

## 結晶粒界で磁気物性が上昇する現象を発見

—今後の磁性材料開発に向けた新たな設計手法の手がかりへ—

平成24年12月6日

独立行政法人物質・材料研究機構

国立大学法人熊本大学

### 概要

1. 独立行政法人物質・材料研究機構（理事長：潮田 資勝）構造材料ユニット（ユニット長：津崎 兼彰）の井 誠一郎主任研究員は、国立大学法人熊本大学大学院自然科学研究科（研究科長：高島 和希）産業創造工学専攻の連川 貞弘教授のグループとの共同研究により、純鉄の電子状態を実験的に測定し、磁気特性を表す物性値の一つである磁気モーメント<sup>1)</sup>が結晶粒界<sup>2)</sup>で上昇する現象を発見した。また、この磁気モーメントの上昇度が結晶粒界の構造によって変化することも明らかにした。
2. 結晶粒界は多結晶材料に存在する2次元格子欠陥の一つであり、多結晶材料の特性を決める重要な組織因子の一つとなる。材料の磁気特性に関しては、磁性材料におけるバルクハウゼンノイズ<sup>3)</sup>や磁区構造<sup>4)</sup>と結晶粒界との関連性が実験的に認められていたが、磁気特性を決める重要な物性値の一つである磁気モーメントについては、第一原理計算<sup>5)</sup>により結晶粒界での局所的な上昇が予測されていたものの、実験的には明らかにされていなかった。
3. 井らは、予め電子線後方散乱回折<sup>6)</sup>により結晶粒界の構造を決定した純鉄を用いて、透過型電子顕微鏡および電子線損失エネルギー分光法<sup>7)</sup>を用いることで、純鉄の局所的な磁気モーメントをナノスケールで測定した。その結果、結晶粒界の局所磁気モーメントは粒内の値と比較して上昇することが明らかとなった。
4. さらに、局所磁気モーメントの上昇度は粒界の構造によって異なることも明らかとなり、隣接する結晶同士の間隔の増加と共に上昇し、その方位差が45度近傍で最大となった。併せて、整合性の良い粒界では磁気モーメントも低下し、局所磁気モーメントが粒界構造依存性を有することがわかった。この結果は、先端科学技術を支える重要な基盤材料である磁性材料の磁気特性の向上に向けた組織制御法に新たな指針を与える結果である。
5. 本研究成果は文部科学省科学研究費補助金・基盤研究（S）“材料磁気科学の新展開と実用材料技術への応用”の支援で得られたものである。なお、本成果は平成24年12月3日に材料系速報誌「Scripta Materialia」のオンライン版で公開された。

### 研究の背景

結晶粒界は結晶方位が異なる結晶粒同士の界面であり、実用材料の多くである多結晶体には必然的に存在する2次元格子欠陥の一つである。これまで結晶粒界は、結晶性材料の塑性変形を担う転位の運動に対する障害として、機械的特性との関係が非常に多く研究されてきた。その一方で、機能特性と結晶粒界の関係も多く報告されており、特に磁気特性についてはバルクハウゼンノイズや磁壁の移動と結晶粒界の相互作用が調べられ、粒界性格に応じてその作用が異なることも明らかと

されていた。しかし、磁気特性を決める一つの物性値である磁気モーメント、特に粒界近傍の局所的な磁気モーメントについては、第一原理計算によってその上昇が予測されていたものの、測定の困難さから実験的な測定はほとんど行われていなかった。

## 研究成果の内容

井らは、これまで透過型電子顕微鏡 (TEM) およびエネルギー分散分光法 (EDS)<sup>8)</sup> や電子線エネルギー損失分光法 (EELS) 等の周辺技術によって、結晶粒界や異相界面の原子構造解析および局所濃度分析等を調査してきた【参考文献1, 2】。本研究では、電子線後方散乱回折によって粒界性格を予め決定した純鉄に TEM-EELS 法を適用し、局所磁気モーメントを系統的に測定してきた。

図1は、純鉄の粒内、 $\Sigma 3$ 粒界、ランダム粒界から得られた鉄の EELS スペクトルである。EELS スペクトルの形状は、電子線を照射した極微小領域の電子状態、特に化学結合状態を示している。今回の実験では、電子線を数ナノメートル程度に細く絞っており、ナノスケールでの化学結合状態に関する結果を表している。一連のスペクトルにおいて、その形状は変化しておらず粒内と粒界で化学結合に違いはないことがわかる。一方、磁気物性は、スペクトル中に認められる2つのピーク(ホワイトライン)の強度比から測定される。これまで、図中のハッチで示したようにホワイトラインの強度比を求めることで、磁気モーメントとの相関関係を評価する手法が報告されていたが【参考文献3】、本研究で鉄以外の3d遷移金属におけるホワイトライン強度比の測定および第一原理計算との併用により検量線を修正した後、得られた検量線に基づいて粒界直上の磁気モーメントを実験的に測定した。図2に局所磁気モーメントと粒界の相対方位差の関係を示す。2.2 $\mu_B$ と求められた粒内の磁気モーメントは、相対方位差の増加に伴い上昇し、45度近傍で最大2.6 $\mu_B$ と約20%上昇することがわかった。また、40度近傍の相対方位差で磁気モーメントが減少することも明らかとなった。この磁気モーメントの減少が認められた方位差を有する粒界は、 $\Sigma 9$ 粒界と比較的整合性のよい粒界であり、磁気モーメントに粒界性格依存性が存在することも明らかになることができた。

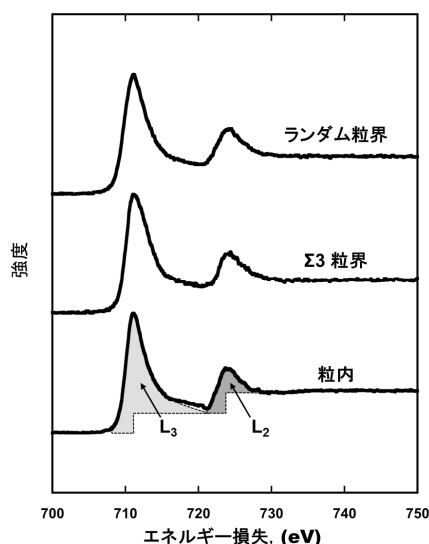


図1 純鉄の粒内、 $\Sigma 3$ 粒界、ランダム粒界から得られたFeのエネルギー損失分光スペクトル。図中のピークは高エネルギー損失側からそれぞれ $L_2$ 、 $L_3$ 端と呼ばれるピークである。これら二つのピークをまとめてホワイトラインと呼んでおり、点線とプロファイルで囲まれたホワイトラインの面積を求め、その強度比を計算することで、磁気モーメントが測定できる。

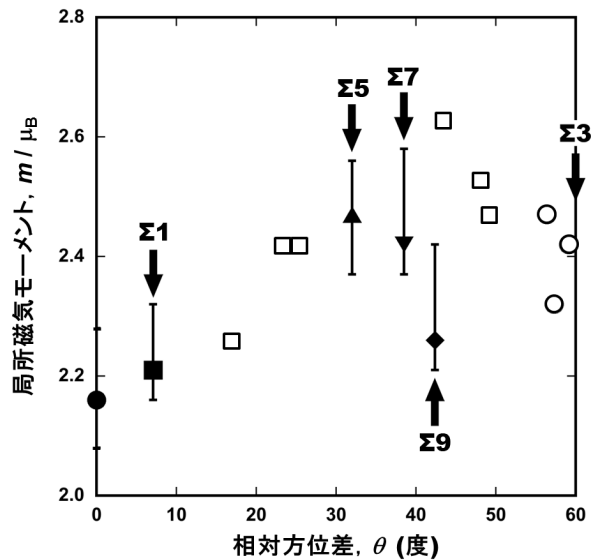


図2 実験的に測定された局所磁気モーメントと粒界の相対方位差の関係。

### 波及効果と今後の展開

本研究は、粒界直上で局所的な磁気モーメントが上昇し、その上昇度が粒界構造に依存して異なることを世界に先駆けて実験的に明らかにしたものである。磁性材料は、ハイブリッド車等、先端科学技術を支える重要な基盤材料であり、磁気特性を決める重要な物性値の一つである磁気モーメントが粒界で上昇する現象は、レアメタルに頼らずとも磁気特性を向上させるための材料組織設計指針に対する手がかりとなることが期待される。また、鉄は代表的な構造材料であり、鉄合金および鉄鋼のバルク特性の向上を目指した微細組織制御において相変態が積極的に利用されること、さらに、鉄の相変態は磁性と密接に関係していることから、それらの相変態機構の解明や、新たな機能発現をめざした材料組織設計にも新しい指針を与えるものと期待される。

### <発表論文名>

題目：Direct measurement of local magnetic moments at grain boundaries in iron

著者：S. Ii, K. Hirayama, K. Matsunaga, H. Fujii and S. Tsunekawa

雑誌：Scripta Materialia (巻・号は現時点では不明)

オンライン版：<http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2012.10.028> (平成24年12月3日掲載)

### 【用語解説】

#### 1) 磁気モーメント

磁石の強さを表す量。一般にベクトル量で表され、電子の軌道運動に伴い発生する”軌道磁気モーメント”と、電子自身の回転に伴い発生する”スピン磁気モーメント”に分別される。

#### 2) 結晶粒界

結晶性材料の多くは、多くの結晶粒から構成されている多結晶材料である。結晶粒界は方位の異なる2つの結晶粒の境界であり、それらの幾何学的な相対方位関係により結晶粒界の性格(構造)は多様に変化し、さまざまな粒界・界面物性が発現する。

### 3) バルクハウゼンノイズ

後述する磁壁の移動にともなって発生する電気パルス。磁壁の移動が不連続かつ突発的に起こるために、発生する。

### 4) 磁区

同じ磁気モーメントを持つ領域。それぞれの磁区の界面は磁壁と呼ばれている。

### 5) 第一原理計算

近似や経験的なパラメータを用いることなく、電子論に基づいて行われる理論計算。

### 6) 電子線後方散乱回折

バルク結晶に電子線が入射したとき、後方に散乱した電子により回折パターンが生じる現象。一般的に検出器は走査型電子顕微鏡 (SEM) に装備され、この現象を利用して結晶学的情報をミクロンスケールで取得し、材料の集合組織や粒界の情報を取得することができる。

### 7) 電子線損失エネルギー分光法 (EELS)

電子線が試料を透過する際に損失したエネルギーを測定する手法。透過型電子顕微鏡 (TEM) に装備されることが多い。後述のEDSよりも窒素や酸素等軽元素の情報取得に向いていると共に、得られたプロファイルを綿密に解析することにより、材料のナノスケールにおける電子状態を測定することが可能になる。

### 8) エネルギー分散分光法 (EDS)

電子線が試料に照射された際に発生するX線をエネルギーで分別し、元素の種類や量を同定する手法。電子顕微鏡に装備され、電子線照射領域の元素分布等に利用される。

## 参考文献

- 1) S.Ii, M. Matsuda, T. Matsui, T. Fujimoto, A. Kakisaka, T. Kikutake, S. Tsurekawa, K. Ikeda and M. Nishida, *Intermetallics*, 31(2012), 65-71.
- 2) S.Ii, *X-ray Spectroscopy*, In-tech, 2011, 265-280 (Chapter 13 を執筆).
- 3) D. M. Pease, A. Fasihuddin, M. Daniel and J. I. Budnick, *Ultramicroscopy*, 88(2001), 1-16.

## 本件に関するお問い合わせ先

〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1  
独立行政法人物質・材料研究機構  
企画部門広報室 TEL : 029-859-2026、FAX : 029-859-2017

## 研究に関すること

独立行政法人物質・材料研究機構  
構造材料ユニット 組織設計グループ  
主任研究員 井 誠一郎  
TEL : 029-859-2160  
E-mail : [I.Seiichiro@nims.go.jp](mailto:I.Seiichiro@nims.go.jp)

国立大学法人熊本大学大学院自然科学研究科  
産業創造工学専攻 マテリアル工学講座  
教授 連川 貞弘  
TEL : 096-342-3720  
E-Mail : [tureka@kumamoto-u.ac.jp](mailto:tureka@kumamoto-u.ac.jp)