

Fe-Ga 多結晶薄膜の磁歪と 磁化ダイナミクスに関する研究

遠藤 恭*

1. はじめに

ユビキタスセンサネットワークの構築⁽¹⁾に向けて、さまざまな産業分野でのセンシングやモニタリング、エネルギー支援や人的健康支援等の分野でようやく実用化が開始されている。このセンサネットワークは社会インフラにおいて従来の運営管理から個人や社会・経済活動を密接に結び付ける重要な基盤技術となっている。その一方で、現状のセンサ送信技術では電力消費が多く、電池交換等のメンテナンスが問題となっている。この問題を解決する方法の一つとして、エネルギーハーベスティング(環境発電)が注目されている。

エネルギーハーベスティング⁽²⁾⁽³⁾は身の回りのどこにでもある環境中の未利用エネルギーを収穫して、電力に変換する技術である。未利用エネルギーの一つとして振動をエネルギー源とする力学的エネルギーがあげられる⁽⁴⁾。このエネルギーを電力に変換する方式は、電磁誘導⁽⁵⁾⁽⁶⁾、圧電⁽⁷⁾、静電誘導⁽⁸⁾、磁歪⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾の4種類である。なかでも、磁歪方式は、磁歪材料内部の磁界変化にともなって外部への漏れた分を、巻き付けたコイルを通じて電気に変換する方式である。この方式は高いエネルギー変換効率が可能であり、耐久性、耐熱性および小型化など他の方式が抱えている課題を克服できると期待されている。したがって、材料開発を中心に研究が進められている。

エネルギーハーベスティング用磁歪材料の候補の一つとして、ガルフェノール(Fe-Ga合金)⁽¹¹⁾⁽¹²⁾が注目されている。なぜなら、テルフェノール-D(Terfenol-D, Tb-Dy-Fe)⁽¹³⁾⁻⁽¹⁵⁾に比べて磁歪量が小さいものの、靱性および強度といった機械特性に優れ、加工性もよく⁽¹⁶⁾、かつキュリー温度が高いといった特長を有しているからである。その一方

で、磁歪量がGa組成および結晶方位性に依存することから、組成および結晶方位といった構造パラメータの制御が重要な課題となっている。

これまでのFe-Ga合金に関する研究は主にバルク合金を用いて行われ、エネルギーハーベスティングへの応用研究⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾⁽¹⁷⁾だけでなく、基礎研究の観点からは結晶構造と磁歪量との関連性⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾について報告されている。一方で、Fe-Ga薄膜材料に関しては、エネルギーハーベスティングへの応用に加えてアクチュエータやセンサデバイスへの応用、さらに新規電磁気デバイスやマイクロ波磁気デバイスの創製に向けて、Fe-Ga単結晶薄膜⁽²⁰⁾⁻⁽²⁷⁾や多結晶薄膜⁽²⁸⁾⁻⁽³¹⁾に関する研究開発が進められている。Fe-Ga単結晶薄膜に関しては、金属基板、GaAsやMgOといった単結晶基板上にスパッタ法もしくは分子線エピタキシー法により膜厚やGa組成の異なるFe-Gaエピタキシャル膜を作製し、それらの磁歪量と高周波磁気特性について検討されてきた。なかでも、ガルフェノールの組成に近いGa組成領域では、磁歪量が80 ppm⁽²³⁾、Gilbert制動定数(以下、ダンピング定数と記述)が0.0055⁽²⁷⁾となることが報告されている。しかしながら、Fe-Ga多結晶薄膜に関しては、上述したデバイス応用に向けた、Fe-Ga膜における構造、磁歪量と高周波磁気特性の膜厚やGa組成に対する関連性について詳細な検討が不十分であり、不明瞭な点が多い。したがって、筆者らは膜厚およびGa組成の異なる幅広いFe-Ga多結晶薄膜を、DCマグネトロンスパッタ法を用いて作製し、それらの構造、磁歪量および高周波磁気特性(磁化ダイナミクス)の関連性を詳細に検討してきた⁽³²⁾⁻⁽³⁴⁾。本稿では、筆者らがこれまで行ってきた研究の一部について紹介する。

* 東北大学大学院工学研究科電気エネルギーシステム専攻; 准教授(〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉6-6-04)
(東北大学スピントロニクス学術連携研究教育センター兼務, 東北大学高等研究機構・先端スピントロニクス研究開発センター兼務)
Study on the Magnetostriction and Magnetization Dynamics of Fe-Ga Polycrystalline Films; Yasushi Endo (Department of Electrical Engineering, Graduate School of Engineering, Tohoku University, Center for Spintronics Research Network (CSRN), Tohoku University, Center for Science and Innovation in Spintronics (CSIS), Organization for Advanced Studies, Tohoku University, Sendai)
Keywords: Fe-Ga film, saturation magnetostriction, piezo magnetic coefficient, magnetization dynamics, damping constant, statics magnetic properties, polycrystalline structure
2019年9月9日受理[doi:10.2320/materia.59.26]

2. Fe-Ga 膜の構造

Fe-Ga 合金は、Fe-Al 合金と類似した平衡状態図を有し、Ga 組成 25 at% 近傍における状態図は複雑であり、A2, B2, D0₃, D0₁₉, L1₂ など数種の結晶相が近接して存在することが知られている⁽³⁵⁾。このことを踏まえながら、DCマグネトロンスパッタ法を用いてガラス基板に作製した膜厚および Ga 組成の異なる Fe-Ga 膜における結晶構造を検討した。図 1 に Fe-Ga 膜の X 線回折パターンの一例を示す。膜厚の増加とともに、いずれの Ga 組成においても、 $2\theta = 44^\circ$ 付近のみに弱い回折ピークが観測された。これらの回折ピークは

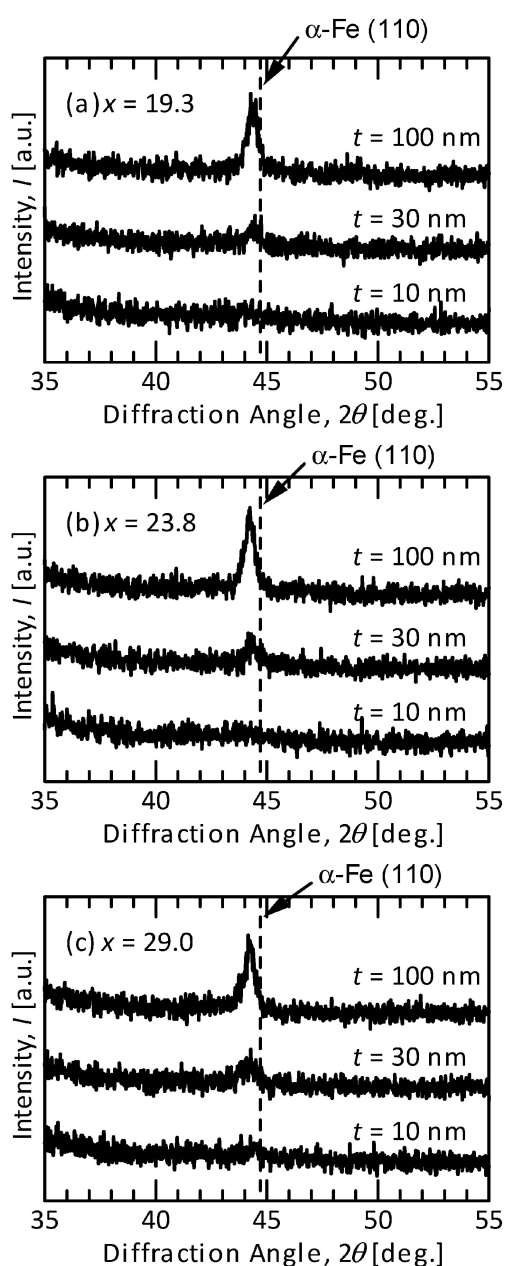


図 1 膜厚 (t) および Ga 組成 (x) の異なる $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$ 薄膜における X 線回折パターンの一例。破線は Fe (110) の回折ピーク位置 ($2\theta = 44.7^\circ$) である。

bcc 相の (110) に起因したものと考えられる。また、観測された回折ピーク位置は、Ga 組成の増加とともに低角側へ少しずつ移動した。この挙動は、Ga の原子半径が Fe の原子半径よりも大きく、結晶格子がわずかに膨らんだことによるものと考えられる。さらに、膜厚の異なる Fe-Ga 膜の構造をより詳細に検討するために、透過型電子顕微鏡 (TEM) による制限視野回折パターン観察を行った。図 2 からわかるように、膜厚および Ga 組成によらずいずれも bcc (110), (200), (211) に由来する回折リングが観測された。これらの結果から、作製した Fe-Ga 膜の構造は、膜厚および Ga 組成に関係なく、bcc 多結晶構造となっていることがわかった。

Fe-Ga 膜における結晶粒径の Ga 組成による変化を検討するために、膜面内方向の結晶粒径を原子間力顕微鏡 (AFM) により、膜面垂直方向の結晶粒径を X 線回折測定により観測された bcc (110) 回折ピーク位置と半値幅を Scherrer の式⁽³⁶⁾ にあてはめることにより評価した。膜面内方向の結晶粒径に関しては (図 3(a)), 22.3 at% 以下の Ga 組成において約 30 nm から約 20 nm まで減少し、22.3 at% 以上の Ga 組成ではほぼ一定となった。また、膜面垂直方向の結晶粒径に

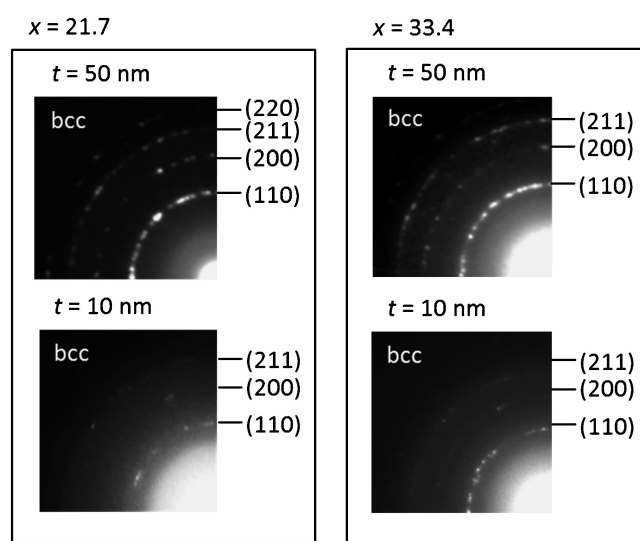


図 2 膜厚 (t) および Ga 組成 (x) の異なる $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$ 薄膜における制限視野回折像の一例。

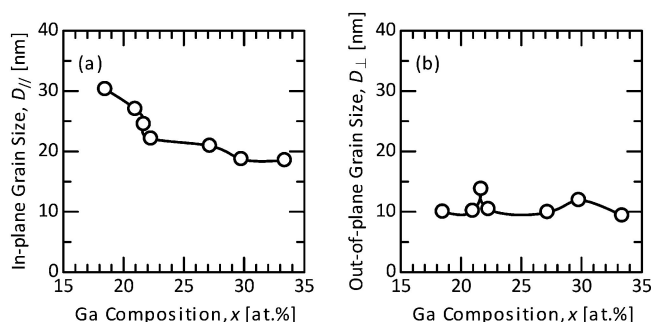


図 3 50 nm 厚の $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$ 薄膜における膜面内方向の粒径および膜面垂直方向の粒径の Ga 組成 (x) 依存性。

関しては(図3(b)), Ga組成に対する明確な依存性は見られず, 10~15 nm程度となった. これらの結果から, 作製したFe-Ga膜の結晶粒は, Ga組成にほとんど依存せず膜面内方向に少し伸びた形状となっていることがわかった. また, 粒径に関しては, いずれのGa組成においても微細なものとなっていることを示唆している.

3. Fe-Ga 多結晶膜の静磁気特性

本節では, 2節で述べたような構造を有するFe-Ga膜の静磁気特性を評価した結果について述べる.

膜厚およびGa組成の異なるFe-Ga膜の磁化曲線を振動試料型磁力計(VSM)により評価した. それらの曲線の一例を図4に示す. いずれのGa組成においても, 曲線形状は膜面へ印加する外部磁界の方向にはわずかにしか依存しないものの, 膜厚に対して異なっていた. このような挙動は他のGa組成のFe-Ga膜においても観測され, 膜面内の磁壁や磁区構造等に由来するものと考えられる. これらの磁化曲線から, 保磁力(H_c), 残留磁化比(M_r/M_s)および飽和磁化($4\pi M_s$)を評価した. H_c に関しては(図5(a)), 5 nm厚の場合を除いていずれの膜厚においても, Ga組成の増加とともに

に減少する傾向にあるものの, それらの値は20~100 Oeとなり, 他の軟磁性材料に比べると高くなった. このような H_c のGa組成による変化はMorleyらの報告⁽³⁰⁾と類似した結果であり, 膜面内における磁壁のピニングによるものと考えられる. M_r/M_s に関しては(図5(b)), 磁化曲線形状の変化と同じように, 膜厚およびGa組成に関係なく外部磁界の方向に依存してわずかに変化した. これらの結果は, 膜面内の結晶磁気異方性によるものと考えられる. また, $4\pi M_s$ に関しては(図5(c)), いずれも膜厚においても, Ga組成の増加とともに約16.5 kGから約12 kGへと減少した. これらの挙動は, 不規則相を有するFe-Ga合金における飽和磁化のGa組成による変化⁽¹⁸⁾と類似していて, 非磁性元素にあたるGaの割合がFe-Ga薄膜内で単調に増加したことによるものと考えられる.

膜厚およびGa組成の異なるFe-Ga膜における磁歪量(λ)に関しては, 光てこ法による高感度磁歪測定装置(最大磁界175 Oe, 測定感度0.1 ppm以下, 東栄科学製)⁽³²⁾を用いて回転磁界中での磁歪によって生じる試料の伸び縮みを試料の反り(曲率半径として)計測して評価した. λ と磁界強度(H_{ex})との関係(図6)からわかるように, いずれのGa組成においても, λ は H_{ex} の増加とともにゼロ近傍から急激に大きくなり飽和した. なかでも, λ の値がゼロ近傍から立ち上がりはじめる H_{ex} の値と飽和し始める H_{ex} の値は, いずれも膜厚の増加とともに増加し, 一方でGa組成の増加とともに減少した. これらの挙動は, H_c および飽和磁界(H_s)のGa組成依存性と類似した結果となった.

また, これらの λ - H_{ex} 曲線を用いてFe-Ga膜の飽和磁歪量(λ_s)と最大ピエゾ磁気係数($(d\lambda/dH_{ex})_{max}$)を評価し, それらのパラメータについて膜厚を固定してGa組成を関数としてまとめた. それらの結果を図6, 7に示す. λ_s に関しては(図7), いずれのGa組成においてもおおむね膜厚の増加とともに増加し, 30 nm厚のときに最大となり, さらに膜厚を増加させると減少した. また, λ_s は5 nm厚の場合を除いて膜厚に関係なく, Ga組成の増加とともに増加し, Ga組成25~28 at%付近で極大をとり, さらにGa組成が増加すると, 一度減少後再び増加した. 一方で, λ_s の値に関しては, 最大で60~70 ppmにとどまっていた. Fe-Gaバルク合金(約350 ppm⁽¹²⁾)やFe-Ga多結晶膜(最大約90 ppm⁽³⁰⁾)に比べると低くなった. この原因は次のように考えられる. 薄膜の磁歪量は膜中の結晶粒の方位分布(配向性)に依存する. すなわち, 結晶方位分布が等方的である場合の磁歪量は, $\lambda_{isotropic} = \frac{2}{5} \lambda_{100} + \frac{3}{5} \lambda_{111}$ (λ_{100} : バルク<100>方向の磁歪定数, λ_{111} : バルク<111>方向の磁歪定数)と表され⁽³⁷⁾, 膜面垂直方向の結晶方位が<110>方向である場合には $\lambda_{\langle 110 \rangle} = \frac{1}{5} \lambda_{100} + \frac{4}{5} \lambda_{111}$ と表される. Fe-Gaバルク合金の磁歪量は, 1節で記述したように, 結晶方位に依存し, λ_{100} が λ_{111} に比べて大きくなることが知られている⁽³⁰⁾. これらのことを踏まえてFe-Ga多結晶膜の磁歪量を考えると, 結晶方位分布が等方的であれば磁歪量が多少大きくなることが予想される. これに対して, 今回作製したFe-Ga多結晶膜では, 膜面垂直結

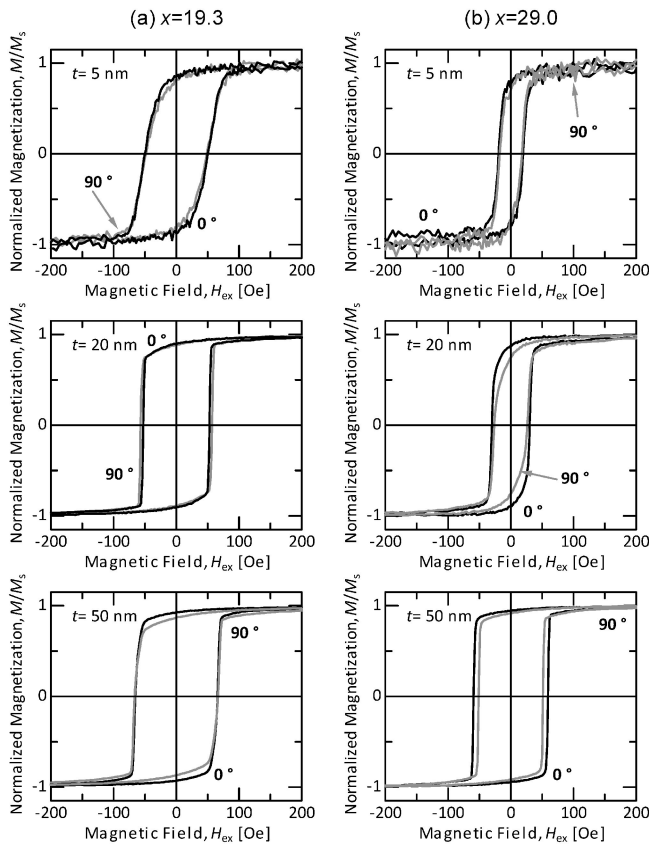


図4 膜厚(t)およびGa組成(x)の異なる $Fe_{100-x}Ga_x$ 薄膜の磁化曲線の一例. 黒線は測定時の膜面内磁界方向を 0° とした結果であり, グレーの実線はその磁界方向から膜面に 90° ずらした場合に得られた結果である.

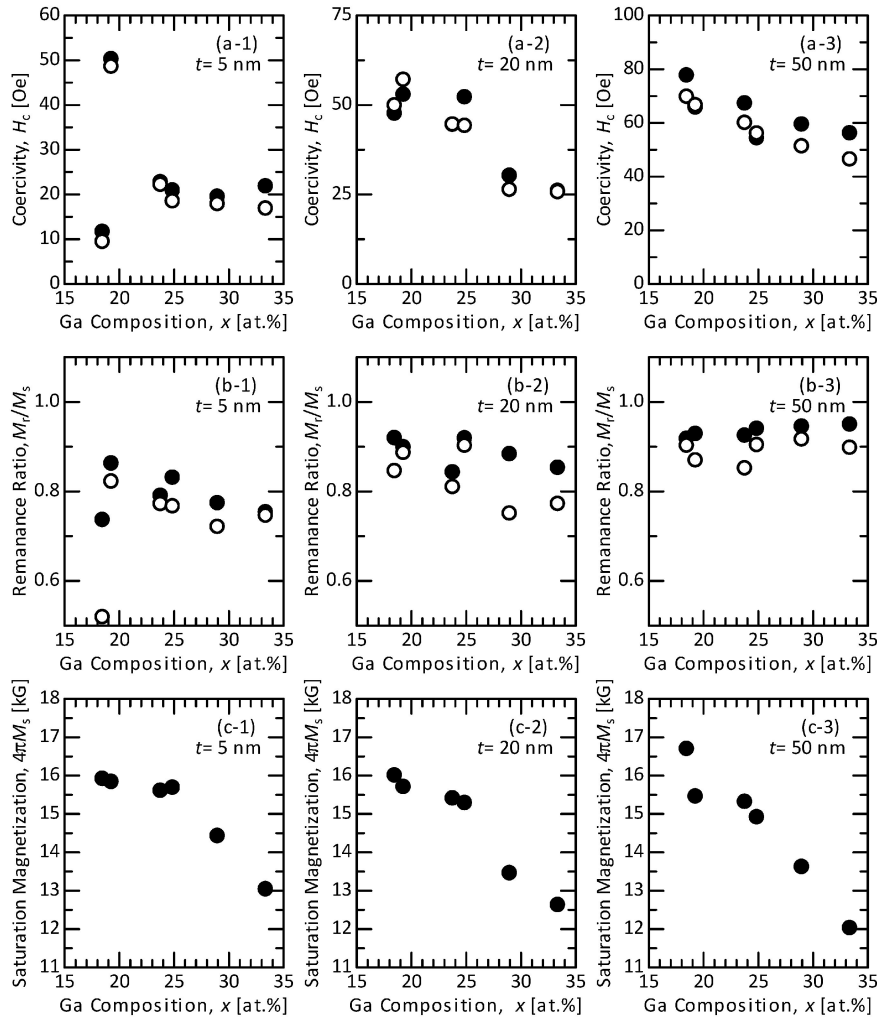


図5 膜厚の異なる $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$ 薄膜における (a) 保磁力 (H_c), (b) 残留磁界比 (M_r/M_s) および (c) 飽和磁化 ($4\pi M_s$) の Ga 組成 (x) による変化. (a) と (b) の ● は, 測定時の膜面内磁界方向を 0° とした結果であり, ○ はその磁界方向から膜面に 90° ずらした場合に得られた結果である.

晶方位が $\langle 110 \rangle$ 方向となっているため, 膜厚および Ga 組成に関係なく磁歪量が低下したものと考えられる. また, 結晶構造解析の観点から, 作製した Fe-Ga 膜の結晶粒径が小さく微結晶状態となっていることにも由来するものと考えられる.

($d\lambda/dH_{\text{ex}}$)_{max} に関しては (図 8), それらの膜厚および Ga 組成による変化は, λ_s の場合とほぼ類似した結果となった. また, それらの値に関しては, 10 nm 厚の場合を除いてそれ以外の膜厚ではおよそ Ga 組成 24~29 at% の間で最大となり, 20 nm 厚以上の膜厚領域では 5~6 ppm/Oe となった. これらの結果から, Ga 組成 24~29 at% の Fe-Ga 多結晶膜の場合, 外部磁界の変化に対する磁歪量の変化が最も大きくなることを表している.

4. Fe-Ga 多結晶膜の磁化ダイナミクス

一般に, 高速動作が期待される新規電磁気デバイスやマイクロ波磁気デバイスでは, デバイスを構成する磁性薄膜のダ

мпピング定数が低いことが望まれる. したがって, 本節では, Fe-Ga 膜の新規電磁気・マイクロ波デバイスへの応用を見据えて, これらのデバイス応用へ直結する磁化ダイナミクスの主要な基本パラメータの 1 つとして知られているダンピング定数 (α) を評価した結果について述べる.

高周波伝送線路とベクトルネットワークアナライザを組み合わせた広帯域強磁性共鳴 (Broadband Ferromagnetic Resonance (B-FMR)) 測定法⁽³⁸⁾⁻⁽⁴¹⁾ を用いて, Fe-Ga 膜における 9~15 GHz の範囲の各周波数での S パラメータの外部磁界による変化を測定した. 膜厚および Ga 組成に関係なく, いずれの周波数においても FMR に起因するディップが観測され, 周波数の増加とともにディップが高磁界側へシフトした. これらの観測された FMR に起因するディップに対して Lorentz 関数によるフィッティングを行って, 共鳴磁界 (H_{Res}) と共鳴磁界線幅 (ΔH_{Res}) を決定した. H_{Res} に関しては, 膜厚および Ga 組成に関係なく, いずれも測定周波数の二乗 (f_{Res}^2) との関係を示す Kittel の関係式⁽⁴²⁾ を用いてうまく説明できる. また, ΔH_{Res} に関しては, いずれの膜厚および

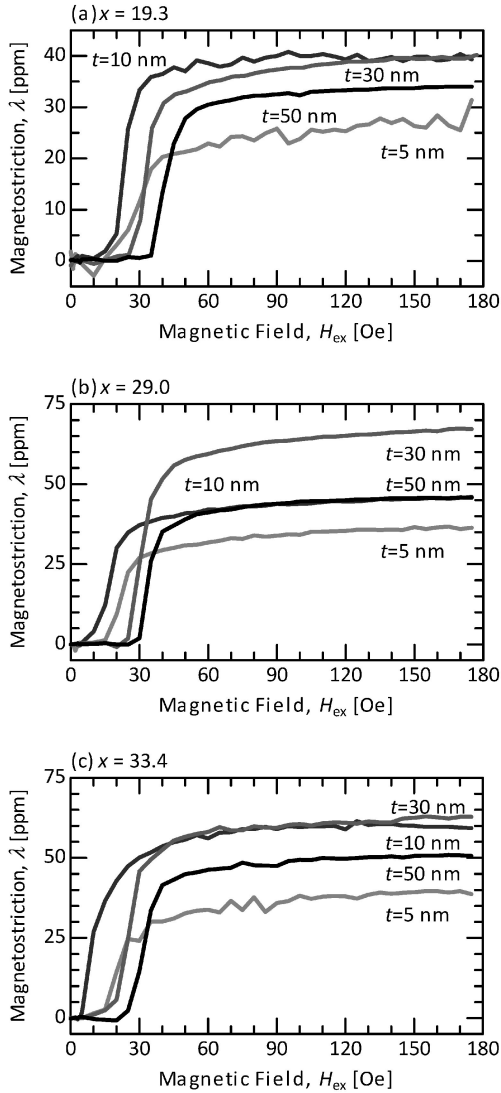


図6 膜厚(t)およびGa組成(x)の異なる $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$ 薄膜における磁歪量(λ)と磁界(H_{ex})の関係の一例.

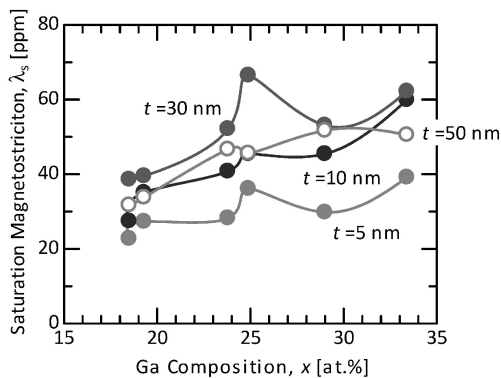


図7 膜厚(t)の異なる $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$ 薄膜における飽和磁歪量(λ_s)のGa組成(x)依存性.

Ga組成に対しても f_{Res} の増加とともにおおむね線形的に増加した. すべてこれらの線形関係は, $\Delta H_{\text{Res}} = \Delta H_{\text{Res}}(0) + \frac{4\pi\alpha}{\gamma} f_{\text{Res}}(\Delta H_{\text{Res}}(0))$: 磁気的不均一性, γ : ジャイロ磁気定

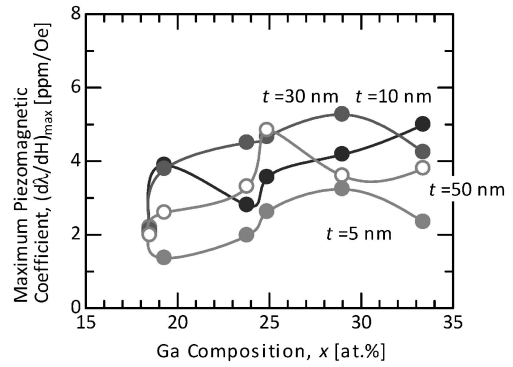


図8 膜厚(t)の異なる $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$ 薄膜における最大ピエゾ磁気係数($(d\lambda/dH_{\text{ex}})_{\text{max}}$)のGa組成(x)依存性.

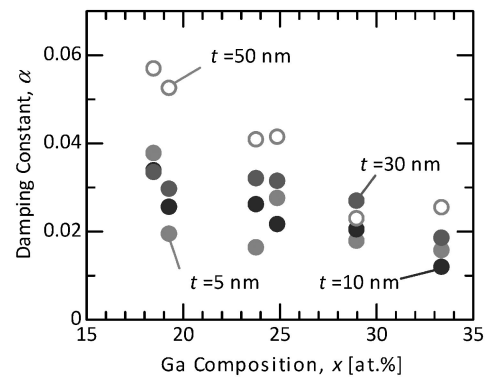


図9 膜厚(t)の異なる $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$ 薄膜におけるダンピング定数(α)のGa組成(x)による変化.

数)⁽⁴³⁾を用いて説明できる. したがって, この関係式による実験値に対するフィッティングを行うことにより, 傾きから α を求め, Ga組成を関数としてまとめた. それらの結果を図9に示す. α は, 膜厚に依存せずGa組成の増加とともに減少した. それらの値はGa組成33.4at%の場合を除いて典型的な軟磁性合金薄膜($\text{Ni}_{78}\text{Fe}_{22}$ ⁽⁴⁴⁾, $\text{Fe}_{89}\text{Si}_{11}$ ⁽⁴⁵⁾)や $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$ 単結晶薄膜⁽²⁷⁾の場合と比べて高く, およそ2倍から7倍となった. この原因は, $\Delta H_{\text{Res}}(0)$ の膜厚およびGa組成依存性を含めると, 主に異方性分散などの磁気的不均一性に由来するものと考えられる. また, これらの結果は, ガルフェノール近傍のGa組成のFe-Ga膜では, 膜厚に関係なく磁化の高周波応答が良くないことを示唆している.

5. まとめ

本稿では, 膜厚およびGa組成の異なる幅広いFe-Ga多結晶膜の構造, 磁歪量および磁化ダイナミクスを詳細に検討してきた結果の一部について紹介した. 飽和磁歪量はFe-Ga単結晶膜に比べると低く, 一方で磁化ダイナミクスのパラメータの1つであるダンピング定数は典型的な軟磁性合金薄膜やFe-Ga単結晶薄膜に比べて高くなった. これらの結果から, Fe-Ga多結晶膜からなるエネルギーハーベスティングデバイスへ展開するためには, Fe-Gaバルク合金と

