

平成 29 年 5 月 15 日現在

機関番号：24403

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13306

研究課題名(和文)透過型電子顕微鏡を用いた機能性材料のマルチスケール微細構造解析

研究課題名(英文)Multiscale microstructural analysis of functional materials by TEM

研究代表者

森 茂生(MORI, SHIGEO)

大阪府立大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：20251613

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)：本研究では、汎用透過型電子顕微鏡を用いて、電子光学レンズ系の制御により、(1) 10^{-2} [rad]から 10^{-7} [rad]に及ぶ角度分解能を持つ小角電子回折法の実現、(2)同一領域から小角電子回折図形、ローレンツTEM像および構造的暗視野像を取得できるマルチスケール微細構造観察システムの構築を行った。本光学系では、制限視野絞りにクロスオーバーを形成した条件下でカメラ長は約1300 m(対物レンズオフ)および2500 m(対物レンズ 0.36 Å)を実現し、外部磁場は約200 mTまで印加可能である。さらに、上段の中間レンズを弱励磁での条件下で、0.8～4.5 mのカメラ長の実現に成功した。

研究成果の概要(英文)：A method of electron diffraction with the objective lens turned off is developed by using three intermediate lenses as compound lenses. A crossover which is adjusted on the selected-area aperture plane is projected on the fluorescent with the compound lenses using a camera length from 0.8 to 4.5 m. Magnetic dependence of electron diffraction patterns is able to be observed in the electron optical system with the objective lens under weak excitation condition. The optical system is switched to a small-angle electron diffraction mode without changing the illumination system. Electron diffraction as a function of a magnetic field as well as small-angle electron diffraction and a dark-field image is obtained to observe magnetic domain structures in hexaferrites using the developed method.

研究分野：材料物性

キーワード：微細構造解析 電子回折 ローレンツTEM

1. 研究開始当初の背景

透過型電子顕微鏡(TEM)を用いた磁性体の磁気的微小構造(磁区構造、磁壁構造等)観察には、ローレンツ TEM 法によるフレネル法とフーコ法が一般的に用いられる。その特徴は、(1)高い空間分解能で結晶構造と磁気的微小構造を同一領域で観察することができる(フーコ法)、(2)磁区構造の磁場応答や温度変化を動的に観察できる(フレネル法)、ということである。最近我々は、透過型電子顕微鏡を用いて小角電子線散乱法による磁性体の磁気的微小構造の評価・解析を行っている[1,2]。従来のローレンツ TEM 法では、フーコ法と小角電子線散乱法を同一の TEM 装置において行うことが出来なため、これまでフーコ法と小角電子線散乱法を系統的に用いた磁性体の磁気的微小構造に関する研究は行われてこなかった。最近、我々は透過型電子顕微鏡の電子光学レンズ系の電流値を制御することで、0.1m から 1000m にわたってカメラ長を制御できる小角電子線散乱法を実現し、電子線散乱角の角度分解能を 10^{-6} [rad]程度まで向上することに成功した。さらに、フーコ法と 20m 程度のカメラ長による小角電子線散乱法を同一の TEM 装置を用いて実現することにも成功した。そこでこれらの研究成果を踏まえて、電子線の干渉性が優れた電解放出型電子顕微鏡を用いて、電子光学レンズ系の電流値を適切に制御することにより、 10^{-7} [rad]以下の角度分解能をもつ小角電子線散乱法を実現するとともに、空間分解能の高いフーコ法による磁気的微小構造観察が同一領域で観察可能な微小構造観察システムの構築が可能であると考え、本研究課題を申請するに至った。また、電気磁気効果を示すらせん磁性体に本手法を応用することで、磁場下で出現する強誘電相とらせん磁気相との相競合・相共存状態の逆空間・実空間観察を同一領域で行うことが可能となり、磁場下での強誘電性の出現メカニズムや電気磁気抵抗効果等の機能発現メカニズムに関する知見が得られると期待できる。

2. 研究の目的

本研究では、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて、電子光学レンズ系の制御により、

- (1) 10^{-7} [rad]以下の角度分解能を持つ小角電子線散乱法の実現、
- (2) 同一領域から小角電子回折パターン、フーコ像およびナノビーム電子回折パターンを取得できる微小構造評価法の構築、を目的とする。

また、本手法をらせん磁性体やマルチフェロイック物質などの機能性材料に適用し、磁気特性や電気磁気効果などの機能性と微視的ナノ構造(磁区構造、磁壁構造、構造的微小構造など)や結晶構造(結晶対称性)との相関を明らかにし、機能発現メカニズムについて明らかにしていく。

3. 研究の方法

- (1) 10^{-7} [rad]以下の角度分解能を持つ小角電子線散乱法の実現

電界放出型 TEM における対物レンズ、中間レンズ、投影レンズの焦点距離の自由度を用いて、0.1m から 3000m に及ぶカメラ長を実現するためのレンズ電流値の最適化を行う。現在までに行ってきたカメラ長 1000m を実現したレンズ系の光線ダイアグラムを基にして、カメラ長 3000m の光線ダイアグラムを検討し、対物レンズ、中間レンズ、投影レンズのレンズ電流値の最適化を行った。

- (2) 小角電子線パターンとフーコ像およびナノビーム回折パターンを取得できる微小構造評価システムの構築

小角電子線散乱法で用いた電子光学レンズ系の電流値を参考にして、制限視野絞り位置に小角電子線パターンが形成されるように電子光学レンズ系を調整する。本申請で購入予定の電子顕微鏡用対物絞り($\phi 2\mu\text{m}$, $5\mu\text{m}$, $20\mu\text{m}$, $50\mu\text{m}$)を用いて、偏光スポットを選択することによりフーコ像を得た。

4. 研究成果

- (1) 小角電子回折の光学系の構築とフーコ法への応用

小角電子回折とフーコ法の光学系の構築を独自に行った。小角電子回折は長距離のカメラ長(逆空間での倍率に対応する)を用いて微小な偏向角を有する磁気偏向を捉えたり磁区構造の対称性を観測したりする手法である。また、フーコ法はその磁気偏向スポットを選択することにより磁区を可視化する方法(磁性における暗視野法に相当)で、本来は磁気シールドを備えたローレンツ顕微鏡でのみ使用できる手法である。著者は対物ミニレンズとコンデンサーレンズを調整し、クロスオーバーを制限視野絞りの位置につくることで小角電子回折とフーコ法を可能にした(図参照)。これにより汎用電子顕微鏡を用いて小角電子回折とフーコ法

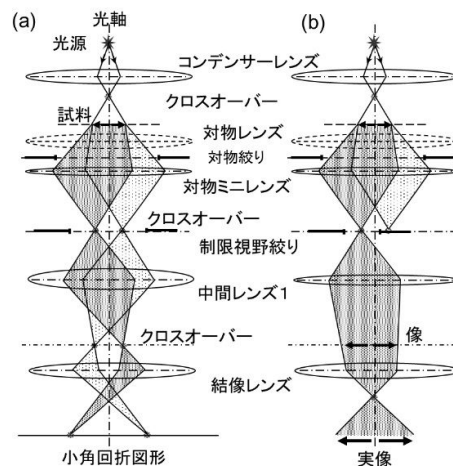


図 1. 電子光学系

(a)小角電子回折 (b)フーコ法

が行えるようになり磁区構造解析と磁区構造の実空間観察が可能になった。また、中間レンズ1により焦点の調節、中間レンズ2と3により倍率とカメラ長の制御が可能である。本光学系は対物レンズにより200 mTまでの垂直磁場を印加できることや、カメラ長が0~1300 mという広範囲で制御できる特徴を有している。

(2) マルチフェロイック酸化物およびカイラル磁性材料における磁区構造の観測

上記で構築した電子光学系を磁性酸化物 $\text{BaFe}_{10.35}\text{Sc}_{1.6}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{19}$ に $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ に適用しその磁区の可視化に成功した。これらの物質は強磁性と強誘電性が共存した物質（マルチフェロイック物質）で、室温付近で円錐状のらせん磁性をとり電気磁気効果が発現することが知られている物質である。右図は本物質での小角電子回折図形と各スポットを用いたフーコー像である。360 m という長距離のカメラ長を用いることで磁気回折スポットの観測に成功した(b)。(a)では下側スポットのみを用いて結像しているため、明るい領域は磁化が紙面下方向を持つドメインであり、暗い領域は上方向持つドメインである。また、(b)の各スポット間にストリークが観

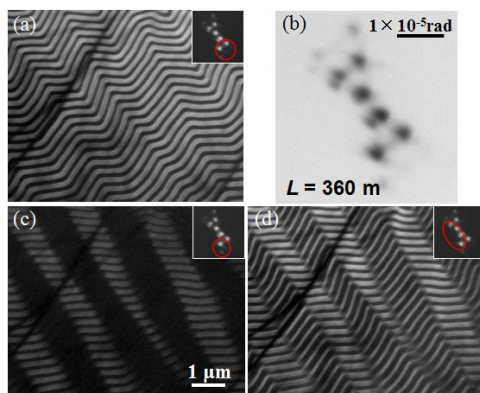


図 2. 磁性酸化物 ($\text{BaFe}_{10.35}\text{Sc}_{1.6}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{19}$) における小角電子回折図形 (b) と各スポットによって結像したフーコー像 (a, c, d)。

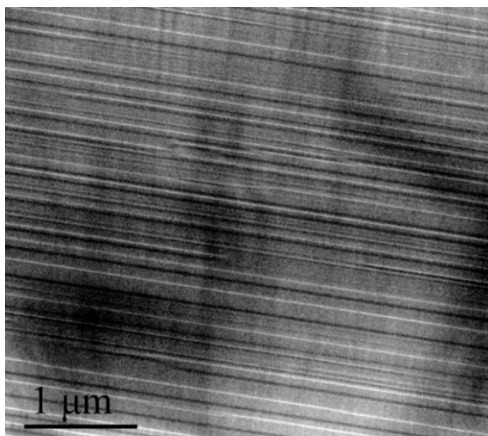


図 3. $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ におけるフレネル像

測されるため異なる磁化方向のドメイン壁はスピンの垂直方向に回転して反転する180°磁壁であることが証明される。

$\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ においては、強誘電性を担うらせん磁区構造が、不規則な構造をしておりそのらせん磁性は4周期分で途切れていることを明らかにした。さらに、フェリ磁性相かららせん磁性相への相転移近傍での挙動を観察した結果、マクロな磁化方向を保つように、相転移が起こっていることを明らかにした。これらの特徴は電気磁気効果を担うらせん磁性体のなかでも、フェリ磁性転移が存在する本系に特有の現象であると考えられる。

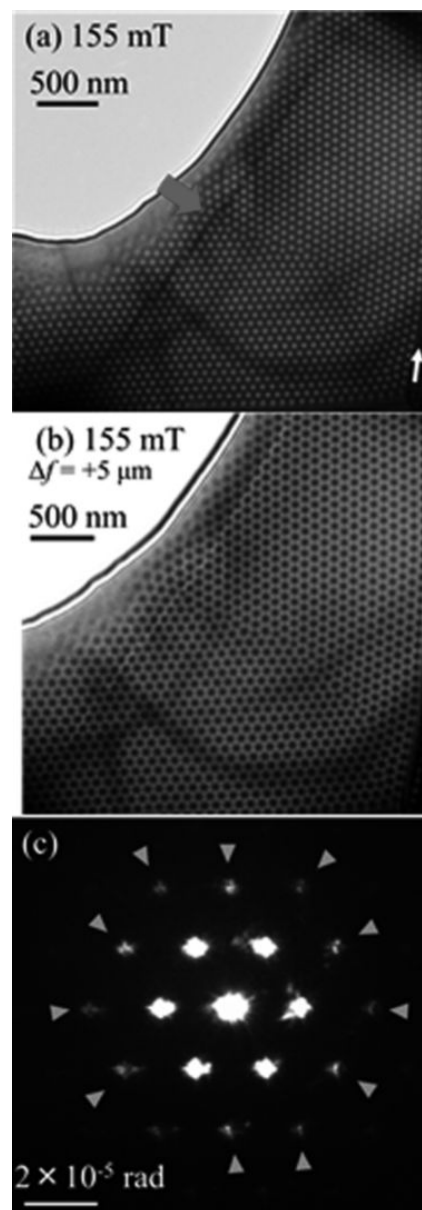


図 4. FeGe の磁気渦構造 (a) 不足焦点像 (b) 過焦点像 (c) 小角電子回折図形 (カメラ長~100 m)

金属磁性体の研究では、FeGe の磁気渦構造 (磁気スキルミオン) のドメイン壁形成過程

の観察に成功した。磁気スキルミオンは下図のような円形の渦状構造をしており、一般的な磁気構造体と比べて、10万分の1程度の微小な電流によって駆動できる性質を持つため、高速・省電力な磁気メモリ素子への応用が期待されている新しい磁気構造である。下図において試料端や粒界(白矢印)の影響によって赤矢印で示したところにドメイン壁が観測された。このようなドメイン壁は温度や磁場などの外場に影響されず安定な性質があること、常磁性相を経たあとでも同じ位置にドメイン壁が形成されるといった再現性があることがわかった。さらに、単一領域から取得した小角電子回折図形(c)では磁気格子の基本反射以外に矢頭で示した位置に高次反射が存在することを観測した。これにより240 K以下低温ではスキルミオン格子の秩序度が増加することを証明した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計8件)(すべて査読有り)

A. Kotani, H. Nakajima, Y. Ishii, K. Harada and S. Mori, Observation of spin textures in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.175$)

AIP Advances **6**, 056403 (2016).

M. Murakami, I. Yamada, S. Mori, Magnetic properties of quadruple perovskite solid solutions $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ and $\text{Y}_{1-y}\text{Ce}_y\text{Cu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$,

AIP Conf. Proc., **1763**, 020007(2016).

H. Tsukasaki, Y. Uneno, S. Mori, and Y. Koyama, Features of ferroelectric states in the simple-perovskite mixed-oxides system $(1-x)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ with lower Ti contents, *Journal of the Physical Society of Japan* **85**, 034708/1-8(2016)

H. Nakajima, A. Kotani, K. Harada, Y. Ishii, and S. Mori, Formation mechanisms of magnetic bubbles in an *M*-type hexaferrite: Role of chirality reversals at domain walls, *Physical Review B* **94**, 224427 (2016).

H. Nakajima, A. Kotani, K. Harada, Y. Ishii, and S. Mori, Foucault imaging and small-angle electron diffraction in controlled external magnetic fields, *Microscopy*, **65**, 473 (2016).

H. Nakajima, A. Kotani, K. Harada, Y. Ishii, and S. Mori, Foucault optical system by using a nondedicated conventional TEM *Surface and Interface Analysis*, **48**, 1166 (2016).

A. Kotani, H. Nakajima, Y. Ishii, K. Harada and S. Mori, Lorentz microscopy and small-angle electron diffraction study of magnetic textures in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.15 < x < 0.30$): The role of magnetic anisotropy, *Physical Review B* **94**, 024407 (2016).

Shigeo Mori, Yui Ishii, Eri Tanaka, Hirofumi Tsukasaki, Shogo Kawaguchi, Suppression of Structural Phase Transition by Sr Substitution in improper ferroelectric BaAl_2O_4

Jpn. J. Appl. Phys., **54**, 10NC02 (2015).

〔学会発表〕(計6件)

A. Kotani, H. Nakajima, K. Harada, Y. Ishii, and S. Mori, **APS March Meeting (Louisiana, America, March, 2017)**, Magnetic Anisotropy and Magnetic Phase Diagram in the Ferromagnetic States of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ for $0.1 < x < 0.2$.

H. Nakajima, H. Kawase, A. Kotani, T. Kimura, and S. Mori, **APS March Meeting (Louisiana, America, March, 2017)**, Unconventional magnetic domains in helical and ferromagnetic phases of multiferroic $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$.

小谷厚博, 中島宏, 原田研, 石井悠衣, 森茂生, **日本物理学会第72回年次大会(2017年3月,吹田)**, $\text{La}_{0.875}\text{Sr}_{0.125}\text{MnO}_3$ の強磁性絶縁相における磁気バブルの形成と磁場-温度相図.

S. Mori, H. Tsukasaki, Y. Suginaka, Y. Mori, T. Matsuyama, A. Hayashi, and M. Tatsumisago, **18th International meeting on Lithium Batteries (Chicago, America, June, 2016)**, Observation of $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ Crystalline Glass By Transmission Electron Microscopy.

A. Kotani, H. Nakajima, K. Harada, Y. Ishii, and S. Mori, **Microscopy & Microanalysis (Ohio, America, July, 2016)** Formation of Magnetic Textures in the Ferromagnetic Phase of $\text{La}_{0.825}\text{Sr}_{0.175}\text{MnO}_3$

小谷厚博, 中島宏, 原田研, 石井悠衣, 森茂生, **第26回日本MRS年次大会(2016年12月,横浜)**, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ における磁気バブルと磁気異方性.

〔その他〕

ホームページ等

<http://mori-lab.mtr.osakafu-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

森 茂生 (MORI Shigeo)

大阪府立大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 20251613

(4)研究協力者

原田 研 (HARADA Ken)

理化学研究所・上席研究員