超高密度磁気記録媒体の 結晶磁気異方性定数の高精度評価 — $L1_0$ 型合金のシングルバリエーション状態—

島 久* 及川勝成** 藤田麻哉**
深道 和明*** 佐久間昭正****

1. はじめに

近年、磁気記録媒体において高度情報化社会に対応した記録密度の向上が要求されている。従来の面内磁気記録方式の磁気記録媒体では記録密度が物理的限界に近くなってきたため、高密度記録が可能な垂直磁気記録方式が精力的に研究されるようになってきた⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾。このような状況において、記録密度の増大に伴って熱揺らぎによる記録の劣化が懸念され、記録データの安定化のためには高い結晶磁気異方性エネルギーを有する磁気記録媒体用材料の開発研究が注目されている。

$L1_0$ 型強磁性合金 AB (A = Co または Fe, B = Pd または Pt) の結晶磁気異方性定数はいずれも 10^6 J/m³ 以上であり、超高密度磁気記録媒体用材料として有望視されている。結晶磁気異方性定数は熱的に安定な磁気記録媒体の到達記録密度を左右する物質定数であり、磁気記録媒体の性能評価には正確な評価が必要である。結晶磁気異方性エネルギーは結晶方位に依存するので、結晶磁気異方性定数は単結晶試料を用いると正確に評価できる。最近、精力的に研究されている $L1_0$ 型強磁性合金薄膜や微粒子の作製には結晶配向性を制御するために単結晶 MgO 基板が用いられる。しかし、 $L1_0$ 型強磁

性合金薄膜や微粒子の結晶磁気異方性定数は製膜時の基板温度やバッファ層の種類に強く依存し、報告されている値は 10^5 J/m³ から 10^7 J/m³ にわたっている⁽⁵⁾⁻⁽¹⁰⁾。さらに、組成依存性に関しても異なる結果が報告されている。例えば Seki ら⁽¹¹⁾により MgO 単結晶基板上に 573 K で低温合成された $L1_0$ 型 Fe-Pt 単結晶薄膜では Fe 濃度 38 at% で一軸結晶磁気異方性定数 K_U が最大であるのに対して、Barmak ら⁽¹²⁾は製膜中の MgO 単結晶基板温度を 895 K として作製した $L1_0$ 型 Fe-Pt 単結晶薄膜では Fe 濃度 52 at% で結晶磁気異方性定数 K_U が最大になると報告している。このように $L1_0$ 型強磁性合金薄膜や微粒子の結晶磁気異方性は試料作製条件に非常に敏感である。

$L1_0$ 型強磁性合金の一軸結晶磁気異方性定数 K_U を正確に調べるためには、 c 軸が一軸配向するように制御する必要がある。また、磁化困難軸方向の磁化過程を調べるには、大きな一軸結晶磁気異方性定数 K_U から予測される異方性磁場を越える磁場を印加して磁化測定する必要がある。我々は c 軸を圧縮応力下で一軸配向させたシングルバリエーション状態の $L1_0$ 型強磁性合金バルク単結晶を作製して強磁場磁化測定を行い、高精度に K_U を決定した。本稿では K_U の長距離規則度依存性や合金組成依存性を第一原理計算の結果と対応させて議論する。さらに、室温において評価した K_U を用いて、

* 日本学術振興会特別研究員 PD; 東北大学大学院工学研究科 (〒980-8579 仙台市青葉区荒巻青葉6-6-02)

** 東北大学助教授; 大学院工学研究科

*** 東北大学研究教授; 多元物質科学研究所

**** 東北大学教授; 大学院工学研究科

Highly Accurate Evaluation of Magnetocrystalline Anisotropy Constants for Ultra-high Density Magnetic Recording Media: Single-variant State of $L1_0$ -type Alloys; Hisashi Shima*, Katsunari Oikawa**, Asaya Fujita**, Kazuaki Fukamichi***, Akimasa Sakuma**** (*, **, ****, Graduate School of Engineering, Tohoku University, Sendai. ***Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, Sendai)

Keywords: $L1_0$ -type FePt, $L1_0$ -type CoPt, $L1_0$ -type FePd, magnetocrystalline anisotropy, single-variant state

2005年10月11日受理

$L1_0$ 型強磁性合金の超高密度磁気記録媒体としての熱安定性を定量的に評価する。最後に、熱アシスト式磁気記録に関係する結晶磁気異方性定数の温度依存性を議論する。

2. シングルバリエーション状態の $L1_0$ 型単結晶作製法

強磁性合金の一軸結晶磁気異方性定数 K_U の決定には単結晶試料が必要であるが、 $L1_0$ 型強磁性合金の場合、単結晶作製は容易ではない。その理由は規則化の際に c 軸の配向方向が混在したマルチバリエーション構造が必然的に形成されるためである。 $L1_0$ 型強磁性合金は図 1(a) の fcc 相からの規則不規則相変態により形成される。 $L1_0$ 相は図 1(b) のように単位胞の軸比 c/a が 1 より小さく、さらに c 軸に沿って A 原子と B 原子が規則的に配列した正方対称性を有する。 $L1_0$ 相の軸比が $c/a < 1$ であるため、規則化に伴って生じる弾性相互作用エネルギーを緩和するように fcc 相の 3 つの $\langle 001 \rangle$ 方向に $L1_0$ 相の c 軸が配列する。その結果、(101) 面を双晶界面とするマルチバリエーション状態となる^{(13)–(15)}。この状態では、 $L1_0$ 相の c 軸はバリエーション毎に配列方向が異なる。

Ichitsubo⁽¹⁶⁾ らは fcc 相中に核生成した $L1_0$ 粒子間の弾性相互作用エネルギーを計算し、マルチバリエーション状態の形成を次のように説明した。図 2(a) に示したバリエーション X を構成する $L1_0$ 格子と c 軸の配向方向が平行な $L1_0$ 粒子は、 $[010]$ および $[\bar{1}01]$ 方向で弾性相互作用エネルギーが低く、核生成した $L1_0$ 相は灰色で示した (101) 面内方向で成長する。これに対して、バリエーション X と c 軸の配向方向が垂直な $L1_0$ 粒子は (101) 面の法線方向に近い $[101]$ 方向で弾性相互作用エネルギーが低い。従って、 $[101]$ 方向にバリエーション Y が形成され、(101) 面内方向で成長する。 $L1_0$ 相はバリエーション X とバリエーション Y の (101) 面を双晶界面としてマルチバリエーション状態となる。

上記の双晶界面は磁壁のピンニングサイトとなり、残留磁化構造、磁化過程に対してバリエーション組織の影響が顕著に現れる^{(17)–(19)}。すなわち、マルチバリエーション状態では磁化曲線は各バリエーションの割合に依存するので、結晶方位毎の磁化過程を詳細に調べることはできない。従って、 $L1_0$ 型強磁性合金の結晶磁気異方性を正確に評価するには、 c 軸を一軸配

向させたシングルバリエーション状態の単結晶の作製が必須である。Ichitsubo⁽¹⁶⁾, Tanaka⁽²⁰⁾⁽²¹⁾ らによると $L1_0$ 型 FePd 合金において c 軸の配向性は一軸性の外場で制御できる。 $L1_0$ 型強磁性合金は弾性相互作用エネルギーにより図 2(a) に示したマルチバリエーション状態となる。しかし、圧縮応力場中で徐冷すると圧縮による機械的相互作用エネルギーが c 軸の配向性を決定する。図 2(b) のようにバリエーション X、バリエーション Y の c 軸は圧縮応力方向に優先的に配向し、圧縮応力の大きさや冷却速度を適正化することにより c 軸が一軸配向したシングルバリエーション状態にすることができる。Co–Pt 合金や Fe–Pt 合金は $L1_0$ 型 FePd 合金と同様の結晶構造変態を示すので、当然のことながら、これらの合金でも圧縮応力による c 軸配向性制御が可能である。

我々は $L1_0$ 型 Fe–Pd, Co–Pt, Fe–Pt 合金に対して圧縮応力場中で規則化熱処理を行い、シングルバリエーション状態の単結晶を作製した。なお、 $L1_0$ 型 FePt 合金の場合、等比組成の規則–不規則相変態温度 T_{tr} の値は約 1600 K で融点に近いために試料の作製が容易ではない。その理由は、このような高温では圧縮降伏応力が低下し、単結晶に圧縮応力を印加すると回復や再結晶現象を伴い、多結晶化しやすくなるからである。しかし、この合金系において T_{tr} は組成に依存し、Pt 濃度が 50 at% 未満では等比組成の場合より低くなるので、Fe–Pt 合金では Pt 濃度を 40 および 45 at% とした。試料合金組成は $Fe_{100-x}Pd_x$ ($x=50, 53, 55, 57$), $Co_{100-y}Pt_y$ ($y=45, 50, 55$) そして $Fe_{100-z}Pt_z$ ($z=40, 45$) である。母合金を Ar 雰囲気下アーク溶解で作製し、単結晶作製には He 雰囲気下浮遊

図 1 (a) fcc 型および (b) $L1_0$ 型強磁性合金の結晶構造。(a) の ● は A または B 原子。(b) の ○ は A 原子、● は B 原子であり、灰色部分は (101) 面。

図 2 $L1_0$ 型強磁性合金 AB における (a) マルチバリエーション状態と (b) シングルバリエーション状態の模式図。○ は A 原子、● は B 原子。

帯域溶融法を用いた。1473～1573 K で48時間の均質化熱処理の後、水中にクエンチした。結晶方位を背面反射 Laue 法および電子後方散乱分光法(EBSP)で同定し、fcc 相の(001)面を切り出して単結晶の形状を直方体とし、[001]方向に圧縮応力を印加した状態で規則化熱処理を行い、 c 軸を一軸配向させたシングルバリエーション状態の $L1_0$ 型強磁性合金単結晶を作製した。印加した圧縮応力は 8～25 MPa である。圧縮応力場中での規則化熱処理後、 $L1_0$ 相の長距離規則度を制御するための熱処理を施した。 c 軸の配向度と長距離規則度は 3 軸 X 線回折測定で決定した。一軸結晶磁気異方性定数 K_U を評価するための強磁場磁化測定は試料振動型磁力計(VSM)で行った。VSM の印加磁場は 14 T、測定温度範囲は 5～298 K である。磁化の較正のために SQUID 磁力計で 5.5 T までの磁化測定を行った。

3. $L1_0$ 格子の軸比

図 3 は $L1_0$ 型 $\text{Fe}_{60}\text{Pd}_{40}$ 単結晶に対する X 線回折パターンである。X 線散乱ベクトルが圧縮応力方向と平行の場合、図 3 に示すように基本格子反射である 002 および 004 回折ピークに加えて、超格子反射である 001 および 003 回折ピークも観測される。一方、X 線散乱ベクトルが圧縮応力方向と垂直な場合には 200 と 400 回折ピークのみが観測され、超格子反射は観測されない。002 および 004 回折ピークはそれぞれ 200 および 400 回折ピークと比較して 2θ の高角度側で観測される。これらの X 線回折の結果から、圧縮応力方向に短軸である c 軸が一軸配向していることが確認される⁽²²⁾。

$L1_0$ 型強磁性合金の X 線回折から求めた格子定数および軸比の合金組成依存性をそれぞれ図 4(a) および 4(b) に示す。Fe-Pt 合金および Co-Pt 合金⁽²³⁾ では Pt 高濃度側で a , c ともに増加する。Fe-Pd 合金において、 c の Pd 濃度依存性は小さいが、 a は Pd 濃度と共に増大する。Fe-Pt 合金と比較すると Fe-Pd 合金の a は Pd 濃度に対する増加率が大きい⁽²⁴⁾。Pd 原子は Pt 原子より原子半径が小さいが $L1_0$ 型 $\text{Fe}_{50}\text{Pd}_{50}$ の格子定数は $L1_0$ 型 $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$ の格子定数に近く、軸比 c/a もほぼ等しい。また、組成依存性において Fe-Pt

図 3 $L1_0$ 型 $\text{Fe}_{60}\text{Pt}_{40}$ 単結晶に対する X 線回折パターン⁽²²⁾。X 線散乱ベクトルは (a) a 軸方向、(b) c 軸方向に平行。

図 4 $L1_0$ 型強磁性合金の (a) 格子定数 a , c および (b) 軸比 c/a の合金組成依存性⁽²³⁾⁽²⁴⁾。

および Co-Pt 合金の軸比 c/a は等比組成で最小となるが、Fe-Pd 合金の軸比 c/a は等比組成で最大であり Pd 濃度の増大に伴って減少する。

Garcia らによるフルポテンシャル線形平面波法を用いた第一原理計算によると、 $L1_0$ 型 FePd において小数スピンの d_{z^2} - $d_{x^2-y^2}$ 軌道と $\text{Pd}d_{xy}$ 軌道は軌道混成が弱く、それぞれの軌道中の電子は Fe 原子と Pd 原子近傍で存在確率が高くなる。その結果、軌道間に反発相互作用が生じて Fe 原子と Pd 原子の原子間距離を増大させる⁽²⁵⁾。図 1 より $L1_0$ 型 FePd は c 軸に沿って Fe 原子面と Pd 原子面が積層した結晶構造になる。従って、等比組成より Pd 高濃度側では一部の Fe 原子サイトが Pd 原子に占有され、この Fe サイトの Pd に対する c 軸方向の最近接原子は Pd 原子で、 c 面内の最近接原子は Fe 原子となる。従って、図 4(b) の結果は c 面内の Fe 原子と Pd 原子間の斥力の発生により、 a が増大するために軸比 c/a が減少すると説明される。

4. シングルバリエーション状態と結晶磁気異方性定数の高精度評価

2 値ビット記録の垂直磁気記録媒体では、磁気モーメントと記録方向との成す角度 θ を小さくするために磁化容易軸を記録方向に揃え、一軸結晶磁気異方性エネルギー $K_U \sin^2 \theta$ で記録を安定化させる。一軸結晶磁気異方性定数 K_U は磁化容易軸と磁化困難軸方向のヘルムホルツ自由エネルギーの差で定義され、次式で与えられる。

$$K_U = \int_0^{M_s} (H^{a\text{-axis}} - H^{c\text{-axis}}) dM \quad (1)$$

ここで、 M_S は飽和磁化、 $H^{a\text{-axis}}$ および $H^{c\text{-axis}}$ はそれぞれ反磁場を考慮した a および c 軸方向への有効磁場である。シングルバリエーション状態の $L1_0$ 型強磁性合金単結晶における磁化測定では磁場印加方向と結晶方位を特定することができるので、各結晶方位の磁化曲線から、式(1)を用いて K_U が求められる。磁化困難軸方向において、磁化の飽和に必要な磁場の目安となる異方性磁場は Fe-Pd 合金では約 4 T, Co-Pt および Fe-Pt 合金では 10 T 程度である⁽²⁵⁾。これまでの報告は c 軸の配向性または印加磁場が不十分な状態で評価された $L1_0$ 型強磁性合金の結晶磁気異方性定数であり、報告値のばらつきは著しい。例えば、 $L1_0$ 型 Fe-Pd 合金の室温における単結晶試料の 3 T までの磁化曲線に次式で示される Sucksmith-Thompson (ST) 法⁽²⁶⁾による外挿値が報告されている⁽²⁷⁾。ST 法では、有効磁場 H_{eff} と自乗磁化 M^2 の間に次式の直線関係が成立する場合、直線の切片と傾きから結晶磁気異方性定数 K_1 および K_2 の値が決定される。

$$\frac{H_{\text{eff}}}{M} = 2K_1 \frac{1}{M_S^2} + 4K_2 \frac{M^2}{M_S^4}. \quad (2)$$

式(1)の磁化困難軸方向の磁化過程には K_1 と K_2 の寄与が含まれており、理論的には $K_U = K_1 + K_2$ となる⁽²⁸⁾。本報告例では $K_1 = 1.9 \times 10^6 \text{ J/m}^3$ であり、 K_2 は無視できるほど小さい。一方、多結晶試料の磁化曲線に飽和漸近則を用いて求めた値⁽²⁹⁾は $K_U = 2.6 \times 10^6 \text{ J/m}^3$ であり、40%程度の値の差がある。マルチバリエーション状態の Co-Pt に対して Singular Point Detection 法を用いて評価した結晶磁気異方性エネルギーの値⁽³⁰⁾は $K_1 + 2K_2 = 4.3 \times 10^6 \text{ J/m}^3$ であるが、1.91 T の磁場中でのトルク曲線から評価した場合、 $K_1 = 5.08 \times 10^6 \text{ J/m}^3$ と報告されている⁽³¹⁾。なお、Fe-Pt 合金では $K_1 = 7 \times 10^6 \text{ J/m}^3$ とされているが、マルチバリエーション状態の試料の 2 T までの磁化曲線から評価された値である⁽³²⁾。

磁化測定より式(1)を用いて K_U を決定する場合、 c 軸の配向度が低下すると見かけの値しか得られない。図5の磁化曲線は磁化測定方向への c 軸の配向度 p_c が異なる $L1_0$ 型 $\text{Fe}_{60}\text{Pt}_{40}$ 合金の 298 K における磁化曲線である。 p_c は、 I_{200}

と I_{002} を用いて

$$p_c = \frac{I_{002}}{I_{002} + I_{200}} \times 100 \quad (3)$$

で定義する。従って、 $p_c = 100$ および $p_c = 0$ はそれぞれ磁化測定方向に完全に c 軸および a 軸のみが配向したシングルバリエーション状態に対応する。図5より $p_c = 0$ の場合は磁場印加に伴い直線的に磁化が増大して飽和するが、 p_c の値が増加すると初磁化率が大きくなり低磁場領域における磁化の増大が急峻になる。 $p_c < 100$ の場合、磁場印加方向に a 軸が配向したバリエーションの存在により約 11 T 程度の磁場まで磁化は飽和しない。一方、完全に c 軸が配向した $p_c = 100$ の場合には磁化は低磁場で容易に飽和する。このように、配向度が低下すると磁場印加方向に依存して実効的に観測される磁気的自由エネルギー差は本来の K_U より小さい。一方、シングルバリエーション状態では式(1)より一軸結晶磁気異方性定数 K_U が高精度に決まるので、他の $L1_0$ 型強磁性合金についても同様にシングルバリエーション状態の単結晶作製を行い、一軸結晶磁気異方性定数 K_U の値を比較した。図6はシングルバリエーション状態の $L1_0$ 型 $\text{Fe}_{50}\text{Pd}_{50}$, $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$ ⁽²³⁾, および $\text{Fe}_{60}\text{Pt}_{40}$ 単結晶⁽²²⁾の 298 K における磁化曲線である。式(1)を用いて、シングルバリエーション状態の合金組成が異なる $L1_0$ 型強磁性合金単結晶の各温度における磁化曲線より K_U を決定した。なお、シングルバリエーション状態の $L1_0$ 型強磁性合金単結晶では式(1)で決定した K_U と式(2)で決定した K_1 および K_2 の和を比較すると、理論から予想される関係 $K_U \approx K_1 + K_2$ が成立していることが実験的に確かめられた⁽³²⁾。そこで式(1)で示される一軸結晶磁気異方性定数 K_U について室温と低温における K_U の合金組成依存性を図7に示す⁽²²⁾⁻⁽²⁴⁾。原子球近似による線形マフィンティン軌道法 (Linear Muffin Tin Orbital Method with Atomic Sphere Approximation; LMT0-ASA)による第一原理計算で決定された $L1_0$ 型 $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$ の K_U も同図に示した⁽³⁴⁾。図7の点線は Fe-Pt 合金における K_U の 40, 45 at% から 50 at% への直線

図5 298 K における $L1_0$ 型 $\text{Fe}_{60}\text{Pt}_{40}$ 単結晶のバリエーション配向性と磁化曲線の関係。

図6 298 K における $L1_0$ 型強磁性合金単結晶の磁化曲線⁽²²⁾⁽²³⁾。(a) $\text{Fe}_{50}\text{Pd}_{50}$, (b) $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$, (c) $\text{Fe}_{60}\text{Pt}_{40}$ 単結晶。実線は c 軸方向、点線は a 軸方向の磁化曲線。

図7 $L1_0$ 型強磁性合金の一軸結晶磁気異方性 K_U と合金組成の関係⁽²²⁾⁻⁽²⁴⁾. Δ , $\circ$, $\square$ は室温の値であり, $\blacktriangle$, $\bullet$, $\blacksquare$ は Fe-Pd 合金では 4.2 K, Co-Pt および Fe-Pt 合金では 5 K の値. + は第一原理計算値⁽³⁴⁾.

表1 第一原理計算⁽³⁴⁾ およびシングルバリエーション状態の単結晶, 多結晶薄片⁽³⁵⁾, 単結晶微粒子⁽³⁶⁾ における $L1_0$ 型 FePt 合金の結晶磁気異方性定数.

	結晶磁気異方性定数 (10^6 J/m ³)		温度 (K)
第一原理計算 ⁽³⁴⁾	K_U	16.3	0
バルク単結晶	K_U	12.5	4.2
多結晶薄片 ⁽³⁵⁾	K_1	11	4.2
単結晶微粒子 ⁽³⁶⁾	K_U	6.2	0

的な外挿値である. また, 表1に第一原理計算⁽³⁴⁾, シングルバリエーション状態のバルク単結晶, 冷間加工で作製された多結晶薄片⁽³⁵⁾ および単結晶 MgO 基板上にエピタキシャル成長させた微粒子⁽³⁶⁾ における $L1_0$ 型 $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$ 合金の結晶磁気異方性定数を示した. シングルバリエーション状態の単結晶における K_U の外挿値は微粒子において報告されている実験値より1桁大きく, むしろ理論値に近い. 図7から Fe-Pd 合金の K_U と比較して Co-Pt 合金および Fe-Pt 合金の値は大きいことがわかる. $L1_0$ 型強磁性合金の結晶磁気異方性の起源は $L1_0$ 規則格子の c 軸に沿った規則構造と Pd や Pt 原子の大きなスピン軌道相互作用である⁽³⁴⁾⁽³⁷⁾. Ravindran らは, 第一原理計算を用いて $L1_0$ 型 TMNi, TMPd, および TMPt 合金 (TM = Fe, Mn) の結晶磁気異方性を比較して, スピン軌道相互作用が大きな Pt を含む TMPt 合金で結晶磁気異方性が特に大きくなることを指摘している⁽³⁸⁾. 表2に LMTO-ASA 法による第一原理計算で求めた $L1_0$ 型 FePt⁽³⁴⁾, CoPt⁽³⁴⁾, FePd 合金⁽²⁴⁾ の多数バンドおよび少数バンドにおけるスピン軌道相互作用係数を示す. A 原子である Fe や Co のスピン軌道相互作用係数の合金間の差異は小さい. 一方, B 原子である Pd と比較して Pt のスピン軌道相互作用係数は2倍以上大きい⁽²⁴⁾⁽³⁴⁾. また, $L1_0$ 型で組成の異なる CoPt 合金に対してコヒーレントポテンシャル近似

表2 $L1_0$ 型強磁性合金 AB (A = Fe または Co, B = Pd または Pt) のスピン軌道相互作用係数⁽²⁴⁾⁽³⁴⁾.

$L1_0$ -型 AB	$\xi_A^{\text{多数}}$ (mRy)	$\xi_A^{\text{少数}}$ (mRy)	$\xi_B^{\text{多数}}$ (mRy)	$\xi_B^{\text{少数}}$ (mRy)
FePt ⁽³⁴⁾	4.46	3.33	40.85	38.99
CoPt ⁽³⁴⁾	5.56	4.80	40.89	39.11
FePd ⁽²⁴⁾	4.47	3.42	14.2	13.6

図8 $L1_0$ 型強磁性合金における一軸結晶磁気異方性定数 K_U と長距離規則度 S の関係. K_U の測定温度は Fe-Pd 合金は 4.2 K, Co-Pt および Fe-Pt 合金は 5 K. $\square$ は第一原理計算値⁽³⁴⁾.

をとり入れた第一原理計算から, 軸比よりも長距離規則度が結晶磁気異方性を増大させることが明らかにされている⁽³⁹⁾⁽⁴⁰⁾. 従って, 図7より $L1_0$ 型 Co-Pt の結晶磁気異方性は等比組成で最大となる. また, 組成が等比組成からずれると長距離規則度が減少するので, X線回折で決定した $L1_0$ 型強磁性合金の長距離規則度 S と K_U の関連を調べると図8のようになる. この図において, 長距離規則度 S は等比組成の完全規則状態を $S=1$ としている. K_U の値は S の変化に敏感で, S の増大と共に増大する.

5. $L1_0$ 型合金における記録の熱安定性と記録密度

前節で決定した正確な一軸結晶磁気異方性定数 K_U を用い, $L1_0$ 型強磁性合金の記録媒体用材料としての熱的安定性を定量的に予測評価できる. 特に, 室温における一軸結晶磁気異方性定数 K_U は垂直磁気記録媒体の熱的安定性の目安となる. 磁気記録媒体の熱安定性は磁化反転の単位体積 V と一軸結晶磁気異方性定数 K_U の積 $K_U V$ と熱エネルギー $k_B T$ の比において, 記録情報が10年間安定して保持されるための目安は

$$\frac{K_U V}{k_B T} \geq 50 \sim 70 \quad (4)$$

で与えられる⁽⁴⁾. ここで, k_B はボルツマン定数である. いま, 式(4)から磁気記録媒体に要求される熱安定性を下記

のように設定する.

$$\frac{K^{\text{eff}}V}{k_B T} = 60 \quad (5)$$

ここで, $K^{\text{eff}}V$ は磁化反転体積内での実効的な一軸結晶磁気異方性エネルギーであり, K^{eff} は反磁場係数 N および飽和磁化 M_S を用いて次式で関係付けられる.

$$K^{\text{eff}} = K_U - \frac{1}{2} N M_S^2 \quad (6)$$

図9に $T = 298 \text{ K}$ における K^{eff} の合金組成依存性を示す. Co-Pt 合金は Fe-Pt 合金よりも飽和磁化が小さいので, 一軸結晶磁気異方性エネルギーに対する反磁場エネルギーの寄与が小さい. 式(6)より, 両合金間の K^{eff} の差は式(1)の K_U の差よりも小さい. 本研究では強磁場磁化測定により 298 K における一軸結晶磁気異方性定数 K_U と飽和磁化 M_S が正確に決定されているので, 単磁区の球状微粒子を仮定し, 式(5)および(6)を用いて熱安定性を保持する磁気記録媒体の到達記録密度の定量的な評価を試みる. 反磁場係数は球状微粒子に対しては $N = 1/3$ であるが, 記録方向への反磁場が最大となる場合を考慮し, 反磁場係数を $N = 1$ とする. 半径を R とする微粒子の体積 V は $4\pi R^3/3$ で与えられ,

$$2R = 2 \left(\frac{3}{4\pi} \frac{60 k_B T}{K^{\text{eff}}} \right)^{1/3} \quad (7)$$

となる. また, 記録密度に相当する微粒子の面密度は $1/(2R)^2$ で表される. 合金組成に対して熱的安定性を有する媒体の粒子直径 $2R$ および記録密度 $1/(2R)^2$ は, それぞれ, 図10(a)および10(b)で示される. 図10(a)の $2R$ の値は, 微粒子の磁区構造が単磁区となる臨界直径より小さい⁽⁴¹⁾. 図より $L1_0$ 型 Fe-Pt 合金では直径約 5 nm のナノスケールの微粒子においても熱的安定性が保持され, 約 30 Tbit/in^2 の記録密度が算出される.

Fe-Pd 合金は Fe-Pt や Co-Pt 合金と比較して一軸結晶磁気異方性定数 K_U が小さく, 飽和磁化が大きい. そのため, 式(6)より反磁界エネルギーの寄与で実効的な結晶磁気異

図9 $L1_0$ 型強磁性合金の有効結晶磁気異方性エネルギー K^{eff} と合金組成の関係. 測定温度は 298 K である.

方性が顕著に減少するので面密度は3つの合金系の中で最も低くなる. 一方, Co-Pt 合金は Fe-Pt 合金に匹敵する K^{eff} を有しており, 合金組成を変化させると記録密度として $20 \sim 25 \text{ Tbit/in}^2$ が算出される.

6. 結晶磁気異方性定数 K_1 の温度依存性

Fe-Pt⁽⁹⁾⁽³⁶⁾⁽⁴²⁾⁽⁴³⁾ や Co-Pt 微粒子⁽⁴⁴⁾ は化学的手法や MgO 単結晶基板上への島状成長を利用して作製されている. 微粒子サイズが数ナノメートルの場合, 磁化反転過程が一齐磁化回転となり保磁力が異方性磁界 H_A に近づく. $L1_0$ 型 Fe-Pt や Co-Pt の H_A の値は室温で 100 kOe 程度であり, 現行の磁気ヘッドでは記録が不可能であるとされている. 対処策として, 記録の際に局所的に媒体を加熱して一時的に保磁力を減少させる熱アシスト式磁気記録 (Heat Assisted Magnetic Recording; HAMR) 法が提案されている⁽⁴⁵⁾. HAMR 法において結晶磁気異方性定数 K_1 の温度依存性を詳細に調べることが重要であり, 微粒子⁽⁴²⁾, 薄膜⁽⁴⁶⁾, そしてバルク単結晶⁽²²⁾⁽⁴⁷⁾ における結晶磁気異方性定数 K_1 の温度依存性が盛んに議論されている.

図11はシングルバリエーション状態の $L1_0$ 型 $\text{Fe}_{60}\text{Pt}_{40}$ 単結晶および $L1_0$ 型 $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$ 単結晶の 5 K の値で規格化された K_1 と M_S の温度依存性の関係である. Callen らによる1イオンモデルによると, 0 K の値で規格化された K_1 と M_S の間には下記の指数則が成立する⁽⁴⁸⁾.

$$\frac{K_1(T)}{K_1(0 \text{ K})} = \left(\frac{M_S(T)}{M_S(0 \text{ K})} \right)^n \quad (8)$$

ここで, 指数 n は結晶の対称性に依存し, $L1_0$ 格子のように

図10 $L1_0$ 型強磁性合金を用いた磁気記録媒体で記録の熱安定性が保持される (a) 臨界直径 $2R$ と (b) 面密度 $1/(2R)^2$.

図11 $L1_0$ 型 $\text{Fe}_{60}\text{Pt}_{40}$ および $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$ 単結晶の結晶磁気異方性定数 K_1 と飽和磁化 M_s の関係⁽²²⁾.

結晶格子が正方対称性を有する場合には、 $n=3$ である⁽⁴⁸⁾。また、Pt の副格子磁化を考慮した 2 イオンモデルに基づく第一原理計算では $n=2$ になることが報告されている⁽⁴⁹⁾⁽⁵⁰⁾。しかし、図11に示すようにシングルバリエーションのバルク単結晶の場合は実線で示したそれらの曲線と異なり $n>3$ となる。すなわち、 $\text{Fe}_{60}\text{Pt}_{40}$ の場合は $n=4$ に近く、 $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$ の場合はそれよりもさらに大きい。第一原理計算によると軸比 c/a の増大に伴って結晶磁気異方性エネルギーは増大し、 M_s は減少する⁽³⁴⁾⁽⁵¹⁾。 $L1_0$ 型強磁性合金において長距離規則度が一定の温度範囲でも、温度の減少に伴って軸比は単調に増大する⁽⁵²⁾⁽⁵³⁾。従って、本合金のように軸比が温度に依存するときは温度上昇に伴う K_1 の減少の方が M_s の温度依存性よりも著しく、図に示されるとおり n の値は 3 より大きくなると説明される⁽²²⁾。

7. お わ り に

$L1_0$ 型強磁性合金における到達可能な記録密度の算出に必須の物質定数である一軸結晶磁気異方性定数 K_U を高精度に評価するために c 軸が一軸配向したシングルバリエーション状態の $L1_0$ 型強磁性合金のバルク単結晶を作製して強磁場下で磁化測定を行った。その結果、一軸結晶磁気異方性定数 K_U は長距離規則度に敏感であるが、非等比組成で長距離規則度が低下した場合でも 10^6 J/m^3 以上の大きな値が保持されることが示された。さらに、室温での磁気的性質から $L1_0$ 型強磁性合金を磁気記録媒体用材料として用いた場合の熱的安定性を定量的に評価した。Pt を含む Fe-Pt および Co-Pt 合金を磁気記録媒体用材料として用いた場合、単磁区粒子を仮定すると 20 Tbit/in^2 を越える面記録密度を有し、熱的に安定な磁気記録媒体を作製できる可能性が示された。最近では $\sim 1 \text{ Tbit/in}^2$ 程度の記録密度を目指した磁気記録媒体開発の研究が盛んである。大きな結晶磁気異方性定数を有する Fe-Pt や Co-Pt 合金をシングルバリエーション状態で使用すると、上記の値よりも遥かに高い記録密度の実現が期待される。

- (1) A. Moser, K. Takano, D. T. Margulies, M. Albrecht, Y. Sonobe, Y. Ikeda, S. Sun and E. E. Fullerton: J. Phys. D. Appl. Phys., **35**(2002), R157-R167.
- (2) K. Ouchi and N. Honda: IEEE Trans. Magn., **36**(2000), 16-22.
- (3) J. C. Lodder: J. Magn. Magn. Mater., **272-276**(2004), 1692-1697.
- (4) D. Weller and A. Moser: IEEE Trans. Magn., **35**(1999), 4423-4439.
- (5) H. Kanazawa, G. Lauhoff and T. Suzuki: J. Appl. Phys., **87**(2000), 6143-6145.
- (6) J.-U. Thiele, L. Folks, M. F. Toney and D. K. Weller: J. Appl. Phys., **84**(1998), 5686-5692.
- (7) P. R. Aitchison, J. N. Chapman, V. Gehanno, I. S. Weir, M. R. Scheinfein, S. McVitie and A. Marty: J. Magn. Magn. Mater., **223**(2001), 138-146.
- (8) V. Gehanno, A. Marty, B. Gilles and Y. Samson: Phys. Rev., B **55**(1997), 12552-12555.
- (9) T. Shima, K. Takanashi, Y. K. Takahashi and K. Hono: Appl. Phys. Lett., **85**(2004), 2571-2573.
- (10) O. Ersen, V. Parasote, V. Pierron-Bohes, M. C. Cadeville and C. Ulhaq-Bouillet: J. Appl. Phys., **93**(2003), 2987-2995.
- (11) T. Seki, T. Shima, K. Takanashi, Y. Takahashi, E. Matsubara and K. Hono: Appl. Phys. Lett., **82**(2003), 2461-2463.
- (12) K. Barmak, J. Kim, L. H. Lewis, K. R. Coffey, M. F. Toney, A. J. Kellock and J.-U. Thiele: J. Appl. Phys., **98**(2005), 033904; 1-10.
- (13) G. S. Kandaurova, L. G. Onoprienko and N. I. Sokolovskaya: Phys. Stat. Sol., (a) **73**(1982), 351-360.
- (14) B. Zhang and W. A. Soffa: Scr. Met. Mater., **30**(1994), 683-688.
- (15) N. I. Vlasova, G. S. Kandaurova and N. N. Shchegoleva: Phys. Met. Metall., **90**(2000), 239-258.
- (16) T. Ichitsubo, K. Tanaka, H. Numakura and M. Koiwa: Phys. Rev., B **60**(1999), 9198-9201.
- (17) J. B. Newkirk, A. H. Geisler, D. L. Martin and R. Smoluchowski: Trans. AIME, **188**(1950), 1249-1260.
- (18) G. M. Gushchin and F. N. Berseneva: Fiz. Metal. Metalloved., **63**(1987), 926-935.
- (19) B. Zhang, T. Klemmer, D. Hoydick and W. A. Soffa: IEEE Trans. Magn., **30**(1994), 589-591.
- (20) K. Tanaka, T. Ichitsubo and M. Koiwa: Mater. Sci. Eng., **A312**(2001), 118-127.
- (21) K. Tanaka, T. Ichitsubo, M. Amano, M. Koiwa and K. Watanabe: Mater. Trans., JIM, **41**(2000), 917-922.
- (22) K. Inoue, H. Shima, A. Fujita, K. Fukamichi, K. Ishida and K. Oikawa: Appl. Phys. Lett., in press.
- (23) H. Shima, K. Oikawa, A. Fujita, K. Fukamichi and K. Ishida: Appl. Phys. Lett., **86**(2005), 112515; 1-3.
- (24) H. Shima, K. Oikawa, A. Fujita, K. Fukamichi, K. Ishida and A. Sakuma: Phys. Rev., B **70**(2004), 224408; 1-7.
- (25) D. Garcia, R. Casero, M. Vázquez and A. Hernando: Phys. Rev., B **63**(2001), 104421; 1-5.
- (26) D. Weller, A. Moser, L. Folks, M. E. Best, W. Lee, M. F. Toney, M. Schwickert, J.-U. Thiele and M. F. Doerner: IEEE Trans. Magn., **36**(2000), 10-15.
- (27) W. Sucksmith and J. E. Thompson: Proc. Roy. Soc. London, **A225**(1954), 362-375.
- (28) A. E. Yermakov and V. V. Maykov: Fiz. Metal. Metalloved., **5**(1990), 201-204.
- (29) R. C. O'Handley: Modern Magnetic Materials, A Wiley-Interscience Publication, (1999), 187.
- (30) A. Kussmann and K. Muller: Z. Angew. Phys., **17**(1964), 509-515.
- (31) P. Brissonneau, A. Blanchard and H. Bartholin: IEEE Trans. Magn., **MAG2**(1966), 479-481.