光磁気記録媒体用 Bi 置換ガーネット膜への Cu 添加効果

Effects of Cu Addition on Bi-Substituted Garnet Film for Magneto-Optical Recording

下川健二・竹林重人・河村紀一*・玉城孝彦*

新日本製鉄(株)第一技術研究所, 川崎市中原区井田 1618 (〒211)

*日本放送協会放送技術研究所, 東京都世田谷区砧 1-10-11 (〒157)

K. Shimokawa, S. Takebayashi, N. Kawamura and T. Tamaki

R & D Labs. -1, Nippon Steel Corporation, 1618 Ida Nakahara-ku, Kawasaki 211

*NHK Science and Technical Res. Lab., 1-10-11 Kinuta Setagaya-ku, Tokyo 157

Cu-added polycrystalline Bi-substituted iron garnet films were prepared on glass substrate by RF diode sputtering and post annealing method. The addition of 3.4 at%Cu was effective both on decreasing the size of crystals to about 1 μm and on increasing the coercivity to 5.4 kOe. The shape of the statically recorded bits was also improved.

Key words: Bi-substituted garnet films, size of crystals, coercivity

B 添加が結晶粒微細化に対して有望であることを報告している⁵⁾。また、鈴木らは急速加熱による結晶粒微細化法を見つけた⁶⁾。しかしながら、結晶粒微細化と十分な保磁力増大に、共に有効な添加元素の報告例はほとんどない。

本研究では、Cu 添加が多結晶 Bi, Ga 置換 Dy 鉄ガーネットの結晶粒微細化と保磁力増大に、共に有効であるという知見を得たので報告する。

2. 実験方法

1. はじめに

ガラス基板上にスパッタ形成した多結晶 Bi 置換希土類鉄ガーネット膜は、緑色波長での大きな磁気光学効果、応力誘起垂直磁気異方性、および高耐蝕性を示し光磁気記録の高密度化に対応できる記録媒体の有力な材料の一つである¹⁾。しかし、多結晶ガーネット膜には結晶粒界に由来する光学および磁氣的不均一のため媒体雑音が大きという欠点があり、単結晶膜に比べ記録再生特性が劣る²⁾。これを解決するために、結晶粒微細化と結晶粒内保磁力増大による光学および磁氣的均一化が提案されている³⁾。

五味らは W 添加が保磁力増大に有効であることを見いだした⁴⁾。伊藤らは Ba 添加が保磁力増大に、P および

Bi 置換磁性ガーネットには種々の組成が考えられるが、我々は応力誘起による垂直磁化が容易に得られる Bi 置換 Dy 鉄ガーネット⁴⁾を研究対象とした。

製膜は高周波スパッタ装置で行い、製膜条件は高周波パワー 200 W, Ar ガス圧 30 mTorr である。基板にはコーニング 0317 ガラス、ターゲットには直径 80 mm で Table 1 に示す組成のセラミックターゲットを使用した。Cu 量の異なるガーネット膜を作製するために金属 Cu チップをセラミックターゲットの端に置き、Cu の組成に傾斜のついた膜を作製した。製膜後の非晶質膜を大気中にて、620°C, 3 時間の熱処理を行い、結晶化させた。結晶化後の膜厚は約 1 μm であった。

膜の組成は、誘導結合型プラズマ発光 (ICP) 法で測定

Table 1 Compositions of target and typical garnet films

	Composition (at%)				
	Bi	Dy	Fe	Ga	Cu
Target	33.1	11.4	44.3	11.2	-
Films	25.5	12.3	49.9	12.3	-
	25.4	11.7	47.8	11.7	3.4

Fig. 1 Schematic structure of films used in static recording.

Fig. 2 Optical microscope photographs and Faraday hysteresis loops of a) Cu=3.4 at% and b) Cu=0 at% garnet films.

した。微小領域の組成分析には、透過型電子顕微鏡（日立：H-800型）と付属のエネルギー分散型X線分光装置（堀場製作所：EMAX-3000型）を使用した。ファラデー回転角は磁気光学効果測定装置（日本分光：J-250型）で測定した。結晶粒の大きさは透過型光学顕微鏡で評価した。

Cu添加および無添加のガーネット膜上に、熱吸収のためのCr膜（膜厚0.1μm程度）を製膜し²⁾、He-Neレーザー（波長633nm）で静的にビットを書き込み、ドメイン形状を観察した。Fig. 1に記録用膜の構造を示す。保磁力の大きなCu添加膜には150 Oeの磁界を印加して、保磁力の小さな無添加膜は無磁場で書き込みを行った。

3. 実験結果と考察

Cu添加膜および無添加膜の光学顕微鏡写真とファラデーヒステリシスループ（波長：633nm）をFig. 2に示した。Table 1にはターゲット組成とスパッタ後の膜組成を示す。Cu添加および無添加膜の組成はそれぞれ1分子式当たり、全金属元素を8、酸素を12と仮定すると、 $\text{Bi}_{2.04}\text{Dy}_{0.98}\text{Ga}_{0.98}\text{Fe}_{3.99}\text{O}_{12}$ および $\text{Bi}_{2.03}\text{Dy}_{0.94}\text{Ga}_{0.94}\text{Cu}_{0.27}\text{Fe}_{3.82}\text{O}_{12}$ である。無添加膜の結晶粒径は2~3μmであるが、Cuを3.4 at%添加することにより約1μmまで細かくなり、無添加膜の1/2~1/3となった。ファラデーヒステリシスループより、保磁力は0.3 kOeから5.4 kOeに増大し、かつ角形比は1であった。また、Cu添加量が1.6 at%の場合は、結晶粒径は1μm程度であるが、

Fig. 3 Temperature dependence of a) Faraday rotation angle and b) coercivity of Cu=3.4 at% and Cu=0 at% garnet films.

Fig. 4 Wavelength dependence of Faraday rotation angle of Cu=3.4 at% and Cu=0 at% garnet films.

保磁力は 3.2 kOe に低下した。8.0 at% の場合の結晶粒は 2~3 μm 程度まで粗大化し、保磁力も 3.1 kOe に低下した。これらの実験結果から、結晶粒微細化と十分な保磁力増大に共に有効な Cu 添加量は 3 at% 程度と考えられる。X 線回折から、これらの膜はガーネット単相で格子定数は 12.52 Å であった。以下、Cu 添加膜については Cu 量が 3.4 at% の組成の膜について述べる。

Fig. 3 には Cu 添加および無添加膜のファラデー回転角 (波長: 633 nm) と保磁力の温度依存性を示す。室温における Cu 添加膜と無添加膜のファラデー回転角 (約 2 deg/μm) には、ほとんど差がなかった。Cu 添加膜のキュリー温度 (約 215°C) はわずかながら無添加膜よりも高いが、この原因は現時点では明確ではない。一方、Cu 添加膜の室温における保磁力 (5.4 kOe) は無添加膜 (0.3 kOe) に比べ一桁以上大きな値を示し、膜温度の上昇とともに急激に減少して、170°C では 0.3 kOe 程度になる。すなわち、Cu 添加膜の記録温度を 170°C に設定すると、300 Oe の外部磁場でビットの書き込みが可能になる。さらに、Fig. 4 からわかるように、Cu 添加はファラデー回転角の波長依存性にもほとんど影響を与えていない。以上のことから、Cu 添加により Bi 置換ガーネット膜本来の特性をほとんど損なうことなく、結晶粒微細化と保磁力増大を同時に達成できた。

ガーネット組成の Bi 置換スパッタ膜は、適当な温度で熱処理すると核生成と核成長によって結晶化する⁷⁾。結晶化に及ぼす Cu の影響を調べるため、熱処理時間を短くした膜 (620°C にて 15 分) を光学顕微鏡で観察した。Fig. 5 に結晶化途中の Cu 添加膜と無添加膜の光学

Fig. 5 Optical microscope photographs of partially crystallized a) Cu=3.4 at% and b) Cu=0 at% garnet films.

顕微鏡写真を示す。非晶質相から粒状のガーネット相が析出しているが、この結晶粒の数は Cu 添加膜の方が極めて多い。このときの結晶粒の数をもって、核生成の時間当たりの生成密度と見なせば、これは Cu の添加が結晶核生成を促進していることを示唆していると考えられる。

Fig. 6 には Cu 添加膜の透過電子顕微鏡写真と、その中の一つの結晶粒について、粒界近傍 (a) および結晶粒の中心付近 (b) での特性 X 線強度スペクトルを示す。結晶粒の中心付近と粒界近傍で、他の主たる構成元素 Bi, Dy, Ga, Fe の量には大きな差は見られないが、Cu は粒界近傍に多く分布している。このことと、Fig. 1 のファラデーロープの初期曲線が 4 kOe 付近まで立ち上がらないことから、Cu は粒界近傍で磁壁をピンニングする作用をし、保磁力を増大させているものと考えられる。なお、ここで、一つ一つの結晶粒は単結晶であることを、制限視野電子線回折により確認した。また、微小領域分析に用いた電子線のスポット径は約 0.05 μm であり、結晶粒径に比べ十分小さい。

Fig. 7 には、Cu 添加膜と無添加膜に静止状態でビットを書き込んだ結果を示す。Cu を添加した膜に書き込まれたビットは、無添加膜に書き込まれたものより良好な形状で記録された。

Cu 添加により、1 μm 程度に結晶粒を微細化できることを報告した。実際に光磁気記録媒体への応用を考慮すると、さらに結晶粒径をレーザースポット径の数十分の

Fig. 6 Transmission electron micrograph and energy dispersive X-ray spectra of Cu added garnet film.

一程度まで微細化できれば、Cu添加は有効になると考える。その微細化方法は今後の検討課題である。

4. ま と め

多結晶Bi置換ガーネット膜に3.4 at%のCuを添加することにより、約1 μmまでの結晶粒の微細化と5.4 kOeの保磁力付与を同時に実現し、無添加膜に比べ良好な形状の静的ビットを書き込むことができた。

Cuは結晶核生成の促進と磁壁をピンニングする役割を共に果たしていると考えられる。

謝 辞 電子顕微鏡観察に協力していただいた新日鉄の井上宣治氏、御指導および御討論に参加していただいた

Fig. 7 Statically recorded bits of a) Cu=3.4 at% and b) Cu=0 at% garnet films.

た新日鉄の奥村直樹センター所長、杉山昌章研究員およびNHKの野村龍男主任研究員、梶浦正子主任研究員、佐藤龍二氏、斎藤信雄氏、さらに(株)アフティの肥留川洋一課長の各氏に感謝します。

文 献

- 1) M. Gomi, T. Tanida and M. Abe: *J. Appl. Phys.*, **57**, 3888 (1985).
- 2) H. Kano, K. Shono, S. Kuroda, N. Koshino and S. Ogawa: *IEEE Trans. Magn.*, **25**, 3737 (1989).
- 3) M. Abe and M. Gomi: *J. Magn. Magn. Mat.*, **84**, 222 (1990).
- 4) M. Gomi, K. Satoh and M. Abe: *J. Appl. Phys.*, **63**, 3642 (1988).
- 5) A. Itoh: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28** (Suppl. 28-3), 15 (1989).
- 6) T. Suzuki, F. Sequeda, H. Do, T. Huang and G. Gorman: *J. Appl. Phys.*, **67**, 4435 (1990).
- 7) 五味, 宇都木, 阿部: 日本応用磁気学会誌, **10**, 173 (1986).

1990年12月4日受理, 1991年2月28日採録