

## 鉄基強磁性酸化物スパッタ膜における電気磁気効果の組成依存性

加島 篤・今澤孝則\*・津田健太郎\*\*・本郷一隆・油谷英明・桐本賢太

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

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

## Abstract

We have reported that the relative electric permeability  $\epsilon_r'$  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 composition dependence of  $\Delta\epsilon_r'(H)$  and the magnetization curve. The maximum change of  $\Delta\epsilon_r'(H)$  and the saturation magnetization,  $4\pi M_s$ , changed according to film compositions. As a result, a close correlation was found to exist between  $\Delta\epsilon_r'(H)$  and  $4\pi M_s$ .

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( $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ 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<sup>1-5)</sup>。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連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に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)<sub>H</sub>-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<sup>7)</sup>。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<sup>6)</sup>。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。

昨年の研究では、 $\Delta\epsilon_r'(H)$ と比誘電率 $\epsilon_r'$ の温度特性(-165 °C ~ 190 °C)を広い周波数範囲(1 Hz ~ 100 kHz)で測定した。その結果、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り、特に低温部では一種の緩和現象が生じていることが分かった。そして、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原因であると推察した。更に、 $\Delta\epsilon_r'(H)$ と $\epsilon_r'$ 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。

今回は、magnetocapacitance効果の発現機構を探るために、膜組成を変化させた場合の $\Delta\epsilon_r'(H)$ と磁化曲線を測定し、 $\Delta\epsilon_r'(H)$ と飽和磁化 $4\pi M_s$ の相関を調べた。また、X線回折によって試料の結晶構造の解析を行った。

## 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<sub>2</sub>雰囲気中で反応性スパッタして作製した。ここで、膜組成を変化させるために、ターゲットを組成式 $0.70\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}0.30(x\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}(1-x)\text{PbTiO}_3)$ に従って変化させた。ここで、 $x$ は $\text{Bi}_2\text{O}_3$ と $\text{PbTiO}_3$ の比を表し、 $x$ が大きいくほど膜組成はBi richとなる。過去の研究から、 $x=0.6$ 付近で大きな磁化を発

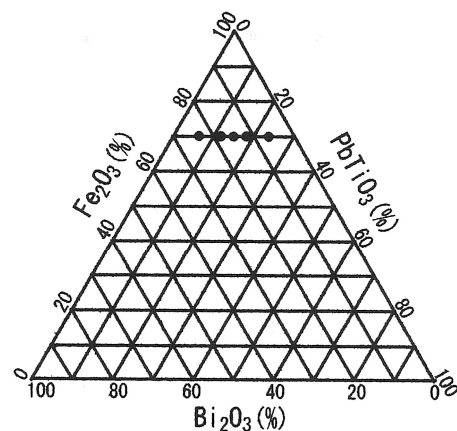


Fig. 1 Compositions of sputter targets of  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$  system: (●) the composition expressed by  $0.70\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}0.30(x\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}(1-x)\text{PbTiO}_3)$ , where  $x=0.2\text{-}0.8$ .

\* 専攻科生産工学専攻2年

\*\* 専攻科生産工学専攻1年

現することが分かっている。Fig. 1は、今回の実験で作製した組成を三相線図上にプロットしたものである。また、基板にはSiウエハーを用い、スパッタ時の基板温度を150℃以下に保ちながら0.4~0.6μm厚に成膜した。

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ている<sup>7)</sup>。よって、本実験ではheavy doped n<sup>+</sup>-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℃、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ーで加熱して試料温度を50℃一定とした。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. 2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 $\epsilon_r'$ 、誘電損失 $\epsilon_r''$ を求めている。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。

誘電特性の測定が終了した試料を1cm角に切り出し、試料振動型磁力計VSM (vibrating sample magnetometer) で磁化曲線を測定した。また膜の結晶構造を調べるために、X線回折装置XRD (x-ray diffractometer) とCu-K $\alpha$ 線を用いて、薄膜試料のX線回折パターンを測定した。

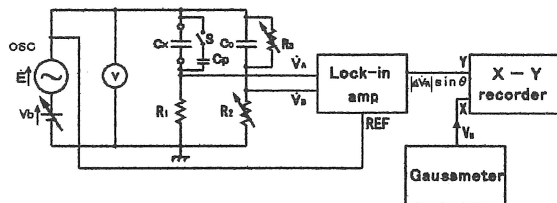


Fig. 2 Circuit diagram for measuring  $\Delta\epsilon_r'(H)$  by applying dc bias voltage, where  $C_x$  is a specimen of the sputtered film.

3. 実験結果と考察

Fig. 3は、 $\Delta\epsilon_r'(H)$ 曲線のターゲット組成による変化を示している。また、 $\Delta\epsilon_r'(H)$ の変化の大きさに相当する $|\Delta\epsilon_r'(H)|_{\text{max}}$ の組成依存性をFig. 4に示す。測定周波数は100 Hzと1 kHzである。組成比 $x=0.2$ では殆ど変化が見られず、 $x=0.4$ で変化が現れるものの $x=0.8$ では再

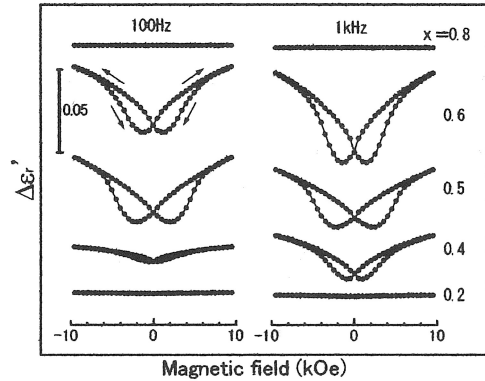


Fig. 3  $\Delta\epsilon_r'(H)$  curves for various compositions, where the films were annealed at 600℃ for 3h in air.

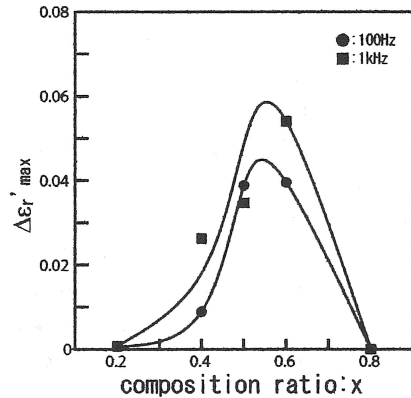


Fig. 4 Composition dependence of  $|\Delta\epsilon_r'(H)|_{\text{max}}$ .

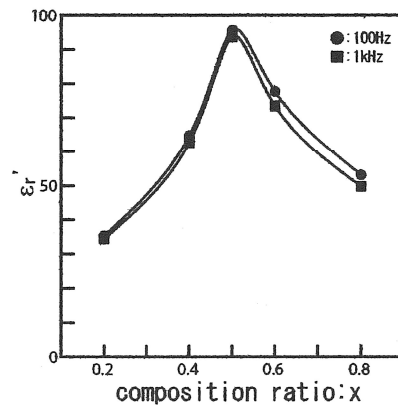


Fig. 5 Composition dependence of  $\epsilon_r'$ .

び消失している。Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とPbTiO<sub>3</sub>の割合が変わることで $|\Delta\epsilon_r'(H)|$ が大きく変化し、 $x=0.5\sim 0.6$ で最大となる事が分かる。

Fig. 4の試料を用いて測定した比誘電率 $\epsilon_r'$ の組成依存性をFig. 5に示す。比誘電率は組成によって大きく変化し、 $|\Delta\epsilon_r'(H)|_{\max}$ と同様に $x=0.5$ 付近で極大を示している。また、 $\Delta\epsilon_r'(H)$ 曲線が観察されなかった $x=0.2$ と $0.8$ の組成では比誘電率の低下も著しく、 $\epsilon_r'$ と $\Delta\epsilon_r'(H)$ の間に強い相関があると考えられる。

更に、同じ試料を用いてVSMで磁化曲線を測定した。その結果をFig. 6に示す。最大印加磁界の10kOeで試料は完全に飽和していないが、以下、10kOeにおける磁化を便宜上飽和磁化と呼ぶことにする。磁化曲線の形状は膜組成によって大きく変化し、 $x=0.2$ では飽和磁化 $4\pi M_s$ や保磁力 $H_c$ も小さいが、 $x$ の増加と共に $M_s$ や $H_c$ が急増し $M_s$ は $x=0.6$ で最大となっている。しかし、 $x=0.8$ になると $M_s$ は急激に減少している。Fig. 7に示す飽和磁化の組成依存性をFig. 4と比較すると、 $|\Delta\epsilon_r'(H)|_{\max}$ と $4\pi M_s$ は共に $x=0.5\sim 0.6$ の範囲で最大となり、両者には強い相関が見られる。一方、 $\Delta\epsilon_r'(H)$ が殆ど観察されない組成( $x=0.2$ や $0.8$ )でも磁化は生じている。これは、膜中に磁界による

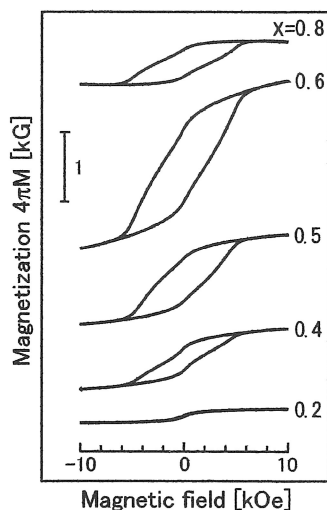


Fig. 6 Magnetization curves of the film used in Fig. 3.

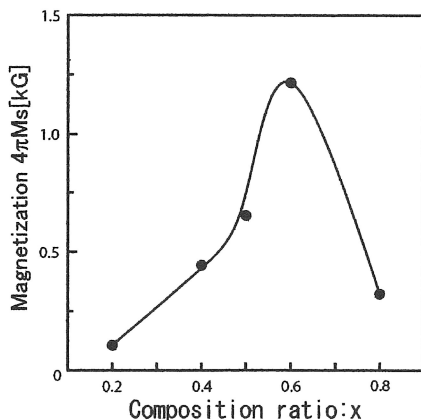


Fig. 7 Composition dependence of  $4\pi M_s$ .

誘電率変化に関係する磁化とそうでない磁化の2つの強磁性相が存在することを暗示している。

膜組成を変化させた試料のXRDパターンをFig. 8に示す。勿論これらの試料も大気中で600 °C、3時間の熱処理を施している。 $x=0.2\sim 0.6$ の試料で観察される小さな回折線は、ペロブスカイト構造(perovskite structure)を持つBiFeO<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub>固溶体(solid solution)に同定され、 $x=0.8$ ではこれらの回折線の強度が急激に増加している。

過去の研究から、BiFeO<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub>固溶体は非磁性であると分かっている<sup>9)</sup>。また、透過型電顕とVSMを用いた実験で、熱処理後の膜の表面には非磁性のペロブスカイト結晶が析出し、膜の内部は強磁性アモルファス構造を有することが確認されている<sup>9)</sup>。つまり、磁化はXRDで観察されない膜中層部の強磁性アモルファス相から発現していると考えられる。

Fig. 8とFig. 4, Fig. 5との比較から、ペロブスカイト結晶が成長する $x=0.8$ の組成で誘電率 $\epsilon_r'$ が低下し、 $\Delta\epsilon_r'(H)$ も観察されないことから、この結晶相の形成は磁界による誘電率変化の発現とは無関係であると推察される。

#### 4. まとめ

本報告では、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub>系磁性酸化物薄膜において、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とPbTiO<sub>3</sub>の比率を変化させた試料を作製し、磁界による誘電率変化 $\Delta\epsilon_r'(H)$ と比誘電率 $\epsilon_r'$ 、飽和磁化 $4\pi M_s$ と結晶構造を比較検討した。

$\Delta\epsilon_r'(H)$ と $\epsilon_r'$ の組成依存性は似かよっており、比誘電率の大きな組成では $\Delta\epsilon_r'(H)$ も大きくなる事が確認できた。  $4\pi M_s$ の組成依存性との比較から、 $\Delta\epsilon_r'(H)$  と $4\pi M_s$ の間に強い相関が有ることが分かった。また、XRD測定の結果からは、強磁性結晶相の存在は確認できず、強磁性アモルファス相が電気磁気効果の発現に関係している可能性が高まった。

今後の展望として、電界印加時のファラデースペクトルの変化から、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化変化の検出を試みる計画がある。現在、上部電極をAlから透明電極(ITO)に変更した試料の作成準備を進めている。

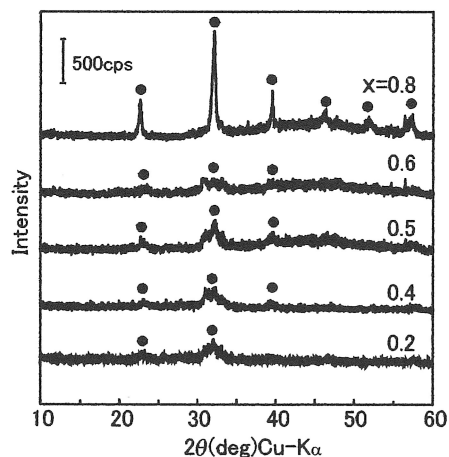


Fig. 8 X-ray diffraction patterns (Cu-K $\alpha$ ) for various compositions. In the figure, ● stands for perovskite structure.

**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、XRD測定で御指導頂いた本校物質科学工学科の松嶋茂憲教授と小畑賢次講師に感謝致します。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北九州高専電気工学科平成19年度卒の穴井勇輝氏（現・(株)TOTO）、久家広嗣氏（現・九州大学工学部3年）、林 正幸氏（現・(株)トクヤマ）、並びに北九州高専電気工学科5年の太田君智博君、奥永拓也君、永田圭佑君、松山昂輝君に感謝致します。

#### 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).
- 8) A.Kajima, T.Kaneda, H.Ito, T.Fujii and I. Okamoto: *Appl.Phys.*, **70**,No.7,p3760(1991)

(2008年10月10日 受理)