イオンクラスタービーム法で作製したグラニューラー Fe/Ag 合金膜の構造と磁気抵抗

Structure and Magnetoresistance of Granular Fe/Ag Alloys Produced
by the Ion Cluster Beam Method

隅山兼治・マクロウフ, サラ・日原岳彦・若生公郎・山室佐益・櫻井雅樹・神山智明・鈴木謙爾

東北大学金属材料研究所, 仙台市青葉区片平 2-1-1 (〒980)

K. Sumiyama, S. Makhlof, T. Hihara, K. Wakoh, S. Yamamuro, M. Sakurai, T. Kamiyama and K. Suzuki

Institute for Materials Research, Tohoku Univ., 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai 980

The structure and magnetoresistance (MR) of granular Fe/Ag alloy films produced by an ion-cluster-beam technique have been observed. Small-angle X-ray scattering and transmission electron microscope measurements show chemical fluctuation in the range of 15 nm and small Fe clusters about 5 nm in diameter. At 4.2 K, an MR effect is very large between 10 and 40 at%Fe, with the maximum MR value at around 20-30 at%Fe. When the Fe concentration increases from the Ag-rich side, the electrical resistivity rapidly increases at around 50 at%Fe. These features are ascribable to the geometrical and magnetic percolations of the Fe clusters. The field dependence of the MR is composed of saturation-type and non-saturation-type contributions, even at 140 kOe, indicating the contributions of large Fe clusters, small Fe atoms and molecules in the Ag-rich matrix, and Fe atoms located at the interfaces between Fe clusters and Ag matrix.

Key words: iron/silver granular film, magnetoresistance, small-angle X-ray scattering, X-ray diffraction, transmission electron microscope, extended X-ray absorption fine structure

1. はじめに

近年、強磁性遷移金属層と非磁性金属層から成る人工格子膜において巨大磁気抵抗効果が見いだされ、基礎・応用両面で話題になっている^{1), 2)}。強磁性層間で反強磁性的な結合が生じる場合や、各強磁性層の磁気異方性が異なる場合に、消磁状態と磁化状態での伝導電子のスピン不規則散乱の差異が大きいためにその主因と考えられている。特に、強磁性体・非磁性体界面が磁気抵抗の支配因子であることが示唆されている。それを実証するように、気相・液相急冷法により、非混合系の Co-Cu, Fe-Cu 合金の強制固溶体を作製した後、焼鈍して微細な強

磁性結晶粒を析出させたグラニューラマテリアルにおいても、巨大磁気抵抗が実現できることが分かり、興味ある研究結果が多数報告されつつある^{3), 4)}。グラニューラマテリアルは人工格子膜のような高度の組織制御を要しない点で注目されるが、その代わりに、焼鈍プロセスが必要であり、低温焼鈍で、強磁性クラスターの密度、サイズ、分布状態を制御することは容易でない⁵⁾。

我々のグループでは、イオンクラスタービーム (ICB) 法を用い、微小金属クラスターを出発材料として、ナノスケール構造制御材料の創製をめざしている^{6), 7)}。この ICB 成膜過程においては、高温の坩堝ノズルから過飽和蒸気が粘性流として噴出する際、断熱膨張により冷却されクラスターが形成されるので、グラニューラ状態の構造・組織制御が可能となる。本報告では、ICB 法を用い Fe クラスターを Ag マトリックス中に埋め込んだ Fe/Ag グラニューラ合金膜を作製し、その磁気抵抗特性と構造、微細組織の相関性を検討した結果について述べる。

2. 実験方法

クラスターイオンビーム (ICB) 装置で試料を作製する際、約 1800°C に加熱した二重つぼ (モリブデン外るつぼ、ジルコニア内るつぼ) のノズル (穴径 1.4 mm, 長さ 1.4 mm) から Fe を、蓋なしの約 1200°C に加熱したカーボンるつぼから Ag をそれぞれ蒸発させ、ポリイミド膜、アルミニウム膜あるいは電子顕微鏡用マイクログリッド上に、Fe/Ag 合金膜を堆積させた。超伝導マグネット (最高磁場 140 kOe) 中 4.2 K で四端子法により磁気抵抗 (MR) 測定、超伝導マグネット (最高磁場 60 kOe) 中 4.5 K で SQUID 磁束計を用いた磁化測定を行った。グラファイト単結晶で単色化した Cu-K_α 線を用いた X 線回折 (XRD), X 線小角散乱 (SAXS) により、短

距離および中距離構造解析を行った。冷陰極電界放出型の高分解能電子顕微鏡 (HRTEM; 日立製作所製 HF 2000) により微細組織、構造を観察するとともに、それに付設したエネルギー分散型 X 線分析計 (EDX) によるナノメートル領域の化学分析を試みた。さらに、高エネルギー物理学研究所放射光利用施設において、Fe-K 吸収端の広領域 X 線微細構造 (EXAFS) スペクトルを測定した。なお、XRD, MR, EXAFS 測定用試料には厚さ約 500 nm の合金薄膜、SAXS 測定には厚さ約 2 μm の厚膜、HRTEM 測定には厚さ約 10 nm の極薄膜を、それぞれ同一条件下で作製した。

3. 実験結果

Fig. 1 は Fe/Ag グラニューラー合金膜の 4.2 K における磁気抵抗比 $\Delta\rho/\rho$ の磁場変化を示す ($\Delta\rho/\rho = [\rho(H) - \rho(0)]/\rho(140)$; $\rho(H)$ は磁場 H (単位 kOe) における電気抵抗)。強磁性体と非磁性体を交互に堆積させた人工格子膜と同様の巨大磁気抵抗が観測される。いずれの試料も $\Delta\rho/\rho$ の絶対値は、 $H < 20$ kOe で急激に増加した後、 $H > 30$ kOe ではほぼ直線的に増加し、最大磁場 140 kOe においても飽和する兆候はみられない。一般に、強磁性体の磁気抵抗変化は磁化の自乗に比例することが経験的に知られているが、Fig. 2 に示すように、Fe/Ag グラニューラー合金膜の磁化曲線は $H = 1$ kOe で既に飽和し、この経験則は成立しない⁸⁾。

Fe/Ag グラニューラー合金膜の特有な磁気抵抗効果の原因を探るため、多角的な構造解析、組織観察を行った。

Fig. 3 に XRD の結果を示す。いずれの合金膜も fcc

Fig. 1 Magnetoresistance ratio, $\Delta\rho/\rho$, at 4.2 K for Fe/Ag granular alloy films.

Fig. 2 Magnetization curves at 4.2 K for Fe/Ag granular alloy films.

構造の回折線が支配的であり、その線幅よりシェラーの式に基づき算出した結晶粒径は約 20 nm である。ただし、この回折図形では、Cu-K α 線の Fe による吸収が著しく、また後述するように Fe クラスターのサイズが極めて小さいことに起因して、Fe クラスターあるいは Fe 高濃度領域の構造を判別することは困難である。

グラニューラマテリアルのようなナノスケールで組成あるいは構造揺らぎを有する物質の中距離構造を調べるには、SAXS が適している。Fig. 4 は、X 線散乱強度を散乱ベクトル h ($h = 4\pi \sin \theta / \lambda$) の関数として両対数スケールで表示している。 h が減少するに従い散乱強度が増加しており、Fe/Ag グラニューラー合金膜の組成揺らぎが著しいことを示唆している。 $h = 0.2 \sim 0.5 \text{ nm}^{-1}$ のギニエ領域で見積もった揺らぎ領域の平均粒径は、約 15 nm となる。 $h = 0.7 \text{ nm}^{-1}$ 付近にも粒子間相関に対応する微細構造が存在するが、バックグラウンドの蛍光 X

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of Fe/Ag granular alloy films.

Fig. 4 Small-angle X-ray scattering intensity as a function of the scattering vector, h , for Fe/Ag granular alloy films.

線強度が強く、その解析は不可能である。

X線構造解析のような逆格子空間での平均構造に関する情報を補足するには、電子顕微鏡を用いた実空間での構造、組織の直接観察が重要である。Fig. 5は低倍率のFe/Agグラニュー合金膜の組織および電子回折図形を示す。Fe/Agグラニュー合金膜は、X線回折の結果から予想されるように、ナノスケールの微細組織から構成されており、回折リングもほぼfcc構造であることを示している。一方、Fig. 6に示すようにFe/Agグラニュー合金膜（化学組成15 at.% Fe）のHRTEM写真においては、外径20 nmの大きさの領域が連結した組

Fig. 5 Low-magnification TEM image and electron diffraction pattern of Fe/Ag granular alloy films.

織が存在する。このサイズは、X線回折ピークの線幅より見積もった平均粒径（約20 nm）ならびにX線小角散乱のギニエ領域から見積もった平均的な組成揺らぎの領域（約15 nm）と良く対応している。したがって、基板上で核生成・成長したAgクラスター（より小さいサイズのFeクラスターを含む）同士が合体するというグラニュー膜の成長過程を反映していると考えられる。さらに、この揺らぎの内部に、写真で黒いコントラストの付いた約5 nmの領域で整合した格子縞が点在するのが観測される。特に、1~2 nmサイズの電子ビームを照射してEDX組成分析を行うと、いずれの個所でもAg- K_{α} 線が観測されるのに対して、飛び飛びの約5 nmの領域で強いFe- K_{α} 線が観測され、Feがクラスターを形成していることを示唆している。図に示すように、15 at.% Feの場合Feクラスターが互いに接触する確率は低い

Fig. 6 (a) High-resolution TEM image of an Fe/Ag granular alloy film (15 at.% Fe). (b) Nanoelectron-beam energy dispersive X-ray analysis for a wide range of the deposited film. (c) and (d) Similar analyses for the regions indicated in Fig. 5(a).

Fig. 7 Fourier transformed EXAFS function, $F(r)$, for Fe/Ag granular alloy films.

が, 30 at%Fe 以上になると Fe クラスターの連結も顕著になる⁹⁾.

さらに, Fe クラスターの局所構造を明らかにするため, Fe/Ag グラニュー合金膜の Fe- K_{α} 吸収端における EXAFS スペクトルを測定した. Fig. 7 はそれをフーリエ変換して求めた. EXAFS 動径構造関数 $F(r)$ を示す. Fe 原子周りの第 4 隣接付近まで, Fe/Ag グラニュー合金膜と純 Fe 試料の $F(r)$ の形状が類似しており, 合金膜の堆積状態で Fe がすでに bcc 構造をとることを示している. ただし合金膜の $F(r)$ の強度が低く, bcc 構造は相当乱れていると推測される.

4. 考 察

Fig. 8 は Fe/Ag グラニュー合金膜の 4.2 K における電気抵抗 ρ , 磁気抵抗比 $\Delta\rho/\rho$ の組成依存性を示す. ρ は Ag 高濃度側で小さく, 50 at%Fe 付近で急激に増大し, それ以上 Fe 濃度が増加すると漸減する. 一方, $\Delta\rho/\rho$ は Ag 高濃度側から Fe 濃度が増すにつれて増大し, 20~30 at%Fe 付近で極大値をとり, さらに, Fe 高濃度側で減少する.

X 線回折および EXAFS スペクトルの結果より, Fe クラスター内部の原子配列は乱れていると推測され, また, Fe は Ag に比べ電気抵抗が大きい. Fe 濃度の増加とともに, ρ の大きい Fe クラスターが増加し, 接触, 合体し, 試料の両端で連結が完了するいわゆるパーコレーションが生じるであろう. 一般的に, クラスターの体積比率が臨界値 $V_c \sim 42$ vol% においてクラスターパーコレーションが達成される^{10), 11)}. この V_c は Fe/Ag グラニュー合金膜の組成に換算すると 51 at%Fe となる.

磁気抵抗効果はクラスター間の磁氣的結合に依存し, したがってクラスター間距離により変化する¹²⁾. Fe/Ag

Fig. 8 Concentration dependence of the electrical resistivity, ρ , and the absolute value of the magnetoresistance ratio at $H=140$ kOe, $|\Delta\rho/\rho|$, for Fe/Ag granular alloy films.

人工格子の場合¹³⁾, Ag 層を介した Fe 層間の RKKY 的相互作用は, Ag 層の厚さが約 1.6 nm のとき反強磁性的で最も強くなり, 磁気抵抗効果も著しくなると期待される. そこで単純化したモデルとして, 電子顕微鏡で観察される Fe クラスターサイズに対応して, 平均半径 2.5 nm の Fe クラスターを考え, その周囲を厚さ 0.8 nm の Ag の殻で覆った半径 3.3 nm の重層クラスターを想定する. また簡単のため, Ag 殻は Fe を含まないと仮定する. この重層クラスターのパーコレーションも同様に $V_c \sim 42$ vol% で達成されるとすると, それに対応する芯部の Fe クラスターの体積比率は約 19 vol%, 組成に換算すると約 25 at%Fe となる. このように ρ が急激に変化する組成, $\Delta\rho/\rho$ が極大となる組成は, 2 種類のパーコレーションと関係づけることができる. ただし, 厳密には, Fe クラスターの内部の組成の揺らぎ, サイズ分布, 界面形状も考慮する必要がある.

さらに, ICB 法ではクラスターのサイズを制御できず, 原子・分子状の Fe も存在し, それらがスピングラス的な磁性を示す可能性が高い¹⁴⁾. 大きな Fe クラスター中の Fe 原子磁気モーメントが磁場配向した後も, 原子・分子状の Fe の磁気モーメントが容易に磁場方向に配向せず, スピン不規則散乱が残り, 磁気抵抗比が高磁場中でも変化すると考えられる¹⁵⁾. また, ICB 法で作製した Fe/Ag グラニュー合金膜において, 磁気抵抗効果が焼鈍に伴い単調に減少すること¹⁶⁾. 未焼鈍状態でのクラスターとマトリックスの界面が複雑に入り組み, 構造・組織の乱れが著しいことから類推して, 界面に位置する Fe 原子も磁気抵抗の磁場依存性に寄与すると考

えられる¹⁷⁾。ただし、原子・分子状のFeや界面に位置するFe原子は容易に磁場配向しないが、その原子数は少ない。一方大きなクラスターの内部に含まれるFe原子数が圧倒的に多く、それらは磁場配向しやすいので、合金膜の磁化も容易に飽和する。

5. おわりに

イオンクラスタービーム源から発生した金属クラスターを直接非磁性Agマトリックス中に分散させたグラニュー合金膜は、スパッタ法や液体急冷法で作製した合金膜と異なり、熱処理を施さなくとも巨大磁気抵抗を示す。この合金膜においては、Agマトリックス中にbcc構造を有するnmサイズのFeクラスターが多数存在し、原子・分子状の小さなクラスターと共存する。合金膜の巨大磁気抵抗効果は、磁場中での強磁性Feクラスター内部のFe原子の磁気モーメント、界面のFe原子の磁気モーメントならびにスピングラス的なFe原子・分子の磁気モーメントの配向によるスピン不規則散乱の減少に起因する。約25 at%Feで、Feクラスターの磁気的パーコレーションが達成され磁気抵抗効果が最大になるとともに、約50 at%FeでFeクラスターの化学的パーコレーションが達成され、より高Fe濃度側で電気抵抗が急増する。

謝 辞 本研究は文部省科学研究費補助金・創成的基礎研究「ナノスケール構造制御機能材料の開発」(課題番号03NP0501, 04NP0501 および 05NP0501) の下に行ったものであり、関係各位のご支援に感謝致します。また、磁化測定においてお世話になった、藤森啓安教授、高梨弘毅博士に感謝致します。

文 献

- 1) 藤森啓安編: 日本金属学会会報, **31**, 777 (1992), 特集「金属人工格子の構造, 物性とその応用」。
- 2) 新庄輝也: 応用物理, **61**, 1214 (1992)。
- 3) A. E. Berkowitz, J. R. Mitchell, M. J. Carey, A. P. Zhang, F. E. Spada, F. T. Parker, A. Hutten and G. Tomas: *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 3745 (1992)。
- 4) J. Q. Xiao, J. S. Jiang and C. L. Chien: *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 3749 (1992)。
- 5) A. Maeda, M. Kume, S. Oikawa, T. Tanuma, Y. Shimizu and M. Doi: *J. Phys. Cond. Mat.*, **5**, 1 (1993)。
- 6) S. A. Makhlof, K. Sumiyama, H. Onodera, K. Wakoh, K. Suzuki: *Nuclear Instr. Methods Phys. Reser.*, **B76**, 197 (1993)。
- 7) K. Sumiyama, K. Wakoh, T. Oishi, G. Hohl, T. Hihara, M. Sakurai, S. Yamamuro and K. Suzuki: *Mater. Trans., JIM*, **34**, 646 (1993)。
- 8) S. A. Makhlof, K. Sumiyama, K. Wakoh, K. Suzuki, H. Takanashi and H. Fujimori: *J. Magn. Magn. Mat.*, **126**, 485 (1993)。
- 9) S. Yamamuro, K. Sumiyama, K. Wakoh and K. Suzuki: to be published in *Mater. Trans., JIM*。
- 10) B. Abeles, P. Sheng, M. D. Coutts and Y. Arie: *Adv. Phys.*, **24**, 407 (1975)。
- 11) B. Weitzel, A. Schreyer and H. Micklitz: *Eur. Phys. Lett.*, **12**, 123 (1990)。
- 12) S. Zhang: *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 1855 (1992)。
- 13) Q. Leng, V. Cros, R. Schafer, A. Fuss, P. Grunberg and W. Zinn: *J. Magn. Magn. Mat.*, **126**, 367 (1993)。
- 14) V. Manns, B. Scholz, W. Keune, K. P. Schletz, M. Braun and E. F. Wassermann: *Trans. JIM*, **29**(Suppl.), 295 (1988)。
- 15) R. Berman and J. Kopp: *J. Phys. F: Metal Phys.*, **3**, 847 (1973)。
- 16) S. A. Makhlof, K. Sumiyama, K. Wakoh, K. Suzuki: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, 1323 (1994)。
- 17) Y. Asano, A. Oguri, J. Inoue and S. Maekawa: submitted to *Phys. Rev. Lett.*

1993年11月15日受理, 1994年3月18日採録