

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年5月22日現在

機関番号：11101

研究種目：基板研究A

研究期間：2009～2012

課題番号：21246019

研究課題名（和文）マルチフェロイクス高感度磁気センサ用ナノ材料のシナジー特性と素子構造

研究課題名（英文）Multiplication properties of multi-ferroic nanomaterial and micro magnetic sensor

研究代表者

古屋 泰文（FURUYA YASUBUMI）

弘前大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：20133051

研究成果の概要（和文）：磁歪と圧電効果の相乗効果を利用した高感度磁気センサの開発と微細加工でマイクロ磁気センサを試作した。磁歪薄帯 FeSiB (50 μm) と PZT (C-3) の三層構造の磁気センサは、共振周波数 74kHz で高出力を発現した。0.001Hz～100Hz 広域帯では、同一感度で検知可能、0.1Hz～100Hz 帯では、0.001 Oe の微小磁場まで検知できた。10 μm 厚の Si 基板上 FePd 膜を積層したカンチレバー型のマイクロ磁気センサは、30 Oe 以下の低磁場で、0.15-0.6 μm/Oe の感度を示した。

研究成果の概要（英文）：Multiplication effect of ferromagnetic/ferroelectric composite for application of multi-ferroic magnetic sensor with high sensitivity was investigated and a micro device was fabricated. Magnetic sensor designed by magnetostrictive FeSiB(50 μm) film /PZT(C-3)/ FeSiB(50μm) three layers outputted high voltage at a resonance frequency, 74 kHz. While, the sensor exhibits same sensitivity in AC frequency range of 0.001Hz～100Hz and can analyzes low magnetic field of 0.001 Oe in a range of 0.1Hz～100Hz. Micro cantilever sensor of FePd film/Si(10 μm) by MEMS fabrication process exhibited sensibility of 0.15-0.6μm/Oe in low magnetic field under 30 Oe.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	13,500,000	4,050,000	17,550,000
2010年度	11,200,000	3,360,000	14,560,000
2011年度	5,800,000	1,740,000	7,540,000
2012年度	4,600,000	1,380,000	5,980,000
年度			
総計	35,100,000	10,530,000	45,630,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学、構造・機械材料

キーワード：マルチフェロイク材料、磁気・電気効果、磁気センサ、マイクロ加工プロセス

1. 研究開始当初の背景

(1) 日米研究者(弘前大、東工大、メリーランド大、バージニア工科大等)で発見されつつある、マルチフェロイク材料:磁歪材(Magnetostrictive)と圧電材(Electric)の複合化による相乗効果(ME 効果)が、従来のホール素子や磁気抵抗素子の磁気センサ感度を大きく超える可能性をもつ。しかし、要素間エネルギー交換の詳細なメカニズムは、不明である。

(2) この複合体の ME 効果を利用すると、従来の単体複合化よりも低エネルギーで、高速に応答する多機能センサの可能性があり、さらに、小型集積機能デバイスの実現が可能な新分野である。ゆえに、固体物理学から電子デバイス・機械材料分野まで、広い範囲で注目されている。

2. 研究の目的

(1) マルチフェロイク構成要素となる磁歪材と圧電材の機能物性を評価し、それらを複合化して相乗効果を調べる。同時に、ヘテロ構造と機能相乗のメカニズムを解明する。

(2) マルチフェロイク高感度磁気センサの最適な設計を行う。

(3) 微細加工 (MEMS) によるプロトタイプのカンチレバー(片持ち梁)型磁気センサを試作する。

3. 研究の方法

(1) フェロイクス構成要素材、強磁性・磁歪合金については、Fe-Ga、Fe-Pd、Fe-Co 系、アモルファス FeSiB 合金を、液体急冷法またはマグネトロン・スputタリング法で、厚さ 100nm ~ 100 μ m の薄帯を作製し、EPMA で合金組成を、SEM で積層構造を、XRD で結晶構造、光てこ法および磁歪ゲージ法で磁歪を、VSM で磁気特性を調べる。もう 1 つの構成要素である圧電体(強誘電体化合物)は、PZT の成膜化と同時に、材料特性が既知である市販品を購入し、作製した磁歪材と複合化し、それらの機能の相乗効果を調べる。

(2) 厚さの異なる磁歪薄帯と、厚さおよび材料特性(特に、比誘電率と圧電出力定数)の異なる PZT と積層型コンポジットをスputタまたは接着することにより、マルチフェロイク磁気センサを試作する(Fig. 1(b, c))。この L-T 型(PZT の分極は厚さ方向、駆動磁場は長さ方向に印加)磁気センサに、DC バイヤス磁場下、AC 駆動磁場(0.001Hz~80kHz)印加時に発現する分極電荷をチャージアンプ

で電圧に変換して評価する(Fig. 1(a))。

(3) プロトタイプのカンチレバー型磁気センサは、厚さ 10 μ m の SOI(Silicon on Insulator) デバイス層の Si 上の酸化膜を介して FePd を積層し、余分な FePd 層をエッチングで除去する。次に Si デバイス層をプラズマエッチングすることにより、カンチレバーを形成する。

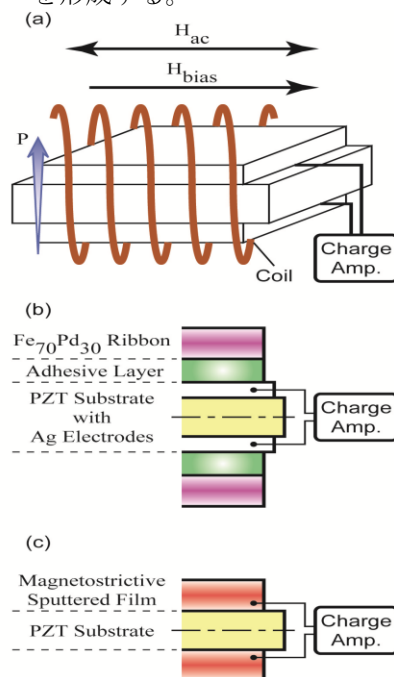


Fig. 1. ME 効果測定図(a)、FePd 薄帯/PZT/FePd 薄帯 (b)と FePd 薄膜/PZT/FePd 薄膜(c) 三層コンポジット

4. 研究成果

(1) 強磁性 Fe-Pd 薄膜・薄帯の結晶構造と磁気特性

フェロイクス構成要素材 Fe-Pd 薄膜(1~10 μ m)はマグネトロン・スputタ法で、薄帯(30~90 μ m)は急冷凝固法で作製された。作製後、EPMA で確認された合金組成は、ほぼ Fe:70at%, Pd:30at%であった。次に、Fe-Pd 薄膜(1.5, 10 μ m)と薄帯(30 μ m)の XRD を Fig. 2 に示す。磁性形状記憶合金である Fe₇₀Pd₃₀ 急冷薄帯(a)は、室温においてマルテンサイト相(fct 構造)とオーステナイト相(fcc 構造)2相から成り、(200)ピークが強いことから(100)集合組織を持つことが判る。また薄膜(b, c)でも、強い(111)ピークと弱い(200)ピークが確認され、いずれも2相から成る。

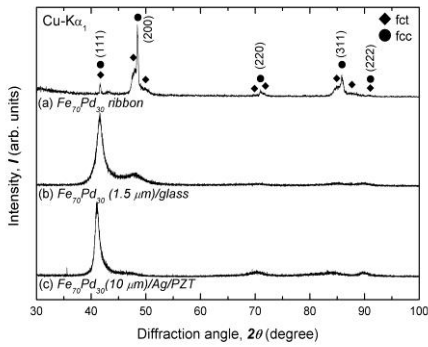


Fig. 2. Fe₇₀Pd₃₀ 急冷薄帯および薄膜の XRD

Fe₇₀Pd₃₀ 急冷薄帯の断面図を Fig. 3 に示す。Fig. 3(a) の□部分 b を拡大する (c) と、厚さ方向と平行にマルテンサイト双晶界面が確認され、状態図からは 300K で不安定と考えられるマルテンサイト相が、Fe₇₀Pd₃₀ 急冷薄帯に存在することが判った。

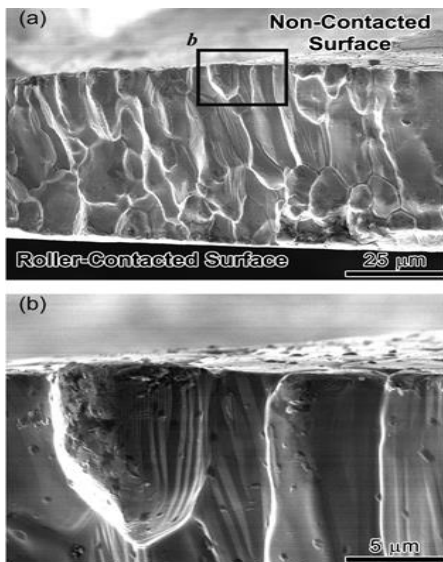


Fig. 3. Fe₇₀Pd₃₀ 急冷薄帯の断面図

Fe₇₀Pd₃₀ 急冷薄帯と薄膜の磁歪特性を Fig. 4 に示す。飽和磁歪は、膜厚と共に増加し、30 μm の薄帯で 98 ppm に達する。この磁歪量は、Fe₈₀Ga₂₀ 薄膜と FeCo 薄膜から得られる 160ppm と 128ppm より、小さいが、次の節で、PZT と複合化したとき、機能の相乗効果すなわち、ME 効果が大きくなることが判る。

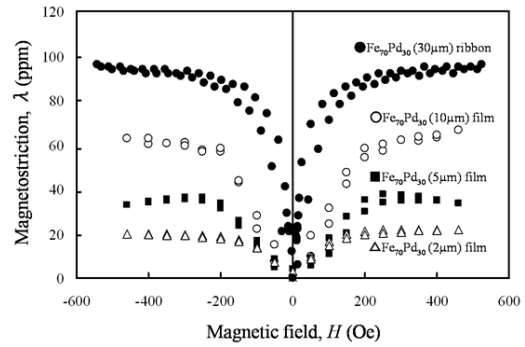


Fig. 4. Fe₇₀Pd₃₀ 急冷薄帯と薄膜の磁歪特性

(2) Fe₇₀Pd₃₀/PZT (C-91)/ Fe₇₀Pd₃₀ コンポジットの ME 出力

マルチフェロイク磁気センサの出力は、AC 駆動磁場を印加したとき発現する PZT 両面の電荷量を電圧に変換して測定する。

Fig. 5 は、PZT (C-91, 厚さ: 260 μm、広さ: 20 × 10 mm²) 基板の両面に 2 μm の Fe₇₀Pd₃₀, FeCo, Fe₈₀Ga₂₀ 膜をスッパタした ME 磁気センサの、AC 駆動磁場に対する ME 出力電圧の関係を示す。Fe₇₀Pd₃₀, Fe₈₀Ga₂₀ 膜から成る磁気センサの出力は、100 Oe 以下の低磁場で急激に増加し、磁気センサに適する。さらに、Fe₇₀Pd₃₀ 膜の出力は Fe₈₀Ga₂₀ 膜の 6 倍に達し、Fe₈₀Ga₂₀ 膜を使用した磁気センサ [1] より最適であることが判る。一方、FeCo と Ni 膜を用いた磁気センサの出力は、100 Oe 以上の磁場で増加し、大きなバイヤス磁場を必要とする。

ゆえに、Fe₇₀Pd₃₀ ME 磁気センサは、従来、磁歪材に Terfenol-D [2] を使用した ME 磁気センサが、1000 Oe 以上の大きな DC バイヤス磁場を要し、マイクロデバイスに不向きな欠点も克服できた。

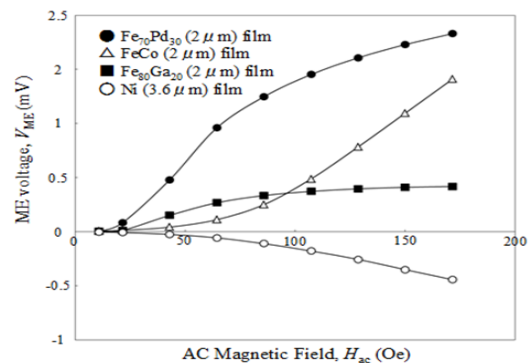


Fig. 5. マルチフェロイク磁気センサの ME 出力

(3) ME 出力の PZT の電圧出力定数 g_{33} 依存
 下表に PZT (C-91), (C-62) と (C-3) の電圧出力定数と比誘電率を示す。

	C-91	C-62	C-3
圧電出力定数 g_{33} (V-m/N)	13.6	24.4	32.4
比誘電率 $\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$	5500	2600	510

圧電出力定数は、圧電体に応力を加えた場合、どれだけの電界が発生するかを表す。この定数が大きいほうが同じ力、振動で発生電圧が高く、機械的品質係数 Q_m も大きい。 Q_m が大きい PZT は、共振周波数に一致する振動を外界から受けた時だけ振幅が成長し、逆に、 Q_m が小さい材料では、共振周波数とは少々違う周波数の振動にも反応できる。

Fig. 6 は、PZT (C-91, C-62), 厚さ (160, 260 μm) と $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ 薄膜 (3.6, 10 μm) と薄帯 (30 μm) を用いて作製した ME 磁気センサの低周波 (0.07~100Hz) AC 磁場 ± 10 Oe に対する ME 出力 V_{ME} である。0.5~100Hz 間は一定値を示し、ブロードバンドで同一感度の測定が可能である。0.5Hz 以下は、計測器は拾う雑音のため、感度が低下する。曲線 (a) と (b) は PZT (C-91) と (C-62) の比較を示すが、後者の定数 g_{33} が前者の約 1.8 倍なのに対して V_{ME} は 8.8 倍大きくなる。次に、曲線 (b), (c) と (d) は、 $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ の厚さの比較である。 V_{ME} は磁歪膜の厚さに依存して大きくなる。

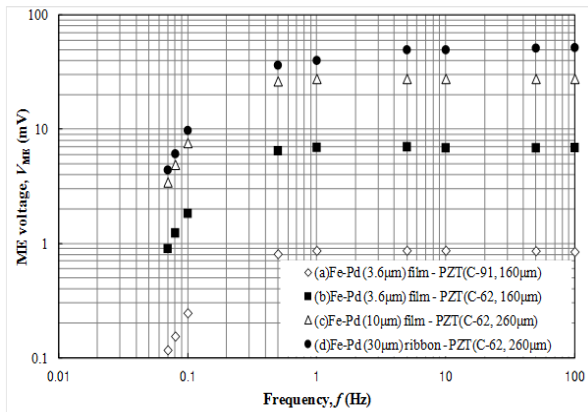


Fig. 6 低周波 AC 磁場帯の ME 出力特性

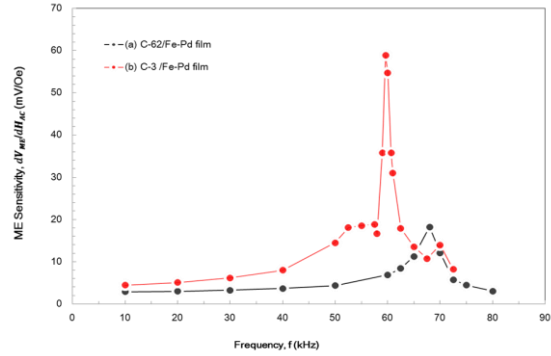


Fig. 7 高周波 AC 磁場帯の ME 出力特性

次に、 $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ (10 μm) を PZT (C-62, C-3) 基板両面に成膜して作製した ME 磁気センサの高周波 (10~80kHz) AC 駆動磁場に対する ME 出力感度を Fig. 7 に示す。出力感度は共振周波数 (60~68Hz) でピークとなり、特に、 g_{33} が大きい PZT (C-3) を用いた磁気センサのピーク値 60 (mV/Oe) は、PZT (C-62) の 3 倍の大きさとなる。

(4) 低周波ブロードバンド ME 磁気センサの最適設計

磁気センサとして要求が多い低周波帯、ワイヤレスで作動できる ME 磁気センサを試作するため、① DC 低磁場で高磁歪感度 ($d\lambda/dH$) の磁歪薄帯を使用。② バンドパスフィルタを組み込んだ低周波検出用チャージアンプの設計。①については、 $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ 薄帯に比べ、磁歪量は小さいが、弱磁場で $d\lambda/dH$ が 10 倍以上大きいアモツファス FeSiB 薄帯を用い、ME 磁気センサを作製する。

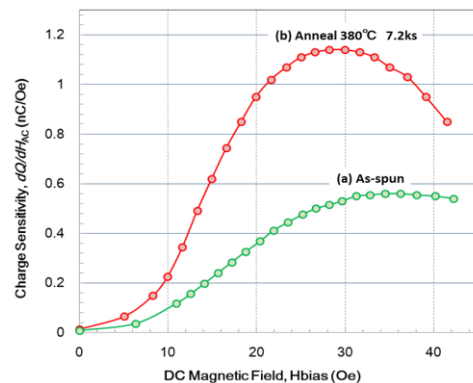


Fig. 8 $\text{FeSiB}/\text{PZT}(\text{C-91})/\text{FeSiB}$ 磁気センサの ME 出力電荷感度とバイヤス磁場

Fig. 8 は、 $\text{FeSiB}/\text{PZT}(\text{C-91})/\text{FeSiB}$ 3 層コンポジットの ME 出力電荷感度とバイヤス磁場の関係を示す。最高感度は DC バイヤス磁場

＝28~30 Oe 区間で、熱処理した FeSiB 薄帯使用した ME 磁気センサで発現した。

Fig. 9 は低周波検出用チャージアンプを設計回路図である。用いたオペアンプは AD745 (Analog Devices 製)である。回路図の左側がチャージアンプであり、右側は、チャージアンプの出力電圧をさらに増幅するのと帯域をもったバンドパスフィルターである。その特性は、帯域が $0.0159\text{Hz} < f < 1591\text{Hz}$ であり、増幅率は、 10 (V/nQ) である。さらに、ワイヤレス磁気センサ試作のため、DC バイヤス磁場はマグネットが発生させた。このプロトタイプ ME 磁気センサの結果を Fig.10 に示す。AC 駆動磁場 $\pm 0.1 \text{ Oe}$ に対する、チャージアンプの ME 出力電圧を示すが、 $0.01\text{Hz} \sim 100\text{Hz}$ の低周波帯で一定の出力電圧 1 (V) を発現した。なお、 100Hz 以上では低下した。

以上の結果から、低周波検出用チャージアンプとマグネットを組み込むことにより、 10 (V/Oe) の高感度を示す、ワイヤレスの ME 磁気センサが作製できることが確認できた。これまで報告されている ME 磁気センサの多くは、共振周波数に限られるのに対して、特に、需要の多い、 $0.01 \sim 100\text{Hz}$ の広域低周波で微小磁場を検出可能な高感度の磁気センサが可能である。

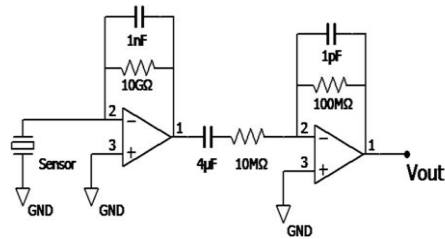


Fig. 9 低周波検出用チャージアンプを設計回路図

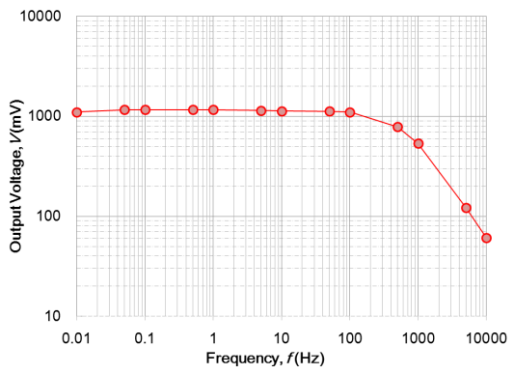


Fig. 10 AC 駆動磁場 $\pm 0.1 \text{ Oe}$ に対する、チャージアンプの ME 出力電圧

(5) 微細加工によるプロトタイプのカンチレバー型磁気センサを試作

FePd/Si カンチレバーの構想図を Fig. 11 に示す。カンチレバーの幅は $200\mu\text{m}$ 、長さは $500 \sim 2000\mu\text{m}$ の 4 種類を作製した。

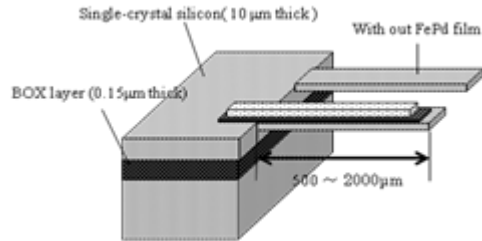


Fig. 11 FePd/Si カンチレバーの構想図

これらのカンチレバーの長さと同じに外部磁場を印加したとき、FePd 膜が伸長することによりカンチレバーの先端が Fig. 12 に示すように変位した。低磁場域では、カンチレバー長の 2 乗に比例して変位した。 $1000 \sim 2000 \mu\text{m}$ 長のカンチレバーでは、 30 Gauss 以下の低磁場域で、それぞれ $0.015 \sim 0.06 \mu\text{m/Gauss}$ 程度の傾きで変位した。磁場強度 $120 \sim 200 \text{ Gauss}$ で変位は飽和し、長さ $1500, 2000 \mu\text{m}$ では減少傾向もみられた。これは磁歪効果よりも強磁場により変位が引き戻される効果と考えられる。

次に、 $1000 \mu\text{m}$ 長のカンチレバーの共振特性を評価した。共振周波数は 9991.3 Hz 、 Q 値は約 1000 となり、FeGa/PZT/Si 構造のカンチレバー ($Q=56$, 共振周波数 333Hz) [1] と比べ、微細化により、高周波領域の共振周波数と高い Q 値をもつことが判った。共振周波数は、 $50 \sim 100 \text{ Gauss}$ の磁場に対して、 0.058 mV/Gauss の感度で高周波に変位した。

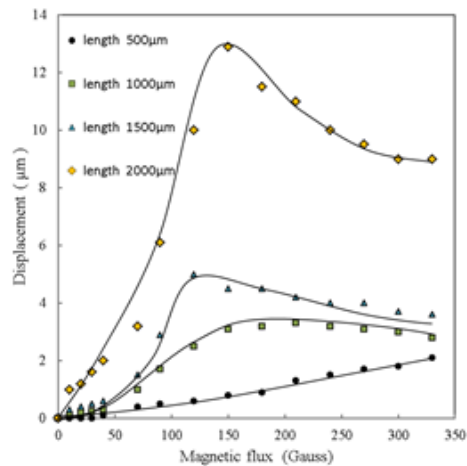


Fig. 12 FePd/Si カンチレバーの外部磁場に対する変位特性

- [1] Peng Zhao, Richard Suchoski, Manfred Wuttig and Ichiro Takeuchi APPLIED PHYSICS LETTERS 94,243507 (2009)
 [2] J. Ryu, A. V. Carazo, K. Uchino and H. Kim: Jpn. J. Appl. Phys., Part 1 **40** (2001) 4948

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 24 件)

- 1) Yoichi Kishi, Takeshi Kubota, Zenjiro Yajima, Teiko Okazaki, Yasubumi Furuya and Manfred Wuttig, "Microstructures of Fe-Pd Alloy Ribbons Subjected to Rapidly Solidified Melt Spinning", Materials Science Forum, 738-739 (2013)431-435, DOI:10.4028/www.scientific.net/MSF.738-739.431. (査読有)
- 2) Takeshi Kubota, Teiko Okazaki, Naoto Endo, Kosuke Mikami, Yasubumi Furuya, "Output Voltage in the FePd/PZT/FePd tri-layered MEC", Sensor and Actuator A, (査読有 in press). DOI:10.1016/j.sna.2012.11.021
- 3) Teiko Okazaki, Kosuke Mikami, Yasubumi Furuya, Yoichi kishi, Zenjiro Yajima Takeshi Kubota, "Magnetic properties of thin-film Fe-Pd alloy and magnetoelectric coupling in Fe-Pd/Ag/PZT/Ag/Fe-Pd laminate composites", J. Alloys Compd.(2011), DOI:10.1016/j.jallcom.2011.10.114 (査読有)
- 4) Yusuke Sado, Cihiro Saito, Yasubumi Furuya, Yoichi Kishi, Zenjiro Yajima, Teiko Okazaki, "Magnetoelectric Effect of Fe₃₀Pd₃₀ Ferromagnetic Shape Memory Alloy Film: Lead Zirconate Titanate Trilayer Composites at Low and High Magnetic Field Frequencies", JPN. J. Appl. Phys. **50**(2011) 113001-113006. (査読有)
- 5) Teiko OKAZAKI, Yasubumi FURUYA, 他 4 名, "Magnetoelectric coupling in Multi-ferro Fe-Pd/ PZT/Fe-Pd Laminate Composites", Advances in Science and Technology, **67** (2010) 98-103. (査読有)

[学会発表] (計 30 件)

- 1) Takeshi Kubota, Teiko Okazaki, Naoto Endo, Kosuke Mikami, Yasubumi Furuya, "Output Voltage in the FePd/PZT/FePd tri-layered MEC" (International Workshop on Piezoelectric Materials and Applications in Actuators 2012/4/24~25, Hirosaki, Japan)
- 2) Yoichi Kishi, Takeshi Kubota, Zenjiro Yajima, Teiko Okazaki, Yasubumi Furuya, "Microstructures of Fe-Pd Alloy Ribbons Subjected to Rapidly Solidified Melt-Spinning" (9th European Symposium on Martensitic Transformations ESOMAT 2012/9/14, Saint-Petersburg, Russia)
- 3) Teiko OKAZAKI, Yusuke Sado, Yasubumi Furuya, Yoichi Kishi and Zenjiro Yajima,

"Magnetic Properties of Thin-film Fe-Pd Alloy and Magnetoelectric Coupling in Fe-Pd/PZT/Fe-Pd Laminate Composites" (International Conference on Martensitic Transformation, 2011/9/5, Osaka, Japan)

- 4) Teiko OKAZAKI, Yasubumi FURUYA, Yusuke SADO, Yoshiyuki HAYASHI, Syunsuke SATO and Chihiro SAITO "Magnetoelectric coupling in Multi-ferro Fe-Pd/PZT/Fe-Pd Laminate Composites" 12th International Conference on Modern Materials & Materials Technologies 2010/6/6-11, Montecatini Terme, Italy)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

古屋 泰文 (FURUYA YASUBUMI)
 弘前大学・大学院理工学研究科・教授
 研究者番号：20133051

(2) 研究分担者

木村 久道 (KIMURA HISAMICHI)
 東北大学・金属材料研究所・准教授
 研究者番号：00161571
 室 英夫 (MURO HIDEO)
 千葉工業大学・工学部・教授
 研究者番号：00438912
 岡崎 禎子 (OKAZAKI TEIKO)
 弘前大学・大学院理工学研究科・研究員
 研究者番号：10003328
 峯田 貴 (MINETA TAKASHI)
 山形大学・理工学研究科・教授
 研究者番号：50374814
 宮永 崇史 (MIYANAGA TAKAFUMI)
 弘前大学・大学院理工学研究科・教授
 研究者番号：70209922
 岸 陽一 (KISHI YOICHI)
 金沢工業大学・工学部・教授
 研究者番号：70265370
 久保田 健 (KUBOTA TAKESHI)
 弘前大学・北日本新エネルギー研究所・准教授
 研究者番号：70400405
 飯島 高志 (IIJIMA TAKASHI)
 独立法人産業技術研究所・水素材料先端科学センター 主任研究員
 研究者番号：90356402
 (H21→H22：連携研究者)