

機関番号：11301
 研究種目：基盤研究(B)
 研究期間：2008 ～ 2010
 課題番号：20360307
 研究課題名（和文） 外場制御とその場 TEM 観察によるマルチフェロイック酸化物の構造・機能解析
 研究課題名（英文） Study of multi-ferroic compounds by controlling external fields and in-situ TEM observations
 研究代表者
 村上 恭和 (MURAKAMI YASUKAZU)
 東北大学・多元物質科学研究所・准教授
 研究者番号：30281992

研究成果の概要（和文）：本研究では磁場、電場、応力場の印加により際だった材料機能を発現するマルチフェロイック化合物に注目し、その特異な機能発現メカニズムや物性異常の根源を精緻な電子顕微鏡観察を通して究明した。三年間の研究期間を通して、マンガン酸化物の巨大磁気抵抗効果の発現メカニズム、電場を利用した新しいタイプのドメインスイッチング現象、更にはナノ領域の磁気定数計測技術の開発などで重要な成果を収めることができた。

研究成果の概要（英文）：The aim of this study is to reveal the mechanism of exotic phenomena observed in multi-ferroic compounds by using advanced techniques related with transmission electron microscopy. Our research group has reported important results such as on the underlying mechanism of colossal magnetoresistance in manganites, domain switching phenomena induced by an applied electric field, and a new method that determines magnetic parameters in nanometer-scale area.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	7,600,000	2,280,000	9,880,000
2009 年度	3,600,000	1,080,000	4,680,000
2010 年度	3,100,000	930,000	4,030,000
年度			
年度			
総計	14,300,000	4,290,000	18,590,000

研究分野：材料科学

科研費の分科・細目：工学・材料工学

キーワード：電子線ホログラフィー、電子顕微鏡、ドメイン構造、強磁性体、強誘電体、電荷整列、強弾性体、外場

1. 研究開始当初の背景

磁場による電気分極の制御など、外場（磁場、電場、応力場など）が本来は非共役な関係にある物理量に影響を及ぼすマルチフェロイック現象が、物質科学の重要課題として注目されている。これまでに遷移金属

を含む酸化物や遷移金属基の規則合金において何種類ものマルチフェロイック化合物が見出され、国内では東大、東北大、阪大等、海外ではロスアラモス研究所等の研究グループが先導的な研究を遂行している。

本研究の位置づけは、これまで電気磁気

効果の物理的探究（例えば分極の起源をスピン系の秩序構造に見出す基礎研究）が主要テーマとなっていたマルチフェロイック酸化物に関して、材料科学・材料工学の観点から詳細な研究を行うことにある。具体的にはスピン、電荷・軌道整列、結晶格子歪などの秩序化によって生じる様々な“ドメイン構造”にスポットライトをあてて、「異種ドメインの相関」、「材料機能の発現に及ぼすドメイン構造の役割」、「外場によるドメイン構造操作に関する学術的基盤」に焦点を絞った研究に取り組んだ。

2. 研究の目的

本研究ではスピン系、結晶格子系、電荷・軌道の配列に強い相関の働く遷移金属酸化物（ペロブスカイト型 Mn 酸化物、三角格子基底面を有する Fe 系酸化物等）、ならびに一部の Ni 系強磁性形状記憶合金を用いて、三つのポイントを究明することを目的とした：「異種ドメインの相関」、「材料機能の発現に及ぼすドメイン構造の役割」、「外場によるドメイン構造操作に関する学術的基盤」に関する研究の遂行。これらの化合物はいずれも異なる構造秩序が似通ったエネルギーで拮抗するために、複雑なドメイン構造とその外場応答に伴う興味深い物性が観察される材料系である。

3. 研究の方法

上記の研究目的を達成するために、本研究では透過電子顕微鏡(TEM)に関わる独自の技術開発を行った。

まず、2008 年度に設備備品として導入した一軸傾斜加熱冷却ホルダー(ガタン・HC3500)を活用して、透過電子顕微鏡内で温度と電場を同時制御できる実験システムの構築を行った。また、本研究で注目するドメイン構造の外場応答に関する研究では、薄膜化した試料に均一な高電場を印加することが要求される。この要求を満足させるために、本研究では集束イオンビーム(FIB)を利用した独自の微細加工プロセスを考案し、電圧印加用の試料作製に応用した。

データ解析については、主要な実験技術となる電子線ホログラフィーやローレンツ顕微鏡法による位相情報抽出の高精度化に取り組むと同時に、微弱な格子変調解析に威力を発揮する電子エネルギーフィルタ技術を活用した。

さらに本研究では新しい計測技術として、

電子顕微鏡の解析結果だけを使ってナノ領域の磁気定数を決定できる新手法の確立に取り組んだ。

4. 研究成果

以下、本研究で得られた代表的な成果である(1)マンガン酸化物の電荷・軌道整列ドメインと、(2)マンガン酸化物の磁気的ドメインに関する研究結果を報告する。

(1) マンガン酸化物の電荷・軌道整列ドメイン構造に関する研究成果

$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$ という Mn 酸化物の場合、Mn サイトには三価と四価のイオンが 1:1 の割合で存在する。高温側では Mn^{3+} と Mn^{4+} はランダムに配置しているが、試料を冷却すると両者が規則的に整列する（電荷整列）。またこれと同時に、Mn-3d 電子の e_g 軌道の向きも整列する（軌道整列）。電荷・軌道整列のパターンには、構造としては等価であるが、ジグザグ状に連なる e_g 軌道の向きが異なる二種類が存在し、それによって生じるドメインを電荷・軌道整列ドメインと称する。ごく最近の研究により、電荷・軌道整列ドメインの体積比を電場で操作できるという報告がなされた。あからさまな電気分極や磁化を示さない電荷・軌道整列ドメインを外場で制御できるという点は学理としても技術としても興味深く、その駆動力の解明が望まれる。そこで本研究は電場誘起のドメインスイッチング現象の微視的な機構を調べるために、TEM によるその場観察実験を行った。

ドメインスイッチング現象を観察する上で実験的に考慮すべき点が幾つかある。例えば電荷・軌道整列ドメインが生じる温度 (T_{COO}) は 220K と室温以下のため、冷却した状態で電場を加える必要がある。またスイッチング現象の機構を議論するためには、一様な厚さの薄膜へ均一な電場を加えることが望ましい。このような条件を満足するために、本研究では微小電極付きの試料を FIB 技術を駆使して調製した。

図 1a, b に試料をゼロ電場下で 110K まで冷却した際の電子回折図形（下段）と、矢印が指す超格子反射を使って得た暗視野像（上段）を示す。基本反射を四等分するこれらの超格子反射は電荷・軌道整列に由来するもので、原点と 110 反射を結ぶ方向に生じているスポットはジグザグ状の「軌道チェーン」が [110] 方向を向いたドメイン A に対応、原点と 1-10 反射を結ぶ方向に生じているスポットは軌道チェーンが [1-10] 方向を向いたドメイン B に対応する。暗視野像から試料の上半分にはドメイン A、下半分にはドメイン B が生

じている様子がわかる。この二種類のドメインが存在する状態で、温度を 110K に維持したまま $2 \times 10^4 \text{ V/cm}$ の電場を印加した。その印加電場を除去した後に改めて試料を観察したところ、図 1c 下段のとおりにドメイン B に対応する超格子反射は消失し、ドメイン A に由来する反射のみが観察された。本実験により、印加した電場はその電場方向に軌道チェーンを向けるドメインの成長を助長するという事実が明らかとなった。バンド計算や光伝導に関わる実験結果からは、導電性に寄与する Mn の e_g 電子は軌道チェーンに沿って移動し易いことが示唆されている。本実験結果は、電場によるドメイン構造の再配列には、軌道チェーンの配向が重要な役割を担っていることを実証している。本研究成果は *Physical Review B* 誌の Editors' Suggestion に指定された。

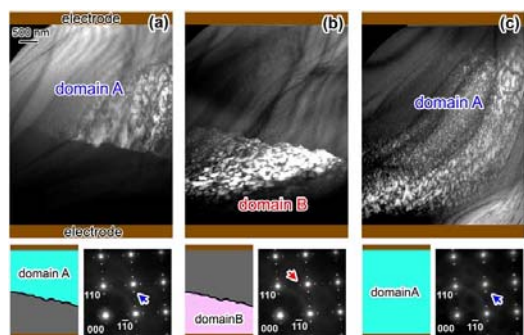


図 1 電荷・軌道整列ドメインの電場制御に関する結果。(a),(b)は電場印加前、(c)は電場印加後の暗視野像と電子回折図形を示す。

(2) マンガン酸化物の磁氣的ドメイン構造に関する研究成果

ペロブスカイト型マンガン酸化物は上述した電荷・軌道整列現象に限らず、磁性に関しても興味深い性質を示す。なかでも最も興味深い現象は巨大磁気抵抗効果、即ち印加磁場による電気抵抗値の著しい減少である。本研究では電子線ホログラフィーとローレンツ顕微鏡法を駆使した磁気相転移のその場観察に基づき、マンガン酸化物の巨大磁気抵抗効果に重要な役割を果たす磁気相分離組織の性質を明らかにした。さらに強磁性ドメインの成長過程に対する精緻な観察から、結晶磁気異方性定数等の主要な磁気パラメータを、電子顕微鏡観察のデータのみから決定する手法を考案した。

研究対象とした $\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.375}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$ は巨大磁気抵抗効果を示す典型的なマンガン酸化物で、約 55K で非磁性の母相 (Mn^{3+} と Mn^{4+} の電荷整列状態が支配的) から、強磁性の低

温相への一次相転移を示す。クライオ設備と磁場制御機能を備えた特殊な透過電顕を用いて、この相転移に伴う組織形成の過程を調べたところ、55K 付近で球状の単磁区が視野の至る所に生成し、更なる冷却によって多磁区の構造へ変遷する一連の核生成・成長プロセスを初めて捉えることができた (図 2)。その成長様式は特徴的なもので、母相 (非磁性相) と低温相 (強磁性相) を隔てる界面の動きは円滑でなく、何らかの障害物による抵抗を受けて断続的に進行することがわかった。界面が一度に移動できる距離、或いは界面が示す凹凸のスケールは 70 nm 程度で、この値は母相が示す電荷整列の相関距離と同程度であった。即ち、強磁性相と競合する電荷整列領域が、前者の成長を阻止している。一方、磁場を印加すると強磁性相転移温度が上昇する他、界面の移動自体も容易になることが TEM 内その場観察実験で明らかにされた。これらの観察結果は、両相のエネルギーが拮抗する相転移温度の近傍では、相分離組織 (或いはドメイン構造) が外場に対して敏感に形態を変化させることを実証するもので、巨大磁気抵抗効果が離散した強磁性ドメインの連結と密接に関わっていることを明瞭に示すことができた。

ところで、上述した低温相の核生成・成長様式の観察を通して、単磁区が多磁区に変わる臨界半径を決定でき、その結果を基に当該物質の磁壁エネルギーを算出することができた。さらに、電子線ホログラフィーにより同物質の 180° 磁壁の幅を決定することができた。磁壁エネルギーと磁壁幅は、いずれも交換スティフネス (A) と結晶磁気異方性定数 (K_u) に関わるもので、これらの磁気パラメータが未知の場合には、上記の電子顕微鏡の観察結果をもとに、その値を算出することができる。実験結果をもとに $\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.375}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$ の A と K_u を求めたところ、それぞれ $5.6 \times 10^{-12} \text{ J/m}$ 、 $3.6 \times 10^4 \text{ J/m}^3$ となり、他の手法で決定された数値と良い一致を示した。通常 A や K_u を求める場合には、中性子散乱によるマグノンの分散関係の評価や、バルク試料を用いた系統的な磁化測定が必要であり、磁性微粒子、多層膜、相分離組織などへの摘要は容易でない。しかし、上記の手段は局所領域の観察が可能な電子顕微鏡を使ったもので、様々なナノ物質やナノデバイスへの応用が期待される。

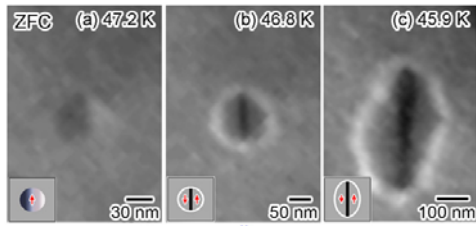


図 2 ローレンツ顕微鏡法で観察した強磁性相の核生成・成長過程。挿入図は(a)単磁区、(b),(c)多磁区のコントラストの模式図。赤い矢印は磁化の方向を示す。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 18 件)

- ① Y. Murakami, S. Konno, T. Arima, D. Shindo and T. Suzuki
“Electric-field-induced Domain Switching in the Charge/orbital-ordered State of Manganite $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$ ”, *Phys. Rev. B*, **81** (2010) R140102(1)-R140102(4). (査読有)
- ② S. Mamishin, H. Kasai, W. X. Xia, Y. Murakami, D. Shindo, S. Mori and A. Tonomura
“Lorentz Microscopy Study on Magnetization Reversal Process in Single-domain State in Perovskite-type Manganite”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **49** (2010) 063003(1)-063003(4). (査読有)
- ③ N. Kawamoto, Y. Murakami, D. Shindo, Y. Hayasaka, T. Kan and K. Suganuma
“Transmission Electron Microscopy Study on Microstructure of Ag-based Conductive Adhesives”, *Mater. Trans.*, **51** (2010) 1773-1778. (査読有)
- ④ Y. Murakami, H. Kasai, J. J. Kim, S. Mamishin, D. Shindo, S. Mori and A. Tonomura
“Ferromagnetic Domain Nucleation and Growth in Colossal Magnetoresistive Manganite”, *Nature Nanotechnology*, **5** (2010) 37-41. (査読有)
- ⑤ Y. Murakami, T. Yano, D. Shindo, R. Kainuma, K. Oikawa and K. Ishida
“Elucidation of Microstructures Produced in $\text{Ni}_{51}\text{Fe}_{22}\text{Ga}_{27}$ Ferromagnetic Shape Memory Alloy”, *J. Appl. Phys.*, **107** (2010) 043904(1)-043904(6). (査読有)
- ⑥ N. Kawamoto, Y. Murakami and D. Shindo
“Local Conductivity and Electric Field Analysis of Ag-based Conductive Adhesive by TEM”, *J. Appl. Phys.*, **107** (2010) 044309(1)-044309(6). (査読有)
- ⑦ N. Kawamoto, Y. Murakami, D. Shindo, H. Azehara and H. Tokumoto
“Precise Resistivity Measurement of Submicrometer-sized Materials by using TEM with Microprobes”, *Mater. Trans.*, **50** (2009)

1572-1575. (査読有)

- ⑧ T. Yano, Y. Murakami, D. Shindo and S. Kuramoto
“Study of the Nanostructure of Gum Metal using Energy-filtered Transmission Electron Microscopy”, *Acta Mater.*, **57** (2009) 628-633. (査読有)

[学会発表] (計 16 件)

- ① 村上恭和
“電子顕微鏡法による固体の相変態現象に関する研究”、日本顕微鏡学会シンポジウム、2010年11月11日、金沢
- ② Y. Murakami
“Magnetic microstructure in colossal magnetoresistive manganite $\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.375}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$ ”, 17th International Microscopy Congress, 2010年9月19日, Rio de Janeiro, Brazil
- ③ Y. Murakami
“Magnetic Domain Analysis in Shape Memory Alloys and Related Compounds”, European MRS, Spring Meeting, 2010年6月10日, Strasbourg, France

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称：透過電子顕微鏡の試料作製方法及び試料保持体

発明者：村上恭和、鈴木俊明

権利者：日本電子(株)

種類：特許権

番号：特願 2009-138367

出願年月日：2009年6月9日

国内外の別：国内

[その他]

ホームページ等

<http://asma7.tagen.tohoku.ac.jp/EMILIA/html/jp/index.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者

村上 恭和 (MURAKAMI YASUKAZU)

東北大学・多元物質科学研究所・准教授

研究者番号：30281992

(2)研究分担者

進藤 大輔 (SHINDO DAISUKE)

東北大学・多元物質科学研究所・教授

研究者番号：20154396

赤瀬 善太郎 (AKASE ZENTARO)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号：90372317

(3)連携研究者

有馬 孝尚 (ARIMA TAKAHISA)

東北大学・多元物質科学研究所・教授

研究者番号：90232066