

## 技術論文



Technical Paper

# 高特性永久磁石内部の磁気ヒステリシス曲線に沿った磁区変化挙動

宇根康裕\*<sup>1</sup>, 竹内 誠\*<sup>2</sup>, 鈴木基寛\*<sup>3</sup>, 小林慎太郎\*<sup>4</sup>, 小谷佳範\*<sup>4</sup>, 中村哲也\*<sup>5</sup>, 菊池伸明\*<sup>6</sup>, Anton BOLYACHKIN\*<sup>7</sup>, Hossein SEPEHRI-AMIN\*<sup>7</sup>, 大久保忠勝\*<sup>7</sup>, 宝野和博\*<sup>7</sup>, 岡本 聡\*<sup>6</sup>

## Real Picture of Magnetic Domain Dynamics along the Magnetic Hysteresis Curve inside an Advanced Permanent Magnet

Yasuhiro UNE, Makoto TAKEUCHI, Motohiro SUZUKI, Shintaro KOBAYASHI, Yoshinori KOTANI, Tetsuya NAKAMURA, Nobuaki KIKUCHI, Anton BOLYACHKIN, Hossein SEPERI-AMIN, Tadakatsu OHKUBO, Kazuhiro HONO and Satoshi OKAMOTO

### Synopsis

*In the over-100-year history of permanent magnet research, three-dimensional magnetic microscopy has been eagerly awaited to elucidate the origin of the magnetic hysteresis of permanent magnets. In this study, we succeeded in observing the three-dimensional magnetic domain structure of an advanced high-coercivity Nd-Fe-B based permanent magnet throughout the magnetic hysteresis curve using a recently developed hard X-ray magnetic tomography technique. Focused-ion-beam-based three-dimensional scanning electron microscopy was employed to study the relationship between the observed magnetic domains and the microstructure of the magnet for the same observing volume. Thermally demagnetized and coercivity states exhibit considerably different magnetic domain structures but show the same periodicity of 2.3  $\mu\text{m}$ , indicating that the characteristic length of the magnetic domain is independent of the magnetization states. Further careful examination revealed some unexpected magnetic domain behaviors, such as running perpendicular to the magnetic easy axis and reversing back against the magnetic field. These findings demonstrate a wide variety of real magnetic domain behaviors along the magnetic hysteresis inside a permanent magnet.*

2023年 3月 31日 受付

- \* 1 大同特殊鋼(株)技術開発研究所 (Corporate Research & Development Center, Daido Steel Co., Ltd.)
- \* 2 元東北大学 多元物質科学研究所 (Former Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials (IMRAM), Tohoku University)
- \* 3 関西学院大学工学部, 博士 (Ph.D., School of Engineering, Kwansai Gakuin University)
- \* 4 公益財団法人高輝度光科学研究センター, 博士 (Ph.D., Japan Synchrotron Radiation Research Institute (JASRI))
- \* 5 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, 博士 (Ph.D., International Center for Synchrotron Radiation Innovation Smart (SRIS), Tohoku University)
- \* 6 東北大学 多元物質科学研究所, 博士 (Ph.D., Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials (IMRAM), Tohoku University)
- \* 7 国立研究開発法人物質・材料研究機構 元素戦略磁性材料研究拠点, 博士 (Ph.D., Elements Strategy Initiative Center for Magnetic Materials (ESICMM), National Institute for Materials Science (NIMS))

## 1. 緒言

1917年のKS鋼発明<sup>1)</sup>以来、永久磁石の磁気特性（磁気ヒステリシスループ）は大幅に向上してきた<sup>2)~6)</sup>。永久磁石の磁気特性は、飽和磁化、残留磁化、保磁力、角形性の4つの特性で特徴付けられる。このうち、飽和磁化のみが材料固有の特性であり、他は磁石の微細構造に大きく依存し、磁化反転過程に影響を与える<sup>5), 6)</sup>。磁化反転は、磁石内部で生じる微小な磁化反転した領域（磁区、逆磁区）の核生成と伝搬による結果である。そのため、永久磁石の研究において磁区観察は非常に重要である。

永久磁石の磁区観察は、光磁気カー効果（Magneto-Optical Kerr Effect: MOKE）顕微鏡、ローレンツ透過電子顕微鏡、X線磁気円二色性（X-ray Magnetic Circular Dichroism: XMCD）顕微鏡など、さまざまな手法で盛んに研究されているが、これらの手法はいずれも表面や薄膜上の磁区観察に限られていた。表面の磁区構造は、表面の局所反磁場や表面欠陥の影響を受けるため、磁石内部の磁区構造を反映したものではない。また、MOKE顕微鏡などの従来の磁区観察の多くは、鏡面研磨された表面を観察しているため、表面の結晶磁気異方性などの固有磁気特性の低下の影響によって、バルク磁石の磁化反転に対応する磁区構造の変化を観察することはできない。

これまで、磁石内部の磁区構造については、マイクロマグネティックシミュレーションによって研究されており、永久磁石のさまざまな微細構造モデルについて、磁化反転過程における磁区構造変化が計算されてきた<sup>18)~22)</sup>。しかし、最新の計算環境を用いても計算モデルの最大サイズは数百立方ナノメートルであり、実際の永久磁石の結晶粒径よりも桁違いに小さいものに限られていた<sup>19)~21)</sup>。この制約は、計算モデルのセルサイズが、永久磁石の交換結合長よりも小さく、ナノメートルオーダーでなければならないことに起因している（Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>Bでは約4 nm）。実際の永久磁石の構造を1/100または1/1000スケールのモデルで計算すると、モデルサイズの制約や複雑さがないため、実際永久磁石よりはるかに大きな保磁力となる。最近、結晶粒の配向が分散したモデルサイズ~2 μmのシミュレーションで、実験で得られた減磁曲線を再現したことが報告された<sup>22)</sup>。

磁性体内部の磁区構造は、軟磁性Fe-Si棒（直径8 mm）の中性子線による磁気トモグラフィ測定で初めて観察された<sup>23)</sup>。中性子は磁性体への侵入深さが十分に長い

ため、磁石内部の磁気トモグラフィ測定に適している。しかし、中性子磁気トモグラフィの空間分解能は35 μmであり、永久磁石の典型的な磁区サイズより大きいいため、永久磁石の測定に適用できない。近年、軟X線<sup>24)</sup>や硬X線<sup>25)~29)</sup>ビームを用いた磁気トモグラフィ測定が報告されている。これらのX線技術では、100 nm以下のオーダーの空間分解能が利用可能である。軟X線磁気トモグラフィは、軟X線ビームの侵入深さが100 nmオーダーであるため、磁性薄膜への適用に制限されている<sup>24)</sup>。一方、硬X線はマイクロメートルオーダーの侵入深さであるため、バルク体を透過させることが可能になる。さらに、円偏光の硬X線ビームを用いれば、硬磁性材料の必須元素である、貴金属や希土類元素のXMCD顕微鏡による磁気イメージングが可能になる<sup>16)</sup>。このように、硬X線磁気トモグラフィは、永久磁石内部の3次元（3D）磁区観察に適したアプローチである。しかし、この研究には解決しなければならない技術的課題がある。硬X線磁気トモグラフィの過去の報告の多くは、外部磁場が0または非常に弱い磁場における軟磁性Gd-Fe（Co）合金の磁化成分の3次元分布の研究であった<sup>25)~27)</sup>。また、結晶粒径が6 μmのNd-Fe-B永久磁石のX線磁気トモグラフィ測定が報告されているが、これは外部磁場をかけずに熱消磁で行われたものである<sup>28)</sup>。最近の研究では、中程度の磁場（~0.5 T）をかけた、硬X線磁気トモグラフィ測定が報告されている<sup>29)</sup>。この研究では、永久磁石を調べるには磁場強度が不十分であった。磁化反転過程に沿った永久磁石のX線トモグラフィ測定を行うには、数Tの磁場を持つ大型の電磁石・超伝導磁石を、X線トモグラフィ装置と組み合わせる必要があり、このような実験システムを構築することは技術的に困難である。

本研究では、電磁石と超伝導磁石を準備し、高保磁力Nd-Fe-B焼結磁石に対し、磁化反転過程に沿った硬X線磁気トモグラフィ測定を行った。磁場を+5.5 Tから-5.5 Tまで変化させることにより、Nd-Fe-B系永久磁石の減磁過程の内部の磁区挙動、すなわち、逆磁区の核生成と磁壁移動を伴う逆磁区拡大の可視化に成功した。この磁区構造とNd-Fe-B系永久磁石の微細構造との相関を明らかにするために、同じ観察場所に対して微細構造観察を行った。その結果、局所的に磁化反転する挙動が観察された。

## 2. 実験方法

### 2. 1 供試材

1982年に発明されたNd-Fe-B磁石<sup>30), 31)</sup>は、最高性能の永久磁石<sup>5), 6)</sup>として広く使用されている。近年、Nd-Fe-B磁石は、高効率モータや発電機<sup>32)</sup>に不可欠であることから、その重要性はさらに増している。本研究で用いた磁石は、従来のNd-Fe-B焼結磁石(平均結晶粒径は3~5 μm)に比べて微細な結晶粒であるため、高い保磁力を有している<sup>33)~35)</sup>。この微細結晶粒Nd-Fe-B焼結磁石は、ヘリウムガスによるジェットミルで粉碎したGa添加Nd-Fe-B粉末を用い、低酸素プロセスであるプレスレス焼結プロセス(Pressless Process: PLP)により作製された<sup>36), 37)</sup>。Nd-Fe-B合金粉末の平均粒径は1.2 μmで、組成はNd<sub>23.2</sub>Pr<sub>7.39</sub>Co<sub>0.89</sub>Al<sub>0.21</sub>Cu<sub>0.04</sub>Ga<sub>0.29</sub>B<sub>0.86</sub>Fe<sub>bal.</sub>(mass%)である。さらに、焼結後の磁石に対し、Tb<sub>70</sub>Cu<sub>30</sub>(at%)共晶合金を用いた粒界改質プロセス<sup>38)</sup>(860℃で10時間の粒界拡散処理)を行い、その後460℃で1.5時間時効処理を行うことで、室温保磁力は2.7 Tの磁石を作製した。

### 2. 2 Nd-Fe-B磁石のマイクロピラー

Nd-Fe-B磁石のマイクロピラーは、Gaイオンを用いた集束イオンビーム(Focused Ion Beam: FIB)で作製した。幅30 μmまで加速電圧30 kVで粗加工を行い、その後、加工ダメージを最小限にするため、加速電圧5 kVで幅18 μmまで加工した。FIBプロセスの後、酸化防止のためピラー表面に10 nm厚のTa膜を蒸着した。

### 2. 3 硬X線スカラー磁気トモグラフィ測定と強磁場印加

硬X線磁気トモグラフィ測定は、SPring-8のBL39XUビームラインで行った。Si 111二結晶分光器と0.45 mm厚のダイヤモンド移相子により、円偏光単色X線を生成し、KB(Kirkpatrick-Baez)ミラーにより試料位置に集光した。X線ビームサイズは、半値全幅100(水平)×130(垂直)nm<sup>2</sup>であった。X線エネルギーは、Nd L<sub>2</sub>端でのX線磁気円二色性信号が最大となる6.726 keVに設定した。マイクロピラー磁石試料は、x(水平)-z(垂直)方向の並進およびθ回転(z軸回りの回転)が可能で、高精度ステージに取り付けた。入射X線ビームに垂直な(x-z)平面で試料位置を2次元走査することで、X線吸収(X-ray absorption: XAS)投影像μ(X,

Z, θ)=(μ<sup>+</sup>+μ<sup>-</sup>)/2, およびXMCD磁気投影像Δμ(X, Z, θ)=μ<sup>+</sup>-μ<sup>-</sup>を100 nmのサンプリングステップで取得した。ここで、μ<sup>+</sup>=∫μ<sub>i</sub><sup>+</sup>(x cos θ - y sin θ, x sin θ + y cos θ)dy [μ<sup>-</sup>=∫μ<sub>i</sub><sup>-</sup>(x cos θ - y sin θ, x sin θ + y cos θ)dy]は、X線ビーム方向(y)に沿って積分された右(左)円偏光に対するX線吸収を表す。XASとXMCDの投影像は、試料回転角-90°≤θ≤85°を5°間隔で収集した。投影像を測定した領域は、Fig. 1(a)に黄色で示した部分で、ピラーの先端より下に15 μmのところから下に10 μmの領域の32 μm(x)×10 μm(z)である。1つの磁場条件に対する投影像データセットの測定には11時間を要した。

試料への強磁場印加には、オフラインの電磁石(最大磁場2.8 T)と超伝導マグネット(8 T)を用いた。磁場印加の際には、ビームラインのX線トモグラフィ装置から試料ホルダを取り外し、磁場印加後に再び装置に取り付け、0磁場の条件でX線トモグラフィ測定を行った。この手順を、磁場を+5.5 T(正の磁気飽和)から-5.5 T(負の磁気飽和)まで変化させながら繰り返した。このように、本研究の磁気トモグラフィのデータは、すべて減磁過程での残留磁化状態のものである。

### 2. 4 3次元磁気イメージのトモグラフィ再構成

3次元(3D)XAS像のトモグラフィ再構成には、標準的な代数的再構成(Algebraic Reconstruction Technique: ART)のアルゴリズムを用いた。測定されたXMCD投影像から3次元磁気像を再構成するために、以下の修正を施したARTアルゴリズムを用いた。試料内部の磁化ベクトル分布は一般的にはm(x, y, z)=(m<sub>x</sub>, m<sub>y</sub>, m<sub>z</sub>)のように3つの磁化成分を持つ。このような場合、複雑なベクトル再構成アルゴリズムを用いる必要がある。本研究で用いた永久磁石は強い一軸異方性を持つため、磁化容易軸に平行なm<sub>y</sub>成分だけが有限の値を持ち、m<sub>x</sub>とm<sub>z</sub>成分は0と仮定することができる。このような条件では、XMCD投影像はΔμ(x, z, θ)∝∫m<sub>y</sub>cos θ dyのように、通常のラドン変換にcos θが付加された形で表すことができる。このcos θの係数を考慮するようにARTアルゴリズムを修正することで、3次元磁気像の再構成を行うことができた。この方法による3次元磁気像の空間分解能は360 nm<sup>26)</sup>と見積もられた。

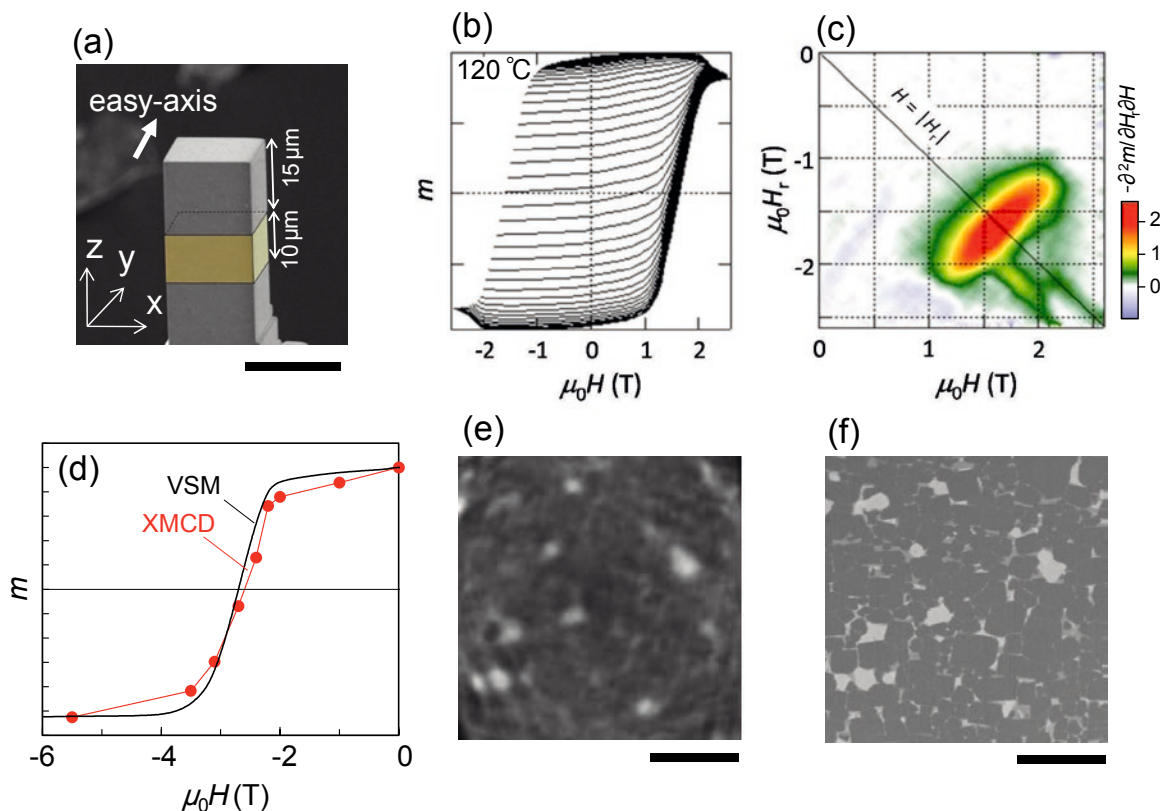


Fig. 1. Preparations in advance of the magnetic tomography measurements.

(a) SEM image of the micropillar sample of the Nd-Fe-B permanent magnet fabricated by using an FIB (18  $\mu\text{m}$  in width and 40  $\mu\text{m}$  in length). The yellow hatched region represents the observed volume of the magnetic tomography. The scale bar indicates 20  $\mu\text{m}$ . (b) FORCs and (c) FORC diagram of the Nd-Fe-B permanent magnet of  $1.1 \times 1.1 \times 3 \text{ mm}^3$  measured at 120  $^\circ\text{C}$ . The color bar indicates the intensity of the FORC signal. (d) Magnetic hysteresis curves measured by XMCD using the micropillar (red circles and line) and those measured by VSM using the millimeter-sized pillar (back line). (e), (f) XAS reconstruction cross-sectional image of the micropillar and corresponding BSE-SEM image, respectively. The scale bars are 5  $\mu\text{m}$ .

## 2. 5 走査型電子顕微鏡による 微細構造トモグラフィ

磁気トモグラフィの測定後に微細構造トモグラフィを測定した。Ga イオンを用いた FIB<sup>36)</sup> でマイクロピラーを 50 nm ステップでスライスし、(x-y) 面の連続反射電子 SEM (BSE (BackScattered Electron) -SEM (Scanning Electron Microscopy)) 像を得た。

## 2. 6 3次元高速フーリエ変換

再構成された 3 次元磁気像データに、高速フーリエ変換 (Fast Fourier Transformation : FFT) を適用し、磁気画像の 3 次元フーリエ変換スペクトルを得た。再構成磁気像の中心部分  $17.8 \times 17.8 \times 9.8 \mu\text{m}^3$  の領域に対して FFT 計算を行い、窓関数は用いなかった。この解析条件における逆空間分解能は、 $\Delta q_x = \Delta q_y = 0.56 \mu\text{m}^{-1}$  および  $\Delta q_z = 0.10 \mu\text{m}^{-1}$  であった。

## 3. 結果および考察

### 3. 1 磁気トモグラフィ実験

磁気トモグラフィ実験では、Fig. 1(a) に示すようなマイクロピラー (幅 18  $\mu\text{m}$ , 長さ 40  $\mu\text{m}$ ) に微細加工された磁石を用いた。ピラーの短軸の一方の  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  結晶粒の  $c$  軸配向方向に磁場を印加した。この方向を本研究では磁化容易軸と呼ぶ。磁気トモグラフィの測定に先立ち、幅 1.1 mm, 長さ 3 mm の大きな直方体試料 (磁化容易軸は短軸方向) の磁化反転挙動を、First-Order Reversal Curve : FORC 測定<sup>34), 39) ~ 42)</sup> を用いて調査した。Fig. 1(b) は、振動試料型磁力計 (Vibrating Sample Magnetometer : VSM) を用いて測定した FORC を示したものである。FORC 測定は、VSM の電磁石から発生する最大磁場 2.6 T の下で試料を磁気飽和させるため、120  $^\circ\text{C}$  の高温で実施した。FORC は、磁気ヒステリシス

ループ上の残留保磁力  $H_r$  を起点とする磁場  $H$  による磁化曲線を表している。  $H_r$  を 0 から負の飽和磁化まで変化させ、磁気ヒステリシスループを FORC で埋める。そして、  $H$  と  $H_r$  に対して磁化を 2 次微分したものをプロットすることで、 Fig. 1(c) に示す FORC ダイアグラムを得た。  $H = |H_r|$  の下向き対角線上に、垂直に伸びるパターンが観察された。これは、大きな相互作用を持つ、狭い保磁力分布の典型的なパターンであり<sup>41), 42)</sup>、短軸の反磁場は  $\mu_0 N_x M_s \approx 0.5$  T に相当する。ここで  $\mu_0$ ,  $N_x$ ,  $M_s$  はそれぞれ真空中の透磁率、短軸方向の反磁場係数、飽和磁化を表す。さらに、  $H = |H_r|$  の線に高磁場領域のテールが見られ、保磁力より大きな高磁場領域でも、磁化反転していない結晶粒が存在することがわかった<sup>41)</sup>。

磁気トモグラフィの測定は、 Fig. 1(a) に示すように、マイクロピラーの先端より 15  $\mu\text{m}$  から下に 10  $\mu\text{m}$  の領域について観察したが、観測された体積には約 4000 個もの結晶粒が含まれていると推定されるため、Nd-Fe-B 系焼結磁石における内部の磁区の挙動を観察するのに十分な数である。

Fig. 1(d) は、観察された体積の XMCD 信号の積分値を、外部磁場  $H$  に対してプロットしたもので、磁石体積に対する平均的な磁化に相当する。黒の実線のプロットは、最大外部磁場 14 T の超伝導マグネットを用いた、VSM で測定されたミリサイズの試料の減磁曲線である。マイクロピラーの最表面の結晶粒は、FIB ダメージにより磁石特性を失っているため、厚さ 1  $\mu\text{m}$  の最表面を除いた体積に対して XMCD 積分を行った。その結果、マイクロピラーの XMCD 曲線は、ミリメートルサイズの試料の減磁曲線と一致し、XMCD で観測されたマイクロピラーの磁区構造は表面の影響を受けず、磁石の内部構造をよく表していることがわかる。

Fig. 1(e) に、マイクロピラー断面で再構成した X 線吸収 (XAS) 像を示す。XAS 像の白い点は、Nd の密度分布に対応しているため、金属 Nd、fcc-NdO、Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>36)</sup> などの非磁性 Nd に富む相である。Fig. 1(f) に示すような BSE-SEM 像の対応面は、XAS 像の Nd に富む領域を 3 次元位置マーカーとして利用することで、正確に特定できる。XAS 像では、これらの白色スポットに加えて、多くの波状の不明瞭なパターンが観察された。それらの一部は、Fig. 1(f) の BSE-SEM 像に見られる Nd に富む領域に対応しているが、投影数の制限と比較的厚い試料 (対角線方向に 25  $\mu\text{m}$ ) を通過する透過 X 線強度が弱いことから、断層像再構成におけるアーチファクトのために、関連のないパターンも残っている。

3 次元磁気像は、上述した硬 X 線磁気トモグラフィ測定により作製した。 Fig. 2(a), (b) は、それぞれ同じ領域から観察された、3 次元の反射電子像と磁気像の切り出し図である。試料の表面の厚さ 1  $\mu\text{m}$  は除いた。磁気画像中の灰色の領域は、反射電子像から二値化された非磁性 Nd リッチ領域である。3 次元磁気画像では、ランダムに分布する白いゴーストパターンが見られるものの、磁化容易軸に平行な正負の磁化に対して、赤と青の領域として磁区構造が明確に観察された。 Fig. 2(c) は、異なる外場  $\mu_0 H$  における 3 次元磁気イメージと、正の飽和から負の飽和に至る磁気ヒステリシス曲線を示している。  $\mu_0 H = -1$  T では、表面層の劣化の影響で、反転した磁区が端部に出現している (Fig. 2(c), (ii))。磁化反転磁区の面積分率は、外部磁場の減少に伴って徐々に増加するが、  $\mu_0 H = -2.2$  T までは、磁化反転磁区は試料端部に留まる (Fig. 2(c), (iv))。その後、  $\mu_0 H = -2.4$  T で反転磁区が大きく広がり (Fig. 2(c), (v))、負の飽和磁化に近づく。負の飽和磁化付近では、FORC ダイアグラム (Fig. 1(c)) から予想される、反転していない粒の存在が確認できる (Fig. 2(c), (vii), (viii))。

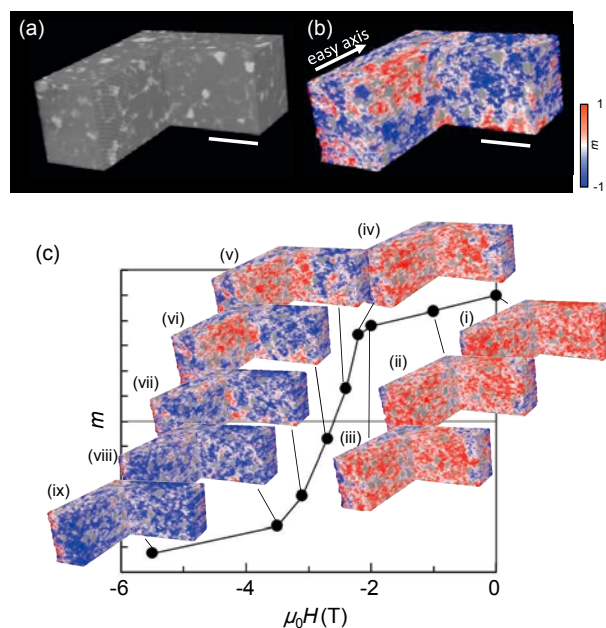


Fig. 2. Microstructure and magnetic tomography experimental results.

(a), (b) Cut-away 3D BSE-SEM and magnetic images, respectively. The scale bars are 5  $\mu\text{m}$ . (c) Cut-away 3D magnetic images along the magnetic hysteresis curve. Gray regions in 3D magnetic images are nonmagnetic Nd-rich phases from binarized SEM images. The color bar indicates the normalized magnetization  $m$ .



### 3. 2 熱消磁状態・保磁力状態の磁区構造

Fig. 3(a), (b) はそれぞれ熱消磁状態と保磁力状態 ( $\mu_0 H = -2.7$  T) の断面3次元磁気像である。Fig. 3(c) に模式的に示すように、赤、黄、青の枠色はそれぞれ  $(x-y)$ ,  $(y-z)$ ,  $(x-z)$  断面平面に対応する。熱消磁状態も保磁力状態も平均的には消磁されているが、局所的には異なる磁区構造を持っていることがわかる。熱消磁状態では、磁化容易軸に沿って2~4粒の幅で縞状の磁区が明瞭に観察される。磁壁は粒界に関係なく直線的に走っている。一方、保磁力状態では、大きく不規則な磁区が見られ、磁壁は結晶粒界でピン止めされている。

一般に、これらの磁区構造、すなわち、熱消磁状態では直線状のストライプ磁区構造で保磁力状態では大きな磁区構造は、磁石内に存在する粒子間交換相互作用と静磁気相互作用を反映している。Landau-Lifschitz-Gilbert方程式に基づく、マイクロマグネティックスシミュレーションを行い、粒子間交換相互作用がある場合とない場合の、熱消磁状態の磁区構造を算出した。その結果、両者の磁区構造は類似しており、熱消磁状態における直線状のストライプ磁区は、静磁場相互作用が主要な役割を担っていることがわかる。また、保磁力状態で観察される大きな磁区は、高保磁力Nd-Fe-B焼結磁石においても無視できない、粒子間交換相互作用の存在を示唆するものである<sup>15)</sup>。

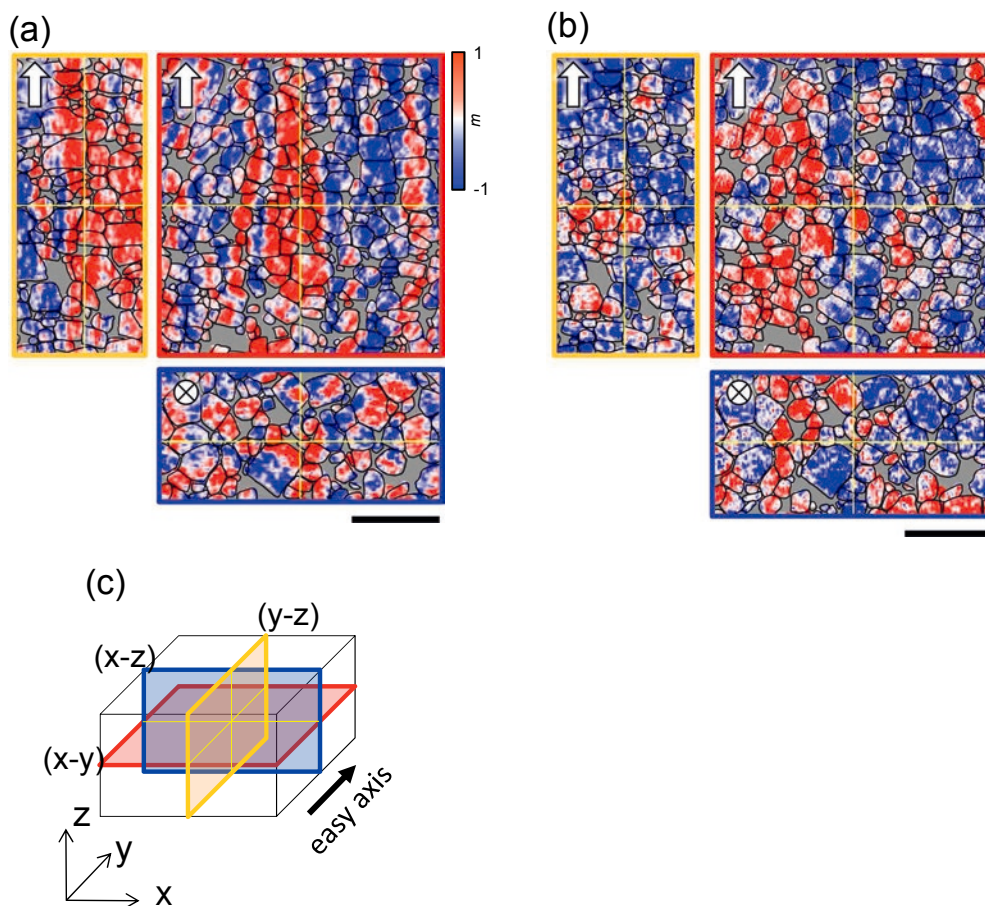


Fig. 3. 3D cross-sectional images of the micropillar Nd-Fe-B permanent magnet sample.

(a), (b) Thermally demagnetized state and coercivity state at  $\mu_0 H = -2.7$  T, respectively. White arrows and white circles with crosses indicate the easy axis directions on each plane, and the black lines are the grain boundaries drawn from the corresponding 3D cross-sectional BSE-SEM images. Red, yellow, and blue frames of each image correspond to the cross-sectional planes of  $(x-y)$ ,  $(y-z)$ , and  $(x-z)$ , respectively, as schematically shown in (c). Thin yellow lines indicate the intersections of the  $(x-y)$ ,  $(y-z)$ , and  $(x-z)$  planes. The color bar indicates the normalized magnetization  $m$ . The scale bar is  $5\ \mu\text{m}$ .

3次元磁区構造の特徴を調べるために、フーリエ変換解析を行った。Fig. 4(a), (b)は、それぞれ熱消磁状態および保磁力状態 ( $\mu_0 H = -2.7$  T) の、3次元磁気イメージの高速フーリエ変換 (FFT) スペクトルの比較である ( $\mathbf{q} = (q_x, q_y, q_z)$  は逆空間の波数ベクトルを表す)。これらのFFTスペクトルは、スピン偏極中性子小角散乱 (Spin-Polarized Small-Angle Neutron Scattering : SP-SANS) スペクトルに相当する<sup>43)</sup>。SP-SANSスペクトルは磁気情報と構造情報の両方を含んでいるが、Fig. 4のFFTスペクトルは磁気情報のみから構成されている。熱消磁状態 (Fig. 4(a)) では、 $(q_x - q_z)$  平面上に薄いドーナツ状のパターンの3次元FFTスペクトルを示し、主なフーリエ成分は  $|q_y| < 0.2 \mu\text{m}^{-1}$  の領域に限定される。Fig. 4(a)の挿入図で、半径  $|\mathbf{q}| \sim 0.25 \mu\text{m}^{-1}$  のドーナツ型が鮮明に見えている。これらのスペクトルは、Fig. 3(a)で示したように、 $y$  軸 (磁化容易軸) に沿って伸びる縞状の磁区構造を反映している。 $(q_x - q_y)$  平面では  $\mathbf{q} = (\pm 0.22 \mu\text{m}^{-1}, 0, 0)$ 、 $(q_y - q_z)$  平面では  $\mathbf{q} = (0, 0, \pm 0.22 \mu\text{m}^{-1})$  に顕著なピークがあり、磁区幅である平均半周期の  $2.3 \mu\text{m}$  に対応した磁気構造を示している。保磁力状態 (Fig. 4(b)) は、 $|q_x|, |q_y|, |q_z| < 0.15 \mu\text{m}^{-1}$  の領域で、原点に集中した強い成分を持つ3次元FFTスペクトルを示している。このような強い低周波成分を持つスペクトルは、Fig. 3(b)に示すように、保磁力状態の磁区構造が大きく、周期性の低い磁区が形成されていることを表している。しかし、Fig. 4(b)から、 $\mathbf{q} = (\pm 0.22 \mu\text{m}^{-1}, 0, 0)$  と  $(0, 0, \pm 0.22 \mu\text{m}^{-1})$  に消磁状態と同様のピークが存在する。この事実は、保磁力状態の磁区構造でも熱消磁状態と同じ構造が残っていることを示している。以上の解析から、磁区構造の逆格子ベクトルである  $\mathbf{q}_{xz} = (q_x, 0, q_z)$  において、 $|\mathbf{q}_{xz}| = \sqrt{(q_x^2 + q_z^2)} = 0.22 \mu\text{m}^{-1}$  から、磁化状態によらず、磁区構造の特徴的な長さは、 $2.3 \mu\text{m}$ と決定された。

### 3. 3 局所的な磁区の挙動

3次元磁区構造を注意深く観察することで、いくつかの興味深い局所的な磁区の挙動が観察された。1つは、永久磁石内部の逆磁区の核生成と、最後の磁区の消滅である。従来の2次元磁区観察でも、同様の逆磁区の核生成と最後の磁区の消滅がすでに観察されている<sup>15)</sup>。しかし、これらの観測は、表面下に存在する大きな磁区の先端である可能性があり、MOKE顕微鏡の2次元磁区観測では区別できない。Fig. 5(a), (b)は、今回初めて実験的に観測された逆磁区の核生成と最後の磁区の消滅

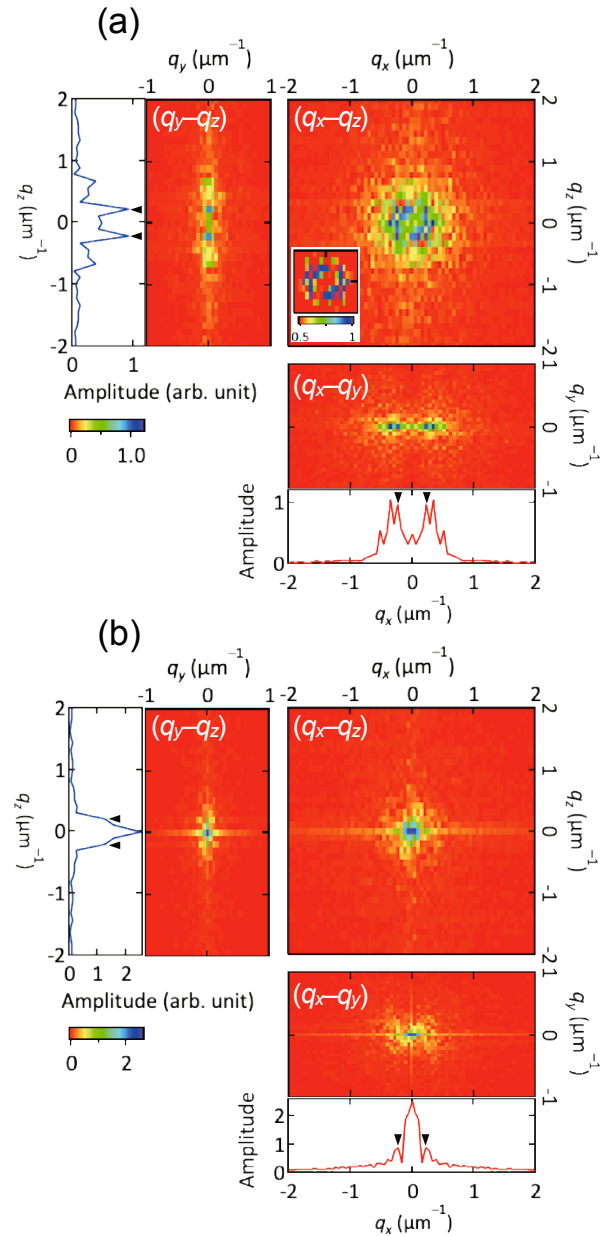


Fig. 4. 3D FFT spectra of the 3D magnetic images of the Nd-Fe-B permanent magnet sample.

Cross sections in the  $(q_x - q_y)$ ,  $(q_y - q_z)$ , and  $(q_x - q_z)$  planes are shown with line profiles along the  $(q_x, 0, 0)$  and  $(0, 0, q_z)$  directions. (a), (b) Thermally demagnetized state and coercivity state at  $\mu_0 H = -2.7$  T, respectively. Inset (a) a central part of the FFT spectrum in the  $(q_x - q_z)$  plane with an expanded color scale. Back triangles indicate the peak positions of the line profiles.

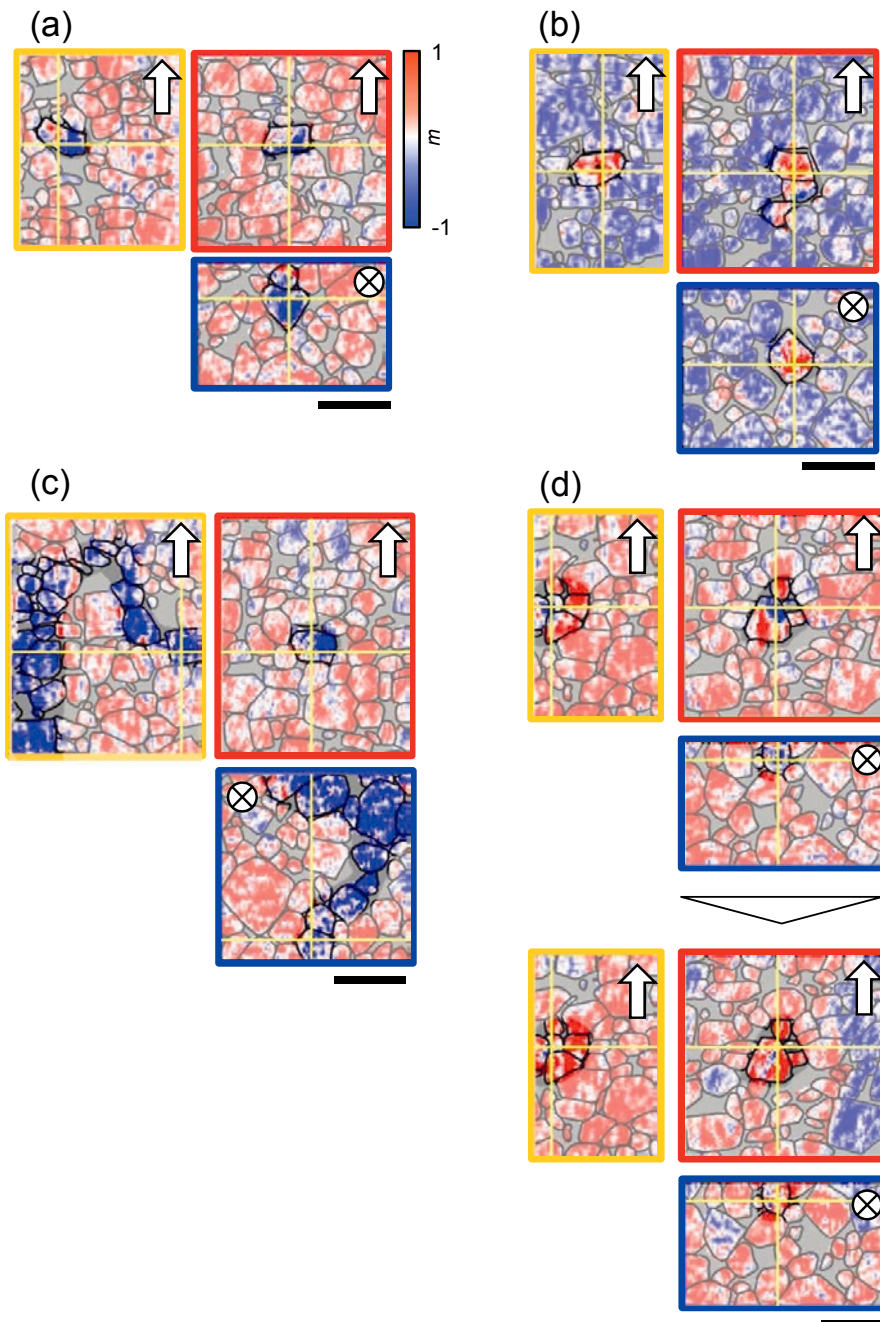


Fig. 5. 3D cross-sectional images of the detailed features of magnetic domain behaviors along magnetic hysteresis. (a) Nucleation site of the reversed domain found at  $\mu_0 H = -2.2$  T. (b) Annihilation site of the unreversed magnetic domain found at  $\mu_0 H = -3.5$  T. (c) Magnetic domain running perpendicular to the easy axis on the  $(x-z)$  plane found at  $\mu_0 H = -2.4$  T. (d) Grain that reverses its magnetization at  $\mu_0 H = -2.2$  T (upper) and reverses it back at  $\mu_0 H = -2.4$  T (lower) against the magnetic field. White arrows and white circles with a cross indicate the easy axis directions on each plane, and the black lines are the grain boundaries drawn from the corresponding 3D cross-sectional BSE-SEM images. The red, yellow, and blue frames of each image correspond to the cross-sectional planes of  $(x-y)$ ,  $(y-z)$ , and  $(x-z)$ , respectively, as schematically shown in Fig. 3(c). The surrounding regions are dimmed to highlight the grains of interest. Thin yellow lines indicate the intersections of the  $(x-y)$ ,  $(y-z)$ , and  $(x-z)$  planes. The color bars indicate the normalized magnetization  $m$ . The scale bars are  $3 \mu\text{m}$ .



の様子である。注目する粒を強調するために周囲を薄くしている。磁気ヒステリシス曲線の肩が現れる  $\mu_0 H = -2.2 \text{ T}$  (Fig. 5(a)) において、他の磁化反転磁区から独立して磁化反転した粒 (逆磁区の核生成サイト) が観察された。この結晶粒は長楕円体で、長軸が  $(y - z)$  平面上で容易軸から傾いている。Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 結晶は  $c$  軸に垂直に成長することが多いため、この結晶の短軸は  $c$  軸に平行であると考えられる<sup>44)</sup>。このことは、マイクロマグネティックシミュレーションで議論されたように、 $c$  軸が傾いた結晶粒が核生成サイトになることを示している<sup>22)</sup>。磁気ヒステリシス曲線の負の飽和磁化に近い  $\mu_0 H = -3.5 \text{ T}$  (Fig. 5(b)) では、3つの結晶粒からなる磁化反転していない磁区が観測され、この磁区は他の磁化反転磁区から独立して存在する。これは、磁化反転していない磁区の固有消滅サイトである。

また、予想外の局所的な磁区挙動も観測された。Fig. 5(c) は  $\mu_0 H = -2.4 \text{ T}$  で見つかった逆磁区の結晶粒の鎖であり、 $(y - z)$  面上で曲がっていることがわかる。驚くべきことに、この  $(x - z)$  面上の結晶粒鎖は磁化容易軸に垂直方向に沿っており (各粒子の磁化は容易軸に沿って整列していることがわかる)、この磁化状態は、粒鎖に沿って強い静磁場によってエネルギー的に不安定な状態になっている。このことは、静磁気相互作用場を補償するために、 $c$  軸に垂直な方向に、局所的に強い異方的な粒子間交換相互作用が存在することを示唆している。このような粒界相の異方性は、Nd-Fe-B 系統結磁石で報告されている<sup>33), 45)</sup>。

Fig. 5 (d) は、磁場に対して磁化が反転して戻る結晶粒の存在を示している。上部断面の  $\mu_0 H = -2.2 \text{ T}$  の3次元磁気像では、部分的に反転した結晶粒が確認できる。 $(y - z)$  面の左側と  $(x - z)$  面の右側がそれぞれ観察領域の上端であることから、反転領域は観察領域の外側上部にあると思われる。この反転領域は、保磁力付近の  $\mu_0 H = -2.4 \text{ T}$  の3次元磁気画像上で大きく縮小している。保磁力付近では、磁場の減少に伴い反転磁区が大きく広がり、局所的な静磁気相互作用場が大きく変化していることがわかった。つまり、この不自然な磁区の振る舞いは、局所的な静磁気相互作用磁場の大きな変化に起因する、磁区構造の再編成の結果であると考えられる。

## 4. 結 言

電磁石と超電導マグネットによる高磁場と、硬 X 線 MCD トモグラフィを用いて、永久磁石内部の磁区挙動の3次元観察を世界で初めて実証した。3次元磁区構造は、同じ場所から得られた3次元微細構造トモグラフィの画像と対応していた。また、3次元磁区構造の挙動を減磁曲線に沿って可視化することに成功した。この技術は、永久磁石研究の新たなステージを切り開くものである。FFT 解析により、熱消磁状態や保磁力状態の磁気的な特徴長さを評価した。また、予想外の局所的な磁区挙動が観測された。3次元磁区観察法に、機械学習技術のような統計解析が加われば、より詳細な磁区ダイナミクスの特徴を明らかにすることができる。今後、信号強度とスループットを向上させ、次世代磁石の設計に生かす。

### 謝辞

広沢哲氏、宮下精二氏、入山恭彦氏との有益な議論、豊岡善也氏の Tb-Cu 粒界拡散プロセス、埋橋淳氏の走査電子顕微鏡測定、鎌本梨香氏の画像処理に感謝する。FIB パターニングは東北大学マテリアル・ソリューション・センター (MaSC) で行い、佐藤香織氏に多大なご協力をいただいた。

本研究の一部は、文部科学省「元素戦略本部磁性材料研究拠点」(ESICMM)、助成番号 JPMXP0112101004、「NJRC Mater & Dev.」における「人と知と物質で未来を創るクロスオーバーアライアンス 5 スターアライアンス」研究プログラムにより支援された。磁気トモグラフィの実験は、財団法人高輝度光科学研究センター (JASRI) の承認 (課題番号: 2018A1129, 2018A2067, 2018B1015, 2018B1332, 2018B2100, 2019A1555, 2019B1003, 2020A0816, 2020A1005) を受けて、SPRING-8 の BL39XU で実施したものである。

### (文 献)

- 1) 本多光太郎: 特許第 32234号(1918).
- 2) K. Strnat: IEEE Trans. Magn., **MAG-6**(1970), 182.
- 3) J. F. Herbst: Rev. Mod. Phys., **63**(1991), 819.
- 4) J. M. D. Coey: IEEE Trans. Magn., **47**(2011), 4671.
- 5) S. Sugimoto: J. Phys. D, **44**(2011), 064001.
- 6) K. Hono and H. Sepehri-Amin: Scr. Mater., **67**(2012), 530.
- 7) J. D. Livingston: J. Appl. Phys., **57**(1985), 4137.

- 8) R. K. Mishra: *J. Magn. Magn. Mater.*, **54-57**(1986), 450.
- 9) L. Folks, R. Street, R. C. Woodward and K. Babcock: *J. Magn. Magn. Mater.*, **159**(1996), 109.
- 10) O. Gutfleisch, D. Eckert, R. Schafer, K. H. Muller and V. Panchanathan: *J. Appl. Phys.*, **87**(2000), 6117.
- 11) Y. Shinba, T. J. Konno, K. Ishikawa, K. Hiraga and M. Sagawa: *J. Appl. Phys.*, **97**(2005), 053504.
- 12) T. Kohashi, K. Motai, T. Nishiuchi, T. Maki and S. Hirosawa: *J. Magn. Soc. Jpn.*, **33**(2009), 374.
- 13) K. Ono, T. Araki, M. Yano, N. Miyamoto, T. Shoji, A. Kato, A. Manabe, H. Nozaki, Y. Kaneko, J. Raabe: *IEEE Trans. Magn.*, **47**(2011), 2672.
- 14) M. Takezawa, H. Ogimoto, Y. Kimura and Y. Morimoto: *J. Appl. Phys.*, **115**(2014), 17A733.
- 15) M. Soderžnik, H. Sepehri-Amin, T. T. Sasaki, T. Ohkubo, Y. Takada, T. Sato, Y. Kaneko, A. Kato, T. Schrefl and K. Hono: *Acta Mater.*, **135**(2017), 68.
- 16) M. Suzuki, A. Yasui, Y. Kotani, N. Tsuji, T. Nakamura and S. Hirosawa: *Acta Mater.*, **106**(2016), 155.
- 17) D. Billington, K. Toyoki, H. Okazaki, Y. Kotani, T. Fukagawa, T. Nishiuchi, S. Hirosawa and T. Nakamura: *Phys. Rev. Mater.*, **2**(2018), 104413.
- 18) T. Schrefl, H. Roitner and J. Fidler: *J. Appl. Phys.*, **81**(1997), 5567.
- 19) J. Fujisaki, A. Furuya, Y. Uehara, K. Shimizu, H. Oshima, T. Ohkubo, S. Hirosawa and K. Hono: *IEEE Trans. Magn.*, **50**(2014), 7100704.
- 20) H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo and K. Hono: *Mater. Trans.*, **57**(2016), 1221.
- 21) S. C. Westmoreland, R. F. L. Evans, G. Hrkac, T. Schrefl, G. T. Zimanyi, M. Winklhofer, N. Sakuma, M. Yano, A. Kato, T. Shoji, A. Manabe, M. Ito and R. W. Chantrell: *Scr. Mater.*, **148**(2018), 56.
- 22) H. Tsukahara, K. Iwano, T. Ishikawa, C. Mitsumata and K. Ono: *Phys. Rev. Appl.*, **11**(2019), 014010.
- 23) I. Manke, N. Kardjilov, R. Schäfer, A. Hilger, M. Strobl, M. Dawson, C. Grünzweig, G. Behr, M. Hentschel, C. David, A. Kupsch, A. Lange and J. Banhart: *Nat. Commun.*, **1**(2010), 125.
- 24) A. Hierro-Rodriguez, C. Quirós, A. Sorrentino, L. M. Alvarez-Prado, J. I. Martín, J. M. Alameda, S. McVitie, E. Pereiro, M. Vélez and S. Ferrer: *Nat. Commun.*, **11**(2020), 6382.
- 25) C. Donnelly, M. Guizar-Sicairos, V. Scagnoli, S. Gliga, M. Holler, J. Raabe and L. J. Heyderman: *Nature*, **547**(2017), 328.
- 26) M. Suzuki, K.-J. Kim, S. Kim, H. Yoshikawa, T. Tono, K. T. Yamada, T. Taniguchi, H. Mizuno, K. Oda, M. Ishibashi, Y. Hirata, T. Li, A. Tsukamoto, D. Chiba and T. Ono: *Appl. Phys. Express*, **11**(2018), 036601.
- 27) C. Donnelly, S. Finizio, S. Gliga, M. Holler, A. Hrabec, M. Odstrčil, S. Mayr, V. Scagnoli, L. J. Heyderman, M. Guizar-Sicairos and J. Raabe: *Nat. Nanotechnol.*, **15**(2020), 356.
- 28) M. Suzuki, H. Yumoto, T. Koyama, H. Yamazaki, T. Takeuchi, N. Kawamura, M. Mizumaki, H. Osawa, Y. Kondo, J. Ariake, A. Yasui, Y. Kotani, N. Tsuji, T. Nakamura, S. Hirosawa, K. T. Yamada, S. Kim, K. J. Kim, M. Ishibashi, T. Ono and H. Ohashi: *Synch. Rad. N.*, **33**(2020), 4.
- 29) S. Seki, M. Suzuki, M. Ishibashi, R. Takagi, N. D. Khanh, Y. Shiota, K. Shibata, W. Koshibae, Y. Tokura and T. Ono: *Nat. Mater.*, **21**(2022), 181.
- 30) M. Sagawa, S. Fujimura, N. Togawa, H. Yamamoto and Y. Matsuura: *J. Appl. Phys.*, **55**(1984), 2083.
- 31) J. J. Croat, J. F. Herbst, R. W. Lee, F. E. Pinkerton: *Appl. Phys. Lett.*, **44**(1984), 148.
- 32) O. Gutfleisch, M. A. Willard, E. Brück, C. H. Chen, S. G. Sankar and J. Ping Liu: *Adv. Mater.*, **23**(2011), 821.
- 33) T. T. Sasaki, T. Ohkubo, K. Hono: *Acta Mater.*, **115**(2016), 267.
- 34) K. Miyazawa, S. Okamoto, T. Yomogita, N. Kikuchi, O. Kitakami, K. Toyoki, D. Billington, Y. Kotani, T. Nakamura, T. Sasaki, T. Ohkubo and K. Hono: *Acta Mater.*, **162**(2019), 1.
- 35) T. T. Sasaki, T. Ohkubo, Y. Takada, T. Sato, A. Kato, Y. Kaneko and K. Hono: *Scr. Mater.*, **113**(2016), 5218.
- 36) H. Sepehri-Amin, Y. Une, T. Ohkubo, K. Hono and M. Sagawa: *Scr. Mater.*, **65**(2011), 396.
- 37) 宇根康裕, 佐川真人: *日本金属学会誌*, **76**(2012), 12.
- 38) J. Li, L. Liu, H. Sepehri-Amin, X. Tang, T. Ohkubo, N. Sakuma, T. Shoji, A. Kato, T. Schrefl and

K. Hono: *Acta Mater.*, **161**(2018), 171.

39) I. D. Mayergoyz: *IEEE Trans. Magn.*, **22**(1986), 603.

40) S. Okamoto, K. Miyazawa, T. Yomogita, N. Kikuchi, O. Kitakami, K. Toyoki, D. Billington, Y. Kotani, T. Nakamura, T. Sasaki, T. Ohkubo, K. Hono, Y. Takada, T. Sato, Y. Kaneko and A. Kato: *Acta Mater.*, **178**(2019), 90.

41) T. Yomogita, S. Okamoto, N. Kikuchi, O. Kitakami, H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, K. Hono, T. Akiya, K. Hioki and A. Hattori: *J. Magn. Magn. Mater.*, **447**(2018), 110.

42) C. R. Pike, A. P. Roberts and K. L. Verosub: *J. Appl. Phys.*, **85**(1999), 6660.

43) M. Yano, K. Ono, A. Manabe, N. Miyamoto, T. Shoji, A. Kato, Y. Kaneko, M. Harada, H. Nozaki and J. Kohlbrecher: *IEEE Trans. Magn.*, **48**(2012), 2804.

44) P. Tenaud, A. Chamberod and F. Vanoni: *Solid State Commun.*, **63**(1987), 303.

45) X. D. Xu, T. T. Sasaki, J. N. Li, Z. J. Dong, H. Sepehri-Amin, T. H. Kim, T. Ohkubo, T. Schrefl and K. Hono: *Acta Mater.*, **156**(2018), 146.

本論文は、「NPG Asia Materials」14巻, 記事番号 70 に掲載された“Real picture of magnetic domain dynamics along the magnetic hysteresis curve inside an advanced permanent magnet” ©M. Takeuchi, M. Suzuki, S. Kobayashi, Y. Kotani, T. Nakamura, N. Kikuchi, A. Bolyachkin, H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, K. Hono, Y. Une, and S. Okamoto(2022) (CC BY 4.0, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>) [DOI: 10.1038/s41427-022-00417-0]の内容を翻訳し, 加筆修正したものである.



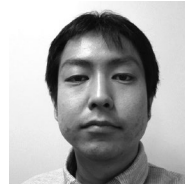
宇根康裕



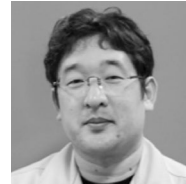
竹内 誠



鈴木基寛



小林慎太郎



小谷佳範



中村哲也



菊池伸明



Anton  
Bolyachkin



Hossein  
Sepehri-Amin



大久保忠勝



宝野和博



岡本 聡