

磁気記録膜 (4)

磁気バブルメモリ素子用ガーネット材料

細江 譲・鈴木 良

(株)日立製作所中央研究所 〒185 東京都国分寺市東恋ヶ窪 1-280

(1986年12月22日受付)

Garnet Materials for Magnetic Bubble Memory Devices

Yuzuru HOSOE and Ryo SUZUKI

Central Research Laboratory, Hitachi, Ltd.
Higashikoigakubo 1-280, Kokubunji-shi, Tokyo 185

(Received December 22, 1986)

The magnetic bubbles are cylindrical magnetic domains where the direction of magnetization is antiparallel to that of the surrounding area. The magnetic bubble memory devices use the "bubbles" for information storage. This memory has several advantages such as being solid-state, non-volatile, and having very high storage density. Here, we focus on materials for magnetic bubbles. The single crystal-thin films of garnets are used for bubble materials. In order to increase the storage density the bubble diameter should be reduced. The bubble diameter is closely related to the magnetic properties of the garnet film such as saturation induction, anisotropy energy, and exchange constant. The relationship between the film composition and the magnetic characteristics has been described along with the fundamental properties of magnetic bubbles and garnets. The liquid phase epitaxial growth method for preparation of garnet films has also been described.

1. はじめに

磁気バブルメモリ¹⁾は、2進情報を円筒状の磁区(磁気バブル)の有無により蓄える磁性メモリである。このメモリでは、記録媒体を移動させるのではなく、媒体中の磁気バブルを移動して情報をアクセスする。このため、磁気テープや磁気ディスクに必須な機械的可動部が不要であり、振動や粉塵のある悪環境下でも高い信頼性を維持できる。また、半導体メモリとの対比では、不揮発でかつ高密度であるという特徴を持っている。現在、直径 $1.8\mu\text{m}$ の磁気バブルを用いた 4 M ビット素子が実用化されており、電子交換機・産業用ロボット・ポータブルパソコン等のファイルメモリとして使用されている。さらに、16 M ビット以上の記憶容量を持つ素子の開発が現在進められている。この素子に用いる磁気バブルの直径は $1\mu\text{m}$ 以下となる。

本稿では、磁気バブル材料として用いられている磁性ガーネット膜の基本的な性質およびその作製法を紹介するとともに、磁気バブル微小化のためのアプローチを概観する。

2. 磁気バブル用ガーネット膜の特性

2.1 磁気バブル材料の基本的性質

磁気バブルメモリ素子に用いる磁性薄膜では磁化 M_s が膜面に垂直な方向を向いている。外部磁界が無い状態では、Fig. 1(a)に示すように磁化が上向きと下向きの磁区が交互に配列している。これに外部から上向きのバイアス磁界 H_B を印加していくと(b)のように下向きの磁区は次第に小さくなり、ある磁界で(c)のように円筒状の磁区となる。これを偏光顕微鏡で観察すると水中の泡のように見えることから、磁気バブル(簡単にバブル)と呼んでいる。外部磁界をさらに強くしていくとある磁界 H_0 でバブルは消滅し、膜は完全に上向きに磁化する(H_0 をバブル消滅磁界と呼ぶ)。

バブルメモリでは、Fig. 1(d)に示すようにバブルを一定間隔(ビット周期) λ で配列し、バブルが存在する場合を2進情報の“1”、存在しない場合を“0”として情報を蓄える。バブル間には磁気的な相互作用(反発力)が働くため、バブル同士をあまり近づけることはできない。実際の素子ではこの相互作用を小さくするために、ビット周期 λ をバブル直径 d の3~4倍としている。

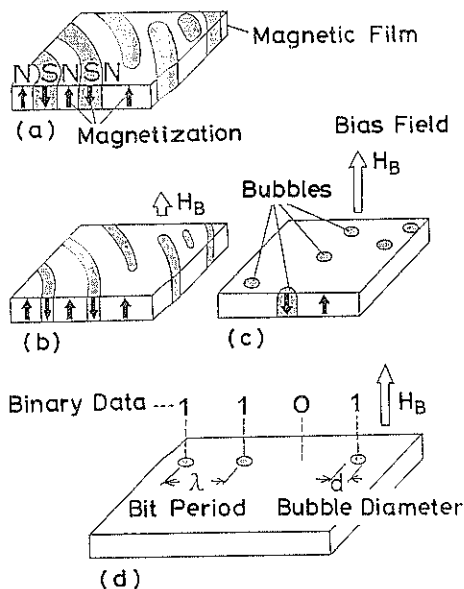


Fig. 1 Schematic illustrations of domains in magnetic films for bubbles. (a)–(c) Change in domain patterns by increasing bias field H_B . (d) Arrangement of bubbles in bubble memory.

従って素子を高密度化 (λ を小さく) するためにはバブル直径 d を小さくする必要がある。

2.2 バブル直径と磁気特性の関係

バブル直径 d は磁気的エネルギーのバランスから特性長 l と呼ばれる量に比例し、次式のように表わされる²⁾。

$$d = C(h, H_B) \cdot l = C(h, H_B) \sqrt{\frac{32\pi \cdot A \cdot H_K}{(4\pi M_s)^3}} \quad (1)$$

ここで、 C は膜厚 h とバイアス磁界 H_B の関数であり、通常、9 程度の値となる。 A はスピン間の磁気的な相互作用の大きさを示す交換ステイフネス定数、 H_K は磁化を膜面に垂直な方向に向けようとする一軸異方性磁界、 $4\pi M_s$ は飽和磁束密度である。

バブル材料では、 H_K が膜表面の磁荷の作る反磁界 (一方向に磁化した場合には $4\pi M_s$ となる) に打ち勝って、磁化を膜面に垂直に保つ必要がある。実際の素子では、バブルを安定に保つために H_K と $4\pi M_s$ の差 ($H_K - 4\pi M_s$) を 1000~2000 Oe 程度としている。従って、(1) 式より、バブル直径 d を小さくするためには $4\pi M_s$ を大きくするか、 A を小さくしなければならない。特に、 $4\pi M_s$ の増加が d の微小化に大きく寄与する。 $4\pi M_s$ が約 800 G 以上のときに d は $1\mu\text{m}$ 以下となる。また、磁性ガーネットにおける $4\pi M_s$ の最大値は $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ の 1800 G 程度であるが、このとき得られ

る d の最小値は (1) 式より $0.4\mu\text{m}$ 程度と予想される。

先に述べたように、バブルメモリ素子では、バブル直径 d をビット周期の $1/4 \sim 1/3$ の値にする必要がある。バブル材料の開発においては、(1) 式により d がこのような値となる A , H_K , $4\pi M_s$ を有する組成を探索する。

2.3 ガーネットの組成と特性の関係

ガーネットは $\{\text{A}_3\}(\text{B}_3)[\text{C}_2]\text{O}_{12}$ なる組成を有する立方晶の酸化物結晶である³⁾。単位格子は上記組成式の 8 倍の単位から成っており 64 個の陽イオンと 96 個の酸素イオンを含んでいる。各陽イオンは、それぞれ酸素イオン (O^{2-}) を頂点とする多面体によってとり囲まれており、12 面体位置 $\{\text{A}_3\}$ 、4 面体位置 (B_3) および 8 面体位置 $[\text{C}_2]$ の 3 種類に分類できる。各配位位置にどのようなイオンが入るかは主にイオンの大きさによってきまる。12 面体位置にはイオン半径の大きな Sm^{3+} , Lu^{3+} をはじめとする希土類イオンや、 Y^{3+} , Ca^{2+} , Bi^{3+} などが入る。8 面体位置には次にイオン半径の大きな Fe^{3+} , Se^{3+} , In^{3+} などが入る。4 面体位置には Fe^{3+} の他に Ga^{3+} , Al^{3+} , Ge^{4+} など小さなイオンが入る。ガーネットの磁気特性は、これらの陽イオンの種類とその濃度に依存する。以下に、主な特性と組成の関係を述べる。

1) 飽和磁束密度 $4\pi M_s$

希土類・鉄ガーネットはフェリ磁性を示す磁性体であり、Fig. 2 に示すように 4 面体位置と 8 面体位置の Fe^{3+} は互いに逆向きの磁化を持っている³⁾。両位置がすべて Fe^{3+} で占められた場合、その比は 3:2 となり、差分 1 に対応する飽和磁束密度 $4\pi M_s$ が外部に現われる。この値は室温でほぼ 1800 G である。先に述べたように、 $4\pi M_s$ が 1800 G のときバブル直径は $0.4\mu\text{m}$ 程度となる。バブル直径をこれよりも大きくするために

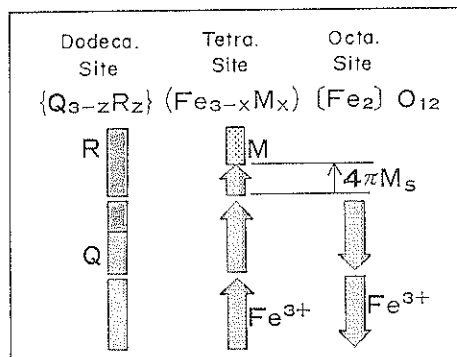


Fig. 2 Diagram of magnetization structure in garnets. Arrows represent magnetizations of ferric ions.

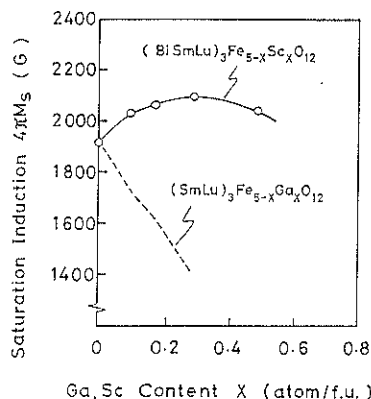


Fig. 3 Saturation induction as a function of Ga and Sc content.

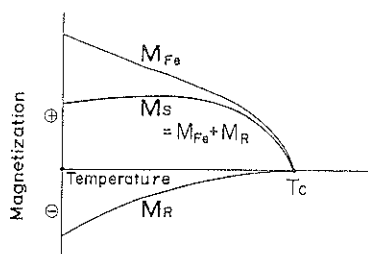


Fig. 4 Temperature variation of magnetization.
 M_{Fe} : magnetization due to ferric ions, M_R : magnetization due to rare earth ions

は、Fig. 3 に示すように 4 面体位置の Fe^{3+} の一部を非磁性イオン M (Ga^{3+} , Al^{3+} , Ge^{4+} など) で置換し、 $4\pi M_s$ を小さくすればよい。また、逆に、8 面体位置の Fe^{3+} を非磁性の Sc^{3+} , In^{3+} などで置換することにより $4\pi M_s$ を増加させることもできる⁹⁾。Fig. 3 に Ga^{3+} で 4 面体位置の Fe^{3+} を置換した場合および Sc^{3+} で 8 面体位置の Fe^{3+} を置換した場合の $4\pi M_s$ の変化を示す。 Sc^{3+} 置換の場合に $4\pi M_s$ の増加が飽和するのは、後に述べるように Fe^{3+} 間の相互作用が弱くなるためである。

12 面体位置に存在する Gd^{3+} , Dy^{3+} など大きな磁化を持つ希土類イオンも $4\pi M_s$ に対してかなり大きな寄与を持つ。これらのイオンの磁化 M_R の向きは 4 面体位置の Fe^{3+} の磁化(従って Fe^{3+} 全体による磁化 M_{Fe})と逆向きである。Fig. 4 に見るように M_R の温度変化は M_{Fe} と大きく異なっている。従って、 Gd^{3+} , Dy^{3+} を添加することにより $4\pi M_s$ の温度変化を調節することができる⁹⁾。ところで、バブルが存在し得るバイアス磁界の上限 H_0 と下限 H_2 はそれぞれ $4\pi M_s$ に比例する。実際の素子ではバイアス磁界 H_B を永久磁石により印加しており、 H_B は温度により変化する。そこで、上

記の手法により H_0 , H_2 の温度変化を調節し、できるだけ広い温度範囲で $H_0 < H_B < H_2$ の条件が成り立つようにしている。

2) 交換スティフネス定数 A

Fe^{3+} 間の相互作用の強さを示す交換スティフネス定数 A は結晶中の Fe^{3+} の濃度に依存する。 Ga^{3+} , Al^{3+} , Ge^{4+} , Sc^{3+} などで Fe^{3+} を置換すると A は小さくなる。 Ga^{3+} , Al^{3+} , Ge^{4+} を比較すると、 Ge^{4+} は 4 面体位置選択性が強く、そのほとんど全てが 4 面体位置の Fe^{3+} を置換するのに対し、 Ga^{3+} はその約 10%, Al^{3+} はその約 20% が 8 面体位置の Fe^{3+} を置換する。このため、同じ $4\pi M_s$ を得るための置換量は Ga^{3+} , Al^{3+} の方が多くなる (Fig. 2 参照)。これに伴い、 Ge^{4+} , Ga^{3+} , Al^{3+} の順に A の値が小さくなる。(1) 式の関係から、A が小さいほどバブル直径が小さくなる。従って、 Ge^{4+} に比べ Ga^{3+} あるいは Al^{3+} で Fe^{3+} を置換したガーネットの方がバブルを微小化するのに有利な材料である⁹⁾。ただし、A の低下とともにキュリー温度 T_c が低下するという副作用がある。素子が動作する温度範囲の上限を高くするためには、 T_c が高いことが望ましい。この理由から、バブル直径が $2\mu m$ 以上の材料では、主に Ge^{4+} で Fe^{3+} を置換したガーネットが使われている。バブル直径が $1\mu m$ 以下になると、 $4\pi M_s$ の値が大きくなり、 Fe^{3+} の置換量が少なくなる。このため、 Ga^{3+} や Al^{3+} 置換ガーネットでも T_c を高く保つことができ、十分実用的な材料となる。また、 Sc^{3+} で 8 面体位置の Fe^{3+} を置換すると、A が低下すると同時に $4\pi M_s$ が増加し (Fig. 3 参照)、バブル直径を $0.3\mu m$ 程度にまで微小化することが可能である⁹⁾。

3) 一軸異方性エネルギー K_u

ガーネットは、結晶構造に起因する結晶磁気異方性を有するが、立方晶であるために一軸異方性とはならない。しかし、12 面体位置に 2 種類以上の希土類イオンを含むガーネットでは、結晶成長の方向に対して特定の方向を容易軸とする成長誘導の一軸磁気異方性が発生する。バブル用ガーネット材料では、この異方性を利用して磁化を膜面に垂直な方向に向けている。この異方性の発生メカニズムは必ずしも明らかとは言えないが、基本的には希土類イオンの異方的な配置に起因するものと考えられている⁹⁾。すなわち、結晶が成長する過程で 2 種類以上の希土類イオンがそのイオン半径の違いなどが原因となって、同じ 12 面体位置の中でも種類の異なる位置に不均一な濃度で入る。このように異方的に配列した磁性を持つ希土類イオン (Sm^{3+} , Eu^{3+} など) と Fe^{3+} との磁気的な相互作用により、結晶全体として一軸異方性が生ずる。

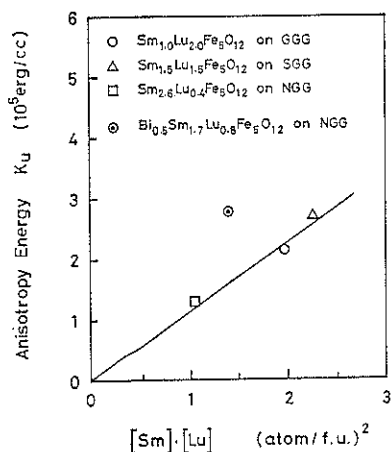


Fig. 5 Anisotropy energy as a function of product of Sm and Lu content, $[\text{Sm}] \cdot [\text{Lu}]$.

2種類の希土類イオンとして、 Sm^{3+} - Lu^{3+} 、 Eu^{3+} - Lu^{3+} などのペアを用いると特に大きな異方性を得られる。Fig. 5に Sm^{3+} - Lu^{3+} のペアを用いた場合の Sm 量と Lu 量の積 $[\text{Sm}] \cdot [\text{Lu}]$ と異方性エネルギー $K_u (= M_s \cdot H_k/2)$ の関係を示す⁴⁾。この図に見るように K_u は $[\text{Sm}] \cdot [\text{Lu}]$ にほぼ比例している⁹⁾。近年、 Bi^{3+} を含むガーネットで大きな K_u が得られることが明らかとなり⁹⁾、特に大きな K_u を必要とする微小バブル材料に適したガーネットとして注目されている。Fig. 5には Bi^{3+} を含むガーネットの K_u も示した。このガーネットの K_u は、先ほどの比例関係からはずれており、同じ $[\text{Sm}] \cdot [\text{Lu}]$ に対して2倍程度大きな K_u が得られている。本来非磁性である Bi^{3+} によって何故 K_u が増大するかについてはまだ定説はない。しかし、最近、ガーネット中の Bi^{3+} はわずかに磁性を帯び Fe^{3+} と磁気的な相互作用を持つ可能性が示される¹⁰⁾など、そのメカニズムは徐々に解き明かされつつある。また、 Bi^{3+} を含むガーネットはファラデー効果が非常に大きく¹¹⁾、微小なバブルの挙動を偏光顕微鏡で観察できる利点がある。

3. ガーネット膜の作製方法

磁気バブル用ガーネット膜の厚さはバブル直径と同程度であり、 $0.3 \sim 5 \mu\text{m}$ の範囲にある。このように薄い単結晶ガーネット膜を得るために定温・液相エピタキシャル成長法¹²⁾が用いられている。Fig. 6に液相成長用電気炉の概略を示す。白金のつば内にガーネット成分を含んだ原料酸化物を入れ、 $1000 \sim 1200^\circ\text{C}$ の高温で十分に溶解してガーネット成長用の融液を作る。その後、融液の温度を下げて過冷却状態とし、その中に基板を浸漬してガーネット膜を成長させる。基板は、ほぼ水平に保持

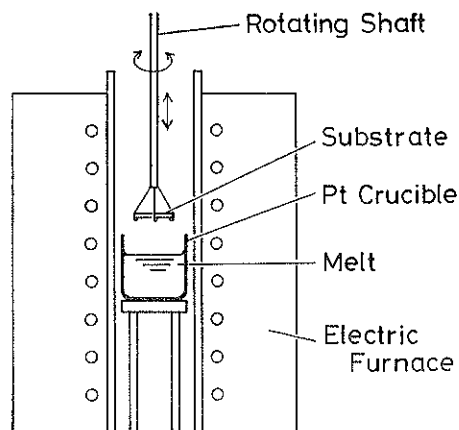
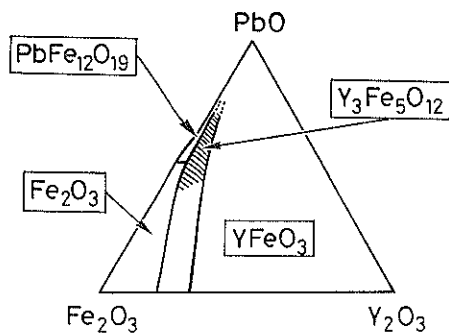


Fig. 6 Schematic illustration of the apparatus used for growing garnet films.

し、膜厚の均一性を良くするために回転する。膜を成長した後、基板を融液から引き上げ、高速回転により膜面に附着している融液を振り切る。

基板としては非磁性ガーネットの単結晶基板を用いる。現在、主に用いられているのは(111)面の $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ である。この基板の格子定数 a は $12.383 \text{ \AA}$ である。膜と基板の格子定数がずれると膜面に割れやファセットなどの欠陥が生ずる。このため、通常、膜の組成により格子定数を調整し基板と $\pm 0.001 \text{ \AA}$ の精度で一致させている。バブル直径が $0.4 \mu\text{m}$ 以下の微小バブル材料においては大きな異方性エネルギーが必要となるため、 Sm^{3+} 、 Bi^{3+} などが多く用いられる。 Sm^{3+} や Bi^{3+} はイオン半径が大きいので、どうしても膜の格子定数が大きくなってしまふ。そこで、 $\text{Nd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ ($a = 12.509 \text{ \AA}$) など格子定数の大きな基板を用いる検討も行われている。

融液を構成する酸化物はガーネット成分とフラックス成分に大別できる。ガーネット成分とはガーネット構成元素の酸化物 (Y_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Fe_2O_3 、 Ga_2O_3 など) であり、フラックス成分とは PbO 、 B_2O_3 など溶剤として用いられる低融点酸化物である。Fig. 7にガーネットとしては最も簡単な組成を有する $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ を育成するための Y_2O_3 - Fe_2O_3 - PbO 三元系融液の状態図¹³⁾を示す。この図は融液から最初に析出する相、すなわち初晶を示しており、斜線領域でガーネット ($\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$) の成長が可能である。バブル用ガーネットの組成はより複雑であるが、 Y_2O_3 - Fe_2O_3 - PbO の三元系を(希土類酸化物)-(Fe_2O_3 および Fe 置換元素の酸化物)-(フラックス酸化物)という擬似三元系に置き換えて考えれば良い。さらに、より具体的に融液の組成とその特性の関係を理解するためには Blank 等¹⁴⁾が示した次式のようなパラメータ(酸化物のモル比)を用いるのが便利である。

Fig. 7 Phase diagram for PbO-Y₂O₃-Fe₂O₃.

$$R_1 = \text{Fe}_2\text{O}_3 / \Sigma \text{Ln}_2\text{O}_3$$

$$R_2 = \text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{M}_2\text{O}_3$$

$$R_3 = \text{PbO} / \text{B}_2\text{O}_3$$

$$R_4 = (\text{ガーネット成分}) / (\text{全酸化物})$$

ここで Ln は Y および希土類元素, M はガーネット中の Fe を置換する元素 (Ga, Al など) である。R₁ は初晶を決める重要なパラメータである。ガーネット膜を成長させるためには、通常 R₁ を 10~50 とする必要がある。R₁ をあまり小さくするとオルソフェライトが析出し、逆にあまり大きくするとマグネトプランバイトが析出する。R₂ はガーネット膜中の Fe³⁺ の置換量を決めるパラメータである。R₃ は PbO-B₂O₃ 系フラックスに特有なパラメータである。このフラックスは粘性が低く、ガーネットが初晶となる融液の組成範囲が広いという理由で、現在最も一般的に用いられている。R₃ を小さく (B₂O₃ の量を多く) するとガーネットの初晶域が広がる。しかし、あまり小さくすると粘性が増し、膜面に付着残留する融液量が増加する。R₄ は融液中のガーネット濃度を示すパラメータであり、R₄ が大きいほど次に述べる融液の飽和温度が高くなる。

Fig. 8 に成長温度 T_g と成長速度 G_r の関係を示

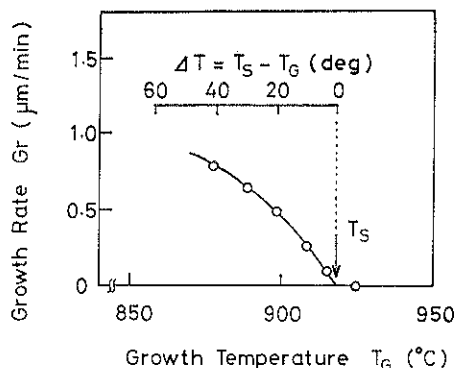
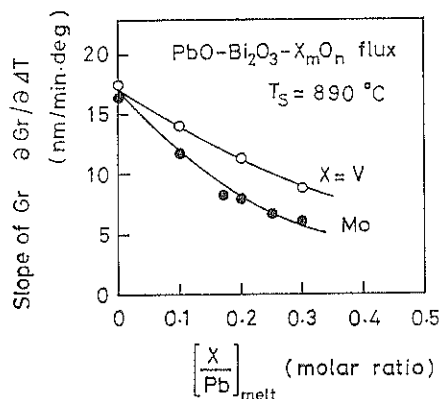


Fig. 8 Growth rate of garnet films as a function of growth temperature.

す。図に見るように、ある温度 (T_s) 以下で膜が成長し、それ以上の温度では膜は成長しない。この温度 T_s が飽和温度である。T_s と T_g の差 ΔT を過飽和温度と呼ぶ。成長速度は ΔT にほぼ比例する。ΔT があまり大きいと融液中でガーネット微結晶が発生し欠陥の原因となる。また、ΔT があまり小さいと融液の温度変動に対する成長速度の相対変化が大きくなるため、膜厚の制御が難しくなる。通常 ΔT は 10~30 度としている。

Bi を含むガーネット膜は、先に述べたように異方性エネルギーとファラデー効果が大きいことから微小バブル材料に適している。しかし、その作製には次のような問題点がある。すなわち、Bi³⁺ は 12 面体位置に入るイオンとしてはイオン半径が非常に大きく、膜中に取り込まれにくい。膜中の Bi 量を多くするためには、ΔT を大きくするか、あるいは融液中の Bi₂O₃ 量を多くしなければならない¹⁶⁾。ΔT を大きくすると前述のように微結晶による欠陥が発生し易くなる。また、Bi₂O₃ を多く含む融液では膜面に付着残留する融液量が多くなり*、これも欠陥となる。このように Bi を含むガーネット膜の液相成長にはまだ問題が残されており、良質な膜を得るための研究が行われている。最近、PbO-Bi₂O₃ フラックス**に MoO₃, V₂O₅などを添加することにより成長速度を低減できることが報告されている¹⁶⁾。Fig. 9 に見るように融液中の MoO₃ あるいは V₂O₅の量を増していくと過飽和温度に対する成長速度の傾き ∂G_r/∂ΔT が小さくなる。これにより、同じ ΔT に対する成

Fig. 9 Slope of growth rate, $\partial G_r / \partial \Delta T$, as a function of V/Pb and Mo/Pb in the melt. X represents V and Mo for PbO-Bi₂O₃-V₂O₅ and PbO-Bi₂O₃-MoO₃ flux melt respectively.

* この原因としては、融液の粘性の増大や表面張力の低下などが考えられる。

** Bi₂O₃ は融点が低く、また、膜中に取り込まれる Bi の量も少ないことから、通常フラックス成分として取り扱われる。

長速度を低減できる。また、 V_2O_5 を添加したフラックスでは、膜中に取り込まれる Bi 量が多くなる利点がある”。

4. おわりに

本稿では磁気バブルメモリ素子用ガーネット材料の基本的な性質とその作製法を紹介した。磁気バブル材料として必要な特性は、ガーネット中の陽イオンの種類とその量により見事に制御することができる。また、液相成長法により欠陥の非常に少ない単結晶薄膜を形成することが可能である。このような“素晴らしい”材料とその作製技術が今日の磁気バブルメモリの発展を支えている。

文 献

- 1) A. H. Bobeck and E. Della Torre: "Magnetic Bubbles" (North-Holland, New York 1975).
- 2) A. A. Thiele: Bell Syst. Tech. J. 48, 3287 (1969).
- 3) M. A. Gilleo: "Ferromagnetic Materials", ed. E. P. Wohlfarth (North-Holland, Amsterdam, 1980) p. 1.
- 4) Y. Hosoe, K. Andoh, N. Ohta and Y. Sugita: J. Appl. Phys. 55, 2542 (1981).
- 5) N. Ohta, F. Ishida, T. Ikeda and Y. Sugita: IEEE Trans. Magn. MAG-17, 3449 (1981).
- 6) T. Ikeda, N. Ohta, F. Ishida and Y. Sugita: Mat. Res. Bull. 16, 15 (1981).
- 7) Y. Hosoe, K. Andoh, T. Ikeda and R. Suzuki: 31st Conf. on Magnetism and Magnetic Materials, Baltimore, BP-24 (1986).
- 8) H. Callen: Mat. Res. Bull. 6, 931 (1971).
- 9) L. C. Luther, R. C. Lecraw and F. Ermanis: J. Crystal Growth 58, 95 (1982).
- 10) Y. Hosoe, K. Takanashi, H. Yasuoka, R. Suzuki, Y. Sugita and S. Chikazumi: J. Phys. Soc. Jpn. 55, 731 (1986).
- 11) P. Hansen, K. Witter and W. Tolksdorf: Phys. Rev. B 27, 2483 (1982).
- 12) H. J. Levinstein, S. Licht, R. W. Landorf and S. L. Blank: Appl. Phys. Lett. 19, 486 (1971).
- 13) J. W. Nielsen and E. F. Dearborn: J. Phys. Chem. Solids 5, 202 (1958).
- 14) S. L. Blank and J. W. Nielsen: J. Crystal Growth 17, 302 (1972).
- 15) C. P. Klages and W. Tolksdorf: J. Crystal Growth 64, 275 (1983).
- 16) Y. Hosoe, K. Ando, T. Ikeda and R. Suzuki: IEEE Trans. Magn. MAG-22, 1290 (1986).