日本応用磁気学会誌 26,445-448 (2002)

# Fe203-Bi203-PbTi03系酸化物薄膜における磁界による誘電率変化

# Dielectric Permittivity Changes with Magnetic Field in Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·PbTiO<sub>3</sub> System Oxide Films

加島 篤\*<sup>1</sup>・中山 亮\*<sup>1</sup>・井上光輝\*<sup>2,3</sup>・藤井壽崇\*<sup>4</sup> \*<sup>1</sup> 北九州工業高等専門学校,福岡県北九州市小倉南区志井 5-20-1 (〒 802-0985) \*<sup>2</sup> 豊橋技術科学大学,愛知県豊橋市天伯町雲雀ヶ丘 1-1 (〒 441-8580) \*<sup>3</sup> さきがけ研究 21,科学技術振興事業団,埼玉県川口市本町 4-1-8 (〒 332-0012) \*<sup>4</sup> 愛知工科大学,愛知県蒲郡市西迫町馬乗 50-2 (〒 443-0047)

A. Kajima<sup>\*1</sup>, R. Nakayama<sup>\*1</sup>, M. Inoue<sup>\*2,3</sup>, and T. Fujii<sup>\*4</sup>

\*1Kitakyushu National College of Technology, 5-20-1 Shii, Kokura-minami-ku, Kitakyushu, Fukuoka, 802-0985

<sup>\*2</sup>Toyohashi University of Technology, 1-1 Hibarigaoka, Tempaku-cho, Toyohashi, Aichi 441-8580

\*3PRESTO21, JST, Kawaguchi, Saitama 332-0012

<sup>\*4</sup>Aichi University of Technology, 50-2 Manori, Nishihazama cho, Gamagori, Aichi 443-0047

In Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·PbTiO<sub>3</sub> system thin films prepared by rf-reactive sputtering, the real part,  $\varepsilon_r'$ , of dielectric permittivity, was changed by applying a magnetic field H. The  $\Delta \varepsilon_r'$  vs. Hcurves of the films subjected to annealing at various temperatures were strongly correlated with their magnetization properties. The maximum relative value of  $|\Delta \varepsilon_r'(H)/\varepsilon_r'|$  reached as much as 1.0%. A  $\Delta \varepsilon_r'(H)$  curve can be reconstructed by a simple model based on uniform magnetization.

Key words: magnetic oxide thin films, reactive sputtering, dielectric constant

## 1.はじめに

室温で強磁性と強誘電性が共存する Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·PbTiO<sub>3</sub> 三元 系酸化物スパッタ薄膜<sup>1-3)</sup>において,誘電率が磁界印加によって変 化し,磁気と誘電性の間に相互作用が存在することを既に報告し た<sup>4)</sup>.このような現象は磁性ガーネット等強磁性酸化物薄膜では 全く観察されないことから,新しいタイプの電気磁気効果と考え られ,新規の機能性薄膜電子デバイスへの応用を拓く可能性が期 待される.

今回は、磁界印加による誘電率変化がスパッタ膜の磁化特性に 密接に関連した現象であることを示す.まず、磁化特性は熱処理 温度によって大きく変化するので、磁界による誘電率変化の熱処 理温度依存性を調べた.次に、交番電界の周波数を1 Hzから1 MHzの間で変化させたときの複素誘電率(比誘電率と損失係数) の磁界による変化を詳細に測定した.更に、磁界による誘電率変 化の表式について、一様磁化回転による簡単なモデルを提唱し、 このモデルで実験結果を極めてよい一致で記述できることを示す.

#### 2.実験方法

今回の研究で用いたスパッタ薄膜のターゲット組成としては、

日本応用磁気学会誌 Vol. 26, No. 4, 2002

以前の研究から、比較的大きな自発磁化をもつ 0.70Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.18 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.12PbTiO<sub>3</sub> を選定した.

試料作製は、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、アルゴン・酸素混合ガス(流量比 3.00 CCM / 4.50 CCM、全圧 25 mTorr)の反応性雰囲気中でスパッタを行った. ターゲットには、高純度の  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、PbTiO<sub>3</sub>の粉末を 秤量,混合した粉末ターゲットを用いた.

大気中の高温熱処理にも耐えられるように、下地基板には低抵 抗の n 型 Si ウエハー(電気抵抗率  $\rho$ =0.80 ~ 1.20  $\Omega$  cm)を用い た. 製膜中の基板温度は  $T_s$ =100~200°Cである.また、スパッタ 膜の膜厚は、表面粗さ計によって約 0.9  $\mu$ m であると決定された.

作製された膜は電気炉内で大気中熱処理を施した.熱処理時間 はすべて3時間である.X線回折装置(XRD)で結晶構造を調べ た後,試料振動型磁力計(VSM)を用いて室温で磁化曲線を測定 した.

熱処理した膜表面に Al 電極を蒸着し、下部電極の Si 基板の裏 面をサンドペーパーで磨き、傷つけ処理を施したあとで In を蒸 着、 オーミック接触を確保して誘電特性測定用の平行平板型薄膜 コンデンサを形成した.エレクトロメーターで測定した直流電気 抵抗率は $\rho \sim 1 \times 10^7 \Omega m$  で、これらの膜が高い絶縁性をもつこと が分かった<sup>4)</sup>.

試料を黄銅製の静電シールドボックス中に納め、電磁石のギャ ップ中に設置して磁界を印加した.磁界はガウスメーターで計測 した.シールドボックスをセラミックヒータで加熱し、測定時の 試料温度が 50±0.01 ℃一定に保持されるように制御した.

1 Hz ~ 100 kHz の周波数帯域における誘電率変化の測定回路 を Fig.1(a)に示す. 試料の薄膜コンデンサ  $C_x$  は交流ブリッジに 組み込まれており,  $C_x$  に流れる電流を精密抵抗  $R_1$  で,標準コ ンデンサ  $C_0$  の電流を可変抵抗  $R_2$  でそれぞれ検出する.  $R_2$  と 位相補正用抵抗  $R_3$  を調整してブリッジの平衡をとり,磁界掃引 時の容量変化  $\Delta C_x$  に対応するブリッジの不平衡出力電圧をロッ クインアンプで増幅し、参照信号に対する 90° 進相成分から比誘



Fig. 1 Circuit diagrams for measuring dielectric constant in the (a) low- and (b) high- frequency regions.

(b)

電率変化  $\Delta \varepsilon_r'(H) \varepsilon$ ,同相成分から誘電損失変化  $\Delta \varepsilon_r'(H) \varepsilon$ 求め る.両者は,複素比誘電率  $\varepsilon_r^* = \varepsilon_r' - j \varepsilon_r''の磁界による変化分$  $(<math>\Delta \varepsilon_r^*(H)$ )の実部と虚部に相当する.印加磁界に比例したガウ スメーターの出力電圧( $V_H$ )を横軸に,ロックインアンプの出力電 圧を縦軸として,誘電率の磁界依存性を X·Y レコーダーで記録し た.

100 kHz を超える周波数領域では、*C<sub>x</sub>* や *C<sub>0</sub>* のインビーダンス が低下し発振器が過負荷状態となる.従って Fig.1(b)に示すように、C と R を入れ換えた交流ブリッジを採用した.ここでは、高抵抗 *R<sub>1</sub>*,*R<sub>0</sub>* による定電流を薄膜コンデンサ *C<sub>x</sub>* と標準コンデンサ *C<sub>0</sub>* に流し、 その電圧降下の不平衡成分を広帯域 OP アンプを用いた差動増幅器 で検出し、高周波用ロックインアンプで測定する.また二つの回路に おいて、低損失の微少コンデンサ *C<sub>p</sub>* を *C<sub>x</sub>* に並列に一時的に接続し て、ロックインアンプ等によって生じる位相ずれをチェックし、 Δε<sub>r</sub>'(*H*)と Δε<sub>r</sub>''(*H*)の分離を確実にしている.なお、100 kHz にお いて二つの方法で測定結果が完全に一致することを確認した.

#### 3.実験結果と考察

大気中熱処理した試料の CuKa 線による XRD 測定結果を Fig.2 に示す. 磁化を持たない as deposited 膜の回折パターンは ハローパターンであり, アモルファス状態であることを示してい る.一方,500 ~ 600 °Cで熱処理した試料において, ペロブスカ イト構造を有する常磁性 BiFeO<sub>3</sub>・PbTiO<sub>3</sub> 固溶体結晶の弱い回折 線が認められる. 熱処理温度  $T_a=700$  °Cでは, ペロブスカイト型 結晶の回折線がより明瞭に現れている. これらの回折線は過去の 研究から,熱処理によって膜表面に偏析した強磁性でない結晶に よるもので,強磁性は膜内部のアモルファス相から発現している ことが確認さている<sup>2</sup>. VSM で測定したこれらの試料の磁化曲 線を Fig.3 に示す.  $T_a=500$  °Cでは飽和磁化 4 $mM_{s}$ , 保磁力  $H_c$ 



Fig. 2 X-ray diffraction patterns  $(CuK_{\alpha})$  for various annealing temperatures.



Fig. 3 Magnetization curves of the films referred in Fig. 2, where H was applied perpendicular to the film plane.

共に小さいが,600 °Cでは  $4\pi M_s = 250 \text{ kG}$ ,  $H_c = 0.56 \text{ kOe}$  に 増加している.700 °Cの膜では飽和磁化が僅かに減少する一方で 保磁力は  $H_c = 4.9 \text{ kOe}$  と急激に増加した.このような高保磁力 の原因は PbM (鉛へキサフェライト)の析出が考えられるが,XRD や電子線回折では全く検出できなかった.むしろこの強磁性は, ランダムな構造の中で局所的にスピンの方向に揺らぎを伴うよう な,ある種のフェリ磁性的スピン形態から生じたものと推察され る.

まず,磁界による複素誘電率の実部の変化  $\Delta \varepsilon_r'(H)$ について述 べる. Fig.4 は熱処理温度を変えた試料の f=10 Hz,1 kHz および 100 kHz で測定した結果を示す. 横軸は印加磁界 H,縦軸は比誘 電率の変化量  $\Delta \varepsilon_r'(H)$ であり, H=10 kOe での比誘電率  $\varepsilon_r'(E)$ する相対誘電率変化  $\Delta \varepsilon_r'(H)/\varepsilon_r'$ として表している. ヒステリシス の形状は熱処理温度によって大きく異なるが,  $\Delta \varepsilon_r'(H)/\varepsilon_r'$ が極小 となる磁界は測定周波数には無関係に膜の保磁力に一致している. また,  $T_a=500$  °Cの場合と比較して, 600 °C, 700 °Cの試料は相 対誘電率変化も大きいことから, この現象が飽和磁化や保磁力等 磁化過程を強く反映したものであることが分かる.



Fig. 4  $\Delta \varepsilon_r'(H)/\varepsilon_r'$  curves of the films used in Fig. 2 measured at various frequencies, where *H* was applied perpendicular to the film plane.

 $\Delta \varepsilon_r'(H)/\varepsilon_r'$ のヒステリシス曲線は測定周波数によっても大幅な 振幅の変化がみられる.ここで,熱処理温度をパラメータに,相 対誘電率変化の最大値 |  $\Delta \varepsilon_r'(H)/\varepsilon_r' |_{max}$ の周波数依存性を Fig.5 に 示す.  $T_a=600$  °Cの膜は, f = 1 Hz ~ 100kHz の広い周波数帯域 において大きな変化はなく 0.12 ~ 0.18 %の値を保っている.ま た,700 °Cの試料では |  $\Delta \varepsilon_r'(H)/\varepsilon_r' |_{max}$ は周波数増大と共に急激に 減少するが, f=1 Hz では 1 %に達する大きな変化を生じている.

一方,磁界による複素誘電率の虚部の変化  $\Delta \varepsilon_r$ "(*H*)は,実部の 変化  $\Delta \varepsilon_r$ '(*H*)に比べて小さく,低周波数域では全く検出されない ものもある.熱処理温度 600 °Cの試料をf = 1 H z ~ 1 MHz の 周波数範囲で  $\Delta \varepsilon_r$ '(*H*)および  $\Delta \varepsilon_r$ "(*H*)を測定した結果を Fig.6 に示 す.ここで  $\Delta \varepsilon_r$ '(*H*)および  $\Delta \varepsilon_r$ "(*H*)を測定した結果を Fig.6 に示 す.ここで  $\Delta \varepsilon_r$ '(*H*),  $\Delta \varepsilon_r$ "(*H*) は膜の比誘電率  $\varepsilon_r$ 'で割った値で表示 している.この試料では,1 kHz 以下の周波数領域においても僅 かながら  $\Delta \varepsilon_r$ "(*H*)成分が観察される.100 kHz 以上の周波数域で は  $\Delta \varepsilon_r$ '(*H*)が減少する一方で  $\Delta \varepsilon_r$ "(*H*)が増加し,1 MHz ではそ の大きさが逆転し,数 MHz 以上の高周波域になると交流ブリッ ジ回路の平衡をとるのが困難になってしまう.これは、薄膜コン デンサの内部に位相ずれを生じる何らかの原因があると推察され



Fig. 5 Frequency dependence of  $|\Delta \varepsilon_r'(H)/\varepsilon_r'|_{max}$  as a function of the annealing temperature.



Fig. 6  $\Delta \varepsilon_r'(H)/\varepsilon_r'$  and  $\Delta \varepsilon_r''(H)/\varepsilon_r'$  curves of the film annealed at 600 °C in the frequency range from 1 Hz to 1 MHz.

る. この原因として、前に述べたように熱処理によって膜は均質 なアモルファスではなく、膜表面には BiFeO<sub>3</sub>・PbTiO<sub>3</sub> ペロブス カイト相の析出があること、また下部電極に用いた Si 基板と In 電極の間も完全なオーミック接触でないために高周波域で位相遅 れを生じ、見かけの誘電損失の変化  $\Delta \varepsilon_r$ "(*H*)として観測されたも のと考えられる.

次に,磁界による誘電率変化を説明するための単純な現象論的 モデルについて述べる.我々の試料は,磁界印加方向によらず同 ーの磁化特性を持つので磁気的に等方的であると考えられる(例 えば参考論文 4)の Fig.4).そして強磁性を担う磁化がアモルファ ス母体中に空間的に無秩序に局在して分布し,かつそれぞれの局 在磁化は飽和磁化  $M_s$ を持つものと仮定する.まず直流外部磁界 Hによって磁化 Mを H方向に揃えた飽和状態から,Hを減じた ときに Mは Hの周りに一定の角度  $\theta$ だけ回転(傘を開くように 空間的に一様に回転)を受けるものとする.すなわち M(H)=  $M_s cos \theta$ . 更に Fig.7 のように電界  $\tilde{E}$  と磁界 Hに垂直な磁化成分  $| \mathbf{b} \times (\mathbf{M} \times \mathbf{b}) |$ ,(但し $\mathbf{b} = H / H$ :Hの単位ベクトル)の大きさ に依存して, $\tilde{E}$ による電気分極が変化するものとする.すると実 験結果は式(1)によってうまく説明できる:

$$\frac{\Delta \varepsilon_{\mathbf{r}'}(H)}{\varepsilon_{\mathbf{r}'}} = -\zeta |\mathbf{b} \times (\mathbf{M} \times \mathbf{b})|^2 = -\zeta M_s^2 \sin^2 \theta.$$
(1)

ここでとは正の定数である.

Fig.8 中の実線は、Fig.3 の磁化曲線 (f=1 kHz) から、角度  $\theta = \cos^{-1}(M(H)/M_s)$ 、( $0 \le \theta \le \pi$ )を求め、式(1)の計算で求めた  $\Delta \varepsilon_r'(H)/\varepsilon_r'$ を示す.但しては実測値と一致するように選んだ.







Fig. 8 Fitting of the  $\Delta \varepsilon_r'(H)/\varepsilon_r'$ - curve in Fig. 4. The solid curves are calculated according to Eq.(1).  $\bigcirc$  represents the experimental value.

図から見られるように上述のモデルで実験結果をよく再現できる ことが分かる.これらは実験した全ての試料に対してもよい一致 が見られた.Fig.8の三つの曲線の  $\zeta$ の値は $(1.9 \sim 5.8) \times 10^6$  (G<sup>2</sup>) となり、同一膜組成でも熱処理温度によって異なる値を持ち構造 を反映した量といえる.更にこのモデルでは、飽和磁化が小さく 面内、垂直両方向で測定した磁化曲線に変化が見られない場合に、 磁界印加方向によらず同じ  $\Delta \varepsilon_r'(H)$ 曲線を描く理由も説明できる.

### 4.まとめ

高周波反応性スパッタ法で作製した  $Fe_2O_3$ · $Bi_2O_3$ ·PbTiO<sub>3</sub> 鉄基 強磁性酸化物薄膜において、磁界による誘電率の変化を熱処理温 度や測定周波数を変えて測定した.その結果、誘電率変化の大き さやヒステリシスの形状は、熱処理後の磁化特性を強く反映して 大きく変化した.一方、相対誘電率変化  $\Delta \varepsilon_r'(H)/\varepsilon_r$ ·は周波数依存 性を有し、最大で1%に達した.また、1 MHz を超える周波数 では誘電損失の磁界による変化  $\Delta \varepsilon_r'(H)$ か顕著に観察されたが、 これは対向電極に Si 基板を用いたことによる薄膜コンデンサの寄 生容量等の影響で、 $\Delta \varepsilon_r'(H)$ 成分に位相遅れが生じた結果と考え られる.従って電極材料を吟味することによって、より理想的な 平板コンデンサを形成して、より高周波域の誘電率変化の測定が できるよう素子改良に取り組んでいる.

本研究では磁界による誘電率変化を容量変化として検出している.しかし容量は磁気ひずみ等によって生じる幾何学的な形状変化によっても生じる.今回用いた試料は弾性的に固い厚い Si 基板を用いているので直接磁気ひずみを測定することは困難であるが、 $10^2 \sim 10^3$ の容量変化を磁気ひずみで説明するのは無理があると思われる.むしろ本質的に磁界によって膜の誘電率が変化を受けることを検証するために、変位電流の磁界による変化の測定を試みており近く報告する予定である.

更に,誘電率変化の磁界依存性 Δε<sub>r</sub>(H)が,磁化の磁化回転に よる現象的モデルできわめてよい一致で再現できることが分かっ た.しかしこのような現象がなぜ生じるかは全く不明である.ミ クロな観点から現象発現機構の解明は今後の大きな研究課題とい えよう.

今後は、本現象の起源が真のME効果かどうか磁歪の可能性も 含めて検討し、確認のための実験を行う必要がある。更に |Δε<sub>r</sub>'(*H*)/ε<sub>r</sub>'|<sub>max</sub>の大きな試料を得るための組成探査を行うと共 に、試料の高透光性を活かした光波域での磁界による誘電率(屈 折率)変化の測定、電界印加による磁気特性変化といった双対効 果の測定などを進める予定である。

謝 辞 本研究において協力を頂いた北九州高専物質化学工学科 の山田憲二教授,松嶋茂憲助教授,電子制御工学科の太屋岡篤憲 助手,また本研究を遂行して下さった学生諸君,北九州高専専攻 科生産工学専攻平成 12 年度卒の中村優哉氏(現・九州工業大学 大学院生命体工学研究科 1 年)と電気工学科平成 12 年度卒の大 多英隆氏(現・九州工業大学情報工学部 3 年),西 大輔氏(現・ 金沢大学理学部 3 年),並びに電気工学科 5 年生の内山 誠氏, 岡村尚昭氏,沖村 亮氏,中村栄輔氏に,また実験装置につきま しては,東北大学電気通信研究所荒井研究室のご支援をいただい た.各位に感謝致します.本研究の一部は,平成 13 年度文部科 学省科学研究費基盤研究(C)および旭硝子自然科学系研究助成,大 幸財団学術研究助成の援助を受けて行なったものである.

## 文 献

- 1) A.Kajima,T.Kaneda,H.Ito,T.Fujii,I.Okamoto,T.Kimura and K.Ohdan: J.Appl. Phys.,69,3663(1991).
- A.Kajima, T.Kaneda, H.Ito, T.Fujii and I.Okamoto: J.Appl. Phys., 70, 3760(1991).
- A.Kajima, K.Ideta, K.Yamashita, T.Fujii, H.Nii and I.Fujii: Proc.Int.Conf. Ferrites , Tokyo and Kyoto, 452(1992)
- A.Kajima, Y.Nakamura, M.Inoue and T.Fujii: J.Magn.Soc.Jpn.,25, 875(2001)

2001年10月4日受理, 2002年1月17日採録