

平成 19 年 3 月修了

博士論文

酸化物絶縁体中への磁性金属微粒子の創製と
トンネル型磁気抵抗効果

Synthesis of Magnetic Metal Nanoparticles in Oxide Insulator
and Tunneling Magnetoresistance Effect

高知工科大学 大学院 工学研究科

基盤工学専攻

森脇 隆行

Takayuki Moriwaki

目 次

第 1 章 序 論

1-1 背 景	1
1-2 目的と研究結果	4

第 2 章 トンネル型磁気抵抗効果と超微粒子

2-1 トンネル型磁気抵抗効果	9
2-2 磁性微粒子の物性	11

第 3 章 実験方法

3-1 試料作製	12
3-2 試料評価	14
3-2-1 結晶構造解析	14
3-2-2 磁気物性評価	15

第 4 章 鉄超微粒子の形成と磁気特性

4-1 Fe/Al ₂ O ₃	17
4-1-1 X 線回折	17
4-1-2 断面 TEM	19
4-1-3 EDX 解析	20
4-1-4 CEM スペクトル	24
4-1-5 VSM 解析	28
4-1-6 MR 比	30

4-1-7	結論	33
4-2	Fe/STO	35
4-2-1	X線回折	35
4-2-2	断面 TEM	37
4-2-3	EDX 解析	38
4-2-4	RBS と PIXE による注入層の評価	42
4-2-5	CEM スペクトル	45
4-2-6	VSM 解析	50
4-2-7	MR 比	52
4-2-8	熱処理による TMR 効果改善への試み	53
4-2-9	結論	60
4-3	Fe/YSZ	61
4-3-1	X線回折	61
4-3-2	断面 TEM	64
4-3-3	EDX 解析	66
4-3-4	CEM スペクトル	69
4-3-5	VSM 解析	72
4-3-6	MR 比	72
4-3-7	熱処理による TMR 改善への試み	74
4-3-8	結論	82
4-4	Fe/TiO ₂	83
4-4-1	X線回折	83
4-4-2	断面 TEM	86
4-4-3	EDX 解析	88

4-4-4	CEM スペクトル	91
4-4-5	VSM 解析	96
4-4-6	MR 比	96
4-4-7	結論	98
4-5	Fe/SiO ₂	99
4-5-1	X 線回折	99
4-5-2	CEM スペクトル	101
4-5-3	VSM 解析	106
4-5-4	MR 比	108
4-5-5	結論	108
4-6	Fe/ZnO	110
4-6-1	X 線回折	110
4-6-2	EDX 解析	112
4-6-3	CEM スペクトル	115
4-6-4	VSM 解析と MR 比	119
4-6-5	結論	121

第 5 章 鉄基合金微粒子の形成と磁気特性

5-1	FeCu/SiO ₂	122
5-1-1	X 線回折	122
5-1-2	CEM スペクトル	124
5-1-3	MR 比	128
5-1-4	結論	128
5-2	FeCu/Al ₂ O ₃	129

5-2-1 X線回折	129
5-2-2 CEM スペクトル	131
5-2-3 VSM 解析	135
5-2-4 MR 比	136
5-2-5 結論	138
5-3 FeCo/Al ₂ O ₃	139
5-3-1 X線回折	139
5-3-2 CEM スペクトル	141
5-3-3 MR 比	149
5-3-4 結論	154
5-4 FeCo/MgO	156
5-4-1 X線回折	156
5-4-2 CEM スペクトル	158
5-4-3 MR 比	168
5-4-4 結論	173
第6章 微粒子形成とマトリックス	175
第7章 総括	179
本研究に関する研究業績	180
謝辞	183

第1章 序論

1-1 背景

ナノ材料が特殊な物理的および化学的特性などの量子効果を示すことは良く知られている。特にナノサイズの磁性体金属は、特殊な磁気特性を示し、その挙動に起因して発現されるトンネル型磁気抵抗 (Tunneling Magnetoresistance : TMR) 効果が近年注目されている。この TMR 効果は、非磁性酸化物絶縁体中に磁性金属微粒子が分散したグラニューラー層や強磁性体 / 酸化物絶縁体 / 強磁性体のトンネル接合などから得られる。またその発現機構は、外部磁場に依存した非磁性酸化物絶縁体中のまたは絶縁体を挟んでいる磁性体金属の磁化方向に起因した伝導電子のスピン依存散乱(電気抵抗の変化) や対象試料の微細な構造の乱れに関する^[1]。例えば、Fe/MgO/Fe のトンネル接合によって絶縁層が単結晶かまたは非結晶の違いで、原子構造の乱れ(界面での原子配列や化学結合) に起因した界面での電子散乱が起こることが実験的に証明されている^[2]。またグラニューラー系においても微粒子表面状態に依存して TMR 効果が変化するなど興味深い結果が報告がされている^[3]。

応用面ではこの TMR 効果は、H.D.D. (Hard Disk Drive : H.D.D.) を始めとする磁気ストレージデバイスを中心に開発研究が行われている。特に、ナノサイズの薄膜技術を利用した次世代の不揮発性メモリとして期待されている磁気ランダムアクセスメモリ (Magnetoresistive Random Access Memory : MRAM) への応用が注目されている。MRAM は、無限回のデータの書き換えが可能であり、また放射線によるソフトエラーが発生しないなどの特徴を有し、現在主流のメモリが抱える課題を解決できると期待されており、TMR 材料の技術進歩によって実用化が進められた新規デバイスの一つである^[4]。

本研究テーマであるグラニューラー系の TMR 効果は、1972 年および 1981 年に Co- または Ni-SiO₂ 系ですでに報告されていたが^[5,6]、その磁気抵抗 (Magnetoresistance :

MR)比が1%程度と小さかったために注目されていなかった。しかし、1997年に発表されたCo-Al-Oグラニューラーは、室温で理論値と同等の10%というMR比が得られている^[7]。また、理論的にはCo-非金属グラニューラーより大きなMR比が得られるFe-非金属グラニューラーは、Fe-Al-O、Fe-Mg-OやFe-SiO₂などで約3~4%と報告されている^[8,9]。特にこのFeグラニューラーは、低温ではCo-Al-Oを凌駕するMR比が得られるが、室温では大きなMR比を示さない事が注目に値する。また従来グラニューラー層は、スパッタ法により作製されていたが最近では、レーザー蒸発(Pulsed Laser Deposition:PDL)法により作製されたCo-ZrO₂において室温で約6%と得られている^[10]。さらにスパッタ法で作製されたFe-Co合金微粒子に関する研究も行われている^[11]。

本実験ではイオン注入法を用いてグラニューラー層形成を試みているが、このイオン注入法で酸化物絶縁体中に形成されたナノサイズ金属クラスターのナノコンポジット組織が、それら特有の光学的、電気的特性を有すると報告されている。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^[12]、光学材料分野においても注目されている。本研究で用いた基板のAl₂O₃やZrO₂-Yに関しては、磁気記録メディアなどに向けて研究されていたものの^[13,14]、TMR効果、すなわち電子のスピンの依存したトンネル現象についての研究は行われていない。SrTiO₃基板は、Auイオン注入によるAu微粒子形成などについての発表は行われているが本実験で行ったFeイオン注入についてはほとんど発表されていない^[15]。SiO₂基板は、現代の電子工学の観点からも金属ナノクラスターを分散させるのに魅力的な基板材料である。ZnO基板へのFeイオン注入は、磁性半導体分野において報告されており、TiO₂基板と同じくワイドギャップ半導体である。MgO基板は、グラニューラー系やトンネル接合の絶縁層として注目されており、イオン注入法で形成されたFe/MgOにおいてもTMR効果の観測が報告されている^[16]。

一方、最近では、イオン注入法で作製したグラニューラー層にXe⁺やAu⁺イオンを高工

エネルギーで照射することにより、磁気異方性が垂直方向へと変化することや^[17,18]、Fe や Pt を共注入することで大きな結晶磁気異方性エネルギーをもつ Fe-Pt 合金微粒子 ($L1_0$ 構造) の作製なども報告されている^[19]。これらの報告では、イオン注入時または注入後に熱処理が行われている。

1-2 目的と結果概要

本研究は、半導体分野で確立されているイオン注入法がナノサイズの磁性微粒子が分散したグラニュー層の作製に適していると考え、酸化物絶縁体中に ^{57}Fe イオンのみを注入した鉄超微粒子グラニュー系と ^{57}Fe と Cu イオンまたは ^{57}Fe と Co イオンを共注入した鉄基合金グラニュー系の結晶学的構造と微視的な磁気物性を調べ、これらと TMR 効果発現との関連を明らかにすることを旨とした。

Fe イオン注入の実験の主要目的は、新たな TMR 効果を示すグラニュー系の TMR 材料の創製であり、Cu イオン注入実験は高い電気抵抗をもつことが問題視されるグラニュー系試料の電気伝導度の改善を、Co イオン注入は高保磁力をもつことで知られる Fe-Co 合金微粒子形成による MR 比の増加とイオン注入法で明確な証拠が得られていなかった微粒子合金の形成の可能性を明らかにすることを目標として行った。

本研究では、作製されたグラニュー層中の超微粒子の析出状態を透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope : TEM) で評価し、その微視的な磁気物性を内部転換電子メスバウアー分光法 (Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy : CEMS) で評価している。この構造および磁気物性を微視的に評価する試みは、世界的にも類をみない独創性ある実験手法である。以下に本研究で行った各系についての結果の概要をまとめておく。

鉄超微粒子の形成と磁気特性

1) Fe/Al₂O₃ (イオン種 : ^{57}Fe 、基板 : $\text{-Al}_2\text{O}_3$)

Fe/Al₂O₃ グラニュー層は、 0.8×10^{17} ions/cm² のドーズでイオン注入法によって作製された Fe-非金属グラニュー系最大の約 8 % の MR 比を示した。さらに Fe 微粒子は、イオン飛程 (約 50 nm) を中心に密に析出していることが断面 TEM 像より明らかにされた。

2) Fe/STO (イオン種: ^{57}Fe 、基板: STO)

Fe/STO は、断面 TEM 像から注入層全体 (約 100 nm) に Fe 微粒子が分散していることが観察された。さらに CEMS から Fe/Al₂O₃ に匹敵する量の超常磁性成分が観察されたが、MR 比は高々 1% 程度であった。この原因は、Fe/Al₂O₃ の注入層と比べ微粒子が注入層全体に分散していること、すなわち微粒子間距離に起因していると考えられる。

3) Fe/YSZ (イオン種: ^{57}Fe 、基板: ZrO₂-Y)

Fe を注入した Fe/YSZ は、CEMS から超常磁性または強磁性を示す ^{-}Fe (Fe⁰) 成分と酸化鉄を示す Fe²⁺ ならびに Fe³⁺ 成分が観察された。しかし、MR 比は、約 1% 程度しか得られず Fe/Al₂O₃ の比較から Fe³⁺ 成分の存在が TMR 効果の発現に影響を与えていると考えられる。

4) Fe/TiO₂ (イオン種: ^{57}Fe 、基板: TiO₂)

Fe/TiO₂ グラニューラーは、断面 TEM 像から析出している微粒子間隔に距離があることと CEMS によって 1.2×10^{17} ions/cm² 以上のドーズで Fe 微粒子中に基板構成原子である Ti 原子が混入し Fe-Ti 合金微粒子が形成されることが示された。

5) Fe/SiO₂ (イオン種: ^{57}Fe 、基板: cSiO₂、aSiO₂)

SiO₂ への Fe イオン注入は、CEMS によって Fe 微粒子中に基板構成原子の Si 原子が混入し Fe-Si 合金微粒子形成が形成されるなど新たな結果が得られた。また、基板の結晶構造 (結晶・非結晶) の違いによる微粒子成長や磁気特性に差異はなかった。

6) Fe/ZnO (イオン種: ^{57}Fe 、基板: ZnO)

1.5×10^{17} ions/cm² まで Fe イオンを注入した Fe/ZnO は、すべての測定から唯一 Fe 微粒子の析出が観察されず、磁気特性も超常磁性や強磁性を示さず TMR 効果は得られなかった。

鉄基合金微粒子の形成と磁気特性

1) FeCu/SiO₂ (イオン種 : ⁵⁷F および ⁶³Cu、基板 : cSiO₂)

Fe/SiO₂ グラニューラー層への Cu イオン注入は、Fe ナノクラスターの内部磁場が減少しさらに超常磁性緩和のブロックが促進されることが CEMS の結果から示された。すなわち、非混和である Fe-Cu 合金微粒子の形成が示唆されている。

2) FeCu/Al₂O₃ (イオン種 : ⁵⁷F および ⁶³Cu、基板 : -Al₂O₃)

Cu イオンを追注入した FeCu/Al₂O₃ グラニューラーは、同ドーズ量の Fe/Al₂O₃ と比べ MR 比が減少するなど TMR 効果に大きな影響を与えた。この原因は、Fe-Cu 合金微粒子形成と Cu 微粒子の析出に起因していると考えられる。

3) FeCo/Al₂O₃ (イオン種 : ⁵⁷F および ⁵⁹Co、基板 : -Al₂O₃)

FeCo/Al₂O₃ は、CEMS から Fe-Co 合金微粒子形成が明らかにされた。また、その合金微粒子形成による Fe の原子磁気モーメントの増加が大幅な MR 比の改善を導いたと考えられる。さらに、Co イオンを共注入することで同ドーズ量の Fe/Al₂O₃ 中の Fe 微粒子よりも粒径が小さくなることが示された。

4) FeCo/MgO (イオン種 : ⁵⁷F および ⁵⁹Co、基板 : MgO)

Fe と Co イオンを共注入した FeCo/MgO は、Co 濃度 25 at.% の 2.0×10^{17} ions/cm² の as-implanted で Fe のみの 2.0×10^{17} ions/cm² よりも大きな MR 比が得られた。さらに、Ar ガス雰囲気中で 210 °C、1 時間でアニールを行うことで MR 比の改善に成功した。

Reference

- [1] 佐久間昭正, まぐね Vol.1, No.6, pp.170-176, (2006).
- [2] S. Yuasa, T. Nagahama, A. Fukushima, Y. Suzuki, and K. Ando, *Nature Materials*, Vol.3, 12, pp868-871. (2004)
- [3] H. Zare-Kolsaraki, B. Hachenbroich, and H. Mickltz, *Euro. Lett.*, 57, (6), pp.866-871, (2002)
- [4] 鹿野博司, 細見政功, 応用物理学会 Vol.75, No.9, pp.1091-1097, (2007).
- [5] J. I. Gittleman, Y. Goldstein, and S. Bozowski, *Phys. Rev. B*, Vol5, No.9, pp.3609-3621, (1972).
- [6] S. Barzilai, Y. Goldstein, I. Balberg, and J. S. Helman, *Phys. Rev. B*, Vol.23 No.4 pp1809-1817 (1981).
- [7] S. Mitani, H. Fujimori, and S. Ohnuma, *J. Mag. Mag. Mater.*, 165, pp.141-148, (1997).
- [8] 三谷誠司, 真谷康隆, 大沼繫弘, 藤森啓安, 日本応用磁気学会, 21, pp.465-468, (1997).
- [9] S. Honda, T. Okada, and M. Nawate, *Phys. Rev. B* 56, 22 (1997).
- [10] B. J. Hattink, M. García del Muro, Z. Konstantinović, X. Batlle, and A. Labarta, *Phys. Rev. B* 73, 045418, (2006).
- [11] C. Wang, Y. Zhang, X. Xian, H. Hu, and Y. Rong, *Phys. Stat. Sol. (a)* 203 (2006) 970.
- [12] H. Amekura, N. Umeda, Y. Sakuma, and N. Kishimoto, *App. Phys. Lett.*, 87, 013109, (2005).
- [13] M. Ohkubo, T. Hioki, N. Suzuki, T. Ishiguro, and J. Kawamoto, *Nucl. Inst. Meth. Phys. Rese.*, B39, pp.675-679, (1989).
- [14] S. Honda, F. A. Modine, A. Meldrum, J. D. Budai, T. E. Haynes, L. A. Boatner, and L. A. Gea, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vo.540, pp. 225-230, (1999).
- [15] C. M. Wang, V. Shuthanandan, Y. Zhang, S. Thevuthasan, L. E. Thomas, W. J. Weber,

- and G. Duscher, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res.*, B242, pp. 380-382, (2006).
- [16] N. Hayashi, I. Sakamoto, T. Toriyama, H. Wakabayashi, T. Okada and K. Kuriyama, *Surf. Coat. Tech.*, Vol.169-170, pp.540-543 (2003).
- [17] T.Toriyama, to be published
- [18] A. Meldrum, L. A. Boatner, and K. Sorge, *Nucl. Inst. Meth. Phys. Res.*, B 270 pp.36-44, (2003).
- [19] C E. Vallet, C. W. White, S. P. Withrow, J. D. Budai and L A Boather, *J. App. Phys.* Vol.92, No.10, (2002).

第2章 トンネル磁気抵抗効果と超微粒子

2-1 トンネル型磁気抵抗効果

外部磁場に対しての電気伝導の変化を総称して磁気抵抗 (Magnetoresistance : MR) 効果と呼ぶ。トンネル型磁気抵抗 (Tunneling Magnetoresistance : TMR) 効果は、Fig.2-1 に示すように非酸化物絶縁体中に磁性金属微粒子が分散された状態のグラニューラー層や強磁性体 / 酸化物絶縁体 / 強磁性体を用いた磁気トンネル接合 (Magnetic Tunnel Junction : MTJ) などから得られる。これら材料に外部磁場を印加することで強磁性体の磁化方向が揃い絶縁層をトンネルする電子の確率が増し、電気伝導が変化する現象を TMR 効果という。この電気抵抗の変化率を磁気抵抗 (Magnetoresistance : MR) 比と呼び、グラニューラー系の場合は (2-1) 式によって定義されている。

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R_H - R_0}{R_0} = \frac{P^2}{(1 + P^2)} \quad (2-1)$$

$$P = \frac{(D_{\uparrow}(E_F) - D_{\downarrow}(E_F))}{(D_{\uparrow}(E_F) + D_{\downarrow}(E_F))}$$

ここで、 R_H は外部磁場を印加した場合の電気抵抗値 (磁化方向が平行状態)、 R_0 は零磁場の場合の電気抵抗値 (磁化方向が乱雑状態 : 超常磁性状態) である。また、MR 比は、フェルミーエネルギーにおける 向き 向きの電子の状態密度 (Density of states : DOS) を示すスピン分極率 (electron spin polarization) P としても表される。スピン分極率 P は、Fig.2-2 に示すようにフェルミーエネルギーにおける majority-spin バン

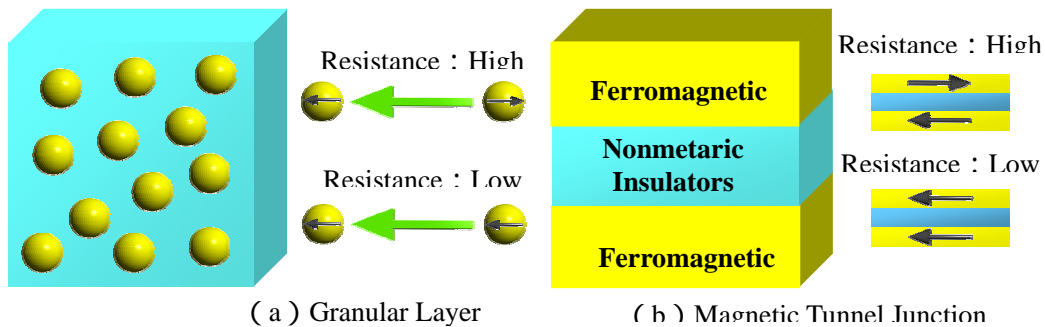


Fig.1 Mechanics of TMR effect

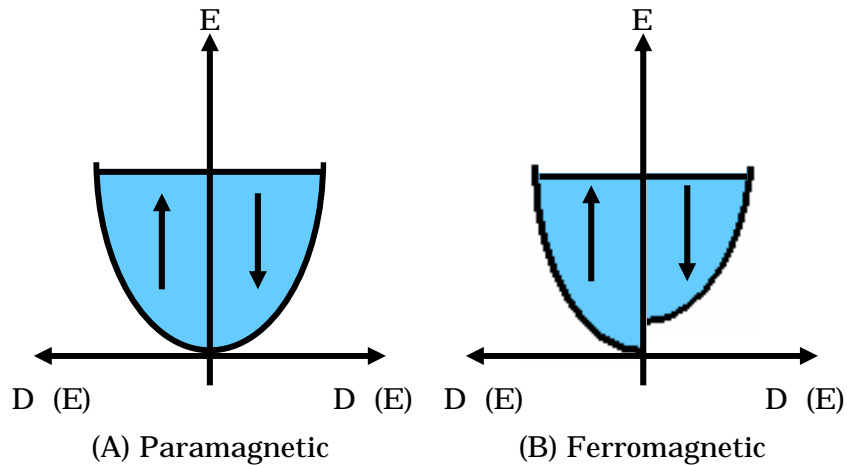


Fig.2 DOS of 3d band, (a) Paramagnetic, (B) Ferromagnetic

ドの状態密度 $D(E_F)$ と minority-spin バンドの状態密度 $D(E_F)$ によって定義される。

Fig.2-2 は (A) が常磁性、(B) が強磁性を示しており、磁気モーメントは 向きのスピンと 向きのスピンの差に μ_B をかけた値で与えられる。すなわち、磁気モーメントが大きくなればスピン分極率 P も大きくなり、MR 比の増加が得られる。したがって、Fe ($2.22 \mu_B$) よりも大きな磁気モーメントをもつ Fe-Co 合金微粒子が形成されると MR 比の改善が得られると考えられる。また実際に Co-Al-O グラニューラー膜では、Co のスピン分極率 $P(0.34)$ を用いて計算された値と、室温の MR 測定で得られた値がほぼ同じであることが報告されている^[1]。

2-2 磁性微粒子の物性

イオン注入法やスパッタ法などで作製されるナノオーダーの磁性微粒子は、バルク状態とは違った磁氣的振舞いをする事が知られている。特に、10 nm 以下の磁性微粒子は、超常磁性と呼ばれる状態となり、磁性体の体積 V と温度 T の関数で以下の(2-2)式によって定義される。

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{KV}{k_B T}\right) \quad \tau_0 \approx 1ns \quad (2-2)$$

ここで τ は超常磁性緩和時間、 K は磁気異方性定数、 k_B はボルツマン定数である。したがって、磁性体微粒子の体積 (V) が小さくなると、磁化を一定方向に保つエネルギー (KV) より熱エネルギーが大きくなり磁化方向が回転し、あたかも常磁性のように振舞い超常磁性と呼ばれる現象を示す (Fig.2-3 参照)。また逆に、強磁性微粒子の体積 (V) が増加するかまたは、温度 (T) が低くなることで熱揺らぎによる磁化反転が起きず強磁性を示すようになる。特にグラニューラー層中での TMR 効果は、磁性微粒子のサイズとその分散状態が重要であることが分かっている。

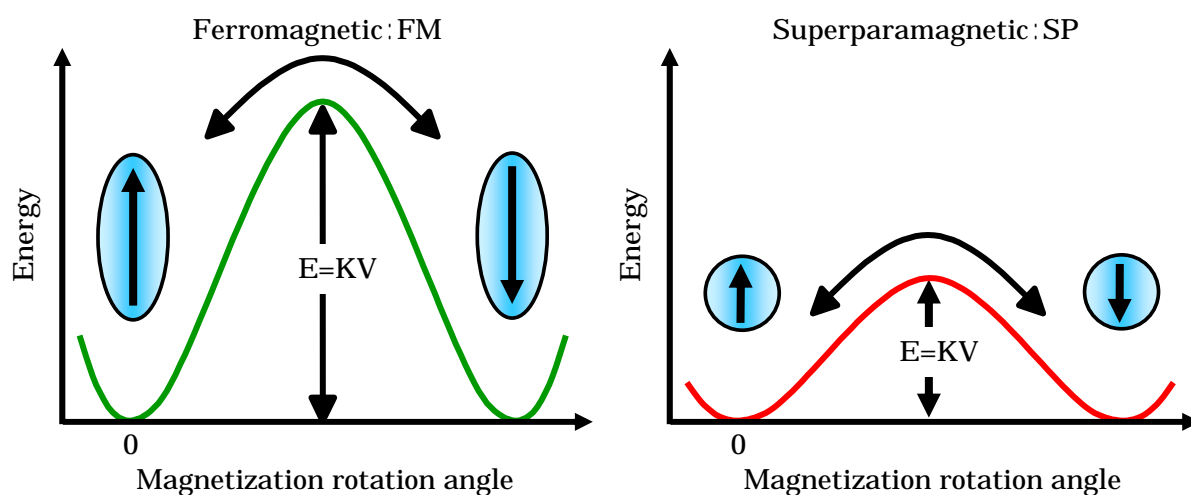


Fig.3 The blocking of superparamagnetic relaxation

Reference

- [1] H. Fujimori, S. Mitani, and k. Takanashi, *Mat. Sci. Eng.*, A267, pp.184-192, (1999).

第3章 実験方法

3-1 試料作製

イオン注入法を用いてナノサイズの磁性金属微粒子が分散した Fe-非金属グラニューラ一層を作製するために各種高純度酸化物絶縁体中に ^{57}Fe イオン注入を行った (Table 参照)。実験に用いた絶縁性基板は、これまでも TMR 材料の絶縁層として報告されている Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 および SrTiO_3 、電子部品から表面加工まで幅広く用いられている $\text{ZrO}_2\text{-Y}$ 、磁性半導体への応用が期待される ZnO である。また本論文では、 SrTiO_3 を STO、 $\text{ZrO}_2\text{-Y}$ (Yttria Stabilized Zirconia) を YSZ と託した。各種ターゲットに対する入射エネルギーは、100 keV または 74 keV で行った。Fe イオンの合計注入量は、 $0.3 \sim 2.5 \times 10^{17}$ ions/cm² の範囲で作製した。

^{57}Fe と ^{63}Cu イオン注入は、ターゲットに $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (R-cut 面) および cSiO₂ (水晶) を用いた。これらターゲットに対する注入エネルギーは、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ では Fe イオンを 100 keV、Cu イオンを 105 keV で、cSiO₂ では Fe イオンを 74 keV、Cu イオンを 80 keV で行った。総注入量は、 $1.7 \sim 2.0 \times 10^{17}$ ions/cm² で Cu 濃度が 25 at.% と 41 at.% の範囲になるように試料を作製した (Table 参照)。

Fe-Co 微粒子合金の可能性を調べるために ^{57}Fe と ^{59}Co イオンを高純度酸化物絶縁体基板の $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (R-cut 面) および MgO (100) 面に注入した (Table 参照)。両基板に対する注入エネルギーは、Fe と Co とともに 100 keV であった。Fe と Co イオンの合計注入量は、 $1.0 \sim 2.0 \times 10^{17}$ ions/cm² であり、Co 濃度を 0 ~ 100 at.% まで変化させ作製した。

イオン注入を行ったすべての基板は、チャンネリングを避けるためにイオンビームに対して傾き 5° で取り付け、ビームフラックスは数 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ であった。注入イオンの投射飛程は、TRIM コードのシミュレーションによりすべての基板で約 50 nm となる注入エネルギーを選択した。イオン注入実験はすべて室温で行った。また微粒子の集積状態の変化による MR 比の改善を目的として、 0.75×10^{17} ions/cm² の Fe/STO と Fe/YSZ

は、それぞれ Ar ガス雰囲気中で、30 分間 200 ~ 1000 の温度範囲で、FeCo/MgO は Ar ガス雰囲気中で 1 時間 210 でアニールをしたものを測定に供した。

Table Implantation conditions for sample preparation.

Matrix	Orientation	Energy	Ion Range	Ion Dose					
		(keV)	(nm)	($\times 10^{17}$ ions/cm ²)					
α -Al ₂ O ₃	(1-102) R-cut		49	0.3	0.4	0.8	1.2	1.5	-
STO	(100)		50	0.75	0.8	1.2	1.5	-	-
YSZ	(100)	100	48	0.75	0.8	1.2	1.5	-	-
TiO ₂	(110)		52	0.3	0.4	0.8	1.2	1.5	-
ZnO	(0001) Zn face		48	0.3	0.8	1.2	1.5	-	-
c-SiO ₂	(0001)	74	54	0.7	1.0	1.2	1.5	2.0	2.5
a-SiO ₂	Amorphous		54	1.5	-	-	-	-	-

Table Subsequent implantation conditions for sample preparation.

Matrix	Total Dose ($\times 10^{17}$ ions/cm ²)	Cu Concentration (at.%)		
α -Al ₂ O ₃	2.0	25	40	
	1.9	37	-	
cSiO ₂	1.7	41	-	

Table Subsequent implantation conditions for sample preparation.

Matrix	Total Dose ($\times 10^{17}$ ions/cm ²)		Co Concentration (at.%)			
α -Al ₂ O ₃	10	25	-	-	-	-
	1.1	11	12	20	-	-
	1.2	21	25	38	100	-
	1.5	25	33	45	47	80
	2.0	25	60	-	-	-
MgO	1.5	25	80	-	-	-
	2.0	25	-	-	-	-

3-2 試料評価

3-2-1 結晶構造解析

グラニュー層中の結晶構造、粒径および表面の組成分析については、透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope : TEM) 、エネルギー分散型 X 線分光器 (Energy Dispersive X-ray Spectrometer : EDX) および X 線回折法 (X-Ray Diffraction : XRD) により調べた。

XRD は、Cu ターゲット (30 kV、150 mA) を用いて X-Ray の入射角度 $\theta = 2.5^\circ$ と低角度に固定しイオン注入層のみを測定する低入射 X 線回折法 (Glancing Angle X-Ray Diffraction : GXRD) ならびに入射角度 θ を固定せず結晶内の種々の面間隔を決め、構造解析を行う 2θ 法を行った。得られた回折パターンはガウス関数 (3-1) と仮定し、最小二乗法によるフィッティングを行い Scherrer の式 (3-2) を用いて格子定数や粒径などのパラメータを評価した。Fig.3-1 にそのフィッティング例を示す。

$$N(\theta) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left[-\frac{1}{2\sigma^2}(\theta - \theta_0)^2\right] \quad (3-1)$$

ここでガウス関数中の σ は分布の標準偏差である。

$$t = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (3-2)$$

上記の式では t は粒径、 λ は X-Ray の波長、 B は半値幅、 θ_B は Bragg 角度である。

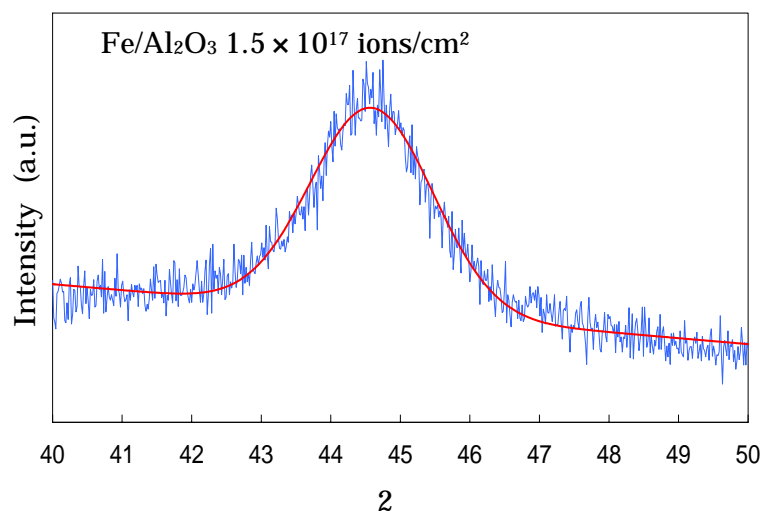


Fig.1 GXRD peaks analyzed by the least-squares fitting assuming Gaussian curves.

d 値は (3-3) 式、またピーク位置 (44.5 ° 付近) での Fe の格子定数 a を、Fe イオン注入後に形成された Fe 微粒子の格子歪を評価するために求めた。

$$2d \sin \theta_B = n\lambda \quad (n=1) \quad (3-3)$$

Fe イオンを注入した Fe/STO の注入層の結晶状態ならびに Fe の注入分布を評価するためにラザフォード後方散乱分析法 (Rutherford Backscattering Spectroscopy : RBS) を用いて He⁺ビームを 2 Mev で試料に対し $\theta = 160^\circ$ で照射し、同時に粒子線誘起 X 線分析法 (Particle Induced X-Ray Emission : PIXE) を用いて注入層の元素分析を行った。

3-2-2 磁気物性評価

グラニューラ系試料の磁気特性を評価するために最大 ± 1.5 T の磁場を印加したときの磁化曲線を試料振動型磁力計 (VSM : Vibrating Sample Magnetometer) を用いて測定した。さらに Langevin 関数 (3-4) を用いて得られた磁化曲線をフィットすることでグラニューラ層の微粒子サイズを評価した。

$$M(H, T) = M \left[\coth \left(\frac{\mu_i H}{k_B T} \right) - \left(\frac{k_B T}{\mu_i} \right)^{-1} \right] \quad (3-4)$$

$$= ML(H, T) \quad (3-5)$$

ここで、 M ならびに μ_i は微粒子の飽和磁化及び平均磁気モーメント、 T は温度、 k_B はボルツマン定数である。さらに平均磁気モーメント μ_i は、(3-6) 式として表される。

$$\mu_i = \mu * \frac{k_B}{\mu_B} \quad (3-6)$$

ここで、 μ はランジュバン関数のフィッティングから得られた磁気モーメント、 μ_B はボーア磁子 9.274×10^{-21} erg/G、 k_B はボルツマン定数 1.381×10^{-16} erg/K である。次に Fe 原子当たり $2.22 \mu_B$ の磁気モーメントをもち、微粒子が球形であると仮定すると、粒子体積 V は、Fe の格子定数 a_0 を用いて

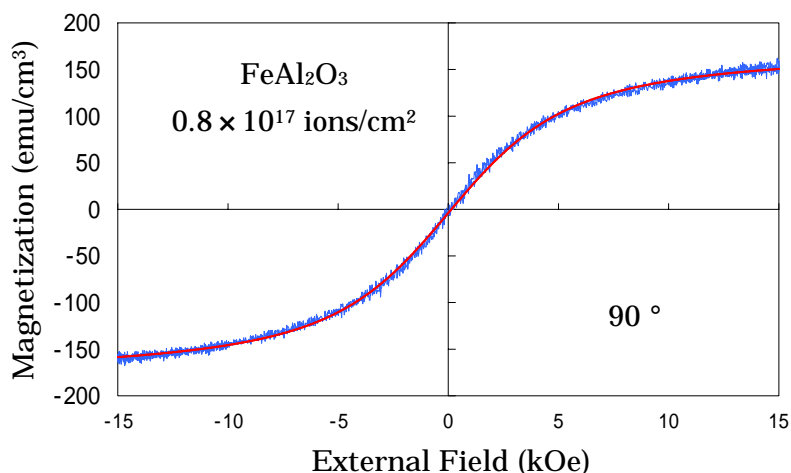


Fig.2 Magnetization curves fitted by Langevin function.

$$V = \left\{ \frac{\mu_i}{2.22\mu_B} * \frac{a_0^3}{2} \right\} \quad (3-7)$$

となり、球の体積から粒子半径 r を評価した。Fig.3-2 はそのフィティング例を示している。

イオン注入でマトリックス中に形成された微粒子の磁気物性とその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分光法 (CEMS ; Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy) を用いて超微粒子相互作用を調べた。CEMS は、He+10%CH₄ ガスフロー型比例計数管により、Rh マトリックス中の 370 MBq⁵⁷Co 線源を用いて測定した。得られたスペクトルについては、超微細相互作用のパラメータを得るために、ローレンツ曲線の重なりとし最小二乗法により解析を行った。また Fe/STO の 1.2×10^{17} ions/cm² のみ各成分の磁場依存性を調べるために 0.4 T の磁場を印加した場合の磁場印加型 CEMS 測定を行った。

グラニュー系試料の MR 比を調べるために電磁石を用いて ± 0.8 T または ± 1.2 T の外部磁場を印加した時の電気抵抗の変化を直流二端子法により測定した。印加電圧は、4 V と 40 V であった。以上、全ての実験は室温で行った。

特に本研究では、TEM による注入層の高分解能観察と、注入イオンである ⁵⁷Fe が注入層中に形成する微粒子の物理状態を直接、高感度にかつ効率よく測定できる CEMS とを組み合わせ注入層の状態を評価できることが最大の特徴である。

第4章 鉄超微粒子の形成と磁気特性

4-1 Fe/Al₂O₃

この章は、CEMS、VSM、GXR D および TEM を用いて γ -Al₂O₃ に Fe イオンを注入し、形成された Fe/Al₂O₃ グラニューラー層が優れた TMR 効果を示すことと、他のマトリックス (STO、YSZ、TiO₂、SiO₂ および ZnO) とは違う Fe 微粒子の分散状態をもつことを報告する。

4-1-1 X線回折

Fig.1 に X 線の入射角度を $\theta = 2.5^\circ$ で固定し試料表面(注入層)のみを測定した GXR D パターンを示す。Fe/Al₂O₃ は、 0.8×10^{17} ions/cm² 以上のドーズで約 44.5° 付近に bcc 構造をもつ γ -Fe からの回折ピークが現れている。さらにドーズ量が増加することによって γ -Fe を示す回折ピークの半値幅が小さくなっていることが分かる。すなわち、微粒子の半径が大きくなっている。これら得られたピークをガウス関数と仮定し、Scherrer の式を用いて粒径および格子定数を評価した結果を Table にまとめた。イオン注入法で作製された Fe/Al₂O₃ 中の Fe 微粒子半径は、 0.8×10^{17} ions/cm² で約 4 nm、 1.2×10^{17} ions/cm² で約 7 nm、 1.5×10^{17} ions/cm² で約 8 nm として得られた。この結果は、磁化曲線から求めた最大粒径と良く一致している。一方、格子定数およびピーク位置は、Bulk の γ -Fe の 2.866 nm ($2\theta = 44.67^\circ$) とほぼ同じであることが示された。また、XR D には γ -Fe および γ -Al₂O₃ からのピーク以外は現れなかった。

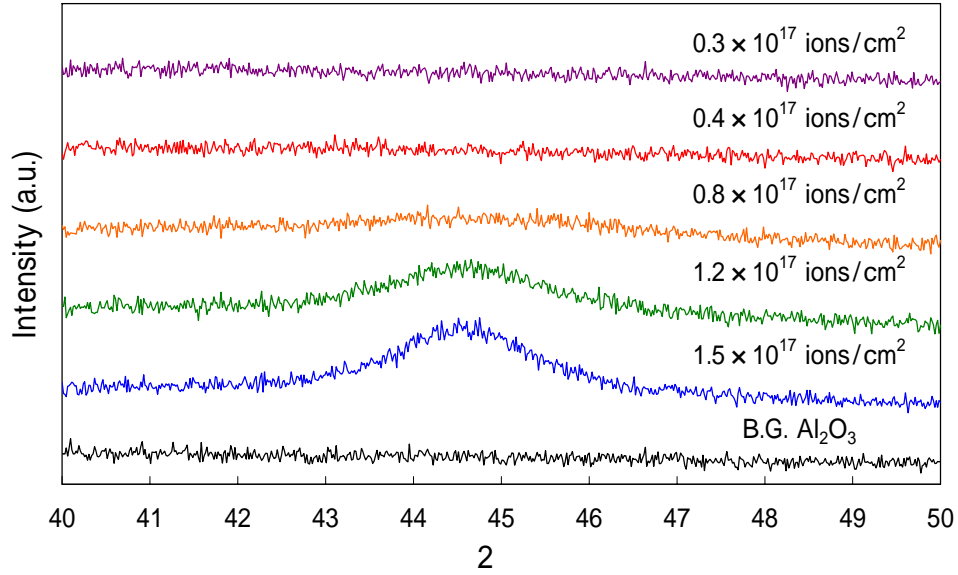


Fig.1 GXR D patterns from the ^{57}Fe ions implanted Al_2O_3 with total dose of 0.3×10^{17} ions/ cm^2 , 0.4×10^{17} ions/ cm^2 , 0.8×10^{17} ions/ cm^2 , 1.2×10^{17} ions/ cm^2 , and 1.5×10^{17} ions/ cm^2 .

Table GXR D analysis for $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ samples prepared by Fe implanted to a total dose of 0.3×10^{17} ions/ cm^2 , 0.4×10^{17} ions/ cm^2 , 0.8×10^{17} ions/ cm^2 , 1.2×10^{17} ions/ cm^2 , and 1.5×10^{17} ions/ cm^2 .

Fe/ Al_2O_3 Dose (ions/ cm^2)	2θ (degree)	Peak Width (degree)	Lattice Parameter (nm)	Granule's Diameter (nm)
0.3×10^{17}	-	-	-	-
0.4×10^{17}	-	-	-	-
0.8×10^{17}	44.808	1.963	0.2858	4.4
1.2×10^{17}	44.631	1.197	0.2869	7.2
1.5×10^{17}	44.589	1.039	0.2871	8.3
Bulk -Fe	44.670	-	0.2866	-

4-1-2 断面 TEM

Fe を 0.8×10^{17} ions/cm² (A) および 1.5×10^{17} ions/cm² (B) まで注入した Fe/Al₂O₃ の断面 TEM 像を Fig.2 に示す。この像から Fe をイオン注入した Fe/Al₂O₃ は、注入層の表面から A 層、B 層、C 層ならびに D 層の合計 4 層に分かれていることが確認できる。そして両ドーズ量とも B 層に微粒子の析出が観察された。またこの B 層は、TRIM コードで計算されたイオン飛程の約 50 nm を中心として、約 50 nm にわたり微粒子が分布している。したがって、⁵⁷Al₂O₃ 中に 100 keV で注入された Fe イオンは、その大部分が表面の A 層を通り抜け B 層に微粒子として析出している。すなわち、熱処理を行わずに Fe イオン注入のみで微粒子が分散されたグラニューラ層が形成されていることが証明された。その上、Fe/Al₂O₃ グラニューラ層は、後の章で論じる他のマトリックスとは明らかに違う微粒子の分散状態をもつ。また TEM 観察から粒径は、 0.8×10^{17} ions/cm² で 3~5 nm、そして 1.5×10^{17} ions/cm² では 3~10 nm と得られた。この結果は、XRD および後で述べる VSM から求めた粒径とも一致している。さらに、 1.5×10^{17} ions/cm² の微粒子距離は、1~2 nm と観察された。一方、A 層および C 層はイオン注入によって形成された Fe リッチな Al₂O₃ のアモルファス層で、D 層はイオン照射によって形成された Al₂O₃ の多結晶であると考えられる。

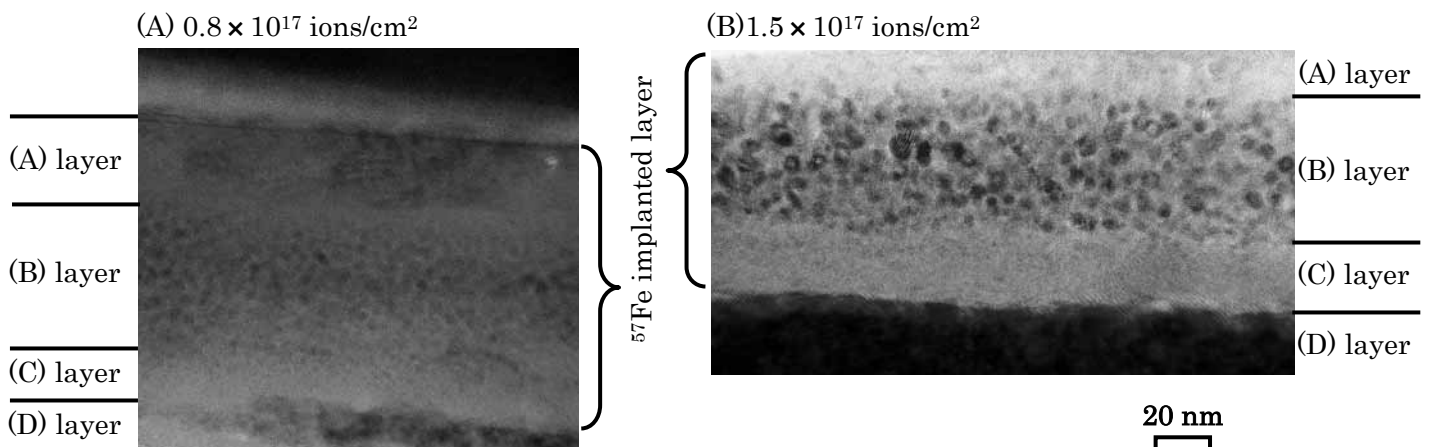


Fig.2 Cross-sectioned TEM micrographs for ⁵⁷Fe implanted ⁵⁷Al₂O₃ with 0.8×10^{17} ions/cm²(A) and 1.5×10^{17} ions/cm²(B).

4-1-3 EDX 解析

Fig.3 に 0.8×10^{17} ions/cm² と Fig.4 に 1.5×10^{17} ions/cm² の Fe/Al₂O₃ グラニューラーから得られた EDX 元素マッピングを示す。ここでは、注入イオンである Fe、基板の構成元素である Al ならびに O、そして C を含めたマッピングを行った。両ドーズ量とも Fe は、表面から約 80 nm 前後にわたり分布しており、C はほとんど観察されなかった。また 0.8×10^{17} ions/cm² まで Fe を注入した場合に O は、Al に比べ僅かに少なく、ドーズ量が増すことでさらに注入層の O および Al が減少している。しかし、TEM 観察の結果では、微粒子の析出が確認されたが、EDX 元素マッピングでは、その析出物が微粒子として確認することは出来なかった。その要因としては、厚さ方向に微細な微粒子が重なっているためと考えられる。

Fig.5 は、Fe/Al₂O₃ グラニューラーの 0.8×10^{17} ions/cm² および 1.5×10^{17} ions/cm² の注入層を EDX を用いて深さ方向の元素分布について測定した元素分析の結果を示す。ここで中央の十字記号は、表面から 50 nm の位置を示しており、Fe、Al、O そして C の合計 4 元素を用いて注入層を評価した。Fig.5 の 0.8×10^{17} ions/cm² (A) および 1.5×10^{17} ions/cm² (B) は、ともに表面から約 90 nm にかけて Fe が分布していることが示されている。一方、基板構成元素の Al および O は、表面から 0.8×10^{17} ions/cm² で 30 nm また、 1.5×10^{17} ions/cm² で 50 nm 付近まで O が Al を上回るが、それ以降はその割合が逆転している。これらの結果は、EDX 元素マッピングとも一致している。また、ドーズ量が増すにつれて表面側に Fe が多く観察された。すなわち、断面 TEM 像と同じく、Fe 微粒子がイオンレンジを中心に析出していることを示唆している。

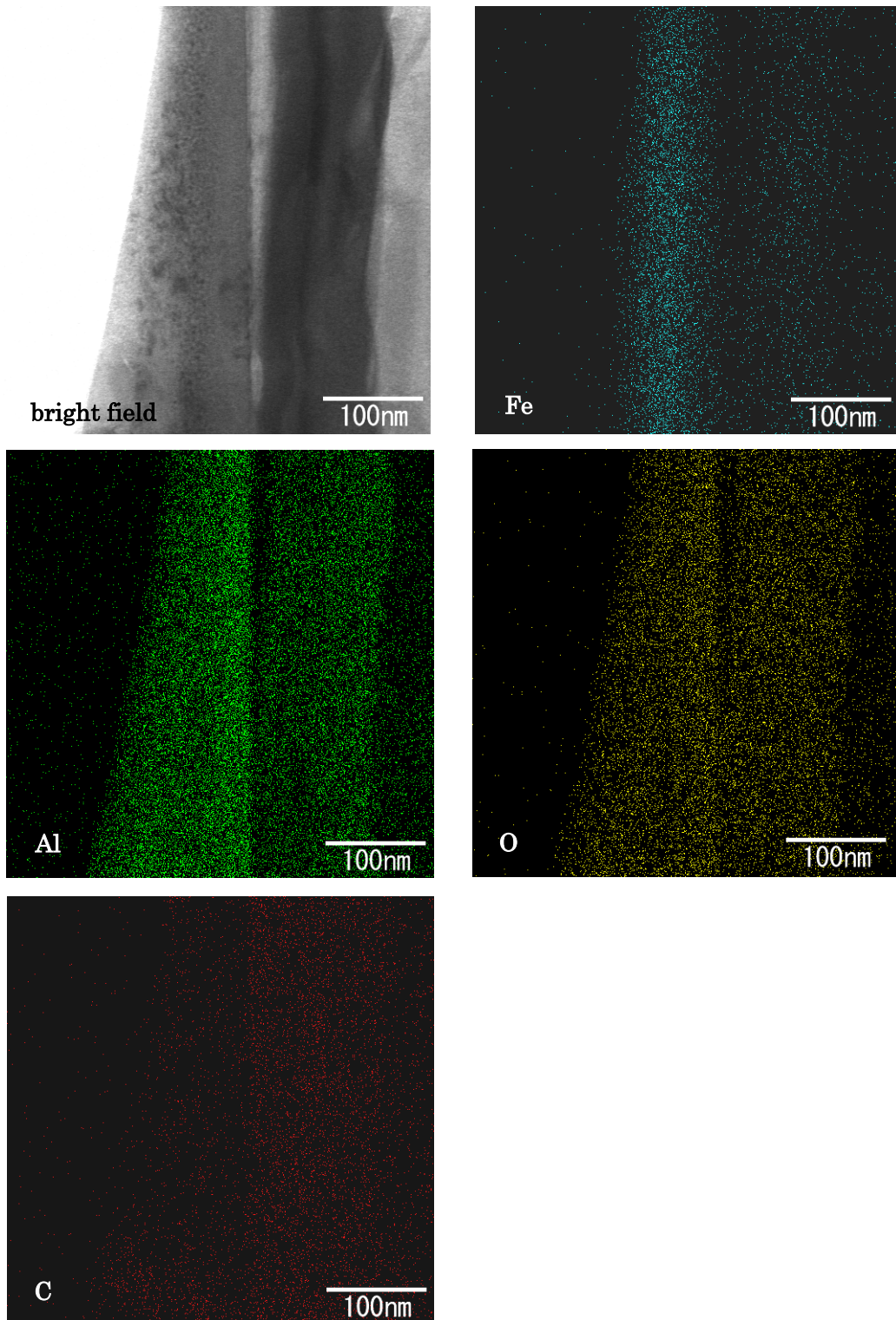


Fig.3 Bright field image and corresponding energy-dispersive X-Ray map for the ^{57}Fe implanted $\text{-Al}_2\text{O}_3$ with 0.8×10^{17} ions/ cm^2 .

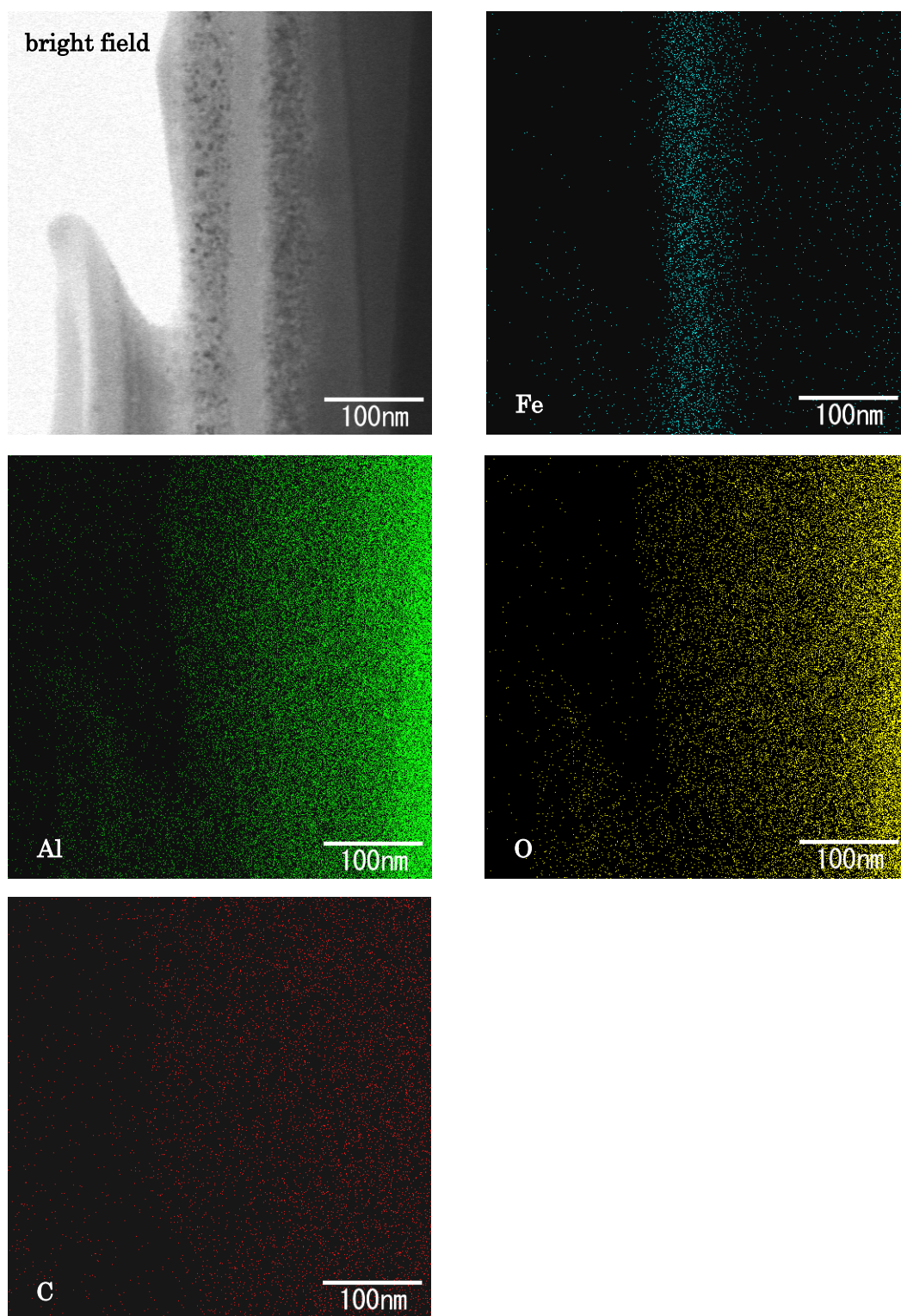


Fig.4 Bright field image and corresponding energy-dispersive X-Ray map for the ^{57}Fe implanted $\text{-Al}_2\text{O}_3$ with 1.5×10^{17} ions/cm 2 .

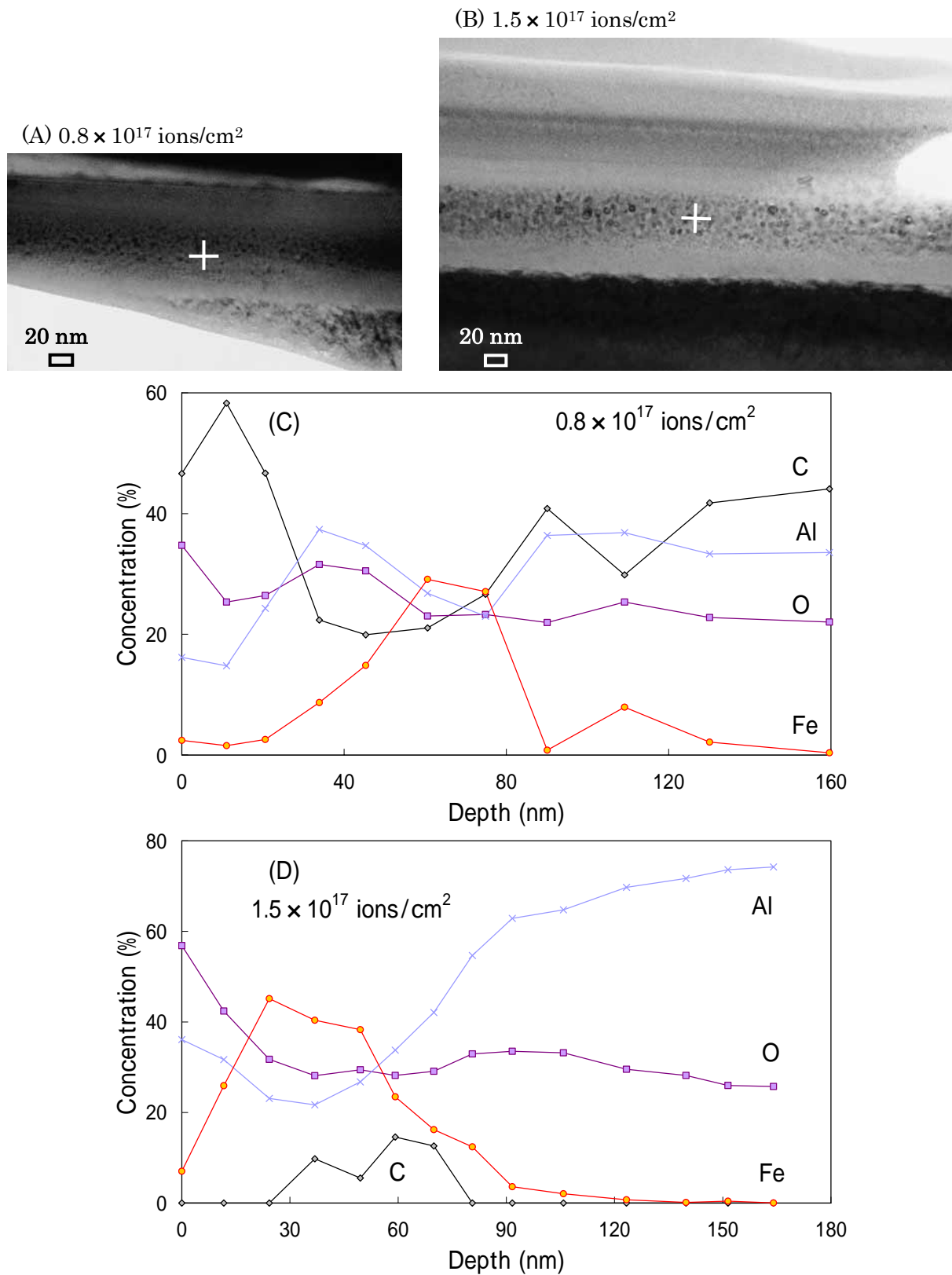


Fig.5 Bright field image and corresponding energy-dispersive X-Ray for the ^{57}Fe implanted $\text{-Al}_2\text{O}_3$ with 0.8×10^{17} ions/cm² (A),(C) and 1.5×10^{17} ions/cm² (B),(D).

4-1-4 CEM スペクトル

Fig.6 は、 ^{57}Fe イオンを 0.3×10^{17} ions/cm 2 から 1.5×10^{17} ions/cm 2 まで注入した Fe/Al $_2$ O $_3$ からの CEM スペクトルを示す。Fe/Al $_2$ O $_3$ は、(A) の 0.3×10^{17} ions/cm 2 なような低いドーズ量でも 0 mm/s 付近に超常磁性を示す $^{\text{I}}\text{-Fe}$ (Fe^0) から成る Singlet、酸化第一鉄 (Fe^{2+}) を示す二つの Doublet (四極子分裂) から成るスペクトルが現れている。この 0 mm/s 付近の Singlet ピークは、 $^{\text{I}}\text{-Fe}$ が nm サイズの微粒子として析出していることを指し示す。二つの Doublet ピークは、イオン注入によって形成された欠陥を含むナノ酸化物コンポジットと考えられる^[1]。そして、Fig.6 (E) は、 1.5×10^{17} ions/cm 2 のドーズまで Fe イオンを注入することで超常磁性成分を消費し、強磁性 ($^{\text{II}}\text{-Fe}$) 成分を示す Sextet が現れている。すなわち、 1.5×10^{17} ions/cm 2 以上のドーズで Fe 微粒子が強磁性を示す微粒子への成長し、超常磁性から強磁性へと転移することが示されている。また、CEMS からは Fe-Al 合金形成を示唆する結果は得られなかった。

これら CEM スペクトルから得られた超微細パラメータを Table にまとめた。この表から 1.5×10^{17} ions/cm 2 まで Fe を注入した Fig.6(E) の内部磁場は、約 29 T と得られ、Bulk の $^{\text{I}}\text{-Fe}$ の内部磁場 (B_{hf}) の 33 T とほぼ一致している。この数 T のわずかな差は、超微粒子による集団励起、すなわち、ナノサイズ $^{\text{I}}\text{-Fe}$ 微粒子の表面効果に起因すると考えられる^[2,3]。また、各成分の面積比 (相対比) を Fig.7 にまとめた。ここで Fe^0_{I} は超常磁性成分、 Fe^0_{II} は強磁性成分、ならびに酸化第一鉄を $\text{Fe}^{2+}_{\text{I}} + \text{Fe}^{2+}_{\text{II}}$ とした。この図から 0.8×10^{17} ions/cm 2 で超常磁性成分が最大となっていることが分かる。一方、ドーズ量が増加すると Doublet 成分はわずかに増加している。次に各 CEM スペクトルから求めた各成分の面積比 (相対比) にドーズ量をかけて絶対量を評価すると、 1.2×10^{17} ions/cm 2 で超常磁性成分が最大となる。すなわち、酸化物絶縁体中に磁性金属微粒子が分散したグラニューラー系の TMR 効果で重要な役割を果たす超常磁性を示す成分が最大となる 1.2×10^{17} ions/cm 2 前後のドーズ量で最大の MR 比を示すことが期待される。

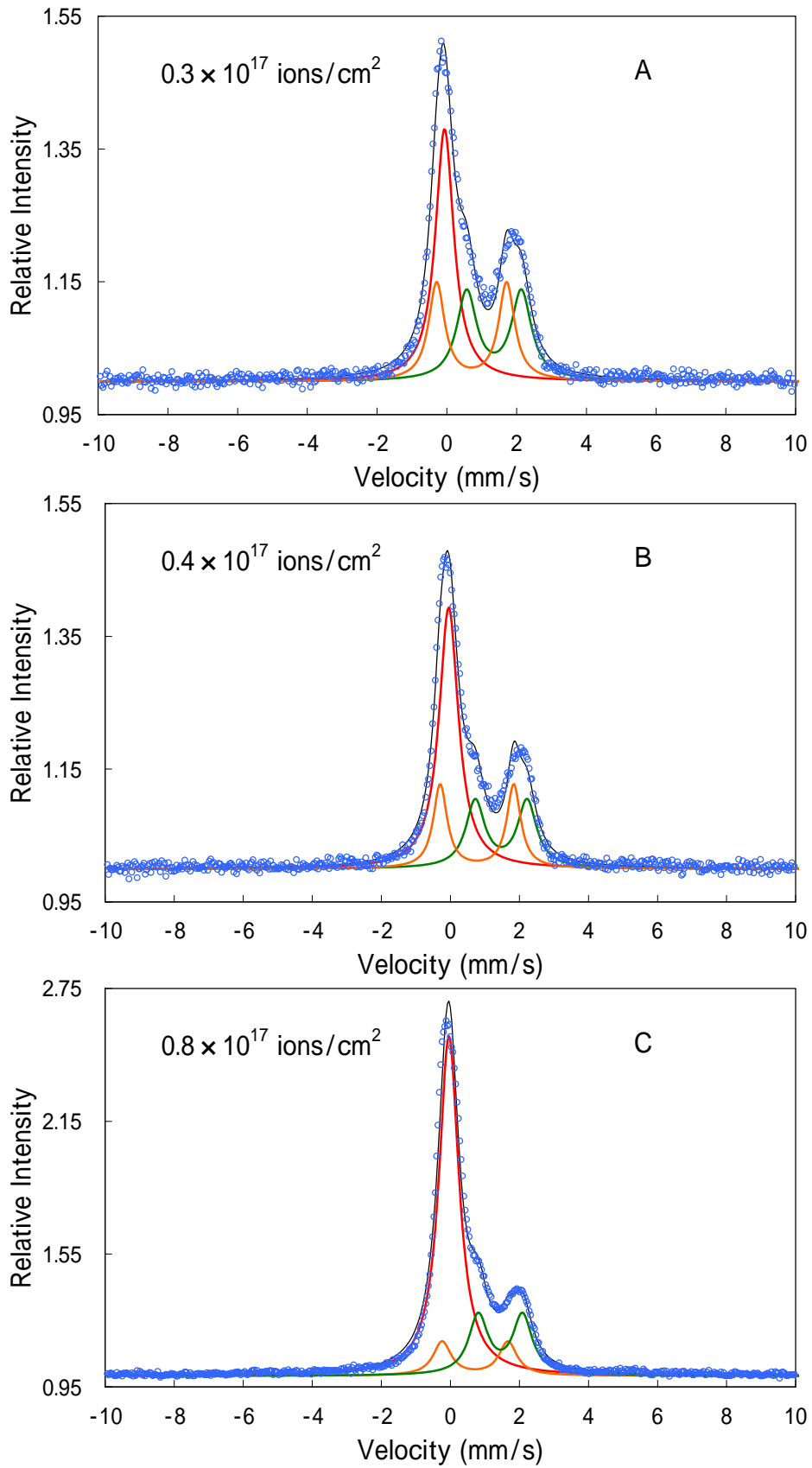


Fig.6 CEMS spectra from the ^{57}Fe implanted $-\text{Al}_2\text{O}_3$ with total doses of 0.3×10^{17} ions/cm 2 (A), 0.4×10^{17} ions/cm 2 (B), 0.8×10^{17} ions/cm 2 (C), 1.2×10^{17} ions/cm 2 (D), and 1.5×10^{17} ions/cm 2 (E).

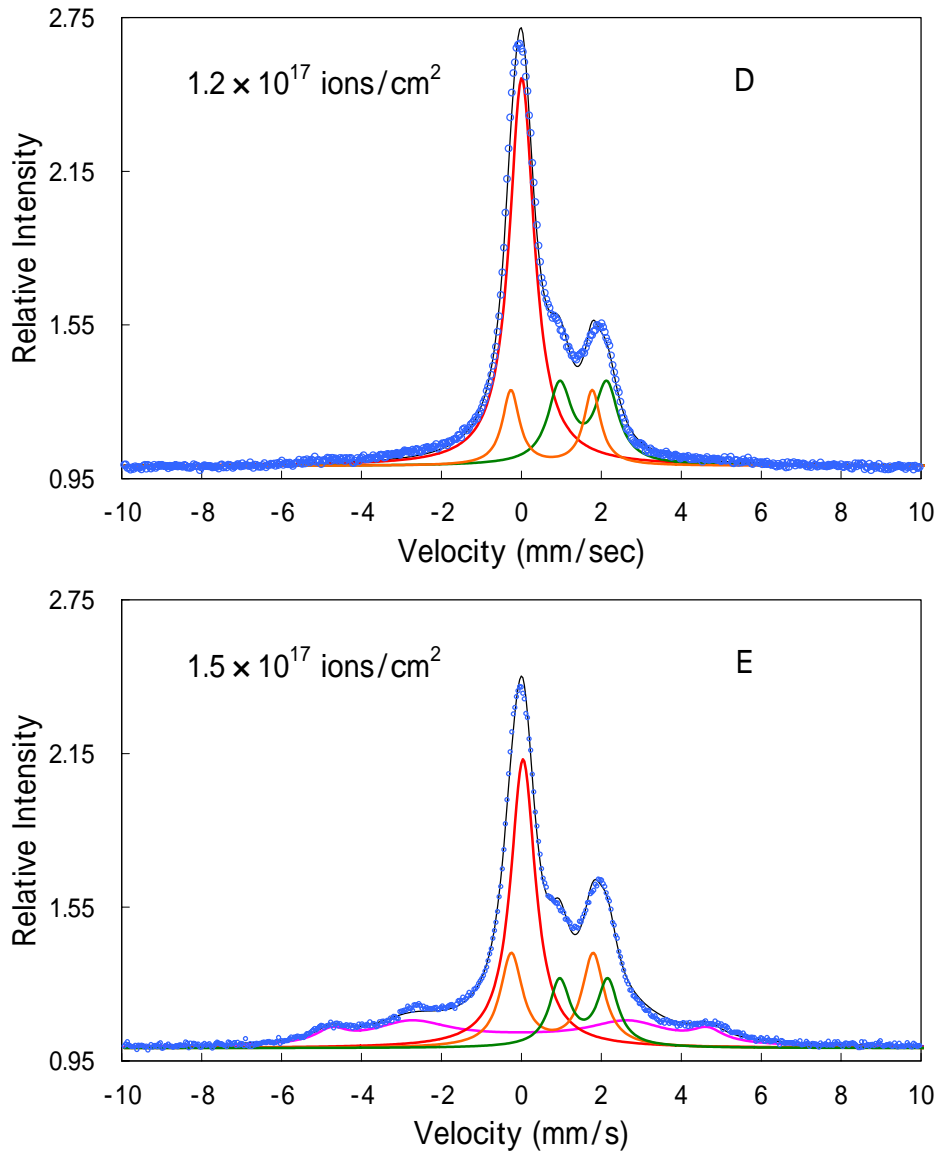


Fig.6 CEMS spectra from the ⁵⁷Fe implanted γ -Al₂O₃ with total doses of 0.3×10^{17} ions/cm² (A), 0.4×10^{17} ions/cm² (B), 0.8×10^{17} ions/cm² (C), 1.2×10^{17} ions/cm² (D), and 1.5×10^{17} ions/cm² (E).

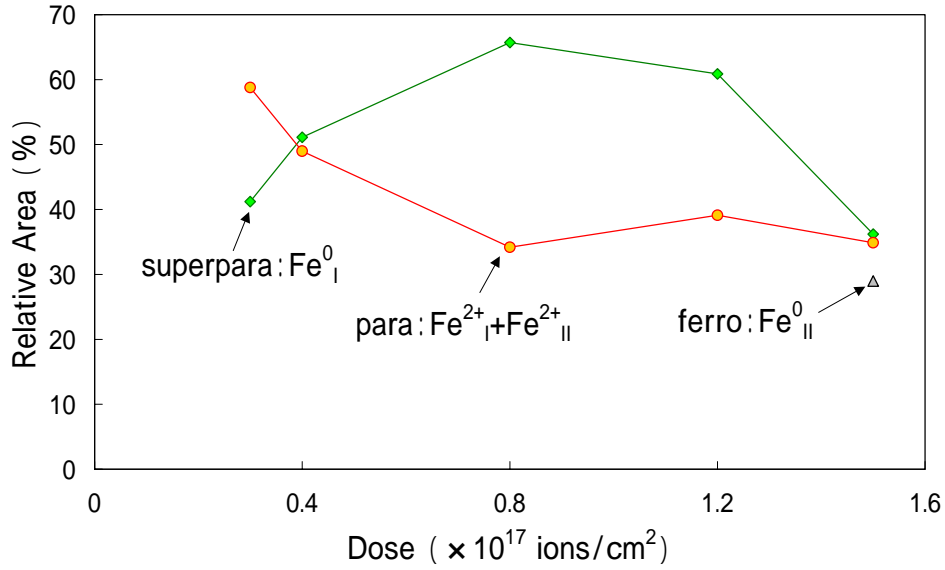


Fig.7 Fractional proportions of iron states present in ⁵⁷Fe implanted Fe/Al₂O₃ granules.

Table Mössbauer parameters for components in CEMS spectra for ⁵⁷Fe implanted in α -Al₂O₃.

Component		Fe/Al ₂ O ₃ Dose (ions/cm ²)				
		0.3 $\times 10^{17}$	0.4 $\times 10^{17}$	0.8 $\times 10^{17}$	1.2 $\times 10^{17}$	1.5 $\times 10^{17}$
Fe ⁰ _I Singlet (superpara)	<i>I.S.</i> δ (mm/s)	-0.07	-0.05	-0.04	0.01	0.04
	W (mm/s)	0.64	0.68	0.70	0.76	0.75
	R (%)	41.20	51.10	65.70	60.90	36.20
Fe ²⁺ _I Doublet (para)	<i>I.S.</i> δ (mm/s)	0.71	0.77	0.71	0.75	0.77
	<i>Q.S.</i> ΔE_{eg} (mm/s)	2.01	2.13	1.91	2.03	2.05
	W (mm/s)	0.56	0.66	0.63	0.51	0.68
	R (%)	27.70	23.40	11.80	15.90	21.00
Fe ²⁺ _{II} Doublet (para)	<i>I.S.</i> δ (mm/s)	1.35	1.47	1.45	1.55	1.56
	<i>Q.S.</i> ΔE_{eg} (mm/s)	1.57	1.50	1.28	1.17	1.20
	W (mm/s)	0.69	0.66	0.68	0.71	0.63
	R (%)	31.10	25.60	22.40	23.20	13.90
Fe ⁰ _{II} Sextet (ferro)	<i>I.S.</i> δ (mm/s)	-	-	-	-	-0.05
	R (%)	-	-	-	-	29.00
	H.F. (T)	-	-	-	-	29.23

I.S.=Isomer Shift, *Q.S.*=Quadrupole Splitting, W=Line Width, R=Relative Area, H.F.=Hyperfine Field

4-1-5 VSM 解析

Fig.8 は、 0.8×10^{17} ions/cm² から 1.5×10^{17} ions/cm² まで Fe を注入した Fe/Al₂O₃ グラニューラーに外部磁場 H を最大 ± 1.5 T まで印加した場合の磁化 (M-H) 曲線を示す。ここでは、イオン注入層に平行に外部磁場を印加した場合を 0° また垂直に印加した場合を 90° として示す。(A) の 0.8×10^{17} ions/cm² は、磁場を 0° または 90° 方向に印加した場合の M-H 曲線は、どちらもヒステリシスがなく、磁化も飽和していない。すなわち、Fe 微粒子が超微粒子であるために磁場を印加しても強磁性的に振舞わず超常磁性的挙動を示している。次に 1.2×10^{17} ions/cm² まで注入した Fig.8 (B) は、 0° 方向に磁場を印加した場合にヒステリシスが現れ、Fig.8 (A) と比べ M-H 曲線も飽和傾向を示している。したがって、 1.2×10^{17} ions/cm² は、磁場を印加することで強磁性を示すサイズの微粒子が存在している。さらにドーズ量が増した Fig.8 (C) も同じく、面内方向に対してヒステリシスを持ち、加えて磁化が飽和し超常磁性緩和のブロックが引き起こされており、CEM スペクトルの結果とも一致している。また、水平方向に磁場を印加した場合に磁化が飽和しやすいことから水平方向に磁化容易軸をもつ微粒子、すなわち楕円形状の微粒子が形成されていることを示唆している^[4]。しかし、Fig.8(A) の M-H 曲線は、磁場印加方向に対する依存性を示さない。すなわち、 0.8×10^{17} ions/cm² 注入した Fe/Al₂O₃ は、形状磁気異方性を示す微粒子が形成されていない。

超常磁性を示す磁化曲線は、その系の飽和磁化と Langevin 関数を用いて粒径を評価することができることが知られている^[5]。 0° 方向に磁場を印加した磁化曲線から求めた Fe 微粒子の粒径は、Fig.8 (A) が約 2 nm と約 4 nm、Fig.8 (B) が約 3 nm と約 7 nm、そして Fig.8 (C) が約 3 nm と約 9 nm のそれぞれ二種類の粒径からなると評価された。したがって、Fe/Al₂O₃ 中の微粒子は、双峰的な二つの集団をもつことが考えられる。さらに、約 3 nm 以下の微粒子では形状磁気異方性を示さない球形の微粒子として析出していることが示唆される。

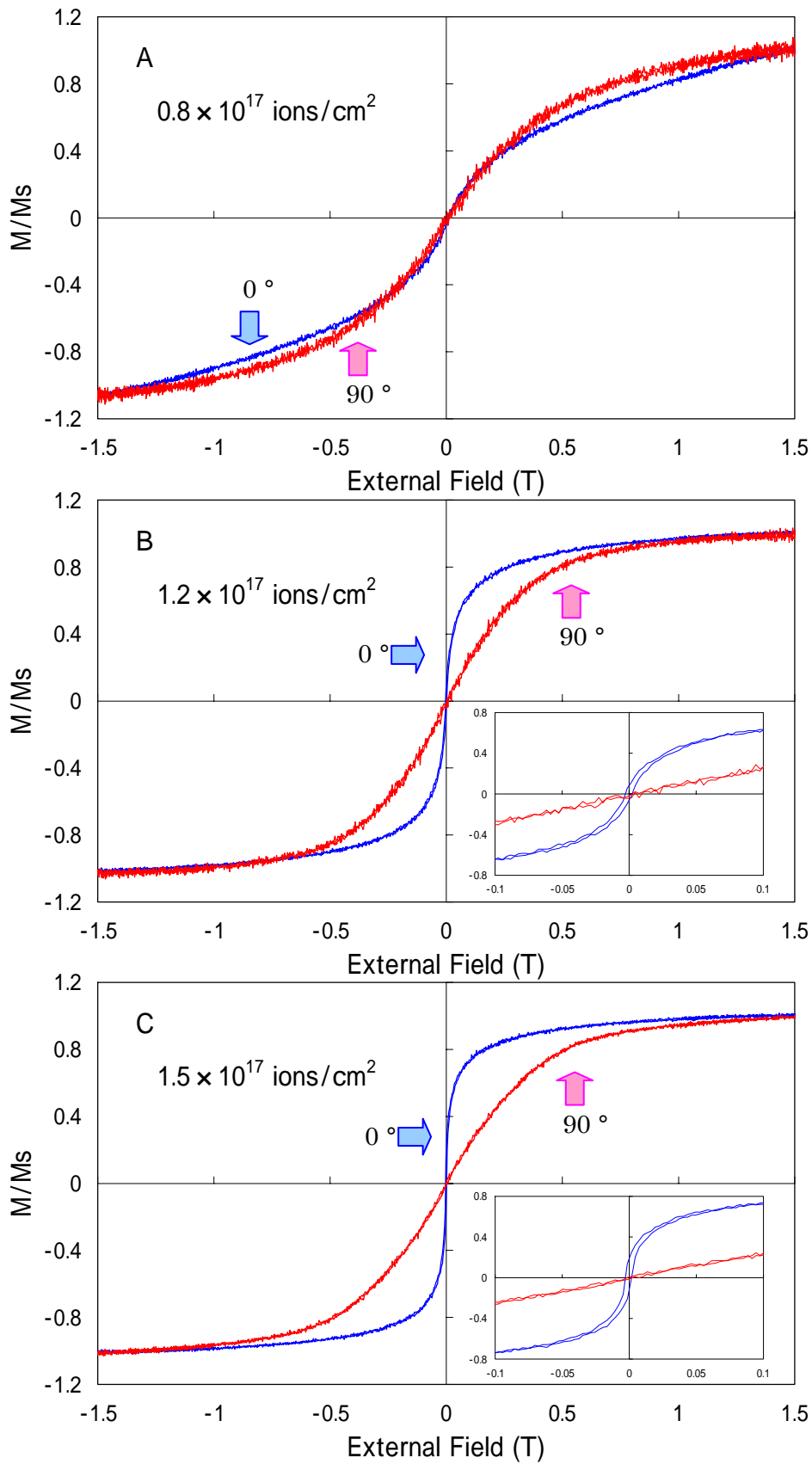


Fig.8 Magnetization curves for the Fe/Al₂O₃ granules with a dose of 0.8×10^{17} ions/cm² (A), 1.2×10^{17} ions/cm² (B), and 1.5×10^{17} ions/cm² (C), in perpendicular (90°) and in-plane field (0°).

4-1-6 MR 比

Fe を 0.8×10^{17} ions/cm² (A)、 1.2×10^{17} ions/cm² (B)、 1.5×10^{17} ions/cm² (C) および 2.0×10^{17} ions/cm² (D) まで注入した Fe/Al₂O₃ からの MR 曲線を Fig.9 に示す。また、本多らによるとスパッタ法で作製されたグラニューラー層の MR 比は、各粒子サイズの磁化 (M) の二乗和に比例すると提言されており^[5]、その曲線も併せて示した。ここで、色のついた丸は測定値で、実線は本多らの提言により求めた計算値である。Table には 0.8×10^{17} ions/cm² から 3.5×10^{17} ions/cm² まで Fe を注入した Fe/Al₂O₃ の MR 比の結果をまとめた。その結果、Fe/Al₂O₃ グラニューラーは、 1.0×10^{17} ions/cm² 付近でもっとも高い MR 比を示すことが分かる。これは、CEMS および VSM の結果とも一致している。さらに注目すべきことは、 γ -Al₂O₃ は 3.5×10^{17} ions/cm² まで Fe イオンを注入したにもかかわらず約 2% の MR 比を示すことである。すなわち、超常磁性から強磁性への転移が起こる 1.5×10^{17} ions/cm² の 2 倍以上のドーズにおいても超常磁性を示す微粒子が存在している。スパッタ法で作製されていた Fe-Al-O、Fe-Mg-O および Fe-SiO₂ グラニューラーの層 MR 比は、約 4 ~ 3% の間であった^[5,6]。しかし、イオン注入法をもちいて作製された Fe/Al₂O₃ は、最大で約 8% とスパッタ法で作製されたグラニューラー層の二倍の値が示された。したがって、イオン注入法が TMR 効果に優れたグラニューラー層を形成できることが示された。また、本多らの提言どおり、 2.0×10^{17} ions/cm² まで注入した Fe/Al₂O₃ は、磁化の二乗和と一致している。しかし、イオン注入法で作製されたグラニューラー試料の MR 曲線は、ドーズ量が増すにつれてこれと一致しなくなると報告されている^[7]。本多らは、スパッタ法で作製した Fe-SiO₂ グラニューラーを 50 K ~ 300 K の間で MR 測定を行い磁化の二乗和でフィットし、その結果 40 K においては両者が一致しないことを報告し、その原因が温度を下げることで超常磁性微粒子が強磁性的を示すことに起因すると提案している^[5]。

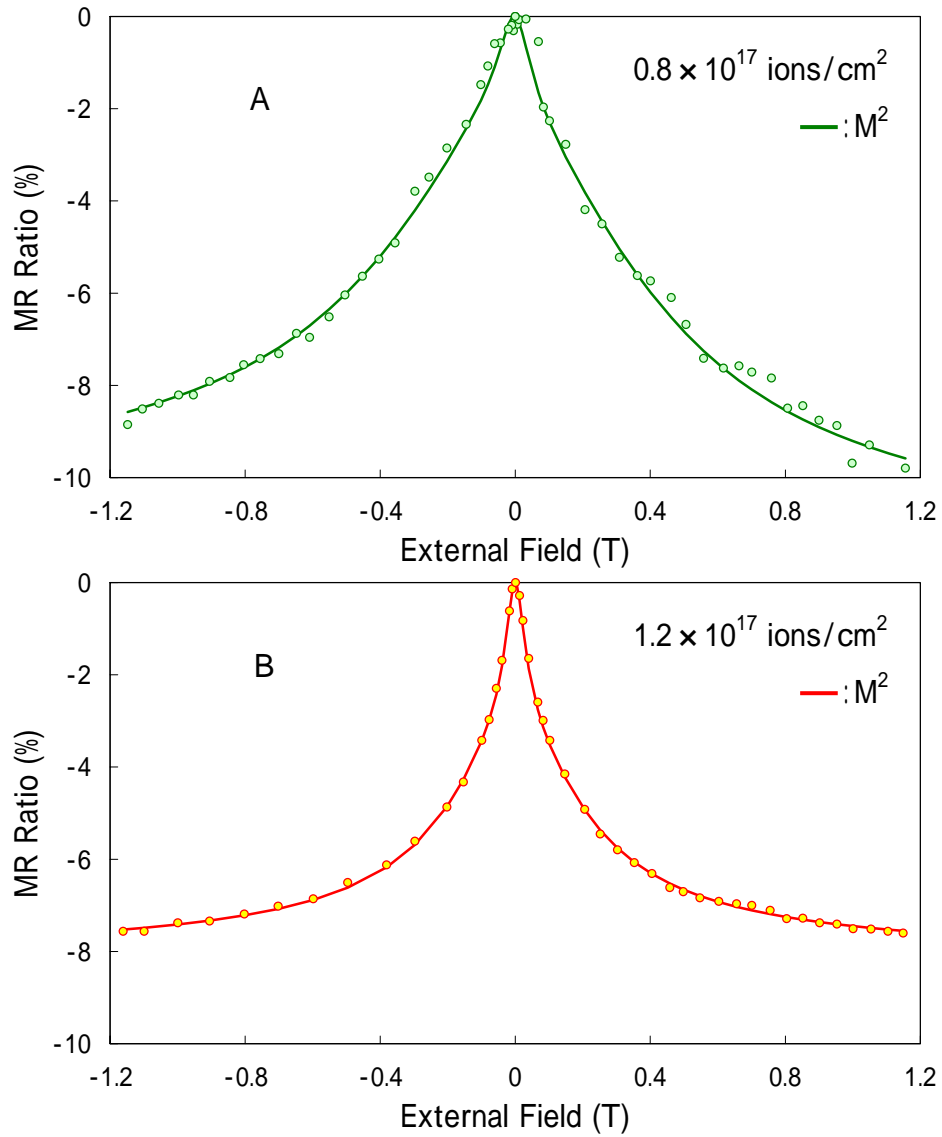


Fig.9 MR curves for the Fe/Al₂O₃ granules with a dose of 0.8×10^{17} ions/cm² (A), 1.2×10^{17} ions/cm² (B), 1.5×10^{17} ions/cm² (C), and 2.0×10^{17} ions/cm² with applied in-plane field (0°).

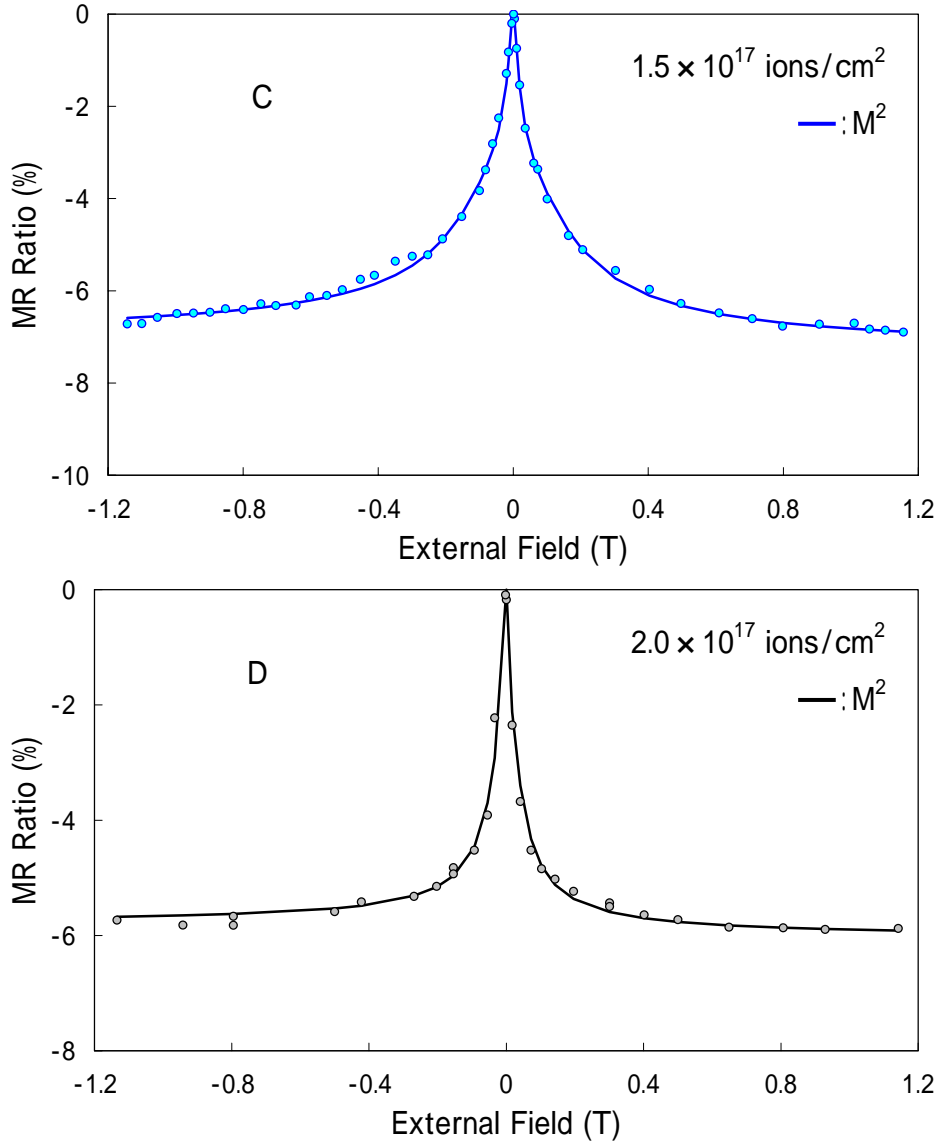


Fig.9 MR curves for the Fe/Al₂O₃ granules with a dose of 0.8×10^{17} ions/cm² (A), 1.2×10^{17} ions/cm² (B), 1.5×10^{17} ions/cm² (C), and 2.0×10^{17} ions/cm² with applied in-plane field (0 °).

Table MR Ratio in Fe/Al₂O₃ granules with changing dose of Fe implanted.

Dose (ions/cm ²)	R ₀ (zero applied field)	MR Ratio (%)
0.8×10^{17}	101 (GΩ)	8.0
1.1×10^{17}	19 (GΩ)	7.8
1.2×10^{17}	12 (GΩ)	7.5
1.5×10^{17}	750 (MΩ)	6.0
2.0×10^{17}	490 (MΩ)	5.8
3.0×10^{17}	13 (MΩ)	3.5
3.5×10^{17}	1.4 (MΩ)	2.2

ここで、MR比と微粒子分散状態について考察する。グラニューラー系の TMR 効果は、スピン分極率^[8]や微粒子の分散状態、粒径などに依存する。スパッタ法で作製された Fe 基-非金属グラニューラー層の粒径は、1~3 nm 程度である^[5,9]。しかし、イオン注入法で作製された微粒子は、ドーズ量に依存するが 1.5×10^{17} ions/cm² において大きいもので 10 nm 前後と得られている。しかし、その MR 比は Fe-SiO₂ や Fe-Al-O を凌いでいる。この原因の一つとしては、断面 TEM 像で観察されたように微粒子がイオン飛程付近に析出する Fe/Al₂O₃ の独特な微粒子の分散状態に起因すると考えられる。すなわち、ドーズ量が増すとイオン飛程付近の微粒子は強磁性微粒子へと成長するが、Fig.2 中の Fe リッチな Al₂O₃ アモルファス層の (A) 層および (C) 層の Fe 濃度も増加するため、この二つの層に超常磁性微粒子が析出していることが示唆される。したがって、 3.5×10^{17} ions/cm² のような高ドーズでは、超常磁性微粒子によるトンネル伝導と Table に示した零磁場での電気抵抗の減少から導かれる強磁性微粒子が繋がったパーコレーション現象による金属伝導^[10]の二つから MR 比が得られると考えられる。

4-1-7 結論

本研究は、CEMS 測定と TEM 観察を組み合わせることでイオン注入法で作製された Fe/Al₂O₃ グラニューラー層について調べ、イオン注入法が TMR 効果を示すグラニューラー層の形成に極めて有効な手法であることを明らかにした。すなわち、Fe/Al₂O₃ は、 1.5×10^{17} ions/cm² 以上のドーズで超常磁性から強磁性への転移が起こり、かつ 4 nm 程度の粒径をもつ 1.0×10^{17} ions/cm² 前後のドーズ量で最高の MR 比が示された。Fe/Al₂O₃ の注入層は、イオン飛程を中心に微粒子が密に集積しており、また 4 層に分かれているという特異な構造が観察された。これらのことから高い MR 比を与える原因であると考えられる。また、Fe-Al および Fe-Al-O 系合金の形成は確認されなかった。

Reference

- [1] C.J. McHargue, P.S. Sklad, C.W. White, G.C. Farlow, A. Perez, and G. Marest, *J. Mater. Res.*, Vol.6, No.10, pp.2145-2159 (1991).
- [2] F. Bødker and S. Mørup, *Hyperfine Interact*, Vol.93, No.1, pp.1421-1425 (1994).
- [3] F. Bødker, S. Mørup, C.A. Oxborrow, S. Linderoth, M.B. Madsen, and J.W. Niemantsverdriet, *J. Phys. Condens. Matter* 4, pp.6555-6568 (1992).
- [4] H. Wakabayashi, T. Hirai, T. Toriyama, N. Hayashi, and I. Sakamoto, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 189/170, pp.515-520 (2002).
- [5] S. Honda, T. Okada, and M. Nawate, *Phys. Rev. B* 56, pp.22 (1997).
- [6] 三谷誠司, 真谷康隆, 大沼繫弘, 藤森啓安, 日本応用磁気学会誌 21, pp.465-468 (1997).
- [7] N. Hayashi, to be published
- [8] H. Fujimori, S. Mitani, and K. Takanashi, *Mat. Sci. Eng.* A267, pp184-192 (1999).
- [9] N. Hayashi, T. Moriwaki, I. Sakamoto, T. Toriyama and H. Wakabayashi, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* 206, pp.1066-1071 (2003).
- [10] 山田均, ニチアス技術時報, No.333, 5号, (2002).

4-2 Fe/STO

この章は、CEMS、VSM、XRD および TEM を用いて 100 keV で Fe イオンを注入した SrTiO₃ (STO) 表面の組成と磁気特性について調べた。Fe/STO は、Fe イオンを注入することですべてのドーズ量で注入層がアモルファスとなることと、注入層全体に微粒子が析出していることを報告する。

4-2-1 X線回折

Fe を 1.5×10^{17} ions/cm² まで注入した Fe/STO の GXR D パターンを Fig.1 に示す。Fe/STO は、Fe を注入することで 30° 付近に STO の (100) 面がアモルファス化したと考えられるブロードなピークと 0.8×10^{17} ions/cm² 以上で 44.5° 付近に bcc 構造をもつ γ -Fe の (110) 面からなる回折ピークが現れている。また 44.5° 付近のピークの幅は、ドーズ量が増すにつれて減少しており、微粒子が粗大化していることを指し示している。この GXR D パターンをガウス関数と仮定し 4-1-1 節の Fe/Al₂O₃ グラニュラーと同じく Scherre の式を用いて粒径および各パラメータを求め、Table にまとめた。その結果、格子定数は、Bulk の γ -Fe の 2.866 nm とほぼ一致し、また同ドーズ量の Fe/Al₂O₃ グラニュラーに比べ、約 1~2 nm 程度大きい鉄微粒子が形成されていることが分かった。すなわち、Fe/STO は、 γ -Al₂O₃ 中の Fe 微粒子に比べ成長しやすいことが示された。

Table GXR D analysis for Fe/STO samples prepared by Fe implanted to a total dose of 0.8×10^{17} ions/cm², 1.2×10^{17} ions/cm², and 1.5×10^{17} ions/cm².

Fe/STO Dose (ions/cm ²)	2 θ (degree)	Peak Width (degree)	Lattice Parameter (nm)	Granule's Diameter (nm)
0.8×10^{17}	44.734	1.730	0.2863	5.0
1.2×10^{17}	44.532	0.919	0.2875	9.3
1.5×10^{17}	44.569	0.859	0.2873	10.0
Bulk γ -Fe	44.670	-	0.2866	-

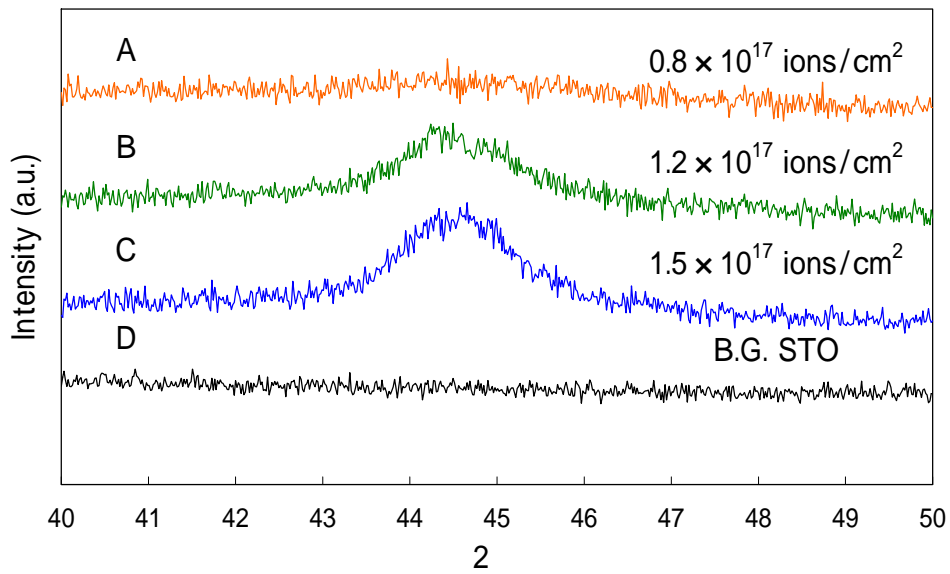
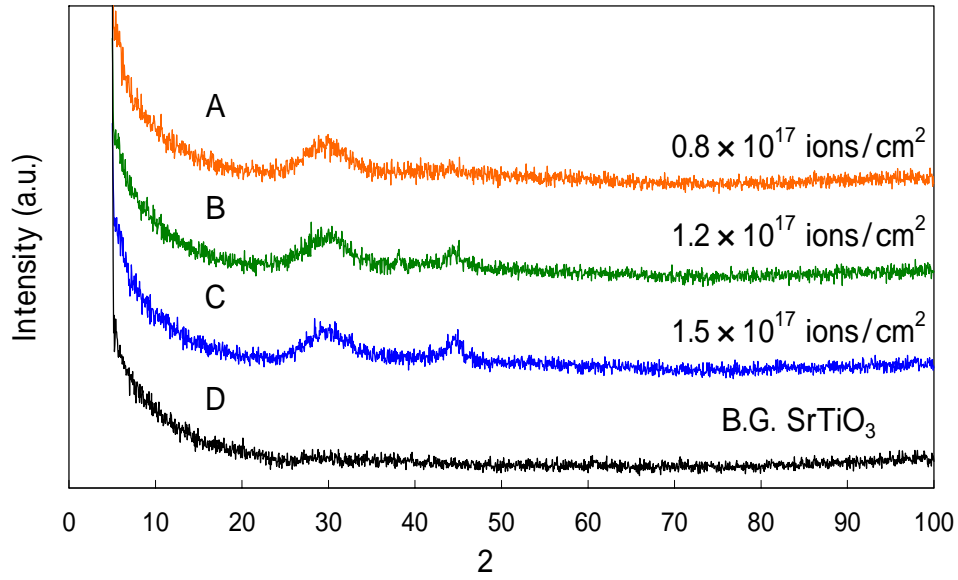


Fig.1 GXR D patterns from the ⁵⁷Fe ions implanted STO with total dose of 0.8×10^{17} ions/cm², 1.2×10^{17} ions/cm², and 1.5×10^{17} ions/cm².

4-2-2 断面 TEM

Fig.2 は、 0.8×10^{17} ions/cm² (A) ならびに 1.5×10^{17} ions/cm² (B) まで Fe を注入した Fe/STO からの断面 TEM 像を示す。Fe/STO の注入層は、TRIM code で計算されたイオンの注入分布とほぼ同じ約 100 nm であった。注入層は、XRD の結果と同じく 0.8×10^{17} ions/cm²(A)と 1.5×10^{17} ions/cm²(B)ともにアモルファス層を形成し、その層の中に微粒子の析出が確認された。Fe/STO は、表面から A、B、そして C の 3 層に分かれており、特に A 層中に微粒子の析出が観察された。またこの A 層の距離は、4-1-1 節で論じた Fe/Al₂O₃ (B 層) の約 1.4 倍にあたる 76 nm であった。すなわち、Fe/STO は、注入層のほぼ全体に微粒子が析出している。また、B 層は Fe を含んだアモルファス層で、C 層はイオン照射によって形成された STO の多結晶である。Fig.2 (B) に示す Fe を 1.5×10^{17} ions/cm² まで注入した場合の微粒子の粒径サイズは、3 ~ 10 nm 程度であり、その微粒子間距離は、0.9 ~ 5.5 nm 程度と観察された。この結果は、GXRD および後で述べる VSM から評価された粒径とも一致している。

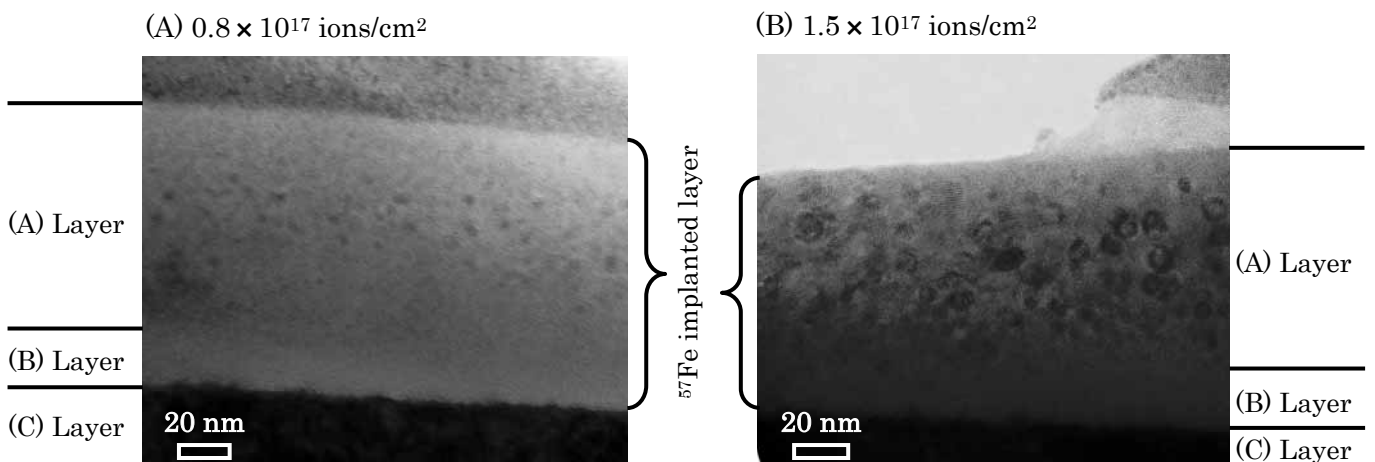


Fig.2 Cross-sectioned TEM micrographs for ⁵⁷Fe implanted STO with 0.8×10^{17} ions/cm²(A) and 1.5×10^{17} ions/cm²(B).

4-2-3 EDX 解析

Fig.3 に 0.8×10^{17} ions/cm² および Fig.4 に 1.5×10^{17} ions/cm² の Fe/STO から得られた EDX 元素マッピングを示す。ここでは、C と注入イオンである Fe、基板の構成元素である Sr、Ti および O を選択し分析を行った。Fig.3 ならびに Fig.4 とともに注入層の表面から約 70 nm にかけて Fe が分布していることが確認された。しかしながら、Fe は、断面 TEM 像で見られたような微粒子としては観察されなかった。この要因としては、厚さ方向に微細な微粒子が並んでいるためかもしれない。

Fig.5 は、Fe/STO の 0.8×10^{17} ions/cm² (A) および 1.5×10^{17} ions/cm² (B) の注入層の深さ方向に対して EDX で分析した結果を示す。また、ここでは C と注入イオンである Fe ならびに基板の構成元素である Sr、Ti および O を選択し元素分析を行った。断面 TEM 像の中心にある十字記号は、TRIM code で計算されたイオン飛程である約 50 nm を示しており、注入した Fe のピーク位置とほぼ同じであることが示された。

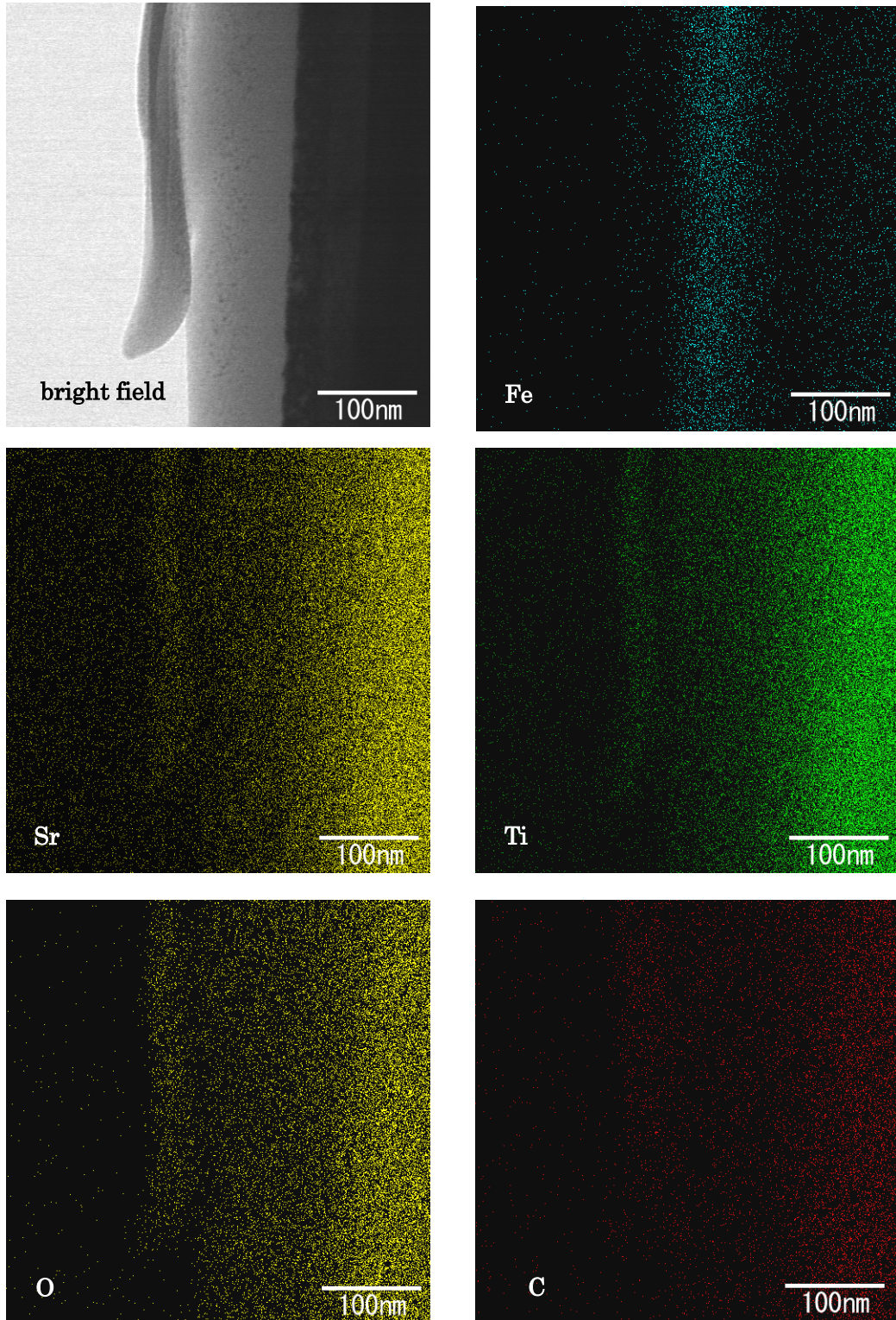


Fig.3 Bright field image and corresponding energy-dispersive X-Ray map for the ^{57}Fe implanted STO with 0.8×10^{17} ions/cm 2 .

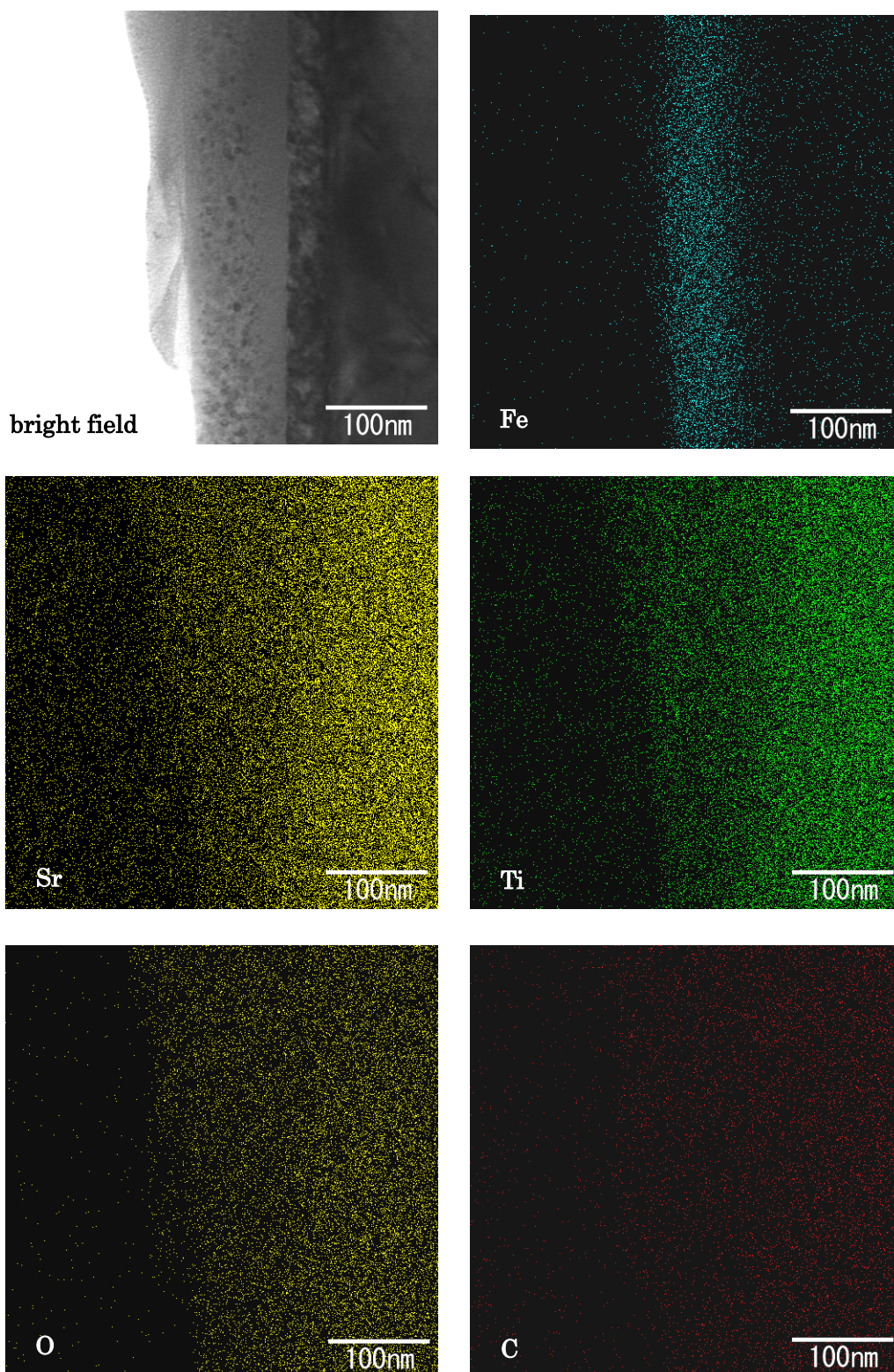
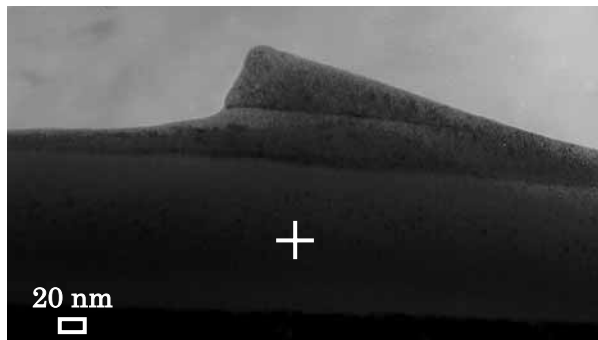


Fig.4 Bright field image and corresponding energy-dispersive X-Ray map for the ^{57}Fe implanted STO with 1.5×10^{17} ions/cm 2 .

(A) 0.8×10^{17} ions/cm²



(B) 1.5×10^{17} ions/cm²

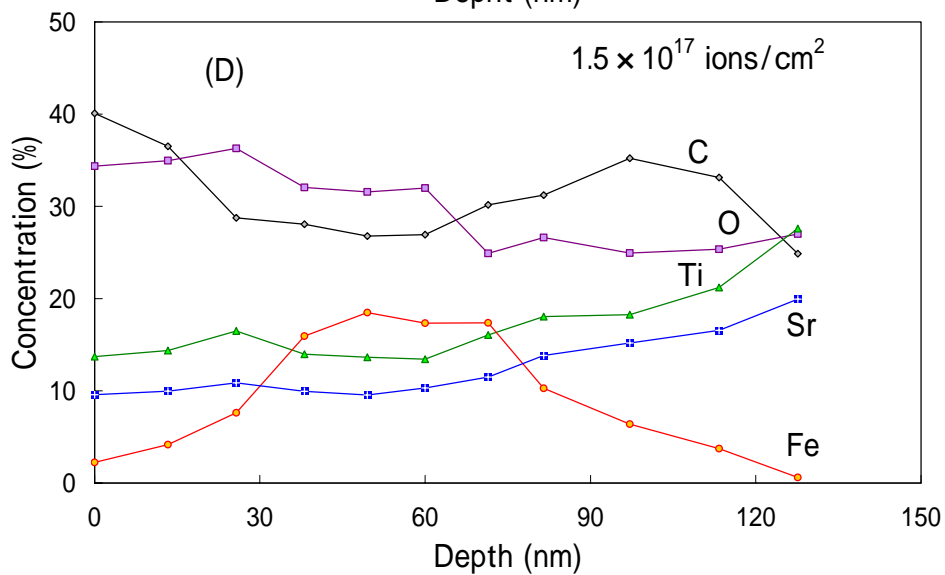
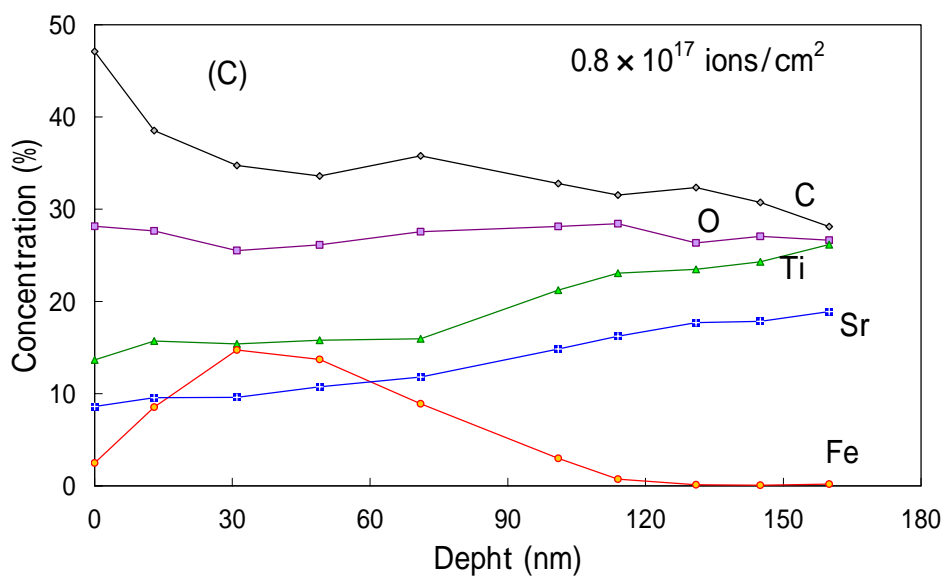
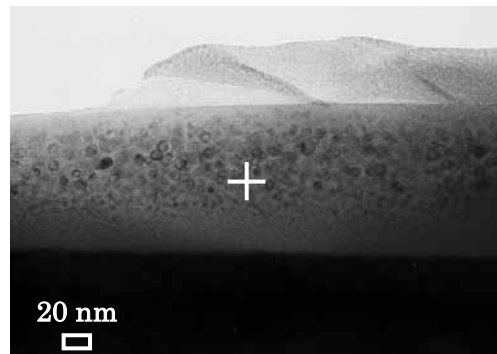


Fig.5 Bright field image and corresponding energy-dispersive X-Ray for the ⁵⁷Fe implanted STO with 0.8×10^{17} ions/cm² (A),(C) and 1.5×10^{17} ions/cm² (B),(D).

4-2-4 RBS と PIXE による注入層評価

0.8×10^{17} ions/cm² から 1.5×10^{17} ions/cm² まで Fe を注入した Fe/STO グラニューラーの RBS 測定の結果を Fig.6 に、また同時に測定を行った PIXE の結果を Fig.7 に示す。Fig.6 からすべての Fe/STO グラニューラー試料に Fe のスペクトルが現れており、このスペクトルの幅から Fe の注入深さを評価した。その結果、 0.8×10^{17} ions/cm² (A) で約 87 nm、 1.2×10^{17} ions/cm² (B) で約 89 nm、そして 1.5×10^{17} ions/cm² (C) で約 93 nm と計算され、TEM および TRIM code の結果とほぼ一致している。また、ドーズ量による深さの違いは、注入層での Fe 濃度の差だと考えられる。一方、Sr 元素は、ランダム測定とチャネリング測定での Count に大きな変化が現れていない。すなわち、注入層の結晶構造が、アモルファスになっていることを指し示す。なぜなら、STO の B.G. から得られたスペクトルが示すように結晶性があるならば、チャネリング測定では、Count が大幅に減少するためである。その上、Fe/STO グラニューラーは、STO の B.G. との比較で、Fe イオン注入後に Sr 元素が減少していることも示している。加えて、PIXE は、ランダム測定とチャネリング測定ともに Fe の Count に大きな変化が見られないことから Fe は、Fe 微粒子として注入層にランダムに存在していることが分かった。PIXE は、物質によって異なる特性 X 線のエネルギーを測定しているので、もし Fe 原子が置換されているならば測定 Count に変化が現れる。したがって、100 keV で 1.5×10^{17} ions/cm² まで Fe を注入した Fe/STO では、基板構成元素との置換が起こらないことが考えられる。

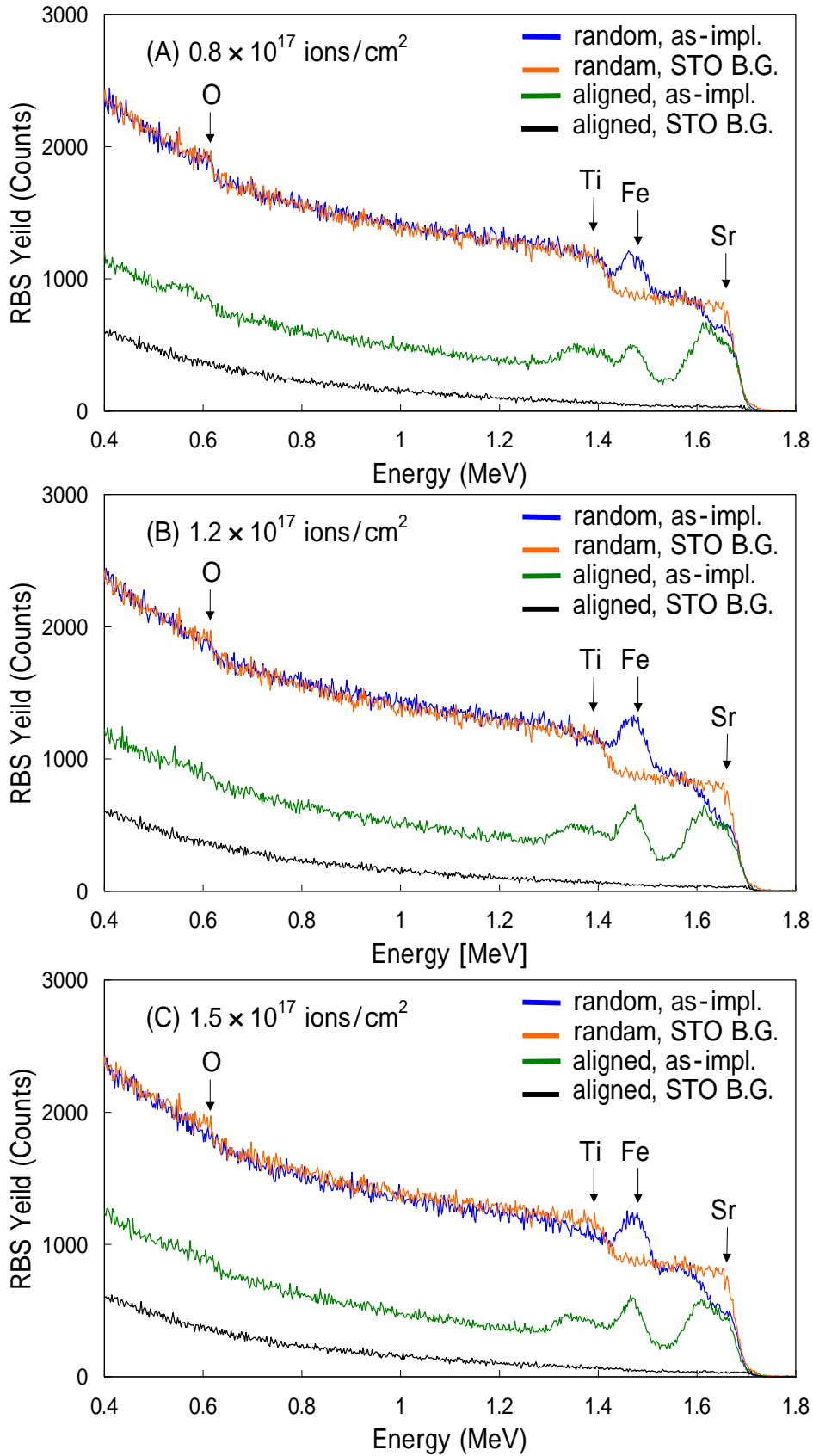


Fig.6 RBS-ion channeling spectra for the ^{57}Fe implanted STO with 0.8×10^{17} ions/cm² (A), 1.2×10^{17} ions/cm² (B), and 1.5×10^{17} ions/cm² (C).

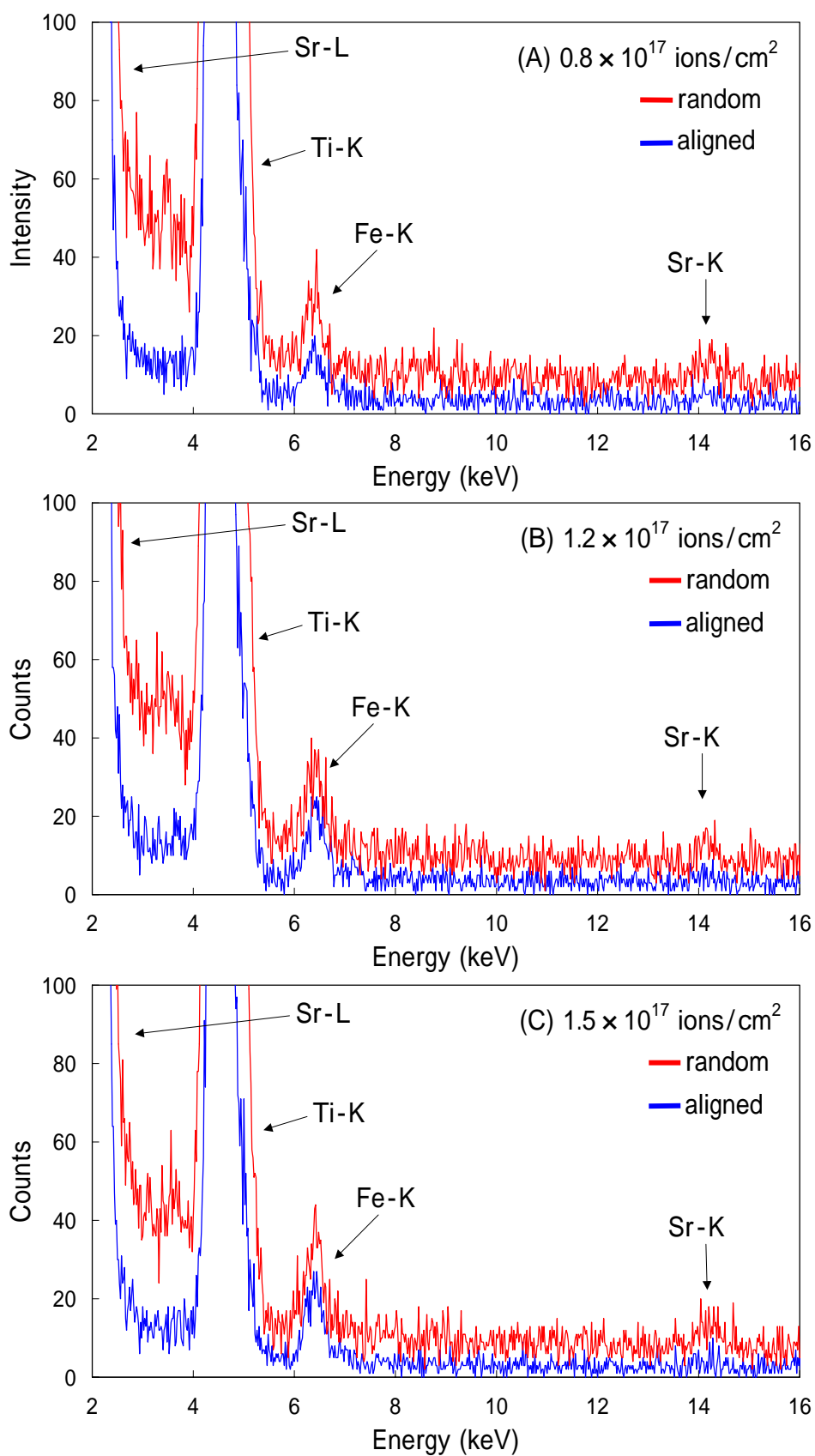


Fig.7 PIXE spectra of ⁵⁷Fe implanted STO with 0.8×10^{17} ions/cm² (A), 1.2×10^{17} ions/cm² (B), and 1.5×10^{17} ions/cm² (C).

4-2-5 CEM スペクトル

Fig.8 は、STO に 0.8×10^{17} ions/cm² (A) 1.2×10^{17} ions/cm² (B) および 1.5×10^{17} ions/cm² まで Fe を注入した Fe/STO の CEM スペクトルを示す。 0.8×10^{17} ions/cm² (A) は、0 mm/s 付近に超常磁性を示す Singlet、酸化第一鉄 (Fe²⁺) を示す二つの Doublet (四極子分裂) と酸化第二鉄 (Fe³⁺) を示す一つの Doublet から成っている^[1]。0 mm/s 付近の Singlet ピークは、強磁性を示す γ -Fe (Fe⁰) がナノメートルオーダーの微粒子であるために超常磁性になったものである。 1.2×10^{17} ions/cm² (B) は、 0.8×10^{17} ions/cm² と同じ一つの Singlet および三つの Doublet 成分以外に強磁性を示す Sextet ピークが現れている。この Sextet ピークは、超常磁性を示す Singlet 成分がドーズ量の増加で、強磁性を示す微粒子へと成長したためである。したがって、Fe/STO は、 1.2×10^{17} ions/cm² 以上のドーズで強磁性から超常磁性への転移が示され、超常磁性緩和のブロックが起こっている。Fe を 1.5×10^{17} ions/cm² まで注入した Fig.8 (C) は、 1.2×10^{17} ions/cm² と比べさらに強磁性成分が増加するとともに分裂が大きくなっている。CEM スペクトルの強磁性成分の分裂幅からその物質の内部磁場 (B_{hf}) を評価することができる。Table に CEM スペクトルから得られた超微細パラメータと Fig.9 に各成分の比率をまとめた。Fig.9 の実線は各成分 (Fe⁰、Fe²⁺、Fe³⁺)、点線は B_{hf} を示している。

Table から超常磁性成分の Fe₀ は、 0.8×10^{17} ions/cm² が最大であり、ドーズ量が増加することで減少している。強磁性成分は、 1.2×10^{17} ions/cm² から現れドーズ量が増すにつれて増加しており、 B_{hf} は、 1.2×10^{17} ions/cm² で 28 T、 1.5×10^{17} ions/cm² で 30 T である。この値は、Bulk の γ -Fe の 33 T とほぼ同じ値であり、数 T のわずかな違いは、 γ -Fe が超微粒子であることに起因していると考えられる^[2,3]。また、4-1-1 節で論じた Fe/Al₂O₃ グラニューラーでは、 1.5×10^{17} ions/cm² のドーズで強磁性成分が現れているが、Fe/STO はこれより少ないドーズで強磁性微粒子が析出している。一

方、イオン化状態に割り当てられた Fe^{2+} および Fe^{3+} 成分は、ドーズ量が増加しても大きな変化を示さなかった。次に、超常磁性および強磁性成分の相対比にドーズ量をかけて絶対量として考察する。 1.2×10^{17} ions/cm² は、 0.8×10^{17} ions/cm² と同程度の Fe が超常磁性成分として存在しているが、 1.5×10^{17} ions/cm² では、それらに比べて三割程度少なくなっている。しかし、 1.5×10^{17} ions/cm² の強磁性成分は、 1.2×10^{17} ions/cm² に比べて約三倍になっている。グラニューラー系の TMR 効果は、基本的に超常磁性を示す微粒子の存在で決まると考えられるが、Fe/STO は、 1.2×10^{17} ions/cm² 以下のドーズでこの系最大の MR 比が得られることが期待される。

1.2×10^{17} ions/cm² まで Fe を注入した Fe/STO に 0.4 T の外部磁場を印加し、測定した磁場印加型 CEMS のスペクトルを Fig.10 示す。0 mm/s 付近の超常磁性成分を示す ^{-}Fe (Fe^0) は、磁場を印加することでそのピークの強度が減少している。また、強磁性成分は、二つの Sextet 成分に別れており、その *I.S.* が 0 mm/s 付近であることから 0.4 T の磁場印加型 CEMS では、磁場に依存する二種類の ^{-}Fe 微粒子の存在が観察され、さらに零磁場時とのスペクトルに比べスペクトルの幅とピーク強度が増加している^[4]。これは、ほとんど全ての ^{-}Fe 成分 (超常磁性と強磁性成分を含む) が微粒子として存在し磁気緩和を伴っていることを意味する^[5]。その上、Singlet は、0.4 T の印加でピーク強度の大部分が減少していることから、超常磁性より強磁性に近い微粒子が形成されていることが示唆される。一方、各イオン化状態に割り当てられた Doublet 成分は、磁場印加による依存を示しておらず常磁性であると考えられる。また、磁場印加型 CEMS は、微粒子サイズ分布に関する情報を引き出すことができる^[5]。すなわち、磁場印加型 CEMS によって Fe/STO 中に超常磁性を示す微粒子が存在することが確認された。

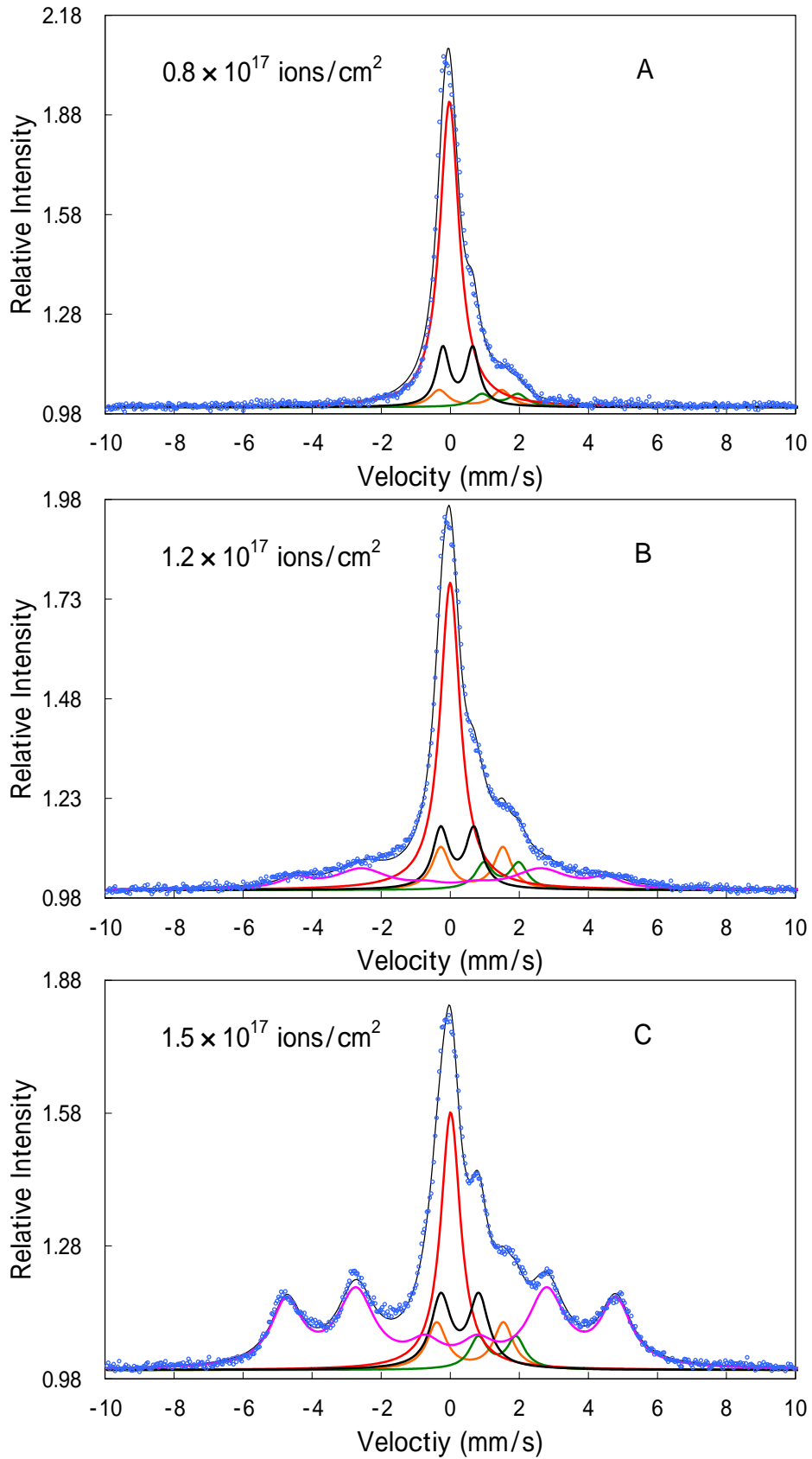


Fig.8 CEMS spectra from the ^{57}Fe implanted STO with total doses of 0.8×10^{17} ions/cm² (A), 1.2×10^{17} ions/cm² (B), and 1.5×10^{17} ions/cm² (C).

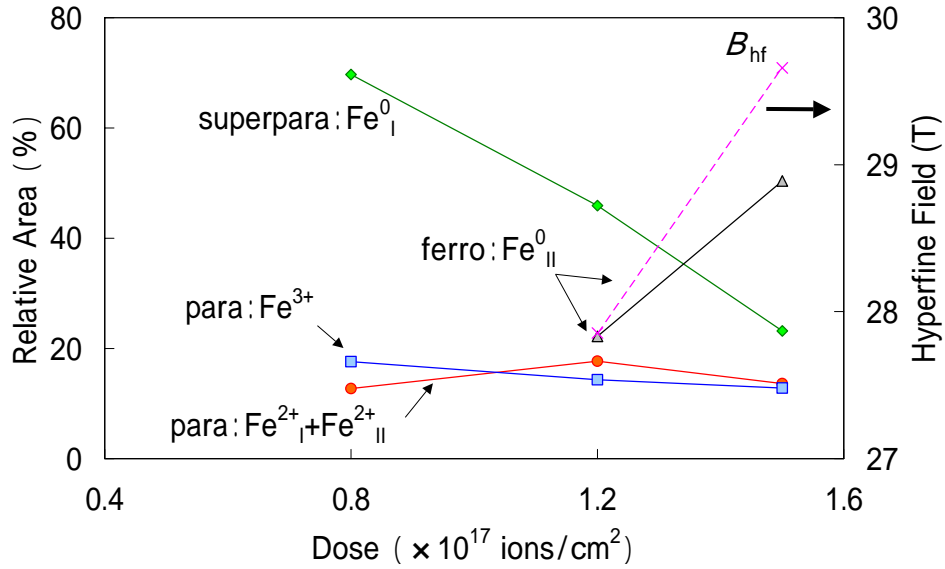


Fig.9 Fractional proportions of iron states present in implanted Fe/STO granules.

Table Mössbauer parameters for components in CEMS spectra for ^{57}Fe implanted in STO.

Component		Fe/STO Dose (ions/cm ²)		
		0.8×10 ¹⁷	1.2×10 ¹⁷	1.5×10 ¹⁷
Fe ⁰ _I (superpara)	<i>I.S.</i> δ (mm/s)	-0.03	0.00	0.01
	W (mm/s)	0.68	0.70	0.68
	R (%)	69.70	45.90	23.20
Fe ²⁺ _I Doublet (para)	<i>I.S.</i> δ (mm/s)	1.43	1.48	1.36
	<i>Q.S.</i> ΔE_{eg} (mm/s)	1.04	1.01	1.09
	W (mm/s)	0.64	0.61	0.63
	R (%)	5.40	6.70	5.20
Fe ²⁺ _{II} Doublet (para)	<i>I.S.</i> δ (mm/s)	0.58	0.62	0.57
	<i>Q.S.</i> ΔE_{eg} (mm/s)	1.81	1.80	1.93
	W (mm/s)	0.64	0.61	0.68
	R (%)	7.30	11.00	8.40
Fe ³⁺ Doublet (para)	<i>I.S.</i> δ (mm/s)	0.22	0.21	0.28
	<i>Q.S.</i> ΔE_{eg} (mm/s)	0.87	0.96	1.10
	W (mm/s)	0.45	0.57	0.69
	R (%)	17.60	14.30	12.80
Fe ⁰ _{II} Sextet (ferro)	<i>I.S.</i> δ (mm/s)	-	0.02	0.03
	R (%)	-	22.20	50.40
	H.F. (T)	-	27.86	29.66

I.S.=Isomer Shift, *Q.S.*=Quadrupole Splitting, W=Line Width, R=Relative Area, H.F.=Hyperfine Field

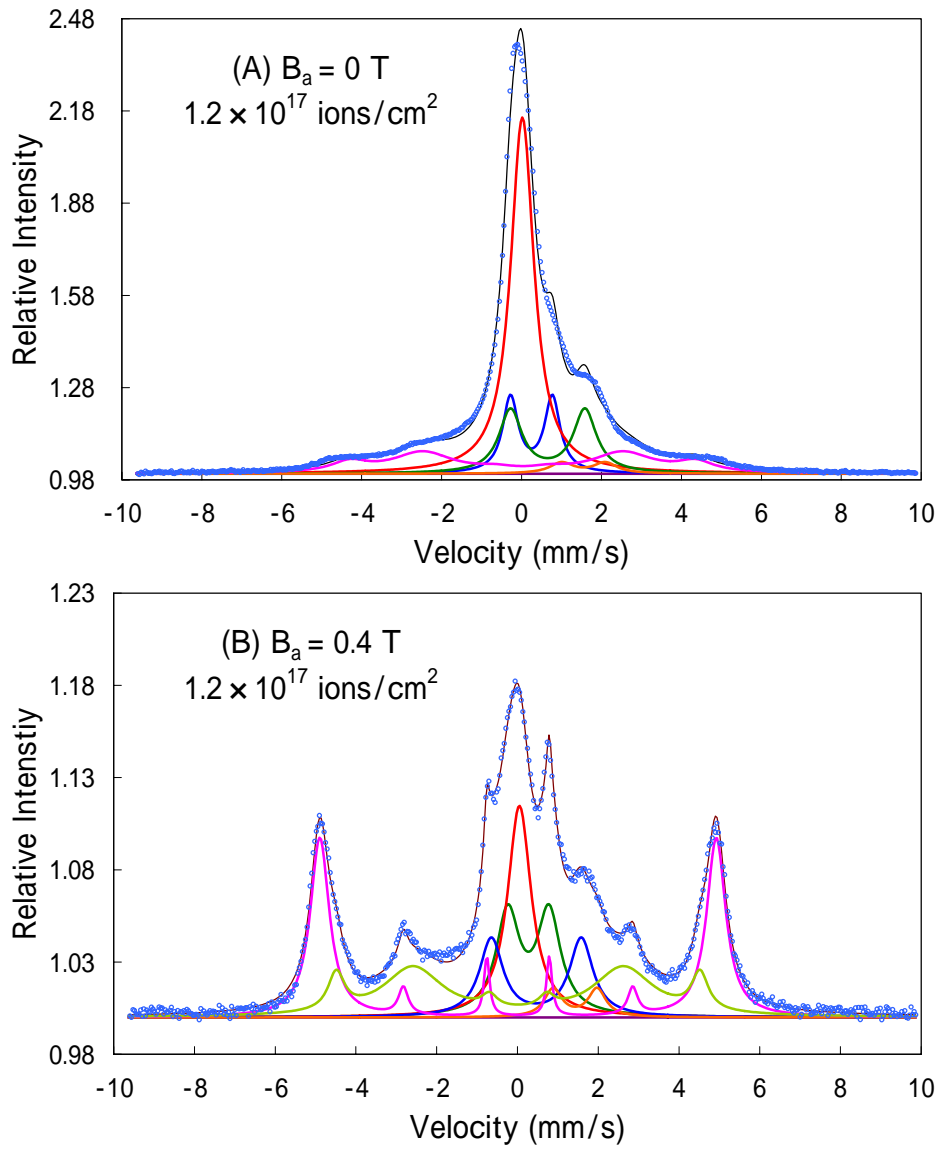


Fig.10 CEMS spectra of ^{57}Fe implanted with 1.2×10^{17} ions/cm²; (A) measured in a zero applied field, (B) measured in an applied field of 0.4 T.

4-2-6 VSM 解析

Fig.11 は、 0.8×10^{17} ions/cm²(A)、 1.2×10^{17} ions/cm²(B)および 1.5×10^{17} ions/cm² (C)の Fe/STO から得られた磁化曲線を示す。ここでは、Fe/STO の注入層に対して水平方向に磁場を印加した場合を 0° 、垂直方向に磁場を印加した場合を 90° としている。Fig.11 (A)の 0.8×10^{17} ions/cm² は、水平、垂直の両方向とも磁化が飽和を示さず、ヒステリシスをもたない磁化曲線であり、超常磁性を示している。 1.2×10^{17} ions/cm² (B)の磁化曲線は、水平方向にヒステリシスが現れ、その上、飽和傾向を示している。 1.5×10^{17} ions/cm²まで Fe を注入した Fig.11 (C)は、水平方向にヒステリシスを持ち、さらに磁化が飽和している。この結果は、CEMS で得られた超常磁性緩和のブロックが起こるドーズ量と一致している。加えて、ドーズ量が 0.8×10^{17} ions/cm² と 1.2×10^{17} ions/cm² 以上では、水平方向の磁化曲線に明らかな違いが現れており、注入層に水平に磁化容易軸をもつ微粒子の存在が考えられる。すなわち、形状磁気異方性からもっとも有力である扁平楕円形状の微粒子が形成されていることが示唆される。また、 0.8×10^{17} ions/cm² (A)は、磁場印加の角度 (0° と 90°)による依存性がないことから両方向とも磁化ベクトルが磁化容易軸方向を隔てているエネルギー障壁を乗り越えて熱的に揺らいでいるような単磁区微粒子、すなわち、大部分が球状の超常磁性微粒子であると考えられる。また、この磁化曲線から Langevin 関数を用いることで水平方向に磁場を印加した場合の粒径を評価した^[6]。結果、粒径は 0.8×10^{17} ions/cm² は 2 nm と 4nm、 1.2×10^{17} ions/cm² は、3nm と 8 nm そして 1.5×10^{17} ions/cm² は、4 nm と 10 nm として計算された。このように、Fe/STO は、双峰的な二種類の粒径分布をもつと考えられる。

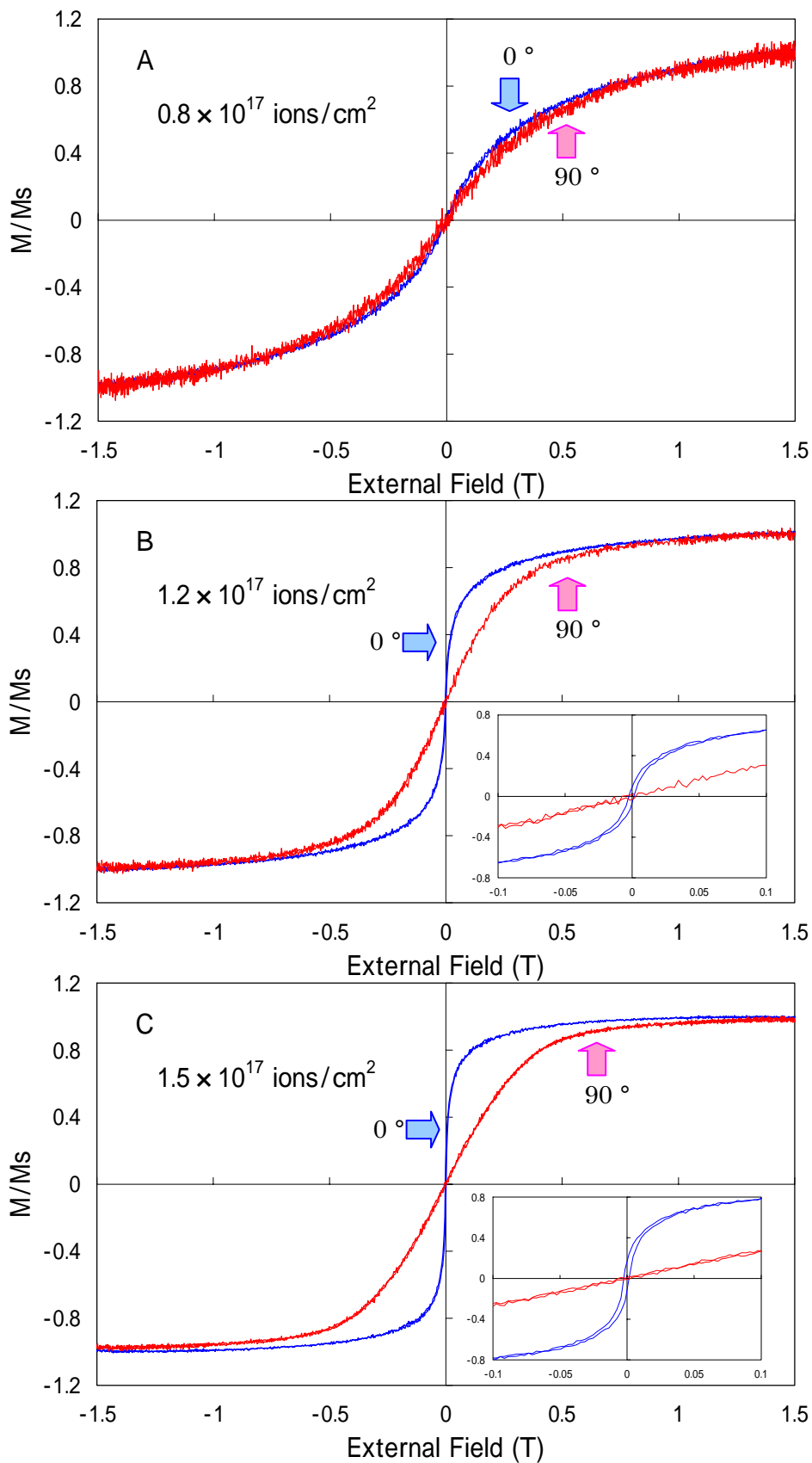


Fig.11 Magnetization curves for the Fe/STO granules with a dose of 0.8×10^{17} ions/cm² (A), 1.2×10^{17} ions/cm² (B), and 1.5×10^{17} ions/cm² (C), in perpendicular (90 °) and in-plane field (0 °).

4-2-7 MR 比

MR 測定の結果、この系は、特に 0.8×10^{17} ions/cm² まで注入した Fe/STO の Fe⁰ 成分が、同ドーズの Fe/Al₂O₃ より多く存在しているにもかかわらず、MR 比は高々 1% であった。この原因は、一つ目として MR 効果が大きな値を示した Fe/Al₂O₃ との比較から、Fe⁺³ 成分が形成されていること、二つ目として断面 TEM 像から得られた微粒子の幅広い分布（微粒子間隔 0.9 ~ 5.5 nm）が MR 比を小さくしていることが考えられる。すなわち、前者は注入した Fe 原子の / 相およびイオン化状態による微粒子の組成、後者は -Fe 微粒子間距離の分布によるトンネル確率の減少に起因すると考えられる。また、STO は、バンドギャップが 3 eV 程度の半導体としての性質をもち、酸化物欠損が導入されることで電子が伝導帯に注入され n 型になる。その場合、半導体の電子親和力より仕事関数の大きな金属が接触することでその界面にショットキー障壁が形成される。したがって、析出した微粒子の表面にショットキー障壁が形成され、微粒子表面でのトンネル電子の散乱などを導いていることも考えられる。

また、この系で多く超常磁性成分が存在する Fe/STO グラニューラーの 0.75×10^{17} ions/cm² を微粒子の分散状態の改善および粒径サイズの調節を目的とし、200 から 1000 まで 100 間隔で温度を変化させ Ar ガス中で 30 分間アニールを行った。その熱処理温度による変化を GXRD および CEMS で調べた結果を 4-2-8 節に示す。

4-2-8 熱処理による TMR 効果改善への試み

0.75×10^{17} ions/cm² は、Fig.12 に示すようにアニール温度の上昇とともに 30 ° 付近のブロードなピークが減少し、700 ° でほぼイオン注入前の状態に戻っている。すなわち、Fe イオン注入において形成された注入 (アモルファス) 層の結晶構造が回復していることを示している。また、全ての温度で 44.5 ° 付近にピークをもつ γ -Fe の析出は確認できなかった。

Fig.13 は、Fe を 0.75×10^{17} ions/cm² まで注入した Fe/STO の熱処理前および熱処理後に測定した CEM スペクトルを示している。CEMS から得られた超微細パラメータは、Tab1 にまとめた。200 ° で 30 分、Ar 雰囲気中でアニールした CEM スペクトルは、わずかに各成分に増減があったものの熱処理前の CEM スペクトルと大きな違いは得られなかった。しかし、300 ° で超常磁性成分が消滅し酸化第二鉄を示す Fe^{3+} 成分が大幅に増加し、400 ° で二種類の酸化第二鉄成分のみ観察された。また、900 ° 以上で γ - Fe_2O_3 を示す強磁性成分が現れている。

Fe/STO と同じく Fe^{2+} と Fe^{3+} 成分をもつ Fe/MgO は、 2.0×10^{17} ions/cm² まで Fe を注入した場合に熱処理前で MR 比が 1.4%、300 ° で 3.5%、そして、450 ° で 2.4% とアニールすることで MR 比の増加が報告されている^[7]。この MR 比の増加は、熱処理を行ったことで Fe^{3+} 成分が大幅に減少したことに起因していると考えられ、MgO マトリックス中の陽イオン欠陥の Fe^{3+} と Fe^{2+} サイトのポーラロン理論で説明されている^[8]。すなわち、ホールに似たポーラロン (Fe^{3+}) の移動が TMR 効果とトンネル伝導を妨げている。しかし、Fe/STO は、熱処理による Fe^{3+} 成分の減少も、MR 比の改善も得られなかった。

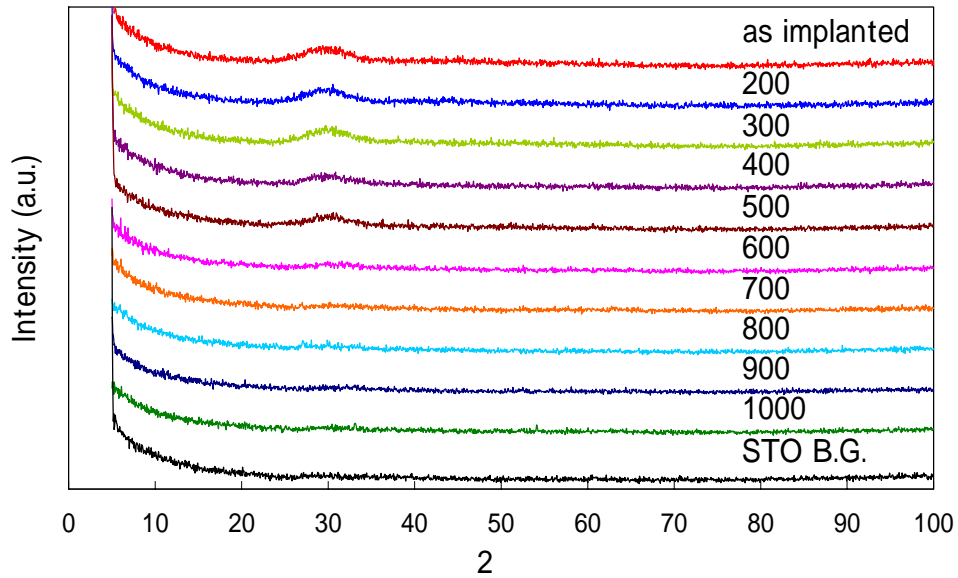


Fig.12 GXR D pattern from the Fe/STO granules at annealing 30 min in Ar. Annealing temperatures for each step is indicated in the Figure.

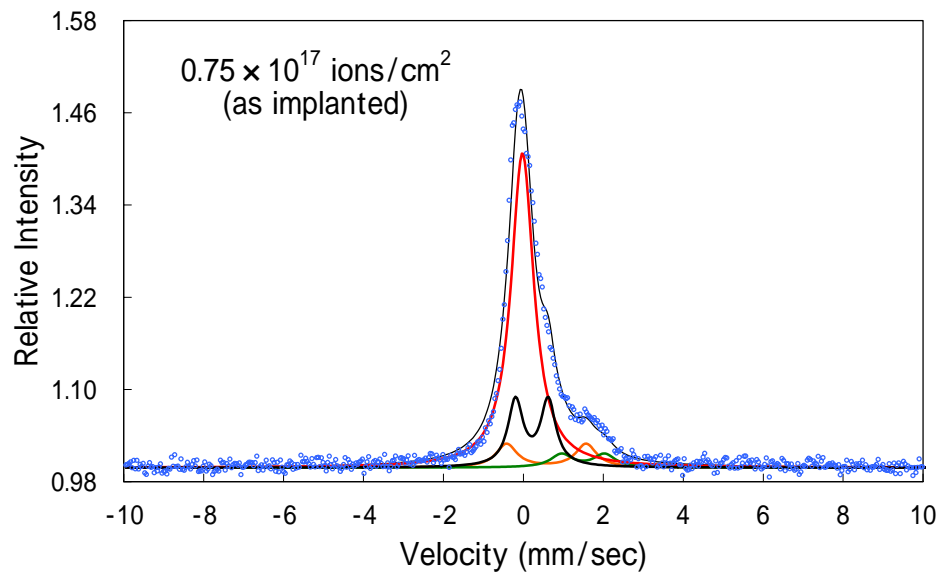


Fig.13 CEMS spectra for ^{57}Fe implanted STO with 0.75×10^{17} ions/cm² at annealed 30 min in Ar.

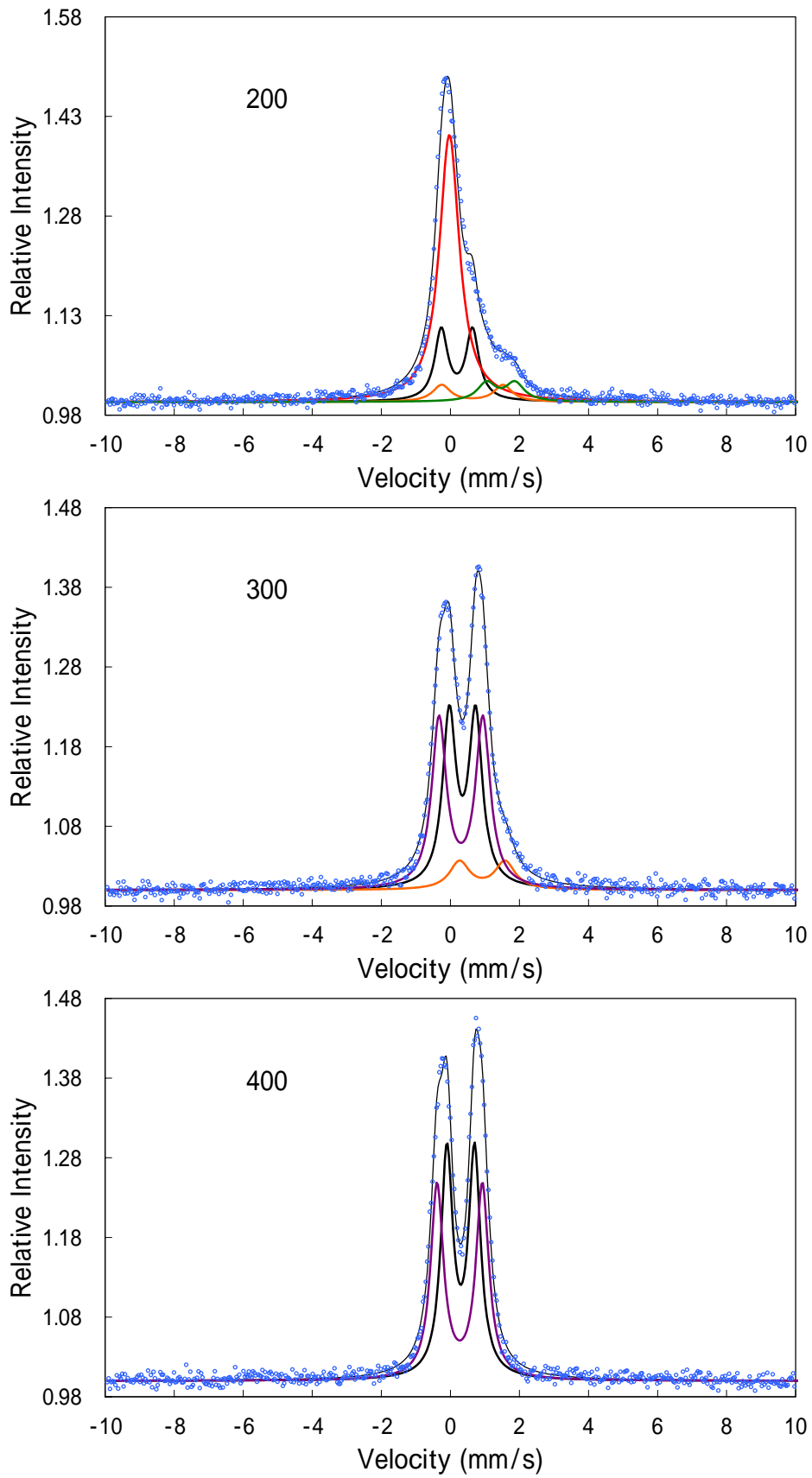


Fig.13 CEMS spectra for ^{57}Fe implanted STO with 0.75×10^{17} ions/cm² at annealed 30 min in Ar.

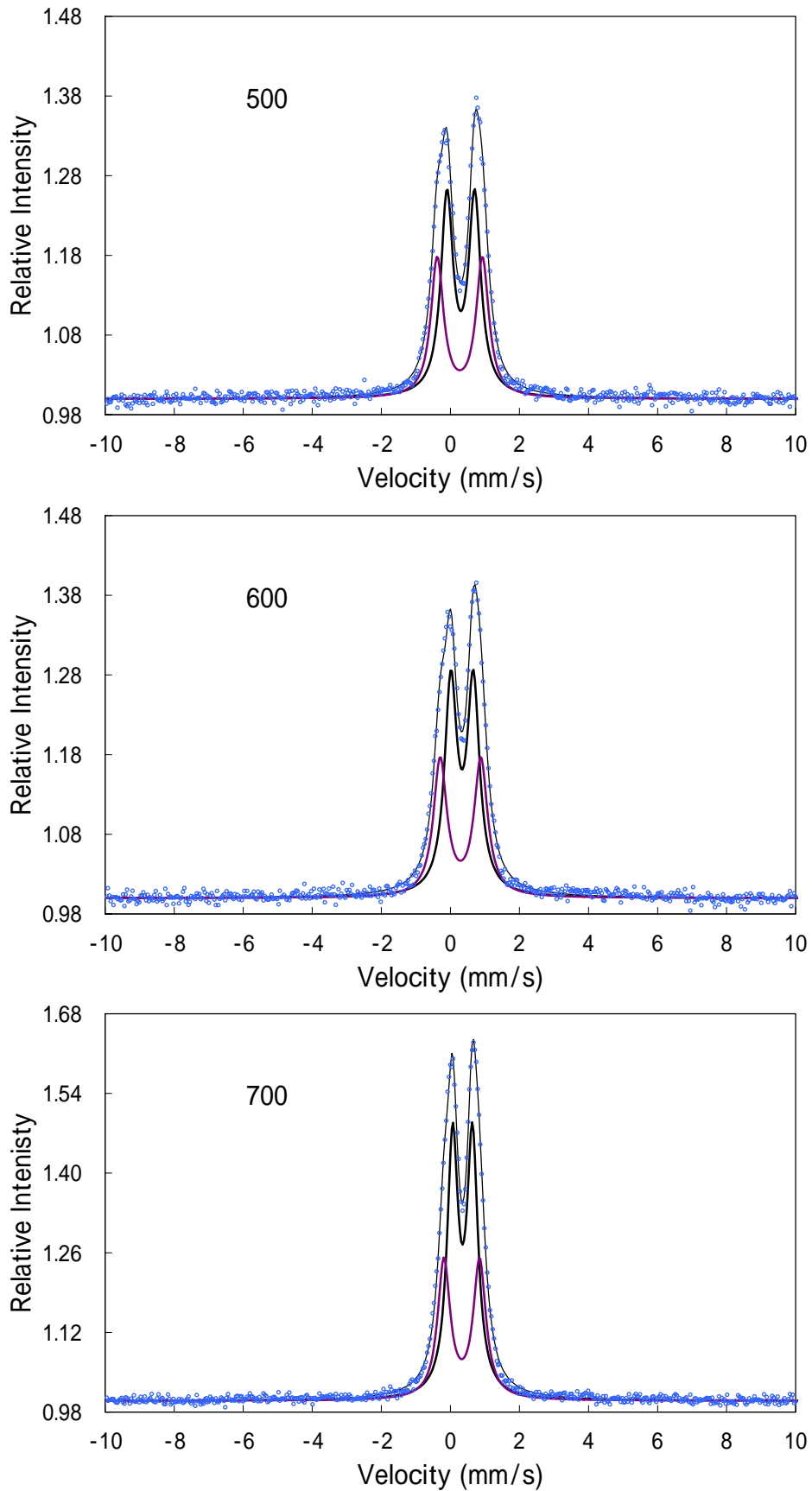


Fig.13 CEMS spectra for Fe^{57} implanted STO with 0.75×10^{17} ions/cm² at annealed 30 min in Ar.

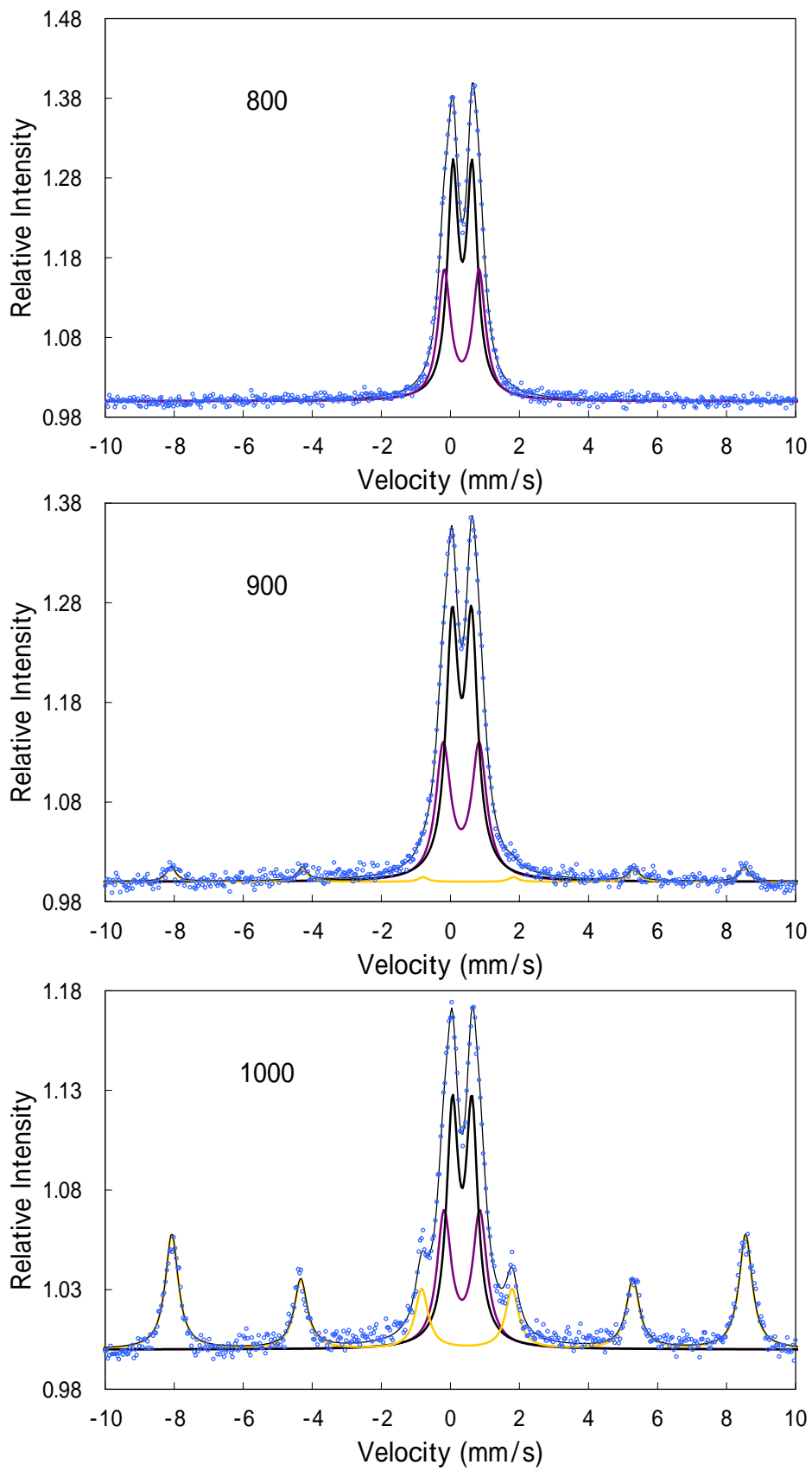


Fig.13 CEMS spectra for ^{57}Fe implanted STO with 0.75×10^{17} ions/cm² at annealed 30 min in Ar.

Table Mössbauer parameters for components in CEMS spectra for ^{57}Fe implanted in STO and subsequently annealed 30 min in Ar at the indicated temperatures.

Component		as implanted	Anneal (0.75×10^{17} ions/cm 2)			
			200	300	400	500
Fe 0 Singlet (superpara)	<i>I.S.</i> δ (mm/s)	-0.02	-0.03	-	-	-
	W (mm/s)	0.69	0.70	-	-	-
	R (%)	66.90	63.30	-	-	-
Fe $^{2+I}$ Doublet (para)	<i>I.S.</i> δ (mm/s)	0.57	0.64	0.92	-	-
	<i>Q.S.</i> ΔE_{eg} (mm/s)	1.99	1.78	1.32	-	-
	W (mm/s)	0.63	0.63	0.70	-	-
	R (%)	9.20	7.10	10.50	-	-
Fe $^{2+II}$ Doublet (para)	<i>I.S.</i> δ (mm/s)	1.49	1.46	-	-	-
	<i>Q.S.</i> ΔE_{eg} (mm/s)	1.07	0.82	-	-	-
	W (mm/s)	0.65	0.64	-	-	-
	R (%)	5.30	8.00	-	-	-
Fe $^{3+I}$ Doublet (para)	<i>I.S.</i> δ (mm/s)	0.21	0.19	0.35	0.30	0.30
	<i>Q.S.</i> ΔE_{eg} (mm/s)	0.82	0.90	0.76	0.80	0.80
	W (mm/s)	0.46	0.45	0.47	0.42	0.43
	R (%)	18.60	21.60	43.20	52.00	57.80
Fe $^{3+II}$ Doublet (para)	<i>I.S.</i> δ (mm/s)	-	-	0.31	0.27	0.27
	<i>Q.S.</i> ΔE_{eg} (mm/s)	-	-	1.27	1.31	1.31
	W (mm/s)	-	-	0.51	0.45	0.44
	R (%)	-	-	46.30	48.00	42.20

I.S.=Isomer Shift, *Q.S.*=Quadrupole Splitting, W=Line Width, R=Relative Area

Table Mössbauer parameters for components in CEMS spectra for ^{57}Fe implanted in STO and subsequently annealed 30 min in Ar at the indicated temperatures.

Component		Anneal (0.75×10^{17} ions/cm 2)				
		600	700	800	900	1000
$\text{Fe}^{3+\text{I}}$ Doublet (para)	<i>I.S.</i> δ (mm/s)	0.34	0.35	0.35	0.35	0.36
	<i>Q.S.</i> ΔE_{eg} (mm/s)	0.65	0.58	0.56	0.56	0.57
	W (mm/s)	0.44	0.38	0.38	0.43	0.42
	R (%)	58.60	61.80	60.10	60.76	34.99
$\text{Fe}^{3+\text{II}}$ Doublet (para)	<i>I.S.</i> δ (mm/s)	0.29	0.33	0.33	0.33	0.35
	<i>Q.S.</i> ΔE_{eg} (mm/s)	1.18	1.03	1.01	1.04	1.04
	W (mm/s)	0.47	0.44	0.44	0.52	0.50
	R (%)	41.40	38.20	39.90	33.96	24.29
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Sextet (ferro)	<i>I.S.</i> δ (mm/s)	-	-	-	0.54	0.50
	<i>Q.S.</i> ΔE_{eg} (mm/s)	-	-	-	0.31	0.24
	W (mm/s)	-	-	-	0.33	0.45
	R (%)	-	-	-	52.88	40.72
	H.F. (T)	-	-	-	5.29	51.90

I.S.=Isomer Shift, *Q.S.*=Quadrupole Splitting, W=Line Width, R=Relative Area, H.F.=Hyperfine Field

4-2-9 結論

本研究は、イオン注入法によって作製された Fe/STO グラニューラ層を CEMS および TEM 観察からその物性と微粒子の分散状態を評価し、また熱処理による TMR 効果の改善を試みた。Fe/STO は、超常磁性成分と注入層にグラニューラ層の形成が確認されたが、注目に値する TMR 効果は得られなかった。それは、注入した Fe のイオン化状態と微粒子の分散状態に大きく影響されているためだと考えられる。

Reference

- [1] C.J. McHargue, P.S. Sklad, C.W. White, G.C. Farlow, A. Perez, and G. Marest, *J. Mater. Res.*, Vol.6, No.10, pp.2145-2159 (1991).
- [2] F. Bødker and S. Mørup, *Hyperfine Interact.*, Vol.93, No.1, pp.1421-1425 (1994).
- [3] F. Bødker, S. Mørup, C.A. Oxborrow, S. Linderorth, M.B. Madsen, and J.W. Niemantsverdriet, *J. Phys. Condens. Matter* 4, pp. 6555-6568 (1992).
- [4] A. Auliemu, H. Wakabayashi, S. Matsuzawa, Y. Nakanishi, T. Toriyama, I. Sakamoto, H L. Shen, and H. Hayashi, *Pyhs. Stat. Sol. (c)* 1, No.12, pp. 3315-3318 (2004).
- [5] H. Wakabayashi, T. Hirai, T. Toriyama, N. Hayashi, and I. Sakamoto, *phys. Stat. sol. (a)*, 189/170, 515-520 (2002).
- [6] S. Honda, T. Okada, and M. Nawate, *Phys. Rev. B* 56, pp. 22 (1997).
- [7] N. Hayashi, I. Sakamoto, T. Toriyama, H. Wakabayashi T Okada, and K. Kuriyama, *Surf. Coat. Tech.* 169-170, pp. 540-543 (2003).
- [8] R. Meaudre and A. Perez, *Nucl. Instrum. Meth. B* 32, pp. 75 (1988).

4-3 Fe/YSZ

ここでは、イットリウム安定化ジルコニア (Yttria Stabilized Zirconia : YSZ) に ^{57}Fe イオンを注入し、GXR D、TEM、CEMS および VSM を用いて注入層の結晶構造ならびに磁気物性を評価した。その結果、Fe/YSZ は、配向性をもつ微粒子が形成されていることと 1.2×10^{17} ions/cm² 以上のドーズで超常磁性緩和がブロックされ、強磁性へと転移していることが示された。また、熱処理による Fe 微粒子のサイズと分布を調整し TMR 効果の改善を試みたのでこの結果についても述べる。

4-3-1 X線回折

Fe/YSZ の注入層に対して X 線の入射角度を $\theta = 2.5^\circ$ と固定し測定した GXR D パターンを (A)、また 2θ 法で測定した XRD パターンを (B) ならびに (C) とし、Fig.1 に示した。固定の GXR D パターンは、Fe イオン未注入の B.G. YSZ において 60° 付近に YSZ の (311) 面からのピークが現れている。しかし、Fe を注入することによってそのピークが 59° 付近にシフトし、Fe イオン注入によって注入層にひずみの原因となる結晶欠陥が形成されていることが示唆される。おそらくこれは注入原子 (Fe) が格子間位置に入り結晶を引き伸ばしている可能性がある。なぜなら、 Zr^{4+} は Fe^{4+} よりも大きく、もし置換が起こった場合には結晶が小さくなる。したがって、格子間に入ることによって面間隔 (b) が大きくなり、回折ピークが低角度側にシフトしていると考えられる。また、X 線の入射角度を固定 ($\theta = 2.5^\circ$) した Fe/YSZ からの GXR D パターンは、4-1-1 節の Fe/Al₂O₃ グラニューラーや 4-1-2 節の Fe/STO グラニューラーと違い Bulk の $\gamma\text{-Fe}$ の 110 反射からのピークが 44.5° 付近に現れていない。

しかし、 2θ 法では、(B) ならびに (C) において、 1.2×10^{17} ions/cm² 以上のドーズで 44.5° 付近に $\gamma\text{-Fe}$ に相当する回折ピークが現れている。このことから、YSZ に Fe イオンを注入した場合、配向性をもつ微粒子が形成されていることが考えられる^[1]。 35° および 74° 付近のピークは YSZ の (200) 面と (400) 面からの回折ピークで

ある。さらに、 1.5×10^{17} ions/cm² の Fe/YSZ は、 1.2×10^{17} ios/cm² よりピークの半値幅が減少している。44.5 ° 付近にピークをもつ XRD パターンをガウス関数と仮定し、フィティングを行い粒径を評価した結果を Table にまとめた。その結果、粒径サイズは、 1.2×10^{17} ions/cm² で 9nm、 1.5×10^{17} ions/cm² で 10nm となり後で述べる VSM から評価された微粒子サイズとほぼ同じである。また、格子定数（ならびにピーク位置）は、Bulk の γ -Fe の値とほぼ一致している。すなわち、YSZ へ Fe イオン注入した場合ナノサイズの Fe 微粒子が分散したグラニューラー層ができることが示された。

Table XRD analysis for Fe/YSZ samples prepared by Fe implanted to a total dose of 0.8×10^{17} ions/cm², 1.2×10^{17} ions/cm², and 1.5×10^{17} ions/cm².

Fe/YSZ Dose (ions/cm ²)	2 θ (degree)	Peak Width (degree)	Lattice Parameter (nm)	Granule's Diameter (nm)
0.8×10^{17}	-	-	-	-
1.2×10^{17}	44.524	0.997	0.2875	8.6
1.5×10^{17}	44.528	0.882	0.2875	9.7
Bulk γ -Fe	44.670	-	0.2866	-

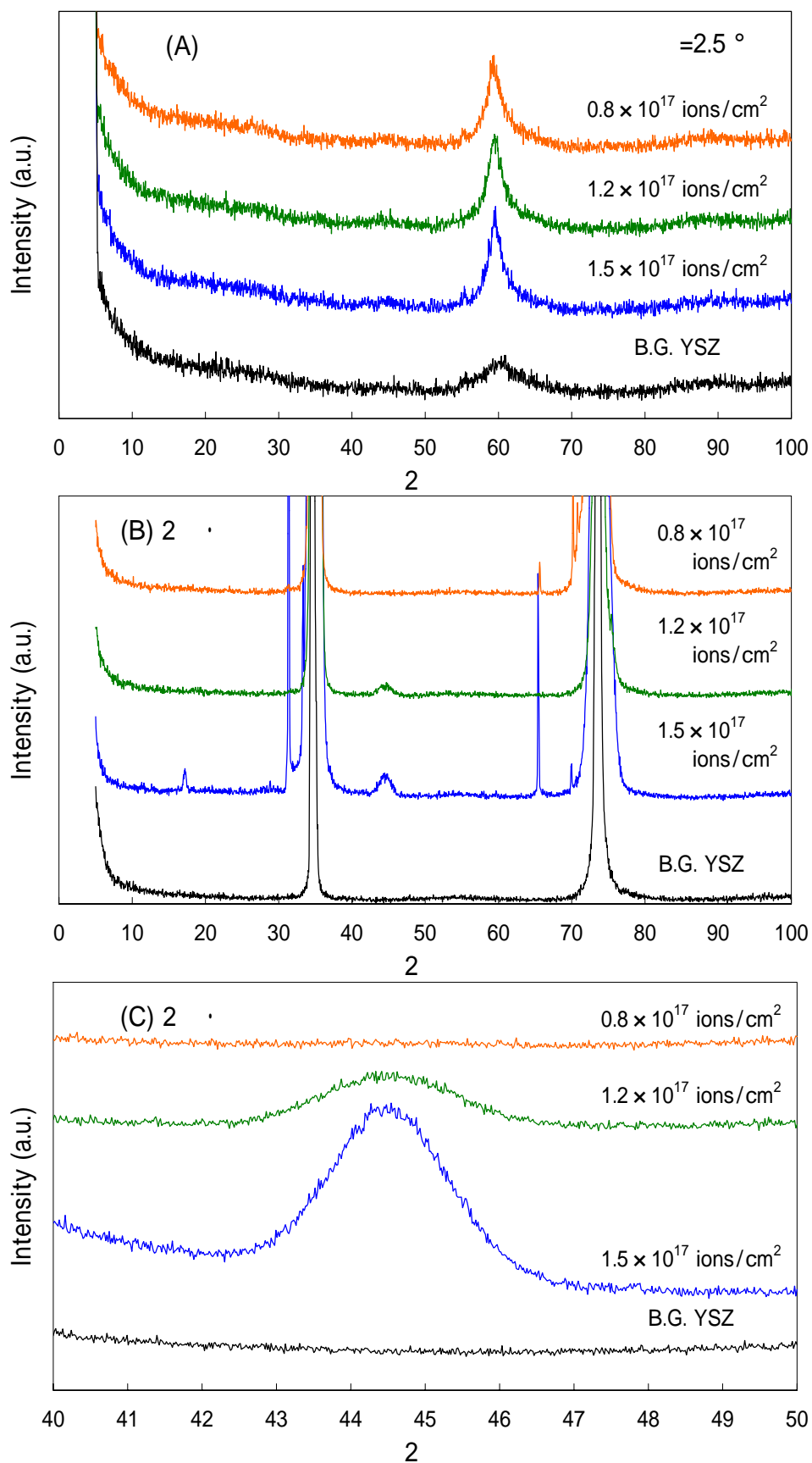


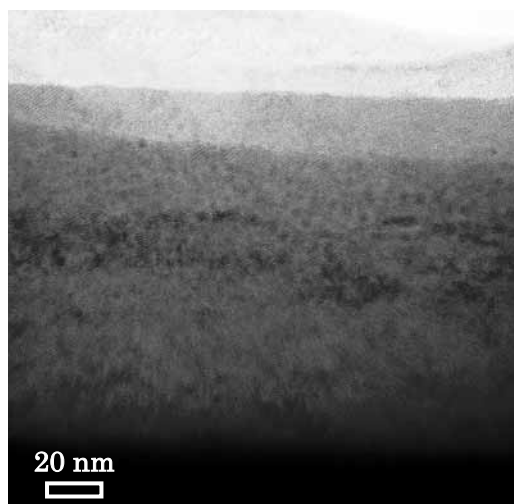
Fig.1 GXR and XRD patterns from the ^{57}Fe ions implanted YSZ with total dose of 0.8×10^{17} ions/cm², 1.2×10^{17} ions/cm², and 1.5×10^{17} ions/cm².

4-3-2 断面 TEM

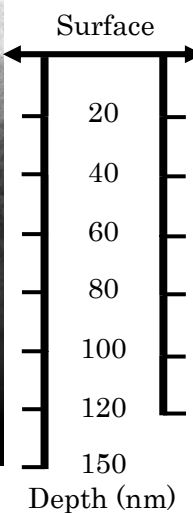
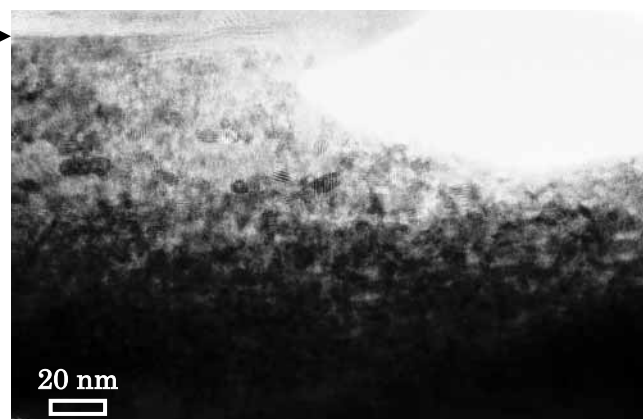
Fig.2 は、Fe/YSZ の 0.8×10^{17} ions/cm² (A) と 1.5×10^{17} ions/cm² (B) の断面 TEM 像を示している。 0.8×10^{17} ions/cm² および 1.5×10^{17} ions/cm² とともに表面から約 40 ~ 60 nm にかけて微粒子の析出が確認された。また Fig.2 の 0.8×10^{17} ions/cm² (C) と 1.5×10^{17} ions/cm² (D) からそれぞれの粒径が約 5 nm および 6 ~ 10 nm 程度と評価され、これらは XRD と VSM の結果と一致している。特に 1.5×10^{17} ions/cm² は、楕円形状の微粒子が析出しており、また微粒子同士が繋がりがつ偏析しているように観察された。一方、注入層は、4-1-1 節の Fe/Al₂O₃ グラニューラーのように複数の層には別れておらず、4-1-2 節の Fe/STO グラニューラーのような明らかなアモルファス層の形成も確認されなかった。

0.8×10^{17} ions/cm² まで Fe を注入した Fe/YSZ グラニューラー層の断面の EDX 元素マッピングを Fig.3 に示す。この EDX 元素マッピングでは、C、注入イオンである Fe、基板の構成元素である Zr と O の合計 4 元素で行った。Zr および O 成分は、イオン注入層では減少傾向を示している。また Fe は、表面から約 70 nm 付近まで均一に分布していることが示された。しかしながら、EDX 元素マッピングでは、断面 TEM 像でイオン注入層中に観察された微粒子が、粒状物として確認出来なかった。すなわち、厚さ方向に微細な粒子が積み重なっているために Fe の層のように観察されたと考えられる。

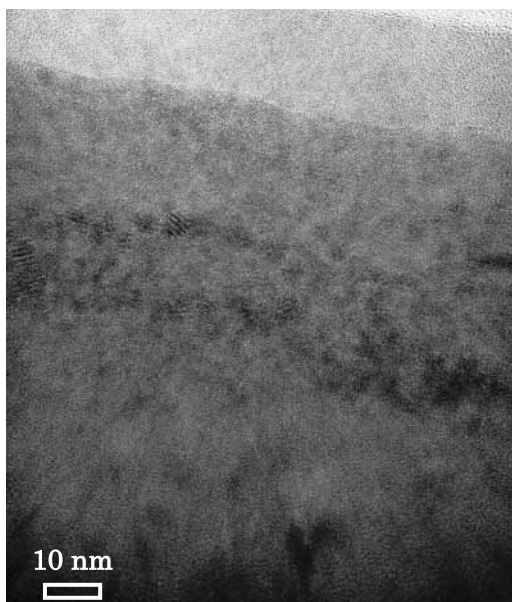
(A) 0.8×10^{17} ions/cm²



(B) 1.5×10^{17} ions/cm²



(C) 0.8×10^{17} ions/cm²



(D) 1.5×10^{17} ions/cm²

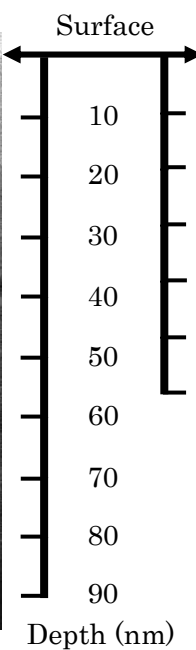
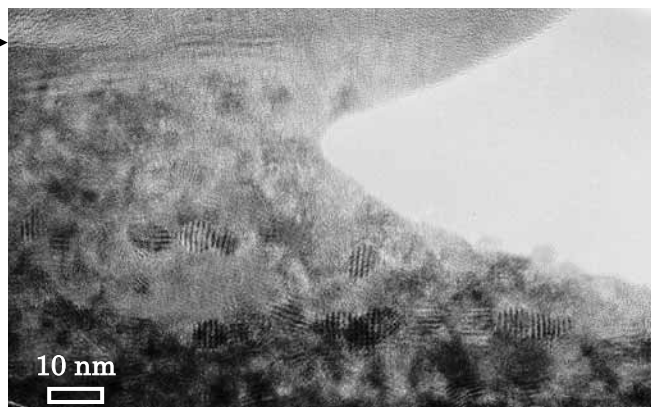


Fig.2 Cross-sectioned TEM micrographs for Fe implanted YSZ with 0.8×10^{17} ions/cm²(A),(C) and 1.5×10^{17} ions/cm²(B),(D).

4-3-3 EDX 解析

Fig.2 の Fe/YSZ グラニューラーの 0.8×10^{17} ions/cm² (A) と 1.5×10^{17} ions/cm² (B) の注入層の深さ方向に対して EDX による元素分析を行った結果を Fig.4 に示す。ここで断面 TEM 像に示す十字記号は、表面から 50 nm の位置を示しており、元素分析は、C と基板構成元素の Zr、O および Y と注入イオンである Fe で行った。 0.8×10^{17} ions/cm² および 1.5×10^{17} ions/cm² とともに EDX 元素マッピングの結果と同じく表面から約 70 nm 付近まで Fe が分布しており、注入層で Zr ならびに O 成分が減少している。また Fe 成分のピークは、50 nm 前後と TRIM code で計算されたイオン飛程とほぼ同じである。すなわち、断面 TEM 観察で確認された微粒子分布範囲と一致している。

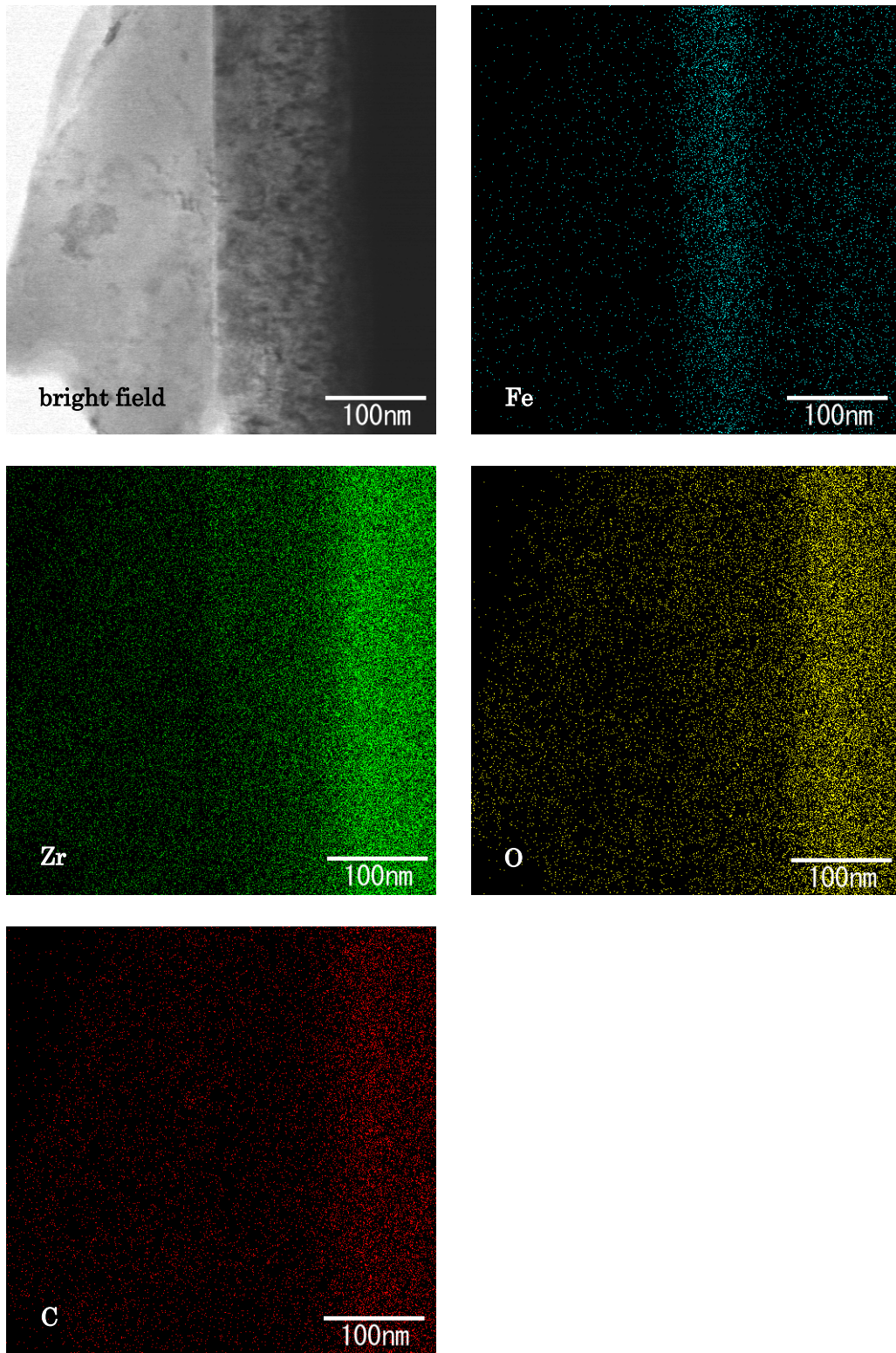


Fig.3 Bright field image and corresponding energy-dispersive X-Ray map for the Fe implanted YSZ with 0.8×10^{17} ions/cm².

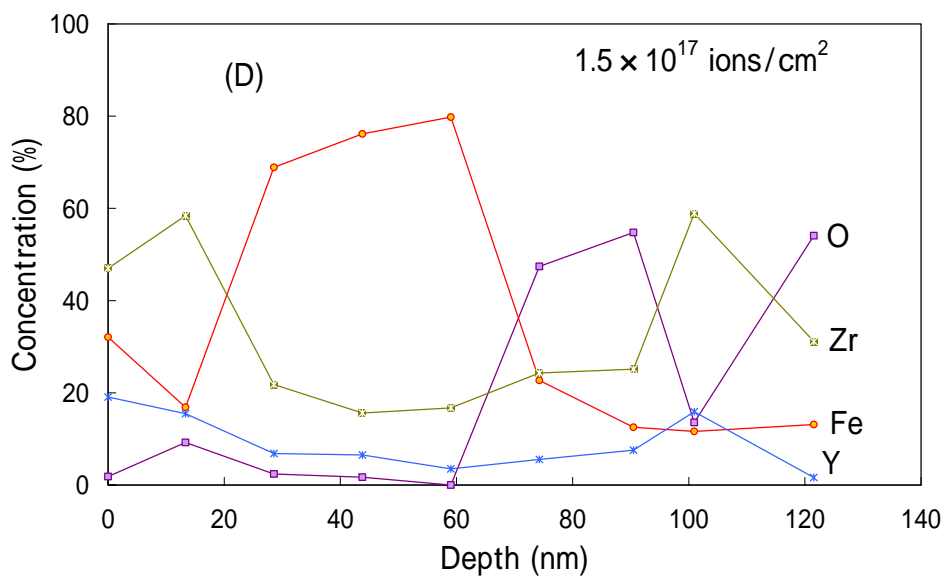
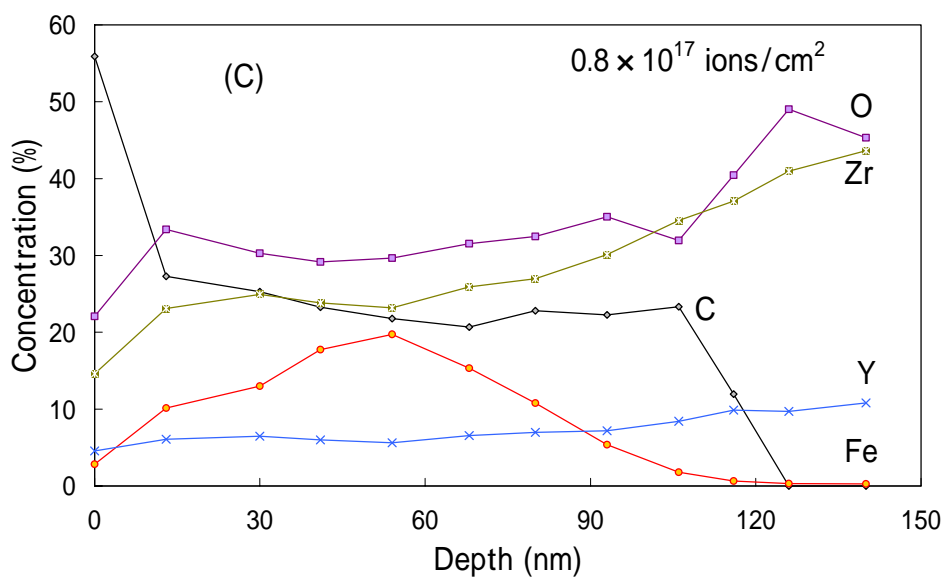
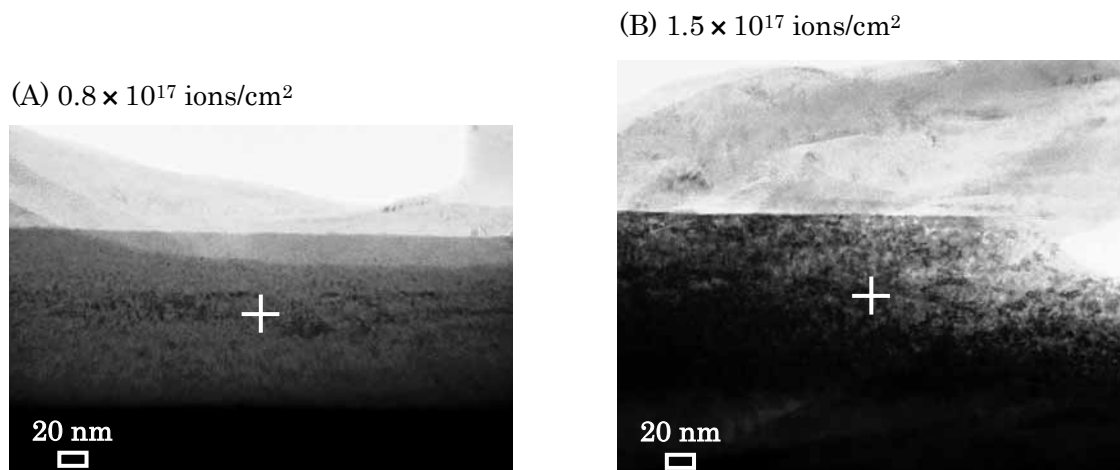


Fig.4 Bright field image and corresponding energy-dispersive X-Ray for the Fe implanted YSZ with 0.8×10^{17} ions/cm² (A),(C) and 1.5×10^{17} ions/cm² (B),(D).

4-3-4 CEM スペクトル

Fig.5 は、 ^{57}Fe を $0.8 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$ (A) $1.2 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$ および $1.5 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$ まで注入した Fe/YSZ からの CEM スペクトルを示している。 $0.8 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$ (A) は、0 mm/s 付近に ^{-}Fe からなる超常磁性 (Fe^0) を示す Singlet と二種類の酸化第一鉄 (Fe^{2+}) および酸化第二鉄 (Fe^{3+}) を示す Doublet が現れている^[2,3]。この超常磁性を示す Singlet ピークは、強磁性を示す ^{-}Fe が数 nm サイズの微粒子になることで現れる。また、Fe を $1.2 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$ まで注入した (B) は、Singlet および Doublet ピーク以外に超常磁性の ^{-}Fe 微粒子が強磁性を示すサイズまで成長したことを示す Sextet ピークが現れる。すなわち、Fe/YSZ は、 $1.2 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$ 以上のドーズで超常磁性から強磁性への転移が起こっている。ドーズ量が増した $1.5 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$ (C) は、さらに強磁性成分が増加していることが示されている。これら CEM スペクトルから得られた超微細パラメータを Table と Fig.6 にまとめた。Table および Fig.6 から超常磁性成分は、ドーズ量の増加とともに減少し、強磁性成分が増加していることが分かる。さらに、強磁性成分の内部磁場は、 $1.2 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$ および $1.5 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$ でともに 32 T と Bulk の ^{-}Fe の 33 T とほぼ一致している。

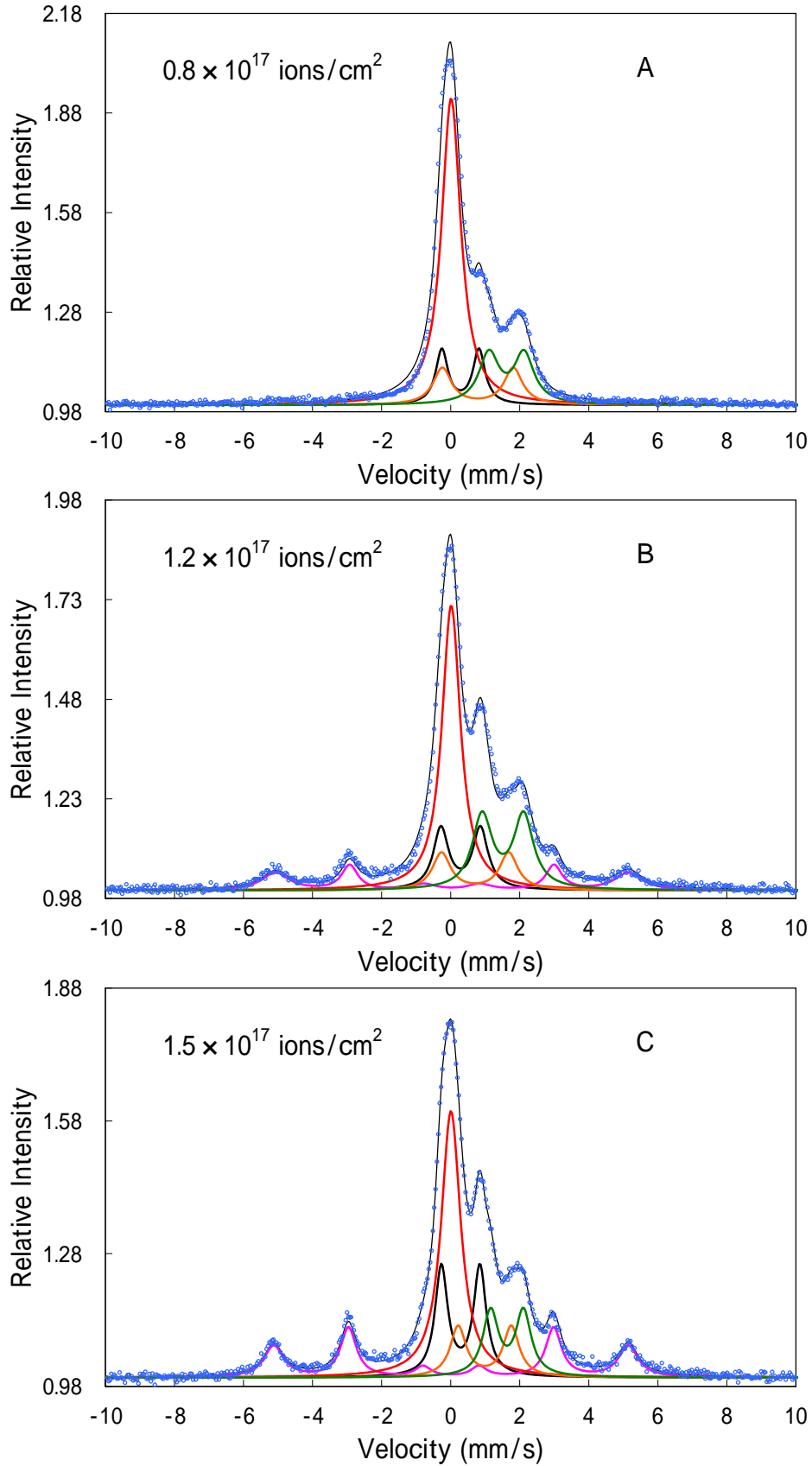


Fig.5 CEMS spectra from the ^{57}Fe implanted YSZ with total doses of 0.8×10^{17} ions/cm² (A), 1.2×10^{17} ions/cm² (B), and 1.5×10^{17} ions/cm² (C).

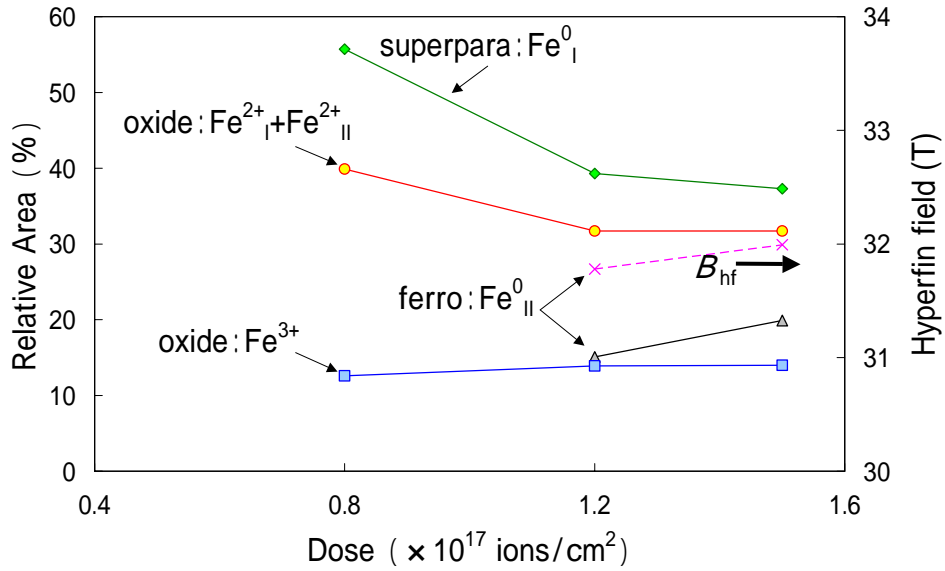


Fig.6 Fractional proportions of iron states present in implanted Fe/YSZ granules.

Table Mössbauer parameters for components in CEMS spectra for ^{57}Fe implanted in YSZ.

Component		Fe/YSZ Dose (ions/cm ²)		
		0.8×10 ¹⁷	1.2×10 ¹⁷	1.5×10 ¹⁷
Fe ⁰ _I (superpara)	<i>I.S.</i> δ (mm/s)	0.02	0.02	0.02
	W (mm/s)	0.67	0.65	0.66
	R (%)	55.70	39.30	37.30
Fe ²⁺ _I Doublet	<i>I.S.</i> δ (mm/s)	0.79	0.71	0.70
	<i>Q.S.</i> ΔE_{eg} (mm/s)	2.05	1.95	1.95
	W (mm/s)	0.65	0.64	0.63
Fe ²⁺ _{II} Doublet	<i>I.S.</i> δ (mm/s)	1.62	1.51	1.50
	<i>Q.S.</i> ΔE_{eg} (mm/s)	1.01	1.20	1.20
	W (mm/s)	0.70	0.69	0.68
Fe ³⁺ Doublet	<i>I.S.</i> δ (mm/s)	18.80	21.60	20.00
	<i>Q.S.</i> ΔE_{eg} (mm/s)	0.28	0.29	0.29
	W (mm/s)	1.08	1.14	1.17
Fe ⁰ _{II} (ferro)	W (mm/s)	0.43	0.53	0.56
	R (%)	12.60	13.90	14.00
	<i>I.S.</i> δ (mm/s)	-	0.04	0.02
Sextet	R (%)	-	15.10	19.90
	H.F. (T)	-	31.78	31.99

I.S.=Isomer Shift, *Q.S.*=Quadrupole Splitting, W=Line Width, R=Relative Area, H.F.=Hyperfine Field

4-3-5 VSM 解析

0.8×10^{17} ions/cm²、 1.2×10^{17} ions/cm² および 1.5×10^{17} ions/cm² まで Fe を注入した Fe/YSZ からの磁化曲線を Fig.7 に示す。ここでは、注入層に対して水平に磁場を印加した場合を 0° また、垂直の場合を 90° と示している。 0.8×10^{17} ions/cm² (A) の磁化曲線は、0° と 90° 方向ともに超常磁性的性質を示している。ドーズ量が増えた 1.2×10^{17} ions/cm² および 1.5×10^{17} ions/cm² (B ならびに C) では、0° 方向に磁場を印加した場合にヒステリシスが現れ、強磁性的性質を示している。この結果は、 1.2×10^{17} ions/cm² 以上のドーズ量で CEM スペクトルに強磁性成分が現れることと一致している。さらに 0° と 90° 方向での磁化曲線の違いは、面内方向に対して磁化容易軸をもつ微粒子が形成されていることが示唆される。すなわち、 1.2×10^{17} ions/cm² 以上のドーズで扁平楕円形状の微粒子が形成されている可能性がある^[4]。これらの磁化曲線は、Langevin 関数を用いフィッティングを行うことで微粒子の粒径を評価することができる^[5]。形状磁気異方性が現れていない 0.8×10^{17} ions/cm² (A) の粒径は 2 ~ 4 nm と計算された。すなわち、微粒子が単一的な集団として微粒子が分布していると考えられる。 1.2×10^{17} ions/cm² (B) および 1.5×10^{17} ions/cm² (C) では、3 nm および 9 nm と大小の微粒子サイズが明確に別れて計算された。すなわち、双峰的な二つの集団として微粒子が分布していることが考えられる。

4-3-6 MR 比

レーザー蒸着 (LPD) 法で作製された Co-ZrO₂ グラニューラーでは、室温で 50 kOe の磁場を印加した場合に約 6% の MR 比が得られたことを報告されている^[6]。しかしながら、本研究では Fe/YSZ の MR 比は、Fe/Al₂O₃ グラニューラーに匹敵する超常磁性成分を有しながらも最大で約 1% 程度しかえられなかった。この原因は、4-1-2 節の Fe/STO グラニューラーや RF スパッタ法で作製された Fe-Al-O グラニューラーと同じく鉄のイオン化状態の Fe³⁺ 成分の存在がトンネル伝導に悪影響を及ぼしていると考えられる^[7]。

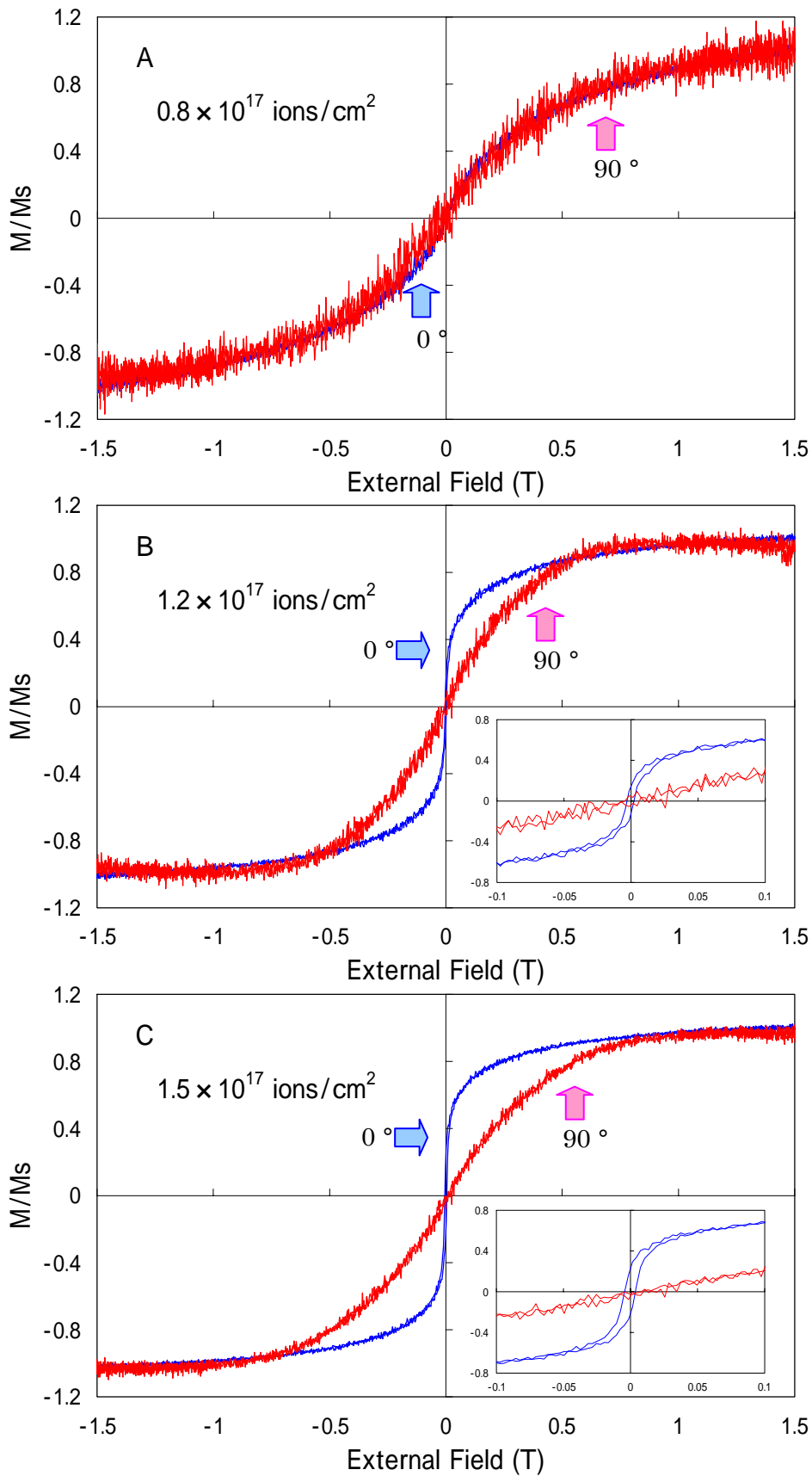


Fig.7 Magnetization curves for the Fe/YSZ granules with a dose of 0.8×10^{17} ions/cm² (A), 1.2×10^{17} ions/cm² (B), and 1.5×10^{17} ions/cm² (C), in perpendicular (90 °) and in-plane field (0 °).

4-3-7 熱処理による TMR 効果改善への試み

Fe/YSZ グラニューラーでもっとも多くの超常磁性成分をもつ 0.75×10^{17} ions/cm² は、グラニューラー層中の微粒子の分散状態および微粒子のサイズ調節を目的とし 200 から 1000 まで Ar ガス雰囲気中で 30 分アニールを行った。

アニール後のイオン注入層の結晶構造を 固定 ($\theta = 2.5^\circ$) ならびに 2 θ 法により測定した XRD パターンを Fig.8 に示す。Fig.8 (A) は、試料に対して X 線の入射角度を $\theta = 2.5^\circ$ で固定し得られた GXRDP パターンを示しており、すべての温度で γ -Fe に相当するピークは観察されなかった。しかしながら、イオン注入によって生じた結晶ひずみからなる 59° 付近の YSZ の (311) 面からの回折ピークは、アニール温度が上昇するにつれて高角度側へシフトし 1000 付近でそのひずみが回復している。また、Fig.8 (B) および (C) に示す 2 θ 法においても γ -Fe に相当するピークは現れなかった。

アニール後の 0.75×10^{17} ions/cm² の Fe/YSZ グラニューラーの CEMS 結果を Fig.9 に、さらにその CEM スペクトルから得られた超微細パラメータを Table にまとめた。その結果から、Fe/YSZ も 4-1-2 節の Fe/STO と同じくアニール後に超常磁性成分が減少し、300 以上の温度で Fe³⁺成分のみの CEM スペクトルが現れる。この結果は、XRD パターンで γ -Fe に相当するピークが現れないことと一致している。また、900 以上で強磁性を示す γ -Fe₂O₃ からなる Sextet ピークが現れている。すなわち、Fe/YSZ グラニューラーは、アニール温度が上昇することで超常磁性を示す Fe⁰成分が消滅する。

Fe/MgO では、300 から 400 の範囲でアニールすることで超常磁性成分と強磁性成分の増加、ならびに Fe³⁺成分の減少から MR 比の増加が得られている^[8]。しかし、アニール後の 0.75×10^{17} ions/cm² の Fe/YSZ は、超常磁性成分や強磁性成分の増加は得られず、CEM スペクトルから室温で反強磁性の γ -Fe₂O₃の析出が示されたが MR 比は得られなかった。

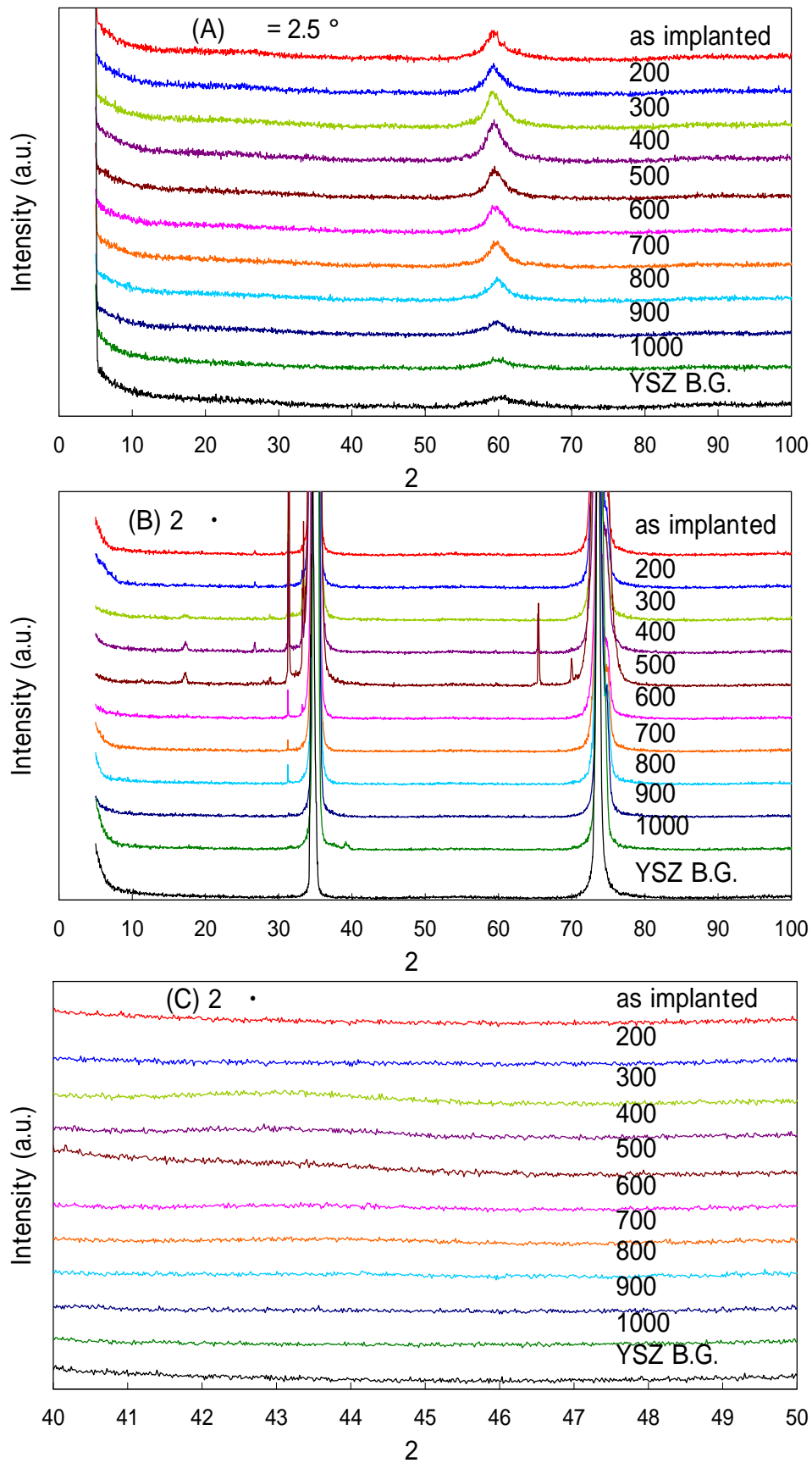


Fig.8 GXR and XRD pattern from the Fe/YSZ granules at annealing 30 min in Ar. Annealing temperatures for each step is indicated in the Figure.

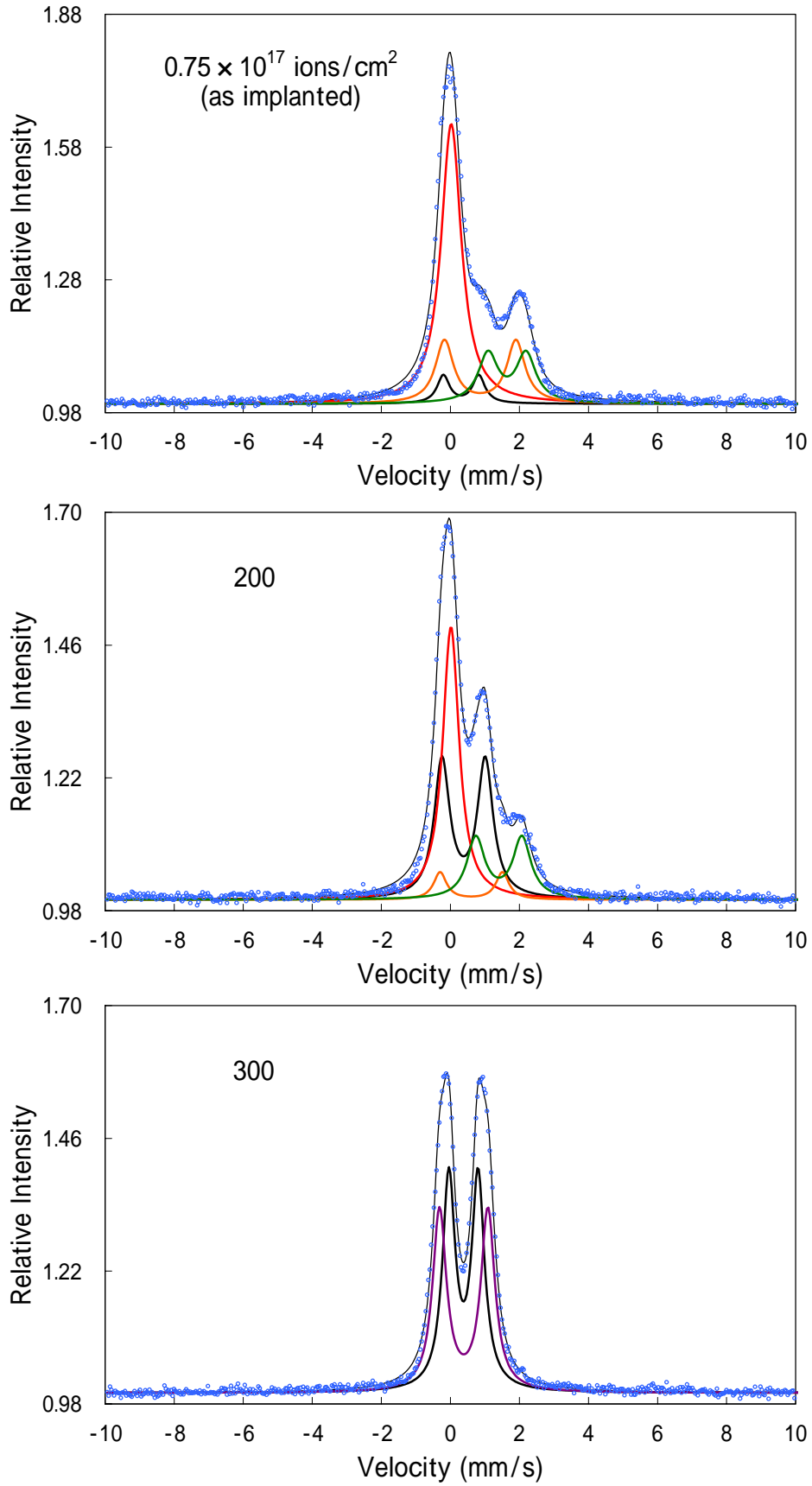


Fig.9 CEMS spectra for ⁵⁷Fe implanted YSZ with 0.75 × 10¹⁷ ions/cm² at annealed 30 min in Ar.

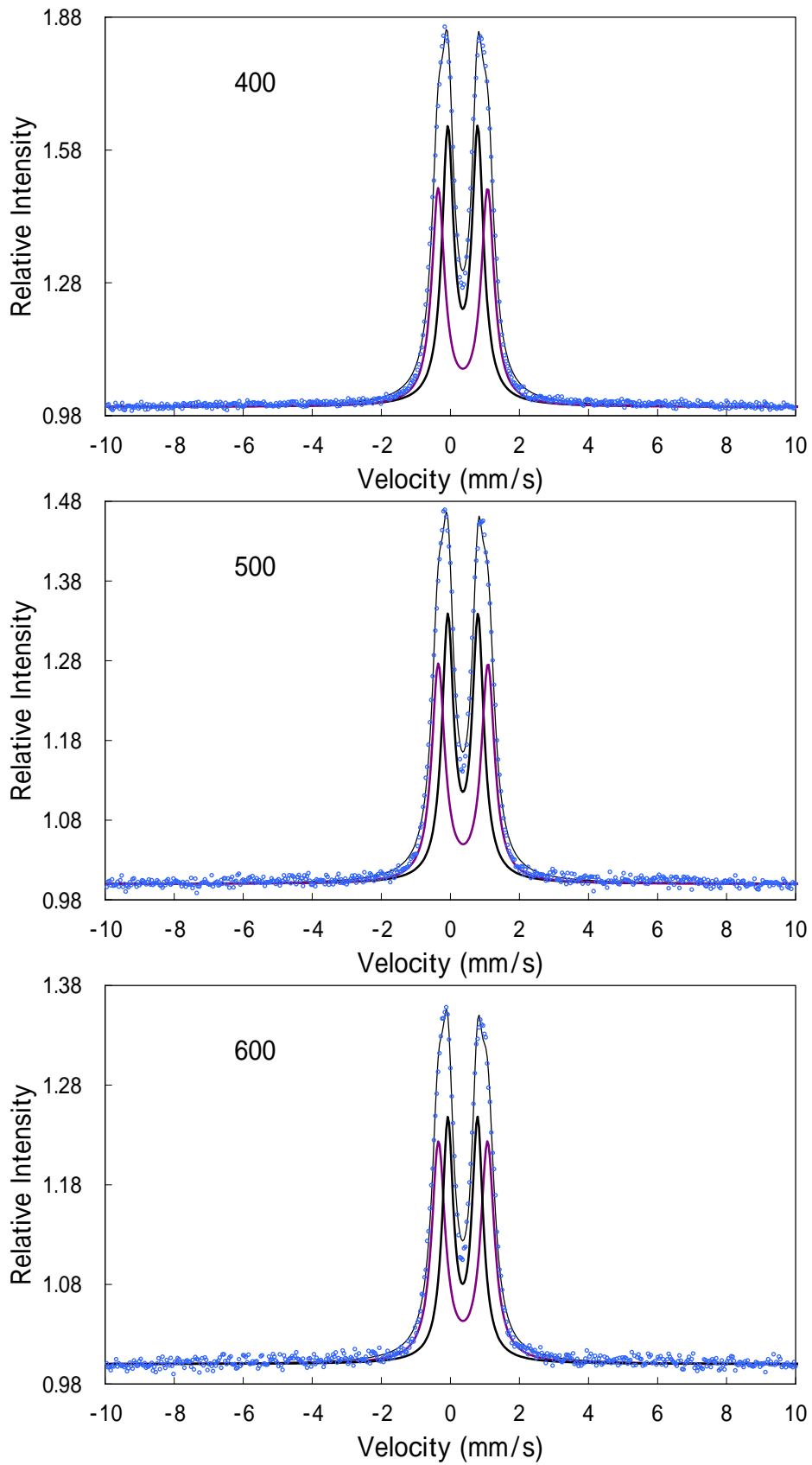


Fig.9 CEMS spectra for ^{57}Fe implanted YSZ with 0.75×10^{17} ions/cm 2 at annealed 30 min in Ar.

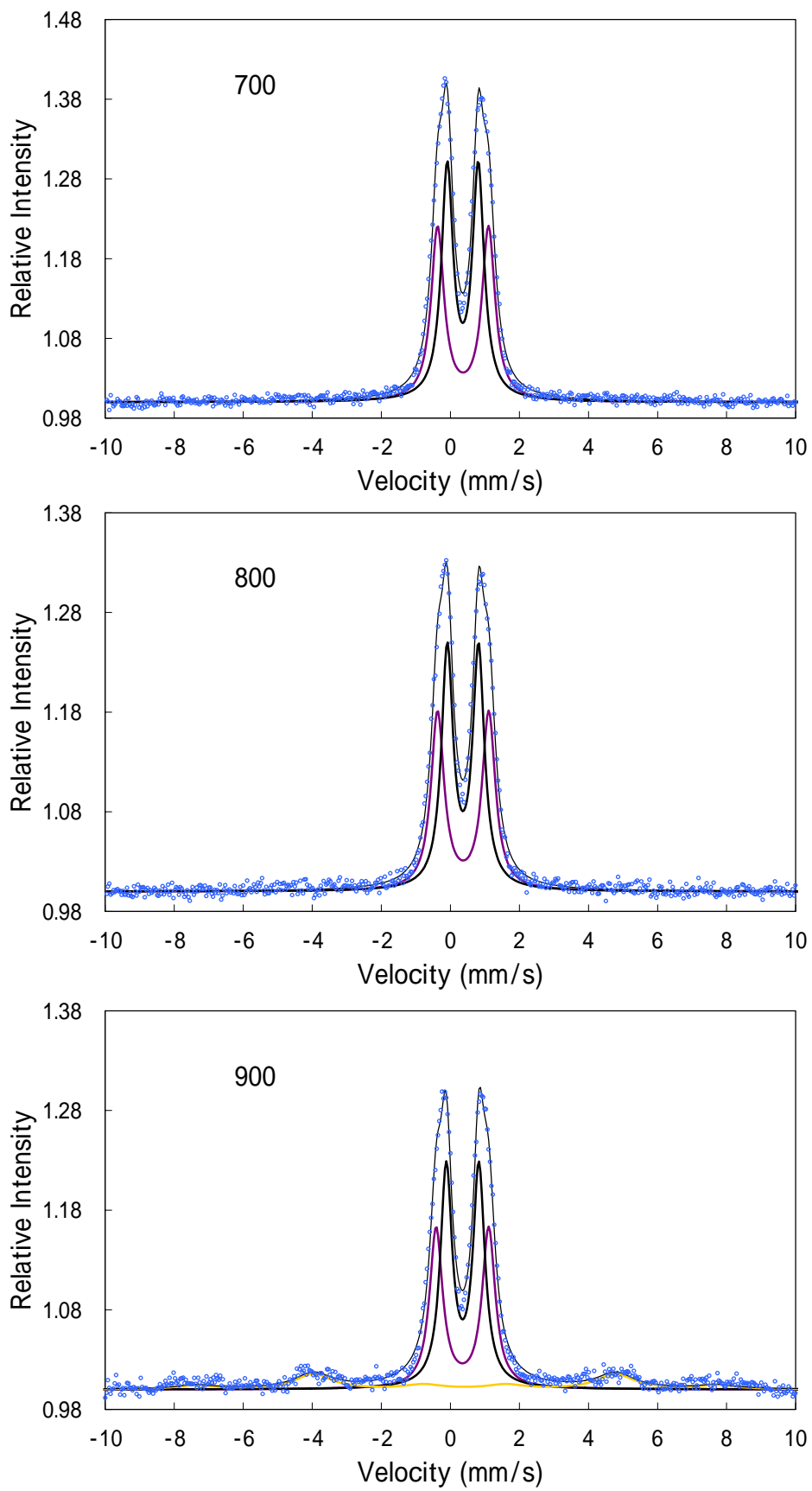


Fig.9 CEMS spectra for ^{57}Fe implanted YSZ with 0.75×10^{17} ions/cm 2 at annealed 30 min in Ar.

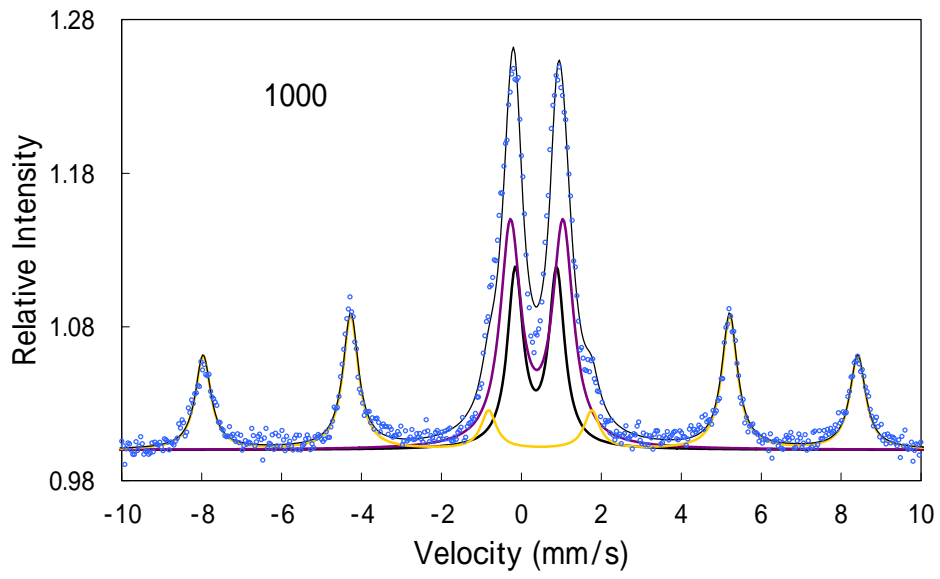


Fig.9 CEMS spectra for ^{57}Fe implanted YSZ with 0.75×10^{17} ions/cm 2 at annealed 30 min in Ar.

Table Mössbauer parameters for components in CEMS spectra for ^{57}Fe implanted in YSZ and subsequently annealed 30 min in Ar at the indicated temperatures.

Component		as implanted	Anneal (0.75×10^{17} ions/cm 2)			
			200	300	400	500
Fe 0 Singlet (superpara)	<i>I.S.</i> δ (mm/s)	0.02	0.02	-	-	-
	W (mm/s)	0.71	0.57	-	-	-
	R (%)	53.60	38.50	-	-	-
Fe $^{2+}_I$ Doublet	<i>I.S.</i> δ (mm/s)	0.86	0.60	-	-	-
	<i>Q.S.</i> ΔE_{eg} (mm/s)	2.07	1.80	-	-	-
	W (mm/s)	0.64	0.57	-	-	-
	R (%)	21.70	6.10	-	-	-
Fe $^{2+}_{II}$ Doublet	<i>I.S.</i> δ (mm/s)	1.64	1.41	-	-	-
	<i>Q.S.</i> ΔE_{eg} (mm/s)	1.10	1.33	-	-	-
	W (mm/s)	0.69	0.63	-	-	-
	R (%)	18.20	18.80	-	-	-
Fe $^{3+}_I$ Doublet	<i>I.S.</i> δ (mm/s)	0.31	0.38	0.38	0.36	0.36
	<i>Q.S.</i> ΔE_{eg} (mm/s)	1.03	1.25	0.85	0.87	0.88
	W (mm/s)	0.43	0.54	0.44	0.41	0.41
	R (%)	6.60	36.70	51.80	53.40	51.50
Fe $^{3+}_{II}$ Doublet	<i>I.S.</i> δ (mm/s)	-	-	0.39	0.36	0.37
	<i>Q.S.</i> ΔE_{eg} (mm/s)	-	-	1.40	1.43	1.44
	W (mm/s)	-	-	0.48	0.45	0.46
	R (%)	-	-	48.20	46.60	48.50

I.S.=Isomer Shift, *Q.S.*=Quadrupole Splitting, W=Line Width, R=Relative Area

Table Mössbauer parameters for components in CEMS spectra for ^{57}Fe implanted in YSZ and subsequently annealed 30 min in Ar at the indicated temperatures.

Component		Anneal (0.75×10^{17} ions/cm 2)				
		600	700	800	900	1000
$\text{Fe}^{3+\text{I}}$ Doublet	<i>I.S.</i> δ (mm/s)	0.36	0.36	0.36	0.37	0.38
	<i>Q.S.</i> ΔE_{eg} (mm/s)	0.86	0.90	0.91	0.95	1.04
	W (mm/s)	0.39	0.41	0.41	0.41	0.47
	R (%)	47.30	54.70	54.40	46.67	23.96
$\text{Fe}^{3+\text{II}}$ Doublet	<i>I.S.</i> δ (mm/s)	0.36	0.37	0.37	0.37	0.40
	<i>Q.S.</i> ΔE_{eg} (mm/s)	1.42	1.48	1.48	1.52	1.31
	W (mm/s)	0.47	0.45	0.46	0.46	0.62
	R (%)	52.70	45.30	45.60	37.59	39.69
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Sextet (ferro)	<i>I.S.</i> δ (mm/s)	-	-	-	0.43	0.49
	<i>Q.S.</i> ΔE_{eg} (mm/s)	-	-	-	0.24	0.24
	W (mm/s)	-	-	-	1.30	0.24
	R (%)	-	-	-	15.74	36.35
	H.F. (T)	-	-	-	47.20	51.15

I.S.=Isomer Shift, *Q.S.*=Quadrupole Splitting, W=Line Width, R=Relative Area, H.F.=Hyperfine Field

4-3-8 結論

本研究は、イオン注入法によって作製された Fe/YSZ グラニューラー層を CEMS、XRD および TEM 観察からその物性、微粒子の分散状態および注入層の結晶構造を評価した。また熱処理による TMR 効果の改善を試みた。Fe/YSZO は、イオン注入層に配向性をもつ微粒子の析出が確認されたが、Fe/Al₂O₃ グラニューラーにならば MR 比は得られなかった。それは、4-1-2 節の Fe/STO と同じく注入した Fe のイオン化状態と微粒子の分散状態に大きく影響されているためだと考えられる。

Reference

- [1] S. Honda, F. A. Modine, A. Meldrum, J. D. Budai, T. E. Haynes, and L. A. Boatner, *App. Phys. Lett.*, Vol. 77, No.5, pp.711-713 (2000).
- [2] C.J. McHargue, P.S. Sklad, C.W. White, G.C. Farlow, A. Perez, and G. Marest, *J. Mater. Res.*, Vol.6, No.10, pp.2145-2159 (1991).
- [3] M. Guermazi, G. Marest, A. Perez, B. D. Sawicha, J. A. Sawicki, P. Thevenard, and T. Tyliczszak, *Mater. Res. Bull.* XVIII, pp.529 (1983).
- [4] H. Wakabayashi, T. Hirai, T. Toriyama, N. Hayashi, and I. Sakamoto, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 189/170, pp.515-520 (2002).
- [5] S. Honda, T. Okada, and M. Nawate, *Phys. Rev. B* 56, pp.22 (1997).
- [6] B. J. Hattink, M. García del Muro, Z. Konstantinović, X. Batlle, and A. Labarta, *Phys. Rev. B* 73, 045418 (2006).
- [7] A. Abuliemu, H. Wakabayashi, S. Matsuzawa, Y. Nakanishi, T. Toriyama, I. Sakamoto, H. L. Shen, and N. Hayashi, *Phys. Stat. Sol. (C)* 1, No.12, pp.3315-3318 (2004).
- [8] N. Hayashi, I. Sakamoto, T. Toriyama, H. Wakabayashi T Okada, and K. Kuriyama, *Surf. Coat. Tech.* 169-170, pp. 540-543 (2003).

4-4 Fe/TiO₂

この章では、100 keV で TiO₂ に Fe イオンを最大 1.5×10^{17} ions/cm² まで注入し、GXR D、TEM、CEMS および VSM を用いてその注入層の物性および結晶構造を調べられた。Fe/TiO₂ は、Fe/Al₂O₃、Fe/STO ならびに Fe/YSZ に比べ超常磁性成分が大幅に減少していることと、 0.8×10^{17} ions/cm² 以上のドーズで超常磁性から強磁性へと転移することが示された。

4-4-1 X線回折

Fig.1 は、Fe/TiO₂ のイオン注入層に対して X 線の入射角度を $\theta = 2.5^\circ$ と固定し測定した (A) と (B) からの GXRD パターン、また 2θ 法により測定した (C) からの XRD パターンを示している。固定で測定した Fig.1 の (A) と (B) は、約 44.5° 付近に bcc 構造をもつ Bulk の γ -Fe (110) 面に相当する回折ピークは観察されず、 44° 付近に TiO₂ の (210) 面に相当する回折ピークが観察された。 2θ 法で測定した Fig.1 (C) は、約 44.5° 付近に Bulk の γ -Fe に相当する回折ピークが現れている。したがって、Fe/TiO₂ 中の Fe 微粒子は、Fe/YSZ と同じく配向性をもっていることが示されている。また、ドーズ量が増すにつれて半値幅が小さくなり、微粒子が成長していることが示唆される。この 2θ 法からの XRD パターンをガウス関数と仮定し、その半値幅から求めた粒径と各種パラメータを Table にまとめた。Table からピーク位置および格子定数ともに Bulk の γ -Fe の値とほぼ一致している。また、ドーズ量が増すにつれて半値幅が小さくなり微粒子が成長していることが確認された。加えて、後に述べる Langevin 関数から求めた粒径と同程度であることが示され、Fe/Al₂O₃、Fe/STO や Fe/YSZ に比べ比較的大きな微粒子が析出していることが考えられる。

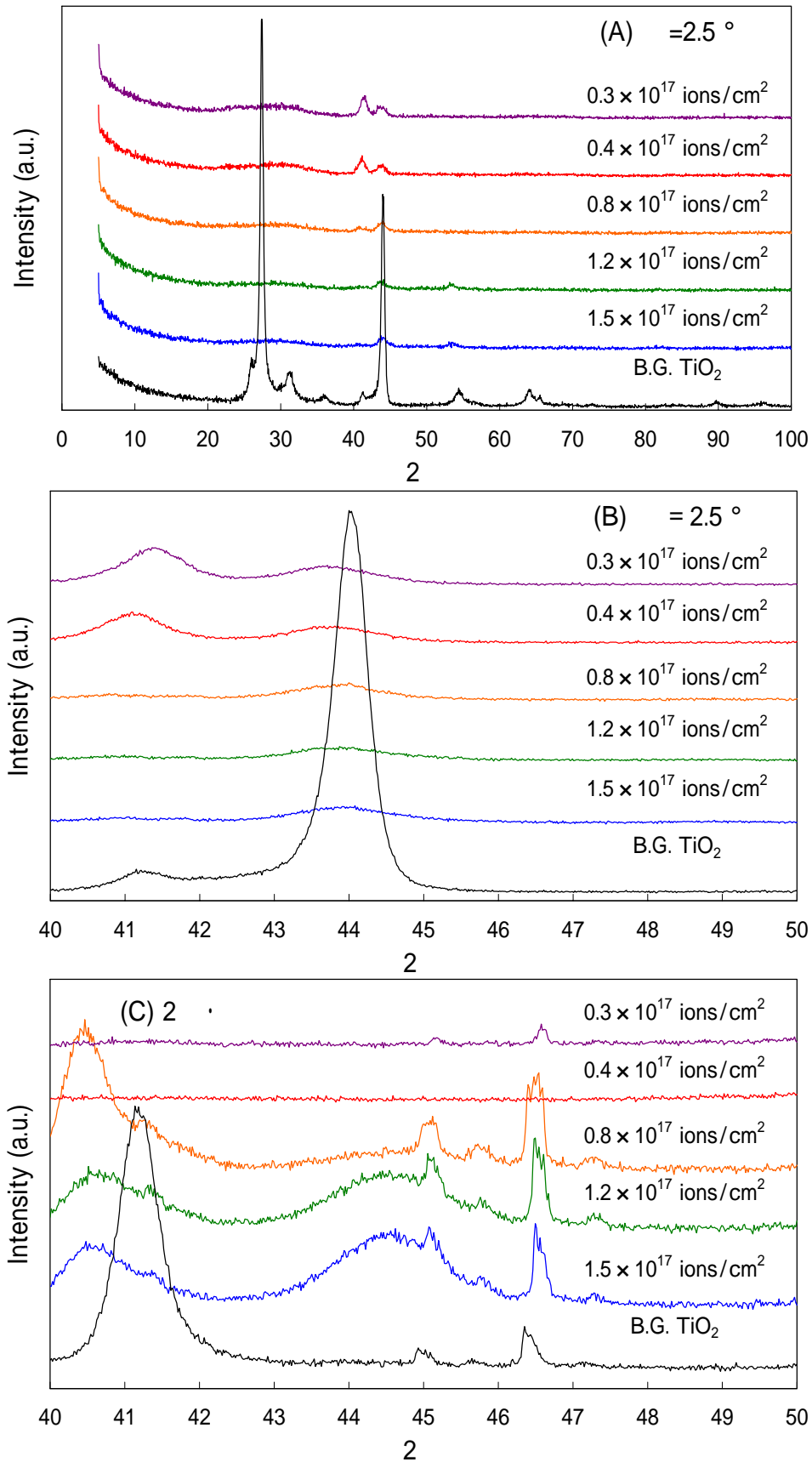


Fig.1 GXR and XRD patterns from the ⁵⁷Fe ions implanted TiO₂ with total dose of 0.3×10^{17} ions/cm², 0.4×10^{17} ions/cm², 0.8×10^{17} ions/cm², 1.2×10^{17} ions/cm², and 1.5×10^{17} ions/cm².

Table XRD analysis for Fe/TiO₂ samples prepared by Fe implanted to a total dose of 0.3 × 10¹⁷ ions/cm², 0.4 × 10¹⁷ ions/cm², 0.8 × 10¹⁷ ions/cm², 1.2 × 10¹⁷ ions/cm², and 1.5 × 10¹⁷ ions/cm².

Fe/TiO ₂ Dose (ions/cm ²)	2θ (degree)	Peak Width (degree)	Lattice Parameter (nm)	Granule's Diameter (nm)
0.3×10 ¹⁷	-	-	-	-
0.4×10 ¹⁷	-	-	-	-
0.8×10 ¹⁷	44.858	1.203	0.2855	7.1
1.2×10 ¹⁷	44.569	0.921	0.2873	9.3
1.5×10 ¹⁷	44.602	0.865	0.2871	9.9
Bulk -Fe	44.670	-	0.2866	-

4-4-2 断面 TEM

0.8×10^{17} ions/cm²まで注入した Fe/TiO₂からの断面 TEM 像を Fig.2 に示す。 0.8×10^{17} ions/cm²は、表面から約 40 nm の深さに微粒子の析出が観察された。この微粒子の粒径は、約 5 nm と評価された。また、それら微粒子間の間隔が広いことも注目に値する。

Fig.3 は、 1.5×10^{17} ions/cm²の Fe/TiO₂からの断面の暗視野像 (Dark Field) および明視野像 (Bright Field.) を示している。明視野像から表面から約 60 nm にかけて微粒子がランダムに、かつ広い微粒子間距離をもち析出していることが観察された。さらに暗視野像では、イオン注入層が表面から 3 層に分かれていることを示唆している。すなわち、表面から 100 nm 程度の層は注入層、100 ~ 120 nm 程度の層は欠陥の多い TiO₂、そして 120 nm 以下の層は注入したイオンが届いていない TiO₂基板である。暗視野像から微粒子の粒径は、約 3 ~ 10 nm 程度と見積もられた。また微粒子間距離は、約 0.4 ~ 3.8 nm 程度と評価された。

Fe/TiO₂中の幅広い微粒子分散状態の原因は、オストワルド成長のために大きな微粒子が小さな微粒子を取り込み成長していると考えられる。すなわち、TMR 効果においては、この微粒子間同士の広がり、電子のトンネル確率の減少を導くことに起因する。



Fig.2 Cross-sectioned TEM micrographs for Fe implanted TiO_2 with 0.8×10^{17} ions/ cm^2 .

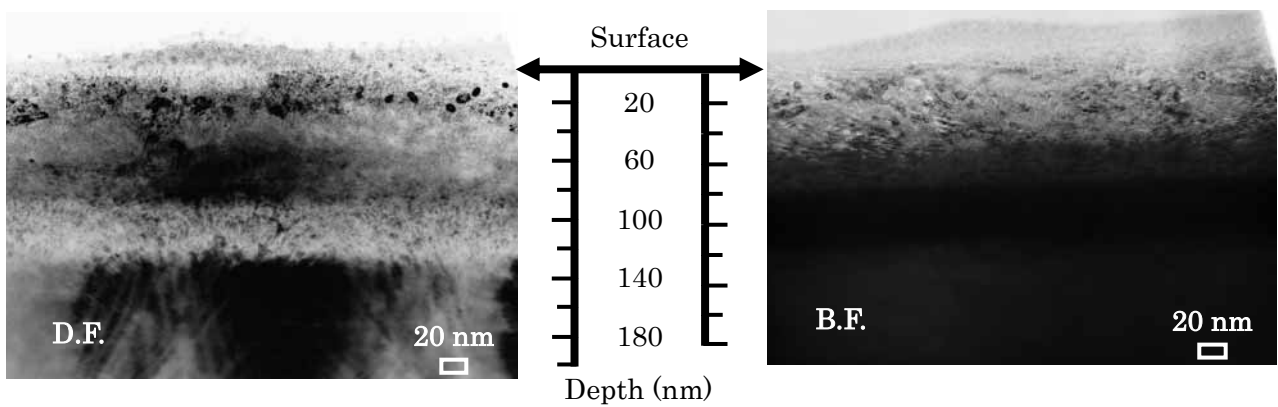


Fig.3 Bright field and Dark field image for the Fe implanted TiO_2 with 1.5×10^{17} ions/ cm^2 .

4-4-3 EDX 解析

Fe を 0.8×10^{17} ions/cm² まで注入した Fe/TiO₂ からの EDX 元素マッピングの結果を Fig.4 に示す。ここでは、C、注入イオンである Fe、基板構成元素である Ti および O を選択しマッピングを行った。Fe は、表面から約 100 nm 程度まで分布しており、TRIM code で計算されたイオン飛程と一致している。また、マッピングの結果では、Fe が粒状物として観察されなかったが、その原因は厚さ方向に微粒子が析出しているためと推察される。加えて、Fe/TiO₂ の Fe 成分は、先に述べた Fe/Al₂O₃、Fe/STO や Fe/YSZ に比べ幾分少なく観察された。その原因としては、先に述べた三つの場合は、イオン注入層または厚さ方向に対して微粒子が密に重なりあっており、Fe/TiO₂ の場合は、それらに比べ微粒子が分散し析出しているためと考えられる。

Fig.5 は、Fe/TiO₂ の 0.8×10^{17} ions/cm² (A、C) と 1.5×10^{17} ions/cm² (B、C) の EDX 元素分析の結果を示す。ここでは、C、注入イオンである Fe、そして基板の構成元素である Ti および O を選択し分析を行った。また、十字記号は、TRIM code で計算されたイオン飛程である表面から 50 nm を示している。Fig.5 の (C) と (D) は、表面から 100 nm 程度まで Fe が分布していることを示しており、さらに 50 nm 付近に注入イオンである Fe のピークが現れている。この結果は、EDX 元素マッピングおよび TRIM code の計算と一致している。加えて、ドーズ量が増した Fig.5 (D) は、Fig.5 (C) と比べて 50 nm 付近での Fe 濃度がおよそ 2 倍になっていることが示された。すなわち、50 nm 付近に粒径の大きな微粒子が析出していることが推察される。

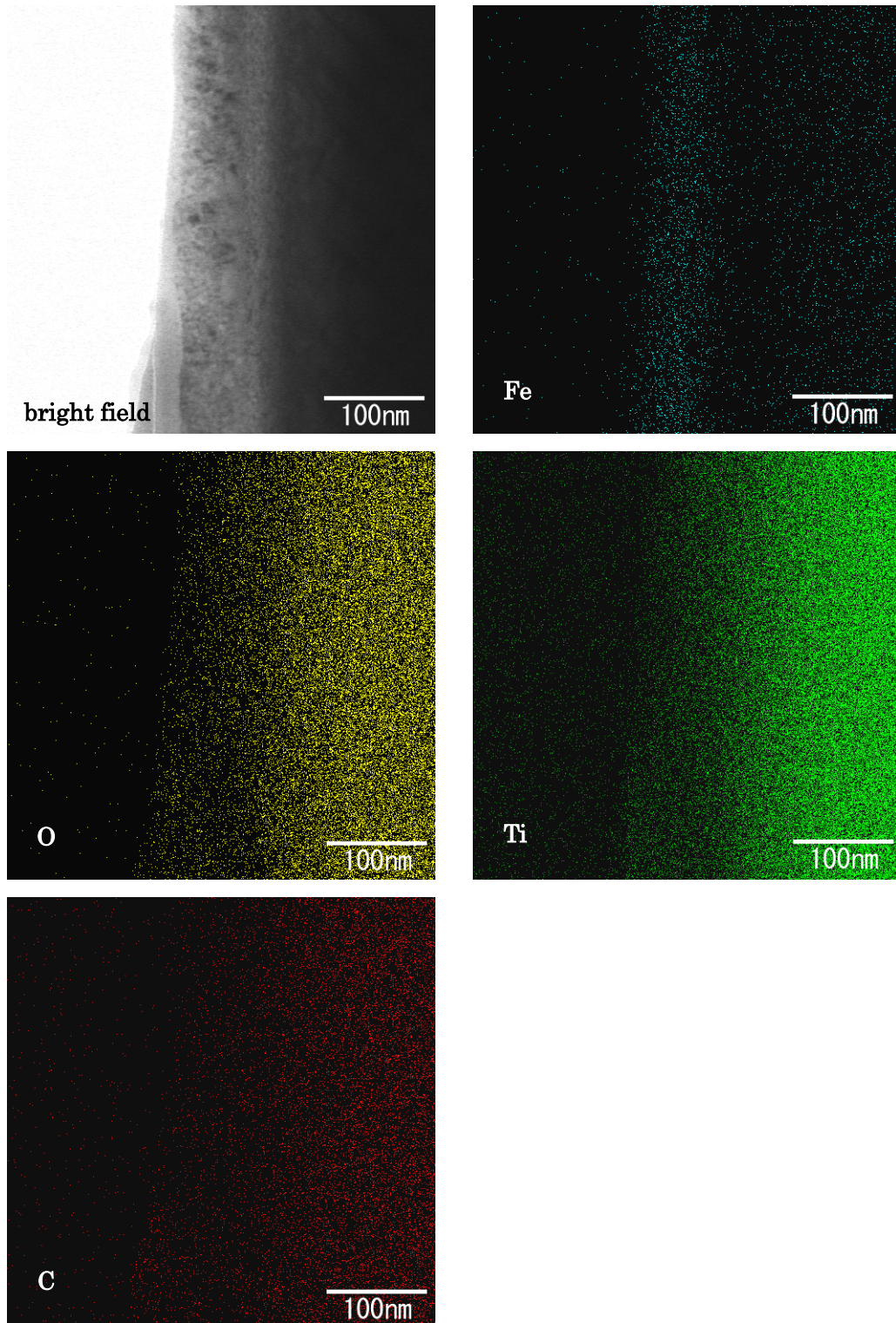


Fig.4 Bright field image and corresponding energy-dispersive X-Ray map for the Fe implanted TiO_2 with 0.8×10^{17} ions/cm².

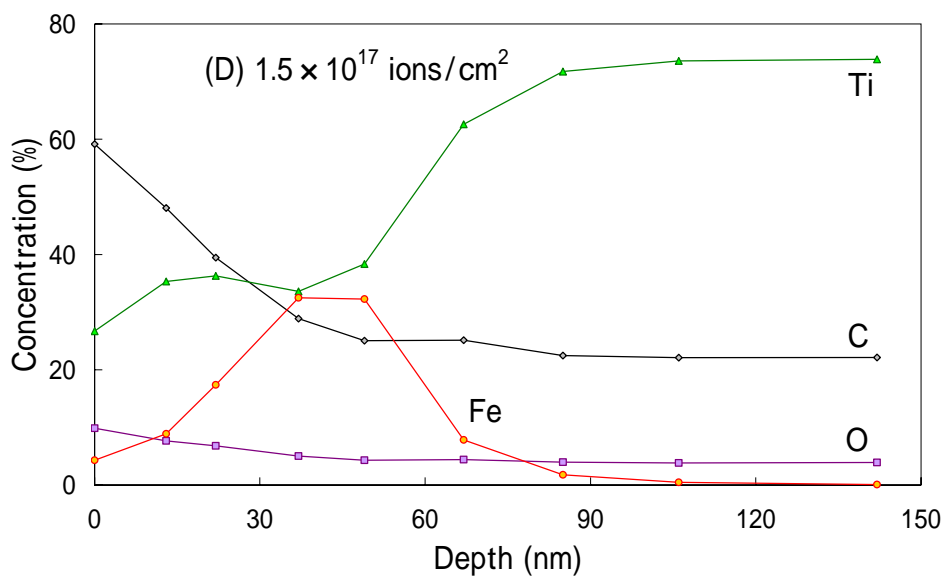
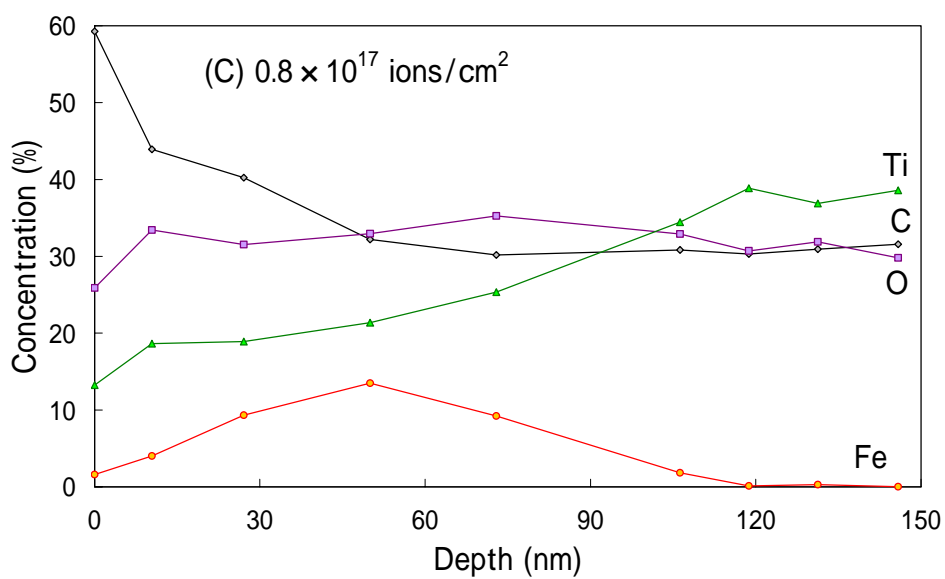
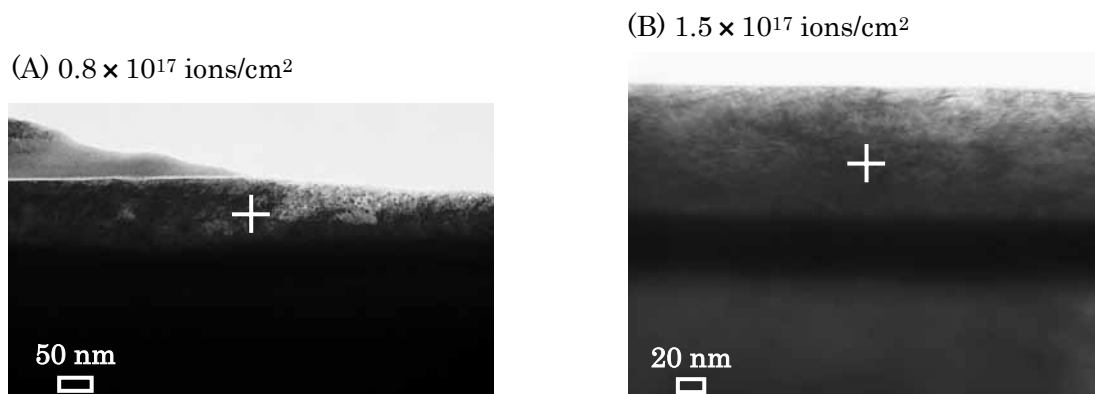


Fig.5 Bright field image and corresponding energy-dispersive X-Ray for the Fe implanted TiO₂ with 0.8×10^{17} ions/cm² (A),(C) and 1.5×10^{17} ions/cm² (B),(D).

4-4-4 CEM スペクトル

Fig.6 は、 $0.3 \sim 1.5 \times 10^{17}$ ions/cm² Fe イオンを注入した Fe/TiO₂ の CEM スペクトルを示している。 0.3×10^{17} ions/cm² の注入試料 (Fig.6 (A)) は、酸化第一鉄を示す二種類の Doublet ピーク (Fe⁺²) からなっており、Fig.1 (B) の 0.4×10^{17} ions/cm² は、Doublet ピークの他に 0 mm/s 付近に γ -Fe からなる超常磁性 (Fe⁰) を示す Singlet ピークが現れている^[1]。 0.4×10^{17} ions/cm² の倍のドーズ量である Fig.6 (C) は、0 mm/s 付近に Singlet および二種類の Doublet ピーク以外に γ -Fe からなる強磁性 (Fe⁰) を示す Sextet ピークが現れている。この超常磁性を示す Singlet ピークは、強磁性体である γ -Fe が nm サイズの微粒子の場合に現れる^[2,3]。すなわち、磁化を一定の方向に止めているエネルギーよりも熱エネルギーが大きくなることで磁化方向がランダムとなり、六本 (Sextet) のピークが包纏して一本 (Singlet) の単独ピークとして観察される。したがって、 0.8×10^{17} ions/cm² まで Fe を注入した Fe/TiO₂ は、 γ -Fe 微粒子が成長し、超常磁性緩和がブロックされ強磁性へと転移していることが示されている。また、 1.2×10^{17} ions/cm² 以上 Fe を注入した Fig.6 (C) と (D) の CEM スペクトルは、1 つの Singlet と Doublet および Sextet がそれぞれ三種類ずつ観察された。したがって、新たな強磁性成分は、基板構成原子の Ti との微粒子合金形成を示唆している。さらに (D) の 1.5×10^{17} ions/cm² は、強磁性を示す Sextet ピークの線幅が小さいことからこのスペクトルに起因する微粒子のサイズ分布に均一性があることも推察される。これら CEMS から得られた超微細パラメータは、Table ならびに Fig.7 にまとめた。この三種類の強磁性成分は、*I.S.*(Isomer Shift) および内部磁場 (*B_{hf}*) のから γ -Fe と bcc-FeTi と推察される^[4]。すなわち、Ti 原子のいくつかは bcc-Fe の最近接原子位置に存在し、bcc-FeTi 固溶体を形成していることが考えられる。Fig.7 から強磁性成分および内部磁場は、ドーズ量が増すことで増加しており、 γ -Fe の強磁性成分は、Bulk の γ -Fe の内部磁場 (33 T) とほぼ同じ値が得られた。次に、各成分の面積比 (相対比) にドーズ量

をかけて絶対量を考察する。Doublet 成分は、ドーズ量が変わってもほぼ同じであるが、 0.8×10^{17} ions/cm²以上のドーズでは、そのほとんどが強磁性成分になる。すなわち、注入された Fe は強磁性を示す γ -Fe または、Fe-Ti 形成に費やされる。超常磁性成分は、 0.8×10^{17} ions/cm² で最大となるが、その量は、同ドーズ量の Fe/Al₂O₃ や Fe/STO と比べて半分以下であった。

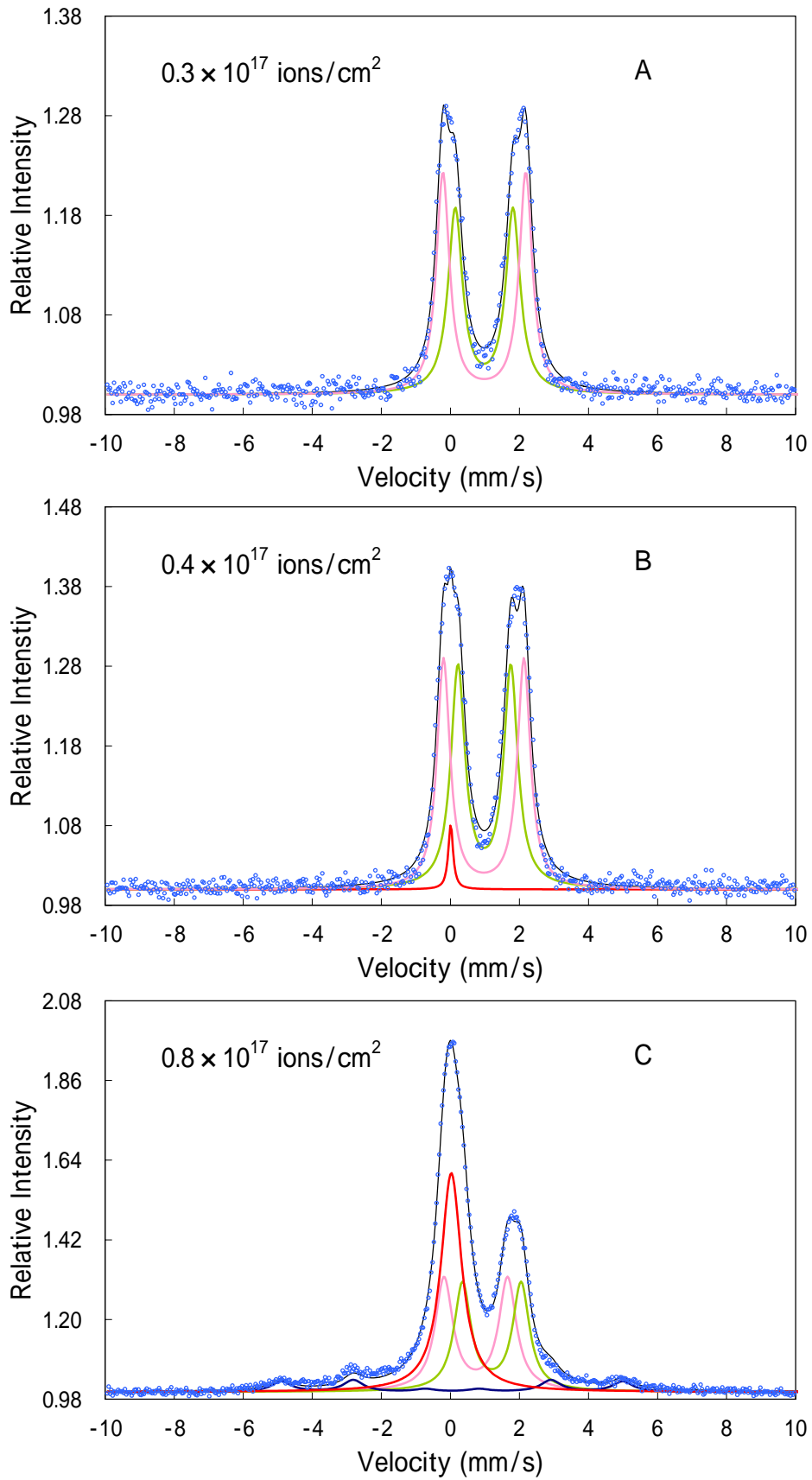


Fig.6 CEMS spectra from the Fe implanted TiO₂ layers with total doses of 0.3×10^{17} ions/cm² (A), 0.4×10^{17} ions/cm² (B), 0.8×10^{17} ions/cm² (C), 1.2×10^{17} ions/cm² (D), and 1.5×10^{17} ions/cm² (E).

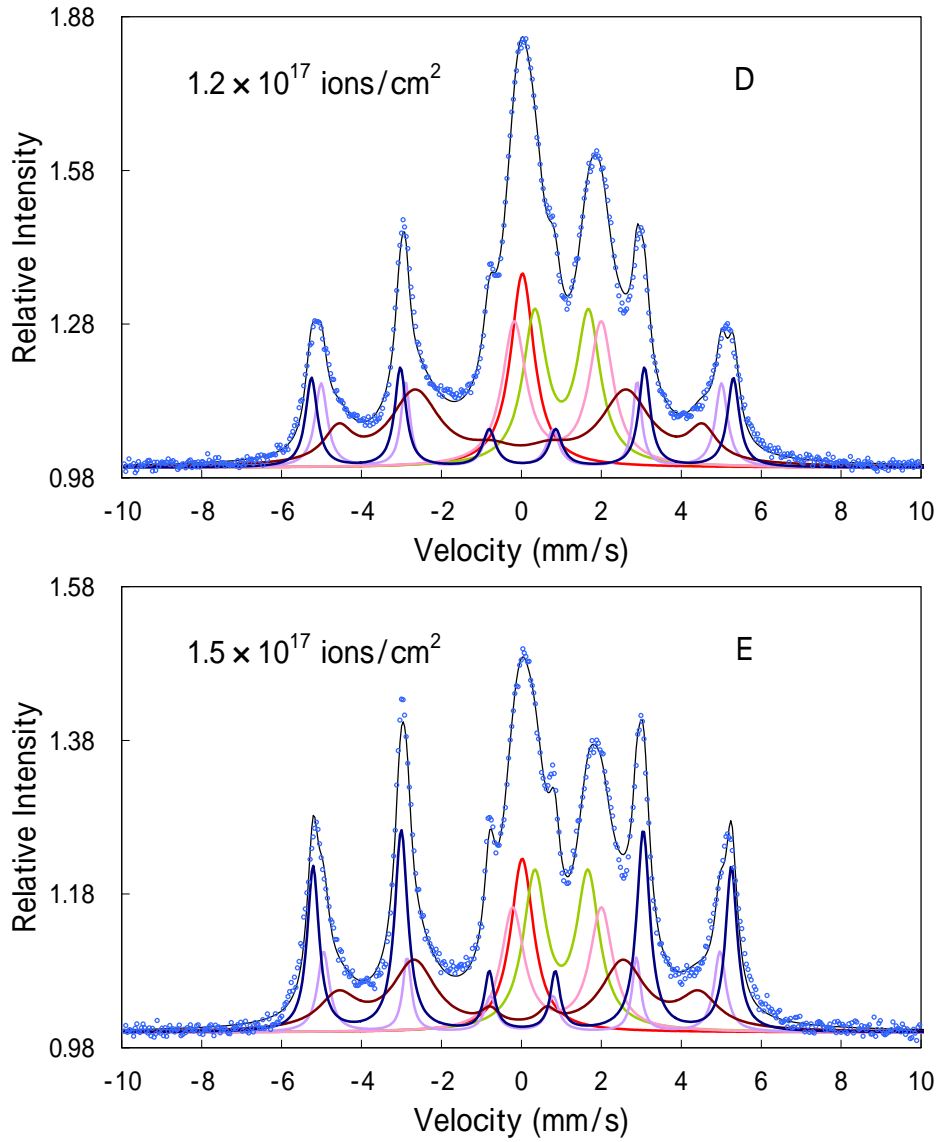


Fig.6 CEMS spectra from the Fe implanted TiO₂ layers with total doses of 0.3×10^{17} ions/cm² (A), 0.4×10^{17} ions/cm² (B), 0.8×10^{17} ions/cm² (C), 1.2×10^{17} ions/cm² (D), and 1.5×10^{17} ions/cm² (E).

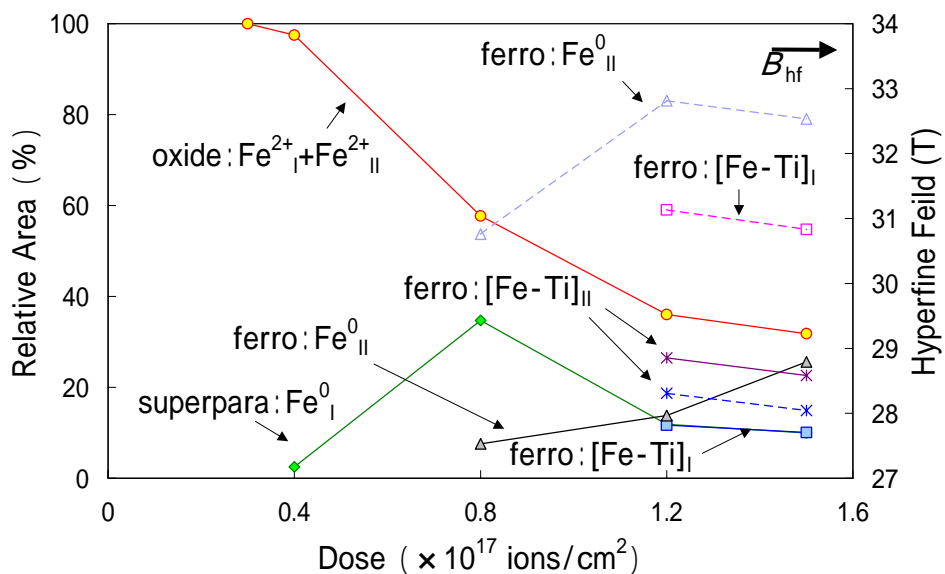


Fig.7 Fractional proportions of iron states present in implanted Fe/TiO₂ granules.

Table Mössbauer parameters for components in CEMS spectra for ^{57}Fe implanted in TiO_2 .

Component		Fe/TiO ₂ Dose (ions/cm ²)				
		0.3×10 ¹⁷	0.4×10 ¹⁷	0.8×10 ¹⁷	1.2×10 ¹⁷	1.5×10 ¹⁷
Fe ⁰ _I Singlet (superpara)	<i>I.S.</i> δ (mm/s)	-	0.01	0.03	0.03	0.02
	W (mm/s)	-	0.17	0.72	0.71	0.70
	R (%)	-	2.50	34.70	11.90	10.00
Fe ²⁺ _I Doublet	<i>I.S.</i> δ (mm/s)	0.98	0.98	1.20	1.01	1.00
	<i>Q.S.</i> ΔE_{eg} (mm/s)	1.67	1.53	1.70	1.34	1.33
	W (mm/s)	0.51	0.49	0.59	0.72	0.70
	R (%)	47.80	49.70	27.50	18.30	17.70
Fe ²⁺ _{II} Doublet	<i>I.S.</i> δ (mm/s)	0.98	0.97	0.74	0.91	0.89
	<i>Q.S.</i> ΔE_{eg} (mm/s)	2.40	2.33	1.84	2.18	2.22
	W (mm/s)	0.46	0.45	0.61	0.73	0.70
	R (%)	52.20	47.80	30.20	17.70	14.10
Fe ⁰ _{II} Sextet (ferro)	<i>I.S.</i> δ (mm/s)	-	-	0.05	0.03	0.02
	R (%)	-	-	7.60	13.80	25.60
	H.F. (T)	-	-	30.76	32.81	32.53
[Fe·Ti] _I Sextet (ferro)	<i>I.S.</i> δ (mm/s)	-	-	-	0.00	0.01
	R (%)	-	-	-	11.70	10.10
	H.F. (T)	-	-	-	31.13	30.83
[Fe·Ti] _{II} Sextet (ferro)	<i>I.S.</i> δ (mm/s)	-	-	-	-0.02	-0.07
	R (%)	-	-	-	26.50	22.60
	H.F. (T)	-	-	-	28.31	28.04

I.S.=Isomer Shift, *Q.S.*=Quadrupole Splitting, W=Line Width, R=Relative Area, H.F.=Hyperfine Field

4-4-5 VSM 解析

VSM で得られた磁化曲線を Fig.8 に示す。ここでは、Fe/TiO₂ のイオン注入層に対して磁場を水平に印加した場合を 0°、垂直に印加した場合を 90° として示してある。Fig.8 (A) の 0.8×10^{17} ions/cm² まで Fe を注入した Fe/TiO₂ は、0° と 90° 方向ともにヒステリシスおよび磁化の飽和もなく超常磁性的特長を示している。また、方向性によって磁化曲線が違ふことは、面内に対して容易軸をもつ扁平楕円形状の微粒子が析出していることを示している^[5]。Fig.8 (B) の 1.2×10^{17} ions/cm² および (C) の 1.5×10^{17} ions/cm² は、両方向ともに明確なヒステリシスループをもち、磁化も飽和しており強磁性的性質を示している。すなわち、超常磁性の緩和のブロックが引き起こされている。この結果は、強磁性成分の増加を示した CEMS の結果とも一致している。これら磁化曲線を Langevin 関数^[6]を用いてフィットし評価した結果、 0.8×10^{17} ions/cm² の Fe/TiO₂ 中には、約 6 nm と 2 nm の微粒子が存在していることが示唆される。したがって、Fe/TiO₂ 中の微粒子は、その直径が双峰的な二つの集団からなると考えられる。

4-4-6 MR 比

一方、Fe/TiO₂ は、Fe/STO や Fe/YSZ のように Fe³⁺成分がないにもかかわらず MR 比は観測されなかった。その原因の一つとしては、グラニューラー系のトンネル型磁気抵抗効果に必要な超常磁性 (Fe⁰) を示す成分が少ないこと、すなわち TiO₂ 中に Fe イオンを 0.8×10^{17} ions/cm² 以上注入することで超常磁性微粒子が成長し、ヒステリシスを持ち磁化が容易に飽和する強磁性微粒子になっているためだと考えられる。また、TMR 効果は、絶縁層と磁性層の界面状態にも左右され^[7]、基板構成原子との微粒子合金形成が、磁気モーメントの減少を導きトンネル伝導を妨げている可能性がある。

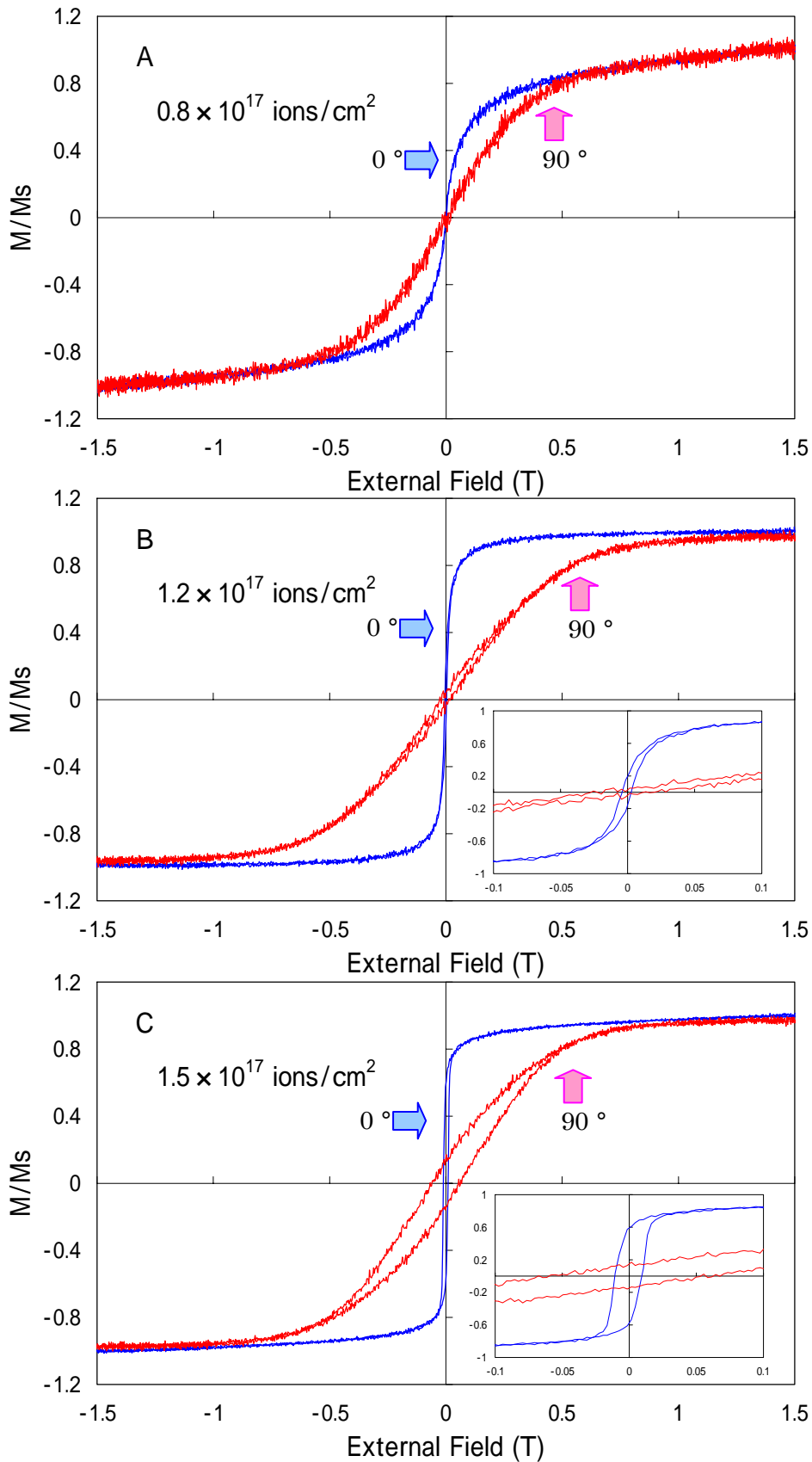


Fig.8 Magnetization curves for the Fe/TiO₂ granules with a dose of 0.8×10^{17} ions/cm² (A), 1.2×10^{17} ions/cm² (B), and 1.5×10^{17} ions/cm² (C), in perpendicular (90 °) and in-plane field (0 °).

4-4-7 結論

本章は、CEMS、XRD、VSM および TEM を用いてイオン注入法で作製された Fe/TiO₂ グラニューラー層の電気・磁気物性および微粒子の分散された注入層の状態を評価した。その結果、Fe/TiO₂ グラニューラーは、超常磁性を示す Fe⁰ 成分より Fe²⁺ 成分からなる酸化物が多く形成されていることと、さらに Fe-Ti 合金が形成されていることが示唆された。また、TEM 観察から微粒子の幅広い分布が、MR 比の減少に起因すると推察される。すなわち、オストワルド成長のために小さな微粒子が大きな微粒子に取り込まれ、微粒子同士の間隔が広がり、電子のトンネル確率の減少を導く。加えて、TMR 効果に重要な役割を果たす超常磁性成分が少なかったことと、合金微粒子が形成されたことも MR 比が得られなかった原因と考えられる。

Reference

- [1] M. Guermazi, G. Marest, A. Perez, B. D. Sawicka, J. A. Swaicki, P. Thevenard, and T. Tylizszczak, *Mat. Res. Bull.*, Vol. 18, pp.529-538 (1983).
- [2] F. Bødker and S. Mørup, *Hyperfine Interact.*, Vol.93, No.1, pp.1421-1425 (1994).
- [3] F. Bødker, S. Mørup, C.A. Oxborrow, S. Linderøth, M.B. Madsen, and J.W. Niemantsverdriet, *J. Phys. Condens. Matter* 4, pp.6555-6568 (1992).
- [4] M. Kopcewicz, J. Jagielski, and A. Gradias, *J. Phys.: Condens. Matter*, 12, pp.2297-2303 (2000).
- [5] H. Wakabayashi, T. Hirai, T. Toriyama, N. Hayashi, and I. Sakamoto, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 189/170, pp.515-520 (2002).
- [6] S. Honda, T. Okada, and M. Nawate, *Phys. Rev. B* 56, pp.22 (1997).
- [7] D. Ishii, M. Koyano, S. Katayama, K. Higasimine, and N. Ohtsuka, *J. Mag. Mag. Mat.*, 238, pp.173-177 (2002).

4-5 Fe/SiO₂

この章は、CEMS、GXR D および VSM を用いて、cSiO₂ (水晶基板) と aSiO₂ (石英基板) 中に 74 keV で ⁵⁷Fe イオンを注入し作製された Fe 微粒子からなる Fe/SiO₂ グラニユラー層を評価した。その結果、基板構成原子の Si 原子が Fe ナノクラスター中に混入し Fe-Si 合金が形成されたことを報告する。

4-5-1 X線回折

Fig.1 は、結晶 (cSiO₂) と非結晶 (aSiO₂) の二種類の SiO₂ 基板の注入層から得られた GXR D パターンを示す。2 θ = 44.5° 付近のピークは、bcc の γ -Fe (110) 面からの回折に相当している。さらに Fig.1 は、注入量が増加するにつれてピーク強度が増し、回折ピークがシャープになっている。このことから、ドーズ量が増すことでより大きな微粒子が形成されていることが示されている。これらのピークをガウス関数と仮定しフィットし得られたパラメータを Table にまとめた。格子定数は、 γ -Fe (Bulk) の 0.287 nm の値にほぼ一致しており、また、注入量が増すにつれて半値幅が小さくなり、格子定数が減少している。この結果は、Fe イオン注入によって γ -Fe 微粒子が形成され成長していることと、格子定数の減少から Fe-Si 合金形成が示唆される。すなわち、基板中の鉄濃度の増加は、クラスターの成長をもたらしており、格子定数の減少は、Fe-Si 合金の Fe および Si の原子半径の違いによるものと考えられる。一方、Fig.1 ならびに Table の cSiO₂ および aSiO₂ 基板へ Fe イオンを 1.5×10^{17} ions/cm² まで注入した結果を比べると、基板が結晶であるか非結晶であるかの違いでは γ -Fe の析出に影響していない。さらに、同じドーズ量の 1.5×10^{17} ions/cm² の Fe/Al₂O₃ グラニユラーの粒径は、SiO₂ 基板中の鉄ナノ微粒子の約半分であること、すなわち、SiO₂ は Al₂O₃ より γ -Fe 微粒子の成長が速いことが明らかとなった。

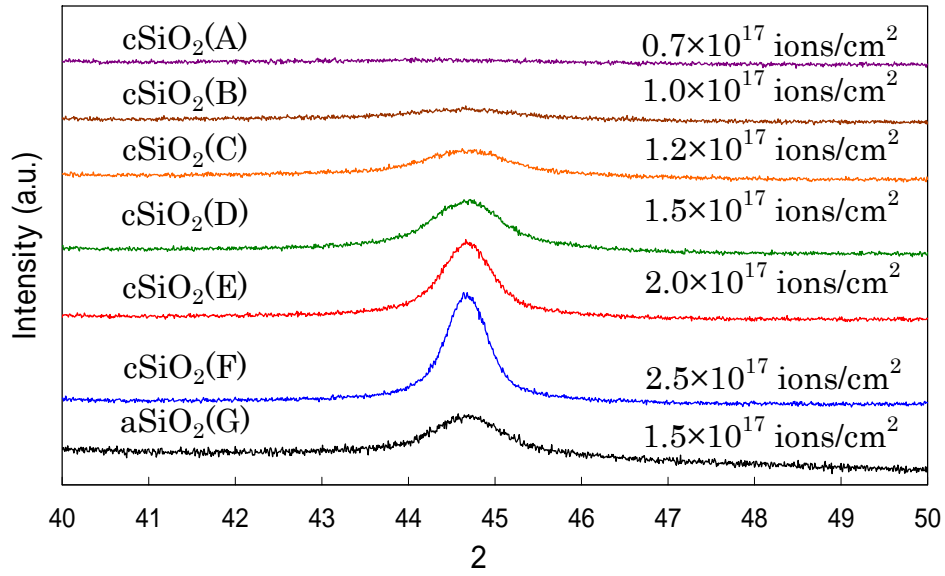


Fig.1 GXR D patterns from the Fe implanted layers in Fe/cSiO₂; A, B, C, D, F and Fe/aSiO₂;G.

Table GXR D parameters obtained for the Fe/cSiO₂ and the Fe/ aSiO₂ sample in Fig.1.

Sample Number	Matrix	Dose (ions/cm ²)	2θ (degree)	Peak width (degree)	Lattice Parameter (nm)	Granule's Clusters Diameter (nm)
A	cSiO ₂	0.7×10 ¹⁷	44.37	1.536	0.2885	5.6
B		1.0×10 ¹⁷	44.63	0.789	0.2869	10.9
C		1.2×10 ¹⁷	44.66	0.595	0.2867	14.4
D		1.5×10 ¹⁷	44.67	0.486	0.2866	17.7
E		2.0×10 ¹⁷	44.67	0.354	0.2866	24.2
F		2.5×10 ¹⁷	44.67	0.292	0.2866	29.4
G	aSiO ₂	1.5×10 ¹⁷	44.69	0.524	0.2865	16.4

4-5-2 CEM スペクトル

Fig.2 は、 ^{57}Fe イオンを 1.0×10^{17} ions/cm 2 (A)、 1.2×10^{17} ions/cm 2 (C)および 2.0×10^{17} ions/cm 2 (D)、のドーズまで注入した cSiO $_2$ の CEM スペクトルであり、Fig.2(D) は、 1.5×10^{17} ions/cm 2 のドーズまで注入し aSiO $_2$ のスペクトルを示している。Fig.2 (A) は、単一の Singlet、一つの第二鉄 (Fe^{3+}) および二つの第一鉄 (Fe^{2+}) 状態の三種の Doublet (四極子分裂) と三種類の Sextet (磁気分裂) から成っている。0 mm/s 付近にピークを持つ Singlet ピークは、その *I.S.* (Isomer Shift) から ^0Fe (Fe^0) とみなすことができる。この Singlet ピークは、本来強磁性である ^0Fe 粒子のサイズが nm 程度の小ささであることに起因して超常磁性特性を示すことにより現れている。 Fe^{3+} と Fe^{2+} のイオン化状態に割り当てられている Doublet は、ナノコンポジットを成す酸化物基板中で酸素と結合し、また欠陥も含むナノ鉄酸化物複合体であると考えられている^[1]。 Fe/cSiO_2 グラニューラーでは、この磁気分裂ピークである Sextet が 1.0×10^{17} ions/cm 2 の低いドーズにおいても現れ始めており、超常磁性のほかに強磁性を示すナノクラスターの存在を指し示している。この磁気分裂ピークを示す Sextet は、粒径が大きくなり強磁性を示すようになった ^0Fe のスペクトルである。Fig.2 (B)、(C) のスペクトルの変化から、Fe ドーズの増加によって超常磁性の Singlet ピークにとって代わって ^0Fe の強磁性成分が増大していく様子が明らかである。超磁性緩和時間 τ は、体積 V と温度 T の関数として

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

と表される。ここで K は異方定数、そして k_B はボルツマン定数である。すなわち、微粒子の粒径が大きくなり体積 V が増す、または温度 T が小さくなると、超常磁性緩和がブロックされて強磁性を示すようになる。

強磁性成分が強くなる Fig.2 (B) は、ドーズ量がわずかに 0.2×10^{17} ions/cm 2 増すだけ

で Fig.2 (A)と比べてその三種類の強磁性成分の増加が明らかである。また、 2.0×10^{17} ions/cm² の Fig.2(C)は、超常磁性成分が大幅に減少し、注入した Fe イオンのほとんどが強磁性を示す微粒子へと成長していることが示されている。一方、Fig.2(D)の Fe/aSiO₂ は、0 mm/s 付近の Singlet(γ -Fe)、二つの第一鉄(Fe²⁺)からの Doublet および三つの Sextet ピークから成り、Fe/cSiO₂ との構成成分の違いが示されている。

なお、Fe/Al₂O₃ グラニューラーでは、超常磁性緩和が室温でブロックされる γ -Fe グラニューラーの臨界サイズが、 1.5×10^{17} ions/cm² のドーズ以上で現れる。したがって、Fe/SiO₂ 中の強磁性クラスター形成は、Fe/Al₂O₃ 中に比べて 0.5×10^{17} ions/cm² ほど少ないドーズで現れる。すなわち、注入した Fe が、SiO₂ マトリックス中では速く粒成長することを指し示している。

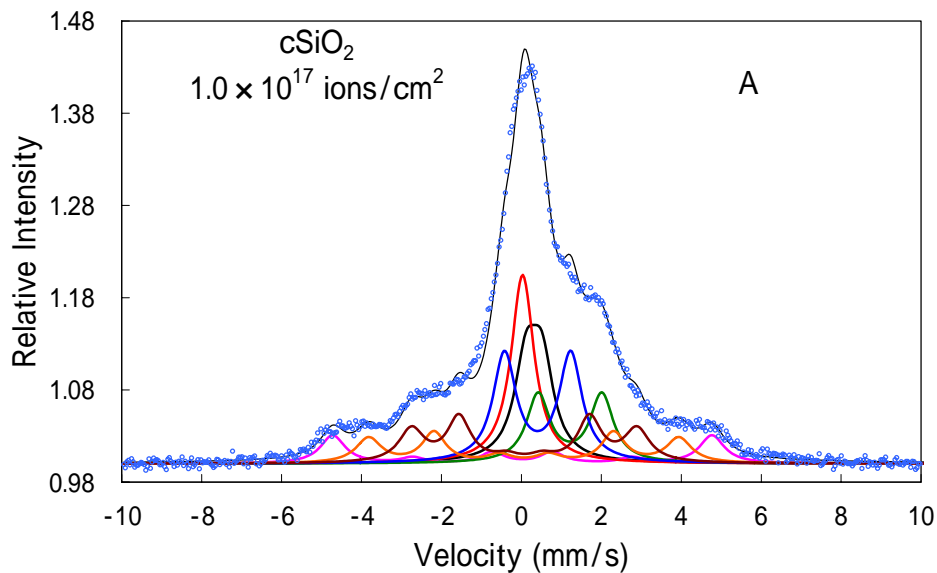


Fig.2 CEM spectra of the Fe/cSiO₂ granules for 1.0×10^{17} ions/cm² (A) and 1.2×10^{17} ions/cm² (B), 2.0×10^{17} ions/cm² (C), and the Fe/aSiO₂ granules for 1.5×10^{17} ions/cm² (D). The spectra are composed of singlet, doublet, and a set sextet peaks.

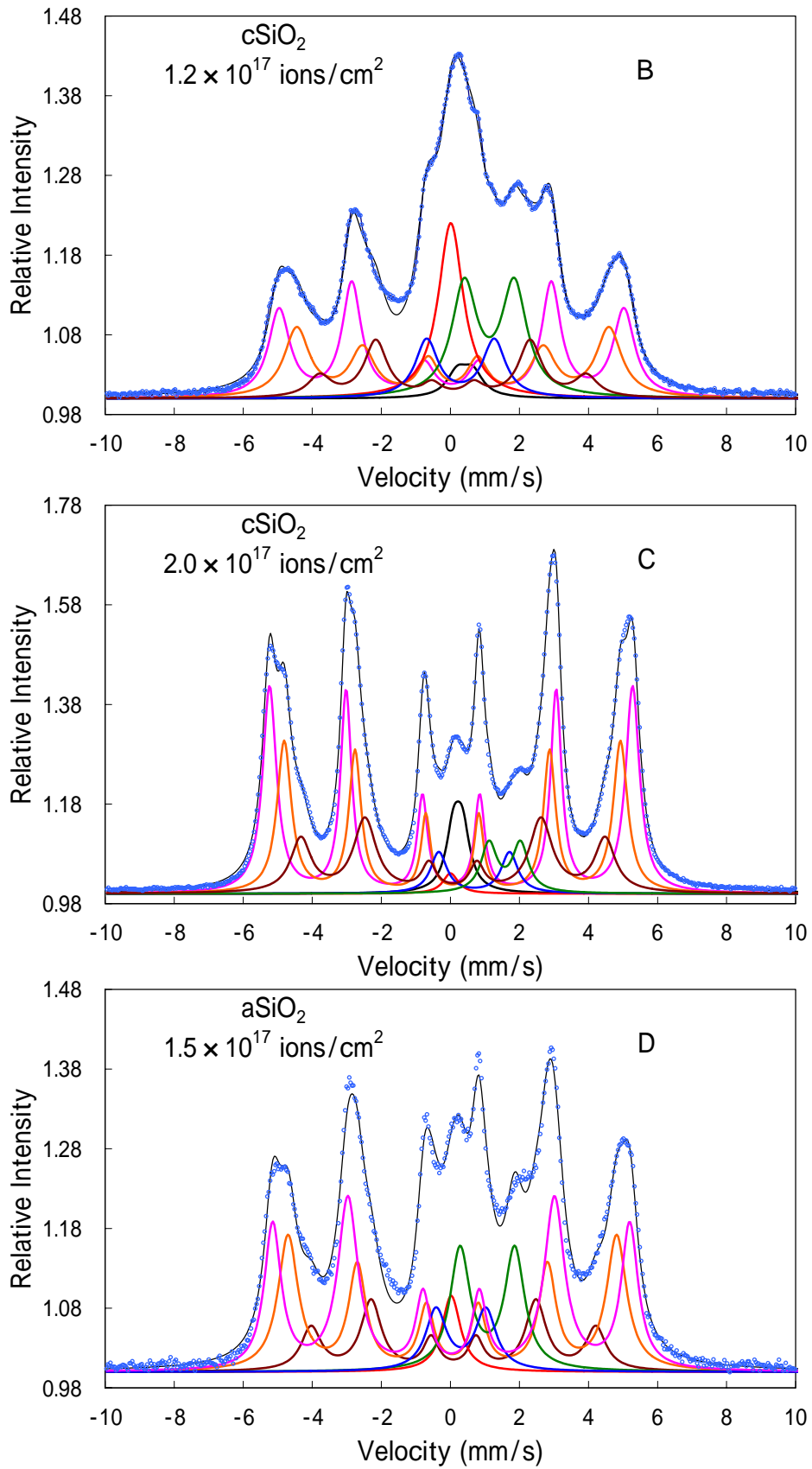


Fig.2 CEM spectra of the Fe/cSiO₂ granules for 1.0×10^{17} ions/cm² (A) and 1.2×10^{17} ions/cm² (B), 2.0×10^{17} ions/cm² (C), and the Fe/aSiO₂ granules for 1.5×10^{17} ions/cm² (D). The spectra are composed of singlet, doublet, and a set sextet peaks.

次に Fig.2 の三つの強磁性成分について考察する。Fe-Si 合金は、ここ数十年間非常に強い関心をもたれた材料であり、濃度の低いシリコン合金が実用的見地からもよく研究されている。0~10 at.%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 原子をもつ Fe 原子が Si 原子数に応じて異なる内部磁場 (B_{hf}) を持つことと、またその合金中の $I.S.$ が最近接数配位中の Si の増加に対して規則正しく増加することがよく知られている。Fig.1 中のスペクトルは、三つの内部磁場をもつ磁気分裂に分解され、それらのパターンは不規則 Fe-Si (Bulk) 合金に対して得られた結果と非常に似ている¹⁾。強磁性鉄クラスターのスペクトル解析から得られた超微細パラメータは Table にまとめた。Site1 に対する各ドーズ量の B_{hf} は、Fe (Bulk) の B_{hf} の 33.0 T に近いが数 T の差がある。この違いは、ナノ微粒子内の磁化の集団励起によって起こると考えられる¹⁾。 1.2×10^{17} ions/cm²以上 Fe を注入した Site2 及び 3 に対する B_{hf} と $I.S.$ 値の相対的な変化量は、Fe-Si (Bulk) 合金における変化によく一致している。したがって、三つの Site は、8、7 及び 6 ヶの最近接 Fe 原子を持っている Fe 原子に相当すると考えられる。すなわち、後の二つの場合は、bcc 格子中の Fe-Site に対して 1 ヶ及び 2 ヶの Si 原子を持つ構造に相当している。Site3 の強度から判断して、その Si 含有量は 5~10at.%の範囲にあると見積もられる²⁾。従来、SiO₂ へのイオン注入による鉄クラスター形成については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い。CEMS 測定によってそのクラスター中に基板の Si 原子が含まれて Fe-Si 合金超微粒子が形成されることが初めて明らかになった。これら Si 原子は、イオン注入の衝突カスケードを経て鉄微粒子が析出される間に SiO₂ マトリックスから混入されたと考えられる。このような Si 混入は熱力学的見地からも妥当である。

一方、4-1-1 節の Fe/Al₂O₃ の場合は、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、強磁性クラスターは、純鉄のみから成り一つの内部磁場成分しか持たないからである。

Table Mössbauer parameters of ion nano-particles present in implanted the Fe/cSiO₂ and the Fe/aSiO₂ sample, obtained from Fig.2 (A), (B), (C) and (D). The column* shows the B_{hf} change relative to the site 1.

Sample name	Implantation		Hyperfine parameters							
	Fe ions (ions/cm ²)	B_{hf} (T)			$B_{\text{hf}n}/B_{\text{hf}1}^*$			Isomer Shift (mm/s)		
		Site 1	Site 2	Site 3	Site 1	Site 2	Site 3	Site 1	Site 2	Site 3
Fe/cSiO ₂	1.0×10 ¹⁷	29.5	24.1	15.6	1.000	0.818	0.529	0.024	0.060	0.073
	1.2×10 ¹⁷	31.0	28.1	24.0	1.000	0.905	0.773	0.033	0.073	0.076
	2.0×10 ¹⁷	32.7	30.3	27.4	1.000	0.926	0.838	0.021	0.056	0.075
Fe/aSiO ₂	1.5×10 ¹⁷	32.1	29.6	25.6	1.000	0.920	0.797	0.023	0.058	0.091
Bulk Fe-Si alloy					1.000	0.917	0.834	0.010	0.030	0.090

4-5-3 VSM 解析

Fig.3 は、 0.7×10^{17} および 1.5×10^{17} ions/cm²まで Fe を注入した Fe/cSiO₂ならびに 1.5×10^{17} ions/cm²まで Fe を注入した Fe/aSiO₂の磁化曲線を示す。また、試料に対して外部磁場を面内方向に印加した時のものを 0°、垂直方向に外部磁場を印加した時を 90°として示している。Fig.3 (A) の 0.7×10^{17} ions/cm² の Fe/cSiO₂ は、面内、垂直方向とも磁気ヒステリシスループ及び、磁化の飽和は現れていない。即ち、それは析出した鉄原子の多くのナノクラスターが、超常磁性であることを示唆している。しかし、Fig.3(B)で示されるように、 1.5×10^{17} ions/cm² の Fe/cSiO₂ では、面内方向の外部磁場に対し、ヒステリシスループが現れているのが分かる。Fig.3(C) の 1.5×10^{17} ions/cm² の Fe/aSiO₂ も同じく、ヒステリシスループが面内方向に顕著に現れている。従って、SiO₂ 中の鉄ナノクラスターは、ドーズの増加とともにそのサイズが成長し、強い強磁性特性を示すことをこれらの結果は示している。この結果は、CEMS の強磁性成分が現れるドーズ量と一致している。また、Fig.3 の磁化曲線は、面内方向に対して磁化しやすい。すなわち、形状磁気異方性のために面内方向に容易軸をもつ扁平楕円形状の微粒子の形成が示唆される。

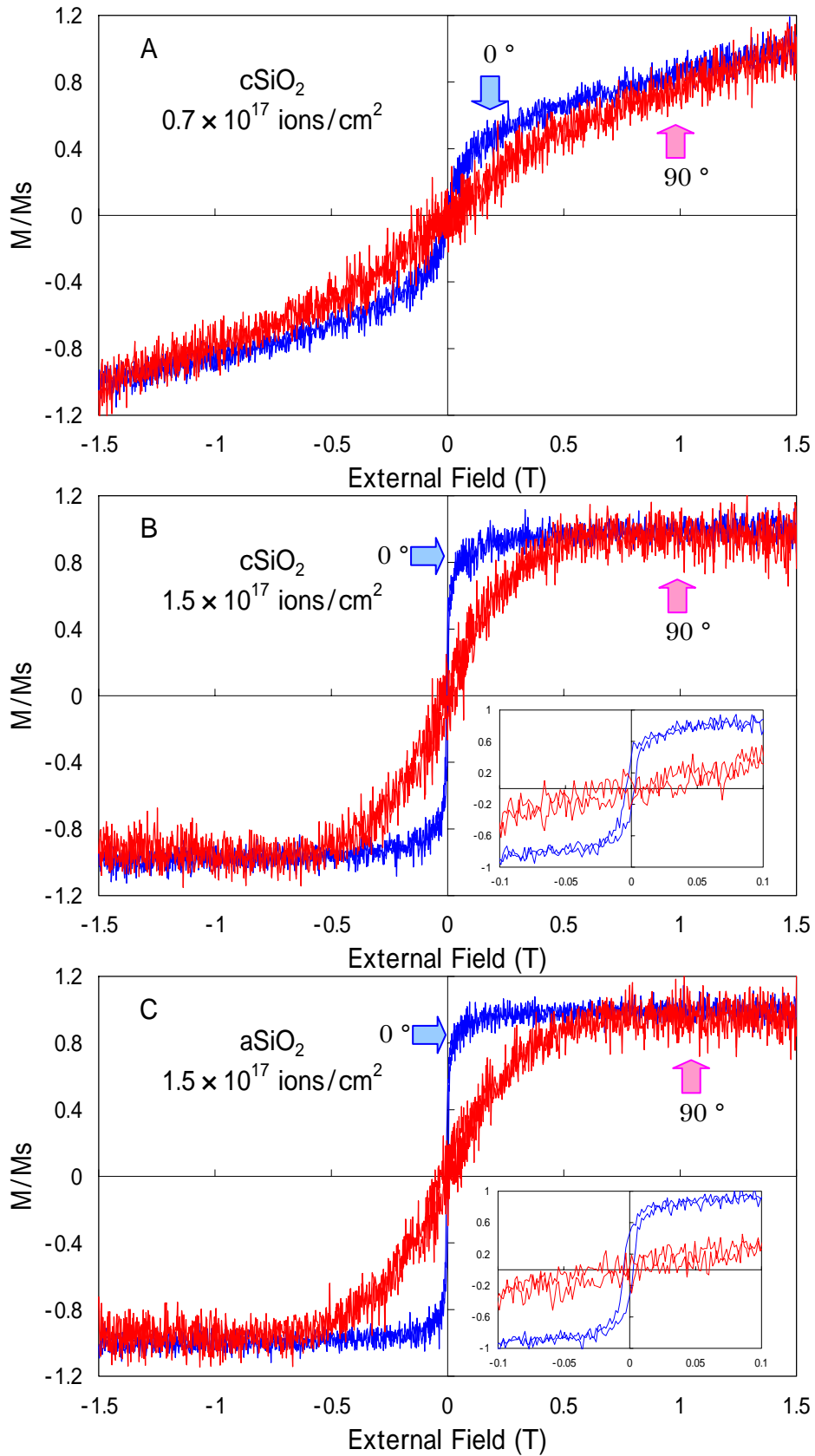


Fig.3 Magnetization curves for the Fe/cSiO₂ granules with a dose of 0.7×10^{17} ions/cm² (A), 1.5×10^{17} ions/cm² (B), and the Fe/aSiO₂ granules for 1.5×10^{17} ions/cm² (C), in perpendicular (90°) and in-plane field (0°).

4-5-4 MR 比

このイオン注入された Fe/SiO₂ グラニューラー中の MR 比は、 $H = \pm 1.2 \text{ T}$ で約 1.5 % と観測された。これはスパッタ法で作製された Fe-SiO₂ グラニューラーの MR 比¹⁴⁾より小さく、この TMR 効果の違いは、注入層中の Fe ナノクラスターの分散状態と合金化したことが、原因であると考えられる。なぜなら、注入によって Fe/SiO₂ のクラスターが、Fe/Al₂O₃ や Fe-SiO₂ スパッタ膜のクラスターより成長し、クラスター同士の間隔が大きくなり、トンネリング確率と TMR 効果の減少を導いていると考えられるからである。そして、注入された Fe イオンが、SiO₂ 層中で速く成長することと、合金化により Fe 原子の最近接が Si 原子と置換されることによって磁気モーメント μ_B が減少することが TMR 効果を悪くし、MR 比が減少する原因であると考えられる。

4-5-5 結論

イオン注入法を用いて SiO₂ 基板への Fe イオン注入を行い、その注入層を CEMS(内部転換電子メスバウアー分光法)、VSM(試料振動型磁力計)および GXRD(斜入射 X 線回折法)を併用して調べた。その結果は、作製された Fe/SiO₂ グラニューラーは、Fe/Al₂O₃ グラニューラーよりも少ないドーズで超常磁性から強磁性相への転移を示し、SiO₂ マトリックスに注入された Fe 原子が大きなサイズのナノクラスターへはやく成長することが分かった。さらに、それらの鉄ナノクラスターの多くは、 $1.2 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$ のドーズで強磁性状態になっている。そして、イオン注入で形成された鉄ナノクラスター中には、基板の Si 原子が混入し Fe-Si 合金が形成されていることを新たに見出した。また、Fe/SiO₂ は、結晶構造が結晶・非結晶による微粒子成長や磁気特性による差異は見られなかった。

Reference

- [1] C.J. McHargue, P.S. Sklad, C.W. White, G.C. Farlow, A. Perez and G. Marest, *J. Mater. Res.*, Vol.6, No.10, pp.2145-2159 (1991).
- [2] M.B. Stearns, *Phys. Rev.*, Vol.129, No.3, pp.1136-1144 (1963).
- [3] F. Bødker and S. Mørup, *Hyperfine Interact.*, Vol.93, No.1, pp.1421-1425 (1994).
- [4] S. Honda, T. Okada and M. Nawte, *Phys. Rev. B*, Vol. 56, No.22, 14566-14572 (1997).

4-6 Fe/ZnO

この章は、XRD、TEM、CEMS および VSM を用いて ZnO に Fe イオンを注入し、そのイオン注入層の結晶構造ならびに電気・磁気特性を調べた。その結果、室温で作製した Fe/ZnO は、FeO や ZnFe_2O_4 が形成されること、またドーズ量によって磁気特性が変化することを報告する。

4-6-1 X線回折

Fig.1 は、注入層に対して X 線の入射角度を $\theta = 2.5^\circ$ で固定し測定した GXR D パターン (A) および 2θ 法で測定した XRD パターン (B および C) を示している。

$\theta = 2.5^\circ$ で測定した Fig.1 (A) は、 34.5° および 63.5° 付近に回折ピークが現れており、それぞれ ZnO の 002 反射面 (34.42°) と 103 反射面 (62.86°) にほぼ一致している。 2θ 法の Fig.1 (B) は、ZnO からの回折パターン以外に $2\theta = 41.69^\circ$ 付近に回折ピークが現れている。このピークは、Fe-Zn 合金の 131 反射面 (41.50°) と FeO の 200 反射面 (41.93°) とほぼ一致している。しかし、この XRD の結果のみでは Fe-Zn 合金と FeO の両方、またはどちら一方が形成されているという判断ができない。また、室温でイオン注入した Fe/ZnO からは、 2θ 法および 2θ 法ともに 44.5° 付近に bcc 構造をもつ $\gamma\text{-Fe}$ (110) 面に相当する回折ピークは現れなかった。この XRD パターンの結果は、後で述べる CEMS から Singlet (超常磁性) 成分または Sextet (強磁性) 成分からなる Fe^0 ($\gamma\text{-Fe}$) 成分が観察されず、Dublet 成分のみが観察されることと一致している。

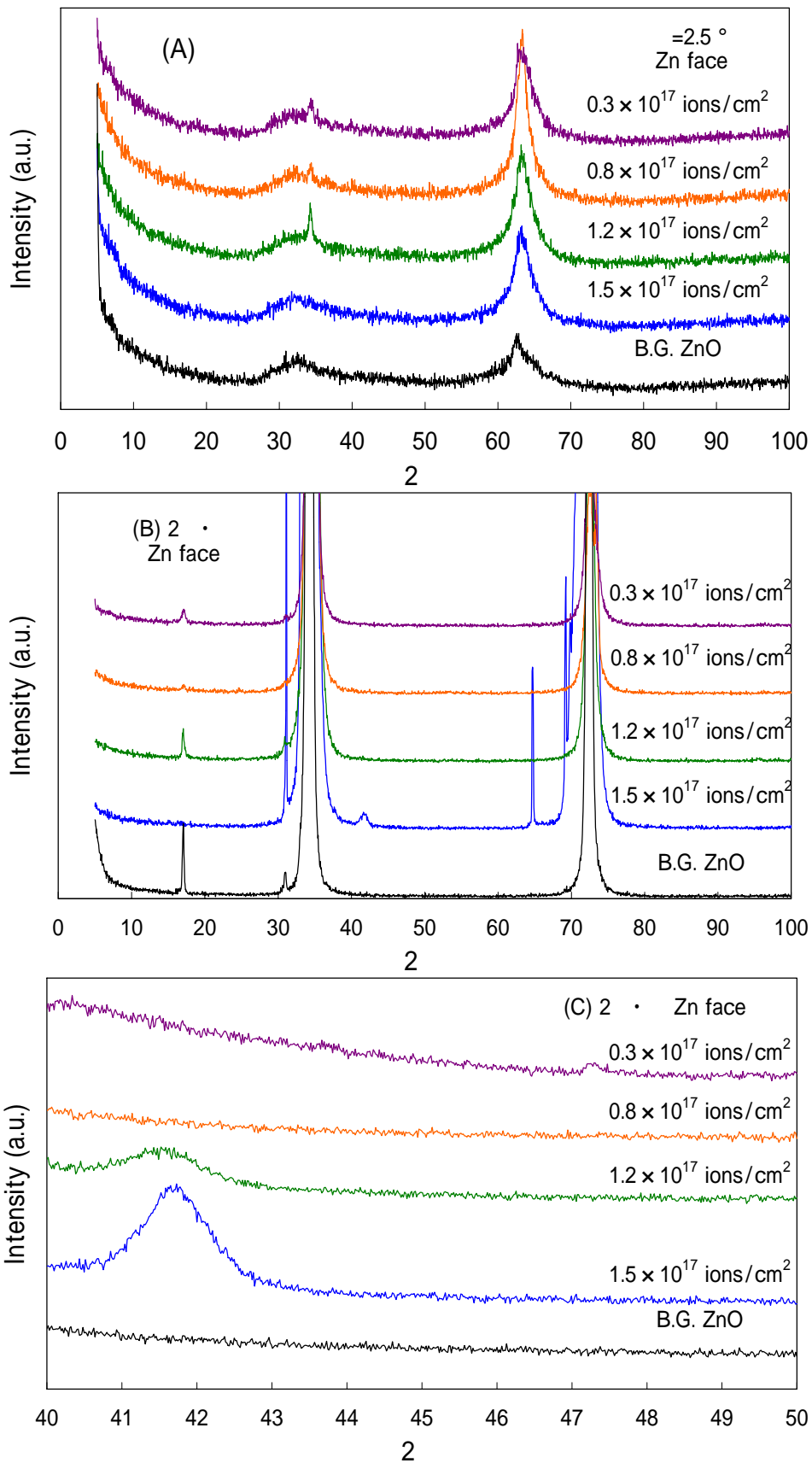


Fig.1 GXR and XRD patterns from the ^{57}Fe ions implanted ZnO with total dose of 0.3×10^{17} ions/cm², 0.8×10^{17} ions/cm², 1.2×10^{17} ions/cm², and 1.5×10^{17} ions/cm².

4-6-2 EDX 解析

Fig.2 は、Fe を 0.8×10^{17} ions/cm² まで注入した Fe/ZnO の EDX 元素マッピングの結果を示している。ここで分析元素は、C、注入イオンである Fe、そして基板構成元素である Zn と O を選択しマッピングを行った。その結果、Fe は表面から約 75 nm 程度まで分布しており、TRIM code で計算された Fe イオンの注入範囲とほぼ一致している。また、Fe/Al₂O₃、Fe/STO、Fe/YSZ および Fe/TiO₂ のマッピング結果は、注入層では基板の構成元素が減少していた。しかし、Fe/ZnO は、イオン注入層においても基板構成元素の Zn の減少が観察されなかった。

Fe を 0.8×10^{17} ions/cm² (A、C) および 1.5×10^{17} ions/cm² (B、D) まで注入した Fe/ZnO からの EDX 元素分析の結果を Fig.3 に示す。ここでは、C、注入イオンである Fe および基板の構成元素である Zn と O を選択し注入層の深さ方向に対する元素分析を行った。また十字記号は、TRIM code で計算されたイオン飛程である表面から 50 nm の位置を示す。Fig.3(C) から Fe/ZnO の 0.8×10^{17} ions/cm² は、Fe が表面から約 80 nm 程度まで分布しており、基板構成元素の Zn と O の比もほぼ 1 : 1 で存在していることが確認された。Fe を 1.5×10^{17} ions/cm² まで注入した Fig.3(D) は、表面付近の Fe 濃度が高くなり、Fe リッチな層（化合物や酸化物）が形成されている可能性がある。

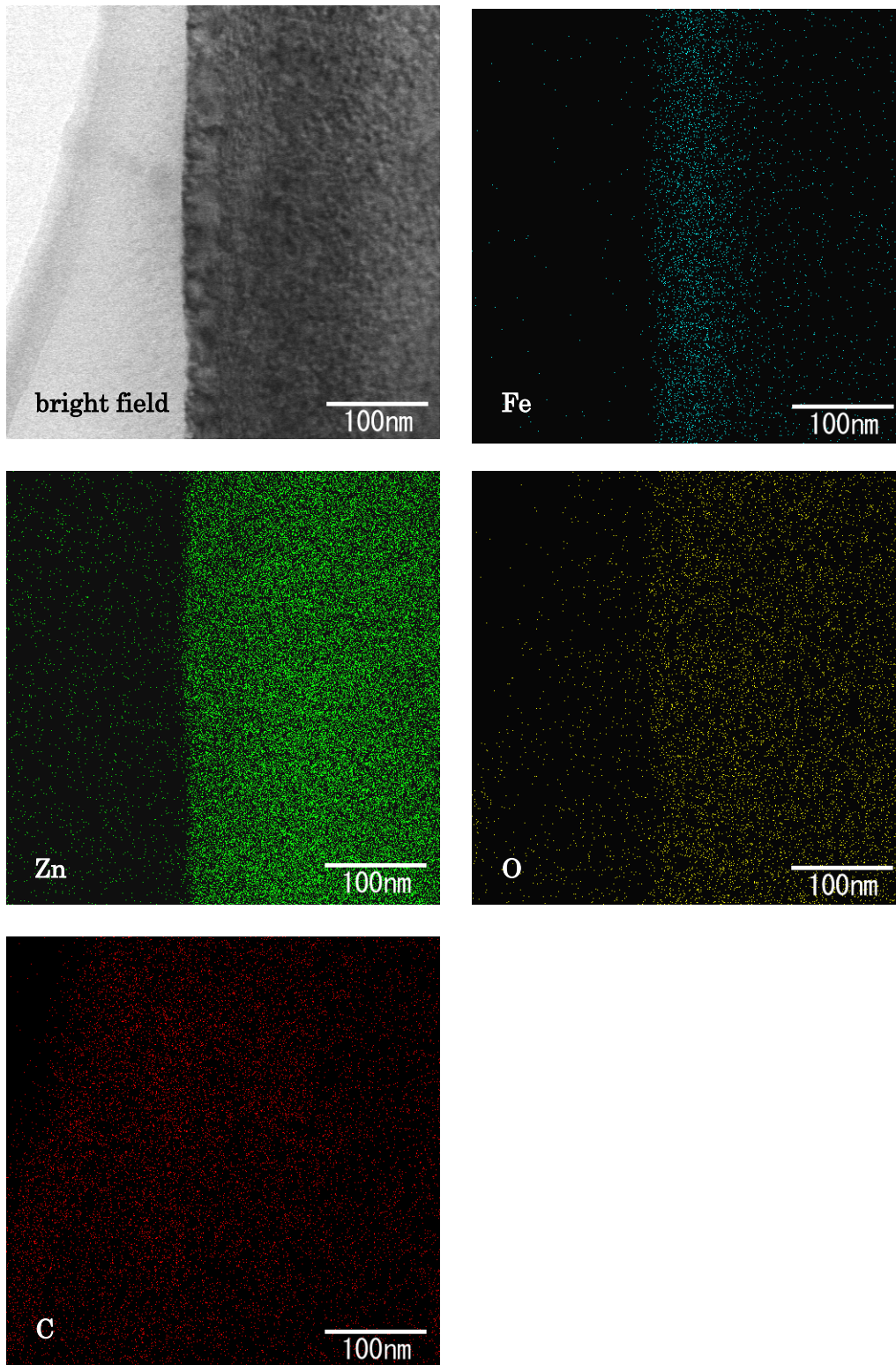
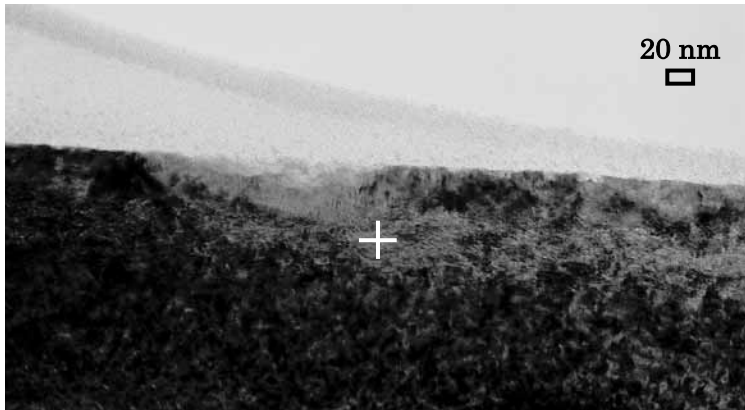


Fig.2 Bright field image and corresponding energy-dispersive X-Ray map for the Fe implanted ZnO with 0.8×10^{17} ions/cm².

(A) 0.8×10^{17} ions/cm²



(B) 1.5×10^{17} ions/cm²

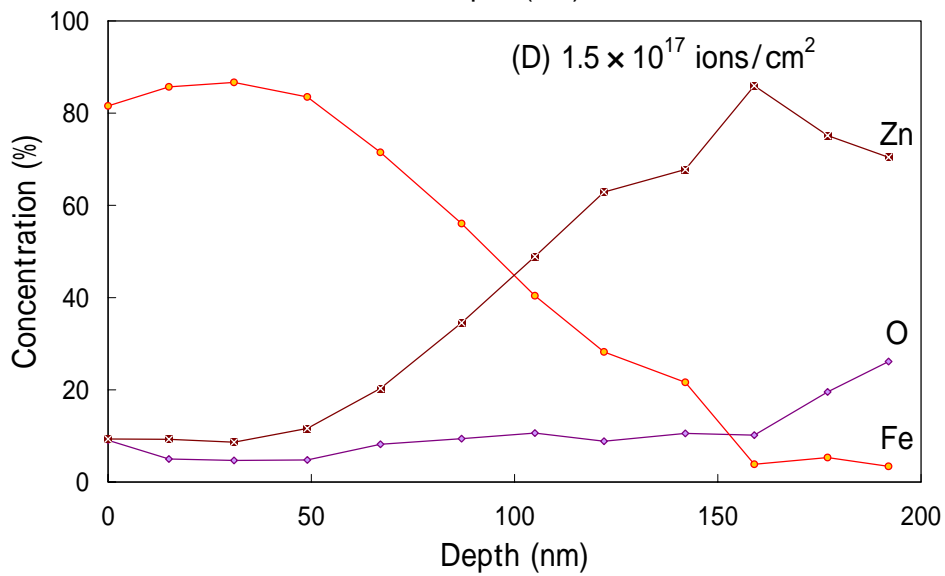
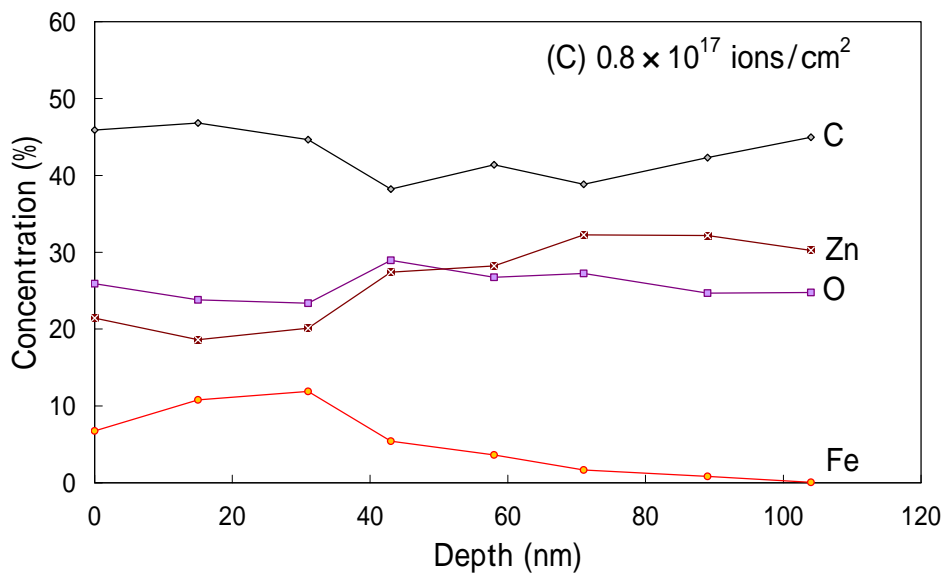
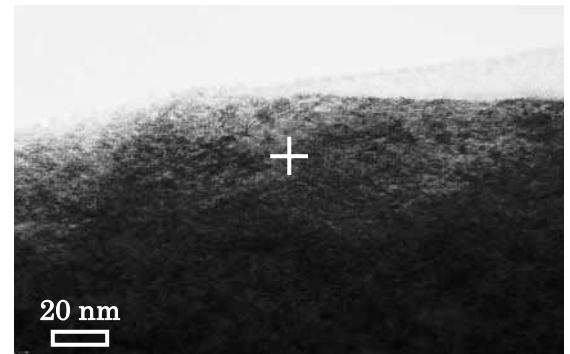


Fig.3 Micrograph of cross-sectioned specimen and corresponding energy-dispersive X-Ray for the Fe implanted ZnO with 0.8×10^{17} ions/cm² (A),(C) and 1.5×10^{17} ions/cm² (B),(D).

4-6-3 CEM スペクトル

Fig.4 は、Fe を $0.3 \sim 1.5 \times 10^{17}$ ions/cm² 注入した Fe/ZnO からの CEMS を示している。CEMS から ⁵⁷Fe を注入した ZnO は、すべての試料において二つの Fe²⁺成分と一つの Fe³⁺成分からなる合計 3 つの Doublet ピークが観察された。すなわち、室温で 1.5×10^{17} ions/cm² まで Fe を注入し作製した Fe/ZnO の CEMS には、0 mm/s 付近に超常磁性 (Fe⁰) を示す Singlet ピークもその超常磁性微粒子が成長したことで観察される強磁性 (Fe⁰) を示す Sextet ピークも存在せず ⁻Fe 微粒子が形成されていないことが示唆される。これら Fig.4 の CEMS から得られた超微細パラメータを Table に、CEMS の面積比 (相対比) を Fig.5 にまとめた。ここで Fe²⁺成分は、イオン注入によって引き起こされた酸素欠陥を持つ FeO、Fe³⁺成分は ZnFe₂O₄ と考えられる^[1,2]。K. Potzger らは、注入温度 623 K で Fe イオンを ZnO へと注入 (180 keV) することで強磁性を示す ⁻Fe ナノクラスターと ZnFe₂O₄ が形成されることを報告している^[3]。しかし、室温で作製した Fe/ZnO の CEMS とは一致しない。また、CEMS からは Fe-Zn 合金形成を示すスペクトルは得られなかった。したがって、XRD から得られた $2\theta = 41.69^\circ$ の回折パターンは、FeO であると示唆される。なぜなら、室温で Zn 濃度が 70 at.% までの Fe-Zn 合金は強磁性を示す Sextet ピークが現れる^[4]。また、Zn 濃度が 80 at.% 以上で強磁性成分としては観察されず、Fe_{0.005}Zn_{0.995} からの CEMS では *I.S.* が 0.5 mm/s、*Q.S.* が 0.5 mm/s そして、*W* が 0.28 mm/s と得られ、Fe/ZnO の Fe³⁺成分とはわずかに異なる^[4,5]。スピネル構造をもつ ZnFe₂O₄ の CEMS (300 K) は、0.35 mm/s の *I.S.*、0.43 mm/s の *Q.S.* と 0.39 mm/s の *W* (Line Width) をもつ Fe³⁺成分で構成されている^[2]。この結果は、Table の Fe³⁺成分と良く一致している。ゆえに、室温で作製した Fe/ZnO 中には ⁻Fe 微粒子は形成されず、FeO および ZnFe₂O₄ が形成されていることが考えられる。また、Fig.5 から各酸化物成分の面積比は、ドーズ量が増しても大きな変化を示さなかった。

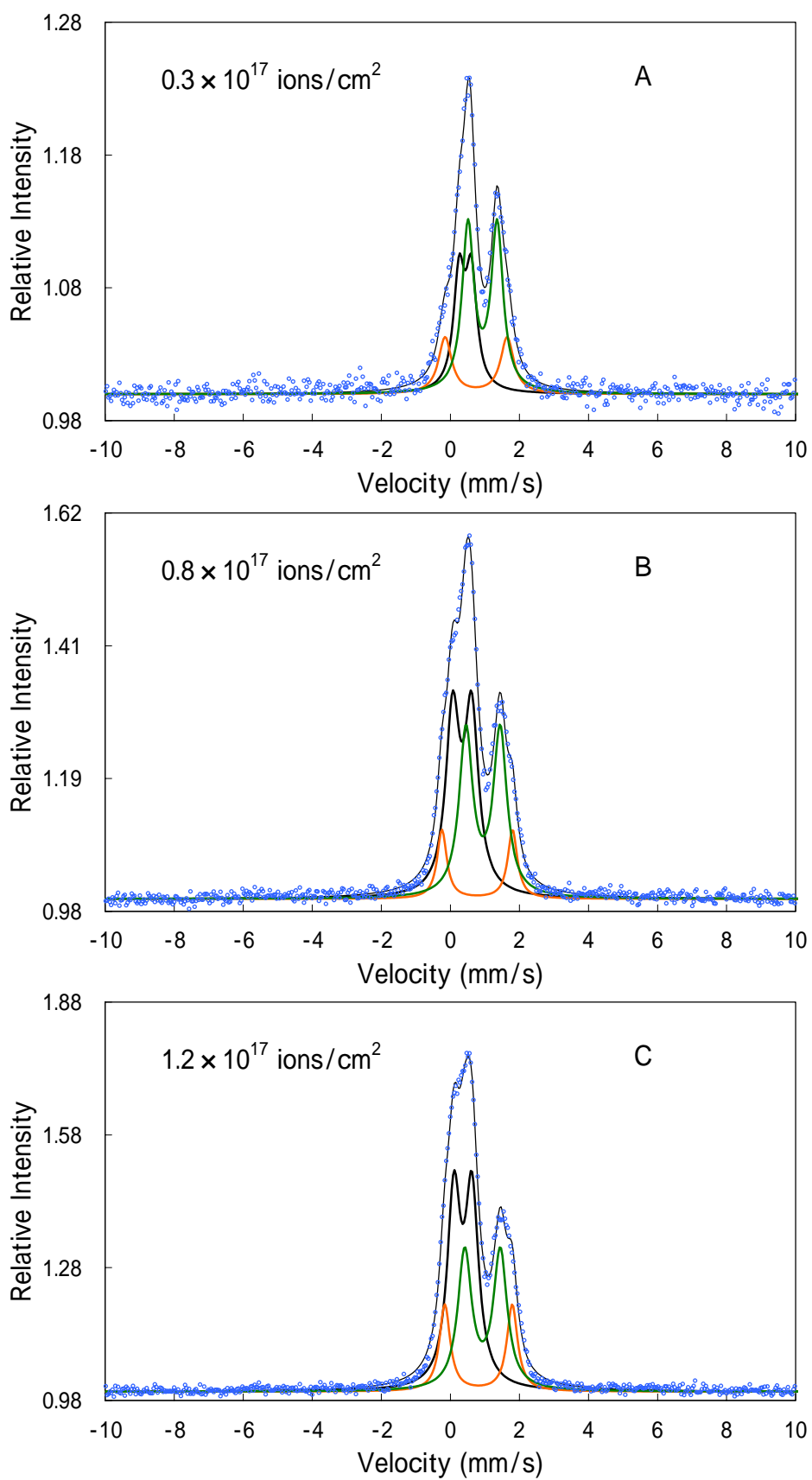


Fig.4 CEMS spectra from the Fe implanted ZnO layers with total doses of 0.3×10^{17} ions/cm² (A), 0.8×10^{17} ions/cm² (B), 1.2×10^{17} ions/cm² (C), and 1.5×10^{17} ions/cm² (D).

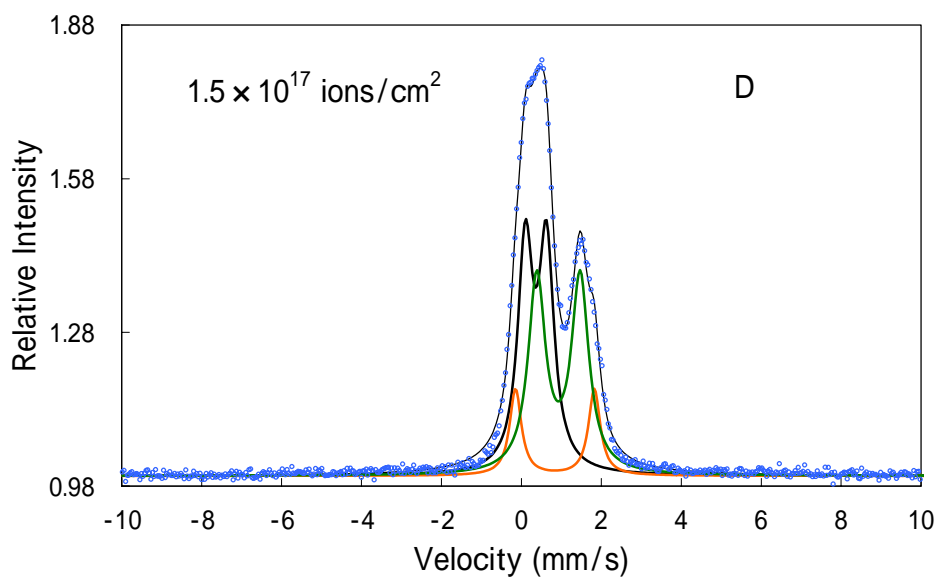


Fig.5 CEMS spectra from the Fe implanted ZnO layers with total doses of 0.3×10^{17} ions/cm² (A), 0.8×10^{17} ions/cm² (B), 1.2×10^{17} ions/cm² (C), and 1.5×10^{17} ions/cm² (D).

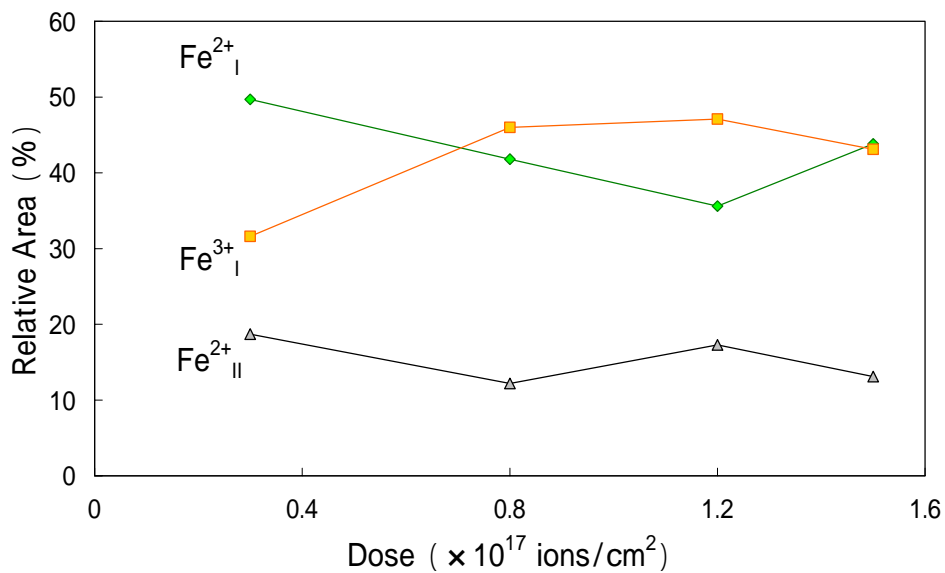


Fig.5 Fractional proportions of iron states present in implanted Fe/ZnO.

Table Mössbauer parameters for components in CEMS spectra for ^{57}Fe implanted in ZnO.

Component	Fe/ZnO Dose (ions/cm ²)				ZnFe ₂ O ₄ [4]	Fe/ZnO [5] 4.0×10 ¹⁶	
	0.3×10 ¹⁷	0.8×10 ¹⁷	1.2×10 ¹⁷	1.5×10 ¹⁷			
Fe ²⁺ _I Doublet	<i>I.S.</i> δ (mm/s)	0.93	0.95	0.93	0.93	-	0.69
	<i>Q.S.</i> ΔE_{eg} (mm/s)	0.84	0.99	1.03	1.08	-	0.60
	W (mm/s)	0.42	0.48	0.48	0.52	-	-
	R (%)	49.70	41.80	35.60	43.80	-	-
Fe ²⁺ _{II} Doublet	<i>I.S.</i> δ (mm/s)	0.74	0.78	0.81	0.84	-	0.78
	<i>Q.S.</i> ΔE_{eg} (mm/s)	1.80	2.04	1.95	1.97	-	1.30
	W (mm/s)	0.46	0.33	0.37	0.35	-	-
	R (%)	18.70	12.20	17.30	13.10	-	-
Fe ³⁺ Doublet	<i>I.S.</i> δ (mm/s)	0.43	0.34	0.36	0.36	0.35	0.53
	<i>Q.S.</i> ΔE_{eg} (mm/s)	0.35	0.55	0.52	0.53	0.43	-
	W (mm/s)	0.39	0.48	0.47	0.45	0.39	-
	R (%)	31.60	46.00	47.10	43.10	100.00	-
Fe ⁰ Sextet (ferro)	<i>I.S.</i> δ (mm/s)	-	-	-	-	-	0.06
	H.F. (T)	-	-	-	-	-	30.50

I.S.=Isomer Shift, *Q.S.*=Quadrupole Splitting, W=Line Width, R=Relative Area, H.F.=Hyperfine Field

4-6-4 VSM 解析と MR 比

Fe 注入量 0.8×10^{17} ions/cm²(A) 1.2×10^{17} ions/cm²(B)および 1.5×10^{17} ions/cm² (C) の Fe/ZnO の磁化曲線を Fig.6 に示す。ここでは、試料の表面に対して水平に磁場を印加した場合を 0°、垂直に印加した場合を 90° とした。Fe/ZnO の磁化曲線は、両方向ともに常磁性的性質を示している。この結果は、CEM スペクトルに超常磁性および強磁性成分が現れないことと一致している。また、Fe/ZnO は、MR 比を観察することができなかった。これは、CEMS および VSM の両測定から超常磁性または強磁性的性質が観察されなかったことに起因する。すなわち、グラニューレー系の TMR 効果に必要な超常磁性を示す微粒子が形成されていないことが原因だと考えられる。

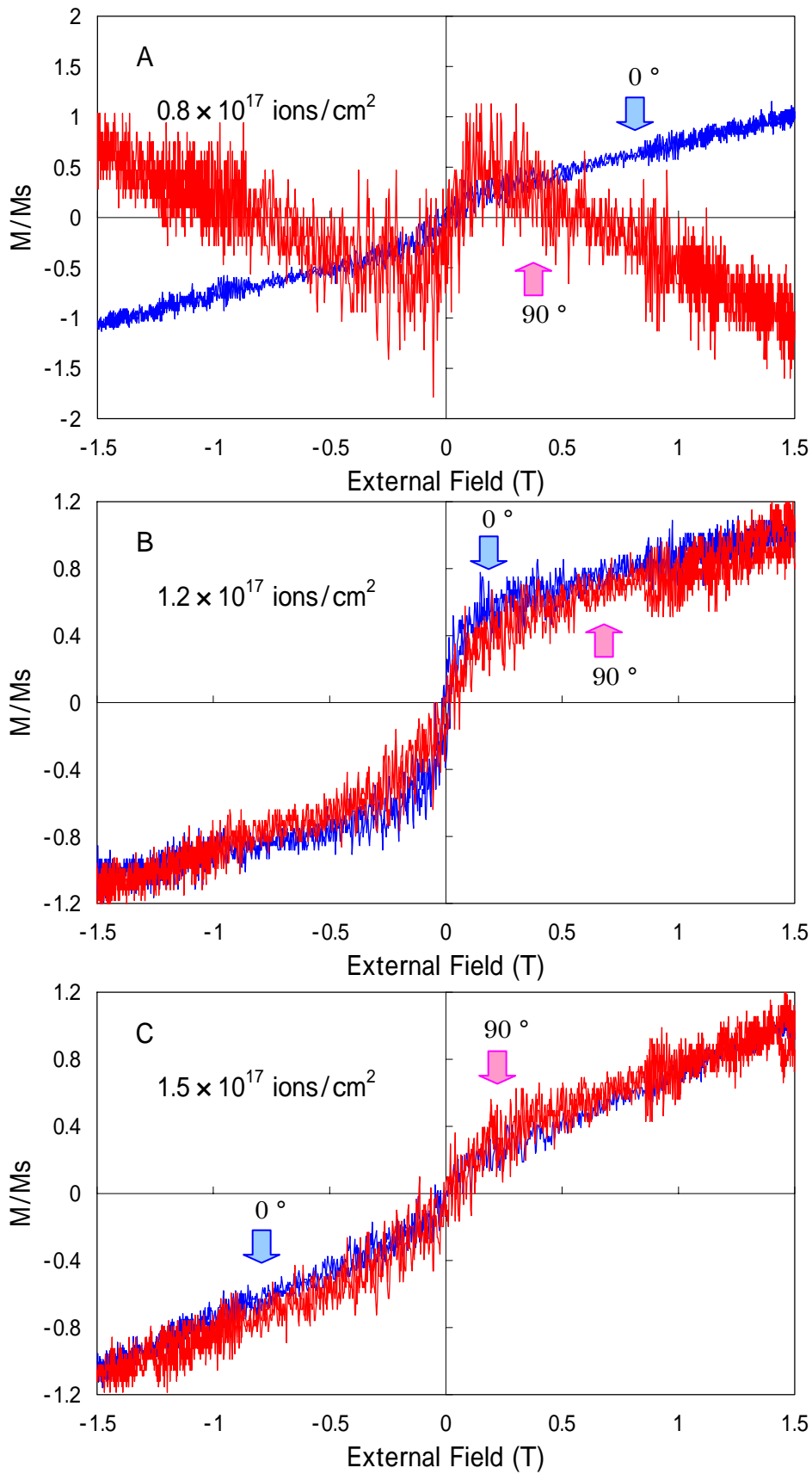


Fig.6 Magnetization curves for the Fe/ZnO with a dose of 0.8×10^{17} ions/cm² (A), 1.2×10^{17} ions/cm² (B), and 1.5×10^{17} ions/cm² (C), in perpendicular (90°) and in-plane field (0°).

4-6-5 結論

本研究は、室温イオン注入で作製された Fe/ZnO の磁気特性と組成を調べた。その結果、Fe/ZnO は、Fe イオン注入において FeO および ZnFe_2O_3 が形成されていることと、 1.5×10^{17} ions/cm² までのドーズ範囲では、超常磁性または強磁性を示す ^{57}Fe 微粒子の析出は観察されず、そのために TMR 効果も得られなかったと考察する。

Reference

- [1] C.J. McHargue, P.S. Sklad, C.W. White, J.C. McCallum, A. Perez, and G. Marest, *J. Mater. Res.*, Vol. 6, No. 10, pp.2160-2177, Oct (1991).
- [2] Gerardo F. Goya, *IEEE Trans. Magn.*, Vol. 38, No.5, pp.2610-2612, Sep. (2002).
- [3] M.A. Morales, E. Baggio-Saitovitch, and S. Frota-Pessôa, *Phys. Rev. B* 68, 094430 (2003).
- [4] K. Sumiyama and Y. Nakamura, *IEEE Trans. J. Mag. Jap.*, Vol. TJMJ-1, No.9, pp.1099-1100 (1985).
- [5] K. Potzger, Shengqiang Zhou, H. Reuther, A. Mücklich, F. Eichhorn, N. Schell, W. Skorupa, M. Helm, and J.Fassbender, *Appl. Phys. Lett.* 88,052508 (2006).

第5章 鉄基合金超微粒子の形成と磁気特性

5-1 FeCu/SiO₂

この章は、cSiO₂基板に ⁵⁷Fe と ⁶³Cu イオンを共注入し作製された FeCu/cSiO₂ グラニューラー層を CEMS および GXR D を用いて評価し、cSiO₂ マトリックス中に非混和である Fe-Cu 合金ナノクラスターの形成を示唆する結果が得られたことを報告する。

5-1-1 X線回折

Fig.1 は、 1.0 及び 1.2×10^{17} ions/cm² まで Fe イオンを注入した Fe/cSiO₂ と、それらにそれぞれ Cu イオンを 0.7×10^{17} ions/cm² まで注入して合計ドーズ量を 1.7 ならびに 1.9×10^{17} ions/cm² にした試料からの GXR D パターンを示している。Fe/cSiO₂ と FeCu/cSiO₂ のすべて試料からは、 $2\theta = 44.5^\circ$ 付近に bcc の γ -Fe (110) 面からの回折に相当するピークが現れている。そして、 $2\theta = 43.4^\circ$ 付近に追注入した fcc の Cu(111) 面に相当する回折ピークが現れていることも注目される。すなわち、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。Fig.1 から得られた GXR D 回折パターンをガウス関数と仮定し解析した結果を Table I にまとめた。Table からイオン注入試料から得られた γ -Fe の bcc (110) 及び Cu の fcc (111) に相当する回折ピークの格子定数は、それぞれ γ -Fe (Bulk) の 0.287 nm 及び Cu (Bulk) の 0.365 nm の値とほぼ一致している。しかしながら、鉄クラスターの格子定数が Cu イオンの追加注入後にわずかに増加していることは、鉄クラスター中に Cu 原子が混入している可能性を示している。さらに、Cu イオン注入後の Fe のピーク幅が、注入前のピーク幅より小さくなっていることから鉄の粒径サイズが増加していることが示唆されている。

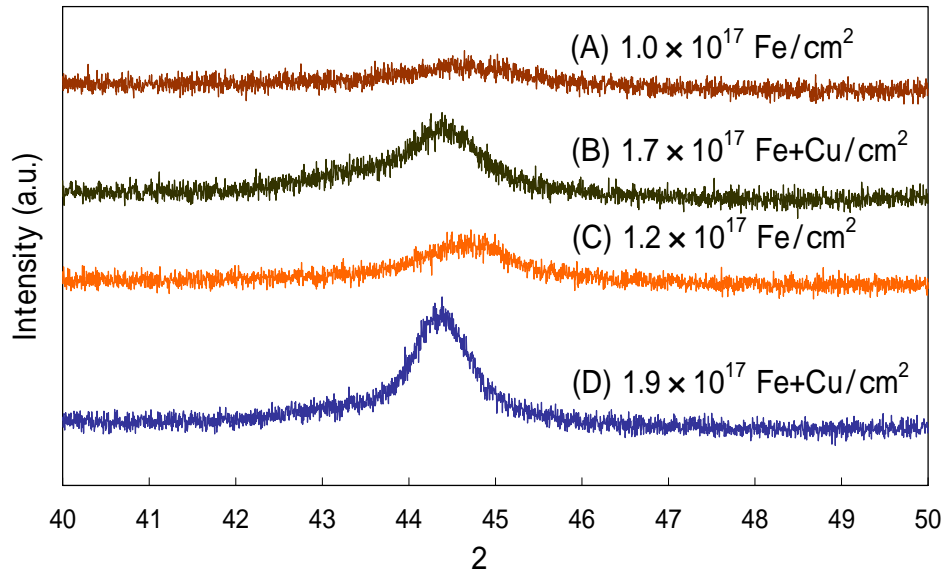


Fig.1 GXR D patterns from the Fe and Cu implanted cSiO₂ layers with total doses of 1.0×10^{17} Fe/cm² (A), 1.7×10^{17} Fe+Cu/cm² (B), 1.2×10^{17} Fe/cm² (C), and 1.9×10^{17} Fe+Cu/cm² (D).

Table GXR D parameters obtained for the Fe/ and FeCu/cSiO₂ sample in Fig.1.

Sample Number	Implantation ions		2θ		Lattice parameter	
	Fe [ions/cm ²]	Cu [ions/cm ²]	Fe (110)	Cu (111)	Fe [nm]	Cu [nm]
A	1.0×10^{17}	-	44.63°	-	0.2869	-
B	1.0×10^{17}	0.7×10^{17}	44.46°	43.33°	0.2879	0.3614
C	1.2×10^{17}	-	44.66°	-	0.2867	-
D	1.2×10^{17}	0.7×10^{17}	44.40°	43.40°	0.2883	0.3609

5-1-2 CEM スペクトル

Fig.2 は、Fe を 1.0×10^{17} ions/cm² ならびに 1.2×10^{17} ions/cm² まで注入した Fe/cSiO₂ にそれぞれ 0.7×10^{17} ions/cm² ずつ Cu イオンを追注入した FeCu/cSiO₂ からの CEM スペクトルを示す。加えてこれら CEM スペクトルから得られた超微細パラメータを Table にまとめた。Fig.2(A)と Fig.2(B)の CEM スペクトルは、4-1-5 節の同ドーズ量の Fe/cSiO₂ の CEM スペクトルと比較してみると、Cu 原子を追加したことで磁気分裂ピーク (Sextet) が著しく増加している。ただし、FeCu/cSiO₂ の内部磁場 (B_{hf}) は減少しており (Fig.3 を参照) またピーク幅も広がって 3 種類の磁気構造の差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。さらに Table から FeCu/cSiO₂ は、Cu を追注入したことによって 0 mm/s 付近の超常磁性を示す Singlet (Fe^0) や酸化鉄からなる Doublet (Fe^{2+} 、 Fe^{3+}) 成分のほとんどが減少し、代わりに強磁性を示す Sextet (Fe^0) 成分が大幅に増加していることが分かる。これらの原因としては、先ず、鉄クラスター中へ Cu イオンが混入していること、加えてこの Cu イオンが磁気異方性エネルギーの増大をもたらし、超常磁性緩和のブロッキングを引き起こしていることが考えられる。Pereira de Azevedo らは、Cu 基板中への Fe イオン注入を報告し、注入の結果からマトリクス中における鉄クラスターの形成のほかに 1 部の Fe 原子が Cu 中に固溶することを CMES によって示している^[1]。その上、Singlet 成分の大幅な減少から Cu イオン注入による Fe 微粒子の成長も考えられる。その結果は、GAXRD から示唆された微粒子成長や Fe-Al-O グラニューラー膜への高エネルギーイオン照射による微粒子成長とも一致している^[2]。

Fig.3 は、Fig.2(A)および(B)の二つの CEM スペクトル解析から得た内部磁場 (B_{hf}) の分布を示している。分布のピークは 27.0 T であるが、小さな内部磁場を持つ強磁性相の成分が多いことは注目すべきである。 B_{hf} の平均値は、それぞれのスペクトルに対して 22.3 T 及び 23.5 T として得られた。 B_{hf} 値の減少および幅広い分布は、注入によ

って鉄ナノクラスター中に溶け込んだ Cu 原子の存在によって引き起こされていると考えられ、Fe-Cu 合金微粒子が形成されていることが明らかである。そして、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^[3]。Fe-Cu 合金の形成は、GXRD で得られた鉄クラスターにおける格子定数の増大と一致している。ただし、4-1-5 節の結果から Fe/SiO₂ マトリックス中への Cu 注入の場合には、三元系 Fe-Si-Cu 合金の形成を考える必要がある。

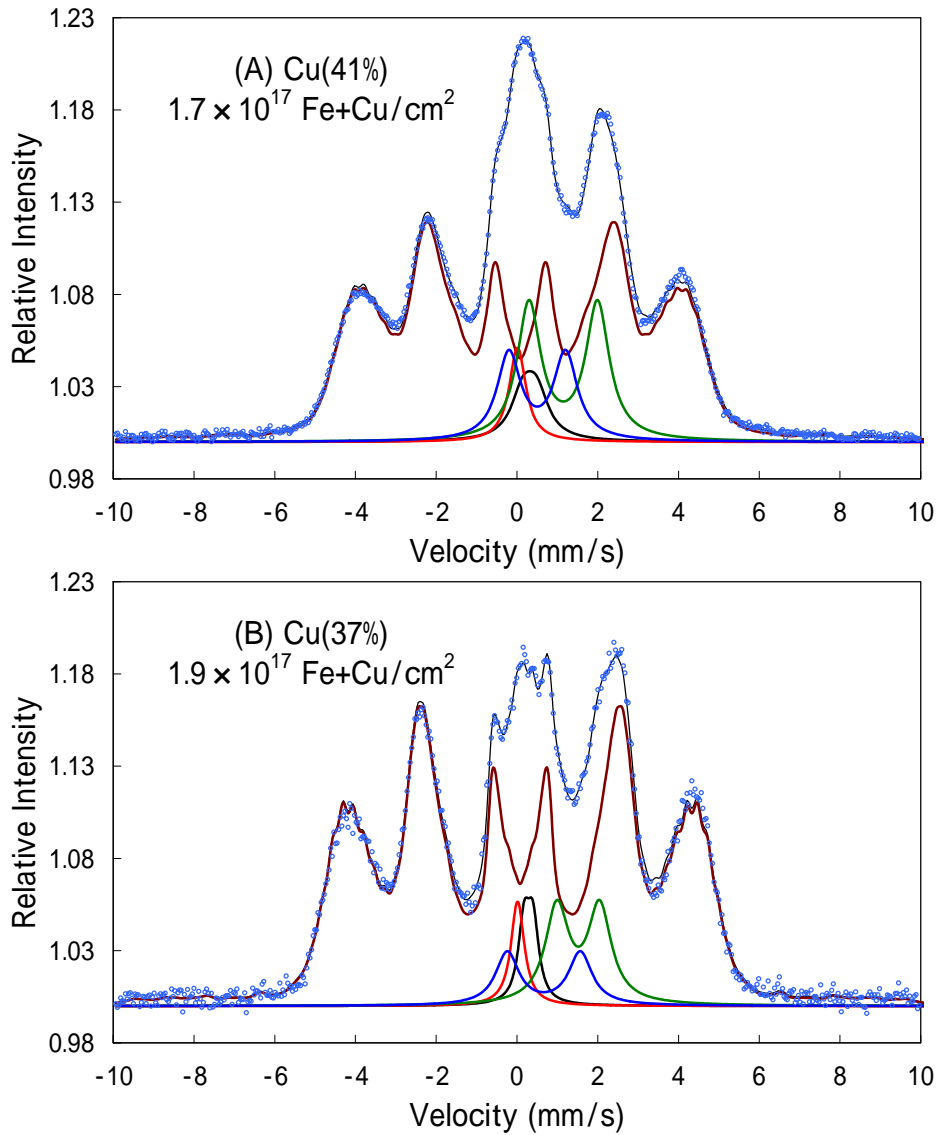


Fig.2 CEM spectra from the Fe and Cu implanted cSiO₂ layers with total doses of 1.7×10^{17} Fe+Cu/cm² (A), and 1.9×10^{17} Fe+Cu/cm² (B).

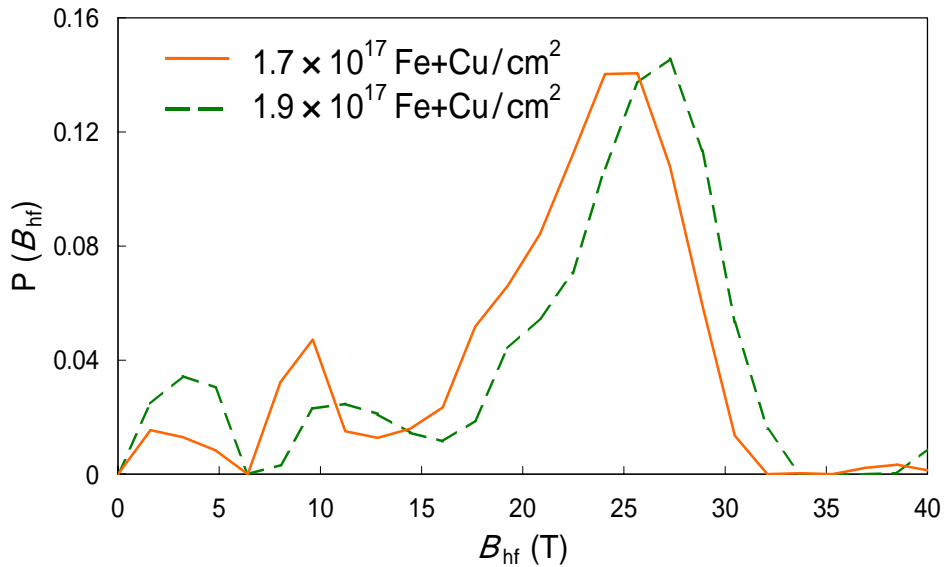


Fig.3 The distribution of internal fields in the Fe and Cu implanted cSiO₂ layers with doses of 1.7×10^{17} Fe+Cu/cm² (solid curve) and 1.9×10^{17} Fe+Cu/cm² (broken curve).

Table Mössbauer parameters for components in CEMS spectra for ^{57}Fe and ^{63}Cu implanted in cSiO_2 .

Component		Fe/ and FeCu/cSiO ₂ Dose (ions/cm ²)			
		1.0[Fe]×10 ¹⁷	(1.0[Fe]+0.7[Cu])×10 ¹⁷	1.2[Fe]×10 ¹⁷	(1.2[Fe]+0.7[Cu])×10 ¹⁷
Fe ⁰ _I Singlet (superpara)	<i>I.S.</i> δ (mm/s)	0.03	0.02	0.01	0.02
	W (mm/s)	0.70	0.50	0.88	0.40
	R (%)	16.70	3.60	12.80	2.80
Fe ²⁺ _I Doublet	<i>I.S.</i> δ (mm/s)	1.22	1.15	1.13	1.52
	<i>Q.S.</i> ΔE_{eg} (mm/s)	1.59	1.70	1.44	1.05
	W (mm/s)	0.70	0.71	0.89	0.70
	R (%)	12.10	14.50	16.40	9.20
Fe ²⁺ _{II} Doublet	<i>I.S.</i> δ (mm/s)	0.40	0.50	0.29	0.66
	<i>Q.S.</i> ΔE_{eg} (mm/s)	1.65	1.40	1.96	1.81
	W (mm/s)	0.70	0.71	0.80	0.70
	R (%)	19.10	9.30	7.70	5.10
Fe ³⁺ Doublet	<i>I.S.</i> δ (mm/s)	0.32	0.32	0.42	0.29
	<i>Q.S.</i> ΔE_{eg} (mm/s)	0.40	0.34	0.45	0.22
	W (mm/s)	0.70	0.70	0.71	0.34
	R (%)	16.30	4.60	2.80	3.60
Fe ⁰ _{II} Sextet (ferro)	<i>I.S.</i> δ (mm/s)	0.02	0.09	0.03	0.08
	R (%)	8.30	68.00	27.30	79.30
	H.F. (T)	29.49	22.28	31.04	23.47
Fe ⁰ _{III} Sextet (ferro)	<i>I.S.</i> δ (mm/s)	0.06	-	0.07	-
	R (%)	11.80	-	21.20	-
	H.F. (T)	24.13	-	28.10	-
Fe ⁰ _{IV} Sextet (ferro)	<i>I.S.</i> δ (mm/s)	0.07	-	0.08	-
	R (%)	15.60	-	11.90	-
	H.F. (T)	17.53	-	24.00	-

I.S.=Isomer Shift, *Q.S.*=Quadrupole Splitting, W=Line Width, R=Relative Area, H.F.=Hyperfine Field

5-1-3 MR 比

4-1-5 節に示すように注入面に対して平行に磁場を印加した Fe/cSiO₂ の MR 比は、 $H = \pm 1.2$ T で約 1.5 % 程度の MR 比しか示さなかった。そこで Fe/cSiO₂ グラニューラー-Fe と合金化しにくい Cu をイオン注入して微粒子の分散数を増すことによって導電性を改善し、それによって MR 比が向上することを期待して Cu イオンの追注入を行ったが MR 比や伝導性の向上を観測することはできなかった。その原因として、FeCu/cSiO₂ グラニューラーは、Fe-Cu 合金形成による磁気モーメントの減少やクラスター層中に形成された Cu ナノクラスターがトンネル伝導を妨げている可能性も考えられる。

5-1-4 結 論

Cu イオン注入によって Fe/cSiO₂ 表面層の磁気特性がどのように改善されるかについて、CEMS (内部転換電子メスバウアー分光法) および GXRD (斜入射 X 線回折法) を併用して調べた。その結果、Cu イオンの追加注入によって、Fe ナノクラスターの超常磁性緩和のプロッキングが促進されることが示された。また、その強磁性クラスターの内部磁場は減少しており、Fe-Cu 合金ナノクラスターの形成が示唆される。

Reference

- [1] M.M. Pereira de Azevedo, J.B. Sousa, J.A. Mendes, B.G. Almeida, M.S. Rogalski, Y.G. Poborelov, I. Bibicu, L.M. Redondo, M.F.da Silva, C.M.Jesus, J.G.Marques, and J.C. Soares, *J. Mag. Mag. Mater.*, Vol.173, No.3, pp.230-240 (1997).
- [2] N. Hayashi, T. Moriwaki, I. Sakamoto, T. Toriyama, and H. Wakabayashi, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* 206, 1066-1071 (2003).
- [3] F. Gonella, *Nucl. Instru. Meth. B*, Vol.166/167, pp.831-839 (2000).

5-2 FeCu/Al₂O₃

この章では、CEMS、GXR D および VSM を用いて、⁵⁷Fe および ⁶³Cu イオンの共注入によって γ -Al₂O₃ マトリックス中に Fe-Cu 合金ナノクラスターの形成が確認され、また Fe と非混合金属の Cu 微粒子の析出は、Fe/Al₂O₃ グラニューラー中の TMR 効果に大きな変化をもたらすことを報告する。

5-2-1 X線回折

Fe/Al₂O₃ および FeCu/Al₂O₃ から得られた GXR D パターンを Fig.1 に示す。Fe を 1.2×10^{17} ions/cm² まで注入した場合に $2\theta = 44.5^\circ$ に bcc 構造をもつ γ -Fe (110) 面また Cu を注入したすべての試料から $2\theta = 43.1^\circ$ に fcc 構造をもつ Cu (111) 面に相当する回折ピークが現れている。さらに Cu 追注入が γ -Fe (110) 面の回折ピークの増加を引き起こすということは、FeCu グラニューラーで注目すべきである。Fe イオンを 1.2×10^{17} ions/cm² ならびに Cu イオンを 0.8×10^{17} ions/cm² のドーズまで注入した Fig.1(D) は、格子定数を得るために Fe および Cu の二つのガウス関数と仮定して最小二乗法によって解析した。その結果、bcc 構造をもつ γ -Fe (110) の格子定数は、0.288 nm、そして fcc 構造をもつ Cu(111)の格子定数は、0.363nm として得られた。さらにそれらの格子定数は、それぞれ Bulk γ -Fe の 0.287nm ならびに Bulk Cu の 0.365nm の値と一致している。加えて、Fe と Cu 微粒子のサイズは、Fig.1 (D) の回折ピークの半値幅からそれぞれ半径が約 4 nm として見積もられた。その上、Cu 注入後の Fe の格子定数はわずかに増加している。すなわち、Cu 追注入は、Fe/Al₂O₃ グラニューラー中に Cu ナノクラスターとして析出しているものと Fe ナノクラスター中の γ -Fe の bcc 構造中に Cu イオンが混入し Fe-Cu 合金微粒子を形成していることが明らかになった。

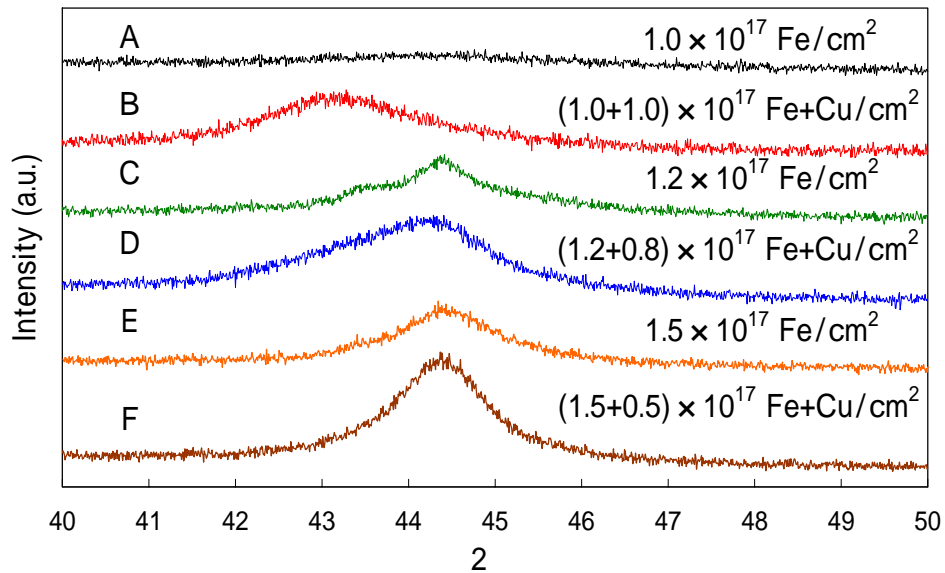


Fig.1 GXR D patterns from the Fe and Cu implanted $\text{-Al}_2\text{O}_3$ layers with total doses of 1.0×10^{17} Fe/cm² (A), 2.0×10^{17} Cu(50at.%)/cm² (B), 1.2×10^{17} Fe/cm² (C), 2.0×10^{17} Cu(40at.%)/cm² (D), 1.5×10^{17} Fe/cm² (E), and 2.0×10^{17} Cu(25at.%)/cm² (F).

5-2-2 CEM スペクトル

Fig.2 (A) および (B) は、Fe と Cu イオンを合計で 2.0×10^{17} ions/cm² まで注入した CEM スペクトルを示している。またそれぞれの Cu 濃度は、(A) の場合は 40 at.% (0.8×10^{17} ions/cm²) (B) の場合は 25 at.% (0.5×10^{17} ions/cm²) であり、Fe イオンの注入後に Cu イオンを注入している。この CEM スペクトル解析は、Cu イオン注入によって引き起こされた Fe 微粒子の物性変化を調べるのに大いに役立つ、そのスペクトルをローレンツスペクトルの重複と仮定しフィッティングを行った。また Table I に、Fig.2 の CEM スペクトルからの超微細パラメータをまとめた。

Fig.2(A)のスペクトルは、中央の 0 mm/s 付近に超常磁性 (Fe^0) を示す Singlet、二つの酸化第一鉄 (Fe^{2+}) から成る Doublet (四極子分裂) 強磁性 (Fe^0) を示す Sextet (磁気分裂) ならびに負の *I.S.* (Isomer Shift) をもつ Singlet から成り立っている。ここで 0 mm/s 付近に最大のピークを持つ Singlet は、 γ -Fe (Fe^0) がナノオーダーの超微粒子状態が原因となって現れたものであり、Sextet ピークは、ドーズ量の増加によってその γ -Fe 超微粒子が強磁性を示すサイズに成長したものを示している^[1]。また、負の *I.S.*をもつ Singlet は、 γ -Fe 微粒子(面心立方格子)が析出していることを指し示す。そして Doublet ピークは、イオン注入によって形成されたナノ複合物中の鉄酸化物成分に由来するものである^[1]。このスペクトルを 4-1-1 節に示した 1.2×10^{17} ions/cm² の Fe/Al₂O₃ グラニューラーと比較すると、Cu イオンを注入した FeCu/Al₂O₃ では、強磁性を示す Sextet ピークの出現に大きな違いが現れている。すなわち、Cu イオン注入によって超常磁性の Singlet を消費して強磁性ラインの増加が引き起こされたことは明らかである。したがって、Cu イオン注入によって Fe 微粒子が大きくなっている。一方、強磁性 (Fe^0) 成分中の内部磁場 (B_{hf}) は、Cu イオン注入後に 28 T となり減少している。

4-2-1 節の FeCu/SiO₂ グラニューラーでは、CEM スペクトルに三種類の強磁性分裂が

みられるように Si 原子が Fe クラスタ中へ混入し、Fe-Si 合金が形成されている。しかし、4-1-1 節に示すように Fe/Al₂O₃ グラニューラーでは、Fe-Al 合金微粒子は形成されていない。そのため、Fe/Al₂O₃ 系に Cu を注入した場合の磁気特性の変化には Cu の効果が反映されていると考えられる。強磁性 (Sextet) 成分の強度増加の原因であるが、磁気異方性エネルギーの増加は超常磁性緩和のブロッキングを促進する。もし超微粒子が Cu を含有するとクラスタ形状磁気異方性を起こす可能性がある。したがって、 B_{hf} の減少と幅広い分布から Cu イオンの追注入は、 γ -Al₂O₃ マトリックス中の超常磁性 Fe 微粒子の格子中に Cu 原子が固溶した強磁性ナノクラスタが形成され、しかも Cu 固溶によって粒径が大きくなった可能性を示唆している^[2]。また、Fig.2(B)の B_{hf} 減少から Fe-Cu ナノ合金クラスタの Cu 含有量を見積もると、Fe クラスタ中の Cu 含有量は約 4 at.% になる。準安定 Fe-Cu 合金の形成は、熱スパイクのために注入した金属原子のクラスタ化の過程で混入すると予期されている^[3]。

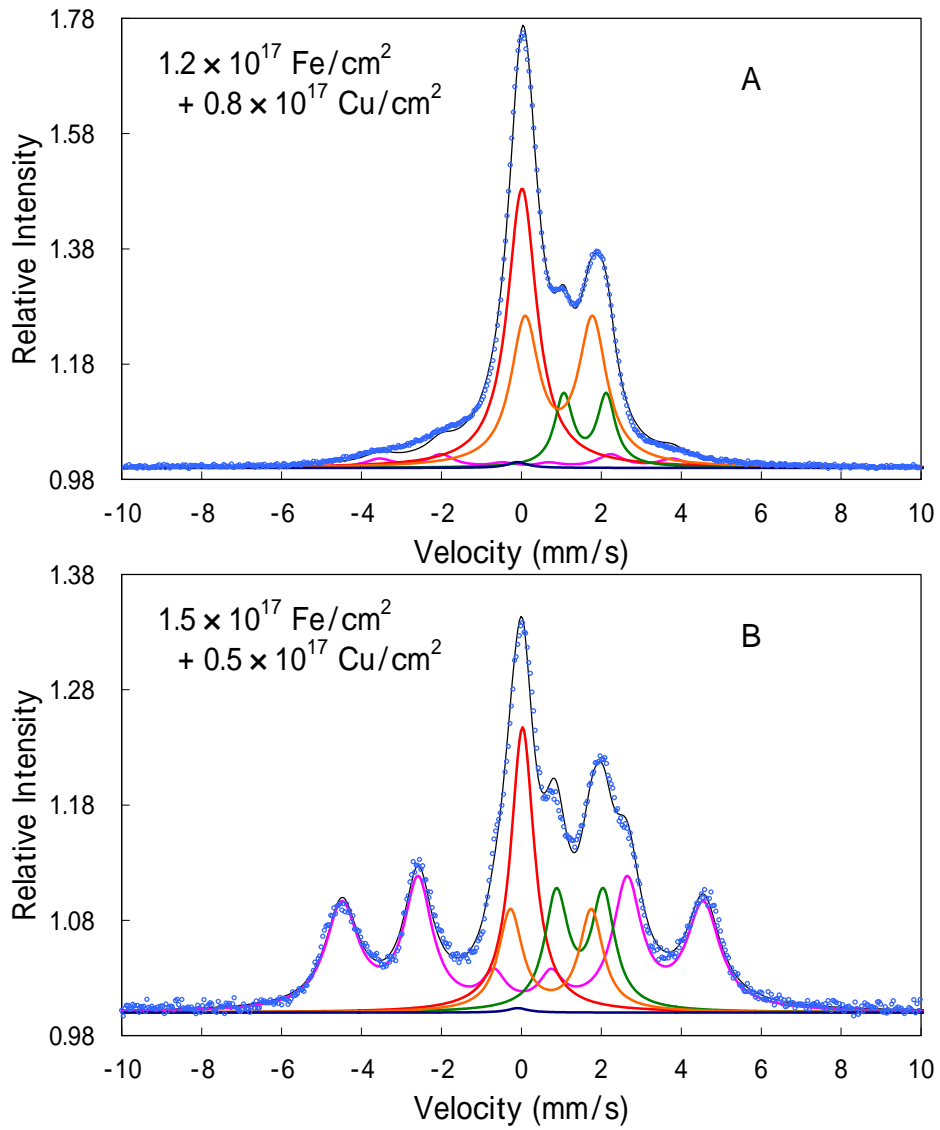


Fig.2 CEMS spectra from the Fe and Cu implanted Al_2O_3 layers with total doses of $(1.2+0.8) \times 10^{17} \text{ Fe+Cu/cm}^2$ (A) and $(1.5+0.5) \times 10^{17} \text{ Fe+Cu/cm}^2$ (B).

Table Mössbauer parameters for components in CEMS spectra for ^{57}Fe and ^{63}Cu implanted in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Component		Fe/ and FeCu/Al ₂ O ₃ Dose (ions/cm ²)			
		1.2[Fe]×10 ¹⁷	(1.2[Fe]+0.8[Cu])×10 ¹⁷	1.5[Fe]×10 ¹⁷	(1.5[Fe]+0.5[Cu])×10 ¹⁷
Fe ⁰ _I Singlet (superpara)	<i>I.S.</i> δ (mm/s)	0.01	0.02	0.04	0.03
	W (mm/s)	0.76	0.88	0.71	0.70
	R (%)	60.50	40.10	32.00	20.40
γ -Fe Singlet (para)	<i>I.S.</i> δ (mm/s)	-0.11	-0.10	-0.10	-0.09
	W (mm/s)	0.60	0.61	0.70	0.62
	R (%)	3.10	0.60	4.10	0.30
Fe ²⁺ _I Doublet (para)	<i>I.S.</i> δ (mm/s)	1.56	1.59	1.52	1.46
	<i>Q.S.</i> ΔE_{eg} (mm/s)	1.21	1.07	1.21	1.17
	W (mm/s)	0.64	0.55	0.68	0.71
	R (%)	16.20	12.70	16.10	16.60
Fe ²⁺ _{II} Doublet (para)	<i>I.S.</i> δ (mm/s)	0.80	0.94	0.75	0.74
	<i>Q.S.</i> ΔE_{eg} (mm/s)	2.02	1.69	2.05	2.02
	W (mm/s)	0.61	0.86	0.71	0.72
	R (%)	19.80	40.00	20.10	14.70
Fe ⁰ _{II} Sextet (ferro)	<i>I.S.</i> δ (mm/s)	0.02	0.11	-0.05	0.03
	R (%)	0.50	6.60	27.70	48.00
	H.F. (T)	20.07	22.80	29.21	28.10

I.S.=Isomer Shift, *Q.S.*=Quadrupole Splitting, W=Line Width, R=Relative Area, H.F.=Hyperfine Field

5-2-3 VSM 解析

Fig.3 は、 $(1.2+0.8) \times 10^{17}$ Fe+Cu/cm² まで Fe と Cu イオンを注入した FeCu/Al₂O₃ からの磁化曲線を示している。ここでは、注入層に対して面内ならびに垂直方向に磁場を印加し、それぞれ 0° と 90° と示した。この磁化曲線は、4-1-1 節の超常磁性状態を示している 1.2×10^{17} ions/cm² の Fe/Al₂O₃ と比べ、両方向とも磁化が飽和傾向を示しており、FeCu/Al₂O₃ は、ナノクラスターの大部分が強磁性状態であると指し示している。また、0° と 90° 方向の磁化の違いは、磁化容易軸が注入した面内方向であることを示している。それは、磁気異方性が形状異方性からくること、すなわち、鉄ナノクラスターが扁平楕円形の形状であることを意味している^[1]。

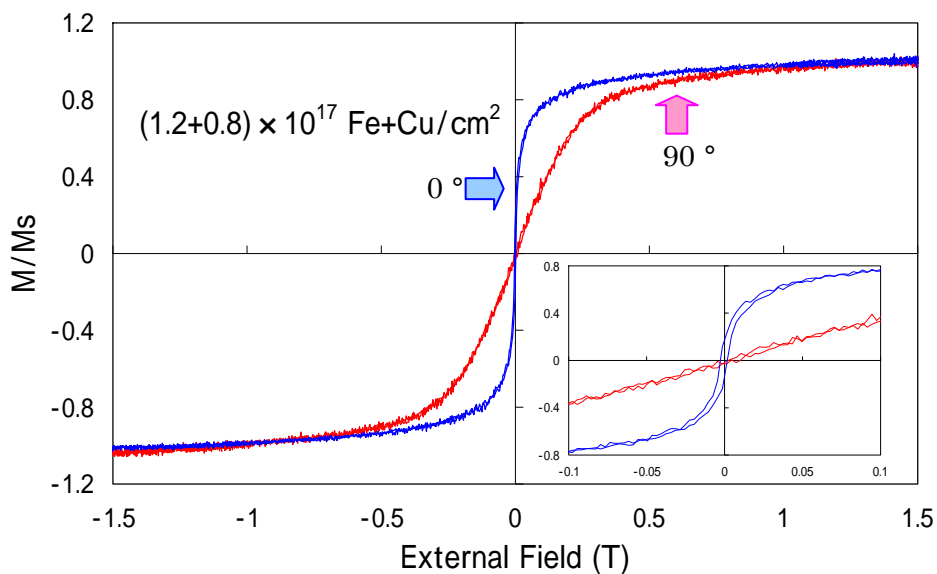


Fig.3 Magnetization curves for the FeCu/Al₂O₃ granules with a dose of $(1.2+0.8) \times 10^{17}$ Fe+Cu/cm², in perpendicular (90°) and in-plan field (0°).

5-2-4 MR 比

Fig.4 (A) は、 1.2×10^{17} Fe/cm² の Fe/Al₂O₃ グラニューラーおよび (B) は、 $(1.2+0.8) \times 10^{17}$ Fe+Cu/cm² の FeCu/Al₂O₃ グラニューラーに関する MR 曲線を示す。MR 測定は、注入面に対して平行に外部磁場 H を印加し測定した。また MR 比は、零磁場の電気抵抗 R_0 と磁場印加の電気抵抗 R_H との相対的な抵抗の変化率によって定義される。注目すべきは、 $H = 1.2$ T の外部磁場を印加した場合の Fe/Al₂O₃ の MR 比は、約 7.5 % であったが、Cu イオン追注入後は、1.7 % まで減少した。他の Cu 濃度に対する MR 変化は、Table に示す。ここでは、全ドーズを 2.0×10^{17} ions/cm² に保ち、Cu 濃度を変化させた結果、Cu の増加で MR 比が減少するといことが注目に値する。グラニューラー層での TMR 効果は、ナノサイズクラスター間のスピン依存トンネリングによって引き起こされる。MR 比に影響を与える要因の一つとして、グラニューラー中の微粒子の磁気モーメントがある。それは、次の章で説明する Fe-Co 合金グラニューラーによる Fe 磁気モーメントの増加から MR 比の改善が得られたことから証明されている。しかし、FeCu/Al₂O₃ グラニューラー中で観測された MR 比の減少は、磁気モーメントの減少によるものだけと考えるとあまりに大きい。他の要因としては、Cu クラスターの磁気特性である。すなわち、反強磁性である Cu 微粒子が Fe/Al₂O₃ グラニューラー層中に分散し、微粒子間のトンネル伝導に影響を与えトンネル確率が減少していると考えられる。したがって、Cu 濃度の増加による MR 比の減少は、FeCu/Al₂O₃ グラニューラー中に多くの Cu 微粒子が集積していることを指し示す。

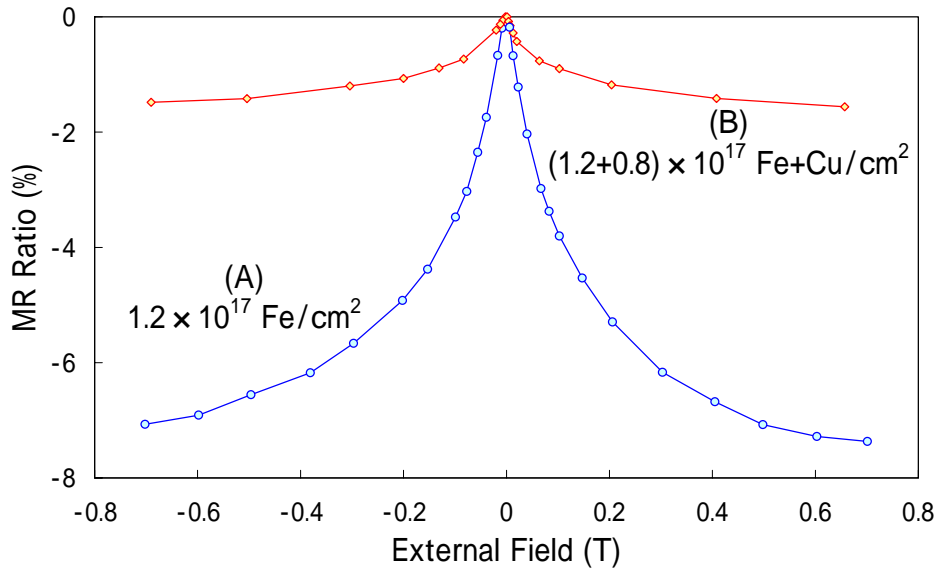


Fig.4 MR curves from Fe//Al₂O₃ (1.2×10^{17} Fe/cm²) and FeCo/Al₂O₃ (2.0×10^{17} Cu(40at.)/cm²).

Table MR Ratio in Fe-Cu granules with changing dose of Cu implanted.

Dose		MR Ratio (%)	$R_{H=0}$ (GΩ)
Fe (ions/cm ²)	Cu (ions/cm ²)		
1.0×10^{17}	1.0×10^{17}	0.9	3.34
1.2×10^{17}	0.8×10^{17}	1.7	0.56
1.5×10^{17}	0.5×10^{17}	3.7	2.68
1.2×10^{17}	-	7.5	11.8

5-2-5 結論

本研究は、 ^{57}Fe 及び ^{63}Cu イオンの連続注入によって合成された $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ マトリックス中の $\text{FeCu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ グラニューラー中の Fe 微粒子および Fe-Cu 合金微粒子について調べた。その FeCu ナノコンポジットは、内部転換電子メスバウアー分光法 (CEMS)、X線回折 (GXR D) ならびに磁化測定 (VSM) を組み合わせることで評価し、Cu イオン追注入において準安定 Fe-Cu 合金ナノクラスターの形成を示唆する結果を得た。また、磁気抵抗 (MR) 効果は、追注入した Cu が大きく影響を及ぼし、 $\text{FeCu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ グラニューラー中にナノ粒子として Cu もまた析出していることを指し示している。

Reference

- [1] H. Wakabayashi, T. Hirai, T. Toriyama, N. Hayashi, and I. Sakamoto, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 189/170, 515-520 (2002).
- [2] Xing-zhao Ding, B.K. Tay, X. Shi, M.F. Chiah, W.Y. Cheung, S.P. Wong, J.B. Xu, and I.H. Wilson, *J. Appl. Phys.*, 88, 2745-49 (2000).
- [3] F. Gonella, *Nucl. Instru. Meth. B*, 166/167, 831 (2000).

5-3 FeCo/Al₂O₃

この章は、顕著な TMR 効果を示した Fe/Al₂O₃ に Co イオンを共注入し、高保磁力をもつことで知られる Fe-Co 合金微粒子形成の可能性と Co を混ぜることで TMR 効果の改善を導くか否かについて CEMS および GXR D を用いて調べた。FeCo/Al₂O₃ グラニューラーは、CEMS から内部磁場の増加が示されその時の磁気モーメントが 2.4 μ_B と計算された。加えて GXR D から Fe-Co 合金微粒子形成を示唆する結果を得た。さらに FeCo/Al₂O₃ の MR 比は、最初に注入する Fe イオンのドーズ量に依存した微粒子成長が MR 比に大きな影響を与えることを報告する。

5-3-1 X線回折

Fig.1 に FeCo/と Co/Al₂O₃ からの GXR D パターンを示す。また得られた GXR D パターンをガウス関数と仮定し、ピーク位置、半値幅および格子定数を求め、さらに Scherrer の式を用いてそれらの半値幅から粒径を評価した結果を Table にまとめた。Fig.1 (A) は、ドーズ量 1.1×10^{17} ions/cm² に対して Co 濃度を 12 at.% および 20 at.% とした FeCo/Al₂O₃ のからの GXR D パターンを示す。また、Co 濃度を 25、38 および 100 at.% まで変化させた 1.2×10^{17} ions/cm² からの GXR D パターンを Fig.1 (B) に示す。Co 濃度 25 at.% ならびに 38 at.% からの GXR D パターンは、約 44.5° 付近に bcc 構造をもつ γ -Fe (110) に相当するピークが現れ、この場合の粒径は 4 nm と評価された。さらにこの Co 濃度での MR 比は、ほぼ同じ値が得られており、粒径もほぼ同じであることが分かった。また、スレーター・ポーリング曲線においてもほぼ同じ値の磁気モーメントをもつ。また Co のみ 1.2×10^{17} ions/cm² まで注入した Co/Al₂O₃ からの回折パターンは、約 46° 付近にピークをもつことから Co の fcc または hcp 構造をもつ Co 微粒子の形成が示唆される^[1]。一方、Bulk の Fe-Co 合金から得られた格子定数とイオン注入法で作製された FeCo/Al₂O₃ グラニューラーからの格子定数とほぼ一致していることから Fe-Co 微粒子合金形成が指し示される。

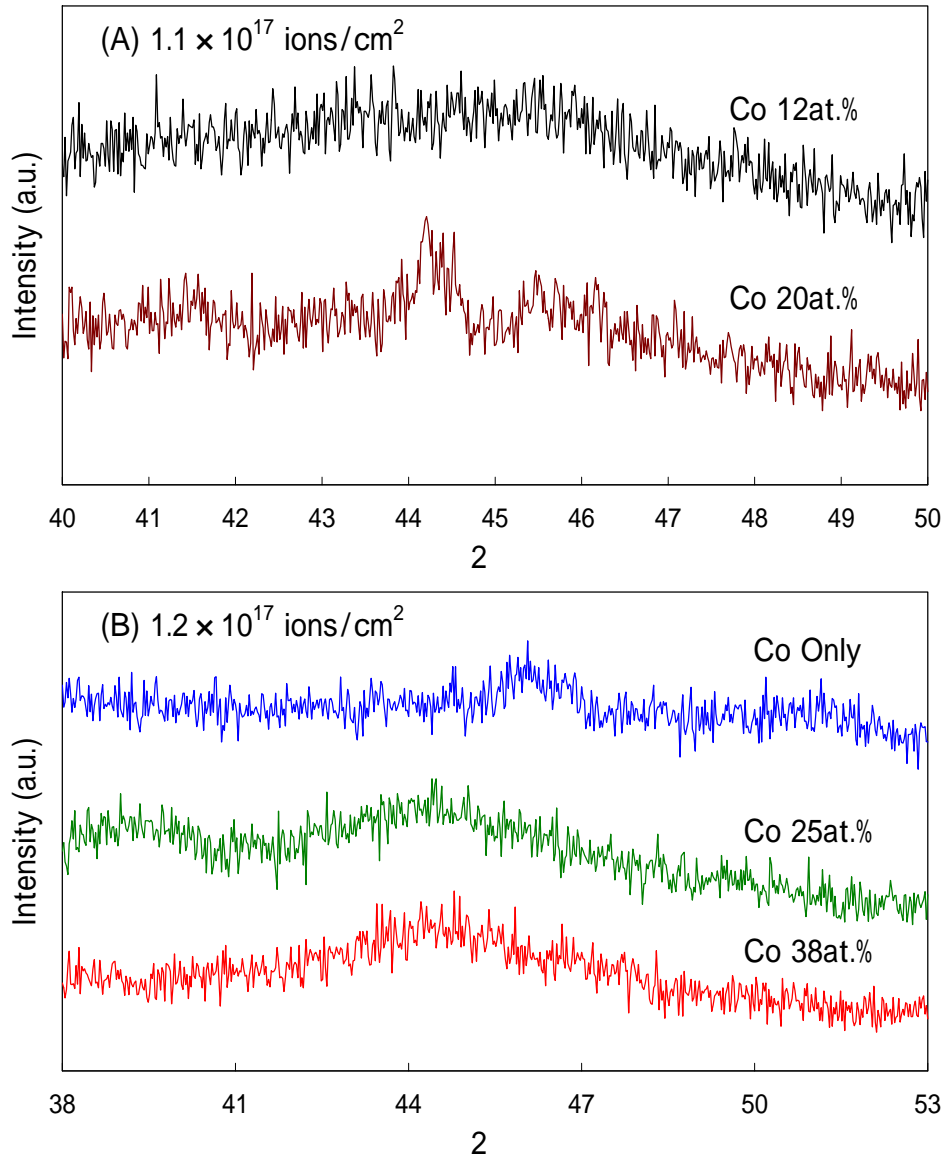


Fig.1 GXR D patterns from the ^{57}Fe and ^{59}Co ions implanted $-\text{Al}_2\text{O}_3$ with total dose of 1.1×10^{17} ions/ cm^2 and 1.2×10^{17} ions/ cm^2 .

Table GXR D analysis for Fe/ and FeCo/ Al_2O_3 samples prepared by Fe and Co implanted to a total dose of 1.2×10^{17} ions/ cm^2 and 2.0×10^{17} ions/ cm^2 .

FeCo/ Al_2O_3 Dose (ions/ cm^2)	Concentration Co at. %	2θ (degree)	Peak Width (degree)	Lattice Parameter (nm)	Granule's Diameter (nm)
1.2×10^{17}	25	44.403	1.946	0.2883	4.4
	38	44.692	2.106	0.2865	4.1
2.0×10^{17}	0	44.678	0.3794	0.2866	19.3
	25	44.794	0.5673	0.2859	12.9
	60	45.155	0.6172	0.2837	11.9
Bulk Fe-Co alloy	30	-	-	0.286	-
	70	-	-	0.284	-

5-3-2 CEM スペクトル

Fig.2 の CEMS は、Co を 25 at.%含む 1.0×10^{17} ions/cm² (A) (B) および 21 at.%含む 1.2×10^{17} ions/cm² (C) (D) からの CEM スペクトルと外部磁場を 0.4 T 印加した場合の磁場印加型 CEMS を示している。さらに CEM スペクトルから得られた超微細パラメータを Table にまとめた。Fig.2 (A) と (C) の CEM スペクトルは、0 mm/s 付近に超常磁性を示す γ -Fe からなる Fe⁰ 成分^[2]、酸化鉄を示す二種類の Fe²⁺ および 0.1 mm/s 付近にある小さなピークは γ -Fe 成分を指し示している^[3]。またここで、超常磁性を示す Singlet ピーク (Fe⁰) は、ナノメートルサイズの γ -Fe 微粒子が形成されていることを示し、Doublet ピークは、イオン注入することによって作製されたいくつかのナノコンポジットからなる欠陥をもつ酸化鉄と考えられている^[2]。一方、Fig.2 (C) は、わずかながら強磁性 (Fe⁰) を示す Sextet ピークが現れている。すなわち、いくつかの超常磁性を示す γ -Fe 微粒子が強磁性を示すサイズまで成長し超常磁性緩和のブロックが起こっていることを指し示す。また、この超常磁性微粒子は、グラニューラー系の TMR 効果においてトンネル伝導を導くために重要な役割を果たす。

外部磁場を 0.4 T 印加した Fig.2 (B) と (D) は、超常磁性成分を消費して強磁性成分が増加していることを示している。したがって、0.4 T まで磁場を印加した時点で 50 %以上の Fe⁰ 成分が TMR 効果に寄与していることが考えられる。Table から 0.4 T の磁場を印加した場合の内部磁場 (B_{hf}) の平均は、Fig.2 (B) で 27.5 T と (D) で 29.6 T と得られた。加えて、Sextet ピークの LS は、Fe-Co 合金の値とほぼ一致している^[4,5]。これら磁場を印加した Fig.2 (B) と (D) ならびに零磁場で測定された Fig.2 (C) の内部磁場分布を Fig.3 にまとめた。

また、 2.0×10^{17} ions/cm² に対して Co イオンを 25 at.% 注入することで Bulk の γ -Fe を超える 35 T という B_{hf} が得られており、Vincze らの経験式 (1.1) を用いて Fe 微粒子の原子磁気モーメントの値を計算した^[6]。

$$B_{hf} = a \cdot \mu(Fe) + b \cdot \mu' \quad (1.1)$$

すなわち、内部磁場の増加は Fe の磁気モーメントの増加に比例すると仮定し、比例定数も Vincze らにより与えられている Bulk の Fe-Co 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 および b は実験より定められた係数である。その結果、 $\mu(Fe)$ が $2.4 \mu_B$ と求められ Fe の $2.25 \mu_B$ や Co の $1.7 \mu_B$ を超える値を示した。磁性分野で著名なスレーター・ポーリング曲線から Bulk の Fe-Co 合金は、Co 濃度が約 30 at.% で最大の B_{hf} の約 37 T と Fe の磁気モーメント $2.5 \mu_B$ が示されている。また、スレーター・ポーリング曲線は、3d 遷移金属の Fe、Co、Ni 等の Bulk 合金を 0 K にする時に得られる自発磁化の平均磁気モーメントを 1 原子当りの平均殻外電子数でプロットした曲線である^[7]。すなわち、イオン注入法で作製された FeCo/Al₂O₃ グラニューラーの磁気モーメントの値は Bulk の Fe-Co 合金と類似しており、イオン注入法によって初めて Fe-Co 合金が形成されることを明らかにした。

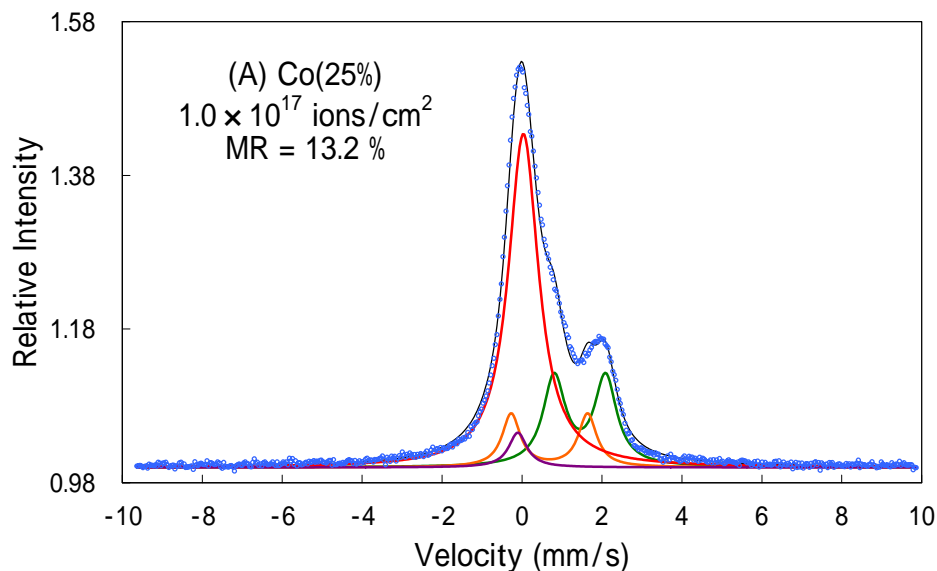


Fig.2 CEMS spectra of FeCo/Al₂O₃ from 1.0×10^{17} FeCo(25at%)/cm² (A),(B) and 1.2×10^{17} FeCo(21at.)/cm² (C),(D);(A) and (C) measured in a zero applied field, (B) and (D) measured in an applied field of 0.4 T.

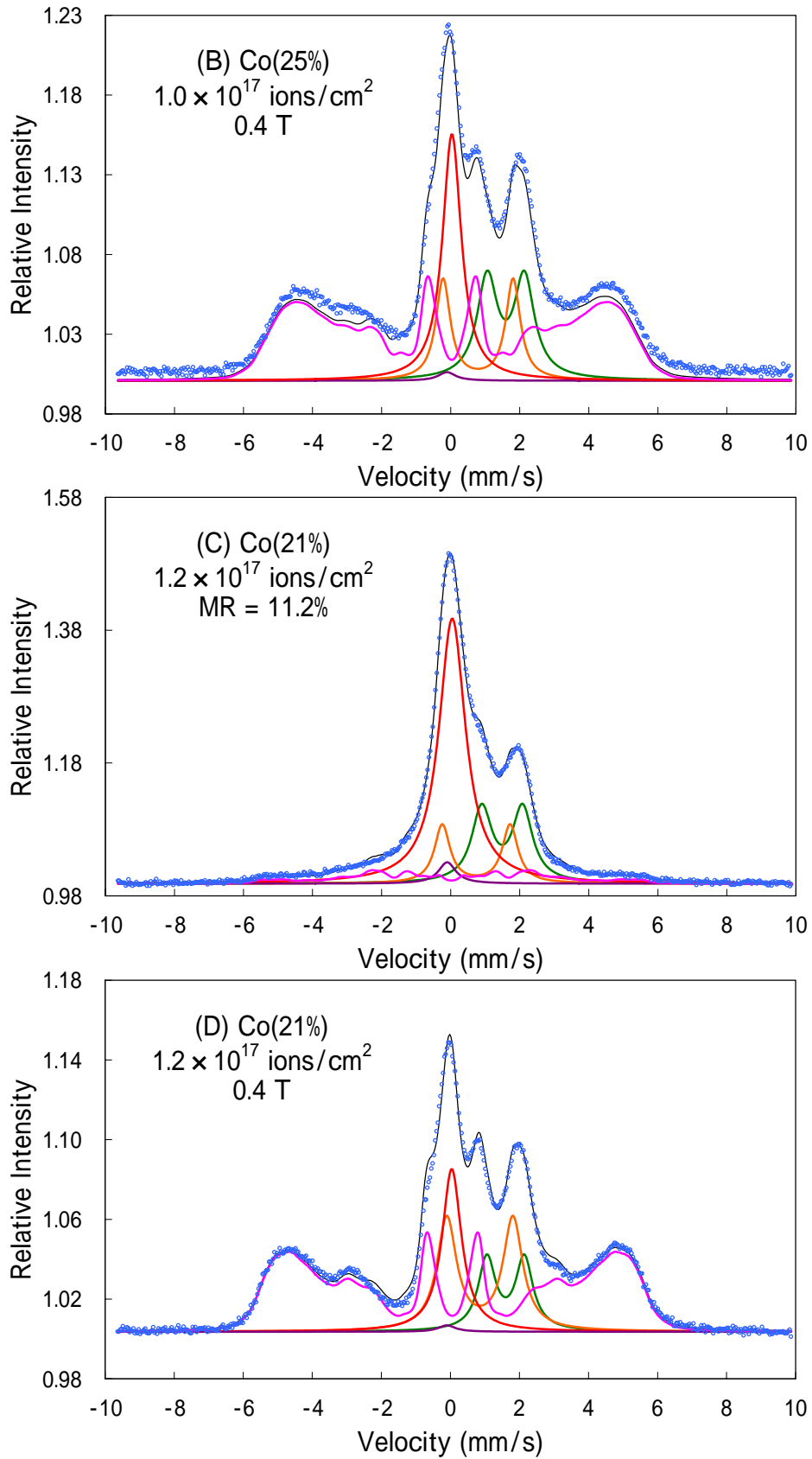


Fig.2 CEMS spectra of FeCo/Al₂O₃ from 1.0×10^{17} FeCo(25at%)/cm² (A),(B) and 1.2×10^{17} FeCo(21at.%)/cm² (C),(D);(A) and (C) measured in a zero applied field, (B) and (D) measured in an applied field of 0.4 T.

Fig.3 に示す磁場を印加した 1.0×10^{17} Co(25at.)/cm² は、CEMS 測定で強磁性成分が観測されなかったにもかかわらず、 B_{hf} は約 40 T まで幅広い分布を示している。また、 1.2×10^{17} Co(21at.)/cm² (B) の内部磁場分布は、磁場を印加する前の (C) に比べて大幅に増加している。しかしながら、後で述べる MR 比は、 B_{hf} およびその分布幅が劣る 1.0×10^{17} Co(25at.)/cm² で優れた値が得られている。この要因の一つとしては、それぞれの超常磁性および強磁性成分の割合に起因していると考えられる。すなわち、0.4 T まで磁場を印加した 1.0×10^{17} Co(25at.)/cm² は、 1.2×10^{17} Co(21at.)/cm² よりも超常磁性を示す Fe⁰ 成分が存在している。また、最初に注入する Fe のドーズ量にも依存していると推察する。なぜなら、4-1-1 節で示した Fe/Al₂O₃ は、ドーズ量の増加とともに微粒子が成長し MR 比の現象を導くためである。

一方、温度 T で印加した外部磁場 B_a における体積 V の超常磁性 -Fe 微粒子の B_{hf} は、以下の式 (1.2) によって定義される。

$$B_{hf} = B_0 L\left(\frac{M_s V B_a}{k_B T}\right) - |B_a| \quad (1.2)$$

ここで、 $L(M_s V B_a / k_B T)$ は Langevin 関数 (また $M_s V = \mu$ で μ は微粒子の磁気モーメント)

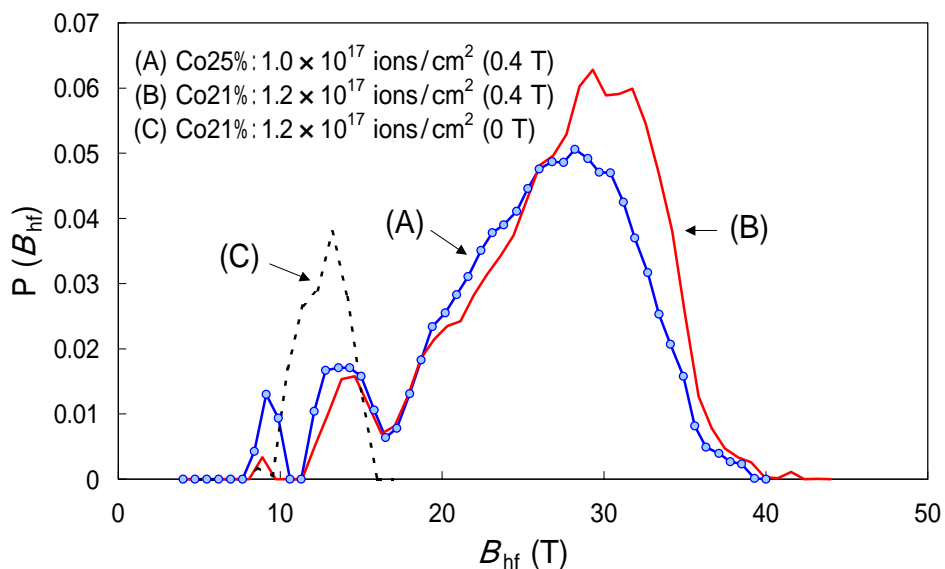


Fig.3 Distribution of B_{hf} in Fe-Co clusters at the total dose of 1.0×10^{17} FeCo(25at.)/cm² (A), 1.2×10^{17} FeCo(21at.)/cm² (B) and 1.2×10^{17} FeCo(21at.)/cm² (C); (A) and (B) measured in an applied field of 0.4 T.

ント) B_0 は磁気緩和が無い場合の微粒子の飽和内部磁場、 M_s は微粒子中の飽和磁化、そして k_B はボルツマン定数である^[8]。 $-|B_a|$ は、Fe 原子核の感じる内部磁場が電子系の磁化と逆向きであることを示している。すなわち、 B_a (この場合 0.4 T) の外部磁場を印加した CEMS は、超常磁性を示す Fe^0 成分 ($-Fe$) に起因する内部磁場分布 (Sextet ピークの幅) から微粒子の体積を求め、粒径分布を評価することができる。ただし、ここでは、微粒子を球形と仮定している^[3]。この方法を用いて 1.1×10^{17} ions/cm² まで Fe イオンを注入し、作製した Fe/Al₂O₃ グラニューラー中の $-Fe$ 微粒子の分散状態を評価した望月らは、粒径は 2~3 nm と 4~5 nm を中心とする双峰的な状態をとると示している^[9]。しかしながら、 0.9×10^{17} Co(24at%)/cm² の FeCo/Al₂O₃ グラニューラーは、3~4 nm を中心とした微粒子分布をとることが報告されている^[10]。すなわち、同サイズの Fe 微粒子に比べ磁気モーメントの増加した微粒子が単一的に存在していることが考えられる。ただし、 0.9×10^{17} Co(24%at.)/cm² は、超常磁性緩和がブロックされていない (強磁性への転移) ために単一的な微粒子分布を示している可能性もある。

Fig.4 は、 $-Al_2O_3$ に Fe と Co イオンを共注入した 1.1×10^{17} Co(11at.%)/cm² (A)、 1.2×10^{17} Co(25at.%)/cm² および 1.2×10^{17} Co(38at.%)/cm² からの CEM スペクトルを示している。これらすべての CEM スペクトルは、0 mm/s 付近の超常磁性 (Singlet) を示す Fe^0 成分、第一鉄 (Doublet) を示す二種類の Fe^{2+} 成分と負の $I.S.$ (-0.1 mm/s 付近) をもつ $-Fe$ (Singlet) が観察されている。また、Fig.4 (C) にわずかに強磁性を示す Sextet ピークが現れことは注目に値し、この時の B_{hf} は 24 T と得られた。Fig.4 から得られた超微細パラメータを Table に、さらに Fig.5 に合計ドーズ量が 1.2×10^{17} ions/cm² の場合の FeCo/Al₂O₃ グラニューラーから得られた各成分比をまとめた。ここで実線は各成分比、点線は B_{hf} を示している。Fig.5 から Co の濃度が 21~38 at.% まで変化しても超常磁性成分に大きな変化はないが、Co 濃度が 21 at.% と 38 at.% においてわずかながら強磁性成分が現れている。先の CEMS で示したとおり超常磁性は、強磁性

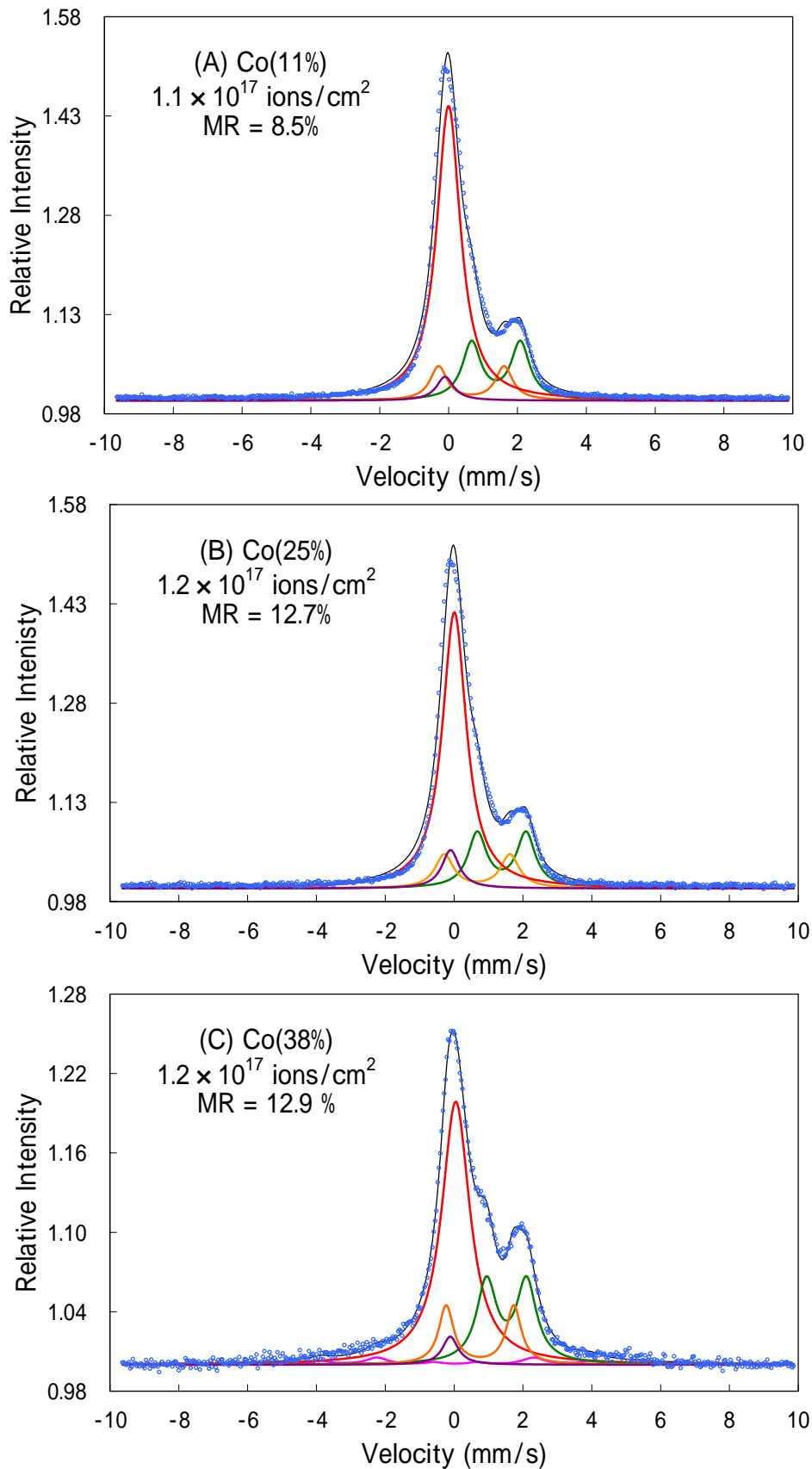


Fig.4 Zero field CEMS spectra for ⁵⁷Fe and ⁵⁹Co ions implanted $\text{-Al}_2\text{O}_3$ to dose of 1.1×10^{17} FeCo(11at.)/cm²(A), 1.2×10^{17} FeCo(25at.)/cm²(B) and 1.2×10^{17} FeCo(38at.)/cm²(C).

微粒子がナノメートルサイズになることで磁化方向が熱エネルギーにより常に変動している状態を示している。したがって、微粒子の体積 V と温度 T の関数として以下の式で表される。

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{KV}{k_B T}\right) \quad \tau_0 \approx 1ns \quad (1.3)$$

ここで、 τ は超常磁性の緩和時間、 K は物質に依存する異方性定数、 k_B はボルツマン定数である。すなわち、Fe と Co イオン共注入は、初期の Fe イオン注入によって形成される Fe 微粒子と Co 濃度に依存し異方性定数 K に影響を与えている可能性がある。なぜなら、GXR D から FeCo/Al₂O₃ は、同ドーズ量の Fe/Al₂O₃ に比べ微粒子の粒径が 6 割程度であり微粒子の成長による体積 V の増加率は Fe/Al₂O₃ より少ない。さらに、Co のみ 1.2×10^{17} ions/cm² まで注入した Co/Al₂O₃ は、MR 曲線にヒステリシスが現れ磁気異方性を示している。加えて、鳥山らは FeCo/Al₂O₃ グラニューラーの 1.3×10^{17} Co(21.7at.)/cm² の強磁性成分は、 1.37×10^{17} Co(42.7at.)/cm² の約 5 倍あることを報告している^[10]。ゆえに FeCo/Al₂O₃ では、初めに注入する Fe イオンの量に依存して超常磁性および強磁性成分に影響を与えていることが示唆される。

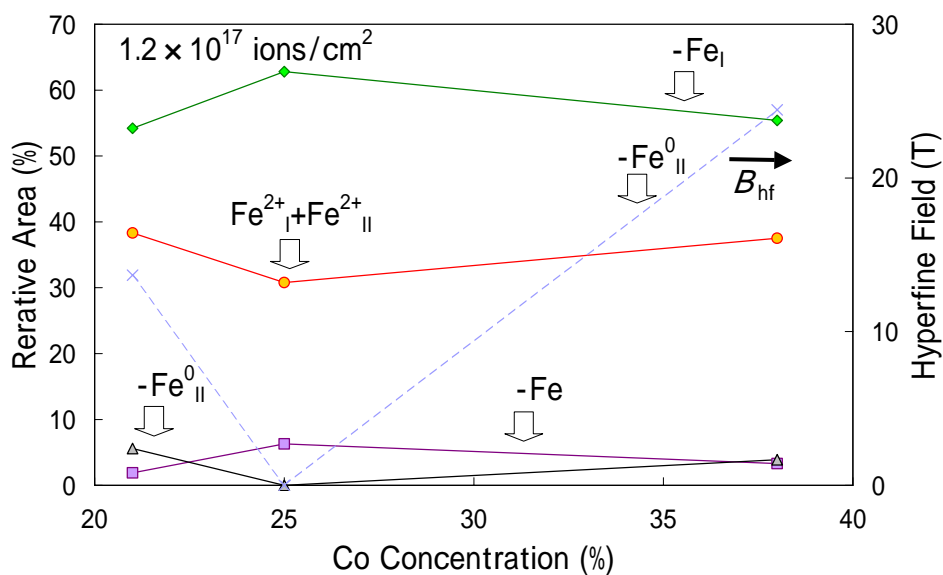


Fig.5 Fractional proportions of iron states present in Co concentration changed FeCo/Al₂O₃ granules. The total dose of the ⁵⁷Fe and ⁵⁹Co implantation is 1.2×10^{17} ions/cm².

Table Mössbauer parameters for components in CEMS spectra for ^{57}Fe and ^{59}Co co-implanted in $\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Dose (ions/cm ²)	Co at. %	External Field (T)	$\alpha\text{-Fe}_I$ (Singlet)			$\gamma\text{-Fe}$ (Singlet)			Fe^{2+I} (Doublet)				Fe^{2+II} (Doublet)				$\alpha\text{-Fe}_{II}$ (Sextet)		
			I.S.	W	R	I.S.	W	R	I.S.	Q.S.	W	R	I.S.	Q.S.	W	R	I.S.	R	H.F.
1.0×10^{17}	25	-	0.04	0.92	60.80	-0.10	0.55	3.80	0.68	1.91	0.55	11.60	1.45	1.28	0.67	23.80	-	-	-
		0.4	-0.01	0.81	18.40	-0.11	0.60	0.50	0.76	1.93	0.77	15.10	1.46	1.31	0.65	15.80	0.11	50.20	27.48
1.1×10^{17}	11	-	0.00	0.84	65.50	-0.10	0.60	3.80	0.66	1.90	0.60	10.80	1.38	1.41	0.66	19.90	-	-	-
1.2×10^{17}	21	-	0.04	0.94	54.20	-0.10	0.70	1.90	0.74	1.97	0.64	15.10	1.50	1.18	0.74	23.20	0.04	5.60	13.67
		0.4	0.04	0.62	13.60	-0.14	0.71	1.20	0.74	2.07	0.61	12.60	1.48	1.30	0.66	15.40	0.10	57.20	29.60
	25	-	0.01	0.85	62.80	-0.10	0.61	6.30	0.67	1.91	0.65	11.70	1.38	1.41	0.65	19.10	-	-	-
	38	-	0.05	0.99	55.40	-0.11	0.55	3.30	0.75	1.96	0.53	13.10	1.52	1.16	0.70	24.40	0.04	3.90	24.43

I.S.=Isomer Shift (mm/s), Q.S.=Quadrupole Splitting (mm/s), W=Line Width (mm/s), R=Relative Area (%), H.F.=Hyperfine Field (T)

5-3-3 MR 比

Fe と Co の合計ドーズを $1.0 \sim 1.5 \times 10^{17}$ ions/cm²、そして Co 濃度を 0 ~ 100 at.% まで変化させたグラニューラー試料からの MR 比を Fig.6 に示す。Fig.6 (A) の 1.2×10^{17} ions/cm² まで Co のみを注入した Co/Al₂O₃ は、ヒステリシスをもつ MR 曲線であり、約 ±1.1 T で最大 6.1 % を示した。MR 比は次の式によって定義されている。

$$\text{MR Ratio} = \frac{R_H - R_0}{R_h} \times 100\% \quad (1.4)$$

ここで、 R_0 は外部磁場を印加していない場合の電気抵抗値、 R_H は外部磁場を印加した場合の磁気抵抗値を示している。Fig.6 (B) の 1.0×10^{17} Co(12at.)/cm² と 1.1×10^{17} Co(12at.)/cm² の FeCo/Al₂O₃ は、約 ±1.1 T でそれぞれ 13.2 % および 8.5 % という MR 比を得た。この約 5 % の MR 比の差は、最初に形成される Fe 微粒子のサイズと共注入する Co 濃度に起因すると考えられる。また、スパッタ法で作製された FeCo-Al₂O₃ グラニューラーの MR 比は、Co 濃度 32.8 at.% で 6.9% と得られ^[11]、イオン注入法で作製された FeCo/Al₂O₃ は、約 2 倍の値を示している。 1.2×10^{17} ions/cm² に Co 濃度を 0 at.%, 21 at.%, 25 at.% と 38 at.% まで変化させた 4 つの試料から得られた MR 曲線を示す Fig.6 (C) は、Fe のみの場合で 7.6%、Co 濃度が 21 at.% 以上で 11.2 ~ 12.9% の MR 比を示した。この MR 比の増加は、Fe-Co 微粒子合金形成による原子磁気モーメントの増加に起因すると考えられる。Fig.6 (D) は、ドーズ量 1.5×10^{17} ions/cm² に対して Co 濃度を 0 ~ 80 at.% まで変化させた試料からの MR 曲線を示している。 1.5×10^{17} ions/cm² は、Co 濃度が 47 at.% で最大の MR 比の 12.7 % を得た。これは Fe だけを注入した同ドーズ量の Fe/Al₂O₃ グラニューラーの約 2 倍である。さらに Fig.6 (D) で注目することは、Co 濃度が 33 at.% と Co 濃度 80at.% の MR 比がほぼ同じ値であることである。なぜなら、Bulk の Fe-Co 合金で評価されたスレーター・ポーリング曲線は、Co 濃度が 30 at.% で Fe の磁気モーメントが最大の $2.5 \mu_B$ を示し、80 at.% では約 $1.9 \mu_B$ を示すためである。また、MR 曲線は Co 濃度が 45 at.% 前後になると Fe のみのと比べ

ではっきりとした低磁場での外部磁場依存性が得られている。この原因としては、粒径サイズや面内に対して容易軸をもつ微粒子が形成されていることが考えられる。Fig.6の(C)と(D)のCo濃度とMR比の関係、またFeとCoの全ドーズ量に対するMR比の関係をFig.7にまとめた。

Co濃度とMR比をまとめたFig.7(A)は、 1.2×10^{17} ions/cm²でCo濃度が25~40 at.%の範囲で最大のMR比を示している。しかしながら、Fig.6(D)で示したとおり、 1.5×10^{17} ions/cm²はCo濃度33 at.%でMR比が減少し、45 at.%で増加している。Co濃度のみで考えれば、エラーバーとしてもまとめられるが、ドーズ量別でまとめると明らかな違いが示される。この結果は、スパッタ法で作製されたグラニューラ系薄膜で提言されているMR曲線の理論とは一致しない^[12]。この提言では、グラニューラ層中のMR比は、各磁性微粒子サイズの飽和磁化の二乗和に比例すると以下の式によって示されている。

$$\text{MR Ratio (\%)} = \sum_i \left[-A_i \left\{ \mu_i^s \cdot L(H, T) \right\}^2 \right] \quad (1.5)$$

ここで、比例定数 A_i は磁場を最大にした場合の微粒子 i の飽和MR比、 μ_i^s は微粒子 i の平均磁気モーメント、 $L(H, T)$ はLangevin関数を示している。すなわち、Fe-Co合金微粒子中の飽和磁化がスレーター・ポーリング曲線に従い、グラニューラ層のMR比が超常磁性粒子の磁化の2乗和に比例するとするならば、Co濃度33 at.%が45 at.%より大きなMR比を示すはずである。しかし、結果は逆になっている。この原因をFig.7(B)に示すFeおよびCoイオンのドーズ量から考察する。MR比が12%以上得られたFeCo/Al₂O₃は、Feのみのドーズ量が 0.9×10^{17} ions/cm²以下であり、逆に 1.0×10^{17} ions/cm²以上Feを注入したものは10%以下のMR比を示している。MR比の増減を導く理由の一つとしては、最初のFeイオン注入で形成されるFe微粒子のサイズに依存していると考えられる。このことは、4-1-1節のFe/Al₂O₃が 0.8×10^{17} ions/cm²で約8%

の MR 比を示し、そしてドーズ量の増加とともに Fe 微粒子が成長し超常磁性緩和がブ
ロックされ(強磁性への転移)MR 比が減少することと一致する。また、GXRD の結果
から Fe/Al₂O₃ に Co を注入すると同ドーズ量の Fe/Al₂O₃ に比べ微粒子サイズが小さく
なっている。したがって、形成された Fe-Co 合金粒径間の磁氣的相互作用とその微粒
子の磁気異方性エネルギーとの関係が原因で MR 曲線の理論と一致しないと推察する。

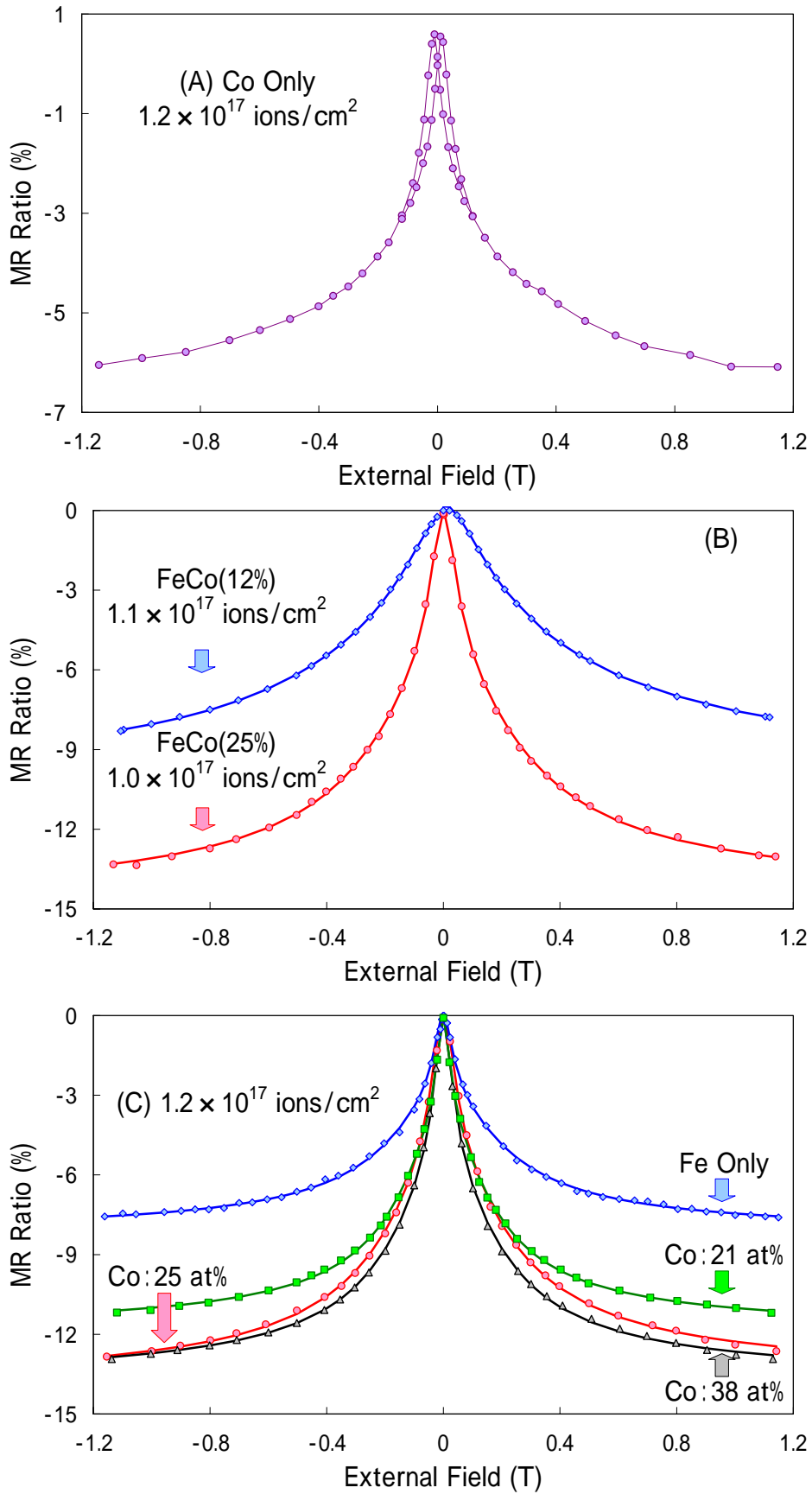


Fig.6 MR curves from Fe/, Co/ and FeCo/Al₂O₃ granules changed Co concentration (0~100 at.%) and total implantation dose.

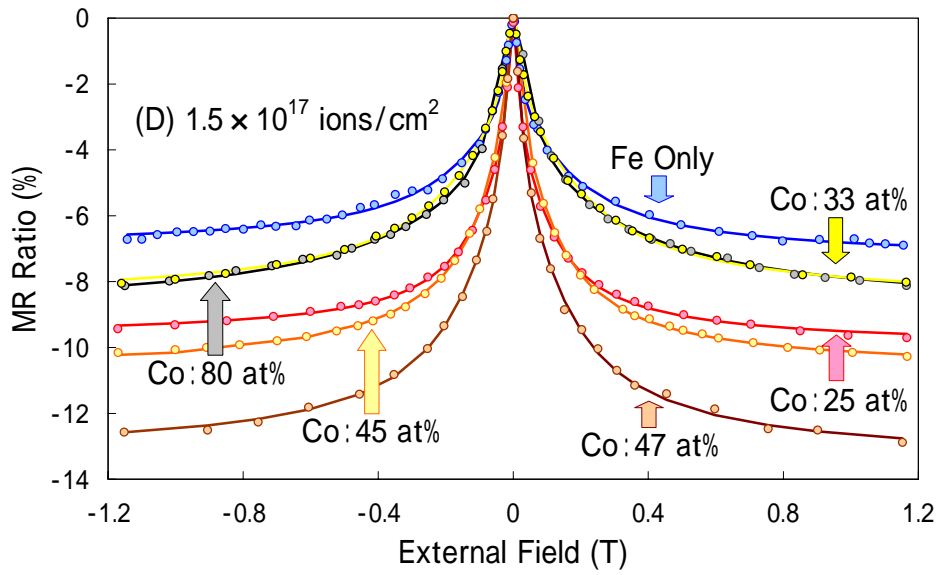


Fig.6 MR curves from Fe/, Co/ and FeCo/Al₂O₃ granules changed Co concentration (0~100 at.%) and total implantation dose.

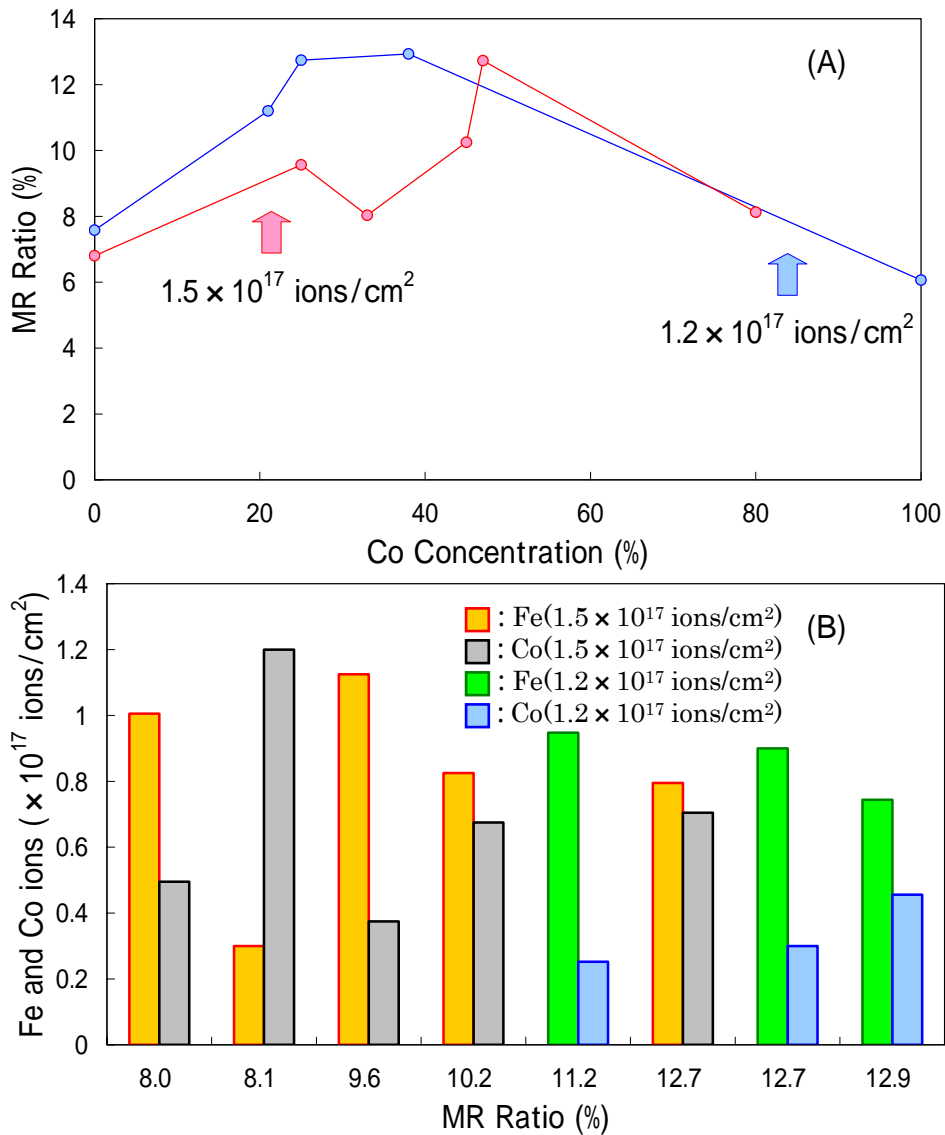


Fig.7 Co Concentration dependence of the MR ratio for total dose 1.2×10^{17} ions/cm² and 1.5×10^{17} ions/cm².

5-3-4 結論

本研究は、Fe および Co イオンを γ - Al_2O_3 へ共注入した FeCo/ Al_2O_3 グラニューラー層を CEMS および GXRD を用いて評価した。結果、CEMS と GXRD からイオン注入法による Fe-Co 合金微粒子形成を証明し、Fe の原子磁気モーメントの増加から MR 比の増加が得られた。また、FeCo/ Al_2O_3 は同ドーズ量の Fe/ Al_2O_3 グラニューラー中の微粒子よりも小さな径をもつ合金微粒子が形成された。加えて、 1.0×10^{17} Co(25at%)/ cm^2 で最高の MR が得られていることから、Fe のドーズ量が 0.7×10^{17} ions/ cm^2 前後で FeCo/ Al_2O_3 グラニューラー系の最高の MR 比を示す可能性を示唆している。

Reference

- [1] S. Mitani, H. Fujimori, and S. Ohnuma, *J. Mag. Mag. Mat.* 165, pp. 141-148 (1997).
- [2] C.J. McHargue, P.S. Sklad, C.W. White, G.C. Farlow, A.Perez, and G. Marest, *J. Mater. Res.*, 6, pp.2145 (1991).
- [3] H. Wakabayashi, T. hirai, T. Toriyama, N. Hayashi, and I. Sakamoto, *Phys. Stat. Sol. (a)* 189, pp. 515 (2002).
- [4] H. Moumeni, S. Alleg, and J.M. Greneche, *J. All. Comp.* 386, pp.12-19 (2005).
- [5] V. Mancier, J.-L. Delplancke, J. Delwiche, M.-J. Hubin-Franskin, C. Piquer, L. Rebbouh, and F. Grandjean, *J. Magn. Magn. Mter.* 190, pp. 357 (1998).
- [6] I. Vince, I.A. Campbell, and A.J. Meyer, *Solid State Communi.*, 15, pp.1495 (1974).
- [7] C.E. Johnson, M.S. Ridout, and T.E. Granshaw, *Proc. Roy. Soc.*, 81, pp.1079 (1963).
- [8] E. Bødker and S. Mørup, *Hyperfine Interact.*, 93, pp. 1421 (1994).
- [9] S. Mochiuki, H. Wakabayashi, T. Toriyama, I. Sakamoto, and N. Hayashi, *Trans. Mater. Res. Soc.* 29, pp. 611 (2002).
- [10] T.Toriyama, to be published

[11] C. Wang, Y. Zhang, X. Xian, H. Hu, and Y. Rong, *Phys. Stat. Sol. (a)* 203, pp. 970 (2006).

[12] S. Honda, T. Okada, and M. Nawate, *Phys. Rev B* 56, pp.22 (1997).

5-4 FeCo/MgO

本章では、MgO (NaCl 構造) 中に ^{57}Fe および ^{59}Co イオンを共注入し作製された FeCo/MgO グラニューラーの注入層の結晶構造と磁気物性を GXR D ならびに CEMS を用いて調べた。 2.0×10^{17} ions/cm² の Co 濃度 25 at.% は、CEM スペクトルから Fe-Co 合金微粒子の形成とそのドーズ量で超常磁性から強磁性への転移を示した。またその試料は、Ar 雰囲気中で 1 時間 210 ° でアニールを行うことで MR 比が 3.5 % から 5.6 % へと増加した。

5-4-1 X線回折

Fig.1 は、80 at.% または 25 at.% の Co 濃度で Fe および Co を $1.5 \sim 2.0 \times 10^{17}$ ions/cm² まで注入した as-implanted と、それらを Ar ガス雰囲気中で 1 時間 210 ° で熱処理を行った FeCo/MgO グラニューラーからの GXR D パターンを示す。また、得られた回折ピークは、ガウス関数と仮定しフィッティングを行いピーク位置を求めた。FeCo/MgO は、as-implanted および anneal とともに bcc 構造をもつ $\gamma\text{-Fe}$ (44.60 °) の 110 面からの回折ピークは得られなかった。しかし、as-implanted の FeCo/MgO グラニューラーは、Fe と Co イオンを共注入したことで MgO (200) 面のピーク位置 (42.86 °) がわずかに高角度側 (42.89 ° ~ 42.92 °) へシフトしている。すなわち、Mg より原子半径の小さな注入イオンが MgO 中に固溶していることを示唆している。また、210 ° で anneal を行うとそれらのピーク位置は、42.87 ° ~ 42.88 ° へと MgO (200) 側へシフトしている。したがって、MgO の陽イオン副格子中の Mg 原子と Fe 原子の再配列が起こっていることが考えられる。加えて、熱処理を行った 2.0×10^{17} Co(25at.%)/cm² は、47.60 ° 付近に回折ピークが現れており、hcp 構造をもつ Co の (101) 面が形成されている可能性がある^[1,2]。

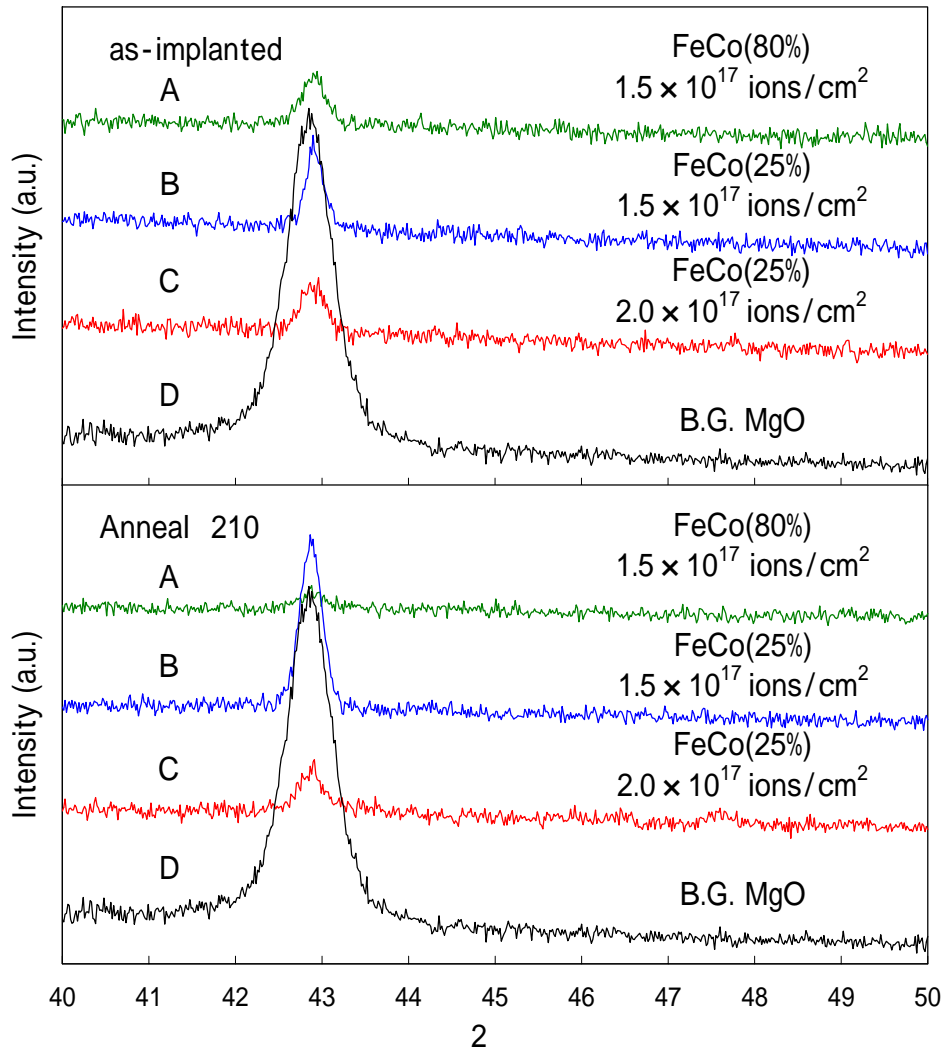


Fig.1 GXR D pattern from FeCo/MgO samples (1.5×10^{17} Co(80at%)/cm², 1.5×10^{17} Co(25at%)/cm² and 2.0×10^{17} Co(25at%)/cm²) as-implanted and annealed in Ar.

5-4-2 CEM スペクトル

Feのみを注入した 0.8×10^{17} ions/cm² の Fe/MgO と Fe および Co を共注入した合計ドーズ 1.5×10^{17} ios/cm² と 2.0×10^{17} ions/cm² の FeCo/MgO からの CEM スペクトルを Fig.2 に示す。また、これら CEMS から得られた超微細パラメータは、熱処理を行った FeCo/MgO の結果と合わせて Table にまとめた。Fig.2(A) の 0.8×10^{17} ions/cm² からの CEMS は、0 mm/s 付近に γ -Fe からなる超常磁性 (Fe^0) 成分を示す Singlet および二種類の Fe^{2+} (ferrous) と一つの Fe^{3+} (ferric) から成る酸化物成分を含む Doublet から成り立っている。超常磁性 (Fe^0) を示す Singlet は、強磁性体である γ -Fe が nm サイズの超微粒子になることやその粒子間相互作用などに依存し観察される^[3]。また、 Fe^{3+} 成分はイオン注入によって形成された陽イオン欠陥 (Fe^{3+} -vacancy) を含む鉄の複合物、 Fe^{2+I} 成分は $Mg_{1-x}Fe_xO$ (magnesiowüstite) 、そして Fe^{2+II} 成分は MgO 中に形成された二量体中の Fe に起因すると考えられる^[4]。Co 濃度 80 at.% と 25 at.% の 1.5×10^{17} ions/cm² からの CEMS の Fig.2 (B) および (C) は、Fe のみのと同じく超常磁性を示す一つの Singlet (Fe^0) と酸化物成分を示す三つの Doublet (Fe^{2+I} 、 Fe^{2+II} 、 Fe^{3+}) から構成されている。しかし、Fig.2 (D) の 2.0×10^{17} Co(25at.%) /cm² は、それらスペクトルの他に強磁性 (Fe^0) を示す Sextet が現れている。この強磁性成分は、超常磁性を示す γ -Fe 超微粒子が強磁性を示すサイズまで成長したことを指し示す。したがって、この合計ドーズで超常磁性から強磁性への転移が起こっている。また、この強磁性成分の内部磁場 (B_{hf}) は、約 32 T と得られた。この値は、Table に示す as-implanted の Fe のみを 2.0×10^{17} ions/cm² まで注入した Fe/MgO グラニューラーよりもはるかに大きく、 3.0×10^{17} ions/cm² まで Fe 注入したものとほぼ同じ値である^[5,6]。さらに、Table に示す Fe と Co を共注入した as-implanted の Singlet および Sextet の *I.S.* は、 γ -Fe の 0.00 mm/s (B_{hf} : 33 T) よりわずかに大きい。すなわち、4-2-3 節と同じくイオン注入によって Fe-Co 微粒子合金が形成されたことが示唆される^[1,7]。

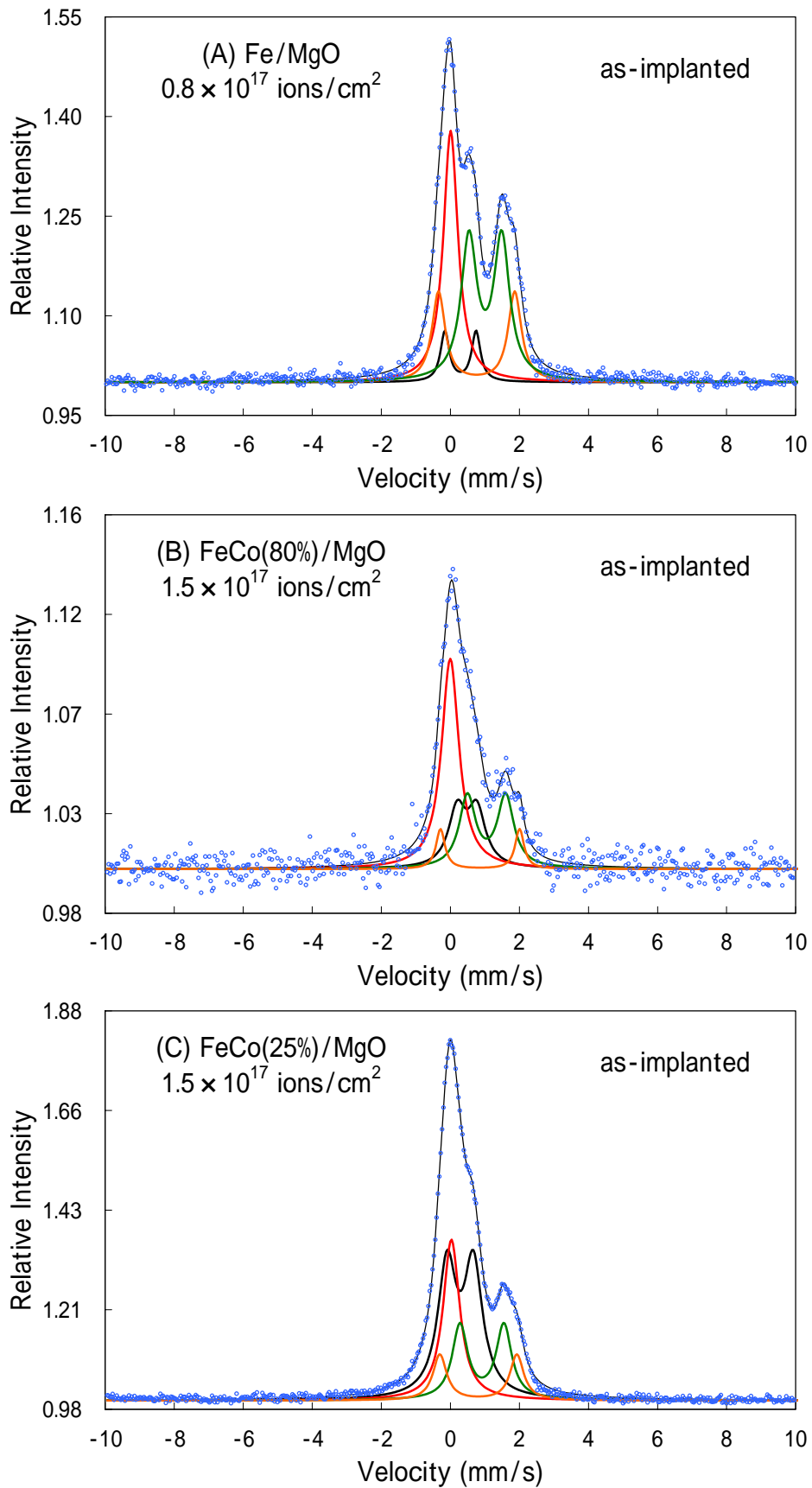


Fig.2 CEMS spectra for Fe/MgO sample implanted to 0.8×10^{17} ions/cm² and FeCo/MgO samples implanted to 1.5×10^{17} Co(80at%)/cm², 1.5×10^{17} Co(25at%)/cm² and 2.0×10^{17} Co(25at%)/cm².

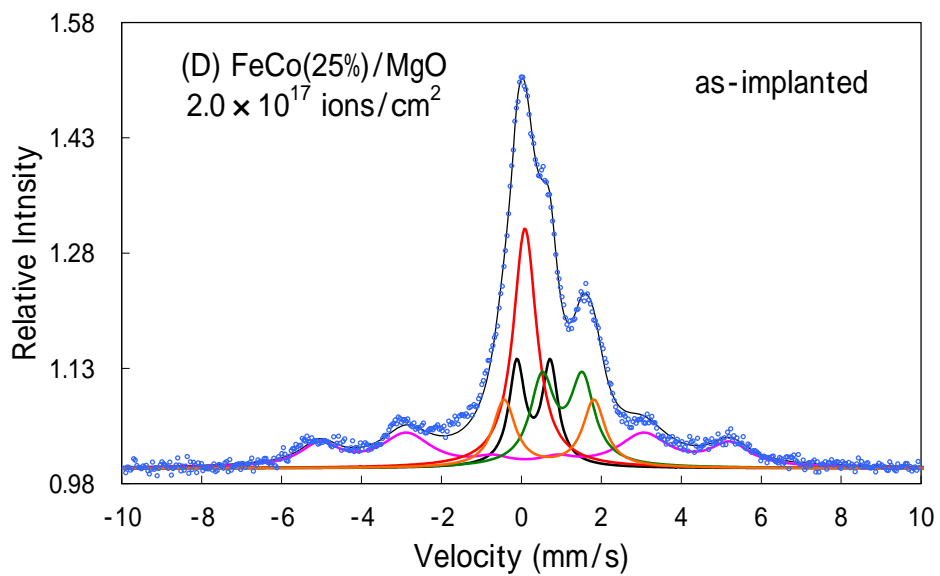


Fig.2 CEMS spectra for Fe/MgO sample implanted to 0.8×10^{17} ions/cm² and FeCo/MgO samples implanted to 1.5×10^{17} Co(80at%)/cm², 1.5×10^{17} Co(25at%)/cm² and 2.0×10^{17} Co(25at%)/cm².

Fig.3 (A~C) は、Ar ガス雰囲気中で 1 時間 210 ° で熱処理を行った FeCo/MgO からの CEM スペクトルを示している。これらの CEMS の結果からは、熱処理を行ったことで新たなスペクトル成分は現れていない。しかし、Co 濃度 80 at.% と 25 at.% の 1.5×10^{17} ions/cm² は、熱処理による超常磁性成分の減少と Fe³⁺成分の増加が示されている。CEM スペクトルの超微細パラメータをまとめた Table から 2.0×10^{17} Co(25at.%)/cm² の超常磁性、Fe³⁺成分および強磁性成分には、大きな変化は得られなかったことが分かる。また、Co 濃度 25 at.% の FeCo/MgO は、超常磁性を示す *I.S.* が熱処理を行うことで ⁻⁵²Fe とほぼ同じ 0.00 mm/s 付近にシフトしている。すなわち、超常磁性を示す Singlet 成分中の Fe-Co 合金微粒子は Fe と Co が分離した可能性がある。一方、Table に示す Ar ガス雰囲気中で 1 時間 300 ° で熱処理を行った Fe/MgO グラニューラーは、熱処理を行うこと Fe⁰成分の増加と Fe³⁺成分の減少が得られている^[5,6]。さらに、200 ~ 1000 ° まで 100 ° 間隔で空気中で 30 分間熱処理を行った 0.6×10^{17} ions/cm² の Fe/MgO は、400 ° 付近で Fe⁰成分が消滅し、低温 (-196 °) CEMS 測定の結果 800 ° 以上の熱処理で超常磁性を示す magnesioferrite (MgFe₂O₄) の形成が報告され、この時の粒径は TEM 観察から 20 nm ~ 30 nm と評価されている^[4]。

ここで MgO 中の Fe 微粒子サイズについて考察する。Fe/MgO の as-implanted の 0.6×10^{17} ions/cm² は、低温 (-196 K) の CEMS 測定において磁気分裂 (Sextet) は確認されていない^[4]。粒径サイズが 2 nm の ⁻⁵²Fe 超微粒子は、低温 CEMS 測定の結果 -193 ° では磁気分裂を示さないが^[8]、平均粒径が 2.5 nm と 6.3 nm のサイズ分布をもつ ⁻⁵²Fe 超微粒子では -183 ° で磁気分裂が現れる^[9]。粒子間相互作用や Fe⁰成分の絶対量も考慮しなければならないが、 0.6×10^{17} ions/cm² の Fe/MgO 中の Fe 超微粒子の粒径は、2 nm と同等かそれ以下と推察される。また、粒子半径とその成長時間に 2 乗則の関係が成り立つとすれば 1.5×10^{17} ions/cm² は、大きいもので約 5 nm 程度になると仮定できる。Fe/MgO の 1.5×10^{17} ions/cm² の CEM スペクトルは、超常磁性 (Fe⁰) 成分

が約 29 %、 $\text{Fe}^{2+\text{I+II}}$ 成分が約 34 %、そして Fe^{3+} 成分が約 38 %と報告され^[5]、同ドーズ量の $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ や Fe/STO 等と比較しても Fe^0 成分が半分以下である。したがって、最大で $2.0 \times 10^{17} \text{ Co}(25\text{at\%})/\text{cm}^2$ まで注入した FeCo/MgO の GXRD(Fig.1 参照)に Fe の回折ピークが現れないのは、 Fe^0 成分が少なく、かつその粒径が小さいためだと考えられる。すなわち、 MgO 中の Fe 微粒子は本研究で用いた ZnO を除く絶縁体基板と比べて成長速度が遅いことが考えられる。

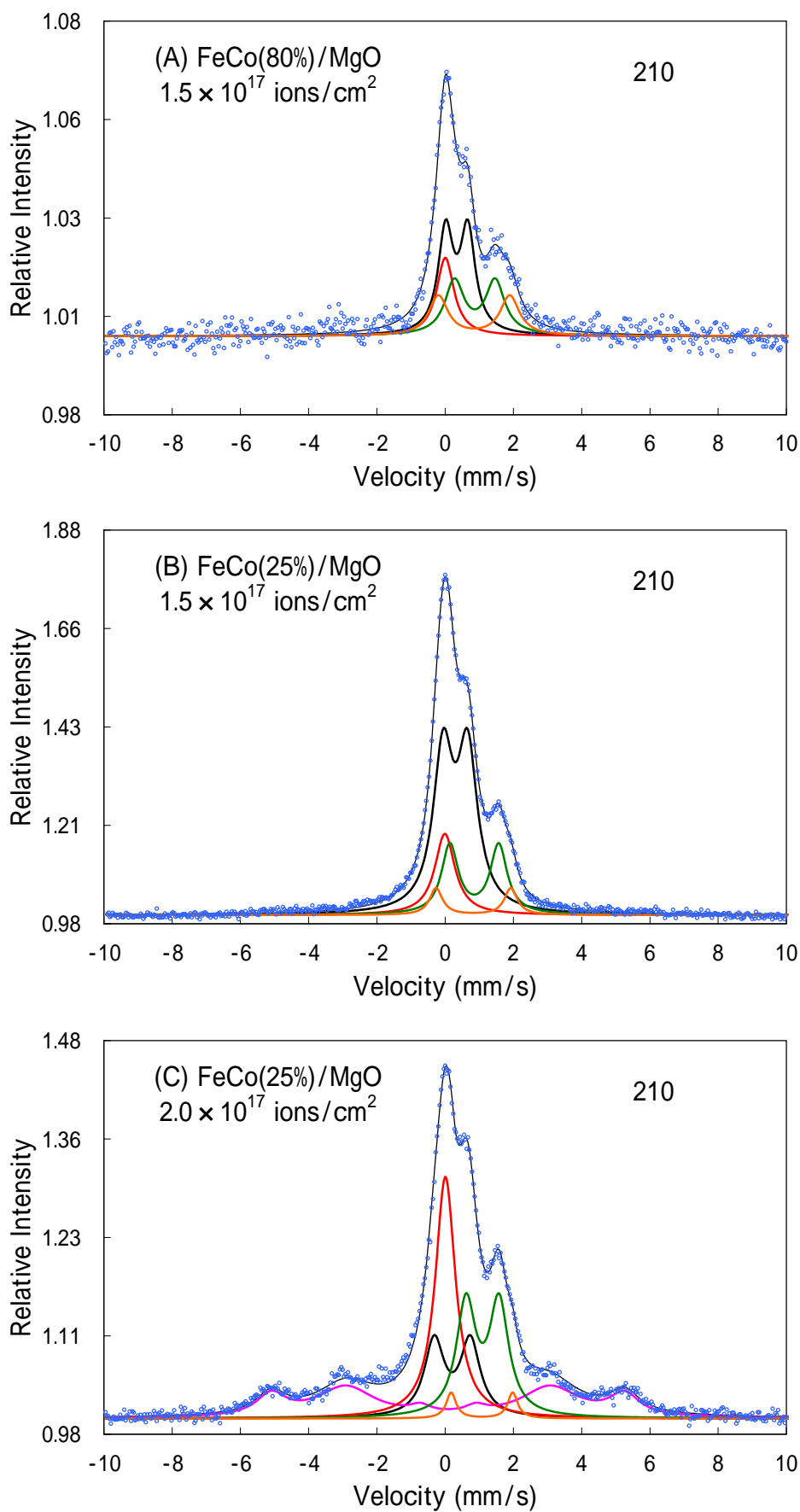


Fig.3 CEMS spectra for FeCo/MgO samples annealed (Ar, 1h, 210 °C) to 1.5×10^{17} Co(80at%)/cm², 1.5×10^{17} Co(25at%)/cm² and 2.0×10^{17} Co(25at%)/cm².

Table Hyperfine parameters obtained from CEMS spectra of as-implanted Fe/and FeCo/MgO samples and annealed FeCo/MgO samples.

Component		Fe or FeCo/MgO Dose (ions/cm ²)							
		Fe Only		Co : 80 (at.%)		Co : 25 (at.%)		Co : 25 (at.%)	
		0.8×10 ¹⁷ ions/cm ²	1.5×10 ¹⁷ ions/cm ²	1.5×10 ¹⁷ ions/cm ²	2.0×10 ¹⁷ ions/cm ²	as-implanted	210	as-implanted	210
Fe ⁰ _I Singlet (superpara)	<i>I.S.</i> δ (mm/s)	0.01	0.00	0.00	0.03	-0.01	0.09	0.01	
	W (mm/s)	0.51	0.61	0.61	0.58	0.71	0.71	0.71	
	R (%)	32.10	42.30	16.90	24.20	15.00	25.80	27.10	
Fe ²⁺ _I Doublet	<i>I.S.</i> δ (mm/s)	1.01	1.05	0.87	0.91	0.85	1.02	1.09	
	<i>Q.S.</i> ΔE_{eg} (mm/s)	0.94	1.10	1.19	1.27	1.43	1.00	0.96	
	W (mm/s)	0.55	0.57	0.68	0.54	0.60	0.73	0.68	
	R (%)	39.20	27.00	25.90	20.90	21.50	19.30	24.30	
Fe ²⁺ _{II} Doublet	<i>I.S.</i> δ (mm/s)	0.76	0.86	0.85	0.81	0.83	0.69	1.08	
	<i>Q.S.</i> ΔE_{eg} (mm/s)	2.21	2.29	2.09	2.23	2.19	2.25	1.80	
	W (mm/s)	0.46	0.31	0.68	0.48	0.45	0.68	0.35	
	R (%)	20.90	8.20	19.10	11.30	6.40	14.00	2.90	
Fe ³⁺ Doublet	<i>I.S.</i> δ (mm/s)	0.29	0.48	0.34	0.29	0.30	0.31	0.21	
	<i>Q.S.</i> ΔE_{eg} (mm/s)	0.90	0.57	0.65	0.76	0.72	0.83	1.06	
	W (mm/s)	0.31	0.61	0.53	0.65	0.70	0.48	0.70	
	R (%)	7.80	22.50	38.10	43.60	57.10	14.90	16.80	
Fe ⁰ _{II} Sextet (ferro)	<i>I.S.</i> δ (mm/s)	-	-	-	-	-	0.09	0.08	
	R (%)	-	-	-	-	-	26.10	28.90	
	H.F. (T)	-	-	-	-	-	31.90	32.17	

I.S.=Isomer Shift, *Q.S.*=Quadrupole Splitting, W=Line Width, R=Relative Area, H.F.=Hyperfine Field

Table Hyperfine parameters obtained from CEMS spectra of as-implanted and annealed Fe/MgO samples^[5,6]. * There is no data.

Component		2.0×10 ¹⁷ ions/cm ²		2.5×10 ¹⁷ ions/cm ²		3.0×10 ¹⁷ ions/cm ²
		as-implanted	300	as-implanted	300	as-implanted
Fe ⁰ _I Singlet (superpara)	<i>I.S.</i> δ (mm/s)	-0.08	-0.09	-0.06	0.03	0.00
	R (%)	31.40	34.30	21.20	24.60	12.40
Fe ²⁺ _I Doublet	<i>I.S.</i> δ (mm/s)	0.87	1.12	0.87	1.04	-*
	R (%)	13.10	21.50	27.80	23.30	-*
Fe ²⁺ _{II} Doublet	<i>I.S.</i> δ (mm/s)	0.78	0.98	0.90	0.84	-*
	R (%)	14.20	15.70	7.40	7.50	-*
Fe ³⁺ Doublet	<i>I.S.</i> δ (mm/s)	0.37	0.35	0.28	0.40	-*
	R (%)	36.60	19.40	24.60	9.40	-*
Fe ⁰ _{II} Sextet (ferro)	<i>I.S.</i> δ (mm/s)	0.10	0.01	0.01	0.01	0.01
	R (%)	4.70	9.20	19.10	35.30	49.40
	H.F. (T)	9.90	17.80	29.80	30.80	31.90

I.S.=Isomer Shift, *W*=Line Width, *R*=Relative Area, *H.F.*=Hyperfine Field

次に CEMS から得られた各成分の相対比 (Table と を参照) に Fe のドーズ量を掛け、求めた絶対量を Fig.4 に示す。本研究で用いた CEMS 測定は、メスバウアー核種の一つである ^{57}Fe のみをプローブする。FeCo/MgO グラニューラーの Fe ドーズ量は、 1.5×10^{17} Co(80at%)/ cm^2 で 0.3×10^{17} ions/ cm^2 、 1.5×10^{17} Co(25at%)/ cm^2 で 1.125×10^{17} ions/ cm^2 、そして 2.0×10^{17} Co(25at%)/ cm^2 で 1.5×10^{17} ions/ cm^2 である。Fig.4 から as-implanted の Co 濃度 80 at% の 1.5×10^{17} ions/ cm^2 は、他の FeCo/MgO から得られた各種成分 (Fe^0 、 $\text{Fe}^{2+\text{I}}$ 、 $\text{Fe}^{2+\text{II}}$ 、 Fe^{3+}) と比べすべて半分以下である。特に超常磁性を示す Fe^0 成分は、as-implanted と anneal ともに極めて少ない。しかし、 1.5×10^{17} Co(80at%)/ cm^2 の as-implanted は、 1.5×10^{17} Co(25at%)/ cm^2 の MR 比とほぼ同じ値が得られていることが注目される。グラニューラー系の TMR 効果は、超常磁性微粒子の量とその粒径サイズ、そして電子がトンネルする微粒子間距離に依存すると考えられている。

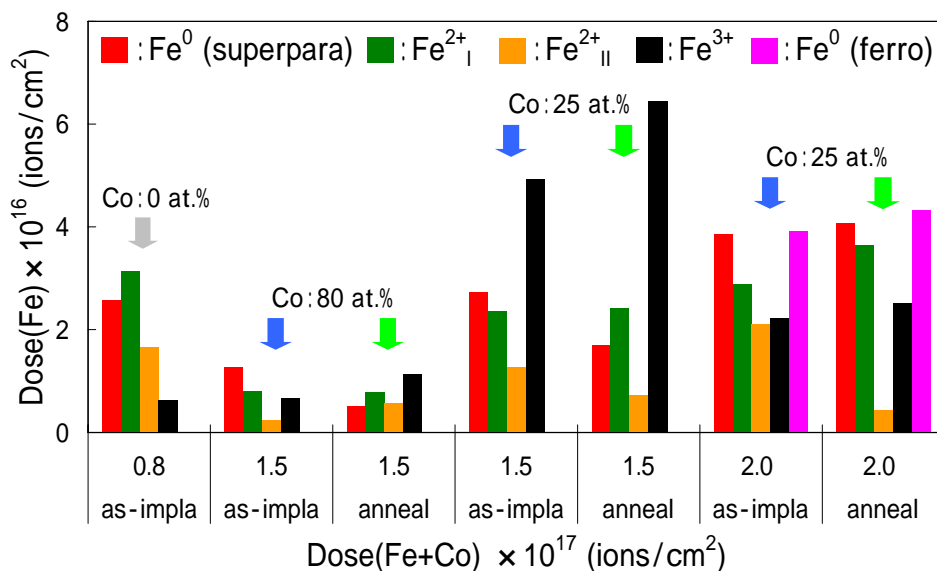


Fig.4 Absolute amounts of iron state (metallic iron Fe^0 , $\text{Fe}^{2+\text{I}}$, $\text{Fe}^{2+\text{II}}$ and Fe^{3+}) present in as-implanted and annealed FeCo/MgO samples.

5-4-3 MR 比

Fig.5 は、as-implanted および anneal の 1.5×10^{17} Co(80at%)/ cm^2 と 2.0×10^{17} Co(25at%)/ cm^2 からの MR 曲線を示している。ここでは、イオン注入層に対して 0° (水平) および 90° (垂直) に外部磁場を印加した場合の電気抵抗の変化を測定した。すべての MR 曲線は、anneal を行うことで 1.0~1.5 % 程度の MR 比の増加が得られた。すなわち、熱処理によって微粒子サイズが外部磁場に反応しやすいサイズに成長したことが考えられる。それは各 MR 曲線の外部磁場依存性の変化とも一致している。これら FeCo/MgO グラニューラーから得られた MR 比を Table に、また Fe/MgO グラニューラーの MR 比を Table にまとめた^[5,6]。 2.0×10^{17} Co(25at%)/ cm^2 は、 0° と 90° 方向で明らかに MR 曲線に違いが現れている。これは、面内方向に磁化容易軸をもつ微粒子が形成されていることを示唆している。さらに 1.5×10^{17} ions/ cm^2 の Co 濃度 25 at% および 80 at.% と 2.0×10^{17} Co(25at%)/ cm^2 の MR 比は、Table に示すとおり、Fe のみを 1.5×10^{17} ions/ cm^2 ならびに 2.0×10^{17} ions/ cm^2 まで注入した Fe/MgO よりも大きな MR 比が得られている。この原因の一つとしては、Fe-Co 合金微粒子形成による Fe の原子磁気モーメントの増加に起因すると考えられる。しかしながら、Co 濃度 80 at.% の Fe の原子磁気モーメントは、純鉄の $2.22 \mu_B$ とほぼ同じ値であり、また Fe/MgO の 1.5×10^{17} ions/ cm^2 の MR 比は、ほぼ 0 % である (Table 参照)。したがって 1.5×10^{17} Co(80at%)/ cm^2 は、Co 超微粒子も析出している可能性があり、それは CEMS の結果からも推察される。なぜなら、熱処理を行った Fe/MgO は、 Fe^0 成分の増加と Fe^{3+} 成分が減少することで MR 比の増加が報告されており^[5,6]、逆に FeCo/MgO の 1.5×10^{17} Co(25at%)/ cm^2 は、 Fe^0 成分の減少と Fe^{3+} 成分の増加が原因で MR 比が得られなかったと考えられる。しかし、 1.5×10^{17} Co(80at%)/ cm^2 も Fe^0 の減少と Fe^{3+} の増加が示されたが MR 比は増加している。この Co 濃度 80 at.% の Fe のドーズ量は 0.3×10^{17} ions/ cm^2 であり、熱処理後の超常磁性成分は約 17 % (5.1×10^{15} ions/ cm^2) にすぎず、FeCo/MgO

グラニューラ中で最も少ない。にもかかわらず、3.5 %の MR 比が得られている。R. Meaudre らは、 $0.3 \sim 1.0 \times 10^{17}$ ions/cm² の Fe/MgO グラニューラ層中の Fe⁰ 微粒子(~ 2 nm) は、微粒子間に距離 (5 ~ 10 nm) があるために輸送現象には関与しないと考察している^[10]。したがって、 1.5×10^{17} Co(80at%)/cm² は、Co 微粒子が析出しているために TMR 効果が得られていると推察する。

一方、Fe/や FeCo/MgO は、ドーズ量が増加すると Table に示すとおり R_0 が大幅に減少している。これは、Fe²⁺ Site の間をホールに似たポーラロン (Fe³⁺) の移動に起因すると考えられる^[10]。また、イオン注入で作製された MgO 系グラニューラは、このポーラロンによる電子の輸送現象が原因で MR 比が観察されているかもしれない。Fe/STO (4-1-2 節) や Fe/YSZ (4-1-3 節) などの電気抵抗は、G オーダーの絶縁性を持ち、顕著な MR 比を示す Fe/Al₂O₃ との比較から、Fe³⁺成分の存在と微粒子間の距離が原因で小さな MR 比しか得られなかったと考えられる。一方、R. Meaudre らが報告している Fe/MgO の $0.3 \sim 1.0 \times 10^{17}$ ions/cm² の微粒子間距離 (5 ~ 10 nm) は、Fe/YSZ (4-1-3 節) の微粒子間距離に近い。しかしながら、FeCo/MgO グラニューラは、MR 比が得られている。これは、イオン注入法で形成された Fe-Co 合金微粒子に起因した Fe の磁気モーメントの増加や Co 微粒子の析出だけでなく、ポーラロンによる電気伝導率の減少にも起因していると推察する。それは、例えば Co/Cu グラニューラのような強磁性金属-非磁性体金属グラニューラ系の GMR 効果に似た MR 効果が得られていると考察する^[11]。

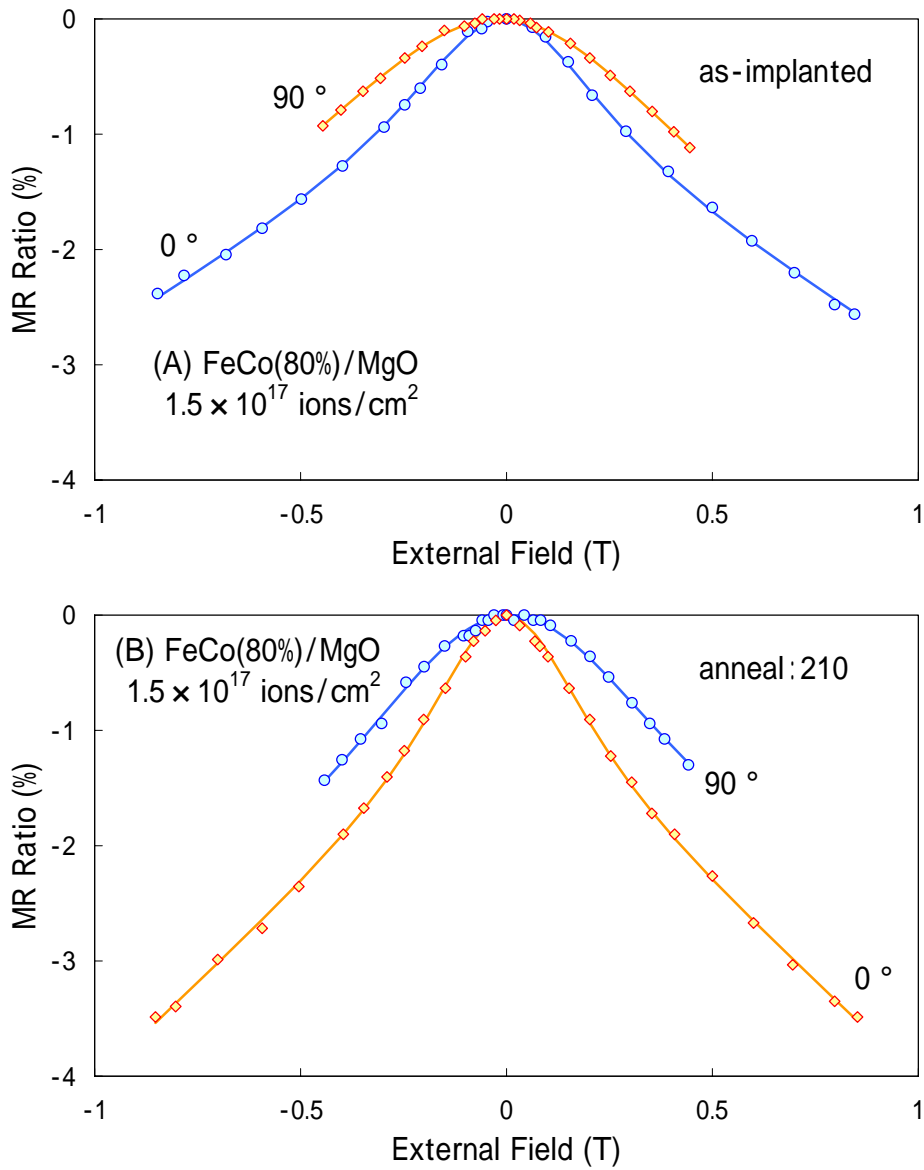


Fig.5 MR curve for FeCo/MgO samples as-implanted and annealed to 1.5×10^{17} Co(25at%)/cm² and 2.0×10^{17} Co(25at%)/cm² when applying in-plane (0 °) and perpendicular (90 °) fields, respectively.

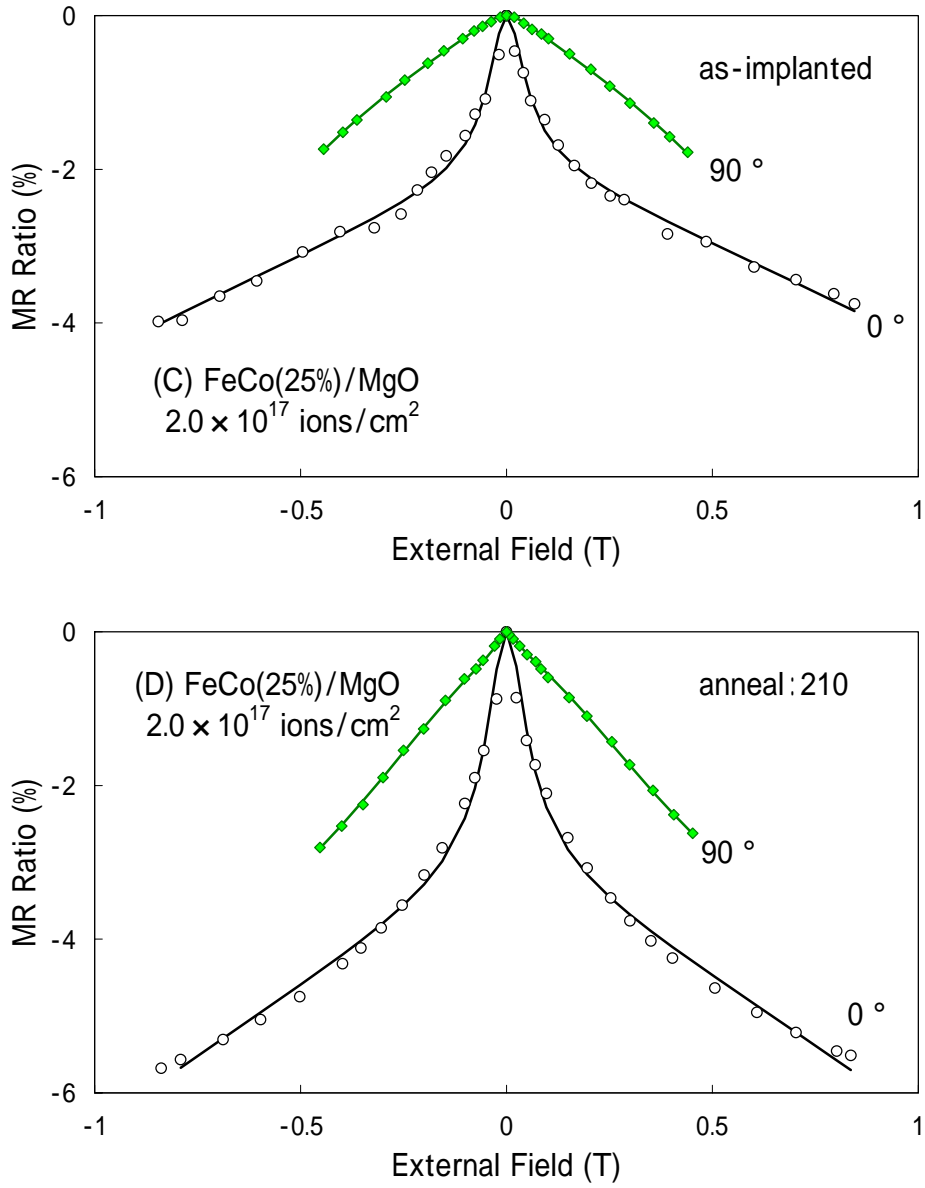


Fig.5 MR curve for FeCo/MgO samples as-implanted and annealed to 1.5×10^{17} Co(25at%)/cm² and 2.0×10^{17} Co(25at%)/cm² when applying in-plane (0 °) and perpendicular (90 °) fields, respectively.

Table MR ratio obtained from Fe/MgO (as-implated) and FeCo/MgO (as-implanted and annealed).

Fe and Co Total Dose (ions/cm ²)	Co Concentration (at.%)	Resistance: R_o (M)		MR Ratio (%)			
		as-implanted	anneal:210	as-implanted		anneal:210	
				0°	90°	0°	90°
0.8×10 ¹⁷	0	246.2	-	-	-	-	-
1.5×10 ¹⁷	80	8.3	22.1	2.5	1.0	3.5	1.4
1.5×10 ¹⁷	25	3.7	-	2.4	1.2	-	-
2.0×10 ¹⁷	25	0.6	0.5	3.9	1.8	5.6	2.7

External Field : in-plane(0°)= ±0.8 (T), perpendicular(90°)= ±0.4 (T)

Table MR ratio at room temperature obtained from Fe implanted MgO^[5,6].

Fe/MgO (ions/cm ²)	MR Ratio (%)		
	as-implanted	anneal	
		300	450
1.5×10 ¹⁷	0.2	0.2	-
2.0×10 ¹⁷	1.4	3.5	2.4
2.5×10 ¹⁷	0.6	0.3	-

External Field : in-plane(0 °)= ±1.2 T

5-4-4 結論

本研究は、Fe と Co を共注入した FeCo/MgO グラニューラーについて GXR D および CEMS を併用して調べた。FeCo/MgO は、CEMS から 2.0×10^{17} Co(25at%)/cm² で超常磁性から強磁性へと転移し、その *I.S.* から Fe-Co 合金微粒子の形成が明らかにされた。また熱処理を行うことで 2.0×10^{17} Co(25at%)/cm² で MR 比が最大の 5.6 % と TMR 効果の改善と外部磁場方向による MR 曲線の依存性が示された。加えて Co 濃度 80 at% の 1.5×10^{17} Co(80at%)/cm² は、Co 超微粒子の形成が示唆される。

Reference

- [1] H. Moumeni, S. Alleg and J.M. Greneche, *J. All. Comp.*, Vol.386, pp.12-19, 2005.
- [2] M Sorescu and A. Grabias, *Intermetallics*, Vol.10, pp.317-321 (2002).
- [3] F. Bødker, S. Mørup, M.S. Pedersen, P. Svedlindh, GT. Jonsson JL. Garcia-Palacios and F.J Lazaro, *J Mag. Mag. Mater.*, vol.177-181, pp.925-927 (1998).
- [4] A. Perez, G. Marest, B.D. Sawicka, J.A. Sawicki and T. Tyliczszak, *Phys. Rev.*, Vol.28, No.3, pp.1227-1238 (1983).
- [5] N. Hayashi, I. Sakamoto, T. Okada, H. Tanoue, H. Wakabayashi and T. Toriyama, *Phys. Stat. Sol. (a)*, vol.189, No.3, pp.775-780 (2002).
- [6] N. Hayashi, I. Sakamoto, T. Toriyama, H. Wakabayashi, T. Okada and K. Kuriyama, *Surf. Coat. Tech.*, Vol.169-170, pp.540-543 (2003).
- [7] V. Mancier, J.-L. Delplancke, J. Delwiche, M.-J. Hubin-Franskin, C. Piquer, L. Rebbouh and F. Grandjean, *J. Mag. Mag. Mater.*, Vol.281, pp.27-35 (2004).
- [8] F. Bødker and S. Mørup, *Hyper. Inter.*, Vol.93, pp.1421-1425 (1994).
- [9] F. Bødker, S. Mørup, C. A. Oxborrow, S. Linderorth, M. B. Madsen and J. W. Niemantsverdriet, *J. Phys.: Condens. Matter*, Vol.4, pp.6555-6568 (1992).

[10] R. Meaudre and A. Perez, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res.*, B32, pp.75-78 (1988).

[11] A. M. Mebed and J. M. Howe, *J. App. Phys.* Vol.100, 074310 (2006).

第6章 微粒子形成とマトリックス

Fe イオンを注入エネルギー74 keV または 100 keV で $0.3 \sim 2.5 \times 10^{17}$ ions/cm² の範囲で注入した結果、各種酸化物絶縁体は以下の四つに分類できることが分かった。また、Table に各種基板の結晶化学的パラメータを、Table に Fe イオンの配位数とイオン半径をまとめた。

1) Fe 微粒子の析出と基板構成元素との非固溶

Fe/Al₂O₃、Fe/STO ならびに Fe/YSZ は、融点が 2000 以上であり、 γ -Al₂O₃ は配位数およびそのイオン半径、YSZ は Zr の配位数と価数から置換や合金化が起こりにくいと考えられる。STO(SrTiO₃)は、配位数やそのイオン半径から Sr または Ti の置換が考えられるが室温の CEMS 測定では、合金や化合物 (Fe₂TiO₄: スピネル構造、FeTiO₃: イルメナイト構造や SrFeO₃: ペロブスカイト構造) を示すスペクトルは得られていない。

2) Fe 微粒子の析出と基板構成元素との合金の形成

Fe/SiO₂ と Fe/TiO₂ は、配位数とイオン半径から合金または化合物形成は起こりにくいと考えられる。しかし、Fe/SiO₂ は CEMS の結果から Fe-Si 合金微粒子形成が示されている。また、Fe/TiO₂ も CEMS から複数の Sextet 成分が観察され、bcc-FeTi 個溶体が形成されていると推察される。これらの原因の一つとしては、基板の融点が低いこと、すなわち、イオン注入によって導かれる熱スパイク効果が原因で引起されている可能性がある。

3) Fe 微粒子の析出と基板構成元素との化合物の形成

Fe/MgO は、CEMS の結果から Mg_{1-x}Fe_xO の形成が示されている。それは、MgO 中の Mg の配位数およびイオン半径からも妥当である。なぜなら、イオン結晶の安定条件の一つとして、陽イオンと陰イオンが接しているものが安定なものとなることが知られ

ている。例えば、NaCl 構造をもつ MgO のイオン半径比は、0.514 (NaCl 構造 : $0.414 < r_c/r_a < 0.732$) であり、その構造では安定な物質であることが示されている。さらに、FeO も NaCl 構造であり、そのイオン半径比が 0.55 と MgO とほぼ同じ値であることから化合物形成が示唆される。

4) 基板構成元素との酸化物と化合物の形成

ZnO の配位数およびイオン半径は、Table に示す 4 配位の Fe²⁺ のイオン半径とほぼ同じである。すなわち、ZnO 中に固溶しやすいことが考えられる。それは、Fe/ZnO で注入イオンである Fe 微粒子の形成が唯一確認されなかったことに一致している。

以上のことからイオン注入法を用いた酸化物絶縁体中への Fe 微粒子形成は、基板の融点が 2000 以上で、さらに配位数とイオン半径が異なることで Fe 微粒子が析出することが考えられる。しかしながら、注入層中の微粒子の分散状態は、この結果からは判断することはできないが、おそらく基板の硬度、すなわち結合エネルギーに起因すると推察する。

Table Oxide substrate of crystal-chemical parameters^[1,2].

Matrix	Crystal Structure	Melting Point (°C)	Coordination number	Cation Radius (Å)
α -Al ₂ O ₃	Hexagonal (Corundum)	2040	6 (Al ³⁺), 4 (O ²⁺)	0.53 (Al), 1.29 (O)
SrTiO ₃	Cubic (Perovskite)	2080	12 (Sr ²⁺), 6 (Ti ⁴⁺), 6 (O ²⁺)	1.35 (Sr), 0.61 (Ti), 1.4 (O)
ZrO ₂ -Y (9.5%; Y)	Cubic (Fluorite)	2780	8 (Zr ⁴⁺), 4 (O ²⁺)	0.8 (Zr), 1.29 (O)
TiO ₂	Tetragonal (Rutile)	1840	6 (Ti ⁴⁺), 3 (O ²⁺)	0.61 (Ti), 1.21 (O)
cSiO ₂	Hexagonal (Silica)	1610	4 (Si ⁴⁺), 2 (O ²⁺)	0.29 (Si), 1.09 (O)
ZnO	Hexagonal (Wurtzite)	1975	4 (Zn ²⁺), 4 (O ²⁺)	0.64 (Zn), 1.29 (O)
MgO	Cubic (NaCl)	2800	6 (Mg ²⁺), 6 (O ²⁺)	0.72 (Mg), 1.4 (O)

Table Fe ion of crystal-chemical parameter^[1,2].

Ions	Coordination number	Cation Radius (Å)
Fe ²⁺	4	0.66
	6	0.77
Fe ³⁺	4	0.54
	6	0.65
Fe ⁴⁺	6	0.53
Fe ⁶⁺	4	0.30

Reference

- [1] 佐久間 健人, セラミックス材料学, 海文堂出版株式会社, 第 4 版, pp.27, (2000).
- [2] 桐山 良一, 桐山 秀子, 構造無機化学 , 共立出版株式会社, 第 3 版, pp.237, (1979).

第7章 総括

本論文は、イオン注入法をもちいて各種非磁性絶縁体基板中に Fe 超微粒子および Fe 基合金微粒子形成を目指し、新規なグラニューラー系 TMR 材料の創製とその応用に資する技術開発を目標に研究を行った。そしてそれらイオン注入を行った絶縁体基板の表面層を CEMS (内部転換電子メスバウアー分光法) と TEM (透過型電子顕微鏡) を中心に XRD (X線回折法) や VSM (試料振動型磁力計) とを組み合わせ、結晶学的構造と微視的な磁気物性について調べ、以下の結論を得た。

酸化物絶縁体中への Fe イオン注入は、CEMS と XRD から Fe 微粒子が形成されるもの (γ - Al_2O_3 、STO、YSZ)、基板構成原子と Fe 基合金微粒子を形成するもの (TiO_2 、 SiO_2) と Fe 微粒子が形成されない (ZnO) 三種類が確認された。さらに断面 TEM 像からこれらグラニューラー層は、注入層に微粒子が密に集積するもの (γ - Al_2O_3) と注入層全体に微粒子が分散する (STO、YSZ、 TiO_2) 二つのタイプが観察された。加えて、イオン注入法で作製されたグラニューラー層は、 0.8×10^{17} ions/cm² 前後の注入量では超常磁性を示し、 1.2×10^{17} ions/cm² 以上で超常磁性から強磁性への転移を示した。そして、この強磁性成分は、VSM から形状磁気異方性のために面内方向に対して容易軸をもつ扁平楕円形状の微粒子であることが考えられる。MR 比は、Fe/ Al_2O_3 の 0.8×10^{17} ions/cm² で最大の約 8% と得られたが、他のグラニューラー系では 1% 前後であった。この小さな MR 比の原因は、基板構成原子との合金微粒子形成と微粒子の分散状態に起因すると考えられる。すなわち、前者はスピン偏極した電子のトンネル伝導を妨げること、後者は微粒子間の距離に依存した電子のトンネル確率の減少を導くと考察する。また、CEMS から Fe イオンのサイトの変化 (Fe^{3+} 成分が現れること) にも依存することが考えられる。

Fe イオンと Cu イオンを共注入した SiO_2 および γ - Al_2O_3 は、XRD と CEMS から準

安定な Fe-Cu 合金微粒子の形成を示唆する結果を見出した。さらに Cu イオン注入は、Cu 微粒子の析出、Fe 微粒子の成長とその内部磁場の減少を導き MR 比の減少を招いた。すなわち、Fe-Cu 合金微粒子は Fe の原子磁気モーメントを減少させ、Cu 微粒子はトンネル電子のスピンの偏極を導くと考察する。

FeCo/Al₂O₃ は CEMS および GXR D、FeCo/MgO グラニューラーは CEMS から Fe-Co 合金微粒子形成を明らかにした。FeCo/Al₂O₃ グラニューラーの MR 比は、スパッタ法で作製されたグラニューラー薄膜の MR 比の提言とは一致しないという新たな結果が得られた。その原因としては、Fe と Co の総注入量に依存した微粒子サイズとその Co 濃度に起因した磁気異方性エネルギーによって導かれると考えられる。加えて、Fe/Al₂O₃ への Co イオンの共注入は、同ドーズ量で Fe のみを注入したものよりも Fe 微粒子の粒径が小さくなることが観察されている。Fe/MgO グラニューラーの Co 濃度 80 at.% の 1.5×10^{17} ions/cm² と Co 濃度 25 at.% の 2.0×10^{17} ions/cm² は、アニールすることで MR 比の改善が認められた。しかし、Co 濃度 25 at.% の 1.5×10^{17} ions/cm² は、MR 比の減少が得られた。これは、CEMS から超常磁性を示す Fe⁰ 成分の減少と酸化鉄を示す Fe³⁺ 成分の増加が原因だと考えられる。この原因の一つとしては、超常磁性微粒子の減少が MR 比の減少を導くと考えられる。

以上のことから本論文では、イオン注入法が超微粒子のサイズおよび組成をコントロールし、TMR 効果に優れたグラニューラー層を作製できるナノ材料技術であることやイオン注入法で今まで明確にされていなかった合金微粒子形成を明らかにするなど多大な知見を得ることに成功した。

本研究に関する研究業績

発表論文

1. N. Hayashi, T. Moriwaki, I. Sakamoto, T. Toriyama, and H. Wakabayashi, "TMR effects of sputtered Fe-Al-O granular films after irradiation by high energy ions", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B: Beam Interactions with Materials and Atoms, Vol.206, pp.1066-1071, 2003.
2. T. Moriwaki, N. Hayashi, I. Sakamoto, H. Tanoue, T. Toriyama, and H. Wakabayashi, "Iron nano-cluster in SiO₂ synthesized by ion implantation and the magnetic properties", Transactions of the Materials Research Society of Japan, Vol.29, No.2, pp.607-610, 2004.
3. 森脇隆行, 林 伸行, " イオン注入による Fe-Co 合金超微粒子の形成と GMR 特性 The synthesis of Fe-Co alloy-nanoparticles by ion implantation and the GMR properties ", 久留米工業大学研究報告, No.27, 2003・2004 .
4. N. Hayashi, I. Sakamoto, T. Moriwaki, H. Wakabayashi and T. Toriyama, "Synthesis of iron and copper nano-clusters in SiO₂ by ion implantation and the magnetic properties", Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol.290-291, pp.98-101, 2005.
5. 林 伸行, 森脇隆行, " 二酸化シリコン中の鉄超微粒子のイオン注入法による作製とその磁氣的性質 Synthesis of Iron Nano-cluster in SiO₂ by Ion Implantation and the Magnetic properties ", 久留米工業大学研究報告, No.28, 2005 .
6. 森脇隆行, 林 伸行, 坂本 勲, 鳥山 保, 若林英彦, 谷脇雅文, " イオン注入法による Fe 及び Cu 超微粒子形成と GMR 特性 Formation of Fe and Cu Nano-Cluster by Ion Implantation and the GMR Properties ", 日本 AEM 学会誌

(Journal of the Japan Society of Applied Electromagnetics and Mechanics)
Vol.14 , No.1 , pp.15-20 , 2006 .

7. N. Hayashi, T. Moriwaki, M. Taniwaki, I. Sakamoto, A. Tanoue, T. Toriyama and H. Wakabayashi, "Formation of metastable Fe-Cu alloy nanoparticles by ion implantation", Thin Solid Films, Vol.505, pp.152-156, 2006.
8. N. Hayashi, T. Toriyama, M. Yamashiro, T. Moriwaki, Y. Oguri, K. Fukuda, I. Sakamoto and M. Hasegawa, "Synthesis of nanosized FeCo granular alloys ion implantation and TMR effect", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2007 (to be published).

学会発表

1. 森脇隆行, 林 伸行, 坂本 勲, 鳥山 保, 若林英彦, 谷脇雅文, " イオン注入法による SiO₂ 中の超微粒子の形成とその磁気特性 Formation of Nano-Cluster in SiO₂ by Ion Implantation and the Magnetic Properties ", 第 3 回ナノ学会, May 2005 .
2. 森脇隆行, 林 伸行, 坂本 勲, 鳥山 保, 若林英彦, 谷脇雅文, " イオン注入法による Fe 及び Cu 超微粒子形成と GMR 特性 Formation of Fe and Cu Nano-Cluster by Ion Implantation and the GMR Properties " 第 17 回「電磁力関連のダイナミクス」シンポジウム, pp.41, Jun . 2005 .
3. 森脇隆行, 林 伸行, 坂本 勲, 鳥山 保, 若林英彦, 谷脇雅文, " イオン注入法によって形成されたシリカ中の微粒子とその磁気特性 Nano-clusters in silica fabricated by ion implantation and it's magnetic property " 第 14 回講演大会 日本材料科学会 四国支部, pp.1, Jun . 2005 .
4. 森脇隆行, 林 伸行, 坂本 勲, 鳥山 保, 若林英彦, 谷脇雅文, " 鉄イオン注入

による微粒子形成と GMR 特性(); Fe 及び Cu イオンの共注入 Preparation of granular layers by Fe implantation and GMR properties (); Sequential implantation of Fe and Cu ions ”,第 66 回応用物理学会学術講演会 ,pp.625 ,Sep . 2005 .

5. 森脇隆行, 谷脇雅文, 林 伸行, 坂本 勲, 鳥山 保, “ 鉄イオン注入による微粒子形成と GMR 特性(); YSZ への Fe イオン注入 Preparation of granular layers by Fe implantation and GMR properties (); Fe implanted Yttrium-stabilized ZrO₂ ”, 第 53 回応用物理学会関係連合講演会講, pp.795 , Mar . 2006 .
6. 森脇隆行, 谷脇雅文, 林 伸行, 坂本 勲, “ イオン注入法による SrTiO₃ 中への超微粒子の合成とその磁気特性 Synthesis of Nano-Cluster in SrTiO₃ by Ion Implantation and the Magnetic Property ”,第 4 回ナノ学会 ,pp.220 ,May 2006 .

謝 辞

本論文は、高知工科大学物質・環境システム工学科教授 谷脇雅文博士の御指導により纏めたものです。先生から頂きました懇切丁寧な御指導と御鞭撻に対し、敬意とともに心から御礼申し上げます。

久留米工業大学機械システム工学科教授 林 伸行博士には、特に本研究の遂行にあたり有益な御教示と御討論を賜り心より御礼申し上げます。

高知工科大学物質・環境システム工学科教授 門馬義雄博士、同大学電子・光システム工学科教授 成沢 忠博士ならびに助教授 綿森道夫博士には、論文の御審査において、貴重な御指摘などの御指導を頂き厚く御礼申し上げます。

共同研究を進めるにあたり種々の惜しめない御協力と御助言を賜りました産業技術総合研究所研究業務推進部門第2研究業務推進室 坂本 勲博士、武蔵工業大学環境エネルギー工学科教授 鳥山 保博士ならびに助教授 故若林英彦博士に謹んで御礼申し上げます。

本研究での試料作製及び試料評価の際に御協力して頂きました産業技術総合研究所エレクトロニクス研究部門機能集積システムグループ 田上尚男氏ならびに高知工科大学電子・光システム工学科助手 根引拓也氏に深く感謝致します。

また、実験装置及び器具作製において御協力して頂きました高知工科大学物質・環境システム工学科教授 坂輪光弘博士ならびに同研究室の皆様心より御礼申し上げます。

更に、特別な御配慮を頂くとともに絶えず激励して下さいました、元第一工業大学情報電子システム工学科教授 安田伊佐雄博士に厚く御礼申し上げます。

最後に、数々のご援助を頂きました本研究室の皆様心から御礼申し上げます。