

| | | | |
|---------|--|--------|------|
| 氏名 | 劉 洋 | | |
| 学位の種類 | 博士（工学） | | |
| 学位記番号 | 博 甲 第 10057 号 | | |
| 学位授与年月日 | 令和 3 年 5 月 31 日 | | |
| 学位授与の要件 | 学位規則第4条第1項該当 | | |
| 審査研究科 | 数理物質科学研究科 | | |
| 学位論文題目 | Transformation of crystal structure and change of magnetism in spinel ferrite thin films via ion irradiation (イオン照射に伴うスピネルフェライト薄膜の結晶構造と磁性の変化) | | |
| 主査 | 筑波大学教授 | 博士(工学) | 柳原英人 |
| 副査 | 筑波大学教授 | 理学博士 | 黒田眞司 |
| 副査 | 筑波大学教授 | 博士(工学) | 末益 崇 |
| 副査 | 筑波大学教授 | 博士(工学) | 大野裕三 |

論 文 の 要 旨

本論文では、大面積に同時にナノスケールの構造変化を与えることが可能なイオン照射プロセスについて、そのスピネルフェライト薄膜への影響を、結晶構造と磁性の観点から実験的に明らかにしている。イオン照射により生じる磁性の変化やあるいは非磁性化といった現象は、磁気記録メディアのビットパターン化プロセスへの適用も検討されており、この現象そのものの本質的な理解が学術的にも応用上も極めて重要である。これまでも様々な金属磁性薄膜についてイオン照射に伴う構造変化やその結果生じる磁性の変化について報告がなされてきた。ただしスピネル型フェライトに代表される酸化物磁性体については、磁性材料としてよく理解された物質群であるにも関わらず、イオン照射が磁性に及ぼす影響についてはほとんど研究がなされていなかった。一方で放射線脆化に関するモデルとしてスピネル型酸化物にイオン照射をおこないその構造変化を調べる研究はこれまでも存在していたが、イオン照射に伴うスピネルフェライト薄膜の磁性の変化と構造変化について系統的に扱う研究はなく、詳細を検討する必要があった。

この研究では、マグネトロンスパッタリング法を用いて作製したコバルトフェライトとマグネタイトのエピタキシャル薄膜についてクリプトンや窒素イオンを注入し、結晶構造と磁性の評価をおこなった。イオン注入の際には、加速電圧30 kV、ドーズ量は最大 10^{16} ions/cm²程度となるようにした。イオン注入試料の表面にはカーボン層を積層し、イオンがスピネルフェライト層内に均一に注入されるようにしている。

構造評価には、X線回折(XRD)、透過型電子顕微鏡(TEM)、ラザフォード後方散乱スペクトロスコープを用いた。磁性の評価には、振動試料型磁力計(VSM)を用いた通常の磁化測定の他に内部転換電子メスバウアースペクトロスコープ(CEMS)を用いて、Feの内部磁場や、価数の変化を調べている。

コバルトフェライト薄膜もマグネタイト薄膜もドーズの増加に伴い、飽和磁化が著しく減少することを確認している。また CEMS の結果、イオン注入後には非磁性(常磁性)となっていることを明らかにしている。この

ことは、VSM による磁化測定の結果と矛盾していない。続いてイオン注入に伴い XRD を用いてブラッグ点での回折線の有無を調べており、イオン注入後にはスピネル構造の半分の格子定数を持つ結晶構造になっていることを確認している。断面 TEM 観察ではイオン注入の前後で膜厚の変化は認められず、酸素も含めた構成元素がロックオンされて膜の外に移動するようなことは起きていないことを明らかにしている。さらにカチオンがすべて Fe からなるマグネタイトに注目し、イオン注入により結晶対称性の変化を伴うような、ただし XRD の結果と矛盾しない局所的な原子配置の変化を仮定し、構造について丁寧な検討を行っている。その結果、イオン注入に伴い岩塩型の FeO(ウスタイト)に構造変化していることを明らかにした。ただし、ここで得られたウスタイトは合金状態図には存在しない組成(Fe:O = 3:4)であることから、イオン照射によって準安定な従来知られていないウスタイト構造が実現したものと主張している。

審 査 の 要 旨

〔批評〕

本博士論文では、イオン照射にともない、スピネルフェライトエピタキシャル薄膜が、その結晶方位を変えずにトポクティブにその結晶構造を変えることを見出しており、注入されたイオンによって構成原子がどのように移動するのかを理解するのに重要な知見を得ている。研究対象として1種類のカチオンからなるマグネタイト薄膜を選択しており、このことが構造評価の際のその解釈を容易にしている。照射後の Fe イオンの占有サイトや占有率についても、構造変化に関して尤もらしい仮定のもと丁寧に考察をおこなっており、その結果、イオン照射によって4配位の Fe がすべて6配位のサイトに移動するという結論に達している。この構造モデルは、イオン照射後にフェリ磁性としての特性を失い常磁性となることも合理的に説明するものである。著者は、イオン照射によって得られたウスタイト薄膜が準安定相であることを明らかにしたが、この準安定相の不安定さや安定相であるマグネタイト薄膜へ再変態させる条件、可能性については、触れられておらず、今後のさらなる研究の発展が期待される。スピネルフェライトへイオン注入した際の原子の移動に関する微視的な機構解明などが計算科学的な手法で扱われることで、イオン注入プロセスの理解がより深まるものと期待される。

〔最終試験結果〕

令和3年4月19日、数理物質科学研究科学学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

〔結論〕

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。