

バルク磁性体試料に対する深さ分解 XMCD 測定の開発

Development of Depth-Resolved XMCD Measurement for Bulk Magnets

鈴木 基寛, 保井 晃, 中村 哲也

Motohiro Suzuki, Akira Yasui, Tetsuya Nakamura

(公財)高輝度光科学研究センター

JASRI

蛍光 X 線の検出角度依存性を利用した深さ分解 X 線磁気円二色性 (XMCD) 測定法を開発した。表面研磨したネオジム焼結磁石試料に適用し、試料の減磁過程において Nd L_2 吸収端での元素選択的磁化曲線を取得した。その結果、異なる蛍光 X 線検出角度、すなわち試料表面から検出深さに対して保磁力の値が変化することを見出した。得られた磁化曲線をモデルフィッティングで解析し、表面から 3.2 μm までの深さでは保磁力が試料内部の 1/2 に低下していることを明らかにした。本手法は、ネオジム永久磁石やサマリウムコバルト磁石等、微細組織を有する永久磁石の深さ分解磁化解析への応用が可能である。

キーワード： 深さ分解、バルク敏感、保磁力、焼結磁石

背景と研究目的：

バルク敏感な情報が得られることは硬 X 線による測定の特徴である。X 線磁気円二色性 (XMCD) 測定に関しても、軟 X 線領域の MCD が表面敏感であるのに対して、硬 X 線 MCD はバルク敏感であり試料の表面状態に影響されことなく磁性を観測できる。一方で、硬 X 線 MCD 測定においても表面の磁気情報を選択的に得るための手法が求められている。さらには、試料表面から内部に向かって磁気モーメントが深さ方向に変化している様子を可視化するための手法開発は重要な課題である。

深さ分解 XMCD 測定の典型的な応用例として、ネオジム永久磁石の観察が挙げられる。ネオジム焼結磁石では試料表面と内部では保磁力の値が異なるといわれている。磁化曲線の形状を詳細に調べたこれまでの研究によって、表面での保磁力の低下が示唆されている [1]。実際に表面の保磁力が低い場合には、試料の減磁過程にもその影響が生じる。すなわち表面での磁化反転が先に起こり、それがきっかけとなり表面と内部の粒子間の磁氣的相互作用によって、バルクの磁化反転が引き起こされる。このことから、表面の保磁力や磁性を評価することは、焼結磁石試料が高い保磁力を発現するメカニズムを解明するために重要となる。現在までに、減磁過程が測定できるような 1 テスラ以上の強磁場下において、焼結磁石表面の磁性を選択的に解析した研究や、表面の磁区がどの程度の深さまで及んでいるかを直接に評価した例は少ない。

本課題では、硬 X 線による蛍光法での XMCD 測定を用いて、試料表面から深さごとの XMCD 磁化曲線を取得する手法の開発を目的とした。図 1 に測定の概念図を示す。蛍光 X 線の検出角を変化させることで検出深さを制御し、試料表面から数ミクロンまでの深さ方向の情報を得ることを試みた [2]。本手法により、バルク磁性体試料の表面と内部の磁化を区別して評価することが可能となる。

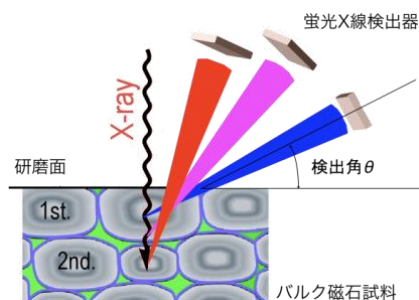


図 1 深さ分解 XMCD 測定の概念図。

実験：

試料として、平均粒径 1.8 μm の微細粒ネオジム焼結磁石 ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) を用いた [3]。磁化容易軸である c 軸に垂直な面で試料を切り出し、機械研磨を施すことで観察面とした。このような微細

粒焼結磁石を用いることで、表面層近傍の複数の結晶粒層の磁性を分離することを目指した。実験は、BL39XU 第1ハッチで行った。モノクロメーターの反射面は Si 111 とし、ダイヤモンド移相子により生成した円偏光 X 線を用いた。X 線のエネルギーは Nd L₂ 吸収端に相当する 6.725 keV に設定した。実験配置の写真を図2に示す。試料は電磁石の磁極間に配置し、電磁石磁極の穴を通して、X 線を試料の表面と垂直に入射した。試料には入射 X 線に平行に最大 2 T の磁場を印加した。シリコンドリフト (SDD) 検出器を用い、蛍光法での XMCD 測定および元素選択的磁気ヒステリシス測定を、偏光反転法によって行った。検出器の前には受光スリットを設置し蛍光 X 線の検出角度分解能を 0.6° に制限した。試料を見込む検出器の角度 θ を変化させることで、蛍光 X 線の脱出深さを利用して深さ分解計測を行った。

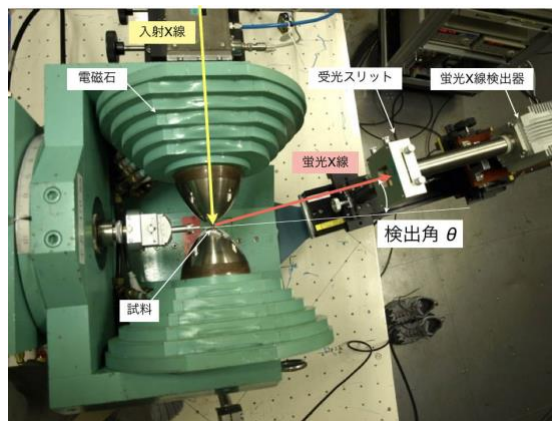


図2 深さ分解 XMCD 測定の実験配置。

結果および考察：

図3に、測定で得られた XMCD 磁化曲線（元素選択的磁化曲線）を示す。Nd L₂ 吸収端での測定であるため直接には Nd の 5d 電子の磁気モーメントを反映した結果であるが、過去の実験から Nd の XMCD 信号は試料の全体磁化に比例しており、全磁化の情報が得られることを確認している。最初に試料を 2.9 T の磁場によって c 軸方向に着磁し、その後、電磁石 XMCD 装置で減磁過程の磁化曲線を測定した。検出器角度を、 $\theta = 1 \sim 23.5^\circ$ までの間で数点変えて測定することで、異なる検出深さに対応する磁化曲線を得た。それぞれの角度に対応する検出深さは、 $\theta = 1.0^\circ$ では 0.2 μm 、 $3.0^\circ \rightarrow 0.5 \mu\text{m}$ 、 $6.5^\circ \rightarrow 1.0 \mu\text{m}$ 、 $16.0^\circ \rightarrow 1.9 \mu\text{m}$ 、 $23.5^\circ \rightarrow 2.4 \mu\text{m}$ である¹。検出器が試料表面とほぼ平行の $\theta = 1^\circ$ では、蛍光 X 線はほぼ試料表面とすれすれに出てくるため、検出深さ 1 ミクロン未満の表面敏感測定を行うことができた。

図3から、検出角度が浅い場合には深さ方向の平均としての保磁力が小さく、検出角度を深くするにつれて、平均の保磁力が増大していることが分かる。図4に、検出角度に対する保磁力の変化を示す。表面では試料深部（バルク）よりも保磁力が低下していることが直接観測された。 $\theta = 1^\circ$ ではほぼ最表面のみを観測しており、表面の保磁力として 0.97 T という値が得られた。また、最も検出深さが大きい $\theta = 23.5^\circ$ に対しては深さ方向の平均としての保磁力は 1.18 T であった。 $\theta = 23.5^\circ$ に対する検出深さは 2.4 μm であり、試料の平均粒径が 1.8 μm であることを考慮すると表面から 2 粒子層程度までの保磁力の平均を観察しているといえる。

得られた磁化曲線の深さ依存性を、モデルフィッティングにより解析した。図5に示すように、

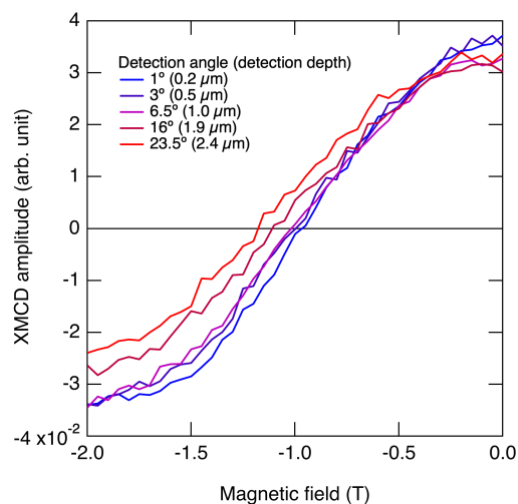


図3 ネオジム焼結磁石の減磁過程の元素選択的磁化曲線。蛍光 X 線検出角によって保磁力が異なる。

¹ ここで、検出深さとは検出感度が表面からの距離によって指数関数的に減衰すると仮定した場合に、感度が $1/e$ となる深さとして定義する。したがって、検出深さが α のときに検出される信号強度は、表面からの距離による検出感度の減衰分を考慮した信号強度 $I(z)$ の積分値として $\int_0^\infty I(z) \exp(-z/\alpha) dz$ で与えられる。検出深さよりも浅い領域、および深い領域からの信号も検出されることに注意されたい。

試料の保磁力が表面層とバルク層の二層で異なるとしたモデルを仮定した。表面層の厚さを t_{surf} とすると、測定で得られた磁化曲線の検出角度依存性 $M(H, \theta)$ は、

$$M(H, \theta) = \int_0^{t_{\text{surf}}} M_{\text{surf}}(H) \exp\left(-\frac{z}{\alpha}\right) dz + \int_{t_{\text{surf}}}^{\infty} M_{\text{bulk}}(H) \exp\left(-\frac{z}{\alpha}\right) dz \quad (1)$$

と表される。ここで、 $M_{\text{surf}}(H)$ 、 $M_{\text{bulk}}(H)$ はそれぞれ表面層とバルク層の磁化曲線である。検出深さ α は検出角度 θ の関数として、

$$\alpha = \left(\frac{1}{\lambda_0} + \frac{1}{\lambda_f \sin \theta} \right)^{-1} \quad (2)$$

で与えられる。ここに、 $\lambda_0 = 5.378 \text{ } \mu\text{m}$ は 6.725 keV の入射 X 線の侵入深さ、 $\lambda_f = 10.549 \text{ } \mu\text{m}$ は Nd L $_{\beta}$ 線の脱出深さである [4]。

図 6 にフィッティング結果を示す。表面層厚さとして $t_{\text{surf}} = 3.15 \text{ } \mu\text{m}$ とすることで、磁化曲線の検出角度依存性が良好に再現された。表面磁化曲線 ($\theta = 1^\circ$ のフィッティング結果に相当) とバルク磁化曲線が別々に求めることができた。フィッティングで得られたパラメータを用いることで、図 4 に示した保磁力の検出角度依存性もよく再現された。この結果から、表面から深さ $3.15 \text{ } \mu\text{m}$ まで保磁力は 0.99 T であり、それより深部ではバルクと同じ 2 T の保磁力が維持されていることが明らかになった。3.15 μm という表面層厚さは平均粒径の 1.75 倍であり、表面から 1 ~ 2 粒子層では保磁力がバルクの 1/2 に低下していることが分かった。本測定での最大の検出深さは $\theta = 23.5^\circ$ に対する 2.4 μm であるが、検出感度は表面からの深さに対して指数関数的に減衰しながらもより深くまで到達するため、表面の数分の 1 ではあるが 3.15 μm の深さに対しても感度を有する。よって、表面層とバルクの区別は可能である。より高エネルギーの X 線を用いることができれば、より大きな検出深さでの測定が可能となる。XMCD 測定では元素吸収端を用いるために利用可能な X 線エネルギーが限られるが、より深い部分を観察するために今後の検討を進めていきたい。

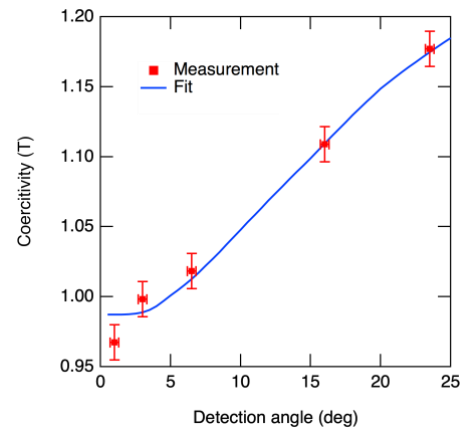


図 4 保磁力の検出角に対する変化。



図 5 フィッティングに用いたモデル。

今後の課題：

本課題の実施後に試料の断面を走査電子顕微鏡 (SEM) で観察したところ、表面から 1~5 μm 程度の深さまでの粒子境界において亀裂が入っていることが分かった。おそらく機械研磨によるダメージと考えられる。したがって、本課題で観察した表面での保磁力低下は、試料の本来の性質を反映しているのではなく、亀裂が入ることによって表面の磁性粒子が内部と磁氣的に分断されたことによる可能性を否定できない。残念ながら試料の本質的な情報が得られたとは言えず、今回のデータによる論文公表を見送った。

しかし、本課題によって、硬 X 線 MCD による深さ分解磁気解析手法が可能となったことは一つの成果である。本手法は、今後、様々な粒径をもつネオジム永久磁石やサマリウムコバルト磁石等、微細組織を有する永久磁石の解析への応用が期待される。

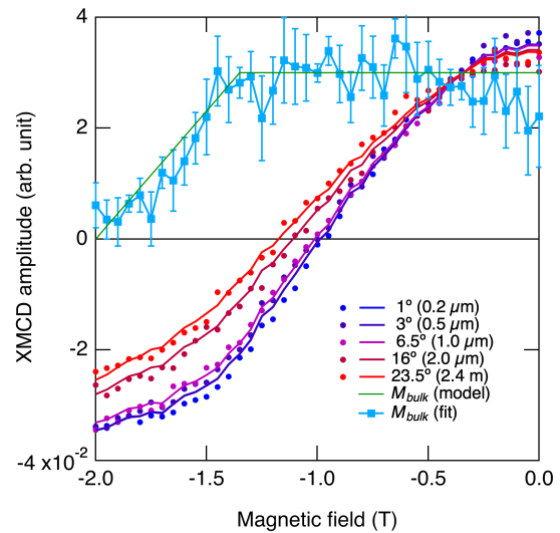


図6 磁化曲線のフィッティング結果。

参考文献：

- [1] S. Hiroswawa, K. Tokuhara, and M. Sagawa, *J. J. Appl. Phys.* **26**, L1359 (1987).
- [2] K. Shinoda et al., *J. Surf. Anal.* **15**, 295 (2009).
- [3] T. Hattori et al., *Mater. Trans.* **50**, 2347 (2009).
- [4] http://henke.lbl.gov/optical_constants/のデータを用いて計算した。

©JASRI

(Received: October 6, 2018; Early edition: November 28, 2018;

Accepted: December 17, 2018; Published: January 25, 2019)