

先端研究基盤共用促進事業（先端研究設備プラットフォームプログラム）

顕微イメージングソリューションプラットフォーム

利用報告書

報告日 2022/03/28

北海道大学創成研究機構長 殿

下記の通り利用結果を報告します。

●利用課題名

スピネル酸化物の磁気微細構造解析

●申請者情報

機関名：九州工業大学

部署名：大学院工学研究院 物質工学研究系

代表者：堀部 陽一 教授

●利用期間

2021年11月1日 ～ 2022年1月31日

●利用装置

HF3300X（九州大学）委託分析

●利用分野

ナノテクノロジー・物質・材料

●利用目的

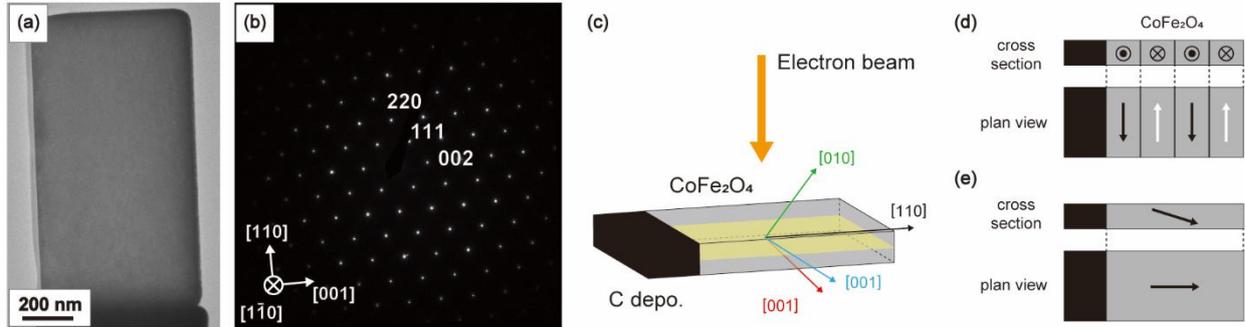
磁性スピネル酸化物である CoFe_2O_4 に Mn を添加すると、 CoFe_2O_4 相（フェリ磁性）と CoMn_2O_4 相（常磁性）から成るチェッカーボード状組織やラメラ組織等が自己組織化し、保磁力が向上することが報告されている。本課題では Mn 添加 CoFe_2O_4 の保磁力向上機構を解明するため、まずは複雑なチェッカーボード状組織を構成する CoFe_2O_4 相の単相試料（単結晶のモデル試料）を用いて、同結晶相が示す磁化分布・磁区構造の特徴を電子線ホログラフィーとローレンツ顕微鏡法により評価した。

●利用結果

バルクが多結晶 CoFe_2O_4 から集束イオンビームを用いて単結晶 CoFe_2O_4 薄片を切り出し、TEM メッシュに接着することで TEM 観察用試料（以後、 CoFe_2O_4 試料とする）とした。Figures 1(a), (b) は CoFe_2O_4 試料の TEM 像と電子回折図形である。TEM 像のグレーの領域が単結晶 CoFe_2O_4 、TEM 像下部の黒い領域は単結晶 CoFe_2O_4 薄片とメッシュのカーボン接着層、単結晶 CoFe_2O_4 周辺の比較的明るい領域は真空領域である。 CoFe_2O_4 から得られた電子回折図形から、Fig. 1(c) の立体的な模式図に示すように CoFe_2O_4 の [110] 方向が試料の長軸方向、[001] 方向が試料の短軸方向を向いていることが分かる。立方晶である CoFe_2O_4 の磁化容易軸が $\langle 001 \rangle$ 方向であることを考慮すると、磁気異方性エネルギーと反磁場エネルギー

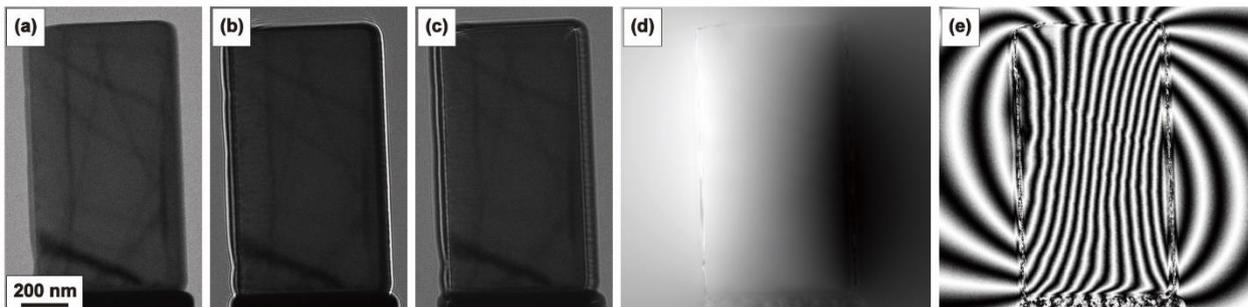
ギーのバランスによって Fig. 1 (d), もしくは Fig. 1 (e) の模式図に示す磁区構造のいずれかが実現するものと考えられる。そのため、ローレンツ顕微鏡法により試料の磁区構造を探索した。

ローレンツ顕微鏡法では電子顕微鏡の対物レンズの磁場をオフにすることで、試料本来の磁気的性質を調べることができる。磁壁を挟んで隣り合う磁区では磁化の方向が反転しており、試料の上下(電子線の入射方向)で電子線の収束/発散が起こる。そのためデフォーカスしたローレンツ顕微鏡像にはデフォーカスの負号によって明暗反転する磁壁のコントラストを観察することができる。即ち、試料



が Fig. 1 (d) のように磁化している場合、試料の短軸方向に平行な磁壁が観測されるはずである。しかしながら本実験で得た Figures 2 (a) ~ (c) のローレンツ顕微鏡像を見ると、そのような磁壁のコントラストは観察されなかった。つまり、本試料では Fig. 1 (e) のように磁化していることが考えられる。そこで、 CoFe_2O_4 試料の磁化方向を決定するため、Figs. 2 (a) ~ (c) と同一視野において電子線ホログラフィーを行った。なお、電子波の試料内での回折に由来する不要なコントラストを軽減するために、Fig. 1 (c) に示すような状況から試料を傾斜させている。電子線ホログラフィーでは、磁場中を通過した電子波と磁場のない真空中を通過した電子波を干渉させることで、磁場による位相変化量、 $\Delta\varphi$ の投影図を得ることができる (Fig. 2 (d))。Fig. 2 (e) のように $\cos(\Delta\varphi)$ 像を表示することで、等位相線を表示することができるが、ここで等位相線の間隔は磁束密度の大きさに逆比例し、その接線方向は磁束線の方向に対応している。Fig. 2 (e) を見ると、試料内部の磁束線は概ね一方向を向いており、ローレンツ顕微鏡結果と同様に試料内部に磁区が存在しないことを示している。なお、試料のエッジ部分で、見かけ上の磁束線 (等位相線) が湾曲しているのは反磁場の影響である。Fig. 2 (e) では、さらに磁束線の方向が試料の長軸方向から少し傾いていることが分かる。試料傾斜角度から、Fig. 2 (e) における立体的な結晶軸の方向を見積もったところ、Fig. 2 (e) から分かる磁化方向は試料面外方向に延びる [010] 方向と概ね一致してることが分かった。結晶磁気異方性の低い Fe のような材料では、反磁場エネルギーを抑えるために還流磁区構造を作る傾向が強く、Fig. 1 (a) に示すような薄片化試料でも多磁区状態となる。立方晶スピネルも、同じく立方晶の Fe と同様に結晶磁気異方性はあまり大きくない。一方、 CoFe_2O_4 の飽和磁束密度 (~ 0.6 T) は Fe (~ 2.2 T) と比較して小さく、その結果同じ形状の試料であっても、 CoFe_2O_4 の場合は反磁場の効果が小さくなる。そのため、本試料では磁区を形成するよりも磁化容易軸に沿って単一方向に磁化する方がエネルギー的に安定となっていると考えられる。本実験の結果から、 CoFe_2O_4 試料の磁区構造においては、Fe に比べて反磁場の効果は小さく、結晶磁気異方性の効果が相対的に強いという見解を得ることができた。

Figure 1 (a) 集束イオンビームを用いて作成した CoFe_2O_4 試料と (b) 同試料から得た電子回折図形。(c) 電子回折図形から決定した試料に対する結晶軸の三次元的な方向。(d), (e) CoFe_2O_4 試料内で取り



得る磁区構造。CoFe₂O₄ 試料内の反磁場エネルギーに比べて磁気異方性エネルギーが小さい場合、(d)のような磁区を形成すると考えられるが、磁気異方性エネルギーが大きい場合は(e)のように軸を作らず磁化容易軸方向のみに磁化する。

Figure 2 CoFe₂O₄ 試料のローレンツ顕微鏡像(a)と+200 nm, -200 nm デフォーカスしたローレンツ顕微鏡像(それぞれ(b), (c))。(a)と同一視野を用いて電子線ホログラフィーにより得た位相変化像(d)と位相変化像の余弦を取って等位相線を表示した等位相線像。なお、ローレンツ顕微鏡像、位相変化像ともに、試料内での電子の回折に起因するコントラストを抑制するため、Fig. 1 (c)に示す状況から試料を傾斜している。

●成果公開について

本利用報告書を2022年3月に公開する

-
- 受付番号：C21P0010(九大)
 - 受理日：2022年3月28日
 - 受付担当者：阿部