SmFe_{2.2} 合金薄膜の超磁歪特性に及ぼす基板温度の効果

門 脇 睦^{1,*1} 津嘉山 葉^{2,*2} 松村 義人³ 西 義武^{1,2}

¹東海大学大学院工学研究科金属材料工学専攻

²東海大学工学部材料科学科

³東海大学大学院工学研究科応用理学エネルギー工学専攻

J. Japan Inst. Metals, Vol. 69, No. 2 (2005), pp. 233–236

© 2005 The Japan Institute of Metals

Effects of Substrate Temperature on Magnetostriction of SmFe_{2.2} Thin Films

Atsushi Kadowaki^{1,*1}, You Tsukayama^{2,*2}, Yoshihito Matsumura³ and Yoshitake Nishi^{1,2}

¹Department of Materials Science, Graduate School of Engineering, Tokai University, Hiratsuka 259–1292

²Department of Materials Science, School of Engineering, Tokai University, Hiratsuka 259–1292

³Department of Applied Science, School of Engineering, Tokai University, Hiratsuka 259–1292

SmFe_{2.2} alloy thin films were prepared by DC magnetron sputtering process at different substrate temperatures from 323 to 623 K. High values of magnetostrictive susceptibility were obtained for Sm–Fe_{2.2} amorphous alloy thin films, when substrates were heated at the temperature from 473 to 523 K. The magnetostrictive susceptibility was strongly affected by morphology changes of film. On the other hand, heating above 623 K formed crystalline phases with low magnetostriction in amorphous structure phase. Based on the results, we concluded that the decrease in volume fraction of amorphous phase decreased the magnetostriction.

(Received November 4, 2004; Accepted January 17, 2005)

Keywords: substrate temperature, direct current magnetron sputtering, magnetostriction, samarium–iron alloy, thin film

1. 緒 言

マイクロマシン技術の発達に伴い、低電圧で駆動し、高い応答性や大変位が得られる材料が要求されている。このような要求に対して外部磁場印加によって駆動可能な超磁歪材料は高い応答性、大きな発生応力、遠隔操作が容易、低電圧駆動が可能など様々な優れた特性をもっている。このような特徴は次世代の駆動素子として有望である^{1–4)}。さらに、薄膜化して用いることは様々な形状の物に成膜することが容易であることから、応用範囲が広がる⁵⁾。

超磁歪材料として広く知られている希土類–鉄系材料としては Tb–Fe, Sm–Fe, Terfenol-D などがある^{6–8)}。本研究室ではこのうち Sm–Fe を DC マグネトロンスパッタリングにて薄膜化しデバイスに用いる研究を行っている。マグネトロンスパッタリング法では Thornton のモデルとして知られるように、基板温度、スパッタリングガス圧、バイアスの有無などによって作製される薄膜の形態が変わる^{9,10)}。すなわち、成膜条件により磁歪特性が変化することが予想される。中でも基板温度は Thornton モデルにおいて、 T_s/T_m (T_s : 基板温度, T_m : 薄膜の融点[K]) で表され薄膜の組織形態に大きな影響を及ぼすことが知られている⁹⁾。

そこで本研究では、成膜条件のうち膜の組織形態に大きな

影響を与える基板温度により組織制御し、基板温度の違いによる磁歪特性の変化について検討を行った。

2. 実 験 方 法

成膜には DC マグネトロンスパッタリング装置を用いた。Sm–Fe 薄膜の成膜条件は到達真空度 5.0×10^{-4} Pa, スパッタリングガスはアルゴン(純度 5 N)でアルゴンガス圧 5.0×10^{-1} Pa, スパッタ電力 200 W, 成膜時間 3.6 ks, 基板–ターゲット間距離 90 mm と一定とし、323 K~623 K の間で基板温度を変化させた。ターゲットは Sm–Fe 合金板上に Sm チップ又は Fe チップを導電性樹脂により接着したチップターゲットを使用し、Sm–Fe(SmFe_{1.9})合金板上に貼り付ける Sm チップ(99.9%)と Fe チップ(99.9%)の量を変えることにより組成を制御した。基板には単結晶 Si ウェハ(100)を用いた。装置のリークレートは 1.64×10^{-5} Pa·m³/s であった。膜厚は 3.0 ± 0.2 μm であった。

組成分析はエネルギー分散型 X 線分光法を用いた。膜厚測定は表面形状測定装置 DEKTAK3 を用いた。構造解析には薄膜 X 線回折装置 (XRD: Cu Kα 線; X'Pert–MRD, PHILIPS) を用いた。磁歪測定は光挺子法を用い、面内方向に ± 1.2 MA/m の磁場を印加して測定を行った。磁歪計算における Sm–Fe 薄膜のヤング率は 40 GPa とした¹¹⁾。

一方、本研究では、成膜条件のうち膜の組織形態に大きな影響を与える基板温度 (T_s /K) を SmFe_{2.2} の融点 (T_m /1553

*1 東海大学大学院生 (Graduate Student, Tokai University)

*2 東海大学学生 (Undergraduate Student, Tokai University)

$K^{12})$ との換算基板温度 (T_s/T_m) で表記した.

3. 実験結果

Fig. 1 には基板温度 323 K, 523 K, 623 K で成膜した $\text{SmFe}_{2.2}$ 薄膜試料の XRD 回折図形を示す. 623 K 以外の試料において, アモルファス構造特有の X 線回折図形を確認した. 但しこのアモルファス相はガラス構造と断定するわけではなく, 結晶ピークが確認できない程度の微結晶構造である可能性もある. なお, 523 K の基板温度においてアモルファス単相が得られた.

一方, 523 K の基板温度以外の薄膜試料において結晶のピークが確認された. これらのピークは 323 K から基板温度が高くなるにつれて減少し, 523 K では見られなかった. なお, 523 K より基板温度が高くなるとピークが再び確認されるようになり, 623 K の基板温度の試料では配向性の高い結晶のピークが確認されている.

Fig. 1 XRD patterns of $\text{SmFe}_{2.2}$ films at different substrate temperatures together with ICDD crystal peaks intensities at different X-ray angles.

Fig. 2 には基板温度 323 K, 523 K, 623 K における薄膜表面の SEM 像を示す. 薄膜表面の SEM 像は基板温度が 323 K~623 K へ上がるにつれて次のように変化した. 低温度 ($0.2 < T_s/T_m < 0.25$) では空隙の多いノジュール状微細組織が観察された. 基板温度が上昇すると ($0.25 < T_s/T_m < 0.35$) 空隙が減少しノジュール状組織が成長した粗い組織が観察された. さらに基板温度が高くなると ($0.35 < T_s/T_m < 0.4$), 空隙が余り無く表面が平滑で繊維状に成長している微細組織へと再度変化することが観察できた.

Fig. 3 には基板温度 323 K, 523 K, 623 K において成膜した Sm-Fe 膜の磁歪を印加磁場 $\pm 1.2 \text{ MA/m}$ の範囲で示す. 磁歪量はどの基板温度においても 400 kA/m までの磁場でほぼ飽和しており, 400 kA/m での磁歪量は基板温度 323 K, 523 K, 623 K においてそれぞれ, 690 ppm , 890 ppm , 390 ppm であった. よって, 523 K 付近の基板温度で磁歪が最大になり, 基板温度が低くても高すぎても磁歪が小さくなることを確認した. また, 他の基板温度のデータを総合すると, 印加磁場が 400 kA/m における磁歪量は $0.2 < T_s/T_m < 0.25$ の間ではあまり変化しないが, $0.25 < T_s/T_m < 0.35$ の間で増加し, $0.35 < T_s/T_m < 0.4$ にかけて減少した.

Fig. 4 には低磁場印加範囲における磁歪特性を調べるために, 基板温度 323 K, 523 K, 623 K において成膜した Sm-

Fig. 3 Magnetostriction of $\text{SmFe}_{2.2}$ films against magnetic field within $\pm 1.2 \text{ MA/m}$ at different substrate temperatures.

Fig. 2 Surface SEM images of $\text{SmFe}_{2.2}$ films at different substrate temperatures. (a) 323 K, (b) 523 K, (c) 623 K.

Fig. 4 Magnetostriction of SmFe_{2.2} films against magnetic field below 80 kA/m at different substrate temperatures.

Fe 膜の磁歪特性を 80 kA/m までの印加磁場範囲で示す。80 kA/m までの磁場範囲において最も磁歪量が多い試料は基板温度 523 K で成膜した薄膜で磁歪量は 20 kA/m において 650 ppm 程度であった。また磁歪感受率は λ - H 曲線の傾き $d\lambda/dH$ で定義すると、印加磁場 20 kA/m での磁歪感受率は基板温度 523 K で成膜した薄膜で最も高いことを確認した。

4. 考 察

4.1 基板温度による組織制御

Fig. 1 上部の Fe, Sm, SmFe₂, Sm₂O₃, SmFe₃ は ICDD カードの X 線角度における強度を示した (ICDD カード番号 ; Fe: 06-0696, Sm: 06-0419, SmFe₂: 25-1152, Sm₂O₃: 19-1114, SmFe₃: 50-1450). ICDD カードのデータを基に調べると, Sm 金属単相と Sm₂O₃ の酸化物のピークに近い結晶相が見られる。しかしながら, Fig. 1 の XRD 回折実験で得られた XRD ピークはブロードであり, 多くの格子欠陥の導入や濃度ゆらぎの存在が推定される。すなわち, この薄膜試料に混在している結晶は鉄が固溶している Sm 合金相と Sm₂O₃ 酸化物相である可能性が高い。

523 K の基板温度でアモルファス単相が得られるのは, 結晶の核発生が生じ難い可能性が高い。すなわち, 室温近傍では Si 基板結晶の最適格子位置に生成結晶相が不均質核発生し易いが, 温度の上昇に伴い格子振動が増大し, 核発生する位置が揺らぎ, 最適 Si 格子位置への結晶核発生頻度を小さくする可能性があるため, アモルファス単相が生成する確率が高まると考察した。

一方, 623 K においては鉄が固溶した Sm 合金相が多く出現した理由は温度が融点近傍になると, 熱力学的に安定で平衡状態に近く, 並進性の高い結晶の発生が不可避になる。すなわち, 原子拡散の増大に伴い結晶成長速度が高まり, 623 K の基板温度の試料で見られるような並進性の高い結晶が

成長すると考察した。さらに, 623 K において Sm₂O₃ 酸化物相が出現する可能性を否定できない理由は残留酸素により酸化する可能性があるためと考察している。

次に 323 K において平衡状態で出現する SmFe₂ や SmFe₃ 金属間化合物混合結晶相が発生せずに, 鉄を固溶した Sm 結晶相が観察された理由については以下に述べる。この相は混合結晶相と比較して, 融点以下の高温であっても液体や混合結晶相より Sm 結晶相の状態がより安定であるため, 成膜時に Sm 結晶発生が容易であるためと考察できる。このため, 鉄を固溶した Sm 結晶相が X 線で観察されたことが説明できる。Sm-Fe 平衡状態図¹²⁾を参照すると SmFe₂ 結晶相と比較して, Sm 結晶相の融点は高く, この考察の妥当性を示唆している。ところで, X 線測定結果の範囲では SmFe₂ や SmFe₃ 金属間化合物相の存在は確認出来ない。すなわち, 存在しても極微量である可能性が高いことも付記する。

Fig. 2 の SEM の観察結果に見られるように, 基板温度が 323 K, 523 K, 623 K と上がるにつれて, Thornton モデル⁹⁾の低温で成長する空隙の多いノジュール状 Zone I の微細組織から空隙が減少しノジュール状組織が成長した Zone I の粗い組織が成長した。さらに基板温度が高くなると, 空隙が余り無く表面が平滑で繊維状に成長している Zone T の微細組織へと再度変化した。

4.2 組織形態と磁歪感受率

以上の結果より, 磁歪や磁歪感受率の基板温度依存性について考察する。磁歪感受率には磁壁の移動が関係している。磁壁の移動を妨げる要因には粒界, 析出相が挙げられる。よって, 磁歪感受率が高い試料は粒界や析出相が少ないことが予想される。

Fig. 1 の基板温度が 323 K, 623 K の時は Fe が固溶した Sm 合金相や Sm₂O₃ 酸化物相のピークが確認されたが, 523 K の時は確認されなかった。523 K の基板温度でアモルファス単相が得られるのは, 前項でも述べたように結晶の核発生が生じ難いためと考察した。すなわち, 低温では Si 基板結晶の最適格子位置に生成結晶相が不均質核発生し易いが, 温度の上昇に伴い格子振動が増大し, 核発生する位置が揺らぎ, 結晶核発生頻度を小さくする可能性があり, アモルファス単相が生成する確率が高まると考察した。一方, 温度が結晶化温度近傍になると熱力学的に安定で平衡状態に近く, 並進性の高い結晶発生が不可避になる。すなわち, 原子拡散の増大に伴い結晶成長速度が高まり, 623 K の基板温度の試料で見られるような配向性や並進性の高い結晶が成長すると考察できる。よって, 磁歪感受率が増加した原因の 1 つは室温で磁歪の小さい Fe が固溶した Sm 合金相や Sm₂O₃ 酸化物相が減少し, 磁壁の移動が容易になると考察した。すなわち, 磁歪の小さい結晶相の減少は磁壁のピン止め効果を低下させ, 磁歪感受率を向上させる原因となる。

一方, 平均原子容積の異なる結晶相がアモルファス相から減少することは結晶発生に伴う内部応力が緩和される可能性が高く, 磁歪感受率が高まる可能性もあることも否定できない。

また Fig. 2 により基板温度を 323 K から 523 K に変えて

成膜した時に磁歪感受率が増加した要因は低温でアモルファス試料に保持されている残留応力が高温で緩和されたために磁壁の移動が容易になるために磁歪感受率が増加したとも考察できることも付記する. なお, 各基板温度における薄膜成長過程は Thornton モデル⁹⁾における Zone I の細かい組織から Zone I の粗い組織さらに Zone T の組織へと変化するモデルとよく一致したことより 623 K において磁歪感受率が減少した要因は, 323 K の時よりも非磁性結晶相の発生により相界面の比界面積が大きく, 微細な繊維状の組織となったために, 形状磁気異方性が大きくなり磁壁の移動が困難になったためとも説明できる. すなわち, 薄膜の表面観察の結果から 623 K の試料について Thornton モデルが適応される繊維状組織の成長が確認される. 形状磁気異方性は結晶の場合, 柱状結晶のアスペクト比に関係するが, 微結晶である可能性は否定できないが, アモルファス組織である本研究試料においても微細な繊維状の組織が観察されるので, 繊維状に成長したアモルファス組織のアスペクト比と形状磁気異方性は関係すると推察できる. 液体から急速冷却凝固させたアモルファス単相リボン状試料も, 凝固条件に起因する磁気異方性や磁歪の異方性が観察されることから^{13,14)}, 微細な繊維状の組織となり, アスペクト比が増大することにより, 形状磁気異方性も増大したと考察した.

4.3 薄膜構造と磁歪

次に基板温度の上昇によって磁歪量が増加したことを考察する. Fig. 1 より基板温度 523 K で作製された薄膜は磁歪の大きいアモルファス相である. 基板温度 323 K では磁歪の小さい Fe が固溶した Sm 合金相や Sm_2O_3 酸化物相のピークが見られ, 温度が上昇するに伴いピーク高さが減少し, 523 K でアモルファス単相になる. さらに温度が上昇すると再びピーク高さ増加した.

これらのことから, 基板温度 523 K においては 323 K, 623 K の薄膜と比較して, 磁歪の大きい SmFe_2 相結晶相の電子構造に近いアモルファス構造の $\text{SmFe}_{2.2}$ 薄膜が形成された可能性が高い. すなわち, 磁歪の小さい Fe が固溶した Sm 合金相や Sm_2O_3 酸化物相の体積減少は磁歪の大きいアモルファス相の体積比率の増大を意味し, 磁歪増加の原因となる可能性が高い.

623 K 以上の基板温度では磁歪の大きいアモルファス相中から磁歪の小さい Fe が固溶した Sm 合金相や Sm_2O_3 酸化

物相を生成させる. これは磁歪の大きいアモルファス相の体積減少を引き起こし, 磁歪を低下させると考察した.

一方, 平均原子容積の異なる結晶相がアモルファス相中から減少することは, 結晶生成に伴い発生した内部応力が緩和され, 磁歪を高める可能性も高いことも付記する.

5. 結 言

本研究では DC マグネトロンスパッタリング法によって $\text{SmFe}_{2.2}$ 薄膜を作製した. 実験の結果, 基板温度が 523 K の時には磁歪量, 磁歪感受率ともに増加した. これらの原因は, 磁歪の小さい Fe が固溶した Sm 合金相や Sm_2O_3 酸化物相の減少は磁壁のピン止め効果を低下させ, 磁歪感受率を向上させる原因となるだけでなく, 磁歪の大きいアモルファス相が増大することが磁歪増加の原因となる可能性を考察した. さらに, 平均原子容積の異なる結晶相がアモルファス相から減少することは内部応力が緩和されると考察した.

623 K 以上の基板温度では磁歪の大きいアモルファス相中から磁歪の小さい Fe が固溶した Sm 合金相や Sm_2O_3 酸化物相を生成させる. すなわち, 磁歪の大きいアモルファス相の体積の減少は磁歪を低下させると考察した.

文 献

- 1) H. Yabe and Y. Nishi: TETSU-TO-HAGANE **89**(2003) 93-98.
- 2) H. Yabe and Y. Nishi: Jpn. J. Appl. Phys. **42**(2003) 96-99.
- 3) Y. Nishi and H. Yabe: J. Appl. Electromagnetics Mech. **10**(2002) 394-399.
- 4) M. Wada, H. H. Uchida, Y. Matsumura, H. Uchida and H. Kaneko: Thin Solid Film **281-282**(1996) 503-506.
- 5) H. Uchida, Y. Matsumura, H. H. Uchida and H. Kaneko: J. Magn. Magn. Mater. **239**(2002) 540-545.
- 6) A. E. Clark and H. S. Belson: Phys. Rev. B **5**(1972) 3642-3644.
- 7) T. Shima, H. Yokoyama and H. Fujimori: J. Alloy. Compd. **258**(1997) 149-154.
- 8) S. H. Lim, Y. S. Choi, S. H. Han, H. J. Kim, T. Shima and H. Fujimori: J. Magn. Magn. Mater. **189**(1998) 1-7.
- 9) J. Thornton: J. Vac. Sci. Tech. A **4**(1986) 3059-3065.
- 10) Y. Hayashi, T. Honda, M. Yamaguchi and K. I. Arai: The Paper of Technical Meeting on Magnetism IEE Japan **MAG-93**(1993) 95-102.
- 11) A. E. Clark and H. Eda: *Magnetostrictive Materials* (The Nikkan Kogyo Shinbun, Ltd., Tokyo, 1995) pp. 52.
- 12) K. H. J. Buschow: J. Less-Common. Met. **25**(1971) 131-134.
- 13) N. Sulitanu: J. Magn. Magn. Mater. **231**(2001) 85-93.
- 14) H. Fujimori, K. I. Arai, H. Shirai and H. Saito: Jpn. J. Appl. Phys. **15**(1976) 705-706.