

令和 6 年 6 月 4 日現在

機関番号：24405

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2023

課題番号：20K12497

研究課題名(和文) エネルギーインプラントーションプロセスによる三次元傾斜磁気機能付与と素子応用

研究課題名(英文) Three-dimensional magnetic modification by using energy in-plantation process and its device application

研究代表者

松井 利之 (MATSUI, TOSHIYUKI)

大阪公立大学・国際基幹教育機構 ・教授

研究者番号：20219372

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：各種高エネルギーイオンビーム照射を利用した三次元局所傾斜磁気構造構築技術の開発と新たな動作原理を持つ磁気交換結合素子への展開に関する検討を行なった。加えて設計する三次元磁気構造のキャップ層等の機能を担う、複合ナノクラスター磁性材料に対する物質開発を行った。その結果、磁性薄膜媒体の極表面領域の磁気プロファイルを深さ方向に制御する手法として、クラスターイオンビーム照射が効果的であること、並びに極表面の磁性層を安定化させる手法として、シリカ層に磁性イオンを注入することなどを見出した。これらの手法とマイクロイオンビーム技術との複合化により、三次元局所傾斜磁気構造構築技術構築の可能性が示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

物質表面に三次元磁気構造を人工的に構築する技術の開発とそれを磁気交換結合素子へ展開することにより、従前には無い磁気機能をもつ新奇なデバイスの開発が可能になると推測される。本研究では、高エネルギーマイクロイオンビームとクラスターイオンビーム照射を利用した三次元局所傾斜磁気構造構築技術の開発を目指し、その磁気構造の構築、評価、物質開発に取り組んだ。結果として、深さ方向へボストプロセスで磁気構造を作りこむことが可能な、高エネルギークラスターイオンビーム照射の活用が、効果的であることを見出した。また、その構造評価技術として深さ方向XMCD評価とそのプロファイル解析技術に関して多様な知見を得た。

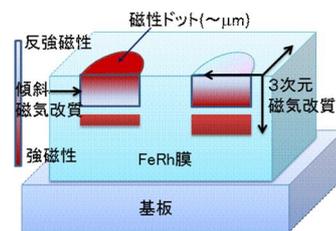
研究成果の概要(英文)：We have tried to develop a fabrication technique for three-dimensional gradient magnetic structures using various types of high-energy ion beam irradiation. Also, their application to magnetic exchange coupling devices with a new principle of operation have been investigated. In addition, we have developed materials for composite nanocluster magnetic materials, which will be utilized as the cap layer of the designed three-dimensional magnetic structure. As a result, we found that cluster ion beam irradiation was an effective method to control the magnetic depth profile of the ultra-surface region of magnetic thin film media, and that magnetic ions are implanted into the silica layer to stabilize the magnetic layer on the polar surface. The combination of these techniques with micro-ion beam technology, suggests the possibility of constructing a three-dimensional locally graded magnetic structure.

研究分野：磁気物性，高エネルギー粒子線照射

キーワード：照射誘起強磁性 クラスターイオンビーム イオン注入 磁性ナノ粒子

1. 研究開始当初の背景

我々は、FeRh 合金に対し高エネルギーイオンビームを照射した結果、本来反強磁性を示す室温近辺の温度においても、強磁性磁気秩序が安定となることを見出すなど、一次磁気相転移に起因する磁気秩序状態がイオンビーム照射により著しく影響をうけることを明らかにしてきた。本研究では、上述した成果に基づき、イオンビーム照射を FeRh の磁気状態を制御する新たなパラメータとして認識した上で、それらが FeRh の磁気秩序状態また磁気相転移挙動に及ぼす影響を定量的に把握し、FeRh 膜の厚さ方向と面内方向に対して、ナノスケールで 3 次元局所傾斜磁気構造を作製する手法を開発することができるとの考察に基づいたものである。



2. 研究の目的

本研究は、高エネルギーマイクロイオンビームとクラスターイオンビーム照射を利用した 3 次元局所傾斜磁気構造構築技術を開発し、新たな動作原理を持つ磁気交換結合素子へ展開するという新規な磁気応用機能開拓を行うことを目的とする。マイクロイオンビーム照射とクラスターイオンビーム照射技術の更なる高度化によって、マイクロ～ナノスケールで弾性はじき出しエネルギーを試料に付与し、これまでに類を見ない 3 次元局所傾斜磁気構造作製技術の構築を目指すとともに、反強磁性 - 強磁性メタ磁気相転移を示す FeRh 合金に対し、描画機能を持つ高エネルギーマイクロイオンビーム照射を利用したマスクレスナノスケール局所磁気構造作成技術と、クラスターイオン照射による極表面領域での深さ方向への傾斜磁気機能改質技術を融合する技術開発を行うことを目指す。合わせて、磁気構造の作成に際し効果的に機能するキャップ層やボトム層となりうる物質の開発も試みる。

3. 研究の方法

予備実験の成果も活用しながらクラスターイオンビーム照射による深さ方向に対する傾斜的磁気機能付与プロセスの定量的評価を進め、上述の課題 a の解決に取り組み、磁気構造デザインのための指針を確立することを目的とした C クラスターイオンを用いた照射誘起強磁性材料に対して、放射光を用いた深さ分解 X 線磁気円二色性 (XMCD) 測定実験に関する評価を実施し、クラスターイオンサイズ、エネルギー等に対する照射誘起強磁性の定量的解析を進めた。これらの実験を継続することで、異なるイオン種、クラスターサイズ、エネルギーに対しても定量的な評価を実施し、磁気ナノ構造作製指針を確立することに取り組んだ。また、キャップ層等の物質開発においては、シリカ層に多様な条件並びにイオン種を高エネルギーで注入することによる構造と磁性の制御に取り組んだ。

4. 研究成果

(1) クラスターイオン照射した FeRh 薄膜の XMCD による深さ方向磁性改質

FeRh 合金は、室温付近で一次磁気相転移を示し低温での反強磁性状態から強磁性状態へと変化する。我々は、この FeRh 合金にイオンビームを照射し弾性はじき出しエネルギーを付与することで、室温以下で安定な反強磁性状態から強磁性状態へと変化させることを明らかにした。また、イオン照射による磁性変化は、イオンとターゲット原子との弾性的相互作用による付与エネルギー密度で大まかには記述できることも示してきた。しかし、最近の Au クラスターイオン照射の実験結果によると、同じ速度で同じ個数の Au イオンを照射した場合でも、Au₃ クラスターイオン照射のほうが Au 単原子イオン照射よりも FeRh 合金の磁性を大きく変化させること等が判明した。本研究では C₂, C₄ クラスターイオンと C₁ 単原子イオン照射を行った試料の、深さ分解 XMCD 実験を行うことで、クラスターイオン効果の定量的な把握を行った。の結果との比較を試料表面からの深さ方向の観点で行った。

イオンビームスパッタリング法を用いて Fe₅₀Rh₅₀ 合金薄膜の作製した。これらの FeRh 試料に、高崎量子応用研究所のイオン照射施設において、0.5MeV の C₁ 単原子イオン、1 MeV の C₂, 2MeV の C₄ クラスターイオンの照射を行った。なお、各々の照射において、照射された C 原子の総数、単位時間あたりに照射される C 原子数、C 原子 1 個当たりの速度といった照射パラメータは同一

となるように照射条件を定めた。また、照射量は $1.5 \times 10^{14} / \text{C} \cdot \text{cm}^2 \sim 4.5 \times 10^{14} / \text{C} \cdot \text{cm}^2$ とした。照射後の試料は、SQUID 磁力計による磁気測定、また、高エネルギー加速器研究機構 PF-BL16A において深さ分解 XMCD (X 線磁気円二色性) 測定による磁性評価を行った。

未照射及び C1, C2, C4 照射を行った試料における Fe 原子 1 個当たりの磁気モーメントの検出深度依存性を右上図に示す。尚、磁気モーメントは XMCD スペクトルからサムルール解析を行い求めた。照射した C 原子の個数などが同一にも関わらず、単原子イオン照射とクラスターイオン照射では磁気モーメント絶対値が異なることが理解できる。

さらにこれらの結果に対し、図 2 で記載したクラスターイオンビームの弾性的付与エネルギーの深さ方向異存性を仮定した場合、これに基づく深さ方向の磁気モーメントの層解析を行った結果得られる、磁気モーメントプロファイルは XMCD 測定から得られた、深さ方向の磁気モーメント解析と等しいことが理解できた。以上の結果より、極表面領域 (表面から 2 nm の領域) において、C1 単イオン照射では深さ方向に対して単一にエネルギーを付与するのに対し、C2 クラスターイオン照射では、C1 単イオン照射とは異なる方法でエネルギーを付与し、ある深さでピークを迎える形でエネルギーを付与することが明らかになった。また C4 クラスターイオンの方が、より表面側にそのピークを持つことを明らかにすることができた。

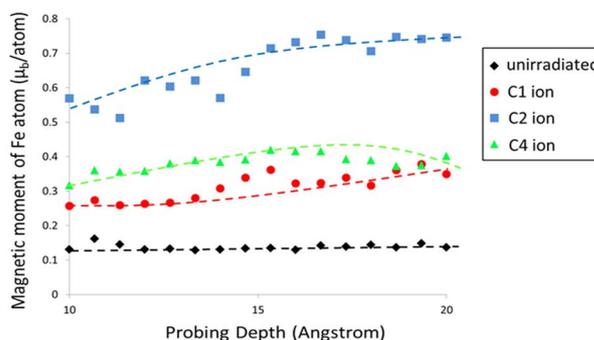


Fig.1 Probing depth dependence of magnetic moment of Fe atom for unirradiated and irradiated samples under the fluence of $1.5 \times 10^{14} \text{ C/cm}^2$

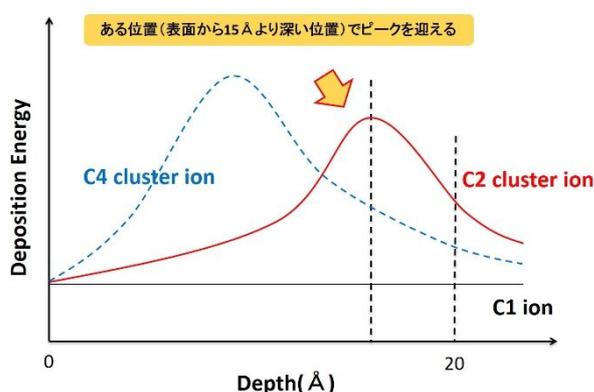


Fig. 2 Depth profile of deposited energy of cluster ion

(2) 磁性、非磁性イオン注入材の構造制御

金属材料はナノサイズ化することでその量子サイズ効果などからバルク金属とは異なる性質を発現する場合があります。その特性は形状、構造、合金状態などにも依存することが知られている。金属ナノ粒子の合成には多くの方法があるが、イオン注入法は固体内に金属イオンを照射し合成する手法である。一般的に、イオンビームを固体に照射注入しても照射中の拡散が起こらない限り集合体は形成しない。しかし SiO₂ ガラスなどで特定の条件で照射中の短距離拡散によって微細なナノ構造体が形成することがわかっている。また、形成する構造体は必ずしも平衡状態ではなく、照射パラメータの制御によって特異な構造体合成も可能である。これまで我々の研究では、室温で固溶しない複数のイオン照射により合成した構造体の複合状態が照射条件に依存することを示してきた。今回、触媒や磁性材料としても期待される室温で固溶しない Ag と Co を同一の SiO₂ に順番に照射し、順番を入れ替えて照射した場合の構造体の形態および光吸収特性について評価した。

ターゲットには 5mm x 5mm x 1mm の透明な高純度アモルファス SiO₂ 試料を使用し、量研機構高崎 TIARA にて Ag および Co イオンの照射注入を行った。照射エネルギーはイオン堆積深さが等しくなるよう計算により Ag-380keV と Co-200keV でそれぞれ $6 \times 10^{16} / \text{cm}^2$ の照射を行った。照射は同じ条件で Ag Co と Co Ag の 2 通り (以下、照射順に従って CoAg, AgCo と呼ぶ) の順序での照射を行った。照射試料は分析型-走査透過電子顕微鏡 (STEM-EDX) 観察、可視光近赤外吸光度測定 (UV-vis)、X 線回折 (XRD) および高エネルギー加速器研究機構 (KEK) の BL-27A, B において X 線光電子分光 (XPS) と Co 吸収端における X 線吸収微細構造解析 (XAFS) を行った。

TEM 観察から照射順により生成している粒径に違いが見られた。それらの EDS 分析からいずれの照射順でも Ag が集合体を作るが、CoAg は Ag と同堆積位置に Co が偏析した形態となっていた。一方、AgCo では Co の偏析は確認できなかった。UV-vis 測定から、いずれの照射順でも Ag, Co それぞれの単体イオン照射注入とは異なる光吸収特性をもち、二重イオン照射注入によって SiO₂ 内の生成粒子の電子状態が変化したことが分かった。この特性は CoAg と AgCo においても異なることを明らかにした。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Iwase A., Fukuda K., Saitoh Y., Okamoto Y., Semboshi S., Amekura H., Matsui T.	4. 巻 132
2. 論文標題 Structure and magnetic properties of Fe nanoparticles in amorphous silica implanted with Fe ions and effect of subsequent energetic heavy ion irradiation	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 163902 ~ 163902
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0102438	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Hori F., Morikuni Y., Obayashi H., Iwase A., Matsui T., Kaneno Y., Wada T., Kato H., Ishikawa N.	4. 巻 535
2. 論文標題 Change in local structure and hardness in the amorphization process of Zr45Cu45Al10 alloy by heavy ion irradiation	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms	6. 最初と最後の頁 11 ~ 14
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.nimb.2022.11.007	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Iwase A., Yoneda K., Ishigami R., Matsui T.	4. 巻 515
2. 論文標題 Restoration of ion beam irradiation induced metastable magnetic states and lattice structures of FeRh thin films by heat treatments at elevated temperatures	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Magnetism and Magnetic Materials	6. 最初と最後の頁 167286 ~ 167286
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jmmm.2020.167286	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Matsuo S., Iwase A., Matsui T., Yagura R., Yamada T., Taguchi N., Tanaka S., Semboshi S., Hori F.	4. 巻 549
2. 論文標題 Structure of nanoparticles in amorphous SiO2 by sequential implantation with Co and Ag ions	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms	6. 最初と最後の頁 165278 ~ 165278
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.nimb.2024.165278	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計14件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 7件）

1. 発表者名 山田智子, 田口昇, 田中真悟, 岩瀬彰宏, 松井利之, 千星聡, 堀史説
2. 発表標題 多重イオン照射によるアモルファスガラス中での金属ナノ粒子複合化制御
3. 学会等名 ナノ学会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 F. Hori, Y. Morikuni, H. Obayashi, A. Iwase, T. Matsui, Y. Kaneno, T. Wada, H. Kato, N. Ishikawa
2. 発表標題 Local structure and hardness change in the amorphization process of ZrCuAl alloys by heavy ion irradiation
3. 学会等名 SHIM & ICACS (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 H. Obayashi, A. Iwase, Y. Kanen T. Matsui, T. Wada, H. Kato, N. Ishikawa, F. Hori
2. 発表標題 Changes in microstructure and hardness of Ni-Zr alloy by heavy ion irradiatio
3. 学会等名 MRS-J (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 A. Iwase, R. Ishigami and T. Matsui
2. 発表標題 Control of antiferromagnetic-ferromagnetic transition temperatures of FeRh intermetallic compound by combination of energetic ion irradiation and high temperature heat treatment
3. 学会等名 MRS-J (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 岩瀬彰宏, 石神龍哉, 松井利之
2. 発表標題 イオンビーム照射と熱処理によるFeRhの反強磁性 - 強磁性転移温度の制御
3. 学会等名 日本物理学会 (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 T. Yamada, A. Iwase, T. Matsui, M. Maekawa, A. Kawasuso, N. Taguchi, S. Tanaka and F. Hori
2. 発表標題 The optical property of nanocomposites formed by Ag and Ni dual ions implantation in SiO ₂ glass
3. 学会等名 Materials Research Meeting MRM2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山田智子, 岩瀬彰宏, 松井利之, 堀史説, 千星聡, 石川法人, 斎藤勇一, 前川雅樹, 河褔厚男, 雨倉宏
2. 発表標題 SiO ₂ ガラスへの多重イオン照射による金属ナノ粒子変形と特性
3. 学会等名 ナノ学会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山田智子, 岩瀬彰宏, 松井利之, 前川雅樹, 河褔厚男, 堀史説
2. 発表標題 二重イオン照射によるSiO ₂ 内 Ag-Ni 複合粒子合成における微細構造の照射順序効果.
3. 学会等名 日本金属学会秋期大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山田智子、岩瀬彰宏、松井利之、前川雅樹、河福厚男、千星聡、田口昇、田中慎吾、堀史説
2. 発表標題 二重イオン照射順序制御によるSiO ₂ 固体内Ag-Niナノ構造体の微細構造変化
3. 学会等名 日本金属学会春期大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山田智子
2. 発表標題 アモルファスSiO ₂ へのイオン注入制御による Ag-Ni複合粒子の微細構造
3. 学会等名 2021年金属学会春季後援会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 S.Matsuo, T.Matsui, A.Iwase, T.Yamada, S.Semboshi, N.Taguchi, S.Tanaka, F.Hori
2. 発表標題 Formation of metal nanocomposites in amorphous SiO ₂ by multiple irradiation of Ag and Co ions
3. 学会等名 REI20 20th Int. Conf. on Radiation Effects in Insulators (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 T.Yamada, T.Matsui, A.Iwase, N.Taguchi, S.Tanaka, S.Semboshi, F.Hori
2. 発表標題 The effect of implantation sequence on nanocomposite formation by Ag and Ni ions implantation into SiO ₂
3. 学会等名 REI20 20th Int. Conf. on Radiation Effects in Insulators (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 松尾駿之介、岩瀬彰宏、松井利之、田口昇、田中真悟、千星聡、堀史説
2. 発表標題 AgとCo二重イオン照射注入によるSiO2中での金属ナノ複合化
3. 学会等名 日本金属学会秋季大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 松尾駿之介、岩瀬彰宏、松井利之、田口昇、田中真悟、千星聡、堀史説
2. 発表標題 SiO2へのAgおよびCo二重イオン照射注入による生成粒子の照射順序依存性
3. 学会等名 日本金属学会春季大会
4. 発表年 2024年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担 者	堀 史説	大阪府立大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授	
	(HORI Fuminobu)		
	(20275291)	(24403)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------