

アモルファス FeB 薄膜の磁気および磁歪特性に対する希土類元素添加効果

Effect of Doping Rare-Earth Elements on the Magnetic and Magnetostrictive Properties of Amorphous FeB Films

弥生宗男・松田美也・藤井壽崇・井上光輝・荒井賢一*

豊橋技術科学大学工学部, 豊橋市天伯町雲雀ヶ丘 1-1 (☎441-8580)

*東北大学電気通信研究所, 仙台市青葉区片平 2-1-1 (☎980-8577)

K. Yayoi, M. Matsuda, T. Fujii, M. Inoue,* and K. I. Arai*

Toyohashi University of Technology, 1-1 Hibari-ga-oka, Tempaku-cho, Toyohashi 441-8580

*Research Institute of Electrical Communication, Tohoku Univ., 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai 980-8577

Improvements in the magnetic and magnetostrictive properties of amorphous FeB sputtered films were achieved by doping them with rare earth elements (RE=Pr and Tb) were examined in detail for the composition system $Fe_{100-x-y}B_xRE_y$ ($x=15-40$ at%, $y=0-3.5$ at%). It was found that magnetic softening is promoted by adding a small amount of RE ($y=1$ at% for Pr, $y=1.5$ at% for Tb), while ensuring that film maintains a relatively high magnetostriction constant. These properties remain almost completely insensitive to thermal annealing at temperatures up to 350°C, suggesting that RE elements with large ion radii act as impurity elements, causally stabilization of the amorphous structure and an increase in the electrical resistivity. The linear change of λ vs. H without any hysteresis loop and the high magnetostrictive sensitivity $d\lambda/dH$ are very favorable for sensor and/or actuator applications.

Key words: soft magnetism, high magnetostriction, amorphous thin film, atom size effect, doping rare-earth atoms

1. はじめに

薄膜磁歪材料をアクチュエータやセンサに応用するには、磁気機械結合係数 k_m が大きいことが望まれる。つまり、磁歪材料はその磁歪定数が大きく、かつ小さな外部磁界によって駆動するために軟磁気特性、すなわち小さな抗磁力と高い透磁率をもつ材料であることが要求される。また、これらの特性に加えて、磁歪素子をマイクロ化し高周波駆動を可能するためには、薄膜の高電気抵抗率化が求められる。

このような軟磁気特性および高磁歪特性は結晶性材料では一般に両立させることが困難である。このような磁気特性をもつ薄膜材料創製のため、我々は以前アモルファス Tb-Fe 合金に Ho 元素を添加して低磁界における磁歪特性の改善を試みた¹⁾。その結果、Ho の添加により大きく磁歪特性を改善することができた [1 kOe における磁歪値約 300 ppm, 低磁界の磁歪感度 ($d\lambda/dH$)=0.3~0.45 ppm/Oe]。しかし、高感度磁歪薄膜センサ/アクチュエータへの応用には不十分であった。一方、アモルファス Fe-B 合金に代表される鉄基メタロイド系アモルファス合金の飽和磁歪値は約 50 ppm の大きさであるが、 10^3 程度の高い初透磁率をもち、低磁界での磁歪感度も高く、 $k_m > 0.5$ という大きな磁気機械結合係数をもつことが知られている²⁾。

一般に、アモルファス合金の磁気および磁歪特性は、構成元素や組成に大きく依存し、局所的な原子配列および周囲の環境によって大きく変化することが知られている。したがって、このような局所的環境を積極的に変化させることにより、磁気および磁歪特性の大幅な改善が期待できる。特に、大きな原子サイズと 4f 電子に基づく強いイオン磁気異方性を伴う希土類元素³⁾ をアモルファス合金中に添加することによって、磁気および磁歪特性の改善が可能であると考えられる。

そこで、低磁界で軟磁気特性と Ni に匹敵する飽和磁歪定数 ($\lambda_s=40\sim50$ ppm) をもつ Fe-B 系アモルファス合金に、Fe-B 系合金と磁歪定数が同符号かつ比較的原子磁気モーメントの大きい軽希土類元素 Pr と、より強いイオン異方性をもつ重希土類元素 Tb を添加した Fe-B-RE 系アモルファス合金薄膜を rf スパッタ法により作製し、その磁気特性、磁歪特性、および電気伝導特性について系統的に調べた。

2. 実験方法

2.1 試料作製方法

試料は、rf マグネトロンスパッタ法により作製した。基板位置における漏洩磁場は約 20 Oe である。スパッタターゲットには、厚さ 2 mm、直径 4 inch の純 Fe ディスク上に平均粒径 3 mm の B 粒および各希土類金属小片を均等に配置した複合ターゲットを用いた。組成はそれぞれのチップ数を変化させることにより制御した。試料の膜厚は約 1 μ m で一定とした。また、希土類元素は非常に酸化しやすいため、常にスパッタ真空槽内に保管し、スパッタガス導入前の到達真空度は 1×10^{-7} Torr 以下とした。さらに、成膜直後ひき続いて薄膜の表面に酸化防止膜として SiN を 500 Å 成膜した。この酸化防止膜による磁気および磁歪特性の変化は認められなかった。基板は磁気特性測定用に 1.5 mm のスライドガラスを用い、磁歪特性測定用には 0.15 mm 厚のカバーガラスを長さ 20 mm、幅 3 mm の短冊状に切り出したものを用いた。膜面内に漏洩磁場によって一軸磁気異方性が誘導されるが、磁化容易軸が基板の幅方向になるように配置した。薄膜は、投入電力 200 W、Ar ガス圧 10 mTorr で室温にて成膜した。また、試料の熱処理は、真空 ($< 10^{-5}$ Torr) 中において約 400 Oe の直流磁場を印加し、熱処理温度は 160~350°C で 2 時間行った。

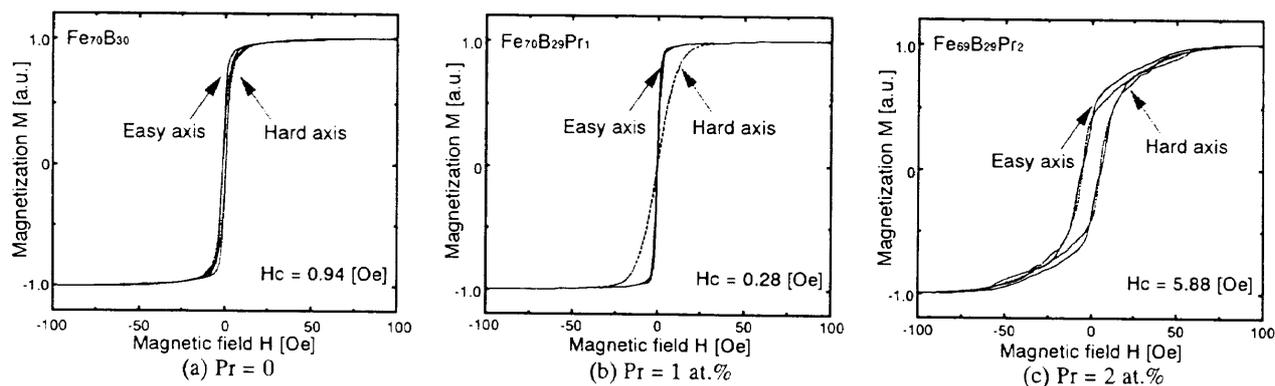


Fig. 1 Magnetization curves of amorphous FeBPr films for various Pr contents.

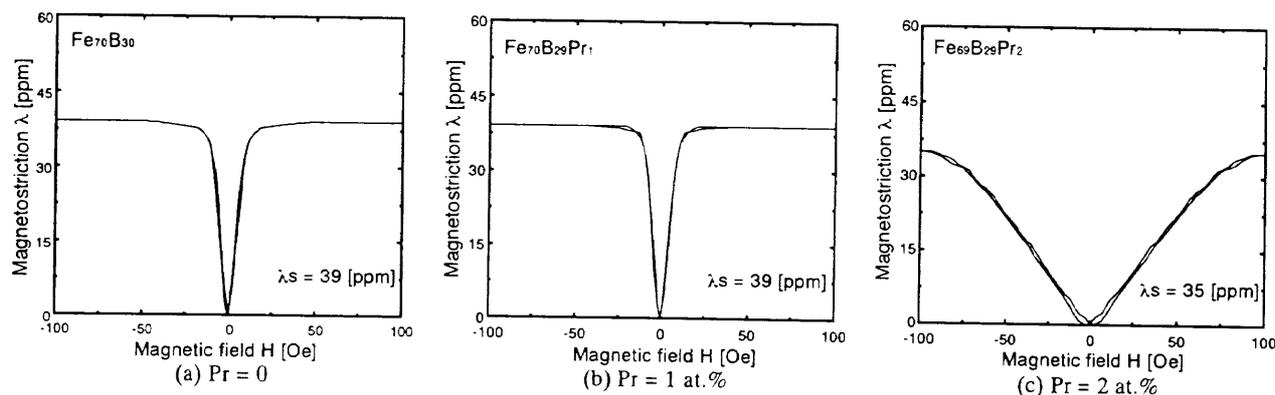


Fig. 2 Magnetostriction curves of amorphous FeBPr films for various Pr contents.

2.2 試料評価方法

作製した試料の構造は、XRD (Cu-K α) により確認した。作製した試料の定量分析には、Fe, Pr, および Tb に対しては EPMA, B に対しては ICP 発光分析により行った。また、飽和磁化は VSM により最大印加磁界 5 kOe の下で室温において測定した。膜面内の磁気異方性および抗磁力の評価には最大印加磁界 100 Oe のヘルムホルツコイルを用い VSM により行った。磁歪特性は、3 端子容量法⁴により膜面内困難軸方向に最大 100 Oe の磁界の下で測定した。また、薄膜の電気抵抗率は 4 探針法により測定した。

3. 実験結果

3.1 Pr 添加による Fe-B 薄膜の磁気および磁歪特性の変化

Pr 添加の磁気および磁歪特性に及ぼす効果を調べるために B を 30 at% に固定し、Pr を 0, 1, 2 at% に変化させた三つの磁化曲線を Fig. 1 に、磁歪特性を Fig. 2 に示す。このように、わずか 1 at% の Pr の添加により磁気特性および磁歪特性は大きく変化し、特に磁化容易軸の抗磁力は 0.9 Oe から 0.3 Oe へと軟磁気特性が向上することがわかる。しかし、さらに Pr を添加し 2 at% Pr とすると、薄膜は Pr 元素の大きなイオン異方性によると考えられる膜面垂直方向の異方性が誘導され、膜面内方向の抗磁力が増加し面内一軸異方性も認められなくなる。磁歪特性においても磁化特性を反映して、Pr を 1 at% 添加した薄膜では、弱磁界における磁歪の立ち上がりが若干急峻になり、磁歪の磁界感度が向上する。さらに Pr 添加量を増加させると λ_s が減少し、磁界に対する感度も大幅に低下した。

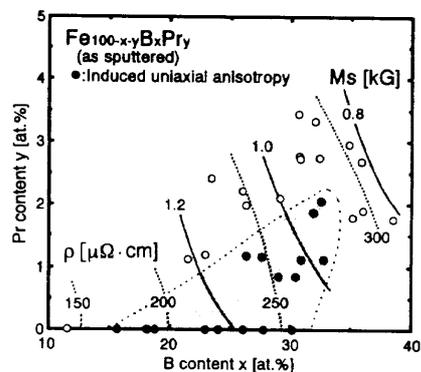


Fig. 3 FeBPr composition dependence of the saturation magnetization M_s and electrical resistivity ρ .

このように、Pr 元素のわずか 1~2 at% の添加によって磁気特性が大きく変化するが、これは Pr の原子サイズ効果⁵によりアモルファス構造に大きな変化を生じたためと考えられる。適当な Pr 添加によって膜の微細構造を制御して優れた軟磁気特性と高い磁歪感度をもつ薄膜材料が実現できることがわかる。これをさらに詳細に調べるため Fe_{100-x-y}B_xPr_y (15 < x < 40 at%, 0 < y < 3.5 at%) アモルファス合金薄膜を作製し、磁気特性、磁歪特性、および電気抵抗率の組成依存性について三元組成マッピングを行い検討した。Fig. 3 に飽和磁化 M_s および電気抵抗率 ρ の三元組成マッピングを示す。記号●は膜面方向に良好な一軸磁気異方性が誘導されることを示す。 M_s は、B 量および Pr 量の増加に伴い単調に減少する。B および Pr 1 at% 当たりの M_s の減少はそれぞれ約 14 G, 80 G であり、Fe-Fe 原子間の交換相互作用が減少する希釈効果によるもの

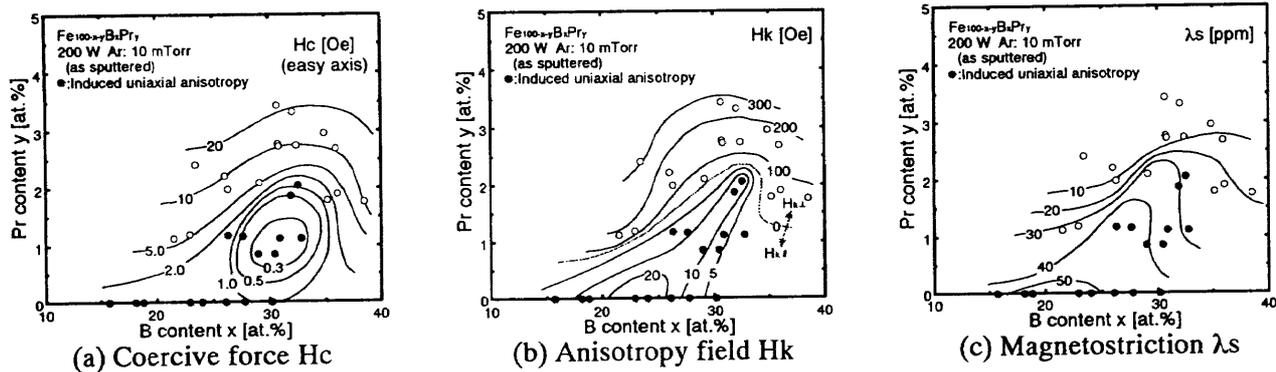


Fig. 4 Composition dependence of the magnetic properties of amorphous FeBPr films.

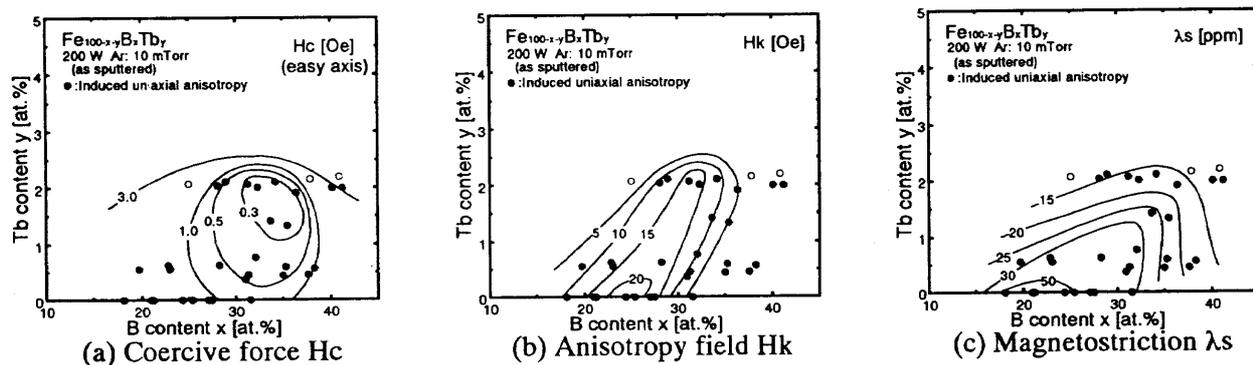
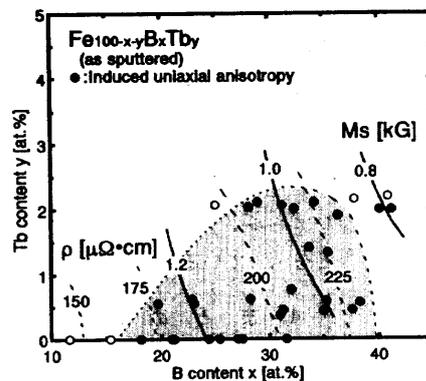


Fig. 5 Composition dependence of the magnetic properties of amorphous FeBTb films.

と考えられる。しかし、 M_s 減少の割合は Pr 添加によるものの方が大きく、希釈効果も大きいといえる。また、 ρ は B 量および Pr 量の増加に伴い増加した。Pr 元素のサイズ効果によりアモルファス構造のランダム性がいっそう助長され伝導電子の平均自由行程が減少し、その結果電気抵抗率が増加したと考えられる。

さらに、Fig. 4(a) の抗磁力 H_c の組成マッピングから、 $x=30$ at%B, $y=1$ at%Pr の組成領域において $H_c < 0.3$ Oe の最小値をとり、最も良好な軟磁気特性を示した。しかし、 $y > 2$ at%Pr を含む組成領域において H_c は急激に増大し、 $H_c > 10$ Oe となった。このように、アモルファス Fe-B 合金に Pr 元素を少量添加することにより、アモルファス構造に積極的に変化を与え、幅広く磁化特性が変化することがわかった。特に、非常に大きな磁気異方性をもつ Pr を添加したことにより軟磁性が促進できることは非常に興味深い結果である。

Fig. 4(b) に異方性磁界 H_k の組成マッピングを示す。図中の破線は面内一軸異方性を示すもの ($H_{k\parallel}$) と膜面に対し垂直磁気異方性を示すもの ($H_{k\perp}$) との境界を示す。Pr 元素を $y > 2$ at% 添加すると急激に磁的に硬くなり、かつ垂直磁気異方性が誘導され、 $y > 3$ at%Pr では $H_{k\perp} > 300$ Oe に達した。一方、抗磁力の組成マッピングで最も軟磁気特性を示した組成領域における $H_{k\parallel}$ は 5~10 Oe であり、この値は $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ 薄膜の 2 分の 1 以下の値である。したがって、限られた組成領域においてベース材料である Fe-B 合金に比べ高い透磁率をもつことを示している。さらに、これらの組成領域では、Fig. 4(c) のように 30~40 ppm 程度の比較的高い磁歪値を保持しており、高い磁気機械結合係数を有する材料が実現できることがわかった。

Fig. 6 FeBTb composition dependence of the saturation magnetization M_s and electrical resistivity ρ .

3.2 Tb 添加による Fe-B 薄膜の磁気および磁歪特性の変化

アモルファス Fe-B 合金薄膜に対する Tb 添加効果を、前節の Pr 同様に $\text{Fe}_{100-x-y}\text{B}_x\text{Tb}_y$ ($18 < x < 40$ at%, $0 < y < 2.5$ at%) について調べた。Fig. 5 にそれぞれ (a) 抗磁力 H_c , (b) 異方性磁界 H_k , (c) 飽和磁歪 λ_s を三元組成マッピングした結果を示す。また Fig. 6 に飽和磁化 M_s および電気抵抗率 ρ の三元組成マッピングの結果を示す。記号●は膜面内方向に良好な一軸磁気異方性が誘導されていることを示す。 M_s および ρ は Fe-B-Pr 系と同様の傾向をもつが、Tb 添加の場合には軟磁性を示す組成領域が拡大していることがわかる。すなわち Fig. 5 (a) から、約 $x=35$ at%B, $y=1.5$ at%Tb の組成領域において $H_c < 0.3$ Oe をとり、最も軟磁気特性が実現され、Pr 添加の場合と異なり $y > 2$ at%Tb の組成領域においても $H_c < 30$ Oe と比較的軟磁性を示した。Fig. 5(b) に異方性磁界 H_k の組成マッピングを示す。Fe-B-Tb 系では広い組成領域において面内一

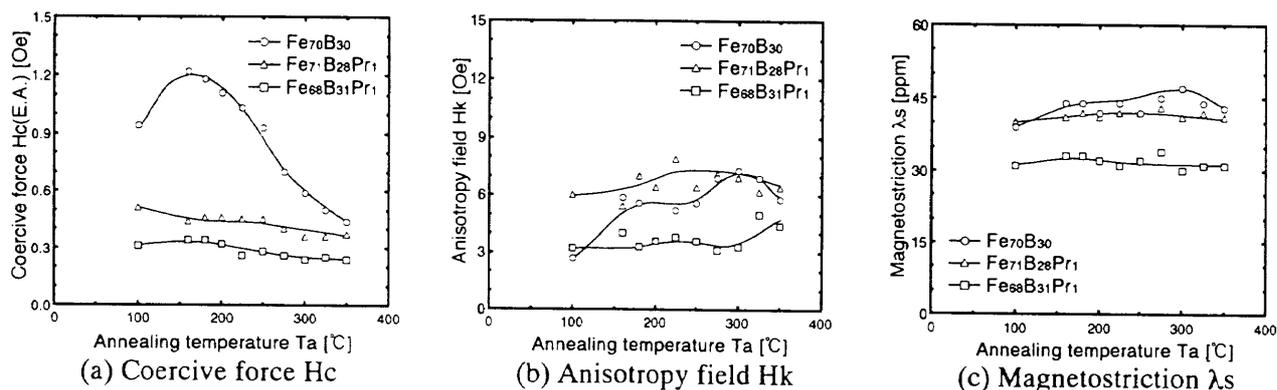


Fig. 7 Annealing temperature dependence of the magnetic properties and the saturation magnetostriction λ_s .

軸磁気異方性が誘導されることがわかる。また、Fe-B-Pr系と同様に、最も軟磁気特性を示した組成領域において H_k は 5 ~ 10 Oe となっており、高い透磁率をもつと推測される。また、Fig. 5(c) から、飽和磁歪値 λ_s は Fe-B-Pr 系とほぼ同様の傾向を示し、その大きさは減少していることがわかる。

3.3 Pr 元素添加による磁気および磁歪特性の熱的安定性

次に、試料の熱的安定性を調べるため 350°C までの温度において、400 Oe の直流磁界の下で 2 時間真空中熱処理を行った。Fig. 7 に FeB および FeBPr 薄膜の抗磁力 H_c 、異方性磁界 H_k 、飽和磁歪 λ_s の熱処理温度依存性を示す。Pr 無添加の FeB 薄膜の H_c は、熱処理温度の上昇に伴って減少する。一方、 H_k および λ_s は約 300°C までは増加するが、それ以上の温度では若干減少する。これは、熱処理によってアモルファス構造に緩和が起こった結果であると考えられる。ところが Pr 添加 FeB 薄膜では、磁気および磁歪特性は上の熱処理によってもほとんど変化は認められないことがわかった。この事実は、Pr 添加によって熱的に安定なアモルファス構造が室温で成膜時にすでに実現されていることを示している。

4. ま と め

アモルファス Fe-B 合金の高磁歪軟磁気特性をさらに改善させるために、Fe-B 合金における磁気および磁歪特性の、軽希土類元素 Pr および重希土類元素 Tb の添加効果について検討を行った。大きな原子サイズを有する軽希土類元素 Pr を 1 ~ 2 at% 添加することによって、磁歪の磁界感度を Fe-B 合金の 2 倍程度まで向上させることができた。特に、センサやアクチュエータに応用する場合、ヒステリシスをもたず、かつ磁界に対して磁歪が線型に変化する特性が望まれる。また、一イオ

ン磁気異方性の大きい重希土類元素 Tb を少量添加することにより、広い組成範囲で明瞭な面内一軸異方性を誘導することができた。

このように、鉄基アモルファス合金薄膜の磁気特性は希土類元素の添加に非常に敏感であり、それは希土類元素の大きなイオン半径と 4f 電子による大きな一イオン磁気異方性が重要な寄与をしていると考えられる。しかし、微量希土類元素の添加は、希土類元素がもつ一イオン異方性による高磁歪化への寄与よりも、主としてイオン半径の大きな希土類元素の不純物効果によるアモルファス構造の安定化による軟磁気化への寄与が大きいと考えられる。

謝 辞 本研究の一部は石井 聡氏 (現ソニー(株)中央研究所) と共同で行ったものであり、同氏に謝意を表す。また、本研究の一部は日本学術振興会未開拓プロジェクト「極限サイズ硬磁性物質の創生と新規磁気素子への展開」、(株)富士通研究所、および(財)高橋産業経済研究財団の支援を受けて実施した。各位に深謝する。

文 献

- 1) 石井 聡, 弥生宗男, 井上光輝, 藤井壽崇: 電気学会マグネティックス研究会資料, MAG-96-172 (1996).
- 2) e.g., N. Tsuya, K.I. Arai, Y. Shiraga, and T. Matsumoto: *Phys. Lett. A*, **51**, 121 (1975).
- 3) T. Egami, C. D. Graham, Jr., W. Dmowski, P. Zhou, and P. J. Flanders: *IEEE Trans. Magn.*, **23**, 2269 (1987).
- 4) E. Kloholm: *IEEE Trans. Magn.*, **12**, 819 (1976).
- 5) L. Potocky, L. Novak, A. Lovas, E. Kisdi-Koszo, and J. Takacs: *J. Magn. Magn. Mat.*, **26**, 112 (1982).

1997 年 10 月 28 日受理, 1998 年 2 月 2 日採録