

令和元年6月21日現在

機関番号：82502

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H03909

研究課題名(和文) バンド幅可変核分光器による放射光メスbauer小角散乱法の開発研究

研究課題名(英文) Synchrotron Mossbauer small-angle scattering using a variable bandwidth nuclear spectrometer

研究代表者

三井 隆也 (Mitsui, Takaya)

国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構・関西光科学研究所 放射光科学研究センター・首席研究員(定常)

研究者番号：20354988

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 5,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、放射光からバンド幅を制御した ^{57}Fe 放射光メスbauer線を生産する高性能核分光器を開発し、それをメスbauer小角散乱分光法に適用することで、鉄系材料の微細組織や歪、欠陥、秩序相揺らぎに関連した電子-磁気構造を局所解析できる新しい微細構造解析法を開発することに成功した。本研究で開発した計測技術は、従来の放射性同位体からの指向性の無い線では全く不可能なものである。

研究成果の学術的意義や社会的意義

$\text{neV} \sim \mu\text{eV}$ 領域でバンド幅可変の放射光メスbauer線の生成とその応用は、世界的に例がなく、本研究で開発する放射光メスbauer小角散乱法は、物質内部の微細構造や歪、欠陥や揺らいだ秩序相の電子-磁気構造解析を可能にする新しい量子ビーム利用技術である。開発された計測法は、鋼材、磁性体、超伝導体から地球惑星物質等の広い材料分野での応用が期待できる。 $\text{neV} \sim \mu\text{eV}$ 領域の放射光メスbauer線の高出力での生成の成功は、超高分解能放射光X線非弾性散乱を可能にするもので、新しい研究分野の開拓にも繋がる。

研究成果の概要(英文)：A high performance nuclear spectrometer has been developed to generate bandwidth controlled ^{57}Fe synchrotron radiation Mossbauer gamma rays and it was applied to nuclear resonant small angle scattering spectroscopy. This novel method enables local analysis of the electron magnetic structure related to the micro structure, strain, defects and ordered phase fluctuation of iron-based materials. The developed measurement techniques are impossible with non-directed gamma rays from conventional radioactive isotopes. A variable-bandwidth ^{57}Fe synchrotron Mossbauer source will open up new possibilities of synchrotron studies with an ultra-high resolution of neV to μeV .

研究分野：量子ビーム科学

キーワード：メスbauer分光 超単色X線 放射光 小角散乱 磁性材料 核共鳴散乱 金属微細組織 超高分解能

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

メスbauer分光は、核の超微細構造パラメーターを決定して、電荷、スピン、軌道、配位状態、磁気構造、スピンや格子の揺らぎ等、多くの情報を得られるため、材料の評価・分析に有効に利用されてきているが、通常吸収法で得られる情報は、材料組織全体の総和に関するものに留まる。一方、ナノ結晶軟磁性材料やナノコンポジット磁石等の研究においては、材料中のナノ/マイクロ領域の微細構造を局所的に調べたいという計測ニーズがある。それを可能にする手法として、メスbauer小角散乱法が有力だが、小角散乱の測定には高指向性プローブ光が必要とされるために、従来の密封放射線源から発生される線には全く指向性がないため、実用化が困難であった。この弱点を補うため、高指向性の放射光を利用したメスbauer小角散乱法の開発が進められているが、これまでの所、時間領域のメスbauerスペクトル測定による核共鳴小角散乱の基礎研究に留まっており、応用面での進展は殆どなかった。理由として、時間スペクトルを測定する高速検出器のダイナミックレンジが小さく、放射光を試料に直接照射した状態での測定ができず、Al等の吸収体で強度を2~3桁落として実験を行わなくてはならない事や超微細構造パラメーターが複雑に分布する実材料の時間スペクトルを解析する事が困難である点が挙げられる。このため、高輝度線源によるエネルギー領域でのメスbauer小角散乱法の実現が待ち望まれている。近年、鉄を含む材料の放射光メスbauer分光法には大きな進展があった。研究代表者達は、 ^{57}Fe を富化した反強磁性体結晶 $^{57}\text{FeBO}_3$ (核分光器)の純核ブラッグ反射(電子散乱が禁制で核共鳴散乱が許容な回折面)をネール点近傍で利用して、放射光から通常の線源(^{57}Co :100mCi相当)より10万倍以上も高輝度な ^{57}Fe メスbauer線の生成に成功した。更に、回折条件下の $^{57}\text{FeBO}_3$ を精密にドップラー振動することで、エネルギー領域のメスbauerスペクトルを直接測定できる分光装置の開発に成功した。本研究では、核共鳴線の小角散乱測定に適したバンド幅が可変の ^{57}Fe 放射光メスbauer線を生成できるように核分光器を高機能化して、鉄系材料の微細組織や歪、欠陥、秩序相の揺らぎに関連した電子状態や磁気構造を局所解析できる新しい微細構造解析法を確立する事を目指している。

2. 研究の目的

本研究は、放射光からneV~ μeV 領域でバンド幅を制御した ^{57}Fe 放射光メスbauer線を生成する高性能核分光器を開発して、それをメスbauer小角散乱分光法に適用することで、鉄系材料の微細組織や歪、欠陥、秩序相揺らぎに関連した電子・磁気構造を局所解析できる全く新しい微細構造解析法を創出するものである。本研究で開発した手法は、鉄系材料の微細組織や歪、欠陥、秩序相揺らぎに関連した電子・磁気構造を局所解析可能で、基礎研究から工業材料に渡る広い材料分野で応用利用されることが期待される。

3. 研究の方法

初年度は、neV~ μeV バンド幅の ^{57}Fe 放射光メスbauer線を生成できる高性能核分光器を開発して、Spring-8(BL11XU)の放射光メスbauer分光装置に導入する。2017年以降は、それをプローブとした放射光メスbauer小角散乱法の計測原理の検証、機器の高度化および核共鳴線小角散乱の基礎研究を継続して行う。バルク鉄内部の磁壁(1~数百nm)や軟磁性材料(ファインメット)内部で加熱成長させたナノ結晶(1~数十nm)で小角散乱させ、強度やメスbauerスペクトルが散乱角、試料の厚さ、 ^{57}Fe 核共鳴元素の富化率に対してどのように変化するかを調べる。これらの実験結果に基づいて、金属微細組織部を正確に局所解析できる測定法(配置、試料条件等)を確立させる。更に、超高压下における純鉄の圧力誘起相転移に伴うbcc-hcp相のドメイン構造の局所構造解析にも挑戦する。

4. 研究成果

初年度は、実用的なメスbauer小角散乱分光法を実現する放射光超単色化技術の高度化を進めた。その結果、 ^{57}Fe 核モノクロメーターで生成した放射光メスbauer線のバンド幅制御技術の実用化に成功した [1]。

これまでの核モノクロメーターによる放射光の超単色化では、連続波長の放射光をNéel点近傍で内部磁場が殆ど零に近い状態の $^{57}\text{FeBO}_3$ 単結晶に照射して、この結晶の電子散乱禁制で核共鳴散乱が許容となる純核ブラッグ反射を利用することでメスbauer分光に利用できるバンド幅 10^{-8} 程度の ^{57}Fe メスbauer線を発生させている。ところで、Néel点より低い温度では内部磁場が存在するため、核の超微細構造は、核ゼーマン分裂により不連続なエネルギー分布を持つ。このため、 $\Delta m = \pm 1$ の4本のマルチラインのメスbauer線が分光され、そのバンド幅は室温で約 $0.8\mu\text{eV}$ に広がり、線の強度はNéel点の近傍($\sim 76^\circ\text{C}$)で得られる線に比べて1桁程度大きくなる。ところが、マルチライン線は、分光実験を行うプローブとしては使い勝手が悪く、これまでの所、精密線光学の研究以外の応用に供されたことがなかった。そこで、我々は分光結晶の温度制御で ^{57}Fe 核の内部磁場の大きさ(全体の分裂幅)の調節を行うと同時に、結晶に高周波磁場を印可して磁気弾性的に中の ^{57}Fe 原子核を振動させ、超微細構造分裂の不連続なエネルギー分布をコラップス効果で連続的なものに変換することにより、neV~ μeV 領域でバンド幅を制御したシングルラインメスbauer線を高出力で生成することを試みた。 ^{57}Fe 核モノクロメーターのバンド幅制御とそのエネルギー分布を評価できる光学系を図1(a)に示す。本光学系では、放射光から高分解能分光器[Si511 x Si975]で分光した σ 偏光のX線(14.4keV)を $^{57}\text{FeBO}_3$ 結晶に照射し、それを結晶の電子散乱が禁制で核共鳴散乱が許容となる回折面で反射させる(純核ブラッグ反射)。結晶温度は 0.01°C 以下の精度で制御し、容易磁化面(111)内で散乱面に対して垂直に高周波磁場(8MHz)を印加する。この時、結晶に

は磁気弾性波が共鳴励起され、不均一振幅の膜面振動が生じる[2]。その結果、 ^{57}Fe 核から出射される線にランダム位相変調(光ドップラー効果)が起こり、不連続な超微細構造分裂が連続的なエネルギー分布へ劇的に変化する(高周波コラプス効果)。そのエネルギー分布の変化は、核モノクロメーターの下流に配置したシングルラインの吸収特性(バンド幅=23neV)を有するステンレス箔を振動させ、メスbauer吸収スペクトルを測定することにより評価される。結晶温度と印可する高周波磁場強度を変えた時のスペクトルを図1(b)に示す。一見して分かるように、温度と磁場強度を調節することで、neV~ μeV のバンド幅で連続的なエネルギー分布を持つシングルライン放射光メスbauer線を発生できることが分かる。バンド幅増加に伴い、線の強度が約1桁向上する事も確認された[1]。neV~ μeV 領域でバンド幅が可変のシングルラインメスbauer線を発生する技術は、これまでに存在しなかったもので、メスbauer分光法の高度化のみならず、新しい放射光計測技術への応用が期待できる。

2017~2018年には、バンド幅可変核モノクロメーターを用いたメスbauer小角散乱の基礎、応用実験を試みた。放射光メスbauer小角散乱法の光学系と計測原理を図2に示す。

放射光メスbauer小角散乱の測定では、まず、Si単結晶等を用いた角度アナライザーで核共鳴小角散乱強度の角度依存プロファイル測定、解析し、試料中の微細組織部のサイズ分布を決定する。次に、プロファイルの特定の角度にアナライザーを固定して、核共鳴散乱共鳴成分のエネルギースペクトル測定を行い、散乱角に対応したサイズの微細構造部の電子、磁気状態を局所的に解析する。この時、図2に示すように、核共鳴小角散乱強度の角度依存性の測定では、入射線のバンド幅が材料中の ^{57}Fe の超微細構造分裂と同程度($\sim 1\mu\text{eV}$)であることが、共鳴効率を向上させ、強い線の小角散乱信号を得る観点から望ましい。一方、核共鳴小角散乱メスbauerスペクトルの測定では、約10neVのバンド幅の入射線が不可欠となる。これらの条件を完全に満たすneV~ μeV 領域のバンド幅可変核モノクロメーターは、メスbauer小角散乱実験の最適光源であるといえる。

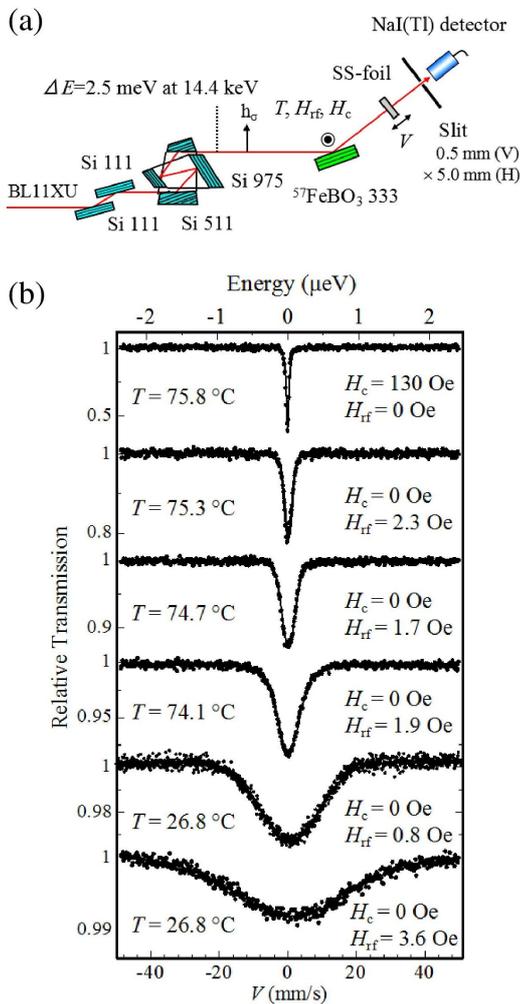


図1 バンド幅可変核モノクロメーター
(a) 光学系 (b) 結晶の温度と印加する高周波磁場強度に対するバンド幅変化

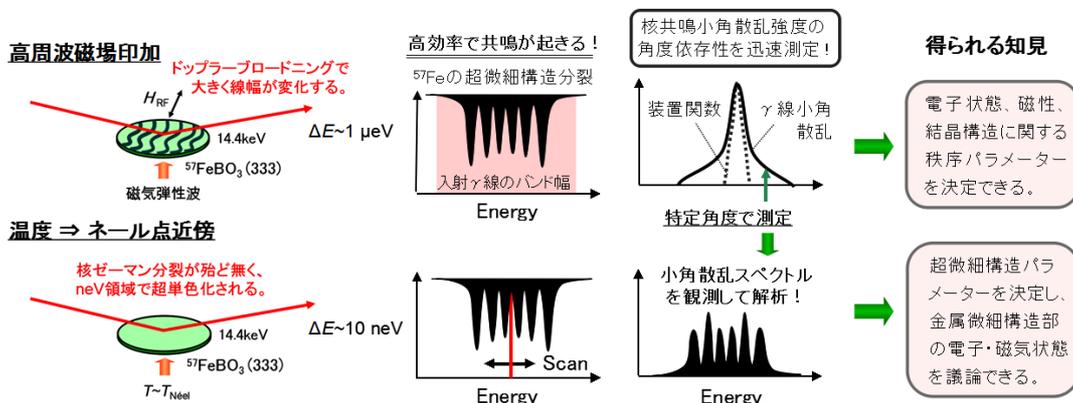


図2. バンド幅可変核分光器による放射光メスbauer小角散乱の光学系と計測原理

図3には、角度分解能が1秒角以下の極小角メスbauer散乱分光装置の外観写真を示す。本装置の光学系では、放射光からSi単結晶の高次反射を利用した高分解能分光器で σ 偏光したバンド幅2.5meVの14.4keVの単色X線を分光して、それを ^{57}Fe 核モノクロメーターの純核

ブラッグ反射($^{57}\text{FeBO}_3(333)$)を Néel 点近傍で利用することで 偏光した放射光メスbauer線を下流側に出射させる。そのメスbauer線 を Si 311 の非対称反射を利用して、発散角(縦方向)を 0.6 秒角まで平行化する。この平面波の放射光メスbauer線 を 25 μm の鉄箔に照射して、磁壁部で発生した核共鳴小角散乱を下流側の Si(333)対称反射を用いたチャンネルカット角度分解アナライザで弁別し、入射線のバンド幅を $\mu\text{eV}\sim\text{neV}$ で切り替えて使用することで、小角散乱の強度曲線とメスbauer小角散乱のエネルギースペクトルを測定している。

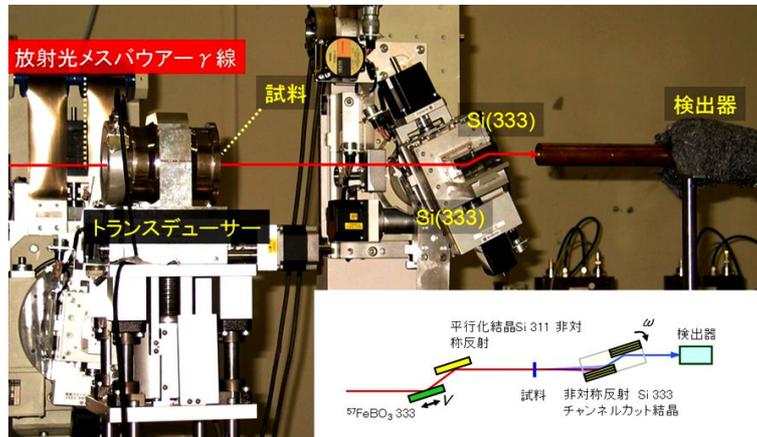


図 3. 放射光メスbauer小角散乱装置の外観写真

図 4 には、Si(333)結晶・角度アナライザを回転して観測した小角散乱強度曲線とブラッグ反射のピーク位置及びブラッグ角から 0.8 秒角だけアナライザ結晶を回転させた位置で観測したメスbauerスペクトルを示す。核共鳴小角散乱強度曲線では、試料に磁場を印加して磁壁を消失させた場合に比べ、ゼロ磁場で磁壁を発生させた場合にだけ高角側で強い小角散乱が観測されていることが分かる。更に、アナライザ結晶の角度が $\Delta\theta = 0$ の場合には、通常の透過測定で観測される吸収スペクトルが観測されているのに対し、アナライザ結晶の角度が $\Delta\theta = 0.8''$ の場合には、形状が上に凸のメスbauer小角散乱スペクトルが明瞭に観測されていることが分かる。観測された核共鳴小角散乱は磁壁中の不規則なスピン配列部から生じたもので、スペクトルの解析から、磁区の反磁場効果で磁壁部位の内部磁場が約 3,000 Oe 低下していることが分かった。本結果は、超高輝度の放射光メスbauer線源を利用すれば、従来のメスbauer線源では観測が不可能な、1 秒角以下の高角度分解能でのメスbauer小角散乱スペクトル測定を実現できる最初の実証例となっている。

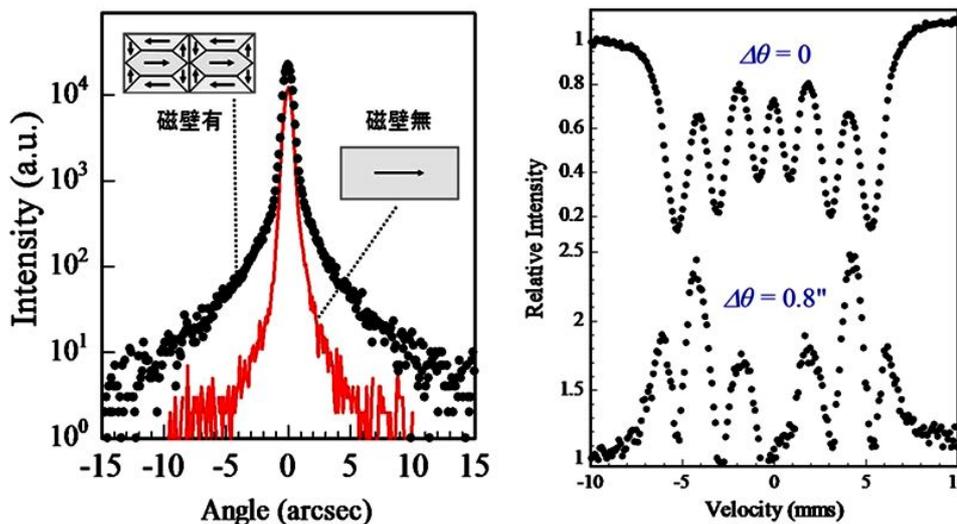


図 4. 小角散乱強度曲線(左)及び極小角散乱メスbauerスペクトル(右)

上記の研究開発により、 $\text{neV}\sim\mu\text{eV}$ 領域でバンド幅を制御可能な核モノクロメーター開発と、それを用いたメスbauer小角散乱分光法を確立できたと考えている。この他、メスbauer小角散乱分光の応用展開として、2017 年には、高温電気炉で軟磁性材料中に生成したナノ結晶の局所磁性探査が試みられている。2018 年前期には、自動車モーター用の軟磁性材料研究への応用可能性を探るため、産業界の研究者との放射光メスbauer分光の共同実験を開始した。2018 年の後期には、DAC による高圧下メスbauer小角散乱法の実用化に向けた集光ミラーの BL11XU への導入と作動試験を行い、所定の性能が得られることを確認した。高圧実験への応用は、2019 年のマシンタイムで実施する事が計画されている。また、新しい研究展開として、バンド幅可変核モノクロメーターを用いた超高分解能 X 線非弾性散乱測定を実施し、広いダイナミックレンジ($\mu\text{eV}\sim\text{neV}$)での高分子液体の準弾性散乱スペクトルを観測する事にも成功した。このような超高分解能でのダイナミクス研究は、従来のトムソン散乱 X 線を利用する非弾性散

乱法では測定自体が困難である。本研究課題で開発した手法は、鉄系材料の微細組織や歪、欠陥、秩序相揺らぎに関連した電子-磁気構造を局所解析可能で、今後、基礎研究から工業材料に渡る広い材料分野で応用利用されることが期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計4件)

S. Kishimoto, T. Mitsui, R. Haruki, S. Shimazaki, and M. Tanaka, 64- and 128-pixel Si-APD linear array X-ray detectors with 0.5 ns time resolution, AIP Conference Proceedings 2054, (2019) 060068-[1-6]. 査読有

<https://doi.org/10.1063/1.5084699>

T. Mitsui, R. Masuda, M. Seto and N. Hirao, Variable-bandwidth ^{57}Fe Synchrotron Mössbauer Source, J. Phys. Soc. Jpn. **87** (2018) 093001-[1-4]. 査読有

<https://doi.org/10.7566/JPSJ.87.093001>

S. Kishimoto, R. Haruki, R. Masuda, M. Tanaka and T. Mitsui, Nuclear Bragg reflection of $^{57}\text{FeBO}_3$ in radio-frequency magnetic field observed with Si-APD linear array detector, Jpn. J. Appl. Phys. **58**, (2018) 016501-[1-6]. 査読有

<http://dx.doi.org/10.7567/1347-4065/aae89c>

S. Kamada, N. Suzuki, F. Maeda, N. Hirao, M. Hamada, E. Ohtani, R. Masuda, T. Mitsui, Y. Ohishi, S. Nakano, Electronic property and compressional behavior of Fe-Si alloys at high pressure, American Mineralogist, **103** (2018) 1959-1965. 査読有

<https://doi.org/10.2138/am-2018-6425>

〔学会発表〕(計7件)

三井 隆也、SPRING-8 高度化に向けた核共鳴散乱研究計画について、第12回 SPRING-8 核共鳴散乱研究会、2019/3/8、名古屋工業大学

T. Mitsui, Advanced Mössbauer spectroscopy with nuclear Bragg monochromator in SPRING-8, The 9th TOYOTA RIKEN International Workshop on New Developments and Prospects for Future of Mössbauer Spectroscopy (IWMS2018), 2018/11/15-17, 豊田産業技術記念館 (名古屋), 【招待講演】

K. Fujiwara, T. Mitsui, Y. Sakurai, N. Ikeda, Development and application for mobile type nuclear monochromator of ^{57}Fe , The 9th TOYOTA RIKEN International Workshop on New Developments and Prospects for Future of Mössbauer Spectroscopy (IWMS2018), 2018/11/15-17, 豊田産業技術記念館 (名古屋), 【ポスター賞受賞】

藤原 孝将、三井 隆也、櫻井 吉晴、池田 直、可搬型核モノクロメーターの開発と応用、日本物理学会 2018 年秋季大会、2018/9/9-12、同志社大学

三井 隆也、増田 亮、瀬戸 誠、平尾 直久、バンド幅と発散角を制御可能な放射光メスbauer線源で観測した核共鳴小角散乱、日本物理学会 2018 年秋季大会、2018/9/9-12、同志社大学

三井 隆也、筒井 智嗣、瀬戸 誠、増田 亮、齋藤 真器名(京大)、壬生 攻、吉見 彰洋、岸本 俊二、核共鳴散乱研究会 - 核共鳴散乱を用いた物質研究と将来展望 -、SPRING-8 シンポジウム 2018、2018/8/25-26、姫路市市民会館

三井 隆也、放射光メスbauer分光による物質の局所構造解析、放射光設備利用講習会 平成30年度文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業 JAEA & NIMS & QST 微細構造解析プラットフォーム、2018/8/8、けいはんなプラザ

〔図書〕(計2件)

中村 真一、三井 隆也、“放射光メスbauer回折による結晶サイト選択的スペクトルの測定”固体物理 52, (2017) 551-558.

T. Mitsui, “Magmas Under Pressure: Advances in High-Pressure Experiments on Structure and Properties of Melts” Chapter 7: - Synchrotron Mössbauer Spectroscopy Measurement -: Magmas Under Pressure, Elsevier, (2018) 179-210.

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

無し

取得状況(計0件)

無し

〔その他〕

ホームページ等

量子科学技術研究開発機構 関西光科学研究所：磁性科学研究グループ ホームページ

<https://www.qst.go.jp/site/kansai/20507.html>

6. 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：増田 亮

ローマ字氏名：MASUDA, ryo

所属研究機関名：京都大学

部局名：複合原子力科学研究所

職名：研究員

研究者番号(8桁): 50455292

(2)研究分担者

研究分担者氏名：平尾 直久

ローマ字氏名：HIRAO, naohisa

所属研究機関名：高輝度光科学研究センター

部局名：その他部局等

職名：研究員

研究者番号(8桁): 70374915

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、研究者個人に帰属されます。