

「物質現象の解明と応用に資する新しい計測・分析基盤技術」  
平成17年度採択研究代表者

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

優れた特性あるいは全く新しい機能を持った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についての理解が重要になる。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、本年度は主として以下の項目についての研究が実施された。

- ◆ 多核種核共鳴散乱・吸収分光法の基盤的開発研究を実施した。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、これまで放射光で測定された核種の中で最も高い励起エネルギーを有する<sup>73</sup>Geのメスバウアースペクトル測定に成功した。さらに、この方法を用いて鉄系超伝導体の研究を実施した。
- ◆ 極限状態測定のための装置開発を実施し、従来の放射性同位体線源の約10万倍の高輝度メスバウアービームの利用が可能になった。また、本装置と集光光学装置を組み合わせた顕微メスバウアー分光装置の開発を実施し、300GPaを超える超高压下でのメスバウアー分光に世界に先駆けて成功した。

この他に、超高精度測定のためのneV超単色X線分光法の開発研究を実施し、この分光器を

用いてイオン液体などの過冷却状態のスローダイナミクスを明らかにした。また、ホイスラー合金等の磁性についての研究も実施した。

現在までに基本的な装置開発は終了し、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装置の高度化を図り、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、物質科学研究を積極的に推進していくものである。

## § 2. 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(財団法人 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

- ◆ 放射光核共鳴散乱用光学系の開発研究

### (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

### § 3. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(4-1)に対応する)

これまでには困難であった 30keV 以上の核種でのメスバウアー効果測定を可能とする新しい放射光共鳴吸収分光法の開発に成功した。また、放射光 neV 分光装置を用いた新規計測技術開発では、鉄薄膜試料の全反射メスバウアー分光を実施した。

(1)放射光メスバウアー分光(核共鳴散乱)法では、元素を特定した電子構造・磁性状態測定が可能という特徴がある。そのため、近年発見された鉄系超伝導体のように複数元素から構成されているような

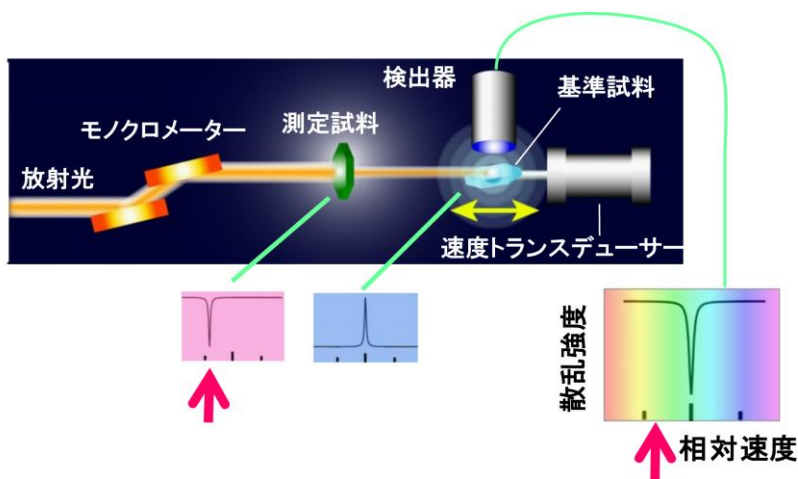


図 1. 放射光吸収メスバウアー分光法の測定原理

化合物において各元素の機能や状態を微視的に明らかにすることが可能となる。しかしながら、これまでの放射光メスバウアー分光法では、メスバウアー効果測定に必要とされる励起エネルギーが高く(30 keV 以上)になると、既存の光学系および検出器などの問題から測定が容易ではなくなる。そのため、測定可能元素は限定されたものとなっており、放射光メスバウアー分光法の元素選択性という特徴を活用出来る状況ではなかった。そこで、本 CREST 研究において、直接に高エネルギーの  $\gamma$  線を検出しなくてもメスバウアー効果測定を可能とする共鳴吸収分光法の開発を行った。この方法では、励起状態にある原子核が崩壊過程で放出する内部転換電子や蛍光 X 線を検出することでもメスバウアースペクトル測定が可能であるため、高エネルギー領域に励起準位を持つ核種の測定に有利なものとなる。この方法では測定試料に加えて、同じメスバウアー核を含む基準となる標準的な試料を用いる。測定原理を図 1 に示すが、測定試料を透過させた放射光を、基準試料に照射し、共鳴散乱されてくる蛍光 X 線等の強度を測定する。この散乱強度を基準試料と散乱試料の相対速度(エネルギー)を関数としてプロットすることによってメスバウアースペクトルを得るものである。このスペクトルにおいて、基準試料の共鳴エネルギーがドップラー効果によるシフトによって測定試料のエネルギーと等しくなった場合、放射光が測定試料によって共鳴吸収され

てしまうことによって基準試料からの散乱強度が減るため、吸収ピークが観測される。よって、この吸収ピークの位置から未知の測定試料の共鳴エネルギーを調べることが出来る。この方法では、試料の形状や状態に応じて、透過配置でも散乱配置のどちらにも測定試料を配置出来るという自由度がある。つまり、超高压・超高温下といった複合極限環境下測定や微小試料の場合には透過配置

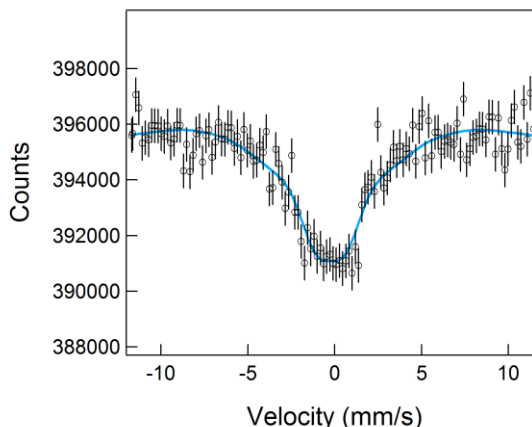


図 2. 放射  $^{73}\text{Ge}$  メスバウアー吸収スペクトル  
(透過試料:  $\text{Li}_2\text{GeO}_3$ 、散乱試料:  $\text{GeO}_2$ )

で、表面の測定や透過しない基板の上の試料の場合には散乱配置で測定すれば良いため、試料に対する制限が少ない。この方法を用いることで、これまで放射光で測定された核種の中で最も高い励起状態である  $^{73}\text{Ge}$  (68.752 keV) のメスバウアー吸収スペクトル測定に成功した[1]。透過試料として  $\text{Li}_2\text{GeO}_3$ 、散乱試料として  $\text{GeO}_2$  を用いた  $^{73}\text{Ge}$  メスバウアー吸収スペクトルを図 2 に示す。この  $^{73}\text{Ge}$  のスペクトル測定は、放射性同位体線源の作製が容易ではないため、通常メスバウアー分光法では困難である。このように、本 CREST 研究によって放射光メスバウアー共鳴吸収分光法の開発に成功し、高エネルギー領域の核種の測定が可能となった。

(2)放射光 neV 分光装置を用いた新規計測技術開発では、鉄薄膜試料の全反射メスバウアー分光を実施した(図 3)。本装置で発生させた  $^{57}\text{Fe}$  の核共鳴エネルギーを持つ放射光メスバウアービームは、従来の放射性同位元素から得られるプローブビームの約 10 万倍の輝度を有するため、全反射メスバウアー実験に極めて適している。本研究で、全反射メスバウアー分光の入射角や  $^{57}\text{Fe}$  の富化率に対する依存性を初めて実験的に明らかにすることが出来た。全反射メスバウアー分光は、表面分析によく利用される内部転換電子メスバウアーでは測定が困難な低温や反応ガス中等の特殊環境下測定に有効であるため、材料表面界面現象に関する実用的メスバウアー分析技術としての今後の応用研究への展開が期待される。この他、金属水素化物や鉄系酸化物超伝導体等を

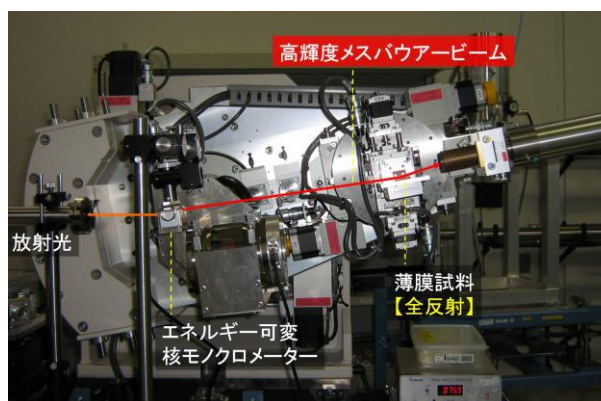


図 3. 放射光 neV 分光装置の概観写真【全反射測定モード】

対象として、DAC による超高压メスバウアー分光、核共鳴前方散乱および核共鳴非弾性散乱によ

る磁性、電子状態およびフォノン状態の元素別測定を行い、幾つかの新規相転移の観測[2]にも成功している。

これら以外の研究としては、これまで開発を行ってきた neV 分解能の準弾性散乱法の装置性能向上を実施し、これを用いて分子性液体、イオン液体、高分子等の過冷却状態におけるスローダイナミクス測定を実施した。また、DAC を用いた高圧力下核共鳴非弾性散乱測定に最適化した APD 検出器を用いて鉄系超伝導体の母物質である  $\text{SrFe}_2\text{As}_2$ 、 $\text{EuFe}_2\text{As}_2$  での低温および高圧力下での格子振動状態の変化を測定した。さらに、高スピン分極材料としてスピントロニクス分野で注目されているホイスラー合金薄膜 ( $\text{Co}_2\text{MnSn}$  薄膜など)の磁性を、 $^{119}\text{Sn}$  核共鳴散乱時間スペクトルを通じて探る研究を実施した。光学系および検出器系の開発研究としては、これまでに開発した  $^{127}\text{I}$  (57.6 keV) の高分解能モノクロメータに対し、ビームを平行出射にし、応用実験での利便性を高めるとともに、まわりこみノイズを削減することにより、実効的なシグナルを 2 倍以上向上させた。また、ナノ秒発光のプラスチック・シンチレータを使って、小型光電子増倍管と組み合わせた X 線検出器を製作した。

## § 4. 成果発表等

### (4-1) 原著論文発表

#### ● 論文詳細情報

- [1] M. Seto, R. Masuda, S. Higashitaniguchi, S. Kitao, Y. Kobayashi, C. Inaba, T. Mitsui and Y. Yoda, “Synchrotron-Radiation-Based Mössbauer Spectroscopy”, *Phys. Rev. Lett.*, 102, 217602-1-217602-4 (2009).  
DOI: 10.1103/PhysRevLett.102.217602.
- [2] T. Mitsui, N. Hirao, Y. Ohishi, R. Masuda, Y. Nakamura, H. Enoki, K. Sakaki and M. Seto, “Development of an energy-domain 57Fe-Mössbauer spectrometer using synchrotron radiation and its application to ultrahigh-pressure study with a diamond anvil cell”, *J. Synchrotron Radiat.*, 16, 723-729 (2009).  
DOI: 10.1107/S0909049509033615.
- [3] R. Masuda, T. Mitsui, Y. Kobayashi, S. Higashitaniguchi and M. Seto, “A Spectrometer for Rayleigh Scattering of Mössbauer Radiation Using Synchrotron Radiation”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 48, 120221-1-120221-3 (2009).  
DOI: 10.1143/JJAP.48.120221.
- [4] E. Suharyadi, T. Hori, K. Mibu, M. Seto, K. Kitao, T. Mitsui and Y. Yoda, “Nuclear resonant

tim spectra for  $^{119}\text{Sn}$  in  $\text{Co}_2\text{TiSn}$  Heusler alloy films”, *J. Magn. Magn. Mater.*, 322, 158-162 (2010).

DOI: 10.1016/j.jmmm.2009.09.010.

- [5] K. Shibuya, M. Koshimizu, F. Nishikido, H. Saito and S. Kishimoto, "Poly[bis(phenethylammonium)[dibromidoplumbate(II)]-di-*l*-bromido]", *Acta Cryst.*, E65, m1323 (2009).  
DOI:10.1107/S160053680903712X.
- [6] S. Tsutsui, T. Hasegawa, Y. Takasu, N. Ogita, M. Udagawa, Y. Yoda, and F. Iga, “ $^{149}\text{Sm}$  Nuclear Resonant Inelastic Scattering of  $\text{SmB}_6$ ”, *J. Phys.: Conf. Ser.*, 176, 012033 (2009).  
DOI: 10.1088/1742-6596/176/1/012033.
- [7] S. Tsutsui, C. Lee, C. Tassel, Y. Yoshida, Y. Yoda, K. Kihou, A. Iyo and H. Eisaki, “Observation of Softened Fe Modes in K-Doped  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  via  $^{57}\text{Fe}$  Nuclear Resonant Inelastic Scattering”, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 79, 013706 (2010)  
DOI: 10.1143/JPSJ.79.013706.
- [8] Y. Kamihara, T. Nomura, M. Hirano, J. E. Kim, K. Kato, M. Takata, Y. Kobayashi, S. Kitao, S. Higashitaniguchi, Y. Yoda, M. Seto and H. Hosono, “Electronic and magnetic phase diagram of superconductors,  $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ ”, *New J. Phys.*, 12, 033005 (2010).  
DOI: 10.1088/1367-2630/12/3/033005.
- [9] M Seto, R Masuda, S Higashitaniguchi, S Kitao, Y Kobayashi, C Inaba, T Mitsui, and Y Yoda, “Mössbauer spectroscopy in the energy domain using synchrotron radiation”, *J. Phys.: Conf. ser.*, accepted.
- [10] M Saito, M Seto, S Kitao, Y Kobayashi, S Higashitaniguchi, M Kurokuzu, M Sugiyama, Y Yoda, “Development of Time–Domain Interferometry for the study of glass formers” , *J. Phys.: Conf. ser.*, accepted.