

〔論文〕

レーザー照射によるナノ微粒子のサイズ分布制御

林 伸行*1・田代 博之*2・清野 俊明*3

金田 安正*4・森脇 隆行*5・坂本 勲*6

Laser Annealing for Modification of Crystalline and Magnetic
Properties in Fe-alloy Nano-granules

Nobuyuki HAYASHI, Hiroyuki TASHIRO, Toshiaki SEINO

Yasumasa KANEDA, Takayuki MORIWAKI, Isao SAKAMOTO

Abstract

In the previous reports we have shown that metal-insulator nanocomposite layers can be prepared by high dose implantation of magnetic metal ions into insulating oxides and that the synthesized granular layers provide attractive structure such as giant magnetic tunneling junctions, memory device (MRAM), and so on. In this way an eminent tunneling magnetoresistance (TMR) effect was found in the α - Al_2O_3 single crystals implanted with 100 keV Fe^+ and Co^+ ions, where the implanted layers exhibit a magnetoresistance (MR) ratio more than 13 %. The obtained value is about twice as large as that observed for similar granular alloy $\text{FeCo-Al}_2\text{O}_3$ films prepared by rf sputtering, and the highest among the reported MR ratios in Fe- and Fe-alloy granular films. We are now trying to improve magnetic characteristics of the nanocomposites by controlling the size distribution of the granules embedded in Al_2O_3 matrix. One of the tailoring methods is laser annealing of the implanted granular layers. In this study we report a preliminary result and the comparison of the methods with other techniques such as high temperature annealing and high energy ion irradiation. We have verified that irradiation of KrF excimer laser is effective to modify the size distribution and magnetic properties of Fe-Co and Fe-Au nanoparticles in Al_2O_3 matrix.

Key Words : FeCo, FeAu alloy nanoparticles, Conversion electron Mössbauer, Laser annealing, Ion implantation, TMR

要 旨

ナノサイズの金属超微粒子（数千個以内の原子集団）を酸化物絶縁体中に埋め込むことにより形成されるグラニューラー層は、ナノ材料に特有な光学的、電気的及び磁気的特性を有しており、国内外で精力的に研究されてきた。例えば、強磁性金属の微粒子の場合には“超常磁性”とかスピングラス的挙動など、その微小サイズの故に特異な磁性が現れるようになる。我々は、イオン注入法によりこのようなグラニューラー層を作製することに成功し、超微粒子に現れる新規な磁性の研究、トンネル型巨大磁気抵抗効果（Tunneling type Giant Magnetoresistance, TMR）の発現、及びその応用を目指す研究を行ってきた[1, 2]。特に2種類の金属イオン、

*1 久留米工業大学・非常勤
平成21年6月30日受理

*2 機械システム工学科
*5 日立金属(株)冶金研究所

*3 (株)日本製鋼所 製品戦略室
*6 法政大学工学部

*4 前 日本製鋼所

Fe及びCuやCoのイオンを連続的に共注入して合金超微粒子を作製することに成功し、Fe-Co合金系グラニューラーにおいては従来報告されてきた中では最高のTMR効果が現れることを見出している[3]。しかし、イオン注入法の場合、微粒子のサイズ分布が広がるのが欠点とされ、ナノ材料の工学的応用を図る場合の障害となっている。そこで、ナノ材料技術のブレークスルーを目指し、微粒子のサイズ均一化を図ってその磁気的特性をさらに改善する目的でFe合金/Al₂O₃系グラニューラー材料へのエキシマレーザーによるアニール実験を行った。その結果、KrFエキシマレーザー（波長248nm）を照射したFe-Au, Fe-Coグラニューラー層において、非平衡合金の創生や磁気抵抗比の減少等の構造的、磁気的特性の変化が観測され、レーザーアニール効果が認められた。

Key Words : FeCo, FeAu 合金微粒子, 内部転換電子メスbauer, レーザーアニール, イオン注入, TMR

1. 緒 言

ナノサイズの超微粒子、特に金属ナノ微粒子により構成されるコンポジット系については、近年各国で盛んに研究開発が進められ、多くの論文や特許が発表されている[4]。このようなナノサイズ材料が注目されるのは、物質の構成単位をナノサイズ（10億分の1m）にして数百～数千またはそれ以下の原子群を形成することによって、我々が日常用いるバルク材料とは異なった新たな物性や材料特性を発現することができるからである。その新たな物性とは量子サイズ効果によってもたらされるものであり、以前より知られていた事象である。特に1990年代以降には物質をナノサイズに加工して微小化する技術、または逆に原子・分子から構築する技術、及びそれらを測定・観測する技術が確立されてきたことにより、ナノ材料研究が活発化してきた。ナノサイズ金属超微粒子のもつ特異的な物理的性質として、非線形光学効果、クーロンブロッケード、巨大磁気抵抗効果などが着目されている[5, 6]。

強磁性金属の微粒子の場合には、粒子サイズが小さくなると“超常磁性”など特異な磁性が現れるようになり、その結果として巨大磁気抵抗効果(Giant Magnetoresistance, GMR)が発現される。強磁性金属微粒子が非磁性酸化物絶縁体中に分散されたグラニューラー膜の場合、電気伝導は絶縁物を介しての微粒子間の電子トンネリングによって生じるが、外部磁場を印加すると其々の微粒子の磁化方向が揃うためそのトンネリング確率が増加し、電気抵抗が減少して巨大磁気抵抗(Tunneling type Magnetoresistance, TMR)効果が発現される[7]。このような電子伝導の様子をFig. 1に示した。其々のグラニューラーの磁

化方向は、外部磁場 H がゼロの場合、バラバラの方向を向くので電子トンネリングが起こりにくい。なお、本報告に述べるイオン注入試料の場合、それらの微粒子の大きさは直径にして3～4nm及び5～6nmの二極大を持つサイズ分布であることが観測されている[8, 9]。但し、特に大きなサイズの微粒子は、注入量と共にさらに肥大化することも分かってきた[10]。

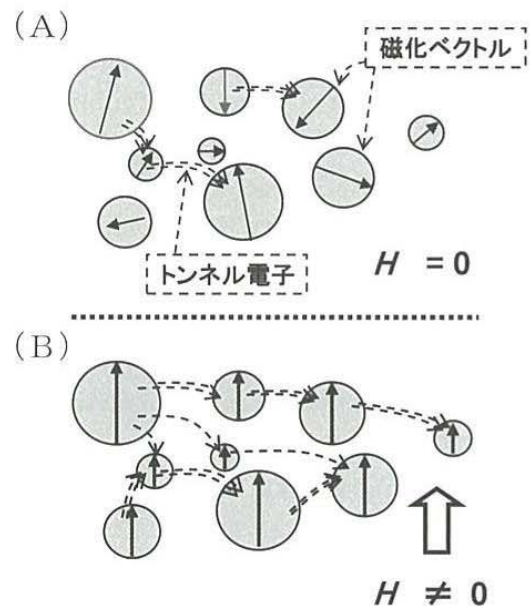


Fig. 1; Schematic diagrams of magnetization vectors (arrows) in the granules embedded in insulating oxides, without external magnetic field (A) and with magnetic field (B).

このTMR効果については、磁気ディスク装置(HDD)の再生磁気ヘッドへの応用を始めとして磁気ランダムアクセスメモリー(Magnetic Random Access Memory: MRAM)の開拓などを視野に入

れた研究開発が活発に進められている。例えば、MRヘッドにGMR効果が採用されたことによりHDDの記録密度は飛躍的に向上した。その磁気記録密度は1996年での1Gbit/in²であったものが、GMRヘッドが採用された2000年には10Gbit/in²になり、さらに現在では100Gbit/in²となっている。この結果、パソコンが安価にかつ格段に使い易くなっているのである。なお、記録密度100Gbit/in²に対応するHDDには、MR比（磁気抵抗比、後述）が10%以上となるGMRヘッドが採用されている。このような背景のもと2007年ノーベル物理学賞は、GMR効果の発見者であるAlbert Fert（仏）及び Peter Gruenberg（独）に与えられたのである。

我々は、イオン注入法が粒子サイズや組成を精密にコントロールできるナノ・グラニューール合成技術になりうる可能性が高いことに着目し、 α -Al₂O₃、SiO₂及びMgO等の単結晶基板中へFeイオンを注入して磁性グラニューール層を作製する研究を行ってきた。その結果、それらのグラニューールが顕著なTMR効果を示すことを見出した[1, 3]。通常、グラニューール薄膜はスパッタリング法によって作製されているが[11]、我々はイオン注入法によるグラニューール層はより優れたTMR効果を発現することを見出している。但し、Co-Al₂O₃系は例外であって、スパッタ薄膜の方がMR比10%と高い値を示している。因みに、イオン注入Co-Al₂O₃系でのMR比は6.3%であった。

今回、イオン注入法により作製したグラニューール層の磁気的特性のさらなる改善を目指して、Fe合金-Al₂O₃系グラニューール試料へのエキシマレーザの照射を行ってそのアニール特性を調べた。レーザアニール法については、微粒子のサイズ分布の制御を目指してStephanovらを始めとする多くの研究例が報告されているが[12, 13]、その効果は十分に検証されたとは言えず、多くの研究課題が残されている。本論文では、現在までに得られている我々の結果を報告すると共に、今後の研究指針を得るための基礎資料としてレーザ光の応用・金属加工に関する紹介も行う。また、熱アニール法や高速イオン（～MeVエネルギー）照射法による微粒子サイズ分布の制御との比較検討も行う。

2. レーザ光の原理と応用

光のエネルギーを電気、熱エネルギーなどほかの形態に変換すること（例えば太陽光発電）は以前から行われてきた工業技術である。一方、1960年代にメイマンによるレーザ発振が実現されたあと、コヒーレント（可干渉性）な良質な光源としてレーザ光が身近に利用されるようになり、その集光性、単色性、偏光性、指向性に優れた特徴を生かして様々な分野での応用が図られている。エネルギー源とする以外にも高周波帯域にあるレーザ光の情報媒体としての利用が可能であり、その身近な利用例としてはバーコードリーダーやCD、光通信などがある。機械工学におけるレーザ光の利用例としては、工作加工の分野ではレーザ加工があり、原理としては、レンズを使用して工作物の表面にレーザ光を集中させて熱エネルギーに変換して得られる高密度のエネルギーを利用して工作物を過熱、溶融、蒸発、除去を行うものである。一般的なものとしては波長が長い赤外線レーザを使用した熱による鉄板の穴あけや切断、構造物の溶接などが挙げられる。これに対して波長の短い紫外線レーザは、周囲への熱の影響を最小限に抑えることでマイクロオーダーの微細な加工を可能にしている。エキシマレーザは、アルゴン、クリプトン、キセノンなどの希ガスとフッ素、塩素などのハロゲンなどの混合ガスを用い、混合ガス中でパルス放電によって生成する励起状態希ガス原子とハロゲン原子によって形成されるエキシマが、基底状態に戻る際に放出される放射光によって得られるパルス発振の波長400nm以下の紫外線レーザである。本研究ではクリプトンとフッ素の混合ガスを使用しており、その波長は248nmである。このようなレーザ光は熱作用ではできないような精密で微細な加工に使用されており、アブレーションによる電子回路基板のポリイミドの微細な穴あけ加工や、パルスレーザ照射による瞬間（レーザパルス巾は数10nsec、励起現象はpsecオーダー）的な加熱・冷却過程を利用して、液晶ディスプレイ用の薄膜シリコンのアニーリング等にも使用されている。

このほかにも、エキシマレーザ照射による金属酸化物膜の新しい合成法や窒化物薄膜作製の新技术が開発されてきている。さらに医学の分野においても利用されており、エキシマレーザによる角膜の一部

分を正確に除去して視力を回復させるレーシック手術も普及している。計測分野でのレーザ光の利用例としてはレーザ距離計や変位計が挙げられ、レーザドップラー流速計として流体の流速を測定することにも利用されている。非接触のため流れを乱さないという大きな利点はあるが信号処理が複雑であることや光学的な調整が面倒であるなどの短所もある。また他の利用例としては、レーザ光の放射圧を利用し非接触で微小物体を操作できる手法としても広く応用されている。例えば、細胞や遺伝子などの微小な対象物に物理的操作を行うには機械式のマイクロマニピュレーションが多くの場合用いられてきたが、接触式であるために損傷などのリスクが大きく操作には熟練した技術が必要とされてきた。これに対してレーザ光を利用したマイクロマニピュレーションは非接触式であるため機械式に比べてリスクが小さく今後更に応用されていくものと考えられる。

このようにレーザ光の利用は今後益々我々の生活に欠かせない存在になると予想されている。

3. 実験方法

3.1) 試料作成・イオン注入実験

試料は、サファイア ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) 単結晶R面基板へ ^{57}Fe イオンを $(1.0\sim 3.5) \times 10^{17}$ ions/cm²のドーズ量範囲で注入して試料を作製した。イオン注入法の原理と試料作製の実際を示すため、注入装置の概略図をFig. 2に示した。以下に本装置の仕様と動作原

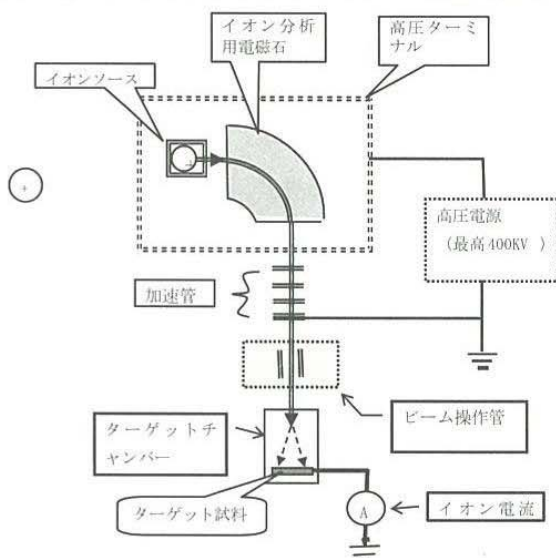


Fig. 2; Block diagram of a 400 kV ion implanter.

理を簡単に記述する。イオンソース内のプラズマ中で発生した金属イオンを引き出し、分析マグネットです定のイオンを選別したあと、加速管を通して最大400 kVまで加速する。この後、試料に均一に注入するためのビーム操作（絞り込みやスキミングなど）を行ってイオンビームを試料ターゲットに導入する。このような異種元素のドーピング技術としてのイオン注入法は、IC作製など半導体工学ほか高機能先端材料創製に欠くことのできない技術として広く用いられている[14]。その特徴は、

- ① 殆どのターゲット物質に、ほぼ全ての異種元素を固溶限以上に導入（ドーピング）できる合成技術であり、
- ② 導入深さはサブミクロン程度であるが、その注入層の深さをイオンエネルギー値によって定めることができる。またマスキング技術によって横広がりなど空間分布をナノメータ程度の精度で制御することができてパターンングが可能、
- ③ イオン電流値によって、注入量の精密制御が可能、

であり、導入元素の濃度と空間分布を高精度に規定できる不純物導入法・材料合成技術になるのである。

用いたターゲット基板はイオンビームに対して傾き5°で取り付けられた。ビーム電流は数 μ A/cm²、照射面積は15mm²であり、 1.5×10^{17} ions/cm² 試料の注入には約10時間を要した。100keVで加速した ^{57}Fe の投射飛程は、TRIM codeのシミュレーションから約50nmであると計算される。この進入深さを目処に他のイオン種の打ち込みエネルギーを選定した；即ち、Coイオンは100keV、Auイオンは240keVの注入エネルギーとした。また、 1.5×10^{17} ions/cm²まで注入した金属の基板中における数濃度は凡そ20%と見積もられる。

3.2) レーザ照射装置

本研究には波長248nmのKrFエキシマレーザを用いた。そのレーザ光学系のブロック図をFig. 3に示した[15]。このレーザ装置は、日本製鋼所で開発されたエキシマ・レーザ・アニーリング・システム(ELA)であり、主に携帯電話やノートPC用の低温ポリシリコンTFT型液晶の製造ラインに組み込まれているものと同型の装置である。この場合のレーザ照射効果は次の通りである。2節で述べたように、

高解像度で明るいディスプレイを作るためには性能の優れたTFT(多結晶シリコンによる薄膜トランジスタ)の形成が必須であり、アモルファス(非晶質)シリコン膜をポリシリコンに改質する工程が不可欠である。そこで、ガラス基板上に成膜されたシリコン膜にエキシマレーザーのパルス照射を照射して、瞬間的な加熱・冷却によるシリコンの熔融・再結晶化を行う。このシリコン膜のアニール過程では、エキシマレーザーのシリコンに対する吸収性の良さを利用して、ガラス基板のシリコン膜のみを瞬間的に1400°C以上に加熱して熔融させているが、その瞬間性ゆえにレーザー光と熱がガラス基板に与える影響が小さく、低融点の大型ガラス基板を使用可能にしている。

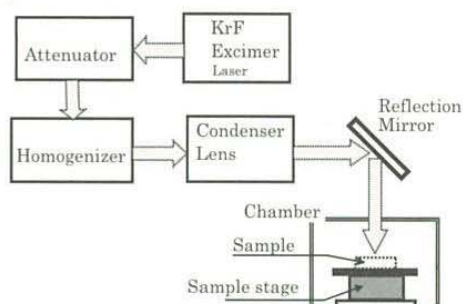


Fig. 3;Block diagram of KrF excimer laser apparatus.

Fig. 3に示したビーム照射法としての装置構成の概念は、レーザーとイオン装置とでほぼ同じように考えることができる。レーザーは1パルスあたりの半値巾約20nsecのパルスレーザーで、レーザー1shotのエネルギーを500mJ、発振周波数を100Hzとしてレーザーを発振した。その後、アッテネータで実験に必要な値までエネルギーを減衰し、ホモジナイザーでレーザーの空間分布を均一にし、集光レンズで集光して焦点であるチャンバー内の試料面に照射した。形状としては約8×8mm²角以上の均一なビームが得られた。その照射条件は、エネルギー密度300mJ/cm²として、試料により照射ショット数を10~30回ほど変えて照射を行った。照射チャンバーは試料面の雰囲気及び温度を制御できる装置であるが、本実験では大気中での室温照射を行った。試料位置はパソコン制御により正確な位置取りが可能である。Fig. 4には、ホモジナイザーを通過する前のレーザービーム像を蛍光板で光らせて示した。

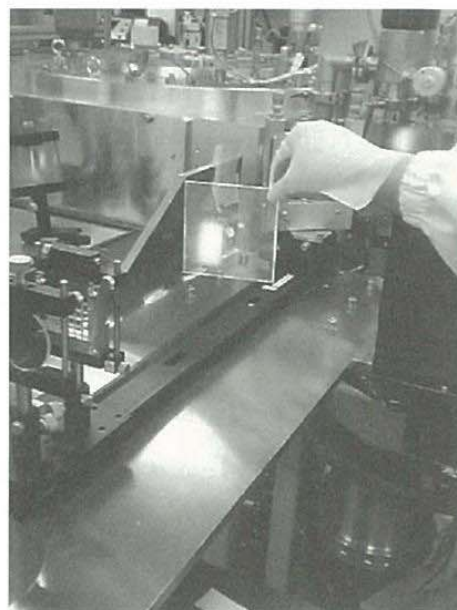


Fig. 4;Image of laser beam used in this experiments, profiled by fluorescent plate.

3.3) 微粒子の物性測定

我々は、鉄イオンの注入種に同位体存在比が最も多い⁵⁶Feではなく、天然の存在比が2.16%しかない⁵⁷Feを用いている。これは、グラニュー層の物性を調べる主な手法としてメスbauer分光を用いているからである。メスbauer効果は、固体の状態の原子(⁵⁷Feなど)によるγ線の共鳴吸収現象のことであり、内部転換電子(Conversion electron)を検出するメスbauer分光法(CEMS)は固体表面層の物性を研究するのに有力な研究方法である。ここで用いたCEMS法では、注入イオンである⁵⁷Feが微粒子を形成すること、かつそれ自身がその測定プローブとなることと、内部転換電子の飛程が表面層から約100nm(注入イオンの進入深さとほぼ同程度)までであることが特徴である[1, 16]。イオン注入層の超微粒子の物理状態について、超微細相互作用(原子核と周囲結晶場との相互作用)を通して、鉄原子の原子価、結晶場、磁化などを原子的スケールで微細に、高感度でかつ効率よく知ることができる。特に磁性研究に有力である。絶縁体に⁵⁷Feを注入するCEMS研究は以前から世界各国で行われてきた手法ではあるが[17]、高ドーズに注入してイオン注入層にグラニューを形成し、TMR機構を調べる実験法は我々独自の研究の手法であり、最大の特徴である。

このほかにグラニュー層の物性測定に関しては、今までの久留米工大研究報告で既述しているのでそれらを参考にされたい[10, 16]。即ち、結晶構造については低入射角X線回折法 (Glancing Angle X-Ray Diffraction: GXR) により、磁気抵抗 (Magnetoresistance: MR) は試料に磁場を印加して電気抵抗変化を測定し、また試料の磁化測定は振動試料磁化測定装置 (VSM) を用いて行った。以上の実験・測定は全て室温で行った。

4. 実験結果及び議論

2節でも簡単に述べたが半導体ほか非金属固体表面とレーザ光との相互作用については、1970年代の後半からレーザー・アブレーションやデバイス表面の処理などの応用面も含めた活発な研究が行われてきた[18]。しかし、可視・紫外レーザ光と固体との相互作用の1次過程は電子励起であり、固体の電子系に付与されたエネルギーがどのようなプロセスを経て格子系に変換されて熱エネルギーに変わるかによって、種々の形態で表面処理や改質効果をもたらすと予期される。この観点から、レーザビームを応用した新たな材料創生の手法の開発を目指す研究が今なお盛んに行われている。今回、我々も新たなナノ材料開発を目的に、イオン注入法により絶縁酸化物中に作製した金属超微粒子層におけるレーザアニール効果を調べる研究を行い、その粒子サイズ分布や合金構造の変化を見出したので以下に報告する。特に、それらの構造変化をもたらす鉄グラニュー層の磁気特性の変化についての議論を行う。

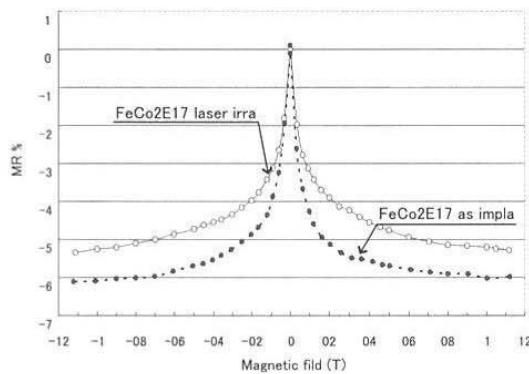


Fig. 5; Magnetoresistance of $\text{Fe}_{75}\text{Co}_{25}/\text{Al}_2\text{O}_3$ granular layers, exhibiting the change in MR due to laser irradiation.

Fig. 5に、Fe, Coイオンの合計注入量が 2.0×10^{17} ions/cm² である $\text{Fe}_{75}\text{Co}_{25}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 合金グラニュー

層について、レーザ (300mJを10ショット) 照射によってTMR効果に変化する様子を示した。ここで、MR比は、外部磁場 $H=0$ での電気抵抗 R_0 の相対変化量 (%) として、 $-\frac{R_H - R_0}{R_0}$ により定義される。 R_H は $H \neq 0$ での電気抵抗値である。図の外部磁場による電気抵抗変化、即ちMR曲線から、レーザ照射によってMR比が減少することを明らかである。また、ゼロ磁場抵抗 R_0 は、レーザ照射前の220 MΩから497 MΩまで増加した。このような変化をもたらすFeCoグラニュー層の物性を調べるためCEMS測定を行った。

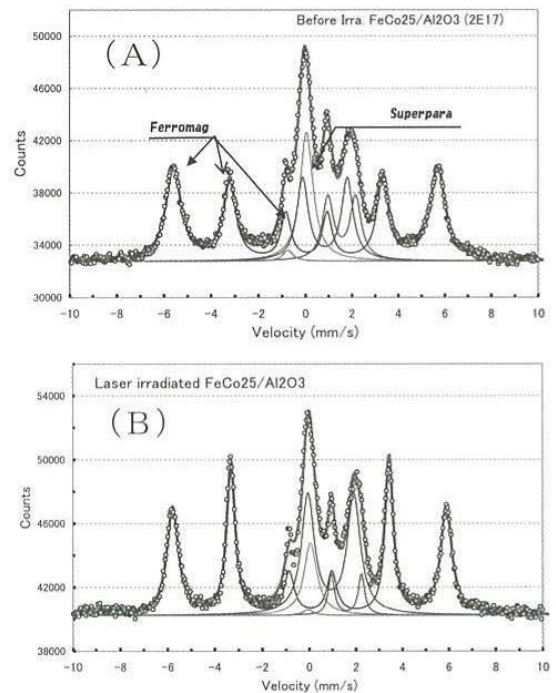


Fig. 6; CEMS spectra of $\text{Fe}_{75}\text{Co}_{25}/\text{Al}_2\text{O}_3$ granular layers taken from as-implanted sample (A), and after laser irradiated sample (B).

この試料のCEMSスペクトルをFig. 6に示した。図中の○印は実験点であり、曲線はスペクトル形状がGaussianであると仮定して実験点に最小2乗フィッティングを行って求めたものである。これらスペクトルの主成分は、図中にSuperparaと記した超常磁性的に振舞う微粒子に起因する中央の単独ピークと、Ferromagと記した強磁性ピークとである。なお、前者の超常磁性 (Superparamagnetism, SPM) とは、本来強磁性 (Ferromagnetic, FM) である超微粒子がそのサイズが小さいために磁気異方性エネルギーが小さく、磁化方向が熱エネルギーによつ

て変動するために常磁性的な挙動を示すことを言う。この超常磁性微粒子のサイズが大きくなるか試料温度を下げると、磁化の揺動が抑えられて強磁性を示すようになる。この状況は超常磁性緩和時間 τ によって表され、それはArrheniusの式によって

$$\tau = \tau_0 \exp(KV/kT), \quad (1)$$

と表される。ここで k はボルツマン定数、 K は磁気異方性定数、 T は試料温度、 V はグラニューールの体積、 τ_0 はプリエクスポネンシャル因子で $10^{-10} \sim 10^{-13}$ s のオーダーとなる。この式は、微粒子成長による V の増大や温度 T の低下によって超常磁性から強磁性相へ転移する様子を表現するものである。(1)式を用いると、室温で磁性相が転移する鉄系グラニューールの臨界サイズは、直径約 3 nm であると評価される [19, 20]。

強磁性相はスペクトルの中心（速度ゼロ）を挟んでほぼ対照的な 6 本のピーク（ゼーマン分裂）となって現れる。(A) 及び (B) の CEMS スペクトル測定からレーザーアニールの結果は、

- ① レーザ照射後に超常性ピークの強度が減少する一方、相対的に強磁性ピーク強度が増している。その相対強度比 (FM/SPM) は、レーザー照射前後で 3.2 から 5.9 へと増加している、
 - ② 強磁性各ピークにおいては(ライン巾)/(高さ)が小さく、即ちシャープなる一方、それら 6 本のピークの間隔が増している(レーザー照射後、内部磁場の値にして約 4% の増大)、
 - ③ 強磁性の分裂ピーク間の相対強度比、例えば -6.0 mm/s と -3.5 mm/s のピーク強度比が逆転している。スペクトル (A) の図中 “Ferromag” 矢印で示した片側 3 ピークの相対強度比は、レーザー照射前後で (3 : 2.1 : 1) から (3 : 3 : 1) と変わっている、
- とまとめられる。

①からは、微粒子間の接合や大きな微粒子による小微粒子の吸収などによって粒成長が起きていることが示唆される。また、②の結果からもグラニューール層内で微粒子が成長していることが分かる。即ち、スペクトルがシャープになっていることは微粒子サイズの増大により磁化揺動の集団励起 (collective excitation) の効果が減少していることを示しており、そして内部磁場もバルク FeCo 合金の値 36.5 T に近づいていることが明らかとなって

いるからである。③に述べたピーク間の相対強度比の変化は、成長した微粒子の形状が、元のほぼ球形から表面に平行な方向に細長く伸びた楕円状に変わっていることを示唆している。レーザーによって誘起されるパーコレーション（微粒子間接合）に際しては主にその長軸方向で接合していくものと考えられる。これは、形状異方性によって磁化方向が定められるとの考察によっている。グラニューール系の TMR の理論的モデル [20] やまた我々が今までに行ってきた実験結果 [19, 21] から、超常磁性グラニューールが減少すると MR 比は小さくなると考えられるから、Fig. 5 に示したレーザー照射による磁気抵抗変化の減少を説明することができる。また、微粒子の接合により分散している微粒子の数密度が減少すると微粒子間の距離が増し、トンネリング障壁が大きくなって伝導率が減少することになる。このことよって、レーザーアニール後にゼロ磁場抵抗 R_0 が増大したものと考えられる。

Fe と Co は全固溶して合金を形成する元素である。一方、Fe と Cu や Fe と Au は何れも非固溶系であるため、熱融解を経る通常の平衡的プロセスでは Fe 相と Cu 相は分離してしまい、合金化できない。我々は、Fe と Cu イオンの逐次注入により準安定な Fe-Cu 固溶合金系のグラニューールが形成されることを見出している [22]。しかし、Fe と Au についてはイオン注入状態での合金形成が困難であった。そこで、レーザービームを利用する新たな合金形成法を試みた。その試料として、 Al_2O_3 基板に最初に 100 keV の Fe イオンを $1.4 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$ まで注入し、次に 240 keV の Au イオンを $0.6 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$ まで共注入して Fe-Au 混合層を作製した。レーザー光は、 $0.3 \text{ J} \times 15$ ショットの照射を行った。

Fig. 7 には、VSM により測定したこのグラニューール層の磁化曲線についてレーザー照射による変化を示した。照射前は磁化のシグナルが弱く、またヒステリシスのない磁化曲線となっている。このような磁化曲線は、超常磁性の磁化に強磁性のそれが重畳した磁場変化を表している。照射後の磁化曲線 (B) には磁化飽和後に $H \rightarrow 0$ としてもグラニューール層内には残留磁化が残り、ヒステリシスが現れている。この結果はレーザーアニールにより超常磁性緩和がブロックされて強磁性的特性が強くなっていることを示している。即ち、(1) 式によってこ

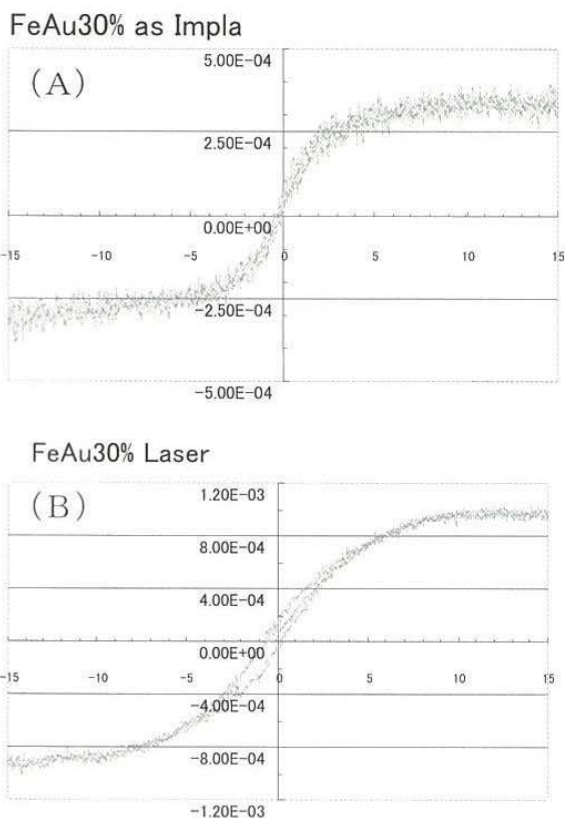


Fig. 7; Magnetization curves of Fe and Au ion implanted granular layers, taken from as-implanted sample (A), and after laser irradiated sample (B).

の合金グラニュールにおいても微粒子サイズが大きくなって τ が大きくなっていると考えられる。ヒステリシスの出現は、もはや微粒子は単一磁区構造でないことを意味している。さらに、図の縦軸の数値で表示されるように磁化シグナルが大きくなっていることが特徴である。

レーザー照射したグラニューラ層のCEMS測定の結果をFig. 8に示した。図には、試料表面から深部（ $\sim 150\text{nm}$ ）までの全グラニューラ層に亘って計測したCEMSを（A）のスペクトルに、内部転換電子のエネルギー選別を行って表層部（注入イオンの分布が最大となる50nmより表面に近い層）のみを選択的に測定したスペクトルを（B）に示した。これらのスペクトルは、一見してFig. 6と類似のパターンを示しているように見えるが、それとはFMピークとSPMピークとの相対強度が大きく異なっている。特に、（B）スペクトルではFMピークの強度が小さく、表層部では微粒子の接合・肥大化があま

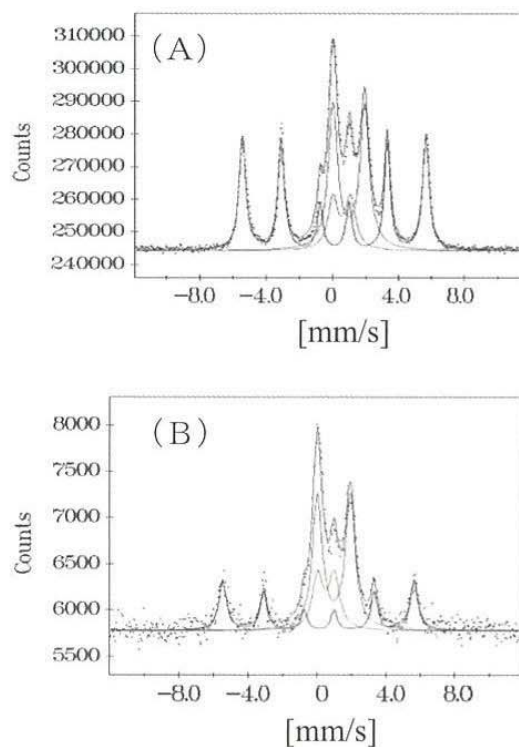


Fig. 8; CEMS spectra of Fe-Au/ Al_2O_3 after laser treatment. (A) is a total spectrum through the granular layer and (B) is measured selectively for the near surface region of the sample.

り起こっていないことが分かる。スペクトル解析の結果、 ^{57}Fe 核と周囲結晶場との相互作用である超微細相互作用のパラメーター値が、Fig. 6に示した $\text{FeCo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ や $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ グラニューラ層とは大きく異なっている点のあることが分った。解析結果をTable 1に示した。

Fe-Au/ Al_2O_3 系の特長の一つは、Isomer Shift (IS) が 0.11mm/s と大きな値になることである。IS値はメスbauer核位置での電子密度、特にs電子のそれに影響されるので、原子価を評価するのに有用な指標となる。得られた 0.11mm/s の値は、FeCo合金グラニュールにおける $0.03\sim 0.05\text{mm/s}$ （何れも α 鉄からの相対値）よりも大きい。この結果、FeとAu微粒子混合層においてレーザー照射後に合金相が形成され、そこでは鉄3d電子数の増加が4s電子数に影響を及ぼす結果としてISが大きくなっていると考えられる。次に、内部磁場の観測値 34.5T も α 鉄の 33T に比べてかなり大きい。因みに、 FeCo_{25} 及び FeCo_{50} 合金

Table 1: Hyperfine parameters obtained from the analysis of CEMS spectra in Fig. 8. SPM stands for superparamagnetic peak. Intensity of the second and third columns in the table denotes the relative area of the respective peaks in the spectra.

Spectrum	Ferromagnetic Intensity (%)	Relative Intensity of SPM	Hyperfine Field (T)	Isomer Shift (mm/s)	Line Width (mm/s)
Total (Fig. 8A)	47.0	0.41	34.5	0.11	0.49
Surface (Fig. 8B)	28.6	0.89	34.4	0.12	0.52

グラニューールの内部磁場の値は、其々34.2T及び32.8Tと得られている[2, 17]。また、内部磁場の値 B_{int} は鉄原子の磁気モーメント μ (Fe)と、 $B_{int}=a\cdot\mu$ (Fe) + $b\cdot\mu'$ の関係にあるので、レーザ照射によって磁気モーメントが増大していることになる。ここで μ' は合金元素の平均の磁気モーメントである。この結果は、Fig. 7に示したレーザ照射による磁化の増大と一致している。以上から、レーザアニールにより、Fe微粒子がAuと合金化し、かつそのサイズも大きくなっていると考察される。

イオン注入法によるグラニューール層形成の問題点の一つは、サイズ分布の広がりがあるTMR素子や非線形光学素子としての応用を図る場合の障害要因になることである。このため微粒子のサイズ分布の制御を目的とする各種のアニール実験が行われてきた。Stepanovらは、シリカ（ソーダライムガラス）中にCuイオンを 8×10^{16} ions/cm²まで注入して作製したグラニューール層へのKrFエキシマレーザ照射を行い、微粒子のサイズ分布の変化を示唆する結果を得ている[12, 13]。しかし、彼らの場合、粒子サイズ自体の変化を観測しているわけではない。本実験でもグラニューールサイズの微小化を狙ってレーザアニールを行ったが、微粒子の肥大化を示唆する結果が得られた。用いられたパルスレーザの出力からみて基板のAl₂O₃の溶融はないと思われるが、248nmの波長は5eVのエネルギーに相当するので電子—正孔対の生成が行なわれ、その励起解消によって瞬間的に高温状態が出現すると考えられる。一方、レーザ光のエネルギーの大部分は金属微粒子に吸収され、基板内へ金属原子が蒸発・放出されると考えられる。このような金属/絶縁体複合系における局所的な高温状態の出現とその冷却は、ピコ秒のオーダーで起こる速い非平衡過程である。この過程を通して、金属原子の再析出によるサイズ分布の変更や準

安定非平衡合金微粒子が形成されると考えられる。しかしながら、レーザアニール法を材料技術として確立するためには、ショット当たりのエネルギー密度やパルス巾や周期などを含めた照射条件、及び微粒子サイズや数濃度など試料初期条件を変えた実験研究を行ってそのメカニズムを解明する必要がある。

微粒子サイズの制御を目的として幾つかの注入後処理法が試みられてきた。数100℃での熱処理によるアニール法は一般的であるが、サイズの肥大化しか得られないなど欠点も多い。Rizzaらは、高速Auイオンによる照射がグラニューール層の微粒子分布の制御に有効であることを報告している[23]。SiO₂中に合成した15.9nmサイズのAu微粒子へ、高エネルギー（4.5MeV）のAuイオンを 1.4×10^{17} ions/cm²まで照射すると、2nmまでのサイズ減少がTEM観察により認められている。この場合、グラニューール層を通過するAuイオンによってクラスターCu原子がはじき出されてSiO₂中への再放出が起こり、その再析出過程において逆Ostwald ripening機構によりグラニューールの微細化と分布の均一化がもたらされると解釈されている。我々も、イオン注入により作製したFe/Al₂O₃グラニューール層へ3MeVのAuイオンを照射し、同じようなサイズ分布の微細化を見出している。サイズ分布の変化に加えて、我々は新たにMR比が増大するとの特性改善に結びつく有意な結果を得ている[24]。なお、3MeV Auイオンは表層のグラニューール層を完全に突き抜けてしまうような高エネルギーである。そのほかにも、Fe/Al₂O₃系を対象に低温度熱アニールと繰り返し注入の方法でサイズ分布を制御する研究を行った結果、MR比が初期値の5.8%から8.3%まで増加するとの著しい結果を得ている[8]。

以上により、レーザアニールはグラニューール層内

のサイズ分布を制御し、かつ準安定合金形成のための手法としても有用であることを明らかにして、ナノ材料技術に適用すべき手がかりが得られた。今後さらに色々な条件下でのデータを蓄積する必要があるし、また定量的な解析を加えて照射効果を評価する必要がある。この際に必要な微粒子サイズの定量評価には、TEM観察が直接的で有用ではあるがその都度試料を極箔片化する必要があるなど不利な面も多い。我々が用いているVSMやCEMS測定においては、磁化 $M(H, T)$ がランジュバン関数 $L(H, T)$ により、

$$M(H, T) = M_s \left[\coth\left(\frac{\mu H}{kT}\right) - \frac{kT}{\mu H} \right] = 4M_s \cdot L(H, T)$$

と表されることを利用して、微粒子のサイズ分布を非破壊的に評価することが可能である。ここで M_s は飽和磁化の値である。VSMやCEMS等により磁化 $M(H, T)$ を実測し、関数 $L(H, T)$ を通してグラニューールのサイズ分布を定量的に求めることが可能である。今後、さらにレーザー照射条件を変えた実験を続ける予定である。

5. まとめ

1 ~ 6 nm径サイズの微粒子を分布させたグラニューール層をイオン注入法で作製し、KrFエキシマレーザー照射によってそのサイズ分布を制御する技術を確認するための実験研究を行った。その照射効果について磁気抵抗、VSM、CEMS等を用いて調べた結果、

- 1) FeCo/Al₂O₃グラニューール系については、極短時間のレーザー照射によって微粒子間の接合が起こることが分かった。再析出の結果として、表面に平行方向に接合が起こってグラニューールが成長すると考えられる。
- 2) このレーザー照射によって、TMR効果が減退するなどの顕著な磁性変化が観測された。
- 3) FeとAuイオンを共注入したグラニューール層では、レーザー照射によって準安定Fe-Au合金の超微粒子の形成を示唆する証拠が得られた。

以上により、ナノ微粒子のサイズ分布など構造制御にエキシマレーザーの照射が有用な技術になりうることを明らかにした。

参考文献

- [1] N. Hayashi, I. Sakamoto, H. Tanoue, H. Wakabayashi, and T. Toriyama, *Hyperfine Interact.*, 158/159 (2003) 193.
- [2] N. Hayashi, I. Sakamoto, H. Wakabayashi, T. Toriyama, and S. Honda, *J. Appl. Phys.*, 94 (2003) 2597.
- [3] N. Hayashi, T. Toriyama, M. Yamashiro, T. Moriwaki, Y. Oguri, K. Fukuda, I. Sakamoto, and M. Hasegawa, *Nucl. Instr. and Meth.*, B 258 (2007) 2597
- [4] P.M. Ajayan, L.S. Schadler, and P.V. Braun, "Nanocomposite Science and Technology", Wiley-VCH, (2004).
- [5] C.E. Vallet, C.W. White, S.P. Withrow, J.D. Budal, L.A. Boatner, K.D. Sorge, J.R. Thompson, K.S. Beaty, and A. Meldrum, *J. Appl. Phys.*, 92 (2002) 6200.
- [6] C.L. Chien, *J. Appl. Phys.*, 82 (1998) 165.
- [7] H. Fujimori, S. Mitani, and K. Takahashi, *Mater. Sci. Eng.*, A 267 (1999) 184.
- [8] H. Wakabayashi, T. Hirai, T. Toriyama, N. Hayashi, and I. Sakamoto, *phys. Stat. solidi (a)*, 189 (2002) 515.
- [9] 森脇 隆行, 高知工科大学博士論文 (2007).
- [10] 村上聖, 黒瀬正行, 森脇隆行, 林伸行, 松尾重明, 蓮山寛機, 久留米工業大学研究報告, No. 30 (2007) 1.
- [11] C. Wang, Y. Zhang, X. Xian, H. Hu, and Y. Rong, *Phys. Stat. Sol. (a)* 203 (2006) 970.
- [12] A. L. Stepanov, D.E. Hole, and P.D. Townsend, *Nucl. Instr. and Meth.*, B 191 (2002) 468.
- [13] A.L. Stepanov, *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 4 (2003) 1.
- [14] 林伸行, 坂本勲, *金属*, 89-No. 4 (1989) 62.
- [15] 清野俊明, 新井裕子, 海老沢孝, 金田安正, 原川崇, 小南裕子, 原和彦, 中西洋一郎, 2006年6月, 第313回蛍光体同学会講演会
- [16] 森脇隆行, 林伸行, 久留米工業大学研究報告, No. 27 (2004) 27.
- [17] A. Perez, C. Marest, B.D. Sawicka, J.A. Sawicki, and T. Tylliszczak, *Phys. Rev.*, B28 (1983) 1227.
- [18] 伊藤憲昭, 金崎順一, 岡野晃子, 中井靖男, *応用物理*, 64 (1995) 536.
- [19] N. Hayashi, F. Stromberg, W. Keune, T. Toriyama, M. Yamashiro, and I. Sakamoto, *J. Appl. Phys.*, 101 (2007) 104304.
- [20] J. Inoue and S. Maekawa, *Phys. Rev.*, B53 (1996)

- R11927.
- [21] H. Mochizuki, H. Wakabayashi, T. Toriyama, N. Hayashi, and I. Sakamoto, *Trans. Mater. Res. Soc. Japan*, 29 (2004) 611.
- [22] N. Hayashi, I. Sakamoto, T. Moriwaki, H. Wakabayashi, and T. Toriyama, *J. Mag. Mag. Mater.*, 290-291 (2005) 98.
- [23] G. Rizza, H. Cheverry, T. Gacoin, A. Lamasson, and S. Henry, *J. Appl. Phys.*, 101 (2007) 0104321.
- [24] T. Kato, H. Wakabayashi, T. Toriyama, S. Taniguchi, N. Hayashi, and I. Sakamoto, *Rep. Res. Cent Ion Beam Tech Hosei University*, Suppl. No. 26 (2008) 51.