Sm-Fe 薄膜の超磁歪特性における組成依存性

門脇 睦^{1,*1} 増田 進吾^{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専攻

J. Japan Inst. Metals, Vol. 69, No. 4 (2005), pp. 377-379

© 2005 The Japan Institute of Metals

Composition Dependent Magnetostriction of Sm-Fe Thin Films

Atsushi Kadowaki^{1,*1}, Shingo Masuda^{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

Influences of composition on magnetostriction of Sm-Fe alloy thin films prepared by D.C. magnetron sputtering process were investigated. Composition of formed film was ranged from 25 to 59 at%Sm. Negative magnetostriction were obtained of amorphous Sm-Fe thin films. The magnetostriction of thin films was varied with composition rate of Sm-Fe alloy. The giant magnetostriction over 1000 ppm at 400 kA/m was observed from 29 to 34 at% for Sm-Fe alloy film. The giant magnetostrictive (Sm-Fe) alloy thin film showed its potential use as wireless actuators in microsystem technology.

(Received November 4, 2004; Accepted February 16, 2005)

Keywords: samarium, iron, samarium-iron, magnetostriction, direct current magnetron sputtering, film

1. 緒 言

希土類(R)-鉄系の金属間化合物のうち RFe_2 構造をもつ立方晶ラーベス相化合物は大きな磁歪を示し、中でも $TbFe_2$, $SmFe_2$ 合金は 10^{-3} から 10^{-4} 程度大きな磁歪を有することが知られている¹⁾。

これらの材料は応答性が良く、高い発生応力を有し、遠隔操作が可能であり、低電圧駆動が可能などの理由からセンサやアクチュエータとしての応用が期待されている²⁻⁷⁾。応用が期待されるデバイスとしては表面弾性波素子や音響センサなどがあり、すでに実用化されているものとして深海艇用のソナーなどがある⁸⁾。センサやアクチュエータとして用いる場合は、低磁場で大きな磁歪を得ることが要求される。しかしながら、これらの材料は結晶磁気異方性が大きく、低磁場において大きな磁歪を得ることは困難であり、磁気異方性を小さくする必要がある。Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb を適当な割合で Fe と合金化し結晶磁気異方性定数 K_1 , K_2 を小さくすることにより、大きな磁歪を保ったまま K_1 , K_2 を小さくすることが試みられた⁹⁾。特に Clark らにより 1974 年に開発された Terfenol-D ($Tb_{0.3}Dy_{0.7}Fe_2$) は磁化容易軸の異なる $TbFe_2$ (容易軸[111]), $DyFe_2$ (容易軸[100]) の擬二元系であり、Tb, Dy の K の極性はそれぞれ正と負をとるため、 K の

最小化が可能となった⁸⁾。

これらの材料はスパッタ法により成膜するとアモルファス構造の膜となる可能性が高く、磁気異方性が小さくなるため、低磁場での応答性が高くなる。蒸着速度の遅い RF (高周波) マグネトロンスパッタリング法にて作製した Sm-Fe 薄膜においては、Sm の含有量が 35~40 at% の間で最大の磁歪を示すことが報告されている^{10,11)}。一方、蒸着速度がより速く、アモルファス化し易い DC (直流) マグネトロンスパッタリング法で作製した Sm-Fe 薄膜では高い磁歪だけでなく、磁気異方性がより小さくなることが、充分予想されるにもかかわらず、報告はない。DC 法のプラズマ励起状態のエネルギー分布は RF 法よりも狭く、作製された Sm-Fe 薄膜構造や組成の制御が容易で、磁歪特性の誤差が RF 法より小さくなる可能性がある。

そこで本研究では、DC マグネトロンスパッタリング装置にて Sm-Fe 薄膜を作製し、磁歪量の組成依存性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 で行った。基板温度は成膜中に室

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

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

温から約 30 K 上昇した．一方，成膜時のリークレートは膜の酸化に影響を及ぼし，形成した膜の物性に大きな影響を与える．そこで本実験におけるリークレートを測定したところ $1.64 \times 10^{-5} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}$ であった．

ターゲットは Sm-Fe (Fe-35.0 at%Sm) 板上にサマリウムチップ又は鉄チップを導電性樹脂に接着したチップターゲットを使用した．組成は Sm-Fe 板上より貼り付ける Sm チップ (99.9%) と Fe チップ (99.9%) の枚数を変えることにより制御した．基板には (100) 方位の単結晶 Si ウェハを用いた．組成分析および面分析はエネルギー分散型 X 線分光法 (EDX) 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 (Cu K α 線；X'Part-MRD, PHILIPS) を用い 2θ 法で行った．X 線のサンプルに対する入射角度は 1.5° で行った．磁歪測定は光楯子法を用い，面内方向に対して印加磁場 $\pm 1200 \text{ kA/m}$ で磁歪測定を行った．なお磁歪計算における Sm-Fe 薄膜のヤング率は 40 GPa として計算した¹²⁾．

3. 実験結果

Fig. 1 に印加磁場が $\pm 1200 \text{ kA/m}$ の範囲における Sm-Fe 薄膜の各組成における磁歪変化量を示した． 400 kA/m で 1000 ppm 以上の負磁歪が 29 at% から 34 at%Sm の組成範囲で観察された．Fe-29.3 at%Sm ($\text{SmFe}_{2.5}$) 膜の磁歪量が最も大きく，印加磁場 1200 kA/m において約 1250 ppm であった．なお，Fe-29.3 at%Sm ($\text{SmFe}_{2.5}$) を境として，Fe や Sm の濃度増加に伴い磁歪量は減少する傾向を示した．磁歪量はいずれの組成においても 400 kA/m までの磁場で飽和した．さらに，ヒステリシスは小さくアクチュエータとして用いる場合に良好な特性を示す．

Fig. 2 に各組成における XRD 測定結果を示す．Fe-43.5 at%Sm ($\text{SmFe}_{1.3}$) では 28.5° 付近の X 線回折結晶ピークが他の 2 組成に比べて極めて大きく現れていることが確認された．また，どの組成の薄膜においても 28.5° 付近に Fe が固溶した Sm 合金相や Sm_2O_3 酸化物相である可能性が高い結晶ピークが確認された．一方， 21° 付近に現れた小さな結晶ピークは SmFe_2 結晶相である可能性が高い．また Fe-43.5 at%Sm ($\text{SmFe}_{1.3}$) 薄膜で 55° 付近に確認されたピークは，Si (100) 基板のみの XRD 測定を行った際にも確認されたピークであることから Si 基板のピークと Sm_2O_3 酸化物相のピークが現れた可能性が高い．

さらに，Fig. 2 の XRD の測定結果から，超微細結晶の可能性も否定できないが，アモルファス化した状態の薄膜となっていることが確認された．なお，EDX の面分析結果の範囲では偏析や濃度揺らぎは観察されず，試料中の元素濃度の分布は均質であった．

4. 考 察

Fig. 3 に，Sm-Fe 薄膜の印加磁場 400 kA/m における磁歪量と Sm 含有量 (at%) の関係を示した．Fig. 3 中のバルク結晶において， SmFe_2 組成から SmFe_3 組成になると急激に

Fig. 1 Magnetostriction (λ) of Sm-Fe films at different compositions.

Fig. 2 XRD pattern of Sm-Fe films at different compositions.

磁歪量が低下する傾向がみられるが，本実験において作製したアモルファス構造薄膜は SmFe_2 組成よりも Fe リッチな組成になっても著しい磁歪量の低下はみられず，高い磁歪量を示す傾向がみられた．また，印加磁場 400 kA/m において Sm 含有量 25 at%~35 at%の間では 1000 ppm 程度がそれ以上の磁歪量が確認された．この結果はこれまでの報告よりも高い磁歪を示す組成の範囲が広く，Sm 含有量が少なくなっていることがわかった．以下に，この原因について検討する．

平衡状態に近い多結晶試料では SmFe_2 結晶相の磁歪量が最も大きいことが知られている．一般的に平衡状態では

Fig. 3 Magnetostriction (λ) of Sm-Fe films ($\circ$) at 400 kA/m of magnetic field as a function of the Sm content. Marks ($\triangle$ and $\square$) are for polycrystalline and single crystal, respectively¹⁴.

SmFe₂ 組成より Fe リッチな組成の試料になると、飽和磁歪量の小さい SmFe₃ 結晶相が現れてくるので、飽和磁歪量は減少する。しかし、蒸着速度の速い DC マグネトロンスパッタリングで急速に形成された非熱平衡状態な薄膜試料はアモルファスになり易く、濃度揺らぎが小さい。すなわち、アモルファス相の形成は、鉄リッチな組成になり、飽和磁歪量の非常に小さい SmFe₃ 結晶相の発生を抑制し、著しい磁歪量の低下を防ぐ可能性が高いと考察した。

SmFe₂ 組成より Fe リッチ組成になっても著しい磁歪量の低下がみられない原因は、Sm と Fe のイオン半径の違いから考察した。SmFe₂ の状態から Fe 濃度が增大すると、Sm (イオン半径 Sm²⁺ : 0.111 nm) よりもイオン半径の小さい Fe (イオン半径 Fe²⁺ : 0.074 nm) に置換するために Sm と Fe の原子間距離が縮む。ここで、一般的に正磁歪材料に対して磁場を印加すると印加磁場方向に引張応力が負荷されるために、磁場印加前に圧縮応力を負荷しておくことにより、見掛けの磁歪量が增大すると考察した。この現象は過去の研究でも見られ、良く知られている¹³⁾。よって負磁歪材料の場合は正磁歪材料と逆の現象が起こると推察される。つまり負磁歪材料に対して磁場印加前に面方向に引張応力を負荷しておくことはみかけの磁歪を増大させると考察できる。このことから磁歪量が增大した原因は Sm が Fe に置換されたことによって原子間距離が縮み、面方向に引張応力が負荷されることによると考察した。

Fe-29.3 at%Sm (SmFe_{2.5}) 薄膜の組成よりも SmFe₃ に組成が近くなると薄膜の磁歪量が減少した原因は、Fe 濃度が増加し、SmFe₂ より磁歪量がかなり小さな SmFe₃ の組成に近づくため、磁歪が減少すると考察した。

SmFe₂ の組成よりも Sm リッチな組成になった薄膜の磁歪量が減少する理由は Fig. 2 に示した XRD 測定結果から以下の理由が考察できる。第一の理由は室温において常磁性で磁歪を示さない Sm 結晶相が出現することから、高い磁歪を示すアモルファス相が減少するため、試料の磁歪が減少することである。第二は Sm が酸化され易く、成膜中や成膜後に膜が酸化されるため、高磁歪を示すアモルファス相が減少し、試料の磁歪が減少すると考察した。

5. 結 言

本研究では DC マグネトロンスパッタリングによって Sm-Fe 薄膜を作製し、Sm-Fe 薄膜の磁歪特性と組成依存性について検討した。実験の結果、400 kA/m で 1000 ppm 以上の負磁歪が 29 at% から 34 at% Sm の組成範囲で観察された。この結果はこれまで最も磁歪量が大いといと報告されている SmFe₂ 組成より Fe リッチ組成になっても著しい磁歪量の低下がみられないことを確認した。これは作製した Sm-Fe 薄膜がアモルファス化したために、生じたと考察した。

文 献

- 1) A. E. Clark and H. S. Belson: Phys. Rev. B **5**(1972) 3642-3644.
- 2) H. Yabe and Y. Nishi: Tetsu-To-Hagane **89**(2003) 93-98.
- 3) H. Yabe and Y. Nishi: Jan. J. Appl. Phys. **42**(2003) 96-99.
- 4) Y. Nishi and H. Yabe: J. Appl. Electromag. and Mech. **10**(2002) 394-399.
- 5) M. Wada, H. -H. Uchida, Y. Matsumura, H. Uchida and H. Kaneko: Thin Solid Films **281-282**(1996) 503-506.
- 6) M. Wada, H. Uchida and H. Kaneko: J. Alloys Compd. **258**(1997) 143-148.
- 7) V. Koeninger and Y. Matsumura, H. H. Uchida and H. Uchida: J. Alloys. Compd. **211/212**(1994) 581-584.
- 8) M. Sahashi and T. Kovayashi: J. Acoustical Soc. Japan **466**(1990) 591-599.
- 9) Y. Hayashi, T. Honda, M. Yamaguchi and K. I. Arai: The Paper of Technical Meeting on Magnetism IEE Japan, Vol. MAG-93, No. 1-15(1993) 95-102.
- 10) T. Shima, H. Yokoyama and H. Fujimori: J. Alloys. Compd. **258**(1997) 149-154.
- 11) 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.
- 12) A. E. Clark and H. Eda: *Magnetostrictive Materials*, (The Nikkan Kogyo Shinbun, Ltd., Tokyo, 1995) pp. 52.
- 13) A. E. Clark and H. Eda: *Magnetostrictive Materials*, (The Nikkan Kogyo Shinbun, Ltd., Tokyo, 1995) pp. 94-99.
- 14) A. E. Clark and H. Eda: *Magnetostrictive Materials*, (The Nikkan Kogyo Shinbun, Ltd., Tokyo, 1995) pp. 17-28.