

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

Characterization of Microstructures in Strongly Correlated Electron Materials Using Lorentz Microscopy and Electron Energy Loss Spectroscopy in Transmission Electron Microscopy

木本浩司¹・長井拓郎² 物質・材料研究機構 先進的共通技術部門 表界面構造・物性ユニット 電子顕微鏡グループ

K. Kimoto and T. Nagai, Electron Microscopy Group, Advanced Key Technologies Division, National Institute for Materials Science

¹Tel: +81-29-860-4402, Fax: +81-29-860-4700, E-mail: kimoto.koji@nims.go.jp

²Tel: +81-29-859-2132, Fax: +81-29-860-4700, E-mail: nagai.takuro@nims.go.jp

There are a variety of strongly correlated electron materials, and they have been attracting a great deal of attention due to their specific magnetic properties. Transmission electron microscopy (TEM) allows us to analyze the microstructures of these materials. Here, we present a few examples of the characterization of microstructures in materials using advanced electron microscopy. The first example is the observation of the magnetic domain of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ nanowires using Lorentz microscopy. The second example is the elemental mapping of $(\text{La}, \text{Sr})_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ with atomic column resolution using electron energy-loss spectroscopy (EELS) and scanning transmission electron microscopy (STEM). Various TEM techniques can be used to visualize crystal structures and magnetic domain structures with high spatial resolution.

Key words: strongly correlated electron materials, Lorentz microscopy, ferromagnetic nanowire, vortex domain wall, electron energy loss spectroscopy, scanning transmission electron microscopy

1. はじめに

強相関電子系材料の主要な物質群の一つとしてMn酸化物がある。特にRuddlesden-Popper manganiteと呼ばれる物質群は、ペロブスカイト構造 AMnO_3 を基本として、種々の組成・結晶構造を成し、超巨大磁気抵抗(Colossal Magneto Resistance; CMR)効果や電荷整列など特異な物性を示すことが知られている。Aサイトの価数を変えて、Mnの価数を調整できることから、非常に多くの物質が研究されている。筆者らは透過電子顕微鏡のさまざまな手法を用いて、同物質群の微細構造の評価を試みてきた。本稿ではトピックスとして、強相関電子系材料の磁区をローレンツ顕微鏡法で計測した例と、局所的な原子配列を電子エネルギー損失分光法(Electron Energy-Loss Spectroscopy; EELS)および走査透過電子顕微鏡法(Scanning Transmission Electron Microscopy; STEM)で観察した例を示す。いずれの手法も透過電子顕微鏡を基本としているが、両者

の測定原理や解析法はかなり異なっている。以下では計測手法についてそれぞれ始めに概要を紹介した後、具体的な観察例を紹介することとしたい。

2. ローレンツ顕微鏡法による磁区観察

強相関電子系材料が示すCMR効果などの解析には、強磁性相と反強磁性相(あるいは電荷整列相)との相転移を実空間で観察することが極めて有効である。加えて最近ではナノスケールで構造を制御した強磁性体がスピントロニクスデバイスの関連から注目されているため、高空間分解能での磁区構造の観察は重要性を増している。ローレンツ顕微鏡法は従来から用いられてきた磁壁を可視化する手法であり、すでにさまざまな磁区観察例が報告されている¹⁾。多くの場合、意図的に対物レンズの焦点を外した電子顕微鏡像(フレネル像あるいはローレンツ像と呼ぶ)を観察するフレネル法が用いられる。フレネル像では、透過電子が磁区中で受けたローレンツ力による偏向により、磁壁部分が明暗線として観察できる。1枚のフレネル像では磁壁の存在は明らかでも、詳細な磁化方向(例えば90度ドメインか180度ドメインか)を知ることはできない。しかし焦点を変えた複数のフレネル像を使って、強度輸送方程式(Transport-of-Intensity Equation; TIE)^{2), 3)}に基づくデータ処理を行うことにより、面内磁化分布を高空間分解能で観察できる。以下では、強磁性ナノワイヤ中に発生したボルテックス磁壁を観察した例を紹介する⁴⁾。

実験には電界放出型電子銃を搭載したローレンツ顕微鏡専用の装置(Hitachi HF-3000L, 加速電圧300 kV)を用いた。一般の透過電子顕微鏡では観察用試料は対物レンズの数テラの磁場にさらされるが、本装置は基本的には対物レンズの磁場は試料にはかからない。また、対物レンズとは異なる面内方向の磁場印加(および消磁)機構を備えている。実験では焦点を変えて撮影した3枚のフレネル像から、TIE法により電子線の位相変化を計算し、試料の磁化

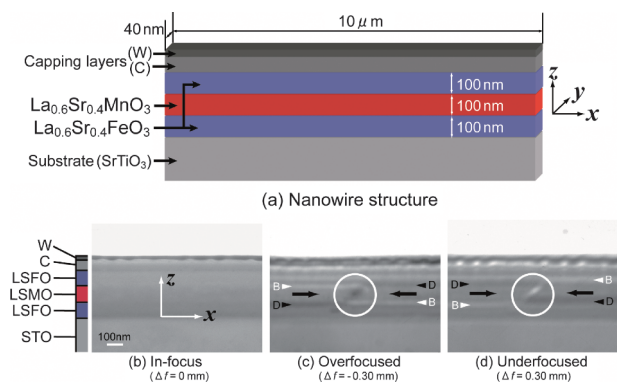


Fig. 1 Observation by Lorentz microscopy of ferromagnetic LSMO nanowire. (a) Schematic of TEM specimen including ferromagnetic LSMO nanowire sandwiched by two antiferromagnetic LSFO nanowires. Series of (b) in-focus ($\Delta f=0$ mm), (c) over-focused ($\Delta f=-0.30$ mm), and (d) underfocused ($\Delta f=0.30$ mm) images.

分布を求めた。なおTIE法の解析は、HREM Research Inc.製のQPtにより行った。この手法では電子の位相変化から面内磁化成分を計測する。しかし電子は磁場だけではなく試料の平均内部ポテンシャルによっても位相変化を受ける。平均内部ポテンシャルは電子の原子散乱因子の総和に比例し、結晶の単位胞体積に反比例する。そこでわれわれは、平均内部ポテンシャルと厚さが等しい非磁性体を強磁性ナノワイヤの端に接合した電顕試料を作製して、磁区構造のみの位相変化を計測できるようにした。材料は強磁性ペロブスカイト型マンガン酸化物 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ (LSMO) ($T_C \sim 340$ K)⁵と反強磁性ペロブスカイト型鉄酸化物 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_3$ (LSFO) ($T_N \sim 320$ K)⁶である。液体窒素試料冷却ホルダーにより試料を低温 (80 K) にして計測した。

Fig. 1(a)に試料の積層構造を示す。パルスレーザー堆積法により SrTiO_3 (001) 基板の上にLSFO膜、LSMO膜、LSFO膜の順に各膜厚100 nmでエピタキシャル成長させた試料を作製した。次にマイクロサンプリング装置を備えた集束イオンビーム加工装置 (Hitachi, FB-2000A, 加速電圧30 kV) を用いてこの薄膜試料の断面観察試料を作製した。この断面観察試料では、1本の強磁性LSMOナノワイヤが2本の反強磁性LSFOナノワイヤにより挟み込まれている。LSMOナノワイヤのサイズは $10 \mu\text{m}$ (x 方向) $\times 40$ nm (y 方向) $\times 100$ nm (z 方向) である。 y 方向に沿って電子線を試料に入射させ、ローレンツ観察を行った。

Fig. 1(b)~(d)に撮影した3枚のフレネル像を示す。焦点の合った画像(b)では何もコントラストが現れない中央付近に、過焦点(c)や不足焦点(d)にした場合にはコントラストが現れているのがわかる。詳細に観察すると、過焦点像と不足焦点像のコントラストは明暗が反転していることがわかる。LSMO膜の上下に見える明線(B)と暗線(D)

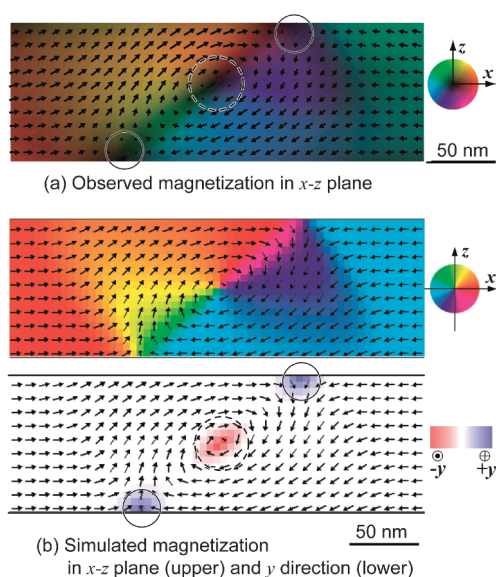


Fig. 2 Distribution of in-plane magnetization of vortex domain wall in LSMO nanowire. (a) Distribution obtained by TIE analysis using three Fresnel images in Fig. 1. (b) Distribution obtained by micromagnetic simulation. Color in upper figure represents direction of in-plane (x - z plane) component, and that in lower figure represents direction and intensity of perpendicular (y) component.

からナノワイヤの左右の磁化方向は矢印で示したように逆向きであることがわかる。丸印で示した磁壁付近の磁化分布を調べるため、Fig. 1(b)~(d)のフレネル像を用いTIE解析により得られた面内磁化分布をFig. 2(a)に示す。磁壁の磁化分布が明瞭に示されており、中心に対して2回回転対称をもつことがわかる。また、この磁区構造の特徴として、磁気モーメントが大きい曲率で回転しているバンド状の領域の存在が挙げられる。中心にボルテックスコアを含み、ネール磁壁に類似したこの領域はワイヤの長手方向に対して対角方向に伸びている。ローレンツ顕微鏡法は電子線と平行な磁化成分を検出することは原理的にできないが、ボルテックスコアの中心 (図中波線丸印) と、図中丸印で示した部分は、面内磁化成分がほとんど0になっており、垂直磁化成分 (y 成分) が存在することが示唆される。

異方的な磁気形状はマイクロマグネティック計算によって再現されることが明らかになった (Fig. 2(b)). Landau-Lifshitz-Gilbert方程式に基づくOOMMFプログラム⁷)を用い、飽和磁化 $M_s=400 \times 10^3$ A/m⁸、交換ステイフネス係数 $A=1.7 \times 10^{-12}$ J/m⁹)として計算した。ボルテックスコアとバンド状の領域の両端では磁化は大きな垂直成分 (y 成分) をもち、その方向はボルテックスコアと両端 (丸印) とで逆である。これらの垂直成分は交換エネルギーの急激な増大を避けるために生じると考えられる。

さらにわれわれはローレンツ顕微鏡の外部磁場印加装置

により交流消磁を繰り返し、ボルテックス磁壁がそれぞれの試料で特定位置にピン止めされることを確認した。同一ピンニングサイトでボルテックス磁壁がピン止めされるとき、その両側のドメインの磁化配置が同じ場合にはボルテックスのカイラリティが常に同じになることも見いだした。つまり、同一ピンニングサイトの両側のドメインの磁化配置が反転するとき、ボルテックスのカイラリティも反転する。磁気異方性を仮定したマイクロマグネティック計算は、この現象がピンニングサイトにおける局所的な磁気異方性に起因していることを示唆している⁴⁾。

われわれの研究グループでは、本トピックスとはほかの物質においても、ローレンツ顕微鏡法とTIE解析による磁区観察を行っている。ごく最近の応用例としては、ダブルペロブスカイト中の磁区と結晶構造との相関の研究¹⁰⁾や、FeGe中のskyrmion結晶の観察などが挙げられる¹¹⁾。いずれの場合にもローレンツ顕微鏡法に加え、電子顕微鏡のほかの伝統的な手法（電子回折、明視野暗視野像観察）を組み合わせ、解析を行っている。電荷整列相はMn³⁺のヤーン・テラー歪みを通して超格子構造をなすため、超格子回折反射を使った暗視野像観察が特に有効である。結晶学的なさまざまな欠陥（例えば反位相境界）と磁壁との相互作用や、強磁性相と反強磁性相の共存などは、電子顕微鏡を用いた評価手法ならではの解析と思われる。

3. STEMおよびEELSによる原子コラムの直接観察

電子顕微鏡法は空間分解能に優れた手法であり、いわゆる空間分解能は0.1 nmに達している。したがってほとんどの結晶構造はその投影構造を電子顕微鏡像で解析できる。しかし原子位置は明らかとなったとしても、元素の識別は容易ではない。例えばSTEMの環状暗視野像(Annular Dark-Field; ADF)像観察は、原子番号 Z に依存した像コントラスト(Z コントラスト)が得られるため、近年広く用いられている¹²⁾。しかしADF像の強度だけでは、複数の元素が含まれる結晶サイトは識別が難しい。Ruddlesden-Popper系列におけるAサイトはまさにその例に相当する。他方STEM-EELSでは、原子間距離以下に収束した微小電子プローブを試料に入射し、透過した電子のEELスペクトルを計測する。元素固有の非弾性散乱信号を利用するので、元素識別が可能である。以下、(La, Sr)₃Mn₂O₇試料の元素マッピングを行った例を紹介する¹³⁾。

実験は、STEM専用装置(Hitachi, HD-2300C)とEELS装置(Gatan, GIF-TridiemおよびDigiScan)を組み合わせた装置を用いた¹⁴⁾。加速電圧200 kVで、入射電子プローブの半値幅は計算上0.1 nmである。0.035 nmごとに24×61点を2次元計測した。画素数を増やした場合には計測が長時間になるが、計測中に発生する試料ホルダーの位置のずれは、途中でADF像を計測して補正できる。

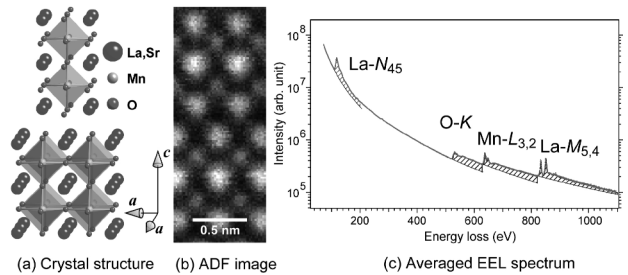


Fig. 3 EELS elemental mapping of (La, Sr)₃Mn₂O₇ in STEM with atomic column resolution. (a) Crystal structure model, (b) ADF image, and (c) EELS spectrum of analyzed area.

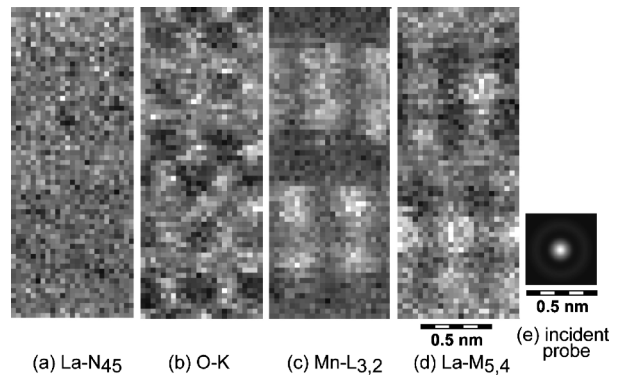


Fig. 4 Element-selective atomic column imaging of (La, Sr)₃Mn₂O₇. (a) La- N_{45} , (b) O- K , (c) Mn- $L_{3,2}$, and (d) La- $M_{5,4}$ maps. (e) Simulated incident probe.

Fig. 3に計測結果を示す。観察した試料の結晶構造(a)は層状ペロブスカイト構造であり、ADF像(b)において、比較的明るい点がAサイト、比較的暗い点がMnと思われる。電子エネルギー損失スペクトル(c)では、OのK殻とMnのL殻励起ピークに加え、LaのMおよびN殻励起ピークが観察される。この図で斜線で示した強度が原子数に比例する信号であるので、この強度を各点でプロットして画像化したものが元素マップとなる。Fig. 4に元素マップを示す。O, MnおよびLaのM殻励起信号で元素分布が観察できる。LaはすべてのAサイトに含まれているが、場所によってはばらつきがあることもわかる。一方、LaのN殻励起信号では原子コラムのコントラストが現れない。入射プローブは十分に小さいにもかかわらず(Fig. 4(e)参照)、元素マップにおいて原子が分解できないのは、散乱過程自体が原子位置に局在していないことを示している。空間分解能は入射プローブ径に依存することはもちろんであるが、エネルギー損失量にも依存し、エネルギー損失量が大いほど高い分解能が実現できる。古典的に考えるとエネルギー損失量が大いほどより散乱体が小さく見えることを意味している。そのほか入射した電子が結晶中をどのように伝搬するかという問題もある。それらの詳細は関連論文に記載されている¹⁵⁾。

われわれが2007年に最初にこの観察を行った際¹⁴⁾、総計測時間は1時間ほどを要した。現在では装置の改良により、数分間で計測できる。これは入射電子を収束するレンズの球面収差を補正する装置によるところが大きい。球面収差が補正されることにより、従来よりも広い開口で電子を収束できるようになり、より細い電子プローブで、かつより高い電流を照射できるようになった。現在国内外の研究機関では収差補正装置を備えた電子顕微鏡に関する研究が進められており、装置のみならず設置環境（例えば室温安定性や床振動）なども考慮して収差補正装置付電子顕微鏡が設置されている。われわれの研究機関においても2010年度に装置を設置し研究を進めている。

4. おわりに

透過電子顕微鏡を使って磁性材料の磁区を観察する手法には、ローレンツ顕微鏡法のほかにも電子線ホログラフィーやSTEMを用いた方法などがある。また走査電子顕微鏡を使って磁区を観察する手法（例えばスピンSEM）もある。一方、元素マッピングの手法にも、EELSのほか蛍光X線スペクトルを取得する手法もある。電子と物質との相互作用が大きくかつ多様であるため、電子顕微鏡を基礎としたさまざまな分析手法が提供される。われわれはそれらを必要に応じ組み合わせて材料評価をしている。材料研究者とのさらなる共同研究のためには、今後はその場観察などの計測手法が必要になってくると思われる。

謝辞 本研究は次の方々のご協力・ご指導のもとに行われた（順不同敬称略）。石塚和夫、浅香透、于秀珍、山田浩之、甲野藤真、有馬孝尚、川崎雅司、松井良夫、十倉好紀。なお本研究は科学技術振興機構戦略的創造推進事業（十倉マルチフェロイックプロジェクト）、文部科学省ナノテクノロジーネットワークプログラム、科学研究費補助金の支援を受けて行われた。

References

- 1) T. Asaka, X. Yu, K. Kimoto, and Y. Matsui: *Nihon Kessho Gakkaishi*, **47**, 83 (2005).
- 2) K. A. Nugent, T. E. Gureyev, D. F. Cookson, D. Paganin, and Z. Barnea: *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 2961 (1996).
- 3) M. Beleggia and Y. Zhu: *Modern Techniques for Characterizing Magnetic Materials*, ed. by Y. Zhu (Kluwer Academic,

- London, 2005), Chap. 7.
- 4) T. Nagai, H. Yamada, M. Konoto, T. Arima, M. Kawasaki, K. Kimoto, Y. Matsui, and Y. Tokura: *Phys. Rev. B*, **78**, 180414 (2008).
 - 5) H. Yamada, M. Kawasaki, and Y. Tokura: *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 192505 (2005).
 - 6) M. Izumi, Y. Murakami, Y. Konishi, T. Manako, M. Kawasaki, and Y. Tokura: *Phys. Rev. B*, **60**, 1211 (1999).
 - 7) M. J. Donahue and D. G. Porter: <http://math.nist.gov/oommf>.
 - 8) Y. Suzuki, H. Y. Hwang, S. W. Cheong, T. Siegrist, R. B. van Dover, A. Asamitsu, and Y. Tokura: *J. Appl. Phys.*, **83**, 7064 (1998).
 - 9) R. Akiyama, H. Tanaka, T. Matsumoto, and T. Kawai: *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 4378 (2001).
 - 10) T. Asaka, X. Yu, K. Kimoto, and Y. Matsui: *Nihon Kessho Gakkaishi*, **53**, 119 (2011).
 - 11) X. Z. Yu, N. Kanazawa, Y. Onose, K. Kimoto, W. Z. Zhang, S. Ishiwata, Y. Matsui, and Y. Tokura: *Nature Materials*, **10**, 106 (2011).
 - 12) S. J. Pennycook: *Ultramicroscopy*, **30**, 58 (1989).
 - 13) K. Kimoto, T. Asaka, T. Nagai, M. Saito, Y. Matsui, and K. Ishizuka: *Nature*, **450**, 702 (2007).
 - 14) K. Kimoto, K. Nakamura, S. Aizawa, S. Isakozawa, and Y. Matsui: *J. Electron Microsc.*, **56**, 17 (2007).
 - 15) K. Kimoto, K. Ishizuka, and Y. Matsui: *Micron*, **39**, 653 (2008).

(2011年8月24日受理)

木本浩司 きもと こうじ

昭62 名古屋大学工学部応用物理学科卒、平元 名古屋大学工学研究科応用物理学修士課程修了、同年 (株)日立製作所 日立研究所入社、平11 科学技術庁無機材質研究所 (現(独)物質・材料研究機構)入所、平19 (独)物質・材料研究機構 主席研究員、平23 同上。表界面構造・物性ユニット長、現在に至る。
専門 電子顕微鏡学 博士(理学) 東北大学

長井拓郎 ながい たくろう

平15 早稲田大学大学院理工学研究科環境資源及び材料理工学専攻 修了、同年 (独)物質・材料研究機構 超高压電子顕微鏡ステーション 特別研究員、平19(独)科学技術振興機構 ERATO 十倉マルチフェロイックプロジェクト研究員、平20(独)物質・材料研究機構 電子顕微鏡クラスター 主任エンジニア、現在に至る。
専門 物質科学、ナノ構造科学 (工博)