

原 著 論 文 (3)

# Mn フェライト薄膜の形成過程と微視的構造

渡部洋平・高橋裕樹・山岸典生・小泉義晴

東海大学工学部 〒259-12 平塚市北金目 1117

(1988年2月4日 受理)

## Formative Process and Microscopic Structure of Mn-Ferrite Thin Films

Youhei WATABE, Hiroki TAKAHASHI, Norio YAMAGISHI  
and Yoshiharu KOIZUMI

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

(Received February 4, 1988)

Mn-ferrite films were obtained in atmosphere by the heat treatment of film samples which is prepared by evaporation from Fe-Mn-Bi source. There was tries to clarify its relation to microscopic structure and magnetic properties in terms of the formative process of Mn-ferrite thin films. The qualitative and quantitative analysis of Mn-ferrite was made measurements by X-ray diffractometer method and the chemical effect in the low energy Auger spectrum, respectively. The prepared films showed perpendicular magnetic anisotropy. The saturation magnetization ( $4\pi M_s$ ), remanent magnetization ( $4\pi M_r$ ), coercive force ( $H_c$ ) and anisotropy field ( $H_k$ ) were 4.4 (kG), 0.6 (kG), 350 (Oe), and 1.5 (kOe), respectively. The cause for the perpendicular anisotropy is attributed to the effects of the perpendicular configuration of column grains in the films and of induced magnetic annealing effect.

### 1. はじめに

強磁性酸化物は、性質上化学的に安定であり、磁気特性に優れているので、磁気記録材料や高周波磁性材料に多く利用されている<sup>1-3)</sup>。在来のフェライト製造方法は、金属酸化物、あるいは加熱によって酸化物になる金属化合物を原料として、混合、仮焼成、粉碎することによって作られている。その代表的な作製方法として乾式法、共沈法、噴霧熱分解法などがある<sup>4)</sup>。

本研究では、大きな磁気モーメントをもつ Mn フェライトを作製する目的で、真空蒸着法により Fe・Mn・Bi 系物質を蒸発源とする蒸着薄膜を作製した。得られた薄膜を酸素雰囲気中、作用磁場の下で熱処理を施すことによって、垂直磁気異方性を有する結晶配向性の優れた強磁性酸化物膜 (Mn フェライト) が得られた。

この蒸着物質系への Bi 添加は Bi クラスターの方位

配向性が優れていることを利用して、まず下地層に Bi 核を形成させ、その上位方位配列のそろった結晶粒からなる Mn フェライト膜の形成を目指したものである<sup>5,6)</sup>。また、Mn を含む物質の結晶成長は膜内結晶粒が細かなることが知られている<sup>7,8)</sup>。したがって Mn フェライト膜は優れた磁気特性を有する強磁性薄膜が期待できる。加えて薄膜の磁界中熱処理により、結晶の磁化容易軸をそろえ、誘導磁気異方性を付与することが可能である<sup>9)</sup>。この Mn フェライト膜の形成過程とその微視的構造および表面状態に対する磁気特性との関係について検討を行った。

### 2. 実験方法

Mn フェライト膜の生成過程を Fig. 1 に示す。薄膜作製には、同一メルティングポットに Fe, Mn, Bi を入れ、L 型電子ビーム加熱で同時に加熱蒸発する一点蒸着法を用いた。実験条件は Table 1 に示した通りである。

第 7 回表面科学講演大会 (1987 年 12 月 2, 3 日) にて発表。

**Table 1** Experimental condition.

| Evaporation conditions                |                                                          |
|---------------------------------------|----------------------------------------------------------|
| Method                                | Electron beam evaporation                                |
| Substrate                             | Glass<br>25 $\mu\text{m}$ polyimide film                 |
| Substrate temperature after annealing | 100, 200, 300°C<br>in vacuum 1 hour                      |
| Vacuum pressure                       | $\sim 1.0 \times 10^{-5}$ Torr                           |
| Deposition rate                       | 0.01 $\mu\text{m}/\text{min}$                            |
| Film thickness                        | about 0.2 $\mu\text{m}$                                  |
| Evaporant                             | Fe: 99.99% rod<br>Mn: 99.99% flakes<br>Bi: 99.999% chunk |
| Heat treatment conditions             |                                                          |
| Pressure (background) (oxygen)        | $\sim 10^{-5}$ Torr<br>760 $\sim 1 \times 10^{-3}$ Torr  |
| Heating temperature                   | 50 $\sim$ 400°C                                          |
| Applied field                         | 400 Oe                                                   |
| Evaluation method                     |                                                          |
| Magnetization characteristics         | Vibrating sample magnetometer                            |
| Film structure                        | X-ray diffractometer, SEM                                |
| Internal compositions                 | AES analysis                                             |

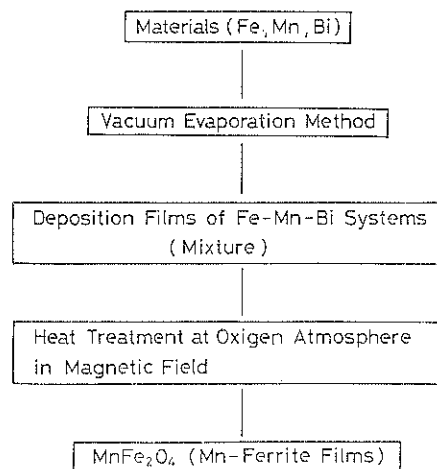
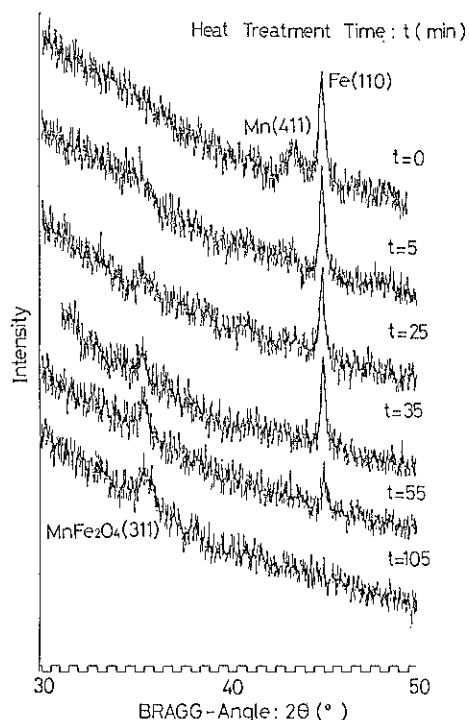
この方法は、特に Bi の蒸気圧を示す温度が Mn, Fe のそれに比べて、非常に低く優先蒸発し、かつ凝集力が大きく核形成・成長速度が速いことを考慮したものである<sup>10)</sup>。作製された膜の熱処理条件および膜の評価は Table 1 に示す方法により行った。ただし、蒸着膜の熱処理過程における作用磁場は、膜面垂直方向へ誘導磁気異方性を付与する目的で、膜面に対して垂直方向に加えた。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ 膜形成過程

一般に  $\text{Mn}_y\text{Fe}_{3-y}\text{O}_4$  系酸化物の磁気特性および結晶構造は組成比  $y$  によって変化する<sup>11)</sup>。そこで本実験では最終的に得られる膜状態が  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  ( $y=1$ ) になるよう蒸発源 (Fe-Mn-Bi) の組成比を設定した。

蒸発源物質が  $(\text{Mn}_{25}\text{Fe}_{75})_{97}\text{Bi}_3$  のとき、基板温度が 200°C (蒸着終了後真空中で熱焼鈍 1 時間) で作製された薄膜試料を、酸素分圧 (大気圧) および温度 (200°C) で

**Fig. 1** Flow chart of experimental process.**Fig. 2** Dependency of heat treatment time of evaporated film on X-ray diffraction profiles.

熱処理を施したところ、結晶配向、膜質共に良好かつ磁気特性の優れた Mn フェライト膜が得られた。この熱処理時の酸素分圧は真空槽を  $10^{-5}$  Torr 台まで真空にした後、酸素を大気圧まで導入した。

**Fig. 2** は Mn フェライト薄膜が形成される最適組成系に関して、上述の条件の下で熱処理を行ったときの熱処理時間に対する膜の結晶状態について、X線回折法を

用いて測定した局所プロフィール（回折角  $2\theta=30\sim 50^\circ$ ）を示したものである。真空蒸着によって得られた堆積膜は回折角  $2\theta=44.9^\circ$  に bcc-Fe (110),  $2\theta=43.1^\circ$  に  $\alpha$ -Mn (411) の配向性の良い回折線が観測された（熱処理時間  $t=0$  分）。この回折パターンから、蒸着膜は Fe, Mn が機械的に混在していることがわかる。また Bi からの回折線は現れていないが、この理由については後に述べる。このときの膜の表面色は通常の Fe 蒸着膜と同じ金属色をしていた。熱処理時間  $t$  が 5 分後には、膜面の色が青紫色に変わり、Mn の回折線は消失し、Fe だけの回折線が観測された。これは、熱処理により Fe 結晶中への Mn 原子の拡散によるものと考えられる。 $t$  が 25 分後、膜表面の色はプリズム透過光のような多彩色に変わり、回折角  $35.0^\circ$  に  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  (311) の回折線が出現し、他方、Fe (110) の回折線強度の減少が認められた。35 分の熱処理後、膜の表面は  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  などによると思われる赤みがかった色に変色した。この膜からの X 線回折強度は  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  からの (311) 反射の強度の増大と Fe の (110) 反射の強度減少がより明瞭になることがみられた。 $t$  が 55 分後、膜面は赤みが薄れ、フェライト特有の黒色に変わり、Fe (110) 回折線の強度の減少に対して、 $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  の回折線強度が観測された。熱処理時間は 105 分において、膜面の状態は前の状態と著しい変化はないが、Fe からの回折線は完全に消失し、 $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  の (311) 面からの回折線だけが観測された。

### 3.2 Mn フェライト膜形成の金属顕微鏡および SEM 観察

Fig. 3 は熱処理時間に対する膜表面の構造変化を金属顕微鏡により観察したものである。Fig. 3 (a) は蒸着後熱処理がなされる前の状態を示したものである。

(b) は前述の X 線回折測定において、 $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  の回折線が現われはじめた熱処理時間 25 分のものである。このとき熱処理前の (a) では現われなかった小孔が観察された。(c) は  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  が形成した熱処理時間 105 分

Heat Treatment Time:  $t$  (min.)

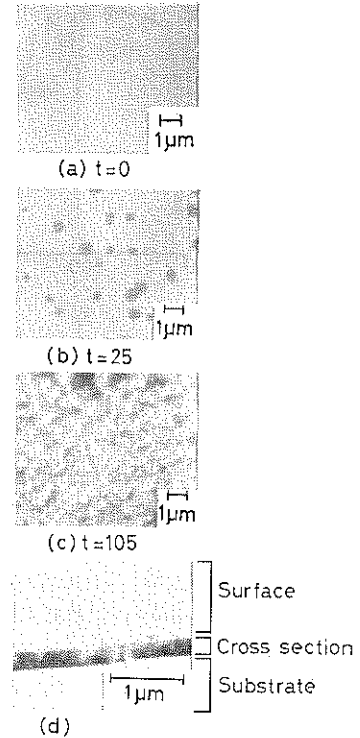


Fig. 3 Metallurgical microscope of the film surface for heat treatment time, (a), (b), (c). SEM image photograph (d).

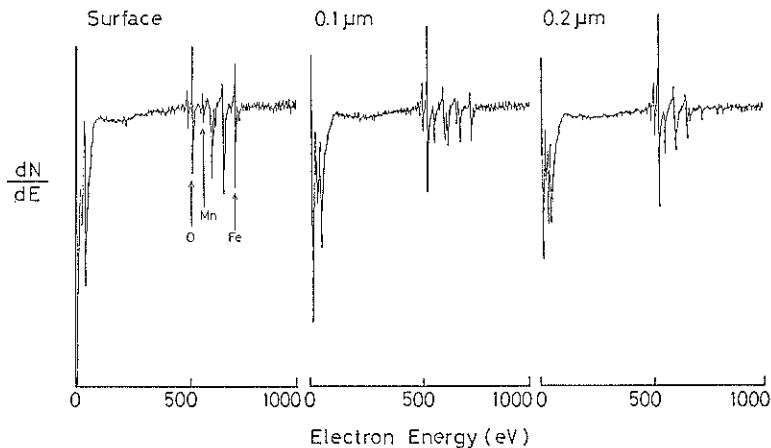


Fig. 4 Auger spectra profiles in thickness direction of film, before heat treatment of evaporated film.

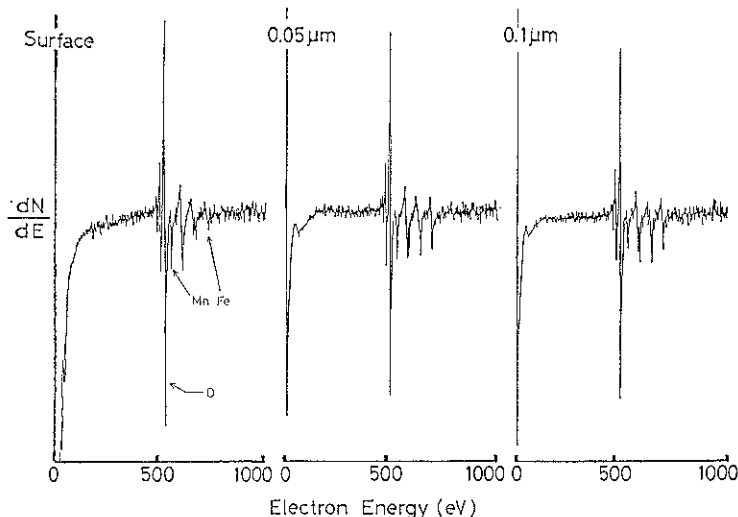


Fig. 5 Auger spectra profiles in thickness direction of film, after heat treatment of evaporated film.

のものである。この膜表面状態から考察すると、膜内においてまず Mn, Fe が酸素を介して相互拡散が行われ、酸化物 Mn フェライトの結晶質膜が形成されたものと考えられる。これらの膜の微細構造は、SEM による膜の断面観察から、基板に対して垂直方向に延びた細い柱状結晶粒であることがわかった (Fig. 3 (d))。

### 3.3 AES による膜の組成状態

Fig. 4 は熱処理前の蒸着膜について、Ar イオンエッチングと AES を併用することにより、膜深さ方向についてのオージェ電子エネルギースペクトル (エネルギー範囲 0~1000 eV, 強度  $dN/dE$ ) である。膜表面において O, Mn, Fe のオージェスペクトルが観測された。しかし Bi の存在は、膜内の全ての領域にわたって確認されなかった。このことは実験方法で述べたように、蒸着源物質系の Bi の蒸気圧を示す温度が Fe, Mn に比べ低いので、Bi は優先蒸発し基板上に初期核を形成し、その上に Mn, Fe が堆積し、活性な Bi は Fe の結晶粒界を拡散していき、再蒸発したものと考えられる。また、測定結果から Mn は膜表面から基板近くまで膜中一様に存在しているのが確認できる。このことは蒸着条件 (真空度、堆積速度、膜厚等) より膜成長過程における Fe, Mn の相互拡散が熱力学的に十分可能であると予想できる。したがって先述の X 線の Mn (411) 反射は膜内結晶粒析出に起因しているものと解釈できる。

Fig. 5 は熱処理後の膜深さ方向について、Fig. 4 と同様のオージェ電子スペクトルを示したものである。膜表面において熱処理前とは異なり Mn の微分強度の増加が観測された。このことは、基板面近傍に堆積した Mn

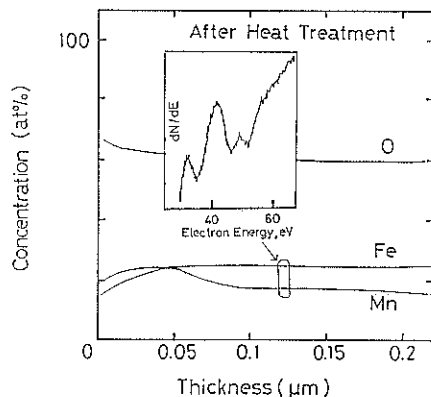


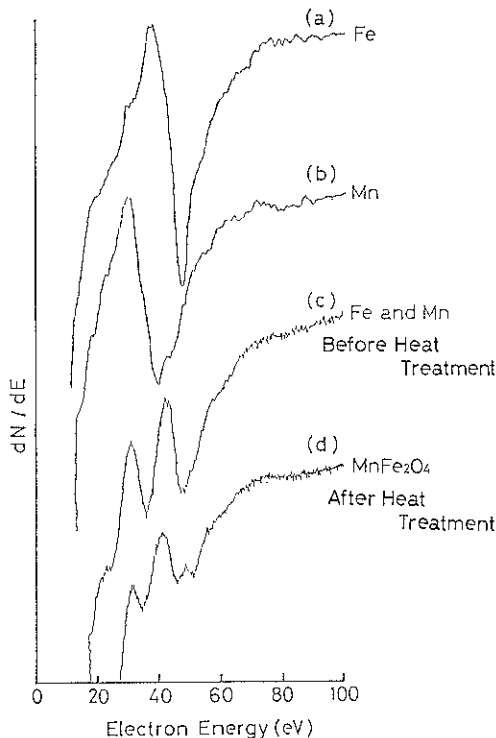
Fig. 6 Concentration depth profile of films, after heat treatment of evaporated film.

が上述のように拡散によって析出したものと考ええる。また、酸素雰囲気中熱処理を施した結果、膜中に拡散した酸素の O-KLL スペクトルの微分強度の増加がみられた。ここで、Fig. 4 と Fig. 5 の低エネルギー域におけるスペクトルに着目すると、試料膜の熱処理が施された場合とそうでない場合との相異がわかる。このことは Fig. 7 の AES 低エネルギー域の局所プロファイルで検討する。

次に AES スペクトルの感度定数法を用いて、膜深さ方向への系の組成比について定量を行った。Fig. 6 は、その膜深さ方向への AES プロファイルを示したものである。ここで、オージェスペクトル分析には、O-KLL (503 eV) を使い、Mn と Fe のように周期律表で隣り合う元素の場合、オージェスペクトルの一部が重なってし

まうために、重なりをもたない Mn-LMM (543 eV) と Fe-LVV (705 eV) の各スペクトルを用いて解析を行った。O は膜内一様に約 60 at% あり、Mn は膜表面に多く存在し、表面から 0.05  $\mu\text{m}$  の深さから基板面にかけて組成濃度は Mn が 14 at%、Fe が 26 at% と一様に分布していることがわかった。一般にスピネル構造をもつ Mn フェライトのイオン配置は 80% 正スピネル的 ( $\text{Mn}^{+2} \downarrow [\text{Fe}^{+3} \uparrow] \text{O}_4$ ) であるので、単位胞の中に 32 個の  $\text{O}^{2-}$  イオンと 8 個の Mn イオンと 16 個の Fe イオンから構成されていることにより、0.05  $\mu\text{m}$  以降の領域において Mn フェライトが形成されていることがわかった。また最表面層部の酸化物は完全なフェライト構造様式に合致していない。

**Fig. 7** は (a) Fe 膜、(b) Mn 膜、(c) Mn と Fe が化合物および固溶体形成していない混合物、(d) Mn フェライト膜の各 AES 低エネルギー領域の局所スペクトルを示したものである。(c)において Mn-MVV スペクトルが低エネルギー側に、Fe-MVV スペクトルが高エネルギー側にシフトしている。これはこの段階では X 線回折でみる限り固溶体ではないので、単純に Fe と Mn の各価電子帯電子の静電的なクーロン相互作用によって相互の電子状態が変化したことによるものと解釈される。



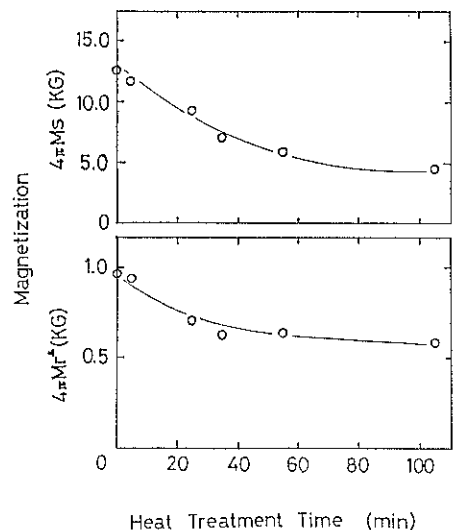
**Fig. 7** Low energy Auger spectrum of (a) Fe, (b) Mn, (c) Fe and Mn, (d)  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ .

(d)において酸化物の形成による Fe, Mn の価電子帯の状態密度変化による化学的な効果によって、低エネルギー域のオージェスペクトルの分裂および化学シフトが観測される。すなわち Fe-MVV (49 eV) のオージェスペクトルは酸化により 44.9 eV と 53.2 eV に分裂していることがわかる。この分裂しているスペクトルのエネルギー差は 8.3 eV であること、および熱処理温度が 200°C 程度であることから  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  であると判断できる<sup>12)</sup>。また Mn フェライトは  $\text{MnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  なる分子構造をつくるので Mn-MVV (41 eV) スペクトルは  $[\text{Mn}^{+2}] \text{O}$  によって低エネルギー側にシフトすることがわかった。

### 3.4 Mn フェライト形成に伴う磁気特性の変化

#### 1) 磁化特性

**Fig. 8** は熱処理時間に対する膜面垂直方向の飽和磁化 ( $4\pi M_s$ ) および残留磁化 ( $4\pi M_r$ ) の変化についての測定結果である。飽和磁化は熱処理前は 12.7 kG であった。通常、Fe の飽和磁化は約 22 kG であるが、12.7 kG という値は X 線回折および AES より明らかなように膜内に Mn が存在しているために膜の有効磁気モーメントが薄められているものと考えられる。熱処理時間 25 分までは酸化により磁化の急激な減少がみられた。しかし Mn フェライトの形成が始まるとこの磁化の著しい減少はなくなり、熱処理時間 55 分では一定の飽和磁化 4.4 kG に達した。このことは Mn フェライト膜が実現し、その酸化物形成が飽和状態に近づいていることを示唆している。しかし通常の Mn フェライトの飽和磁化 (5 kG) より小さくなっているのは、AES の膜深さ



**Fig. 8** Dependence of the saturation magnetization,  $4\pi M_s$ , and the remanant magnetization  $4\pi M_r$  for heat treatment time of evaporated film.

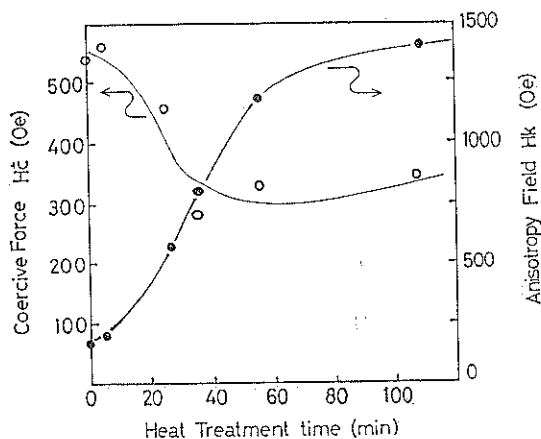


Fig. 9 Dependence of the coercive force  $H_c^+$  and anisotropy field  $H_k$  for heat treatment time of evaporated film.

方向のプロファイルから明らかなように表面から 0.05  $\mu\text{m}$  まで Mn が多量に含まれており、その分の有効磁性膜厚の損失によるものと考えられる。また、残留磁化は飽和磁化と同様の傾向を示し、600 G を上回る値が測定された。

#### 2) 保磁力

熱処理と膜面に垂直方向の保磁力 ( $H_c^+$ ) との関係を Fig. 9 に示す。保磁力は熱処理前には 550 Oe という高い値を示した。これは結晶粒界による磁壁移動が抑制される、構造的な要因によってスピンの回転が抑制されるなどによるものと考えられる。熱処理を行うと  $H_c^+$  は、飽和磁化特性と同様に、熱処理時間 25 分の試料までは急激に減少していった。これは X 線回折および AES 測定で述べたように、熱処理により結晶粒径が大きくなり、また粒界幅が狭まり磁壁移動が容易になったこと、および強磁性酸化物の構造をつくることによってスピンの回転が容易になったことなどによるものと解釈される。さらに一定温度で熱処理を行うことによって、Mn フェライトだけが観測された熱処理時間 105 分では、 $H_c^+$  が 350 Oe という値を示した。

#### 3) 異方性磁界

熱処理時間に対する面内の M-H ループより算出した異方性磁界 ( $H_k$ ) について Fig. 10 に示す。 $H_k$  は磁化特性および保磁力とは逆に熱処理時間 25 分までは急激に増加し、その後、平衡状態となり、熱処理時間 105 分

では 1.5 kOe という値が得られた。このことは磁場中冷却による誘導磁気異方性、および膜面垂直方向への柱状結晶粒による形状異方性との相補的な効果に起因しているものと考えられる。

#### 4. ま と め

1) 蒸着源 ( $\text{Mn}_{25}\text{Fe}_{75}\text{Bi}_{13}$ ) 系における蒸着膜を酸素雰囲気中、200°C で熱処理し磁場中冷却することによって良質の Mn フェライト薄膜が作製でき、その形成過程における膜の微視的構造の変化とその磁気特性の変化を明らかにすることができた。

2) 物質系の酸化による化学効果を考慮することによって、オーグメントの低エネルギー側のケミカルシフトから Mn フェライトの定量分析ができる。

3) 垂直方向への異方性の誘起は熱処理過程における膜結晶状態の変化による膜内結晶粒の形状効果と磁場中冷却効果による誘導磁気異方性との相乗効果に起因しているものと解釈される。

#### 文 献

- 1) M. Naoe and S. Yamanaka: IEEE. Trans. Magn. **MAG-16**, 1117 (1980).
- 2) V. P. Miroshkin, Ya I Panova and T. V. Stakhieva: Phys. Status Solide **A 66**, 503 (1981).
- 3) T. Fujiwara, M. Isshiki, Y. Koike and T. Oguchi: IEEE Trans. Magn. **MAG-18**, 1200 (1982).
- 4) 平賀貞太郎, 奥谷克伸, 尾島輝彦: “フェライト” (丸善出版, 1986) p. 37.
- 5) 千葉雅史, 小泉義晴: 日本応用磁気学会誌 **11** (2), 65 (1987).
- 6) S. Ozawa and S. Fujiwara: Thin Solid Films **37**, 73 (1976).
- 7) M. J. Simonot: “The Solid State for Engineers” (John Wiley and sons, Inc., 1958); “固体物性”, 飯田修一訳 (丸善出版, 1986) p. 118.
- 8) B. V. B. Sarkissian: J. Appl. Phys. Soc. Japan **13**, 58 (1958).
- 9) S. Iida, H. Sekizawa and Y. Aiyama: J. Phys. Soc. Japan **13**, 58 (1958).
- 10) M. Chiba and Y. Koizumi: IEEE TJMJ **2**, 222 (1987).
- 11) “磁性体ハンドブック”, 近角他編 (朝倉書店, 1975) p. 618.
- 12) M. Seo, J. B. Lumsden and R. W. Staehle: Surface Sci. **50**, 541 (1975).