

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 22 日現在

機関番号：24403

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26390011

研究課題名(和文)量子ビーム照射プロセスによる3次元層間交換バイアスナノ構造構築

研究課題名(英文)Multi-dimensional magnetic modification and applications by energetic ion beam irradiation

研究代表者

松井 利之(Matsui, Toshiyuki)

大阪府立大学・21世紀科学研究機構・教授

研究者番号：20219372

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：FeRh金属間化合物は、室温附近で反強磁性状態から強磁性状態へと変化する物質である。我々は、この物質にイオンビームを照射し、反強磁性が安定となる温度域で、強磁性状態を安定化させることに成功している。本研究ではこの成果を利用し、物質の磁気構造を3次的に制御することにより、従来にならぬ磁気構造を構築し、新規なデバイス応用を検討した。

その結果、マイクロイオンビーム装置を用い2次元の磁気構造描画を可能にしたこと、多様なエネルギー域のイオン照射と熱処理を併用することで層状の磁気構造を構築したこと、クラスターイオンビーム照射により、際表面層の磁気構造を選択的に変化させ得ることなどを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Iron-rhodium ordered alloy has a first-order phase transition from the low temperature antiferromagnetic (AF) phase to the high-temperature ferromagnetic (FM) phase near room temperature. We have reported that the ion beam irradiation at various energies can induce the FM state in FeRh bulk and film samples below room temperature at which they are originally in the AF state.

We have succeeded to fabricate micro scale magnetic patterns using the ion microbeam technique, hereby novel applications such as for patterned media may be feasible. We also realized that ferromagnetic layered structure has been made at sub-surface of the antiferromagnetic FeRh bulk samples by high energy He ion beam irradiation. The possibility of two and three dimensional magnetic patterning for the FeRh thin films and bulks by high and low energy ion beam as well as by cluster ion beam irradiation has been shown.

研究分野：材料物性学

キーワード：磁気改質 3次元パターンニング 一次磁気相転移 イオンビーム照射効果 クラスターイオンビーム XMCD

1. 研究開始当初の背景

遷移金属合金の磁性を主に担う d 電子は結晶内を遍歴し、ある程度の幅を持つバンドを形成する。このような遍歴電子系化合物磁性体においては、d 電子間に相互作用が働きバンドが分極する結果として強磁性や反強磁性など多様な磁性が出現するとされている。同時にその磁気秩序状態は、電子系のスピン揺らぎの効果によって複雑に変化し、いくつかの材料系においては一次の相転移として認識される磁気相転移を示す事が知られている。本研究課題申請でとりあげた Fe-Rh 合金に見られる反強磁性 - フェロ磁性転移もこれにあたるものであるが、この相転移はスピンの「揺らぎ」に起因するものであるため、比較的小さな外場（結晶場、磁場、応力場）などに対して多様な変化を示すと認識されている。著者らはこれまでに、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た。同時にそれらの磁気状態は、イオンビームの弾性はじき出し付与エネルギーに依存して変化することを明らかにした。

本研究の着想はこのような背景の下、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。さらに、作製したナノスケール磁気構造で層間磁気交換結合現象を局所的に発現させ、新たな磁気記録メディアへの応用へと発展させる事が期待できる。

2. 研究の目的

本研究は、集束イオンビーム照射によるナノスケール局所磁気改質技術を磁性物理応用へ展開するという新規な磁気応用技術を開拓することを意図した研究課題である。

反強磁性 - 強磁性一次磁気相転移を示す 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装置等を用い、その局所磁気構造をマスクレスで 3 次元的に改質し、マイクロからナノスケールサイズの反強磁性 - 強磁性（あるいは常磁性 - 強磁性）層間交換磁気結合ナノ構造を、その均一単膜内にポストプロセスによりトップダウン的に作りこむ技術展開のための基礎的技術の開発を行うことを目指す。

3. 研究の方法

平成 26 年から平成 28 年度までの 3 箇年計画で実施された本研究は、量子科学技術研究

開発機構（平成 27 年までは日本原子力研究開発機構）、若狭湾エネルギー研究センター、高エネルギー加速器研究機構（KEK）、民間企業等と共同で実施されたものである。本学では、FeRh 合金試料の作製・調整を行い、その構造評価、磁性評価を X 線回折（XRD）、SQUID 磁力計を用いて行った。また、KEK 放射光施設を用いた EXAFS による局所構造解析、XMCD 測定による表面磁性評価においても主導的な役割を担った。

若狭湾エネルギー研究センターでは、低エネルギー・高電流の水素、ヘリウム、アルゴンイオンを照射・注入できるマイクロ波イオン源注入装置によるイオン照射を実施した。量子科学技術研究開発機構・高崎量子応用研究所においては、タンデム加速器、イオン注入装置、およびシングルエンド加速器を使用し研究を遂行した。タンデム加速器から得られる C60 イオン照射による磁性改質を行い、同じ速度、照射原子数の単原子イオン照射の場合との比較実験を実施した。シングルエンド加速器から得られる H や He といった軽イオンビームを用い、磁性パターンニング実験や今回は、軽イオンビームによる付与エネルギーの小さい領域での照射効果を調べた。また、民間企業 S 社のサイクロトロン加速器を用いて、試料の深部での磁性改質のための高エネルギー軽イオン照射実験を行った。

照射試料の磁性評価には、SQUID 磁束計のほか、高エネルギー加速器研究機構 BL-16A ラインを用いた Fe L_{2,3} 吸収端近傍での XMCD 測定を実施した。

4. 研究成果

研究成果については、スペースの都合上、FeRh のイオン照射誘起強磁性に及ぼすイオンクラスター効果についてのみ記載する。

図 1 に Au1 単原子イオンと Au3 クラスターイオンを同じ照射量だけ照射した場合の、SQUID 磁束計で測定した磁化 - 磁場 (M-H) 曲線を示す。照射によって大きな磁化が現れるが、Au3 クラスターイオンのほうが、誘起される磁化は大きくなる。同様な傾向は、XMCD 測定によっても見られる。図 2 に鉄の L_{2,3} 吸収端近傍で測定した XMCD スペクトルを示す。Au1, Au3 イオン照射のいずれにおいても、鉄原子起因の強磁性を示すスペクトルが得

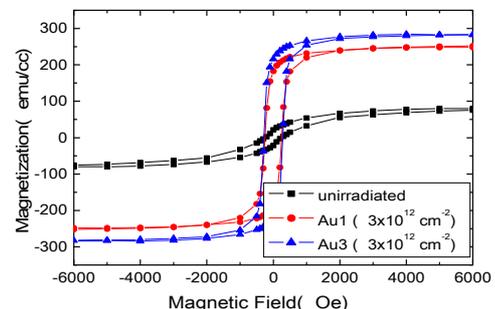


図 1 Au1 単原子イオン照射, Au3 クラスターイオン照射した FeRh の M-H 曲線

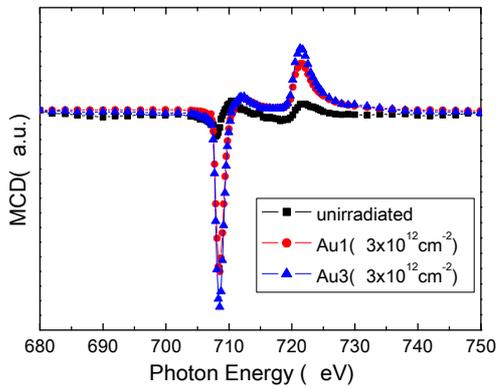


図2 Au1単原子イオン照射 Au3クラスターイオン照射したFeRhのL2,L3吸収端近傍のXMCDスペクトル

られるが、Au3イオン照射のほうがスペクトルの強度は大きい。すなわち、同じ照射量の照射を行っても、クラスターイオン照射のほうが大きな磁化発現が得られることがわかった。

このことをより定量的に調べるために、総和則 (sum rule) を用いて XMCD スペクトルを解析し、軌道に由来する磁化とスピンの由来する磁化を求め、それを合わせた総磁化と SQUID 測定によって得られた磁化を比較した結果を図3に示す。グレーの棒グラフが XMCD から求めた磁化、ピンクの棒グラフが SQUID 測定から求めた磁化である。

図3より、同じ照射量 ($3 \times 10^{12} / \text{cm}^2$) 照射した場合でも、Au3クラスターイオン照射によって誘起される磁化が、単原子 Au1イオン照射の場合よりも大きいことが理解できる。これは、ほぼ同時刻、同位置に3つのAuイオンが照射されることによる時間空間的な相互作用によるものと思われるが、定量的な理解には至っていない。いずれにしても、クラスターイオン照射が効率的な磁性改質に有益であることが明らかにすることができた。

また照射量が $1.5 \times 10^{12} / \text{cm}^2$ のとき、XMCD によって求めた磁化が SQUID によって評価した磁化より明らかに大きいことが図より理解できる。クラスターイオンは、物質中に入ると電子がはぎとられ、原子間のクーロン反発

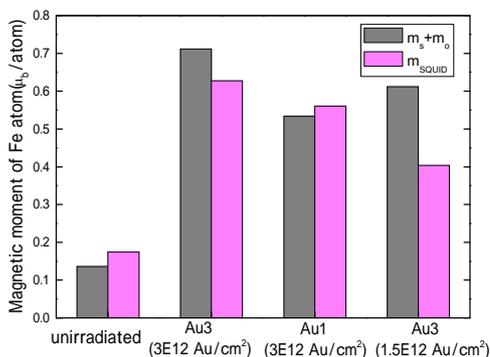


図3 SQUID磁束計とXMCDスペクトルから求めた磁化の比較

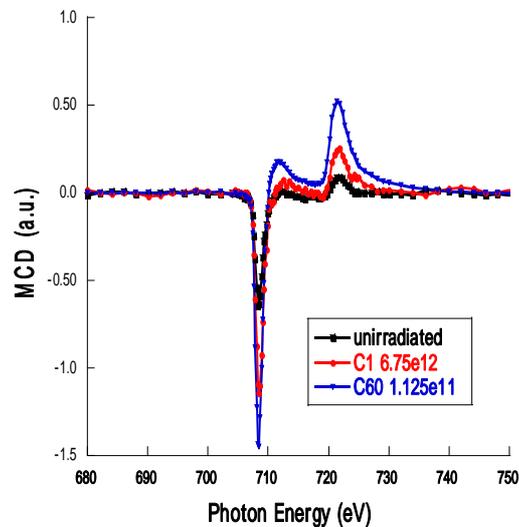


図4 C単原子イオン、およびC60イオンを照射したFeRh薄膜試料のXMCDスペクトル。未照射試料のスペクトルも示す。照射量はCイオンに対して $6.75 \times 10^{12} / \text{cm}^2$ 。

によりクラスターが分解するとされている (クーロン爆発)。従って、クラスター効果は表面付近のほうが大きく、深いところに行くほどその効果は減少すると考えられる。SQUID測定がFeRhの全体の磁化を測定するのに対して、XMCDはFeRhの極く表面の磁化を評価することを考えれば、図3の照射量 $1.5 \times 10^{12} / \text{cm}^2$ のときの結果は合理的に理解することができる。

次にC60クラスターイオンを用いた磁性改質の結果について記す。図4に、C60イオンを $1.125 \times 10^{11} / \text{cm}^2$ 照射したFeRhのXMCDスペクトルをC1単原子イオンを $6.75 \times 10^{12} / \text{cm}^2$ 照射した場合と比較して示す。未照射試料においても強磁性に起因するスペクトルが認められるが、これは、FeRh薄膜に初めから存在する強磁性成分によるものである。ここで、C60イオンのエネルギーは5MeV、C単原子イオンのエネルギーは83keVである。すなわち、2つのイオンの速度は同じとなる。また、C60の照射量を60倍するとC1単原子イオンの照射量と同じになる。つまり、この2つの照射は、同じ速度のCを同じ個数だけFeRhターゲットに与えていることになる。それにも拘わらず、XMCDスペクトルは、C60イオン照射のほうがC1単原子イオンより大きな磁化が生じていることを表している。この傾向は、上述したAu3クラスターイオンの場合と同じである。さらに照射量を増加させて測定したXMCDスペクトルを図5に示す。C60イオンの照射量は $2.25 \times 10^{12} / \text{cm}^2$ 、C1単原子イオンの照射量は $1.35 \times 10^{14} / \text{cm}^2$ であり、やはり同じ個数のC原子が照射されている。しかし照射量の多い場合はC単原子イオンによって生ずる磁化のほうがC60イオンによるものよりはるかに大きくなる。

次に、総和則を用いて XMCD スペクトルを解析し、Fe原子一個当たりの磁気モーメント

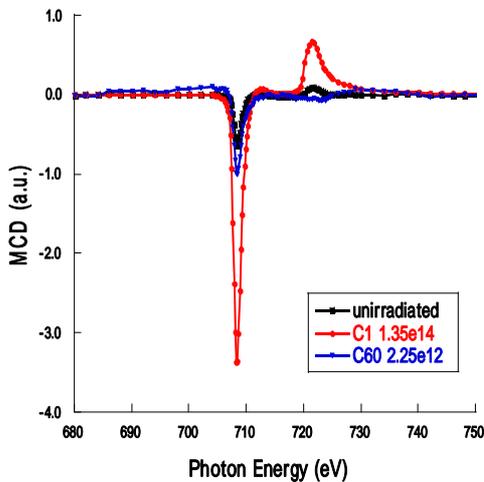


図5 C単原子イオン, およびC60 イオンを照射したFeRh 薄膜試料のXMCDスペクトル. 未照射試料のスペクトルも示す. 照射量はCイオンに対して $1.35 \times 10^{14} / \text{cm}^2$.

を算出した結果を, C照射量の関数として図6に示す. C1単原子イオン照射では, 照射量の増加とともに磁化が単調に増加している. それに対してC60イオン照射では, 照射量の増加とともに, いったん磁化は増加するが, その後急激に減少する. これは, C60イオンの照射効果がC1単原子イオンの効果よりはるかに大きく, 照射による結晶構造の損傷とそれに伴って磁気秩序が失われたものと考えられる. この高照射量の挙動から類推すると, 低照射量領域では, 逆に照射効果の大きなC60イオンにより, 大きな磁化が発現していると予想される. 残念ながら現段階では, 低照射量におけるC60イオンのデータがないため, 断定はできないが, 図の点線のような振る舞いが考えられる. つまり, 同じ照射量でも, C60クラスターイオン照射のほうが, 磁性発現や消滅に及ぼす効果ははるかに大きいということである. C60クラスターの直径は0.7nmであり, それがFeRhに照射されると, 0.7nm以内の領域に同時にCイオンが

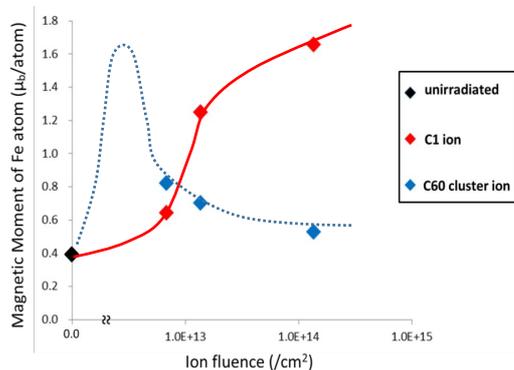


図6 XMCDスペクトルを総和則によって解析した結果得られたFe原子1個当たりの磁気モーメントのCイオン照射量依存性. 破線は, 本文に記した考察から類推される, C60クラスターイオン照射による磁気モーメント変化

衝突し, また数 fs の間隔でCイオンの衝突が起こる. このような短距離, 短時間で複数回の衝突が起こることは, 単原子イオン照射ではありえない. このような「時間的・空間的相関を持った衝突現象」は, クラスターイオン照射効果の特徴と考えられ, 照射によって誘起される磁性にその効果が表れたものと考えられる.

本実験で観測されたクラスターイオン照射効果は, クラスターイオンの挙動として学術的にも興味深い知見であるとともに, FeRhの最表面層の磁化を効率的に制御する手段としても, 有効的に活用できることを示す. すなわち, 深さ方向に対して磁化変調構造を作製する一つの手段としても期待される.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計6件)

Y.Fujimura, T.Matsui, S.Semboshi, Y.Okamoto, K.Nishida, Y.Yamamoto, A.Iwase, Structure of thermal-aging induced Fe clusters and their effects on physical properties for Cu-1.2 at.% Fe alloy, Journal of Alloys and Compounds(査読有), 682 (2016) 805-814, 10.1016/j.jallcom.2016.05.021.

T. Matsui, K. Aikoh, M. Sakamaki, K. Amemiya, A. Iwase, In-situ XMCD evaluation of ferromagnetic state at FeRh thin film surface induced by 1 keV Ar ion beam irradiation and annealing, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 365 (2015) 187-190, 10.1016/j.nimb.2015.07.060.

岩瀬彰宏, 松井利之, 放射光を用いた鉄ロジウム合金のイオンビーム照射誘起構造・磁気変態の研究, までりあ, 54 (2015) 390-397, 10.2320/materia.54.390.

T.Koide, H.Uno, H.Sakane, M.Sakamaki, K. Amemiya, A. Iwase, T. Matsui, Magnetic modification at sub-surface of FeRh bulk by energetic ion beam irradiation, J. Appl. Phys. 117 (2015) 17E503_1-3, 10.1063/1.4914123.

[学会発表](計15件)

R.Soma, A.Iwase, Y.Saitoh, R.Ishigami, T.Matsui, Depth-directional magnetic modification to produce magnetic layered structure by high energetic ion-irradiation and annealing for bulk FeRh, 61st Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials, MMM2016, 2016.10.31-11.4, New Orleans (USA).

A.Iwase, Y.Fujimura, S.Semboshi, Y.Saitoh, T.Matsui, Effects of energetic electron irradiation on magnetic properties of Cu-1 at.% Fe alloy, 61st Annual Conference on Magnetism and

Magnetic Materials, MMM2016, 2016.10.31-11.4, New Orleans (USA).

A. Iwase, T. Matsui, T. Satoh, Y. Saitoh, H. Uno, H. Sakane, R. Ishigami, International Conference on Ion Beams in Materials Engineering and Characterizations, IBMEC(招待講演), 2016.9.28-10.1, Delhi (India).

杉龍之介, 岩瀬彰宏, 齊藤勇一, 石神龍哉, 松井利之, FeRh 合金における高エネルギーイオン照射と熱処理による深さ方向磁気改質, 2016 年日本金属学会秋期大会, 2016.9.21-23, 大阪大学(大阪府・大阪市).

T. Matsui, Multi dimensional micro scale magnetic patterning of FeRh thin films by energetic light ion, 15th International Conference on Nuclear Microprobe Technology and Applications, ICNMTA2016(招待講演), 2016.7.31-8.5, Lanzhou (China).

T. Matsui, T. Koide, Y. Saitoh, M. Sakamaki, K. Amemiya, A. Iwase, Irradiation effect on magnetic and structural properties of FeRh thin films with energetic carbon single and cluster ion beam, 2016 MMM-IMTERMAG Conference, 2016.1.12-15, San Diego (USA).

T. Matsui, A. Iwase, Ion beam irradiation induced ferromagnetic patterning at FeRh surface using 30 keV Ga focused ion beam, 8th International Workshop on Nanoscale Pattern Formation at Surfaces, 2015.7.12-16, Krakow (Poland).

小出哲也, 岩瀬彰宏, 齊藤勇一, 酒巻真粧子, 雨宮健太, 松井利之, FeRh 合金薄膜の照射誘起強磁性におけるクラスターイオン照射効果, 2015 年日本金属学会春季大会, 2015.3.18-20, 東京大学(東京都・文京区).

T. Koide, H. Uno, H. Sakane M. Sakamaki, K. Amemiya, A. Iwase and T. Matsui, Thin-layered magnetic modification in deep part of FeRh by energetic ion beam irradiation, 59th Annual Magnetism and Magnetic Materials Conference, MMM 2014, 2014.12.03-07, Honolulu (USA).

小出哲也, 岩瀬彰宏, 松井利之, 鶴野浩行, 坂根仁, 酒巻真粧子, 雨宮健太, 高エネルギーイオンビーム照射を用いた FeRh 合金への 3 次元磁性制御, 2014 年日本金属学会秋季大会, 2014.9.24-26, 名古屋大学(愛知県・名古屋市).

T. Matsui, T. Koide, M. Sakamaki, K. Amemiya, T. Satoh, M. Kohka, Y. Saitoh, H. Uno, H. Sakane, A. Iwase, Process of three-dimensional magnetic patterning of FeRh alloys by using low and high

energy ion beam irradiation, International Conference on Ion Beam Modifications in Materials, IBMM2014, 2014.9.14-19, Leuven (Belgium).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松井 利之 (MATSUI, Toshiyuki)
大阪府立大学・21 世紀科学研究機構・教授
研究者番号: 20219372

(2) 研究分担者

岩瀬 彰宏 (IWASE, Akihiro)
大阪府立大学・工学研究科・教授
研究者番号: 60343919