

Fe-SiO<sub>2</sub>グラニューラー膜のESRの角度変化

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 公開日: 2008-01-08 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 松田, 浩一, 金沢, 和明, ARIPIN, 光藤, 誠太郎, 出原, 敏孝, 梅本, 武, 本多, 茂男, 三谷, 誠司, MATSUDA, K, KANAZAWA, K, MITSUDO, S, IDEHARA, T, UMEMOTO, T, HONDA, S, MITANI, S メールアドレス: 所属:
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10098/1407">http://hdl.handle.net/10098/1407</a>

## Fe-SiO<sub>2</sub>グラニューラ膜の ESR の角度変化

### Angular dependence of ESR measurements in Fe-SiO<sub>2</sub> granular films

松田浩一, 金沢和明, Aripin, 光藤誠太郎<sup>A</sup>, 出原敏孝<sup>A</sup>,  
梅本 武<sup>B</sup>, 本多茂男<sup>C</sup>, 三谷誠司<sup>D</sup>

K.Matsuda, K.Kanazawa, Aripin, S.Mitsudo<sup>A</sup>, T.Idehara<sup>A</sup>,  
T.Umemoto<sup>B</sup>, S.Honda<sup>C</sup>, S.Mitani<sup>D</sup>

福井大学工学部,

*Faculty of Engineering, Fukui University, Fukui 910-8507, Japan*

<sup>A</sup> 福井大学遠赤外領域開発センター

*Research Center for Development of Far-Infrared Region,  
Fukui University, Fukui 910-8507, Japan*

<sup>B</sup> シャープ株式会社

*Sharp Co., Ltd.*

<sup>C</sup> 島根大学 総合理工学部

*Interdisciplinary Faculty of Science and Engineering, Shimane University*

<sup>D</sup> 東北大学 金属材料研究所

*Institute for Materials Research, Tohoku University*

### Abstract

X-band and millimeter wave electron spin resonance (ESR) measurements of Fe-SiO<sub>2</sub> granular films have been performed for different orientations of the dc magnetic field in a plane perpendicular to the film. The experimental results for films with 29 and 25 vol.% Fe are in good agreement with the theoretical model.

## 1. はじめに

1988年のフランスのグループによる Fe/Cr 金属人工格子の巨大磁気抵抗効果(Giant Magneto Resistance)の報告以降、金属・合金の人工格子多層膜、酸化物などの電気伝導、とりわけ磁気抵抗に関する研究が活発に行われるようになった<sup>1)</sup>。そして、人工格子において GMR 研究が進展する一方で 1992年に Berkowitz<sup>5)</sup>等、及び、Chien<sup>6)</sup>等は、Co-Cu グラニューラー合金も同様の GMR を示すことを見いだした。これらスピンの依存する伝導現象はアップスピン、ダウンスピンの電子が区別されることにより生じ、伝導に寄与する二電流モデルで説明されている<sup>7)</sup>。GMR の効果は 1960 年代に既にいくつかの物質について報告されている。この現象自体は新しい発見ではなかったが、人為的に作成した物質(金属人工格子)に GMR 効果を付与できる点に意義がある。特に小さな磁界で抵抗の変化を起こさせることは、工学的に非常に有利であるといえる。これに関する研究は、各国が基礎物性から応用物性に渡って幅広く進めるところとなっている<sup>8)</sup>。

このような現状の中、Fe-SiO<sub>2</sub> グラニューラー膜については、磁化測定による超常磁性の磁氣的性質の解析や強磁性トンネル効果などが調べられ、TMR 特性に及ぼすバイアス電圧効果、温度効果などについての報告がなされている。特に、磁化測定の結果から、マクロな解析によって超常磁性の磁化曲線は、2,3 種類の大きさを持つ特徴的な粒子系の磁性粒子を仮定する事で説明されている<sup>3,4)</sup>。この物質について、ESR 測定を行うことによりミクロな立場からの解析を行い、その磁氣的性質を解明することは、とても重要なものと考えられる。

## 2. 結果及び考察

今回、角度変化による共鳴磁場を調べて、Fe-SiO<sub>2</sub> グラニューラー膜の強磁性的な特徴について調べた。

### 2-1 X-Band ESR の角度依存

Fe 濃度が 29 vol.%のときの実験結果を図 1 に示す。実際の測定では、絶対的な外部磁場に対する膜面の角度の設定は難しいので、0~90° の範囲だけでなく広い範囲について測定を行った。測定結果では共鳴磁場は、0° (試料膜面が外部磁場に対して平行)のときに最も低くて、90° (膜面が磁場に垂直)のときに最も高くなることと、0° ,90° を中心に折り返すとグラフが重なるという対称性を利用して、角度補正を行った。共鳴

磁場については前節と同様に、低磁場側に現われる高調波のピークの影響を無視し微分形であるものとして、ゼロクロス部分を共鳴磁場と考えた。25.21 vol.%の濃度の試料についても角度変化の実験を行った。それぞれの濃度について外部磁場の角度と共鳴磁場の関係を図2に示す。

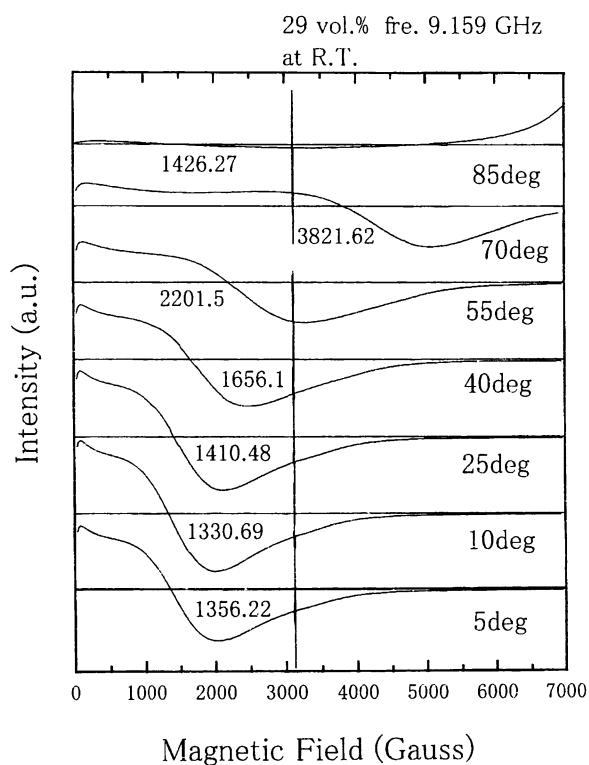


図1 X-bandの角度変化 (Fe濃度 ; 29vol.%)

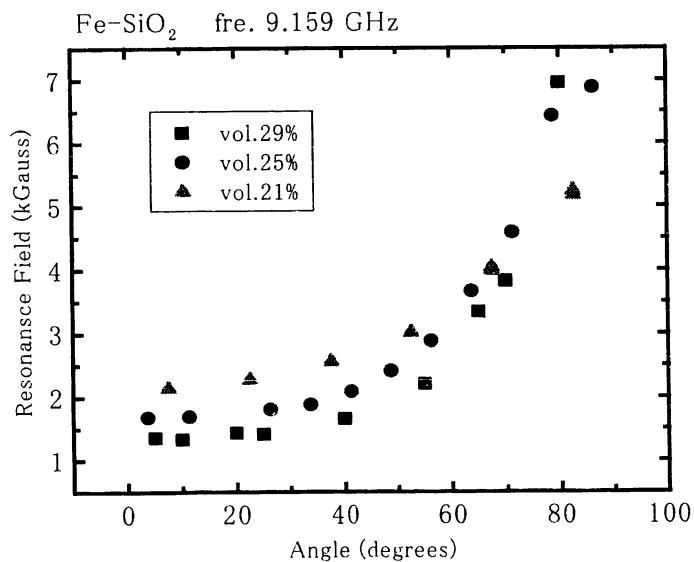


図2 X-bandを用いた共鳴磁場の角度変化 (Fe濃度 21, 25, 29.vol%)

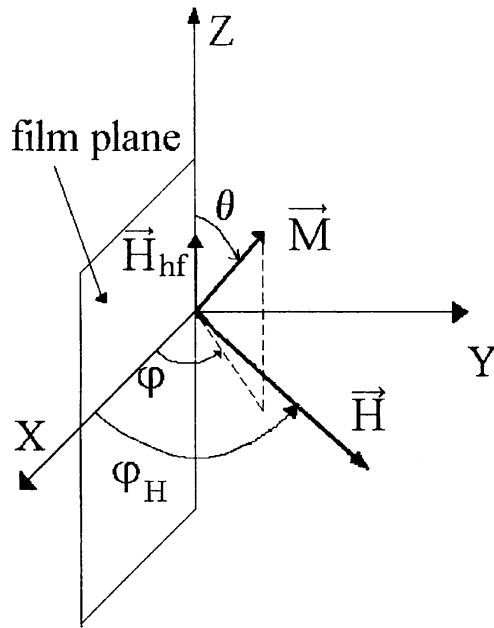


図3 薄膜に対する、磁場  $H$  と磁化  $M$  の座標系

図2より、三つの濃度の試料とも角度変化によって共鳴磁場が変化することが分かる。これより、この試料でFe粒子間において強磁性的結合が働いていることが分かった。つまり、Fe粒子同士において長距離間で相互作用が働いている。また、Fe濃度が小さくなるにつれて変化量が小さくなっていく傾向が見られた。これから、Fe濃度が小さくなるにつれて形状異方性の影響が小さくなっていくと考えられる。つまり、29 vol.%は、より強磁性薄膜に近く、21 vol.%は、よりFe微粒子に近いということになる。

次に、これらの角度変化について定量的な解析を行った。図3に薄膜に対する、磁場  $H$  と磁化  $M$  の座標系を示す。次のようなエネルギーの式が与えられる。

$$E = -HM \sin \theta \cos(\varphi_H - \varphi) + \frac{1}{2}(4\pi M^2) \sin^2 \theta \sin^2 \varphi - (k_1 + 2k_2) \sin^2 \theta \sin^2 \varphi + k_2 \sin^4 \theta \sin^4 \varphi \quad (1)$$

ここで第一項はゼーマンエネルギー、第二項は磁気エネルギー、残りの二項は結晶の軸異方性エネルギーを表している。また、 $k_1$ 、 $k_2$ は異方性の定数である。磁気エネルギーは形状異方性に依存し、軸異方性エネルギーは結晶異方性に依存する。

式(1)よりを変分法を用いて、外部静磁場磁場と磁気モーメントのつり合いの式

$$MH \sin(\varphi_H - \varphi_{eq}) = (4\pi M^2 - 2k_1 - 4k_2) \sin \varphi_{eq} \cos \varphi_{eq} + 4k_2 \sin^3 \varphi_{eq} \cos \varphi_{eq} \quad (2)$$

が導かれる。また(2)の条件によりトルク方程式より、電子スピン共鳴の条件式

$$\begin{aligned} \left[ \frac{\omega}{\gamma} \right]^2 &= \frac{1}{M^2} \times [ HM \cos(\varphi_H - \varphi_{eq}) + \{ (4\pi M^2) - 2(k_1 + 2k_2) \} \cos 2\varphi \\ &\quad + 4k_2 (3 \sin^2 \varphi_{eq} \cos^2 \varphi_{eq} - \sin^4 \varphi_{eq}) ] \\ &\quad \times [ HM \cos(\varphi_H - \varphi_{eq}) - \{ (4\pi M^2) - 2(k_1 + 2k_2) \} \sin^2 \varphi_{eq} - 4k_2 \sin^4 \varphi_{eq} ] \end{aligned} \quad (3)$$

が得られる。このようにして、強磁性薄膜についての共鳴条件の一般式が求められた。

今回、多結晶薄膜について考えているので結晶異方性による影響は打ち消し合い、無視できると考えられるので、それに関する項は無視すと式(2),(3)はそれぞれ

$$MH \sin(\varphi_H - \varphi_{eq}) = 4\pi M^2 \sin \varphi_{eq} \cos \varphi_{eq} \quad (4)$$

$$\left[ \frac{\omega}{\gamma} \right]^2 = [ H \cos(\varphi_H - \varphi_{eq}) + (4\pi M) \cos 2\varphi ] \times [ H \cos(\varphi_H - \varphi_{eq}) - (4\pi M) \sin^2 \varphi_{eq} ] \quad (5)$$

と表すことができる。

次に、磁場が膜面に平行のときについて考える。このとき、式(4)より  $\varphi_H = \varphi_{eq} = 0^\circ$  であるから、式(5)は、

$$\left[ \frac{\omega}{\gamma} \right]^2 = (H_{(||)} + 4\pi M) \times H_{(||)} \quad (6)$$

となり。同様に、磁場が膜面に垂直のときについても考えると、 $\varphi_H = \varphi_{eq} = 90^\circ$  であるから、

$$\left[ \frac{\omega}{\gamma} \right]^2 = (H_{(\perp)} - 4\pi M) \quad (7)$$

ここで Fe 濃度が 29 vol.% のときについて考えてみる。0° のときの実験結果は次のように表された。

$$\varphi_H=0^\circ \text{ のとき } \quad H_{res}=0.1357 \quad (8)$$

ここで、(6)と(7)に(1)を代入すると

$$\begin{cases} \left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 = (0.1357 + 4\pi M) \times 0.1357 \\ \frac{\omega}{\gamma} = H_{(\perp)} - 4\pi M \end{cases} \quad (9)$$

ここで実験より得られた  $H_{(\perp)}$  を用いて(9)式を連立してとくことにより  $\gamma$  及び  $4\pi M$  を求めることができる。しかし、本実験に用いた X-band ESR 装置の外部磁場は 7000 Gauss が最大であったため外部静磁場が膜面に対して  $90^\circ$  のときの共鳴磁場を計測することができなかった。このとき用いた試料は、ミリ波 ESR のときと同じ試料を使っているため、その結果を用い  $g_{eff} = 2.05$  として考えると、(9)式より

$$\begin{cases} \frac{\omega}{\gamma} = 0.3192 \\ 4\pi M = 0.616 \end{cases} \quad (10)$$

$$H_{(\perp)} = 0.9352 \quad (11)$$

という結果が得られる。これらを、強磁性薄膜の共鳴条件の式(5)に代入する。

$$(0.3192)^2 = (H + 0.616 \cos 2\varphi) \times (H - 0.616 \sin^2 \varphi) \quad (12)$$

これをもちい共鳴磁場を外部磁場の角度の関数として図 4 に表し、実験値を●で示した。これを見ると、計算値と実験値が一致していないのがわかる。この原因として、この実験の周波数では、磁化が飽和していないため  $\varphi_H \neq \varphi_{eq}$  と考えなくてはならないためだと思われる。よって、このときの  $\varphi_H$ 、 $\varphi_{eq}$  の関係を(4)式より調べると図 5 のような関係になる。これを用いて図 4 のグラフを書き換えたものを、図 6 に示す。 $0^\circ$  と  $90^\circ$  に関しては、計算に用いたので当然一致するがその他についても、計算結果と実験結果がよく一致する結果となった。よって、Fe-SiO<sub>2</sub> グラニューラ膜の角度変化による共鳴

磁場は、膜の形状異方性によるものと考えられる。

これと同様に 25 vol.%, 21 vol.%の濃度の試料についても同様の解析を行った。25 vol.%のときの実験結果は、

$$\varphi_H=0^\circ\text{のとき} \quad H_{res} = 0.1668 \text{ T} \quad (13)$$

$$\varphi_H=90^\circ\text{のとき} \quad H_{res} = 0.7537 \text{ T} \quad (14)$$

これらの結果と式(6),(7)を用いて  $g_{eff}$ と  $4\pi M$ を求めた。結果は表 1 にまとめた。21 vol.%のときの結果は次のようになった。

$$\varphi_H=0^\circ\text{のとき} \quad H_{res} = 0.2111 \text{ T} \quad (15)$$

$$\varphi_H=90^\circ\text{のとき} \quad H_{res} = 0.5915 \text{ T} \quad (16)$$

25 vol.%のときは、29 vol.%のときと同様に計算結果と実験結果がかなり一致した。しかし、21 vol.%のときは、計算結果と実験結果が一致しなかった。これは、Fe 濃度が 21~25 vol.%のときに、強磁性薄膜的性質が弱まるからだと思われる。

この実験からは、吸収のピークが重なって見える、磁場が足りない、という二つの問題点が見られた。これはより高周波数で実験を行うことによって解決される。

また、実験結果から得られたそれぞれの Fe 濃度の試料に対する  $g_{eff}$ と  $4\pi M$ を表 1 にまとめた。

表 1  $g_{eff}$ と  $4\pi M$ の Fe 濃度依存性

Fe 濃度	$g_{eff}$	$4\pi M$ (Tesla)
21 vol.%	2.05	0.272
25 vol.%	2.06	0.437
29 vol.%	2.05	0.616



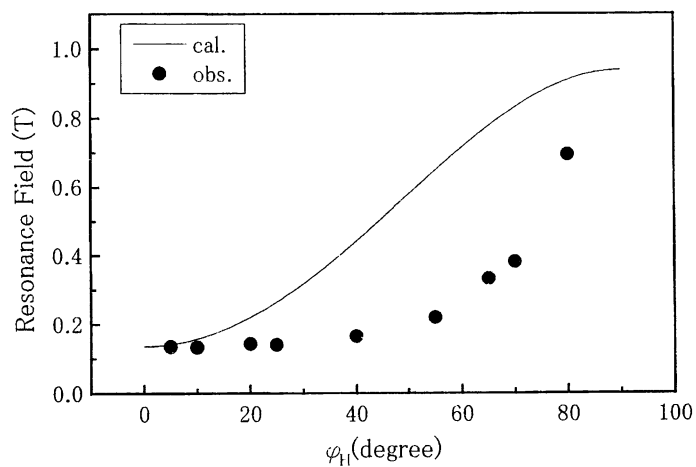


図4 X-bandによる共鳴磁場の角度変化 (29 vol.%)

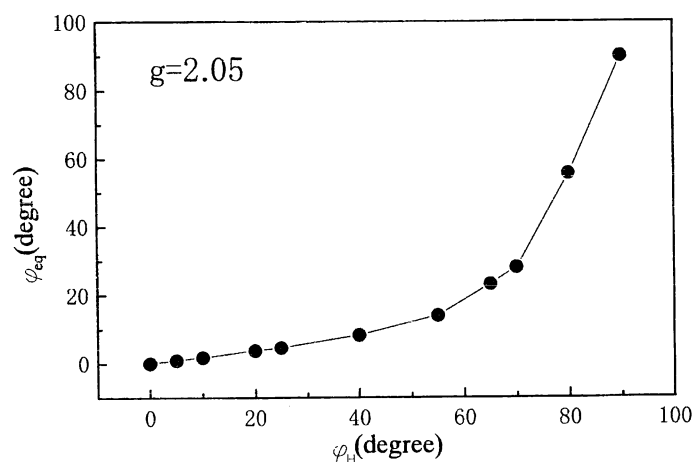


図5 X-bandによる実験のときの $\varphi_H$ と $\varphi_{eq}$ 関係 (29 vol.%)

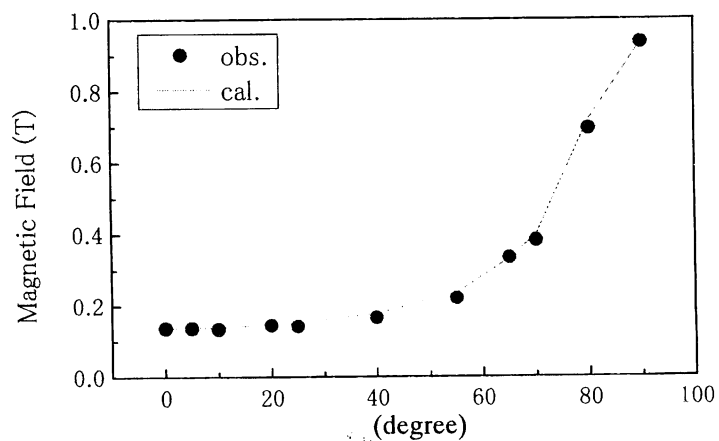


図6 X-bandによる共鳴磁場の角度変化 (29 vol.%)

## 2-2 ミリ波 ESR の角度依存

ここでは、ミリ波による ESR の実験について述べる。

この実験で用いた周波数は、114.7 GHz. 試料は、Fe 濃度が 29 vol.% のものを用いた。まず始めに、表皮効果について考えてみると角振動数  $\omega$  の高周波電流や電磁場は電気伝導率  $\sigma$ 、透磁率  $\mu$  の導体内では、 $e^{-h\delta}$  のように減衰する。ここで  $h$  は、導体表面からの厚さ、 $\delta$  は表皮の厚さと言う。ここで、 $\delta$  は次のような式で与えられる。

$$\delta = \left( \frac{2}{\sigma\mu\omega} \right)^{1/2} \quad (17)$$

今回の実験では、Fe の電気伝導率が  $\sigma = 1/8.9 \times 10^{-8} (\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1})$  で、角振動数が、 $\omega = 2\pi \times 114.7 (\text{s}^{-1})$  であり、また透磁率  $\mu = 4\pi \times 10^{-7} (\Omega \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-1})$  であるので、(10) を計算すると、 $\delta = 4433 \text{ \AA}$  となる。一方、この試料の粒子径は磁化測定 of 解析より、9 ~ 16  $\text{\AA}$  程度だと考えられるので、ミリ波が試料内の Fe 粒子の中まで十分に届いていることが分かる。

次に、Fe-SiO<sub>2</sub> グラニューラ膜に対する磁場方向の角度の条件は、第三章で示した。これは X-band のときと同様で、膜面に対し平行に磁場をかけたとき 0°、垂直に磁場をかけたとき 90° とした。

このときの実験の結果を図 6 に示す。これを見ると、4.09 T 付近にピークが観測された。これは、いっしょに挿入した DPPH である。次に、90° の吸収波形を例にとってみると、3.95 T 付近に幅の広い吸収と、4.66 T に比較的幅の狭い吸収が観測された。この部分を図中にそれぞれ A、B と示す。次に角度変化に注目してみると、A の部分の吸収は角度変化によって共鳴磁場が変化しているのでこの吸収について、X-band のときに観測されたものと同様の吸収だと考えられる。また、B の部分については、角度依存していないので今回は解析を行わなかった。

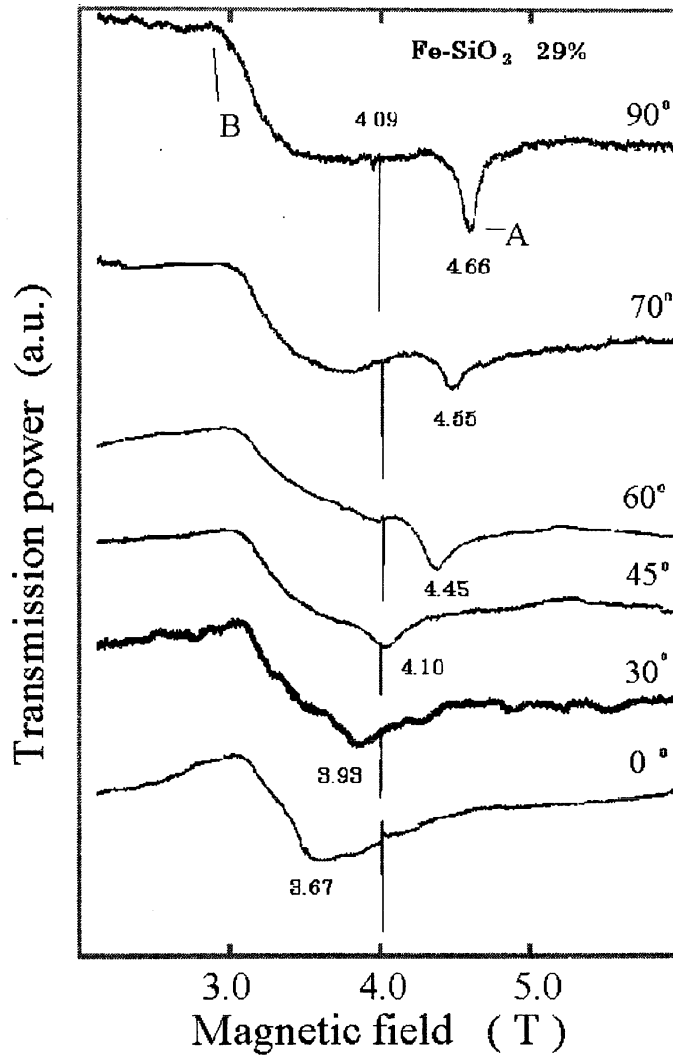


図7 ミリ波 ESR の共鳴磁場の角度変化(29 vol.%)

観測された A の吸収について、X-band のときと同様の解析を行う。実験結果は次のようになった。

$$\varphi_H = 90^\circ \text{ のとき } H_{res} = 4.66 \text{ T} \quad (18)$$

$$\varphi_H = 0^\circ \text{ のとき } H_{res} = 3.67 \text{ T} \quad (19)$$

これを(6), (7)式に代入すると次のような式が立てられる

$$\begin{cases} \left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 = 3.67 \times (3.67 + 4\pi M) \\ \frac{\omega}{\gamma} = 4.66 - 4\pi M \end{cases} \quad (20)$$

(20)式を解くと

$$\begin{cases} \frac{\omega}{\gamma} = 3.99 \\ 4\pi M = 0.67 \end{cases} \quad (21)$$

ここで、次のような関係式を用いる

$$\omega = 2\pi f \quad (22)$$

$$\gamma = g_{eff} \frac{\mu_B}{\hbar} \quad (23)$$

ここで、 $\mu_B = 9.274 \times 10^{-24} \text{ J}\cdot\text{T}^{-1}$  (ボーア磁子),  $\hbar = 1.055 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{S}$  (プランク定数) である。(21), (22), (23)より,

$$g_{eff} = 2.05$$

ここで、Fe bulk での  $g_{eff} = 2.07$  であるから、モーメントのエンハンスメントは見られなかった。次に、式(21)を(5)の共鳴条件式に代入すると

$$(3.99)^2 = (H + 0.67 \cos 2\varphi_H) \times (H - 0.67 \sin^2 \varphi_H) \quad (24)$$

となる。これを磁場と角度の関数として計算しグラフに示したものが、図8である。ここで外部磁場は十分大きいと、 $\varphi_H = \varphi_{eq}$  としている。これに実験で得られた値を●で示した。0° と 90° の結果については、式(17)に含まれているので計算値と実験値は

当然一致するが、他の角度についてもほぼ一致した。低角度の部分については多少のずれがみられた。これは、キャビティーが使えなかったために感度が悪くなっているからだと考えられる。式(5)は形状異方性を表した式なので、 $\text{FeSiO}_2$  グラニューラー膜には形状異方性による角度依存の一致が見られた。これより、 $\text{FeSiO}_2$  グラニューラー膜には強磁性薄膜としての性質があることが確かめられた。ミリ波 ESR による実験結果をまとめる。

表 2 ミリ波 ESR の結果

Fe 濃度	$g_{eff}$	$4\pi M(\text{Tesla})$
29 vol.%	2.05	0.67

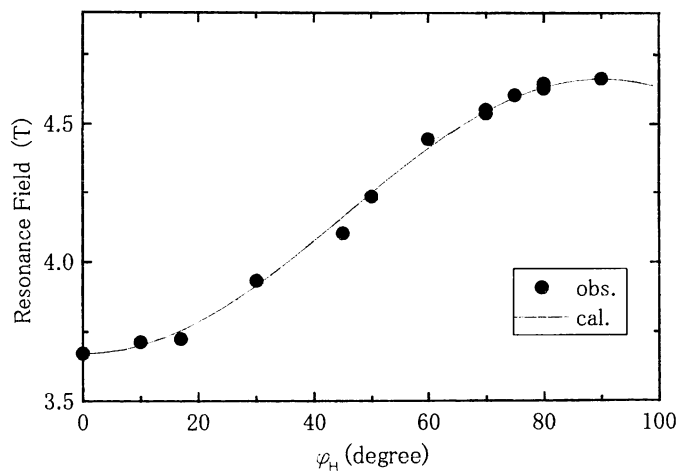


図 8 ミリ波による実験の共鳴磁場の角度変化

### 3. まとめ

薄膜としての巨視的な特徴を調べるため、それぞれ濃度の異なる試料について角度変化を行った。その結果、共鳴磁場が角度により変化した。これより、この試料で Fe 粒子間において強磁性的結合が働いていることが分かった。つまり、Fe 粒子同士において長距離間で相互作用が働いており、また、Fe 濃度が小さくなるにつれて共鳴磁場の変化量が小さくなっていく傾向が見られた。これから、Fe 濃度が小さくなるにつれて薄膜の形状異方性の影響が小さくなっていくと考えられる。つまり、29 vol.%は、より強

磁性薄膜に近く、21 vol.%は、より Fe 微粒子に近いということになる。また、高調波成分によるスペクトルを除くため、高磁場での角度変化による ESR 測定を行った。その結果、角度変化しないブロードなピークと角度変化するシャープなピークを観測した。シャープなピークについて、薄膜の角度変化による解析を行った。解析から、Fe 粒子のモーメントの大きさと  $g$  値を見積もった。また得られた値は、薄膜の角度変化の計算と測定結果がほぼ一致し、薄膜としての形状異方性などを定量化できた。また、 $g$  値に関して、全ての濃度においてほぼ 2.05 であり、Fe バルクの  $g$  値 ( $g=2.07$ ) がほぼ等しいことから、モーメントのエンハンスメントはないと考えられる。

#### 参考文献

- 1) 前川禎通；個体物理 32, No.4 (1997) 205
- 2) 物理学事典編集委員会；物理学事典（縮小版），（培風館 1986）466, 467, 800, 810, 933, 1023, 1289, 2037
- 3) Okada, S.Honda, M.Nawate, M.Tokumoto；信学技報 MR96-97 (1997-01) 37
- 4) S.Honda, T.Okada, M.Nawate, M.Umemoto；Phys.Rev.B 56 (1997) 566
- 5) A.E.Berkowitz, J.R.Michell, M.J.Carey, A.P.Young, S.Zhang, F.E.Spada, F.T.Parker, A.Hutten and G.Thomas；Phys.Rev.Lett. 68 (1992) 3745
- 6) J.Q.Xiao, J.S.Jiang and C.L.Chien；Phys.Rev.Lett.68 (1992) 3749
- 7) 宮崎照宣；個体物理 32, No.4 (1997) 221
- 8) 三谷誠司, 高梨弘毅, 藤森啓安；個体物理 32, No.4 (1997) 231