

課題番号 :2015A-E04
利用課題名（日本語） :新規放射光メスバウアー回折装置を用いた鉄化合物のナノ局所構造の研究
Program Title (English) :Investigation on the nano-scale local structure of iron compound by using a newly developed synchrotron Mössbauer diffractometer.
利用者名(日本語) :中村真一¹⁾, 池田直²⁾, 藤原孝将²⁾, 三井隆也³⁾
Username (English) :S. Nakamura¹⁾, N. Ikeda²⁾, K. Fujiwara²⁾, T. Mitsui³⁾
所属名(日本語) :1) 帝京大学理工学部, 2) 岡山大学大学院自然科学研究科, 3) 日本原子力研究開発機構
Affiliation (English) :1) Science and Engineering, Teikyo University, 2) Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University, 3) Japan Atomic Energy Agency
キーワード :放射光メスバウアー分光回折装置, 核共鳴散乱, 結晶サイト選択性

1. 概要 (Summary)

核共鳴散乱装置 (SPring-8, BL11XU) に汎用の回折計を組み込み,放射光メスバウアー分光回折装置を立ち上げた。3種類の単結晶酸化鉄, Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , 及び YbFe_2O_4 を用いて, 回折 γ 線によるメスバウアー分光測定に成功した。結晶学的に2つのサイト(Aサイト, Bサイト)を有するマグネタイト(Fe_3O_4)に対して, 異なる反射指数を用いたスペクトル測定により, 結晶サイト選択性を示すスペクトルが得られた。

2. 実験(目的,方法) (Experimental)

鉄化合物における磁性, 電気伝導性, 誘電性, 構造相転移などにおいては, Feの周りの局所構造と物性との間に強い相関がある。メスバウアー分光は局所構造に極めて敏感なダイナミックかつミクロスコピクなプローブであり, これらの物性の起因を明らかにする上で有効な情報を与える。本研究で新規開発する放射光メスバウアー回折装置では, アイソマーシフト, 内部磁場, 四重極分裂と言った超微細構造を, 結晶サイトごとに精密に求める事ができる。装置の開発に成功すれば, マルチフェロイクスの起因や電荷秩序配列・長周期磁気配列の解明等, より広範な応用へも期待できる。

現在, 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放射光メスバウアー分光が稼働しており, 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[1, 2]。本研究では, BL11XUにおいて回折計を組み

込んだ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分光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。今回の実験では, 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, γ 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。

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 γ 線を利用して, 放射光メスバウアー分光回折装置を立ち上げた。装置の概要を図1に示す。今回は, θ - 2θ 回折計に特定の結晶面を切り出した単結晶を設置し, 目的の反射光を得る手法を用いた。試料は, 3種類の単結晶酸化鉄, α - Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , 及び YbFe_2O_4 を用いた。ヘマタイト(α - Fe_2O_3)単結晶については, (222)面を用い, 室温で回折 γ 線による最初の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。結晶学的に2つのサイト(Aサイト, Bサイト)を有するマグネタイト(Fe_3O_4)単結晶に関しては, 室温においてメスバウアー回折実験による結晶サイト選択性の有

無を検証する測定を行った。結晶面としては、(111), (222), 及び(220)の3種類を選定した。Fe²⁺, Fe³⁺の混合原子過酸化化合物である YbFe₂O₄ 単結晶に関しても、室温測定を試みた。次期以降に目標とする、超格子反射による電荷秩序配列解明のためのトライアルとして、今回は、(009)面反射の室温測定を行った。

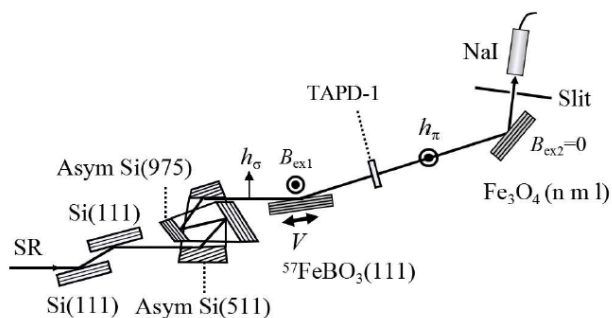


図 1. 放射光メスバウアー回折装置

3. 結果と考察 (Results and Discussion)

立ち上げた放射光メスバウアー回折装置で、回折 γ 線によるスペクトル測定のための最初のチェックを、 α -Fe₂O₃ 単結晶の(222)面を用いて行った。その結果、室温で回折 γ 線によるメスバウアースペクトル測定に成功した。測定の積算時間は、5時間程度で良好なSNが得られた。そして、150 K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10 K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、Fe₃O₄ 単結晶を用いて、室温においてメスバウアー回折実験による結晶サイト選択性の測定を試みた。図2には、222反射 γ 線のロッキングカーブを示す。 γ 線の波長は0.860256 Å、ピーク強度は100 cps程度である。図3には、222反射光によるメスバウアースペクトルを示す。積算時間は9.5時間、最大吸収率は22%程度である。A, BサイトのFe比は本来1:2であるが、スペクトルの強度比は1:0.75と顕著なAサイト選択性を示している。さらに、111, 220反射光では、それぞれピーク強度30, 45 cps程度の

反射強度を示し、これらの反射光 γ 線によるメスバウアースペクトルを得ることができた、それぞれを、図4, 5に示す。A, BサイトのFe比は、それぞれ、1:1.8, および、1:51である。以上のように、指数によってA, Bサイトの強度比の異なるスペクトルを得た。結晶構造因子の計算からは、222, 111, 220反射に対して、それぞれ、0:1, 1:2, 1:0の強度比が期待される。111反射ではほぼ期待通りの強度比であるが、111, 220反射では期待値とは逆転傾向がみられる。スペクトル強度は、試料による電子散乱(吸収)と核散乱(散乱)の合計であるが、それぞれに対して、多重散乱の影響、回折 γ 線による透過スペクトルの重畳、等を考慮する必要があるものと思われる。また、電子散乱と核共鳴散乱の干渉効果によって、吸収線の広がり、非対称化や、ベースラインの傾き(高エネルギー側)が起こっている。特に、図4の111反射スペクトルでは顕著で、A, Bサイトスペクトルの1ラインでの分裂も不鮮明となっている。今後、高ブラグ角の反射での測定、あるいは偏光アナライザーを組み込む、等により、電子散乱と核共鳴散乱とを分離する試みが必要である。

最後に、YbFe₂O₄ 単結晶の測定でも、(009)反射 γ 線を用いた反射メスバウアースペクトルを、積算時間4.3時間程度で得ることができた。スペクトルは、混合原子価状態を反映した、Fe^{2.5+}の常磁性スペクトルから成っていた。

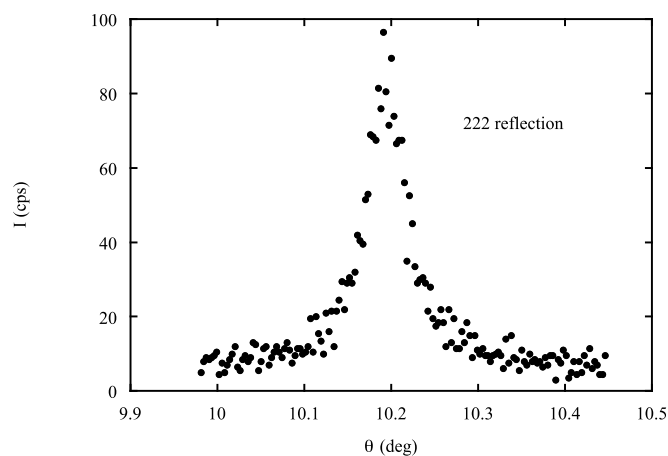


図 2. Fe₃O₄ 222 反射のロッキングカーブ

4. その他・特記事項 (Others)

(参考文献)

- [1] T. Mitsui, et al., Jpn. J. Appl. Phys. **46**, 821 (2007).
- [2] T. Mitsui, et al., J. Synchrotron Rad. **16**, 723 (2009).

(謝辞)

本研究は、文部科学省科学研究費基盤研究(C) (課題番号 26400338) の一部として行われた。BL11XU での測定では、京都大学原子炉実験所・小林康浩氏の援助を得た。ここに謝意を表す。

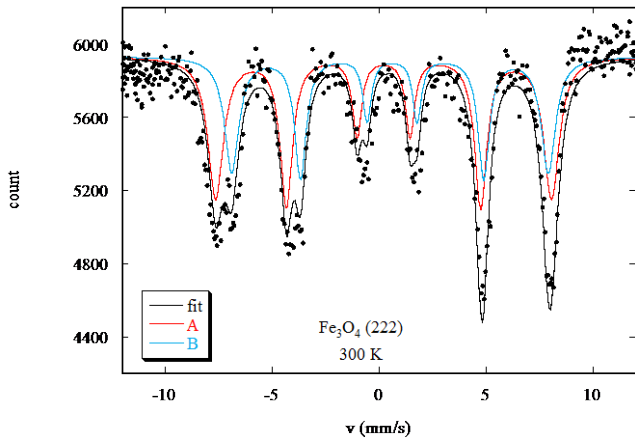


図 3. Fe₃O₄ 222 反射のメスバウアースペクトル

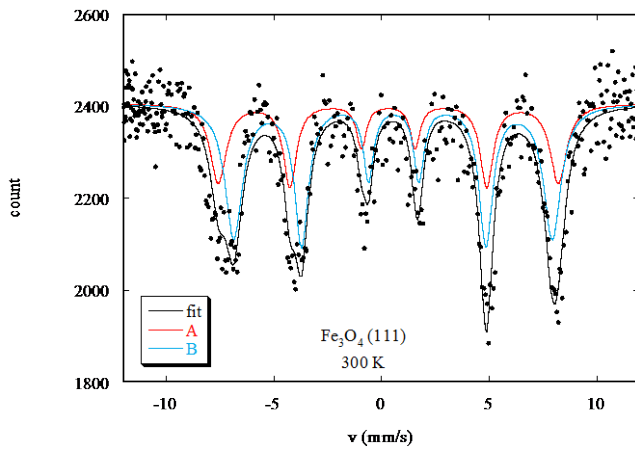


図 4. Fe₃O₄ 111 反射のメスバウアースペクトル

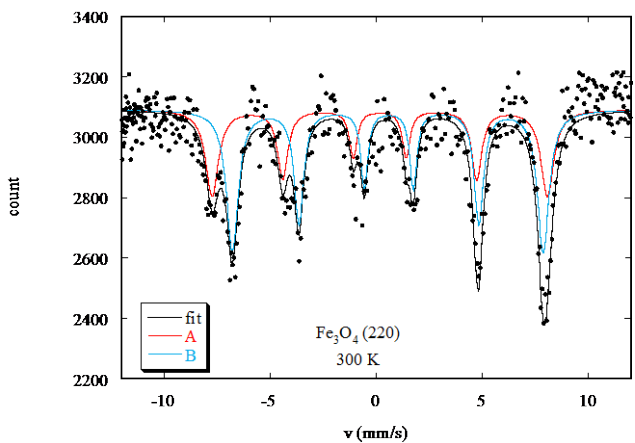


図 5. Fe₃O₄ 220 反射のメスバウアースペクトル