

電子顕微鏡法による固体の相変態現象に関する研究

Electron Microscopy Studies on Phase Transformations in Crystalline Solids

村 上 恭 和

Yasukazu Murakami

東北大学多元物質科学研究所

要 旨 固体の相変態は材料機能開発の宝庫であると共に、それ自体が基礎物性における興味の対象である。本稿では結晶構造の変調とスピン・電荷配列に強い相関があり、その配列具合によって材料学的な性質が大きく変化する二つの物質系—強磁性形状記憶合金と層状ペロブスカイト型 Mn 酸化物—に焦点をあてて、透過電子顕微鏡法による相変態と組織形成の研究を紹介する。前者に関しては材料設計で一般的に重要となる格子欠陥と磁化分布の関わりを、また後者については電場誘起のドメインスイッチング現象の機構に注目した研究を行った。強磁性や電荷・軌道整列など、それぞれの構造的秩序の外場応答（磁場や電場によるドメイン構造の変化）を電子顕微鏡内でその場観察するための工夫を行いながら、電子線ホログラフィー、ローレンツ顕微鏡法、弱い超格子反射を用いた暗視野像の観察などのイメージング技術を相補的に活用した。

キーワード：電子線ホログラフィー、ローレンツ顕微鏡法、その場観察、ドメイン構造、相転移

1. はじめに

磁性、電気や熱の伝導、力学特性など様々な材料機能の発現メカニズムを追求する上で、その背景にある相変態現象の動的観察は重要な位置づけとなる。相変態の根幹的な概念である核生成・成長過程はもちろんのこと、情報記録やアクチュエータなど多彩な工学的応用をもたらすドメイン構造の外場応答に関して、微細構造の変化を多面的に追求できる透過電子顕微鏡法 (TEM) は言うまでもなく強力な研究手段である。ここで述べる多面性とは、結晶学的な構造情報^{1~3)}に留まらず、ナノ領域のスピン配列⁴⁾や電子密度分布⁵⁾など、材料設計における主要なパラメータが TEM の観察対象となり得る点にある。相変態現象のその場観察に当てはめれば、例えば温度変化に伴う組織形成過程を形態学的に捉えるだけでなく、それに付随する磁氣的・電氣的性質の変化も視野に入れた総合的な状態分析が可能となる。

本稿では、筆者等が行った機能性材料の相変態現象に関する研究から (1) 新しいタイプの機能性材料として開発された強磁性形状記憶合金の磁化分布解析と、(2) Mn 酸化物における電場誘起ドメインスイッチング現象の直接観察の二課題を紹介する。注目する現象や物質系は異なるものの、いずれの場合も微視的なドメイン構造の振る舞いが、物性異常や材料機能の発現の主役となるケースである。まず次節で実験技術に関わる概要を述べた後、第 3 節ではそれぞれの研究背

景と実験のねらいを多少詳しく記した上で、典型的な観察結果とその意味合いを論じる形式とした。

2. 相変態現象のその場観について

磁氣的、電氣的、力学的な材料特性を評価するためには、それらと共役な外場、即ち磁場、電場、応力場を透過電子顕微鏡の内部で制御する必要がある。筆者等は主に試料ホルダーやその関連技術を開発・改良することでその場観察実験を行ってきた。例えば図 1a は小型電磁石を搭載した磁場印加ホルダーで⁶⁾、Mn 酸化物に生じた強磁性ドメインを結ぶ磁束チャンネルの生成⁷⁾や、磁気形状記憶合金における磁壁のピン止め作用の研究⁸⁾等に利用された。図 1b はピエゾ駆動が可能な二本のアームを備えたホルダーで⁹⁾、導電性接着剤における局所領域の電流—電圧特性の評価¹⁰⁾や化合物の電気・磁気相の同定¹¹⁾などに活用している。一方、図 1c は電気計測用ターミナルを備えた市販の液体窒素冷却ホルダー (Gatan/Oxford HC3500) であるが、低温での電圧印加実験に際して、集束イオンビーム (FIB) を駆使した特別な試料調製法を考案している¹²⁾：詳細は 3.2 節で述べる。

本研究では電子線ホログラフィーやローレンツ顕微鏡法を用いた磁化分布の観察¹³⁾、エネルギーフィルター電子回折による格子変調の解析、弱い散漫散乱を使った暗視野像の取得 (結晶学的なナノ構造の評価)¹⁴⁾などを相補的に行うことで、対象とする物質の微細構造を解析した。主な実験手法でもある電子線ホログラフィーとローレンツ顕微鏡法については、本誌 45 号 3 巻に最新の特集記事が掲載された直後であり、実験の原理や最近の研究動向に関しては同巻を参照して頂きたい。ここではホログラフィーによる磁気相変態観察のノウ

〒 980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1
TEL: 022-217-5169
E-mail: murakami@tagen.tohoku.ac.jp
2010 年 11 月 29 日受付

ハウを一点だけ補足する。相変態温度の近傍では検出される磁気情報も弱く、また磁氣的ドメインも微小な場合が多い。そのため、厚さムラを無視できない試料では内部ポテンシャル由来の位相情報（一種の電場情報）に磁場情報が埋没するケースが少なくない。例えば図2bはイオンミリング法で作製したMn酸化物 $\text{La}_{0.44}\text{Sr}_{0.56}\text{MnO}_3$ の位相再生像であるが、等高線として表した位相変化の大部分は内部ポテンシャル由来の成分で、白矢印の位置にある小さな強磁性（FM）ドメインを十分に識別できない。このように微小なドメインの成長過程を調べるには、異なる温度で取得した非磁性状態のデータ（この場合は反強磁性（AFM）の状態を得たデータ：図2a）をバックグラウンドとして差し引けば、温度に依存しない内部ポテンシャル由来の成分を除去できる¹⁵⁾。このようにして注目する磁場情報のみを抽出することが可能で、強磁性ドメインの成長過程を明瞭に示すことができる（図2c, d）。磁場情報と電場情報の分離に関する詳細は原著論文15や解説記事13を参照して頂きたい。磁区観察に関わる実験は、磁気シールドを施した対物レンズ¹³⁾を搭載した300 kV透過電子顕微鏡（JEM-3000F）を用いて行った。一方3.2節で述べるMn酸化物 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$ は自発磁化を持たない。同物質の電荷・軌道整列現象（3.2節で述べる一種の相変態現象）は磁気シールドのない通常のポールピースを備えた200 kV透過電子顕微鏡（JEM-2010Ω：オメガ型エネルギーフィルター搭載）を利用して観察した。エネルギーフィルター

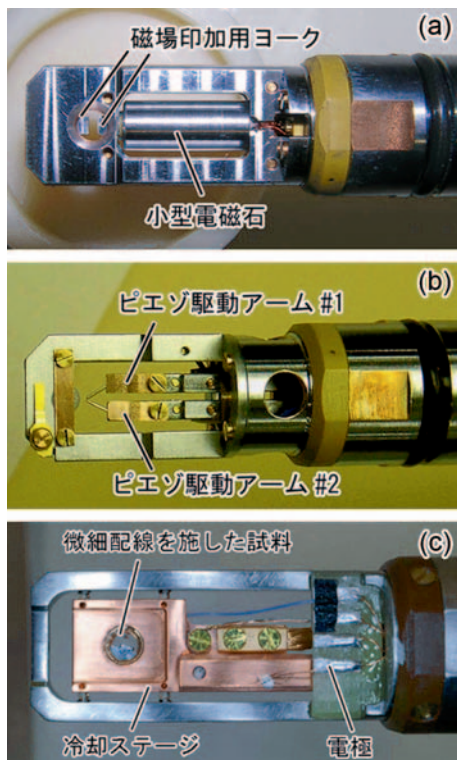


図1 その場観察実験に利用したTEM用試料ホルダー。(a) 磁場印加ホルダー。(b) 二探針ピエゾ駆動ホルダー。(c) 低温電圧印加ホルダー。

技術を駆使した微弱な散漫散乱や暗視野像の解析については、相変態現象への応用例が文献14に紹介されている。

3. 研究結果と考察

3.1 強磁性形状記憶合金における磁区構造と格子欠陥の関わり

Ti-Niをはじめとする形状記憶合金には、変形しても加熱によって元の形が回復するという良く知られた機能の他に、材料工学的に色々と有用な性質がある。例えば、単位体積当たりの発生力は数あるアクチュエータ材料の中でも最大級である¹⁶⁾。これらの諸性質はステントやカテーテル等の医療機器をはじめ多くの実用化に結びついている。一方この10年来、形状記憶合金に磁性を埋め込むという研究が世界的な規模で行われてきた¹⁷⁾。この強磁性形状記憶合金では、従来の熱誘起型の合金とは異なり、磁場による非接触かつ高速な変形が可能となる。基礎物性の観点からも、スピン系（強磁性）と結晶格子系（強弾性）が強く結合する特殊な相変態の機構に大きな関心が寄せられている。

本稿で取り上げる $\text{Ni}_{51}\text{Fe}_{22}\text{Ga}_{27}$ や $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Al}_{12.5}\text{Ga}_{12.5}$ はこういった強磁性形状記憶合金の一種であるが、その磁気特性には特異な点がある。例えば図3aには、 $\text{Ni}_{51}\text{Fe}_{22}\text{Ga}_{27}$ 合金を冷却した際に観測される磁化を温度の関数としてプロットしている。この合金は立方晶の母相（図中黄色の領域）から単斜晶のマルテンサイト相（青色の領域）への結晶格子変態（マルテンサイト変態）を示す。結晶構造に変化のない母相領域では、冷却と共に磁化は単調に増加するはずであるが、この合金では T_d （熱磁曲線の傾きが変化する温度）から M_s （マ

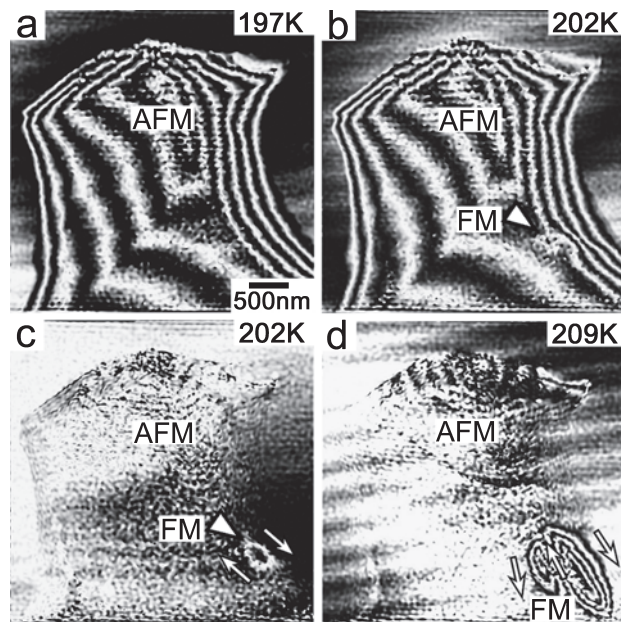


図2 電子線ホログラフィーにおける電場情報（内部ポテンシャルによる位相変化）と磁場情報の分離。(a), (b)は電場情報を含むデータ。(c), (d)は電場情報を除去して磁場情報を明瞭化したデータ。(c), (d)に記した白矢印は磁束線の方向を表す。試料は $\text{La}_{0.44}\text{Sr}_{0.56}\text{MnO}_3$ 。文献15から転載。

ルテンサイト変態が開始する温度)に至る広範な温度域で磁化が減少してしまう。この温度域では何が起きているのか? 現象に対する興味はもちろんのこと、合金設計や機能開発の観点からも重要な問題である。本研究ではローレンツ顕微鏡法と電子線ホログラフィーを用いたその場観察により、これに相当するの温度域での磁区構造の変化を調べた。なお図 3a の熱磁曲線からは M_s が 152 K, T_d が 256 K と求まるが、本合金の変態温度は組成や熱処理の効果(合金の規則度)に敏感である。その影響もあり、別な試料片から得た図 3b-f の結果では変態温度が 10 K 程度高めに観察されている。このような変態温度のズレはあるものの、以下に述べる磁区構造の温度変化は熱磁曲線の異常を理解する上で有益な情報を与える。

冷却に伴う $\text{Ni}_{51}\text{Fe}_{22}\text{Ga}_{27}$ 合金のローレンツ顕微鏡像の変化を図 3b-f に示す¹⁸⁾。磁壁は白い線、或いは黒い線としてイメージングされている。b から d は母相, f はマルテンサイト相, e は両者が晶壁面 (habit plane: HP) を挟んで共存する温度から収集している。マルテンサイト変態の開始より充分高い温度で観察した b の段階ではミクロンサイズの大きな磁区が見られ、これはごく一般的な母相の磁区構造と言える。一方、試料の冷却を進めた c や d の段階では磁区構造の様子が大きく異なる。例えば b の状態に比べて観察される磁壁の数が増えている。しかもその磁壁は複雑に湾曲して、一見すると網目状の模様を呈している。このような磁区構造の異常は冷却と共に増長される傾向にありマルテンサイト変態が起こるまで観測された。なおマルテンサイト変態が完了すると、母相に比べて結晶磁気異方性が 2 桁ほど高まるため、f のようなプレート状の磁区が観察される傾向にある。

結晶学的微細構造との対比を行った結果、図 3c, d で観

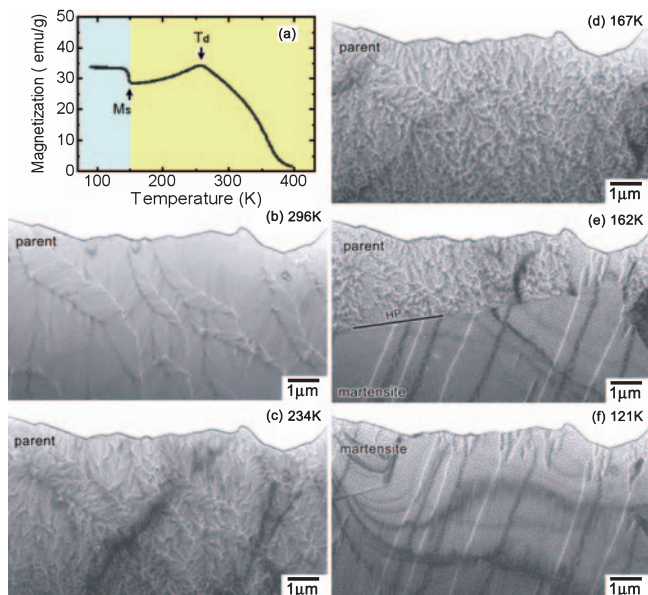


図 3 冷却に伴う $\text{Ni}_{51}\text{Fe}_{22}\text{Ga}_{27}$ の磁区構造の変化。(a) 1 kOe の磁場下で観測される磁化の温度依存性。(b)-(f) 冷却に伴うローレンツ顕微鏡像の変化。文献 18 から転載。

察された網目状の磁区構造は、格子欠陥の一種である逆位相境界 (antiphase boundary: APB) と密接に関係していることがわかった^{8,11,18)}。しかし合金の規則-不規則変態温度との関係もあり、 $\text{Ni}_{51}\text{Fe}_{22}\text{Ga}_{27}$ 合金には APB がぎっしりと導入されてしまい磁壁との詳細な対応関係を議論することが難しい。そこで熱処理を通して APB の存在形態を制御しやすい $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Al}_{12.5}\text{Ga}_{12.5}$ 合金を用いて、APB 近傍での磁化分布を詳しく調べた⁸⁾。 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Al}_{12.5}\text{Ga}_{12.5}$ 合金も図 3a と同様に、母相で観測される磁化が冷却と共に減少するという異常を示す。図 4a は $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Al}_{12.5}\text{Ga}_{12.5}$ 合金の 111 反射(母相)を使って結像した暗視野像で、黒く湾曲した部分が APB に相当する。この合金では熱処理によって、図 4c の上段に示すような構成元素の規則配列が発達する。APB は、言わばこの規則化に取り残された領域で、数 nm 程度の幅を持つ APB の内部では原子配列の規則度が低下している(図 4c 下段のような不規則状態と考えることができる)。図 4b は同視野における磁壁の配置を示すローレンツ顕微鏡像である。a との比較から明らかのように、磁壁は APB をトレースするような形で導入されている。例えば 1~6 の番号を付した矢印の位置に注目すると、APB と磁壁には一対一の対応関係があることがわかる。この結果は磁壁のエネルギーが APB の位置で極小化することを示している。なお、物質が磁壁を(結果的に磁区を)導入する目的は、そもそも自身の静磁エネルギーを低減するためであり、その要求からは APB 以外の場所でも磁壁は存在し得る。しかし、後述するように APB と磁壁の相互作用が顕著な $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Al}_{12.5}\text{Ga}_{12.5}$ 合金では、殆どの磁壁が APB の位置に観察される傾向にある。

図 5a は同じく $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Al}_{12.5}\text{Ga}_{12.5}$ 合金のローレンツ顕微鏡像であり、観察される磁壁は概ね APB をトレースしている¹¹⁾。b は電子線ホログラフィーで得た位相再生像であり、等高線状のパターンは同視野における磁束分布の様子を表す。c は a, b を重ね合わせたもので、磁束線の方向を表す矢印を添えている。図 5b が示す通り、APB と磁壁に顕著な

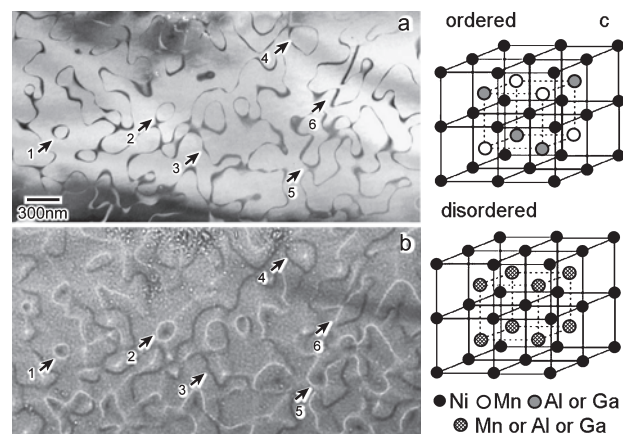


図 4 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Al}_{12.5}\text{Ga}_{12.5}$ 合金の逆位相境界と磁壁の対応。(a) 母相の 111 反射を使って得た暗視野像。(b) 同視野における磁壁の位置。(c) Mn と Al, Ga の配置に関する規則-不規則化の模式図。文献 11 から転載。

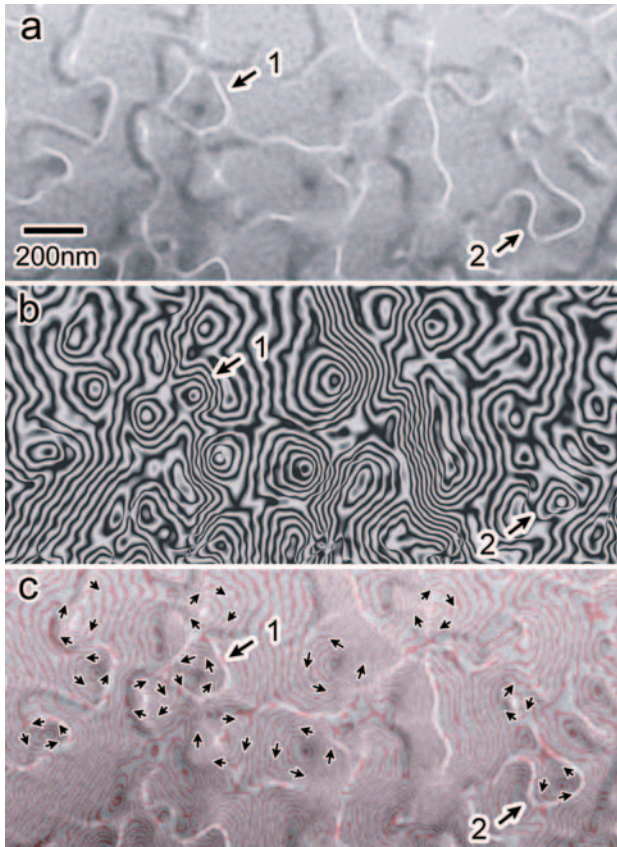


図5 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Al}_{12.5}\text{Ga}_{12.5}$ 合金に形成される渦状の磁化分布。(a) 逆位相境界をトレースする磁壁。(b) 同視野における磁束分布。(c) aとbを重ね合わせた図。cの矢印は磁束の方向を表す。文献 11 から転載。

相互作用が働く状況下では、磁束は至る所で渦状に存在している。実際にこれらの磁束渦はループ状に閉じた APB の内部や（例えば矢印 1）、大きく湾曲した APB の内部（例えば矢印 2）に形成されている。母相における APB と磁壁の相互作用、およびそれに伴う渦状の磁束パターンの形成は冷却と共に発達する傾向にある。言い換えれば、磁壁を固定する作用は冷却と共に増長し、閉じた磁化分布の状態は強固に保持されてくる。その結果、一定の磁場の下で検知できる磁気シグナル（印加した磁場方向にスピンを揃えることのできる領域の分率）は減少し、図 3a に示すような熱磁曲線の落ち

込みが生じるものと説明される。

APB と磁壁の相互作用の根源は、APB 位置での局所的な磁気モーメントの減少にある。上述したように APB は有限の幅を持つ上、その内部では合金の規則度が低下する。 $\text{Ni}_{51}\text{Fe}_{22}\text{Ga}_{27}$ と $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Al}_{12.5}\text{Ga}_{12.5}$ では磁化が合金の規則度に強く依存し、APB は局所的なモーメントの低下を招く面状の欠陥となる。静磁エネルギーの観点からは、このような面状欠陥の効果（磁化の不連続に伴う磁極の形成）を抑制するために、欠陥の位置に沿って磁壁を作る傾向が生じる。温度が低下するほど APB とマトリックスとのモーメント差が増えるため、磁壁との相互作用は強まって行く。

上記の APB は、エンジニアリングの観点からは磁壁のピン止めサイトとなり得るはずである。これを実証するデータを以下に紹介する。図 6a は $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Al}_{12.5}\text{Ga}_{12.5}$ 合金のローレンツ顕微鏡像で、図 4、5 と同様に APB をなぞる形で磁壁が導入されている⁸⁾。V1 から V5 の矢印は閉じた APB の内側に生じた磁束渦を示すが、渦には時計回りと反時計回りの二種類がある：図 6c の上段参照。例えば縁が黒くて中央の点が白い V3 は時計回りの磁束渦、縁が白くて中央の点が黒い V2 は反時計回りの磁束渦に相当する。いずれの場合も、a のゼロ磁場下では、中央の点は渦のほぼ真中に位置している。この試料に対して b の白矢印の方向に 60 Oe の磁場を印加すると、それと平行な磁化成分が増加するため、時計回りの磁束渦の中心は左側に移動する：V3、ならびに図 6c 下段の模式図を参照。逆に反時計回りの磁束渦の中心は右側に移動する。このように局所的な磁化分布の変化はあるものの、APB に固着された磁壁は全く移動していない。磁場誘起の形状記憶効果は、磁壁としての性質を兼ね備える結晶学的ドメインの界面移動を利用する¹⁷⁾。磁壁と APB との相互作用の強さは合金組成に依存するものの、磁場誘起アクチュエータの開発に際しては、APB をいかに制御するかも重要な要素と考えられる。

3.2 Mn 酸化物における電場誘起のドメインスイッチング現象

ペロブスカイト型構造をもつ Mn 酸化物は巨大磁気抵抗効果^{19,20)}が発見された 1990 年代以降、基礎物性、応用物理、無機化学など多くの分野で注目を集めている。Mn 酸化物には巨大磁気抵抗効果の他にも抵抗変化型の不揮発性メモリ効

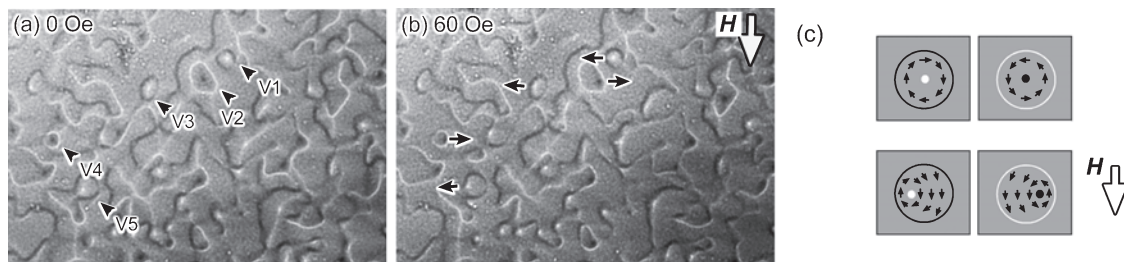


図6 逆位相境界による磁壁のピン止め効果。 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Al}_{12.5}\text{Ga}_{12.5}$ 合金で観察。(a) 磁場印加前の磁壁コントラスト。(b) 白い矢印の方向に 60 Oe の磁場を加えた際の磁壁コントラスト。(c) 渦状の磁化分布の変化を示す模式図。a に記した V1 ~ V5 は渦状パターンの位置を示す。文献 8 から転載。

果²¹⁾, 高いスピン偏極率²²⁾ など多くの興味深い現象・性質がある。本稿で取り上げる電荷・軌道整列も Mn 酸化物で大いに進展を遂げた研究課題と言える²⁰⁾。例えば $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$ という物質の場合, Mn サイトには三価と四価のイオンが 1:1 の割合で存在する。高温側では Mn^{3+} と Mn^{4+} はランダムに配置しているが, 試料を冷却すると両者が規則的に整列する。三価と四価の違いは 3d 電子が一個多いか少ないかという点にあり, その整列は電荷整列と称される。一方 Mn^{3+} の余分な 3d 電子が入る軌道 (e_g 軌道) には, 図 7 の模式図に示すような形状的な異方性がある。つまり, この余分な電子が入る e_g 軌道の形は球対称でなく, 同図の右斜め上の方向, 或いは左斜め上の方向に細長く伸びている。電荷整列が起こると, これらの e_g 軌道の向き方にも整列が生じる。結果的に電荷と軌道の両方が整列した状態が実現する訳で, その意味でこの現象を電荷・軌道整列と呼ぶ。

ところで電荷・軌道整列のパターンには, 構造としては等価であるが, ジグザグ状に連なる e_g 軌道の向きが異なる二種類が存在し得る。具体的には図 7a, b に示すとおり, 赤線で示すジグザグ方向 (e_g 軌道のチェーン) が母結晶の $[110]$ を向いたドメイン A と, $[\bar{1}\bar{1}0]$ を向いたドメイン B の二種類が試料の冷却によって生じる。原理的には, 両ドメインの体積比は 1:1 となるはずである。ごく最近の研究により, このような電荷・軌道整列ドメインの体積比を電場で操作できるという報告がなされた²³⁾: 本稿では, 電場によりドメイン A とドメイン B の体積比が変化する現象をドメインスイッチング現象と称している。あからさまな電気分極や磁化を示さない電荷・軌道整列ドメインを外場で制御できるという点は学理としても技術としても興味深く, その駆動力の解明が望まれる。そこで本研究は電場誘起のドメインスイッチング現象の微視的な機構を調べるために, TEM によるその場観察実験を行った。

ところで, このドメインスイッチング現象を観察する上で実験的に考慮すべき点が幾つかある。例えば電荷・軌道整列ドメインが生じる温度 (T_{coo}) は 220 K と室温以下のため,

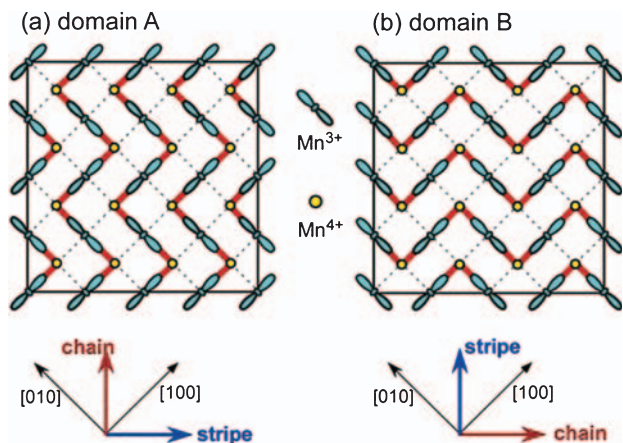


図 7 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$ に生じる二種類の電荷・軌道整列ドメイン。文献 12 から転載。

冷却した状態で電場を加える必要がある。またスイッチング現象の機構を議論するためには, 一様な厚さの薄膜へ均一な電場を加えることが望ましい。このような条件を満足するために, 本研究では図 8 に示すような電極付き試料を FIB 技術を用いて調製した¹²⁾。a の模式図に示す通り, ブロック状に切り出した試料片 ($15 \times 10 \times 5 \mu\text{m}^3$ 程度) を Mo プレートに乗せ, その中央部を薄膜化した。同図に示す通り, 薄膜化した部分の上側には Au の極細線に繋がる W 電極を, 下側には接地した Mo プレートに繋がる W 電極をスポット蒸着により作製した。このように電極で挟まれたコンデンサ状の構造を作る一方, その他の試料部位はエポキシ層により Au 線や Mo プレートと絶縁されている。なお本研究では上下の電極を結ぶ方向が母結晶の $[110]$, 薄膜化した面が (001) となるように予め試料片を抽出している。この試料を電極付きの冷却ホルダー (図 1c) に搭載することで低温での電場印加実験を行った。

図 9a, b に試料をゼロ電場下で 110 K まで冷却した際の電子回折図形 (下段) と, 矢印が指す超格子反射を使って得た暗視野像 (上段) を示す¹²⁾。基本反射を四等分するこれらの超格子反射は電荷・軌道整列に由来する。この位置に超格子反射が生じることは, 図 7 において, 母結晶の面間隔の四倍に相当する超構造が軌道チェーンの方向に生じていることから理解できる。原点と 110 反射を結ぶ方向に生じているスポットはドメイン A に対応, 原点と $\bar{1}\bar{1}0$ 反射を結ぶ方向に生じているスポットはドメイン B に対応している。暗視野像から試料の上半分にはドメイン A が, 下半分にはドメイン B が生じている様子わかる。なお両ドメインの内部に見られる微細な模様は, 電荷・軌道整列の相関距離が数百 nm しかないために生じる一種の不整合構造と考えられる。その詳細はまだ明らかとは言えないが, 少なくとも図 9a, b から電極で挟まれた領域に A と B の二種類のドメインが明瞭な界面を挟んで存在する状況は明白である。

この二種類のドメインが存在する状態で, 温度を 110 K に維持したまま $2 \times 10^4 \text{ V/cm}$ の電場 (印加電圧を単位長さあたりの変化として表した値) を印加した。その印加電場を除去した後に改めて試料を観察したところ, 図 9c 下段のとおりドメイン B に対応する超格子反射は消失し, ドメイン A に由来する反射のみが観察された。実際に, 青矢印で示す反射を使って暗視野像を観察したところ, 二種類のドメインを隔

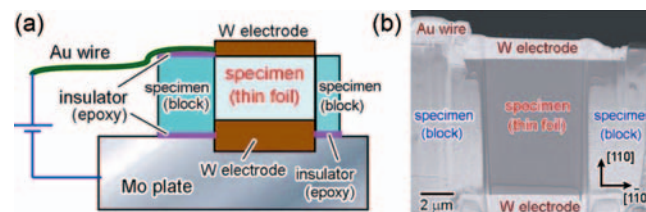


図 8 低温での電圧印加実験に利用した試料。(a) 試料と電極, 配線を示す模式図。(b) FIB で薄膜化した領域を示す走査イオン顕微鏡像。文献 12 から転載。

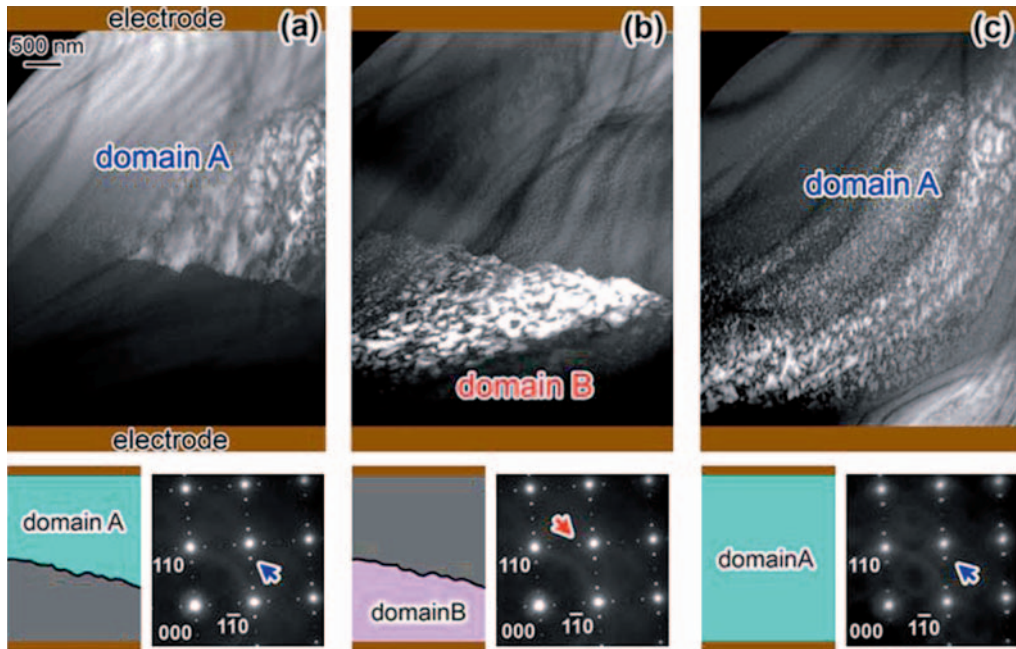


図9 電場印加に伴う電荷・軌道整列ドメインの形態変化。(a), (b) ゼロ電場下で110 Kまで試料を冷却した状態。(c) 電場印加後のドメイン構造。下段の右側はそれぞれの状態で得た電子回折図形。矢印で示した反射を、上段の暗視野像の観察に利用。下段の左図は、試料を占有するドメインを表す模式図。文献12から転載。

ていた界面は認められず、ドメイン A だけが試料の全域に広がっている様子が観察された (図 9c 上段: 試料の湾曲のため全域を一樣なコントラストにすることは難しいが、大きく成長したドメイン A の様子を伺うことができる)。図 7 を見返してわかるように、ドメイン A は印加電場の方向に軌道チェーンを向けている。結局のところ図 9 の実験は、印加した電場は、その電場方向に軌道チェーンを向けるドメインの成長を助長することを示している。

上記の結果を当該物質の性質と絡めて考察してみたい。物質が電場中に置かれた場合、まず考慮すべき点は電流の生じ方である。図 7 に示す電荷・軌道整列が実現した場合、電流の生じ方には異方性がある。例えば Lee ら²⁴⁾ は光伝導スペクトルの計算やそれに対応する実験データを基に、電子の伝導は軌道ストライプ (チェーンと直交する方向) よりも、軌道チェーンの方向で容易に起こることを示唆している。また電荷・軌道整列を示す他の物質、例えば $\text{Bi}_{0.53}\text{Sr}_{0.47}\text{MnO}_3$ でも電流容易軸 (同物質の場合は c 軸) が印加した電場方向と平行なドメインが成長するという指摘がある²⁵⁾。これらの結果を考慮する限りは、一軸方向に印加した電場は、その状況下で電流を流しやすいドメインの体積分率を増やすという整理の仕方ができそうである。一方、電流の効果だけでなく、 $(\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$ のように導電率の低い) 物質が電場の中に置かれた際に蓄える静電界エネルギーに注目する考え方もできる。 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$ は冷却と共に電気抵抗率が著しく上昇し、図 9 に示す 110 K の状態では、印加電場の下で検出された電流は 2 A/cm^2 程度である。この値は従来の研究で負荷された電流密度 (例えば $\text{Bi}_{0.53}\text{Sr}_{0.47}\text{MnO}_3$ など) と比べて 1 桁から

2 桁小さい。この点からは、たとえ試料に流れている電流量が小さくてもドメインスイッチングが観測されたという見解を持つことができる。具体的には、印加した電場の下で二種類のドメインが蓄える静電界エネルギーの相違がドメイン境界を動かす駆動力につながる可能性がある。この点に関しては、現在も詳しい研究を行っている。

4. おわりに

筆者が研究のキーワードとする相変態は、定義や概念からすれば様々な物質における様々な構造秩序の変化と関わってくる。その広範さ故か、同じ現象が研究分野によって別な言葉で表現されることもある。しかし、それだけに分野や課題を貫く共通的な理念が潜んでいることも事実である。TEM を使った組織形成や局所領域の電磁場分布のデータは、そのような共通性を見出す上でも重要な手がかりを与えるものと信じている。

本稿は瀬藤賞受賞論文の形で執筆の機会を頂戴した。一連の研究に関しては東北大学の進藤大輔教授のほか、貝沼亮介教授、有馬孝尚教授、及川勝成准教授、赤瀬善太郎助教、日本電子の鈴木俊明氏、山崎和也氏、金山俊克氏、井上雅夫氏、近藤行人氏をはじめとする多くの方々のご指導・ご支援を賜っている。ここに心からの謝意を表す次第である。

文 献

- 1) Shindo, D. and Hiraga, K.: High-Resolution Electron Microscopy for Materials Science, Springer-Verlag, Tokyo, 1–187 (1998)
- 2) Reimer, L. and Kohl, H.: Transmission Electron Microscopy,

- Springer Science + Business Media, New York, 1–490 (2008)
- 3) 田中信夫：電子線ナノイメージング，内田老鶴圃，東京，1–174 (2009)
 - 4) Tonomura, A.: *Electron Holography*, Springer-Verlag, Tokyo, 1–146 (1999)
 - 5) Tsuda, K., Morikawa, D., Watanabe, Y., Ohtani, S. and Arima, T.: *Phys Rev B*, **81**, 180102(1)–180102(4) (2010)
 - 6) Inoue, M., Tomita, T., Naruse, M., Akase, Z., Murakami, Y. and Shindo, D.: *J. Electron Microsc.*, **54**, 509–513 (2005)
 - 7) Yoo, J.H., Murakami, Y., Shindo, D., Atou, T. and Kikuchi, M.: *Phys. Rev. Lett.*, **93**, 047204(1)–047204(4) (2004)
 - 8) Murakami, Y., Shindo, D., Kobayashi, K., Oikawa, K., Kainuma, R. and Ishida, K.: *Mater. Sci. Eng.*, **438–440**, 1050–1053 (2006)
 - 9) Murakami, Y., Kawamoto, N., Shindo, D., Ishikawa, I., Deguchi, S., Yamazaki, K., Inoue, M., Kondo, Y. and Suganuma, K.: *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 223103(1)–223103(3) (2006)
 - 10) Kawamoto, N., Murakami, Y. and Shindo, D.: *J. Appl. Phys.*, **107**, 044309(1)–044309(6) (2010)
 - 11) Murakami, Y., Yano, T., Shindo, D., Kainuma, R. and Arima, T.: *Metall. Mater. Trans. A*, **38**, 815–820 (2007)
 - 12) Murakami, Y., Konno, S., Arima, T., Shindo, D. and Suzuki, T.: *Phys. Rev. B*, **81**, 140102(1)–140102(4) (2010)
 - 13) Shindo, D. and Murakami, Y.: *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **41**, 183002(1)–183002(21) (2008)
 - 14) Murakami, Y. and Shindo, D.: *Mater. Trans.*, **46**, 743–755 (2005)
 - 15) Murakami, Y., Yoo, J.H., Shindo, D., Atou, T. and Kikuchi, M.: *Nature*, **423**, 965–968 (2003)
 - 16) Otsuka, K.: *Shape Memory Materials*, Cambridge Univ. Press, Cambridge, 240–266 (1998)
 - 17) Ullakko, K., Huang, J.K., Kantner, C., O’Handley, R.C. and Kokorin, V.V.: *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 1966–1968 (1996)
 - 18) Murakami, Y., Shindo, D., Oikawa, K., Kainuma, R. and Ishida, K.: *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 3695–3697 (2003)
 - 19) Jin, S., Tiefel, T.H., McCoormack, M., Fastnacht, R.A., Ramesh, R. and Chen, L.H.: *Science*, **264**, 413–415 (1994)
 - 20) Tokura, Y.: *Colossal Magnetoresistive Oxides*, Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam, 1–86 (2000)
 - 21) Odagawa, A., Sato, H., Inoue, H., Akoh, H., Kawasaki, M., Tokura, Y., Kanno, T. and Adachi, H.: *Phys. Rev. B*, **70**, 224403(1)–224403(4) (2004)
 - 22) Yamada, H., Ogawa, Y., Ishii, Y., Sato, H., Kawasaki, M., Akoh, H. and Tokura, Y.: *Science*, **305**, 646–648 (2004)
 - 23) Konno, S., Taniguchi, K., Sagayama, H. and Arima, T.: *Appl. Phys. Express*, **2**, 033004(1)–033004(3)
 - 24) Lee, Y.S., Onoda, S., Arima, T., Tokunaga, Y., He, J.P., Kaneko, Y., Nagaosa, N. and Tokura, Y.: *Phys. Rev. Lett.*, **97**, 077203(1)–077203(4) (2006)
 - 25) Taniguchi, K., Nishiyama, S., Arima, T., Konno, S., Yamada, S. and Sugano, E.: *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 153501(1)–153501(3) (2007)