

ローレンツ顕微鏡法と小角電子回折

Lorentz Microscopy and Small-Angle Electron Diffraction

中島 宏^a, 小谷 厚博^a, 原田 研^{a, b}, 森 茂生^a
Hiroshi Nakajima, Atsuhiko Kotani, Ken Harada and Shigeo Mori

^a大阪府立大学大学院工学研究科

^b理化学研究所

要旨 小角電子回折とは、透過型電子顕微鏡を用いて数十 m 以上のカメラ長を得ることで、 $10^{-4} \sim 10^{-7}$ rad の微小な偏向角の回折（偏向）スポットを観測する手法であり、結晶固体中の長周期構造の空間変調や磁化分布等を解析することができる。最近我々は、観察試料に制御された外部磁場を印加した状態で、Foucault 法及び小角電子回折が可能な電子光学系を構築した。本電子光学系は、対物ミニレンズ電流を制御することで、照射系と結像系を独立に制御できる特徴をもつ。また、ナノからマイクロサイズまでの構造的微細構造（格子欠陥や双晶構造など）と磁氣的微細構造に関する実空間情報を同一領域から得ることができ、多角的に結晶内部の磁気状態を解析することができる。本電子光学系を $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ の強磁性相の磁気ドメイン構造解析や M 型ヘキサフェライトの磁気バブルの形成過程のその場観察に適用したので紹介する。

キーワード：Lorentz 顕微鏡法、小角電子回折、磁区構造、その場観察

1. はじめに

近年結晶固体が示す構造と機能・物性との関係を明らかにするためには、走査透過電子顕微鏡観察や粉末 X 線回折実験による原子レベルでの構造解析に加えて、数 μm スケールでのよりマクロな高次構造の解明が重要になってきている¹⁾。回折・散乱現象を用いたマクロ構造の解析・評価としては、小角 X 線（中性子）散乱が高分子材料分野において広く用いられており、1 nm から数 μm スケールでの構造パラメータ（大きさ、形状、相関長）を求めることが出来る²⁾。一方、小角電子回折（Small-Angle Electron Diffraction (SmAED)）は Maher と Weitsch によって 1961 年に提案され、1960～1970 年代にかけて、ラテックス構造、金属薄膜、ポリマーなどの巨視的なサイズ評価に積極的に応用された^{3～5)}。近年では超伝導磁束量子やカイラルらせん磁気秩序を示す CrNb_3S_6 などのらせん磁性体の電磁場解析にも使用されている^{6,7)}。最近では、実空間観察手法である Lorentz 顕微鏡法と逆空間での情報を得ることが出来る小角電子回折を併用することにより、磁性材料での 1 nm から数 μm に及ぶ空間スケールでの磁氣的微細構造やその形成過程を調べることに成功している⁸⁾。

Lorentz 顕微鏡法 (Lorentz microscopy) は、透過型電子顕微鏡を用いた磁性体内部の磁化の空間分布や磁区構造などの磁

氣的微細構造を実空間でイメージングすることが出来る実空間観察手法である^{9～11)}。本手法は試料内部に磁場が存在する場合、入射電子線は Lorentz 力を受けて偏向されるため、この偏向をイメージングすることを特徴としている。Lorentz 顕微鏡を用いた実空間観察手法である Fresnel 法と Foucault 法については、これまでに数多くの研究が行われてきている^{9～11)}。Lorentz 顕微鏡法のほかに、実空間での磁気イメージング法としては、干渉を利用した電子線の偏向角度分布を位相分布として観測する電子線ホログラフィー¹²⁾や走査透過型電子顕微鏡を用いた微分位相コントラスト法 (DPC 法)^{13,14)} などがある。これらの実空間観察手法を用いて、強磁性マルテンサイト材料やマンガ氧化物などの強相関電子材料での磁気ドメイン、Co 薄膜材料でのバブル磁区、単磁区微粒子での磁化分布、らせん磁性体での磁気スキルミオンやカイラルらせん磁気秩序の実空間観察が行われている^{6,15～17)}。

一方、入射電子線が磁性体内部の磁化の空間分布や微細磁気構造によって偏向されたり、回折されたりすると、逆空間において偏向/回折スポットとして観測できる。小角電子回折では、数十 m 以上の長距離のカメラ長を用いて、微小な偏向角を有する回折スポットを観測することができる。回折スポットを選択し、実空間で磁気イメージングする Foucault 法を用いることにより、小角電子回折スポットを生じさせている領域を実空間で可視化することができる。しかしながら、Foucault 法は逆空間に角度制限絞（通常は対物絞）を用いて、回折（偏向）スポットを選択する必要があるため、電子光学系への制約が多くある。最近、照射光学系を結像に利

〒599-8531 大阪府堺市中区学園町 1-1
TEL: 072-254-9318; FAX: 072-254-9318
E-mail: mori@mtr.osakafu-u.ac.jp
2017 年 8 月 30 日受付, 2017 年 11 月 2 日受理

用した Lens-less Foucault 法が実現されたが、観察試料への照射電子線量の制御には制約がある¹⁸⁾。

本稿では、磁性体内部の磁化の空間分布や磁気ドメイン構造などの磁氣的微細構造を実空間イメージングできる Fresnel 法および Foucault 法に加えて、逆空間において回折/偏向スポットを観測する小角電子回折を行うことができる電子光学系について報告する。また、本電子光学系を用いて行った外部磁場の印加によるマンガン酸化物の強磁性相での磁気ドメイン構造の磁場変化および M 型ヘキサフェライトにおける磁気バブルの形成過程のその場観察について報告する¹⁹⁻²¹⁾。

2. 小角電子回折

透過型電子顕微鏡を用いて、磁性体内部の磁化の空間分布や磁気ドメイン構造などの磁氣的微細構造について、実空間イメージングを行う Lorentz 顕微鏡法に関しては、本誌等において既に解説が掲載されているので参照されたい⁶⁾。ここでは、小角電子回折について説明する。小角電子回折とは、散乱角が 10^{-4} rad 以下の散乱・回折電子（磁気偏向、長周期回折スポット）を観察することにより、1 nm ~ 数 μm スケールの構造情報を得る手法である。このため小角電子回折を観察するためには、数十 m 以上の長距離のカメラ長が必要となる。磁気ドメイン構造を有する結晶性試料に、平行度の高い電子線を照射すると、結晶周期に由来する Bragg 回折とともに、小角回折スポットが逆空間に形成される。Bragg 回折は一般的に $2\theta = 10^{-2} \sim 10^{-3}$ rad の偏向角を有しているのに対し、磁気偏向は $\theta = 10^{-4} \sim 10^{-6}$ rad の偏向角であるため、小角回折スポットを観測するためには、数十 m 以上のカメラ長（試料から検出器までのレンズにより伸ばされた有効距離）が要求される。さらに、磁気偏向角 $\theta = 10^{-4} \sim 10^{-6}$ rad を記録するためには、入射電子線の開き角には 10^{-6} rad 以下の高い平行度が必要となる。図 1 は最近我々が構築した小角電子回折および Foucault 法の電子光学系である。本電子光学系では、照射電子線の開き角を 10^{-5} rad 以下とするために、コンデンサーレンズは強励磁で用いた。また対物レンズの電流値はゼロにしてあるが、弱励磁することにより試料に光軸方向に平行な磁場を印加することが可能である。対物ミニレンズは試料上方のクロスオーバーが制限視野絞りの面に形成されるように調整する。図 1 (a) に示す小角電子回折では、中間レンズ 1 は制限視野絞りにフォーカスが合わせられている。結像レンズは第 2 及び第 3 中間レンズと投影レンズで構成され、中間レンズによりカメラ長を制御することができる。図 1 (b) に示す Foucault 法では、照射系は小角電子回折と共通であるが、第 1 中間レンズを弱励磁にして、観察試料にフォーカスを合わせることで実像を得ることが出来る。また特定の磁気偏向スポットを制限視野絞りで選択することで Foucault 像を得ることができる。

本電子光学系を加速電圧 200 kV の透過型電子顕微鏡 (JEM2010) に構築し、500 nm のカーボン製の回折格子で評価した。図 2 (a) は回折格子の実像であり、図 2 (b) は回

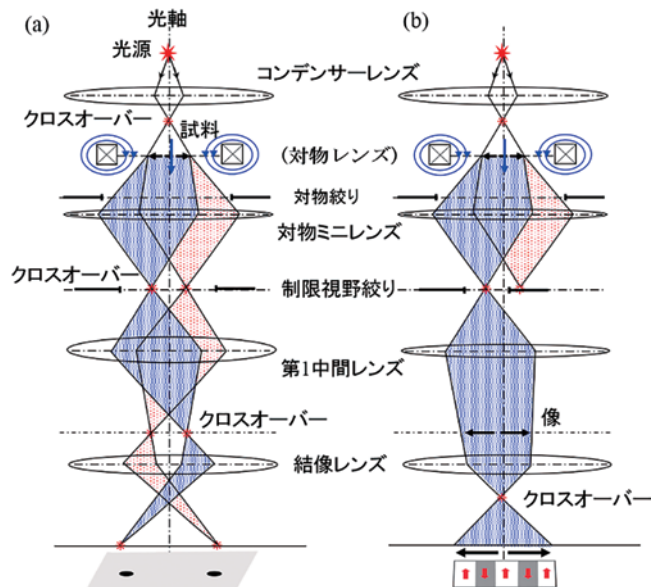


図 1 (a) 小角電子回折 (b) Foucault 法の電子光学系

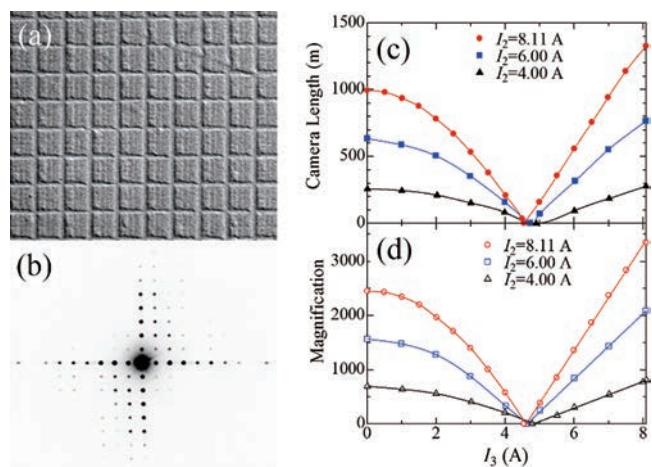


図 2 (a) 500 nm の回折格子の実像。(b) その小角電子回折図形（記録時のカメラ長；360 m）。(c) カメラ長の中間レンズの電流値 (I_3) 依存性。(d) 倍率の中間レンズの電流値 (I_3) 依存性。

折格子から得られた小角電子回折図形である。回折スポット間隔は $(500 \text{ nm})^{-1}$ に対応するため、約 5.0×10^{-6} rad の偏向角である。本研究では熱電子 LaB₆ フィラメントを用いたが、本電子光学系において、明瞭な 500 nm の回折格子の周期に対応する小角回折スポットが観測可能であることわかる。小角電子回折図形では、強度も含めて反転対称性のある図形になっている。また、右上と左下の領域は右下と左上の領域に比べ高次反射の強度が強く出ている。実像では格子の右下は暗く、左上は比較的明るい陰影を持つ像となっている。これはカーボン膜に斜め方向から Pt や Au などの金属を蒸着 (Shadowing) しているためである。小角電子回折図形では、このような対称性の低下を反映し、強度分布が 4 回対称ではなく、2 回対称になっていると考えられる。図 2 (c) と 2 (d)

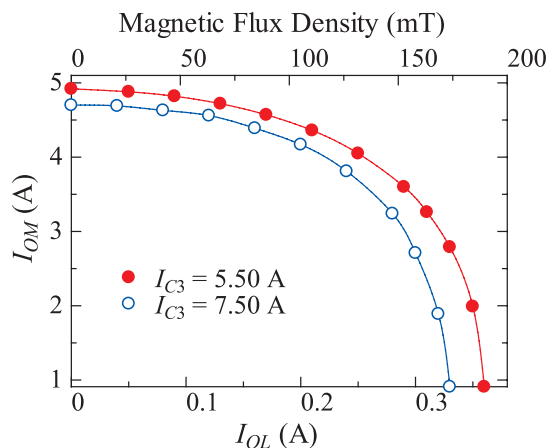


図3 対物レンズの電流値 (I_{OL}) と対物ミニレンズの電流値 (I_{OM}) の関係。ここで、コンデンサーレンズの電流値 (I_{C3}) を 5.50 と 7.50 A に固定した。

に、カメラ長 (Camera length) および倍率 (Magnification) の中間レンズの電流値 (I_3) 依存性を示す。ここで第2中間レンズの電流値 (I_2) を 4.00, 6.00 および 8.11 A に固定した。 I_3 値を固定し、 I_2 値を 4.00 A から 8.11 A に上昇させるとカメラ長は単調増加し、一方 I_2 値を固定し、 I_3 値をゼロから増加させるとカメラ長は減少するが、約 4.2 A 以上に増加させるとカメラ長は増加する。第2及び第3中間レンズがともに 8.11 A の場合に、カメラ長は約 1300 m となる。

図3に対物レンズに対する対物ミニレンズの電流値の関係を示す。対物レンズを励磁すると、クロスオーバーの位置を制限視野絞り面に合わせ続けるために、対物ミニレンズは弱励磁にする必要がある。対物ミニレンズの電流値の範囲内で対物レンズを励磁できるため、対物レンズは 0 ~ 0.36 A までが制御可能である。対物レンズの電流値と印加される磁場は比例するため、本電子光学系では、約 200 mT まで外部磁束密度が印加可能である。また、同様にコンデンサーレンズの電流値 (I_{C3}) を変化させると、対物ミニレンズの電流値 (I_{OM}) を調整しなければならない。以上のように、本電子光学系では、対物ミニレンズの電流値を制御することにより、制限視野絞り位置にクロスオーバーを固定した状態で、対物レンズ電流値 (外部磁場) とコンデンサーレンズ電流値 (照射面積および入射電子線の平行度) を制御することができる。

3. 磁性材料の磁気微細構造解析

3.1 ペロブスカイト型マンガン酸化物の磁気ドメイン構造と磁場応答

今回構築した電子光学系を用いて、 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (以後、略して LSMO と称する) の磁気ドメイン構造と外部磁場の印加による磁気ドメイン構造の変化を調べた。本物質は、室温で強磁性金属相であり、結晶構造は菱面体構造 (空間群: R-3m) である。また、磁化や抵抗の温度依存性から強磁性転移温度は、 $T_c = 370$ K であることが報告されている²²⁾。

図4(a)および挿入図に、LSMOのFresnel像(アンダー

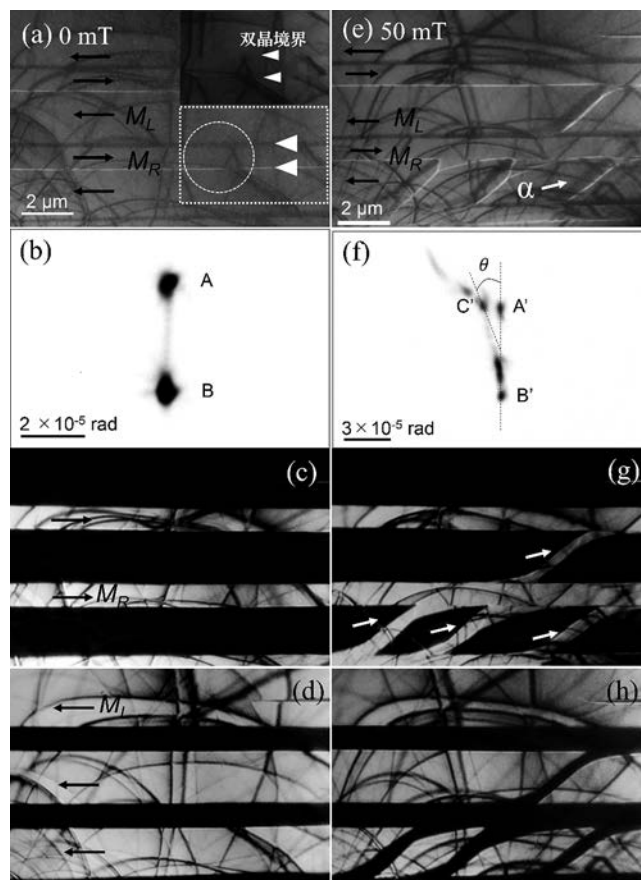


図4 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ の強磁性相の (a) Fresnel 像。(挿入図) 点線の四角領域の明視野像。(b) 小角電子回折図形 (カメラ長 150 m)。 (c)、(d) スポット A 及び B を用いた Foucault 像。50 mT を印加した時の (e) Fresnel 像と (f) 小角電子回折図形。(g) スポット A' と C' を用いた Foucault 像。(h) スポット B' を用いた Foucault 像。(a) における点線の円は小角電子回折図形取得領域を示す。(a)、(c)、(d) 及び (e) 中の矢印は各磁区内の磁化の方向を表す。

フォーカス像) と明視野像を示す。図4(a)には、磁壁による明線暗線が観察される。また、挿入図中に矢印で示す位置に、菱面体構造に起因する双晶境界が存在し、磁壁の位置と一致していることがわかった。結晶の双晶境界と磁壁が一致する現象は、他の磁性材料でも知られており、次のように理解されている。磁気ドメインは静磁エネルギーを下げるために形成されるが、磁壁ではスピンの回転のために、強磁性交換相互作用によるエネルギー利得が抑制される。そのため磁気ドメインを形成するとき、原子の連続的な配列が途切れる双晶境界に磁壁が形成された場合、交換相互作用のエネルギー減少が抑えられ、系全体が安定になると考えられている²³⁾。次に図4(a)で観察された各磁気ドメイン内の磁化モーメントの大きさおよび磁化方向を評価するために、小角電子回折図形を取得した。図4(b)は、カメラ長 150 m で得られた小角電子回折図形で、透過電子線の磁気偏向を示している。180°磁気ドメインに対応してスポットは2つに分裂している。また、分裂したスポット間にストリークが見られ

る。これは、 180° 磁気ドメイン構造の磁壁がブロッホ型であり、磁化が連続的に回転していることを示している。また、スポットの分裂幅 β は試料厚みと試料内部の磁束密度の絶対値に比例し、 $\beta = e\lambda B t/h$ で表される。ここで、 e は電気素量、 λ は電子線の波長、 B は試料面内方向の磁束密度、 t は試料厚さ、 h はプランク定数である。磁気偏向の分裂の半角 $\gamma = 3.0 \times 10^{-5}$ rad より、試料厚さ $t = 100$ nm と仮定すると、試料内の磁束密度は 0.5 T であり、磁気モーメントに換算すると $2.6 \mu_B/\text{Mn}$ となる。この値は、磁気測定から求められている値 $2.5 \mu_B/\text{Mn}$ とほぼ一致している²²⁾。このことから、図 4 (a) で示す磁気ドメイン構造は、ブロッホ磁壁を有する 180° 磁気ドメイン構造であり、各磁気ドメイン内の磁化方向は、図 4 (a) 中において矢印で示す方向 (M_L および M_R) である。次に、スポット A を用いて結像した Foucault 像を図 4 (c) に示す。Foucault 像では、右方向の磁化 M_R を持つドメインのみが明るいコントラストを与えている。一方、スポット B を用いて結像した場合は、図 4 (d) のように、磁気ドメインのコントラストが反転した左方向の磁化 M_L を持つドメインのみが明るいコントラストを与えている。次に、同一視野において 50 mT の外部磁場を印加し、磁気ドメイン構造の磁場応答を調べた。図 4 (e) に示す Fresnel 像において矢印 α で示すように、磁化 M_L を持つ磁気ドメイン内に新たな磁気ドメインが形成された。そこで、新たに形成された磁気ドメイン内での磁化方向や大きさを評価するために、小角電子回折図形を取得した。図 4 (f) に示す小角電子回折図形中には、新たに形成された磁気ドメインによるスポット C' が観察される。スポット C' の角度 θ は 22° であることから、磁化方向が 22° だけ垂直方向から傾いていることがわかる。このことから新たに形成された磁気ドメイン内の磁化方向は、右上方向の磁化を持っていることがわかった。図 4 (g) に、スポット A' および C' を用いて得られた Foucault 像を、図 4 (h) にスポット B' を用いて得られた Foucault 像を示す。図 4 (g) では新たに生じた磁気ドメインは矢印で示すように明るいコントラストとして観察され、一方、図 4 (h) ではコントラストは反転し暗いコントラストとして観察される。さらに、新たに生じた磁気ドメインは、双晶ドメイン境界近傍で湾曲している。このことは、磁壁が双晶ドメイン境界に強くピンニングされていることを示唆している。このように磁気ドメイン構造の可視化、磁化の大きさや磁化方向等を定量的に解析できることが Fresnel 法、Foucault 法及び小角電子回折を用いることの利点である。

3.2 M 型ヘキサフェライトの磁気バブル形成過程の直接観察

ヘキサフェライトは室温、低磁場下において大きな電気磁気効果を示すため、近年盛んに研究されている物質群である。その中でも、Fe の一部を Sc で置換した M 型ヘキサフェライト ($\text{BaFe}_{12-x}\text{Sc}_x\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{19}$: BFSMO) は、強誘電性の起源となる円錐らせん磁性相が室温以上にあることで注目されている²⁴⁾。本物質は、 $[001]$ 軸方向に強い一軸異方性を持つた

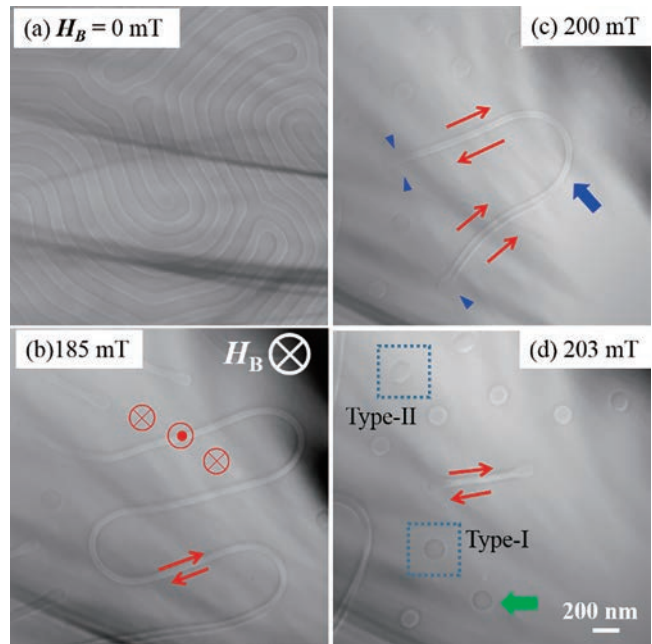


図 5 (a) - (d) (001) 面での BFSMO ($x = 1.6$) の磁気ドメイン構造の磁場応答。(b) - (d) 中の赤矢印はストライプ磁壁内の磁化の面内方向成分を表している。(c) 中の青矢印は Bloch line を示す。

め、 $[001]$ 軸に平行に磁場を印加すると、磁壁構造が渦状に回転する磁気バブルを形成する。また磁気バブルにおいて、磁壁内部で複数回ヘリシティを回転させる Multiple-helicity reversal や転移点近傍で磁壁のヘリシティが動的に変化するといった特異な振る舞いが観測されている²⁵⁾。そのため、Sc ドープ M 型ヘキサフェライトでは、通常の一軸異方性磁性体とは異なる磁気ドメイン構造や磁気バブル形成過程を示すことが期待される。そこで、BFSMO ($x = 1.6$) における磁気ドメイン構造とその磁場応答について調べた。

図 5 は、 0 mT から磁場を 203 mT まで印加した際のストライプ磁壁の変化を表している。図 5 (a) に示す無磁場状態 ($H_B = 0$ T) では、磁壁に対応する箇所にもストライプ状の明暗のコントラストが観察された。後述するように、解析の結果、磁区における磁化は (001) 面に対して垂直に存在し、明暗のストライプ状の磁壁は、Bloch 磁壁であることがわかった。これらの磁気ドメインは静磁エネルギーと結晶磁気異方性エネルギーとの競合によって、その形状が決定される。そのため、図 5 (a) の状態に垂直に磁場を 185 mT 印加すると、図 5 (b) に示すように、磁場方向と平行な磁化を持つドメインが成長した。

さらに 200 mT まで磁場を印加すると、図 5 (c) 中の青矢印の位置に示した位置で磁壁の明暗のコントラストが反転していることが見出された。これは Bloch line と呼ばれるものであり、磁壁の回転方向 (ヘリシティ) が反転していることを示している。

図 6 (a) (b) に Bloch line を含むストライプ磁壁での磁化分布の変化を示す。Bloch line の存在は、図中の赤点線 1

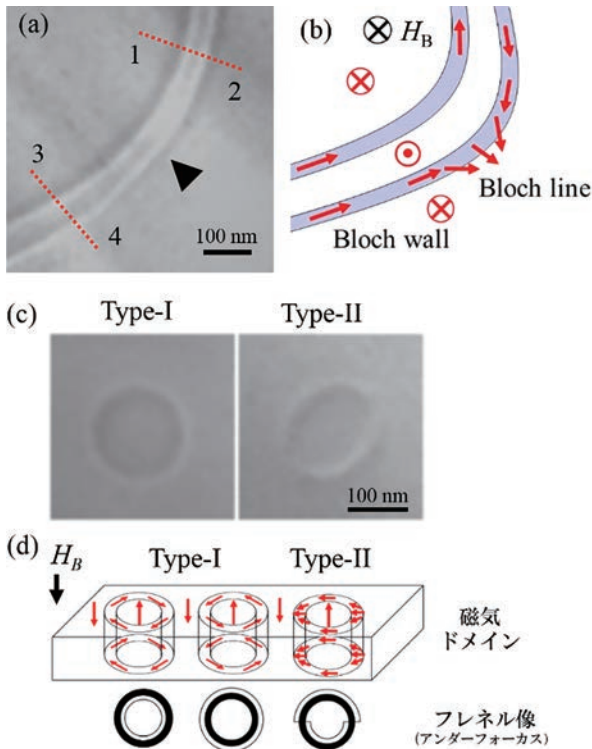


図6 Bloch lineを示す (a) Fresnel 像と (b) 磁化分布を表す模式図. (a) は、図 5 (c) 中の青矢印の位置の拡大図. (c) 図 5 (c) の青枠で示した Type-I と Type-II の磁気バブルの Fresnel 像. (d) Type-I と Type-II の磁気バブルの磁化分布と Fresnel 像の模式図. 赤矢印は磁化方向を表す.

から 2 と 3 から 4 に沿った磁壁の明暗のコントラストの順序が矢頭で示す位置で反転していることから判断できる. さらに、203 mT まで印加磁場の強さを増加させると、Bloch line 付近で磁壁が切断され、緑矢印で示された Type-I の磁気バブルが生じることが観察された. ここで、Type-I の磁気バブルとは、途切れ目のない時計回りもしくは反時計回りの磁気バブルである (図 6 (c), (d) 参照). 一方、Type-II は 2 つの Bloch line で区切られた平行な磁壁で構成される磁気バブルとして定義され、図 5 (d) には Type-I と II の両方の磁気バブルが観察されている. Type-I の磁気バブルのエネルギーが 9.7 erg/cm^2 であり、Type-II の磁気バブルのエネルギーが 17.6 erg/cm^2 であることがモデル計算によって示されており、Bloch line が存在すると 7.9 erg/cm^2 だけエネルギーが増加することが明らかにされている⁵⁾. そのため、Bloch line が消滅すると磁壁のエネルギーが安定化することが期待され、本観察結果は、磁場印加により実際に Bloch line が切断され、磁気バブルが形成されること示している. このように、本研究では磁場印加によるその場観察を行うことにより、BFSMO における磁気バブルの形成過程を明らかにした.

4. まとめ

本稿では、Lorentz 顕微鏡法と小角電子回折を組み合わせることにより、定量的に観察試料内の電磁場解析が可能になることを示した. 特に、対物ミニレンズを利用することによって、汎用型電子顕微鏡で小角電子回折、Foucault 法を実現した. 本電子光学系では、照射光学系と結像系は独立して操作可能であり、対物レンズにより磁場印加が可能である. 今後は、電子線ホログラフィーや位相差顕微鏡法²⁶⁾を併用することにより、より多角的に電磁場情報や位相情報を得ることが期待できる.

謝 辞

本研究は、科学研究費補助金・基盤研究 B (16H03833)、挑戦的萌芽研究 (15K13306) および村田学術振興財団の支援を受けて行われました.

文 献

- 1) Seidel, J. (ed.): Topological Structures in Ferroic Materials, Springer (2015)
- 2) Feigin, L.A. and Svergun, D.I.: Structure Analysis by Small-Angle X-ray and Neutron Scattering, Plenum Press, New York (1987)
- 3) Maher, H. and Weitsch, W.: *Z. Naturforsch.*, **15A**, 1051 (1961)
- 4) Wade, R.H.: *Phys. Stat. Sol.*, **19**, 847 (1967)
- 5) Grundy, P. et al.: *Phys. Status Solidi*, **9**, 79 (1972)
- 6) 原田 研: 顕微鏡, **48**, 169 (2013)
- 7) Togawa, Y. et al.: *Phys. Rev. Lett.*, **108**, 107202 (2012)
- 8) Kotani, A. et al.: *Phys. Rev. B*, **94**, 024407 (2016)
- 9) Hale, M.E. et al.: *J. Appl. Phys.*, **30**, 789 (1959)
- 10) Grundy, P.J. and Tebble, R.S.: *Adv. In Physics*, **17**, 153 (1968)
- 11) Chapman, J.N.: *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **17**, 623 (1984)
- 12) Tonomura, A.: Electron Holography, 2nd ed. Springer, Heidelberg, Germany (1999)
- 13) Chapman, J.N. et al.: *Ultramicroscopy*, **3**, 203 (1978)
- 14) Shibata, N. et al.: *Nature Physics*, **8**, 611 (2012)
- 15) Murakami, Y. et al.: *Nature Nanotech.*, **5**, 37 (2010)
- 16) Xu, Y. et al.: *Nature*, **465**, 901 (2010)
- 17) Tanji, T. et al.: *Phys. Rev. Lett.*, **83**, 1038 (1999)
- 18) Taniguchi, Y. et al.: *Appl. Phys. Lett.*, **101**, 093101 (2012)
- 19) Nakajima, H. et al.: *Surface and Interface Analysis*, **48**, 1166 (2016)
- 20) Nakajima, H. et al.: *Microscopy*, **65**, 473 (2016)
- 21) Nakajima, H. et al.: *Phys. Rev. B*, **94**, 224427 (2016)
- 22) Urushibara, A. et al.: *Phys. Rev. B*, **51**, 14103 (1995)
- 23) Hubert, A. and Schafer, R.: Magnetic domains: the analysis of magnetic microstructures, Springer Science & Business Media (2008)
- 24) Tokunaga, Y. et al.: *Phys. Rev. Lett.*, **105**, 257201 (2010)
- 25) Yu, X.Z. et al.: *Phys. Rev. B*, **93**, 134417 (2016)
- 26) Malac, M. et al.: *Ultramicroscopy*, **118**, 77 (2012)