

## BL11XU

## 原研 材料科学

## 1. はじめに

BL11XU は、アンジュレータを光源とする材料科学研究用ビームラインである。アンジュレータは周期長32mm、周期数140であり、6 keV ~ 70keV の X 線が利用できる。ビームラインには3つの実験ハッチがあり、実験ハッチ1では核共鳴散乱法による物性研究と高温高压下の物質構造解析、実験ハッチ2では X 線非弾性散乱法による強相関電子系の研究、実験ハッチ3では表面 X 線回折計を用いた MBE 結晶成長中のその場観察の4分野を主体として、1999年に利用が始まった<sup>[1,2,3,4]</sup>。

ビームラインの高度化の一つとして、2000年度に分光器用結晶を人工合成ダイヤモンドに変更した。その結果、現在では非常に安定した X 線を取り出すことができるようになり、分光器のメンテナンスフリー運用の実用化に成功している。また、集光光学系の導入計画があるが、これについては来年度報告する。

実験ハッチ2に設置しているマルチアンビル型高压プレスは、2002年3月末に原研ビームライン BL22XU にある高温高压実験専用ハッチに移設された。

2001年度(2001年2月~2002年1月)では、原研内ユーザータイム(438シフト)を表1のように割り当てた。一方、共同利用実験として、前期および後期合わせて93シフト(全体の17.5%)、合計9課題を受け入れた。

表1 BL11XU、原研内ユーザー実験配分実績

	核共鳴散乱	高温高压	非弾性散乱	表面界面	XAFS	その他
シフト数	84	42	110	118	60	24
割合(%)	19.2	9.6	25.1	26.9	13.7	5.5

(塩飽秀啓)

## 2. 核共鳴散乱実験

実験ハッチ1では、核共鳴非弾性散乱法によるナノフェーズ材料のフォノン物性研究の展開を目的として、マイクロビーム生成用多層膜ミラーの設置と多素子型高速検出(MAPD)の導入を中心とした機器整備の高度化が計られた。応用実験として、量子ワイヤーの量子サイズ効果が、格子振動状態密度の異方性や温度依存性に与える影響が調べられた。また、ペロブスカイト関連酸化物の機能性材料研究として、二酸化炭素吸収特性を示す(Sr,Ca)(Fe,Co)O<sub>3-d</sub>、(Ba,Ca)(Fe,Co)O<sub>3-d</sub>やCMR材料であるSr<sub>2</sub>FeCoO<sub>5.8</sub>等のフォノンスペクトル測定が行われ、これら材料の機能と格子振動との関連性が調べられた。さらに、核共鳴散乱の基礎的な研究として、高周波磁場下におかれた反強磁性体単結晶の核共鳴前方散乱が調べられた。この実

験結果から、低波数フォノンが励起された物質中において、核共鳴前方散乱線が量子エコー現象を示すことが明らかとなった。本研究成果により、核共鳴前方散乱法は、ナノメートル以下の振幅を持つ動的磁気歪状態の観察に非常に有効であることが示された。

(三井隆也)

## 3. 高温高压実験

高温高压実験のために、実験ハッチ1に設置されたキュービック型マルチアンビルプレス SMAP180は、2002年3月末に新設の原研ビームライン BL22XU に移設されたため、BL11XU での高压実験は2001年度をもって終了した。BL22XU には標準モノクロに加え、高エネルギーモノクロがあるので、今後は同様な実験を高エネルギーまでの単色 X 線を用いて行うことが可能になる。

キュービック型マルチアンビルプレスを用いた高温高压下での角度分散型 X 線回折実験は、これまで一般に行われてきたエネルギー分散型 X 線回折実験よりも高精度のデータが得られるが、測定時間がかかり過ぎるため困難であった。我々はアンジュレータからの高輝度単色 X 線の利用と、放射状に並んだ多数のコリメータを組み合わせた放射型コリメータを開発によって、測定時間を短縮することに成功し、この方法を実用化した。コリメータを調整する方法も2000年度にほぼ確立され、2001年度はこの方法を用いた実験が行われた。一つは高温高压下の SiO<sub>2</sub> ガラスの構造変化を調べるものであり、圧力下で温度を上げると、中距離秩序を反映する First Sharp Diffraction Peak (FSDP) の位置が高波数側に移動し、同時にシャープになっていく様子が観察された<sup>[5]</sup>。これは、高压下では温度上昇に伴い密度の増加を伴う構造の緩和が起きていることを示すものである。また、高温高压下の液体 GaSb の X 線回折実験も行われ、エネルギー分散実験との比較がなされた<sup>[6]</sup>。この研究では、吸収端近傍でエネルギーを変えた回折実験も行われ、異常散乱効果による回折強度の変化が観測された。これは多成分液体において、ある特定の原子対の相関をしらべる手法として今後の発展が期待される。また、AgI の構造相転移や高压相の構造の精密解析も行われた<sup>[7]</sup>。

(片山芳則)

## 4. 非弾性散乱実験

実験ハッチ2では、硬 X 線の X 線非弾性散乱実験を行っている。エネルギー分解能は0.1~1eVで、数十eVまでの励起の観測が可能である。特に、3d遷移金属の共鳴散乱を利用した強相関遷移金属酸化物の電子励起の研究を目的

としている。硬 X 線 (6.5 ~ 9 keV) を用いることにより、運動量依存性の測定が出来るのが、光学伝導度や軟 X 線の X 線非弾性散乱に対しての特色である。

現在、装置は Mn の K 吸収端 (6.553keV) に合わせて調整されている。アンジュレータから出た放射光はダイヤモンド(111)の二結晶モノクロメータで0.5eVまで単色化され、さらに、実験ハッチ内の高分解能モノクロメータ (Si(333)) で0.1eVの分解能まで単色化される。この後、X線は横方向にミラーで試料上に集光される。試料から散乱された X 線は試料の後方 2 m に置かれた湾曲結晶アナライザ (Ge(531)) でエネルギー分解されると同時に集光され、検出器に届く。分光器全体としてのエネルギー分解能は0.13eVである<sup>[8]</sup>。

実際の実験としては、強相関遷移金属酸化物として  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  の共鳴非弾性散乱の測定を行っている。  $x = 0$  の試料に於いては、 $\text{Mn}^{3+}$  の軌道秩序が電子励起スペクトルに及ぼす影響、また Sr 置換をした試料では、温度や Sr 置換による軌道秩序の融解と金属非金属転移、それに伴う電子励起スペクトルの変化、ということが興味の対象である。今まで、Mn の K 吸収端近傍でのみ現れる共鳴非弾性散乱のピークの観測に成功し、それらの運動量依存性や偏光方向依存性、温度依存性、Sr 濃度依存性の測定を行っている。特に2001年度は冷凍機の立ち上げを行い、これまで室温だけだった測定温度を10K から360K の範囲に拡大し、また  $x = 0.2, 0.4$  の Sr 置換試料の測定を開始した。図 1 に  $x = 0.2$  の試料での 3 eV 近傍の電子励起の温度変化を示す。300K 近傍の金属非金属転移に伴い、スペクトルの形状が変化していることがわかる。このような結果から、様々な物性の変化がこういった電子構造の変化から生じるのか、ということが解明できると期待される。

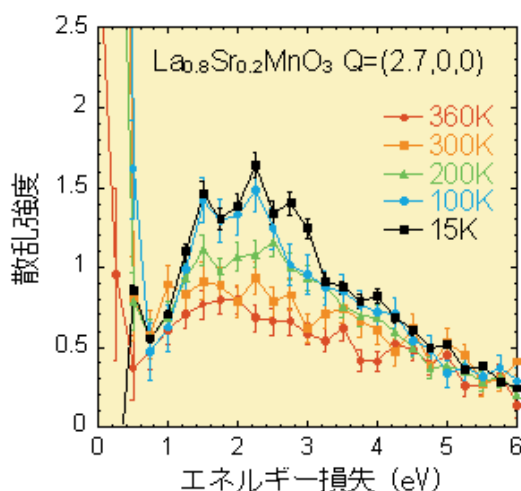


図 1

(稲見俊哉)

## 5 . 表面界面実験

実験ハッチ 3 には、 -V 族半導体の分子線エピタキシャル (Molecular-Beam Epitaxy, MBE) 成長のメカニズムを解明することを目的として、MBE 装置と一体化した表面 X 線回折計が設置されている。2000年度までに立ち上げが終了した後、装置は順調に機能しており、利用研究が進んでいる。2001年度は、以下に述べるようなテーマを実施した。

### 5 1 GaAs (001)-2x4表面上の As の吸着構造

MBE 成長中の GaAs 表面における As の挙動は、成長過程の研究における重要な問題の一つである。本研究では、GaAs (001)-2x4表面上で As が好んで吸着するサイトがあることを表面 X 線回折法により明らかにした。

### 5 2 GaAs 成長中の表面粗さ変化と表面構造変化の実時間解析

MBE 成長中の GaAs からの電子線や X 線の回折強度を実時間測定することで、原子レベルでの成長過程を理解するための有力な情報を得ることができる。本研究では、角度分解能に優れた X 線回折法の利点を生かし、ピーク強度だけでなく散漫散乱も併せて測定することで、表面構造に由来する表面構造因子と、表面の粗さに由来する減衰因子との時間変化を分離して測定できることを示した。

並行して、実験をより精度よく行えるようにするために装置や測定システムの改良も行っている。2001年度は、MBE 装置の試料温度の調節や蒸着用セルのシャッター開閉を、実験ハッチの外から、PCで遠隔操作できるようにし

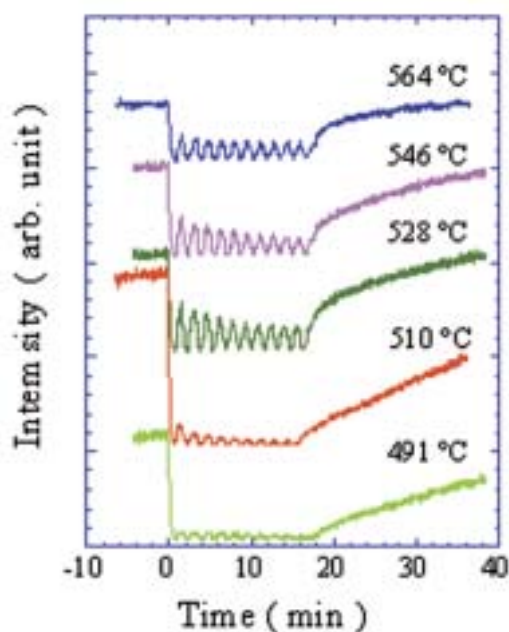


図 2

た。これにより、温度変化のレートやシャッター開閉のタイミングなど、試料処理の手順のばらつきを最小限にすることができ、実験の再現性を向上させることができた。その結果、例えば図2に示したような、基板の温度を変化させながら、成長過程を実時間測定するような実験が比較的容易にできるようになった。(高橋正光)

#### 6. XAFS 実験

アンジュレータ放射光を用いた XAFS 実験を、実験ハッチ 1 にて行っている。主として軽ランタノイド系の溶媒和に関する研究を進めている。三価アクチノイド及びランタノイドは、その化学的挙動が類似しているため、分離が困難とされている。これら元素群の分離は、核燃料廃棄物の安全な処分の観点において非常に重要である。近年、水-アルコール混合溶媒中では、錯体は主として水と水和すると共に、カウンターイオンとの相互作用が水溶媒中に比べて強いことが分かってきた。また、水-アルコール混合溶媒系では、水/アルコールのモル比のある値を境界として、溶媒の全体構造が変化することや、ランタノイド系の水和ではこの領域で最も強くなり、溶媒全体の構造に影響を及ぼすことが分かってきた。

核燃料再処理化学において効率的な分離系を見出すため、金属イオンの溶媒和構造を明らかにする。一例として、 $Ce^{3+}$  を含む硝酸系水溶液中の構造を調べた結果、動径分布関数において水分子中の酸素のピークと硝酸イオン中の酸素のピークを分離することができた。その結果、金属イオンには硝酸イオンと水分子が配位し、8 配位構造を取っていることが明らかになった。また、アンジュレータの高輝度性により数 mM 濃度でも測定が可能となった。

(塩飽秀啓)

日本原子力研究所 関西研究所  
利用系開発グループ

塩飽 秀啓  
重元素科学研究グループ

三井 隆也  
極限環境物性研究グループ

片山 芳則  
重元素科学研究グループ

稲見 俊哉  
構造物性研究グループ

高橋 正光

#### 参考文献

- [1] 塩飽、三井、他：SPring-8 利用者情報 Vol.3 . No.6 (1998) 29 .
- [2] 小西、塩飽、他：SPring-8 利用者情報 Vol.4 . No.5 (1999) 4 .
- [3] 塩飽、片山、高橋、稲見：SPring-8 利用者情報 Vol.6 . No.4 (2001) 280 .
- [4] 塩飽、三井、片山、稲見、高橋：SPring-8 2000年報 (2001) 111 .
- [5] 稲村泰弘、片山芳則、内海渉、中野和高、他：第42回高圧討論会要旨集 (2001) 78 .
- [6] 服部高典、辻和彦、多賀尚仁、高杉幸信、他：第42回高圧討論会要旨集 (2001) 241 .
- [7] 竹部仁、大高理、福井宏之、奥部真樹、他：第42回高圧討論会要旨集 (2001) 23 .
- [8] T .Inami et al . : Nucl . Instr . and Meth . A467-468 (2001) 1081 .