

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 5 月 20 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H04112

研究課題名(和文)暗視野電子線ホログラフィーによる格子歪と磁性の同時解析～手法開発と磁気機能の探索

研究課題名(英文)Dark-field electron holography studies on strain and magnetization: methodology and applications to magnetic materials

研究代表者

村上 恭和 (MURAKAMI, Yasukazu)

九州大学・工学研究院・教授

研究者番号：30281992

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,400,000円

研究成果の概要(和文)：暗視野電子線ホログラムに含まれる電磁場情報と歪情報を分離するための新しい技術を開発した。この技術をNd-Fe-B商用磁石の歪解析に応用し、同試料における析出物と格子歪の関係を明らかにした。暗視野電子線ホログラフィーによる歪解析は、複雑な磁場情報が重畳する磁性材料への適用が難しいと考えられてきたが、本研究により従来の技術的問題が解決され、同手法の実用性が大いに高まった。

研究成果の概要(英文)：We have developed a method that allows for separation of the crystal-strain information from the electromagnetic information stored in a dark-field electron hologram. The method was applied to a strain analysis of Nd-Fe-B permanent magnet which contained several types of precipitates. The observation provided useful information about the relationship between precipitates and lattice strain in the sintered magnet. This study accordingly demonstrated the usefulness of dark-field electron holography, which can be a tool of strain analysis not only for non-magnetic systems but also magnetic systems.

研究分野：材料工学

キーワード：電子顕微鏡 磁性材料 磁気イメージング 歪解析 電子線ホログラフィー

1. 研究開始当初の背景

モーターの小型化に不可欠な希土類磁石や、デバイス開発の宝庫であるスピントロニクス系材料では、結晶の歪がその電磁気特性に決定的な影響を及ぼす。歪と磁化の強い相関をエンジニアリングとして有効に活用するためには、材料が示す複雑な歪分布を精緻に解析する必要がある。本研究ではその手法として「暗視野電子線ホログラフィー」に注目した。

ここで注目する手法は、日立製作所の外村彰博士が開拓した「電子線ホログラフィー」の一種である。図1(a)に示す通り、通常の電子線ホログラフィーでは、薄膜試料を透過した電子(物体波)を、真空中の参照波と干渉させてホログラムを作る。ホログラムには物体波が被る「磁場由来の位相変化  $\phi_{mag}$ 」と「電場由来の位相変化  $\phi_{elc}$ 」が記録される。 $\phi_{mag}$ と  $\phi_{elc}$ は実験的に分離可能であり、ホログラムの解析を通して試料の磁場情報と電場情報をそれぞれ明らかにすることができる。

一方、格子欠陥の近傍では電子回折波に余分な位相変化  $\phi_{str}$ が生じる。前述した通常のホログラフィーは歪情報を含まない透過ビーム(回折図形の000反射)を利用するのに対し、暗視野電子線ホログラフィーでは歪情報を含む回折ビーム(例えば002反射)を物体波として使う: 図1(b)。歪んだ領域を透過した物体波を、歪のない領域を透過した参照波と干渉させることで、ホログラムに  $\phi_{str}$ を記録することができる。磁性のない半導体試料等に対しては、この  $\phi_{str}$ の解析を通して二次元歪マップを算出できる(Hytech et al., Nature 2008)。しかし、複雑な磁場情報  $\phi_{mag}$ が重畳す

る磁性材料の歪解析は困難と考えられ、本研究計画の立案時点では、暗視野電子線ホログラフィーは実用化からほど遠い状態にあった。

2. 研究の目的

上述した背景を踏まえて、本研究では暗視野電子線ホログラフィーを磁性材料の歪解析に利用するために必要な基盤技術の開発に取り組んだ。同技術を駆使した、言わば改良型の暗視野電子線ホログラフィーを用いてNd-Fe-B磁石材料等の観察を行い、歪情報と磁場情報の正確な分離を試みた。

3. 研究の方法

本研究では、同一視野に対して暗視野電子線ホログラムを二種類の回折ビームを使って取得する。具体的には図1(b), 1(c)に示す通り、002ブラッグ反射( $g$ 反射)と、00-2ブラッグ反射( $-g$ 反射)を使って、一对の暗視野電子線ホログラムをを取得する。この回折ビーム(ブラッグ反射)の負号反転により、歪由来の位相変化は  $\phi_{str}$  から  $-\phi_{str}$  へと負号を変える。これに対して、電磁場由来の位相変化( $\phi_{mag} + \phi_{elc}$ )は負号を変えない。この性質を利用し、一对の位相データの差分を取ることで歪情報と磁場情報を分離できると考えた。

なお、本研究で用いた一部の試料は、電子照射に伴う帯電効果が無視できるほど小さく、かつ観察領域における試料の厚さ変化も比較的小さなものであった。このような場合、 $\phi_{elc}$ の寄与は無視できるため、位相情報の重畳・分離は  $\phi_{str}$ と  $\phi_{str}$ の問題に帰結する。以下4-(1)で述べるNd-Fe-B磁石の解析例はこのケースに該当する。

4. 研究成果

(1)Nd-Fe-B永久磁石の解析

最適化熱処理を施したNd-Fe-B商用磁石を集束イオンビームにより薄片化し、その微細組織を透過電子顕微鏡法(TEM)で解析した。図2(a)に示す通り、この試料にはNd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、 $\alpha$ -Nd(金属Nd相)、NdO<sub>x</sub>などの析出物が含まれている。図2(a)では球形のNd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>析出物が確認される。主相であるNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相と比べて格子定数や熱膨張率が異なることから、Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>析出物との界面近傍には、いわゆる歪コントラストが観察される。

通常の電子線ホログラフィー(透過波を使って結像を行う明視野モードの電子線ホログラフィー)を用いて、図2(a)と同一の領域からホログラムを収集した。そのホログラムから再生した位相再生像、即ちプローブ電子の位相変化を等高線状に表した結果を図2(b)に示す。Nd-Fe-B磁石材料は金属材料であるため電子線照射に伴う帯電効果は無視でき、また集束イオンビームで薄片化した試料であるため厚さの変化は緩やかである。このため、位相再生像における電場情報  $\phi_{elc}$  の寄

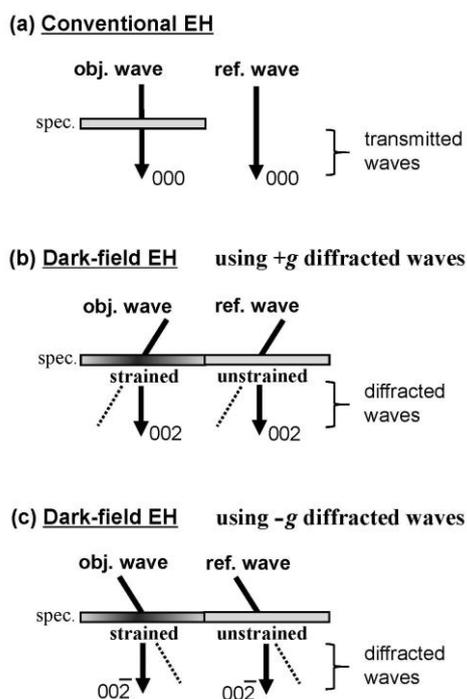


図1 (a)明視野電子線ホログラフィーと、(b), (c)暗視野電子線ホログラフィーの原理。原著論文③より転載。

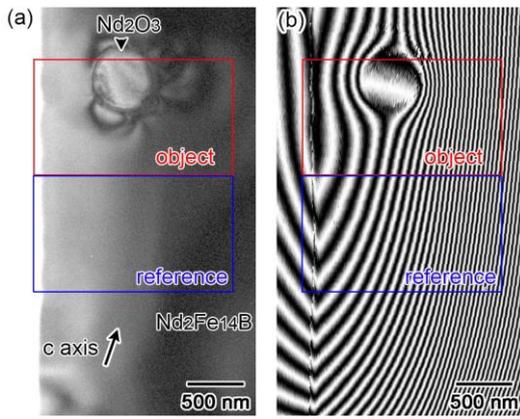


図 2 Nd-Fe-B 磁石の (a) TEM 明視野像と、(b) 同領域から取得した明視野ホログラムの解析結果 (位相再生像)。原著論文③より転載。

与は小さい。この位相再生像に注目する場合、暗視野電子線ホログラフィーによるデータ解析は、言わば青枠で囲んだ参照領域 (reference の領域) で観察された電子位相に対して、赤枠で囲まれた物体領域 (析出物を含む object の領域) の電子位相が、相対的にどれだけ変化しているかを求めることに相当する。

図 3(a) は、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 相の 002 反射を使って取得した暗視野電子線ホログラムを示す。図 3(a) は暗視野像の一種であるため、結晶相の異なる Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 析出物の部分には情報が与えられていない：図 3(a) では、Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 析出物の形状と位置を青色で表している。これに対して Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 相では全域にわたって電子波の干渉縞が観測されている。図 3(c) は、3(a) から得た位相再生像であり、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 相の領域で観測される位相変化を等高線として表している。上述した通り、 $\phi_{mag}$  と  $\phi_{str}$  が重畳した状態、即ち  $\phi_{mag} + \phi_{str}$  という位相変化を与えている

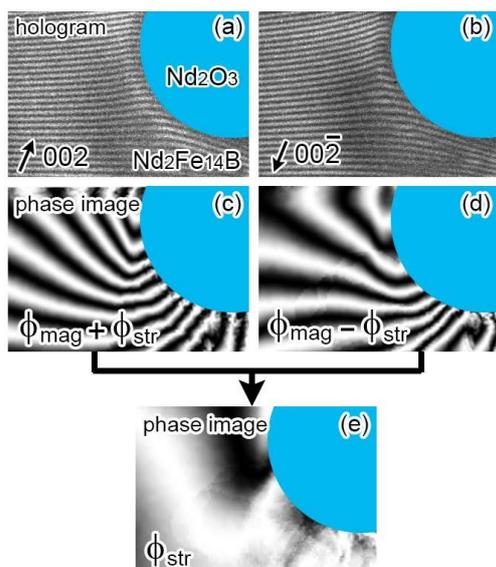


図 3 (a), (b) 異なるブラッグ反射を用いて作成した暗視野ホログラムと、(c), (d) その位相再生像。(e) は位相再生像 (c) と (d) の差分。原著論文③より転載。

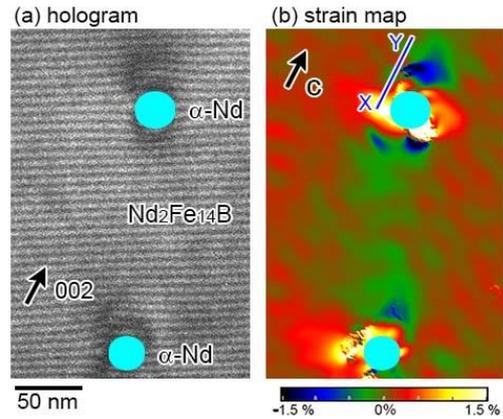


図 4 (a)  $\alpha$ -Nd 析出物を含む領域から取得した暗視野電子線ホログラムと、(b) 同領域における歪マップ。原著論文③より転載。

が、実質的には  $\phi_{str}$  と比べて  $\phi_{mag}$  が圧倒的に強い状況となっている。

図 3(b) には、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 相の -002 反射を使って同一の領域から得た暗視野電子線ホログラムを示す。ブラッグ反射の負号をプラスからマイナスに反転させたことに伴い、ホログラムに含まれる位相情報はこの場合  $\phi_{mag} - \phi_{str}$  という形になる。図 3(b) の暗視野電子線ホログラムから再生した位相再生像を、図 3(d) に示す。上述した通り磁場情報  $\phi_{mag}$  の影響が大きいため、図 3(d) のおおまかな特徴は図 3(c) と近い。しかしながら等高線の間隔や方向に僅かな違いがあり、この相違点が歪情報  $\phi_{str}$  に起因している。実際に図 3(c) と 3(d) の位相再生像の差分を求めると、図 3(e) の通り、析出物の近傍を中心とした特徴的な位相変化の様子を確認することができる。

同様の解析を  $\alpha$ -Nd 析出物を含む領域の解析にも適用した。図 4(a) は Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 相の 002 反射を使って結像した暗視野電子線ホログラムを示す。-002 反射に相当するデータ (本資料には未掲載) と位相再生像に関わる差分を行い、 $\alpha$ -Nd 析出物近傍で観測される  $\phi_{str}$  の抽出を行った。この  $\phi_{str}$  を表す画像データに微分を施し、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 相の格子定数を参照した一種の規格化を行ったところ、図 4(b) に示す二次元歪マップを得た。図 4(b) は、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 相の c 面間隔に関わる歪を、同図に添えたカラースケールに従って表示している。位相データに微分を施した結果画像のノイズが増強され、図 4(b) の結果は 0.2% 程度の不確かさを含んでいる。この点は、もともと像質の乏しい暗視野電子線ホログラムを利用した解析の問題点と言える。その一方で、図 4(b) は Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 相における歪分布の特徴を的確に表している。例えば Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 相の c 軸方向 (黒い矢印の方向) を基準にデータを眺め場合、 $\alpha$ -Nd 析出物の上下の部分では、それに接する Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 相の結晶格子 (c 面間隔) は伸張している。それとは相補的に  $\alpha$ -Nd 析出物の左右の領域では、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 相の結晶格子 (c 面間隔) は圧縮している。

$\alpha$ -Nd 析出物に加えて、Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 析出物や粒界

三重点など焼結磁石に含まれる様々な特異点の解析を行った。その結果、磁性を担うNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相が最も大きく歪んでいた部分はα-Nd析出物との接触箇所であり、その際の歪量は1%程度であった。最近行われた理論計算によれば、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相の結晶磁気異方性を大きく変えるためには、1%に比べてはるかに大きな歪を結晶格子加える必要がある。この点を参照する限り、Nd-Fe-B焼結磁石における格子歪は、同磁石の保磁力機構を支配する主要な因子ではないということが指摘される。

### (2) その他の材料系の評価と今後の展望

本研究では、上述したNd-Fe-B磁石の解析に加えて、高保磁力材料として期待されるMn基合金や、強磁性形状記憶材料に関連したNi基合金の解析を行った。また研究期間の最終年度にはVO<sub>2</sub>酸化物の観察も行い、歪情報と電場情報に関わる研究も実施した。

### (3) まとめと今後の展望

上記の通り、平成27年度から29年度の三年間に亘って実施した研究により、暗視野電子線ホログラフィーによる結晶格子歪と磁性(磁束密度)の同時評価に関わる基盤技術が整備された。従来、磁性材料では歪情報(歪由来の位相変化)が強い磁場情報(磁場由来の位相変化)に埋もれるため、暗視野電子線ホログラフィーを使った実験は成功に至らなかった。本研究では、暗視野電子線ホログラムの結像に用いるブラッグ反射の負号を反転させると、歪情報はそれに合わせて負号を変えるが、磁場情報の負号は変わらないという性質を利用して、両者を分離・抽出するプロセスを確立した。さらにこの手法を用いてNd-Fe-B焼結磁石における複雑な歪分布をはじめて明らかにし、強い関心が持たれていた格子歪と保磁力の関係に対して重要な見解を与えるなど、学術研究として十分な成果を収めている。一方、上述したプロセスで歪情報と磁場情報を分離するためには、実験で明らかにした電子の位相変化の二次元マップ(位相変化の分布を表す画像データ)に微分を施し、さらに異なる条件で取得したデータの差分を評価するという作業が必要となる。その結果、データのノイズは増強される傾向にある。特に、弱いブラッグ反射を用いて結像する暗視野電子線ホログラムは本質的に像強度が弱いため、取得される画像データのS/N比やコントラストが乏しい。電子線ホログラフィーによる位相解析の精度は、ホログラムの像質、即ちS/N比、干渉縞のコントラスト、一画素あたりの電子線検出量など像質に関わる因子に依存する。暗視野電子線ホログラフィーの解析精度を一層高めるためには、情報科学の技術を導入して画像のノイズを除去するなど、数理統計的な手法の活用が極めて有効と思われる。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 件)

- ① Y. Cho, S. Aritomi, T. Kanki, K. Kinoshita, N. Endo, Y. Kondo, D. Shindo, H. Tanaka, and Y. Murakami  
“Morphology of Phase-separated VO<sub>2</sub> Films Deposited on TiO<sub>2</sub>-(001) Substrate”  
Mater. Res. Bull., 102 (2018) 289-293.  
査読有  
DOI: 10.1016/j.jalcom.2018.04.055
- ② R. Sawada, T. Yamamoto, K. Minakuchi, M. Nagasako, Y. Hayasaka, K. Niitsu, Y. Cho, R. Kainuma, and Y. Murakami  
“Cellular Microstructures Superposed on Martensite Plates in Mn<sub>55.2</sub>Ga<sub>19.0</sub>Cu<sub>25.8</sub> Alloy Showing Large Coercivity”  
Scripta Mater., 135 (2017) 33-36.  
査読有  
DOI: 10.1016/j.scriptamat.2017.03.013
- ③ Y. Murakami, K. Niitsu, S. Kaneko, T. Tanigaki, T.T. Sasaki, Z. Akase, D. Shindo, T. Ohkubo, and K. Hono  
“Strain Measurement in Ferromagnetic Crystals using Dark-field Electron Holography”  
Appl. Phys. Lett., 109 (2016) 193102(1-5).  
査読有  
DOI: 10.1063/1.4967005

[学会発表] (計 3 件)

- ① Y. Murakami, K. Niitsu, Y. Kimura, R. Kainuma, D. Shindo  
“Transmission Electron Microscopy Studies of Premartensitic Phenomena in Ti- and Ni-based Alloys”  
International Conference of Martensitic Transformations, Chicago, USA, 2017.07.11
- ② Y. Murakami  
“Electron Holography Studies on Interface Magnetism and Lattice Strain in Nd-Fe-B Permanent Magnet”  
Electron Holography Workshop 2017, Hatoyama, 2017.02.16
- ③ Y. Murakami  
“Analysis of Electromagnetic Field in Nanostructures”  
The 36th Annual NANO Testing Symposium, Osaka, 2016.11.9

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

村上 恭和 (MURAKAMI, Yasukazu)  
九州大学・大学院工学研究院・教授  
研究者番号：30281992

### (2) 研究分担者 (平成27年度)

赤瀬 善太郎 (AKASE, Zentaro)  
東北大学・多元物質科学研究所・講師

研究者番号：90372317

新津 甲大 (NIITSU, Kodai)  
理化学研究所・創発物性科学研究センター・特別研究員  
研究者番号：90733890

(3) 連携研究者 (平成 28, 29 年度)  
赤瀬 善太郎 (AKASE, Zentaro)  
東北大学・多元物質科学研究所・講師  
研究者番号：90372317

新津 甲大 (NIITSU, Kodai)  
理化学研究所・創発物性科学研究センター・特別研究員  
研究者番号：90733890

(4) 研究協力者  
なし