

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 19 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K14121

研究課題名(和文)ベンチレータ型絞りによる逆空間選択的位相干渉スピナノスコープの試み

研究課題名(英文) Reciprocal space-selective spin nanoscopy by phase interference effects using a ventilator shape aperture

研究代表者

武藤 俊介 (MUTO, SHUNSUKE)

名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

研究者番号：20209985

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究の目的は、サブナノメートルサイズの電子プローブと電子エネルギー損失分光(EELS)を用いて、これまで放射光や中性子回折などの大型施設でしか得ることのできなかつた磁性情報を原子レベル分解能で測定する手法を開発することである。

理論・実験両面の詳細な検討と試行錯誤の結果、原子面分解能で磁気モーメントを定量的に測定することに成功した。得られた磁気信号は電子プローブが走査する各原子面に局在することがわかり、このことはあらゆる磁性体において原子サイトに局在する磁気モーメントを元素選択的に定量測定する道を初めて拓くことを意味している。

研究成果の概要(英文)：The present study aims to develop a novel method which enables us to measure magnetic properties at sub-nanometer scale, using a focused electron probe and electron energy-loss spectroscopy. This information has never been accessible without large-scale facilities such as synchrotron radiation and neutron diffraction.

As a result of detailed investigation both theoretically and experimentally, we are successful in quantitatively measuring magnetic moments of a material at atomic-plane resolution. In addition, the obtained magnetic signals are found to be localized at the atomic plane that is scanned by the electron probe, which means that a new road is for the first time opened for measuring magnetic properties of any types of magnetic materials in an elemental/atom site-selective way.

研究分野：ナノ材料物性

キーワード：ナノ磁性 電子エネルギー損失分光 磁気カイラル二色性 強磁性体 磁気角運動量

1. 研究開始当初の背景

「持続可能社会」への科学の直接的貢献の一つが「省エネルギー」であり、この目的に大きく寄与するであろう「より強力な磁石」の開発は、元素戦略プロジェクトの一つの柱となっている。現在理論・実験両面からの様々なアプローチが行われているが、ナノ構造制御（結晶粒界や添加元素偏析）に伴う局所磁性の測定は大きな課題である。既に磁石の起源である強磁性元素選択的な軌道/スピン磁気角運動量測定が円偏光X線吸収分光による磁気二色性測定（XMCD）で可能となったが、ナノメートル領域への拡張は容易ではない。そこで欧州グループを中心とした「カイラルTEMプロジェクト」によって提唱された、電子をプローブとして（透過電子顕微鏡（TEM）を使って）電子エネルギー損失（EELS）を測定する磁気円二色性（EMCD）（Schattshneiderら：Ultramicroscopy(2003)およびNature(2006)）への期待が高まる。しかしEMCD信号は特定の回折条件において回折面（逆空間）の特定領域に強く現れることから、できるだけ平行入射ビームを使うことが前提となっていた。逆にこのためにナノ領域でのデータ取得においてスペクトル強度とS/N比が犠牲になり、定量解析への壁となっている。研究代表者を中心とするグループはデータ解析に統計的手法を導入することを提案し、実際にナノプローブを用いた定量測定に成功したが（武藤ら：Ultramicroscopy(2012)及びNature Commun.(2014)）、真に実用とするためには、従来法に比べてさらに測定時間を短縮するなどの工夫と改良が必要である。

2010年、入射電子自体に軌道角運動量を付与した「電子螺旋波」の登場でEMCD測定に新たな可能性が生まれたかに思えたが（Verbeeckら：Nature(2010)）、その有効性は限定的であることが明らかになった。この際の理論的検討の副産物として、研究計画欄に示すような収束電子ナノビームと特殊パターン絞りを使うという本申請で提案する手法を想起するに至った。

2. 研究の目的

本研究の目的は、磁性材料を通過した高エネルギー電子の回折面上の特定領域における位相干渉効果（電子磁気円二色性：EMCD）を利用して、実材料への応用を意識した軌道/スピン角運動量の定量的高空間分解能分布像を得るための試みである。特に従来EMCD測定と異なり、強く絞った収束電子を使用することにより、既に確立している円偏光放射光によるXMCDと同等のS/N比を実現し、測定時間も一桁以上短縮されることが期待される。元素戦略の一つの柱である希土類フリー磁石開発には微細構造制御がその鍵となっているが、磁性発現の基礎的理解のためには結晶粒界、微小析出物などにおけるナノ領域での磁気物性測定実用化が不可欠である。本研究はこの目標に直につながる簡便かつ効果的

な測定法を世界に先駆けて提案したい。

3. 研究の方法

【平成27年度】

(1)理論的検討による絞りパターンの策定及び最適化：まず理論計算による条件最適化を行う。現時点でBCC鉄について100, 110晶帯及び二波/三波条件、加速電圧200kVについて図1に示すようなパターンの絞りによって、それぞれ逆空間（回折図形）原点から半径2G-5G（Gは110反射ベクトルの長さ）の範囲にEMCD信号が対称性に依りて強く分布していることがわかっている。収束電子回折（CBED）ディスクの重なりによる位相干渉性は、対物レンズ収差に依存するので、使用するTEMによって有効に使用できる収束角が異なると予想される。

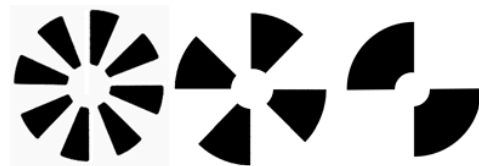


図1 理論計算によって導かれたベンチレータ型絞りのパターン。左からそれぞれ立方晶100, 110, 二波/三波入射条件用。内径2G, 外径5G (G=110)。

(2)原理検証実験：研究室所有のLaB₆熱電子銃搭載のJEM2100及びENFINA1000分光器によってフィーシビリティスタディを行う。試料はBCC鉄単結晶薄膜を用いる。図2に示すように回折面の特定の領域を絞りで選択して電子エネルギー損失（EELS）検出器に磁性信号を導入する方法が二種類ある。一つは(#1)ベンチレータ型絞りを試料位置直下のTEM対物レンズ後焦点面（対物絞り位置）に挿入するもの、およびもう一つは(#2)TEM投影レンズクロスオーバー（EELS検出器入射絞り位置）に挿入する方法である。手法#1は技術的に簡便だが、現在の強励磁型対物レンズを有するTEMでは対物絞りは後焦点面に正しく挿入されず、位相干渉効果が正しく検出器に伝達されない。また異なる物質に合わせて絞りサイズを変えることができない。その一方で手法#2では、検出器の入射絞りサイズに合わせて、回折図形全体を蛍光板上で縮小することが求められ、次段階のビーム走査実験を含め、通常とは異なるTEMレンズ条件を設定する必要がある。いずれの場合も正負のEMCD信号を取得するために回折条件を保ったまま、試料または回折図形を光軸周りに回転させることは現時点では容易ではない。また中間レンズ電流の組み合わせで回折図形を大きく回転することがレンズ電流設定の範囲では対応できない可能性も考えられる。このためまず100晶帯入射条件に固定し、互いに22.5°回転した二つの絞りを用意し、既存の絞り交換機構によって同一回折条件のまま回転角度の異なる

絞りを単純に交換することで符号の異なる磁性信号を選択するという手法をとる。図3 上に示すような二つの正負のスペクトルの差を取ると、図3 下の様なEMCD 信号が得られる。この段階でXMCD に匹敵するS/N を持つ一つのスペクトル取得に対して数秒以下の測定時間を旨とする。

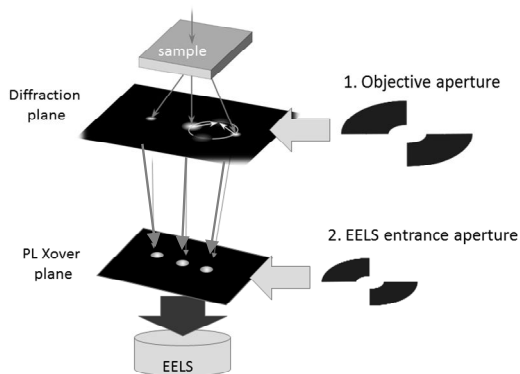


図 2 回折面上の情報を選択するペンチレータ型絞りの挿入位置。(#1)対物絞り位置。(#2)投影レンズ(PL)クロスオーバー位置(EELS 検出器絞り位置)

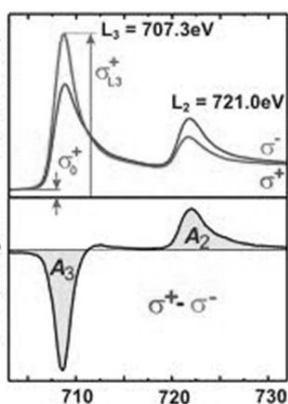


図 3 (上) ペンチレータ型絞りで得られる一組のスペクトル例。(下) 差スペクトルとして得られる EMCD 信号。

(3)一般の入射方位(二波・三波励起条件)へと拡張: 上記理論予測の実験的検証を, (1)項で検討したより一般的な回折条件へと拡張する。ここでは特にTEM 収束絞り及び α セクタによって収束角を変え位相干渉と対物レンズ収差との関係を検証したい。

(4)ビーム走査による半定量マッピング: 前項までに検討したこのシステムでの最適条件において, 電子ビームを試料上で走査し, EMCD 信号の空間分布を取得する。特にBCC 鉄多結晶を試料として用い, 未だ明確な実証が得られていない粒内から粒界への軌道/スピン磁気角運動量の変化を実測定する。このために, ナノビームモードでビーム走査するレンズ電

流データセット(回折イメージング用)が必要となる。

【平成28 年度】

(5)原子レベル測定及びナノメートルマッピングの試み: 前年度の原理検証を踏まえ, 収差補正付き200kV STEM-GIF(EELS エネルギーフィルター)システム(学内共同利用施設)へ技術移転する。収差補正によって, 微小プローブ径でかつ大きく収束角を取っても位相干渉が崩れないため, 1nm から原子レベルの空間分解能へと発展させる。GIF システムには検出器入射絞りに補助スロットが設けられており, そこにペンチレータ絞りを設置することが可能である。ここで研究目的欄に記載した数値目標を達成する。

4. 研究成果

(1)ペンチレータ型検出器絞り機構の作製と実機テスト: 図4 に示すように, 実際に検出器絞りホルダーを改造しペンチレータ型絞りを装着して理論検証を試みた。問題点として絞りのパターンと回折図形の回転による位置調整において, 試料回転及びレンズ電流による回折図形のアライメントなどを試みたが, むしろ絞りの回転機構を開発するのがベストであることがわかった。これには検出器全体を含めた改造が必要のため, 継続検討課題として今後に持ち越される。

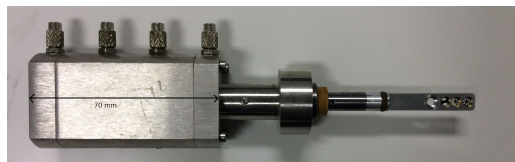


図 4 EELS 検出器絞りのホルダー部の写真。先端の三つのスロットに異なるパターンの絞りを装着している。

(2) 原子分解能 EMCD 測定法の開発: これまでの解析法検討過程において, 収束電子回折の対称三波励起条件下で原子面分解能での定量的 EMCD 測定が可能な実験配置を理論的に発見した(図5 参照)。

実際に名古屋大学超高压電子顕微鏡施設の収差補正走査透過型電子顕微鏡(STEM)で実験的検証を行った。これは現在この分野の分解能世界記録であり, 大きなブレークスルーとなることが期待される。この成果は Nature Communications 誌に掲載され(発表論文), 国際的なプレス発表を行った(その他欄, プレス発表 ~)。

さらに詳細な動力学散乱理論による計算の結果, この手法では電子チャネリング効果による磁気信号の非局在化が抑制され, 比較的厚い領域まで磁気信号は原子面内に良く局在することが明らかになった(発表論文)。

このことは, 本手法の応用によって, 強磁性体のみならず, あらゆる種類の磁性体にお

いて、磁性元素の磁気角運動量をサイト/元素選択的に測定可能となることを示唆している。これは従来中性子散乱でしか測定できなかった情報を、サブナノメートル分解能で取得可能になることを示している。

現在更に図6に示すような結晶粒界での局在磁気モーメントの定量測定を進めており、定性的な変化を捉えつつある。

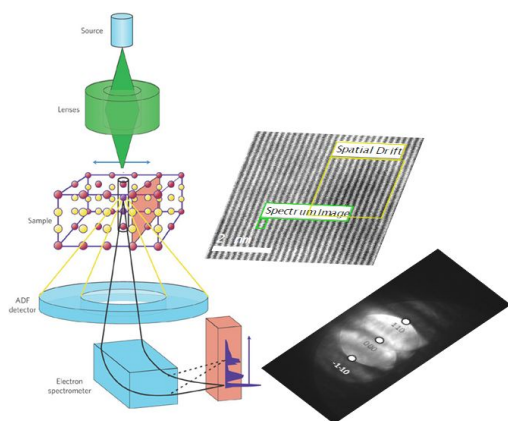


図5 原子面分解能 EMCD 測定の様式図。対称三波励起での二次元 STEM 格子像の条件下でナノ電子プローブを走査し、回折図形の二回対称軸の片側に矩形絞りを挿入して EELS スペクトルを得る。

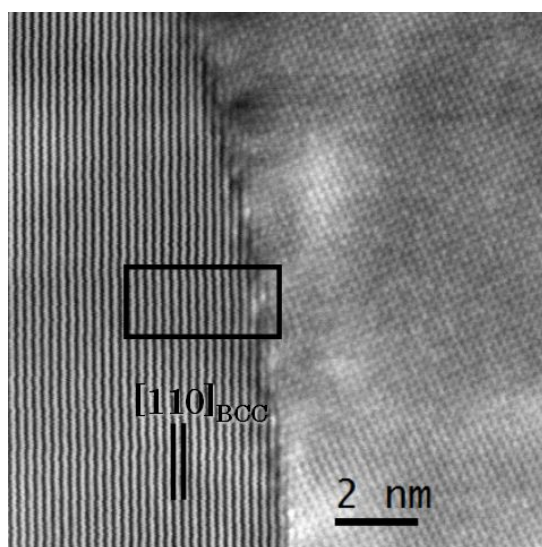


図6 BCC 鉄の結晶粒界の ADF-STEM 像。

(3) ナノメートル分解能での磁気モーメント空間分布マッピング：放射光分野ですでにルーチン化している XMCD 法に比べ、EMCD はその空間分解能が最も重要な特徴である。そこで磁気トンネル接合界面を模擬した Fe/MgO エピタキシャル膜の界面付近の断面試料を作製し、ナノビーム STEM を利用したナノメートル分解能測定を行った。得られたデータを統計処理によるノイズ除去及び信号抽出を行い、最終的に2ナノメートルの分解能での磁気角運動量の空間分布マッピング

に成功した。この結果、図7に示すように Fe/MgO 界面で磁気角運動量の上昇が確認され、第一原理理論計算との比較によって、界面付近で相互混合の無いシャープな界面構造であることが分かった。本結果は Scientific Reports 誌に掲載された(発表論文)。

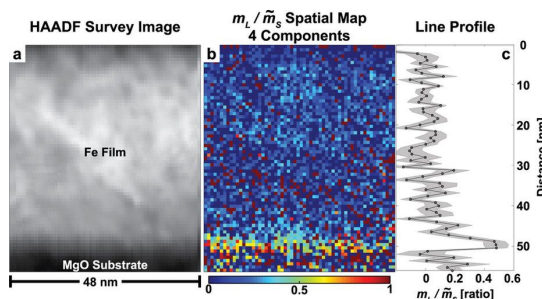


図7(a)Fe/MgO エピタキシャル界面の断面 ADF-STEM 像。(b)ナノプローブ走査による EMCD 測定から求められた m_l / m_s 値の分布。(c)(b)の界面に平行な方向への投影平均で得られた m_l / m_s 値の変化。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 4 件)

武藤俊介, "透過電子顕微鏡法の最新技術動向と将来展望(電子分光)", までりあ, **56**, 249-253 (2017) 査読有 DOI: <http://doi.org/10.2320/materia.56.249>

T. Thersleff, S. Muto, M. Werwinski, J. Spiegelberg, Y. Kvashnin, B. Hjorvarsson, O. Eriksson, J. Ruzs, K. Leifer, "Towards sub-nanometer real-space observation of spin and orbital magnetism at the Fe/MgO interface", *Scientific Reports*, **7** : 44802 (2017) 査読有 DOI:10.1038/srep44802

J. Ruzs, S. Muto, J. Spiegelberg, R. Adam, K. Tatum, D. E. Burgler, P. M. Oppeneer, C. M. Schneider, "Magnetic measurements with atomic-plane resolution", *Nature Communications*, **7**, 12672 (2016) 査読有 DOI:10.1038/ncomms12672

J. Ruzs, J. Spiegelberg, S. Muto, T. Thersleff, M. Ohtsuka, K. Leifer and P. M. Oppeneer, "Localization of magnetic circular dichroic spectra in transmission electron microscopy experiments with atomic plane resolution", *Physica Review B*, **95**, 174412 (2017). 査読有 DOI: 10.1103/PhysRevB.95.174412

〔学会発表〕(計 8 件)

J. Ruzs, S. Muto, J. Spiegelberg, R. Adam, D. E. Bürgler, C. M. Schneider, "Atomic plane

resolution EMCD Measurement by STEM-EELS under 3-beam diffraction condition”, The 16th European Microscopy Congress (emc2016), Lyon Convention Center, France, Aug. 28-Sep. 2, 2016

武藤俊介, J. Ruzs, J. Spiegelberg, R. Adam, D. Buegler, “原子面分解能 EMCD 測定：理論予測”, 日本顕微鏡学会第 72 回学術講演会, 仙台国際センター, June, 14-16, 2016

武藤俊介, J. Ruzs, J. Spiegelberg, R. Adam, D. Buegler, “原子面分解能 EMCD 測定：実験的検証”, 日本顕微鏡学会第 72 回学術講演会, 仙台国際センター, June, 14-16, 2016

T. Thersleff, J. Ruzs, J. Spiegelberg, S. Muto, K. Leifer, “Magnetic measurements in the TEM using STEM-EMCD”, SCANDEM2016, Trondheim, Norway, June 7-10, 2016

武藤俊介, 巽一蔵, J. Ruzs, J. Spiegelberg, “三波励起条件による原子面分解能 EMCD 測定”, 日本金属学会 2016 年春期 (第 158 回) 講演大会, 東京理科大学葛飾キャンパス, Mar. 23-25, 2016

S. Muto, J. Ruzs, K. Tatsumi, T. Thersleff, K. Leiffer, “Current progress in nanometric magnetic moment measurements based on electron magnetic circular dichroism” Magnetics and Optics Research International Symposium 2015 (MORIS2015), TUT-USM Penang, Penang, Malaysia, Nov. 29-Dec. 2, 2015

T. Kudo, K. Tatsumi, S. Muto, K. Leifer, J. Ruzs, “Magnetocrystalline Anisotropy of Hexagonal Co by Relative Intensities of Electron Magnetic Circular Dichroic Signals”, The 2nd East-Asia Microscopy Conference (EAMC2), The Himeji Chamber of Commerce and Industry (HCCI), Himeji, Hyogo, Nov. 24-27, 2015

武藤俊介, 巽一蔵, T. Thersleff, J. Ruzs, K. Leifer, “ナノプローブ走査 MCD による磁性体/酸化物界面の磁気モーメント測定”, 日本金属学会 2015 年秋期 (第 157 回) 講演大会, 九州大学伊都キャンパス, Sep. 16-18, 2015

〔その他〕

プレス発表

http://www.nagoya-u.ac.jp/about-nu/public-relations/researchinfo/upload_images/20160831_imass.pdf
<https://www.sciencedaily.com/releases/2016/08/160831085310.htm>
<https://phys.org/news/2016-08-magnetism-magnifying-glass.html>
<https://research-er.jp/articles/view/49733>

(1) 研究代表者

武藤 俊介 (Shunsuke MUTO)
名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授
研究者番号：20209985

(4) 研究協力者

ルシュ ヤン (Jan Ruzs)
ウプサラ大学・物理天文学部・助教授