

# 次世代放射光で進化する材料機能イメージング

東北大学国際放射光イノベーション・スマート研究センター（SRIS）

放射光次世代計測科学連携研究部門 中村哲也



SPring-8 JASRI



本研究は主に以下の研究課題の下で実施しました。

- ・文部科学省・元素戦略プロジェクト・磁性材料研究拠点(12016013)
- ・JST 産学共創基礎基盤研究プログラム(JPMJSK1617)



# 発表内容

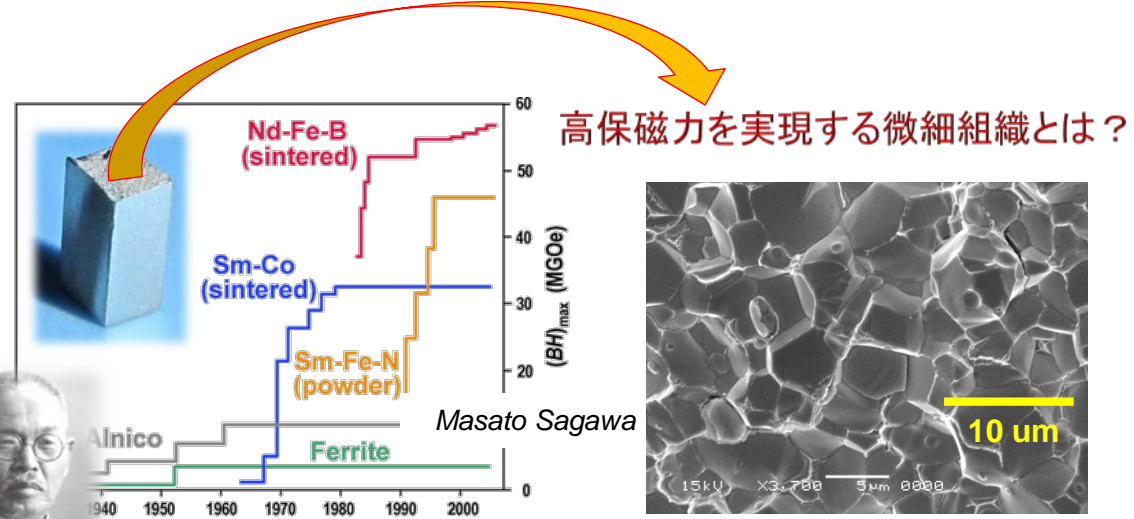
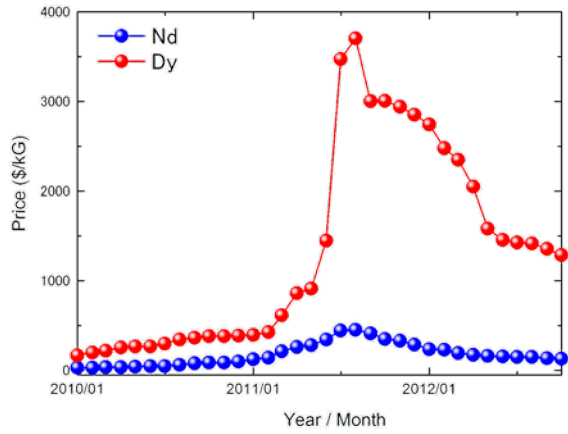
1. 材料の微細組織と機能について
2. 放射光による磁区観察技術『走査型軟X線MCD顕微分光』の  
開発とネオジム永久磁石への適用
3. 古くて新しい結晶方位分布解析技術『X線ラウエ回折顕微鏡』  
の開発状況
4. 次世代放射光施設による計測技術革新

# 永久磁石材料の需要拡大と材料創製の課題

## 高性能永久磁石の応用例



- ・保磁力が低下する高温で使うため、  
昇温前の室温では更に高い保磁力が要求される。
- ・従来はDyなどの希少元素の添加により高保磁力化。
- ・持続可能社会では供給リスクの大きい元素の削減も不可欠。

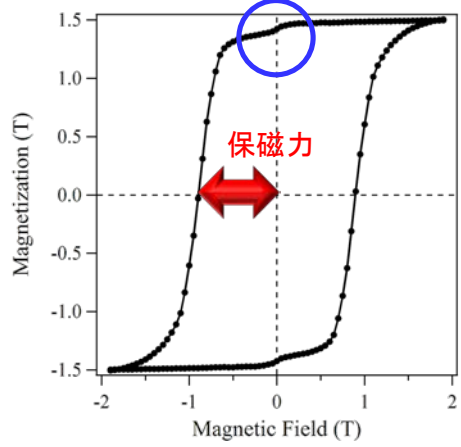


## 磁石材料開発の歴史

Masato Sagawa

# 保磁力発現機構の理解に向けた磁区変化の可視化

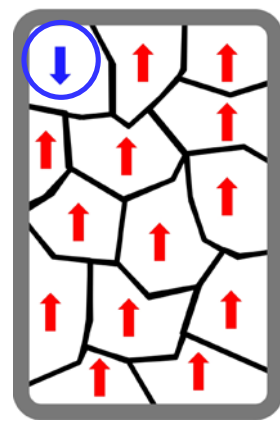
Nd-Fe-B焼結磁石 MH曲線



磁区の磁場変化

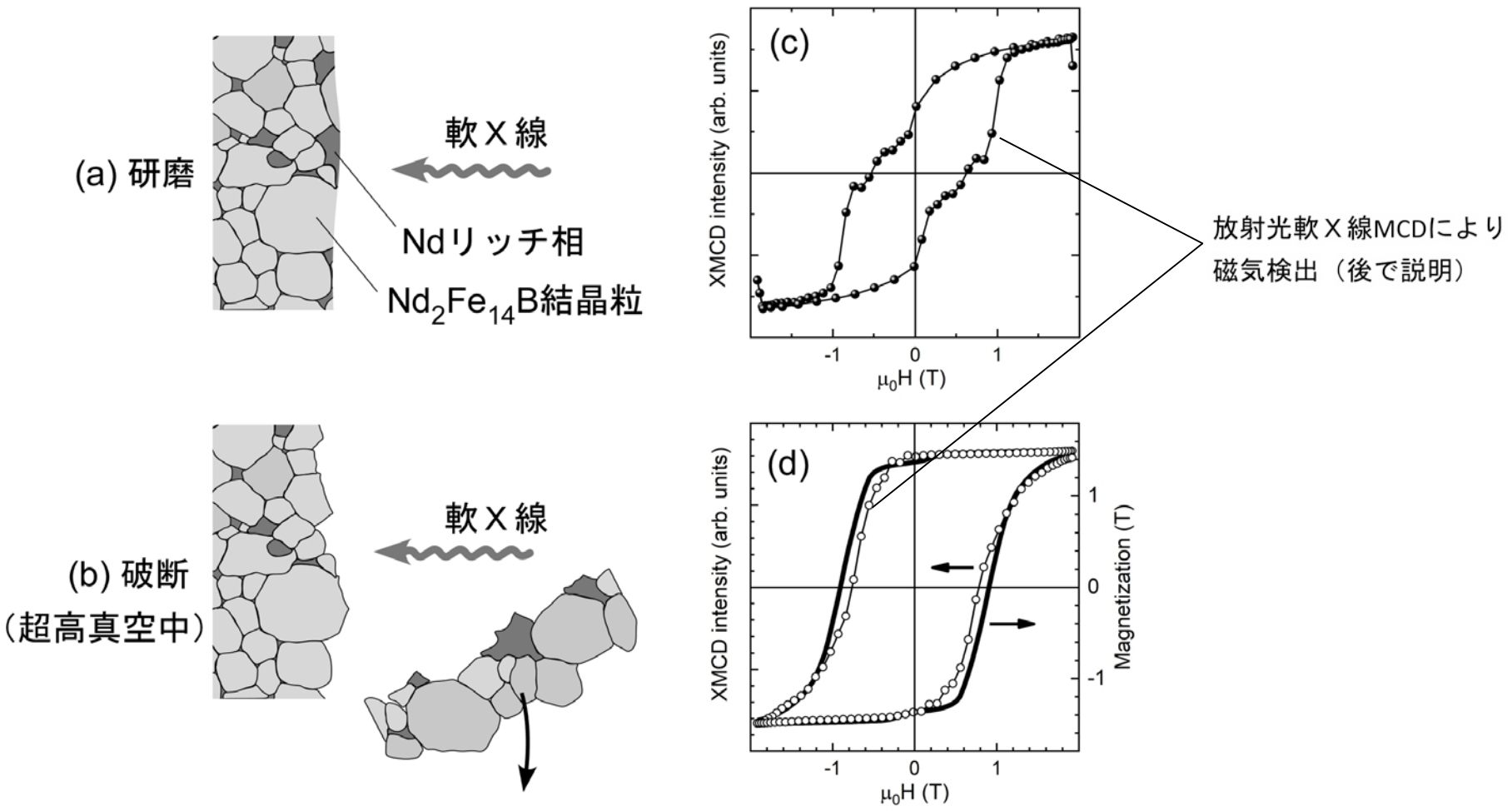


磁区観察により、  
逆磁区発生箇所を特定



磁石試料の磁化を飽和させた後、逆向きの磁場を印加していく。  
磁区観察により逆磁区発生箇所（改善すべき弱点）を特定できる。

# ネオジム焼結磁石の研磨による表面磁性劣化の問題と破断面の利用



破断面の磁区観察により、磁石内部の磁化過程に近い情報が得られる



# 種々の磁区観察法における対象試料、観察条件、特徴のまとめ

## 要求する計測技術

Nd-Fe-B磁石について、  
飽和磁化から完全に磁化反転する過程を観察可能な磁場強度（最大 7.5 T）、  
破断面（凹凸面）に対して高い空間分解能（～100 nm）で磁区を観察したい。

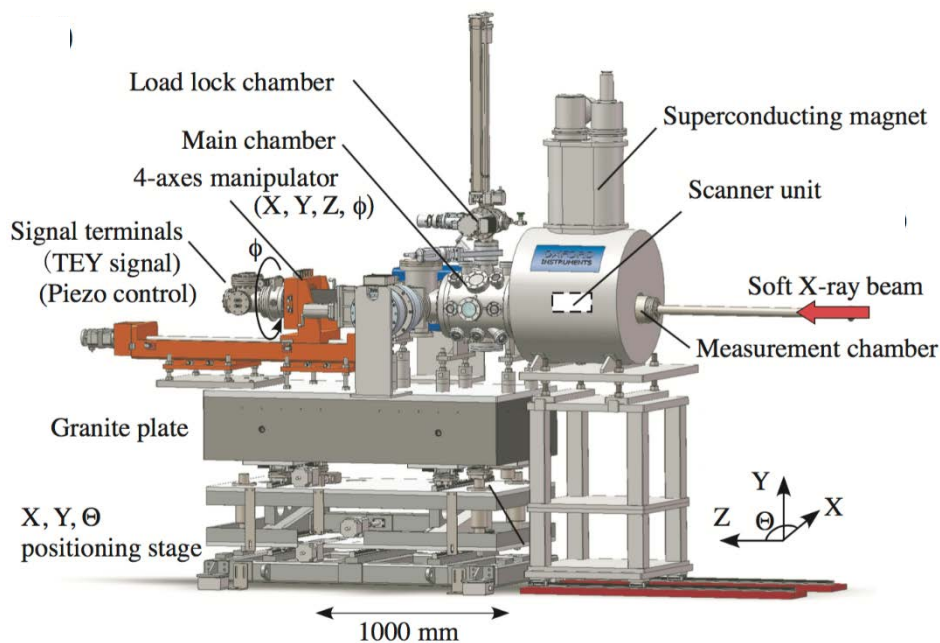
磁区観察法	試料	磁場	空間分解能	備考
Kerr顕微鏡	表面(平滑面)	> 15 T	200 ~ 1,000 nm	反射率を要する
MFM	表面(平滑面)	~1 T	10 ~ 50 nm	最近、1μm程度の凹凸に対応？
ローレンツ TEM	薄膜状	> 1 T	~1 nm	
スピンSEM	表面	0	~10 nm	局所的に凹凸面可
STXM, TXM	薄膜状	現状で ~0.5 T	15 ~ 100 nm	放射光 元素選択性
PEEM	表面	最大 ~0.05 T	20 ~ 100 nm	放射光 元素選択性

従来の磁区観察技術では、要求を満たすことができない。

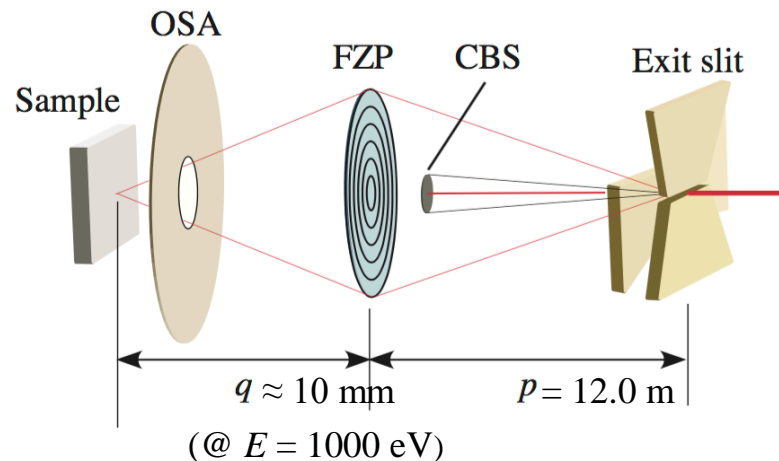
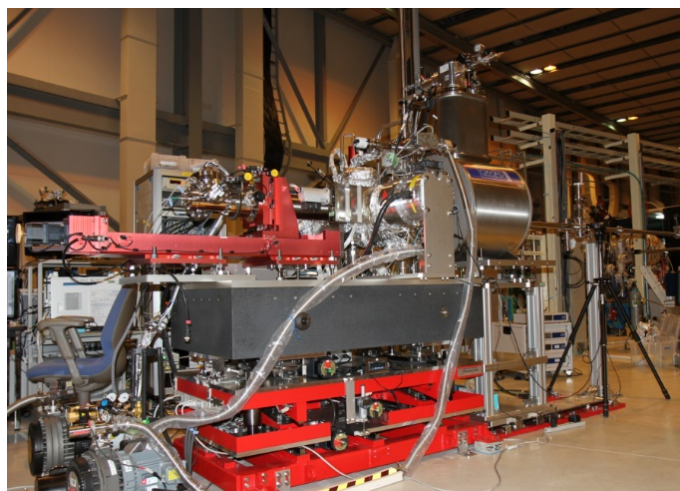
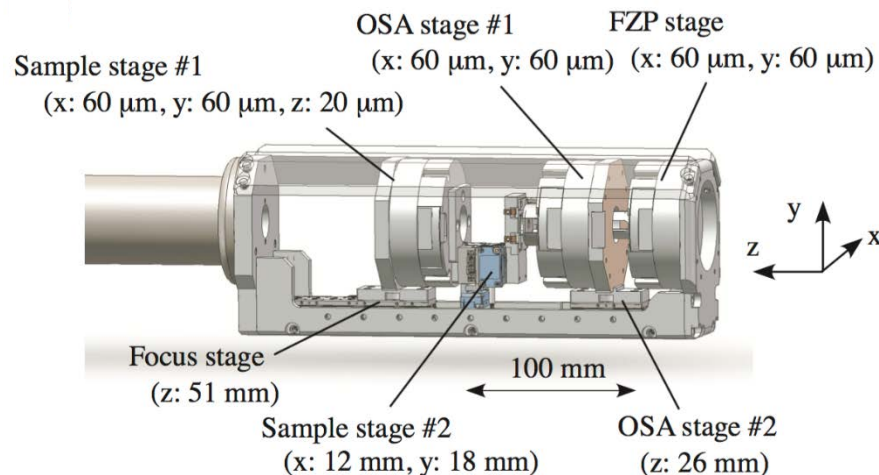
# 発表内容

1. 材料の微細組織と機能について
2. 放射光による磁区観察技術『走査型軟X線MCD顕微分光』の  
開発とネオジム永久磁石への適用
3. 古くて新しい結晶方位分布解析技術『X線ラウエ回折顕微鏡』  
の開発状況
4. 次世代放射光施設による計測技術革新

# 8 T 超伝導マグネットを備えた走査型軟 X 線MCD顕微分光システム



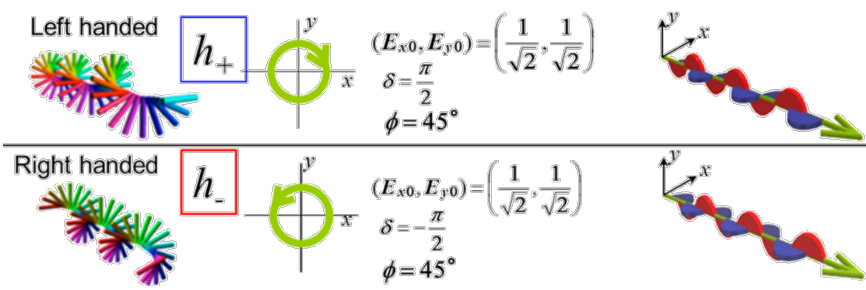
J. Synchrotron Rad. **25**, 1444 (2018).



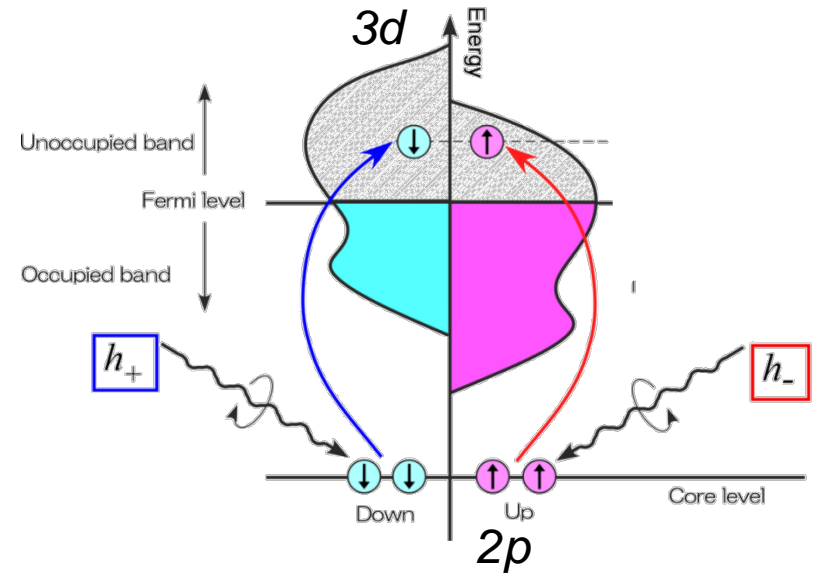


# X線磁気円二色性 (XMCD: X-ray Magnetic Circular Dichroism)

## 軟X線～硬X線領域で観測される磁気光学効果の1つ



M. Suzuki and T. Hirono, JSR 19, 444 (2006), in Japanese



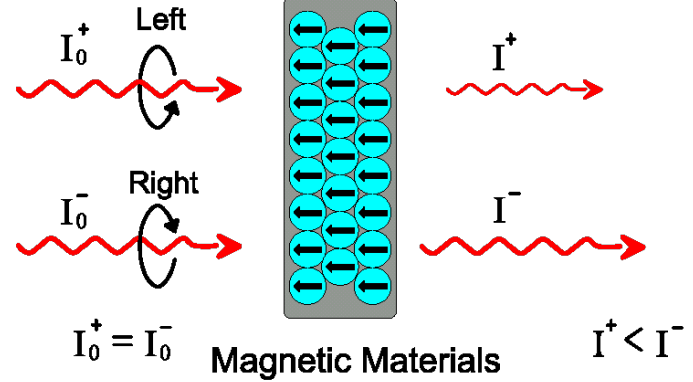
Soft X-ray (500 ~ 1500 eV)

TM:  $2p \rightarrow 3d$  RE:  $3d \rightarrow 4f$

Hard X-ray (5,000 ~ 10,000 eV)

TM:  $1s \rightarrow 4p$  RE:  $2p \rightarrow 5d$

### Circularly Polarized X-rays

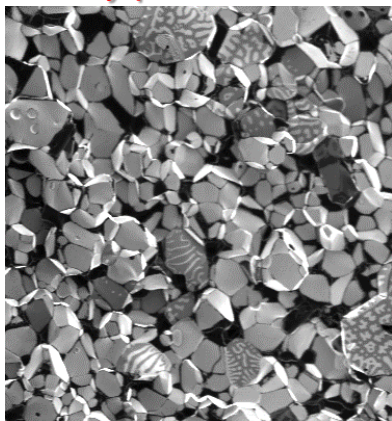


放射光を利用して高感度に磁性を検出し、かつ、元素選択性を有する。

# 元素別表面モロロジーと磁区構造の導出方法

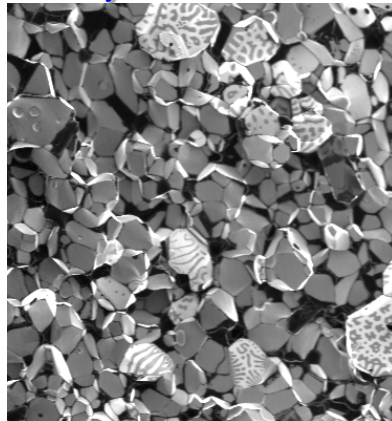
$$\mu_{\text{Fe},L_3}^+(x, y)$$

Helicity plus

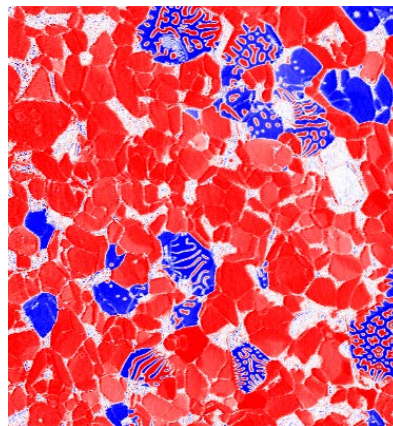


$$\mu_{\text{Fe},L_3}^-(x, y)$$

Helicity minus



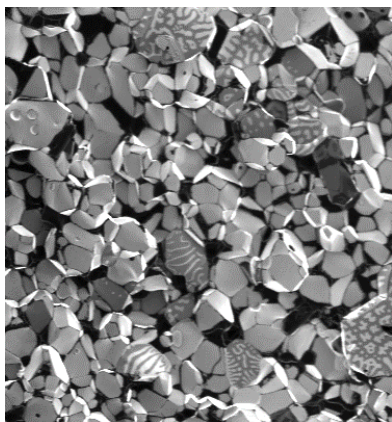
$$\Delta\mu_{\text{Fe},L_3}(x, y) = [\mu_{\text{Fe},L_3}^+(x, y) - \mu_{\text{Fe},L_3}^-(x, y)]$$



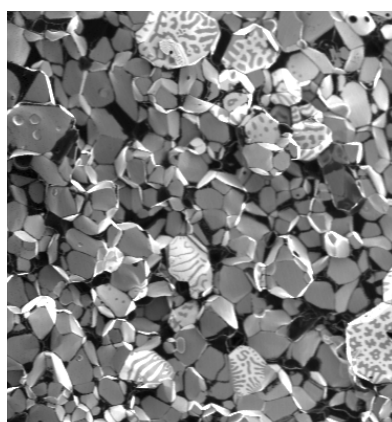
x-rays



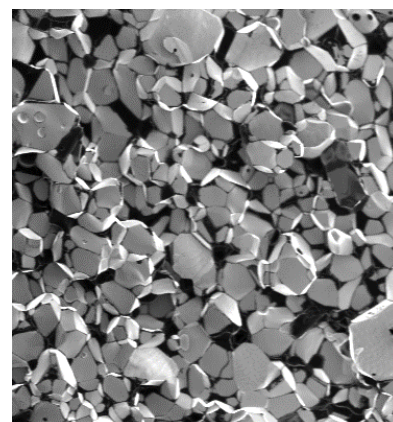
$$\mu_{\text{Fe},L_3}(x, y) = [\mu_{\text{Fe},L_3}^+(x, y) + \mu_{\text{Fe},L_3}^-(x, y)]/2$$



+

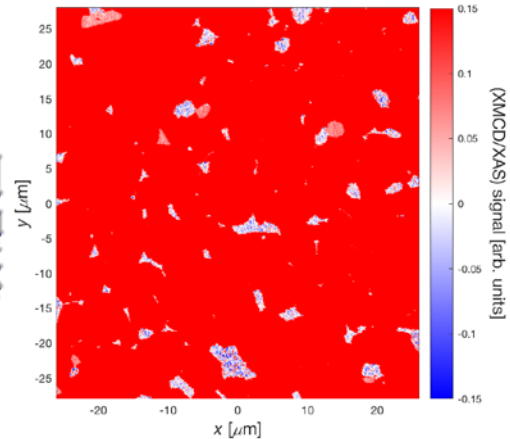


=

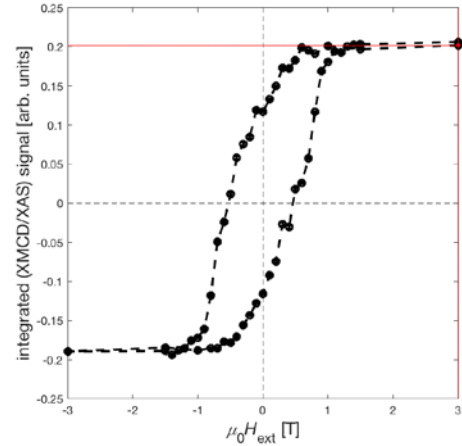


# 研磨面と破断面の磁区変化に関する比較

研磨面



XMCD強度の積分値プロット



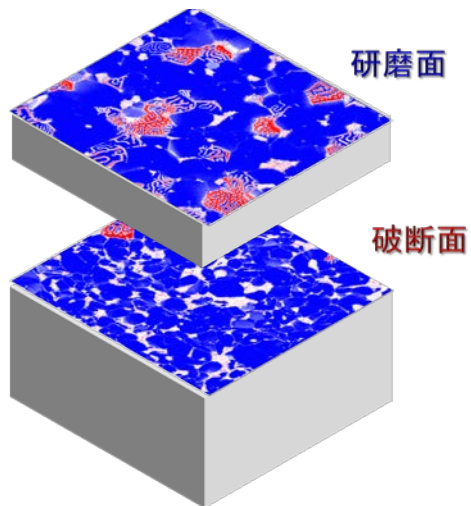
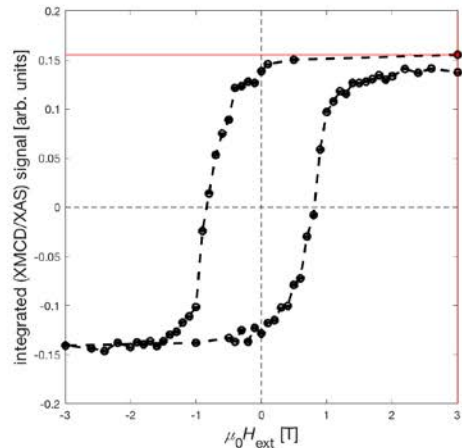
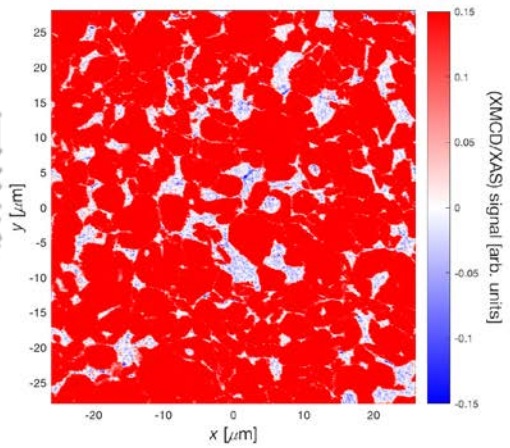
*Phys. Rev. Mater. 2, 104413 (2018)*



x-rays



破断面



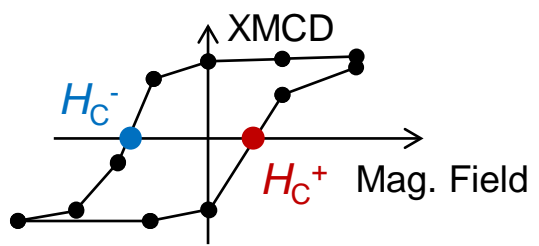
残留磁化状態における  
研磨面と破断面の磁区像の比較

破断面における磁区変化、および、劣化した研磨面における磁区変化に明確な差異



# 研磨面と破断面の磁区変化に関する比較

保磁力

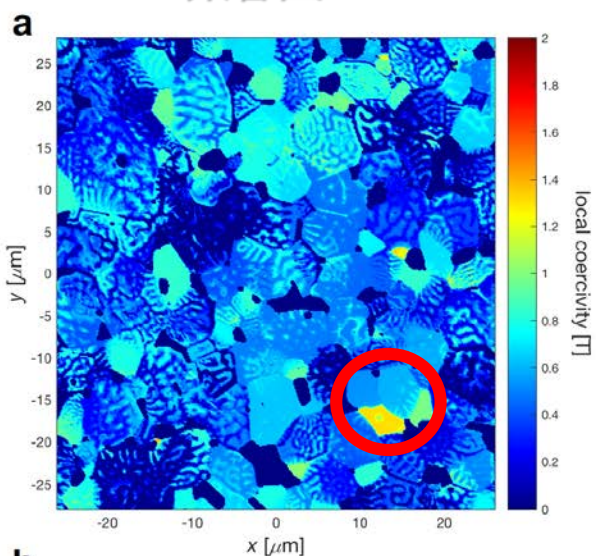


$$(H_C) = (H_C^+ - H_C^-)/2$$

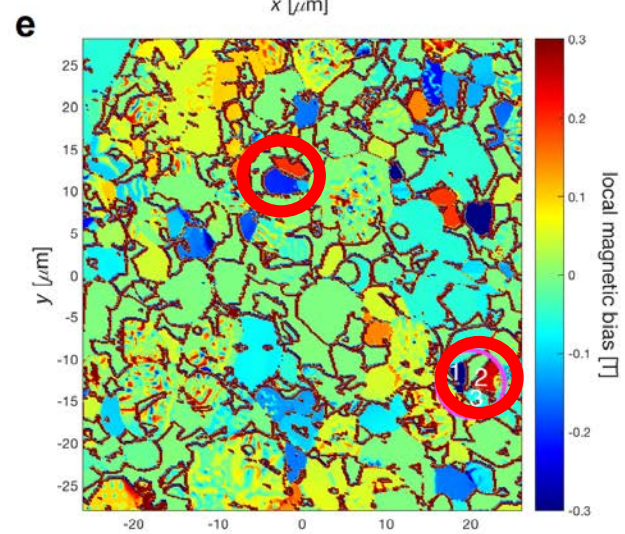
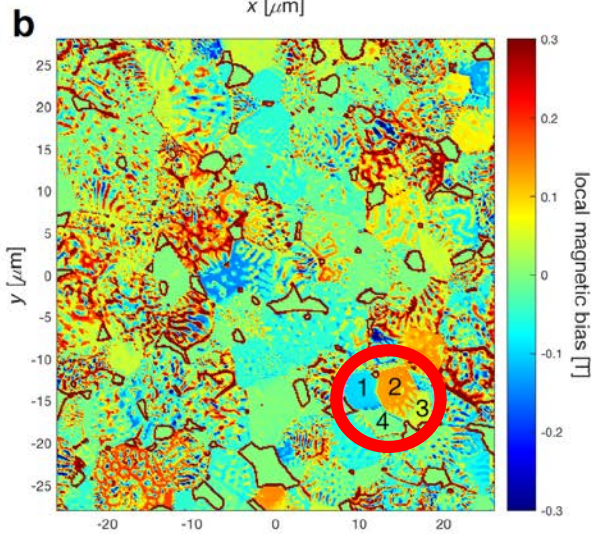
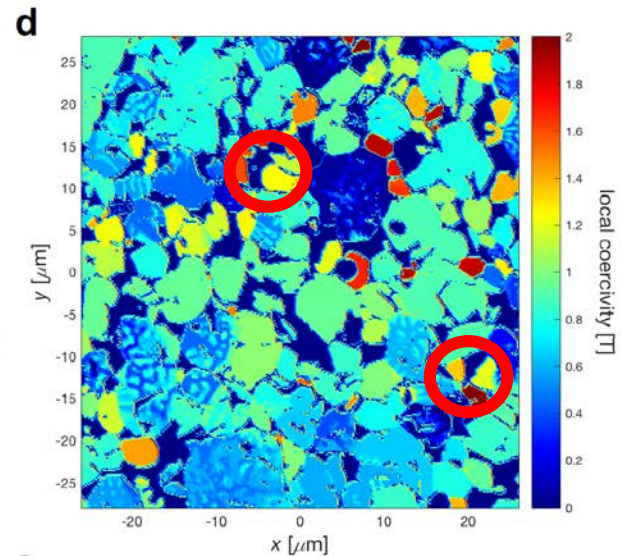
$$(H_{bias}) = (H_C^+ + H_C^-)/2$$

磁気バイアス効果

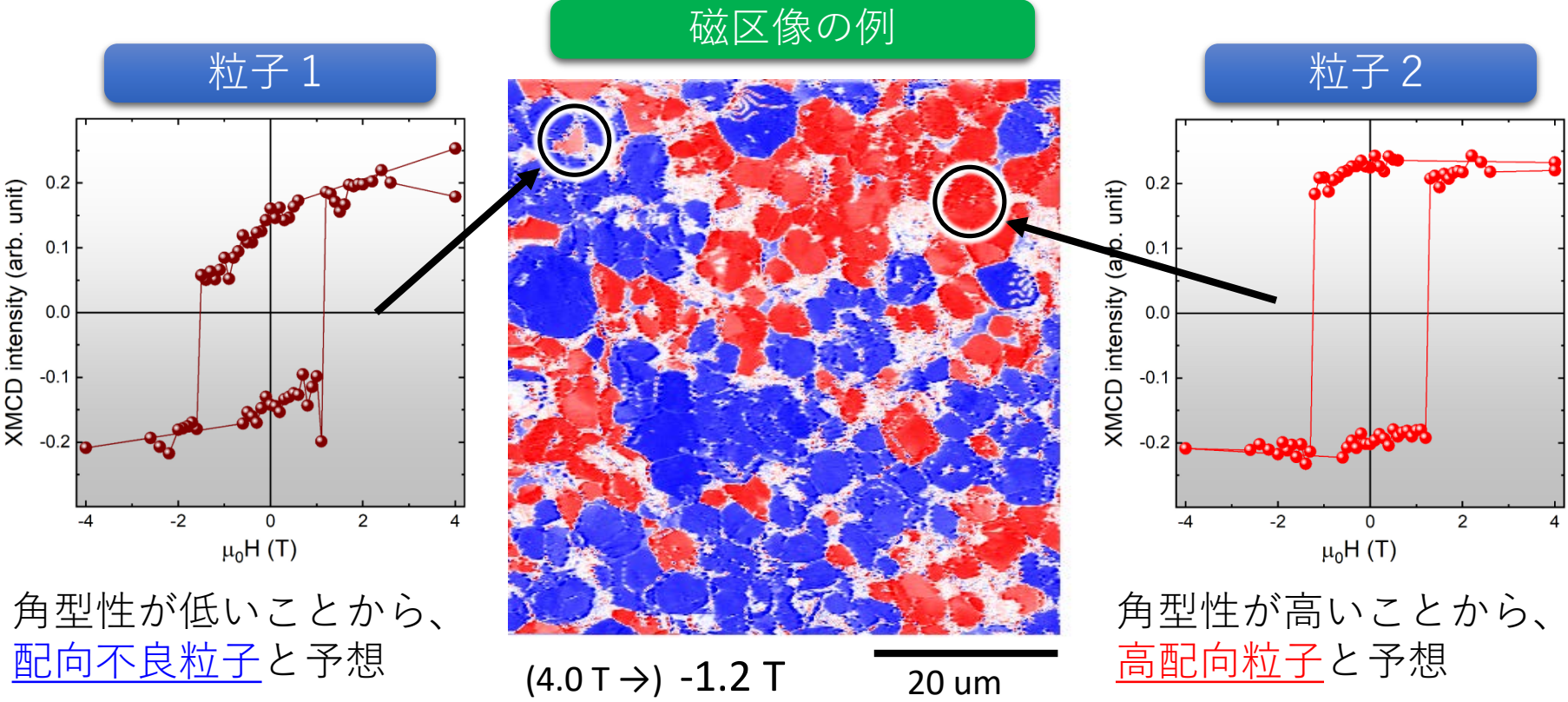
研磨面



破断面



# 磁区の磁場依存性測定による局所磁化曲線の抽出



特異な磁化曲線を持つ結晶粒の結晶方位を得るには、この磁区像と同一領域で結晶方位分布を測定する必要がある。



# 発表内容

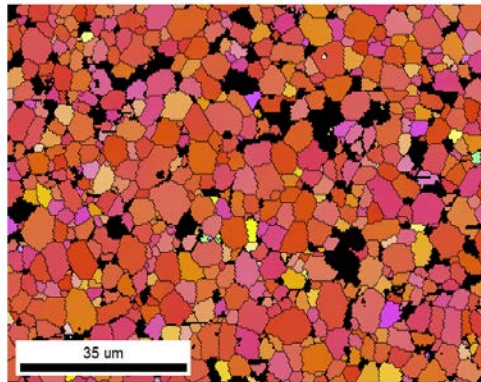
1. 材料の微細組織と機能について
2. 放射光による磁区観察技術『走査型軟X線MCD顕微分光』の  
開発とネオジム永久磁石への適用
3. 古くて新しい結晶方位分布解析技術『X線ラウエ回折顕微鏡』  
の開発状況
4. 次世代放射光施設による計測技術革新

# 結晶方位分布の決定方法

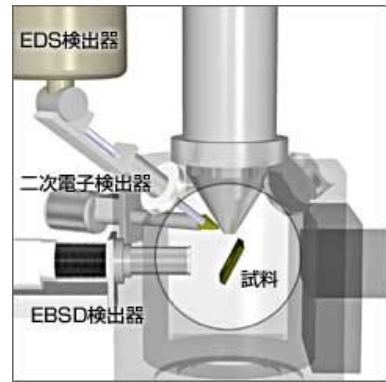
## 既存技術

### ① EBSD : Electron Back Scattering Diffraction

異方性Nd-Fe-B焼結磁石のEBSD像



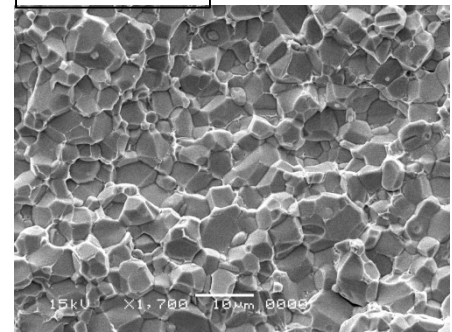
松浦裕, 金属 83, 119 (2013)



引用: JEOL HP (<http://www.jeol.co.jp>)

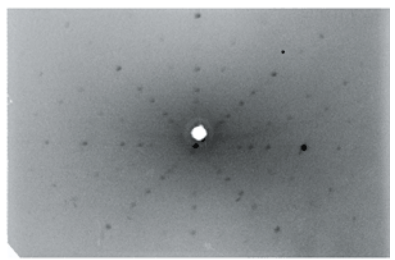


### 技術課題

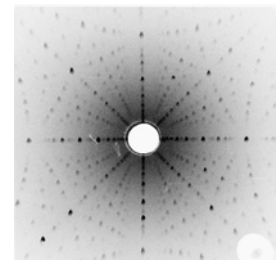


破断面(非平滑面)には適用困難

### ② X線ラウエ法



従来のフィルムによるラウエ像  
引用: アグネ技術センター HP (<http://www.agne.co.jp>)



IP を用いて撮影したラウエ像 (IP は、イメージングプレート)



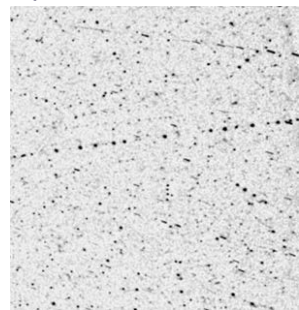
### 技術課題



ラボ機では  
空間分解能や強度が不足



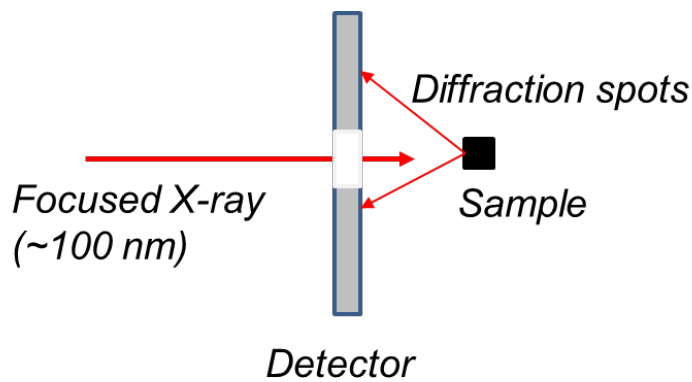
(簡易試験測定結果)



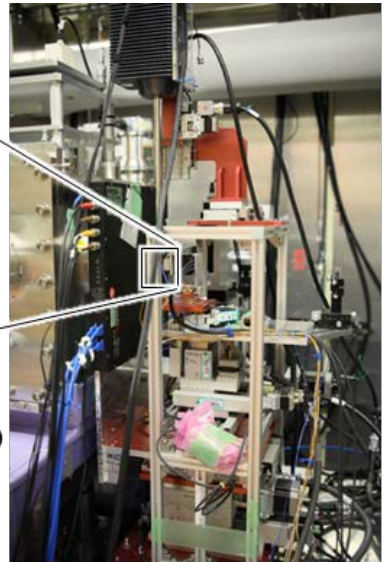
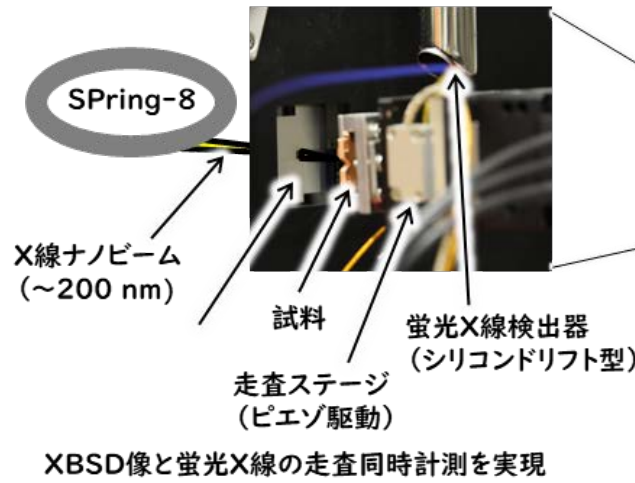
放射光X線を利用

# 走査型ラウエ顕微鏡の開発

## 計測原理



## 計測システムの開発



SPring-8 BL39XUIにおける装置セットアップの様子

## 計測手法の特徴

電子線を用いた既存の結晶方位分布解析法である電子線後方散乱回折法 (EBSD)と比較して、X線ラウエ顕微鏡(XBSD?)は以下の特徴を有する。

- ① 検出深度が大きい ( $> 1 \mu m$ )
- ② 凹凸のある表面にも適用可能 (材料の破断面や非研磨面等)
- ③ 原理的に角度分解能が高い
- ④ 多様なオペランド計測が可能 (加熱, 冷却, 磁場, 湿潤, ガス)

# 結晶粒のリアルタイムマッピング

# 走査型軟X線MCD顕微分光技術のまとめ

## 課題

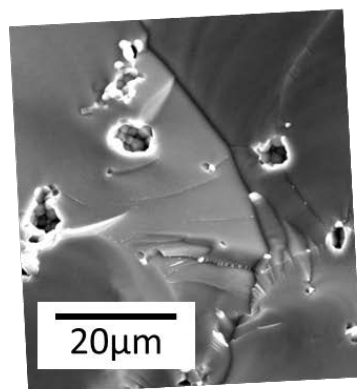
- ① 検出深度が大きいことは利点であるが、一方で多結晶試料では表面から第2層、第3層..からの回折像が混在するため、分離評価する方法の考案を要する。
- ② 現状で1回折像に対して数分以上の解析時間を要するため、走査点の全てを解析することは現実的でない。計算速度の向上と計算量の低減を要する。



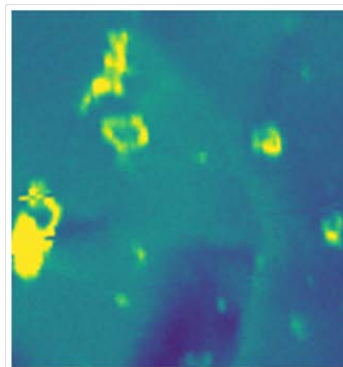
# 剥片化したNd-Fe-B多結晶に対する結晶方位決定

# Sm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub>系焼結磁石の機能マッピング研究例の紹介

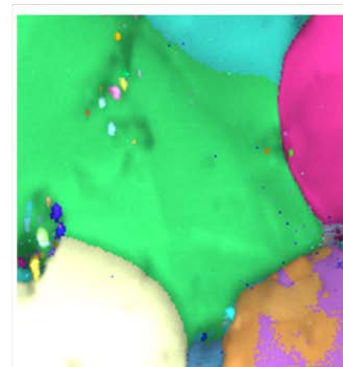
電子顕微鏡  
二次電子像



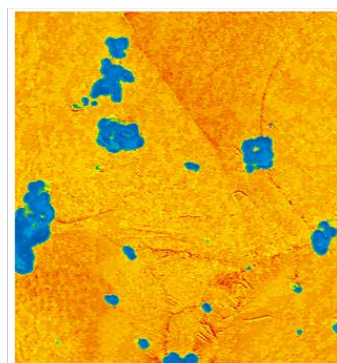
Sm蛍光強度マップ



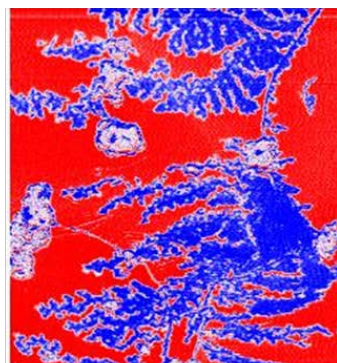
結晶粒マップ



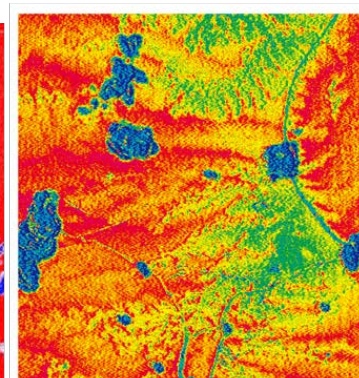
Co/Sm組成比マップ



磁区像(-1.1T)



保磁力マップ



Sm-rich

Co-rich

上記の一部データは、Appl. Phys. Lett. 117, 022409-1-5 (2020)より引用。

# SPring-8における磁石材料研究の概要

H. Okazaki *et al.*,  
*Acta Materialia*,  
*in print*

Electron Density by MEM (2016-)

N. Tsuji *et al.*,  
*Acta Materialia*  
**154**, 25 (2018).

Phase changes using *in situ* XRD (2012 -)

T. Nakamura *et al.*,  
*Appl. Phys. Lett.*  
**105**, 202404 (2014).

GB magnetism using Soft XMCD (2012 -)

T. Nakamura *et al.*,  
*Under development*

Development of scanning X-ray Laue (2016 -)

D. Billington *et al.*,  
*Phys. Rev. Mater.*  
(2018), *in print*

Vivid & high resolution Magnetic imaging

K. Miyazawa *et al.*,  
*Acta Materialia*  
**162**, 1 (2019).

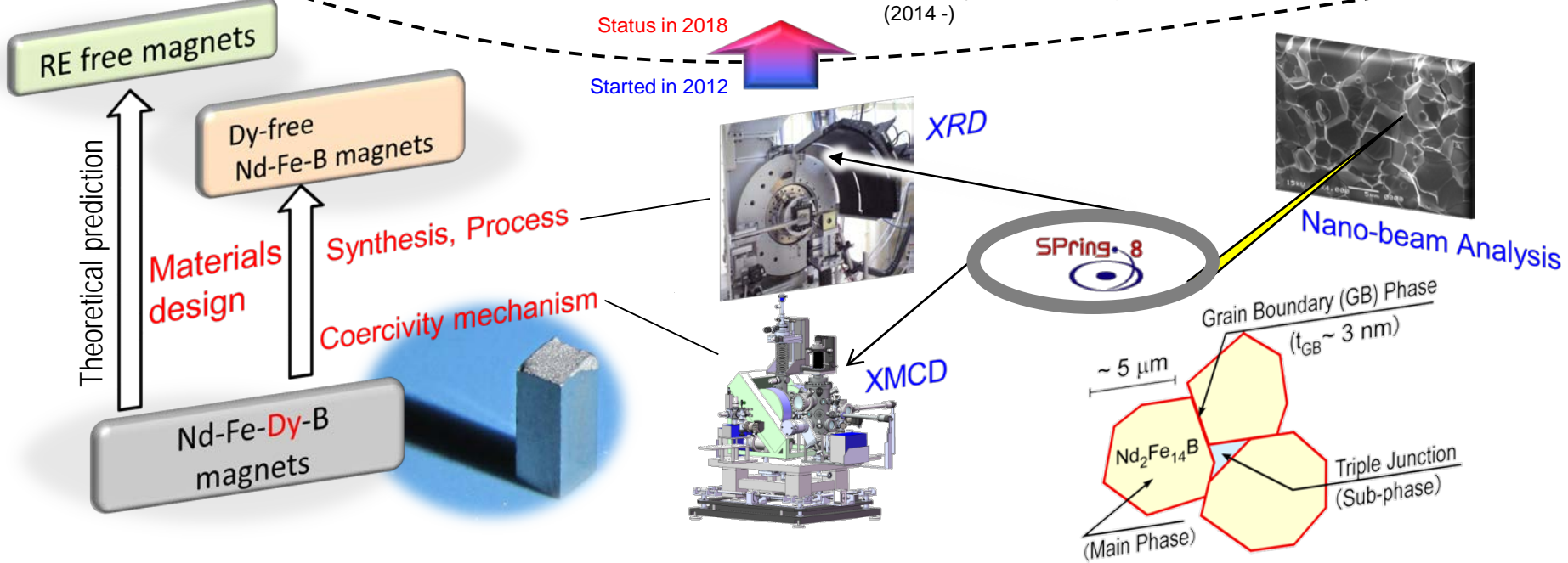
Magnetic domain Imaging using Hard X-ray MCD (2013 -)

M. Suzuki *et al.*,  
*Acta Materialia*  
**106**, 155 (2016).

3D Magnetic CT (2018 -)

Y. Kotani *et al.*,  
*J. Synchrotron Rad.*  
**25**, 1444 (2018).

Development of Soft X-ray MCD microscope (2014 -)



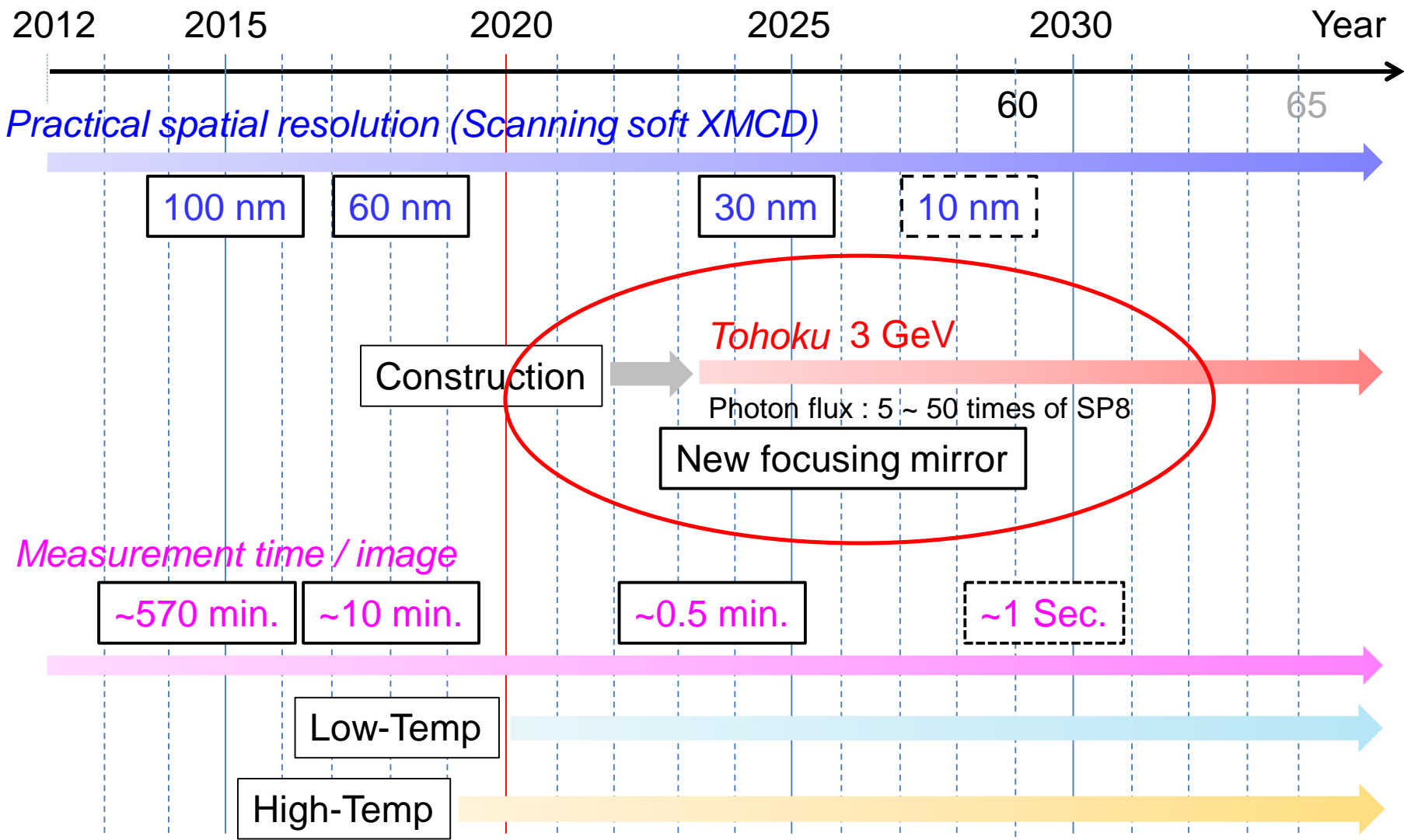
# 発表内容

1. 材料の微細組織と機能について
2. 放射光による磁区観察技術『走査型軟X線MCD顕微分光』の  
開発とネオジム永久磁石への適用
3. 古くて新しい結晶方位分布解析技術『X線ラウエ回折顕微鏡』  
の開発状況
4. 次世代放射光施設による計測技術革新

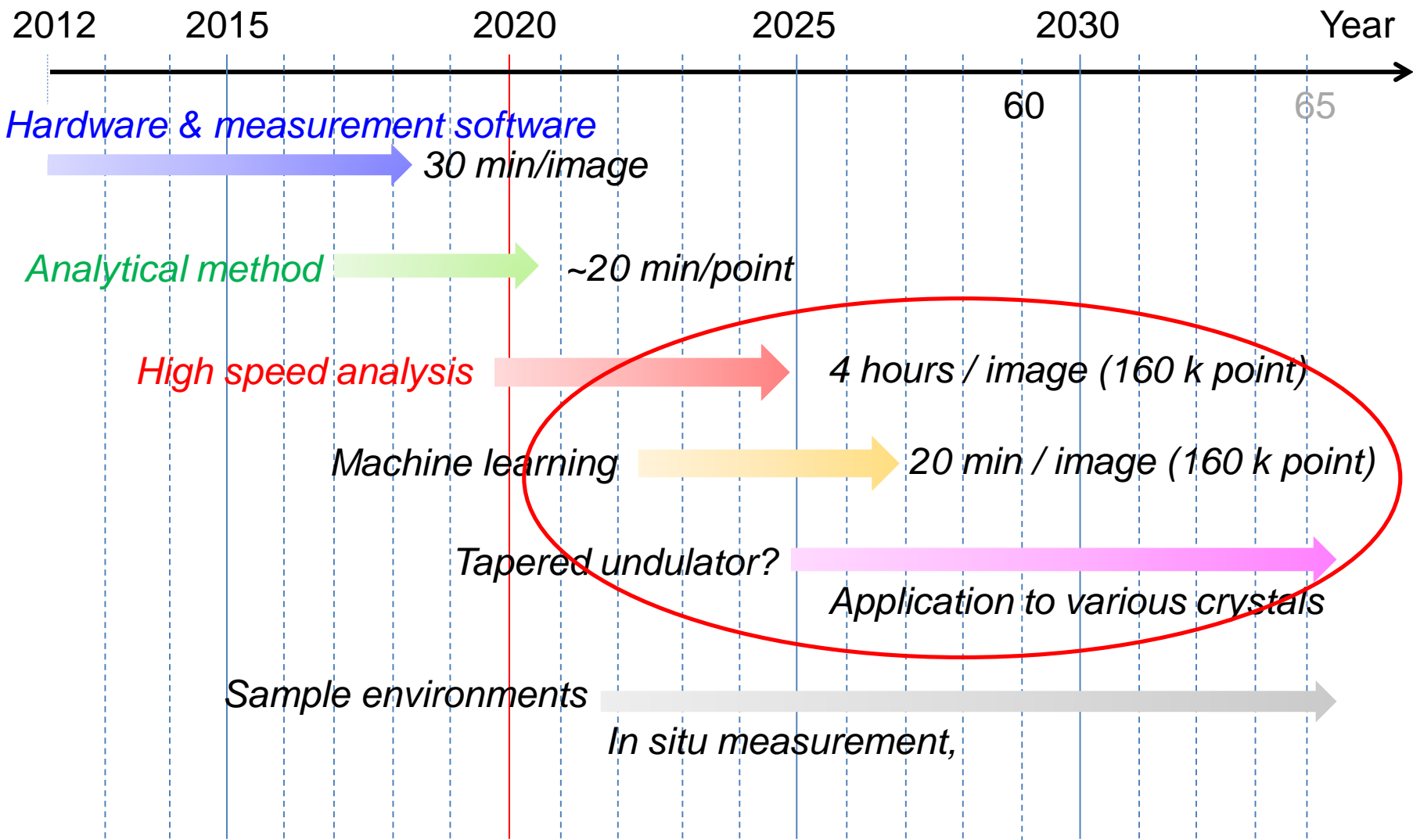
# 走査軟X線MCD顕微鏡観察の高速化



# Perspective on soft X-ray magnetic domain imaging



# Perspective on XBSD technique



# まとめ

1. 材料機能における微細組織とその制御の重要性を説明
2. 放射光による磁区観察技術『走査型軟X線MCD顕微分光』の開発とネオジム永久磁石への適用について紹介
3. 古くて新しい結晶方位分布解析技術『X線ラウエ回折顕微鏡』の開発状況について紹介
4. 次世代放射光施設による計測技術の展望を示した。