原 著 論 文 (1)

Fe-Co 磁性積層膜の熱処理による微細構造

渡部 洋平・鈴木 達也・緒方 信彦・高橋 敦子・小泉 義晴

東海大学工学部応用物理学科 〒259-12 平塚市北金目 1117

(1989 年 2 月 17 日 受理)

Fine Structure of Annealed Fe-Co Magnetic Double-Layer

Youhei WATABE, Tatsuya SUZUKI, Nobuhiko OGATA,
Atsuko TAKAHASHI and Yoshiharu KOIZUMI

Faculty of Engineering, Tokai University
1117, Kitakaname, Hiratsuka-shi 259-12

(Received February 17, 1989)

It has been found that the oxidation process in heat treatment of Fe-Co double-layer films is different depending upon whether the film is Fe/Co or Co/Fe type. The relations between the magnetic properties and microscopic structures of the oxides of the films have been studied by X-ray diffraction, AES and VSM.

Both types of films had perpendicular magnetic anisotropy. When the Fe/Co film was heat treated the upper Fe layer was oxidized, and the oxide grains grown perpendicularly to the substrate are considered to cause the anisotropy. In the case of the Co/Fe film, the Fe layer which had a greater affinity for oxygen than Co, diffused to the surface and was preferentially oxidized. The anisotropy can be attributed to weakening of magnetic interaction between grains by the oxides formed at the Co grain boundaries.

1. はじめに

近年, CoCr にかわる垂直磁気記録媒体としてアモルファス Co フェライトや Fe-Co 部分酸化物などの Fe-Co 酸化物系の研究がなされている¹⁻³⁾。Co フェライトは有効磁気モーメントが $3.94 \mu_B$ でスピネル型フェライト系の中でもかなり大きい値を示し, かつ非常に大きい磁気異方性を生ずることが知られている⁴⁾。Co を添加した酸化鉄は, Fe と Co の性質が類似していることより, Fe_3O_4 または $\gamma\text{-Fe}_2O_3$ の Fe イオンのいくつかを Co イオンで置換することによって高保磁力の記録媒体が得られている⁵⁾。また, 酸化物薄膜は金属膜に比べ耐食性・耐摩耗性などに優れているため, 磁気材料に適している⁶⁾。

しかし, Fe-Co 部分酸化物の磁気特性については研究されているが, Fe-Co 積層膜の薄膜酸化に関する研究は第 8 回表面科学講演大会 (1988 年 12 月 2, 3 日) にて発表。

なされていない。そこで本研究は Fe-Co 積層蒸着膜の薄膜酸化の微視的な機構を解明するために, Fe-Co 2 層膜を作製し, これを大気中で熱処理により酸化させ, それらの界面を介しての状態の変化を, AES スペクトル分析および X 線回折により検討を行った。また, 積層膜の熱処理の過程での磁気的な特性変化について測定し, 積層膜の酸化機構と磁気特性との関係について考察した。

2. 実験方法

試料作製には L 型電子ビーム加熱による真空蒸着法を用いて, ガラス基板上に Co/Fe, Fe/Co 2 層膜を形成させた。基板は基板面に垂直方向への蒸着結晶粒の配向成長を期するため, 蒸着流入射方向に対して垂直に設置した。蒸着時の真空度は 1×10^{-5} Torr 以下で行い, 蒸着速度は毎秒 $3.0 \pm 0.2 \text{ \AA}$ で堆積させた。2 層膜の膜厚は実用磁気記録媒体の磁性層の膜厚を考慮して, 全体として $0.2 \mu m$ とし, 上層/下層を $0.15/0.05 \mu m$ で行った。

蒸着時の基板温度は膜の結晶配向性が良く垂直磁化特性の優れている 300°C とし、蒸着後、真空中において同一温度で 180 min 焼鈍を施した。

作製された蒸着膜の熱処理は大気中において、熱処理温度 320°C で 180 min 行った。ただし、熱処理を 180 min 以上施した場合、酸化物の生成による強磁性から反強磁性への磁気変態が起こり強磁性磁化特性を示さなくなるため、熱処理時間は最大 180 min とした。

積層膜の磁気特性は振動試料型磁力計を用い、また膜の結晶構造変化および結晶配向性はX線回折法を用い、膜の微視的な表面および破断面構造は SEM 像観察し、膜の組成および状態変化は AES スペクトル分析を用いて測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 積層膜の結晶構造変化

Fig.1 は Fe/Co 膜の熱処理時間の経過に伴う結晶構造変化をX線回折法を用いて測定した回折線パターンを示したものである。熱処理時間 $t=0$ min では回折角 $2\theta=44.7$ 度に $\alpha\text{-Fe}(110)$ の回折線だけが観測された。 $t=30$ min では Fe の回折線強度は減少し、スピネル型結晶構造の磁性酸化物である $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3(119)$ と $\text{Fe}_3\text{O}_4(400)$ の回折線がそれぞれ $2\theta=35.9, 43.5$ 度に観測された。 $t=120$ min においては Fe と Fe_3O_4 の回折線が消失し、 $2\theta=33.2$ 度に弱強磁性酸化物の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(104)$ の回折線が現われてきた。このことは $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は Fe_3O_4 を酸化したときに、スピネル構造のB位置に金属イオンの空格子点ができただけのものであり、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の空格子点が無くなったものである⁷⁾。

Fig.2 は Co/Fe 膜の熱処理時間経過に伴う結晶構造変化を示したものである。 $t=0$ min では $2\theta=44.9$ 度に

Fig. 1 Dependence of X-ray diffraction profiles on annealing time of Fe/Co.

Fig. 2 Dependence of X-ray diffraction profiles on annealing time of Co/Fe.

Co(002) の回折線が観測された。 $t=30$ min では Co の回折線が減少し、 $\text{Co}_3\text{O}_4(311)$ と $\text{Fe}_3\text{O}_4(400)$ の回折線がそれぞれ $2\theta=37.3, 43.2$ 度に観測された。 Co_3O_4 は正スピネル構造を取り、その磁性は常磁性である。 Fe_3O_4 は逆スピネル構造であり、その磁性はフェリ磁性を示す。 $t=60$ min では $2\theta=35.8$ 度に新たに $\text{CoFe}_2\text{O}_4(311)$ の回折線が観測された。一般に Co-Fe 系などでは、Co イオンが 2 価と 3 価の混合原子状態になっていることから電荷の移動が容易に起こり、そのため逆スピネル構造の $(\text{Fe}^{3+})[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4$ は Fe^{2+} イオンを Co^{2+} イオンに置き換えた形 $(\text{Fe}^{3+})[\text{Co}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4$ の Co フェライトが形成されていると考えられる⁸⁾。 $t=120$ min では Co_3O_4 以外の回折線は急激に減少している。このことは膜の酸化が進み、膜の結晶構造が変化したためと考えられる。 $t=180$ min では Co_3O_4 の回折線だけが観測された。また、他の結晶粒からの回折線は熱処理に伴う不均一な結晶歪みにより観測され難いものとなっていると考えられる。以上の結果より、積層蒸着膜は上層に Fe がある場合と Co がある場合とでは、酸化の過程で生成される酸化物が異なることがわかった。

3.2 膜構造の SEM 観察

Fig. 3 は Fe/Co 膜の熱処理の経過に伴う膜の結晶状態の変化を SEM により直接観察したものである。a) は熱処理前の膜表面を示したものである。これより蒸着後の膜は一樣な微細結晶粒の集合体を形成していることがわかる。b) 熱処理時間 $t=180$ min の膜は破断面を角度 45° より観察したものである。結晶粒は酸化により体積膨脹を起こし、それに伴って大きな結晶粒へと変化していることがわかる。膜表面は熱処理と比べ、凹凸のあるものとなっている。Co/Fe 膜もこれと同様の膜状

Fig. 3 SEM photograph of the Fe/Co, (a) before annealing, (b) after annealing.

Fig. 4 Auger spectrum of oxidized Co/Fe film.

態の変化を示している。

3.3 積層膜の膜組成状態の変化

Fig. 4 は熱処理を施したときの Fe-Co 膜の界面近傍での AES スペクトル (エネルギー範囲 350~850 eV, 強度 dN/dE) の一例を示したものである。酸素 (O-KLL) は熱処理による酸化で大きく現われ, Fe と Co のスペクトルは原子の電子配置が類似し, 各エネルギー単位での結合エネルギーの値が近いためにスペクトルの一部が重なり合っていることがわかる。重なりを持つスペクトルでは, スペクトルの形状や強度に変化が生じ, 正確な測定解析が困難となるので, スペクトル解析には重なりをもたない Fe-LMM と Co-LVV を用いて測定を行った。また, この Fe-Co 2 層膜の膜内部状態を評価するために Ar イオンエッチングを用いて測定を行った。膜の組成状態の表示は感度定数法を用いて原子数濃度比として規格化して表示を行った。

Fig. 5 は Fe/Co 膜の熱処理時間に対する膜組成状態

Fig. 5 Dependence of depth profiles of Fe/Co film by AES on annealing time.

の変化を示したものである。縦軸には, 各原子の原子数濃度 (at%) と熱処理時間を取り, 横軸に膜厚を示した。熱処理前は Fe, Co 層からなる 2 層膜であることがわかる。酸素は膜中 10% 程度含まれているが, この酸素は, X線回折測定および Fe-MVV (49 eV) の AES スペクトルの形状を考慮した結果, 酸化物によるものでなく, 単純汚染と考えられる。ただし, AES 分析による酸化物の測定は, 価電子帯から遷移のあるスペクトルは, 酸化物の化学効果により, そのスペクトルの形状およびエネルギー値のシフトが起こる。熱処理を施すと酸素量が膜中均一に増加し, そのため, Fe 層において Fe-MVV スペクトルの形状変化がみられ, また X 線回折より酸化物の形成が確認できる。しかし, AES スペクトル分析では生成された酸化物の同定はできなかった。これは, Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は酸素量および Fe の量がほぼ等しく, 判別できないからである。一方, 膜厚は酸化に伴う体積膨張により厚くなり, $t=180$ min における最終成膜の膜厚は蒸着膜作製時の膜厚のほぼ 3 倍以上になっていることがわかった。

Co/Fe 2 層膜の熱処理時間に対する膜深さ方向の AES プロファイルを Fig. 6 に示す。熱処理前は上層に Co 層, 下層に Fe 層から成る Co/Fe 2 層膜を構成している。しかし, Fig. 6 では表面層において Fe のスペクトルが観測されている。 $t=60$ min になると熱処理前のプロファイルとは異なり, 表面から 0.1 μm の深さまで Fe が拡散し, その部分において酸素の量が増加していることが見出された。また, 熱処理前, 上層に存在した Co 層は下層 (膜厚 0.1~0.2 μm) に移動していること

Fig. 6 Dependence of depth profiles of Co/Fe film by AES on annealing time.

がわかる。このことは Fe が表面で酸化される結果、表面での Fe の活量が非常に小さくなるため、すなわち化学ポテンシャルの勾配が生ずる。それゆえ、上層の Co 層の結晶粒界を拡散し、Co 層の表面に達し酸化したものと考えられる。形成された酸化物は X 線回折より Co_3O_4 、 CoFe_2O_4 、 Fe_3O_4 が観測されているが、そのほとんどは表面の近傍層に集中しており、表面へ拡散した Fe と Co が酸素を介して形成する酸化物と考えられる。しかし、Co 層での酸素量は少なく金属膜状態を保っていると考えられ、そのため磁性酸化物膜/金属膜という複合磁性構造膜となっている。 $t=120$ min では上層の酸化物層の膜厚が増大し、基底層に残っていた Fe は表面層へと拡散していることがわかる。また、下層の Co 層には酸素の量が増加していることがわかる。 $t=180$ min では、基底層にあった Fe は全て表面層に拡散し酸化されていることがわかった。

以上の AES 測定結果により、Fe/Co、Co/Fe 2 層膜は酸化過程により、膜状態に差異を生じることがわかった。

3.4 熱処理時間に対する磁気特性の変化

(i) 磁化特性: Fig. 7 は熱処理時間 (t) に対する飽和磁化 ($I_s=4\pi M_s$) の変化を示したものである。Fe/Co 膜は t の経過に伴い $I_s=21.0$ (kG) から 3.5 (kG) へ単調な減少傾向を示している。この磁化の減少は、 $t=0$ min において酸化されていない金属膜状態であったものが、時間の経過により Fe_3O_4 や $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ などの磁性酸化物を形成し、Fe と混在した状態となり、Fe 膜の I_s が減少したものと考えられる。 $t=120$ min 以降では酸素

Fig. 7 Dependence of the saturation magnetization, $4\pi M_s$, on annealing time of Fe/Co and Co/Fe films.

Fig. 8 Dependence of the residual magnetization, $4\pi M_r$, on annealing time of Fe/Co and Co/Fe films.

量は過酸化状態の下で、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ と $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が生成され、酸化の減少は緩やかとなり、 $t=180$ min では $I_s=2.1$ kG を示した。

Co/Fe 膜の場合も、熱処理時間の経過に伴い、飽和磁化は減少していく傾向を示すが、その減少傾向は Fe/Co 膜に比べ緩やかなものである。Fe/Co 膜との減少傾向の違いは、AES 分析によれば、Co/Fe 膜は下層の Fe が熱処理によって Co 結晶粒界を拡散し表面に現われ、膜表面に酸化物層を形成する。このため、Co 層は表面酸化物層に保護され酸化され難くなり、Co 層は金属膜状態に保たれるため、磁化特性にはこの Co の磁気モーメントが寄与すると考えられる。このことより、 $t=180$ min では $I_s=6.0$ kG という高い値を示した。

Fig. 8 は熱処理時間に対する垂直方向の残留磁化 ($I_r=4\pi M_r$) の変化を示したものである。Fe/Co 膜の

Fig. 9 Dependence of the coercive force, $H_c^{\perp}$ on annealing time of Fe/Co and Co/Fe films.

$I_r^{\perp}$ は $t=60$ min まで緩やかに減少し, $t=60$ min を過ぎると $I_r^{\perp}=0.6$ kG と一定の値を示す。Co/Fe 膜の $I_r^{\perp}$ は Fe/Co 膜とは逆に $t=60$ min まで増加し, その後緩やかな減少傾向を示す。これは, $t=60$ min までは, Co 結晶および Co フェライトの生成による垂直方向への磁気異方性が強くなり, $I_r^{\perp}$ は増加することを示す。 $t=60$ min を過ぎると, 酸化物の形成によって減少に転じる。

(ii) 保磁力: Fig. 9 は熱処理時間に対する垂直方向の保磁力 ($H_c^{\perp}$) の変化を示す。Fe/Co 膜は熱処理時間の経過に伴い $t=120$ min まで単調に増加していく傾向を示し, $t=120$ min を過ぎると $H_c^{\perp}=1.2$ kOe 一定の値を示す。 $t=120$ min までの過程での $H_c^{\perp}$ の増加は, AES 分析によれば, 膜の体積膨脹が認められ, かつ SEM 像観察では酸化物の結晶粒の垂直方向への配向成長が確認されており, 結晶粒の形状とその配向による垂直磁気異方性の誘起に起因していると考えられる。 $t=120$ min 以上では生成酸化物の酸化反応は平衡に達し, それによって酸化物の結晶状態は安定し, $H_c^{\perp}$ も一定となると考えられる。

Co/Fe 膜の $H_c^{\perp}$ は, Fe/Co 膜とは異なり, $t=30$ min まで急激に増加した。この急激な保磁力の増加は, AES 分析と X 線回折によれば, 膜内部で Fe の表面への拡散が起こっており, このため表面および結晶粒界に拡散した Fe の酸化と非磁性酸化物 Co_3O_4 により, Co 柱状結晶粒間が分離され, Co 結晶粒間の磁氣的相互作用が弱くなり, 垂直方向への異方性を持つ単磁区粒子の集合体に近づくためと考えられる。この傾向は $t=30$ min 以

上において, 保磁力 $H_c^{\perp}$ が 1.2 kOe 一定となり, 単磁区粒子による一様な磁化特性を示していると解釈される。

4. ま と め

Fe/Co, Co/Fe 積層膜の大気中熱処理による薄膜酸化の微視的な機構およびそれに伴う磁気特性の変化を明らかにした。それらをまとめると以下のようになる。

1) Fe/Co, Co/Fe 膜の酸化過程における酸化物の形成および膜内部構造の熱処理時間経過による磁気特性の変化がわかった。

2) Fe/Co 膜の酸化過程については, X線回折, AES 分析および SEM 観察等の微視的な測定結果から次のように考察できる。熱処理前, 膜は一様な微細結晶粒の集合体を形成し, Fe 層, Co 層から成る 2 層膜になっている。熱処理を開始すると Fe 層で酸化が起こり, γ - Fe_2O_3 などの酸化物を形成し, それらの結晶粒は大きなものとなる。それに伴い磁化特性は減少し, 保磁力は増加の傾向を示す。

3) Co/Fe 膜の酸化過程は, 熱処理により Fe が Co の結晶粒界を拡散して表面に偏析し酸化層を形成する。Co 層は表面層に形成された Fe 酸化層によって保護され, Co 金属膜が保たれる。そのため Fe/Co 膜に比べると磁化の減少は緩やかとなる。また保磁力の増加は Co 結晶粒間に非磁性酸化物層が形成され, 磁氣的相互作用が働かなくなり, 垂直方向に異方性をもつ単磁区粒子の集合体に近づくためと考えられる。

文 献

- 1) K. Nakamura, N. Tani, M. Ishikawa, T. Yamada, Y. Ota and A. Itoh: Jpn. J. Appl. Phys. **23**, 397 (1984).
- 2) M. Ohkoshi, K. Tamari, S. Honda and K. Kusuda: IEEE Trans. Mag. **MAG-20**, 788 (1984).
- 3) 平塚信之, 杉本光男: 第 12 回日本応用磁気学会講演会概要集, 57 (1988).
- 4) 近角聡信: “強磁性体の物理(上)” (裳華房, 1978) p. 223.
- 5) 松本光功: “磁気記録” (共立出版, 1977) p. 153.
- 6) A. J. Perry and H. K. Pulker: Thin Solid Films **124**, 323 (1985).
- 7) “ファインセラミックス事典”, ファインセラミックス編 (技法堂出版, 1987) p. 129.
- 8) 大田恵造: “磁気工学の基礎 I” (共立出版, 1973) p. 189.