

令和 6 年 5 月 10 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K05092

研究課題名（和文）ペロブスカイト型酸化物における強相関電子秩序のアトムスケール状態解析

研究課題名（英文）Atomic-scale analysis of the ordering of strongly correlated electrons in perovskite-type oxides

研究代表者

長井 拓郎（Nagai, Takuro）

国立研究開発法人物質・材料研究機構・技術開発・共用部門・主幹エンジニア

研究者番号：90531567

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：強相関電子秩序のアトムスケール状態解析を行うための磁気モーメントと電子軌道の実空間観察方法の開発を行った。モノクロメータとイメージコレクターを併用した高分解能ローレンツ電子顕微鏡法により、1.0nm離れた反転する磁気モーメントを分離して実空間観察することに成功した。また、STEM法と角度分解EELS法を組み合わせることにより、炭素の2pz軌道について目的とする軌道方向をもつ領域を可視化することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

スピントロニクスデバイスの研究開発においては、磁性体の磁化分布を明確に捉えることが基本となる。本研究で開発された高分解能ローレンツ顕微鏡法は、これらの研究開発を加速させるものと考えられる。また今後、電子軌道の重要性が増し、これらのイメージング技術は固体物理、材料科学等の基礎科学分野やエレクトロニクス等の多様な産業分野における研究開発の進展に寄与するものと考えられる。

研究成果の概要（英文）：We developed real-space observation methods of magnetic moments and electron orbital for atomic-scale analysis of ordering of strongly correlated electrons. We successfully resolved 1.0nm distant, inverted magnetic moments by high-resolution Lorentz microscopy using a monochromator and an image Cs corrector. Further, we visualized the area of 2pz orbital with the selected direction for carbon atoms by combination of STEM and angle-resolved EELS.

研究分野：透過電子顕微鏡

キーワード：ローレンツ顕微鏡法 球面収差補正 モノクロメータ 電子軌道 磁気モーメント

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

電子には電荷・スピン・軌道の3つの自由度が存在する。現在の主要なエレクトロニクスである半導体工学ではこの電子自由度のうちの電荷を、スピントロニクスではスピンを情報媒体として利用している。近年大きな注目を集めている強相関電子系では電子雲の形状である軌道が第3の自由度として働き、3つの電子自由度が絡み合うことにより巨大磁気抵抗効果や高温超伝導等の多彩な複合現象を発現し、実験・理論の両面から精力的な研究がなされてきた。トンネル磁気抵抗効果、コロサル磁気抵抗効果等の外場巨大応答現象の発見やヘテロ接合・人工格子を利用した超高速不揮発メモリ、超高速スイッチング素子等の先端デバイスへの応用等、さまざまな展開がみられた。さらに、強相関電子の電子状態をより微視的に計測し解明する研究もおこなわれてきた。コロサル磁気抵抗効果を発現するペロブスカイト型マンガン酸化物については、透過型電子顕微鏡 (TEM) 法等の実空間顕微観察手法により、電荷軌道秩序反強磁性絶縁相と強磁性金属相の電子相分離、軌道秩序相における格子歪み、軌道及び電荷配列を解明する研究が精力的に行われている。また、ペロブスカイト構造を基本とする銅酸化物高温超伝導体においては、走査型トンネル顕微鏡法等の方法により、擬ギャップやチェッカーボード状電荷パターンについての研究がなされてきている。しかし、装置の分解能や計測手法そのものによる原理的境界から、サブナノスケールで電子状態を解明することは難しく、強相関電子系ペロブスカイト型酸化物において、究極の局所領域である個々の原子サイト毎に電子状態を計測した例はほとんど報告がなされていない。

### 2. 研究の目的

本研究では  $K_2NiF_4$  型結晶構造を有する層状マンガン酸化物  $R_{1-x}A_{1+x}MnO_4$  ( $R$ : 希土類元素、 $A$ : アルカリ土類金属元素) 及び、巨大磁気抵抗効果を発現するペロブスカイト型マンガン酸化物  $R_{1-x}A_xMnO_3$  で形成される軌道秩序相において、3つの電子自由度である、電荷、スピン、軌道の状態を収差補正 TEM/STEM 法を用いて実空間上でアトムスケールで観察・解明することを試みる。プローブコレクターにより STEM 観察における空間分解能の向上を図り、イメージコレクターにより TEM 観察における空間分解能の向上を図る。さらに、ウイーンフィルタ型モノクロメータを併用することにより EELS 計測におけるエネルギー分解能が向上すると共に、TEM 観察では色収差の低下による、更なる空間分解能の向上が見込まれる。これらの方法により、電荷、スピン、軌道の状態を実空間上アトムスケールで解明することを目的とする。これにより、層状マンガン酸化物及びペロブスカイト型マンガン酸化物における強相関電子秩序における電子状態を解明する。

### 3. 研究の方法

ペロブスカイト型マンガン酸化物および層状ペロブスカイト型マンガン酸化物の強相関電子の電子状態を、液体窒素冷却試料ホルダーを備え試料の温度制御が可能であり、かつ、高空間分解能観察及び高エネルギー分解能測定が可能である収差補正透過型電子顕微鏡を用いてアトムスケールで計測し解析を行う。具体的には、(1) モノクロメータおよび球面収差補正装置を用いたアトムスケールでの電子状態の計測・解析法の開発、(2) 試料合成および透過型電子顕微

鏡計測のためのイオンミリング法・FIB 法による試料の薄膜化、(3) データ取得および電子状態の解析、を行う。

#### 4. 研究成果

実空間におけるスピンのアトムスケール観察を目的として、イメージ形成用球面収差補正装置を用いた高分解能ローレンツ電子顕微鏡法における照射条件最適化を図った。ウイーンフィルタ型モノクロメータを用い、ローレンツレンズにおける色収差の大幅な低下を図った。これにより、ローレンツ像の情報限界は0.6nmに達し、試料に対して磁場を印加しない状態での高分解能TEM像の観察(磁場フリー観察)が可能になった。この高分解能ローレンツ顕微鏡法を用いて、磁性体試料において生じる磁気モーメントの実空間観察を行った。希土類金属の一つであるホルミウム(Ho)は室温から冷却していくと、常磁性相から磁気モーメントの向きがらせんを描いて変化するヘリカル反強磁性相に変わることが知られている。そこで、磁気モーメントの向きがナノメートルオーダーの短周期で変化する、このHoにおけるヘリカル反強磁性相について実空間観察を行った。液体窒素冷却二軸試料ホルダーを用いて低温高分解能ローレンツ観察を行った結果、このヘリカル反強磁性相における磁気モーメントをアトムスケールで実空間観察することに成功した。1.0nm離れた反転する磁気モーメントを分離して観察でき、強度輸送方程式によりこの磁気モーメントを可視化することに成功した(図1)。

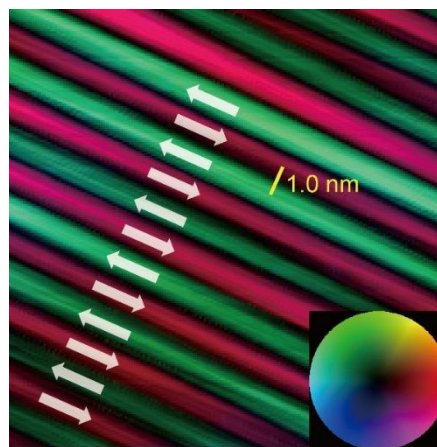


図1 99Kにおけるホルミウムの面内磁化分布

また、電子軌道の実空間観察を目的として角度分解EELS法と走査透過電子顕微鏡(STEM)観察を組み合わせた角度分解STEM-EELS法の開発を行った。観察試料としてカーボンナノチューブを用い、EELS取り込み条件等を最適化することにより、炭素の2pz軌道について、目的とする軌道方向をもつ領域を可視化することができた。

強相関電子系における軌道のアトムスケール観察を目的として、軌道秩序を示すペロブスカイト関連層状構造をもつマンガン酸化物 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{MnO}_4$  (0.5 x 0.82)およびペロブスカイト構造をもつマンガン酸化物 $\text{TbMnO}_3$ について、TEM観察、電子回折測定、STEM観察およびEELS分析を行った。電顕観察用試料についてプローブ形成用球面収差補正装置を用いた高角度環状暗視野(HAADF)-STEM法により金属原子コラムを直接観察した。角度分解STEM-EELS法により、軌道パターンとEELSスペクトルの相関を調査したが、明確な結果は得られなかった。エネルギー分解能やSN比の向上等に今後取り組む必要があると考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 長井拓郎
2. 発表標題 収差補正ローレンツ顕微鏡法を用いたナノスケール磁気相分離の可視化
3. 学会等名 第78回日本顕微鏡学会学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 長井拓郎
2. 発表標題 収差補正ローレンツ顕微鏡法を用いたナノスケール磁気相分離の可視化
3. 学会等名 第77回日本顕微鏡学会学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 長井拓郎
2. 発表標題 収差補正ローレンツ顕微鏡法を用いた磁気ソリトンの可視化
3. 学会等名 第79回日本顕微鏡学会学術講演会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------