日本金属学会会報

第 15 卷

解 説

強磁性体のX線トポグラフィ

近 浦 吉 則* 長 倉 繁 磨**

1. 緒 言

結晶のX線ラウエ写真における回折斑点の形は、結晶が焼鈍された状態にあるか加工を受けた状態にあるかで異なることはよく知られている。このラウエ斑点を拡大してみても肉眼でみる以上のことは分からないけれども、これには低い分解能で結晶の内部構造に関する情報が含まれている筈である。古く、1931年に Berg⁽¹⁾と Barrett⁽²⁾は独立にこの事実に基づき、ラウエ斑点の形状と結晶の格子歪(転位、析出、偏析⁽¹⁸⁾)、強磁性体や強誘電体の分域構造等の研究に応用されるにいたった。この方法により得られる結晶構造に関する場所的情報は、(i) 格子歪(転位、析出、偏析⁽¹⁸⁾)、強磁性体や強誘電体の分域壁、(ii) 結晶構造因子(析出物、強誘電体の分域壁⁽¹⁹⁾)、(iii) 位相変化(積層欠陥⁽²⁰⁾⁽²¹⁾、双晶⁽²²⁾、分域による干渉縞⁽¹⁶⁾⁽²³⁾⁽²⁴⁾)、(iv) 結晶の外形(ペンデル縞⁽²⁵⁾、分域による等厚干渉縞⁽²⁶⁾)などである。

本稿ではX線トポグラフィによる強磁性体の分域、すなわち磁区の観察に焦点をあわせて述べることにする。一般的なX線トポグラフィの特徴、技術的分類や、像の

コントラストの解釈の基礎となるX線回折の動力学的理論⁽²⁷⁾⁽²⁸⁾等については、すでに幾つかの優れた解説^{(29)~(31)}があるので、それらを参照されたい。

2. 磁区構造の観察法

磁区構造を観察する方法はつぎの2つに大別できる。すなわち、1つは隣り合う磁区の境界(磁壁)を見る方法(例：粉末図形法、デフォーカス(ローレンツ)電子顕微鏡法、X線トポグラフィ)であり、他の1つは磁区内の磁化方向の差異を検出して磁区を観察する方法(例：磁気光学的方法、制限視野電子顕微鏡法、平面波に近い入射線を用いるX線トポグラフィ)である。以下代表的な方法について簡単に説明する。

(1) 粉末図形法⁽³²⁾

試料表面に細かい磁性粒子をふりまき、それらが表面上を自由に動けるようにすると、磁壁が表面に生じるわずかな自由磁極に磁性粉はひきつけられるので、光学顕微鏡下で磁区図形が観察される。試料表面上で自由に動ける磁性粒子としては1000 Å以下のマグネタイト(Fe_3O_4)のコロイドがよく用いられる。マグネタイトコロイドは次の化学反応を利用して作り、それをpH~7の石ケン液に混合して用いる。

写真1 鉄ひげ結晶(001)面の粉末磁区図形⁽³⁹⁾。矢印は磁化ベクトルの方向。長方形磁区がみられる。目盛 100 μm 。

* 九州工業大学講師；工学部物理学教室

** 東京工業大学教授；工学部金属工学科
X-Ray Topography of Ferromagnetic Crystals; Yoshinori Chikaura*, Sigemaro Nagakura** (*Department of Physics, Kyushu Institute of Technology, Kitakyushu; **Department of Metallurgy, Tokyo Institute of Technology, Tokyo)

良好なマグネタイトコロイドの製造には、微妙な技術と経験を要する。これによる鉄ひげ結晶の表面磁区図形の観察例を写真 1 に示す。

(2) 磁気光学的方法⁽³³⁾

磁性体に直線偏光した光が入射すると、反射または透過光の偏光面は一般に入射波のそれに対しわずかに(数分)回転する(Kerr 効果, Faraday 効果)。この光を検光子を通して観察すると、試料表面の磁化状態を明暗のコントラストとして見るができる。動的観察が可能などの多くの利点があるが、金属に対しては光が透過しないので、表面上の磁区構造しか観察されない。

(3) 電子顕微鏡による方法⁽³⁴⁾

電子線が試料内部の磁界からローレンツ力を受けて、その軌道が曲げられることを利用する。焦点を試料からずらす(デフォーカス)と、磁壁の位置は黒または白の線となって観察される。また、それぞれの磁区からの回折斑点は焦平面上でわずかに分離していることを利用し、対物絞りにより分離した 1 つの回折斑点のみを用いて試料面に焦点を合せて結像させると、磁区のコントラストを得ることができる。通常の電顕では対物レンズの焦平面での回折斑点の分離は $1\mu\text{m}$ の程度なので、清潔な小さな絞りを正しく入れることは容易ではない。そのため焦点距離の大きい対物レンズを用いて回折斑点の分離を大きくするという工夫が必要である。本法は薄膜内部の磁化ベクトルの微視的な直接観察が可能⁽³⁵⁾であるという特徴をもっているが、バルクの磁区構造の観察には用いられない。

(4) X 線トポグラフィによる方法

次節で述べるように、隣り合う磁区間で磁歪の方向が違えば(例えば, Fe の 90° 磁壁や Ni の $71^\circ, 109^\circ$ 磁壁), X 線トポグラフ像にコントラストを与えるに有効な歪勾配が生じる。本法は, (1), (2) の方法が表面磁区図形にのみ, また (3) の電顕法が薄膜にのみに適用されるのに対して, バルク結晶内部の磁区構造を直接観察できるのが特徴である。また, 反射ベクトルを選ぶことによって, X 線の出射面上の表面磁区図形のための観察もできる。さらに, 磁壁に伴う格子歪が記録されるので, これを解析することによって, 磁壁のまわりの歪を明らかにすることもできる。この例が第 5 節で述べられる。なお, トポグラフ上には転位や粒界などの格子欠陥も同時に記録されるので, 格子欠陥と磁壁(または磁区)との相互作用が実験的に解明される可能性がある。非常に平行性の良い X 線を用いると, 磁歪が比較的小さい結晶でも磁区にコントラストを与えることができる⁽³⁶⁾。欠点としては, トポグラフ撮影に長時間を要することで, 現在用いられている程度の強度の X 線源をもってしては動

的観察はできない[†]。また, 通常は 180° 壁が見えないこと, 転位密度が 10^5cm^{-2} 程度以下の比較的完全性のよい結晶が試料として望まれる点も欠点であろう。

3. 磁壁のイメージ・コントラスト

まず幾何学的に理解しやすい鉄を例にとってみる。鉄や鉄-シリコン合金では, 容易磁化方向は $\langle 100 \rangle$, その方向の磁歪定数 λ_m は $(2.1 \sim 2.6) \times 10^{-5}$ である⁽³²⁾。したがって, キュリー点以下の磁化状態では結晶は厳密にいうと体心立方晶ではなく, 格子定数 $a = a_0(1 - \lambda_m/2)$, $c = a_0(1 + \lambda_m)$, 軸比 $c/a = 1 + 3\lambda_m/2$ の体心正方晶になっている。ただし, a_0 は立方晶のときの格子定数である。

容易磁化方向が $\langle 100 \rangle$ であることにより, 磁壁には 180° 壁と 90° 壁の 2 種が生ずる(図 1)。写真 1 はその例であって, よく焼鈍された鉄ひげ結晶⁽³⁹⁾⁽⁴⁰⁾の表面に 90° 壁で囲まれた長方形磁区と, 軸に平行に走っている 180° 壁が見られる。図 2 はその模式図であって, ひげ結晶の軸を $[001]$, 長方形磁区の見える面を (100) , それと垂直な面を (010) としてある。

このような鉄ひげ結晶の X 線トポグラフを写真 2 (a) ~ (e) に示す⁽¹⁶⁾。この結晶の断面は $180 \times 180\mu\text{m}^2$ の正

図 1 磁区が存在する鉄の (001) 面の結晶格子の模式図。点々をつけた狭い帯は 90° 壁, 広い帯は 180° 壁, m は磁化ベクトル。

図 2 鉄ひげ結晶の方位と長方形磁区。角 ψ は約 90° 。

† 回転対陰極から発生する強力 X 線と X 線テレビジョンシステムを用いて転位の運動の動的観察⁽³⁷⁾はできるが, 磁壁を観察するには分解能が不足している⁽³⁸⁾。将来, フォトン・ファクトリーにおける SOR(軌道放射 X 線)が用いられるようになれば, 磁壁の運動の動的観察が可能になろう。

方形で、線吸収係数を μ_0 、結晶の厚さを t とすると、 $\text{Mo } K\alpha_1$ に対して $\mu_0 t \sim 2$ である。(a) の 020 反射の場合は 90° 壁のつくる表面磁区図形が、(b) の 110 反射と (d) の $1\bar{1}0$ 反射、および (e) の 220 反射の場合は結晶内部の 90° 壁が見られ、長方形磁区の立体構造がよくあらわれている。(c) の 200 反射の場合には磁壁のコントラストは消失している。これらのトポグラフから 90° 壁はほぼ結晶の $\{110\}$ 面に平行であることが知られる。 180° 壁はどんな反射を用いてもトポグラフにコントラストを与えていない。

写真 2 長方形磁区を含む鉄ひげ結晶の X 線トポグラフ⁽¹⁶⁾。(a) 020, (b) 110, (c) 200, (d) $1\bar{1}0$, (e) 220 反射。(e) は $\text{Ag}K\alpha_1$, 他は $\text{Mo}K\alpha_1$ を用いて撮影。目盛 100 μm 。

磁区が存在する場合の格子変位を模式的にえがいた図 1 から分かるように、 180° 壁で境された磁区では、面間隔も面の傾きも相互に変化していない。したがって、 180° 壁は歪んでいないので、X 線トポグラフにコントラストを与えない。一方、 90° 壁の両側の磁区の格子は磁壁に関して双晶関係にある。磁壁に平行な ($1\bar{1}0$) 面は互に平行で、その面間隔も互いに等しいが、これとほぼ垂直な (110) 面は磁壁のところで屈折しており、その傾角は $3\lambda_m$ である。また、(100) や (010) 面は 90° 壁を境に面が傾くと同時に面間隔もまた $a_0(1-\lambda_m/2)$ から $a_0(1+\lambda_m)$ へ(あるいはその逆)と変化している。実際にこのような 2 つの格子を ($1\bar{1}0$) 面で接合させて 90° 壁を作ったとすると、その境界部分(図 1 で点々をつけて示した狭い幅の領域)の格子は安定な正方格子に近づこうとする。そのため、原子は幾何学的にえがかれる格子点の位置から僅かに、両側の磁歪方向の差である $[110]$ 方向に変位するであ

う。いいかえれば、 90° 壁近傍の領域には連続的な歪が発生するであろう。この歪が 90° 壁の像の原因であると考えられる。なお、写真 2 (c) で 90° 壁がコントラストを与えないのは、原子の変位が反射面内、すなわち図 1 で (001) 面(紙面)に平行であることを示している。

僅かに歪んだ結晶に対する X 線回折の動力学的理論⁽²⁸⁾⁽⁴²⁾によれば、球面波を入射波とする走査 X 線トポグラフ(Lang トポグラフ)の積分強度は歪の効果を表わす関数 f に依存し、 $\mu_0 t$ が 2~3 の中間ボルマン吸収領域においては、 $f > 0$ のときは完全結晶のときより積分強度が大、すなわち黒のコントラストを与え、 $f < 0$ のときはその逆で、白のコントラストを与える。なお、 $\mu_0 t < 1$ のような吸収の少ない場合は f の正負によらずつねに黒のコントラストを与え、いわゆる消衰効果によるコントラストと一致し、 $\mu_0 t > 10$ のように吸収の効果が大きいボルマン吸収領域では、 f の正負によらずつねに白のコントラストとなる。関数 f は

$$f(x, z) = \pi \left(\frac{\partial^2}{\partial z^2} - c^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) (\mathbf{g} \cdot \mathbf{u}) \quad (1)$$

で与えられる。ここに $\mathbf{u} = \mathbf{u}(\mathbf{r})$ は格子点 $\mathbf{r}$ の変位、 $\mathbf{g}$ は参照完全結晶に対する反射ベクトル、 $c = \tan \theta_B$ で θ_B はブラッグ角である。なお、座標 (x, y, z) は x が $\mathbf{g}$ 方向に、 z が散乱面内で格子面に平行なエネルギーの流れの方向に、 y は xz 面に垂直にとる。

$\mathbf{g}$ を $-\mathbf{g}$ にすると f の符号が変わる。これは反射面を逆にすると、 $\mu_0 t$ が 2~3 では黒白が逆転することに対応する。式(1)の右辺第 1 項の $\pi g^2 \partial^2 u_x / \partial z^2$ は幾何学的には格子面の彎曲の効果を表わし、第 2 項の $\pi c^2 g^2 \partial^2 u_x / \partial x^2$ は面間隔の変化率の変化の効果を表わしている。以上を模式的に表わしたのが図 3 (a), (b) である。回折線に付した B, W はそれぞれ黒、白のコントラストになることを意味している。透過トポグラフの場合には θ_B は比較的小さい ($10 \sim 30^\circ$) ので通常 $c^2 < 1$ で、格子面の彎曲と面間隔の変化の効果がともに存在するときは、前者の効果の方がより強くコントラストに寄与することになる。

$\mu_0 t$ が 2~3 の中間ボルマン吸収領域における 90° 壁のコントラストについて述べると、図 1 において反射ベクトルが 200、散乱面が (100) (x 方向が $[100]$, z 方向が $[001]$) のときは、 z 方向にそう格子面の彎曲はないが、 x 方向の面間隔は AB の 90° 壁をよぎるときに増大するから、図 3 (b) により AB は白線として現われる。これに対して、CD の 90° 壁は x 方向に面間隔の減少があるから黒のコントラストを与え、これらは写真 2 (a) の白黒の磁壁像に対応している。

反射ベクトルを $\bar{2}00$ にするとコントラストは逆転する。反射ベクトルが 002 では $u_x = 0$ で $\mathbf{g} \cdot \mathbf{u} = 0$ となって磁壁像は消滅する。磁壁像が消滅する条件は、前述の

図3 格子歪とイメージコントラストとの関係⁽⁴⁰⁾. 実線は変位した格子面, 破線は参照完全結晶の格子面.

90° 壁近傍の格子変位 u が $m_2 - m_1$ の方向であることから, 反射ベクトル g が $g \cdot (m_2 - m_1) = 0$ を満足する場合であると表現される⁽²⁶⁾. ここで m_1, m_2 は磁壁両側の磁化モーメントである. この場合が写真2 (c)である. 110 トポグラフで散乱面を (001) (x 方向: $[110]$, z 方向: $[\bar{1}10]$) にすると, 面間隔は変化せず, 格子面の彎曲のみがあり, 図3 (a)より AB は黒, CD は白のコントラストになることがわかる. これは写真2の (b) および (d) に対応する. 高次の 220 反射の場合にも物理的事情は同様である (写真2 (e)). 写真2 (b), (d) および写真3

写真3 長方形磁区の101 トポグラフ ($\text{MoK}\alpha_1$)⁽⁵⁷⁾. X線の入射方向と回折方向を上図に示す. 目盛 100 μm .

のように, 2枚の90° 壁が重なることもおこるが, この部分のコントラストは, 第1近似として, それぞれの磁壁に対する f の値の代数和を考えれば説明される. すなわち, 写真2 (b), (d) および写真3 では, $f=0$ となって磁壁の像が重なったところにコントラストは生じない.

$\mu_0 t < 1$ の低吸収領域では90° 壁像はつねに黒に, $\mu_0 t > 10$ の高吸収領域ではつねに白になる. 写真4は Fe-3% Si 合金を $\text{Co K}\alpha$ でとった $\mu_0 t > 10$ の場合の002 トポグラフである⁽⁶⁷⁾.

180° 壁は通常コントラストを与えないが, 稀に非常に弱いコントラストが見られることがある⁽⁴³⁾⁽⁴⁴⁾. また, 弱い外部磁場で180° 壁を安定な {100} 面からずらすと幅広いコントラストをもった180° 壁が観察される⁽¹⁶⁾.

→ $g: 020$

写真4 鉄-3% シリコン合金のボルマン・トポグラフ⁽⁶⁷⁾. 樹枝状磁区がよくみえる. 目盛: 200 μm (B. Roessler 教授のご好意による).

4. 磁壁の安定方位

90° 壁は, 静磁エネルギーを消すために, その両側の2つ磁化ベクトルのつくる角を2等分する $\langle 110 \rangle$ 軸のまわりに回転した方位をとりうる⁽⁴¹⁾. 従来の磁区構造論によれば, 磁壁の方位はその磁壁エネルギーの方位依存性のみで決定され, そして, 90° 壁の場合は, 2つの磁化ベクトルのつくる {001} 面から $\langle 110 \rangle$ 軸のまわりに約 62° 傾いたほぼ {111} 面に磁壁があると結論される⁽⁴⁵⁾⁽⁴⁶⁾.

ところが, 前節のX線トポグラフによる結晶内の磁壁観察の結果によれば, 90° 壁はほぼ {110} 面に, すなわち {001} 面から約 90° 回転した面にある. {110} 面は90° 壁のエネルギー密度が最大の方位である. このことは磁壁の方位を決定するのは磁壁エネルギーのみではなく, 方位に依存する別のエネルギーも関与していることを示唆するものである. このエネルギーは磁壁方位に依存し, 磁区内全体に分布する磁歪によるエネルギーである

ことが以下の考察から知られる。鉄はキュリー点以下の磁化状態では体心正方晶であるから、 90° 壁が $\{110\}$ 面にあると、図 4 (a) のように磁壁面で両側の磁区の格子はずれを生じないで接合できるが、磁壁面が $[110]$ 軸のまわりに回転して $(\bar{1}10)$ 面から傾いてくると、磁壁面での格子の不整合がおこる。極端な場合が図 4 (b) である。磁壁面で格子の整合性を保つためには両側の磁区の格子は全体として点線の様に歪まねばならない。ゆえに、 90° 壁の安定方位は磁壁エネルギー ϕ_w と、この歪に起因する磁気弾性エネルギー ϕ_m との和の極小条件から決定されねばならない。

結晶の境界における格子整合に関する問題は Kröner⁽⁴⁷⁾ および Mura⁽⁴⁸⁾ の連続分布転位論によって比較的容易に解くことができる。解法の詳細は原著⁽⁴⁹⁾ にゆずるが、本質的なことは磁歪が連続転位論における塑性歪 β^* に対応することである。塑性歪 β^* から転位密度テンソル α_{hi} (x_h 軸に垂直な単位面積を貫く転位のバーガースベクトルの x_i 成分) が式(2)から計算される。

$$\alpha_{kl} = - \sum_l \sum_k \epsilon_{klk} \frac{\partial \beta_{kl}^*}{\partial x_l} \quad (2)$$

ここで ϵ_{hkk} は順序記号^{††}である. 図1のように2枚の正

図4 90°壁の方位と両側にある磁区の様子。
(a) 90°壁が(110)面にあると両側の格子は磁壁面で整合する。(b) 90°壁が(100)面だと格子は磁壁面での格子整合性を保つために点線のように歪む。矢印は磁化ベクトルの方向。

† この歪は第3節で議論した 90° 壁の近傍に局在して X線トポグラフィにコントラストを与えた歪とは異なることに注意。そのエネルギーは、この節で考えている磁区全体にわたって存在している歪に基因するエネルギーに比べて無視でとけるほど小さい。

図5 90° 壁の転位模型⁽⁴⁹⁾。磁壁は刃状転位(α_{31})，ラセン転位(α_{22} , α_{33})の3種類の転位分布によって置きかえられる。 $\mathbf{b}$ はバーガースベクトルの方向， ν は転位線ベクトルの方向を示す単位ベクトル。

負の 90° 壁が平行に並んでいる場合の転位密度 α_{ht} を図にえがくと図 5 のようになる。おのおのの磁壁は、1 種類の刃状転位と 2 種類のラセン転位が連続的に分布した面に置きかえられている。こうした 2 枚の 90° 壁で境された磁区が十分大きい結晶中に存在するときは、この磁区には単位体積あたり

$$\Phi_d = 9 \mu \lambda_m^2 \cos^2 \Psi \quad (3)$$

の磁気弾性エネルギーが磁壁面における格子の整合性を保つために含まれていることが計算の結果明らかにされる。ただし、 μ は弾性率、 Ψ は磁壁面が磁化ベクトルを含む (001) 面となす角である。このことから、磁壁面の単位面積あたりのエネルギーは $\Phi_w/\sin \Psi^{(50)}$ ではなく、実効磁壁エネルギー

$$\begin{aligned} \Phi'_{\text{eff}} = \Phi_{\text{eff}} / \sin \Psi = (\Phi_w + \left(\frac{\Phi_d}{2}\right)) / \sin \Psi = \Phi_w / \sin \Psi \\ + (2/d) \frac{9}{2} \mu \lambda_m^2 \cos^2 \Psi \end{aligned} \quad (4)$$

であると結論される。ここで $2d$ は (001) 面上での 90° 壁間の距離である。 Φ_{eff} を極小とする条件 $\partial \Phi_{\text{eff}} / \partial \Psi = 0$ から Ψ と $2d$ との関係を求めると図 6 の曲線が得られる。図中の白丸は X 線トポグラフ観察の結果で、黒丸は DeBlois らの粉末図形観察の結果⁽⁵¹⁾ である。理論と実験との一致はかなりよい。

ここで使った連続転位論を用いる方法は、ニッケルなどの強磁性体の磁区構造⁽⁵²⁾、強誘電体の分域構造等に応用可能であるのみならず、分域構造と結晶内格子欠陥との相互作用、すなわち履歴曲線への格子欠陥の影響の解明にも有効であろう。

$$\epsilon_{h l k} = \begin{cases} 1: h l k \text{ が } 123 \text{ の偶順列のとき} \\ -1: h l k \text{ が } 123 \text{ の奇順列のとき} \\ =0: h l k \text{ のうちの } 2 \text{ つ以上が等しい場合} \end{cases}$$

図6 90° 壁の安定方位 ψ と磁区の大きさ $2d$ との関係⁽⁴⁹⁾. 実線は理論曲線, 白丸はX線トポグラフィ観察結果, 黒丸はDeBlois らの粉末図形による観察結果.

5. 磁壁接合線のまわりの表面格子歪

2枚の90°壁が直角に交差した線が結晶表面と交わる場所の附近には, 写真2(a)の020トポグラフィにみられるように, 一對の蝶々型黒白像があらわれる. そのようすを模式的にえがいたのが図7で, 黒白翼はつねに反射ベクトルの方向に並ぶのが特徴である. このことは90°壁の交差線のまわりに軸対称の格子歪が存在することを示している. 写真2(b), (d), (e)の110, $1\bar{1}0$, 220トポグラフィおよび写真3の101トポグラフィからこの蝶々像は結晶表面附近にのみ生じていることがわかる. この格子歪の性質を第3節で論じた方法によって解析した結果が図8(a), (b)である. 図7のA型の磁区構造では図8(a)に

図7 90° 壁の接合線のまわりに生じる蝶々像と磁区構造⁽¹⁶⁾. A型の磁区構造では反射ベクトル g の方向に黒, 白の順で像がならび, B型ではその逆で白黒の順になる.

図8 蝶々像を与える表面格子歪と磁区構造との関係⁽¹⁶⁾.

示したる型の歪が, 図7のB型の場合には図8(b)の糸まき型の歪が結晶表面層に局在している⁽³⁹⁾. このX線トポグラフィ観察の解析から導いた格子変位のモデルはその後 Miltat と Kléman⁽⁵³⁾によって連続転位論を用いて理論的に確かめられた.

写真2(b), (d)において, 2枚の90°壁が表面と交わる線にそって短い黒白線が交互に並び, 真田紐模様をつくっているのが見られる. 写真5(a), (b)のAはこうした場所の詳細を示す020と040トポグラフィである. これから2枚の90°壁は結晶表面で交差せず, 約3μmの間隔を残しており, したがって表面に自由磁極が残されていることが知られる⁽⁵⁴⁾. 写真2の真田紐模様がこの90°壁の表面上での分離と関係していると思われるが, その詳細はまだ明らかにされていない.

写真5 2枚の90°壁の結晶表面における分離⁽⁵⁷⁾. (a) 020, (b) 040 トポグラフィ. 目盛: 100 μm, MoK α_1 .

6. ニッケルのX線トポグラフィ

強磁性体のX線トポグラフィを理解するために, 前節までは幾何学的に単純な磁区構造をもつ鉄をもっぱら取り上げてきた. ニッケルは $\langle 111 \rangle$ の磁化容易軸をもつから, 71°, 109°, および180°壁が存在する. これらの磁壁のX線トポグラフィにおけるイメージ・コントラストやエネルギー的に安定な方位等に関しては, 基本的には第3節, 4節で述べた方法によって説明を与えることができる⁽⁵²⁾.

臭化ニッケルを水素-窒素の混合ガス中で還元すると, 混合ガス中の水素濃度, 還元温度に応じて5種(ひげ結晶, デンドライト結晶, 蝶々型双晶結晶, 板状, スポンジ状多結晶)の結晶を育成することができる⁽⁵⁵⁾⁽⁵⁶⁾. 板状結晶は $\{100\}$ で囲まれた直方体で, そのトポグラフィが写真6(a), (b)である⁽⁵⁷⁾. 簡単な幾何学的考察から, この中にみられる磁壁はほぼ(111)面にあることがわかる. さらに, 109°壁は $\langle 110 \rangle$ を, 71°壁は $\langle 100 \rangle$ を回転軸として含まねばならないことから, この観察された磁壁は109°壁であることが知られる. 平行な109°壁でつくられる磁区構造のエネルギー計算結果はこの観察結果をよく説明する.

写真 6 (001) ニッケル板状結晶の X 線トポグラフ⁽⁵⁷⁾. $\text{MoK}\alpha_1$. (a) 220 反射, (b) $11\bar{1}$ 反射. (111) 面にある 109° 壁 (黒線で指示) がみられる. 目盛: $100\ \mu\text{m}$

写真 7 3つの結晶 (C_1, C_2, C_3) からなる蝶々型双晶結晶の 011 トポグラフ⁽⁵⁸⁾. $\text{MoK}\alpha_1$. H : 外部磁場. 短い矢印は $\langle 100 \rangle$ 方向にある磁壁を示す. 目盛: $100\ \mu\text{m}$

蝶々型双晶結晶は $\{100\}$ で囲まれる厚さ約 $20\sim 30\ \mu\text{m}$ の 3 枚の結晶が $\{111\}$ の双晶関係で結ばれていて, $[011]$ が共通の軸となっているものである. この X 線トポグラフが写真 7 (a), (b) である⁽⁵⁸⁾. いずれも $\text{MoK}\alpha_1$ による $0\bar{1}1$ トポグラフで, 3つの結晶とも同時に反射がおこるように反射ベクトルを選んである. (a) を外部磁場をかけた場合の (b) と比較することにより, $\langle 100 \rangle$ 方向の線状のコントラスト (短い矢印) は磁壁によるものであり, 双晶境界 (中央の線) から複雑に伸びている線 (外部磁場により移動しないもの) は転位によるものであることがわかる. 結晶が薄いために, 通常の場合と異なり, 容易磁化方向が $\langle 111 \rangle$ から第 2 容易磁化方向である $\langle 110 \rangle$ へと回転して, 表面の静磁エネルギーを減小さ

せるような磁区構造がとられるので, $\langle 100 \rangle$ 方向の 90° 壁が出現していると考えられる.

7. 結 言

磁性体の X 線トポグラフィを解釈する際には, まず磁歪の大きさに注意しなければならない. 磁歪による反射面の方位差が入射 X 線の角度ひろがり (分解能の観点から通常約 2×10^{-4} rad. 以下) より大きいときは, 用いる特性線 $K\alpha_1$ の反射がおこる磁区と反射がおこらない磁区とができる. このような磁区のコントラストの生じる例が亜鉛フェライト⁽¹⁴⁾ ($\lambda_m = -3.35 \times 10^{-4}$) や酸化コバルト⁽⁵⁸⁾ ($\lambda_m = 1.1 \times 10^{-2}$) の場合である.

鉄, ニッケル等の強磁性体, 酸化ニッケル⁽⁵⁹⁾, クロム⁽⁶⁰⁾等の反強磁性体, マグネタイト, イットリウム鉄ガーネット⁽⁶¹⁾, テルビウム鉄ガーネット⁽⁶²⁾等のフェリ磁性体の磁歪は 10^{-5} の桁以下であるから, 全ての磁区で $K\alpha_1$ の回折がおこり, 磁区のコントラストは生ぜず磁壁像のみが観察される. 本稿ではこのような場合の X 線トポグラフの解釈と磁区構造の問題を取り扱った. 磁区構造による X 線の干渉⁽⁶³⁾ とか樹枝状磁区⁽⁶⁴⁾ 等に関して重要な問題があるが, 紙数の都合でここでは割愛した.

強誘電体の分域構造の X 線トポグラフィに関しても同様な議論ができるが, ただチタン酸バリウム (BaTiO_3)⁽¹⁹⁾, 亜硝酸ソーダ (NaNO_2)⁽⁶⁴⁾, ニオブ酸リチウム (LiNbO_3)⁽⁶⁵⁾ 等では, 原子散乱因子 f の異常分散効果[†] も考慮に入れなければならない.

いずれにせよ, X 線トポグラフィはバルク結晶の分域構造をそのままの状態で, 必要ならば繰り返して直接観察でき, またいろいろな格子欠陥を同時に見ることができる点ではかに類をみない方法であろう.

この特徴を十分に活用できれば今後 X 線トポグラフィは格子欠陥の磁氣的, 電氣的性質への影響を直接調べる有効な手段となろう.

おわりに, 筆者の一人 (近浦) は東工大理学部在任中終始ご指導いただいた高木ミエ教授に感謝いたします.

文 献

- (1) W.F.Berg : Naturwissenschaften, **19**(1931), 391.
- (2) C.S.Barrett : Phys.Rev., **38**(1931), 832.
- (3) C.S.Barrett : Trans. AIME, **161**(1945), 15.
- (4) Z.Nishiyama and M.Yamamoto : Mem.Inst. Sci. Ind. Res. Osaka Univ., **XI**(1954), 163.
- (5) L.G.Schulz : J. Metals, **6**(1954), 1082.

† 一般に, 原子散乱因子 f は, 吸収端より十分離れた波長の X 線に対する原子散乱因子 f^0 と HönI の補正項 ($f' + if''$) (異常分散項) の和であり, したがって対称中心をもたない強誘電体結晶では $|F_{hkl}| \approx |F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}|$ となる.

- (6) A.Guinier and J.Tennevin : *Acta Cryst.*, **2** (1949), 133.
- (7) A.R.Lang : *J. Appl. Phys.*, **29** (1958), 597. ; *Acta Cryst.*, **12** (1959), 249.
- (8) G.Borrmann, W.Hartwig and H.Irmiler : *Z. Naturforsch.*, **13 a** (1958), 423.
- (9) U.Bonse and E.Kappler : *Z. Naturforsch.*, **13 a** (1958), 348.
- (10) J.B.Newkirk : *J. Appl. Phys.*, **29** (1958), 995.
- (11) K.Kohra and M.Yoshimatsu : *J. Phys. Soc. Japan*, **17** (1962), 1041; M.Yoshimatsu : *Japan. J. Appl. Phys.*, **3** (1964), 94.
- (12) K.Furusho : *Japan. J. Appl. Phys.*, **3** (1964), 203.
- (13) T.Iizuka, M.Kikuchi and K.Kanasaki : *Japan. J. Appl. Phys.*, **2** (1963), 309.
- (14) K.M.Merz : *J. Appl. Phys.*, **31** (1960), 147.
- (15) M.Polcarová and A.R.Lang : *Appl. Phys. Lett.*, **1** (1962), 13.
- (16) S.Nagakura and Y.Chikaura : *J. Phys. Soc. Japan*, **30** (1971), 495.
- (17) C.Bousquet, M.Lambert, A.M.Quittet and A.Guinier : *Acta Cryst.*, **16** (1963), 989.
- (18) K.Kohra, S.Nakano and M.Yoshimatsu : *J. Phys. Soc. Japan*, **18 Supp. II** (1963), 341.
- (19) N.Niizeki and M.Hasegawa : *J. Phys. Soc. Japan*, **19** (1964), 550.
- (20) N.Kato, K.Usami and T.Katagawa : *Advances in X-Ray Analysis*, Vol.10, Plenum Press. (1967), 46.
- (21) A.Authier : *Phys. Stat. Sol.*, **27** (1968), 77.
- (22) A.R.Lang : *J. Phys. Chem. Solids*, Supp.No.1 (1967), 833.
- (23) B.Roessler, J.J.Kramer and M.Kuriyama : *Phys. Stat. Sol.*, **11** (1965), 117.
- (24) M.Kuriyama and G.M.McManus : *Phys. Stat. Sol.*, **25** (1968), 667.
- (25) N.Kato and A.R.Lang : *Acta Cryst.*, **12** (1959), 787.
- (26) M.Polcarová and J.Kaczér : *Phys. Stat. Sol.*, **21** (1967), 635.
- (27) 三宅静雄 : *X線の回折*, 朝倉書店, (1969) ; L.V. Azaroff, R.Kaplow, N.Kato, R.J.Weiss, A.J.C. Wilson and R.A.Young : *X-Ray Diffraction*, McGraw-Hill, New York, (1974). このうち特に N.Kato による Chapt.3, 4, 5.
- (28) N.Kato : *J. Phys. Soc. Japan*, **18** (1963), 1785; **19** (1964) 67; **19** (1964), 971.
S.Takagi : *Acta Cryst.*, **15** (1962), 1311; *J. Phys. Soc. Japan*, **26** (1969), 1237.
- (29) 橋爪弘雄, 高良和武 : *日本結晶学会誌*, **13** (1971), 273.
- (30) A.R.Lang : *Modern Diffraction and Imaging Techniques in Material Science*, Ed. S. Amelinckx, R.Gevers, G.Remaut and J.Van Landuyt, North-Holland, (1970), 407.
A.Authier : *ibid.*, p.481.
- (31) 高木佐知夫 : *日本結晶学会誌*, **13** (1971), 248.
- (32) 例えば, 近角聡信 : *強磁性体の物理*, 裳華房, (昭和34年).
- (33) C.A.Fowler, E.M.Fryer and D.Treves : *J. Appl. Phys.*, **31** (1960), 2267.
- (34) M.E.Hale : *J. Appl. Phys.*, **30** (1959), 789.
- (35) S.Tsukahara and H.Kawakatsu : *J. Phys. Soc. Japan*, **21** (1966), 313.
- (36) J.Bradler and M.Polcarová : *Phys. Stat. Sol.*, (a) **9** (1972), 179.
- (37) J.Chikawa, Y.Asaeda and I.Fujimoto : *J. Appl. Phys.*, **41** (1970), 1922.
- (38) 高木ミエ, 近浦吉則, 鈴木茂雄 : *日本物理学会講演予稿集*, (1973.11).
- (39) 近浦吉則, 長倉繁麿 : *材料科学*, **8** (1971), 138.
- (40) Y.Chikaura and S.Nagakura : *Japan. J. Appl. Phys.*, **11** (1972), 158.
- (41) L.Néel : *Cahiers Phys.*, **25** (1944), 1.
- (42) Y.Ando and N.Kato : *J. Appl. Cryst.*, **3** (1970), 74.
- (43) M.Polcarová and A.R.Lang : *Bull. Soc. fr. Mineral. Cryst.*, **91** (1968), 645.
- (44) M.Polcarová : *IEEE Trans. Mag. Mag.*, **5** (1969), 536.
- (45) Y.Chikazumi and K.Suzuki : *J. Phys. Soc. Japan*, **10** (1955), 523.
- (46) C.D.Graham, Jr. : *J. Appl. Phys.*, **29** (1958), 1451.
- (47) E.Kröner : *Theory of Crystal Defects*, Academic Press, (1966).
- (48) T.Mura : *Advances in Materials Science*, vol. **3**, John-Wiley and Sons, (1968).
- (49) Y.Chikaura, T.Mori and S.Nagakura : *J. Phys. Soc. Japan*, **35** (1973), 404.
- (50) L.Spacek : *Ann. Phys.*, **7** (1960), 217.
- (51) R.W.DeBlois and C.D.Graham, Jr. : *J. Appl. Phys.*, **29** (1959), 931.
- (52) Y.Chikaura and S.Nagakura : *Abstract for 10th International Congress of Crystallography*, Aug., (1975).
- (53) J.E.A.Miltat and M.Kléman : *Phil. Mag.*, (1973), 1015.
- (54) Y.Chikaura and S.Nagakura : *Acta Cryst.*, **A 28** (1972), S 235.
- (55) Y.Chikaura and S.Nagakura : *Japan. J. Appl. Phys.*, **11** (1972), 1582.
- (56) Y.Chikaura, M.Tomimatsu and S.Nagakura : *J. Cryst. Growth*, **24/25** (1974), 334.
- (57) Y.Chikaura and S.Nagakura : 未発表.
- (58) S.Saito, K.Nakahigashi and Y.Shimomura : *J. Phys. Soc. Japan*, **21** (1966), 850.
- (59) Y.Shimomura and K.Nakahigashi : *J. Appl. Cryst.*, **3** (1970), 584.
- (60) S.Hosoya and M.Ando : *Phys. Rev. Lett.*, **26** (1971), 321.
- (61) J.R.Patel, K.A.Jackson and J.F.Dillon Jr. : *J. Appl. Phys.*, **39** (1968), 3767.
- (62) J.Basterfield and M.J.Prescott : *J. Appl. Phys.*, **38** (1967), 3190.
- (63) 長倉繁麿, 近浦吉則 : *日本結晶学会誌*, **13** (1971), 320.
- (64) S.Suzuki and M.Takagi : *J. Phys. Soc. Japan*, **30** (1971), 188.
- (65) C.A.Wallace : *J. Appl. Cryst.*, **3** (1970), 546.
- (66) 高木ミエ, 鈴木茂雄 : *日本結晶学会誌*, **13** (1971), 311.
- (67) C.C.Wu and B.Roessler : *J. Appl. Phys.*, **42** (1971), 1814.