

氏名	たかはしゆきこ 高橋 有紀子		
授与学位	博士(工学)		
学位授与年月日	平成13年3月26日		
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項		
研究科、専攻の名称	東北大学大学院工学研究科(博士課程)電子工学専攻		
学位論文題目	(C,N)添加 Fe 基合金薄膜における非平衡 α' , α'' , γ 相の合成と磁性に関する研究		
指導教官	東北大学教授 高橋 研		
論文審査員	主査 東北大学教授 高橋 研	東北大学教授 荒井 賢一	東北大学教授 坪内 和夫
			東北大学助教授 角田 匡清

論文内容要旨

第1章 序論

本章では、Fe-N系で観測される巨大磁気モーメントの発見から現在に至るまでの、実験及び理論の両面からの研究経緯と問題点から、本研究の展開について概説している。

巨大磁気モーメントを有すると考えられていた α'' -Fe₁₆N₂の飽和磁化は高々240 emu/gであることが筆者らの研究グループにより既に明らかにされている。この飽和磁化値は、各種の方法で計算された理論値とほぼ一致する。故に、Fe-N系で観測される巨大磁気モーメントの起源は未だ明らかになっていない。 α'' -Fe₁₆N₂は α' -Fe-Nが α -Feと γ' -Fe₄Nへ分解する途中に準安定的に形成される中間生成物であることから、その結晶構造はbct及びfct構造の2つの見方ができる。磁気モーメントが増加する可能性として、bct構造(α')では置換型及び侵入型元素の種類による違い、fct構造(γ)では磁気体積効果が挙げられる。置換型元素としてはSlater-Pauling曲線においてFeをNiで置換するとNiの低濃度側において磁気モーメントが増加することからNiに、侵入型元素としては巨大磁気モーメントを報告しているグループが不純物の混入しやすい条件で成膜を行っていることからCに着目し、 α' -Fe-NへのNi及びCの添加効果について検討を行う。fct構造を念頭においた検討では、 γ -Feの磁気モーメントが単位胞体積の増加に対して急激に増加することに着目し、 γ -Fe-Nの磁気モーメントに対する体積効果について検討を行う。

本研究では(C,N)を添加されたFe基合金薄膜における非平衡 α' , α'' , γ 相を合成し、相と磁性(飽和磁化及び磁気異方性)との相関を明らかにすることを目的とした。

第2章 実験及び解析方法

本章では、本研究で用いた合金薄膜の成膜並びに熱処理方法、構造解析、磁気特性の測定及びその解析法に関して記述している。

第3章 Fe₁₆N₂スパッタ薄膜の α' 及び α'' 相の形成と磁性

本章では種々のプロセスで α' 及び α'' -Fe₁₆N₂を作製し、その構造と磁性について記述している。

その中でも、不純物を排除した超清浄雰囲気中における成膜プロセス(UC プロセス)で作製された α' -Fe₁₆N₂ は、通常の成膜プロセス(Normal プロセス)で作製された薄膜に比して結晶配向性が向上していることがX線回折及び電子線回折による検討より明らかとなった。これは、成膜雰囲気を清浄化したことにより、結晶成長を阻害する薄膜中の不純物酸素濃度が 1 at% から 0.3 at% へ低減したためと考えられる。

(α' + α'')-Fe₁₆N₂ 及び α -Fe-N の飽和磁化が約 230 emu/g であること及び N サイトの規則化に飽和磁化が依存しないことを考慮すると、 α' -Fe₁₆N₂ の飽和磁化は従来の報告通り高々 240 emu/g であることが再確認された。

(α' + α'')-Fe₁₆N₂ の磁気異方性について検討を行った。その結果、室温において結晶磁気異方性定数は $K_1 = 8.1 \times 10^6$ erg/cm³, $K_2 = 1.6 \times 10^6$ erg/cm³, $K_3 = 1.9 \times 10^5$ erg/cm³ であり、一軸磁気異方性定数 K_u は 9.7×10^6 erg/cm³ となることがわかった。

第 4 章 Ni 置換された($\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x$)-N(x = 0-0.3)スパッタ薄膜の α' 相の合成と磁性

本章では α' 相における置換型元素である Ni を添加した($\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x$)-N スパッタ薄膜の構造と磁性について記述している。Fe-Ni 二元状態図では Ni 濃度が 10 at% 以下においてのみ α' 相の単相が形成されるが、スパッタ法を用いることにより、Ni 濃度が 30 at% 以下の広い範囲で α' -($\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x$)-N スパッタ薄膜の合成に成功した。特に Ni 濃度が 10 at% 以下では α' -($\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x$)₁₆N₂ の合成に成功している。

Fig.1 に N を 11 at% 含む α' -($\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x$)₁₆N₂ スパッタ薄膜の飽和磁化を Ni 濃度に対して示す。図中には α' -($\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$)₁₆N₂ スパッタ薄膜の飽和磁化についても合わせて示す。 α' -($\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x$)₁₆N₂ の飽和磁化は Ni 濃度の増加とともに単調に減少している。このことより、Ni が巨大磁気モーメントの出現に寄与していないことがわかる。また、 α' -($\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$)₁₆N₂ においても、Co 濃度の増加とともに飽和磁化は増加するが、Co が 10 at% 以上では α' -($\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$)₁₆N₂ の合成が困難である。このことより、Co も巨大磁気モーメントの出現に寄与していないことが明らかとなった。 α' -($\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x$)₁₆N₂ 及び α' -($\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$)₁₆N₂ スパッタ薄膜の飽和磁化を x = 0 に外挿して得られる α' -Fe₁₆N₂ の飽和磁化は約 220 emu/g である。

磁化曲線より磁気異方性について検討を行った。一軸磁気異方性定数 K_u は N 濃度に因らず Ni 濃度の増加とともに減少し、Ni 濃度に因らず N 濃度の増加とともに増加する。結晶磁気異方性定数 K_3 は、Ni 濃度に因らず N 濃度の増加とともに単調に減少し、N 濃度に因らず Ni 濃度の増加とともに減少することが明らかとなった。いずれも 10^5 erg/cm³ のオーダーである。

第 5 章 C 置換型 Fe-(C-N)スパッタ薄膜の α' 相の合成と磁性

本章では、 α' 相における侵入型元素である C を添加した Fe-(C-N)スパッタ薄膜の構造と磁性について記述している。バルク材では単相での合成が困難である α' -Fe-C 及び α' -Fe-(C-N)単相の薄膜が C 濃度として 12 at% までの範囲で合成できることを示した。構

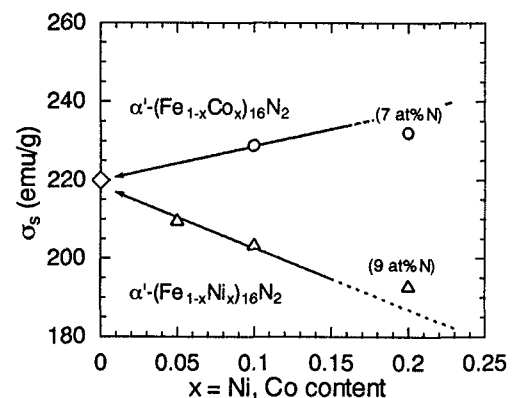


Fig.1 α' -($\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x$)₁₆N₂ 及び α' -($\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$)₁₆N₂ の飽和磁化の Ni 及び Co 濃度依存性。

造解析の結果, C 及び N とともに Fe 格子の c 軸方向に選択的に侵入し bct 構造となっていることが明らかとなった。

Fig.2 に α' -Fe₁₆(C,N)₂ の飽和磁化の C 濃度依存性を示す。 α' -Fe₁₆N₂ の N を C で置換すると飽和磁化は減少していることから, C も巨大磁気モーメントの出現に寄与していないことが明らかとなった。

Fig.3 に磁化曲線より求めた α' -Fe-C, α' -Fe-N 及び α' -Fe-(C-N) の一軸磁気異方性定数 K_u を (N+C) 濃度に対して示す。 α' -Fe-N の K_u は N 濃度の増加とともに単調に増加し, 正值を示す。 一方, α' -Fe-C の K_u は C 濃度の増加とともに減少し, 負値を示す。 α' -Fe-N 及び α' -Fe-C とともに bct 構造を有していながら, 侵入型元素によって磁気異方性が異なり, α' -Fe-N では磁化容易軸が c 軸方向であるのに対し, α' -Fe-C では c 面内となっている。 更に C 濃度が 4~8 at% の α' -Fe-C の保磁力は約 2 Oe と小さな値を示し, 飽和磁化は純 Fe と等しい約 210 emu/g であり, かつ約 250°C まで熱的に安定であることから, この材料が高飽和磁束密度を有する書き込み用磁気ヘッド材料として有望であることがわかる。 この α' -Fe-C に N を添加すると K_u は負から正へと増加することから, α' -Fe-C に適当な濃度の N を添加することにより $K_u = 0$ となり, 軟磁気特性の優れた材料が実現する可能性がある。

第 6 章 (Fe_{1-x}Ni_x)-N (x = 0, 0.2-0.4) スパッタ薄膜の γ 相の合成と磁性

本章では γ -(Fe_{1-x}Ni_x)-N スパッタ薄膜の構造と磁性について記述している。

$x = 0$ の高温安定相である γ -Fe-N を, γ -Fe と格子定数の近い Cu を中間層として用いることにより室温において合成することに成功した。 なお, 磁化測定及び構造解析の精度を上げるために多層化している。 構造解析の結果, γ -Fe-N の単位胞体積は γ -Fe-N 層厚及び N 濃度により制御可能であることが明らかとなった。

Fig.4 に γ -Fe-N の磁気モーメントに対する体積効果を示す。 図中には参考のために Matsui らによって報告された γ -Fe の磁気モーメントの変化についても示す。 測定温度は 23 K である。 いずれの N 濃度においても, 磁気モーメントは単位胞体積の増加とともに

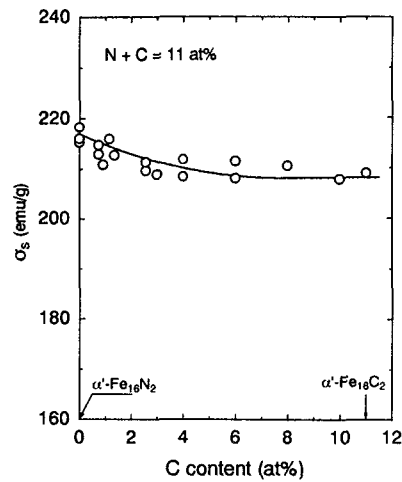


Fig.2 α' -Fe₁₆(C,N)₂ の飽和磁化の C 濃度依存性。

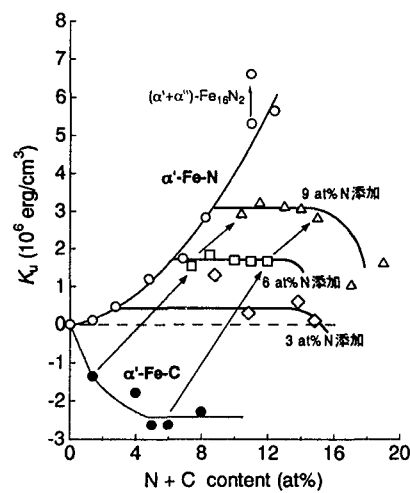


Fig.3 磁化曲線より算出した α' -Fe-C, α' -Fe-N 及び α' -Fe-(C-N) の一軸磁気異方性定数 K_u の (N+C) 濃度依存性。

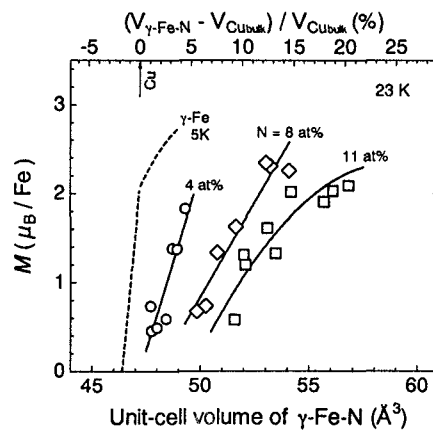


Fig.4 γ -Fe-N/Cu 多層膜における γ -Fe-N の磁気モーメントの単位胞体積に対する依存性。

急激に増加し、11 at%Nを含む γ -Fe-Nでは最大 $2.2 \mu_B$ を示す。このことから、さらに単位胞体積の大きな γ -Fe-Nが作製されれば低温において大きな磁気モーメントを示す可能性がある。しかし、これらの現象は低温での変化であるので、今回作製した γ -Fe-Nそのものは現在論争となっている室温において観測される巨大磁気モーメントの直接的な起源ではない。

第7章 α' , α'' , γ -Fe-Nの磁気モーメント

本章では第6章で得られた知見をふまえて巨大磁気モーメントの起源について考察している。 α'' -Fe₁₆N₂の分解過程と γ -Fe-Nの構造と磁性とを合わせて検討することにより、 α'' -Fe₁₆N₂が α -Feと γ' -Fe₄Nへ分解する途中に形成され得る γ 相類似の電子状態が巨大磁気モーメントの起源と推察された。

第8章 結論

本章では本研究で得られた結論を総括している。

α'' -Fe₁₆N₂の飽和磁化は従来の報告通り高々240 emu/gであることが再確認され、Fe-N系で観測される巨大磁気モーメントの起源はいまだ明らかになっていない。 α'' -Fe₁₆N₂が bct 及び fct 構造の2つの見方ができることに着目して、その構造と磁性について検討を行った。その結果、置換型元素である Ni, 侵入型元素である C は巨大磁気モーメントの出現に寄与していないこと、及び γ -Fe-Nの磁気モーメントが低温において大きな体積効果を示すことが明らかとなった。 α'' -Fe₁₆N₂の分解過程と γ -Fe-Nの構造と磁性とを合わせて検討することにより、 α'' -Fe₁₆N₂が α -Feと γ' -Fe₄Nへ分解する途中に形成され得る γ 相類似の電子状態が巨大磁気モーメントの起源と推察された。

C濃度が4~8 at%の α' -Fe-Cスパッタ薄膜は保磁力が約2 Oe, 飽和磁化は純Feと等しい約210 emu/gの磁気特性を示しかつ約250°Cまで熱的に安定であることから、この材料が書き込み用磁気ヘッド材料として有望であることを明らかにした。磁気異方性の解析により、 α' -Fe-Cに適当な濃度のNを添加することにより $K_u = 0$ の状態が実現し、さらに軟磁気特性に優れた材料が得られる可能性があることを示した。

論文審査の結果の要旨

Fe-N系の巨大磁気モーメントの起源と考えられていた α'' -Fe₁₆N₂の磁化は240 emu/gであることが著者らの研究グループにより既に明らかにされている。著者は、 α'' -Fe₁₆N₂は α' -Fe-Nが γ -Fe₄Nへ分解する途中に準安定的に形成される中間生成物であり、その結晶構造はbct及びfct構造の2つの見方ができることに着目した。Fe-N系の磁気モーメントが増加する可能性としては、bct構造(α')における置換型及び侵入型元素の種類による違い、fct構造(γ)における磁気体積効果が挙げられる。そこで本研究では(C,N)添加されたFe基合金薄膜の非平衡相の合成を試み、相と磁性との相関を明らかにした。本論文はその研究成果についてまとめたもので、全文8章よりなる。

第1章は序論である。

第2章では、本研究で用いた薄膜の成膜方法並びに構造解析、磁気測定方法について記述している。

第3章では、超清浄雰囲気下でのプロセスを用いて($\alpha'+\alpha''$)-Fe₁₆N₂薄膜を作製し、その構造と磁性について述べている。 α'' -Fe₁₆N₂の飽和磁化(α_s)は不純物としての含有酸素濃度を1 at.%から0.3 at.%まで減少させても240 emu/gとなることを再確認し、同時にこの相が示す結晶磁気異方性定数を決定した。

第4章では、 α' 相における置換型元素としてNiを添加した効果について検討している。スパッタ法によりNi濃度として約30 at.%までの広い範囲で α' -(Fe-Ni)-N薄膜の合成に成功した。 α' -Fe₁₆N₂構造のFeをNiで置換した際の α_s はNi濃度の増大に伴い単調減少を示すことから、 α' については α'' -Fe₁₆N₂が高飽和磁気モーメントを示さない事を別の観点から確認した。

第5章では、 α' 相における侵入型元素であるCを添加した効果について検討している。バルク材では単相での合成が困難である α' -Fe-C単相の薄膜がC濃度として約12 at.%までの範囲で合成できることを示した。 α' -Fe₁₆C₂の α_s は α' -Fe₁₆N₂に比して約4%低いことを明らかにしている。また α' 相の一軸磁気異方性定数の符号は、 α' -Fe-Nでは正值でありN濃度の増加とともに著しく増加するのに対し、 α' -Fe-Cでは負値となりC濃度の増加とともに減少することを新たに見出した。これは磁気物理的に興味ある知見である。更にC濃度が4~8 at.%の α' -Fe-Cは α_s が約210 emu/g、面内保磁力約2 Oeを示し、かつ約250℃まで熱的に安定であることから、高飽和磁束密度を有する書き込み用磁気ヘッド材料として有望であることを提言している。これは、工学的に非常に有用な知見である。

第6章では、 γ -Fe-Nの磁気モーメントに対する体積効果について検討を行っている。多層膜構造とすることで高温安定相である γ -Fe-Nの合成に成功し、23 Kにおいて磁気モーメントの増加率が0.29 $\mu_B/\text{\AA}^3$ の大きな値を示すことを明らかにした。

第7章ではFe-N系の巨大磁気モーメントの起源について考察を行っている。第6章で得られた知見をふまえ、 α'' -Fe₁₆N₂が γ -Fe₄Nへ分解する途中に形成され得る γ 相類似の電子状態が巨大磁気モーメントの起源となりうることを推察している。これは新材料開発への指針として、有用な知見である。

第8章は結論である。

以上要するに本論文は、(C,N)添加Fe基合金薄膜の相と磁性との相関を明らかにし、Fe-N系において巨大磁気モーメントを得るための指針並びに高飽和磁束密度と優れた軟磁気特性を合わせ持つ新たな書き込み用磁気ヘッド材料を提案したものであり、磁気物性工学並びに電子工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。