

称号及び氏名	博士（工学） 小杉 晋也
学位授与の日付	2011年3月31日
論文名	「Fe-Rh合金の高エネルギー荷電粒子ビームによる 磁性改質の研究」
論文審査委員	主査 岩瀬 彰宏 副査 高杉 隆幸 副査 奥田 修一 副査 松井 利之 副査 堀 史説

論文要旨

医療への応用などにとどまらず各種放射線は、無機材料に関連する産業においても多く用いられており、たとえばイオン照射による半導体の異種物質埋め込みなどに使われている。一方、学術的な面では、粒子線照射の基礎的な過程であるエネルギー損失や多重散乱理論など多くの研究知見が得られている。これらのイオンによる現象を記述するパラメータとして単位長さあたりに失うエネルギーを用いる。これを、物質の阻止能という。阻止能のうち弾性衝突によるものを核的阻止能（nuclear stopping power）、非弾性衝突によるものを電子的阻止能（electronic stopping power）という。通常、阻止能というのはこれらの和を示している。阻止能は、固体に照射される粒子線の速度や電荷が変化することによって系統的に変化する。このことは、荷電粒子照射によって固体中に付与するエネルギーを精密に制御できることを意味しており、このエネルギーを材料の創製や改質に使えないかというアイデアに繋がる。

さて、固体内で以上のような相互作用を起こす高エネルギー荷電粒子線を金属材料などの固体に照射することによって期待される現象の1つに、極微小領域に大きなエネルギーを瞬間的に付与できることが挙げられる。それによる固体の構造や物性変化は、エネルギーの散逸された極微小領域のみで起こることが期待される。このことは従来の材料加工プロセスでは実現が困難である。また、荷電粒子の中でも、高エネルギー粒子線照射は、エネルギー、イオン種、照射量、照射温度、照射レートなどの多くの制御可能な照射パラメータを持っている。これらの照射パラメータを適切に制御することによって、材料中に付与されるエネルギー密度などのコントロールが可能になる。イオン照射の中でも大きな電荷をもつ高エネルギーイオン照射の場合は、材料内の原子核や電子との強いクーロン相互作用の結果、ビームパスの周辺に、高密度格子励起や電子励起を起こすことが可能であり、その結果、

固体は「超高温状態」、「超高压状態」になり、その状態が室温においても凍結される。従って、従来の方法では実現しえなかった熱的に非平衡な状態を常温・常圧で実現することができる。このような、高エネルギーイオン照射効果の局所的な高密度エネルギー付与を利用して、材料の様々な性質を制御することは、材料科学研究において新たな領域を拓くものである。

本論文で取り上げるのは、高エネルギー荷電粒子照射による Fe-Rh 合金の照射特性の基本的な知見を得ることと、照射によるエネルギー付与を利用した磁性改質である。Fe-Rh 合金は磁性的性質から見てきわめて興味深い物質である。Fe-Rh 合金は等比組成付近では B2(CsCl)構造をもつ規則合金であり、室温付近において反強磁性から強磁性への一次相転移を示す。このとき結晶構造は B2 構造のまま変わらないが、体積が約 1%増加する。また、キュリー温度である 670K を超えると強磁性から常磁性となり二次磁性相転移を起こすことも知られている。このように、Fe-Rh 合金は、温度の変化に伴い磁性的に、一次相転移、二次相転移を示すため、計測、制御素子としての応用に注目されている

本研究では、これまで行ってきた Fe-Rh 合金の放射線を用いた磁性改質研究をさらに進展するべく、Fe-Rh バルク合金に対して、広いエネルギー領域を持つ粒子線照射(数 MeV の電子ビームと 180keV から 200MeV のイオンビーム)による結晶構造、磁性特性変化を調べ、高密度エネルギー付与がどのような変化を与えるかについて検討する実験の結果や Fe-Rh 合金薄膜を用いた照射実験を行うことによって、イオン照射による照射誘起強磁性発現メカニズムに関する知見や新しい材料加工プロセスになりえることなどを示している。

本論文は、6 章で構成されており、各章の概要は以下の通りである。

第 1 章では、高エネルギーイオンビームによる高密度エネルギー付与効果が物質に与える効果について、その基礎的な知見とそれに関わる研究についての概論を述べ、本研究の意義と目的を明確にした。

第 2 章では、高エネルギーイオン照射によって結晶構造や原子配列がどう変化するかについての基礎的な知見を得るために、もっとも単純な形態の格子欠陥であるフレンケル対を生成する 0.5MeV から 2MeV というエネルギー領域での電子線照射を行い電気抵抗変化測定し、Fe 原子のはじき出しエネルギーと Rh 原子のはじき出しエネルギーを分離して求めた結果について示す。はじき出しエネルギーを定量的に知ることにより、高エネルギー重イオン照射においても格子欠陥生成量の算出を正確に求めることができるようになった。

第 3 章では、高エネルギーイオン照射を室温で Fe-50at.%Rh バルク合金および薄膜試料に対して行い、磁性に関するイオン照射効果を SQUID 磁束計によって評価した結果を示す。本実験により、高エネルギーイオン照射が極低温 20K で強磁性を誘起したことを確認した。さらにイオン種やエネルギーなどの照射特有のパラメータによる変化なども考察した結果、イオン種やエネルギーによらず強磁性を発現することが分かった。この照射誘起強磁性の変化をイオン照射のエネルギー付与プロセスの観点から考察した結果、弾性衝突によるエネルギー付与が支配的な因子であることがわかった。この結果を用いることにより、イオン照射による付与エネルギーを制御することで、磁性を定量的に改質できることが分かった。このことからイオン照射は磁性改質の有用なツールとなりえることが示された。

第 4 章では、イオン照射による強磁性発現の発現メカニズムを解明するために、運動量の関数とい

う観点から SPring-8 において行った磁気コンプトン散乱測定結果を示す。磁気コンプトン散乱測定は 200MeV Xe イオンを照射した Fe-50at.%Rh バルク合金を用いて行った。磁気コンプトン散乱測定の結果から、照射量が増加するとスピン磁気モーメントも増加することがわかった。SQUID による磁化測定結果と磁気コンプトンによる磁化測定結果の比較から、照射によって Fe-Rh 中に誘起される磁性は、軌道由来の成分は小さく主にスピン由来のものであることが判明した。この磁性発現機構がイオン照射によって Fe-Rh 合金中の Fe 原子のクラスタリングによるものかを比較するために、純鉄のスピン磁気モーメントによるスペクトルと比較を行ったところ、Fe の照射促進偏析は否定された。磁気コンプトン散乱測定の詳細な解析を行った結果、運動量 0 の周辺のスペクトル強度が照射により増加した。これは s、p 電子といった遍歴電子も、照射誘起強磁性に寄与していることを示唆するものである。

第 5 章では、高エネルギーイオン照射によって導入された格子欠陥の熱的安定性と磁性の相関を調べるために 100°C から 500°C の各温度で 100 分間熱処理を行った後、20K における磁化—飽和磁化曲線で磁性について評価をした結果について示す。Fe-50at.%Rh バルク合金の結晶構造については KEK—BL27B で広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS) の Fe K 吸収端を用いて結晶構造測定を行った。照射誘起強磁性の熱的安定性は 500°C で磁化は消滅して本来の反強磁性を示し、結晶構造については Fe-50at.%Rh バルク合金が持つ、B2 (CeCl) 構造に回復することがわかった。熱処理時間を 30 分、300 分と変化させても前述と同じ結果が得られた。これにより、照射による磁性改質と熱による磁性改質を組み合わせることで、Fe-Rh の磁性を自由自在に改質する可能性を見出した。

第 6 章では、材料の微細領域改質ツールの一つとしてマイクロイオンビームを用いた 2 次元磁気パターン作製についての実験結果を示す。Fe-50at.%Rh 薄膜試料に対して 10MeV I イオンのマイクロイオンビームを照射した。マイクロイオンビームのビーム面積は $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ であり、照射量算出については第 3 章の実験を用いることで、磁気パターンングに最適なイオン種、最適な照射量を算出することができた。照射後の試料表面の 2 次元磁気パターンの測定は、強磁性領域からの漏洩磁束を利用した磁気力顕微鏡 (MFM) を用いて行った。表面の凹凸を示すトポグラフィ像 (AFM) には何も変化が見られなかったが、MFM 像には明らかなマイクロメートルスケールの 2 次元磁気パターンが確認された。AFM、MFM の測定結果から、照射による磁性改質はマクロな歪や表面状態の幾何的な変化によるものではないことがわかり、イオン照射は微細な磁性改質の新しいツールとなることがわかった。また、第 5 章でも示した熱処理を微細領域に行うレーザーであるとか電子線照射などの技術と組み合わせることで、より幅広い材料作製・改質が行えることを見出した。

第 7 章では、本論文の結論を述べ、本研究で得られた結果を総括した。

審査結果の要旨

高エネルギー荷電粒子照射による局所的な高密度エネルギー付与を利用して、材料の様々な性質を制御することは、マテリアル工学研究において新たな領域を拓くものである。本論文は、高エネルギー荷電粒子照射による Fe-Rh 合金の照射特性や、照射によるエネルギー付与を利用し

た磁性改質を SQUID、放射光による X 線吸収分光法、放射光磁気コンプトン散乱測定などを用いて、基礎的な知見から材料プロセッシングへの応用を目指すことを目的として実施した研究をまとめたものであり、以下のような成果を得ている。

- (1) 電子線低温照射を用いた実験により、高エネルギービームによる照射効果を定量的に議論するために不可欠なはじき出しエネルギー値を Fe,Rh において精度よく求めた。
- (2) Fe-Rh バルク合金および Fe-Rh 薄膜合金の結果から、照射による強磁性の発現には、イオンビームによる弾性的エネルギー付与の過程が支配的であることを見出した。また、このイオン照射誘起強磁性の発現は 1000 個に 1 個の格子欠陥が与えられると、10emu/g の磁化が発現することが結果として得られることが分かり、高照射量において磁化が減少する原因は、照射により結晶構造が非磁性である A1 構造に変化したためと結論づけた。
- (3) 磁気コンプトン散乱測定の結果から、電子スピン由来の磁気モーメントがイオン照射による強磁性発現に主に寄与していることが示された。また s、p などの遍歴電子の照射誘起強磁性への寄与も見出された。
- (4) 高エネルギーイオン照射によって Fe-Rh 合金に導入された磁性や結晶構造の熱的安定性を調べた結果、照射によって強磁性が発現した試料では、200°C から 500°C の範囲で磁性状態は反強磁性に戻ることが示された。高い照射量で磁化が減少している試料では、300°C から 400°C の範囲で一度強磁性が現れ、さらに高い温度での熱処理で反強磁性に戻るが見出された。
- (5) マイクロメートルスケールに大きさを絞ったいわゆるマイクロイオンビーム照射を用いて、最小 $2 \times 2 \mu$ メートルの強磁性領域を周期的に並べた 2 次元磁気パターンニングの作成に成功した

以上の研究成果は、放射線物理と磁性物理という異なった学問領域を横断する学際領域において重要な基礎的知見を与えるものである。また、高エネルギーイオンビームによるエネルギー付与過程と熱エネルギーによる付与過程の組み合わせが、材料の磁気特性を高度に制御・改質出来る事を示したものであり、マテリアル工学分野の学術的・産業的な発展に貢献するところ大である。また、申請者が自立して研究活動を行うのに必要な能力と学識を有することを証したものである。

本委員会は、本論文の審査ならびに最終試験の結果から、博士（工学）の学位を授与することを適当と認める。また、申請者が自立して研究活動を行うのに必要な能力と学識を有することを証したものである。学位論文審査委員会は、本論文の審査ならびに最終試験の結果から、博士（工学）の学位を授与することを適当と認める。