

● 磁性科学 X線吸収磁気円二色性 (MCD-CT)

最先端の永久磁石材料内部の磁化反転挙動の3次元観察

高性能の永久磁石は、電気自動車の駆動用モータやエアコン、風力発電機などに使用されており、環境・省エネ技術に不可欠な材料として、さらなる性能向上が求められています。重要な性能指標である「保磁力」が高いほど材料の磁化が反転しにくくなるため、強い磁場中や高温の環境でも永久磁石の能力を維持することができます。広く使われているネオジム磁石は、直径数ミクロン以下のNd-Fe-B磁性粒子を焼結させた材料です。そのため、磁石内部に含まれる個々の粒子の磁化反転の様子を観察できれば、保磁力の微視的なメカニズムを解明でき、より高い保磁力をもつ高性能磁石の開発につながると期待されます。しかし、従来の磁気イメージング法では、材料表面の観察しか行えず、内部の磁区を観察することはできませんでした。

SPring-8 BL39XUで最近開発された硬X線磁気トモグラフィー法により、磁性体内部の磁区構造の3次元透視観察が可能となりました。この手法は硬X線円偏光マイクロビームによる走査磁気イメージングとX線トモグラフィーの手法を組み合わせたものです。本手法により、最先端の高性能永久磁石材料である、微細粒径Nd-Fe-B焼結磁石（図1）の3次元観察が実現しました。図2（a）に示すように、試料の3次元微細組織構造と磁区構造が同じ観察領域で得られています。微細組織構造はX線トモグラフィーと3次元走査電子顕微鏡（3D-SEM）を併用することで精細な像を得ており、磁区構造は磁気トモグラフィー法によるものです。また、図2（b）のように、磁気ヒステリシス曲線に沿って外部磁場による磁区構造変化を測定することで、内部の磁化反転挙動を3次元的に直接観察することに成功しました。磁区構造の変化と微細組織との相関を詳細に検討した結果、磁区形成の起点を特定できるなど、保磁力メカニズムの解明につながる成果が得られました。

BL39XU 関西学院大学 鈴木 基寛、東北大多元研 岡本 聡 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, *Npg Asia Mater* **14**, 70 (2022).

● 磁性科学 光電子顕微鏡 (PEEM)

磁性薄膜界面の磁区構造の可視化

メモリやハードディスクなど、現代社会は様々な磁気記録方式の恩恵を受けています。これらの磁気記録では、交換バイアスという現象を利用しており、今後さらなる応用に向けてそのメカニズムの詳細な理解が必要です。例えば、反強磁性体でできた基板の上に強磁性薄膜を作製し、基板との間で生じるスピンの交換結合の様子を観察することが求められています。

SPring-8のBL17SUやBL25SUでは、光電子顕微鏡 (PEEM) とX線磁気二色性 (XMCDやXMLD) を組み合わせることで、様々な磁性物質の元素選択的な磁区観察を行っています。図には、この実験手法の模式図を示してあります。試料の磁区内の磁化の向きと、入射X線の偏光ベクトルの向きに応じ、表面から飛び出てくる電子の数に差が生じます。電子レンズで拡大し、イメージングを行うと、多く飛び出てきた場所は明るくなり、少ない場所は暗くなります。

ここでは、代表的な反強磁性体である酸化ニッケル (NiO) 基板の上に鉄 (Fe) 薄膜 (厚さ～0.9 nm) を作製し、その磁気構造の解析を試みました。この系を構成している各元素の吸収端における様々な磁気二色性を利用することで、NiO基板の反強磁性歪に由来する磁区 (黄枠)、スピン秩序に由来する3種類の磁区 (S1～S3)、最上層Fe薄膜の強磁性磁区、界面 (Fe、Ni、Oの混ざった状態と考えられる) の強磁性磁区の情報が示されています。光の入射方向に対して試料を回転し、その時のイメージのコントラスト変化からそれぞれの磁区内でのスピン方向を決定した結果を得られました。それから、基板、最表面、界面の間でスピンの向きがどのように交換結合をしているかが初めて明らかになりました。

これは、磁気記録だけでなく、インダクタ回路用新材料の開発にも応用できる計測技術と考えられます。SPring-8では、この手法を時間分解測定と組み合わせ、磁区や磁壁の外場に対する運動の観察にも応用しています。

BL17SU, BL25SU JASRI 木下 豊彦

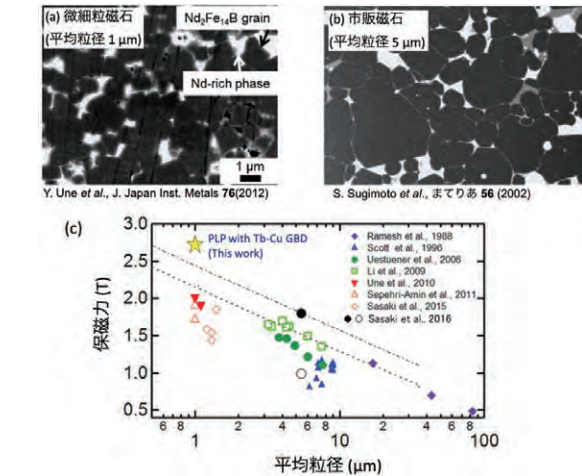


図1. (a) 最先端の微細粒永久磁石と (b) 市販の永久磁石の微細組織構造。 (c) 磁石粒子の微細化による保磁力性能の向上。

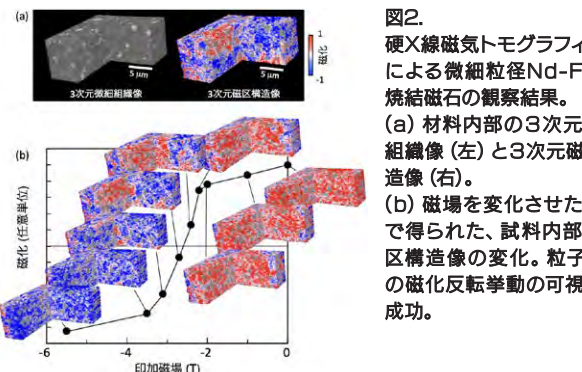
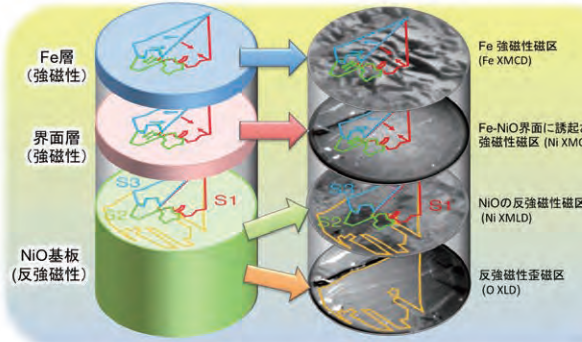
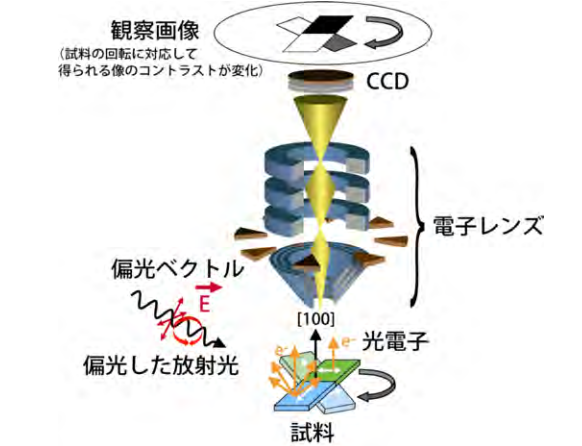


図2. 硬X線磁気トモグラフィー法による微細粒径Nd-Fe-B焼結磁石の観察結果。 (a) 材料内部の3次元微細組織像 (左) と3次元磁区構造像 (右)。 (b) 磁場を変化させた測定で得られた、試料内部の磁区構造像の変化。粒子ごとの磁化反転挙動の可視化に成功。



PEEMによる磁区観察の模式図 (上)。Fe/NiO(100)における反強磁性基板、Fe表面、界面における磁区観察結果 (下)。矢印は磁区内の磁化 (スピン) の向き。

● 触媒科学 X線吸収・全散乱計測

赤錆の光触媒作用で水素と過酸化水素を同時に製造

脱炭素社会の実現に向け、太陽光エネルギーを利用したO₂フリー水素の製造が注目されています。光触媒作用による太陽光水分解によって、水素とともに、有用な化成品を同時に製造できれば、より高付加価値な太陽光活用システムの開発につながります。

本研究では、光触媒の微粒子 (数十ナノメートル) を精密に並べることで電子と正孔の流れを制御する「メソ結晶技術」を用いて、赤錆として知られるヘマタイトの表面をスズとチタンを含む複合酸化物で被覆することで、水素と過酸化水素が極めて高い効率と選択性で生成されることを見出しました。ヘマタイトにスズイオンとチタニオンをドーピングし、700℃で焼成すると、スズ、チタンの順に粒子表面に偏析し、過酸化水素生成に高い選択性を有する複合酸化物 (SnTiO₃) 助触媒が形成されます (図1)。これらの構造変化は、高輝度放射光を用いたX線吸収分光による元素ごとの化学状態解析と、全散乱計測による高分解能の原子構造解析、および電子エネルギー損失分光法を用いた高分解能電子顕微鏡解析によって明らかになりました。スズイオンとチタニオンをドーピングしたヘマタイトを用いた光触媒電極に電圧を印加したところ、擬似太陽光の照射下で水分解反応が進行しました。水素の生成量に対応する光電流密度と、過酸化水素の選択性を示すファラデー効率を調べたところ、高い効率と選択性で水素と過酸化水素が同時に生成していることがわかりました (図2a)。また、第一原理計算から、ヘマタイト上に形成されたSnTiO₃助触媒の構造として、数ナノメートルのSnO₂/SnTiO₃層が示唆されました (図2b)。

BL01B1, BLO4B2 神戸大学 立川 貴士 論文: T. Tachikawa et al., *Nature Communications* **13**, 1499 (2022)

● 文化財科学 高エネルギーCT

バイメタル剣から見える鉄器時代移行期の鉄利用のあり方

西アジアで鉄製品が普及し始める頃 (約3200年前) のイラン北部に特徴的な考古遺物に、青銅と鉄を組み合わせたバイメタル製品があります。既知のバイメタル剣の大半は出自不明の博物館資料で、考古学的な理解はほとんど進んでいませんでした。切断して内部構造を検討することができれば、バイメタル技術を跡付けることができそうですが、博物館資料に対して破壊行為を伴う調査は躊躇されます。そこで本研究では、BL28B2で200 keVの高エネルギーX線を使い、0.015 mmの分解能で3次元CT撮影を行いました。

その結果、「鉄芯青銅剣」はバイメタル剣の鉄製刃部を青銅刃に挿げ替えた現代の作為であることが判明しました。一方、SPring-8で開発したソフトで再構成された青銅柄内部のCT画像は驚くべきものでした。バイメタル剣は柄の形状の鋳型に鉄剣をおさめて青銅を流しこんでおり、異種金属の「鑄ぐるみ」事例として、世界最古であることが判明しました。中には、あらかじめ用意した青銅製柄頭飾りと鉄剣を固定後、これらを鋳型に納めて青銅柄を鑄込む、高度な「インサートキャストイング」と呼ばれる鑄造技法が用いられている例も含まれていました。この研究により、鉄器の普及にともなう社会変革を考察する上で、バイメタル剣は重要な考古遺物であることが明らかとなりました。

BL28B2 岡山市立オリエント美術館主査学芸員 四角 隆二

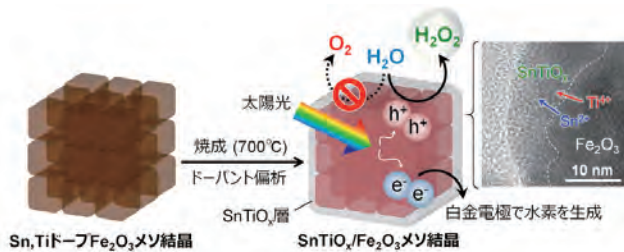


図1. 水素・過酸化水素生成用メソ結晶光触媒

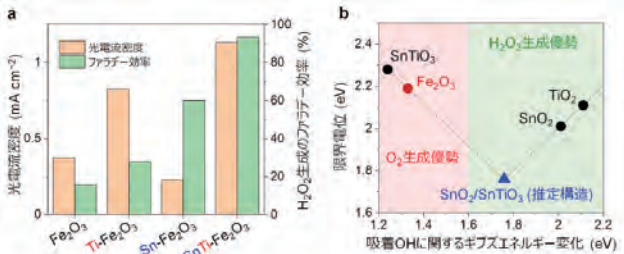


図2. 光水分解特性と高活性助触媒の探索

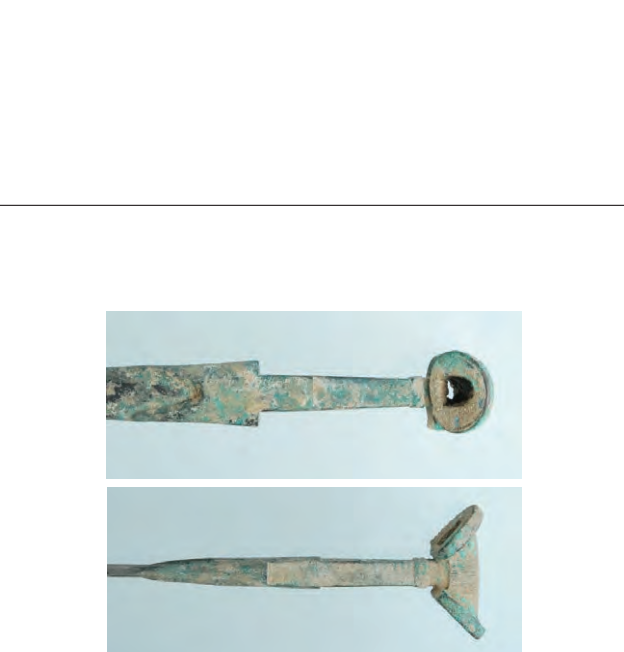


図1. 世界最古のインサートキャストイングの事例と思われる耳形柄頭剣



図2. BL28B2で測定した柄内部の3次元構築画像 (左)、作り方の模式図 (右)