Fe_{2.6}Sm 非晶質合金薄膜の超磁歪と磁歪感受率に及ぼす電子線照射の効果

平 良 夫^{1,*1} 及 川 奨^{2,*2} 増 田 進 吾^{2,*2} 岩 田 圭 祐^{2,*2}
利根川 昭³ 松 村 義 人³ 西 義 武^{1,2,3}

¹東海大学工学部材料科学科

²東海大学大学院工学研究科金属材料工学専攻

³東海大学連合大学院理工学研究科理工学専攻

J. Japan Inst. Metals, Vol. 71, No. 2 (2007), pp. 203–207

© 2007 The Japan Institute of Metals

Effects of Electron Beam Irradiation on Giant Magnetostriction and Its Susceptibility of Fe_{2.6}Sm Alloy Amorphous Films

Yoshio Taira^{1,*1}, Tsutomu Oikawa^{2,*2}, Shingo Masuda^{2,*2}, Keisuke Iwata^{2,*2},
Akira Tonegawa³, Yoshihito Matsumura³ and Yoshitake Nishi^{1,2,3}

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

²Department of Metallurgical Engineering, Graduate School of Engineering, Tokai University, Hiratsuka 259-1292

³Unified graduate School of Science and Technology, Tokai University, Hiratsuka 259-1292

Influences of electron beam (EB) irradiation on magnetostriction and its susceptibility of Fe_{2.6}Sm alloy thin films have been investigated. The alloy thin film deposited on a (100) plane of a silicon wafer is prepared by using a direct current magnetron sputtering apparatus. The irradiation enhances compressive magnetostriction and its susceptibility. The large magnetostriction of the irradiated Fe_{2.6}Sm sample occurs, because the irradiation prevents generating the Fe₃Sm crystalline with small magnetostriction. On the other hand, the high susceptibility is explained by randomization, induced by EB-irradiation, of Fe_{2.6}Sm amorphous sample, where the magnetic moment rotates easily.

(Received October 16, 2006; Accepted December 19, 2006)

Keywords: samarium-ion alloy, electron beam irradiation, giant magnetostriction, susceptibility, direct current magnetron sputtering

1. 緒 言

磁歪材料とは、磁場によって歪が誘起される材料のことである。この磁歪現象は様々な材料において確認できるが、中でもラーベス相を有する鉄(Fe)–希土類(R)系の金属間化合物は室温で大きな磁歪を示し、特に Fe₂Tb や Tb_{0.3}Dy_{0.7}Fe₂ (Terfenol-D), Fe₂Sm 合金は 1000~2000 ppm と従来の磁歪材料と較べて変位量が約 2 桁大きいため、超磁歪材料として知られている¹⁾。この超磁歪材料は、現在一般的に広く使用されている電圧駆動のピエゾ素子よりも応答速度・変位量などの点で優れており、アクチュエータやセンサ素子としての利用が期待されている²⁾。しかし、Fe₂Sm のような超磁歪材料をバルクとして用いる場合、脆性による難加工性やコストの問題があり、研究が少ない³⁾。そこで我々は今までに、超磁歪材料を DC マグネトロンスパッタリング装置にて薄膜化し、デバイスに用いる研究を行っている⁴⁻⁶⁾。

DC マグネトロンスパッタ法で作製した Fe–Sm 薄膜は均

質組成の非晶質構造になる場合がある^{7,8)}。

非晶質構造では磁化させた時に磁壁の移動を妨げる結晶粒界がなく、磁区のピン止め効果が低下するため、磁歪感受率が向上すると考えられている。

もし、磁歪非晶質材料を更にランダム化が可能であれば、より感受率を高める可能性が高い。ここで、更なるランダム化とは、非晶質試料の平均原子間距離が増加し、配位数を低下させ、平均原子容が増加することにより⁹⁾、原子構造をより乱れさせること、つまり、短範囲規則性をより低下させることである。

非晶質合金をさらに均質にランダム化する処理として、粒径 40 μm~1.3 mm 程度の硬質な小球を金属ガラスの被加工表面に高速で衝突させるショットピーニング処理を考案し、一連の基礎研究を実施してきている^{9,10)}。一方で、この手法は衝突過程で、破壊を引き起こす可能性があるため、Fe₂Sm 合金のような靱性に乏しい材料には不適切である。もしランダム化処理におけるショット材が試料の破壊に起因しないほどの質量にすることが可能であれば、超磁歪非晶質合金が脆性破壊を発生させずに、原子構造をよりランダム化させ磁歪を向上させることができる。

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

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

近年無機透明材料や高分子材料のぬれ性改善, 脆性改善, 防曇効果, さらに炭素繊維や CFRP の強度向上などが報告¹¹⁻¹⁴⁾されている電子線(EB)照射に注目した. 特に, この電子線照射処理は脆性セラミックス材料にも適応できるランダム化処理として成功しており¹¹⁾, 比較的脆い磁歪非晶質合金にも効果的である可能性が高い. そこで, 本研究では, 超磁歪合金薄膜へ電子線を照射することによって, 磁歪特性に影響を及ぼすことを見出したので報告する.

2. 実験方法

Fe_{2.6}Sm 合金薄膜の作製には DC マグネトロンスパッタリング装置を用いた. 薄膜製作時のターゲットには Fe_{1.86}Sm 合金を使用した. 成膜条件は到達真空度 3.0×10^{-4} Pa, スパッタリングガスはアルゴン(純度 5N)でスパッタガス圧 2.0×10^{-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, 基板温度は 423 K にて成膜を行った. また, 基板には, 単結晶 Si ウェハ(100), 厚さ 280 μm を用いた.

EB 照射は株式会社岩崎電気エレクトロニクスカーテンプロセッサ(岩崎電気 Type CB175/15/180L)を用いた¹¹⁻¹⁴⁾. EB 照射処理条件は加速電圧 170 kV, 照射電流 2.0 mA, EB 照射処理雰囲気は酸素濃度 400 ppm 以下の大気圧窒素雰囲気とした. 窒素の流量は 1.5 L/s である. EB 照射は試料を 150 mm 角の純 Al の試料ホルダ上に置き, これをベルトコンベアに載せ照射を行い, コンベア速度を 9.56 m/min で処理した. この時の一回の照射時間を 0.23 s に一定とし, 試料の表面温度をコントロールした. また EB 照射線量は, 照射回数によって変化させ, 照射回数の増加により大きな照射線量を得た. なお 1 回あたりの EB 照射線量は 4.3 kGy であった. 照射線量の校正は RCD ナイロン線量計(FWT-60-00: 線量フィルム, FWT-92D: 吸光度測定専用リーダー, FAR WEST TECHNOLOGY, カリフォルニア州)を用いた. EB 照射による電子線の侵入深さ S の算出式を式(1)に示す¹⁵⁾.

$$S = 66.7V^{5/3}/\rho \quad (1)$$

ここで V は加速電圧(kV), ρ は密度(kg/m³)である. また, 試料に対する電子線の侵入深さを求める場合, 電子線が電子線源から試料に到達するまでのエネルギー損失を考慮することが必要である. 式(1)は電圧と距離の関数であることから, 電子線通過に伴う電圧降下を電子行程距離とチタン薄板の厚さより算出し, さらに窒素ガス層についても同様に計算を行い, 試料表面での電位の算出を行った. 本装置の電子線照射窓はチタン製(密度: 4.54 Mg/m³)であり, 厚さが 10 μm の薄板を使用している. また照射窓から試料間は大気圧の窒素ガス(密度: 1.13 kg/m³)で満たされていることから, 電子の運動エネルギーはフィラメントより発生された熱電子の発生時の 170 keV から, 試料表面での 128 keV まで低下している. なお, 今回用いた薄膜試料の密度 ρ は 7.727 ± 0.258 Mg/m³ である. 密度測定は, 以下に示す方法にて測定, および算出した. 薄膜の体積は基板の表面積と膜厚から体積を算出し, 薄膜の質量は成膜前後の質量差とし

た. これらの値から式(1)で計算すると, 電子線の試料薄膜への侵入深さは約 33 μm である. 作製した試料の膜厚は 2.7 ± 0.2 μm であったので, 電子線は薄膜を完全に均質化処理していると考察される.

作製した薄膜試料の組成分析にはエネルギー分散型 X 線分光法(EDS; EMAX-5770, 株式会社 HORIBA), 薄膜試料の結晶構造解析には薄膜 X 線回折(XRD; Cu K α 線; X'Pert-MRD, PHILIPS 製)をそれぞれ用いた. 膜厚測定には触針式表面形状測定装置(Dektak3, 日本真空株式会社)を用いた. 結合エネルギーの測定には光電子分光法(XPS; Quantum2000-TK, アルバック・ファイ株式会社)を用い, Ar スパッタリングによって薄膜の深さ方向における結合状態測定を行った. スパッタリング条件は, 加速電圧 2 kV, スパッタリング時間 60 s とし, スパッタリングレートは 31.0 ± 8.6 nm/min であった. なお, スパッタリングによる深さ測定には, 垂直分解能が 10 nm~65.5 μm , 垂直分解能は 0.1 nm である表面形状測定装置の垂直分解能を用いた. 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 Fe-Sm 薄膜のヤング率は 40 GPa とした¹⁶⁾.

3. 実験結果

3.1 磁歪測定結果

Fig. 1 に各 EB 照射線量における Fe_{2.6}Sm 合金薄膜の磁歪曲線を示す. 印加磁場は ± 1.2 MA/m とした. この図から, EB 未照射の試料において印加磁場 ± 600 kA/m における磁歪量は約 1000 ppm であった. EB 照射線量を増加させるに伴い磁歪量は上昇し, 磁歪-磁場曲線の傾きが大きくなり, 磁歪を飽和する磁場が大きくなることが推定できる. なお, 照射線量 129 kGy および 172 kGy では印加磁場が ± 1.2 MA/m とした時に最大磁歪量は 1300 ppm を越えた. 一

Fig. 1 Changes in magnetostriction against magnetic field at each EB irradiation dose.

方、過剰に EB 照射を加えると飽和圧縮磁歪量が低下するだけでなく、約 ± 500 kA/m の磁場で飽和磁歪の状態になるように見える。

これらの結果をより明確に示すため、Fig. 2 に ± 600 kA/m および ± 1.2 MA/m における各 EB 照射線量での磁歪を示す。照射線量 129 kGy 付近で飽和磁歪が最大となることを確認した。未照射試料と比較して、129 kGy 照射した試料の最大磁歪量は約 30% 向上した。さらに、129 kGy を境に照射線量を増加させることにより磁歪が減少することを確認した。

Fig. 2 Change in magnetostriction against each EB irradiation dose.

Fig. 3 XRD pattern of Fe_{2.6}Sm films prepared at each EB irradiation dose with ICDD crystal peaks intensities at different X-ray angles.

3.2 薄膜 X 線回折と XPS の結果

Fig. 3 に各電子線照射線量における Fe_{2.6}Sm 合金薄膜の X 線回折結果を示す。なお、参考のために Fig. 3 上方に ICDD カードの結晶ピーク強度比を示す¹⁷⁾。EB 未照射の試料では 56° 付近に、低磁歪を示す Fe₁₂Sm, Fe₁₇Sm₂, Sm₂O₃, Sm の可能性がある結晶ピークが観察された⁴⁾。一方、129 kGy 照射した試料では、これらの、ピークが観察されず、非晶質構造に近い X 線回折パターンであることを確認した。

Fig. 4 と Fig. 5 に各照射線量での最表面層と 31.0 ± 8.6 nm の深さまでスパッタリングした面における酸素の結合エネルギーの関係を示す。 31.0 ± 8.6 nm の深さまでスパッタリングした面においては、照射線量が増加するにつれ強度が減少する傾向が見られた。一方、最表面層での酸素の相対強

Fig. 4 XPS spectra of oxygen at surface layer at each EB irradiation dose.

Fig. 5 XPS spectra of oxygen at first dipped layer of 44 nm at each EB irradiation dose.

度は 129 kGy 照射により低下したが、それ以上のスパッタリング深さでは過剰照射に伴い酸素の相対強度は増加した。

4. 考 察

4.1 電子線照射による薄膜構造と組成の変化

Fig. 3 の X 線回折結果から、未照射の試料では、低磁歪を示す Fe_{12}Sm , $\text{Fe}_{17}\text{Sm}_2$, Sm_2O_3 , Sm の可能性が高い結晶ピークが観察された。一方、129 kGy 照射した試料ではこのピークがほとんど観察されず、非晶質構造に近い X 線回折パターンである。

一方、258 kGy での X 線回折パターンでは 25° から 45° の間に非晶質構造あるいは微結晶特有のバックグラウンドが観察できる。この変化は非晶質相中に、クラスター構造やナノ結晶が生成した可能性が高い。

つぎに、各照射線量での最表面層と 31.0 ± 8.6 nm の深さまでスパッタリングした面における酸素の結合エネルギーの関係を Fig. 4 と Fig. 5 に示す。なお、Fig. 5 の 530 eV 付近の結合ピークは C, H, O 由来の吸着物質であり、532 eV の結合ピークは $\text{FeO}^{18)}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3^{19,20)}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4^{18)}$ の Fe 酸化物をそれぞれ示している。また、Fig. 4 の 530 eV 付近の結合ピークは FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 などの Fe 酸化物を表し、532 eV 付近の結合ピークは $\alpha\text{FeOOH}^{18,21)}$ である可能性が高い。試料表面から 31.0 ± 8.6 nm のスパッタリングした深さの位置において、照射線量が増加するにつれ強度が減少する傾向がみられ、酸素濃度が内部で少ないことを確認できた。

一方、最表面層での酸素の相対強度は 129 kGy 照射により低下するが、129 kGy 以上の過剰照射に伴い、酸素の相対強度は増加した。これは、過剰な電子線照射により、表面が活性化し、外部酸化が激しくなり、表面層での酸素濃度が増大したと考えることができる。

4.2 電子線照射による磁歪の変化

Fig. 3 の X 線回折結果から、129 kGy 照射が EB 未照射試料で確認された低磁歪を示す結晶相を減少させていることがわかる。つまり、EB 照射によって低磁歪を示す結晶相の体積分率を減少したことが確認できる。この結果として、相対的に磁歪量が増加すると考察した。さらに、EB 照射が与えるエネルギーにより表面近傍において、酸化の促進が十分考えられる。酸化物の生成は、磁気モーメントを保持する金属状態の鉄や Sm の含有量を減少させるので、磁歪を減少させる可能性が高い。Fig. 5 における表面での酸素濃度が高く、酸化物の生成による過剰照射に伴う磁歪低下が説明できる。Fig. 2 に見られる 129 kGy 以上照射した試料の磁歪低下は、この酸素濃度の増加に対応している。すなわち、最表面層での酸素濃度の増減が磁歪の変化の支配因子である可能性が高い。

4.3 電子線照射による磁歪感受率の変化

単位時間当たりの磁場の変化は一定であるので、磁歪素子の感度は磁歪感受率に依存し、重要な因子である。磁歪感受率は Fig. 1 の磁歪-磁場曲線の勾配の絶対値とし、Fig. 6 に

磁場と磁歪感受率の関係を求めた。さらに、磁歪感受率の電子線照射依存性を明確に示すために、Fig. 7 に ± 15 kA/m における各 EB 照射線量での磁歪感受率を示す。なお、実線は各磁場におけるプロットの平均値を示す。未照射の試料において、 ± 15 kA/m では磁歪感受率の平均値は約 20 ppm/kA $\cdot$ m $^{-1}$ である。磁歪感受率も磁歪と同様に、照射線量を増加させるに伴い上昇傾向が確認できた。照射線量 129 kGy 付近で磁歪感受率の平均値が約 30 ppm/kA $\cdot$ m $^{-1}$ と最大になり、未照射試料の磁歪感受率と比べて約 50% の向上を確認した。その後、照射線量を増加させるに伴い減少した。

磁歪感受率の EB 照射依存性について以下に考察する。磁歪感受率は磁壁移動の容易さが深く関係している場合、磁壁の移動を妨げる原因には結晶粒界や薄膜蒸着時に形成された集合組織界面が挙げられる。前述のとおり、Fig. 3 において

Fig. 6 Changes in magnetostrictive susceptibility against magnetic field at each EB irradiation dose.

Fig. 7 Change in magnetostrictive susceptibility against each dose of EB irradiation.

未照射の X 線回折パターンで観察された結晶ピークが 129 kGy において観察されない。このことより、並進構造が乱れるだけでなく、並進構造を示す体積が減少し、非晶質相の体積分率が増加した可能性が高い。結晶は磁壁の移動を妨げる結晶粒界がある。一方、非晶質相は薄膜蒸着時に形成された集合組織界面における原子密度が高くなるとすると、EB 照射前と比べて磁壁の移動が容易となる。つまり、EB 照射が磁壁のピン止め効果を低下させたため、磁歪感受率が向上したと説明することができる。

一方、非晶質合金では原子間距離が広がり、配位数が増大することが知られており⁹⁾、原子間の結合力は低下する。さらに、電子線照射によって Fe_{2.6}Sm 非晶質試料がランダム化し、非晶質試料の平均原子間距離が増加し、配位数を低下させ、平均原子容が増加することにより⁹⁾、原子間結合が低下し、磁気モーメントの回転が容易となれば、磁歪感受率が増大する可能性も高い。さらに、電子線照射による、Fe_{2.6}Sm 非晶質試料表面の Sm 酸化物が分解されたとすると、非晶質相中の Sm のスピン方向の回転が容易となり、磁歪感受率が向上する可能性も否定できない。

258 kGy の過剰な電子線照射における試料の X 線回折パターンでは 25° から 45° の間に非晶質合金あるいは微結晶構造に近い形状のバックグラウンドが観察できる。この変化は非晶質合金相中に、クラスター構造やナノ結晶が生成したと仮定すると、これによって磁壁の移動が妨げられ感受率が低下する可能性がある。

さらに、Fig. 4 と Fig. 5 の XPS 測定結果から、258 kGy の過剰な電子線照射により表面に酸素が吸着し、表面金属原子の磁気モーメントの回転が困難になる可能性があるので、磁壁の移動が妨げられ感受率が低下するとも説明できる。

以上の結果から、Fe_{2.6}Sm 合金薄膜への EB 照射処理は飽和磁歪量だけでなく磁歪感受率の向上にも有効であることを確認した。さらに、非晶質構造の変化や酸素ガス吸着が、EB 照射により、複合的效果や影響を与えていることを確認した。

5. 結 言

本研究では DC マグネトロンスパッタリング装置を用い Fe_{2.6}Sm 薄膜に関して電子線照射処理を行い、磁歪量と磁歪感受率の変化を測定した。その結果、本研究は超磁歪材料の高磁歪・高感受化に電子線照射が有効である可能性を明らかにした。すなわち、電子線照射処理によって飽和磁歪量が最大で約 30% 上昇し、磁歪感受率は最大約 50% 向上した。

この考察として、EB 照射によって小さな磁歪を示す結晶

相の体積分率が減少し、磁歪の比較的大きな非晶質相の体積分率が増加したために磁歪が増大したと説明した。また、電子線照射によって Fe_{2.6}Sm 非晶質試料がランダム化し平均原子間距離が増加し、配位数を低下させ、原子間結合力が低下し、Sm 原子の磁気モーメントの回転が容易となるか、磁壁の移動が容易となれば、磁歪感受率が増大すると考察した。さらに、電子線照射による、Fe_{2.6}Sm 非晶質試料表面の Sm 酸化物が分解されたとすると、非晶質相中の Sm のスピン方向の回転が容易となり、磁歪感受率が向上する可能性も否定できない。

一方、過剰照射によってクラスター構造やナノ結晶が生成し、磁壁の移動が妨げられ感受率が減少すると説明した。さらに、XPS 測定結果から、過剰な電子線照射により表面に酸素が吸着し、表面金属原子の磁気モーメントの回転が容易に出来なくなる可能性もあるので、磁壁の移動が妨げられ感受率が低下する可能性も否定できない。

文 献

- 1) A. E. Clark and H. S. Belson: Phys. Rev. B **5** (1972) 3642-3644.
- 2) H. Wakiwaka and Y. Yamada: J. Magn. Soc. Jpn. **25** (2001) 1425-1433.
- 3) H. Uchida, Y. Matsumura, H. H. Uchida and H. Kaneko: J. Magn. Magn. Mater. **239** (2002) 540-545.
- 4) A. Kadowaki, S. Masuda, Y. Matsumura and Y. Nishi: J. Jpn. Inst. Metals **69** (2005) 377-379.
- 5) A. Kadowaki, Y. Tsukayama, Y. Matsumura and Y. Nishi: J. Jpn. Inst. Metals **69** (2005) 233-236.
- 6) S. Masuda, Y. Matsumura and Y. Nishi: J. Jpn. Inst. Metals **69** (2005) 747-750.
- 7) S. Masuda, Y. Matsumura and Y. Nishi: J. Jpn. Inst. Metals **70** (2006) 166-168.
- 8) K. Takahashi, S. Masuda, Y. Tsukayama, A. Kadowaki, Y. Matsumura and Y. Nishi: J. Jpn. Inst. Metals **69** (2005) 671-675.
- 9) Y. Nishi, H. Harano, T. Fukunaga and K. Suzuki: Phys. Rev. **B37** (1988) 2855-2860.
- 10) Y. Nishi and H. Harano: J. Appl. Phys. **63** (1988) 1141-1143.
- 11) K. Iwata, A. Tonegawa and Y. Nishi: J. Jpn. Inst. Metals **69** (2005) 380-384.
- 12) K. Oguri, T. Takahashi, A. Kadowaki, A. Tonegawa and Y. Nishi: J. Jpn. Inst. Metals **68** (2004) 537-539.
- 13) A. Mizutani and Y. Nishi: Mater. Trans. **44** (2003) 1857-1860.
- 14) Y. Nishi, T. Toriyama, K. Oguri, A. Tonegawa and K. Takayama: J. Mater. Res. **16** (2001) 1632-1635.
- 15) G. Wakalopoulos: Radtech Report, July/August (1998) 10-15.
- 16) A. E. Clark, H. Klimker, U. Atzmony and H. P. Dariel: Phys. Rev. **B9** (1974) 254-258.
- 17) ICDD Card No. Fe₁₂Sm: 48-1438, Fe₁₇Sm₂: 49-1412, Sm₂O₃: 74-1989, Sm: 37-1446.
- 18) N. S. McIntyre and D. G. Zetaruk: Anal. Chem. **49** (1977) 1521-1520.
- 19) C. D. Wagner, D. A. Zatko and R. H. Raymond: Anal. Chem. **52** (1980) 1445-1451.
- 20) K. Kishi and S. Ikeda: Bull. Chem. Soc. Jpn. **46** (1973) 341-345.
- 21) I. W. Welsh and P. M. A. Sherwood: Phys. Rev. **B40** (1989) 6386-6392.