先端的透過電子顕微鏡法による Sm-Co 系 永久磁石の微細組織と磁区構造評価

梁 俊 模* 進 藤 大 輔* 竹 口 雅 樹**†
川 崎 正 博** 及 川 哲 夫**

*東北大学素材工学研究所

**日本電子株式会社

J. Japan Inst. Metals, Vol. 63, No. 4 (1999), pp. 542-548

Characterization of Microstructure and Magnetic Domain Structure in Sm-Co Based Permanent Magnets by Advanced Transmission Electron Microscopy

Jun-Mo Yang*, Daisuke Shindo*, Masaki Takeguchi**†,
Masahiro Kawasaki** and Tetsuo Oikawa**

*Institute for Advanced Materials Processing, Tohoku University, Sendai 980-8577

**JEOL Ltd., Akishima, 196-0021

Microstructure and magnetic domain structure of $\text{Sm}(\text{Co}_{0.653}\text{Fe}_{0.257}\text{Cu}_{0.066}\text{Zr}_{0.024})_{7.3}$ permanent magnets were investigated by advanced transmission electron microscopy (TEM), using techniques such as high-resolution electron microscopy (HREM) and Lorentz electron microscopy with a high-voltage electron microscope, and an elemental mapping method utilizing a small electron probe with a field-emission electron gun. As a result, the crystallographic arrangement of cellular microstructures including the Z phase and the composition distribution in the cell boundary phase were accurately evaluated. Also, the magnetic domain wall width was precisely measured from the intensity distribution of Lorentz electron microscope images recorded with the imaging plate. Furthermore, the magnetic field in both the inside and the outside of this material was observed by an electron holography technique for the first time.

(Received September 24, 1998, In Final Form January 6, 1999)

Keywords: Sm(Co, Fe, Cu, Zr)-permanent magnet, advanced transmission electron microscopy, high-voltage electron microscope, field-emission electron gun, imaging plate, electron holography

I. 緒 言

近年、透過電子顕微鏡(以下、電子顕微鏡を電顕と略す)の性能向上は著しく、入射電子の波長が極めて短い超高圧電顕では、その分解能が 0.1 nm に達している⁽¹⁾。また、電界放出型電子銃(以下 FEG)の利用により、1 nm 以下の微小プローブを用いた分析が可能になると共に、最近の高い電子の干渉性を利用した電子線ホログラフィーの実験も実施することが可能になっている。したがって、これら最近の電顕の新しい機能性を活用することにより、種々の材料において、これまで十分解明できなかった微小領域での構造や組成に関する情報がより定量的に明らかにできるものと期待されている。

本研究では、永久磁石材料 Sm-Co を取り上げ、その微細

構造と磁区構造をこの先端的電顕法により評価することを目的としている。この Sm-Co については、古くより電顕観察が実施されているが、強い磁場を伴っているため、非点収差の影響が大きく、とりわけ原子レベルでの観察については、数少ない報告⁽²⁾⁽³⁾があるのみである。また、この材料は複雑なセル構造⁽⁴⁾⁻⁽⁷⁾を取っているが、その界面での構造と共に、組成、特に Cu などの添加元素の分布を明らかにすることが、その磁気特性を理解する上で重要となっている。本研究では、高い分解能特性を持つ超高圧電顕を用いて微細組織の観察を行うと共にマイクロプローブを用いて元素マッピングを実施した。また、像強度の解析において定量性の高い記録媒体であるイメージングプレート(以下 IP)⁽⁸⁾⁻⁽¹⁰⁾を用いてローレンツ電顕像の強度分布を高い精度で測定し、その強度分布からこの磁石の磁壁の幅を正確に求めた。最後に、電子線の位相情報を得ることができる電子線ホログラフィーによる磁区の観察を実施した。本実験からは、ローレンツ電顕法で

† 現在：金属材料技術研究所(Present address: National Research Institute for Metals, Tsukuba)

は観察できない、真空領域も含む磁場分布の観察が可能となった。

II. 実験方法

1. $\text{Sm}(\text{Co}_{0.653}\text{Fe}_{0.257}\text{Cu}_{0.066}\text{Zr}_{0.024})_{7.3}$ 磁石の焼結および熱処理

12.0 at%Sm, 57.5 at%Co, 22.6 at%Fe, 5.8 at%Cu, 2.1 at%Zr の組成を持つ粉末を 1.2 T のラジアル異方性磁場の雰囲気中でプレス成型した後、1483 K で 0.5 h 焼結して 1450 K で溶体化処理し、室温まで冷却した。次に保磁力を高めるためにステップ時効処理(1128 K で 2 h 保持した後、10 h かけて 673 K まで徐冷し、さらに 6 h 保持してから冷却)して試料を作製した。こうして作製した磁石は、840 kA/m の高い保磁力を示した。

2. 電顕による観察

電顕観察用の薄膜試料の作製過程は、以下の通りである。まずラジアル方向へ向いている磁化容易軸の c 軸が電顕観察時に入射電子線とほぼ垂直になるように切断し、40 μm 程度の厚さまで機械的研磨を行った。この薄板状試料をディンブルグラインダーを用いてさらに研磨し、試料表面の中央部分に半球形の窪みを作った。最後に、アルゴンイオンミリングを用いて 4 kV, 0.5 mA の条件で小さい穴があくまで研磨し電顕試料とした。本研究で用いた電顕とその目的は、Table 1 に示した。高分解能電顕像の観察には、理論点分解能が 0.1 nm の JEM-ARM1250 超高圧電顕を用いた。また、この超高圧電顕では特殊な試料ホルダーを用いることにより対物レンズの漏洩磁界を試料位置で 0.5 mT 以下に抑制でき、同一の対物レンズを用いて高い分解能でのローレンツ電顕像の観察が可能であるため、本研究では磁区の観察にも利用した。電子線ホログラフィーは、電子線バイプリズムが装着されている JEM-2010F の FEG を備えた電顕(以下 FEG 電顕)により低倍率モードで行った。さらに、この FEG 電顕に搭載されているエネルギー分散型 X 線検出器(Noran Voyager III)と直径 0.7 nm のプローブを用いて元素のマッピングを行った。マッピング像の撮影では、1 画素当たりの検出時間は 25 ms, 1 フレーム(128×128画素)での取込みは

408 s であった。

記録媒体には、微細組織の観察には従来の電顕フィルムを用い、磁区構造の観察には 1 画素の大きさが 25 μm ×25 μm の IP(FDL UR-V, 3760×3000画素)を用いた。電顕フィルムにより撮影した電顕像の画像解析に際しては、フィルムスキャナー(Nikon LS-3510AF)を用いて画像データを入力しデジタルデータに変換した。また、IP により撮影したローレンツ電顕像の詳細な強度分布は、画像処理システム(FDL5000)を用いて解析した。

III. 結果および考察

1. 微細組織と磁区の観察

$\text{Sm}(\text{Co}_{0.653}\text{Fe}_{0.257}\text{Cu}_{0.066}\text{Zr}_{0.024})_{7.3}$ 磁石は、熱処理により微細構造が大きく変化するが、その構造に関する電顕観察結果の一部は既に本学会欧文誌に報告している⁽¹¹⁾。ここでは、超高圧電顕を用いたより詳細な組織と磁区の観察、さらに FEG 電顕を用いた添加元素のマッピングについて述べる。Fig. 1 は、この磁石の微細組織を明視野法および暗視野法で撮影した電顕像である。Fig. 1(a)の明視野像では 2 相共存の複雑な像コントラストが観察されており、セル状組織の内部の相と界面相は、それぞれ $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 構造の 2:17 相(菱面体晶 $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 型)と SmCo_5 構造の 1:5 相(六方晶 CaCu_5 型)に対応する⁽⁴⁾⁻⁽⁷⁾。この 2:17 相と 1:5 相の像コントラストは、2:17 相と 1:5 相の間に存在するわずかな格子定数の差に起因する格子歪のために生じたものである。また、Fig. 1(b)の暗視野像では明るいコントラストとして c 軸と垂直な方向に線状の第 3 相が観察されており、この相は添加元素の Zr の偏析のために形成され、Z 相と呼ばれている⁽¹²⁾⁻⁽¹⁵⁾。Fig. 1(a)の左上に挿入した電子回折図形(1:5 相の $0001_{1:5}$ と $11\bar{2}0_{1:5}$ 反射はそれぞれ 2:17 相の $0003_{2:17}$ と $3\bar{3}00_{2:17}$ 反射に対応する)から 2:17 相と 1:5 相は、特定の結晶方位関係を持つことが分かる。また、その電子回折図形で観察されている c 軸の方向に平行なストリークは、Z 相の存在によって生じた散漫散乱である。Fig. 1(c)は、Fig. 1(a)と同じ方向に電子線を入射して撮影した超高圧高分解能電顕像である。この高分解能電顕像から、Z 相の上下の 2:17 相の格子面は互いにミスフィットなく繋がっていることが原子レベルで観察されている。また、2:17 相の内部では、双晶(TB)も観察されており、これは…ABCABC…タイプの 2:17 相の積層が逆転することにより生じたものである。Fig. 1(d)は、図の左上に挿入したフーリエ変換図形で矢印で示した c 面に対応する成分のみを逆フーリエ変換することにより得られた像である。この再生像から 2:17 相と 1:5 相の界面で c 面の間の格子ミスフィットが暗いコントラストを伴った縞の不連続な領域として明瞭に観察されている。この格子ミスフィットは、セル組織に歪場を発生させ、Zr の偏析を促し Z 相を形成する。そして、この Z 相の形成は、 c 面に格子剪断を生じさせながらセル組織の歪場を緩和

Table 1 TEMs employed to characterize $\text{Sm}(\text{Co}_{0.653}\text{Fe}_{0.257}\text{Cu}_{0.066}\text{Zr}_{0.024})_{7.3}$ -magnet in this study and the purposes of analyses.

Accel. voltage	Model of TEM	Purpose
200 kV	JEM-2000EX	Conventional TEM
1250 kV	JEM-ARM1250	High-voltage HREM
1250 kV	JEM-ARM1250	Lorentz electron microscopy
200 kV	JEM-2010F	Electron holography
200 kV	JEM-2010F	Analysis of local composition

Fig. 1 Bright field image (a), a dark field image (b) and an HREM image (c) obtained in a $\text{Sm}(\text{Co}_{0.653}\text{Fe}_{0.257}\text{Cu}_{0.066}\text{Zr}_{0.024})_{7.3}$ magnet. (d) shows a processed image of (c) obtained with the reflections indicated by arrows in the digital diffractogram in the inset. The incident electron beam was parallel to the $[1100]_{1:5}$ direction.

させていると理解される。

Fig. 2 にこの磁石で得られたローレンツ電顕像を示す。Fig. 2(a) と (b) は、それぞれ Fresnel 法と Foucault 法⁽¹⁶⁾ により撮影したものである。Fig. 2 から分かるように 180° 磁壁は、磁化容易軸の c 軸と平行な方向に配列しながら界面相の 1:5 相に強くピンニングされており、このためこの磁石では高い保磁力が生じている。これは熱処理の時 2:17 相に Fe が、1:5 相に Cu が偏析することにより 2:17 相と 1:5 相の間の磁壁エネルギー差が増加することと深く関係すると考えられており、これを明らかにするためにエネルギー分散型 X 線検出器が搭載されている FEG 電顕を用いて元素のマッピングを行った。その結果を示す **Fig. 3** では、2:17 相に Fe が、1:5 相に Cu が、Z 相に Zr が偏析している様子が明瞭に示されている。特に、Cu と Zr の分布 (Fig. 3(b) と (d)) はそれぞれセル状組織の界面相と Z 相 (1 nm 程度の幅) とよく対応しており、界面相の交差した位置 (Fig. 3(a) で矢印で

示した領域) では Cu の密度が最も高く分布している様子がえられる。なお、セル状組織での Z 相は、Fe と Cu の拡散経路として働くと報告されている⁽¹²⁾。このような Sm-Co 系磁石での添加元素の詳細な分布状態は本研究によって初めて観察されたものであり、この磁石での磁壁のピンニングの主な原因と予想されていた界面相への Cu の偏析が直接的に明らかとなった。以上超高圧電顕を用いたこの磁石の微細組織と磁区構造観察により、複雑なセル構造とその界面相での磁壁のピンニングの様子が明らかになった。さらに FEG 電顕により、磁壁のピンニングに大きく影響を及ぼしているセル組織での添加元素の分布を初めて可視化することに成功した。

2. 磁壁の幅の計測

一般的に永久磁石での保磁力は、その磁石の磁壁の幅に反比例することが知られており、Sm-Co 系磁石でも磁壁の幅は理論的に計算されている⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾。ここでは Fig. 2(a) のよ

Fig. 2 Lorentz electron microscope images obtained in the magnet. (a) and (b) were obtained by Fresnel and Foucault modes, respectively.

うに Fresnel 法により得られたローレンツ電顕像の強度分布を IP を用いて定量的に測定し、その定量的な強度分布からこの磁石の磁壁の幅を実験的に正確に求めた。Fig. 4 は、IP を用いて撮影したローレンツ電顕像の測定強度分布と理論強度分布を比較したものである。この際、理論強度分布は Fuller ら⁽¹⁹⁾の以下の幾何学的な強度分布式により求めた。

$$I(U)/I_0 = |1 \pm R \sec h^2 u|^{-1}, U = u \pm R \tan hu \quad (1)$$

ここで $u = x/a$, $U = X/a$, $R = z\Phi/a$ である。そして x と X は、それぞれ試料面と像面で磁壁方向と垂直な方向の座標であり、 $2a$ は磁壁の幅、 z はディフォーカス距離、 Φ は飽和磁化に起因する電子線の偏向である。式(1)で正負の符号は、それぞれ divergent と convergent 磁壁像⁽¹⁹⁾に対応する。式(1)から、ローレンツ電顕像では divergent 磁壁像が convergent の場合より広い幅で観察されることが分かる。Fig. 4 に示したようにディフォーカス距離 $z = 733 \mu\text{m}$ での測定強度分布は、 $R = 0.4$ の理論強度分布に、divergent 磁壁像、convergent 磁壁像共によく一致している。この結果は、IP によりローレンツ電顕像の強度分布は精度高く測定できることを示すものである。

式(1)での磁壁の幅 $2a$ は磁壁の中心からの $dB_y(x)/dx$ に

より定義されるが、 W_0 は $dB_y(x)/dx$ の半値幅を表すもので実験的に磁壁の幅を求める際に用いられる⁽²⁰⁾⁻⁽²²⁾。ここで B_y は磁壁に平行な方向に沿った磁気誘導の成分である。Reimer と Kappert ら⁽²⁰⁾⁻⁽²²⁾は、divergent 磁壁像の強度分布のディフォーカス距離 z に対する divergent 磁壁像の半値幅 W_z の変化をプロットし、 z の 0 までの外挿により磁壁の幅 W_0 を求めた。ここで正確な磁壁の幅 W_0 を求めるためには、divergent 磁壁像の半値幅 W_z の測定の際、用いる磁壁像の強度分布を高い精度で測定することが重要であると考えられる。本研究では、Fig. 4 のように IP により磁壁像の強度分布を高い精度で測定し、その強度分布から半値幅 W_z を測定した。磁壁像の強度分布を測定する際には、磁壁の傾きに起因して磁壁の幅を過大評価しないように最も狭い領域での測定を実施した。

Fig. 5 は、フォーカスの変化に伴う磁壁像の幅の変化を表したもので、ディフォーカス量が増加するほど、磁壁像の幅も共に増加していることが分かる。ここで矢印で示した divergent 磁壁像の強度分布の半値幅 W_z とディフォーカス距離 z をプロットした結果を Fig. 6 に示す。Fig. 6 でアンダーフォーカスとオーバーフォーカス共に z の減少に伴って

Fig. 3 (a) TEM image showing the microstructure of a $\text{Sm}(\text{Co}_{0.653}\text{Fe}_{0.257}\text{Cu}_{0.066}\text{Zr}_{0.024})_{7.3}$ -magnet. The characteristic X-ray images corresponding to Cu, Fe and Zr are shown in (b), (c) and (d), respectively.

Fig. 4 Comparison of theoretical intensity distributions with intensity distributions of Fresnel images obtained by the imaging plate. In the graphs, solid lines and dots indicate the theoretical and observed intensity distributions, respectively. (a) and (b) correspond to divergent and convergent cases, respectively. The defocus distance z is equal to $733 \mu\text{m}$.

W_z が直線的に減少していることが分かる。また、 z を 0 へ外挿することによりこの磁石の磁壁の幅が約 10 nm と評価された。この値は、計算によって求めた磁壁の幅とはほぼ一致する値となっている⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾。このように IP によりローレンツ電顕像の強度分布が定量的に測定でき、その強度分布から

磁壁の幅が正確に決定できた。

3. 磁界分布の観察

磁性材料の評価においてローレンツ電顕像 (Fig. 2) は、磁区構造の観察には有効であるが、空間的な磁界分布の観察に

は適していない。一方、最近開発された干渉性の優れた電子線が発生できる FEG 電顕に電子線バイプリズムを搭載することにより、電子線の位相情報が得られる電子線ホログラフ

Fig. 5 Variation of the domain wall images against defocus distances.

ィーの実験を実施することが可能となっている⁽²³⁾⁽²⁴⁾。この電子線ホログラフは、特に微小な領域の厚さ分布の測定⁽²⁵⁾⁽²⁶⁾、磁性薄膜の磁場分布の観察⁽²⁵⁾⁽²⁷⁾に有用である。

Fig. 7(a)のローレンツ電顕像と同じ領域から得られた電子線ホログラムを Fig. 7(b)に示す。Fig. 7(b)を見ると、磁界により干渉縞が磁壁(Fig. 7(a)で矢印で示した白と黒のコントラスト)を境界にして大きく曲がっていることが分かる。Fig. 7(b)のホログラムは、フーリエ変換法により再生され⁽²⁸⁾、その結果は Fig. 7(c)に示されている。Fig. 7(c)の再生位相像で観察されている縞は、実際の磁力線に対応しており、縞一本はプランク定数 h を電子の電荷 e で割った 4×10^{-15} Wb に相当する磁束の流れに対応する⁽²⁵⁾。この再生位相像を拡大したものを Fig. 7(d)に示す。Fig. 7(d)での白い

Fig. 6 Width at half maximum of the divergent wall image W_z as a function of the defocus distance z .

Fig. 7 (a) Lorentz electron microscope image obtained in a Sm-Co based 2:17 magnet. (b) Electron hologram obtained in the same area as (a). (c) Reconstructed phase image of (b). (d) Enlarged micrograph of (c). Fringes in the image correspond to the lines of magnetic force. In the image, white dotted lines correspond to the magnetic domain walls, and arrows indicate orientation of the magnetic fields which is seen by Fleming's rule considering the shift of the interference fringes.

点線は、磁壁に対応しており、矢印の方向は磁界の向きを示している。この磁界の向きは、Fig. 7(b)のホログラムで干渉縞が曲がる方向を考慮し Fleming の左手の法則から求められる。この磁界の向きは、ローレンツ電顕像からも分かるもので、Fig. 7(a)のオーバーフォーカスで撮影されたローレンツ電顕像の結果と一致する。

Fig. 7(d)の左側と右側の磁場分布の違いは、試料の厚さの差に起因していると考えられ、A と B で示した領域の磁場分布の違いは、磁壁から近い A の領域が B の領域より磁束密度が高いことを示していると理解される。磁壁を境界にして磁束密度が変化することは、磁壁のピンニング現象と深く関係するものと考えられる。このような試料の内部と外部(真空領域)の空間的な磁場分布は、ローレンツ電顕像からは分からず、電子線ホログラフィーにより初めて明らかにすることができるものであり、今後の応用が期待される。

IV. 結 論

先端的電顕法による $\text{Sm}(\text{Co}_{0.653}\text{Fe}_{0.257}\text{Cu}_{0.066}\text{Zr}_{0.024})_{7.3}$ 磁石の観察結果は、以下の通りである。

(1) 超高压電顕によりこの合金のセル状組織が原子レベルで明らかになり、またセル状組織の界面を形成している 1 : 5 相にピンニングされる磁区構造が確認された。さらに、FEG 電顕により磁壁のピンニングに大きく影響を及ぼす添加元素の分布が初めてナノメートルサイズで可視化できた。

(2) 定量性が優れた記録媒体の IP を用いて測定されたローレンツ電顕像の強度分布は、理論的に求めた強度分布と定量的に比較された。その結果、この磁石の磁壁の幅が 10 nm と求まった。

(3) FEG 電顕を用いて得られた電子線ホログラフィーにより、初めてこの磁石の試料内部・外部での空間的な磁場分布が観察された。

本研究に関して、東北大学金属材料研究所 平賀賢二教授、東北大学工学部材料物性学科岡田益男教授に多くの御教示を

賜った。また、東北大学金属材料研究所百万ボルト電顕室の早坂祐一郎氏と青柳英二氏には超高压高分解能電顕像の撮影に際して有益な御助言を頂いた。ここに記し謝意を表したい。

文 献

- (1) 進藤大輔, 平賀賢二: まてりあ, **35**(1996), 1230.
- (2) J. Fidler, P. Skalicky and F. Rothwarf: IEEE Trans. Magn., **MAG-19**(1983), 2041.
- (3) K. Hiraga, M. Hirabayashi and N. Ishigaki: J. Microsc., **142**(1986), 201.
- (4) K. N. Melton and R. S. Perkins: J. Appl. Phys., **47**(1976), 2671.
- (5) J. D. Livingston and D. L. Martin: J. Appl. Phys., **48**(1977), 1350.
- (6) K. N. Melton and H. Nagel: J. Appl. Phys., **48**(1977), 2608.
- (7) R. K. Mishra, G. Thomas, T. Yoneyama, A. Fukuno and T. Ojima: J. Appl. Phys., **52**(1981), 2517.
- (8) T. Oikawa, N. Mori, N. Takano, Y. Harada and M. Ohnishi: J. Electron Microsc., **39**(1990), 437.
- (9) D. Shindo, K. Hiraga, T. Oikawa and N. Mori: J. Electron Microsc., **39**(1990), 449.
- (10) D. Shindo, T. Oku, J. Kudoh and T. Oikawa: Ultramicroscopy, **54**(1994), 221.
- (11) J.-M. Yang, D. Shindo and H. Hiroyoshi: Mater. Trans., JIM, **38**(1997), 363.
- (12) L. Rabenberg, R. K. Mishra and G. Thomas: J. Appl. Phys., **53**(1982), 2389.
- (13) G. C. Hadjipanayis: J. Appl. Phys., **55**(1984), 2091.
- (14) A. E. Ray: J. Appl. Phys., **55**(1984), 2094.
- (15) A. E. Ray: IEEE Trans. Magn., **MAG-20**(1984), 1614.
- (16) L. Reimer: *Transmission Electron Microscopy*, 3rd edition, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, (1993), Chap. 6.
- (17) R. S. Perkins, S. Gaiffi and A. Menth: IEEE Trans. Magn., **MAG-11**(1975), 1431.
- (18) H. Nagel: J. Appl. Phys., **50**(1979), 1026.
- (19) H. W. Fuller and M. E. Hale: J. Appl. Phys., **31**(1960), 238.
- (20) L. Reimer and H. Kappert: Z. Ang. Phys., **26**(1969), 58.
- (21) H. Kappert: Z. Ang. Phys., **29**(1970), 139.
- (22) H. Kappert and P. Schmiesing: Phys. Stat. Sol. (a), **4**(1971), 737.
- (23) A. Tonomura: J. Electron Microsc., **33**(1984), 101.
- (24) T. Tanji, Q. Ru and A. Tonomura: Appl. Phys. Lett., **69**(1996), 2623.
- (25) A. Tonomura: J. Electron Microsc., **38**(1989), S43.
- (26) D. Shindo, Y. Murakami and T. Hirayama: Mater. Trans., JIM, **39**(1998), 322.
- (27) T. Hirayama, Q. Ru, T. Tanji and A. Tonomura: Appl. Phys. Lett., **63**(1993), 418.
- (28) 丹司敬義, 矢田慶治: 応用物理, **59**(1990), 18.