

平成 22 年 5 月 30 日現在

研究種目： 基盤研究 (C)
 研究期間： 2007～2009
 課題番号： 19560709
 研究課題名 (和文) 磁歪材料薄膜の磁歪感受率制御に関する研究
 研究課題名 (英文) Design of Magnetostrictive Susceptibility on Magnetostrictive Thin Film
 研究代表者
 松村 義人 (MATSUMURA YOSHIHITO)
 東海大学・工学部・教授
 研究者番号： 60239085

- (1) 研究成果の概要 (和文)： Ar-N₂ や Ar-CH₄ 混合ガスを用いて作製した Sm-Fe 超磁歪薄膜は、高い磁歪感受率を示した。
- (2) イオンプレーティング法を用いて Fe-In (Fe-In は非固溶型の系) 過飽和固溶体薄膜を作製した。
- (3) Tb-Fe と Sm-Fe 薄膜の磁歪特性に及ぼすイオン衝撃の影響をイオンの運動量を用いて定量的に評価した。イオン衝撃パラメータ P_i は磁歪薄膜の磁歪感受率の制御と特性向上に用いることができる。

研究成果の概要 (英文)： (1) Sm-Fe thin films as giant magnetostrictive materials were prepared by d.c. magnetron sputtering process with mixed Ar-N₂ gas or Ar-CH₄ gas. The maximum value of magnetostrictive susceptibility of prepared thin films was showed at 1.0 vol % of N₂ and 0.5 vol % of CH₄.

(2) Supersaturated solid solution of Fe-In (Fe-In are immiscible system) thin films were prepared by the Ion-Plating process.

(3) The effect of ion bombardment on the magnetostrictive characteristics of Tb-Fe and Sm-Fe films was quantitatively discussed by an ion bombardment parameter P_i . The ion bombardment parameter P_i could be applied to the design or modify the magnetostrictive susceptibility of films upon the film preparations.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2008年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2009年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学 構造・機能材料

キーワード：磁歪感受率、磁歪材料薄膜、鉄、ⅢA 族元素、過飽和固溶体、イオン、運動量、内部応力

1. 研究開始当初の背景

電磁気的エネルギーを機械的エネルギーに変換する材料としての磁歪材料は、薄膜の形態でナノ・マイクロマシンの動力源、センサ等各種の機能性デバイスに用いることが期待されている。それら磁歪材料薄膜の磁歪感受率は薄膜の作製プロセスにより様々な値を示す。本研究代表者らはそれら磁歪材料薄膜をプラズマ等により高エネルギー粒子の衝撃下の非平衡プロセスを用いて作製を行ってきた。その際、それら高エネルギー粒子の入射による薄膜の組成や内部応力制御により磁歪材料薄膜の磁歪感受率を制御することが可能であると考えた。

2. 研究の目的

本研究計画では磁歪材料薄膜の内部応力を制御する因子をあきらかにすることにより膜の磁歪感受率を制御し、磁歪薄膜デバイスに最適化した特性を作り出そうというものである。

(1)希土類-鉄(超磁歪)薄膜作製時に軽元素を添加しその内部応力変化と磁歪特性の関係を明らかにし、最適化された構造を探索することを目的とした。

(2)鉄に対して非固溶型であるⅢA族元素のInを、イオンプレーティング法を用いて固溶させることにより、固溶限を超えた薄膜の磁歪特性を明らかにする。

(3)本研究計画で使用するプラズマプロセスを用いた薄膜作製法に関して、そのプラズマ特性の計測を行い、作製された膜の応力測定を行って、膜の内部応力を制御するための因子、特に入射粒子の種類と粒子の持つエネルギーおよび運動量との関係を明らかにする。その結果より高い磁歪感受率を示す磁歪材料薄膜を探索する。

以上を総括し磁歪材料薄膜の磁歪感受率を制御する方法を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 超磁歪材料薄膜への元素添加効果
超磁歪材料薄膜への元素添加効果の研究では、Sm-Fe 薄膜に対する軽元素の添加を行っ

た。軽元素としては炭素および窒素の添加を試みた。Sm-Fe 薄膜の作製には d.c. マグネトロンスパッタリング法を用いた。蒸着前の到達真空度は 1.0×10^{-4} Pa 以下とし、スパッタガスとしてアルゴンガス(純度 99.999%)、窒素添加の際はアルゴン+窒素ガス(窒素の混合率 5%、窒素の純度 99.99%) 炭素添加の際はメタンガス(純度 99.99%) を導入し成膜を行った。100 W で 5 分間程度プレスパッタリングを行った後、 1.0×10^{-1} Pa, 100 W の条件で 60 分間の成膜を行った。基板には単結晶 Si(100) (5 x 25 x 0.28 mm) 及びポリイミドシート(5 x 25 x 0.15 mm)を使用した。

(2) 鉄過飽和固溶体薄膜の作製

イオンプレーティング法における鉄過飽和固溶体薄膜作製の研究では Fe とそれに添加する元素である In 等の蒸気圧の差は約 6 桁であり、電子ビームを用いて同じるつばで同時に蒸発させるのは困難である。そこで、添加元素は抵抗加熱で蒸発させることにし、電子ビームと抵抗加熱を用いた二元蒸着法を採用した。先に Fe を電子ビームにより蒸発させ、プローブにより Fe のプラズマが発生したのを確認し、そのあとで抵抗加熱により In を蒸発させ、両方のプラズマを発生させた。それぞれの蒸着速度を水晶振動子(ULVAC CRTM-5000)により測定し、組成制御をおこなった。

(3) 成膜中イオン衝撃による超磁歪薄膜の磁歪特性制御

成膜中イオン衝撃による超磁歪薄膜の磁歪特性制御の研究には、蒸着中に入射するイオンを測定できるよう構成した DC マグネトロンスパッタリング装置を用いた。到達真空度は 5.0×10^{-5} Pa 以下とし、 2.26 W/cm^2 (100 W) で 10 分間プレスパッタを行った後に、Ar および Xe、Ar と Xe の混合ガス(Ar:Xe = 1.6:1) をスパッタガスとして 1.13 W/cm^2 (50 W) の条件で 90 分間成膜した。

本装置において、スパッタガスイオンの運動量が R-Fe(R: Sm, Tb)薄膜の内部応力に及ぼす影響を明らかにするため、スパッタガスに質量の異なる Ar(99.999%)と Xe(99.999%)を用いた。薄膜表面へイオンが入射する過程で、スパッタガスとの衝突によるエネルギーの減少を防ぐため、スパッタガス圧力を Ar については 1.0×10^{-1} Pa、Xe については 5.0×10^{-2} Pa と設定することにより、スパッタガスイオ

ンの平均自由行程を基板/ターゲット距離の 60 mm 以上とした。

プラズマ診断には、ステンレス製平面型プローブを用いてラングミュアプローブにより測定した。プローブはプレーナ型ターゲット径方向に分布配置し飽和イオン電流密度 j の径方向分布を測定した。この際、ターゲット/プローブ距離を 60 mm とした。

入射イオンエネルギー E_i は、基板電位 V_{sub} とプラズマ電位 V_s により $E_i = V_s - V_{sub}$ となるため、成膜時の基板電流を測定し、測定されたプラズマの電圧-電流特性から基板電位 V_{sub} を見積もった。入射イオンの運動エネルギー E_i は径方向に一様であり、 $Tb_{36}Fe_{64}$ 薄膜成膜時の Ar イオンは約 3eV、 $Sm_{27}Fe_{73}$ 薄膜成膜時の Ar イオンは約 5eV、Xe イオンは約 2eV、Ar と Xe の混合イオンは約 5 eV で基板に入射していることがわかった。

単位面積あたりのイオン入射頻度 i は、スパッタガスイオンを全て 1 価のイオンとし、ラングミュアプローブ法により測定した飽和イオン電流密度 j_s をもちいて次式に示すように導出した。

$$i = \frac{j_s}{1.6 \times 10^{-19}} \quad (1)$$

単位面積あたりの蒸着粒子入射頻度 a は、薄膜材料の密度 ρ_f 、成膜速度 r_{depo} 、薄膜材料の分子量 M_f 、アボガドロ定数 N_A を用いて次式のように求めた。

$$a = \frac{r_{depo} \cdot \rho_f \cdot N_A}{M_f} \quad (2)$$

ここで、薄膜材料の密度 ρ_f は、表面粗さ計により測定した膜厚と、ポリイミド基板への薄膜堆積前後の質量変化から求めた薄膜の質量を用いて決定した。このときの $Tb_{36}Fe_{64}$ 薄膜、 $Sm_{27}Fe_{73}$ 薄膜の密度はそれぞれ約 9.0 g/cm^3 、 8.4 g/cm^3 であり、 $RFe_2(R:Sm, Tb)$ パルクの密度とほぼ等しかった。また、薄膜材料の分子量 M_f は、蒸着粒子がそれぞれ $Tb_{36}Fe_{64}$ 粒子、 $Sm_{27}Fe_{73}$ 粒子の状態を 1 粒子として求めた。したがって、イオン入射頻度/蒸着粒子入射頻度比 i/a は、次式のように表せる。

$$i/a = \frac{j}{1.6 \times 10^{-19}} \cdot \frac{M_f}{r \cdot \rho_f \cdot N_A} \quad (3)$$

本実験では原子量の大きく異なる 2 種類のスパッタガス (Ar :40 g/mol と Xe:131 g/mol) を用いたため、スパッタガスイオン 1 個あたりの運動量が大きく異なる。したがって、イオン質量の項を含み、イオン衝撃の効果を表すパラメーターとして P_i を新たに導入した。 P_i を、基板上に堆積した蒸着粒子 1 個に対する

スパッタガスイオンの運動量の大きさと定義し、本研究で作製した R-Fe(R:Sm, Fe)薄膜の諸特性を評価した。以下に P_i の導出を示す。

スパッタガスイオンのエネルギー E_i はその速度 v と質量 m_i を用いて、

$$E_i = (m_i v^2) / 2 \quad (4)$$

と表される。ここでスパッタガスイオンの速度の大きさ v は

$$v = (2E_i / m_i)^{1/2} \quad (5)$$

となる。よって、スパッタガスイオン 1 個あたりの運動量の大きさ p は、

$$p = m_i v = (2m_i E_i)^{1/2} \quad (6)$$

と表される。したがって、 P_i を次式のように定義した。

$$P_i \equiv (i/a)(2m_i E_i)^{1/2} \quad (7)$$

また、Ar と Xe の混合ガスを成膜に用いた場合は、混合比の重みつき平均をとった値をイオン質量として P_i を導出した。Fig. に $Sm_{27}Fe_{73}$ 薄膜作製時のイオン入射頻度/蒸着物質粒子入射頻度比 i/a と、 P_i の基板/プローブ位置依存性について示す。これらの図から分かるように、基板の配置位置を調整することによって、種々の P_i で R-Fe(R:Sm, Tb)薄膜が作製可能であることを確認した。また、Ar イオンの場合に比べて、Xe イオンの飽和イオン電流密度は大幅に低いため、Xe イオンは Ar イオンよりも原子量が大きいにもかかわらず、 P_i 値が低くなったと推察される。

4. 研究成果

(1) 超磁歪材料薄膜への元素添加効果

① Sm-Fe-N 薄膜の磁歪特性

アルゴンガスへの窒素ガス添加量を 0~4.8 vol % の間で変化させ Sm-Fe-N 薄膜を作製し評価した。本研究で作製した、各窒素ガス添加量における最大磁歪感受率を図 4-(1)-1 に示す。窒素ガス添加量が増加するに従って飽和時歪量は減少したが、磁歪感受率は窒素ガス添加量 1.0 vol % の時に最高値を示した。その後窒素ガス添加量の増加に従い最大磁歪感受率は低下した。磁歪特性が低下した原因を考えるため、組成分析、構造解析、薄膜の応力測定を行った。

EDX を用いた組成分析の結果、本研究で作製した薄膜の組成は $\pm 1\%$ 程度の誤差を含む $Sm_{27}Fe_{73}$ であった。スパッタリングガスにアルゴンのみ及び、アルゴンと窒素の混合ガスいずれを用いて作製した Sm-Fe 薄膜の場合も明確な結晶ピークは確認されず、薄膜の構造はアモルファス及び $SmFe_2$ ナノクリスタルの集合体であったと考えられる。非晶質 Sm_xFe_{100-x} ($0 < x < 100$) 薄膜の場合、化学量論組成の $SmFe_2$ よりも Sm 組成が少ない所で最も良い磁歪特性を示すことが知られている。しかし、窒素ガス添加量が増加するに従って非磁性 SmN をはじめとする窒化物や Sm のピークが大きくなる傾向が確認された。この事か

ら、 SmFe_2 が窒化物の生成により不均質化分解が起きていると考えられる。

③ Sm-Fe-C 薄膜の磁歪特性

各メタンガス添加量における最大磁歪感受率を図 4-(1)-2 に示す。最大磁歪感受率はメタンガス添加量 0.5 vol % の時に最高値を示した。その後メタンガス添加量の増加すると最大磁歪感受率は低下した。

Sm-Fe-C 薄膜の組成分析の結果は上述した Sm-Fe-N 薄膜と同様、 $\pm 1\%$ 程度の誤差を含む $\text{Sm}_{27}\text{Fe}_{73}$ であった。

各メタンガス添加量で作製したスパッタリングガスにアルゴンのみ及び、アルゴンとメタンの混合ガスいずれを用いて作製した Sm-Fe 薄膜の場合も明確な結晶ピークは確認されなかった。このことから Sm-Fe-N 薄膜と同様に、Sm-Fe-C 薄膜はアモルファス及び Sm-Fe ナノクリスタルの集合体であると考えられる。

メタンガス添加量が増加するに従って非磁性 SmC_2 をはじめとする炭化物や SmFe_5 のピークが大きくなる傾向が確認された。以上の事から、組成分析の結果の $\text{Sm}_{27}\text{Fe}_{73}$ よりも実際の薄膜上では組成のずれが生じている可能性があると考えられる。これらによって飽和磁歪量及び最大磁歪感受率が低下したと考えられる。

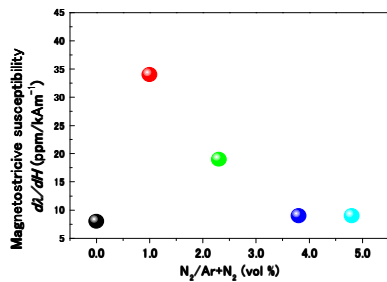


図 4-(1)-1 各窒素ガス添加量で作製した Sm-Fe-N 薄膜の磁歪感受率

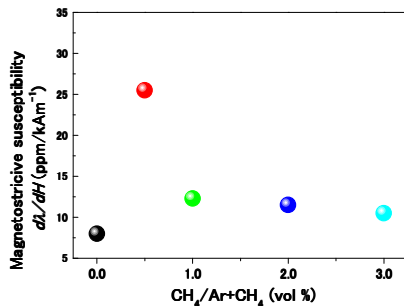


図 4-(1)-5 各メタンガス添加量で作製した Sm-Fe-C 薄膜の磁歪感受率

(2) 鉄過飽和固溶体薄膜の作製

① Fe-In 薄膜の結晶構造

EDX による組成分析の結果から、作成した Fe-In 合金薄膜試料の組成は $V_{\text{bias}}=100\text{V}$ のときは Fe-2.6at%In~Fe-7at%Al, $V_{\text{bias}}=150\text{V}$ のときは Fe-2.6 at%In~Fe-17at%In であった。図 4-(2)-1 および 4-(2)-2 に $V_{\text{bias}}=100, 150\text{V}$ において作製した Fe-In 合金薄膜の $\alpha\text{-Fe}(110)$ 面の回折ピークを 1 として規格化した X 線回折像を示す。本研究で作製された Fe-In 合金薄膜は、ほぼすべての試料において $\alpha\text{-Fe}(\text{bcc})$ 構造を保った。また、In 組成の増加に伴いピーク位置の低角度側へのシフトが観察された。

Fe-In の平衡状態図より Fe と In は室温では混ざり合わないにもかかわらず、本研究で作成した Fe-In 合金薄膜では Fe 中に In が過飽和固溶した $\alpha\text{-Fe}$ 相を示す bcc 構造を保った。これはプラズマ状態からの急冷により金属蒸気が基板上で安定な Fe と In の個々の相を形成せず、Fe 中に In が固溶した準安定的な $\alpha\text{-Fe}$ 相が形成されたものだと考えられる。

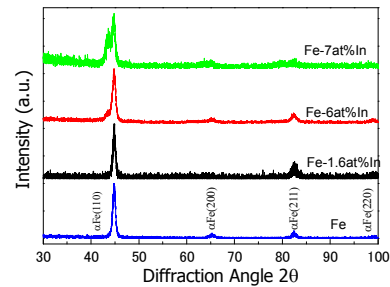


図 4-(2)-1. 100V で作成した Fe-In 薄膜の X 線回折像

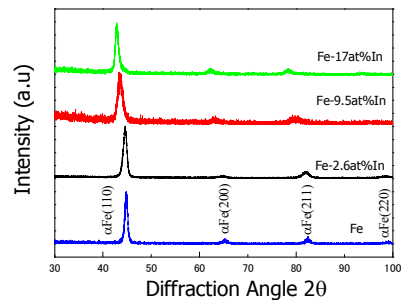


図 4-(2)-2. 150V で作製した Fe-In 薄膜の X 線回折像

② Fe-In 薄膜の磁歪特性

表 4-(2)-1 に Fe-In 合金薄膜の飽和磁歪量を示す。Fe-In 合金薄膜の磁歪特性は In 組成の増加と共に磁歪量が増加し、磁歪特性は飽和傾向にあった。組成比が Fe-1.6 at%In で最も高い磁歪量を示し、印加磁場 1200 kA/m において約 80 ppm であった。これはプラズマ-固相急冷により非平衡状態により作製され

ため Fe 中に固溶することが可能となり、Fe の原子半径より大きい In が置換したことによる格子歪みによるものとだと推測される。しかし、さらに In 組成を増加させると磁歪量は減少していった。これは In 増加による格子の乱れが過剰となり、磁化率が低下したことによるものだと考えられる。

表 4-(2)-1 Fe-In 合金薄膜の飽和磁歪量

組成	磁歪量(ppm)
Fe-1.5at%I	80ppm
Fe-2.6at%I	20ppm
Fe	35ppm

(3) 成膜中イオン衝撃による超磁歪薄膜の磁歪特性制御

① $Tb_{36}Fe_{64}$ 薄膜の磁化特性と磁歪特性へ及ぼす成膜中イオン衝撃の影響

$Tb_{36}Fe_{64}$ 薄膜の磁歪感受率と飽和磁歪量の P_i 依存性を図 4-(3)-1 に示す。この図から $Tb_{36}Fe_{64}$ 薄膜の磁歪感受率は、 P_i の増加と共に減少することがわかった。一方、飽和磁歪量は対照的に、 P_i に比例して増加した。

② $Sm_{27}Fe_{73}$ 薄膜の磁化特性と磁歪特性へ及ぼす成膜中イオン衝撃の影響

図 4-(3)-2 に同程度の P_i (Ar: $P_i = 2.8 \times 10^{-21}$ kg·m/s, Xe: $P_i = 2.6 \times 10^{-21}$ kg·m/s)において、Ar および Xe ガススパッタリングにより作製した $Sm_{27}Fe_{73}$ 薄膜の磁歪特性を示す。Xe の原子量(131 g/mol)は Ar(40 g/mol)に比べて約 3.3 倍大きい。しかし、 P_i 値をほぼ同じ大きさにすることによって、同様な磁歪曲線を示すことが分かった。

図 4-(3)-3 に本研究で作製した $Sm_{27}Fe_{73}$ 薄膜の磁歪感受率と飽和磁歪量に及ぼす P_i の影響を示す。この結果、Ar+Xe 混合ガス (Ar :Xe =1.6:1)により $P_i = 5.7 \times 10^{-21}$ kg·m/s で作製した $Sm_{27}Fe_{73}$ 薄膜の磁歪感受率は約 15 ppm/Oe という非常に高い値を示すことが分かった。これは、これまでに報告されている R-Fe(R:Sm, Tb)の磁歪感受率の中で最も高い。また、 $Sm_{27}Fe_{73}$ 薄膜の磁歪感受率はイオン衝撃により向上し、 P_i 値に依存することを明らかにした。対照的に飽和磁歪量は P_i 値の増加とともに直線的に減少することがわかった。さらに、Ar と Xe の混合ガススパッタの結果から、平均のイオン質量から導出した P_i を用いても磁歪特性の変化を説明できることを見出した。

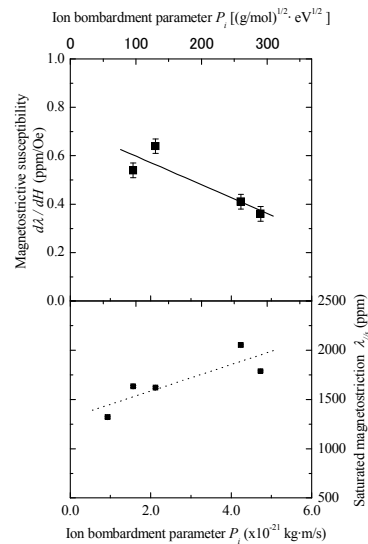


図 4-(3)-1 $Tb_{36}Fe_{64}$ の磁歪薄膜の磁歪感受率 ($d\lambda/dH$)と飽和磁歪量(λ_{s0})へ及ぼす Ar のイオン衝撃パラメータ(P_i)の影響

本研究にて作製した R-Fe(R:Sm, Tb)薄膜の内部応力 σ は、 P_i と比例定数 k および切片 C を用いて $\sigma = -k \cdot P_i + C$ なる関係があることが明らかになった。これら R-Fe(R:Sm, Tb)薄膜の磁歪特性の変化は、微視的構造によるものではなく、成膜中のイオン衝撃に誘起された内部応力の効果であることが考えられる。

P_i をパラメータとした成膜中のイオン衝撃によって、内部応力変化 $\Delta \sigma$ と垂直磁気異方性エネルギー変化 ΔE_u が誘起され、飽和磁歪量の変化を引き起こしたことを意味している。以上のように P_i は、内部応力の変化を通して R-Fe(R:Sm, Fe)薄膜の磁歪特性に対して非常に重要な役割を果たしていることが明らかになると共に、磁歪感受率の制御が可能であることを実証した。

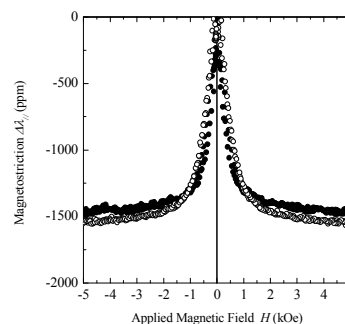


図 4-(3)-2 Ar および Xe ガスによるスパッタリングで作製した $Sm_{27}Fe_{73}$ 薄膜の磁歪特性 (●: $P_i = 2.8 \times 10^{-21}$ kg·m/s) or Xe (○: $P_i = 2.6 \times 10^{-21}$ kg·m/s)

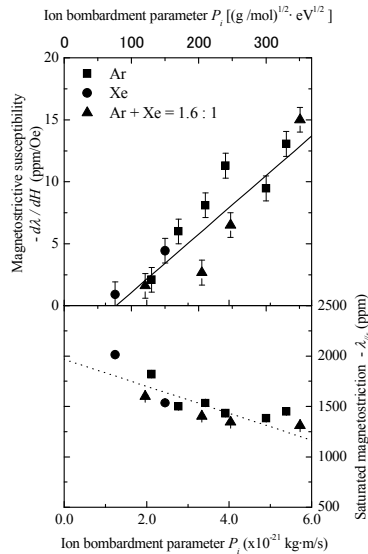


図 4(3)-3 $\text{Sm}_{27}\text{Fe}_{73}$ 薄膜の磁歪感受率と飽和磁歪量に及ぼす P_i の影響(■:Ar, ●:Xe, ▲:Ar + Xe = 1.6 : 1)

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 18 件)

- ①Koji Makita Yoshihito Matsumura et al.、ion momentum as a novel parameter for the preparation of the magnetostrictive thin film、Applied Surface Science、査読有、vol. 256 (2009) pp.1265-1267.
- ②Kiyoshi Shinobe、Yoshihito Matsumura et al.、Effect of Excess Energy with Plasma Process on Nanostructure of Fe-Mg、e-Journal of Surface Science and Nanotechnology、査読有、vol.7 (2009) pp. 855-858.
- ③Sho Nakamura、Yoshihito Matsumura et al.、Magnetostrictive Characteristics of Fe-IIIIB Alloy Thin Film by Ion-Plating Process、e-Journal of Surface Science and Nanotechnology、査読有、vol. 7 (2009) 801-803.
- ④ジャマディル・アズワッド、松村義人 他、超磁歪材料の Sm-Fe/Sm-Fe-C-N 層状構造が磁歪特性に及ぼす影響、日本金属学会誌、査読有、72 卷(2008)777-779.
- ⑤篠辺潔、松村義人 他、イオンプレーティング法による Fe-Mg 合金薄膜の作製、日本金属学会誌、査読有、72 卷(2008)719-721.
- ⑥蒔田晃司、松村義人 他、超磁歪材料薄膜の磁歪特性に及ぼすイオン衝撃の影響、日本金属学会誌、査読有、72 卷(2008)714-718.

[学会発表] (計 28 件)

- ① K.Makita、Y. Matsumura et al.、Ion bombardment effects on internal stress of sputtered thin film、10th Int. Sympo. on Sputtering and Plasma Process、2009 年 7 月 10 日、金沢国際ホテル.
- ② K.Shinobe、Y.Matsumura et al.、Magnetostrictive Characteristics Comparison of Sm-Fe-C and Sm-Fe-N Thin Films Formed by Reactive Sputtering Process、11th Int. Conf. on New Actuators (ACTUATOR2008)、2008 年 06 月 16 日、Bremen, Germany.
- ③中村翔、松村義人 他、イオンプレーティング法の二元蒸着により組成制御した Fe-Ga 合金薄膜の磁歪特性、日本金属学会 2007 年秋期大会、2007 年 09 月 20 日、岐阜大学

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松村 義人 (MATSUMURA YOSHIHITO)
東海大学・工学部・教授
研究者番号：60239085