FeAlSi 膜の結晶粒径と保磁力

Grain Diameter and Coercivity of FeAlSi Films

村松哲郎・榎野 勝*

シャープ(株)生産技術開発推進本部.

*精密技術開発センター, 奈良県天理市樺本町 2613-3 (☎632)

T. Muramatsu and M. Kadono*

Production Technology Development Group, and

*Precision Technology Development Center, Sharp Corporation,
2613-1, Ichinomotocho, Tenri, Nara 632

The grain diameter dependence of the coercivity for FeAlSi films was studied. Investigation of the film structures by means of X-ray diffraction and TEM showed that films, with a composition of 11.7 wt%Nb-5.9 Al-8.4Si and balancing Fe, had a uniform fine grain crystal structure of 20 nm after a heat treatment at 500°C; in this case a low coercivity of 0.7 Oe was obtained. On the other hand, for FeAlSi films evaporated in an Ar gas atmosphere, the grain size changed from 150 nm to 50 nm as the Ar gas pressure increased, and the coercivity was roughly proportional to the inverse of the grain diameter above a certain diameter of around 60 nm. The behavior can be qualitatively explained by the model proposed by Herzer, on the assumption that both the crystalline magnetic anisotropy and the exchange stiffness of the FeAlSi films are considerably small compared with those of a pure Fe film.

Key words: FeAlSi film, FeAlSi-Nb film, grain diameter, coercivity, fine grain crystal structure

1. はじめに

Fe-M (M=Ta, Hf, Zr) 系の膜は、磁歪定数が 1×10^{-6} 程度と小さくなる組成の膜を基材として、これに C や N_2 を添加しといった非晶質の膜を形成した後、熱処理により粒径を 10 nm オーダーに均一に結晶化させることにより優れた軟磁気特性が出現する。これは基材そのものの結晶磁気異方性は大きい、結晶の細粒化により実効的にこの異方性が小さくなることによる^{1),2)}。一方、同じ Fe 系の $Fe_3(Al_{1-x}Si_x)$ 合金は $x=0.6$ なる「センダスト組成」において、室温での結晶磁気異方性定数と、磁歪定数とがともに零に近くなることにより軟磁気特性が得られる³⁾。透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察によればこの合金膜の結晶粒径は 200 nm と Fe-M 系の細粒化膜より結晶粒が 20 倍以上大きい。このセンダスト組成の膜を基材として結晶粒を微細化したときに軟磁気特性がどのように変化するか調べることは、この種の薄膜の軟磁気特性を決定するのは結晶磁気異方性や磁気弾性効果による異方性かあるいは結晶粒径かを明確にする意味において非常に興味深い。本研究では、 DO_3 型規則構造からなるセンダスト組成の FeAlSi 合金薄膜に、Fe に固溶しにくい高硬度元素である Nb を添加する方法と急冷効果を狙いアルゴ

ンガス雰囲気中で FeAlSi 膜を蒸着する方法とにより結晶粒と結晶粒界の状態を変化させた。これらの膜ともの合金膜との比較において結晶粒径や粒境界の状態と FeAlSi 合金膜の保磁力の関係について述べる。

2. 試料および実験方法

FeAlSi に Nb を添加した膜は、DC3 極スパッタリング法を用い、室温と 400°C の間の平均熱膨張係数が $135 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ である結晶化ガラス基板上に形成した。基板温度は 200°C とし、ターゲット電圧 800 V, Ar ガス圧 2.5 mTorr で行った。膜厚は $3.5 \sim 4.0 \mu\text{m}$ とした。ターゲットは 6.5 wt%Al-10.5 wt%Si-残余 Fe 合金上に Nb 片をのせた複合ターゲットを用い、Nb 片の数を変化させることにより膜組成を変化させた。作製した試料の膜組成を Table 1 に示す。

Table 1 Composition of the Fe-Al-Si-Nb films prepared by sputtering

Specimen No.	Composition (wt%)			
	Nb	Si	Al	Fe
1	0.0	9.5	6.0	84.5
2	0.9	9.4	5.9	83.8
3	5.0	9.0	5.6	80.4
4	6.0	8.8	6.0	79.2
5	11.7	8.4	5.9	74.0
6	13.2	8.3	5.2	73.3

また、Ar ガス雰囲気中での FeAlSi 合金膜の成膜は、4.0 wt%Al-27.5 wt%-残余 Fe の合金タブレットを用い Ar ガスをフローさせた真空釜内で電子ビーム蒸着法により、前述の結晶化ガラス基板上に行った。基板温度は 300°C とし、ガス流量は全体の真空度が $3 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^{-6}$ Torr となるように変化させた。膜厚は 3.5 から $4.0 \mu\text{m}$ とした。ガスを流さない状態での成膜時の真空度は 5×10^{-6} Torr であった。このとき成膜した膜組成はすべて 4.5~4.8 wt%Al-9.4~9.8 wt%Si-残余 Fe の範囲にあった。膜の組成分析は、電子線マイクロアナライザー (EPMA) で、また構造解析は Cu-K α による X 線回折により行った。結晶粒径 D ならびに粒界の状態は、TEM による直接観察により調べた。また保磁力 H_c は周波数 500 Hz の交番

Fig. 1 Annealing temperature dependence of the coercivity for FeAlSi films with various Nb contents.

Fig. 2 B-H loop curves for a film with a composition of 11.7 wt%Nb-5.9Al-8.4Si-bal. Fe after annealing at various temperatures.

磁界を用いた B-H ループレーサで測定した。また 1 MHz における実効透磁率 μ_{eff} 、膜の平均磁歪値 λ はそれぞれ 1 ターンの 8 の字コイルを用いた薄膜透磁率計、光てこ法による薄膜磁歪測定装置により測定した。硬度 H_v は、マイクロヴィッカース硬度計を用いて荷重 30 g の条件で測定した。また電気比抵抗 ρ は 4 端子法により測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 Nb 添加膜の熱処理温度と軟磁気特性

Fig. 1 は、FeAlSi 膜中の Nb の含有量をパラメータとした膜の保磁力 H_c の熱処理温度依存性を示す。熱処理はすべての試料につき無磁界の 1×10^{-5} Torr 以下の真空中で 2 時間行い H_c の測定は室温にて実施した。図より Nb 組成が 0~5 wt% の範囲の薄膜では、いずれの熱処理温度においても Nb の添加

Fig. 3 X-ray diffraction patterns from the (220) crystal plane for a film with a composition of 11.7 wt%Nb-5.9Al-8.4Si-bal. Fe after annealing at various temperatures.

量の増加とともに H_c は大きくなるが、6.0 wt%Nb 以上から再び H_c の減少が見られる。Nb の組成が 11.7 wt% の試料では熱処理温度 500°C において H_c は 0.7 Oe と最小値を示し 700°C の熱処理で 30 Oe と急激に増大する。この膜の磁化曲線の熱処理温度に対する変化を Fig. 2 に示す。500°C の熱処理後の飽和磁束密度 B_s は Fe の含有量の減少により Nb 無添加膜の 80% にあたる 0.9 T となる。さらに 700°C の熱処理では 0.7 T にまで減少する。Nb 組成が 13.2 wt% の薄膜でも Nb 組成が 11.7 wt% の膜と同一の磁気特性変化を示すが、 H_c が最小となる温度が低温側に移行する。Nb 無添加膜では 700°C の熱処理においても H_c は減少を続け 0.6 Oe となり Nb 組成 11.7 wt% 膜や 13.2 wt% 膜とは熱処理に対する H_c の変化のしかたが異なる。一方、B-H ループ特性からは、熱処理の状態にかかわらずすべての試料について一軸性の磁気異方性の発現は認められなかった。また、Nb 組成が 11.7 wt% 膜の平均磁歪値は 1.3×10^{-6} と Nb 無添加膜 10×10^{-6} とほぼ同値をとる。これらのことから、Nb 組成 11.7 wt% 膜や 13.2 wt% 膜の熱処理に対する H_c の変化は一軸異方性や磁気弾性効果による磁気異方性の変化の影響よりも薄膜の組織の変化の寄与の方が大きいと考えられる。

3.2 結晶粒状態と膜の軟磁気特性

そこで、Nb 11.7 wt% 膜と、Nb 無添加膜との比較において、膜の結晶構造、熱処理に対する結晶粒の状態の変化を調べた。Nb 11.7 wt% 膜の熱処理前後における X 線の (220) 面からの回折パターンを Fig. 3 に示す。成膜直後に明確な (220) 面が観測される FeAlSi 合金膜や低 Nb 組成膜とは異なり、この組成の膜ではブロードな (220) 面のピークのみ観測される。しかし 500°C の熱処理後においては Nb 無添加膜と同様、回折強度の大きい鋭いピークを有するパターンが観測される。このとき (220) 以外に FeAlSi 合金の基本格子線 (200), (400), (440), (422), および DO_3 型規則相固有の (111) 超格子線も観測される。(200) 面から求めた格子定数は $2.86 \text{ \AA}$ であり、Nb 無添加の FeAlSi 合金膜の値 $2.85 \text{ \AA}$ とほぼ同値である。このことから、

Fig. 4 TEM images and electron diffraction patterns of a film with a composition of 11.7 wt%Nb-5.9Al-8.4Si-bal. Fe after annealing at various temperatures.

Nb は FeAlSi 合金とは非固溶の状態、FeAlSi 合金の結晶の細粒化に作用したと考えられる。さらに 700℃ の熱処理後では、Nb₅Si₃ 相のピークも観測され、膜が磁性相と非磁性相に相分離する。

次にこの試料の結晶粒の状態を TEM にて観察した。結果を Fig. 4 に示す。Fig. 4(a) は成膜直後の膜の状態を示し非晶質状のマトリックスの中に粒径約 20 nm の微結晶が観察される。この結晶相の回折像からは (220) 面に対応するハロー状のリング 3 がみられる。これはこの状態での (220) 面からの X 線回折パターンがブロードである事実と対応がつく。電子線回折像中の回折リング 1, 2, 4, 5 は Nb を含む微結晶相と考えられるが、格子定数から結晶相を特定することはできなかった。Fig. 4(b) は 500℃ の熱処理後の結晶状態を示す。ほとんど粒の成長は見られないが (220) 面の回折リング 1 の線幅からも非晶質部分の結晶化が進み、結晶粒径が約 20 nm の均一な微結晶状態となっていることがわかる。このとき Fig. 4(a) でのリング 1, 2, 4 に相当する回折像は消失している。600℃ では D が 20~50 nm と不均一になり H_c は 2 Oe に増加する。さらに 700℃ の熱処理を施すと Fig. 4(c) のように粒の成長が起こり粒径が 20 から 100 nm の不均一な結晶粒形態となる。また強い回折を示すリング 1~8 より FeAlSi 合金相とは別に Nb₅Si₃ の存在が認められる。一方、同一条件で成膜した FeAlSi 合金膜の熱処理温度 500℃ 後の膜では結晶粒径は熱処理前後共に 150 nm 程度であり粒成長は見られない。このときの H_c は 0.7 Oe である。さらに 700℃ の熱処理で D は 150~200 nm とわずかに増加傾向にあり H_c は 0.6 Oe に減少する。このように Nb の添加により、成膜直後から FeAlSi 合金膜の D は 1/10 にまで微結晶化されていることがわかる。成膜直後の H_c が 7 Oe と、Nb 無添加膜の 13 Oe に比し半減するのはこの結晶粒の微細化が寄与しているものと思われる。

Nb 組成が 11.7 wt% の薄膜の熱処理による軟磁気特性の変化を膜の構造や結晶粒状態との関連性で見ると、Nb 添加により成膜直後の膜は非晶質状にあり、熱処理により結晶粒径が約 20 nm の均一な微結晶組織とすることにより良好な軟磁気特

Fig. 5 Nb content dependence of the (220) orientation for FeAlSi-Nb films.

性が出現すると考えられる。さらに 700℃ の熱処理を施すと急激な粒成長が起こり粒径が不均一になることと、磁性相と非磁性相に 2 相分離することに対応し、飽和磁束密度の低下と軟磁気特性の劣化が生じると考えられる。

3.3 膜の配向性と軟磁気特性

FeAlSi 合金膜では (220) 面が基板に平行に優先配向することにより膜の軟磁気特性が出現することがすでに報告されている⁴⁾。そこで、Nb を添加した各試料について、500℃ の熱処理を施した後の試料の X 線回折結果を基に (220) 面の配向性を Lotgering 法により評価した。配向度 f の算定には $f = (P - P_0) / (1 - P_0)$ を用いた。ここで P, P_0 は配向試料、無配向試料 (バルク粉末) について各々各格子面からの回折強度 (積分強度) の総和に対する (220) 面からの回折強度の比を示す。結果を Fig. 5 に示す。図より、Nb の膜中含量量の増加に伴い配向度は低下する傾向にある。しかし Nb 組成 11.7 wt% 膜では配向度の低下にもかかわらず、 H_c は減少しており、FeAlSi-Nb 系では、FeAlSi 合金系とは異なり (220) 面の優先配向度と軟磁気特性の向上との相関は見られない。

Fig. 6 Nb content dependence of the Vickers hardness for FeAlSi-Nb films.

Fig. 7 Deposition pressure dependence of the X-ray diffraction intensity from various crystal planes for Fe-Al-Si evaporated films.

Fig. 8 Deposition pressure dependence of the grain diameter for Fe-Al-Si evaporated films.

3.4 膜の硬度

500°C の熱処理後の FeAlSi-Nb 膜のヴィカース硬度を測定した。Nb 組成に対する H_v の変化を Fig. 6 に示す。図より Nb

Fig. 9 Deposition pressure dependence of the coercivity for Fe-Ai-Si evaporated films.

含有量の増加とともに H_v は大きくなる。良好な軟磁気特性を示す 11.7 wt%Nb の薄膜では FeAlSi 合金薄膜の約 1.5 倍の 900 を示す。高硬度元素である Nb の膜中添加, FeAlSi 相の微結晶化あるいは結晶粒界の状態の変化がこれに寄与しているものと考えられる。

3.5 Ar 雰囲気中で蒸着した膜の構造と軟磁気特性

次に、蒸着飛来原子の急冷化により結晶粒径を変化させることを意図し、Ar ガスのフローにより成膜時の真空度（以下成膜時の圧力と称す）を 3×10^{-4} から 3×10^{-5} Torr の範囲で変化させた雰囲気中で「センダスト組成」の FeAlSi 合金膜を電子ビーム蒸着した。このときの成膜速度は 300~400 nm/min であった。成膜時の圧力に対する X 線回折結果を Fig. 7 に示す。ガスを導入せずに作成した試料についても同図に黒丸で示した。試料はすべて真空中 600°C で 2 時間の熱処理を施した。図より、(111) 超格子線が観測され、膜は DO_3 型の規則相を含んでいることがわかる。そして成膜時の圧力の増加とともに (220), (440) 面からの回折強度が減少している。また TEM により直接測定した成膜時の圧力に対する結晶粒径の変化を Fig. 8 に、また成膜時の圧力に対する H_c の変化を Fig. 9 に示す。両図より成膜時の圧力が 3×10^{-5} Torr 以下では D や H_c に大きな変化は認められない。しかし成膜時の圧力の増加とともに結晶粒が微細化し H_c は増加の傾向を示す。成膜時の圧力が 3×10^{-4} Torr と 3×10^{-5} Torr および Ar ガス導入無しで作成した試料の TEM 写真を Fig. 10(a), (b), (c) に示す。成膜時の圧力 3×10^{-4} Torr で作成した膜では、 D が約 50 nm でありこのときの膜の H_c は 1.8 Oe である。Ar ガスを導入せずに成膜した試料で D が約 150 nm で H_c は 0.5 Oe である。Ar ガスフロー中の成膜により D は約 1/3 に減少する。また Fig. 10(a) では、結晶粒界面の線が太くなり、粒と粒との界面でのつながりが疎になっているように見える。これを成膜時の圧力と膜の電気比抵抗の変化の関係で見ると、Fig. 11 に示すように、結晶粒が微細化し、結晶粒界が疎になるとともに ρ が増大する傾向が見られる。Fig. 7, Fig. 8, および Fig. 9 より、FeAlSi 合金薄膜の H_c は (220) 面の優先配向性に従って変化する傾向より、 D あるいは結晶粒界の状態によって変化している傾向の方が強い

Fig. 10 TEM images of Fe-Al-Si films evaporated under various deposition pressures.

Fig. 11 Deposition pressure dependence of the resistivity for Fe-Al-Si evaporated films.

Fig. 12 Grain diameter dependence of the coercivity for Fe-Al-Si films.

と考えられる。

3.6 結晶粒径と膜の保磁力

今までに Fe, Co, Ni 膜⁵⁾, Fe_{74.5-*x*}Cu_{*x*}Nb₃Si_{13.5}B₉ 合金⁶⁾, FeTaN 膜⁷⁾について, H_c と D の関係をスピン間の交換相互作用が及ぶ領域の長さ L_{ex} と D の大小関係により, 次の関係で整理されている。

1) $D < L_{ex}$ のとき

$$H_c = P_c \frac{K_1 D^6}{M_s A^3} \quad (1)$$

2) $D > \pi L_{ex}$ のとき

$$H_c = P_c \frac{\sqrt{(AK_1)}}{M_s D} \quad (2)$$

ここで P_c は結晶粒の結晶対称性, 配向, 形状による係数, K_1 は結晶磁気異方性定数, A は交換スティフネス定数である。この考え方を用い, 結晶粒の磁化容易軸の向きがランダムに分布しているとして今までの Nb 添加や, Ar ガス中で成膜した FeAlSi 合金系膜について, 結晶粒径と膜の保磁力について考察してみる。3 極スパッタリング法で形成した Nb 無添加のセンダスト組成の FeAlSi 合金膜と Ar ガスフロー無しの状態で真空蒸着法で成膜したセンダスト組成の FeAlSi 合金膜とはともに D は成膜方法によらず 150 nm で一致する。このことから, 2 種類の成膜方法による FeAlSi 合金系薄膜について得られた D と H_c の関係を同一系で整理しても良いのと考えられる。

熱処理後の膜の H_c を結晶粒径 D に対してプロットすると Fig. 12 のようになる。Nb 無添加スパッタ膜や Ar ガスフロー無しで蒸着した膜の結晶粒径はいずれも約 150 nm であり H_c は各々 0.7, 0.5 Oe で 1 MHz における実効透磁率 μ_e はいずれも 5000 以上と良好な軟磁気特性が得られる。一方, Nb 11.7 wt% を添加した膜では結晶粒は無添加膜の D に比し 1/10 の 20 nm にまで細粒化され結晶粒の均一化が実現する 500°C の熱処理後に H_c が 0.7 Oe で $\mu_e = 4500$ の膜を得る。Ar ガスフロー中で成膜した膜では結晶粒の減少に伴い H_c は緩やかに増加する。図より, 結晶粒径が 60 nm 付近以上で H_c は D の -1 乗則に従い減少している。ここで試みに, $D = 60$ nm のときの H_c の測定値 (= 2 Oe) から (2) 式を用いて A を計算すると $A = 2.9 \times 10^{-7}$ erg/cm となる。これは Fe における A の値 2×10^{-6} erg/cm に⁸⁾比べて 1 桁小さい値となる。計算に際して $P_c = 0.64$ (bcc 結晶系), $M_s = 900$ emu/cm³, $K_1 = 10^3$ erg/cm³ とした。

また D が 20~50 nm の領域では H_c は D^6 より D^2 に比例する傾向が強く「センダスト組成」の FeAlSi 合金膜では, ランダム異方性をモデルとした Fe-M 系膜に比べて磁化の 2 次元性が強い可能性がある。

4. ま と め

結晶磁気異方性と磁歪定数が共に小さいセンダスト組成の FeAlSi 合金薄膜について, Nb の添加と Ar ガスフロー雰囲気中での成膜法により結晶粒を変化させ, 結晶粒の大きさと膜の保磁力との関係を調べた。

1) Nb 組成が 11.7 wt% の薄膜は 500°C の熱処理で成膜後の非晶質に近い状態から粒径が約 20 nm の均一な微結晶組織に変化し, Nb 無添加膜と同等の良好な軟磁気特性を示す。

2) Ar ガスフロー雰囲気中で成膜した膜の結晶粒径は 50 nm にまで減少し, H_c は D^{-1} に従って変化する.

3) Nb の添加量の増加とともに膜のビッカース硬度は増加し, Nb 組成が 11.7 wt% の薄膜では Nb 無添加膜の 1.5 倍の 900 を示す.

最後に, 本研究を進めるに当たりご助言をいただいた東北大学工学部 高橋 研教授に深謝致します.

文 献

1) 長谷川直也, 斎藤正路: 日本応用磁気学会誌, **14**, 313 (1990).

2) 名古久美男, 榊間 博, 井原慶太: 日本応用磁気学会誌, **15**, 365 (1991).

3) 高橋 研: 固体物理, **21**, 259 (1986).

4) 名古久美男: 日本応用磁気学会誌, **12**, 597 (1988).

5) 佐藤文隆, 手束展規, 桜井伴明, 宮崎照宣: 日本応用磁気学会誌, **17**, 886 (1993).

6) G. Herzer: *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-26**, 1397 (1990).

7) 石綿延行: 日本応用磁気学会誌, **18**, 744 (1994).

8) 近角聡信, 太田恵造, 安達健吾, 津屋 昇, 石川義和編: 磁性体ハンドブック (朝倉書店, 東京, 1975), p. 166.

1995 年 7 月 6 日受理, 1995 年 9 月 19 日採録