

メスバウアー効果を用いたFe-Al-Si-Ni薄膜の構造解析

宮崎雅弘, 小松高行*, 松下和正*

(平成4年12月17日受理)

Mössbauer Effect Study of Structural Changes in
Fe-Al-Si-Ni Thin Films

Masahiro Miyazaki, Takayuki Komatsu* and Kazumasa Matusita*

(Received December 17, 1993)

Fe-Al-Si-Ni magnetic films with a thickness of 1 μm were deposited on crystallized-glass substrates by rf magnetron sputtering, and the changes in magnetic properties and microscopic structural changes in the films due to the annealing were investigated. The films annealed at 500°C exhibit excellent soft magnetic properties as for recording head materials. Furthermore, the films with high saturation magnetic-flux densities of 1.48 T were obtained. It was found through conversion electron Mössbauer spectroscopy that the disorder structure of α -type in as-sputtered films transforms into the ordered structure consisting of a mixture of B2- and DO₃-types at the temperature of 500°C.

1. 緒 言

高度情報化社会の発達とともに磁気記録デバイスの小型化、大容量化が進み、現在高密度記録の要求が高まっている。高密度記録を実現させるためには、磁気ヘッドの狭ギャップ化ならびに記録媒体の高保磁力化を行う必要がある。これに伴い、磁気ヘッド材料の特性には高飽

和磁束密度かつ高透磁率が要求されている。これまでに高性能磁性薄膜の開発が、多くの組成系で行われており、特にFe系磁性薄膜は高飽和磁束密度が得やすいことから様々な試みがなされている^{1)~6)}。これらの材料の中で、とりわけFe-Al-Si(センダスト)薄膜は優れた軟磁気特性を有することからMIG(Metal in Gap)ヘッド用磁性材料として広く用いられている。しかしながら、この材料の飽和磁束密度は1.0~1.1Tとあまり高くない。一方、このセンダスト薄膜にNiを数%添加すると、軟磁気特性を損なわず飽和磁束密度を増加させることが可能である⁷⁾。いわゆるスーパーセンダストと呼ばれる材料である。磁気ヘッド材料に要求される高飽和磁束密度を有し軟磁性を示すスーパーセンダストは、次世代の磁気ヘッド材料として期待されるにもかかわらず、この系の研究はあまり報告されていない^{8)~10)}。

そこで本研究では、RFマグネトロンスパッタ装置によりスーパーセンダスト薄膜を作製し、内部転換電子メスバウアー分光法(CEMS: Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy)を用い、熱処理による構造変化の挙

TDK(株) 記録デバイス事業本部: 〒400-04 山梨県中巨摩郡甲西町宮沢160

* 長岡技術科学大学 工学部: 〒940-21 新潟県長岡市上富岡町1603-1

Data Storage Components Business Group, TDK Co. 160 Miyazawa, Kousai-cho, Nakakoma-gun, Yamanashi 400-04, Japan

* Faculty of Engineering, Nagaoka University of Technology 1603-1 Kamitomioka-cho, Nagaoka-shi, Niigata 940-21, Japan

動を調べた。また、磁気特性、電気特性を測定することにより微視的構造と軟磁性発現との関連性およびNi添加による諸特性への影響についても言及した。

2. 実験方法

薄膜試料は、高周波マグネトロンスパッタリング法を用いて水冷した結晶化ガラス基板上に作製した。膜厚は1 μ mとした。真空系は、ターボ分子ポンプと油拡散ポンプから成り、基板へのゴミの付着を防ぐためにスパッタアップ方式を用いた。熱処理はAr-H₂雰囲気中において300~700 $^{\circ}$ Cの各温度で60分間行った。昇温及び降温速度は、5 $^{\circ}$ C/min.とした。実効透磁率 μ_{eff} は、Ni-Znフェライトコアに薄膜試料を接触した場合と接触しない場合のインダクタンスの差を測定し、計算から求めた。保磁力Hcの測定は、薄膜ヒストロスコープによって行った。飽和磁束密度Bmsは、振動試料型磁力計(VSM)を使用して室温で測定した。電気抵抗は、直流四端子法を用い室温で測定した。

Fe原子の状態は放射性同位体⁵⁷Coから放出される14.4keVの γ 線によって励起された試料中の⁵⁷Feが、基底状態に戻る過程で放出する7.3keVの内部転換電子を利用する内部転換電子メスbauer分光法によって測定した。Fig.1に本研究に使用したメスbauer装置の概略を示す。 γ 線には金属Rhに密封された放射線強度10mCi(370MBq)の⁵⁷Coを使用し、等加速度駆動によって最大速度 ± 10 mm/sまで γ 線エネルギーをドップラーシフトさせた。内部転換電子の検出にはアルミ製のガスフロー型2 π 検出器を使用し、電子検出用のQガスにはHe:90%-CH₄:10%(流量約100ml/min.)を用いた。検出器から得られた信号を波高分析器によって選別し、一定以上のエネルギーをもつ信号パルスだけを線源の速度と同期

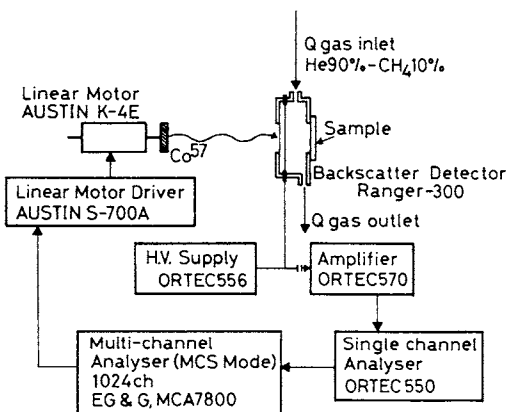


Fig.1 Schematic diagram of the CEMS system.

させた1024マルチチャンネルアナライザーによって計数しメスbauerスペクトルを得た。速度軸の分解能は512チャンネルである。得られたデータは、数種の磁気分裂したローレンツ関数の重ね合わせと仮定して逐次近似を行った。 γ 線は薄膜試料に垂直に照射させた。メスbauerスペクトルの測定はすべて室温で行ない、速度の校正には1 μ m厚の純鉄スパッタ膜を用いた。

本研究で得られた薄膜試料の組成は、EPMAによる分析の結果Fe_{75.9}Al_{9.0}Si_{12.4}Ni_{2.7}(at.%)であった。

3. 結果

3.1 磁気特性

Fig.2に、スーパーセンダスト薄膜における保磁力と実効透磁率の熱処理温度依存性を示す。センダスト薄膜と同様^{11),12)}に500 $^{\circ}$ Cの熱処理で著しく特性が改善され、それ以上の温度で保磁力は徐々に増加し実効透磁率は減少した。さらに、磁歪もas-depo.状態から500 $^{\circ}$ Cの熱処理にかけて 5×10^{-6} から 1×10^{-6} まで減少した。

Fig.3に、飽和磁束密度の熱処理温度依存性を示す。比較のために、センダスト薄膜の変化¹²⁾も示した。400 $^{\circ}$ C以上の熱処理で飽和磁束密度は増加しており、この挙動はセンダスト薄膜と類似している。しかしながら、飽和磁束密度の値がセンダスト薄膜と比較してかなり大きいことから、結晶構造およびFeとNi原子間の磁気的相互作用は熱処理温度に大きく影響を受けると考えられる。

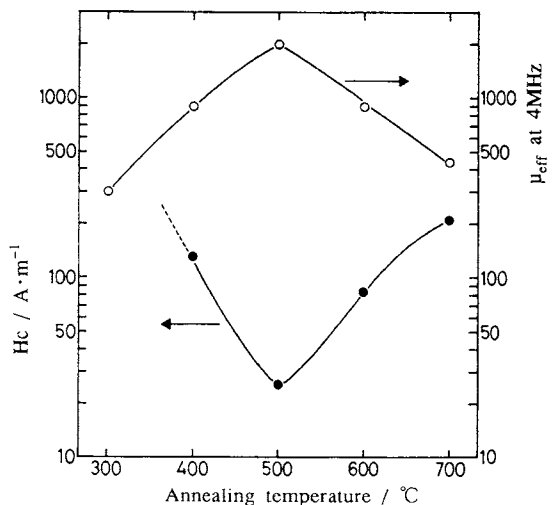


Fig.2 Coercive force Hc(●) and effective permeability μ_{eff} (○) for Fe-Al-Si-Ni films annealed at various temperatures.

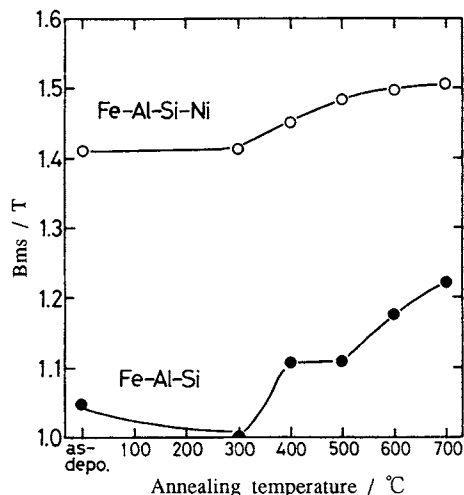


Fig.3 Saturation magnetic flux density B_{ms} For Fe-Al-Si-Ni(○) and Fe-Al-Si(●) films annealed at various temperatures.

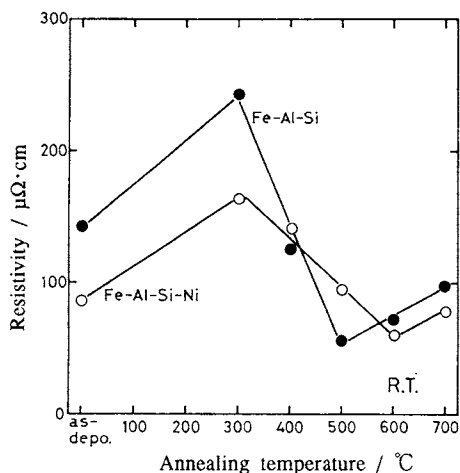


Fig.4 Electrical resistivity for Fe-Al-Si-Ni(○) and Fe-Al-Si(●) films annealed at various temperatures.

3.2 電気抵抗

Fig.4に、室温における電気抵抗の熱処理温度依存性を示す。同図中に、センダスト薄膜の値も併せて示した。両薄膜とも電気抵抗の変化の挙動は非常に類似している。as-depo.から300°Cにかけての現象については、現段階ではまだ明らかではない。300°Cから500°Cあるいは600°C付近までは、原子配列の規則化が進行するため電気抵抗は小さくなるが、700°Cになると規則構造が破壊

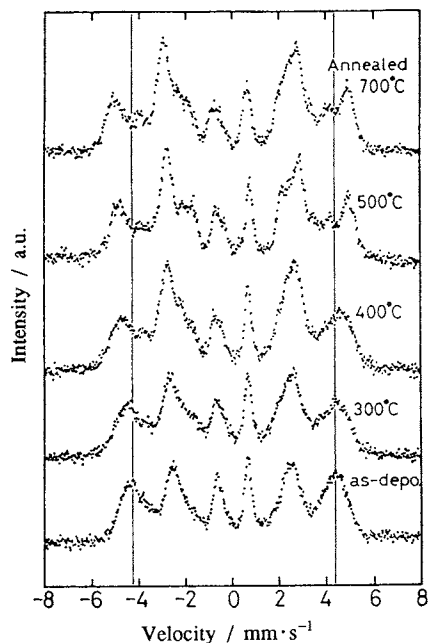


Fig.5 Conversion electron Mössbauer spectra for Fe-Al-Si-Ni films annealed at various temperatures.

され不規則構造に近づき、かつ結晶粒の粗大化¹²⁾により粒界が絶縁相として働くために大きくなると考えられる。ここで注目すべきことは、優れた軟磁気特性が得られた熱処理温度(500°C)における両薄膜の電気抵抗値である。磁気ヘッドのように高周波帯域まで使用する場合、渦電流損失を小さくするために電気抵抗値を高くしなければならない。500°Cの熱処理におけるスーパーセンダスト薄膜の電気抵抗(約100μΩcm)は、センダスト薄膜の値(約50μΩcm)より高いため、磁気ヘッド材料として有望である。

3.3 メスバウアースペクトル

Fig.5に、スーパーセンダスト薄膜の熱処理温度によるメスバウアースペクトルの変化を示す。比較のためセンダスト薄膜のスペクトル変化をFig.6に示す。両薄膜とも熱処理前(as-depo.)のスペクトルは非常にブロードであり、bcc構造におけるFe原子の周囲の環境が磁氣的に揺らいでいると考えられる。熱処理温度が高温になるにつれ、スペクトルに新しいピークが出現し、かつピークの形がシャープになってきている。この挙動は、熱処理によりなんらかの構造変化が生じていることを示唆している。さらにスペクトルの最も外側のピークに注目すると、高温になるにつれ幅が広がっていることがわかる。特にスーパーセンダスト薄膜において、この部分の内部

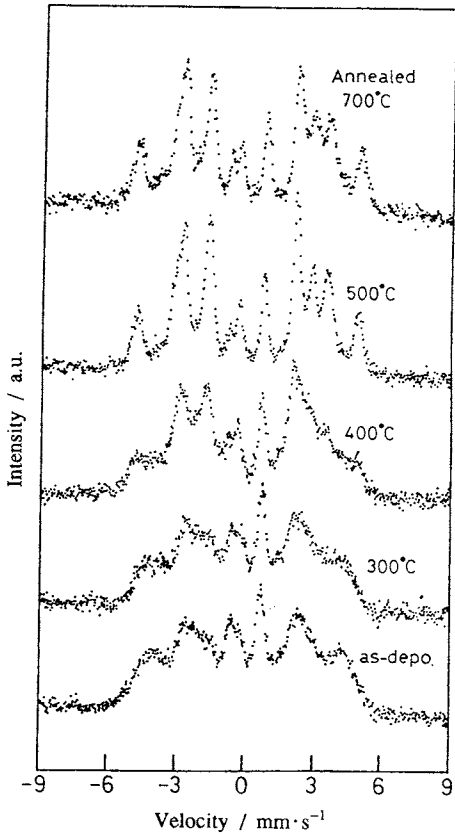


Fig.6 Conversion electron Mössbauer spectra for Fe-Al-Si films annealed at various temperatures.

磁場を $H_i(\max)$ として飽和磁束密度の変化と対応させてみると、Fig.7に示すように直線関係が得られた。

4. 考 察

4.1 スーパーセンドラスト薄膜の熱処理に伴う構造変化
メスbauerスペクトルの解析を行なう前に、これまで得られた結果をまとめてみることにする。

(1) as-depo.状態におけるスーパーセンドラスト薄膜は軟磁性を示さず、500°Cの熱処理によって良好な特性が得られる(Fig.2)。この挙動は、センドラスト薄膜と非常に類似している¹²⁾。

(2) 500°C熱処理試料の飽和磁束密度は約1.48Tであり、センドラスト薄膜の値と比較してかなり大きい(Fig.3)。

(3) 熱処理によるメスbauerスペクトルの変化は、センドラスト薄膜の場合と類似している。

以上の点を考慮して、スペクトルの解析を行なうことにする。一般に、センドラスト薄膜は400~600°Cの熱処理により軟磁性を示すことが知られている¹³⁻¹⁶⁾。この軟磁

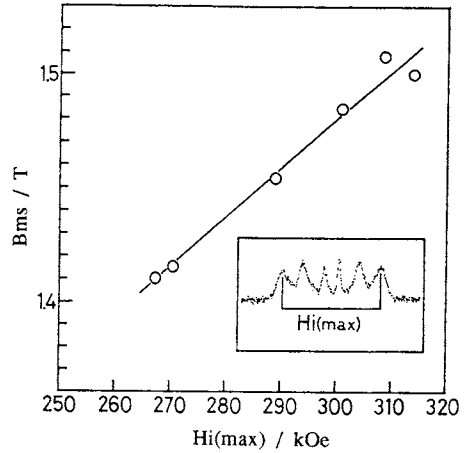


Fig.7 Relationship between the values of the largest internal magnetic field $H_i(\max)$ and the saturation magnetic flux density B_{ms} for Fe-Al-Si-Ni films annealed at various temperatures.

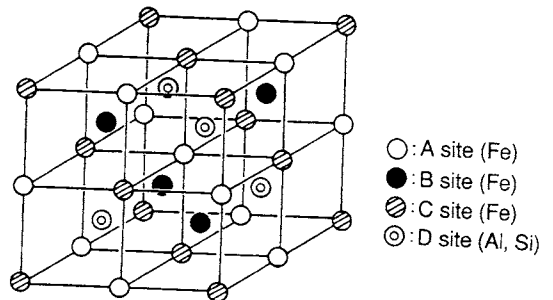


Fig.8 Unit cell of the $Fe_3(Al,Si)$ DO_3 -type ordered structure.

Site A and C are surrounded by 4Fe atoms and 4Al,Si atoms. Site B is surrounded by 8Fe atoms.

性発現の要因は、膜構造が熱処理によって不規則な α 構造から DO_3 規則構造へ相転移するためであると報告されている¹⁷⁻¹⁹⁾。Fig.8に、理想的な $Fe_3(Al,Si)$ 型 DO_3 規則格子を示す。この図のように8個のbccのセルからなる規則構造には4つの部分格子(A, B, C, D)があり、かつ2種類の異なるFeサイトが存在する。1つはbccのコーナーに位置し、隣接する原子に4個のFeと4個のAl, Siを持つFeサイト(A, C)であり、もう1つはbccの体心に位置し、隣接する原子に8個のFeを持つFeサイト(B)である。Al, Si原子は、選択的にDサイトに配置される。

僅かなNi原子を含むスーパーセングラスト薄膜の場合も、セングラスト薄膜と同様に不規則構造からDO₃やB2などの規則構造へ転移するために軟磁性が得られると考えられる。ここでいうB2構造とは、DO₃構造へ転移する前段階的規則構造であり8個のbccセルのコーナーにFe原子が配置し、体心部は各原子がランダムに配置している状態である。

Fig.5の500℃のスペクトルより、スーパーセングラスト薄膜の超微細構造はセングラスト薄膜(Fig.6)と比較してかなり複雑であることがわかる。まず500℃の熱処理で構造は主にDO₃相であると仮定し、フィッティングを行なった。この場合、Ni原子の存在する位置として2種類が考えられる。一つはNi原子が体心のAlあるいはSi原子と置換する場合であり、このときのFeサイトの周囲の状況は8Fe, 4Fe+4(Al,Si), 4Fe+1Ni+3(Al,Si)等が考えられる。もう一つはNi原子がコーナーのFe原子と置換される場合であり、Feサイトの周囲の状況は8Fe, 7Fe+1Ni, 4Fe+4(Al,Si)等が考えられる。この仮定をもとに二項分布モデルから、今回作製したスーパーセングラスト薄膜の組成でDO₃構造を形成した場合の様々なFeサイトの存在割合を見積もった。さらにFe-Al, Fe-Siバルク合金で報告されているFeサイトの周囲のFe原子数とそれらの状態での内部磁場との関係⁽²⁰⁾⁻⁽²⁴⁾より、スーパーセングラスト薄膜の各サイトでの内部磁場を求めた。Fig.9に、Ni原子がコーナーのFe原子と置換されると仮定してフィッティングを行った結果を示す。この図のように、スペクトルとの一致はあまり良くない。Ni原子が体心のAlあるいはSi原子と置換すると仮定しても良好な一致は得られなかった。次に、500℃の熱処理で主にB2構造を形成すると仮定してフィッティングを試みた。結果の一部をFig.10に示したが、前回と同様にあまり良い結果とはいえない。

ここでもう一度、DO₃を形成する各種磁性薄膜(Fe₃(Al,Si), Fe₃Si, Fe₃Al)における500℃熱処理試料での状態を考えてみることにする。著者等の行った実験ではFe₃(Al,Si)ならびにFe₃Si薄膜の規則構造は主にDO₃相で形成された⁽²⁵⁾が、Fe₃Al薄膜の場合はDO₃とB2の2相混合になることが明らかになった⁽²⁶⁾。Fig.11に実験から得られた500℃で熱処理した各磁性薄膜のスペクトルを示す。これらを比較してみると、Fe₃(Al,Si)薄膜はFe₃Si薄膜のスペクトルに類似しており、スーパーセングラスト薄膜はFe₃Al薄膜に類似していることがわかる。以上のことから、スーパーセングラスト薄膜が500℃の熱処理で形成するのはDO₃あるいはB2の単一構造ではなく、Fe₃Al薄膜と同じようにDO₃とB2の2種類の規則構造が混在した状態であることが推論できる。さらに、熱処理によ

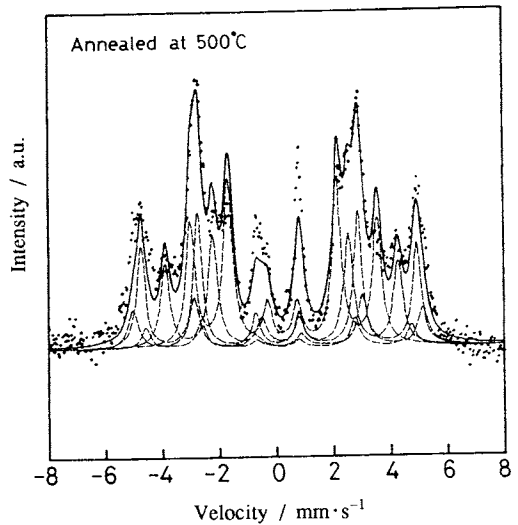


Fig.9 Conversion electron Mössbauer spectrum at room temperature for Fe-Al-Si-Ni films annealed at 500℃. The fitting was carried out under the assumption that the structure was mainly the DO₃-type with Ni atoms located at the corner in the bcc structure.

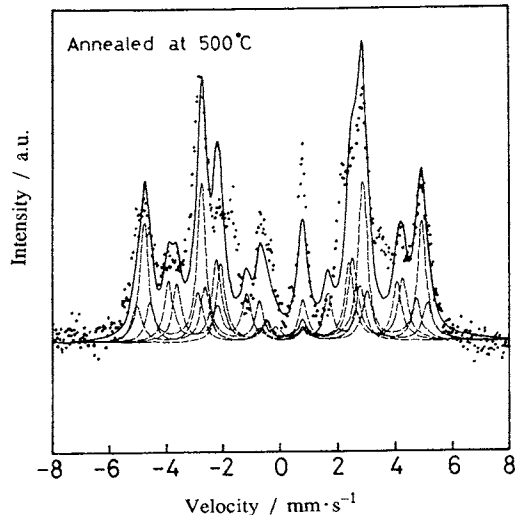


Fig.10 Conversion electron Mössbauer spectrum at room temperature for Fe-Al-Si-Ni films annealed at 500℃. The fitting was carried out under the assumption that the structure was mainly the B2-type with Ni atoms located at the corner in the bcc structure.

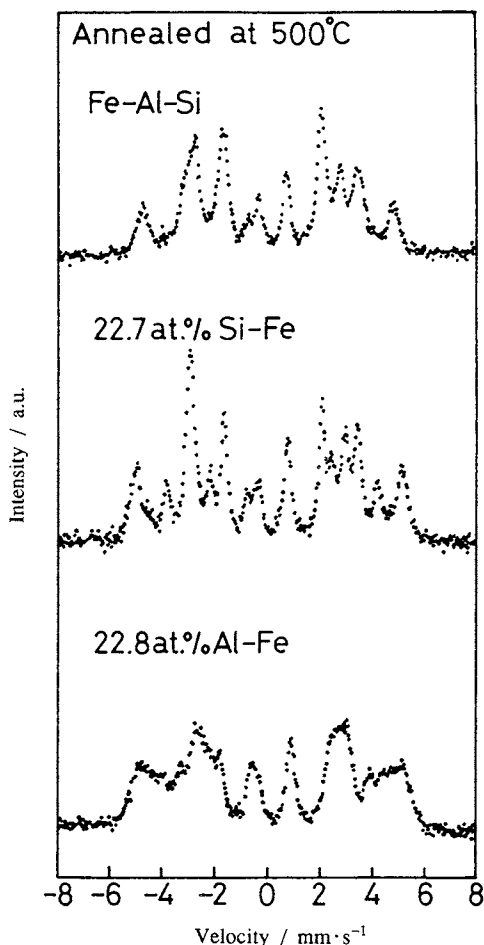


Fig.11 Conversion electron Mössbauer spectrum at room temperature for Fe-Al-Si-Ni films annealed at 500°C. The fitting was carried out under the assumption that the structure was mainly the DO₃-type with Ni atoms located at the corner in the bcc structure.

てスペクトルの外側のピークの幅がセンダスト薄膜のそれより広がってきているため、Feサイトの周囲が8Feになっている状態より大きな内部磁場をもつサイトが存在していることは明らかである。Johnson等²⁷⁾は、純FeへNiを添加すると30at.%以下で内部磁場は低下せずむしろ僅かに増大する傾向があることを報告している。従ってFig.3で明らかなように、スーパーセンダスト薄膜とセンダスト薄膜における飽和磁束密度の大きな差はNi原子がbcc構造のコーナーへ局所的に存在しているためと考えざるを得ない。換言すれば、スーパーセンダスト薄膜が規則化しA, Cサイトに7Fe+1Niという状態が存在

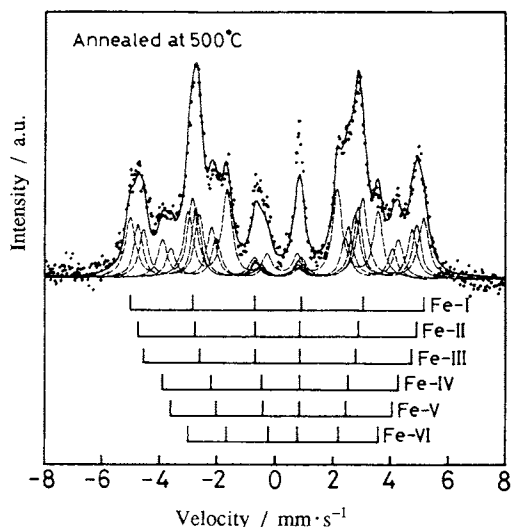


Fig.12 Conversion electron Mössbauer spectrum at room temperature for Fe-Al-Si-Ni films annealed at 500°C. The fitting was carried out under the assumption that structure consistence of DO₃-and B2-type ordered states with Ni atoms located at the corner in the bcc structure.

するなら8Feの内部磁場に匹敵するか、あるいはそれ以上の値を持つことは明らかである。

以上のことを考慮して、スーパーセンダスト薄膜はDO₃相とB2相との混在した規則構造を形成し、かつNi原子はコーナーのFe原子と置換すると仮定して再びスペクトルのフィッティングを試みた。Fig.12に示すように、6種類の内部磁場の異なる超微細構造でフィッティングすることにより非常に良い結果が得られた。

先に述べたFe-Al, Fe-Siバルク合金の内部磁場の値を参考に、500°C熱処理試料における6種類のサイトの隣接する原子状態を決定した。その結果、以下の状態が存在することが判明した。

- (I) 注目するサイト(B)の最隣接(A, C)に7Fe+1Niと8Feの混在
- (II) 注目するサイト(B)の最隣接(A, C)に8Fe
- (III) 注目するサイト(A, C)の最隣接(B, D)に6Fe+2(Al, Si)
- (IV) 注目するサイト(A, C)の最隣接(B, D)に5Fe+3(Al, Si)
- (V) 注目するサイト(A, C)の最隣接(B, D)に5Fe+3(Al, Si)と4Fe+4(Al, Si)の混在
- (VI) 注目するサイト(A, C)の最隣接(B, D)に4Fe+4(Al, Si)

これらのサイトのうち(I)はJohnson等²⁷⁾の結果よりFeサイトの周囲が7Fe+1Niであると予想でき、(II)と(VI)はDO₃相である。残りの(III), (IV), (V)は体心における原子の配置がランダムなB2相を形成しているものと考えられる。センダスト系合金と同様に透磁率が高いFe基合金としてパーマロイ(Fe-Ni)がある。軟磁気特性の発現の要因はセンダストがDO₃型規則構造の形成^{28),29)}であるのに対し、パーマロイはL1₂型が不規則になった構造の形成^{30),31)}である。このことはスーパーセンダスト薄膜の場合、Ni原子がコーナーへ位置しDO₃相とB2相が共存することにより軟磁性が導き出されたことを示唆している。本研究で得られたメスバウアースペクトルの結果は、この推論によってよく説明できる。またUmasaki等⁸⁾は、スーパーセンダスト薄膜のX線回折パターンに(200)面のDO₃型超格子反射が観察されたことから、Ni原子はAlおよびSi原子と同じ位置、つまり体心部に存在すると報告している。しかしながら、前述したようにメスバウアースペクトルの解析からNi原子はコーナーに存在することは明白である。またスペクトルの解析から明らかに、Ni原子がコーナーへ配置されることから本来その位置に存在しているFe原子が体心へ移動し、センダスト薄膜より体心部におけるFe原子の数が増加すると考えられる。これよりUmasaki等⁸⁾が観察した(200)の反射は、B2型規則構造のものであると考えられる。さらに平均内部磁場 \bar{H}_i の値をセンダスト薄膜と比較すると、スーパーセンダスト薄膜：267.0kOe、センダスト薄膜：235.2kOeとなり、飽和磁束密度の両薄膜の大小関係と一致している。

Table.1に、as-depo. 試料及び熱処理試料のメスバウアーパラメータ(内部磁場 \bar{H}_i 、アイソマーシフトI.S.、存在割合Population、半値幅 Γ)の値を示す。センダスト薄膜と同様に、各サイトの半値幅 Γ はas-depo. 試料から500℃熱処理試料にかけて小さくなってきていることから、規則構造の形成が促進されていることがわかる。

4.2 スーパーセンダスト薄膜の構造モデル

前述した結果および考察から、軟磁性が得られたスーパーセンダスト薄膜の構造モデルを考察することにする。一般にFeにAl, Si, Vのような非磁性原子を加えていくと、磁気モーメントはほぼ2.2 μ_B /原子の割合で減少する。つまりFeのみが磁化に影響し、d電子は局在電子モデル(localized electron model)的な挙動をとる³²⁾。一方、FeにNiを加えると磁気モーメントは単純に減少せず、両原子のd電子は集団電子モデル(collective electron model)的な挙動を示すことが知られている。実際にKomatsu等³³⁾は、コヒーレントポテンシャル近似(CPA: coherent potential approximation)モデルを用いFe-Ni系

Table1 Values of internal magnetic field \bar{H}_i , isomer shift I.S.and population of various Fe-sites in Mössbauer spectra at room temperature for Fe-Al-Si-Ni films annealed at various temperatures for 1 h.

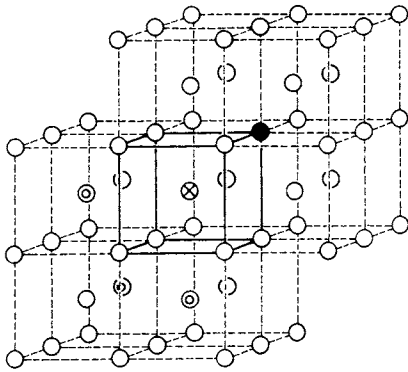
Annealing (°C)	Nearest neighbor atom	\bar{H}_i (kOe)	I.S. (mm/s)	Population (%)	Γ (mm/s)
As-depo.	7Fe,6Fe	291.4	0.059	24.68	0.439
	5Fe,6Fe	267.8	0.070	37.29	0.487
	5Fe,4Fe	244.5	0.102	18.67	0.439
	4Fe	222.8	0.153	8.89	0.323
	4Fe	191.4	0.169	10.44	0.474
300°C-1h	8Fe	306.5	-0.042	11.42	0.505
	8Fe,7Fe	262.9	0.052	14.37	0.461
	6Fe,5Fe	270.3	0.058	32.44	0.502
	5Fe,4Fe	239.9	0.114	11.87	0.431
	4Fe	224.5	0.173	8.30	0.368
4Fe	185.4	0.228	21.56	0.571	
400°C-1h	7Fe-1Ni,8Fe	322.3	0.013	9.97	0.417
	8Fe	301.4	0.036	21.24	0.436
	6Fe	281.3	0.038	20.24	0.431
	5Fe	261.9	0.091	14.46	0.565
	5Fe,4Fe	238.1	0.143	15.94	0.387
4Fe	195.9	0.214	18.13	0.556	
500°C-1h	7Fe-1Ni,8Fe	314.3	0.088	21.97	0.418
	8Fe	299.2	0.094	16.46	0.354
	6Fe	287.8	0.106	16.26	0.387
	5Fe	252.5	0.193	13.09	0.390
	5Fe,4Fe	237.8	0.232	9.97	0.387
4Fe	203.2	0.268	22.23	0.387	
700°C-1h	7Fe-1Ni,8Fe	315.7	-0.027	25.26	0.414
	8Fe	295.0	-0.007	31.00	0.496
	5Fe	253.9	0.072	19.05	0.459
	5Fe,4Fe	238.2	0.167	7.28	0.397
	4Fe	204.0	0.169	17.38	0.456

アモルファス合金における磁性原子間の交換エネルギーJの値を調べ、Fe-Fe、Ni-Ni間の相互作用よりもFe-Ni間の方が強いことを明らかにしている。この事実はスーパーセンダスト薄膜が規則化した場合、Ni原子はAlやSi原子よりもFe原子と強く結合していることを示唆している。つまりNi原子の最隣接にはFe原子が存在する確率が非常に高いと言える。この状態を模式的に表したのがFig.13である。この構造から、Ni原子の周囲はFeリッチな状態であることが容易に推察できる。従って注目するFe原子の最隣接は7Fe-1Niで占められ、第2隣接はNiの原子の影響でFeリッチとなるため、純Feに近い磁気モーメントを持つと考えられる。この注目するFe原子はスーパーセンダスト薄膜において、純Feに近い内部磁場：314.3kOe(Fig.12)を持つサイトに相当する。

以上の考察をまとめると、次のような仮定が成り立つ。

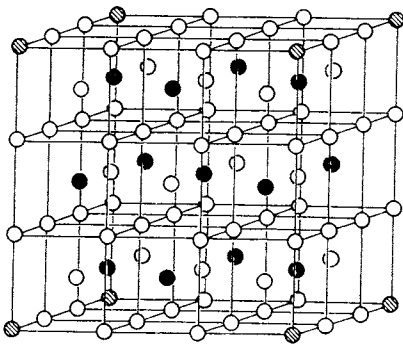
- (1)DO₃構造1単位胞あたりに1個のNi原子
- (2)Ni原子はコーナーに存在
- (3)Ni原子の周囲はFe原子が存在
- (4)Al原子とSi原子はとなり合わない

この仮定をもとに、スーパーセンダスト薄膜の理想的な



- ⊗ 注目するFe原子
- Fe原子
- Ni原子
- ⊙ Al, Si原子

Fig.13 Surrounding state of Ni atom for ordered Fe-Al-Si-Ni films.



- Fe
- ⊙ Ni
- Si, Al

Fig.14 Structure model of Fe-Al-Si-Ni films annealed at 500°C.

Composition = $\text{Fe}_{74.07}(\text{Al,Si})_{24.07}\text{Ni}_{1.86}$ (at.%)

規則化状態を考えてみると Fig.14 のような構造になる。この構造中の各原子の総数は、Fe原子：40個、(Al原子+Si原子)：13個、Ni原子：1個である。これは at.% に換算すると Fe原子：74.07at.%, (Al原子+Si原子)：24.07 at.%, Ni原子：1.86at.% となる。Fig.15 に、(Al原子+Si原子)を約20at.% に固定して Ni 量を変化させたときのスーパーセグダスト薄膜における飽和磁束密度の値を

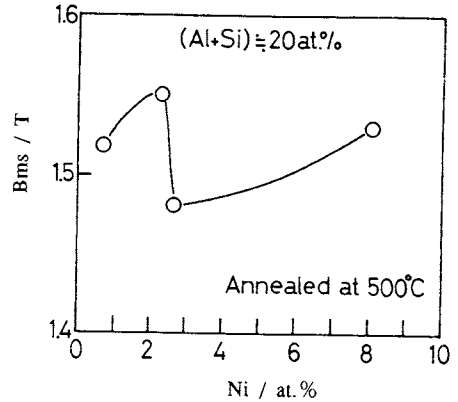


Fig.15 Effect of Ni content on saturation magnetic flux density B_{ms} for 20 at.%(Al,Si)-bal. Fe films annealed at 500°C for 1 h.

示した。約2at.%のNi添加で飽和磁束密度は最大となっており、構造モデルから得られた値と非常に近いことがわかった。つまりスーパーセグダスト薄膜はNi原子が約2at.%で理想的な規則構造を形成し、そのとき飽和磁束密度が最大となるといえる。以上のことから、Fig.14のモデルがスーパーセグダスト合金の1単位胞であると考えられる。

しかしながら、最も良好な軟磁気特性を有するNi量が2.7at.%であることは先の報告で明らかであり⁹⁾、最大の飽和磁束密度が得られるNi量(1.86at.%)とに若干のズレがある。このズレはバルク合金においても見られる。Fig.16に、スーパーセグダストバルク合金におけるNi添加量を変化させたときの諸特性への影響を示す⁷⁾。この図より明らかなように、バルク合金の場合も軟磁性が得られる組成($\lambda=0$ 付近)と飽和磁化 σ_s が最大となる組成は一致していない。またバルク合金において飽和磁化が最大となるNi添加量は0.86~1.73at.%であることから、スーパーセグダストの理想的な規則構造はFig.14のような状態であると予想できる。さらに本研究で作製した試料： $\text{Fe}_{75.9}(\text{Al,Si})_{21.4}\text{Ni}_{2.7}$ が規則化した場合の構造をFig.17に示す。計算上Fe原子と(Al,Si)原子の組成が1at.%ほどズレているが、Ni量はほぼ一致している。このモデルから、軟磁性を発現するためにはFig.14の理想的な構造より1単位胞あたり約0.5個Ni原子が多く存在しなければならないことがわかる。前述したようにパーマロイは不規則構造の形成により軟磁気特性が向上することから、スーパーセグダストの場合もこの0.5個の余分なNi原子がパーマロイ的な挙動をとり軟磁性を発現させていると考えられる。またNi原子の周囲がFeリッチになるということは、スーパーセグダストの規則構造がDO₃型とB2

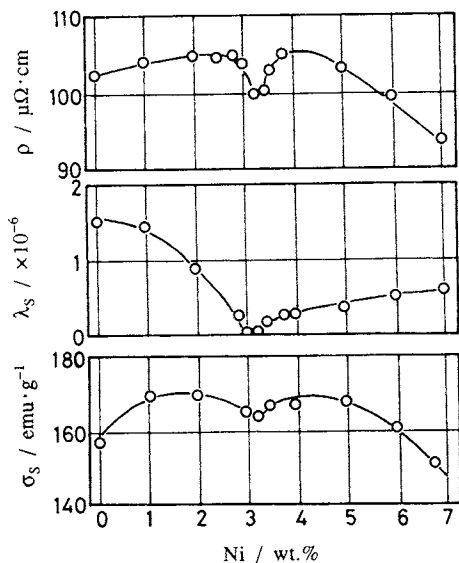
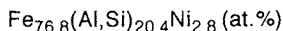
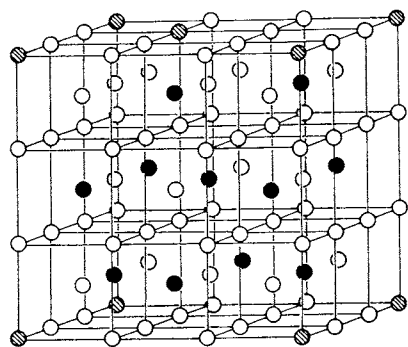


Fig.16 Effects of Ni content on σ_s , λ_s and ρ of of 6wt.%Si-4wt.%Al-bal. Fe bulk alloys annealed at 1250°C for 1 h in hydrogen⁷⁾.



- Fe
- Ni
- Si, Al

Fig.17 Structure model exhibited excellent soft magnetic properties for the annealed(500°C, 1 h) Fe-Al-Si-Ni films.

5. 結 論

高周波マグネトロンスパッタリング法により作製したスーパーセグダスト薄膜は、500°Cの熱処理を施すこと

により $\mu_{eff} \approx 2000$ (4MHz), $H_c \approx 25.5$ A/m, $B_{ms} \approx 1.48$ T, $\lambda \approx 1 \times 10^{-6}$ の良好な磁気特性が得られ、次世代の磁気ヘッド材料として十分に期待できることが確認された。メスバウアースペクトルの詳細な解析により、軟磁性が発現した構造はDO₃型とB2型の混在した相でありNi原子はコーナーに存在することが明らかとなった。

文 献

- 1) 諏訪部, 毛利, 西山, 篠原, 信学技報 **MR87-24** (1987).
- 2) K. Hayashi, M. Hayakawa, W. Ishikawa, Y. Ochiai, Y. Iwasaki and K. Aso, *J. Appl. Phys.* **64**, 772 (1988).
- 3) T. Kobayashi, R. Nakatani, S. Ootomo, N. Kumasaka and K. Shiiki, *J. Appl. Phys.* **64**, 3157 (1988).
- 4) K. Nishioka, T. Imagawa, M. Sano, K. Mitsuoka, S. Narishige and Y. Sugita, *IEEE Trans. Magn.* **MAG-25**, 2602 (1989)
- 5) 菅家, 岡山, 成宮, 日本応用磁気学会誌 **13**, 351 (1989).
- 6) Y. Watanabe, H. Oura and N. Onozato, *IEEE Trans. Magn.* **MAG-26**, 1500 (1990).
- 7) 山本, 移川, 日本金属学会誌 **40**, 975 (1976)
- 8) M. Umasaki, Y. Tokuda and K. Hamanaka, *IEEE Trans. Magn.* **MAG-18**, 1182 (1982)
- 9) M. Miyazaki, M. Ichikawa, T. Komatsu, K. Matusita K. Nakajima and S. Okamoto, *J. Appl. Phys.* **69**, 7207 (1991).
- 10) M. Miyazaki, K. Terunuma, K. Terazono, T. Komatsu, K. Matusita, *J. Mater. Sci. Letters* **11**, 659 (1992).
- 11) 高橋, 佐藤, 成田, 後藤, 脇山, 日本応用磁気学会 **11**, 299 (1987).
- 12) M. Miyazaki, M. Ichikawa, T. Komatsu, K. Matusita and K. Nakajima, *J. Appl. Phys.* **69**, 1556 (1991).
- 13) H. Shibaya and I. Fukuda, *IEEE Trans. Magn.* **MAG-13**, 1029 (1977).
- 14) T. M. Coughlin, *IEEE Trans. Magn.* **MAG-21**, 1897 (1985).
- 15) M. Miura, K. Tanaka and Y. Noro, *Jpn. J. Appl. Phys.* **25**, 1192 (1986).
- 16) 高橋, 佐藤, 成田, 後藤, 脇山, 日本応用磁気学会誌 **11**, 299 (1987).
- 17) M. Takahashi, N. Kato, T. Sato and T. Wakiyama, *IEEE Trans. Magn.* **MAG-23**, 3068 (1987).

- 18) 高橋, 佐藤, 加藤, 脇山, 日本応用磁気学会誌 **11**, 303 (1987).
- 19) 名古, 日本応用磁気学会誌 **11**, 303 (1988).
- 20) K. Ono, Y. Ishikawa and A. Ito, *J. Phys. Soc. Jpn.* **17**, 1747 (1962).
- 21) 山中, 井野, 大島, 藤田, 日本金属学会誌 **35**, 566 (1971)
- 22) M. B. Stearns, *Phys. Rev.* **129**, 1136 (1963).
- 23) T. Shinjo, Y. Nakamura and N. Shikazono, *J. Phys. Soc. Jpn.* **18**, 797 (1963)
- 24) 有田, 那須, 藤田, 日本金属学会誌 49, 431 (1985).
- 25) M. Miyazaki, M. Ichikawa, T. Komatsu and K. Matusita *J. Appl. Phys.* **71**, 2368 (1992)
- 26) M. Miyazaki, Y. Sakemi, T. Komatsu and K. Matusita, *J. Appl. Phys.* Communication to be submitted.
- 27) C. E. Johnson, M. S. Ridout and T. E. Cranshaw, *Proc. Phys. Soc.* **81**, 1079 (1963).
- 28) I. P. Selissky, *J. Phys.* **4**, 567 (1941).
- 29) A. S. Zaimovsky, *J. Phys.* **4**, 569 (1941).
- 30) J. S. Kouvel, *Magnetism and Metallurgy*, edited by X. Berkowitz and E. Kneller, (Academic, New York, 1969) Vol.2, 549-555.
- 31) R. M. Bozorth and J. G. Walker, *Phys. Rev.* **83**, 871 (1951).
- 32) R. M. Bozorth, *Ferromagnetism* (D. Van Nostrand, 1951) 441.
- 33) T. Komatsu and K. Matusita, *J. Mater. Sci. Letters* **5**, 311 (1986).

要 旨

膜厚1 μm のFe-Al-Si-Ni薄膜をrfマグネトロンスパッタリングにより結晶化ガラス基板上に作製し、熱処理による磁気特性の変化と微視的構造変化を調べた。薄膜試料は500 $^{\circ}\text{C}$ の熱処理で、磁気ヘッド材料として良好な軟磁気特性が得られた。さらに、1.48Tの高い飽和磁束密度が得られた。内部転換電子メスbauer分光法により、 α 型の不規則構造をもつ作製直後の薄膜は500 $^{\circ}\text{C}$ の熱処理によりB2およびDO₃型の混在した規則構造へ相転移することが見出された。