

光磁気記録用酸化物薄膜の結晶成長と 光磁気基礎物性の研究

伊藤 彰義

日本大学 理工学部

電子工学科 教授

1. はじめに

近年コンピュータの性能向上に伴って、外部記憶装置の分野ではハードディスク、フロッピーディスクよりも記憶密度が1桁以上高い光磁気ディスクが開発された。しかしながら、将来的なコンピュータの処理能力の向上に伴う外部記憶装置の性能向上に加え、特に画像情報を取り扱う分野ではさらに高い記憶密度を有することが望まれている。

本研究では現状の光磁気ディスクの記憶密度をさらに向上できる次世代の光磁気ディスク材料として多結晶磁性ガーネット膜の研究を行なった。磁性ガーネットは短波長で磁気光学特性が大きいため高記録密度化が可能な光磁気ディスク材料として期待される。しかしながらガラス基板を用いた多結晶の磁性ガーネット膜に関する研究が少ない。本研究ではその結晶成長機構と光磁気記録特性を中心に、ガラス基板上の多結晶の磁性ガーネット膜に関して研究を行ない、性能向上を実現した。

2. 熱分解ガーネット膜の微細構造と結晶成長機構

(2-1) 微細構造

硝酸塩を原料として目標組成 $\text{Bi}_1\text{Dy}_2\text{Fe}_4\text{Al}_1\text{O}_{12}$ のガーネット膜を熱分解法により作製した。アニール処理を複数回に分けて断続的に実施して結晶化を行ない、その断続的に実施したアニール処理の間に微分干渉顕微鏡を用いて膜観察を行なった結果を図1に示す。 $\text{Bi}_1\text{Dy}_2\text{Fe}_4\text{Al}_1\text{O}_{12}$ ガーネット膜の結晶化初期には大きさがサブマイクロメートルのオーダーの粒が観察され、結晶化の進行と共にその大きさが増大し、やがて粒は全面に広がる。結晶化が完了した図1(d)では粒状の構造は明確に観測できなくなるが、マイクロメートルのオーダーの不均在観測できる。光磁気記録では再生信号のノイズ増加につながるため不均一が見られないほうが望ましい。

上記のような不均一の原因を究明するために、透過型電子顕微鏡(TEM)により膜の観察を行なった。熱分解 $\text{Bi}_1\text{Dy}_2\text{Fe}_4\text{Al}_1\text{O}_{12}$ 膜の結晶化途中(アニール時間 $t_a=30\text{min}$)の膜と、結晶化が完了した(アニール時間 $t_a=120\text{min}$)膜についてTEMによる観察を行ない図2に示す。結晶化途中の膜は結晶化した約 $1\mu\text{m}$ 以下の円形の領域が観察された。したがって微分干渉顕微鏡で観察されたサブマイクロメートルのオーダーの粒は円形に成長した結晶相であり、この結晶相は、結晶相のまわりに残存する結晶化前のアモルファス相との屈折率の違いから光路差が生じて微分干渉顕微鏡で観測できたことが明確になった。また結晶化が完了した膜の結晶粒の大きさは $1\mu\text{m}$ 前後であることを明らかにした。再生に用いるレーザ光のスポット径は $1\mu\text{m}$ 前後であるため、ノイズ低減のために結晶粒を小さくすることが重要である。

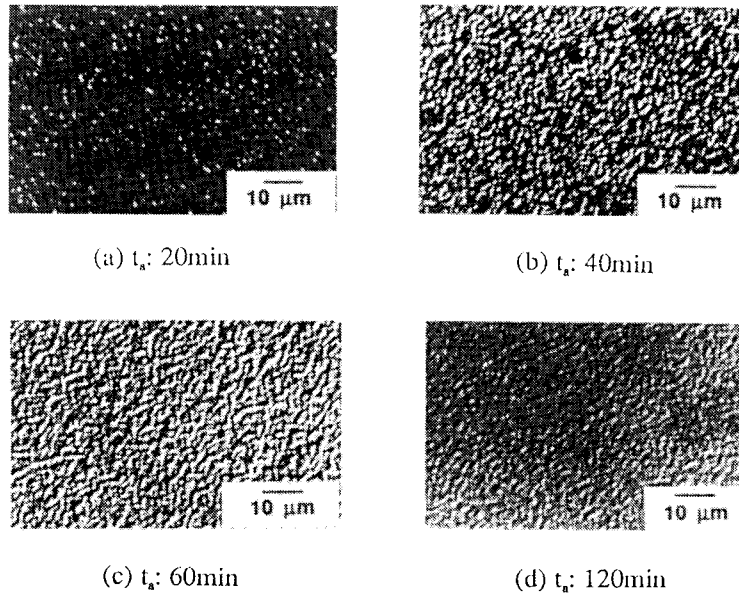


図1 微分干渉顕微鏡による熱分解ガーネット膜観察結果
 (目標組成 $\text{Bi}_1\text{Dy}_2\text{Fe}_4\text{Al}_1\text{O}_{12}$ 、 $T_d=250^\circ\text{C}$ 、 $t_d=30\text{min}$ 、 $T_a=650^\circ\text{C}$ 、膜厚120nm)

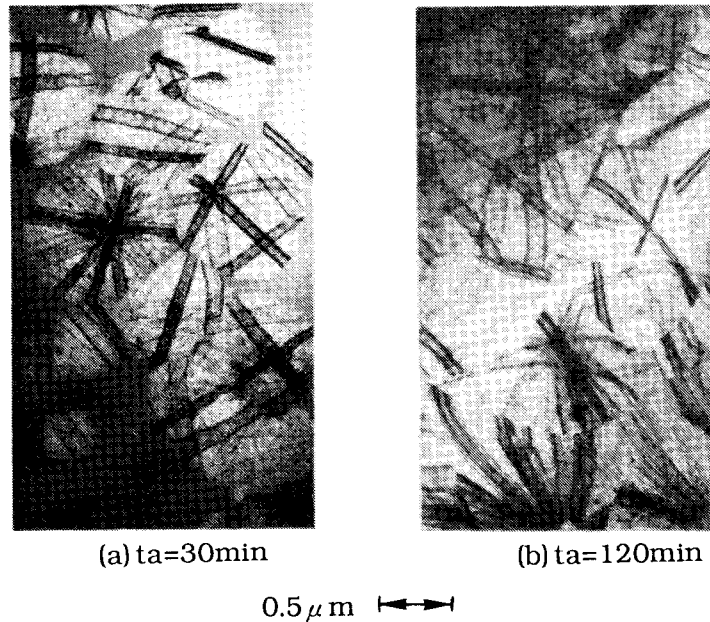


図2 微分解法による $\text{Bi}_1\text{Dy}_2\text{Fe}_4\text{Al}_1\text{O}_{12}$ 膜のTEMによる観察

(2-2) 結晶成長機構

熱分解ガーネット膜の結晶粒微細化の指針を得るために、結晶成長機構の検討を相変態速度論の立場から検討した。相変態率 X のアニール時間 t_a 依存性を求め、これから Johnson-Mehl-Avrami 式¹⁾ (1式) の反応次数 n を求めることにより相変態の次元数や機構を推定することが可能である。

$$X = 1 - \exp(-kt^n) \dots\dots\dots(1)$$

X : 相変態率 (結晶化度)、 k : 速度定数、
 t : 相変態時間 (アニール時間)、 n : 反応次数

熱分解ガーネット膜の結晶化度 X をアニール時間 t_a に対して求めることにより反応次数 n を求め図3に示す。アニール温度 T_a が 630~670°C で反応次数 n はほぼ一定で約3である。この結果と核生成速度が一定であることから反応モデルとして一定厚さの円板状粒子の拡散律速成長が考えられる^{1,2)}。このモデルは前節のTEMによる微細構造観察結果と一致する。

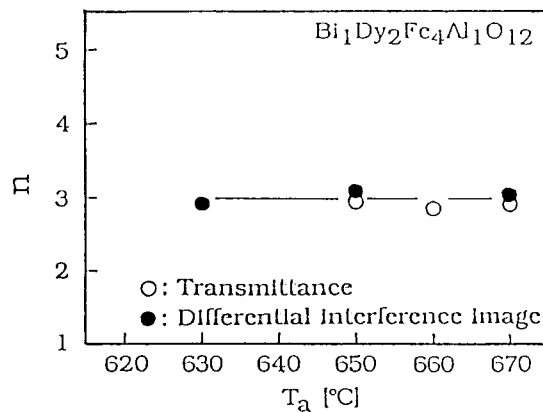


図3 熱分解法による $\text{Bi}_1\text{Dy}_2\text{Fe}_4\text{Al}_1\text{O}_{12}$ 膜の反応次数 n のアニール温度依存性 ($T_d=250^\circ\text{C}$ 、 $t_d=30\text{min}$ 、膜厚120nm)

3. 熱分解ガーネット膜の不純物添加効果

(3-1) 微細構造

熱分解ガーネット膜への不純物として低融点金属である Li, Na, Rb, Cs のアルカリ金属の添加効果を検討し、特に微細構造への影響と結晶成長機構への寄与を調べた。以下添加数 (atomic% : 以降 at. % と略す) はガーネット組成の原子数に対する添加金属原子数で表わす。

微分干渉顕微鏡で観察した結果、Li 添加の場合を除き不純物を添加した膜は均一性が格段に向上した。また結晶化に必要なアニール時間は不純物添加により短くなり、結晶化機構が変化したと考えられる。

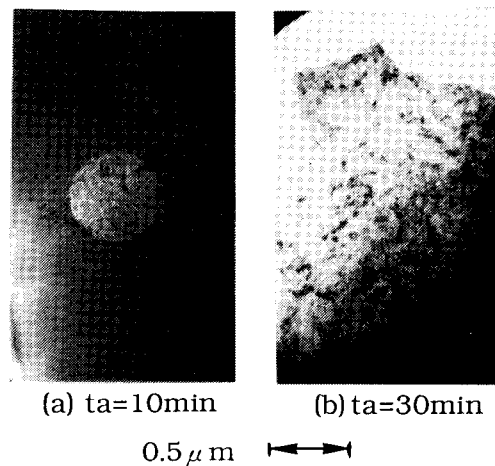


図4 熱分解法によるRb添加 $\text{Bi}_1\text{Dy}_2\text{Fe}_4\text{Al}_1\text{O}_{12}$ 膜のTEMによる観察

Rbを1 at. %添加した $\text{Bi}_1\text{Dy}_2\text{Fe}_4\text{Al}_1\text{O}_{12}$ 膜についてTEMによる観察を行ない、図4に示す。アニール時間が10分間の膜は写真の中央に大きさが30nm前後の明暗の構造が見える。この明暗は回折に起因するので結晶粒の大きさは約30nmである。したがってRb添加を行なった熱分解膜は微細な結晶粒がほぼ円形に近い形に集まった状態で結晶化することが明らかになった。30分間アニールを行なったRb添加膜のTEMによる観察結果は膜全体に結晶化領域が広がって結晶化が完了していることを示す。

無添加の膜の結晶成長がランダムに発生した複数の円形の単結晶が単結晶のまま円板状に成長するのに対し、Rb添加した膜の結晶成長は多結晶が集まった領域と未結晶領域との境界で新たな結晶粒を生成しながら結晶成長が進行するものと考えられ、無添加膜とRb添加膜で結晶成長の機構が異なることを示している。Rb添加した膜で多結晶が集まった領域と未結晶領域との境界で新たな結晶粒を生成しながら結晶成長が進行することは、境界で新たな結晶核を生成しながら結晶成長が進行することを意味し、結晶粒界での核生成（不均一核生成の一種）が起こっていると推定できる。

(3-2) Rb添加膜の結晶成長機構

Johnson-Mehl-Avramiの式(1式)を用いて結晶成長機構の検討を行なった。アニール温度に対する反応次数 n を求め、図5に示す。反応次数 n は $T_a=620\sim 650^\circ\text{C}$ の範囲で3.5~4であり、無添加膜の場合の $n=3$ よりも増加している。結晶粒が微細化され、反応次数 n が増大したことから、不均一核生成が起こることにより核生成速度の時間に対する次数が増加し、その結果として反応次数が増大したと考えられる。

アルカリ金属を添加したガーネット膜について結晶成長機構が変わった理由について以下に考察する。Thermo gravimetry(TG)測定で求めた不純物添加元素の硝酸塩であるRb、Cs硝酸塩の分解温度は約 600°C 以上であるのでアニール時において分解しないで、溶解した硝酸塩として残っている可能性がある。結晶成長時に結晶粒界に格子欠陥が発生すると結晶粒界で新たな核を生成しやすくなるために不均一核生成を起こしやすくなり、また溶媒が粒界に偏析しても不均一生

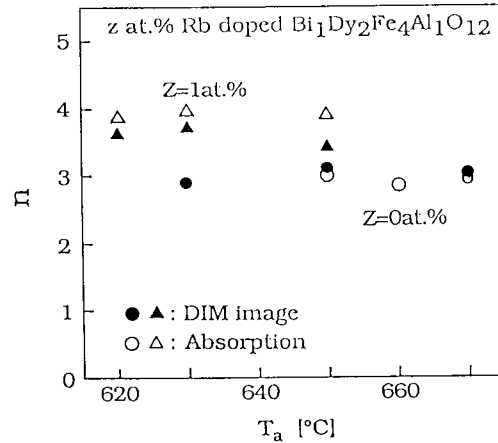


図5 熱分解法によるRb添加Bi₁Dy₂Fe₄Al₁O₁₂膜の反応次数nのアニール温度依存性

成を起こしやすくなる。したがって、Rb硝酸塩を添加した膜は添加したRbが成長しつつあるガーネット結晶に取り込まれて格子欠陥を発生したり、分解温度が高いRb硝酸塩がガーネット結晶の粒界に偏析したために不均一核生成が起こり、不純物添加により熱分解ガーネット膜の結晶成長機構が変わったと考えている。

(3-3) Rb添加膜の光磁気記録特性

Rbを1at.%添加した熱分解Bi₁Dy₂Fe₄Al₁O₁₂膜の光磁気記録特性を調べた。熱分解無添加Bi₁Dy₂Fe₄Al₁O₁₂膜のC/Nは最高45dBが得られるが、Rbを1at.%添加した熱分解Bi₁Dy₂Fe₄Al₁O₁₂膜ではC/Nが47dBに向上し、C/Nの2dB改善が実現できた。この2dBの向上は、Rb添加により膜の結晶粒の大きさが30nmに低減できたので、磁壁が結晶粒界にピンニングされることによる記録磁区形状の乱れが少なくなることや均一性の向上によるものと考えられる。

4. 硝酸塩の分解と熱分解ガーネット膜のドライ条件

(4-1) 硝酸塩基の分析

薄膜の状態では赤外分光法でNO₃⁻の特徴的な吸収(波長7.5μm)³⁾を測定し、硝酸塩の分解を評価した。

各種の硝酸塩を別々にコートし、ドライ時間30分一定のもとでドライ温度を変化してNO₃⁻の濃度を測定し、図6に示す。Bi, Fe, Alの硝酸塩では、NO₃⁻の濃度は200°C前後で急激に減少するが、Dy硝酸塩は300°C付近からNO₃⁻の濃度の低下が始まり、Dy硝酸塩の分解する温度が高い。従って従来のドライ条件ではDy硝酸塩だけが膜内に硝酸塩として残留していると考えられる。

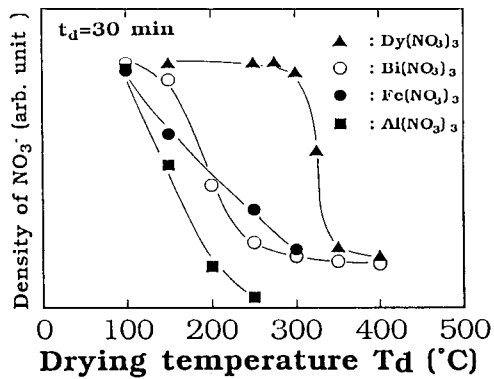


図6 NO₃⁻密度のドライ温度依存性

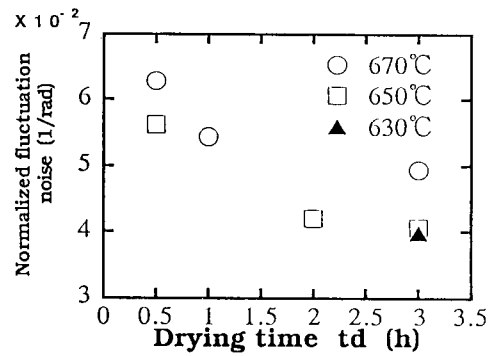


図7 未記録時のノイズのドライ時間依存性 (Rb添加Bi₁Dy₂Fe₄Al₁₀O₁₂膜)

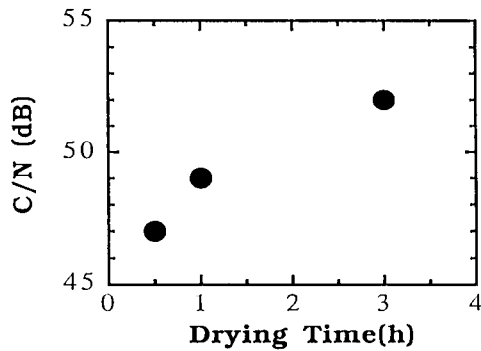


図8 熱分解Rb添加物Bi₁Dy₂Fe₄Al₁₀O₁₂膜のC/Nのドライ時間依存性

(4-2) ドライ時間と光磁気記録特性

Rb 1 at. %添加Bi₁Dy₂Fe₄Al₁₀O₁₂膜の未記録時のノイズのドライ時間依存性を測定し、図7に示す。ドライ温度T_d=250°Cにおいてドライ時間の増加に伴いT_a=650, 670°Cでアニールした膜共にノイズの低減が見られる。ドライ時間を増加することによりDy硝酸塩の分解がドライ処理中に進行し、その結果結晶化時の偏析が少なくなり均一性が向上したことが推定できる。また、未記録時のノイズ低減に伴って、記録時のC/Nが図8に示すように向上する。ドライ時間をt_d=3 hにして十分な硝酸塩の分解を行なうことによりC/N52dBが実現され、5 dBの向上ができた。

さらに、この低ノイズ化を実現したガーネット膜を下地膜として、磁気特性と磁気光学特性を改善する2層構成のガーネット膜を設計し、C/N55dBを実現した。

5. まとめ

本研究では、酸化物磁性材料である磁性ガーネットを多結晶薄膜として熱分解法でガラス基板上に作製し、結晶成長機構を解明し、結晶粒微細化と膜の均一性向上を実現した。またコンピュ

ータで使われるデジタル情報やデジタル化した画像情報を保存する光磁気ディスクに必要なC/N値は本研究で用いた評価条件に換算すると53~55dBであり、このC/N値をガラス基板を用いた多結晶磁性ガーネット膜で実現することを目標として、多結晶磁性ガーネット薄膜を光磁気記録材料として実用可能な記録媒体であることを示した。

本研究の遂行に多大な御支援をいただいた(財)高柳記念電子科学技術振興財団および財団の関係者の皆様に深く感謝申し上げます。

参考文献

- [1] J. Burke: The Kinetics of Phase Transformations in Metals (Pergamon Press, Oxford, 1965) p. 193.
- [2] J. W. Christian: Transformation in Metal and Alloys, (Pergamon Press, Oxford, 1975) 2nd ed., Part I, p. 542.
- [3] R. M. Silverstein, G. C. Bassler and T. C. Morrill: Spectrometric Identification of Organic Compounds (John Wiley & Sons, Inc., 1981).