MnAl および MnAlCu 蒸着薄膜の磁気特性

Magnetic Properties of MnAl-and MnAlCu-Evaporated Films

松本光功・森迫昭光・薦田智久 信州大学工学部, 長野市若里 500

M. Matsumoto, A. Morisako and T. Komoda

Faculty of Engng., Shinshu University, Wakasato 500. Nagano 380.

MnAl and MnAlCu magnetic films were prepared by vacuum evaporation. Magnetic properties of the evaporated films were investigated with attention to the development of magnetic recording media. The conditions of fabrication of films having maximum coercivity and squareness ratio were as follows: the substrate temperature, ca. 400°C, the deposition rate, 120 Å/sec, and the concentration of Mn 75 wt.%. Magnetic properties of MnAl films prepared under these conditions were 1.3 kOe in coercivity, 0.65 in squareness ratio, 150 gauss in saturation induction.

Addition of a few wt.% of Cu had an effect of increasing saturation induction, while the coercivity was found to decrease with the addition of Cu. MnAlCu evaporated films showed the coercivity of 660 Oe, the squareness ratio of 0.6 and the saturation induction of 320 gauss.

1. ま え が き

非強磁性元素より構成される合金で、強磁性を示すものとして Heusler 形合金は古くから注目され、結晶構造と強磁性発生の関連性が追求されてきた¹⁾。Mn を含む 2 元合金のうちにも強磁性を示すものがかなり知られている。特に $Mn_{1.11}Al_{0.89}$ の合金は、適当な熱処理を加えることにより永久磁石として非常に優れた特性を示す^{2,3)}。

Mn, Al はともに、現在の硬質磁性材料の主体である Co に比較すると、非常に軽量、安価で資源的にも豊富である点も考慮しなければならない。しかしながら、MnAl 合金の強磁性相が準安定相であるという欠点のため実用に至っていない。最近、Ohtani ら⁴⁾は、添加元素に C を用いて強磁性相の安定化に成功し、最大エネルギー積 $7MG \cdot Oe$ の永久磁石を開発している。

一方、磁気記録の分野においては、高密度磁気記録の要求がますます高まっており、このために記録方式、記録媒体、薄膜ヘッドなど種々の面から研究が盛んに行なわれている。筆者らは、上記のように永久磁石として優れた特性を示す MnAl 強磁性合金を磁気記録媒体として適用することを目的として、真空蒸着法により薄膜化を検討した。本論文では、この目的に沿って、まず蒸着膜の作製条件を求め、ついで第 3 元素として Cu を用い、その効果を検討している。

2. 作 製 方 法

蒸着方法として、抵抗加熱による混合物蒸着法を適用

した。Mn, Al とともに純度 99.9%, 粒度 200 メッシュ以下の粉末を所定の濃度に秤量し、乳鉢で十分にかく拌した混合粉末を蒸着原料とした。その組成比を Mn60~82 wt.% に選び、基板には通常のスライドガラス、抵抗加熱体には Mo ボートを使用した。基板と蒸発源の距離は 10 cm, 蒸着時の真空度は $(0.8 \sim 1.0) \times 10^{-6} Torr$. とし、基板加熱温度は室温から 450°C まで変化させて実験を行なった。

蒸着速度は、蒸着時のシャッターの開閉時間を測定すると共に、ベルジャー内にモニター用試料を同時に作製し、電気抵抗をブリッジ回路から測定して膜厚を求めることにより算出した。磁気特性の測定には、試料振動型磁力計を用いた。測定磁界は 10 kOe である。

なお、交互蒸着法 (Mn と Al を別々の蒸発源から蒸発させ、2 層膜ないしは多層膜を作製し、熱処理により合金化を図る方法) と同時蒸着法 (Mn と Al を別々の蒸発源から同時に蒸発させる方法。各蒸発源の温度を制御して組成を変化させる) も検討し比較したが、磁気特性の上からは混合物蒸着法がもっとも優れていることがわかった⁵⁾。

3. 作製条件と磁気特性

3.1 基板温度と蒸着速度

Fig 1 に、蒸発源組成 Mn 74 wt.% から得られた Mn-Al 蒸着膜の保磁力と基板温度の関係を、蒸着速度をパラメータにして示す。膜厚は 9000 Å である。4000~15000 Å の膜厚範囲の実験では、保磁力と角形比に対する膜厚の有意な依存性は認められなかった。

Fig. 1
Dependence of coercivity of films on substrate temperature and deposition rate.

同図より基板温度と蒸着速度の重要性が理解できる。蒸着速度100~150Å/secの範囲で、保磁力の増加に顕著な影響がみられ、最適条件は120Å/secである。蒸着速度120Å/secの場合には、基板温度320℃以上になると保磁力は基板温度と共に急増する。X線回折の結果によると、基板温度が250~320℃の場合には結晶化は極端に低く、室温の場合には結晶化の徴候はみられない。

Fig. 2 は、蒸着速度120Å/secの場合の角形比の基板温度依存性を示す。基板温度350~400℃の範囲で、角形比は0.6~0.7の値を示す。Fig. 1と併せて考えると、MnAl蒸着膜の最適作製条件として、蒸着速度120Å/sec、基板温度400℃とみなされる。

3.2 組成

Mn濃度60~82wt.%の範囲の組成をもつMnとAlの混合粉末を用意し、3.1で与えられている最適条件のもとに蒸着膜を作製した。**Fig. 3**に、この蒸発源組成の保磁力、角形比および飽和磁束密度依存性を示す。Mn組成が69~80wt.%(=52~66at.%)の範囲で明確な保磁力の増加がみられる。この範囲では、角形比と飽和磁束密度も大きい。Mn75wt.%(=58at.%)で、保磁力、角形比、飽和磁束密度とも最大となり、それぞれ1.3kOe、0.65、150Gaussとなる。飽和磁束密度は、Mn75wt.%よりずれるに従って単調に減少する。

以上の結果から、磁気記録媒体用MnAl薄膜の最適な作製条件をまとめると、**Table 1**のようにになる。この条件の下に作製された試料の磁化曲線を**Fig. 4**に示す。

なお、膜組成と蒸発源組成間のずれをEPMA(電子プローブマイクロアナライザー)により検討した結果、蒸発源組成Mn60~82wt.%の範囲では、蒸発源に比べ得られた膜のMn濃度は低下しており、その差は5%以内であることがわかった。

蒸発源組成Mn74~76wt.%の膜の $\sigma-T'$ 曲線は通常のフェロ磁性の形を取り、Curie点はおよそ320~360℃である。Mn72.3wt.%のバルク材のCurie点380℃³⁾に比べると若干低い。

Fig. 2
Dependence of squareness of films on substrate temperature.

Fig. 3
Dependence of magnetic properties of films on concentration of Mn.

Table 1 Optimum conditions of fabrication of MnAl film.

Substrate temperature	ca. 400°C
Deposition rate	120 Å/sec
Evaporation source	Mn: 75 wt. %

Fig. 4 Magnetization curve of MnAl film.

Fig. 5 Dependence of coercivity of MnAlCu films on substrate temperature.

4. Cu の添加

Mn 74~76 wt. % の MnAl 蒸着薄膜の飽和磁束密度は 150 Gauss 程度である。現在の磁気記録システムの媒体に応用するためには、この値は小さい。バルク材で得られている値³⁾の 1/41 ~ 1/44 程度である。

飽和磁束密度の増加を図るために、Heusler 形合金の構成元素であり、蒸着も容易な Cu の添加を試みた。作製法は、MnAl 蒸着膜の場合と同様に、混合物蒸着法を用いた。蒸発源組成は、Mn 74 wt. %, Al 26-x wt. %, Cu x wt. % (x : 0.5~20) とした。

Fig. 5 に、2 wt. %, 6 wt. % の Cu を添加した試料の保磁力の基板温度依存性を示す。膜厚は 5000~6000 Å である。Cu の濃度が高くなると、基板温度が保磁力に与える影響が少なくなる傾向を示す。保磁力が最大になる基板温度は、MnAl 薄膜と同様の 400°C 付近である。

Fig. 6 に、MnAlCu 蒸着膜の保磁力、角形比、飽和磁束密度の Cu 濃度依存性を示す。飽和磁束密度は、Cu 濃度と共に単調に増加し、10 wt. % 付近に最大値を有する。この最大値は約 1 kGauss である。一方、保磁力と角形比は Cu 濃度と共に単調に減少する。ただし、3 wt. % 程度までは、比較的減少の割合は少ない。保磁力と角形比が Cu 濃度と共に単調に減少することは、バルク材についても知られている⁶⁾。

Fig. 6 Dependence of magnetic properties of films on concentration of Cu.

5. あとがき

MnAl と MnAlCu の真空蒸着薄膜を作製し、磁気記録媒体の可能性を検討した。その結論を出すのは早計であるが、Mn 74 wt. %, Al 23 wt. %, Cu 3 wt. % の組成では保磁力 660 Oe, 角形比 0.6, 飽和磁束密度 320 Gauss の値が得られており、相当の可能性を秘めているということ是可以する。しかしながら、この種の合金の応用面から見た本質的な潜在力を見定めるには、やはり内部構造に立ち入った解析的な詳細な研究が必要になる。

〔参考文献〕

- 1) 浅沼 満：磁気物理の進歩（近角聡信編）「金属間化合物の磁性」p. 252, アグネ (1964).
- 2) H. Kono: J. Phys. Soc. Jpn., **13**, 1444 (1958).
- 3) A. J. J. Koch, P. Hokkelling, M. G. V. D. Steeg and K. J. De Vos: J. Appl. Phys., **31**, 75s (1960).

- 4) T. Ohtani, N. Kato, S. Kojima, K. Kojima, Y. Sakamoto, I. Konno, M. Tsukahara and T. Kubo: IEEE Trans. Magn., **MAG-13**, 1328 (1977).
- 5) 森迫, 松本: 電子通信学会技術報告, CPM80-45 (1980).
- 6) M. Sugihara and I. Tsuboya: Jpn. J. Appl. Phys., **2**, 373 (1963).