Cr 添加による α -Fe₂O₃ の寄生強磁性の低減

Reduction of the Weak Ferromagnetism of α -Fe₂O₃ by Cr Addition

栗原敏也・長瀬隆一・八重樫誠司・佐藤和幸

(株) ジャパンエナジー材料・部品研究所, 埼玉県戸田市新曽南 3-17-35 (〒335)

T. Kurihara, R. Nagase, S. Yaegashi, and K. Satoh

Materials & Components Laboratory, Japan Energy Corporation, 3-17-35 Niizo-Minami, Toda 335

We performed magnetization measurements on a soft magnetic film deposited on a substrate made of α -Fe₂O₃, which is a candidate material for the sliders of magnetic heads because of its excellent tribological properties. Since α -Fe₂O₃ exhibits the spontaneous magnetization due to the weak ferromagnetism at room temperature, a biased field caused by magneto-static coupling between the magnetic film and the substrate was observed in the hysteresis loop. In order to use α -Fe₂O₃ as a magnetic core substrate, we reduced the spontaneous magnetization by synthesizing a solid solution of α -Fe₂O₃ and Cr₂O₃, (Cr_xFe_{1-x})₂O₃. Magnetization measurements revealed that the decrease in spontaneous magnetization with increasing x is larger than that expected from simple dilution with non-magnetic ions. This behavior may be attributed to the effect of the single ion type anisotropy of Cr³⁺ affecting on the spin direction of Fe³⁺.

Key words: α -Fe₂O₃, (Cr_xFe_{1-x})₂O₃, weak ferromagnetism, magnetic head, magnetic core substrate, soft magnetic film, magnetization

1. はじめに

近年, ハードディスクに使用されている浮動型磁気ヘッドのスライダ材料として, ヘマタイト (α -Fe₂O₃) が注目されている。これは, α -Fe₂O₃ を使用したスライダが, ハードディスクの起動・停止時におけるディスク面との摩擦や磨耗性の指標となる, コンタクト・スタート・ストップ (CSS) 特性に優れているためである。一方, 積層型磁気ヘッドの構造は, スライダに磁気コアをガラスでモールドしたコンポジット型に比較し, スライダ材料と磁気コアを一体化したモノリシック型の方がスライダ浮上面の形状において優れている。したがって, モノリシック型の磁気ヘッドでは, スライダ, および磁気コアを形成する基板の両方に α -Fe₂O₃ を使用することが望まれる。しかし, α -Fe₂O₃ は室温では反強磁性秩序に伴う寄生強磁性 (weak ferromagnetism) により, 小さいが自発磁化を持つことが知られている¹⁾。このため, α -Fe₂O₃ を磁気コア用基板に使用した場合に, 寄生強磁性が磁性膜の軟磁気特性, あるいは磁気ヘッドの電磁変換特性に影響を及ぼすことが懸念される。

そこで本研究は, α -Fe₂O₃ 基板上に軟磁性膜を作製し, 寄生強磁性が磁気特性に与える影響を調べた。さらに, CSS 特性を大きく劣化させないような寄生強磁性の低減方法を検討し,

α -Fe₂O₃ に Cr を添加した固溶体, (Cr_xFe_{1-x})₂O₃ が有望であるとの結果を得た。本論文では, まず寄生強磁性が磁性膜の特性に与える影響を明らかにし, 次に寄生強磁性の低減について述べる。

2. 寄生強磁性体が軟磁性膜に与える影響

2.1 試料の作製

試料は, DC 対向ターゲット式スパッタ装置を用いて, α -Fe₂O₃ 多結晶基板上に, 基板と磁性膜との反応防止膜として膜厚 0.1 μ m の Al₂O₃ を, 軟磁性膜として 3.6 μ m のセンダストを成膜し, 真空中 (約 10⁻⁶ Torr), 700°C で 1 時間の熱処理を行ったものを用いた。 α -Fe₂O₃ 基板は市販されているもの (トーキン, HN-02) を使用した。磁気測定には VSM を使用した。なお, 磁場はホール素子によるフィードバックにより ± 0.05 Oe 程度の精度で安定化されている。また, 測定結果には反磁場による補正を加えていない。

2.2 実験結果と考察

初めに, α -Fe₂O₃ 基板の磁気特性について述べる。Fig. 1 は, 実験に使用した α -Fe₂O₃ 基板の室温, および -50°C での磁化曲線である。図から明らかなように, 室温では寄生強磁性による自発磁化を示している。また, 磁場が約 2 kOe 以上では寄生強磁性による磁化は飽和し, 磁場に比例する反強磁性磁化を示している。このときの磁化 M は磁場 H に対し,

$$M = M_s + \chi H \quad (1)$$

と, 表される。ここで M_s は寄生強磁性による自発磁化, χ は反強磁性磁化率である。したがって, M_s は磁化曲線の高磁場側か

Fig. 1 Magnetization curves of the α -Fe₂O₃ substrate at room temperature and -50°C.

Fig. 2 Magnetization curves along the hard axis after application of a saturation field of 10 kOe. Solid, dotted, and broken lines represent the saturation fields parallel, anti-parallel, and perpendicular to the measuring field, respectively.

ら $H=0$ に磁化を外挿することにより 0.21 emu/g と求められる。一方、 -50°C での磁化曲線は、ほぼ磁場に比例しており、 $M_s=0$ であることを示唆している。これは、モーリン点と呼ばれる -23°C を境に、反強磁性秩序軸が結晶軸に対して変化することにより、この温度以下では寄生強磁性が消失するためである。

寄生強磁性は二つのスピンの S_1 と S_2 との交換相互作用に、対称な相互作用、

$$E_s = -J S_1 \cdot S_2 \quad (2)$$

に加え、反対称相互作用、

$$E_A = D \cdot [S_1 \times S_2] \quad (3)$$

が存在することにより生じる。ここで、 D は結晶の対称性により方向が決まるベクトルで、大きさは J の 10^{-3} 程度である。

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の場合、結晶構造は六方晶コランダム構造であり、 D は c 軸に平行である。さらにモーリン点以上の温度では、スピンは c 面内にあるため、 S_1 と S_2 は反対称相互作用のため反平行の状態からわずかに傾き (0.25°)、その傾いた成分により自発磁化が形成される。また、モーリン点以下の温度ではスピンの c 軸に平行となるため、式 (3) で $S_1 \times S_2$ は D と垂直になり $E_A=0$ となる。したがって、スピンの傾きは消え、自発磁化は消失する。なお、寄生強磁性については文献²⁾に詳しい記述がある。

次に、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 基板上に成膜したセンダストの室温での困難軸方向の磁化曲線を Fig. 2 に示す。ただし、それぞれの磁化曲線は基板の磁化を飽和させるために、測定方向に対して平行、反平行、および垂直に 10 kOe の飽和磁場を印加した後に測定した。このとき、磁化曲線の測定磁場は $\pm 20 \text{ Oe}$ であるため、基板の磁化反転は生じていない。また便宜上、磁化は磁性膜の体積で除してある。図では基板の磁化を含んでいるために、飽和磁場が測定方向に平行な場合には、磁化曲線は正、反平行では負にずれている。また、飽和磁場が垂直の場合には磁化曲線に影響はほとんど見られない。Fig. 3 には Fig. 2 に示す磁化曲線から基板の磁化を差し引いた、磁性膜のみの磁化曲線を示す。図では基板に対する飽和磁場を測定方向に平行に印加した

Fig. 3 Magnetization curve obtained by subtracting the substrate magnetization after application of a saturation field of 10 kOe parallel to the measuring field. The inset shows the magnification around 0.5 Oe.

Fig. 4 Temperature dependence of the bias field, ΔH , and the spontaneous magnetization, M_s .

場合を示す。±20 Oe における磁化の大きさから、基板の磁化が適切に補正されていることがわかる。しかし、磁化が 0 である付近に注目すると、磁化曲線は磁場に対して対称ではなく、約 0.5 Oe 正の方向にずれている。言い換えれば、−0.5 Oe のバイアス磁場 ΔH が、磁性膜に印加されていることになる。

バイアス磁場と寄生強磁性との関係を明らかにするために、 ΔH と M_s の温度変化を Fig. 4 に示す。図より、バイアス磁場が基板の自発磁化と同じ温度変化を示すことから、基板と磁性膜とが磁的に結合しているためにバイアス磁場が生じたと考えられる。ただし、測定に使用した試料は、基板と磁性膜との間に反応防止のための Al_2O_3 膜が存在するため、交換結合によるバイアス磁場は生じない。Fig. 5(a), (b) はそれぞれ、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 基板表面の顕微鏡写真、およびビッター法により基板表面の漏れ磁場を観察したものである。ただし、同じ位置の観察ではない。また、Fig. 5(a) は結晶粒を見やすくするために偏光をかけてある。両者を比較すれば、結晶粒界と考えられる線に沿って磁性コロイドが凝集しており、磁場が漏洩していることがわかる。したがって、バイアス磁場は結晶粒界からの漏れ磁場により、磁性膜と基板とが静磁的に結合することにより生じたと考えられる。

Fig. 5 (a) Optical micrograph and (b) Bitter pattern of the surface of the α -Fe₂O₃ substrate.

3. 寄生強磁性の低減

3.1 試料の作製

以上に述べたように、 α -Fe₂O₃ はスライダ材料としては CSS 特性に優れているが、磁気コア用の基板材料としては、寄生強磁性に起因する問題が懸念される。そこで、CSS 特性を大きく劣化させないように、寄生強磁性を低減することが望まれる。このため、 α -Fe₂O₃ を母体とし、少量の添加元素により寄生強磁性を低減することを検討した。例えば、寄生強磁性が反強磁性秩序に伴うものであることから、非磁性イオンを Fe³⁺ と置換することにより常磁性体とし、寄生強磁性を消失させることが考えられる。しかし、反強磁性秩序を消失させるためには Fe³⁺ を臨界パーコレーション濃度付近（20% 程度）にまで希釈する必要があるため³⁾、 α -Fe₂O₃ の特徴が失われ CSS 特性が著しく劣化することが予測される。そこで、 α -Fe₂O₃ と同じ結晶構造であり全率固溶する、反強磁性体 Cr₂O₃ が寄生強磁性を示さないことに着目し、固溶体、(Cr_xFe_{1-x})₂O₃ を検討することとした。なお、この物質は $0.6 \leq x \leq 0.9$ で、スピンの円錐状の配列をすることが知られている⁴⁾。

試料は、原料粉 α -Fe₂O₃ と Cr₂O₃ を所定の比率に混合し、酸素雰囲気中で 800°C、10 時間の仮焼を行い、得られた仮焼粉を成型し、酸素雰囲気中で 1200°C、10 時間の焼結により作製した。作製した試料の組成は、 $x=0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.3$ である。Cu-K α による粉末 X 線回折パターンからは、コランダム単相であることが確認された。ここで、仮焼粉の粉碎を行わなかったのは、 α -Fe₂O₃ の磁気特性が構造に敏感であり、さらに

Fig. 6 Magnetization curves of (Cr_xFe_{1-x})₂O₃ at room temperature for $x=0, 0.15$, and 0.3 .

Fig. 7 Cr concentration dependence of spontaneous magnetization, M_s , at room temperature. The broken line represents the decrease in magnetization expected from a simple dilution with non-magnetic ions.

不純物により大きく変化することが知られているため⁵⁾、粉碎による影響を避けるためである。このため、作製した試料はいずれも焼結密度が理論密度の 90% 程度と小さくなっている。

3.2 実験結果と考察

Fig. 6 は作製した試料のうち $x=0.15, 0.3$ および α -Fe₂O₃ 基板 ($x=0$) の室温での磁化曲線である。図から明らかなように、Cr 濃度 x が増加するに伴い M_s が小さくなっていることがわかる。各試料の磁化曲線から求めた、 M_s の x による変化を Fig. 7 に示す。 M_s の値は、Cr 濃度の増加に伴いほぼ直線的に減少しており、 $x=0.3$ では $x=0$ の値の 1/10 程度まで低下している。図で破線は、 M_s が単純に希釈された場合として、次式、

$$M_s(x) = (1-x)M_s(x=0) \quad (4)$$

を表しているが、Cr の添加による寄生強磁性の低減の方が上回っており、これが単純な希釈効果だけではないことを示唆している。

先に述べたように、 α -Fe₂O₃ において寄生強磁性が生じるためには、スピンの c 面内にあることが必要である。式 (3) において、 S_1 と S_2 との成す角が小さいため、スピンの c 軸方向にわずかに傾いたとしても $S_1 \times S_2$ は c 面内に向き、 c 軸方向の D との内積は 0 になり、寄生強磁性は消失する。一方、Cr₂O₃ は α -Fe₂O₃ と同じくコランダム構造の反強磁性体であるが、スピ

ンの秩序構造が異なるために寄生強磁性は生じない。しかし、重要な点はスピンのc軸方向に秩序化することである。これは、 Cr^{3+} がシングリオンタイプの異方性を有するためであると考えられる。このため、両者の固溶体である $(\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{O}_3$ では、 Cr^{3+} に隣接する Fe^{3+} のスピンの交換相互作用を介して Cr^{3+} の異方性に引かれ、c軸方向に傾いていることが予測される。したがって、 Cr^{3+} が存在する周囲では反対称相互作用によるスピンの傾きが消失、あるいは小さくなっていると考えられる。すなわち、 Cr^{3+} の添加は単に Fe^{3+} と置換して寄生強磁性を希釈するだけではなく、周囲の Fe^{3+} と相互作用することにより、寄生強磁性を消失、あるいは低減させているものと考えられる。このため、Fig. 7 に示したように単純な希釈で予測される以上に、自発磁化が低減したものと考えられる。

4. ま と め

スライダ材料としてCSS特性に優れる $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を、磁気コア用基板材料として使用する場合に、寄生強磁性による自発磁化が磁性膜の軟磁気特性、あるいは磁気ヘッドの電磁変換特性に影響を及ぼすことが懸念される。そこで、磁性膜に与える

影響を明らかにするために、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 基板上に Al_2O_3 反応防止層とセンダストを成膜し、その磁気特性を調べた。その結果、基板の結晶粒界からの漏洩磁場により、磁性膜にバイアス磁場が印加されることがわかった。

また、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ にCrを添加した固溶体、 $(\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{O}_3$ ($x = 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.3$) を作製したところ、単純な希釈で予測される以上に寄生強磁性による自発磁化が低減されることがわかった。これは、 Cr^{3+} のシングリオンタイプの異方性による効果であると考えられる。

文 献

- 1) 近角聰信: 強磁性体の物理 (上), p. 162 (裳華房, 東京, 1984).
- 2) T. Moriya: Magnetism I, ed. by Rado and Suhl, p. 85 (Academic Press, New York, 1963).
- 3) L. D. de Jongh: Magnetic Phase Transitions, ed. by M. Ausloos and R. J. Elliott, p. 172 (Springer-Verlag, Berlin, 1983).
- 4) D. E. Cox, W. J. Takei, and G. Shirane: *J. Phys. Chem. Solids*, **24**, 405 (1963).
- 5) G. Haigh: *Phil. Mag.*, **48**, 505 (1957).

1995年10月16日受理, 1996年1月12日採録