

令和 6 年 4 月 28 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2022～2023

課題番号：22K18904

研究課題名（和文）磁性材料における反磁場の可視化：電子線ホログラフィーを用いた新技術の開発と応用

研究課題名（英文）Imaging of demagnetization field in magnetic materials by using electron holography

研究代表者

村上 恭和（Murakami, Yasukazu）

九州大学・工学研究院・教授

研究者番号：30281992

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,800,000円

研究成果の概要（和文）：電子顕微鏡には、物質材料の構造を解析する機能に加えて、物質材料の電場や磁場を微視的に計測する機能がある。後者に関わる技術の代表例は電子線ホログラフィーであり、これまでに磁性材料の研究開発に利用されてきた。しかし電子線ホログラフィーが検出できるものは磁束密度であり、永久磁石の高機能化等において注視される試料内の磁場（反磁場）を直接観測することはできない。そこで本研究では、電子線ホログラフィーのデータ解析に工夫を施し、試料内の反磁場を実験データから求める技術を開発した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本技術は、焼結磁石をはじめとする様々な形態の磁石材料の研究開発に応用することができる。例えばNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B結晶相を主成分とするネオジム磁石は、本邦で開発された世界最強の磁石であるが、同結晶相の物性値から予想される磁石性能は、なおも“のびしろ”を有している状況にある。磁石性能の向上に対する取組の一つは、不要な磁化反転を抑制できる理想的な微細構造の実現であるが、その評価検証において試料内の反磁場の直接観察は重要な役割を果たし得る。

研究成果の概要（英文）：Transmission electron microscopy (TEM) allows analysis for both crystal structure and electromagnetic field. Regarding the electromagnetic field analysis, electron holography can be a useful method and has been widely applied to studies on magnetic materials. However, since electron holography is only sensitive to magnetic flux density, it is difficult to examine magnetic field (demagnetization field) within the specimen. The aim of this study was to develop a method that enables mapping of the demagnetization field within the specimen using electron holography.

研究分野：材料工学

キーワード：電子顕微鏡 磁性材料 反磁場 保磁力 永久磁石

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

透過電子顕微鏡法(TEM)の一種である“電子線ホログラフィー(EH)”は、入射電子の「位相計測」を通して試料内外の磁束分布を明らかにできる技術である：図1(a),(b)。これまでに超伝導体の磁束量子の直視や(日立・外村等の歴史的実験)、Nd-Fe-B焼結磁石の粒界磁性と磁束分布の解明など基礎物理と工学の双方で成果を収めてきた。

近年、材料工学の分野では、世界規模で進む電気自動車への大転換や、ロボットやドローンの爆発的普及を受けて、駆動源である磁石の小型化・強力化と、使用温度域の拡張が急務となっている。その研究開発では、磁石材料を脆弱化させる“反磁場  $H_d$ ”の直接観察、即ち不要な磁化反転を誘発する試料内在の磁場分布を直視する事が強く求められる。しかし、EHを含む全ての電子顕微鏡法では、入射電子が運ぶ磁気情報は、原則として磁束密度  $B(=\mu_0(M+H))$ に由来するもの、即ち磁化  $M$  と磁場  $H$  ( ) が合算された結果であり[図1(c)]、現在の技術では反磁場  $H_d$  の直視は難しい

磁場  $H$  は、試料内の反磁場  $H_d$  と、試料外の漏洩磁場  $H_s$  の加算：図1(c)。  $\mu_0$  は真空の透磁率。

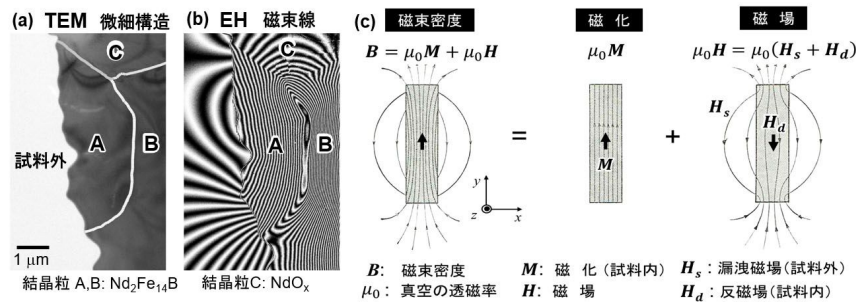


図1 EHのデータに重畳する磁化  $M$  と磁場  $H$  の情報。

2. 研究の目的

本研究では、EHに関わる新たなデータ解析方法の構築により、これまで実現されたことのない磁石試料内の反磁場を可視化する技術の開発と、同手法を用いたNd-Fe-B焼結磁石内の反磁場分布の直接観察を達成することを目的とした。

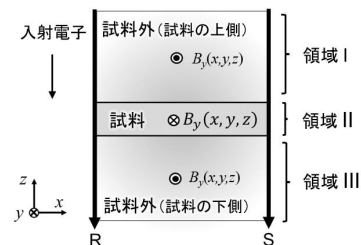
3. 研究の方法

EHで観測される位相変化  $\phi_{obs}$  と磁束密度  $B(x,y,z)$  には、図2に示す明確な関係がある。例えば同図の薄膜試料を透過した電子が、試料下のR点とS点で示す位相差は、磁束密度の面内成分(図2では  $y$  成分の  $B_y$ )を試料内外の領域(I+II+III)で面積分し、それに定数  $e/\hbar$  を乗じた値となる。 $\hbar$  はプランク定数を  $2\pi$  で割った値、 $e$  は素電荷を表す。本研究は、入射電子と垂直な  $x$ - $y$  面上にプロットした  $\phi_{obs}$ 、即ち図1(b)に示すような位相再生像(等高線は磁束線に相当)から試料内部での反磁場成分  $\mu_0 H_d$  を分離・抽出する。本研究が提唱する手法は、以下に示す三つの段階から構成される。

【段階1】磁化と磁場の分離：位相再生像、即ち  $\phi_{obs}$  の分布を示す画像データに対して、その構成要素である「磁化  $M$  由来の位相成分  $\phi_M$ 」と、「磁場  $H$  由来の位相成分  $\phi_H (= \phi_{H_s} + \phi_{H_d})$ 」を分離する。具体的には、TEMと電子回折で方向を決定できる磁化  $M$  (磁気異方性が大きな  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  結晶では  $c$  軸と一致) をもとに、その磁束密度換算値、例えば  $y$  成分の  $B_y = \mu_0 M_y$  を試料断面(図2の領域II)に対し面積分し、位相成分  $\phi_M$  を決定する\*1。この  $\phi_M$  と  $\phi_{obs}$  の差分により、磁場由来の位相成分  $\phi_H (= \phi_{obs} - \phi_M)$  を求める。

\*1 面積分の対象となる領域IIは、TEMによる形態・厚さ評価で決定できることを実証済。

【段階2】漏洩磁場(試料外)と反磁場(試料内)の分離：段階1で求めた  $\phi_H$  に対して、「漏洩磁場  $H_s$  由来の位相成分  $\phi_{H_s}$ 」と、「反磁場  $H_d$  由来の位相成分  $\phi_{H_d}$ 」を分離する。前者  $\phi_{H_s}$  は、磁化  $M$  から計算されるベクトルポテンシャル  $A(x,y,z)$  を、試料外部の領域IとIII



試料下のR点とS点の位相差(位相変化)

$$\phi_{obs} = -\frac{e}{\hbar} \oint A \cdot ds = -\frac{e}{\hbar} \iint B_y ds$$

$A$ : 磁束密度  $B$  に対するベクトルポテンシャル  
 $B_y$ : 磁束密度の  $y$  成分  $e$ : 素電荷  
 $\hbar$ : プランク定数 ( $2\pi$  で除した値)

図2 試料を透過した電子の位相変化。

に対してそれぞれ周回積分することで算出する：図 2 に示す“位相と  $A(x,y,z)$  の関係式”を利用。この  $\phi_{H_S}$  と  $\phi_H$  の差分により、反磁場由来の位相成分  $\phi_{H_d}(= \phi_H - \phi_{H_S})$  を決定する。

【段階 3】 反磁場の可視化：段階 2 で求めた  $\phi_{H_d}$  を  $x$  方向（或いは  $y$  方向）に微分することで位相変化を磁束密度の次元に換算し、試料内部での反磁場、即ち  $\mu_0 \vec{H}_d$  の  $x$  成分（或いは  $y$  成分）を求める。

#### 4. 研究成果

図 3(a)に、集束イオンビームにより薄片化した  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  単結晶試料の TEM 像を示す。磁化容易軸に相当する  $c$  軸は薄片化した試料の面内にあり、その方向（黄色の矢印で示す方向）は試料の長手方向と一致している。この試料を用いて EH の実験を行い、物体波の位相を再生したところ、図 3(b)に示す位相像を得た。図 3(b)では、実験で観測された位相変化  $\phi_{obs}$  の分布を、同図の中央に示すカラスケールに従って表示している。なお図 3(b)の結果では、位相変化に関わる等位相線は、面内磁束成分の分布を表す“磁束線”に対応する。実際に、観察した単結晶試料片は長軸方向に磁化しているため、磁束分布を表す等位相線は図 3(b)の白矢印が示す方向に、概ね左右対称に分布している。

薄片化した試料の長さや厚さ分布を、TEM と電子エネルギー損失分光法により正確に決定した。その結果をもとに、同試料に対して予想される位相変化  $\phi_{obs}$  のシミュレーションを行った：図 3(c)参照。同シミュレーションの結果は、実験データである図 3(b)と非常に良い一致を示している。なお図 3(b)と 3(c)に示す赤い点線は、図 2 で言及した面積分に基づく位相変化量の計算を行う際の基準線である。

図 3(d)は、試料形態や  $c$  軸方向（磁化容易軸の方向）等に関わる実験データから推定した、磁化  $M$  由来の位相変化  $\phi_M$  の分布を表す。なお図 3(d)は、図 3(b)と 3(c)の点線で囲まれた領域、即ち試料部分とその前方の真空領域に対して  $\phi_M$  をプロットしている。観察した試料はおよそ  $y$  方向に磁化しているため、図 3(d)における等位相線も  $y$  方向と平行である。注視すべき点として、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相は 1.6 T という高い磁束密度を示すために、EH で観察される位相変化は磁化と垂直な方向、即ち  $x$  方向に対して大きな変化を示している。

図 3(e)は、TEM と電子エネルギー損失分光法により決定した結晶方位や試料形態の情報をもとに、試料外の漏洩地場  $H_S$  に由来する位相変化  $\phi_{H_S}$  を計算した結果を示す。図 3(d)と同様に、

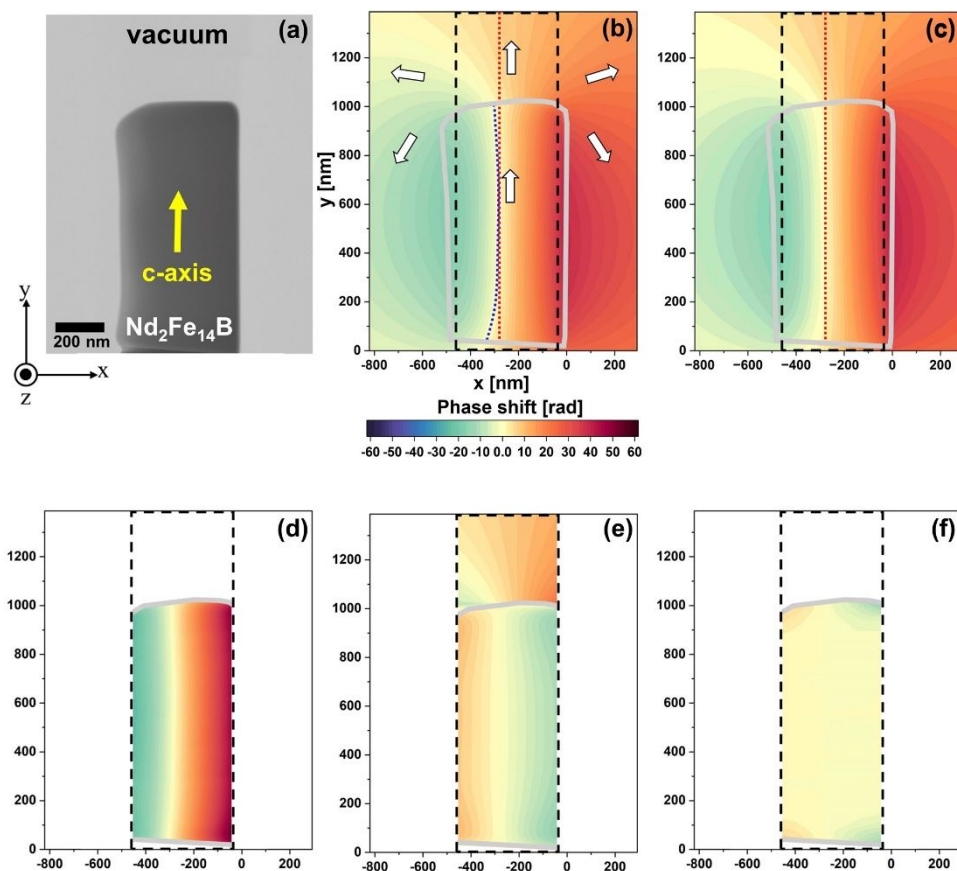


図 3  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  単結晶試料片を用いた位相成分の分離。(a)試料片の TEM 像。(b)  $\phi_{obs}$  の実験データ、(c)  $\phi_{obs}$  に関するシミュレーション、(d)  $\phi_M$  の算出結果、(e)  $\phi_{H_S}$  の算出結果、(f)  $\phi_{H_d}$  を抽出した結果。

点線で囲まれた領域についての計算結果を示している。磁化  $M$  由来の位相変化  $\phi_M$  を表す図 3(d) の場合と異なり、図 3(e) では、試料部分で観察される位相は  $x$  方向に沿って (紙面の左から右に向かって) 減少している。即ち図 3(e) の位相像は、試料が存在する部分については、漏洩地場  $H_d$  の向きが、磁化  $M$  の向きとは逆であることを示している。

これらの結果をもとに、試料内の反磁場  $H_d$  に由来する位相変化  $\phi_{Hd}$  を求めた結果を図 3(f) に示す。 $H_d$  由来する位相変化  $\phi_{Hd}$  は、薄片化した試料の端部で強くなっていることがわかる。

このようにして求めた図 3(f) の  $\phi_{Hd}$  に対して、次式右辺に示す演算を施すことにより、位相変化を反磁場  $H_d$  の  $y$  成分に換算した。

$$\mu_0 H_d^y = -\frac{\partial \phi_{Hd}}{\partial x} \cdot \frac{\hbar}{e} \cdot \frac{1}{t}$$

ここで  $t$  は試料の厚さを表す。図 3 の黒い点線が囲む領域に対して  $\mu_0 H_d^y$  を算出・プロットした結果を図 4 に示す。反磁場  $\mu_0 H_d^y$  は、試料の端部で特に強くなっている様子が示されている。図 4(b) は、図 4(a) の枠線で示す領域の拡大図である。図 4(b) に示す三点で観測される反磁場の大きさは、最も試料端に近い #1 の場所で  $-0.38$  T、これよりも  $75$  nm だけ内陸寄りの場所 #2 で  $-0.14$  T、さらに内陸側の #3 (#1 よりも  $146$  nm 内陸) では  $-0.034$  T まで減少している。#2 と #3 で観測された反磁場の大きさは、場所 #1 からの距離  $r_d$  に対して  $r_d^{-2}$  の割合で減少しているが、この傾向は古典電磁気学で予想される減少率と整合するものである。図 4(c) は、前述の構造モデルを参照したマイクロマグネティクス計算で求めた、反磁場分布のシミュレーション結果である。反磁場の減衰に関わる特徴は、図 4(b) の解析結果とよく一致している。

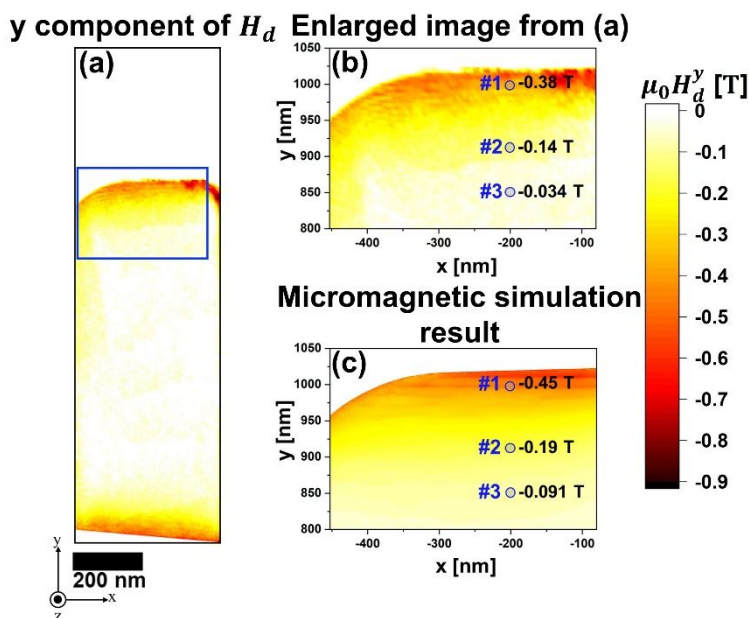


図 4 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 単結晶試料片から抽出した反磁場 ( $y$  成分)

上記は単結晶試料に対する解析結果であるが、本研究では解析が格段に複雑となる多結晶試料への技術展開も図った。しかしながら、多結晶試料では、入射電子線方向における結晶粒界の重なりや、隣接する結晶粒における回折条件の違い (付加的な位相変化を生じる要因) などの技術的問題が伴い、結果の定量性には課題が残っている。これについては、本課題で明らかにされた技術的問題を解決する取組として、2024 年度以降も研究を行う計画である。

一方、重元素を含む Nd-Fe-B 系磁石の TEM 観察では、試料による電子線の吸収効果が大いいため、電子線ホログラムの鮮明度が損なわれ、結果的に高精度の位相解析が難しくなる場合もある (特に試料内の厚い部分を観察する場合など)。この点は、ドリフト抑制のために短時間でのデータ収集を余儀なくされる昇温実験でも大きな問題となる。同問題を解決するために、本研究ではウェーブレット隠れマルコフモデルという統計数理的技術を駆使して、EH の位相データに含まれるノイズと微弱信号を的確に分離するためのプロセス、特にホログラムの鮮明度の不十分さから生じる位相プロットの飛び (データの不連続点) を抑える技術の構築を行い、課題実施機関内に成果発表を行った。本件は当初想定していなかった研究成果である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 S. Lee, A. Sato, T. Tamaoka, K. Yubuta, M. Auchi, T. Sasaki, T. Ohkubo, K. Hono, Y. Murakami	4. 巻 72
2. 論文標題 Extraction of Phase Information Approximating the Demagnetization Field within a Thin-foiled Magnet Using Electron Holography Observation	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Microscopy	6. 最初と最後の頁 343-352
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1093/jmicrodfac066	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 S. Lee, Y. Midoh, Y. Tomita, T. Tamaoka, M. Auchi, T. Sasaki, Y. Murakami	4. 巻 54
2. 論文標題 Noise Reduction of Electron Holography Observations for a Thin-foiled Nd-Fe-B Specimen using the Wavelet Hidden Markov Model	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Applied Microscopy	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1186/s42649-024-00097-w	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 3件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 村上恭和
2. 発表標題 電子線ホログラフィーの高感度化と軟磁性材料への展開
3. 学会等名 日本金属学会2022年秋期(第171回)講演大会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 玉岡武泰、堀部陽一、村上恭和
2. 発表標題 電子線ホログラフィーを用いたスピネル酸化物の磁気ドメイン解析
3. 学会等名 日本金属学会2022年秋期(第171回)講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Sujin Lee, Atsuko Sato, Takehiro Tamaoka, Kunio Yubuta, Mitsunari Auchi, Yasukazu Murakami
2. 発表標題 Extraction of phase information about demagnetization field using electron holography observation
3. 学会等名 第64回 日本顕微鏡学会 九州支部学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Y. Murakami
2. 発表標題 Toward high-precision analysis using electron holography
3. 学会等名 最先端の透過電子顕微鏡およびFIB討論会（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Y. Murakami
2. 発表標題 Electron holography studies on supported metal catalysts
3. 学会等名 The 4th East-Asia Microscopy Conference（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	玉岡 武泰  (Tamaoka Takehiro)  (00871229)	九州大学・超顕微解析研究センター・助教   (17102)	他業務に専念する必要が生じたため、2023年4月以降は研究分担者から外れた。

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	大久保 忠勝  (Ohkubo Tadakatsu)  (00242462)	物質・材料研究機構・磁性・スピントロニクス材料研究拠点・グループリーダー    (82108)	磁気構造の計算

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関