

Ni/PVC, Fe/SiO₂, Co/SiO₂ グラニューラー膜の磁気光学効果の増大

Enhancement of the Magneto-Optical Effect in Fe/SiO₂ and Co/SiO₂ Granular Films

情野 進・佐藤 勲・松宮寛昭・白崎文雄・北本仁孝・阿部正紀

東京工業大学工学部, 東京都目黒区大岡山 2-12-1 (☎152-8552)

S. Seino, I. Sato, H. Matsumiya, F. Shirasaki, Y. Kitamoto, and M. Abe

Department of Physical Electronics, Tokyo Institute of Technology,
2-12-1 O-okayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552

We measured the Faraday rotation (FR) spectra ($\lambda = 500\text{--}800\text{ nm}$) in granular films of Ni/PVC (prepared by spin-coating polyvinyl chloride containing Ni fine powders of $\sim 20\text{ nm}$ diameter) and (Fe or Co)/SiO₂ (prepared by RF-diode co-sputtering and annealed at $400\text{--}900^\circ\text{C}$). The FR spectrum in the Ni/PVC films was best-fitted by assuming that the volume fraction f of Ni is 0.27, though analysis resulted in $f = 0.11$, suggesting that the FR is enhanced; a possible explanation is "weak localization of light" in the granular structure. The FR in the Fe/SiO₂ and Co/SiO₂ granular films increased as the annealing temperature (T_a) was raised, reaching a maximum followed by a decrease. The maximum FR was, however, much smaller than that calculated for the films, probably because the size of the metal particles became comparable with the wavelength of light.

Key words: magneto-optical effect, Fe/SiO₂, Co/SiO₂, granular film

1. はじめに

我々は強磁性体微粒子が母体中に分散したグラニューラー膜 (Fig. 1) について磁気光学効果の理論的および実験的研究を進めてきた¹⁾。一般に、微粒子の平均粒径を d , 粒子間の平均距離を D , 光の波長を λ として、もし $d < D \ll \lambda$ すなわち、グラニューラー構造の大きさが光の波長よりも十分に小さいならば、光はその媒体をあたかも均一媒体であるかのように進行する。このように、一様な連続媒体としてみなすことのできる複合媒体の誘電率は、その構成要素である微粒子と母体の誘電率を平均した有効誘電率によって表すことができる。金属微粒子を透明な誘電体マトリックス中に分散させたグラニューラー媒体の有効誘電率は、古く今世紀始めに Maxwell-Garnett²⁾ により、いわゆる「平均場近似法」によって導入され、今日に至るまで広く用いられている。しかし Maxwell-Garnett の有効誘電率は、微粒子の体積占有率 f が 0 または 1 に近い、すなわち「ほとんど透明母体 ($f \approx 0$)」もしくは「ほとんど金属微粒子 ($f \approx 1$)」のときにのみ有効であり、中間領域では用いることができない。 f の全領域で成立する有効誘電率は、Bruggeman³⁾ により、「有効媒体近似法」に基づいて導き出された。グラニューラー膜の磁気光学効果を表す有効誘電率テンソルの非対角項の理論式は、球状の磁性微粒子が透明母体中に分散された場合について、Maxwell-Garnett の平均場近似法に基づいて Lissberger と Saunders⁴⁾ によって導き出された。体積占有率

f のすべての領域で有効な Bruggeman の有効媒体近似法に基づいた有効誘電率テンソルの非対角項は、本論文の共著者の一人である阿部により、回転楕円体状の強磁性微粒子が母体 (磁性体もしくは不透明体でもよい) 中に分散された場合について理論式が導かれた¹⁾。

阿部らは、Ni 微粒子 ($d = 20\text{ nm}$) を透明な PVC (polyvinyl chloride) バインダー中にスピコートさせたグラニューラー膜⁵⁾ ($f = 0.11$) のファラデー回転スペクトルが Maxwell-Garnett の有効誘電率による計算値から大幅にずれることを見いだした。彼らは、Ni 微粒子の凝集を考えることにより、理論値を実験値に近づけることができたが、十分ではなかった。

本研究で我々は、上記の Ni/PVC グラニューラー膜のファラデー回転を Bruggeman の理論に基づいて解析したところ、理論的に期待される値より、実測値が大きいことを見いだした。これは、この媒体中で何らかの理由によってファラデー回転が増大している可能性を示している。我々はこの増大機構として、近年見いだされた、複合媒体中における「光の部分的閉じこめ効果」によるものと推測している。この問題を追求するため、本研究で我々はさらに、Fe および Co 強磁性微粒子を SiO₂ マトリックス中に分散したグラニューラー膜をスパッタ法で作製した。この膜をアニールして磁性微粒子の粒径を増大させ、膜の磁化が超常磁性状態から強磁性状態に変化する過程においてファラデー回転がどのように変化するかを観測した。

2. Ni/PVC グラニューラー膜のファラデー回転

前記の Ni/PVC グラニューラー膜の Bruggeman 有効誘電率テンソルを、Ni 粒子の形状を球形と仮定し、Ni の誘電率テン

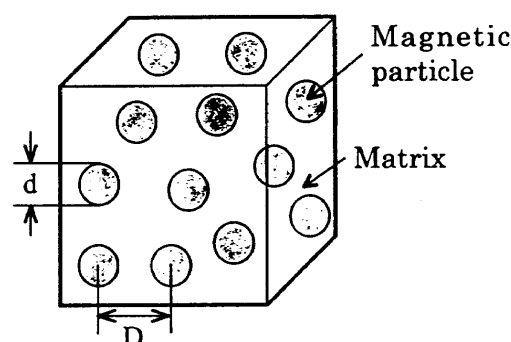


Fig. 1 Granular films in which ferromagnetic fine particles are dispersed in the matrix.

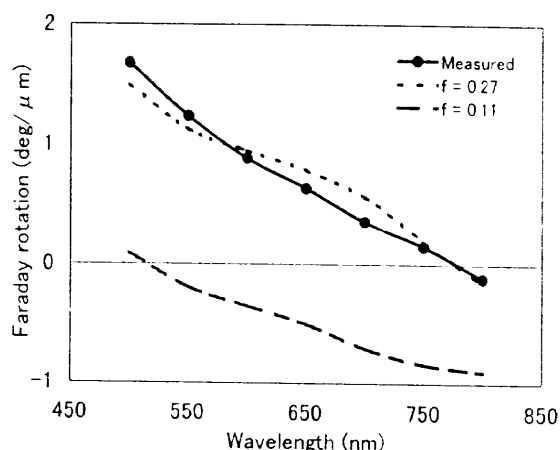


Fig. 2 Faraday rotation for a granular Ni/PVC films. Solid line, measured; dash line, calculated for $f=0.11$; dotted line, calculated for $f=0.27$.

ソルの対角項と非対角項は文献 6, 7 から算出したものを用い、PVC の誘電率の対角項を $\epsilon_{xx}=2.22+i0.01$ 、非対角項を $\epsilon_{xy}=0$ と仮定して計算し、これによりファラデー回転を求めた。その結果、実測の占有率 $f=0.11$ で計算した値は、実測値と符号も反対で大きさも全くかけ離れていた。そこで計算値と実測値が最もよく一致する f をベストフィッティング法で求めたところ $f=0.27$ と得られた。これより、Fig. 2 に実線で示したとおり、計算値は実測値とかなりよく一致している。

3. Fe/SiO₂, Co/SiO₂ グラニューラー膜の磁気とファラデー回転

3.1 実験方法

Fe/SiO₂, Co/SiO₂ グラニューラー磁性薄膜を RF 2 極スパッタ法により、SiO₂ 上に Fe または Co のチップをおいた複合ターゲットを用いて、Ar 中で石英基板上に厚さ約 0.3~0.4 μm まで堆積させた。Fe(Co) に対する Ar ガス圧は 14.9(7.46) mTorr、投入電力は 6.31(4.21) W/cm²、基板温度は室温とした。その後、温度 $T_a=500\sim900^\circ\text{C}$ 、 H_2+N_2 雰囲気中で 3 時間アニールした。作製した膜について結晶構造を X 線回折法、磁気特性を VSM、ファラデー回転角を偏光面変調法で測定した。また ICP 発光分析の結果から磁性粒子の体積占有率を計算し、粒子の粒径を TEM で観察した。

3.2 結果

Fig. 3 に作製したグラニューラー膜の X 線 (Cu-K α) 回折ダイヤグラムを示す。スパッタしたままの膜では Fe, Co の回折ピークはほとんど見られず、アモルファスになっていた。しかしアニールすると Fe については $T_a\geq 500^\circ\text{C}$ で (110), (211) の回折ピークが、Co については $T_a\geq 700^\circ\text{C}$ で Co の回折ピーク (fcc か hcp かは検知できない) が現れていることがわかる。またそれぞれのピークはアニール温度が高いほど顕著になっている。

Fig. 4 にアニール前後の TEM 像を示す。スパッタしたままの磁性粒子の粒径は検知できないほど小さいが、アニールにより粒子は成長し、Fig. 4(b), (d) の TEM 像から $T_a=600^\circ\text{C}$ で Fe の平均粒径は 200 nm、 $T_a=700^\circ\text{C}$ で Co の平均粒径は 150

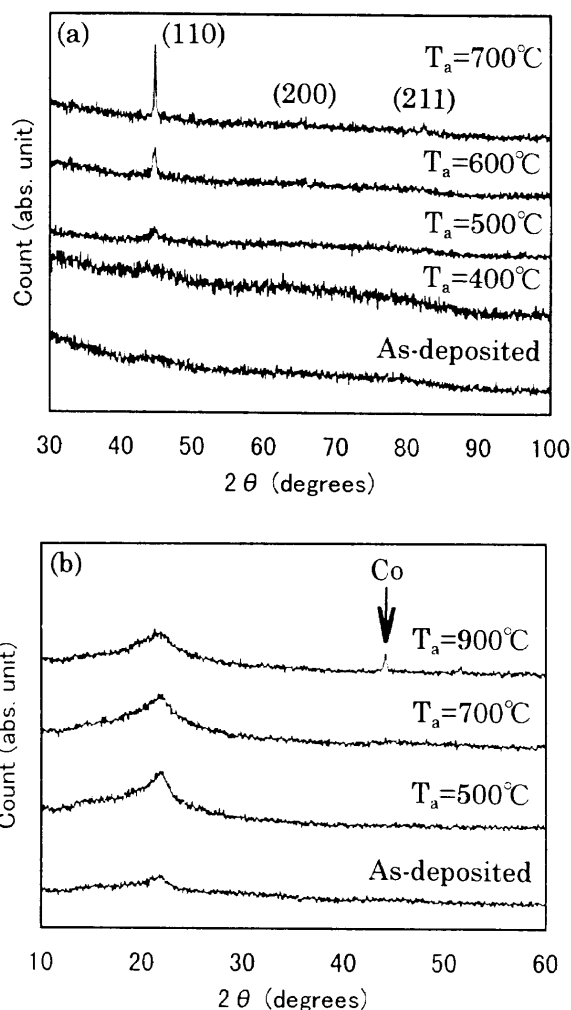


Fig. 3 X-ray diffraction diagrams for (a) Fe/SiO₂ and (b) Co/SiO₂ granular films, as deposited and annealed at various temperatures.

nm までに成長していることがわかった。

Co/SiO₂ 膜のファラデーヒステリシスループを Fig. 5 に示した。アニール前には、最大磁場 15 kOe で低温 (10 K) では飽和していた磁化曲線が室温では飽和せず、Co 微粒子が超常磁性を示すことがわかった。

Fig. 6 に最大磁場 15 kOe のもとで得られた磁化のアニール温度依存性を示した。 T_a が高くなるに従い、磁化の大きさが大きくなっている。700°C でアニールした後の磁化曲線は飽和したが、その値は Co の重量当たり 143.8 emu/Co-g で、バルク試料の 88% であった。Fe/SiO₂ 膜についても同様の結果が得られ、アニール後の飽和磁化は 220 emu/Fe-g で、バルク値のほぼ 100% であった。これは X 線回折や TEM 観察からも示されたように粒子の粒径が増大し、超常磁性から強磁性に変わったためと考えられる。

Fig. 7 にファラデー回転スペクトルを示した。回転角は、アニール温度 T_a とともに増大し、Fe/SiO₂ 膜では $T_a=500^\circ\text{C}$ で、Co/SiO₂ 膜では $T_a=700^\circ\text{C}$ で最大となり、それ以上 T_a を高くするとファラデー回転角は減少した。膜中の金属微粒子の体積占有率は、ICP 発光分析の結果から Fe については $f=0.40$ 、Co については $f=0.28$ と得られたので、それらの値を

用いて Bruggeman の平均誘電率テンソルを求めて計算したファラデー回転の値を Fig. 7 に実線で示した (Fe, Co の誘電率テンソル成分の対角項は文献 6 から, 非対角項は文献 7 から誘電率を計算した). これらの計算値に比べ, 実測された最大のファラデー回転角ははるかに小さかった.

4. 考 察

スピコート法で作製した Ni/PVC 膜については, 実測の $f=0.11$ に代えて $f=0.27$ とおいて計算した値が実測値とかなりよく一致した. これは, このグラニュー膜で何らかの理由により, 磁気光学効果が增大していることを示している. この増大現象を説明する一つの理由として, 我々は次のようなモデルを提案したい. 光はグラニュー膜中で磁性微粒子によって

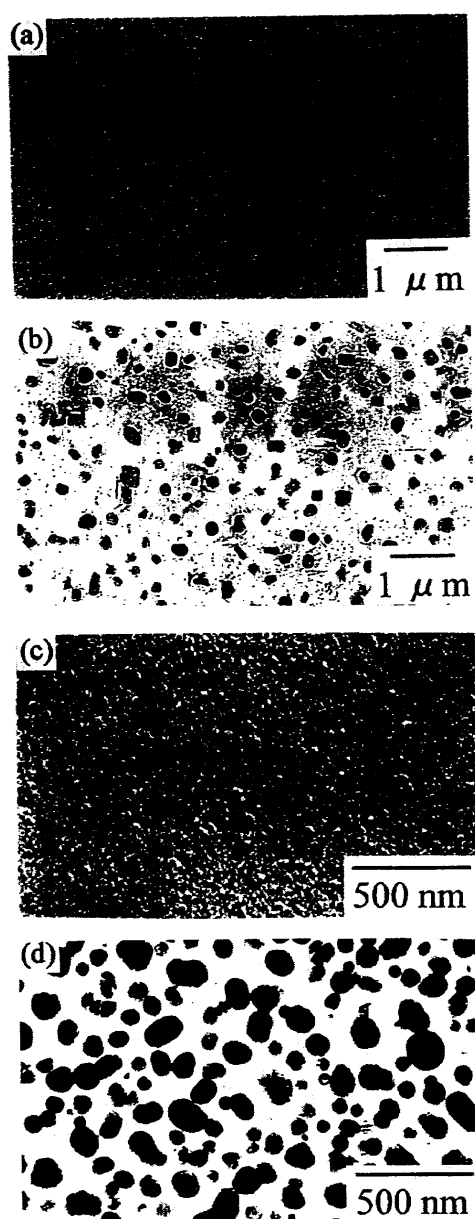


Fig. 4 TEM observation for Fe/SiO₂ granular films (a) as deposited and (b) annealed at 600°C, and for Co/SiO₂ granular films (c) as deposited and (d) annealed at 700°C.

多重散乱されるが, その多重散乱の平均自由行程^{8,9)}がグラニュー構造の大きさ (粒子間の平均距離とほぼ同じ) と同程度となると, 光の散乱経路で任意の一つの光が“弱く閉じこめられる (局在化する)”ために磁気光学効果が増大する. この光の局在化は, 乱れた合金中で起こる電子のアンダーソン局在と類似の現象であり, 光の後方散乱の解析から実験的にも確かめられている¹⁰⁾. またこの“弱い光局在”による磁気光学効果

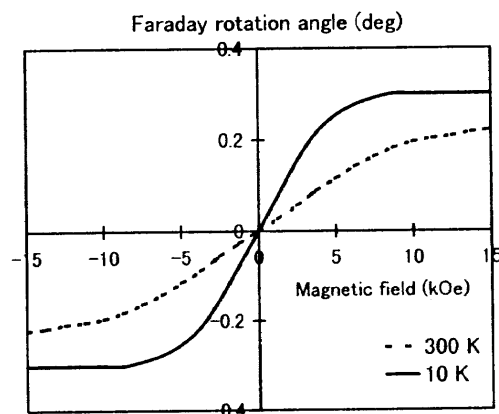


Fig. 5 Faraday rotation hysteresis loops obtained for a Co/SiO₂ granular film 10 K and 300 K.

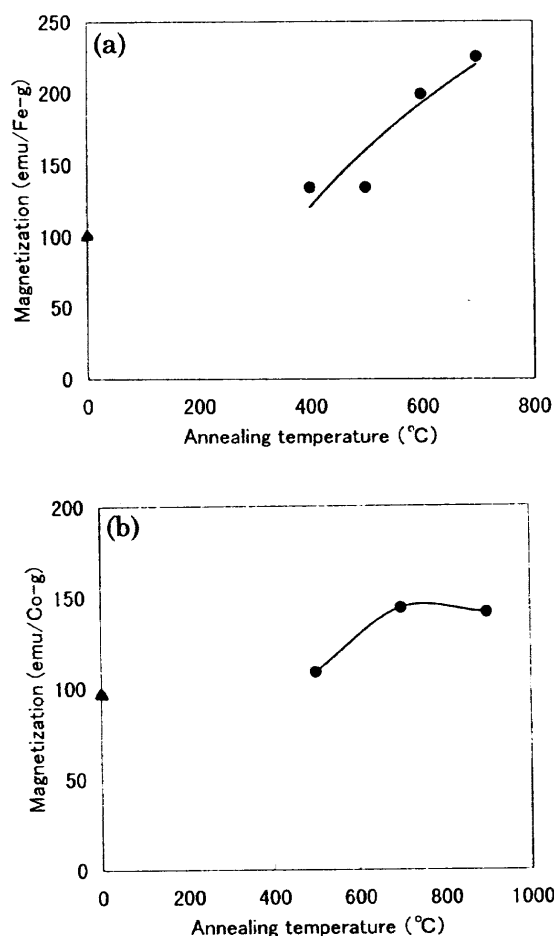


Fig. 6 Room-temperature magnetizations obtained under an external field of 15 kOe for (a) Fe/SiO₂ and (b) Co/SiO₂ granular films, which are plotted as a function of annealing temperature.

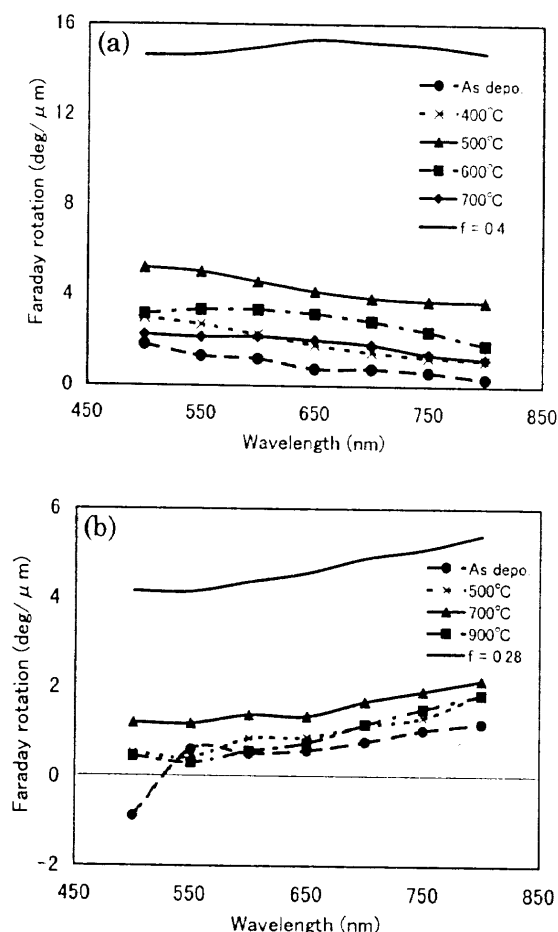


Fig. 7 Faraday rotation spectra for (a) Fe/SiO₂ and (b) Co/SiO₂ granular films annealed at various temperatures.

の増大は、“乱れた周期構造”をもつ磁性層と誘電体層の多層構造膜中で起こる磁気光学効果の増大と本質的に同じ現象であることが井上ら¹⁰⁾によって示されている。

スパッタ法で作製した Fe/SiO₂, Co/SiO₂ グラニューラ膜について、アニール温度 (T_a) を上げていく過程で、ファラデー回転は上昇し、最大値をとった後減少した。これは、 T_a の上昇とともに室温における磁化が超常磁性的から強磁性的になったためファラデー回転が増大したが、 T_a が高くなりすぎると強磁性微粒子の平均粒径 (150~200 nm) が大きくなりすぎ、膜中の光の波長と同程度になったため光の電界が粒子中に入れ

なくなり、ファラデー回転が減少したものと考えられる。

5. ま と め

スピニング法で Ni 微粒子を PVC マトリックス中に分散させたグラニューラ膜中では、ファラデー回転の増大効果が観測され、“光の弱い閉じこめ現象”によっている可能性を指摘した。スパッタ法で作製した Fe/SiO₂, Co/SiO₂ グラニューラ膜については、アニール温度を上げていく過程でファラデー回転角は上昇したが、さらに高い温度でアニールすると減少し、得られた最大値も理論的に期待される値より小さかった。これは今回作製した膜中の金属微粒子の径が大きくなりすぎたためと考えられる。Ni/PVC グラニューラ膜におけるファラデー回転増大の機構が、光の部分的閉じこめ現象によるか否かを明らかにするため、我々は Ni/PVC 膜中における Ni 微粒子の体積占有率および分散状態を変え（すなわち多重散乱の平均自由行程を変化させ）た試料を用いた実験的研究を現在行っている。

謝 辞 終わりにあたり“光の閉じこめ効果”について有益な議論をして頂いた井上光輝・東北大・電気通信研究所助教授に感謝の意を表します。

文 献

- 1) M. Abe: *Phys. Rev. B*, **53**, 7065 (1996).
- 2) J.C. Maxwell-Garnett: *Phil. Trans. Roy. Soc.*, **205**, 237 (1906).
- 3) D. A. G. Bruggeman: *Ann. Phys. (Leipz.)*, **24**, 636 (1935).
- 4) P.H. Lissberger and Saunders: *Thin Solid Films*, **34**, 323 (1976).
- 5) M. Abe, M. Gomi, F. Shirasaki, T. Ito, M. Hasegawa, and H. Komoda: *Proceedings ICF6, Japan*, p. 1663 (1992).
- 6) P.B. Johnson and R.W. Christy: *Phys. Rev. B*, **9**, 5056 (1974).
- 7) K.H. Clemens and J. Jaumann: *Z. Physik*, **173**, 135 (1963).
- 8) S. Kawato, T. Hattori, T. Takamori, and H. Nakatsuka: *Phys. Rev. B*, **49**, 90 (1994).
- 9) E. Akkermans, P. E. Wolf, and R. Maynard: *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 1471 (1986).
- 10) 井上光輝, 藤井壽崇: *日本応用磁気学会誌*, **21**, 187 (1997).

1997 年 10 月 29 日受理, 1998 年 2 月 2 日採録