

称号及び氏名 博士（工学） 福住正文

学位授与の日付 平成 18 年 3 月 31 日

論文名 「Fe-Rh 金属間化合物の構造・磁性におよぼす  
高密度エネルギー付与効果の研究」

論文審査委員 主査 岩瀬 彰宏

副査 森井 賢二

副査 奥田 修一

## 論文要旨

近年、材料への高機能、新機能付加の要求は多種・多様化してきている。この要求に応えるため、高機能性・新機能性材料の開発をこれまでにない新しい技術で実現しようとする試みが行われている。このような背景の中、これまでの熱平衡プロセスとは大きく異なる非熱平衡プロセスが着目されている。熱平衡系からはるかに離れた非熱平衡状態では、熱平衡近傍では見られない空間構造と時間変動が現れる。そこで我々は非熱平衡的に物質にエネルギーを与えることで新機能性、高機能性を発現させるために、高速変形、および高エネルギー粒子ビーム照射を利用した材料プロセスの検討を行った。高速変形では無拡散での相変態を誘起させ、熱的に非平衡な相を安定に存在させることが期待される。また、イオンビーム、電子ビームといった高エネルギー粒子を材料に照射することにより、材料中の電子や原子を励起させ、その結果、原子配列に変化を生じさせて、電気・磁氣的性質や力学的性質などの諸物性を高精度で制御することが期待される。特に高エネルギー重イオンによる高密度電子励起が原子変位をもたらす現象は、近年注目を集めており、物質の励起状態に関する基礎的理解において重要であると認識されている。電子励起による原子変位の現象は、しかし、金属材料においては、電子励起状態は多数存在する自由電子によ

ってすばやく緩和するため、その効果は相対的に小さいと言われてきた。しかし、近年の研究により純金属や金属間化合物でも電子励起効果が確認されている。

一方、実用的な観点からの金属材料の放射線による構造・物性変化に関する研究も数多くなされているが、そのほとんどが原子力材料や宇宙材料を対象にしたものであり、放射線による機能劣化とそれの軽減、といった研究である。本研究で取り上げる磁性材料の照射効果の研究においても、これまでは、その結果は保持力や温度特性の低下といったネガティブなものに終わっている場合が多かった。これに対して本研究では、照射により強磁性が発現するという効果を見出しており、ビームによる物質への新磁性機能付加の可能性を示すものである。高エネルギー粒子ビーム照射により強磁性状態が誘起される現象は、今回初めて見出されたものであり、そのメカニズムの解明を目指すことは学術的にも重要なことである。加えて、本研究は粒子線と材料との弾性的相互作用のみではなく、合金の磁性変化に対してビームが物質中で起こす高密度電子励起がどのように寄与するかにも重点をおいており、放射線物性と磁性物理の融合した新たな学術的研究領域として期待できる。

鉄・ロジウム金属間化合物は室温において非常に幅広い組成範囲（20 ~ 50at.%Rh）で B2 型規則構造を安定な相として存在する。すなわち化学量論組成のずれを空孔型欠陥や反構造型欠陥といった構造欠陥を内包することによって B2 型結晶構造を保っていると考えられる。さらに化学量論組成では室温付近で反強磁性—強磁性の磁気相転移が存在し、一方では相図に見られない結晶相が極めて高い応力で誘起されるなど結晶学的にも磁気学的にも非常に興味深い物質であるが、構造—磁性における相関やその形態についての研究はほとんどなされていない。

本研究では高速変形や高エネルギー粒子線照射による高密度エネルギー付与が物質にもたらす新しい現象について、その効果が鉄・ロジウム金属間化合物の結晶構造や電子・磁性状態にどのような変化を与えるかを解明し、特に、磁気状態と局所的な環境変化の相関を議論することで、強磁性発現のメカニズム解明に重要な手がかりをつかむことを目的とした。そのため、鉄・ロジウム金属間化合物に高密度のエネルギーを付与し、構造・磁性について調べた結果、瞬間的・局所的に莫大なエネルギー付与が材料中に原子変位を引き起こし、熱平衡下では起こりえない相変態や強磁性発現を誘起させることが明らかとなった。また、その強磁性を任意の領域へ発現させることができる可能性についても見出した。

本論文は、6章で構成されており、各章の概要は以下のとおりである。

第1章では、高密度エネルギー付与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、非熱平衡にエネルギーを与える手段として、高速変形を行い、変形の運動量や速度が相変態機構にどのような影響を与えるかについて X 線回折（XRD）測定、透過型電子顕微鏡（TEM）観察、陽電子寿命測定によって調べた。その結果、変形の運動量や変形速度に依存して現れる相に違いがあり、運動量が小さいほど、また変形速度が増すほ

ど L1<sub>0</sub> 相の密度が高くなった。また、TEM 観察の結果、高密度の転位網で囲まれた数 100 nm サイズの異なる結晶構造をもった多くの微細結晶を含んでおり、変形によって A1 及び L1<sub>0</sub> 相の双晶構造が顕著に観察された。L1<sub>0</sub> 相とは鉄・ロジウム合金の状態図では熱平衡的に存在しない相であり、変形によるエネルギー付与によって非熱平衡相が出現することが分かった。さらに、Rh 濃度減少に伴う陽電子寿命の増加は、陽電子寿命計算結果を考慮して Rh サイトの原子空孔の増加を示唆していることが分かった。

第 3 章では、鉄・ロジウム合金の基礎的な格子欠陥の挙動について調べるために、低温電子線照射を行い、電気抵抗の変化ならびに陽電子消滅による寿命、ドップラー拡がりを測定した。また、高エネルギー重イオン照射を行った試料において陽電子ビームによるドップラー拡がりを測定し、空孔型欠陥の濃度の算出を行った。固体中の磁氣的性質は結晶構造と密接な関係がある。そのため、結晶構造についての基礎的知見を得ることは磁性変化を究明するのに重要な手がかりとなる。まず、低温電子線照射した試料の電気抵抗の変化を測定し、実験結果を理論式と比較することにより、はじき出しの閾エネルギーを求めた。この結果、粒子線照射によって弾性的に生成される格子欠陥濃度を定量的に求めることができるようになった。また、低温電子線照射後の陽電子寿命測定ならびにドップラー拡がり測定から、照射によって導入された欠陥の形態やその周囲の環境についての情報を得ることができた。まず、電子線照射では、Rh 原子サイトの空孔が多く形成されることが分かった。さらに、高エネルギー重イオン照射による空孔濃度の算出を行ったところ、計算コード TRIM による格子欠陥の濃度算出結果と比較して、はるかに少ない濃度の空孔形成が認められた。このことは、イオン照射によって生じた欠陥の大半は、室温では反構造欠陥として存在することを示すものである。

第 4 章では、電子線照射によるエネルギー付与が鉄・ロジウム金属間化合物の結晶構造や磁性にどのような影響を及ぼすかについて XRD 測定、SQUID 測定、SPring-8 における X 線磁気円二色性 (XMCD) 測定によって調べた。その結果、照射量の増加に伴い、格子定数は、低照射量では単調に増加し、高照射量になると飽和していくことが分かった。この飽和する値は、鉄・ロジウムがちょうど反強磁性から強磁性へ相転移する際の格子の膨張と非常に近い値となった。この事実は、電子線照射により強磁性が発現したことを示唆する。SQUID による磁化測定の結果、反強磁性—強磁性相転移温度は照射量の増加に伴って低温側へシフトし、XRD の結果と一致した。3 章の結果によれば、電子線照射は Rh 空孔を多く生成する。したがって、この結果は、Rh 空孔生成によって Fe-Fe 原子間距離が緩和し、強磁性が安定化することで説明できる。

第 5 章では、電子線照射より大きな密度のエネルギー付与を与える手段として高エネルギー重イオン照射を用い、そのエネルギー付与効果が強磁性発現にどのように寄与するかを、XRD 測定、SQUID 測定、放射光 XMCD 測定によって調べた。イオン照射においても電子線照射の場合と同様に照射によって格子の膨張が起こった。しかし、電子線照射とは異なり照射量によらず格子膨張は反強磁性—強磁性転移時の格子膨張に近い値をとった。

さらに、液体ヘリウム温度においても強磁性の発現が確認され、これも電子線照射とは異なる結果となった。照射による欠陥導入が格子膨張を引き起こしたとしても、5 K まで転移温度を下げることは困難である。しかも、第3章の結果によれば、導入された欠陥はそのほとんどが反構造型欠陥で、格子膨張の原因となるフレンケル欠陥ではない。この要因として電子線照射とイオン照射でエネルギー付与過程が異なることにあると考えられる。前者は主にターゲット原子との弾性的相互作用によってはじき出しが起こるのに対し、後者では、高密度電子励起による原子変位が大きく関わってきていると考えられる。これらのことを考慮すると、高密度電子励起・原子変位過程に特有のイオンビームパスに沿った直径数ナノメートルの一次元状強磁性構造を作り出している可能性がある。そこで、磁化の照射量依存性のデータを元に解析を行った結果、ビームに沿った数ナノメートルの強磁性の発現が示唆された。これにより、高エネルギー粒子ビームによるナノスケールでの材料改質・新材料創製の可能性を見出した。

第6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

Fe-Rh 金属間化合物は、幅広い組成比や温度域で様々な結晶構造や磁性の変態を示す興味ある物質である。本論文は、高速変形あるいは高エネルギー荷電粒子ビーム照射といった手段で行った高密度なエネルギー付与によって FeRh に発現する構造・磁性変化のメカニズムを、陽電子消滅測定、SQUID、放射光による X 線吸収分光法、などを用いて解明し、材料プロセッシングへの応用を目指すことを目的としたものであり、以下のような成果を得ている。

高速変形によって、B1 構造を有する FeRh 中に A1 相、L1<sub>0</sub> 相といった結晶構造が現れ、それは変形の運動量や変形速度に大きく依存すること、運動量が小さく、変形速度が大きいほど非熱平衡相である L1<sub>0</sub> 相の密度が大きくなることを見出した。

高エネルギー電子線照射によって、FeRh の格子定数は増加し、強磁性 反強磁性転移温度は減少することを見出した。一方、陽電子消滅測定により、電子線照射した FeRh 中には Rh 空孔が多く生成することを観測した。

以上の結果から、電子線照射による磁性転移温度の変化は、Rh 空孔生成によって Fe-Fe 原子間距離が緩和し、強磁性が安定化することで説明できることを示した。

電子線照射よりもさらに大きな密度のエネルギー付与を与える高エネルギー重イオン照射の結果、液体ヘリウム温度においても強磁性が発現するという現象を見出した。この現象は、重イオンと FeRh との弾性的相互作用だけでなく高エネルギー

一重イオンによる高密度電子励起が生成した反構造欠陥がもたらしたものであると説明し、FeRh中に直径ナノメートルスケールの円柱状強磁性領域が生成される可能性を示した。さらに多量の重イオンを照射すると、B1結晶構造が崩れ、高速変形による高密度エネルギー付与の場合と同様、非熱平衡相であるL1<sub>0</sub>相が発現することを示した。

以上の研究成果は、高速変形、高エネルギー荷電粒子による高密度エネルギー付与が、材料の構造や磁気物性を高精度で制御できる新たな手段であることを示したものであり、材料工学分野における学術的・応用的発展に寄与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十分に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。