

強磁性共鳴によるフェライト薄膜の材料評価

安達信泰

名古屋工業大学 先進セラミックス研究センター
〒 507-0071 岐阜県多治見市旭ヶ丘 10-6-29

Characterization of Ferrite Thin Film by Ferromagnetic Resonance

Advanced Ceramics Research Center, Nagoya Institute of Technology
10-6-29, Asahigaoka, Tajimi, Gifu 507-0071, JAPAN

Characterizations of ferrite films by using the ferromagnetic resonance technique (FMR) are introduced. One of the useful applications is the determination of the magnetic anisotropy constants K_u . The control of in-plane or out-of-plane magnetic anisotropy is important for the design of magnetic materials. The annealing treatments or rare earth substitutions of iron garnet films can increase the in-plane magnetic anisotropy. Another unique application of the FMR technique is also introduced for a characterization of black glaze coated on a piece of pottery.

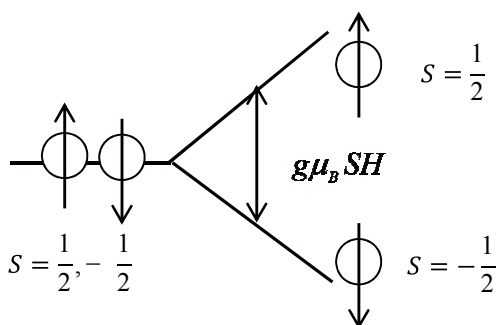
Keywords: FMR, ferrite, magnetic anisotropy

1. はじめに

電子スピン共鳴 (ESR) 法は、1945 年にロシアの科学者 Y. Zavoisky に発見された。それ以来、物理、化学に関する基礎から応用の多岐にわたり、核磁気共鳴 (NMR) 法とともに、強力な研究手段として発展してきた実験技術の一つである。2015 年は、発表から 70 周年にあたる区切りの年でもあった。その現象は、電子が、磁場中においてゼーマン分裂を起こすとき、その分裂に相当する電磁波のエネルギーを照射すると、基底状態にある電子が励起状態に遷移する現象である。実験的には、一定周波数の電磁波を対象物に照射して、磁場を掃引し、電磁波が吸収される磁場を検出する。1 個の自由電子スピンを考える場合、そのゼーマン分裂の大きさは、 g 値を係数として、磁場 H の大きさに比例して大きくなる (Fig.1)。電磁波のエネルギーを $h\nu$ 、電子のスピン量子数を S 、ボーア磁子 μ_B とすると共鳴条件は、

$h\nu = g\mu_B SH$ と表される。P.M.A.Dirac による相対論的電子論から導き出される g 値は 2 そのものだが、実際は $g \approx 2.0023$ と 2 から少しずれる。このずれの原因は、電子の自己相互作用によるもので、この補正について、シュインガー、朝永、ファインマンらが独立に理論的に解明し、その業績が、1964 年のノーベル物理学賞に繋がったのは 50 年ほど前になる。ESR に関する書物は、国内外で多くの名著があり [1-2]、本稿では、詳細を述べることはできないが、我々がこれまで研究を行ってきた磁気光学材料を中心に、具体的にどのように、この手法を利用してきたか、実験結果により ESR の有用性を示すことにする。

ここで述べる磁気共鳴は、強磁性共鳴 (FMR) についてで、一般に ESR には、他に常磁性共鳴や反強磁性共鳴があるが、それぞれに、膨大な理論と実験の研究例があるのでここでは触れない。FMR の基礎となる関係式は、Kittel の式



$$\frac{\omega}{\gamma} = \sqrt{\{H_{ex} + (N_y - N_z)M_z\} \{H_{ex} + (N_x - N_z)M_z\}} \quad (1)$$

がよく知られている [2]。この式には、共鳴が起きる時の電磁波の角周波数 ω と物質の磁化 M_z 、外部から加えられる外部磁場 H_{ex} との関係が示されている。ここで、 $N_{x,y,z}$ は反磁場係数で、 γ は磁気回転比 (電子の磁気モーメントとスピン角運動量との比) を表す。反磁場係数は、物質の形状に依存し、球状や薄膜といった場合は単純化できるが一般には複雑である。また、物質に異方性エネルギーがある場合

Fig.1 Schematic image of Zeeman splitting of single isolated electron

は、それらを考慮した共鳴条件が必要になる。

2. 実験結果の例

共鳴磁場から得られる情報の一つとして磁気異方性が挙げられる。ここでは、磁性ガーネット薄膜における磁気異方性について述べる。磁性ガーネットは、現在、光通信用ファイバーの連結部に戻り光をカットするフィルター（光アイソレーター）として使われており、磁化された透明物質を直線偏光のレーザー光が通過する際に、偏光面が磁化に比例して回転する現象（ファラデー効果）を利用している。希土類鉄ガーネットの化学式は一般に $R_3Fe_5O_{12}$ で表され、結晶構造は、空間群が $la3d$ で立方晶に属する。磁気的には軟磁性を示し、結晶磁気異方性としては、111 方向に磁化容易軸がある。磁気異方性には、他に形状磁気異方性や誘導磁気異方性があり、磁性材料を取り扱う場合、この磁気異方性の制御が重要となる。

磁気共鳴は、磁気異方性の定量的な評価に有効である。その例として、 $Gd_3Ga_5O_{12}(111)$ 単結晶基板上に液相エピタキシャル (LPE) 法によって、磁気光学イメージング用に組成設計して作製した単結晶薄膜 $Bi_{0.7}Lu_{2.3}Fe_4Ga_1O_{12}(BLIG)$ の FMR 実験に関して述べる。Table I には、作製した膜を $930^{\circ}C$ で熱処理した前後での室温と液体窒素温度での、膜の飽和磁化 M_s 、膜面内、面直方向における共鳴磁場 $H_{||}$ 、 H_{\perp} 、および、それらから計算される 1 軸磁気異方性定 K_u を示す。

Table I. Magnetic properties of BLIG as-grown and annealed films.

	As-grown		Annealed	
	R.T.	77K	R.T.	77K
$4\pi M_s(G)$	498	705	475	650
$H_{ }plane(Oe)$	3446	3304	3002	3246
$H_{\perp}plane(Oe)$	3560	3646	4577	3847
$K_u(10^3erg/cm^3)$	7.9	12.9	-11.4	5.9

" $H_{||}plane$ (Oe)" and " $H_{\perp}plane$ (Oe)" show the FMR resonance fields in the in-plane and out-of-plane magnetic fields.

ここで、 K_u は以下の式で記述できる。

$$K_u = \frac{H_A M_s}{2} + \frac{5}{18} K_1, \quad H_A = \frac{2}{3} (H_{||} - H_{\perp}) + 4\pi M_s, \quad (2)$$

H_A が磁性体内部に生じる異方性磁場を表し、 K_1 は立方異方性定数で、文献値を用いた [3]。このことから、熱処理前後、室温と低温で K_u は変化し、熱処理した室温の膜のみ負の符号を示し、面内磁気異方性があることがわかった。LPE 法で成長させた磁性ガーネット膜には、成長誘導磁気異方性が存在するが、これは、熱処理によりある程度消去できる。上記の結果は、熱処理により、垂直磁気異方性としての成長誘導磁気異方性が減少し、室温で面内方向に磁化されやすくなったことを示している。この成長誘導磁気異

方性を利用して、希土類の置換元素の組み合わせ等により、垂直か面内に磁気異方性を制御することが容易となり、磁気バブル磁区を形成させて、磁気メモリ素子へ応用する試みが 1970 年代から 1980 年代に盛んに研究された経緯を持つ。

Bi^{3+} や Lu^{3+} イオンは磁気モーメントを持たないが、R サイトに、磁気モーメントを持つ Nd や Pr 元素を置換すると負の符号を持つ、すなわち、面内方向に成長誘導磁気異方性が誘起されることが知られている。LPE 法で作製した $Bi_{0.5}Pr_{0.3}Lu_{2.2}Fe_{3.9}Ga_{1.1}O_{12}$ 薄膜の場合、FMR 実験と磁化測定より (2) と同様の解析を行うと、 $K_u = -2.2 \times 10^4 erg/cm^3$ と求まり、BLIG の数倍も大きな磁気異方性を持ち、かつ面内に磁化容易方向を向くことが、明らかとなった。面内磁気異方性については、磁気光学イメージング素子にとって、自発磁化の向きがもともと面内方向にある方が、ファラデー回転の磁場依存性が直線性に優れること、空間分解能が磁壁幅に束縛されないことなどの長所がある。結晶磁気異方性に比べて、1桁近く大きな磁気異方性を成長誘導磁気異方性で付与できることは注目に値する。磁気異方性が大きいと磁化が飽和するための磁場も大きくなり、磁気光学素子が使える磁場のダイナミックレンジも大きくなる。Fig. 2 には、 $(BiPrLu)_3(FeGa)_5O_{12}$ における FMR スペクトルを示す。Pr 置換量によって、共鳴磁場 $H_{||}$ 、 H_{\perp} の差が大きくなっていくことがわかり、Pr=1.0 置換では、共鳴磁場 H_{\perp} が 7 kOe に達し、電磁石で発生する磁場としては、強磁場領域に共鳴が現れる。以上は、111 方向に成膜した場合の面内か面直の場合に限っての話だが、詳しい任意の角度依存の測定から、 K_u 以外に値もフィッティングによって可能である [4]。

FMR が、常磁性共鳴、すなわち、孤立電子スピンのゼーマン分裂での基底状態から励起状態へのエネルギー遷移と異なるのは、隣あう磁性原子のスピンの配列しているので、共鳴もスピンの集団運動（スピン波）として起こる。孤立スピンの場合であれば、共鳴における吸収強度は、磁性原子の数に比例するので、標準試料が用意できれば、系の磁性原子の個数をカウントすることも可能である。スピンの集

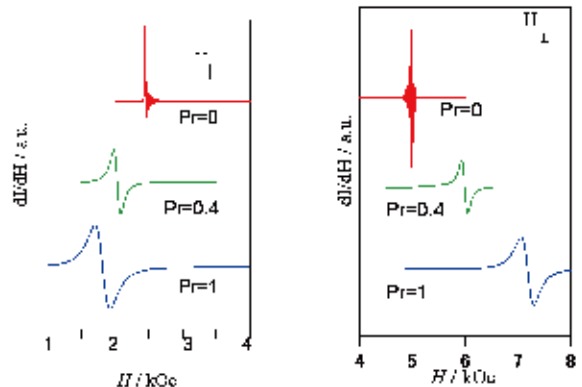


Fig.2 FMR spectra of $(BiPrLu)_3(FeGa)_5O_{12}$ film at 9 GHz.

団運動であるFMRでは、吸収強度を定量化するには現象が複雑で難しいが、FMRが起きるときは、常磁性共鳴より一般的に強い電磁波吸収が起きる傾向がある。共振器に送信するマイクロ波の強度は、ミリグラム単位の常磁性体で、ミリワット単位が必要なものに対して、磁性ガーネットの場合、わずか膜厚1ミクロンの薄膜で、マイクロワット単位で、十分に強い吸収曲線が得られる場合が経験的に多い。共鳴吸収の半値幅は、磁性原子間のスピン間の相互作用に強く依存するが、常磁性共鳴と異なり、これも定量的に議論することは難しい。Fig.2に示されている共鳴の磁場微分スペクトルをみるとPr置換磁性ガーネットの置換量ゼロでは、半値幅の小さいシャープなスペクトルになり、高次のスピン波まで区別できて観測されている。Pr³⁺を置換した場合は、幅広いスペクトルとなっている。これは、Pr³⁺の大きな磁気モーメントと、鉄イオンのスピンの相互作用の結果と考えられている。半値幅は、スピンの緩和時間にも依存し、いくつもの要因が影響するので、ここでは定性的な議論にとどまる。

強磁性共鳴条件は、電磁波の周波数と外部磁場、物資内の異方性磁場との関係を単純に表すと、式(3)のように

$$f_0 = \frac{\gamma}{2\pi} \sqrt{(H_r + H_A) \left(H_r + H_A + \frac{M_s}{\mu_0} \right)}, \quad (3)$$

表され、磁性ガーネットについて、周波数をギガヘルツからテラヘルツ近くまで変化させた場合の強磁性共鳴の実験から得られた周波数-共鳴磁場のプロット結果をFig.3示す。Fig.4には、その吸収スペクトルのいくつかを示した。g=2のマーカとしてDPPHを試料に塗布して測定した。基板にGd₃Ga₅O₁₂を用いているために大きくブロードな常磁性共鳴吸収が重ねて現れているが、シャープなピークが薄膜試料とDPPHによるシグナルを示す。式(3)によれば、周波数と共鳴磁場との関係は、ほぼ直線的に変化し、Fig.3の実験結果とよく一致する。吸収強度に関しては、Fig.4の共鳴吸収スペクトルをみるとDPPHの吸収強度に比べて、100 GHz以下では、磁性ガーネットのほうが、大きな吸収を示すのに対して100 GHzを超えると、DPPHの吸収強度、すなわち、DPPHの常磁性共鳴吸収のほうが大きくなる。FMRの吸収強度が著しく弱くなる原因は、まだ明らかではないが、周波数応答性がギガヘルツ帯とテラヘルツ領域では、異なることを示唆している。FMRにおける吸収強度や半値幅の定量的取扱いについては、今後の理論の発展を期待したい。

最後に、多治見近辺の窯で作られた瀬戸黒陶器に関して、磁気共鳴を用いた評価例を示す。釉薬の黒は、マグネタイト(Fe₃O₄)が含まれていることに由来するが、通常、高温に熱した鉄酸化物を徐冷すると、赤土の成分の一つであるヘマタイト(α-Fe₂O₃)が形成される。色は赤色、ベンガラ色とも呼ばれる。美術工芸品としての瀬戸黒茶碗の作

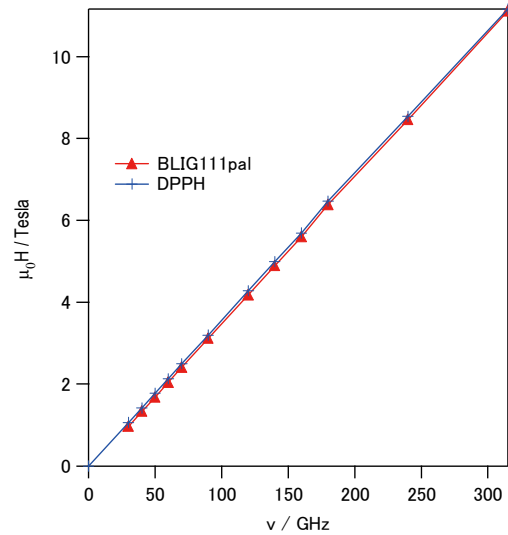


Fig.3 Plots of resonance fields vs. microwave frequencies of BLIG(111) (▲), and DPPH (+). [5]

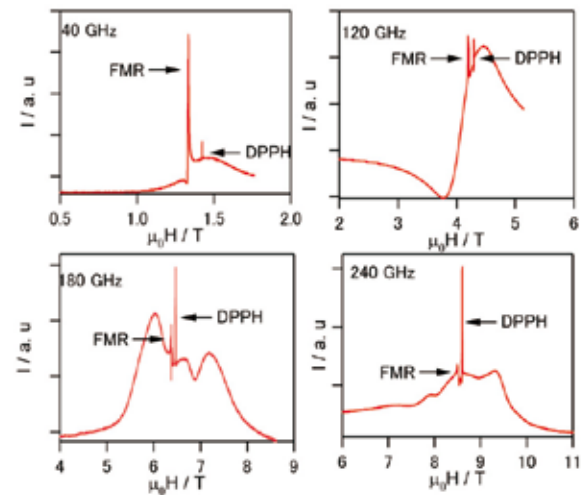


Fig.4 FMR spectra of BLIG (111) film in the magnetic field parallel to the plane in high magnetic frequency region. [5]

り方は、窯で焼いた陶器を冷却する過程や原料の組成が大きく影響している。従って、それらを再現するには、組成分析や磁性状態がどのようになっているかを把握する必要がある。Fig.5aには、多治見近辺で400年ほど昔、牟田洞窯や尼ヶ根窯で作られた瀬戸黒茶碗の破片の表面付近を削ったもの(No1, No3)や昭和初期に大萱古窯跡近くで荒川豊蔵が作ったものの破片(No2)、また、Fig.5bには、最近、瀬戸黒として作られた陶器の表面付近を採取したもの(No6-No9)に関して[6]、磁気共鳴を観測した例である。ゼロ磁場付近に吸収がみられ、かつ複数の吸収が重なっているようにみられるスペクトルもあり、単純な解釈はできないが、No.2の試料は、照射するマイクロ波の出力がP=0.2mWで強い吸収を示しているのが一つの特徴である。No.6-9に関しては、マイクロ波の出力を20mWにしても、ホワイトノイズが認識できる程度の小さな吸収ピークしか現れない。試料の重量を、ほぼ同じ条件にして行ったことを考慮すると、破片に含まれる試料の強磁性に極めて大きな

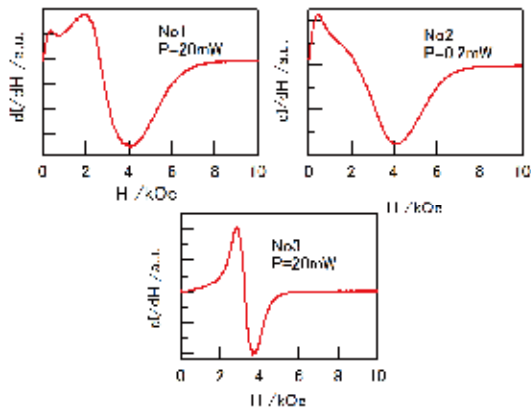


Fig.5a FMR spectra of the several pieces of the old seto black pottery.

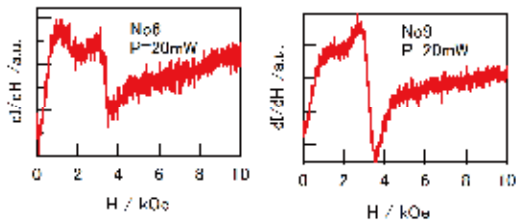


Fig.5b FMR spectra of the several pieces of the old seto black pottery prepared by Japanese potter S. Aoyama in recent years.

差が生じていることがわかる。同じ試料について磁化測定も同時に行った結果 (Fig.6a, 6b)、No. 2 の試料は大きな強磁性を示し、ついで、No. 1,3 が大きな強磁性を示す磁化曲線を示した。Fe₃O₄ の飽和磁化が 98 emu/g[7]であることを考えると No.2 は他に比べてマグネタイトの析出量が多いことが考えられる。No. 6 - 9 の磁化曲線は、常磁性的になり、3 kOe 付近に現れる磁気共鳴は、常磁性が強磁性によるものかは、区別しにくく、少なくとも強磁性成分は多くないことがわかる。磁化の大きさと磁気共鳴の吸収強度の大小の傾向は一致しており、昭和初期の荒川豊蔵作の瀬戸黒陶器が一番大きな強磁性を示すことがわかった。このことは、マグネタイトの比率が大きいことを意味しており、昔の瀬戸黒茶碗を模倣するには、マグネタイトの析出量を制御することが重要であることが示唆される。市販品の電子スピン共鳴装置は、狭い共振器内に試料を入れる必要があるため、非破壊検査はできないが、陶器を壊さない状態での磁気共鳴評価装置を設計すれば、今後、美術工芸品としての昔の陶器の材料評価に応用できると思われる。

3. 結論

強磁性共鳴を利用した磁性材料の評価例を示した。定量評価では、まず、磁気異方性定数の決定に有効である。磁気モーメントの大きな元素の置換は共鳴幅の増大を誘起するほか、磁気異方性の付加にも有効である。強磁性共鳴の

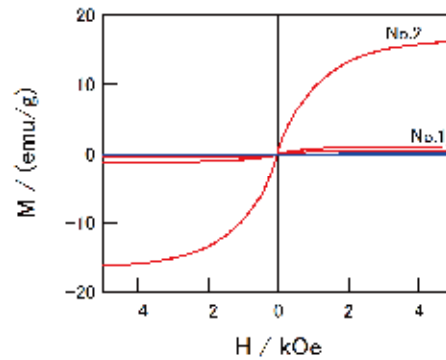


Fig. 6a Magnetization curves of the several pieces of the old seto black pottery.

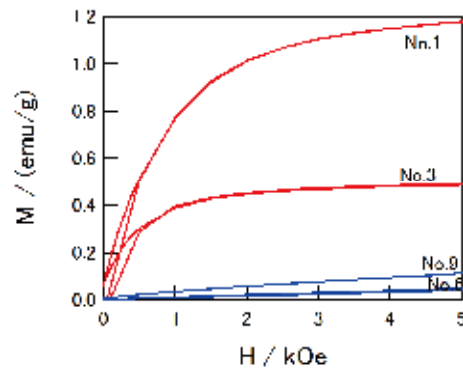


Fig. 6b Magnetization curves of the several pieces of the old seto black pottery.

吸収強度の定量的な議論は複雑だが、吸収が強く現れる傾向から、わずかな試料を用いた特性評価の比較が可能であり、今後、陶磁器への特性評価への応用が期待できる。

謝辞

磁気特性評価の一部は、自然科学研究機構分子科学研究所ナノスケールセンターの藤原基靖様の協力をいただきました。ここに感謝いたします。

References

- [1] A.Abragam and B. Bleaney, "Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions", Oxford Press (1970)
- [2] M. Date, "Electron Spin Resonance", Baifukan Press (1978).
- [3] P. Hansen, et.al J. Appl. Phys. **55**, 1052-1061 (1984)
- [4] H. Makino et al., Mat. Res. Bull. **16**, pp.957-966 (1981)
- [5] N. Adachi et.al. IEEE Tras. Magn **46**,pp.1986-1989 (2010).
- [6] T. Ota et.al. Abstract of the 54th Ceramics Basic Science Meeting, p143 (2016).
- [7] S. Chikazumi et.al., "Handbook of Magnetic Materials", p.612. Aasakura Book (1975).