} の温度依存性から、位置 x での温度における H_{sw} が特定され、これらを統合すると任意の位置 x での H_{sw} がわかり、 H_{sw} の空間分布を得ることができる。 H_{sw} の空間分布において、 H_{sw} はレーザーの照射位置に近いほど (x が 0 に近いほど) 減少する。これに対して、 H_{Head} を考えると、 $H_{sw} \leq H_{Head}$ の領域では磁化反転が発生し、記録を行うことが可能であるため、 $H_{sw} \leq H_{Head}$ を満たす領域の長さが記録分解能に相当する。以上から、記録分解能を向上させるためには、 $H_{sw} \leq H_{Head}$ を満たす領域を狭小化することが有効であることがわかる。一方で、第3章で明らかにしたように FePt グラニューラ薄膜の規則構造には不均一性があり、磁気特性の温度依存性を決定づける T_B に分散が生じることが予想される。そのため、FePt グラニューラ薄膜の高分解能記録の指針を検討するには、磁気特性の分散も考慮されなければならない。

本章の構成は、第1節にて緒言を述べ、第2、3節で磁気特性の温度依存性を決定づける T_c 、 T_B を分離して評価する手法を提案し、グラニューラ薄膜の T_B 分散を評価した。第4節では構造不均一性が T_B 分散に及ぼす影響を検討し、第5章で高記録分解能を実現する HAMR 媒体の設計指針の提案を行った。第6章は結論である。

第5章 FePt 基グラニューラ薄膜の磁気特性の温度依存性に及ぼす
磁性結晶粒の析出分散構造の均一性の影響

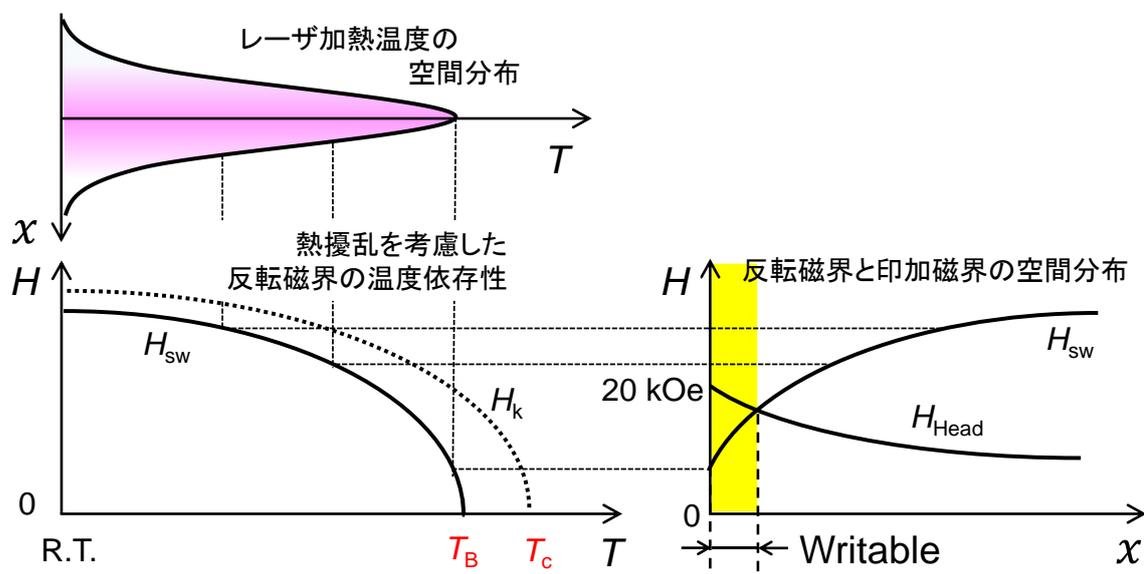


Fig. 5 - 1 HAMR 媒体における記録分解能

第2節 FePt グラニューラ薄膜のキュリー温度

第1項 キュリー温度の評価法

初めに、FePt 合金膜の M_s の低温、並びに高温での温度依存性から、グラニューラ薄膜のキュリー温度 (T_c) を評価する方法を検討した。Fig. 5-2 には、その手法の模式図を示した。低温の実験においては、 T_c と正相関のある交換結合 (J) を M_s の温度依存性から評価した。 J と M_s の温度依存性との相関は Bloch $T^{3/2}$ law により次のような式で表され、 $M_s(T)/M_s(0)$ の $T^{3/2}$ 依存性の傾きから J の評価が可能となる。

$$M_s(T)/M_s(0) = 1 - C(k_B/J)^{3/2} T^{3/2} \quad (5-1)$$

ここで、 C はキュリー一定数である。 J は原子間の磁気的な結合の強さを示しており、最隣接原子 (Fe もしくは Pt) によって、値が大きく異なることが予想されるため、原子配列を決定する規則度と相関を持つと考えられる。

一方で、高温の実験においては T_c の評価を行った。一般に FePt グラニューラ薄膜においては、結晶粒の体積が小さくブロッキング現象が発生してしまい、 $M_s(T) = 0$ の温度はブロッキング温度 (T_B) となる。一方で、FePt 合金のバルク試料や厚膜材料では、熱揺らぎが無視できるほど小さいため、 $M_s(T) = 0$ の温度から T_c が評価できる。

以上から、FePt 合金膜の飽和磁化の低温、高温での測定を通じて、 J 、 T_c と規則度との相関を評価し、この相関をもとに FePt グラニューラ薄膜の規則度から T_c の見積りを行う。

第2項 FePt グラニューラ薄膜のキュリー温度と構造の相関

まず、 T_c 測定試料の構造の評価を行った。Fig. 5-3 には、種々の基板温度 (T_{sub}) で成膜した、FePt 合金膜の (a) in-plane XRD プロファイルを示した。規則線である FePt (110) 面の回折線に注目すると、 $T_{sub} \geq 300^\circ\text{C}$ から回折線が観測されるため、規則構造が形成されていることがわかる。そして、 T_{sub} が増加するに従って、その強度が増加しており、規則化が促進されていることが示唆される。Fig. 5-3 (b) には S_n と T_{sub} との関係を示した。 S_n は RT から 250°C までは 0 であるが、それ以降では T_{sub} が増加するのに従い増加し、 $T_{sub} = 550^\circ\text{C}$ では規則度がほぼ 1.0 となる。以上の結果から、FePt 合金膜に対して、基板温度を変えることで、種々の規則度を持つ試料の作製に成功した。

このような試料に対して、低温で飽和磁化の測定を行った。Fig. 5-4 には、典型例として、 $T_{sub} = 450^\circ\text{C}$ で成膜した FePt 合金膜の磁化曲線の温度依存性を示した。赤、緑、青の曲線は測定温度が 50 K, 200 K, 300 K の時のデータを示している。いずれの温度の試料においても、磁化が飽和し、測定温度が減少するに従って、 M_s の値が増加していることが確認される。Fig. 5-5 には、種々の S_n を有する FePt

第5章 FePt 基グラニューラ薄膜の磁気特性の温度依存性に及ぼす 磁性結晶粒の析出分散構造の均一性の影響

合金膜の M_s の温度依存性を示した。黒、青、緑、赤の記号はそれぞれ T_{sub} , (S_n) が R.T. (0), 300°C (0.23), 450°C (0.90), 500°C (1.0) である試料の値を示している。いずれの試料においても, $M_s(T)/M_s(0)$ は $T^{3/2}$ に対して線形に増加している。このことから, 規則・不規則構造によらず, Bloch $T^{3/2}$ law が成り立つことが判明した。また, 線形外挿線の傾きは S_n が増加するに従い, 減少することが判明した。これは, 規則度が増加するに従い, J が増加することを示唆している。

続いて, FePt 合金膜に対する, 高温での飽和磁化測定により, T_c の評価を行った。Fig. 5-6 には, 種々の S_n を有する FePt 合金の飽和磁化の温度依存性を示した。 M_s の変化はブリルアン関数によってフィッティングを行い, $M_s(T) = 0$ となる温度を T_c とした。その結果, S_n が増加するのに従って, T_c が増加することが判明した。

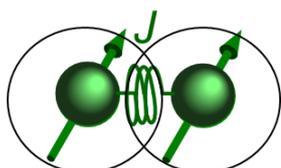
以上の結果をもとに, Fig. 5-7 には FePt 合金膜の (a) J , (b) T_c の S_n 依存性を示した。 J , T_c はともに, S_n に対して正相関を持ち, S_n が 0 から 1.0 まで増加に伴い, J は 1.56 から 2.65×10^{-21} J まで, T_c は 560 から 750 K まで増加した。以上の相関を用いて, 本研究では, グラニューラ薄膜の規則度からグラニューラ薄膜の T_c の見積りを行った。

第5章 FePt 基グラニューラ薄膜の磁気特性の温度依存性に及ぼす
磁性結晶粒の析出分散構造の均一性の影響

Low temp. meas.

⇒ J (exchange integral)

$$\begin{aligned} M_s(T)/M_s(0) &= 1 - C(k_B/J)^{3/2} T^{3/2} \\ &\equiv 1 - A \cdot T^{3/2} \end{aligned}$$



High temp.

⇒ T_C (Curie temperature)
(thermal disturbance: negligibly small)

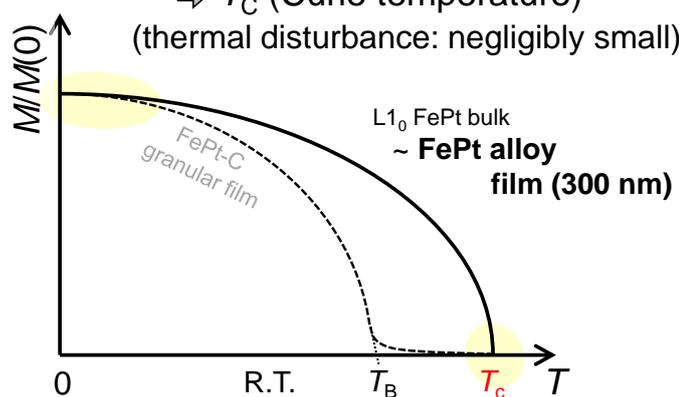


Fig. 5 - 2 FePt 合金膜を活用したキュリー温度の評価法

第5章 FePt 基グラニューラ薄膜の磁気特性の温度依存性に及ぼす
磁性結晶粒の析出分散構造の均一性の影響

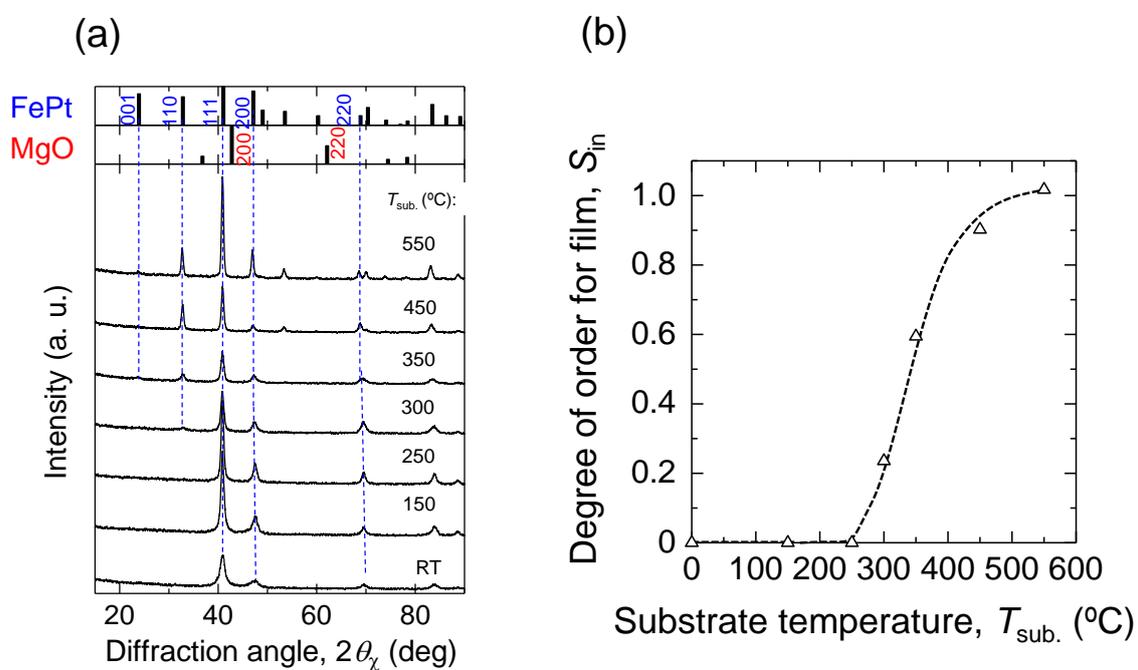


Fig. 5 - 3 種々の基板温度 (T_{sub})で成膜した, FePt 合金膜の(a) in-plane XRD プロファイル, (b) 規則度 (S_{in})と T_{sub} の関係

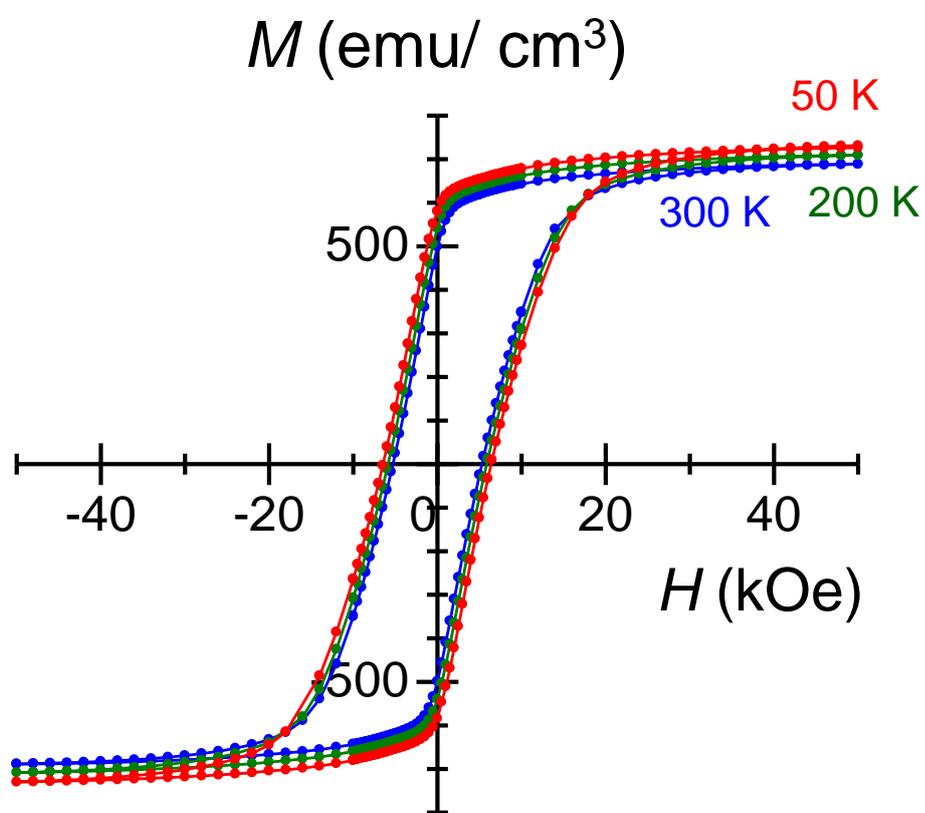


Fig. 5 - 4 FePt 合金膜 (T_{sub} : 450°C)の磁化曲線の温度依存性

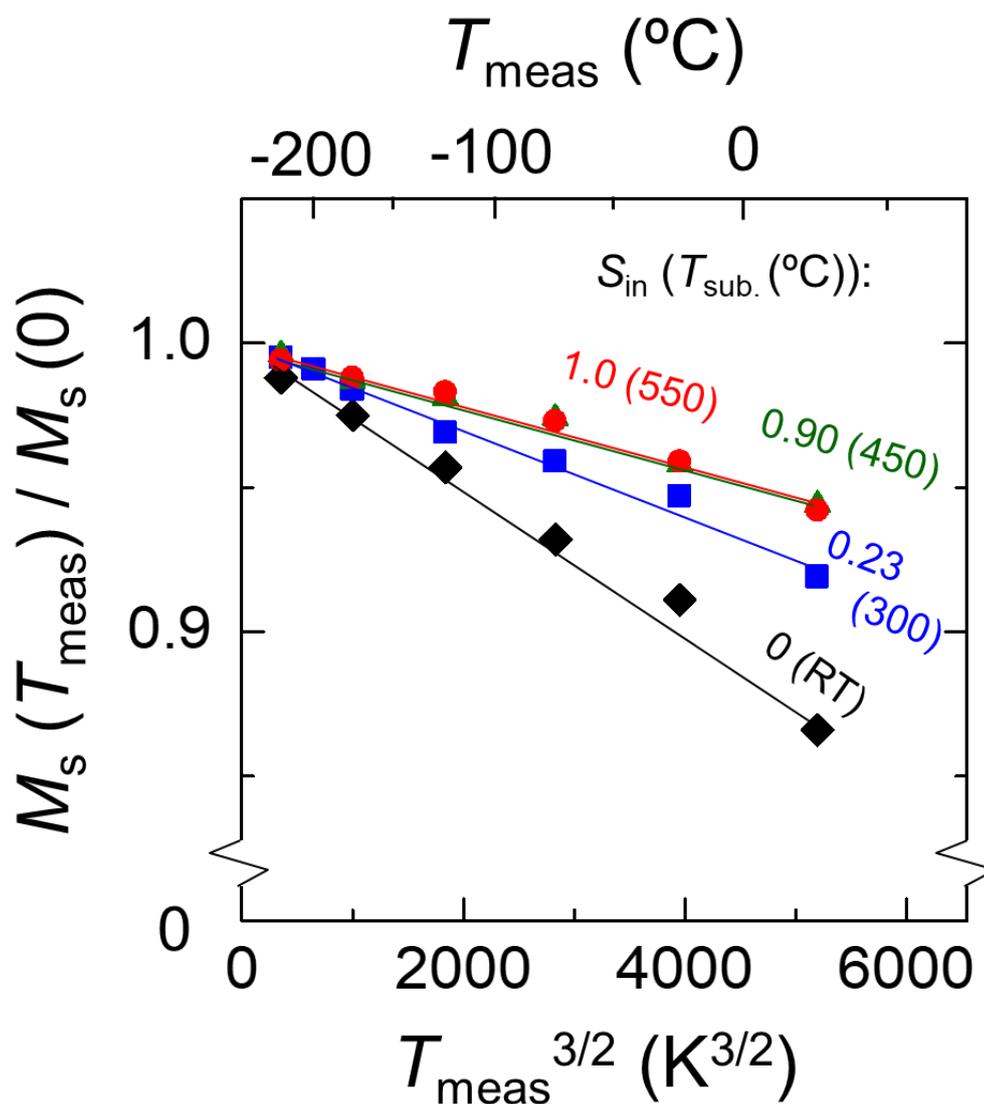


Fig. 5 - 5 低温における，種々の規則度 (S_{in})を有する FePt 合金膜の飽和磁化 (M_s)の温度依存性

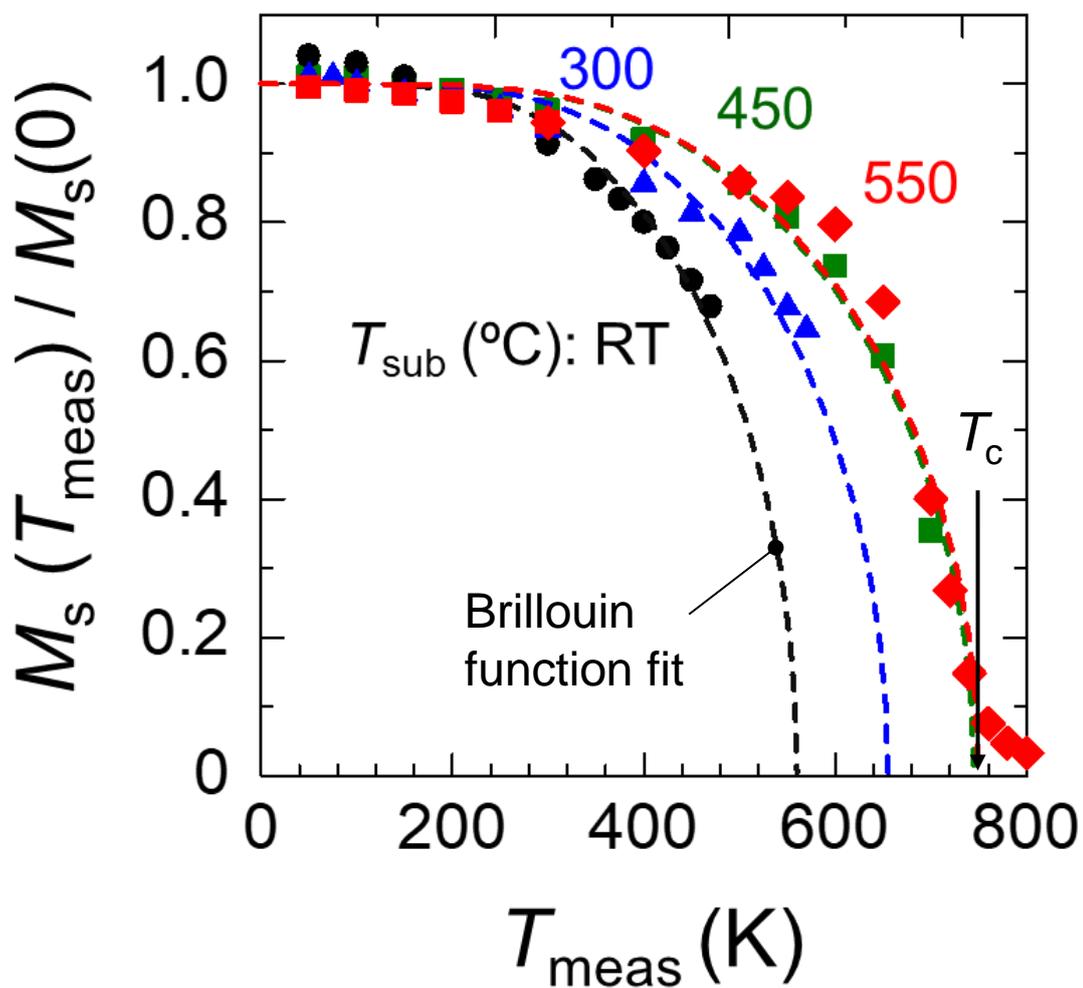


Fig. 5 - 6 高温における，種々の規則度 (S_n)を有する FePt 合金膜の飽和磁化 (M_s)の温度依存性

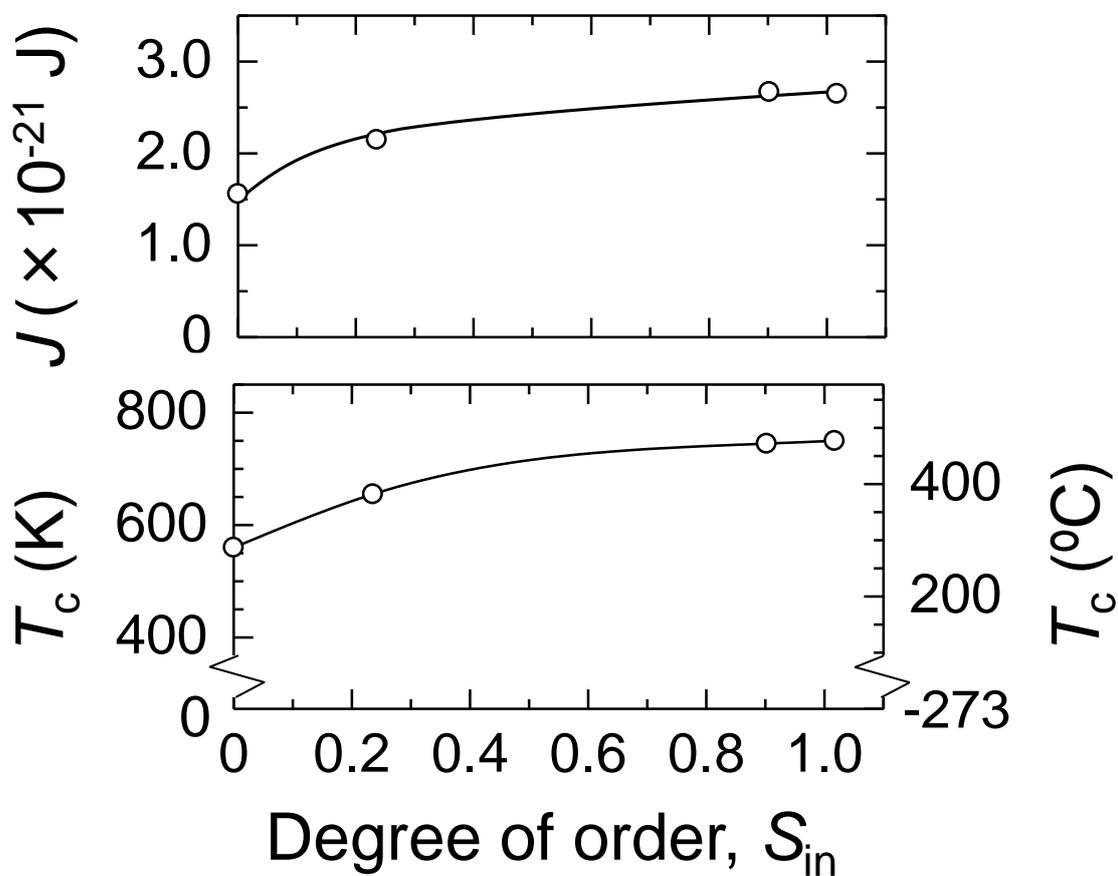


Fig. 5 - 7 FePt 合金膜の(a) J , (b) T_c の規則度 (S_{in}) 依存性

第3節 FePt グラニューラ薄膜のブロッキング温度と

その分散

第1項 ブロッキング温度の評価法

Fig. 5 - 8には、ブロッキング温度とその分散の評価法の模式図を示す。本手法では残留磁化 (M_r)の温度履歴を活用しており、手法の概要は下記の通りである。

- 1, グラニューラ薄膜中の全結晶粒の磁化の向きを一方向にそろえる
- 2, M_r の昇温特性を取得
- 3, M_r の降温特性を取得
- 4, M_r の昇温・降温特性の値を比較

本手法においては、昇温によりブロッキング現象を引き起こす結晶粒が出現し、降温により、その結晶粒の磁化を消磁している。消磁の際には、磁化は静磁エネルギーな観点から、1, の初期状態と反対の磁化方向を向くため、昇温時と降温時とで値に乖離が生じる。昇温、降温時の残留磁化の値を $M_{r,for}$, $M_{r,back}$ とすると、熱消磁した FePt 結晶粒の割合は $(M_{r,for} - M_{r,back}) / 2M_{r,for}$ で表され、その温度依存性は熱消磁した結晶粒の累積分布に相当する。そして、この微分を取ると、熱消磁した結晶粒の頻度分布が得られ、これは T_B 分散に相当する。

Fig. 5 - 9には、典型例として FePt-SnO グラニューラ薄膜における (a) M_r の温度履歴、(b) 熱消磁した結晶粒の累積分布、(c) T_B の頻度分布を示した。Fig. 5 - 9 (a)において、最大測定温度 = 400 Kにおいては、 $M_{r,for} = M_{r,back}$ となり、ブロッキング現象、並びに熱消磁が発生していないことがわかる。一方で、最大測定温度を 680, 690, 700, 720 K と増加させると、 $M_{r,for} \neq M_{r,back}$ となり、最大測定温度を増加させるにつれて、 $M_{r,for}$, $M_{r,back}$ の差が大きくなった。これは昇温温度の増加により、熱消磁した結晶粒の割合が増加していることを示している。また、最大測定温度 = 720 K において、 $M_{r,for} = 0$ となり、グラニューラ薄膜中の全結晶粒がブロッキング現象を引き起こしていることがわかる。Fig. 5 - 9 (b)には熱消磁した結晶粒の累積分布を示した。最大測定温度 = 400 K ではいずれの温度でも $(M_{r,for} - M_{r,back}) / 2M_{r,for} = 0$ で熱消磁した結晶粒は存在していない。一方で、最大測定温度が 680, 690, 700 K においては、いずれも $(M_{r,for} - M_{r,back}) / 2M_{r,for}$ は温度が下がるにつれ急激に増加し、やがて飽和するような描像が得られた。また、飽和値は最大測定温度が増加するのに従って増加し、最大測定温度 = 700 K では、 $(M_{r,for} - M_{r,back}) / 2M_{r,for} = 0.45$ となった。Fig. 5 - 9 (c)には、 T_B の頻度分布を示した。 T_B の頻度分布は 650 K ほどから増加し始め、700 K ほどで最大値をとり、720 K で 0 になった。

以上のことから、 M_r の温度履歴から、 T_B 分散が得られることを明らかにし、 T_B 分散の評価法を確立した。

第2項 ブロッキング温度分散と構造との相関

Fig. 5-10 には、種々の粒界材を有する FePt グラニューラ薄膜における、 T_B の平均値 ($T_{B^{ave}}$) と T_C の比 ($T_{B^{ave}}/T_C$) に対する T_B 分散 (ΔT_B) の変化を示した。ここで、 T_B 分散の最小値、最大値を $T_{B^{min}}$ 、 $T_{B^{max}}$ とすると、 $\Delta T_B = T_{B^{max}} - T_{B^{min}}$ と定義した。各温度での M_r の測定時間 (τ) が 60 s の際には、 ΔT_B は粒界材種によって、86.4 から 182.7 K まで様々な値を取り、 $T_{B^{ave}}/T_C$ と負相関を有することを明らかにした。また、 $T_{B^{ave}}/T_C \sim 1$ のとき、 $\Delta T_B \sim 0$ であることが判明した。これは $T_{B^{ave}}$ が T_C に近づくとつれ、 K_u 値が小さくなることで、 K_u の分散の影響が小さくなるためと考えられる。

一方で、ブロッキング現象は熱磁化反転の時間が τ を下回ると発生するため、 T_B 値は τ に依存する。そこで、HDD の書込みを想定した場合には、どの程度 T_B に分散が生じるかを検証するため、記録時間に相当する $\tau = 2 \times 10^{-7}$ s のときの ΔT_B の値を実験値をもとに計算した。その結果、 ΔT_B は $T_{B^{ave}}/T_C$ と負相関を有する傾向は変化しなかった。また、 ΔT_B 値は粒界材種により 18.8 から 53.9 まで変化し、 $\tau = 60$ s の値 (86.4 ~ 182.7 K) と比べて大きく減少した。

以上の結果から、 T_B 分散の抑制には、 $T_{B^{ave}}/T_C$ の向上が有効であるという指針が得られた。

Fig. 5-11 には、FePt グラニューラ薄膜中の結晶粒の $T_{B^{ave}}/T_C$ と (a) $S_{in^{grad}}(\text{Order})$ 、(b) GD との相関を示した。 $T_{B^{ave}}/T_C$ は $S_{in^{grad}}(\text{Order})$ と GD に対して正相関を有し、 $S_{in^{grad}}(\text{Order}) \sim 1$ 、 $GD \sim 8.0$ nm で $T_{B^{ave}}/T_C \sim 1$ となった。そのため、 $T_{B^{ave}}/T_C$ の増加には、規則度・結晶粒径の増加が必要だが、HAMR 媒体の要求である結晶粒の微細化に反する。そのため、FePt グラニューラ磁性層のみでは、粒径の微細化と T_B 分散の抑制の双方を満たすことはできず、新たな積層構成の提案が必要である。

第5章 FePt 基グラニューラ薄膜の磁気特性の温度依存性に及ぼす
磁性結晶粒の析出分散構造の均一性の影響

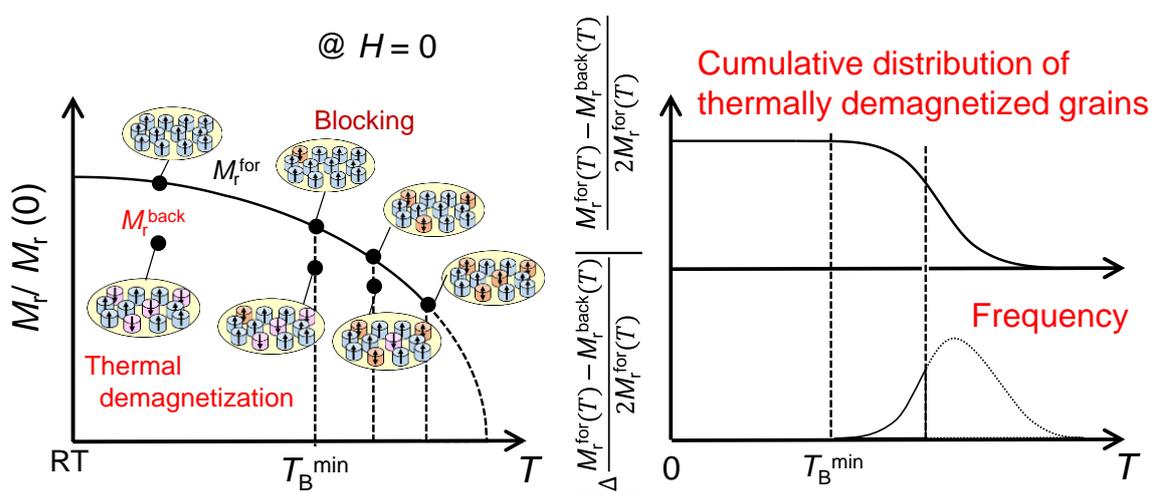


Fig. 5 - 8 ブロッキング温度 (T_B)の評価法

第5章 FePt 基グラニューラ薄膜の磁気特性の温度依存性に及ぼす
磁性結晶粒の析出分散構造の均一性の影響

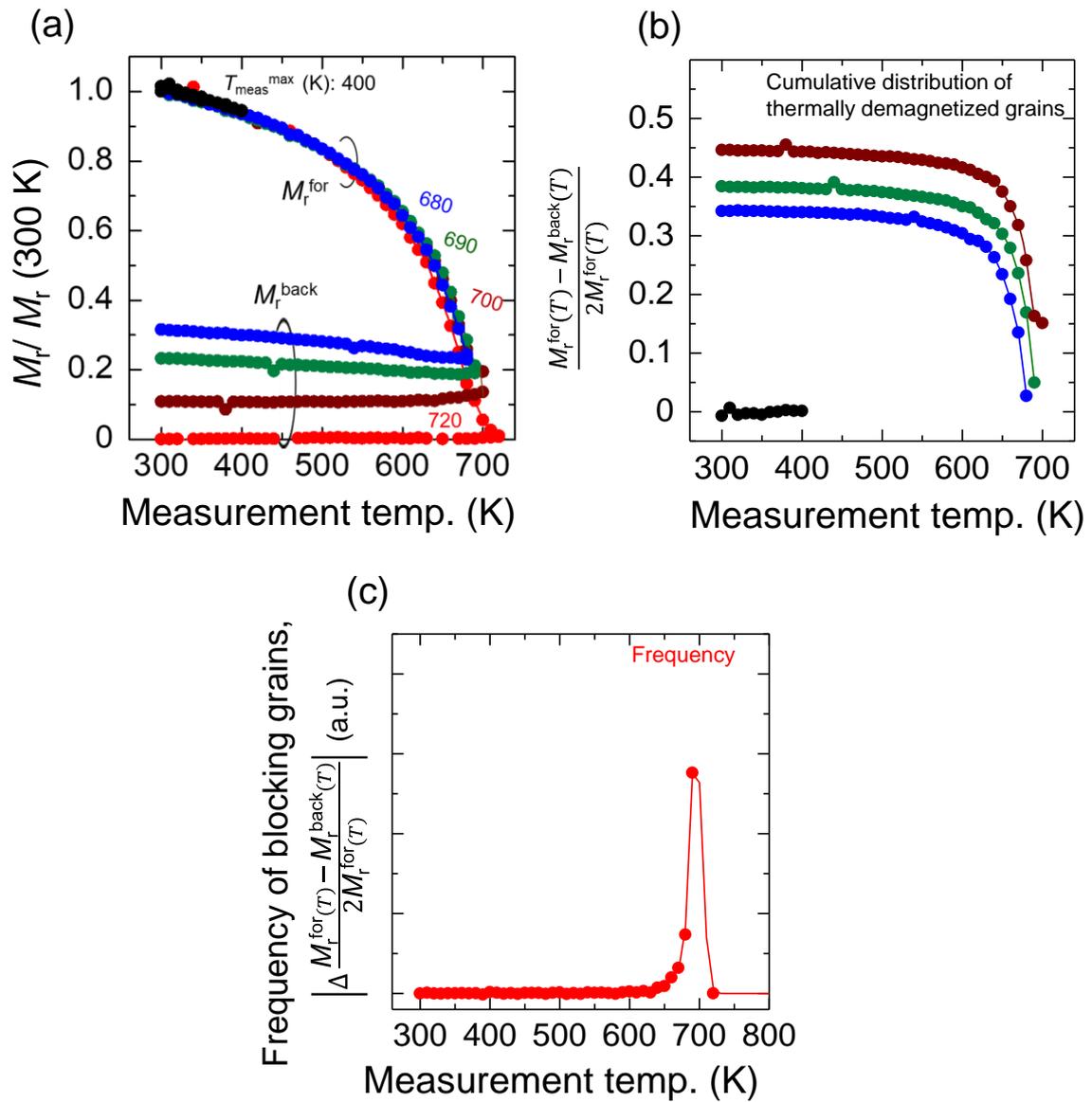


Fig. 5 - 9 FePt-SnO グラニューラ薄膜における (a) 残留磁化 (M_r) 曲線の温度履歴, (b) 熱消磁した結晶粒の累積分布 (c) T_B の頻度分布

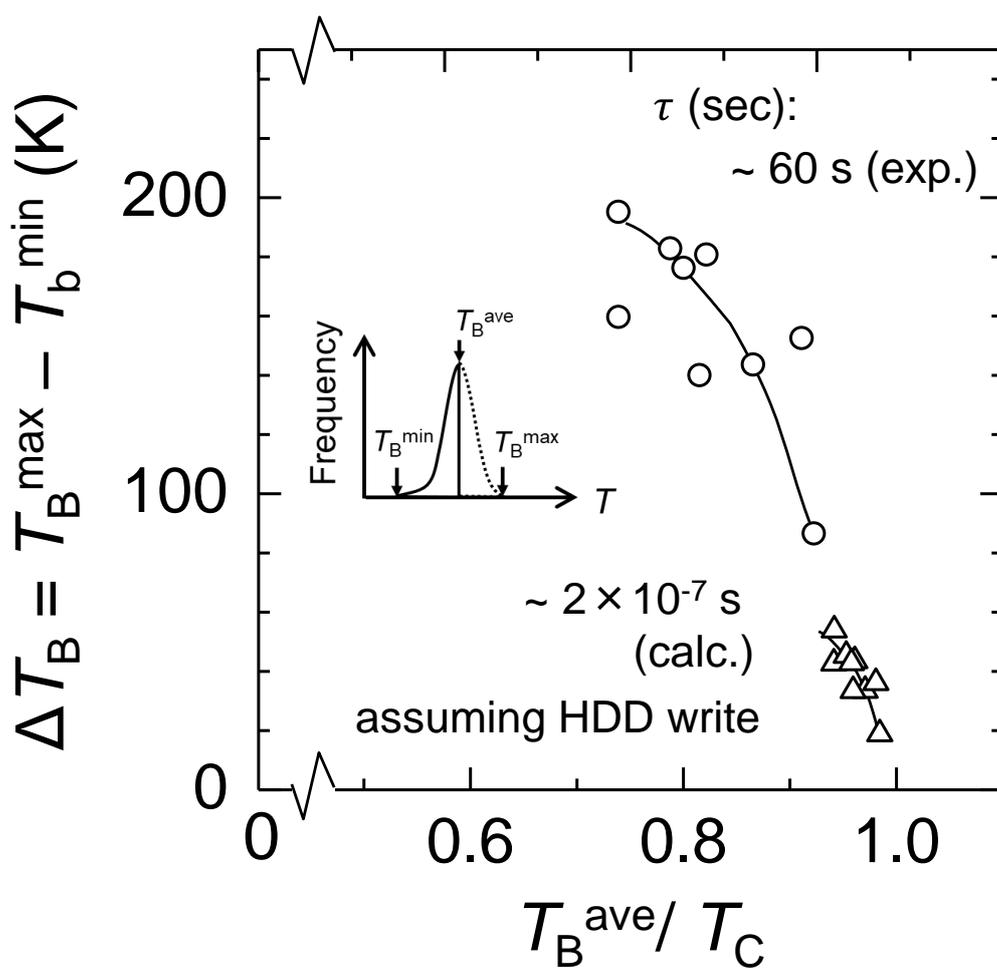


Fig. 5-10 種々の粒界材を有する FePt グラニューラ薄膜における T_B の平均値 (T_B^{ave}) とキュリー温度 (T_C) の比 (T_B^{ave} / T_C) に対する ブロッキング温度分散 (ΔT_B) の変化

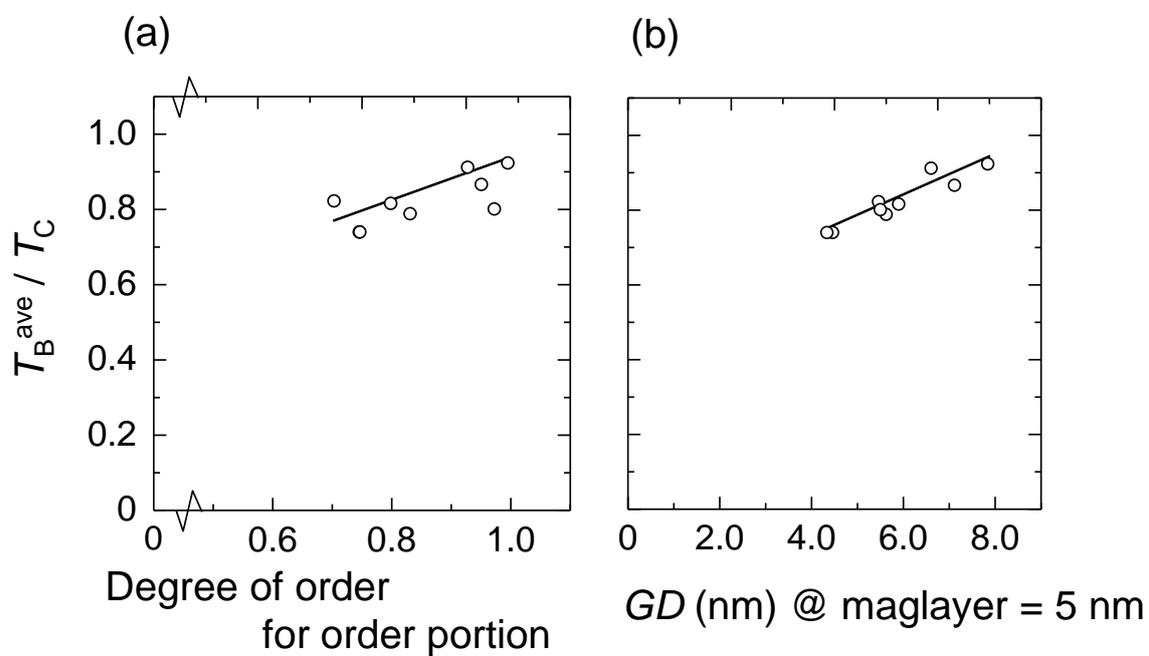


Fig. 5 - 11 (a) 規則部分の規則度, (b) 粒径 (GD)に対する T_B の平均値 (T_B^{ave})とキュリー温度 (T_C)の比 (T_B^{ave} / T_C)の変化

第 4 節 ブロッキング温度に及ぼす構造不均一性の影響

本節では、第 3 章で明らかにした構造不均一性が T_B に及ぼす影響について、反転磁界 (H_{sw}) の温度依存性のシミュレーションにて、検討した。

第 1 項 シミュレーションモデル

Fig. 5-12 には、シミュレーションモデルを示した。本モデルでは規則構造に不均一性がある FePt 結晶粒を想定して、シングルスピンを有する高 K_u (Order) 層と低 K_u (Disorder) 層が積層した FePt 結晶粒をモデルとして採用した。結晶粒径は 6 nm, Order, Disorder 層の膜厚はそれぞれ 4, 1nm とした。また、比較として、均一構造をもつ FePt 結晶粒に対して計算を行った。均一構造をもつ FePt 結晶粒では、結晶粒径は 6 nm, Order 層の膜厚は 5 nm とした。Table. 5-1 には、シミュレーションモデルのパラメータを示した。Order 層では、0 K での M_s , K_u , 交換積分 (J) をそれぞれ 700 emu/cm³, 3.4×10⁷ erg/cm³, 106 erg/cm² とした。また、 T_c は第 2 節での検討から、規則度 = 1 の想定し、750 K とした。一方、Disorder 層では $M_s = 700$ emu/cm³, $K_u = 0$ erg/cm³, $J = 63$ erg/cm² とした。また、 T_c は規則度 = 0 の想定し、560 K とした。また、2 層間の交換積分は各層の J の平均値である 85 erg/cm² を採用した。このような結晶粒に対して、垂直方向の外部磁界と、各計算ステップで大きさ、向きがランダムな熱磁界とを印加した際の磁化曲線を LLB 方程式 [1] にて計算する。印加磁界は -100 – 100 kOe まで 100 Oe 刻みで磁化を計算し、磁界のスweep速度は 1000 Oe/ns である。なお、磁化曲線はランダムな熱磁界の影響を平均化するため、100 回平均をとっている。

また、積層結晶粒のスピ構造については、チェーンモデルによって評価した。チェーンモデルでは、Order 層と Disorder 層の J の値をもとに、1 nm ごとにスピンの角度を評価可能である。

Fig. 5-13 には、 H_{sw} の温度依存性を活用したブロッキング温度の評価法の概要を示した。各温度での磁化曲線を取得し、磁化 = 0 の時の磁界を H_{sw} と定義し、その温度依存性を取得する。そして、 H_{sw} が 0 となった点を T_B と定義した。

第 2 項 構造不均一な FePt 結晶粒のブロッキング温度

Fig. 5-14 には、均一、並びに不均一な構造を有する FePt 結晶粒の H_{sw} の温度依存性を示した。黒、赤のデータ点はそれぞれ、均一構造、不均一構造を有する FePt 結晶粒の H_{sw} を示している。均一構造の結晶粒では、温度の上昇に伴い H_{sw} が単調に減少し、 T_B は ~ 690 K であった。一方で、不均一構造の結晶粒では、温度に対して H_{sw} がほぼ横ばいで推移し、 $T \sim 450$ K で均一構造の H_{sw} よりも大きくなる。更に温度を上げていくと Disorder 層の T_c (560 K) 付近で H_{sw} が急激に減少し、それ以降では均一構造の結晶粒の傾向とほぼ一致する。また、 $H_{sw} = 0$ から算出した

第5章 FePt 基グラニューラ薄膜の磁気特性の温度依存性に及ぼす 磁性結晶粒の析出分散構造の均一性の影響

T_B は ~ 680 Kであった。この結果から、Disorder層が T_B に及ぼす影響は小さいことがわかる。これは、Disorder層の T_C よりも T_B が大きく、 T_B 付近ではDisorder層が常磁性体になるため、 H_{sw} には影響を及ぼさないものと考えられる。また、不均一構造の結晶粒における、 $T < T_C$ (Disorder)での H_{sw} の横ばいの推移は一斉回転の磁化反転では説明できず、非一斉回転の磁化反転が誘導されていることが予測される。そのため、このような媒体のスピン構造をチェーンモデルで評価した。Fig. 5-15には、構造不均一な結晶粒のスピン構造と、比較ため、構造均一な結晶粒のスピン構造とを合わせて示した。構造均一な結晶粒の反転開始時の磁化の角度はいずれの層でも同様に、容易軸から 9.1 度傾斜していた。このことから、一斉回転の磁化反転が誘導されていることがわかる。一方で、構造不均一な結晶粒では、Order層とDisorder層のスピン向きが 2.2 度ほどずれている。このことから、構造不均一な結晶粒では非一斉回転の磁化反転が誘導されていることを明らかにした。

以上の結果を鑑みると、非一斉回転の磁化反転を誘導すると、Disorder層のような低 K_u (soft)層の T_C の近傍で H_{sw} の急激な変化が発生することが予測される。Fig. 5-16には、高 K_u 並びに低 K_u 層で同一の T_C を有する結晶粒 (Hard/Soft積層)における H_{sw} の温度依存性を、均一構造の結晶粒の H_{sw} の温度依存性と合わせて示した。Hard/Soft積層結晶粒の H_{sw} は温度に対してほぼ横ばいで推移し、Hard, Soft層の $T_C = 750$ Kで H_{sw} が急激に減少し、 $T_B \sim 750$ Kとなった。このことから、 T_C 近傍での H_{sw} の急峻な温度変化と $T_B/T_C \sim 1$ を実現するには、高 K_u 並びに低 K_u 層 (Hard, Soft層)の T_C をそろえることが、有効であることを明らかにした。

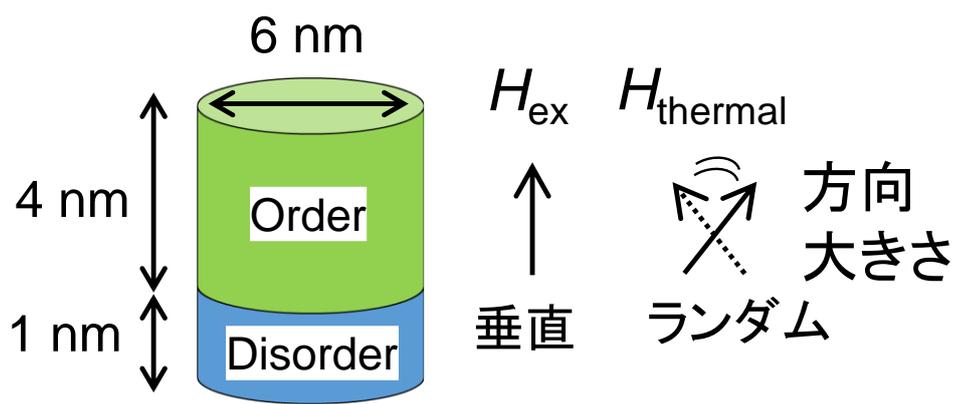


Fig. 5 - 12 シミュレーションモデル

第5章 FePt 基グラニューラ薄膜の磁気特性の温度依存性に及ぼす
磁性結晶粒の析出分散構造の均一性の影響

Table. 5 - 1 シミュレーションモデルのパラメータ

	Layer1 (Order)	Layer2 (Disorder)
M_s (0) (emu/cm ³)		700
K_u (0) (erg/cm ³)	3.4 x 10 ⁷	0
T_c (K)	750	560
J (erg/cm ²)	106	63

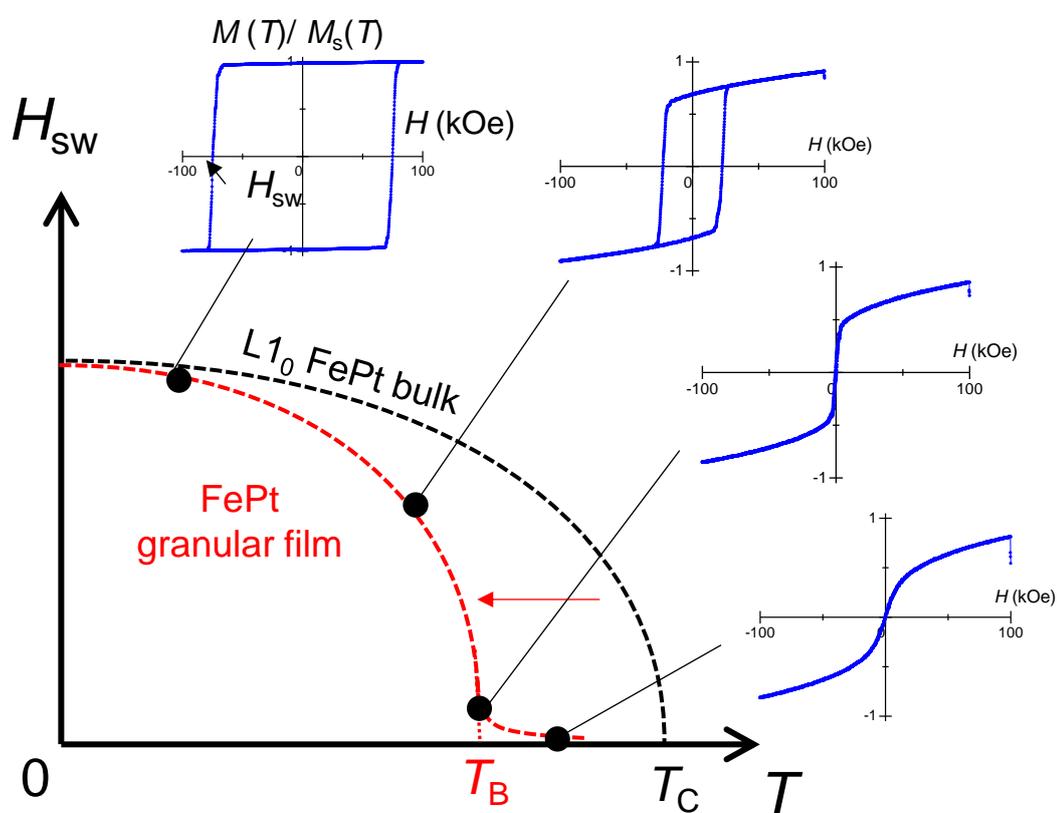


Fig. 5 - 13 反転磁界 (H_{sw})の温度依存性を活用した
ブロッキング温度 (T_B)の評価法

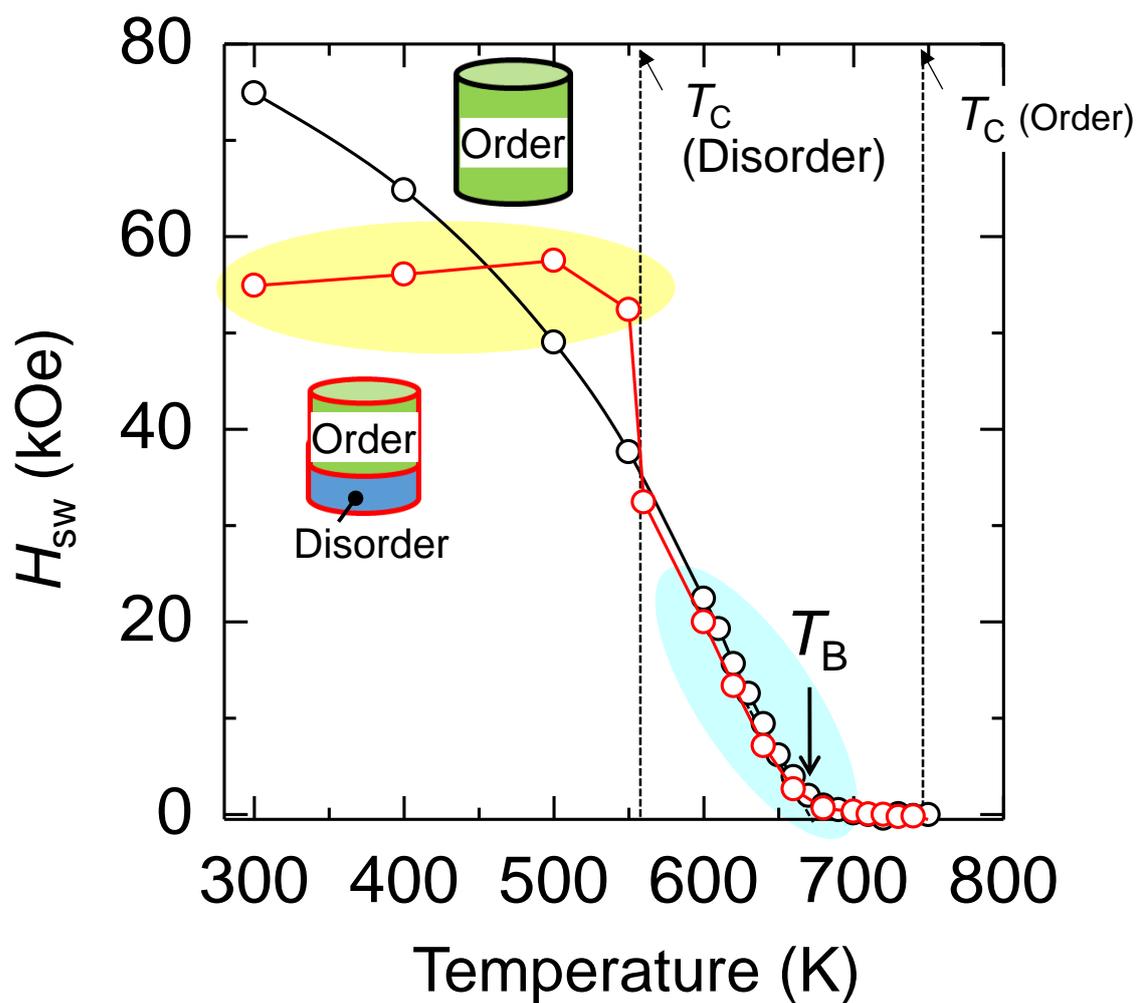


Fig. 5 - 14 均一，並びに不均一な構造を有する FePt 結晶粒の反転磁界 (H_{sw})の
温度依存性

第5章 FePt 基グラニューラ薄膜の磁気特性の温度依存性に及ぼす
磁性結晶粒の析出分散構造の均一性の影響

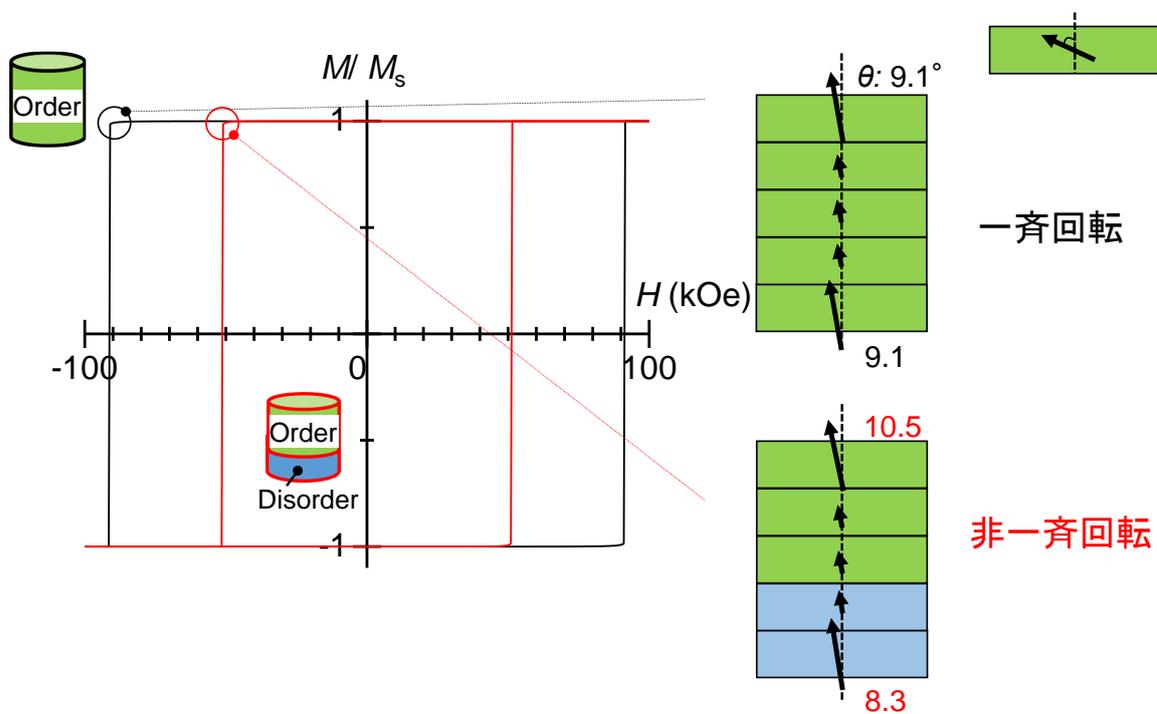


Fig. 5 - 15 均一，並びに不均一な構造を有する結晶粒のスピンの構造

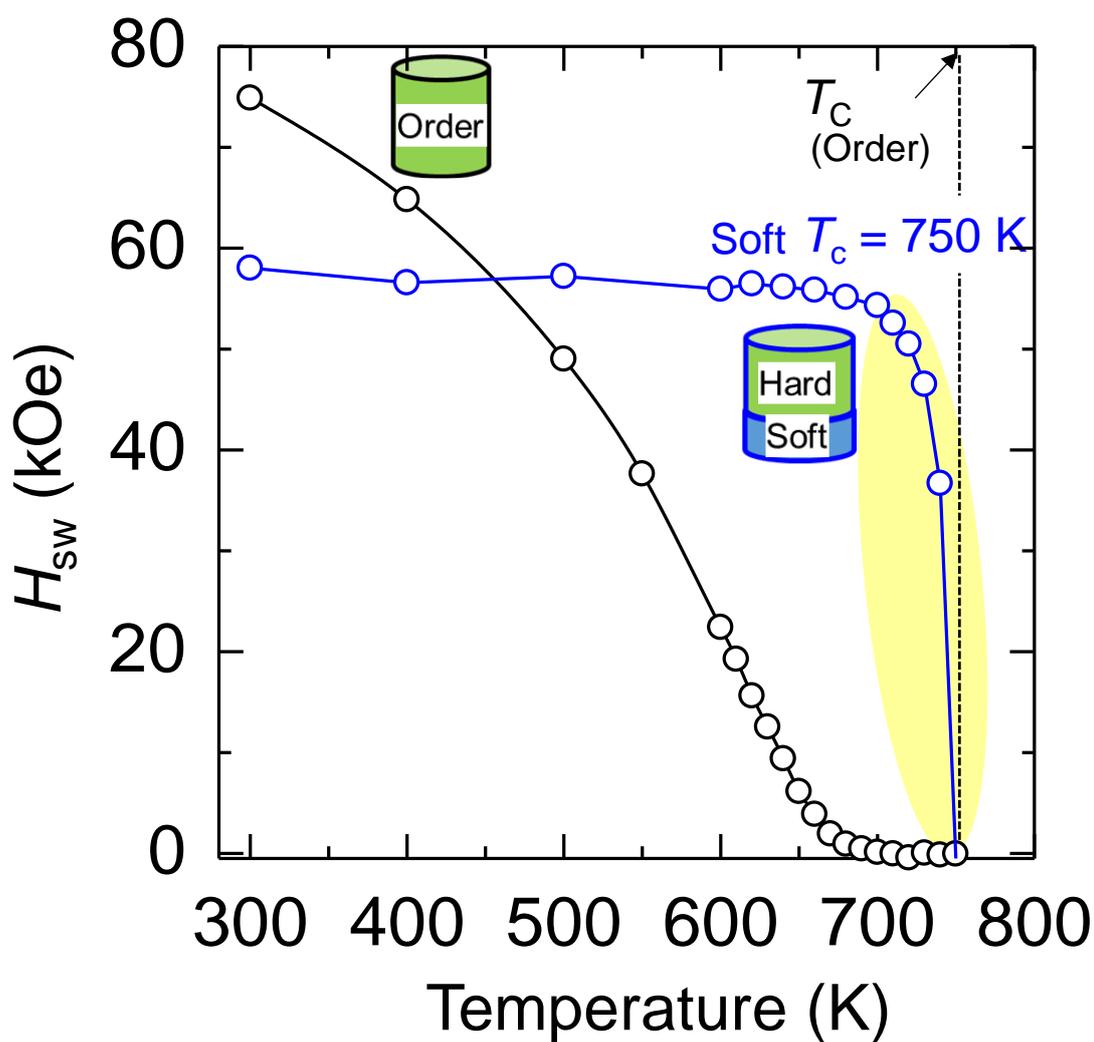


Fig. 5 - 16 高 K_u 並びに低 K_u 層で同一の T_c を
有する結晶粒における H_{sw} の温度依存性

第5節 高分解能記録のための HAMR 媒体の設計指針

これまでの結果を踏まえて、高記録分解能を実現する HAMR 媒体の設計指針を提案する。これまでの結果から、高 K_u 、並びに低 K_u 層の T_c をそろえることで、 T_c 近傍での急峻な H_{sw} の変化が発生することがわかっており、このような急峻な H_{sw} の変化が磁界分布の急峻化につながり、記録可能領域の急峻化が実現される (Fig. 5-17)。また、このとき $T_B/T_c \sim 1$ が実現されることから、 T_B 分散の抑制も可能である。

以上により、高記録分解能の HAMR 媒体の設計指針としては、第4章で提案した低粒径・高規則度 (K_u) を実現する媒体構成に加えて、 $L1_0$ 型 FePt 結晶粒と同様の T_c を有するキャップ層の挿入が効果的であることが判明した。FePt 結晶粒の T_c は、完全に規則化が為されていれば ($S=1.0$)、 $T_c=750\text{ K}$ であり、このような T_c を持つソフト磁性の材料としては $\text{Ni}_{90}\text{Fe}_{10}$ が候補として挙げられる。

第5章 FePt 基グラニューラ薄膜の磁気特性の温度依存性に及ぼす
磁性結晶粒の析出分散構造の均一性の影響

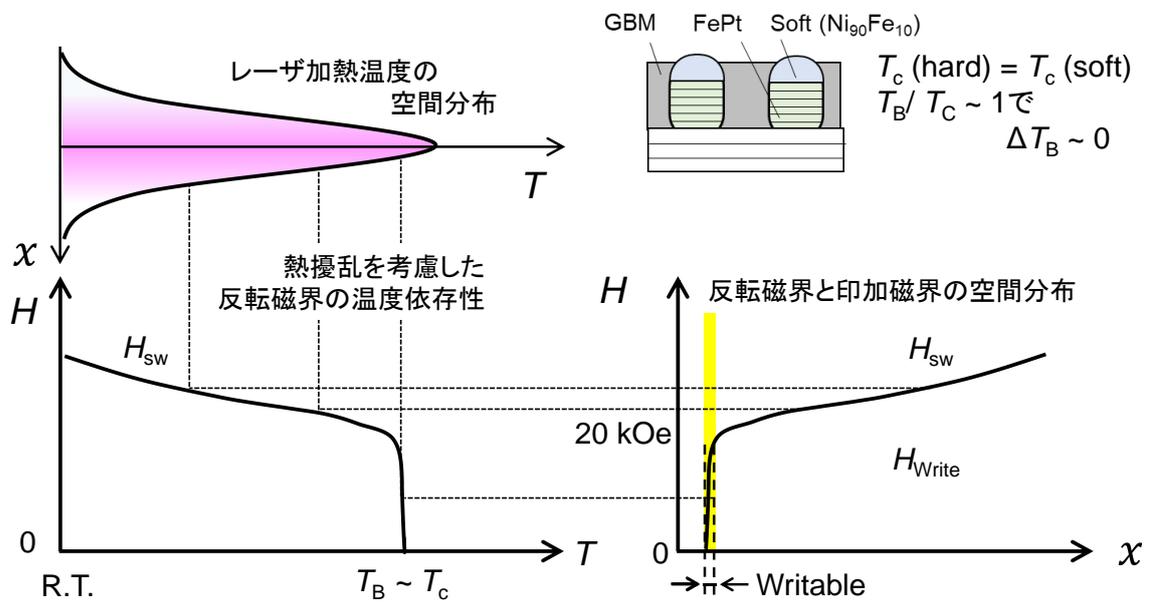


Fig. 5 - 17 高分解能記録の実現のための層構成

第6節 結言

本章では、FePt グラニューラ薄膜中の磁性結晶粒の温度依存性について検討し、高分解能記録のための HAMR 媒体の設計指針の提案を行った。

以下に、本章にて得られた結果を小括する。

1. FePt グラニューラ薄膜の T_B 分散

残留磁化の温度履歴曲線から各温度で熱磁化反転する磁性結晶粒の頻度分布を計測し中央値 (T_{Bave}) とその分散を評価した結果、 T_B 分散は T_{Bave} が T_C に近づくほど小さくなり、 $T_{Bave}/T_C \sim 1$ で T_B 分散が完全に抑制されることを明らかにした。これは T_{Bave} が増加し、 T_C に近づくにつれ、 K_u の値が減少し、 K_u 分散の影響が小さくなるためと考えられる。この結果から、 T_B 分散の抑制には、 $T_B/T_C \sim 1$ が必要であるという指針が得られた。

また、熱揺らぎを考慮したシミュレーションにより、構造不均一性が T_B に及ぼす影響は小さいことが判明した。加えて、磁性結晶粒の反転磁界の温度依存性を T_C 付近で急峻に変化させ、 $T_B/T_C \sim 1$ を実現するためには、高 K_u 層と低 K_u 層の T_C を揃えることが効果的であることを見出した。これは非一斉磁化反転が要因と考えられる。

2. 高分解能記録のための HAMR 媒体の設計指針

高分解能記録のための HAMR 媒体の設計指針としては、 $L1_0$ 型 FePt 結晶粒と同様の T_C (750 K) を有するキャップ層の挿入が効果的であることが判明した。そのような T_C を持つソフト磁性の材料としては $Ni_{90}Fe_{10}$ が候補である。

第 5 章 FePt 基グラニューラ薄膜の磁気特性の温度依存性に及ぼす
磁性結晶粒の析出分散構造の均一性の影響

参考文献

-
- [1] S. Greaves et al., *J. Appl. Phys.* **117**, 17C595 (2015)

第6章 結論

本研究では、FePt 相と分離析出する粒界材種として炭素、酸化物、窒化物の 14 種の非磁性材料に着目し、2 相分離析出組織の形成、FePt 結晶粒の L1₀ 型規則化、グラニューラ薄膜の磁気特性を実験的に明らかにした。また、マイクロ磁気シミュレーションにより反転磁界の温度依存性を解析し HAMR 媒体の設計指針を提案した。本研究にて得られた知見を以下に総括する。

1. FePt 基グラニューラ薄膜の析出分散構造に及ぼす粒界材の効果

種々の粒界材を有する FePt グラニューラ薄膜を作製し、粒界材が薄膜組織および、L1₀ 型 FePt 系規則合金の規則度に及ぼす影響について検討し、以下の結果を得た。

1. 組織に及ぼす粒界材の影響

膜厚 5nm の FePt グラニューラ薄膜の組織は、粒界材の融点 (T_m)、ならびに表面エネルギー (E_{suf}) の違いにより、以下のように変化することがわかった。

1. $T_m > 1580 \text{ }^\circ\text{C}$ (FePt), $E_{\text{suf}} < 1.1 \text{ J/m}^2$ (MgO 下地層)

メイズ組織が形成

2. $T_m < 1580 \text{ }^\circ\text{C}$ (FePt), 1.1 J/m^2 (MgO 下地層) $< E_{\text{suf}} < 2.7 \text{ J/m}^2$ (FePt)

孤立肥大組織が形成

3. $T_m > 1580 \text{ }^\circ\text{C}$ (FePt), 2.7 J/m^2 (FePt) $< E_{\text{suf}}$

孤立組織が形成

2. 規則度に及ぼす粒界材の影響

FePt グラニューラ薄膜の FePt 結晶粒では、L1₀ 規則構造の不均一性が存在し、2 相析出構造、並びに MgO 下地層と以下の相関を示すことがわかった。

1. FePt 結晶粒の規則化した領域では、L1₀ 規則度 (S_m) は MgO 下地層の格子定数と正相関を有し、MgO 下地層の格子定数が約 4.21 Å から 4.24 Å まで増加すると、規則相の規則度は 0.62 から 0.99 まで増加した

2. FePt 結晶粒の粒径が約 2.5 nm から 8 nm に増加するのに伴い、MgO 下地層の格子定数は約 4.21 Å から 4.24 Å まで増加した

3. FePt 結晶粒の粒径は粒界材に依存した

この実験結果から、粒界材による FePt 結晶粒の粒径の変化が、格子歪に影響を及ぼし、その格子歪の変化が規則構造の変化を誘発していることが明らかになった。さらに、規則構造の不均一性は MgO 下地層との格子歪によって形成され、FePt 結晶粒内の歪み緩和層が不規則相となること、この不規則相上に形成された規則相の規則度には粒径依存性や膜厚依存性がないことを明らかにした。

以上より FePt 結晶粒において低粒径と高規則度を両立させるには、規則構造の不均一性の抑制と規則相の規則度の向上が必要不可欠であることが明らかになった。

2. FePt 基グラニューラ薄膜の磁気特性に及ぼす粒界材の効果

FePt グラニューラ薄膜の高飽和磁化 (M_s), 高結晶磁気異方性エネルギー(K_u)の実現のため、磁気特性に及ぼす粒界材種、構造の効果について検討し、以下の結果を得た。

1. FePt グラニューラ薄膜の飽和磁化

FePt グラニューラ薄膜の M_s は、非磁性の粒界材と FePt の体積割合は一定にもかかわらず、 M_s は試料間で大きく異なり、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。これは粒界材の融点が低いほど、FePt 結晶粒と粒界材との相分離が良好となるためと考えられる。このような考察から、高 M_s の実現には、低融点を有する粒界材の添加が有効であるという指針が得られた。

2. 垂直磁気異方性エネルギー

K_u は膜厚方向の規則度の不均一構造と対応して低エネルギー部 ($K_u = 0$) と高エネルギー部 ($K_u \sim 10^7$ erg/cm³) からなることを見出した。また、高エネルギー部分の K_u は粒界材の T_m よりも規則部分の規則度と強く相関することがわかった。これは、 K_u は FePt 結晶粒と粒界材との 2 相分離の度合いよりも、L1₀ 構造への規則化によって、決定されることを示しているものと考えられる。上記のような不均一性を考慮すると規則度 = 1 の L1₀ 型 FePt 相の K_u が 3.4×10^7 erg/cm³ と見積られることを示した。

3. FePt 基グラニューラ薄膜の磁気特性の温度依存性に及ぼす磁性結晶粒の析出分散構造の均一性の影響

FePt グラニューラ薄膜の磁気特性の温度依存性、ならびに高分解能の記録のための HAMR 媒体の設計指針について検討を行い、以下の結果を得た。

1. FePt グラニューラ薄膜の T_B 分散

残留磁化の温度履歴曲線から各温度で熱磁化反転する磁性結晶粒の頻度分布を計測し中央値 (T_{Bave}) とその分散を評価した結果、 T_B 分散は T_{Bave} が T_C に近づくほど小さくなり、 $T_{Bave}/T_C \sim 1$ で T_B 分散が完全に抑制されることを明らかにした。

これは T_{Bave} が増加し, T_{C} に近づくにつれ, K_{u} の値が減少し, K_{u} 分散の影響が小さくなるためと考えられる. この結果から, T_{B} 分散の抑制には, $T_{\text{B}}/T_{\text{C}} \sim 1$ が必要であるという指針が得られた.

熱揺らぎを考慮したシミュレーションにより, 磁性結晶粒の反転磁界の温度依存性を T_{B} 付近で急峻に変化させ, $T_{\text{B}}/T_{\text{C}} \sim 1$ を実現するためには, 高 K_{u} 層と低 K_{u} 層の T_{C} を揃えることが効果的であることを見出した. これは非一斉磁化反転が要因と考えられる.

2. 高分解能記録のための HAMR 媒体の設計指針

高分解能記録のための HAMR 媒体の設計指針としては, $L1_0$ 型 FePt 結晶粒と同様の T_{C} (750 K) を有するキャップ層の挿入が効果的であることが判明した. そのような T_{C} を持つソフト磁性の材料としては $\text{Ni}_{90}\text{Fe}_{10}$ が候補である.

本論文に関わる研究発表

学術論文

- 1) Takashi Saito, Kim Kong Tham, Ryosuke Kushibiki, Tomoyuki Ogawa, and Shin Saito, “Effect of melting point of grain boundary material on nanostructure and magnetic properties of L1₀ type FePt granular media” *Japanese Journal of Applied Physics* **59**, 045501 (2020)
- 2) Takashi Saito, Kim Kong Tham, Ryosuke Kushibiki, Tomoyuki Ogawa, and Shin Saito, “Perpendicular Magnetic Anisotropy Analysis for L1₀-Typed FePt Granular Media With Various Grain Boundary Materials by 90 kOe Torquemetry” *IEEE Transactions on Magnetism* **57**, 3200505 (2021)
- 3) Takashi Saito, Kim Kong Tham, Ryosuke Kushibiki, Tomoyuki Ogawa, and Shin Saito, “Separate quantitative evaluation of degree of order and perpendicular magnetic anisotropy for disorder and order portion in FePt granular films” *AIP Advances* **11**, 015310 (2021)
- 4) Kim Kong Tham, Takashi Saito, Ryosuke Kushibiki, and Shin Saito, “Effect of FePt-C nucleation layer on magnetic properties and nanostructure for FePt-C / FePt-oxide stacked media” 2021 *IEEE International Magnetic Conference (INTERMAG)*, 2021, pp. 1-5, doi: 10.1109/INTERMAG42984.2021.9580144.
- 5) Takashi Saito, Kim Kong Tham, Ryosuke Kushibiki, Tomoyuki Ogawa, and Shin Saito, “Magnetocrystalline anisotropy and volume ratio of FePt grains with *c* axes parallel to the film plane in FePt granular film with various grain boundary materials” *Japanese Journal of Applied Physics* **60**, 075505 (2021)
- 6) Kim Kong Tham, Takashi Saito, Ryosuke Kushibiki, and Shin Saito, “Effect of N₂ addition on nanostructure and magnetic properties of sputtered FePt-BN granular films during deposition for heat assisted magnetic recording” Under review for *IEEE Transactions on Magnetism* publish.

学会発表

- 1) 齊藤節, 清水章弘, 齊藤伸, 「MgO/bcc-CrMn 積層下地層の表面形態とその上に成膜した FePt 薄膜の磁気特性」電子情報通信学会磁気記録・情報ストレージ研究会, 東北大学 電気通信研究所, 2019 年 6 月 13 日
- 2) 齊藤節, 清水章弘, 齊藤伸, 「MgO/bcc-CrMn 積層下地層上に成膜した FePt グラニューラ媒体の磁気特性」第 43 回日本応用磁気学会学術講演会, 27pC-5, 京都大学吉田キャンパス, 2019 年 9 月 17 日

- 3) 齊藤節, 清水章弘, 齊藤伸, 「網目状隆起 MgO 下地層上に成膜した FePt 縞状薄膜の磁気特性」令和 1 年度スピニクス特別研究会, 日本大学 工学部, 2019 年 10 月 15 日
- 4) Takashi Saito, Kim Kong Tham, Ryosuke Kushibiki, and Shin Saito, “Effect of melting point of grain boundary material on nanostructure and magnetic properties of L1₀ type FePt granular media” Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials 2019, HD-11, Las Vegas, 8 Nov. 2019
- 5) Takashi Saito, Kim Kong Tham, Ryosuke Kushibiki, Tomoyuki Ogawa, and Shin Saito, “Correlation Between Structure, Magnetic Properties, and Melting Point of Grain Boundary Material for L1₀ Typed FePt Granular Film” Core Cluster for Spintronics 2020, 9 Feb. 2020
- 6) Takashi Saito, Kim Kong Tham, Ryosuke Kushibiki, Tomoyuki Ogawa, and Shin Saito, “Perpendicular magnetic anisotropy analysis for L1₀ typed FePt granular media with various grain boundary materials by 9 tesla torquemetry” INTERMAG 2020, CS-04, Montreal, Canada (online), 6 May. 2020
- 7) 齊藤節, タムキムコング, 櫛引了輔, 小川智之, 齊藤伸, 「L1₀ 型 FePt グラニューラ薄膜の構造・磁気特性の粒界材融点依存性」マグネティックス研究会, 2020 年 8 月 3 日
- 8) Takashi Saito, Kim Kong Tham, Ryosuke Kushibiki, Tomoyuki Ogawa, and Shin Saito, “Separate quantitative evaluation of degree of order and perpendicular magnetic anisotropy for disorder and order portion in FePt granular films” Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials 2020, HD-11, Palm Beach, USA (online), N3-03, 3 Nov. 2020
- 9) 齊藤節, タムキムコング, 櫛引了輔, 小川智之, 齊藤伸, 「種々の融点を有する粒界材により 2 相析出させた FePt グラニューラ薄膜の構造と磁気特性 (1)」第 44 回日本応用磁気学会学術講演会, 17aC-1, オンライン, 2020 年 12 月 17 日
- 10) 齊藤節, タムキムコング, 櫛引了輔, 小川智之, 齊藤伸, 「種々の融点を有する粒界材により 2 相析出させた FePt グラニューラ薄膜の構造と磁気特性 (2)」第 44 回日本応用磁気学会学術講演会, 17aC-2, オンライン, 2020 年 12 月 17 日
- 11) Takashi Saito, Kim Kong Tham, Ryosuke Kushibiki, Tomoyuki Ogawa, and Shin Saito, “Magnetocrystalline anisotropy and volume ratio of FePt grains with *c*-axes parallel to the film plane in FePt granular film with various grain” INTERMAG 2021, IP-02, Lyon, France (online), 26 Apr. 2021
- 12) Kim Kong Tham, Takashi Saito, Ryosuke Kushibiki, and Shin Saito, “Effect of FePt-C nucleation layer on magnetic properties and nanostructure for FePt-C / FePt-oxide

stacked media” INTERMAG 2021, IP-03, Lyon, France (online), 26 Apr. 2021

- 13) 齊藤節, タムキムコング, 櫛引了輔, 小川智之, 齊藤伸, 「構造不均一性を考慮した FePt グラニューラ薄膜の規則度ならびに垂直磁気異方性エネルギーの膜厚依存性の解析」第 45 回日本応用磁気学会学術講演会, 31pC-1, オンライン, 2021 年 8 月 31 日
- 14) 齊藤節, タムキムコング, 櫛引了輔, 小川智之, 齊藤伸, 「*c* 軸面内配向結晶粒を含む FePt グラニューラ薄膜における FePt 結晶粒の一軸結晶磁気異方性エネルギーの評価」第 45 回日本応用磁気学会学術講演会, 31pC-2, オンライン, 2021 年 8 月 31 日
- 15) Takashi Saito and Shin Saito, “Separate quantitative evaluation of degree of order and perpendicular magnetic anisotropy for disorder and order portion in FePt granular films” The 5th Symposium for the Core Research Clusters for Materials Science and Spintronics, 25 Oct. 2021
- 16) Takashi Saito, Shun Kaneko, Kim Kong Tham, Ryosuke Kushibiki, Tomoyuki Ogawa, and Shin Saito, “Curie temperature evaluation for $L1_0$ typed FePt alloy and granular films with various degrees of order by adopting Bloch’s $T^{3/2}$ law” 15th joint MMM/INTERMAG Conference (Intermag2022), New Orleans, USA (Online), 10 Jan. 2022
- 17) Kim Kong Tham, Saito Takashi, Ryosuke Kushibiki, and Shin Saito, “Effect of N_2 addition on nanostructure and magnetic properties of sputtered FePt-BN granular films during deposition for heat assisted magnetic recording” 15th joint MMM/INTERMAG Conference (Intermag2022), New Orleans, USA (Online), 10 Jan. 2022

謝辞

本研究を遂行するにあたり、御指導 御鞭撻を賜りました 東北大学大学院工学研究科電子工学専攻 齊藤伸教授に深甚なる謝意を申し上げます。

本論文をまとめるに際し、有益な御討論、御助言を賜りました、東北大学電気通信研究所 田中陽一郎教授、東北大学 学際科学フロンティア研究所 島津武仁教授に深く感謝申し上げます。

熱磁化反転のシミュレーションについて、有益な御討論、御助言を賜りました東北大学電気通信研究所 Simon Greaves 准教授に感謝申し上げます。

本研究を通じて、多岐にわたり御指導 御討論頂きました 東北大学大学院工学研究科電子工学専攻 飛世正博特任教授、小川智之准教授、村上泰斗助教に感謝申し上げます。

本研究を遂行する上で、技術打ち合わせにて有益な御討論、御助言を賜り、また基板、ターゲットを御提供頂いた、昭和電工株式会社の酒井浩志様、福島正人様、茂智雄様、黒川剛平様、Jo Shin 様、大橋栄久様、柴田寿人様、福島隆之様には、心より深く感謝申し上げます。

本研究を遂行するにあたり、常日頃から有益な御討論、御助言を賜りました田中貴金属工業株式会社の Tham Kim Kong 氏には、心から感謝申し上げます。

著者の所属研究室の秘書として、事務手続き等においてお世話になりました小野千亜希さんに心より感謝申し上げます。

本講座にともに在籍した先輩、後輩学生諸氏の皆様には、本研究を遂行する上で様々な場面で多大な御協力および有益な御助言を頂きました。ここに感謝致します。

この他、多岐にわたる場面で御助力、激励頂いた全ての方々に深く感謝致します。

本研究は東北大学 スピントロニクス国際共同大学院プログラムに参加して行われたものであり、プログラムからの経済的な援助に感謝いたします。

最後に、私の大学生活を支えてくれた両親、姉に心より御礼申し上げます。

2022年3月 著者