

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 27 年 5 月 24 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2014

課題番号：24656367

研究課題名(和文)放射光線ホログラフィーの確立による化学状態選択的原子イメージングの研究

研究課題名(英文)Site selective atomic imaging by establishment of synchrotron radiation gamma ray holography

研究代表者

林 好一 (HAYASHI, koichi)

東北大学・金属材料研究所・准教授

研究者番号：20283632

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の(0001)から発せられる即発蛍光X線と遅延蛍光X線の両者の観測を行い、入射方位に対するそれぞれの蛍光X線の強度変化の観測を行った。即発蛍光X線は試料の結晶対称性を反映した3回対称性を示していたが、遅延蛍光X線は2回対称性を示していた。即発蛍光X線は、コッセル線も観測され通常の蛍光X線ホログラムと同じと解釈される。2回対称性については、メスバウアー効果の影響があり、核磁気の異方性が関係していると考えた。ここでは、サンプル磁化ベクトルと光の磁場の関係が影響していると考え、その結果、M1遷移吸収プロセスが大きく関与している可能性が考えられた。

研究成果の概要(英文)：Intensity variations of the prompt and delayed X-ray fluorescence were measured with changing the direction of the sample. Two dimensional patterns of the prompt and delayed X-ray fluorescence were quite different; the former showed threefold symmetry and X-ray standing wave lines like X-ray fluorescence hologram, but the latter showed twofold symmetry. The twofold symmetry is considered to be related to nuclear magnetic moment because of Mossbauer effect. Taking into account the magnetization direction of the sample and magnet field of the incident X-rays, the M1 transition absorption process was possible reason of this phenomenon.

研究分野：X線物理

キーワード：原子分解能ホログラフィー 線ホログラフィー ヘマタイト メスバウアー効果

### 1. 研究開始当初の背景

近年、X線や電子波の干渉を利用した原子分解能ホログラフィー<sup>1)</sup>が注目されている。本手法は、単純に三次元原子像を提供するだけでなく、数原子先までの原子像をイメージングでき、そのゆらぎまでも定量評価できる。そのため、X線回折やXAFSでは評価の困難な中距離局所構造の解析に基づいた新しいサイエンスを展開できる可能性を秘めている。一方、X線や電子線による散乱を利用する上記手法は、再生される原子像の元素を特定することが基本的に難しく、特に同一元素で化学状態の異なるものを選別することは、ほぼ不可能である。このような点で、線による核共鳴散乱は、同一元素であっても磁性や価数によってエネルギーが異なるという特徴を有する。従って、線ホログラフィーは、元素選択的かつ化学状態選択的な原子イメージングが可能となる(図1)。また、核共鳴散乱の散乱断面積が、通常の電子散乱に比べて一桁程度大きく、そのため測定されるホログラムの振幅が数%(蛍光X線ホログラムの10倍)に達する点も利点である。

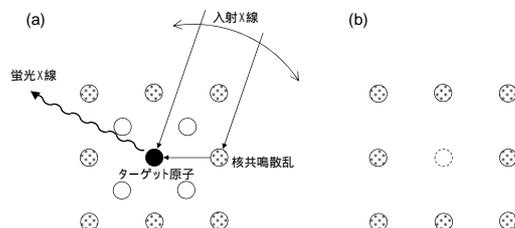


図1 (a) 線ホログラフィーの原理及び(b)得られる原子像。入射X線の方位を変えた特の(遅延)蛍光X線の測定によって線ホログラムが測定できる。

### 2. 研究の目的

線ホログラフィーの研究は、ポーランドのKoreckiらによって、そのデモンストレーションがいくつか行われたが、それらは全て、Coの放射性同位元素を線源として用いたものである。2)このようなメスパワー線源は数種類に限られており、そのため対象となる元素も限られていた。また、線源からの線の強度が弱く、データの精度を向上させるために、数ヶ月の測定時間を要する点も問題であった。この点、高輝度で波長可変な放射光を用いれば、その対象元素の幅が20種類程度に大きく広がり、実用的な時間内でホログラム測定を完了させることができる。

本研究では、放射光を用いた線ホログラフィーの研究を確立するために、標準試料として、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ (Feは $^{57}\text{Fe}$ )単結晶を用い、そのFeの核共鳴散乱に起因したホログラムの測定を、Feからの蛍光X線を測定することによって達成する。

### 3. 研究の方法

実験はSPring-8 BL09XUにて行った。サンプルの $\text{Fe}_2\text{O}_3$ の結晶は強磁場を加えての磁化

方向をそろえた。サンプル表面は(0001)方向になるようにカットした。 $^{57}\text{Fe}$ の原子核が吸収する光は $h\nu=14.4\text{keV}$ である。このビームラインでは、SPring-8のID09が生成する放射光を高分解能モノクロメーターを使って、分解能は $2.5\text{meV}$ の $h\nu=14.4\text{keV}$ の光を使うことができる。これをサンプルに照射して、転換電子起因による蛍光X線( $h\nu=6.4\text{keV}$ )を測定した。我々は線ホログラフィーと蛍光X線ホログラフィーを測定できる装置として、2つのタイプを開発した。それを図2に示す。図2(a)では、トロイダル結晶を用いて、鉄の蛍光を選択的に計測する方法である。広い立体角を測定することにより、ノーマルモードの効果を見逃し、純粋なインバースモードによる散乱・干渉効果を測定できる。

通常蛍光X線と転換電子起因の蛍光X線を分離するために、転換電子起因の蛍光X線の発光が時間的に遅れることを利用した。SPring-8のバンチと同期することで、光を照射している間の信号を通常蛍光X線起因(プロンプト)とし、光の照射が終わってから発光する成分を転換電子起因とした。蓄積リングの運転モードの番地モードはCであり、11trainのバンチが来たのち、 $145.5\text{ns}$ の間隔がある。そこで、 $0\text{-}28\text{ns}$ を通常蛍光X線、 $28\text{-}150\text{ns}$ の遅れて発光したものを転換電子起因とした。

また、図2(b)の方法では、分光結晶を使わず、直接シングルフォトン検出を行い、パルス高からFeの蛍光を選択的に測定した。

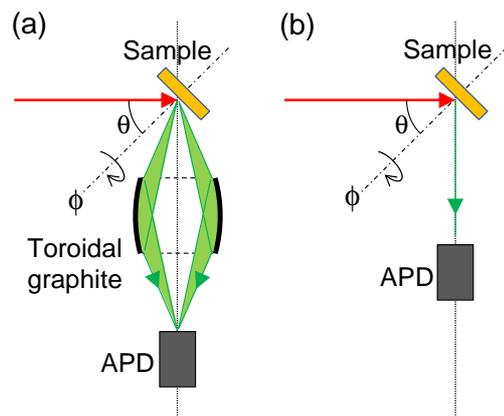


図2 線ホログラフィー測定のための二種類の実験配置。(a):Fe K線を分光するためのトロイダル型グラファイトを導入したシステム。(b):トロイダル型グラファイトを介さずに、直接、蛍光X線を検出するシステム。

### 4. 研究成果

図3(a)は、図2(a)のセットアップで測定したプロンプトの信号強度である。図3(b)は $28\text{-}150\text{ns}$ の信号強度の積算値である。このように大きくパターンが異なるものが観測された。図3(a)はノイズであるがコッセル線が見られる。このコッセル線は6回対称の成分と3回対称の成分を見つけることがで

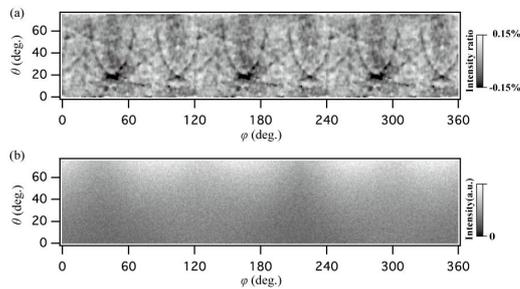


図3 蛍光 X 線の強度分布。(a): 即発蛍光 X 線。  
(b): 遅延蛍光 X 線

きる。これは  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の(0001)方向に対する対称性に対応する。また、 $\theta=0$  度の場合は放射光をサンプル面に対して垂直に入射した状態である。通常の蛍光 X 線では垂直に入射してサンプルを回転させても、強度の変化はない。図3(a)もそのようになっている。それに対して、図3(b)のパターンは大きく違う。 $\theta=0$  度の場合でも、サンプルの回転角度にしたがって、大きく信号強度が変化する。加えてサンプルの結晶の3回対称性を反映していない。ここから、結晶構造とは異なる情報が反映されていることが推測される。また、図2(b)のようにジオメトリを変更し、条件を変えて計測した結果も全く同じであった。

図3(a)を通常の逆蛍光 X 線ホログラムとみなして、ここから結晶方位が推定できる。図3(a)を球面上にマッピングすると、図4(a)になる。(結晶の対称性を考慮して、3回対象操作を行った。)

図4(b)に、 $50\text{\AA}$  クラスタでシミュレーションを行った蛍光 X 線ホログラフィーのパターンを示す。コッセル線が非常に良い一致を示すことがわかる。ここから、結晶方位が正確に決定され、図に示すような方位となった。図5に  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の結晶構造を示す。結晶構造から、反強磁性体の磁化軸方向は、垂直方向であることがわかる。

共鳴吸収の結果は、3回対称構造を示していない。このことから、結晶構造起因ではない構造である。そこで、これは光の磁場ベクトルと、結晶の磁化軸との関係によるものと考えた。そこで、光の磁進行方向を Z 軸とし、光の磁場を Y 軸にとる。これに対して、結晶の磁化軸方向による強度依存性をプロットすると、図6 が得られた。

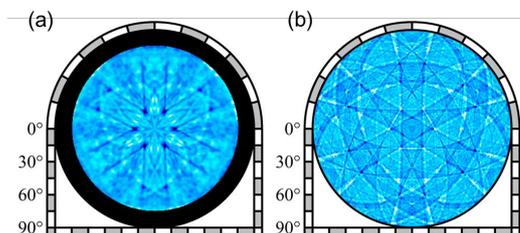


図4  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の蛍光 X 線ホログラム。(a): 実験データ。(b): 計算データ。

サンプル磁化ベクトルと光の磁場が一致

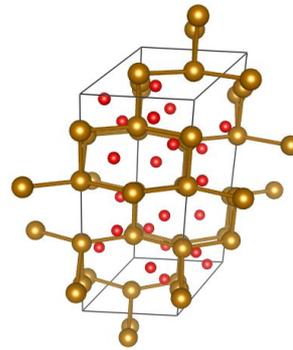


図5  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  結晶の方位。

する、天頂付近は、M1 遷移吸収プロセスが抑制されるため、強度が弱くなっている。それに対し、サンプル磁化ベクトルが X 軸と一致した場合に、吸収が最大となる。これ M1 遷移の様子と一致する。

それに対し、サンプル磁化ベクトルを z 軸に合わせた場合は状況が異なる。z 軸と磁化ベクトルが一致した場合に、強度が最大になるのではなく、 $\pm 45^\circ$  方向に強度が最大となる。これは非常に奇妙であり通常の M1 遷移では起こり得ない。

この放出分布は  $p_z$  成分と  $d_{zy}$  成分を含むことがわかる。そこで、下記の式を用いて成分を分離した。

$$f \propto p_x^2 + 0.41p_z^2 + 0.65d_{yz}^2 + C$$

$$f \propto f(\text{M1}) - 0.59p_z^2 + 0.65d_{yz}^2 + C$$

そのフィッティングの結果を図6に示す。これから分かるように、M1 成分に対して、これらの放出分布強度は非常に強い。また、E2 遷移では本来 成分になるはずであり、強度も通常は M1 成分よりもずっと小さい。したがって E2 遷移に起因する可能性は低い。

またサンプル表面などの実験的な問題に起因する可能性についても検討した。サンプル表面の起伏によるパターン変動は、XFH にも同様に乗るはずであるが、同時に観測した XFH にその構造が見られない。またセットアップを変えて2回測定したが、サンプル上の照射位置が異なるにもかかわらず、同じパターンが得られた。このことから、サンプルの表面構造に起因するものではない。また、実験セットアップを変えていることから、観測上の問題ではないことも分かった。この遷移行列に関しては、さらなる理論の発展を待つ必要がある。

#### 参考文献：

- (1) A. Uesaka, K. Hayashi et al. Phys. Rev. Lett. 107, 045502(2011).
- (2) P. Korecki et al. Phys. Rev. Lett. 92, 205501(2004).

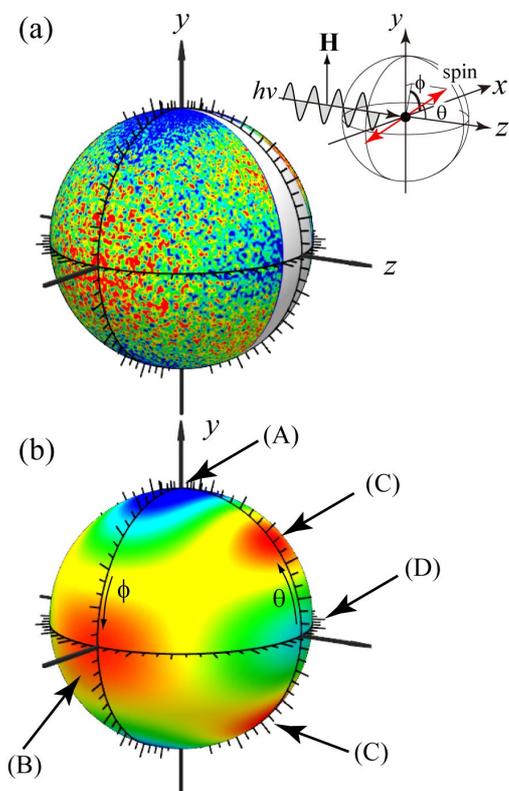


図 6 核共鳴吸収を仮定した場合の蛍光 X 線の強度。(a):生データ。(b):スムージングしやもの。

#### 5 . 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 4 件)

K. Hayashi, N. Happo, S. Hosokawa, Applications of X-ray fluorescence holography to determine local lattice distortions, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 査読有, 195, 2014, 337-345

DOI: 10.1016/j.elsepc.2014.07.008

S. Hosokawa, N. Happo, K. Hayashi, A. Ohnishi, M. Kitaura, M. Sasaki, An X-ray fluorescence holographic study on  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{Mn}_{0.1}$  topological insulator, Journal of Physics: Conference Series, 査読有, 502, 2014, 012024\_1-4

DOI: 10.1088/1742-6596/1502/1/012024

細川伸也、八方直久、林 好一、蛍光 X 線ホログラフィー：回折実験による構造解析の矛盾とその解決, 表面科学、査読有, 34 巻, 2013, 592-597

林 好一、大山研司、新しい局所構造解析技術としての原子分解能中性子線ホログラフィー、表面科学、査読有、33 巻、2012、290-295

[学会発表](計 2 件)

K. Hayashi, Visualization of local structure around dopants using

X-rays and neutrons: atomic resolution holography, 1st Seminar of Materials Science using Quantum Beam, 12th Sept. 2014. (クラクフ、ポーランド)

K. Hayashi, X-ray fluorescence holography and its recent application, Seminar at Jagiellonian University, 29th Nov. 2013.(仙台、日本)

[図書](計 0 件)

[産業財産権]  
出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

[その他]

ホームページ:

<https://sites.google.com/site/atomichology/>

#### 6 . 研究組織

##### (1)研究代表者

林 好一 (HAYASHI, Koichi)

東北大学・金属材料研究所・准教授

研究者番号: 20283632

##### (2)研究分担者

寺井 智之 (TERAI, Tomoyuki)

大阪大学大学院・工学研究科・講師

研究者番号: 20346183