



## 透過型電子顕微鏡を用いた強磁性金属物質の磁氣的 微細構造解析

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2014-10-29 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 小山, 司 メールアドレス: 所属:
URL	<a href="https://doi.org/10.24729/00000118">https://doi.org/10.24729/00000118</a>

透過型電子顕微鏡を用いた  
強磁性金属物質の磁氣的微細構造解析

大阪府立大学大学院

工学研究科

物質・化学系専攻

博士(工学) 学位論文

小山 司

# 目次

<b>第1章 序論</b>	<b>1</b>
1.1 磁気構造解析手法	1
1.2 透過型電子顕微鏡	2
1.3 強磁性体材料の解析	3
1.3.1 電子と強磁性体試料の磁化との相互作用	3
1.3.2 試料の内部磁化による電子線の偏向	3
1.4 強磁性体薄膜試料観察手法	7
1.4.1 フレネル法による磁気構造解析	7
1.4.2 フーコー法による磁気構造解析	9
1.5 電子線偏向の直接測定	12
1.6 小角電子線散乱	12
1.6.1 小角電子線散乱法の歴史	12
1.6.2 小角電子線散乱法	13
1.6.3 透過型電子顕微鏡の電子線散乱法	13
1.7 研究目的	15
<b>第2章 小角電子線散乱法の光学レンズ条件の設計</b>	<b>17</b>
2.1 緒言	17
2.2 小角電子線散乱法	17
2.2.1 小角電子線散乱法の光学レンズ条件の自主設計	17
2.3 パターン状に蒸着した磁性体薄膜の磁気構造解析	21
2.4 光軸方向に磁場を印加する際の 小角電子線散乱法の光学レンズ系の設計	23
2.4.1 試料位置における光軸方向への試料垂直方向の磁界	23
2.4.2 試料垂直方向の磁界時の光学レンズ条件の設計	24

2.5	結言	25
<b>第3章</b>	<b>カイラルらせん磁性体 CrNb<sub>3</sub>S<sub>6</sub> の磁氣的微細構造解析</b>	<b>26</b>
3.1	緒言	26
3.1.1	カイラリティ	26
3.1.2	カイラルな結晶構造	26
3.1.3	Dzyalonshtinskii-Moriya 相互作用	27
3.1.4	カイラルらせん磁気構造	30
3.1.5	結晶のらせん構造と磁気のらせん磁気構造	31
3.1.6	カイラル磁気構造	31
3.1.7	試料作製方法	31
3.2	カイラルらせん磁性体 CrNb <sub>3</sub> S <sub>6</sub> の磁気秩序構造解析	33
3.2.1	カイラルらせん磁性体 CrNb <sub>3</sub> S <sub>6</sub> の結晶構造	33
3.2.2	カイラルらせん磁性体 CrNb <sub>3</sub> S <sub>6</sub> の磁気構造解析	34
3.2.3	電子線ホログラフィー法によるカイラルらせん磁気秩序の 解析	38
3.2.4	外部静的磁界を印加したときの磁気秩序構造の解析	41
3.2.5	らせん磁気秩序構造の詳細な解析	50
3.2.6	カイラルらせん磁気秩序の形成過程	54
3.2.7	試料形状による磁気秩序構造への影響	57
3.3	結言	63
<b>第4章</b>	<b>小角電子線散乱法を用いた強磁性金属物質の磁氣的微細構造の解析</b>	<b>64</b>
4.1	緒言	64
4.2	強磁性金属 MnP	64
4.2.1	試料作製および TEM 観察用薄膜試料の作製	65
4.3	MnP の強磁性秩序の磁気ドメイン構造解析	66
4.3.1	強磁性秩序状態のローレンツ電子顕微鏡による解析	66
4.3.2	面内磁化膜と面直磁化膜の磁気構造解析	73
4.3.3	まとめ	75
4.4	ペロブスカイト型酸化物 La <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub>	77

4.4.1	ペロブスカイト型酸化物 $\text{LaMnO}_3$ . . . . .	77
4.4.2	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ について . . . . .	78
4.4.3	試料作製 . . . . .	79
4.4.4	TEM 薄膜試料の作製 . . . . .	80
4.5	$(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ の強磁性ドメイン構造解析 . . . . .	80
4.5.1	$(\text{La,Sr})\text{MnO}_3(x = 0.175)$ の強磁性ドメイン構造の組成依存性	80
4.5.2	$(\text{La,Sr})\text{MnO}_3(x = 0.175)$ の強磁性ドメイン構造の温度依存性	82
4.5.3	$(\text{La,Sr})\text{MnO}_3(x = 0.175)$ の強磁性磁気ドメインの磁気構造 解析 . . . . .	84
4.5.4	LSMO の外部磁界中での磁気渦構造の生成 . . . . .	89
4.5.5	まとめ . . . . .	92
<b>第 5 章 総括</b>		<b>94</b>
付 録 A 電子の波長		98
付 録 B 電子線ホログラフィー法		101
謝辞		104
参考文献		104

# 第1章 序論

強磁性体が用いられている製品にはハードディスクドライブ (HDD) やモーターなどが挙げられる。例えば、HDD ではディスク上で磁性体材料の磁化を制御・計測することにより、情報の書き込みや読み取りを行っている。強磁性体材料中では磁気スピンの向きが揃った微小な磁気ドメインが配列している。現行の HDD は垂直記録方式により情報を記録している。HDD のディスク上に磁性体に対して垂直に磁化する方式であり、従来の面内磁化記録方式よりも磁気ドメインのサイズを小さくすることができるため記録密度を高密度化することができる。

この磁気ドメインの振舞いは磁性体が示す種々の特性に影響を及ぼし、転位や不純物などの結晶学的な欠陥などの外的要因に大きく左右される。したがって、デバイス応用を考える際には、無磁場中での磁気ドメイン構造及び外部磁場中における磁気ドメインの振舞いを測定・制御することが必要である。

## 1.1 磁気構造解析手法

磁気ドメインを観察するため、プローブとして原子間力や光子・X線・中性子線及び電子線等を用いる手法がある。下記の表 1.1 にそれぞれの手法による特徴を記す。現状、磁気ドメイン構造を実空間において可視化する手法として磁気力顕微鏡や走査型顕微鏡や透過型電子顕微鏡がある。例えば、磁気力顕微鏡は走査型プローブ顕微鏡の一種であり、物質の表面状態を観察する手法である。探針を磁性体にすることにより、磁性体からの漏れ磁場を検出し、磁気ドメイン構造を可視化することができる。直接、磁性体の磁化の大きさを測定することができるため、定量的な評価を行うことができる。しかし、この手法の空間分解能はサブマイクロメートルであり、より詳細な材料解析のためには、高い空間分解能において観察を行う必要がある。

一方、透過型電子顕微鏡 (TEM) はナノメートルオーダーの空間分解能があり、

またその場で可視化ができるため材料研究を行う上で重要な解析装置の一つである。例えば TEM を用いた磁気構造解析手法の一つであるローレンツ電子顕微鏡法では磁気構造をサブナノメートルで可視化することができる手法である。しかし、電子線の偏向角を直接検出することが出来ず、定量性に欠けるという問題点がある。一方、電子線ホログラフィーや位相差ローレンツ走査透過電子顕微鏡法などは磁化による電子線の位相変化を測定している。これらの手法は実空間において電子線の偏向を観察し、定量的な理解につなげることができるという点で非常に重要である。しかし、これらの手法は専用の機器や専門知識が必要となる問題点がある。

表 1.1: 磁気構造解析手法

手法	プローブ	空間分解能	文献
磁気力顕微鏡 (MFM)	磁気力	sub $\mu\text{m}$	Y. Martin <i>et. al.</i> , [1]
磁気光学効果	光子	sub $\mu\text{m}$	P. Weinberger <i>et. al.</i> , [2]
スピン走査型電子顕微鏡法	電子線	sub $\mu\text{m}$	Robert J. Celotta <i>et. al.</i> , [3]
ローレンツ電子顕微鏡法 (Lorentz TEM)	電子線	十数 nm	Peter Hirsch <i>et. al.</i> , [4]
電子線ホログラフィー法	電子線	nm	M. Gajdardziska-Josifovska <i>et. al.</i> , [6]
位相差ローレンツ走査型透過電子顕微鏡法 (DPC)	電子線	nm	J. N. Chapman <i>et. al.</i> , [5]

## 1.2 透過型電子顕微鏡

透過型電子顕微鏡は、観察したい試料に対して電子線を照射して、透過してきた電子線を電磁レンズを用いて結像して観察を行う装置である。電子線は試料と相互作用 (散乱、回折) を及ぼすために非常に薄い試料 ( $\sim 100\text{nm}$ ) を用いる必要がある。透過型電子顕微鏡は電子銃から電子線が放出され、加速管で電子線を加速

する。加速した電子線を試料に入射し、試料を透過した電子線を電磁レンズを用いて蛍光板上において結像する。この電磁レンズに流れる電流を制御することによって、レンズの焦点距離を増減させ、透過型電子顕微鏡像や電子回折パターンとして結像することができる。透過型電子顕微鏡は結晶の情報をサイズと電子状態の両面から観測できる装置として非常に有効である。

## 1.3 強磁性体材料の解析

次に本研究で用いたローレンツ電子顕微鏡法について説明する。強磁性体の磁区構造を観察するためのローレンツ電子顕微鏡手法は M. E. HALE ら [7] と H. Boersch ら [8] の別々のグループによって 1960 年代に開発された。それぞれの手法について 1.4.1 および 1.4.2 に示す。また Peter Hirsch の研究グループによってさらに研究が行われた [4]。現在でも、ローレンツ電子顕微鏡法というのは強磁性体の磁気構造を観察するため有効な手段となっている。まずは、物質中における電子と物質との相互作用について説明する。

### 1.3.1 電子と強磁性体試料の磁化との相互作用

電子は物質との様々な相互作用を経て透過する。我々はその電子線を結像することにより像観察を行っている。物質中を運動する電子はニュートン運動方程式に従う。

$$m_e \frac{d^2}{dt^2} \mathbf{r} = -e(\mathbf{E} + \frac{d}{dt} \mathbf{r} \times \mathbf{B}) \quad (1.1)$$

### 1.3.2 試料の内部磁化による電子線の偏向

試料の内部磁化による電子の運動 (内部電場  $E=0$ ) について考える。試料中に一様な定常磁場  $B$  が存在しているとする。この定常磁場に対して垂直に電子が入射する。磁場中において電子は磁場からローレンツ力を受けるため、電子の進行方向と磁場の方向は刻々と変わる。このような状況下において電子は

$$m \frac{d}{dt} \mathbf{v} = -e(\mathbf{v} \times \mathbf{B}) \quad (1.2)$$



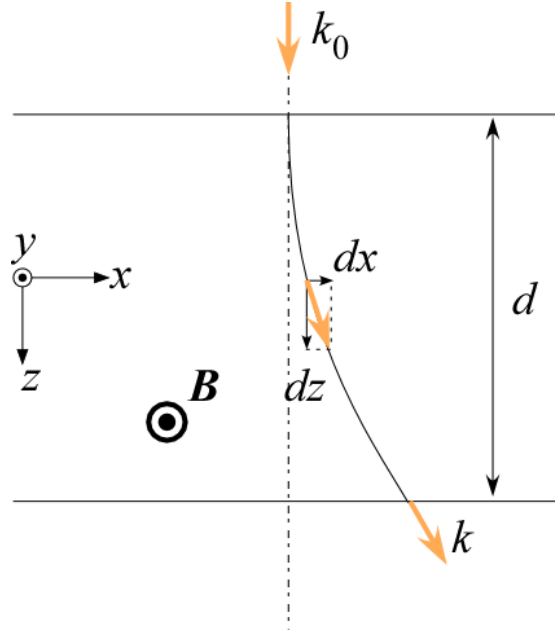


図 1.1: 試料内部の磁化による電子線の偏向

に従い、電子は常に  $yz$  平面上を運動する。 $\mathbf{v} = (v_x, 0, v_z)$ ,  $\mathbf{B} = (0, B, 0)$  とすると、ローレンツ力  $f = -e(\mathbf{v} \times \mathbf{B})$  の成分は

$$\begin{aligned} f_x &= -e(v_y B_z - v_z B_y) = eBv_z \\ f_y &= -e(v_z B_x - v_x B_z) = 0 \\ f_z &= -e(v_x B_y - v_y B_x) = -eBv_x \end{aligned} \quad (1.3)$$

これを運動方程式に代入すると

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}v_x &= \frac{eB}{m}v_z \\ \frac{d}{dt}v_z &= -\frac{eB}{m}v_x \end{aligned} \quad (1.4)$$

$x, z$  成分をそれぞれ  $t$  で微分すると

$$\begin{aligned} \frac{d^2}{dt^2}v_x &= \frac{eB}{m} \frac{d}{dt}v_z \\ \frac{d^2}{dt^2}v_z &= -\frac{eB}{m} \frac{d}{dt}v_x \end{aligned} \quad (1.5)$$

ローレンツ力は  $\mathbf{v}$  に垂直であるから、ローレンツ力が電子に与える仕事量は 0 であり、運動エネルギーは常に一定である。

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{1}{2} m \mathbf{v}^2 \right) = m \mathbf{v} \cdot \frac{d}{dt} \mathbf{v} = -e(\mathbf{v} \times \mathbf{B}) = 0 \quad (1.6)$$

よって、磁場は電子の運動エネルギーを変化させることはない。従って、運動方程式の解はこれらより以下の通りになる。

$$\begin{aligned}v_x(t) &= v_0 \sin \omega t \\v_z(t) &= v_0 \cos \omega t\end{aligned}\tag{1.7}$$

式(1.7)を積分する。ここで  $t=0$  において  $x(0) = 0, z(0) = 0, v_x(0) = 0, v_z(0) = v_0$  とすると、

$$\begin{aligned}x(t) &= R(-\cos \omega t + 1) \\z(t) &= R \sin \omega t \\R &= \frac{v_0}{\omega} = \frac{m}{eB} v_0\end{aligned}\tag{1.8}$$

したがって、電子の軌跡は

$$z^2 + (x - R)^2 = R^2\tag{1.9}$$

によって表され、これをサイクロトロン運動という。  $\omega$  をサイクロトロン角振動数、  $R$  をサイクロトロン半径と呼ぶ。ここで試料の厚さがサイクロトロン半径よりも小さいときについて考えると、

$x \ll R$  の時について、  $(x - R)^2 \approx R^2 - 2Rx$  であるから

$$\begin{aligned}x &= \frac{1}{2R} z^2 \\ \frac{dx}{dz} &= \frac{z}{R}\end{aligned}\tag{1.10}$$

以上より偏向角  $\beta$  は

$$\begin{aligned}\beta = \frac{dx}{dz} &= \frac{eB}{mv_0} z \\ &= \frac{eB\lambda}{h} z\end{aligned}\tag{1.11}$$

と書き表すことができる。ここで電子線方向の  $z$  は試料厚さ  $t$  である。つまり、試料内部の磁化による電子線の偏向角は磁化  $B$  と試料厚さ  $t$  による。強磁性金属である Fe、Co、Ni による電子線の偏向角を表 1.2 に示す。ここで、電子線の波長は加速電圧 200 kV の時、  $\lambda = 2.5$  pm、試料厚さ  $t = 100$  nm、プランク定数  $h =$

$6.63 \times 10^{-34} \text{ m}^2\text{kg/s}$  である。一般的な磁性体材料による電子線の偏向角は  $10^{-4}$  から  $10^{-5} \text{ rad}$  であることがわかる。ローレンツ型透過電子顕微鏡ではこの磁化による電子線の偏向を利用し磁気ドメイン構造についての観察を行う。次の節では、ローレンツ型透過電子顕微鏡法を用いた磁性体の解析について説明する。

表 1.2: 試料内部磁化による電子線の偏向角 (\*試料の厚さは 100 nm として計算した)

試料	飽和磁化 [T]	偏向角 $\beta$ [rad]
Fe	2.15	$1.30 \times 10^{-4}$
Co	1.76	$1.07 \times 10^{-4}$
Ni	0.61	$3.70 \times 10^{-5}$

## 1.4 強磁性体薄膜試料観察手法

### 1.4.1 フレネル法による磁気構造解析

まずは透過型電子顕微鏡を用いた磁気構造解析手法の一つであるフレネル法について説明する。図 1.2 に示すように磁化の向きが互いに反平行の磁気ドメインが互い違いに並んだような磁気ドメイン構造（180 度磁区）を持った強磁性体を考える。このような試料に電子が入射すると、それぞれの磁気ドメイン内部の磁化によるローレンツ力により透過する電子は偏向される。その結果、試料面の下方においてローレンツ力を受けた電子の疎密が生じる。試料の直下に配置されている対物レンズの焦点距離をずらし、この電子線の粗密を観察することによって試料内部の磁気ドメインを観察することができる。たとえば、過焦点 (over-focus) の条件では図 1.2 上の A-B での像面を観察することになり、電子の疎密が A-B で表すことができる。また逆に不足焦点 (under-focus) の場合、今度は C-D での像面を観察することになり、電子の疎密は C-D のように表すことができる。つまり、A、D の位置では電子が密になるためバックグラウンドに比べて明るく表示される。さらに、この位置は磁壁の位置に対応することがわかる。一方、B、C の位置での電子は疎となり暗く映り、磁壁の位置に対応している。焦点距離を変化させ、過焦点 (over-focus) と不足焦点 (under-focus) では電子の粗密が逆転することがわかる。図 1.3 にフレネル像の結像例を示す [4]。不足焦点及び過焦点でのローレンツ像である。明るい線と暗い線が観察され、左右のローレンツ像ではこれらのコントラストは反転していることがわかる。したがって、この明るい線および暗い線の位置に磁壁が存在していると判断することが可能である。また、ここで像に表れている黒い曲線はバンドコントラストと呼ばれるコントラストであり磁壁によるコントラストではなく、試料の歪みによって現れるコントラストである。

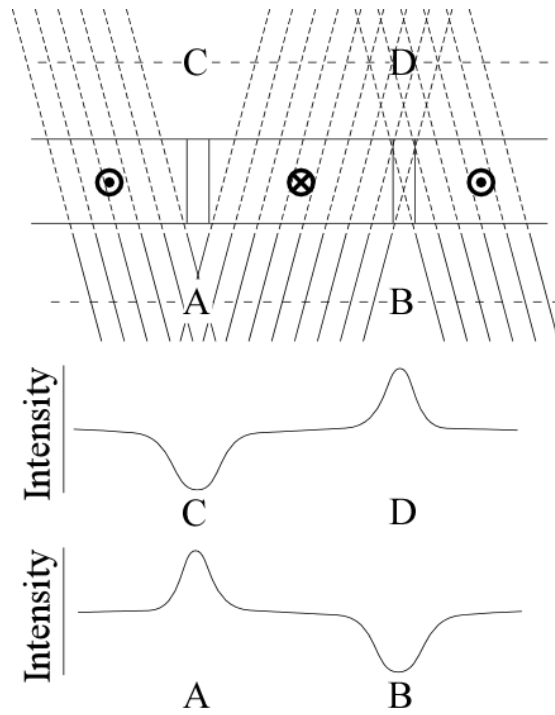


図 1.2: フレネル法の模式図 [4]

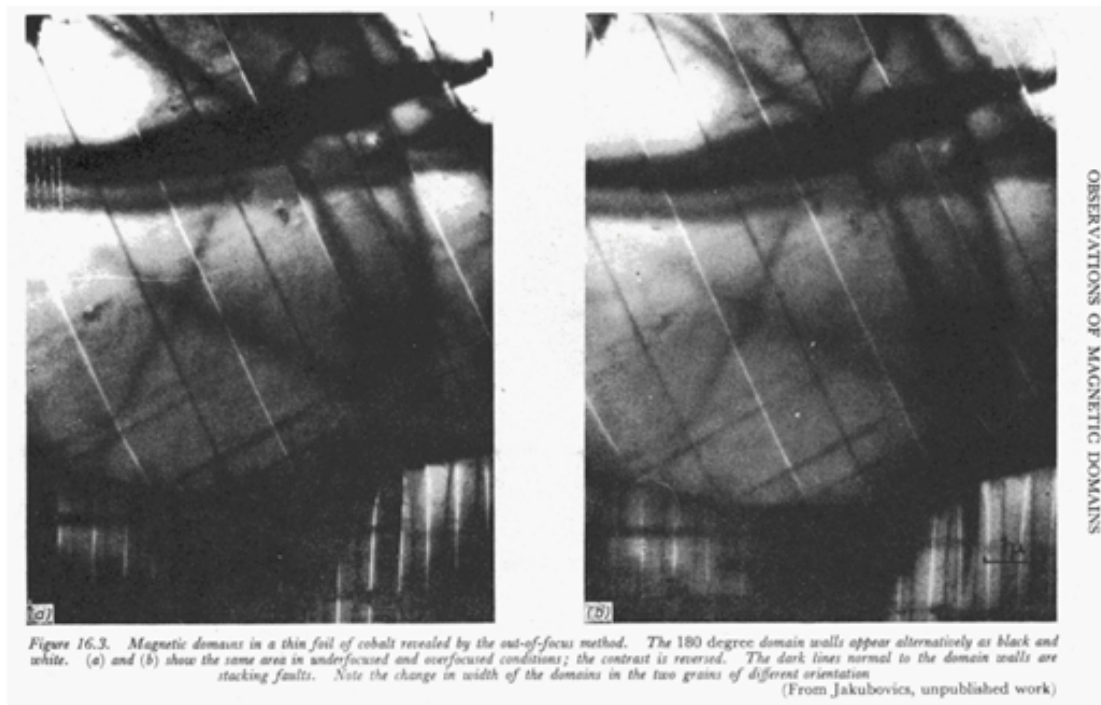


図 1.3: フレネル法での観察例 (a) アンダーフォーカス条件 (b) オーバーフォーカス条件 [4]

## 1.4.2 フーコー法による磁気構造解析

次にフーコー法について説明する。フレネル法と同様に 180 度磁区に入射した電子線が磁化からローレンツ力を受け偏向する。この電子の偏向は透過型電子顕微鏡の対物レンズの後焦点面（電子回折図形が形成される面）上でも観察可能であり、透過スポット及び回折スポットのスポット分裂という形で現れる。フーコー法についての模式図を図 1.4 に示す。先ほど同じように 180 度磁区を考え、試料に平行な電子線を照射すると、試料中の磁化によるローレンツ力によって電子線が偏向される。フーコー法では後焦点面上の透過波のスポットに注目する。180 度磁区の場合はローレンツ力を受け偏向される方向が反対方向であるため 2 つに分裂する (a)。そこで（対物）絞りを用いて、一方の透過スポットを選び、つまり逆側のスポットを絞りにより遮り、電子顕微鏡像を結像する方法がフーコー法である。その結果、像面において磁気ドメインを可視化することが出来る (b)。また、他方の透過スポットを選ぶことによって、像のコントラストは反転する。図 1.5 に示したのがフーコー像における結像例である。これらの像中で明るい領域が同方向の磁化を有する磁気ドメインである。以上のことよりわかるようにフレネル法は磁壁のコントラストを得る方法であるのに対して、フーコー法は磁区のコントラストを得る方法である。フレネル法は磁壁そのものを像として観察できるため、磁壁の微細構造や磁区内の小さな揺らぎ（リップル）など局所的な磁化方向の変化を観察することが可能である。対して、フーコー法は正焦点で観察するために空間分解能が高い（数 nm）ことが利点としてあげられる。また後焦点面における電子線の散乱像では磁壁の磁気構造を解析することが出来る。図 1.6 にブロッホタイプとネールタイプの磁壁の模式図と電子散乱パターンを示す。(a) はブロッホタイプの磁壁であり、磁気モーメントが面外を向くように回転する磁壁である。その時に後焦点面上ではスポットの分裂の間にスポットを直線で結ぶようにディフューズが現れる (b)。一方、(c) に示すネールタイプの磁壁では、スポット間を円弧状の散漫散乱が現れる (d)。

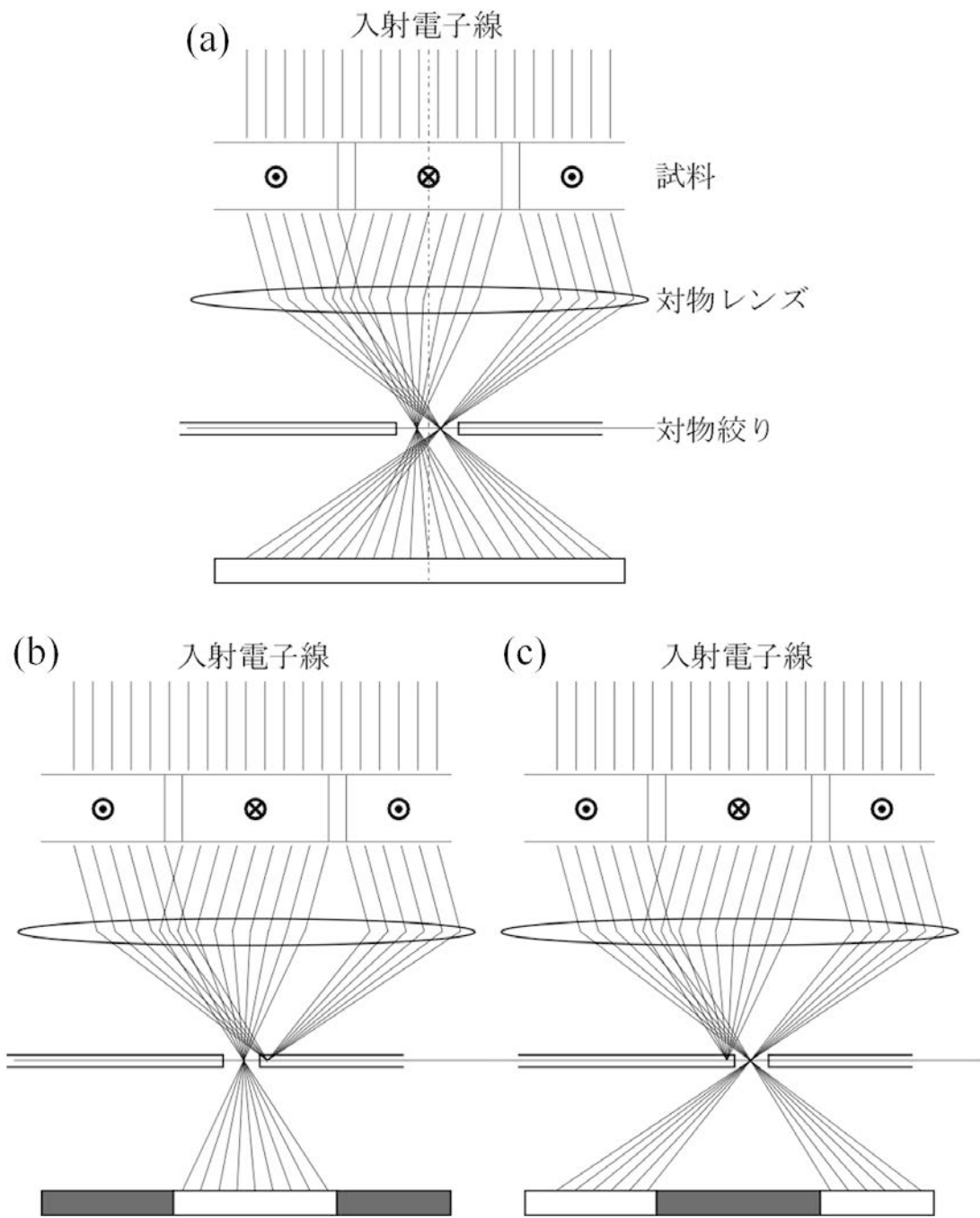


図 1.4: フーコー法の模式図 (a) 後焦点面上における電子線を用いて結像させたとき、(b) 磁化によって偏向された電子線のみを用いて結像させたとき、(c)(b) と反対方向に偏向された電子線のみを用いて結像させたとき



Figure 16.5. Domains in cobalt revealed by displacing the aperture and cutting out one of the components of the direct beam  
(From Jakubovics, unpublished work)

図 1.5: コバルト薄膜をフーコー法によって観察した例 [4]

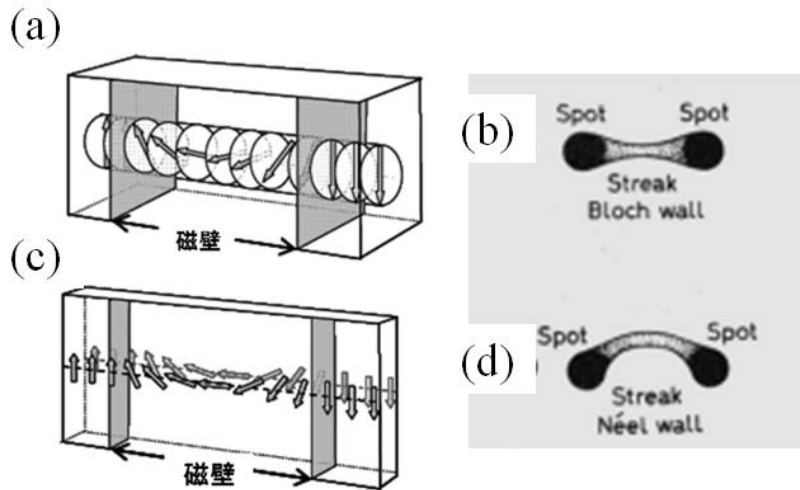


図 1.6: ブロツホタイプとネールタイプの磁壁、(a) ブロツホタイプの磁壁の模式図、(b) ブロツホタイプの磁壁による後焦点面上でのスポット、(c) ネールタイプの磁壁の模式図、(d) ネールタイプの磁壁による後焦点面上でのスポット [4]



## 1.5 電子線偏向の直接測定

ピーター・ハーシュらはコバルト試料を用いて電子散乱パターンを取得した。その結果を図1.7に示す。2つに分裂したスポットとその間に直線状の散漫散乱が観察された。この分裂したスポットの偏向角は $\theta = 2 \times 10^{-4}$  [rad]である。ここで、一方、結晶構造による角度周波数は $10^{-2}$  から  $10^{-3}$  [rad]程度であるため、面内磁化による電子線の偏向角は1桁小さい。そのため、結晶構造による電子線回折スポット近傍のより小角度領域の電子線散乱を取得する必要がある。

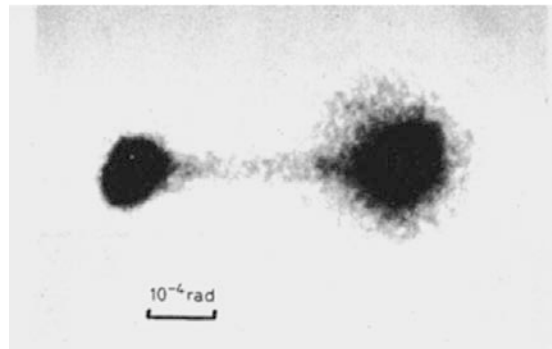


図 1.7: 小角電子線散乱法によるコバルト薄膜の電子散乱パターン [4]

## 1.6 小角電子線散乱

### 1.6.1 小角電子線散乱法の歴史

小角電子線散乱法は古くは1960年に Hans Mahl と Wolfgang Weitsch らによって行われた [9]。その後、1965年の Janet Smart と R. E. Burge ら [10] や1966年の V. Drahos と A. DeLong ら [11] によるラテックスやウィルスなどの研究や R. H. Wade と J. Silcox らによるカーボン膜上に蒸着したパラジウムの結晶粒のサイズについての研究 [12] がなされた。また磁性体においても前節において説明した Peter Hirsch ら [4] によって行われた。これらの研究では、透過型電子顕微鏡を用いた小角電子線散乱法による電子回折パターン中における空間の周期性及び電子線の偏向についてのデータの解析を行ってきた。

### 1.6.2 小角電子線散乱法

表 1.2 で示した通り、電子線の波長  $\lambda = 2.5 \text{ pm}$  で試料厚さ  $100 \text{ nm}$  での磁性体の電子線の偏向は  $10^{-4}$  から  $10^{-6} \text{ rad}$  である。これらの逆空間を取得するためには小角度領域の電子線散乱を取得する必要がある。しかし、一般の透過型電子顕微鏡においてこの領域の電子線散乱を取得するための装置のセットアップはされていない。

### 1.6.3 透過型電子顕微鏡の電子線散乱法

小角度領域の電子線散乱について説明する前に透過型電子顕微鏡の電子回折法について説明する。図 1.8 に電子線散乱法の手法について透過型電子顕微鏡の模式図を示す。回折像はまず後焦点面に形成されるが、透過型電子顕微鏡ではこの回折像を直接観察することはまれであり、(a) に示すレンズを用いることによってスクリーン上に回折像を拡大したり、縮小して観測する。結論として、仮想的に試料がスクリーンから  $L$  の高さにあると考えられる (b)。レンズの電流値を変化させることによってカメラ長  $L'$  を増加させることができる。その結果、スクリーン上でのスポット距離を増加させることができるため小角度領域の電子回折パターンを取得できる。

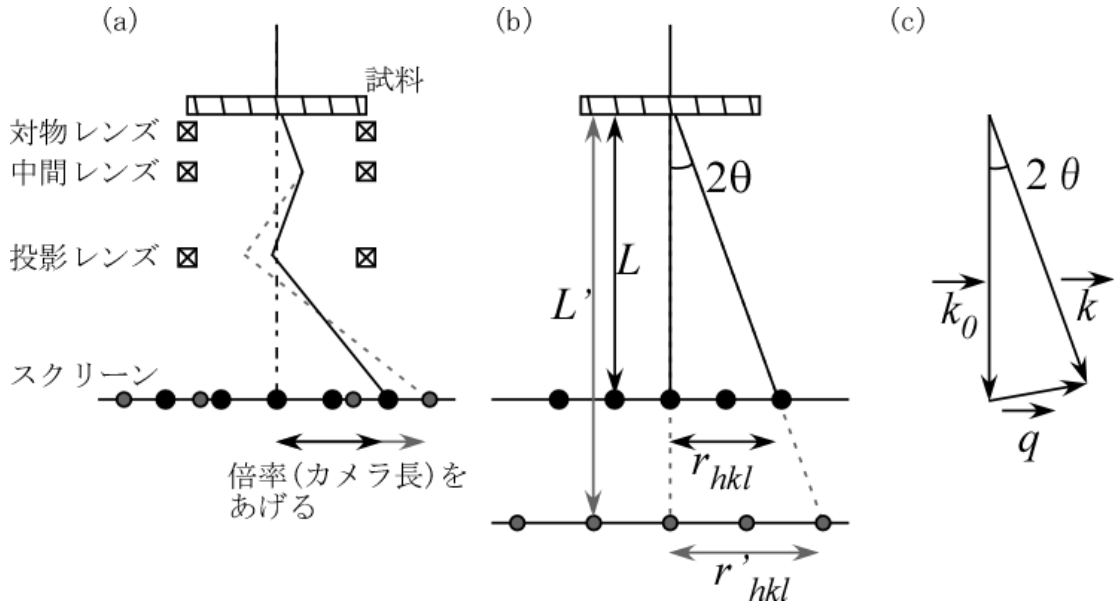


図 1.8: カメラ長の定義

スクリーンの中心から着目する回折スポットまでの距離を  $r_{hkl}$ 、試料からスクリーンまでの距離を  $L$  とすると

$$\frac{r_{hkl}}{L} = \tan 2\theta \approx 2\theta \quad (1.12)$$

の関係があるとみなせる。ここで  $L$  はカメラ長と呼ぶ。一方、逆空間ではこの回折スポットの方向はほぼ散乱ベクトルで指定された方向に等しいから、次のようにおける。

$$\frac{|q|}{|k|} = 2\theta \quad (1.13)$$

この幾何学的関係と、回折条件  $\vec{q} = \vec{g}$  を満たした波数ベクトルがなす幾何学的関係を結び付けることにより、ここで  $d_{hkl}$  は  $hkl$  面の面間隔である

$$\frac{g}{k} = \frac{d_{hkl}}{\frac{1}{\lambda}} \quad (1.14)$$

よって以下の関係が導かれる。

$$\lambda L = d_{hkl} r \quad (1.15)$$

表 1.3 にそれぞれの空間周波数をもつ構造物および磁性体中の磁化の大きさが  $0.042$  [T] である物質を特定するために必要となるカメラ長 ( $L$ ) とそのカメラ長を用いて

測定した時のフィルム上でのスポット距離である。加速電圧 200kV の時、電子の波長  $\lambda$  は 2.5pm である。試料の厚さは 100 nm で計算している。つまり、周期構造

表 1.3: カメラ長

構造の周期	角度周波数 $\theta$	カメラ長	フィルム上での距離
0.1 nm	$2.5 \times 10^{-2}$ rad	1 m	$r = 25$ mm
100 nm	$2.5 \times 10^{-5}$ rad	100 m	$r = 2.5$ mm
1 $\mu$ m	$2.5 \times 10^{-6}$ rad	1000 m	$r = 2.5$ mm
磁化の大きさ	偏向角 $\beta$	カメラ長	フィルム上での距離
		1 m	$r = 0.0025$ mm
0.042 T	$2.5 \times 10^{-6}$ rad	100 m	$r = 0.25$ mm
		1000 m	$r = 2.5$ mm

または磁気構造について解析するためには大きなカメラ長  $L$  が必要であることがわかる。現状の通常透過型電子顕微鏡に内蔵されているカメラ長は 8cm から 2m まで用意されている。このカメラ長によって、そのままでは数 nm の周期構造を測定することができるが、数百 nm の長周期構造や磁化による電子線の偏向角を測定することができない。長周期構造や磁気構造を解析するためにはカメラ長を数百から千 m まで増加させ、透過スポットもしくは回折スポットの近傍を高精度での測定を行う必要がある。

## 1.7 研究目的

ローレンツ電子顕微鏡を用いた磁気構造解析を行う際には実空間に加えて波数空間における解析を行う必要があるとわかる。しかし、TEM 薄膜試料における試料の内部磁化による電子線の偏向は  $10^{-4}$  から  $10^{-6}$  rad であり、結晶の回折角よりも小さい角度周波数である。そこで、本研究では小角度領域の電子線散乱を解析することが重要であるによって、磁気構造の解析することを試みた。

小角電子線散乱法を用いたときに、波数空間における得られる情報は以下に示す通りである。

- ① 空間の周期構造
- ② 磁気秩序構造の周期構造
- ③ 面内の磁化成分によるローレンツ偏向

電子顕微鏡を用いた小角電子線散乱法であればこれらの情報を同一試料中の同一領域から定量的に測定できる。

本論文の構成を以下に示す。

第2章では透過型電子顕微鏡を用いた小角電子線散乱法の光学レンズ条件の設計について議論する。設計した光学レンズのカメラ長を測定するために、周期構造を持つ非磁性体試料および強磁性体試料により検証を行った。さらに、磁場印加時の磁場中での小角電子線散乱法のレンズ条件を設計した。

第3章では近年、注目を集めているカイラルらせん磁性体の一つである、 $\text{CrNb}_3\text{S}_6$  についてのカイラルらせん磁気秩序構造の解析を行った。また、カイラルらせん磁気秩序構造のらせん軸に垂直に外部磁界を印加すると、カイラルらせん磁気秩序構造の磁気らせん構造が部分的にほどけカイラルソリトン格子に遷移すると理論的に予測されている。しかし、この理論的な予測を実際に検証した研究はなされていない。そこで本研究では、まずカイラルらせん磁気秩序構造についてローレンツ電子顕微鏡法により解析を行い、次いでカイラルらせん磁気秩序構造からカイラルソリトン格子に遷移する過程について研究を行った。

第4章では、ローレンツ電子顕微鏡法及び小角電子線散乱法を用いて強磁性体の磁気ドメイン周期構造及び面内磁化の解析を行った。さらに強磁性体に磁場を印加し、同時に小角電子線散乱法による電子散乱パターンを取得することによって磁気構造の詳細な解析を行うことが出来、磁気渦構造が安定化している様子をとらえることができた。

第5章において総括を行う。

# 第2章 小角電子線散乱法の光学レンズ条件の設計

## 2.1 緒言

小角度領域の回折を測定する手法には X 線や中性子線または電子線を用いる手法等がある。例えば、X 線を照射すると、物質を構成する原子や分子の電子密度を反映して X 線が散乱される。特に物質を透過した X 線の近傍つまり小角度領域における散乱を総称して小角散乱と呼ばれる。X 線を用いた小角度散乱測定では高分子材料、たんぱく質の長周期構造や粒子の構造、数 nm から数百 nm のサイズの構造の測定に用いられている手法である。中性子線の小角度領域では、長周期の磁気秩序構造を測定する手法として近年盛んに研究が進められている。一方電子線を用いた小角電子線散乱法は 1960 年代に微粒子の形状に関する研究がなされていたが、近年ではその手法による研究論文はあまり報告がない。本章では、電子線による小角散乱法の設計を行った結果について議論する。

## 2.2 小角電子線散乱法

本研究では、磁化の小さい材料での磁気構造を解析するために、無磁場中において小角電子線散乱法について電子顕微鏡の光学系の設計を行った結果について議論する。一方、磁性体中では磁場中での振る舞いが重要となってくる。そこで、磁場中において小角電子線散乱法の光学系を設計した結果について記述する。

### 2.2.1 小角電子線散乱法の光学レンズ条件の自主設計

設計した小角電子線散乱法の光学レンズ系について図 2.1 に記す。本光学系では対物レンズを長焦点レンズとして使用することによりカメラ長を増加させた。

その際に、角度分解能を向上させるために小さな crossover を得ることが必要となる。そのために収束磁界レンズの電流値を最大にし、対物レンズによって中間レンズの物面に光源の像を投影する。ここで中間レンズの物面上に投影した光源の像を中間レンズによってフィルム位置に投影する。この時、中間電磁レンズの電流値を変化させることによってカメラ長 ( $L$ ) を 0 m から 3000 m まで変化させることができた (図 2.2)。この光学系では試料直下に配置した制限視野絞りを用いて散乱像を取得する領域を制限することができる。また中間レンズの像面上に配置した対物視野絞りとして用いた。

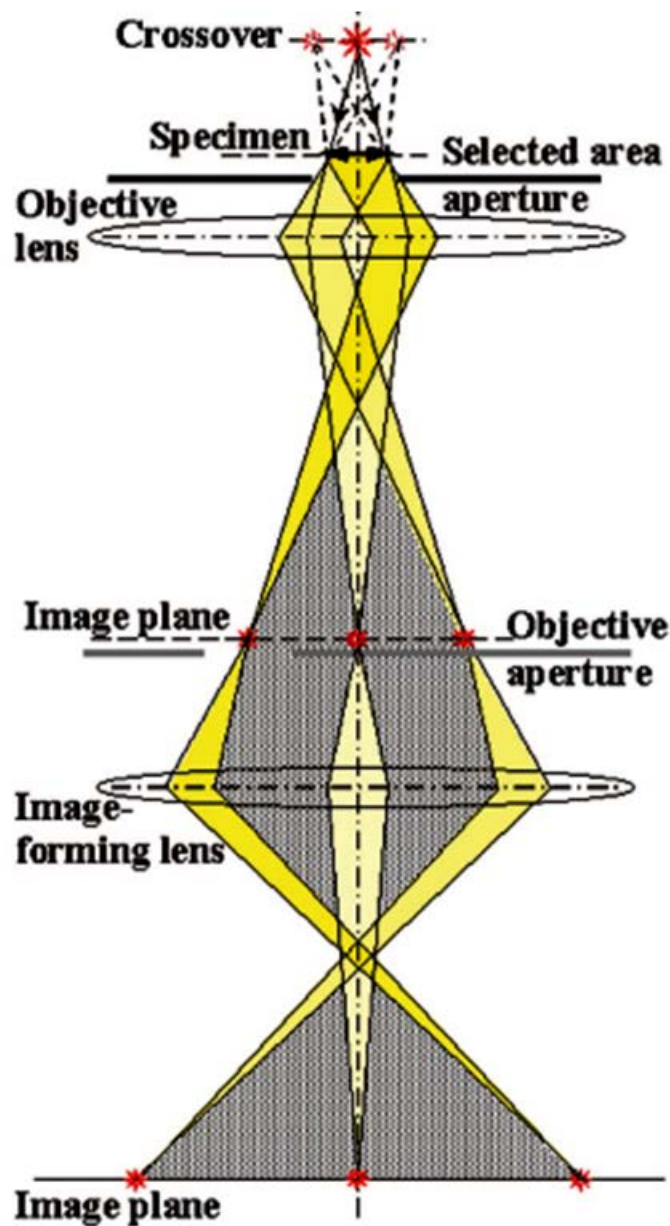


図 2.1: 小角電子線散乱法の光学レンズ系

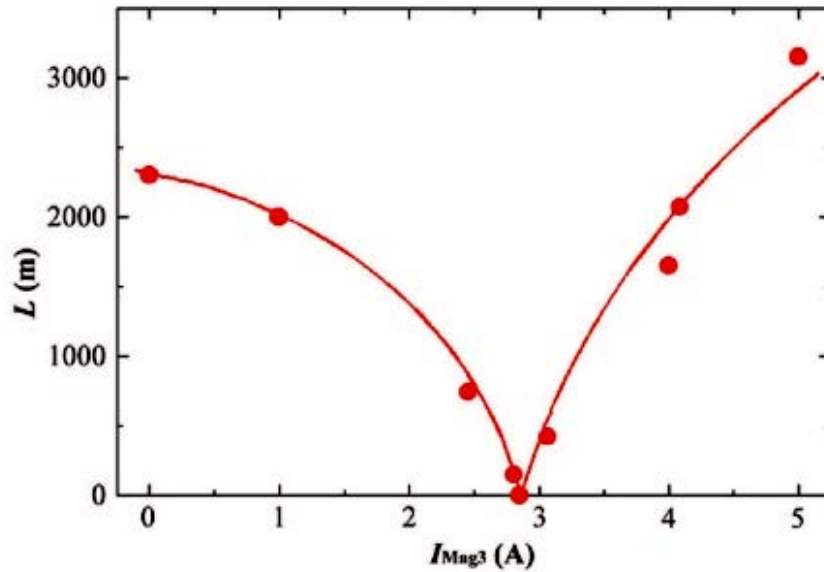


図 2.2: 中間レンズの3段目の電流値とカメラ長 ( $L$ ) の関係

設計した小角度領域の電子線散乱の光学系について検証を行った。そのため  $500\text{nm} \times 500\text{nm}$  の格子状に蒸着したカーボングレーティング試料を用いて小角電子線散乱法実験を行った結果を図 2.3 に示す。(a) は電子顕微鏡像、(b) は制限視野回折法による電子回折パターン、(c) と (d) は小角電子線散乱法による電子散乱パターンである。回折及び散乱パターンのカメラ長 ( $L$ ) はそれぞれ (b) 0.3 m、(c) 30 m、(d) 300 m である。(a) から正方形に配列した 500 nm の格子模様が観察できる。(b) からは透過光によるスポットと回折パターンがリング状に回折していることがわかる。この回折パターンはカーボングラファイトの面間隔に一致していた。次に、自主設計した小角度領域の電子線散乱の結果を (c)(d) に示す。ここで言う小角度領域とは (b) の透過光の周りの領域のことをいう。すでに表 1.3 で示した通り、500 nm の周期による回折を測定するためにはカメラ長は数百 m が必要である。そこでカメラ長が 300 m の小角電子線散乱を取得した (d)。センタースポットの周りに縦横十字の方向に周期的なスポットが存在することがわかる。このスポット間距離は  $5 \times 10^{-6}$  rad である (図 2.4)。ここで式 1.13 により  $d = \lambda/\theta = 2.5 \text{ pm} / 5.0 \times 10^{-6} \text{ rad} = 5.0 \times 10^{-7} \text{ m}$  であり、グレーティングの空間周波数 500 nm と一致していた。さらにスポットの半値幅は  $1 \times 10^{-6}$  [rad] である。この値は、透過型電子顕微鏡の熱電子源  $\text{LaB}_6$  フィラメントを用いた時の電子線の平行度が  $1 \times 10^{-6}$  rad であることを示している。



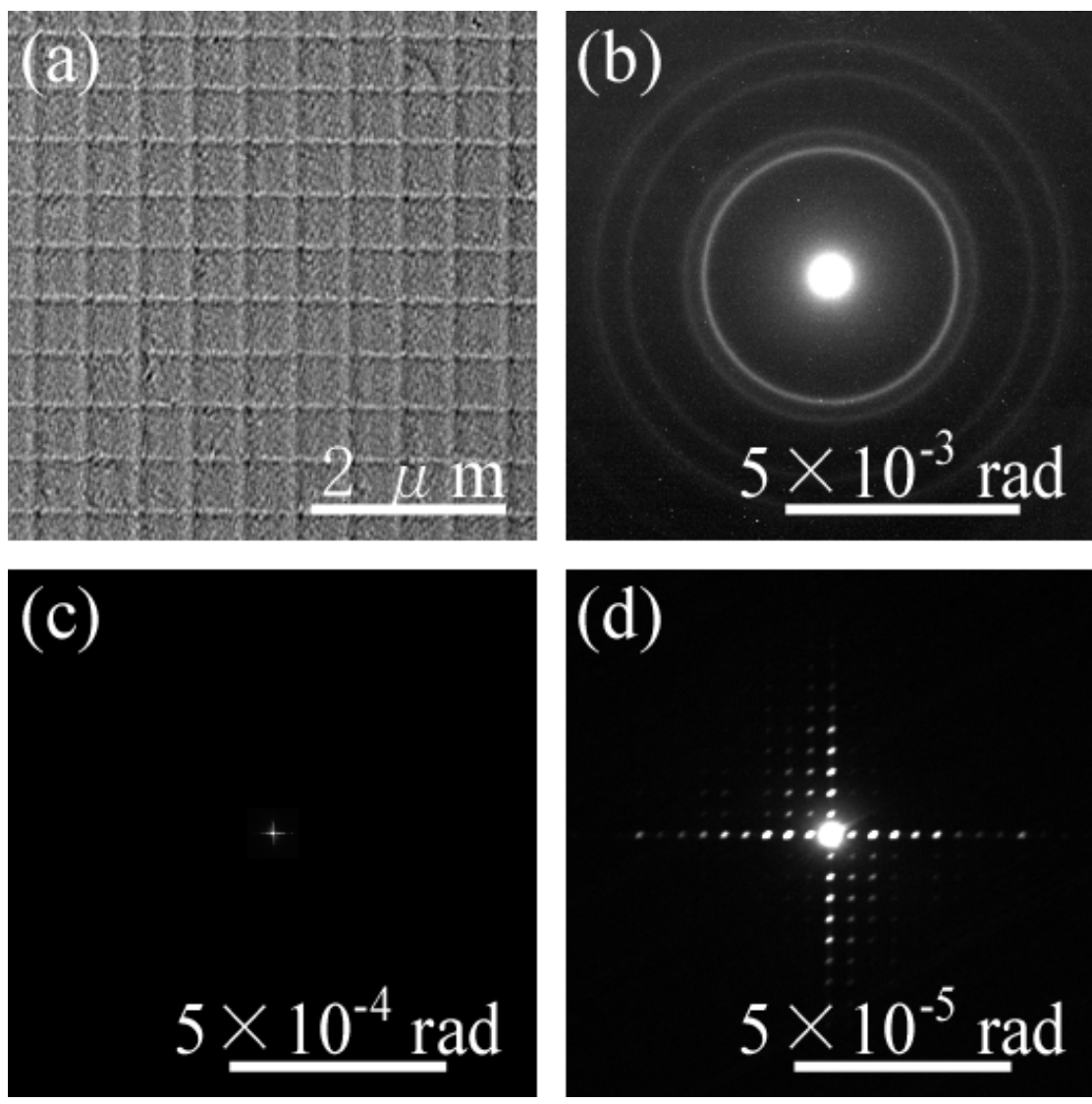


図 2.3: 小角電子線散乱法を用いたカーボングレーティングの観察

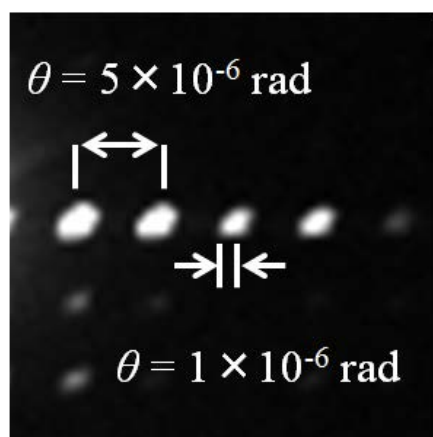


図 2.4: 2.3 の拡大像

## 2.3 パターン状に蒸着した磁性体薄膜の磁気構造解析

次に、設計した小角電子線散乱法を用いてパーマロイ磁性体材料における磁気構造の解析を行った結果を図 2.5 に示す。TEM 薄膜試料は厚さ 30nm の  $\text{Si}_3\text{N}_4$  メンブレン基板の上にパーマロイを蒸着することによって作製した。(a) は一辺を  $1\ \mu\text{m}$  の立方体、(c) は直径を  $1\ \mu\text{m}$  の円柱状にパーマロイを蒸着した試料の室温におけるローレンツ像である。(a) の円で囲った蒸着試料では対角方向に直交している明るい線が観察され、中心部に輝点が観察された。本ローレンツ像のデフォーカス量は  $\Delta f = -10\ \mu\text{m}$  であるので、試料での面内の磁区の方法は図中に示す通りであり、時計回りの磁気ドメイン構造であることがわかる。また、この隣の部分においては中心部に暗点が観察されたため、反時計回りの磁気ドメイン構造であると言える。 $2\ \mu\text{m}$  のサイズの制限視野絞りを用いて取得した小角電子線散乱法による電子散乱パターンは (b) である。4 回対称のスポットがセンタースポットの周りに観察された。スポットの偏向角は  $\theta = 2 \times 10^{-5}\ \text{rad}$  であった。この値は、パーマロイの磁化  $B = 1.0\ \text{T}$ 、試料厚さ  $t = 30\ \text{nm}$  のときの偏向角  $\beta = 1.8 \times 10^{-5}\ \text{rad}$  とよく一致している。

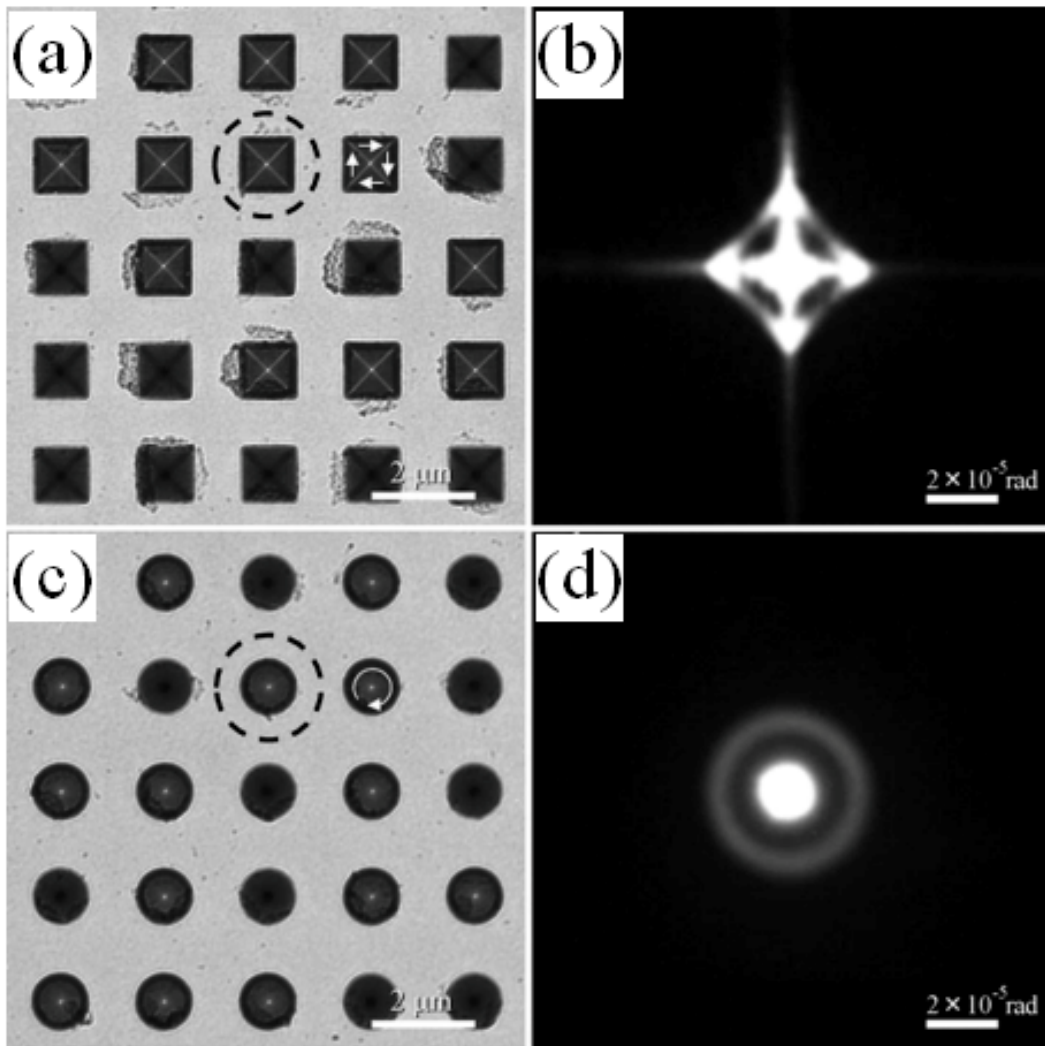


図 2.5: パーマロイを蒸着した TEM 薄膜試料でのローレンツ像と小角電子線散乱法による電子回折パターン

## 2.4 光軸方向に磁場を印加する際の

### 小角電子線散乱法の光学レンズ系の設計

磁壁の動的な挙動を系統的に検証するためには、制御された実験条件の下で観察を行う必要がある。磁性体の解析において外部磁界を印加したときの磁気構造の変化について検証を行うことは重要である。その際の手法は主に2通りある。ローレンツ電子顕微鏡内部において磁場を印加した研究はまず1970年に Grundy らによって行われた [13][14]。また日本でも渡辺伝次郎らにより行われた [15]。我々も、近年ローレンツ電子顕微鏡中で TEM 薄膜試料に対して垂直方向に磁場を印加した測定を行ってきた。しかし、これらの測定では実空間における解析にとどまっている。これまでの磁気構造の詳細な解析のためには磁場中における小角度領域の電子線散乱について測定を行う必要がある。そこで本章では、透過型電子顕微鏡を用いて小角電子線散乱法のための光学レンズ系を設計した。

#### 2.4.1 試料位置における光軸方向への試料垂直方向の磁界

本研究では試料ホルダー直下に配置されている対物レンズを用いて試料位置に光軸方向に垂直磁界を印加した。その際に試料水平方向の磁界成分による電子線の偏向を、投影レンズの偏向補正レンズを用いることによって補償し、直流磁界下での磁気ドメインの運動を観察することを可能とした。

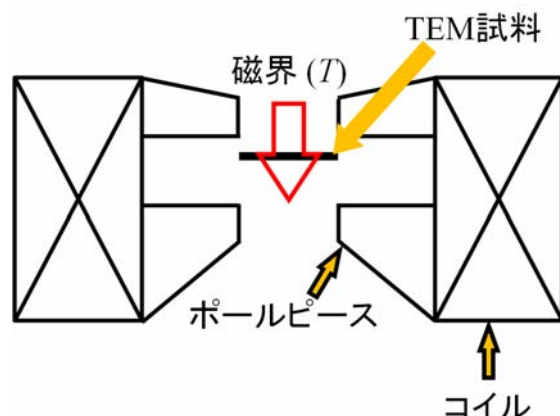


図 2.6: 試料に対する垂直磁場印加時の模式図

## 2.4.2 試料垂直方向の磁界時の光学レンズ条件の設計

試料に対して垂直方向に磁場を印加したときの小角電子線散乱法の光学レンズ条件の設計について示す。図 2.7 に波数空間 (a) と実空間 (b) を取得するときの光学系レンズについて示す。図 2.1 と同様に、中間レンズの物面に長焦点レンズを用いて光源の像を結像する。逆空間と実空間の変更は長焦点レンズの焦点距離を短くすることで達成していたが、この光学系では中間レンズの電流値を減少させることによって、逆空間と実空間の像を変更した。対物磁界レンズの電流値をゼロにしたときのカメラ長 ( $L$ ) は最大 110 m 程度であった。この時に中間レンズの 3 段目の電流値はゼロに固定している。対物磁界レンズの電流値を増加させて試料に印加される磁界を  $H = 0$  Oe から 500 Oe 刻みで増加させた時のカメラ長を測定した。対物電磁レンズの電流値を増加させ、印加磁場を増加させて、レンズの効果によりカメラ長は短くなった (図 2.8)。

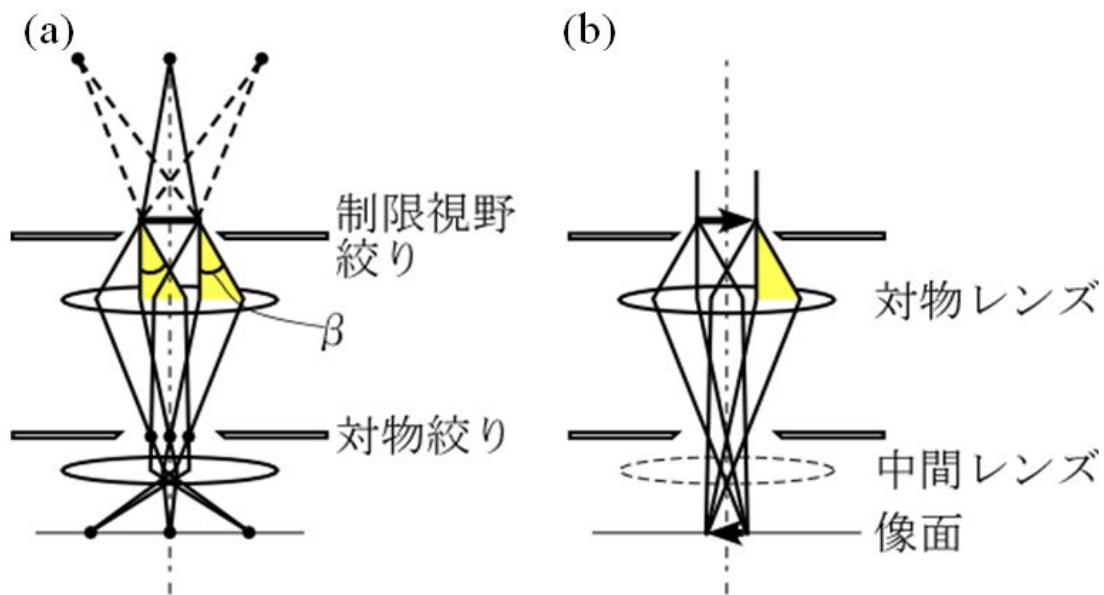


図 2.7: 垂直磁場印加時の (a) 逆空間、(b) 実空間の光学系

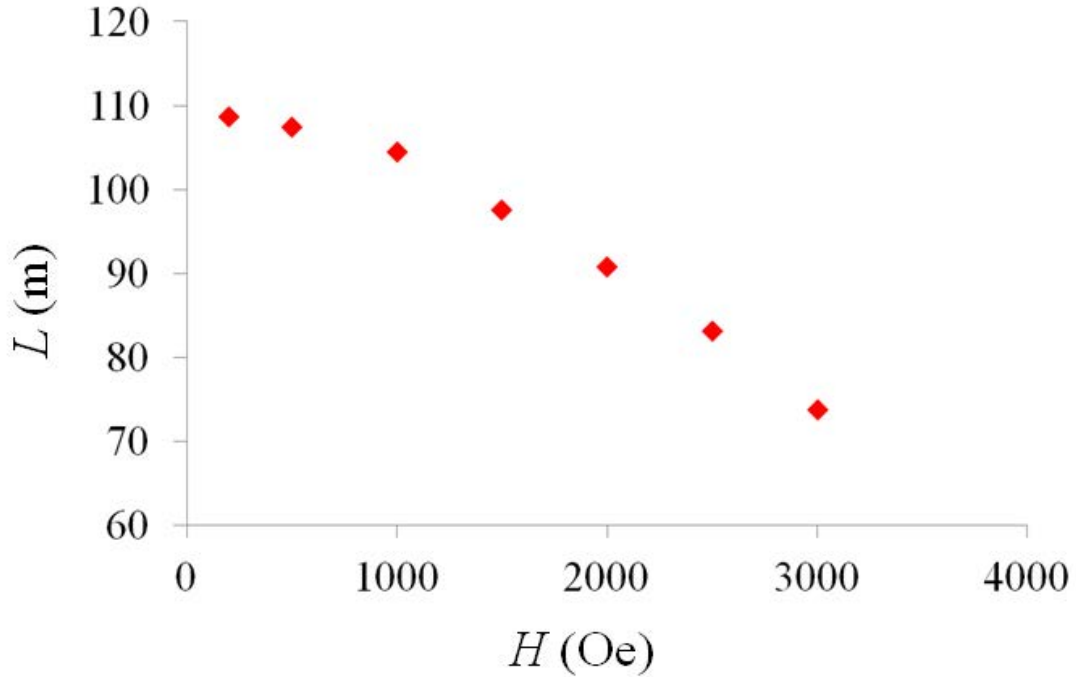


図 2.8: 垂直磁場印加時のカメラ長

## 2.5 結言

本章では、磁気秩序状態について詳細に解析を行うために小角度領域の電子線散乱法の光学レンズのレンズ条件を設計した。① 無磁場中での小角電子線散乱法ローレンツ型透過型電子顕微鏡において、対物磁界レンズを長焦点レンズとして用いることによって中間レンズの像面に光源の像を投影した。ローレンツ型透過型電子顕微鏡では対物磁界レンズの電流値を変化させることによって実空間と波数空間を変更する。② 光軸方向への磁場印加下での小角電子線散乱法試料に対して垂直方向に磁場を印加した小角電子線散乱法では、対物レンズの焦点面に中間レンズの物面を合わせるように中間レンズの電流値を設定した。垂直磁場を印加した電子顕微鏡では中間レンズの電流値を変化させることによって実空間と波数空間を変更する。このような無磁場中及び磁場中での散乱パターンを取得する試みは現在行われておらず、磁気秩序構造を解析するために重要な知見となる。

## 第3章 カイラルらせん磁性体

# CrNb<sub>3</sub>S<sub>6</sub>の磁氣的微細構造 解析

### 3.1 緒言

#### 3.1.1 カイラリティ

対称性と物理現象の相関を明らかにすることは基礎科学の根幹である。特に、空間反転対称性の破れは物質の機能と深く結びついている。空間反転対称性が破れた系では左右のカイラリティを持つ構造が許される。自然界においてはカイラリティを持つ物質で溢れており、人間を構成するタンパク質、アミノ酸、DNAなど、さまざまな物質においてカイラリティが存在している。身近にあるカイラリティは掌である。左右の掌はそのまま重ね合わせる事はできないが、右手を鏡に映すと左手と同じ形になる。右手(系)を鏡に映した場合、つまり、鏡映対称操作を行った場合に右手(系)とは別の左手(系)になるとき、カイラリティを持つという。

#### 3.1.2 カイラルな結晶構造

結晶構造の場合も同様である。ある結晶構造が存在し、その結晶に対して鏡映対称操作を行った時、右手系と左手系が存在する場合、結晶構造はカイラルな結晶構造であると言える。しかし、結晶構造の鏡映対称を考えなくても、カイラルな結晶構造だと判断できる場合がある。それは、空間群 [24][25] にらせん対象操作が入る場合である。図 3.1 に例として 3 回らせん対称操作とその鏡映対称操作したものを示した。図 3.1 を見れば分かる通り、 $3_1$  らせん対称の鏡映対称は  $3_2$  らせん対称操作であり、この関係はカイラリティである。つまり、らせん対称操作を

含む空間群に属する物質の結晶構造はカイラルな結晶構造である事がわかる。しかし、カイラルな結晶構造を持つ全ての物質がらせん対称操作を持つ訳ではない。またカイラルな結晶構造を有すると次で示す Dzyalonshtinskii-Moriya 相互作用が存在できる。

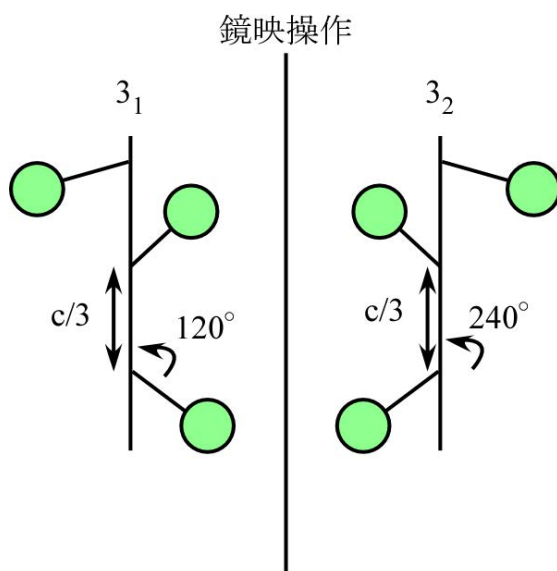


図 3.1: 3 回らせん対称操作のカイラリティ

### 3.1.3 Dzyalonshtinskii-Moriya 相互作用

基底状態が 1 重のときに、LS 結合と交換相互作用から導かれるスピン間相互作用として、DM 相互作用がある。この相互作用は二つのスピン間のスカラー積でなくベクトル積の形を持つ。この相互作用は初め Dzyalonshtinskii [26] によって現象論的に結晶の空間対称性とスピンの時間反転対称性を導入することで導かれ、後に Moriya [27] によって縮退軌道状態に対する結晶の対称性と磁気結合の省察によってミクロな観点からこの相互作用の意味が明らかにされた。これを Dzyalonshtinskii-Moriya(DM) 相互作用、または反対称相互作用と呼び、DM 相互作用係数は  $\mathbf{D}$  で与えられる。この相互作用は全ての化合物結晶に現れうるものではなく、結晶の対称性と以下に示す規則により、 $\mathbf{D}$  は決定される。

A と B の磁性原子を結ぶ直線とその中点 C をとる。

① C 点において反転対称があるとき

$$\mathbf{D} = 0$$



このため対称性の高い化合物は除外される。そこで  $D \neq 0$  は以下に示す場合に限られる。② C 点において A - B に垂直な鏡面があるとき

$$D // \text{鏡面}$$

③ A - B を含む鏡面が存在するとき

$$D \perp \text{鏡面}$$

④ C 点において A - B に垂直な 2 軸があるとき

$$D \perp 2 \text{ 軸}$$

⑤ A-B を軸とする n 回軸 ( $n \geq 2$ ) があるとき

$$D // AB$$

また、DM 相互作用のエネルギーは  $D \cdot [\mathbf{S}_1 \times \mathbf{S}_2]$  で、 $[\mathbf{S}_1 \times \mathbf{S}_2]$  ベクトルが  $D$  ベクトルと逆向きで、 $D$  に垂直な面内で  $\mathbf{S}_1$  と  $\mathbf{S}_2$  が直角のとき最小となる。したがって、スピンを平行・反平行に配列させる交換エネルギーとはスピン配列上本質的に異なっている。この相互作用が単独に存在することはほとんどなく、他の交換相互作用と共存しスピン配列に影響を及ぼす。いま、二つのスピン  $\mathbf{S}_1$  と  $\mathbf{S}_2$  間に反強磁性的なハイゼンベルグ型の相互作用 ( $J_1 < 0$ ) とこれが共存する場合を考えると、両スピン間の角度を  $\pi - \theta$  とすると、結合エネルギーは

$$E(\theta) = -2|J_1|S^2 \cos\theta - DS^2 \sin\theta (|D| = D) \quad (3.1)$$

を最小にする  $\theta$  を求めると

$$\tan\theta = \frac{D}{2|J_1|}$$

を得る。すなわち、2つのスピンは角度をもって結合し、強磁性成分を共有する傾角反強磁性が出現する。 $2|J_1| \gg D$  のときは反強磁性に寄生する弱強磁性 ( $T_N$  で消失) が現れる。また、2つの原子を結ぶ方向にさらに第二隣接の相互作用  $J_2$  働くとき、 $J_2 > 0$  ならば上述の傾角反強磁性が出現するが、 $J_2 < 0$  で  $J_2 < D$  のときは  $D$  の起因による式 (3.1) の  $\theta$  を持たせ磁気構造が安定化する。つまり、DM 相互作用はらせん磁性の起源となりうる。

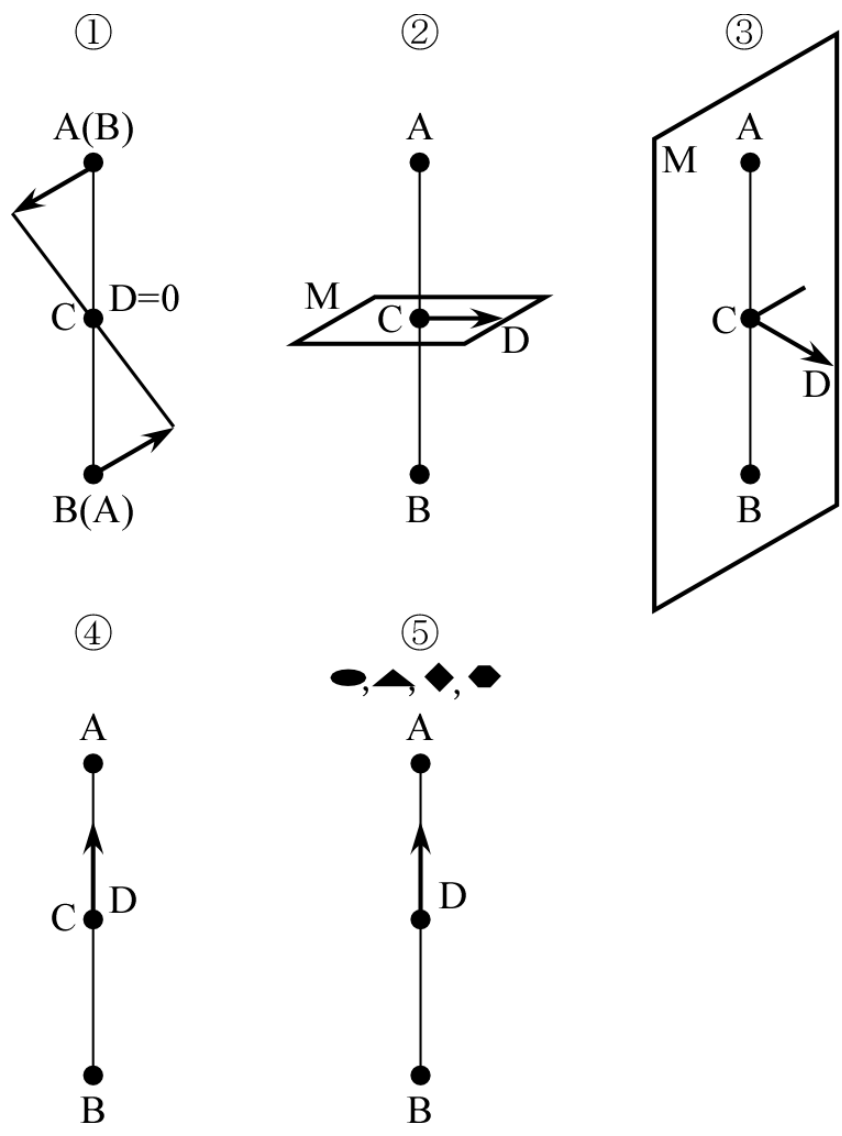


図 3.2: 結晶の対称性と D ベクトル

### 3.1.4 カイラルらせん磁気構造

図 3.3 のように、最近接のスピンの間に対称交換相互作用と DM 相互作用が働く場合のエネルギー  $E_A$  は

$$E_A = -2J(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{S}_3) + \mathbf{D} \cdot (\mathbf{S}_1 \times \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_2 \times \mathbf{S}_3) \quad (3.2)$$

と書かれ、前と同様に扱おうと

$$E_A = -2J_1 S^2 [\cos(\theta_2 - \theta_1) + \cos(\theta_3 - \theta_2)] + DS^2 [\sin(\theta_2 - \theta_1) + \sin(\theta_3 - \theta_2)] \quad (3.3)$$

と書き換えられる、 $\theta_2$ 、 $\theta_3$  について  $E_A$  を最小にすると

$$\begin{aligned} \theta_3 - \theta_2 &= \theta_2 - \theta_1 = \theta \\ \theta &= \tan^{-1} \left[ -\frac{D}{2J} \right] \\ E_A &= -4JS^2 \cos\theta - 2DS^2 \sin\theta \end{aligned} \quad (3.4)$$

が得られる。 $\theta$  の正負は縮退せず、そのエネルギー差  $\Delta E$  は

$$\Delta E = \frac{D^2}{J} \quad (3.5)$$

となる。

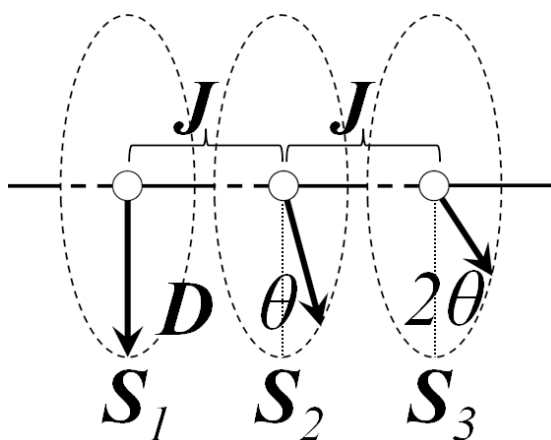


図 3.3: カイラルらせん磁気秩序構造

### 3.1.5 結晶のらせん構造と磁気のらせん磁気構造

次にカイラルらせん磁気秩序を示すカイラルらせん磁性体物質について表 3.1 に示す。

表 3.1: カイラルらせん磁性体

物質	空間群	伝搬ベクトル	磁気らせん周期	文献
MnSi	$P2_13$	[111]	17 nm	Y. Ishikawa <i>et. al.</i> , [29]
$Fe_{1-x}Co_xSi$	$P2_13$	[111]	43-230 nm	J. Beille <i>et. al.</i> , [30]
FeGe	$P2_13$	[001](high temp.)	70 nm	B. Lebech <i>et. al.</i> , [31]
$CrNb_3S_6$	$P6_322$	[001]	48 nm	T. Moriya <i>et. al.</i> , [32]

### 3.1.6 カイラル磁気構造

カイラルらせん磁気構造は結晶の対称性に由来するマクロな構造であり、適切な有効模型は磁性表現論に基づき構築される。カイラルらせん磁気秩序はソリトン格子 (図 3.4) の生成を伴う相転移を考慮したカイラル XY モデルで説明することが出来るとの放送大学の岸根らによって提唱されている [28]。

図 3.3 に示すように、式 (3.2) の第一項はスピン間の強磁性交換相互作用、第二項はスピン間の DM 相互作用、第三項は外部磁場を考えたゼーマン項である。式 (3.2) の第一項と第二項はひとつの項にまとめられ、この項はらせんを組むことで安定になる。また、ゼーマン項はスピンを揃えることで安定になる。つまり、この二つの項の優劣で、らせん磁性相関と強磁性相関の内の支配的な相関が決定されると考えられる。

### 3.1.7 試料作製方法

本研究で用いた試料は、単相試料の  $CrNb_3S_6$  を石英管に封入し温度勾配のある炉の中で単結晶育成により作製した。この単結晶試料からフォーカスイオンビーム装置で磁気らせん軸が面内に寝るような TEM 薄膜試料を作製した。

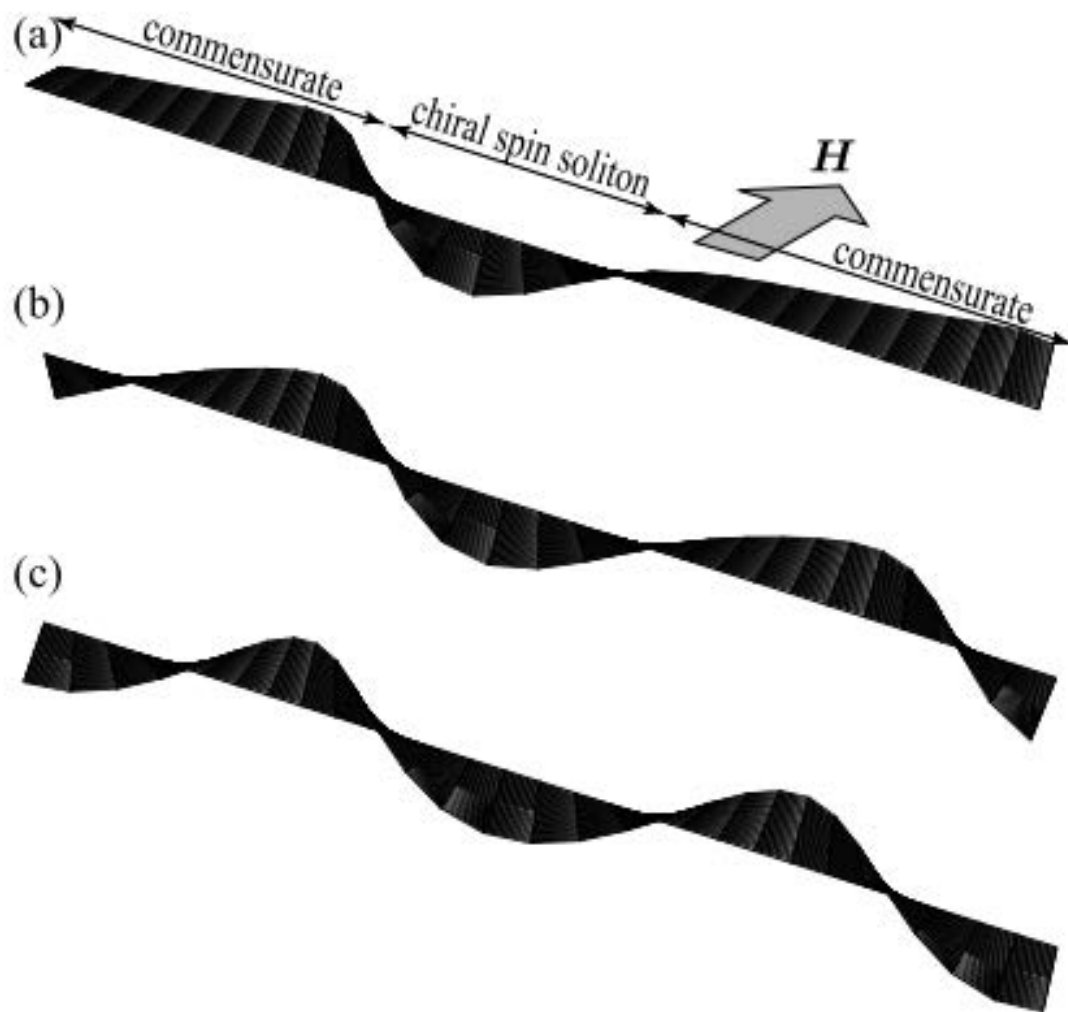


図 3.4: カイラルソリトン格子のスピンテクスチャ[28]

## 3.2 カイラルらせん磁性体 $\text{CrNb}_3\text{S}_6$ の磁気秩序構造解析

### 3.2.1 カイラルらせん磁性体 $\text{CrNb}_3\text{S}_6$ の結晶構造

図 3.5 に  $\text{CrNb}_3\text{S}_6$  の結晶構造について示す。この物質は、ニオブウムと硫黄のカルコゲナイト格子の間にクロム原子がインターカレーとしている結晶構造である。 $\text{CrNb}_3\text{S}_6$  の空間群は、カイラル結晶点群である  $P6_322$  に属する。このクロム原子の磁気モーメントがらせん階段のように磁気配列を組むことで、ゼロ磁場下においてカイラルらせん磁気構造を示す [図 3.5(c)]。このらせん磁気秩序構造は交換相互作用とジャロシンスキ-守屋相互作用の競合によって発現する。

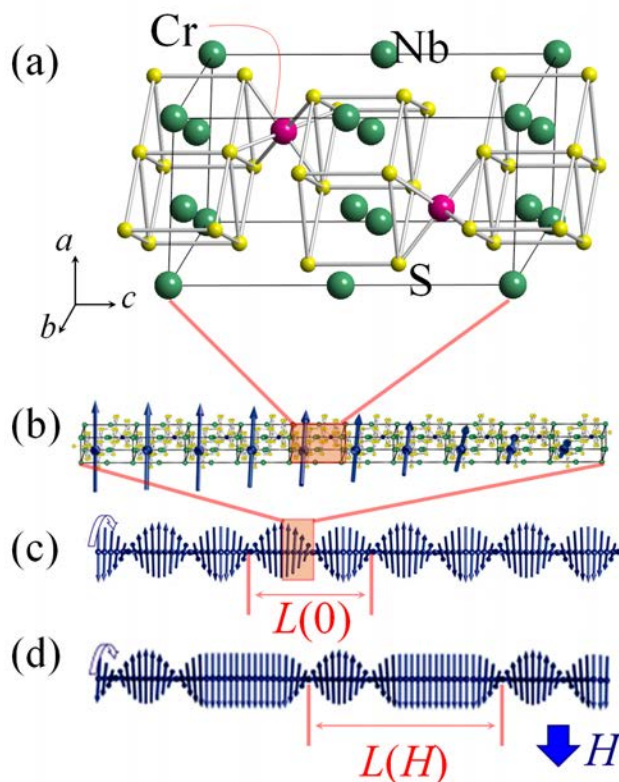


図 3.5: カイラルらせん磁性体  $\text{CrNb}_3\text{S}_6$  の結晶構造とらせん磁気秩序構造の模式図、(a) 基本格子の結晶構造、(b) 左巻きのカイラルらせん磁気秩序構造の一部を抜き出した、(c) 左巻きのカイラルらせん磁気秩序構造、(d) c 軸と垂直方向に外部磁界を印加したときのカイラルソリトン格子の模式図

### 3.2.2 カイラルらせん磁性体 $\text{CrNb}_3\text{S}_6$ の磁気構造解析

ゼロ磁場下にて試料温度を低下させ、 $T = 110\text{K}$  でのローレンツ像を図 3.6 に示す。ローレンツ像はデフォーカス量  $\Delta f = -0.5\mu\text{m}$  にて取得した。室温から温度を低下させるにより明暗の縞状のコントラストが出現し、試料全域に渡り等間隔で整列していた。デフォーカスを増加させ、 $\Delta f = 0.5\mu\text{m}$  でのローレンツ像を取得し、解析を行うと明暗のコントラストは反転していた。一方、 $\Delta f = 0\mu\text{m}$  でのローレンツ像ではこの縞状コントラストは消失していた。したがって、この明暗の縞状コントラストはらせん磁気秩序構造の磁化成分によるコントラストであると言える。

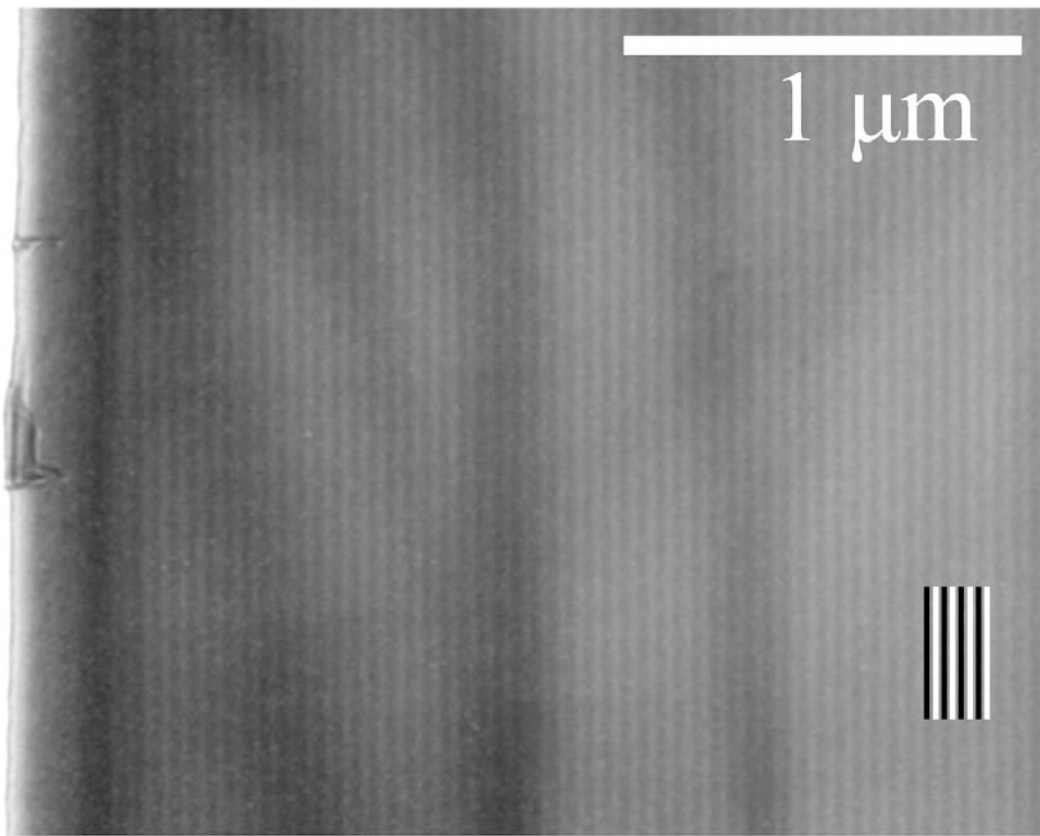


図 3.6: カイラルらせん磁性体  $\text{CrNb}_3\text{S}_6$  の無磁場下、温度 110K でのローレンツ像、

図 3.6 にデフォーカス量を増加した  $\Delta f = -1.0\mu\text{m}$  で取得したローレンツ像 (a) と破線の四角の領域から取得した平均の強度プロファイル (b) を示す。(a) の破線部の強度プロファイルが正弦波状のコントラストを示している。その縞状コントラストの周期は 46 nm である。ここで、試料内部にカイラルらせん磁気秩序構造

が存在する場合のローレンツ像のコントラストについて説明する。(a)のようにカイラルらせん磁気秩序構造が存在するときに、面内の磁化により電子線が偏向され、像面において電子線の粗密ができる。そのため、デフォーカス像では(b)のようなコントラストを示す。この(b)の強度プロファイルは(c)に示すとおり正弦波状になると考えられる。したがって、図3.7(a)で得られたローレンツ像は図(d)で示した通り、カイラルらせん磁気秩序構造を表していると言える。しかし、より詳細に解析を行うためには、中性子線などで用いられている小角度領域の散乱を解析する必要がある。

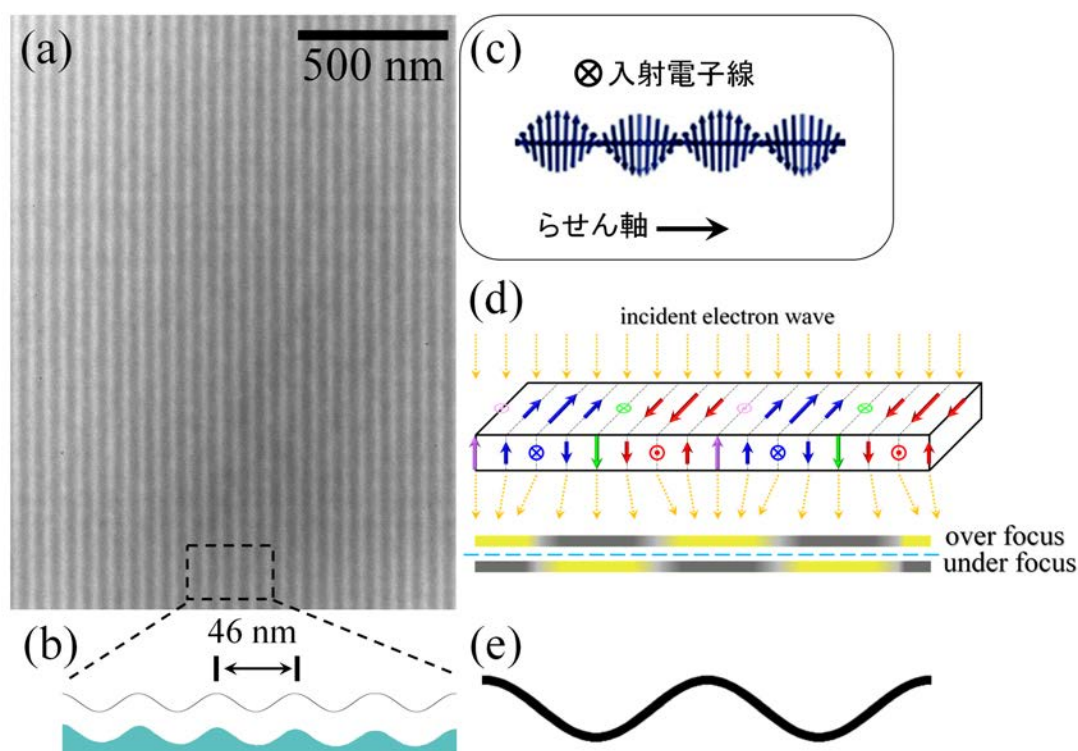


図 3.7: (a) カイラルらせん磁性体  $\text{CrNb}_3\text{S}_6$  のローレンツ像、(b) 破線部の強度プロファイル、(c) 電子線の入射方向の模式図、(d) カイラルらせん磁気秩序に電子線が入射したときのローレンツ偏向の模式図、(e) オーバーフォーカスでの強度プロファイル

そこで、小角電子線散乱法により解析を進める。図3.8に波数空間による電子線散乱測定の結果について示した。(a)はカメラ長  $L=1\text{m}$  で取得した、視野制限電子回折の結果である。電子回折パターンの解析から電子線の入射方向は  $\langle 010 \rangle$  であることがわかる。したがって、カイラルらせん磁気秩序構造に対して垂直方



向から電子線は入射している (a)。ここで、 $\text{CrNb}_3\text{S}_6$  は空間群  $P6_322$  であるため、reflection condition は  $l = 2n$  であるが、(a)(b) において 001 反射が観察されたのは、多重散乱による影響であると考えられる。(b)(c) は (a) の小角電子線散乱法による電子散乱パターンである。000 反射の周りに橙色の矢印で示す位置に衛星反射が存在していた。この衛星反射の方向は結晶の  $c$  軸に完全に一致している。この反射の角度周波数は  $\theta = 5.4 \times 10^{-5}$  [rad] であり、これは  $1/d = (46 \text{ nm})^{-1}$  であるため、ローレンツ像の周期と一致している。このスポットは磁気周期によるブラック回折スポットであると言える。また、橙色の磁気ブラック回折の位置を  $1q$  とすると、 $2q$  (青色の破線矢印) の位置に高調波のスポットは観察できなかった。従って、この領域には単一の周波数で表される磁気秩序が存在していることを表している。さらに小角度領域の電子散乱パターンを取得するためにカメラ長を 300 m において測定を行った (d)。するとセンタースポットが楕円形に歪んでおり、その楕円の長軸方向の角度周波数は  $\theta = 7.4 \times 10^{-6}$  [rad] である。 $\text{CrNb}_3\text{S}_6$  の磁化は  $M_s = 0.082 \text{ T}$ 、TEM 薄膜試料の厚さ 70 nm の時の電子線の偏向角  $\beta = 7.4 \times 10^{-6}$  [rad] に対応している。そのため、面内の磁化成分が正弦波状であることを表している。従って、①実空間において縞状のコントラストが観察されたこと、②波数空間において  $c$  軸方向に単一周波数のスポットが観察されたこと③波数空間においてセンタースポットの形状が楕円形であること、の三点から本物質がらせん磁気周期 46 nm を有するらせん磁気秩序構造であることを示している。

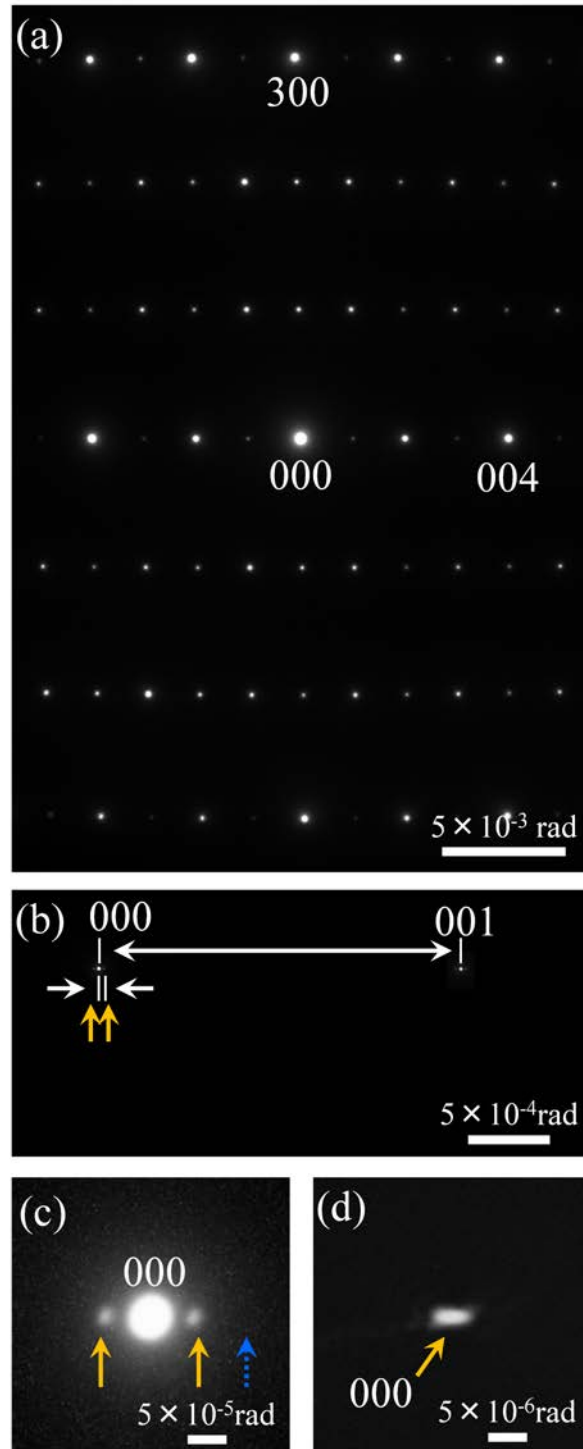


図 3.8: (a) はカメラ長 1m での電子回折パターン、(b) はカメラ長 10m での電子回折パターン、(c) はカメラ長 30m での電子散乱パターン、(d) はカメラ長 300m での電子散乱パターン

### 3.2.3 電子線ホログラフィー法によるカイラルらせん磁気秩序の解析

ここで試料厚さをより正確に求めるために、電子線ホログラフィー法によってカイラルらせん磁気秩序構造を測定した。図 3.9 に電子線ホログラフィー法を用いて解析した結果について示す。試料温度は 78 K で取得した。(a) はカイラルらせん磁気秩序構造の電子線ホログラムの結果である。写真中に縞状のコントラストが観察される。これが電子線ホログラムであり、干渉縞の間隔は 11 nm である。従って、カイラルらせん磁気秩序のらせん磁気周期 48 nm を解析するために十分なホログラムであると言える。この電子線ホログラムをデジタルフーリエ変換した結果は (b) である。白の矢印で示すスポットは電子線ホログラムの周期 [ $1/d = (11 \text{ nm})^{-1}$ ] に対応している。さらにオレンジの位置にもスポットがみられる。このスポットの距離は  $1/d = (48 \text{ nm})^{-1}$  である。この像の四角の領域の領域のサイドバンドについて逆フーリエ変換した結果について (c) に示す。(c) はカイラルらせん磁気秩序の位相像であり、ローレンツ像と同様に位相の変化が明暗のコントラストとして観察できた。

図 3.9 の (c) についてらせん軸方向に平均の位相プロファイルを取得した図を 3.10 に示す。ローレンツ電子顕微鏡像と同様に正弦波状の位相変化と位相の傾きを取得できた。この正弦波状の位相変化は面内の磁化成分による電子線の偏向を直接示している。ここで位相変化量は  $\Delta\phi = 0.282 \pm 0.029$  [rad] である。らせん磁気秩序の磁気構造の面内磁化成分は以下の通りに書き表すことができる。

$$\begin{aligned} B &= B_{max} \sin \theta x \\ \theta &= \frac{2\pi}{\lambda} \end{aligned} \quad (3.6)$$

$$\begin{aligned} \int B ds &= \int_0^t \int_0^x B_{max} \left( \sin \frac{2\pi}{\lambda} x \right) dx dt \\ &= B \left[ \frac{\lambda}{2\pi} \left\{ -\cos \left( \frac{2\pi}{\lambda} x \right) \right\} \right]_0^x t \\ &= \frac{B\lambda}{2\pi} \left\{ 1 - \cos \left( \frac{2\pi}{\lambda} x \right) \right\} t \end{aligned} \quad (3.7)$$

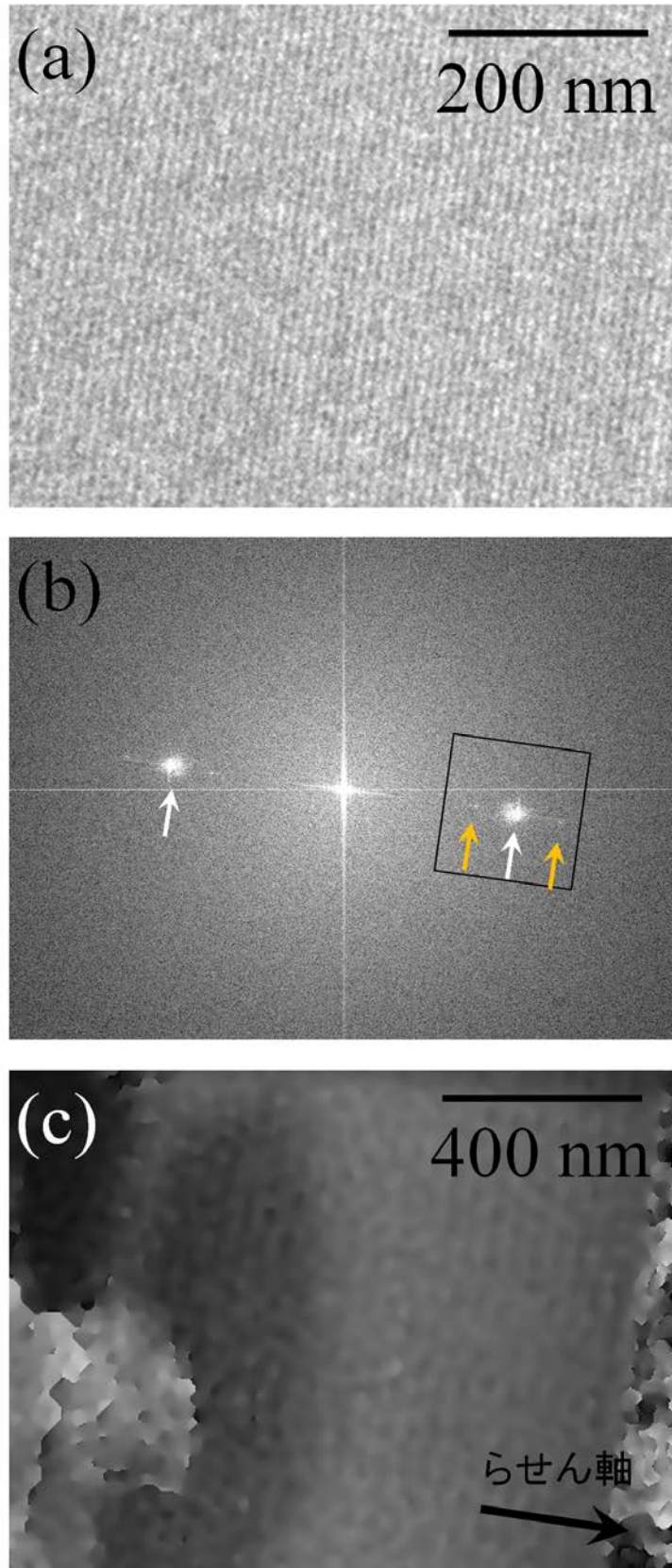


図 3.9: カイラルらせん磁気秩序構造の (a) 電子線ホログラムと (b) 電子線ホログラムのフーリエ変換の結果、(c) 位相像

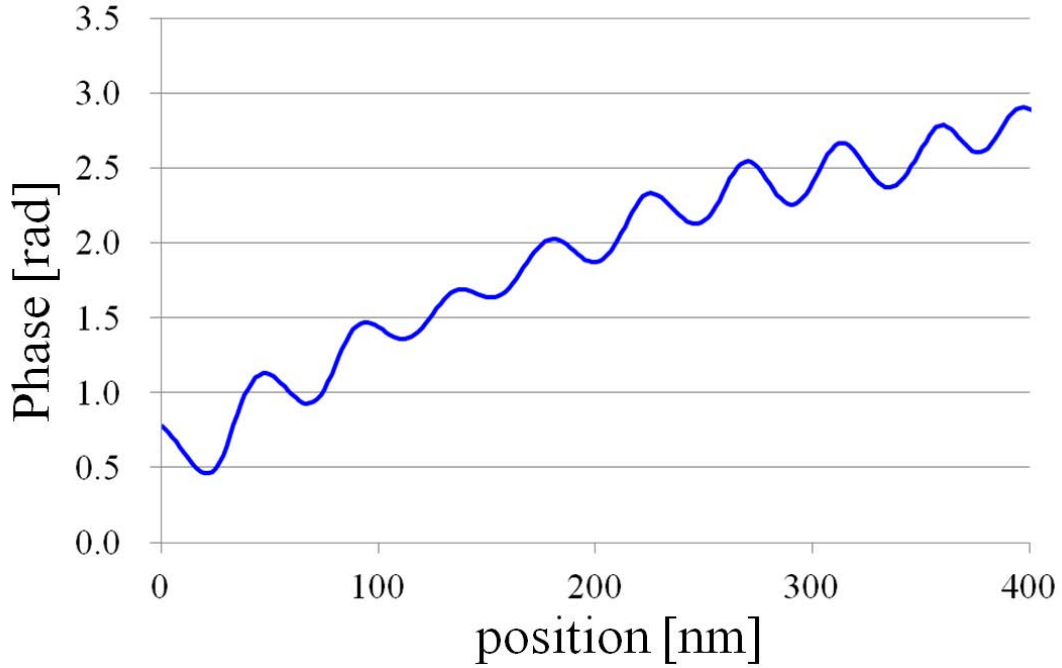


図 3.10: 図 3.9(c) の位相変化プロファイル

$$\begin{aligned}
 \Delta\phi &= -\frac{e}{\hbar} \int B ds \\
 &= -\frac{e}{\hbar} \cdot \frac{B\lambda}{2\pi} \left\{ 1 - \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda}x\right) \right\} t
 \end{aligned} \tag{3.8}$$

ここで  $x = \frac{\lambda}{2}$  のとき  $\phi$  は最大値をとる。

$$\begin{aligned}
 \Delta\phi &= \frac{e}{\hbar} \cdot \frac{B\lambda}{2\pi} \times 2 \times t \\
 &= \frac{e}{\hbar} \cdot B\lambda \times 2t
 \end{aligned} \tag{3.9}$$

ここで  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ 、 $\frac{h}{2e} = 2.07 \times 10^{-15}$  である。ここで位相変化量は  $\Delta\phi = 0.282 \pm 0.029$  [rad]、らせん磁気周期  $\lambda = 48$  [nm]、飽和磁化  $B = 0.082$  [T] である。試料厚さは  $73 \pm 7$  [nm] 程度であると見積もることができた。従って、小角電子線散乱法で仮定した試料厚さ 70 nm と一致していることがわかり、小角電子線散乱法による面内磁化の見積もりが正しいことを意味している。

### 3.2.4 外部静的磁界を印加したときの磁気秩序構造の解析

カイラルらせん磁気秩序からカイラルソリトン格子に変化する様子を調べるために、 $c$ 軸に垂直方向に対物レンズを利用して外部磁界を印加した。らせん磁気秩序構造の磁場依存性について同一試料の同一観察箇所について調べた結果について、図 3.11 にローレンツ像について示した。ゼロ磁場において等間隔に存在する縞模様のコントラストは磁場印加に伴い、縞模様の周期が増加していった (b)(c)。このときの、縞模様の周期は  $H = 0.24$  T までは等間隔で存在している。さらに、磁場を増加し  $H = 0.26$  T(臨界磁場) の磁場を印加した (d) において縞模様のコントラストは消失した。この縞模様の周期を磁場に対してプロットした図を 3.12 に示す。無磁場において縞模様の周期は  $46$  nm である。磁場を増加させるとともに縞模様の周期が増加していき、臨界磁場近傍において縞模様の周期は急激に増加した。(a)(b)(c) は、オーバーフォーカスで観察を行うと明暗のコントラストが反転する。図 3.11(b) のデフォーカスを変化させた像について図 3.13 に示す。(a)  $\Delta f = -1\mu\text{m}$  で観察された暗線はデフォーカスを変化させることにより、(c)  $\Delta f = 1\mu\text{m}$  では明線が、(b)  $\Delta f = 0\mu\text{m}$  ではコントラストは観察されていない。したがって、このコントラストは磁気によるコントラストであると言えカイラルらせん磁気秩序構造のらせん周期が増加していることがわかる。

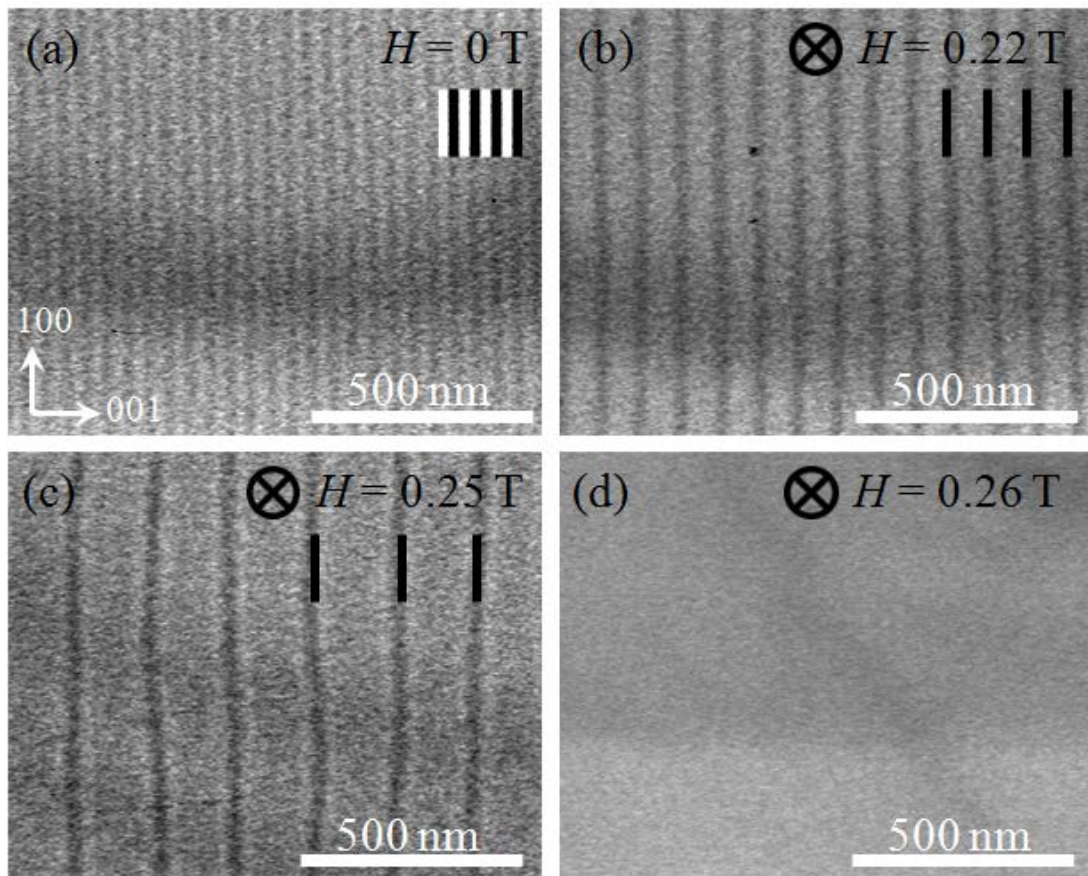


図 3.11: 温度 110K でのアンダーフォーカス像。それぞれの  $c$  軸と垂直方向に磁場を印加している。(a) は無磁場、(b)  $H = 0.22$  T、(c)  $H = 0.25$  T、(d)  $H = 0.26$  T



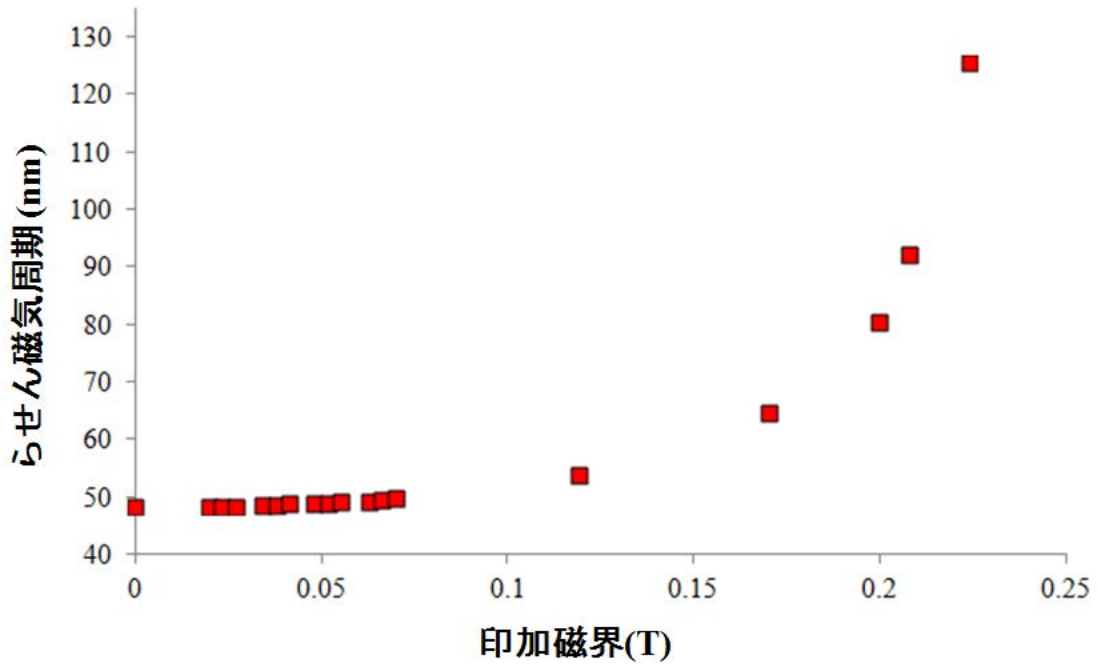


図 3.12: 外部印加磁界に対するらせん磁気周期

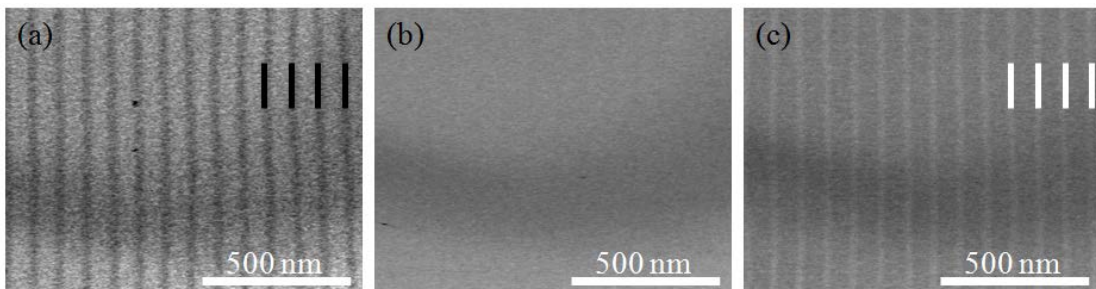


図 3.13:  $H = 0.22$  T の磁場を印加したときのローレンツ像のデフォーカス依存性。(a)  $\Delta f = -1\mu\text{m}$ 、(b)  $\Delta f = 0\mu\text{m}$ 、(c)  $\Delta f = +1\mu\text{m}$

次に、小角電子線散乱法によりこれらの領域において波数空間での測定を行った結果について、図 3.14 に示す。(a) は無磁場中での小角電子線散乱法による電子回折図形であり、橙色の矢印の位置にスポットが観察された。この角度周波数は  $\theta = 5.2 \times 10^{-5}$  [rad] であり、らせん磁気周期の  $(46 \text{ nm})^{-1}$  に対応している (b)。この位置を  $1q$  とすると、その高調波成分である  $2q$  (青色の破線矢印) の位置にはスポットが観察されなかった (a)(b)。従って、らせん磁気秩序構造であることを示している。次に、この領域に磁場を印加し  $H = 0.22$  T での散乱パターンが (c)



である。散乱パターン中において、 $1q$ と $2q$ のスポットが観察された(c)(d)。その時の角度周波数は $\theta = 2.8 \times 10^{-5}$  [rad]であり、カイラルソリトン格子の周期(90 nm)<sup>-1</sup>と一致している。ここで重要なことは、高調波成分である $2q$ が測定できたということである。つまり、正弦波状のカイラルらせん磁気秩序構造から矩形波状のカイラルソリトン格子磁気秩序構造に変化したことを示している。磁場を増加させると、この $1q$ 、 $2q$ に加えて $3q$ の位置にもスポットが測定することができた(e)(f)。さらに磁場を増加させ、臨界磁界( $H = 0.26$  T)以上においてはスポットは観察されなかった(g)(h)。従って、この領域においては磁気モーメントは外部磁界の方向を向いているということを表している。

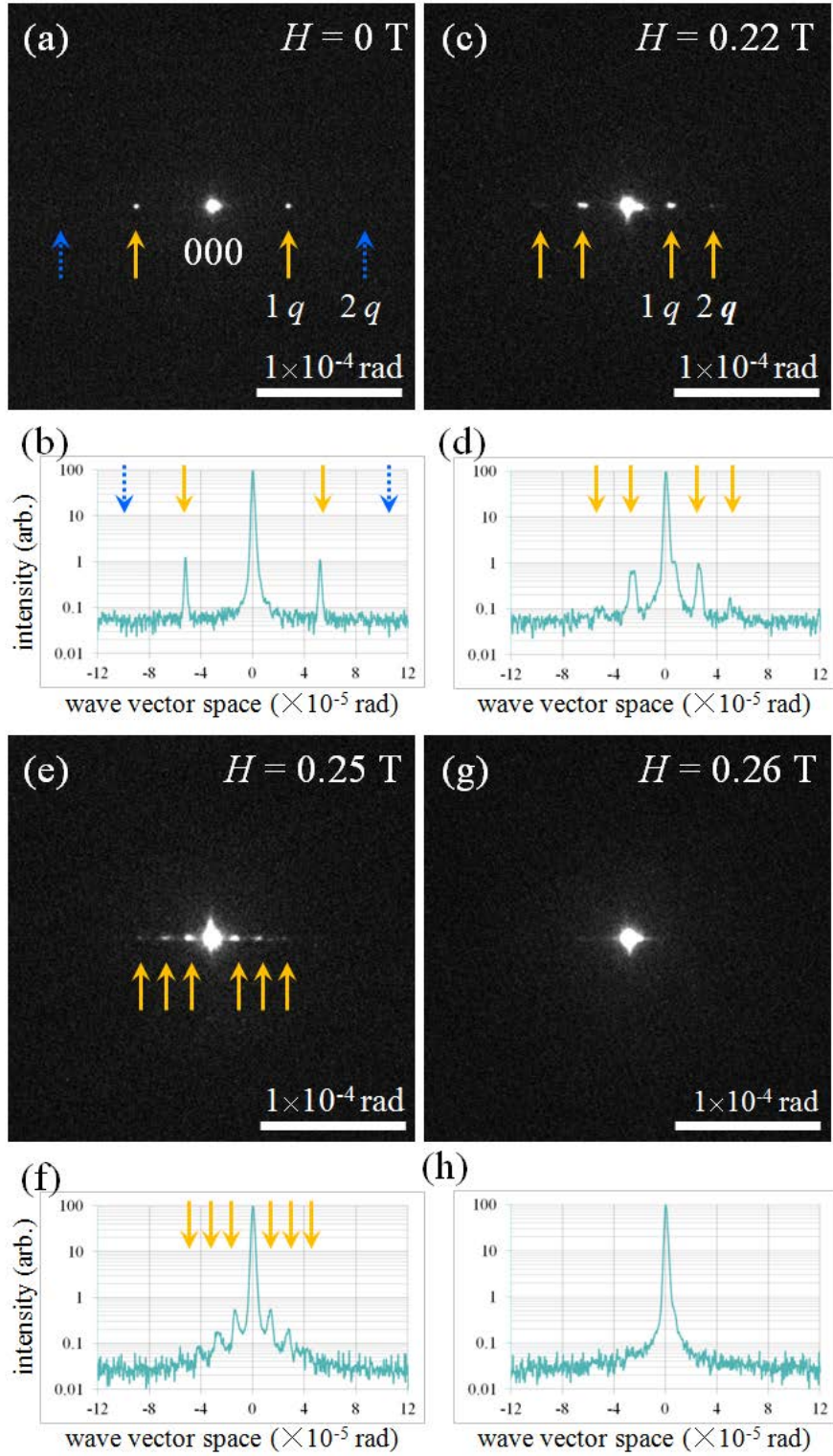


図 3.14: 小角電子線散乱法による電子散乱パターン (a)(c)(e)(g) とそれぞれの強度プロファイル (b)(d)(f)(h)、(a) は無磁場での観察結果、(c) は  $H = 0.22$  T、(e)  $H = 0.25$  T、(g)  $H = 0.26$  T の磁場を印加している

さらに詳細に解析を進めるため、3.15(a) に左手系のカイラルソリトンについての模式図を示す。左手系のカイラルソリトンではスピンのねじれが左回りで回転するような磁気構造である。今、外部磁界は電子線進行方向に印加されているため、大部分の試料中の磁気モーメントは外部磁界の方向 (図中では下方向) にそろっている。図の中心部分にスピンのねじれが残った領域 (カイラルソリトン) が存在していると仮定する。この領域において、電子線は電子線の進行方向と垂直方向の磁化により、ローレンツ力を受けてカイラルソリトンの中心方向に偏向される。その結果、オーバーフォーカス面においてカイラルソリトンの中心では明るくなり、その周りの領域では暗くなる。また、アンダーフォーカス面ではこのコントラストは反転する。次に、右手系のカイラルソリトンについての模式図を (b) に示す。先ほどとは異なり、スピンのねじれが右回りで回転している。こちらでも (a) と同様にカイラルソリトンの面内磁化成分により電子線が偏向される。しかし、右手系のカイラルソリトンではスピンのねじれの中心とは反対方向に偏向されるため、中心部分では暗くなりその周りでは明るくなる。

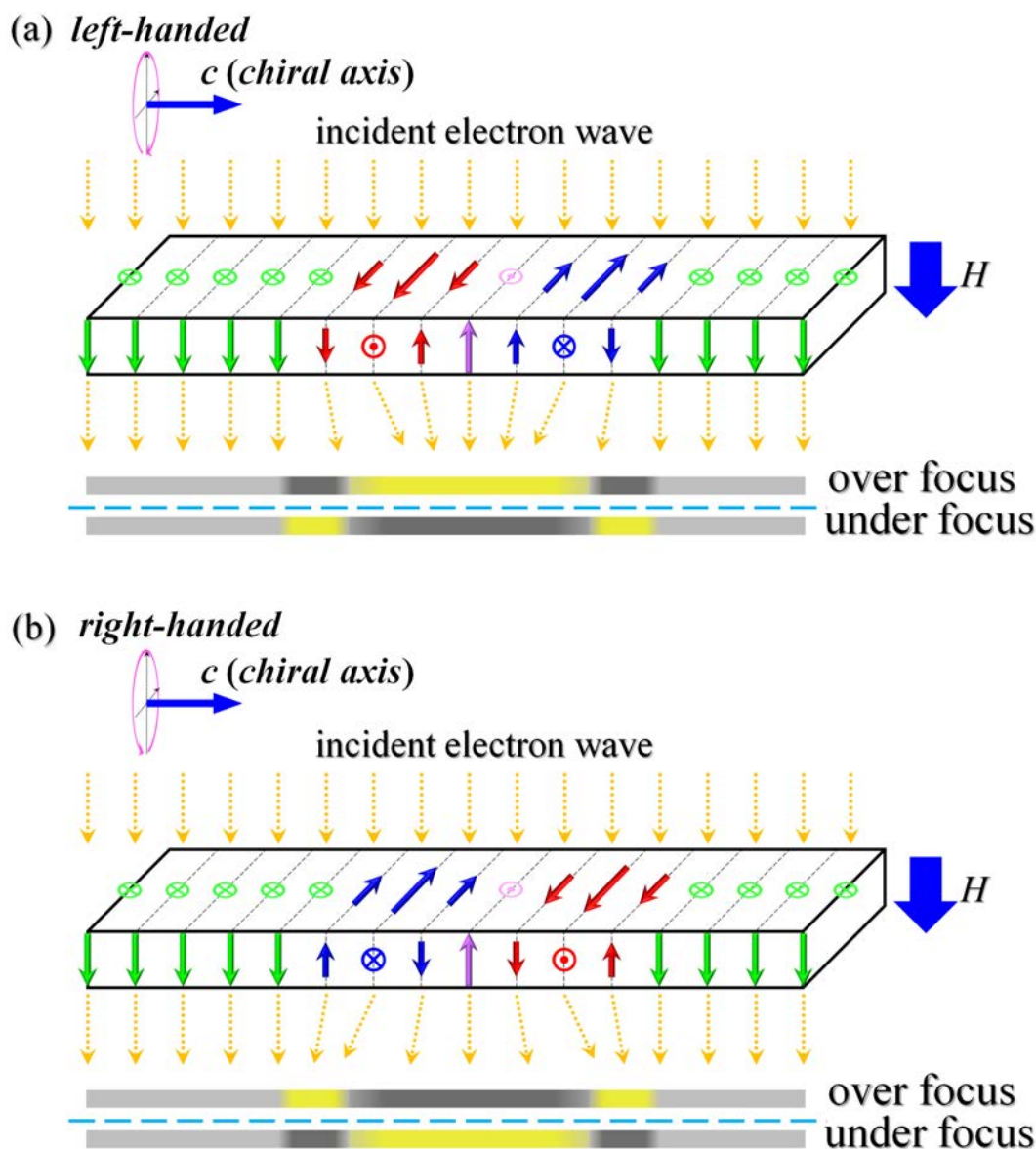


図 3.15: (a) 左手系のカイラルソリトンでの電子線偏向の模式図、(b) 右手系のカイラルソリトンでの電子線偏向の模式図

次に図 3.11(c) の像についてより詳しく調べる。図 3.16(a) に  $c$  軸方向と垂直に磁場を  $H = 0.25$  T 印加した時のローレンツ像について示す。ローレンツ像はアンダーフォーカス条件で取得した。この領域について強度プロファイルを (b) に示す。(a)(b) から黒線の周りの橙色の矢印の位置に明線が存在していることがわかる。(a) はアンダーフォーカスで取得したイメージであるから、図 3.15(a) とよく一致しており、黒線の位置に左手系のカイラルソリトンが存在しており、カイラルソリトンが等間隔で整列していることが分かった。また、試料全面において明暗明のコントラストであったため、試料全面が左手系の磁気的カイラリティで

あると言える。

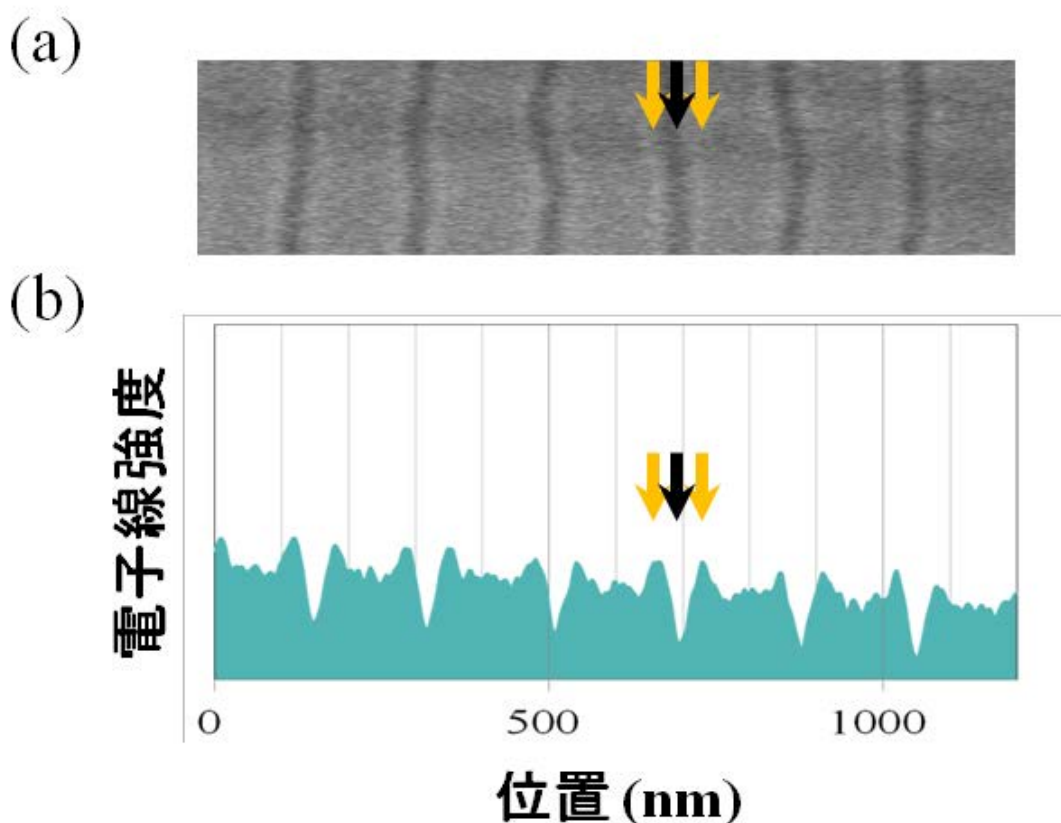


図 3.16: 外部磁界印加条件下におけるカイラルソリトン格子の解析、(a) 図 3.11(c) のローレンツ像を縦に圧縮した像、(b)(a) の強度プロファイル

次に、同一の単結晶試料から TEM 薄膜を別途作製し、上記と同様にして解析を進めた。図 3.17(a) に別の試料中において観察された左手系と右手系の磁気カイラリティ領域が混在した領域について示す。(a) は  $c$  軸に対して垂直方向に  $H = 0.23$  T の外部磁界を印加したアンダーフォーカス条件でのローレンツ像である。暗線が等間隔に配列した領域と、明線が等間隔に配列した領域が存在することがわかる。A の位置に磁気的な刃状転位が存在していることがわかる。それぞれの領域について拡大像 (b)(d) と強度プロファイルを示す (c)(e)。すると (b) の領域では一つのソリトンにおけるコントラストが明暗明のパターンであるため図 3.16 より左手系の磁気カイラリティの領域であることがわかる。一方、(d) の領域はこのコントラストが反転していることより、右手系の磁気カイラリティの領域である。次に、この磁気カイラリティドメインの磁場依存性について調べた。図 3.18 に磁

場を印加した時の結果について示す。それぞれ (a)  $H = 0.23 \text{ T}$  と (b)  $H = 0.185 \text{ T}$  磁場を印加した時の同一領域のアンダーフォーカスの際のローレンツ像である。明暗のコントラストが見えやすいように縦に像を圧縮している。両者を比較すると、左手系と右手系の磁気カイラリティの領域が一致しており、つまり磁気的カイラリティのドメイン界面は変化していないことを表す。この結果は磁気カイラリティが結晶学的カイラリティにより引き起こされていると言える。

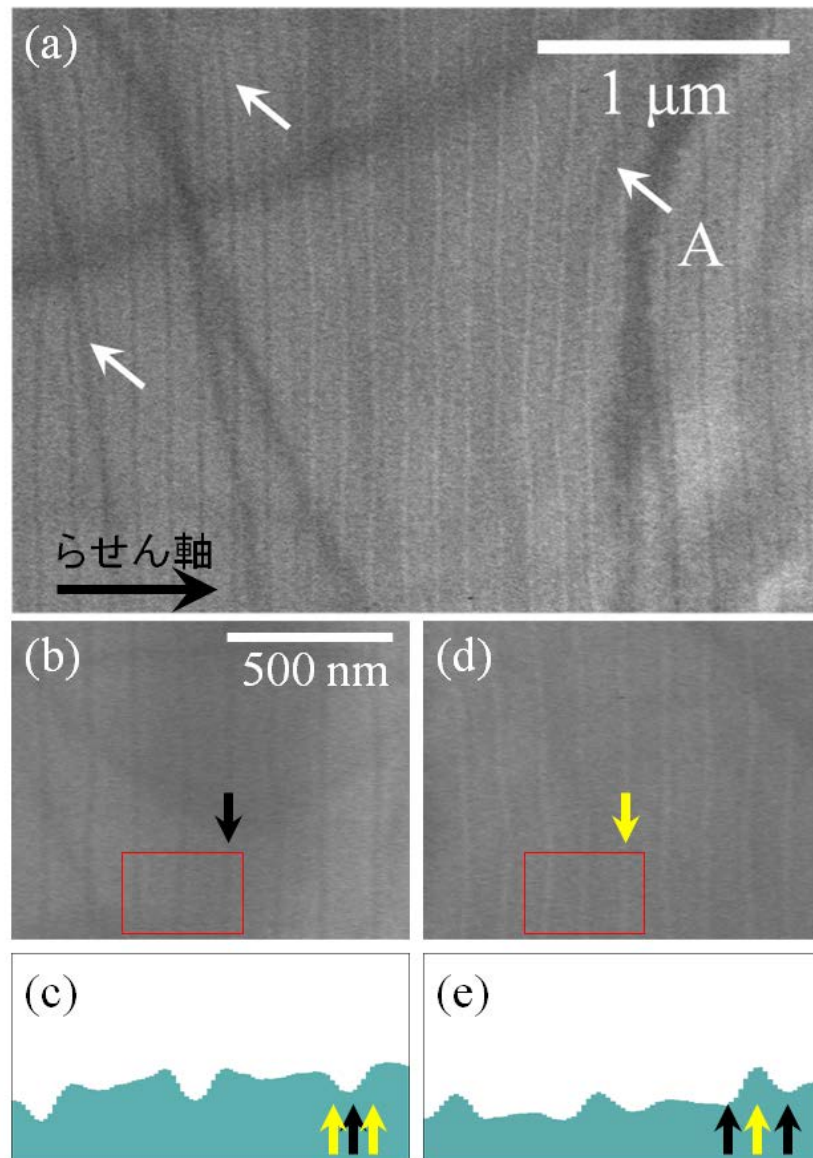


図 3.17: 磁気カイラリティのアンダーフォーカス条件でのローレンツ像 (a)、(b) 左手系の磁気カイラリティ領域と (c) 強度プロファイル、(d) 右手系の磁気カイラリティ領域と (e) 強度プロファイル



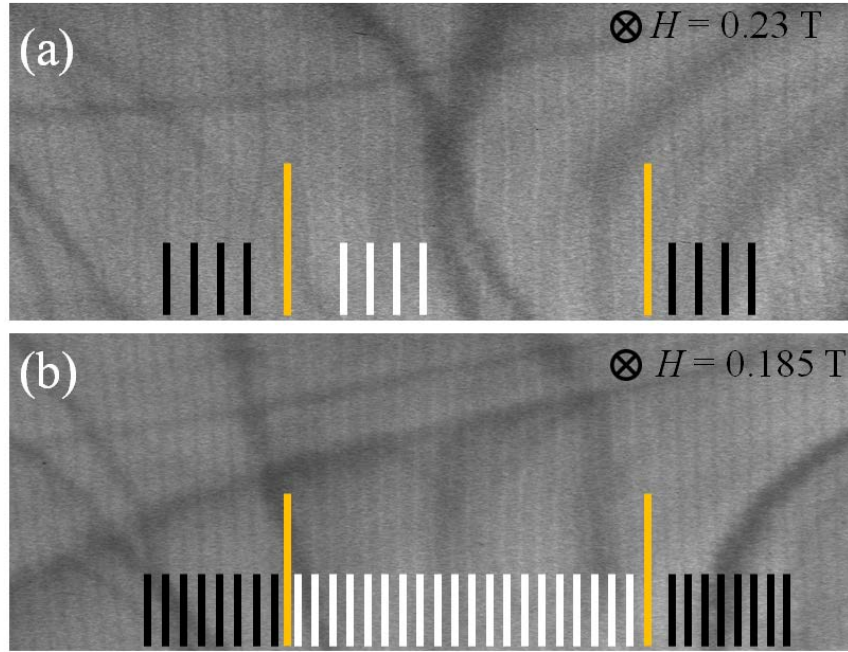


図 3.18: 磁気カイラリティドメイン壁の磁場依存性、(a) $H = 0.23$  T、(b) $H = 0.185$  T

### 3.2.5 らせん磁気秩序構造の詳細な解析

ここまでは磁場増加時の磁気構造について解析を行ってきた。この節では磁場増加と磁場減少時のらせん磁気秩序構造についての解析を詳細に行った。図 3.19 に同一箇所を観察を行った磁場増加時の一連のローレンツ像について示す。まず、ゼロ磁場の条件下で冷却した  $T = 20$  K におけるローレンツ像は  $H/H_c = 0$  である。ここで、 $H$  は臨界磁場である  $H_c$  で規格化している。ここでは刃状転位は視野中には観察することができない。磁場を増加させて  $H/H_c = 0.4$  までは縞状のコントラストの周期に大きな変化は観察できない。 $H/H_c = 0.51$  において徐々に縞状コントラストの周期が増加し、 $H/H_c = 0.81$  から急激に周期が増加する。さらに磁場を増加させると  $H/H_c = 1.0$  において縞状のコントラストは観察されず、外部磁界の向きに磁気モーメントが揃った強制強磁性磁気秩序状態であると言える。また、 $H/H_c = 0.7$  のローレンツ像の A の位置において、刃状転位が 1 つだけ観察された。続いて、同一領域において強制強磁性相から磁場を減少させた時の一連のローレンツ像を図 3.20 に示す。磁場減少時には縞状のコントラストは  $H/H_c = 0.56$  まで出現せず、 $H/H_c = 0.54$  において観察することができた。この時に黒

の矢印で示す位置に刃状転位が観察することができた。さらに磁場を減少させると、刃状転位の数は減少していった。ほぼ無磁場である  $H/H_c = 0.02$  まで磁場を減少させたときには、5つの刃状転位が観察された。ここで、温度低下によってカイラルらせん磁気秩序構造が発現するときと、磁場減少によってカイラルらせん磁気秩序構造が発現するときでは試料全体において位相がそろっていないということを表している。これは、温度低下の条件下ではカイラルらせん磁気相転移温度に到達する領域は熱源に近い領域から到達するため、カイラルらせん磁気秩序構造の創出点は熱源の近傍から徐々に進行する。一方、磁場減少の条件下においては、試料全体において一様に磁場を減少させるため、カイラルらせん磁気秩序構造の創出点は試料全体の至る所に存在する。したがって、様々な領域においてらせん磁気秩序構造が発現するために、刃状転位が至る所で形成されるということであると言える。次に、図 3.19 と図 3.20 の写真を磁場に対するソリトン密度を図 3.21 にプロットした。磁場増加時は単調にソリトン密度は減少する。このことは  $T = 110$  K におけるカイラルソリトン格子密度の傾向と一致している。次に、磁場減少時におけるカイラルソリトン格子の密度は  $H/H_c = 0.6$  まではゼロのままであるが、磁場を減少させた  $H/H_c = 0.54$  においてソリトン格子の密度は  $L(0)/L(H) = 0.82$  まで急激に増加する。この時、磁場増加時のソリトン密度とほぼ一致し、その後磁場減少に伴いソリトン密度は増加していった。



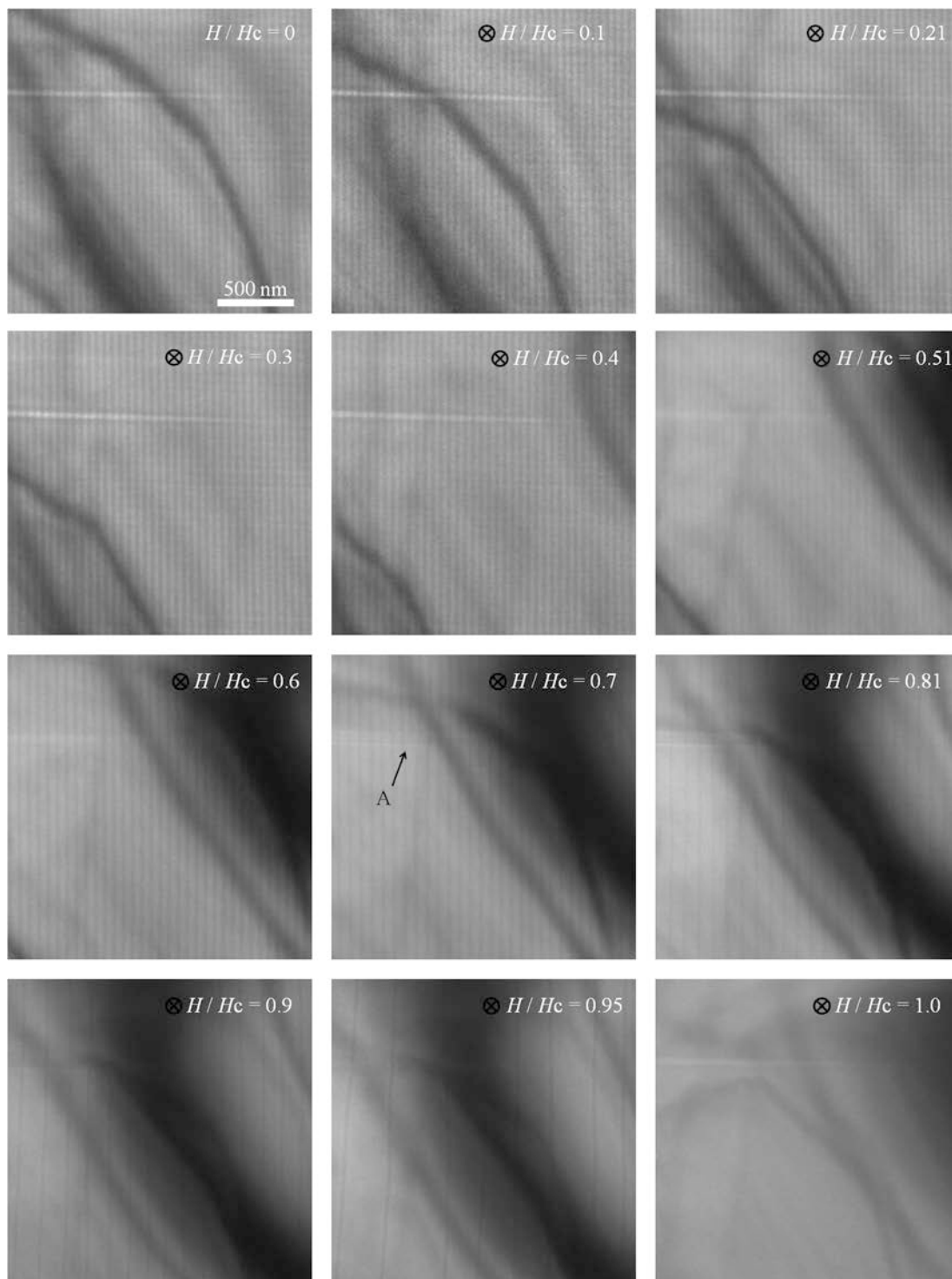


図 3.19:  $T = 20 \text{ K}$  における磁場増加時のローレンツ電子顕微鏡像

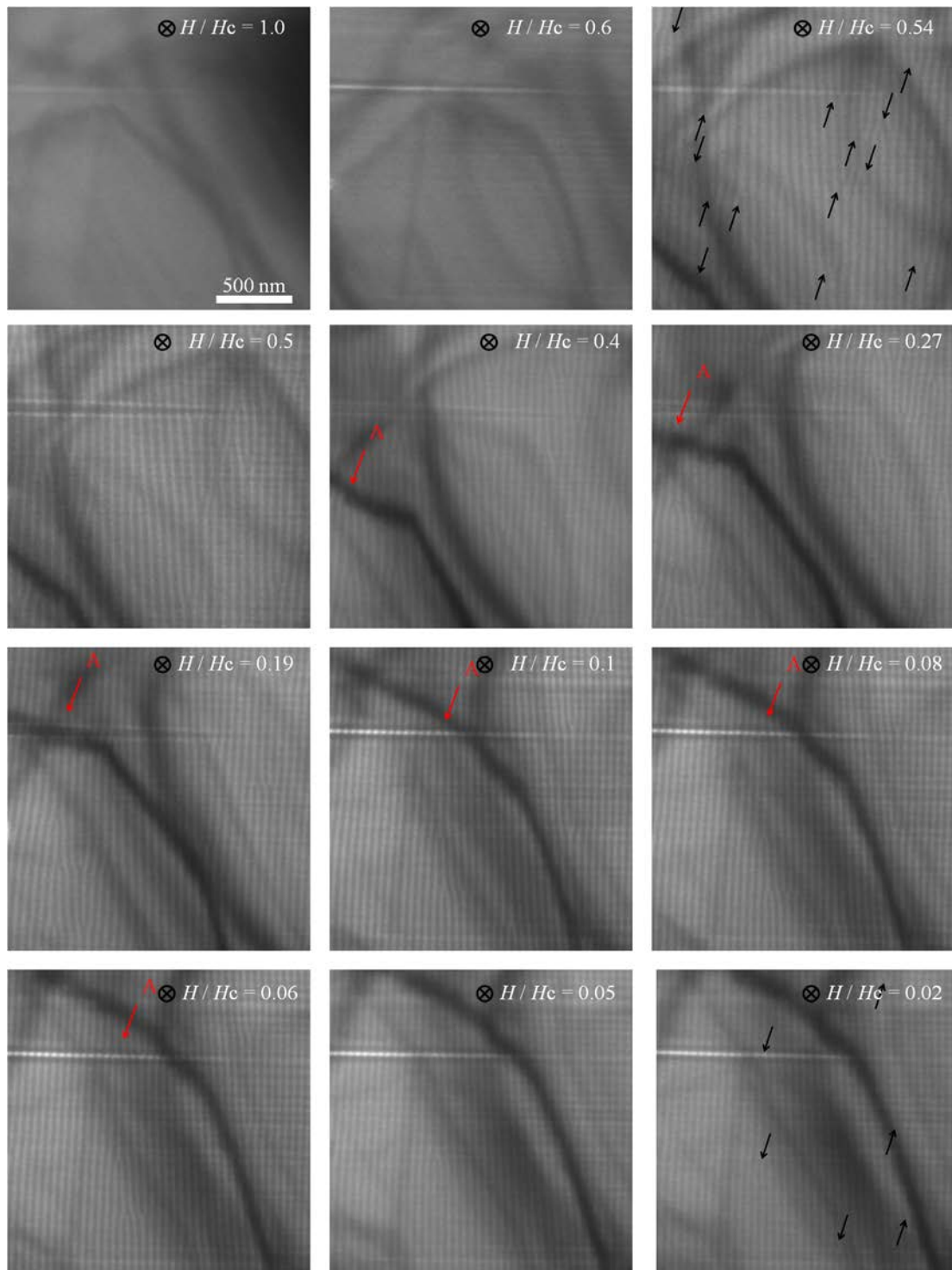


図 3.20:  $T = 20$  K における磁場減少時のローレンツ電子顕微鏡像

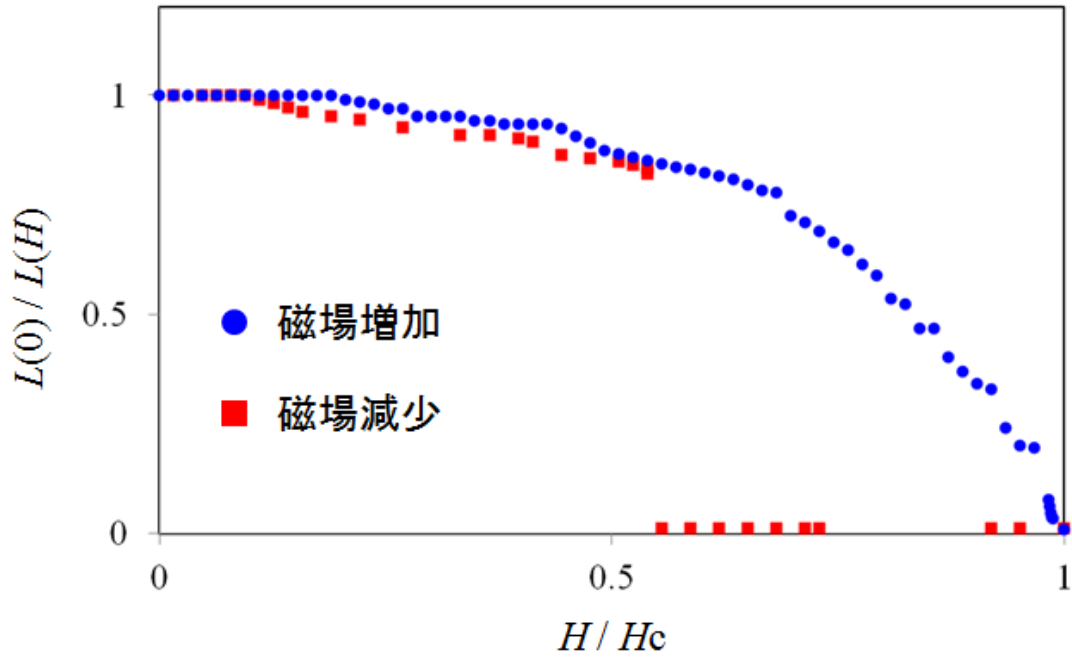


図 3.21:  $T = 20$  K におけるカイラルソリトン格子の密度

### 3.2.6 カイラルらせん磁気秩序の形成過程

このようなカイラルらせん磁気秩序構造の形成について、温度変化について詳細に調べた。まず、 $T = 4$  K ではカイラルらせん磁気秩序構造の磁気周期は 48nm で等間隔に整列していた。次に  $T = 110$  K でのカイラルらせん磁気秩序構造の磁気周期は 46nm になり、さらに温度を増加させると、 $T = 130$  K においては磁気周期は減少し 38nm になることがラインプロファイルから明らかにわかる。この温度変化に対する、カイラルらせん磁気秩序構造の磁気周期をプロットした (図 3.23)。カイラルらせん磁気秩序構造は温度  $T=135$  K 近傍において消失した。ここで、本試料の臨界温度は  $T_c = 123$  K であることを考慮すると、 $T_c$  以上においてもカイラルらせん磁気秩序構造が保っていることがわかる。より詳細な磁気構造の解析のために波数空間における解析を進めていく。

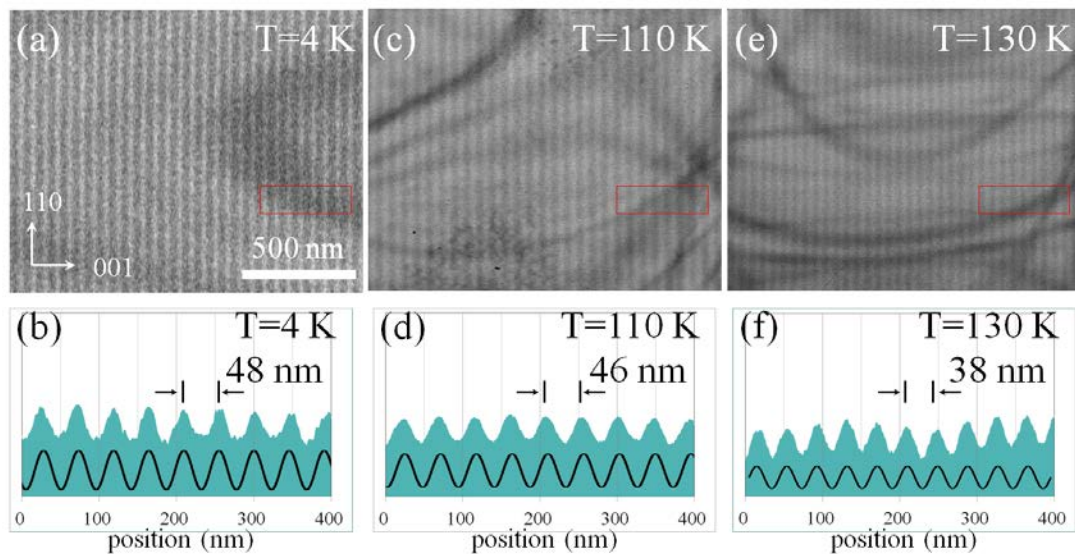


図 3.22: 温度変化でのカイラルらせん磁気秩序の形成、それぞれの試料の温度は (a)  $T = 4\text{ K}$ 、(c)  $T = 110\text{ K}$ 、(e)  $T = 130\text{ K}$  と (d)(e)(f) はそれぞれの温度での強度プロファイル

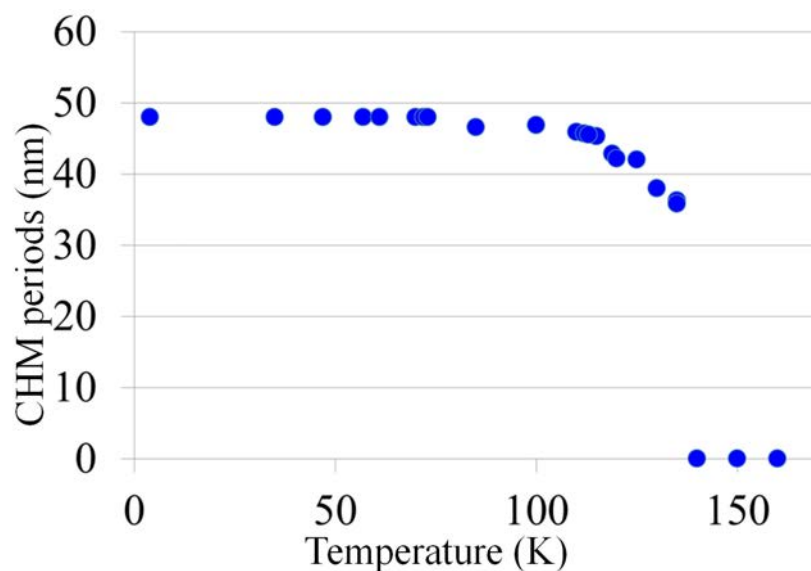


図 3.23: 温度変化でのカイラルらせん磁気秩序構造の磁気周期のプロット

まず、小角電子線散乱法による電子回折図形の温度依存性を図 3.24 に示す。この矢印で示すスポットはらせん磁気秩序の磁気周期に対応しており、温度上昇に

伴いその角度周波数は温度上昇に伴い高角度側にシフトしていることがわかる。また、 $T_c$  以上である 130K においても高角度領域の小角散乱スポットが観察された。さらに、図 3.25 に 130K において感度を増加させた像を示す。重要なことは、130K においても単一周波数のみが観察されることです。つまり、臨界温度 ( $T_c = 123$  K) 以上においてもカイラルらせん磁気秩序が保たれているということがわかった。この衛星反射は  $T = 140$ K において消失した (d)。

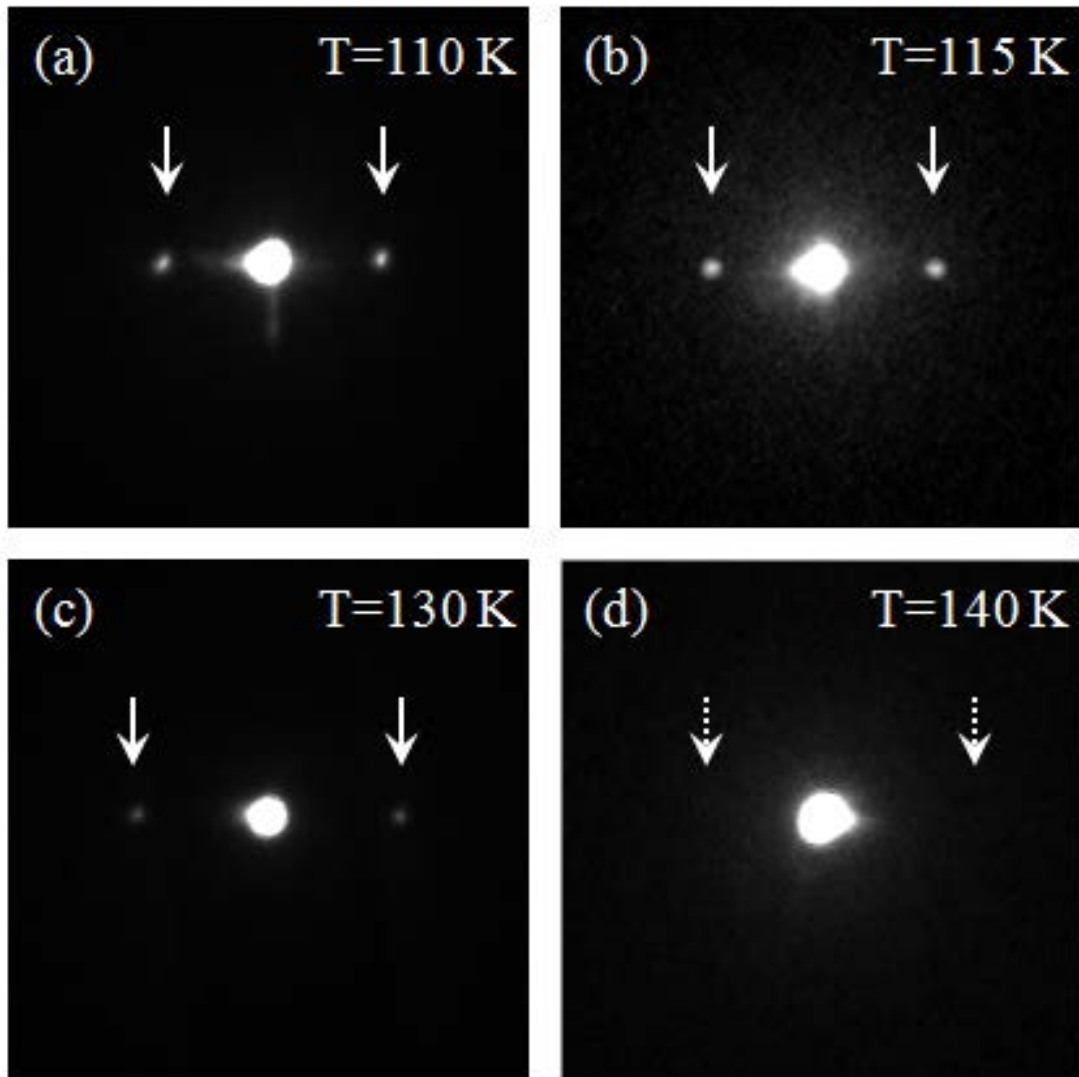


図 3.24: 温度変化でのカイラルらせん磁気秩序構造の小角電子線散乱法による電子回折図形、(a)  $T = 110$  K、(b)  $T = 115$  K、(c)  $T = 130$  K、(d)  $T = 140$  K

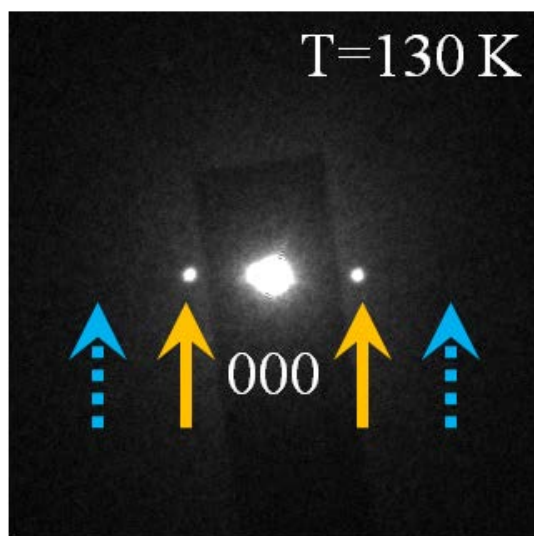


図 3.25:  $T = 130 \text{ K}$ における小角電子線散乱法による電子回折図形

### 3.2.7 試料形状による磁気秩序構造への影響

ここまでは、カイラルらせん磁気秩序からカイラルソリトン格子の磁気秩序構造について検証を行ってきた。そこで本項目ではカイラルらせん磁気秩序およびカイラルソリトン格子の安定性について検証を進めていく。そのために、試料に図 3.26 に温度 110K、無磁場中での電子顕微鏡像を示す。試料の左側の領域は試料厚さが厚い部分で右側に向かうにつれ薄くなっている。この写真中に二種類のコントラストが観察される。一方は明暗の等間隔に配列したコントラストであり、他方は暗い帯状のコントラストである。この明暗の等間隔に配列したコントラストはカイラルらせん磁気秩序に由来するコントラストであり、暗いコントラストはバンドコントラストと呼ばれる試料のゆがみによるコントラストである。A と B の領域においては、等間隔に配列したコントラストが観察できた。一方、C の領域においては明暗のコントラスト観察することができなかった。これには 2 つの理由が考えられる。一つ目の理由は、試料が薄すぎるために磁気偏向量が小さく磁気によるコントラストを観察するために必要なデフォーカス量が足りないということである。二つ目の理由は、FIB 装置による TEM 薄膜処理を行ったことによって、磁気秩序構造が崩壊していることである。そこでデフォーカス量を増加させた像を取得すると、磁気によるコントラストは観察することができなかったため、磁気秩序構造が崩壊しているためであると言える。また、青の矢印で記す



領域に FIB 装置によって TEM 薄膜を作製する際にできた試料の厚さが部分的に薄くなった領域が存在する。この領域の上下において明暗のコントラストは変化をしておらず、カイラルらせん磁気秩序構造は厚さの異なる領域に全く影響を受けていないことがわかる。

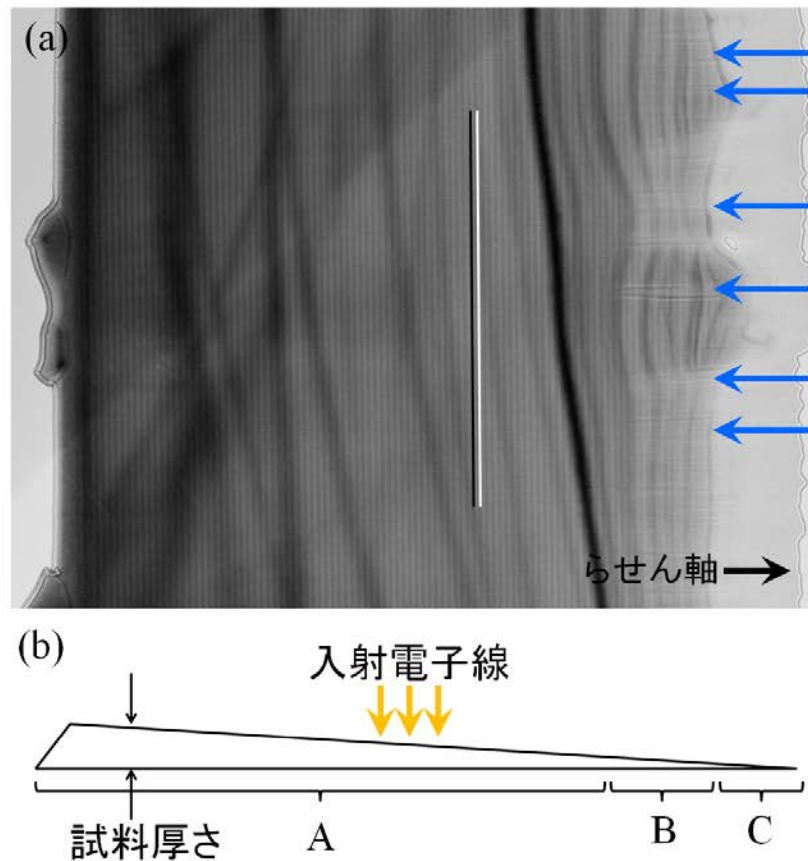


図 3.26: 試料形状によるカイラルらせん磁気秩序構造への影響 (a) ローレンツ像、(b) 断面の模式図

次に試料形状によるカイラルらせん磁気秩序構造の安定性について調べるために FIB 装置を用いて、試料に加工を施した。その電子顕微鏡像を図 3.27 に示す。FIB 装置を用いて試料厚みを部分的に薄くした試料 (a) と 100 nm の穴と 1.5  $\mu\text{m}$  四方の四角形の穴をあけた試料を用意した (b)。

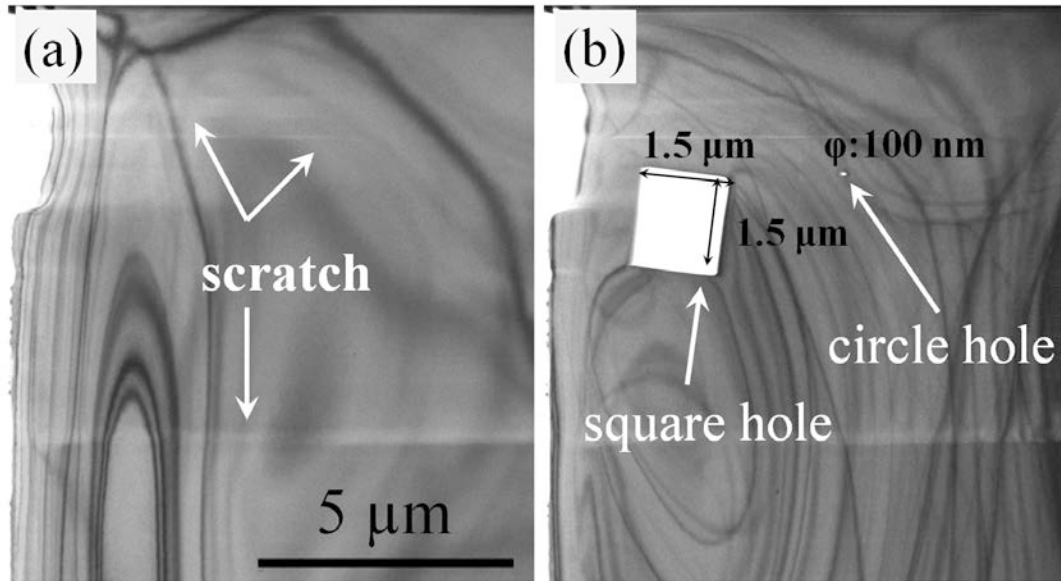


図 3.27: FIB 装置を用いた TEM 薄膜のサンプル作製の TEM 像、(a) 試料に薄い領域を作製した、(b)FIB 装置を用いて同一試料に穴をあけた

図 3.28 (a) は試料厚さの均一な TEM 薄膜試料である。こちらからはらせん軸に垂直方向に明暗のコントラストが観察できる。またこの試料の小角電子線散乱法による電子散乱パターンではオレンジ色の位置にらせん磁気周期に対応する位置にスポットが観察された (b)。(c) に図 3.27(a) の部分的に試料厚さを変化させたローレンツ像を示す。青で示す位置に部分的に試料の厚さを薄くした領域が存在する。(c) においてもらせん軸に垂直方向に明暗のコントラストが等間隔で配列しており、らせん磁気周期を乱していないことがわかる。さらに、この領域における小角電子線散乱法による電子散乱パターンでもオレンジ色の位置にらせん磁気周期に対応する位置にスポットが観察される。さらに、青色の位置にスポットが存在していることがわかる。これは試料形状によるスポットであり、電子線散乱は試料形状に敏感に反応すると言える。図 3.27(b) の  $T = 110 \text{ K}$  で取得した無磁場におけるフレネル像について図 3.29 に示す。縞状のコントラストが  $c$  軸方向に垂直に観察された。これはらせん軸が結晶軸に平行に向いていることを意味している。一方、穴の右側の領域においては縞状コントラストは  $c$  軸方向から傾いていた。つまり、結晶軸かららせん軸が傾いていることを示している。そこで、このローレンツ像について詳しく解析を進める。すると、穴の上側と下側の領域における縞状のコントラストの数が異なっていることがわかる。つまり、穴の上下



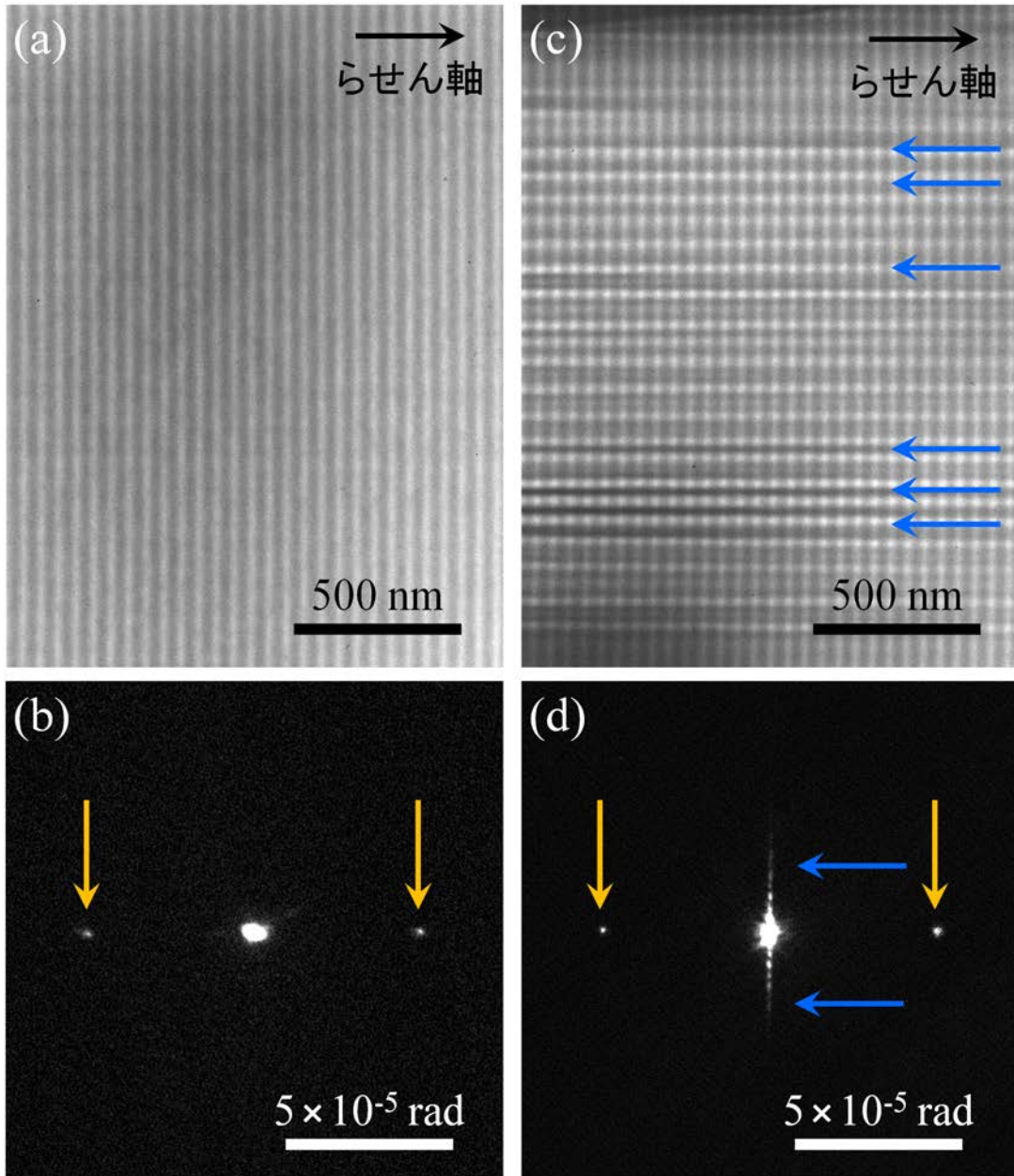


図 3.28: 均一な厚さの試料 (a)(b) と部分的に試料厚さを薄くした試料 (c)(d) のローレンツ TEM 解析

でカイラルらせん磁気秩序構造のらせんの巻き数が異なっているということである。つまり、磁気的な刃状転位が穴によってトラップされていることである。これは数回冷却を繰り返しても同様の結果になった。

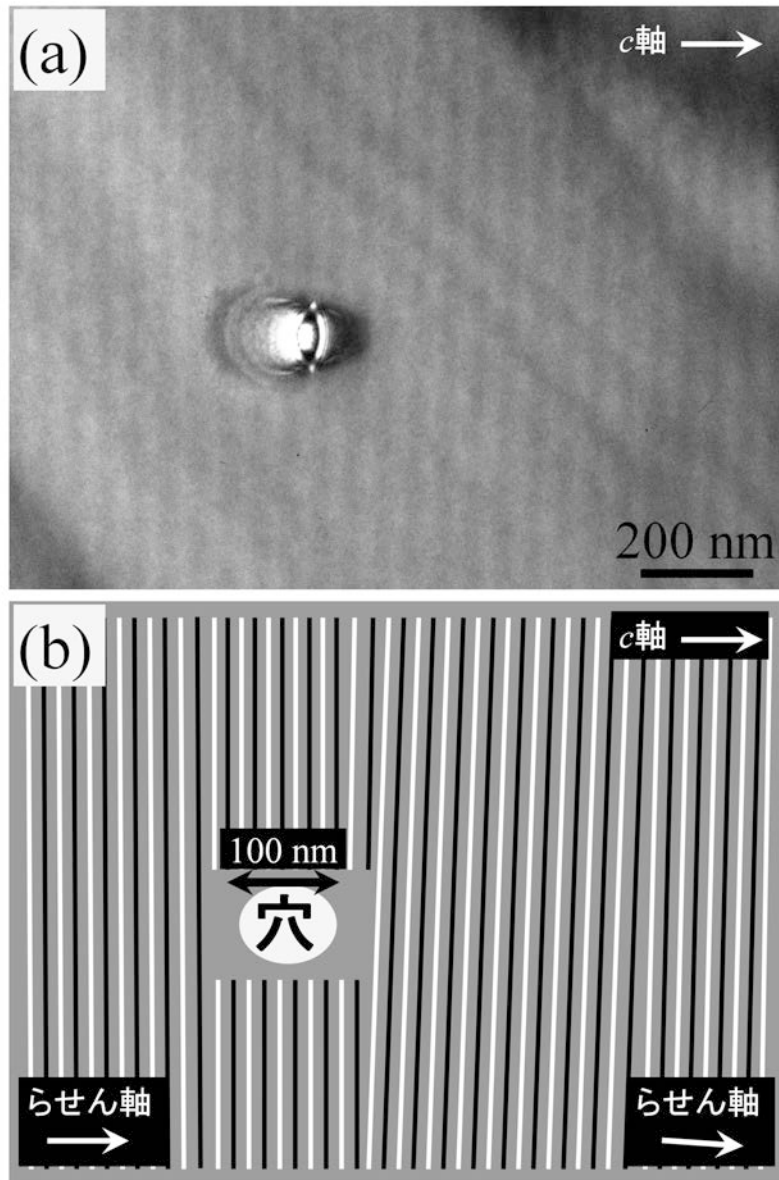


図 3.29: 穴をあけたときのカイラルらせん磁気秩序構造の (a) フレネル像と (b) その模式図

図 3.30 に四角い穴の領域についてのフレネル像を示す。この試料ではらせん軸から少し傾くように穴をあけた。こちらでもらせん軸に垂直方向に縞状コントラストが観察された。穴の右側の方向では  $c$  軸とらせん軸が平行方向である。穴の右側ではらせん軸が  $c$  軸から傾いていた。

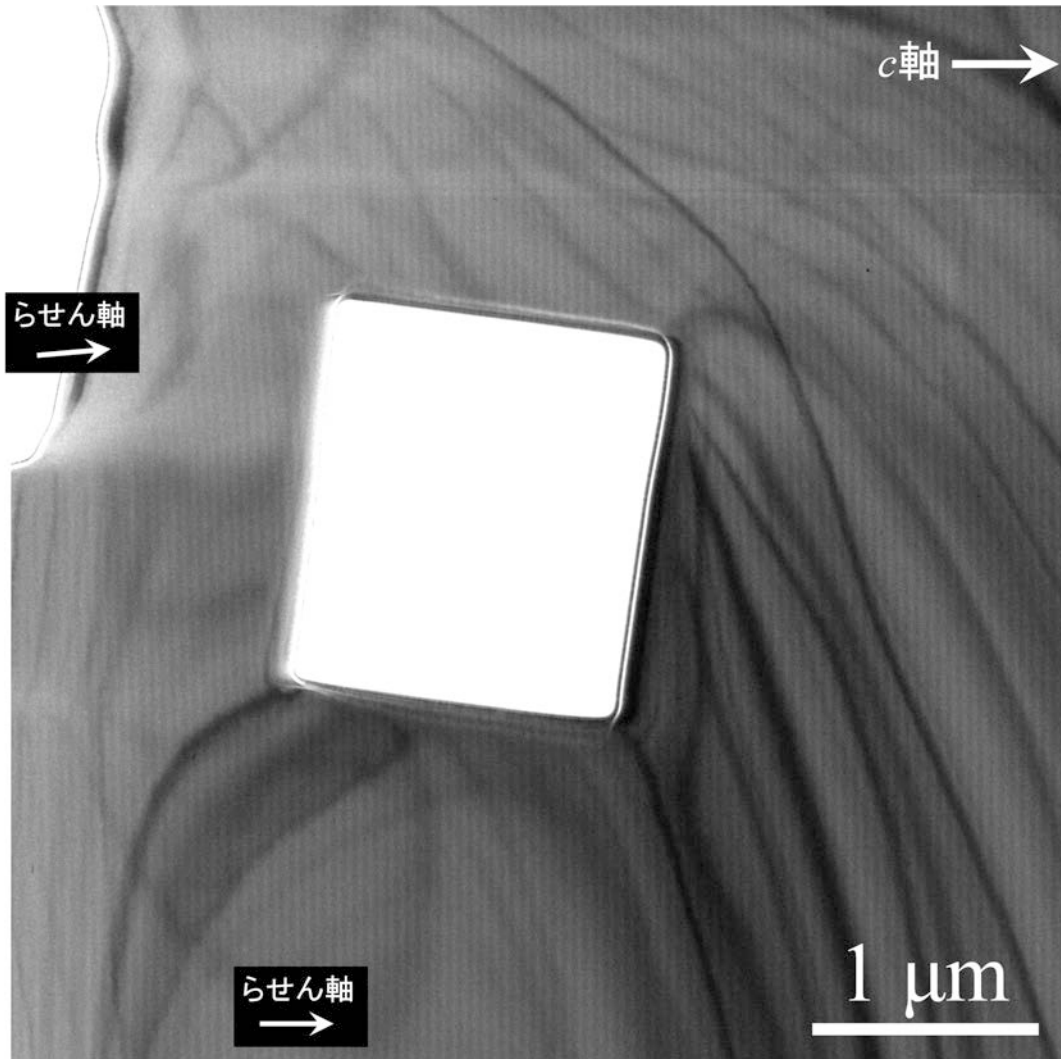


図 3.30: 四角の形状の穴をあけたときのカイラルらせん磁気秩序構造

### 3.3 結言

カイラルらせん磁性体  $\text{CrNb}_3\text{S}_6$  についてローレンツ電子顕微鏡法を用いて磁気構造解析を行った。TEM 薄膜試料を無磁場中冷却し、温度 110 K での観察を行った結果、フレネル像には明暗のコントラストを持った周期が 46 nm の縞模様が観察された。この縞模様は試料の前面にわたり等間隔に観察され、すべての領域においてスピンの位相が揃っていることを表している。また、カメラ長 20 m での小角電子線散乱法の結果、 $c$  軸方向に 1 次回折スポットが観察された。これは、面内磁化が正弦波状であることを示している。また、このスポットから求めた空間周波数は 46 nm であり、フレネル像の縞模様の周期と一致していた。従って、このスポットは磁気ブラック反射であり、磁気構造の投影成分が単一周波数であることを示している。さらにカメラ長 300 m での小角電子線散乱法の結果から、そのスポットの形状が  $c$  軸方向を直径とする楕円状であることが分かった。楕円の直径方向の偏向角はカイラルらせん磁性体の飽和磁化 ( $H = 0.082$  T) と試料厚さ ( $t = 70$  nm) から予測される偏向角に一致していた。フレネル法と小角電子線散乱法を併用することによって、本物質がらせん磁気秩序構造であることを確認した。次に、カイラルらせん磁気秩序構造の磁場中での応答を調べた。磁場を印加すると、ゼロ磁場下で測定された縞模様の間隔が広がっている様子が観察された。これはカイラルらせん磁気秩序構造のねじれが部分的に解けたカイラルソリトン格子の周期に対応している。また、カイラルソリトン磁気秩序でのローレンツ像を詳細に解析すると、無磁場中のカイラルらせん磁気秩序構造の磁気カイラリティを判別できることを明らかにした。このような局所的なスピン構造の情報は中性子線回折測定などから得られず、透過型電子顕微鏡による像を解析することで初めて理解できる。これらの結果から、 $\text{CrNb}_3\text{S}_6$  の 110 K においてカイラルらせん磁気秩序構造が 46 nm の磁気らせん周期を有し、巨視的スケールで位相のそろった磁気秩序構造であることを証明した。さらにカイラルらせん磁気秩序構造が外部磁場によりスピン構造を自在に制御できることを示している。

# 第4章 小角電子線散乱法を用いた強磁性金属物質の磁氣的微細構造の解析

## 4.1 緒言

強磁性体の磁気ドメイン構造を観察できるローレンツ電子顕微鏡は磁気ドメインの研究には欠かせない有効な実験手法となっている。本章では強磁性体薄膜中の磁化による電子線偏向について前章の小角電子線散乱法およびローレンツ電子顕微鏡法の併用により磁気構造の解析を行った結果について議論をする。着目した物質は MnP と  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  である。第 4.2 節では MnP についての結晶構造及び磁気構造を示す。第 4.3 節では MnP の強磁性相にて観察を行った結果を示す。第 4.4 節では  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  の結晶構造及び磁気構造について示す。第 4.5 節では  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  の磁気構造の解析を行った結果について議論する。

## 4.2 強磁性金属 MnP

MnP は強磁性秩序やらせん磁気秩序、コニカル磁気秩序などの多彩な磁気秩序状態を取り、その結晶磁気異方性により異常ホール効果などの様々な特性を示す [17][18]。MnP の結晶構造を図 4.1 に示す。濃い紫色の球が Mn 原子に薄い紫色の球が P 原子にそれぞれ対応しており、空間群は  $Pbnm$  である。格子定数は  $a = 5.91 \text{ \AA}$ 、 $b = 5.25 \text{ \AA}$ 、 $c = 3.18 \text{ \AA}$  である。図 4.2 に MnP の  $b$  軸に磁場を印加した際の磁気相図を示す。無磁場中において MnP は温度の低下に伴い、291K で強磁性状態に、47K で  $a$  軸にらせん軸を持つ proper screw 型磁気秩序状態へと磁気相転移する [17]。強磁性状態において Mn のスピンは  $c$  軸に配列しており、 $c$  軸が磁化容易軸である。また磁化困難軸は  $a$  軸である。また、proper screw 型磁気秩序

状態において、らせん軸に垂直な $b$ 軸方向に磁場を印加すると、ファン型磁気秩序状態に変化することが報告されている [17]。proper screw 型磁気秩序構造の磁気ドメイン構造についてはまだ未解明である。従って、本研究では、proper screw 型磁気秩序構造の解析の前段階として、常磁性体磁気秩序構造から強磁性磁気秩序構造に至る磁気ドメイン構造を解析するために研究を行った。そのため本節では、ローレンツ電子顕微鏡法および電子線小角散乱法を用いて、MnP における強磁性状態での磁気ドメイン構造について調べた。

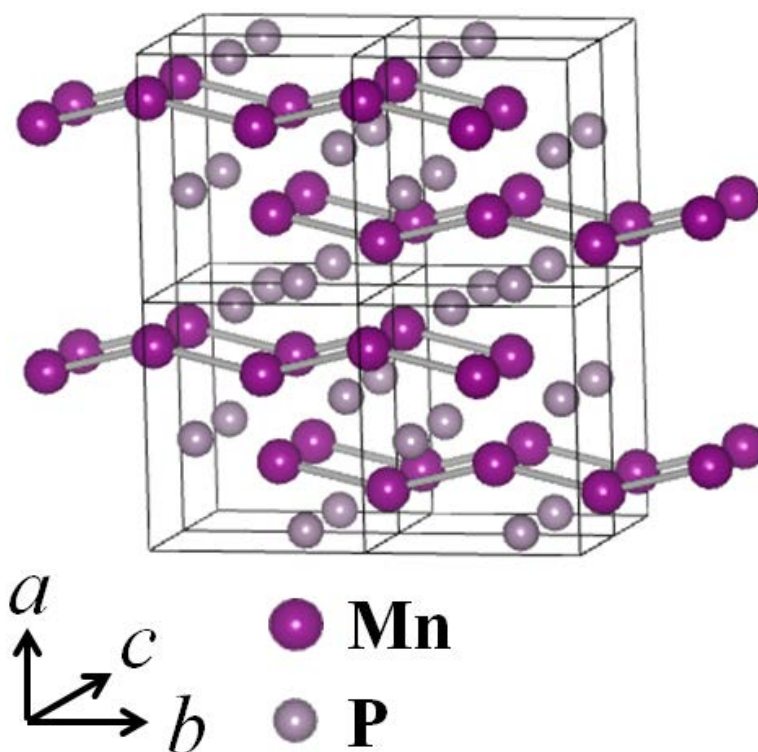


図 4.1: MnP の結晶構造

#### 4.2.1 試料作製および TEM 観察用薄膜試料の作製

MnP はブリッジマン法によって作製した単結晶試料である。ブリッジマン法には温度環境を制御して固液界面を移動させる方式と、固定した高温環境の中で容器を移動させる方式がある。本単結晶試料は後者の手法を用いて作製された単結晶試料である。この単結晶試料よりフォーカスイオンビーム装置を用いて TEM 薄膜試料を作製した。

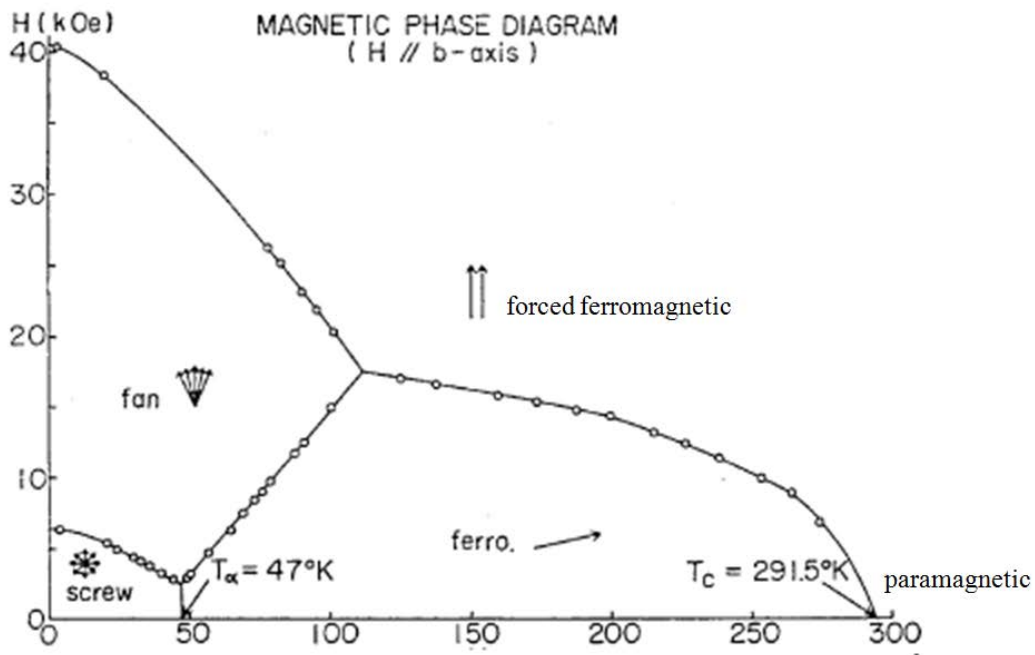


図 4.2: MnP の磁気相図 [17]

## 4.3 MnP の強磁性秩序の磁気ドメイン構造解析

### 4.3.1 強磁性秩序状態のローレンツ電子顕微鏡による解析

磁気構造についてローレンツ型透過型電子顕微鏡を用いて解析を進めた。図 4.3 に  $T = 110 \text{ K}$  の強磁性磁気秩序状態において得られたローレンツ像を示す。この際に電子線の進行方向に  $H = 20 \text{ Oe}$  ( $1.6 \times 10^3 \text{ A/m}$ ) の磁界を印加した条件下において、室温から  $110 \text{ K}$  まで温度を低下させ磁場中冷却を行った。フレネル像はアンダーフォーカス条件である  $\Delta f = -1 \mu\text{m}$  で取得した。試料全面に渡り、 $128 \text{ nm}$  周期で明暗のコントラストが等間隔に整列している。



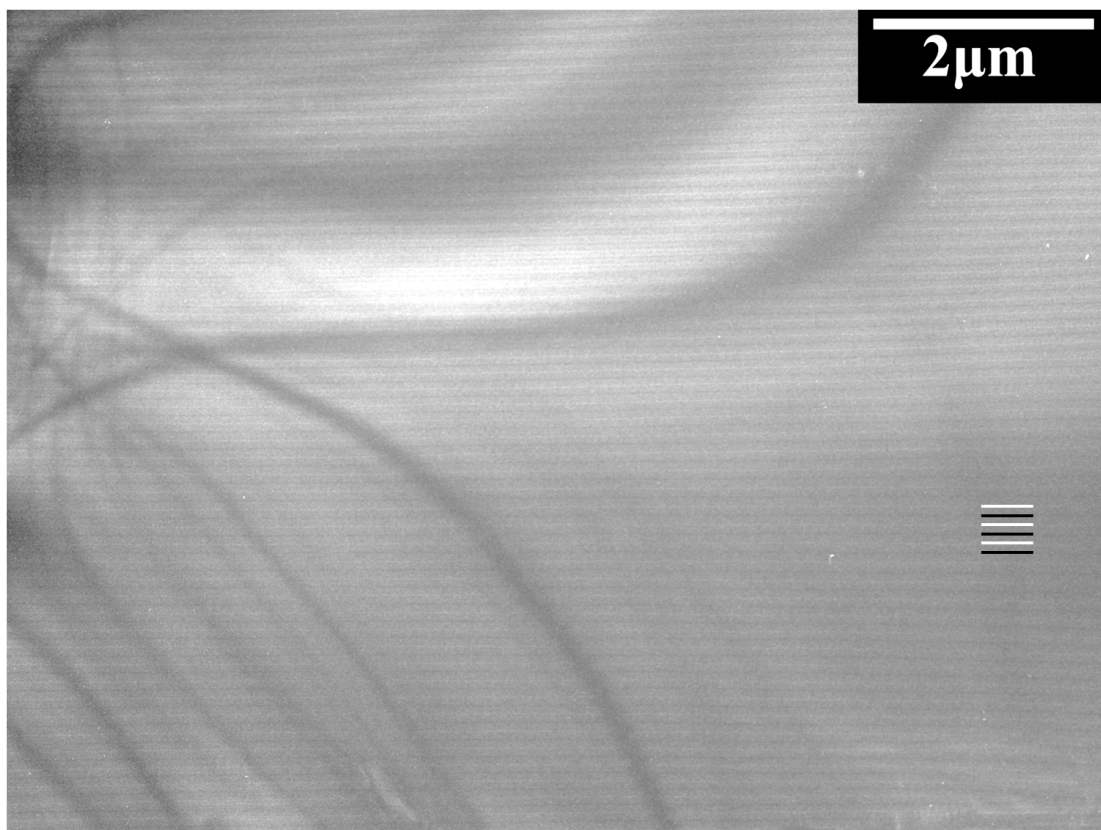


図 4.3: MnP の  $T = 110 \text{ K}$  における  $\Delta f = -1 \mu\text{m}$  で取得したフレネル像

この領域について詳細に調べるために、より高倍率にてローレンツ像を取得した(図 4.4)。フレネル像のデフォーカス量は  $\Delta f = -1 \mu\text{m}$  で取得した。図中の明暗のコントラストより試料面内の磁化成分が緑と紫の方向を向いていると判別できる。次に、この領域の小角度領域の電子回折パターンを図 4.5 に示す。電子回折パターン中には  $a$  軸方向に等間隔に整列したスポットが観察され、000 の位置に強いスポットが存在した。このことから、この領域の磁化方向が電子線に対して平行であることを表している。つまり、フレネル像と電子回折パターンの両者の TEM 写真から総合的に判断すると、この試料は電子線に対して平行方向を向いた磁気ドメインが交互に整列していると考えられる。



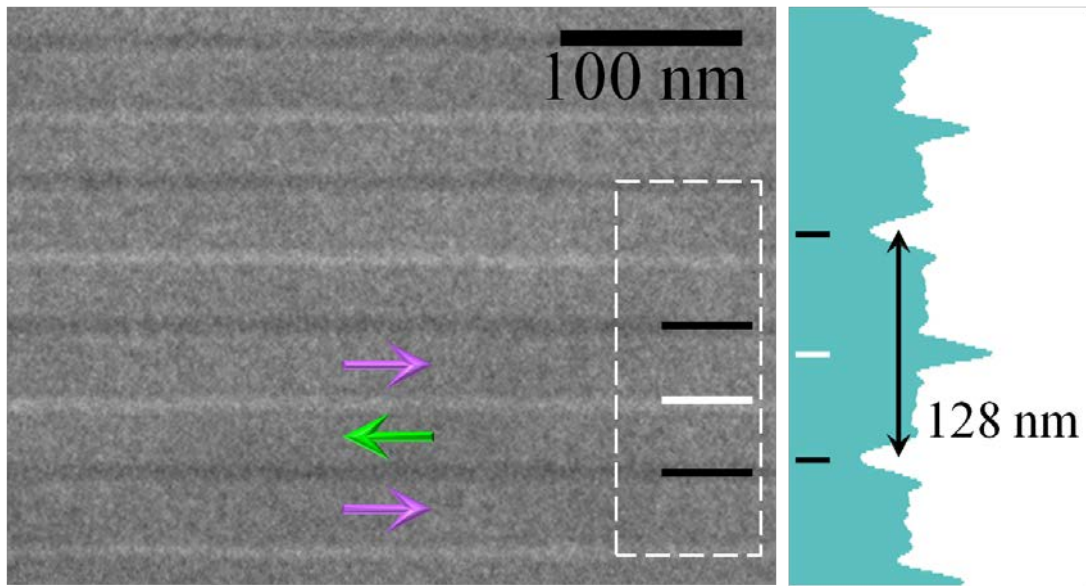


図 4.4: MnP の  $T = 110$  K におけるフレネル像 ( $\Delta f = -1\mu\text{m}$ ) と四角破線部分の領域の平均の強度プロファイル

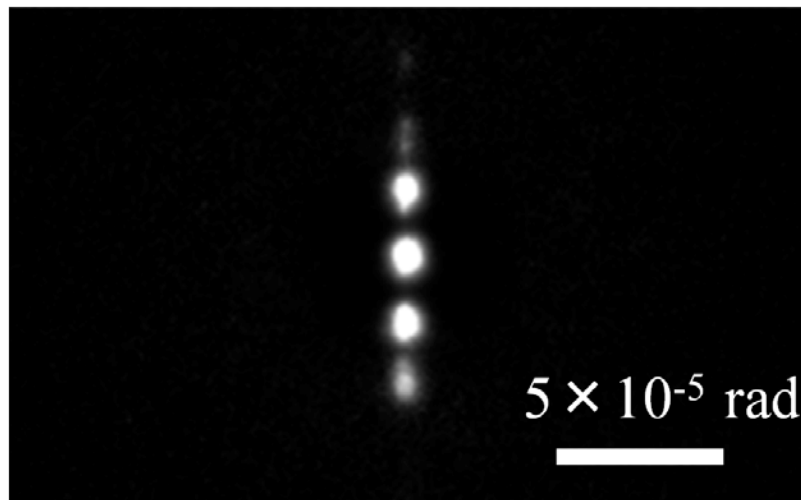


図 4.5: 図 4.4 の領域からの電子散乱パターン

そこで、この磁気ドメイン構造について詳細に解析を行うため、系統的に検証を進めるため同一試料の同一領域において、結晶軸に平行に電子を入射させたとき [図 4.6(b)(e)(h)] と結晶軸から傾けた方向から電子線を入射させたとき [図 4.6(a)(d)(g)] および [図 4.6(c)(f)(i)] の結果を示す。結晶軸と電子線の光軸との傾きはそれぞれ時計回りと反時計回りに 15 度である。(a)(b)(c) は  $\Delta f = -1\mu\text{m}$  で取得したフレネル像、四角破線の領域における平均の強度プロファイルを (d)(e)(f) に示す。(a)(b)(c)

のそれぞれの領域での小角電子線散乱法による電子散乱パターンは (g)(h)(i) である。(a)(c) のフレネル像を見比べると、明暗のコントラストが  $a$  軸方向に周期 128 nm の間隔で配列している。さらに、結晶を時計回りと反時計回りに回転させたことによって明暗のコントラストが反転している。これは電子線と平行方向の磁化を傾けることによる電子線に対して垂直方向の磁化成分が現れるためである。この磁化成分により電子線が偏向され、電子線の粗密ができ、磁化方向が決定できる。この一連の観察から、電子線に対して平行な磁化方向が判別でき、紫色と緑色の方向に磁化は向いている (a)(c)。次に結晶軸に対して平行に電子線を入射させた (b) について議論する。(b) では (a)(c) の磁壁の位置に明暗の対となるコントラストが観察された。すべてに領域において上側が明るく、下側が暗いコントラストである。これは磁壁の面内磁化成分が青色の矢印の方向であることを示している (c)。この (b) の磁壁の周期は 64 nm である。これら (a)(b)(c) の領域において取得した小角電子線散乱法による電子散乱パターンが (g)(h)(i) である。(h) では 000 スポットの周りの矢印の位置にスポットが観察できた。このスポットの角度は  $2\theta = 3.9 \times 10^{-5}$  rad である。ここで  $2\theta = \lambda/d$  より、 $1/d = (64 \text{ nm})^{-1}$  である。この周期は磁壁の周期に対応している。一方、(g)(i) でも先ほどの角度の半分である  $2\theta = 1.95 \times 10^{-5}$  rad の位置にスポットが観察された。つまり、 $1/d = (128 \text{ nm})^{-1}$  であり、交互にある垂直磁気ドメイン周期に対応している。

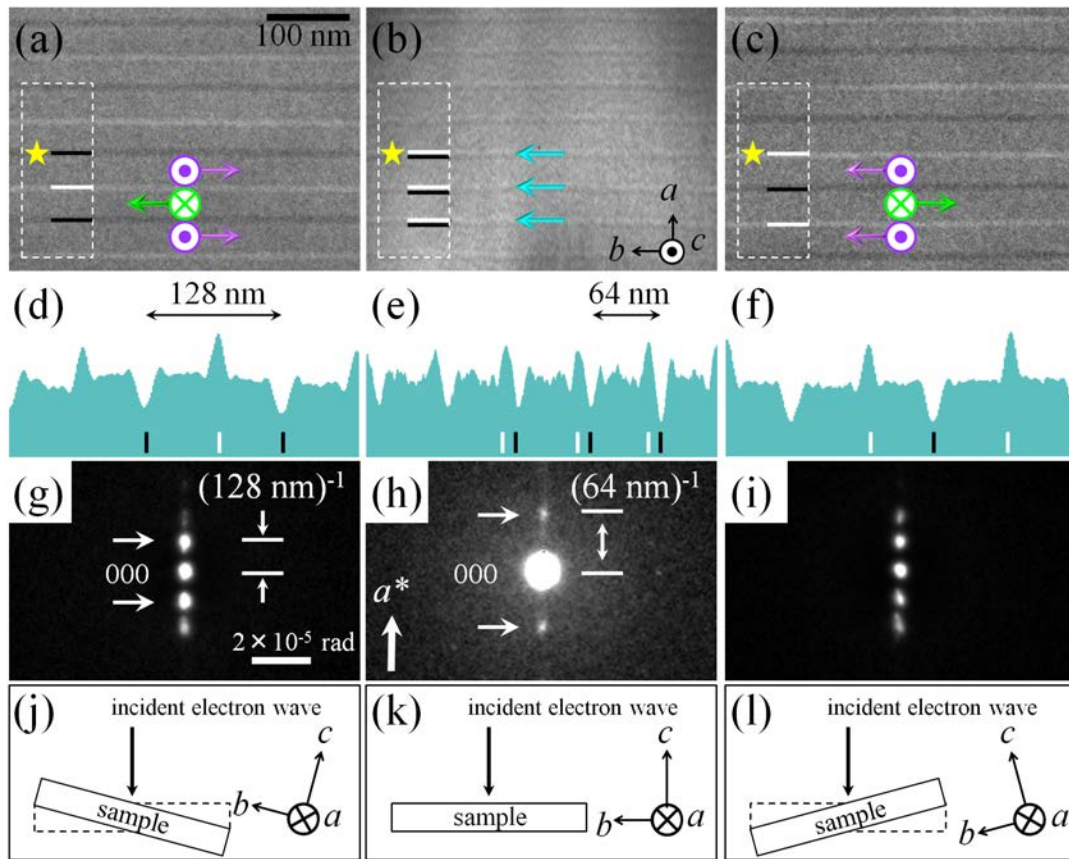


図 4.6: MnP の 110K における強磁性秩序の透過型電子顕微鏡による解析、(a) から (c) デフォーカス量  $\Delta f = -1\mu\text{m}$  で取得したフレネル像、(d) から (f) 点線領域における平均の強度プロファイル、(g) から (i) 強磁性状態における小角電子線散乱法による電子散乱パターン、(j) から (l) 結晶軸に対する入射電子線の模式図、(b) と (e) と (h) 電子線は試料の結晶軸に平行入射、(a) と (d) と (g) 電子線は結晶軸から時計回りに 15 度傾けて入射、(c) と (f) と (i) 電子線は結晶軸から反時計回りに 15 度傾けて入射

図 4.6 の測定から、強磁性相の磁気ドメインについて図 4.7 のような磁気構造となることがわかる。磁気スピンを紫色と緑色と青色の矢印で示す。緑色と紫色の矢印で示すように強磁性磁気ドメインが等間隔で  $a$  軸方向に等間隔で配列している。また磁化方向は  $+c$  軸と  $-c$  軸に交互に向いている。この強磁性磁気ドメインの間の 180 度磁壁は時計回りと反時計回りにスピンの回転する磁壁であり、この 180 度磁壁は時計回りと反時計回りが交互に配列している。 $c$  軸に垂直に電子線を入射させた時のローレンツ像の模式図について (b) に示す。電子線と平行方向の

磁気モーメントの領域では電子線はローレンツ力を受けず、入射方向に試料を透過する。対して、180度磁壁の領域においては電子線と垂直方向の磁化により偏向される。その結果、像面において電子線の粗密が出来、明暗の対のコントラストの像が得られる。このアンダーフォーカス像が図4.6(b)と一致している。従って、垂直磁化膜において磁化に対して電子線を平行に入射させることによって磁壁の方向を判別することができる。つまり、磁気ドメインと合わせて考慮することにより、磁壁の回転の方向（ここでは磁壁のカイラリティと呼ぶ）を決定できる。図4.7(a)のように磁壁のカイラリティは反時計回りと時計回りが互い違いに配列しているということが分かった。一方、結晶軸と傾いて電子線が入射した(a)(c)では $c$ 軸方向の磁化により電子線がローレンツ力を受けるため、電子線と平行方向つまり $c$ 軸方向の磁気ドメインの磁化方向を判別することができる。

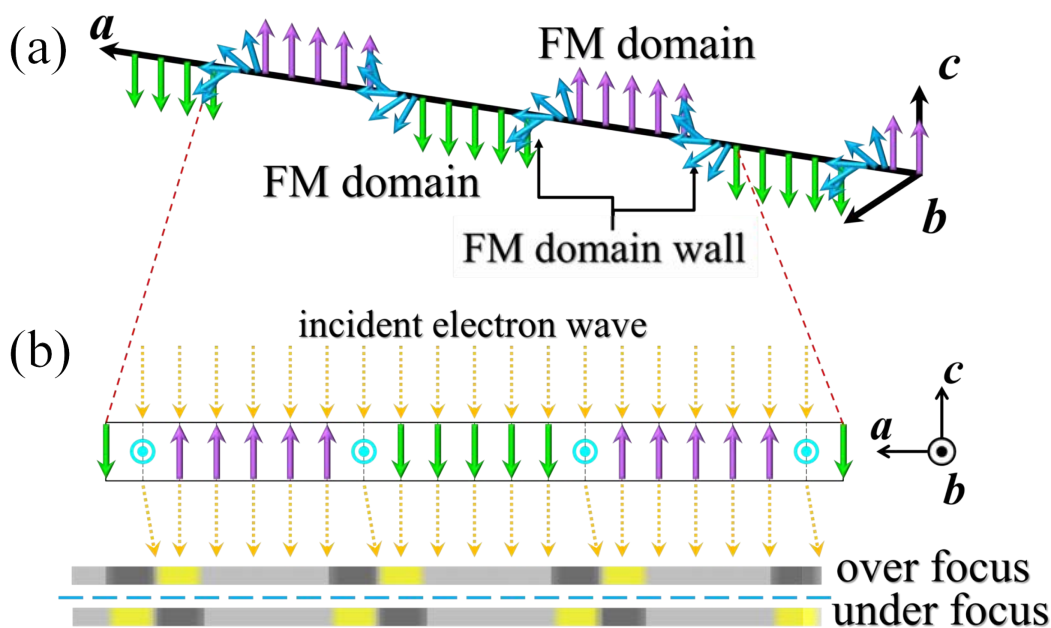


図 4.7: (a) 強磁性状態の磁気ドメインのスピ秩序の模式図、(b) 強磁性状態の磁気ドメインとフレネル像の模式図

次に、磁壁の外部磁界依存性について検証を行う。ここまでの測定では常磁性-強磁性の磁気相転移温度において、面内に外部磁界を印加し温度を低下させた。それぞれの印加磁界は (a) 10 Oe、(b) -10 Oe、(c) 5 Oe であり、(d) は面内の印

加磁場はほぼ無磁場である。その結果、(a)(b)では外部磁界を反対方向に印加させたときには、10 Oe程度の極小さな外部磁界により磁壁の磁化は外部磁界の方向に揃った。次に外部磁界を減少させた時のフレネル像からは外部磁界と反平行の方向を向いた磁壁が存在することがわかる。またほぼ無磁場で温度減少した(d)においては磁壁の方向がランダムになっていることがわかる。さらにAで示す領域の右側と左側において明暗のコントラストが反転していることがわかる。つまりこの領域において磁壁の方向が反転していることがわかる。これらの一連の実験から10 Oe程度の外部磁界によって磁壁のカイラリティを反転できることが明らかになった。図4.2に示す通り、MnPは無磁場中において常磁性-強磁性-らせん磁気秩序に磁気相転移することが知られている。

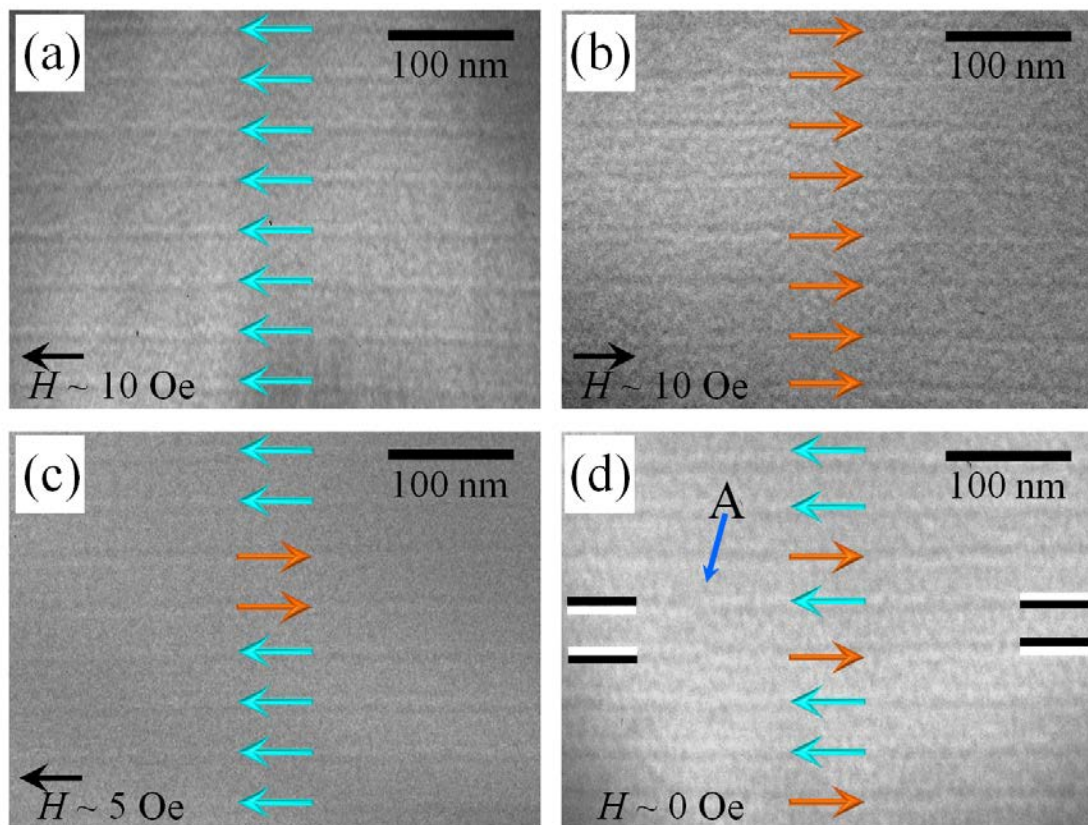


図 4.8: (a) から (d) 図中の方向に磁場中冷却を行った時の  $T=110\text{K}$  でのフレネル像の模式図



### 4.3.2 面内磁化膜と面直磁化膜の磁気構造解析

MnP の磁化容易軸は  $c$  軸であり、磁化困難軸は  $a$  軸であることは 4.2 節ですすでに述べた。そこで、FIB 装置を用いて MnP の面内磁化膜と面直磁化膜の TEM 薄膜を作製した。ここで面内磁化膜とは TEM 薄膜試料の膜面に対して面内方向に磁化が向いた磁気ドメイン構造であり、面直磁化膜とは TEM 薄膜試料の膜面に対して垂直方向に磁化が揃った磁気ドメイン構造である。面内磁化膜 (図 4.9)、垂直磁化膜 (図 4.10) のそれぞれについてローレンツ電子顕微鏡によって解析を行った結果を述べる。まずは面内磁化膜の結果である図 4.9 について説明する。(a) にオーバーフォーカスであるデフォーカス量  $\Delta f = +1 \mu\text{m}$  で取得したフレネル像を示す。フレネル像中では明線と暗線が  $a$  軸と垂直方向に  $1 \mu\text{m}$  程度の間隔で配列している。結晶の方位は図中に示す通りである。この領域における小角電子線散乱法による電子散乱パターンでは橙色の矢印で示す位置にスポットの分裂が観察された。この角度は  $2\theta = 9 \times 10^{-5} \text{ rad}$  である。この角度は試料厚さ  $55 \text{ nm}$ 、飽和磁化  $M_s = 1.37 \text{ T}$  での偏向角  $\beta = 4.6 \times 10^{-5} \text{ rad}$  と対応している。したがって、電子線と垂直方向に磁化が向いている、磁気ドメイン構造である。また、2つに分裂したスポットの間に直線状のストリークが観察されていたので、ブロッホタイプの磁壁構造であることがわかる。残留外部磁界は電子線と同方向に  $H = 20 \text{ Oe}$  ( $1.6 \times 10^3 \text{ A/m}$ ) である。この試料の磁壁の磁化は  $H = 10 \text{ Oe}$  ( $8.0 \times 10^2 \text{ A/m}$ ) 程度ですべて同一の方向を向くため、すべての磁壁の磁化成分は電子線と同方向を向いていると言える。この上記の結果より、この磁気ドメイン構造は (c) の模式図で表される。磁気ドメインの磁化は赤と青の矢印で示す通り、面内を向いており交互に配列している。また 4.8 の測定からわかるように、磁壁の方向は外部磁界に揃うことが明らかとなった。従って、電子線の入射方向に外部磁界を印加した磁場中冷却であるため、すべての磁壁の磁化は電子線と同方向を向いていると推察される。

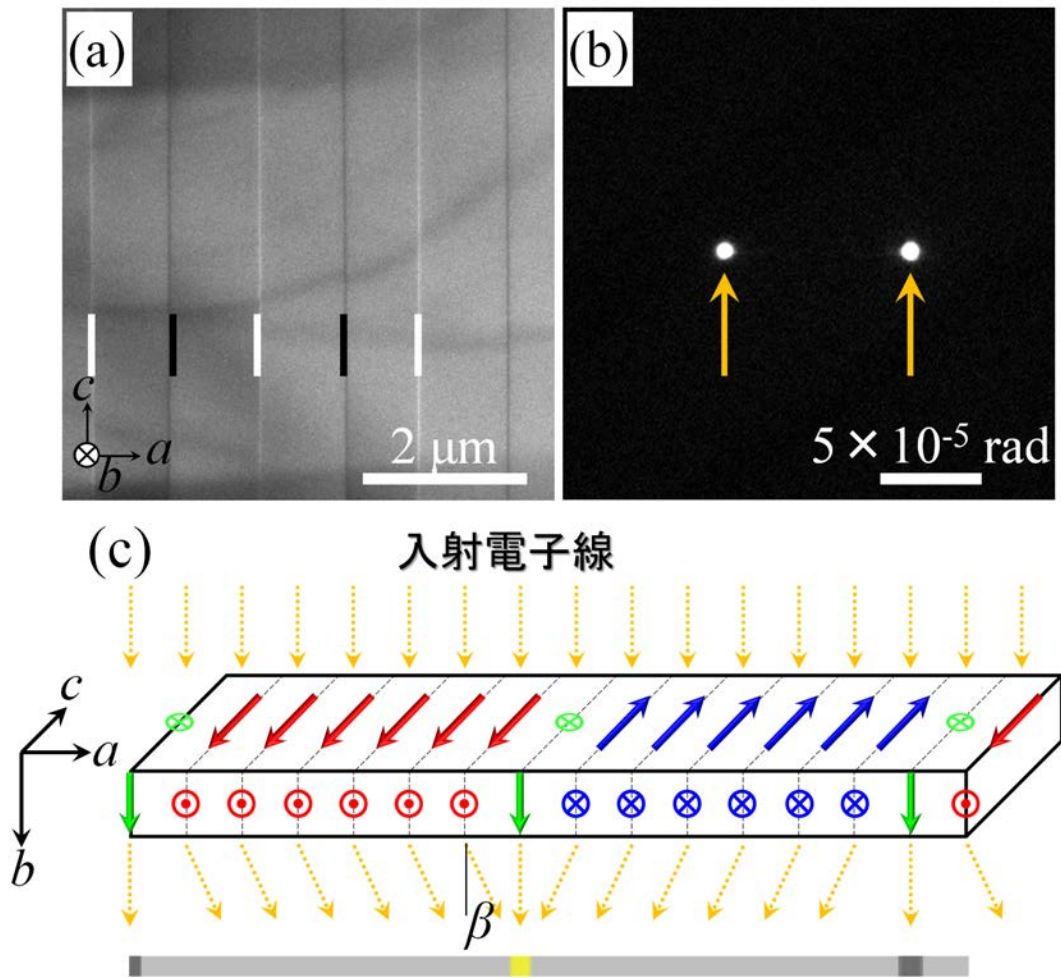


図 4.9: (a)  $\Delta f = +1 \mu\text{m}$  で取得したフレネル像、(b) 小角電子線散乱法による電子回折パターン、(c) 面内磁化膜の磁気秩序構造の模式図

次に、垂直磁化膜の解析結果について図 4.10 に示す。(a) はデフォーカス量  $\Delta f = 1 \mu\text{m}$  で取得したフレネル像では明線と暗線のペア線が  $a$  軸と垂直方向に  $64 \text{ nm}$  程度の間隔で配列している。この領域から取得した小角電子線散乱法による電子散乱パターンでは橙色の矢印で示す位置に強いスポットが観察された (b)。従って、磁気ドメインの磁化成分は電子線と同方向を向いていると言える。また、フレネル像から磁壁のすべて左側が暗く、右側が明るいことがわかる。ここから、磁壁の磁化方向がすべて同方向を向いていることを示している。これらの結果より、磁気ドメイン構造は (c) の模式図で表される。磁気ドメインの磁化は緑色と紫色の矢印で示す通り、 $c$  軸方向を向いている。また、磁壁はすべて  $-b$  方向を向いている。

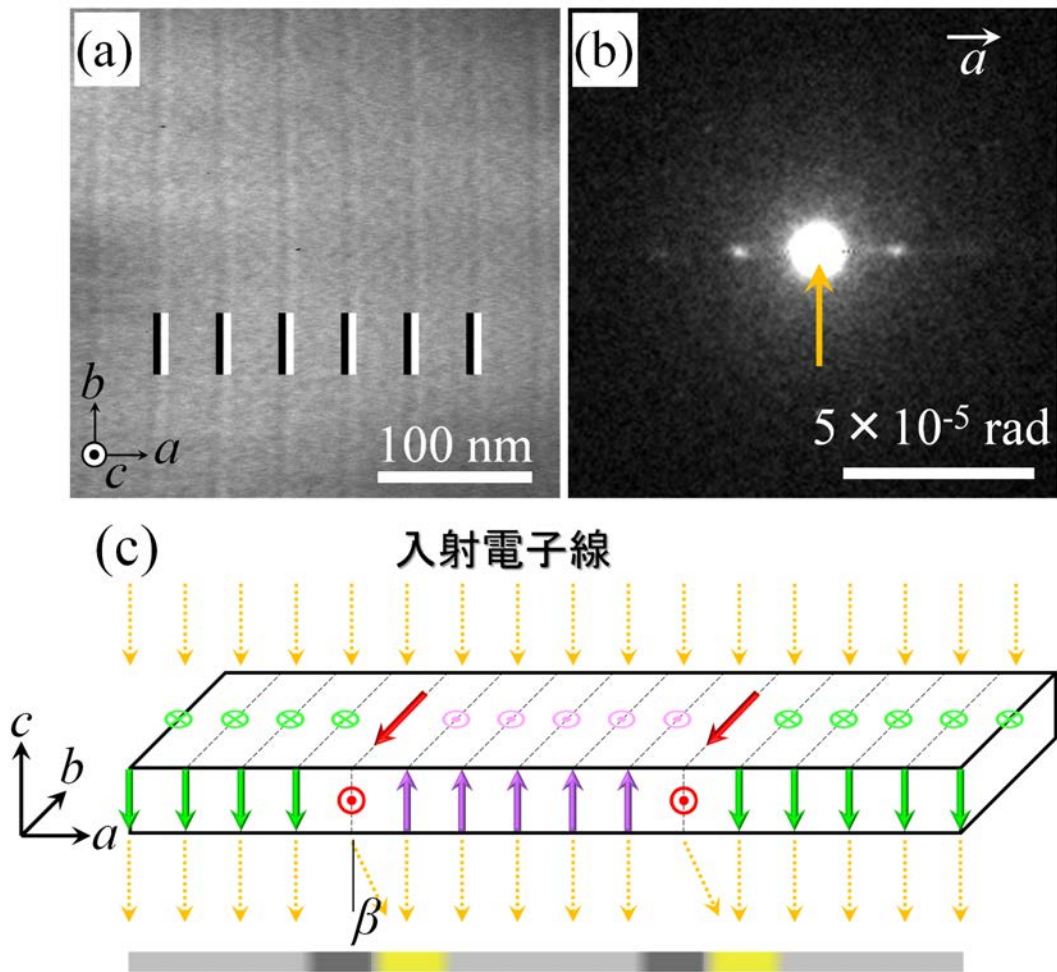


図 4.10: (a)  $\Delta f = +1 \mu\text{m}$  で取得したフレネル像、(b) 小角電子線散乱法による電子回折パターン、(c) 面直磁化膜の磁気秩序構造の模式図

### 4.3.3 まとめ

本研究では、ローレンツ電子顕微鏡法及び小角電子線散乱法によって強磁性体の磁気ドメイン構造を解析することを目的として研究を行った。MnP は磁化容易軸が  $c$  軸、磁化困難軸が  $a$  軸方向である。面内磁化と垂直磁化を有する 2 種類の TEM 薄膜をフォーカスイオンビーム装置を用いて作製した。垂直磁化膜の磁気ドメイン構造を有する試料では、電子線と同方向の磁化を持つ物質については電子線はローレンツ力を受けない。このことを利用して、磁壁についての磁化構造を解析できた。また、電子線と磁化方向を傾けることによって電子線方向の磁化構



造を解析できた。この磁壁の磁気カイラリティについて検証することに成功した。強磁性秩序状態の磁気構造の解析を行うことは低温相であるらせん磁気秩序構造の磁気構造を解析するための重要な知見となる。

## 4.4 ペロブスカイト型酸化物 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

ペロブスカイト型マンガン酸化物の研究は1950年代に G. H. Jonker と J. H. Van Santen [19] により  $\text{LaMnO}_3$  にホールドープすることで強磁性金属相が出現することが示されたことに端を発する。ペロブスカイト型マンガン酸化物には2007年にノーベル物理学賞の対象となった巨大磁気抵抗効果 (Giant Magnetoresistance, GMR) [20] の100倍から100万倍の効果ある超巨大磁気抵抗効果 (Colossal Magnetoresistance, CMR)[21] が示された。その後、物質探索によって磁場誘起相転移、電荷秩序整列による金属-絶縁体転移など多彩な物性を示すことが明らかとなった。従来の物質群では見いだされなかった新しい現象が発見され、学術的・産業的にも非常に興味深い物質として期待が高く盛んに研究がされている。

### 4.4.1 ペロブスカイト型酸化物 $\text{LaMnO}_3$

本研究で扱うマンガン酸化物  $\text{LaMnO}_3$  は典型的なペロブスカイト型の結晶構造を有している。本物質は図4.11で示すように、頂点位置にはランタン原子、体心位置にマンガン原子、面心位置に酸素原子が配置されている構造である。この構造ではマンガン原子の3d軌道にある電子が酸素八面体の影響を受ける。マンガン原子の3d軌道は5重縮退をしている。 $\text{MnO}_3$  八面体構造中において5つの波動関数のうち軸上に伸びた  $d(3z^2 - r^2)$  と  $d(x^2 - y^2)$  は  $e_g$  軌道と呼ばれ、軸方向を向いていない  $d(xy)$  と  $d(yz)$  と  $d(zx)$  の3つは  $t_{2g}$  軌道と呼ばれる。ここで示した軸方向とは酸素イオンの方向なので  $d(3z^2 - r^2)$  と  $d(x^2 - y^2)$  の2つの  $e_g$  軌道は酸素イオンの電子に強い影響を受ける。一方、軸方向を向いていない  $d(xy)$  と  $d(yz)$  と  $d(zx)$  の3つの  $t_{2g}$  軌道は酸素と酸素の間に軌道が入り込む形になるので酸素イオンの電子の影響はあまり受けない。この結果、八面体場では5重縮退が解かれ  $t_{2g}$  軌道は  $e_g$  軌道に比べて低いエネルギー準位を持つことになり、3重縮退と2重縮退に分かれる。これが酸素八面体による結晶場分裂であり、この分裂のエネルギーギャップは1から1.5 eV程である。しかし、現実の結晶を考えると、縮退を取り除こうとする働きが存在する。例えば、立方対称の状態から  $z$  軸を伸ばし、 $x$ 、 $y$  方向に縮む正方対称の歪みの場合を考えてみる。 $e_g$  軌道に一つの電子を入れると考え、 $d(3z^2 - r^2)$  と  $d(x^2 - y^2)$  に注目すると酸素イオンのクーロン反発力の影響

は  $d(x^2 - y^2)$  の方が大きくなる。この時  $e_g$  軌道の 2 重縮退は解かれエネルギーの小さな  $d(3z^2 - r^2)$  軌道に電子が入る。この歪みは  $t_{2g}$  軌道でも起こり、電子の軌道縮退のために結晶の対称性を低下させる現象を Jahn-Teller 効果という。母物質である  $\text{LaMnO}_3$  で斜方晶構造を有するのはこの Jahn-Teller 効果の影響である。

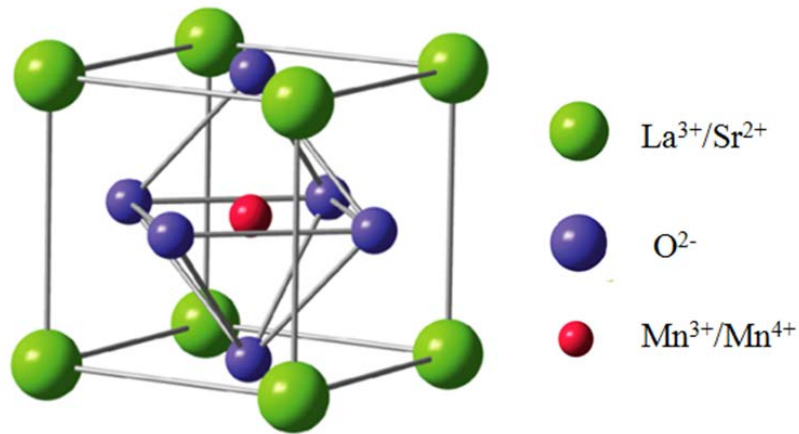


図 4.11: ペロブスカイト型酸化物の結晶構造

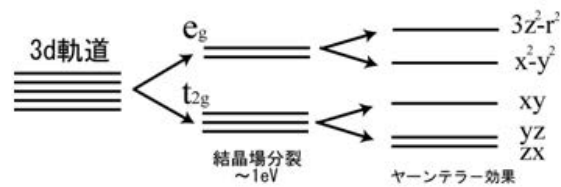


図 4.12: ペロブスカイト構造での結晶場中での 3d 電子のエネルギー準位

#### 4.4.2 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ について

$\text{LaMnO}_3$  に Sr をドーブしたペロブスカイト型 Mn 酸化物  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  (以下;LSMO) においては La が 3 価、Sr が 2 価のイオンであるため、Mn の平均価数は置換率  $x$  に依存している。Mn<sup>3+</sup> と Mn<sup>4+</sup> の比率は Sr の置換量で示すことができ、Mn<sup>3+</sup> : Mn<sup>4+</sup> = (1 -  $x$ ) :  $x$  で表される。ここで、Mn<sup>4+</sup> のサイトでは  $e_g$  軌道に電子が存在していないため縮退を解く必要はなく酸素八面体は歪まない。これらの強い電子-格子の相互作用によりマンガン酸化物 LSMO は多段階の磁氣的相転移や構

造相転移を起こす。図??に LSMO の相図を示す。反強磁性体  $\text{LaMnO}_3$  の  $\text{La}^{3+}$  サイトの一部を  $\text{Sr}^{2+}$  で置換して得られる LSMO では、Sr 置換量 ( $x$ ) を増加していくと、 $x \sim 0.16$  近傍で反強磁性絶縁体から強磁性金属状態へと変化する。また、 $x < 0.16$  で得られる反強磁性絶縁体状態に磁場印加すると金属状態に変化し、巨大な磁気抵抗効果が発現する。近年では、ローレンツ電子顕微鏡法を用いて、強相関電子系酸化物の磁氣的微細構造や相分離構造と、巨大磁気抵抗効果などの物理的特性との相関についての研究が数多く行われている [22][23]。本研究では、ローレンツ電子顕微鏡像と小角電子線散乱法によって磁気構造を解析することを目的として研究を行った。

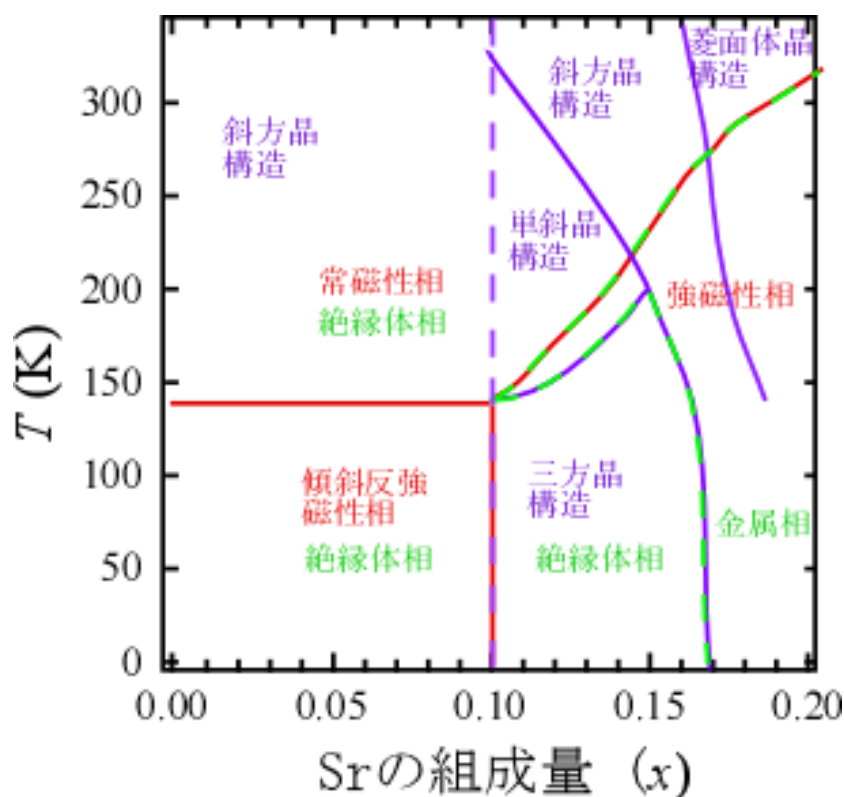


図 4.13:  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  の相図

#### 4.4.3 試料作製

①  $\text{LaO}_3$  は吸湿性があるため、アルミナるつぼに入れ  $800^\circ\text{C}$  で 12 時間以上保持し、水分をとばしたのち、原料粉  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  を化学量論組成になるように測る。② 各原子量は La:138.91, Sr:87.62, C:12.01, Mn:54.938, O:15.999 であ

る。これらの原料粉を混合し、20MPa で約5分間保持し、10 mm $\phi$  のペレットを作製した。③ アルミナの拡散を防ぐために白金箔をアルミナプレートに付けた上にペレット試料を乗せ、1200 $^{\circ}$ Cで24時間仮焼成を行った。仮焼成が終わった試料を乳鉢に戻し、粉碎混合を行った。④ さらに粒子を細かくするためにボールミルに試料粉末とエタノールを入れて24時間以上混合した。エタノールを完全に蒸発させた試料をチューブに詰めて棒状にし、約55MPaの静水圧をかけて15分間保持した。⑤ 試料をゴムチューブから取出し、ボックス炉で加熱して1400 $^{\circ}$ Cの条件で24時間本焼成を行った。本焼後の多結晶試料から Floating Zone(FZ)法により単結晶育成を行った。FZ法によって直径10mm $\phi$ 、長さ100mm程度の単結晶試料が得られた。

#### 4.4.4 TEM 薄膜試料の作製

ダイヤモンドカッターを用いてFZ法でできた試料を厚さ500 $\mu$ m程度に切り出し、エメリー紙を用いて200 $\mu$ m程度の厚さまで研磨した。さらに、直径およそ3 $\mu$ m、1/2 $\mu$ mのダイヤモンドスラリーを用いて30 $\mu$ m程度に研磨した。研磨した試料をコロイダルシリカにより化学研磨した。研磨した試料を単孔メッシュグリットに接着剤で張り付けた。接着剤が完全に乾いてからGatan社製 Precision Ion Polishing System (PIPS)を用いてアルゴンイオンでミリングを行なった。試料は液体窒素で冷却し、構造相転移温度以上の $T = 170$  K程度に保った。照射するビームのエネルギーは4keV程度にした。8時間程度ビームを照射し、穴が開いた直後に0.5 keVで30分程度ビームを照射して表面を仕上げた。

### 4.5 (La,Sr)MnO<sub>3</sub> の強磁性ドメイン構造解析

#### 4.5.1 (La,Sr)MnO<sub>3</sub>( $x = 0.175$ ) の強磁性ドメイン構造の組成依存性

透過型電子顕微鏡を用いて磁気ドメイン構造の観察を行った。図4.14にLSMOの磁気ドメイン構造のストロンチウム置換量( $x$ )による組成依存性について示す。(a)は単斜晶相構造の強磁性絶縁体相( $x = 0.125$ 、 $T = 167$  K)、(b)単斜晶相構造

の強磁性金属相 ( $x = 0.175$ ,  $T = 80$  K)、(c) 菱面体晶構造の強磁性金属相 ( $x = 0.3$ ,  $T = 290$  K) でのローレンツ像である。(a) からは2つの特徴的なドメインが観察された。図 4.14(a) の下方のドメインは 500 nm 程度の明暗の縞状コントラストが  $\langle 110 \rangle$  方向に観察された。この明暗の縞状コントラストが 180 度磁壁に対応している。他方は、100 nm 程度の明暗のストライプ状のコントラストが存在していた。また、(b) では  $\langle 100 \rangle$  方向に明暗のストライプ状のコントラストが存在しており、磁壁に対応している。これに対して、菱面体晶構造では  $\langle 100 \rangle$  方向に 2  $\mu\text{m}$  の磁壁が存在している (c)。このように強磁性ドメインの磁気構造は結晶構造によって敏感に変化する。

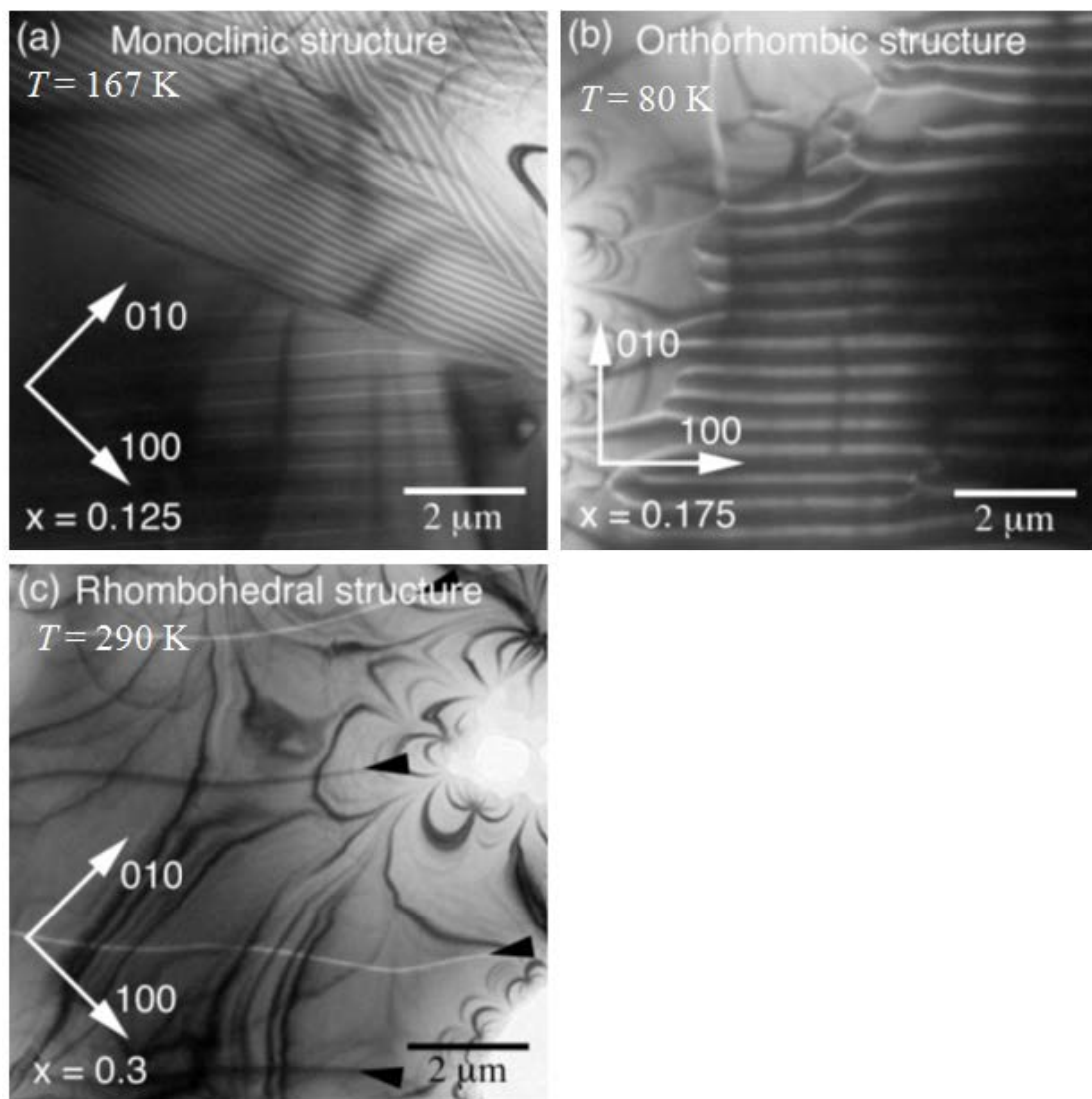


図 4.14:  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  の強磁相の磁気ドメイン構造の組成依存性 (a)  $x = 0.125$  の単斜晶構造 ( $T = 167 \text{ K}$ )、(b)  $x = 0.175$  の斜方晶構造 ( $T = 80 \text{ K}$ )、(c)  $x = 0.3$  の菱面体晶構造 ( $T = 290 \text{ K}$ )

#### 4.5.2 $(\text{La},\text{Sr})\text{MnO}_3 (x = 0.175)$ の強磁性ドメイン構造の温度依存性

次に、図 4.14 (b) の強磁性ドメインの温度依存性について検証するために、温度を変化させることによる同一試料の同一箇所での磁気ドメインの変化を調べた。 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3 (x = 0.175)$  は温度上昇により  $T = 185 \text{ K}$  において斜方晶構造 (低温相の空間群:  $Pbnm$ ) から菱面体晶構造 (高温相の空間群:  $R3m$ ) に構造相転移

する。図 4.15 に  $x = 0.175$  における  $T = 180$  K と  $T = 110$  K によるローレンツ像 (a)(b) 及び小角電子線散乱法を用いた電子散乱パターン (c)(d) を示した。菱面体晶構造のローレンツ像から (a) からは  $1 \mu\text{m}$  程度の磁気ドメイン構造が存在している。また円の領域において小角電子線散乱法による電子散乱パターンを取得した (c)。その結果、センタースポットが二つに分裂し、その間に散漫散乱が観察された。したがって、この 180 度磁壁はブロッホタイプの磁壁である。これは、菱面体晶構造である LSMO( $x = 0.3$ ) [図 4.14(c)] の磁気ドメイン構造によく似ている。次いで、試料の温度を低下させると  $T = 180$  K において斜方晶構造に構造相転移することに伴い、この磁気構造が  $1 \mu\text{m}$  程度から数百 nm 程度のストライプ状の磁気ドメイン構造に変化した。温度  $T = 110$  K におけるローレンツ像が図 4.15(b) である。この強磁性磁気ドメイン構造は一様ではなく A で示す領域において多くの刃状転位がみられる。(b) の円の領域において小角電子線散乱法による電子散乱パターンを取得した (d)。(c) と同様に、スポットが二つに分裂し、分裂したスポットの間に散漫散乱がみられるため、ブロッホタイプの磁壁である。この分裂したスポットの偏向角度は温度低下により、分裂幅が大きくなっており面内の磁化成分が増加している。



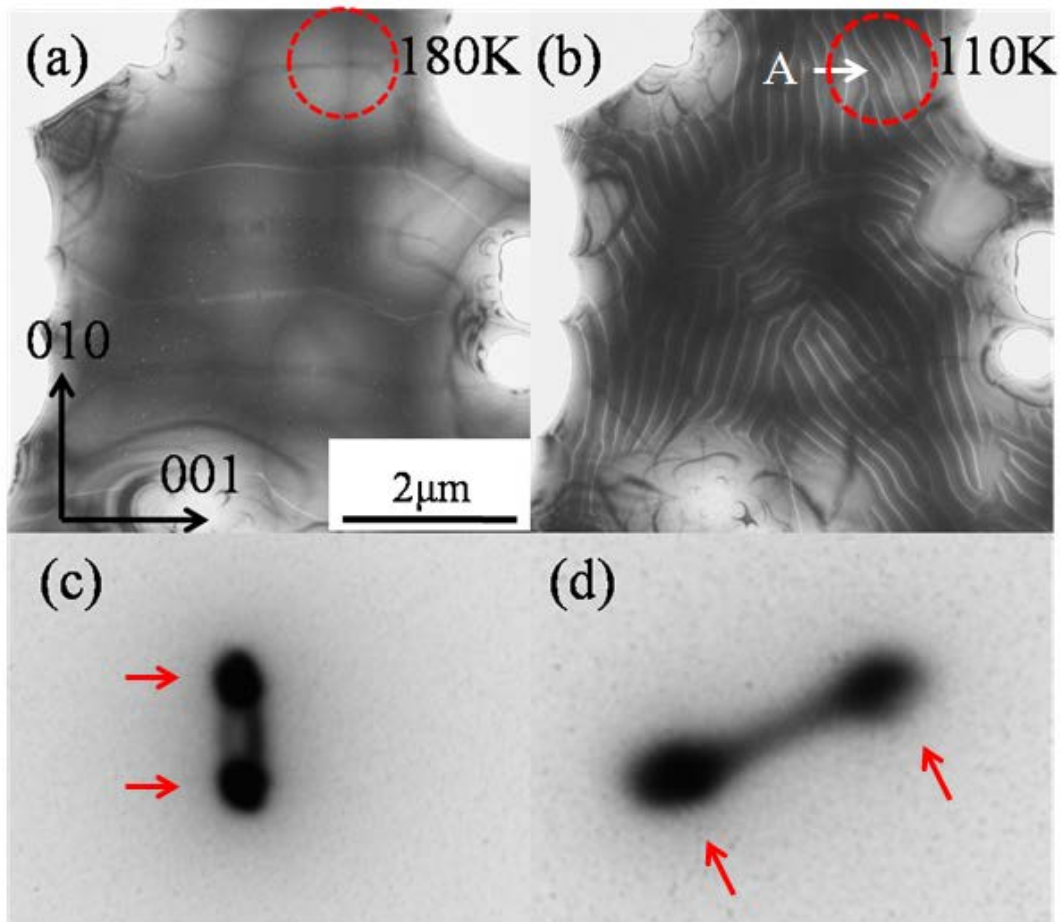


図 4.15: LSMO の強磁性相における磁気ドメインの温度依存性 (a) 菱面体晶構造 ( $T = 180 \text{ K}$ ) でのフレネル像、(b) 斜方晶構造 ( $T = 110 \text{ K}$ ) によるフレネル像、(c)(a) 中の赤の領域における電子散乱パターン、(d)(b) 中の赤の領域における電子散乱パターン

### 4.5.3 $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3(x = 0.175)$ の強磁性磁気ドメインの磁気構造解析

LSMO の  $x = 0.175$  の温度  $T = 110 \text{ K}$  で取得したフーコー像を図 4.16(a) に示す。図中に挿入した電子回折パターンで示されるように、電子線の入射方位は  $[111]$  である。この領域においては二つの異なったタイプの磁気ドメイン構造が観察される。(a) のフーコー像の (A) の領域においては  $5 \mu\text{m}$  程度の広い磁気ドメイン構造が存在していることがわかる。これらの領域において電子線散乱像である (A) では二つに分裂したスポットとその間に弱い散漫散乱が観察された。一方、

(B) の領域では 500 nm 周期のストライプ状の磁気構造が存在していることがわかる。この領域における電子散乱パターンでは、二つに分裂したスポットと強い散漫散乱が観察された。この散漫散乱は (A) よりも (B) の方が強度が強い。さらに、(B) について二つに分裂したスポットの間には等間隔にスポットが見えている。つまりこの散漫散乱にはブロッホ磁壁の情報とドメイン構造からの情報が共存していると考えられる。そこで、この (B) についてより詳細に検証を行うために小角度領域の電子散乱パターンを取得した。

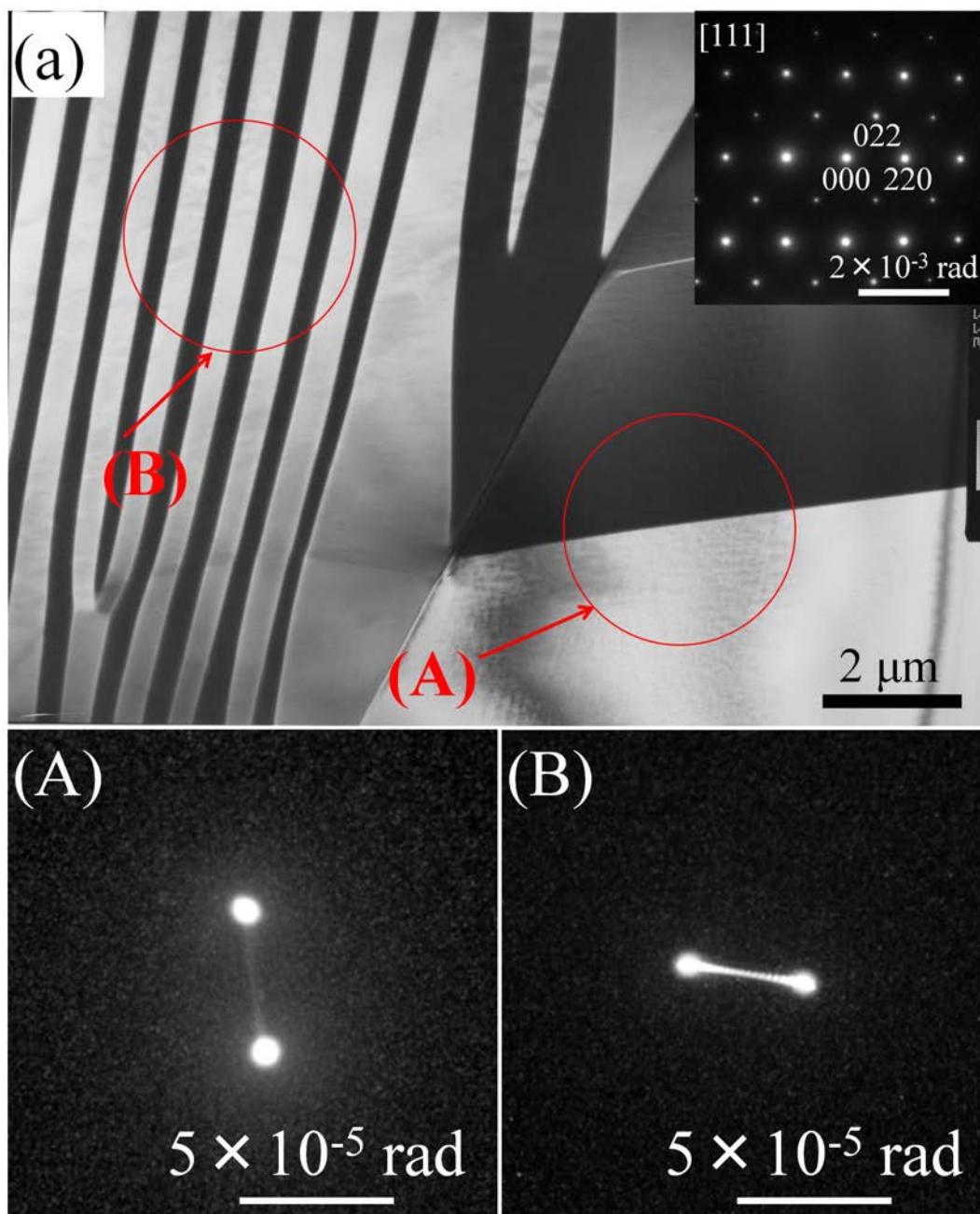


図 4.16: LSMO 強磁性体ドメイン (a)  $x = 0.175$  の  $T = 110$  K の斜方晶構造におけるフーコ像、(右上の挿入図) この領域における電子回折パターン、(A),(B) はそれぞれ (a) 中の (A),(B) の領域での小角電子線散乱法による電子散乱パターン

図 4.16 の (B) の領域におけるより詳細な解析を進める。図 4.17(a) にフレネル像を示す。明暗のコントラストが周期的に配列しており、その周期は 500 nm であった。この領域において小角度電子線散乱法による散乱像 [4.17(b)] を取得した。(c) は (b) の強度プロファイルである。赤色の矢印で示す位置と橙色の矢印で示す

位置にスポットが測定できた。まず、赤色の矢印の位置の偏向角は  $\theta = 2.1 \times 10^{-5}$  rad であり、橙色のスポット間の偏向角は  $\theta = 2.5 \times 10^{-6}$  rad である。まず LSMO の磁化を 0.78 T、試料の厚さ 50 nm としたときの電子線の偏向角は  $\beta = 2.4 \times 10^{-6}$  とほぼ一致している。また橙色のスポット間の角度に対して、ブラッグの法則から  $2\theta = \lambda/d$  より求まる空間周波数の周期は  $d=500$  nm となる。ここで (a) のローレンツ像から磁気ドメインの周期である 500 nm に一致していた。このように、小角電子線散乱法による電子散乱パターン中に、試料内部の磁化成分による電子線の偏向と強磁性磁気ドメインの周期構造によるブラッグ回折スポットが同時に取得できた。

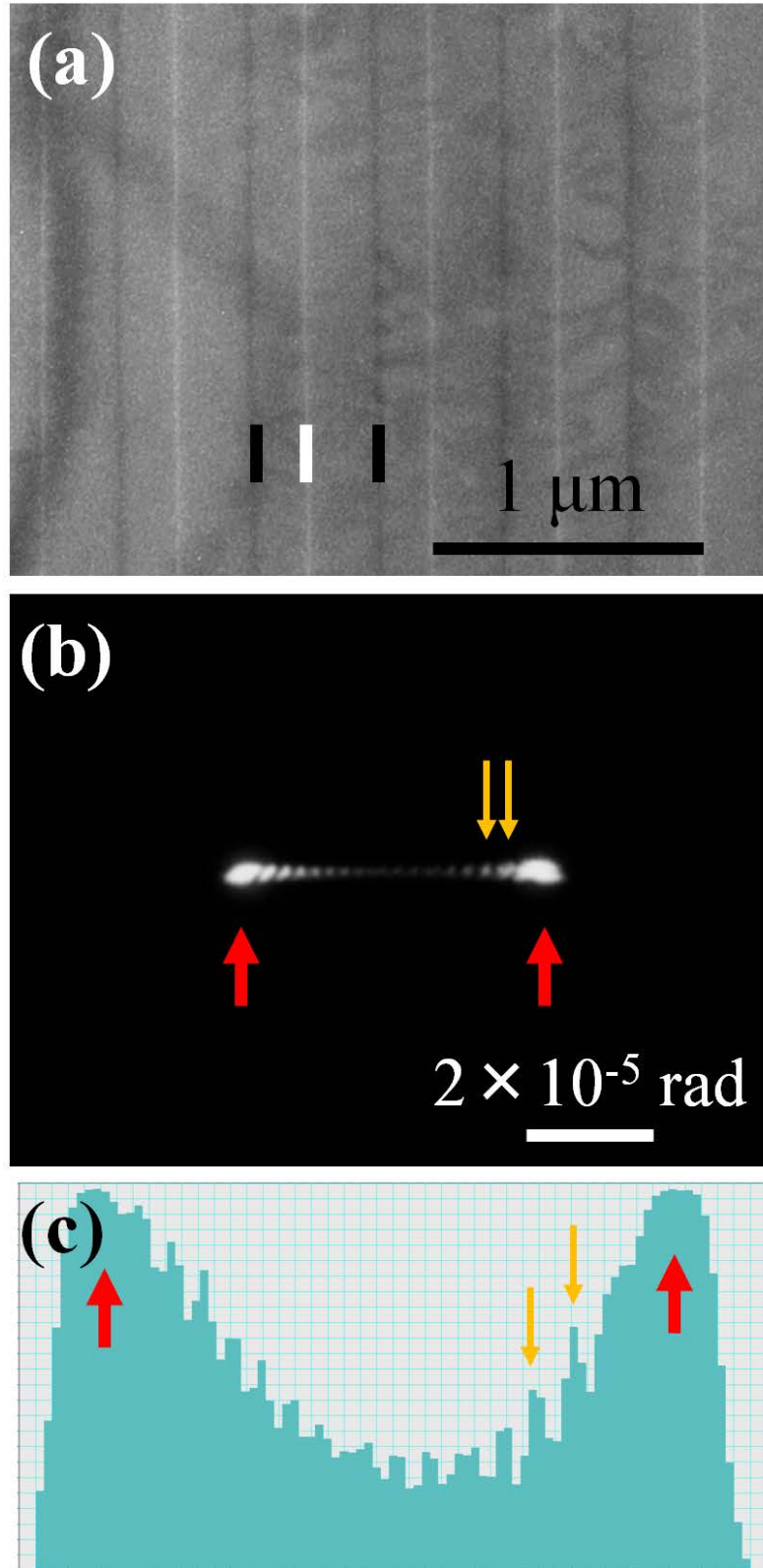


図 4.17: LSMO 強磁性体ドメイン (a)  $x = 0.175$  の  $T = 110$  K の斜方晶構造におけるフレネル像、(b) (a) の領域における小角電子線散乱法による電子回折パターン、(c) (b) の領域における強度プロファイル

#### 4.5.4 LSMO の外部磁界中での磁気渦構造の生成

次に、LSMO の強磁性磁気ドメイン構造に外部磁界を印加したときの一連のローレンツ像を図 4.18 に示す。電子線の入射方向は斜方晶構造の  $\langle 001 \rangle$  である。まず TEM 薄膜試料を無磁場冷却した  $T = 110 \text{ K}$  で得られたフレネル像を (a) に示す。フレネル像では明暗のコントラストが等間隔に配列していた。試料に対して垂直方向に外部磁界  $H = 0.27 \text{ T}$  を印加すると暗線が明線に接近する。さらに磁場を増加した  $H = 0.53 \text{ T}$  においてはさらに暗線が明線に近づき、縞状のコントラストとなった。さらに磁界を増加させると、 $H = 0.535 \text{ T}$  では縞状のコントラストから粒状のコントラストの生成が観察された。この粒状のコントラストはデフォーカスにより明暗が反転し、インフォーカス条件ではコントラストが消失した。従って、これらの結果は粒状のコントラストの領域において面内の磁化成分が存在することを示唆している。

詳細な磁気構造解析のために小角電子線散乱法による電子散乱パターンを取得した。 $H = 0 \text{ T}$  では橙色の位置にスポットが 2 つに分裂した (e)。このスポットの角度は  $\theta = 4.7 \times 10^{-5} \text{ rad}$  であった。試料厚さを  $100 \text{ nm}$ 、飽和磁化を  $H = 0.78 \text{ T}$  としたときの電子線の偏向角は  $\beta = 4.7 \times 10^{-5} \text{ rad}$  と求まる。この値は TEM 像から判断して妥当な試料の厚さである。従って、面内の磁化成分は  $M_{//} = 0.78 \text{ T}$  である。次に、垂直方向の磁界を増加させた  $H = 0.2 \text{ T}$  において 2 つに分裂したスポットの位置が中心部分にシフトした (f)。また、磁界を増加させた  $H = 0.27 \text{ T}$  ではスポットはさらに中心部分にシフトした (g)。ここから、面内の磁化成分が外部磁界の印加に伴い減少したことを示している。これらのスポット分裂から求めた試料中の面内の磁化成分 ( $M_{//}$ ) を外部印加磁界 ( $H$ ) に対してプロットした (h)。測定点から外挿すると  $0.4 \text{ T}$  で磁化がそろろうと評価できる。つまり、粒状のコントラストが観察された  $H = 0.535 \text{ T}$  で粒状のコントラストの周りの領域の磁化は外部磁界方向を向いている。ローレンツ電子顕微鏡像は面内磁化の存在を示唆し、定性的なデータが得られる。つまり、ローレンツ電子顕微鏡像では磁気構造の詳細については理解することができない。そこで面内磁化成分を直接測定するために波数空間の情報を測定した。これら波数空間の情報は、実空間からは得られないことのできない情報が得られる。したがって、磁気構造解析のためには実空間に加えて、波数空間の情報が必要である。



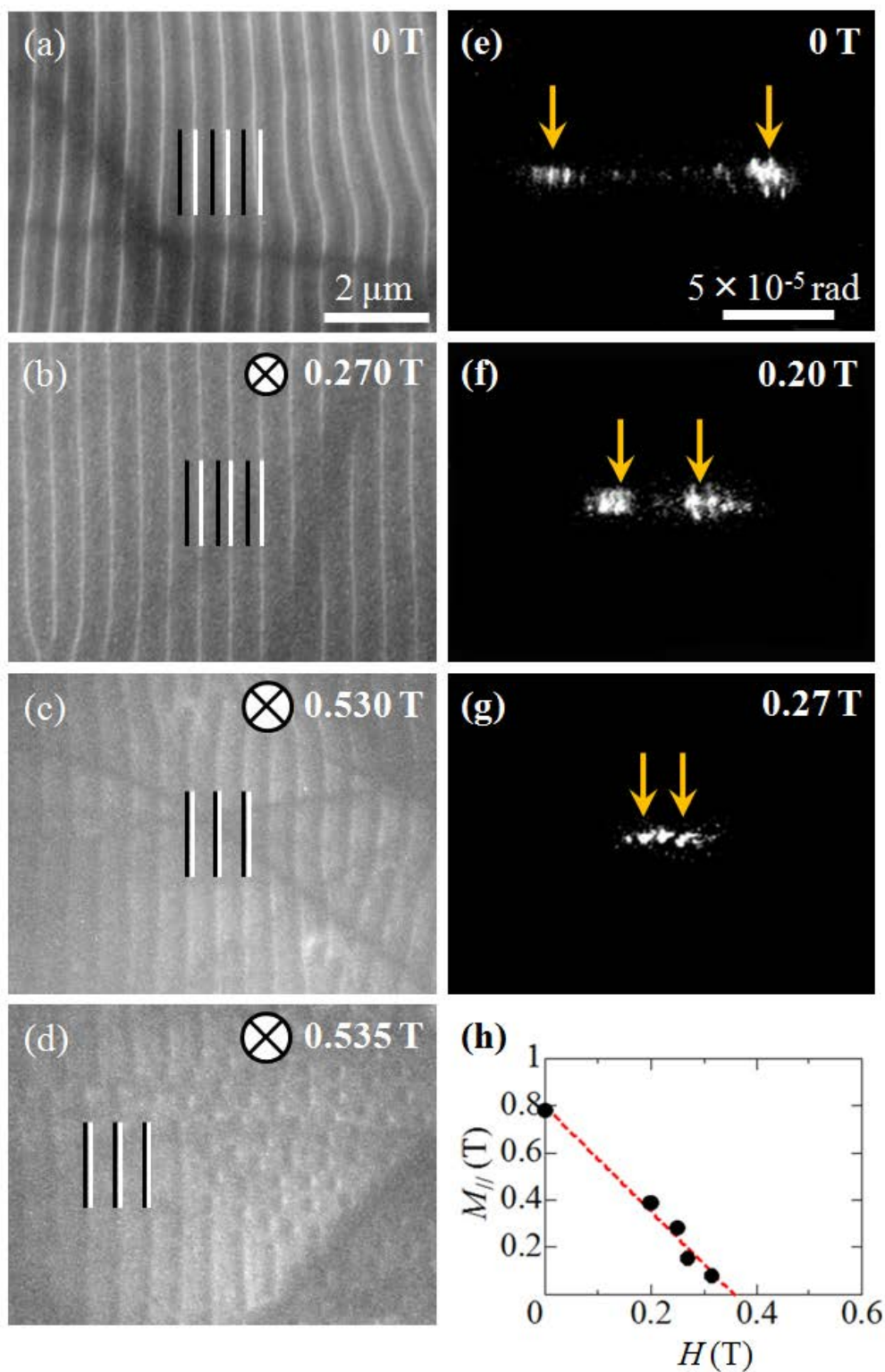


図 4.18: LSMO の強磁性体ドメイン構造の外部磁界依存性、(a)(b)(c)(d)  $x = 0.175$  の  $T = 110$  K の斜方晶構造におけるフレネル像、電子線の入射方向は  $\langle 001 \rangle$  である。(a)  $H = 0$  T、(b)  $H = 0.27$  T、(c)  $H = 0.53$  T、(d)  $H = 0.535$  T、(e)(f)(g) 小角電子散乱法による電子散乱パターン、(e)  $H = 0$  T、(f)  $H = 0.20$  T、(g)  $H = 0.27$  T、(h) 面内磁化成分 ( $M_{||}$ ) の外部磁界 ( $H$ ) 依存性

さらに外部磁界を増加させ、 $H = 0.54 \text{ T}$ でのフレネル像を図 4.19 に示す。4.18 の (d) で示した、 $H = 0.535 \text{ T}$ のフレネル像と見比べると、外部磁界を増加させた (a) では離散的な粒状のコントラストが観察された。また粒上のコントラストは三角格子を組んだような領域と乱れた領域が観察された。このように三角格子を組むように配列することは、粒状のコントラスト同士に斥力が働くことを示しており、磁氣的に大ききの揃った、微小ドメインな磁気ドメイン構造であることを示唆する。そこで、さらにこの粒状のコントラストについて詳細な解析を行う。フレネル像を観察するとすべての粒状のコントラストは片側が明るく、もう一方側が暗いコントラストであることがわかる。さらに粒状コントラストを拡大した像を (b) に示す。像をよく解析すると、粒の内部に輝点が存在していることがわかる (b)(c)。この粒状コントラストの領域についての磁化についての模式図を (d) に示す。まず、4.18 で示す通り、粒状コントラストの周りの磁化は外部磁界方向を向いている。さらに輝点が存在することから、面内磁化が一回転していると言える。また、この輝点の中心の磁化は外部磁界方向に対して反平行の方向を向いている。このような磁化構造は磁気渦構造と呼べるであろう。



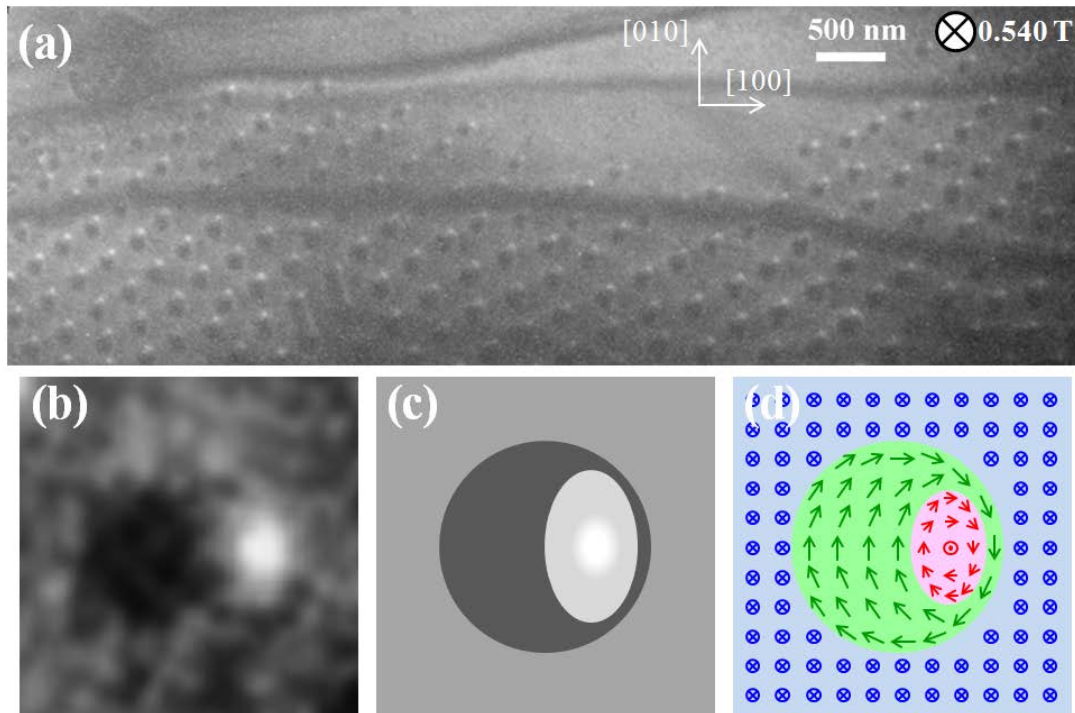


図 4.19: LSMO 中に見られた磁気渦構造 (a)  $H = 0.54$  T 印加したときのフレネル像、(b) (a) の粒状のコントラストの拡大像、(c) (b) の粒状コントラストの模式図、(d) 磁気渦構造の模式図

#### 4.5.5 まとめ

本研究では、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  に着目し、ローレンツ電子顕微鏡法及び小角電子線散乱法によって強磁性磁気ドメイン構造の解析を行った。その結果、磁気ドメイン構造は結晶構造に強く影響を受けることが分かった。菱面体晶構造において強磁性磁気ドメインはバンド状の 180 度磁気ドメイン構造を形成する。一方、斜方晶構造では強磁性磁気ドメインはストライプ状の 180 度磁気ドメイン構造を形成する。このような磁気ドメイン構造は TEM 薄膜の薄膜の面方位に強く影響を受ける。磁化容易軸が TEM 薄膜の膜面に対して垂直方向でない時はバンド上の 180 度磁気ドメインを形成するが、磁化容易軸が TEM 薄膜の膜面に対して垂直方向の TEM 薄膜試料では、100nm のストライプ状の 180 度磁気ドメインを形成する。磁化容易軸が TEM 薄膜の膜面に対して、垂直方向の TEM 薄膜に垂直磁界を印加したときには、ストライプ状の磁気秩序構造から磁気渦構造が形成する。磁

気渦構造とは面内の磁気モーメントが1周回転するような磁気渦構造を意味する。  
この特徴的な磁気構造は、外部磁界を増加させた時の実空間と波数空間の同一領域における測定を行うことによって初めて解析ができた。

## 第5章 総括

研究ではローレンツ電子顕微鏡法および小角電子線散乱法を用いてカイラルらせん磁気秩序構造のスピンの構造、及びカイラルらせん磁気秩序構造からカイラルソリトン格子への遷移を明らかにすることを目的とした。そのために、①小角電子線散乱法の光学系の設計、②カイラルらせん磁気秩序構造の解析、③磁気渦構造を有する強磁性体材料の解析を行った。

第二章では小角電子線散乱法を用いた強磁性体の磁気構造解析から、電子散乱パターン中に磁気ドメイン周期構造による磁気ブラック回折パターンと面内磁化による電子線のローレンツ偏向を測定した。さらに試料中の磁化を定量的に測定するためには小角度領域における電子線の偏向を直接測定することが非常に重要であることを示した。また、電界放出型の電子線と数 km のカメラ長を用いれば、検出できる角度分解能を向上させることができる。

第三章ではカイラルらせん磁性体  $\text{CrNb}_3\text{S}_6$  について無磁場中において実空間と波数空間から観察することによって、カイラルらせん磁気秩序構造を解析した。さらに、磁気らせん軸に垂直方向に磁場を印加することによってカイラルらせん磁気秩序構造からカイラルソリトン格子に遷移する様子を実空間と波数空間の解析によって明らかにした。らせん磁気秩序の磁気カイラリティを決定することができた。カイラルらせん磁気秩序構造の安定性を検証するために、欠陥を導入した試料を作製し、検証を行った。その結果、らせん軸に平行方向の形状効果ではらせん軸を乱すことはできなかった。一方、穴をあけた試料では穴の近傍においてらせん軸を乱すことができた。また、らせん軸と並行方向に傷をつけた試料では試料の形状による散乱パターンが観察できた。これは磁気秩序構造が試料形状を敏感に検出していることを意味している。

第四章では本手法とローレンツ法を併用して、面内磁化膜と面直磁化膜の TEM 薄膜試料の強磁性ドメインについての磁気構造解析を行った。面内磁化と垂直磁化を有する 2 種類の TEM 薄膜を作製した。垂直磁化膜の磁気ドメイン構造を有

する試料を作製した。電子線と同方向の磁化を持つ物質については電子線はローレンツ力を受けない。このことを利用して、磁壁についての磁化構造を解析できた。また、電子線と磁化方向を傾けることによって電子線方向の磁化構造を解析できた。この磁壁の磁気カイラリティについて検証することに成功した。強磁性秩序状態の磁気構造の解析を行うことによって、低温相であるらせん磁気秩序構造の磁気構造を解析するための重要な知見となると考える。

以上の研究によって、透過型電子顕微鏡を用いた小角電子線散乱法とローレンツ法を組み合わせることによって、面内の磁化成分と長周期の磁気秩序構造を定量的に測定できたと言える。本手法は中性子線で従来行うことの出来なかった、サブ $\mu\text{m}$ の長周期秩序構造の測定にも用いることが出来ると言える。また、磁場中において、試料の磁気ドメイン構造を観察しながら、制限視野絞りで指定した範囲の面内の磁化成分について小角電子線散乱法によって定量的に測定できることは現状の他の解析手法にはない特徴であり新たな知見をもたらすと期待される。

図 5.1 にらせん磁気秩序構造および強磁性磁気秩序の磁気ドメインの模式図とローレンツ電子顕微鏡による解析結果を示す。(a) はらせん磁気秩序構造の模式図・フレネル像・小角電子線散乱法による電子散乱パターンである。フレネル像からは縞状のコントラストが観察され、強度プロファイルは正弦波状であった。また、逆空間からは磁気らせん周期に対応した位置にスポットが一点のみ測定でき、中心のスポットは楕円状の形状をしていた。したがって、カイラルらせん磁気秩序構造である。一方、(b) ではこれらの様相が異なる。フレネル像では縞状のコントラストが観察され、強度プロファイルは正弦波状であった。しかし、逆空間では高調波成分が観察され、センタースポットも二つに分裂していた。従って、面内にスピンの揃った領域が存在する強磁性磁気秩序構造である。これは、薄膜化によりらせん磁気秩序構造がひずんだということが考えられる。(c) に強磁性磁気秩序構造の例について示した。ローレンツ像では明暗のコントラストが観察された。逆空間では面内の磁化によって電子線が偏向されることによって二つに分裂した。

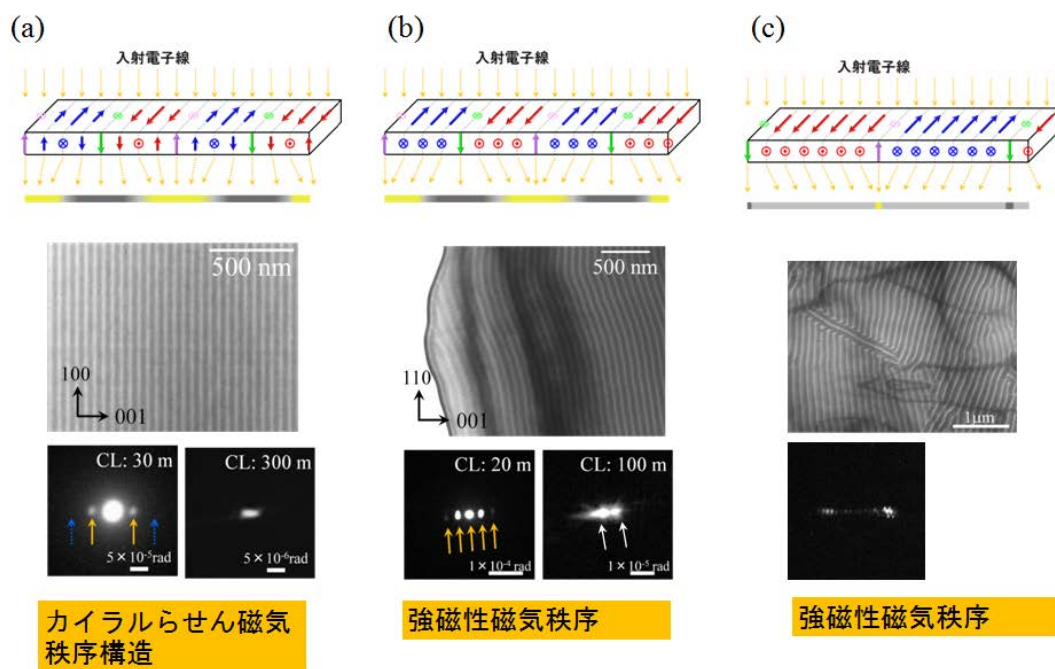


図 5.1: らせん磁気秩序構造及び強磁性磁気秩序でのローレンツ像、小角電子線散乱法の電子回折パターン、(a) らせん磁気秩序構造、(b) 強磁性磁気秩序、(c) 強磁性磁気ドメイン構造

さらにこれらの磁気ドメイン構造から外部磁界によって発生する磁気ドメイン構造について図 5.2 に示した。カイラルらせん磁気秩序構造の  $\text{CrNb}_3\text{S}_6$  では、六方晶構造であるために、結晶らせん軸が 1 本であるために磁気らせん軸が結晶のらせん軸に一致する。一方、カイラルらせん磁気秩序構造の  $\text{FeGe}$  では、立方晶構造であるため、磁気らせん軸の競合により、磁気らせん軸は結晶らせん軸からずれる。また、面内の磁気周期の短い磁気ドメイン構造を形成する。同様に LSMO においても周期 100 nm の磁気ドメイン構造を形成していた。このように無磁場中での磁気秩序構造の違いによって、磁場中での磁気ドメイン構造の振る舞いが異なる。磁気らせん軸が一本であるカイラルらせん磁気秩序構造ではスピンのねじれがほどけ、スピンのねじれがほどけた (強磁性) 領域とスピンのねじれた (カイラルソリトン) 領域が等間隔で配列したカイラルそりトン格子が安定化した。一方、磁気らせん軸が複数本存在するカイラルらせん磁気秩序構造をとる物質では外部磁場によってスピンの面内で回転する磁気渦構造が安定化された。面内に磁気ドメイン構造を持つ物質においても磁気ドメイン周期構造から磁場印加によって磁気渦構造が安定化されたことが分かった。

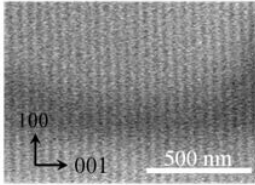
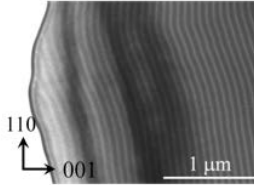
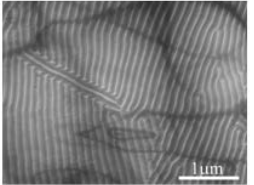
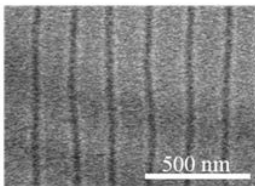
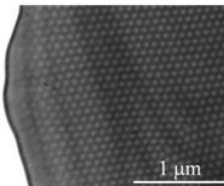
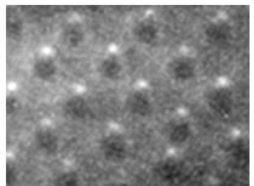
	$\text{CrNb}_3\text{S}_6$	$\text{FeGe}, \text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}, \text{MnSi}$	$(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$
空間群	$P6_322$	$P2_13$	$Pbnm$
らせん軸	[001]	[111]	なし
ローレンツ像 ( $H=0\text{T}$ )	 縞状のコントラスト	 縞状のコントラスト	 ストライプ
磁気周期	46 nm	70 nm	100 nm
磁場中でのローレンツ像	 カイラルスピリットン格子	 スキルミオン格子	 磁気渦構造
磁気秩序構造	DM-interaction	DM-interaction	磁気カイラリティ (磁壁)

図 5.2: 磁気ドメイン

# 付録A 電子の波長

## 古典論的解法

まず始めに、電子の波長を求めるために簡単な理論によって解いてみる。電気素量  $e$  をもつ1つの電子が電界  $V$  によって等加速度運動によって加速されたとすると、電子の運動エネルギーはエネルギー保存則によって

$$eV = \frac{1}{2}mv^2 \quad (\text{A.1})$$

と表される。ここで  $m$  は電子の質量である。ド・ブロイは運動量の大きさが  $p$  である物質は次式で与えられる波長  $\lambda$  を持つことを提唱した。

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (\text{A.2})$$

これを用いて波長とエネルギーの関係式

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{h}{mv} \\ &= \frac{h}{\sqrt{2meV}} \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

が得られる。ここで  $h$  とはプランク定数である。  $h = 6.626068 \times 10^{-34} [\text{m}^2\text{kg/s}]$ 、電気素量  $e = 1.60217646 \times 10^{-19} [\text{C}]$ 、1電子の質量  $m = 9.10938188 \times 10^{-31} [\text{kg}]$  であるため、加速電圧を 200kV と仮定すると  $\lambda = 2.74237 \times 10^{-12} [\text{m}]$  である。

$$*1 \text{ J} = 1 \text{ C} \times 1 \text{ V} = 1 \text{ N} \times 1 \text{ m} = 1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2}$$

よって、 $\lambda = 2.74 [\text{pm}]$  であると求まった。しかし、加速電圧 200kV の時の電子線の波長は 2.51[pm] であるので、計算結果が合わない。光速に近い速さで進む物体に対して古典論は通用せず、相対論的に取り扱う必要がある。従って、Einstein の相対論に基づいて求めてみる。

## 相対論的解法

アインシュタインの相対論において電子の運動エネルギー  $E_{kin}$  と電子の有効質量  $m$  は

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \quad (\text{A.4})$$

$$E_{kin} = eV = mc^2 - m_0c^2 \quad (\text{A.5})$$

と書き表せることができる。ここで  $m_0$  は静止質量である。上記の式より物体が運動している場合、相対論の効果によって有効質量が増えることが分かる。式 (A.4) より

$$\begin{aligned} m\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}} &= m_0 \\ m^2v^2 &= m^2c^2 - m_0^2c^2 \\ m\mathbf{v} &= \sqrt{(m + m_0)(m - m_0)c^2} \\ &= \sqrt{(m + m_0)E} \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

となるので、電子線の波長は以下の通りに表せる。

$$\begin{aligned} \lambda = \frac{h}{\mathbf{p}} &= \frac{h}{\sqrt{(m + m_0)E}} \\ &= \frac{h}{\sqrt{2m_0E(1 + \frac{E}{2m_0c^2})}} \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

ここで  $E = eV$  であり、 $V$  は加速電圧のことである。電子顕微鏡の加速電圧と電子線の波長を表 A.1 に示す。



表 A.1: 電子の波長

加速電圧 (V)	波長 $\lambda$ (pm)
1	1226
100	123
10,000	12.2
50,000	5.36
100,000	3.70
200,000	2.51
300,000	1.97

## 付録B 電子線ホログラフィー法

これまでは電子を本章では電子線ホログラフィーにより解析を進めていく。このような電子の挙動はシュレディンガー方程式によって記述することができる。

$$E\Psi(\mathbf{r}, t) = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r}, t) \right] \Psi(\mathbf{r}, t) \quad (\text{B.1})$$

ここで  $\hbar = h/2\pi = 1.05 \times 10^{-34} [\text{Js}]$  であり、ディラック定数という。電子の波動関数は以下の通りに表わされる。

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = A(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \quad (\text{B.2})$$

電子顕微鏡は時間分解能は秒単位しかない。したがって、通常の透過型電子顕微鏡において観察される像というのは以下の式で示され、振幅強度のみの情報を像として観察している。

$$I = |\Psi(\mathbf{r})\Psi^*(\mathbf{r})| = A(\mathbf{r})^2 \quad (\text{B.3})$$

一方、電子線ホログラフィーでは位相情報を取得することができる。結晶を透過した波と真空中を透過した波が電子線バイプリズムによって偏向され、像面において干渉縞パターンを形成する。このパターンを電子線ホログラムと呼ぶ。

### 物質による位相変化

入射電子線は試料中の平均内部電場  $V$  によって位相変化を受け、試料中では波長が変化する。この位相変化について求めてみる。光路差  $\Delta L = CD - AB$  である。試料による電子の屈折率を  $n$  とする。

$$\Delta L = \overline{CD} - \overline{AB} = nt - t = (n - 1)t \quad (\text{B.4})$$

位相差 = 光路差 / 波長  $\times 2\pi$  と表されるため、

$$\Delta\varphi = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta L = \frac{2\pi}{\lambda} (n - 1)t \quad (\text{B.5})$$

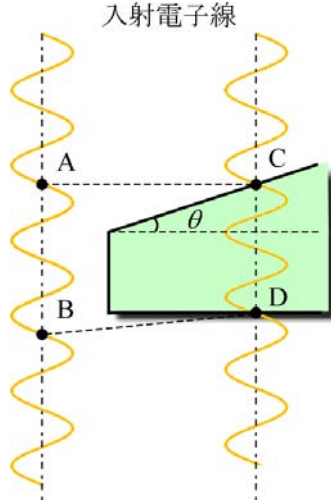


図 B.1: 内部電場による位相変化するときの模式図

である。ド・ブロイ波長の式より真空中の電子線の波長は

$$\lambda = \frac{h}{\mathbf{p}} = \frac{h}{\sqrt{2m_0E\left(1 + \frac{E}{2m_0c^2}\right)}} \quad (\text{B.6})$$

であることはすでに述べた。ここで電子の静止エネルギーを  $E_0 = m_0c^2$  であるとすると、真空中の電子の波長は以下の通りに表せる。

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{hc}{\sqrt{2m_0c^2E\left(1 + \frac{E}{2m_0c^2}\right)}} \\ &= \frac{hc}{\sqrt{E(2E_0 + E)}} \end{aligned} \quad (\text{B.7})$$

これに対して、結晶中の波長は結晶の内部ポテンシャルによって  $E + eV_0$  となるため

$$\lambda_{int} = \frac{hc}{\sqrt{(E + eV_0)(2E_0 + (E + eV_0))}} \quad (\text{B.8})$$

となる。したがって、屈折率  $n$  は以下の通りに表せる。

$$\begin{aligned} n &= \frac{\lambda}{\lambda_{int}} \\ &= \frac{hc}{\sqrt{E(2E_0 + E)}} \cdot \frac{\sqrt{(E + eV_0)(2E_0 + (E + eV_0))}}{hc} \\ &= \frac{\sqrt{E + eV} \sqrt{2E_0 + E + eV}}{2E_0 + E} \\ &= \left(1 + \frac{eV}{E}\right)^{1/2} \left(1 + \frac{eV}{2E_0 + E}\right)^{1/2} \end{aligned} \quad (\text{B.9})$$

ここで  $eV \ll E$  であるため、式 (B.9) をテイラー展開すると

$$\begin{aligned} n &\approx \left(1 + \frac{eV}{2E}\right) \left(1 + \frac{eV}{2(2E_0 + E)}\right) \\ &\approx 1 + \frac{eV(E_0 + E)}{E(2E_0 + E)} \end{aligned} \quad (\text{B.10})$$

が得られた。試料における屈折率を式 (B.5) に代入すると

$$\Delta\varphi = \frac{2\pi}{\lambda} \frac{eV(E_0 + E)}{E(2E_0 + E)} t \quad (\text{B.11})$$

位相差が求まった。ここで定数項を  $C_E$  と置けば、位相差は内部ポテンシャル  $V$  と試料厚さ  $t$  によって定まることがわかる。

$$\begin{aligned} \Delta\varphi &= C_E V t \\ C_E &= \frac{2\pi}{\lambda} \frac{e(E_0 + E)}{E(2E_0 + E)} t \end{aligned} \quad (\text{B.12})$$

$C_E$  は以下の表の通りである。

表 B.1: 加速電圧と  $C_E$  の関係

加速電圧 (V)	波長 $\lambda$ (pm)	$C_E$ (rad/V nm)
100,000	3.70	$9.24 \times 10^{-3}$
200,000	2.51	$7.29 \times 10^{-3}$
300,000	1.97	$6.53 \times 10^{-3}$

## 平均内部電場

ここで平均内部電場 (mean inner potential)  $V(\mathbf{r})$  とはある点  $\mathbf{r}$  での各原子からのクーロンポテンシャルをすべての原子について足し合わせたものである。 $V(\mathbf{r})$  は結晶格子の周期性を有するため、 $V(\mathbf{r})$  を格子ベクトルでフーリエ展開することができる。この展開の0次の項である  $V_0$  によって与えられる。

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{Gh} V_{Gh} \cdot \exp(i \cdot \mathbf{r}) \quad (\text{B.13})$$

より

$$V_g = \frac{h^2}{2\pi m e} F_g = \frac{h^2}{2\pi m e} \sum_j f_i(\mathbf{q}) \cdot \exp(-2\pi i \mathbf{q} \cdot \mathbf{u}_j) \quad (\text{B.14})$$

である。 $v$  は単位格子の体積 [ $m^3$ ]、 $F_g$  は原子散乱因子である。今回、前方の散乱のみを考慮に入れるだけで十分であるため  $q=0$  の時のポテンシャルについて考える。

$$\begin{aligned} V_g(\mathbf{q} = 0) &= 0.476 \times 10^{-18} \times \frac{\text{サイト数} \times \text{各原子の電子線散乱因子の総和} [m]}{\Omega [m^3]} \\ &= 47.87 [kgm^4/s^4C] \times \frac{\text{電子線散乱因子の総和} [\text{\AA}]}{\Omega [\text{\AA}^3]} \end{aligned} \quad (\text{B.15})$$

ここで  $\Omega$  とは物質の体積のことである。電子線原子散乱因子は international tables for crystallography C4.3 Electron diffraction の項目に記載してある値を参照した。

以上より  $\text{CrNb}_3\text{S}_6$  の平均内部ポテンシャルを求めた。

表 B.2: 各原子の電子散乱因子

原子番号	原子記号	Note	f(0) [ $\text{\AA}$ ]
14	Si	Si: RHF	0.560
16	S	S: RHF	5.160
24	Cr	Cr: RHF	6.968
41	Nb	Nb: *RHF	10.667
26	Fe	Fe: RHF	7.164
32	Ge	Ge: RHF	7.376

表 B.3: 各試料の平均内部電場

物質	サイト数	格子定数 $\text{\AA}$	f(0) [ $\text{\AA}$ ]	$F_{000}$	V (cal.)	V(obs.)
Si	8	5.431	0.560	46.64	14.23	9.26
FeGe	4	4.698	5.160	58.16	27.38	
$\text{CrNb}_3\text{S}_6$	2	a 5.75 c 12.07	6.968	139.88	19.8	

## 参考文献

- [1] Y. Martin and H. K. Wickramasinghe “Magnetic imaging by force microscopy with 1000 Å resolution ” *Applied Physics Letters* 50, 1455 (1987)
- [2] P. Weinberger “ John Kerr and his effects found in 1877 and 1878 ” *Philosophical Magazine Letters* vol. 88 (2008) 897-907
- [3] Robert J. Celotta and Daniel T. Pierce “ Polarized Electron Probes of Magnetic Surfaces ” *Science* vol. 234 no. 4774 pp. 333-340
- [4] Peter B. Hirsch, A. Howie, R. B. Nicholson, D. W. Pashley, and M.J. Whelan “ Electron Microscopy of Thin Crystals ” University of Cambridge (1965) pp.392-416 (Chapter 16)
- [5] J.N. Chapman, P.E. Batson, E.M. Wadeell, and R.P. Ferrier “ The direct determination of magnetic domain wall profiles by differential phase contrast electron microscopy ” *Ultramicroscopy* 3 (1978) 203-214
- [6] M. Gajdardziska-Josifovska and A. H. Carim “ Applications of electron holography ” *Introduction to Electron Holography* New York (1999) 267-293
- [7] M. E. Hale, H. W. Fuller, and H. Rubinstiin “Magnetic Domain Observations by Electron Microscopy ” *J. Appl. Phys.* vol. 30, (1959) 789
- [8] H. Boersch and H. Raith, “ Abbildung Weischer Bezirke in dnnen ferromagnetischen Schichten “ *Naturwissenschaften* 46, 574 (1959).
- [9] Hans Mahl and Wolfgang Weitsch “ Kleinwinkelbeugung mit Elektronenstrahlen ” *Kurze Original mitteliunge* (1960), vol. 47, Issue 13, pp 301-302

- [10] Janet smart and R. E. Burge “Small-Angle Electron Diffraction Patterns of assemblies of spheres and Viruses” nature Vol. 205, No, 4978 (1965) pp,1296-1297
- [11] Drahos, V. and Delong, A. “Resolution in Low-angle Electron Diffraction” nature vol. 209, (1966), p. 801-802
- [12] R. H. Wade and J. Silcox “Small Angle Electron Scattering from Vacuum Condensed Metallic Films” phys. stat. sol. vol. 19, 63 (1967)
- [13] P J Grundy, R S Tebble, and D C Hothersall “Cylindrical domains observed in thin cobalt crystals” J. Phys. vol. 4 (1971) 174
- [14] P. J. Grundy and S. R. Herd “Lorentz microscopy of bubble domains and changes in domain wall state in hexaferrites” phys. Stat. sol. (a) 20, 295 (1973)
- [15] 渡辺伝次郎 関口隆史 “ローレンツ電子顕微鏡による磁気バブルの観察” 固体物理解説記事 vol.18, 255-264 (1983)
- [16] X. Z. Yu, N. Kanazawa, Y. Onose, K. Kimoto, W. Z. Zhang, S. Ishiwata, Y. Matsui, and Y. Tokura “Near room-temperature formation of a skyrmion crystal in thin-films of the helimagnet FeGe” Nature Materials vol. 10, 106109 (2011)
- [17] H. Obara, Y. Endoh, Y. Ishikawa, and T. Komatsubara “Magnetic Phase Transition of MnP Under Magnetic Field” J. Phys. Soc. Jpn. 49 (1980) pp. 928-935
- [18] A. Ziqba, C. C. Becerra, H. Fjellvag, N. F. Oliveira, Jr., and A. Kjekshus “ $\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{P}$  in an external field: Lifshitz point and irreversibility behavior of disordered incommensurate phases” Phys. Rev. B. vol. 46 (1992) 3380-3390
- [19] G.H. Jonker and J.H. Van Santen “Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure” Physica vol. 16, (1950) 337349

- [20] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, and F. Petroff  
 “Giant Magnetoresistance of (001)Fe(001)Cr Magnetic Superlattices” Phys.  
 Rev. Lett. 61, 24722475 (1988)
- [21] A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, and Y. Tokura  
 “Insulator-metal transition and giant magnetoresistance in  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ”  
 Phys. Rev. B. 51, 14103-14109 (1995)
- [22] T. Asaka, “Multiple-charge modulations in the ferromagnetic insulating state  
 of lightly doped  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ” Phys. Rev. B, 83.174401 (2011)
- [23] S. Mori, K. Yoshidome, Y. Nagamine, Y. Togawa, K. Yoshii, and K. Take-  
 naka, Jour. Appl. Phys., vol. 107, 09D306, (2010)
- [24] International Tables for Crystallography Volume A.
- [25] 今野豊彦 著、 “物質の対称性と群論”、 共立出版
- [26] I. Dzyaloshinskii “A thermodynamic theory of weak ferromagnetism of  
 antiferromagnets” J. Phys. Chem. Solids 4 241(1985).
- [27] T. Moriya “Anisotropic Superexchange Interaction and Weak Ferromag-  
 netism” Phys.Rev.120 91-98 (1960).
- [28] J. Kishine, K. Inoue, and Y. Yoshida, “Synthesis, Structure and Mag-  
 netic Properties of Chiral Molecule-Based Magnets” Progress of Theoretical  
 Physics Supplement No. 159, 2005
- [29] Y. Ishikawa, K. Tajima, D. Bloch, and M. Roth, “Helical spin structure  
 in manganese silicide MnSi” Solid State Communications, vol. 19, 525—528,  
 (1976)
- [30] J. Beille, J. Voiron, and M. Roth “Long period helimagnetism in the cubic  
 $\text{B20 Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Si}$  and  $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Si}$  alloys” Solid State Communications, vol.  
 47, 399-402, (1983)



- [31] B Lebech, J Bernhard, and T Freltoft, “Magnetic structures of cubic FeGe studied by small-angle neutron scattering” *J. Phys.: Condens. Matter*, 1 (1989), 6105
- [32] T. Moriya and T. Miyadai, “Evidence for the helical spin structure due to antisymmetric exchange interaction in  $\text{Cr}_{1/3}\text{NbS}_2$ ” *Solid State Communications*, vol. 42, 209-212, (1982)

# 謝辞

本研究を行うにあたり、指導教官である森茂生教授には私が研究室に配属されてから7年間もの間、様々な面白いテーマを与えていただき、また熱意ある御指導を頂きました。また、様々な発表の機会を頂きました。感謝を申し上げます。電子物理工学分野の戸川欣彦准教授には研究についての議論をして頂きました。また研究だけでなく様々なことについて時にはお酒を飲みながらお話しできたことは一番の思い出です。非常にお世話になりました。津田大准教授には、透過型電子顕微鏡の基礎や使用方法について丁寧にご指導いただきました。先生のご指導により、電子顕微鏡の基礎を身に着けることが出来、博士論文の研究にも応用することができました。原田研客員教授には透過型電子顕微鏡を用いた小角電子線散乱法についての様々なご助言をいただきました。また、電子線ホログラフィー法を用いた解析についての実験及び解析についてご指導いただきました。

また、本研究で用いた試料は様々な共同研究者の方々から提供していただきました。青山学院大学、秋光純教授、高阪勇輔博士研究員、矢野真一郎氏には本研究で用いた  $\text{MnP}$  や  $\text{CrNb}_3\text{S}_6$  の良質な単結晶試料を提供していただきました。広島大学理学部井上克也教授、西原禎文准教授、宮川真里菜氏にはカイラルらせん磁性体  $\text{FeGe}$  の単結晶試料を提供していただきました。放送大学の岸根順一郎教授にはカイラルらせん磁性体の理論的な考察について様々な助言をして頂きました。すべての共同研究者の方々に感謝の意を述べます。また、本研究で用いた透過型電子顕微鏡については様々な先生のご厚意で使用させていただきました。東北大学多元研の村上恭和先生には液体  $\text{He}$  温度での磁気構造解析のためにローレンツ電子顕微鏡を使用させていただきました。名古屋大学創薬科学研究科藤吉好則特任教授にはトップエントリー式の透過型電子顕微鏡を使用させていただきました。厚く御礼申し上げます。

また、当研究室においては、尾崎友厚氏には研究に対する様々なアドバイスをいただきました。その他、研究室でともに研究を行った学生の方々にはお世話に

なりました。ありがとうございました。両親にはこれまで大学院への進学させて  
いただき、多くの機会を頂いたこと感謝いたします。末尾となりますが、改めて  
御礼を申し上げまして、本論文の締めとさせていただきます。

平成 25 年 1 月 14 日