

## 第 3 章 EMCD 技术本征磁信号的测量

### 3.1 本章引论

EMCD 技术能够获得材料局域的磁参数,并且具有元素分辨的能力和接近原子尺度的高空间分辨率。然而,目前 EMCD 技术都只能够探测平行于电子束方向的磁信息。如图 3.1 所示,在 TEM 模式下,物镜附近的强磁场将样品沿着电子束方向完全饱和磁化,EMCD 技术测量的是材料电子束方向上饱和状态下的磁矩。在洛伦兹模式下,样品受到外磁场的影响可以忽略不计,对应材料本征状态下的磁组态。然而由于受到样品形状各向异性的影响,磁化方向多数情况下沿着面内方向,不能够被面外 EMCD 技术所探测。这与洛伦兹技术和电子全息技术正好相反,它们只能够得到材料面内的磁信息。

XMCD 技术中,磁信号的来源方向取决于样品磁矩在 X 射线偏振方向的投影。由于 X 射线一般具有较大的束斑尺寸,为了避免照射区域中不同方向磁信号的抵消,实验中要求研究的区域具有均匀的磁化方向。一般的做法是对样品施加一个很强的外磁场,类似于 EMCD 技术中物镜磁场的作用,使其处于饱和磁化状态。但是 EMCD 技术与 XMCD 技术在本质上还是有很大的差异,信号探测的方向是由动量转移决定的。本章讨论了如何利用 EMCD 技术,在材料本征的磁状态下,实现面内磁信号的探测,并在实验中给予了验证。

### 3.2 EMCD 技术面内磁信号探测的基本原理

电子经过晶体散射后在衍射平面上的分布对应着丰富的物理信息<sup>[91]</sup>。EMCD 信号来源于不同方向动量转移之间的相互干涉,那么通过在衍射平面上选择某一方向磁信号对应的特定动量转移位置,就有可能实现不同方

向磁信号的探测。

### 3.2.1 基本原理

图 3.1 中给出了面外和面内 EMCD 技术的实验构图。首先来回顾 EMCD 技术面外磁信号探测的基本原理,可以用如下的简单形式来描述<sup>[60]</sup>

$$\Delta\sigma = K(\mu_+ - \mu_-)(\mathbf{q} \times \mathbf{q}') \cdot \mathbf{e}_z \quad (3-1)$$

其中,  $\Delta\sigma$  为正、负位置的散射截面的差值,即实验中的 EMCD 信号;  $K$  为与衍射动力学效应相关的系数,取决于实验中的衍射条件;  $\mu_+ - \mu_-$  为本征的 EMCD 信号,取决于材料的磁性质,  $\mathbf{e}_m$  为探测的磁化方向,  $m = x, y$  或者  $z$ ;  $\mathbf{q}$  和  $\mathbf{q}'$  为电子的动量转移。

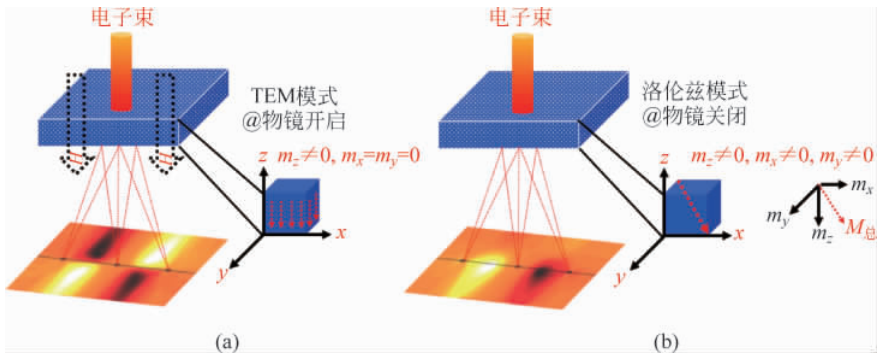


图 3.1 面外和面内 EMCD 技术的对比

- (a) TEM 模式下,样品沿着电子束方向被完全磁化,信号分布在衍射平面的四个象限;
- (b) 洛伦兹模式下,磁化沿着任意方向,衍射平面上 EMCD 信号是三个方向的叠加

从式(3-1)中可以看出,实际测量磁信号的方向与选取的动量转移相关。在面外 EMCD 技术中,在物镜强磁场作用下,材料只有  $z$  方向的磁化分量,这时  $\mathbf{q} \times \mathbf{q}'$  项中只有  $x$  和  $y$  方向的动量转移会贡献于最终的 EMCD 信号,因此这部分动量转移对应的 EMCD 信号就是面外磁化( $z$  方向)产生的。同理,  $\mathbf{q} \times \mathbf{q}'$  项中  $x$  和  $z$  方向、 $y$  和  $z$  方向的动量转移就分别对应  $y$  方向和  $x$  方向磁化分量产生的 EMCD 信号。因此,衍射平面上包含了不同方向的磁信息。找到不同磁化方向对应的 EMCD 信号在衍射平面上的分布位置,构建合适的衍射几何和采谱位置,就有可能提取不同方向的 EMCD 信号。

### 3.2.2 理论模拟

这里选取了 HCP 结构的 Co, 基于上述理论给出不同磁化方向对应的 EMCD 信号在衍射平面上的分布。衍射几何仍然采用具有较高对称性并且能够获得较强信号强度的三束条件, 加速电压为 300 kV, 样品厚度为 20 nm, 系列反射面为  $(\bar{2}10)$ , 倾转角度偏离  $[001]$  正带轴  $6^\circ$ 。计算中选取了处于正交坐标系的超单胞形式, 如图 3.2 所示。超单胞 (s) 与原始单胞 (p) 的关系为:  $[001]_p // [001]_s, [\bar{2}10]_p // [100]_s, [010]_p // [010]_s$ 。

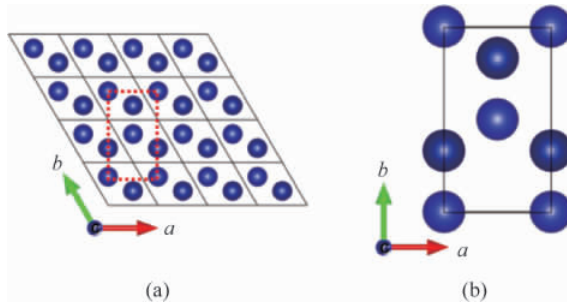


图 3.2 计算中使用的 Co 的超单胞

- (a) HCP 结构的 Co 的原始单胞, 图中给出了  $4 \times 4$  的范围, 红色方框为选取的超单胞;  
 (b) 具有正交坐标系的超单胞

图 3.3(b)~(d) 分别给出了三个方向的磁信号分布, 其中  $x$ 、 $y$ 、 $z$  方向分别对应系列反射轴方向、面内垂直于系列反射轴的方向和面外电子束的方向。计算中假设三个方向都处于饱和磁化状态。利用实空间和倒空间取向的对应关系, 就可以找到三个磁化方向对应的晶体学取向, 如图 3.3(a) 所示。从计算的结果可以看出, EMCD 技术对于面外和面内的磁信号都是敏感的。图中给出的是不同方向上 EMCD 信号的相对强度, 实验的信号应该乘以这一方向上的磁矩分量。比如, 在 TEM 模式下,  $x$  和  $y$  方向的磁矩分量为 0, 因此就只剩余了  $z$  方向的信号分布, 对应传统的 EMCD 技术。

接下来讨论信号的对称性。对于  $z$  方向的 EMCD 信号, 与之前相同, 分布在四个象限, 并且信号相对  $x$  轴和  $y$  轴都是反对称。因此可以将光阑放置在四个象限分别去采集 EMCD 信号。相反地,  $y$  方向的 EMCD 信号主要分布在  $x$  轴上, 相对于  $y$  轴反对称, 将光阑左右对称放置即可得到  $y$  方向的 EMCD 信号。 $x$  方向的 EMCD 信号分布相比  $y$  和  $z$  方向均不相

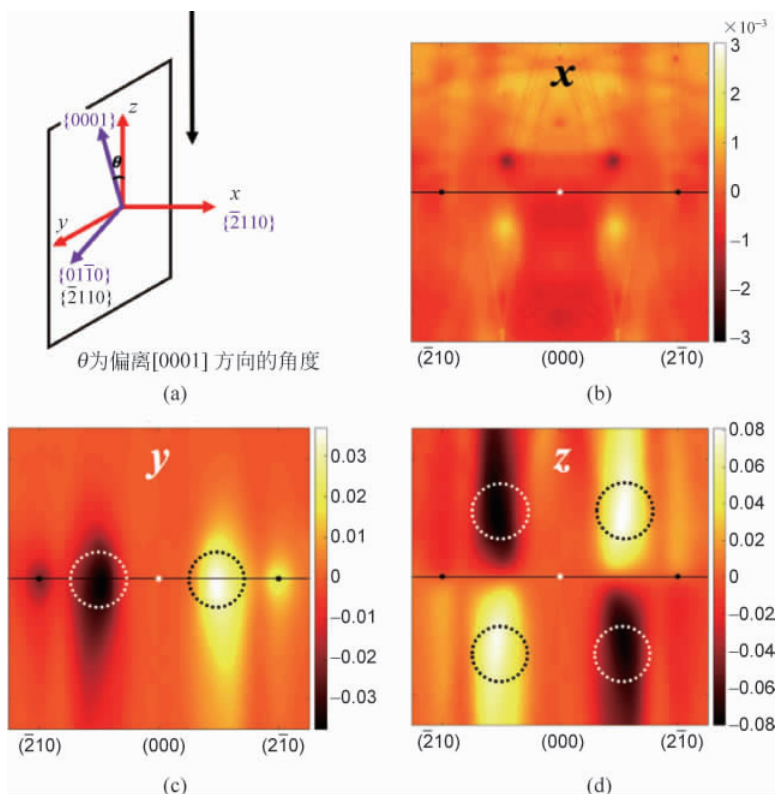


图 3.3 HCP 结构的 Co 在不同方向 EMCD 信号的模拟结果

(a)  $(\bar{2}10)$  三束衍射几何下, 晶体学方向与正交坐标系之间的几何关系; (b)  $x$  方向的 EMCD 信号; (c)  $y$  方向的 EMCD 信号; (d)  $z$  方向的 EMCD 信号

同, 信号相对于  $y$  轴对称分布, 具有相同的符号, 所以左、右放置光阑就会导致信号的抵消, 无法获取  $x$  方向的 EMCD 信号。

不同方向上 EMCD 信号的强度也存在很大的差异, 这主要是因为不同方向的动量转移不同。 $y$  方向的动量转移  $q_y$  主要取决于光阑相对于入射束的放置位置。 $x$  方向的动量转移  $q_x$  不仅有光阑放置位置的贡献, 系列反射轴上强激发的衍射点也会对  $q_x$  产生很大的贡献。 $z$  方向的动量转移  $q_z$  主要来源于能量的损失, 因为对于  $3d$  过渡族金属, 能量损失一般约几百个电子伏, 所以贡献相对是较小的。所以, 含有  $x$  方向的动量转移才能够获得较强的 EMCD 信号。从图 3.3 中模拟的结果也可以看出,  $x$  方向对应的 EMCD 强度, 由于只有  $y$  和  $z$  方向的动量转移贡献, 比  $y$  和  $z$  方向的要小

1~2 个数量级。一般来说,这样的信号强度非常低,不论  $x$  方向上是否有磁化的分量,这个方向上的磁信号在衍射平面上的分布都是可以忽略不计的。

### 3.2.3 衍射几何与信号的分离

前文的计算中,对于三个方向的 EMCD 信号是分别进行模拟的。实际上,三个方向的磁信号在衍射平面上是叠加在一起的,如何将两者区分并且分别提取出来是一个十分关键的问题。对于最简单的情况,比如在 TEM 模式下, $\mathbf{M}_x = \mathbf{M}_y = 0$ ,就不需要进行信号的分离。在洛伦兹模式下,对于 TEM 样品,一般情况下,由于强的形状各向异性和退磁场的影响,磁矩稳定在面内方向排列,面外方向( $z$ )对于 EMCD 的贡献就可以忽略不计。为了得到面内  $y$  方向的 EMCD 信号,可以将光阑放在左、右半衍射平面对称的位置上,如图 3.3(c)中标记的光阑位置。但是要同时获得面内  $x$  方向的 EMCD 信号是不可能的,这是由  $x$  方向信号分布的对称性和信号强度决定的。但是可以改变三束衍射几何,将  $y$  方向作为新的系列反射轴,即调换  $x$  和  $y$  轴的位置,来实现面内  $x$  方向 EMCD 信号的探测。如图 3.4 所示为计算的垂直于 $[\bar{2}10]$ 的(010)三束衍射几何下三个方向 EMCD 信号在衍射平面上的分布,结果与之前的类似。在(010)面的三束几何下,能够得到 $[\bar{2}10]$ 方向的 EMCD 信号。但是目前在三束条件下,只能通过改变衍射几何的方法来实现面内两个方向 EMCD 信号的测量,操作上比较繁琐。本章最后的部分将讨论在正带轴条件下,如何利用其高的对称性实现三个方向 EMCD 信号的同时测量。

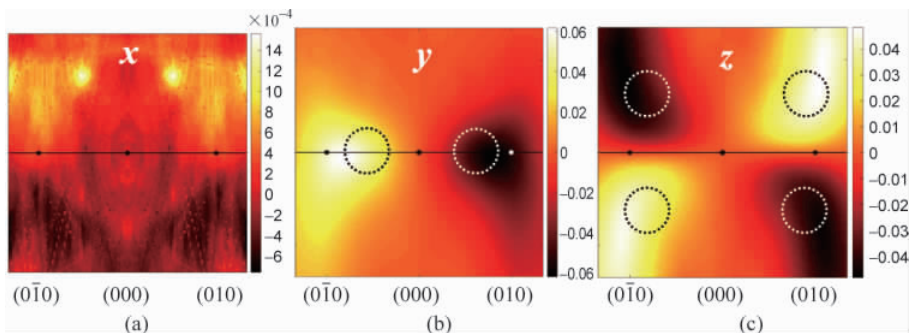


图 3.4 HCP 结构的 Co(010)三束衍射几何下不同方向 EMCD 信号的模拟结果  
(a)  $x$  方向; (b)  $y$  方向; (c)  $z$  方向

如果在三个方向上同时都有磁化分量,可以利用上、下衍射平面上  $z$  方向信号的反对称性分离出  $y$  方向的 EMCD 信号。此时,必须把光阑放置在  $x$  轴上,这样光阑上、下半侧中包含的符号相反的  $z$  方向的 EMCD 信号就会抵消。从严格意义上讲,第2章中讨论了三束衍射几例中上、下磁性信号的不对称性,所以这里也必须给予考虑。将上、下衍射平面对应位置的 EMCD 信号相加,定义如下:

$$A = \frac{a_u + a_l}{2} \quad (3-2)$$

其中,  $a_u$  和  $a_l$  分别为上、下衍射平面磁性信号的动力学系数。  $A$  的数值越大,  $z$  方向分量对  $y$  方向信号的影响就越大,图 3.5 中给出了这种不对称性的分布。通过与图 3.3(c)对比可以明显看出,这种不对称性带来的影响可以忽略不计。所以可以通过将光阑放置在  $x$  轴上,来实现面内  $y$  方向 EMCD 信号的提取。

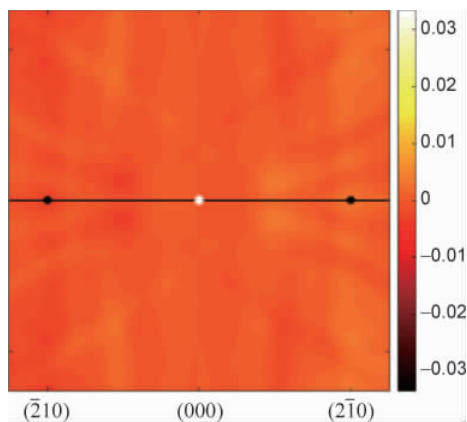


图 3.5 上、下半衍射平面内  $z$  方向 EMCD 信号的不对称性分布

### 3.3 实验设计与结果

#### 3.3.1 样品选择和实验条件

要实现面内磁信息的 EMCD 技术探测,实验就必须在洛伦兹模式下,保证有面内的磁化分量。另外,由于在 TEM 模式下进行面内 EMCD 信号的测量,所以要保证磁畴尺寸大于 TEM 下的束斑尺寸,否则可能因为束斑

同时选择了不同磁化方向的磁畴,最终导致 EMCD 信号相互抵消。实验中选择了 HCP 结构的 Co 纳米片,如图 3.6(b)所示,宽度约为  $10\ \mu\text{m}$ ,长度约为  $30\ \mu\text{m}$ ,厚度约为  $20\ \text{nm}$ 。这样的几何构型也能够保证面内有较大的磁化分量。实验中使用了于利希研究中心的 Titan PICO 电镜,实验中的工作电压为  $300\ \text{kV}$ ,同时安装有色差矫正系统、物镜球差矫正系统和聚光镜球差矫正系统,具有洛伦兹模式和电子全息模式,以及电子能量损失谱仪,含有内插式摄像头(flu camera),能够记录荧光屏上的图像信息,操作方式为远程操作。

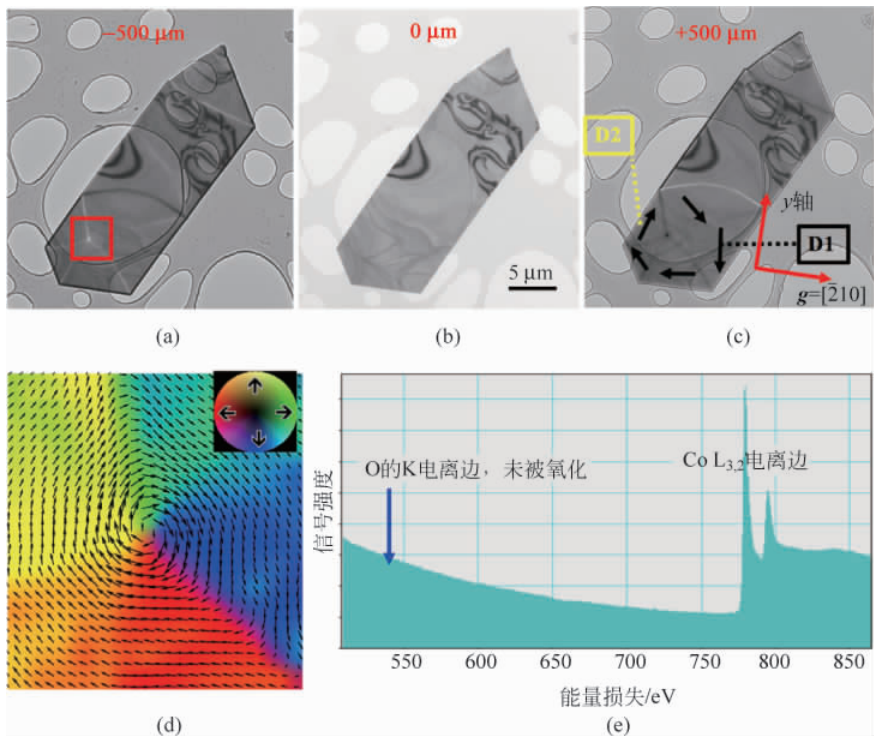


图 3.6 Co 纳米片的洛伦兹技术磁性表征,黑色箭头为磁畴的磁化方向  
(a) 离焦量为  $-500\ \mu\text{m}$ ; (b) 正焦; (c) 离焦量为  $500\ \mu\text{m}$ ; (d) 图(a)中红色方框内 TIE 分析给出的磁化矢量分布图; (e) Co 纳米片的 EELS 谱,蓝色箭头标记对应于 O 的 K 电离边位置

图 3.6(a)~(c)中分别给出了洛伦兹菲涅尔模式下,不同离焦量下的图像。明暗衬度对应磁畴壁的位置,利用 TIE (transport of intensity



equation)的方法确定了磁畴的分布和取向<sup>[100,101]</sup>(TIE的基本原理参考第5章),从图3.6(d)可以清楚地看到纳米片中的涡旋畴。根据电子衍射图标定了Co纳米片的晶体学取向,以及对应的面内 $x$ 和 $y$ 方向。EELS对于O的K边探测如图3.6(e)所示,表明Co纳米片的氧化可以忽略不计。这里选择了两个磁畴,如图3.6(c)所示,标记为D1和D2,作为研究对象。这两个磁畴的面内磁化方向相反,并且基本平行于 $y$ 轴方向。所以理论上可以获得较强的符号反转的EMCD信号。实验中 $(\bar{2}10)$ 三束条件是从 $[001]$ 正带轴倾转 $6^\circ$ 左右实现的,理论计算也采用 $6^\circ$ 的倾转角度,样品的厚度通过EELS的低能损失峰进行估计。

### 3.3.2 实验结果与讨论

首先,在TEM模式下研究 $(\bar{2}10)$ 三束衍射几何下 $z$ 方向的EMCD信号。由于物镜强磁场的作用,整个Co的纳米片都被沿着 $z$ 方向饱和磁化,整个纳米片也就变成了单畴。分别在标记的两个磁畴区域,采集第一和第四象限的EELS信号,两者做差得到EMCD信号,如图3.7(a)~(b)所示。由于此时两个区域都饱和磁化,并且都在同样的衍射条件下,因此信号的强度基本相等。同样地,将光阑放置在 $x$ 轴上左、右对称的两个位置上,如图3.7(c)所示,没有EMCD信号被探测到。这也与预期的结果一样,因为此时没有面内磁化的分量,所以在面内EMCD技术的衍射几何下得不到信号。

接下来,将电镜切换到洛伦兹模式下,样品中Co纳米片的磁畴组态又回到了图3.6(c)所示的状态。同样地,利用面内EMCD技术的衍射几何去测量 $y$ 方向的EMCD信号,光阑放置在 $x$ 轴上对称的位置。图3.8(a)~(b)中分别给出了两个磁畴的EMCD信号,两者的符号相反。这个结果也直接证明了理论的预测,选取合适的衍射几何可以实现面内磁信号的测量。虽然面内和面外都具有同样的磁化强度,但相比面外的EMCD信号强度,面内EMCD信号的强度下降,这与理论模拟的结果也是一致的。这里对信号的强度进行定量地估计。对于图3.7(a)~(b)中面外的EMCD信号, $L_3$ 边的相对强度分别为 $8.3\% \pm 0.4\%$ 和 $8.4\% \pm 0.4\%$ 。对于图3.7(a)~(b)中面内的EMCD信号,强度为 $4.8\% \pm 0.9\%$ 和 $5.0\% \pm 0.8\%$ 。此外,从图3.3(c)~(d)模拟的结果中,提取了实验中光阑范围内EMCD信号的平均强度,对于面外 $y$ 方向和面内 $z$ 方向的强度分别为 $5.0\%$ 和 $11.0\%$ ,这也与实验结果基本一致。



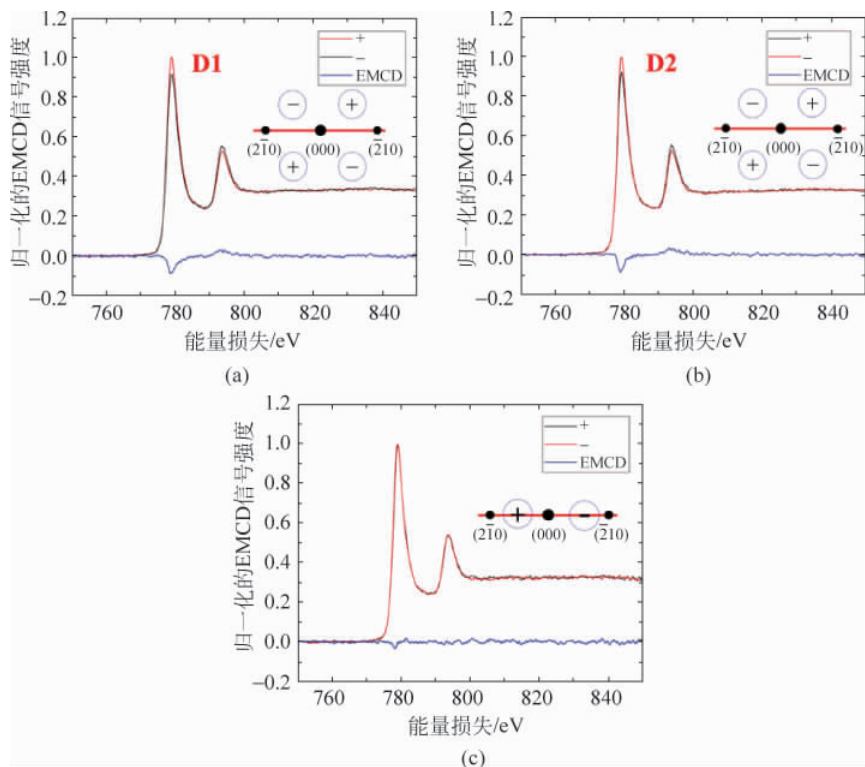


图 3.7 TEM 模式下的 EMCD 信号测量

- (a) 磁畴 D1  $z$  方向的 EMCD 信号；(b) 磁畴 D2  $z$  方向的 EMCD 信号；  
(c) 采用面内衍射几何采集的  $y$  方向的 EMCD 信号

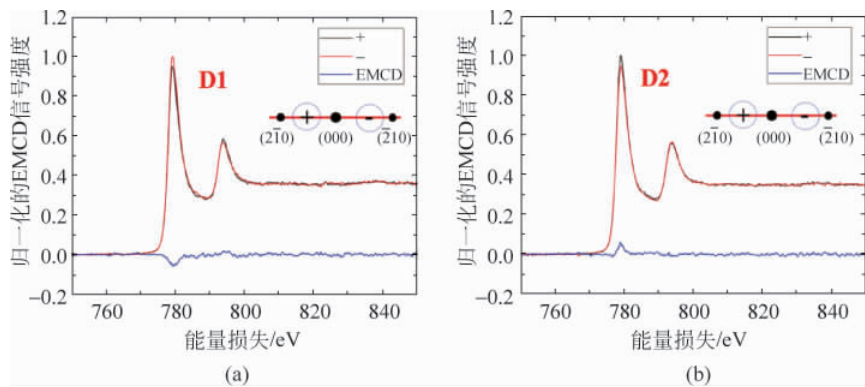


图 3.8 洛伦兹模式下的 EMCD 信号测量

- (a) 磁畴 D1 面内  $y$  方向的 EMCD 信号；(b) 磁畴 D2 面内  $y$  方向的 EMCD 信号

实验中使用的 Co 纳米片的取向是沿着 $[001]$ 方向的,也是 Co 的易磁化方向。但由于受到强的形状各向异性的影响,在洛伦兹模式下面外方向的磁化分量应该可以忽略不计。为了验证这一点,在洛伦兹模式下利用面外的衍射几何分别探测两个磁畴的 EMCD 信号,结果如图 3.9 所示,没有明显的 EMCD 信号被探测到。这说明在当前面内 EMCD 技术的探测极限内,面外没有足够大的磁化分量能够被探测到。应注意,虽然  $y$  方向的信号并不关于  $x$  轴对称,但是  $y$  方向的信号对面外 EMCD 信号的贡献是可以忽略不计的,因为在第一和第四象限内它们有同样的符号,相减和归一化的过程可以降低这一贡献。

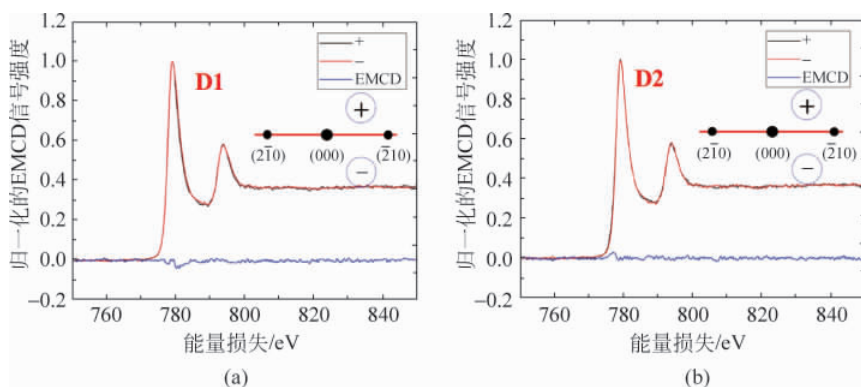


图 3.9 洛伦兹模式下  $z$  方向的 EMCD 信号

(a) 磁畴 D1; (b) 磁畴 D2

此外,通过激发物镜电流,可以施加一定大小的沿着电子束方向的面外磁场,研究信号的变化。当施加磁场为 400 mT 和 833 mT 时,Co 纳米片中的磁畴结构消失,变为单畴结构。利用面外的 EMCD 衍射几何分别测量了两个磁场下的 EMCD 信号,如图 3.10 所示,信号的强度都与 TEM 模式下得到的信号强度相当,这也说明了样品已经完全沿着电子束方向饱和和磁化。总之,通过使用面内或者面外 EMCD 技术的衍射几何,可以实现不同方向上 EMCD 信号的探测。