炭化物分散型超微細粒軟磁性薄膜材料

長谷川 直 也* 鴻 岡 教 行**
斎 藤 正 路*** 藤 森 啓 安****

1. は じ め に

磁気記録は家電製品から産業機器に至るまで広く利用されているが、近年の軽薄短小化の要求、あるいはビデオやオーディオの高画質化、高音質化、コンピューターの外部記憶装置等の大容量化等の要求に伴い、記録密度の向上が共通の課題である。高密度記録の一つの方法は記録波長を短くして線密度を高めることであるが、面内記録の場合、記録波長が短くなるに従い反磁界が強くなり残留磁化が不安定になるので、高保磁力の記録媒体が用いられ、これを十分磁化できるような強い磁界を磁気ヘッドのギャップから発生させる必要がある。このためにはヘッドのコア材料の飽和磁束密度 B_s を高くする必要がある。一方垂直磁気記録⁽¹⁾においても、ヘッドの分解能を高めるために主磁極の厚さを薄くしなければならない関係上、やはり強い磁界を発生させるためには高 B_s 化が必要である。また、記録効率を上げるには、ギャップ付近の磁界分布を急峻にすることが有効であることから、ギャップ近傍にのみ高い B_s の材料を用いたメタルインギャップ(MIG)ヘッドや薄膜ヘッド等の薄膜を用いたヘッドが高密度記録に有利である。また、面記録密度を上げるもう一つの方法はトラック幅を狭くすることであり、フォトリソグラフィ技術による微細トラック加工の容易な薄膜ヘッドはこれに適している。更に、薄膜は渦電流損失等の高周波損失を防ぐのにも有利な形状であることから、高 B_s の薄膜材料の開発は高

密度記録の達成の上で重要な意義を持つ。

磁気ヘッドのコア材料としては B_s が高いこと以外に、当然ながら透磁率 μ が高く、保磁力 H_c が小さい、いわゆる軟磁気特性に優れていることも要求される。記録媒体上の面記録密度が高くなるに従い、1 記録ビットあたりから発生する磁束の量も減るので、これを効率良く拾えるようにするため、高密度記録になるほど優れた軟磁気特性が求められる。また、磁気ヘッド用の軟磁性材料は記録電流等による熱で経時劣化を起こさないことは勿論のこと、ヘッド製造時の熱プロセスで特性が劣化しないことが重要である。この条件はハードディスク装置用の薄膜ヘッドなどにおいてはあまり厳しくないが、VTR 等の過酷な走行条件下で使用される MIG ヘッド等においては信頼性を確保する目的で、ギャップ形成などをガラス溶着で行う必要があるため、これに耐え得る高い耐熱性が要求される。また、種々の応力によって特性が劣化しないように磁歪 λ_s が小さいことも磁気ヘッド材料として重要である。すなわち、高密度記録用の磁気ヘッド材料は主として B_s , μ が高く、 H_c および λ_s が小さく、軟磁気特性の熱安定性が高いことが重要であり、これらが薄膜の状態で得られることが好ましい。

さて、高 B_s を有する軟磁性材料としては、現在のところ、基本的には Fe または Fe 系合金が最も有望である。Fe は元来軟磁性材料であり、いわゆる水素化鉄(純鉄を 1753 K で水素中焼鈍したもの)は $H_c=4$ A/m、初透磁率 $\mu_i=5000$ の特性を示す⁽²⁾。このため薄膜においても比較的容易に高 B_s 、軟磁気特性が実現され、かつ種々のバリエーションを持つために Fe 基結晶質材料の研究が著しく増加している⁽³⁾。本報では、これらの Fe 基結晶質材料の研究動向について触れると共に、アルプス電気および東北大金研で開発された Fe 基微細粒軟磁性薄膜を中心に報告する。日立中研グループの結果を中心とした Fe 系多層膜に関する総合報告は、すでに中谷らによってなされている⁽⁴⁾ので参考にされたい。

2. Fe 基微細粒軟磁性材料の研究状況

すでに述べたが、Fe は本来軟磁性材料であり、この Fe 本来の軟磁気特性を引き出す一手法として、結晶粒の

* 東北大学金属材料研究所研究生(アルプス電気㈱)

** 東北大学助手; 金属材料研究所

*** アルプス電気㈱新潟事業部

**** 東北大学教授; 金属材料研究所

Carbide-dispersed Nanocrystalline Soft Magnetic Films; Naoya Hasegawa*, Noriyuki Kataoka**, Masamichi Saito***, Hiroyasu Fujimori**** (*, **, ****Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai (*On leave from Alps Electric Co., Ltd.). ***Niigata Division, Alps Electric Co., Ltd., Niigata)

Keywords: iron based alloy, thin film, multilayered film, magnetic head material, soft magnetic property, high saturation magnetization, microcrystalline, thermal stability, local anisotropy, magnetostriction

1991年2月27日受理

超微細化が位置付けられる。超微細粒化による軟磁性化の機構に関する議論は後で触れる。

さて、この結晶粒の均一な超微細化には種々の方法が考えられるが、できるだけ軟磁性材料に適用された時間的経緯の順に挙げてみる。

(1) 多層膜

パーマロイを非磁性体で磁氣的に分断することにより磁区構造が変化し、軟磁気特性が向上することは、1962年に Clow⁽⁵⁾により報告されて以来、最近の高周波帯用の磁気ヘッドへの適用を含め多くの研究がある⁽⁶⁾。これは結晶粒の微細化というより、磁性層間の静磁的結合によるものである。一方、非磁性体ではなく強磁性体により、膜に対して垂直方向の金属組織(柱状晶)を分断して微細粒化し、高飽和磁化を維持したまま、より軟磁気特性を向上させた研究は比較的新しく、日立中研のグループにより Fe-Si/Ni-Fe 多層膜⁽⁷⁾等が作製された。

また、松下電産中研の榎間らにより、非晶質 Co-(Nb, Ta, Zr)系膜において組成変調窒化膜⁽⁸⁾が作製され、高い熱安定性を示すことが見出された。この膜は amorphous-like であったが、その後見出された Fe 系の組成変調窒化膜⁽⁹⁾では超微細粒組織であった。これ以前にも Fe 等にながな軽元素を添加することにより軟磁気特性の改善がみられることは Fe-N 膜⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾、Fe-C 膜⁽¹²⁾等で報告されていたが、これらは高温での結晶粒の成長により軟磁気特性が劣化するという問題があった。組成変調窒化膜の高い熱安定性の原因はその組成変調構造よりも合金中に Nb, Zr 等を含むことが本質的であると考えられる。このことは、成膜条件の選択により組成変調膜と同様な軟磁気特性と耐熱性が単層の窒化膜においても得られることが酒井ら⁽¹³⁾、種子ら⁽¹⁴⁾によって見出されたことにより明らかになってきている。

強磁性/強磁性の組合せの軟磁性多層膜は他に、Fe-C/Ni-Fe⁽¹⁵⁾、Fe/Co-Fe⁽¹⁶⁾、Fe/Co⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾、Fe/Ni⁽¹⁸⁾、Fe/Ni-Fe⁽¹⁹⁾、Fe/Al⁽²⁰⁾⁽²¹⁾、Fe-Ni/Ni-Fe⁽²²⁾、Fe/Co-N⁽²³⁾、Fe/Fe-Si-Al⁽²⁴⁾等が、また強磁性/非磁性の組合せとしては、Fe-Si/SiO₂⁽⁷⁾、Fe/C⁽²⁵⁾、Fe/SiO₂⁽²⁶⁾、Fe/ZnO⁽²⁷⁾などが報告されている。これらではいずれも多層化による柱状晶の分断、微細粒化が行われている。多層膜では、各層の界面における格子整合性が良いとエピタキシャル成長により柱状晶が発達し得る。また、各層の界面の格子不整合が大きすぎると、界面の応力による磁歪の逆効果で軟磁気特性が劣化する⁽²⁸⁾ので物質系の選択は重要である。この点において中間層に非晶質を用いると都合が良い。このような多層膜として、Fe/Co-Nb-Zr⁽²⁹⁾、Fe/Fe-Cr-B⁽³⁰⁾等が報告されている。しかし、このような非晶質は熱安定性に問題がある。また結晶質であっても、上に列挙したような多層膜では、多かれ少なかれ高温の熱処理で層間の拡散が顕著になり、上下層間で結晶粒がつながって粗粒化することによ

り軟磁気特性が劣化してくる。この対策として、中間層に熱的に安定な物質を用いた例としては Fe-Si/Si₃N₄⁽³¹⁾、Fe-Al-N/Si-N⁽³²⁾、Fe-Y/Si₃N₄⁽³³⁾等が報告されている。これらは熱安定性の改善にかなり成功しており、Fe-Al-N/Si-N 膜においては $B_s=2.0$ T を有しつつ 823 K 程度の耐熱温度が得られている⁽³²⁾。これらは中間層が非磁性なので、高い B_s を維持するためには中間層をかなり薄くする必要がある。一方耐熱性の高い軟磁性材を中間層とし、実際に耐熱性の高い多層膜を得た例は従来なかったが、最近著者らは Fe/Fe-Hf-C 多層膜で $B_s=2.0$ T、耐熱温度 1000 K 以上を実現した⁽³⁴⁾。これについては後で述べる。

(2) スパッタにより直接微結晶単層膜を得る方法

高純度 Fe をイオンビームスパッタし、膜の堆積中に基板をイオン照射することによって、ミキシングにより機械的微結晶化が行われ、軟磁性が得られることは直江らによって最初に報告された⁽³⁵⁾。その後このようなイオンアシストにより結晶配向の制御が可能で、純 Fe であっても膜面内の磁歪を零にできることが報告された⁽³⁶⁾。

また、Fe への固溶度が少ない元素との合金をスパッタすることにより、非平衡結晶相(過飽和固溶体)が形成されると共に結晶が微細化される。合金化元素としては侵入型固溶体を形成する N⁽⁹⁾、C⁽¹¹⁾等や置換型固溶体を形成する Nb, Ta, Zr⁽³⁷⁾、Hf⁽³⁷⁾⁽³⁸⁾等が報告されている。上記の多層膜の例に挙げた中のいくつかはこのような合金化の効果も使っている。

異種元素の複合添加(第3元素の添加)が質的な変化をもたらすことは金属学においては良く知られていることであるが、最近構造という観点からも議論されている⁽³⁹⁾。以下の(3)に述べる材料も複合添加効果によるものであるが、(2)の範疇に属する3~5元素の膜も、最近いくつか報告されている⁽⁴⁰⁾⁻⁽⁴³⁾。

(3) 非晶質相からの超微細結晶化

非晶質相を熱処理して結晶化させることにより微細結晶が得られることがあることは良く知られていた⁽⁴⁴⁾が、1988年に日立金属の吉沢らにより非晶質からの結晶化を利用した超微細粒軟磁性薄帯(Finemet)⁽⁴⁵⁾が得られることが報告された。この Finemet の開発は非晶質材料の新たな局面を開いたものと考えられる。彼らは非晶質 Fe-Si-B 合金に Nb と Cu を複合添加することにより、結晶化によって粒径 10 nm 程度の超微細な bcc-Fe(Si 固溶)からなる均質な組織が得られることを見出した。この材料は結晶化に伴い磁歪も大きく低減され、優れた軟磁気特性を示す。微結晶化する理由は、Fe と相分離傾向にある Cu の添加により、非晶質中に積極的に組成ゆらぎを導入することによって核生成を促進することによるものと考えられている。また、結晶粒界には Nb, B 等の rich になっていると考えられる結晶化温度の高い非晶質相が残存しているこ

とが確かめられている⁽⁴⁶⁾⁽⁴⁷⁾。このような Fe-Si の結晶粒を取り囲む非晶質相により超微細粒が安定化されていると考えられている。Finemet は 850 K 程度まで安定であるが、それ以上の温度では bcc と Fe₃B に分解し、軟磁気特性は失われる。嶋らは Finemet の薄膜化および多層化による高周波特性の改善を試みており⁽⁴⁸⁾、1 MHz で 7000 程度の高い初透磁率を得ている。

最近、東北大金研増本研究室とアルプス電気は共同で Fe-Zr-B, Fe-Hf-B 系薄膜等においても同様な微結晶化が可能で、Finemet を上回る 1.7 T の B_s を示すことを見出している⁽⁴⁹⁾⁽⁵⁰⁾ (また、これらの薄膜化も試みられている⁽⁵¹⁾)。

また、著者らが開発した Fe-M-C (M=Zr, Hf, Nb, Ta, etc.) 系薄膜 (Nonomax)⁽⁵²⁾⁽⁵³⁾ も同様に非晶質からの結晶化を利用しているが、この膜では M と C の親和性を利用することにより非晶質相中に積極的に組成ゆらぎを導入して核生成を促進している⁽⁵⁴⁾。この点において、多層膜の項で述べた Fe-M-N 膜⁽⁹⁾⁽¹⁴⁾ と共通しているが、高温でのガス元素の脱離の問題が少ないこと、単層膜で再現性良く良好な軟磁気特性と耐熱性が得られること等の特徴を有する。また、微細粒を安定化しているのは Finemet の場合強磁性的な非晶質相であるのに対して、Nonomax の場合結晶質の非磁性相 (炭化物相) である。すなわち、Nonomax の結晶化は一段階であり、これ以上の顕著な相分解は起こらないため、比較的高い耐熱性を示す。また、Fe を Co⁽⁵⁵⁾ あるいは Fe-Co-Ni 合金相⁽⁵⁶⁾ で置換しても同様の超微細粒軟磁性膜が得られる。これらの炭化物分散膜については後で詳述する。

以上を整理し直すと、均一微細粒化の手法としては大きく二分され、これまでに高 B_s を有する軟磁性材料が得られている手法として、以下に示す物理的手法と化学的手法に分けられる。

- ① 物理的手法
 - 多層化
 - イオンアシスト
 - 非晶質相からの結晶化
- ② 化学的手法 — 合金化
 - 侵入型元素の添加 (N, C, O, etc.)
 - 置換型元素の添加 (Zr, Hf, etc.)
- ③ 上記の複合化

最初に述べた、材料として重要な特性である B_s と μ と耐熱性の 3 つについて、上に述べた各種の材料のうちの代表的なものがどのようなレベルにあるかを、図 1 に三次元的に示した。この図はかなり大雑把な比較であることをご了承ください (特に μ については熱処理条件および膜厚が揃った状態での比較ではない)。この図より、2.0 T を超すような高い B_s は主に多層膜で得られており、耐熱性については概して非晶質を結晶化させた材料で良い

図 1 各種軟磁性材料の B_s , μ および耐熱温度。

結果が得られていることがわかる。

3. 炭化物分散型超微細粒薄膜^{(52)–(56)}

(1) 膜構造および軟磁気特性

図 2 に RF スパッタで作製した非晶質 Fe_{79.0}Ta_{8.1}C_{12.9} 膜を 823 K (1.2 ks 保持) で熱処理した後の TEM 像および電子線回折像を示す。図 2 の (a) は α -Fe の {110} および TaC の {200} 回折線から、(b) は TaC の {111} 回折線から結像させた暗視野像である。これらから α -Fe の平均粒径は約 10 nm 弱であり、これに約 1~3 nm の極めて微細な TaC 粒子が均一に分散した組織となっていることがわかる。Ta を Ti, Zr, Hf, V, Nb 等で置換した場合も同様な微細組織が得られている。

一般に非磁性介在物は軟磁気特性にとって有害であるが、本薄膜中では炭化物の粒径が磁壁の厚さに比べてはるかに小さいため、磁壁の pinning site にはなり得ないと考えられる。また図 3 の組織の模式図に示すように、炭化物が Fe の粒径より小さいために、Fe 粒間の交換結合等の磁氣的結合が保たれていることにより軟磁気特性は阻害されない。軟磁気特性の例として、図 4 に 823 K で回転磁界中熱処理後の Fe-Ta-C 膜の比透磁率の励磁界依存性を示す。0.2 A/m 程度の初透磁率の励磁範囲においても 1 MHz で約 5000 の μ を示した (ここでの膜厚および以下の結果における膜厚はすべて 5~6 μ m とした)。図 5 に励磁界 8 A/m で測定した μ の周波数特性を示す。823 K の熱処理を回転磁界中あるいは静磁界中で行うことにより、10 MHz で 2000 以上の μ が得られた。静磁界中熱処理により誘起される膜全体の異方性は異方性磁界 H_k にして約 100~200 A/m と小さいため、従来の非晶質膜に見られたような無磁界熱処理後の磁区固着による μ の低下は小さ

図2 823 K 熱処理後の $\text{Fe}_{79.0}\text{Ta}_{8.1}\text{C}_{12.9}$ 膜の透過電顕像および電子線回折像。

図3 微細粒組織の模式図。

図4 比透磁率の励磁界依存性。

く、無磁界熱処理の場合でも十分高い μ が得られている。
 なお、この膜における結晶はほぼランダム配向に近い。これは上記のような一軸異方性が小さいことと相俟って、膜面垂直の反磁界がない場合は、この膜は三次元的に等

図5 比透磁率の周波数特性。

方的に近い特性を示すと予想される。MIG ヘッドのようなヘッドでは、磁束は膜面垂直成分も含んだ複雑な流れ方をすると考えられるので、このような膜が有利と考えられる。

(2) 結晶化挙動および熱安定性

図6にFe-M-C膜を各温度で1.2 ks ずつ保持した後の B_s と比抵抗 ρ の室温での測定結果を示す。as depo. では B_s は低いが、700 K~750 K で B_s が急激に増大した。この B_s の急増する温度は ρ が急激に低下する温度と一致しており、結晶化により B_s が増大している。これは、非晶質状態でFeの磁気モーメントおよびキュリー点を低下させていたMやCが結晶化に伴いMの炭化物となっ

図6 飽和磁束密度および比抵抗の熱処理温度依存性。

てFeと相分離するためと理解される。

図7に $\text{Fe}_{79.0}\text{Ta}_{8.1}\text{C}_{12.9}$ 膜のFeの{110}面間隔(a), TaC_xの格子定数およびそれから予想される組成比x(b), X線回折ピーク半値幅から求めた粒径(c), 磁歪λs(d), 比透磁率μ(e)の熱処理温度依存性を示す。結晶化温度直上の723 K~773 K熱処理後のFeの{110}回折ピークは2つに分裂しており, Feの結晶がmartensite的にtetragonalに歪んでいると推定される。この回折ピークの分裂は熱処理温度上昇に伴い無くなり, しだいに純Feに近いcubic相に変化する。このような変化は, 非晶質から析出したFeがCを過飽和に固溶した非平衡結晶で, 熱処理温度上昇によりしだいにC固溶量が減少することによって考えられる。一方TaC_xの格子定数は, 図7(b)に示すように次第に大きくなり, 最初かなりC poorであったものが, 熱処理温度上昇に伴い次第にFeから吐き出されたCを取り込んでTa:Cが1:1の化学量論組成に近づいていく。Fe相の変化に伴い, 膜のλsは図7(d)に示すように正から負に変化しており, 約870 Kで零を横切っている。これは, Fe-C系過飽和固溶体膜でλsがC濃度減少と共に正から負に変化すると報告されていること⁽⁵⁷⁾と同じ現象と思われる。λsがほぼ零となる熱処理温度でμは若干高くなっているが, 750 K付近で熱処理した膜ではλsが大きいにもかかわらず, それ以上のμを示しており, 軟磁気特性はλsよりむしろFeの結晶粒径に大きく依存しているように見える(Cの固溶により真性な結晶磁気異方性が低下する効果⁽⁵⁸⁾も僅かながら含まれている可能性がある)。これについては後で触れる。

なお, 図7(c)より, Feの粒径は973 Kで熱処理した後も数十nm程度の微細粒を保っており, 良好な軟磁気特性

図7 Fe-Ta-C膜におけるFeの{110}面間隔(a), TaCの格子定数(b), 結晶粒径(c), 磁歪λs(d), 比透磁率(e)の熱処理温度依存性。

も維持されていることがわかる。これは, TaCが高融点であり, TaC自体の粒成長が緩慢であるため, 高温でもTaCの超微粒子が膜中に均一に分散した状態が保たれ, そのTaCがFeの粒成長を抑制する作用による。

(3) 磁気特性の組成依存性

図8に823 K(1.2 ks保持)熱処理後のFe-Ta-C膜のHcをFe, Ta, C濃度に対してマッピングした図を示す。図8にはほぼ磁歪零が得られた組成の線も示してあり, これよりC richな組成でλs>0, C poorな組成でλs<0となった。図8ではλs=0組成の近傍で低Hcが得られている。しかし, λs=0の線は熱処理温度上昇に従いしだいにC rich側に移動していくのに対し, 低Hcが得られる中心組成はほとんど動かず, やはりλsの軟磁性への寄与は相対的に小さい。

図8においては, as depo.の状態では非晶質であった膜を○, 結晶質であった膜を●で示してある。熱処理後に低Hcが得られた膜はすべて非晶質から結晶化したものであることがわかる。どこまでFe richな, すなわちBsが高い軟磁性膜が得られるかは主に非晶質形成範囲により限定されていると考えられ, Fe-Ta-C系の場合Bsの上限は

図11 Fe/Fe-Hf-C 多層膜の断面 TEM 像.

図12 比透磁率, 保磁力, 異方性磁界, 飽和磁束密度の積層周期依存性.

nm で $\mu=3700$, $H_c=26$ A/m が得られ, B_s はほぼ 2.0 T を示した. なお, この多層膜は 1023 K の熱処理後も 1000 以上の μ (1 MHz) を示し, B_s が 2 T 以上の従来の多層膜にない非常に高い耐熱性を有している. また, 磁歪は 10^{-6} 台の負の値であるが Fe-Hf-C 層に Co を 2~3 原子 % 添加することにより, 軟磁気特性および B_s の低下なしに多層膜全体としての磁歪をほぼ零にできる. この種の多層膜は中間層自体の B_s が高いため, 従来の非磁性中間層

を用いた多層膜に比べ中間層厚を厚くでき, 総膜厚が厚くなって表面が粗れて来ても確実に柱状晶を分断できるという特徴も有する.

5. 超微細粒化による軟磁性化

この項では, 現在考えられている微細粒化による軟磁性化の機構について述べるとともに, それに基づいた上記炭化物分散型薄膜の考察等についても若干触れる.

(1) 結晶磁気異方性の低減

結晶質で優れた軟磁気特性を得るための古典的な指導原理として, 結晶磁気異方性定数 $K=0$, 磁歪定数 λ_{100} , $\lambda_{111}=0$ が挙げられる. これをほぼ満たすものとしては, Ni-Fe 系合金 (パーマロイ), Fe-Si-Al 系合金 (センダスト), Co 系非晶質合金等がある. これからすると Fe は $K_1=4.72 \times 10^4$ J/m³, $\lambda_{100}=20.7 \times 10^{-6}$, $\lambda_{111}=-21.2 \times 10^{-6}$ とおよそ軟磁性にふさわしくないように見える. しかし, 実際の結晶質軟磁性材料の多くは多結晶体であり, このように多結晶体であることにより, 軟磁気特性の改善が行われ, 実用に供されてきた. この際に結晶粒径に関して 2 つの考え方がある. 1 つは, 方向性珪素鋼板のように結晶粒径をできるだけ大きくし, 容易磁化方向を揃える方法であり, もう 1 つはここで触れる結晶粒の均一な微細化である.

磁壁幅と不純物・析出物等の大きさ (粒径) の相対的な大小関係により, 保磁力の粒径に対する依存性が変化することは Kersten⁽⁶⁰⁾ により示されている. これによると粒径が磁壁幅より大きいときは結晶粒の微細化と共に H_c は粒径に反比例して大きくなる. 結晶粒が磁壁幅より小さい場合の議論については以下に述べる.

結晶粒径が軟磁気特性に影響を与えることはパーマロイ薄膜において古くからよく研究されており, Hoffmann らによる取扱い⁽⁶¹⁾⁻⁽⁶⁵⁾ が現実の薄膜に適用し易い点から良く引用されている. これらは, 元々は薄膜中での磁化ベクトルの微小なゆらぎ (リップル) を説明するための理論であり, Rother⁽⁶⁶⁾ により最初に研究され, Harte ら⁽⁶⁷⁾ により発展させられた. Hoffmann は非線形項 (漏洩磁界) をも考慮して現実に近いモデルを提唱した. Hoffmann の理論を要約すると, 交換相互作用, マクロな一軸異方性, 不均一な異方性 (結晶磁気異方性 + 磁気弾性項), 外部磁界による静磁エネルギー, 個々の結晶からの漏洩磁界による静磁エネルギーの釣り合いにより局所的な磁化の方向が決まり, 保磁力や透磁率が決定されることを示している. これは二次元でのマイクロマグネティクスの問題であり, 解析は上記のエネルギーの総和の最小問題を変分法を用いて解くことにより行われている. この際, 結合領域 (局所的な磁化の方向が揃っていると考えられる領域) 内に含まれる結晶粒の数 N が増えることににより実効的な結晶磁気異方性定

数(K_{eff})が低下するとしている。

$$K_{\text{eff}} = K / \sqrt{N} \quad (1)$$

すなわち、結合領域内の結晶粒は多ければ多いほど軟磁気特性は良くなることになる。その一つの手段として結晶粒の微細化が考えられ、その極限が非晶質であるとも考えられる。このような K_{eff} の低下は直観的には次のようにとらえられる。すなわち、ある限られた領域内の粒子が多くなるに従い、各結晶粒の磁化を平行に揃えようとする結晶粒間の相互作用(交換相互作用や漏洩磁界)が結晶磁気異方性に比べ相対的に強く作用するようになる。これにより、各結晶粒の磁化は結晶磁気異方性の容易軸を向くよりは、膜の平均の容易軸にはほぼ等しい向きを向いたほうが安定になり、巨視的には結晶磁気異方性がかなり小さいかのように振る舞うと理解される。また、式(1)は結晶粒内歪による逆磁歪効果によりもたらされる不均一な異方性を考慮すると次のように表される⁽⁶⁸⁾⁽⁷⁰⁾。

$$U_{\text{eff}} = U / \sqrt{N} \quad (2)$$

ここで U は膜面内での結晶磁気異方性エネルギーと磁気弾性エネルギーの和である。ところで結合領域とは、上記のエネルギー最小問題を解く際に非線形項を含むエネルギーの級数展開が成り立つ条件から数学的に導き出されたもので、平均の磁化困難軸方向に細長い楕円形をしており、その大きさは交換相互作用定数 A 、一軸異方性エネルギー Ku 、膜厚等により決定される。これによると、結合領域の大きさは A の $3/4$ 乗に比例し、 A が大きいほど K_{eff} が低下する。前に述べた炭化物分散膜を例にとると、M、C 濃度が高くなって Fe の結晶粒界に非磁性の炭化物が多く析出するようになると A が低下するので、できるだけ Fe rich な組成が好ましいことになるが、実際には M と C の濃度が高いほうが粒が微細になり易いために最適な M、C 濃度が存在することになる。一方結合領域の大きさは Ku の $5/4$ 乗に反比例するが、 Ku が小さくなり過ぎると磁化の安定方向が定まらなくなり、リップル角が増大して μ が低下することになるため、 Ku についても最適値が存在する。

Hoffmann らによる動的リップル理論⁽⁶³⁾はリップルが観測される薄膜における一斉磁化回転モデルからのずれとして記述されている。すなわちリップルおよびスキュー(長波長の異方性分散)に伴う局所的な反磁界が H_k に付加的に作用し、それらの係数を B, C とすると、磁化回転による μ の値は次式で表される。

$$\mu = Is / \{ \mu_0 \cdot H_k (1 + B + C) \} \quad (3)$$

(Is : 飽和磁化, μ_0 : 真空の透磁率)

B, C は微分磁化率の測定により決定でき、 B には局所異方性分散の尺度となる構造定数 S と呼ばれるファクターが含まれている。 S は、

$$S = D\sigma U / \sqrt{n} \quad (4)$$

(D : 粒径, σ : 定数($\cong 1/\sqrt{2}$),

n : 膜厚/粒径(柱状粒の場合 1))

で表される。

また、Hoffmann は磁壁移動に関しても同様の考察を行い、保磁力(磁壁抗磁力)が次式で表されることを見出して⁽⁶⁴⁾。

$$H_c \propto (D/w)^{1/2} (Is \cdot d)^{-1} S \quad (5)$$

(w : 磁壁幅, d : 膜厚)

これによると保磁力は粒径の 2 乗に比例することになる。(柱状粒の場合は 1.5 乗)

リップル理論は専らパーマロイ薄膜に適用されてきたが、真性な K が大きい Fe 系の薄膜への適用は島津、高橋ら⁽⁶⁹⁾⁽⁷⁰⁾によって初めてなされ、窒化鉄薄膜等において実験との良い一致を示している。彼らは、 $U_{\text{eff}}/Ku \ll 0.1$ でないと理想的な一軸異方性膜に近い μ は得られないとしている⁽⁷¹⁾。Hoffmann の理論は膜面垂直方向の磁化成分を無視しているため、膜厚数百 nm 以上の膜への適用は厳密には問題があるが、前述の Fe-M-C 膜(823 K 熱処理後)について U_{eff} を大雑把に見積ると 10 J/m^3 程度、 $U_{\text{eff}}/Ku \sim 0.08$ 程度となる。この膜の H_k は 160 A/m 程度であり、一斉回転による理想的な μ の値(~ 8000)に比べ実際の μ (~ 5000)はやや低めになっている。すなわち、膜内に僅かながらリップルが存在している状態に有ると考えられる。図 7 において μ が磁歪等よりも粒径に大きく依存しているのはこのことを反映しているものと考えられる。以上リップル理論による説明について述べたが、一方で非晶質に対して考えられたランダム異方性の考え方を用いた Fe 基超微細粒材料の軟磁性の説明もなされており、Herzer はこれにより Finemet の磁気特性を説明している⁽⁴⁶⁾⁽⁷²⁾。ランダム異方性モデルでは、元々はスピン 1 個 1 個に働くランダムな局所磁場を考えているが、Alben ら⁽⁷³⁾は連続体近似を行い、磁気的な結合領域 L を考えて(1)と同様な式を導き、Herzer はこれを用いて H_c が粒径 D の 6 乗に比例することを示した(これは三次元の場合であり、二次元の場合は 2 乗に比例することになり、結果的には Hoffmann の理論と一致する。)

ところで、膜の現実的な微細構造の観点からすると、一般に結晶粒界は有限の厚みを持つ原子配列が乱れた層であり、結晶粒が微細になるほど結晶粒界の占める体積比率が増え、粒径 10 nm 以下になると、その比率は $10 \sim 20\%$ に及ぶと推定される。上に述べた理論はあくまで結晶同士の相互作用しか考慮しておらず、このような粒界部分の寄与は考慮されていない。元の結晶と磁気的性質の異なる粒界相を磁壁が横切る場合の保磁力については Paul によって考察されており、粒界相の A や K とマトリックスの A や K との比が保磁力に効いてくることが示されている⁽⁷⁴⁾。また、結晶粒がより微細になって粒界部分が多くなるほど非晶質としての性質が強く表れることになると考えられる。

(2) 磁歪の低減

微細粒化とは直接関係ないが、Fe の λ_{100} と λ_{111} の符号が異なることを用い、適当な結晶配向性を持たせることにより膜面内の見かけの磁歪を零にする方法が Fe⁽³⁶⁾⁽⁷⁵⁾, Fe-Si⁽⁷⁶⁾ 膜で検討、実現されている。

また、超微細粒になると粒界部分の磁歪の寄与も考慮しなければならないであろう。原子配列の乱れが磁歪に与える影響について考えてみると、例えば Fe-Si-B 系非晶質合金では磁歪が $+1 \times 10^{-5}$ と大きいこと⁽⁷⁷⁾から、正の寄与をすると推察される。すなわち無配向の多結晶 Fe の λ_s は負であるが、粒界部分が正であった場合全体として小さい磁歪を得ることが可能であると考えられる。実際の材料では Fe への C, N, Si 等の固溶による個々の結晶の λ 低減の効果も複合されていることが多いようである。

多層膜においては、 λ_s の符号が異なる膜を交互に積層することによって多層膜全体として平均の磁歪を制御すること⁽⁷⁸⁾も行われ、前に述べた Fe/Fe-Co-Hf-C⁽³⁴⁾ 膜もこの例の一つである。

6. お わ り に

以上述べたように Fe 系の高 Bs 材料の研究はその多くが日本で行われ、ここ 7~8 年で著しく発展してきた。今後更に優れた特性の材料が開発されるものと期待される。例えば、Fe より高い 2.4 T の Bs を有する Fe-Co 合金の磁歪を低減して、薄膜で軟磁性を得ようとする試みも活発化しつつあり、今後の進展が期待される。

また、軟磁性発現機構の理解の面では、多層膜では現象が複雑であり、層間の磁気的相互作用と微細粒化効果の関係等まで含めた詳細な解析はあまりなされておらず、今後の課題であろう。

文 献

- (1) S. Iwasaki: IEEE Trans. Magn., **MAG-20**(1984), 657.
- (2) R. M. Bozorth: *Ferromagnetism*, D. Van Nostrand, (1951), 870.
- (3) 例えば、第14回日本応用磁気学会学術講演概要集, (1990).
- (4) 中谷亮一, 小林俊雄, 大友茂一, 熊坂登行: 応用物理, **59**(1990), 688.
- (5) H. Clow: Nature, **194**(1962), 1035.
- (6) 例えば、藤井寿崇: 磁性薄膜工学, 丸善, (1977), 231.; J. C. Slonczewski, B. Petek and B. E. Argyle: IEEE Trans. Magn., **24**(1988), 2045.
- (7) N. Kumasaka, N. Saito, Y. Shiroishi, K. Shiiki, H. Fujiwara and M. Kudo: J. Appl. Phys., **55**(1984), 2238.; 日本応用磁気学会学術講演概要集, (1983), 92.
- (8) H. Sakakima, K. Osano and Y. Omata: IEEE Trans. Magn., **MAG-23**(1987), 3707.
- (9) 井原慶太, 小佐野浩一, 榊間 博: 電子情報通信学会技術研究報告, MR88-55, (1989).
- (10) N. Terada, Y. Hoshi, M. Naoe and S. Yamanaka: IEEE Trans. Magn., **MAG-20**(1984), 1451.; 日本応用磁気学会学術講演概要集, (1983), 67.
- (11) Y. Nagai, A. Tago, K. Yanagisawa and T. Toshima: J. Appl. Phys., **61**(1987), 3841.
- (12) T. Kobayashi, S. Ootomo and N. Kumasaka: J. Appl. Phys., **61**(1987), 5480.
- (13) R. Sakai and Y. Shimada: J. Appl. Phys., **68**(1990), 4760.
- (14) 種子典明, 宮川長二, 島田 寛, 深道和明: 日本金属学会春期大会講演概要, (1990), 234.; N. Taneko, Y. Shimada, K. Fukamichi and C. Miyakawa: Jpn. J. Appl. Phys., **30**(1991), L195.
- (15) T. Kobayashi, R. Nakatani, S. Ootomo and N. Kumasaka: IEEE Trans. Magn., **MAG-23**(1987), 2746.
- (16) M. Senda and Y. Nagai: Appl. Phys. Lett., **52**(1988), 672.
- (17) Y. Hoshi, M. Seki and M. Naoe: MRS Int'l. Mtg. on Adv. Mats., **10**(1989), 367.
- (18) Y. Nagai, M. Senda and T. Toshima: J. Appl. Phys., **63**(1988), 1136.
- (19) R. Nakatani, T. Kobayashi, S. Ootomo and N. Kumasaka: Jpn. J. Appl. Phys., **27**(1988), 937.
- (20) M. Nagakubo, T. Yamamoto and M. Naoe: J. Appl. Phys., **64**(1988), 5751.
- (21) 松本光功, 柴岩哲二, 坂口秀治: 日本応用磁気学会誌, **13**(1989), 347.
- (22) R. Nakatani, T. Kobayashi, S. Ootomo and N. Kumasaka: Jpn. J. Appl. Phys., **28**(1989), 368.
- (23) Y. Hoshi and M. Naoe: J. Magn. Soc. Jpn., **13**, Suppl. S1, (1989), 571.
- (24) 行徳 明, 富安 弘, 小林 深: 日本応用磁気学会誌, **14**(1990), 375.
- (25) T. Kobayashi, R. Nakatani, S. Ootomo and N. Kumasaka: J. Appl. Phys., **63**(1988), 3203.
- (26) M. Senda and Y. Nagai: J. Appl. Phys., **65**(1989), 1238.
- (27) T. Miyazaki and F. Sato: J. Magn. Magn. Mater., **78**(1989), 40.
- (28) R. Nakatani and T. Kobayashi: J. Appl. Phys., **66**(1989), 4338.
- (29) F. W. A. Dirne, F. J. A. den Broeder, J. A. M. Tolboom, H. J. de Wit and C. H. M. Witmer: Appl. Phys. Lett., **53**(1988), 2386.
- (30) H. J. de Wit, F. W. A. Dirne and C. H. M. Witmer: J. Appl. Phys., **67**(1990), 5131.
- (31) 菅屋正達, 岡山 博, 成宮義和: 日本応用磁気学会誌, **13**(1989), 351.
- (32) K. Katori, H. Hayashi, M. Hayakawa and K. Aso: Appl. Phys. Lett., **54**(1989), 1181.
- (33) H. Okayama, S. Sugeno, O. Kohmoto and Y. Narumiya: J. Appl. Phys., **67**(1990), 5719.
- (34) 長谷川直也, 斎藤正路, 湯岡教行, 藤森啓安: 日本応用磁気学会誌, **15**(1991), 403.
- (35) M. Naoe, M. Yamaga and N. Terada: IEEE Trans. Magn., **MAG-21**(1985), 1900.
- (36) N. Ishiwata, C. Wakabayashi and T. Matsumoto: IEEE Trans. Magn., **MAG-23**(1987), 2152.
- (37) N. Kataoka, M. Hosokawa, A. Inoue and T. Masumoto: Jpn. J. Appl. Phys., **28**(1989), L462.
- (38) N. Kataoka, M. Hosokawa, A. Inoue and T. Masumoto: Mater. Trans. JIM, **31**(1990), 429.
- (39) K. Suzuki: J. Non-Cryst. Solids, **117/118**(1990), 1.
- (40) 照沼幸一, 宮崎雅弘, 川島宏明, 寺園晃二: 日本応用磁気学会誌, **14**(1990), 257.
- (41) K. Katori, H. Hayashi, H. Ohmori, M. Hayakawa and K. Aso: IEEE Trans. Magn., **26**(1990), 1497.
- (42) Y. Watanabe, H. Oura and N. Onozato: IEEE Trans. Magn., **26**(1990), 1500.

- (43) 細川真己, 牧野彰宏: 日本応用磁気学会学術講演概要集, (1990), 31.
- (44) 増本 健, 井上明久, 木村久道: 日本金属学会誌, **41**(1977), 730.
- (45) 吉沢克仁, 小熊 繁, 山内清隆: 日本金属学会春期大会講演概要, (1988), 393.; 吉沢克仁, 山内清隆: 日本金属学会誌, **53**(1989), 241.
- (46) G. Herzer: IEEE Trans. Magn., **25**(1989), 3327.
- (47) K. Hono, A. Inoue and T. Sakurai: Appl. Phys. Lett., **58**(1991), 2180.
- (48) 嶋 敏之, 鴻岡教行, 藤森啓安: 日本金属学会秋期大会講演概要, (1990), 422.
- (49) K. Suzuki, N. Kataoka, A. Inoue, A. Makino and T. Masumoto: Mater. Trans. JIM, **31**(1990), 743.
- (50) K. Suzuki, A. Makino, N. Kataoka, A. Inoue and T. Masumoto: Mater. Trans. JIM, **32**(1991), 93.
- (51) 新野さゆり, 牧野彰宏, 鈴木清策, 井上明久, 増本健: 日本金属学会春期大会講演概要, (1991), 461.
- (52) 長谷川直也, 斎藤正路: 電子情報通信学会技術研究報告, MR89-12, (1989).
- (53) 長谷川直也, 斎藤正路: 日本応用磁気学会誌, **14**(1990), 313.
- (54) 長谷川直也, 斎藤正路, 小島章伸, 牧野彰宏, 見崎吉成, 渡辺 徹: 日本応用磁気学会誌, **14**(1990), 319.
- (55) 長谷川直也, 斎藤正路: 日本金属学会誌, **54**(1990), 1270.
- (56) 長谷川直也, 斎藤正路: 日本金属学会春期大会講演概要, (1990), 503.
- (57) T. Kobayashi, R. Nakatani, S. Ootomo and N. Kumasaka: J. Appl. Phys., **64**(1988), 3157.
- (58) T. Kobayashi, R. Nakatani and N. Kumasaka: J. Magn. Mater., **81**(1989), 259.
- (59) I. M. Puzey: J. Phys. Soc. Jpn., **17**, Suppl. B1, (1962), 317.
- (60) M. Kersten: Z. Phys., **44**(1943), 63.
- (61) H. Hoffmann: J. Appl. Phys., **35**(1964), 1790.
- (62) H. Hoffmann: IEEE Trans. Magn., **MAG-4**(1968), 32.
- (63) H. Hoffmann: Phys. Stat. Sol., **33**(1969), 175.
- (64) H. Hoffmann: IEEE Trans. Magn., **MAG-9**(1973), 17.
- (65) H. Hoffmann: Thin Solid Films, **58**(1979), 223.
- (66) H. Rother: Z. Phys., **168**(1962), 42.
- (67) K. J. Harte: J. Appl. Phys., **39**(1968), 1503.
- (68) W. D. Doyle and T. F. Finnegan: J. Appl. Phys., **39**(1968), 3355.
- (69) T. Shimatsu, M. Takahashi and T. Wakiyama: J. Magn. Soc. Jpn., **13**, Suppl., S1, (1989), 577.
- (70) M. Takahashi and T. Shimatsu: IEEE Trans. Magn., **26**(1990), 1485.
- (71) 島津武仁, 高橋 研: 日本応用磁気学会学術講演概要集, (1990), 278.
- (72) G. Herzer: IEEE Trans. Magn., **26**(1990), 1397.
- (73) R. Alben, J. J. Becker and M. C. Chi: J. Appl. Phys., **49**(1978), 1653.
- (74) D. I. Paul: AIP Conf. Proc., **29**(1975), 545.
- (75) 細野彰彦, 島田 寛: 電気学会マグネティクス研究会資料, MAG-88-119(1988).
- (76) A. Hosono and Y. Shimada: J. Appl. Phys., **67**(1990), 6981.
- (77) H. Fujimori, K. Arai, H. Saito, T. Masumoto and N. Tsuya: Jpn. J. Appl. Phys., **15**(1976), 705.
- (78) F. W. A. Dirne, J. A. M. Tolboom, H. J. de Wit and C. H. M. Witmer: J. Magn. Mater., **83**(1990), 399.

<新 刊 案 内>

新 熱 測 定 の 進 歩

日本熱測定学会 編

本書は化学熱力学および熱物性の最近の進歩を紹介する目的で日本熱測定学会編集委員会により刊行されたもので, 化学熱力学および熱物性に関してどのようなデータベースがあり, どのように利用されるか, が10の専門分野について解説されている。

パソコン用化学平衡計算ソフト, CEPP(新居ら), 熱力学データベースの応用(横川), 化合物半導体の気相-固相平衡データとデータベース化(関ら), Thermochemical Data Bank System: THERDAS(Hackら), 合金状態図のデータベース(石田ら), 固体材料の熱物性データ(新井), などの項目では, 合金設計,

金属材料評価, 無機素材プロセスなどにおけるデータベース化の作業, 方法論や計算機利用技術の特徴が要領良く記述されており, 金属関係の研究者や技術者にとって入門書としても専門書としても有益な内容となっている。その他, Advanced Thermal Analysis System: ATHAS(Wunderlich), PROPATH: 流体の熱物性値プログラム(プロパス・グループ)など, 高分子材料や有機物質に関するデータベースも網羅されている。

[K. I.]

[B5判 134頁 1990年 8,000円 (株)リアライズ社]