

核共鳴散乱法の無機材料・局所構造解析への応用 Application of Nuclear Resonant Scattering to Local Structure Analyses of Inorganic Materials

岡田 京子^a, 長谷山 秀悦^b, 小林 晋^b, 長嶋 廉仁^c, 梅咲 則正^d, 櫻井 吉晴^a
Kyoko Okada^a, Shuetsu Haseyama^b, Susumu Kobayashi^b, Yukihito Nagashima^c, Norimasa Umesaki^d,
Yoshiharu Sakurai^a

^a(公財)高輝度光科学研究センター, ^b(株)豊島製作所, ^c日本板硝子(株), ^d大阪大学
^aJASRI, ^bToshima Manufacturing Co. Ltd., ^cNippon Sheet Glass Co. Ltd., ^dOsaka Univ.

材料中の微量元素は材料性能や機能を大きく左右する場合もある事から、材料性能の向上や機能制御のために、機能・性能の鍵となる微量元素の局所構造の解明が求められている。本研究では、元素選択的に局所構造解析が可能な核共鳴散乱法を実用材料中の微量金属に応用し、3種類の無機材料に対して、⁵⁷Feの核共鳴非弾性散乱測定と核共鳴前方散乱測定を行った。本測定の結果、⁵⁷Feをプローブとした核共鳴散乱法では、実用材料中の微量鉄 数10~100 ppmの測定が可能であることを確認した。また、汎用なデータ解析ツールとして、フーリエ変換を利用した解析法(核共鳴前方散乱用)や漸化式解析法(核共鳴非弾性散乱用)の確立のためのデータ取得を行った。

キーワード: 実用無機材料、核共鳴散乱(非弾性散乱測定・前方散乱測定)、核共鳴同位体(⁵⁷Fe)、実用材料中の微量金属の元素選択的な測定、産業界応用、フーリエ変換解析法開発

背景と研究目的:

材料の性能向上のために微量元素が積極的に添加される一方で、原料を起源とする微量元素や生産過程中に混入する微量元素が性能向上を阻む事も知られている。材料の性能向上や機能制御において、材料の機能・性能の鍵となる微量元素の影響の理解は重要課題の一つであり、材料中の微量元素の分析が可能な測定手法の開発が求められている。

本研究では、核共鳴散乱法を実用材料中の微量金属の分析に応用する。核共鳴散乱法では、核共鳴同位体核種をプローブとした元素選択的な局所構造解析が可能になる。今回は実用材料としてガラスやセラミックス等の無機材料を選定した。また、実用材料に含まれることが多い鉄に着目し、核共鳴同位体 ⁵⁷Fe の核共鳴散乱測定(核共鳴非弾性散乱測定と核共鳴前方散乱測定)を行った。また、核共鳴散乱のデータ解析は他手法と比べて難解であることから、材料研究者や産業界の利用を促進するために、簡便かつ汎用な解析法や解析ツールの開発整備が求められている。そこで、本研究では、核共鳴前方散乱用のフーリエ変換解析法と核共鳴非弾性散乱用の簡易漸化式による解析法の解析ツールを開発するためのデータ取得を行う。さらに、⁵⁷Feがほぼ100%に富化(自然鉄中の⁵⁷Feの存在比は2.17%)された微量鉄を添加することにより測定感度を約50倍に向上させ、より低濃度の鉄を含む試料まで測定できる本手法のメリットおよび測定可能濃度の下限を検証することも目的としている。

実験:

核共鳴散乱法とは、放射光の高輝度・波長可変性かつ単色性・パルス性といった特徴を使い、メスバウアー効果を利用して、着目する原子固有の振動状態(核共鳴非弾性散乱法)や、原子核と物質電子及びスピンの相互作用を通じて、原子の価数、磁性、電子状態(核共鳴前方散乱法)などを観測する手法である。核共鳴散乱は、第1励起状態と基底状態の間で起こる共鳴遷移であり、直接的にわかる物理量は、原子核と原子核の周りの電子の作る磁場と電場勾配である。つまり、核共鳴散乱法は特定の原子核の共鳴励起過程を利用して特定原子の状態を選択的に観測するので、複雑な材料中の特定元素の局所状態を測定できる[1]。また、核共鳴同位体を富化した出発物質で

試料を作成することにより微量元素の測定が可能になり、超高压下[2]、また、ガラス[3, 4]や希土類化合物[5, 6]などの無機材料の研究にも応用できる。このため、第三世代放射光の出現と共に精力的に様々な研究が遂行されている。なお、電子と原子核の相互作用である超微細相互作用を観測するという観点では、核共鳴散乱と、原子核の基底状態内で起こる共鳴遷移である核磁気共鳴(NMR)や核四重極共鳴(NQR)は、相補的な関係にあると言える。

測定は、BL09XU(核共鳴散乱ビームライン)において行った。バンチモードは、 ^{57}Fe の寿命(~ 100 nsec)を考慮し、Fモード(1/14-filling + 12 bunches、使用バンチ間隔 342.1 nsec、連続した 80.8 mA の部分は使わない)を選択した。入射 X 線エネルギーは、 ^{57}Fe の原子核が共鳴吸収するエネルギーの 14.4 keV とした。X 線のエネルギー単色性は、 ^{57}Fe 専用の高分解能モノクロメーターを用いて 2.5 meV にして測定を行った。高速 APD(Avalanche Photo Diode)を用いる核共鳴散乱測定に典型的なデータ取得セットアップ一式(BL に既設)を用い、大気中・室温で測定を行った。なお、サンプル位置でのビームサイズは FWHM ~ 0.5 (H) mm x 1.0(W) mm とした。測定セットアップを図 1 に示す。

測定は、14.4 keV パルス X 線を試料に照射して ^{57}Fe 原子核を励起した。パルス X 線の照射直後に観測される電子系による散乱 X 線は避け、照射後に原子核の励起状態の寿命によって遅れて観測される核共鳴散乱による X 線のみを APD を用いて検出した。測定は①と②の方法で行った。

①核共鳴非弾性散乱法：

核共鳴準位(14.4 keV)を中心に前後 80 meV の範囲で入射 X 線のエネルギーを変えて核共鳴散乱 X 線強度を測定し、 ^{57}Fe 由来の部分状態密度を反映した核共鳴非弾性散乱スペクトルを測定する。この手法では、特定の原子核の共鳴励起過程を利用することにより、着目する特定原子固有の振動状態・フォノン状態密度を選択的に直接的に観測できる。なお、放射光を用いないと観測できないこの核共鳴非弾性散乱は、ラマン散乱や赤外吸収などのフォノンを観測する手段と相補的な手段である。

②核共鳴前方散乱法：

入射 X 線のエネルギーを核共鳴準位(14.4 keV)に固定し、透過配置で得られる核共鳴散乱 X 線強度を試料の後方で測定することで、 ^{57}Fe 由来の核共鳴前方散乱スペクトルを取得する。この核共鳴前方散乱スペクトルには、(i) 原子核の励起状態の寿命に対応する指数関数的な自然崩壊、(ii) 原子核の周りの電子との相互作用によって分裂した原子核準位間の干渉効果に起因する振動成分(振動成分から分裂した原子核準位間のエネルギー差が求まる。このエネルギー差は原子核の周りの電子分布、すなわち局所構造を反映している)、(iii) 核共鳴同位体の厚みの効果、が重畳されている。データから解析的に(i)、(ii)、(iii)を切り分ける必要がある。メスバウアー効果を利用したこの手法では、原子核と電子との相互作用を求めることで、結果として電子状態(原子の価数・磁氣的性質)や結晶状態の情報が得られる。



図 1. BL09XU での核共鳴散乱測定のセットアップ。

右図は核共鳴非弾性散乱測定の際の BL09XU での写真。

今回の測定試料は 3 種類で、(1)微量鉄(^{57}Fe)を含む SiO_2 、 MgO 、 CaO 、 Na_2O からなる典型的なソーダライムガラス、(2)鉄を含む希土類セラミックス(2 タイプ： R-Fe-O_3 (ペロブスカイト構造)と $\text{R}_3\text{-Fe}_5\text{-O}_{12}$ 酸化物(ガーネット構造))、(3)鉄を含む Li 電池の電極材料(2 タイプ： LiFePO_4 、 $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$)、である。詳細は表 1～表 3 を参照の事。

表 1. ガラスの測定試料。

試料	成分・濃度		試料タイプなど		試料形状	試料作製・測定試料準備
ガラス	鉄濃度	0.5%	標準ガラス	(A)Fe ²⁺ ~ 0 % & Fe ³⁺ ~ 100 %	直径数 cm × 0.5-数 mm 厚に切断研削の後、1/4 円に	日本板硝子(株)
				(B)Fe ²⁺ ~ 60 % & Fe ³⁺ ~ 40 %		
		0.015 % 0.1% 1.5% 5%	試料ガラス (通常ガラス)	(C)Fe ²⁺ ・Fe ³⁺ の割合不明 (Fe ³⁺ ~ 80 % と予想、測定での確認必要)		
注：ガラスの鉄濃度は、 ⁵⁷ Fe(純度 96 %以上)からなる酸化鉄(Fe ₂ O ₃)の重量%						

表 2. セラミックスの測定試料。

試料	成分		タイプ	試料形状	試料作製	測定試料準備
セラミックス	R ₃ -Fe ₅ -O ₁₂	Y ₃ Fe ₅ O ₁₂	焼結体	~ 25 mmφ × ~ 5 mm(t)を、実験直前に乳鉢で粉末にして 7mm φ のペレットに(BN 混と BN 無)	(株)豊島製作所	JASRI
		La ₃ Fe ₅ O ₁₂				
		Dy ₃ Fe ₅ O ₁₂				
	R-Fe-O ₃	YFeO ₃				
		LaFeO ₃				
		DyFeO ₃				
	上記に対応する各種		原料粉末			
注：R は、6 種類中から 3 種類を選択。原料粉末は次回測定予定。						

表 3. Li 電池の電極材料の測定試料。

試料	成分	試料形状	試料作製	測定試料準備
Li 電池の電極材料	LiFePO ₄	~1 cm 角 × ~1 mm(t)に切断研磨&実験直前に乳鉢で粉末にして 7mm φ のペレットに(BN 混と BN 無)	(株)豊島製作所	切断研磨は(株)豊島製作所、ペレット作成は JASRI
	Li ₂ FeP ₂ O ₇			
	注：直前に作製・切断研磨と数か月前に作成・切断研磨・デシケーターで保存の両方を比較。			

測定結果と考察：

①核共鳴非弾性散乱測定の結果(ガラス試料のみ測定)

工業的に生産されるガラス中において、原料中の酸化鉄や製造工程経由で不可避免的に混入する微量鉄は、ガラスの着色と透過率(近赤外域、可視光、近紫外域)を大きく左右する。ガラスの着色と透過率の変化はガラス製品の特性あるいは品質の安定性に影響するので、ガラス中の微量鉄イオンの状態の解明とガラス製作時における鉄の配位構造等状態の制御が必要である。しかし、鉄イオンの局所構造を測定する実験手法が限られているため、微量鉄イオンの化学状態・配位構造等に関して未解決な部分が多い。ガラスの透過率や着色に関与するこの微量酸化鉄のうち、Fe²⁺は酸素 6 配位で主に近赤外帯域(1 μm 付近)の吸収・青色の色調を与え、Fe³⁺は酸素 4 配位で主に(可視光から)紫外域に強い吸収・黄色の色調を与える、と一般的に考えられている。また、ガラスに酸化鉄を微量添加した場合、鉄イオンは通常 Fe²⁺、Fe³⁺の両方がある一定の割合で存在し、Fe²⁺(酸素 6 配位構造)はネットワークモディファイアーに、Fe³⁺(酸素 4 配位構造)はネットワークフォーマーになる、と一般的に考えられている。しかし、酸化鉄を含むガラスが示す光吸収には Fe²⁺、Fe³⁺それぞれの吸収だけでは説明できない場合があり、Fe²⁺と Fe³⁺が近接して存在して別の吸収特性

を示す可能性や Fe^{3+} のクラスタリング が別の吸収を示す可能性も考えられているが、詳細は定かではない。

そこで、ガラス中の Fe の振動状態は、ガラス業界で考えられているような配位構造やクラスタリングに依存すると仮定し、Fe 由来の部分状態密度を反映した核共鳴非弾性散乱スペクトルを測定した(図 2)。酸化鉄濃度が 0.015% と低く一般的にクラスタリングが起きていないとされるガラスでも、酸化鉄濃度が 5% と高く一般的にクラスタリングが起きているとされるガラスでも、酸化鉄濃度の違いによる核共鳴非弾性散乱スペクトルに明確な大差は認められなかった(図 2 左)。そこで、現在、ガラス業界で考えられているクラスタリング説とこの実験結果との検討を行っている。また、本測定の結果、 ^{57}Fe を使用する事で ~ 数 10 から 100 ppm の微量鉄でも測定・解析ができることがわかった(図 2 左の例: ^{57}Fe 濃度 0.015%、C モードで 10 時間の測定)。

さらに、比較対象試料として、 ^{57}Fe (純度 96%以上)からなる酸化鉄(Fe_2O_3)を重量で 0.5% 含み、(A) $\text{Fe}^{2+} \sim 0\%$ & $\text{Fe}^{3+} \sim 100\%$ の標準ガラス、(B) $\text{Fe}^{2+} \sim 60\%$ & $\text{Fe}^{3+} \sim 40\%$ (これ以上 Fe^{2+} を増やすと金属になってしまうという実験事実があるため、 Fe^{2+} の高濃度の上限)の標準ガラスを作成した。そして、この 2 つの標準ガラスを測定した結果、 ± 15 meV 近傍において(A)と(B)の間に差が観測され、試料ガラスは標準ガラス(A)に近いことがわかった(図 2 右、F モードで 5.5 時間の測定)。今後は、鉄濃度や $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 比をいろいろ変えた試料を用いて、より詳細な解析を行う予定である。

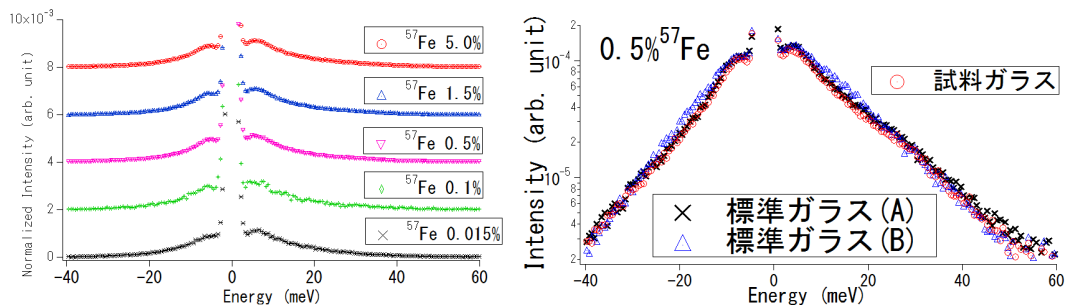


図 2. ^{57}Fe の核共鳴非弾性散乱スペクトル。
左図: Fe_2O_3 の濃度による大差は無い。右図: 標準ガラスと試料ガラスの比較。

②核共鳴前方散乱測定の結果(全試料に対して測定)

核共鳴前方散乱測定における最適な試料の厚みの実験的検討、最適な試料作製方法の R&D を行なった。その結果、0.5-数時間の測定で、図 3 に示す核共鳴前方散乱スペクトルが取得できた。セラミックスでは、 $\text{R}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ と RFeO_3 の核共鳴前方散乱測定スペクトルは異なり(R=Y の例: 図 3 左図)、同じ物質でも厚みや諸条件が違えばダイナミカルビート等の出方が異なる(Li 電池の電極材料の例: 図 3 右図)実験データを取得することができた。これらの測定された核共鳴前方散乱時間スペクトルには、前述の(i)、(ii)、(iii)が重畳されているため、実験データの解析からこれらの効果を切り分ける必要がある。これらを切り分け、(ii)から局所構造の情報を引き出す従来から用いられてきた一般的な手法は、とても難解で厳密である。そこで、凡そのパラメーターも簡単に取得できる解析法確立を目指し、フーリエ変換を利用した解析手法の構築を行っている。

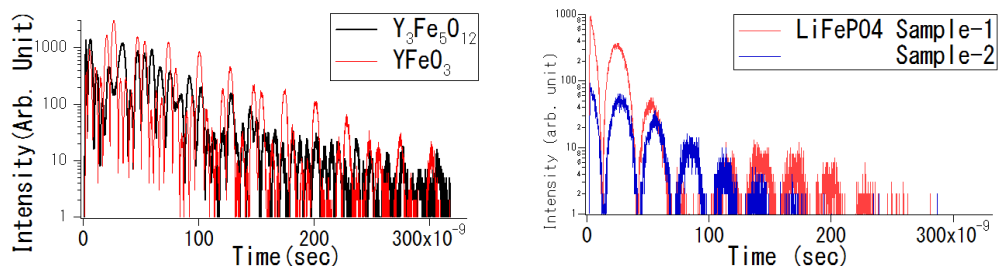


図 3. ^{57}Fe の核共鳴前方散乱スペクトル。

左図：セラミックス $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ と YFeO_3 。右図： LiFePO_4 の厚み等違い。

補足：

EXAFS では、特に Fe の K 端に関しては化学シフトと構造に起因する信号が XANES 部分に重畳されるため、これらをきれいに切り分けることは困難である。一方、核共鳴散乱では、異性体シフトと核四極子相互作用は独立した相互作用で有り、これらを完全に分離することが可能である。よって、核共鳴散乱は有望な手段であると考えている。

謝辞：

本研究と 2012B1602 実験は、平成 24 年度の日本板硝子材料工学助成会からの研究助成と、平成 24 年度の村田学術振興財団からの研究助成を得て遂行しました。

参考文献：

- [1] M. Seto et al., *Phys. Rev. Lett.* **74**, 3828 (1995).
- [2] H. Kobayashi et al., *Phys. Rev. Lett.* **93**, 195503 (2004).
- [3] A. I. Chumakov, *Hyperfine Interactions* **207**, 107-108 (2011).
- [4] A. I. Chumakov et. al, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 225561 (2011).
- [5] S. Tsutsui et. al, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **77**, Supple. A, 257-259 (2008).
- [6] S. Tsutsui et. al, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **75**, 093703 (2006).