様　式　Ｃ－１９、Ｆ－１９－１、Ｚ－１９　（共通）

科研費
KAKENHI

科学研究費助成事業　　研究成果報告書

平成 ２９ 年　 ５ 月 ２３ 日現在

機関番号：１１３０１
研究種目：基盤研究(B)（一般）
研究期間：2014～2016
課題番号：２６２８９２５３

研究課題名（和文）複機能物性を有する磁性金属－結晶質誘電体のナノ複相構造薄膜の創製

研究課題名（英文）Preparation of magnetic metal-dielectric crystal nano-composite films with multi-functional properties

研究代表者
増本　博（MASUMOTO, HIROSHI）

東北大学・学際科学フロンティア研究所・教授

研究者番号：５０２０９４５９

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費）　　12,600,000円

研究成果の概要（和文）：誘電体マトリックス中に磁性金属ナノ粒子が分散したナノ複相構造薄膜を作製し、新しい2種類の複機能物性を有する材料を創製した。鉄コバルト合金－フッ化マグネシウム系ナノ複相薄膜において、磁場の変化に伴い誘電率が変化する新しい現象、「トンネル磁気誘電（ＴＭＤ）効果」が室温で発現することを見出した。鉄コバルト合金－フッ化アルミニウム系ナノ複相薄膜において、透明強磁性体を開発するとともに、磁場の変化に伴い透過率が変化する新しい現象、「トンネル磁気光学（ＴＭＯ）効果」が室温で発現することを見出した。

研究成果の概要（英文）：In this research, we prepared the nano-composite thin films with new multi-functional properties, composed of magnetic metal nano-granule dispersed in the dielectric matrix. New magneto-dielectric effect, namely "Tunneling Magneto-Dielectric (TMD) effect" was discovered in nano-composite film composed of dielectric ceramics (MgF2) and magnetic metal nano-granule (FeCo).Optically transparent ferromagnetic films with tunable transmittance, namely " Tunneling Magneto-Optic (TMO) effect" material was developed in nano-composite film composed of dielectric ceramics (AlF3) and magnetic metal nano-granule (FeCo).

研究分野：ナノ複合機能材料学

キーワード：トンネル磁気誘電効果　トンネル磁気光学効果　複機能物性　ナノ複相構造薄膜　高周波軟磁気特性　磁性金属　誘電体

１．研究開始当初の背景
　ＩＴ社会の急速な発展と技術の多様化に伴い、近年、新しい多機能デバイスの開発が強く求められている。そのために新機能性や多機能性を有する電磁材料の開発が必須になっている。
申請者らはこれまで、磁性金属粒子と誘電セラミックス母相からなるナノ複相構造薄膜材料の基礎的研究を行ってきた。その結果、誘電セラミックス中に分散するナノ磁性粒子の粒径、組成、界面構造などを変化させることにより、GHz 帯域での優れた高周波軟磁気特性、トンネル型磁気抵抗効果（TMR）特性などの、高機能性を有する新規な薄膜磁性材料を見出し、実用化を図ってきた。上記のナノ複相薄膜の特異な特性の発現は、主に非晶質誘電体の母相を介した磁性金属ナノ粒子間のナノ量子効果により発現したものと考えている。
「ナノ複相構造薄膜材料」研究を発展させることにより、更に新しい複機能物性を発現出来ることが期待され、電子デバイス分野のさらなる発展に貢献することができる。

２．研究の目的
　ナノ複相薄膜の特異な特性の発現は、主に誘電体の母相を介した磁性金属ナノ粒子間のナノ量子効果により発現したものと考えられる。本申請の研究では、母相の誘電体の抵抗率や誘電率をより高くすることによって、さらなる新規な高機能化をめざす。具体的には、新たに考案した「パルス加熱型ナノ複相成膜法」および「差動排気型ナノ複相成膜法」の２つの成膜法を用いて、磁性金属−誘電体のナノ複相構造薄膜を作製し、その磁気・誘電・光の複機能物性を調べ、その発現メカニズムを明らかにすることを目的とする。

３．研究の方法
下記の(1)から(5)の手順に沿って、既存のタンデム型多元スパッタ法および、新しく開発した多元スパッタ法である「パルス加熱型ナノ複相成膜法」と「差動排気型ナノ複相成膜法」を用い、磁性金属−結晶質誘電体のナノ複相構造薄膜を作製し、その磁気・誘電・光の複機能物性を検討すると共に、その発現メカニズムを明らかにした。(1)ナノ複相構造を形成する磁性金属−結晶質誘電体の最適な組合せの探査。(2)「パルス加熱型ナノ複相成膜法」による３次元ナノ複相構造薄膜の作製。(3)「差動排気型ナノ複相成膜法」による磁性金属−結晶質誘電体のナノ複相構造膜の作製。(4)膜の基礎物性（構造、組織、組成など）と機能物性（磁気、誘電、光）の評価。(5)磁性-誘電性の複合化による高周波磁気特性、磁気遮蔽、磁界誘起誘電効果などの複機能物性の評価

４．研究成果
申請当初は予見できなかった新しい複機能物性を 2 種類（トンネル磁気誘電効果およびトンネル磁気光学効果）発見することに成功した。

（1） Co-HfN 系窒化物-磁性金属複合膜による高周波軟磁気特性
Co-HfN 系膜をマグネトロンスパッタ法により、広い組成範囲や成膜条件を検討しながら積層膜およびナノ複相膜を作製した。幅広い組成の Co-HfN 系膜を作製した結果、Co 濃度 30〜75 at.%の膜において、粒子サイズ数 nm の Co ナノ粒子を有する膜が得られた。特に、$Co_{58}Hf_{14}N_{28}$ の膜は、2GHz 付近の帯域の磁気共鳴周波数(fr)に鋭いピークを示す、理想的な高周波軟磁気特性を示すことを見出した。特性と膜表面の磁区構造の詳細な観察等の成果により、第 27 回日本セラミックス協会秋期シンポジウム「優秀賞」および平成 26 年度 日本セラミックス協会 東北北海道支部研究発表会 「優秀発表賞」（曹，増本ら）を受賞した。

（2）Co-(Bi-Ti-O)系強磁性金属複相膜−複酸化膜の積層構造薄膜の開発
酸化しやすい Co と、酸化物であるチタン酸バリウムを同時に成膜し、できるだけ Co が酸化しないような膜の作製を試みるため、新しく発案した差動圧力スパッタ（DPS）を設計、作製した。この装置を用いて、さまざまな実験条件によりナノ複相膜の作製を試みた。膜の構造、組織、微細構造、組成、界面反応などと実験条件の関係を詳細に調査することにより磁気抵抗効果の発現が認められた。新しい構造の装置設計と、その成果から第 27 回日本セラミックス協会秋期シンポジウム「優秀賞」（張，増本ら）を受賞した。

（3）新複機能物性「トンネル磁気誘電(TMD)効果」の発見と理論解明
$FeCo-MgF_2$ 系などのフッ化物-強磁性金属複合膜を作製し、新しい理論による「トンネル磁気誘電効果（TMD: Tunneling Magneto-dielectric Effect）」を発見した（電磁材料研究所および金研との共同研究）。誘電体は絶縁体でなければいけないという一般常識を覆し、1 対の FeCo ナノ金属粒子間の量子力学的トンネル効果によるスピン依存電荷分極に基づく『トンネル磁気誘電効果』によって電荷の移動が発現し、それが誘電率の起源となることを理論的に解明した。さらに室温においても磁場により誘電率が変化する磁気誘電効果を発現した。この成果は、Nature Communications（2014 年 7 月 22 日号）（小林，増本ら）に掲載された。これらの発展的研究により、国際会議 InterMag2015「Best Poster Award」（曹，増本ら）、日本セラミックス協会 2016 年年会「優秀ポスター発表賞」（張，増本ら）、日本金属学会 2016 年春期講演大会「第 26 回 優秀ポスター賞」（曹，増本ら）、

国際学会 PRICM2017「Best Poster Award」（荒明，増本ら）、第 29 回日本セラミックス協会秋期シンポジウム「最優秀賞」（曹，増本ら）および、「第 70 回 日本セラミックス協会 学術賞」（増本）を受賞した。

（4） 透明強磁性体の開発および新複機能物性「トンネル磁気光学(TMO)効果」の発見と理論解明

これまでに、磁性半導体や磁性酸化物において透明な磁性体の検討がされてきたが、室温では磁化が小さく、また十分な透明性が得られないなど、透明な強磁性体は実現されていなかった。本研究では、ナノメートル（1/1000000 ミリメートル）の微細複合構造を持つナノグラニュラー磁性体の研究開発を進め、可視光領域において高い光透過性を持ち、かつ強磁性併せ持つ薄膜材料の開発に成功した。この材料は、粒径が数ナノメートルの鉄-コバルト合金微粒子（グラニュール）が、フッ化アルミニウムの媒質（マトリックス）中に分散した構造を有している。この構造により、鉄-コバルト合金による強磁性とフッ化アルミニウムによる光透過性の両方の特性を同時に発揮することができた。さらに、この材料の光透過率は磁場の大きさを変化させることによって制御できることも見出した。これは、過去に報告の無い新しい磁気-光学効果であり、鉄-コバルト合金の強磁性グラニュール間の量子力学的トンネル効果によるスピン依存電荷振動に基づく『トンネル磁気光学効果（TMO: Tunneling Magneto-optic Effect）』に基づくことを原理的に明らかにした。この成果は、Scientific Reports（2016 年 9 月 28 日号）（小林, 増本ら）に掲載された。

５．主な発表論文等

〔雑誌論文〕（計 10 件）

(1) Y. Cao, N. Kobayashi, Y. Zhang, S. Ohnuma, H. Masumoto, Enhancement of low-field magneto-dielectric response in two-dimensional Co/AlF granular films, Applied Physics Letters, 査読有, 100(2017)072902, DOI: 10.1063/1.4976743

(2) Y. Cao, Y. Zhang, S. Ohnuma, N. Kobayashi, and H. Masumoto, Control of the static and high-frequency magnetic properties in perpendicular anisotropic Co-HfN granular films through insertion of HfN interlayers, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, 56(2017) 040307, DOI: 10.7567/JJAP.56.040307

(3) Y. Zhang, N. Kobayashi, S. Ohnuma, M. Nose and H. Masumoto, Structure, magnetic and dielectric properties of BaTiO$_3$-Co multi-layer nano-composite films, J. Magn. Magn. Mater., 査読有, 401(2016)925-928, DOI: 10.1016/j.jmmm.2015.11.006

(4) N. Kobayashi, H. Masumoto, S. Takahashi, and S. Maekawa, Optically transparent ferromagnetic nanogranular films with tunable transmittance, Scientific Reports, 査読有, 6(2016)34227, DOI: 10.1038/srep34227

(5) N. Kobayashi, T. Iwasa, K. Ishida, and H. Masumoto, Dielectric properties and magnetoelectric effects in FeCo-MgF insulating nanogranular films, J. Appl. Phys., 査読有, 117(2015)014101, DOI: 10.1063/1.4905275

(6) H. Kijima, S. Ohnuma, H. Masumoto, Y. Shimada, Y. Endo, and M. Yamaguchi, High noise suppression using magnetically isotropic (CoFe-AlN)/(AlN) multilayer films., J. Appl. Phys., 査読有, 117(2015)17E514, DOI: 10.1063/1.4917500

(7) M. Naoe, N. Kobayashi, S. Ohnuma, M. Watanabe, T. Iwasa, K. Arai and H. Masumoto, Ultra-high resistive and anisotropic CoPd-CaF$_2$ nanogranular soft magnetic films prepared by tandem-sputtering deposition., J. Magnetism and Magnetic Mater., 査読有, 391(2015)213-222, DOI: 10.1016/j.jmmm.2015.04.103

(8) Y. Cao, Y. Zhang, S. Ohnuma, N. Kobayashi and H. Masumoto, Structure and Isotropic High-Frequency Response of Co-HfN Nanogranular Films, IEEE Trans. Magn., 査読有, 51(2015)2801404, DOI: 10.1109/TMAG.2015.2438003

(9) N. Kobayashi, H. Masumoto, S. Takahashi, and S. Maekawa, Giant dielectric and magnetoelectric responses in insulating nanogranular films at room temperature, Nature Communications, 査読有, 5(2014)4417, DOI: 10.1038/ncomms5417

(10) M. Naoe, N. Kobayashi, S. Ohnuma, M. Watanabe, T. Iwasa, and H. Masumoto, Control of In-Plane Uniaxial Anisotropy of CoPd-CaF$_2$ Nanogranular Films by Tandem-Sputtering Deposition, IEEE Mag. Lett., 査読有, 5(2014)3700404, DOI: 10.1109/LMAG.2014.2372691

〔学会発表〕（計 50 件）

(1) H. Aoki Kijima, H. Masumoto, K. Arai and M. Yamaguchi, High frequency soft magnetic properties of (hcp-Co)-SiO$_2$, 61ST ANNUAL CONFERENCE ON MAGNETISM AND MAGNETIC MATERIALS (2016/10/31) NEW ORLEANS (USA)

(2) K. Araake, Y. Zhang, N. Kobayashi, S. Ohnuma, M. Nose, H. Masumoto, Structure, Magnetic and Dielectric Properties of Al$_2$O$_3$-Co Nano-Composite Films, 9th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (2016/8/1) 国立京都国際会館(京都府・京都市)

(3) 増本 博, セラミックスー金属ナノ複相薄膜による新複機能物性, 平成２８年度日本セラミックス協会北陸支部支部春季講演会(2016/5/27) 石川県工業試験場（石川県・金沢

市）
(4) 曹 洋、小林 伸聖、張 亦文、大沼 繁弘、増本 博, Structure and Magneto-dielectric Responses of 2D Co／AlF Granular Films, 日本金属学会 2016 年春期大会 (2016/3/23) 東京理科大学（東京都）
(5) Y. Zhang・H. Masumoto・N. Kobayashi・S. Ohnuma・M. Nose, Structure and Properties of C-Co Nano-composite Films by Hybrid Deposition Method, 日本セラミックス協会 2016 年年会 (2016/3/14) 早稲田大学(東京都)
(6) 小林伸聖, 岩佐忠義, 石田　今朝男, 増本　博, 高橋三郎, 前川禎通, 絶縁性 FeCo-MgF ナノグラニュラー膜の TMD 効果, 第 39 回 日本磁気学会学術講演会 (2015/9/8) 名古屋大学（愛知県・名古屋市）
(7) Y. Cao, Y. Zhang, S. Ohnuma, N. Kobayashi and H. Masumoto, Structure and High-Frequency Magnetic Properties of Co-HfN Nanogranular Films, the IEEE International Magnetics Conference (INTERMAG 2015) (2015/5/11) 北京（中国）
(8) 小林 伸聖, 岩佐 忠義, 石田 今朝男, 増本 博, 高橋 三郎, 前川 禎通, 絶縁性ナノグラニュラー膜のトンネル磁気- 誘電効果, 日本金属学会 2015 年春期大会 (2015/3/18) 東京大学（東京都）
(9) Y. Cao・Y. Zhang・S. Ohnuma・ N. Kobayashi ・H. Masumoto, Structure and properties of Co-HfN nanogranular thin films, 平成 26 度 日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会 (2014/11/6) 秋田市にぎわい交流館 AU（秋田県・秋田市）
(10) H. Kijima, H. Masumoto, Multilayered Co alloy nitride granular films for high frequency electromagnetic application, Conference Management by Scientists and for Scientists (2014/9/22) 成都（中国）
(11) Y. Zhang, N. Kobayashi, S. Ohnuma and H. Masumoto, Structure and Properties of $Co-BaTiO_3$ Nano-composite Films Prepared by Differential Pressure Sputtering, 日本セラミックス協会第 27 回秋季シンポジウム (2014/9/9) 鹿児島大学（鹿児島県・鹿児島市）
(12) Y. Cao, Y. Zhang, N. Kobayashi, S. Ohnuma and H. Masumoto, Structure and Properties of Co/HfN Multi-layered Thin Films, 日本セラミックス協会第 27 回秋季シンポジウム (2014/9/9) 鹿児島大学（鹿児島県・鹿児島市）
(13) Y. Zhang, N. Kobayashi, S. Ohnuma, H. Masumoto, High Resonance Frequency of Soft-magnetic $CoPd-SrTiO_3$ Nano-composite Films, IEEE International Conference on Microwave Magnetics 2014 (2014/6/29) 仙台国際センター（宮城県・仙台市）
(14) H. Kijima, Y. Zhang, N. Kobayashi, S. Ohnuma, H. Masumoto, P. Muralt, N. Setter, M. Yamaguchi, High frequency Electromagnetic properties of multilayer (Co-Ti-O)/(Bi-Ti-O) film, IEEE International Conference on Microwave Magnetics 2014 (2014/6/29) 仙台国際センター（宮城県・仙台市）

〔図書〕（計　0 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計　0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況（計　0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等
http://www.fris.tohoku.ac.jp/masumoto/top_home.htm

６．研究組織
(1)研究代表者
増本　博（MASUMOTO HIROSHI）
東北大学・学際科学ﾌﾛﾝﾃｨｱ研究所・教授
研究者番号：50209459

(2)研究分担者
野瀬　正照（NOSE MASATERU）
富山大学・芸術文化学部・教授
研究者番号： 70269570

小林　伸聖（KOBAYASHI NOBUKIYO）
電磁材料研究所・電磁気材料ｸﾞﾙｰﾌﾟ・主席研究員
研究者番号： 70205475

張　亦文（ZHANG YEWEN）
東北大学・学際科学ﾌﾛﾝﾃｨｱ研究所・助教
研究者番号：30579959

池田　賢司（IKEDA KENJI）
電磁材料研究所・電磁気材料ｸﾞﾙｰﾌﾟ・研究員
研究者番号： 40769569

(3)連携研究者

阿部　世嗣（ABE SEISHI）
電磁材料研究所・光材料ｸﾞﾙｰﾌﾟ・主席研究員
研究者番号： 20202666

大沼　繁弘（OHNUMA SHIGEHIRO）
電磁材料研究所・電磁気材料ｸﾞﾙｰﾌﾟ・主席研究員
研究者番号： 50142633