

## ナノ磁石の定量測定に世界で初めて成功

— ナノメートル分解能での強磁性体磁気モーメント測定への道を拓く —

名古屋大学エコトピア科学研究所の武藤俊介 教授、巽 一徹 准教授のグループでは、超高圧走査透過型電子顕微鏡を用いて鉄のナノ多結晶体の磁気モーメントの定量的<sup>1\*</sup>な測定に初めて成功しました。

磁石というマクロな磁気的性質は、固体中の原子が持つ電子によって生じる磁気モーメント<sup>\*2</sup>がお互いに平行に揃う「強磁性」という性質に由来しています。武藤 教授らのグループはスウェーデン・ウプサラ大学の物性理論グループと共同で走査透過電子顕微鏡<sup>\*3</sup>と電子のエネルギー損失分光<sup>\*4</sup>を組み合わせた手法を開発し、この磁気モーメントをナノメートル分解能で定量的に測定することに世界で初めて成功しました。

本成果は、ドイツ・ユーリッヒ研究所の薄膜作製グループによって提供された表面酸化膜の無い鉄の試料を用いて行われたもので、今後材料磁性の基礎分野の研究のみならず、永久磁石材料や磁気記録材料の開発などの重要な応用分野に寄与するものとして期待できます。

本成果は、平成 26 年 1 月 23 日付（英国時間 10:00）英国科学雑誌『Nature Communications』にオンライン発表されました。

## ナノ磁石の定量測定に世界で初めて成功

ーナノメートル分解能での強磁性体磁気モーメント測定への道を拓くー

### 【ポイント】

名古屋大学エコトピア科学研究所の武藤俊介教授、巽一庵准教授のグループでは、超高圧走査透過型電子顕微鏡を用いて鉄のナノ多結晶体の磁気モーメントの定量的<sup>1\*</sup>な測定に初めて成功しました。

磁石というマクロな磁氣的性質は、固体中の原子が持つ電子によって生じる磁気モーメント<sup>2\*</sup>がお互いに平行に揃う「強磁性」という性質に由来しています。武藤教授らのグループはスウェーデン・ウプサラ大学の物性理論グループと共同で走査透過電子顕微鏡<sup>3\*</sup>と電子のエネルギー損失分光<sup>4\*</sup>を組み合わせた手法を開発し、この磁気モーメントをナノメートル分解能で定量的に測定することに世界で初めて成功しました。本成果は、ドイツ・ユーリッヒ研究所の薄膜作製グループによって提供された表面酸化膜の無い鉄の試料を用いて行われたもので、今後材料磁性の基礎分野の研究のみならず、永久磁石材料や磁気記録材料の開発などの重要な応用分野に寄与するものとして期待できます。

本成果は、平成 26 年 1 月 23 日付（英国時間 10:00）英国科学雑誌『Nature Communications』にオンライン発表されました。

### 【背景】

最近の強力な永久磁石や磁気記録媒体などの材料開発では、物質固有の性質としての磁性（磁石としての性質）だけでなく、微細な結晶の集合体を作ることなどによって、たとえば結晶と結晶の境界面のような格子欠陥と呼ばれる原子の並びの乱れた構造を利用してより強力な磁性を実現しようとしています。また透明な磁石などの従来の概念を覆すような材料開発も微細な組織制御に基づいており、これらの材料を開発する上でナノメートルオーダーの分解能で材料の持つ磁気モーメントの空間分布を測定することが不可欠となってきています。

固体の性質を測定することは、光や電子などの量子線<sup>5\*</sup>を対象物質に入射し、そこから生じる応答を測定することで実現します。このような高い空間分解能での磁気モーメント測定を実現させるには、ナノメートル以下のサイズにまで小さく絞ることのできる電子を測定探針として用いることが効果的ですが、電子同士の磁氣的な相互作用は小さく、物質のごく表面付近の測定を除けばナノメートル分解能での物質の磁気モーメント測定は困難でした。

本研究では、固体中の電子遷移<sup>6\*</sup>確率が電子のスピン<sup>7\*</sup>の向きによって異なる「電子磁気円二色性（EMCD）」<sup>8\*</sup>と呼ばれる性質を利用して、遷移金属や希土類元素などの磁性元素における磁性発現の起源である磁気モーメント（厳密には電子の軌道角運動量とスピン角運動量）を定量的に測定することを可能にしました。この方法は、原理的に

はすでに広く用いられている円偏光 X 線を使う「X 線磁気円二色性 (XMCD)」<sup>\*9</sup>と等価な手法ですが、小さく絞ることのできる電子を使うことでナノメートルオーダーの空間分解能の達成が期待されてきました。

2003 年に欧州において、透過型電子顕微鏡の高速電子と電子エネルギー損失分光法を用いることによる EMCD の測定原理が提案[1]された後、原理検証[2]を始めいくつかのモデル測定が行われましたが、入射電子に対する結晶の方位を正確に制御し、かつ検出器の位置を最適化する必要があること、信号強度が小さいこと、固体中での強い電子間相互作用のために多重散乱<sup>\*10</sup> が起こることなどの技術的な理由によってこれまで信頼できる定量測定が困難でした。

また透過電子顕微鏡を用いる場合は、入射電子に物質を通過させるために試料を薄片化することが必要ですが、原理検証のために典型的な強磁性体である鉄、コバルトなどの測定を行う際に、試料表面が酸化されやすく、このために測定結果に影響を及ぼす問題点も指摘されていました。

#### 【研究の内容】

上記の技術的困難を克服するために、まず表面酸化を防ぐために数ナノメートルのアルミニウム層で試料表面を覆った鉄の微細粒多結晶薄膜試料をユーリッヒ研究所のグループが作製しました。そしてウプサラ大学の Jan Rusz 博士らによる結晶方位がランダムな場合の EMCD 信号強度分布の理論計算結果を基に、武藤教授らのグループでは、2010 年に名古屋大学エコトピア科学研究所に設置された超高压電子顕微鏡<sup>\*11</sup> を利用して多重散乱効果を抑え、かつナノメートルサイズに絞った電子を試料上で走査することによって多数の点から測定データを取得し、統計処理することによってノイズに対する信号強度比を格段に改善させこれまでの困難を克服しました。

#### 【成果の意義】

本成果によって、特殊な専用装置を用いることなく、単純化された実験配置によって磁性の起源となる基本的物理量を、ナノメートルオーダーの高い空間分解能で元素選択的に測定する道がようやく拓かれました。たとえば微細組織制御によって高い保持力を実現している永久磁石材料において、実際にどのような組織(結晶粒界、析出物など)が最も効果的に磁性を発現しているかを測定する効果的な手法を与えることになります。またサブミクロンサイズまでダウンサイジングが行われている磁気記録媒体のビットパターンの磁気モーメント分布測定、さらに遷移金属をドーピングした酸化物透明強磁性体の磁性発現機構の解明など基礎から応用まで様々な新しい展開が期待されます。

さらに我が国のお家芸である超高压電子顕微鏡の新たな効果的応用の道を拓いた点においても一つのマイルストーンとなります。

ここで紹介した研究は、文部科学省科学研究費補助金・新学術領域研究（課題番号 25106004）、同若手研究 A（課題番号 24686070）、文部科学省「ナノテクノロジープラットフォーム」およびスウェーデン政府の国際共同研究・高等教育基金（STINT）の支援を受けました。

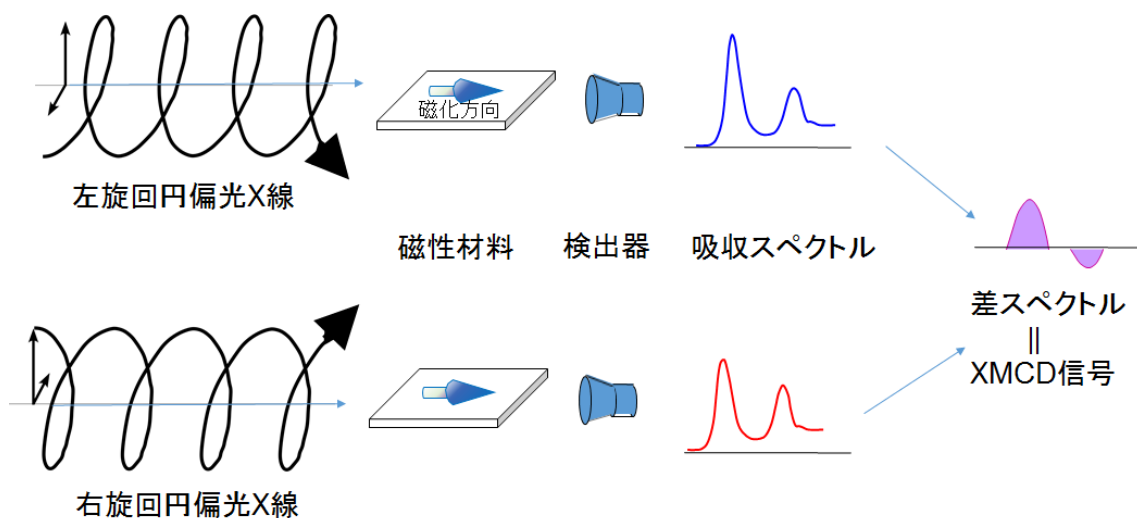


図1 X線磁気円二色性（XMCD）の測定原理

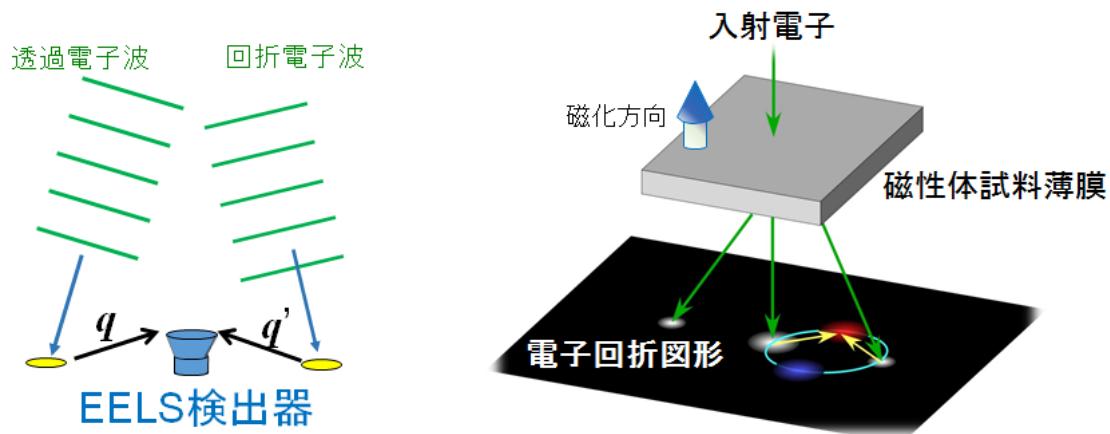


図2 電子磁気円二色性の実験配置図. 左図に示すように二種類の散乱電子  $q, q'$  を検出器位置で干渉させる。具体的には右図に示すように、電子回折面で赤と青の二種類の位置で EELS スペクトルを測定する。

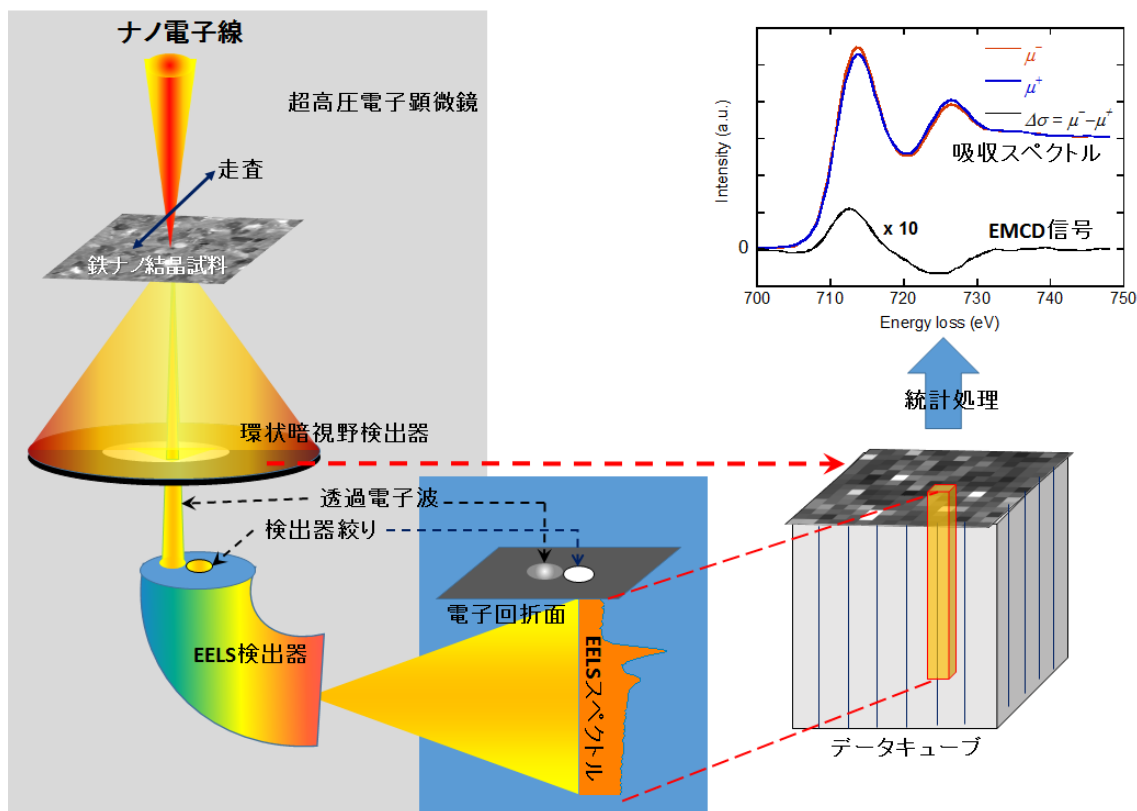


図3 本研究における測定配置図。試料上をナノ電子ビームで走査し、異なる結晶粒から順次スペクトルを収集すると、データキューブと呼ばれるデータセットが得られる。これを統計処理することによって最終的に右上のような信号/ノイズ比の良好なスペクトルと EMCD 信号が得られる。

### 【用語説明】

#### \*1 定量的

測定対象の量的な側面に注目し、数値を用いた記述、分析を行うこと。対象の質的側面に注目した定性的の対概念。これまで EMCD 信号による磁気モーメントの測定値はノイズのためにばらつきが大きく、測定値の比較ができるレベルに達していなかった。

#### \*2 磁気モーメント

磁石の強さを表す量で、磁石の特性である方向を表現するためにベクトルで表される。原子の磁気モーメントは、原子中に存在する電子のスピン角運動量（電子の自転運動）と軌道角運動量（電子の軌道運動）の和によって表される。

#### \*3 走査透過電子顕微鏡

電子顕微鏡は、電子線を用いて試料の拡大像を観察する装置で、一般に透過型電子顕微鏡（TEM : Transmission Electron Microscope）と走査型電子顕微鏡（SEM : Scanning

Electron Microscope) に分けられる。両者の違いは、透過型電子顕微鏡では厚さ 0.1 ミクロン以下に薄切した試料に電子線をあて、試料を透過した電子により像を得て内部構造を観察するのに対して、走査型電子顕微鏡では試料面上を電子線で走査し、そこから得られる二次電子や、反射電子を用いて表面構造を観察する点にある。これらに対して走査透過電子顕微鏡 (STEM: Scanning Transmission Electron Microscope) は SEM と同様に細く絞った電子線によって試料上を走査するが、TEM と同様に薄片試料を透過した電子を用いて結像、分析を行う装置である。現在 1 オングストローム (0.1 ナノメートル) 以下まで電子線サイズを絞ることができ、原子レベルの空間分解能を持つ。

#### \*4 電子のエネルギー損失分光

電子が薄片試料を透過する際に原子との相互作用により失うエネルギーを測定することによって、物質の構成元素や電子構造を分析する手法。EELS (Electron Energy-Loss Spectroscopy) と呼ばれる。

#### \*5 量子線

電子、光 (レーザーなど)、X 線、ガンマ線、イオンビームなどの総称。物質の性質を測定するために物質に照射する放射線。

#### \*6 電子遷移

物質がエネルギーを吸収あるいは放出するときに伴う物質中の電子の状態の変化。

#### \*7 電子スピン

電子の持つ固有の性質で、上向きと下向きの二つの状態で表される。電子の自転運動のイメージで理解されており、物質の磁性の主な起源である。

#### \*8 電子磁気円二色性 (EMCD)

次項で解説する XMCD に対して、電子を磁性体に入射することで観測される電子エネルギー損失スペクトルに現れる二色性信号。XMCD と等価な情報を与える。

#### \*9 X 線磁気円二色性 (XMCD)

磁性体の左円偏光と右円偏光 X 線に対する吸収係数の差として観測される。XMCD スペクトルを解析することによって、元素ごとのスピン磁気角運動量および軌道磁気角運動量を定量的に決定することができる。

#### \*10 多重散乱効果

物質に入射した電子が、物質内部で繰り返して散乱される現象。弾性散乱と非弾性散乱に分

けられ、特に後者の効果によって EELS スペクトルの特徴に変調を生じ、定量測定の妨げになる。

#### \*11 超高圧電子顕微鏡

1000kV 以上の高加速電圧の透過電子顕微鏡。波長が短いことを利用した高分解能化が図られ 0.1nm 程度の分解能が得られている。試料に対する透過能が高いため厚い試料の観察ができること、電子線照射による材料損傷の研究ができること、試料室が大きいので試料環境を制御する研究が容易であることなどがその特徴として挙げられる。

#### 【論文名】

“Quantitative characterisation of nanoscale polycrystalline magnets with electron magnetic circular dichroism”

著者 : Shunsuke Muto, Ján Ruzs, Kazuyoshi Tatsumi, Roman Adam, Shigeo Arai, Vancho Kocevski, Peter M. Oppeneer, Daniel E. Bürgler & Claus M. Schneider

発表雑誌 : Nature Communications 5 (2014) |DOI: 10.1038/ncomms4138

#### 参考文献

- [1] Hebert, C. & Schattschneider, P. A proposal for dichroic experiments in the electron microscope. *Ultramicroscopy* **96**, 463-468 (2003).
- [2] Schattschneider, P., Rubino, S., Hébert, C., Ruzs, J., Kunes, J., Novák, P., Carlino, E., Fabrizioli, M., Panaccione, G. & Rossi, G. Detection of magnetic circular dichroism using a transmission electron microscope. *Nature* **441**, 486-488 (2006).