

貴金属-Fe グラニューラー薄膜の微粒子分布と磁気抵抗効果

Magnetoresistance and Magnetic Cluster Distribution of Noble Metal-Fe Granular Films

小島宏康・土井正晶・松井正顯

名古屋大学工学部, 名古屋市千種区不老町 (〒464-01)

H. Kojima, M. Doi, and M. Matsui

Dept. of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Nagoya Univ.,

Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-01

The magnetoresistance (MR) effect of noble metal based Fe granular thin films has been investigated from the stand point of the magnetic cluster distribution in the film. Samples of $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x$ and $\text{Au}_{1-x}\text{Fe}_x$ were prepared by an ion beam sputtering method. The MR ratios as a function of Fe content in Cu and Au matrices show maximum values around $x=0.12$ and 0.24 , respectively. The number of Fe atoms belonging to the superparamagnetic clusters has been estimated from the analysis of magnetization curves. The MR ratio increased with the number of Fe atoms responsible for superparamagnetism per unit volume. This tendency can be explained by an universal curve for both systems. The MR ratio decreases with increasing temperature, but it remained around the Curie temperature (T_C). It is considered that this behavior is due to the increase of superparamagnetic Fe clusters around T_C .

Key words: giant magnetoresistance, granular thin film, magnetic cluster distribution, magnetization, superparamagnetism

1. はじめに

近年, 磁気抵抗効果の研究が盛んに行われている。1988年に Baibich ら¹⁾により, Fe/Cr 金属多層膜において強磁性層間の交換相互作用に起因する巨大磁気抵抗効果(GMR)効果が報告された。その後, さまざまな系の多層膜においてGMR効果が報告されたが, 多層膜以外で1992年に Berkowitz ら²⁾, Xiao ら³⁾により, 非磁性金属の母相中に磁性微粒子を析出させたグラニューラー薄膜においてGMR効果が報告された。それ以来, 数多くの研究報告がされてきた^{4)~8)}。グラニューラー薄膜では, 零磁場において, 磁性微粒子間の磁気的な交換相互作用, あるいは各々の磁性粒子の持つ磁気異方性容易軸がばらばらに向いていることにより, 粒子のスピンの無秩序で, 準安定の無数のスピン方向を持つが, 磁場を印加するとスピンの向きが整列し, 一定の方向を向く。これまでの報告により, グラニューラー薄膜のGMR効果は, 非磁性元素の母相と, 磁性微粒子との界面による伝導電子のスピン依存散乱によると考えられており^{9), 10)}, 磁気抵抗効果は薄膜中の粒子の分散, および粒子径に依存すると考えられる。そこで, 本研究では, 非固溶系のAu-Fe系, Cu-Fe系を用い, イオンビームスパッタリング(I.B.S.)法によりグラニューラー薄膜を作製し, Feの組成変化と温度変化に対する磁性微粒子の分布状態を磁化曲線の解析により検討し, 磁気抵抗効果との関連を調べることを目的とした。

2. 実験方法

試料作製は, I.B.S.法(Ar^+)を用いた。チャンパー内の到達真空度は $\sim 10^{-6}$ Pa, スパッタ時の動作真空度は $\sim 10^{-2}$ Paである。成膜時のビーム電流, ビーム電圧はそれぞれ30 mA, 1000 Vである。ターゲットにはFeのターゲットの上にAuの薄板を, Cuのターゲットの上にFeの薄膜を目的の組成になるように配置したものを使用した。基板はスライドガラスを用い, 成膜時の基板温度は30°Cとした。スパッタ時には試料台を回転し, 試料が均一になるようにした。膜厚は水晶振動子膜厚計, および表面粗さ計により測定した。その結果, すべての試料において約2000Åであった。またその時の膜の成長速度は, 約1.4Å/sであった。組成はEPMAにより分析した結果, $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x$ ($x=0.03, 0.08, 0.12, 0.19, 0.24$), $\text{Au}_{1-x}\text{Fe}_x$ ($x=0.06, 0.13, 0.17, 0.23, 0.29, 0.33$)であった。

膜の結晶構造の解析はX線ディフラクトメーター法により行った。磁化測定には試料振動型磁力計(VSM)を用いた。磁気抵抗は四端子法により測定し, $\text{MR ratio}(\%) = (\rho_{H=18\text{kOe}} - \rho_{H=0\text{kOe}}) / \rho_{H=0\text{kOe}} \times 100$ で定義した。また, 測定は, 磁場と膜面と電流の方向を平行とした。

3. 実験結果および考察

3.1 MR変化率のFe濃度依存性

$\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x$, $\text{Au}_{1-x}\text{Fe}_x$ のMR変化率の測定を液体ヘリウム温度で行った。両系においてFe組成 x の増加とともにMR変化率はいったん上昇し減少する。磁場を18 kOeまで印加したがMR変化率は飽和するには至っていない。Fig. 1に $T=4.2$ K, 18 kOeでの $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x$, $\text{Au}_{1-x}\text{Fe}_x$ のMR変化率の組成変化を示す。 $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x$, $\text{Au}_{1-x}\text{Fe}_x$ いずれについてもFeの組成の増加とともにMR変化率は増加し, $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x$, $\text{Au}_{1-x}\text{Fe}_x$ においてそれぞれ $x=0.12, 0.23$ 付近で最大値4.6%, 6.2%を示し, 母相によって異なった値を取る。ここで, 高磁場でのMR測定を $\text{Au}_{1-x}\text{Fe}_x$ ($x=0.17, 0.23$)の試料について, 超伝導マグネットを用いて行った。90 kOeまで磁場を印加したが飽和するには至らなかった。 $x=0.17$ の試料で, 90 kOeで19.6%のMR変化率が得られた。この値はこれまでの報告とほぼ一致する⁸⁾。ここでMR変化率の飽和値は得られないが, すべて試料で温度変化も含め, MR曲線の形状が18 kOe以上でほぼ直線的となっているので, 18 kOeでのMR変化率の大小関係は, 飽和値の大小関係と同様の傾向を示すと考え, 本論文では, MR変化率は

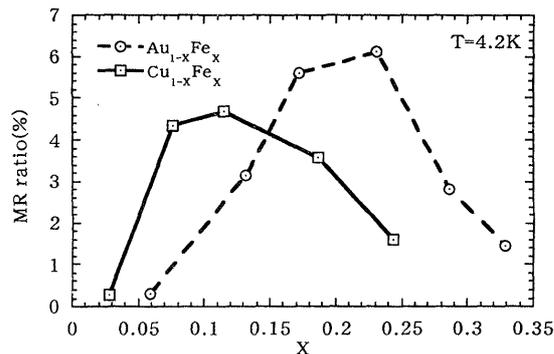


Fig. 1 MR ratios of $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x$ (□) and $\text{Au}_{1-x}\text{Fe}_x$ (○) thin films as a function of the Fe content.

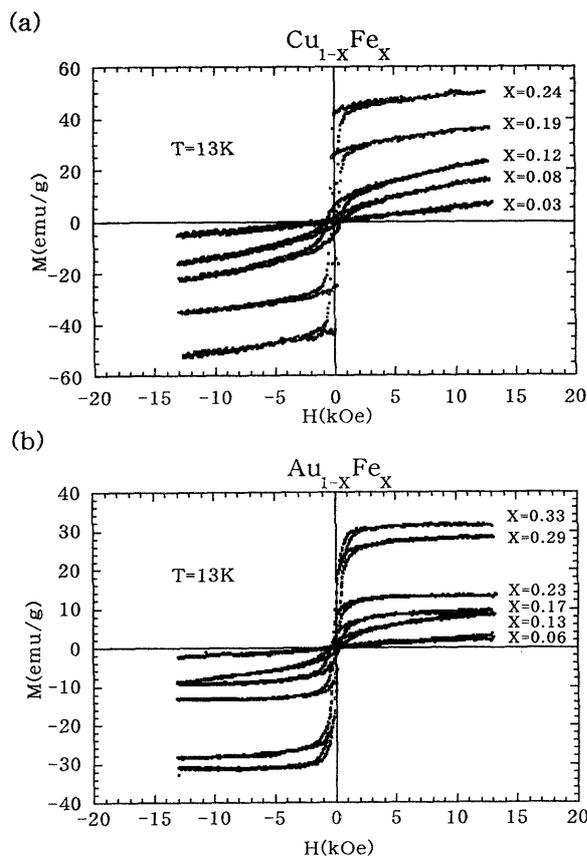


Fig. 2 Magnetization curves of (a) $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x$ and (b) $\text{Au}_{1-x}\text{Fe}_x$ thin films.

磁場を 18 kOe 印加したときの値をもとに議論する。

Fig. 2 にこれらの試料の磁化曲線を示す。磁化は、Cu, Au, Fe それぞれのバルクの密度に、各組成を掛けて求めた平均の密度と、試料の体積から求めた試料全体の質量で評価した。Fe の組成の増加とともに飽和磁化は増加し、磁化曲線はそれぞれ、Fe の組成の小さいときに超常磁性的であり、Fe の組成の増加とともに強磁性的となる、磁化曲線と MR 変化率の関係を調べるため、次のような解析を行った。

試料中に存在する Fe 粒子は、大きな粒子、または粒子間距離が短く粒子間の強磁性的相互作用により強磁性として存在する部分と、粒子が分散し超常磁性成分として存在する部分があると考えられる。そこで極低温の測定であること、ヒステリ

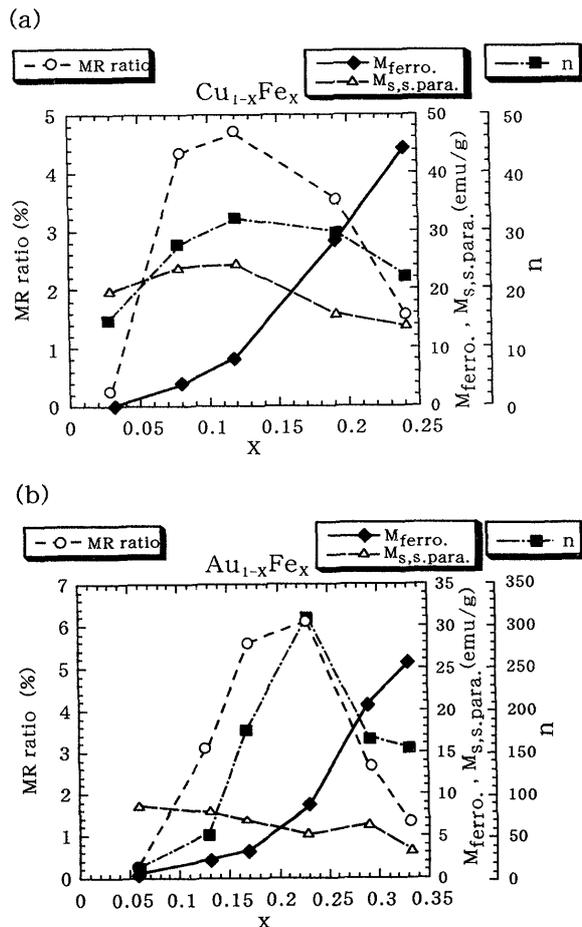


Fig. 3 Analyzed results according to eq. (1) and MR ratio of (a) $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x$ and (b) $\text{Au}_{1-x}\text{Fe}_x$ films as a function of the Fe content. (○): MR ratio, (◆): $M_{\text{ferro.}}$, (△): $M_{\text{s, s. para.}}$, (■): n .

シスを示すことを考慮して、以下のモデルを考えた。

1. 全体の磁化は強磁性成分の磁化 ($M_{\text{ferro.}}$) と超常磁性成分の磁化 ($M_{\text{s, s. para.}}$) との和である。
2. 超常磁性成分はランジュバン関数 $L(\alpha)$ に比例する^{11), 12)}。
3. 強磁性成分の磁化は、高磁場 (2 kOe 以上) で飽和しており磁場に対して一定である。

この仮定から、次の式を用いて、最小自乗法により磁化曲線のフィッティングを行った。

$$M = M_{\text{s, s. para.}} L(\alpha) + M_{\text{ferro.}} \quad (1)$$

$$L(\alpha) = \coth(\alpha) - \frac{1}{\alpha} \quad (2)$$

$$\alpha = \frac{ngS\mu_B H}{k_B T} \quad (3)$$

ここで、 $M_{\text{ferro.}}$ は試料全体の重さに対する強磁性成分の磁化、 $M_{\text{s, s. para.}}$ は超常磁性成分の飽和磁化、 n は超常磁性微粒子中の Fe の個数、 g はランダウの g 因子、 S はスピン量子数、 μ_B はボーア磁子、 k_B はボルツマン定数である。フィッティングは強磁性成分の磁化を一定としたために、2 kOe 以上のデータを用い $gS = 2.2$ としてフィッティングを行った。

ここでフィッティングパラメータは $M_{\text{ferro.}}$, $M_{\text{s, s. para.}}$, n の 3 個である。 n は超常磁性微粒子の大きさを表すパラメータであ

る。Fig. 3 にこれらのパラメータを組成に対しプロットしたものを示す。この図より両系において Fe の組成の増加とともに強磁性成分 (M_{ferro}) は増加し、超常磁性に寄与する微粒子の大きさ (n に相当) は増加し、最大値を示した後減少する。これは、以下のように説明できる。低組成で超常磁性であった粒子が Fe 組成の増加とともにその粒子径が増大し、強磁性へと転移する。また、超常磁性粒子は、粒子数の増加に伴って、それらの接近、接触により、長範囲の強磁性相互作用が発達して強磁性成分となる。このようにして、Fe の高濃度領域で Fe 組成の増加に伴い、比較的大きな粒子は、強磁性成分に取り込まれてしまうため、超常磁性成分の粒子サイズ (n) は減少すると考えられる。また、Cu を母相としたときに、超常磁性に寄与する微粒子のサイズが Au を母相としたときに比べて比較的小さく、また強磁性成分が Au の母相の時に比べて少ないことが分かる。このことは Cu 母相では Fe 微粒子が比較的大きく析出しやすくこれが強磁性として振舞い、残りの小さな微粒子が超常磁性として振舞っているのに対し、Au 母相では比較的大きな微粒子が超常磁性として分布しやすいためではないかと考えられる。この原因は、固溶度の違いであると考えられる。つまり、Cu は Fe の固溶度が小さいため、低い組成でも、大きな強磁性粒子が析出するのにに対し、Au を母相としたものは固溶度が Cu に比べ比較的大きいため、析出粒子は小さく、均一に分布する。そのため、Au を母相としたものは Cu 母相に比べて、比較的大きな組成まで超常磁性に寄与する微粒子の大きさが増加する。

以上のことから、超常磁性微粒子のサイズと密度が MR 変化率に関係していると考えられる。得られたパラメータ値から、以下の手順で超常磁性成分に寄与する体積当たりの Fe 原子数を見積もった。

1. Fitting パラメータ, M_{ferro} から, $T=13\text{ K}$ の測定であることから Fe の飽和率を $2.2\mu_B$ と仮定し, 試料中の強磁性に寄与する Fe の質量を求めた。
2. 試料全体の Fe の質量を試料全体の体積, バルクの Fe, Au, Cu の密度を用いて求めた。
3. 試料全体の Fe の質量から, 強磁性に寄与する Fe の質量を差し引き, 超常磁性に寄与する Fe の質量を求めた。

Fig. 4 に、体積当たりの超常磁性成分に寄与する Fe 原子の個数と MR 変化率との関係を示す。この図より、Cu, Au 両系において体積当たりの超常磁性に寄与する粒子の Fe 原子の個数と、MR 変化率の間には、母相の種類によらず、ほぼ比例関係があることが分かる。なお Asano ら⁹⁾は、MR 変化率が磁性粒子の表面積の比率と比例関係があることを指摘している。そこで Fig. 3 の n から表面原子数を概算して、表面原子数と MR 変化率をプロットしたところ、Fig. 4 と同様の結果が得られた。その理由は Fig. 3 から分かるように、 n が十数個から 350 個程度であって、超常磁性粒子は小さく、構成原子のほとんどが表面原子となっているためである。また、粒子の内部スピンの MR 変化率に寄与するという報告もある¹³⁾。今回の実験からは、MR 変化率は、表面のみで効いているのか、内部の原子まで効いているのかを断言することはできない。

今回得られた結果から、さらに大きな MR 変化率を得るに

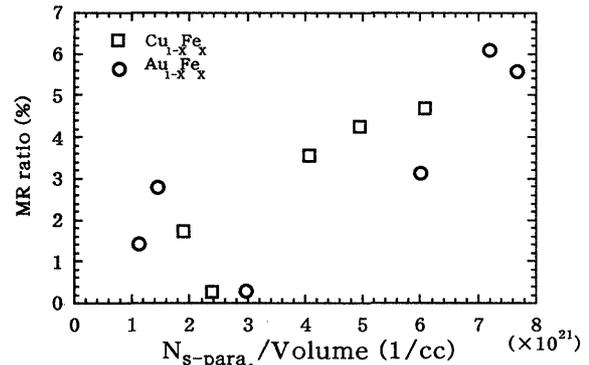


Fig. 4 MR ratio versus Fe atoms responsible for superparamagnetism per unit volume of $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x$ (\square) and $\text{Au}_{1-x}\text{Fe}_x$ (\circ).

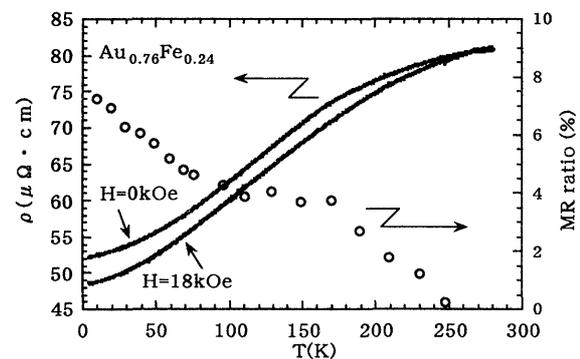


Fig. 5 MR ratio and resistivity of $\text{Au}_{0.76}\text{Fe}_{0.24}$ thin film as a function of a temperature.

は、母相中の Fe 粒子を均等に多く分散させ、強磁性成分として働かず、超常磁性として働く成分を増加させる必要があると考えられる。

3.2 MR 変化率の温度変化

最も大きな MR 変化率が得られた $\text{Au}_{0.76}\text{Fe}_{0.24}$ の試料について MR 変化率と磁性微粒子分布の温度変化について調べた。零磁場における液体ヘリウム温度からの抵抗の温度変化、および 18 kOe の磁場を印加した状態での抵抗の温度変化を測定し、MR 変化率を測定した結果を Fig. 5 に示す。温度の上昇とともに MR 変化率は減少するが、100~170 K の付近で一定となる。この試料の磁化曲線の温度変化を Fig. 6 に示す。この磁化曲線を解析する際に、温度上昇による常磁性成分の増加を考慮に入れるため、前述の組成変化に対する式 (1)~(3) に常磁性成分 (χH) を加えて解析を行った。ここでパラメータは M_{ferro} , $M_{\text{s, s-para}}$, n , χ の 4 個である。一例としてフィッティング結果を Fig. 6 中に示す。この解析によって得られたパラメータを Fig. 7 に示す。まず低温において、強磁性成分の磁化は一定であるが、温度の上昇とともに減少する。Fig. 6 の磁化曲線の温度変化から、アロットプロット法によりキュリー温度 (T_c) を見積もった結果、 $T_c \sim 165\text{ K}$ であり、解析結果の強磁性成分の減少温度と一致する。次に超常磁性成分は温度の上昇とともに減少するが、 T_c 付近で増加し、極大値を取る。これは、温度上昇とともに超常磁性成分の磁化が減少し、常磁性へと転移するが、 T_c 近傍では、強磁性であった粒子間の磁気的な結合が弱まり、超常磁性的になるためと考えられる。その結果、超常磁性とし

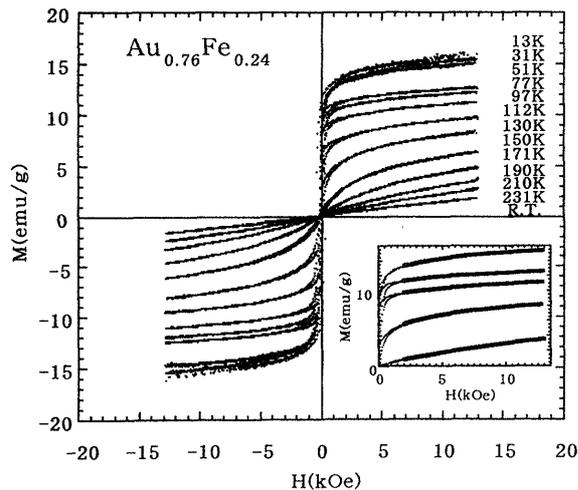


Fig. 6 Magnetization curves of the $\text{Au}_{0.76}\text{Fe}_{0.24}$ thin film, for various temperatures. In the Inset, fitting results (—) are showed.

での飽和磁化は増加する。このことは、超常磁性に寄与する微粒子の大きさが増加することからも理解できる。さらに温度が上昇すると、粒子間の磁氣的結合が完全になくなり、常磁性へと転移する。

ここで Fig. 5 で MR 変化率が 100~170 K で一定であるのは、この超常磁性成分の増加に対応している。すなわち、低温で、強磁性として寄与している粒子が T_c 近傍において、粒子間の磁氣的な結合が弱まり、超常磁性的粒子になることにより MR 変化率は増加するが、温度変化に対する単調減少が加わるため見かけ上一定となると考えられる。

4. ま と め

1. MR 変化率は温度 4.2 K 磁場 18 kOe で $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x$ において $x=0.12$ で最大値 4.6% を示し、 $\text{Au}_{1-x}\text{Fe}_x$ において $x=0.24$ で最大値 6.2% を示した。
2. MR 変化率は $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x$, $\text{Au}_{1-x}\text{Fe}_x$ の両系においてマトリックス成分に依存せず、体積当たりの超常磁性に寄与する Fe 原子の個数の増加とともに増加する。
3. T_c 近傍において MR 変化率は一定となる。これは強磁性の相互作用が弱くなることにより超常磁性として振舞う微粒子の体積分率が増加したためと考えられる。

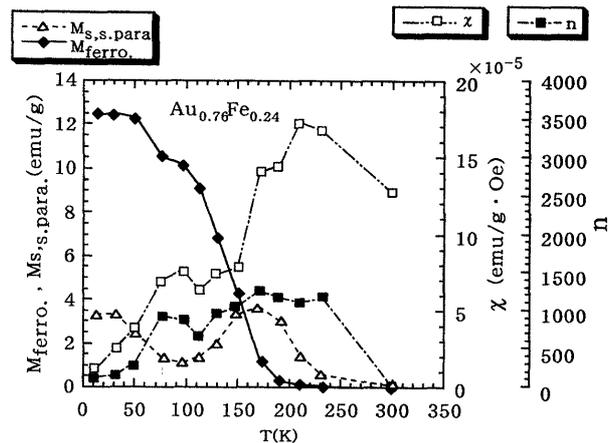


Fig. 7 Analyzed results of $\text{Au}_{0.76}\text{Fe}_{0.24}$ film as a function of a temperature (\blacklozenge): $M_{\text{ferro.}}$, (\triangle): $M_{\text{s, s, para.}}$, (\blacksquare): n , (\square): χ .

文 献

- 1) M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas: *Phys. Rev. Lett.*, **61**, 2473 (1988).
- 2) A. E. Berkowitz, J. R. Mitchell, M. J. Carey, A. P. Young, S. Zhang, F. E. Apada, F. T. Parker, A. Huntton, and G. Thomas: *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 3745 (1992).
- 3) J. Q. Xiao, J. S. Jiang, and C. L. Chien: *Phys. Rev. B*, **46**, 9266 (1992).
- 4) 隅山兼治, 日原岳彦, 鈴木謙爾: 日本金属学会会報, **35**, 836 (1996).
- 5) M. L. Watson, J. A. Barnard, S. Hossain, and M. R. Parker: *J. Appl. Phys.*, **73**, 5506 (1993).
- 6) A. Tsoukatos, H. Wan, G. C. Hadjipanayis, K. M. Unruh, and Z. G. Li: *J. Appl. Phys.*, **73**, 5509 (1993).
- 7) D. J. Kubinski and H. Holloway: *J. Appl. Phys.*, **77**, 782 (1995).
- 8) J. Q. Wang and G. Xiao: *Phys. Rev. B*, **49**, 3982 (1992).
- 9) Y. Asano, A. Oguri, J. Inoue, and S. Maekawa: *Phys. Rev. B*, **49**, 12831 (1994).
- 10) S. Zhang and P. M. Levy: *J. Appl. Phys.*, **73**, 5315 (1993).
- 11) M. R. Paker, J. A. Barnard, D. Seale, and A. Waknis: *J. Appl. Phys.*, **73**, 5512 (1993).
- 12) S. H. Mahmood: *J. Magn. Magn. Mat.*, **118**, 359 (1993).
- 13) G. Xiao, J. Q. Wang, and P. Xiong: *IEEE Trans. Magn.*, **29**, 2694 (1993).

1996年10月15日受理, 1997年1月16日採録