

## 低キュリー温度磁性膜の作製と広帯域光センサへの応用

Preparation of a Low-Curie-Temperature Magnetic Film and Its Use in a Wide-Range Photosensor

吉田豊彦・小原豊直・谷地善光・安室善史・千葉茂樹・長田 洋・関享士郎

岩手大学, 盛岡市上田 4-3-5 (〒020-8551)

T. Yoshida, T. Obara, Y. Yachi, Y. Ajishi, S. Chiba, H. Osada and K. Seki

Faculty of Engineering, Iwate University, 4-3-5 Ueda, Morioka 020-8551

(1998年10月14日受理, 1999年1月21日採録)

Photographic devices utilizing the pyroelectric effect have already been put to practical use. A wide-range photosensor (WRP) is a detector system using the pyromagnetic effect of a low-Curie-temperature magnetic film (LMF) with 1  $\mu\text{m}$  thickness. When light is directed onto the WRP, the latter absorbs its energy, which causes a magnetization change in the WRP. This change can be read out by a magnetoresistance element and converted into a voltage. The WRP emits a pulse in response to light with a wide range of wavelengths, from visible to invisible, and its peak value depends on the light intensity. Therefore, the WRP can be used in a radio meter and magnetic light remote control, as well as for magnetic infrared communication. This paper describes the preparation of the LMF, the construction of the WRP, and the light response characteristics.

**Key words:** magnetic thin film, temperature dependence, sputtering method, photosensor

### 1. まえがき

広帯域光センサ WRP (Wide-Range-Photosensor) は膜厚が 1  $\mu\text{m}$  の低キュリー温度磁性膜 LMF (Low-Curie-temperature Magnetic Film) の焦性磁気効果を用いた検出システムである。WRP に光が照射されると WRP はそのエネルギーを吸収して素子温度を上げるので磁化を変化させる。この磁化の変化は磁気抵抗素子で読み出されて、電圧に変換される。

WRP は可視光から不可視光までの広い範囲にわたる波長の光にパレス応答し、そのピーク値は光の強度に依存する。したがって、WRP は放射計、磁気遠隔制御や磁気赤外線通信などへの応用が期待される。

本論文では LMF の作製、WRP システムの構成および光応答特性について述べる。

### 2. LMF の作製

#### 2.1 バルクフェライトターゲットの作製

Fig. 1 に低キュリー温度磁性膜 LMF の作製工程を示す。主原料である MnO、ZnO、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ などの金属酸化物および微量添加物を混合し、800~900°Cで仮焼成する。これをボーラミルにより数  $\mu\text{m}$  まで粉碎した後バインダを加えて加圧成形後 1200~1400°Cで約 4 時間本焼成をおこない直径 80 mm、厚さ 8 mm のバルクフェライト BF を作製する。

#### 2.2 RFスパッタリング

2.1 の工程で作製された BF をターゲットにして RF スパッタ法によりアルゴンガス雰囲気中、所用時間 4 時間でシリコン

単結晶基板（長さ：7.5 mm、幅：4.5 mm、厚さ：1.0 mm）上に厚さ 1.0  $\mu\text{m}$  の磁性薄膜を形成する。ここで得られた磁性薄膜はアモルファス状態で成膜されており磁化が現れない。

#### 2.3 熱処理

バルク状態と同様な結晶構造（スピネル構造）を再現するためには何らかの処理を行う必要がある。一般に BF の固相反応温度は 800~1050°Cであることが知られているので、ここではアルゴンと酸素雰囲気中、970°Cで 8 時間の熱処理を行った<sup>1)</sup>。また、クラックの発生を避けるため室温まで 10 時間、徐冷を行った。このようにして LMF が作製される。

Fig. 2 に 2.1 で述べた工程の粉末冶金法によって生成された BF と熱処理後の LMF の金属成分比を示す。測定は X 線マイクロアナライザ EDX を用いて行った。スパッタリングおよび熱処理の前後で組成にほとんど変化がみられず、LMF は BF の金属組成を再現している。

Fig. 3 に LMF の飽和磁化  $M_s$  とヒステリシス損失  $W_h$  の温度特性を示す。同図より、飽和磁化、ヒステリシス損失ともに温度の上昇に伴ってそれぞれ減少していく状況がみられる。10°Cにおける飽和磁化の値は 170 emu/cm<sup>3</sup>であるが 50°Cにおいては 1/4 以下となり磁化の値は著しく減少する。また、10°Cにおけるヒステリシス損失は 100 Oe であるが 50°Cにおいては 1/2 以下となる。

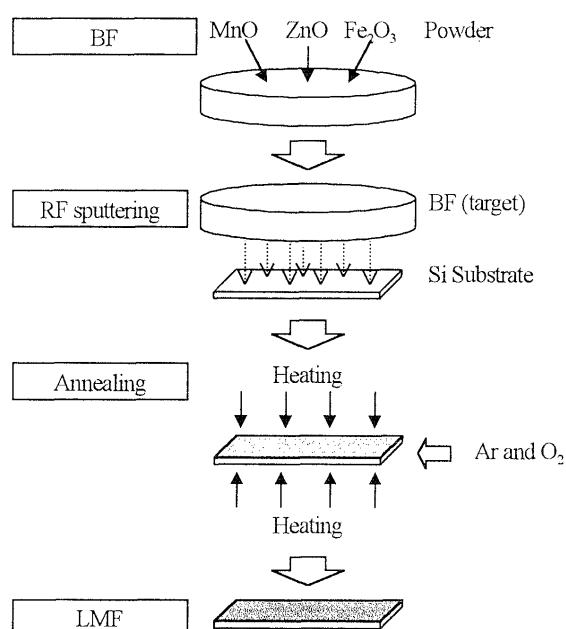


Fig. 1 Preparation profile of the LMF.

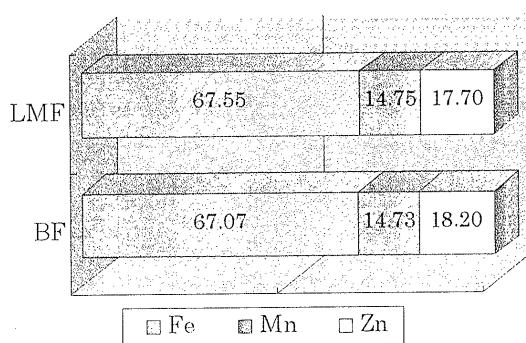


Fig. 2 Metal components (mol%) of the BF and LMF.

るヒステリシス損失の値は  $6800 \text{ erg/cm}^3$  であるが  $50^\circ\text{C}$ においては  $700 \text{ erg/cm}^3$  となり著しく減少する。

この様に LMF の磁化の温度特性はターゲットである BF の磁化特性<sup>2)</sup>と酷似しており顕著な温度依存性を有していることを示している。

また、XRD パターンによって熱処理の前後における結晶構造を比較すると、熱処理後では (220), (311), (400) および (440) 面で回折ピークが現れ、BF のときにもっていたスピネル構造の復元されていることが確認された。

### 3. L MFの微少温度変化に対する特性

LMF を用いた光センサは照射された光エネルギーを熱エネルギーに変換し、その変化を磁気特性の変化として出力するセンサである。光エネルギーによって発生する熱はごく微少と考えられるため微少温度領域における基礎データが必要である。微少温度変化を示すものに酵素反応があるが、ここではこの反応熱を LMF に加え、LMF の微少温度変化にともなう磁気特性の変化を測定した。

D-グルコースのような基質と酵素であるグルコースオキシターゼが関与する反応系の温度変化  $\Delta T$  は次式で与えられる<sup>3)</sup>。

$$\Delta T = -np \times \Delta H / Cs \quad (1)$$

ただし、 $np$  はモル数、 $\Delta H$  はエンタルピー変化量、 $Cs$  は酵素

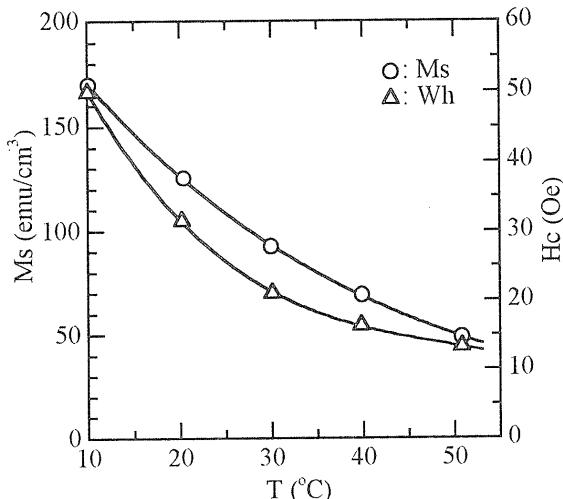


Fig. 3 Temperature dependence on Ms and Wh of the LMF.

と基質およびLMF の熱容量である。

Fig. 4 に酵素反応熱測定装置の構成を示す。LMF の下には磁気抵抗素子 : MR と永久磁石 : Magnet が配置され、LMF-MR-Magnet からなる磁気ループが構成される。微少熱による温度上昇により LMF の飽和磁化が低下すると磁気ループ中のレラクタンスが増加するためループの磁束が減少する。その変化は MR 素子で抵抗の変化として検知され、IC により増幅 (電圧利得 : 200) され電圧  $V_o$  として出力される。なお、装置の熱応答特性等の改善を考慮し、感温部である LMF と磁束変化検出部である MR 等との間には、両者を熱的および電気的に絶縁するために熱伝導率および導電率の低い 0.2 mm のアクリルフィルムを挿入した。

Fig. 5 は、グルコースオキシターゼ溶液 (容積 : 0.05 ml, 濃度 : 10 mg/l) と D-グルコース溶液 (容積 : 0.05 ml, 濃度 : 図中(a)および(b)でそれぞれ 50 mg/l および 25 mg/l) 酵素反応熱に対する応答特性である。グルコースオキシターゼ溶液へのD-グルコース溶液の適下後、発熱反応が起こり、それによりパルス状の出力が生じている。また、D-グルコース溶液濃度が高いほど出力が大きくなることが分かる。同図(a)より、D-グルコース溶液濃度が 50 mg/l の場合、46 mV のピークを有するパルス状電圧が発生しており、(1)式によりこの時の発熱温度を求めると  $0.14^\circ\text{C}$  となる。ただし、 $\Delta H$  は  $-80 \text{ kJ/mol}$ 、 $Cs$  は  $7.7 \text{ J/K}$  である。以上から LMF をセンサとして用いた酵素反応熱測定

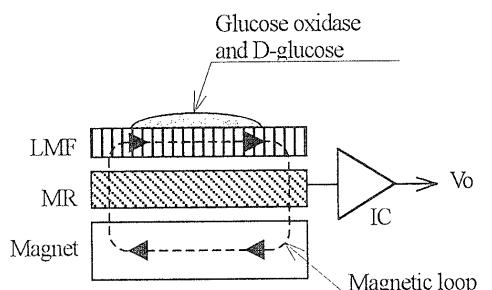


Fig. 4 Enzymatic reaction heat conversion system.

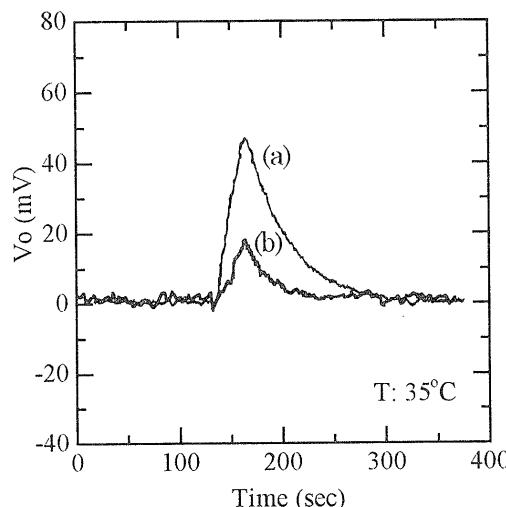


Fig. 5 Transient response to the enzymatic reaction heat of the LMF.

装置は  $330 \text{ mV}/\text{C}$  の感度を有することになり極めて微少な温度に反応することが確認された。

なお、ここで使用された磁気抵抗素子の仕様の主なものをあげると、定格電圧  $5 \text{ V}$ 、入力インピーダンス  $0.5 \sim 6 \text{ k}\Omega$ 、素子間ピッチ  $0.75 \text{ mm}$ 、検知幅  $3 \text{ mm}$  である。

#### 4. 光センサの構成および動作

##### 4.1 構成

Fig. 6 は酵素反応熱測定装置に基づいて構成した光センサ：WRP である<sup>4) 6)</sup>。LMF の受光面を限定し、また MR 素子の検知幅を越えないように直径  $3 \text{ mm}$  の開口を有するカバーをかぶせてある。

##### 4.2 白色光照射時の特性

Fig. 7 は WRP にタングステンランプによる白色光を照射した場合の出力端子における出力電圧  $V_o$  の過渡応答特性である。ステップ状の光の照射に対して応答波形は急峻に立ち上がった後、やや緩慢な減衰特性を持つ応答特性を示す。照度  $E$  が  $8000 \text{ lx}$  の時、 $50\%$  振幅値で  $15 \text{ 秒}$  間のパルス状の出力波形が得

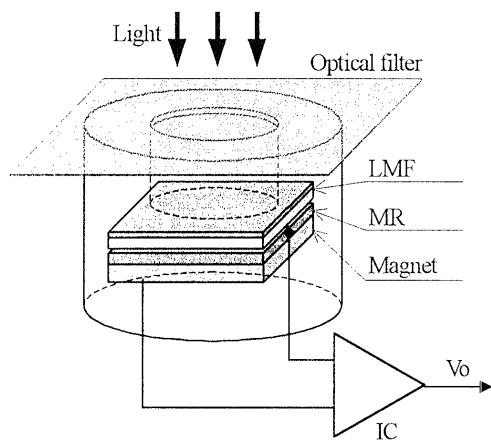


Fig. 6 Schematic of the WRP.

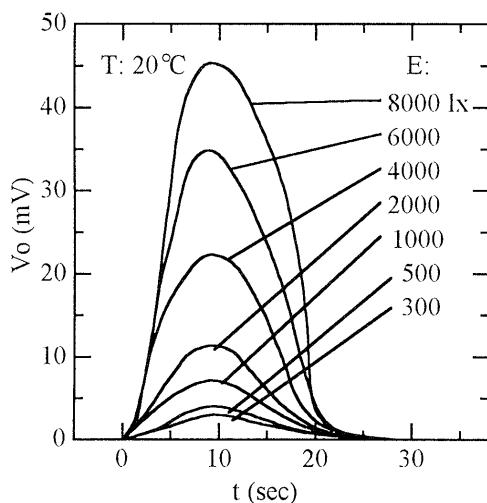


Fig. 7 Transient response of the WRP.

られる。また、この時の出力電圧のピーク値は  $47 \text{ mV}$  である。照度  $E$  が  $4000 \text{ lx}$  の時に出力電圧のピーク値は  $22 \text{ mV}$  であり、 $2000 \text{ lx}$  の時には  $12 \text{ mV}$  となる。すなわち、照射光の強度が高いほど出力電圧のピーク値は増大する。光の照射に対してパルス状の応答波形が得られる理由に関しては、LMF 内部および装置全体の熱伝導機構をモデル化して現在解析中である。

Fig. 8 は、Fig. 7 における出力電圧のピーク値を照度の関数としてプロットしたものである。この図から両者の間に、ほぼ直線的な関係がみられる。室温が  $20^\circ\text{C}$  の場合には、 $300 \text{ lx}$  から  $8000 \text{ lx}$  の照度変化に対して出力電圧は  $3 \text{ mV}$  から  $47 \text{ mV}$  へと増加しており、室温が  $25^\circ\text{C}$  の場合には  $2.5 \text{ mV}$  から  $40 \text{ mV}$  へと変化する。また、同一照度の場合は室温が低いほど出力電圧は大きくなる傾向がみられる。

このように WRP は低照度から高照度までの光に応答し、光センサとして十分な機能を有している。しかし、周囲温度の影響を受けるのでこれに対する考慮が必要である。

光の照射による LMF 磁性薄膜の温度上昇を求めるとき室温  $20^\circ\text{C}$  で照度が  $6000 \text{ lx}$  のとき  $35 \text{ mV}$  の出力電圧が得られるので、(1)式で求められた微少温度に対する応答から約  $0.1^\circ\text{C}$  の温度上昇があったとみなされる。

##### 4.3 赤外線照射特性

LMF の特徴のひとつは受光面の表面に放射吸収物質を塗布しておらず、また受光面が直接外部に露出していることである。これにより光源から受光面に至る間に吸収あるいは反射の原因になる物質が存在しないので広い波長範囲での良好な感度が予想され、さらに一般的に用いられているガラス容器などによる吸収に起因する遠赤外領域等での感度の低下の無い動作が期待できる。

これを確認するために LMF の上部に赤外透過フィルタ（シグマ光機製 ITF-50S-761R）を設置し、タングステンランプ光を照射した。熱放射の法則から  $3200\text{K}$  の黒体放射からの放射を仮定した単位波長当たりの放射特性が Fig. 9 (a) 曲線である。これに赤外透過フィルタの透過特性を考慮して求めた放射特性が (b) 曲線である。これによって得られる透過エネルギーを両

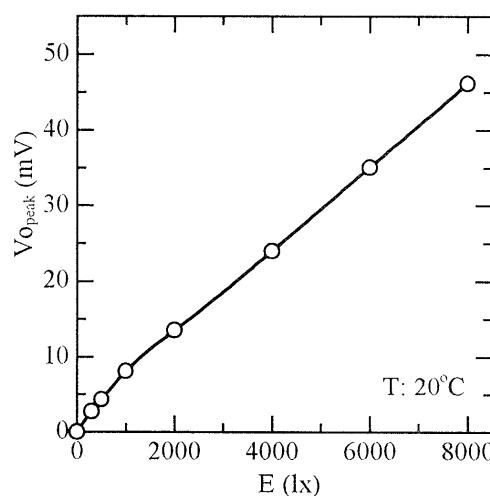


Fig. 8 Photo conversion characteristics of the WRP.

曲線から求めるとフィルター無しの場合に比較して 77%となる。

この光源を用いて WRP の感度を測定した結果が Fig. 10 である。

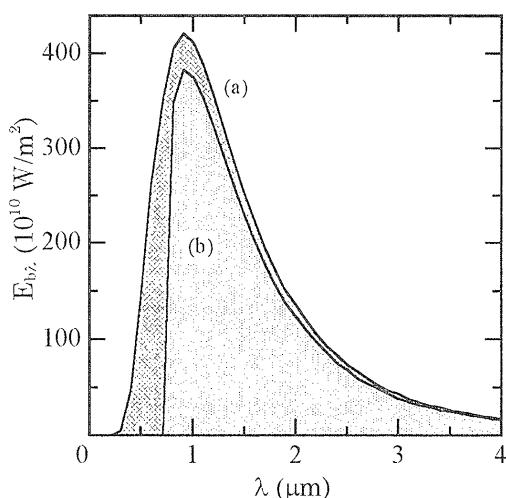


Fig. 9 Relation between the radiation energy and wavelength.

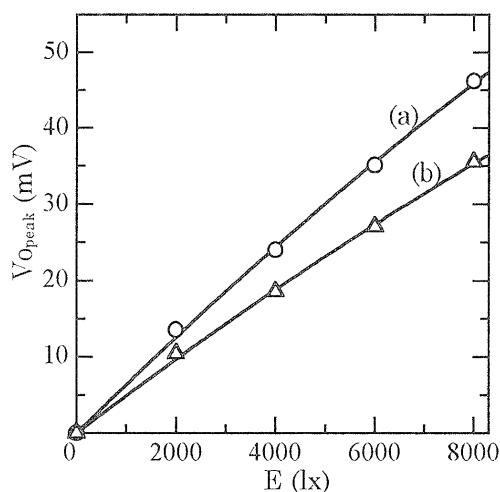


Fig. 10 Photo conversion characteristics.

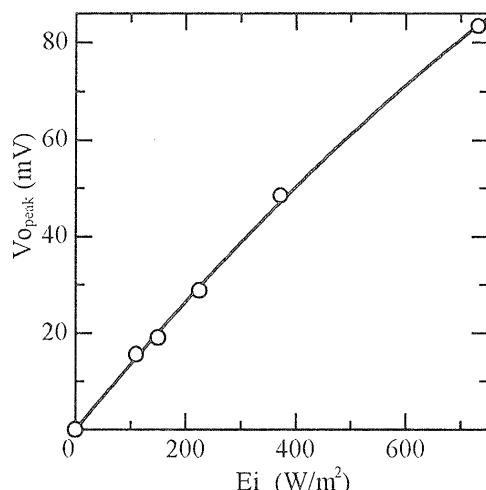


Fig. 11 Characteristics of photo conversion using infrared energy.

る。同図において(a)はフィルタを設置しない場合、(b)はフィルタを設置した場合の感度特性である。各照度において(a)曲線での値に対して(b)曲線の値は 75%である。この値は Fig. 9 で求めた透過エネルギーの値の比に一致するとみてよい。この事から WRP は可視光領域のみならず近赤外領域でも良好な感度を有していることが推量できる。

次に、赤外線ランプ光源（ケット科学社製 185W）を使用して WRP の赤外線領域での放射エネルギー特性を測定したのが Fig. 11 である。可視光線での応答と同様に放射エネルギーの変化に対しても良好な直線性を示し、近赤外線センサとしても十分な特性を有している事が確認された。

このように、WRP は可視光領域から近赤外領域に良好な感度を有しており、フォトトランジスタやフォトダイオード等のデバイスに比べ広帯域な光センサである。また、WRP の感度や応答時間は雑音等を考慮するとそれぞれ数 100 lx および 10 秒程度であり、現時点では一般に高感度照度計等に使用されている焦電素子（感度：数 lx、応答時間 5 秒程度）<sup>7)</sup>にはおよばないものの、LMF の基板部分をより薄くすること等により性能の改善が期待できる。

## 5. あとがき

RF スパッタ法により低キュリー温度磁性膜 LMF を作製し、酵素反応熱による応答特性、並びに広帯域光センサ WRP を構成し白色光および赤外領域の感度特性について考察した。

LMF は物理的にも化学的にも極めて安定な素子であり、従来の光センサで対応できない環境での動作が可能である。また、受光面に放射吸収物質を塗布する必要がないので、不要な吸収または反射の要因がないので広い波長領域で良好な特性が期待できる。

また、WRP は従来用いられてきた原理による光センサとは異なり、光による磁気特性の変化という新しい原理に基づいて動作し、構成が簡略で、小型、軽量の光センサを実現できる。

## 文 献

- 1) 安室善史、長田 洋、石井 修、島津誠一、千葉茂樹、閔 享士郎、高橋 強、吉田豊彦：電気学会マグネティックス研究会資料、MAG-96-153 (1996).
- 2) 安室善史、長田 洋、千葉茂樹、岡 英夫、田山典男、閔 享士郎：日本応用磁気学会誌、22, 685 (1998).
- 3) K. Mosbach, 佐藤行雄：蛋白質核酸酵素、30, 285 (1985).
- 4) 吉田豊彦、赤井正徳、川村 崇、長田 洋、千葉茂樹、菊池 孝、閔 享士郎：平成 9 年度電気関係学会東北支部連合大会、1G-5 (1997).
- 5) 吉田豊彦、小原豊直、長田 洋、千葉茂樹、菊池 孝、閔 享士郎：平成 10 年度電気学会全国大会、669 (1998).
- 6) 小原豊直、高橋 司、安室善史、千葉茂樹、徳田春男、吉田豊彦、長田 洋、閔 享士郎、高橋 強：平成 10 年度電気関係学会東北支部連合大会、2G-6 (1998).
- 7) 高木克己、山田祥二：わかりやすい半導体光物理（産報、1969）.
- 8) 伊吹順章、吉沢達夫：光導電素子（日刊工業新聞社、1965）.