

## 原子面分解能ナノ磁性測定法の開発に成功 —強磁性体磁気モーメント測定における分解能世界記録—

名古屋大学未来材料・システム研究所（研究所長：興戸正純）の武藤俊介（むとうしゅんすけ）教授のグループは、スウェーデンのウプサラ大学、ドイツのユーリッヒ研究所との共同研究により、透過型電子顕微鏡のナノ電子プローブを用いた強磁性体磁気モーメントの原子面分解能での定量測定に世界で初めて成功しました。

強力な永久磁石や磁気記録媒体などのスピントロニクス材料の機能発現は、結晶粒界や格子欠陥などの微細な組織制御に基づいており、これらの材料を開発する上でナノメートルオーダーの空間分解能で磁気特性を測定することが不可欠となってきました。本研究では、固体中の電子遷移確率がスピンの向きによって異なる「電子磁気円二色性（EMCD）」と呼ばれる性質を利用して、磁性元素における磁性発現の起源である軌道モーメントとスピンモーメントを原子面分解能で定量的に測定する新しい技術を開発しました。

この測定原理が欧州で提案された後、究極の空間分解能としての原子レベル測定を目指して世界でのぎを削ってきましたが、信号強度が小さいためにこれまで信頼できる定量測定が困難でした。武藤教授らのグループでは、名古屋大学未来材料・システム研究所超高压電子顕微鏡施設の収差補正分析電子顕微鏡を用い、原子レベルにまで小さく収束させた入射電子と原子面との相対位置によって信号強度が振動的に現れる性質を利用して、従来の測定手法の持つ欠点を克服しました。

本手法は、特別な測定装置を必要としないため、世界中の研究者による様々な物質へのこの手法の応用成果が期待されます。

この研究成果は、2016年8月31日に学術雑誌『Nature Communications』の電子版に掲載されました。

## 【ポイント】

- ・透過型電子顕微鏡を用いて鉄磁気モーメントの原子面分解能測定法を新たに開発し、空間分解能の記録を樹立しました。
- ・磁石というマクロな磁氣的性質は、固体中の原子が持つ電子によって生じる磁気モーメント<sup>\*1</sup>がお互いに平行に揃う「強磁性」という性質に由来しており、走査透過電子顕微鏡<sup>\*2</sup>と電子エネルギー損失分光<sup>\*3</sup>を組み合わせた新しい測定手法を開発し、この磁気モーメントを原子面分解能で定量的に測定することに成功しました。
- ・本成果は、ドイツ・ユーリッヒ研究所の薄膜作製グループによって提供された表面酸化膜の無い鉄の試料を用いて行われたもので、今後材料磁性の基礎分野の研究のみならず、永久磁石材料や磁気記録材料の開発などの重要な応用分野に寄与するものとして期待できます。

## 【研究の背景と内容】

最近の強力な永久磁石や磁気記録媒体などの材料開発では、物質固有の性質としての磁性（磁石としての性質）だけでなく、微細な結晶の集合体を作ることなどによって、たとえば結晶と結晶の境界面のような格子欠陥と呼ばれる原子の並びの乱れた構造を利用して、より強力な磁性を実現しようとしています。また、透明な磁石などの従来概念を覆すような材料開発も微細な組織制御に基づいており、これらの材料を開発する上でナノメートルオーダーの分解能で材料の持つ磁気モーメントの空間分布を測定することが不可欠となってきました。

固体の性質を測定することは、光や電子などの量子線<sup>\*4</sup>を対象物質に入射し、そこから生じる応答を測定することで実現します。このような高い空間分解能での磁気モーメント測定を実現させるには、ナノメートル以下のサイズにまで小さく絞ることのできる電子を測定探針として用いることが効果的ですが、電子同士の磁氣的な相互作用は小さく、物質のごく表面付近の測定を除けばナノメートル分解能での物質の磁気モーメント測定は困難でした。

本研究では、固体中の電子遷移<sup>\*5</sup>確率が電子のスピン<sup>\*6</sup>の向きによって異なる「電子磁気円二色性（EMCD）」<sup>\*7</sup>と呼ばれる性質を利用して、遷移金属や希土類元素などの磁性元素における磁性発現の起源である磁気モーメント（厳密には電子の軌道角運動量とスピン角運動量）を原子面毎に定量的に測定することを可能にしました。この方法は、原理的にはすでに広く用いられている円偏光 X 線を使う「X 線磁気円二色性（XMCD）」<sup>\*8</sup>と等価な手法ですが、小さく絞ることのできる電子を使うことでナノメートルオーダーの空間分解能の達成が期待されてきました。

2003 年に欧州において、透過型電子顕微鏡の高速電子と電子エネルギー損失分光法を用いることによる EMCD の測定原理が提案[1]された後、原理検証[2]を始めいくつかのモデル測定が行われましたが、入射電子に対する結晶の方位を正確に制御し、かつ検出器の位置を最適化すること、信号強度が小さいことなどの技術的な理由によってこれまで信頼できる定量測定が困難でした。

また、最近電子螺旋波<sup>\*9</sup>と呼ばれる軌道角運動量を担った電子ビームの生成が注目を浴び、原子分解能 EMCD 測定に寄与することが期待されましたが、実際にはいくつかの技術的困難が明らかになり、現時点では EMCD 測定に成功していません。

上記の技術的困難を克服するために、まず表面酸化を防ぐために数ナノメートルのアルミニウム層で試料表面を覆った鉄の多結晶薄膜試料を、ユーリッヒ研究所のグループが作製しまし

た。そして、ウプサラ大学の Jan Rusz 博士らによる収束電子回折条件での EMCD 信号強度分布の理論計算結果を基に、武藤教授らが、名古屋大学未来材料・システム研究所超高压電子顕微鏡施設に設置されている収差補正走査透過分析電子顕微鏡<sup>\*10</sup>を利用して、原子サイズに絞った電子を試料上で走査することによって、原子面毎に多数の点から測定データを取得し、更に最先端の情報統計処理を適用することによって、ノイズに対する信号強度比を格段に改善させこれまでの困難を克服しました。従来、検出器配置を変えた二回の測定の差スペクトルを採る必要があったことに対し、本手法では、一つの実験配置での一回の電子走査で正負のヘリシティ<sup>\*11</sup>をもった信号を取得することができることも大きな利点です。

### 【成果の意義】

本成果によって、磁性の起源となる基本的物理量を、原子面分解能で元素選択的に測定する道がようやく拓かれました。例えば、微細組織制御によって高い保持力を実現している永久磁石材料において、実際にどのような組織（結晶粒界、析出物など）が最も効果的に磁性を発現しているかを測定する効果的な手法を与えることとなります。また、サブミクロンサイズまでダウンサイジングが行われている磁気記録媒体のビットパターンの磁気モーメント分布測定、さらに、遷移金属をドープした酸化物透明強磁性体の磁性発現機構の解明など基礎から応用まで様々な新しい展開が期待されます。

さらに特殊な専用装置や改造を用いることなく、単純化された実験配置によって遂行可能な本手法を公開することで、世界中の研究者が様々なタイプの磁性体に応用測定をする道を拓いた点においても、この分野の発展を加速する一つのマイルストーンとなります。

ここで紹介した研究は、文部科学省科学研究費補助金・新学術領域研究（課題番号 25106004）、同基盤研究 A（課題番号 26249096）、同挑戦的萌芽研究（課題番号 15K14121）、日本スウェーデン二国間交流事業およびスウェーデン政府の国際共同研究・高等教育基金（STINT）の支援を受けました。

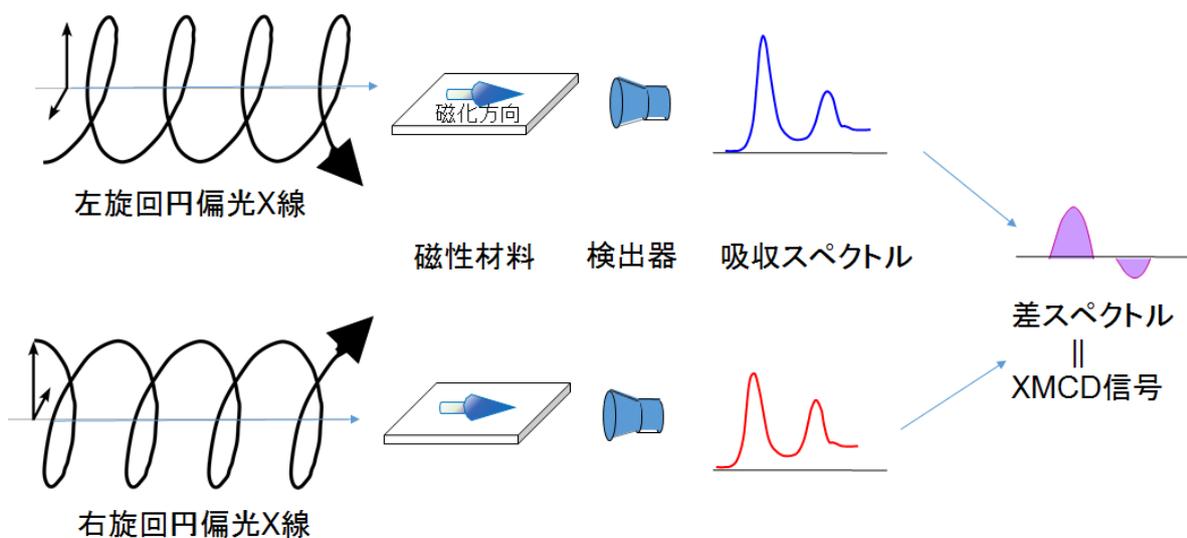


図1 X線磁気円二色性（XMCD）の測定原理

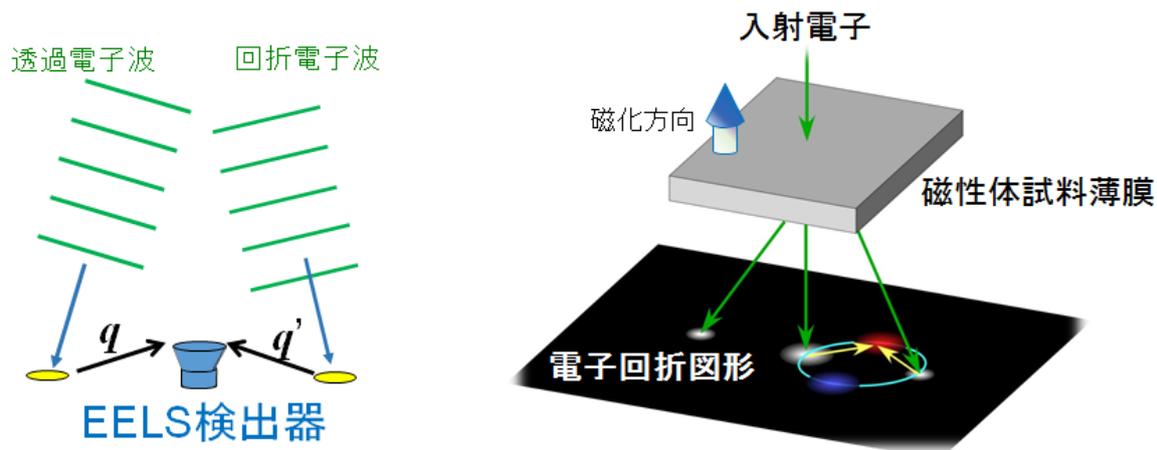


図 2 従来型電子磁気円二色性の実験配置図。左図に示すように二種類の散乱電子  $q$ 、 $q'$  を検出器位置で干渉させる。具体的には右図に示すように、電子回折面で赤と青の二種類の位置で EELS スペクトルを測定し二つの差をとる。

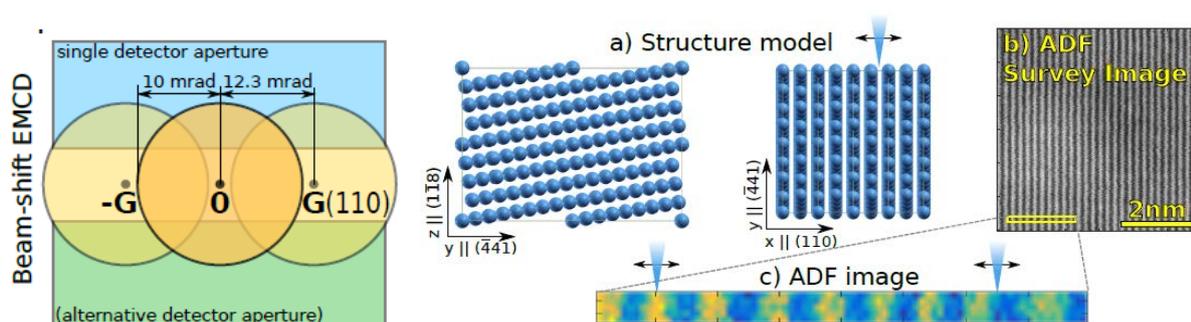


図 3 本研究における測定配置図。試料上をナノ電子ビームで走査し、異なる結晶粒から順次スペクトルを収集すると、データキューブと呼ばれるデータセットが得られる。これを統計処理することによって最終的に右上のような信号／ノイズ比の良好なスペクトルと EMCD 信号が得られる。

### 【用語説明】

#### \*1 磁気モーメント

磁石の強さを表す量で、磁石の特性である方向を表現するためにベクトルで表される。原子の磁気モーメントは、原子中に存在する電子のスピン角運動量（電子の自転運動）と軌道角運動量（電子の軌道運動）の和によって表される。

#### \*2 走査透過電子顕微鏡

電子顕微鏡は、電子線を用いて試料の拡大像を観察する装置で、一般に透過型電子顕微鏡（TEM：Transmission Electron Microscope）と走査型電子顕微鏡（SEM：Scanning Electron Microscope）に分けられる。両者の違いは、透過型電子顕微鏡では、厚さ 0.1 ミクロン以下に

薄切した試料に電子線を当て、試料を透過した電子により像を得て内部構造を観察するのに対して、走査型電子顕微鏡では試料面上を電子線で走査し、そこから得られる二次電子や、反射電子を用いて表面構造を観察する点にある。これらに対して走査透過電子顕微鏡（STEM: Scanning Transmission Electron Microscope）は、SEMと同様に細く絞った電子線によって試料上を走査するが、TEMと同様に薄片試料を透過した電子を用いて結像、分析を行う装置である。現在1オングストローム（0.1ナノメートル）以下まで電子線サイズを絞ることができ、原子レベルの空間分解能を持つ。

### \*3 電子エネルギー損失分光

電子が薄片試料を透過する際に、原子との相互作用により失うエネルギーを測定することによって、物質の構成元素や電子構造を分析する手法。EELS（Electron Energy-Loss Spectroscopy）と呼ばれる。

### \*4 量子線

電子、光（レーザーなど）、X線、ガンマ線、イオンビームなどの総称。物質の性質を測定するために物質に照射する放射線。

### \*5 電子遷移

物質が、エネルギーを吸収あるいは放出するときに伴う、物質中の電子の状態の変化。

### \*6 電子スピン

電子の持つ固有の性質で、上向きと下向きの二つの状態で表される。電子の自転運動のイメージで理解されており、物質の磁性の主な起源である

### \*7 電子磁気円二色性（EMCD）

次項で解説するXMCDに対して、電子を磁性体に入射することで、観測される電子エネルギー損失スペクトルに現れる二色性信号。XMCDと等価な情報を与える。

### \*8 X線磁気円二色性（XMCD）

磁性体の左円偏光と右円偏光X線に対する吸収係数の差として観測される。XMCDスペクトルを解析することによって、元素ごとのスピン磁気角運動量および軌道磁気角運動量を定量的に決定することができる。

### \*9 電子螺旋波

進行方向に対して、電子の位相が回転するように変化する電子の波。

### \*10 収差補正走査透過分析電子顕微鏡

電子顕微鏡の分解能を決める因子の一つとして、対物レンズの不完全性によって像がぼけることが挙げられる。このレンズの不完全性を表す尺度を「収差」と呼び、主として五種類ある収差の内、電子顕微鏡の電磁レンズで特徴的な球面収差を小さくすることが課題であった。ド

イツの Rose 教授及び Heider 教授らによって開発された球面収差補正技術により、対物レンズのみならず、電子線を小さく絞る集束レンズへの搭載が進み、原子サイズ以下にまで電子を小さく絞ることが可能となった。

\*11 ヘリシティー

一般には、素粒子におけるスピンの回転方向を指し、右旋回を+、左旋回を-にとる。この場合は、XMCD 測定の内偏光入射 X 線の偏光方向による、±の信号と等価な EMCD 信号の符号のことを指している。

【論文名】

“Magnetic measurements with atomic-plane resolution”

著者 : Ján Ruzs, Shunsuke Muto, Jakob Spiegelberg, Roman Adam, Kazuyoshi Tatsumi,  
Daniel E. Bürgler, Peter M. Oppeneer & Claus M. Schneider

発表雑誌 : Nature Communications 7 (2016) Article number

DOI: 10.1038/ncomms12672

参考文献

[1] Hebert, C. & Schattschneider, P. A proposal for dichroic experiments in the electron microscope. *Ultramicroscopy* 96, 463-468 (2003).

[2] Schattschneider, P., Rubino, S., Hébert, C., Ruzs, J., Kunes, J., Novák, P., Carlino, E., Fabrizioli, M., Panaccione, G. & Rossi, G. Detection of magnetic circular dichroism using a transmission electron microscope. *Nature* 441, 486-488 (2006).