

量子ビームを用いた永久磁石材料の 評価分析

小 野 寛 太*

1. は じ め に

量子ビームとは加速器や研究用原子炉で発生する放射光や中性子線の総称であり、近年では材料の評価・解析に欠くことの出来ないツールとなっている。量子ビームを利用した研究は材料科学のみならず生命科学、環境科学から医学までの幅広い分野で行われており、最近では量子ビームを利用した評価・解析技術を産業界での研究開発に広げようとする試みが盛んに行われている。

幅広い分野で利用されている量子ビームであるが、一般的には大型施設であり、国内の数カ所に設置されているのみであることや、実験装置を多くの利用者が利用することなど、通常の実験室の解析装置を用いた材料評価とは異なることも多い。本稿では量子ビームの特徴について紹介したのち、材料の評価・解析にどのように役立っているか、今後はどのように発展するかについて、最近の研究例の紹介と合わせて論じる⁽¹⁾。

2. 量 子 ビ ー ム

材料研究に特によく利用される量子ビームは放射光と中性子線である。放射光はほぼ光速で運動する電子が、円形の加速器などにおいて、その進行方向を磁石などで変えた際に発生する電磁波のことであり、歴史的には1947年に電子シンクロトロンで初めて観測された現象である。放射光の特徴は、赤外線からX線までの連続した波長の指向性の良い明るい光が得られることである。X線管球などのX線光源と比べると以下の多くの特徴がある。それは、①極めて明るい、②指向性が良くナノサイズまでの集光が可能である、③赤外

線からX線までの広い波長領域が利用出来る、④円偏光や直線偏光の利用、⑤パルス光であるため時間分解実験が可能である、ことなどである。例えば大型の放射光施設であるSPring-8で発生する放射光の明るさは、X線発生装置で発生するX線の明るさに比べ、約100万倍(偏向電磁石)～約10億倍(アンジュレータ)であり、放射光が材料評価にとって有用であることは実感できると思う。放射光を発生するための装置は、電子ビームを発生させ光速近くまで加速するための入射器とよばれる加速器と、電子ビームを円形の軌道に貯めておくための蓄積リングとよばれる加速器から成り立っている。放射光施設には、電子ビームの加速エネルギーがおおよそ10～80億電子ボルト(1～8 GeV)の円形加速器(周長数10 m～1,400 m)が設置されており、加速器で発生した放射光はビームラインを通して分光や集光されたのち実験装置に導かれ、利用研究が行われている。上述したように放射光の大きな特徴は強度が強いことと指向性が良い、すなわち微小サイズへの集光が可能なことであり、この特長を活かした材料研究が進展している。

一方、中性子線の発生については研究用原子炉を利用したものや陽子加速器による核破砕パルス中性子の発生という2つの異なる発生方法がある。研究用原子炉では炉心での原子核反応により中性子を発生させるのに対し、J-PARCの中性子施設など陽子加速器を使った中性子発生源では、高エネルギーの陽子を核破砕ターゲットとよばれる重金属(J-PARCの場合は水銀)に衝突させ、核破砕反応により中性子を発生する。両者の主な違いとして原子炉中性子源では定常的な中性子線が発生するのに対し、加速器による核破砕中性子源ではパルス中性子が発生する。中性子の特徴としては、透過性が高いこと、軽元素への感度が高いこと、磁気への感度が高いこと、エネルギーが低くフォノンやマグノンなどの

* 高エネルギー加速器研究機構；准教授(〒305-0801 つくば市大穂 1-1)
Characterization of Magnetic Materials Using Quantum Beams; Kanta Ono (High Energy Accelerator Research Organization (KEK), Tsukuba)
Keywords: *quantum beam, synchrotron radiation, neutron, x-ray*
2016年11月28日受理[doi:10.2320/materia.56.199]

素励起を観察するのに適していること、があげられる。これらの特徴は材料の評価・解析には非常に有効である。透過性が高いことによりバルク材料の解析や高温でのその場観察が容易になり、軽元素への感度が高いことは水素やリチウムなどの軽元素の挙動が重要な電池の解析では威力を発揮する。また、磁気への感度が強いことにより、磁性材料研究には不可欠なツールとなっている。

このように、放射光と中性子にはそれぞれ異なる特徴があり、材料の解析ではこれらの特徴を上手く活かし、場合によっては放射光と中性子を両方使った研究が必要となる。次節では、磁性材料研究を例にして、量子ビームの有用性を論ずる。

3. 量子ビームを利用した磁性材料研究

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は高性能の永久磁石材料が必須となっている。

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り、Dy等の重希土類元素でNdを部分置換することにより、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、エネルギー積(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希少資源である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高性能磁性材料の開発が急務である。

資源問題の観点から考えると、高性能の永久磁石材料に用いられる希土類金属などの希少元素は、風力タービン、電気自動車、太陽電池、エネルギー効率の高い照明などのクリーンエネルギー技術に必須の元素であるが、米国エネルギー省のCritical Materials Strategy(2011)によると、特に5種類の希土類金属(ジスプロシウム、ネオジム、テルビウム、ユウロピウム、イットリウム)の供給リスクが将来のクリーンエネルギー技術に多大な影響を及ぼすとしている。

このような背景のもと、希少元素を代替する高性能磁性材料の開発が急務となっている。希少元素を代替する高性能磁性材料の開発を進めるためには、既存の磁性材料の抱える問題点の洗い出し、高い磁気異方性や保磁力の発現メカニズムの解明、新規磁性材料の高スループットでの評価・解析が重要となっている。そこで、最先端の電子顕微鏡を用いた微細組織評価と合わせて、放射光および中性子など量子ビームの利用が欠かせない。

われわれは放射光および中性子を総合的に利用することに

より、高性能磁性材料に必要な磁気異方性の起源の探索や保磁力メカニズムの解明、さらには製造プロセスにおける問題点の解明までを行い、希少元素を代替する高性能磁性材料開発に資することを目的として研究を行っている。

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のわずか15~20%しか達成できていない。このため保磁力メカニズムの解明が現在の磁性材料研究の大きな柱となっている。

また、希少元素の代替という点では、永久磁石材料における希土類元素の果たす役割を電子論的に理解し、代替の方法を考える必要がある。永久磁石材料では構造が複雑であり、さらに希土類元素が含まれていることから、最も基本的な物性パラメータである磁気構造を正確に決定することも容易では無い。例えば最も高性能な永久磁石であるNd-Fe-B磁石ではユニットセルに68個の原子を含み(そのうち磁性を持つ原子は64個)、さらにFeの非等価なサイトが4サイト、希土類が2サイト存在する。それらの各サイトにおける磁気モーメントを正確に決定することは重要であるが、これらの評価には放射光X線回折による結晶構造解析と中性子回折による磁気構造解析とを組み合わせる必要があり、量子ビームを総合的に用いた解析が必須となっている。

既存の磁性材料の高性能化のためには、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、ネオジム磁石ではNd₂Fe₁₄B結晶粒をNd-リッチ相で覆い、個々のNd₂Fe₁₄B結晶粒の間を磁氣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であると考えられているが、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。このため、放射光ではX線がナノメートル領域まで集光できる特性を活かした走査型透過X線顕微鏡(STXM: Scanning Transmission X-ray Microscopy)によるナノスケールでの磁区観察が重要である。一方バルク中での磁氣的な微細構造や組織構造についても明らかにする必要がある。これに関しては中性子小角散乱など中性子の利用が不可欠である。このように磁石材料の研究では、量子ビームすなわち中性子と放射光を総合的に利用した評価・解析が極めて重要である。中性子や放射光を個別に利用した研究は盛んに行われているが、複数の量子ビームを総合的に利用した研究はこれまでほとんど行われていない。そこで、われわれは中性子と放射光を総合的に利用した研究により、磁性材料全

般に適用可能な評価・解析技術に関する方法論を確立し、磁性材料の磁化過程や保磁力メカニズムなどの問題を解明し、自動車用高性能モータのための高性能磁性材料開発につなげることを目指している。

磁性材料研究については、軟X線、硬X線、中性子を幅広く用いた研究を行う必要があり、それらの量子ビームを用いた材料評価の研究例を示す。

【放射光X線顕微鏡による元素識別磁気構造観察】

放射光の有する高い輝度と指向性を利用した研究として、STXMを用いたNd-Fe-B磁石をはじめとする高性能磁性材料の元素識別磁区観察について紹介する。(Nd, Dy)-Fe-B焼結磁石などの高性能磁性材料について消磁状態での磁気構造観察とTEMによる微細組織観察から、ナノレベルで磁壁エネルギー、磁気異方性の空間分布を求め、化学状態分布や微細組織構造との相関を明らかにすることが可能である⁽²⁾⁽³⁾。

STXMではX線集光素子によりX線を試料上の10~30ナノメートル程度の微小スポットに集光し、試料のスキャンと透過X線強度の測定から試料イメージを得る。他の磁区観察手法と比較して、高い空間分解能で観察が出来ることがSTXMによる磁区観察の特色である。STXMを用いることのメリットは他にもあり、X線の波長を遷移金属元素や希土類元素の吸収端に設定することで、特定の元素を選択した元素選択イメージング(化学イメージング)が可能になる。化学イメージングでは元素濃度および化学結合状態(価数)の分布を観察することができる。さらに、X線磁気円二色性という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。さらにSTXMは透過電子顕微鏡(TEM)と試料の互換性があるため、TEM用の試料作製技術を応用することができるほか、STXM観察と同一部分のTEM観察も可能であり、図1のように元素識別した磁区構造、各構成元素の化学状態分布、微細組織構造(TEM)を得ることができる。

消磁状態の磁区観察からは磁壁エネルギーおよび磁気異方性に関する情報を得ることができる。さらに、X線磁気円二色性解析でスピン磁気モーメントと軌道磁気モーメントとを分離して定量測定可能であり、軌道磁気モーメントの空間マッピングにより、磁気異方性の空間分布を10ナノメートル程度の空間分解能で観察可能である。われわれのグループでは、このような観察が可能なSTXM装置の研究開発を行い、すでに高エネルギー加速器研究機構の放射光科学研究施設Photon Factoryで稼働している⁽⁴⁾。

X線顕微鏡で得られた磁区構造情報を解析し、保磁力メカニズムの解明に結びつけるには、画像情報から定量的な物理量を抽出することが不可欠であると考えている。しかしながら、磁区情報から定量的な物理パラメータを導いた例はほとんどない。STXM像の解析により、磁気双極子相互作用の空間分布を数10ナノメートルの高い空間分解能で可視化および定量化できることが示されている⁽⁵⁾。

STXMを用いて保磁力メカニズムを解明するためには、外部磁場を加えて磁化反転過程を観察することが必要不可欠である。外部磁場下でのX線顕微鏡観察は、これまで数100 Oe程度までしか行われていなかったが、磁場印加システムの開発により、図2に示すように最大20 kOeまでの磁場下で、数10ナノメートル空間分解能での元素識別磁区観察も可能になっている。この技術を用いることで、磁化反転過程の高分解能観察が可能になり、逆磁区の発生の様子、逆磁区発生サイトの特定、磁壁ピンポイントの特定などが可能である。さらに、磁化反転過程を磁場下での磁区観察から明らかにすることができる。

STXMを用いてナノレベルで磁壁エネルギー、磁気異方性の空間分布を求め、化学状態分布や微細組織構造との相関を明らかにするためには、保磁力と相関するパラメータを変化させた試料の観察が重要である。

磁気双極子相互作用の可視化のためには、STXMによって得られる磁化分布像より磁気双極子エネルギーを計算する

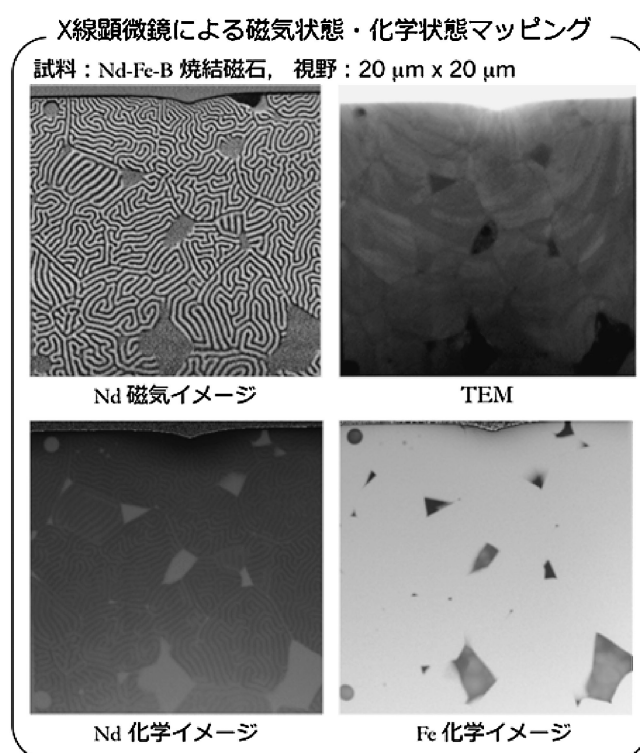


図1 放射光X線顕微鏡を用いた磁気状態と化学状態のマッピング。

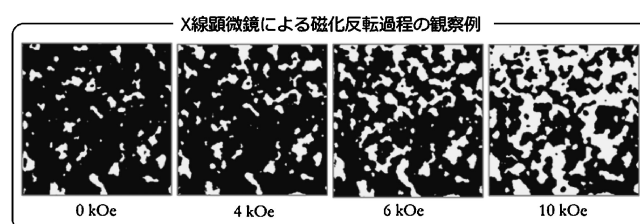


図2 放射光X線顕微鏡による磁化反転過程の観察。

必要がある。磁気双極子相互作用のポテンシャルエネルギー U (磁気スカラーポテンシャル) を STXM 像より計算する手法が考案され、ポテンシャルエネルギー U と外場 H の関係は $H = -\nabla U$ で与えられるため、空間の各点における磁気双極子エネルギー密度を計算することが可能になった⁽⁵⁾。

われわれが開発した上記の方法を用いた可視化により、通常の測定では困難な磁気双極子エネルギーの可視化が可能になった。今後は各ハミルトニアン空間分布についての可視化により、材料のさまざまな特性についてエネルギー論の立場から解明することが可能になるであろう。

【中性子回折を用いた磁性材料の解析】

中性子回折は磁性材料の構造の決定のみならず、各サイトでの元素の占有率や各サイトの磁気モーメントを正確に決定できる手法であり、磁性材料研究にとって最も基本的かつ重要なツールの一つである。中性子回折を用いた磁性材料の評価・解析として下記の3つのテーマが重要であると考えている。

(1) 磁性材料のサイト占有率の決定、磁気構造解析

$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ を高温環境で用いる場合、保磁力を確保するために Dy 添加や結晶粒微細化あるいは結晶粒の磁気的分断をするための作製プロセスが必須である。中でも Dy 添加は高い保磁力を得られる手法として広く使われているが、希土元素である Dy の使用量を低減することは、元素戦略の観点から極めて重要な課題である。われわれは添加した Dy が結晶学的に片寄って存在するサイト選択性について、4f サイトがより優先的に Dy によって置換されることを、中性子回折および放射光 X 線回折を相補的に用いた実験で明らかにした。また、第一原理計算と計算熱力学計算とを組み合わせた理論計算により、サイト占有率を決定することが可能になり、計算結果と中性子回折実験から得られた結果は良い一致を示した。このように希土類磁石においては希土類元素 (RE) を変化させたときの、サイト選択性を網羅的に調べることで、希土類のサイト選択メカニズムを解明することが可能になる。

また、中性子回折を用いた磁気構造解析を物性評価のツールとして、新規に開発された磁石の評価に用いることも重要である。例えば J-PARC では、中性子線の強度が非常に強く、強い中性子の吸収によりこれまで研究がほとんどなされていないサマリウムを含む磁性材料の粉末中性子回折なども可能になっている⁽⁶⁾。

(2) 高温での磁性材料の主相や粒界相の構造解析

Nd-Fe-B 焼結磁石において、結晶粒界に存在する Nd リッチ相などの副生成相は保磁力などの磁気特性に重要な役割を果たしている。バルク焼結磁石中の副生成相の構造および体積分率やサイズを精密に解析する手法の確立により、保磁力の支配要因を明らかにし、今後の高保磁力磁石の設計指針を与えることができると考えられる。中性子回折および同一試料についての電子顕微鏡や X 線顕微鏡観察の総合的な利

用により、焼結磁石中の微細組織構造を明らかにし、保磁力メカニズムが解明されることを期待している。さらに、高温で焼結磁石中の微細組織構造の構造変化をその場観察することにより、アニーリングプロセスと微細組織構造、磁気特性との関係が明らかになるであろう。

Nd-Fe-B 焼結磁石の結晶粒界に存在する Nd リッチ相などの副生成相の構造および組成を明らかにするためには、粉末中性子回折が重要である。粉末中性子回折により副生成相の構造を明らかにするとともに、体積分率を定量的に評価することが出来る。

また、高温でのポストアニーリングプロセスや Dy の粒界拡散プロセスなどを原子レベルで明らかにするためには、高温で *in situ* 中性子回折が最も適したツールである。高温で中性子回折により副生成相の構造、組成や液相出現反応過程が明らかになる。近い将来には、産業界で行われている実際のプロセスを模した実験も可能になるであろう。

(3) 新規磁性材料の磁気異方性の起源の解明

高い磁気異方性を有する磁性材料を探索するためには、磁気異方性の起源を解明する必要がある。希土類由来の磁気異方性はキュリー温度より比較的低温で揺らぎのため消失すると考えられており、希土類および遷移金属が磁気異方性に果たす役割を解明するためには、希土類と遷移金属の間の交換結合を定量的に計測する必要がある⁽⁷⁾。低温からキュリー温度まで温度変化させた中性子回折測定を行い、各サイトでの磁気モーメントの変化を詳細に調べることにより、希土類磁石の磁性の描像を微視的に解明することが可能になり、希土類および遷移金属の役割を明らかにするのみならず、磁性材料の温度依存性の理論構築にも貢献できる。

以上のように、量子ビームを用いた評価・解析は永久磁石材料を例にとっても多岐にわたっており、それらを総合的に活用することで材料の特性発現メカニズムの解明にせまり、材料製造プロセスの最適化にも繋げることが出来る。また、電子材料をはじめとして構造材料などさまざまな材料分野で量子ビームは非常に強力なツールとなっている。

4. 結 言

材料研究において材料特性は、物質の持つ intrinsic な物性のみならず、微細組織で大きく変化するため、材料特性の発現メカニズムを解明するためには、原子レベルから微細組織サイズまでの広いスケールでの評価・解析が不可欠となる。また、材料特性がプロセスに大きく依存する場合には、プロセス中の材料の構造をその場で観察することも重要となる。このような評価・解析には量子ビームの利用が適している。

しかしながら、これまでは放射光や中性子は利用しているものの1つの実験手法のみで研究されてきた。今後は複数の実験手法や複数の量子ビームを総合的に利用し、広いスケールで広い視点から評価・解析を行っていくことが重要とな

るであろう。また、量子ビームを用いた高速・高効率な材料評価とマテリアルズインフォマティクスとを組み合わせた新しい材料探索の試みも近い将来に始まるであろう。量子ビームを利用した評価・解析に携わるわれわれとしては、量子ビームの性能向上にばかり目を向けるのではなく、利用者にとっての使いやすさや、機械学習・人工知能といった最先端の情報通信技術を活用した全く新しい評価・解析技術確立していかなければならない。若い研究者の力で量子ビームを用いた評価・解析技術が飛躍的に進展し、材料開発に真に不可欠なツールとなることを期待している。

文 献

- (1) 門野良典, 足立伸一, 小野寛太, 稲田康宏, 伊藤晋一, 鬼柳善明, 大友季哉, 兵頭俊夫: 量子ビーム物質科学, 共立出版(2013).
- (2) 日本磁気学会編: 磁気イメージングハンドブック, 共立出版

(2010).

- (3) 小野寛太, 荒木 暢, 矢野正雄, 宮本典孝: まてりあ **50** (2011), 379.
- (4) Y. Takeichi, N. Inami, H. Suga, C. Miyamoto, T. Ueno, K. Mase, Y. Takahashi and K. Ono: Review of Scientific Instruments, **87** (2016), 013704.
- (5) H. Ohtori *et al.*: J. Appl. Phys., **115** (2014), 17A717.
- (6) K. Saito, N. Inami, Y. Takeichi, T. Ueno, R. Sagayama, R. Kumai, T. Hansen and K. Ono: Acta Cryst. A, **70** (2014), C1460.
- (7) M. D. Kuz'min: Phys. Rev. B, **46** (1992), 8219.



小野寛太

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
 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4月～2003年9月 東京大学大学院工学系研究科助手
 2003年10月- 現職
 専門分野: 磁性材料, 量子ビームを用いた解析
 ◎量子ビームを用いた磁性材料の解析手法やシミュレーション手法の開発と応用に従事. 放射光や中性子を用いた磁気構造観察を中心に活動.
 ★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★