

天然の界面が示す磁性
—電子線ホログラフィーによる解析—
Magnetism in Natural Interfaces
—Direct Observations by Electron Holography—

村上 恭和^{a, b}, 新津 甲大^c, 谷垣 俊明^d, 朴 賢洵^e, 貝沼 亮介^f, 進藤 大輔^{c, g}
Yasukazu Murakami, Kodai Niitsu, Toshiaki Tanigaki, Hyun Soon Park, Ryosuke Kainuma and Daisuke Shindo

^a九州大学超顕微解析研究センター

^b九州大学大学院工学研究院

^c理化学研究所

^d日立製作所

^e東亜大学校 (韓国)

^f東北大学大学院工学研究科

^g東北大学多元物質科学研究所

要 旨 原子配列が乱れる界面は、磁氣的・電氣的性質の特異点でもある。例えば界面領域の磁性の異常を明らかにすることは、磁石、記録媒体、磁気エレクトロニクス素子等の開発にとって重要な課題である。一方、本稿で注目する逆位相境界 (APB) のように、複雑な形態を示す天然の界面の磁性を実験的に調べることは難しく、未だに挑戦的な課題でもある。本研究では $\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30}$ 合金に生じた厚さ 2 nm 程度の APB 領域に注目して、その磁束密度を電子線ホログラフィーで直接計測することを試みた。

キーワード：電子線ホログラフィー、逆位相境界、磁束密度、原子配列の規則度、磁区構造

1. はじめに

身の周りの材料は、多かれ少なかれ構造上の乱れや不均一さを示す。このうち構造欠陥の代表格は「界面」、つまり原子配列が一樣な領域を隔てる境目である。界面の存在は磁性、導電性、力学特性などの諸機能に大きな影響を及ぼす。それ故に界面領域の構造や物性異常を理解し、エンジニアリングとして使いこなすことは材料工学の重要なテーマである。

材料機能の発現という立場から界面と磁性の関わりに焦点をあててみる。例えばハードディスクでは、磁気信号を効率良く読みとる仕組みとして巨大磁気抵抗効果という現象を利用する。少々専門的な話となるが、これは磁氣的性質の異なる金属膜を積み重ねた際に、伝導電子が界面で被る散乱の度合い (結果的に電気抵抗率) が印加磁場によって、つまり多層膜の磁化分布を強制的に変えることで著しく変化するという現象を利用している。界面の特異性を使いこなした成功例であり、周知の通り Grünberg と Fert はこの業績によって 2007 年にノーベル物理学賞を受賞した。ここで触れた巨大

磁気抵抗効果の事例も含め、多層膜に導入された界面は言わば人工の界面である。その形態は概して平面状であり、試料表面から大凡一定の深さに位置している。このような人工の界面が示す磁気構造を評価する場合、例えば入射ビームの進入深さを制御しながら行う X 線磁気円二色性分光 (XMCD) の実験が有効である。これまでに強磁性相—反強磁性相の界面近傍で起こるスピン配列のねじれを解明するなど、優れた研究成果が XMCD により導かれている¹⁾。

多層膜における平坦な人工の界面に対して、磁石や鉄鋼など多くの実用材料で見られる結晶粒界、つまり小さな結晶粒子の境目は、言わば複雑な形態を示す天然の界面である。後述する「逆位相境界」も天然の界面の一種で、原子配列の様子を変える面状の構造欠陥である。逆位相境界 (APB: antiphase boundary) は不定型な形状のまま試料に埋没しているうえ、界面の幅は高々 1 nm オーダーである。従って、細く絞ったビームを特定の領域に狙い撃ちすることが難しい X 線や中性子線を基軸とする手法では、分析は決して容易でない。これに対して電子線は、透過電子顕微鏡 (TEM) の機能を活かして界面の位置や形態を正確に把握できるうえ、電子の偏向や位相変化の解析を通して界面領域の構造・磁性をピンポイントで評価できる。

本稿では、電子線ホログラフィーを用いた天然界面の特異

¹⁾ 〒 819-0395 福岡市西区元岡 744
TEL & FAX: 092-802-3497
E-mail: murakami@nucl.kyushu-u.ac.jp
2016 年 1 月 14 日受付

性、特に磁性の異常を調べた最近の研究例を紹介する。まず次節では「分離照射²⁾」という電子線ホログラフィーの新技术を簡単に説明し、とりわけ実用材料の界面磁性の研究にどう役立つかに言及する。続く第三節では、天然界面の一種である APB の研究事例を概説する^{3,4)}。当該研究の背景や位置づけを冒頭で短く述べたうえで、複雑な形態を示す界面の磁性を電子線ホログラフィーでどのように評価したかを解説する。

2. 電子線ホログラフィーと界面磁性の評価

電子線ホログラフィーについては、これまでに本誌の解説記事や特集号で幾度か紹介がなされている⁵⁻¹⁰⁾。本稿で割愛した詳細部分については、これらの文献や専門書^{11,12)}をご参照頂きたい。ここでは界面の磁性を解析する手段として、その概要を記す。

まず電子線ホログラフィーにより試料の磁場情報をどのように抽出できるかを、図 1 (a) の模式図を基に説明する。同図は薄片化した試料を透過する電子波（物体波：object wave）と、真空領域を進む電子波（参照波：reference wave）をバイプリズムによって干渉させ、電子線ホログラムを得るという実験の概要を示す。この場合、試料を透過した物体波は次式で記述される。

$$q(\mathbf{r}) = a(\mathbf{r})\exp\{i\phi(\mathbf{r})\} \quad (1)$$

$a(\mathbf{r})$ と $\phi(\mathbf{r})$ は、それぞれ試料の存在によって生じた振幅と位相の変化を表す。 \mathbf{r} は電子線に垂直な平面内 (x - y 平面内) の座標を示す。この位相変化は試料の電磁場によってもたらされる。つまり $\phi(\mathbf{r})$ を知ることは、注目する試料の磁場や電場の分布を明らかにすることにつながる。位相変化 $\phi(\mathbf{r})$ の情報は、干渉パターンの変調という形で電子線ホログラムに記録される。その周期変調から電子の位相変化を求めるためには、例えばデジタル画像化したホログラムにフーリエ変換を施す方法が有効である^{5,13)}。この一連の解析によって、注目する領域に対して (1) 式の $a(\mathbf{r})$ と $\phi(\mathbf{r})$ をそれぞれ決定することができる。このうち $\phi(\mathbf{r})$ の増減の様子を等高線状に表したものを、通称、位相再生像と呼んでいる。図 3 (d) や図 4 (c) はその一例で、抽出した位相変化を $\cos\phi(\mathbf{r})$ という形で表示しており、等高線の間隔は位相変化 2π の分量に相当する。仮に電場による位相変化を無視できる場合、位相再生像の等高線は磁束線 (x - y 面に投影した磁束成分) を表す。後述するように、等高線の間隔と試料厚さを基に、注目する領域の磁束密度を決定することができる。

一点、補足をしておきたい。上記の通り位相変化 $\phi(\mathbf{r})$ の根源は試料の電磁場であり、ホログラムには磁場だけでなく電場由来の位相変化も記録される。本研究の対象は金属材料であるため、電子線照射による帯電効果は無視できる。ただし電子が真空とは屈折率の異なる試料（静電ポテンシャルの異なる領域）を通過することで生じる位相変化は、電場由来の顕著な位相変化として観測される^{11,12)}。磁場情報と電場情

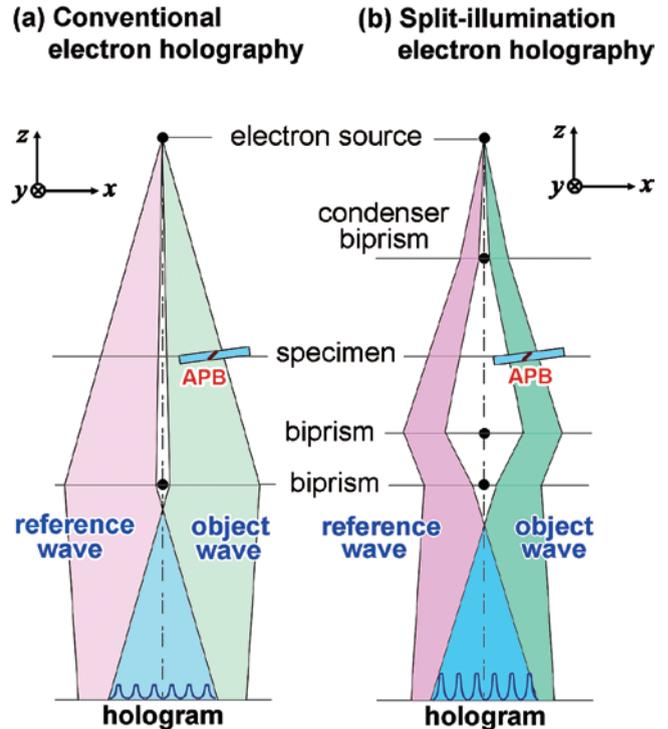


図 1 電子線ホログラフィーの実験模式図。それぞれ (a) 通常の電子線ホログラフィー、(b) 分離照射電子線ホログラフィーにおける参照波 (reference wave) と物体波 (object wave) の光路を示す。

報を分離するには幾つかの方法があるが、後述する $\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30}$ 合金に関する詳細なデータ解析では、異なる温度で取得した位相再生像の差分を求めるという手段で電場由来の位相成分を除去した^{3,14)}。つまり、キュリー温度より高い温度で取得したホログラムから電場成分の分布を予め決定しておき、それを一種のバックグラウンドとして低温側の実験データから差し引くことで、注目する磁場成分のみを抽出した。

ところで研究対象とする界面が試料端近傍でなく、端部から離れた部分に位置する場合も多い。その界面の磁性を従来の電子線ホログラフィーで調べるには、試料端（図 1 (a) の模式図では試料の左端）と界面の両方を含む広範な領域から物体波を得る必要がある。しかしそのような照射条件はビームの輝度の低下、結局は電子線ホログラムの S/N 比を弱める結果となり、位相解析の精度を損ねる形となる¹⁵⁾。後述する $\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30}$ 合金の APB も試料端から 500 nm 以上離れた場所に位置しており、まさに上記の問題に直面した。この問題を回避するために、本研究では Tanigaki 等²⁾ が開発した分離照射という技術を活用した。分離照射モードでは、図 1 (b) の模式図が示す通り試料の上部に付加的なバイプリズム (condenser biprism) を設置する。これによって物体波と参照波を大きく分離できるうえに、APB を含む限定的な領域のみに十分な輝度の電子を照射できるので、S/N 比に富んだホログラムを獲得できる。分離照射を利用した結果、本研究では位相変化を 0.01 rad のオーダーで評価することができた。加

えて本研究では、Harada 等¹⁶⁾が技術開発を行った二段バイプリズムの方式を利用し、APBに対して十分な分解能の確保を試みた。電子線ホログラフィーの空間的な分解能は、ホログラムの干渉縞の間隔に依存する^{12,13)}。上述の通り、位相情報の抽出過程でフーリエ変換図形にマスクを施す結果、分解能の目安は干渉縞の間隔の三倍程度となる。二段バイプリズム方式では、図1bの試料後方にある二本のバイプリズムを同時に利用して、干渉縞の間隔を比較的容易に操作することができる。本研究では、幅が2 nm程度のAPBに対して、0.8 nmピッチの干渉縞を用いてデータ収集を行った。

3. 逆位相境界における磁性の解析

3.1 研究の背景—逆位相境界と磁性—

TEMの専門書では、明視野法や暗視野法により結晶の構造欠陥を観察できることが紹介される。APBもその一つで、異種原子・異種イオンが規則的に配列した領域に導入される面状の構造欠陥である。例としてFeとAlからなる金属結晶が、図2のような規則構造を示す状態を考える。同図では黒丸をFeが占める原子コラム、白丸をAlが示す原子コラム、灰色はFeとAlがランダムに配置されたコラムとみなす。matrix 1, matrix 2とラベルを付した領域では、いずれもFeとAlが<110>方向に交互に並んでおり、合金の分類上は「B2型」という規則構造となっている。matrix 1とmatrix 2は熱処理過程で独立に生成・成長した領域で、結晶構造としては等価である。四つの黒丸を線でつないで表した単位胞を見比べても、原子の配置に違いはない。しかし単位胞の相対的な位置には $[\bar{1}10]$ 方向に半周期分のずれがある。このように原子配列の幾何学的な位相をずらす形で導入された面欠陥がAPBである。

ここでAPBの構造について、一般的な特徴に触れておきたい。熱処理過程で生じたAPB、つまり熱的な原子拡散によって生じるAPBは、原子面一枚から成るといっても、若干の幅を持っている。熱力学の立場で、図2のような合金の自由エネルギーを原子配列の規則度（例えば黒丸の隣にどれだけの割合で白丸が置かれるかという度合い）を基に書

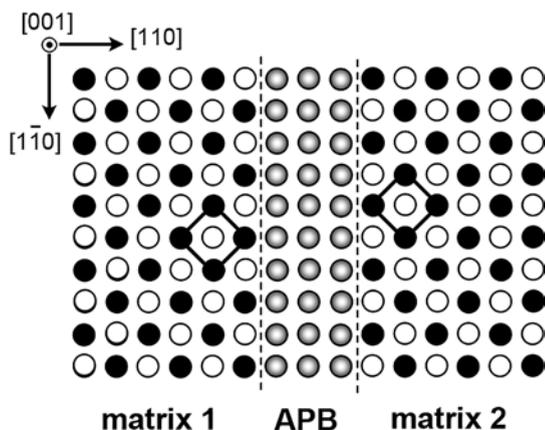


図2 逆位相境界の構造を示す模式図。文献3,4)より転載。

き表すと、そこには「規則度の勾配」に関わる項が入ってくる：詳細は文献17)を参照頂きたい。その項は界面の在り方を記述する役割があり、原子一枚の界面に規則度の急激な変化を全て担わせるよりも、例えば界面がある程度の幅を持つことになっても規則度をなだらかに変化させた方がエネルギー的に有利という結果を導く。熱的に生じたAPBはこのような理由で有限の幅を持っている：その広がりについては後の節で言及する。敢えてまとめれば、熱的に生じたAPBは有限の幅を持ち、そこではmatrixの領域に比べると規則度が局所的に低下している。以下、このような一種の欠陥部分で磁性がどのような変調を被るかに話を移したい。

多くの化合物では規則度の高い、つまり異種原子が規則正しく並んだmatrixの領域に比べて、規則度の低いAPB領域では強磁性秩序（隣り合うスピンの平行に揃う傾向）が損なわれる。この関係は磁性材料のエンジニアリングに対して重要な要素となる。図3に示す $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Al}_{12.5}\text{Ga}_{12.5}$ 合金のケースを例に、APBと磁区構造の対応を考えてみる^{18,19)}。図3(a)の暗視野像が示すAPBの位置（暗線）と、図3(b)が示す磁壁の位置（明線、或いは暗線）には、ほぼ完璧な一対一の対応関係がある。matrixに比べてAPBでは強磁性秩序が弱められる結果、磁壁のエネルギー密度はAPBの位置で極小となる。この場合APBは磁壁移動に対する有効なピン止めサイトとなり得るので、その分布形態の制御は保磁力等の磁気特性の改善にもつながる。なお図3(c)と3(d)は、別の視野で取得したローレンツ顕微鏡像と、磁束線の分布（等高線状のパターン）を表す位相再生像である。複雑に湾曲したAPBに磁壁を忠実に配置させると、matrixの領域では図3(d)のような渦状の磁束線分布がいたるところに生じる：図3(e)はローレンツ顕微鏡像と位相再生像を重ねたもので、磁壁と磁束渦との位置関係を容易に確認できる。多くの合金ではAPB位置で磁性が局所的に弱められる結果、このような渦状の磁束分布が観察される。

一方、APBでの強磁性秩序の低減は、エンジニアリングの上で悩ましい問題を引き起こす場合もある。スピントロニクスでは伝導電子のスピンの揃い具合、つまりスピン偏極率が高い材料を利用する。例えばホイスラー型の規則構造を持つ幾つかの合金はその好例であるが、熱処理過程で生じるAPBはスピン偏極率を低下させる元凶となる。しかし規則合金からAPBを完全に取り除くことは不可能であり、その存在を承知の上で材料を使いこなすというのが実情である。もし着想を変えるとすれば、避けることのできないAPBで磁性が弱まらないこと、或いはむしろ磁性が増強されるような事例を見つけることであろう。

このようなモチベーションのもとで、B2型のFe-Al合金に生じるAPBの磁性を電子線ホログラフィーにより評価した。この合金ではFeとAlの配置に関わる規則性がなくなると（B2型ではなく、A2型というbcc不規則相の環境では）強磁性の発現に寄与するFe-Fe第一近接原子対の割合が高まるため、観測される磁化の値が増加する^{20~24)}。その傾向は、

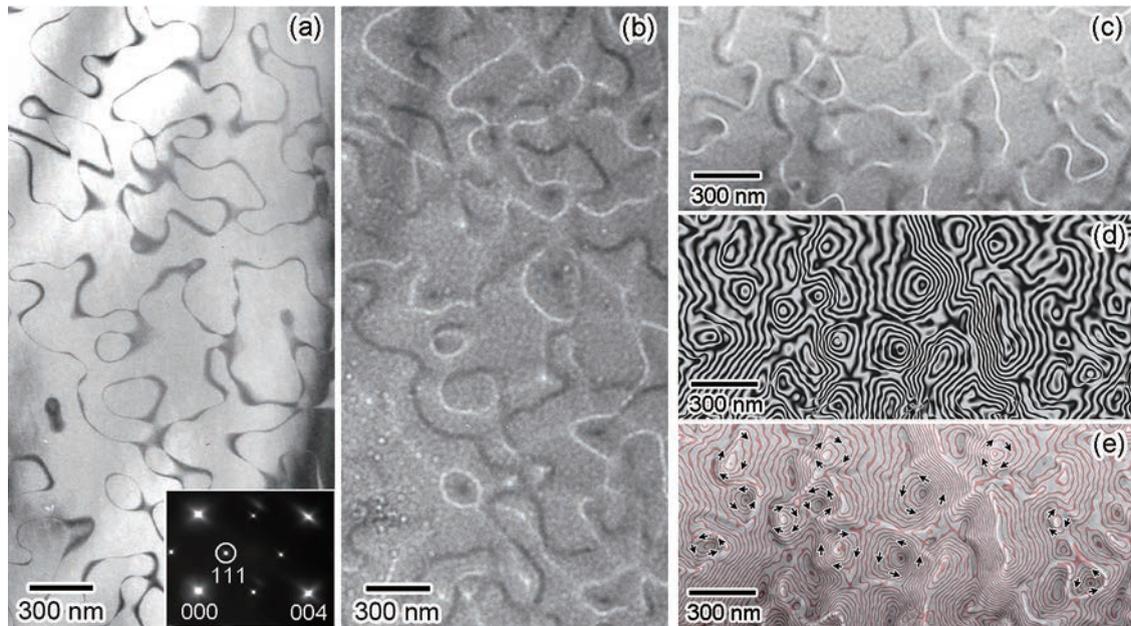


図3 Ni₅₀Mn₂₅Al_{12.5}Ga_{12.5} 合金における APB と磁気微細構造. (a), (b) 同一領域で観察された暗視野像とローレンツ顕微鏡像. それぞれ APB の位置と磁壁の位置を示す. 暗視野像は (a) の挿入図に示す 111 反射を利用して結像. (c), (d) 同じ試料の別領域で観察されたローレンツ顕微鏡像と, 磁束分布を表す位相再生像. (e) (c) と (d) の結果を重畳させたもの. 矢印は磁束線の方向を示す. 文献 18,19) より転載.

材料加工を通して意図的に構造欠陥を導入した試料の磁化測定^{25,26)}, メスbauer分光²⁷⁾, 第一原理等計算^{20,22)} など複数の手段によって確認されている. この関係が APB という狭い領域でも実現されるならば, Fe-Al 合金では「規則度が低下する APB で強磁性が強まる」という, 他の合金では見られない特異な磁化分布が実現すると考えられる.

3.2 Fe₇₀Al₃₀ 合金における APB の構造と磁性

図 4 (a) に 1473 K × 12 h の熱処理後に氷水焼き入れした Fe₇₀Al₃₀ 合金の TEM 像を示す. 同図は明視野像であり, APB は matrix に比べて相対的に明るいコントラストの部分となっている. 挿入した電子回折図形において, 白丸で囲んだ位置に 100 超格子反射が存在することから, 本試料が B2 型の規則構造を有することを確認できる. この領域で観察されたローレンツ顕微鏡像を図 4 (b) に示す. TEM 像と見比べると, APB の位置でコントラストの変調が生じており, これらの部分で磁化 (磁束分布) が何らかの変化を示すことが予想される. 図 4 (c) は, 同一領域で観測された位相再生像, 即ち電子線ホログラフィーの実験結果を示す. 紙面の左側から右側に行くほど試料の膜厚が緩やかに増加するため, 位相変化を表す等高線の間隔が狭まっている. (平均内部ポテンシャルに伴う位相変化, つまり磁場以外の成分は 2 節で述べた方法により除去している. 図 4 (c) における等高線間隔の変化は, 厚い領域ほど電子が磁場由来の位相変化を大きく受けることを意味している.) しかし, この磁束分布を表す等高線は概ね矢印の方向を向いており, APB の位置でかろうじて僅かな揺らぎが認められる程度である. いずれにしても位相再生像の様子は, いたるところに渦が観測された図 3 (d) と

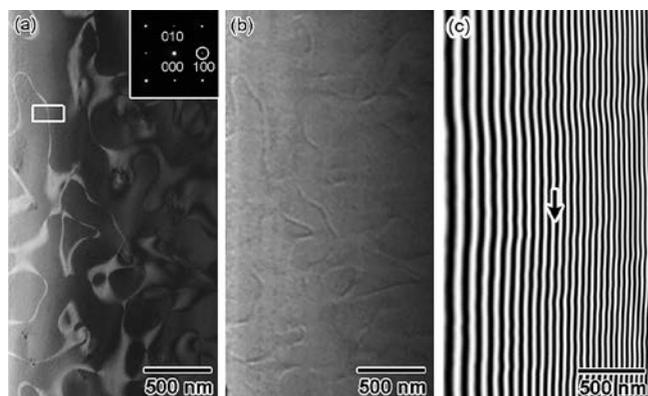


図 4 Fe₇₀Al₃₀ 合金における APB と磁気微細構造. (a) APB の位置を示す明視野像, (b) 同一領域で観察されたローレンツ顕微鏡像, (c) 同一領域で観察された位相再生像. (c) の矢印は磁束線の方向を示す. 文献 3) より転載.

は大きく異なる. この結果から, Fe₇₀Al₃₀ 合金における APB の磁化分布は他の合金とは性格を異にすることが予想される. 以下に, Fe₇₀Al₃₀ 合金に生じた APB の構造的特徴と磁性を, それぞれ, もう少し詳しく述べることにする.

3.2.1 APB の構造的特徴

まずは観察された APB の構造に言及する. 図 5 (a) の HAADF-STEM (High-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy) 像は, 入射電子線と概ね平行な APB を含む図 4 (a) の枠線部分から取得している. B2 型格子の [001] 方向に沿って電子線を入射している. 化学量論組成からずれた Fe₇₀Al₃₀ 合金をこの入射条件で観察した場合,

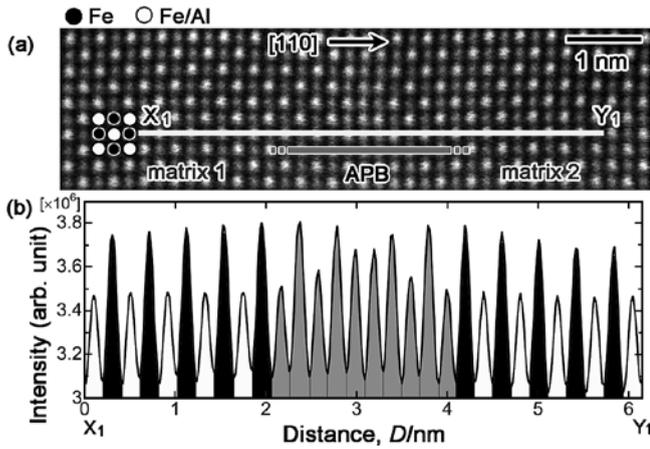


図5 Fe₇₀Al₃₀合金のAPB領域で観察される原子配列の規則性の乱れ。(a) [001]入射の条件で観察したHAADF-STEM像。(b) (a)のX₁-Y₁線における像強度のプロファイル。文献3,4)より転載。

強い輝点はFeが占有するコラム (B2型格子のFeサイト)、弱い輝点はFeとAlが混在するコラム (B2型格子のFe/Alサイト)に相当する。図5(a)には、matrix 1とmatrix 2に挟まれたAPBを横切る形でX₁-Y₁線が引かれている。このX₁-Y₁線に対して測定した強度プロファイルを図5(b)に示す。B2型の規則構造を持つmatrix 1とmatrix 2の領域では、いずれも、FeサイトとFe/Alサイトが交互に並んでいる。それに対して、APBの部分では原子配列の不規則化を反映して、上述した二種類のサイトの識別が難しくなっている。この強度プロファイルから予想されるAPB領域の幅は、その端部を決定する曖昧さを考慮すると概ね2 nm程度である。言うまでもなく、この観察ではAPBの面が入射電子線に対してどれだけ平行かという不確かさを伴う。しかしFe-Al合金に対して行われたphase field法に基づく計算結果²⁸⁾や、他の合金に対する実験結果^{18,19,29)}を考慮すると、Fe₇₀Al₃₀合金に生じたAPBの幅の上限値として2 nm程度という値は妥当と考えられる。

原子配列の評価に加えて、APB位置での組成についても簡易的な評価を行った。図6(a)のTEM像は、概ね電子線の入射方向と平行なAPBを示す。電子エネルギー損失分光法により、このAPBを横切るX₂-Y₂線に対してFe-L_{2,3}端に相当するピークの積分強度を求めた。図6(b)の白丸はその実験データを示す。測定した狭い領域では膜厚や非弾性散乱断面積が一樣であると仮定すれば、積分強度のプロットは、測定箇所におけるFe濃度の相対的な変化を反映し得る。図6(b)のプロットでは統計精度が必ずしも十分でなく、matrix領域でもデータのばらつきがあるが、APB部分でFe濃度が幾分高まっている傾向がうかがえる。黒い実線はガウス関数を用いたフィッティングの結果を表す。その強度変化を考慮する限りは、APBの部分でFeが2%程度濃化していることが予想される。この組成変化を定量的に議論するためには、今後、より詳細な実験を行う必要がある。しかしAPB位置で2%

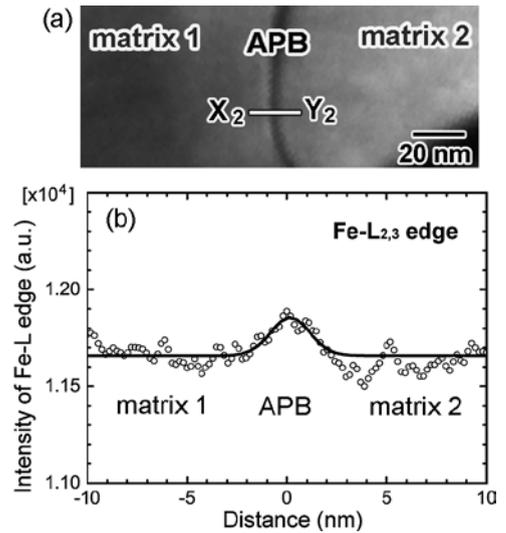


図6 Fe₇₀Al₃₀合金のAPB領域で観察される濃度変調の傾向。(a) APBの位置を示す暗視野像。(b) (a)のX₂-Y₂線における内殻電子励起スペクトル(Fe-L_{2,3}エッジ)の強度分布。文献3)より転載。

程度の組成変化が起こり得ることは、上述したphase field法に基づく理論的研究²⁸⁾、或いはNi-Mn-In系合金における組成分析³⁰⁾の結果とも矛盾は無い。

3.2.2 APBにおける磁性

図7(a)–7(e)に、試料加熱に伴うローレンツ顕微鏡像の変化の様子を示す。観察した領域は図4(a)と同じであり、APBの位置は同図との比較によって確認できる。図4(b)の説明でも触れた通り、293 Kで観察されるローレンツ顕微鏡像には、APBの位置にごく僅かなコントラストの変調が認められる。定性的には、matrixとAPBで磁化が異なるため、ローレンツ力による電子の偏向の度合いがAPB部分で変化し、このようなコントラストの変調が生じるものと理解される。このコントラスト変調は、まず加熱に伴い顕在化する。例えば573 KではAPBをトレースする形ではっきりとしたコントラスト変調を確認できる：図7(a)–7(c)。試料をさらに加熱すると、図7(d)、7(e)に示す通り、このコントラストは消失して行く。しかし、ここで取り上げたローレンツ顕微鏡像を見る限りは、matrixに比べてAPB領域で磁化が強くなっているのか、或いは弱くなっているのかを直ちに識別することができない。そこで同一視野に対して電子線ホログラフィーの実験を行い、matrixとAPBの磁束分布を直接調べた。

電子線ホログラフィーの実験データを、図7の下段にまとめている。ここでは電子線ホログラフィーで決定した磁束の面内成分に関して、その方向と強さ(磁束密度)を、図7(j)に挿入したカラーホイールに従った色調で表している。例えば図7(f)に示す293 Kのデータでは、試料は概ねカラーホイールの緑色が表す方向(紙面の下向き)に磁化されている。言うまでもなく、この結果を位相変化の等高線、即ち図4(c)のような位相再生像の形式で表せば、磁束線に対応する等高線はほぼ一様に下側を向くことになる。図7下段のデータ

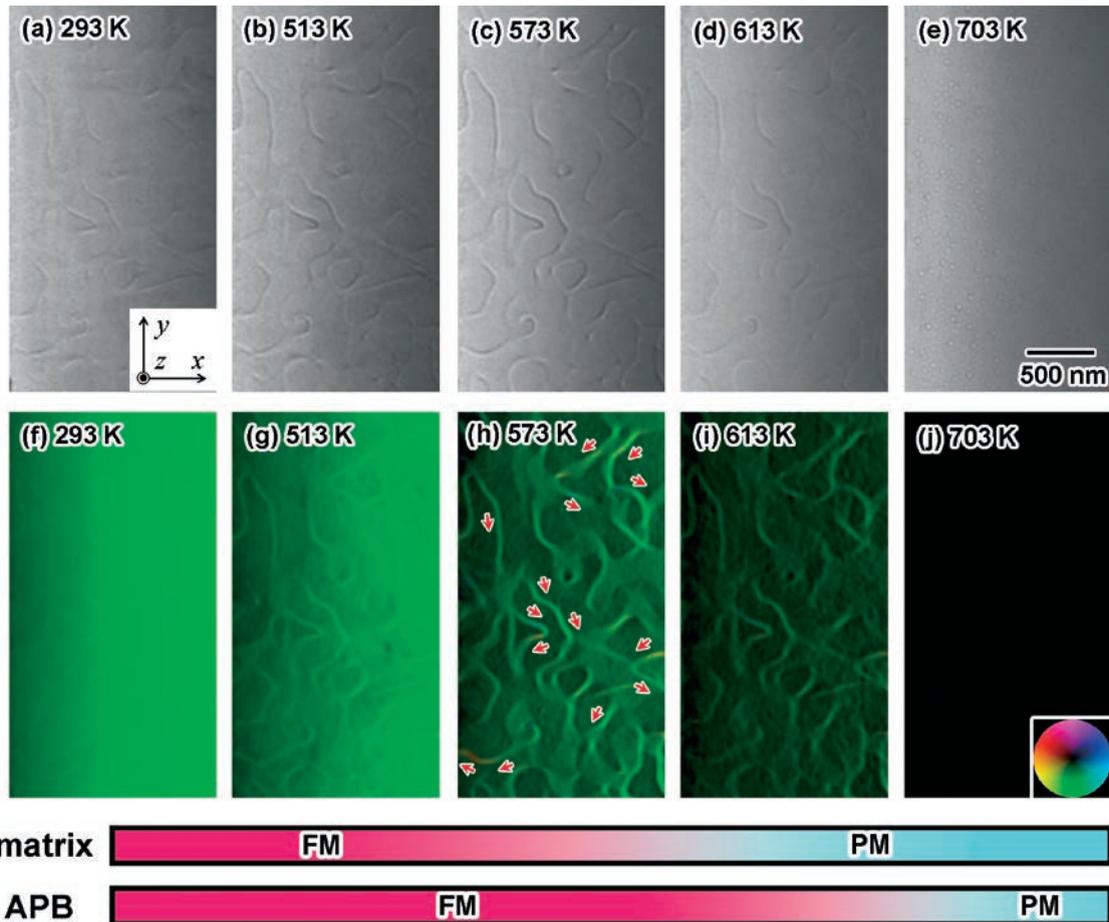


図7 種々の温度で観察した $\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30}$ 合金の磁気微細構造. (a)–(e) 293 K ~ 703 K の温度域で観察されたローレンツ顕微鏡像. (f)–(j) 293 K ~ 703 K の温度域で観察された位相再生像をもとに、膜面内の磁束成分をカラー表示した結果. 磁束の方向と相対的な大きさについては (j) の color wheel を参照. 赤い矢印は磁束線の方をを表す. FM, PM の記号はそれぞれ強磁性、常磁性を表す. 文献 3,4) より転載.

から、APB と matrix における磁束密度の違いとその温度依存性を検証してみたい。まず 293 K では、matrix と APB いずれの領域でも磁化が強いため、図 7 (f) のカラー表示では両者を識別しにくい。ところが試料を加熱すると、まずは matrix の磁化が弱まるため、その部分は次第に暗くなって行く。それに対して APB 領域は、実効的なキュリー温度が matrix 領域に比べて高いために、573 K、或いは 613 K といった高温でも十分に認識できる磁束成分が残っている。敢えて強調した言い方をすれば、高温域では APB はなおも強磁性であるのに対し、相対的にキュリー温度が低い matrix 領域は弱磁性、或いは大方常磁性に近い状態となっている。その結果、電子が被る位相変化は APB と matrix で大きく違って行く。ローレンツ顕微鏡像の磁気コントラスト変調が 573 K 付近で顕著になった理由も、このようにして理解することができる。より高温の 703 K では、既に APB 領域でも磁性が消失しており、試料全域が磁束成分を示さない状態、即ち視野全域が暗くなっている。

図 7 の結果から、 $\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30}$ 合金では APB の領域で磁性が増強される傾向があることがわかった。磁束密度としてどの程

度増強されているのか、詳しく調べてみたい。入射電子線とほぼ平行な APB を暗視野法で観察した結果を図 8 (e) に添えている。この APB を横切る X_3 – Y_3 線に対して電子の位相変化曲線を求めた結果を図 8 (a)–8 (c) に示す。図 4 (c) や図 7 下段のデータと同様に、図 8 (a)–8 (c) の位相データも平均内部ポテンシャルの影響を除いたもの、つまり磁場由来の位相変化を直接表す結果となっている。この場合、観測される位相変化 $\phi(x)$ と面内磁束密度 $B_y(x)$ の関係を以下のように表すことができる^{3,12)}：

$$\phi(x) = -\frac{2\pi e}{h} \iint B_y(x) dx dz \quad (2)$$

ここで x と y は入射線と垂直な平面内での座標 (図 1 に添えた x - y - z 座標系を参照)、 B_y は磁束の y 方向成分を表す。(2) 式は、実験に用いた試料の厚さがわかれば、図 8 (a)–8 (c) に示す位相変化の傾きから磁束密度 B_y を算出できることを意味する^{5,12,13)}。言うまでもなく、磁束密度の算出には試料厚さをできる限り正確に決定する必要がある。本研究では電子線ホログラフィーのデータ取得後に、電解研磨で作製した当

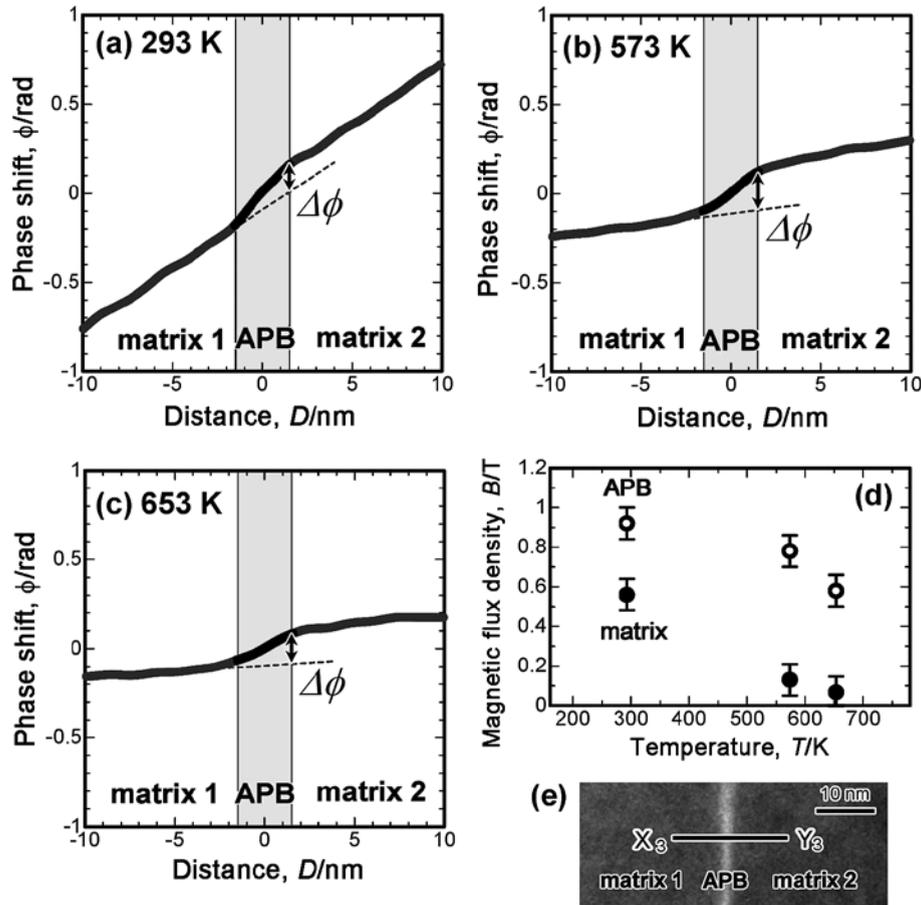


図8 $\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30}$ 合金の磁束密度の温度依存性. (a)–(c) 入射電子の位相変化を (e) の X_3 - Y_3 線に対してプロットした結果. (d) APB, 並びに matrix 領域に対して求めた磁束密度. (e) APB の位置を示す明視野像. 文献 3,4) より転載.

該試料を集束イオンビームで裁断し、断面 TEM 観察を行った。この直接的な方法により、図 8 に示す領域の試料厚さを 79 nm と決定した。改めて図 8 (a)–8 (c) の結果を見ると、いずれの測定温度でも APB で位相曲線の傾きが急峻化しており、この部分では matrix に比べて磁束密度が高くなっていることがうかがえる。matrix 1 領域の磁束密度を反映するデータとして、同領域の位相曲線をカーブフィットした結果を点線で示している。ここでは観察した領域での厚さ変化が十分に小さいことを考慮し、一次曲線でカーブフィッティングを行った。その傾きを解析することで、matrix の磁束密度を図 8 (d) の黒点のように決定した。例えば 293 K では 0.56 T という結果で、その値はバルク試料の磁化測定から予測される数値 (約 0.5 T) と概ね一致している³⁾。一方、matrix 1 領域のカーブフィッティングと、APB 領域の終端で観測される位相とのズレ $\Delta\phi$ をもとに、狭い APB 領域の磁束密度を算出したところ、293 K では 0.92 T という値となり、matrix に比べて 1.6 倍ほど磁束密度が高くなっていることがわかった。図 8 (d) の白丸が示す通り、高温域でも APB の磁束密度が相対的に高くなっていることがわかる。実効的なキュリー温度が APB と matrix で大きく異なっている様子が自明である。

APB 領域で磁性が増強される原因は、現象論的には、磁

性の発現に寄与する第一近接の Fe-Fe 原子対 (Fe 原子が最短の原子間距離で隣接する状態) の割合が matrix に比べて高まるためと考えられる^{20–27)}。APB 領域で Fe-Fe 原子対の割合が高まる要因としては、前述の通り、(1) B2 型規則構造を乱す原子配列の不規則化、(2) Fe 濃度が濃化する傾向、の二つが考えられる。このうち後者については、簡便な電子エネルギー損失分光法の実験からは高々 2% 程度の変化、つまり matrix では $\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30}$ であった組成が、APB では $\text{Fe}_{72}\text{Al}_{28}$ になるという具合である。Friák 等²⁰⁾ は第一原理計算をもとに、Fe-Al 合金の磁気モーメントと組成の関係を論じている。その計算結果によると、試料全域で第一近接の Fe-Fe 原子対が言わばパーコレーション的に連結・発達する組成域は、Fe の濃度が 65%~70% の領域である。Fe 濃度が 70% を超える領域では、もはや磁気モーメントの変化は緩やかで、例えば合金組成が $\text{Fe}_{68.75}\text{Al}_{31.25}$ から $\text{Fe}_{75}\text{Al}_{25}$ に変わった際のモーメントの増加率は 16% 程度と見積もられる。これに対して、本研究で求めた APB の磁束密度は matrix に比べて 60% も増加している (室温での結果)。従って、実験結果を Fe の僅かな濃化だけから説明することは難しく、この磁性の増強には APB 領域で起こる原子配列の不規則化が大きな役割を果たしているものと考えられる。緒言でも述べた通り、Fe-Al 合

金における加工誘起の不規則相は、B2型の規則相に比べて大きな磁化を示すことが実験的にわかっており、上記の解釈と矛盾しない。今後、熱的に発生したAPBの部分で、どの程度原子配列の不規則化が進んでいるかを、電子顕微鏡の先端技術でさらに追求することが必要と考える。

4. おわりに

本稿では、電子線ホログラフィーを用いて複雑な形態を示すAPBの磁性を調べた研究を紹介した。本文で述べた通り、APBは規則的な原子配列を示す化合物の多くに存在する天然の面状欠陥である。それをうまく使いこなせば材料特性の改善や新しい機能の獲得につながる一方、スピン偏極率を損ねるなどマイナスの効果も持ち合わせていた。このような材料工学上の利点や問題点は、「構造欠陥であるAPBでは磁性が弱められる」という多くの合金が示す性質に由来している。これに対して本研究では、「APBが磁性を増強する」という従来とは全く逆の関係がFe₇₀Al₃₀合金で実現することを示した。有限の厚みを持ったAPBの領域で原子配列の規則度が低下し、強磁性の発現に寄与するFe-Feの第一近接対の割合がmatrixに比べて増加する事が重要な役割を果たすものと考えられる。ここで紹介した一連の実験データは、APBの形態と磁性を同時に観察できる電子顕微鏡ならではの研究成果である。こういった知見は、例えばスピントロニクス分野で重要なホイスラー合金など、bcc格子を骨格とするFe基磁性材料の設計に対して有用な情報を与えるものと期待される。

謝 辞

局所領域の磁性解析に関わる研究の一部は、科学研究費補助金(15H04112)の支援を受けて実施されていることを記します。また本研究の一部は、総合科学技術会議により制度設計された最先端研究開発支援プログラムにより、日本学術振興会を通じて助成されたものです。

文 献

- 1) Shiratsuchi, Y., Noutomi, H., Oikawa, H., Nakamura, T., Suzuki, M., Fujita, T., Arakawa, K., Takechi, Y., Mori, H., Kinoshita, T., Yamamoto, M. and Nakatani, R.: *Phys. Rev. Lett.*, **109**, 077202 (2012)
- 2) Tanigaki, T., Inada, Y., Aizawa, S., Suzuki, T., Park, H.S., Matsuda, T., Taniyama, A., Shindo, D. and Tonomura, A.: *Appl. Phys. Lett.*, **101**, 043101 (2012)
- 3) Murakami, Y., Niitsu, K., Tanigaki, T., Park, H.S., Kainuma, R. and Shindo, D.: *Nat. Commun.*, **5**, 4133 (2014)
- 4) 村上恭和: 日本金属学会誌, **79**, 233 (2015)
- 5) 進藤大輔, 村上恭和: 顕微鏡, **29**, 57 (2004)
- 6) 平山 司: 顕微鏡, **45**, 143 (2010)
- 7) 市川 聡: 顕微鏡, **45**, 147 (2010)
- 8) 丹司敬義: 顕微鏡, **45**, 152 (2010)
- 9) 戸川欣彦, 木村 崇, 原田 研, 明石哲也, 外村 彰, 大谷義近: 顕微鏡, **45**, 156 (2010)
- 10) 村上恭和, 葛西裕人, 金中 正, 馬見新秀一, 進藤大輔, 森 茂生, 外村 彰: 顕微鏡, **45**, 161 (2010)
- 11) Tonomura, A.: *Electron Holography*, Springer-Verlag, Berlin, 78–132 (1999)
- 12) Völkl, E., Allard, L.F. and Joy, D.C.: *Introduction to Electron Holography*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 125–200 (1999)
- 13) Shindo, D. and Murakami, Y.: *J. Phys. D*, **41**, 183002 (2008)
- 14) Murakami, Y., Yoo, J.H., Shindo, D., Atou, T. and Kikuchi, M.: *Nature*, **423**, 965–968 (2003)
- 15) Lichte, H. and Lehmann, M.: *Rep. Prog. Phys.*, **71**, 016102 (2008)
- 16) Harada, K., Tonomura, A., Togawa, Y., Akashi, T. and Matsuda, T.: *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 3229 (2004)
- 17) Allen, S.M. and Cahn, J.W.: *Acta Metall.*, **27**, 1085 (1979)
- 18) Murakami, Y., Shindo, D., Kobayashi, K., Oikawa, K., Kainuma, R. and Ishida, K.: *Mater. Sci. Eng. A*, **483–440**, 105 (2006)
- 19) Murakami, Y., Yano, T., Shindo, D., Kainuma, R. and Arima, T.: *Met. Mater. Trans. A*, **38A**, 815 (2007)
- 20) Friák, M. and Nuegenauer, J.: *Intermetall.*, **18**, 1316 (2010)
- 21) Besnus, M.J., Herr, A. and Meyer, A.J.P.: *J. Phys. F: Metal Phys.*, **5**, 2138 (1975)
- 22) Apinaniz, E., Plazaola, F. and Garitaonandia, J.S.: *Eur. Phys. J. B*, **31**, 167 (2003)
- 23) Rodríguez, M., Plazaola, F., Garitaonandia, J.S., Jiménez, A.J. and Apinaniz, E.: *Intermetall.*, **24**, 38–49 (2012)
- 24) Wu, D., Munroe, P.R. and Baker, I.: *Phil. Mag.*, **83**, 295 (2003)
- 25) Takahashi, S., Li, X.G. and Chiba, A.: *J. Phys. Condens. Matter.*, **8**, 11243 (1996)
- 26) Schneeweiss, O., Žak, T. and Vondráček, M.: *J. Magn. Magn. Mater.*, **127**, L33 (1993)
- 27) Apinaniz, E., Garitaonandia, J.S., Plazaola, F., del Val, J.J., Jimenez, J.A. and Pierna, A.R.: *J. Magn. Magn. Mater.*, **254–255**, 136 (2003)
- 28) Koizumi, Y., Allen, S.M. and Minamino, Y.: *Acta Mater.*, **56**, 5861 (2008)
- 29) Ricolleau, Ch. and Loiseau, A.: *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 3519 (1992)
- 30) Niitsu, K., Minakuchi, K., Xu, X., Nagasako, M., Ohnuma, I., Tanigaki, T., Murakami, Y., Shindo, D. and Kainuma, R.: *Acta Mater.*, submitted