

課題番号 :2015B-E01  
 利用課題名（日本語） :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（2）  
 Program Title (English) :Nano Structure Analysis on the Iron Compound with Mössbauer Diffraction Method – 2  
 利用者名(日本語) :池田直<sup>1)</sup>, 中村真一<sup>2)</sup>, 藤原孝将<sup>1)</sup>, 下村晋<sup>3)</sup>  
 Username (English) :N. Ikeda<sup>1)</sup>, S. Nakamura<sup>2)</sup>, K. Fujiwara<sup>1)</sup>, S. Shimomura<sup>3)</sup>  
 所属名(日本語) :1) 岡山大学大学院自然科学研究科, 2) 帝京大学理工学部 3) 京都産業大学理学部  
 Affiliation (English) :1) Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University.  
 2) Science and Engineering, Teikyo University.  
 3) Faculty of Science, Kyoto Sangyo University.

キーワード：

## 1. 概要 (Summary)

我々は、最近開発が進んでいる放射光メスバウアー光源に回折装置を組み合わせ、鉄化合物における鉄核内部情報をサイト選択的に分光しうる装置の実証研究を行っている。

メスバウアー分光は局所構造に極めて敏感なプローブである。今までのところ、吸収実験がもっとも実施しやすく盛んに行われている。この測定で得られる Fe の周りの局所構造（電場勾配、価数、内部磁場）やその揺らぎの情報は、鉄化合物における磁性、電気伝導性、誘電性、構造相転移など物性と関連した Fe 周りの局所環境についての精密な議論を可能にする。

一方回折実験は、結晶の電子密度を波数成分ごとに観測する技術であり、吸収実験とは対局の関係にある。波数成分は構造因子で表わされるが、それは原子散乱因子の重みで表わされるため、適切な演算によりサイトごとの情報を選び出すことが可能となっている。回折実験のサイト選択性は、たとえば DAFS 実験などでも用いられている。

通常メスバウアー分光では、数 neV という極端にエネルギー幅の狭い  $\gamma$  線が、同位体崩壊の際放出される現象を用いるため、発散角が大きく回折実験には使い難い。しかし最近開発では、鉄核共鳴を示す鉄化合物単結晶を放射光と組み合わせることで、 $10^4$ cps スケールで並行性の良いガンマ線を、実験装置に導くことが可能になってきた。このことからサイト選択的なメスバウアー実験が現実のものになるとうとしている。

## 2. 実験(目的,方法) (Experimental)

我々は前期の課題(2015A-E04)に引き続いて、BL11XU に設置されたメスバウアー光源に、二軸回折計を設置し、マグネタイト ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) と  $\text{YbFe}_2\text{O}_4$  の回折線のメスバウアー分光データの実証的取得を行っている。

前回までに測定立ち上げのための一通りの手順が定まり、今回から試験測定を行っている。

図 1 に 300K で取得した  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の (2 2 0) 回折線の分光スペクトルを示す。この時 2 kOe の磁場を (-1 1 1) 方向にかけている。

また図 2 には、300K で測定した  $\text{YbFe}_2\text{O}_4$  の (0 0 9) 回折線についての分光スペクトルを示す。

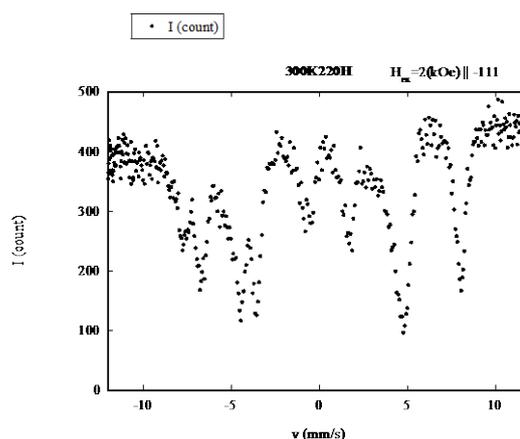


図1 300K で測定した、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (2 2 0) の分光スペクトル。2 kOe の磁場を (-1 1 1) 方向にかけている。

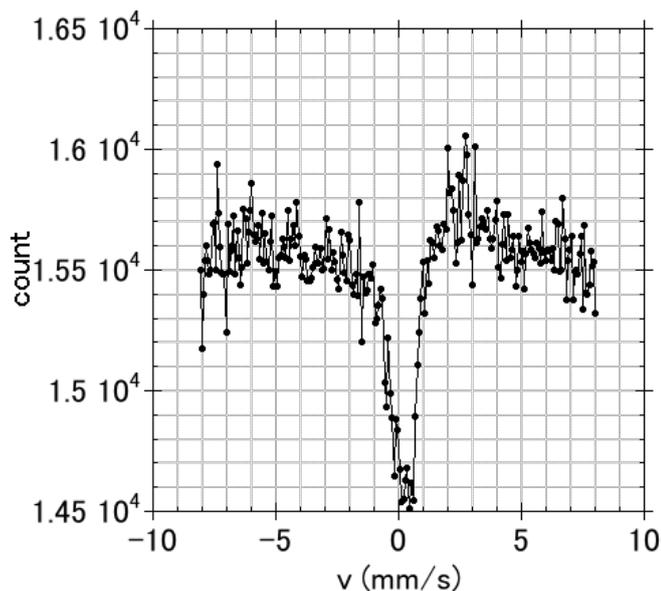


図 2: 300K で測定した  $\text{YbFe}_2\text{O}_4$  の (009) 回折線についての分光スペクトル。8 時間積算の結果。

### 3. 結果と考察 (Results and Discussion)

マグネタイトの電子による構造因子を考えた場合、適切な回折線を選択することで A サイトと B サイトの原子散乱因子を選択的に測定しうる可能性がある。しかし実際のメスbauer回折スペクトルは A サイトと B サイト成分の重ね合わせとなっていることがわかった。

$\text{YbFe}_2\text{O}_4$  については、常磁性状態であることもあり、磁気分裂はなく、 $\text{Fe}^{2+}$  と  $\text{Fe}^{3+}$  の共存状態にあることしかわからない。この物質では、 $\text{Fe}^{2+}$  と  $\text{Fe}^{3+}$  の秩序構造が極性的な配置をとるかについて、世界的な議論があり未だに収束を見ていない。超格子点のメスbauer分光を行うことができれば、現在議論されている電荷模型を一意に決定することができ、電子型誘電体の基底状態を解明することが期待される。現在までの知見からは、バックグラウンドに FANO 共鳴に伴う特徴的な構造があることと、電荷秩序構造決定には、あと二桁程度の信号増強が必要であることがわかった。

今期の実証測定では、磁場中での測定も可能であることを示せたが、上述の特徴を含む詳細なデータの解析は現在進行中である。

現在までに得られたメスbauer回折実験の特徴を列記する。

#### 【測定試料に求められる特徴】

A) 核共鳴分光結晶から出る光は、アンジュレータ光源の

発散角をほぼ保存してくるため、試料のモザイク性が充分に良いことが求められる。今回の結晶は、16~100 (arc sec) のものを用いている。

B) 上記 A) に起因し、回折線信号は構造因子  $F$  の 1 乗に比例する。

#### 【スペクトルの特徴】

C) 信号は、構造因子の分光情報と回折光が透過する結晶領域の分光信号との和になっている。

D) 信号のバックグラウンドには、単色スペクトルと白色スペクトルの干渉である Fano 効果が重畳する。

E) 回折信号が 200cps 程度あっても分光データ取得には数時間かかる。

#### 【回折計実験について】

F) モザイクの良い単結晶の放射光回折を行うため、実験開始はピーク探しに充分な準備が必要である。

G) 上記 F) に関連するが、現在我々が用いている回折計は、二軸回折計に汎用の試料ステージを取り付けたものであり、交差精度が充分ではなく実験時間のロスを伴っている。

これらは、メスbauer回折に整合する結晶、データ処理技術の開発、実験装置のさらなる整備、等を要求する。これらの中、E) による信号増大化と、C) のスペクトルの純良化はさらなる取組が必要である。それぞれに対し、 $^{57}\text{Fe}$  を富化した結晶の作成や偏光解析装置の併用の可能性を検討している。

### 4. その他・特記事項 (Others)

本研究は、日本原子力研究開発機構の三井隆也博士との共同研究として実施されました。

(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。