Fe₃C 微粒子を主成分とする Fe-C 薄膜の作製と硬質磁気特性*

増田 薫** 渡辺 克朗** 後藤 公美***

J. Japan Inst. Metals, Vol. 53, No. 11 (1989), pp. 1186-1187

Preparation and Hard Magnetic Properties of Fe-C Films Composed of a Main Component of Fe₃C Small Particles*

Kaoru Masuda**, Katsuro Watanabe** and Kimiyoshi Goto***

Keywords: cementite, iron-carbon system, film preparation, hard magnetic property, small particle, coercivity

Fe-C 2 元系における化合物 Fe₃C (セメンタイト, Fe-6.69 mass% C, 斜方晶系) は、鋼や鋳鉄の組織、性質を支配する重要な化合物として古くから知られている。Fe₃C の磁気的性質も早くから研究され、飽和磁化 $M_s \sim 1230 \times 10^{-3} \text{ Wb} \cdot \text{m}^{-2}$ (980 G) (288 K における値)、キュリー温度 $T_c \sim 483 \text{ K}$ などの値⁽¹⁾⁻⁽³⁾ が知られ、また結晶磁気異方性定数として $1 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{m}^{-3}$ 以上の大きな値⁽⁴⁾ が報告されている。これらの値から、微粒子化された Fe₃C は、 T_c の低いことを除き比較的大きな保磁力をもつ磁性材料、例えば磁気記録材料への応用が期待される。このような観点から、著者らは Fe₃C 微粒子を主成分とする磁性薄膜⁽⁵⁾⁽⁶⁾ および Fe₃C 針状微粒子⁽⁷⁾ について研究を行っている。最近、Fe₃C 微粒子を主成分とする薄膜の C 濃度を増加させることにより、保磁力 (M_s) の最大値として従来の $24.7 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ (310 Oe)⁽⁵⁾ より大きな約 $36.2 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ (455 Oe) の良い値が得られ、また薄膜の高温・高湿度の耐久性試験に対し、 M_s の変化が少ない結果を得たので以下に報告する。

Fe-C 薄膜は前報⁽⁵⁾ と同様に、高純度の合金薄膜が得られるゲッタースパッタリング装置 (直流 2 極スパッタリング法) を用い、473 K ~ 873 K に加熱した石英基板上に作製した。前報では、Fe-C 合金ターゲットをアーク溶解によって作製した為、高 C 濃度の場合のアーク溶解が困難で、作製できた薄膜の最大の C 濃度は Fe-5.2 mass% C (EPMA 分析値) であった。C 濃度を増加させる為、今回はピンホール型の複合ターゲットを使用した。その形状は、直径 48 mm の純鉄 (純度 99.9 mass%) 円板上に多数の円形の穴をあけたグラファイト円板 (純度 99.99 mass%) を重ねたもので、グラファイトの円形穴の直径と個数を変えることにより (個数約 45 個, 直径 4.0 ~ 8.1 mm), C 濃度を変化させた。薄膜の C 濃度の分析値 (以下の C 濃度はすべて EPMA・WDS による分析値) として 8.7 ~ 15.5 mass% が得られ、C 濃度の増加を実現することができた。作製した薄膜の寸法は、直径 5 mm, 厚さ 200 nm である。予備排気を $5.3 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ 以下まで行い、Ar 圧力 19 Pa, 放電電圧 1.7 kV, 堆積速度 $(4.6 \sim 5.6) \times 10^{-2} \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$ でスパッタリングを行った。膜面に平行な方向の磁気特性を測定し、 M_s は飽和漸近則

$$M = M_s (1 - b/H^2) \quad (1)$$

の式により算出した。ただし、 M は外部磁界 $H = 477 \sim 796 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ の範囲の磁化の値であり、 b は定数である。また M_s は外部磁界 $796 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ の時の履歴曲線から求めた。

Fig. 1 に、Fe-12.4 mass% C 膜について、スパッター時の基板温度 (T_{sub}) に対する M_s と M_s/H_c の変化を示した。 M_s は上に凹に、 M_s/H_c は上に凸に変化している。これらの傾向は、C 濃度の低い場合⁽⁵⁾ とほぼ同様である。しかし本研究では、 $T_{\text{sub}} = 723 \text{ K}$ において、 M_s/H_c の最大値として $36.2 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ (455 Oe) (実測値の平均として $34.2 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$) が得られ、この時 $M_s = 654 \times 10^{-3} \text{ Wb} \cdot \text{m}^{-2}$ (520 G) を示している。この M_s/H_c の最大値は、前報⁽⁵⁾ の $24.7 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ (310 Oe) に比較して 47% 増加した優れた値である。ただし、 M_s は前報の値 $830 \times 10^{-3} \text{ Wb} \cdot \text{m}^{-2}$ (660 G) に対し 21% 減少している。

Fig. 2 には、 M_s/H_c が最大値を示した $T_{\text{sub}} = 723 \text{ K}$ の薄膜の X 線回折図形を示した。この図形では、Fe₃C の種々の回折線と b.c.c. Fe の (110) が認められ、薄膜が主に Fe₃C 微粒子と少量の Fe 微粒子から形成されていることを示している。本研究の場合、Fe-C 2 元系によく見られる ϵ および χ 炭化物⁽⁸⁾⁽⁹⁾ は認められなかった。

Fig. 3 には、8.7 ~ 15.5 mass% C における 6 種類の C 濃度の薄膜について、 T_{sub} を適当に選ぶことにより得られた M_s/H_c の最高値を示した。4.9 mass% C の $M_s/H_c = 24.7 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ は前報⁽⁵⁾ における最高値である。C 濃度の増加に従い M_s/H_c は増加し、11 ~ 13 mass% C で最大値 $34.2 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ (430 Oe) を示し、以後減少する。Fe₃C 針状微粒子の形状異方性による M_s/H_c の最大値 $74.8 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ (940 Oe)⁽⁷⁾ に比べ、本研究の M_s/H_c の最大値は約 1/2 程度と小さい。本研究の場合、電顕観察により Fe₃C 微粒子の形状が球状に近いことが確認されている為、 M_s/H_c は主に結晶磁気異方性による単磁区的挙動に起因すると考えられ、この為に M_s/H_c が小さいと思われる。また、Fig. 3 から、 M_s/H_c の最大値が Fe₃C 組成 (6.69 mass% C) より高い C 濃度側にずれていることが明らかである。 M_s/H_c は薄膜中に発生・成長する Fe₃C および Fe の強磁性微粒子と介在する C 微粒子に関係することであり、現在このいずれの原因も研究中である。

単独に存在する Fe₃C は、常温では不安定であると言わ

* 1989 年 4 月日本金属学会横浜大会に発表

** 東北大学大学院生 (Graduate Student, Tohoku University, Sendai)

*** 東北大学科学計測研究所 (Research Institute for Scientific Measurements, Tohoku University, Sendai)

Fig. 1 Saturation magnetization and intrinsic coercive force of Fe-12.4 mass% C films deposited at various substrate temperatures.

Fig. 2 X-ray diffraction chart of Fe-12.4 mass% C film deposited at substrate temperature of 723 K with Cu-Kα ray. This film shows the maximum MH_c of $36.2 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$.

Fig. 3 Intrinsic coercive force of Fe-C films against graphite concentration.

Fig. 4 Durabilities of saturation magnetization and intrinsic coercive force of Fe-12.4 mass% C films against time in air of 333 K-90% relative humidity.

れている為、薄膜を 333 K-90% 相対湿度の空气中に長時間(t)保持する耐久性試験を行い、 MH_c および M_s の変化を追跡した。その結果を、Fe-12.4 mass% C の組成について Fig. 4 に示す。3 種類の T_{sub} のいずれの場合も、 MH_c は 1814 ks (3 週間) の長期にわたりほぼ一定であるが、 M_s は t に比例して僅かに減少し、1814 ks 後 19% 程度減少している。 $t=0$ および 1814 ks 後の薄膜の Auger 電子分光分析により、後者にのみ O_2 が少量検出されることから、Fe₃C 微粒子の分解による Fe および残存 Fe 微粒子が僅かに酸化し、 M_s が減少したと考えられる。この場合、磁化反転が単磁区的一斉回転によるとすれば、 MH_c は余り変化せず、Fig. 4 の結果が理解される。

本研究に協力された山形大学工学部 宗像 誠講師、大日本インキ・総研 宮原鉄洲博士に厚く感謝致します。本研究は昭和61年～63年文部省特定研究の一部として行ったものであり、研究代表者 矢田慶治教授および文部省に感謝致します。

文 献

- (1) R. M. Bozorth: *Ferromagnetism*, D. Van Nostrand Co. Inc., New York, (1951), 364.
- (2) L. J. E. Hofer and E. M. Cohen: *J. Am. Chem. Soc.*, **81** (1959), 1576.
- (3) 渡辺 浩, 篠原 猛: 日本金属学会会報, **7** (1968), 433.
- (4) P. Blum and R. Pauthenet: *Comp. Rend.*, **237** (1953), 1501.
- (5) K. Watanabe, M. Munakata and K. Goto: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26** (1987), L28.
- (6) 増田 薫, 渡辺克朗, 宗像 誠, 後藤公美: 東北大科研報告, **36** (1987), 1.
- (7) 宮川長二, 羽田紘一, 後藤公美, 宮原鉄洲: 日本金属学会誌, **53** (1989), 1168.
- (8) 谷野 満: 日本金属学会会報, **6** (1967), 23.
- (9) 平野真一, 田嶋 伸: 粉体粉末冶金協会講演概要集, (1989年5月), 102.

(1989年8月23日受理)