Fe-M-C (M=Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta) 膜の結晶化挙動

Crystallization Behavior of Fe-M-C (M=Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta) Films

長谷川直也・斎藤正路・小島章伸・牧野彰宏・見崎吉成*・渡辺 徹*

アルプス電気(株)新潟事業部, 新潟県北魚沼郡小出町大字小出島 (〒946)

*東京都立大学工学部, 東京都世田谷区深沢 2-1-1 (〒158)

N. Hasegawa, M. Saito, A. Kojima, A. Makino, Y. Misaki* and T. Watanabe*

Niigata Division, Alps Electric Co., Ltd., Koidejima, Koide-cho, Kita-uonuma-gun, Niigata 946

*Faculty of Engng., Tokyo Metropolitan Univ., 1-1, Fukazawa 2-chome, Setagaya-ku, Tokyo 158

Microcrystalline Fe-M-C (M=Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta) films crystallized from amorphous state are suitable for use in magnetic heads. The crystallization of these films is supposed to be initiated by nucleation of fine M carbides because of the strong affinity of M for carbon. The precipitated Fe-rich phase was found to be a supersaturated solid solution which has a tetragonally deformed lattice, and it gradually changes to bcc phase as the annealing temperature increases. In these alloys, the change in soft magnetic properties with annealing temperature seems to be strongly affected by grain size rather than a change in crystal structure or magnetostriction. The coercivity increased at high annealing temperature caused by grain growth of Fe. The upper limit of annealing temperature is as high as 1000 K for Fe-Hf-C and Fe-Ta-C films which shows a relative high crystallization temperature.

Key words: crystallization of amorphous alloys, microcrystalline, thin film, Fe-M-C (M=Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta) alloys, crystallization temperature, tetragonally deformed lattice, supersaturated solid solution

1. はじめに

スパッタ法により作製した非晶質 Fe-M-C (M=Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta) 膜を熱処理することによって得られる微結晶膜は、高飽和磁束密度と高い熱安定性を兼ね備えた優れた軟磁性材料であることをすでに報告した^{1), 2)}。非晶質状態から結晶化した軟磁気特性の優れた微結晶材料として、Fe-Cu-Nb-Si-B³⁾などが報告されているが、上記の Fe-M-C 膜は、これと異なった結晶化挙動を示すと考えられる。本研究では、Fe-M-C 膜の微結晶化の機構、および均質かつ熱的に安定な微結晶組織を得るための指針などを明らかにすることを目的として、非晶質 Fe-M-C 膜の結晶化過程について検討した。

2. 実験方法

試料は Fe のターゲット上に M (=Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta) とグラファイトのペレットを配置した複合ターゲットを用いて、RF2 極スパッタ装置により膜厚 5~6 μm の膜を作製した。得られた膜の組成は EPMA および燃焼赤外吸収法により分析した。膜の飽和磁束密度 (B_s) は VSM, 保磁力 (H_c) は B - H ループトレーサー, 比透磁率 (μ) は 8 の字コイル法を用いて測定した。また、飽和磁歪 (λ_s) は光テコ法, 比抵抗 (ρ) は四探針法により測定した。結晶化温度 (T_x) は DSC により昇温速度 1.67 K/s で求めた。膜の構造は透過電顕 (TEM, 加速電圧 200 kV) および Co- K_α 線を用いた X 線回折により調べた。

3. 実験結果および考察

X 線回折の結果、C を含まない Fe_{85.5}Zr_{14.5} 膜は 773 K (1.2 ks 保持) の焼鈍によっても結晶化していなかったのに対して、これに Fe 置換で C を添加した Fe_{73.8}Zr_{14.4}C_{11.8} 膜は同じ焼鈍で α -Fe と ZrC の微結晶が

Fig. 1 TEM images and electron diffraction patterns of as-deposited films.

生成していた。すなわち、Cの添加による T_x の低下が認められた。Fe-M-C膜においては、MとCの親和力が強いために、温度を上げることにより非晶質相中にMとCの拡散濃縮した領域(炭化物の核となる部分)ができ、一方でFe-richな T_x の低い領域ができ、これが結晶化していくものと考えられる。結晶が微細になるのは、炭化物の核となる部分が均一に多数核生成するためと考えられる。Fig. 1に同一の成膜条件で作製したas depo.の $\text{Fe}_{81.0}\text{Zr}_{7.5}\text{C}_{11.5}$ 膜および $\text{Fe}_{79.0}\text{Ta}_{8.1}\text{C}_{12.9}$ 膜のTEM像と電子線回折像を示す。(a)のFe-Zr-C膜の $d \approx 0.21$ nmのハローリングの内側($d \approx 0.26$ nm)には弱いハローリングが見られる。温度を上げることによってこれがZrCの{111}と{200}にしたいに分裂してくることから、Fe-Zr-C膜では、TEM像には結晶らしきコントラストは認められないものの、as depo. 状態ですでにZrCの核となる部分が一部生成していると考えられる。

Fig. 2 Annealing temperature dependence of B_s and ρ .

一方、Fig. 1(b)のFe-Ta-C膜では、Fe-Zr-C膜のような回折パターンは見られなかった。これは、炭化物生成の標準自由エネルギー⁴⁾から予想される炭化物生成能が、 $\text{Ta} < \text{Zr}$ であることによると考えられる。

Fig. 1(a)に示したFe-Zr-C膜を各温度で低い温度から順次1.2 ksずつ保持した後の B_s と ρ の室温での測定結果をFig. 2に示す。as depo.では低い B_s であるが、700 K付近で B_s が急激に上昇した。この B_s の急増する温度は、 ρ が急激に低下する温度と一致しており、結晶化によって B_s が上昇している。これは、非晶質状態でFeの磁気モーメントおよびキュリー点を低下させていたZr, Cが結晶化に伴いZrCとなってFeと相分離するためと理解される。Fig. 2の(A)~(C)で示した各焼鈍温度に対応するFe-Zr-C膜のTEM像をFig. 3に示す。 ρ および B_s が急変し始める703 K(A)の焼鈍では、非晶質マトリックス中にFeの結晶が析出し始める様子が観察できる。723 K(B)で結晶化はほぼ完了し、923 K(C)で焼鈍した後でも結晶粒は十数 nm 程度にまでしか成長しないことが分かる。また、723 Kで焼鈍した膜中のFeの結晶には、双晶と思われるストライプ状のコントラストが多数見られ、Feの結晶の周囲に存在しているZrC微粒子による歪場の影響があるものと推察される。

$\text{Fe}_{79.0}\text{Ta}_{8.1}\text{C}_{12.9}$ 膜を同様に各温度で1.2 ksずつ焼鈍した後のX線回折パターンをFig. 4に示す。結晶化完了直後のFeの{110}ピークは二つに分裂しており、Feの結晶がmartensiticにtetragonalに歪んでいると推定される。このピークの分裂は焼鈍温度上昇に伴い無くなり、またピーク位置もしたいに高角度側に移動する。tetragonalからcubicに変化する温度は、ピークがブロードしているため明確ではないが、面間隔を焼鈍温度

bright field image dark field image

Fig. 3 TEM images and electron diffraction patterns of $\text{Fe}_{81.0}\text{Zr}_{7.5}\text{C}_{11.5}$ films.

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of $\text{Fe}_{79.0}\text{Ta}_{8.1}\text{C}_{12.9}$ films.

Fig. 5 Annealing temperature dependence of lattice spacing (a), grain size (b), λ_s (c), and $|\mu|_{1\text{MHz}}$ (d) for $\text{Fe}_{79.0}\text{Ta}_{8.1}\text{C}_{12.9}$ film.

に対して示すと Fig. 5(a) のようになる。Fig. 5 にはピーク半値幅から求めた Fe の粒径 (b), 膜の λ_s (c), および $|\mu|_{1\text{MHz}}$ (d) も併せて示した。この場合、軟磁気特性は主に λ_s , Fe の粒径, 結晶磁気異方性 (K_1) の三つの要因により左右されと考えられる。3 番目については, Fe への C の固溶によりその値が低下すること⁹⁾, 0.4% 程度の tetragonality を持つことにより見掛け上 {110} 面内の異方性エネルギーが極小になること¹⁰⁾などが報告されているが, この場合は, 純 Fe に近い面間隔を有し, なおかつ cubic である 973 K 焼鈍後の膜でも 1000 以上の μ が得られている。また, λ_s の比較的大きい 750 K 付近の焼鈍後の膜でも高い μ を示している。以上より, この場合の軟磁気特性には, 特に低温での焼鈍では Fe の結晶粒の微細化による効果の寄与が大きいと推察される。

次に, M を約 11~13 at%, C を約 10~14 at% にほぼ揃えた Fe-M-C 膜の DSC のカーブを Fig. 6 に示す。Fig. 1 に示したような as depo. での構造の違いも T_x に影響していると考えられるが, 大まかな傾向として, 同族の M 元素の中では重い元素ほど T_x が高くなること分かる。(なお, $\text{Fe}_{73.1}\text{V}_{12.9}\text{C}_{14.0}$ 膜については, as depo. で結晶が混在していたので単純な比較はできない。) また, T_x の低い Fe-Ti-C, Fe-Nb-C では, 他に比べて発熱ピークが鋭くなる傾向も示した。各合金膜の T_x および 823 K (1.2 ks 保持) 焼鈍後の Fe の粒径 (X 線回折ビー

Fig. 6 DSC curves of Fe-M-C films.

Table 1 Relation between T_x and thermal stability of microcrystalline state.

Film composition	T_x (D S C)	annealed at 823K		Upper limit of ann. temp. ($H_c=200$ A/m)	Melting point of carbide
		Fe grain size*	H_c		
Fe _{76.3} Ti _{13.8} C _{9.9}	665 K	13.7 nm	> 400 A/m	720 K	3413K(TiC)
Fe _{77.0} Zr _{13.2} C _{9.8}	741 K	7.8 nm	149 A/m	960 K	3803K(ZrC)
Fe _{73.9} Hf _{12.1} C _{14.0}	750 K	6.5 nm	27 A/m	~ 1030 K	4160K(HfC)
Fe _{73.1} V _{12.9} C _{14.0}	(705 K)	(6.8 nm)	(> 700 A/m)	—	3103K(V ₄ C ₃)
Fe _{76.8} Nb _{11.6} C _{11.6}	736 K	6.2 nm	11 A/m	940 K	3779K(NbC)
Fe _{74.1} Ta _{11.5} C _{14.4}	765 K	6.3 nm	24 A/m	~ 1000 K	4150K(TaC)

* calculated from F.W.H.M of {110}Fe peak

Fig. 7 Map of as-deposited FeM_xC_{11-17} films.

ク半値幅より算出) および H_c などを Table 1 に示した。一方, C を約 11~17 at% 一定にした場合の, 非晶質を形成する組成範囲を Fig. 7 に示す。Fe-Ti-C などは 10 at% 以上 Ti を合金化しないと非晶質化せず, このような膜では概して低い T_x を示しており, 非晶質の安定性が低い。Fe-Ti-C 膜では 823 K 焼鈍後の Fe の粒径および H_c が比較的大きいが, この膜では, 非晶質のものが熱的に不安定で, TiC が生成する以前に Fe などの結晶化が一部起こっており, TiC による粒成長抑制効果が十分でない可能性がある。すなわち, 均質かつ熱的に安定な微結晶を得るための一つの条件として, M の炭化物の生成より低い温度で Fe などの結晶化が起こらないことが必要であると考えられる。このためには, M の炭化物生成能が十分高いことと, 非晶質の安定性がある程度高いことが必要と思われる。また, 他の条件としては, すでに報告したとおり²⁾, 非晶質相からの結晶化であること(均一な多数の核生成のため), および適切な組成範囲であること(M, C 濃度が過剰にならないこと)が必要であると考えられる。Table 1 には 1.2 ks 保持の焼鈍で 200 A/m 以下の H_c が得られる焼鈍温度の上限も併せ

て示したが, この温度は T_x と相関があるとともに, M の炭化物の融点とも相関があることが分かる。これは, 融点の高い炭化物の方が, 炭化物そのものの粒成長が緩慢で, より高い温度まで Fe の粒成長の障壁として働き得るためと推察される。

4. ま と め

(1) 非晶質 Fe-M-C (M=Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta) 膜においては, M と C の親和力が強いために, 温度を上げるにより, 非晶質相中に M と C が拡散濃縮した領域ができ, 一方で Fe-rich な T_x の低い領域ができることにより結晶化が開始すると考えられる。

(2) 結晶化初期に析出する Fe の微結晶は tetragonal に歪んだ過飽和固溶体と考えられ, 熱処理温度上昇に従いしだいに cubic 相になる。これに伴い s_0 は正から負に変化するが, 結晶が粗大化するまでは軟磁気特性は維持される。

(3) Ta, Hf のような重い元素を含む Fe-M-C 膜の方が T_x が高く, 結晶化後の熱安定性も高い傾向を示した。

文 献

- 1) 長谷川, 斎藤: 電子情報通信学会技術研究報告, MR89-12 (1989).
- 2) 長谷川, 斎藤: 第 13 回日本応用磁気学会学術講演概要集, 484 (1989).
- 3) Y. Yoshizawa, S. Oguma and K. Yamauchi: *J. Appl. Phys.*, **64**, 6044 (1988).
- 4) 日本金属学会編: 金属データブック, p. 150, 丸善, 東京 (1984).
- 5) T. Kobayashi, R. Nakatani and N. Kumasaka: *J. Magn. Magn. Mat.*, **81**, 259 (1989).
- 6) M. Takahashi, H. Shoji and T. Wakiyama: *J. Mag. Soc. Jpn.*, **13**, Supplement, No. S1, 585 (1989).

1990 年 1 月 8 日受理, 1990 年 1 月 30 日採録