

1. はじめに

地球温暖化を緩和し将来の低炭素社会を実現するためには 化石燃料消費の低減が必須である.輸送部門においては,ハ イブリッド自動車や電気自動車へ切り替えることにより、大 幅なエネルギー効率の改善が見込まれる. ハイブリッド自動 車や電気自動車では, 駆動用モータはバッテリーや動力制御 装置などとともに最も重要な要素であり、エネルギー効率の 高いハイブリッド自動車の実現に高性能の永久磁石が必須と なっている(1).

永久磁石の性能はエネルギー積(BH)max で表される.現 在,最も高性能な永久磁石はNd-Fe-B磁石であり,エネル ギー積がおよそ 440 kJ/m³ の Nd-Fe-B 焼結磁石が量産され ている.また,実験室レベルでは474 kJ/m³を達成してお り、この磁石のエネルギー積は Nd₂Fe₁₄B 相の飽和磁化から 見積もられるエネルギー積(BH)max=512 kJ/m³の90%を超 えている、エネルギー積という観点では既にほぼ最高性能の Nd-Fe-B 焼結磁石が実現出来ている.

一方、永久磁石の減磁耐性の指標である保磁力は、理論上 限である異方性磁場 Ha のわずか15-20%しか達成できてい ない.

ハイブリッド自動車モータの磁石温度(150~200℃程度) での安定性を考えると、Nd-Fe-Bの主要3元素より成る焼 結磁石では減磁の可能性がある.このため,Dy等の重希土 類元素でNdを部分置換し、耐熱性を確保している.

しかしながら, Dy は Fe と反強磁性的に磁気結合するた め飽和磁化は減少し(BH)maxも低下する.また,Dyは高品 位の鉱床が世界的に少なく,採掘量に大きな制約がある.今 後の需要の増加を考えると Dy 等の重希土類元素を低減しか つ高温で高い保磁力を実現する Nd-Fe-B 焼結磁石の実現が 急務である.

そのためには、保磁力メカニズムを解明することが必要不 可欠である.保磁力を高めるためには、Nd₂Fe₁₄B結晶粒を

Nd-リッチ相で覆い、個々のNd₂Fe₁₄B 結晶粒の間を磁気的 に分断することが重要であると言われている.また,異方性 磁場より、はるかに低い磁場で磁化反転が発生するのは、界 面での欠陥やNd-リッチ相の不均一性などがあげられる が,未だに明らかになっていない.これらの点を解明するた めには、局所的な磁気構造と組織構造を明確にすることが非 常に重要である.

結晶粒間の磁気分断性、結晶粒や結晶粒界の構造や磁気・ 化学状態などとの相関を詳細に研究することが保磁力メカニ ズムを解明し異方性磁場に匹敵する保磁力を実現するために 必要であるとわれわれは考えている. このような背景の下, (Nd, Dy)-Fe-B 焼結磁石の保磁力メカニズムを明らかにす ることを目的として、放射光を用いて、(Nd, Dy)-Fe-B 焼 結磁石の微細な磁気構造や化学構造の詳細な観察に取り組ん でいる(2).

本稿では,走査型透過X線顕微鏡(Scanning Transmission X-ray Microscopy:STXM)という新しい手法を用いた (Nd, Dy)-Fe-B 焼結磁石の元素識別磁区観察について紹介 する.STXM を用いた磁区観察では、極めて薄く加工した 試料を用いる必要がある.薄片試料での磁区観察は、加工時 のダメージやバルク内部の磁区構造との対応に疑問はある が、薄片特有の磁気情報を得ることができる.

カー効果顕微鏡や磁気力顕微鏡などを用いた表面磁区観察 では、しばしば表面にスパイク状の磁区が発生するが、極め て薄い試料ではこのようなスパイク状の磁区は発生しない. また、薄片試料では Kittel モデルや Kooy-Enz モデルなど の解析的モデルを適用することにより磁壁エネルギーを定量 的に評価することができる(3). さらに,透過電子顕微鏡 (TEM)との試料の互換性があるために、磁区構造と組織の 微細構造を同じ試料の同じ場所について観察することができ る. このように(Nd, Dy)-Fe-B 焼結磁石の保磁力メカニズ ム解明のキーとなる磁気微細構造について STXM がどのよ うに役立つのかを簡単に紹介したい.

**

Element-specific Magnetic Domain Observation of (Nd, Dy)-Fe-B Sintered Magnet Using Scanning Transmission X-ray Microscopy; Kanta Ono*, Tohru Araki**, Masao Yano*** and Noritaka Miyamoto***(*High Energy Accelerator Research Organization (KEK), Tsukuba. **TOYOTA CENTRAL R&D LABS. INC., Aichi. ***TOYOTA Motor Corporation, Toyota) Keywords: permanent magnet, Nd-Fe-B sintered magnet, magnetic domains, domain wall energy, scanning transmission x-ray microscopy 2011年6月24日受理

高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所;准教授(〒305-0801 つくば市大穂101) 豊田中央研究所:研究員 *** トヨタ自動車:1)主幹

2. 走查型透過 X 線顕微鏡

本研究では走査型透過X線顕微鏡(STXM)を用いて、高 空間分解能で元素識別した磁区観察を行った.磁区観察の手 法としてはカー効果顕微鏡,磁気力顕微鏡,ビッター法,走 査電子顕微鏡(SEM), ローレンツ顕微鏡など様々な手法が 知られている. STXM では軟 X 線(波長 0.5 nm~6 nm)を 用いるため,可視・紫外光(波長 200 nm~1,000 nm)を用い るカー効果顕微鏡と比べて波長が短く、回折限界に対応して 高い空間分解能が期待される.また,軟X線の波長範囲に は3d遷移金属のL吸収端や希土類金属のM吸収端など磁 性を担う電子の状態を反映する吸収端が存在するため, X 線磁気円二色性(XMCD)という X線領域での磁気光学効果 を用いることにより、元素選択的にスピン・軌道磁気モーメ ントをそれぞれ分離して定量的に求めることができる. STXM を用いて 10~30 nm の高い空間分解能で元素識別し た磁区観察が可能になっている. XMCD を用いた磁区観察 手法として,光電子顕微鏡(PEEM)も広く使われている が、試料からの漏洩磁場が電子レンズ系に影響を与えること や、検出深さが浅く(~数nm)試料表面状態に敏感であるこ となどから、われわれは STXM を用いている.

走査型の顕微鏡である STXM では、ゾーンプレートという集光光学素子を用いて X 線を、試料上の 10~30 nm 程度の微小スポットへ集光し、試料のスキャンを行い、透過した X 線の強度を測定することによってイメージを得る.そのため、空間分解能は X 線のスポットサイズによって決まる.

STXM のもう一つの特徴として,透過電子顕微鏡(TEM) との試料の互換性がある.STXM で用いる試料は軟 X 線を 透過させる必要があり,通常は試料の厚さは 50~150 nm 程 度である.このため,同一の試料について STXM と TEM の観察が可能であり,STXM により試料の磁区構造,化学 状態分布を観察し,TEM で同一部分の結晶構造を観察する ことで微細構造と磁気微細構造の相関を調べることができる.

3. 実 験

実験はスイスのPaul Scherrer Institutの放射光施設 Swiss Light Source (SLS)のPolLux ビームラインに設置さ れたSTXMを用いて行った.今回は最外幅が25 nmのゾー ンプレートを用いて,空間分解能およそ30 nm 程度で観察 を行った.

試料は最適化熱処理された Nd-Fe-B 3 元焼結磁石および (Nd, Dy)-Fe-B 焼結磁石を用いた.実験に用いた(Nd, Dy)-Fe-B 焼結磁石の Dy 含有率は 3.6 mass% である.STXM 観察には熱消磁状態の試料を用いた.STXM では試料を 50 ~150 nm の厚さに薄片化する必要があるため,バルク焼結 磁石から集束イオンビーム(FIB)を用いて切り出した. STXM で磁区観察を行った後,TEM 観察を行った.Nd-Fe-B 焼結磁石の酸化を避けるため,FIB 加工は大気非暴露 で行った.

(1) Nd-Fe-B 焼結磁石

熱消磁状態の Nd-Fe-B 焼結磁石について観察を行った. 図1では STXM および TEM 観察により得られた Nd-Fe-B 焼結磁石の磁気イメージ, 化学イメージおよび組織の微細 構造をそれぞれ示している. 図1(a)では Nd 磁気モーメン トに由来する Nd-Fe-B 焼結磁石の磁区構造を示している が,きわめてシャープな磁区像が得られていることが分かる. Nd-Fe-B 磁石では強い一軸磁気異方性と希土類の M 吸収端 での大きな XMCD 効果から,明瞭な磁気コントラストを得 ることができる.

磁区構造を眺めてみると,迷路状の磁区とストライプ状の 磁区が存在していることが分かる.迷路磁区の幅はおよそ 150~200 nm であり、ストライプ磁区の幅は迷路磁区より やや広い.また,試料中心部(試料厚さ100 nm)から試料上 部(試料厚さ50nm)に行くに従って、磁区幅は狭くなってい る.これは、極めて薄い試料では磁区幅の2乗が試料厚さ に比例するためであり、試料厚さと磁区幅との関係から磁壁 エネルギーを求めることができる. 磁区構造と組織の構造と を比較するため,同じ試料の TEM 像を測定した(図 1(b)). TEM 像では個々の結晶粒や粒界三重点を明瞭に識別するこ とができる. TEM 像と磁区像とを比較すると,結晶粒ごと に迷路磁区,ストライプ磁区になっていることが分かる.そ こで迷路磁区とストライプ磁区の違いについて調べるため、 それぞれの磁区に対応する結晶粒の制限視野電子回折 (SAED) 測定を TEM で行った. SAED の解析の結果,迷路 磁区では結晶粒のc軸と試料の表面垂直方向(焼結磁石の容 易磁化方位に対応)との傾きが6度以内であるのに対し、例



5 µm

図1 STXM による熱消磁状態の Nd-Fe-B 焼結磁石 c 面試料 の同一場所での元素識別磁気イメージおよび化学イメージと TEM 像との比較. 試料の厚さは 50~150 nm, 試料サイズは 20 mm × 20 mm である. (a) Nd 磁気イメージ, (b) TEM 像, (c) Nd 化学イメージ, (d) Fe 化学イメージ. (文献(2)よ り転載)

えば矢印で示したストライプ磁区では22度傾いていること が分かった.次に個々の結晶粒と磁区構造について調べる. 磁区構造は結晶粒ごとに閉じていることが多く,これは結晶 粒間の磁気分断を示している.一方,結晶粒間で磁区がつな がっている箇所もいくつか見受けられる.このような箇所で は磁気分断性が悪い可能性がある.このように磁区構造と組 織構造とを比較することにより,結晶粒あるいは粒界相と磁 区の関係を明らかにすることができる.

次に Nd-Fe-B 焼結磁石の化学状態分布について見てみよう.図1(c),(d)はそれぞれ Nd, Fe の化学マップを示している.白いコントラストが元素の多いところ,黒いコントラストが元素の少ないところを示している.Nd, Fe どちらの化学マップでも明瞭なコントラストが観察されている.弱い磁気コントラストが見えるが,これは化学マップを観察するときに用いた直線偏光した X線での円偏光度が完全にゼロではないためである.Nd, Fe の化学マップでは白と黒のコントラストが逆になっている.このことは,Nd-リッチな場所では Fe は少ないことを意味している.TEM 観察との比較から,これらの Nd-リッチ相は粒界三重点であることが分かる.また,粒界三重点における Nd, Fe の分布は急峻であることから,STXM の空間分解能の範囲では Nd₂Fe₁₄B 結晶粒と粒界三重点との界面は急峻であることが分かる.

粒界三重点の磁性について調べてみる.Nd-リッチな粒界 三重点では磁区や磁気コントラストを観察することはできな かった.このことからNd-リッチ粒界三重点は非磁性ある いは非常に弱い磁性であることが分かる.このように磁性を 示さない粒界三重点の存在は,逆磁場を印加した際に境界部 で局所的に大きな反磁場が生じる可能性を示唆している.

(2) (Nd, Dy)-Fe-B 焼結磁石

Dy の有無による磁区変化を調べるため, Dy が3.6重量% 含まれた(Nd, Dy)-Fe-B 焼結磁石と磁区の比較観察を行っ た.図2に(Nd, Dy)-Fe-B 焼結磁石の熱消磁状態における 元素識別磁区観察の結果を示す.図2(a),(b)はそれぞれ(a) Nd,(b) Dy 磁気モーメントの磁気コントラストによる磁気 イメージを示している.

まず図2(a),(b)を比較してみる.一見同じイメージのように見えるが,詳細に見ると, M_5 吸収端で取得したDyとNdの磁気コントラストが反転していることが分かる.これは,Nd-Feが強磁性結合するのに対し,Dy-Feは反強磁性結合することによるものである.DyとNdの磁気モーメントが反平行であることから,Dyの添加量の増加に従って(Nd,Dy)-Fe-B磁石の飽和磁化は減少する.このように,各構成元素の磁気モーメントの向きに関する情報を得ることができることが,STXMを用いた元素識別磁区観察の大きな特徴である.

次に(Nd, Dy)-Fe-B 焼結磁石の磁区観察について,Nd-Fe-B 焼結磁石との比較を行う.(Nd, Dy)-Fe-B 焼結磁石の 磁区の全般的な特徴はNd-Fe-B 焼結磁石のものと似てい る.すなわち,迷路磁区とストライプ磁区が観察され,磁区 構造は結晶粒ごとに閉じていることが多い.画像解析を行う ことで磁区幅を求めてみると,(Nd, Dy)-Fe-B 焼結磁石の 磁区幅はNd-Fe-B 焼結磁石と比べて約5%幅が広いことが



5 µm

図 2 3.6 mass%Dy を含有した(Nd, Dy)-Fe-B 焼結磁石の元 素識別磁気・化学イメージ. 試料の厚さは 50~150 nm, 試料 サイズは 20 mm×20 mm である. (a) Nd 磁気イメージ, (b) Dy 磁気イメージ, (c) Nd 化学イメージ, (d) Fe 化学イメー ジ. (文献(2)より転載)

分かった.

Kittel モデルや Koov-Enz モデルを用いると磁区幅と試料 厚さから磁壁エネルギーを求めることができる.磁壁エネル ギーを正確に見積もるためには、異なる試料厚さに対して磁 区幅の2乗が比例することを確認し,比例係数から計算す る必要がある.STXM に用いた試料では,実際の試料厚さ は実効的な試料厚さと FIB 加工時のダメージ層の厚さを加 えたものになっている.われわれは、ダメージ層の厚さをフ ィッティングパラメータとして計算を行ったところ、表面の ダメージ層の厚さを約10nmとすると、試料厚さと磁区幅 の2乗が比例関係になった。同じ試料厚さで磁区幅が約5% 広いことは、(Nd, Dy)-Fe-B 焼結磁石の磁壁エネルギーが 約10%大きいことを示し、交換スティフネスが両者でほぼ 同じであるとすると、結晶磁気異方性は約20%大きいこと が示される.STXMによる磁区観察から、焼結磁石におけ る結晶粒単位で磁壁エネルギーあるいは結晶磁気異方性の測 定が可能になり,保磁力メカニズムと微細組織との相関を考 える上で非常に重要なパラメータを得ることができる.

上述したように Nd, Dy の元素識別磁区観察では,磁気コ ントラスト以外はほぼ同じ磁気イメージが得られた.しかし ながら, Nd および Dy の化学分布を見ると両者はかなり異 なっている.図2(c),(d)はそれぞれ Nd と Dy の化学マッ プを示している.化学イメージングの結果から,2種類の粒 界三重点が存在することが分かった.図の中で円形の粒界三 重点では Nd, Dy のどちらもリッチであるのに対し,三角形 や四角形の粒界三重点では Nd はリッチであるが, Dy はほ とんど含まれていない.これらの2種類の粒界三重点の生 成過程および役割については,さらなる研究が必要である.

(3) Dy 拡散 Nd-Fe-B 焼結磁石

STXM を用いた(Nd, Dy)-Fe-B 焼結磁石の観察例として

最後に Dy 拡散 Nd-Fe-B 焼結磁石について簡単に紹介して おく. Dy を粒界拡散させた Nd-Fe-B 焼結磁石は, (Nd, Dy)-Fe-B 合金の焼結磁石と比べて少ない Dy 使用量で保磁 力を増大させることができる.図3にDy拡散Nd-Fe-B焼 結磁石の熱消磁状態における元素識別磁区観察の結果を示 す. 図 3(a)~(d) はそれぞれ(a) Dy 磁気イメージ, (b) Dy 化学イメージ, (c) Nd 磁気イメージ, (d) Nd 化学イメージ を示している.一見して,Nd-Fe-B 焼結磁石は大きく異な っていることが分かる.NdとDyの化学イメージ[(d)と (b)]を比較すると、Dy が含まれている領域(図2(b)白いコ ントラスト)と Dy がほとんど存在していない領域(図 2(d) 黒いコントラスト)があることが分かる. Dy が存在してい ない領域では Dy 磁気モーメントに由来する磁気イメージは 観察されない.次に、それぞれの場所での磁区観察結果につ いて考察する. Dy が含まれている領域とDy が存在してい ない領域では、磁区幅が大きく異なることが分かる.このこ とは、Dy が含まれている領域内の結晶粒では、結晶磁気異 方性が大きく増大していることを意味している.詳しい解析 結果については別の論文に譲るが, STXM により得られる 局所領域での磁気情報と化学情報が重要であることがご理解 いただけたと思う.

(4) 磁区構造と保磁力メカニズム

ここでは実験で観察された磁区構造をどのようにして保磁 カメカニズムの議論と結びつけるのか考えてみる.保磁力は 理想的には理想結晶の異方性磁場になるが,現実にははるか に低い値しか実現していない.現実の磁石の保磁力を説明す る保磁力モデルとしてGivordらの現象論モデルと Kronmüller らのマイクロマグネティックモデルがよく知ら れている.

現象論モデルでは保磁力は、磁壁のエネルギー障壁、有効



図3 Dy 拡散処理した Nd-Fe-B 焼結磁石の元素識別磁気イ メージ. 試料の厚さは 50~150 nm, 試料サイズは 20 mm×20 mm である. (a) Dy 磁気イメージ, (b) Dy 化学イメージ, (c) Nd 磁気イメージ, (b) Nd 化学イメージ.

反磁場,熱ゆらぎなどで表される.実際には熱揺らぎの効果 は小さいため,磁壁のエネルギー障壁と有効反磁場を考えれ ばよい場合が多い.実際の保磁力は磁壁のエネルギー障壁が 種々の微細構造の影響により低下していることおよび有効反 磁場の効果により異方性磁場より小さくなると考える.マイ クロマグネティックモデルでは保磁力は,結晶磁気異方性エ ネルギーおよび有効局所反磁場によって表される.このモデ ルでは保磁力は異方性磁場が種々の微細構造の影響で小さく なることと有効反磁場により説明されている.これらのモデ ルでは,磁壁エネルギーあるいは結晶磁気異方性が保磁力を 決める重要なパラメータとなっている.われわれは,保磁力 メカニズムを解明するにあたって,現象論的なモデルで示さ れているパラメータと微細組織構造や局所的な磁気特性とを 結びつけることが重要であると考えている.

既に述べたように STXM で観察した磁区構造から, 個々 の結晶粒における磁壁エネルギーを定量的に求めることがで きる. 磁区構造は試料形状による反磁場の影響で, バルク焼 結磁石の磁区構造と同一であるとは言えないが, 磁区構造か ら求めた磁壁エネルギーや結晶磁気異方性などの物性パラメ ータは試料形状によらず, 保磁力メカニズムを理解する上で 極めて有用な情報を与える.

ここまで述べてきたように、STXM を用いた元素識別磁 区観察により、微細組織や化学分布と磁区構造との関連、微 細構造における磁気物性パラメータなどを解明することが可 能になり、Nd-Fe-B 磁石における保磁力メカニズム解明の ブレークスルーとなることを期待している.さらに我々は、 バルク体の平均的な磁気・構造情報を取得できる偏極中性子 小角散乱法との補完点総合的な解析を進めており、このこと が STXM 観察の情報価値をさらに高めるものと考えている.

本稿の内容は庄司哲也,加藤晃,真鍋明,野崎洋,金子裕治,大砂哲,Jörg Raabeの各氏との共同研究に基づいています.ここに感謝いたします.

文 献

- (1) O. Gutfleisch, M. A. Willard, E. Brück, C. H. Chen, S. G. Sankar and J. P. Liu: Adv. Mater., **23**(2011), 821.
- (2) K. Ono et al.: IEEE Trans. Mag., 47 (2011) doi: 10, 1109/TMAG. 2011. 2151844.
- $(\ 3\)\$ A. Hubert and R. Schäfer: Magnetic Domains, Springer–Verlag, (1998) .

	1996年 東京大学大学院理学系研究科博士課程修
	了.博士(理学)
	1996年 東京大学大学院工学系研究科助手
221	2002年- 現職
(mar)	専門分野:磁気イメージング,磁性ナノ材料

小野寛太







矢野正雄

宮本典孝