

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 2023/01/30

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 工学府物質工学専攻

代表者：堀部 陽一 教授

#### ●利用期間

2022/04/27 ~ 2023/1/25

#### ●利用装置

装置名 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  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  に Mn を添加して適当な熱処理を施すと、自己組織化によって Fe-rich 相（フェリ磁性）と Mn-rich 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が形成し保磁力が向上することが報告されている。申請者のこれまでの研究成果（前年度のプラットフォーム利用成果を含む）として、ラメラ組織を有する Mn 添加  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  では、ラメラ組織に由来する形状磁気異方性の影響を受けた磁区構造が観察される一方、単結晶  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  膜では結晶磁気異方性が磁区構造を支配することを示した。本年度はラメラ組織を有する Mn 添加  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  内の磁束の向きと結晶方位の関係を電子線ホログラフィーや電子回折によって詳細に調べ、Mn 添加  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  の磁区構造の決定因子について研究を深めた。

#### ●利用結果

ラメラ組織を有するバルク Mn 添加  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  を作製し、FIB を用いて薄片試料を切り出した後に TEM 観察、電子回折、電子線ホログラフィーといった各種解析を実施した。

本研究で作製した薄片試料を Figure 1(a) に示す。試料の場所に応じて異なる組織を示しているが、試料中央部では幅 100 nm 程度のラメラ組織が成長していることが分かる。本研究では、ラメラ組織

の磁束分布と結晶学的な特徴について評価するため、Fig. 1 (a) 中の赤枠で囲んだ領域を拡大して観察を行った (Fig. 1 (b))。Fig. 1 (b) の黄色い四角の領域の構成元素を EDS を用いて評価したところ、Fe-rich 相と Mn-rich 相を明確に分離することができ、TEM 像中で黒く見えるラメラプレートが Mn-rich 相であることが決定できた。一方、Mn 添加 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>において、Fe-rich プレートと Mn-rich プレートの境界面は Fe-rich 相の{110}面となる。本報告書には記載していないが、電子回折の結果から本試料のラメラプレートに垂直な方向が Fe-rich 相の<110>方向と一致していることが分かっており、本実験における観察方向では、各プレートの境界面が電子線の入射方向と平行となっている（エッジオン）ことが決定できている。次に、電子線ホログラフィーにより Mn 添加 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>内の磁束の分布を評価した。本来なら、エッジオンの状態で磁束の分布を評価することが望ましいが、エッジオン条件では電子の多重散乱による回折効果の影響を強く受ける。そのため、その影響を避けるために、エッジオン条件から試料を 6 °傾斜させた条件で電子線ホログラフィーを実施した。その傾斜条件で取得した電子回折图形と、電子回折图形から決定した Fe-rich 相の三次元的な結晶軸の方向を Fig. 1 (d) に示す。なお、電子線ホログラフィーでは試料の電位と磁場の両方に起因する入射電子の位相変化量を検出するが、本課題では磁場のみを評価するため、試料に対する電子線の入射方向を反転させた 1 対のホログラムを取得することで電位分布の影響を除去している。Fig. 1 (e) に磁場由来の位相変化量のマッピング像（位相像）を示す。位相像中の等位相線の向きは磁束の向きと一致しており、等位相線の間隔は磁束密度の大きさに反比例している。また、Fig. 1 (e) 中に赤で示した領域は EDS で決定した Mn-rich 相の領域を示している。Mn-rich プレート中では磁束が疎に、Mn-rich 相間（Fe-rich 相）では磁束が密になっている。このことは、Fe-rich 相がフェリ磁性、Mn-rich 相が常磁性を示すことと矛盾しない。次に、Fe-rich 相中の磁束線の向きに着目すると、Mn-rich プレートに平行な方向と、Mn-rich プレートから傾いた方向を向いている箇所があることが分かる。Fig. 1 (d) で決定した Fe-rich 相の三次元的な結晶軸の方向と対比させると、その磁化方向はどれも{100}方向と概ね一致していた。昨年の研究成果として、立方晶 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>は単結晶プレート内で還流磁区を作らず、一方向 ({100}方向) に磁化している、即ち、比較的結晶磁気異方性が強いことが分かっている。そのため、磁化方向が Mn-rich プレートから傾いた方向となっている Fe-rich 相では、Fe-rich 相の結晶磁気異方性が優位に働いていると考えられる。一方で、先述のように Fe-rich 相の中には、Mn-rich プレートと平行方向に磁化している領域も存在する。このような領域では、Mn-rich プレートとの境界で発生する反磁場を抑制するために、Fe-rich 相の磁化がプレートに平行な方向を向く（形状磁気異方性が優位に働く）と考えられる。このような磁気異方性の違いは Fe-rich 相の幅に大きく関与していることが想定されるが、本実験の結果のみでは実証できず、Fe-rich 相の幅を制御した試料について同様の実験を行うなど、追加の実験が必要である。この点は、次年度の研究として取り組む予定である。

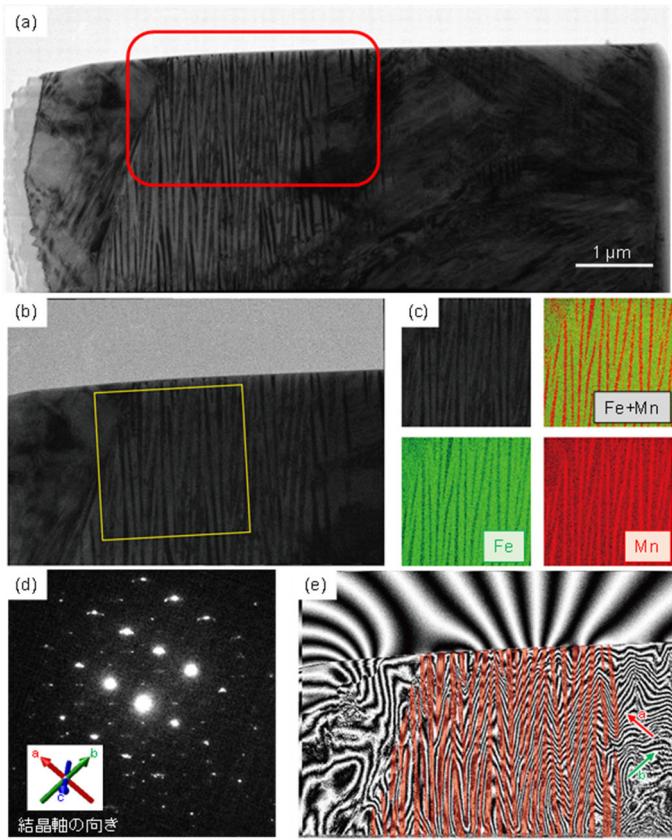


Figure 1 (a) FIB を用いて作製した Mn 添加 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 試料。(b) Fig. (a) の赤枠の領域を拡大した TEM 像。(c) TEM 像中に示した黄色い四角の領域から取得した EDS マッピング結果。(d) 電子線ホログラフィーを行った際の試料傾斜条件における電子回折図形と, Fe-rich 相の 3 次元的な結晶軸の方向。(e) 電子線ホログラフィーで得られた磁場由来の位相像。図中の矢印は (d) に示した a 軸, b 軸の投影方向を示したものである。

## ● 成果公開について

本利用報告書を 2025 年 03 月に公開する

- 受付番号 : C22P0010-F (九大)
- 受理日 : 2023 年 1 月 30 日
- 受付担当者 : 富田、阿部