

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 4 月 27 日現在

機関番号：82108

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23710115

研究課題名(和文) 極低温収差補正STEM法による強相関電子秩序のサブナノスケール状態解析

研究課題名(英文) Subnanoscale analysis of the ordering of strongly correlated electrons by very-low-temperature aberration-corrected STEM

研究代表者

長井 拓郎 (Nagai, Takuro)

独立行政法人物質・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) 3,400,000円、(間接経費) 1,020,000円

研究成果の概要(和文)：強相関電子材料の結晶構造とその電子の秩序状態を透過型電顕法によりサブナノスケールで分析した。ローレンツ顕微鏡法により、ペロブスカイト型マンガン酸化物 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 1/8$)の軌道秩序した強磁性絶縁相においてナノスケールの磁気バブルが形成することを見出した。また、ビスマス系高温超伝導体 $(\text{Bi}, \text{Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+d}$ (Bi-2223)多結晶ワイヤの結晶粒界・欠陥における構造を低加速収差補正STEM法による原子コラム分析により明らかにした。

研究成果の概要(英文)：We performed subnanoscale analysis of crystal structures of strongly correlated electron materials and the ordering of the electrons by transmission electron microscopy (TEM). We found for formation of nanoscale magnetic bubbles in the orbital-ordered ferromagnetic insulating phase of perovskite-type manganite $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 1/8$) by Lorentz microscopy. In addition, the structures of grain boundaries and defects were revealed for Bi-based high- T_c superconductor $(\text{Bi}, \text{Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+d}$ (Bi-2223) by analysis of the atomic columns using low-voltage aberration-corrected scanning TEM.

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学 ナノ構造科学

キーワード：強相関電子 磁気バブル 軌道秩序 ビスマス系高温超伝導体 透過型電顕 収差補正

1. 研究開始当初の背景

電荷・スピン・軌道という3つの電子自由度が存在し、それらの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の有力候補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エレクトロニクスにおける新たな応用が期待されている。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、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。

2. 研究の目的

本研究では第一に、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) 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走査透過型電子顕微鏡 (STEM) / 極低温収差補正 TEM 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。透過型電子顕微鏡法において、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でき、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できるため、これによりサブナノスケールで分析することを試みる。第二に、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。解析する強相関電子材料は、ビスマス系高温超伝導体を中心としたペロブスカイト関連構造を有する銅酸化物とする。これらについて収差補正 STEM/TEM 法により電子状態を実空間上サブナノスケールで解明することを試みる。

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走査透過型電子顕微鏡を用いてサブナノスケールで観察し解析を行う。具体的方法としては、強相関電子系遷移金属酸化物単結晶試料、多結晶試料またはエピタキシャル薄膜試料の合成、走査透過型電子顕微鏡観察・計測のためのイオンミリング法による試料の薄膜化、透過型電顕観察及び電子回折測定を用いた計測領域の決定と結晶方位の調整、STEM-高角度環状暗視野 (HAADF) 像観察による原子コラムの実空間観察、STEM-電子エネルギー損失分光 (EELS) 分析による電荷と軌道状態の解析 (図 1)、ローレンツ電顕観察と強度輸送方程式法 (Transport-of-Intensity Equation, TIE) によるスピン状態の解析を行う。

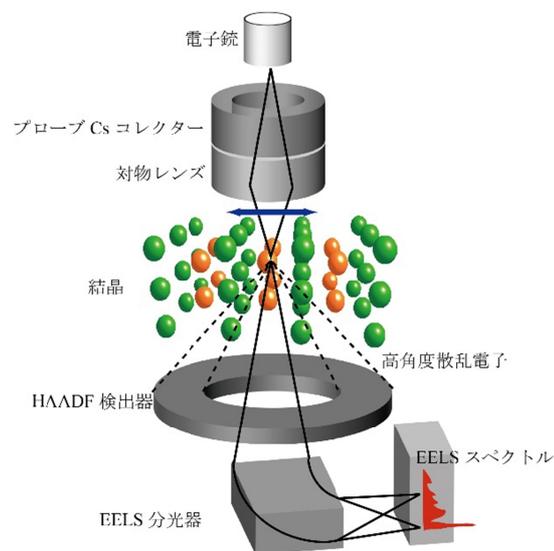


図 1 プローブ Cs コレクターを用いた STEM-HAADF および EELS 法によるサブナノスケール分析

4. 研究成果

(1) ペロブスカイト型マンガン酸化物 $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($x=1/8$) に対して、加速電圧 300kV において 100K-290K の温度領域で磁場印加その場ローレンツ顕微鏡観察を行い、強度輸送方程式法によりスピン状態を解析した。試料に対して所定の垂直磁場を印加して観察を行った結果、100K において形成される軌道秩序した強磁性絶縁相のストライプ磁区に対して ~3.6kOe の垂直磁場を印加すると直径 ~200nm のナノスケールの楕円状磁気バブルが形成されることを見出した (図 2)。

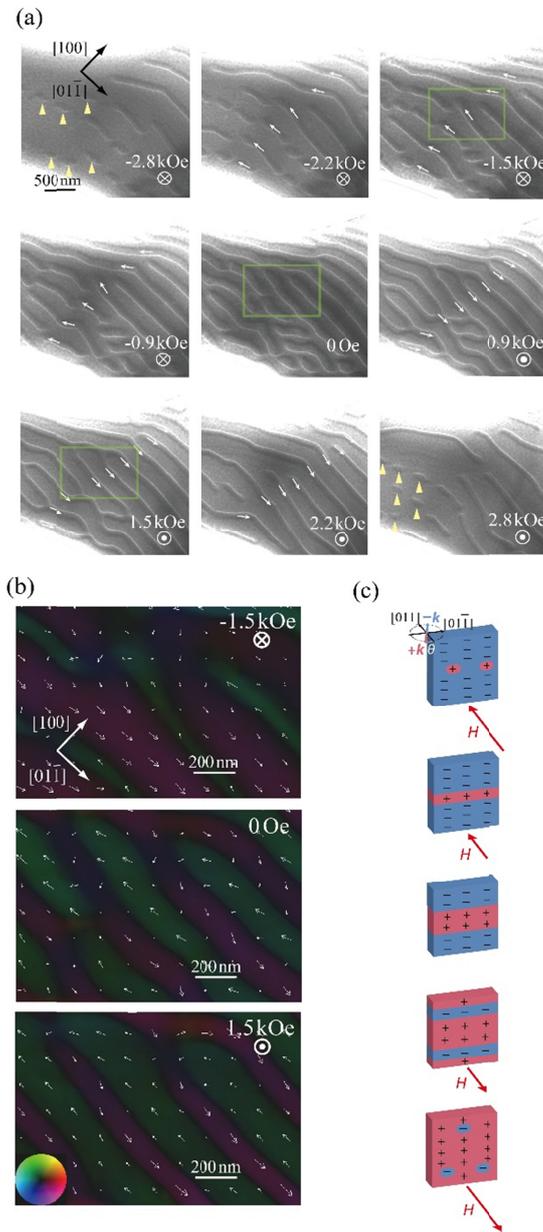


図2 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=1/8$), 100K において垂直磁場を印加した時の(a)ローレンツ像、(b)面内磁化分布、(c)ナノスケール磁気バブル形成の模式図

このバブルの安定性は試料厚さと相関があることが確認され、軌道秩序に関連する巨大な磁気異方性の存在を示唆していると考えられる。このようなナノスケールの磁気構造はスピントロニクスにおいて重要な役割を担うことが期待される。磁気バブルは一軸磁気異方性を示す磁性薄膜において形成されることが知られ、その大きさは通常マイクロスケールである。これらの磁気バブルは、過去に不揮発、高密度磁気メモリへの応用が研究されていた。バブル発現には非常に大きい磁気異方性を必要とするため、キャント磁性によって弱い自発磁化を示すオルソフェライトや成長誘導磁気異方性をつけたガーネット型フェリ磁性体等に材料が限られ(図

3)、高密度化に必要なバブルサイズの減少化のために、これらの材料における化学組成の制御がなされてきた経緯がある。我々は今回、極低温ローレンツ電子顕微鏡法を用いた実空間観察により、各サイトの磁気モーメントが全て揃った、強磁性ペロブスカイト型マンガン酸化物においてナノスケールの磁気バブルが形成されることを見出した。この結果は、巨大磁気抵抗効果を示すことで知られるペロブスカイト型マンガン酸化物で磁気バブルが形成することを示す初めての成果であると共に、従来の材料とは全く異なる、軌道秩序した強相関電子系材料の強磁性相が新奇なナノスケール磁気バブル材料として応用できる可能性を示している。また、この結果は Multiorbital Mott 絶縁体において磁気バブルが形成することを示した初めての例でもあり、最近の理論研究によると、電場による磁気バブル制御を用いた新しい磁気デバイスとしての応用が期待できる。

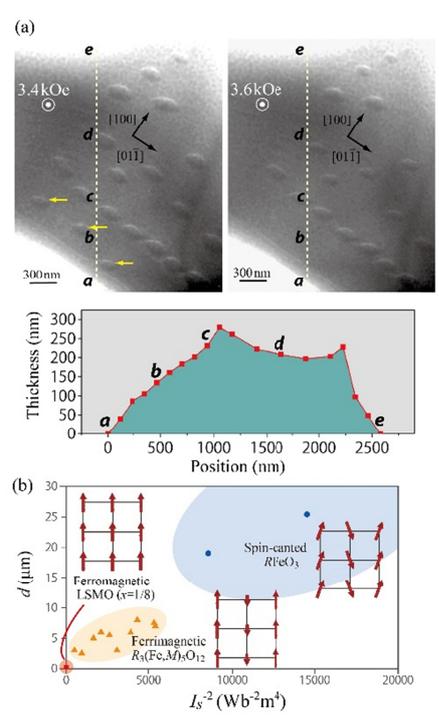


図3 (a)ローレンツ像の磁場による変化と試料厚さ、(b)磁気バブルにおける磁化 I_s と直径 d との相関

(2) $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ (Bi-2223) 多結晶ワイヤをイオンミリングで薄膜化した電顕観察試料について、加速電圧 80 kV において FEI Titan Cubed を用いて高角度環状暗視野 (HAADF) 明視野 (BF) 像観察及び EELS スペクトラムイメージングを行った。STEM モードにおいてプローブコレクターにより 4 次までの各収差係数を補正した後、TEM モードにおいて制限視野電子回折法により各粒子の結晶方位を合わせ、原子分解能 STEM 分析を行った。収束角 22.5 mrad、プローブ電流 50 pA、HAADF 検出散乱角 64 - 200 mrad の

条件で分析を行った。

[010]入射で観察された HAADF 像では、正方晶 $I4/mmm$ 層状構造を構成する各原子コラムが観察され、平均原子番号と像強度の相関が確認できる(図4)。

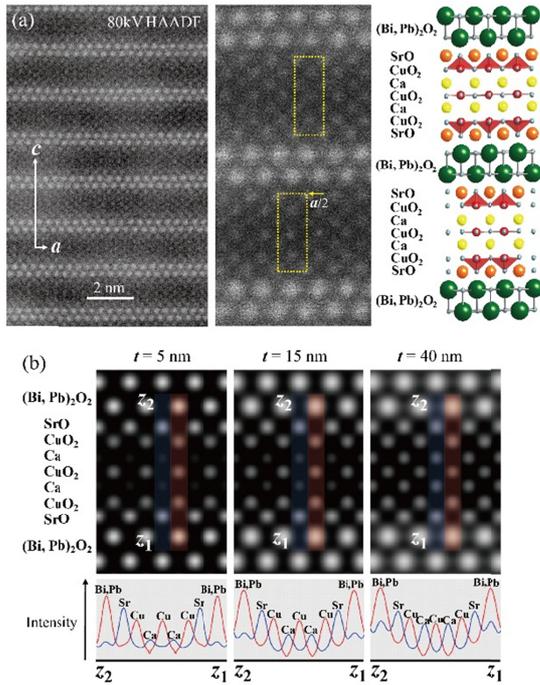


図4 (a)Bi-2223 の[010]入射 HAADF 像と結晶構造、(b)HAADF 像強度のシミュレーション

超伝導電流が流れる CuO_2 面が連続した結晶粒界(図5)や $(\text{Bi, Pb})_2\text{O}_2$ ブロックのステップ構造を有する結晶粒界(図6)も確認された。さらに、原子分解能 STEM-EELS を用いて積層不整の単原子コラムを分析し、Bi-2212 相 $(\text{Bi, Pb})_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ 及び Bi-2234 相 $(\text{Bi, Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12+\delta}$ が Bi-2223 相中にインターグローブしていることを初めて実証することに成功した(図7)。

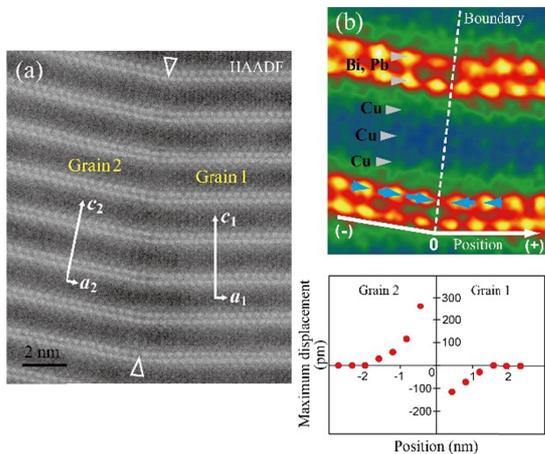


図5 (a) CuO_2 面が連続した結晶粒界を示す HAADF 像、(b)粒界近傍の原子変位

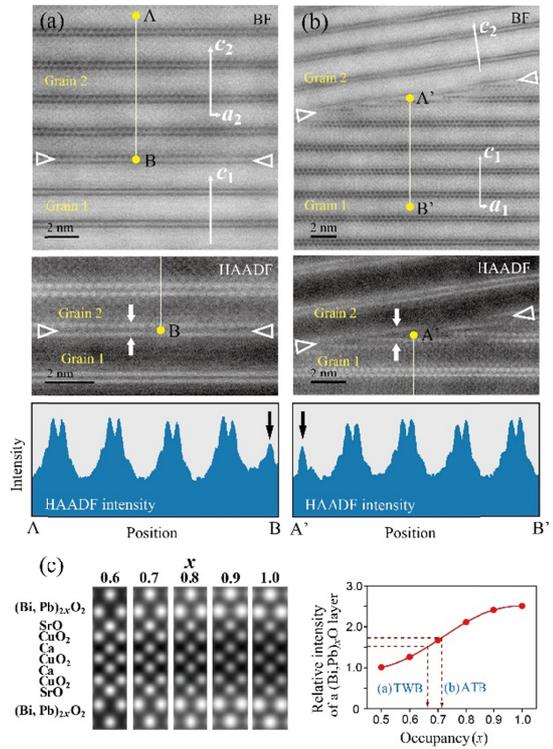


図6 (a)ツイスト粒界(TWB)および(b)非対称小傾角粒界(ATB)を示す HAADF 像、(c)像強度シミュレーションと粒界における(Bi,Pb)サイトの占有率

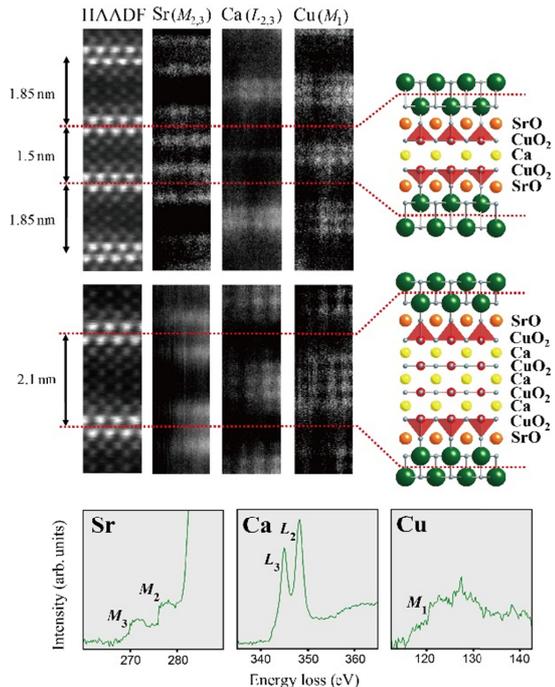


図7 Bi-2223 相中に Bi-2212 相および 2234 相がインターグローブすることを示す原子分解能 EELS マッピング

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 3件)

長井拓郎、治田充貴、菊地昌志、張偉珠、竹口雅樹、木本浩司、Direct observation of atomic columns in a Bi-2223 polycrystal by aberration-corrected STEM using a low accelerating voltage. Physica C、査読有、500 巻、2014、33-39
DOI: 10.1016/j.physc.2014.02.020

長井拓郎、長尾全寛、倉嶋敬次、浅香透、張偉珠、木本浩司、Formation of nanoscale magnetic bubbles in ferromagnetic insulating manganite $\text{La}_{7/8}\text{Sr}_{1/8}\text{MnO}_3$. Applied Physics Letters、査読有、101 巻、2012、162401
DOI: 10.1063/1.4760266

木本浩司、長井拓郎、ローレンツ顕微鏡法と電子エネルギー損失分光法による強相関電子系材料の微細構造の観察、日本磁気学会誌まぐね、査読無、6 巻、2011、329-332

[学会発表](計 4件)

長井拓郎、低加速収差補正 STEM 法によるピスマス系超伝導多結晶材料の単原子コラム分析、共用・計測合同シンポジウム 2014、2014 年 3 月 14 日、物質・材料研究機構千現地区(つくば市)

長井拓郎、低加速収差補正 STEM によるピスマス系高温超伝導体の観察、日本顕微鏡学会第 69 回学術講演会、2013 年 5 月 21 日、ホテル阪急エキスポパーク(吹田市)

長井拓郎、ローレンツ電顕法による強磁性マンガン酸化物におけるナノスケール磁気バブルの観察、日本顕微鏡学会第 68 回学術講演会、2012 年 5 月 14 日、つくば国際会議場(つくば市)

長井拓郎、ローレンツ電顕法による強磁性ナノワイヤの磁化分布解析、日本顕微鏡学会第 67 回学術講演会、2011 年 5 月 18 日、福岡国際会議場(福岡市)

6. 研究組織

(1)研究代表者

長井 拓郎 (NAGAI TAKURO)

独立行政法人物質・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