

瀬戸 誠

京都大学原子炉実験所・教授

物質科学のための放射光核共鳴散乱法の研究

1. 研究実施の概要

これまで、必要とされる機能・特性を有する物質の開発に際しては、物質中の微量不純物の制御等といった方法が行われてきた。更なる優れた特性や全く新しい機能性物質を開発するためには、物質全体における平均構造・状態にとどまらず、特定の元素、不純物あるいはドーパされた原子の局所的な構造や電子状態といった微視的な性質についての理解が重要になるものと考えられる。原子核の共鳴励起過程を用いる核共鳴散乱法では、物質を構成する元素の中でも特定の元素(同位体)だけの性質(電子構造、磁性、振動状態)を調べることが可能である。さらに、放射光の優れた特性と組み合わせることによって、顕微イメージングや極限環境などのこれまでの方法では困難であった先進的な研究を実現できる。また、原子核の共鳴準位にはneVオーダーの線幅のものも存在することより、電子系を用いては達成することの出来ない超高分解能測定が可能となり、ガラス転移や過冷却液体等といったスローダイナミクスの研究が可能となる。本研究では、このような先進的核共鳴散乱法の開発およびそれを用いた物質科学研究を実行することを目的としている。そのために本研究では、大きく分けて以下の項目についての研究を実施してきた。

1. 超高精度測定のためのneV超単色X線分光法の開発研究
2. 極限状態測定のための装置開発
3. 多核種(高エネルギー核種)核共鳴散乱・吸収分光法の基盤的开发研究

その結果、これまでの方法では困難であった高エネルギー核種においてもメスバウアー分光を可能とする新しい共鳴吸収分光法の開発に成功した。また、光学系および検出器系において、高エネルギー領域において世界的にも最高性能を示す分光器および検出器の開発に成功した。また、実現した極限環境は世界的にもトップクラスの性能を有している。さらに開発したneV分光器は既存の方法では測定困難な運動量-エネルギー空間の測定が可能であることを示すことができた。今後はこれらの成果を有機的かつ総合的に組み合わせることで、性能的に優れているだけで

なく使いやすい分光装置を完成させ物質科学研究に寄与していくことを目指すものである。

2. 研究実施内容(文中にある参照番号は 4.(1)に対応する)

本年度は、主として(1)neV オーダーの超高分解能X線分光法の開発研究、(2)高エネルギー核種測定へ向けた光学・検出器開発および放射光共鳴吸収分光法の実証研究、および(3)多核種核共鳴非弾性散乱法の開発および応用研究などを実施した。

(1) 物質中における拡散等の運動を測定するための neV オーダーの分解能を有する準弾性散乱法の開発を実施した。この方法は、測定試料に照射した X 線が試料内におけるミクروسコピックな運動によって受けた微細なエネルギーシフトを高精度に測定するものであるが、基準となるエネルギーに原子核の共鳴励起エネルギーを用い、エネルギーアナライザーとして同じ原子核の共鳴準位を用いるものである。この方法では、neV オーダーの線幅を有した超単色 X 線を生成することによって分光を行うエネルギー領域測定法と、ある程度線幅の広いパルス X 線を用いた干渉を利用した時間領域測定法がある。前者は試料に対するダメージが少ないのに対し、後者は大変効率の良い測定が可能であるという特徴があるため、両者の開発を並行して実施した。時間領域法については、広い範囲の運動量空間に渡っての測定が可能となるようにするため、これまで実施されてきた ^{57}Fe 核種以外の核種として ^{151}Eu を用いた研究を実施した。この装置を用いてイオン液体(BmimI)の準弾性散乱測定を実施した。その結果、基準となる前方散乱時間スペクトルに対し、過冷却状態におけるイオンのスローダイナミクスを反映した準弾性散乱スペクトルの温度変化を観測することが出来た(図1)⁸⁾。また、エネルギー領域測定法に関しては、 $^{57}\text{FeBO}_3$ 単結晶を利用した放射光neV分光装置の開発を行い、角度依存測定を可能にする多チャンネルメスbauer分光装置の設計・製作ならびにその駆動試験を行った。また、これを用いて過冷却液体であるグリセリンの準弾性散乱スペクトルの測定に成功した。さらに、この放射光neV分光装置およびX線集光多層膜ミラーを利用することによって GdFe_2 ラーベス合金を対象物質として 302GPa までの超高圧下メスbauer分光測定を実施した。その結果、常圧相で C15 ラーベス構造であった GdFe_2 が、高圧相では C14 構造へ圧力誘起構造相転移を起こすこと、および、磁気秩序が、Gd の 4f 局在電子の影響により、約 200GPa まで維持されることが分かった。また、DAC(ダイヤモンド・アンビル・セル)を利用した超高水素圧力下における物質反応過程の In-Situ 測定への応用として、超高水素圧力下 ^{57}Fe メスbauer分光を実施し、鉄の水素化反応による dhcp 構造への相転移とこれに伴う磁性変化の観測に初めて成功した。

(2) 放射光核共鳴散乱法では元素選択測定が可能と

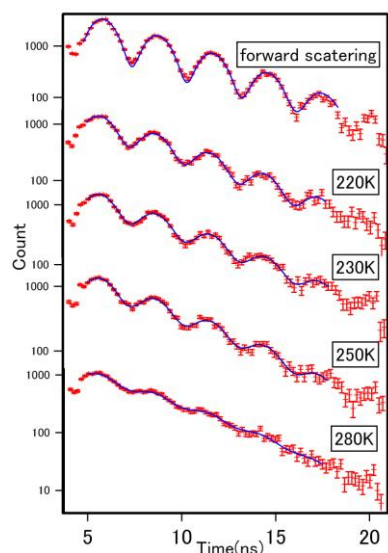


図1. 基準となる核共鳴前方散乱スペクトルならびに BmimI からの準弾性散乱によるスペクトルの温度変化。

いう特徴があるが、その実現のためには、これまで困難であった高エネルギー領域における核共鳴散乱計測法を開発していく必要がある。そのために必要とされる要素として、入射 X 線の高度化と検出器系の開発研究を実施した。入射 X 線の高度化としては、高エネルギーX線に対応するバックスキヤタリングを用いた高分解能モノクロメータの開発・改良と使い勝手を高めたインライン型の高分解能モノクロメータの開発をおこなった。本年度、エネルギーが 35keV の ^{125}Te についてサファイヤの結晶性の良い場所を選ぶことにより、従来の 7.5meV の分解能を大幅に上回る 2meV にすることが出来た。これは現在世界最高の分解能となっている。検出器系に関しては、高エネルギーX線領域における高速時間応答計測のために、層状ペロブスカイト臭化鉛系シンチレータを搭載したシンチレーション検出器の開発を行い、 ^{61}Ni の核共鳴励起エネルギーである 67.4 keV において検出効率 24 %および時間分解能 0.7 ns を達成し、 ^{61}Ni 核共鳴前方散乱時間スペクトルの測定に成功した⁷⁾。さらに、層状ペロブスカイト沃化鉛/臭化鉛系混合結晶シンチレータを製作し発光特性についての研究および金属箔による感度増強・積層斜め配置型 Si-APD 検出器の前方散乱用検出器としての研究を実施した。加えて、ナノ秒発光寿命のプラスチック・シンチレータを使って、ゲインの大きな高速増幅器と受光素子として Si-APD を採用することにより、検出器特性を改善する実験を実施した。また、高エネルギー領域における新しい測定法として、これまで開発を行ってきた共鳴吸収型測定法に関する研究を行い、これまで放射光で超微細相互作用測定が行われた核種の中で最も高い励起エネルギーを有する ^{73}Ge の第 3 励起状態 (68.752keV) の無反跳核共鳴吸収スペクトルの測定に成功し、この方法の有用性を実証することが出来た。

- (3) 多核種における核共鳴非弾性散乱法の開発においては、高エネルギー領域においては、光学系および検出器系で開発がなされており、進展を見せつつあるが、中・低エネルギー領域の核種については、これまでの研究により、使用する多素子検出器系、光学系、測定回路系等はほぼ確立しつつある。このような成果を利用して、近年発見された鉄系高温超伝導体 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ ($x = 0, 0.11$) の Fe-フォノン状態密度測定を実施した⁵⁾。この系は、Cu 系高温超伝導体の場合に見られるように、ノンドープ試料が反強磁性体となっており、その超伝導発現機構がフォノン(電子・格子相互作用)であるのかそれとも磁気的なものであるのかが問題となっている。特に、この系ではフェルミ面がほぼ Fe-3d 電子から構成されており、Fe の状態を調べるのが鍵となると考えられる。そこで、核共鳴非弾性散乱法により Fe フォノン状態密度測定を行い、超伝導転移との関連について調べた。その結果、得られたスペクトル(図2)は強い電子・格子相互作用が存在しない場合のバンド計算と良く一致しており、超伝導が主としてフォノンによるものではないことを示唆している。

以上の研究の他に、磁場発生装置と DAC を用いた ^{155}Eu 核共鳴前方散乱法による常圧力下で

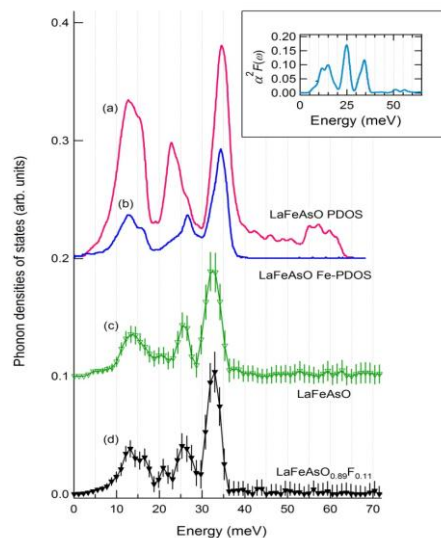


図2. 鉄系高温超伝導体 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ ($x = 0, 0.11$) の Fe-フォノン状態密度[(a)、(b)バンド計算、(c)、(d)測定スペクトル]と Eliashberg function.

反強磁性絶縁体である EuNiO_3 の複合極限環境(低温・強磁場・高圧力)下での物性研究を実施し、反強磁性秩序温度は絶縁体相で圧力とともに上昇し、逆に金属相では低下し約 11 GPa で量子臨界現象を示すことを明らかにした。また、ナノスケールの厚さをもつ Cr 層およびその上に蒸着された ^{57}Fe 単原子層の磁性および高スピン分極材料としてスピニエレクトロニクス分野で注目されているホイスラー合金系 Co_2MnSn 薄膜の磁性を、 ^{57}Fe および ^{119}Sn 核共鳴散乱時間スペクトルを通じて測定し、5 原子層(2.5 ユニットセル)の厚さを境界にして磁気モーメントが急速に減少していくことを示唆する結果を得た。

3. 研究実施体制

(1)「京都大学」グループ

① 研究分担グループ長:瀬戸 誠(京都大学、教授)

② 研究項目

- ・ 元素およびサイトを特定した非弾性散乱法の開発研究
- ・ 先進的メスバウアー分光計測装置の開発研究

(2)「高輝度光科学研究センター」グループ

① 研究分担グループ長:依田 芳卓((財)高輝度光科学研究センター、主幹研究員)

② 研究項目

- ・ 放射光核共鳴散乱用光学系の開発研究

(3)「日本原子力研究開発機構」グループ

① 研究分担グループ長:三井 隆也(日本原子力研究開発機構、副主任研究員)

② 研究項目

- ・ 先進的メスバウアー分光計測装置の開発研究

(4)「高エネルギー加速器研究機構」グループ

① 研究分担グループ長:岸本 俊二(高エネルギー加速器研究機構、准教授)

② 研究項目

- ・ Si-APD (アバランシェ・フォトダイオード) 検出器の最適化研究
- ・ 高エネルギー X 線用高速応答検出器の開発

(5)「兵庫県立大学」グループ

① 研究分担グループ長:小林 寿夫(兵庫県立大学、教授)

② 研究項目

- ・ 複合極限環境下計測系の開発研究

(6)「名古屋工業大学」グループ

① 研究分担グループ長:壬生 攻(名古屋工業大学、教授)

② 研究項目

- ・ ナノ構造体計測用核共鳴散乱計測系の開発研究

4. 研究成果の発表等

(1) 論文発表（原著論文）

1. S. Tsutsui, H. Kobayashi, J.P. Sutter, H. Uchiyama, A.Q.R. Baron, Y. Yoda, D. Kikuchi, H. Sugawara, C. Sekine, I. Shirotani, A. Ochiai, and H. Sato, “Investigation of the anharmonic guest modes in filled skutterudites using inelastic X-ray scattering techniques”, J. Phys. Soc. Jpn. 77 (2008) Suppl. A 257-259.
2. H. Kobayashi, J. Umemura, X.-W. Zhang, and Y. Uwatoko, “Magnetic properties of Fe₂P single-crystal under multi-extreme conditions”, J. Phys.: Conf. Series 121 (2008) 032009-1 - 032009-4.
3. T. Mitsui, M. Seto, R. Masuda, Y. Kobayashi & S. Kitao, “Conversion Electron and X-ray Mossbauer Spectroscopies Using Synchrotron Radiation”, Jpn. J. Appl. Phys., 47 (2008) 7136-7139.
4. R. Masuda, T. Mitsui, S. Kitao, S. Higashitaniguchi, Y. Yoda & M. Seto, “Development of neV-Resolution Spectroscopy Using Synchrotron-Based ⁵⁷Fe Mössbauer Radiation”, Jpn. J. Appl. Phys., 47 (2008) 8087-8090.
5. S. Higashitaniguchi, M. Seto, S. Kitao, Y. Kobayashi, M. Saito, R. Masuda, T. Mitsui, Y. Yoda, Y. Kamihara, M. Hirano & H. Hosono, “Iron-specific phonon density of states in the superconductors LaFeAsO_{1-x}F_x and La_{1-x}Ca_xFePO”, Phys. Rev. B 78 (2008) 174507-1-174507-5.
6. Y. Kamihara, H. Hiramatsu, M. Hirano, Y. Kobayashi, S. Kitao, S. Higashitaniguchi, Y. Yoda, M. Seto, and H. Hosono, “Coexistence of superconductivity and antiferromagnetic ordering in a layered superconductor SmFePO”, Phys. Rev. B 78 (2008) 184512-1- 184512-7.
7. S. Kishimoto, K. Shibuya, F. Nishikido, M. Koshimizu, R. Haruki, and Y. Yoda
"Subnanosecond time-resolved x-ray measurements using an organic-inorganic perovskite scintillator," Appl. Phys. Lett. 93 (2008) 261901-1 - 261901-3.
8. M. Saito, M. Seto, S. Kitao, Y. Kobayashi, S. Higashitaniguchi, M. Kurokuzu, M. Sugiyama, and Y. Yoda, “Development of ¹⁵¹Eu Time-Domain Interferometry and Its Application for the Study of Slow Dynamics in Ionic Liquids”, Appl. Phys. Express, 2 (2009) 026502-1 – 026502-3.
9. S. Higashitaniguchi, M. Seto, S. Kitao, Y. Kobayashi, M. Saito, M. Kurokuzu, T. Mitsui, Y. Yoda, Y. Kamihara, M. Hirano, and H. Hosono, “Mössbauer Spectroscopy of La_{0.87}Ca_{0.13}FePO and LaFeAsO_{0.93}F_{0.07} under External Magnetic Field and Nuclear Resonant Inelastic Scattering of La_{0.87}Ca_{0.13}FePO”, J. Phys. Soc. Jpn., 78 (2009) 024704-1 - 024704-5.

(2) 特許出願

平成 20 年度 国内特許出願件数：0 件（CREST 研究期間累積件数：0 件）