

令和 2 年 7 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：2017～2019

課題番号：17K04984

研究課題名(和文) 極低温モノクロメータ収差補正STEMによる強相関電子秩序の実空間原子スケール解析

研究課題名(英文) Real-space atomic-scale analysis of the ordering of strongly correlated electrons by low-temperature monochromated aberration-corrected 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・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) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：モノクロメータと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の開発を行った。この方法ではローレンツ電子顕微鏡像の情報限界が0.6 nmまで向上し、試料に磁場がかからない状態で0.62 nm周期の格子縞が観察された。この方法を用いて希土類金属ジスプロシウム(Dy)の磁気構造を観察した結果、1.4 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、無磁場下において存在する磁気ソリトンおよび磁場誘起ナノスケール磁気相分離を実空間観察することに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

次世代のスピンエレクトロニクスデバイスの研究開発においては、用いるナノスケール磁性体の磁気構造を明確に捉えることが基本となる。本研究で開発された、サブナノスケールで磁気構造を可視化する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、この高分解能磁気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、IT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 high-resolution Lorentz microscopy using a monochromator and an image Cs corrector. This microscopy enabled the information limit of 0.6 nm in the Lorentz images, leading observation of lattice fringes of the period of 0.62 nm under the condition that no external magnetic field was applied to the specimen. We resolved 1.4 nm distant, inverted magnetic moments in Dy, a rare-earth metal, by this method. Further, we successfully performed real-space observation of magnetic soliton existing in no external magnetic fields and nanoscale magnetic phase separation induced by external magnetic fields in Dy using the high-resolution Lorentz microscopy.

研究分野：透過型電子顕微鏡

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 ヘリカル反強磁性 磁気ソリトン 磁気相分離

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

現在のエレクトロニクスの基盤とな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。一方、強相関電子材料では電子雲の形状である軌道が第3の自由度として働き、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ことで大きな注目を集め、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や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。また、これに伴い、強相関電子の電子状態をより微視的に、マイクロスケール、ナノスケールで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プスカイト型マンガン酸化物及びペロプスカイト関連構造を有する層状マンガン酸化物においては、透過型電子顕微鏡 (TEM) 法をはじめとした各種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、強軌道秩序相と反強軌道秩序相の相競合及び自己組織化が明らかにされ、また、これらの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きた。また、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解明を目指して研究がなされてきている。しかし、装置の分解能等の計測手法の原理的な限界から、実空間サブナノスケールで電子状態を解明することは困難であり、個々の原子サイト毎に電子状態を計測した研究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、214型結晶構造を有する層状マンガン酸化物 $R_{1-x}A_xMnO_4$ (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プ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、電荷、スピン、軌道の状態を極低温収差補正 TEM/STEM 法を用いて実空間上でサブナノスケールで解明することを試みる。プローブ形成用球面収差補正装置により STEM 観察における空間分解能の向上が、また、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る。さらに、ウインフィルタ型モノクロメータ (電子線単色化装置) を球面収差補正装置と併用することによりエネルギー分解能が向上し、また、TEM 観察では更なる空間分解能の向上も期待される。これらの方法により、電子の自由度である電荷、スピン、軌道の状態を実空間上サブナノ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プスカイト型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、外部磁場印加状態において電子状態をサブナノスケールで計測する方法を確立し、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

層状マンガン酸化物等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サブナノ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サブナノ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

電子自由度の一つであるスピンのサブナノスケール実空間観察を行った。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、モノクロメータ及び球面収差補正装置を併用した高分解能ローレンツ電子顕微鏡法の開発を行った(図1)。強磁場を発生させる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イメージ形成用球面収差補正装置を用い、ディフラクトグラムタブローにより高次収差の補正を行い、Csを8000 nmから6 nmに減少させた。さらに電子線を単色化するモノクロメータを作動させて電子のエネルギー幅を0.88 eVから0.14 eVに減少させて色収差を低下させ、ローレンツ電顕像の情報限界を0.6 nmまで向上させた。この高い空間分解能を有するローレンツ電子顕微鏡法を用いて、試料に対して磁場を印加しない状態での電顕像(TEM像)の観察(磁場フリー観察)を行った。214型層状マンガン酸化物 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{MnO}_4$ ($x = 0.8$)の粉砕試料を二軸傾斜試料ホルダーを用いて室温において観察を行った。この結果、電子線が[010]晶帯軸入射となる条件において、 MnO_2 面の面間隔に対応する0.62 nm周期の格子縞が観察された。モノクロメータ及び球面収差補正装置を併用しない、通常のローレンツ電子顕微鏡観察ではこの格子縞は観察されないことが確認された。

また、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ジスプロシウム(Dy)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り、より低温では強磁性相とな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Dy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サブナノスケールで実空間観察することに成功した。これにより、無磁場下で形成される磁気ソリトンの存在が明らかになり(図2)、また、磁気モーメントが周期的に変調する複数の磁気相が外部磁場により誘起され共存する磁場誘起ナノスケール磁気相分離を可視化することに成功した(図3)。無磁場下での昇温により強磁性相からヘリカル反強磁性相に相転移する過程において、幅3 nm程度の孤立した強磁性単一ドメインである磁気ソリトンが形成されることが捉えられた。また、温度一定の状態でもヘリカル磁性相に外部磁場を印加すると、ナノスケールのヘリカル磁気構造が歪んだ磁性相が現れ、さらに磁場強度を強めると別の磁気変調構造を示すファン磁性相が現れて、これらのナノスケールの磁気相が共存する磁気相分離状態が形成されることが明らかになった。今回明らかになったナノスケールの磁気微細構造と磁気相分離はスピントロニクスの研究分野において重要な基礎的知見であると考えられる。

次世代のスピントロニクスデバイスの研究開発においては、磁性体内部で形成されるマイクロスケール・ナノスケールの磁気構造を制御することにより新しい特性を目指す研究が活発に行われている。このためには発現する磁気構造を明確に捉えることが必須である。本研究で開発された、サブナノスケールで磁気構造を可視化するローレンツ顕微鏡法は、これらの研究を加速させるものと考えられる。また、この高分解能磁気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、IT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。

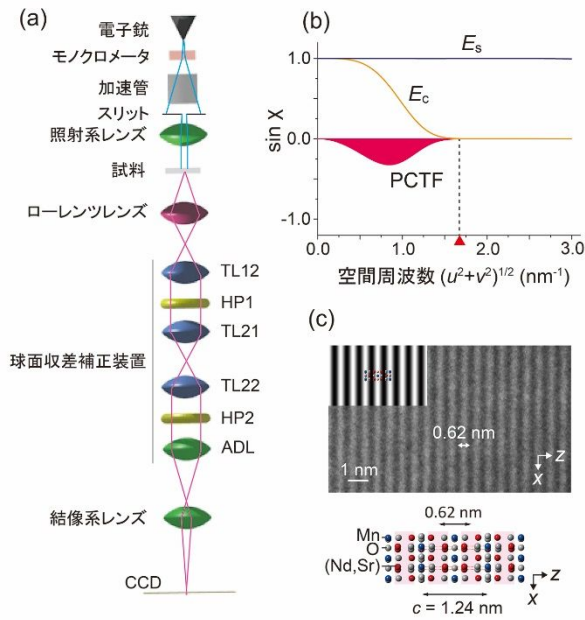


図1 球面収差補正装置とモノクロメータを用いた高分解能ローレンツ顕微鏡法。(a) 光学系の模式図。(b) シェルツァーフォーカスにおける位相コントラスト伝達関数(PCTF)。 E_s および E_c は、それぞれ入射ビームの収束および色収差による包絡関数を表す。(c) 本方法を用いて観察された層状マンガン酸化物 $\text{Nd}_{0.2}\text{Sr}_{1.8}\text{MnO}_4$ の電子顕微鏡像。0.62 nmの周期の格子像が観察できる。

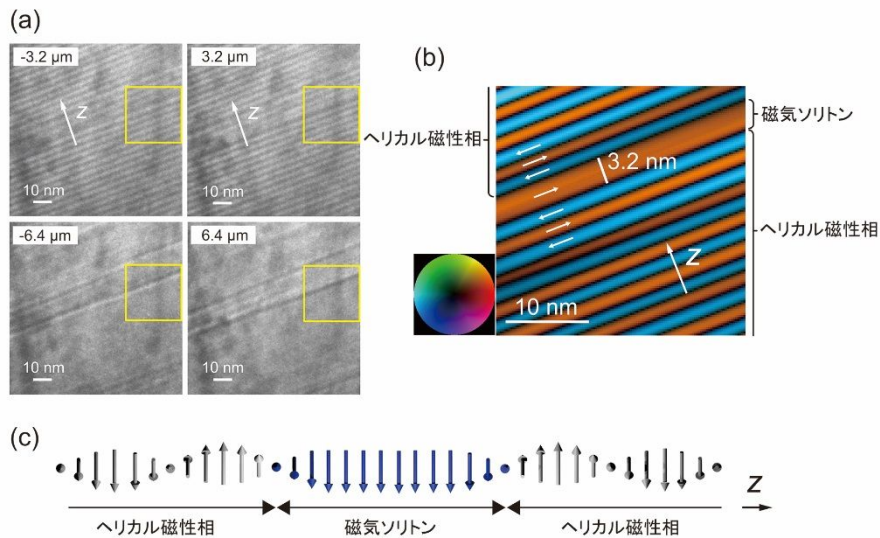


図2 (a) 127 Kにおいて異なるデフォーカス($\pm 3.2 \mu\text{m}$, $\pm 6.4 \mu\text{m}$)で観察されたジスプロシウム(III)のローレンツ像。(b) 黄色線で示した領域の面内磁化分布。(c) ヘリカル磁性相と共存する磁気ソリトンの磁気構造の模式図。

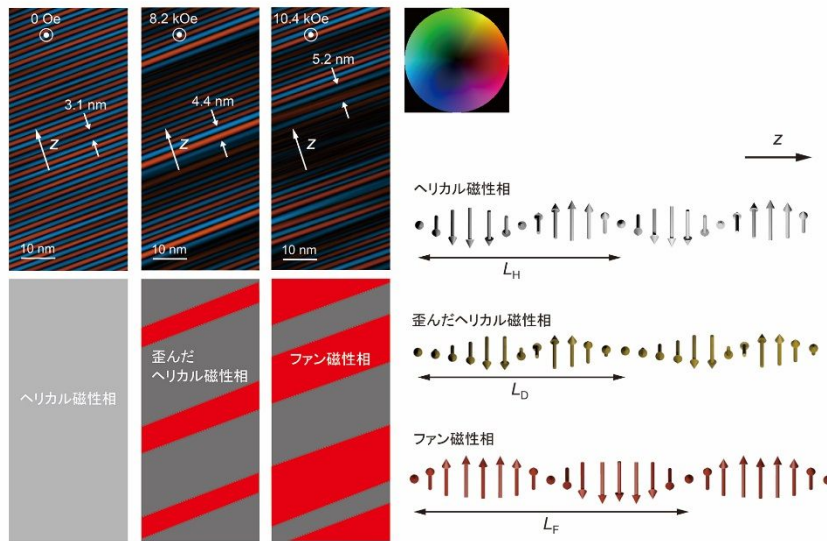


図3 142 Kにおいて観察されたジスプロシウムの磁場誘起ナノスケール磁気相分離。8.2 kOe では歪んだヘリカル磁性相とファン磁性相が共存し、10.4 kOe ではファン磁性相がさらに成長している。相の境界は磁気モーメントの共通の回転軸である Z 軸と直交していることが分かる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Takuro Nagai, Koji Kimoto, Koji Inoke, and Masaki Takeguchi	4. 巻 96
2. 論文標題 Real-space observation of nanoscale magnetic phase separation in dysprosium by aberration-corrected Lorentz microscopy	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Phys. Rev. B	6. 最初と最後の頁 100405 - 100405
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevB.96.100405	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔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、木本浩司、伊野家浩司、竹口雅樹
2. 発表標題 収差補正ローレンツ顕微鏡法による磁気微細構造のサブナノスケールイメージング
3. 学会等名 第74回日本顕微鏡学会学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 長井拓郎、木本浩司、竹口雅樹
2. 発表標題 収差補正ローレンツ顕微鏡法による磁場誘起磁気相分離の可視化
3. 学会等名 NIMS先端計測シンポジウム2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 長井拓郎、木本浩司、伊野家浩司、竹口雅樹
2. 発表標題 収差補正ローレンツ顕微鏡法による磁気微細構造のサブナノスケールイメージング
3. 学会等名 MI・計測 合同シンポジウム
4. 発表年 2018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
--	---------------------------	-----------------------	----