

549.8
K161
HO

GDM法による2元ナノクリスタルの作成と物性

(課題番号: 10650647)

平成10年度～11年度科学研究費補助金(基板研究(C)(2))研究成果報告書

平成13年4月

研究代表者 喜多英治
(筑波大学 物理工学系 教授)

寄	贈
喜多英治氏	平成 年 月 日

01602934

は し が き

本研究は、文部省および日本学術振興会の科学研究費補助金により平成10～11年度に行われた基盤研究(C)(2)、「GDM法による2元ナノクリスタルの作成と物性」の研究成果報告書である。ガスデポジション法(GDM)と呼ばれる超微粒子の堆積によるナノクリスタル作成法を用いて単元系ナノクリスタルを作成してその物性を研究してきた。その結果、酸化度が低く、硬度が高いナノクリスタル材料が得られた。本研究では、2元の試料のナノクリスタルを作成することにより、さらにバラエティーに富んだ材料の作成を目的とした。特に磁性材料と非磁性材料をナノクリスタルのレベルで混合させ、2元ナノ構造に起因するユニークな磁気特性効果を調べた。本文で示したように、バルク材料と違った磁気特性が観測され、種々の問題も明らかになりつつある。

研究組織

研究代表者： 喜多 英治 (筑波大学物理工学系教授)
研究分担者： 谷本 久典 (筑波大学物質工学系講師)
研究分担者： 古谷野 有 (筑波大学物理工学系講師)

研究経費

平成10年度	3,650千円
平成11年度	950千円
計	4,600千円

研究発表

(1) 学会誌等

1. Y. Sasaki, M. Hyakkai, E. Kita, H. Tanimoto and A. Tasaki: 3D Transition Ferromagnetic Metal Nano-Crystals Prepared with Gas Deposition Method (GDM), *NanoStructured Materials*, **12** (1999) 907-910.
2. T. Sasaki, N. Tsukahara, H. Tanimoto, K. Ota, H. Murakami and E. Kita: Magnetic Anisotropy of Ni Nano-Crystals Prepared with Gas-Deposition Method, *Scripta Materialia*, to be published.
3. S. Sakai, H. Tanimoto and H. Mizubayasi: Mechanical Behavior of High Density Nanocrystalline Gold Prepared by Gas Deposition Method, *Acta Metal. and Mat.*, **47** (1999), 211-217.

4. H.Tanimoto, S.Sakai and H.Mizubayasi; Mechanical Property of High Density Nanocrystalline Gold Prepared by Gas Deposition Method, NanoStructured Mater., 12 (1999), 751-756.
5. H. Tanimoto, S. Sakai and H.Mizubayashi, Anomalous Mechanical Behavior of High-Density Nanocrystalline Gold, Trans. Mater. Res. Soc. Jpn, 24, (1999), 117-120.

(2) 口頭発表

1. 大塚浩成、境誠司、谷本久典、水林博、喜多英治； 金ナノ結晶の塑性変形機構、日本金属学会1999年秋季大会、1999.11.20.
2. 境誠司、大塚浩成、谷本久典、喜多英治、水林博； 超微粒子堆積速度による金ナノ結晶の物性変化、日本金属学会1999年秋季大会、1999.11.20.
3. 大宮昌治、赤尾慎吾、酒井達洋、谷本久典、喜多英治； スパッタ併用ガス・デポジション法による金属粒子状膜の作製と磁性、日本金属学会1999年秋季大会、1999.11.20.
4. 酒井達洋、赤尾慎吾、谷本久典、喜多英治； GDMにより作製した強磁性体金属ナノクリスタルの高磁場磁化過程、日本金属学会1999年秋季大会、1999.11.20.
5. 酒井達洋、塚原尚希、太田慶新、谷本久典、喜多英治； GDMにより作製した強磁性体金属ナノクリスタルの磁性、日本金属学会2000年春季大会、2000.3.29.
6. 太田慶新、酒井達洋、塚原尚希、川端章夫、村上裕彦、喜多英治； ガスデポジション法による金属ナノクリスタルの酸化の制御、日本金属学会2000年春季大会、2000.3.29.
7. 大塚浩成、境誠司、谷本久典、水林博、喜多英治； 金ナノ結晶材料の弾性挙動(2)、日本金属学会2000年秋季大会、2000.10.1.
8. 塚原尚希、酒井達洋、太田慶新、谷本久典、喜多英治； GDMにより作製した強磁性体金属ナノクリスタルの磁性、日本金属学会2000年秋季大会、2000.10.1.

GDM法による2元ナノクリスタルの作成と物性

目次

1. はじめに
2. GDMによる単元系金属ナノクリスタルの作成と物性
 - 2-1. ナノクリスタルの作成法
 - 2-2. GDM法の原理
 - 2-3. 磁性ナノクリスタルの作成と磁気特性
 - 2-4. 考察
3. 二源GDMによる2元ナノクリスタルの作成と磁性
 - 3-1. 二源化GDMへの装置改造
 - 3-2. Co-Cu ナノクリスタルの作成と磁性
 - 3-3. Co-Ag ナノクリスタルの作成と磁性
 - 3-4. 考察
4. スパッター併用GDMによる2元ナノクリスタルの作成と磁性
 - 4-1. GDMへのスパッターガンの組み込み
 - 4-2. 非磁性金属への磁性金属ナノクリスタルの埋め込み
 - 4-3. 構造・組成の測定
 - 4-4. 電気・磁気特性の測定
 - 5-5. 考察
5. 本研究のまとめとこれからの計画

GDM法による2元ナノクリスタルの作成と物性

1. はじめに

10nm程度の微細結晶の集合体からなるバルク状の物質はナノクリスタルと呼ばれる。結晶粒界に關与する原子の割合が数10%にも及ぶことから、結晶粒界や微粒子表面の性質が顕著化することが予想され、従来の結晶質および非晶質材とまったく異なる性質を示す系として期待されている。単体の金属、半導体、あるいは絶縁体物質のナノクリスタル生成および評価についての研究が世界各地で盛んに行われ、いままでに電氣的、磁氣的、光學的、機械的など、あらゆる側面においてバルクと異なる新しい物性が報告されてきた。

近年、単体物質に留まらず、ナノ構造を持つ2種類の物質についても注目されるようになってきた。ナノコンポジットと呼ばれる物質を作成する試みが行われ、単体ナノ構造では得られない物性が現れはじめている。特に非磁性金属に埋め込まれた磁性金属ナノクリスタルのような2元系においては、ジャイアント磁気抵抗効果が期待され、Cu-Co, Ag-Coの2元系の実験結果で確認された。

2元系ナノクリスタルの生成には、いくつかの方法が用いられている。これらの生成法は、金属ナノクリスタルの粉をセラミック粉あるいは溶液などに分散させる方法、合金などの2元系材料を加熱処理して単元金属のナノクリスタルを析出させる方法、CVDあるいはスパッターなどの成膜法に2元ソースを導入する方法とに分類できる。それぞれの方法に独自の特徴があり、目的に応じて選択される。

本研究では、このような現状を踏まえ、いままでの研究に用いてきたガスデポジション法(GDM)をベースにした2元系ナノクリスタルの作成法を開発し、バラエティーの富んだ2元系ナノクリスタル物質を提供するための作成法を確立することを目的とした。特に、磁性金属を中心とした2元系ナノクリスタルを試験的に作成し、磁気特性評価を行った。

本報告書では、まず第2章では研究の基礎となるGDM法について述べ、GDMにより生成された単体磁性金属ナノクリスタルの特異磁気特性について述べる。第3章では、2元系ナノクリスタルの作成法として、既存の装置を改造し、独立2系統の蒸発源を設けたGDM法を開発し、2元系ナノクリスタルの作成を試みたことについて述べる。第4章では、GDM装置にスパッターガンを組み込み、GDMにより磁性金属ナノクリスタルを作成しながら、スパッターで非磁性の母相金属を混合させる試みたことについて述べる。第5章では、いままでの実験結果から得られた知見と残されている課題について議論し、今後の取り組み方針について考える。

2. GDMによる単元系金属ナノクリスタルの作成と物性

2-1. ナノクリスタルの作成法

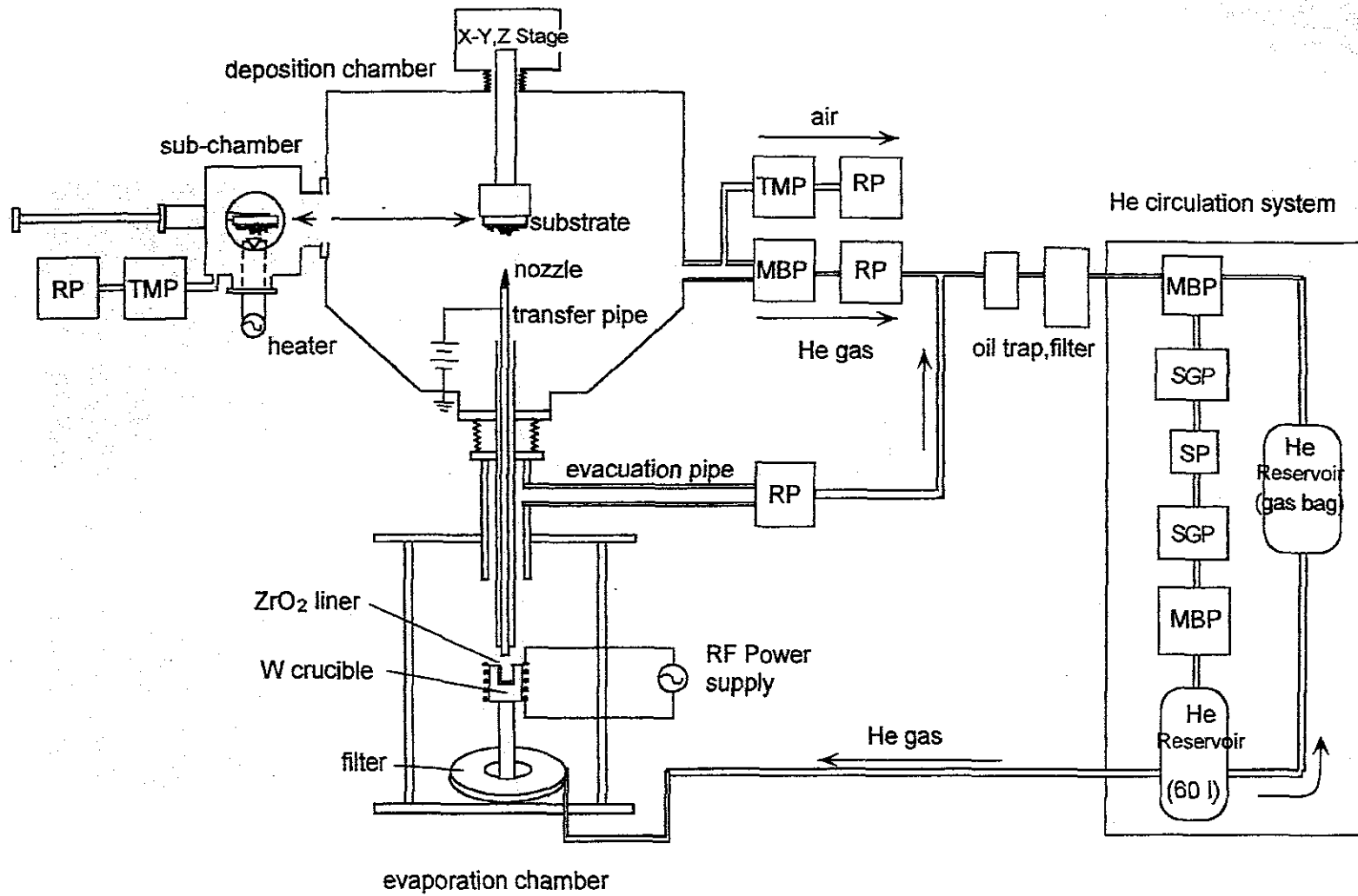
ナノクリスタルの生成には、種々の方法が用いられている。メッキなどの技術を利用した湿式電着法、アモルファス材料の熱処理による析出法、バルク材料から小さくするアプローチとしてのボールミリング法、原子から結晶成長させるアプローチとしての不活性ガス中での蒸発法などがある。その中で、素性のよいナノクリスタルが得られるガス中蒸発法については多くの蒸発方法が検討され、種々の物質が生成可能になってきた。不活性ガス中における高周波誘導加熱による高純度金属ナノクリスタルの作成、高圧スパッター法による酸化物ナノクリスタルの作成、ガス中レーザアブレーション法による高融点金属ナノクリスタルの作成などが報告されている。

ガス中蒸発法で作成されたナノクリスタルは気相中に生成されるため、その採集法が問題になってくる。生成室に置かれた冷却基板などに自然に堆積させる方法では、基板とナノクリスタル、ナノクリスタル同士の密着力が弱く、充填率も低いいため、表面酸化、機械的弱さなどが原因で実用に乏しい。冷却メッシュ基板に粉として採集し、高圧力で固めて試料とする方法も提案されたが、室温でも粒成長してしまう熱的不安定性が指摘されている。そこで、以上の問題を解決し得るGDM法に着目し、本手法の改良および応用を進めてきた。

2-2. GDM法の原理

GDM法は従来のガス中蒸発法を発展させたもので、ガス中のナノクリスタルを不活性ガスの高速ジェット流に乗せて基板上に膜として堆積させる方法である。GDMの装置構成を Fig.2-1 に示す。装置は基本的にナノクリスタルを生成するチェンバー（生成室）、膜を形成するチェンバー（成膜室）、それらをつなぐ搬送管、及びガス供給・排気・循環系から構成される。生成室のガス圧はガスの供給と排気のバランス制御により一定に調整され、成膜室は常に真空ポンプで排気され、生成室の圧力より2～3桁低い圧力に保たれる。不活性ガスが導入されている生成室で高周波誘導加熱機構で加熱され蒸発された金属原子は、不活性ガス分子と衝突を繰り返す過程で冷却されナノクリスタルを形成する。生成されたナノクリスタルは成膜室との圧力差により搬送管を通り基板に衝突して堆積される。搬送管に吸い込まれない部分のナノクリスタルは生成室内での凝集を防ぐために余分粒子排気系より排気される。

Fig.2-1 GDM法の装置構成



通常、不活性ガスとして He ガスを用いる。しかし、高純度の He ガスが大変高価なため、排気された He ガスを再生して利用することが望ましい。Fig.2-1 に示された循環系はこのために構築されたものである。ガスデポジション法の装置から戻ってきた He ガスは前段のオイルレスメタルベローズポンプにより 2 気圧に加圧される。その後 SAES ゲッターポンプにより酸素及び活性ガスを化学吸着させる。次に液体窒素で冷却されているソーブションポンプにて物理吸着し、6 気圧に加圧後、再び SAES ゲッターポンプにて化学吸着させ、リザーバタンクに送られる。ポンプは 40 l/min 以上の排気能力があるため、ガスデポジション法装置に He ガスを送るとともに He ガス精製装置内でガスバックを通して循環し精製できるように工夫されている。この He ガス精製装置により、再生された He ガスに含まれる酸素濃度が 0.01 ppm 以下になっている。

貴金属用加熱坩堝はカーボン坩堝を使用する。しかし、コバルト、鉄などの金属を蒸発する場合は、原料とカーボン坩堝との反応を避けるために、原料を充填したジルコニアライナーをタングステン坩堝に入れて加熱する。搬送管の先端に通常内径が 0.5 ~ 1.5 mm のノズルが装着され、ノズルの先端と基板との間に数 mm のギャップを設ける。基板は 3 次元可動ステージに取り付けられ、基板のスキャン移動により、基板上に線幅が 1 mm 前後のナノクリスタル線状膜をパターンニングすることが可能になっている。膜厚はデポジション速度および基板移動速度で制御する。

蒸発可能な金属材料は主として、Au, Ag, Cu, Al, Ni, Co, Fe, Pd など、融点が高くなく、蒸気圧が高いものに限定される。得られるナノクリスタルの粒径は、条件と材料にもよるが、直径 5 ~ 20 nm の範囲に集中し、高い粒径均一性を持つ。

2-3. 磁性ナノクリスタルの作成と磁気特性

3d 金属強磁性体は結晶サイズによって磁気特性が大きく変化する。ナノサイズの微粒子の集合体であるナノクリスタルでは、各微粒子はそのサイズが磁壁程度 (数十 nm) になると、磁壁に蓄えられるエネルギーが静磁エネルギーに比べて大きくなるため、磁壁を形成しない単磁区構造を取る。単磁区構造のナノクリスタルが凝集して得られる強磁性体の磁性については、Random Anisotropy Model (RAM) として理論的に解析され、保磁力と粒径との関係についてバルク材料と大きく異なることが予測されている。RAM モデルを実証するために、加熱処理により析出されたグラニューラー磁性体を用いた実験例が報告された。しかし、グラニューラー磁性体の間に物質が介在し、RAM モデルの要求する条件と完全には合致していない。そこで、GDM 法を用いて、RAM モデルの条件に合致するような Ni ナノクリスタルを作成し、RAM モデルの実証を行った。

実験条件として、不活性ガスとしてHeガスをを用い、生成室でのガス圧を760Torrにした。Ni原料の加熱にカーボン坩堝を用い、坩堝温度を1400°Cにした。ノズルの内径は0.6mmであった。

RAMモデルを実証するのに、粒径を可変にする必要がある。しかし、GDM法では粒径はほぼ一定で、大幅に大きくすることが難しい。そこでGDMで作成したサンプルを加熱処理により粒径を変化させた。Fig.2-2は異なる加熱温度で加熱処理されたサンプルのX線回折パターンを示す。Ni結晶の(111)反射スペクトルピークの幅が加熱温度の増加とともに狭くなっていく様子が観察できる。これは結晶の平均粒径が加熱温度とともに大きくなったことを示す。

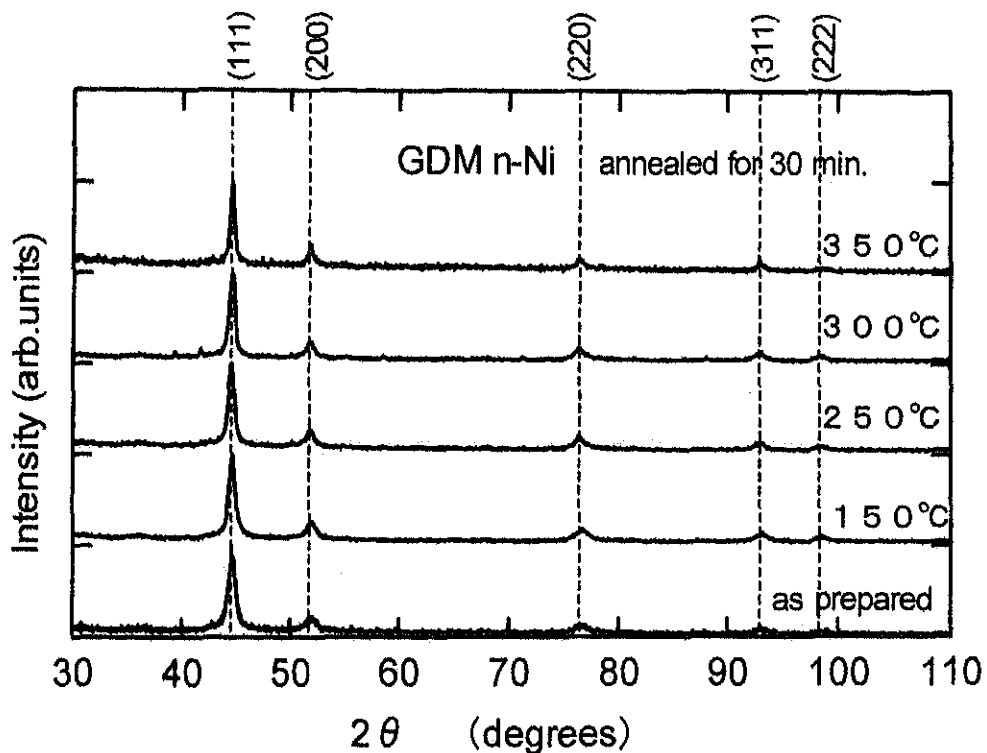


Fig.2-2 Ni ナノクリスタルのX線回折パターン

異なる平均粒径を有するサンプルの保磁力を測定し、保磁力と粒径との関係を Fig.2-3 に示す。保磁力は粒径の増加とともに、10~80 Oe の範囲で単調増加した。単調増加成分を直線で近似した結果、保磁力が粒径の5.9乗に比例することがわかった。一方、実験条件などをRAMモデル代入して求めると、保磁力が粒径の6乗に比例することが得られ、実験結果とほぼ一致していることがわかった。つまり、GDMで得られたナノクリスタル材料はRAM

モデルの実証に適していることが言え、期待された特異な磁気特性を示していることが確認できた。

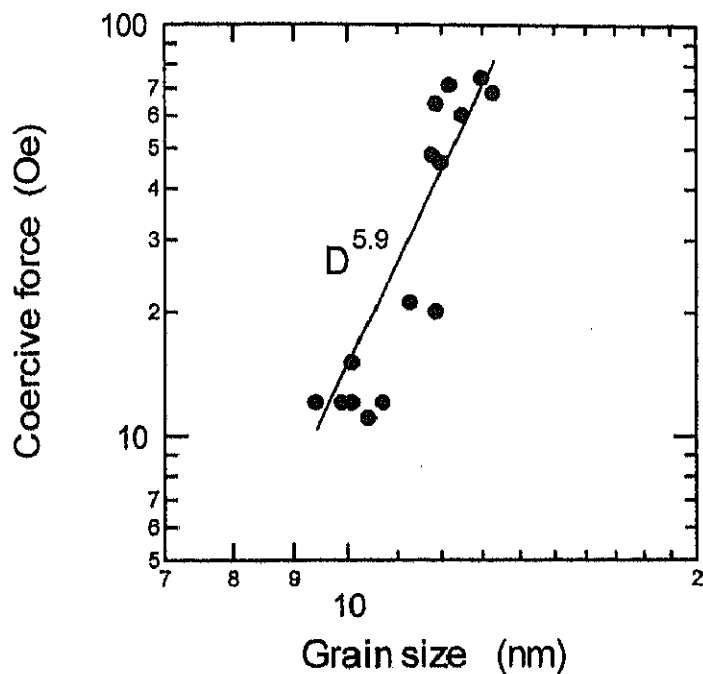


Fig.2-3 Ni ナノクリスタルの保磁力と粒径との関係

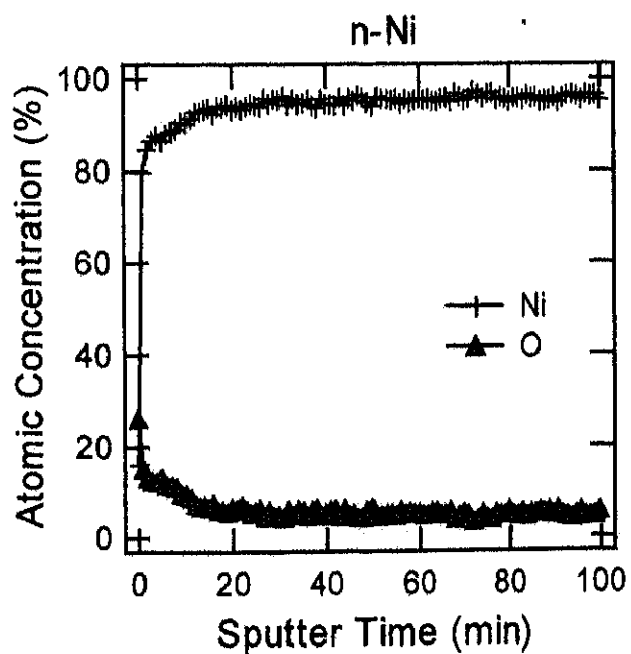


Fig.2-4 Ni ナノクリスタルのオージェ電子分光による深さ方向の組成分布

なお、作成されたナノクリスタル試料の酸化度をオージェ電子分光法で調べた。膜をスパッターしながら、スパッターされた部分の表面からのオージェ電子を測定し、スパッター深さの変化に伴う原子組成変化を求めた。Fig.2-4 にその結果を示し、酸化度が 5%以下であった。

2-4. 考察

Ni ナノクリスタルの作成および磁性評価を通じて、GDM で作成された磁性ナノクリスタルが理論予想される特性を満たすことを確認した。これにより、GDM がナノクリスタルの作成法として有用であることが実証され、2 元系への発展の基礎を築いた。今回の実験では加熱処理により粒径を変化させたが、できれば GDM プロセス中で粒径を変化させることが望ましく、粒径制御が依然今後の課題として残されている。

3. 二源GDMによる2元ナノクリスタルの作成と磁性

3-1. 二源化GDMへの装置改造

従来の GDM では蒸発源が一つであるため、蒸気圧の異なる材料を同時に蒸発することができない。2元材料のナノクリスタルを混合する方法の一つとして、GDM の生成室を二つ設ける方法が考えられる。そこで GDM の2源化への装置改造を行った。新たに用意した生成室は今までのものと同様、高周波誘導加熱により蒸発物を加熱する。最大電力は5KWで、誘導コイルの直径、長さともに4cmである。電源、マッチングボックス、コイル等を水冷する配水板を作成した。坩堝を搬送管の真下にセットできるように、加熱元を可動式にした。したがって、コイルおよびマッチングボックスも動かせるように工夫した。装置の模式図を Fig.3-1 に示す。

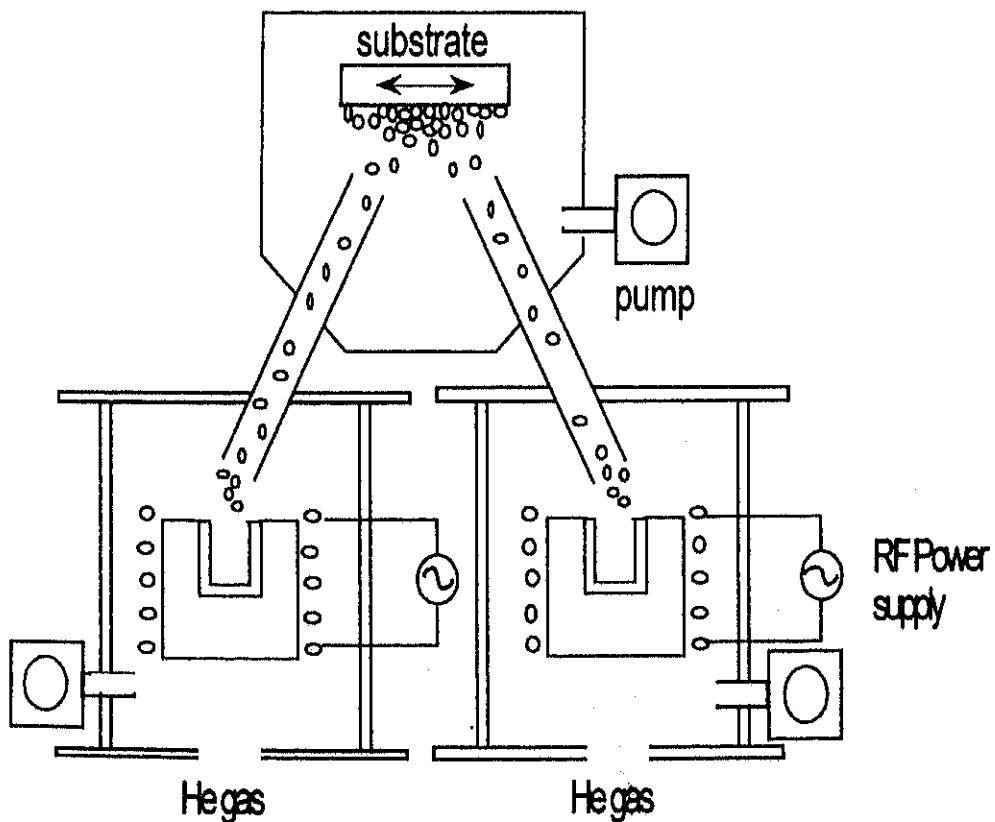


Fig.3-1 二源 GDM 法の装置模式図

3-2. Co-Cu ナノクリスタルの作成と磁性

二源 GDM を用いて、まずは Co-Cu 複合ナノクリスタルを作成した。生成室 1 で強磁性体 Co を蒸発し、生成室 2 で非磁性体 Cu を蒸発した。それぞれ生成されたナノクリスタルをそれぞれの搬送管を通して、基板上で混合される。

得られたサンプルを EDX で測定し、Co 原子密度が 80% である試料の X 線回折パターンを Fig.3-2 に示す。Fcc の Co および fcc の Cu に加えて、コバルトの酸化物 CoO 及び Co₃O₄ に対応するピークも見られた。即ち、コバルトが多少酸化されていることを示唆する。

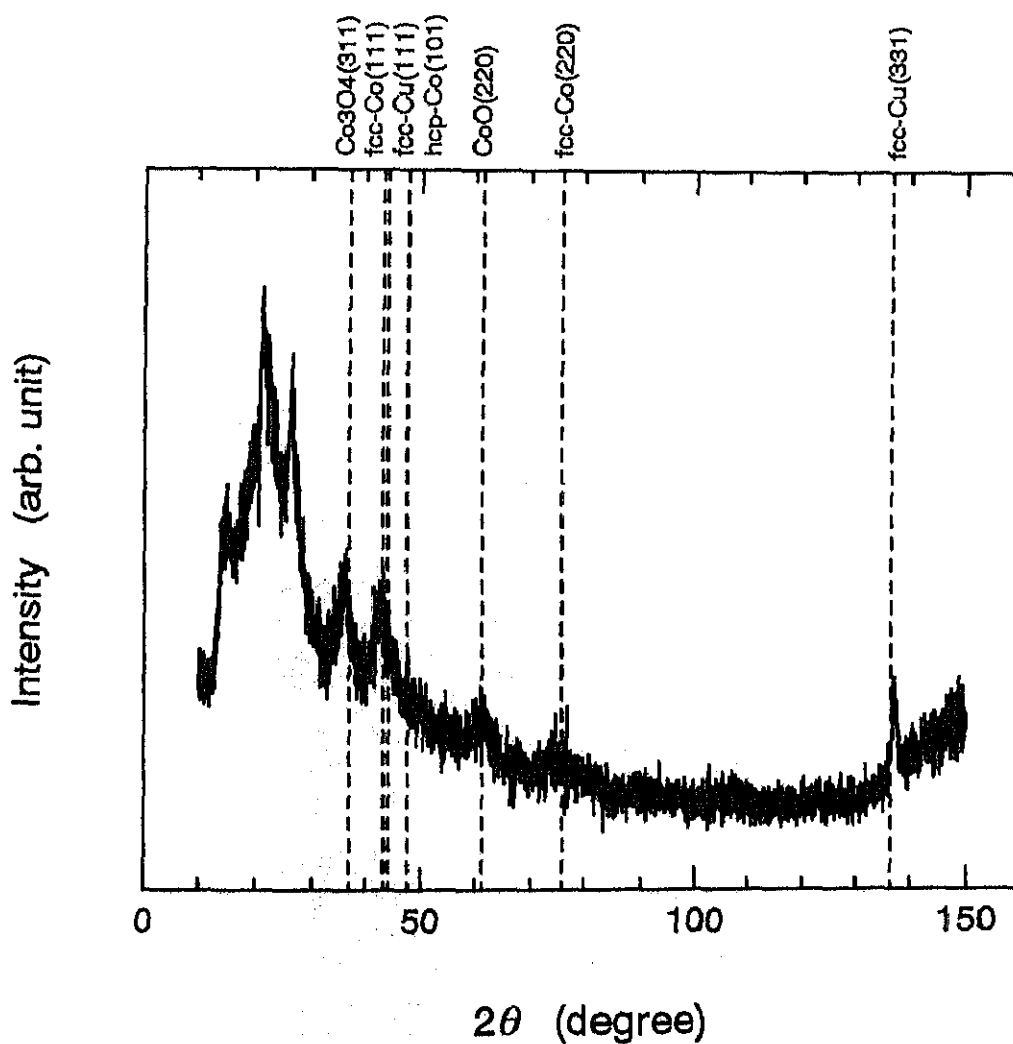


Fig.3-2 Co-Cu 複合ナノクリスタルの X 線回折パターン

室温で磁化測定を行った結果、Fig.3-3 に示すように、保磁力および残留磁化ともに現れなかった。飽和を緩やかに行われていることから、Co ナノクリスタルの粒径が小さく、超常磁性になっていると思われる。

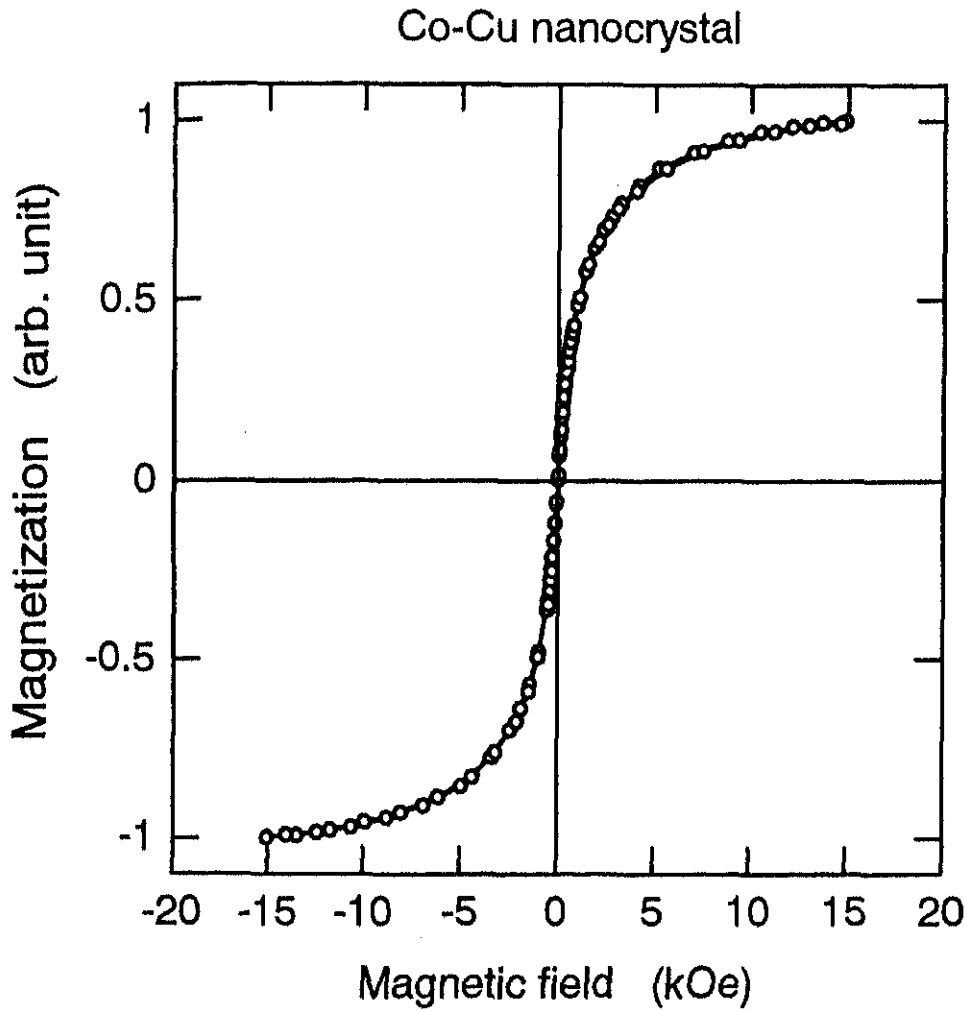


Fig.3-3 Co-Cu 複合ナノクリスタルの磁化特性

上述の基板上でのナノクリスタル混合法では、好ましくない現象が現れている。EDX にて測定をしたところ、ナノクリスタルの組成分布が均一ではなく、数 μm オーダーのむらが観測されている。つまり、各生成室で生成されたナノクリスタルはそれぞれのガス流に乗って基板に到達し、ガス流同士が完全に混合せずに、かなり分離した状態のままになっていることを意味する。

3-3. Co-Ag ナノクリスタルの作成と磁性

強磁性体である Co と非磁性体である Ag の複合ナノクリスタルを作成した。上述の組成不均一分布の問題を解決するための対策として、Fig.3-4 に示すように、搬送管の途中で混合室を設け、一旦混合させた後に基板にデポする方式を試みた。

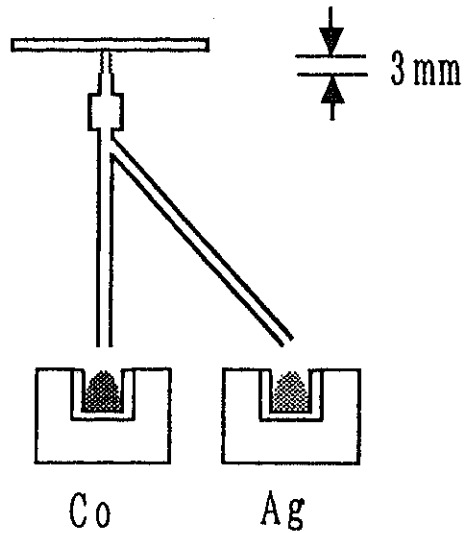


Fig.3-4 混合器付搬送管による 2 元ナノクリスタルの混合

混合器付搬送管を用いて、Co-Ag 複合ナノクリスタルの作成を行った。得られた試料について、SEM 観察 (Fig.3-5)、EDX 分析 (Fig.3-6)、X 線回折 (Fig.3-7)、磁化測定 (Fig.3-8)、磁化曲線のシフト (Fig.3-9) を示す。

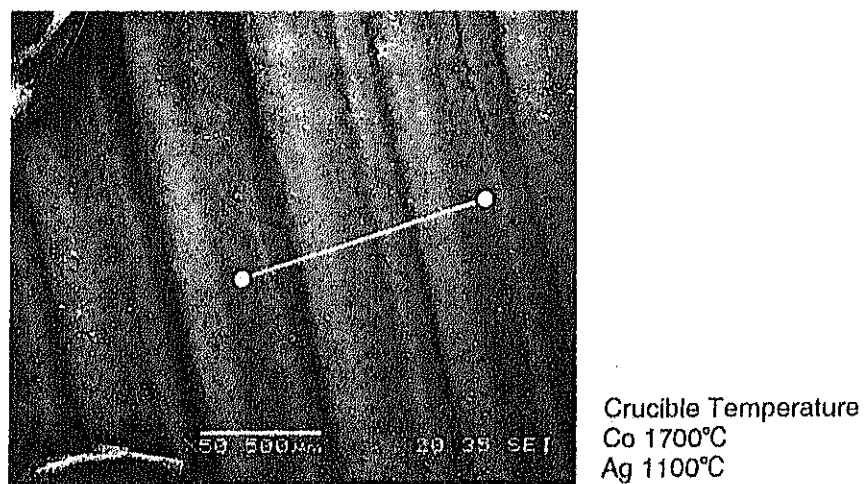


Fig.3-5 Co-Ag 複合ナノクリスタルの SEM 写真

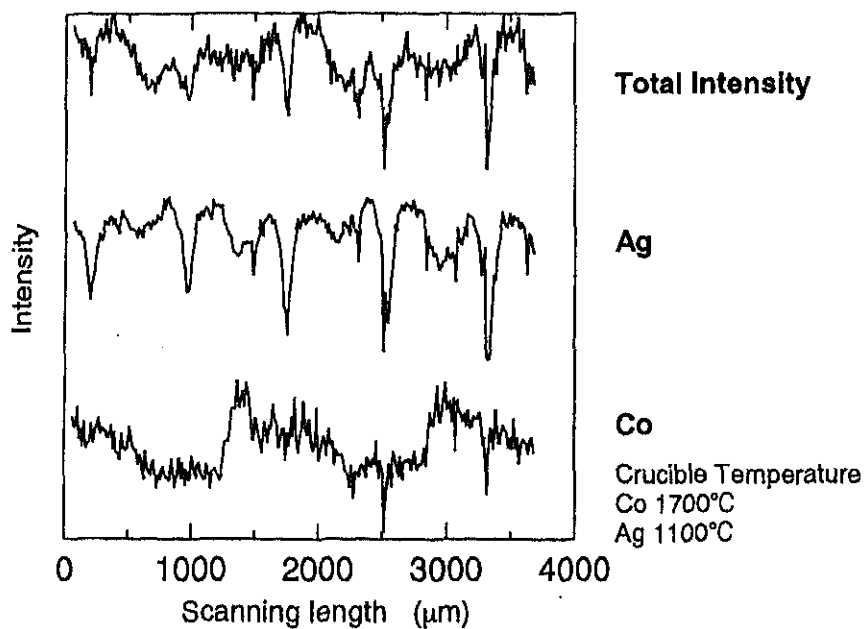


Fig.3-6 Co-Ag 複合ナノクリスタルの EDX 分析

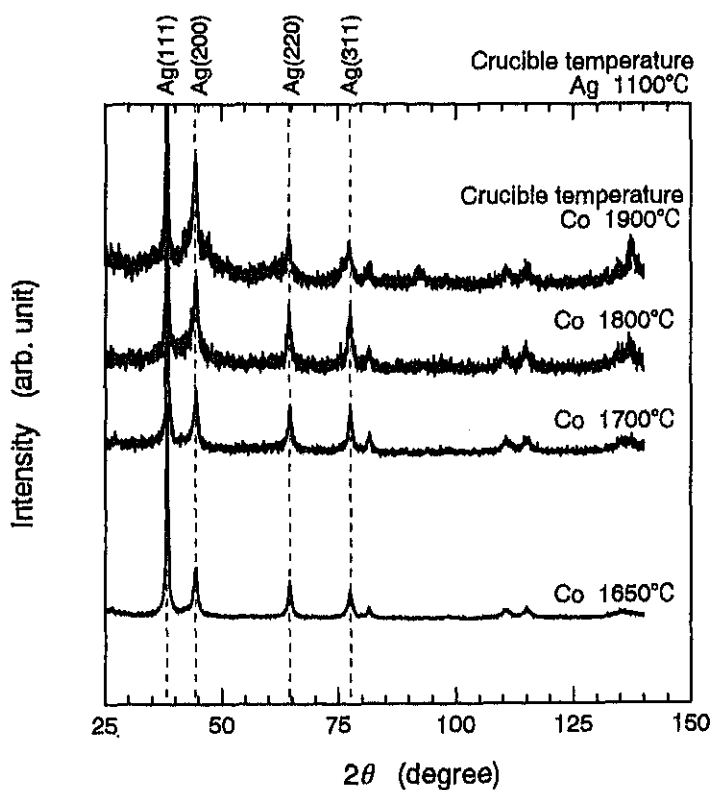


Fig.3-7 Co-Ag 複合ナノクリスタルの X 線回折パターン

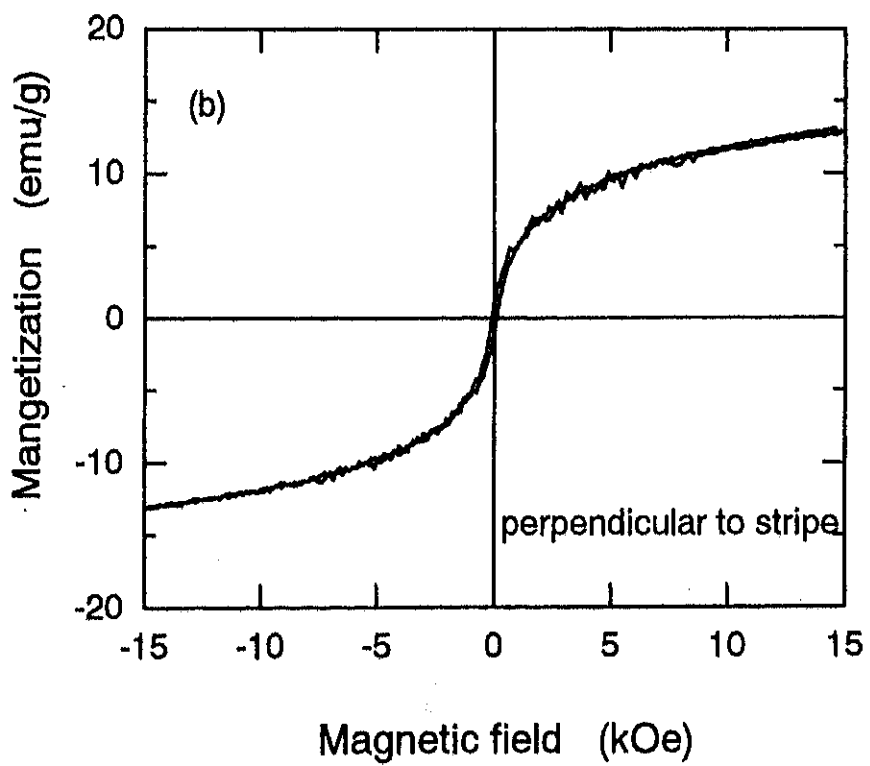
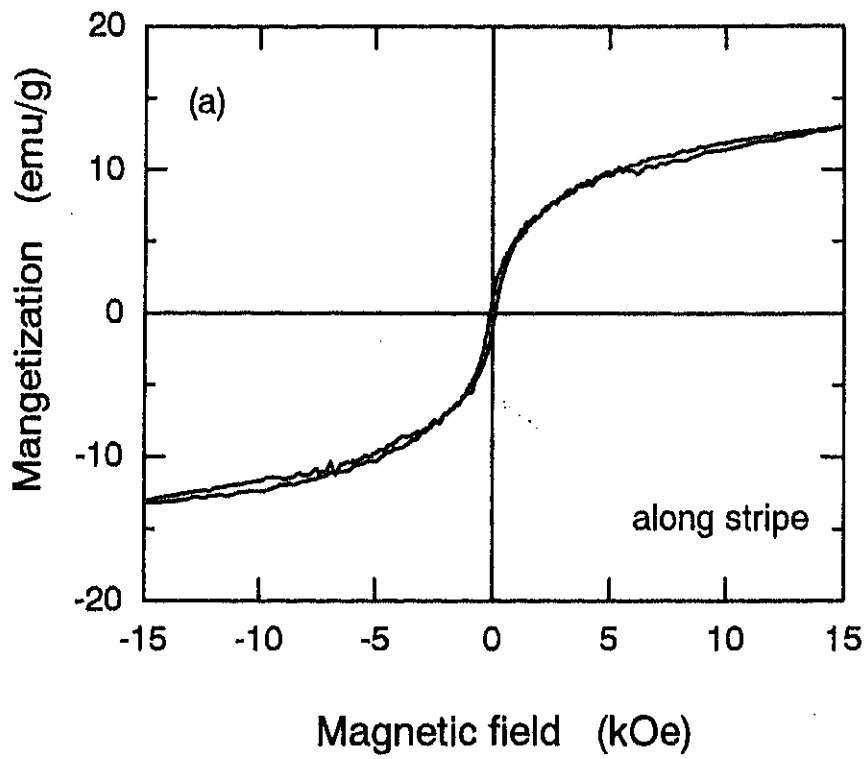


Fig.8-8 Co-Ag 複合ナノクリスタルの印加磁場方向の異なる磁化曲線

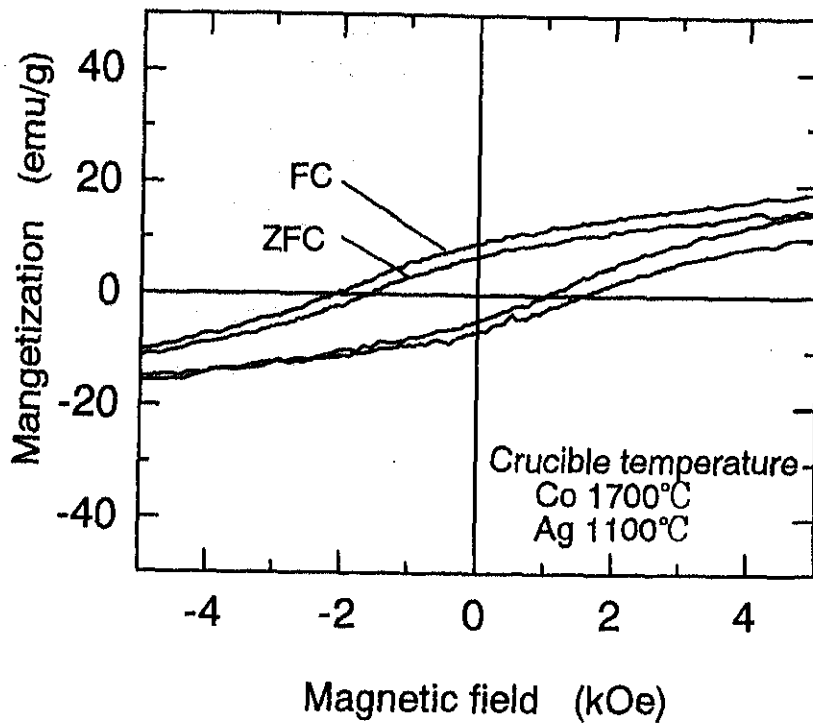


Fig.3-9 磁場中冷却と無磁場冷却による Co-Ag 複合ナノクリスタルの磁化曲線のシフト

以上の結果をまとめると、Fig.3-10 に示すような結果リストが得られた。混合器付搬送管を用いた実験でも、組成の不均一分布が見られた。ただし、分布のスケールは搬送管の内径程度であった。

作製条件 (蒸発室圧力 200 Torr) Co るつば温度 : Ag るつば温度	Co 濃度 (%)	平均膜厚 (nm)	酸化の割合 (%)	保磁力 (kOe)
1650 : 1100	11.9	1177	76	0.07
1700 : 1100	44.1	2034	85	0.291
1800 : 1100	64.7	4171	41	0.205
1900 : 1100	80.1	8200	40	0.015
1700 : 1200	5.8	15734	73	0.03
1800 : 1200	12.8	19722	20	0.12
1900 : 1200	17.6	21879	53	0.15

Fig.3-10 各試料の Co 濃度、膜厚、酸化度、保磁力の測定値

予備実験より、Co の平均粒径は十数 nm であると推定される。Fig.3-10 に示すように、各試料の酸化の割合から、有効な Co 微粒子の粒径を考えてみる必要がある。例えば Co 増埧温度が 1800°C の場合、酸化割合を体積に換算すると 30~40% の体積の試料が酸化していることになり、粒径に直すと有効な粒径は実際の 4 割ほどになる。十数 nm の 4 割は数 nm であり、超常磁性の臨界粒径より小さいことになるため、保磁力が小さくなっている原因だと考える。低温 (5 K) における測定で、Fig.3-10 に示すように、磁場中冷却を行った試料にヒステリシスのシフトが見られた。これは CoO と Co 間の交換相互作用により一方向異方性が印加されたものと考えられる。このことから作成した試料は酸化していることがわかる。Co 単体ナノクリスタルの予備実験を行った際、Co は酸化していなかった。蒸発室の条件がほぼ同じなので、酸化は試料作成後、装置から取り出す際に大気酸化していると思われる。

3-4. 考察

微粒子の混合法として、基板上で混合する方法と、搬送管内で混合する方法とを試みた。基板上で混合させた Co-Cu 複合ナノクリスタルは期待するような混合が得られず、微粒子の組成分布が大きかった。それぞれの搬送管から噴出されたガス流は層流となって基板に到達し、層流のガス流自体があまり混合しないことを意味する。一方、搬送管内で混合させた Co-Ag 複合ナノクリスタルは基板上での混合法に比べてより混合していることがわかった。しかし、層流効果が依然見られ、完全な混合が得られなかった。

どの混合法においても、酸化の度合いが大きかった。前章で示した単体実験では充填率の高い膜が得られるため、大気に取り出されても酸化しにくかった。一方、2 元化により、ガス流の混合・散乱作用で緻密な膜が得られにくく、大気に取り出されたとき微細な隙間から酸素が進入し酸化されたと考える。実際、得られた複合膜は低密度に由来する応力により基板から剥離してしまう現象がたびたび起きていた。したがって、より均一に混合させ、より高密度のナノクリスタル膜を作成する方法を検討する必要があり、今後の課題として残された。

4. パッター併用GDMによる2元ナノクリスタルの作成と磁性

4-1. GDMへのスパッターガンの組み込み

2元系ナノクリスタルを実現するもう一つの方法として、GDM装置の成膜室にスパッターガンを設置する方法が考えられ、装置の構築を行った。装置構成はFig.4-1に示す。GDMで磁性金属(Fe,Co)のナノクリスタルを生成しながら、成膜室の基板付近に設置されたスパッターガンで非磁性金属(Ag,Mg)をデポする方法である。これにより、母相の非磁性金属に磁性ナノクリスタルを埋め込むことが可能になる。

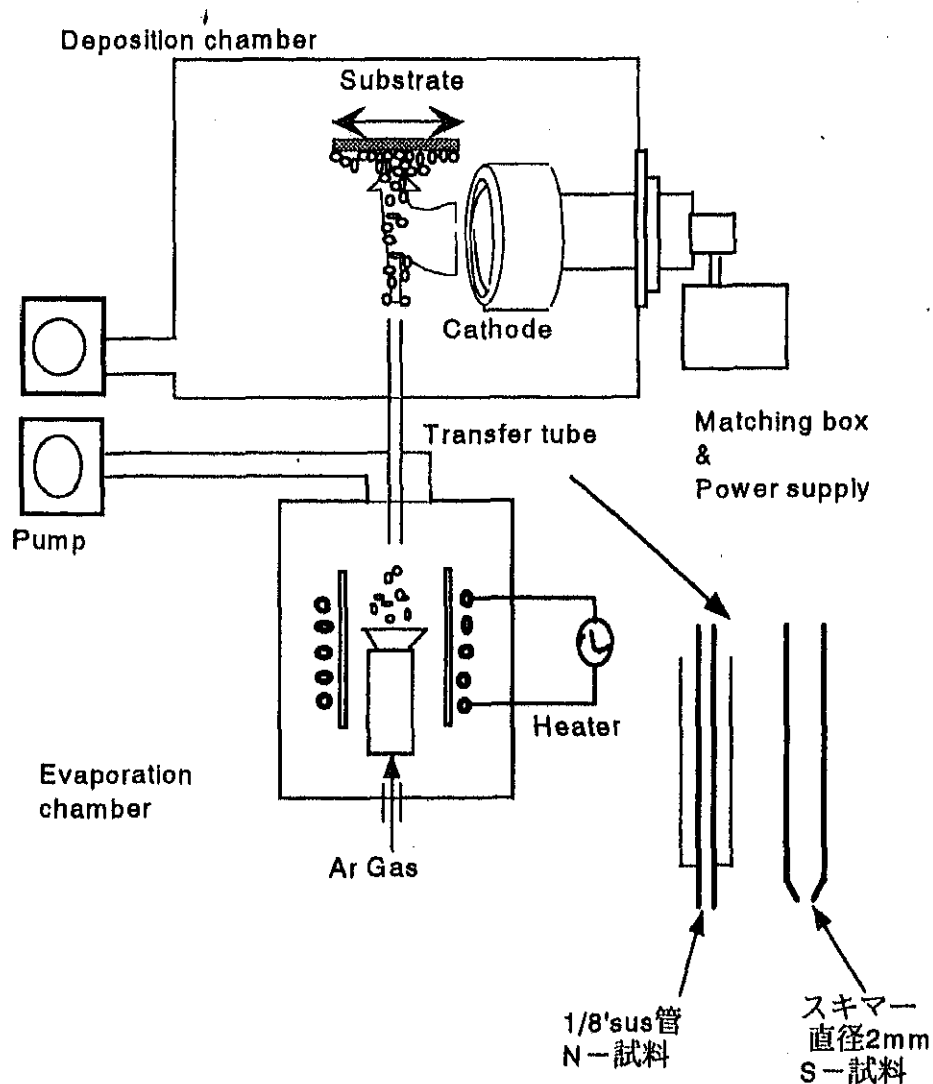


Fig.4-1 スパッター併用 GDM の装置構成

4-2. 非磁性金属への磁性金属ナノクリスタルの埋め込み

母相金属に Ag を用いた Co(Fe)-Ag 系において比較的大きな GMR (ジャイアント磁気抵抗効果) が報告されているため、本実験ではスパッターターゲットに Ag あるいは Mg を用いた。後で述べるように、母相に Ag を用いたとき、Co あるいは Fe ナノクリスタルへの酸化の影響が大きかった。ナノクリスタルの酸化を防ぐために母相金属に Ag の代わりに Mg を用いた実験も行った。即ち、GDM に Fe, Co を用い、スパッターリングのターゲットに Ag, Mg を用い、Fe-Ag、Fe-Mg、Co-Ag の 3 種類の組み合わせの実験を行った。

搬送管からの超微粒子ガス流とスパッターガンからの蒸発原子との蒸着様子を Fig.4-2 に示す。スパッターガンの角度を変えることにより、蒸着量も変化することが観測された。

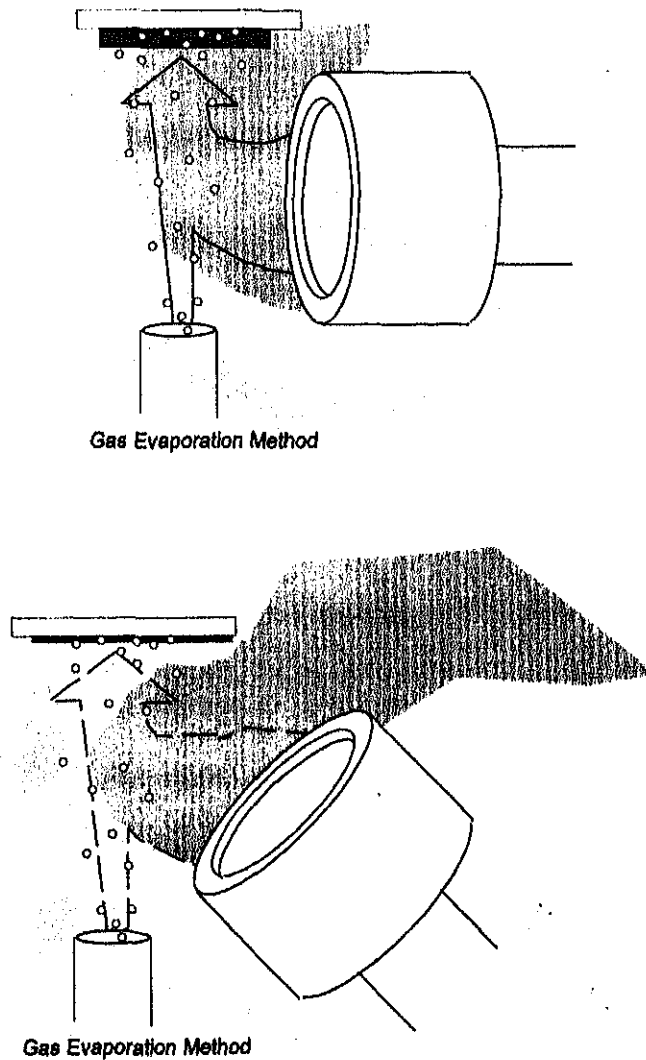


Fig.4-2 GDM のガス流とスパッターによる蒸着の様子

蒸発源温度は、Fe のとき 1660°C であり、Co のとき 1600°C であった。坩堝にはジルコニアにアルミナのライナーを入れた物を用いた。蒸発した原子を冷却するのに用いた不活性ガスは Ar ガスを用いた。従来の He ガスの代わりに Ar ガスを用いたのはスパッターガンを併用するためである。Ar ガスの場合のスパッターリング効率が良いからである。Ar ガスの流量はオートプレッシャーレギュレーターにより制御し、0.3 l/min から 0.4 l/min (1atm、25°C 換算) 程度流した。蒸発圧力 P_e は 20Torr とした。成膜室の側面にスパッターガンが設置してあり、カソードと電源との間にフレキシブルチューブの水冷管で結ばれている。そのため基板に対するターゲットの角度は自由に変えることができる。本実験ではスパッターの入力電力を 400W とし、反射電力を 5W とした。性膜室はメカニカルブースターポンプで排気した。

生成室と成膜室とをつなぐ搬送管には 2 種類ある。第 1 の形状は、搬送管の生成室側にスキマーを付けたものである。スキマーの先端直径は 2 mm であった。この搬送管を用いたときの成膜室の圧力は 0.05Torr 程度である。第 2 の形状は、直径 1/8 インチの管で、スキマーをつけないものである。この搬送管は 2 重構造になっており、直流電流により加熱することができる。この搬送管を用いたときの成膜室の圧力は、加熱しないときは 0.02Torr 程度である。また、搬送管を 300°C に加熱したときの成膜室の圧力は 0.005Torr 程度である。

4-3. 構造・組成の測定

いろいろな条件で得られた試料について SEM 観察により試料表面のモフォロジーを調べ、X 線回折により試料の結晶状態と粒径を調べ、ICP 測定により各試料の組成比を求めた。ここでは、スキマーのない状態で作成された Fe-Ag のみの場合の SEM 写真 (Fig.4-3) と X 線回折パターン (Fig.4-4) を示し、各試料の組成比のテーブル (Fig.4-5) を示す。なお、以下は、スキマーを用いた場合の試料に対して、S・の記号で表し、スキマーのない場合の試料を N・の記号で表すことにする。

各試料の SEM 観察の結果により、母相金属である Ag、Mg の粒径が 30nm 程度の超微粒子状になっていることがわかる。SEM では強磁性体超微粒子を識別することはできなかった。

X 線回折の解析結果により、Fe-Ag 膜では fcc の Ag に対応したピークが顕著に観測されている。しかし、Fe、あるいは Co に対応したピークは見られなかった。これは、スパッターリングをしない状態でガスデポジションのみを行った場合に得られた Fe あるいは Co 膜の

X線回折パターンに bcc の Fe あるいは fcc の Co に対応したピークが確実に見られていた事実と矛盾したように見える。解釈として、Fe、Co の回折ピーク位置が Ag のそれに類似していること、Ag の電子数が Fe に比べて多いことが挙げられる。また、シェラーの式から Ag 微粒子の直径を見積もったところ、粒径が約 30nm であった。

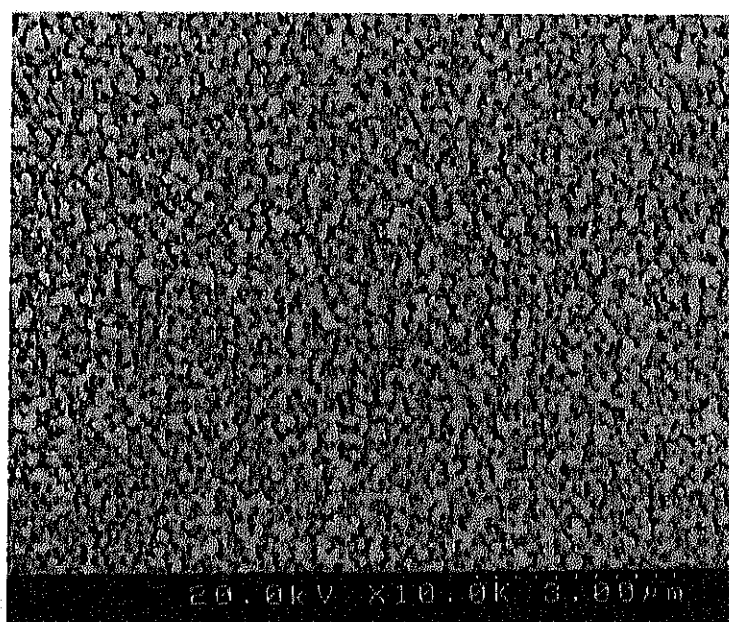
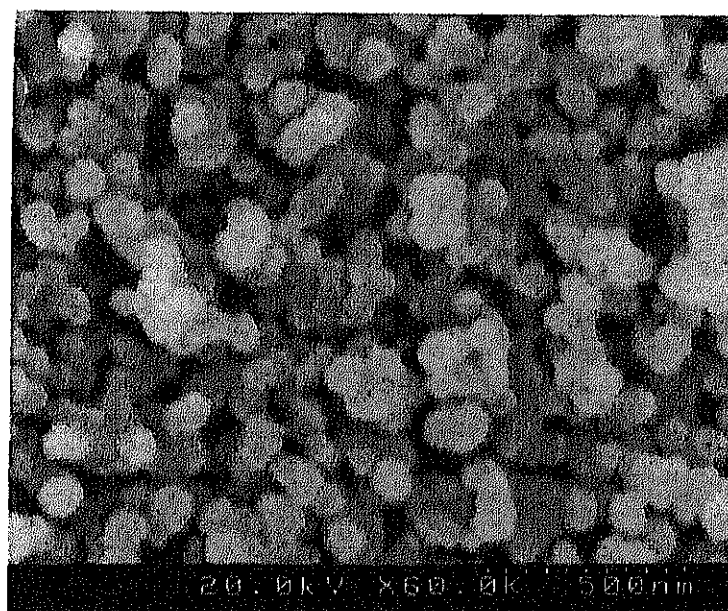


Fig.4-3 Fe-Ag 膜の SEM 写真

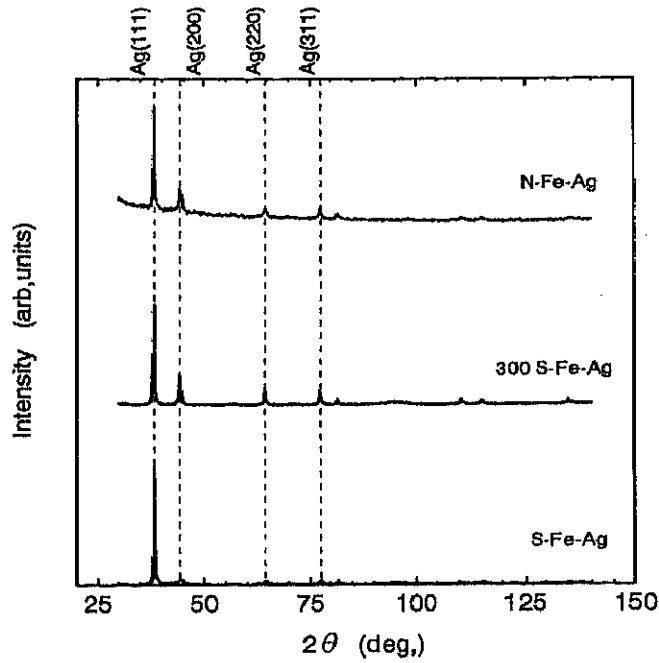


Fig.4-4 Fe-Ag 膜の X 線回折パターン

各試料における X 線粒径、Fe(Co)濃度、質量膜厚

	N-Fe-Ag	S-Fe-Ag	300S-Fe-Ag
X 線粒径 (nm)	32.4	34.6	34.4
Fe濃度 (at.%)	46.2	27.4	27.5
質量膜厚 (nm)	177	465	373

	N-Fe-Mg	S-Fe-Mg	300S-Fe-Mg
X 線粒径 (nm)	-	-	-
Fe濃度 (at.%)	18.1	25	32
質量膜厚 (nm)	230	190	155

	N-Co-Ag	S-Co-Ag
X 線粒径 (nm)	20.7	19.1
Co濃度 (at.%)	17.8	15.7
質量膜厚 (nm)	163	270

Fig.4-5 各試料における X 線粒径、Fe (Co) 濃度、膜厚

組成比について、スキマーのない搬送管を用いて作成した試料の Fe の割合は 46at%であった。これは、試料作成中にスパッターガンのマッチングが不安定になったため、Fe に比べて Ag の比率が低下し、組成のずれが大きくなったと考えている。試料の膜厚については組成分析の結果から導出した。

4-4. 電気・磁気特性の測定

いろいろな成膜条件、材料の組み合わせで得られた試料について、電氣的、磁氣的特性の測定を行った。ここでは、スキマーのない状態で作成された Fe-Ag のみの場合の磁化曲線 (Fig.4-6)、磁気抵抗効果 (Fig.4-7)、電気抵抗率の温度依存性 (Fig.4-8)、メスバウアースペクトル (Fig.4-9) を示すとともに、各試料における飽和磁化、保磁力、常温での電気抵抗率をまとめたテーブル (Fig.4-10) を示す。なお、前節と同様に、スキマーを用いた場合の試料に対して、S-の記号で表し、スキマーのない場合の試料を N-の記号で表すことにし、また、室温 (300K) での測定の場合は最初に 300 を記し、5 K での測定の場合は 5 の記しを付けることにする。

各 M-H 曲線から、常温において 2 KOe 程度で飽和する傾向が示された。また常温で保磁力を持つことから、試料中に含まれる強磁性体超微粒子は、超常磁性の臨界粒径より大きな粒子が多いことが考えられる。飽和磁化はバルクの値に比べて S-Fe-Ag、300S-Fe-Ag で、基板温度によらず 25~30%程度であった。N-Fe-Ag 膜では、バルクの値との比は 85%であった。このように、S-試料と N-試料との飽和磁化の差は非常に大きいことがわかった。それに対して、Fe-Mg 膜の場合、S-試料と N-試料の飽和磁化の差はほとんどなく、バルクの値に比べて 70~85%であった。Co-Ag 膜の場合は S-試料、N-試料の飽和磁化の差は Fe-Ag 膜と同様に多かった。S-Co-Ag 膜では、バルク値と比べて 20%、N-Co-Ag 膜では 80%であった。

保磁力は S-Fe-Ag 膜では、5 K で 1000 Oe 程度、300K で 100 Oe 程度であった。300S-Fe-Ag 膜では、保磁力は S-Fe-Ag と大きな変化はない。基板の温度は保磁力に影響しないことから、超微粒子の粒径が基板の温度によって変化しないと考えられる。また、N-Fe-Ag 膜では 5 K で 430 Oe、300K で 270 Oe と、S-試料より小さくなっている。Fe-Mg 膜の場合、試料の違いによる保磁力に大きな差がなかった。Co-Ag 膜についても同様であった。

強磁性体と反磁性体の接触する界面が存在すると考えられる物質において、磁場中冷却 (Field Cool: fc) を行うと、磁場をかけた方向と逆方向に磁化曲線のシフトが観測される。よって、磁場中冷却を行った後に磁化曲線を観測することにより、酸化物である反強磁性体

を見積もることができ、測定実験を行った。冷却時に面内方向に 10 kOe の磁場を印加した。その後に 5 K の温度で磁場を ± 15 kOe 印加して M-H 特性を調べた。保磁力は S-Fe-Ag 膜では 1500 Oe 程度変化し、300S-Fe-Ag 膜でも同程度変化した。また、N-Fe-Ag 膜では保磁力の変化が観測されなかった。Fe-Mg 膜の場合も、磁化曲線のシフトは観測されなかった。Co-Ag 膜では、S-Co-Ag 膜での保磁力の変化は 180 Oe 程度で、N-Co-Ag 膜では 1700 Oe 程度であった。

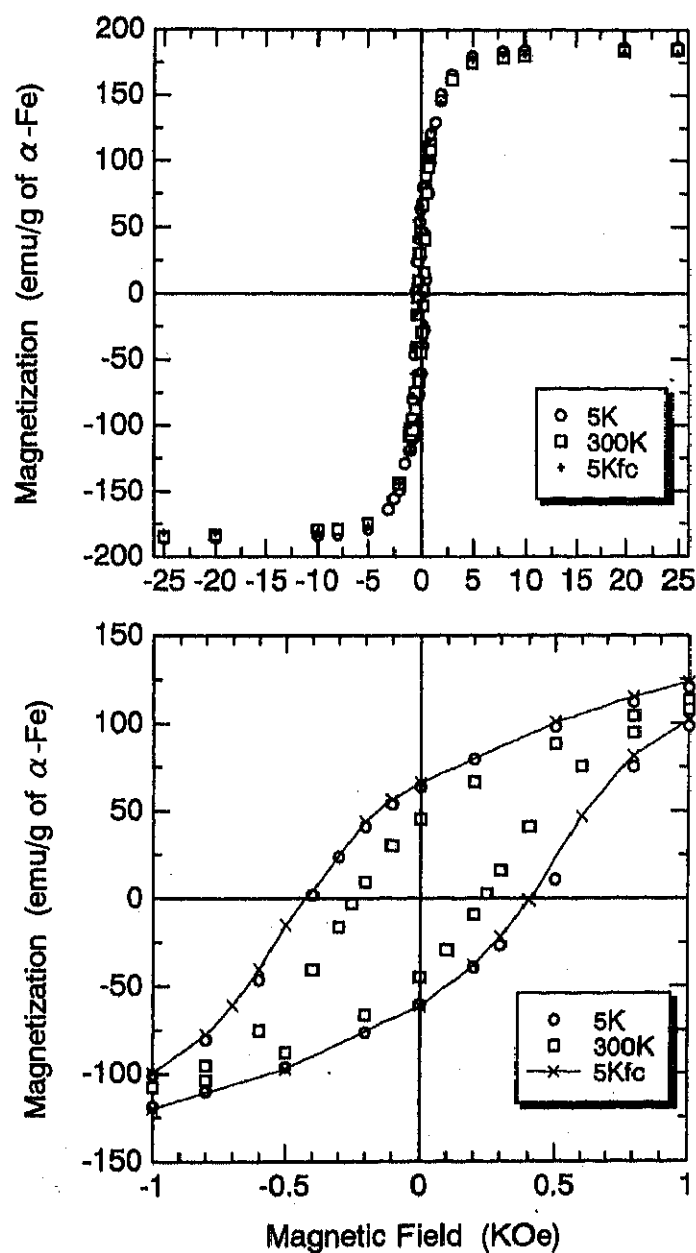


Fig.4-6 Fe-Ag 膜の磁気特性

Fig.4-7 に示した磁気抵抗の測定結果から、電気抵抗の磁場依存性がほとんど見られなかった。テーブル (Fig4-10) に示したように、Fe-Ag 膜の磁場に対する電気抵抗の変化率が 10K 及び 300K とともに 0.13% で、Co-Ag 膜の場合は 0.2% で、小さかった。

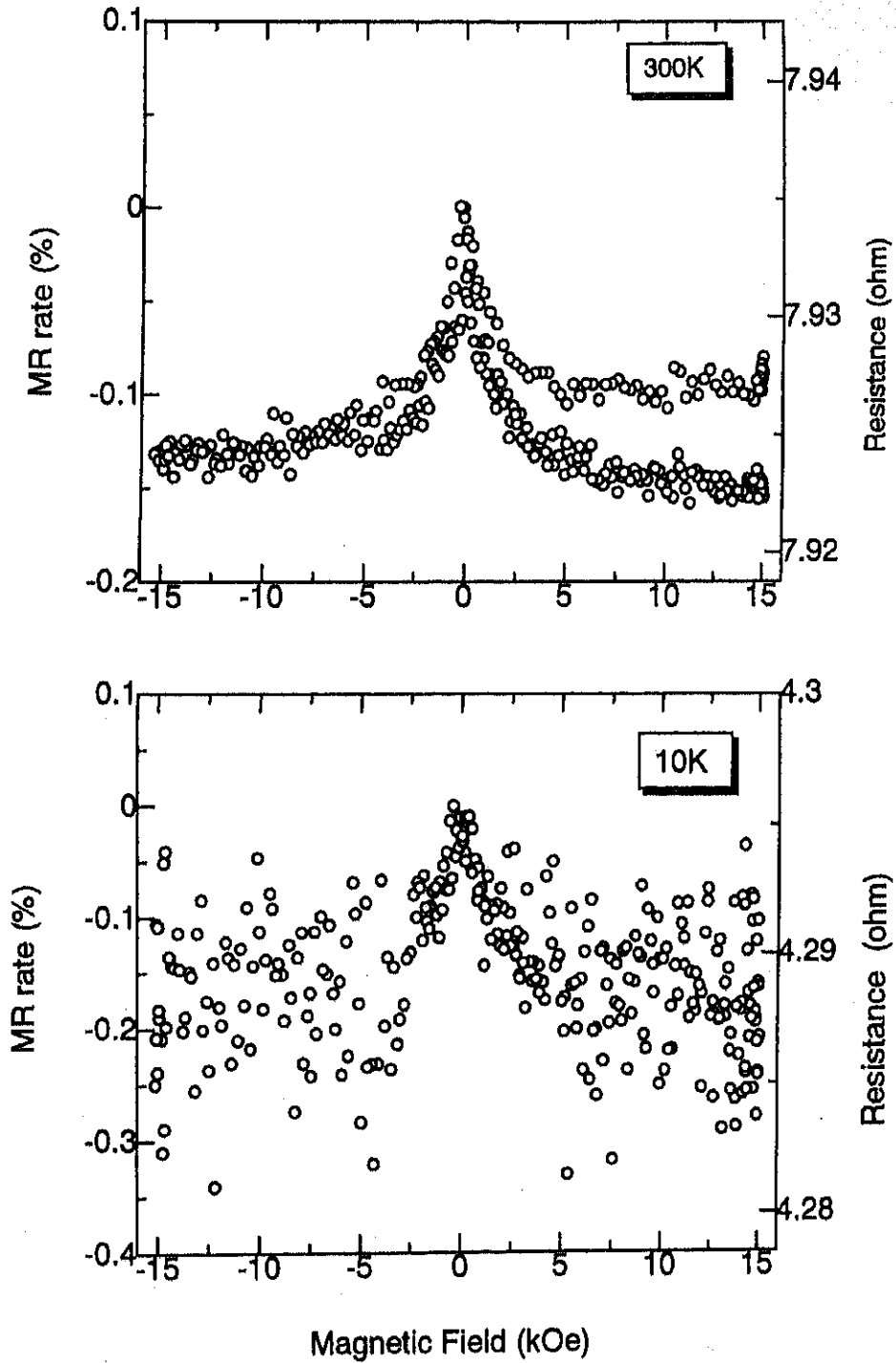


Fig.4-7 Fe-Ag 膜の磁気抵抗効果

Fig.4-8 に示した電気抵抗の温度依存性の測定結果から、抵抗率の温度に対する変化は金属的であることがわかった。また測定結果から電気抵抗率の導出を併せて行った。電気抵抗率の導出には、試料の体積が Ag(Mg)のみによると仮定し、組成分析の結果から計算した膜厚を用いた。Fe-Ag 膜では、常温の電気抵抗率において、S-試料と N-試料との間における差が無かった。また、Ag バルクとほぼ同じ値を有することがわかった。Fe-Mg 膜での常温における電気抵抗率は、N-Fe-Mg のみか他の試料と比べて小さかった。Mg バルクの 10~40 倍の値になっている。Co-Ag 膜では、常温での電気抵抗率の値に差がなく、バルク値とほぼ同じであった。

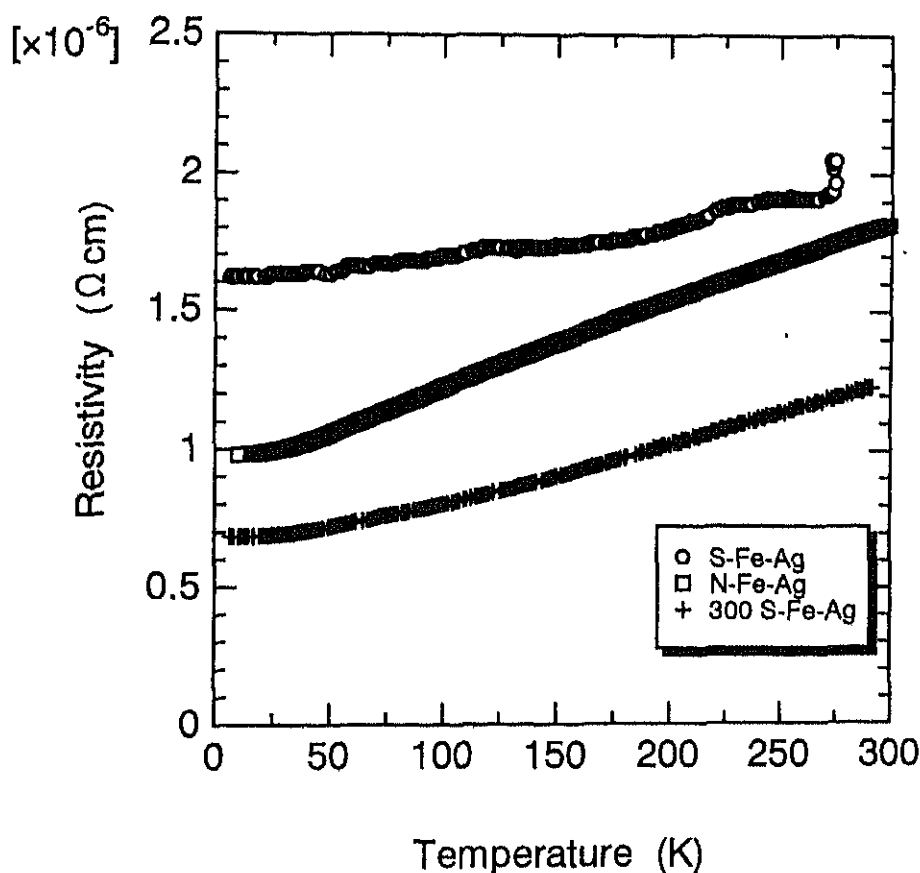


Fig.4-8 Fe-Ag 膜の電気抵抗率の温度依存性

メスbauer分光測定結果 (Fig.4-9) から観測される常温でのメインスペクトルは内部磁場、アイソマーシフトからバルク α -Fe に相当する信号であると推測される。また、サブスペクトルはシングレットであることから、他の粒子との強磁性相関が低く、粒径が小さい粒子の存在が考えられる。全スペクトルにおけるシングレットのスペクトルの面積比は、N-Fe-Ag 膜では 1.7%、S-Fe-Mg 膜では 31.2%であった。

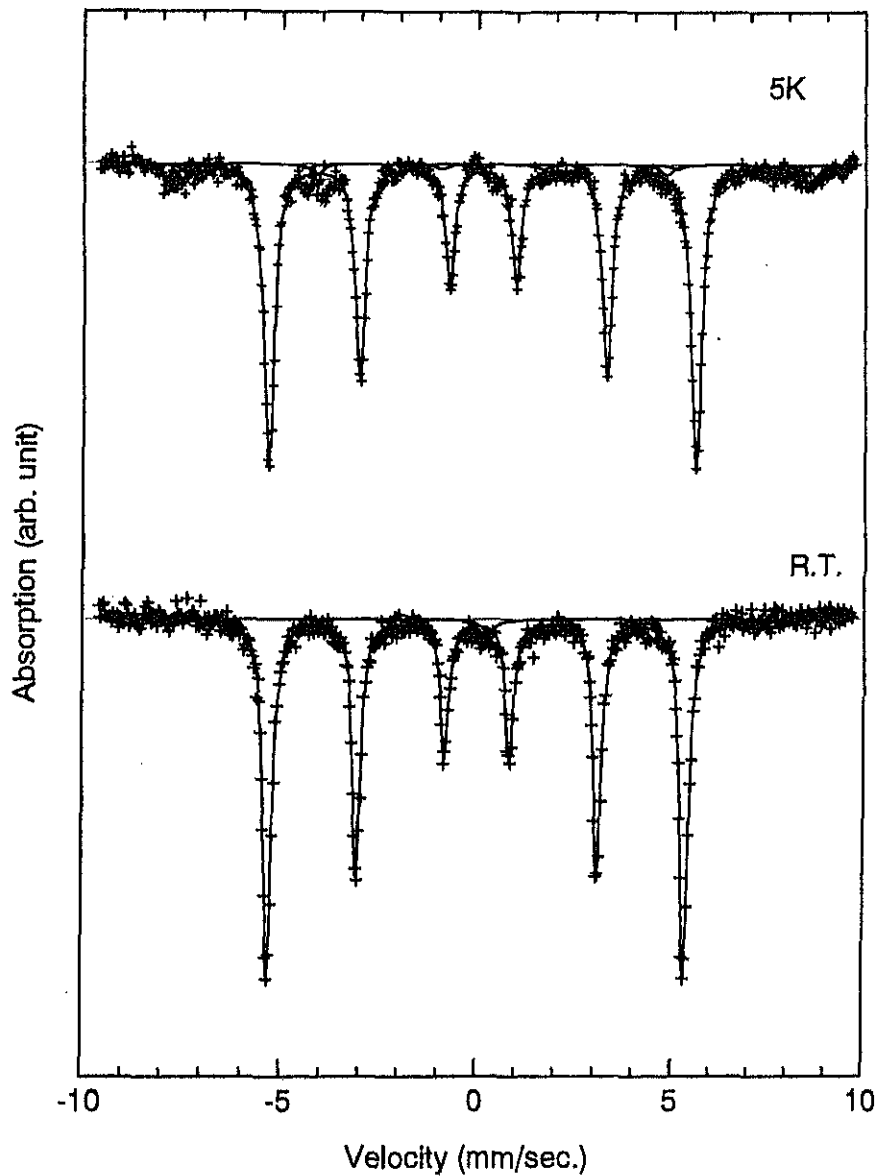


Fig.4-9 Fe-Ag 膜のメスバウアースペクトル

4.2k での測定において、スペクトルのフィッティングには3本のセクステットを用いた。メインスペクトルは内部磁場およびアイソマーシフトからバルクの α -Feと考えられる。サブスペクトルは α -Feと比較して内部磁場およびアイソマーシフトが増大している。飽和磁化の減少などから試料中の超微粒子表面はある程度酸化していることが考えられる。そのため、2番目および3番目のサブピークはFeの酸化物による信号と考えられる。全スペクトルにおけるFe酸化物のスペクトル面積は、N-Fe-Ag膜では9.2%で、S-Fe-Mg膜では25.3%であった。

各試料における飽和磁化、保磁力、常温での電気抵抗率の表を Fig.4-10 にまとめた。

各試料における飽和磁化、保磁力、常温での電気抵抗率

	N-Fe-Ag	S-Fe-Ag	300S-Fe-Ag
飽和磁化 5 K (emu/g of Fe)	186.4	64.16	65.14
飽和磁化 300 K (emu/g of Fe)	184.6	54.56	56.79
保磁力 5 K (Oe)	400	1000	1500
保磁力 300 K (Oe)	250	100	50
保磁力 5 K FC (Oe)	400	2500	2800
電気抵抗率 300 K ($\mu \Omega \text{ cm}$)	1.8	2.0	1.25

	N-Fe-Mg	S-Fe-Mg	300S-Fe-Mg
飽和磁化 5 K (emu/g of Fe)	176	205.7	156.3
飽和磁化 300 K (emu/g of Fe)	181.6	187.3	137.6
保磁力 5 K (Oe)	250	500	450
保磁力 300 K (Oe)	280	250	100
保磁力 5 K FC (Oe)	250	500	450
電気抵抗率 300 K ($\mu \Omega \text{ cm}$)	47.9	179	107

	N-Co-Ag	S-Co-Ag
飽和磁化 5 K (emu/g of Co)	131	36.6
飽和磁化 300 K (emu/g of Co)	140.7	37.1
保磁力 5 K (Oe)	1300	1000
保磁力 300 K (Oe)	250	120
保磁力 5 K FC (Oe)	3000	1180
電気抵抗率 300 K ($\mu \Omega \text{ cm}$)	1.8	1.8

Fig.4-10 各試料における飽和磁化、保磁力、常温での電気抵抗率

4-5. 考察

測定した試料のすべてに、常温で保磁力が観測されており、2 kOe 程度で飽和する傾向が見られた。また、メスbauer分光測定の結果から、バルクの α -Fe と考えられるピークが面積比で 70%以上を占めることが分かった。これらの結果から、試料内部の強磁性体ナノクリスタルは、超常磁性の臨界粒径 (Fe:12.5nm) よりも大きいと考えられる。また、常温で常磁性を示すシングレットのスペクトルが Fe-Ag、Fe-Mg 膜ともに見られた。この常磁性成分の中にナノクリスタルの粒径が小さく、超常磁性的振る舞いをするものがあると考えられる。

各試料の磁気特性などの結果から、ナノクリスタルの表面酸化の影響が考えられる。これは、飽和磁化の減少、交換磁気異方性による磁場中冷却を行った後の磁化曲線のシフトなどから明らかである。ナノクリスタルはバルクより界面が活性なため表面酸化しやすい。Fe-Ag, Co-Ag 膜では、スキマーの有無による酸化度の違いが大きい。磁化曲線のシフトからも同様な傾向が見られた。しかし、この傾向は Fe-Mg 膜では見られなかった。この場合、スキマーの有無にかかわらず 15~30%の酸化が観測された。これらの結果をもっとも説明できる酸化のメカニズムとして、基板上での酸化が考えられる。母相金属に Mg を用いたことにより Fe あるいは Co ナノクリスタルの酸化が抑えられたことは、Fe あるいは Co より酸化しやすい Mg がスパッターされた後にガスデポジションからの Fe あるいは Co より先に酸化され、Fe, Co の酸化を妨げたと考える。したがって、この場合、酸化度がスキマーの有無に無関係である。一方、母相に Ag を用いた場合、Ag が酸化されにくいいため、Fe, Co が基板上で酸化されてしまう結果となる。この場合、スキマーが無いとき、生成室の圧力が低く、その結果、基板にデポするナノクリスタルの総量が減り、相対的に多くスパッターされた Ag 原子にキャップされた状態でデポしたことになる、酸化が進まなかったと考えられる。

どの膜についても、顕著な磁気抵抗効果が観測されない、もしくは、一般的に報告されている値よりずっと小さい抵抗変化しか示さなかった。GMR が観測されなかった理由として、平均粒径の大きさが挙げられる。強磁性体ナノクリスタルの粒径が 20nm を超えるものが支配的であると考えられる。これまでの報告によると、粒子径が 16nm 以上になると急激に磁場に対する依存性が悪くなることが報告されている。

5. 本研究のまとめとこれからの計画

GDM 法を用いて強磁性体のナノクリスタルを作成し、単体材料においては、酸化が少なく、理論予測された通りのナノ構造に由来する特異な磁気特性を示すことがわかった。

GDM 法をさらに発展させ、バラエティー豊かな 2 元ナノクリスタル材料の作成を目指すために、2 元系 GDM 法を開発した。従来の GDM に二つの蒸発源を設けるアプローチと、従来の一つの蒸発源 GDM にスパッターガンを設けたアプローチについて装置開発および実験を行った。

二源 GDM 法については、基板上で 2 元金属ナノクリスタルを混合する方法と、搬送管中で混合する方法を試みたが、ある程度の混合が得られたものの、依然組成分布が見られ、混合が不完全であることがわかった。これは、ガス流の層流現象に由来するものと考えられ、層流から乱流へ変化させる工夫が必要と思われる。しかし、両方の蒸発源から異なる材料のナノクリスタルを同時作成でき、同一基板上に体積できること自体、非常に有意義な知見であり、このようなことを実現できる他の方法が見当たらない。うまい混合方法さえ見つければ、新しい材料、新しい物性を発見することのできる方法と考えている。

スパッター併用 GDM 法については、磁性金属ナノクリスタルを非磁性金属マトリックス母相に混ぜる目的として開発・応用した。ガスデポジションの条件がスパッターリングに要求されるガス圧に制約されるため、ナノクリスタルの酸化の問題と粒径が制御できない問題が顕著化した。その結果、期待していた GMR 効果が観測されなかった。しかし、2 種類の材料が混合でき、いままでに得られていなかったナノ構造を持つ 2 元系の磁気特性などを詳細に調べることができ、多くの知見が得られたことと、プロセスなどの諸問題が明らかになってきたことが今後の研究に大いに役に立つと考えている。

今後は、スパッター併用 GDM をさらに改良し、いままでの縦型スパッターガンを水平にし、搬送管とを同軸にすることにより、より均一な 2 元系の混合を実現することを進めていく予定である。最終的に、いままでに報告された Fe-Ag 系の GMR を確認するとともに、その他の 2 元系についても調べ、より顕著な GMR 効果を有するナノクリスタル材料を模索する予定である。



3D TRANSITION FERROMAGNETIC METAL NANO-CRYSTALS PREPARED WITH GAS DEPOSITION METHOD (GDM)

Yuji Sasaki, Manabu Hyakkai, Eiji KITA, Hisanori Tanimoto* and Akira Tasaki

Institute of Applied Physics and TARA, University of Tsukuba, Tsukuba 305-8573, JAPAN

*Institute of Materials Science and TARA, University of Tsukuba, Tsukuba 305-8573, JAPAN

Abstract -- The application of gas deposition method (GDM) to the formation of 3d transition metal nano-crystals and their structure is reported. A He circulation system was installed in order to purify the inert gas used during the preparation. The metals of Fe, Co, and Ni were evaporated by RF heating using a ZrO₂ linear set in a tungsten crucible and a carbon crucible. X-ray diffraction study reveals the same crystal structure as those of bulk states for Fe and Ni (bcc and fcc), while the Co nanocrystal has modified structure from the fcc structure. The averaged grain sizes are ranged about 5 nm. The magnetization are more than 95 % of bulk except for samples with loose packing, which were prepared with lower pressure difference between the evaporation and deposition chambers. It is found that oxidization is remarkably suppressed during the fabrication process.

©1999 Acta Metallurgica Inc.

INTRODUCTION

Gas deposition Method (GDM)(1) is known as a technique to handle ultra fine particle produced with gas evaporation method(2). In this technique, small sized particles are first made similarly to the gas evaporation and are formed into a bulk as in a packing method(3). We have been interested in an aspect of GDM as a novel fabrication way of nano-crystals(4,5). The advantage of this technique is the simple process where the particles are immediately deposited after the formation and the degree of oxidation is considered to be remarkably depressed. To realize it, GDM requires two chambers which are evaporation chamber and a deposition chamber.

Gold nano-crystals made by this method depicted extraordinary mechanical properties such as the enhancement of the mechanical strength(6). This is speculated to be the high density of lattice defects and the mechanism may resemble to that for amorphous materials. On the other hand, transition metal GDM nanocrystals have been investigated in expectation of new electric and magnetic properties. The characteristic feature of the method is the low oxidization rates. Fe nano-crystals were studied with Mössbauer study, X-ray diffraction and magnetometry(5). Each result suggested the low degree of oxidization. The saturation magnetization was almost the same order of that of bulk Fe. To realize such condition, the special attention is paid for the inert gas used during the gas deposition.

In this paper, the fabrication technique of 3d nanocrystal is described and the magnetic properties of Co nanocrystal is mainly reported. 3d ferromagnetic metal nanocrystals are compared.

EXPERIMENTAL PROCEDURE

Figure 1 shows a schematic illustration of the GDM system. The system is almost the same as that described elsewhere(4). A He circulation system is installed because high purity and high rate of He gas supply (40 L/min) are required. To obtain the He gas flow of 40 L/sec with 5 kg/cm^2 , two all metal bellows pumps(MBP in Fig.1) are set. He gas used for GD is returned to the circulation system and is purified by two SAES[®] getter pumps. The oxygen concentration is monitored with a ZrO_2 monitor. The part of oxygen was decreased down to 10^{-7} after 1 hour from the circulation system started to operate.

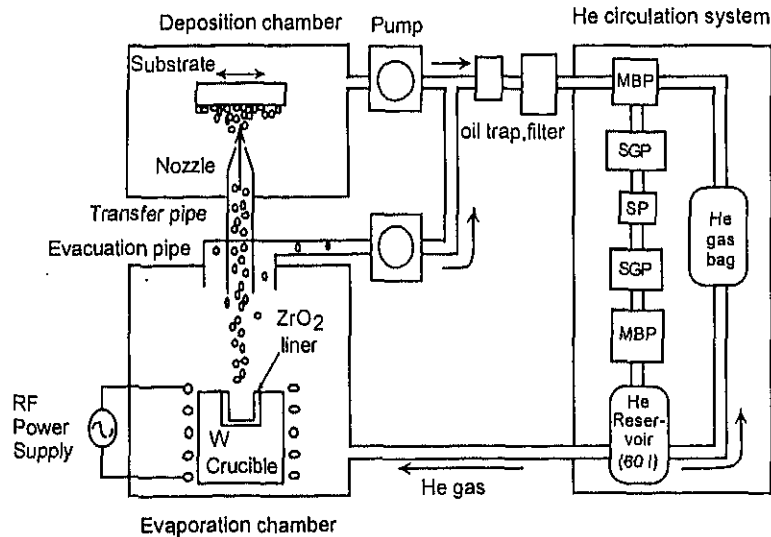


Fig. 1. Schematic illustration of GDM system for the fabrication of 3d transition ferromagnetic nanocrystals. MBP, SGP and SP mean mechanical bellows pumps, SAES getter pump, and a sorption pump.

The pressure difference (P_e) between the evaporation and deposition chambers and the temperature of the hearth (T_h) are major factors for the sample fabrication. In this study, Co nano-crystals (n-Co) were produced with changing the pressure difference (P_e). Related to the deposition temperature, the combination of hearth materials and evaporating materials is important. Because the evaporation temperature is needed to elevate over the melting point, alloy formation may take place in some combinations for example Fe versus carbon crucibles and Ni versus W crucibles. The use of ceramics liners such as ZrO_2 and Al_2O_3 can prevent the alloy formation between the metallic crucibles and evaporating materials. We used C crucibles for Ni and a W crucible with ZrO_2 liners for Fe and Co. The substrates for the deposition were Si wafers and polyimide films.

X-ray diffraction study was carried out with using $\text{Cu-K}\alpha$ radiation. Magnetization was measured with a vibrating sample magnetometer at room temperature. The amount of ferromagnetic elements were determined with an inductively coupled plasma (ICP) photo-emission spectroscopy in order to estimate the magnetization per ferromagnetic elements.

RESULTS AND DISCUSSION

Figure 2 shows the X ray diffraction patterns of n-Co prepared with various pressure difference from 500 to 1500 Torr. Strong and broad peaks are seen at around $2\theta=45^\circ$. The peaks are considered to be from fcc (111) reflection, however it is difficult to decide because hcp (002) gives almost the same diffraction angle. There are some structure around 50. The particle size was estimated to be around 5 nm from the line width of fcc (220) peaks. Particle sizes slightly decrease with the increase of Pe.

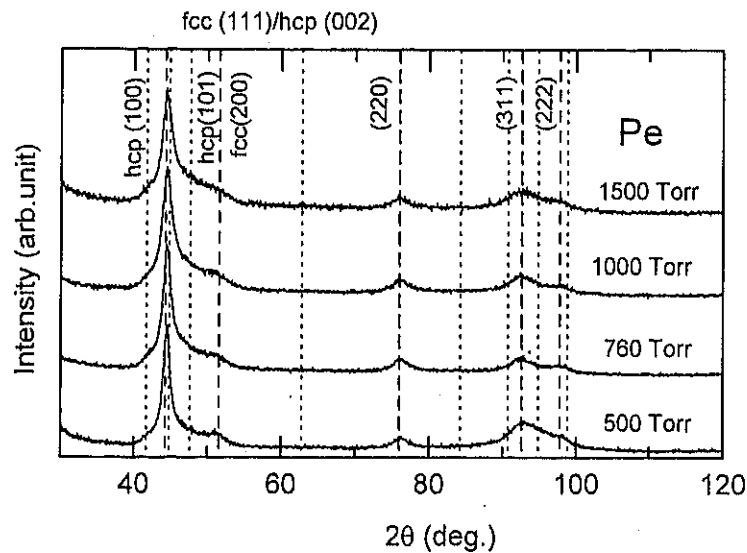


Fig. 2. X-ray patterns of n-Co prepared with Gas-deposition method. The hearth temperature is kept at 1900 °C.

From the magnetization measurements, magnetizations are well saturated at low magnetic field around 100 Oe. The amplitudes of saturation magnetization for n-Fe, n-Ni and n-Co prepared with various Pe are shown in Fig.3(a). The hearth temperature were kept at constant temperatures; 1500 °C for Ni, 1950 °C for Fe and 1900 °C for Co. The difference in the hearth temperatures for Ni and others are due to the difference in the usage of liners. The amplitude were normalized by the value of bulk at room temperature. From the figure, the amplitudes are almost the same as those of bulk. The dependence of magnetization on the Pe seem to be small. In case of n-Co, the magnetization is larger than the bulk value by 5 – 7 %, however, the definite data which prove the enhancement have not been obtained yet.

Figure 3(b) shows the coercivity for the same samples as used in Fig.3(a). Small coercivity is obtained for all nanocrystals, especially about 1 Oe is obtained for n-Co with 1000 Torr of Pe. There are trends to decrease the coercive force as increasing Pe. In the case of n-Co, however, the coercive force raised to 15 Oe. It may be caused by the imperfect crystalline structure of fcc type. As is seen in Fig.2, the main lines are assigned by those of fcc structure and weak reflection lines from hcp are observed around hcp (100), (101) peaks.

Especially for the sample made with the Pe of 1500 Torr, those peaks are more obviously seen. The existence of the hcp phase could be a origin of higher coercive force. When the ultra-fine-particles of Co were produce with a gas condensation technique (gas evaporation method), the high temperature phase, the fcc structure, tends to be realized(2). This result suggests a difference in growth process between gas evaporation and gas deposition.

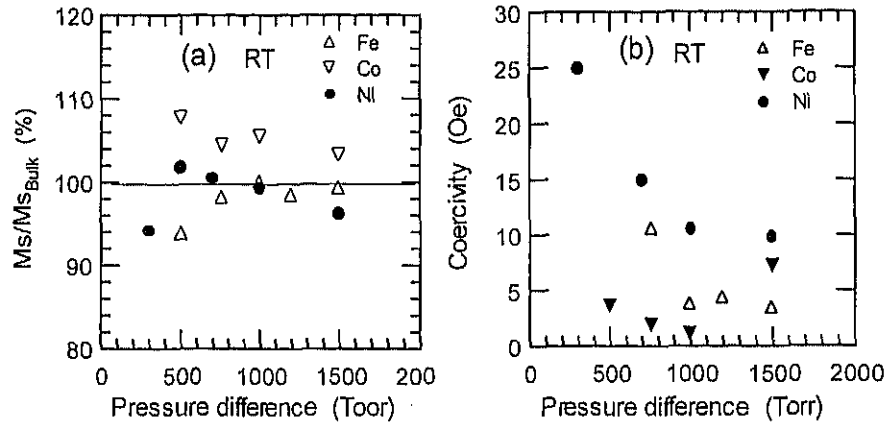


Fig. 3. (a) Saturation magnetization of n-Co, n-Fe and n-Ni versus the pressure difference, Pe. (b) Coercive force of n-Co, n-Fe and n-Ni versus the pressure difference, Pe.

The degree of oxidation in the GDM nanocrystals is concluded to be remarkably small compared with the case of UFP prepared with gas evaporation(7), which are about 70 % of bulk, from the data of magnetization. This is also supported by the result of Mössbauer study for n-Fe prepared with this technique(5). In conclusion, GDM is found to be an appropriate technique to deal with the 3d transition metal UFP preventing surface oxidation.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors express their thanks to Mrs. S.Akao, S.Omiya, T.Sakai and S.Sakai for the help in experiments. This work was partly supported by Grant-in-Aid for Scientific Research (c) (10650647) of the Ministry of Education, Science, Sports and Culture.

REFERENCES

1. Kashu, S., Fuchita, E., Manabe, T. and Hayashi, C., *Jpn. J. Appl. Phys.* 1984. 23. L910.
2. Uyeda, R., *Prog. Mater. Sci.*, 1991. 35. 1.
3. Gleiter, H., *Prog. Mater. Sci.* 1989. 33. 223.
4. Kita, E., Shiozawa, K., Sasaki, Y., Iwamoto, Y. and Tasaki, A., *IEEE Trans. Magn.* 1996. MAG-32. 4487.
5. Sasaki, Y., Hyakkai, M., Kita, E. and Tasaki, A., *J. Appl. Phys.* 1997. 81. 4736.
6. Okuda, S., Tang, F., Tanimoto, H. and Iwamoto, Y., *J. Alloys Comp.*, 1994. 211/212. 494.
7. Tasaki, A., Tomiyama, S., Iida, S., Wada, N. and Uyeda, R., *Jpn. J. Appl. Phys.* 1965. 4. 707.

MAGNETIC ANISOTROPY OF Ni NANO-CRYSTALS PREPARED WITH
GAS-DEPOSITION METHOD

T.Sakai, N.Tsukahara, H.Tanimoto*, K.Ota, H.Murakami and E.Kita†
Inst. of Appl. Phys. and Center for TARA, Univ. of Tsukuba, Tsukuba 305-8573, JAPAN

*Institute of Materials Science, Univ. of Tsukuba, Tsukuba 305-8573, JAPAN

†E-mail: kita@riko.tsukuba.ac.jp

keywords: gas-deposition, nano-crystal, nickel, magnetic anisotropy, random anisotropy

Abstract

Ni nano-crystals were prepared with Gas-deposition method. As deposited films were composed of fine particles with approximately 10 nm in diameter. Thermal annealing was applied to increase the grain size. Coercive forces of the nano-crystals vary in accordance with the -6 powers of grain size. This is explained by the Random Anisotropy Model. Effective local magnetic anisotropy is deduced to be $1.9\sim 3.5 \times 10^4 \text{ J/m}^3$ and this magnitude is 2~5 times larger than that of bulk Ni. From the field cool magnetization measurement, Hc shift due to exchange anisotropy was not observed. The antiferromagnetic layer around grains originated from oxidation seems not to be responsible for the anisotropy

1. Introduction

Nano-crystalline materials have been investigated from both fundamental and application view points according to their advantages as novel materials.(1) In the magnetic materials, both size in isolated particles and grain size in bulk materials often determine key properties as magnetic materials. High magnetic permeability was one of the most important features of ferromagnets with nano-meter order grain size. Such nano-structures for soft magnets were realized by the thermal treatment from an amorphous state(2,3) and the magnetic properties were explained by Random Anisotropy Model (RAM).(4) The RAM, however, basically stands on a single element system and thermally crystallized nano-structure materials were composed of more than two phases, crystalline and amorphous parts. The detailed discussion of RAM for such systems was reported by Suzuki and Cadogan.(5)

Ni and Fe nano-crystals prepared with gas-condensation and compaction method do not contain other phases except for small amount of oxygen atoms and their magnetic properties were elucidated in terms of RAM.(6) We have been investigating an application of the Gas Deposition Method (GDM)(7) to produce nano-crystals in a simple process and less oxidization is realized in the nano-crystals.(8,9)

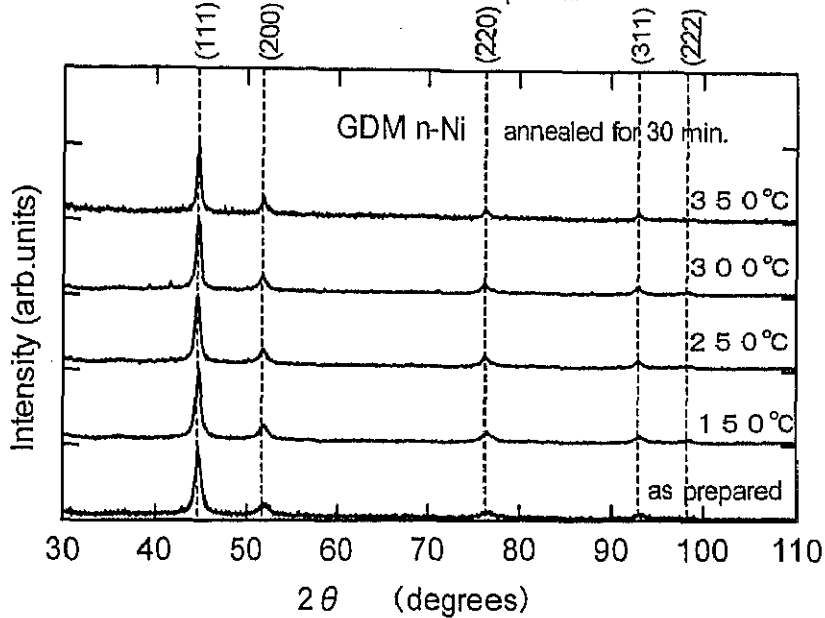
In this paper, magnetic properties of Ni nano-crystals prepared by Gas Deposition Method, which is composed only of Ni crystalline phase, are reported and RAM is discussed with the magnetic anisotropy in the nano-crystal.

2. Experimental

Ni nano-crystalline samples were prepared by a Gas-deposition Method. The pressure of He in an evaporation chamber was kept at 0.1 MPa (760 Torr) and ultra-fine particles were prepared in the chamber by induction heating Ni metal in a carbon crucible in a similar manner to inert gas evaporation. Crucible temperature was kept at about 1400 °C. A deposition chamber was connected with a transfer tube to the evaporation chamber. The chamber was evacuated with a mechanical booster pump to several hundreds Pa (several Torr) and fine particles were transferred with He gas flow caused by the pressure difference between two chambers. A nozzle with 0.6 mm in inner diameter was attached at the end of the transfer tube. Details of the fabrication system was described elsewhere.(9) In order to prevent oxidization during the process, closed

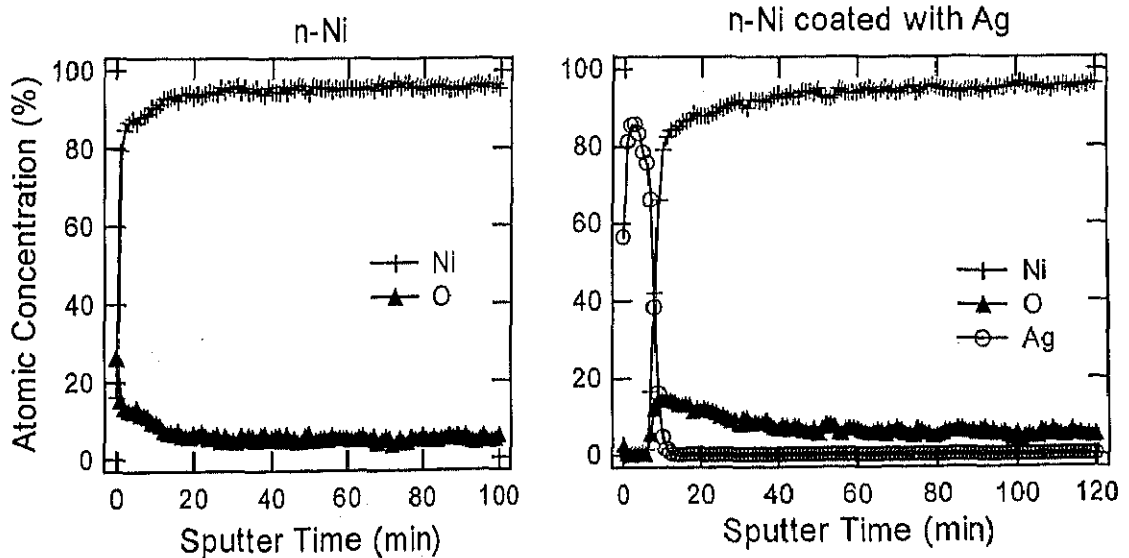
circulation system was used for a He gas supply with a bulk getter purifier. Polyimide (Kapton®) films and Si wafers were used as substrates.

Magnetization curves were obtained with a vibrating sample magnetometer (VSM) and a SQUID magnetometer. Thermal annealing with an infra-red lamp after the preparation was carried out for 5, 30 and 60 minutes in order to increase particle sizes. An inductively coupled plasma (ICP) photo-emission spectroscopy was utilized in order to determine the amount of Ni in the film. Auger Electron Spectroscopy (AES) was used to investigate the depth profile of oxygen distribution. X-ray diffraction studies were performed with Cu-K α radiation and grain sizes were deduced from the Scherrer's equation.

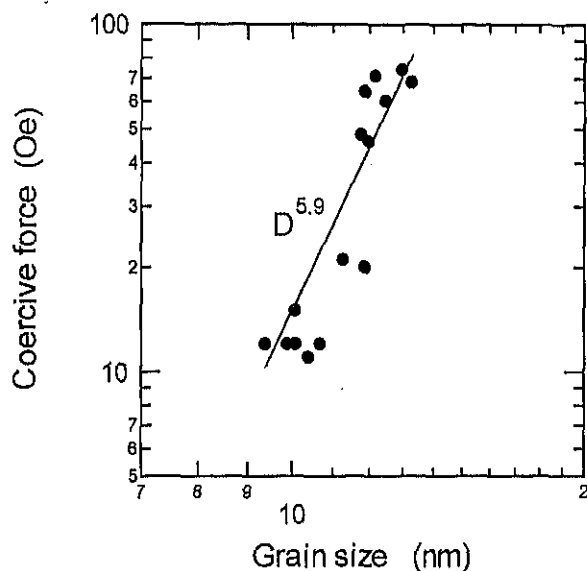


3. Results and discussion

Figure 1 shows the change in X-ray diffraction patterns of Ni nano-crystals resulted by thermal annealing. The peaks were identified to be those of the fcc structure and diffraction peaks due to oxides were not observed. Peak intensities of patterns are slightly different from those of powder patterns and suggest preferred orientation of $\langle 111 \rangle$ direction normal to the substrate. Similar trend has been reported in Au nano-crystals which show strong $[111]$ orientation.⁽¹⁰⁾ Particle sizes were obtained from the width of diffraction peaks. The size estimated from different peaks were slightly scattered and the averaged values were used as particle sizes. The grain size of an as-deposited nano-crystal was about 10 nm and was increased up to 15 nm with the thermal annealing up to 350 °C after the film growth.



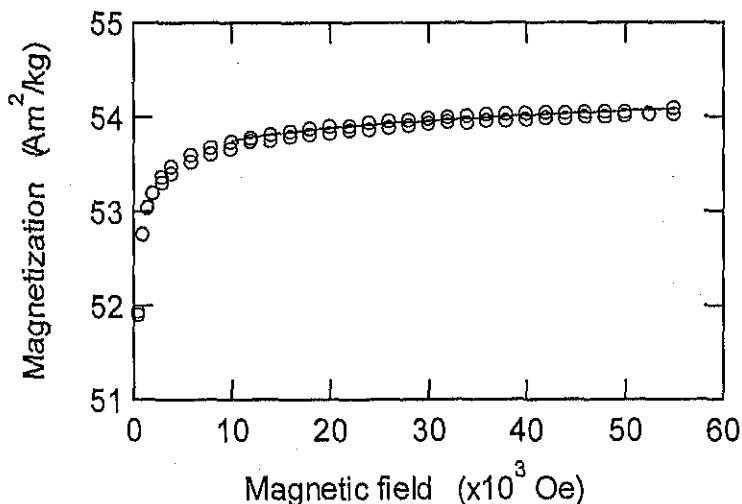
Depth profiles of oxygen in the nano-crystal films prepared on Si wafers were measured with AES. Figure 2(a) shows the result for the sample without Ag coating and one for the sample with vacuum deposited Ag protection layer in a load lock chamber is shown in Fig.2(b). In a latter case, the Ni nano-crystals are not directly exposed to the air. In the present preparation condition, the oxygen content is found to be around 5% and there is small difference in both samples with and without protection layer. This means the nano-crystal film has small portion of pores and degree of oxidization dose not proceed after the preparation. The oxygen concentration did not change so much through annealing up to 350 °C. It is noted that high oxygen concentration only in the surface region was detected in a non-coated Ni nano-crystal prepared in a condition with lower pressure difference between the evaporation and deposition chambers. The magnitude of saturation magnetization also supports this low degree of oxidization.(9) A small particle with 10 nm in diameter has the ratio of approximately 10% of interface atoms to whole atoms under the assumption of one mono-layer of interface region. The degree of oxidization, 5 %, suggests that the oxygen atoms do not fully cover the surface.



Coercive forces of the Ni nano-crystals obtained from magnetic field dependence of magnetization are shown in Fig. 3 and are ranged from 10 to 80 Oe. The data were fitted to a test function of D^δ and $\delta=5.9$ was obtained. The coercive force derived from the RAM(4) is expressed as follows;

$$H_c = p_c \frac{K_r^4 \cdot D^\delta}{M_s \cdot A^3} \quad (1)$$

Here, K_r , M_s , A and p_c are a local anisotropy constant, saturation magnetization, an exchange stiffness constant



and constant factor, respectively. The present coercive forces are almost proportional to D^6 relation and the relationship agrees well with the RAM. Since a magnitude of P_c is roughly ranged from 0.2 to 2 in the previous report(4), we can estimate the value of K_r to be $1.9\sim 3.5 \times 10^4 \text{ J/m}^3$ (in case of $P_c=1$, $2.3 \times 10^4 \text{ J/m}^3$).

From the RAM, saturation process of magnetization in a middle range magnetic field is also affected by the nano-structure and is expressed as follows(11);

$$M = M_s \left[1 - \frac{1}{15} \left(\frac{H_s}{H} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (2)$$

Measured magnetization data for GDM Ni nano-crystals were fitted to the sum of eq.(2) and a linear term of the magnetic field. Figure 4 shows a saturation curve for a Ni nano-crystal where the linear part in the magnetization curve is subtracted. A solid line expresses the result of fitting with parameters of H_s and M_s . H_s is given as a function of a local magnetic anisotropy constant, K_r (6) which is deduced from the magnitude of H_s to be K_r of $3.2 \times 10^4 \text{ J/m}^3$.

Magnitudes of the local magnetic anisotropy constants deduced from two ways were larger than that of bulk Ni, $5.7 \times 10^3 \text{ J/m}^3$. A few origins are proposed to explain the magnitude of the anisotropy. The stress can induce an additional anisotropy, however if it is a coherent uniaxial anisotropy, H_c may have D^3 dependence on the grain size.(5) Another possibility is that averaging of local anisotropy is weakened by the nature of interface region. When the interface region includes oxygen atoms, nonmagnetic impurities and vacancies, these can be an origin of the decrease in the exchange coherence length and averaging effect is suppressed. The oxide formation at the interface often causes an exchange anisotropy. From the preliminary magnetization measurement of as-prepared sample, H_c increased to 60 Oe at 4.2 K, however MH loop did not shift after magnetic field cooling from room temperature at 0.5 T. This fact suggests that the influence of oxygen on the magnetic properties is not large in the present nano-crystal and also supports the low oxidization feature of this fabrication technique. It is noted that a clear hysteresis loop shift was observed in a compaction nano-crystals.(6) Another possibility is that the small amount of oxygen atoms between grains may decrease the magnitude of the exchange stiffness, A . In this case, the local anisotropy can be the same order of bulk according to eq.(1). Further detailed structural analysis and experiments related to magnetic coherence are desired to elucidate clearly.

Figure Captions

Figure 1. X-ray diffraction patterns of Ni nano-crystals prepared with GDM. As-prepared samples were thermally annealed up to 350 °C for 30 min.

Figure 2. Results of Auger spectroscopy in Ni nano-crystals prepared with GDM. (a) without Ag overlayer and (b) with Ag overlayer.

Figure 3. Coercive force of Ni nano-crystals prepared with GDM. Solid line in the figure denotes D^6 dependence.

Figure 4. Magnetization process of Ni nano-crystals at room temperature. The sample was prepared with the condition of 1400 °C of hearth temperature and 1 atom of evaporation chamber pressure. Solid line in the figure is a fitting result based on the eq. (1) in the text.

References

- [1] Gleiter H, Prog. Mater. Sci. 1989;33:223.
- [2] Yoshizawa Y, Ogawa S Yamauchi K, J. Appl. Phys., 1988;64:6044,
- [3] Makino A, Inoue A, Mastumoto T, Nanostructured Materials 1999;12:825
- [4] Herzer G, IEEE Trans Magn, 1990;MAG-26:1397.
- [5] Suzuki K, Cadogan J M, Phys. Rev. 1998;B58:2730, Suzuki K, Herzer G, Cadogan J M, J. Magn. Magn. Mater. 1998;177-181:949.
- [6] Löffler J F, Meier J P, Doudin B, Ansermet J-P, Wagner W, Phys. Rev. 1988;B57:2915
- [7] Kashu, S., Fuchita, E., Manabe, T. and Hayashi, C., Jpn. J. Appl. Phys. 1984;23:L910.
- [8] Kita E., Shiozawa K., Sasaki Y., Iwamoto Y. Tasaki A., IEEE Trans. Magn. 1996;MAG-32:4487
- [9] Sasaki Y, Hyakkai M, Kita E, Tanimoto H, Tasaki A, Nanostructured Materials, 1999;12:907.
- [10] Tanimoto H, Sakai S, Otsuka K, Kita E, Mizubayashi H, submitted to Acta Materialia.
- [11] Chudnovsky E M, Saslow W M, Soreta R A, Phys. Rev. 1986;B33:521

(22)

金ナノ結晶の塑性変形機構

筑波大院、筑波大・物質工¹、筑波大・理工² 大塚浩成、境誠司、谷本久典¹、水林博¹、喜多英治²

【目的】 平均結晶粒径が数 10nm のナノ結晶では結晶粒界に関する原子割合が数 10%に達するため、ランダムな原子配列を有する結晶粒界の性質が物性に大きな影響を与えていることが推測される。一方、ランダム構造のアモルファス材では $\sim 10^{-3}$ の歪域において、歪の増大に伴い見かけの弾性率が増大し、その様子が温度に依存しないという特異な力学特性が報告されている。本研究の目的は弾性率の温度・歪振幅依存性を金ナノ結晶について調べ、アモルファス合金との比較から、ナノ結晶の変形機構を検討することである。

【実験方法】 ガスデポジション法により、金の理論密度の99.8%、平均結晶粒径30nmの高密度金ナノ結晶を作製し、電磁駆動による大振幅横振動法及び引張り試験等により力学特性の歪振幅依存性を評価した。

【考察・結果】 右図に大振幅横振動法により測定した、金ナノ結晶の各温度における共振振動数 f の歪振幅依存性を示す。ここで、みかけのヤング率 E は f^2 に比例する。いずれの温度においても歪振幅の増大とともに f は減少を示し、また、181Kよりも高温ではその減少の程度が大きくなる。後者の温度依存性は200K以上では、引張り試験においてヤング率が急激な減少を示すことや、弾性緩和が観察されることに対応すると考えられる。これらのことより、ナノ結晶とアモルファス合金ではその変形機構が異なると推測される。

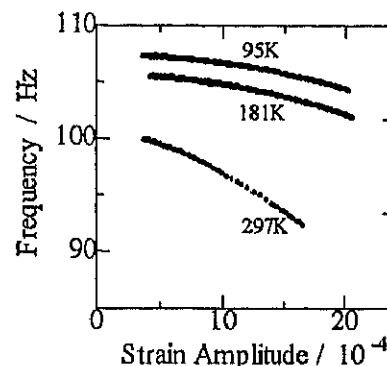


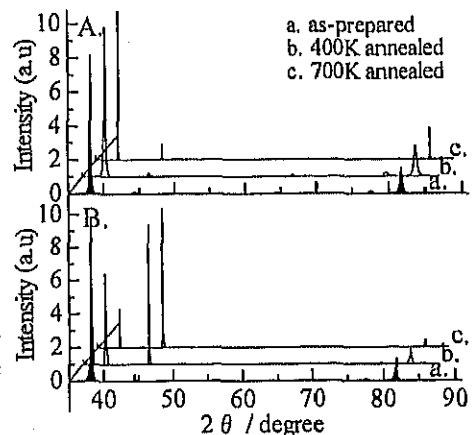
図 金ナノ結晶の共振周波数の歪振幅依存性

(S₂・53) 超微粒子堆積速度による金ナノ結晶の物性変化筑波大・物質工, 物理工¹ 境 誠司(院), 大塚浩成(院), 谷本久典, 喜多英治¹, 水林 博

緒言 ガスデポジション法では数 10nm 径の超微粒子を連続的に堆積させてナノ結晶材を形成するため、超微粒子の堆積速度(DR)を任意に変化させることが出来る。今回、約 0.7~9g/m²sec の範囲で成膜時の DR を変化させて高品質金ナノ結晶試料(相対密度 99%以上)を作製し、力学物性構造の熱的安定性を評価したところ、DR が約 4g/m²sec を境に特性に大きな変化が見られた。X 線回折による組織評価から、DR による内部構造の相違が物性変化の原因であることが明らかになった。

実験 超高純度ヘリウムガス(7N 以上)中で金母材を溶融加熱し、ガス中蒸発で生成した超微粒子を生成後~msec の短時間にガスジェット流に乗せて基板上に噴射、堆積させてナノ結晶材を得た。DR は母材の加熱電力で制御した。試料の力学特性を引張り試験、振動ロード測定及びビッカース硬度測定で評価すると共に真空等時焼鈍(30min)で熱的安定性を調べた。

結果 以下、試料の焼鈍挙動や力学特性が変化する DR:約 4g/m²sec を境に低、高堆積速度側の試料を A-type, B-type と呼ぶ。右図に A-, B-type の試料について、膜表面方向に X 線を入射した際の回折パターン焼鈍による変化を示す。作製状態の試料は DR に依らず強い<111>方位配向を示す。A-type では粒成長が生じる 500K 以上での焼鈍後も<111>配向が保たれるが、B-type では 350K 程度の焼鈍で平均粒径が増大し、焼鈍と共に<100>配向が顕著になる。このことは、A-type の粒成長が既存の結晶粒の成長であるのに対して、B-type ではより低い温度で<100>配向の再結晶核の形成・成長による結晶成長が進行することを示している。さらに、振動ロード測定で見られる 200K 以上での内部摩擦の増大の程度が B-type では A-type の倍以上で、これは粒成長と共に急速に減少すること、ヤング率が A-type ではバルクの約 98%だが、B-type では約 92%と低いことを考えると、B-type の結晶粒界は A-type と比較して高いエネルギー状態にある可能性が高い。作製状態での<111>配向の存在は、堆積後~msec 以下の時間に、界面エネルギーを緩和するように個々の微粒子の再配置が生じることを示唆しており、数居値以上の DR では、同時期に堆積した微粒子間の相互拘束によって微粒子の再配置が制限され、高エネルギーな粒界構造になっていることが考えられる。



低及び高堆積速度(A,B)で作製した金ナノ結晶の X-ray profile の焼鈍変化

(243) スパッタ併用ガス・デポジション法による金属粒子状膜の作製と磁性

筑波大院 大官昌治、赤尾慎吾、酒井達洋
筑波大物質 谷本久典、筑波大物工 喜多英治

近年、ナノメートルサイズの構造を有する機能材料が数多く研究され注目を浴びている。ガス・デポジション法 (GDM) はナノ結晶材料作製のひとつの手法であるが GDM とスパッタ装置を同時に稼働させることにより母相金属中に超微粒子を分散させる複合超微粒子膜の作製が可能になる。

今回の実験では Co、Fe 強磁性金属超微粒子をガス中蒸発法により生成し、Ag、Mg 母相金属をスパッタにより成長させた Co-Ag、Fe-Ag、Fe-Mg 粒子状膜を作製した。作製した各試料に対し X 線構造解析、組成分析、磁化測定、メスbauer分光、磁気抵抗測定、電気抵抗の温度依存性、SEM 表面観察等の測定を行った。各試料とも、200~300 Oe 程度の保磁力をもち 2 kOe ほどで飽和することから磁性超微粒子粒径は超常磁性臨界粒径より大きいことが示唆され、飽和磁化の減少及びメスbauer分光の結果からは磁性超微粒子の酸化が考えらる。母相金属を変えた実験においては下の表のように Ag と Mg では磁性金属の酸化度に有意差がみられた。これは母相金属 Mg が選択的に酸化したものと考えられる。また SEM による表面観察では母相金属も微粒子状になっていた。これらのことから酸化は主に試料作製後に起こっていることが推測される。発表では作製した膜の磁気的性質と共に、酸化の原因について報告する予定である。

表. 各試料における酸化の割合

	Fe-Ag(常温基盤)	Fe-Ag(基盤温度 300°C)	Fe-Mg(常温基盤)	Fe-Mg(基盤温度 300°C)
飽和磁化(emu/g)	55	57	187	138
強磁性金属の酸化度	75%	74%	15%	27%

(244) GDMにより作製した強磁性体金属ナノクリスタルの高磁場磁化過程

筑波大院 酒井達洋、赤尾慎吾
筑波大物質 谷本久典、筑波大物工 喜多英治

ナノメートルサイズのグレインから成る物質は称してナノクリスタルと呼ばれ、強磁性体金属ナノクリスタルでは単磁区微粒子の結晶磁気異方性がランダムに分布するため、低保磁力・高透磁率の材料となる。高磁場において磁化が飽和接近していく過程もバルクと異なる挙動を示すことが予想される。

今回は Ni ナノクリスタルをガス・デポジション法(GDM)を用いて作製し X 線構造解析、SQUID による磁化測定を行った。RAM(Random Anisotropy Model)^(*)に基づいた磁化の飽和漸近関数によるフィッティングを行った。(図 1)バルクの結晶磁気異方性定数を用いた解析では、粒径が大きく求まり異方性の平均化が十分取れていないことが示された。MH カーブから実効的な異方性を求めると $K \approx 2 \times 10^5$ (erg/cm³) でありバルク値よりも 1 桁程度大きい値が得られた。また、粒径について X 線構造解析から求めた値との比較を行ったところ 10nm 程度で両者はほぼ一致した。これは製膜プロセスで新たに磁気異方性が生じた可能性を示す。

発表では作製条件と結晶磁気異方性の関係についても報告する予定である。

(*) 参考文献 E. M. Chudnovsky, et al: Pys. Rev. B 33 (1986) 251

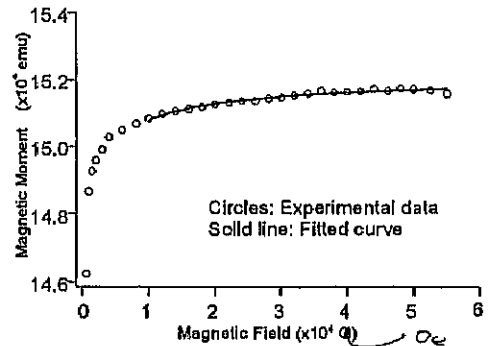


図 1. Ni ナノクリスタルの磁化曲線
フィッティング関数:

$$M = M_s \left[1 - \frac{1}{15} \left(\frac{B_s}{B} \right)^{\frac{1}{2}} \right] + \chi_p B$$

(38) GDMにより作製した強磁性体金属ナノクリスタルの磁性

筑波大院 酒井達洋、学生 塚原尚希
学際領域セ 太田慶新、谷本久典、喜多英治

ナノメートルサイズのグレインから成る物質はナノクリスタルと呼ばれ、強磁性体金属では単磁区微粒子の結晶磁気異方性がランダムに配向するため、低保磁力・高透磁率の材料を得ることができる。また高磁場において磁化が飽和と接近する過程も粒径に応じた挙動を示すことが(RAM)Random Anisotropy Model^(*)により予想される。

我々のグループではガス・デポジション法(GDM)を用いてナノクリスタルを作製しているが、作製条件を変えることで粒径を大きく変えることは難しかった。今回、超微粒子の粒径制御の試みとして熱処理を行いX線構造解析、VSMおよびSQUIDによる磁化測定を行った。熱処理前の粒径は約9nmで保磁力は120eであった。熱処理温度150℃では保磁力(Hc)・粒径(D)ともに加熱時間による変化はあまり顕著ではない。250℃、300℃ではHc、Dともに~5分で大きく変化し、その後の変化はごく僅かであった。熱処理温度が高いものほど保磁力が大きくなりその変化が顕著に現れた(図)。RAMからナノ結晶の保磁力と粒径の関係として $Hc \propto D^3$ が導かれている。現在までに得られたデータは概ねこの関係式に一致している。しかしDの測定範囲が狭いため確定するまでには至っていない。また熱処理による歪みの緩和や粒径変化を通じて磁気異方性に変化が現れることが予想され現在解析中である。

(*) E. M. Chudnovsky, et al: Pys. Rev. B 33(1986)251

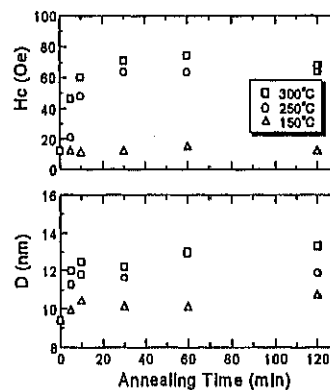


図. 熱処理時間による保磁力および粒径の変化

(39) ガスデポジション法による金属ナノクリスタルの酸化制御

太田慶新、酒井達洋、塚原尚希、川端章夫、村上裕彦、喜多英治 筑波大学先端学際領域研究センター

(目的) ガスデポジション法によって金属ナノクリスタルを生成する場合、金属単体が蒸発原料として用いられてきた。ここでは、蒸発場に高温フィラメントを導入し、フィラメントの温度を制御することにより、蒸発原料であるアルミナからアルミニウムあるいはその酸化物の超微粒子を選択的にそして交互に生成・成膜できたことを報告する。

(方法) カーボン坩堝に純度 99.7%のアルミナロッドを入れ、2気圧のHeガスの中で、インダクション加熱により約1380℃までに加熱するとともに、カーボン坩堝のすぐ上方に設置されたタングステンフィラメントを通電加熱で加熱した。高温フィラメントによって加熱されたHeガスおよびその中の蒸発物が上方の搬送パイプを通過して基板に堆積した。

(結果) 得られた膜の組成をEDXで調べた結果、フィラメント温度が高いときは金属アルミが体積され、低いときはアルミナが体積されたことがわかった。光顕観察では、図1に示したように、体積した突起状の金属アルミ膜は金属光沢を示し、アルミナ膜は半透明白色を示した。

(考察) 酸化アルミからアルミへの精錬法はほとんど電解法に頼ってきたが、本報告の方法によってアルミの新しい精錬法が示された。



図1 突起状膜アルミナ(左)とアルミ(右)

(S1・37)

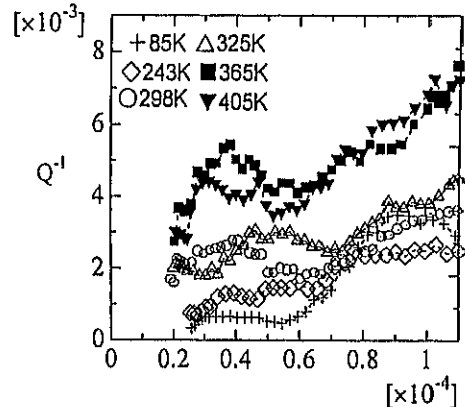
金ナノ結晶材料の弾性挙動(II)

筑波大 院生^A 物質工^B 物理工^C 大塚浩成^A 境誠司^A 谷本久典^B 水林博^B 喜多英治^C

【目的】これまでに我々は、ガスデポジション(GD)法で作製した高密度金ナノ結晶における引張試験(歪速度 $\sim 10^{-4}/\text{sec}$ 、歪 $\varepsilon \sim 10^{-2}$)及び振動リード法(共振周波数 $\sim 400\text{Hz}$ 、 $\varepsilon \sim 10^{-6}$)による弾性測定から、金ナノ結晶の弾性率が測定周波数や歪域あるいは温度で変化することを報告してきた。更に、超微粒子の堆積速度(DR)を約 $0.7\sim 9\text{g}/\text{m}^2\text{sec}$ の範囲で変化させて高密度金ナノ結晶を作製したところ、DRが約 $4\text{g}/\text{m}^2\text{sec}$ を境に力学的性質や熱的安定性大きな変化が観測された。このことは、作成条件によって異なる結晶粒界状態を持つ試料が作製できることを示唆する。本研究の目的は、金ナノ結晶の弾性特性の測定環境及び作製条件による変化について調べ、ナノ結晶の弾性挙動を支配する要因及び粒界の微視的構造に関する知見を得ることである。

【実験】超高純度ヘリウムガス(7N以上)中で金母材を熔融し、ガス中蒸発で生成した超微粒子を生成後 \sim 数 msecの短時間内にガスジェット流に乗せて基板上に噴出、堆積させて高密度金ナノ結晶材(相対密度99%以上)を得た。DRは母材の加熱電力により制御した。ここでは特に $\text{DR} < 4\text{g}/\text{m}^2\text{sec}$ (type-L)と $\text{DR} > 4\text{g}/\text{m}^2\text{sec}$ (type-H)に対して静電式振動リード法により $\varepsilon \leq 10^{-4}$ における弾性率(E)及び内部摩擦(Q^{-1})の歪振幅(ε)依存性及びその温度変化を調べた。

【結果・考察】右図に type-L の試料に対して行った静電駆動式振動リード法による Q^{-1} の ε 依存性を示す。type-L の Q^{-1} は85Kにおいて ε が増大するとともに僅かに増加を示した。室温以下の測定では Q^{-1} の ε 依存性に大きな変化は見られず、室温 $\sim 325\text{K}$ では、 Q^{-1} の ε 依存性が少し強くなる位である。しかし、365K以上では測定歪域全体に渡って急な Q^{-1} の増大が見られており、325K以下の Q^{-1} の ε 依存性と異なる様相を示す。一方、type-Hの同様の測定では室温より低い温度において同様な Q^{-1} の ε 依存性の様相変化が見られた。これらより、GD法で作製した金ナノ結晶試料の弾性挙動は、 Q^{-1} が小さく低温で支配的なモードと Q^{-1} が大きく高温で支配的なモードが存在することが考えられる。また、type-H試料はtype-L試料よりも低い温度で粒成長し始めることから、type-H試料では熱的に不安定な高エネルギー粒界が主であり、その為にtype-L試料よりも低温で変形挙動が遷移した可能性がある。講演では、 $\varepsilon \sim 10^{-3}$ における弾性率及び内部摩擦の ε 依存性の結果と併せて金ナノ結晶の弾性挙動について述べる。

図 金ナノ結晶における Q^{-1} の ε 依存性

(123)

GDMにより作製した強磁性体金属ナノクリスタルの磁性

筑波大院[○]塚原尚希、酒井達洋

学際領域セ 太田慶新、谷本久典、喜多英治

ナノメートルサイズのグレインから成る物質は総称してナノクリスタル (ナノ結晶) と呼ばれ、強磁性体金属ナノクリスタルでは結晶磁気異方性主軸がランダムに配向するため、低保磁力・高透磁率材料に注目されている。我々はガス・デポジション法 (GDM) を用いてナノクリスタルを作製しているが、作製条件を変えることで粒径を大きく変化させることは難しかった。今回、超微粒子の粒径制御として熱処理を行い X線構造解析、磁化測定から、単元ナノクリスタルにおける RAM (Random Anisotropy Model)^(*) の検証を試みた。

熱処理前の粒径は約 9nm で保磁力は 120e であった。熱処理は、温度を 150°C~350°C、時間を 5分~120分で行った。RAM からナノ結晶の保磁力と粒径の関係として $H_c \propto D^6$ が導かれている。一方、単磁区臨界半径より大きいサイズになると $H_c \propto D^{-1}$ が導かれている。図に熱処理により D を変化させた場合の H_c を示す。熱処理温度が 300°C 以下では粒径は 15nm 程度まで増加し H_c も増加する。さらに粒径を大きくすると H_c の減少が始まった。それにより、粒径が単磁区臨界半径より大きくなったことが予測される。また熱処理による歪みの緩和や粒径変化を通じて磁気異方性に変化が現れることが予想され現在解析中である。

(*)G. Herzer: IEEE Trans. Magn. Mag-26(1990)1397

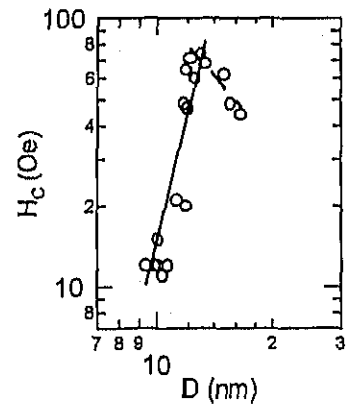


図. 粒径と保磁力の関係