

1. 実施課題番号：2006B0201, 2006B0126

2. 実施課題名：XMCD-PEEM を活用したネオジム磁石合金の磁区構造解析と高保磁力化のための組織制御に関する研究

3. 実験責任者所属氏名：住友金属工業株式会社 総合技術研究所 山本祐義 15813
(共同実験者：住友金属工業株式会社 総合技術研究所 米村光治 5190)
(共同実験者：住友金属工業株式会社 総合技術研究所 伊藤邦明 15879)

4. ビームライン：BL25SU (2006B0201), BL17SU (2006B0126)

5. 実験結果

<概要>

ネオジム磁石の最も重要な磁気特性の一つである保磁力の発生機構について、材料組織制御の観点から知見を得ることを目的として、XMCD-PEEM 法を活用した高分解能な磁区観察研究手法の構築に取り組んでいる。

2006A 期までの研究によって、熱消磁状態と直流磁場消磁状態における磁区観察手法を構築し、それらの構造が全く異なることを明らかにした。特に、直流磁場消磁状態の試料表面では、初磁化方向に対して、全ての結晶粒において磁化が反転していることが判明した。これは、従来から報告されているように磁石の表面には磁氣的に軟化した結晶粒の層が存在することに起因すると考えられ、その磁区構造のイメージングに成功したのは報告者らによる XMPD-PEEM による研究が初めてといえる。

しかしながら、バルク磁石の保磁力を支配しているのは表面層ではなく内部の磁区構造であることから、直流磁場消磁状態における試料内部の磁区構造を捉えることが新たな課題となった。2006B 期では、直流磁場消磁サンプルの表層を除去した試料を用いて、内部磁区構造観察の可能性について検討した。観察された磁区構造の特徴は以下の3点である。

- (1) 直流磁場消磁サンプルの表層を約 100 μm 除去することにより、初磁化方向の磁区と磁化反転した磁区の両方が観察される。
- (2) それらの磁区のサイズは数 μm ～数 10 μm 程度に分布しており、結晶粒のサイズ分布と比較すると、より微細なものから粗大なコロニー状のものまで存在する。
- (3) 微細な反転磁区は、結晶粒内の一部が磁化反転した多磁区状態を形成しており、その存在比率も高い。

これらの現象から、実験結果について以下の可能性が推定される。

- (1) 表層を除去することによって得られる新たな観察表面では、磁氣的軟化作用によって着磁が解消して多磁区化する傾向があり、内部の磁区構造を反映していない。
- (2) 内部磁区構造を反映しているという仮定のもとで、直流磁気消磁の過程で、局所的に保磁力の小さい領域を持つ結晶粒内の一部のみが磁化反転した多磁区結晶粒が磁区構造中の大多数を占める。
- (3) 観察された磁区構造には、上記2点の両方の要素が含まれている。

今後、これらの可能性について検証することが、ネオジム磁石のバルク内部における磁区構造観察方法を確立し、保磁力機構を検討していく上で重要な課題である。

1. 緒言

近年、ネオジム焼結磁石(主磁性化合物: $R_2Fe_{14}B$, $R:Nd+Dy$ など希土類元素)は、ハイブリッド電気自動車用などの駆動モータ用に急速に実用化が進展し、それらの使用温度環境に応じた高保磁力化が必要不可欠とされている。高保磁力化のために、実際には次の2つの方法が用いられている。

- ①主磁性化合物($Nd_2Fe_{14}B$)の異方性磁界(H_a)を高めるためにNdの一部をDyやTbに置換する(合金設計)
- ②保磁力低下原因である逆磁区発生起点となる局所的な材料組織欠陥を低減する(組織制御)

希土類元素資源の内、Dy, TbはNdに比較して希少かつ高価なため、極力少量で効率よく保磁力を高めたいという経済的な要請があり、従来から②の組織制御的な見地からのアプローチが精力的に取り組まれている。本研究においても、②の手法に対する有効な開発指針を得ることを目的としている。ネオジム焼結磁石の高保磁力化を組織制御的な見地からアプローチするためには、保磁力低下原因となる材料組織要因を制御することが重要とされ、種々の文献から代表例として以下の4点が挙げられる。

a) 結晶粒界面の形態

結晶粒界面が平滑性を欠き、逆磁区発生活性化体積(磁壁厚み δ の3乗オーダー)と同等レベルの界面構造の乱れが存在する場合、逆磁区核発生起点となりうる。

b) 結晶粒径分布

①細粒化により隣接結晶粒同士の磁氣的相互作用が弱まるため、保磁力は結晶粒径に反比例して増大する傾向がある。

②結晶粒径が大きくなると1粒子内に多数の磁区を有する多磁区粒子の存在が保磁力低下の原因になると予想される。

c) 磁化容易軸の配向性

配向度を高めると保磁力は低下する。ただし、残留磁化は増大するため要求特性とのバランスが考慮される。

d) 結晶粒界の異相の存在

特に軟磁性相の場合、隣接結晶粒の磁氣的結合により、発生した逆磁区の磁壁移動を促進する。

これらの材料組織的な要因と磁区構造の相関についての情報が充実すれば、磁石合金組織制御上の有効な開発指針に繋がると考えられる。

そこで本研究では、高分解能でバルク表面の磁区構造観察が可能なXMCD-PEEM法を活用して、Nd-Fe-B系の通常保磁力材とNd-Fe-B系の高保磁力材の磁区構造観察を行い、上記4点の組織要因と逆磁区発生相関を調べることにより、ネオジム磁石の高保磁力化に効果的な要因を明らかにすることを中長期的な目的として、2005B期に検討を開始した。対象材料としては、R-Fe-B系焼結磁石合金($R:Nd, Dy$)を用いている。実験手法は、以下の4点である。PEEMSPECTORとSPELEEMはBL25SUとBL17SUの実験ステーションにそれぞれ装備された光電子顕微鏡であり、詳細は後述する。

i) 磁区観察: PEEMSPECTOR(ビームライン: BL25SU)、SPELEEM(ビームライン: BL17SU)

元素選択的な磁区観察が可能(Fe, Nd, Dy, 他)、昇温可能

ii) 元素マッピング: SPELEEM(ビームライン: BL17SU)、オージェ電子のアナライジング機能

iii) 化学状態(ケミカルシフト)マッピング: SPELEEM、特定の化学結合状態の表面分布情報

iv) 結晶粒配向マッピング: SPELEEMのLEEMモード(個々の結晶粒のLEEDパターン解析)

2005B期の研究開始当初における実験・解析の指針は、以下の4点であった。

a) 結晶粒界面の形態及びb) 結晶粒径の2点と逆磁区発生起点との相関についてはi)の実験で検討を行う。さらにd) 結晶粒界の異相の存在形態との相関についてはi)とii)、c) 結晶粒の配向性との相関についてはi)とiv)の実験結果の比較によってそれぞれ検討を行う。また、iii)の実験からは上記組織形態と逆磁区発生相関の原因となるメカニズムについて考察を行うための情報が得られることを期待した。

これまで2005B~2006A期においては、主にi)の実験手法に取り組み、ネオジム磁石の熱消磁/磁場消磁サン

プル調製方法と、XMCD-PEEM 法による磁区観察手法の構築を目指した。その結果、それぞれの消磁状態における磁区構造を視覚的にとらえることに成功し、それぞれの特徴として次の知見を得た。

- (1) 熱消磁状態では、結晶粒界を介して磁区構造が c 軸配向方向に長距離に渡って結合する傾向が強い。
- (2) 直流磁場消磁した場合、表層ではほぼ全ての結晶粒がそれぞれ単磁区化しており、それらの磁化ベクトルは直流磁場消磁操作における磁界印加の負の方向に反転している。

(1)の知見については、これまでカー効果顕微鏡などではコントラスト強度の問題から、観察が困難であったが XMCD-PEEM 法では高い磁区コントラストを獲得できることから、その特徴的磁区構造を捉えることに成功したものである。

また、(2)の現象については、表面の結晶粒が磁氣的に軟化して保磁力を消失しているために起こることが、ルイ・ネール研究所の Givord らによって磁化曲線の研究から報告されている。著者らによる XMCD-PEEM 法の結果は、この表面に特有の基礎現象を、磁区構造像から視覚的に明らかにしたものとなった。

しかしながら、バルク磁石の保磁力は本来、磁石内部の磁区構造に支配されるので、磁場消磁状態の磁区観察における課題として、内部の磁区構造情報を取得するためのサンプル作製技術が要求されることも同時に明らかとなった。

したがって、今期(2006B)においては、磁場消磁操作時に磁区反転した表層結晶粒領域を除去することによって、内部磁区構造を表面に露出させた状態での観察手法の確立を第一の課題として取り組んだ。また、SPELEEM を活用した実験に着手し、先述の、ii) 元素マッピング (1 次電子によるアナライジング機能)、iii) 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)、iv) 結晶粒配向マッピング (LEEM モード: 個々の結晶粒の LEED パターン解析) も試行したが、ii) と iii) については信号強度の問題により困難であり、iv) については、サンプル表面の平坦度が不足したために LEED パターンが結像しない結果となった。しかしながら、SPELEEM の高い空間分解能を活用することによって、より詳細な磁区構造観察が可能であることが判明した。

本稿では、ネオジム磁石の直流磁場消磁状態における磁区構造観察結果と新たに得られた知見について報告する。

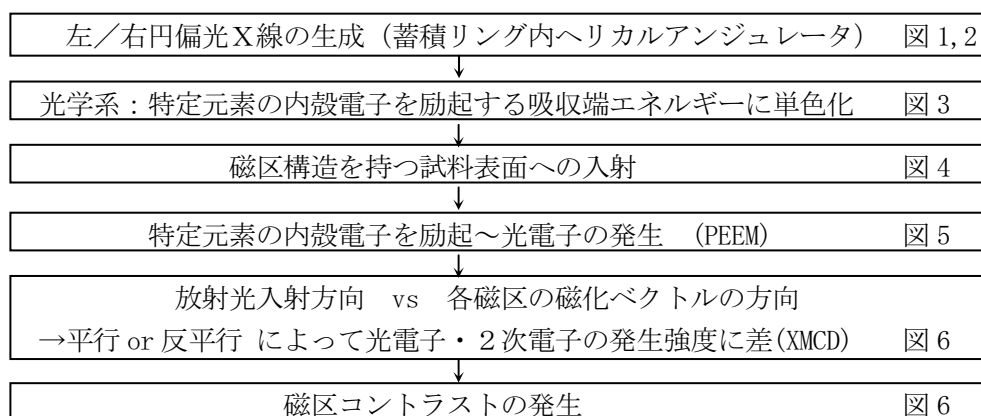
2. 実験方法

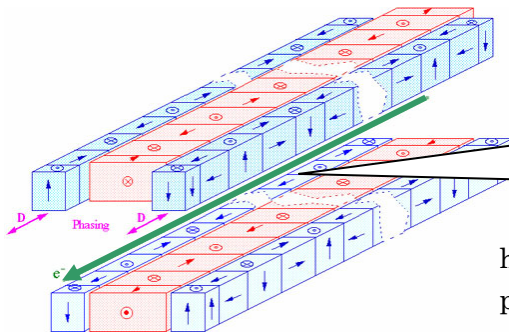
2. 1 X線磁気円二色性-光電子顕微分光法の原理

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

2. 1. 1 BL25SU

放射光の蓄積リングに設置されたヘリカルアンジュレータによって生成させた円偏光 X 線のエネルギーを、特定元素の X 線吸収端に単色化し、磁区構造を持つ試料表面に入射すると、X 線の偏光ベクトルに対して磁化ベクトルが平行か反平行かによって、光電子の発生強度が異なり、磁区構造はこの強度に直接比例する強度を持つ 2 次電子で結像される。PEEM は、Elmitec 社製の PEEMSPECTOR が装備されている。





- ネオジウム磁石群が螺旋磁場を生成
 両端(青)：水平方向磁場, 中央(赤)：鉛直方向磁場
- 電子が螺旋軌道に沿って進行
- 円偏光X線を放射

http://www.spring8.or.jp/ja/users/current_user/bl/source/publicfolder.2005-09-27.1881239888/helical_schematic.jpg

図1. ヘルカルアンジュレータ (ネオマックスで構成される揺動型の螺旋磁場発生機)

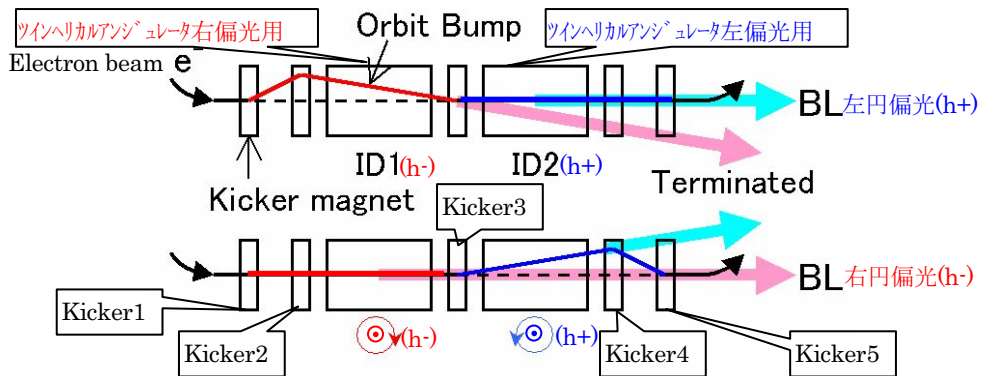


図2. ツインヘルカルアンジュレータによる左右円偏向の切替システム(概略)

http://www.spring8.or.jp/s8studycase/wkg/BL25SU/instrument/img/BL25SU_opt1.jpg

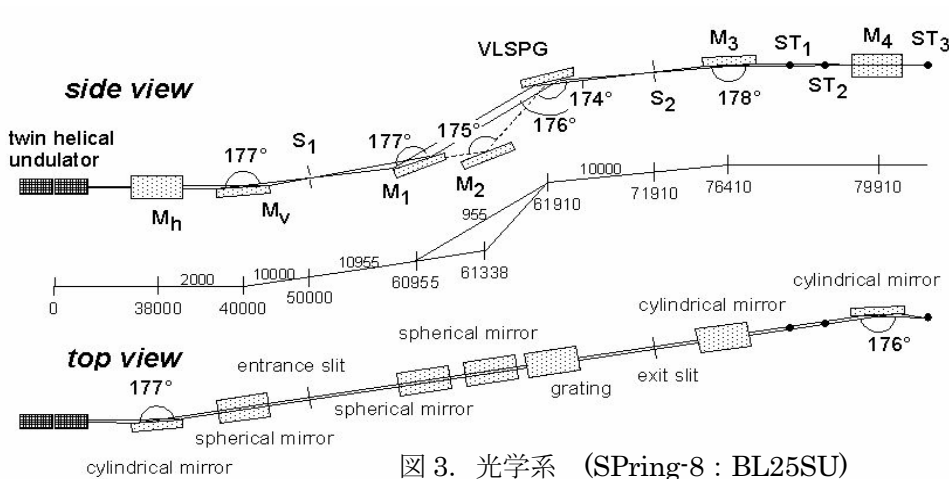
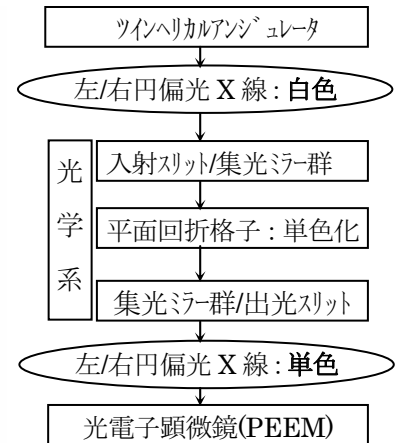


図3. 光学系 (Spring-8 : BL25SU)



http://www.spring8.or.jp/s8studycase/wkg/BL25SU/instrument/img/BL25SU_opt2.jpg

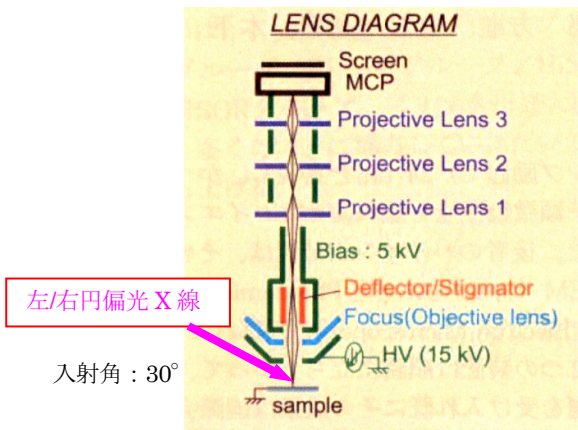


図 4. 光電子顕微鏡 (PEEM)

*) 小林啓介ら: SPring-8 Information, Vol. 10, No. 2, (2005) March

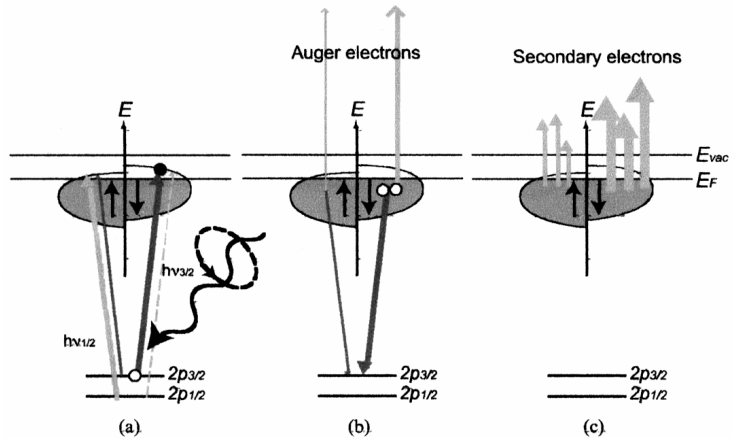


図 5. XMCD による光電子励起過程

*) 奥田太一, 木下豊彦: 表面科学 Vol. 26, No. 1 (2005) 19-27

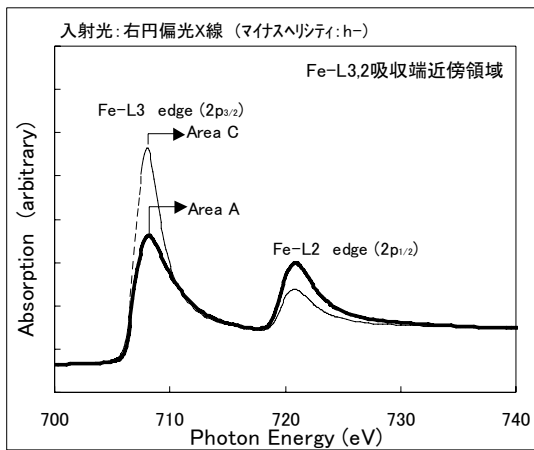
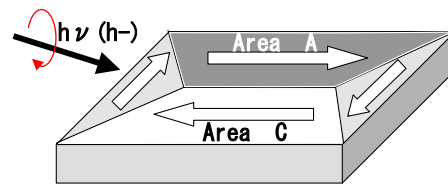


図 6. X線吸収スペクトル(XAS)に及ぼすXMCDの影響



XMCD-PEEM による磁区コントラスト

参照文献) T. Kinoshita: J. Ele. Spe. Rel. Ph. Vol. 124, (2002) 175-194

2. 1. 2 BL17SU

挿入光源の機構における BL25SU との主な違いは、円偏光のヘリシティ一切替のために kicker magnet を用いず、電磁石を用いて phasing 操作することである。光学系については回折格子やミラー群のジオメトリが異なるものの、不等間隔刻線平面回折格子を用いて特定の波長の光を生成させる点では BL25SU と同様である。試料位置での X線 エネルギー範囲は 0.1 ~ 3 keV である。集光性が高く高輝度の光が得られるため、SPELEEM の性能に見合う高分解能な PEEM 像が得られる。

実験ステーションには、Elmitec 社製の分光型光電子・低エネルギー電子顕微鏡 (SPELEEM) が装備されており (図 7)、空間分解能と視野径は PEEM モードで、それぞれ約 30nm、2 μm ~ 20 μm である。

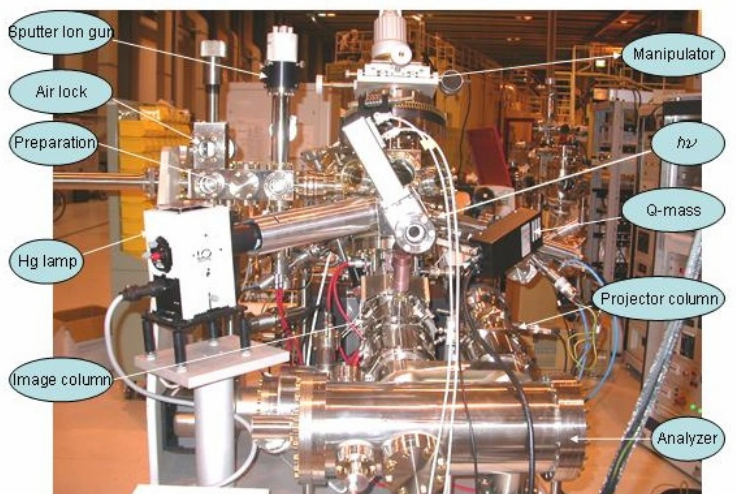


図 7. SPELEEM の外観

http://www.spring8.or.jp/wkg/BL17SU/instrument/lang/INS-000000462/instrument_summary_view

2. 2 磁場消磁状態における内部磁区構造観察のための試料調製

保磁力機構を追究するためには、本来は磁区構造が変化する過程を磁気ヒステリシス(図 8)上で、①熱消磁状態からの初磁化、②飽和磁化、③(④)残留磁化、⑤~⑦)減磁界下のマイナーループ挙動、⑦' 磁場消磁状態、のそれぞれについて高分解能に観察することができれば、逆磁区の発生に関わる多くの情報が得られるはずである。しかし、PEEMの原理上、試料にマクロな残留磁化が存在すると、光電子像の軌道が試料表面の漏れ磁場の影響を受けるため、結像しない。したがって、観察対象は①熱消磁状態、⑦' 磁場消磁状態、に制約される。

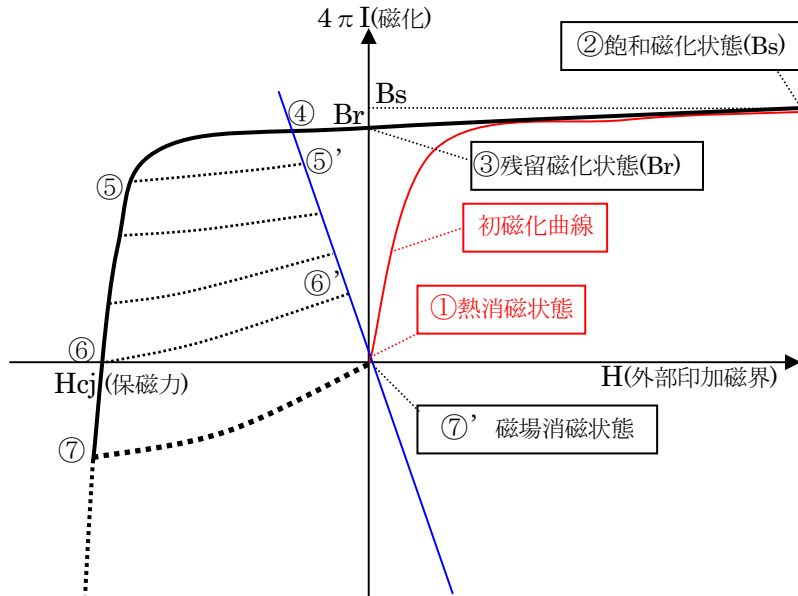


図 8. $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 磁石の模式的な磁気ヒステリシス曲線(点線:マイナーループ)

磁区観察用の焼結磁石合金は、高周波溶解により Fe-Nd-B 系原料合金を溶製し、水素粉碎、ジェットミル微粉碎、磁場中成形、焼結、熱処理の工程により作製した(図 9a)。主磁性相である $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相は c 軸方向に磁化容易軸を持つ正方晶であり(図 9c)、本磁石は磁場中成形時に c 軸を一方向に配向させる 1 軸異方性焼結磁石である。観察試料のサイズは 7mm 角で厚さ 0.6~1mm とし、面内に平行な一方向に磁化容易軸(c 軸)が配向するように採取した(図 9b)。サンプル中にスクラッチマークを記し、続く磁場消磁操作の際の初磁化方向を識別するために用いた。

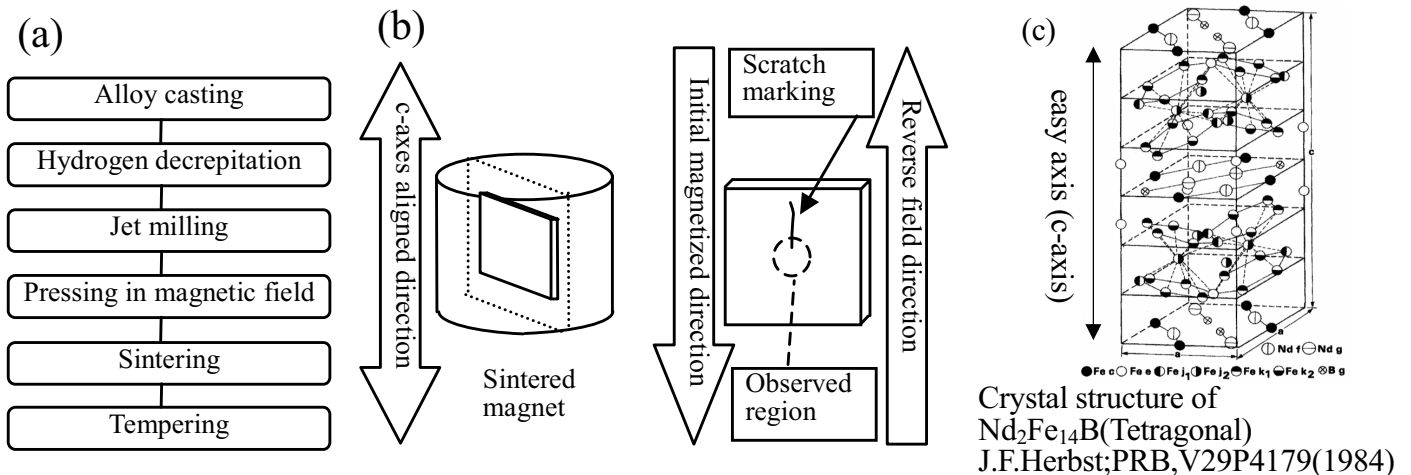


図 9. ネオジム磁石の作製工程(a), 磁区観察用試料の採取方法(b), 主相の結晶構造(c)

直流磁場消磁操作には、超伝導磁束量子干渉計 (Superconducting Quantum Interference Device; SQUID, Quantum Design 社製) を用いた (測定：大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学 掛下研究室)。まず、熱消磁状態のサンプルに対して c 軸配向方向に平行に外部磁界を印加し、一旦正方向に 7T の静磁場を印加して磁化を飽和させた後、印加磁界を減少させ、逆磁界を印加する過程で超伝導マグネットの電流値を精密に制御しつつマイナス方向に漸増させ、第 2, 3 象限のマイナーループを確認しつつ、最終的に残留磁化をゼロに近い値に到達させた (図 10a)。

既に緒言にも述べたとおり、この状態で表面の磁区観察を行うと全ての磁区が反転方向の磁化ベクトルを持つ。この原因について、図 10 中矢印と図 11 の模式図に示すように、最表層領域の結晶粒のみが磁的に軟化して保磁力を消失しているためと考えた。結晶粒のサイズは約 $5\mu\text{m}$ 程度であることから、表層を $100\mu\text{m}$ 程度研削除去することによって十分に内部の磁区構造に到達しうると考えた。その結果は次節に述べるように予想通りであったが、研削によって除去された分の反転方向の磁化が失われたことにより、観察試料全体には新たにマクロな正方向の残留磁化が発生した。これによって、PEEM 像の結像のための非点収差補正や観察面の角度調整など、PEEM の光学系の調整が極めて困難を極める結果となった (課題番号: 2006B0201, ビームライン: BL25SU)。そこで、課題番号 2006B0126 (BL17SU) の実施に際しては、その対策として、表面の磁化反転領域の深さを見積もり、直流磁場消磁操作の際にその分だけバイアスをかけて残留磁化を残してから (図 10b) 表面を研削除去することによって、観察試料における残留磁化を最小化した。

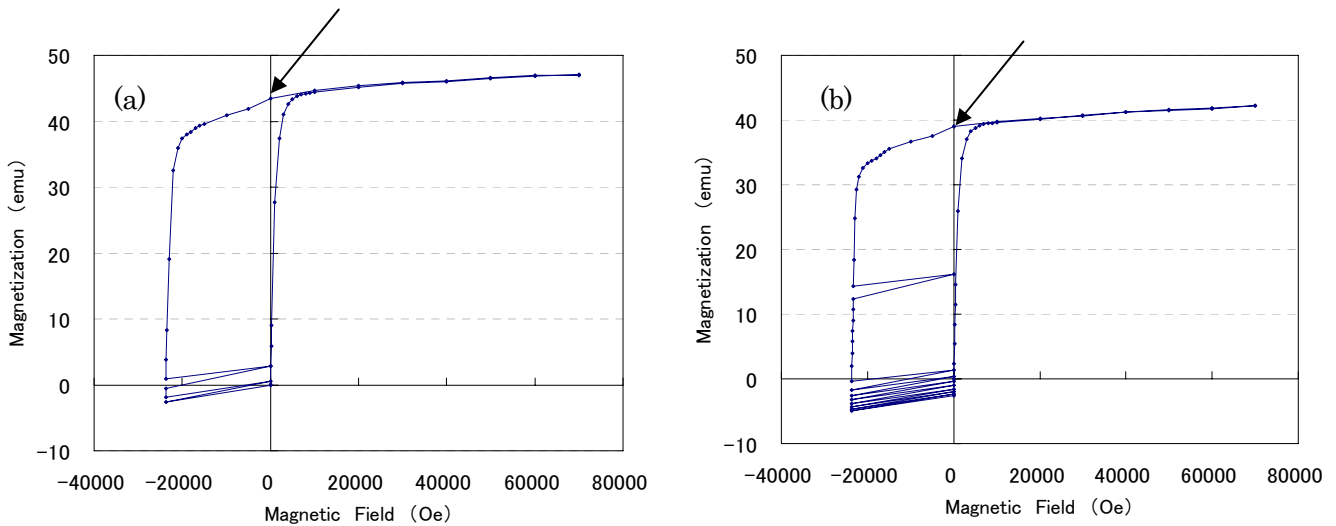


図 10. 磁場消磁操作 ; BH 曲線の原点に戻す場合 (a)、表面研削後の磁化増分を見込みバイアス磁化を残す場合 (b) 測定：SQUID (大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学 掛下研究室)

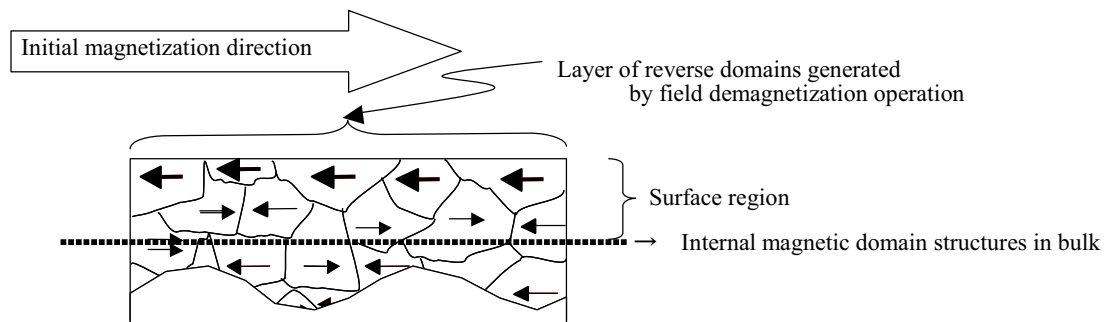


図 11. 磁場消磁操作後の試料断面推定図

2. 3 MCD磁区画像上の磁化ベクトル方向の識別

磁区観察のためのMCDピークエネルギーには、2006A期に全電子収量法(total yield法)によって測定された次の値を用いた。

Fe-L3 : 708.2 eV (MCDの符号 : -)

Nd-M4 : 1001.2 eV (MCDの符号 : -)

Dy-M5 : 1297.6 eV (MCDの符号 : +)

MCDの符号はFe-L3とNd-M4を用いた場合には同じであり、Dy-M5を用いた場合は逆である。たとえば、FeのL3吸収端のマイナスヘリシティを持つ円偏光X線を入射光として磁区観察をすると、入射方向に平行な磁化ベクトルを持つ磁区は暗く、反平行な磁化ベクトルを持つ磁区は明るい色調を成す。

(1) 画像の名称と演算処理

磁化ベクトルの識別上の混乱を避けるために、MCD像の生成に際しての手順を以下のように統一した。

ID1 : 右円偏光X線(h-)PEEM像, ID2 : 左円偏光X線(h+)PEEM像

MCD像は、以下の演算処理により、画像の磁区コントラストを強調

$$(MCD) = \{(ID1) - (ID2)\} / \{(ID1) + (ID2)\}$$

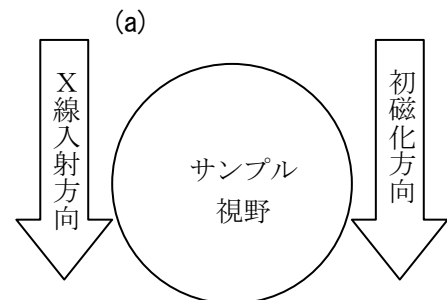
(2) サンプルセッティング

入射光とサンプルセッティング時の初磁化方向との方位関係が平行な場合と反平行な場合では、初磁化方向と反転方向の磁区コントラストがそれぞれ逆転して観測される。また、Dy-M5吸収端のMCDの符号は正でありFe-L3やNd-M4吸収端のMCD符号とは逆であるので、磁区コントラストが逆転する。表1, 2に予め整理しておく。

①放射光の入射方向とサンプルの初磁化方向が平行な場合

表1. 磁区コントラストにおける色調と磁化方向の対応関係 1

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
Nd-M4 吸収端	黒	白
Dy-M5 吸収端	白	黒



②放射光の入射方向とサンプルの初磁化方向が反平行な場合

表2. 磁区コントラストにおける色調と磁化方向の対応関係 2

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	白	黒
Nd-M4 吸収端	白	黒
Dy-M5 吸収端	黒	白

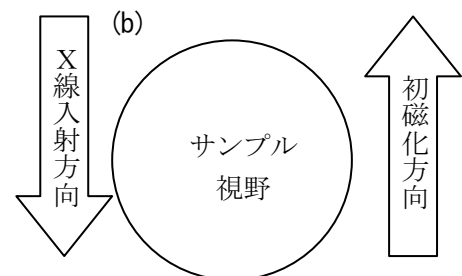


図12. サンプルの初磁化方向とX線入射方向の関係 ; (a)表1、(b)表2にそれぞれ対応

3. 結果

3. 1 磁場消磁状態の磁区構造 1 ; BL25SU, PEEM SPECTOR (課題番号 : 2006B0201)

図 10a に示した直流磁場消磁操作によってサンプルの残留磁化をほぼゼロに到達させた後、表層の反転磁区領域を深さ方向に約 $100\ \mu\text{m}$ 研削除去し、XMCD-PEEM による磁区観察を行った。その結果を、図 13、図 14、図 19 に示す。なお、図 15~図 18 には、比較のために研削していない表層反転磁区の観察結果を示した(2006A 期実施分)。

主相 ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相) と希土類元素が富化した副相の組織形態は、図 13a, c, e, g の PEEM 像で識別できる。Fe-L3 吸収端における PEEM 象 (図 13a, c) 中、白い領域は主相であり、黒い領域が副相である。これらの副相領域は、Nd-M4 と Dy-M5 吸収端の PEEM 像 (それぞれ図 13e と g) 中では、白い領域と黒い領域が存在し、それぞれ、希土類元素 (Nd, Dy) が富化した金属相と酸化物相に対応していると推定される。

図 13b, d に Fe-L3 吸収端における XMCD 像を示す。初磁化方向と入射 X 線の方向が反平行であるため、表 2 に従って、初磁化方向の磁区の色調は”白”に、反転方向は”黒”に、それぞれ識別される。反転方向の磁区は、微細で細長い形態で分散している領域と、図 13b 中の視野左側上下に見られるように、コロニー状に集合した形態の領域が認められる。これら磁区構造の内、微細な反転磁区のサイズは、幅が約 $1\ \mu\text{m}$ ~数 μm 程度と、長さが数 μm から $20\ \mu\text{m}$ 程度であり、平均的な結晶粒サイズが $5\ \mu\text{m}$ 程度であることを考慮すると、多磁区構造を形成しているものと推定される。

図 13d とほぼ同一視野で、X 線の入射方向が初磁化方向に対して垂直になるように試料を回転させて得た磁区像を回転前のものと合わせて、図 14b, d に示す。試料回転後の磁区コントラストは回転前と比較すると色調に富んでいるが、これは多結晶粒組織中の c 軸配向に角度分散が存在することを示すものである。

図 15~図 17 に、2006A 期に得られた磁場消磁サンプルの表面磁区構造を示す。図 15 および図 16 から、磁場消磁のままの表層では、単磁区構造かつ磁化が反転した状態であることがわかるが、今回、表層を研磨したことによって図 13, 14 に示すように多くの多磁区構造が現れたことが大きく異なる点である。

図 19 に、別のサンプルの磁区観察例を示す。X 線の入射角度は初磁化方向 (c 軸配向方向) に対して、垂直である。図中に示されるように、表層を除去することによって、明らかに多磁区と分かる結晶粒が多数確認された。

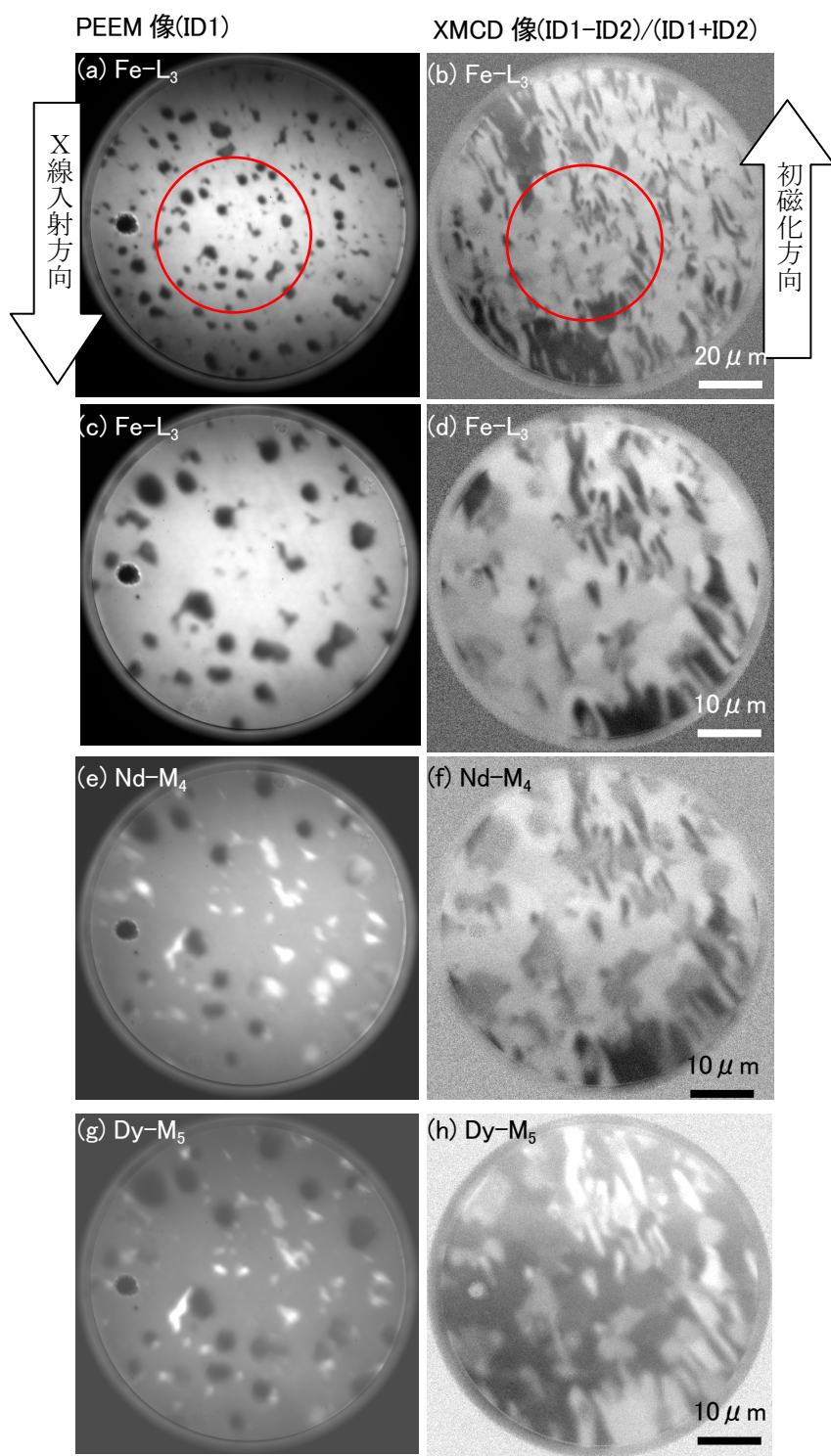


図 13. ネオジム磁石の直流磁場消磁状態における磁区構造（磁場消磁操作後、表層研削除去した表面）
 X線入射方向と初磁化方向の角度関係： $\theta = 180^\circ$ （反平行）

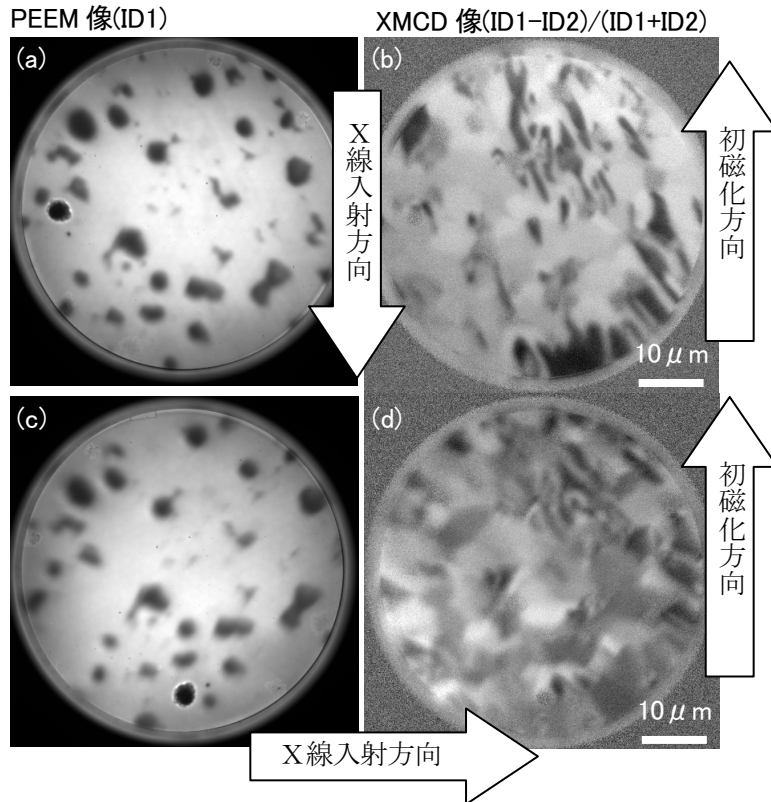


図 14. ネオジム磁石の直流磁場消磁状態における磁区構造 (磁場消磁操作後、表層研削除去した表面)
X線入射方向と初磁化方向の角度関係: (a)(b) $\theta=180^\circ$ (反平行)、(c)(d) $\theta=90^\circ$ (垂直)

図 15~17: 直流磁場消磁まま (研磨なし) の状態における磁区観察結果、図 18: 同一視野の熱消磁状態
以上、2006A 期の採取データ

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

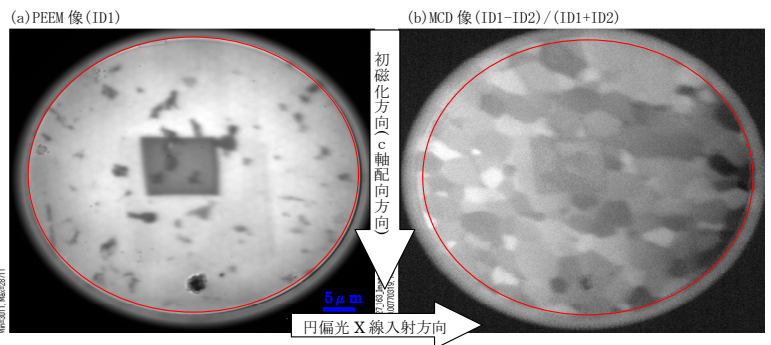


図 15. 磁場消磁状態 Fe-L3 吸収端 (c 軸配向方向 \perp 放射光入射方向)

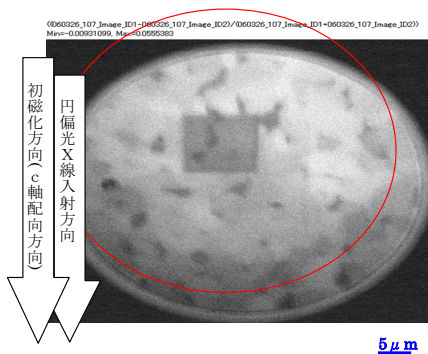


図 16. 磁場消磁状態 Fe-L3 吸収端
(c 軸配向方向//放射光入射)

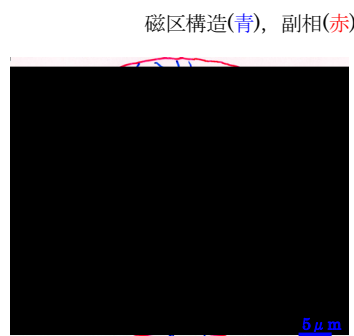


図 17. 磁区構造模式図 磁場消磁状態

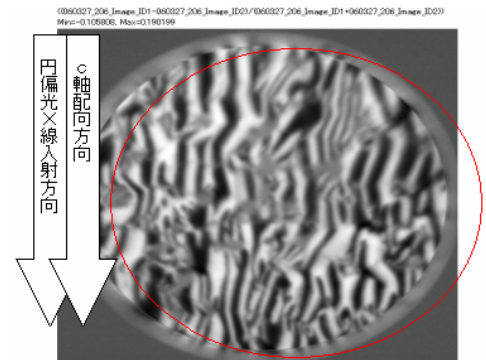


図 18. 熱消磁状態 (320°C ~ 冷却)
Fe-L3 吸収端 (c 軸配向方向//放射光入射方向)

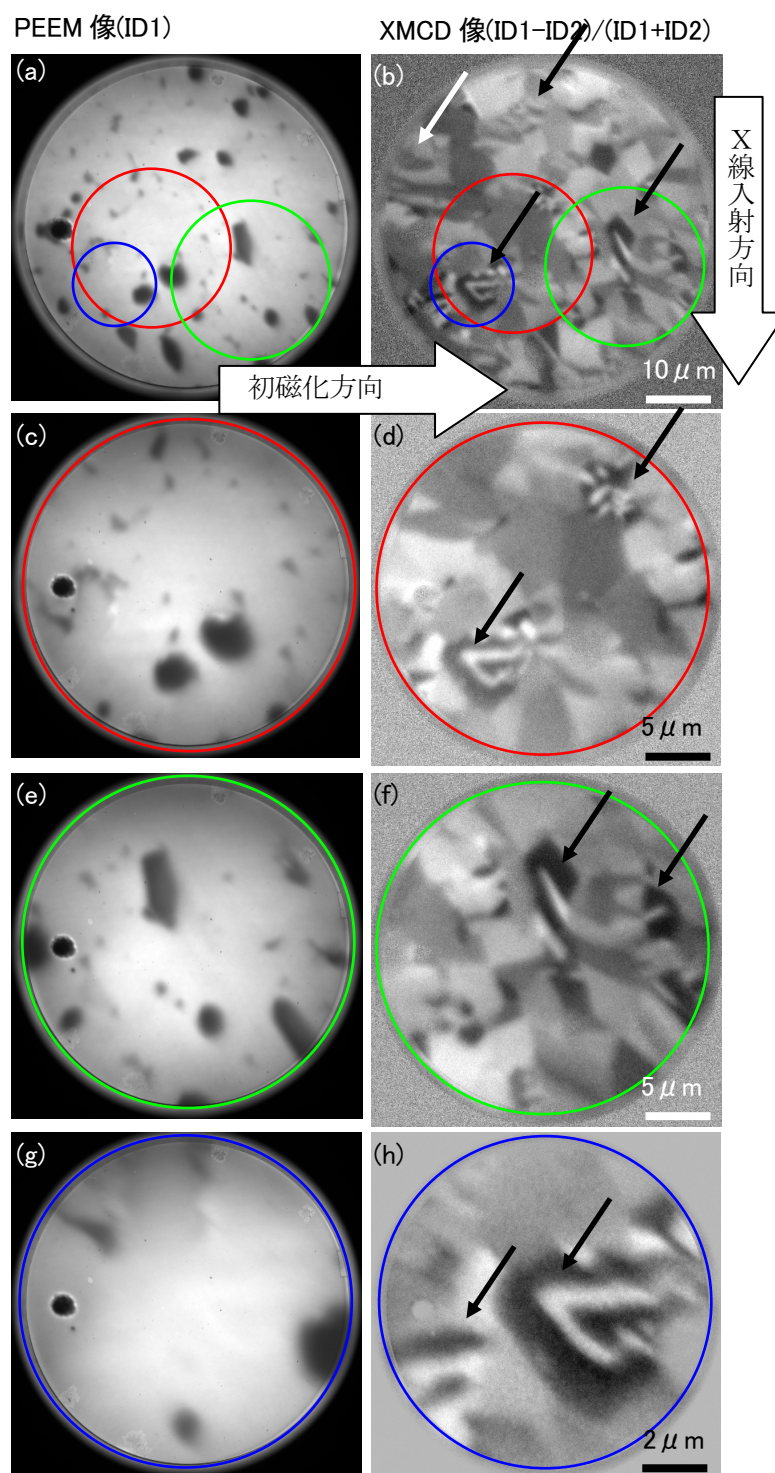


図 19. ネオジウム磁石の直流磁場消磁状態における磁区構造（磁場消磁操作後、表層研削除去した表面）
 X線入射方向と初磁化方向の角度関係： $\theta = 90^\circ$ （垂直）

3. 2 磁場消磁状態の磁区構造 2 ; BL17SU, SPELEEM (課題番号 : 2006B0126)

磁区構造の形態についてより詳細に把握するために、前節の PEEMSPECTOR に比較してより高い空間分解能が得られる SPELEEM による XMCD-PEEM 観察を行った。それらの結果を図 20～図 22 に示す。いずれの像も、X 線の入射方向とサンプルの初磁化方向が平行 ($\theta=0^\circ$) であるため、表 1 に従って、Fe-L3 と Nd-M4 吸収端を用いた場合は、初磁化方向の磁区の色調は”黒”に、反転方向は”白”に、それぞれ識別される。また、Dy-M5 吸収端を用いた場合には、そのコントラストが逆転する。

図 20 に、幅約 $3\mu\text{m}$ 、長さ $8\mu\text{m}$ 程度の副相領域周辺における磁区構造組織を示す。副相は、図 20a, c, d の PEEM 像 Nd, Dy 系いずれも暗い色調を呈することから希土類系酸化物と推定される。この副相の視野右側(矢印)に、初磁化方向に向かって伸びる反転磁区が認められる。サイズと形状から見て明らかに多磁区構造であり、主相結晶粒と副相の界面から生成した反転磁区と推定される。

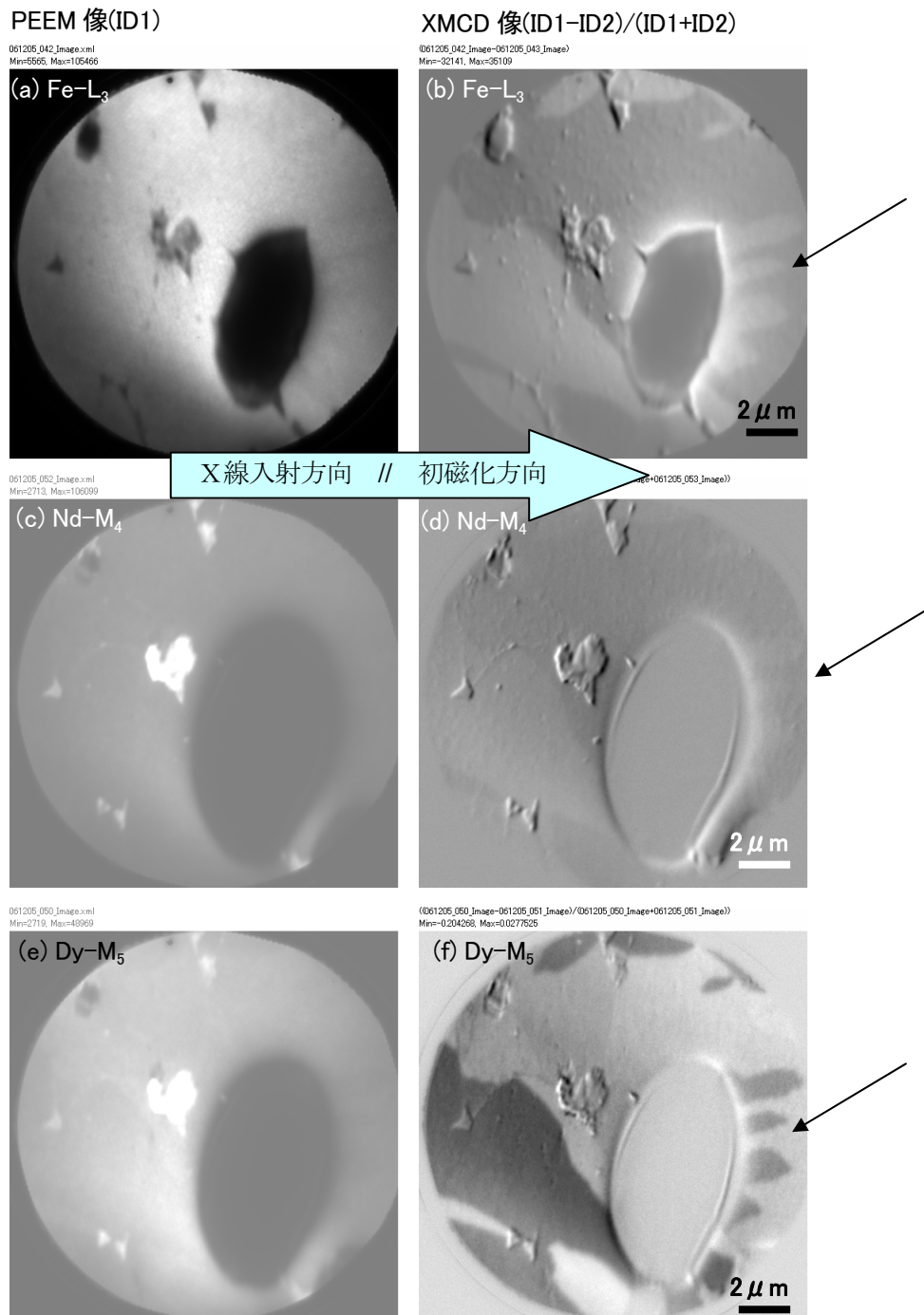


図 20. ネオジウム磁石の直流磁場消磁状態における磁区構造 (磁場消磁操作後、表層研削除去した表面)
X線入射方向と初磁化方向の角度関係: $\theta=0^\circ$ (平行)

図 21 に、副相が密集した領域の磁区構造の一例を示す。これらの副相は、PEEM 像のコントラストから、Nd と Dy のメタル系および酸化物系の複合体から構成されていると思われる。図 21b 中の上の矢印に示した細い領域は、反転磁区であり、副相同士を結ぶ多磁区構造の一部と考えられる。また、下の矢印で示した領域は副相に囲まれた領域で、複雑な多磁区構造を形成している状態が見える。

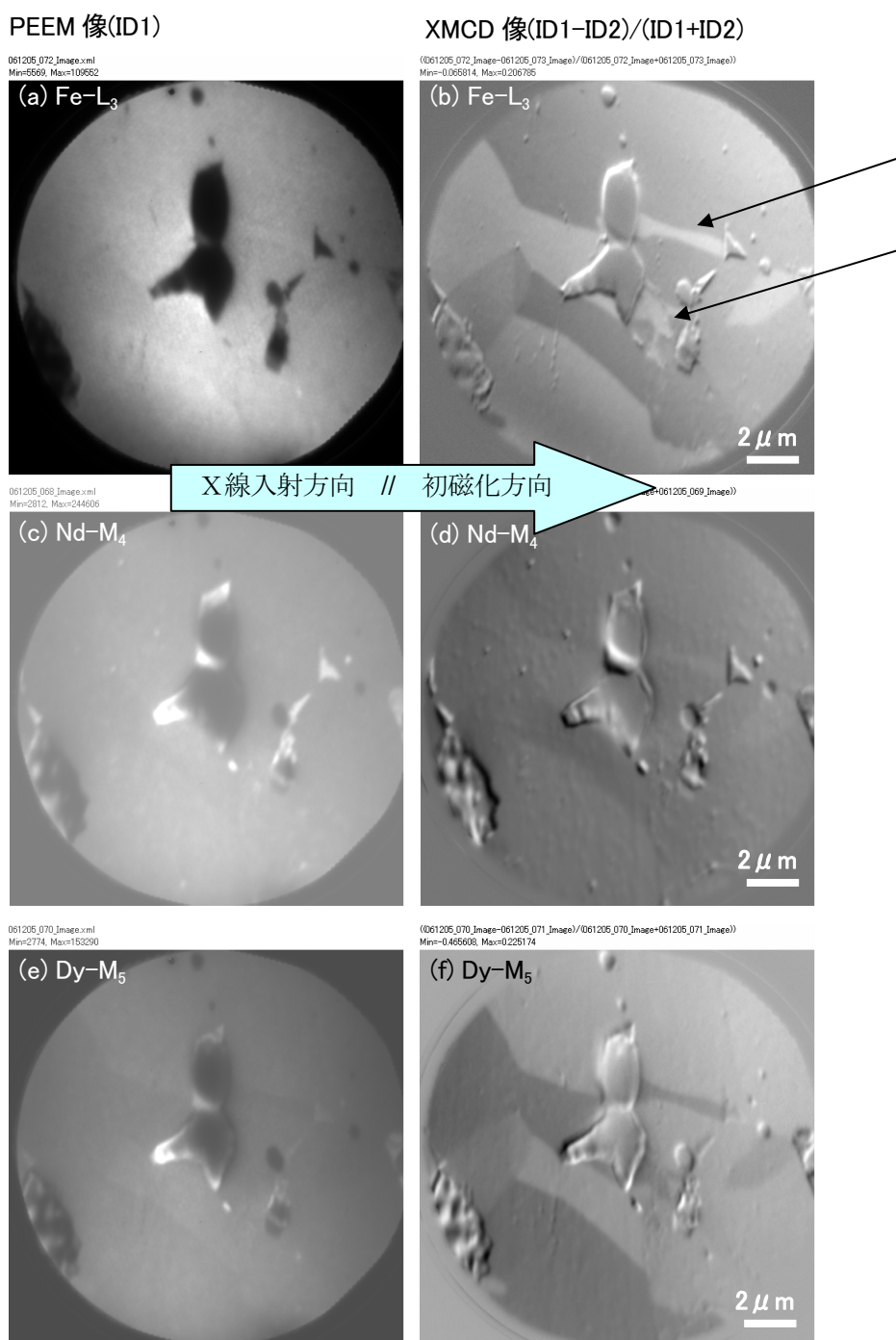


図 21. ネオジウム磁石の直流磁場消磁状態における磁区構造（磁場消磁操作後、表層研削除去した表面）
X線入射方向と初磁化方向の角度関係： $\theta = 0^\circ$ （平行）

図 22 に、粒界が識別できる領域における磁区構造の一例を示す。矢印の領域では、結晶粒が鋭角の角を持ち、その先端には反転方向の磁区が存在する。この領域を挟んで隣接する両側の結晶粒に対して、粒界を超えて逆磁区が結合している。多磁区構造の一部と推定される。

このように副相領域の近傍を高い分解能で観察した結果、直流磁場消磁状態において様々な形態の多磁区構造が存在することが明らかになった。

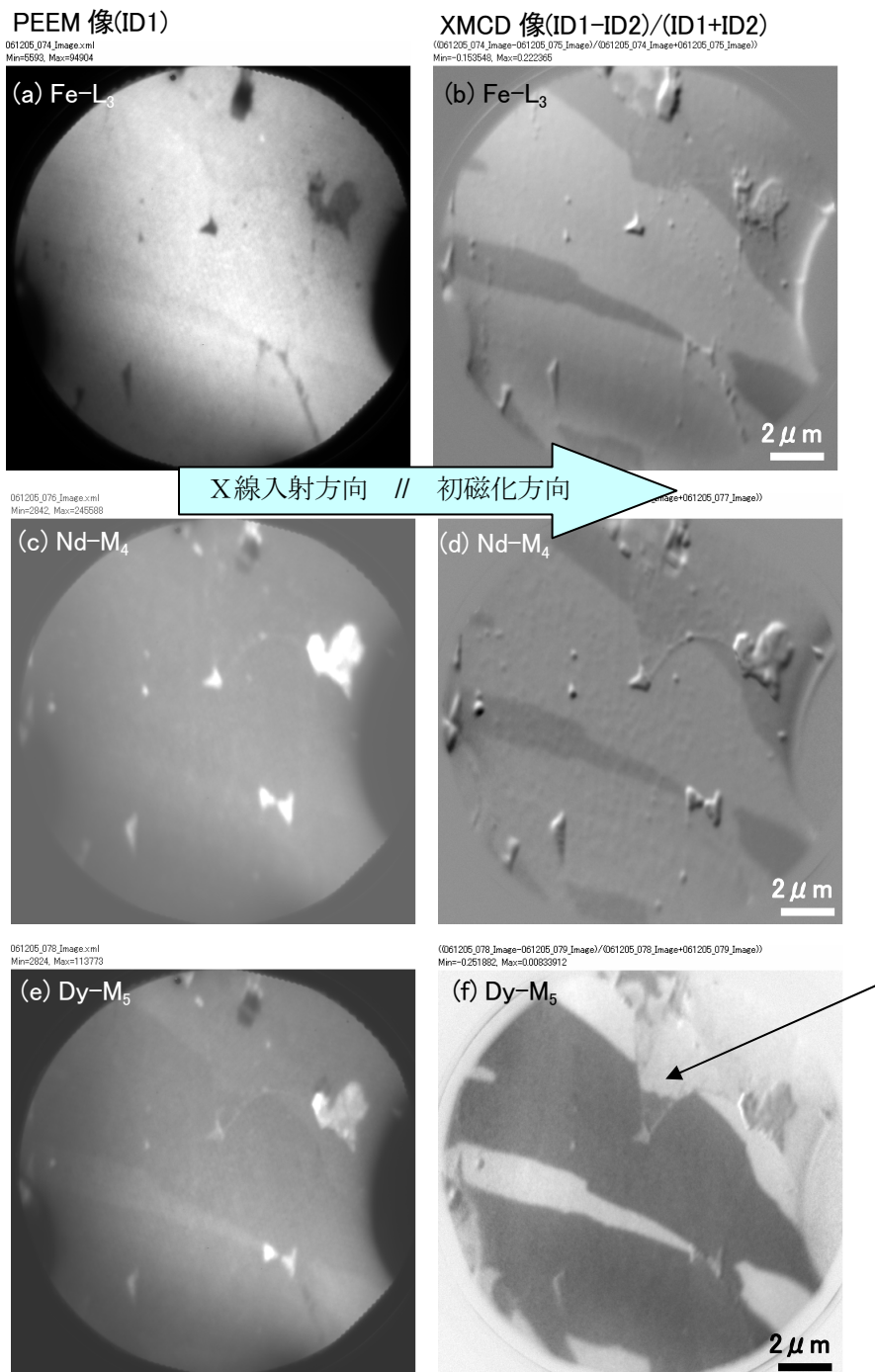


図 22. ネオジウム磁石の直流磁場消磁状態における磁区構造（磁場消磁操作後、表層研削除去した表面）
X線入射方向と初磁化方向の角度関係： $\theta = 0^\circ$ （平行）

4. 考察

直流磁場消磁状態の表層を研磨除去することによって、逆磁区領域の存在が判明した。しかしながら、これらの逆磁区領域は、本質的にバルクの内部磁区構造そのものであるとは断定できない。なぜならば、表層を機械研磨したことによって表面に現れた結晶粒では、磁氣的軟化作用によって保磁力が失われて多磁区化する可能性があるためである。つまり、本来内部の磁区構造として単磁区構造が主体的であったものが、機械研磨の作用によって多磁区構造に変化した可能性が否定できない。しかし、本質的な内部の磁区構造が捉えられていることもまた否定できない。

現段階ではこの点について検証する知見が無く、内部の磁区構造が観察できたという確たる根拠が無い状況ではあるが、ここでは仮に内部の磁区構造であるという仮定の下で、考察を進める。

まず、PEEMSPECTOR による比較的大きな視野径での観察結果から、直流磁場消磁状態における逆磁区の生成形態として、コロニー状の領域と、多磁区結晶粒の領域があり、後者の領域は比較的広域に渡って存在していることが分かった。ここで、多磁区結晶粒の定義としては、単一結晶粒内に磁壁が存在して複数の磁区に分割されている状態を指すが、簡単のため構成磁区の持つ磁化ベクトルは①初磁化方向と②反転方向の2種類のみを想定する。

図10の直流磁場消磁操作時の磁気ヒステリシス曲線から、残留磁化は43.4emu、最終磁場消磁直前のマイナーループ中、-2.37Tから磁場を除荷する過程における磁化の増分は2.5emuであった。この磁化の増分は、多磁区結晶粒内の磁壁移動に由来するものと考えられる。その磁化増分としては、残留磁化の僅か6%に相当する値であり、多磁区結晶粒の存在比率としては高くないように見える。しかし、多磁区粒子の体積比率は、多磁区結晶粒内の初磁化方向と反転方向磁区の体積比率、ならびに最終ループにおけるその体積比率の変化に関係するものである。この点について考えるために、次のような簡単な2次元モデルを想定する。

40個の正方形要素を5行8列に配置したものを結晶粒組織に見立てて、それぞれの要素が正方向(右向き)あるいは負方向(左向き)の磁化ベクトルを持つ場合には、単磁区構造で磁化+1emu、あるいは-1emuをそれぞれ持つこととする。また、多磁区結晶粒の場合には、要素内に磁壁を1本設定し、磁化反転方向の磁区の面積比率を100分率で設定する。簡単のため、反磁界の影響は考えない。たとえば、残留磁化状態では全ての要素が+1emuを持ち、全体として+40emuとなる。また、全てが単磁区構造かつ半数ずつが逆の磁化ベクトルを持てば、残留磁化はゼロである。

このモデルを用いて、図23の模式的な磁気ヒステリシス上の2点について考える。最終マイナーループの、①逆磁場印加状態における磁化を-2emu、②磁場をゼロに戻したときの磁化をゼロとすると、①の状態を単磁区構造で模式化すると、図24aのような状態が考えられうる(ケース1)。すなわち、逆磁区がコロニー状に集合した状態で生成し、逆磁区の個数が21個に対して、初磁化方向の磁区が19個であり、その差が-2emuの磁化となって現れる。これを初期状態として、マイナス方向の印加磁場を除去する際に、磁壁移動によって多磁区結晶粒が生成すると仮定する。この多磁区粒子内の磁区の分率を半々とした場合、2個の逆磁区が多磁区粒子に変化することによって全体の残留磁化がゼロになる(図24b)。この仮定の下では、多磁区結晶粒の個数は40個中僅か2個であり、多数の多磁区状態が観察された実験結果とは整合しない。

多磁区粒子内の磁区の分率が半々で安定するのは、磁氣的に隔離された孤立粒子系の場合であり、静磁エネルギーを最小化する要請から等分になると考えられる。ネオジム磁石の焼結組織では、主相結晶粒は希土類リッチ相などの非磁性相によって隔離されていてもそれを越えた磁氣的な相互作用が存在する。そのため、多磁区結晶粒内の磁区の比率は、磁区構造に内在する磁氣的な要因、たとえば局所的に異方性磁界の小さな場所の存在や、隣接結晶粒からの磁束などによって変動するものと推定される。この推定に基き、多磁区結晶粒の存在比率が高い場合について考え得るモデルを、図24c, dに示す(ケース2)。まず、最終マイナーループ上の逆磁場印加状態において、初磁化方向の単磁区が11個、反転方向の単磁区が20個、反転方向の磁区比率が15%の多磁区が10個存在する場合、それぞれの結晶粒単体の磁化は+1emu, -1emu, +0.7emuなので、全体の磁化は-2emuとなる。この状態から、逆磁場を除去した際に、多磁区結晶粒内の磁壁が移動することによって、反転方向の磁区比率が5%に減少したと仮定すると、多磁区結晶粒単体の磁化が+0.9emuに増加する結果、全体の磁化はゼロとなる。

このように、多磁区粒子の個数としての存在割合は、その構成磁区の比率と磁壁移動のし易さに密接に関係していると推定される。もし、今回の観察結果が磁石のバルク内部の磁区構造を反映したものであるならば、多くの多磁区結晶粒の存在は、結晶粒内の局所的な保磁力の分布に起因するものではないかと考えられる。

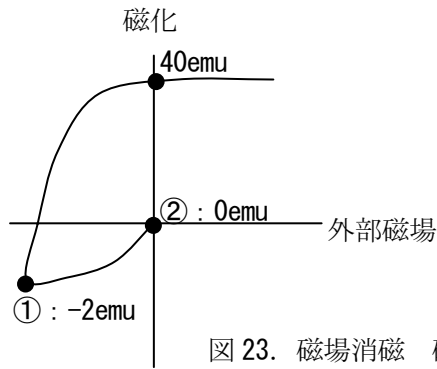
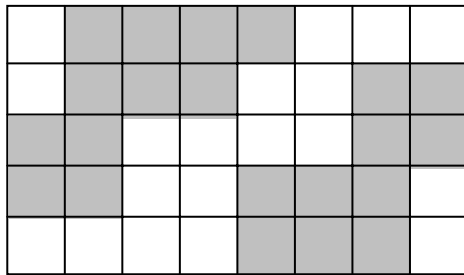


図 23. 磁場消磁 磁気ヒステリシス曲線の模式図

(a) 逆磁場印加状態①(ケース 1)

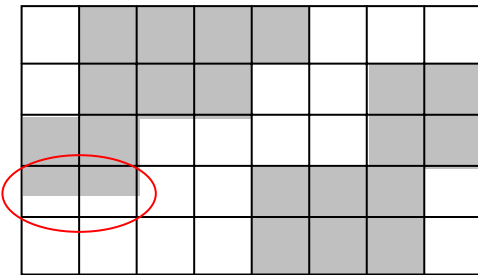


初磁化単磁区結晶粒 $+1\text{emu} \times 19p = +19\text{emu}$

反転単磁区結晶粒 $-1\text{emu} \times 21p = -21\text{emu}$

トータル: -2emu

(b) 逆磁場除去②(ケース 1)



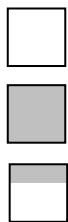
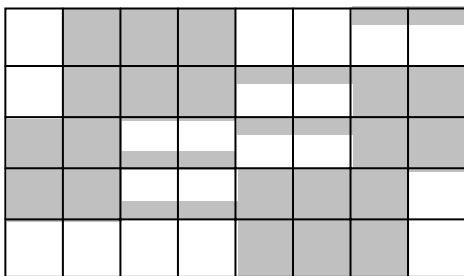
初磁化単磁区結晶粒 $+1\text{emu} \times 19p = +19\text{emu}$

反転単磁区結晶粒 $-1\text{emu} \times 19p = -19\text{emu}$

多磁区結晶粒 $\pm 0\text{emu} \times 2p$
(反転磁区比率 50%)

トータル: $\pm 0\text{emu}$

(c) 逆磁場印加状態①(ケース 2)



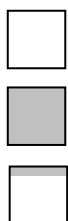
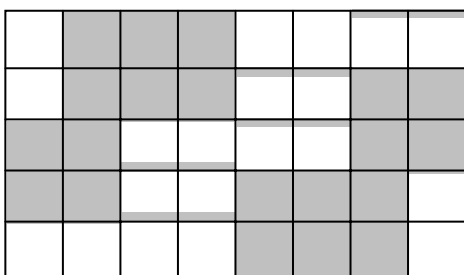
初磁化単磁区結晶粒 $+1\text{emu} \times 11p = +11\text{emu}$

反転単磁区結晶粒 $-1\text{emu} \times 20p = -20\text{emu}$

多磁区結晶粒 $+0.7\text{emu} \times 10p = +7\text{emu}$
(反転磁区比率 15%)

トータル: -2emu

(d) 逆磁場除去②(ケース 2)



初磁化単磁区結晶粒 $+1\text{emu} \times 11p = +11\text{emu}$

反転単磁区結晶粒 $-1\text{emu} \times 20p = -20\text{emu}$

多磁区結晶粒 $+0.9\text{emu} \times 10p = +9\text{emu}$
(反転磁区比率 5%)

トータル: $\pm 0\text{emu}$

図 24. 磁場消磁時の磁区構造変化の模式図

5. 結言

直流磁場消磁サンプルの表層を除去した試料を用いて、内部磁区構造観察の可能性について検討した。観察された磁区構造の特徴は以下の3点である。

- (1) 直流磁場消磁サンプルの表層を約 $100\ \mu\text{m}$ 除去することにより、初磁化方向の磁区と磁化反転した磁区の両方が観察される。
- (2) それらの磁区のサイズは数 μm ～数 $10\ \mu\text{m}$ 程度に分布しており、結晶粒のサイズ分布と比較すると、より微細なものから粗大なコロニー状のものまで存在する。
- (3) 微細な反転磁区は、結晶粒内の一部が磁化反転した多磁区状態を形成しており、その存在比率も高い

これらの特徴が、ネオジム磁石の内部磁区構造を反映しているのか、表面特有の構造であるかについては、議論の域を出ないが、もし本質的な磁区構造であれば、磁場消磁状態においては多磁区結晶粒の存在比率が高く、粒内保磁力の不均一な分布に起因している可能性が示唆される。