

〔論文〕

# イオン注入法によるナノサイズ合金超微粒子の 作製とその巨大磁気抵抗効果

林 伸行\*<sup>1</sup>・森脇 隆行\*<sup>2</sup>

## Synthesis of Fe-Cu Alloy Nano-clusters by Ion Implantation and the TMR effect

Nobuyuki HAYASHI, Takayuki MORIWAKI

### Abstract:

Metal-insulator nanocomposite layers synthesized by high dose implantation of magnetic ions into insulating oxides provide attractive structures such as giant magnetic tunneling junctions. An eminent tunneling magnetoresistance (TMR) effect was observed in  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystals implanted with 100 keV Fe<sup>+</sup> ions, where the implanted layers exhibit a magnetoresistance (MR) ratio of about 7 ~ 8%. The obtained value is about twice as large as that observed for similar granular Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films prepared by rf sputtering. Furthermore, we have succeeded in synthesizing nanosized clusters of FeCo alloys in the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> matrices by sequential implantation of Fe and Co ions. It was also demonstrated in the FeCo granular layers that alloying leads to an increase of the iron magnetic moment. From the result the MR ratio is expected to increase to a value of more than 10% at room temperature.

Through these studies we have obtained detailed information on the aggregation states of implanted Fe ions by means of conversion electron Mössbauer spectroscopy (CEMS). CEMS provides highly sensitive and microscopic means at atomic scales for such characterization especially when it is combined with the mass-selected <sup>57</sup>Fe implantation. In the studies we have reported an eminent enhancement of TMR effect by changing the relative amount of <sup>57</sup>Fe and <sup>59</sup>Co ions implanted in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> matrices with an energy of 100 keV and presented the largest MR ratio at room temperature among the values reported in the Fe-, Co-, and FeCo granular films.

In this study the formation of iron and copper nano-clusters in crystalline Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub> by ion implantation is reported. The implantation of <sup>57</sup>Fe and <sup>63</sup>Cu ions was performed at room temperature up to a total dose of 1.5 × 10<sup>17</sup> ions/cm<sup>2</sup> with projectiles energies of 74-105 keV. It is shown by CEMS measurements and glancing angle X-ray diffraction (GXR) that Fe implantation into the SiO<sub>2</sub> substrate leads to the dissolution of Si atoms into the precipitated iron nano-clusters. Furthermore, it is indicated that the addition of Cu ions into both Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Fe/SiO<sub>2</sub> granules promotes the transition from superparamagnetic to ferromagnetic states, suggesting the formation of metastable Fe-Cu alloy nano-clusters.

酸化物絶縁体中に埋め込まれたナノ（10億分の1 m）サイズ・オーダーの金属超微粒子（数百～数千の原子集団）により構成されるグラニュー層は、超微粒子に特有な光学的、電気的及び磁気的特性を有することが知られている。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

\*<sup>1</sup>機械システム工学科  
平成18年4月28日受理

\*<sup>2</sup>高知工科大学大学院工学研究科



な磁性が現れるようになる。我々は、このような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<sup>[1]</sup>。特に2種類の金属イオン、Fe及びCuやCoのイオンを共注入して合金超微粒子を作製することに成功し、Fe-Co系グラニューラーに於いては内外で報告されている中では最高のTMR効果が現れることを見出している<sup>[2]</sup>。

本研究では、イオン注入による新たな2元の鉄基合金微粒子の創出の可能性について調べ、新規な合金系グラニューラー材料を開拓することを目的として行った。絶縁性酸化物基板にはSiO<sub>2</sub>及びAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>単結晶を用い、最初にFeイオンを続いてCuイオンを注入する実験を行い、通常の熱平衡下では形成されないFe-Cu合金系がイオン注入の条件下で形成されることを明らかにした。

## 1. 緒 言

ナノ微粒子が特殊な物理的及び化学的特性を示すことはよく知られている。近年、酸化物絶縁体中に埋め込まれた金属ナノクラスターのコンポジット組織が、それら特有の光学的、電気的及び磁気的特性を有するという理由で多くの注目を集めている<sup>[3,4]</sup>。例えば、金属クラスターを絶縁体中へ分散させたグラニューラー層は非線形光学効果を示し、光スイッチなどの素子としても注目されている。一方、磁性金属イオンを注入したグラニューラー膜は、磁気記憶メディア、磁気冷凍などの分野において重要な応用の可能性を示している。なかでもトンネル型磁気抵抗 (TMR) 効果は、それぞれ厚さ数nmの強磁性薄膜と酸化物薄膜のサンドイッチ構造の多層膜や、磁性微粒子を構成要素とするグラニューラー膜等において実現されていてナノ材料技術として注目されている。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においては、外部磁場を印加することにより微粒子の磁化方向が揃い電子のトンネリング確率が増加し、電気抵抗の減少が起こって巨大磁気抵抗 (Giant Magneto Resistive: GMR) 効果が発現されている (久留米工大知能工学研究所報告, 2003年第15号 p. 2, を参照)。このTMR効果については、磁気ランダムアクセスメモリー (Magnetoresistive Random Access Memory: MRAM) やHDDの再生磁気ヘッドとしての応用も視野に入れた研究開発が活発に進められている。例えば、旧来のMRヘッドが用いられていた1996年におけるHDDの記録密度は1 GBit/in<sup>2</sup>ほどであったものが、GMRが採用された2000年には10 GBit/in<sup>2</sup>に、現在ではMR比が10%以上のGMRヘッドにより100 GBit/in<sup>2</sup>が実現されて、現在の使い易くて安価なパソコンの普及に寄与している。さらに、デジタルカメラやカーナビ等の家電用途により大きなTMR効果を持つ材料開発の研究が進められてい

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クラスター合成技術になりうる可能性が高いとの見地から、 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及びMgO単結晶基板中へFeイオンを注入して磁性グラニューラー層を作製する研究に着手した。その結果、それらのグラニューラーが顕著なTMR効果を示すことを見出した<sup>[1,5]</sup>。さらに、イオン注入法において今まで明確にされていなかった合金微粒子作製の可能性を調べる研究も行い、Fe-Co合金微粒子形成についての新たな知見も得てきた<sup>[5]</sup>。

本研究においても、ナノサイズの磁性合金微粒子が絶縁性酸化物中に分散する新規な合金系グラニューラー材料を開拓することを目的として行い、熱平衡下では固溶しないFe-Cu合金形成の可能性を調べて新しい知見を得ることができた。酸化物基板には、単結晶Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (サファイア) のほかにSiO<sub>2</sub> (水晶) を用いた。SiO<sub>2</sub>は、現代の電子工学の観点から見て重要な半導体絶縁基板である。そこに金属超微粒子を分散させる材料の開発は、将来の磁性グラニューラー層のデバイス応用を考えた場合に魅力的な基盤技術となる。なお、イオン注入技術自体が現在の半導体工学において必須のデバイス技術になっていることを付け加えておきたい。本研究では、Fe-Cu/SiO<sub>2</sub>グラニューラー層について3-I)に、Fe-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>グラニューラー層については3-II)において、それらの合金微粒子の微視的な構造ならびに物性を解明した結果について報告する。基本的には準安定FeCu合金が形成されること、基板種によってFeクラスター中へのCuの固溶度が変化することなど新たな成果を得ることができた。

なお、これらの内容は既にJ. Mag. Mag. Mater., 290/291 (2005) 98<sup>[6]</sup>, Thin Solid Films, 505 (2006) 152<sup>[7]</sup>, 及び日本AEM学会誌 (J. JSAEM, 14 (2006) 15)<sup>[8]</sup>に発表済みであり、本論文はこれらに若干のデータと考察を加えたものである。



## 2. 実験方法

高純度水晶 (c-SiO<sub>2</sub>) の (0001) 面並びにサファイア ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) R面基板へ <sup>57</sup>Fe<sup>+</sup>イオンを (1.0~1.5) × 10<sup>17</sup> ions/cm<sup>2</sup>の注入量範囲で注入して試料を作製した。注入量が 1.0 × 10<sup>17</sup> 及び 1.2 × 10<sup>17</sup> ions/cm<sup>2</sup>である Fe/c-SiO<sub>2</sub> 試料には、さらに続けて <sup>63</sup>Cu<sup>+</sup>イオンをそれぞれ 0.7 × 10<sup>17</sup> ions/cm<sup>2</sup>ずつ追加注入して微粒子を形成し合金グラニュー層を作製した。Table I に本研究に用いたサンプルについて、<sup>57</sup>Fe<sup>+</sup>及び <sup>63</sup>Cu<sup>+</sup>イオンの入射エネルギー等の注入条件をまとめて示した。ターゲット基板はイオンビームに対して傾き 5° で取り付けた。ビーム電流は数  $\mu$ A/cm<sup>2</sup>である。<sup>57</sup>Fe<sup>+</sup>及び <sup>63</sup>Cu<sup>+</sup>イオンの投射飛程は、TRIM code のシミュレーションから約 50nm であると計算される。この計算は、LSS 理論に基づいて衝突カスケードの過程をモンテカルロ法によって行うことができる。その結果を Fig. 1 に示した。図から、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に注入した 100keV Fe は 400–600 Å に、SiO<sub>2</sub> 中の Fe は 600–800 Å に注入分布のピークを持つことを見てとれる。

グラニュー層の結晶構造については、低入射角 X 線回折法 (Glancing Angle X-Ray Diffraction: GXR D)

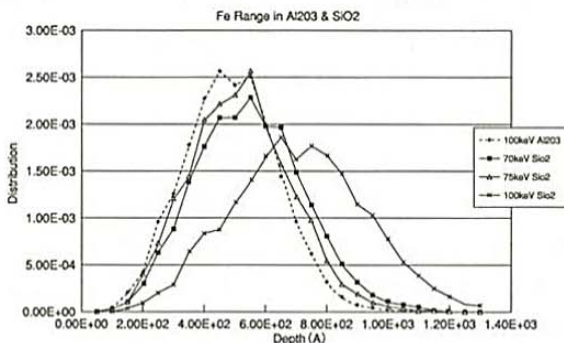


Fig. 1; Simulated distribution curves of implanted ions in SiO<sub>2</sub> matrices calculated by Trim Code.

により調べた。GXR D には Cu ターゲットを用い、入射角  $\theta=2.5^\circ$  で測定を行った。得られた GXR D 回折ピークについては、bcc 鉄からの (110) ピークと fcc 相銅の (111) ピークにガウス関数を仮定して最小二乗法によるフィッティングを行い、ピーク位置や半値幅などのパラメータを求めて構造解析を行った。超微粒子系であるグラニュー層では規則的な配列をした原子集団 (結晶粒) の個々のサイズが小さいため回折強度が小さく、かつピーク幅も広がって S/N も悪くなる。そこで、GXR D 装置メーカー既製のデータ解析ソフトを用いず、自身による解析手法を適用してグラニュー層構造に関する情報を得た。

イオン注入でマトリックス中に形成された微粒子の物性と集積状態を明らかにする目的で、内部転換電子メスバウアースペクトル法 (CEMS) を用いて超微細相互作用を調べた。CEMS 法は、注入イオンである <sup>57</sup>Fe 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 (注入イオンの深さとほぼ同程度) であることによって、イオン注入層の超微粒子の物理状態について原子的スケールで微細に、高感度でかつ効率よく解明するのに非常に有力な手法となる。CEMS を用いたイオン注入層の研究が我々の実験手法の最大の特徴である。CEMS は、He+4%CH<sub>4</sub> ガスフロー型比例計数管を用い、Rh マトリックス中の 740MBq の <sup>57</sup>Co 線源を用いて測定した。超微細相互作用パラメータを得るために、得られたスペクトルがローレンツ曲線の重なりであると仮定して最小二乗法による解析を行った。

グラニュー試料の磁気抵抗 (Magnetoresistance: MR) 比を調べるために磁場を印加した時の電気抵抗変化を測定した。MR 測定は、電磁石を用いて最大約 ±1.2 T の外部磁場を印加した時の抵抗変化を直流二端子法により測って行った。試料の磁化測定は振動試料磁化測

Table I; Implantation conditions for sample preparation and the sample name.

Matrix	Energy [keV] Fe/Cu	Dose		Cu concentration [at.%]	Sample name
		Fe [ions/cm <sup>2</sup> ]	Cu [ions/cm <sup>2</sup> ]		
Crystalline SiO <sub>2</sub>	74keV/Fe	1.0 × 10 <sup>17</sup>	0.7 × 10 <sup>17</sup>	41	FeCu41/SiO
	80keV/Cu	1.2 × 10 <sup>17</sup>	0.7 × 10 <sup>17</sup>	37	FeCu37/SiO
		1.5 × 10 <sup>17</sup>			1.5Fe/SiO
$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100keV/Fe	1.0 × 10 <sup>17</sup>	1.0 × 10 <sup>17</sup>	50	FeCu50/AlO
	105keV/Cu	1.2 × 10 <sup>17</sup>			1.2Fe/AlO
		1.2 × 10 <sup>17</sup>	0.8 × 10 <sup>17</sup>	40	FeCu40/AlO
		1.6 × 10 <sup>17</sup>			1.6Fe/AlO
		1.6 × 10 <sup>17</sup>	0.5 × 10 <sup>17</sup>	24	FeCu24/AlO



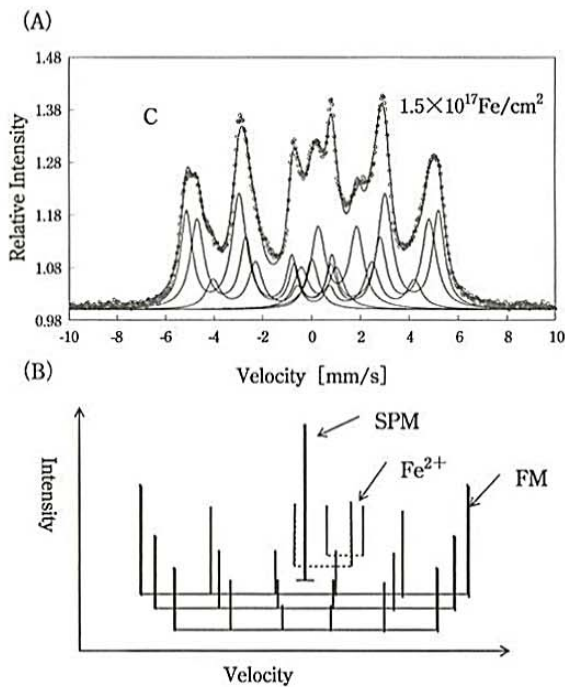


Fig. 2; (A) CEM spectra from the Fe and Cu implanted c-SiO<sub>2</sub> layers with total doses of 1.5×10<sup>17</sup> Fe+Cu/cm<sup>2</sup>. Marks ○ denote data points and solid lines represent analyzed curves. (B) Spectrum diagram corresponding to CEMS in (A).

定装置 (VSM) を用いて行った。以上の実験は全て室温で行った。

### 3. 結果と考察

#### 3-1. SiO<sub>2</sub>マトリックス中における Fe-Cu 合金微粒子の形成

Fig. 2(A) に 1.5Fe/SiO 試料の CEMS を示す。このスペクトルは、単一のシングレット、一つの第二鉄 (Fe<sup>3+</sup>) と二つの第一鉄 (Fe<sup>2+</sup>) 状態からの三種のダブルット (四極子分裂ピーク)、及び三種のセックステット (磁気分裂ピーク) に分解できる。この様子を図式的に分解し Fig. 2(B) に示して明らかにした。なお、(A) 図中の○は実験点を、実線は解析カーブを表す。

0 [mm/s] 付近にピークを持つシングレットピークは、そのアイソマーシフト (*I.S.*) から α-Fe (Fe<sup>0</sup>) とみなすことができる。このシングレットピークは、本来強磁性 (Ferromagnetism, FM) であるべき α-Fe 粒子 (クラスター) が、そのサイズが nm 程度の小ささであることに起因して超常磁性 (Superparamagnetism, SPM) 特性を示すことにより現れている。強磁性のバルク鉄では通

常単一の磁気分裂ピークが観測されるので、イオン注入グラニュー層に現れた三つの強磁性成分は Fe-Si 系に特有なものであると考えられる。Fe-Si 合金は、ここ数十年来非常に強い関心をもたれた材料であり、濃度の低い鉄シリコン合金については実用的見地からもよく研究されている。0~10at.% の Si を含む不規則合金においては、最近接格子配置に異なった溶質 Si 原子を持つ Fe 原子が Si 原子数に応じて異なる内部磁場 (*B<sub>int</sub>*) を持つことと、またその *I.S.* も最近接 Si 原子数の増加に対して規則的に増加することがよく知られている<sup>[9]</sup>。三つの磁気分裂ピークを持つ Fig. 2(A) のスペクトルパターンは、不規則 Fe-Si バルク合金について得られた結果と非常に似ている。実際に、その三種の *B<sub>int</sub>* の値と *I.S.* 値の相対的な変化量は、バルク Fe-Si 合金で観測された変化によく一致していることが確認されている。したがって、鉄クラスター中には三種の鉄原子サイトが存在することになり、それらは三つの異なる結晶格子サイトに対応している (久留米工大研究報告, 2005年第28号 p. 1, を参照)。それらは最近接格子位置に 8ヶの Fe 原子のみを持つサイト、1ヶの Fe が Si に置換された 7Fe-1Si サイト、及び 2ヶの Si が置換した 6Fe-2Si 配位に相当している。6Fe-2Si 最近接配位を持つ磁気分裂スペクトルの強度から判断して、この微粒子中の Si 含有量は 5~10 at.% の範囲にあると見積もられる<sup>[10]</sup>。

従来、SiO<sub>2</sub>へのイオン注入による鉄微粒子形成については、熱力学的解析により Fe-Si 合金の形成が予測されていて幾つかの研究例はあるが、Si 原子の混入については報告されていなかった。我々は、CEMS 測定によってその微粒子中に基板の Si 原子が侵入して Fe-Si 合金超微粒子が形成されることを初めて明らかにした。これら Si 原子は、イオン注入時の衝突カスケードを経て鉄微粒子が析出される間に SiO<sub>2</sub>マトリックスから混入されたと考えられる。一方、Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の場合には、イオン注入の間にマトリックスからの Al 原子は含まれていない。何故なら、強磁性クラスターが一つの内部磁場成分しか持たないからである<sup>[2]</sup>。

Fig. 3 は、1.0及び1.2×10<sup>17</sup>ions/cm<sup>2</sup>まで Fe イオンを注入した c-SiO<sub>2</sub>試料 (1.0Fe/SiO 及び1.2Fe/SiO) と、FeCu41/SiO 及び FeCu37/SiO 試料からの GXRDP パターンを示している。すべての回折パターンにおいて、2θ=44.5° 付近で bcc の α-Fe (110) 面からの回折ピークが現れている。この Fe 回折ピークは Cu の追注入によりその強度を増す一方、ピーク幅は追注入前より小さく



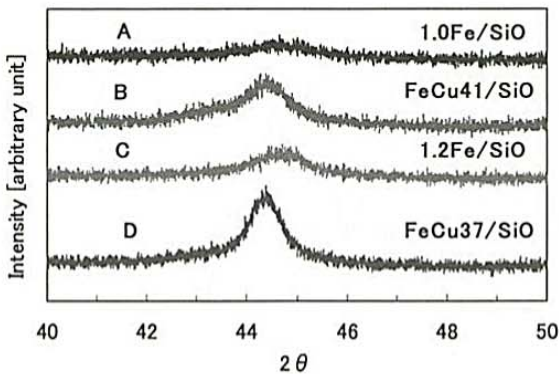


Fig. 3; GXR D patterns from the Fe and Cu implanted c-SiO<sub>2</sub> layers with total doses of  $1.0 \times 10^{17}$  Fe/cm<sup>2</sup> (A),  $1.7 \times 10^{17}$  Fe+Cu/cm<sup>2</sup> (B),  $1.2 \times 10^{17}$  Fe/cm<sup>2</sup> (C), and  $1.9 \times 10^{17}$  Fe+Cu/cm<sup>2</sup> (D).

Table II; GXR D parameters obtained for the Fe/c-SiO<sub>2</sub> samples in Fig. 3.

Sample Number	Implantation ions		$2\theta$		Lattice parameter	
	Fe [ions/cm <sup>2</sup> ]	Cu [ions/cm <sup>2</sup> ]	Fe (110)	Cu (111)	Fe [nm]	Cu [nm]
A	$1.0 \times 10^{17}$		44.63°		0.2869	
B	$1.0 \times 10^{17}$	$0.7 \times 10^{17}$	44.40°	43.33°	0.2881	0.3614
C	$1.2 \times 10^{17}$		44.66°		0.2867	
D	$1.2 \times 10^{17}$	$0.7 \times 10^{17}$	44.38°	43.40°	0.2884	0.3609

なっていて、bcc 相微粒子の粒径が増加していることが示されている。一方、追注入した Cu の回折ピークが  $2\theta = 43.4^\circ$  付近に現れていることも注目に値する（これらの詳細は、回折ピークを分解した結果として明らかになるのであり、それについては後述する）。

GXR D 測定から求められた格子パラメータを Table II にまとめた。この結果から、注入した Cu イオンもまた集積・析出して微粒子を形成していることが示されている。Fe の bcc (110) 及び Cu の fcc (111) からの格子定数は、それぞれバルクの  $\alpha$ -Fe の 0.287nm 及びバルク Cu の 0.365nm の値とほぼ一致する。しかしながら、bcc 相 Fe 微粒子の格子定数が Cu イオンの追加注入後にわずかに増加していることは、このクラスター中に Cu 原子が混入している可能性を示している。

GXR D の測定結果は次のようにまとめられる。

- I-1) Fe 前注入により形成された鉄微粒子を含むグラニュー層へ Cu イオンを追注入すると、bcc 相の微粒子径が増大する。すなわち、Cu が固溶した Fe-Cu 合金微粒子が形成されている。
- I-2) Cu 回折ピークが出現することから、Cu イオンの一部は fcc 相の Cu 微粒子として析出すると考

えられる。

Fig. 4 は、Fig. 3 の GXR D 測定を行った Fe/SiO<sub>2</sub> 試料とそれらに Cu イオンを追注入した FeCu/SiO<sub>2</sub> 試料の CEMS スペクトルを示す。Fig. 4(A) と Fig. 4(B)、及び Fig. 4(C) と Fig. 4(D) で CEMS をそれぞれ比べてみると、FeCu41/SiO<sub>2</sub> 及び FeCu37/SiO<sub>2</sub> スペクトルでは、追注入したのは非磁性原子 Cu であるにも関わらず、磁気分裂ピークの強度が著しく増加していることが明らかである。一方、Cu イオンの追注入により内部磁場  $B_{\text{int}}$  は減少している (Fig. 5 を参照のこと)。また、ピーク幅もアモルファス金属で観測されるような広がりを見せており、Fe/SiO<sub>2</sub> 試料で観測されたような三つに分かれた磁気分裂ピークの微細構造が隠されてしまうなどスペクトルパターンにも大きな変化が現れている。これらの結果を解釈するには、まず超常磁性緩和について考察する必要がある。

磁気分裂ピークの増加は、超常磁性緩和がブロックされて強磁性転移が引き起こされていることを示すものである。このブロッキングの様子は超常磁性緩和時間  $\tau$  によって、

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{KV}{k_B T}\right) \quad \tau_0 \approx 1 \text{ ns} \quad (1)$$

と表される。ここで  $K$  は磁気異方性定数、 $V$  は粒子体積、 $k_B$  はボルツマン定数である。磁化を回転させるエネルギー  $KV$  と熱振動のエネルギーとが等しくなるような臨界体積  $V_0$  を、 $V_0 \approx \frac{k_B T}{2K} \sim 1.9 \times 10^{-26} \text{ m}^3$  と見積もると、微粒子が球であるとしてその半径は 1.7nm であると評価される。この半径より小さな微粒子の磁化は、集団として絶えず熱振動で向きを変えていることになる。(1) 式は、磁気異方性エネルギー  $KV$  が大きくなるか、または試料の温度  $T$  を下げると  $\tau$  が大きくなって超常磁性緩和のブロッキングが観測されることを示している。すると、磁化が反転するのに要する時間が長くなり、試料の物性を観測する時間  $\tau_{\text{obs}}$  内で磁化は安定した状態に留まることになり、試料は強磁性を示す。逆に、 $\tau < \tau_{\text{obs}}$  では超常磁性が観測されるのである。注入量を増すと微粒子の粒径が大きくなり体積  $V$  が増すが、追注入 Cu は非磁性なので、むしろ異方性定数  $K$  による異方性エネルギーの増加を考慮すべきであると思われる。いずれにしても、前注入で析出していた鉄微粒子中に Cu イオンが混入していることを示す証拠が得られ、これは I-1) の結果とも一致している。Pereira de Azevedo らは、Cu 基

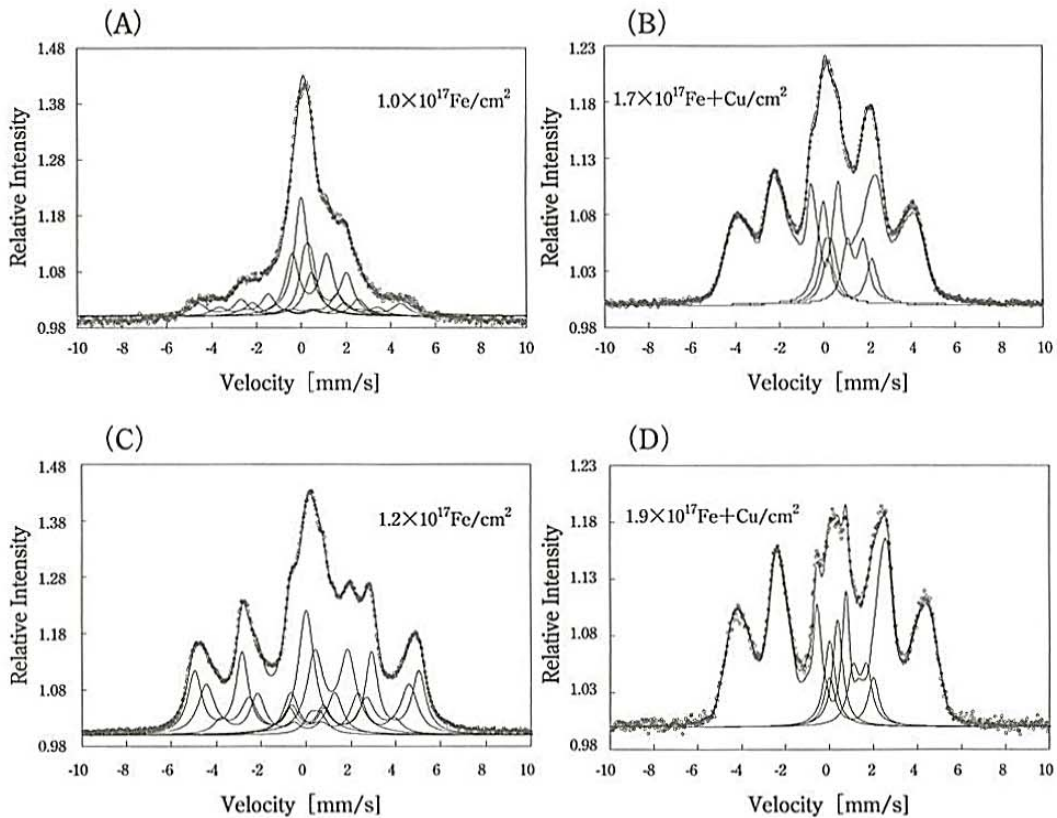


Fig. 4; CEM spectra from the Fe and Cu implanted c-SiO<sub>2</sub> layers,  $1.0 \times 10^{17}$  Fe/cm<sup>2</sup> (A),  $1.7 \times 10^{17}$  Fe+Cu/cm<sup>2</sup> (B),  $1.2 \times 10^{17}$  Fe/cm<sup>2</sup> (C), and  $1.9 \times 10^{17}$  Fe+Cu/cm<sup>2</sup> (D).

板中へのFeイオン注入実験から、Cuマトリクス中における鉄クラスターの形成と一部のFe原子がCu中に固溶することを報告している<sup>[12]</sup>。我々の微粒子実験の結果に矛盾しない。

Fig. 5は、Fig. 4(B)及び(D)の二つのCEMスペクトル解析から得られた内部磁場 ( $B_{hf}$ ) の分布を示す。FeCu41/SiO<sub>2</sub>, FeCu37/SiO<sub>2</sub> の  $B_{hf}$  分布のピークはそれぞれ、25.5T及び27.0Tと得られ、Fe/SiO<sub>2</sub>の三種の  $B_{hf}$  値より大幅に減少している。また、小さな内部磁場を持つ強磁性相の成分が多いことも注目すべきである。これに伴い  $B_{hf}$  の平均値は、それぞれのスペクトルに対して21.2T及び21.6Tと得られた。 $B_{hf}$  値の減少とその幅広い分布は、鉄格子中へ固溶したCu原子の存在によって、鉄原子の磁気モーメントと交換相互作用が減少することによって引き起こされていると考えられる。CEMS測定結果は以下にまとめられる。

I-3) 内部磁場の変化によって、鉄ナノクラスター中に固溶するCu原子の存在が明らかになり、Fe-Cu合金微粒子の形成を確認することができた。Cuイオンの注入によって、磁気異方性エネルギー

が  $KV$  が増加する結果、超常磁性緩和ブロックされて強磁性への遷移も起こっていると考えられる。

イオン注入による合金化や金属原子のクラスター化の機構については、熱スパイクの役割を考慮に入れた多くのモデルが提案されている<sup>[13]</sup>。ただし、Fe/SiO<sub>2</sub>グラニュール中へのCu注入の場合には、三元系Fe-Si-Cu合金の形成について考慮する必要があると思われる。

緒言に述べたように、イオン注入によって作製したFe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>グラニュールでは約7.5%、そしてFe/MgOグラニュールでは約3.5%となるMR比が得られている<sup>[1, 2]</sup>。なお、MR比は、外部磁場  $H=0$  での電気抵抗  $R_0$  に対する  $R_H$  の相対変化量(%)として、 $-\frac{R_H - R_0}{R_0}$  により定義される。しかし、イオン注入で作製したFe/SiO<sub>2</sub>では、 $H=1.2T$  に対して1%以上のMR比を得ることができなかった。このTMR効果出現の違いは、注入層中の鉄ナノクラスターの分散状態の違いに起因している。すなわち、SiO<sub>2</sub>層中の鉄微粒子の成長の速さがGMR効果を小さくする原因であると考えられる。大きな微粒子の



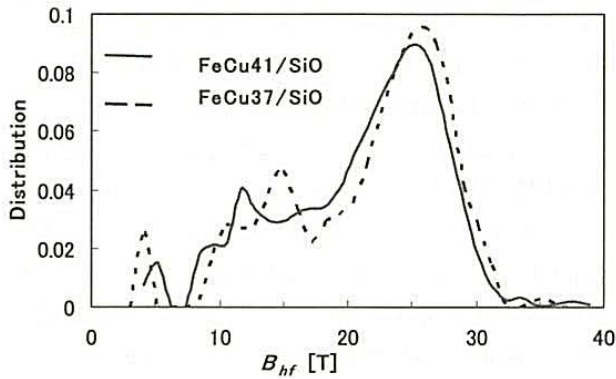


Fig. 5; The distribution of internal fields in the Fe and Cu implanted c-SiO<sub>2</sub> layers with doses of  $1.7 \times 10^{17}$  Fe+Cu/cm<sup>2</sup> (solid curve) and  $1.9 \times 10^{17}$  Fe+Cu/cm<sup>2</sup> (broken curve).

形成は粒子間の距離を増すことになり、トンネル確率を減ずることになるからである。そこでFe/SiO<sub>2</sub>サンプルに鉄と合金化しにくい銅イオンを注入し、微粒子の分散数を増して導電性を改善した場合に、どのようなTMR効果が出現するかについて調べる目的でFe, Cuイオン共注入の研究を行った。しかし、MR比や導電性の向上を観測することはできなかった。Fe-Cu/SiO<sub>2</sub>グラニュールでは、鉄クラスター中にさらに銅微粒子が析出している可能性も考えられる。

### 3-II. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>マトリックス中におけるFe-Cu合金微粒子の形成

Fig. 6には、1.2Fe/AIO試料及びFeCu40/AIO(合計注入量, Fe+Cu =  $(1.2+0.8) \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>) グラニューラ試料の磁化曲線を示す。図中Aは外部磁界を試料面に垂直方向に印加した場合、及びBは面内方向に磁場をかけた場合に相当する。

Bでは磁化曲線の立ち上がりが速やかであり、磁化容易軸が面内方向にあることを示している。1.2Fe/AIOの磁化曲線ではヒステリシスが無く、磁化は滑らかに立ち上がり、かつ飽和に達していない。これはナノサイズの中でも特に小さな微粒子が示す超常磁性の磁化曲線の特徴であり、外部磁場Hに対してランジュバン(Langevin)関数L(x)に従って磁化されている。ここで $x = \frac{\mu H}{k_B T}$ であり、 $\mu$ は微粒子の磁気モーメントである。磁化曲線の解析から求められる $\mu$ の値により、微粒子の粒径は約2 nmであると評価されている<sup>[14]</sup>。この粒径は(1)式で評価した超常磁性粒子の値とほぼ同じであり、GXR D測定から評価される値ともほぼ一致するものである。一

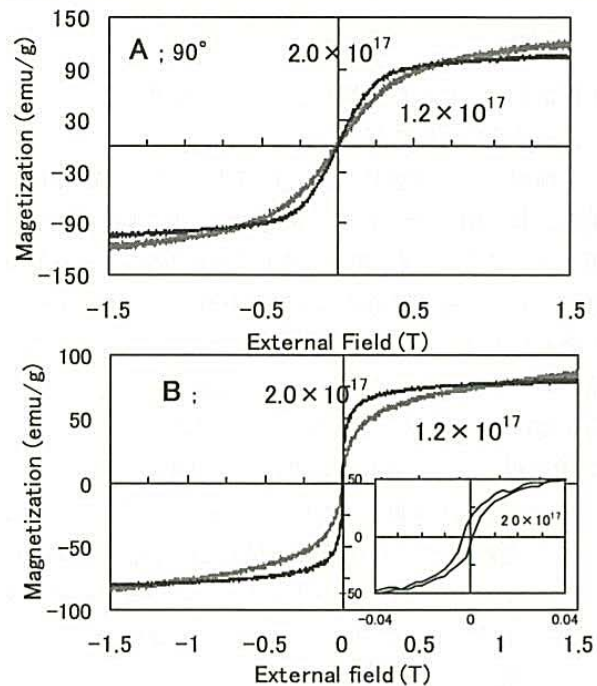


Fig. 6; Magnetization curves for the Fe/AIO with a dose of the  $1.2 \times 10^{17}$  Fe/cm<sup>2</sup> (thin lines) and FeCu40/AIO sample with the doses of  $1.2 \times 10^{17}$  Fe/cm<sup>2</sup> and  $0.8 \times 10^{17}$  Cu/cm<sup>2</sup> (thick lines), in perpendicular (A) and in-plane external fields (B).

方、反磁性体であるCuイオンを追注入したFeCu40/AIOの磁化曲線には、Bの挿入拡大図で示されているようなヒステリシスが現れている。(1)式の $\tau$ が大きくなって強磁性的に変わっていることが明瞭に示された。その抗磁力 $H_c$ は40Oeである。これらの結果は以下にまとめられる。

- II-1) Cuイオンの追注入により、磁化曲線の立ち上がりが急になり、超常磁性微粒子が強磁性的に変化している。このことは鉄超微粒子にCuを追加したことによる磁気異方性エネルギーの増加を示している。
- II-2) しかし、強磁性的になった微粒子の飽和磁化の値 $M_s$ はCu注入によって下がっている。なお、実験から求められる $M_s$ はバルク鉄の値220 emu/gよりもかなり小さい。これも超微粒子の特徴である。

Fig. 7には、1.0Fe/AIO, 1.2Fe/AIO及びそれらにCuイオンを追注入したFeCu50/AIO及びFeCu40/AIO(合計注入量はいずれも $2.0 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>) グラニューラ試料のGXR D測定結果を示した。回折パターンDには、回折ピークの形状をガウス型分布



$$N(\theta) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left[-\frac{1}{2\sigma^2}(\theta - \theta_0)^2\right]$$

と仮定し、2曲線に分解して得られた結果を示す。ここで、 $\sigma$  は分布の標準偏差である。

2曲線のピーク値は、 $2\theta = 44.5^\circ$  及び  $43.1^\circ$  と得られた。前者は bcc 相の Fe (110)、後者は fcc 相の Cu (111) 回折ピークであり、格子定数はそれぞれ  $0.288\text{nm}$ 、 $0.363\text{nm}$  と得られた。前者の値はバルク鉄の格子定数  $0.287\text{nm}$  より僅かに大きい。このような解析を行い、それぞれの回折パターンを比較することにより、Cu の追注入によって Fe 回折ピークが著しく成長することが明らかとなった。GXR D 測定から得られた結果は以下の通りである。

II-3)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  基板中においても、Fe 及び Cu イオンの連続注入により準安定な FeCu 合金が形成されている。また、注入 Cu イオンは鉄微粒子中に固溶するもののほかに、一部は Cu 微粒子となって析出すると思われる。

この結果は I-1)、I-2) に述べた Fe-Cu/ $\text{SiO}_2$  グラニューールの GXR D 測定と一致している。

このように、VSM と XRD 測定から、Cu イオン注入が前注入で形成された鉄微粒子の物理的状態に影響を及ぼしていることが明らかになったので、その詳細を解明する目的でメスbauer分光測定 (CEMS) を行った。Fig. 8 には、前注入のみの鉄微粒子からの CEMS と、それに Cu を追注入したグラニューール試料の CEMS の変化を示した。

このスペクトルの構成要素は、3-I) に述べた Fe/

$\text{SiO}_2$  グラニューール系の場合と同じである。但し、磁気分裂ピークは  $\text{Al}_2\text{O}_3$  マトリックスでは 1 組のみである。Fig. 8(B) の FeCu40/ $\text{AlO}$  のスペクトルにおいては、スペクトル(A) には見られなかった磁気分裂ピークが超常磁性 (SPM) であるシングレットピーク ( $\nu = 0\text{mm/s}$  付近) の裾に現れていることが見てとれる。すなわち、反磁性、非混和の Cu イオンの注入により強磁性 (FM) 微粒子が出現するとの結果が得られた。また、(C) の  $1.6\text{Fe}/\text{AlO}$  と (D) の FeCu24/ $\text{AlO}$  試料のスペクトルにも同様な磁性の変化が明らかである。すなわち、Cu イオンの注入により超常磁性  $\text{Fe}^0$  ピークが減少するのに代わって、磁気分裂ピークの増加が認められる。このような CEM スペクトルの解析結果をまとめて、Table III に示した。

特に、FeCu24/ $\text{AlO}$  試料では内部磁場  $B_{hf}$  の値が  $24.4\text{T}$  へと大幅に減少していることが注目される。このことは Fig. 3(D) スペクトルでの磁気分裂ピーク位置の絶対値が (C) に比べて小さくなっていることに対応している。CEMS 測定の結果は以下にまとめられる。

II-4) Cu イオンの注入により、超常磁性から強磁性への相転移が誘起される。

II-5) しかし、その内部磁場は減少しており、微粒子の鉄結晶格子内に Cu が置換して入り込み、FeCu の合金状態が形成されていると解釈される。

この結果も I-3) の結果と一致しているが、その変化の程度は Fe-Cu/ $\text{SiO}_2$  グラニューールに比べて小さい。強磁性相転移は(1)式の  $KV$  の増加により誘起されるが、

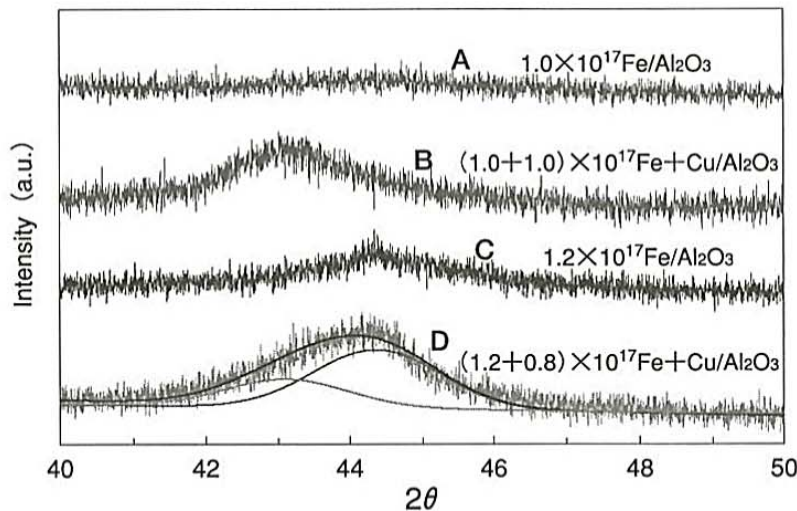


Fig. 7; GXR D patterns from the Fe and Cu implanted  $\text{Al}_2\text{O}_3$  layers;  $1.0 \times 10^{17} \text{Fe}/\text{cm}^2$  (A),  $(1.0+0.7) \times 10^{17} \text{Fe+Cu}/\text{cm}^2$  (B),  $1.2 \times 10^{17} \text{Fe}/\text{cm}^2$  (C), and  $(1.2+0.8) \times 10^{17} \text{Fe+Cu}/\text{cm}^2$  (D).



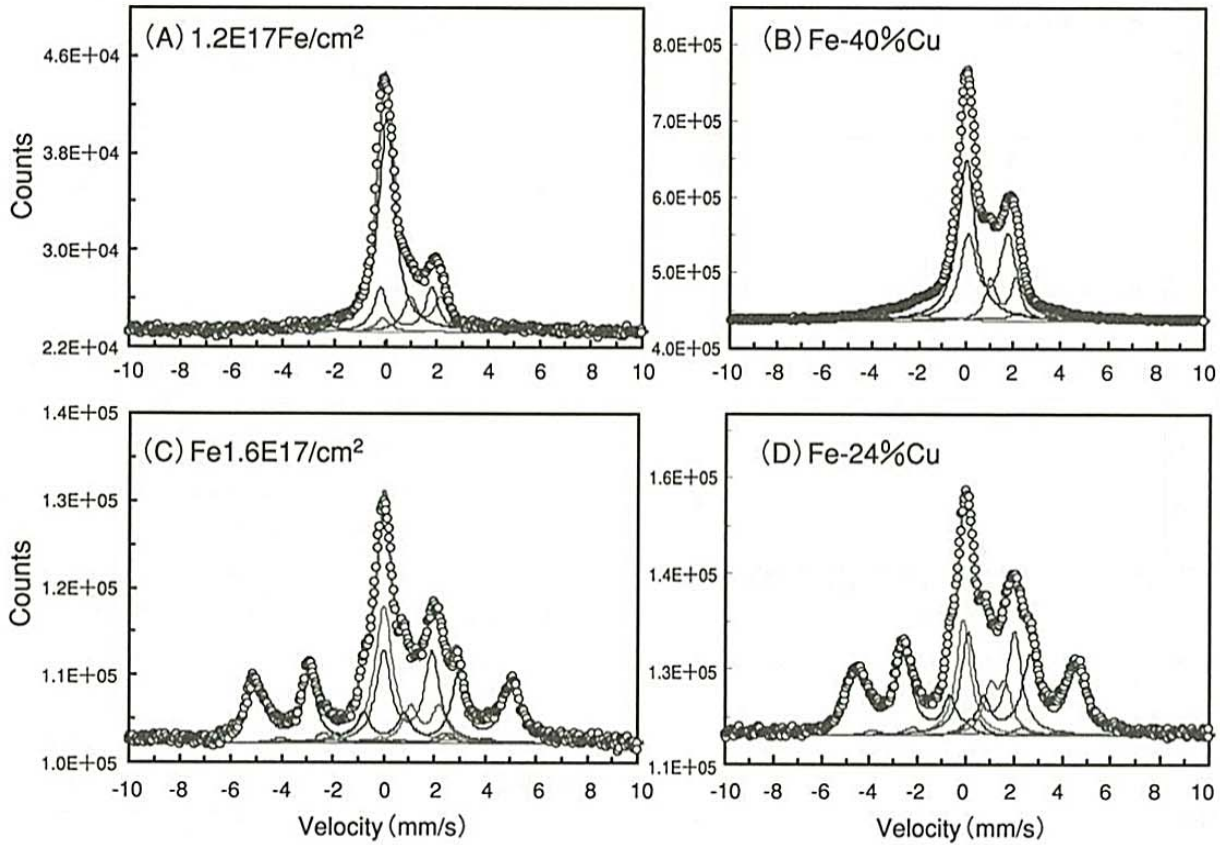


Fig. 8; CEM spectra from the Fe and Cu implanted  $\text{Al}_2\text{O}_3$  layers with total doses of  $1.2 \times 10^{17} \text{ Fe/cm}^2$  (A),  $(1.2+0.8) \times 10^{17} \text{ Fe+Cu/cm}^2$  (B),  $1.6 \times 10^{17} \text{ Fe/cm}^2$  (C), and  $(1.6+0.5) \times 10^{17} \text{ Fe+Cu/cm}^2$  (D).

Table III; Some hyperfine parameters for FeCu40/AlO and FeCu24/AlO samples.

	Fe-40%Cu		Fe-24%Cu	
	3(A), as Fe implanted	3(B), after Cu implantation	3(C), as Fe implanted	3(D), after Cu implantation
Relative amount of super-paramagnetic lines (%)	61	41	22	15
Relative amount of ferromagnetic lines (%)	>1	8	40	50
$B_{hf}$ (T)		22.8	30.8	24.4

$\text{Al}_2\text{O}_3$ マトリックス中のFe微粒子へのCu溶解度は小さいと考えられる。また、II-5)の結果は、鉄原子の磁気モーメント ( $2.2\mu_B$ ) からの減少を示唆しているが、これはCu電子が鉄原子に移行しFeのdバンドに局在し、不対スピンの電子数が減少することを示唆している。これらの結果を考慮すると、Fe-Cuクラスター中のCu濃度は10–20%程度であると考察される。すると、追注入したCuイオンの残りはCu微粒子となって析出していることがCEMSからも結論される。当然ながらCEMSと

GXRD, VSM 測定の結果は一致しているのであるが、CEMS測定では微粒子物性について原始的尺度で微視的かつ定量的情報を与えることに特徴がある。

Fig. 9には、 $1.2\text{Fe}/\text{AlO}$ 及びFeCu40/AlO試料のTMR効果を示した。FeCu40/AlOグラニューールのMR比は外部磁場  $H=1.1\text{T}$  で1.7%に過ぎず、Cuとの合金化によってTMR効果が著しく減少することが分かった。Cu濃度(注入量)によるMR比の変化をまとめてTable IVに示した。Cu濃度の増加と共にMR比の減少する様



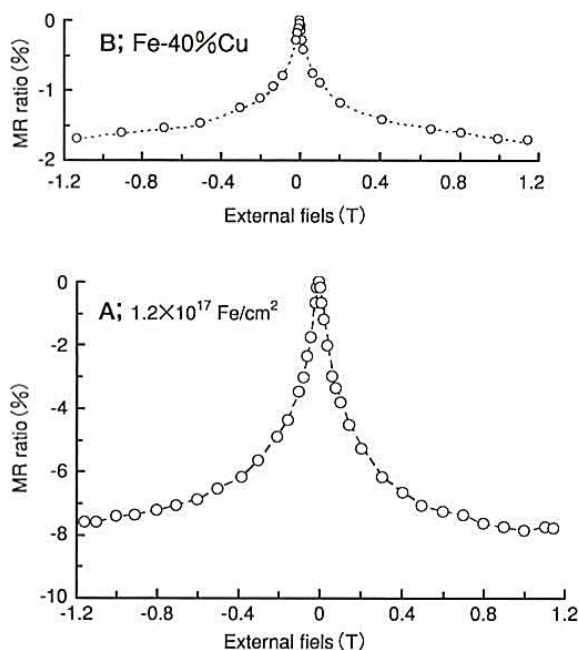


Fig. 9; MR curves for the Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Fe-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> granules; (A) 1.2×10<sup>17</sup> Fe/cm<sup>2</sup>, and (B) 1.2×10<sup>17</sup> Fe/cm<sup>2</sup>+0.8×10<sup>17</sup> Cu/cm<sup>2</sup> (Fe-40% Cu).

子が明らかである。

イオン注入法による Fe 中の Cu 固溶度に限界があるとする、注入 Cu 濃度の増加は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>マトリックス中または Fe クラスターにおける Cu 微粒子の析出数の増加をもたらすと考えられる。この Cu 微粒子が超常磁性である Fe 微粒子間に介在することによって、微粒子間のトンネリング確率の電子スピン依存性を消してしまい、電気抵抗の外部磁場依存性を消去してしまうことになって、TMR 効果が小さくなると結論される。微粒子 1, 2 の磁化が反平行である場合の MR 比は以下の式で表される。

$$\frac{R_H - R_0}{R_0} = \frac{2P_1P_2}{1 - P_1P_2}, \quad \text{及び} \quad P = \frac{n_u - n_d}{n_u + n_d}$$

ここで、P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub> は微粒子 1, 2 の分極率であり、n<sub>d</sub>, n<sub>u</sub> はそれぞれアップ及びダウンスピンの電子数を表す。上式によって Cu 微粒子の介在が分極率を小さくして TMR 効果の減少をもたらすことになると考えられる。

VSM, XRD, 及び CEMS の実験結果, II-1), II-3), II-5) はお互いに矛盾無く一致しており, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>マトリックスにおいても, Fe とそれに非混和である Cu イオンの共注入による準安定な FeCu 合金形成の様子が明らかにされた。FeCu 合金の形成はボールミリング法やスパッタ膜において報告されているが<sup>[15]</sup>, 我々はイ

Table IV; Magnetoresistance ratio of Fe-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> granules.

Samples	MR ratio (%)	R <sub>H=0</sub> (GΩ)
Fe-50%Cu	0.9	3.34
Fe-40%Cu	1.7	0.56
Fe-24%Cu	3.7	2.68
Fe (no Cu)	7.5	11.8

オン注入法によっても形成されることを始めて見出した。注入イオンは高エネルギー（その速さは光速の 1/100 程度）なので、固体中で電子励起やカスケード衝突を繰り返しながら、その運動エネルギーを固体原子に与えて静止する。その結果、固体内の局所領域で千度以上の高温状態に相当する高励起状態が瞬間的に実現される（熱スパイク）。この状態は、ピコ秒の速さで室温まで急速冷却され、励起解消される。このような非熱平衡過程が起こるため、FeCu などの準安定合金が形成されると考えられる。

また、II-4), II-2) の結果によって FeCu 微粒子合金の磁性を明らかにした。イオン注入では注入量を精細にコントロールできるので、MR 比を任意に制御できるナノ材料技術であることを示すことができた。

#### 4. まとめ

イオン注入法が粒子サイズ及び組成を精密にコントロールして合成できるナノ材料技術であることを確立することを目的とする研究を行った。Fe イオンおよび Cu イオンを連続して SiO<sub>2</sub> 及び Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基板に注入し、その表面層にどのような超微粒子状態と磁気特性が現れるかについて、GXRD (斜入射 X 線回折法), VSM (振動試料磁化測定) 及び CEMS (内部転換電子メスバウアー分光法) を併用して調べた。我々が新たに見出した結果は以下の通りである。

- 1) 作製された Fe/SiO<sub>2</sub> グラニューラー層は、Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> よりも少ない Fe 注入量で超常磁性から強磁性相への転移を示す。この結果から、SiO<sub>2</sub> マトリックスに注入された Fe 原子が大きなナノサイズの微粒子へ早く成長すること、また微粒子中にはマトリックスの Si 原子が混入し FeSi 合金が形成されていることを新たに見出した。
- 2) Fe/SiO<sub>2</sub> グラニューラー層への Cu イオンの追加注入によって、鉄微粒子の超常磁性緩和がブロックされて強磁性相への転移を生じるが、その内部磁場は減少し



ている。この結果, FeCu 合金の超微粒子が形成されることが明らかとなった。

- 3) Fe イオン, Cu イオンの共注入によって  $\text{Al}_2\text{O}_3$  中においても FeCu 合金微粒子の形成を見出したが, FeCu/SiO<sub>2</sub> グラニューラ層よりも Cu 固溶度は小さく, Cu 濃度はせいぜい 20at.% までであると推察される。また, Cu 微粒子の析出も見出された。
- 4) Fe イオン, Cu イオンの共注入によって, TMR 効果は Fe/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  より減少することを明らかにした。その原因として析出 Cu 微粒子による電子スピン偏極の相殺効果があることを考察した。
- 5) 今後の課題としては, 先ず, ポストイオン注入処理として熱アニールやレーザー照射アニールを行い, 微粒子の分散度や合金構造を制御する可能性を調べてナノ材料技術としての高度化を図る必要がある。更なるグラニューラ層の構造解析については, 透過電子顕微鏡による直接観察, また組成と化学的状態については X 線光電子分光による分析が考えられるが, これらは何れも破壊的な観測手段であるため多用は難しい。

## 補 追

### 1) 内部転換電子メスbauer分光 (CEMS)

メスbauer分光とは  $\gamma$  線の核共鳴分光法のことであり, 非常に単色性の強い  $\gamma$  線を用いることによって原子核のエネルギー単位の微小な変化を検出することが可能になる。エネルギー単位は, 核に作用する結晶場によって縮退が解ける分裂やシフトを生じる。これを超微細相互作用と呼ぶ。すなわち, 磁場の作用はゼーマン分裂を起こし (鉄では 6 本の磁気分裂ピークが出現する), 非対象電場によって四極子分裂を起こし, また電子密度の差によってアイソマーシフトを生じる。これを検出すると, 磁性, 不純物も含めた格子欠陥, 原子の価数等の固体物性についての情報が得られる。但し, 適用できる原子核種が限られてしまうが, 鉄原子核が可能なので有用である。しかし天然同位体比が 2.17% に過ぎない  $^{57}\text{Fe}$  を用いる必要がある。

$\gamma$  線を共鳴吸収した  $^{57}\text{Fe}$  核の励起準位 (14.4keV) が解消される際に内部転換電子 (7.3keV) が放出される過程があり, この電子を検出して分光を行うのが CEMS である。固体中のこの電子の飛程は 100nm 程度なのでイオン注入のそれと同程度であり (Fig. 1 を参照),  $^{57}\text{Fe}$  を注入イオンに用いるとそのイオン自身がプローブとなって, 高感度, 高効率で微細なイオン注

入層の物性情報が得られる。

### 2) 合金形成能

金属相互の固溶度を定める重要な因子としてヒュームローザリーの 15% 則があり, 鉄合金についても適用される。Fe-Cu の場合, 原子半径の差は約 5% と小さいのにも関わらず, 500°C での Cu 固溶度は 0.1% 以下と小さい。これは, 電気陰性度や原子価効果が影響するためである。但し, イオン注入法ではヒュームローザリー則以上に合金の形成能が広がることは知られているが, 本研究の場合も室温ではスピノダル分解してしまうような準安定な Fe-Cu 合金をイオン注入で作製することができた。超高分解能電顕などによって微粒子合金の固溶度を定量的に測ることができれば, 極低温 CEMS 測定を行うなどにより, Fe-Cu 自体や, また合金微粒子の磁性について有用な知見が得られると期待される。

## 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] 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.
- [4] G.L. Zhang and H. Pattyn, *Hyperfine Interact.*, **113** (1998) 165.
- [5] Mochizuki, H. Wakabayashi, T. Toriyama, N. Hayashi, and I. Sakamoto, *Trans. Mater. Res. Soc. Japan*, **29** (2004) 611.
- [6] N. Hayashi, T. Moriwaki, T. Toriyama, H. Wakabayashi, I. Sakamoto, *J. Mag. Mag. Mater.*, **290/291** (2005) 98.
- [7] N. Hayashi, T. Moriwaki, M. Taniwaki, I. Sakamoto, A. Tanoue, T. Toriyama, and H. Wakabayashi, *Thin Solid Films*, **505** (2006) 152.
- [8] 森脇, 林, 坂本, 鳥山, 若林, 谷脇, 日本 AEM 学会誌, **14** (2006) 15.
- [9] M.B. Stearns, *Phys. Rev.*, **129**, 1136-1144 (1963).
- [10] T. Moriwaki, N. Hayashi, I. Sakamoto, T.



- Toriyama, and H. Wakabayashi, *Trans. Mater. Res. Soc. Japan*, **29** (2004) 607.
- [11] F. Bødker and S. Mørup, *Hyperfine Interact.*, **93** (1994) 1421.
- [12] M.M. Pereira de Azevedo, J.B. Sousa, J.A. Mendes, B.G. Almeida, M.S. Rogalski, Y.G. Pobor-  
elov, I. Bibicu, L.M. Redondo, M.F.da Silva, C.M.  
Jesus, J.G. Marques, and J.C. Soares, *J. Mag. Mag.*  
*Mater.*, **173** (1997) 230.
- [13] F. Gonella, *Nucl. Instru. Methods. B*, **166/167**  
(2000) 831.
- [14] I. Sakamoto, S. Honda, H. Tanoue, N. Hayashi,  
and H. Yamane, *Nucl. Instru. Methods. B*, **148** (1999)  
1039.
- [15] Y. Yang, Y. Zhu, Q. Li, X. Ma, Y. Dong, G. Wang,  
and S. Wei, *Physica, B* **293** (2001) 249.