

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 5月20日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2013

課題番号：23651094

研究課題名（和文）多粒子系メゾスコピック現象の解明—三次元電子顕微鏡法による挑戦—

 研究課題名（英文） Elucidation of Mesoscopic Phenomena in Many-particle Systems
—A Challenge from the 3D Electron Microscopy

研究代表者

今野 豊彦 (KONNO TOYOHIKO)

東北大学・金属材料研究所・教授

研究者番号：90260447

研究成果の概要（和文）：磁性薄膜への磁場印加による磁気ドメインの変化を、ローレンツ顕微鏡法を用いてその場観察した。このとき、電子線トモグラフィー用試料高傾斜ホルダーを用いて、試料薄膜を光軸に対して 79.5° 傾斜し、試料面内に磁場を印加した。フレネル法によるローレンツ像観察の結果、Co-17at%Ho 薄膜において、磁壁の移動による磁区の成長が観察された。また、Co-27at%Pt 粒子において、残留磁化状態におけるナノ粒子内部の磁気コントラストが磁場印加により変化する様子が捉えられた。

研究成果の概要（英文）： We have examined effect of applied magnetic field on magnetic domains of Co-Ho and Co-Pt thin films using magnetic fields generated by objective lens or mini condenser lens of a transmission electron microscope. For this purpose, we employed a single-axis specimen tilt holder, which is high tilt angle compatible for electron tomography. We obtained following results *in situ* using the Fresnel mode: (1) magnetic domains in a Co-17at%Ho thin film grow via domain wall movement when magnetic field is applied, and (2) magnetic contrast inside a Co-27at%Pt particle changes when the magnetic field direction changes.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	2,800,000	840,000	3,640,000

研究分野：ナノ構造科学

科研費の分科・細目：ナノ構造科学

キーワード：多粒子系、メゾスコピック、協力現象、超常磁性、三次元電子顕微鏡

1. 研究開始当初の背景

巨視的物質を微細化していく時、バルク本来の機能が損なわれない最小臨界サイズは素機能単位と呼ばれている。たとえばコバルト (Co) 微粒子では 10nm 程度で結晶磁気異方性と熱エネルギーが拮抗し、マクロ的には超常磁性的に振舞うことが知られている。ところが個々の状態では超常磁性的であっても、多数の粒子が磁氣的に相互作用をすることにより特異な磁氣的状態を示す場合がある。このような多粒子系メゾスコピック系特有の現象を解明するためには (i) 個々の粒子の構造と性質、(ii) 三次元的に分布する粒子の

集合状態、(iii) 粒子間の相互作用をそれぞれ評価する必要がある。たとえば、コバルト微粒子集合体(平均粒径 6nm)では、粒子密度が低い場合には室温で超常磁性を示すが、集合状態を変えることによって、単磁区構造を有するコバルト微粒子の磁化回転が抑制されることが申請者らの以前の研究で明らかになっている。しかし、これらのことを定量的に評価し、将来的に単磁区デバイス等の設計の最適化を行うためには、粒子内部だけではなく粒子間の磁場分布の変化を集合状態の関数として評価することが望まれる。

2. 研究の目的

本研究では、磁性微粒子間に働く磁氣的相互作用を三次元電子顕微鏡を用いることにより、定量的に評価する。この結果を同一の試料から得られた熱磁曲線および保磁力という巨視的性質と比較することにより、粒子全体が一つの系をなしたときに協力現象として起こるメゾスコピックな振る舞いを直接、検証する。具体的にはクラスターガラス的に凍結された状態からの脱却課程を、三次元顕微鏡により熱揺らぎと粒子間の双極子の拮抗を現実のイメージの揺らぎとして直視することで定量的に解明する。また個々の粒子の結晶構造とサイズによって与えられる磁気異方性だけでなく、粒子相互間の三次元的配置という系全体を規定する要因が、超強磁性という協力現象に与える効果を同様の方法で検証し、メゾスコピック系物理の学術的基礎を固める。

3. 研究の方法

本研究では、超高真空電子ビーム蒸着法ならびにマグネトロンスパッタ法を用いて、メゾスコピック系を構成する微粒子試料を作製した。このとき、積層欠陥が粒子サイズに依存する Co と、規則度がサイズに依存する FePd、CoPt 規則合金を選択した。作製した試料の原子的構造を三段集束レンズ系と結像系に収差補正装置を有する 300 kV 透過電子顕微鏡(FEI TITAN80-300)を用いて観察し、巨視的な磁氣的性質(熱磁気曲線と保磁力)は SQUID を用いて精密測定した。微粒子の空間分布観察には電子線トモグラフィーを用いた。さらに磁区構造の観察にはローレンツ顕微鏡法を、磁力線の可視化による粒子間磁氣的相互作用の解明には電子線ホログラフィーを用いた。

4. 研究成果

(1)CoPt 合金クラスターの原子的構造と磁性

粒径数 nm サイズの原子クラスターにおける規則相の安定性を明らかにする目的で、平均粒径 4nm の CoPt ナノ粒子(平均組成: Co-61at%Pt)を作製し、粒径分布(約 2 nm~7 nm の間に分布)を利用して規則度に及ぼす粒径と冷却速度の影響について調べた。比較のため、規則化熱処理後の冷却速度を 110 K/min(急冷)及び 1.5 K/min(徐冷)とした。図 1 に粒径 4-5 nm サイズ(平均粒径付近)の CoPt ナノ粒子の高分解能電顕(HRTEM)像と FFT パターンを示す。熱処理条件は(a)873 K-1 h、徐冷、(b)873 K-1 h、急冷、(c)973 K-1 h、急冷であり、左右の像はそれぞれ粒径約 5 nm、4 nm の粒子における観察結果である。いずれの場合にも、 $L1_0$ 型規則構造が形成されていることが像及び FFT パターンからわかる。また、粒子中心部と比較して周縁部では(110)面に対応

した規則格子のコントラストがやや弱くなっている。これは粒子の形態を反映して、粒子中心部から周縁部にかけて厚さの変化により、像コントラストが変化していると考えられる。そこで、図 1(d)左に示す構造モデル(truncated octahedron、構成原子数 8,000)を用いて像シミュレーションを行った。その結果、図 1(d)右に示すように粒子中心部から{111}あるいは{100}ファセットに近づくにつれて像コントラストが弱くなっており、概ね実験で得られた傾向を再現できた。このように、粒径 4-5 nm サイズの CoPt ナノ粒子は冷却速度によらず規則化していることが判明した。

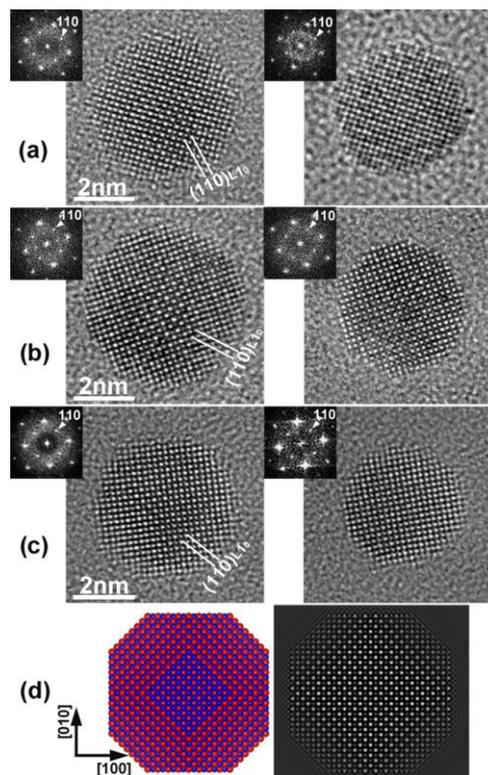


図 1. 粒径 4-5 nm サイズの CoPt ナノ粒子の HRTEM 像と FFT パターン。熱処理条件はそれぞれ(a) 873 K-1 h、徐冷、(b) 873 K-1 h、急冷、(c) 973 K-1 h、急冷、(d) 構造モデルとシミュレーション像。

図 2 に粒径 3nm サイズの CoPt ナノ粒子の HRTEM 像と FFT パターンを示す。熱処理条件は(a)873 K-1 h、徐冷、(b)873 K-1 h、急冷、(c)973 K-1 h、急冷、である。これらのナノ粒子は粒径分布ヒストグラムの下限付近に相当する。873 K で熱処理後徐冷した試料では $L1_0$ 型規則格子が生成しており、図 1(a)左では規則格子の(001)面による倍周期の格子縞が、図 1(a)右では(110)格子縞が見られる。しかしながら対応した FFT パターン上で 001 あるいは 110 規則格子反射の強度は極めて弱く、規則度は低い。規則格子が観察された最小粒径は約 2 nm であった。一方、急冷試料では

これら規則格子に起因した像強度の変調や規則格子反射は全く見られず、不規則相(A1、FCC構造)であることが判明した(図1(b),(c))。この観察結果は、粒径 3nm サイズの Co-61at%Pt 合金ナノ粒子における規則不規則変態温度は約 873 K 以下(バルク~1023 K)であることを示している。すなわち、873 K あるいは 973 K での熱処理は変態温度以上(高温相領域)での熱処理に相当する。したがって、熱処理後に徐冷することにより冷却過程で規則化する(図1(a))。一方、急冷した場合には不規則相が凍結されることになり(図1(b),(c))、その場合の不規則相粒子の存在割合は、全体の 14% (873 K 熱処理)及び 24% (973 K 熱処理)であった(図1(d))。このように、変態温度の粒径依存性が顕在化するサイズのナノ粒子では、冷却速度が規則化を支配する重要な因子であることが判明した。

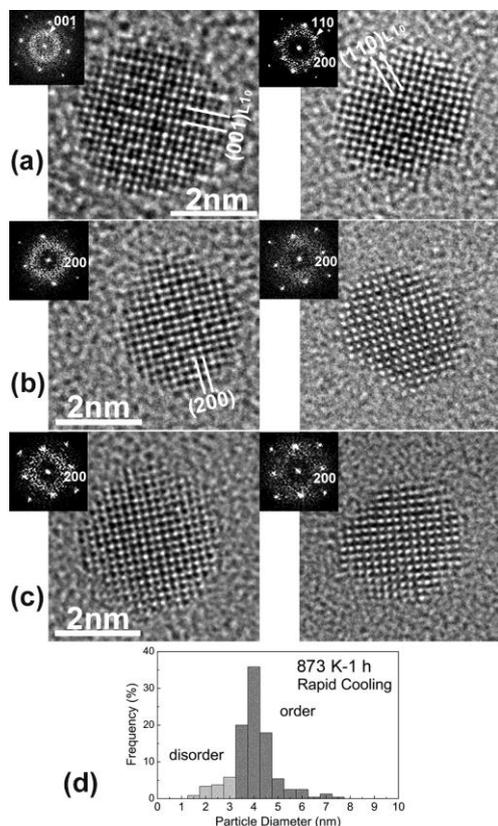


図2 粒径約 3 nm サイズの CoPt ナノ粒子の HRTEM 像と FFT パターン。熱処理条件はそれぞれ、(a) 873 K-1 h、徐冷、(b) 873 K-1 h、急冷、(c) 973 K-1 h、急冷。(d) 粒径分布ヒストグラム(873 K-1 h 熱処理、急冷)。

ここで、Co-Pt 合金における相互拡散係数の文献値を用いて拡散距離を見積ると、873 K で 3.2 nm、773 K ではわずか 0.3 nm となる(拡散時間 1 h)。粒径減少による変態温度の低下・規則度の連続的な温度変化とともに、このような速度論的制約により、規則度の低

いナノ粒子が生成し易いことがわかる。なお、この平均粒径 4 nm の CoPt ナノ粒子分散膜について、SQUID を用いて磁化測定を行ったところ、図3に示すように、873 K-1h 熱処理後の徐冷により膜面垂直方向の保磁力が約 20%増加し、2,200 Oe (10 K)を示した。

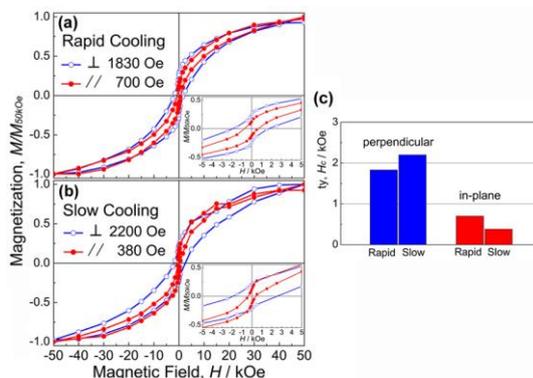


図3. 平均粒径 4nm の CoPt ナノ粒子分散膜の磁化曲線、(a)急冷、(b)徐冷。(c)保磁力の比較。

(2)電子線トモグラフィーによる3次元観察

低エネルギークラスタービーム法を用いて作製した、粒径 2nm サイズの CoPt ナノ粒子2層膜(積層構造:a-C/CoPt/a-C/CoPt/a-C)を、電子線トモグラフィーを用いて観察し、CoPt ナノ粒子の空間分布と粒子間のアモルファスカーボン層の可視化を試みた。連続傾斜像の観察には HAADF-STEM を用いた。3次元再構築結果を図4に示す。再構築には、傾斜角 $-64^{\circ}\sim 70^{\circ}$ (2° 間隔)の範囲の 68 枚の画像を用いた。再構築領域の大きさは $105\text{ nm} \times 58\text{ nm} \times 15\text{ nm}$ (0.23 nm/pixel)である。図4 上図を見ると、粒径 2nm サイズの粒子の分布が明瞭に再構築されている様子がわかる。図4 下図の破線は CoPt 層間のカーボン膜の位置を模式的に示す。2層間での粒子間距離は 3.3 nm (誤差 1 nm)と見積もられた。このように、電子線トモグラフィーを用いて粒径 2nm サイズのナノ粒子の空間分布を定量評価することができた。

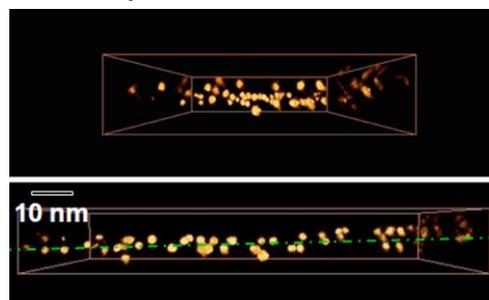


図4. CoPt ナノ粒子2層膜の3次元再構築結果。再構築領域は $105\text{ nm} \times 58\text{ nm} \times 15\text{ nm}$ (0.23 nm/pixel)。傾斜角は $-64^{\circ}\sim 70^{\circ}$ (2° 間隔) [T. Epicier 博士(INSA-Lyon)、F. Tounus 博士(Univ. Lyon)との共同研究]。

(3) ローレンツ顕微鏡法による磁区観察

収差補正電頭におけるローレンツ顕微鏡モードの動作確認と、対物レンズならびにミニコンデンサー(MC)レンズ励磁による試料薄膜への縦磁場印加を行った。対物レンズでは光軸方向に最大 22.4 kOe、MC レンズでは 75 Oe の磁場印加が可能である。ローレンツモードでの非点補正に細心の注意を払った。

図 5 に、Co-Ho スパッタ薄膜のフレネル法による磁区観察結果を示す。ディフォーカス量(Δf)はそれぞれ、(a)1mm (underfocus)、(b)正焦点、(c)1mm (overfocus)である。まず試料面直方向に 22.1 kOe の磁場を印加した後、対物レンズ励磁 0% (≈ 0 Oe)、MC レンズ励磁 0% (≈ 35 Oe)にてローレンツ像観察を行った。図 5(a)では、残留磁化状態における多磁区構造による磁壁のコントラストが観察される。これら磁壁コントラストは、(c)のオーバーフォーカスでは反転していることがわかる。

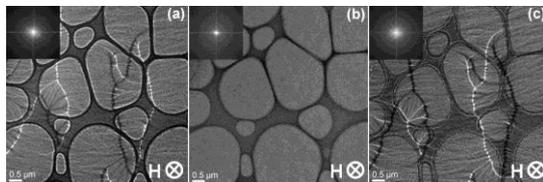


図 5. Co-17at%Ho スパッタ薄膜のローレンツ像観察結果。ディフォーカス量はそれぞれ (a)1mm (under)、(b)正焦点、(c)1mm (over)。

次に、試料面内に外部磁場を印加した後、残留磁化状態に面直磁場を徐々に印加した際の磁気コントラストの変化について検討した。電子線トモグラフィー用の試料一軸傾斜ホルダーを用いて Co-Ho 薄膜を光軸に対して 79.5° 傾斜し、面内に 21.8 kOe の磁場を印加して面内に磁化させた。続いて対物レンズ磁場を一旦オフにした後(残留磁化状態)、試料傾斜を水平に戻し、縦磁場を印加した。図 6 は、対物レンズの励磁を (a)-2.6%、(b)-3.2%、(c)-8.2%、(d)-8.8% (2600 Oe に相当)と徐々に強くした場合の磁気コントラストの変化を示す。図 6(a)では面内に磁化したドメイン内にリップルが観察される。矢印で示したドメインに注目すると、図 6(b)では縦磁場強度の増加に伴い、ドメインが画像中上方へと縮小していることがわかる。同様に、図 6(c)に矢印で示したドメインが(d)では急激に縮小している。これら一連の変化は、当初、面内に磁化していた試料薄膜が縦磁場印加により徐々に面直方向に飽和していく過程を捉えていると考えられる。

以上のように、フレネル法を用いたローレンツ像観察と、対物レンズ励磁を利用した電頭内での試料への磁場印加を融合することにより、磁場印加ホルダーを用いずに磁性薄膜における磁化過程を観察することが可能である。特に本研究で実施したように、電子

線トモグラフィー用の高傾斜ホルダーを用いたローレンツ観察は、今後、磁性材料における磁区と磁壁の 3 次元構造解析に非常に有用であると考えられる。

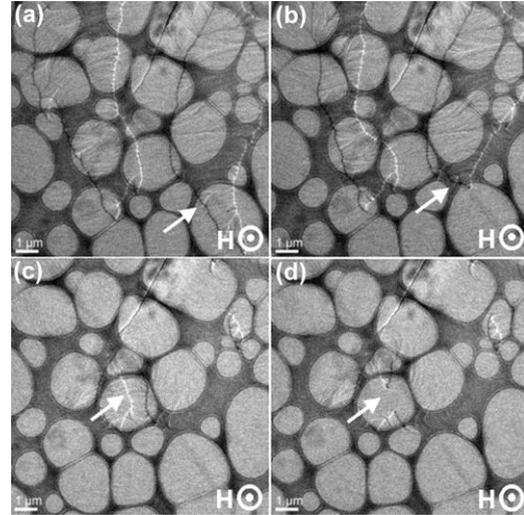


図 6. 面内磁化膜の面直方向への磁化過程。ディフォーカス量はいずれも 0.5 mm (overfocus)。レンズ励磁は(a)-2.6%、(b)-3.2%、(c)-8.2%、(d)-8.8%。

続いて、微粒子における磁気コントラストの観察を試みた。図 7 に Co-27at%Pt 合金粒子のローレンツ像観察結果を示す。(a)は試料面内、(b)は面直に磁化した後、外部磁場を取り除いた残留磁化状態であり、正焦点近傍($\Delta f \approx 0$)で観察している。像中、○印で囲んだ複数の粒子内部に観察されるコントラストが、(a)と(b)とで大きく異なっていることから、これらのコントラストに磁気による寄与が含まれていると考えられる。しかしながら、磁性微粒子のフレネル法によるローレンツ像には、粒子形態(外形)を反映したフレネル縞が強く表れ、磁気コントラストの判別が難しくなることが知られている。実際に、粒径 10nm サイズの FePd ナノ粒子についてフレネル法を用いて磁気コントラストとその温度変化観察を試みたところ、ナノ粒子内部に非対称コントラストが観察されたが、磁気による成分を明確に区別することができなかった。

一方、フレネル縞の影響を受けない磁区観察手法として、正焦点位置近傍でローレンツモードにて暗視野像を観察するフォーコー法が挙げられる。しかしながら、磁性微粒子ではその体積が非常に小さく、回折波を有意に分離させる強さのローレンツ力が得られない。さらに、本研究で用いた透過電頭(3 段集束レンズ系、結像系収差補正)では、ローレンツモードでの暗視野像観察における光軸調整に困難をきたし、実際上フォーコー法は実施できなかった。このような装置上の制約も今後解決すべき課題である。

以上のように、ローレンツ顕微鏡法(フレネル法)を用いて Co-Ho 薄膜における多磁区構造の磁場による変化と、Co-Pt 粒子内部の磁気コントラストを捉えることができたが、より微細なナノ粒子における磁気コントラストの可視化は今後の課題である。

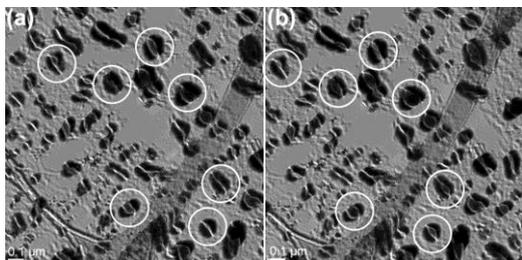


図 7. Co-27at%Pt 粒子の残留磁化状態の比較 ($\Delta f \approx 0$)。 (a)面内に磁化(21.8 kOe)、(b)面直に磁化(22.1 kOe)。

(4) 磁性粒子の電子線ホログラフィー観察

Co-27at%Pt 粒子を用いて、電子線ホログラフィーによる観察を行った。図 8(a)に示すように、バイプリズムによる干渉縞が粒子上で大きく湾曲している様子が明瞭に観察できる。このとき、粒子中央部の{111}双晶部分よりも粒子右側(矢印部分)の方が湾曲の度合いが大きい。位相再生像を図 8(b)に示す。粒子形態(内部ポテンシャル)に起因するコントラストが粒子内部に見られる。また、{111}双晶に対応した箇所に線状のコントラストが現れており、面欠陥部分での位相シフトを反映していると考えられる。しかしながら、粒子から外部に広がる磁力線等は観察できない。この原因の一つとして、粒子を覆う絶縁性の非晶質 Al_2O_3 薄膜によるチャージアップの影響が考えられる。C-61at%Pt ナノ粒子薄膜(平均粒径 8nm)についても、同様に電子線ホログラフィー観察を行い、明瞭な干渉縞と粒子部分での位相シフトを得たが、磁力線は観察されなかった。位相シフトの原因として、磁場に比べて、結晶の平均何部ポテンシャルの寄与が大きいためと考えられる。磁力線の 3次元分布解析による粒子間磁氣的相互作用の可視化は今後の課題である。

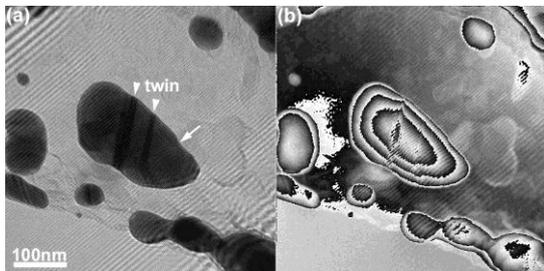


図 8. Co-27at%Pt 粒子の電子線ホログラフィー観察結果、(a)ホログラム、(b)位相再生像。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 4 件)

1. K. Sato, M. Mizuguchi, R. Tang, J.-G. Kang, M. Ishimaru, K. Takanashi, T. J. Konno, Direct imaging of atomic clusters in an amorphous matrix: A Co-C granular thin film, *Applied Physics Letters*, 101(19), (2012), 191902-1-191902-3 【査読有】 [10.1063/1.4765362](https://doi.org/10.1063/1.4765362)
2. 佐藤和久, 今野豊彦, 弘津禎彦, 強磁性規則合金ナノ粒子の原子的構造, 顕微鏡, 47(3), (2012) 167-171 【査読有】 <http://www.microscopy.or.jp/magazine/microscopy.html>
3. K. Sato, K. Yanajima, T. J. Konno, Effect of cooling rate on size-dependent atomic ordering of CoPt nanoparticles, *Philosophical Magazine Letters*, 92(8), (2012) 408-416 【査読有】 [10.1080/09500839.2012.685188](https://doi.org/10.1080/09500839.2012.685188)
4. K. Sato, K. Yanajima, and T. J. Konno, Structure and compositional evolution in epitaxial Co/Pt core-shell nanoparticles on annealing, *Thin Solid Films*, 520(9), (2012) 3544-3552 【査読有】 [10.1016/j.tsf.2012.01.004](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.01.004)

[学会発表] (計 8 件)

1. 佐藤和久, 他 7 名, Co-C スパッタ薄膜の高分解能電子顕微鏡観察, 日本金属学会 2013 年春期講演大会, 東京, 2013 年 3 月 29 日
2. T. Kosaka, K. Sato, T. J. Konno, Low-temperature synthesis of oriented CoPt alloy nanoparticles with high-areal density, Summit of Materials Science (SMS2012), Nov. 29th, 2012, Sendai.
3. K. Sato, K. Yanajima, T. J. Konno, Effect of cooling rate on size-dependent atomic ordering of Co-Pt alloy nanoparticles, Summit of Materials Science (SMS2012), Nov. 29th, 2012, Sendai.
4. K. Sato, Atomic structure imaging of magnetic alloy nanoparticles, Advanced 0-D to 3-D Electron Microscopy: from the detection of single atoms in doped YAG to 3D information on functional nanomaterials (MSW2012 Satellite Workshop), No. 27th, 2012, Sendai.
5. K. Sato, K. Yanajima, T. J. Konno, Atomic structure imaging of CoPt nanoparticles: effect of cooling rate on size-dependent atomic ordering, The 15th European Microscopy Congress (emc2012), Sept. 19th,

2012, Manchester, UK.

6. 高坂任、佐藤和久、今野豊彦、Co-Pt系合金ナノ粒子高密度分散膜の低温配向成長と微細組織制御、日本金属学会 2012 年秋期講演大会、2012 年 9 月 17 日、松山
7. 佐藤和久、築嶋啓吾、今野豊彦、極微細 CoPt 合金ナノ粒子の高分解能電子顕微鏡観察、日本金属学会 2012 年春期講演大会、2012 年 3 月 28 日、横浜
8. 佐藤和久、築嶋啓吾、今野豊彦、極微細 Co-Pt ナノ粒子の合金化過程と極微構造、日本顕微鏡学会第 67 回学術講演会、2011 年 5 月 16 日、福岡

[図書] (計 1 件)

1. K. Sato, T. J. Konno, and Y. Hirotsu, "Electron Microscopy Studies on Magnetic L1₀-Type FePd Nanoparticles", Advances in Imaging and Electron Physics, Vol.170, Academic Press (2012) pp.165-225, ISBN978-0-12-394396-5

[その他]

ホームページ等

<http://konno-lab.imr.tohoku.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

今野 豊彦 (KONNO TOYOHICO)

東北大学・金属材料研究所・教授

研究者番号：90260447

(2) 研究分担者

佐藤 和久 (SATO KAZUHISA)

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号：70314424