

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 16 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23360295

研究課題名(和文) マンガン酸化物における新奇な電場誘起ドメインスイッチング現象の機構解明

研究課題名(英文) Microscopic mechanism of electric field-induced domain switching in manganese oxides

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,700,000円、(間接経費) 4,410,000円

研究成果の概要(和文)：マンガン酸化物や鉄酸化物の一部は、冷却に伴い、電荷・軌道整列という一種の構造相転移を示す。近年、電荷・軌道整列によって生じる微細組織(電荷・軌道整列ドメイン)を電場、磁場、圧力などの外場を用いて制御し、それを通して新しい材料機能の獲得を模索するという研究が活発に行われている。本研究では、外場による電荷・軌道整列ドメインの操作に関わる微視的メカニズムを、透過電子顕微鏡によるその場観察技術を駆使して調べた。

研究成果の概要(英文)：Transition metal oxides, such as manganese oxides and iron oxides, undergo charge/orbital ordering upon cooling, which is type of structural phase transformations. Researchers are interested in controlling the microstructure due to charge/orbital ordering (i.e., charge/orbital domains) by using electric field, magnetic field, and pressure. We attempted to reveal the mechanism underlying the external field-induced domain switching by using advanced techniques of transmission electron microscopy.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：構造・機能材料

キーワード：電子顕微鏡 電荷軌道整列 構造相転移 ドメイン構造 外場 組織形成 組織制御 酸化物

1. 研究開始当初の背景

La-Sr-Mn-O等のペロブスカイト型Mn酸化物では、低温域で Mn^{3+} と Mn^{4+} の異種イオンが電荷・軌道整列相転移(電荷と軌道の配列に関わる長距離秩序の発達)を示し、それに伴ってサブミクロンスケールの微細構造(電荷・軌道整列ドメイン)が形成される。この電荷・軌道整列相転移は電気抵抗率の著しい増加に加えて、格子定数や光学物性等の変化を伴うため、その組織制御を通じた材料機能の開拓が期待できる。2009年には、電圧印加に伴うドメイン境界移動に関する研究成果がKonno等によって報告され、電荷・軌道整列ドメインの構造制御と新規デバイスの開発に興味が集まる結果となった。しかし、ドメイン構造変化の駆動力は十分にわかっておらず、また電荷・軌道整列ドメインの生成メカニズムや外場依存性(電場の他、応力場等に対する応答性)にも不明な点がある。

2. 研究の目的

本研究は、透過電子顕微鏡(TEM)によるその場観測技術を駆使して、電荷・軌道整列ドメインの生成プロセスや、ドメイン構造の外場依存性を詳細に調べ、電荷・軌道整列ドメインのスイッチング現象のメカニズムを明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

集束イオンビーム(FIB)を使って薄片化した試料を透過電子顕微鏡内で冷却し、電荷・軌道整列ドメインの生成過程を設備備品として導入した高感度カメラで観測した。なお、電荷・軌道整列ドメインの外場依存性を評価するために、本研究では透過電子顕微鏡内での電場や応力の印加を低温で行う種々の工夫を施した。詳細は研究成果の項目で述べる。

4. 研究成果

(1) ドメイン観察技術の開発

生成過程・再配列現象のその場観察技術
平成23年度に備品として購入した高感度CCDカメラを既存の200kV透過電子顕微鏡に搭載した。同電子顕微鏡はオメガ型エネルギーフィルターを具備しており、電子回折図形に強いバックグラウンドを与える非弾性散乱電子(主にプラズモン励起に関わった電子)を除去することができる。電荷整列、或いは軌道整列に伴う超格子反射は、配列したイオン(例えば Mn^{3+} と Mn^{4+} の配列)の散乱振幅の差異に起因するよりも、主としてイオン配列が引き起こす結晶格子の静的な歪の効果で生じるケースが多い。格子歪に由来する反射の強度は逆空間の原点近傍、即ち電子回折図形の透過波スポット付近で弱く、散乱角とともに増大する傾向がある。一方、非弾性散乱に由来するバックグラウンドは原点近傍で顕著となる。従って、逆空間の原点近傍に生じた弱い超格子反射を使って電荷・軌道整列ドメインの暗視像を得るには、電子計

測に対する高い感度を持つCCDカメラと、電子回折のバックグラウンドを効果的に除去できるオメガ型エネルギーフィルターの組み合わせが有効である。当該科研費の支援により、電荷・軌道整列の微細構造を探索するための理想的な実験基盤を整備することができた。

CCDは画像の連続的な取り込みが可能のため、冷却に伴う電荷・軌道整列ドメインの生成過程や、外場印加に伴うドメイン構造の変化を動的に記録できる。その一方、CCDで取り込んだスナップショット画像はS/N比が不十分な場合もある。本研究では、複数画像の積算を通してCCDスナップショットのS/N比を向上させるプロセスを整備した。

印加電圧の効果

FIBとマニピュレーターを用いて遷移金属酸化物の薄片化と微小電極の敷設を行い、透過電子顕微鏡内で試料への電圧印加を「種々の温度で」実施できる技術基盤を整備・改良した。一部の研究は、本科研費の申請時点で着手していた。しかし、この技術を電荷・軌道整列に対する系統的な研究へ応用するには、幾つかの技術的問題があることが判明した。その一つは、電子線照射による試料の帯電である。La-Sr-Mn-Oなど多くの遷移金属酸化物では、電荷・軌道整列相は絶縁体である。絶縁体に電子線を入射すると、二次電子の発生によって生じた正孔を電気的に中和することができず、試料は帯電する。この帯電に伴う電場は、電子線ホログラフィーの実験データに複雑なバックグラウンド(アーティファクト)を与えることになる。試料へ意図的に電圧を印加し、その電圧が誘起する真の構造変化を電子線ホログラフィーで正確に解析するためには、帯電由来のバックグラウンドを除去する必要がある。

この問題を解決するために、本研究では絶縁体の一種である $BaTiO_3$ をPt(或いはAu)電極で挟み込んだコンデンサー型のモデル試料を使って、以下のような実験・解析を行った。まずこの試料を、独自開発した二探針ピエゾ駆動ホルダーに装填し、種々の印加電圧の下で電子線ホログラムの収集を行った。電極間の $BaTiO_3$ はデータ収集時に帯電しているため、いずれのデータも帯電に由来する複雑なバックグラウンド成分を含んでいる。しかし、このバックグラウンド成分は試料に印加した電圧には大きく依存しない。従って、電圧印加時のデータと電圧印加前のデータを比較し、両者が共通に持ち合わせるバックグラウンド成分を画像解析技術によって除去することを試みた。この操作は有効で、バックグラウンド除去を施した実験データ(電圧印加の下で観察される $BaTiO_3$ 領域の等電位線分布)は、同試料に対するシミュレーションの結果と非常に良い一致を示した。本研究成果は日本金属学会で学会発表を行った他、Mater. Trans.誌で論文発表を行い、同誌の論文賞を獲得している。

(2) La-Sr-Mn-O における電荷・軌道整列ドメインの解析

上述したドメイン観測技術と試料作製技術を駆使して、TEM 内での低温電圧印加実験を行い、La-Sr-Mn-O における電荷・軌道整列相の性質を詳しく調べた。電圧下で起こるドメインスイッチングのメカニズムを考える上で、電圧そのものが界面移動の駆動力を与えているのか、或いは電流と電荷・軌道整列の相互作用が重要な役割を果たすのかを見極める必要がある。我々の研究では、相転移温度より 110K 程度低い温度で試料に 2×10^4 V/cm 程度の電場を印加しドメインスイッチング現象を観測したが、その際の検出電流は 2 A/cm^2 程度であった。この電流量は Bi-Sr-Mn-O など他の物質でドメインスイッチングが観測された際の値と比べて低い一方、電場は他の報告と比べて大きな値となっている。また、像観察と結晶方位解析を同時に行う本研究では、印加した電場の方向と軌道チェーン (Mn^{3+} 軌道が作るジグザク状の配列) の方向が平行なドメインが成長するという関係を確認した。類似物質の光学物性を参照すると、電荷・軌道整列相では誘電率に異方性があり、その値は軌道チェーンの方向とそれに直交する軌道ストライプの方向とで異なる。従ってマルチドメインの試料に様な電場を印加した際、個々のドメインが蓄える静電エネルギーに違いが生じ、それが界面移動の駆動力を与え得る。以上の点を考慮すると、ドメインスイッチング現象には電流以上に、印加電圧によって蓄積される静電エネルギーの不均一さが重要であるという見解にある。

また本研究では電荷・軌道整列ドメインの界面構造についても詳細な TEM 観察を行った。La-Sr-Mn-O では電荷・軌道整列ドメインの界面がいびつで、不規則な凹凸状の形態を示す。その凹凸のスケールは 100nm 前後であり、暗視野法で観察される電荷・軌道整列の逆位相ドメインのサイズと対応していた。暗視野モードで相転移のその場観察を行ったところ、単結晶試料の至るところに微細な電荷・軌道整列相が発生し、冷却によってそれらが成長し、ぶつかり合うことで逆位相境界を生じる事がわかった。上記の凹凸状界面も、この逆位相ドメインのぶつかり合いを反映した形態であることが推察できる。遷移金属酸化物の逆位相ドメイン・逆位相境界は、微細組織の外場応答性に大きな影響を及ぼすことが指摘されている。実際に、関連研究として行った Fe_3O_4 のドメイン構造解析では、逆位相ドメインの存在によって磁氣的界面の移動が阻害されるという実験データを得ており、逆位相ドメインの構造と物性に関わる一般的な考察に研究を深めることができた。研究成果の一部は Acta Mater. 誌等で報告を行っている。

(3) Lu-Fe-O における電荷整列ドメインの解析

Lu-Fe-O は室温近傍で Fe^{2+} と Fe^{3+} の電荷整列相転移を示す。Lu-Fe-O の結晶構造は、Fe サイトの三角格子からなる基底面の積層として表現することができる。この三角格子で生じる電荷整列相転移は幾何学的なフラストレーションを被るため、電荷整列は長距離秩序としては発達し難い。また同物質の電荷整列は磁気相転移とも密接な関係を持っており、材料物性の面で強い関心が集まっている。本研究では、Lu-Fe-O の電荷整列ドメインの形態的特徴と電場、磁場に対する依存性を TEM その場観察によって調べた。

エネルギーフィルター電子回折法により、非弾性散乱に伴うバックグラウンド成分を除去した高精度の回折実験とドメイン観察を行った。同物質の電子回折図形には、 c^* 軸方向にストリーク状の散漫散乱が存在し、電荷整列が短範囲秩序として発達していることを確認した。この散漫散乱には強度的な極大があり、その極大成分を用いて暗視野像を観察したところ、平均サイズが 4.7nm 程度の極めて微小な電荷整列ドメインが、離散的に存在する様子を明らかにすることができた。暗視野で観察される微小なドメインの個数と試料厚さ等の情報をもとに、隣接する電荷整列ドメイン間の平均距離を 5-7nm と見積もった。従って、隣接する電荷整列ドメインの間には幅が 2nm 以下の薄いディスオーダー領域 (電荷整列が十分に発達していない領域) が存在するものと考えられる。

本研究では磁場の効果を以下のような実験で考察した。Lu-Fe-O では磁場中冷却とゼロ磁場冷却で観測し得る磁化の値に大きな相違がある。前節で述べた電子線ホログラフィーによる磁場情報と電場情報の分離技術を駆使して、液体ヘリウム温度域で観測される位相再生像を収集・解析した結果、ゼロ磁場冷却では巨視的な磁氣的ドメイン構造を観察することができなかった。しかし、TEM の対物レンズの励磁を変えながら試料に磁場を印加し、磁場中冷却の条件を電子顕微鏡内部で実現したところ、低温域で c 軸 (磁化容易軸) 方向に明瞭な磁束線を示すマクロな磁束分布を観察することができた。同物質における磁気秩序と電荷整列の強い相関を考慮すると、磁場中冷却の状態では、電荷整列にも異方性が強く発達しているものと考えられる。Lu-Fe-O に関わるこれらの研究成果は Phys. Rev. B 誌で論文発表を行っている。

なお、独自開発した二探針ピエゾ駆動ホルダーを使って Lu-Fe-O と同様の構造・性質を示す Yb-Fe-O に電圧印加を行い、電子回折図形 (電荷整列に由来する散漫散乱の強度) にどのような変化が生じるかを室温で調べた。その結果、 c 面内に電圧印加を施した場合には、電荷整列の散漫散乱強度が弱まるという結果を得た。同物質の電荷整列は、電気伝導に寄与する Fe-3d 電子の局在化に他ならない。

従って電荷整列の舞台となる c 面内での電圧印加は、熱的には局在化された Fe-3d 電子を、電気的に非局在化させる一種のスイッチング効果があるものと考えられる。

(4) Mn-V-O における軌道整列ドメインの解析
スピネル型の結晶構造を持つ Mn-V-O では約 60K で立方晶-正方晶型の構造相転移が観測される。この構造相転移は V-3d 電子の軌道整列に起因するもので、立方晶相は軌道非整列、正方晶相は軌道整列の状態に対応する。この構造相転移には比較的大きな格子定数変化が伴い、正方晶相の結晶学的な微細構造（軌道整列ドメイン）はマルテンサイト変態で生じる双晶組織と類似のものとなる。この軌道整列ドメインの生成メカニズムを、その場 TEM 観察によって詳しく調べ、研究成果は Phys. Rev B 誌、J. Alloys and Comp. 誌で発表した。

また、外場による軌道整列ドメインの制御という着眼点からも初歩的な研究を行った。具体的には組織形成に及ぼす圧力の効果を調べるために、薄片化した Mn-V-O を材質の異なる金属プレートに接触させながら TEM 内で冷却するという実験を試みた。この実験の結果、軌道整列ドメインの組織は圧力に対して極めて敏感であることが示された。実験結果は、La-Sr-Mn-O をはじめとする他物質の電荷・軌道整列ドメインの組織制御に対しても、圧力の効果を加味する事の重要性を示している。さらに本研究は軌道整列ドメインの配列と圧力センシングへの応用展開など、材料工学的な新しい着眼点に基づく研究の端緒となった。

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 14 件)

Y. Murakami, A. Ohta 他 7 名、1 番目、“Revealing Magnetic Domain Structure in Functional $\text{Fe}_{2.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_4$ Wires by Transmission Electron Microscopy”, *Acta Mater.* 64 (2014) 144-153、査読有、DOI:10.1016/j.actamat.2013.10.015

A. Hattori, Y. Murakami 他 4 名、4 番目、“Fabrication of Three-dimensional Well-defined $(\text{Fe,Zn})_3\text{O}_4$ Epitaxial Nanowall Wire Structures and Their Transport Properties”, *Appl. Phys. Exp.* 7 (2014) 045201(1)-045201(4)、査読有、DOI:10.7567/APEX.7.045201

Y. Murakami, T. Arima 他 4 名、1 番目、“TEM Studies of Domain Formation Mechanisms in MnV_2O_4 ”, *J. Alloys and Compounds* 577S (2013) 5731-5735、査読有、DOI:10.1016/j.allcom.2012.02.031

Y. Murakami, K. Yanagisawa 他 6 名、1 番目、“Determination of Magnetic Flux Density at Nanometer-scale Antiphase Boundary in Heusler Alloy $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Al}_{12.5}\text{Ga}_{12.5}$ ”, *Acta Mater.* 61

(2013) 2095-2101、査読有、DOI:10.1016/j.actamat.2012.029

R. Kuramae, Y. Murakami 他 3 名、4 番目、“Observation of Electric Potential Distribution in BaTiO_3 using Electron Holography”, *Mater. Trans.* 53 (2012) 696-699、査読有、DOI:10.2320/matertrans.MBW201108

H. S. Park, Y. Murakami 他 5 名、2 番目、“Electron Holography Studies on Narrow Magnetic Domain Walls in a Heusler Alloy $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Al}_{12.5}\text{Ga}_{12.5}$ ”, *Adv. Funct. Mater.* 22 (2012) 3434-3437、査読有、DOI:10.1002/adfm.201103052

T. Maruyama, Y. Murakami, T. Arima 他 2 名、2 番目、“Observations of Charge-ordered and Magnetic Domains in LuFe_2O_4 using Transmission Electron Microscopy”, *Phys. Rev. B* 86 (2012) 054202(1)-054202(6)、査読有、DOI:10.1103/PhysRevB.86.054202

N. Kikuchi, Y. Murakami, 他 4 名、3 番目、“Correlation between Switching Field and Microstructure of Individual Co/Pt Dots”, *Jpn. J. Appl. Phys.* 51 (2012) 103002(1)-103002(4)、査読有、DOI:10.1143/JJAP.51.103002

Y. Murakami, T. Arima 他 4 名、1 番目、“Magnetic Domain Structure in the Orbital-Spin-Coupled System MnV_2O_4 ”, *Phys. Rev. B* 84 (2011) 054421(1)-054421(5)、査読有、DOI:10.1103/PhysRevB.84.054421

Y. Murakami, T. Yano 他 3 名、1 番目、“Suppression of Ferromagnetism within Antiphase Boundaries in $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Al}_{12.5}\text{Ga}_{12.5}$ Alloy”, *Scripta Mater.* 65 (2011) 895-898、査読有、DOI:10.1016/j.scriptamat.2011.08.003

[学会発表](計 15 件)

村上恭和、新津甲大、朴賢洵、柳澤圭一、松田強、貝沼亮介、進藤大輔、“ $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Al}_{12.5}\text{Ga}_{12.5}$ 合金の逆位相境界における磁束密度の評価”、日本顕微鏡学会、2013 年 5 月 20 日、吹田

Y. Murakami, D. Shindo、“TEM Observations of Singular Points in Magnetic Phase Diagrams”、International Conference of Asia Union of Magnetic Societies、2012 年 10 月 2 日、Nara

村上恭和、“電子顕微鏡を用いた動的観察の試み”、2012 年 9 月 14 日、日本金属学会九州支部材料工学談話会、福岡

Y. Murakami, D. Shindo、“In-situ TEM Studies on the Crystallographic and Magnetic Phase Transformations in Solids”、Japan-Netherlands Symposium on Crystal Growth、2012 年 7 月 22 日、Sendai

Y. Murakami, D. Shindo、“TEM Analyses of Various Domain Structures in Shape Memory Alloys”、International Conference on Smart Materials, Structures, Systems、2012 年 6 月 11 日、Montecatini Terme, Italy

村上恭和、新居陽一、有馬孝尚、柳澤圭一、進藤大輔、外村彰、“スピネル型化合物

MnV₂O₄ の磁区構造解析 ”、日本顕微鏡学、
2012 年 5 月 14 日、つくば

村上恭和、矢野貴明、梅津理恵、貝沼亮
介、進藤大輔、“Ni₅₀Mn₂₅Al_{12.5}Ga_{12.5}合金にお
ける逆位相境界近傍の磁化分布解 ”、日本金
属学会、2011 年 11 月 7 日、宜野湾

丸山昂洋、村上恭和、進藤大輔、有馬孝
尚、“エネルギーフィルター TEM による
LuFe₂O₄ の電荷整列ドメインの解析 ”、日本金
属学会、2011 年 11 月 7 日、宜野湾

倉前隆一、小野裕之、藤川佳則、村上恭
和、進藤大輔、“電子線ホログラフィーによ
る BaTiO₃ の電位分布の観察 ”、日本金属学会、
2011 年 11 月 7 日、宜野湾

〔図書〕(計 3 件)

Y. Murakami、Springer-Verlag、“High
Resolution Imaging Techniques: chapter in
Mesoscopic Phenomena in Multifunctional
Materials”、2014 年 (印刷中) 20 ページ (村
上分筆総ページ数)

Y. Murakami、Springer-Verlag、“High
Resolution Visualization Technique: chapter in
Disorder and Strain-Induced Complexity in
Functional Materials”、2011 年、151-176 ページ

Y. Murakami, R. Kainuma, D. Shindo and A.
Tonomura, Trans. Tech. Pub.、“Advances in
Magnetic Shape Memory Materials”、2011 年、
117-128 ページ

〔その他〕

ホームページ等

[http://www.tagen.tohoku.ac.jp/labo/shindo/staff/
murakami.html](http://www.tagen.tohoku.ac.jp/labo/shindo/staff/murakami.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

(3) 研究分担者

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

(4) 連携研究者

有馬 孝尚 (ARIMA, TAKAHISA)
東京大学・大学院新領域創成科学研究科・
教授
研究者番号：90232066