

鉄基強磁性酸化物スパッタ膜における電気磁気効果の経時変化

加島 篤・津田健太郎*・奥永拓也**・本郷一隆・油谷英明・桐本賢太

The Time Variation of Electromagnetic Effect in Iron-Based Ferromagnetic Oxide Sputtered Films

Atsushi KAJIMA, Kentaro TSUDA*, Takuya OKUNAGA**, Kazutaka HONGO, Hideaki ABURATANI, and Kenta KIRIMOTO

Abstract

The relative electric permeability ϵ_r' was 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, the time variations of $\Delta\epsilon_r'(H)$ and the magnetization curve were measured. In several samples, $\Delta\epsilon_r'(H)$ curves and the maximum change of $\Delta\epsilon_r'(H)$ drastically varied with time, but there was little change in its magnetization curves. It remains possible that this phenomenon is related with distribution of the space charge in the film.

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

1. はじめに

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magneto-capacitance効果を示すことを見出した¹⁻³⁾。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)_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⁹⁾。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。

これまでの研究で、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。これは、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、 $\Delta\epsilon_r'(H)$ と比誘電率 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。また、 Bi_2O_3 と PbTiO_3 の比率を変化させた試料を作製し、 $\Delta\epsilon_r'(H)$ と ϵ_r' 膜の飽和磁化 $4\pi M_s$ の組成依存性を調べた結果、 $\Delta\epsilon_r'(H)$ と ϵ_r' の組成

依存性は似かよっており、 ϵ_r' の大きな組成では $\Delta\epsilon_r'(H)$ も大きくなることが確認できた。 $4\pi M_s$ 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。

ところが、測定を繰り返す内に、特定の試料で時間経過と共に $\Delta\epsilon_r'(H)$ のヒステリシス曲線の形状が変化することが判った。今回は、この電気磁気効果の経時変化を中心に報告する。

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と O_2 の混合雰囲気中で反応性スパッタして作製した。今回の実験では、ターゲットの組成を $0.70\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}0.18\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}0.12\text{PbTiO}_3$ に固定して成膜を行った。この組成は、過去の研究から大きな磁化を発現することが分かっている。基板にはSiウエハーを用い、Arと O_2 の流量をそれぞれ3.0 CCMと4.5 CCM一定とし、全圧25 mTorr、投入電力200 Wで、スパッタ時の基板温度を150 °C以下に保ちながら0.4~0.6 μm 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⁷⁾。よって、本実験では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、

* 専攻科生産工学専攻2年

** 専攻科生産工学専攻1年

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して試料温度を 50°C 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. 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。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。

今回の実験では、真空蒸着装置から取り出し、恒温槽に取り付けて測定を開始した時点を開始時間($T=0$ h)として、間隔を開けて磁界による誘電率変化 $\Delta\epsilon_r'(H)$ や、比誘電率 ϵ_r' の測定を繰り返した。この間、Al電極の酸化を防ぐため恒温槽内を油回転ポンプで 0.1 Torr以下の真空中に保ち、試料温度は 50°C で保持した。また、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。

3. 実験結果と考察

Fig. 2は、 $\Delta\epsilon_r'(H)$ 曲線の時間変化を示している。実験開始直後は、誘電率の変化も小さく、誘電率変化が負の方向に極大となる磁界 H_{peak} も 2 kOe近くある。しかし、 123 時間後の曲線では $\Delta\epsilon_r'$ の幅($|\Delta\epsilon_r'|_{\text{max}}$)が増大し、反対に H_{peak} の値は大幅に減少している。 315 時間後の結果では誘電率変化が更に大きくなっているが、 914 時間が経過した試料では逆に減少している。

Fig. 2の試料における $|\Delta\epsilon_r'|_{\text{max}}$ との詳細な変化を、Fig. 3に示す。 $|\Delta\epsilon_r'|_{\text{max}}$ は、測定開始から 300 時間付近までは単調に増加し、初期の値の 6.3 倍に達している。その後は緩やかに減少し、 1500 時間後には初期の 1.5 まで低下している。一方、 H_{peak} は実験開

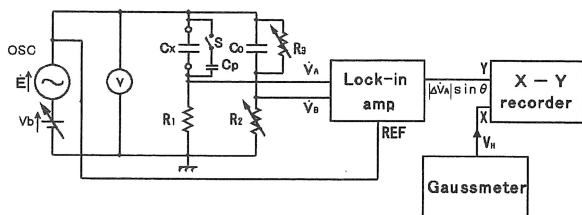


Fig. 1 Circuit diagram for measuring $\Delta\epsilon_r'(H)$ by applying dc bias voltage, where C_x is a specimen of the sputtered film.

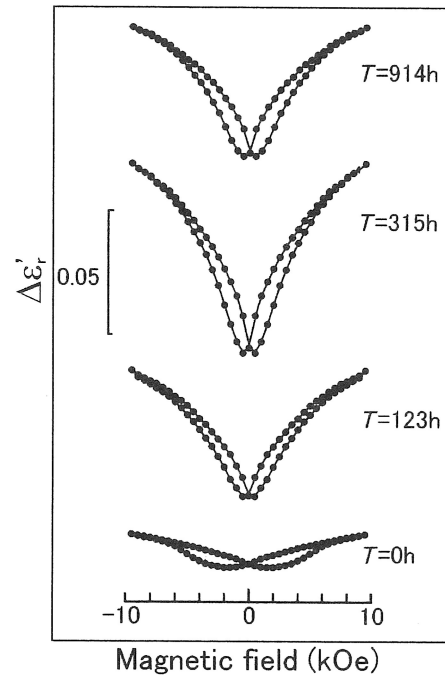


Fig. 2 The time variation of $\Delta\epsilon_r'(H)$ curves, where the films were annealed at 600°C for 3h in air.

始直後から急激な減少を見せ、初期の 1.8 kOeが 150 時間後には 0.45 kOeまで低下している。その後は大きな変化は見られない。以上のように、 $\Delta\epsilon_r'(H)$ 曲線の大幅な形状変化は、測定開始から 300 時間までの間に生じている。

BaTiO₃等の強誘電体材料において、結晶粒内にイオンや空格子点などの空間電荷があると、非対称なD-Eヒステリシス曲線など誘電

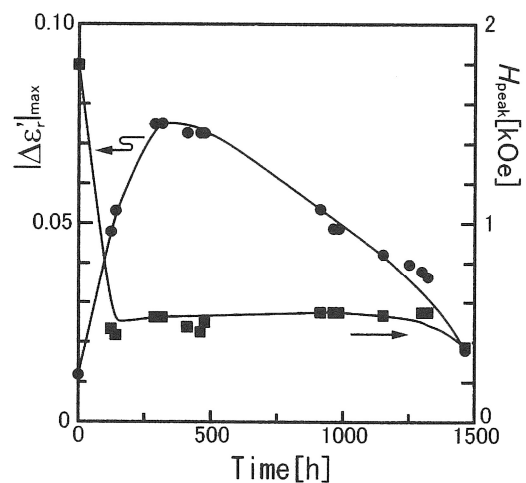


Fig. 3 Time variation of $|\Delta\epsilon_r'(H)|_{\text{max}}$ and magnetic field where $\Delta\epsilon_r'(H)$ reached a peak, H_{peak} .

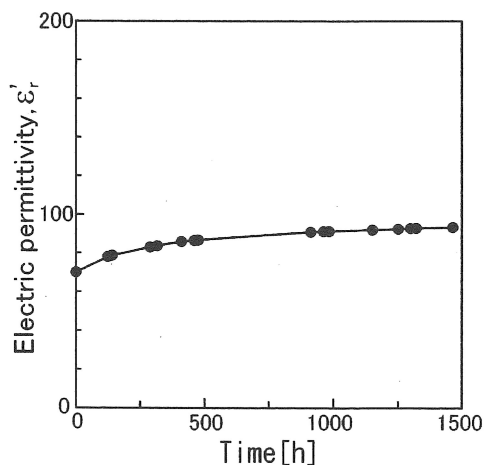


Fig. 4 Time variation of electric permittivity, $\Delta\epsilon_r'$ for the film used in Fig. 3.

特性に大きな変化が生じることが知られている⁸⁾。この空間電荷は結晶粒表面の電位障壁や転位などに束縛されて容易に動けず、空間電荷による分極は極めて長い緩和時間を有することが知られている。Fe₂O₃-Bi₂O₃-PbTiO₃系スパッタ膜も膜中に空間電荷が存在し、その大きさや分布の時間変化によって $\Delta\epsilon_r'(H)$ 曲線の形状が大きく変化した可能性がある。しかし、空間電荷の変化によって $|\Delta\epsilon_r'(H)|_{\max}$ の経時変化は生じてても、 $\Delta\epsilon_r'(H)$ が見かけ上極小となる H_{peak} の時間変化までは説明できない。

次に、同じ試料における膜の誘電率 ϵ_r' の時間変化を、Fig. 4に示す。時間経過と共に単調に増加しているが、測定開始から300時間まではやや変化が大きくなっている。また、1500時間後の値は初期の約20%増加に留まっており、 $|\Delta\epsilon_r'|_{\max}$ とは違って変化の割合も小さい。

同一条件で作製した膜の磁化曲線をFig. 5に示す。T=0 hは大気中熱処理を施した直後の磁化曲線で、T=504 hは同じ試料を真空中で50℃一定に保ち、504時間を経過させた後の磁化曲線である。両者にほとんど差は見られず、飽和磁化や保磁力に時間変化が生じていないことが分かる。しかも、Fig. 3で用いた試料の1500時間後の磁化曲線も、飽和磁化や保磁力はFig. 5とほぼ同じ値を示した。

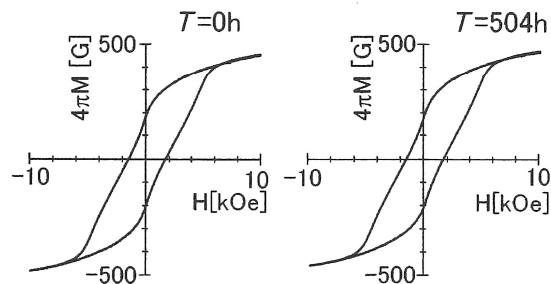


Fig. 5 Magnetization curves of the film measured at specified time interval.

これは、 $\Delta\epsilon_r'(H)$ の経時変化が磁気特性の変化によるものではないことを示唆している。また、Fig. 3に示すように、1500時間が経過した試料の H_{peak} は0.38kOeであるのに対し、VSMで測定した保磁力は1.8kOeと4倍以上もある。よって、磁界による誘電率変化の発現に関連する磁性相Aと、そうでない磁性層Bの2つが膜中に存在し、 $\Delta\epsilon_r'(H)$ 曲線における H_{peak} は体積の少ない磁性相Aの保磁力に相当する可能性がある。これは、磁性相Aの磁気特性に経時変化が生じていることを意味するが、残念ながら現段階でこれを確認する方法はない。

4. まとめ

本報告では、Fe₂O₃-Bi₂O₃-PbTiO₃系磁性酸化物薄膜において、特定の試料で観察される $\Delta\epsilon_r'(H)$ ヒステリシス曲線の経時変化について調べた。そして、100時間のスケールで、磁界による誘電率変化の最大値 $|\Delta\epsilon_r'|_{\max}$ や $\Delta\epsilon_r'(H)$ が最大となる磁界 H_{peak} に極めて大きな変化が生じていることが分かった。またその原因が、膜中に形成された空間電荷の時間変化やVSMでは測定できない未知の強磁性層にある可能性を示した。

実際には、時間経過によって $\Delta\epsilon_r'(H)$ 曲線が大きく変化する試料は希で、その再現性は低い。同じ条件で作製した試料でも、ほとんど変化を生じない場合が大多数である。しかし、少数とはいえ大きな経時変化を示す試料が存在することは、この薄膜における電気磁気効果の発現機構を探るヒントになる可能性がある。

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。

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。特別研究の中で $\Delta\epsilon_r'(H)$ 曲線の経時変化を見出し、長時間の測定を行った北九州高専専攻科生産工学専攻平成20年度終了の今澤孝則氏(現・奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学研究科)に感謝致します。また、卒業研究として成膜や多くの測定を遂行して下さいった北九州高専電気工学科平成20年度卒の太田君智博氏(現・シャープ)、永田圭佑氏(現・野里電気工業)、松山昂輝氏(現・九州電力)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) 岡崎 清: セラミック誘電体工学 (学献社, 1969)
- (2009年10月9日 受理)