

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 4 月 14 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26390012

研究課題名(和文)モノクロメータ収差補正TEM/STEM法による強相関電子秩序の原子スケール解析

研究課題名(英文)Atomic-scale analysis of the ordering of the strongly correlated electrons by monochromated aberration-corrected TEM/STEM

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・電子顕微鏡ステーション・主任エンジニア

研究者番号：90531567

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：スピン磁気モーメントのサブナノスケールでの実空間観察を実現するために、モノクロメータと球面収差補正装置を用いた高分解能ローレンツ顕微鏡法の開発を行った。この結果、ローレンツ電顕像の情報限界は0.6 nmまで向上し、試料に対して磁場を印加しない状態で層状マンガンの0.62 nm周期の格子縞を観察することに成功した。また、ジスプロシウムのヘリカル反強磁性相における磁化分布の温度変化をサブナノスケールで実空間観察することに成功した。

研究成果の概要(英文)：We developed high-resolution Lorentz microscopy using monochromator and Cs corrector to realize sub-nanoscale real-space observation of spin magnetic moments. We decreased the information limit of the Lorentz image to 0.6 nm and successfully observed a lattice fringe with the period of 0.62 nm for a layered manganite with no magnetic field applied. Sub-nanoscale observation of temperature-dependent distribution of magnetization in helical antiferromagnetic phase of dysprosium was also performed.

研究分野：物質科学

キーワード：ローレンツ電顕法 モノクロメータ 球面収差補正 ヘリカル反強磁性

### 1. 研究開始当初の背景

電荷・スピン・軌道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興味深い複合現象を発現する強相関電子材料は、次世代エレクトロニクス材料として大きな注目を集めている。半導体工学では電子自由度のうちの電荷を、磁気工学ではスピンを情報媒体として利用しているが、強相関電子材料では電子雲の形状である軌道が第3の自由度として働くため新たな応用が期待されている。銅酸化物高温超伝導体の発見以来、強相関電子系の物理は実験・理論の両面から精力的に研究がなされ、コソナル磁気抵抗効果、トンネル磁気抵抗効果等の外場巨大応答の発見や人工格子・ヘテロ接合を利用した超高速スイッチング素子、超高速不揮発メモリ等の先端デバイスへの応用等、非常に多くの進展がみられた。また、これまでに強相関電子の電子状態をマイクロスケール、ナノスケールで計測解析する研究も行われてきた。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では、透過型電子顕微鏡 (TEM) 法をはじめとした各種手法により、強磁性相、電荷秩序相、軌道秩序相の相分離・相競合の実空間観察、解析が行われ、各ドメインの分布や磁化分布、結晶構造や電荷・軌道の配列を解明する研究が行われてきた。また、ビスマス系高温超伝導体 (銅酸化物) に関しては、近年、走査型トンネル顕微鏡法を用いて、擬ギャップやチェッカーボード状電荷パターンの実空間観察、解析が行われている。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、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  $R_{1-x}A_xMnO_3$  ( $R$ : 希土類元素、 $A$ : アルカリ土類金属元素)、また、 $K_2NiF_4$  型結晶構造を有する層状マンガン酸化物  $R_{1-x}A_{1+x}MnO_4$  の軌道秩序状態におけるスピン、電荷、軌道の状態を極低温収差補正 TEM/STEM 法により実空間上サブナノスケールで解明することを試みる。イメージ形成用球面収差補正装置を用いることにより TEM 観察における空間分解能の向上が期待され、プローブ形成用球面収差補正装置を用いることにより STEM 観察における空間分解能の向上が期待される。電子線単色化装置としてモノクロメータを併用することによりエネルギー分解能が向上し、TEM 観察における空間分解能の向上も期待される。これらにより、電子の自由度であるスピン、電荷、軌道の状態を実空間上サブナノスケールで解

明する方法を確立する。この方法を用いてペロブスカイト型マンガン酸化物および層状マンガン酸化物の軌道秩序状態における電子状態を解明する。また、デバイス応用上極めて重要と考えられる、強相関電子材料を用いた人工格子界面、結晶粒界の原子サイトにおける電子状態について直接観察、解析を行う。また、外部磁場印加状態において電子状態を解析する方法を確立し、強相関電子系の電子状態の外部磁場応答をサブナノスケールで実空間観察することを試みる。

### 3. 研究の方法

本研究は強相関電子系遷移金属酸化物の電子状態を、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な収差補正透過型電子顕微鏡を用いてサブナノスケールで分析解析を行う。具体的には方法としては、①モノクロメータおよび球面収差補正装置を用いたサブナノスケールでの電子状態の解析法の開発 (図 1)、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。

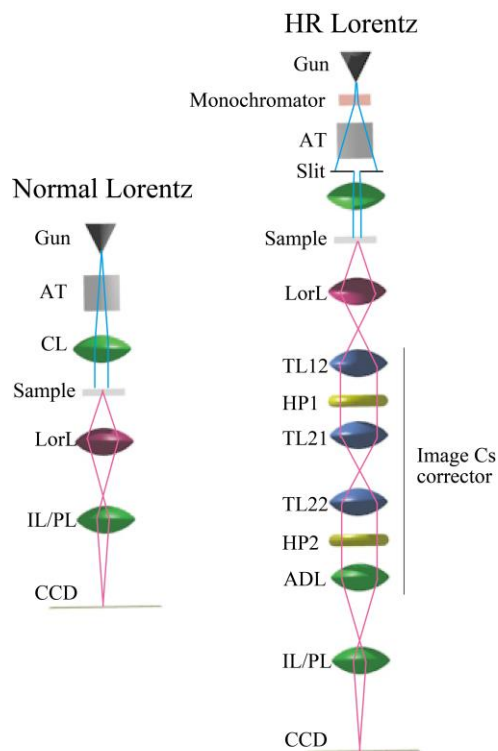


図 1 通常のローレンツ顕微鏡法の光学系 (左) とサブナノスケールでスピンを実空間観察するための、モノクロメータと球面収差補正装置を用いた高分解能ローレンツ顕微鏡法の光学系 (右)。

#### 4. 研究成果

電子自由度の一つであるスピンの原子スケールでの実空間観察を目的として、スピン磁気モーメントの高空間分解能観察を可能とする、モノクロメータ収差補正ローレンツ電子顕微鏡法の開発を行った。対物レンズの励磁は行わず、弱励磁のローレンツレンズを励磁させ、このレンズに対して球面収差補正装置を用いて収差補正を行った。さらにモノクロメータを作動させて電子線を単色化することにより色収差を低下させ、ローレンツ電顕像の情報限界を  $0.6\text{nm}$  まで向上させた(図2、3)。

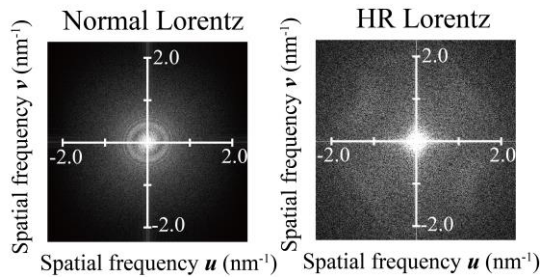


図2 通常のローレンツ顕微鏡法(左)及び高分解能ローレンツ顕微鏡法(右)でインフォーカス近傍で観察されたクロスグレーティング試料の電顕像のフーリエ変換パターン。

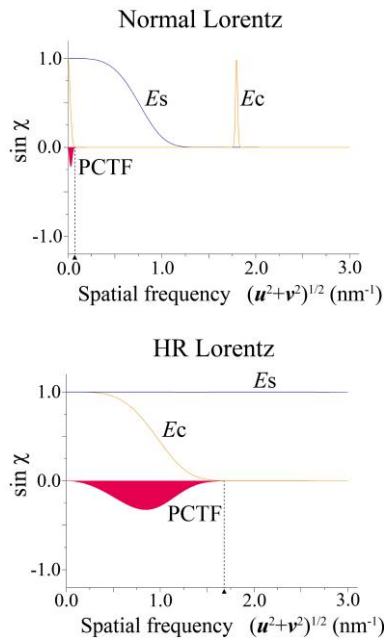


図3 通常のローレンツ顕微鏡法(上)及び高分解能ローレンツ顕微鏡法(下)の位相コントラスト伝達関数(PCTF)。Es及びEcは入射ビームの収束及び色収差による包絡関数を表す。

また、この高分解能ローレンツ顕微鏡法を用いて、試料に対して磁場を印加しない状態で、室温において  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  型層状マンガン酸化物  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{MnO}_4$  ( $x=0.8$ ) の結晶格子を観察した。[010]入射条件において、 $\text{MnO}_2$  面の面間隔に対応する  $0.62\text{nm}$  周期の格子縞を観察することに成功した。この格子縞は通常のローレンツ顕微鏡法では観察されない(図4)。

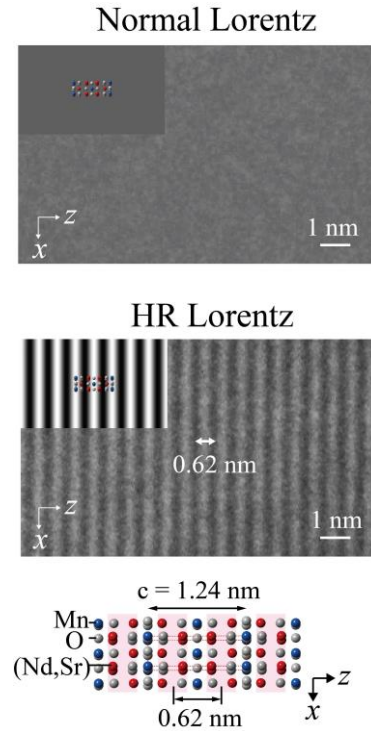


図4 室温において通常のローレンツ顕微鏡法(上)及び高分解能ローレンツ顕微鏡法(下)でインフォーカス近傍で観察された  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  型層状マンガン酸化物  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{MnO}_4$  ( $x=0.8$ ) の[010]入射電顕像。

さらに、この高分解能ローレンツ顕微鏡法を用いて、希土類金属ジスプロシウム(Dy)のヘリカル反強磁性相において生じる磁気モーメントについて実空間観察を行った。液体窒素冷却ホルダーを用いた低温高分解能ローレンツ観察の結果、このヘリカル反強磁性相における磁気モーメントの温度変化をサブナノスケールで実空間観察することに成功した。取得したローレンツ像を用いて、強度輸送方程式法により解析された面内磁化分布を図5に示す。

この観察により、試料に対して磁場を印加しない状態で、ヘリカル反強磁性相において磁気ソリトンが形成されることが明らかになった。また、 $0.9\text{nm}$  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ができた。さらに、対物レンズを部分的に励磁させることにより、試料に対して所定の磁場



を印加した状態で低温高分解能ローレンツ観察を行い、磁気モーメントが変調する反強磁性相間における相競合を実空間観察することに成功した。

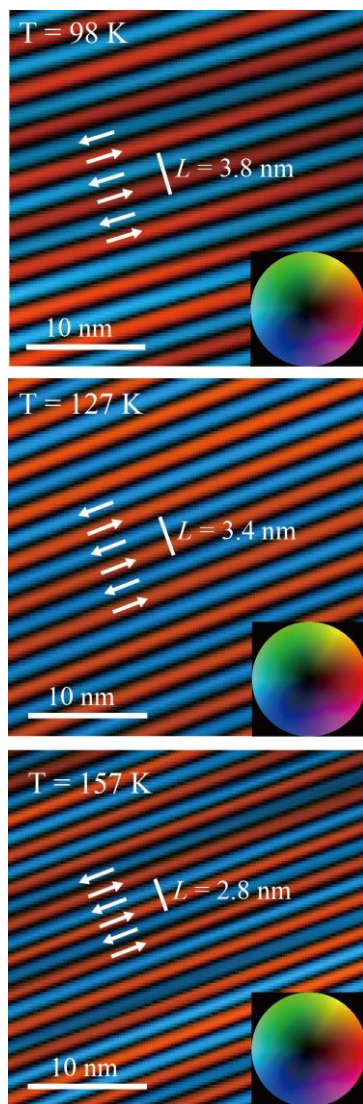


図 5 高分解能ローレンツ顕微鏡法および強度輸送方程式法を用いて解析された、ジスプロシウムにおいて発現するヘリカル反強磁性相の面内磁化分布の温度変化。

## 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 2 件)

- ① 長井拓郎、伊野家浩司、竹口雅樹、木本浩司、High-Resolution Lorentz Electron Microscopy Using Monochromator and Cs corrector. *Microscopy*、査読無し、Vol. 64、2015、i112 - i112 DOI:10.1093/jmicro/dfv275

- ② 長尾全寛、肖英紀、吉田紘行、山浦一成、長井拓郎、原徹、山崎淳司、木本浩司、Experimental observation of multiple- $Q$  states for the magnetic skyrmion lattice and skyrmion excitations under a zero magnetic field. *Physical Review B*、査読あり、Vol. 92、2015、140415-1 - 140415-5 DOI: 10.1103/PhysRevB.92.140415

[学会発表] (計 6 件)

- ① 長井拓郎、収差補正ローレンツ顕微鏡法による磁場のサブナノスケールイメージング、共用・計測合同シンポジウム 2017、2017 年 3 月 9 日、物質・材料研究機構千現地区 (茨城県つくば市)
- ② 長井拓郎、モノクロメータおよび Cs コレクターを用いた高分解能ローレンツ電子顕微鏡法、日本顕微鏡学会第 72 回学術講演会、2016 年 6 月 15 日、仙台国際センター (宮城県仙台市)
- ③ 長井拓郎、High-Resolution Lorentz Electron Microscopy Using Monochromator and Cs corrector、The 2nd East-Asia Microscopy Conference、2015 年 11 月 25 日、姫路商工会議所 (兵庫県姫路市)
- ④ 長井拓郎、モノクロメータおよび Cs コレクターを用いた高分解能ローレンツ電子顕微鏡法、日本顕微鏡学会第 71 回学術講演会、2015 年 5 月 14 日、国立京都国際会館 (京都府京都市)
- ⑤ 長井拓郎、モノクロメータ及び Cs コレクターを用いた高分解能ローレンツ電子顕微鏡法の開発、共用・計測合同シンポジウム 2015、2015 年 3 月 10 日、物質・材料研究機構千現地区 (茨城県つくば市)
- ⑥ 長井拓郎、モノクロメータおよび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、日本顕微鏡学会第 70 回記念学術講演会、2014 年 5 月 13 日、幕張メッセ国際会議場 (千葉県千葉市)

## 6. 研究組織

### (1) 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・電子顕微鏡ステーション・主任エンジニア

研究者番号：90531567