

鉄基強磁性酸化物スパッタ膜における電気磁気効果の温度特性

加島 篤・今澤孝則・本郷一隆・油谷英明・桐本賢太

Temperature Dependence of Electromagnetic Effect in Iron-Based Ferromagnetic Oxide Sputtered Films

Atsushi KAJIMA, Takanori IMAZAWA*, Kazutaka HONGO, Hideaki ABURATANI, and Kenta KIRIMOTO

Abstract

We have reported that the electric permeability ϵ_r' is subject to change with an external magnetic field H in ferromagnetic nanocomposite oxide sputtered films with a $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ ternary system. In the present study, we measured the temperature dependence of $\Delta\epsilon_r'(H)$ in a wide frequency range from 1Hz to 100kHz. $\Delta\epsilon_r'(H)$ vs. T curves differed greatly according to measuring frequencies, and some kind of frequency relaxation phenomenon was observed near liquid nitrogen temperature.

Keywords: magnetocapacitance effect, ferromagnetic oxide films, dielectric permeability, nano-composites, reactive rf-sputtering

1. はじめに

近年、我々は高周波反応性スパッタ法で作製した鉄基強磁性酸化物薄膜 ($\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ 系) がアモルファス構造を持ち、直流磁界の印加によって膜の誘電率が室温で最大1%程度変化するmagnetocapacitance効果を示すことを見出した¹⁻⁵⁾。これは、新型の電気磁気効果と考えられ、磁界による誘電率変化 $\Delta\epsilon_r'(H)$ は1 Hzから1 MHzの広い周波数範囲で観察され、磁界変化に応じてヒステリシスを示し保磁力 H_c で極小となるなど、磁化特性と密接に関係した現象であることが分かった。また、磁界印加時の変位電流の測定から膜表面の電荷量が変化する真の誘電率変化であること、交流磁界印加時の誘起電圧の測定から、磁界によって電気分極が誘導されることを確かめた。その結果、磁界による誘電率や電荷量の変化は、一種の電気磁気効果[(EM)_H-効果]による磁界誘導電気分極に起因する現象であることが分かった⁷⁾。更にこれら実験結果が、誘電性母体中に分散した強磁性ナノ・クラスターの磁化回転に伴う磁歪・圧電効果を考慮したモデルによって定性的に説明できることを示した⁶⁾。この薄膜は、可視から近赤外にかけて高い透過率を有することから、磁気モーメントと電気双極子モーメントとの間に相互作用(電気磁気効果)が存在すれば、電界駆動型の光アイソレータなど新しいタイプの光電子デバイスが実現できる可能性がある。

一方、Si基板上に作製した試料では、磁性膜を誘電体とする薄膜コンデンサはMIS構造となって空乏層が形成され、直流バイアスによって薄膜コンデンサの容量が変化し、磁界による誘電率変化 $\Delta\epsilon_r'(H)$ の正確な値が測定できない。そこで、比抵抗の極めて小さい高不純物濃度のSiウエハーを用いることで、空乏層の影響をほとんど除去できることが分かった⁷⁾。

今回の研究では、magnetocapacitance効果の発現機構を探るために、液体窒素温度から+200°Cの広い温度範囲で磁界による

誘電率変化の温度特性を、1Hzから100kHzの広い周波数範囲で測定した。

2. 実験方法

薄膜試料は、高周波プレーナー・マグネトロン型スパッタリング装置を用い、高純度試薬を調合した粉末ターゲットをAr、 O_2 雰囲気中で反応性スパッタして作製した。基板にはSiウエハーを用い、スパッタ時の基板温度を150 °C以下に保ちながら約1 μm 厚に成膜した。膜組成は、大気中熱処理によって大きな磁化を発現する $0.18\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}0.70\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}0.12\text{PbTiO}_3$ に固定した。基板はMIS構造に伴う空乏層の影響を抑制する目的で極めて低い比抵抗を有するheavy doped $n^+\text{-Si}$ 基板(比抵抗 $\rho=0.0016 \Omega\text{cm}$)を用いた。

スパッタ膜に磁化を発現するため600 °C、3時間の大気中熱処理を行ったあと、平行平板型薄膜コンデンサの上部電極となるAl電極を蒸着した。更に、ohmic contactを確保するために下部電極であるSi基板の裏面を粗く研磨してcontact metalとしてInを蒸着した。なお、熱処理後の磁性膜の比抵抗をエレクトロメーターで測定した結果、 $10^7 \Omega\text{m}$ 以上の高い絶縁性を示した。

作製した試料は電磁石の磁極間に配置した黄銅製の恒温槽内部にセットした。槽内を真空にして試料ホルダーをセラミックヒータで加熱するか、ホルダー内部に塩を含んだ氷水や液体窒素など冷媒を循環させて冷却し、試料温度を-165 °C~+200 °Cの範囲で変化させた。そして直流磁界を膜面に並行に印加して磁界による誘電率変化 $\Delta\epsilon_r'(H)$ をFig. 1に示す容量ブリッジで測定した。ここでは、試料の薄膜コンデンサ C_x をブリッジの一つの辺として、磁界印加時の容量変化に伴う不平衡電圧をロックインアンプで増幅し $\Delta\epsilon_r'(H)$ に比例した直流電圧を得ている。この時、発振器出力のほとんどが C_x に印加されるように $1/\omega C_x \gg R_1$ となるよう検出抵抗 R_1 を選び、 R_1 の端子電圧の大きさと位相から C_x の値や比誘電率 ϵ_r' 、誘電損失 ϵ_r'' を求めている。

* 専攻科生産工学専攻1年

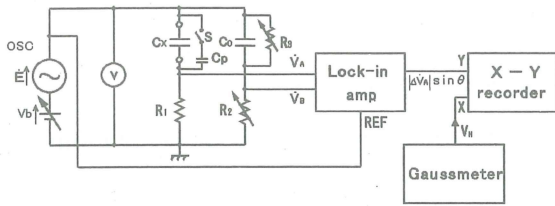


Fig. 1 Circuit diagram for measuring $\Delta\epsilon_r'(H)$ by applying dc bias voltage.

電磁石の磁極に設置したホール素子によって印加磁界を検出し、ガウスメーターの出力をX軸に、ロックインアンプの出力をY軸にして、X-Yレコーダーに磁界による誘電率変化の曲線を描かせた。

3. 実験結果と考察

Fig. 2は、磁界による誘電率変化 $\Delta\epsilon_r'(H)$ のヒステリシス曲線の周波数や温度による変化を示している。0℃以上では、測定周波数が高いほど、また測定温度が低いほど $\Delta\epsilon_r'(H)$ が大きいことが分かる。しかし液体窒素室で冷却した-167℃では、周波数の上昇と共に $\Delta\epsilon_r'(H)$ は減少し、10kHzでは変化が極端に小さくなっている。

次に、 $\Delta\epsilon_r'(H)$ の大きさを示す $|\Delta\epsilon_r'(H)|_{max}$ の温度特性をFig. 3に示す。1Hzと10Hzでは、温度の低下と共に $|\Delta\epsilon_r'(H)|_{max}$ は単調に増加し、0℃以下では急激な増加を示している。しかし、1kHzを超える周波数では複雑な変化を示し、0℃以上では周波数の上昇に従って $|\Delta\epsilon_r'(H)|_{max}$ の増加が認められる一方で、-167℃では一転して周波数の上昇とともに $|\Delta\epsilon_r'(H)|_{max}$ は大きく減少している。

液体窒素室温度に近い低温での挙動を詳しく調べるため、測定周波数を細かく変化させて、磁界による複素比誘電率の変化を測定した。-165℃で測定されたヒステリシス曲線の一部をFig. 4に示す。磁界による比誘電率変化を表す $\Delta\epsilon_r'(H)$ の振幅は、周波数の上昇によって単調に減少した。一方、磁界による誘電損失を表す $\Delta\epsilon_r''(H)$ の曲線は周波数による振幅の変化が大きいものの、100kHzではほとんど変化が見られなくなっている。なお、10Hz未満の周波数範囲で $\Delta\epsilon_r'(H)$ 曲線の反転が見られるほか、100Hz未満の周波数では

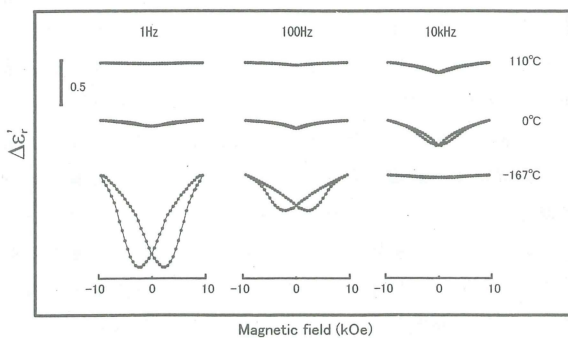


Fig. 2 $\Delta\epsilon_r'(H)$ -curves of the films measured at various temperatures in the frequency range from 1 Hz to 10kHz.

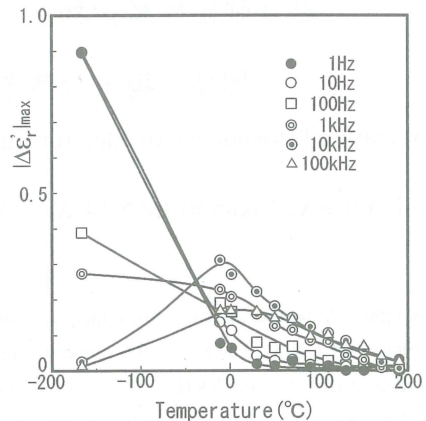


Fig. 3 Temperature dependence of $|\Delta\epsilon_r'(H)|_{max}$ as a function of measuring frequency.

$\Delta\epsilon_r'(H)$ が最大となる磁界の値と $\Delta\epsilon_r''(H)$ が最大となる磁界の値が異なっていた。これは、Fig. 1に示す容量ブリッジとロックインアンプで低周波の信号を検出する際に何らかの位相ずれが生じ、複素比誘電率の実部と虚部の分離が正確に行えず、実部($\Delta\epsilon_r'(H)$)の一部が反転して虚部($\Delta\epsilon_r''(H)$)に重畳し、2つの曲線が合成された結果と考えられる。

-165℃における磁界による複素比誘電率の振幅の周波数特性をFig. 5に示す。実部である $|\Delta\epsilon_r'(H)|_{max}$ が急激に減少する560Hz付近で虚部の $|\Delta\epsilon_r''(H)|_{max}$ がピークを示し、何らかの緩和現象が生じていることが分かる。この現象は磁界による誘電率変化の緩和現象であって、通常の誘電緩和ではない。よって、磁界による誘電率変化の発現機構と考えられている磁界誘導電気分極の発生が、周波数の上昇に追従できないことを示す結果と考えられる。

次に、-165℃における複素比誘電率(ϵ_r' , ϵ_r'')の周波数依存性をFig. 6に示す。周波数の上昇に従って比誘電率 ϵ_r' はゆるやかに減少し、逆に誘電損失 ϵ_r'' は増加する傾向を示している。高周波側では、薄膜コンデンサと容量ブリッジを接続するリード線のインダクタンス成分と試料のコンデンサが共振(自己共振)するため、図の

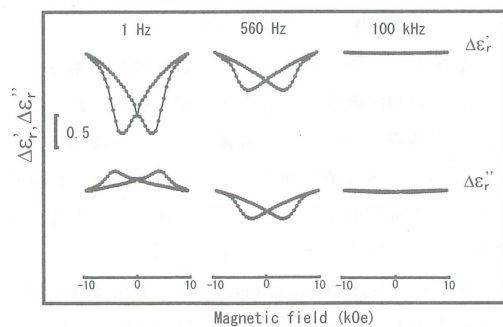


Fig. 4 $\Delta\epsilon_r'(H)$ - and $\Delta\epsilon_r''(H)$ -curves measured at -165℃ in the frequency range from 1 Hz to 100kHz.

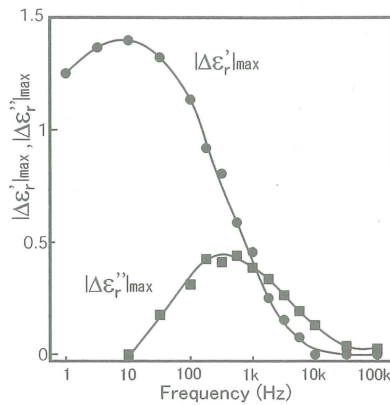


Fig. 5 Frequency dependence of $|\Delta \epsilon_r'(H)|_{\max}$ and $|\Delta \epsilon_r''(H)|_{\max}$ at $-165\text{ }^\circ\text{C}$.

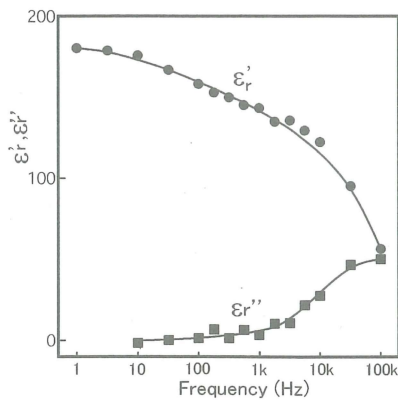


Fig. 6 Frequency dependence of complex dielectric permittivity, ϵ_r' and ϵ_r'' of the film at $-165\text{ }^\circ\text{C}$.

ような特性を示すと考えられる。Fig. 5と比較すると $|\Delta \epsilon_r'(H)|_{\max}$ と ϵ_r' が低下する周波数や、 $|\Delta \epsilon_r''(H)|_{\max}$ と ϵ_r'' が増加する周波数も大きく異なっている。このことから、磁界による誘電率変化に見られる緩和現象は、単に比誘電率の周波数特性を反映したものではなく、両者の異なる発現機構を有していることが分かる。

Fig. 7は、各周波数ごとの複素比誘電率の温度特性を示している。全ての周波数において温度上昇に伴って比誘電率 ϵ_r' は増大し、また低周波ほど比誘電率の値が大きくなることが分かった。また、低周波では $110\text{ }^\circ\text{C}$ 付近に大きな屈曲が見られる。これは相変化など膜の内部構造の変化を表していると考えられる。

4. まとめ

本報告では、 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ 系磁性酸化物薄膜を作製し、測定周波数を任意に設定できる改良された交流ブリッジ回路を用いて、一種の電気磁気効果と考えられる磁界による誘電率変化 $\Delta \epsilon_r'(H)$ と比誘電率 ϵ_r' を詳細に調べた。

まず、 $\Delta \epsilon_r'(H)$ の温度特性 ($-165\text{ }^\circ\text{C} \sim 190\text{ }^\circ\text{C}$) を広い周波数範

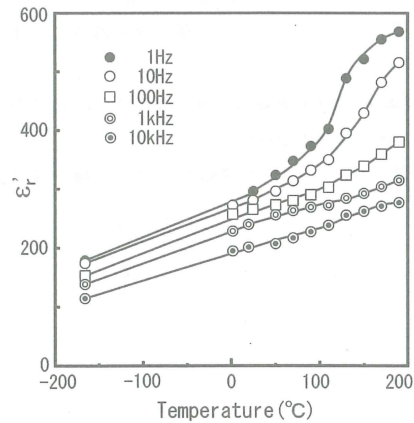


Fig. 7 Temperature dependence of ϵ_r' and ϵ_r'' as a function of measuring frequency.

囲 (1 Hz ~ 100 kHz) で測定した。また、測定温度によって $\Delta \epsilon_r'(H)$ の周波数依存性が著しく異なる原因を探るために、 $-165\text{ }^\circ\text{C}$ における特性を、周波数を細かく変化させて測定した。その結果、一種の緩和現象が生じており、磁界で誘導される電気分極が周波数の上昇に追従できないことが新たに分かった。更に、 $\Delta \epsilon_r'(H)$ と ϵ_r' の周波数特性の違いから、この緩和現象が単なる誘電緩和ではなく、別のメカニズムによって生じていることも分かった。加えて、 ϵ_r' の温度特性に $110\text{ }^\circ\text{C}$ 付近で屈曲が見られたが、これは相変化など膜の内部構造に何らかの変化を生じたものと考えられた。

今後の展望として、電気磁気効果のもう一方の現象である電界印加による磁気変化の検出を行う必要がある。今回も予備的な実験を行ったが、薄膜のため試料の体積が小さく、電圧印加時の磁化変化を検出出来なかった。今後は測定システムを改良し、信号の検出を試みる予定である

謝辞 実験全般に亘り御指導頂いた豊橋技術科学大学名誉教授・藤井壽崇先生に深謝致します。また、特別研究・卒業研究として成膜や多くの測定を遂行して下さいました学生諸君、北九州高専専攻科生産工学専攻平成18年修了の辻由紀子氏 (現・(株)アドバンテスト九州)、北九州高専電気工学科平成18年度卒の田中達也氏 (現・北九州高専専攻科生産工学専攻1年)、寺田皓祐氏 (現・長崎大学工学部電気電子工学科3年)、矢野利恵子氏 (現・(株)テレウェイブ)、並びに北九州高専電気工学科5年の穴井勇輝氏、久家広嗣氏、津田健太郎氏、林 正幸氏に感謝致します。

本研究の一部は、平成17年度及び18年度文部省科学研究費基盤研究(C)の援助を受けて行ったものである。

文献

1) 加島 篤, 中村優哉, 井上光輝, 藤井壽崇: 日本応用磁気学会誌, 25,875 (2001).
 2) T. Fujii, A. Kajima and M. Inoue: Proc. Internat. Conf. on

Composites Engng.,(2001)Tenerife,Spain.

- 3) 加島 篤, 中山 亮, 井上光輝, 藤井壽崇: 日本応用磁気学会誌, **26**,445(2002).
- 4) A. Kajima, R. Nakayama, T. Fujii and M. Inoue: *J.Magn.Magn. Mater.*, **258-259**,597(2003).
- 5) 加島 篤, 中山 亮, 大橋敏弘, 井上光輝, 藤井壽崇: 日本

応用磁気学会誌, **27**,348 (2003).

- 6) 加島 篤, 大橋敏弘, 井上光輝, 藤井壽崇: 日本応用磁気学会誌, **28**,981(2004).
- 7) 加島 篤, 有田友紀, 辻由紀子, 井上光輝, 藤井壽崇: 日本応用磁気学会誌, **30**,174(2006).

(2007年10月12日 受理)