

R-Fe(R: Tb, Sm)薄膜の磁歪へ及ぼす Ar イオン照射により誘起された残留応力の影響

竹内光明^{1,*} 松村義人² 内田裕久²

¹東海大学大学院工学研究科

²東海大学工学部応用理学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 69, No. 8 (2005), pp. 667-670
Special Issue on Smart Materials
© 2005 The Japan Institute of Metals

Effect of Residual Stress Induced by Ar Ion Irradiation on Magnetostriction of R-Fe(R: Tb, Sm) Thin Film

Mitsuaki Takeuchi^{1,*}, Yoshihito Matsumura² and Hirohisa Uchida²

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

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

Magnetostrictive properties of Ar ion-irradiated R-Fe(R: Tb, Sm) thin films were studied with respect to residual stress. Film samples were prepared by a magnetron sputtering. The film composition was Tb₃₆Fe₆₄ and Sm₂₇Fe₇₃ with amorphous structures. After the deposition, film samples were irradiated by Ar ions with an energy of 10 keV and a current density of 27-80 × 10⁻² A/m² up to 1 × 10²² ions/m². Magnetostrictive susceptibility of the Tb₃₆Fe₆₄ film decreased with increasing ion current density by 55 × 10⁻² A/m², however, improved with high current density above 70 × 10⁻² A/m². Magnetostrictive susceptibility of Sm₂₇Fe₇₃ increased with increasing ion current density up to 55 × 10⁻² A/m². This was caused by increase of compressive stress induced by Ar ion irradiation with low current density and stress relaxation by increased temperature during irradiation with high current density. The magnetic properties were found profoundly influenced by stresses induced by competitive factors such as irradiation damage and thermal annealing effect.

(Received February 28, 2005; Accepted May 6, 2005)

Keywords: giant magnetostriction, terbium, samarium, iron, thin film, magnetron sputtering, ion irradiation, residual stress, magnetostrictive susceptibility

1. はじめに

希土類(R)-遷移金属(T)非晶質合金薄膜の中でも Tb-Fe や、Tb-Dy-Fe, Sm-Fe は 1000 ppm 以上の磁歪を示すことから超磁歪材料と呼ばれ、形状記憶合金や圧電材料等と同様にスマートマテリアルの一つとして知られている¹⁻⁶⁾。これら超磁歪材料薄膜は発生応力が大きく非接触駆動が可能のため、マイクロマシンのアクチュエータ・センサーや、遅延時間可変の磁気表面弾性波(MSAW)素子などへ応用が期待されている⁷⁻¹²⁾。超磁歪材料薄膜に関してこれまでの研究により、成膜プロセスや成膜条件によって上記用途に要求される磁歪感受率や飽和磁歪量等の磁気特性が大きく変化することが明らかとなっている¹³⁾。これら R-T 系非晶質合金薄膜はスパッタリング等のプラズマプロセスによって形成されることが多い。このため、スパッタガス種¹⁴⁾・スパッタガス圧⁹⁾・スパッタ電力¹⁵⁾・基板温度¹⁶⁾・バイアス電圧¹⁷⁻¹⁹⁾などに、薄膜の磁気・磁歪特性が強く依存する。

我々はこれまでに様々な薄膜プロセス、フラッシュ蒸着(FE)・電子ビーム蒸着(EB)・マグネトロンスパッタリング(MS)・イオンビームスパッタリング(IFS)・イオンプレーティング(IP)等、を用いて超磁歪材料薄膜(Tb-Fe, Tb-Dy-Fe)を作製してきた¹³⁾。その結果、イオンなどの高エネルギー粒子が介在する成膜プロセスと真空蒸着とは磁歪特性に明らかな違いが見られることが明らかとなった。また、一般にプラズマプロセスでは高エネルギー粒子が堆積中の薄膜に入射し、薄膜の残留応力に大きな影響を与えることが知られている^{20,21)}。このため、超磁歪材料の磁気・磁歪特性は高エネルギー粒子の入射により発生した残留応力の影響を強く受けることが予想される^{19,22-25)}。しかし、スパッタリング法においてイオンの入射エネルギーやフラックス等のパラメータと堆積速度などの成膜条件は独立に制御することが難しく、詳しいことは未だ明確になっていない。

そこで本研究では、まず同一条件でマグネトロンスパッタにより Tb-Fe 薄膜, Sm-Fe 薄膜を作製した後に、照射量を一定とした Ar イオンビームを異なるイオン電流密度で照射した。これにより、イオンの入射パラメータと成膜条件の影響を独立に検討することが可能となる。以上により、超磁歪

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

材料薄膜のイオン照射が磁歪特性へ及ぼす影響を明らかにすることを目的として研究を行った。

2. 実験方法

2.1 薄膜作製

実験試料は磁歪感受率の大きい組成を選択し、 $Tb_{36}Fe_{64}$ 薄膜(正磁歪)、 $Sm_{27}Fe_{73}$ 薄膜(負磁歪)とした²⁶⁾。これら $Tb_{36}Fe_{64}$ 、 $Sm_{27}Fe_{73}$ 薄膜は直流(DC)マグネトロンスパッタリング法を用いて作製した。 $Tb_{36}Fe_{64}$ 薄膜用スパッタリングターゲットには Tb チップ(99.8%; 5 mm×20 mm×1 mm)を Fe(99.9%; 直径 75 mm×厚さ 1 mm)上に放射状に導電性接着剤により接着したチップターゲットを用いた。 $Sm_{27}Fe_{73}$ 薄膜用のスパッタリングターゲットには $Sm_{34}Fe_{66}$ 合金ターゲットを使用した。ターゲット-基板間距離はいずれも 60 mm とした。真空槽内を 3.0×10^{-5} Pa 以下まで真空排気した後、Ar ガス(99.999%)を導入し、ガス圧 1.0×10^{-1} Pa にて DC100 W で 10 分間プレスパッタを行った。成膜は 1.0×10^{-1} Pa, DC50 W の条件で 90 分間行った。基板には単結晶 Si(100) (5 mm×25 mm×0.28 mm)、珪酸ガラス(5 mm×25 mm×0.15 mm)を使用した。基板温度は約 350 K であった。また、 $Tb_{36}Fe_{64}$ 薄膜、 $Sm_{27}Fe_{73}$ 薄膜いずれの膜厚も 2.2 μ m であった。

次に、作製した $Tb_{36}Fe_{64}$ 薄膜、 $Sm_{27}Fe_{73}$ 薄膜に対して Ar イオン照射を行った。手順としては $Tb_{36}Fe_{64}$ 薄膜、 $Sm_{27}Fe_{73}$ 薄膜を水冷銅チル上に固定し、照射室内を 5.0×10^{-5} Pa 以下まで真空排気した。次に 10 kV で加速した Ar イオンを総照射量を 1×10^{22} ions/m² 一定とし、幾つかのイオン電流密度条件($27\text{--}80 \times 10^{-2}$ A/m²)で照射を行った。このときの照射室内の Ar ガス圧は 1.2×10^{-2} Pa であった。

2.2 試料評価法

作製した薄膜の厚みは触針式段差計にて測定した。試料の組成分析はエネルギー分散型 X 線分光法(EDX)で、構造解析は X 線回折(XRD)を用いて行った。薄膜面内方向の磁歪は He-Ne レーザを利用した片持ち梁の光てこ法により薄膜の反りを測定し、次式により算出した²⁷⁾。

$$\lambda_{//} = D t_f^2 E_s (1 + \nu_f) / 3 t_f^2 E_f (1 - \nu_s) \quad (1)$$

ここで、 l は片持ち梁の固定端から自由端までの距離、 D は磁歪によって生じた薄膜の自由端における反り、添え字の s, f それぞれ基板と薄膜を表し、 t は厚み、 E はヤング率、 ν はポアソン比である。 $Tb_{36}Fe_{64}$ 薄膜、 $Sm_{27}Fe_{73}$ 薄膜のヤング率・ポアソン比はそれぞれ $Tb_{36}Fe_{64}$: $E_f = 76$ GPa, $\nu_f = 0.4$ ¹⁾, $Sm_{27}Fe_{73}$: $E_f = 39$ GPa, $\nu_f = 0.4$ ^{1,26)} とした。Si(100) 基板のヤング率・ポアソン比はそれぞれ、 $E_s = 130$ GPa, $\nu_s = 0.28$ とした²⁸⁾。

薄膜面内方向の残留応力についても光てこ法を用いて薄膜の曲率を測定し、次式により算出した²⁷⁾。

$$\sigma = E_s t_s^2 / 6 (1 - \nu_s) t_f R \quad (2)$$

R は試料の曲率半径であり、 $R = l^2 / 2d$ となる。

3. 実験結果と考察

3.1 薄膜組成と結晶構造

作製した薄膜の組成はイオン照射後も殆ど変化は見られなかった。 $Tb_{36}Fe_{64}$ 薄膜、 $Sm_{27}Fe_{73}$ 薄膜の膜厚はいずれもイオン照射時のスパッタリング現象により約 0.4 μ m 減少した。

Fig. 1 に Ar イオン照射前後の $Tb_{36}Fe_{64}$ 薄膜、 $Sm_{27}Fe_{73}$ 薄膜の X 線回折像を示す。Ar イオン未照射の $Tb_{36}Fe_{64}$ 薄膜、 $Sm_{27}Fe_{73}$ 薄膜は共に希土類酸化物のピークが観測される以外は 30–45 度にハローパターンが見られるのみであった。したがって、as-depo の $Tb_{36}Fe_{64}$ 薄膜、 $Sm_{27}Fe_{73}$ 薄膜は共に非晶質もしくは微結晶であると考えられる。イオン電流密度 27×10^{-2} A/m² で Ar イオンを照射した試料(以後、緩和照射試料と呼ぶ)では bcc-Fe のピークが観測されると共に 30–45 度付近のハローパターンが消失した。これは、希土類酸化物と Fe 微結晶に不均質化分解したと考えられる。また、as-depo 試料に見られる RFe_2 (R: Tb, Sm) と考えられるハローパターンが消失していることから、一般に知られているように低電流密度イオン照射によって構造の不規則度が増加していると思われる²⁹⁾。この際の 10 keV Ar イオンの照射による欠陥の深さ分布をイオン注入で一般的によく用いられる模擬計算(TRIM コード)³⁰⁾により推定した。この場合、希土類-鉄系合金は原子量の違いが大きいため、直接推定できない。このため純 Fe、純 Tb、純 Sm を用いて計算したところ、Fe では数十 nm 以下、Tb, Sm も同様であった。したがって、 $Tb_{36}Fe_{64}$ 薄膜、 $Sm_{27}Fe_{73}$ 薄膜でも同様に薄膜表面近傍に照射損傷層が形成されていると考えられる。

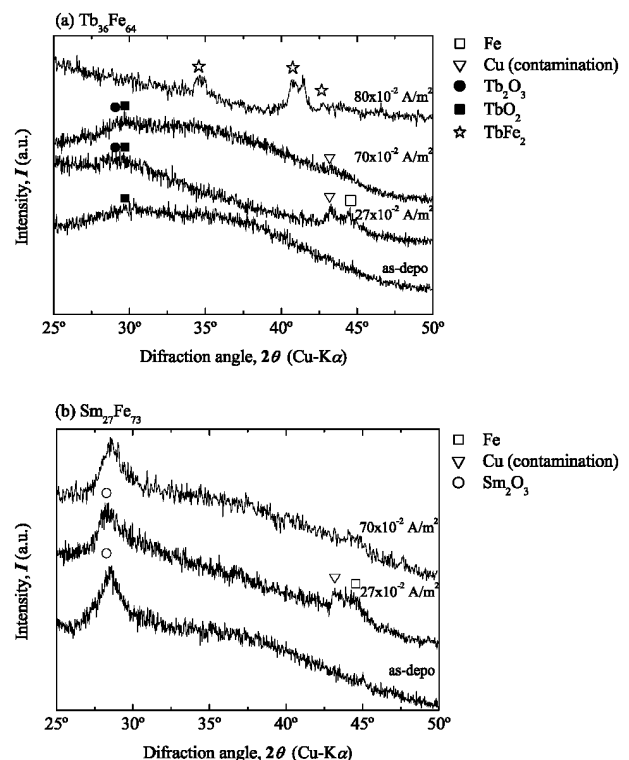


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of (a) $Tb_{36}Fe_{64}$ and (b) $Sm_{27}Fe_{73}$ films under different irradiated ion current densities.

一般に多結晶純金属の場合、高エネルギー粒子による弾き出しにより生成した空格子点に比べ格子間原子の方が消滅しやすい。このため、照射損傷により格子定数と共に体積が増加する²⁹⁾。このことにより、基板に拘束されている薄膜材料には圧縮の残留応力が発生することが予想される。これに対し、イオン電流密度 $55\text{--}70 \times 10^{-2} \text{ A/m}^2$ で Ar イオンを照射した試料(以後、急照射試料と呼ぶ)では、bcc-Fe の回折ピークは観測されず、 $30\text{--}45$ 度付近のハローパターンにも変化は見られなかった。また、イオン照射電流 $80 \times 10^{-2} \text{ A/m}^2$ で照射した $\text{Tb}_{36}\text{Fe}_{64}$ 薄膜は、 TbFe_2 の結晶ピークが観測され結晶化したことがわかる(Fig. 1(a))。したがって急照射では、薄膜原子の弾き出しによる構造の不規則化よりも、イオン衝撃によるアニールの効果の方が勝っていたと考えられる。なお Cu のピークは、イオンビームにより試料台である銅チルがスパッタされ試料側面に堆積したため、イオン照射後の試料において観測された。

3.2 残留応力

Fig. 2 に $\text{Tb}_{36}\text{Fe}_{64}$ 薄膜、 $\text{Sm}_{27}\text{Fe}_{73}$ 薄膜の残留応力のイオン電流密度依存性を示す。ここで引張応力を正、圧縮応力を負とした。イオン電流密度 $27 \times 10^{-2} \text{ A/m}^2$ の Ar イオン照射により、 $\text{Tb}_{36}\text{Fe}_{64}$ 薄膜、 $\text{Sm}_{27}\text{Fe}_{73}$ 薄膜共に圧縮応力が約 2 倍に増加した。これは前項にて述べたように、照射損傷による体積膨張の結果薄膜に圧縮残留応力が発生したと思われる。

一方、イオン電流密度 $70 \times 10^{-2} \text{ A/m}^2$ で Ar イオンを急照射した試料は、 $\text{Tb}_{36}\text{Fe}_{64}$ 薄膜、 $\text{Sm}_{27}\text{Fe}_{73}$ 薄膜いずれにおいても圧縮残留応力が減少し -0.1 GPa 以下となった。イオン電流密度 $80 \times 10^{-2} \text{ A/m}^2$ で照射した $\text{Tb}_{36}\text{Fe}_{64}$ 薄膜の結晶化に見られるように(Fig. 1(a))、急照射により薄膜試料の温度が上昇し焼鈍され、残留応力が緩和されたと説明できる。 $70 \times 10^{-2} \text{ A/m}^2$ で照射したサンプルには結晶化に伴う回折ピークが見られなかったことから(Fig. 1(a))、イオン照射によって発生した熱による焼鈍効果により、非晶質構造を保持したままの状態での残留応力が減少したと考えられる。

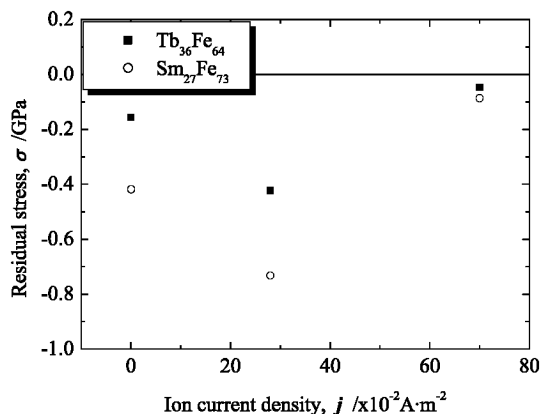


Fig. 2 Residual stresses of $\text{Tb}_{36}\text{Fe}_{64}$ and $\text{Sm}_{27}\text{Fe}_{73}$ films after ion irradiation as a function of the current density.

3.3 磁歪特性

Fig. 3 に Ar イオン照射前後の $\text{Tb}_{36}\text{Fe}_{64}$ 薄膜、 $\text{Sm}_{27}\text{Fe}_{73}$ 薄膜の磁歪特性を示す。 $\text{Tb}_{36}\text{Fe}_{64}$ 薄膜では $27 \times 10^{-2} \text{ A/m}^2$ の緩照射により印加磁場 $\pm 1200 \text{ kA/m}$ 以下での磁歪量が大きく減少した。一方、Ar イオン照射を $70 \times 10^{-2} \text{ A/m}^2$ で行った $\text{Tb}_{36}\text{Fe}_{64}$ 薄膜の磁歪量は約 $\pm 200 \text{ kA/m}$ 以下の低印加磁場領域で増加した。しかし、飽和磁歪は as-depo に比べて約 1/2 に減少した。 $\text{Sm}_{27}\text{Fe}_{73}$ 薄膜は $27 \times 10^{-2} \text{ A/m}^2$ 、 $55 \times 10^{-2} \text{ A/m}^2$ のイオン電流密度いずれの場合も、低印加磁場下(約 $\pm 150 \text{ kA/m}$)の磁歪量は増加した。

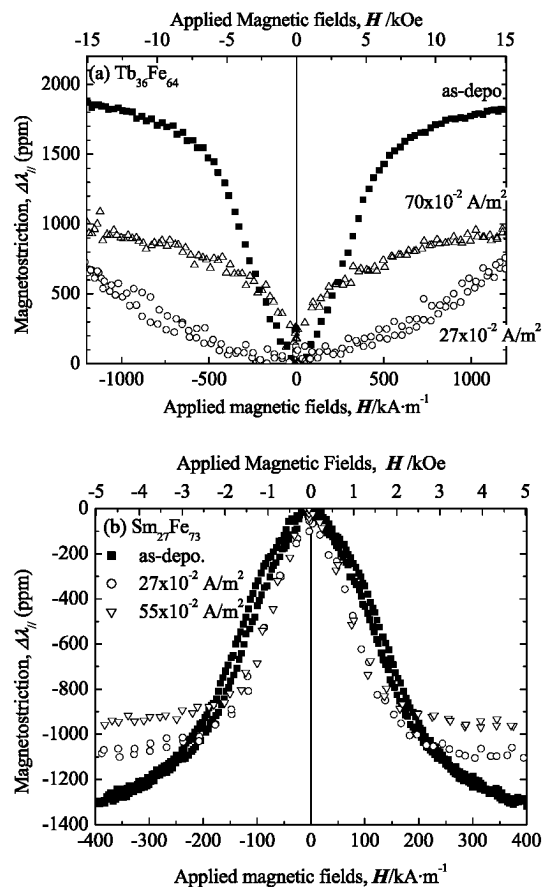


Fig. 3 Magnetostriction curves of (a) $\text{Tb}_{36}\text{Fe}_{64}$ and (b) $\text{Sm}_{27}\text{Fe}_{73}$ films at several ion current density.

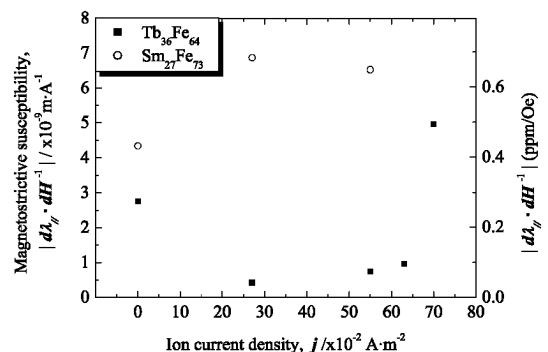


Fig. 4 Magnetostrictive susceptibilities of $\text{Tb}_{36}\text{Fe}_{64}$ and $\text{Sm}_{27}\text{Fe}_{73}$ films as a function of ion current density.

Tb₃₆Fe₆₄ 薄膜, Sm₂₇Fe₇₃ 薄膜の磁歪感受率のイオン電流密度依存性を Fig. 4 に示す. ここで磁歪感受率を印加磁場 $0 < H$ における $d\lambda/dH$ の最大値と定義する. Tb₃₆Fe₆₄ 薄膜はイオン電流密度の増加と共に磁歪感受率は減少し, $27 \times 10^{-2} \text{ A/m}^2$ で $0.5 \times 10^{-9} \text{ m/A}$ の極小値を示した. しかし, 約 $55 \times 10^{-2} \text{ A/m}^2$ 以上で増加傾向となり, $63 \times 10^{-2} \text{ A/m}^2$ から $70 \times 10^{-2} \text{ A/m}^2$ の間で急激に増加した. 一方 Sm₂₇Fe₇₃ 薄膜は, 対照的にイオン電流密度の増加と共に磁歪感受率は増加し, $27 \times 10^{-2} \text{ A/m}^2$ で約 $6.6 \times 10^{-9} \text{ m/A}$ の最大値を示した.

これら Tb₃₆Fe₆₄ 薄膜, Sm₂₇Fe₇₃ 薄膜の磁歪特性の変化は以下のように説明できる. R-T 非晶質薄膜は磁定数 λ_s が他の材料にくらべ非常に大きいので, 残留応力の磁気異方性への寄与が大きく無視できない. したがって $E_\sigma = -3\lambda_s\sigma/2$ で表される応力誘起異方性エネルギーが磁気特性に影響を与える²⁵⁾. このため緩照射の場合, 正磁歪材料の Tb₃₆Fe₆₄ 薄膜では圧縮残留応力の増大が面垂直磁気異方性を増加させ, 面内方向の磁歪量が減少したと推察される. 一方, 急照射では薄膜試料のアニール効果が大きくなるため残留応力が緩和されたことがわかった (Fig. 2). これにより面垂直異方性が減少し面内磁化が容易になるため, 低印加磁場での面内磁歪量が増加したと考えられる.

また, 負磁歪材料の Sm₂₇Fe₇₃ 薄膜では緩照射により, 圧縮残留応力の増大が面内磁気異方性を増加させ, 面内磁化が容易となり低印加磁場での面内磁歪量が増加したと考えられる.

4. ま と め

マグネトロンスパッタ法により作製した Tb₃₆Fe₆₄ 薄膜, Sm₂₇Fe₇₃ 薄膜に対し, 異なるイオン電流密度で Ar イオンを照射することにより, その磁歪特性を検討した.

(1) 緩照射に伴い正磁歪材料の Tb₃₆Fe₆₄ 薄膜では, 照射損傷による薄膜面内の圧縮残留応力の増大が面垂直磁気異方性を増加させ, 面内方向の磁歪量が減少した. 負磁歪材料の Sm₂₇Fe₇₃ 薄膜では, 圧縮残留応力の増大が面内磁気異方性を増加させ, 低印加磁場での面内磁歪量が増加したと考えられる.

(2) 急照射に伴い正磁歪材料の Tb₃₆Fe₆₄ 薄膜では, 薄膜試料のアニール効果が大きくなるため残留応力が緩和され, 面垂直異方性が減少し低印加磁場での面内磁歪量が増加した.

以上により, 希土類系超磁歪材料薄膜の磁歪特性はイオン照射が誘起する残留応力の変化に強く依存していることが明らかとなった.

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クノロジープロジェクトにおいて遂行された. 東海大学宮本泰男氏, 小泉義晴教授に測定および分析の便宜をお図り

頂いた. また, 日本原子力研究所 阿部浩之氏ならびに東海大学 石野 栞博士より有益なご示唆を頂いた. ここに感謝の意を表す. 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)ならびに, 平成 16 年度原子力研究総合センター原研施設利用共同研究 4109 により行われた.

文 献

- 1) A. E. Clark: in E. P. Wohlfarth(ed.): *Ferromagnetic Materials*, Vol. 1, (North-Holland, Amsterdam, 1980) Chap. 7.
- 2) H. Yabe and Y. Nishi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**(2003) 96-99.
- 3) T. Onoki, S. Yamaura, Y. Furuya, H. Kimura, T. Matsuzaki and T. Watanabe: *Mater. Trans.* **45**(2004) 3120-3123.
- 4) T. Sakuma, M. Hosogi, N. Okabe, U. Iwata and K. Okita: *Mater. Trans.* **43**(2002) 828-833.
- 5) H. Hosoda, K. Wakashima, T. Sugimoto and S. Miyazaki: *Mater. Trans.* **43**(2002) 852-855.
- 6) K. Uchino, P. Poosanaas and K. Tonooka: *Ferroelectrics* **264**(2001) 303-308.
- 7) H. Uchida and H. Kaneko: *Proc. ACTUATOR 96, 5th Int. Conf. on New Actuators* (1996) pp. 262-267.
- 8) E. Quandt and F. Claeysen: *Proc. ACTUATOR 2000, 7th Int. Conf. on New Actuators* (2000) pp. 100-105.
- 9) E. Quandt, B. Gerlach and K. Seemann: *J. Appl. Phys.* **76**(1994) 7000-7002.
- 10) H. H. Uchida, V. Koeninger, H. Uchida, M. Wada, H. Fukuhara, Y. Matsumura, T. Kurino and H. Kaneko: *J. Alloy and Compd.* **211/212**(1994) 455-459.
- 11) H. Uchida, M. Wada, K. Koike, H. H. Uchida, V. Koeninger, Y. Matsumura, H. Kaneko and T. Kurino: *J. Alloy and Compd.* **211/212**(1994) 576-580.
- 12) V. Koeninger, Y. Matsumura, H. H. Uchida and H. Uchida: *J. Alloy and Compd.* **211/212**(1994) 581-584.
- 13) H. Uchida, Y. Matsumura, H. H. Uchida and H. Kaneko: *J. Magn. Mater.* **239**(2002) 540-545.
- 14) M. Morimoto, T. Inagaki, T. Kobayashi, Y. Fujiwara, M. Masuda, S. Shiomi and T. Shiratori: *Nippon Oyo Jiki Gakkaishi* **27**(2003) 269-272.
- 15) S. M. Na, S. J. Suh and S. H. Lim: *J. Appl. Phys.* **93**(2003) 8507-8509.
- 16) T. M. Danh, N. H. Duc, H. N. Thanh and J. Teillet: *J. Appl. Phys.* **87**(2000) 7208-7212.
- 17) S. Esho and S. Fujiwara: *AIP Conf. Proc.* **34**(1976) pp. 331-333.
- 18) N. Heiman, A. Onton, D. F. Kyser, K. Lee and C. R. Guarniere: *AIP Conf. Proc.* **24**(1975) pp. 573-574.
- 19) R. Zwingman, W. L. Wilson, Jr. and H. C. Bourn: *AIP Conf. Proc.*, **34**(1976) pp. 334-336.
- 20) G. Carter: *J. Phys. D: Appl. Phys.* **27**(1994) 1046-1055.
- 21) H. Windischmann: *J. Vac. Sci. Technol. A* **9**(1991) 2431-2436.
- 22) F. Schatz, M. Hirscher and M. Schnell: *J. Appl. Phys.* **76**(1994) 5380-5382.
- 23) H. Takagi, S. Tsushima and S. Uchiyama: *J. Appl. Phys.* **50**(1979) 1642-1644.
- 24) Y. Suzuki, S. Takayama, F. Kirino and N. Ohta: *IEEE Trans. Magn.* **MAG-23**(1987) 2275-2277.
- 25) S. Tsunashima, H. Takagi, K. Kamegaki, T. Fujii and S. Uchiyama: *IEEE Trans. Magn.* **MAG-14**(1978) 844-846.
- 26) S. H. Lim, Y. S. Choi, S. H. Han, H. J. Kim, T. Shima and H. Fujimori: *J. Magn. Mater.* **189**(1998) 1-7.
- 27) A. C. Tam and H. Schroeder: *IEEE Trans. Magn.* **25**(1989) 2629-2638.
- 28) J. J. Wortman and R. A. Evans: *J. Appl. Phys.* **36**(1965) 153-166.
- 29) S. Ishino: in S. Morozumi(ed.), *Genshiryoku Zairyo*, (Maruzen Kabushikigaisya, Tokyo, 1989) Chap. 3.
- 30) J. F. Ziegler, J. P. Biersack and U. Littmark: *The Stopping and Range of Ions in Solids*, Vol. 1, (Pergamon Press, New York, 1984).