

基板加熱スパッタによる $\text{SmFe}_{12}/\alpha\text{-Fe}$ 系ナノコンポジット薄膜の作製

Fabrication of $\text{SmFe}_{12}/\alpha\text{-Fe}$ Nanocomposite Films by rf-Sputtering onto Heated Substrates

野村拓哉・加藤宏朗・石曾根昌彦・久保田均・宮崎照宣・本河光博*
 東北大学大学院工学研究科応用物理学専攻, 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 08 (〒980-8579)
 *東北大学金属材料研究所, 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1 (〒980-8577)

T. Nomura, H. Kato, M. Ishizone, H. Kubota, T. Miyazaki, and M. Motokawa*

Department of Applied Physics, Graduate School of Engineering, Tohoku University, Aoba-yama 08, Sendai 980-8579

*Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

(1998年10月14日受理, 1999年1月21日採録)

Highly aligned $\text{SmFe}_{12}/\alpha\text{-Fe}$ nanocomposite thin films were fabricated by rf magnetron sputtering onto heated glass substrates. The volume fraction of the $\alpha\text{-Fe}$ phase (V_{Fe}) was adjusted systematically by putting a different number of Sm tips ($5 \times 5 \text{ mm}^2$) on the Fe target. Nearly single-phase SmFe_{12} films of ThMn_{12} -type structure with the (001) plane aligned parallel to the film plane were synthesized at a substrate temperature T_s of 550°C by using 28 Sm tips. These films exhibited good squareness in the demagnetization curve. By reducing the number of Sm tips to 12 and keeping the substrate temperature T_s at 550°C , we fabricated nanocomposite films with different V_{Fe} 's. Two different series of film structures with and without Ti underlayers (50 nm) were fabricated, and Ti capping layers (50 nm) were deposited in both series. In films without Ti underlayers, good (001) textures were confirmed by X-ray diffraction and a peak $(BH)_{\text{max}}$ of 20 MGOe was obtained for V_{Fe} of about 25%. In the series of films with Ti underlayers, coexistence of (001) and (101) textured grains was observed, while a maximum $(BH)_{\text{max}}$ of 22 MGOe was obtained for V_{Fe} of about 6%.

Key words: SmFe_{12} , $\alpha\text{-Fe}$, sputtering, thin film, nanocomposite magnet, crystallite orientation, exchange coupling

1. はじめに

近年の磁気デバイスの小型化に伴い, それに用いられる永久磁石の高性能化が要求されている. 現在最も高い最大エネルギー積 $(BH)_{\text{max}}$ をもつ磁石として Nd-Fe-B 磁石が知られているが, さらに高性能な磁石を求めて多くの研究がなされている. Sm-Fe 系のハード磁性材料は比較的大きな飽和磁化と磁気異方性をもつこと, また窒化によりキュリー温度が著しく増加することや磁化容易軸が変化することが知られている. なかでも SmFe_{12} 系化合物は Fe の含有量が高く, 高い飽和磁化の期待出来る材料と考えられる. しかしバルクでは ThMn_{12} 構造を安定化するために, 第三元素 (Ti, Mo, V, など) の添加が必要¹⁾であり, そのために飽和磁化の減少を招く. 一方, 薄膜プロセスを用いることで第三元素の添加なしで ThMn_{12} 構造を安定化できること, および基板加熱スパッタ

により SmFe_{12} 相が結晶配向することがこれまでに報告^{2), 3)}されている. また近年, 磁石の高性能化の手段としてナノコンポジット磁石⁴⁾が注目されている. これは交換結合したソフト磁性相とハード磁性相が磁壁幅程度のサイズで混在する構造を有するものである. 両磁性相の交換結合により, 高い残留磁化が得られ, 高い $(BH)_{\text{max}}$ が期待出来る. ハード磁性相が配向している場合には, Nd-Fe-B 磁石を超える磁石特性をもつ理論的可能性が報告⁵⁾されている. これまでに Shindo らはスパッタ法により $\alpha\text{-Fe}/\text{Nd-Fe-B}$ 多層膜型ナノコンポジット磁石を作製し, 複合構造に対する磁気特性の変化を明らかにした⁶⁾⁻⁸⁾. しかし $\alpha\text{-Fe}$ の体積の増加に対し, 磁気特性の大きな向上は見られなかった. その原因は Nd-Fe-B 相が無配向であることと, 膜構成が二次元的な多層膜構造であることによると考えられる. そこで本研究ではまず第一段階として, 基板加熱スパッタにより SmFe_{12} 系薄膜を作製し, その配向と磁気特性の成膜条件依存性を調べた. 次にソフト相である $\alpha\text{-Fe}$ の量を系統的に変化させた三次元分散型 $\text{SmFe}_{12}/\alpha\text{-Fe}$ 薄膜を作製し, 配向したハード相を持つナノコンポジット薄膜の磁気特性を検討した.

2. 実験方法

試料は rf マグネトロンスパッタ法により, 到達真空度 5.0×10^{-7} Torr 以下, Ar ガス圧 60 mTorr, 基板温度 $T_s = 300 \sim 600^\circ\text{C}$ の範囲で変化させて作製した. ターゲットは Fe ターゲット ($76 \text{ mm } \phi$) 上に Sm チップ ($5 \times 5 \text{ mm}^2$) を 12~37 枚配置し, その枚数を変化させることで組成を調整した. 膜構成は ① glass / Ti (50 nm) / Sm-Fe (1 μm) / Ti (50 nm) と ② glass / Sm-Fe (1 μm) / Ti (50 nm) の 2 種類とした. ここで Ti は酸化防止の目的で成膜した. 膜の組成分析は EPMA で, 構造は X 線回折 (Cu-K α) を用いて評価した. 磁化曲線は最大印加磁場 16 kOe 及び 140 kOe の VSM を用いて室温で測定した. また磁場を基板面に垂直に印加して測定したときの磁化曲線は反磁界係数 4π で反磁界補正を行った. SmFe_{12} 相と $\alpha\text{-Fe}$ 相の体積分率は, X 線回折パターンの Rietveld 解析⁹⁾ 結果, 及び高温領域での磁化の温度変化より SmFe_{12} 相の飽和磁化を 12 kG, $\alpha\text{-Fe}$ 相の飽和磁化を 20 kG と仮定して算出した結果を用いて総合的に評価した.

3. 実験結果

3.1 SmFe₁₂系薄膜

ここではまず、ThMn₁₂型の単相試料が得られる条件及び、結晶配向の基板温度依存性を調べるため、Smチップの枚数を25～37枚、基板温度を300～600℃の範囲で変化させた25種類の試料を作製した。Fig. 1にSmチップの枚数を28枚に固定し、基板温度を変化させて作製した試料のX線回折パターンの一例を示す。基板温度の低い $T_s = 300^\circ\text{C}$ の試料では、ほぼ $\alpha\text{-Fe}$ の回折線のみが見られるが、 $T_s = 500^\circ\text{C}$ ではThMn₁₂構造のSmFe₁₂相と $\alpha\text{-Fe}$ の両方の回折線が観測されている。このときSmFe₁₂相では(222)面の回折線が強く、(111)配向の傾向が見られている。 $T_s = 550^\circ\text{C}$ になると、SmFe₁₂の(002), (004), (202)反射が強く観測されており、基板温度の上昇に対し、配向性の変化が見られている。更に高温の $T_s = 600^\circ\text{C}$ では再び $\alpha\text{-Fe}$ が支配的となっている。Fig. 1右の円グラフはX線回折の結果に対し、Rietveld解析を行い、(001)配向のSmFe₁₂相、(111)配向のSmFe₁₂相、及び $\alpha\text{-Fe}$ 各相の体積を見積もった結果である。基板温度550℃ではほぼ単相の(001)配向のSmFe₁₂相が得られることがわかる。これらの試料について磁化測定を行った結果をFig. 2に示す。 $T_s = 300^\circ\text{C}$ の試料では $\alpha\text{-Fe}$ が支配的であるため、磁化曲線は H_c が低く、ソフトな磁気特性を示す。 $T_s = 500^\circ\text{C}$ では磁場を面直方向に加えたときに2.6 kOe、また面直方向では4.2 kOeの保磁力が得られている。減磁曲線の角型性がそれほど良好でないのは、(001)配向のSmFe₁₂相と(111)配向のSmFe₁₂相が混

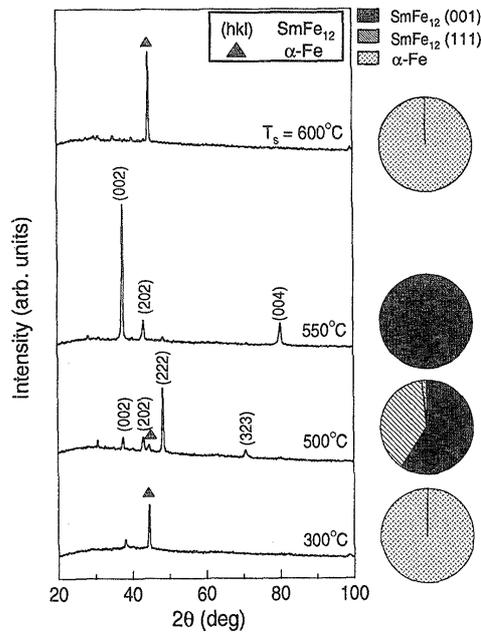


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of glass/Ti/Sm-Fe/Ti films deposited by using 28 Sm tips with different substrate temperatures. The pie charts show the volume fractions of the (001) and (111) textured SmFe₁₂ phases and the $\alpha\text{-Fe}$ phase, estimated by the Rietveld analysis.

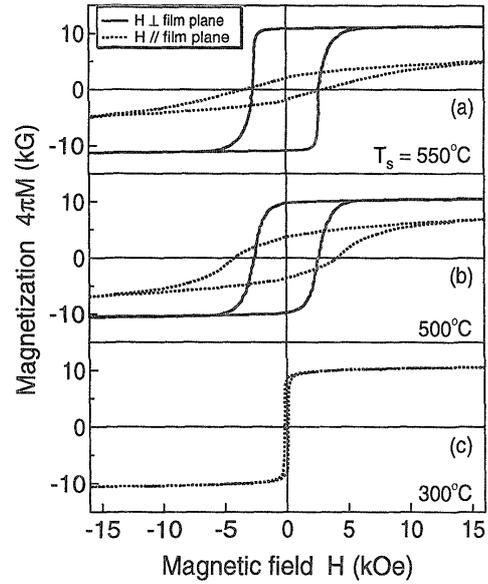


Fig. 2 Magnetization curves of glass/Ti/Sm-Fe/Ti films deposited by using 28 Sm tips. Fields of up to 140 kOe were applied parallel (dotted curves) and perpendicular (solid curves) to the film plane.

在しているためと考えられる。 $T_s = 550^\circ\text{C}$ では(001)配向のSmFe₁₂単相が得られているが、この場合SmFe₁₂相の磁化容易軸である c 軸は基板面に垂直に配向しているため、磁場を基板面に垂直に印加した減磁曲線の角型性は非常に良くなっており、 $(BH)_{\max} = 17 \text{ MGOe}$ が得られている。以上の基板温度に対する配向の変化をCadieu²⁾ら、および広沢³⁾らの報告に比較すると、(001)配向のSmFe₁₂相が得られる基板温度が異なるものの、ほぼ同様の傾向を示している。これに対し、Smチップの枚数の少ない25枚で作製した試料では、すべての基板温度において $\alpha\text{-Fe}$ の析出が多く見られること、またSmチップの枚数の多い31枚及び、37枚で作製した試料では、Sm rich相であるSmFe₂相の析出が見られることがわかった。

3.2 SmFe₁₂/Fe ナノコンポジット薄膜

上述の結果を基に、基板温度を550℃に固定し、ソフト相である $\alpha\text{-Fe}$ も併せて析出するようにSmチップ枚数を最小で12枚まで減少させて、ナノコンポジット組成の試料を作製した。Fig. 3に下地層のTiなしで、Smチップを12枚～23枚まで変化させて作製した試料のX線回折パターンを示す。図中右に示した $\alpha\text{-Fe}$ の体積分率 V_{Fe} が11%から48%までの試料では $\alpha\text{-Fe}$ の回折強度が増加しているにもかかわらず、SmFe₁₂の(002)面からの回折線が強く観測されており、SmFe₁₂相の(001)配向が良く保たれている。この結果より c 軸配向したSmFe₁₂相と $\alpha\text{-Fe}$ が二相共存していることがわかる。次に回折ピークの半値幅からScherrerの式を用い、 $\alpha\text{-Fe}$ 相とSmFe₁₂相の平均粒径を見積もった結果をFig. 4に示す。 V_{Fe} の増加に対し $\alpha\text{-Fe}$ の平均粒径は増大する傾向があり、一方SmFe₁₂相では $V_{\text{Fe}} \sim 25\%$ においてピークがみられるのが

わかる。これらの試料についての磁化測定の結果を Fig. 5 に示す。 $V_{Fe} = 24\%$ までの試料については、保磁力は $3 \sim 4$ kOe であり、角型性も良く保たれている。 $V_{Fe} \geq 48\%$ では保磁力が減少し、角型性も悪化していく傾向が見られる。 Fig. 6 に保磁力 H_c 、飽和磁化 M_s 、残留磁化 M_r 、最大エネルギー積 $(BH)_{max}$ 及び残留磁化比 M_r/M_s の α -Fe 体積依存性を示す。なお、これらの磁化測定において、試料膜厚の非均一性と膜厚測定精度に起因する試料体積の見積り誤差、および強磁場領域における基板からの磁化の寄与の補正のため、磁化の値に 10% 程度の誤差があると考えられる。このため磁化の値が関与する磁気特性の値にエラーバーを設けた。 H_c 、 M_r 、 $(BH)_{max}$ は $V_{Fe} = 25\%$ 付近でピークをとり、その後減少する傾向がみられる。 H_c のピークは $SmFe_{12}$ 相の平均粒径のピーク (Fig. 4) に関係していると思われる。 $(BH)_{max}$ の 25% 以降での急激な減少は M_r 及び M_r/M_s の減少、すなわち角型性の悪化によるものと考えられる。一方 M_r/M_s の減少は α -Fe の平均粒径の増加 (Fig. 4) に関係していると思われる。特に α -Fe の平均粒径に関して Shindo^{6)~8)} ら、Schrefl¹⁰⁾ らは $10 \sim 20$ nm 程度が適当であると報告している。しかし我々の実験では $V_{Fe} = 25\%$ 付近から α -Fe の粒径が 20 nm を超え、増加する傾向にあり、このとき減磁界下において交換結合の低下により、 α -Fe 結晶粒の中央部から磁化反転が始まることによって、 M_r/M_s が減少していると思われる。逆に α -Fe の粒径を $V_{Fe} \geq 25\%$ で $10 \sim 20$ nm 程度に保つことができれば、さらに特性の向上が期待出来ると思われる。 M_s は V_{Fe} の増加に対し、増加傾向が見られる。 Fig. 6 (b) の直線は $SmFe_{12}$ 相の飽和磁化を 12 kG、 α -Fe の飽和磁化を 20 kG とし、両相の体積分率によって単純に飽和磁化が決まると仮定した場合の計算値であるが、 $V_{Fe} = 48\%$ の試料を除いて、ほぼ実測値と一致している。 $V_{Fe} = 48\%$ の試料については、組成分析の結果から $SmFe_{12}$ 相と α -Fe の体積比を考慮した Sm 組成に比べ、過度に Sm が

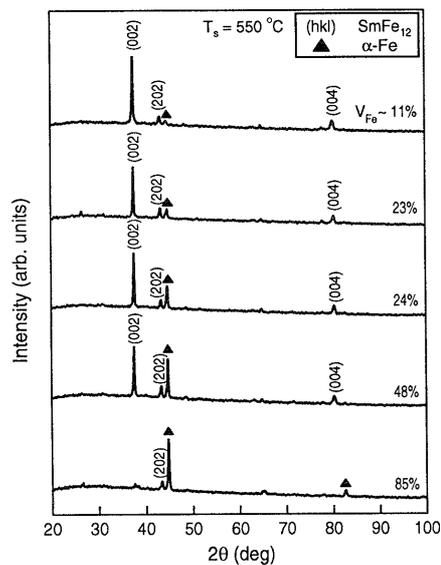


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of glass/Sm-Fe/Ti films with different volume fractions of the α -Fe phase.

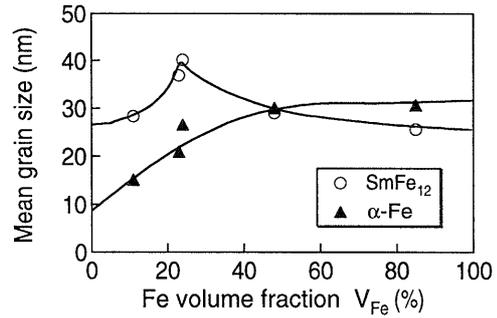


Fig. 4 Mean grain size of $SmFe_{12}$ and α -Fe phases deduced from the half-width of diffraction peaks, plotted against V_{Fe} .

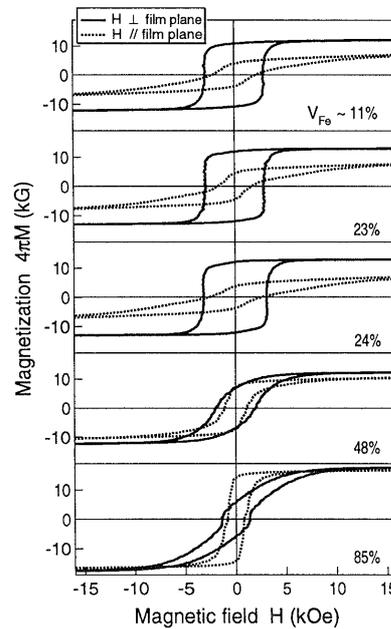


Fig. 5 Magnetization curves of glass/Sm-Fe/Ti films for which X-ray data were shown in Fig. 3.

含まれていることがわかっていて、このことから余分な Sm が膜中で結晶化されていないアモルファス状態、または酸化物の状態に含まれていることが考えられ、このことが飽和磁化が減少している原因の一つではないかと考えている。 Fig. 7 に膜構成 ① glass / Ti (50 nm) / Sm-Fe (1 μ m) / Ti (50 nm) の試料に対する H_c 、 M_r 、 $(BH)_{max}$ 及び M_r/M_s の α -Fe 体積依存性を示す。 $V_{Fe} = 6\%$ 付近で H_c にピークが見られ、それに伴い $(BH)_{max}$ も 6% 付近にピークが見られる。このシリーズの試料では、X線回折から $SmFe_{12}$ 相の (001) 配向が保たれておらず、 V_{Fe} の増加に対して (001) 配向から $V_{Fe} \sim 6\%$ 付近で (001) 配向と (101) 配向の共存する状態に変化し、その後 (101) 配向への変化が見られている。このため V_{Fe} が増加するにつれて磁化曲線の角型性が劣化し、膜構成 ② glass / Sm-Fe (1 μ m) / Ti (50 nm) のシリーズのような M_r の増加が見られていないと考えられる。しかし $V_{Fe} \sim 6\%$ の試料のように $SmFe_{12}$ 相の異なる配向相が共存している場合には、Fig. 2 (b) のように H_c

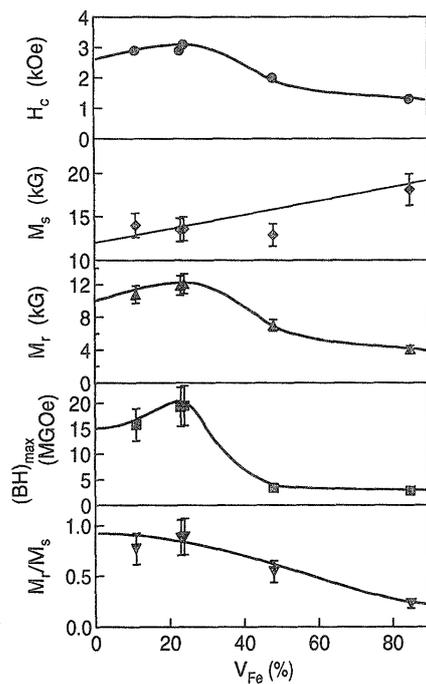


Fig. 6 (a) Coercive field H_c , (b) saturation magnetization M_s , (c) remanence M_r , (d) maximum energy product $(BH)_{\max}$, and (e) remanence ratio M_r/M_s as functions of V_{Fe} for glass/Sm-Fe/Ti films. The solid line in (b) shows the result of simple superposition of M_s for end-member values, assuming that $M_s(\text{SmFe}_{12}) = 12 \text{ kG}$ and $M_s(\alpha\text{-Fe}) = 20 \text{ kG}$.

(b) のように H_c が増加する傾向が見られている。このことから配向の変化により $V_{Fe} = 6\%$ 付近で H_c がピークをとり、それにともない $(BH)_{\max}$ が急峻なピークをとっていると思われる。

4. まとめ

(1) 基板加熱スパッタにより SmFe_{12} 系薄膜を作製した。Smチップ28枚では基板温度の変化に応じて、 SmFe_{12} 相の配向の変化が見られた。特に基板温度 550°C では (001) 高配向試料が得られ、 $M_r = 12 \text{ kG}$, $H_c = 2.6 \text{ kOe}$, $(BH)_{\max} = 17 \text{ MGOe}$ を得た。

(2) 基板温度を 550°C に固定して $\text{SmFe}_{12}/\alpha\text{-Fe}$ ナノコンポジット薄膜を作製した結果、膜構成 ② glass/Sm-Fe ($1 \mu\text{m}$)/Ti (50 nm) では、 H_c , M_r , $(BH)_{\max}$ ともに $V_{Fe} = 25\%$ 付近で極大をとり、 $(BH)_{\max} = 20 \text{ MGOe}$ を得た。一方、膜構成 ① glass/Ti (50 nm)/Sm-Fe ($1 \mu\text{m}$)/Ti (50 nm) では、 H_c , $(BH)_{\max}$ が $V_{Fe} = 6\%$ 付近で極大となり、このとき $(BH)_{\max} = 22 \text{ MGOe}$ を得た。

謝辞 本研究における強磁場磁化測定は東北大学金属材料研究所強磁場超伝導材料研究センターの共同利用によって行われた。また本研究は村田学術振興財団、マツダ財団に

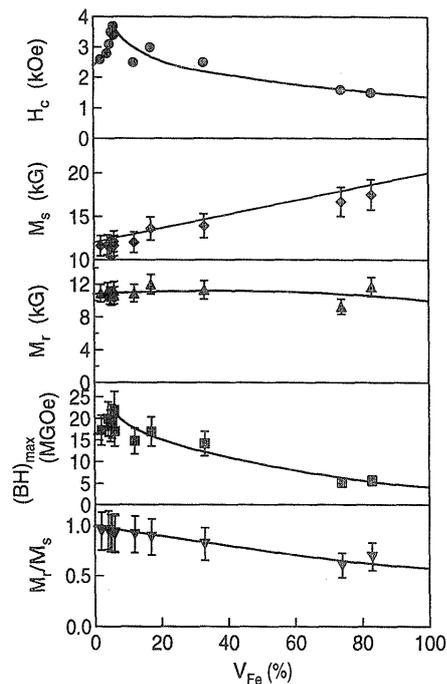


Fig. 7 The same plot as in Fig. 6 but for glass/Ti/Sm-Fe/Ti films.

よる研究助成、及び文部省科学研究費補助金（基盤研究 09650002）の支援を受けている。

文献

- 1) K. Ohashi, T. Yokoyama, R. Osugi, and Y. Tawara: *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-23**, 3101 (1987).
- 2) A. Navarathna, H. Hegde, R. Rani, S. U. Jen and F. J. Cadieu: *IEEE Trans. Magn.*, **28**, 2838 (1992).
- 3) H. Sun, T. Tomida and S. Hirose: *J. Appl. Phys.*, **81**, 328 (1997).
- 4) E. F. Kneller and R. Hawig: *IEEE Trans. Magn.*, **27**, 3588 (1991).
- 5) R. Skomski and J. M. D. Coey: *Phys. Rev. B*, **48**, 812 (1993).
- 6) M. Shindo, M. Ishizone, H. Kato, T. Miyazaki and A. Sakuma: *J. Magn. Magn. Mat.*, **161**, 1 (1996).
- 7) M. Shindo, M. Ishizone, A. Sakuma, H. Kato and T. Miyazaki: *日本応用磁気学会誌* **21**, 361 (1997).
- 8) M. Shindo, M. Ishizone, A. Sakuma, H. Kato and T. Miyazaki: *J. Appl. Phys.*, **81**, 4444 (1997).
- 9) F. Izumi, "The Rietveld Method," ed. by R. A. Young, Oxford Univ. Press, Oxford (1993), Chap. 13.
- 10) T. Schrefl, R. Fisher, J. Fidler and H. Kronmüller: *J. Appl. Phys.*, **76**, 7053 (1994).