MnAl 合金薄膜の結晶構造と磁気特性

Crystal Structure and Magnetic Properties of MnAl Alloy Thin Films

佐藤友章・宮原鉄洲*・宮崎照宣

東北大学工学部, 仙台市青葉区荒巻字青葉 (〒980)

*大日本インキ総合研究所, 佐倉市坂戸 631 (〒285)

T. Sato, T. Miyahara* and T. Miyazaki

Faculty of Engng., Tohoku Univ., Aramaki Aoba, Aoba-ku, Sendai 980

*Dainippon Ink Central Res. Lab., 631, Sakato, Sakura 285

In order to obtain a ferromagnetic Mn-Al film with a single τ -phase, sputtering conditions such as the argon pressure, the composition of target, and the annealing temperature were investigated systematically. Mn-Al film with a saturation magnetization of 82 emu/g was formed only by sputtering at about 10-Pa argon pressure and subsequent annealing at about 573 K. The intensity of the magnetization was nearly the same as that of a bulk sample.

Key words: Mn-Al film, τ -phase, sputtering

1. はじめに

Fe, Co, Ni の強磁性三元素を含まない強磁性合金として Mn 組成 48~57 at% の MnAl 合金がある。この強磁性相 (τ 相) は、安定相として存在せず、高温相 (ϵ 相) から共析相 (β -Mn 相 + η 相) への変態過程に生ずる準安定相である¹⁾。そのために、作製方法や組成によって結晶構造や磁気特性が著しく変化する。磁化の最大値を示す組成としては、Koch ら²⁾の実験以来、 $\text{Mn}_{55.5}\text{Al}_{44.5}$ が挙げられるが、厳密な意味では未だその組成は決定されていない。結晶構造は CuAuI 型正方晶 ($L1_0$ type, $a=3.94$ Å, $c=3.56$ Å) であり、磁化容易軸は c 軸方向で、一軸結晶磁気異方性定数は約 1×10^7 erg/cm³ と非常に大きい³⁾。このために永久磁石材料の観点から熱処理や第3元素添加が磁気特性に及ぼす影響など種々の研究が数多くなされた^{2), 3), 10)}。一方、この合金薄膜についての報告はバルクのそれに比べて非常に少ない。森迫ら⁴⁾はスパッタ法により $\text{Mn}_{60}\text{Al}_{40}$ 付近の組成で飽和磁化 M_s が 120 emu/cc, 保磁力 H_c が 1.8 kOe 程度になることを報告した。また、狄ら⁵⁾は真空蒸着法を用いて多層膜を作製し、その後、熱処理をすることにより $\text{Mn}_{37}\text{Al}_{63}$ の組成で M_s が 330 emu/cc, H_c が約 4 kOe になることを報告している。このように、いずれの場合も薄膜の飽和磁化

はバルクのそれ (550 emu/cc)⁶⁾ に比べて小さく、また、 τ 相が生成される組成はバルクで報告されている範囲とは異なっている。しかしながら、これらの理由については未だ明らかではない。

筆者らは MnAl 強磁性 τ 相の磁気光学効果を明らかにすることを最終目的とし、まず、スパッタリング法を用いて種々の条件のもとで MnAl 合金膜を作製し、強磁性 τ 相単相膜の作製条件を検討するとともに、それらの結晶構造、磁気特性について調べた。本報告ではこれらの結果について述べ、磁気光学効果については別に報告する。

2. 実験方法

薄膜の作製には、高周波スパッタ装置を用いた、ターゲットには、 ϕ 60 mm, 厚さ 7 mm の $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{45}$ 合金を使用し、組成依存性についてはその上に Mn チップ ($6.2 \times 6.2 \times 1$ mm) および Al チップ ($5 \times 5 \times 1$ mm) を複数枚配置した複合ターゲットを用いた。基板はスライドガラス (MATUNAMI S-1226 1 mm 厚) を用い、ターゲットと基板の距離は 55 mm とした。試料の作製は、真空槽内の圧力を 6.6×10^{-6} Pa 以下に排気後、Ar ガス圧を 1~19 Pa, スパッタ電力 80 W, 基板温度を室温から 623 K に変化させて行った。膜厚は約 200 nm とした。熱処理は 1.3×10^{-3} Pa 以下の真空中で 273~773 K, 1 時間, 昇降温度は 100 K/h で行った。膜厚は触針式段差膜厚計, 薄膜の質量はマイクロ天秤を用いて測定し、膜の組成は誘導結合プラズマ発光分光法で決定した。作製した膜の構造解析は Cu-K α 線を線源とした X 線回折装置を使用した。磁気特性は、振動試料型磁力計 (VSM) を用いて最大印加磁界 16 kOe, 室温で測定した。

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of MnAl films prepared at $P_{Ar}=10.6$ Pa and annealed subsequently at various temperatures.

3. 実験結果ならびに考察

3.1 結晶構造, 磁気特性の薄膜生成条件依存性

まず, 上述の $Mn_{56}Al_{44}$ 合金ターゲットを用い, 基板温度を室温としてスパッタした時のアルゴンガス圧 P_{Ar} ならびに熱処理温度 T_a の変化に伴う膜の結晶構造の変化を調べた. Fig. 1 に $P_{Ar}=10.6$ Pa で成膜した膜をさまざまな温度で熱処理したときの X 線回折パターンを示す. 成膜直後の膜は図に見られるようにブロードなパターンであり, T_a が 473 K まではほとんど変化しなかった. $T_a=573$ K になると τ 相の (111), (110), (200) 面の回折ピークが明瞭に見られ, 単相状態になっている. $T_a=673$ K 以上では, 熱処理温度が高くなるに従って τ 相のピークは減少し, 逆に β 相のピークが強くなる. なお, 真空蒸着法により作製した薄膜についても同様な結果が得られている⁵⁾.

基板温度を 343~623 K の範囲のさまざまな温度に保ち, 直接 τ 相単相薄膜の生成を試みたが, いずれの温度においても τ 相の単相状態は得られず, 373~543 K では τ と β 相の混相が, 543 K 以上では β 相の単相状態となった.

次に, Fig. 2 にスパッタ時のアルゴンガス圧 P_{Ar} を 1.3, 9.3, 10.6, 16 Pa で成膜した膜を τ 相の単相が生成された $T_a=573$ K で熱処理したときの X 線回折パターン

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of MnAl films prepared at various Ar pressures and annealed at 573 K.

を示す. P_{Ar} が低い場合には β 相のピークが見られるが, $P_{Ar}=9.3$ Pa では β 相と τ 相の混相状態となっている. 一方, アルゴンガス圧が高い $P_{Ar}=16$ Pa の場合は結晶構造による回折ピークは見られなかった.

以上のように, スパッタリング時のアルゴン圧力およびその後の熱処理により Mn-Al 合金の結晶構造は著しく変化する. そこで, この二つの条件を別々に変えて作製した試料の結晶構造を詳しく調べた. これらの結果を Fig. 3(a) にまとめて示す. また, Fig. 3(b) には最大印加磁界 16 kOe 時での磁化 σ の値を併せて示す. 強磁性 τ 相は P_{Ar} が 8 Pa 以上でかつ T_a が 473~673 K 以上で生成されるが, 特に, 単相状態は P_{Ar} が 8.5~11 Pa, T_a が 500~573 K と非常に狭い範囲でしか生成されることが分かる. また, σ が最大になる最適熱処理温度は 550~573 K とバルクの場合 (773~823 K)⁷⁾ に比べて低くなっている. バルクについての研究では結晶粒径が小さくなるほど最適熱処理温度が低くなることが報告されており³⁾, 一般に薄膜の結晶粒径がバルクのそれに比べて小さいことを考慮すると本研究で得られた結果もそれと同様な傾向を示している. 一方, 強磁性 τ 相の単相が生成される狭い範囲を飽和磁化 σ について見ると同じ単相状態でも σ の値は 45~73 emu/g と大きく変化し, それは主にアルゴンガス圧に依存している. 合金或いは複合ターゲットを用いた場合, アルゴンガス圧や投入電

Fig. 3 Structure (a) and magnetization (b) as functions of Ar pressure during sputtering and the annealing temperature.

力の変化によって膜の組成が変化することが報告されており⁸⁾、本研究で作製した膜も同様なことが考えられる。これらの関係を明らかにするために、膜組成の分析結果を行った。その結果を Fig. 4 に示す。 P_{Ar} を 2.7~13.3 Pa の範囲で変化させた場合、薄膜の Mn 濃度が 52.1~55.6 at% の範囲で大きく変化する。したがって、同じ単相状態でも σ の値が異なるのは狭い P_{Ar} の変化によっても膜の組成が大きく変化したことによるものと考えられる。

3.2 結晶構造および磁気特性の組成依存性

以上のように、MnAl τ 単相膜を作製するには、膜の組成と熱処理温度が重要な要因であることが分かった。しかしながら、 P_{Ar} の変化によって膜の組成だけでなくその構造や諸特性も変化することが考えられるため、上述した二つの要因に加えて P_{Ar} も考慮する必要がある。

Fig. 5 に Mn₆₅Al₃₅ の合金ターゲット上に Mn および Al チップを数枚配置した複合ターゲットを使用して P_{Ar} = 2.7 および 10.6 Pa で成膜した膜の as-sputtered 状態ならびに T_a = 573 K で熱処理した場合の結晶構造の組成依存性 (48~56 at% Mn) を示す。 P_{Ar} = 10.6 Pa の場合、成膜直後の結晶構造はアモルファスになっているが、熱処理 (T_a = 573 K) を施すと 51.3 at% Mn 以下では非磁性の η 相が、52~53 at% Mn では τ 相単相

Fig. 4 Mn content of MnAl films as a function of the Ar pressure during sputtering.

Fig. 5 Crystal structures of sputtered MnAl films prepared at P_{Ar} = 2.7 Pa and 10.6 Pa as functions of the Mn content.

が、52.4 at% Mn 以上では非磁性の β 相がそれぞれ生成されている。バルクの場合⁹⁾には 51~59 at% Mn、薄膜の場合⁵⁾には 33~37 at% Mn より Mn rich 側では β 相が、Al rich 側では η 相がそれぞれ生成されることが報告されており、 P_{Ar} = 10.6 Pa、 T_a = 573 K の条件で作製した結果はバルクならびに薄膜のそれらと同様な傾向を示している。一方、2.7 Pa の場合には成膜直後の膜でも η 相や β 相が生成され、また、いずれの組成においても熱処理を施した場合には τ 相の単相は生成されていない。このように、 P_{Ar} によって成膜直後や熱処理した膜の結晶構造が異なってくるが、この原因として基板に到達する際のスパッタ粒子が持つエネルギーの違い^{4),10)}が考えられる。 P_{Ar} が高いほど基板に到着する際のスパッ

Fig. 6 Magnetization (a) and coercivity (b) as functions of the Mn content.

タ粒子のエネルギーが低いことから、 τ 相の单相を生成するには組成や熱処理温度を考慮するとともにスパッタ粒子のエネルギーを十分低くする必要がある。

Fig. 6(a), (b) に $P_{Ar}=2.7, 10.6$ Pa で作製した膜の印加磁界 16 kOe での磁化 σ ならびに保磁力 H_c の組成依存性を示す。参考のため、バルクの σ の組成依存性⁷⁾を併せて示す。なお、ここで強磁性を示した膜はすべて膜面内で磁化容易軸となった。 $P_{Ar}=10.6$ Pa で作製した膜の σ は Fig. 5 の結果と比較すると τ 相の单相状態の範囲で最大値をとり、 $Mn_{52}Al_{48}$ で 82 emu/g (430 emu/cc) であった。この組成依存性は牧野ら⁷⁾のバルクの結果とほぼ一致するが、強磁性相が生成される範囲はバルクに比べて狭いことが分かる。一方、 $P_{Ar}=2.7$ Pa で作製した膜の σ はいずれの組成においても τ 相と η 相の混相であるためバルクのそれに比べて小さく、最大でバルクの約 1/3 程度になっている。したがって、これまでの実験結果から、最初に述べた従来の MnAl 薄膜に関する報告で σ がバルクのそれに比べて 1/3~1/2 程度しか得られなかった理由は熱処理温度、膜の組成、アルゴンガス圧

(スパッタ法の場合) の条件が同時に満たされてなかったためであることが挙げられる。保磁力 H_c は P_{Ar} の違いによらず Mn 濃度の増加に伴って 52~53 at% Mn までは単調に増加しているが、それ以上の Mn 濃度では逆に減少する。バルクならびに真空蒸着法により作製した薄膜では Mn 量の増加に伴って保磁力 H_c が増加することが報告されているが^{3), 5)}、Mn 濃度が 53 at% 以上ではこれらの傾向と一致しない。

4. 総 括

高周波スパッタ法を用い、種々の条件で MnAl 合金膜を作製した。強磁性 MnAl τ 相を生成するに際し、膜の組成と熱処理温度の他にスパッタ時のアルゴンガス圧も重要な要因であることが分かった。特に、その单相膜は基板温度を上げずに P_{Ar} を 8.5~11 Pa としてアモルファス的な相 (組成が 52~53 at Mn-Al) をまず生成し、次にそれを熱処理する ($T_a=573$ K) ことで作製することができる。 σ が最大となる作製条件は、膜の組成が $Mn_{52}Al_{48}$, $P_{Ar}=10.6$ Pa, $T_a=573$ K であり、このときの磁気特性は σ が 82 emu/g (430 emu/cc), H_c が 1.8 kOe である。この磁気特性はバルクのそれと同程度である。

文 献

- 金子秀夫, 西沢泰二, 本間基文: 日本金属学会誌, **31**, 1326 (1967).
- A. J. J. Koch, P. Hokkelling, M. G. Steeg and K. J. de Vos: *J. Appl. Phys.*, **31**, 75s (1960).
- N. I. Vlasova, G. S. Kandaurova, Ya. S. Shur and N. N. Bykhanova: *Phys. Met. Metall.*, **51**, 1 (1981).
- A. Morisako, M. Matsumoto and M. Naoe: *J. Appl. Phys.*, **61**, 4281 (1987).
- 狄 国慶, 岩田 聡, 内山 晋: 日本応用磁気学会誌, **14**, 139 (1990).
- K. Kamino, T. Kawaguchi and M. Nagakura: *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-2**, 506 (1966).
- 牧野 昇, 木村康夫, 木村正樹: 日本金属学会誌, **27**, 216 (1963).
- 菊地義弘: 東北大学大学院工学研究科修士学位論文 (1989).
- H. Kono: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **13**, 1444 (1958).
- F. J. Cadieu: *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-11**, 227 (1975).

1992 年 11 月 18 日受理, 1993 年 2 月 2 日採録