小角電子回折を用いた磁性体の 磁場応答の観測

1. はじめに

磁性は結晶中の磁性元素(遷移金属元素,希土類元素等)の 電子スピンが誘発する量子現象であり,物性物理,固体物理 学の分野において活発に研究されている.磁性体が社会に与 える影響は大きく,古くはフェライト永久磁石によるインダ クダンスやモーターへの利用を始めとして磁気記録媒体等に 用いられ,日常生活に不可欠な材料となっている.磁気的な 物性は,磁性体内部の磁区構造に影響を受けている場合が多 い.それゆえ,磁性体内部の磁区構造やその外場による応答 を解明することは,物性物理学の理解だけでなく応用の観点 からも重要である⁽¹⁾.

磁区構造を観察する手法としては、磁気光学効果(ファラ デー効果,カー効果)を利用した光学顕微鏡やX線磁気円二 色性,スピン偏極走査電子顕微鏡,透過電子顕微鏡などがあ る.透過電子顕微鏡におけるローレンツ顕微鏡法は,他の手 法に比べて高い空間分解能を有しているだけでなく,温度・ 磁場・応力などの環境を変化させて磁区構造を観察すること が可能である.

ローレンツ顕微鏡法における磁区構造観察手法⁽²⁾として, フレネル法,フーコー法⁽³⁾,電子線ホログラフィー⁽⁴⁾,微分 位相コントラスト法⁽⁵⁾,小角電子回折などが用いられてい る.フレネル法は,フォーカスをインフォーカスからずらす ことによって磁壁を可視化することができ,簡便であること から透過電子顕微鏡観察においてよく利用されている.しか し,フレネル法では,像の明暗のコントラストの解釈が問題 になる場合がある.そこで,磁区構造の解析では,フレネル 像に加えて磁気偏向スポットや磁区に由来する回折スポット を観測,解析することが重要である.一般的に磁場による電 子線の偏向角は小さく,飽和磁束密度が1.5 T の磁性体にお

中島 宏*

いて,加速電圧 200 kV, 試料厚さ 50 nm の場合の偏向角は 4.5×10⁻⁵ rad である.そのため,このような小さな偏向角 を有するスポットを観測するためには,長距離のカメラ長 (試料面から検出器までの距離)を利用する小角電子回折が必 要となる⁽⁶⁾⁻⁽⁸⁾.小角電子回折では,解析スポットから磁区 構造に関する知見が得られるだけでなく,スポットを絞りで 選択することで,そのスポットを生じさせている領域を実空 間で可視化できる利点がある(フーコー法)⁽⁹⁾.

筆者らのグループでは、小角電子回折を取得できる電子光 学系を構築し、磁性体の観察に応用してきた⁽¹⁰⁾⁻⁽¹³⁾.本稿 では、小角電子回折とブラッグ反射の両方が取得できるよう に構築した光学系とそれを用いた磁区構造及び磁区の磁場応 答を観測した結果について紹介する⁽¹⁴⁾.

2. 電子光学系

図1は対物レンズをオフにした状態での(a)電子回折と (b)暗視野法の光学系である.本光学系は,対物レンズをオ フにした状態でコンデンサーレンズと対物ミニレンズによっ て制限視野絞りにクロスオーバー(回折面)を形成している. 小角電子回折では中間レンズ1(上段)を強励磁にすることで 数十~数百mにカメラ長を設定している.一方,ブラッグ 反射を観測する場合は,中間レンズ1の電流値を下げてカ メラ長を数十cmに設定する.また,これにより中間レンズ 1下の固定絞りにブラッグ反射が遮断されることを防いでい る.本光学系では中間レンズ2(中段)と3(下段)によりカメ ラ長の制御が可能であり,制限視野絞りでブラッグ反射(磁 気偏向)スポットを選択することで暗視野像(フーコー像)が 得られる.また,対物レンズを弱励磁することで試料に光軸 方向の磁場を印加することができる.

本光学系の一例を次に示す.図1(c)は、上記の光学系を

^{*} 九州大学大学院工学研究院;学術研究員(〒819-0395 福岡市西区元岡744) Magnetic Domains and Their Magnetic – field Response Observed Using Small-angle Electron Diffraction Optics; Hiroshi Nakajima (Department of Applied Quantum Physics and Nuclear Engineering, Kyushu University, Fukuoka) Keywords: *magnetic materials, transmission electron microscopy, small-angle electron diffraction, phase transition, magnetic domains* 2019年12月16日受理[doi:10.2320/materia.59.207]



図1 対物レンズをオフにした状態での(a)電子回折と(b)暗視 野法の光学系.(c)中間レンズに対するカメラ長.*I*₁, *I*₂, *I*₃は 中間レンズ1(上段),2(中段),3(下段)の電流値.(オンライン カラー)

透過電子顕微鏡(JEM-2010)で構築した時の,中間レンズ2 のレンズ電流(励磁電流)値 I_2 に対するカメラ長の変化を示 したグラフである.長距離のカメラ長(70 m~320 m)を用い る場合は中間レンズ1の電流 I_1 は強励磁(5.0 A)で使用され る.一方,ブラッグ反射を観測する数十 cm のカメラ長では I_1 は長距離のカメラ長の場合よりも弱励磁(2.3 A)で使用さ れる.中間レンズ2の電流を上げた場合,クロスオーバー を制限視野絞り位置からずらさないために中間レンズ3の 電流は増加させる.それと同時にカメラ長は4.5 m から 0.8 m まで制御することが可能である.

3. 磁区構造観察結果

上記の光学系を用いて M 型へキサフェライト (BaFe_{10.35} Sc_{1.6}Mg_{0.05}O₁₉)の観察を行った. 図2は c 面における (a) 220 反射を用いた暗視野像と(b)電子回折図形である. 暗視野像 では磁区構造も同時に観察するためにデフォーカスを与えて いる. このような像では,磁区構造と結晶ドメインに相関が ある場合,その相関を観察することができる. (a)では,結



図2 M型へキサフェライトのc面における(a)暗視野像(挿 図は拡大図)(b)電子回折図形.(b)における矢頭は暗視野像(a) に用いた反射スポット.(b)におけるカメラ長は1m.(b)にお ける挿図は,透過波の小角電子回折(スケールバー10µrad, カメラ長 320 m).矢印は周期スポットを示す.

晶の励起があっている領域が明るく,真空と結晶の励起が合っていない領域が暗く可視化されている.そして,結晶の歪とは関係なくストライプ磁壁が存在していることが観察されている.通常の電子光学系では対物レンズを使用し対物絞りで回折スポットを選択する必要があるため,磁区構造と結晶ドメインの相関像を取得することが出来ない.また,この領域から取得した小角電子回折図形には,磁区の周期(360 m)に由来したスポットの周りに直線状のストリークが存在し,磁壁がブロッホ磁壁であることが確認できる.

本光学系を用いて,超格子反射の外部磁場応答を観測する 実験を行った.図3は,Y型へキサフェライト($Ba_{0.5}Sr_{1.5}$ $Zn_2Fe_{12}O_{22}$)における 00L 反射の回折図形の磁場依存性であ る.外部磁場を印加していない場合(0 mT),図3(b)のよう に(0,0,3 δ)で表される不整合超格子反射 δ ~0.23 が存在し ている.本物質におけるこの超格子反射は,プロパー型のら せん構造(図3(e))に由来する⁽¹⁵⁾.その状態から磁場を印加 すると110 mT では図3(c)のように不非整合超格子反射と ともに(0,0,1.5)で記述される整合反射が観測されている. さらに,磁場を増大させると185 mT では(0,0,1.5)だけが 観測され,磁場誘起相転移が起こっていることがわかる.な お,(0,0,1.5)超格子反射は縦円錐型らせん磁性(図3(e))で あり,この相では強誘電性が生じることが報告されてい



図3 (a) Y型へキサフェライト ($Ba_{0.5}Sr_{1.5}Zn_2Fe_{12}O_{22}$)における 00L 反射の電子回折図形.下部は(b)0 mT, (c)110 mT, (d) 185 mT における拡大図.0 mT では青枠で囲った領域を拡大し超格子反射強度を上げるためにコントラストを調整している.温度は 100 K.青と赤の矢頭はそれぞれ不整合反射(0,0,3 δ)および整合反射(0,0,1.5)を示す.(e) 波数(0,0,3 δ)と(0,0,1.5)における磁気構造の模式図.L 及び S は大きさの異なる2 つの磁気モーメントである.黒破線は結晶構造の単位胞,赤破線は磁気構造の単位胞.(f) 100 K でのらせん波数の磁場依存性.昇磁過程で測定.(tンラインカラー)

る(16).

図 3(f)は、様々な外部磁場下において測定されたらせん 波数の磁場依存性である. らせんの波数 δ は0.23から磁場の 増大とともに0.25に変化している. 波数が0.25になるととも に0.5で表される(0,0,1.5)反射が出現している. 不整合反射 と(0,0,1.5)反射が 80~120 mT の間で共存しているが、こ れは本相転移が1次相転移であるためと考えられる. この ようならせん磁性の波数の磁場依存性は先行研究⁽¹⁷⁾でも観 測されており、本光学系を用いて外部磁場を制御して電子回 折を観測できていることがわかる.

本光学系によって、同一領域で暗視野像とフーコー像が取 得できることを示すために Ni₂MnGa の磁区観察を行った (図4).フレネル像では明線と暗線が存在し磁壁が形成され ていることがわかる.図4(b)の挿図に示すように、この領 域から取得した電子回折図形はブラッグ反射スポットが分裂 している.分裂したスポットの1つを用いた暗視野像では 図4(b)のように帯状に明暗が存在している.これは強磁性 マルテンサイト Ni₂MnGa で見られる双晶ドメイン(バリア ント)であり、強弾性の起源であると考えられている.100 mのカメラ長を用いて透過スポットを拡大したところ4つ



図4 Ni₂MnGa における(a) フレネル像(アンダーフォーカス) (b)暗視野像と電子回折図形(スケールバー10 mrad,カメラ長 1 m). 矢頭は暗視野に用いた回折スポット.(c) フーコー像と 小角電子偏向パターン(スケールバー50 µrad,カメラ長100 m).フーコー像に用いた偏向スポットは右側の2つ矢頭で示 されている.(オンラインカラー)

に分裂した磁気偏向が観測された. つまり, この領域におい て90°磁壁と180°磁壁を形成していることがわかる.また, 分裂の幅は,大よそ 3.5×10^{-5} rad であり,磁気偏向角 β = $e\lambda Bt/h$ により試料内部の磁束密度Bは, 0.72 T と見積もら れる.ここで, e, λ, h はそれぞれ電気素量,電子線の波 長,プランク定数であり,試料厚さtは80 nm と仮定し た.図4(c)挿図に示した右側2つのスポットを絞りで選択 したフーコー像では,2つの磁化方向を持つドメインが可視 化された.暗視野像とフーコー像を比較すると180°磁壁は 同一バリアント内に形成されるが,90°磁壁は異なるバリア ント間で形成されている.このように本光学系では同一視野 で暗視野像と電子回折図形およびフーコー像と小角電子回折 図形が取得できる.そして対物レンズをオフにしたまま磁区 構造を壊すことなく暗視野法が可能である.

最後に、磁場中での小角電子回折の応用例として FeGe に おけるスキルミオン^{(18) (19)}の観察結果を示す.図5(a)は260 Kにおいて磁場を印加した状態でスキルミオンを形成⁽²⁰⁾さ せたのち、温度を下げ140 K で観察したスキルミオン格子 のフレネル像である.スキルミオンが6 μ m²以上に亘って 存在しておりスキルミオンが長距離の秩序を有していること がわかる.図5(b)はこの領域から取得した小角電子回折図 形である.磁気回折スポットの位置は3.9×10⁻⁵ rad であ り、(65 nm)⁻¹に相当する.この距離はスキルミオンの格子 間隔 $d = \sqrt{3} a_{sk}/2 \sim 65$ nm に対応しており、観測されている



図5 140 K, 88 mT におけるスキルミオンの(a)フレネル像, (b)小角電子回折図形.カメラ長は 95 m.

スポットが周期的な磁気構造に由来していることが確認でき る. ここで a_{sk}~76 nm は 2 つのスキルミオン間の距離であ る. 260 K では1次の回折スポットしか観測されていなかっ たのに対し⁽²⁰⁾,図5(b)では、1次反射だけでなく高次反射 が観測されている.回折スポットの強度は、試料内部の磁化 (磁気モーメント)の大きさに比例するため、この結果は低温 でスキルミオンを構成している磁気モーメントが増大してい ることを示唆している. 低温での磁気モーメントの増大は実 際に電子線ホログラフィー実験でも確認されている⁽²¹⁾.

おわりに 4

本稿では、小角電子回折とともにブラッグ反射が観測可能 な電子光学系とそれを用いた磁区構造の観察、磁場応答の観 測結果について紹介した.本光学系による小角電子回折は, 装置の改良をする必要がなく、レンズ電流の設定をするだけ で既存の透過電子顕微鏡において利用でき、従来の手法では 難しかった逆空間での磁区構造の解析を可能にする.小角電 子回折は、小角中性子(X線)散乱と同様の解析を可能にす ることが示されており、磁性体のみならず合金、ポリマーや ナノ粒子の解析にも適用できる(22)-(24).また最近では、本 手法は入射電子線を周回照射して小角電子回折を行うホロコ ーンフーコー法へと発展している⁽²⁵⁾.今後,本手法を用い

て様々な磁性体の磁区構造及び磁場応答の解明がなされてい くと期待できる.

本稿で紹介した研究は、大阪府立大学森茂生教授、理化学 研究所原田研博士と共同で遂行されました. ここに深く感謝 の意を表します.本研究は、科学研究費補助金(16H03833, 15K13306)の支援により実施されました.

文 献

- (1) A. Tonomura: Electron Holography, Springer, (1999).
- (2) J. N. Chapman: J. Phys. D. Appl. Phys., 17(1984), 623-647.
- (3) 原田 研:顕微鏡, 50(2015), 118-125.
- (4) E. Völkl, L. F. Allard and D. C. Joy: Introduction to Electron Holography, Springer Science & Business Media, (2013).
- (5) 柴田直哉:まてりあ, 58(2019), 433-439.
- (6) M. J. Goringe and J. P. Jakubovics: Philos. Mag., 15(1967), 393-403.
- (7) R. H. Wade: Phys. Status Solidi, 19(1967), 847-854.
- (8) Y. Togawa: Microscopy, 62(2013), S75-S86.
- (9) Y. Taniguchi, H. Matsumoto and K. Harada: Appl. Phys. Lett., **101**(2012), 93101.
- (10) H. Nakajima, A. Kotani, K. Harada, Y. Ishii and S. Mori: Microscopy, 65 (2016), 473-478.
- (11) A. Kotani, H. Nakajima, K. Harada, Y. Ishii and S. Mori: Phys. Rev. B, 94(2016), 024407.
- (12) H. Nakajima, A. Kotani, K. Harada and S. Mori: Jpn. J. Appl. Phys., 58(2019), 55006.
- (13) 中島 宏, 小谷厚博, 原田 研, 森 茂生: 顕微鏡, 52 (2017), 134-138.
- (14) H. Nakajima, A. Kotani, K. Harada and S. Mori: Microscopy, **67**(2018), 207-213.
- (15) T. Kimura: Annu. Rev. Condens. Matter Phys., 3 (2012), 93-110.
- (16) T. Kimura, G. Lawes and A. P. Ramirez: Phys. Rev. Lett., 94 (2005), 137201.
- (17) T. Asaka, X. Z. Yu, Y. Hiraoka, K. Kimoto, T. Hirayama, T. Kimura and Y. Matsui: Phys. Rev. B, 83(2011), 130401.
- (18) X. Z. Yu, N. Kanazawa, Y. Onose, K. Kimoto, W. Z. Zhang, S. Ishiwata, Y. Matsui and Y. Tokura: Nat. Mater., 10(2011), 106 - 109.
- (19) N. Nagaosa and Y. Tokura: Nat. Nanotechnol., 8(2013), 899-911.
- (20) H. Nakajima, A. Kotani, M. Mochizuki, K. Harada and S. Mori: Appl. Phys. Lett., 111 (2017), 192401.
- (21) K. Shibata, A. Kovacs, N. S. Kiselev, N. Kanazawa, R. E. Dunin-Borkowski and Y. Tokura: Phys. Rev. Lett., 118(2017), 87202
- (22) A. G. Fitzgerald: Phys. Status Solidi, 20(1973), 351-357.
- (23) R. W. Carpenter, J. Bentley and E. A. Kenik: J. Appl. Crystallogr., 11(1978), 564-568.
- (24) G. S. Y. Yeh and P. H. Geil: J. Mater. Sci., 2(1967), 457-469.
- (25) K. Harada, A. Kawaguchi, A. Kotani, Y. Fujibayashi, K. Shimada and S. Mori: Appl. Phys. Express, 12(2019), 42003.

課程修了

課程修了

員-現職



中島 宏

◎透過電子顕微鏡を用いて物性現象を観察・解明する 研究に従事

大阪府立大学大学院工学研究科博士後期

^{*****}