硬X線磁気顕微鏡による
ネオジム磁石の元素識別・顕微観察

日立製作所　中央研究所

上田　和浩

Copyright © 2012 Central Research Laboratory, Hitachi, Ltd.

背　景

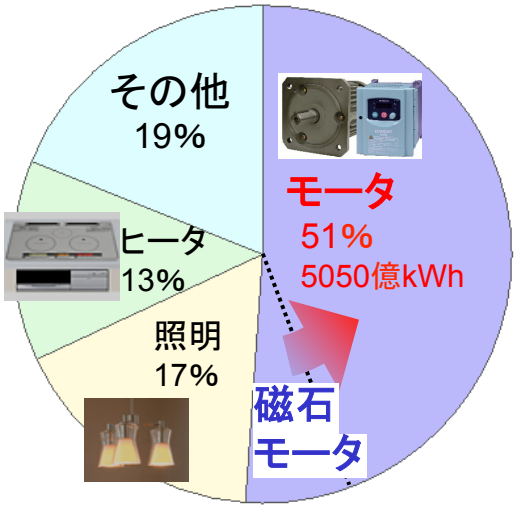


図1　国内電力消費量比率（03年度）

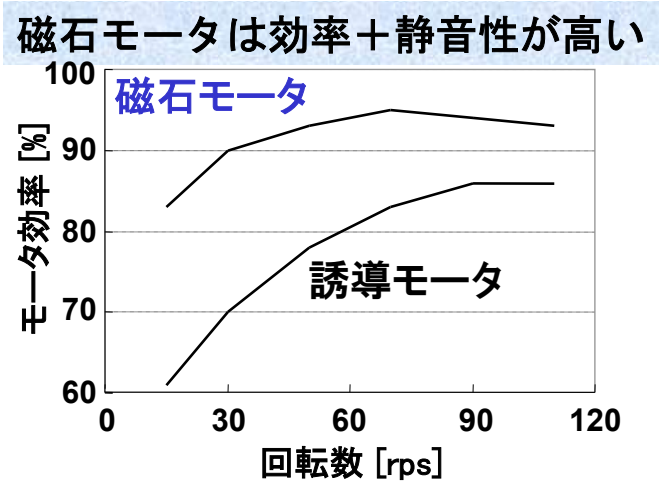


図2　モータの効率

- モータは、国内総電力の半分を消費
- モータ性能の向上＝消費電力削減、CO_2排出量低減

Copyright © 2012 Central Research Laboratory, Hitachi, Ltd.

Nd-Fe-B磁石の利用分野

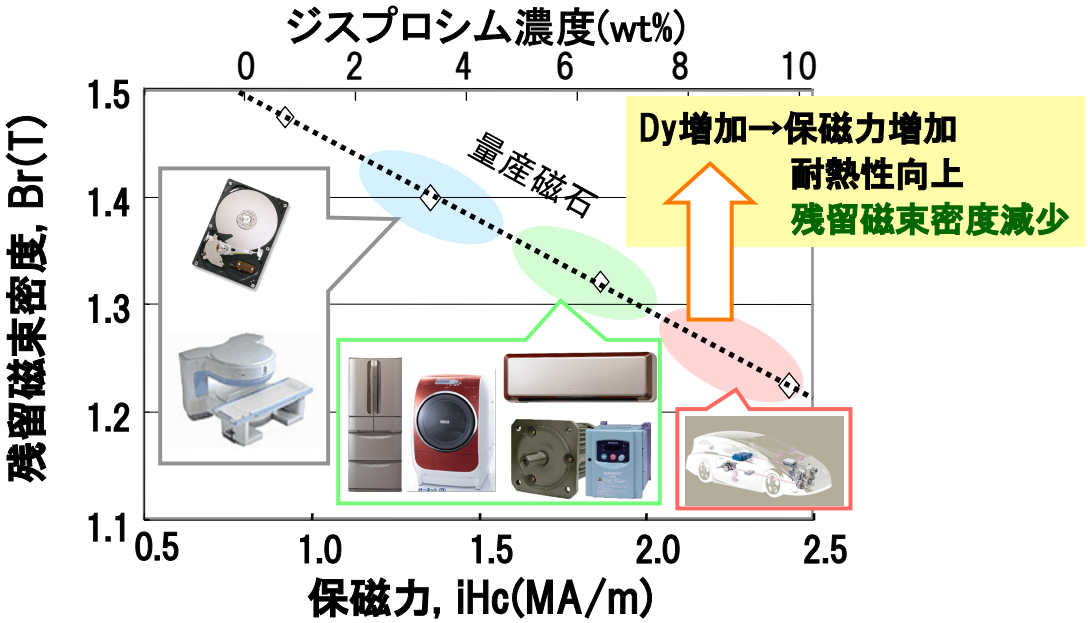


図3　ネオジム磁石の残留磁束密度と保磁力

Copyright © 2012 Central Research Laboratory, Hitachi, Ltd.

永久磁石材料の開発

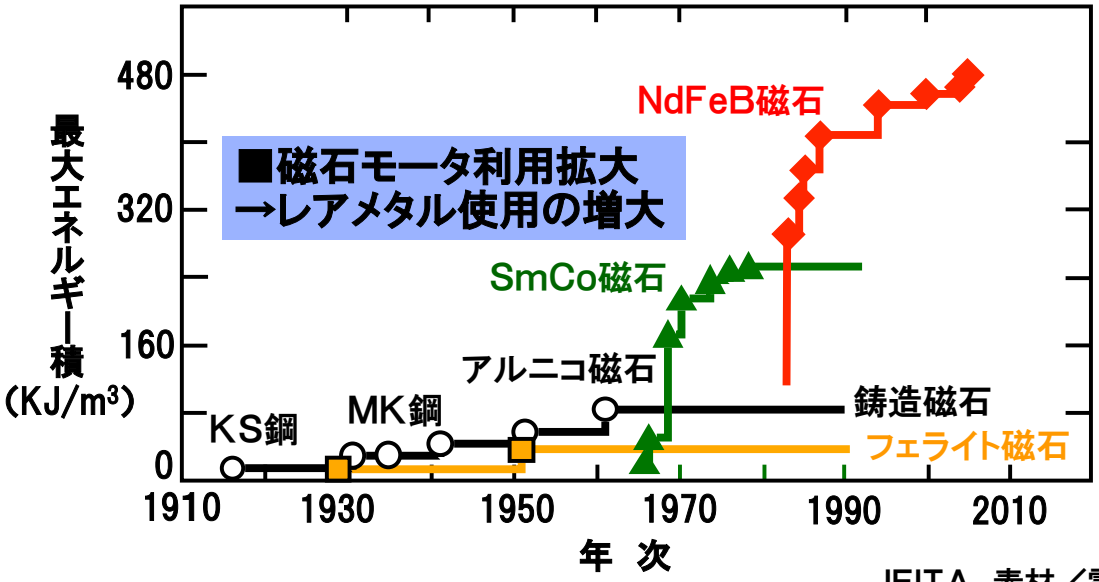


図4　永久磁石材料の変遷

JEITA　素材／電子材料
Topics 第39回より

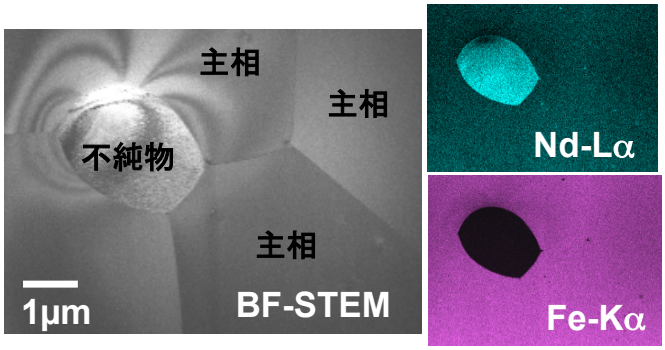
希土類元素設計指針として，元素選択磁気測定を活用

Copyright © 2012 Central Research Laboratory, Hitachi, Ltd.

磁気顕微鏡による磁石研究の意義

- ネオジム磁石は焼結磁石→微結晶（主相と不純物）の集合
- 焼結磁石中，主相と不純物（酸化物）相の界面が保磁力に影響
- 添加Dyを界面に凝縮させることが有効→Dyの削減

左図；STEMによるネオジム磁石観察例
3重点析出物がEDX観測により，Ndリッチ相であることが分る
（結晶粒の大きさ～10μm以下程度）

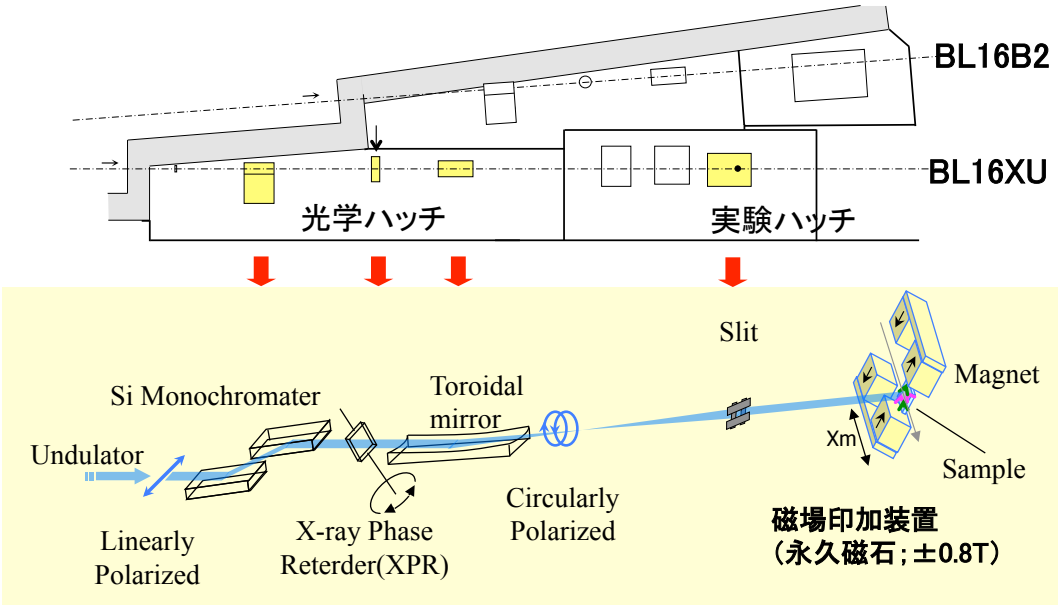


X線磁気2色性顕微鏡　（TEM, MFM，PEEM等と比較して）
利点　元素選択測定・強磁場中測定(p-in p-out)
欠点　分解能・放射光光源

研究の目的；ミクロン～サブミクロン程度での磁化と元素分布の相関

Copyright © 2012 Central Research Laboratory, Hitachi, Ltd.

ビームラインとHXMCD実験装置

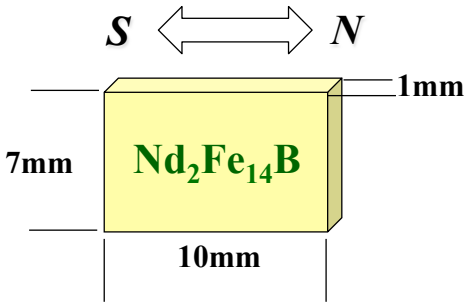


Copyright © 2012 Central Research Laboratory, Hitachi, Ltd.

測定試料

➢ 試料構成

- $Nd_2Fe_{14}B$焼結：残留磁化～ 1.37 T



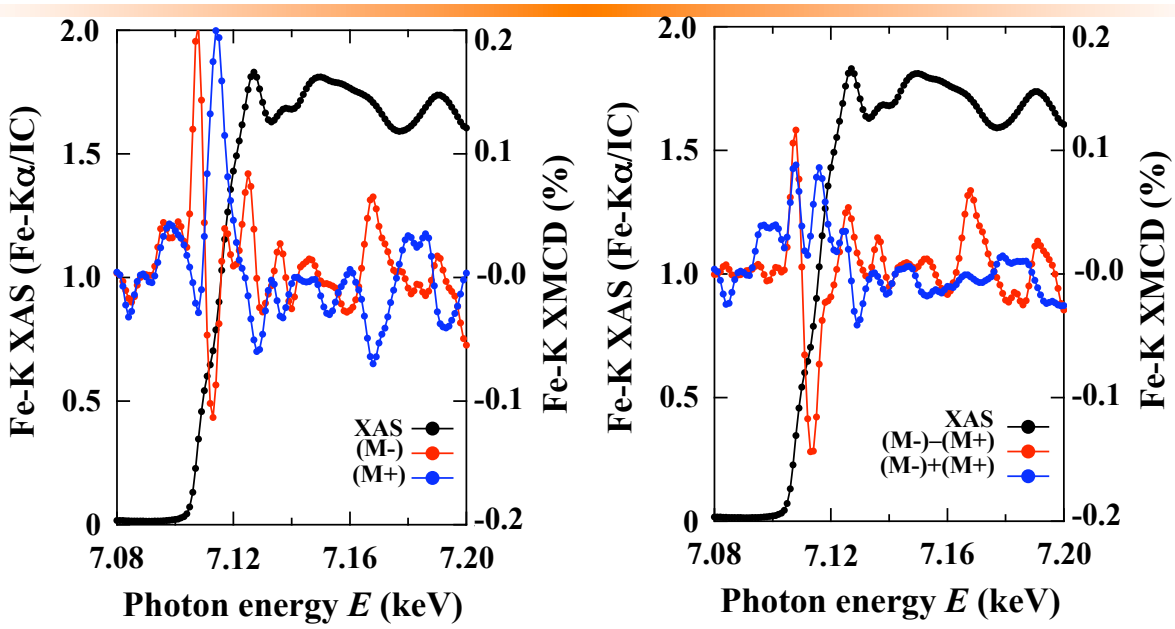
➢ 減磁条件

VSM(Vibtating Sample Magnetmeter) 装置

- 残留磁化： ～ 1.0 T
- 残留磁化： ～0.025 T

Copyright © 2012 Central Research Laboratory, Hitachi, Ltd.

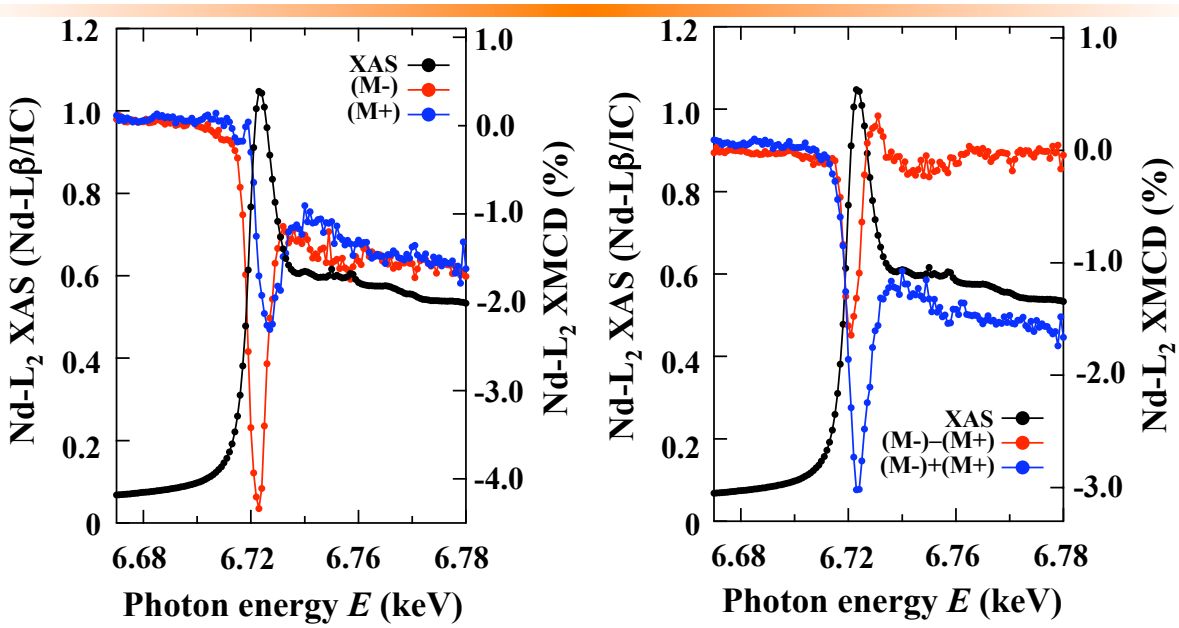
鉄のFe-K吸収端 XMCD



XMCDの信号量が少ないため，バックグランドに構造がみられる。7.18keV付近では，MCD信号は磁化の方向に合わせて，プラス，マイナスに変化する。

Copyright © 2012 Central Research Laboratory, Hitachi, Ltd.

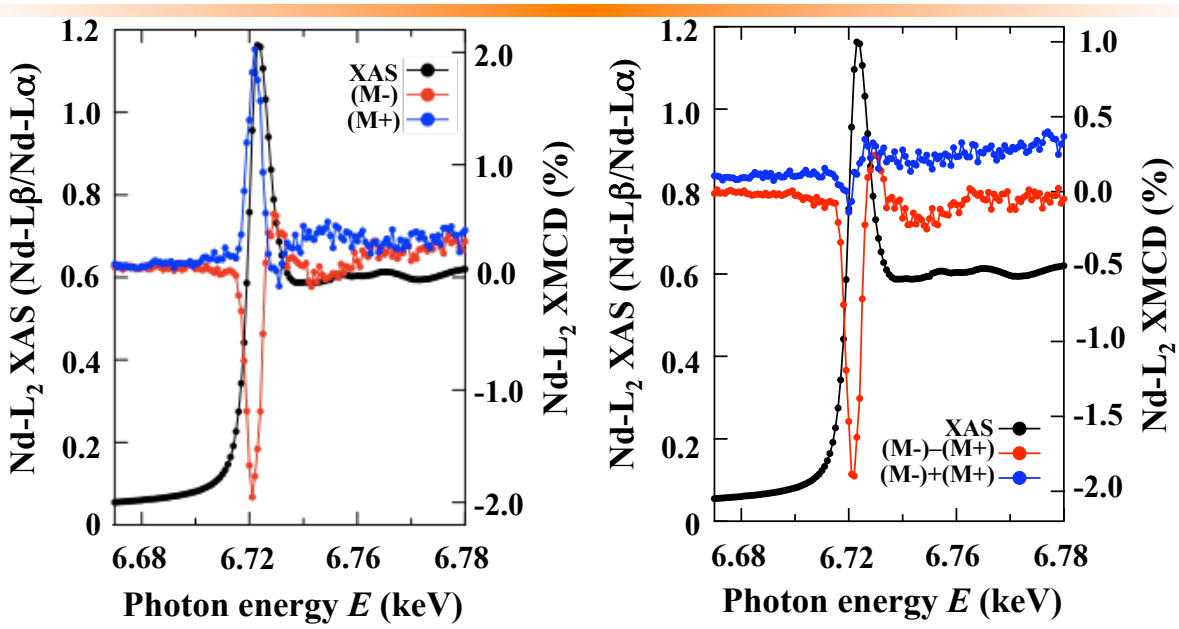
$Nd_2Fe_{14}B$磁石のNd-L_2XMCD



ICの電流値をIoとすると，入射X線の侵入深さ変化の影響と考えられるバックグランドの影響で，(M-), (M+)とも信号はマイナスになる

Copyright © 2012 Central Research Laboratory, Hitachi, Ltd.

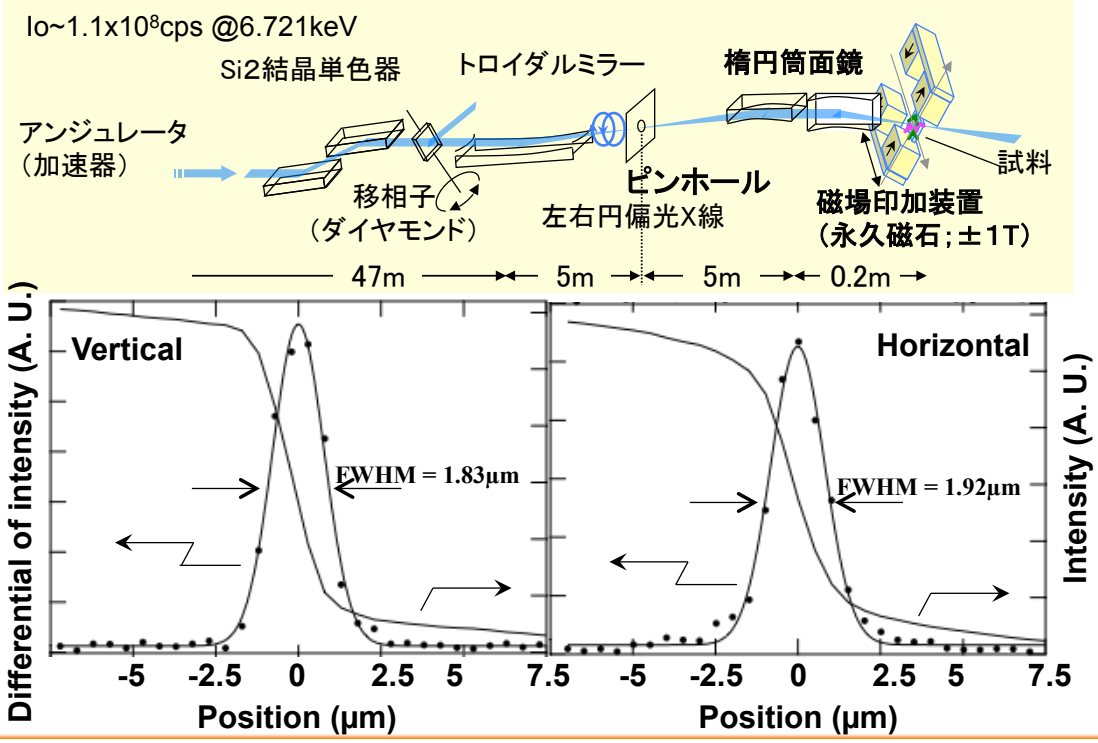
$Nd_2Fe_{14}B$磁石のNd-L_2XMCD



Nd-LαをIoとすることで，バックグランドは平坦になり，MCD信号は磁化の方向に合わせて，プラス，マイナスに変化する

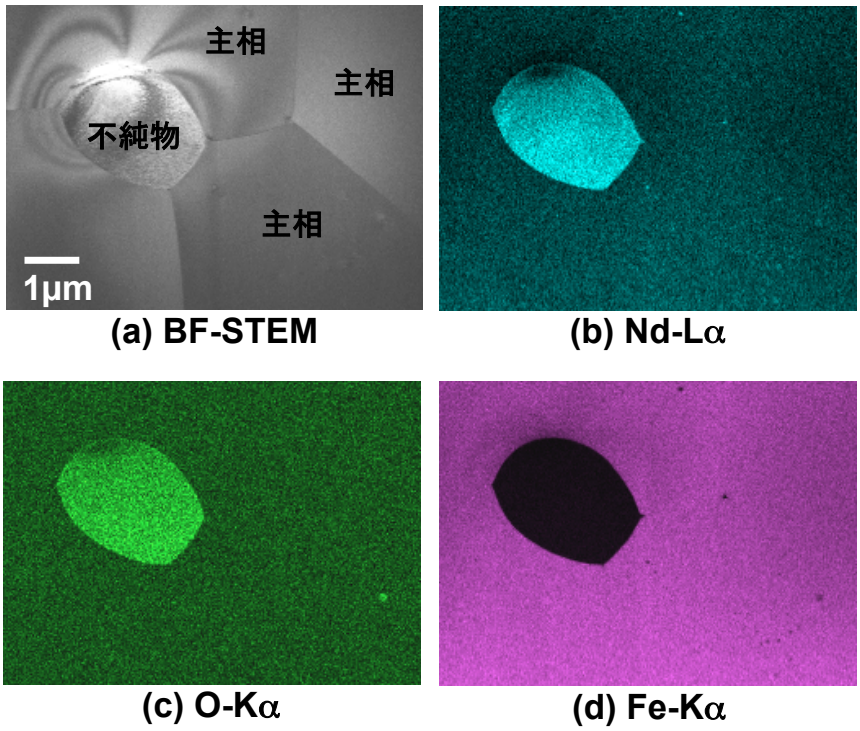
Copyright © 2012 Central Research Laboratory, Hitachi, Ltd.

硬X線磁気顕微鏡(1)



Copyright © 2012 Central Research Laboratory, Hitachi, Ltd.

Nd-Fe-B磁石中の析出物

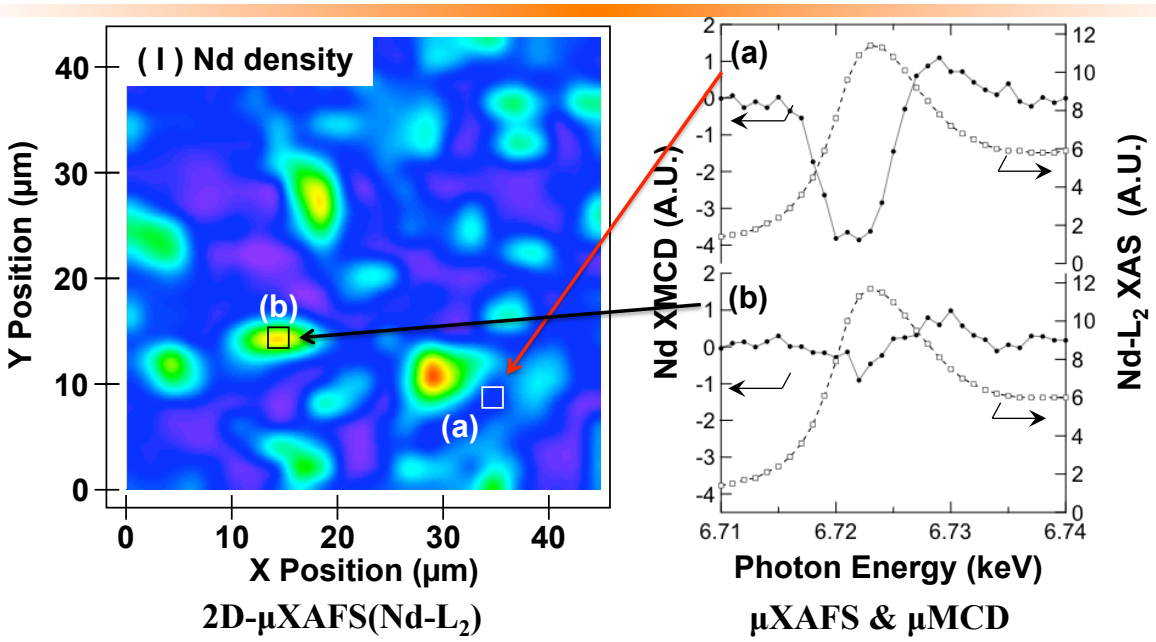


(a) BF-STEM　(b) Nd-Lα

(c) O-Kα　(d) Fe-Kα

Copyright © 2012 Central Research Laboratory, Hitachi, Ltd.

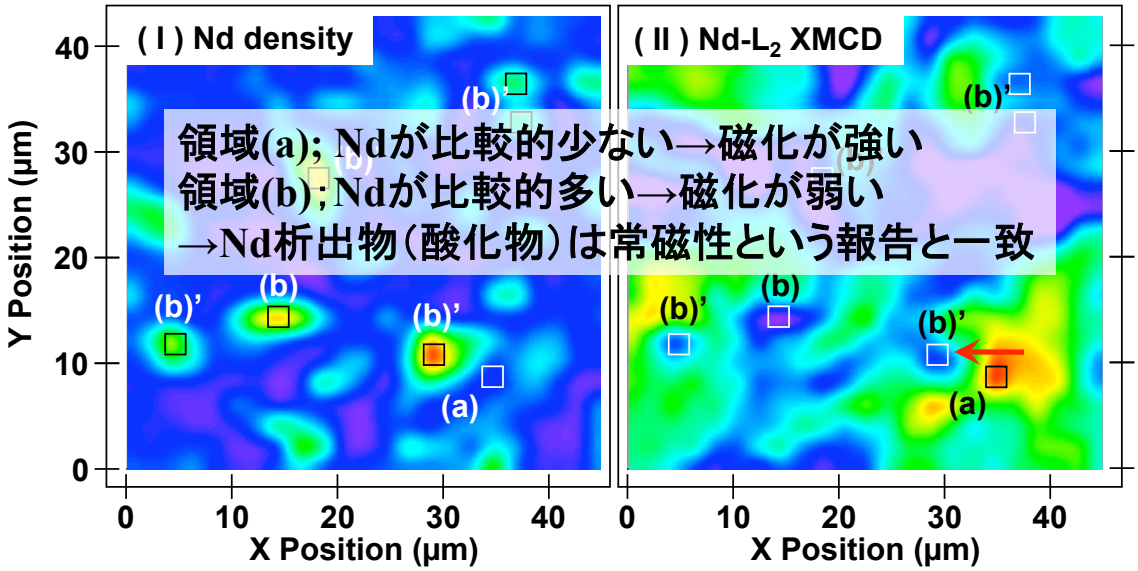
硬X線磁気顕微鏡によるμXMCD測定



領域(a)は強磁性，領域(b)は常磁性のNd析出物.
硬X線磁気顕微鏡によるμXAFS及びμXMCD測定に成功

Copyright © 2012 Central Research Laboratory, Hitachi, Ltd.

Nd濃度とNd-L_2 XMCD強度分布



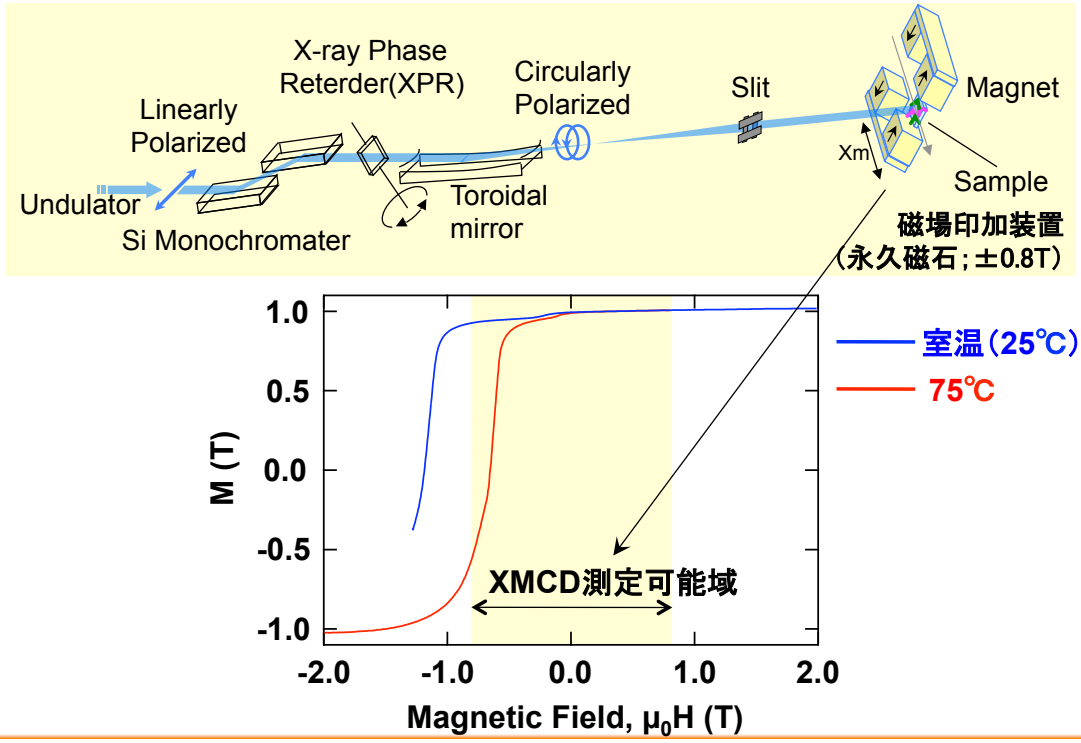
領域(a); Ndが比較的少ない→磁化が強い
領域(b); Ndが比較的多い→磁化が弱い
→Nd析出物（酸化物）は常磁性という報告と一致

Nd濃度(XAFS)とNd原子の磁化（MCD）の相関可視化に成功

課題: 1.高分解能化(現状:2μm)　2. 測定時間短縮(現状:22x23点:31時間)

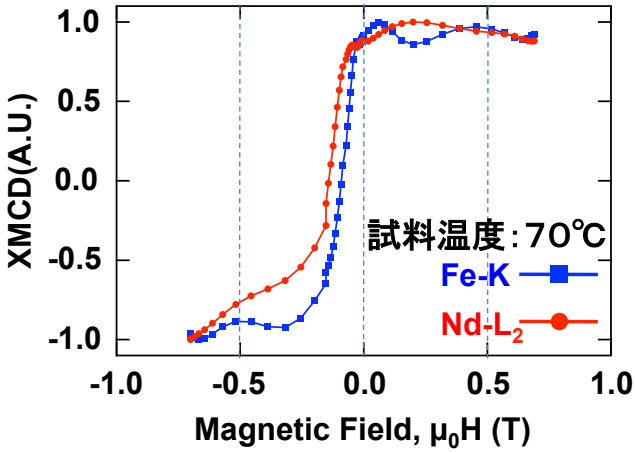
Copyright © 2012 Central Research Laboratory, Hitachi, Ltd.

Nd-Fe-B磁石の磁気ヒステリシス



Copyright © 2012 Central Research Laboratory, Hitachi, Ltd.

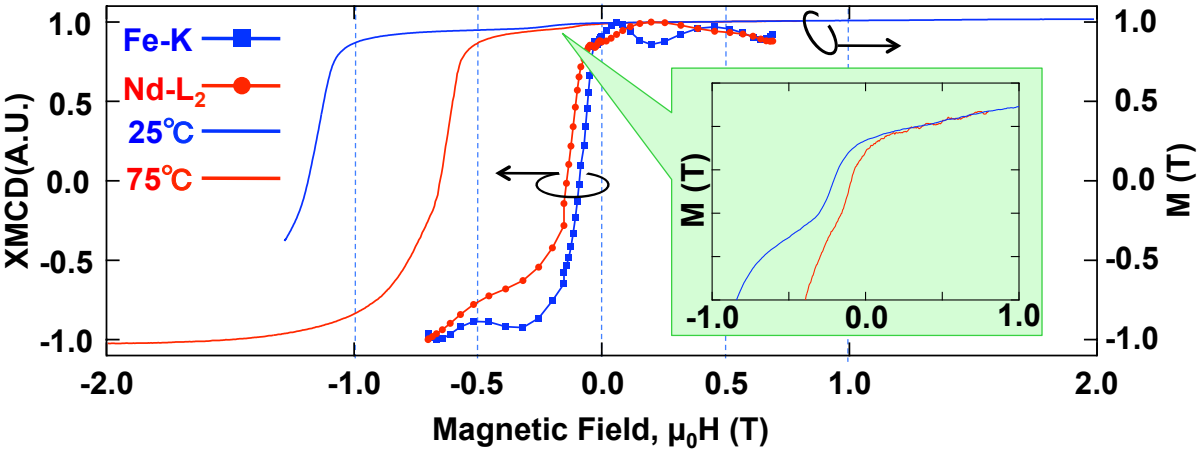
元素選択磁気ヒステリシス(ESMH)測定



- Nd-L2吸収端，Fe-K吸収端，それぞれのXMCD強度から，Nd-Fe-B磁石の元素別減磁曲線が測定できた。
- NdとFeで減磁曲線に違いが見られたが，これはFeとNdで異なる試料を測定したためである。

Copyright © 2012 Central Research Laboratory, Hitachi, Ltd.

元素選択磁気ヒステリシス(ESMH)測定



- XMCDを測定した試料温度は70℃であるが，減磁曲線は75℃で測定したVSMの減磁曲線より小さな外部磁場で回転した。
- 磁石表面の保磁力の小さい領域がXMCDで計測されている。

課題：磁石のバルク情報を得るには，強外部磁場化と透過測定が必要である

Copyright © 2012 Central Research Laboratory, Hitachi, Ltd.

まとめ

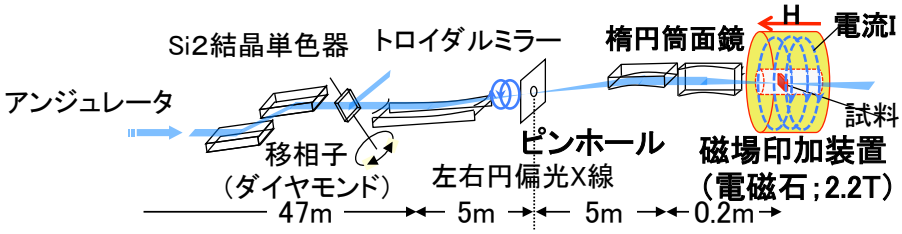
- 焼結ネオジム磁石を円偏光X線による蛍光XMCD測定により，以下のことが分かった。
  - Nd-L2端のマイクロビームマッピングにより，
    1) Nd濃度の高い領域は常磁性であること
    2) Nd濃度の低い領域は強磁性であること
  - 元素別磁気ヒステリシス測定により，
    1) Nd，Feの元素別減磁曲線が測定できること
    2) 蛍光XMCDは，表面から深さ数μm領域の磁気情報が測定できること
  - 表面に露出している結晶粒は，表面の影響を大きく受けるため，バルク磁石として振る舞わないことがわかった

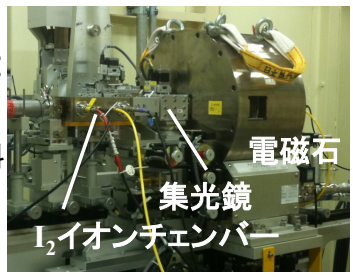
Copyright © 2012 Central Research Laboratory, Hitachi, Ltd.

硬X線磁気顕微鏡(2)

☆ 電磁石磁場印加装置の導入

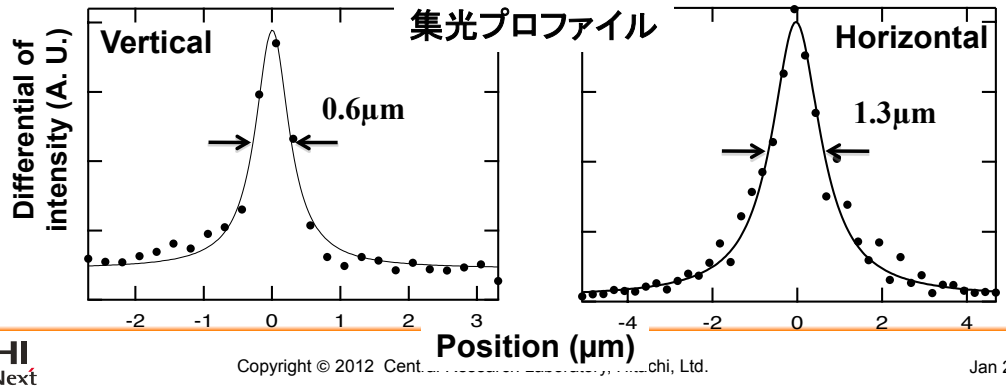
→最大印加磁場が±1Tから±2Tへ





☆ 楕円筒面鏡集光最適化

→3.5μm², 2x10⁹cpsから0.8μm², 3x10⁹cpsに



Copyright © 2012 Central Research Laboratory, Hitachi, Ltd.

ネオジム磁石試料

a. 試料の工夫による透過法の採用

従前; 厚さ1mmの$Nd_2Fe_{14}B$焼結磁石(面内磁化)

→厚すぎて透過法は無理

本実験;厚さ2μmのスパッタ薄膜$Nd_2Fe_{14}B$磁石

IEEE Transactions on Magnetics, 41, pp.3838(2005)

(面直磁化;日立金属磁性材料研究所提供)

FIB加工により, 角柱と円柱の形状効果の検討

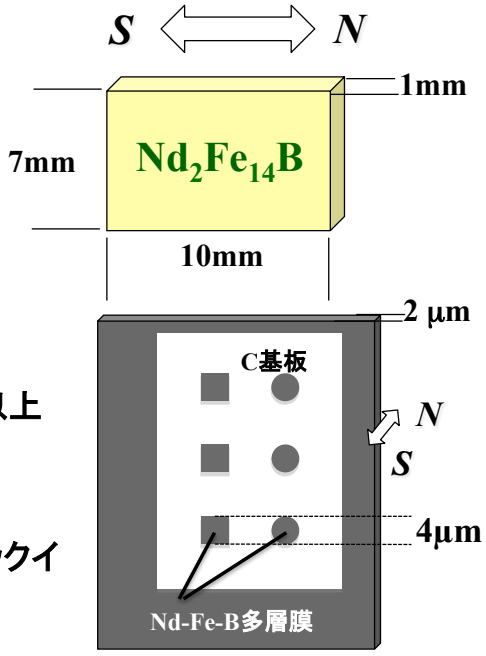
→透過法適用可能

→検出効率は蛍光収量に比べて～300倍以上

b. ロックイン検出の採用

左右円偏光の切り替えによるMCD信号のロックイン検出を採用

→光強度の変動の影響を軽減



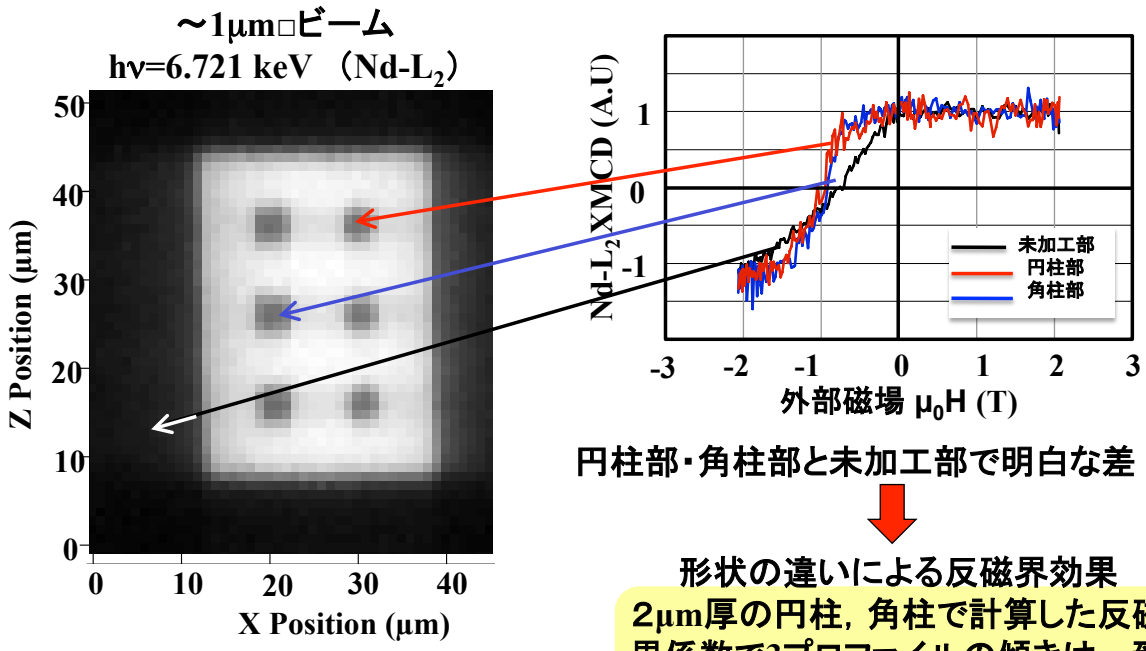
Ta(40)/[Nd-Fe-B(200)/Ta(10)]x10/Sub.

=2μm(実効厚さ)

前回 31時間/1枚 → 今回 3時間/1枚

Copyright © 2012 Central Research Laboratory, Hitachi, Ltd.

試料透過像と微小部減磁曲線



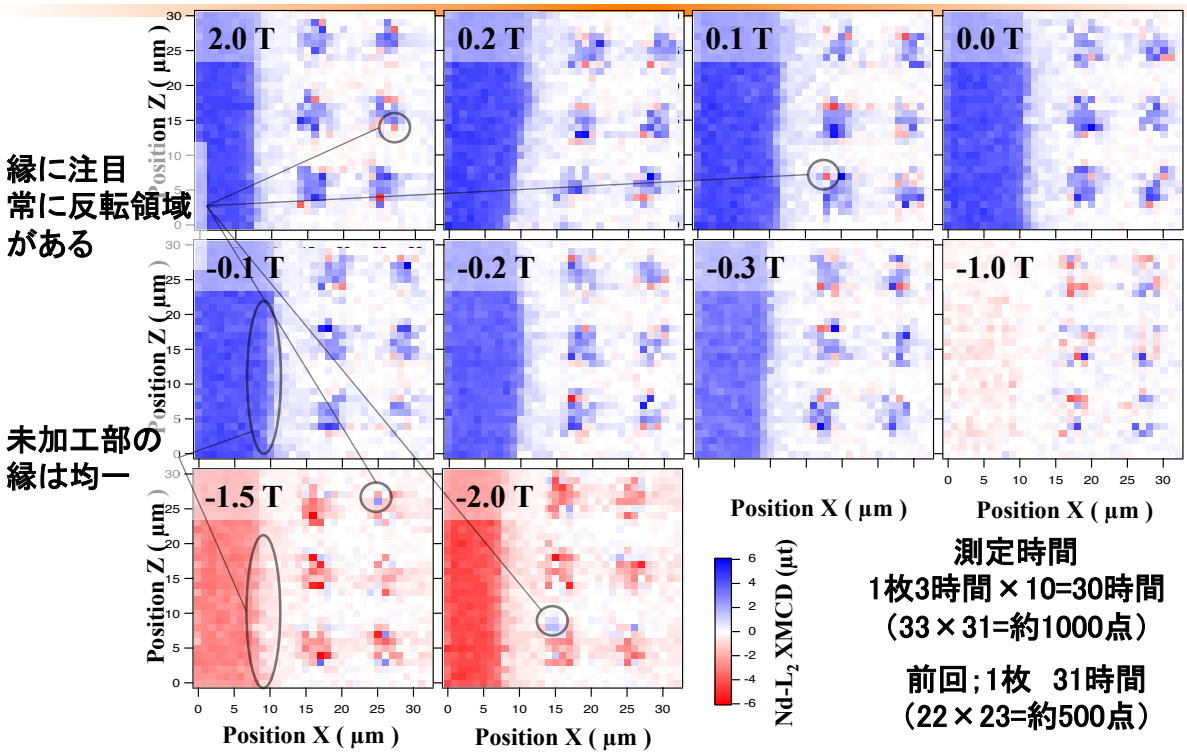
左列が四角，
右列が丸が何となくわかる！？

円柱部・角柱部と未加工部で明白な差

形状の違いによる反磁界効果
2μm厚の円柱，角柱で計算した反磁界係数で3プロファイルの傾きは一致
（層間に大きな磁化結合がある）

Copyright © 2012 Central Research Laboratory, Hitachi, Ltd.

磁化反転マッピング（2次元ヒステリシス）



縁に注目
常に反転領域
がある

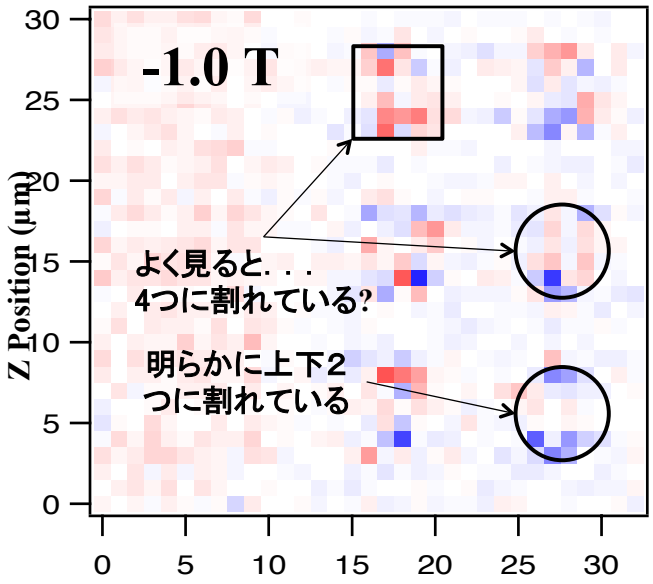
未加工部の
縁は均一

測定時間
1枚3時間×10=30時間
（33×31=約1000点）

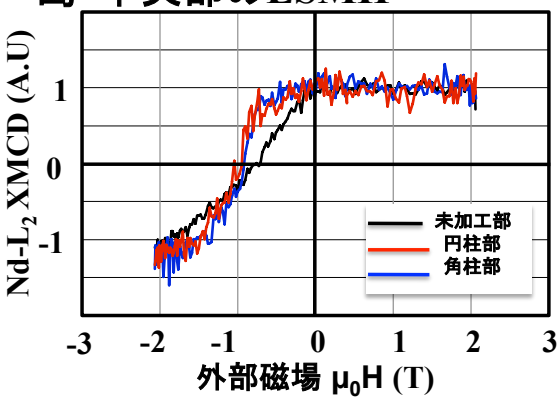
前回；1枚　31時間
（22×23=約500点）

Copyright © 2012 Central Research Laboratory, Hitachi, Ltd.

微細加工部の磁化反転メカニズムの詳細



“島”中央部のESMH



- “島”の中央部は2μm膜厚のネオジム磁石で磁気特性が理解可能
  →中央部は層膜間の磁化結合が強い
- “島”の縁の磁化反転が明瞭に観測→加工／端面の影響で磁化反転し易い
- “島”の縁には磁化反転が現れるが未加工部の縁には無い
  →島中央部と同じように層間結合が強い

Copyright © 2012 Central Research Laboratory, Hitachi, Ltd.

まとめ

- マイクロビーム円偏光と電磁石の組み合わせによるX線磁気顕微鏡を開発し，多層薄膜ネオジム磁石の磁化分布を計測.
  - X線磁気顕微鏡による多層薄膜ネオジム磁石を観察.
    - マイクロ領域の減磁曲線の測定
      →加工部と未加工部で減磁曲線が異なる
      プロファイルの差異は，2μm厚の垂直磁化膜の反磁界の影響で理解可能.
    - 加工部（島部）の縁に磁化反転領域を観測
      →2次元ヒステリシスの観測により確認.
    - 未加工部の縁には磁化反転領域が観測されない.
    - 島中央部，未加工部は層間の磁化結合が大，島縁部は層間の磁化結合が弱いと考えられる.

Copyright © 2012 Central Research Laboratory, Hitachi, Ltd.

まとめ

- 開発したX線磁気顕微鏡の性能
  - 1μm^{2}ビームによる元素/磁気マッピングが可能.
  - 電磁石により，±2Tの磁場を印加可能.
  - 透過法により，25μm×25μm～領域を3時間で測定可能.

謝辞

JASRI　鈴木基寛

日立金属　西内　武司　上原　稔

日立製作所　鈴木　啓幸　小室　又洋

Copyright © 2012 Central Research Laboratory, Hitachi, Ltd.