

イオン注入による Fe-Co 合金超微粒子の 形成と GMR 特性

森脇 隆行*1・林 伸行*2

The synthesis of Fe-Co alloy-nanoparticles by ion implantation and the GMR properties

Takayuki MORIWAKI and Nobuyuki HAYASHI

Abstract:

The Fe-Co nanoclusters in α -Al₂O₃ matrices were formed by sequential implantation of ⁵⁷Fe and ⁵⁹Co ions. The implantation was performed at room temperature up to a total dose of 2.0×10^{17} ions/cm² with a projectile energy of 100keV. The implanted amount of Co relative to Fe ions was adjusted to synthesize the granules with the Co concentrations of 0-60at.%. Conversion electron Mössbauer spectroscopy (CEMS) was used to investigate the dependence of hyperfine parameters in the clusters on the doses and Co concentrations. It has been found from the measurements that the Co substitution with ⁵⁷Fe in the clusters increases the magnetic moment of Fe atoms, showing the concentration dependence similar to the well known Slater-Pauling curve. It is demonstrated that the magnetoresistance (MR) ratio in the granules increases in consistence with the increase in the atomic magnetic moment. The X-ray analysis confirmed that the alloy clusters have bcc structures with the same lattice parameters as bulk Fe-Co alloys.

Key Words: Ion Implantation, Nanosized-particle, Fe-Co alloying, Hyperfine field, Atomic magnetic moment

はじめに

α -Al₂O₃ マトリックス中への ⁵⁷Fe 及び ⁵⁹Co イオンの連続注入によって、Fe-Co 合金ナノクラスターが形成されることを新たに見出した。この注入は、100keV の入射エネルギーで 2.0×10^{17} ions/cm² の全ドーズ量まで室温で行われた。これらのサンプルに対しては、Co/Fe 相対注入量を変化させて Co 濃度が 0~60at.% となるようにグラニュー層を作製した。内部磁場の Co 濃度依存性等のクラスターの物性を調べるために内部転換電子メスバウアー (CEMS) が用いられた。その結果、クラスター中で Co の ⁵⁷Fe 置換によって、Fe 原子磁気モーメントが増加することを初めて明らかにした。このような内部磁場の Co 濃度依存性は、スレーター・ポーリング曲線と類似している。X 線解析の結果は、これらのナノク

ラスタが Fe-Co バルク合金と同じ bcc 構造を持ち、格子定数も一致していることを示した。磁気抵抗 (MR) 比は、グラニュー層中に Fe-Co 二元合金クラスターが形成されたことによる原子磁気モーメントの増加に伴って増加しており、トンネル型磁気抵抗 (TMR) 効果が改善されることが明らかとなった。

キーワード：イオン注入、ナノサイズ微粒子、Fe-Co 合金化、内部磁場、原子磁気モーメント

1. 序 論

情報化社会の現在、我々の生活の中で身近なものとなった PC やカーナビゲーションなどのストレージデバイス、特にその中核を占めているハードディスクドライブ (Hard Disk Drive : HDD) の著しい発展には目を見張るものがある¹⁾。それら電子機器と密接な関係にある高密

*1 現在、高知工科大学大学院 工学研究科
平成16年4月28日受理

*2 共通教育部

度記録素子においても、従来の半導体メモリーに代わって、次世代の不揮発性メモリーの研究開発が盛んに行われている。現在最も注目されているメモリーとしては、強誘電体メモリー (Ferroelectric Random Access Memory: FeRAM) や磁気ランダムアクセスメモリー (Magnetic Random Access Memory: MRAM) が挙げられる²⁾。そして、この MRAM 開発の鍵を握る要素技術の一つとして、トンネル型磁気抵抗 (tunneling-type magnetoresistance: TMR) 効果が注目されている。

この TMR 効果は、それぞれ厚さ数 nm (10億分の1) の強磁性薄膜と絶縁酸化膜のサンドイッチ構造 (多層膜) や磁性微粒子を構成要素とするグラニュー膜等において実現されている。後者では、非磁性酸化絶縁体中に分散された強磁性金属超微粒子に外部磁場を印加することによって微粒子の磁化方向が揃い、電子のトンネリング確率が増し、電気抵抗の減少が起こり、巨大磁気抵抗 (Giant Magneto Resistive: GMR) 効果が発現されている。このような抵抗変化を磁気抵抗 (Magneto Resistance: MR) 比と呼ぶ。TMR 効果は、MRAM だけでなく HDD の再生磁気ヘッドへの応用も視野に入れた開発研究が進められている。

我々は、イオン注入法を用いて TMR 効果に優れたグラニュー層を作製できることを見出している³⁾。一般に、従来手法によるグラニュー層では RF スパッタ法により作製された Fe-Al-O や Fe-SiO₂ などの薄膜が用いられており、それらの MR 比は、高々約 3~4% にすぎない⁴⁾。しかし、我々がイオン注入法で作製した Fe/Al₂O₃ においては、約 7~9% にも達する MR 比を得ることに成功している³⁾。

さらに、我々は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を行っており、Fe-Co 微粒子合金形成については新たな結果を得て既に論文発表を行っている^{5,6)}。ここではその一部を報告すると共に、特に Fe-Co 合金超微粒子形成によって TMR 特性の改善が持たられるか否かについて調べた結果についても記述する。

2. 実 験

イオン注入では、初めに ⁵⁷Fe イオン、次に ⁵⁹Co イオンを連続注入して微粒子を形成し、グラニュー層を作製した。ターゲットは、R-cut 面をもつ α -Al₂O₃ の高純度単結晶基板を用い、イオンビームに対して傾きは 5° で取り付けた。このターゲットに対する Fe 及び Co

イオンの入射エネルギーは 100keV であり、ビームフラックスは約 2 μ A/cm² であった。両イオンの合計注入量 (ドーズ) は、 1.5×10^{17} ions/cm² と 2.0×10^{17} ions/cm² の 2 種とした。これらの注入量に対して Fe 及び Co イオンのそれぞれのドーズ量を調節して、Co 濃度が 0~60 at.% の範囲になるように注入を行った。注入イオンの投射飛程は、TRIM code のシミュレーションカーブから約 500[Å] であると見積もられた。

グラニュー層中の結晶構造については、低入射角 X 線回折 (Glancing Angle X-Ray Diffraction: GXRD) によってその特性を測定した。この GXRD では、X 線を低角度でサンプルに入射させることによってグラニュー層を透過する X 線の距離が相対的に長くなり、一方基板マトリックスに到達する X 線強度が減少する。従って、グラニュー層からの回折線強度が増加し、グラニュー層中の微粒子の明確な回折像を得ることができる測定法である。GXRD は、Cu ターゲットを用い、入射角 $\theta = 3.5^\circ$ によって測定された。また、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ために内部転換電子メスバウアー法 (Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy: CEMS) が用いられた。この CEMS では、クラスターを構成する ⁵⁷Fe 自身が測定のプロープとなること、及び内部転換電子の飛程が表面層から約 1000[Å] であって注入イオンのそれと同程度であることとによって、注入層の物性を原子の尺度で高感度にかつ非破壊に測定することが可能となる。従って、CEMS は鉄イオンを注入した試料を調べるのに最適な研究手法と言える。CEMS は、He+4%CH₄ ガスフロー比例計数管により、Rh 中の 740MBq ⁵⁷Co ソースを用いて測定された。得られたメスバウアースペクトルについては、超微細相互作用のパラメータ値を得るために、重複するローレンツ曲線を用いて最小 2 乗フィッティングによって解析を行った。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って計測して行った。実験は全て室温において行われた。

3. 結果と考察

Fig. 1 は、合計ドーズを 1.5×10^{17} ions/cm² (a) 及び 2.0×10^{17} ions/cm² (b) とし、Co 濃度が 25 at.% になるように注入した試料から得られた CEM スペクトルを示す。Fig. 1 (b) には、参照のために純鉄の磁気分裂ピーク的位置をバーダイアグラムを挿入して示している。

Fig. 1 (a) 及び Fig. 1 (b) には、速度 0 付近に超常磁性ピークを示すスペクトル (single peak) が現れている。しかし、ドーズ量を増やした Fig. 1 (b) では、強磁性を示す六つのピークを持つスペクトル成分 (sextet peak) が、Fig. 1 (a) に比べ明らかに大きくなっている。一方、超常磁性ピークは、(a) に比べて相対的に小さくなっている。この結果はグラニューラ層内で磁氣的転移が起こったことを示しており、 0.5×10^{17} ions/cm² だけ注入量を増したことによって、Fig. 1 (b) のグラニューラ層の超微粒子が Fig. 1 (a) より成長したことを示している。磁性微粒子の体積と超常磁性緩和時間 τ との関係は以下の式によって表される。

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{KV}{k_B T}\right) \quad (1.1)$$

$$\tau_0 \approx 1 \text{ ns}$$

ここで K は異方性定数、 V は微粒子の体積、 k_B はボルツマン定数、 T は温度である。この (1.1) 式は、注入量を増すことによって KV が大きくなり、磁化ベクトルの熱揺動が抑えられ、緩和時間 τ が長くなることを

示している。即ち、超常磁性緩和がブロックされて超常磁性から強磁性への転移が起こるのである。

なお、Fig. 1 (a), (b) には、2 種の酸化第二鉄 Fe²⁺ のスペクトル (Doublet peak) も現れている。これらのスペクトルの相対強度は、ドーズ量が増すと幾分減少する傾向にある。この酸化第二鉄ピークが何に起因するものかについて、現在のところ同定することは出来ないが、超微粒子の表面に存在する ⁵⁷Fe によって出現している可能性も考えられる。

Table I は、CEM スペクトルについて重複するローレンツ曲線のフィッティングを行って得られた超微細パラメータの解析値をまとめたものである。ここで、 B_{hf} は内部磁場、 $I.S.$ はアイソマーシフト、 $Rel.area$ はそれぞれの成分ピークの全スペクトルに対する相対強度である。なお、この報告での B_{hf} は強磁性スペクトルのピーク位置により求めた値を示している。Table I から B_{hf} は、 2.0×10^{17} ions/cm² 注入試料で Co 濃度 25 at.% で最大の 35.3 T [テスラ] となり、Fe だけを 2.0×10^{17} ions/cm² まで注入したものより大きく、また、純鉄の $B_{hf} = 33.0$ T よりも大きくなっている。更に、 1.5×10^{17} ions/cm² の Co

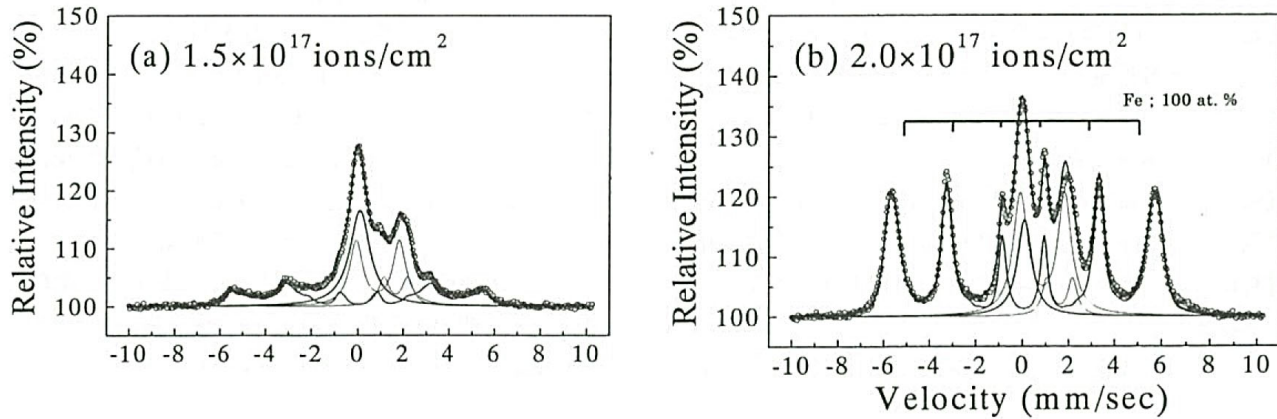


Fig. 1 Co 濃度 25 at.% で合計ドーズが 1.5×10^{17} ions/cm² (a) と 2.0×10^{17} ions/cm² (b) である試料からの CEM スペクトル

Table I Fe-Co 微粒子合金の CEMS スペクトルから得られた超微細パラメータ

サンプル	Co 濃度 at. %	強磁性ピーク			超常磁性ピーク		酸化第二鉄ピーク
		B_{hf} T	$I.S.$ mm/s	Rel.area %	$I.S.$ mm/s	Rel.area %	(Fe ²⁺) Rel.area %
1.5×10^{17} ions/cm ²	25	33.1	0.04	35.7	0.09	23.6	40.7
	0	27.9	-0.06	17.8	-0.06	44.0	38.3
2.0×10^{17} ions/cm ²	60	32.1	0.04	42.9	-0.13	19.3	37.9
	25	35.3	0.04	55.8	0.07	12.2	32.1
	0	31.5	0.01	56.4	-0.11	14.5	29.2

濃度25 at.%の試料においても純鉄より大きな $B_{hf}=33.1$ Tを持っている。一方、強磁性成分の強度比については、 B_{hf} と同様な Co 濃度依存性を持つことが示されている。また、 1.5×10^{17} ions/cm² 注入試料の場合にも Co の共注入により同様な相対強度の変化を示している。一方、超常磁性成分は、強磁性成分の増減と対応して相対強度の減少・増加を生じ、強磁性相への転移に対応した変化がスペクトル上に現れている。

Fig. 2 には、総ドーズが 2.0×10^{17} ions/cm² の試料について、Co 濃度 0 ~ 60 at.% まで変化させた時の B_{hf} の変化、及び超常磁性と強磁性ピークの相対強度比のプロットを示した。Fig. 2 では、Co 濃度が約 25 at.% で B_{hf} が最大となり、それ以降 Co 濃度が増えるにつれて B_{hf} が減少している様子が明らかである。破線で示した強磁性と超常磁性の相対比も Co 濃度 25 at.% で最大となっており、内部磁場と同じように変化していることが分かる。この Co 濃度に対する B_{hf} 曲線の変化の様相は、磁性の分野で著名なスレーター・ポーリング曲線 (Slater-Pauling curve) の変化と非常に類似している⁷⁾。このスレーター・ポーリング曲線とは、3d 遷移金属 Fe, Co, Ni, Cr, V 等のバルク合金に対して、0 K にする時に得られる自発磁化の平均原子磁気モーメントを 1 原子当たりの平均殻外電子数でプロットした曲線である。バルク合金については、Fe-Co 濃度が 30 at.% で最大の B_{hf} は約 37.0 T であると報告されており、その時の Fe 原子磁気モーメントは $2.5 \mu_B$ と得られている。このような原子磁気モーメントの Co 濃度依存性は、バルク合金以外の材料については我々の研究で初めて見出されたものと考えられる。

我々は、イオン注入法で作製した試料で最大の B_{hf} の

値から Vincze らの経験式 (1.2) を用いて、Fe 微粒子の原子磁気モーメントの値を求めた^{6, 8)}。

$$B_{hf} = a \cdot \mu(Fe) + b \cdot \mu' \tag{1.2}$$

即ち、内部磁場の増加は鉄の磁気モーメントの増加に比例すると仮定し、また比例定数も Vincze らにより与えられているバルク合金の値を用いて評価した。ここで $\mu(Fe)$ は Fe の原子磁気モーメント、 μ' は合金の平均原子磁気モーメント、そして a 及び b は実験により定められる係数である。その結果、グラニューラー層内の Co 濃度 25 at.% の超微粒子について、原子磁気モーメント $\mu(Fe)$ が $2.4 \mu_B$ と求められた。一方、純鉄の原子磁気モーメントは $2.25 \mu_B$ 、Co のそれは $1.7 \mu_B$ である。我々は、Fe-Co の連続注入を行うことにより、超微粒子中の鉄原子の磁気モーメントが増加することを世界で初めて示した。得られた超微粒子の内部磁場 35.3 T と原子磁気モーメント $2.4 \mu_B$ の値は Fe-Co バルク合金に類似している。以上の結果から、Fe と Co イオンの連続注入により超微粒子の合金が形成されることを明らかにした。

Fig. 3 は、 2.0×10^{17} ions/cm² の合計ドーズに対して、それぞれ Fe 100 at.%、Co 濃度を 25 at.% と 60 at.% になるように注入した試料についての X 線回折パターンを示している。この図では、何れのグラニューラー層においても 2θ が約 45° の位置に α -Fe の (110) 回折に相当するピークが現れている。従って、合金超微粒子が bcc 構造を持つことが分かる。そして、Co の濃度を増やしていくと、(110) ピーク値の 2θ は高角度側にずれ、且つそのピーク幅が大きくなっている。この変化を定量的に求めるため、ガウス関数によるフィッティングを行った。Fig. 4 には、この回折パターンの実測値とフィッティン

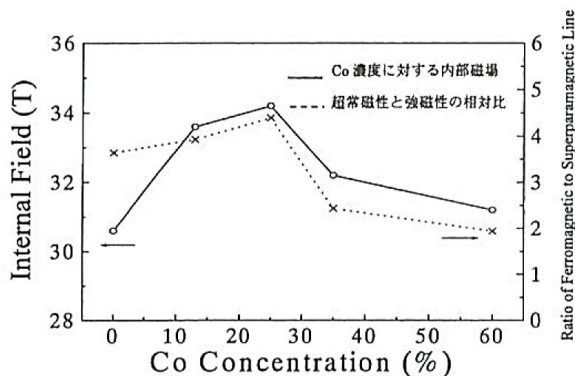


Fig. 2 Co 濃度に対する内部磁場依存性及び、超常磁性成分に対する強磁性成分の相対比

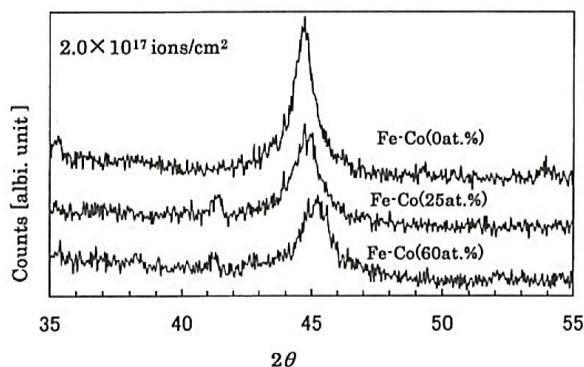


Fig. 3 2.0×10^{17} ions/cm² 注入試料の Co 濃度 0, 25, 及び 60 at.% に対する X 線回折パターン

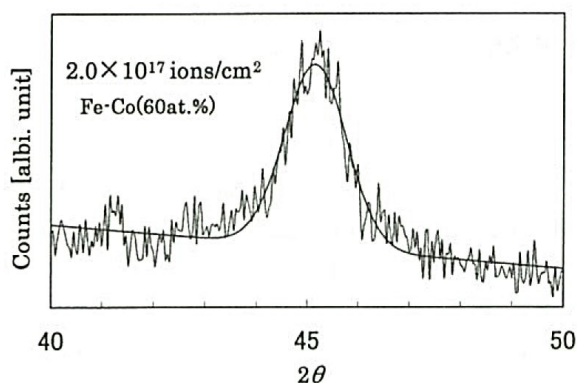


Fig. 4 Co 濃度60 at.% 試料の実測データとガウス関数フィッティングカーブ (太線の曲線) との比較。

Table II 2.0×10^{17} ions/cm² についてのフィッティング結果

グラニューラー	2θ	ピーク幅	格子定数 [nm]	粒径 [nm]
Fe (100 at.%)	44.68°	1.15°	0.287	7.5
Fe-Co (25 at.%)	44.79°	1.38°	0.286	6.2
Fe-Co (60 at.%)	45.16°	1.45°	0.284	5.9

Table III バルクの格子定数

合金成分	格子定数 [nm]
Fe	0.287
Fe-Co (30 at.%)	0.286
Fe-Co (70 at.%)	0.284

グしたガウス関数 (図のスムーズな曲線) の例を示した。このような簡単な X 線データの解析から、以下に述べるように微粒子構造について有用な知見を得ることが出来る。

Table II にはそれらの結果をまとめて示した。2θ 値及びピーク幅の増加は格子定数の減少と粒径の減少とに対応している。Table III には、イオン注入試料との比較のためにバルク合金の格子定数をまとめて示した。この結果から、 2.0×10^{17} ions/cm² 注入の試料では、解析して得られた格子定数の値とその Co 濃度依存性はバルク合金のそれと同じであることが示された。従って、X 線回折実験からもイオン注入法で作製した Fe-Co 微粒子の合金形成が確認された。また Co 濃度を増すと、微粒子の直径は7.5~5.9nm と減少しているが、この減少は格子定数の減少の割合よりは大きく、Co 濃度の大きい超微粒子はより細かく分散していると考えられる。

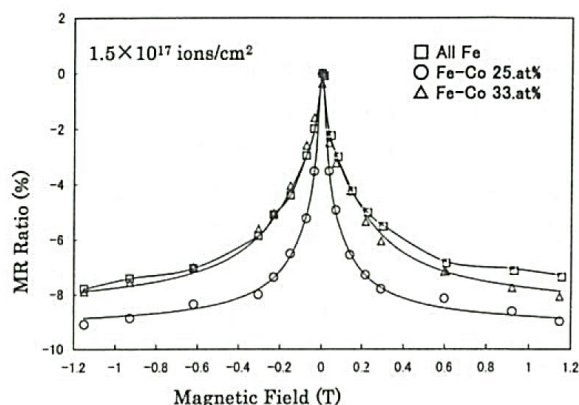


Fig. 5 1.5×10^{17} ions/cm² の注入量で Co 濃度が 0 at.% (□印), 25 at.% (○印) 及び33 at.% (△印) 試料に対する MR 曲線。

MR (磁気抵抗) 比は超常磁性→強磁性転移の臨界ドーズである 1.5×10^{17} ions/cm² で最高の値が得られることを我々は明らかにしてきているので、このことを考慮してこの注入量で Co 濃度を変えた試料について MR 測定を行った。この注入試料に対して外部磁場を ±1.2 T まで印加した時の Fe (100 at.%), Fe-Co (25 at.%) そして、Fe-Co (33 at.%) グラニューラー層の MR 比を Fig. 5 に示した。ここで、MR 比は以下の式 (1.3) によって定義される。

$$\frac{\Delta R}{R_0} = \frac{(R_H - R_0)}{R_0} \quad (1.3)$$

R_0 は外部磁場を印加していない時の抵抗値、 R_H は外部磁場を印加した時の抵抗値である。Co 濃度33 at.% 試料は、Fe だけを注入したものとはほぼ同じ変化を示し、最大で約6.1%の MR 比を示している。一方、Co 濃度25 at.%のグラニューラー層では、最大約9.6%の MR 比が得られた。この値は、Fe だけを注入したものより約2割ほど大きい。このことから、Fe-Co 合金化により超微粒子内の Fe 原子の磁気モーメントが増加したことに伴って、TMR 特性に優れたグラニューラー層が形成されたと結論付けられる。

4. まとめ

Fe と Co イオンの連続注入により作製された Fe-Co/Al₂O₃ グラニューラー層では、超微粒子が α-Fe と同じ bcc 構造を持っており、その格子定数もバルク Fe-Co 合金とほぼ一致していることが X 線の解析結果から明らかにされた。総ドーズ量が 2.0×10^{17} ions/cm² である Fe-

Co (25 at.%) / Al₂O₃ では、 B_{hf} が 35.3 T, 原子磁気モーメントは $2.4 \mu_B$ と得られ、Fe-Co / Al₂O₃ 中で最大の値となった。即ち、我々が作製した超微粒子合金の B_{hf} 及び原子磁気モーメントの値は、バルク合金の値と類似しているとの結果が得られた。MR 比は、 1.5×10^{17} ions/cm² の Fe-Co (25 at.%) / Al₂O₃ で最大約 9.6% となり、Fe だけを注入したものより大きくなり、グラニュー層の TMR 効果の改善が認められた。以上のことにより、イオン注入法による合金超微粒子の形成過程が初めて確認され、バルク合金と同じ合金化が起こっている証拠が得られた。

謝 辞

本研究の一部は、大電株式会社内吉田学術教育振興会による学術奨励金を受けて行いました。ここに謝意を表します。

参考文献

- 1) 伊藤顕知, 応用物理, Vol.73, 260 (2004)。
- 2) 安藤康夫, 応用物理, Vol.73, 390 (2004)。
- 3) I. Sakamoto, S. Honda, H. Tanoue, N. Hayashi and H. Yamane, *Nucl. Instr. and Methods in Phys. Res.*, B148, 1039-1043 (1999).
- 4) 岡田敏希, 梅本 武, 縄手雅彦, 本多茂男, 信学技報, *Technical Rep. IEICE*. MR96-87, (1997-01).
- 5) N. Hayashi, T. Toriyama, H. Wakabayashi, I. Sakamoto, T. Okada and K. Kuriyama, *Surf. And Coat. Tech.* 158/159, 193 (2002).
- 6) N. Hayashi, I. Sakamoto, H. Wakabayashi, T. Toriyama and S. Honda, *J. Appl. Phys.* 94, 2597 (2003).
- 7) 宮崎照宣, スピントロニクス, 日刊工業新聞社, 2004年4月10日発行。
- 8) I. Vincze, I.A. Campbell and A.J. Meyer, *Solid State Commun.* 15, 1495 (1974).