スパッタ Fe-Pt 合金薄膜の高保磁力と微細構造

Microstructure of Sputtered High-Coercive Fe-Pt Alloy Thin Films

渡邊雅人・中山孝文・渡邊 清・平賀賢二*

(財)電気磁気材料研究所, 仙台市太白区八木山南 2-1-1 (〒982)

*東北大学金属材料研究所, 仙台市青葉区片平 2-1-1 (〒980)

M. Watanabe, T. Nakayama, K. Watanabe and K. Hiraga*

The Research Institute for Electric and Magnetic Materials, Yagiyama-Minami 2-1-1, Taihaku-ku, Sendai 982

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

Fe-Pt alloy thin films were prepared by the RF-magnetron sputtering method. From X-ray diffraction and TEM observation, the following results were obtained: (1) the as-deposited films are disordered and consist of micrograins of about 150Å~200Å, and (2) the annealed films are ordered and their grain size is about 400Å~500Å. A lamellar microstructure, which is considered to be a microtwin structure, was observed within the grains. Magnetization measurements revealed that the coercive force H_c of the annealed films has a maximum (15.8 kOe) at about equiatomic concentration. The origin of the high H_c is considered to be related to the microtwin structure. It was found that H_c begins to increase at an annealing temperature of 300°C, which means that the order phase begins to grow at the same temperature. The magnetization M of the annealed films was smaller than that of the as-deposited films. The decrease in M at about equiatomic composition is ascribed to a change in the magnetic structure.

Key words: FePt ordered alloy, microtwin structure, high-coercive force, sputtered thin film, order-disorder transformation

1. はじめに

FePt 合金の規則相 (γ_1 相) は CuAu-I 型正方晶であり, その結晶対称性に起因して非常に大きな一軸結晶磁気異方性 (結晶磁気異方性定数 $K_1 = 7 \times 10^7$ erg/cc)¹⁾ を示すことが知られている. また耐食性もよいために永久磁石材料としての研究が古くからなされており, 等価原子比より Fe 過剰側の組成で優れた磁石特性が得られることが報告されている²⁾. さらに FePt, CoPt, FePd などの CuAu-I 型規則合金は規則化に伴い双晶が入りやすい特徴を持っており, polytwinned structure と呼ばれる微細構造をとることが知られている³⁾. このような微細

構造を持つ磁性合金は特殊な磁区構造をとることが報告されており, 新しいタイプの磁気記録媒体としての可能性も指摘されている⁴⁾. また著者の一人, 渡邊雅人らにより結晶軸配向させた FePt/Pt 多層膜で垂直光磁気記録の可能性も指摘されている⁵⁾. バルクの磁石合金の場合には 39 at% Pt 組成付近で最大 4.5 kOe 程度の保磁力を示すことが知られている²⁾. それに対しスパッタ薄膜の場合には等価原子比組成付近で 10.6 kOe の保磁力が得られることが報告されており⁶⁾, バルクの場合とはかなり異なる結果が得られている. そこで本論文では高周波マグネトロンスパッタ法により Fe-Pt 合金薄膜を作製し, その磁気特性と微細構造との関連について調べることとした.

2. 実験方法

Fe-Pt 合金薄膜は高周波マグネトロンスパッタ法により水冷ガラス基板上に作製した. 透過電子顕微鏡 (TEM) 観察用試料としてはポリビニルピロリドンを塗布した水冷ガラス基板上に蒸着した合金薄膜を蒸留水中で剥した後 Mo メッシュ上にすくい上げたものを用いた. 主なスパッタ条件は最終到達真空度: 1.0×10^{-6} Torr 以下, Ar ガス圧力: 5 m Torr, スパッタ投入電力: 100 W, 基板-ターゲット間距離: 100 mm である. ターゲットは純度 99.9%, 厚さ 1.5 mm の Fe 上に Pt チップを配置した複合ターゲットを用いた. 作製した合金薄膜と TEM 観察用試料は 500°C の温度および 10^{-7} Torr 台の真空度で真空中熱処理を行った.

合金薄膜の組成は誘導結合型プラズマ発光分析法により求めた. 膜面垂直方向の構造解析には θ - 2θ スキャンの X 線ディフラクトメータ (線源 Co-K α) を, 磁化測定には交番力磁力計 (MicroMag™ 2900, 最大印加磁場 15.5 kOe) と量子干渉型 (SQUID) 磁力計 (Quantum Design 社製, 最大印加磁場 55 kOe) をそれぞれ用い

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of (a) as-deposited and (b) annealed $\text{Fe}_{50.4}\text{Pt}_{49.6}$ alloy films. Annealing was carried out at 500°C for 30 minutes.

た。TEM 観察には 400 kV および 200 kV 電子顕微鏡を使用した。

3. 実験結果および考察

3.1 構造

ほぼ等価原子比組成の Fe-Pt 合金薄膜の熱処理前後の X 線回折パターンを Fig. 1 に示す。熱処理前には fcc の結晶構造に対応する回折ピークのみが観測され、不規則相 (γ 相) の単相が得られている。一方、 500°C 30 分間熱処理を行った場合には (001) 面、(110) 面などの規則格子線が観測され fct である γ_1 相が確認できる。またこの時 γ 相に対応する回折ピークは観測されず、上記の熱処理でほとんど規則化した状態にあるものと思われる。

Fig. 2 に等価原子比組成付近の熱処理前後の Fe-Pt 合金薄膜の TEM 写真を示す。熱処理前の薄膜は結晶粒径が $200\text{\AA}$ 以下の微結晶から成っていることが分かる。熱処理後には $400\sim 500\text{\AA}$ 程度の粒径まで成長し、さらに結晶粒の内部には微細な双晶と思われる数 $10\text{\AA}$ から $100\text{\AA}$ 程度の幅の帯状の組織が観測される。バルクの FePt 規則合金の場合においても帯状の双晶組織が見られることが報告されている⁷⁾。しかしそれは $1000\text{\AA}$ オーダーの幅の帯が集まって $1\sim 10\mu\text{m}$ 程度の幅のマクロな帯状組織を形成しているものであり、今回観測されたスパッタ薄膜の場合とは大きさがかなり異なっている。

3.2 磁気特性

Fig. 3 に等価原子比組成付近の Fe-Pt 合金薄膜の熱処理前後の室温における初磁化曲線と履歴曲線を示す。

Fig. 2 TEM micrographs of (a) as-deposited $\text{Fe}_{55.3}\text{Pt}_{44.7}$ alloy film and (b) annealed $\text{Fe}_{50.4}\text{Pt}_{49.6}$ alloy film. Annealing was carried out at 500°C for 120 hours.

Fig. 3 Initial magnetization curves and hysteresis loops of (a) as-deposited and (b) annealed $\text{Fe}_{50.4}\text{Pt}_{49.6}$ alloy films. Annealing was carried out at 500°C for 30 minutes.

外部磁場は膜面内方向に最大 15.5 kOe まで印加した。熱処理は 500°C で 30 分間行った。熱処理前の場合には保磁力 H_c は 100 Oe 程度と小さく 1 kOe 程度の磁場で飽和しているのに対し、熱処理後には H_c が 10 kOe 以上の値まで増加し 15.5 kOe の磁場でも十分に飽和していないことが分かる。この H_c の増大は一軸結晶磁気異方性の大きな γ_1 相の生成によるものと考えられる。また熱処理後の初磁化曲線は低磁場で立ち上がりが比較的小さく 10 kOe 程度の高い磁場で増加が著しくなるこ

Fig. 4 Hysteresis loops of the Fe-Pt alloy films. Annealing was carried out at 500°C for 120 hours.

Fig. 5 Pt concentration dependence of the coercive force H_c for the Fe-Pt alloy films and the Fe-Pt bulk alloys²⁾ (broken lines). Annealing of the films was carried out at 500°C for 30 minutes (open circles) and 120 hours (solid circles). The maximum applied fields are indicated in parentheses.

とから、磁壁のピン止め効果により高保磁力が発生していると思われる⁹⁾。以上のように熱処理後の履歴曲線は未飽和であるのでさらに高磁場での測定を行った。また熱処理時間と共に保磁力が増加する傾向が見られたため、高磁場での測定はより大きな保磁力が得られる500°C 120時間熱処理の試料について行った。Fig. 4に500°Cで120時間熱処理を行ったFe-Pt合金薄膜の履歴曲線を示す。外部磁場は膜面内方向に最大55 kOeまで印加した。 H_c はほぼ等価原子比組成の49.6 at% Ptの時が最も大きくなり15.8 kOeの値が得られた。また3組成いずれの場合においても55 kOeの磁場では飽和しないことが分かる。さらに高磁場での測定は38 at% Ptの磁石合金の場合になされており、飽和磁場が約

Fig. 6 Annealing temperature dependence of the coercive force H_c for the Fe-Pt alloy films. Annealing was carried out for 30 minutes. The maximum applied field was 15.5 kOe.

120 kOeであることが報告されている¹⁰⁾。

Fig. 5に500°Cで熱処理を行ったFe-Pt合金薄膜の H_c のPt組成依存性を示す。測定時の外部磁場を括弧中に示す。さらに比較のためバルクの磁石合金の場合²⁾を破線で示した。薄膜の H_c は等価原子比組成でピークをとるが、磁石合金の場合は等価原子比からFe過剰側にずれた組成で最大となり両者の組成依存性には大きな違いが見られる。また H_c の最大値も3倍以上薄膜の方が大きくなっている。このように薄膜とバルクの H_c の大きさがかなり違う原因は、磁壁のピン止めを誘起する内部組織が大きく異なるためであると考えられる。同じCuAu-I型規則合金のFePd合金をアーク溶解と液体急冷法により作製した結果、液体急冷法で作製した試料の方が2倍程度大きな H_c が得られることが報告されている¹¹⁾。この報告では保磁力発生機構として双晶組織内の逆位相境界による磁壁のピン止め効果を考慮しており、双晶組織が小さな液体急冷法で作製した場合の方が大きな H_c が得られると説明している。3.1で述べたようにFe-Pt合金の場合も薄膜の双晶組織はバルクの場合よりもその大きさが一桁以上小さいため、微細な双晶組織による磁壁のピン止めがFe-Pt合金薄膜の高保磁力発生の原因になっていると思われる。またFe-Pt磁石合金の研究から熱処理により規則化が終了した直後に保磁力が最大となることが知られている¹²⁾。したがってどの組成でも不規則状態が得られる薄膜の場合とは異なり、バルクの場合には等価原子比組成付近では変態温度が高く不規則状態が得られないために保磁力が極小となる組成依存性が見られたと思われる。

Fig. 6にFe-Pt合金薄膜の保磁力 H_c の熱処理温度依存性を示す。熱処理は30分間行い、外部磁場は膜面内

Fig. 7 Pt concentration dependence of the magnetization M for the as-deposited (open circles) and annealed Fe-Pt alloy films. Annealing was carried out at 500°C for 30 minutes (solid circles) and 120 hours (solid squares). The maximum applied fields are indicated in parentheses.

方向に最大 15.5 kOe まで印加した。熱処理温度が 250°C までは 100 Oe 程度の H_c で熱処理前と比べほとんど変化しないが、熱処理温度 300°C から H_c が急激に増加し始めることが分かる。したがって、250°C から 300°C 付近の温度で規則化が始まり γ_1 相が生成し始めると考えられる。

Fig. 7 に熱処理前後の Fe-Pt 合金薄膜の室温における磁化 M の Pt 組成依存性を示す。 M は膜面内方向に外部磁場 H を最大 15.5 kOe と 55 kOe まで印加した時の値である。熱処理は最大印加磁場 15.5 kOe の場合は 500°C 30 分間、55 kOe の場合は 500°C 120 時間行った。熱処理前の M はすべて印加磁場の範囲内で飽和しているため飽和磁化の値である。しかし、Pt 組成が 43.4 ~ 56.8 at% の試料の熱処理後の M は 30 分間および 120 時間熱処理を行った両者の場合共に未飽和の値である。熱処理前および熱処理後の M は共に Pt 組成の増加に伴い減少する傾向が見られる。また 30 分間および 120 時間熱処理を行った場合の M は両者共に熱処理前よりも小さくなっている。等価原子比組成付近のバルク Fe-Pt 合金の場合にも規則化に伴う M の値の減少が報告されており、この原因は Pt の磁気モーメントと Fe の磁気モーメントの配列が強磁性的からフェリ磁性的へと変化するためと推測されている¹³⁾。また 75 at% Pt 付近の組成での熱処理に伴う M の減少は反強磁性的である FePt₃ の規則相の生成によるものと考えられる¹³⁾。

4. ま と め

高周波マグネトロンスパッタ法により Fe-Pt 合金薄

膜を作製しその磁気特性と微細構造について調べたところ以下の結果が得られた。

1) 熱処理前は γ 相の単相状態でありその結晶粒径は 200 Å 以下の微結晶状態であることが分かった。熱処理後にはほぼすべて規則化し、結晶粒径は 400 ~ 500 Å 程度の大きさに成長しさらに結晶粒の内部には幅が数 10 Å から 100 Å 程度の微細な双晶と思われる帯状の組織が観測された。

2) 熱処理後の保磁力の組成依存性を調べた結果、ほぼ等価原子比組成の 49.6 at% Pt で最大 15.8 kOe の保磁力が得られることが分かった。薄膜の高保磁力発生には微細な双晶組織の存在が関連していると思われる。

3) 保磁力の熱処理温度依存性から 250 ~ 300°C 付近の温度で γ_1 相が生成し始めると考えられる。

4) Pt 組成の増加と共に磁化は減少する傾向が見られる。また等価原子比組成付近における熱処理後の磁化は熱処理前よりも小さくなっているが、これは規則化に伴って強磁性的な磁気構造からフェリ磁性的なものへと変化しているためと考えられる。

謝 辞 SQUID 磁力計による磁化測定の便宜を図って下さった東北大学金属材料研究所 藤森教授および研究室の方々に感謝致します。

文 献

- 1) O. A. Ivanov, L. V. Solina, V. A. Demshina and L. M. Magat: *Fiz. Metal. Metalloved.*, **35**, 92 (1973).
- 2) 渡邊 清, 増本 量: 日本金属学会誌, **47**, 699 (1983).
- 3) M. Hirabayashi and S. Weissmann: *Acta Metallurgica*, **10**, 25 (1962).
- 4) B. Zhang, M. Lelovic and W. A. Soffa: *Scripta Metallurgica et Materialia*, **25**, 1577 (1991).
- 5) 渡辺雅人, 高梨弘毅, 藤森啓安: 日本応用磁気学会誌, **15**, 415 (1991).
- 6) J. A. Aboaf, T. R. McGuire, S. R. Herd and E. Klokholm: *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-20**, 1642 (1984).
- 7) N. I. Sokolovskaya, N. N. Shchekoleva and G. S. Kandaurova: *Fiz. Metal. Metalloved.*, **41**, 55 (1976).
- 8) R. A. McCurie and P. Gaunt: *Phil. Mag.*, **13**, 567 (1966).
- 9) P. Gaunt: *Phil. Mag.*, **13**, 579 (1966).
- 10) 遠藤富男: 東北大学修士学位論文 (1987).
- 11) B. Zhang and W. A. Soffa: *IEEE Trans. Magn.*, **26**, 1388 (1991).
- 12) 渡邊 清: 日本金属学会誌, **54**, 1284 (1990).
- 13) A. Z. Men'shikov, Yu. A. Dorofeyev, V. A. Kazantsev and S. K. Sidorov: *Fiz. Metal. Metalloved.*, **38**, 505 (1974).

1992 年 11 月 17 日受理, 1993 年 2 月 2 日採録