炭化物分散 Fe-Si-Hf-C 微結晶膜の軟磁気特性

Soft Magnetic Properties of Carbide-Dispersed Nanocrystalline Fe-Si-Hf-C Films

長谷川直也*・潟岡教行・藤森啓安

東北大学金属材料研究所, 仙台市青葉区片平 2-1-1 (〒980)

N. Hasegawa*, N. Kataoka and H. Fujimori

Institute for Materials Research, Tohoku Univ., 1-1, Katahira 2-chome, Aoba-ku, Sendai 980

Structural and soft magnetic properties of $(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)\text{-Hf-C}$ films ($0 \leq x \leq 0.27$) crystallized from amorphous state were investigated as functions of Si concentration. They crystallize as nanocrystalline in which ultrafine HfC particles are dispersed. Most of the Si in the films is dissolved in bcc-Fe after crystallization. By increasing the Si concentration to $x = 0.13$, the thermal stability of the soft magnetic properties becomes 50 K higher than that of the Fe-Hf-C films. Moreover, high frequency permeability has been improved owing to the increase in electrical resistivity by 4 to 5 fold. Sufficiently high saturation magnetization of 1.3 T was obtained even when x is 0.13. For the films with x larger than 0.15, good soft magnetic properties could not be obtained probably because of the stress induced anisotropy and the coexistence of an amorphous phase with low Curie temperature.

Key words: nanocrystalline, soft magnetic film, $\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x$ ($x = 0 \sim 0.27$), carbide-dispersed material, thermal stability, high frequency permeability

1. はじめに

近年, 高密度磁気記録用磁気ヘッドに適した高飽和磁化軟磁性材料として, いわゆるナノ結晶材料の研究が盛んになっている (例えば文献 1, 2). 著者らは, 非晶質 Fe-M-C ($M = \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Nb}, \text{Ta}$ など) 膜を熱処理して結晶化させることにより, M の超微細炭化物粒子が分散した高耐熱性, 高飽和磁化膜が得られ, これが高温プロセスを経て製造される磁気ヘッドに適していることをすでに報告した^{3), 4)}. これらの材料では微細粒化により, 実効的な結晶磁気異方性定数 (K_{eff}) は, Fe の真性な結晶磁気異方性定数 (K) より 3~4 桁低下していると考えられる^{5), 6)}. また, K_{eff} は K に比例する⁵⁾ので, K を低下させることにより, よりいっそうの軟磁気特性の向上が期待

できるとともに, K_{eff} の粒径依存が鈍化することによる軟磁気特性の耐熱性の向上が期待できる. 磁歪をあまり大きくすることなしに Fe の K を低下させる合金化元素としては Si が挙げられる⁷⁾. Si は膜の電気抵抗を高める効果もあり⁷⁾, 高周波透磁率の改善も期待できる. 本研究では非晶質 Fe-Hf-C 膜へ Si を添加したときの, 結晶化後の膜構造, 軟磁気特性の変化について検討を行った.

2. 実験方法

rf 2 極スパッタ装置により, 複合ターゲットを用いて結晶化ガラス基板 (水冷) 上に 5~6 μm 厚の膜を作製した. スパッタの際の到達圧は $6.7 \times 10^{-5} \text{Pa}$ 以下, rf 入力 は $2.4 \times 10^4 \text{W/m}^2$, Ar 圧は 0.67 Pa とした. 膜中の Hf および C 濃度はそれぞれ 5~7 at%, 11~15 at% にほぼ一定とし, Fe 置換で Si 濃度を変化させた. 熱処理は真空中で 160 kA/m の固定磁界中, あるいは無磁界中で行った.

膜組成は EPMA により分析し, 飽和磁化 I_s および結晶化温度 T_x は VSM で, 実効比透磁率 μ' は 8 の字コイル法 (励磁場 0.8 A/m) で測定した. 保磁力 H_c は, 室温では DC B-H トレーサー, 温度依存を VSM により評価した. 飽和磁歪 λ_s の測定は光テコ法, 比抵抗の測定は四探針法により行い, 異方性磁界 H_k は, 円板状試料の磁化曲線 (磁化容易方向と困難方向) より評価した. 膜構造は, 単色化した Cu- K_α 線を用いた X 線回折 (管電圧 45 kV, 管電流 150 mA), および透過型電子顕微鏡 (TEM, 加速電圧 200 kV) により調べた.

3. 実験結果および考察

非晶質 Fe-Si-Hf-C 膜の熱処理によって析出した結晶相は, Si 22 at% まで bcc 相と HfC 相であり, それ以外の結晶相は X 線回折および電子線回折では認められなかった. さらにこの膜は Fe-Hf-C 膜と同様の炭化物分散ナノ結晶組織となっていることが TEM により確かめられた. また, 膜中の Fe+Si 量に対する Si の原子比率

* アルプス電気(株)より出向 (On leave from Alps Electric Co., Ltd.)

x が 0.15 以上の膜では, bcc が規則化した D0_3 相の存在を示す $\{111\}$ 超格子回折線が明瞭に認められた. Fig. 1 に, 973 K (1.2 ks 保持) で熱処理した Fe-Si-Hf-C 膜の X 線回折より求めた bcc 相の格子定数 a の Si 濃度 x 依存性を示す. 図中の破線はバルクの Fe-Si 合金の a であり, 測定値はこれとほぼ一致している. この結果より, 膜中の Si は結晶化によって, そのほとんどが Fe に固溶することがわかる.

Fig. 2 に, 無磁気熱処理後の $(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)\text{-Hf-C}$ 膜の X 線回折ピーク半値幅から求めた bcc 相の粒径 D , 非抵抗 ρ , 磁歪 λ_s , 保磁力 H_c の Si 濃度依存性を示す. 973 K (1.2 ks 保持) 熱処理後の粒径は Si の添加によりやや小さくなった. また, ρ は $x=0.15\sim 0.17$ 付近で極大となり, Fe-Hf-C 膜の 4~5 倍の ρ を示した. $x=0.17\sim 0.24$ で粒径の変化がほとんどないにもかかわらず, $x>0.17$ で ρ が下降に転ずるのは bcc 相の規則化によるものである. Fe_3Si に相当する組成で ρ が極小になることも含め, ρ の変化傾向はバルクの Fe-Si のもの⁷⁾と同様である. 一方, Fig. 2(b) に示した磁歪は熱処理温度上昇に従い, 全体的に負側にシフトしている. このことは, 最初に bcc Fe-Si 結晶中に固溶していたが C が熱処理温度上昇に従い吐き出されることによると考えられる. 十分高い温度 (1023 K) で熱処理した後の λ_s の Si 濃度依存性は, 単結晶の λ_{100} と λ_{111} ⁸⁾ から計算したランダム配向の多結晶 Fe-Si 合金の λ_s の Si 濃度依存性とほぼ対応している. また, Fig. 2(b) に示した H_c については, 特に高い温度での熱処理後に Si 添加の効果が顕著になり, Fe-Hf-C 膜より低い H_c が得られた. しかし, D0_3 相が生成し始める $x=0.15$ 以上の Si 濃度では逆に H_c が大きくなった. 粒径が微細なままで, K も減少する方向であるにもかかわらず H_c が大きくなる原因について調べた結果を以下に述べる.

Fig. 1 Lattice parameter of bcc phase as a function of Si concentration.

Si 濃度が高く軟磁気特性の良くない膜の一例として, $x=0.23$ の膜の諸特性の熱処理温度依存性を Fig. 3 に示す. (保持時間は各温度で 1.2 ks とした.) Fig. 3(a) は基板の反りから求めた膜応力 σ である. この膜では bcc 相の規則化の進行に伴い体積収縮が起こり, 膜応力は熱処理温度上昇に従い大きな引張り応力となる. 一方, λ_s (Fig. 3(b)) は結晶化により正から負に転じ, 熱処理温度上昇に従いしだいに負の値が大きくなる. これらの, 膜面内で等方的な引張り応力と負磁歪により膜面垂直方向の磁気異方性の成分が生ずることになる. 実際に 923 K 以上の熱処理後の磁化曲線は, Fig. 3 の右側に示したような形状となった. 磁化曲線上の斜線で示した面積から, 反磁界を無視した場合の膜面垂直方向の異方性エネルギー $K_{E\perp}$ を大雑把に求めると, Fig. 3(c) の実線のようにになった. なお, この方法では膜面方向の異方性 ($K_{E\parallel} < 0$) は求められないので, 角型性の良い磁化曲線を示した膜については便宜上 $K_{E\perp} = 0$ として図示してある. 一方, 磁気弾性効果により誘起される異方性エネルギーの計算値 ($(3/2)\lambda_s \cdot \sigma$) は破線のようにになった. これは実測値とほぼ対応しており, $K_{E\perp}$ の増加に伴って H_c (Fig. 3(d)) が増加していることがわかる. すなわち, この膜では応力拘束による膜面垂直方向の異方性の成分の増加に

Fig. 2 Changes of grain size and resistivity (a), magnetostriction (b), and coercivity (c), as functions of Si concentration.

より、軟磁気特性が劣化しているといえる。

一方、Fig. 2 よりわかるとおり、 $x=0.17\sim0.20$ の λ_s の小さい膜では磁気弾性効果のみでは H_c の増加を説明できない。このため、他の原因についても考察を行う。Fig. 4 に、Si 濃度 $x=0.20$ の膜の H_c の温度依存性を示す。923 K (1.2 ks 保持) 熱処理後の膜 (実線) は、室温で 310 A/m の H_c であるが、液体窒素温度では H_c が 1/3 以下に低下し、温度に対して可逆的に変化する。このことは、室温以下のキュリー温度 T_c をもつ第 3 相の存在を示唆している。すなわち、室温では Fe-Si 結晶同士

Fig. 3 Annealing temperature dependence of film stress (a), magnetostriction (b), perpendicular anisotropy energy (c), and coercivity (d), for the $(\text{Fe}_{0.77}\text{Si}_{0.23})\text{-Hf-C}$ film.

Fig. 4 Temperature dependence of coercivity for the $(\text{Fe}_{0.80}\text{Si}_{0.20})\text{-Hf-C}$ film.

の磁化を平行に揃えようとする磁氣的相互作用 (主に交換相互作用) を完全に断ち切らないまでも、粒界にはわずかながら常磁性の相が存在しているために H_c は高い。一方、低温になると (室温で常磁性であった) 粒界相が強磁性になることにより、結晶粒間の相互作用が強くなって H_c が低下すると考えられる。この粒界相は Fe 濃度が低く結晶化温度 T_x の高い非晶質相と思われる。Fe-Si 系非晶質スパッタ膜では Si 濃度の増加は T_x の上昇をもたらすこと⁹⁾が知られているが、 $\text{Fe}_{79.7}\text{Hf}_{7.1}\text{C}_{13.2}$ 膜に Fe 置換で Si を約 10 at% 添加することにより、695 K だった T_x が 840 K まで上昇することが確認されている (T_x は昇温速度 0.083 K/s で測定)。さらに高い温度での熱処理 (973 K-1.2 ks) 後は、Fig. 4 の破線で示されるように H_c の温度依存性は小さくなり、室温での H_c もわずかながら低下した。これは粒界相の一部が結晶化したためと考えられる。このように Si 濃度の高い膜では、応力拘束により磁化が膜面垂直方向の成分を持ちやすくなること、および低 T_c の非晶質相が比較的高温まで残存することにより、良好な軟磁気特性を得ることはむずかかった。

次に、低 H_c を示した $x<0.15$ の膜の他の特性について述べる。Fig. 5 に、973 K (1.2 ks 保持) で固定磁界中熱処理した後の磁化困難軸方向の実効比透磁率 μ' の周波数特性を示す。Fe-Hf-C ($x=0$) 膜は熱処理温度が高いこともあって、 μ' は 1 MHz で 1200 程度であるが、Si を添加した膜では高い μ' が得られ、高周波特性の改善が見られた。Si の添加により飽和磁化 I_s は低下するが、 $x=0.127$ でも 1.34 T と、比較的高い値を有していた。磁界中熱処理によって誘起される膜面内の一軸異方性

Fig. 5 Frequency characteristics of relative permeability.

Fig. 6 Annealing temperature dependence of coercivity (a) and grain size (b).

は、Siの添加により徐々に低下し、 $x=0.127$ の膜で $H_k=160 \text{ A/m}$ 程度であった。この程度の H_k を有する膜では自然共鳴周波数は300~400 MHz以上となるはずであり、膜厚5~6 μm のこれらの膜での50 MHzまでの損失はほとんど渦電流損失と考えて良い。この場合、これらの膜の比抵抗は $x=0, 0.057, 0.127$ の膜でそれぞれ0.34, 0.88, 1.37 $\mu\Omega\cdot\text{m}$ であり、比抵抗増加による渦電流損失の低減効果が現れていると考えられる。

ところで、Fig. 5のフラットな部分(1 MHz付近)の μ' は理想的な磁化の一斉回転から予想される $\mu=I_s/(H_k\cdot\mu_0)$ ($x=0.127$ で約6500)より低い。これらは熱処理温度が高く、結晶粒径が比較的大きいことも関係しているが、Siを添加して K を低下させた膜でも結晶磁気異方性に起因するローカルな異方性分散がまだ若干残っているためと考えられる。熱処理温度を873 K (1.2 ks 保持) まで下げた $x=0.127$ の膜では、図には示していないが、 $\mu'=4000$ (at 1 MHz), 2210 (at 10 MHz), $H_c=6 \text{ A/m}$, $H_k=160 \text{ A/m}$ が得られ、1 MHzの μ' と $I_s/(H_k\cdot\mu_0)=6500$ との差は小さくなっている。

これらの膜の軟磁気特性の耐熱性について次に述べる。Fig. 6に、 H_c およびX線回折ピークの半値幅から求めた粒径の熱処理温度依存性を示す。保持時間は各温度

で1.2 ksとした。Fe-Hf-C ($x=0$) 膜でも1000 K程度まで100 A/m以下の H_c を保っているが、Siの添加によりさらに高い耐熱性が得られた。 $x=0.127$ の膜では1048 K-1.2 ksの熱処理後も67 A/mの H_c を有していた。 $x=0.127$ の膜ではFe-Si結晶の真性な K が純Feのその1/3程度まで小さくなっていると考えられ⁷⁾、このことも耐熱性の向上に関係していると思われる。しかし、Fig. 6(b)に示したように、Siの添加により粒の成長が非常に遅くなっていることがむしろ効いているように見える。

4. まとめ

- (1) 非晶質Fe-Si-Hf-C膜を熱処理して結晶化させると、Siのほとんどはbcc-Fe中に固溶し、HfC超微粒子が分散したナノ結晶組織となる。
- (2) Fe-Hf-CへのSi添加は結晶化温度を高くするとともに、結晶化後の軟磁気特性の耐熱性を向上する。
- (3) Siの添加は、比抵抗を4~5倍高くし、これにより10~30 MHzでの実効比透磁率を改善する。
- (4) Si/(Fe+Si)>0.15では D_{03} 相が生成するにもかかわらず良好な軟磁気特性が得られなかった。この原因は応力拘束による異方性、および高温まで低 T_c の非晶質相が残存することに関係していると考えられる。

文 献

- 1) N. Kumasaka, N. Saito, Y. Shiroishi, K. Shiiki, H. Fujiwara and M. Kudo: *J. Appl. Phys.*, **55**, 2238 (1984).
- 2) Y. Yoshizawa, S. Oguma and K. Yamauchi: *J. Appl. Phys.*, **64**, 6044 (1988).
- 3) 長谷川直也, 斎藤正路: 電子情報通信学会技術研究報告, MR89-12 (1989).
- 4) 長谷川直也, 斎藤正路: 日本応用磁気学会誌, **14**, 313 (1990).
- 5) H. Hoffmann: *J. Appl. Phys.*, **35**, 1790 (1964).
- 6) M. Takahashi and T. Shimatsu: *IEEE Trans. Magn.*, **26**, 1485 (1990).
- 7) R. M. Bozorth: "Ferromagnetism", D. Van Nostrand, New York (1951), p. 572, p. 75.
- 8) 近角聡信, 他編: 「磁性体ハンドブック」, 朝倉, 東京 (1975), p. 848.
- 9) Y. Shimada and H. Kojima: *J. Appl. Phys.*, **47**, 4156 (1976).

1991年11月12日受理, 1992年1月30日採録