FeMn 合金の添加物 (Bi) による 微視的構造と磁気特性

Microscopic Structure and Magnetic Properties of Bi Added FeMn Alloy

千葉雅史・小泉義晴

東海大学工学部, 平塚市北金目 1117 (〒259-12)

M. Chiba, and Y. Koizumi

Faculty of Engng., Tokai Univ., 1117, Kitakaname, Hiratsuka, 259-12

Magnetic thin films of Mn-ferrite (MnFe_2O_4) have shown a large perpendicular magnetic anisotropy by the evaporation method. The evaporation substances are the $(\text{A}_x\text{B}_y)_x\text{C}_z$ system, where A, B and C represent the matrix elements of combination for Mn, Fe and Bi, respectively. For $(\text{Mn}_{25}\text{Fe}_{75})_{97}\text{Bi}_3$ the pillar-shaped grain, MnFe_2O_4 deposited onto substrate has an anisotropy constant of $4.4 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$, $4\pi M_s$ $1.6 \times 10^3 \text{ gauss}$ and H_c 540 Oe. The configuration and magnetic properties in evaporated film composition are closely related. It was recognized that in order to get magnetic thin films with perpendicular anisotropy it is important to form a first layer of Bi phase with $\langle 102 \rangle$ configuration onto substrates.

1. はじめに

高密度磁気記憶媒体としての強磁性薄膜は、垂直・長手方向のいずれかの磁気異方性を持つ大きな飽和磁化及び残留磁化と保磁力が要求される。それらの媒体の磁気的特性と成膜状態との関係について微視的な考察がなされており¹⁾, 成膜物質の柱状粒結晶構造が磁気的性質の要因になっている^{2), 3)}. 柱状粒の結晶配向性は初期の核形成によって決まりその後の熱処理にはあまり効果が認められない⁴⁾. また結晶粒の育成に伴い粒界状態が磁化特性に対し重要であり^{5), 6)}, 垂直磁気異方性の起因の一つに粒界の非磁性層による効果⁷⁾であると考えられている。

MnBi 蒸着膜にみられる c 軸結晶配向性は Bi を核とする結晶成長によるものである^{8), 9)}. さらに Bi 合金はエネルギーバンドギャップの狭小化効果¹⁰⁾があり, $\text{Fe}_{(100-x)}\text{Bi}_x$, $\text{Co}_{(100-x)}\text{Bi}_x$ 強磁性合金 (非晶質) の研究¹¹⁾がなされて新しい磁気記憶材料として注目されている。本研究では Bi の結晶配向性効果を利用して, Fe を基質とする $(\text{Mn}_x\text{Fe}_y)_{100-x}\text{Bi}_z$ 組成からなる真空蒸着膜を作製し, 配向性がよく垂直方向への形状磁気異方性を持った強磁性薄膜が得られたのでその磁気的性質と構造的な成膜状態との関連性について検討した。

2. 実験方法

Bi 真空蒸着膜は基板面に垂直方向に $\langle 102 \rangle$ を配向軸

とする結晶成長核ができる。成膜状態における膜厚を一定にしたとき, 初期層の Bi 相は Table 1 に示された蒸着試料の組成比に基づいて秤量した量によって決る。このような結晶配向効果を有する Bi 相を基底層として, その上に Mn を蒸着することによって c 軸配向性をもった MnBi 化合物が実現する。同様に Bi 相の上に Fe を蒸着すると非常に配向性のよい Fe の柱状粒が規則的に配列することがわかった。またプラズマ溶解法で作製した MnFe 強磁性合金, および Fe, Mn の機械的混合物を基底層の上に蒸着すると, 最終成膜状態において安定した強磁性酸化膜が得られることがわかった。この場

Table 1 Magnetic properties of films.

Type NO.	Source Sample				Annealing		
	$(\text{A}_x\text{B}_y)_{100-x}\text{C}_z$	d	β	X	Yes: O No: X	$\parallel$ (BHU)	$\perp$ (VSM)
i	$(\text{Mn}_{60}\text{Bi}_{40})$	60	40	0	O	Δ	O
ii	$(\text{Mn}_{60}\text{Bi}_{40})_{100-x}\text{Fe}_x$	60	40	$60 \leq X \leq 80$	O	O	—
iii	$(\text{Mn}_{25}\text{Fe}_{75})_{100-x}\text{Bi}_x$	25	75	$5 \leq X$	O	O	—
iv	$(\text{Mn}_{25}\text{Fe}_{75})_{100-x}\text{Bi}_x$	25	75	$4 \leq X < 5$	X	O	●
v	$(\text{Mn}_{25}\text{Fe}_{75})_{100-x}\text{Bi}_x$	25	75	$3 \leq X < 4$	O	O	●
vi	$(\text{Mn}_{25}\text{Fe}_{75})_{100-x}\text{Bi}_x$	25	75	$0 < X < 3$	X	O	Δ
vii	$(\text{Mn}_{25}\text{Fe}_{75})$	25	75	0	O	O	Δ
viii	$(\text{Fe}_{50}\text{Bi}_{50})$	50	50	0	O	O	●

合成分量が重要である。磁化特性に関して組成が $\text{Mn}_{50}\text{Fe}_{50}$ 合金のとき面内飽和磁化が最高値を示したが、熱処理温度に対して磁化特性の変動が起り安定しなかった。しかし、 $\text{Mn}_{25}\text{Fe}_{75}$ 合金のとき飽和磁化は多少下るが残留磁化及び保磁力はむしろ向上しており、処理温度に対する変動もほとんど無く最終的に最も安定した成膜状態が得られた。したがって本研究では MnFe の合金の成分比が 25-75 wt % の場合を中心に実験を行った。

測定薄膜試料は電子ビーム真空蒸着法によって作製し、真空度は $\sim 10^{-6}$ Torr 以下である。配向性の良い柱状結晶粒を育成し磁気特性の優れた成膜状態を形成する成膜堆積速度は経験的に $10\sim 15 \text{ \AA}/\text{min}$ である。薄膜は垂直磁気記憶の実用性を考慮して $0.2 \mu\text{m}$ とし、膜堆積速度および膜厚測定は水晶振動子型膜厚モニターと繰り返し多重干渉計を使用した。蒸着基板は耐熱ポリイミドフィルムを用い、基板温度は熱電対で測定しながら温度制御を行った。ただし成膜結晶の磁気異方性を考慮して蒸着中の基板温度は室温で行い、蒸着終了後最高 300°C で 2 時間以上真空焼鈍を施した。しかし磁気特性において顕著な焼鈍効果は認められなかったため測定結果は焼鈍温度が 100°C 以下のものについて示してある。

蒸着膜の磁化特性は B-H 自動記録測定装置と振動試料型磁力計 (VSM) を使用した、最終成膜構造は X 線回折測定により回折線を ASTM カードと照合して、その成膜物質を決定した。また膜の内部組成状態は AES 分

析法を用い解析することによって、蒸着膜の微視的な状態と磁気特性との関連性について検討した。

Table 1 は本研究で用いた蒸着試料の Fe-Mn-Bi マトリックス成分と蒸着膜の特性をとりまとめたものである。表中磁化特性の優れたものから順次 $\odot$, $\circ$, $\triangle$ で記し、測定不可能な場合で示した。また $\parallel$, $\perp$ は各々長手、垂直方向の磁化測定を意味する。

3. 実験結果および考察

3.1 Fe-Mn-Bi 系成膜構造

Table 1 の各タイプ別に真空蒸着した最終成膜構造の X 線回折プロファイルを、系列別に分類し略図化したものを Fig. 1 に示してある。組成構造全体から見た場合、Bi 基底層上に堆積された MnFe 相は、Bi 成分比 x によって異種の選択的な酸化物を形成する。ここで膜の熱処理前後の X 線および AES 分析結果より、酸化物の形成状態の変化はほとんど認められないので酸化物は膜作成時に形成されるものと考えられる。図の i は Bi 基底層に Mn を蒸着した場合、MnBi 化合物の結晶化状態を測定したものである。ii は i の MnBi 相に Fe を蒸着したものである。c 軸配向性 MnBi 格子に Fe が割り込み、選択的に酸素を取り入れることによってペロプス

Fig. 1 X-ray diffraction patterns the evaporated films.

Fig. 2 Concentration depth profile of $(\text{Mn}_{25}\text{Fe})_{100-x}\text{Bi}_x$ thin films.

Fig. 3 Schematic representation of deposited states for $(\text{Mn}_{25}\text{Fe}_{75})_{100-x}\text{Bi}_x$ to variable x .

カイト型酸化物 (BiFeO_3 , BiMnO_3) が作られる。一方 MnFe 合金を基板に蒸着すると vii のような膜構造となるが, Bi が基底層にある場合, iii, iv の $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ および v にみられる MnFe_2O_4 が出現しており, 後述の磁気特性も非常に優れている。しかし vi の場合は vii と同じプロファイルを示し, 磁気特性は低下する。さらに Bi 層の上に Fe を蒸着したところ, 著しく配向性の良い規則的な柱状結晶粒が形成され, 垂直磁化特性も良好であった (viii)。

3.2 $(\text{Mn}_{25}\text{Fe}_{75})_{100-x}\text{Bi}_x$ 成膜状態

$(\text{Mn}_{25}\text{Fe}_{75})_{100-x}\text{Bi}_x$ 系において x をパラメータとする膜の深さ方向に対する AES 分析のスペクトルプロファイルを Fig. 2 に示してある。この図は上より順次 Table 1 のタイプ別番号 iii から vi に対応している。 $x \geq 5$ at % の時 Bi 初期層の膜厚は $280\text{\AA}$ 程度で Fig. 1 にみられたような Bi 結晶粒が基板面から核成長しており, さらに $1,000\text{\AA}$ の領域にわたってペロブスカイト型酸化物が形

Fig. 5 Coercive force H_c'' vs. x for $(\text{Mn}_{25}\text{Fe}_{75})_{100-x}\text{Bi}_x$ thin films.

Fig. 4 Saturated magnetization $4\pi M_s''$ vs. x for $(\text{Mn}_{25}\text{Fe}_{75})_{100-x}\text{Bi}_x$ thin films.

成されていることを示唆している。 x が 5 at % 以下では Bi 基底層は薄く, かなり粗い島状構造をしており, そこに Mn , Fe 原子が飛来し堆積していく過程で Bi は再蒸発したり, 内部拡散によって膜の中間領域にまで移動していることがわかる。しかし Bi 内部拡散が膜状態を活性にし積極的に酸素を取り入れ酸化物を形成する主な要因と考えられる。

3.3 微視的構造と磁気特性

上述の X 線回折と AES スペクトル分析の結果, $(\text{Mn}_{25}\text{Fe}_{75})_{100-x}\text{Bi}_x$ の組成系に対する最終成膜状態の微視的構造を Fig. 3 に図示し, かつパラメータ x に関してそれらの磁化特性を Fig. 4~7 にとりまとめている。磁化特性の最もよい $x = 3$ at % のとき, Fig. 3 の Type V に示されるように MnFe_2O_4 の柱状結晶粒が実現している。Fig. 4, 5 における長手方向への磁化特性について x が 3 at % の時すなわち MnFe_2O_4 が出現しているところで飽和磁化, 保磁力ともに最大値を示し, x の増

Fig. 6 $4\pi M_s$ vs. x for $(\text{Mn}_{25}\text{Fe}_{75})_{100-x}\text{Bi}_x$ thin films.

Fig. 7 H_c vs. x for $(\text{Mn}_{25}\text{Fe}_{75})_{100-x}\text{Bi}_x$ thin films.

加とともに急激に減少しており、これは Fig. 3 にみるようにペロブスカイト型酸化物の形成量に比例している。一方 Fig. 6, 7 に示すように垂直磁化特性も同様に $x=3$ at % で最大となり、垂直磁気異方性定数は B-H ループから $4.4 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$ と得られた。ただし垂直磁化特性は $x > 5$ at % で消失する。

4. おわりに

成膜初期層に Bi 核（配向軸 $\langle 102 \rangle$ ）を作成し、これを基底層として MnFe 合金を堆積し焼鈍することによって Mn フェライト強磁性薄膜が実現する。最終成膜状態の MnFe_2O_4 酸化物の結晶粒はかなり規則的な秩序配列をしており、垂直磁化特性が良好である。

文 献

- 1) K. Okamoto, T. Hashimoto, K. Hara, and E. Tatsumoto: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **31**, 1374 (1971).
- 2) S. Iwasaki, K. Ouchi, and N. Honda: *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-16**, 1111 (1980).
- 3) K. Ouchi, and S. Iwasaki: *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-18**, 1104 (1982).
- 4) 太田, 大谷, 寺田: 日本応用磁気学会誌, **9**, 215 (1985).
- 5) S. Honda, N. Yamashita, M. Ohkoshi, and T. Kusuda: *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-20**, 791 (1984).
- 6) 岩崎, 大山, 飛沢: 日本応用磁気学会誌, **9**, 57 (1985).
- 7) H. Fujiwara: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **20**, 2092 (1965).
- 8) 江頭, 渋谷, 山田: 磁性材料研究会資料, **MAG-74-47**, 1 (1974).
- 9) 本多, 熊田, 楠田: 電気通信学会研究会資料, CPM 73-97, 23 (1973).
- 10) H. Fukuyama, and R. Kubo: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **27**, 604 (1969).
- 11) D.W. Forester, J.H. Schelleng, P. Lubitz, P. D. Antonio, and C. George: *J. Appl. Phys.*, **53**, 2240 (1982).

1985 年 12 月 27 日受理, 1986 年 2 月 27 日採録