

解 説

電子回折の磁気解析への応用\*

山口 成人\*\*

Application of Electron Diffraction to Magnetic Analysis

Shigeto YAMAGUCHI

1. 結 言

電子が荷電をもっているために、強磁性体からの電子回折模様はつねに、磁気的変位をうける。したがって、撮影された回折模様を解析することによつて、試片の磁気異方性の観測、磁束密度の測定などが可能である。

また、電子回折実験にさいして、入射電子線の強度および照射時間をコントロールすることによつて、試片磁場の温度依存性を測定することもできる。

2. 実験方法

図1に図示されるように、残留磁気の強い(約 $10^4$ ガウス)鋼の刃状試片、たとえば西洋カミソリの刃にたいして電子線を投射する。えられる回折模様は、試片における磁場のために一定の変位 $Z$ をうける。

この磁気的変位 $Z$ を測定するために、つぎのような二重露出法(Double exposure process)が応用される。

まず、試片からの回折模様を乾板に露光する。つぎに、乾板を動かすことなく、磁場の影響を全くうけない

金箔からの回折模様を重ねる。このとき、入射線の波長およびカメラ距離は一定に保つ。この電子回折実験において最も重要なことは、回折装置の中に磁気的電子レンズを使用しないことである。電子線の集束は、ウェーネルト管(Wehnelt cylinder)によつてだけ、静電的に行なわれねばならない。

撮影された二重露出模様が写真1に示される。この写真で明りようであるように、等軸体心型の試片からの回折環と等軸面心型の金箔の回折環とが、試片の磁場のために強く偏心している。

図1の実験配置にたいしては、つぎの方程式が成立する<sup>1)2)</sup>。

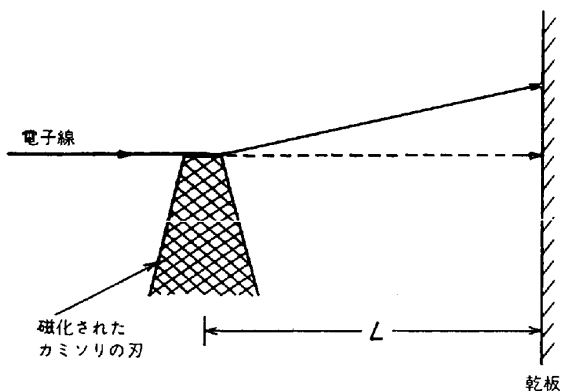


図1 磁化された西洋カミソリの刃先にたいする電子回折実験。電子線は試片における磁場により、ロレンツ効果に従つて、湾曲させられる。試片-乾板間の距離 $L$ (50cm)は電子線の有効磁場路程 $l$ に比較して非常に大きい( $L \gg l$ )。

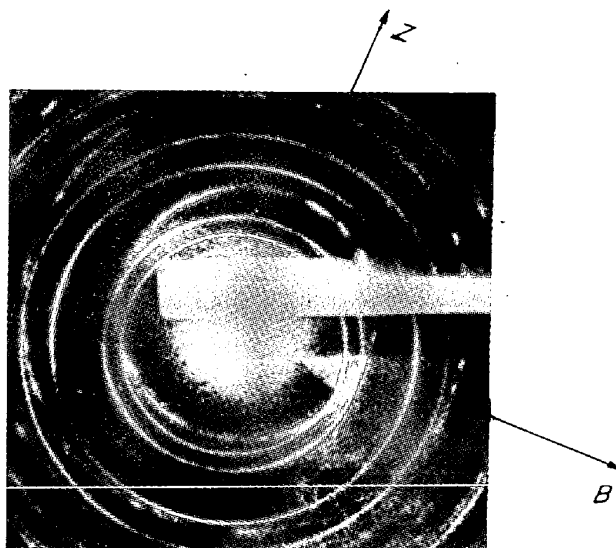


写真1 残留磁気約一万ガウスのカミソリの刃先からの電子回折模様(体心型)が、磁場の影響をうけない非磁性金箔の回折模様(面心型)に重畳されている。両者の回折環が強く偏心している。偏心の方向 $Z$ は磁束密度 $B$ に垂直。電子線の波長:  $0.0292 \text{ \AA}$ 。カメラ距離: 50cm。陽画 1.9 倍拡大。

\* 昭和45年3月6日受付(依頼解説)

\*\* 科学技術庁 無機材質研究所 理博

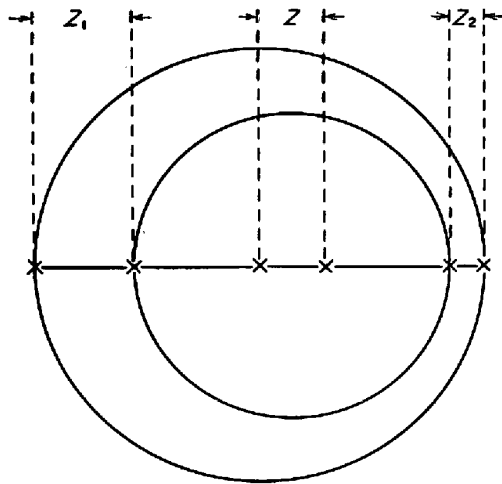


図2 写真1で試片の回折環と金箔の回折環との間の偏心から、式(1)におけるZの測定法を示す。Z<sub>1</sub>およびZ<sub>2</sub>が直接測定され、Z=(Z<sub>1</sub>-Z<sub>2</sub>)/2からZが得られる。

$$|Z| = \frac{eL\lambda}{h} \cdot l \cdot |B| \dots\dots\dots (1)$$

ここで

- Z: 回折環の磁気的変位
- e: 電子荷電 (1.6×10<sup>-20</sup> e. m. u.)
- L: カメラ距離 (50cm)
- λ: 電子線の波長 (0.0292 Å)
- l: 電子線の有効磁場路程
- B: 試片における磁束密度 (B ⊥ Z)
- h: プランク定数 (6.6×10<sup>-27</sup> erg. sec)

式(1)にしたがつて、写真1の解析が行なわれる。写真1からZを測定するのは、図2に示されるようにZ<sub>1</sub>およびZ<sub>2</sub>を直接に測定し、  
 $Z = (Z_1 - Z_2) / 2$   
 にしたがつて、Zを計算する。写真1ではZ=0.20cm. したがつて、l ≈ 1μとすれば、式(1)からB ≈ 10<sup>4</sup>Gをうる。このBの値は、鋼試片の残留磁気の値にほぼ一致する。

式(1)の磁気解析への応用は、オランダの研究者によつても、Au-Ni合金に対して行なわれた<sup>3)</sup>。

### 3. 18-8 ステンレス鋼の応力変態

オーステナイト鋼の表面は、機械的研磨により容易に強磁性マルテンサイトへ変態する。これは応力変態 (Strain-induced transformation) の一例である。

試片の成型は図3に示されるように、砥石による研磨で刃状に仕上げられる。試片の薄い先端部を電子回折透過法によつて観察する。写真1と同様な二重写し模様が写真2に示されている。写真2から、鋼試片の先端部表面が、体心型のマルテンサイトであること、また試片の回折環と全箔の回折環との間の偏心から、試片が磁化

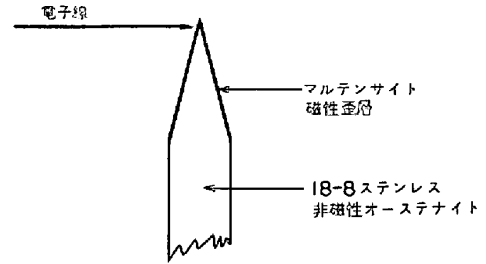


図3 18-8 ステンレスの試片を機械的研磨によつて、たとえば砥石研磨によつて、カミソリの刃形に鋭くする。研磨によりマルテンサイト歪層が生成する。歪層の残留磁化が、試片の先端部での電子線透過回折によつて検出される。電子線は図1における場合と同一の挙動をとる。

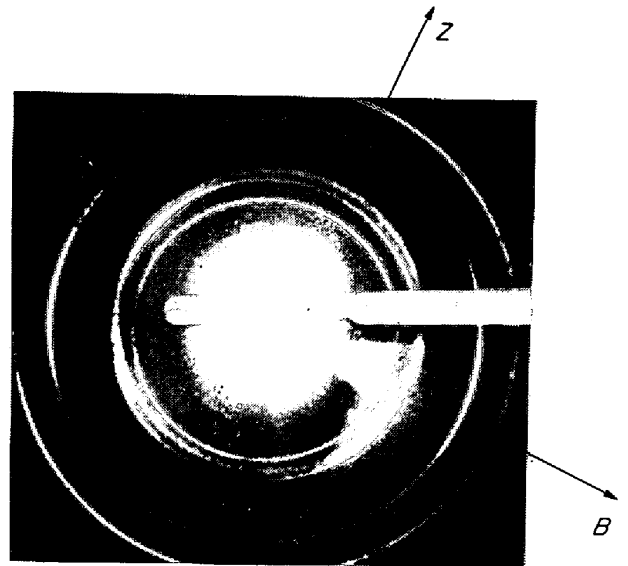


写真2 図3に示される18-8ステンレスの機械研磨刃先からの電子回折模様(体心型)が金箔の標準回折模様の上に重畳されている。マルテンサイト磁性層の生成のために両回折環の偏心が認められる。電子線の波長: 0.0294 Å. 陽画 2.3 倍拡大。

していることが結論される。

写真2の試片の先端部を電解研磨によつて、変態層を除去した試片からの回折模様の金箔回折との二重写しが写真3に示される。ここでは、オーステナイト地に相当する等軸面心型の反射が現われ、また試片の磁性を証明する回折環の偏心度も、写真2の場合に比較して、非常に小さい。このようにして、変態層の厚さを、電子回折磁気解析法によつて推定することができる<sup>4)</sup>。

### 4. マグネタイトの磁化軸の観察

磁鉄鉱単結晶の自然面(110)にたいして電子回折反射法を応用した。単結晶のサイズは約5×5×5mm、残留磁化は約1500G。図4に示されるように、[110]軸を

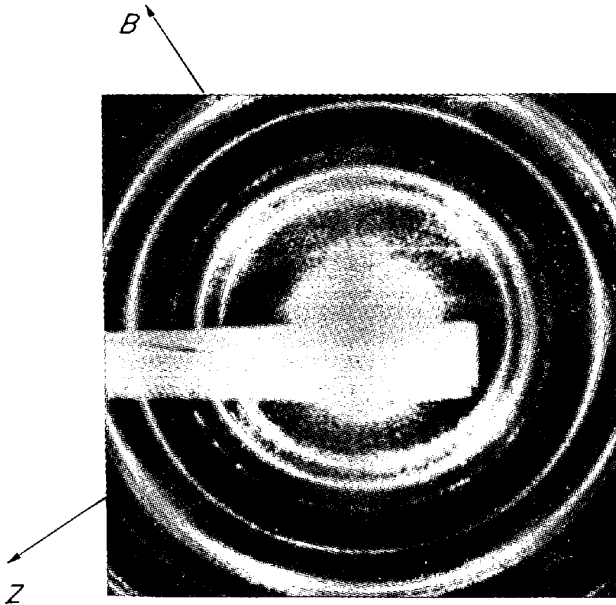


写真3 図2あるいは写真2の研磨層すなわちピールビー層を電解研磨により除去した試片からの回折模様と金箔の回折模様との二重写し。試片は等軸面心型のオーステナイト地に相当する回折を与えている。回折環の偏心は非常に小さい。波長:  $0.0304 \text{ \AA}$ 。陽画 1.9 倍拡大。

5 mm

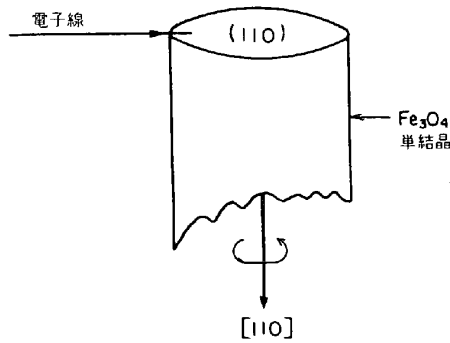


図4 マグネタイト  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  単結晶の自然面 (110) に平行な電子線で反射回折を行なう。検体を  $[110]$  軸のまわりに、入射線をつねに (110) に平行に保ちながら、回転する。入射線が  $[001]$ ,  $[\bar{1}11]$  および  $[\bar{1}12]$  に平行になったときの回折模様を撮影する。得られた回折模様は写真4, 5 および6に示されている。

回転軸として、試片を回転しながら写真4, 5 および6の回折模様を観測した。いずれの回折模様も金箔の標準回折の上に重畳されている。写真4では入射電子線は  $[001]$  に、写真5では  $[\bar{1}11]$  に、写真6では  $[\bar{1}12]$  にそれぞれ平行である。

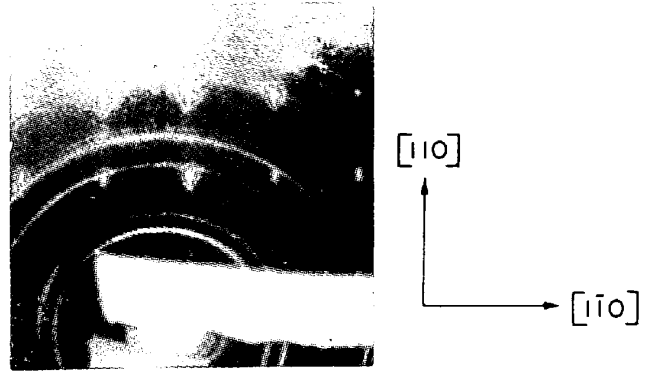


写真4 マグネタイト単結晶の (110) 自然面からの反射回折模様が、金箔の回折模様に重畳されている。マグネタイトの残留磁気による回折模様の変位が認められる。入射線は  $[001]$  に平行、電子線の波長:  $0.0364 \text{ \AA}$ 。カメラ距離: 50 cm 陽画。1.5 倍拡大。

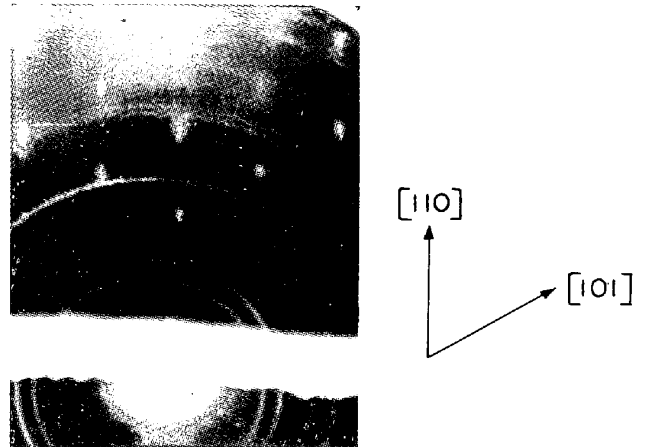


写真5 入射線はマグネタイト結晶の  $[\bar{1}11]$  に平行、回折模様の磁気的変位が認められる。

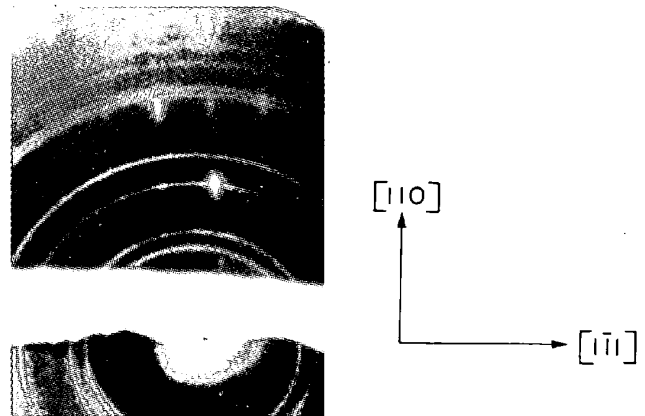


写真6 入射線はマグネタイト試片の  $[\bar{1}12]$  に平行。回折模様の磁気的変位は写真4および5におけるよりもより大きい、写真6においてのみ、入射線は (111) 面に平行、すなわち3回軸に垂直である。

写真4, 5 および6のいずれの単結晶模様も、試片の磁化のために、式(1)で与えられる磁気的変位を示し

ている。しかし、この変位は写真6でもつとも大きい。写真4, 5 および6のなかで、写真6の場合にのみ、入射電子線は(111)面に平行である。このことは、[111]方向が磁化容易軸であることを意味する<sup>6)</sup>。従来の磁気測定法によつても、スピネル型  $Fe_3O_4$  の容易軸は[111]であることが知られている。

### 5. パーマロイの磁気異方性

磁性材料として重要な Permalloy (Fe-Ni, Ni: 42wt%) の磁化容易軸の観測は、まだ決定的ではない<sup>7)</sup>。しばしばパーマロイは“non-anisotropic”ともいわれる。電子回折的磁気解析によれば、等軸面心型のパーマロイ結晶の容易軸は[110]に一致する<sup>8)9)10)</sup>。

残留磁気をほとんどもっていないパーマロイ単結晶(サイズ  $2 \times 2 \times 0.5$  mm) の端部の薄い場所からの回折模様が、金箔回折上に重ねあわされた(写真7)。入射線の方向は[110]に平行。写真から明らかであるように、単結晶模様は[001]に平行に移動している。したがって、試片における磁束密度の方向  $B$  は[110]に平行である。

同一試片について、さらに精度のよい磁気解析を試みた。図5に図示されるように、試片を[001]軸のまわりに  $\theta = 174^\circ$  だけ回転した。写真8では、入射線が[001]に行き、 $\theta = 0^\circ$  の場合の試片の回折、 $\theta = 174^\circ$  の場合の試片の回折、および金箔の標準回折が重畳されている。すなわち、写真8は“三重露出模様”に相当する。

写真8の解析法が図6に示されている。写真8におい

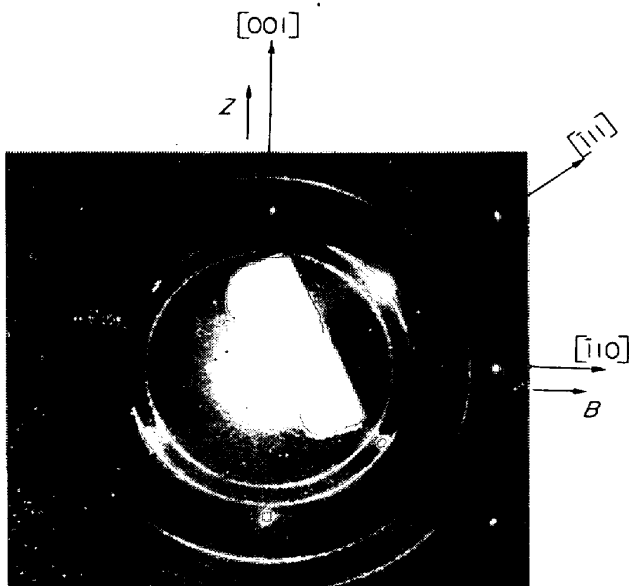


写真7 パーマロイ単結晶からの回折模様が金箔の標準回折模様に重畳されている。前者の模様は、パーマロイの[001]軸に平行に変位している。入射線は[110]に平行。磁束密度  $B$  は、したがって、[110]に平行。電子線の波長は  $0.0334 \text{ \AA}$ 。陽画2倍拡大。

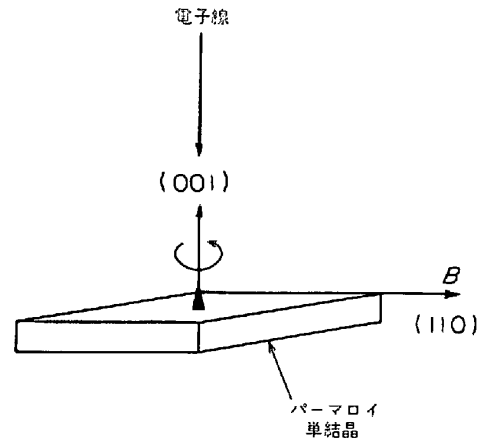


図5 パーマロイ単結晶中の磁束密度  $B$  の精密測定法。入射電子線はつねに[001]に平行。試片をその[001]軸のまわりに回転する。回転角  $\theta = 0^\circ$  および  $\theta = 174^\circ$  における回折模様を同一乾板に重畳する。得られた二重写し模様が写真8に示されている。

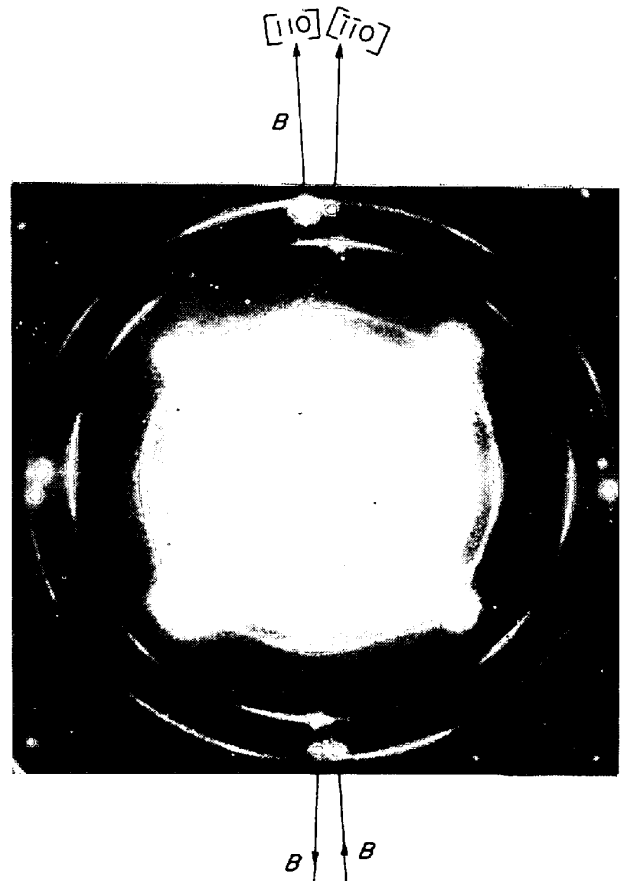


写真8 3個の回折模様が重畳されている。すなわち、パーマロイの[001]に平行な入射線でもつこの回折、[001]軸のまわりに  $174^\circ$  回転したときの回折、および金箔の回折が三重写しされている。 $B$  は[110]に平行。図6のベクトル解析参照。電子線の波長:  $0.316 \text{ \AA}$ 。陽画2.4倍拡大。

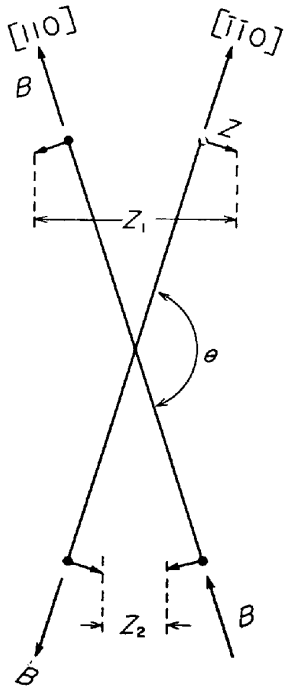


図6 図5で説明された回折試片-入射線によつて得られた写真8の解析.  $Z_1$  および  $Z_2$  がただちに写真8において測定される. 式(1)における  $Z$  は  $Z = (Z_1 - Z_2) / 4 \sin \theta / 2$  によつて計算される. 磁束密度  $B$  は  $Z$  に垂直.

て直接に測定できるのは対応する回折斑点の間隔  $Z_1$  および  $Z_2$  である. 式(1)の磁気解析に必要な  $Z$  は

$$|Z| = (Z_1 - Z_2) / 4 \sin \theta / 2 \quad \dots \dots \dots (2)$$

によつて与えられる. 写真8および図6から明らかであるように, 試片の磁束密度  $B$  は  $Z$  に垂直, すなわち  $[110]$  に平行である.

式(2)によつて,  $Z = 0.12 \text{ mm}$  が写真8から測定される. したがつて,  $B_{110} \approx 2 \times 10^4 \text{ G}$  が式(1)から計算される. ただし, ここで  $l \approx 1.5 \times 10^3 \text{ \AA}$  が假定された. 測定された  $B$  の値は, パーマロイの飽和磁化すなわち自発磁化の既知の値と一致する. 試片の残留磁気はほとんどゼロであるから, 写真7および8で観測された磁場は, 単一磁区の  $B$  を意味する. したがつて, ここで応用された電子回折法は「強磁性体中の磁区の直接測定」を可能にしている.

写真7および8とは区別される回折が, まれに観察された. その場合には, 磁区の  $B$  が  $[100]$  および  $[111]$  に相当した<sup>11)12)</sup>. このことは, 容易軸  $[110]$  が, 磁気エネルギー的に  $[100]$  および  $[111]$  に接近していることを意味する.

### 6. 鉄単結晶中の磁区の観測

5のパーマロイの場合と同様な実験操作にしたがつて, 残留磁気ゼロの鉄単結晶が電子回折的に磁気解析される<sup>13)14)</sup>. 単結晶のサイズ約  $1 \times 5 \times 5 \text{ mm}^3$ .

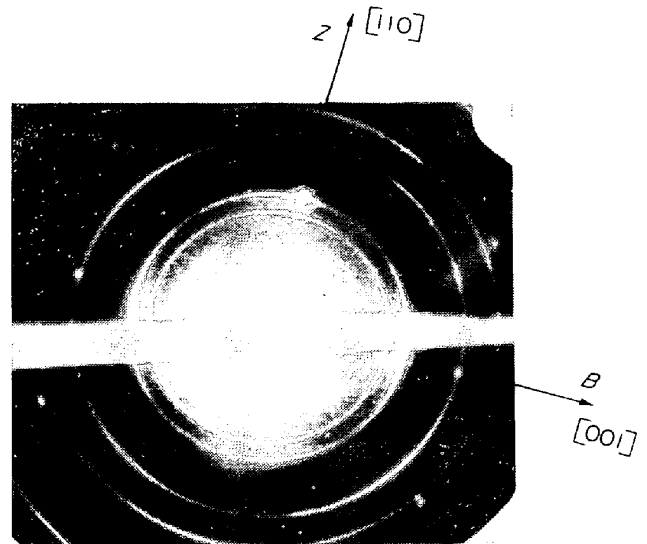


写真9 鉄の単結晶からの回折が金箔の回折に重畳されている. 入射線は鉄の  $[110]$  に平行. 回折模様の変位  $Z$  は  $[110]$  に平行. したがつて,  $B$  は  $[001]$  に平行. 入射線の波長:  $0.0287 \text{ \AA}$ . 陽画 2.1 倍拡大.

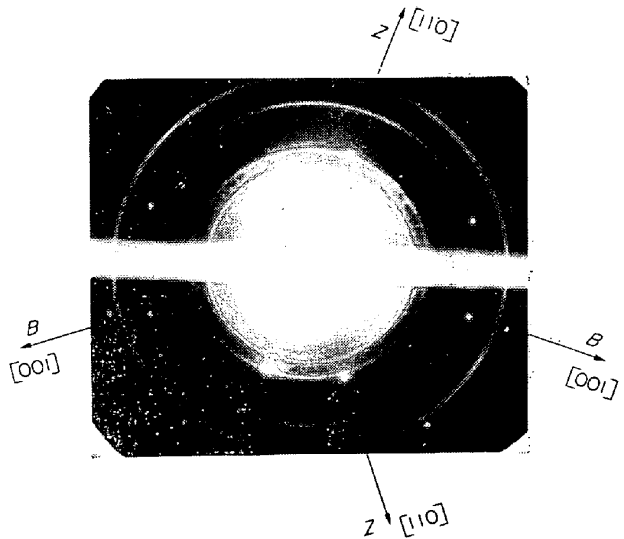


写真10 鉄単結晶の中にある2個の異なつたワイスの磁区からの2個の回折と金箔の回折が重畳されている. 入射線は  $[110]$  に平行.  $B$  は2個の異なつた磁区でいずれも  $[001]$  に平行.  $Z$  は  $[110]$  に平行. 実験条件は写真9と同一.

写真9は, 入射線が  $[110]$  に平行のときの鉄の回折と金箔の回折の重畳模様である. 明らかに, 式(1)における磁気変位  $Z$  が  $[110]$  に平行である. したがつて, ローレンツの法則により  $B \perp [110]$ , すなわち  $B \parallel [001]$ . 鉄結晶の容易軸が  $[100]$  であることは, 本多一茅以来既知である (1926).

写真10は写真8に対応する三重写し模様がある. ここでも, 鉄の磁区の  $B$  の方向が  $[001]$  であることが証明

されている。

写真9あるいは写真10の上で  $Z_{110}=0.2\text{ mm}$  が測定される。したがって式(1)から  $B_{001}\approx 2\times 10^4\text{ G}$  が得られる。ただし、式(1)で  $l\approx 3\times 10^3\text{ \AA}$  と置かれている。この  $B_{001}$  の値は、鉄の飽和磁化の既知の値と一致し、また  $l$  のサイズも一応もつともらしい。

### 7. 粉体試料の磁気解析

試料の磁気異方性の観測は、一般には単結晶でもつて行なわれる。中性子回折法の場合には、純粋な試料を多量に必要とする。単結晶も多量の純粋な粉体試料も得られない場合の磁気解析に電子回折を応用することができる。

合成硫化鉄  $\text{Fe}_3\text{S}_4$  (スピネル型硫化鉄, グレーギット) は強磁性体であるけれども、その単結晶作製の困難のために、磁気異方性の決定が困難である。合成  $\text{Fe}_3\text{S}_4$  は、電子顕微鏡的には約  $500\text{ \AA}$  サイズの球状体から成つているのが普通である<sup>15)16)</sup>。試料の基本粒子は晶癖 (habit および tracht) のすくないものが望ましい。

まず、図7に示されるような試料台を準備する。この試料台の表面、すなわちアルミニウム箔の鏡面近傍に勾配磁場が作られる。アルミの鏡面上で一滴の  $\text{Fe}_3\text{S}_4$  水懸濁液を徐々に乾かす。支持台面に作られた  $\text{Fe}_3\text{S}_4$  層の厚さは約1ミクロン。

図7で示されるように、生成した  $\text{Fe}_3\text{S}_4$  層を電子回折反射法によつて観察した。撮影された回折模様は、写真11に示される。写真11で  $\text{Fe}_3\text{S}_4$  結晶 (格子常数:  $9.85\text{ \AA}$ ) の (400) 回折が、特に方位配列をあらわしている。  $\text{Fe}_3\text{S}_4$  結晶粒の [100] が支持台面にほとんど垂直である。このデータからすでに、  $\text{Fe}_3\text{S}_4$  結晶の容易軸が [100] であることが想像されうる。

写真11における磁場  $B_z$  の方向を知るために、写真

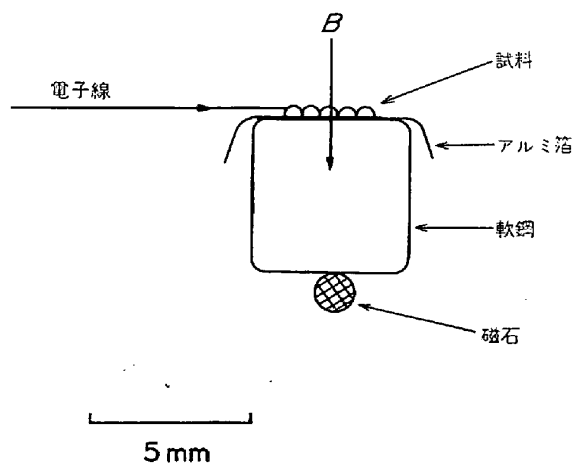


図7 アルミ箔の鏡面上に勾配磁場  $B$  が作られている。粉体試料  $\text{Fe}_3\text{S}_4$  の粒子は  $B$  の中で、磁気的に方位配列する。配列した試料が電子回折反射法により観察される。

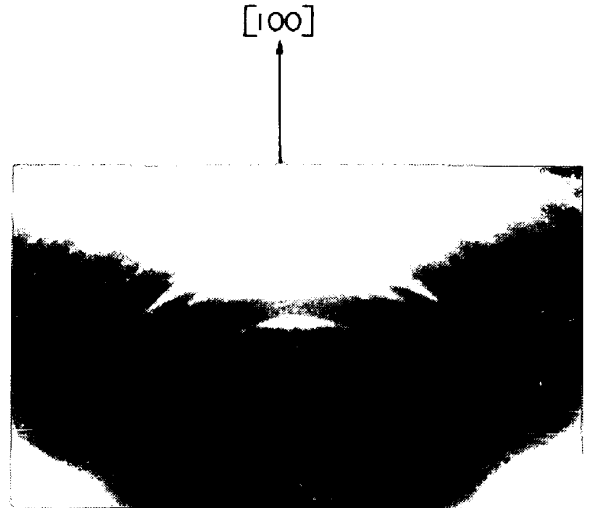


写真11 図7における勾配磁場中で磁気的に方位配向せしめられた  $\text{Fe}_3\text{S}_4$  粒からの反射回折模様。(400) 回折の繊維構造が観察される。  $\text{Fe}_3\text{S}_4$  結晶の [100] が試料支持台面に垂直。電子線の波長:  $0.0385\text{ \AA}$ 。カメラ距離:  $50\text{ cm}$ 。陽画 2.3 倍拡大。

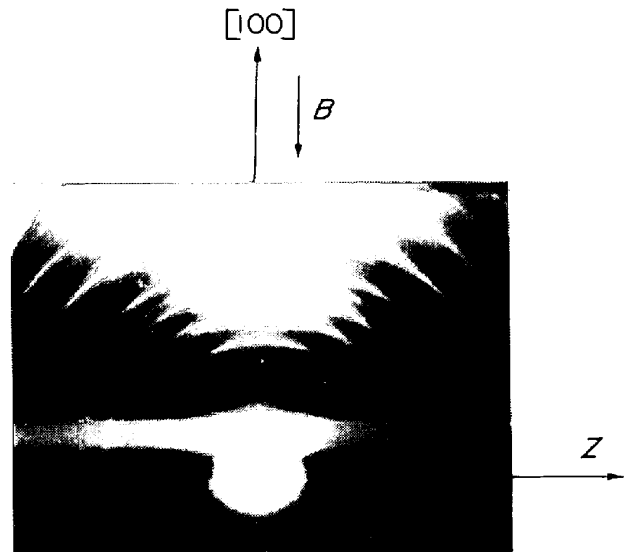


写真12 写真11における磁場  $B$  の方向を明らかにするために、写真11が金箔の回折模様にも重畳されている。  $\text{Fe}_3\text{S}_4$  試料からの回折環と金箔の回折環との偏心の方向  $Z$  から、  $B$  が試料支持台面に垂直、したがって  $\text{Fe}_3\text{S}_4$  結晶の [100] に平行であることが結論される。

11を金箔からの回折に重畳した。得られた二重写し模様が写真12に示される。写真1その他の二重写し模様の場合と同様にして、  $\text{Fe}_3\text{S}_4$  回折環と金箔回折環の偏心の方向  $Z$  から  $B$  が支持台面に垂直であることが結論される ( $Z \perp B$ )<sup>17)</sup>。

写真12において、  $Z \approx 0.1\text{ cm}$  が測定される。したがって、式(1)を用いて  $B \approx 20\text{ G}$  を得る。ただし、

ここで  $l \approx 1 \text{ mm}$  が仮定された。

図7の勾配磁場はこのように  $B \approx 20 \text{ G}$  の弱い磁場である。この  $B$  の値よりも大きい磁場を、試料懸濁液に作用させるときには、試料層からの回折模様はもはや、方位配列 (Preferred orientation) を示さなくなる。このことは、図8に説明されるように、大きい外部磁場  $H$  のために、試料が飽和磁化に達し異方性を示さなくなることによる。

図7における試料層の厚さは約1ミクロンである。1

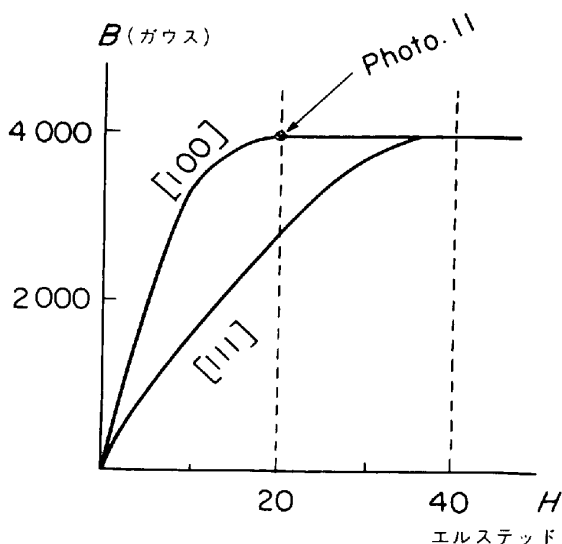


図8  $\text{Fe}_3\text{S}_4$  の磁化曲線。飽和磁化約 4000 ガウスが室温で測定されている。外部磁場  $H$  が約 40 エルステッドになると磁気異方性が認められなくなる。[100] 磁化曲線上の点●が写真11に対応する。[111] 曲線は推定である。

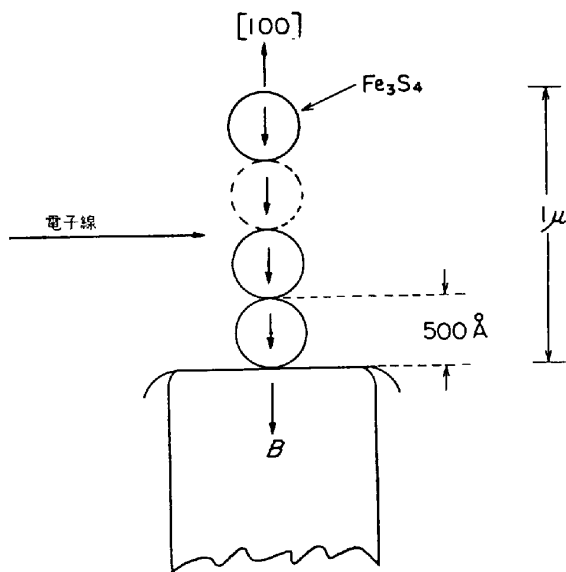


図9  $500 \text{ \AA}$  大で球形の  $\text{Fe}_3\text{S}_4$  粒子が、勾配磁場  $B$  に平行に [100] を繊維軸として配列している。配列している粒子の数は約 20 個。これより多くなると、配列は乱れてくる。

ミクロンよりも、試料層が厚くなると写真 11 のような  $\text{Fe}_3\text{S}_4$  粒子の繊維構造があらわれにくくなる。図9に凶示されるように、 $500 \text{ \AA}$  サイズの  $\text{Fe}_3\text{S}_4$  粒子の 20 個以上の磁場配列は困難のようである。

$\text{Fe}_3\text{S}_4$  (グレーギット) は  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (マグネタイト) と同一の空間群  $\text{Fd}_3\text{m}$  に属しているにもかかわらず、 $\text{Fe}_3\text{S}_4$  の容易軸は [100]、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  のそれは [111] である。この結果は、フェリ磁性の将来の研究に新しいテーマを提供している。

### 8. インバールの熱磁気解析

時計材料として有名なインバール (Invar; 36 Ni-64 Fe 合金) は低いキュリー点をもっている (約  $120^\circ\text{C}$ )。電子回折実験において、入射電子線の強度および照射時間をコントロールすることによって試片の温度を  $40^\circ\text{C}$  -  $300^\circ\text{C}$  にたもつことができる。したがって、インバール試片の磁性状態から非磁性状態への変化を、電子回折模様の上でとらえることができる。

ヤスリでけずつて作られたインバールの粉体を、図10に示されるように、永久磁石としてのカミソリの刃先に吸着させた。電子回折透過法によつて、粉体試料を観察した。写真 13 は約  $40^\circ\text{C}$  における試料からの回折と約  $300^\circ\text{C}$  における試料からの回折の二重写し模様である。写真 13 で明りようであるように、オーステナイトに固有な等軸面心型の回折環が偏心している。この現象は図 11 によつて、試片の磁束密度の温度依存性によつて説明される<sup>18)19)</sup>。

図 10 における試片粉体粒は、試片の温度が、そのキュリー点 ( $120^\circ\text{C}$ ) をこえるとき、しばしばカミソリの刃先から落ちるのが認められる。写真 13 の回折の中に、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  に相当する弱い回折が存在する。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  のキュリー点は十分に高いので (約  $575^\circ\text{C}$ )、介在物  $\text{Fe}_3\text{O}_4$

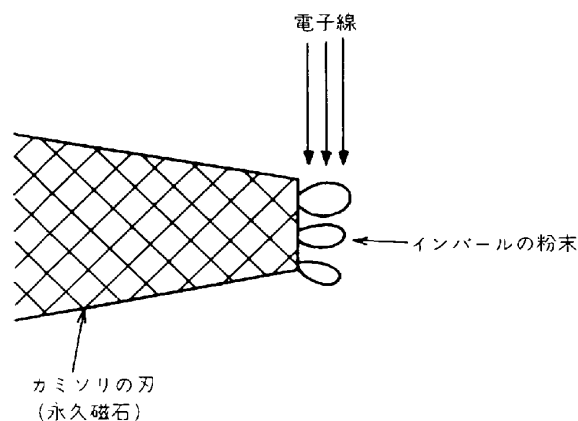


図10 インバールのインゴットからヤスリで作られた粉体を、永久磁石としてのカミソリの刃先に磁氣的に吸着させる。粉体試片に電子線を照射して、試片からの回折を観察すると同時に、試片の温度を上昇させる。

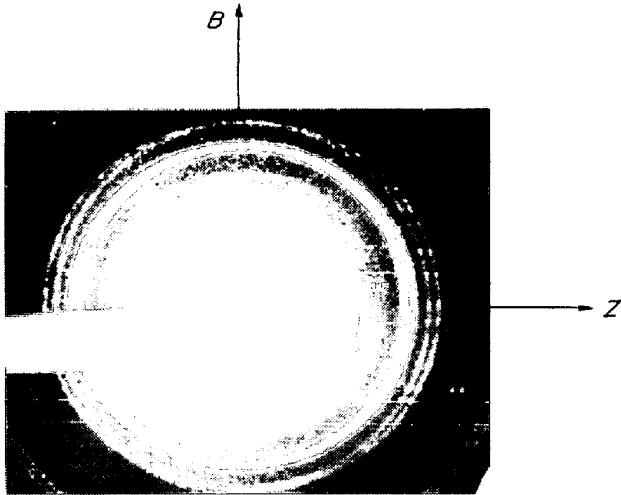


写真13 40°C および 300°C におけるインバールからの回折模様の変位。回折環の偏心は、インバールのキュリー点 120°C の上と下とで磁束密度が急変することによる。電子線の波長: 0.0299 Å. カメラ距離: 50cm. 陽画 2.4 倍拡大。

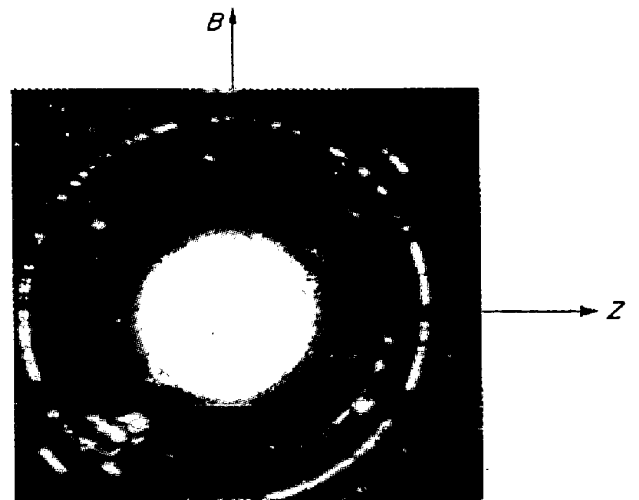


写真14 40°C および 300°C におけるニッケルからの回折模様の二重写し。写真 13 におけるほど著しくないが、回折環の偏心が認められる。偏心度から、ニッケルの両温度における磁束密度の差が測定される。電子線の波長: 0.0336 Å. 陽画 2.7 倍拡大。

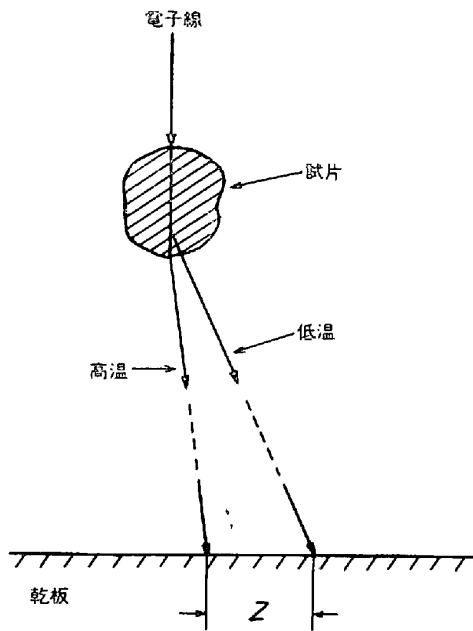


図11 電子回折による熱磁気解析における電子線の挙動。試片における磁場は紙面に垂直上向き。電子線の磁場による湾曲は、試片インバールが高温のとき小さく、低温のとき大きい。Z: 観測される回折環の変位。

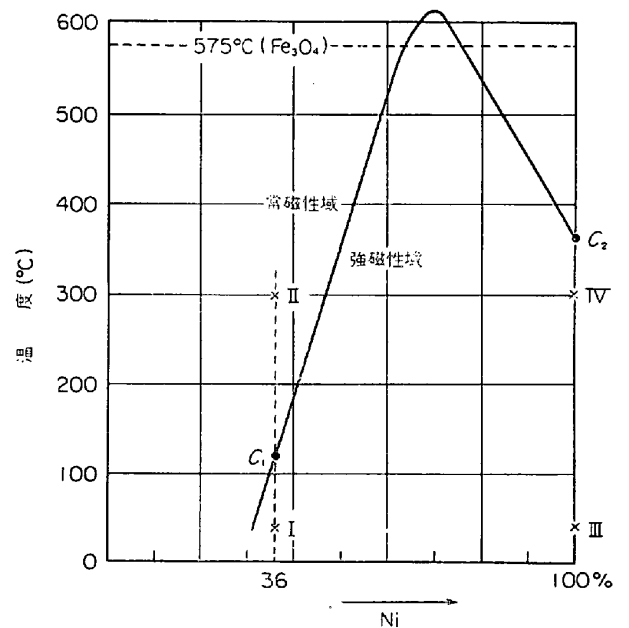


図12 Fe-Ni 系の磁気状態図。C<sub>1</sub>: インバールのキュリー点 (120°C), C<sub>2</sub>: ニッケルのキュリー点 (358°C). I および II の状態からの電子回折模様が写真 13 に重畳されている。III および IV の状態の回折模様が写真 14 に重畳されている。

のお陰でインバール粒子は 300°C の高温に達してもカミソリの刃先から落ちない。このことが実験を有利に行なわせる。

ニッケルの粉体を図 10 におけるインバール粉体の代わりに用いて、写真 13 に相当する二重写し模様を撮影するときは、写真 14 が得られる。ここでも、ニッケルの磁束密度 B の温度依存性を示す回折環の偏心が観察さ

れる。

写真 13 で、回折環の変位  $Z = 0.4 \text{ mm}$  が測定される。したがって、式 (1) から  $B \approx 4000 \text{ G}$  が計算される。ただし、ここで  $l \approx 3 \mu$  が仮定されている。この B の値は、インバールの飽和磁化 (15000 G) とカミソリの残留磁気 (1000 G) の差に近似する。



写真 14 では  $Z=0.2\text{ mm}$  が測定され、式 (1) から  $B \approx 2000\text{ G}$  が計算される。この  $B$  の値は  $40^\circ$  および  $300^\circ\text{C}$  におけるニッケルの飽和磁化の差に近似する<sup>20)</sup>。

以上の実験結果は、Ni-Fe 系状態図の中で、図 12 のようにまとめられる<sup>21)</sup>。

電子線照射による試片の温度のコントロールは、たとえば試片の温度を約  $40^\circ\text{C}$  におさえるコントロールは以下のようにして行なわれる。融点の知られているパラフィン（融点  $40\text{--}50^\circ\text{C}$ ）の蒸着結晶を図 10 に近い実験配置において、電子回折で観察する。電子線の波長  $0.0398\text{ \AA}$ 、入射電子線の電流約  $0.01\text{ mA}$ 、電子線束の径  $0.05\text{ mm}$  ならば、数分間はパラフィンの結晶回折模様を観察することができる<sup>22)</sup>。これらの条件を規準として、照射時間および電子電流を上昇させることにより試片の温度を推定する。約  $300^\circ\text{C}$  の試片を得るための入射線の条件の一例は電子線の波長:  $0.03\text{ \AA}$  (約  $150\text{ kV}$  加速)、電子束の径: 約  $0.1\text{ mm}$ 、電子電流の強さ:  $0.1\text{ mA}$  である<sup>23)</sup>。

### 9. マグネタイトの熱磁気解析

マグネタイト単結晶の薄片（厚さ約  $5\mu$ 、面積約  $0.5 \times 0.5\text{ mm}$ ）を均一磁場中に置く。薄い均一磁場は図 13 に図示されるように、2 枚の安全カミソリの刃先を相対して置かれた間に作られた。入射電子線は、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄片中に存在するピンホールを通過し、同時に結晶回折を与える（図 14）。

写真 15 は、 $40^\circ\text{C}$  の試片からの回折と  $300^\circ\text{C}$  のそれとの二重写し模様である。入射線の方向は  $[110]$  に平行。回折斑点の移動方向は  $[111]$  に垂直である。したがって、試片中の磁場の方向は  $[111]$  に平行である。

写真 16 は  $300^\circ\text{C}$  の試片からの単一回折模様である。ここでは、回折斑点の分裂は認められない。図 15 に入射線  $E$ 、磁束密度  $B$ 、結晶方位の関係が図示されている<sup>24)</sup>。

このようにして、マグネタイトの最大磁化軸が  $[111]$  であることが結論される<sup>25)</sup>。この結果は、スピネル型の  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  にたいする中性子回折によるフェリ磁性スピン面の決定の結果と一致する<sup>26)</sup>。

図 16 に外部磁場  $H$  と内部磁場  $B$  とのベクトル関係が

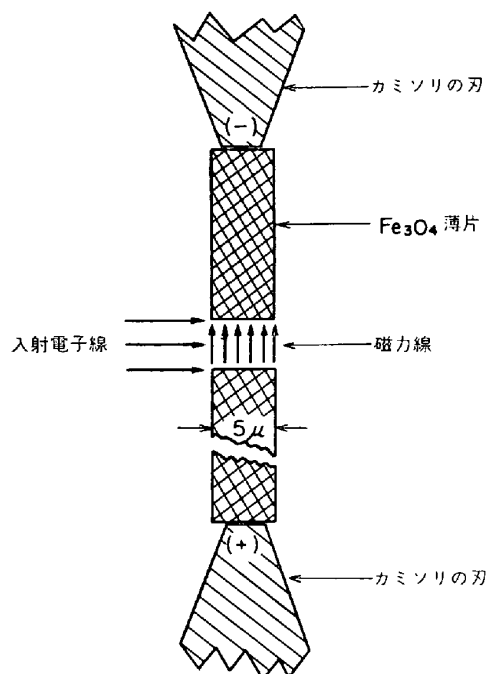


図 14 図 13 における  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄板中に存在するピンホール（サイズ約  $1\text{ \mu m}$ ）。電子線はピンホールを通過する際に、結晶格子により回折され、同時に結晶の温度を上昇させる。

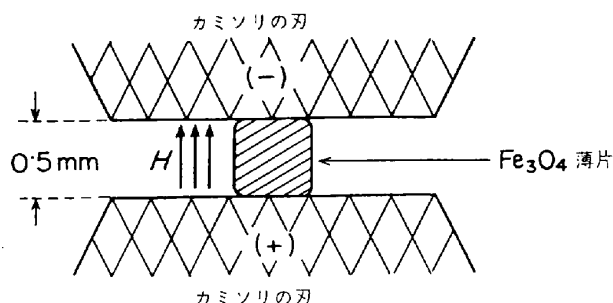


図 13 均一で薄い磁場  $H$  を作るために、磁化された 2 枚のカミソリの刃先が相対して置かれている。均一磁場内で  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  単結晶の薄板が磁化される。入射電子線は  $H$  および試片面にほとんど垂直。カミソリの刃先の厚さは約  $0.5\text{ \mu m}$ 。  $H \approx 5000$  エルステッド。

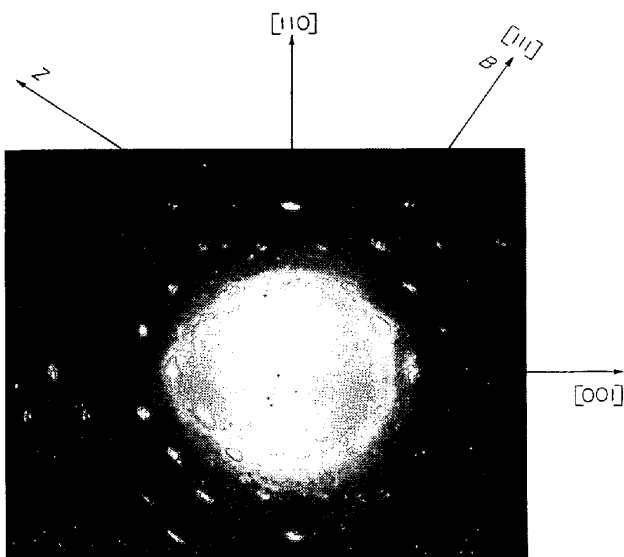


写真 15  $40^\circ\text{C}$  および  $300^\circ\text{C}$  におけるマグネタイトからの回折模様の重畳。回折斑点の分裂  $Z$  が  $[111]$  方向に垂直に起こっている。したがって、磁場  $B$  は  $[111]$  に平行。電子線の波長:  $0.0281\text{ \AA}$ 。陽画  $2.0$  倍拡大。入射線は  $[110]$  に平行。

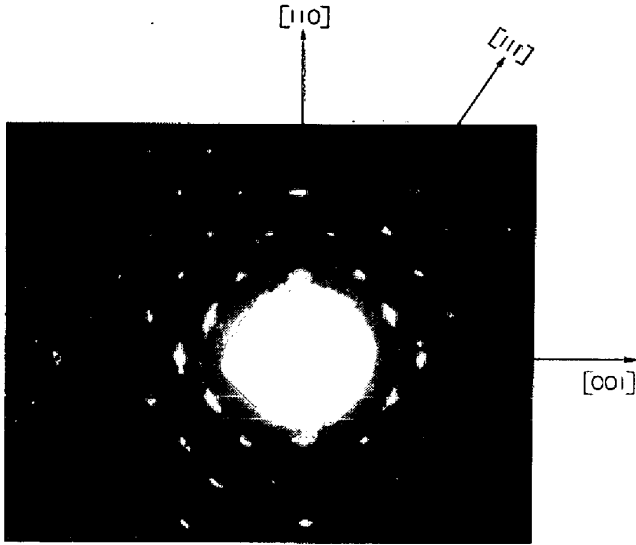


写真16 400°C におけるマグネタイト試片からの回折模様。回折斑点の分裂は認められない。写真15と比較せよ。

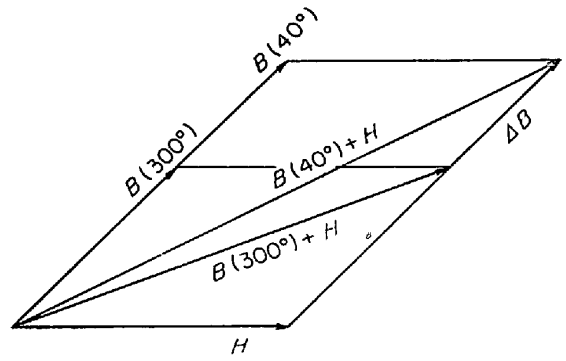


図16 写真15の磁気解析。B(40°)は40°CにおけるFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>の磁束密度、B(300°)は300°Cにおける磁束密度。Hは外部磁場で、温度の影響を受けない、ΔBが写真15で測定される回折斑点の温度変位ΔZから計算される。ΔZは[111]に垂直、ΔBは[111]に平行。

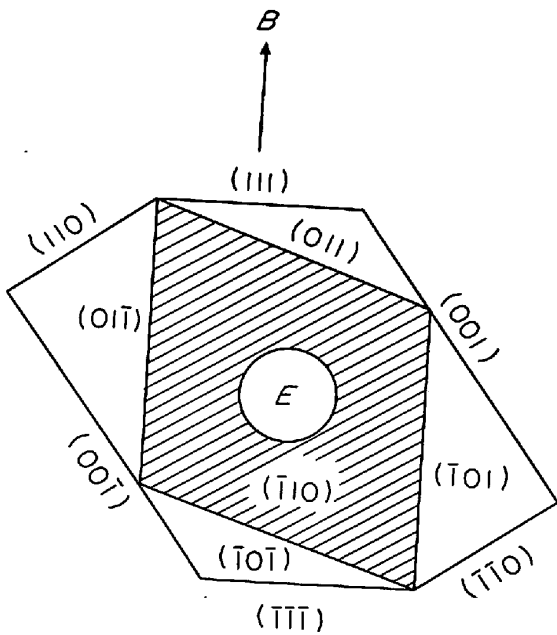


図15 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 結晶の方位、試片の磁化Bおよび入射電子線Eの関係を示す。(111), (110), (001)面およびEは紙面に垂直、(110)およびBは紙面に平行。B//[111]。写真15および16参照。

示されている。実験法の基本のアイディアは8.のインバールの熱磁気解析の場合とまったく同じである。図16においてHは温度の影響を受けていない。写真15で直接に測定される回折斑点の変位ΔZは、式(1)から

$$|\Delta Z| = \frac{eL\lambda}{h} \cdot l \cdot |\Delta B|$$

によつて与えられる。したがつて、写真15からΔBが、すなわち、40°Cにおける磁束密度B(40°)と

300°CにおけるB(300°)との差が、上の式にしたがつて計算される。ΔBは[111]に平行である。また、ΔZは[111]に垂直である。

写真15では、λ=0.0281ÅおよびΔZ=0.35mmが測定される。したがつて、上の式から

$$\Delta B \approx 2000 \text{ G}$$

が得られる。ただし、ここでl≅5μが仮定される。Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>試片の層の厚さが約5μであるから、このlの値が採用されている。

コバルト単結晶の[110]方向のBの温度変化は大きいので、電子回折による熱磁気解析が容易である。Fe<sub>3</sub>Oと対するのと同様な実験法により、コバルトの[110]方向に沿つてΔB≅5000Gが、40-300°C間で測定された<sup>27)</sup>。

### 10. 可変電圧電子回折の応用

磁性体にたいする電子回折実験において、入射線の波長をわずかに変化させることによつて、検体における磁場の方向を検出することができる<sup>28)29)</sup>。

写真17では鉄の単結晶からの単結晶からの2個の回折模様(波長: 0.0280および0.0304Å)が重畳されている。入射線は単位胞の稜に平行。ブラッグの条件によれば、波長の変化Δλにともなう回折斑点の変位ΔRは

$$\Delta R = (L/d) \cdot \Delta \lambda \dots \dots \dots (3)$$

によつて与えられる。ここでdは斑点に対応する面間隔。ΔRの方向はつねに回折模様の中心に向かつている。Δλにともなう回折斑点の磁気的変位Zの変化ΔZは、式(1)から

$$\Delta Z = (eLB/h) \cdot \Delta \lambda \dots \dots \dots (4)$$

で与えられる。ΔZの方向はBの方向に垂直。

写真17では[010]方向の回折点のみが中心に向かつて(radially)変位している。このことから、ただちに

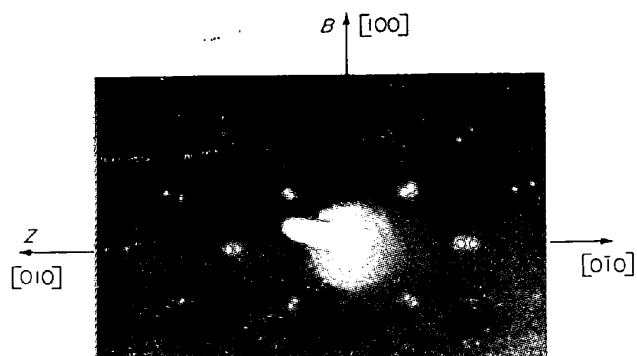


写真17 入射線電子線の波長 $0.0280\text{Å}$ および $0.0304\text{Å}$ でもって観察される鉄単結晶の回折模様。入射線は $[001]$ に平行、(oko)回折のみが中心に向かって分裂している。したがって、磁場 $B$ は $[100]$ に平行である。陽画1.2倍拡大。

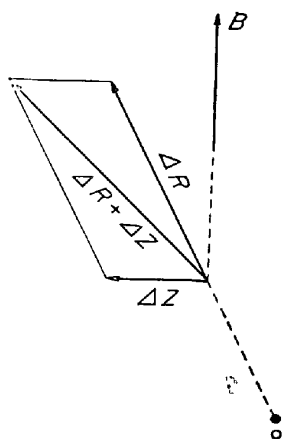


図17 写真17および18の磁気解析。 $\Delta R$ は入射電子線の波長変動によりおこる回折斑点のブラッグの条件に従う変位。 $\Delta R$ は回折模様を中心Oに向かう。 $\Delta Z$ は波長変動によりおこる斑点のローレンツ力に従う変位。 $\Delta Z$ は磁場 $B$ に垂直。 $\Delta R + \Delta Z$ が写真17および18において直接に測定される。

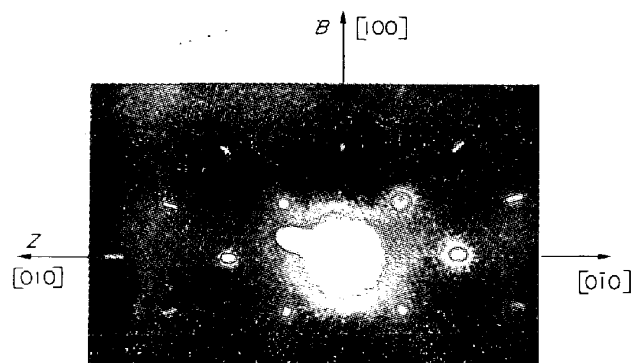


写真18 入射線の波長が $0.0280-0.0304\text{Å}$ の間で振動するときを得られる回折模様。回折斑点の長さは図17における合成ベクトル $\Delta R + \Delta Z$ を与える。

磁束密度 $B$ が $[100]$ に平行であることがわかる。

$\Delta R$ ,  $\Delta Z$  および $B$ のベクトル関係が図17に示されている。写真18は入射線の波長を $0.0280-0.0304\text{Å}$ の間で振動させたときの回折模様である。図17のベクトル関係は写真18によつてよりよく明示されている。

写真17および18の鉄試片は弱い外部磁場を作用させている。ニッケル単結晶に対しても同様の実験操作が行なわれ、容易軸として $[111]$ が観測されうる<sup>30)</sup>。

### 11. 実験法の考察

#### 11.1 方程式(1)の適用限界

電子ビームが、磁場によつてローレンツ効果にしたがつてまげられるためには、磁場のサイズ $l$ が波動としての電子ビームの波束(wave packet)  $d$ よりも大きいことが必要である。すなわち、

$$l > d \dots\dots\dots (5)$$

しかし、波束は時間 $t$ の経過につれて広がる(spread)性質をもっている。このことは次式によつて表現される<sup>31)32)</sup>。

$$d^2(t) \simeq d^2(o) + \frac{h}{2\pi} \cdot \frac{t}{m} + \left( \frac{h}{2\pi} \cdot \frac{1}{d(o)} \cdot \frac{t}{m} \right)^2 \dots\dots\dots (6)$$

ここで、 $d(t)$ は時間 $t$ における波束のサイズ、 $d(o)$ は時間ゼロでの波束のサイズ、 $m$ は電子質量。

de BROGLIEの関係式( $v$ は電子の速度)

$$mv = h/2\pi\lambda$$

および

$$l \simeq vt$$

を用いて式(6)を書き変えると

$$d^2(t) \simeq d^2(o) + l\lambda + (l\lambda/d(o))^2 \dots\dots\dots (7)$$

を得る。

電子波が結晶格子によつて回折された瞬間は、波束のサイズ $d(o)$ は結晶の面間隔に近似する。すなわち、

$$d(o) \simeq 1\text{Å}$$

高速電子回折の場合、この場合は $\lambda = 0.03\text{Å}$ 。また $l \simeq 500\text{Å}$ を仮定する。式(7)から、この場合は

$$d(t) < l$$

が、すなわち不等式(5)が成り立つ。

低速電子回折の場合、この場合は $\lambda = 1\text{Å}$ 、また $l \simeq 500\text{Å}$ 。式(7)に従えば、常に

$$d(t) > l$$

したがって、この場合の電子ビームは、サイズ $500\text{Å}$ の磁場を感じない。強磁性体ニッケルでもつてのDAVIS-SON-GERMERの低速電子回折が、事実、磁場の影響をうけていない。

磁気解析のための式(1)の適用は高速電子回折に限られる。

また、 $d(t)$ は時間とともに広がるから、マイクロ磁場

の検出は回折直後の電子ビームによつてのみ可能であると考えられる<sup>30)</sup>。

### 11.2 磁場のサイズ $l$ について

式(1)にしたがつて、 $Z$ の方向から $B$ の方向がきまるので、電子回折による磁気解析は試片結晶における磁束密度の方向を知るのには有能である。しかし、式(1)における $l$ の不正確さのために、式(1)から計算される $B$ の絶対値は不正確である。

式(1)にしたがつて、既知飽和磁化 $B$ を算出するためには、 $l$ が一般に予想値よりも大きく見積もらねばならない。すなわち、試片結晶外への磁場の漏洩が考えられる。

しかし、残留磁気を示さない試験体の場合には、漏洩磁場はありそうでない。たとえば、写真9および10の鉄単結晶の場合には $l \approx 500 \text{ \AA}$ と置かれるのが電子線の透過能からみて妥当である。したがつて $B = 21000 \text{ G}$ を得るためには、式(1)における電子電荷 $e = 8 \times 10^{-20} \text{ e. m. u.}$ が仮定されねばならない。すなわち、 $e$ が正常値よりも約5倍大きくなる。この現象はTOMONAGAのくりこみの処方 (self-consistent subtraction method) によつて説明されるかもしれない。

## 12. 総 括

1. 比較的波長の短い電子線の結晶回折においては、回折線は常に結晶の網平面に平行である。したがつて、回折線は網平面に垂直な磁場を検出し、乾板上で磁場の結晶学的方向をただちに決定する。このとき、写真8に対応する図6において説明されたようにEWALDの逆格子概念が役立つ。

2. 実験の目的の一つとなつたのは18-8オーステナイト鋼の表面に機械的研摩により生成するマルテンサイト強磁性層の結晶学的ならびに磁気解析的検出である。また強磁性層の相対的厚さの定量も示唆している。

3. その磁気異方性および磁化が既知であるような試料すなわち、鉄、ニッケル、マグネタイトでもつて「電子回折による磁気解析法」の妥当性を実証し、従来まだ不正確なパーマロイの容易軸[110]を本方法によつて決定している。

4. 電子回折実験において避けられない試験体の温度上昇をコントロールすることによつて、インバールのキューリー点の測定、マグネタイトの最大磁化軸の決定を行なつている。

5. 粉体試料でもつての磁気異方性の測定法を $\text{Fe}_3\text{S}_4$ の[100]容易軸にたいしてデモンストレートした。

6. 電子線の波長が自由にえられることを利用することにより(写真17および18で $0.0280 \sim 0.0304 \text{ \AA}$ )、検体の磁気異方性が検出される。

7. 残留磁気ゼロの試片でもつて、たとえば鉄、パーマロイの試片中の磁区の直接観察がなされた。

8. モノクロマチックな電子ビームが結晶解析、磁気解析および熱解析の3解析を同時に行なつている。

おわりに写真9の鉄単結晶は八幡東京研究所の水島名譽所長、井上、岡田両博士により、また、パーマロイの単結晶は米国ベル研究所のBOZORTH博士により提供されたことに感謝する。 $\text{Fe}_3\text{S}_4$ の磁性の研究は無機材質研究所の山内俊吉所長、中平博士のご好意による。また、写真17の鉄単結晶は茅誠司博士が早稲田大学理工学部中山忠行教授に提供されたものである。ここで改めて、これらの方々に謝意を表したい。

### 文 献

- 1) S. YAMAGUCHI: Rev. Sci. Inst., 29 (1958), p. 183
- 2) S. YAMAGUCHI: Z. Instrumentenkunde, 68, (1960), p. 13
- 3) A. A. DE KEIJZER and W. G. BURGERS: J. Appl. Phys., 33 (1962), p. 2820
- 4) S. YAMAGUCHI: Z. angewandte Phys., 10 (1958), p. 138
- 5) S. YAMAGUCHI: J. Iron Steel Inst., 188 (1958), p. 351
- 6) S. YAMAGUCHI: Compt. Rend. Série B, 264 (1967), p. 1703
- 7) R. M. BOZORTH: Ferromagnetism, (1956), p. 570 [Princeton, Van Nostrand]
- 8) S. YAMAGUCHI: J. Iron Steel Inst., 206 (1968), p. 724
- 9) S. YAMAGUCHI: Phil. Mag., 17 (1968), p. 635
- 10) S. YAMAGUCHI: Brit. J. Appl. Phys., 1 (1968), p. 1569
- 11) S. YAMAGUCHI: J. Appl. Phys., 38 (1967), p. 2401
- 12) S. YAMAGUCHI: Experimentelle Technik der Phys., 15, (1967), p. 402
- 13) S. YAMAGUCHI: Naturwissenschaften, 55 (1968), p. 489
- 14) S. YAMAGUCHI: Messtechnik, 77 (1969), p. 106
- 15) S. YAMAGUCHI and H. WADA: Naturwissenschaften, 56 (1969), p. 138
- 16) S. YAMAGUCHI and T. KATSURAI: Kolloid-Zeitschrift, 170 (1960), p. 147
- 17) S. YAMAGUCHI and H. WADA: J. Appl. Phys., 41 (1970), p. 1873
- 18) S. YAMAGUCHI: J. Iron Steel Inst., 196 (1960) p. 462
- 19) S. YAMAGUCHI: Z. Metallk., 51 (1960), p. 461
- 20) 茅誠司: 強磁性 (1957), p. 100 (岩波)
- 21) S. YAMAGUCHI: Z. analytische Chem., 177 (1960) p. 269
- 22) S. YAMAGUCHI: Z. angewandte Phys., 8 (1956), p. 221
- 23) S. YAMAGUCHI: Z. Instrumentenkunde, 69 (1961), p. 224

- 
- 24) S. YAMAGUCHI : Trans. Farad. Soc., 58 (1962)  
p. 1690
- 25) S. YAMAGUCHI : Phys. Rev., 126 (1962), p.  
102
- 26) G. E. BACON : Neutron Diffraction, (1955), p.  
241 [Oxford Clarendon Press]
- 27) S. YAMAGUCHI : J. Appl. Phys., 32 (1961), p.  
961
- 28) S. YAMAGUCHI : Rev. Sci. Inst., 33 (1962),  
p. 690
- 29) S. YAMAGUCHI : British J. Appl. Phys., 14  
(1963), p. 465
- 30) S. YAMAGUCHI and H. SAWAMURA : Z. Metallk.,  
57 (1966), p. 590
- 31) S. TOMONAGA : Quantum Mechanics, (1966),  
p. 462 [North-Holland Publish]
- 32) P. A. M. DIRAC : Principles of Quantum  
Mechanics, (1963), p. 121 [Oxford University  
Press]
- 33) S. YAMAGUCHI : Experimente Technik der  
Physik, 17, (1969), p. 164
-