

平成 27 年 5 月 7 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25630299

研究課題名(和文) 圧力を利用したスピネル型酸化物の磁化制御 - TEMによる軌道整列と磁性の相関解明 -

研究課題名(英文) Control of magnetization distribution in MnV₂O₄ using pressure: correlation between orbital-ordered and magnetic domains revealed by TEM

研究代表者

村上 恭和 (Murakami, Yasukazu)

東北大学・多元物質科学研究所・准教授

研究者番号：30281992

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：透過電子顕微鏡を用いたその場観察技術を駆使し、MnV₂O₄酸化物の特異な磁気微細構造を研究し、圧力を利用した磁化分布制御に関する技術基盤を構築した。従来、液体ヘリウム温度域での圧力印加は技術的に困難であったが、本研究では集束イオンビームによる微細加工と、MnV₂O₄とMoプレートとの熱膨張差を利用した独自の手法を考案し、磁気的ドメインに対する圧力効果の検証に活用した。低温域での圧力印加は、結晶学的ドメインの一種である軌道整列ドメインの形態制御を介して、MnV₂O₄の磁化分布操作に有効であることを実証した。低温域のセンサー開発に対する知見も含め、工学的応用に向けた重要な情報を獲得した。

研究成果の概要(英文)：The complex magnetic microstructure in MnV₂O₄ was studied by using the techniques of in situ transmission electron microscopy. In particular, this study focused on the effect of applied pressure on the magnetization distribution, which is a key for the development of new sensors and actuators. We have developed a method that allows for applying pressure to thin-foil specimens at cryogenic temperatures, using the difference of thermal expansion between the MnV₂O₄ crystal and the Mo plate. The observations demonstrate that the applied pressure significantly affect the twinning microstructure, which is attributed to the orbital order of V-3d electrons, and accordingly controls the magnetization distribution in the MnV₂O₄ crystal.

研究分野：材料科学

キーワード：電子顕微鏡 ドメイン構造 磁区 双晶 電子線ホログラフィー ローレンツ顕微鏡法

1. 研究開始当初の背景

スピネル型構造を持つ MnV_2O_4 では、60 K 以下の低温域で異方性をもつ V-3d 軌道の配列に長範囲の規則性が生じる。この軌道整列現象は基礎物性の重要テーマである他、形状記憶合金に匹敵する巨大な磁場誘起歪の誘発に関わるため、材料工学分野でも大きな注目を集めている。

一方、構造相変態の一種である軌道整列は MnV_2O_4 の磁気構造の変化、つまり磁気相変態とも密接に関係している。これまで、軌道秩序と磁気秩序の相関を明らかにするために中性子散乱、比熱測定、AC 帯磁率測定など様々な手法を駆使した研究が行われてきた。しかし、材料物性研究で基本的な資料となる磁気相図は必ずしも明確となっておらず、さらなる研究の推進が必要となっていた。低温域での磁気構造や、磁性と結晶学的微細構造の関係など、種々の重要問題を明らかにするため、本研究では電子顕微鏡を用いた軌道整列ドメインと磁気的ドメインの同時観察を行った。これらのドメイン構造の対応関係を広範な温度域で明らかにすれば、特定の温度域で観察されていた磁気的異常（不均一な磁化分布等）の理解や、「圧力を用いた磁気的ドメインの制御」という新規な技術の確立に向けて、大きな貢献を果たすものと期待される。

2. 研究の目的

本研究はスピネル型酸化物 MnV_2O_4 が示す軌道整列ドメイン（結晶学的ドメイン）と磁気的ドメイン（磁区）の相関関係を透過電子顕微鏡の先進技術を駆使して明らかにし、圧力による磁化分布の制御という材料工学の基盤技術を整備・構築することを目的として実施した。具体的には、軌道整列ドメイン・磁気的ドメインに対する精密観測技術、並びに試料への圧力印加技術の開発を進めた上で、構造相変態・磁気相変態に伴う組織形成プロセスをその場電子顕微鏡観察で詳細に調べた。

3. 研究の方法

MnV_2O_4 単結晶の結晶方位を SEM-EBSD 法で決定した後、集束イオンビーム(FIB)を用いて試料の薄片化を行った。この際、結晶学的なトレース解析を行うために、薄片化した試料の膜面が(001)面となり、なおかつ膜面の横方向が[100]、縦方向が[010]に一致するよう、意図的な成形を施した。薄片化した試料の厚さは 100nm 程度に設定した。

軌道整列ドメイン、並びに磁気的ドメインの観察は 300 kV 透過電子顕微鏡 JEM-3000F、並びに 300 kV 透過電子顕微鏡 HF-3300S を用いて行った。磁気的ドメインのイメージングには、電子線ホログラフィー、並びにローレンツ顕微鏡法を採用した。前者は磁束の分布を観察できる手法であり、後者は磁壁の位置や形状を決定するのに有効な手法である。

4. 研究成果

(1) 液体ヘリウム冷却ホルダーを使って達成可能な低温域で、透過電子顕微鏡の内部で試料へ圧力を印加する独自の技術を開発した。液体ヘリウム冷却ホルダーは、熱遮蔽のための特殊な加工が施されており、装置改造は決して容易でない。本研究では、FIB で抽出した微小な試料片と、Mo 製の金属メッシュとの熱膨張差を利用して、試料へ付加される圧力の調整を試みた。具体的には、図 1(a)と(b)に示す二種類の試料を FIB とマニピュレータを駆使して調製した。(a)では透過電子顕微鏡観察に使う薄片化領域は Mo メッシュに接触せず、広い解放端を有する。一方、(b)では薄片化した試料を Mo メッシュの切りかけに埋め込んでいる。試料を室温から 60K まで冷却すると、 MnV_2O_4 と Mo の熱膨張率の違いを反映して、薄片化した試料部分に 0.05% 程度の圧縮歪を印加することができる。この技術は汎用の FIB 装置があれば比較的簡便に、なおかつ様々な試料に対して適用できる。また、Mo に比べて熱膨張率の大きな Cu を用いるなど、メッシュの材質を選択することで試料へ負荷する歪や応力の度合いを調整することもできる。

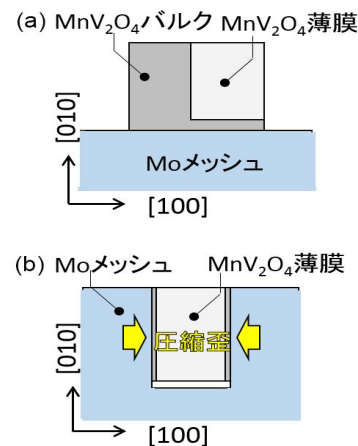


図 1 透過電子顕微鏡内での圧力印加実験に用いた試料。

(2) 研究の遂行に必要な実験技術として、本研究では MnV_2O_4 における磁気的ドメインの観察についても技術の整備を行った。主要な実験方法である電子線ホログラフィーは、薄片化した試料を透過する電子の位相を一種の干渉実験により決定する。これを通して、位相変化の原因となる磁場の分布形態を評価することができる。しかし、電子線ホログラフィーは磁場だけでなく電場にも敏感な手法である。 MnV_2O_4 は低温域で絶縁性が高まり、観察に用いる入射電子によって顕著な帯電効果を示す。例えば図 2(a)に示す電子線ホログラフィーの解析結果（位相再生像）では、観測される等高線は強い帯電の影響、つまり等電位線の分布を色濃く反映した結果となり、それに重なる磁場分布の様子を詳しく評価することが難しい。そこで本研究では

磁気相変態が生じる前の状態、即ち帯電による効果のみを観測できる状態でホログラフイーのデータを収集した。このデータと、図 2(a)に示す結果との比較検討を行うことで、帯電現象には関係のない、磁場情報のみを抽出することができた。その結果を図 2(b)に示す。同図では帯電の影響を無視できるため、等電位線は磁束線（磁束の面内成分に対応する情報）を与えることになる。このプロセスは、 MnV_2O_4 に留まらず、伝導性に乏しい多くの酸化物試料の磁性を解析する際に活用することができる。

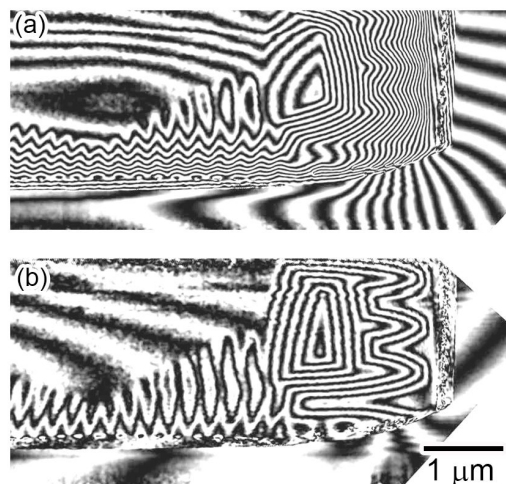


図 2 電子線ホログラフイーによる MnV_2O_4 試料の観察。(a)電子線照射に伴う帯電効果が顕著な場合、(b)帯電効果の影響を除去し、磁場成分を抽出した場合。

(3) 上記の試料作製技術、並びに磁気的ドメインの解析技術を駆使して、圧力と軌道整列ドメインの形態、並びに磁化分布の関係を調べた。まず図 3(a)は薄片化した部分に圧力がかかりにくい状態、具体的には図 1(a)の方式で調製した試料のローレンツ顕微鏡像を示す。数 100nm 幅の軌道整列ドメインが、双晶プレートとして縦方向、横方向のいずれにも成長・交差し、碁盤目状の複雑な磁区構造を形成している。この状態で電子線ホログラフイーによる面内磁束成分の評価、或いはローレンツ顕微鏡像のコントラスト解析（強度輸送方程式の利用）による磁束の面内成分の抽出を行うと、図 3(b)に示す通り、渦状の還流磁区が周期的に配置する特徴的な状態が観察される。なお、磁束の方向と大きさは、同図に添えた color wheel をもとに表示している。還流磁区の間は観測し得る明瞭な面内磁化成分がない。これは本研究を実施する契機となった状態に他ならない。

一方、図 3(c)のローレンツ顕微鏡像は薄片化試料に圧力を印加した状態で得たもの、つまり図 1(b)の方式で作製した試料の観察結果である。圧縮応力の印加方向は紙面の水平方向である。図 3(a)の結果とは大きく異なり、応力緩和に有利な特定の軌道整列ドメイン（正方晶ドメイン）が大きく成長している。

結晶方位の異なる他の軌道整列ドメインは、斜め 45 度の方向に細長いプレートとして残存している。この状態では、薄片化した試料にミクロンスケールの巨視的な磁区が発生しており、その境界（磁壁）が水平方向に伸びる明線・暗線として観察される。実際に、相当する磁束の面内成分（図 3(d))を見ると、これらの磁壁を境に磁束の方向が 180 度反転するものの、薄片化した試料の全域に於いて明瞭な磁化成分を観測することができた。以上の実験を通して、圧力の印加によって軌道整列ドメインの形態を制御し、それを通して試料の磁化分布を意図的に変化させ得ることを実証した。

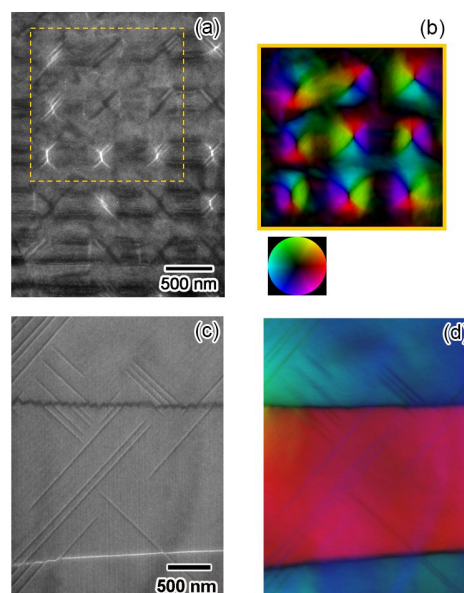


図 3 軌道整列ドメインと磁気的ドメインに対する圧力の効果。(a)、(b)圧力が小さい場合のローレンツ顕微鏡像と面内磁束分布図。(c)、(d)圧力が大きい場合のローレンツ顕微鏡像と面内磁束分布図。

(4) 冷却に伴い、双晶関係を持つ軌道整列ドメインの形態、並びに磁気的ドメインの形態がどのように変化するかを、ローレンツ顕微鏡法のその場観察実験で明らかにした。

温度依存性の概要は以下の通りである。冷却に伴い磁気的ドメインの構造が大きく変化する温度域が二つあることが判明した。一点目は立方晶-正方晶の結晶格子変態が生じる 60K 付近である。更に 40K から 50K の温度域、つまり正方晶の状態でもミクロンスケールの大きな磁気的ドメインが、数十 nm オーダーの微細なドメインへと形態を変える現象をとらえ、この変化が冷却に伴う結晶磁気異方性の増強に起因することを示した。

一方、この観察を通して、双晶プレート幅が 10nm から 20nm という特異なドメイン構造が出現することを示した：図 4 を参照。この状態では、双晶プレート幅が磁気相関長より小さくなるため、もはや結晶学的ドメインと磁気的ドメインに一对一の対応関係が存在しない。双晶配置の制御と、それによる磁

化分布の操作には、上記の一対一関係が必須である。従ってアクチュエーター開発では、試料へ加わる応力場の操作を通して正方晶ドメインのプレート幅を十分に広く設定することが重要と結論される。

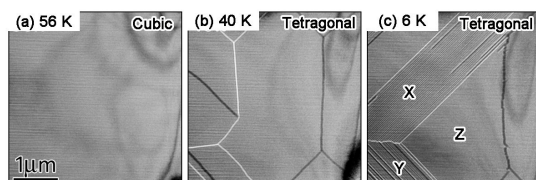


図4 冷却に伴うローレンツ顕微鏡像の変化。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計3件)

Y. Takeno, Y. Murakami, T. Sato et al. (他5名、2番目) Morphology and magnetic flux distribution in superparamagnetic, single-crystalline Fe_3O_4 nanoparticle rings, Appl. Phys. Lett. Vol. 105, 2014, 183102.
DOI:10.1063/1.4901008

Y. Murakami, K. Niitsu, T. Tanigaki et al. (他3名、1番目) Magnetization amplified by structural disorder within nanometer-scale interface region, Nat. Commun. Vol. 5, 2014, 4133.
DOI: 10.1038/ncomms5133

A. N. Hattori, Y. Fujiwara, K. Fujiwara, Y. Murakami, et al. (他2名、4番目) Fabrication of three-dimensional epitaxial $(\text{Fe,Zn})_3\text{O}_4$ nanowall wire structures and their transport properties, Appl. Phys. Exp. Vol. 7, 2014, 045201.
DOI: 10.7567/APEX.7.045201

〔学会発表〕(計4件)

Y. Murakami, Relationship between magnetic domains and twin plates in MnV_2O_4 , International Conference on Martensitic Transformations, 2014年7月10日, Bilbao (Spain).

Y. Murakami, Magnetic and crystallographic domains in MnV_2O_4 , Moscow International Symposium on Magnetism 2014, 2014年6月30日, Moscow (Russia).

村上恭和、マルテンサイト系材料の磁気微細構造 - 形成過程と磁化分布の精密解析 - 、日本金属学会春期大会、2014年3月20日、東京工業大学(東京)。

村井智、村上恭和、進藤大輔、新居陽一、有馬孝尚、貝沼亮介、鈴木俊明、TEM内での低温圧力印加技術を用いた MnV_2O_4 のドメイン構造解析、日本金属学会秋期大会、2013年9月17日、金沢大学(石川)。

6 . 研究組織

(1)研究代表者

村上 恭和 (MURAKAMI, Yasukazu)
東北大学・多元物質科学研究所・准教授
研究者番号：30281992

(2)研究分担者

赤瀬 善太郎 (AKASE, Zentaro)
東北大学・多元物質科学研究所・助教
研究者番号：90372317

(3)連携研究者

進藤 大輔 (SHINDO, Daisuke)
東北大学・多元物質科学研究所・教授
研究者番号：20154396

有馬 孝尚 (ARIMA, Taka-hisa)

東京大学・新領域創成科学研究科・教授
研究者番号：90232066