Sm-Fe 薄膜の磁歪特性に及ぼす窒素ガス添加の影響

松岡 範 佳^{1,*1} 田中丸天兵^{2,*2} 松村 義 人²

¹東海大学大学院工学研究科応用理学専攻

²東海大学工学部応用理学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 70, No. 3 (2006), pp. 243-245

© 2006 The Japan Institute of Metals

Effects of N Addition on Magnetostrictive Property of Sm-Fe Thin Film

Noriyoshi Matsuoka^{1,*1}, Tempei Tanakamaru^{2,*2} and Yoshihito Matsumura²

¹Department of Applied Science, Graduate School of Engineering, Tokai University, Hiratsuka 259-1292

²Department of Applied Science, School of Engineering, Tokai University, Hiratsuka 259-1292

Sm-Fe thin films as giant magnetostrictive materials were prepared by d.c. magnetron sputtering process with Ar or mixed Ar-N₂ gas. Diffraction peaks of Sm nitride and Fe nitride were observed at 3.8×10^{-3} Pa N₂ partial pressure. With increasing N₂ partial pressure, saturated magnetostriction of the Sm-Fe thin films decreased from 1400 ppm to 600 ppm. The maximum value of magnetostrictive susceptibility was showed at 2.3×10^{-3} Pa of N₂ partial pressure. A compression stress with a small addition of N into Sm-Fe thin films may lead to increase of magnetostrictive susceptibility.

(Received November 24, 2005; Accepted January 31, 2006)

Keywords: nitrogen gas, samarium-iron, giant magnetostriction, thin film, magnetron sputtering

1. 緒 言

TbFe₂ や, SmFe₂, Tb-Dy-Fe に代表される希土類-鉄系のラーベス C15 型金属間化合物は 1000 ppm 以上の磁歪量を示すことから超磁歪材料(GMM)と呼ばれており¹⁾, アクチュエータ材料として更なる応用が期待されている. 超磁歪材料は圧電材料や形状記憶合金といった, 他のアクチュエータ材料と比べ低電圧での駆動や非接触動作が可能であり, 高い発生応力や高速の応答性など優れた特性を持っている. また非晶質超磁歪材料薄膜(Tb-Fe, Sm-Fe, Tb-Dy-Fe)は GMM と同様に 1000 ppm 以上の巨大な磁歪を示し, デバイスの小型化かつ軽量化が可能である事から, マイクロマシンのアクチュエータ・センサー材料や表面弾性波素子など広い用途への応用が期待できる^{2,3)}. これまで超磁歪材料薄膜の研究は様々な成膜プロセスにより行われており, 成膜プロセスや成膜条件によりその磁気特性が強い影響を受けることが知られている⁴⁻⁹⁾. 上記の応用においては, 超磁歪材料薄膜に対して大きな飽和磁歪量や高い磁歪感受率が求められる. スパッタリング法により作製された薄膜では, 作製条件により引張りから圧縮まで様々な内部応力を示すことが知られている¹⁰⁾. 内部応力は超磁歪材料薄膜の磁歪感受率に影響を及ぼす事が知られており¹¹⁾, 内部応力を制御する事により磁歪特性の向上が期待できる. また, Sm-Fe 薄膜を成膜後にイオン照射を行い, 圧縮の内部応力を増加させ, 磁歪感受

率の向上を得たという報告もされている¹²⁾.

Lim らは, Sm-Fe 薄膜にホウ素を添加して原子間距離を制御する事によって, 磁歪感受率の向上が可能であることを報告している¹³⁾. 高い飽和磁化を示す Fe-N 薄膜や, 強力な Sm-Fe-N 磁石に見られるように, 窒素の添加は磁気特性を向上させる可能性がある. 窒素ガスはスパッタガスとして用いて薄膜中に窒素を添加することが可能であり, 内部応力の調整により磁歪感受率の向上が期待できる.

本件究では, スパッタガスに Ar, N₂ を用いることによって窒素ガスを添加した Sm-Fe 薄膜を作製し, 磁歪特性への影響を検討する事を目的とした.

2. 実 験 方 法

2.1 Sm-Fe 薄膜の作製

Sm-Fe 薄膜は DC マグネトロンスパッタ装置を用いて作製した. スパッタリングターゲットには直径 $\phi 75$ mm の SmFe₂ 合金を用い, ターゲット-基板間距離を 60 mm とした. 到達真空度は 7.0×10^{-5} Pa 以下とし, Ar ガスを導入後ターゲット清浄化のため 100 W で 10 分間プレスパッタを行った. スパッタガスとして混合ガスを導入し, 1.0×10^{-1} Pa, 100 W の条件で 60 分間成膜した. Ar と N の純度はそれぞれ 99.999%, 99.9999%であった. スパッタガスは質量分析計により分圧測定を行い, マスフローコントローラにより流量制御した. 混合ガスの窒素ガス分圧 P_{N_2} は 2.3×10^{-3} Pa, 3.8×10^{-3} Pa とした. 基板には単結晶 n 型 Si(100) ($5 \times 25 \times 0.28$ mm)を使用し, 基板温度は 350 K とした.

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

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

2.2 評価方法

作製した薄膜の厚みは触針式表面粗さ計にて測定した。試料の組成分析はエネルギー分散型 X 線分光法 (EDX) を用いて行い、構造解析には X 線回折 (XRD)、磁化測定には試料振動型磁力計 (VSM) を用いて測定した。薄膜面内方向の磁歪 $\Delta\lambda_{//}$ は He-Ne レーザを利用した光てこ法により測定した薄膜の反りから次式に示すように求めた¹⁴⁾。

3. 実験結果ならびに考察

3.1 EDX 測定, XRD 測定結果

DC マグネトロンスパッタ法を用いて作製した Sm-Fe 薄膜の組成は 1 at% 前後の誤差を含み, $\text{Sm}_{27}\text{Fe}_{73}$ であった。

Fig. 1 に窒素分圧を変化させた $\text{Sm}_{27}\text{Fe}_{73}$ 薄膜の X 線回折像を示す。XRD に用いた X 線の波長は Cu-K α であった。Ar ガスのみおよび、窒素ガス分圧 P_{N_2} を 2.3×10^{-3} Pa, 3.8×10^{-3} Pa と変化させて作製した全ての薄膜は Sm 酸化物ピークや Sm 窒化物ピークを除けば明瞭な回折パターンを示さなかった。これまでの研究報告から、明確な回折パターンを示さない希土類-鉄系超磁歪材料薄膜を透過電子顕微鏡で観察した結果、非晶質ないし微結晶の集合体であった事が報告されており、本研究で作製した Sm-Fe 薄膜も主に非晶質構造を持つ、非晶質ないし Sm-Fe 微結晶の集合体であると推測される¹⁵⁾。 $P_{\text{N}_2} = 3.8 \times 10^{-3}$ Pa において成膜した薄膜は、Sm 酸化物、Sm 窒化物、Fe 窒化物パターンが確認された。Sm 酸化物は成膜中の蒸着槽内の水蒸気 (分圧 1.0×10^{-5} Pa 程度) によって成膜時に生じたものと、成膜から XRD による測定までの間に大気中で Sm 酸化物が生成したと考えられる。

3.2 Sm-Fe 薄膜の磁歪特性

次に窒素分圧と磁歪特性の関係を Fig. 2 に示す。Ar ガスのみで作製した $\text{Sm}_{27}\text{Fe}_{73}$ 薄膜は、最も大きな磁歪量を示し、飽和磁歪量は約 -1400 ppm であった。また、飽和磁歪

Fig. 1 XRD patterns of $\text{Sm}_{27}\text{Fe}_{73}$ thin films prepared at different N_2 partial pressure P_{N_2} .

量は P_{N_2} の増加と共に減少した。XRD の結果から、 P_{N_2} の増加により窒化物や酸化物のパターンが確認されたことから、磁歪現象に寄与する $\text{Sm}_{27}\text{Fe}_{73}$ 薄膜の Sm 組成が全体として減少したため、飽和磁歪量が減少したと考えられる¹⁶⁾。

Fig. 3 に各窒素ガス分圧における磁歪感受率を示す。磁歪感受率は $P_{\text{N}_2} = 2.3 \times 10^{-3}$ Pa で成膜した $\text{Sm}_{27}\text{Fe}_{73}$ 薄膜において最も高い値を示した。

Fig. 4 に示すように、磁化測定の結果から垂直磁気異方性エネルギーを求めた。Ar ガスのみから $P_{\text{N}_2} = 2.3 \times 10^{-3}$ Pa に変化させた際の垂直磁気異方性エネルギーの変化 ΔE_{me} は $\Delta E_{\text{me}} = -2.6 \times 10^4$ J/m³ であり、面垂直から面内に磁化が容易となったことが確認された。

磁気弾性エネルギー E_{me} は飽和磁歪量 λ_s 内部応力 σ を用いて $E_{\text{me}} = -3/2 \lambda_s \sigma$ で表される事が知られている¹⁷⁾。非晶質希土類-鉄系超磁歪材料薄膜は磁歪定数 λ_s が他の材料にくらべて約 100 倍大きいので、内部応力による磁気異方性への寄与が大きい。また、垂直磁気異方性エネルギーの変化は、磁気弾性エネルギーの変化に等しいことが報告されており、磁気弾性エネルギーの変化が磁気特性に影響を与え

Fig. 2 Magnetostriiction of $\text{Sm}_{27}\text{Fe}_{73}$ thin films prepared at different N_2 partial pressure P_{N_2} .

Fig. 3 Magnetostrictive susceptibility of $\text{Sm}_{27}\text{Fe}_{73}$ thin films prepared at different N_2 partial pressure P_{N_2} .

Fig. 4 Perpendicular magnetic anisotropy energy of E_u of $\text{Sm}_{27}\text{Fe}_{73}$ thin films prepared at different N_2 partial pressure P_{N_2} .

る¹¹⁾。磁気弾性エネルギーの変化 ΔE_{me} の結果から内部応力 σ が負の値を示した。従って、 $\text{Sm}_{27}\text{Fe}_{73}$ 薄膜には圧縮の内部応力が加わっていたと考えられる。窒素が薄膜中に導入されることによって、圧縮応力が増大し、磁歪感受率が向上したと推察される。

一方、 $P_{N_2} = 3.8 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ において作製した薄膜の磁歪感受率は $P_{N_2} = 2.3 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ に比べ低下した。酸化物や窒化物の析出により Sm-Fe 薄膜の最適組成から外れたため、 $P_{N_2} = 3.8 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ において作製した $\text{Sm}_{27}\text{Fe}_{73}$ 薄膜の磁歪感受率の低下を招いたと考えられる^{18,19)}。

4. 結 言

DC マグネトロンスパッタ法を用いた Sm-Fe 薄膜の作製に Ar, N_2 混合ガスを用いることによって、Sm-Fe 薄膜への窒素ガス添加が磁歪特性へ及ぼす影響を検討した。Ar のみによって作製した $\text{Sm}_{27}\text{Fe}_{73}$ 薄膜は最も大きい飽和磁歪量を示すのに対し、 $P_{N_2} = 2.3 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ において最も高い磁歪感受率を有する $\text{Sm}_{27}\text{Fe}_{73}$ 薄膜を得た。磁歪感受率の向上は、窒素添加による薄膜の圧縮内部応力の増加が、垂直磁気異方性

エネルギーの減少を引き起こしたことが原因である事を明らかにした。

本研究は東海大学未来科学技術共同研究センターのエコテックプロジェクトにおいて遂行された。東海大学の宮本泰男氏、小泉義晴博士に測定および分析の便宜をお図り頂いた。ここに感謝の意を示す。本研究は平成 16 年度科学研究費補助金基盤研究(c)(課題番号 16560616)により行われた。

文 献

- 1) A. E. Clark, in E. P. Wohlfarth (ed.): *Ferromagnetic Materials*, 1, chap. 7, (North-Holland Publishing Company, 1980).
- 2) M. Sahashi and T. Kovayashi: J. Acoustical Soc. Japan **466**(1990) 591-599.
- 3) V. Koeninger, Y. Matsumura, H. H. Uchida and H. Uchida: J. Alloy. Compd. **211/212**(1994) 581-584.
- 4) M. Morimoto, T. Inagaki, T. Kobayashi, Y. Fujiwara, M. Masuda, S. Shiomi and T. Shiratori: Nippon Oyo Jiki Gakkaishi (in Japanese). **27**(2003) 269.
- 5) S. M. Na, S. J. Suh and S. H. Lim: J. Appl. Phys. **93**(2003) 8507.
- 6) T. M. Danh, N. H. Duc, H. N. Thanh and J. Teillet: J. Appl. Phys. **87**(2000) 7208.
- 7) S. Esho and S. Fujiwara: AIP Conf. Proc. **34**(1976) 331.
- 8) N. Heiman, A. Onton, D. F. Kyser, K. Lee and C. R. Guarniere: AIP Conf. Proc. **24**(1975) 573.
- 9) R. Zwingman, W. L. Wilson, Jr. and H. C. Bournon: AIP Conf. Proc. **34**(1976) 334.
- 10) J. A. Thornton and D. W. Hoffman: Thin Solid Films **171**(1989) 5-31.
- 11) S. Tsunashima, H. Takagi, K. Kamegaki, T. Fujii and S. Uchiyama: IEEE Trans. Magn. **MAG-14**(1978) 844-846.
- 12) M. Takeuchi, Y. Matsumura and H. Uchida: J. Japan Inst. Metals **69**(2005) 667-670.
- 13) S. H. Lim, Y. S. Choi, S. H. Han, H. J. Kim, T. Shima and H. Fujimori: J. Magn. Magn. Mat. **189**(1998) 1-7.
- 14) A. C. Tam and H. Schroeder: IEEE Trans. Magn. **25**(1989) 2629.
- 15) K. Muramatsu, T. O. Yamaki, N. Matsuoka, M. Takeuchi, Y. Matsumura and H. Uchida: J. Alloy. Compd. **408-412**(2006) 335-339.
- 16) A. Kadowaki, S. Masuda, Y. Matsumura and Y. Nishi: J. Japan Inst. Metals **69**(2005) 377-379.
- 17) H. Hauser: J. Appl. Phys. **75**(1994) 2584-2597.
- 18) T. Miyazaki, S. Yamaguchi, M. Takahashi, A. Yoshihara, T. Shimamori and T. Wakiyama: J. Magn. Magn. Mat. **75**(1992) 243-251.
- 19) T. Honda, U. Hayashi, K. I. Arai, K. Ishiyama and M. Yamaguchi: IEEE Trans. Magn. **29**(1993) 3126-3128.