

# XMCD－PEEM法を活用した ネオジム磁石合金の磁区構造観察

住友金属工業(株) 総合技術研究所

山本祐義、米村光治

高輝度光科学研究センター(JASRI) Spring-8

福本恵紀<sup>1)</sup>、脇田高徳<sup>2)</sup>、郭方准<sup>3)</sup>、中村哲也、佐藤眞直、木下豊彦、渡辺義夫<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup>現 東工大, <sup>2)</sup>現 岡山大, <sup>3)</sup>現 中国科学院大连化学物理研, <sup>4)</sup>現 科学技術振興機構, 慶応義塾大

大阪大学大学院工学研究科 マテリアル生産科学専攻

寺井智之、樹下知行

本研究は、SPring-8戦略活用プログラム課題

(2005B, 2006A, 2006B期)で実施されました



# 内容

---

## 1. 背景

ネオジム磁石と保磁力について

## 2. XMCD-PEEMと磁石の磁区観察への活用方法

(1) XMCD-PEEMについて

(2) 磁化曲線上の磁区構造の推定描像と着目点

(3) 磁区観察用試料の調製

## 3. 磁区構造と元素分布

(1) 熱消磁状態における磁区構造の特徴

(2) 外部磁場に対する磁区構造変化(磁場消磁状態)

- ・磁石表面に特有の現象

- ・磁化反転した磁区の形態的な特徴(表層直下)

## 4. まとめ

ネオジム磁石の用途例と高保磁力化の必要性

100°C

使用環境の高温化

200°C



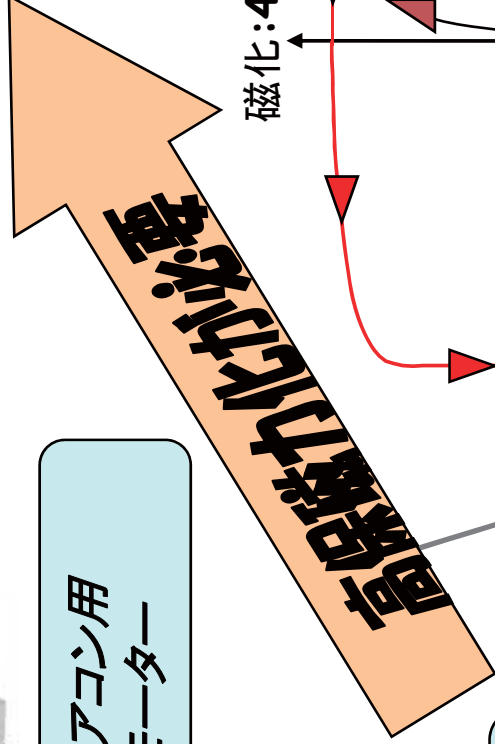
省エネ型エアコン用  
室外機モーター



ハードディスクドライブ用  
ボイスコイルモーター



ハイブリッド自動車・  
電気自動車用モーター



磁化:  $4\pi I$

保磁力  
 $H_c$

外部磁場:  $H$

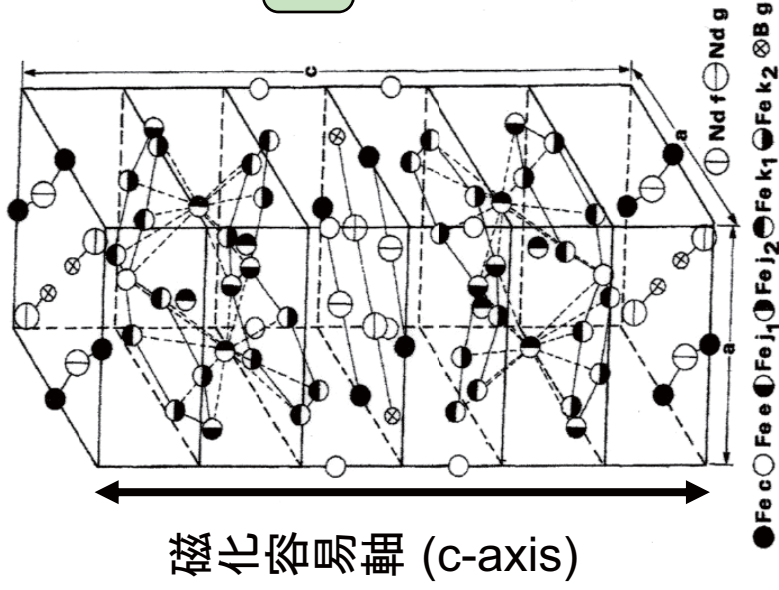
高保磁力化



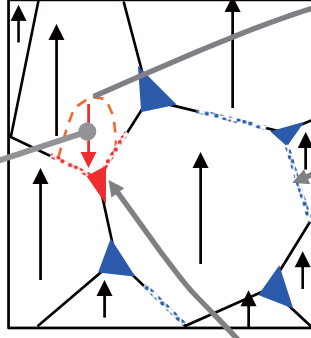
ネオジム磁石の保磁力発生機構：逆磁区の「核発生型」

主磁性相の結晶構造

Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B (Tetragonal)



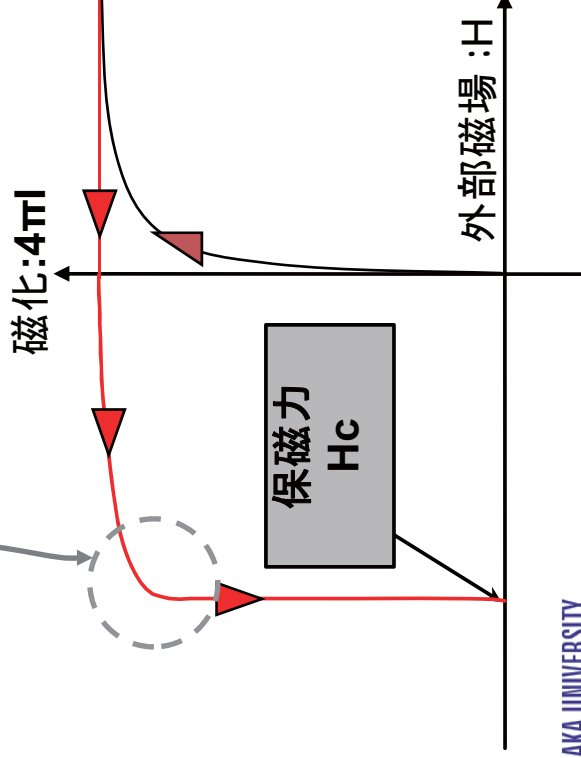
磁壁  
逆磁区



粒界領域の副相

粒界領域の副相の働き  
→ 逆磁区の、  
・核生成サイト and/or  
・磁壁の伝播を抑制

→ 残留磁化の方向  
← 外部磁場の方向

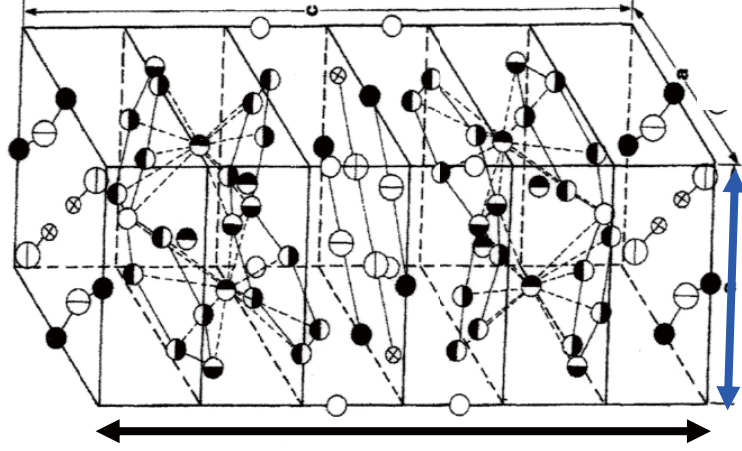


J.F.Herbst;PRB, V29P4179(1984)

# ネオジム磁石の保磁力

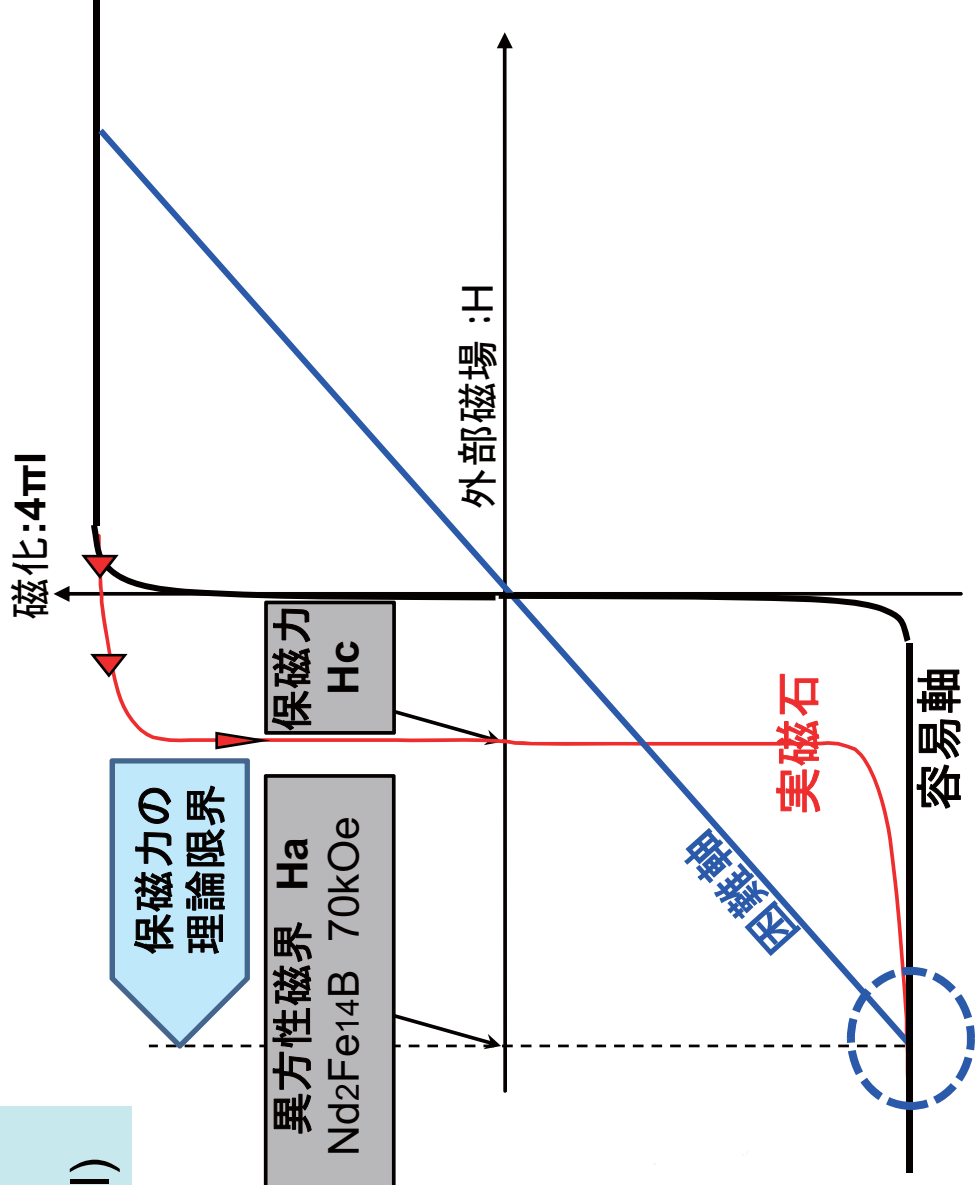
## 主磁性相の結晶構造

Nd2Fe14B (Tetragonal)



磁化容易軸 (c-axis)

磁化困難軸 (a-axis)



# ネオジム磁石の保磁力

第1項：逆磁区の核発生が起こる実効的な磁界  $\propto$  異方性磁界  $H_a$   
・  $R_2Fe_{14}B$  の異方性磁界 ( $H_a$ ) を高めるために  $R$  の  $Nd$  を  $Dy$  に置換  
・ 焼結体の結晶組織を均一微細化 (係数  $c$  増大)

(資源問題)

$Dy$  : 希少, 高価



組織制御による  
アプローチが重要

$$\text{保磁力 } H_c = cH_a - NIS$$

(実用上の問題)

保磁力  $\ll$  異方性磁界

$H_{cj} \sim H_a$  値の10数%

第2項：逆磁区の核発生場所に働く局所的な反磁界  $\propto$  自発磁化  $I_s$   
・ (アプローチ例) 結晶粒の形状をより球状化 (係数  $N$  減少)

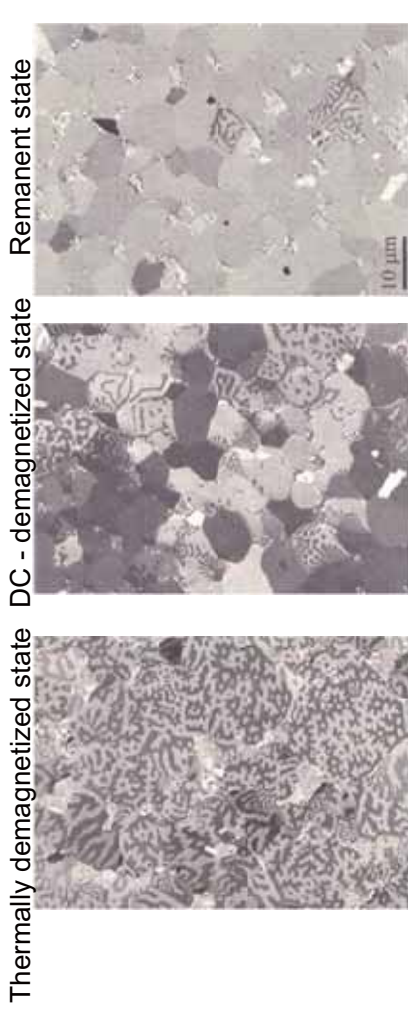
## 【保磁力低下の材料組織学的要因】

- a) 結晶粒界・界面構造の乱れ  $\rightarrow$  逆磁区核発生の起点
- b) 結晶粒径分布 粗大化  $\rightarrow$  ①隣接結晶粒間の磁氣的相互作用、②多磁区化
- c) 磁化容易軸の配向性 高配向度  $\rightarrow$  保磁力低下 (残留磁化は増大)
- d) 結晶粒界異相の存在 軟磁性相  $\rightarrow$  隣接結晶粒間の磁氣的結合による磁壁移動促進

磁区観察による  
ビジュアルな情報を追究

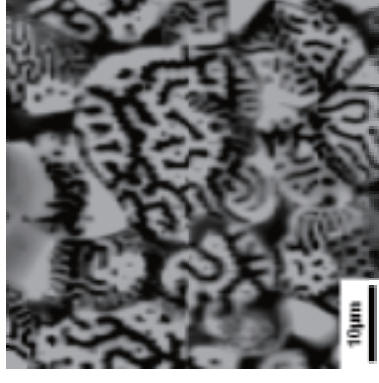
# ネオジム焼結磁石の磁区観察例

## 偏光顕微鏡(Kerr効果)



Alex Hubert, Rudolf Schäfer ; "Magnetic Domains" 553 (1998) Springer,  
D. Eckert et.al. ; JMMM 83, (1990), 197

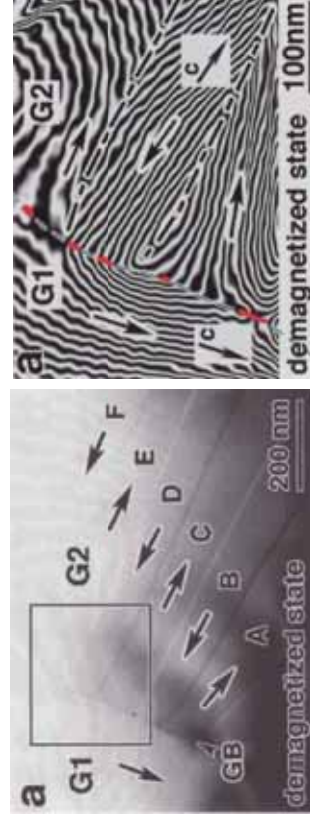
## 磁気力顕微鏡



SI I NanoTechnology Inc.

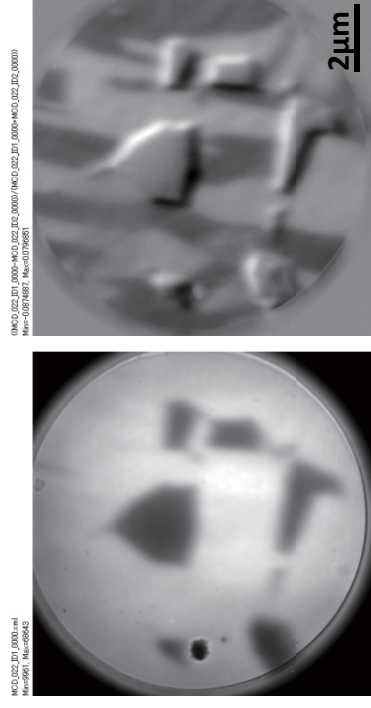
[http://www.siint.com/products/spm/sp\\_MFM/introduction.html](http://www.siint.com/products/spm/sp_MFM/introduction.html)

## ローレンツ顕微鏡 & 電子ホログラフィー



Young-Gil and Daisuke Shindo ; JEM 53 (1) 43 (2004)

## XMCD-PEEM (本研究)



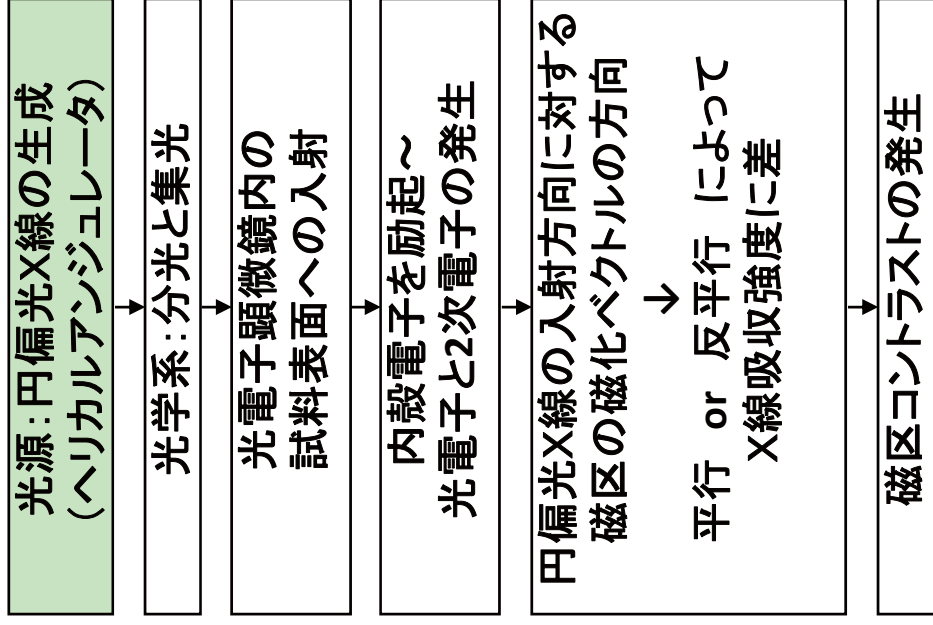
元素分布情報

磁区構造

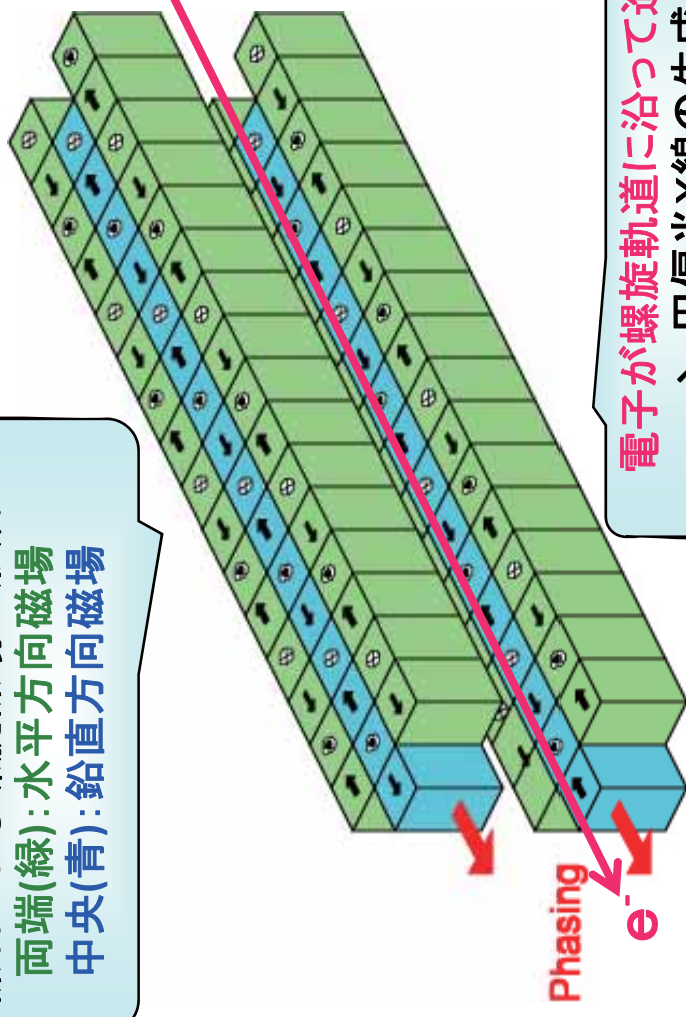


# X線磁気円二色性－光電子顕微分光法

(X-ray Magnetic Circular Dichroism - Photoemission Electron Microscopy; XMCD-PEEM)



磁石による螺旋磁場の形成  
 両端(緑):水平方向磁場  
 中央(青):鉛直方向磁場



電子が螺旋軌道に沿って進行  
 → 円偏光X線の生成

挿入光源 : ヘリカルアンジュレータ

<http://www.spring8.or.jp/ja/facilities/bl/sources/publicfolder.2005-09-27.1881239888/publicdocument.2005-10-18.1603881802#helical>

# X線磁気円2色性－光電子顕微分光法

(X-ray Magnetic Circular Dichroism - Photoemission Electron Microscopy; XMCD-PEEM)

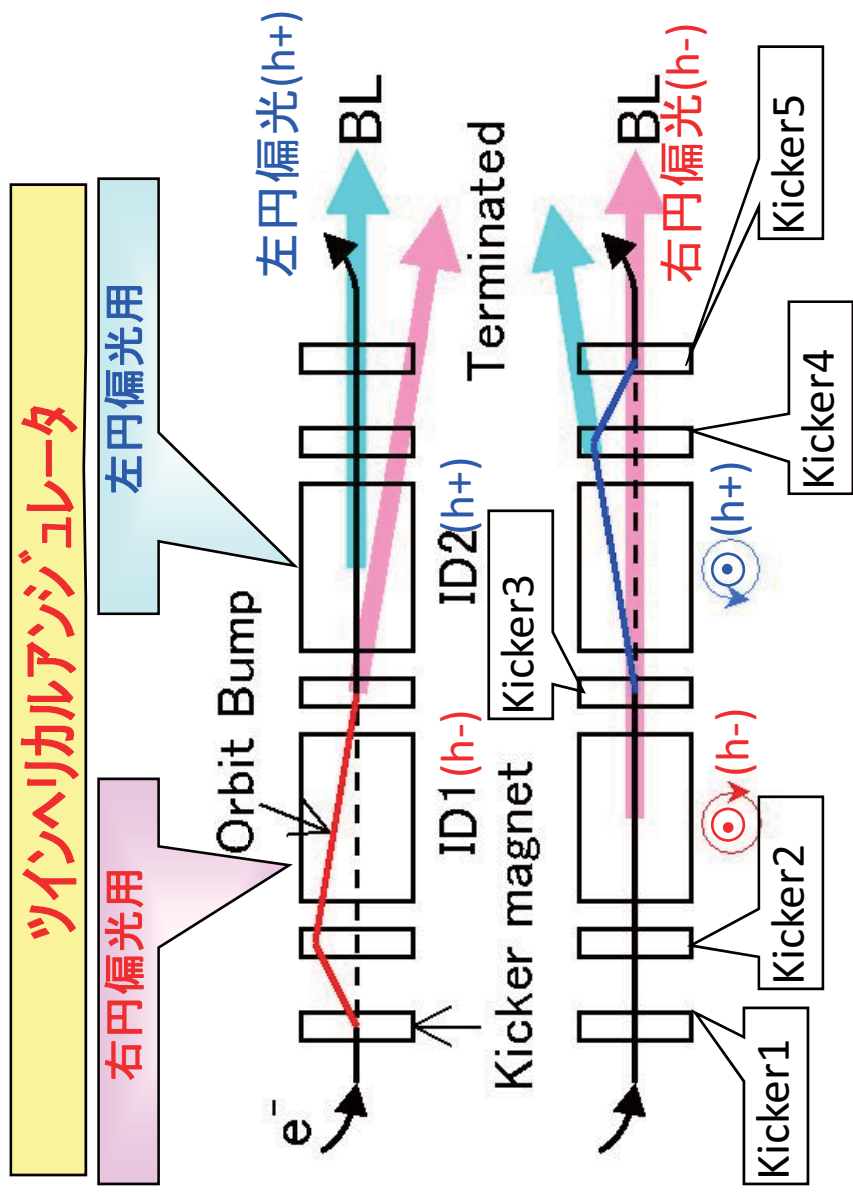
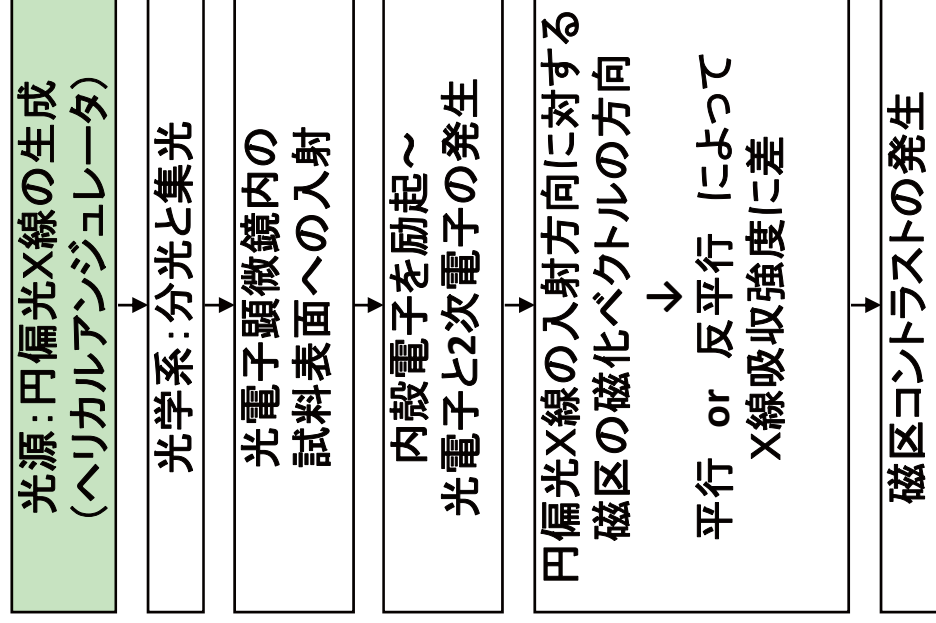


図. ツインヘリカルアンジュレータによる左右円偏光の反転操作(BL25SU)

[http://www.spring8.or.jp/wkg/BL25SU/instrument/lang/INS-0000000489/instrument\\_summary\\_view?q=BlwGTA&f=null](http://www.spring8.or.jp/wkg/BL25SU/instrument/lang/INS-0000000489/instrument_summary_view?q=BlwGTA&f=null)



# X線磁気円2色性－光電子顕微分光法

(X-ray Magnetic Circular Dichroism - Photoemission Electron Microscopy; XMCD-PEEM)

光源：円偏光X線の生成  
(ヘリカルアンジュレータ)

光学系：分光と集光

光電子顕微鏡内の  
試料表面への入射

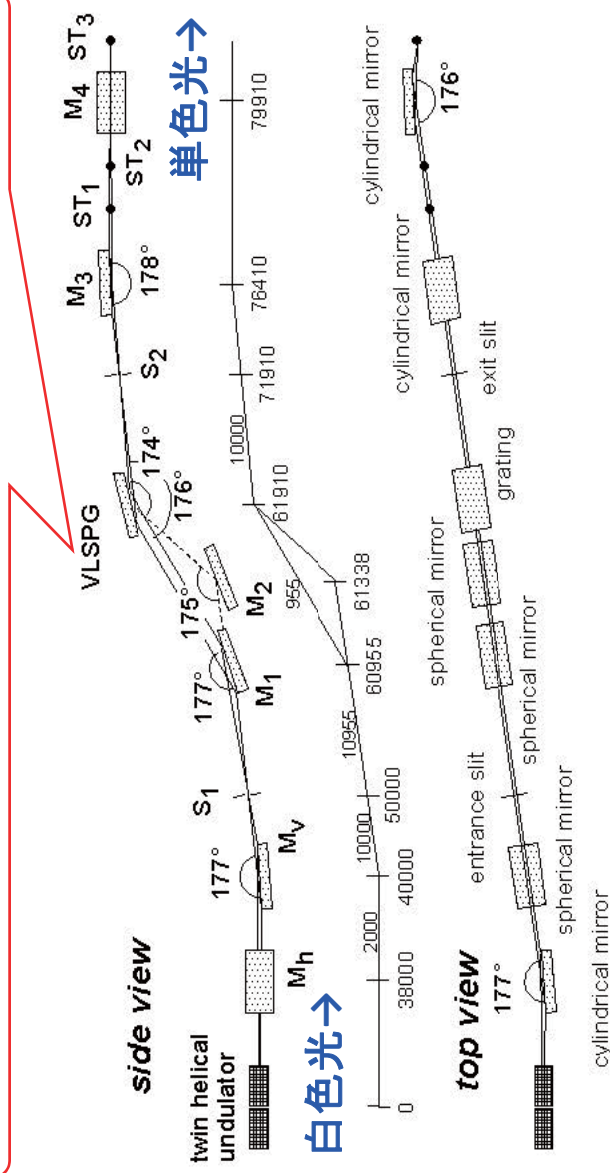
内殻電子を励起～  
光電子と2次電子の発生

円偏光X線の入射方向に対する  
磁区の磁化ベクトルの方向

↓  
平行 or 反平行 によって  
X線吸収強度に差

磁区コントラストの発生

不等間隔刻線平面回折格子：波長(エネルギー)の選択(単色化)

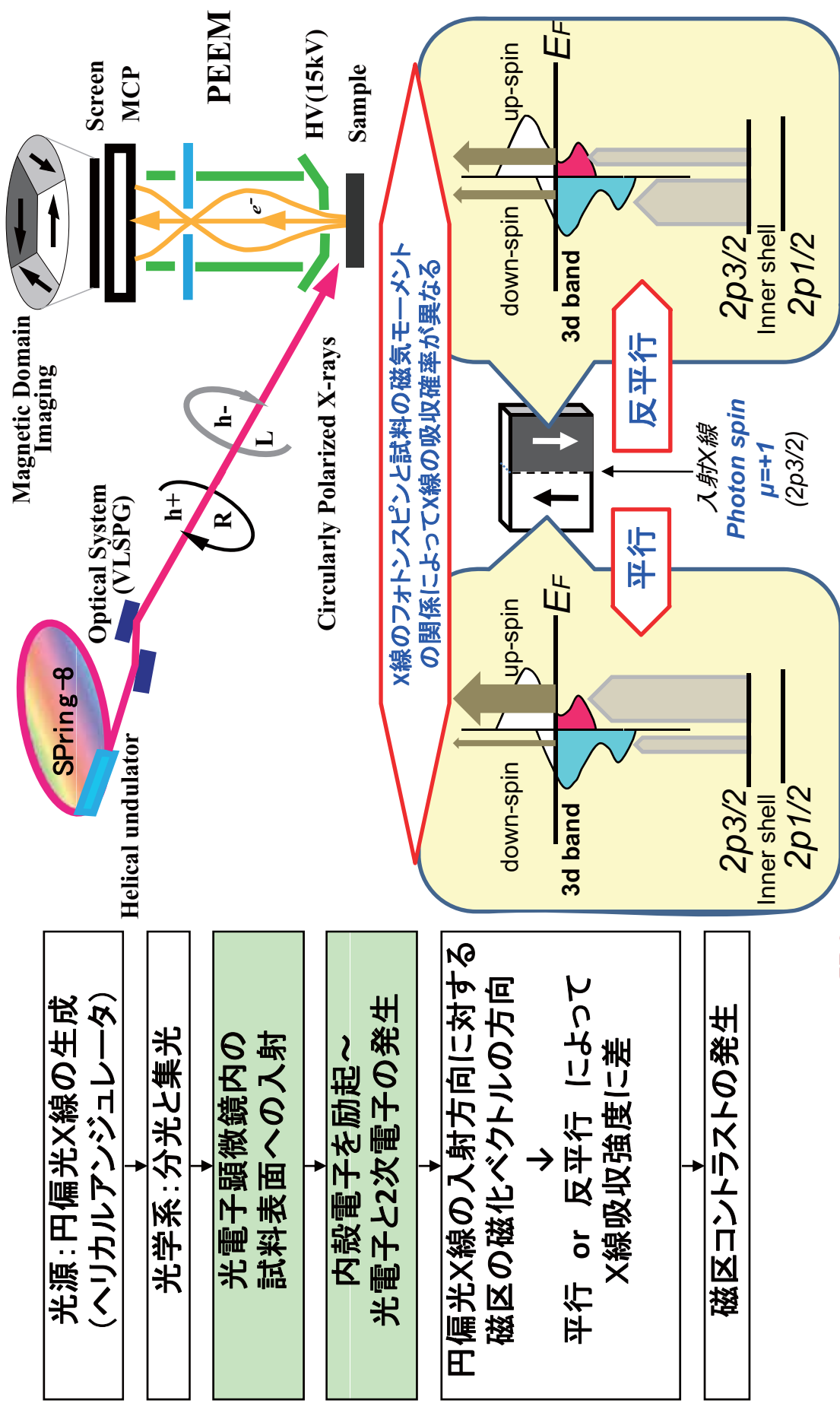


エネルギースキヤンの制御範囲： 220～2000eV  
エネルギー分解能：  $E/\Delta E > 10000$   
ビームサイズ < 0.4mmφ

図. 光学系 (SPring-8: BL25SU)

# X線磁気円二色性－光電子顕微分光法

(X-ray Magnetic Circular Dichroism - Photoemission Electron Microscopy; XMCD-PEEM)



- 光源：円偏光X線の生成 (ヘリカルアンジュレータ)
- 光学系：分光と集光
- 光電子顕微鏡内の試料表面への入射
- 内殻電子を励起～光電子と2次電子の発生
- 円偏光X線の入射方向に対する磁区の磁化ベクトルの方向
  - 平行 or 反平行 によって X線吸収強度に差
- 磁区コントラストの発生

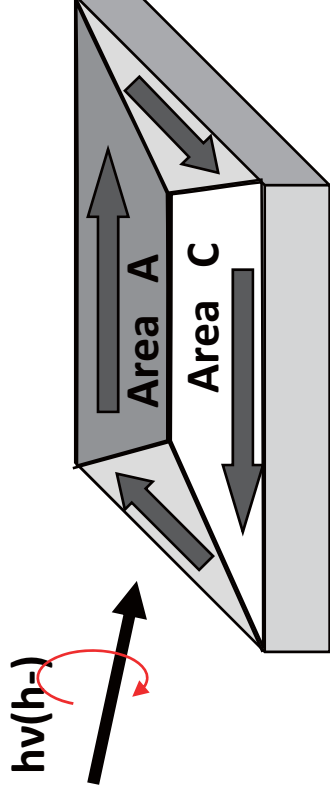
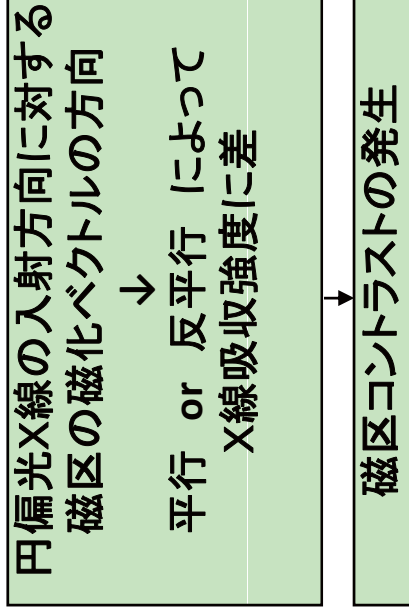
# X線磁気円二色性－光電子顕微分光法

(X-ray Magnetic Circular Dichroism - Photoemission Electron Microscopy; XMCD-PEEM)

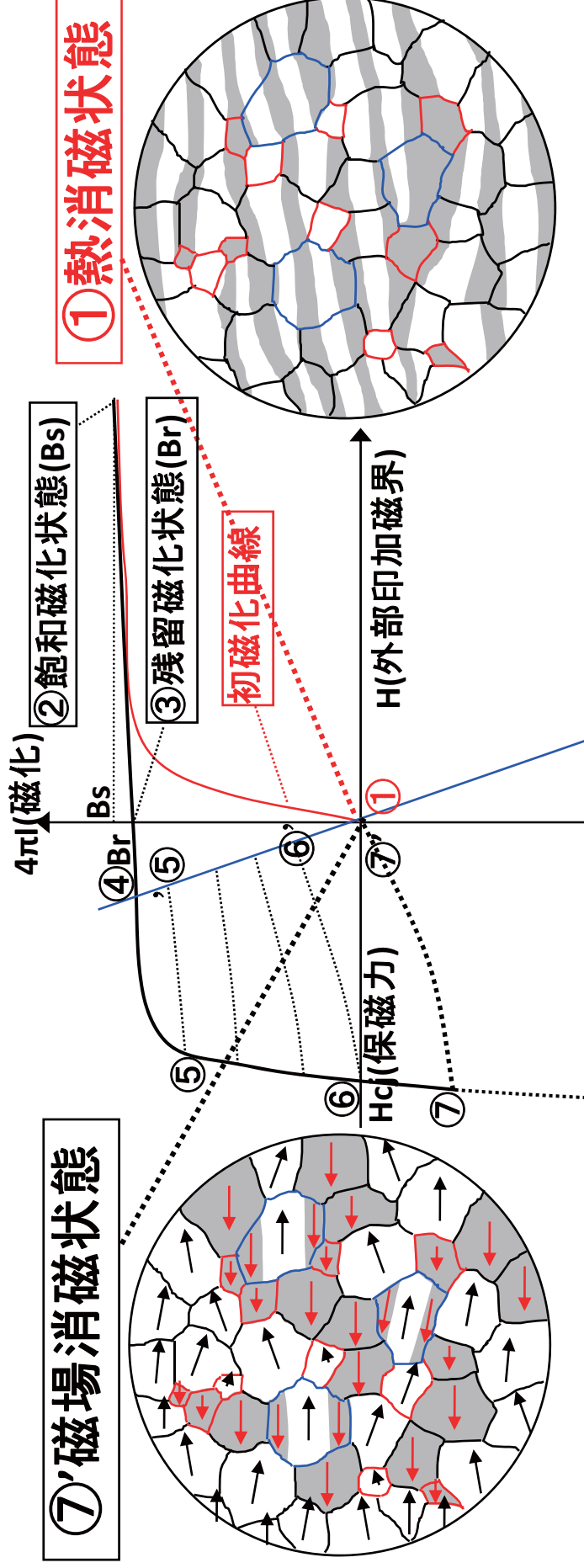
表. 入射X線の円偏光の向きと磁区構造中のコントラストの関係

入射光 (Fe-L3吸収端)	試料内磁区の磁化ベクトル方向と入射光方向の関係		
	平行( $0^\circ$ )	垂直( $90^\circ$ )	反平行( $180^\circ$ )
右円偏光X線(マイナスピリティ; h-)	黒	グレー	白
左円偏光X線(プラススピリティ; h+)	白	グレー	黒

磁化ベクトル: 磁区内で－極(S極)から＋極(N極)に向かう方向



# 磁化曲線上の磁区構造の推定描像と着目点



## <着目点>

- ①単磁区／多磁区
- ②反転磁区の特徴：サイズ、形状、c軸配向度
- ③反転磁区の空間分布的特徴：孤立状態／集合体形成
- ④反転磁区とその周辺環境の特徴：副相(R-richなどの種類、形状、副相の磁性的特徴(常磁性/軟磁性))

## <着目点>

- ①単磁区／多磁区
- ②隣接結晶粒間の磁氣的結合

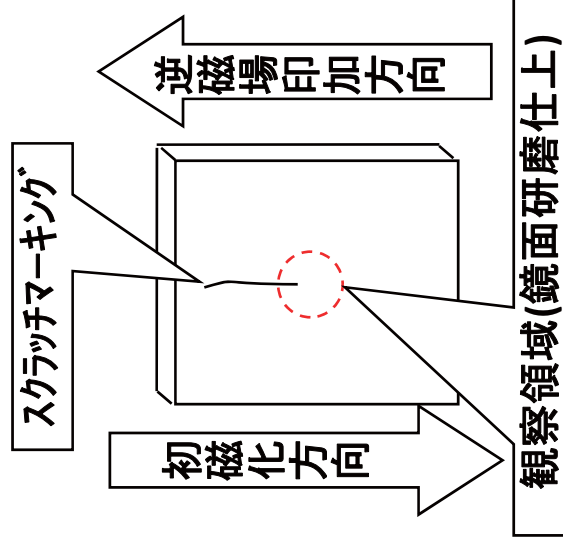
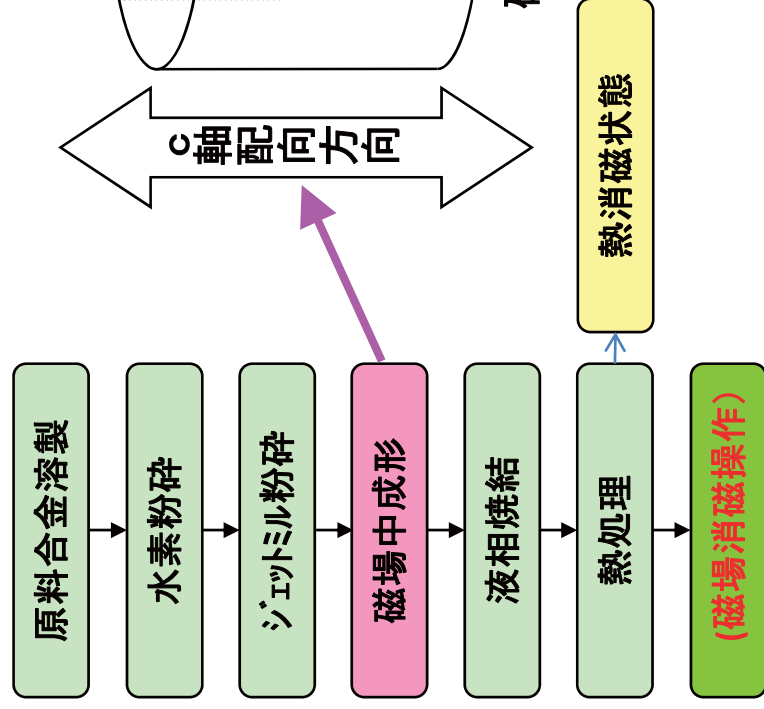
## PEEMSPECTOR(BL25SU) SPELEEM(BL17SU)の活用性とチャレンジ

- a)磁区観察 PEEMSPECTOR(BL25SU) SPELEEM(BL17SU)
    - 元素選択的な磁区観察(Fe,Nd, Dy)が可能
  - b)元素マッピング 2次電子像 (PEEMSPECTOR, SPELEEM)
    - 定性的な元素分布(Fe,Nd, Dy)が測定可能
- (チャレンジのみ)
- c)元素マッピング オージェ電子(1次電子)のアナライジング機能(SPELEEM;BL17SU)
  - d)ケミカルシフトマッピング 特定の化学結合状態の表面分布情報(SPELEEM ; BL17SU)
  - e)結晶粒配向マッピング 個々の結晶粒のLEEDパターン解析 (SPELEEM LEEMモード)

# XMCD-PEEM磁区観察用試料の調製

- (1) Nd-Fe-B系合金 : Fe-32mass%Nd-1mass%B
- (2) Nd-Dy-Fe-B系合金(高保磁力型) : Fe-27mass%Nd-5mass%Dy-1mass%B

## 磁石作製プロセス

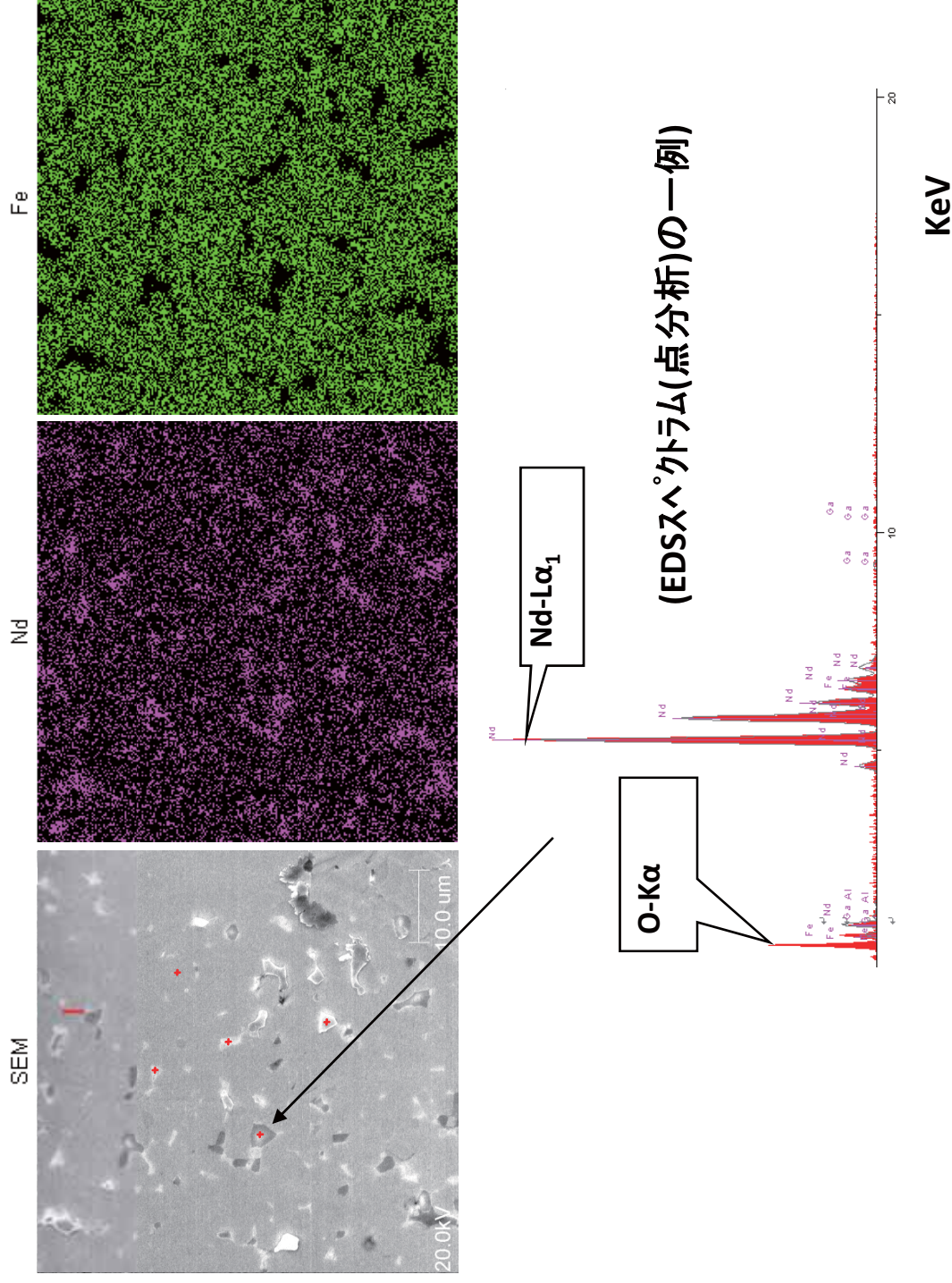


XMCD-PEEM磁区観察用試料  
7x7x1mmt(熱消磁・磁場消磁)



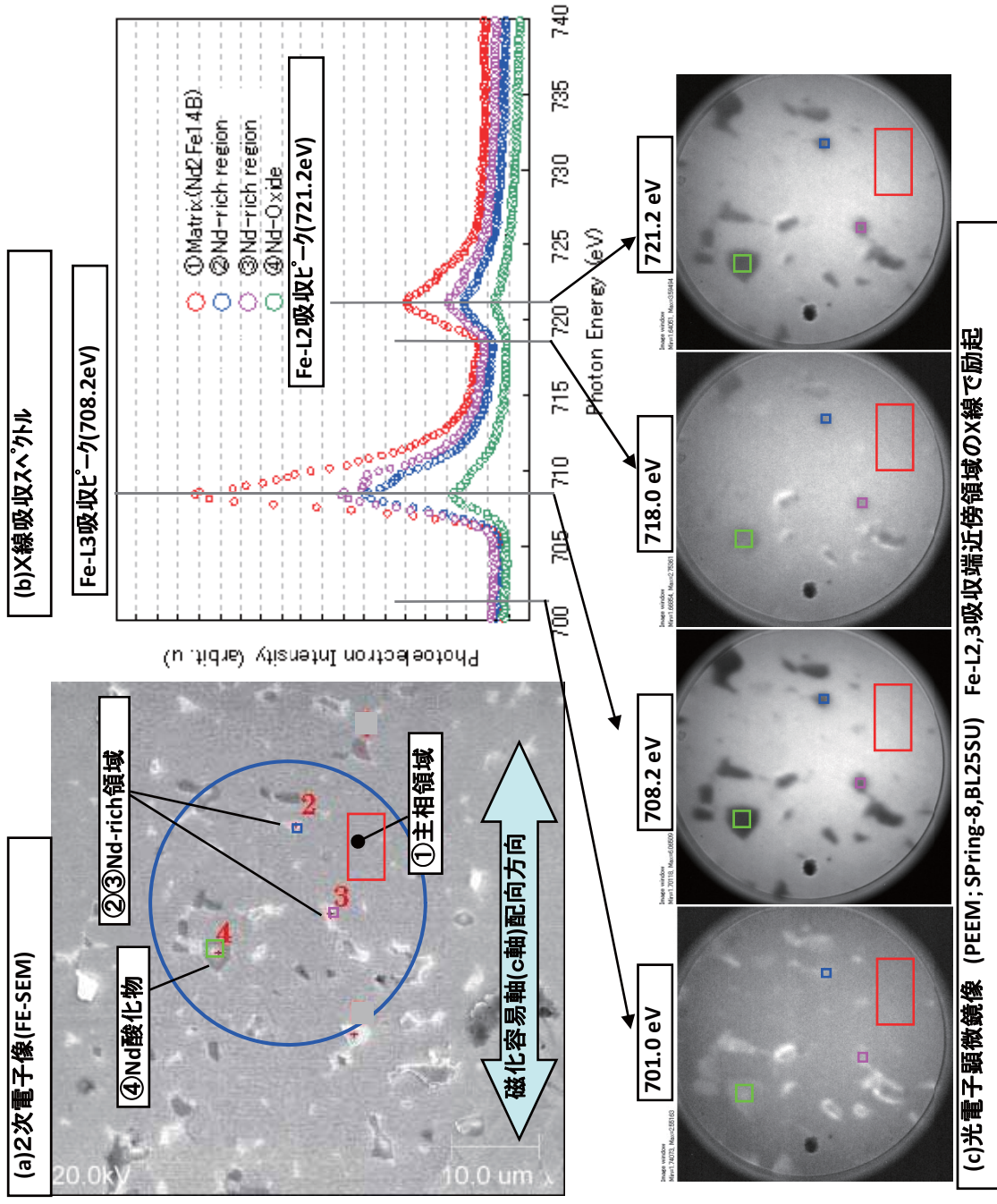
# FE-SEMによる組織形態観察とEDS分析(予備実験)

Nd-Fe-B系合金

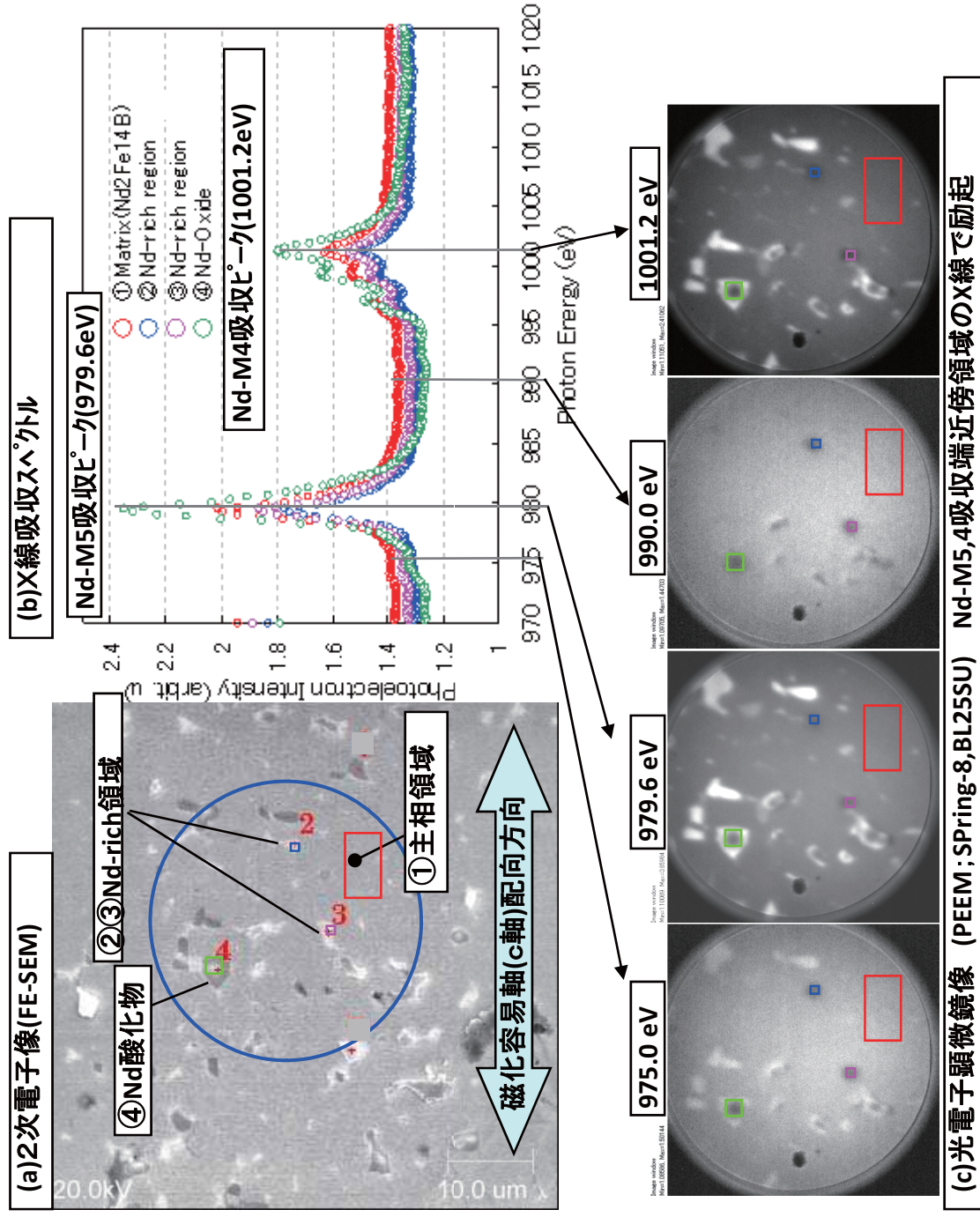


# Nd-Fe-B系合金 熱消磁状態

## Fe-L吸収端近傍領域のX線吸収スペクトルと光電子顕微鏡像



Nd-M吸収端近傍領域のX線吸収スペクトルと光電子顕微鏡像



視野径: 25 μm



# MCDスペクトルの測定例 (全電子収量法)

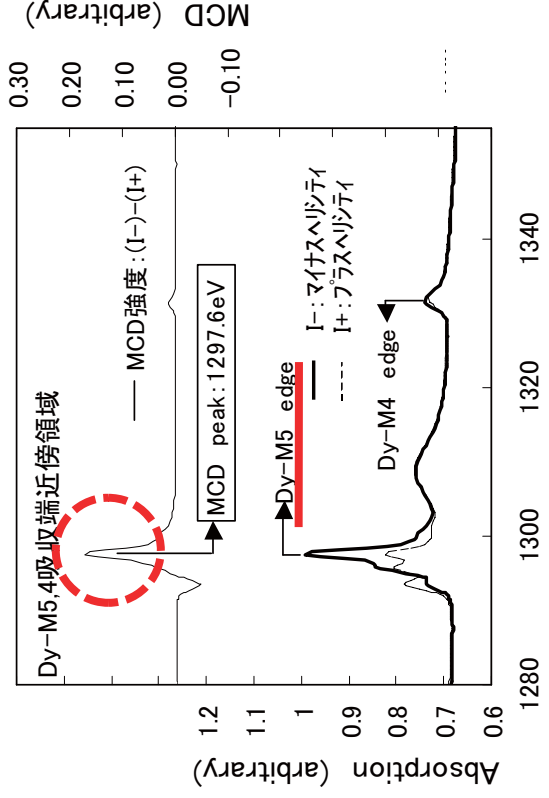
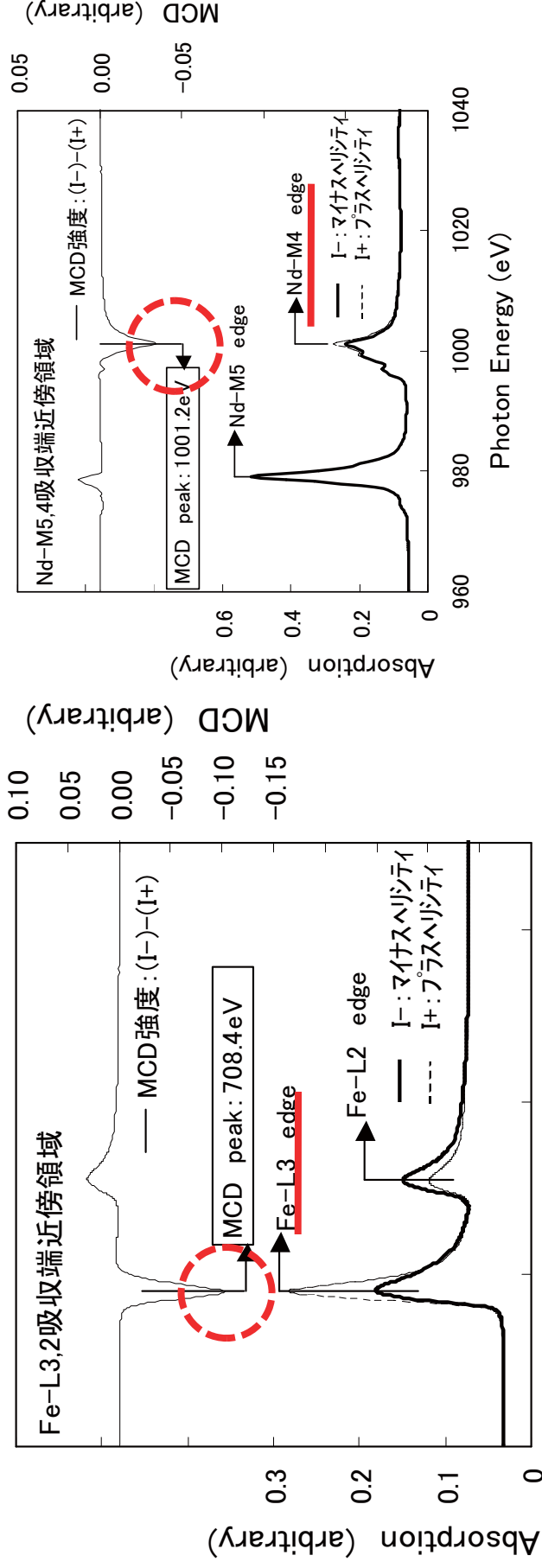
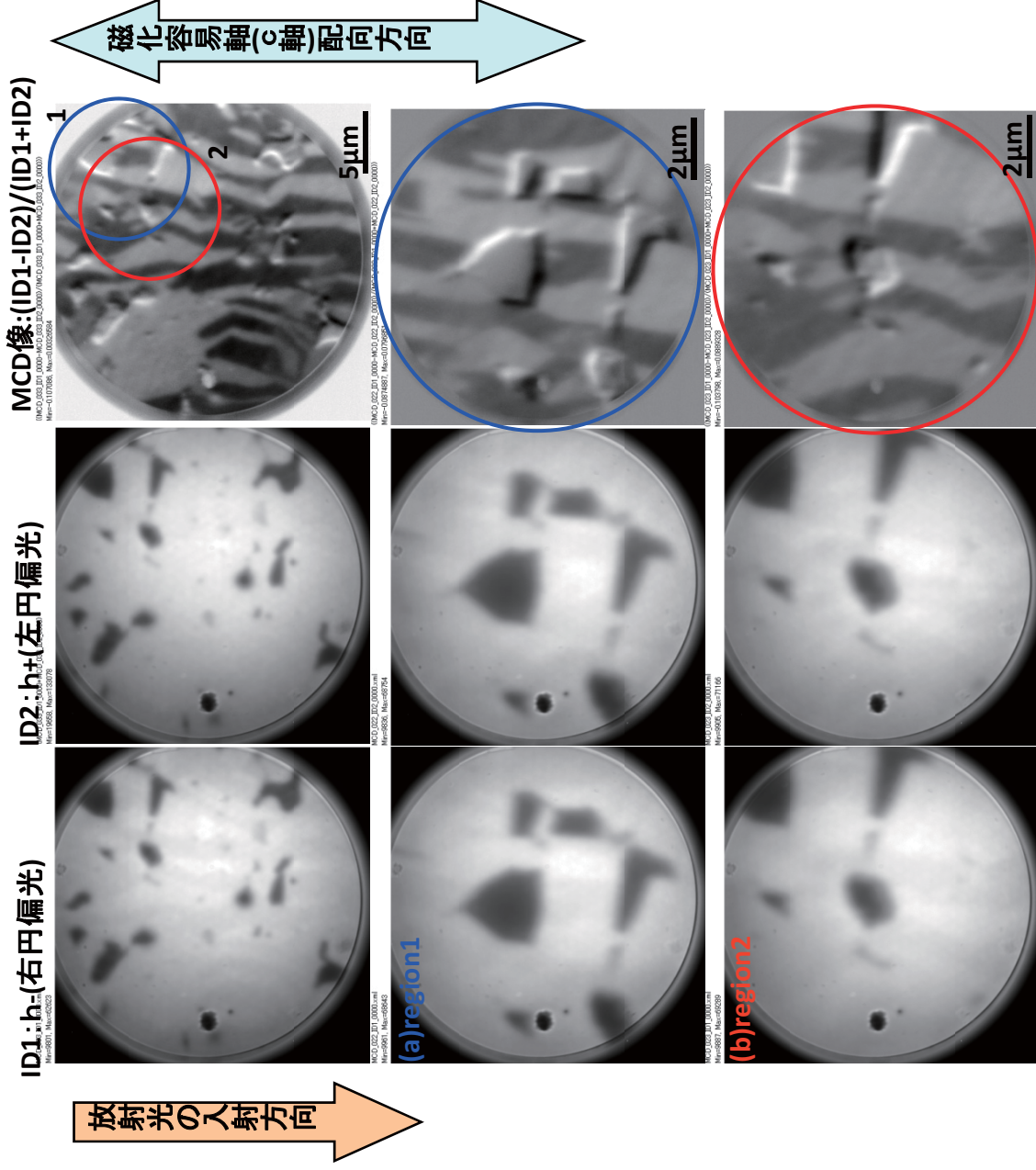


表. 吸収端のエネルギーおよび観察される磁区の色調

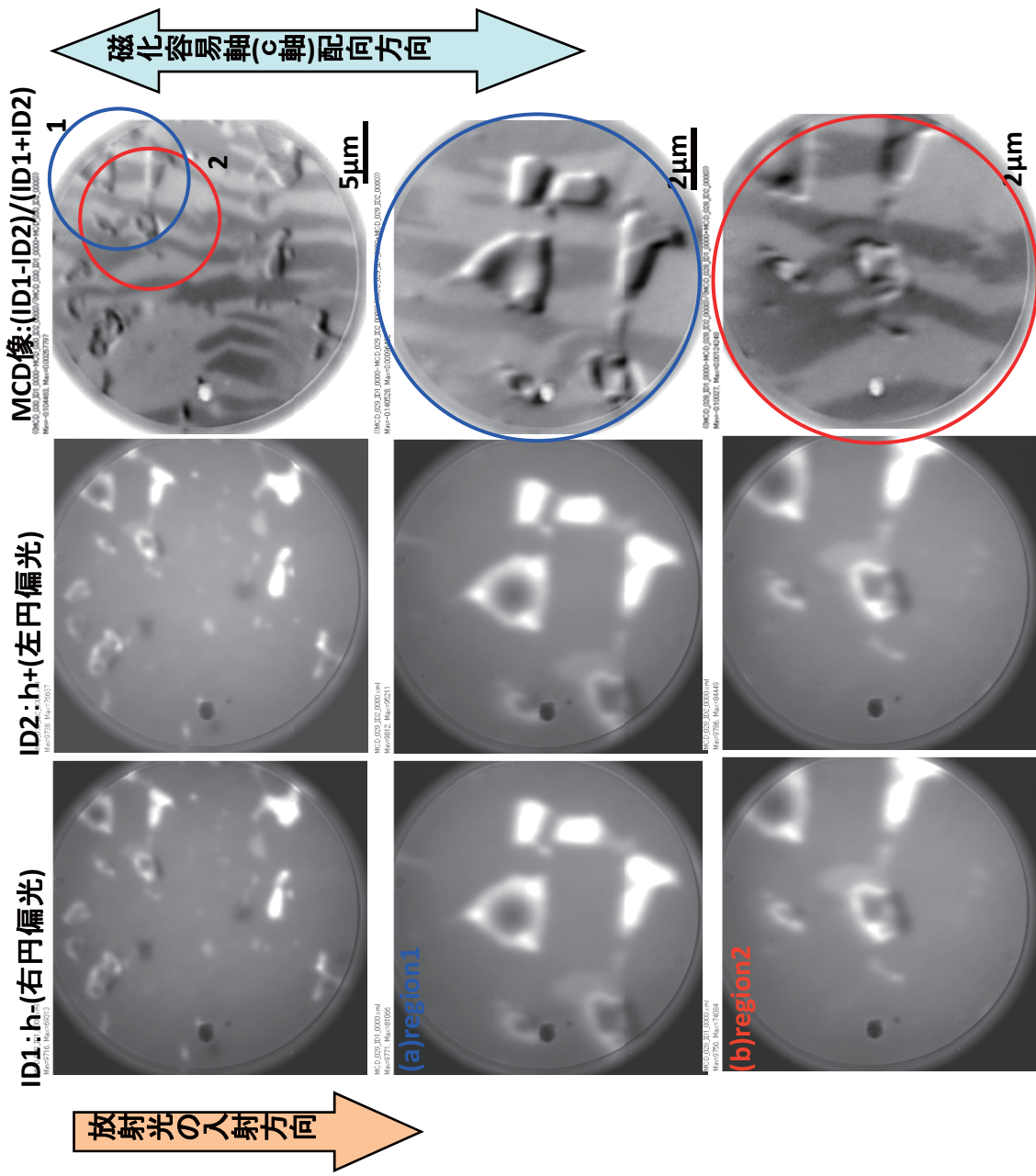
吸収端	エネルギー (eV)	入射光と磁化ベクトルの方位関係	
		平行(0°)	反平行(180°)
Fe-L3	708.4	黒	白
Nd-M4	1001.2	黒	白
Dy-M5	1297.5	白	黒

# 熱消磁状態の磁区構造 (Nd-Fe-B系)

入射X線: Fe-L3 MCDビーム (708.4eV)

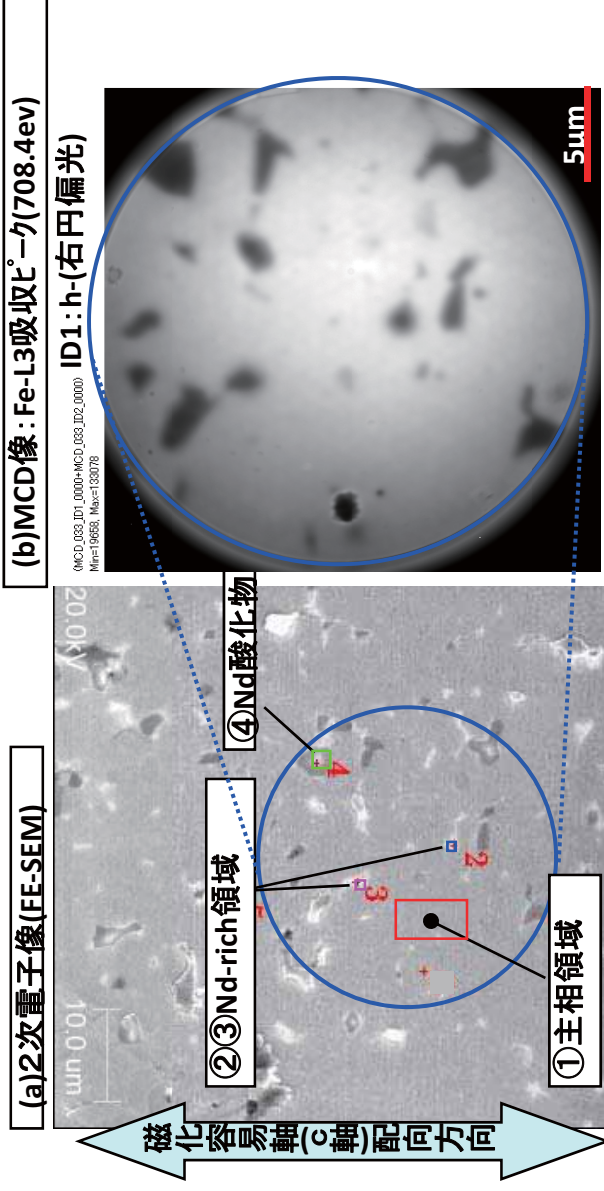


# 熱消磁状態の磁区構造 (Nd-Fe-B系) 入射X線: Nd-M4 MCDビーム (1001.2eV)

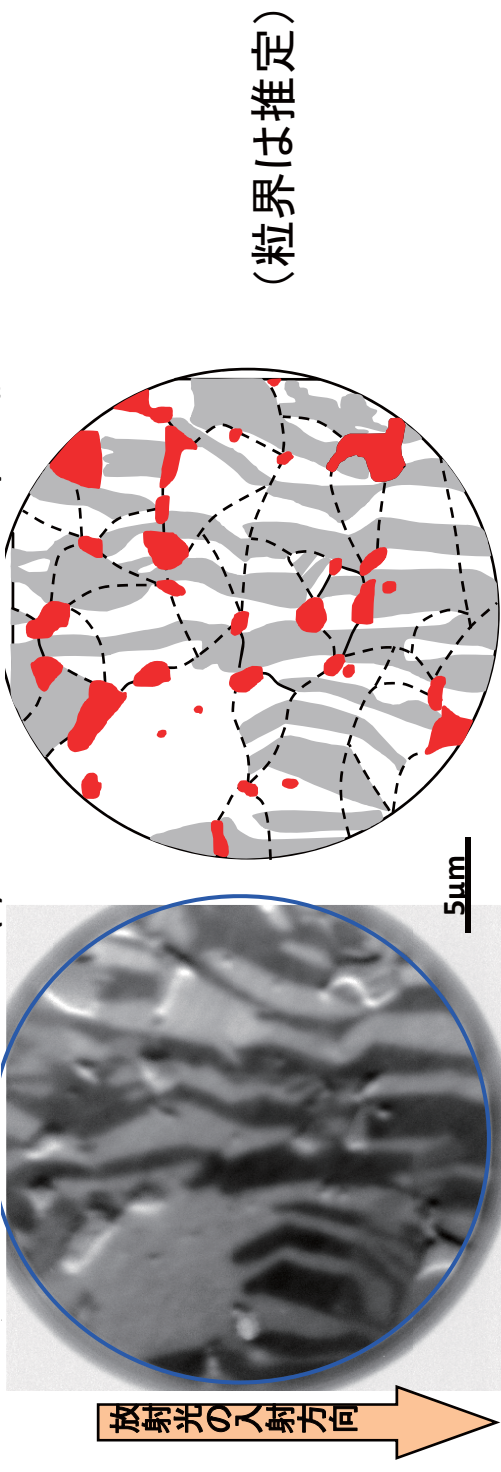




# 熱消磁状態の磁区構造 (Nd-Fe-B系) 入射X線: Fe-L3 MCDビーム (708.4eV)



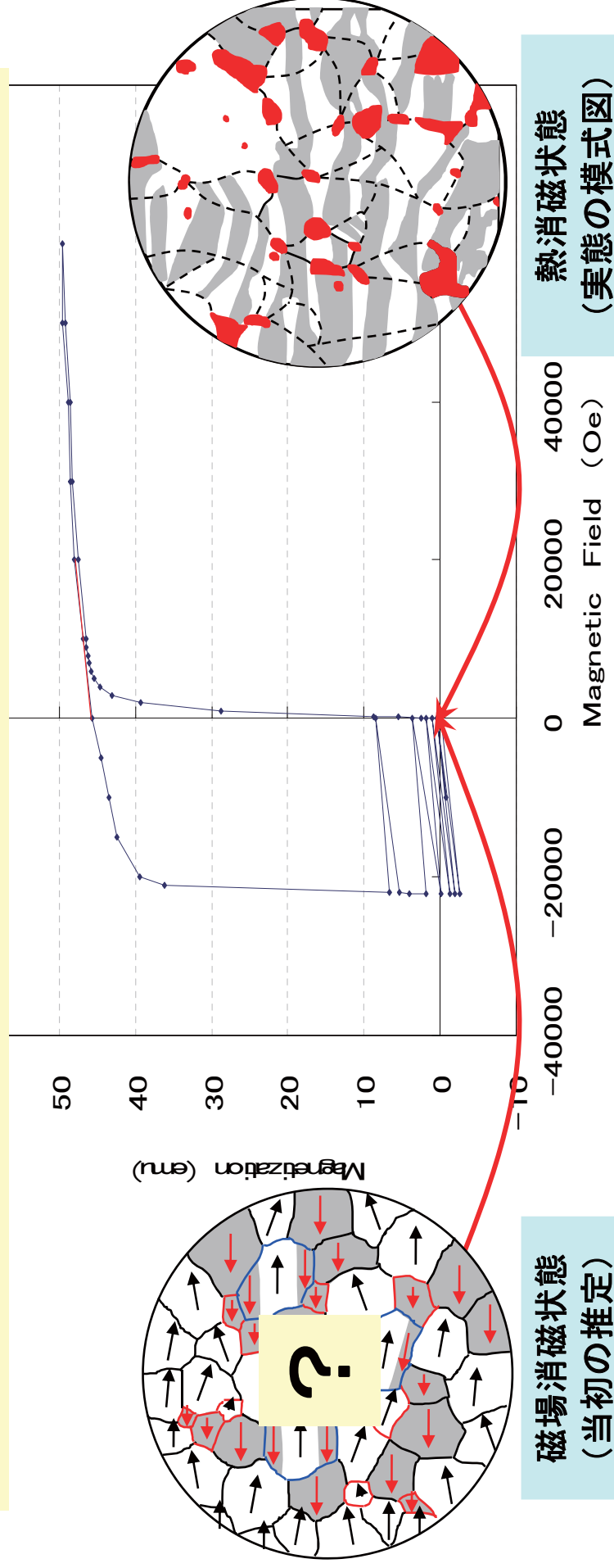
(c) MCD像: (ID1-ID2)/(ID1+ID2) (d) MCD像からトレースした組織形態/磁区構造の模式図



## 磁場消磁操作

＜SQUIDを用いた精密磁場消磁サンプルの作製＞（阪大，掛下研究室）

- (1) サンプル：面内に平行な一方向に磁化容易軸(c軸)が配向
- (2) 磁場消磁要領：飽和磁化後、逆磁場印加。外部磁場がゼロの時の残留磁化がゼロに近づくように、マイナーループを確認しつつ逆磁場を増大。最終的な磁化～5mT (0.5G)



磁場消磁状態  
(当初の推定)

熱消磁状態  
(実態の模式図)

図.SQUIDによる精密磁場消磁操作

## 非点収差補正とPEEM像の形状補正

磁場消磁サプルのPEEM像は結像が困難 → 原因はサンプル表面からの漏れ磁場？  
大きな非点収差補正が必要， 同一視野の光学顕微鏡像と比較してPEEM像の形状を補正

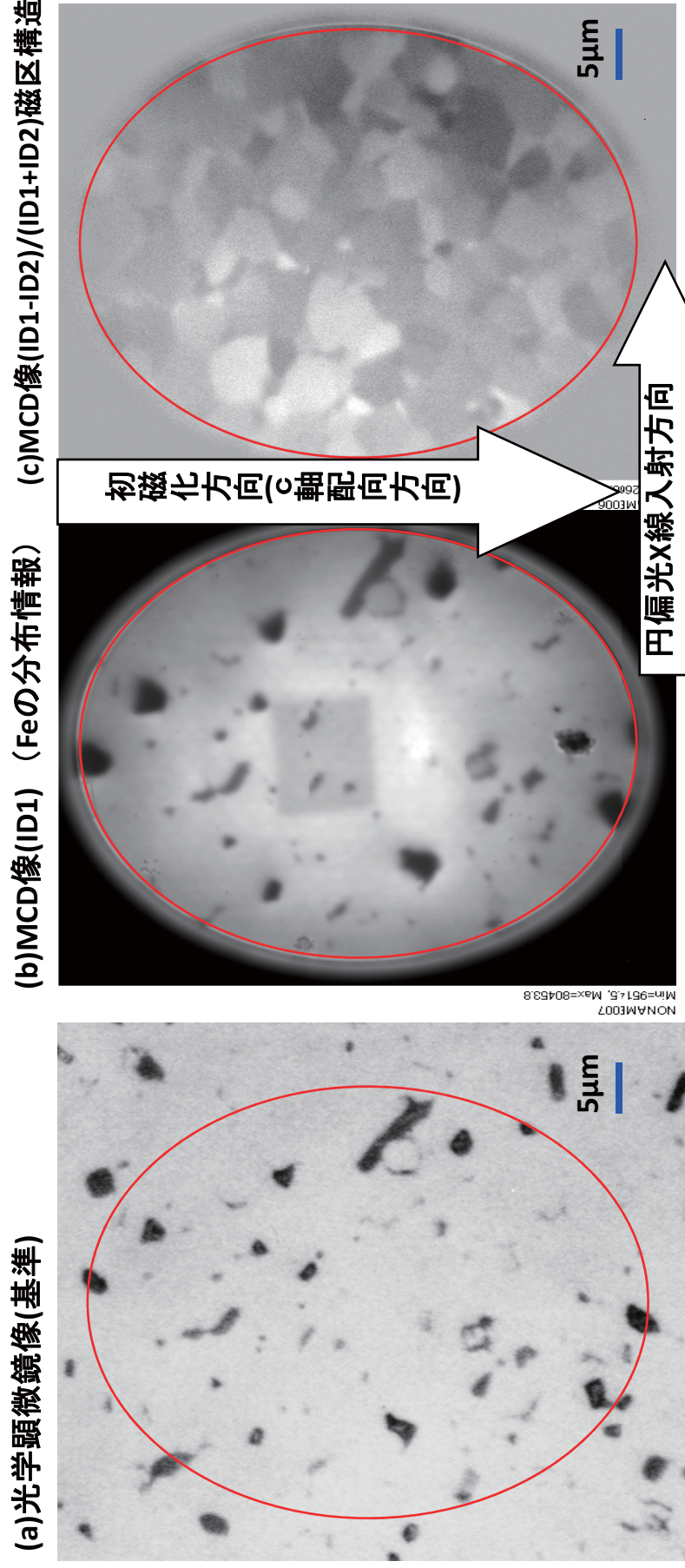


図. PEEM像の形状補正 (磁場消磁状態)

Fe-L3吸収端 (c軸配向方向) ⊥ 放射光入射方向



# 磁場消磁状態の表面磁区構造

Nd-Dy-Fe-B系合金  
磁場消磁状態

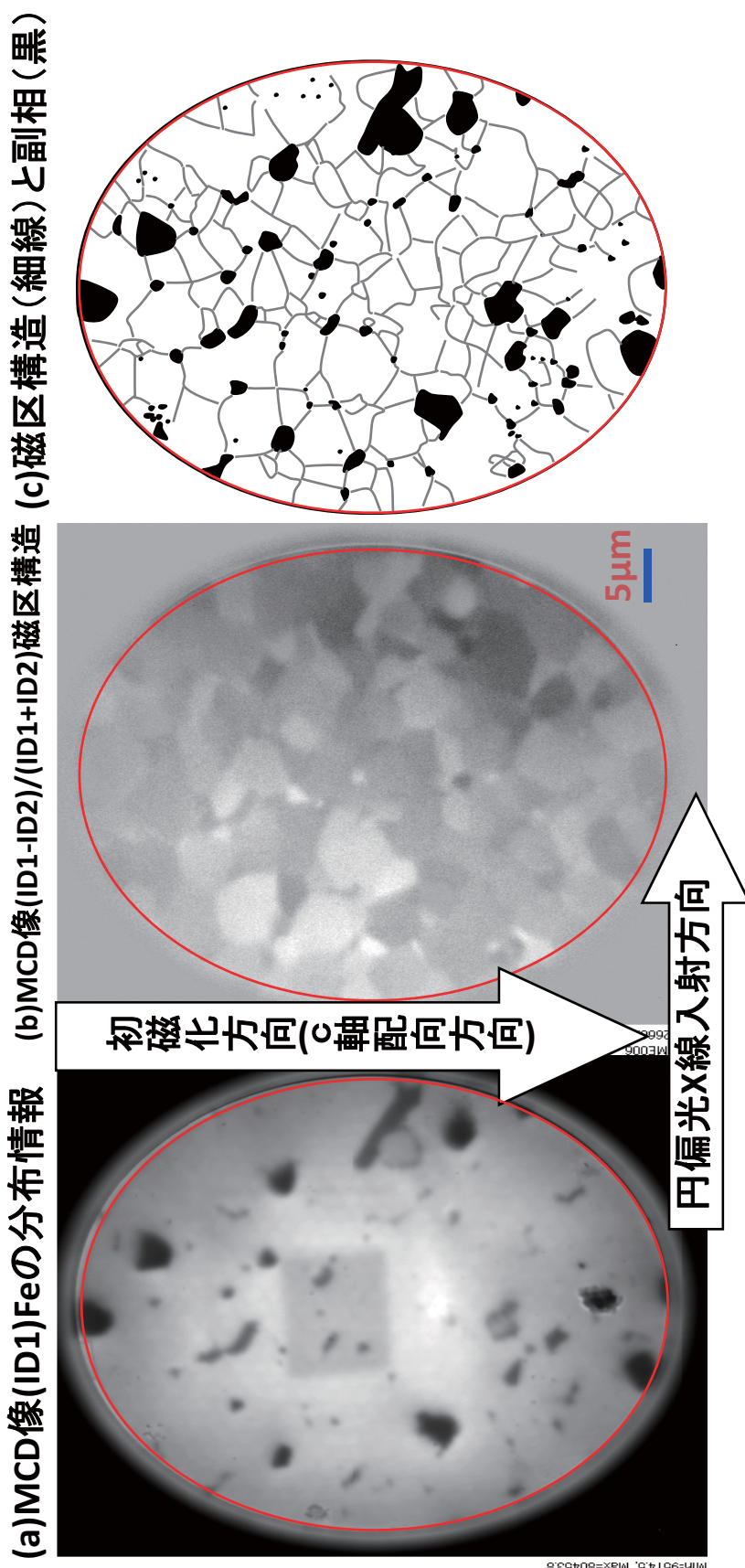


図. 副相およびドメイン境界の識別 Sample: 磁場消磁状態)

Fe-L3吸収端 (c軸配向方向) ⊥ 放射光入射方向)

# 磁場消磁状態の磁区構造における反転磁区の識別

表. 磁区コントラストと磁化方向の対応の識別

入射光のエネルギー	磁化ベクトルの方向	
	初磁化方向	反転方向
Fe-L3吸収端	黒	白
Dy-M5吸収端	白	黒

(a)MCD像(ID1)Feの分布情報 (b)MCD像(ID1-ID2)/(ID1+ID2)磁区構造

060826\_054\_image\_ID1.xml  
Min=-0.128, Max=0.0943

(060826\_054\_image\_ID1+060826\_054\_image\_ID2)/(060826\_054\_image\_ID1+060826\_054\_image\_ID2)  
Min=-0.00572155, Max=0.0947626

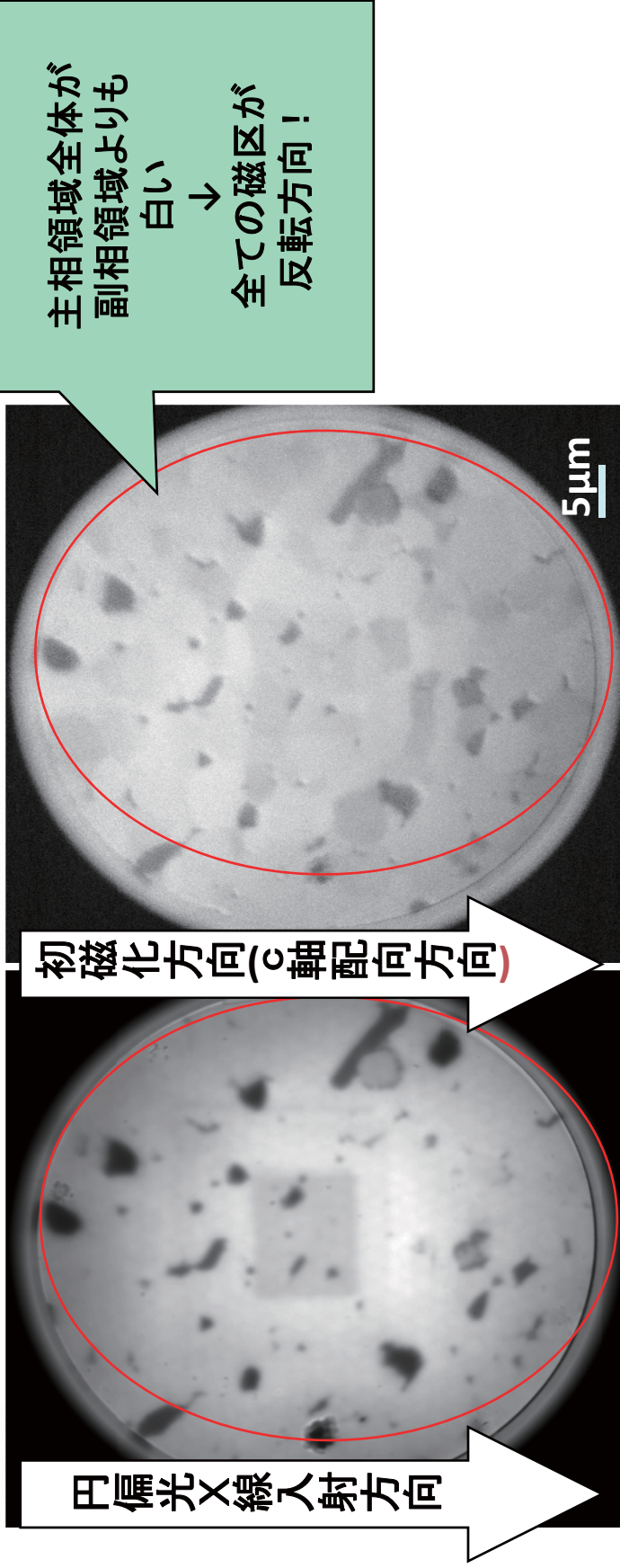
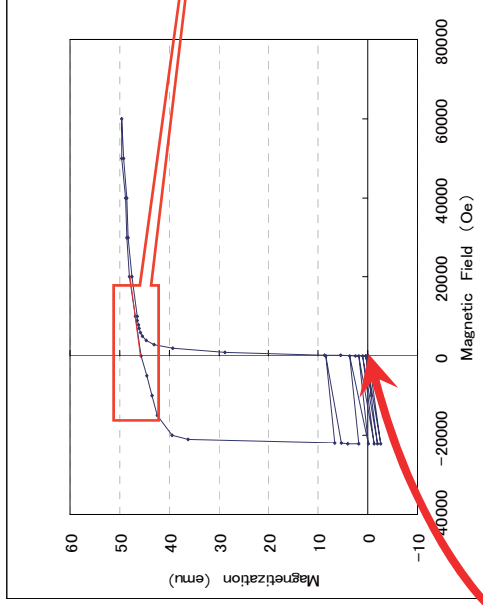


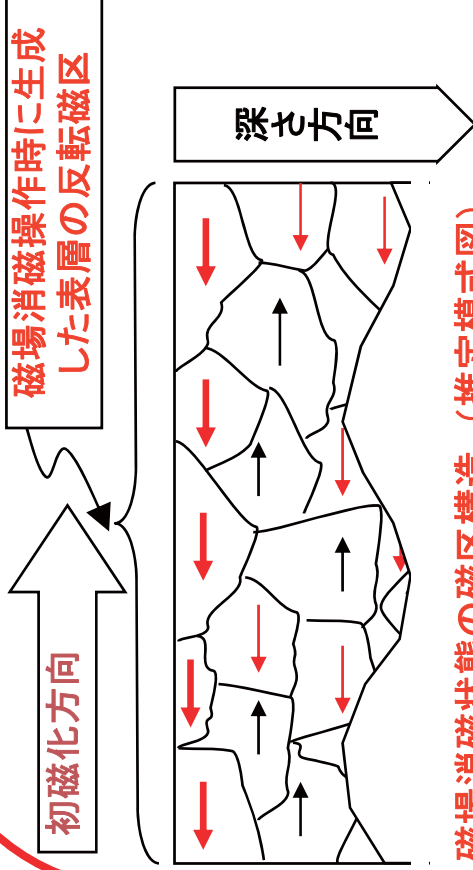
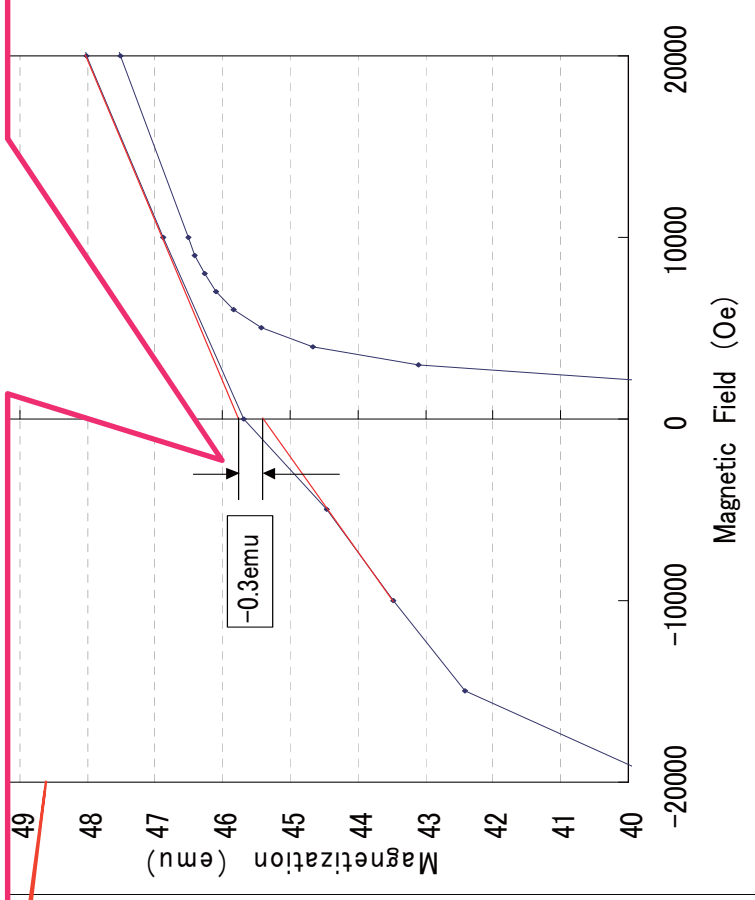
図. Sample: 磁場消磁まま Fe-L3吸収端(c軸配向方向//放射光入射方向)

# 最表層の一斉磁化反転はなぜ起きるのか？

原因：最表層の結晶粒は保磁力が小さい → 逆磁場を印加したときに優先的に磁化反転



不連続な磁化低下量  $\Delta M$ : 0.3-1.0emu (残留磁化の0.5-2%程度)  
 保磁力低下する表層厚み  $\varepsilon$  (試算)  $\varepsilon$  = 約2~8  $\mu\text{m}$  (片側)  
 (結晶粒径約5  $\mu\text{m}$ の半層~2層分程度に相当)



磁場消磁状態の磁区構造 (推定模式図)

## 逆磁場印加時の磁化の落ち込み現象



# 磁石の最表層部分における保磁力低下現象（文献情報）

ネオジウム磁石の円柱半径Rの減少とともに、  
表層εの割合が増加し、減磁量ΔMが増大

D. Givord, et. al.; JAP. 60(9),1 (1986) 3263

残留磁化Ms

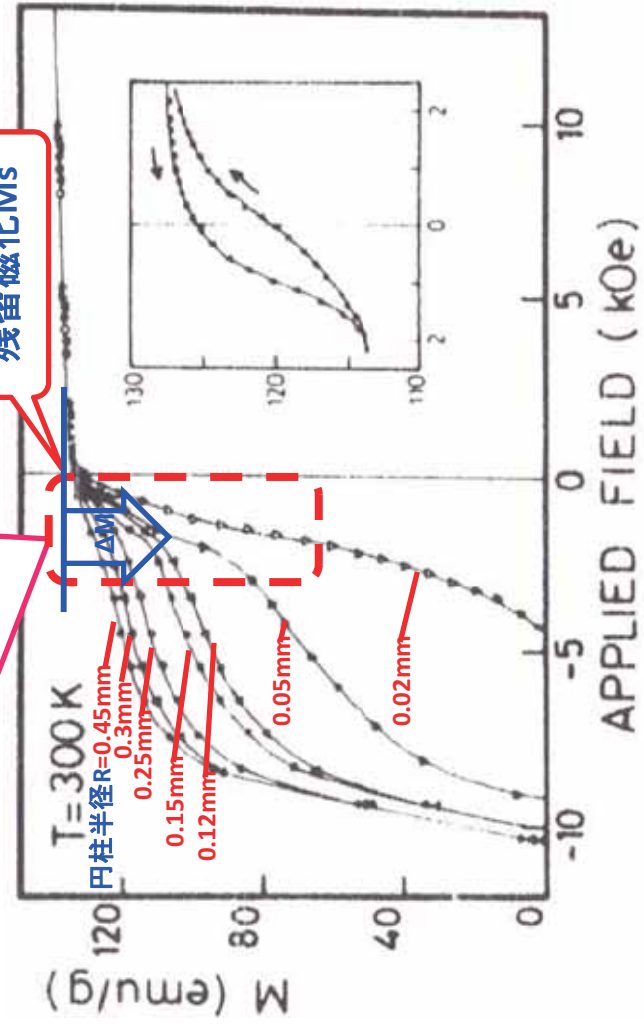
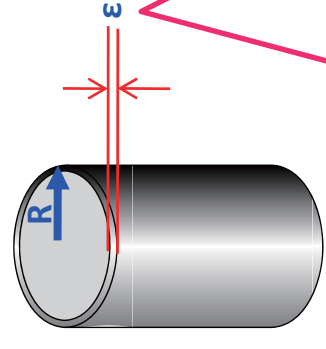


FIG. 1. Recoil curve of NdFeB needle shape magnets at 300 K. ● Sample 1: R = 0.45 mm, ▲ Sample 2: R = 0.30 mm, ○ Sample 3: R = 0.25 mm, ■ Sample 4: R = 0.15 mm, △ Sample 5: R = 0.12 mm, ▼ Sample 6: R = 0.05 mm, ▽ Sample 7: R = 0.02 mm. Inset: minor cycle obtained with sample 5 (all recoil curves were obtained after saturation in the 60-kOe field).



保磁力が低下する表層の厚みε  
 $\Delta M / (2Ms) = 2\epsilon / R \rightarrow \epsilon \approx 10\mu\text{m}$

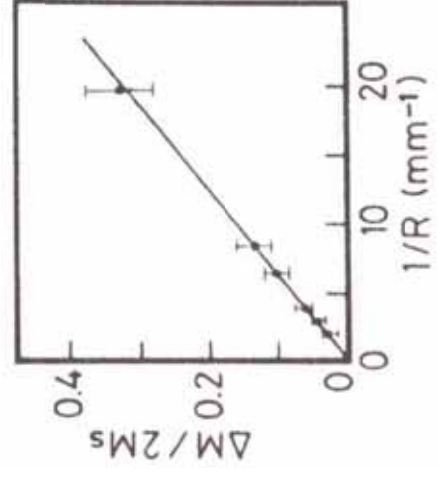
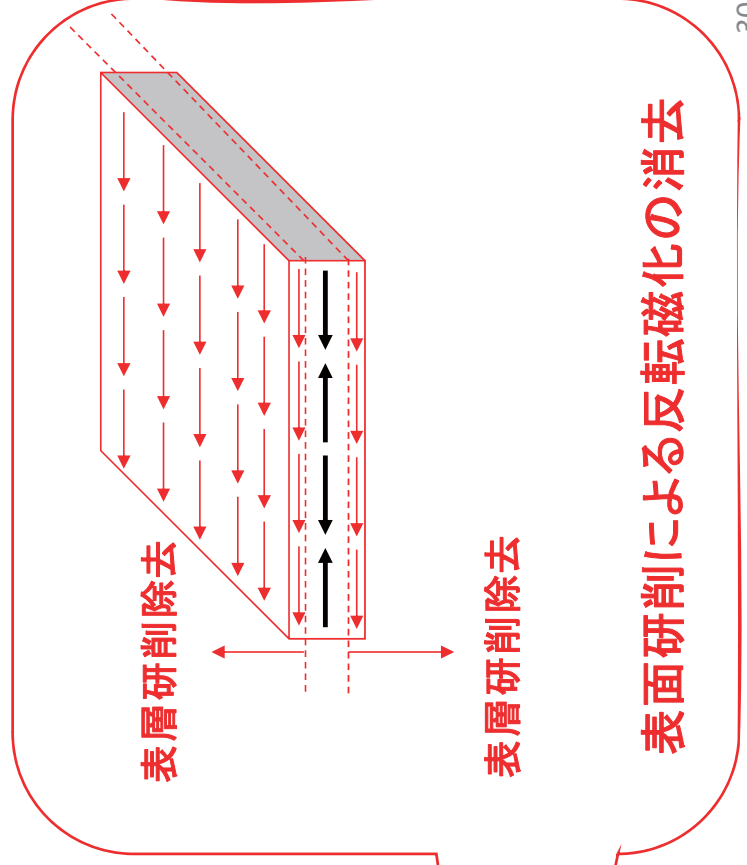
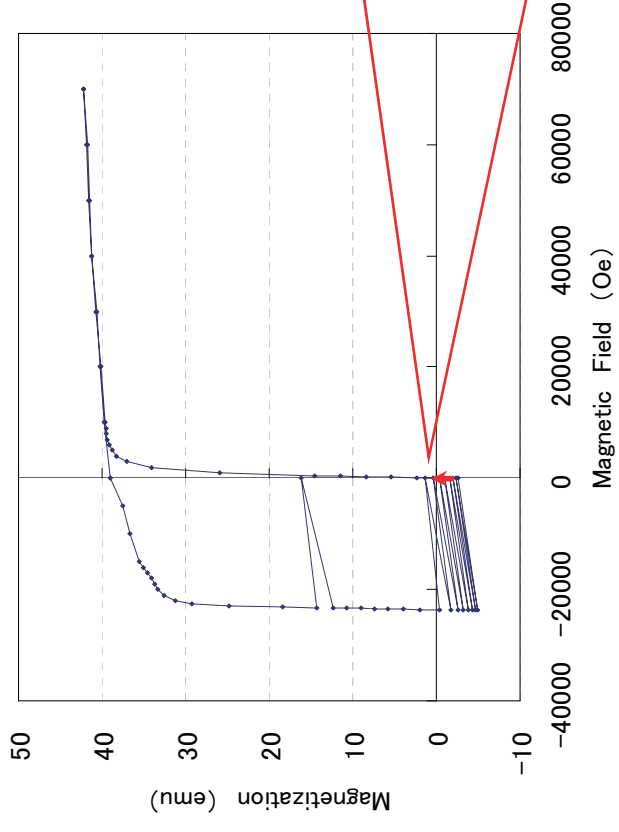
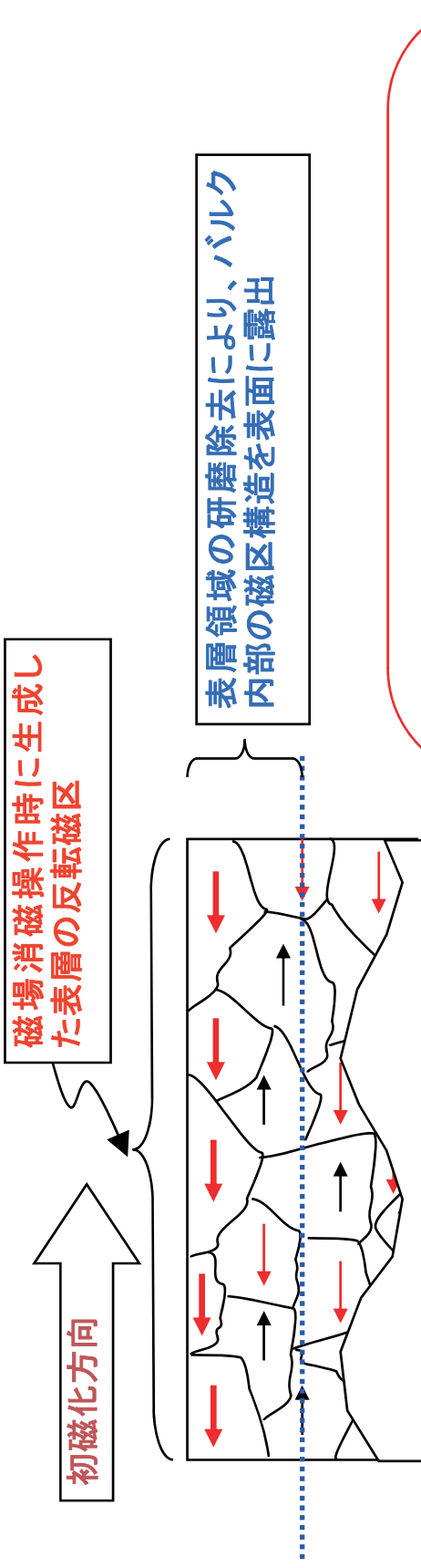


FIG. 2. Variation of  $\Delta M / 2M_s$  as a function of the reciprocal radius of each sample.

# バルク内部の磁区構造を観察するために



# 表層研削後の磁区構造 (BL25SU)

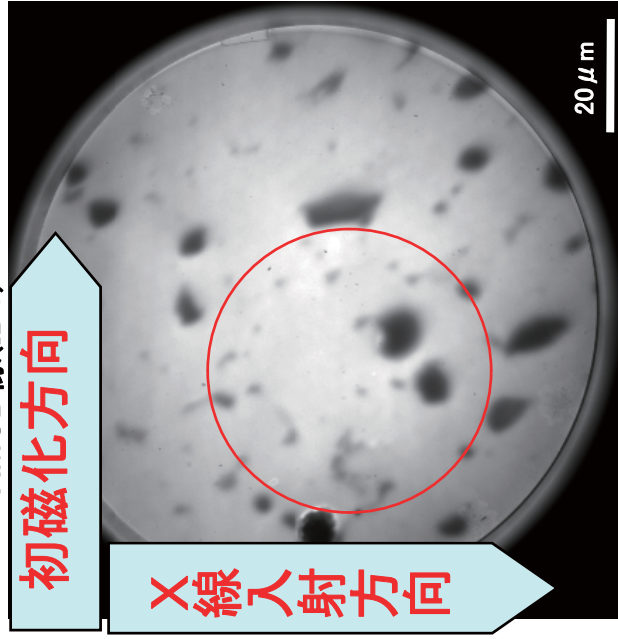
Nd-Dy-Fe-B系合金  
磁場消磁状態

入射光 : Fe-L<sub>3</sub> 吸収端

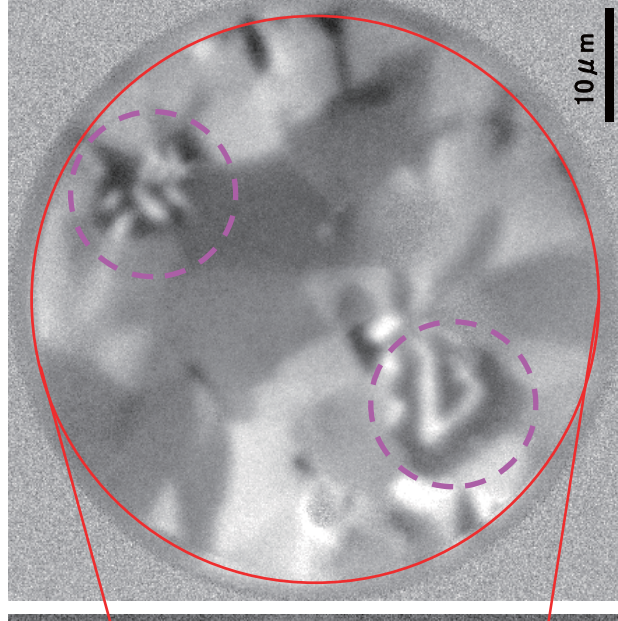
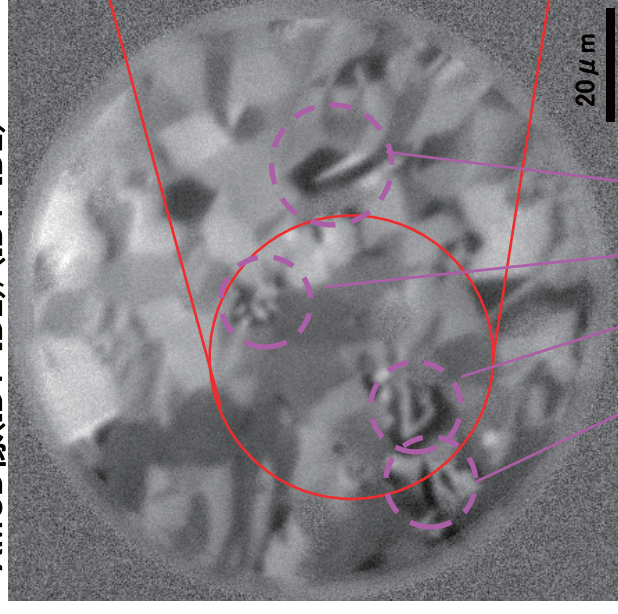
XMCD像(ID1)

初磁化方向

X線入射方向



XMCD像(ID1-ID2)/(ID1+ID2)



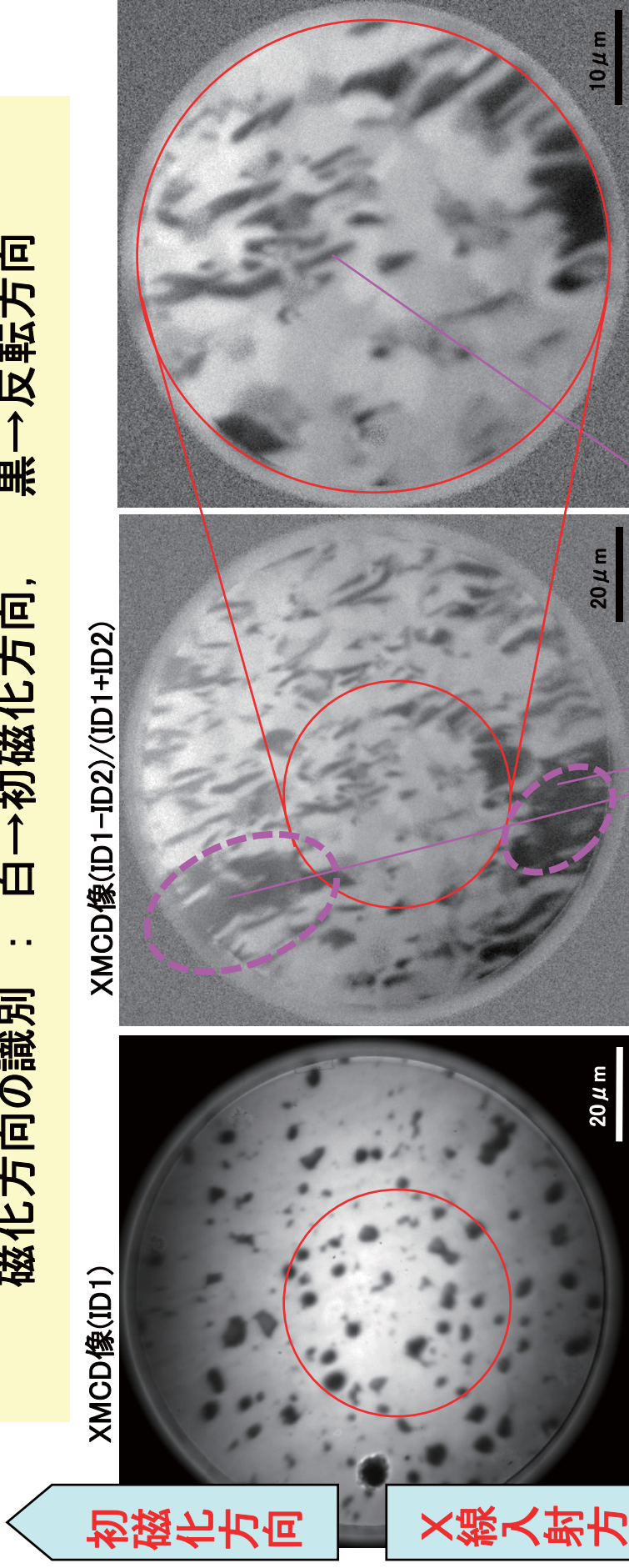
单磁区構造 + 多磁区構造 (混在状态)



# 表層研削後の磁区構造 (BL25SU)

入射光 : Fe-L<sub>3</sub>吸収端

磁化方向の識別 : 白→初磁化方向, 黒→反転方向



初磁化方向

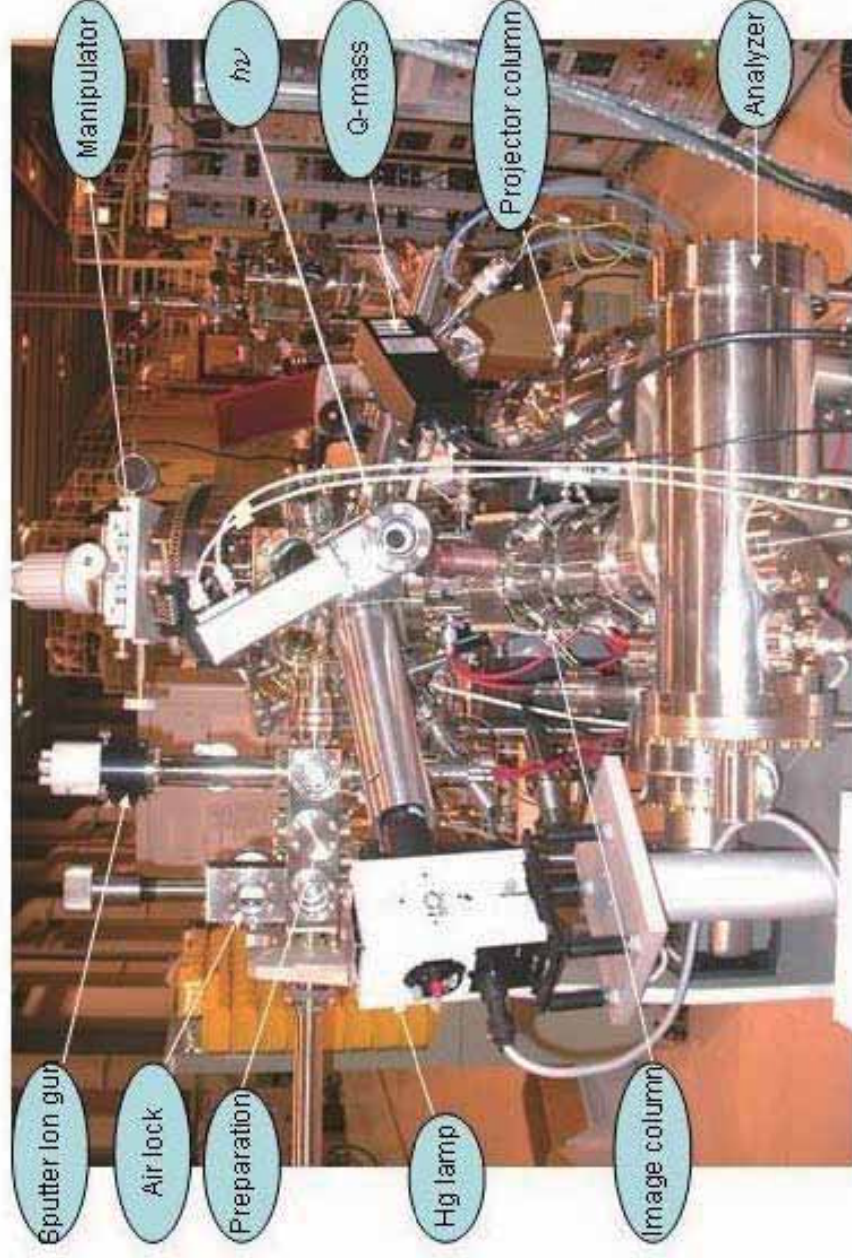
X線入射方向

反転磁区(黒)の分布形態特徴 : “塊状” , “針状”

結晶粒径よりも大きな領域で磁化反転  
保磁力の小さい領域がマクロに分布

逆磁区が発生・成長？  
OR 表面露出により着磁が解ける？

## 【BL17SU】分光型光電子・低エネルギー電子顕微鏡 (Elmitec SPELEEM)



### ＜特長＞

集光性が高く高輝度

→ 高分解能なPEEM像

空間分解能：約30nm

視野径：2～20 $\mu$ m



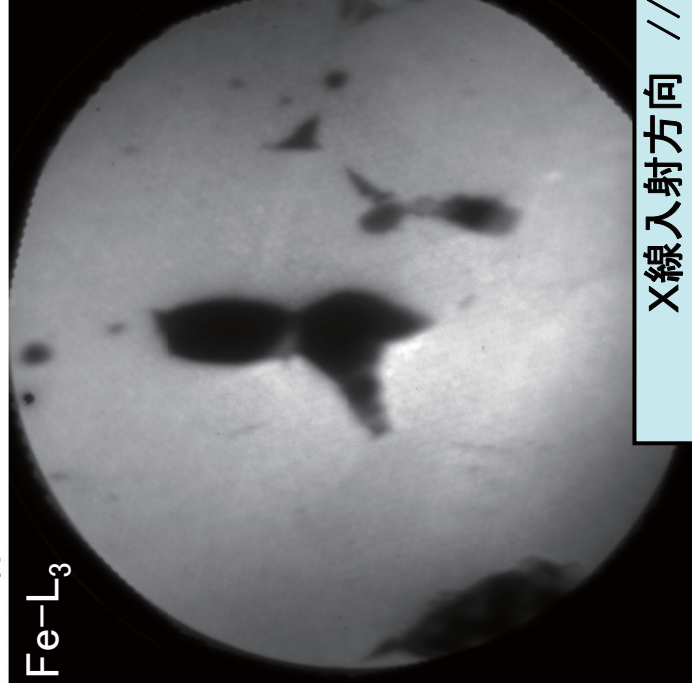
# 表層研削後の磁区構造 (BL17SU)

Nd-Dy-Fe-B系合金  
磁場消磁状態

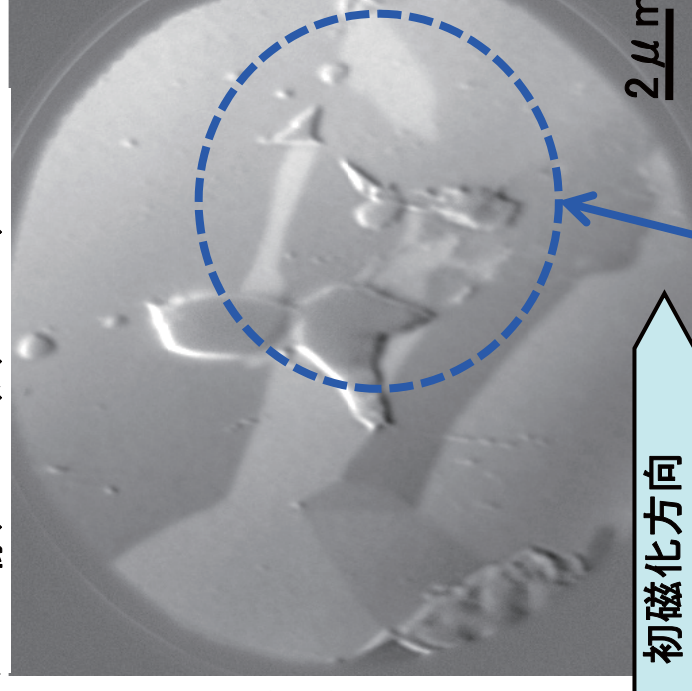
入射光 : Fe-L<sub>3</sub> 吸収端

磁化方向の識別 : 黒→初磁化方向, 白→反転方向

XMCD像(ID1)



XMCD像(ID1-ID2)/(ID1+ID2)



副相が微細に分布している領域: 微細な多磁区構造

副相領域を起点に逆磁区が発生・成長? OR 表面露出により着磁が解ける?

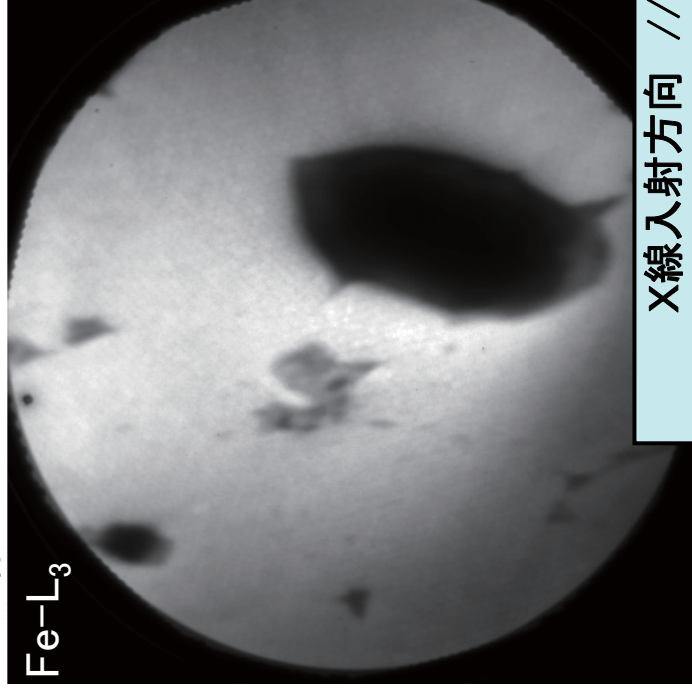
# 表層研削後の磁区構造 (BL17SU)

Nd-Dy-Fe-B系合金  
磁場消磁状態

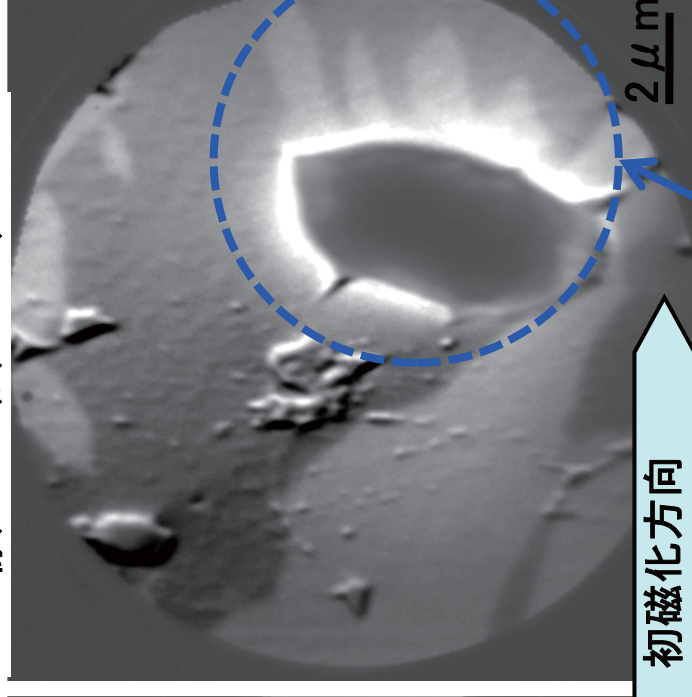
入射光 : Fe-L<sub>3</sub> 吸収端

磁化方向の識別 : 黒→初磁化方向, 白→反転方向

XMCD像(ID1)



XMCD像(ID1-ID2)/(ID1+ID2)



X線入射方向 // 初磁化方向

反転磁区(白)の形態特徴 : 副相領域を起点に逆磁区が成長?

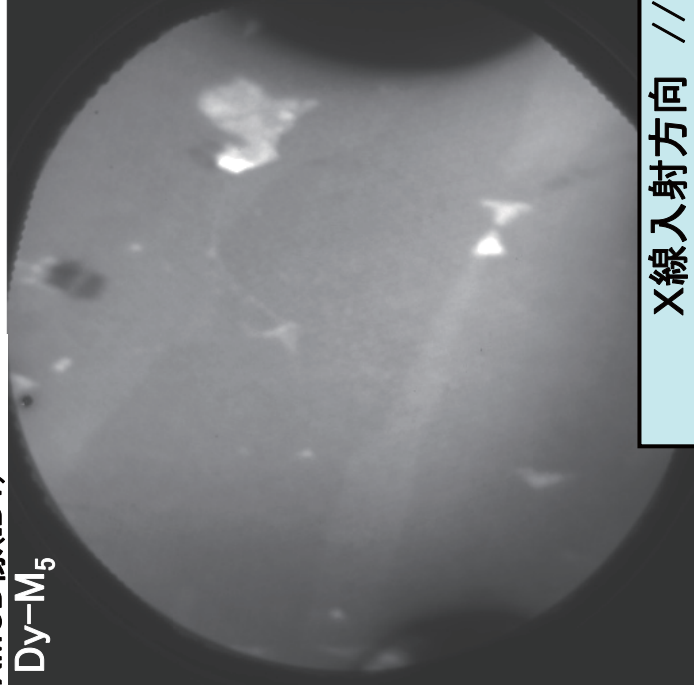
# 表層研削後の磁区構造 (BL17SU)

Nd-Dy-Fe-B系合金  
磁場消磁状態

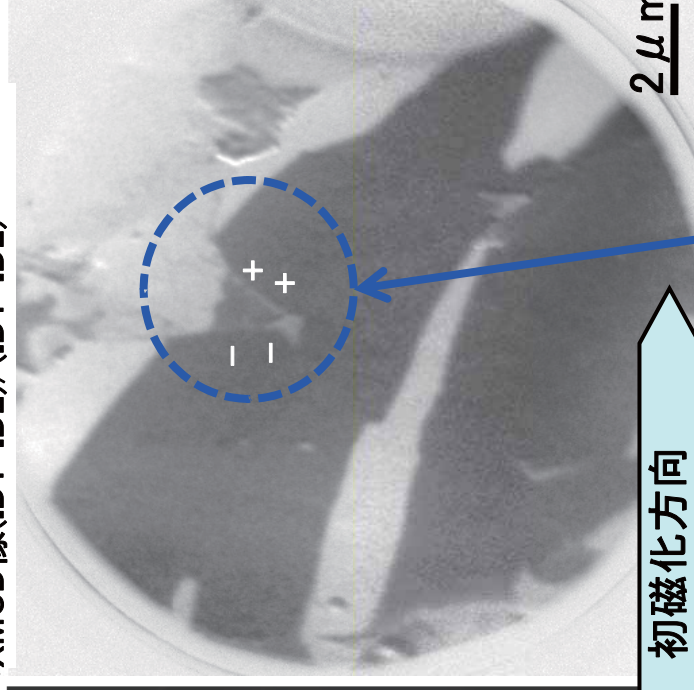
入射光 : Dy-M<sub>5</sub>吸収端

磁化方向の識別 : 白→初磁化方向, 黒→反転方向

XMCD像(ID1)



XMCD像(ID1-ID2)/(ID1+ID2)



【逆磁区発生の起点と伝播(推定)】

- ・鋭角の粒界で磁極が現れると反磁場の影響により、局所的に保磁力が小さい領域となり、逆磁区が発生しやすくなる。→ 周辺に伝播した可能性

## まとめ

ネオジム磁石の磁化反転に関する材料組織的知見を得ることを目的として、XMCD-PEEM法による磁区観察方法を構築

### (1)熱消磁状態における磁区構造の特徴

多磁区構造が主体であり、c軸配向方向に沿って広範囲にわたって結晶粒間を貫通した磁区構造。(粒界を超えた磁氣的相互作用)

### (2)外部磁場に対する磁区構造変化（直流磁場消磁状態）

【磁石表面特有の磁区構造】 初磁化とは逆の磁化ベクトルを持つ反転磁区構造で占有される。  
(表層部分における磁化の一斉反転現象を視覚的に確認)

### 【表層直下の磁区構造】

- 特徴1：初磁化状態を維持する領域と、磁化反転した領域が結晶粒よりも大きなサイズで分布  
(焼結組織中に、保磁力のマクロな分布)
- 特徴2：副相を起点とした微細な逆磁区の存在を確認  
(逆磁区の核発生・成長の形跡 or 表面露出による多磁区化)
- 特徴3：鋭角粒界からの逆磁区発生の伝播（推定）

保磁力を高めるための積極的な組織制御因子を考え、実証するための手段として、  
XMCD-PEEMが有効活用可能