

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 7 日現在

機関番号：32643

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26400338

研究課題名(和文)放射光を用いた核共鳴散乱回折装置の開発

研究課題名(英文)Development of nuclear resonant scattering diffractometer using synchrotron radiation

研究代表者

中村 真一 (NAKAMURA, Shinichi)

帝京大学・理工学部・准教授

研究者番号：80217851

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：高輝度放射光施設SPring-8, BL11XUに設置されている鉄の核共鳴散乱装置に、新たに2軸回折計を組み込み、核共鳴散乱回折装置(放射光メスバウアー回折装置)を開発した。これにより、試料からの特定の反射指数の回折線のみを用いることで、結晶サイト選択的メスバウアースペクトルの測定が可能となった。核共鳴散乱のみを取り出すために、45度法、偏光アナライザー法、および純核ブラッグ散乱法の3手法を確立し、典型的な複鉄サイト酸化物であるFe₃₀₄とFe_{3B06}を試料として使い、結晶サイト選択的メスバウアースペクトルの測定に成功した。

研究成果の概要(英文)：At SPring-8 BL11XU, we have developed a nuclear resonant scattering diffractometer (synchrotron Mossbauer diffractometer) by installing a 2-axis goniometer between the nuclear monochromator and a detecting counter. A specific spectrum arising only from a selected ray reflection can be measured, which will represent crystal-site-selective Mossbauer spectrum. In order to extract only nuclear resonant scattering, we have established 45 degree-method, polarization analyzer method, and pure nuclear Bragg reflection method. With the use of these three methods, we have succeeded in obtaining crystal-site-selective Mossbauer spectra of typical multi-Fe-site compounds, Fe₃₀₄ and Fe_{3B06}.

研究分野：固体物性(磁性体の実験研究)

キーワード：放射光メスバウアー回折 核共鳴散乱 結晶サイト選択性 複鉄サイト酸化物 45度法 偏光アナライザー法 純核ブラッグ散乱法

1. 研究開始当初の背景

メスバウアー分光(核による線の無反跳共鳴吸収)は観測時間 10^8 Hz, エネルギー分解能 neV のダイナミックかつミクロスコピックなプローブであり, 得られる超微細構造には, アイソマーシフト, 四重極分裂, 内部磁場, 及び吸収線幅がある。これらの超微細構造から, 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, 多くの情報を引き出す事が出来る。Fe 系強相関酸化物においては, 複数の結晶学的サイトを Fe が占有し, さらには, 電荷, スピン, 軌道, あるいは配位子の状態が複数混在する事が多々ある。通常, このような物質系で観測されるメスバウアースペクトルは, 複数種のサブスペクトルが重畳したものであり, これを精密に解析して詳細な情報を得る事は困難である。一方, X線や中性子による回折実験においては, 回折線一つごとに散乱強度に寄与するイオン種の重み(原子散乱因子)が異なることから, 回折線強度を詳細に調べることによって, イオン種ごとの環境情報を分離して議論するイオン選択的な実験手法が用いられる。両者を組み合わせたメスバウアー回折装置を開発すれば, 結晶サイト選択的メスバウアースペクトルを得ることが出来ると考えた。指向性を全く持たない RI 線源を用いて実験室レベルでメスバウアー回折実験を高精度で行うことは極めて困難である。しかし, 高輝度放射光施設 SPring-8 BL11XU で供される放射光メスバウアー線は超高輝度・高指向性であり, メスバウアー回折実験を高効率で実用的に実施する事が可能である。

2. 研究の目的

高輝度放射光施設 SPring-8 BL11XU において, 核モノクロメーターを用いたエネルギー分解型の ^{57}Fe 核共鳴散乱装置(放射光メスバウアー分光装置)が稼働しており, 高輝度放射光をプローブとした ^{57}Fe メスバウアー測定を実施可能な状況にある。本研究では, BL11XU において, 新たに回折計を組み込んだ核共鳴散乱回折装置(放射光メスバウアー回折装置)を開発し, これを用いて複雑なスペクトルを呈する鉄化合物のナノスケール局所構造を解明する事を目的としている。鉄化合物の中には複数の結晶サイトを Fe が占有する物質が多々あり, 各サイトからのサブスペクトルを精密に解析して, 超微細構造を求める事は困難である。新規放射光メスバウアー回折装置では, 適当な回折線を選定する事で結晶サイト選択性を有したメスバウアースペクトルを得る事ができ, 極めて精密なスペクトル解析が可能となる。本研究では, まず装置を開発し, 一般的な鉄系酸化物を用いてその性能をチェックすると共に線回折に特異的に生じる散乱現象や磁気転移, スピン構造の機構の解明を目的とした研究を実施する。

3. 研究の方法

本研究を実施するに当たり, まずメスバウアー回折計と制御系を整備した。これに必要なステッピングモーターコントローラー, ドライバ, 制御ソフトを購入した。実験装置は, BL11XU に設置されている核共鳴散乱装置を用いた。核モノクロメーターの下流に汎用の回折計を組み込み, 回折計に載せた試料からの反射線を利用して, 核共鳴散乱回折装置(放射光メスバウアー回折装置)を立ち上げた。2015 年前期, 最初の放射光利用実験として, 標準試料としてフラックス法で成長させた自然鉄ヘマタイト($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)単結晶のメスバウアー回折測定を行った。室温で 222 反射による回折線を用いたメスバウアー分光測定を試みた。ついで, 冷凍機を用いて低温測定に移行し, モーリン点(250 K)前後でのスペクトル変化の測定を行った。また, 応用実験として, 自然鉄マグネタイト(Fe_3O_4)単結晶を用いた線回折実験を行なった。結晶構造因子の計算から, マグネタイト中の A, B サイトからの散乱線を強調する適当な回折面として, 111, 222, 220 反射を用いて, サイト別(サブナノスケール局所構造)のメスバウアースペクトル測定を試みた。

これらの測定により, ^{57}Fe エンリッチ試料を用いる必要があることが分かり, 2015 年後期, 2016 年前期, 2106 年後期の 3 度のマシンタイムでは, $^{57}\text{Fe}_3\text{O}_4$, さらに, $^{57}\text{Fe}_3\text{BO}_6$ 単結晶を用いた測定を行い, 結晶サイト選択的スペクトルの測定を目指した。

4. 研究成果

(1) 核共鳴散乱回折装置(放射光メスバウアー回折装置)の概要

SPring-8, BL11XU に設置されている核共鳴散乱装置は, 放射光 X 線を核モノクロメーター $^{57}\text{FeBO}_3$ で散乱させることで 15.4 neV のバンド幅の 14.4 keV 超単色 X 線を発生し, ドップラー変調することでエネルギー分解メスバウアースペクトルを得るものである。偏光した線のビームサイズは横 1.6 mm x 縦 0.4 mm, 発散角 3" で, 密封線源の 10^5 倍の輝度を有するため, 線回折の実験に極めて適している。本研究では, この装置に回折計を組み込んだ新しい装置を開発し, 試料からのミラー指数に応じた反射線による, 結晶サ

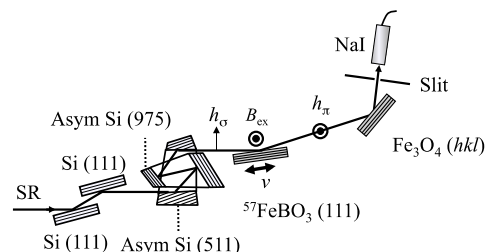


図 1. 核共鳴散乱回折装置の概要図

イト選択的メスバウアースペクトルの測定を目指した。図1に開発した装置の概要を示す。核モノクロメーターと検出器の間に、汎用の θ - 2θ 回折計を導入し、ここに設置した試料結晶から特定の回折線のみを用いてスペクトル測定を行う。本研究では、単結晶試料を用い、特定の結晶面を切り出して、目的の反射光を得る手法を用いた。

(2) 自然鉄 α - Fe_2O_3 及び Fe_3O_4 を用いた測定
立ち上げた放射光メスbauer回折装置で、回折線によるスペクトル測定の最初のチェックを、 α - Fe_2O_3 単結晶の222反射を用いて行った。その結果、室温で回折線によるメスbauerアースペクトル測定に成功した。測定の積算時間5時間程度で良好なSNのスペクトルが得られた。そして、150Kまでの低温測定を行い、モーリン点前後での内部磁場とその異方性を調べた。結晶中の不純物効果でモーリン温度が通常より数10K低下することや転移後の核スピン整列により、回折された電子散乱と核共鳴散乱線の干渉効果がエンハンスされることなどが分かった。

次に、2種類のFeサイト(A, Bサイト)を有する典型物質としてスピネル型 Fe_3O_4 を用いて、室温での測定を行なった。図2には、

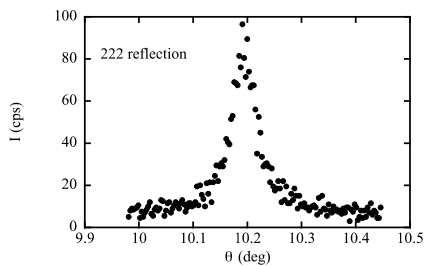


図2. Fe_3O_4 222 反射のロッキングカーブ

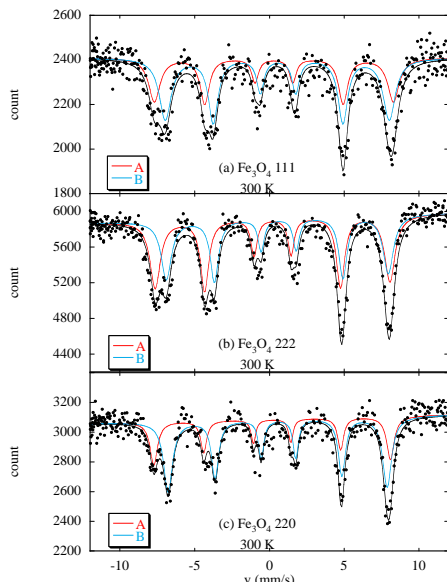


図3. Fe_3O_4 回折メスbauerアースペクトル

222 反射線のロッキングカーブを示す。線の波長は0.860256 Å, ピーク強度は100cps程度である。図3には、111, 222, および220反射光によるメスbauerアースペクトルを示す。積算時間はそれぞれ、13, 9.5, 14hrである。電子散乱による線と核共鳴散乱による線が共存するため、干渉効果によってスペクトル線の形状が非対称でブロードになっている[1,2]。ここでは、近似的にファノ関数を用いてフィッティングを行った。A, BサイトのFe存在比は1:2であるが、スペクトルの強度比は反射指数によって大きく異なり、それぞれ、1:1.5, 1:0.95, 1:2.5と、指数によってA, Bサイトの強度比が顕著に異なる。結晶構造因子から予想される強度は、それぞれ、1:2, 0:1, 1:0であり、実測値とは合わない。この結果から、電子散乱による回折線は、試料内を数100 μm通過する際にFe核で共鳴吸収を生じ、反射指数とは無関係に通常の透過吸収スペクトルを与えることが分かった。一方、核共鳴散乱による線は、構造因子に対応した発光スペクトルを生じる。得られたスペクトルはこれらの重ね合わせである。従って、結晶サイト選択的スペクトルを得るためには、核共鳴散乱のみを取り出すか、あるいは、電子散乱を抑制する必要がある。このための手法として、45度法、偏光アナライザー法、純核ブラッグ散乱法の3つの方法を考え出した。以下に、3つの手法の原理と測定結果について述べる。

(3) 45度法

偏光線の電子散乱強度の偏光因子は $\cos^2 2\theta_B$ であるため[3]、ブラッグ角 $\theta_B = 45^\circ$ 近辺の反射線を利用することで、電子散乱を抑制し、核共鳴散乱のみによる発光スペクトルを得ることができる。測定試料として、 ^{57}Fe エンリッチしたスピネル型 Fe_3O_4 単結晶を用いた。図4(a)には、666反射線($\theta_B = 32.26^\circ$)によるメスbauer回折スペクトルを示す(積算時間6h)。電子散乱による吸収スペクトルはほとんど見えないが、干渉効果により

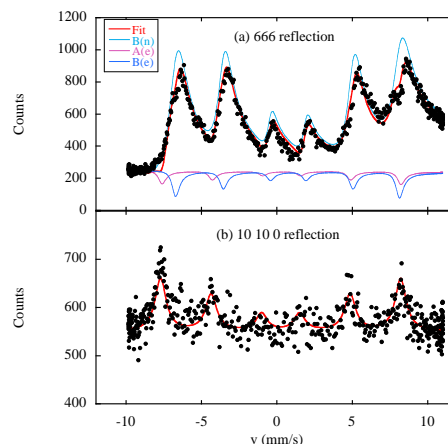


図4. 45度法による $^{57}\text{Fe}_3\text{O}_4$ 回折メスbauerアースペクトル

吸収線幅の増大，ベースラインの傾きが見られる。ファノ関数によって解析すると，B サイトのみの発光スペクトルと若干の A, B サイトの吸収スペクトルの重ね合わせとして説明できる。発光スペクトルは構造因子から予想される値の A:B = 0:1 と一致する。図 4(b) には，10 10 0 反射線 ($\theta_B = 46.48^\circ$) によるメスバウアー回折スペクトルを示す (積算時間 18h)。A サイトのみの発光スペクトルになっており，構造因子から予想される値の A:B = 1:0 と一致する。干渉効果はなく，ロレンチャンで良くフィットできる。この方法により，結晶サイト選択的スペクトルの測定に始めて成功した。

(4) 偏光アナライザー法

試料と検出器の間に設置したアナライザー結晶で 45 度法を適用する方法で，試料の反射指数を限定しない利点がある。アナライザー結晶には，非対称カットの Si(840)面を用いた。波長 0.8602 の線に対するブラッグ角は 45.1° である。図 5 に概略図を示す。試料としては， $^{57}\text{Fe}_3\text{O}_4$ を用い，その 222 反射を用いてスペクトルの測定を行った。図 6 に結果を示す。B サイトのみの発光スペクトルとなっている。ホワイトノイズが大きいため 17 時間を掛けたが，SN の良いスペクトルを得るまでは至らなかった。今後，ノイズを極限まで減らして SN を上げるとともに，試料の結晶性を良くすることを検討している。

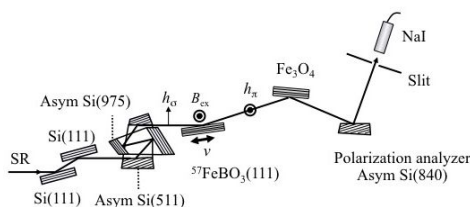


図 5. 偏光アナライザー法の概要図

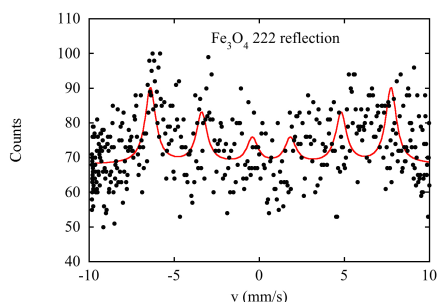


図 6. 偏光アナライザー法による Fe_3O_4 222 反射メスバウアースペクトル

(5) 純核ブラッグ散乱法

Fe の磁気構造の対称性が結晶構造の対称

性より低い場合，禁制反射において電子散乱が完全に消失した純核ブラッグ散乱が現れる [4,5]。試料として，コリニアな反強磁性体 $^{57}\text{Fe}_3\text{BO}_6$ を用いた。Fe サイトは Fe1, Fe2 の 2 種類で，存在率は 2:1 である。それぞれの Fe^{3+} 磁気モーメントは c 軸方向に反強磁性結合しているが，同一 c 面内では全てが強磁性配列している。禁制反射 300, 500, 700 反射は純核ブラッグ散乱を生じる。これらの反射線を用いた室温での回折スペクトル測定結果を図 7 に示す。ロッキングカーブ内で見かけのピーク位置から適度にずらした角度位置 ($\Delta\theta$) でスペクトル測定することで，多重散乱の影響を抑えた極めて良好なスペクトルが得られた。積算時間はそれぞれ，35, 80, 120 分である。核のエネルギー準位間における高次の干渉効果により [6]，わずかに非対称な線型を示している。動的回折理論に基づいた Kagan [7] の式を用いてフィッティングを行った。Fe1:Fe2 の強度比は，それぞれ，1:0, 1:0.78, 1:0.50 で，動的回折理論に基づく核散乱強度比と良く一致した。このことは，純核ブラッグ散乱によって磁気構造の検証を行うことができたことを意味する。また，発光スペクトルから求めた Fe1, Fe2 サイトの超微細パラメーターは，密封線源を用いた測定での値と同等の値であった。以上，純核ブラッグ散乱法でも，結晶サイト選択的スペクトルの測定に成功した。

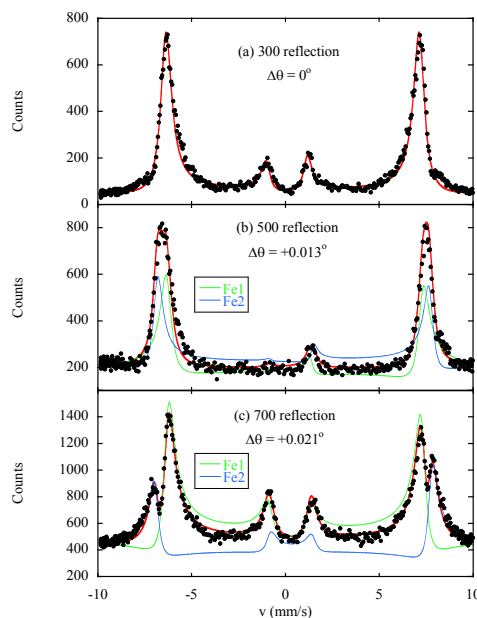


図 7. 純核ブラッグ散乱による $^{57}\text{Fe}_3\text{BO}_6$ 回折メスバウアースペクトル

< 引用文献 >

A. N. Artem'ev, I. P. Perstnev, V. V. Sklyarevskii, G. V. Smirnov, and E. P. Stepanov, Sov. Phys. JETP **37**, 136 (1973).

A. N. Artem'ev, I. P. Perstnev, V. V. Sklyarevskii, and E. P. Stepanov, *Sov. Phys. JETP* **48**, 587 (1977).

三井隆也, *Magnetics Jpn.*, **7**, 1 (2012).

G. V. Smirnov, V. V. Sklyarevskii, R. A. Voskanyan, and A. N. Artem'ev, *JETP Lett.* **9**, 70 (1969).

P. P. Kovalenko, V. G. Labushkin, A. K. Ovsepyan, É. R. Sarkisov, E. V. Smirnov, A. R. Prokopov, and V. N. Seleznev, *Sov. Phys. Solid State* **26**, 1849 (1984).

E. P. Stepanov, A. N. Artem'ev, I. P. Perstnev, V. V. Sklyarevskii, and G. V. Smirnov, *Sov. Phys. JETP* **39**, 562 (1974).

Y. Kagan, A. M. Afanasev, and I. P. Perstnev, *Sov. Phys. JETP* **27**, 819 (1968).

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 4件)

Shin Nakamura, Takaya Mitsui, Kosuke Fujiwara, Naoshi Ikeda, Masayuki Kurokuzu and Susumu Shimomura

Crystal-Site-Selective Spectrum of Fe_3BO_6 by Synchrotron Mössbauer Diffraction with Pure Nuclear Bragg Scattering: *J. Phys. Soc. Jpn.*, in press. 査読有り

Shin Nakamura, Takaya Mitsui, Kosuke Fujiwara, Naoshi Ikeda, Masayuki Kurokuzu and Susumu Shimomura

Crystal-Site-Selective Spectrum of Fe_3O_4 Obtained by Mössbauer Diffraction: *J. Phys. Soc. Jpn.* **86** (2017), 023706-1-4. 査読有り
DOI: 10.7566/JPSJ.86.02370

Shin Nakamura, Takaya Mitsui, Kosuke Fujiwara, Naoshi Ikeda, Yasuhiro Kobayashi and Susumu Shimomura

Development of Mössbauer diffractometer by using nuclear resonant scattering at SPring-8 BL11XU: *Hyperfine Interact.* **237** (2016) 157-1-9. 査読有り
DOI: 10.1007/s10751-016-1370-x

Takaya Mitsui, Shin Nakamura, Naoshi Ikeda, Kohsuke Fujiwara, Ryo Masuda, Yasuhiro Kobayashi, and Makoto Seto

Observation of Flux Grown $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Single Crystal at the Morin Transition by ^{57}Fe Synchrotron Radiation Mössbauer Diffraction: *J. Phys. Soc. Jpn.* **85** (2016), 054705-1-5. 査読有り
DOI: 10.7566/JPSJ.85.054705

[学会発表](計 1件)

中村真一, 三井隆也, 藤原孝将, 池田直, 下村晋, 黒葛真行
純核ブラッグ散乱による Fe_3BO_6 の磁気構造の検証

2017.3.18, 日本物理学会, 大阪大学(大阪府・豊中市)

中村真一, 三井隆也, 藤原孝将, 池田直, 下村晋, 黒葛真行
放射光を用いた Fe_3O_4 のメスバウアー回折実験

2016.9.13, 日本物理学会, 金沢大学(石川県・金沢市)

Shin Nakamura, Takaya Mitsui, Kosuke Fujiwara, Naoshi Ikeda, Yasuhiro Kobayashi and Susumu Shimomura

Development of Mössbauer diffractometer by using nuclear resonant scattering at SPring-8 BL11XU

2016.7.7, International Conference on Hyperfine Interaction and Their Applications 2016, Leuven (Belgium).

中村真一, 三井隆也, 藤原孝将, 池田直, 下村晋

核共鳴散乱回折装置による結晶サイト選択的メスバウアースペクトルの測定 II
2016.3.21, 日本物理学会, 東北学院大学(宮城県・仙台市)

藤原孝将, 烏谷友之, 古林宏之, 福永守, 狩野旬, 加倉井和久, 三井隆也, 中村真一, 池田直

鉄欠損を制御した YbFe_2O_4 の電荷秩序と磁気・誘電特性
2016.3.20, 日本物理学会, 東北学院大学(宮城県・仙台市)

中村真一

放射光を用いたメスバウアー回折スペクトルの測定

2016.3.3, 第4回先進的放射光メスバウアー分光研究会, 名古屋工業大学(愛知県・名古屋市)

三井隆也, 中村真一, 池田直, 藤原孝将
モーリン温度近傍における酸化鉄単結晶の放射光メスバウアー回折

2016.2.25, JAEA 放射光科学シンポジウム 2016, SPring-8(兵庫県・佐用郡)

Kosuke Fujiwara, Shin Nakamura, Takaya Mitsui, Mizuki Miyajima, Tomoyuki Karasudani, Mamoru Fukunaga, Hiroyuki Kobayashi, Tomoko Nagata, Jun Kano, and Naoshi Ikeda

Trial of the Combined Observation for Mössbauer Spectroscopy and Diffraction in YbFe_2O_4 with Synchrotron Light Source

2015.12.10, 第25回日本MRS年次大会国際シンポジウム, 横浜市開港記念会館(神奈川県・横浜市)

三井隆也，中村真一，池田直，藤原孝将，
小林康浩
核ブロッグモノクロメーターによる放射
光メスbauer線回折の研究
2015.9.18，日本物理学会，関西大学（大
阪府・吹田市）

中村真一，三井隆也，池田直，藤原孝将，
小林康浩
核共鳴散乱回折装置による結晶サイト選
択的メスbauerスペクトルの測定
2015.9.17，日本物理学会，関西大学（大
阪府・吹田市）

三井隆也，池田直，中村真一，藤原孝将
酸化鉄化合物のメスbauer回折実験の
試行
2015.7.28，PF 研究会「次世代放射光光源
を用いた構造物性研究への期待」，KEK（茨
城県・つくば市）

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.ase.teikyo-u.ac.jp/faculty/nakamura/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中村 真一 (NAKAMURA, Shinichi)

帝京大学・理工学部・准教授

研究者番号：80217851

(2) 研究分担者

池田 直 (IKEDA, Naoshi)

岡山大学・自然科学研究科・教授

研究者番号：00222894

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・量子ビーム科学研究部門・研究主幹

研究者番号：20354988

(3) 研究協力者

下村 晋 (SHIMOMURA, Susumu)

京都産業大学・理学部・教授

小林 康浩 (KOBAYASHI, Yasuhiro)

京都大学・原子炉実験所・助教

黒葛 真行 (KUROKUZU, Masayuki)

京都大学・原子炉実験所・研究員

藤原 孝将 (FUJIWARA, Kosuke)

岡山大学・自然科学研究科・博士後期課程