気相急冷 Fe-Zn 非平衡合金の磁性

Magnetic Properties of Metastable bcc Fe-Zn Alloys Produced by Vapor Quenching

隅山兼治・中村陽二

京都大学工学部金属加工学教室, 京都市左京区吉田本町 (〒606)

K. Sumiyama, and Y. Nakamura

Dept. of Metal Sci. and Tech., Kyoto Univ.,
Sakyo-ku, Kyoto, 606

In Fe-Zn alloys obtained by rf sputtering technique, a single bcc phase is extended up to about 60 at % Zn. The metastable bcc phase is ferromagnetic at low temperatures. The average magnetic moment decreases with increasing Zn concentration and deviates slightly upwards from the simple dilution law. An increase in the magnetic moment of Fe atoms is probably due to the volume expansion of Fe atoms by the substitution of larger Zn atoms. Their Mössbauer spectra show a very broad ferromagnetic sextet.

1. はじめに

スパッタリングや蒸着などの気相急冷法においては、エネルギーの高い気相状態から固相への急冷凝縮過程を経て合金が形成されるので、平衡状態では存在しない様々な非平衡相が作成される可能性が高い¹⁾。気相急冷法により作成された Fe 基合金には次の様な特徴がある。

- (1) Fe-Ag, Fe-Cu などの非固溶型合金, Fe-Ni, Fe-Mn など 1 次固溶体領域の狭い合金において、高濃度の 1 次固溶体が形成される^{2)~5)}。
- (2) 平衡状態図上で金属間化合物が存在する合金において非晶質相が形成され安い^{6), 7)}。
- (3) 安定な規則合金も不規則化が可能である⁸⁾。

さて Fe と Zn は融点、飽和蒸気圧が共に大きく異なるため、平衡状態図を作成することは難しく、また液体急冷法で合金を作成することも困難である。拡散対を用いて作成された最近の Fe-Zn 合金の平衡状態図をみると、室温において、Fe 高濃度側で bcc 単相領域が非常に狭く、Zn 高濃度側で Hume-Rothery 型の $\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$ を始め多数の金属間化合物相が存在する⁹⁾。このような合金を気相急冷法で作成した場合の非平衡 1 次固溶体や非晶質相の形成の可能性、更にその磁性を明らかにするため、本研究では、rf スパッタリング法により Fe-Zn 合金膜を作成し X 線回折、磁化およびメスbauer 効果の実験を行った。

2. 実験方法

標準タイプの rf スパッタリング法により Fe-Zn 合金
日本応用磁気学会誌, Vol. 10, No. 2, 1986

膜をカプトン基板上に作成した。この時、基板は間接水冷されているが堆積された合金膜の平均の温度は約 80°C まで上昇した。Zn のスパッタリング率が Fe に比べて 1 桁高いので、基板上での再スパッタリング効果が著しく、また、Zn の飽和蒸気圧が高いこともあって、約 150 W の rf 電力を投入し作成に約 5 時間費やしてもおよそ 5,000 Å の厚さの合金膜が作成されるにすぎなかった⁹⁾。合金組成の調整は、複合ターゲット表面の Fe と Zn の面積比を変えて行い、合金組成は全て EPMA により決定した。Co-K α 線による X 線回折、捻り式磁気天秤により 4.2 K と 290 K での磁化を測定すると共に、⁵⁷Co 線源を用いて 4.2 K と 290 K でメスbauer 効果の測定を行った。

3. 実験結果

Fe-Zn 合金の X 線回折図形の例を Fig. 1 に示す。作成した試料組成 0-85 at % Zn の範囲において、いずれも結晶性の回折線が測定され、非晶質相は認められなかった。回折線の半値幅は純鉄の粉末試料に比べて 2 倍以上に広がっており、合金膜が多数の格子欠陥、格子歪みを含み、結晶粒も微細になっていることを示している。微細結晶粒が半値幅の広がりの主因と仮定すると、その粒径は約 200 Å となる。さらに試料が薄膜であることも加わって、最低次のミラー指数の回折線以外には少数の高次回折線しか観測されなかった。したがって、Fe 高濃度側で bcc 相が形成されていることは確認できたが、Zn 高濃度側で出現する回折線の構造を明確に決定することは出来なかった。しかし、種々の Fe-Zn 合金の金

Fig. 1 Low angle parts of X-ray diffraction patterns of the sputtered Fe-Zn alloys.

Fig. 2 Phase diagrams of Fe-Zn alloys. (a) the sputtered alloys and (b) the equilibrium alloys¹⁰⁾. The structure of C is unknown.

属間化合物の格子間隔に関する文献値と比較すると、Zn 高濃度側で形成されている結晶相は Γ_1 相 ($\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$) と推定される¹⁰⁾。

X 線回折の結果より評価した気相急冷 Fe-Zn 合金の非平衡相の相境界を Fig. 2 に示す。

X 線回折スペクトルから算出した bcc Fe-Zn 合金の格子定数を Fig. 3 に示す。Fe に比べて原子半径の大きな Zn の濃度が増すにしたがい、格子定数は単調に増加する¹¹⁾。気相急冷合金の格子定数はバルク合金の格子定数に比べて約 0.3% 膨張しており、スパッタリング合金膜中に Ar 原子が混入していると考えられる^{12), 13)}。

Fig. 4 は 4.2 K および 290 K における自発磁化の組成依存性を表す。Zn 濃度の増加に伴い磁化は単調に減少する。気相急冷合金の磁化は、bcc 単相領域では単純希釈則に比べて上にずれており、バルク Fe-Zn 合金の磁化の組成変化の傾向とも対応している¹⁴⁾。一方、X 線回折スペクトル上に第 2 相のピークが現れる 60 at % Zn 以上の組成において、磁化は単純希釈則より下にずれて

Fig. 3 Lattice constants of Fe-Zn alloys. The closed circles indicate the results of sputtered alloys and the open ones those of the bulk alloys¹²⁾.

Fig. 4 Magnetic moments of Fe-Zn alloys. The closed rectangles and closed circles indicate the results at 4.2 K and 290 K for sputtered alloys, and the open circles indicate those at 4.2 K for bulk alloys¹⁴⁾.

いる。bcc Fe 合金の磁化の単純希釈則からの正の偏位は、Fe に比べて原子半径の大きな Cu, Ag 等の非磁性元素で置換した合金に共通にみられる^{2), 3)}。

気相急冷 Fe-Zn 合金の室温におけるメスバウエースペクトルは、Fig. 5 に示す様に、何れも強磁性体に特有の 6 本の吸収線からなる。Zn 濃度の増加に伴い、吸収線の分裂幅が減少するとともに、吸収線の半値幅が増加する。⁵⁷Fe 原子の周囲の最隣接位置の Zn の個数が増加し、またランダムに配置するために、内部磁場が減少するとともに分布することを反映している。

4. 考 察

一般に非晶質相の形成能の高い合金系として、

(a) 構成元素の原子半径 r の比が 1.1 以上になる合金。

弾性エネルギーが高くなるので、1 次固溶体領域が狭くなり、急冷法で作成すると非晶質相が形成され安

Fig. 5 Mössbauer spectra at 290 K for the sputtered bcc Fe-Zn alloys.

くなる。

- (b) 平衡状態図上で金属間化合物相が形成される合金。
急冷により、格子欠陥や格子歪みが多数導入されると、局所並びに長周期原子配列が著しく乱され、非晶質相と見なせる状態が実現される^{11),16)}、
などが挙げられる。

Fe と Zn の場合、 $r_{\text{Zn}}/r_{\text{Fe}}=1.1$ であり、さらに Zn 高濃度側で多数の金属間化合物が形成されるので、非晶質相の形成条件は満たされている^{11),15)}。それにもかかわらず、非晶質相が形成されないのは、Zn 高濃度の合金の融点が低く、合金膜作成中に拡散により、結晶相が形成されることによると考えられる。

Zn 原子の磁気モーメントを 0 と仮定して Fig. 4 の結果より、Fe 原子の磁気モーメントを求めると Fig. 6 のようになる。Fe を Zn で置換すると Fe の磁気モーメントはわずかに増加する。多数の実験結果及びバンド計算によれば、Fe 原子は原子体積が増大すると磁気モーメントも大きくなることが知られている^{17),18)}。Zn を添加した場合、電子構造が変化することも考慮する必要があるが、Fe より原子半径の大きい Zn の置換による格子の膨張、したがって Fe 原子体積の増加により Fe 磁気モーメントが増加したと考えられる。

Zn 濃度の増加にともなうメスbauerスペクトルの線幅の広がりには内部磁場の分布によるものと考えられるので、ヒストグラム法により内部磁場解析を行った¹⁹⁾。この時、各成分の 6 本のローレンツ型吸収線の線幅は 0.25 mm/s、平滑化因子は 10-50 の範囲に設定し、アイソマーシフトは最小自乗法のパラメーターとした。分布曲線より算出した平均の内部磁場を Fig. 7 に示す。

⁵⁷Fe 原子核の内部磁場は経験的に次式で与えられる²⁰⁾。

$$H_{\text{hf}} = a\mu_{\text{Fe}} + b\mu_{\text{nn}}.$$

右辺の第 1 項は Fe 原子の d 電子の分極に起因する Fermi 接触相互作用の寄与、第 2 項は最近接原子の寄与を示す。 μ_{Fe} は Fe 原子の磁気モーメント、 μ_{nn} は最近

Fig. 6 Magnetic moment per Fe atom for sputtered Fe-Zn alloys.

Fig. 7 Average hyperfine field of sputtered bcc Fe-Zn alloys. The closed rectangles indicate the results at 4.2 K and the closed circles those at 290 K.

接位置の原子の磁気モーメントで通常は平均磁気モーメント μ の値を用いる。a と b は実験的に決められるパラメーターである。Fig. 6 に示される様に、Fe 原子の磁気モーメントは Zn を添加したとき少し増加するが、 $\mu_{\text{Fe}} = 2.25 \mu_{\text{B}}$ と仮定し、Fig. 7 と Fig. 4 における組成範囲 10-55 at % Zn の H_{hf} と μ の値を用いると、 $a=70$ kOe/ μ_{B} 、 $b=80$ kOe/ μ_{B} となる。これらの値は Fe-Al 合金について求められている値とほぼ等しく、平均内部磁場の減少は最近接原子の平均磁気モーメントの減少によると考えられる²⁰⁾。

5. まとめ

融点、飽和蒸気圧、スパッタリング率等が著しく異なる Fe と Zn からなる合金を気相急冷法の 1 種であるスパッタリング法により作成した。

Zn 濃度 0- 約 60 at % の範囲において bcc 単相が作成された。それらはいずれも室温で強磁性を示し、Fe 原子当たりの磁気モーメントは純 Fe に比較して少し大

きい。Fe に比べ原子半径の大きい Zn の置換による Fe 原子体積の増加がその原因と考えられる。

Zn 高濃度の組成域においては、平衡状態図上に多数の金属間化合物が存在するにもかかわらず、非晶質相は形成されず、例えば 80 at % Zn の組成付近では、Hume-Rothery 型の金属間化合物と推定される結晶相が形成された。

謝 辞

本稿をまとめるに当たり、実験にご協力いただいた中村忠嗣君、メスパウエースペクトルの解析において、ご助言いただいた志賀正幸博士および潟岡教行君に感謝いたします。また、研究を行うに際し、文部省科学研究費試験研究(1) (課題番号 60850132) の援助を受けたことを付記する。

文 献

- 1) 隅山兼治：日本金属学会会報に投稿。
- 2) N. Kataoka, K. Sumiyama and Y. Nakamura: *J. Phys. F: Metal Phys.*, **15**, 1405 (1985).
- 3) K. Sumiyama, T. Yoshitake and Y. Nakamura: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **53**, 3160 (1984).
- 4) K. Sumiyama, M. Kadono and Y. Nakamura: *Trans. JIM*, **24**, 190 (1983).
- 5) K. Sumiyama, M. Kadono and Y. Nakamura: *Trans. JIM*, **22**, 686 (1981).
- 6) K. Sumiyama, Y. Hashimoto and Y. Nakamura: *Trans. JIM*, **24**, 61 (1983).
- 7) N. Kataoka, K. Sumiyama and Y. Nakamura: in preparation.
- 8) 志賀正幸, 紀川 健, 隅山兼治, 中村陽二：日本応用磁気学会誌, **9**, 187 (1985).
- 9) J. L. Vossen and J. J. Cuomo: *Thin Film Processes*, ed. by J. L. Vossen and W. Kern, Academic Press, New York, p. 11 (1978).
- 10) G. F. Bastin, F. J. J. van Loo and G. D. Rieck: *Z. Metallkde.*, **65**, 656 (1974).
- 11) L. Darken and R. Gurry: *Physical Chemistry of Metals*, McGraw-Hill, New York, p. 50, (1953).
- 12) W. B. Pearson: *A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys*, Pergamon Press, New York, p. 665 (1958).
- 13) K. Sumiyama and Y. Nakamura: *Trans. JIM*, **23**, 108 (1982).
- 14) M. Fallot: *Ann. Phys., Paris*, **6**, 305 (1936).
- 15) T. Egami and Y. Waseda: *J. Non-Cryst. Solids*, **64**, 113 (1984).
- 16) D. Turnbull: *Metallurg. Trans.*, **12A**, 695 (1981).
- 17) O. K. Andersen, J. Madsen, U. K. Poulsen, O. Jepsen and J. Kollar: *Physica*, **B 86-88**, 249 (1977).
- 18) M. Shiga: *Solid State Commun.*, **10**, 1233 (1972).
- 19) J. Hesse and A. Rübartsch: *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, **7**, 526 (1974).
- 20) M. Shiga and Y. Nakamura: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **40**, 1295 (1976).

1985 年 12 月 27 日受理, 1986 年 2 月 27 日採録