

強磁性共鳴によるナノコンポジット磁石の交換結合の評価

Characterization of Exchange Coupling in Nanocomposite Magnets by Ferromagnetic Resonance

加藤宏朗・石曾根昌彦・宮崎照宣・小山佳一*・野尻浩之*・本河光博*

東北大学大学院工学研究科応用物理学専攻, 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 08 (〒980-8579)

*東北大学金属材料研究所, 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1 (〒980-8577)

H. Kato, M. Ishizone, T. Miyazaki, K. Koyama,* H. Nojiri,* and M. Motokawa*

Department of Applied Physics, Graduate School of Engineering, Tohoku University, Aoba-yama 08, Sendai 980-8579

*Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

(2000 年 10 月 5 日受理, 2001 年 1 月 24 日採録)

Thin-film magnets, composed of nanophase dispersed $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ and $\alpha\text{-Fe}$, were synthesized by rf magnetron sputtering onto glass substrates in an Ar atmosphere. Magnetization curves for films with different $\alpha\text{-Fe}$ volume fractions (V_{Fe}) were single-phase-like, suggesting a firm exchange coupling between hard and soft phases. With increasing V_{Fe} , the saturation magnetization increased linearly, while the coercivity decreased. Ferromagnetic resonance measurements were made by using a high-frequency, high-field ESR apparatus, which exhibited two absorption peaks when the field was swept with a fixed frequency. A model calculation of the resonance field was made for a simplified hard/soft two-sublattice system to analyze these results. Estimated values of the exchange-coupling constant are in good agreement with those estimated from micromagnetic analysis of the magnetization curves.

Key words: $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, $\alpha\text{-Fe}$, ferromagnetic resonance, exchange coupling, nanocomposite magnet, thin film

1. はじめに

近年の磁気デバイスの小型化に伴い, それに用いられるハード/ソフト・ナノコンポジット永久磁石¹⁾が, 高い磁気特性の可能性を秘めた材料として注目を集めている. 高い磁気特性を得るためには結晶粒径や結晶配向などの微細構造の制御が重要であり, 近年そのような観点から構造制御が比較的容易な薄膜においても多くの研究がなされている^{2,3)}. 我々はこれまで, ハード相として等方性および異方性の $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ や SmFe_{12} , ソフト相として $\alpha\text{-Fe}$ を含む交換結合ナノコンポジット薄膜を作製し, その磁気特性を報告してきた^{4,7)}. その結果, 測定された磁化曲線と, マイクロマグネティクスによる計算値とを比較することで, 結晶粒間の交換結合の強さ J を見積もったところ, J は一定ではなく, $\alpha\text{-Fe}$ の体積分率 V_{Fe} に依存して変化することが明らかになってきた. 本研究では, 磁化とは独立した手段によって J の大きさを見積もるために行った強磁性共鳴 (FMR) の結果について報告する. ハード相とソフト相からなるナノコンポジット磁石においても, 巨大磁気抵抗効果を示す金属人工格子多層膜等における研究⁸⁾と同様に, 層 (相) 間結合による有効磁場を反映した共鳴磁場のシフトが観測されるはずであり, そのシフト量か

ら結合力を見積もることが原理的に可能である. しかし, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ のようなハード相では, その大きな結晶磁気異方性のために共鳴周波数と共鳴磁場の値が非常に大きくなることもあり, 従来はほとんど研究がなされていなかった. この論文では, スパッタ法によって作製した等方性の $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ と $\alpha\text{-Fe}$ からなるナノコンポジット薄膜について行った, FMR 測定とその解析結果を報告し, 磁化曲線の解析結果と比較して考察する.

2. 実験方法

試料は rf マグネトロンスパッタ法により, 到達真空度 1.0×10^{-6} Torr 以下, Ar ガス圧 $p_{\text{Ar}} = 5 \sim 10$ mTorr の条件で製膜した. 膜の構成は substrate / Ti [100 nm] / Nd-Fe-B [500 nm] / Ti [100 nm] とし, 基板にはガラス基板 (corning 7059) を用いた. 詳しい製膜条件は文献⁵⁾に報告されている. 磁化測定には VSM (最大印加磁場 1.6 T 及び 10 T) を用いた. また X 線回折 (Cu-K α) によって膜の構造解析を行った. 強磁性共鳴の測定⁹⁾には, 測定周波数 f によって次の 2 種類のシステムを用いた. まず, $f = 50 \sim 110$ GHz までの周波数帯の測定では Cu 製円筒型空洞共振器内に試料を置き, ABmm 社製ベクトルネットワークアナライザーを用いて最大印加磁場 10 T の超伝導マグネットを組み合わせた. 更に高周波数の領域 ($f = 95 \sim 195$ GHz) では, 最大 30 T のパルス磁場下での透過率を測定することにより行った. 外部磁場は薄膜の面直方向に印加した.

3. 実験結果

得られた薄膜試料の X 線回折パターンを Fig. 1 に示す. Ti 層からの回折ピークの他に, 等方性の $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相と bcc Fe 相からのピークが見られる. これらの回折パターンを Rietveld 法で解析することによって, $\alpha\text{-Fe}$ 相の体積分率 V_{Fe} を見積もった. その値は図中に示してある. 次に $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相の (410) 反射と $\alpha\text{-Fe}$ 相の (110) 反射の半値幅より, Scherrer の式を用いて平均結晶粒径 d_{cry} を見積もった. その結果, 二つの相ともに, $V_{\text{Fe}} \sim 10\%$ では 50 nm 程度であり, V_{Fe} の増加と共にほぼ直線的に減少して, $V_{\text{Fe}} \sim 70\%$ では 30 nm 程度に

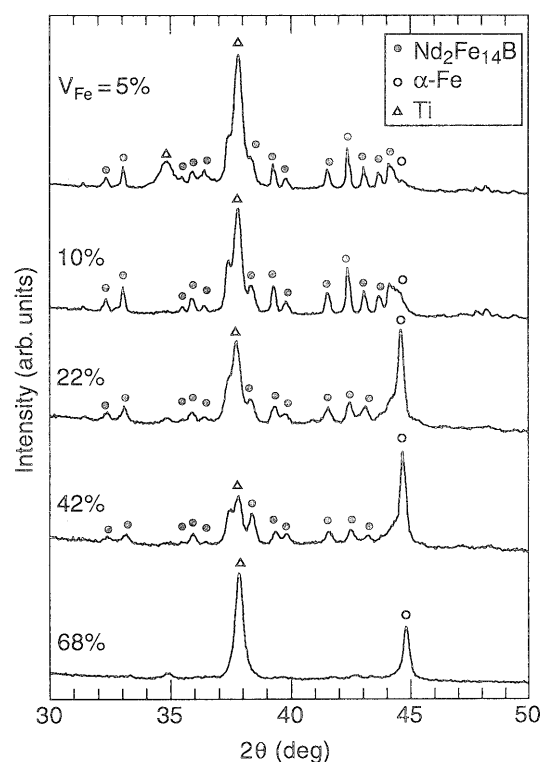


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of randomly aligned $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ films.

なることがわかった。これらの試料の室温における磁化曲線を Fig. 2 に示す。外部磁場は薄膜試料の基板面に平行に加えられている。測定された磁化曲線はいずれも単相的になっている。また、減磁曲線においてマイナーループの測定を行ったところ、いずれの試料においても高い recoil permeability を示すことがわかった。従ってこれらの試料においては、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相と $\alpha\text{-Fe}$ 相の結晶粒が効果的に交換結合していることが示唆される。

次にこれらの磁化曲線を解析するために、マイクロマグネティクスによる数値計算を行った。計算方法は文献⁶⁾に示したものと同一であり、 $10 \times 10 \times 10$ 個の立方体セルがソフトまたはハード相の結晶粒であること、それらの磁化容易軸の方向はランダムに分布していることを仮定した。計算に用いた飽和磁化及び異方性定数の値は、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相に対して $M_s = 0.9 \text{ T}$, $K = 1.0 \times 10^6 \text{ J/m}^3$, $\alpha\text{-Fe}$ 相については $M_s = 1.98 \text{ T}$, $K = 1.0 \times 10^4 \text{ J/m}^3$ である。結晶粒間の交換結合の強さ J をパラメータとして、磁化曲線を計算し、観測された磁化曲線と比較して最も良く再現する J を決定した。このときの計算磁化曲線を Fig. 2 の右半分に示す。 V_{Fe} の増加と共に保磁力 H_c が減少し、残留磁化比が上昇するという実験の傾向が、計算によって良く再現されているのがわかる。Fig. 3 は、計算に用いた J の値を V_{Fe} に対してプロットしたものである。 J は $V_{\text{Fe}} \sim 5\%$ のとき非常に小さな値をとるが、 $V_{\text{Fe}} \sim 10\%$ でシャープなピークを示し、その後 V_{Fe} の増加と共に緩やかに減少することがわかった。

本計算モデルにおける J は単位面積当たりの量であり、

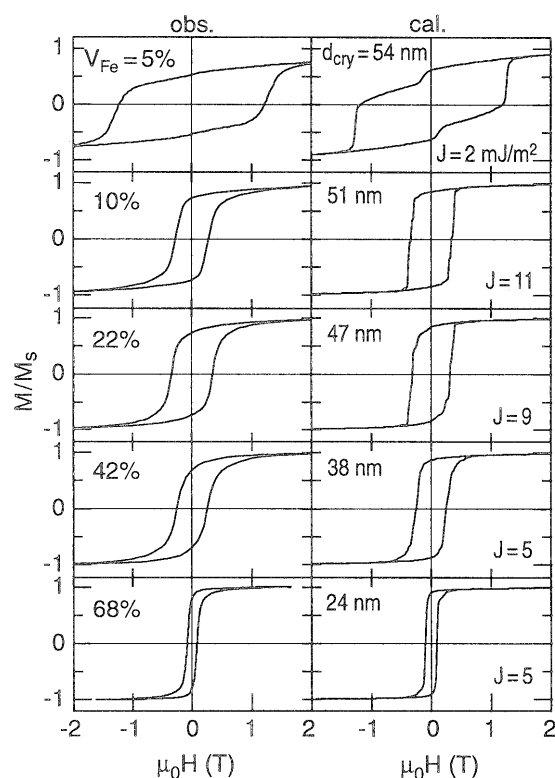


Fig. 2 Observed and calculated magnetization curves for randomly aligned $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ films. Magnetization M is normalized by saturation magnetization M_s , which was defined as M at 10 T. Values of grain size d_{cry} and exchange-coupling parameter J used in the calculation are shown in the figure.

V_{Fe} が変化しても、もし結晶粒径や界面の状態等に違いがなければ一定となるはずである。一方、 V_{Fe} の増加による結晶粒径の減少が観測されており、これは見かけ上の J の増加として影響するはずであるが、実際には J が減少している。そこでこのような J の変化が実際に起こっていることを、磁化曲線の解析とは独立な手段によって確認するために強

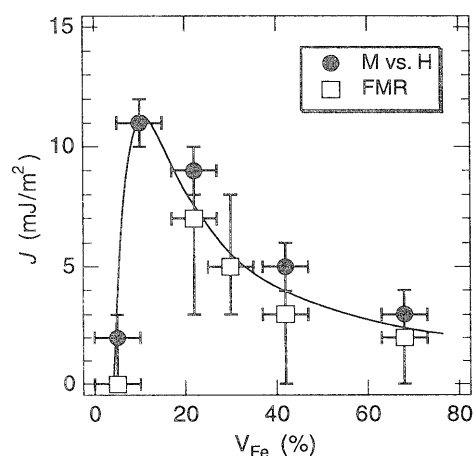


Fig. 3 Exchange-coupling constant J as a function of $\alpha\text{-Fe}$ volume fraction V_{Fe} . Closed circles denote values determined from micro-magnetic analysis of magnetization curves; open squares denote values from ferromagnetic experiments.

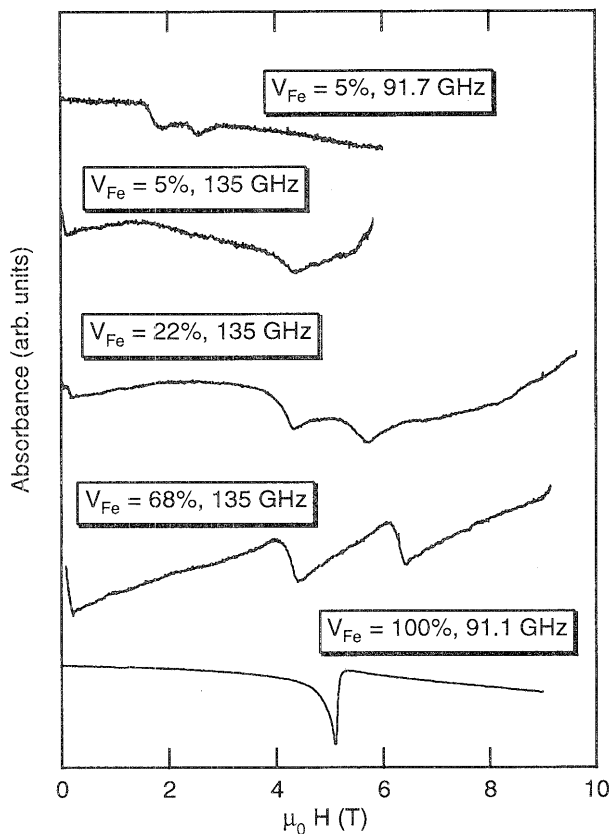


Fig. 4 Ferromagnetic resonance spectra for $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ films.

磁性共鳴の実験を行った。室温で測定された代表的なスペクトルを Fig. 4 に示す。 $V_{\text{Fe}} = 100\%$ の $\alpha\text{-Fe}$ 単相試料を除く他の薄膜において、線幅はかなり広がっているが 2 種類の共鳴吸収が見られている。これらの共鳴磁場の値をプロットしたのが Fig. 5 である。同一組成の試料についてみると、磁場の増加に対して共鳴周波数 f がほぼ直線的に増加していることがわかる。また、2 種類の吸収のうち、低磁場側のモードは V_{Fe} にあまり依存していないが、高磁場側のモードでは、 V_{Fe} の増加とともに更に高磁場側に系統的にシフトしているのがわかる。

これらの実験データから交換結合に関する情報を得るために、共鳴磁場のモデル計算を行った。実際の試料は多数の結晶粒がランダムに分散して系であるが、これをそのまま扱うことは計算規模の点から現実的ではない。そこで、ここではハード相とソフト相の 2 体モデルにマッピングできると仮定した。まず、直交座標系を考えて、薄膜が xz 面内にあり、磁化容易軸も同じ薄膜面内にあるとする。外部磁場 H を y 軸方向に加えるものとする。系全体のエネルギーは次のように書ける。

$$E = \sum_{i=h,s} V_i [-M_i H \sin \theta_i \sin \phi_i + 2\pi M_i^2 \sin^2 \theta_i \sin^2 \phi_i + K_i \sin^2 \theta_i \sin^2 \phi_i] - 2JS \{ \sin \theta_h \sin \theta_s \cos(\phi_h - \phi_s) + \cos \theta_h \cos \theta_s \}, \quad (1)$$

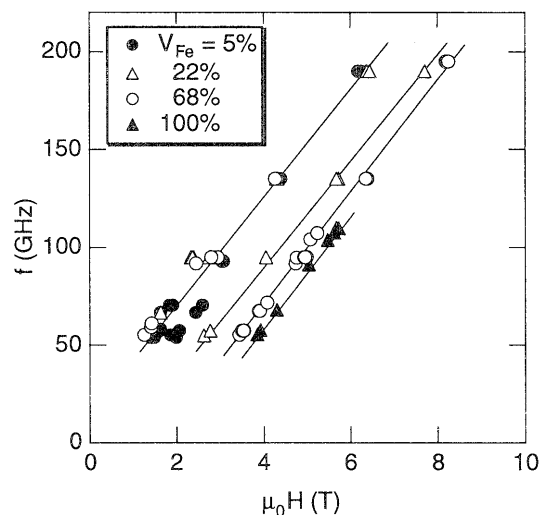


Fig. 5 Ferromagnetic resonance frequency as a function of resonance field for randomly aligned $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ films.

ここで各相の磁化 M_i (添字 $i = h, s$ は各々ハード相とソフト相を表わす) が z 軸となす角度を θ_i , x 軸となす角度を ϕ_i としている。また、 V_i は各相の体積分率 ($V_h + V_s = 1$, $V_s = V_{\text{Fe}}/100$) である。右辺の第 1 項～第 3 項は、各々外部磁場、反磁場、及び結晶磁気異方性によるエネルギーを表わしている。一方、第 4 項はハード・ソフト相間の交換結合エネルギーであり、 S は交換結合に寄与する界面の面積を示す。実際の計算に置いては、 S が $d_{\text{cry}}^2 \times V_{\text{Fe}} (100 - V_{\text{Fe}})$ に比例すると仮定し、Fig. 2 に与えた d_{cry} の値を用いて S を計算した。また、外部磁場は十分に強くて磁化は完全に飽和していると仮定して、 $\theta_h = \theta_s = 90^\circ$, $\phi_h = \phi_s = 90^\circ$ と置いた。最終的な共鳴周波数と磁場の関係式は文献¹⁰⁾に与えられているものと同様な方法で求めた。このようにして求めた計算曲線を、 $V_{\text{Fe}} = 100\%$ の $\alpha\text{-Fe}$ 薄膜のスペクトルと比較し、 $\alpha\text{-Fe}$ に対する値として、飽和磁化: $M_s = 1.98 \text{ T}$, 磁気異方性定数: $K = 0$ 及び g 値: $g = 2.09$ を得た。また $V_{\text{Fe}} = 5\%$ の試料に対する実測と計算との比較から、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相に対するパラメータを、 $M_s = 1.6 \text{ T}$, $K = 1.3 \times 10^6 \text{ J/m}^3$ 及び $g = 2.0$ と決定した。この M_s の値は、磁化曲線の計算に用いたものよりも大きく、バルク値にほぼ等しい。これは、作製した薄膜試料の飽和磁化の値が、ハード相・ソフト相以外の非磁性相等の存在によって大きく減少しているが、FMR で観測する共鳴磁場はこれらの影響をあまり受けていないためと考えられる。一方 K の大きさはバルク値の 3 割程度である。この原因は、容易軸がランダムに分布した多数の粒子からなる系を、2 体問題として単純化したことと関係していると思われる。これらのパラメータを用いて行った、 $V_{\text{Fe}} = 22\%$ 及び 68% の試料についての計算結果を Fig. 6 に示す。上で述べたように磁場が十分強いという仮定を用いているため、高磁場・高周波数領域の測定点と計算の一致を重視して J の値を見積もると、各々 $7 \pm 3 \text{ mJ/m}^2$ 及び $2 \pm 2 \text{ mJ/m}^2$ となった。その他の試料についても同様な解析を行って見積もった J の値

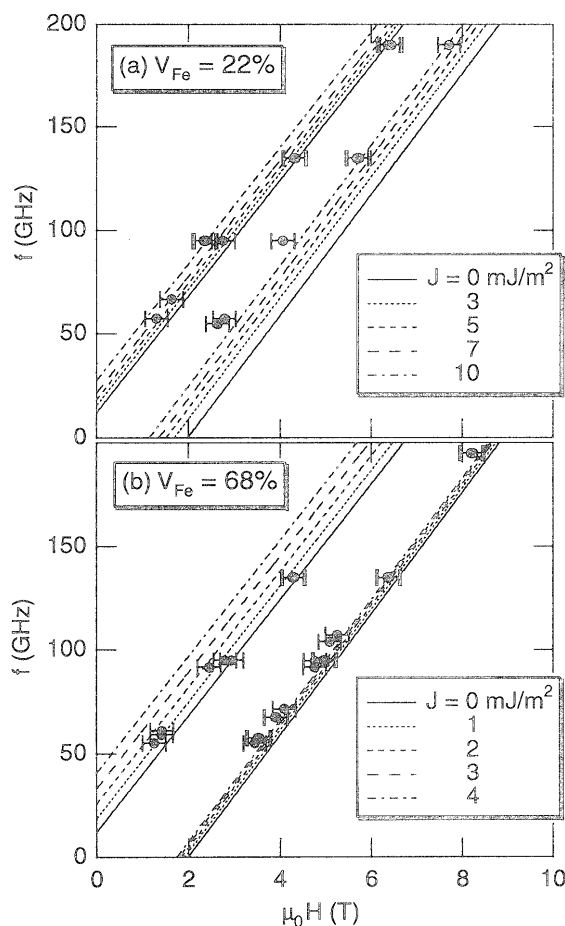


Fig. 6 Calculated resonance frequency as a function of field for (a) $V_{Fe} = 22\%$ and (b) $V_{Fe} = 68\%$ films, with various values of exchange-coupling constant J . Filled circles denote the corresponding experimental data.

を Fig.3 に示してある。この図より、FMR から求めた J の値は、磁化曲線のマイクロマグネティクス解析による結果と良く一致することがわかる。ただしこれらの J の値は、結晶粒内部での交換相互作用の値¹¹⁾に比べると最大でも半分程度の大きさである。

このように V_{Fe} の値によって J が変化することについて次に考える。まず一般に、結晶粒間の交換結合は、その界面にある各相の磁性原子間の交換相互作用に由来していると考えられる。交換相互作用は短距離力であるので、もし例えば界面に極薄い非磁性相が存在し、二つの磁性相が隔てられていれば、その強さは大きく減少するはずである。従って、本系において観測された V_{Fe} に依存した J の変化は、各々の試料において粒界の状態が系統的に変化していることを示唆している。

本研究によって、FMR を用いたナノコンポジット磁石の交換結合力の評価が一応可能であることが示された。しかし、現状ではまだ、測定精度が充分な段階に達しているとは言いがたい。より高精度に J の値を決定するために、実験的には、より高磁場・高周波数領域におけるスペクトル測定によって飽和磁化状態を観察することが必要であり、解

析手法においても、より現実的なモデルによる定式化が望ましいことは言うまでもない。例えば磁化曲線のマイクロマグネティクス解析においては、ハード粒間、ソフト粒間及びハード・ソフト粒間の交換結合定数(各々 J_{hh} , J_{ss} , J_{hs} とする)を全て等しいと仮定しているが、FMR データの解析においては、2 体モデルとすることで、 J_{hh} と J_{ss} が十分に大きいことを暗黙に仮定しており、 J_{hs} のみをあらわに考慮していることになる。現在、ハード相の結晶軸が配向した異方性ナノコンポジット薄膜^{6,7)}についても同様な実験を行っており、それによって新たな展開が期待される。

4. まとめ

- (1) $Nd_2Fe_{14}B/\alpha$ -Fe 系ナノコンポジット薄膜の磁化測定と、そのマイクロマグネティクス解析によって、交換結合定数 J は、 $V_{Fe} \sim 10\%$ のときに極大値をとることがわかった。
- (2) 強磁場・高周波 ESR 装置によって同じ試料の FMR スペクトルを測定した。そのスペクトルの解析から見積もった J の値は、磁化曲線のマイクロマグネティクス解析から求めた値と良く一致することがわかった。

謝辞 本研究における強磁場磁化及び強磁性共鳴の測定は東北大学金属材料研究所強磁場超伝導材料研究センターの共同利用によって行われた。また本研究はマツダ財団及び池谷科学技術振興財団による支援を受けている。

文 献

- 1) E. F. Kneller and R. Hawig: *IEEE Trans. Magn.*, **27**, 3588 (1991).
- 2) S. M. Parhofer, J. Wecker, C. Kuhrt, G. Gieres, and L. Schultz: *IEEE Trans. Magn.*, **32**, 4437 (1996).
- 3) J. S. Jiang, E. E. Fullerton, M. Grimsditch, C. H. Sowers, and S. D. Bader: *J. Appl. Phys.*, **83**, 6238 (1998).
- 4) M. Shindo, M. Ishizone, H. Kato, T. Miyazaki and A. Sakuma: *J. Magn. Magn. Mat.*, **161**, 1 (1996).
- 5) M. Ishizone, A. Sakuma, H. Kato and T. Miyazaki: 日本応用磁気学会誌, **23**, 1105 (1999).
- 6) M. Ishizone, A. Sakuma, H. Kato and T. Miyazaki: 日本応用磁気学会誌, **24**, 423 (2000).
- 7) H. Kato, T. Nomura, M. Ishizone, H. Kubota T. Miyazaki and M. Motokawa: *J. Appl. Phys.*, **87**, 6125 (2000).
- 8) B. Heinrich and J. F. Cochran: *Adv. Phys.*, **42**, 523 (1993).
- 9) K. Koyama, M. Yoshida, H. Nojiri, T. Sakon, D. Li, T. Suzuki, and M. Motokawa: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **69**, 215 (2000).
- 10) D. S. Schmool and J. M. Barandiarán: *J. Phys.: Condense. Matter*, **10**, 10679 (1998).
- 11) H. Fukunaga, N. Kitajima, and Y. Kanai: *Mater Trans. JIM*, **37**, 864 (1996).