

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 9 月 25 日現在

機関番号：13901

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2012～2014

課題番号：24686070

研究課題名(和文) 動力的電子回折効果を現す非弾性散乱計算・実験が拓くスピンモーメントナノ計測

研究課題名(英文) Local spin-moment analysis realized by dynamical diffraction effects on inelastic electron scattering theory and experiment

研究代表者

巽 一徹 (Tatsumi, kazuyoshi)

名古屋大学・エコトピア科学研究所・准教授

研究者番号：00372532

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 16,900,000円

研究成果の概要(和文)：(走査)透過型電子顕微鏡に接続した電子線エネルギー損失分光において、放射光施設で観測される磁気信号が検出できることが2006年にSchattschneiderらによって報告された。しかし、通常の装置では試料厚みの増大とともに信号強度が急落し、実材料の局所領域の磁性分析に応用されていない。本研究では、高い運動エネルギーをもった電子線を用いる超高压電子顕微鏡を用いることで、比較的試料厚みが大きい場合にも磁気信号強度が保持できることを示した。さらに、鉄ナノ粒子で構成される薄膜から定量的な磁気信号を獲得した。理論計算をガイドに計測条件を揃え、コバルトの結晶磁気異方性を定量的に磁気信号から計測した。

研究成果の概要(英文)：Schattschneider et al. reported that the same magnetic signals as those utilized in x-ray synchrotron facility can realize by using scanning transmission electron microscope equipped with electron energy loss spectroscopy. Because the signal intensities of usual instruments decreased significantly as the sample thickness increased, we could not utilize the magnetic signals to local magnetic analysis on real materials, however. In the present research, we showed that we could keep the magnetic signal intensities of relatively thick samples when we used an ultra-high voltage electron microscope with high kinetic energy electron as a probe, enabling us to acquire a quantitative magnetic signal from a thin film of iron nano particles. When we carefully fixed the measurement conditions with a guide of theoretical calculation of magnetic signals, we quantitatively observed the anisotropic magnetic signal intensities reflecting the magneto crystalline anisotropy of cobalt.

研究分野：ナノ材料科学

キーワード：電子磁気円二色性 電子線エネルギー損失分光 走査透過電子顕微鏡 スピンモーメント 磁性材料

1. 研究開始当初の背景

高輝度放射光施設における X 線分光では種々の理論的示唆が実証され、特にスピンモーメント M に起因した偏向二色性(図 1)において、X 線磁気円二色性(XMCD)はさまざまな物質系に応用されていた。直線偏光二色性(XMLD)はシグナルが比較的微弱で、XMCD ほど広く用いられていないが、励起原子の M の 2 乗に強度が比例し、反強磁性物質においてもそのスピンモーメントを検出できる利点をもつ。遷移金属化合物の分析に Van der Laan や Oppeneer が応用しつつあった。

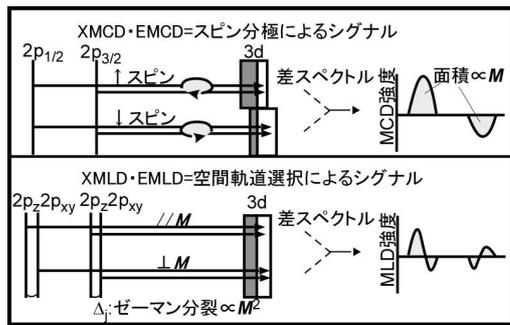


図 1. 磁気円偏光及び直線偏光二色性における電子遷移とスピンモーメント M

電子線エネルギー損失分光(EELS)で XMCD に対応するものに電子磁気円二色性(EMCD)があり、Schattschneider らがこれを実証し、理論式や総和則が示されてきた。XMLD に対応する電子直線偏光二色性(EMLD)は試行的実験データのみ存在した。EMCD・EMLD の問題として S/N 比が低い点が挙げられる。加えて、エネルギードリフトを抑える要求が EMLD においては高くなる。これら磁気二色性を用いた分光の特徴を表 1 にまとめる。

表. 電子線・X 線分光での磁気二色性

	MCD	MLD
X 線	高い S/N 比	
電子線	ナノメートル分解能	
	実証段階	未開拓
物質情報	$\langle M \rangle$	$\langle M^2 \rangle$

2. 研究の目的

本研究の目的は、10nm の空間分解能を持つ、物質中のスピン状態の新しい元素選択的分析法を構築し、スピントロニクス材料のナノスピイメージングに応用することである。これは、X 線分光で発展してきた磁気円偏光および直線偏光二色性を、これまでの申請者の実績を踏まえ、走査透過電子顕微鏡分析で実現するものである。本研究は「原理の実証」から出発し、遷移金属ナノ多層膜、スイッチングデバイスを目される反強磁性酸化物薄膜への応用までを視野に入れる。提唱する分析法が確立されれば、これは反強磁性体の魅

力的で広大なデバイス機能の根源であるスピン状態を探る究極のナノ磁性計測法となる。

3. 研究の方法

超高压電子顕微鏡での電子散乱の長い平均自由行程を活用し、比較的厚い試料での高い EMCD 信号獲得を金属 Co で試みた。

さらに、ナノサイズの BCC 鉄多結晶薄膜において、ナノプローブで試料上を走査し、ランダム方位の結晶粒から回折面の特定位置の Fe-L_{2,3} スペクトルを収集することによって強弱正負様々な EMCD 信号強度を含むスペクトルが多数得、多数のスペクトルデータから EMCD シグナルの選択抽出を行った。

実験条件の検討や測定結果の妥当性の確認のため、EMCD 信号強度の理論計算をプロット波法で求めた高速電子の波動関数を用いて行った。

4. 研究成果

(1) X 線磁気円二色性(XMCD)の左、右円偏向に対応する計測配置での Co-L_{2,3} 吸収端スペクトル(□+, □-)およびその差スペクトル(EMCD 信号)を加速電圧 200kV と 1000kV の場合について図 2 に示す。EMCD 信号強度の割合は、1000kV の場合に約 3 倍に増大している。動力学的回折を考慮した理論計算において、1000 kV と 200kV の EMCD 強度割合の比は実験と概ね対応するものであった(図 3)。

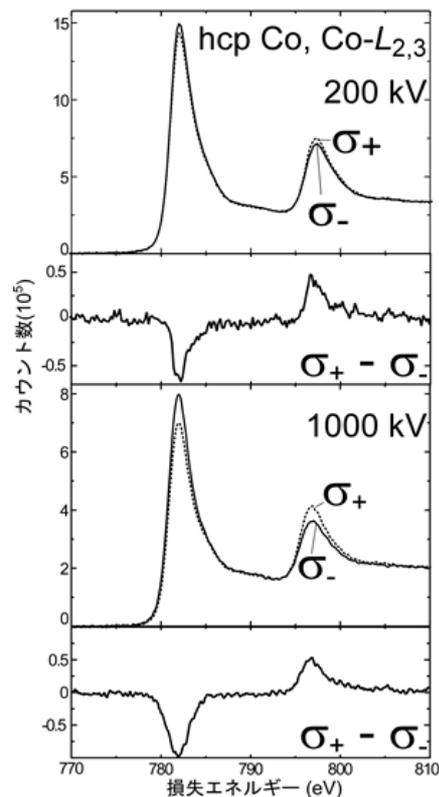


図 2. 加速電圧 200kV 及び 1000kV での EMCD

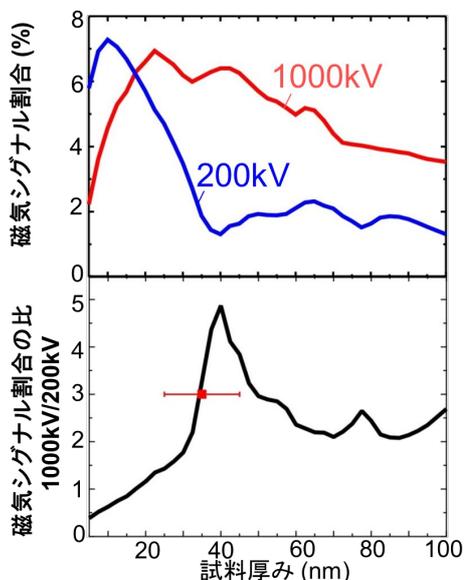


図3. 計算での磁気シグナル割合の厚み依存(上)および、増強度合の計算と実験の比較(下)

(2) ナノ多結晶体の異なる3つの試料領域で得たスペクトルデータについて、抽出した磁気シグナルはいずれも非常に類似した形状を示した(図4下)。さらに、3つの抽出スペクトルを平均化したノイズの低減したスペクトルから、軌道角運動量とスピン角運動量の比が 0.044 ± 0.0080 と見積もられ、BCC 鉄に対して測定された XMCD による値 0.043 と良く一致した。

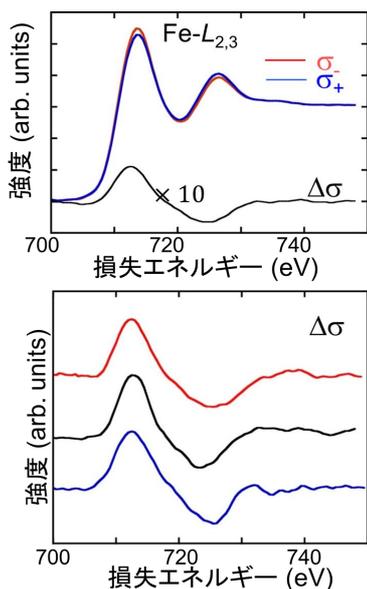


図4. 多数データから抽出したFeナノ多結晶体におけるEMCD信号。

(3) EMCD 信号強度は測定対象のスピンモーメントの電子線入射方向の投影成分に比例する。しかし、回折図形上のEELS検出器位置・試料厚み・収束角・取込角にこの比例定数は大きく依存する。スピンモーメントの大きさ

の EMCD 信号強度による定量比較はこのため困難であった。これらの測定条件を揃えることで、この定量比較を試みた。磁気異性が観測条件下で有意に存在する金属 Co を測定試料とした。容易磁化方向と難磁化方向が対物レンズ磁場方向とそれぞれほぼ平行となる2つの試料領域で Co-L_{2,3} EMCD を試料厚みの関数として測定した。計測スペクトルには Co の表面酸化の影響が顕著に表れていたため、まず、取得したスペクトルデータの、金属 Co の吸収端強度に対する EMCD 信号強度の割合 F を測定試料厚みについて算出した(図4)。測定条件依存の比例定数は2種の測定においてほぼ同一であることを、動力学的回折効果を取入れた非弾性散乱断面計算から確認した。この計算に基づく F の理論曲線は概ね実験のプロファイルと対応している。難磁化方向で計測された F は容易磁化方向の場合より約30%だけ低下している。Co の磁化異方性から予測される低下量とこの値は対応した。このことから、Co のスピンモーメントの電子線入射方向の成分を、EMCD 計測から相対的に定量できるようになったと言える。

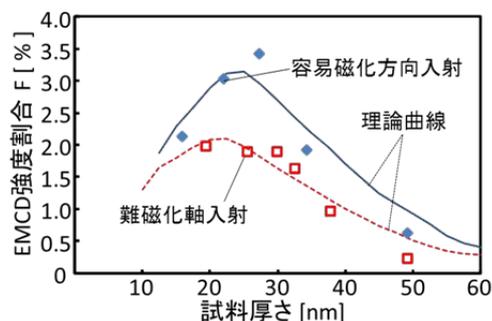


図5. hcp Co における EMCD 強度割合の異方性とその理論フィッティング

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 7件)

Jan Ruzs, Shunsuke Muto, Kazuyoshi Tatsumi, New algorithm for efficient Bloch-waves calculations of orientation-sensitive ELNES, ULTRAMICROSCOPY, 査読有、2013, 125, 81-88,

DOI:10.1016/j.ultramic.2012.09.009

Shunsuke Muto, Jan Ruzs, Kazuyoshi Tatsumi, Parameter-free extraction of EMCD from an energy-filtered diffraction datacube using multivariate curve resolution ELNES, ULTRAMICROSCOPY, 査読有、2013, 125, 89-96,

DOI:10.1016/j.ultramic.2012.09.008

Kazuyoshi Tatsumi, Shunsuke Muto, Jan Rusz, Tomohiro Kudo, and Shigeo Arai, Signal enhancement of electron magnetic circular dichroism by ultra-high-voltage TEM, toward quantitative nano-magnetism measurements, *Microscopy*, 査読有、2014, 63, 243-7, DOI: 10.1093/jmicro/dfu002

Shunsuke Muto, Jan Rusz, Kazuyoshi Tatsumi, Roman Adam, Shigeo Arai, Vancho Kocevski, Peter M. Oppeneer, Daniel E. Burgler and Claus M. Schneider, Quantitative characterization of nanoscale polycrystalline magnets with electron magnetic circular dichroism, *Nature Communications*, 査読有、2014, 5, 3138 (7 pages) DOI: 10.1038/ncomms4138

武藤俊介, 巽一蔵, Jan Rusz, "電子磁気円二色性によるナノ領域磁気モーメントの測定", *日本結晶学会誌*, 査読無、56, 2014, 387-392. http://www.crsj.jp/digitalBook/CrSJ-56-06/_SWF_Window.html

Shunsuke Muto, Jan Rusz, Kazuyoshi Tatsumi, Roman Adam, Shigeo Arai, Vancho Kocevski, Peter M. Oppeneer, Daniel E. Bürgler and Claus M. Schneider, Qualitative characterization of magnetic materials based on electron magnetic circular dichroism with nanometric resolution using the JEM-1000K RS ultra-high voltage STEM, *JEOL News*, 査読無、49, 2014 21-28 <https://m.jeol.co.jp/publication/en/latest/abstract/#ch3>

武藤 俊介, Jan Rusz, 巽一蔵, Roman Adam, Shigeo Arai, Vancho Kocevski, Peter M. Oppeneer, Daniel E. Bürgler and Claus M. Schneider, 電子磁気円二色性に基づく磁性材料の定量分析 - 超高压走査透過型電子顕微鏡 JEM-1000K RS によるナノ分解能測定へ, *日本電子 news*, 査読無、46, 2014, 9-16 <https://m.jeol.co.jp/publication/ja/latest/abstract/#s2>

[学会発表](計 18 件)

工藤 友弘, 巽一蔵, 武藤 俊介, Jan Rusz, "電子磁気円二色性シグナルの計測と統計的解" 日本顕微鏡学会第 69 回学術講演会, 2013 年 05 月 20 日, ホテル阪急エキスポパーク

巽一蔵, 工藤 友弘, 武藤 俊介, Jan Rusz, 遷移金属ナノ粒子薄膜における(S)TEM-EELS-EMCD の試み, 日本顕微鏡学会第 69 回学術講演会, 2013 年 05 月 20 日, ホテル阪急エキスポパー

ク

K. Tatsumi, S. Muto, J. Rusz, and T. Kudo, Detection and statistical analysis of electron magnetic circular dichroism from EELS data cube in real space, 2013 年 05 月 26 日 ~ 2013 年 05 月 31 日, Sainte-Maxime

工藤 友弘, 巽一蔵, 武藤 俊介, Jan Rusz, 超高压電子顕微鏡を用いた電子磁気円二色性シグナル計測, 日本金属学会秋期講演大会 2013, 2013 年 09 月 19 日, 金沢大学

巽一蔵, 顕微電子分光における動力学的回折効果, 日本顕微鏡学会第 57 回シンポジウム(招待講演), 2013 年 11 月 16 日, ウィンク愛知

巽一蔵, 回折を利用した電子顕微分光による特定物質情報の抽出, 日本顕微鏡学会・関西支部「若手の会」設立記念講演会(招待講演), 2013 年 12 月 08 日, 琵琶湖 KKR ホテル

Kazuyoshi Tatsumi, Utilizations of diffraction effects on electron spectroscopy: Energy Loss by Channeled Electron & Electron Magnetic Circular Dichroism, Uppsala U. Angstrom Lab. Research Seminar (招待講演) 2013 年 09 月 19 日, ウプサラ大学

Kazuyoshi Tatsumi, Shunsuke Muto, Jan Rusz and Tomohiro Kudo, Utilizations of diffraction effects on electron spectroscopy: energy loss by channeled electron and electron magnetic circular dichroism, International Symposium on EcoTopia Science 2013 (ISETS 2013), 2013 年 12 月 13 日, 名古屋大学

T. Kudo, K. Tatsumi, S. Muto, J. Rusz Local magnetic moments measurements on Co and Fe by an UHVTEM - EELS based on electron magnetic circular dichroism, International Symposium on EcoTopia Science 2013 (ISETS 2013), 2013 年 12 月 13 日 ~ 2013 年 12 月 15 日, 名古屋大学

巽一蔵, 武藤俊介, Jan Rusz, 超高压電子顕微鏡-EELSでの電子磁気円二色性, 日本顕微鏡学会第 70 回記念学術講演会, 2014 年 05 月 12 日, 幕張メッセ国際会議場

工藤友弘, 巽一蔵, 武藤俊介, Klaus Leifer, 磁気異方性を考慮した電子磁気円二色性信号の取得, 日本顕微鏡学会第 70 回記念学術講演会, 2014 年 05 月 12 日, 幕張メッセ国際会議場

Kazuyoshi TATSUMI, Daiki SAISHO, Tomohiro KUDO, Shunsuke MUTO, Jan RUSZ, Theoretical and experimental investigation on optimal measurement conditions for electron magnetic

circular dichroic signals, AMTC4 (The 4th International Symposium on Advanced Microscopy and Theoretical Calculations), 2014年05月08日~2014年05月09日, アクトシティ浜松
Kazuyoshi TATSUMI, Tomohiro KUDO, Shunsuke MUTO, Jan RUSZ, Quantitative electron magnetic circular dichroic signals acquired by 1000 kV (S)TEM-EELS, 18th International Microscopy Congress, 2014年09月10日, プラハコンgresセンター
Tomohiro Kudo, Kazuyoshi Tatsumi, Klaus Leifer and Shunsuke Muto, Orientational dependence of EMCD signals of hcp Co with strong magnetocrystalline anisotropy, 18th International Microscopy Congress, 2014年09月10日, プラハコンgresセンター
Tomohiro Kudo, Kazuyoshi Tatsumi, Klaus Leifer and Shunsuke Muto, Electron magnetic circular dichroism signal acquisition utilizing strong magnetocrystalline anisotropy, AMTC4 (The 4th International Symposium on Advanced Microscopy and Theoretical Calculations), 2014年05月08日~2014年05月09日, アクトシティ浜松
巽一蔵, 武藤俊介, Jan Rusz, EELSにおける磁気円二色性シグナル強度の向上, 日本金属学会 2015年春期大会, 2015年03月19日, 東京大学駒場キャンパス
巽一蔵, 武藤俊介, Jan Rusz, 超高压電子顕微鏡-EELSでの電子磁気円二色性, 日本顕微鏡学会第70回記念学術講演会(招待講演), 2015年5月14日, 国立京都国際会館
工藤 友弘, 巽一蔵, 武藤俊介, ウブサラ大学 Jan Rusz, Klaus Leifer, 電子磁気円二色性信号強度の相対定量評価による Co の結晶磁気異方性観測, 日本顕微鏡学会第70回記念学術講演会, 2015年5月15日, 国立京都国際会館

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計 0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

巽一蔵 (TATSUMI, Kazuyoshi)
名古屋大学・エコトピア科学研究所・准教授
研究者番号：00372532

(2) 研究分担者

(0)

研究者番号：

(3) 連携研究者

(0)

研究者番号：

(4) 研究協力者

武藤 俊介 (MUTO, Shunsuke)
名古屋大学・エコトピア科学研究所・教授
研究者番号：20209985
Jan Rusz (RUSZ, Jan)
ウブサラ大学・天文物理学研究所・助教授
Peter Oppeneer (OPPEENER, Peter)
ウブサラ大学・天文物理学研究所・教授