樹脂中に分散したSmCo₅微粒子の磁区のコロイド-SEM法による繰り返し観察法

井 上 哲 夫* 後 藤 公 美**

A Repeated Observing Technique on Magnetic Domains of Fine SmCo₅ Particles Dispersed in a Resin by the Colloid-SEM Method

Tetsuo Inoue* and Kimiyoshi Goto**

Keywords : magnetic domain observation method, repeated technique, samarium-cobalt, fine particle

乾燥した粉末磁区図形 (Bitter 模様) を走査型電子顕微鏡 (SEM) によって観察する磁区観察法をコロイド-SEM 法⁽¹⁾と呼ぶが、この方法によれば凹凸のある試料や直径1 μm程度の微粒子の磁区などを比較的簡単な技術によって観察することができる⁽²⁾⁻⁽⁵⁾。この方法を用いて直径数 μm 以下の微粒子の磁区観察を行うときは、微粒子を樹脂中に分散して固定することが便利である⁽⁴⁾⁽⁵⁾。SEM により磁区を観察する際には、電子線照射による微粒子試料の帯電 (チャージアップ) を防ぐため、形成されている粉末磁区図形の上に更に Au 薄膜 (厚さ 5~15 nm 程度) のコーティングをスパッタリングによって行い、試料ホルダーとの間に導電性を持たせ、試料ホルダーをアースするのが通常である。

同一の微粒子について磁界を作用させる前後の磁区と磁界中の磁区との比較観察を行うことなどは、しばしば必要であり、また重要なことである (この様な同一粒子についての観察を以下繰り返し観察と呼ぶ)。コロイド-SEM 法によって磁区の繰り返し観察を行う場合は、上に述べた Au 薄膜を除去しなければならない。除去の方法には、機械的研磨と化学薬品による腐食とがあるが、前者の場合には研磨に伴う微粒子の形状、大きさの変化や新たな傷、ひずみの導入などが避けられない。また後者の場合には、Au の腐食に王水などを用いるため微粒子試料まで腐食が及んでしまう。著者らは代表的な高性能永久磁石材料である SmCo₅ の微粒子について、Au 薄膜のコーティングに代るいくつかの方法を試みたが、そのうちで NaOH 水溶液によって溶解、除去される Al 薄膜を蒸着することにより良い結果を得たので、以下にその要点を述べる。

ポリエステル系樹脂 (丸本工業㈱、埋め込み用樹脂 No. 101) 中に SmCo₅ 微粒子を分散したのち、樹脂を適当な形に固化する。0.25 μm 粒度のダイヤモンドペーストによって最終研磨を行った観察面に、オレイン酸ソーダを添加した水溶液を用いたマグネタイトコロイド溶液 (後出)⁽⁴⁾ を滴下して磁区模様を形成させたのち乾燥させ、Al 薄膜を真空蒸着した。目的は試料ホルダーと試料との間に導電性を持たせることであるから、Al の純度や真空蒸着装置の形式などについては厳密なことは不必要である。本実験においては 99.99% Al 線を簡易型真空蒸着装置 (蒸着前の真空度 10⁻² Pa 程度) の W 線バスケットに入れ、W 線に通電し

て蒸着を行った。Al 薄膜の厚さは繰り返し反射干渉計によって測定したが、50~60 nm 程度が適当である。余り厚くなると SEM (㈱日立製作所製、電界放射型 S-310) によって磁区を観察する場合に、磁壁の白いコントラストが不明瞭になる。

Fig.1 Magnetic domain patterns on the nearly axial plane of a SmCo₅ particle by the Al coating.

(a) Pattern of the first time.

(b) Pattern of the second time.

Fig.1 (a) は SmCo₅ 粒子 (六方晶系 CaCu₅ 構造, c 軸方向が容易磁化方向) の c 軸に平行な面に近い面について、上記の方法によって得た熱消磁状態の磁区模様である。この模様は Au 薄膜を用いた場合と全く変わらない。Al 薄膜は、8%NaOH 水溶液に約 60 s 浸すことにより溶解、除去される。さらに観察面上のマグネタイトを酢酸メチルとアセチルセルロース膜を用いる方法⁽⁶⁾⁽⁷⁾によっては

* 東北大学大学院生 (Graduate Student, Tohoku University, Sendai)

** 東北大学科学計測研究所 (Research Institute for Scientific Measurements, Tohoku University, Sendai)

く離し、任意の磁界を作用させて再び磁区模様を形成させ、Al 薄膜を蒸着して繰り返し観察を行う。Fig.1(b)は(a)についてこの様な処理を行った2回目の観察の結果である。ただし(b)の場合は磁界を作用させず、(a)の場合と全く同じ熱消磁状態の模様であり、また意識的にマグネタイトコロイドを過剰に付着させている。(a)と(b)を比較した場合粒子の形状の変化がなく、また磁区のコントラストも同等である。

Fig.2には別の SmCo_5 粒子の c 軸に平行な面に近い面について、この方法により3回の繰り返し観察を行った結果を示した。粒子には磁界を作用させず、すべて熱消磁状態であるが、(a),(b),(c)それぞれに用いたマグネタイトコロイド溶液の種類が異なり、 SmCo_5 粒子に対して最適のコロイド溶液の選択を行った例である。本方法においては研磨の必要がないため、この様に同一粒子に対し数回の繰り返し観察が可能である。Fig.2(c)における磁壁は他にくらべやや不明瞭であるが、これは使用したコロイド溶液が SmCo_5 に対して適当でないためであり、Fig.2(a)のコロイド溶液を用いてもう1度の繰り返し観察を行えば、(a)に示したものと同一模様が得られる。(使用したコロイド溶液を次に示す。Fig.2(a);蒸留水 $30 \times 10^{-6} \text{ m}^3$, オレイン酸ソーダ 0.02 g, マグネタイト粉末薬方さじ(小) 2 杯。Fig.2(b);蒸留水 $30 \times 10^{-6} \text{ m}^3$, ドライウェル $0.15 \times 10^{-6} \text{ m}^3$,

Fig.2 Magnetic domain patterns on the nearly axial plane of a SmCo_5 particle by the Al coating with three different colloid solutions of magnetite powders. (a), (b) and (c) are patterns of the first, second and the third times respectively.

Fig.3 Optical micrographs of the polished surface of a sintered SmCo_5 block. (a) As-polished state. (b) After immersing in 8%NaOH water solution for 1800 s.

Rinso 粉末石けん 0.1 g, マグネタイト粉末薬方さじ(小) 3 杯。Fig.2(c);東北金属工業特製 HC-50(ケロシンに懸濁)。Fig.2(a), (b), (c)の結果から、(a)のコロイド溶液が SmCo_5 に対して最適であると判断される)。

Al 薄膜の除去には8%NaOH 水溶液を選んだが、その理由は SmCo_5 がこの溶液によって腐食されないからである。Fig.3にその検証の結果を示した。Fig.3(a)には SmCo_5 焼結体の研磨面の、(b)には8%NaOH 水溶液に1800 s 浸したのちの同一箇所の光学顕微鏡写真を示した。研磨面に全く変化が見られない。

繰り返し観察の他の方法として、研磨面に直接 Al または Au 薄膜のコーティングを行い、その上に磁区模様を形成させる方法なども試みたが、薄膜上の漏洩磁界の勾配が小になるため、磁壁に吸着されるマグネタイトの密度が減少し、磁区のコントラストが低下する傾向を示した。乾燥した粉末磁区図形の上に Al 蒸着膜を作る本方法は、簡単な技術であるため極めて有効であり、コロイド-SEM 法を用いる他の微粒子の磁区の繰り返し観察にも適用されると思われる。

文 献

- (1) K.Goto and T.Sakurai : Appl. Phys. Lett., **30** (1977), 355.
- (2) K.Goto, M.Ito and T.Sakurai : Jpn. J. Appl. Phys., **19**(1980), 1339.
- (3) S.Matsuda and Y.Takata : J.Phys. Soc. Jpn., **45** (1978), 2037.
- (4) M.Munakata, K.Goto and T.Sakurai : Philos. Mag. B, **47**(1983), 431.
- (5) T.Inoue, K.Goto and T.Sakurai : Jpn. J. Appl. Phys., **22**(1983), L695.
- (6) 長島富雄, 榎藤靖夫: 磁気, 実験物理学講座第17巻, 近角聰信編集, 共立出版, (1970), 354.
- (7) 伊藤幹彦, 桜井伴明, 後藤公美: 日本金属学会誌, **43**(1979), 468.

(1984年5月14日受理)