

# 光メモリ用 Mn-Bi 合金薄膜の特性

松本 光功\*・小山 安正\*\*

(昭和46年5月31日受理)

## 1. ま え が き

現在、情報の書き込みは、電流の磁化作用により行なわれ、読み出しには電磁誘導作用が応用されているが、記録の高密度化、アクセス時間の高速化の点で限界に近づいているように思われる。この方面の飛躍的な発展が望まれているにもかかわらず、原理的に他の方式に置き換えない限り大きな性能の向上が期待できないところにきている。

最近のレーザの性能の向上に伴って、レーザをキュリー点書き込みを行なう時のエネルギー源に用い、読み出しには磁気光学効果を利用する光メモリの研究がにわかにな注目を浴びるようになった。

記憶媒体には、磁気特性、光学的性質、磁気光学的性質、熱力学的性質に関連して、主として次の諸点が要求される。

- (1) 高密度記録時の自己減磁を少なくするため、残留磁化と保磁力の比を小さくする。
- (2) ファラデー効果を用いて情報の読み出しを行なう場合、出力感度およびコントラストを良くする必要があるので、ファラデー回転角が大きいかつ光吸収率が小さいことが大切である。
- (3) キュリー点が適当な値であること。
- (4) 熱拡散定数および比熱が小さいこと。

現在までに光メモリ用の記憶媒体として研究されている材料を分類すると、次のようになる。

- (1) 強磁性金属間化合物 MnBi
- (2) GdIG, YIG 等のフェリ磁性体
- (3) CrBr<sub>3</sub>, CrI<sub>3</sub>, CrCl<sub>3</sub> 等のCrのハロゲン化物
- (4) EuSe, EuO 等希土類化合物

上述のガーネット類、ハロゲン化物、希土類化合物は、とりわけ希土類化合物は、光吸収率は極めて小さく、上述の(2)の条件を満たすが、そのためには低温に保持することが必要である。

MnBi は、キュリー点が360°Cであり、常温で扱え、また価格の点でも有利である。しかし MnBi の薄膜化は非常に難しく、作成条件は確立されていない。

本論文は、真空蒸着法による MnBi 薄膜の作成上の条件を求める目的で、基礎的な実

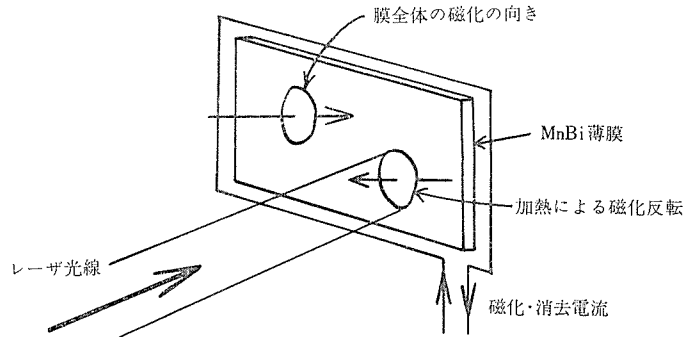
\* 精密工学教室 助教授

\*\* 精密工学教室 技官

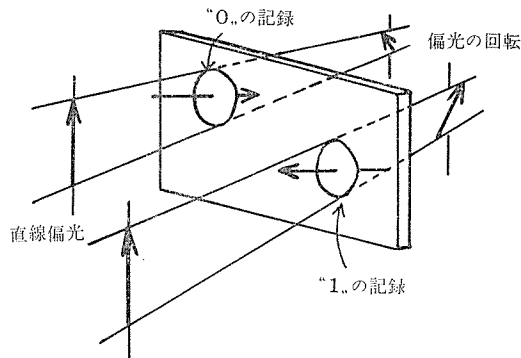
験結果をまとめたものである。

## 2. 光メモリシステム

光メモリシステムには、ビットメモリとホログラムメモリが提案されているが、第1図には前者による方法を参考のため示す。



(a) キュリー点書き込み



(b) 磁気光学効果 (Faraday 効果) による情報の読み出し

第1図 光メモリシステムの原理

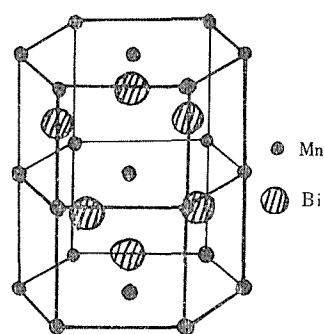
あらかじめコイルにより媒体を一方向に磁化しておき、膜面にレーザー光を照射して部分的にキュリー点まで加熱して磁化反転領域を作り、記憶ビットとする。本方式により達せられる記録密度は、実用的な値として  $10^6$  ビット/cm<sup>2</sup> が報告されている<sup>1)2)</sup>。

一方、読み出しは、レーザー光を弱めかつ直線偏光に変えて記憶ビットに照射し透過させて行なう。膜を透過した偏光波は、磁化により偏光面が回転する。回転方向は磁化の向きによって決まるので、蓄積された情報を読み出すことができる。読み出し速度は、 $10^9$  ビット/sec が可能であるという報告がある<sup>3)</sup>。

### 3. MnBi の構造と性質

MnBi は、六方晶の NiAs 形の結晶構造をもつフェロ磁性体で、化学量論的には Mn と Bi の原子数比が 1 : 1 の第 2 図に示すような金属間化合物である<sup>4)</sup>。磁化容易軸は c 軸方向で、これは膜面に垂直方向を向き、また結晶磁気異方性エネルギーは、 $11.6 \times 10^6 \text{erg/cm}^3$  が報告されている<sup>5)</sup>。

異方性エネルギーがこのように大きいと、磁化は膜面に垂直に向く可能性が強くなり、記憶媒体としては都合がよい。また、この値を使うと異方性磁界は 40KÖe となり、実用的には大き過ぎる。



第 2 図 MnBi の構造

### 4. 作 成 法

はじめて薄膜化に成功したのは Williams ら<sup>5)</sup>であり、大筋は彼らの方法に従っている。洗浄した基板に Mn を蒸着し、次いで Bi を蒸着して二層膜を作る。真空焼鈍により、これを合金化する。

MnBi には包晶反応があり、すでに化合物となったものを蒸着しても分解してしまうため、Mn と Bi を別々に蒸着する必要がある。また、MnBi のキュリー点は  $340 \sim 360^\circ\text{C}$  であり、ここで一次の相変態が生じるので、焼鈍温度は  $340^\circ\text{C}$  以下でなければならない。

薄膜作成の方法ならびに条件は、次のように選んだ。

- (1) 蒸発源 Mo ボートの抵抗加熱による。
- (2) 原料 純度 99.9% の Mn および Bi
- (3) 下地 スライドガラスおよびマイカ
- (4) 下地温度 室温
- (5) 蒸着時真空度  $1 \times 10^{-5} \text{mmHg}$
- (6) 焼鈍温度  $240 \sim 300^\circ\text{C}$
- (7) 焼鈍時間 24~72 時間
- (8) 焼鈍時真空度  $1 \sim 5 \times 10^{-5} \text{mmHg}$
- (9) 膜厚  $700 \sim 1200 \text{\AA}$
- (10) 下地処理 下地処理は膜の良否に大きく影響するので細心の注意をはらい、次に示す方法で洗浄を行なった。

水洗 → クロム混酸に浸す → 超音波洗浄 → アルコール洗浄 → 蒸留水で水洗

また焼鈍中出てくるガスによって、膜面に脹らみやむらが生じるので、蒸着前に下地を  $200^\circ\text{C}$  で 2 時間加熱して充分ガスが放出するようにした。

上記の製造条件のうち、特に重要な要素として、焼鈍温度、焼鈍時間、成分比に着目した。

## 5. 焼鈍温度

拡散に影響する要因は、一般には温度、濃度、結晶構造などがあり、とりわけ温度依存の割合が大きい。温度は高い程能率よく拡散されるが、相変態を避けなければならないので、少なくとも 340°C 以下で焼鈍しなければならない。

第1表は、焼鈍時間72時間、成分比 Mn/Bi=1 (モル比)、焼鈍温度を 240, 260, 280, 300°C に変えて作成したときの試料を X線回折により定性分析した結果である。この表は、試料中に MnBi 以外に Mn 酸化物、 $\alpha$ -Mn, Bi, MnBi<sub>2</sub>, Mn<sub>2</sub>Bi<sub>3</sub> の存在を仮定し A S T M カードと照合して、その存在を確認している。MnBi については、基準となるものがないので、六方晶格子のミラー指数、格子定数、面間隔の間の関係、

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$$

から求めた  $d$  と対応する回折線を、MnBi 合金によるものとしている。Mn は非常に酸化され易いこと、焼鈍温度は 280~300°C が適当であることが示されている。

焼鈍時間は、24時間、48時間では MnBi の生成量は極めて少なく、72時間以上ではほとんど不変であった。

## 6. 成分比

Mn と Bi を等モル比で蒸着しても、MnBi がもっとも多く生成されるとは限らない。

この原因は、Mn が酸化され易いこと、Bi に凝集現象があることにある。

第2表は、焼鈍温度 300°C、焼鈍時間 72時間、Mn/Bi=1/4 ~ 35 に変化したときの X線回折による分析結果である。Mn/Bi=4~9 の範囲で MnBi 合金がよく生成されている。

## 7. 下地の影響

薄膜においては下地の影響を受け易いことは一般的にいえることであるが、非晶質のガラス基板の上に生成された膜の結晶化はあまりよくない。そこ

第1表 X線回折結果分析表 (焼鈍温度)

焼鈍温度	$\alpha$ -Mn	Bi	Mn酸化物	MnBi合金
240°C		◎		
260		◎	○	○
280	○	◎	○	◎
300	○	◎	○	◎

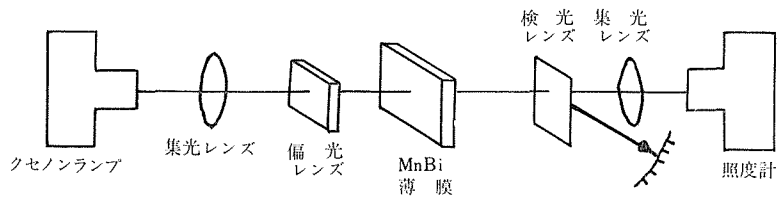
◎ 多い ○ 存在する

第2表 X線回折結果分析表 (成分比)

成分比 Mn : Bi (モル比)	$\alpha$ -Mn	Bi	Mn酸化物	MnBi合金
1 : 4		◎		
1 : 1	○	◎	○	
12 : 7	○	◎	○	○
8 : 3	○	◎	○	○
4 : 1	○	◎	○	◎
6 : 1	○	◎	○	◎
9 : 1	○	○	○	◎
15 : 1	○			
35 : 1	○			

第3表 フェラデー回転角測定結果

下地	成分比 Mn:Bi	膜厚 $t$ (Å)	$\theta_F$ (deg)	$\theta_F/t$ [deg/cm]
ガラス	4:1	900	0.24	$3 \times 10^4$
	6:1	750	0.48	$5 \times 10^4$
	9:1	800	0.73	$8 \times 10^4$
マイカ	6:1	1200	5.8	$5 \times 10^5$
	6:1	700	2.4	$3 \times 10^5$



第3図 Faraday 回転角測定装置

で、ガラスの代りにマイカを用い、その壁開面のエピタキシャル生長を期待した。X線回折強度は、ガラス基板上の試料に比べ6~10倍の大きさになっており、結晶化がかなり良くなっていることを示している。

第3表は、フェラデー回転角の測定結果である。マイカを下地にした場合、ガラスのものに比べ、回転角は1桁増加していることが注目される。

第3図は、この実験で用いたフェラデー回転角の測定装置である。光は膜に垂直に入射させている。

しかし、光の透過度は、ガラスに比べマイカは著しく減少し、それだけ出力感度は低下することになる。本実験に用いた試料の光吸収率は、ガラス  $0.74$  [1/cm], マイカ  $1.7 \times 10^2$  [1/cm], MnBi  $2.5 \times 10^5$  [1/cm] であった。

## 8. 膜面状態

偏光顕微鏡で観察したところ、花模様、針状など種々の形状の磁区構造と思われるものが現われている。膜面の状態は焼鈍温度には関係せず、主として下地処理によって決定されるようであり、磁気的一様性は、比較的高温で焼鈍するとき良くなるようである。

試料の酸化は、 $MgF_2$  のコーティングで充分防止できる。 $MgF_2$  には光の増透作用があり、 $400\text{Å}$  コーティングすることにより透過光は30%増加する<sup>6)</sup>。

## 9. あとがき

真空蒸着法による MnBi 薄膜の最適製造条件は、次のとおりである。

(1) 下地 マイカ

- (2) 下地処理 超音波洗浄が有効
- (3) 焼鈍温度 280~300°C
- (4) 焼鈍時間 72時間
- (5) 成分比 Mn/Bi=4~9 (モル比)

再現性については、まだ問題が残っている。

日頃御指導賜っている本学部松山教授，X線回折につき御指導，御協力頂いた本学部機械工学科加藤教授，超音波洗浄につき御協力頂いた本学部土屋教授に深謝する。

## 文 献

- 1) R.L. Aagard et al, IEEE Trans. MAG-4, 3, 412 (1968).
- 2) R.P. Hunt et al, J. Appl. Phys. 41, 1399 (1970).
- 3) D. Chen et al, J. Appl. Phys. 39, 3916 (1968).
- 4) K. Adachi, J. Phys. Soc. Japan 6, 2187 (1961).
- 5) H.J. Williams et al, J. Appl. Phys. 28, 1181 (1957).
- 6) 松本, 望月, 信州大学工学部紀要, No. 26, 298 (1969).

## Summary

### Properties of Mn-Bi Thin Films for Optical Memory Element

Mitsunori MATSUMOTO and Yasumasa KOYAMA

(Department of Precision Engineering, Faculty of Engineering)

The conditions for fabricating vacuum evaporated Mn-Bi thin films for optical memory element were studied.

The method for preparation is that a layer of Bi is evaporated on the evaporated Mn films. These films are annealed in vacuum over a certain range of temperature.

Measurements were made on X-ray diffraction and magnetic Faraday rotation. The most appropriate conditions for fabricating Mn-Bi thin films were found as follows,

- (1) Mica substrate is much more suitable than glass substrate.
- (2) In the processing of substrate, the cleaning in ultrasonic alcohol is effective.
- (3) Annealing temperature ranging from 280-300°C.
- (4) Annealing time for 72 hours.
- (5) Mol ratio of Mn/Bi of from 4-9.