

(様式 2)

議事録番号

提出 年 月 日

## 会合議事録

研究会名：核共鳴散乱研究会

日 時：2014 年 3 月 3 日 (月) 13 時 30 分から 17 時 30 分

場 所：TV 会議による開催 (京都大学原子炉実験所、高エネルギー加速器研究機構、東京大学生産研)

出席者：依田芳卓 (JASRI)、中野岳仁 (阪大)、岡田京子 (JASRI)、北尾真司 (京大)、池田修悟 (兵庫県大)、岸本俊二 (KEK)、張小 威 (KEK)、河内泰三 (東大)、瀬戸誠 (京大)、小林康浩 (京大)、増田亮 (京大)、黒葛真行 (京大)、春木理恵、橋本亮 (山大)、井上圭介 (総研大)、壬生攻 (名工大)、小林寿夫 (兵庫県大)

計 17 名

議題：放射光核共鳴散乱法を用いた研究の現状と今後の展開についての発表と議論

議事内容：

1. 「BL09XU の現状と今後」 依田芳卓 (JASRI)

核共鳴散乱ビームライン BL09XU の現業と今後の展開について、HAXPES 実験との共存、バンチモードと低エミッタンス化についての説明と紹介が行われ、関連し議論が行われた。

2. 「ソーダライト中のカリウム金属ナノクラスターの K-40 放射光メスバウアー吸収分光」 中野岳仁 (阪大)

ゼオライトの一種であるソーダライトでは  $\alpha$ -cage と呼ばれる細孔が体心立方構造で配列している。1 個 s 電子を含む  $\text{Na}_4^{3+}$  クラスターを各 cage 中に作成した試料では、Néel 温度  $T_N = 48 \text{ K}$  で反強磁性転移が起こる。また、 $\text{K}_4^{3+}$  では  $72 \text{ K}$ 、 $(\text{K}_3\text{Rb})^{3+}$  では  $80 \text{ K}$  と、クラスターの平均組成が重いほど  $T_N$  が上昇する。 $\text{K}_4^{3+}$  クラスターについて、カリウム原子核の Mössbauer 分光を行い、反強磁性秩序状態での内部磁場をカリウム原子核上の超微細磁場として直接観測することを試みた。

カリウムの同位体である  $^{40}\text{K}$  は Mössbauer 核であることが知られているが、その励起状態 (29.8 keV) を形成する親核が存在しないため、RI 光源を使用した従来型の Mössbauer 測定は全く不可能である。そこで本研究では、近年発展が目覚ましい、放射光を光源とした Mössbauer 吸収分光法を  $^{40}\text{K}$  核に初めて適用した。試料は  $^{40}\text{K}$  を約 5% にエンリッチしたものを作成した。実験は SPring-8 の BL-09XU において、試料温度を 8~140 K の範囲で変化させて行った。Doppler シフトの基準試料には  $^{40}\text{K}$  を約 4% にエンリッチした KCl を用いた。  $T_N$  より高温の 100 K および最低温 8K での  $^{40}\text{K}$  Mössbauer 吸収スペクトルである。  $T_N$  以下で有意な幅の増大が見られ、反強磁性秩序状態における s 電子との超微細磁場が検出できていると考えられる。詳細な解析の結果、8 K における超微細磁場は約 14 T と見積もられた。この値は、例えばゼオライトの cage 中の  $\text{K}_4^{3+}$  常磁性クラスターの電子スピン共鳴実験結果から見積もられる値 11.5 T に近いことが示された。

3. 「ガンマ線ホログラムを目指して取得したデータ中の 4 $\square$ モジュレーション」  
岡田京子(JASRI)

メスバウアー効果を利用した  $\square$ 線ホログラムの取得を放射光で目指し、 $^{57}\text{Fe}$  を用いたデモ実験を行っている。放射光施設において、測定試料(結晶)への入射 X 線(14.4keV)の方位を走査して、メスバウアー効果により発生する内部転換電子を起源とする、遅延蛍光 X 線(6.4keV)の 2 次元強度分布を取得すれば「 $\square$ 線ホログラム」となる。放射光におけるこの方法では遅延していない電子散乱を利用した「1 波長の蛍光 X 線ホログラム」(結晶情報取得可)も同時に取得できる。SPring-8/BL09XU で実験を行ない、半強磁性体のヘマタイト結晶( $\square\text{-}^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$ )の遅延無蛍光 X 線・遅延蛍光 X 線( $\text{Fe-K}_\alpha$ :6.4keV)のデータを取得した。この遅延蛍光 X 線ホログラムデータは Korecki らの結果とは大きく異なっていた。同時に取得した蛍光 X 線ホログラムと、この遅延蛍光 X 線ホログラムデータも全く異なっていた。遅延蛍光 X 線ホログラムデータには、ホログラム振動よりも大きな、ホログラムとは別起源と考えられる大きなモジュレーションが存在し、これには「4 $\square$ 成分」が含まれていた。この 4 $\square$ 成分は、垂直入射の時には 2 $\square$ 成分が強く、ある程度斜入射になると 4 $\square$ 成分が顕著に出てくるという特徴を持つ。測定系の非対称性などを除くために数回に渡って実験セットアップおよびデータ取得装置群を変えて測定したが、この 4 $\square$ モジュレーションは必ず再現した。この 4 $\square$ モジュレーションには物理的な発現機構が存在していると考えられる。 $\square$ 線ホログラム抽出の為には、この 4 $\square$ モジュレーションをその物理素過程も考慮して取り除く必

要がある。

この40成分は、放射光特有の入射 X 線の高いエネルギー分解能 ( $\sim$ meV) や偏光特性に起因すると考えても、また試料の結晶対称性 (3 回対称) に起因すると考えても説明ができない。磁化軸が 1 方向を向いている可能性を考慮しても説明できず、また、磁化軸と偏光を考えても説明できない。更には  $M_1$  遷移でも説明できない。この原因となり得るこれらの物理素過程を考えても、現状では説明できないことから、これは、未解明の「物理パズル」となっている。この物理パズルについて説明し、核共鳴の専門家からのアドバイスを頂いた。

4. 「Te-125 および Fe-57 放射光メスバウアー分光と核共鳴非弾性散乱による鉄系超伝導体  $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$  の研究」 北尾真司 (京大)

近年発見された鉄系超伝導体は、これまで超伝導とは相容れないと考えられていた磁性をもつ鉄原子が中心的役割を果たしており、超伝導を阻害するはずの磁氣的性質が、超伝導メカニズムとも深くかかわっていることが予測されているが、鉄系超伝導体の超伝導のメカニズムはまだ解明の途上にある。また、金属の超伝導のような BCS 機構の超伝導ではフォノンが超伝導メカニズムに重要な役割を果たすことから、超伝導がフォノンに関与するかどうかを調べることは、超伝導メカニズムの研究に不可欠となっている。

鉄系超伝導体のうち最も単純な構造を持つ、“11 系” とよばれる鉄カルコゲナイド化合物  $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$  について、Te-125 と Fe-57 という 2 つのメスバウアー核種を用いて、それぞれの核種でのメスバウアー分光および核共鳴非弾性散乱の測定を用いることにより、超伝導における磁性およびフォノンについて総合的な研究を行うことを目的としている。本研究においては試料として、約 14K で超伝導転移を示す  $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$  および、超伝導転移を示さず、約 67K で磁気転移を示す  $\text{Fe}_{1.1}\text{Te}$  を合成し、測定に用いた。

Fe-57 のメスバウアー分光は一般的である一方、Te-125 のメスバウアー分光は原子炉等により線源を生成させた測定が可能ではあるものの、現在ほとんど行われていない。我々のグループでは放射光を線源とした放射光メスバウアー分光の開発研究を進めており、Te-125 の放射光メスバウアー分光についても、十分実用が可能となってきた。本研究では Te-125 の放射光メスバウアー分光を測定に用いるとともに、原子炉で中性子照射して得られた線源を用いた実験も合わせて行い評価を行った。その結果、超伝導転移を示す  $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$  では、Fe においても Te においても顕著な磁気転移がないが、 $\text{Fe}_{1.1}\text{Te}$  では Fe が磁気転移を示す 67K 近傍から Te においても磁気分裂をし

ていることが初めて観測された。観測された Te の内部磁場の温度依存性は、Fe における温度依存性とほぼ同様であることが確認されたことから、Te の内部磁場は Fe と Te の電子軌道の混成により生じる移送超微細場であると推測される。

Te の核共鳴非弾性散乱は、Te の励起エネルギーが高いため、Fe のような高分解能モノクロメータの角度によるエネルギースキャンとは異なり、サファイアの後方散乱を用いて、サファイアの温度を変化させてエネルギーを変化させる手法を用いることにより、核共鳴非弾性散乱の測定に成功した。FeTe<sub>0.5</sub>Se<sub>0.5</sub> については、Fe と Te の双方の核共鳴非弾性散乱を測定し、いずれも超伝導転移の前後でフォノン状態密度に顕著な違いが観測されなかったことから、この鉄系超伝導体においては、フォノンが超伝導メカニズムに大きな寄与をしていないことが推測されるが、詳細については、さらなる研究が必要である。また、フォノン状態密度の第一原理計算も合わせて行い、FeTe<sub>0.5</sub>Se<sub>0.5</sub> と Fe<sub>1.1</sub>Te の Fe のフォノン状態密度、および FeTe<sub>0.5</sub>Se<sub>0.5</sub> の Te のフォノン状態密度が、大まかには再現できる結果が得られた。スペクトルの詳細な比較を行うには、超伝導体においてもスピンを考慮した計算の必要性が示唆されていることから、より精密な計算が必要と思われる。

5. 「<sup>57</sup>Fe 核共鳴前方散乱実験による圧力下 AFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> (A : Eu, Sr) の磁性と超伝導」  
池田修悟(兵庫県大)

EuFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> は、190 K において正方晶から斜方晶への構造相転移と Fe サイトの磁気秩序を同時に示し、さらに 19 K で Eu<sup>2+</sup> サイトが反強磁性に相転移する。中性子散乱実験から、Fe サイトの磁気構造が求められており、約 1□<sub>0</sub> の磁気モーメントが斜方晶の a 軸方向を向いており、伝搬ベクトル  $q$  が (1, 0, 1) である、ストライプ型の反強磁性構造を持つことが分かっている。加圧により Fe サイトの磁気秩序温度は減少し、3 GPa 近傍の圧力領域では、約 30K の臨界温度を持つ超伝導が出現する。

本研究では、磁性を担う <sup>57</sup>Fe 核の微視的情報を得ることができる核共鳴前方散乱実験(以下 NFS)から超伝導状態における EuFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> の磁性を調べた。3.7 K の <sup>57</sup>Fe 核 NFS のスペクトルの圧力依存性から、1.9 GPa までは常圧の磁気構造によるモデルで解析でき、圧力の増加に従い内部磁場は線形に減少することが分かった。次に超伝導が発現している 2.8 GPa においても、1.9 GPa と同様に内部磁場による明瞭な量子ビートが観測されており、磁性と超伝導が共存していることが明らかとなった。ただし 2.8 GPa のスペクトルは、内部磁場の向きが c 軸方向へ変調するモデルで再現することができた。これは、

超伝導状態と共存している Fe サイトの磁気構造は、常圧の磁気構造と異なることを意味している。この点をより詳細に調べるために、2.8 GPa における NFS スペクトルの温度依存性を測定したところ、超伝導の臨界温度の上下でも磁気構造が変化することを確認した。以上の結果は、 $\text{EuFe}_2\text{As}_2$  の超伝導と Fe サイトの磁性の間に強い相関があることを実験的に明らかにしており、NFS から超伝導の発現機構を考える上で重要な結果を得ることができた。

6. 「NRS 測定用検出器 R&D の現状」 岸本俊二 (KEK)

KEK 物構研・岸本からは核共鳴散乱実験用検出器に関する開発の状況について、以下の3点に関する報告があった。

1) Si-APD リニアアレイ検出器、2) PMT 型シンチレーション検出器、3) Si-APD 型シンチレーション検出器。

1) については、ピクセルサイズ：100x200 $\mu\text{m}$ 、0.15mm ピッチで 64 チャンネル・有感部長さ 9.6mm の Si-APD リニアアレイで、十分な時間分解能を得るために空乏層厚さは 10 $\mu\text{m}$  のものを使っていること、時間スペクトルはマルチチャンネルスケーリング (MCS) 法で 1ns ごとに 1024 個分を連続計数する方式によって得られること、高速 ASIC によるフロントエンドボードと FPGA によるデジタル信号処理、イーサネットを介したデータ収集を行うことが紹介された。SPring-8 BL09XU において 2013 年 4 月に  $^{57}\text{Fe}$  箔などを試料として使った実験の結果も紹介され、このシステムにより試料位置ごとの電子状態分析が可能になったと報告された。2) については鉛添加プラスチックシンチレータ (NE142、9mm 径 x11mm) と小型光電子増倍管 (PMT: R7400P) を使った検出器の紹介とヨウ化カリウム溶液の準弾性散乱測定に用いられたこと、検出効率を向上させるにはシンチレータ・PMT の配置の工夫が必要なことが報告された。3) については高計数率のための比例モード Si-APD を受光素子とするものと高い増幅率が得やすいガイガーモード Si-APD を使う 2 種類が紹介され、それぞれテスト測定が進行中であると報告された。

7. 「モノクロメータ第一結晶の格子熱膨張のビームへの影響を解析することによる結晶表面温度の計測」 張小 威 (KEK)

ビームラインモノクロメータが放射光利用実験にとって重要な装置である。高い放射光の熱負荷に耐えながら、分光性能が求められている。そのためたくさんの熱計算のシミュレーションがあり、放射光が照射された時の結晶の温度上昇とひずみが計算されている。しかし、実際の温度状況と計算の照合の研究がなかなか見当たらず、その原因は第一結晶の表面温度が簡単に測定できないことによる。本発表は第一結晶の格子変化を X 線光学の方法

で測定して、シリコンの熱膨張係数によって、表面温度を測る方法の説明である。定波長の結晶アナライザーを利用して、ビームラインモノクロメータの出力を見ると、中心波長の角度位置がわかる。第一結晶の温度が上がると、格子長が変わり、同じ波長の出射角度が僅かに変わる。その変化率は波長にもよるが、予備実験の結果、10keV 波長のところに5秒角の変化で50°Cの温度測定範囲が確保できる。KEKでの室温状況下の第一結晶温度を測る実験を提案した。機会があれば、SPring-8の低温冷却の第一結晶温度を測ることもできる。

8. 「NE1Aにおける表面界面研究へ向けた核共鳴散乱実験の現状と今後の展望」  
河内泰三(東大)

現在、高エネルギー加速器研究機構、物質構造科学研究所、放射光研究施設において核共鳴散乱専用ビームラインは存在しないが、高圧ビームラインであるPF-AR NE1Aにおいて、成果が期待できるテーマに関しては、鉄の核共鳴散乱に限定されるが、高圧というビームラインのテーマに制約されず、研究を推進することが許可されている。そこで、PF-AR NE1Aのビームラインの仕様で着目すべきは、高圧実験のDAC用に整備されている縦横集光系である。この集光系を用いると、全フォトンフラックスはSPring-8, ESRFなどに比べると弱くても、フォトン密度を向上させることができる。さらに、PF-AR蓄積リングの常時単バンチ運転モードという特長を加味すると、APD検出器には、核共鳴散乱に利用するバンチ即ち単バンチのプロンプトしか入らないため、検出器の負荷という点においても有利である。したがって、概算ではあるが、表面界面や薄膜研究に向けた反射配置での核共鳴散乱実験を行うことを考えた場合、時間的効率やESRFやSPring-8と遜色ない成果が出せると期待される。

今回は、KEK PF-AR NE1Aにおいて、薄膜試料を対象として放射光反射配置での核共鳴散乱時間スペクトル測定による量子ビート観測により、(1)鉄強磁性薄膜の界面と膜中の磁化方向を解析する事に成功したこと、(2)常磁性鉄シリサイド薄膜の四重極分裂を解析する事に成功した事、そして(3)参照試料を用いた試料との相互干渉による異性体シフト測定に成功したことを発表した。KEK PF-AR NE1Aにおいて、表面界面研究に向けた核共鳴散乱の実用性が十分あることを示した。加えて発表では、ビームラインの設備面の現状の報告と、表面界面研究へ向けた装置準備状況を述べ、最後に、今後表面界面研究適用分野の拡充を図る展望を議論した。

9. 「次期研究会申請」 小林寿夫(兵庫県大)

研究会の次期申請についての紹介が行われ、申請と今後の研究会の概要と活動の目標と目的について議論が行われ、次期研究会の申請について参加者の承認が得られた。