

## 構造物性 グループ

### 1. はじめに

「構造物性の研究」は“物質の物性と関連した構造”を明らかにする研究である。放射光の登場により、フラーレン関連物質、巨大磁気抵抗効果を示すCMR関連物質、配位空間を形成する積層型金属錯体等の様々な新規構造及び物性を示す物質の創製のための基盤研究として、この構造物性の研究の役割は非常に重要になってきている。構造物性IグループはSPring-8の高エネルギー、高輝度X線の回折現象を利用して、ハードマテリアルを対象とする構造物性の研究を、外部ユーザーとの共同研究、共同利用のユーザー支援を通して、物理、化学、物質科学、地球科学、金属学等の広範な分野にわたって展開している。

構造物性 グループは、極限構造チームと動的構造チームの二つのチームより構成される。極限構造チームは高圧・高温・低温の極限状態での構造物性の研究を、動的構造チームは相転移等の物質のダイナミクスの解明をめざす構造物性の研究を遂行することを任務としている。グループを形成するメンバーは以下のとおりである。

構造物性 グループリーダー：高田昌樹

研究員：田尻寛男

協力研究員：大坂恵一、竹田晋吾、野澤暁史、

平田邦生、安田伸広、金廷恩、村山美乃

極限構造チーム

研究員：大石泰生、舟越賢一、小原真司、安達隆文

動的構造チーム

研究員：池田直、水牧仁一朗、大隅寛幸、加藤健一

構造物性 グループでは以下のビームラインを利用して、共同利用実験支援及び研究員の利用研究を行っている。

極限構造チーム

BL04B1：高温高圧ビームライン

BL04B2：高エネルギーX線回折ビームライン

BL10XU：高圧構造物性ビームライン

動的構造チーム

BL02B1：単結晶構造解析ビームライン

BL02B2：粉末結晶構造解析ビームライン

BL46XU：R&Dビームライン

構造物性 グループでは、これらのビームラインの実験ステーションでの共同利用を軸に、SPring-8の高エネルギー・高輝度という特性を生かした構造物性の研究を行ってきた。そして、構造物性研究のための測定試料の外場制御

等についての研究技術開発も同時に進め、共同利用ユーザーおよび研究領域の拡大にも努めてきた。また、一方では、2003年度より、BL01B1、BL02B2、BL10XUに強力な外部ユーザーからなるパワーユーザーを組織し、そのもとで、より挑戦的な研究のシーズ開拓と新規ユーザーの獲得を目指してきた。

その結果として、新たな放射光利用者との共同研究が広がりを見せ、2004年度は実験ステーションの新規技術開発および特徴ある研究成果を挙げることができた。さらには、2004年10月よりJST（科学技術振興機構）の戦略的創造研究推進事業（CREST）研究がスタートし、BL40XUに専用ハッチを建設し、X線ピンポイント構造計測プロジェクトを5年計画で開始した。ここでは100nmに絞った放射光X線を用いた、ピコ秒の時間分解X線回折実験に挑戦する。将来は、粉末試料1粒から、単結晶構造解析が行える精密構造物性の研究も実現すると考えている。

利用研究促進部門

構造物性 グループリーダー

高田 昌樹

### 2. BL02B1（単結晶構造解析）

#### 2-1 概要

BL02B1では単結晶構造解析を主軸にした物質構造科学研究が展開されている。本ビームライン光源はベンディングマグネットであり、入射X線を縦横に集光し $10^{12}$  photon/sec/mm<sup>2</sup>での測定が可能になっている。さらに5keVから115keVまでの広エネルギーレンジでの利用が可能である。この高輝度高範囲なX線光源を用いて、精密な回折実験を行うために、1)真空振動写真装置、2)多軸回折計 が整備されている。真空振動写真装置では、前年度から組織された先導的高度利用技術開拓を行うパワーユーザーグループに、兵庫県立大学鳥海幸四郎教授グループが指定されいくつかの試みが行われている。

#### 2-2 真空振動写真装置

パワーユーザーグループにより、C<sub>60</sub>フラーレン誘導体（C<sub>74</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub>）精密構造解析が行われた。フラーレン単結晶は大きなサイズに成長させることが困難であり、このためX線構造解析では、著しくバックグラウンドが低い真空振動写真装置での測定が求められる。測定に用いた結晶は図1に示すように、100×75×2 mm<sup>3</sup>である。

この物質の構造解析結果を図2に示す。この結果この物質が示す円二色性（キラリティー）を説明する、 $C_{60}$ 一対の結合様式が解明され、その成果がAngew. Chem.誌[44(15), 2262-2265(2005)]の2005年3月号に掲載された。

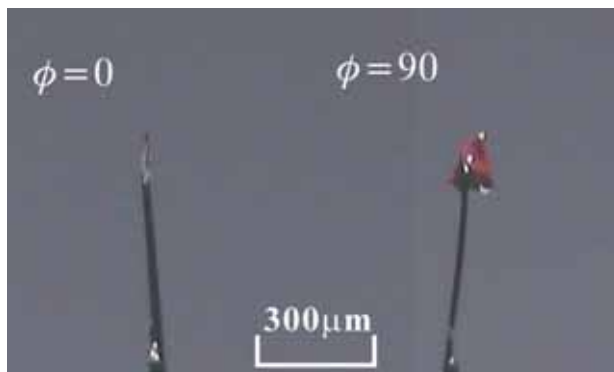


図1  $C_{60}$  フラーレン誘導体 ( $C_{74}H_{18}O_8$ ) の結晶写真

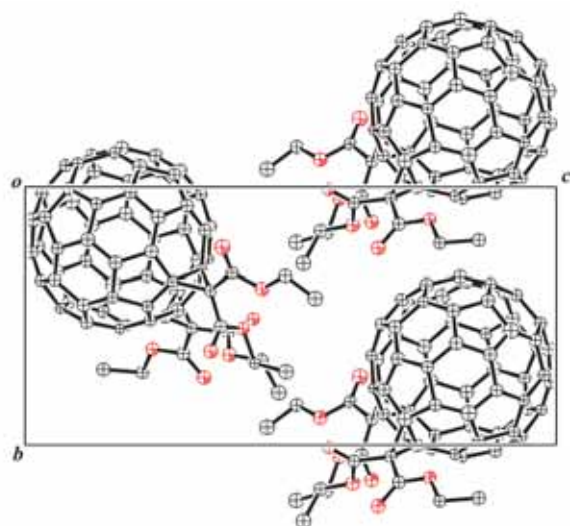


図2  $C_{60}$  フラーレン誘導体 ( $C_{74}H_{18}O_8$ ) の結晶構造。

### 2-3 多軸回折計

多軸回折計では入射光の水平方向への集光装置が、311結晶について「リブ無しデジタル結晶」に変更された。このため横方向の輝点サイズが0.3mmになり、光密度に於いて1ケタの向上が見られた。これを生かし極高S/N環境下での実験がより容易になった。これによりブラッグ点に対し10桁以下の強度を持つ極微弱超格子反射を捉えることが可能になっている。これを生かし、高温超伝導体の電荷ストライプ構造に関する研究が行われている。

また高エネルギー（短波長）X線が、金属材料へ大きな侵入深さを持つという特性を生かし、工業的に重要な材料について内部応力評価の実験が行われている。さらに高温超伝導体の実用化に向け、シース材料の焼成条件下でのそ

の場焼成反応観察や、金属ガラス材料の短距離秩序形成に関する研究が行われた。

さらに電場や磁場など多重環境下での回折実験技術が開拓され、ユーザー実験が行われ始めている。

動的構造チーム

池田 直

### 3. BL02B2 粉末結晶構造解析

#### 3-1 概要

マテリアルサイエンスの分野において結晶構造と物性との関連を明らかにすることは、新規物質探索やその実用化など基盤及び応用研究両面においてきわめて重要である。BL02B2においては、このような構造物性研究を強力に推進すべく、高エネルギー放射光を利用した透過法による粉末回折を展開している。その主な特長は、以下のとおりである。

- (1) 高エネルギー（～35keV）放射光により、鉛のような重元素を含んだ物質においても吸収効果の回折角依存性を無視できるため、全く補正が必要のないデータが得られる。
- (2) 数mg程度の粉末試料から、構造解析可能な回折データが得られる。
- (3) 2次元カウンターを用いたカメラ法により全ての反射を同時に測定できるため、1セットのデータを短時間（5分程度）かつ、全く同条件で測定できる。
- (4) 2次元カウンターによりデバイリングを目視できるため、データ測定と同時に試料の粒度の評価も可能である。
- (5) 試料が微量で測定中の移動軸は一軸回転に限られるので、温度変化が簡便である。

これらを具現化した装置が、BL02B2の大型デバイシェラーカメラである。本ビームラインがターゲットにしている主なサイエンスは以下のとおりである。新規ナノマテリアルにおける物性に密接に関連した

- (1) 電子密度レベルでの精密構造研究
- (2) 温度変化による構造変化のin-situ測定
- (3) ガス吸着下及び光励起下における構造決定

また、本装置の利便性を利用して、粉末試料だけでなく薄膜材料の構造評価も始めている。ここでは、平成16年度の主な改良点のひとつとして、高精度薄膜測定用装置について紹介する。

#### 3-2 高精度薄膜測定装置の開発

これまで、BL02B2ではガラスキャピラリーに封入された粉末試料だけではなく、よりデバイスに近い形として薄膜材料の構造評価にもチャレンジしてきた。その中で、 $C_{60}$  ナノクラスター薄膜を半導体層とした電界効果素子（FET）構造において、薄膜デバイスの界面構造制御がデ

バイスのキャリア制御に対する有効な手段であることを明らかにしてきた<sup>[1]</sup>。しかし、BL02B2に設置されている大型デバイセラーカメラはと2の2軸ゴニオで試料の位置調整は手動のゴニオヘッドで行うため、汎用的に薄膜測定を行うには、試料位置調整の精度上、限界があった。その一方で、ユーザー層の拡大により多くのユーザーから薄膜測定の要望が大きくなってきた。

以上の経緯により、平成16年度ナノテクノロジー総合支援プロジェクト予算により、高精度薄膜試料装置を導入するにいたった。具体的には、試料位置制御用として試料回転軸に加えて新たにオンライン制御可能な小型XYZステージおよび2軸回転ステージを備えた(図1)。これらの5軸のステッピングモータードライブを円盤に組み込み、その裏側から配線を引き出すような形にした。また、試料回転によって配線が絡まるのを防ぐため、配線接続部分をスリッピングにして360°自由に回転できるようにした。ま

た、試料位置調整用検出器である2軸上のイオンチェンバーの前には、4象限のスリットを設置した。以上により、精密な試料センタリングが自動で行えるようになった。図2が実際に薄膜試料で高さ方向(Z)と試料回転方向(θ)のX線によるスキャンの結果である。この結果から、高さ方向は10ミクロン単位で、回転方向は0.01°単位で、試料位置を再現性良く制御できることがわかった。

試料のマウント方法は、専用で作製した薄膜試料用サンプルホルダー(図1)により固定する。また、薄膜の構造解析には、薄膜面に平行な格子面によるブラッグ反射のみならず、垂直な面による反射、いわゆる「試料面内反射」の情報が必要となる。特に、分子ナノアレイの縦積層および横積層(それぞれ薄膜界面に垂直および平行な方向への積層)薄膜の構造解析には不可欠な測定である。これに対応すべく、入射X線に対する配置が通常の測定用のものと90°異なる試料ホルダも作製した。

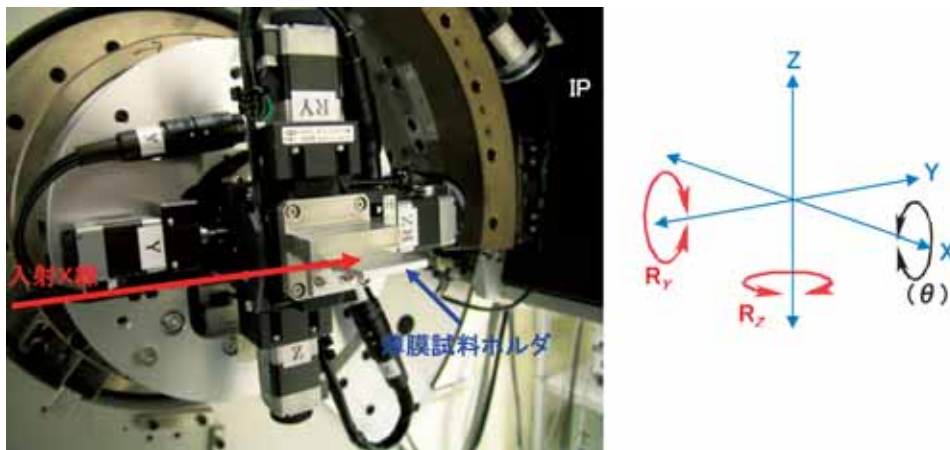


図1 大型デバイセラーカメラに組み込まれた高精度薄膜測定装置

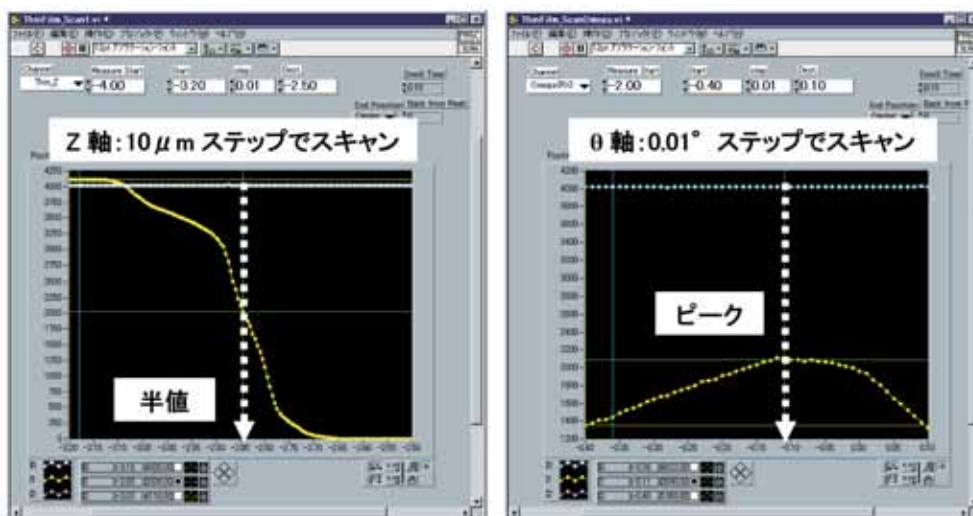


図2 X線を使った薄膜試料の位置調整の様子



回折強度の検出装置には、大型デバイセラーカメラに搭載されているイメージングプレートをそのまま用いる。イメージングプレートは2次元検出器であり、回折データを一度に記録することができる。この装置を用いれば、通常の薄膜回折用測定装置では測定が難しい「薄膜構造の逆格子マッピング」の測定も容易になる。以上の装置を、LabVIEWにより作製した薄膜測定専用の自動測定プログラムにより、一括制御できるようにした。

現在、ナノテクノロジー支援課題を中心に、本装置が実際に使われ始めたところである。今後は、薄膜測定においても試料温度が変えられるようなシステムを構築していくつもりである。また、本装置は回転精度も高いことから、薄膜試料だけではなくキャピラリーに封入された試料も適用可能である。つまり、これまで手動で行っていたキャピラリー試料の回転中心位置あわせも、オンラインにより自動で行うことも可能となる。最後に、本装置を有効活用した研究成果を輩出するとともに、新規ユーザー開拓にも力を注いでいきたい。

#### 参考文献

- [1] H. Ohashi, K. Tanigaki, R. Kumashiro, S. Sugihara, S. Hiroshiba, S. Kimura, K. Kato and M. Takata : Applied Physics Letters, **84** (2004) 520.

#### 動的構造チーム

加藤 健一、大坂 恵一、木村 滋



図1 高温高压発生装置SPEED-Mk.

#### 4. BL04B1高温高压

##### 4-1 概要

BL04B1は、偏向電磁石からの高エネルギー白色X線(10-150keV)と2台の大型高温高压発生装置(実験ハッチ1: SPEED-1500、実験ハッチ2: SPEED-Mk.II)を用いて高温高压下の物質の状態を研究するためのビームラインである。実験ハッチには高温高压発生装置の他にX線回折測定用の水平ゴニオメーターとイメージング実験用の高速・高分解能CCDカメラが設置され、地球内部の構造や物性を解明するための実験が行われている。以下では本年度において、特に進展のあった「超高压発生技術の開発」と「弾性波速度測定システム」について報告する。

##### 4-2 超高压発生技術の開発(SPEED-Mk. )

SPEED-Mk.IIは、世界初の焼結ダイヤモンドアンビル(Sintered diamond, SD)専用の川井型高温高压発生装置で(図1)、2003年2月にユーザーグループ(愛媛大、岡山大、東北大、東工大)を中心に導入された持込装置である[1]。SDアンビルは、これまで広く使用されているWCアンビルよりも高压力の発生が可能な次世代のアンビルとして早くから技術開発が進められ、特に現在手に入る中で最大の14mm角SDアンビル(図2)を使った実験は、世界中においてもBL04B1でしか行うことができない。SPEED-Mk.IIでは超高压力の発生を目指して上記ユーザーグループによる技術開発が行われ、昨年度は岡山大のグループによって室温で60GPaを超える圧力発生に成功した[2]。2004年度では愛媛大グループにおいても室温で60GPa、高温で50GPaの実験に成功し、到達可能な圧力は年々拡大している(表1)。

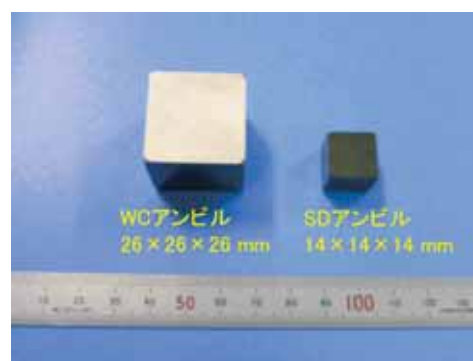


図2 焼結(SD)ダイヤモンドアンビル

表1 SPEED-Mk. におけるSDアンビルを用いた超高压発生技術の開発

年度	最大発生圧力(27°C)	最大高温高压力
2002	40 GPa	
2003	50 GPa	40 GPa@2000°C
2004	60 GPa	50 GPa@1000°C
2005	?	?

4-3 弾性波速度測定システム (SPEED-1500)

近年、地震学の発展によって地球内部構造の詳細が明らかになってきており、このような観測データに対して実験的にマントル構成物質の弾性特性を調べて検証することは非常に重要である。高温高压下におけるマントル物質の弾性波速度は、地震波速度の観測データと直接比較することが可能であり、地球内部の構成物質やダイナミクスを考える上で非常に重要なパラメータである。BL04B1では本年度より愛媛大グループによって弾性波速度測定システムをSPEED-1500に導入した。図3に弾性波速度測定システムの概要を示す。試料のトラベルタイム(t)の測定は、第2段アンビル表面に貼り付けたLiNbO<sub>3</sub>の超音波振動子から高压セル内に発振されるパルスによって反射される超音波エコー(P波、S波)をデジタルオシロスコープ上でモニターして計測する。また、高温高压下の試料長(L)の変化をCCDカメラ観察、および回折測定による体積変化から見積り、上記のtとLから試料の弾性波速度が決定される。実験温度値は熱電対により、また圧力値は高压セル内

の圧力マーカーを使って測定する。

これまで10GPaを超える圧力領域での弾性波速度の測定は困難であったが、愛媛大グループによって測定技術の開発が進められ、1550、18GPaまでの実験が可能になった。これによりマントル遷移層までの実験が可能となり、マントル遷移層の代表的な構成鉱物であるringwooditeの弾性波速度の精密測定に成功した(図4)。今後は種々のマントル構成物質の測定から地震波速度で観測されるマントルの不連続面や沈み込むスラブの挙動についての詳細が明らかにされることが期待される。

参考文献

- [1] T. Katsura et al.: Physics of the Earth and Planetary Interiors, **497** (2004) vol.143-144.
- [2] 高压力の科学と技術、第14巻、158 (2004)

極限構造チーム  
舟越 賢一

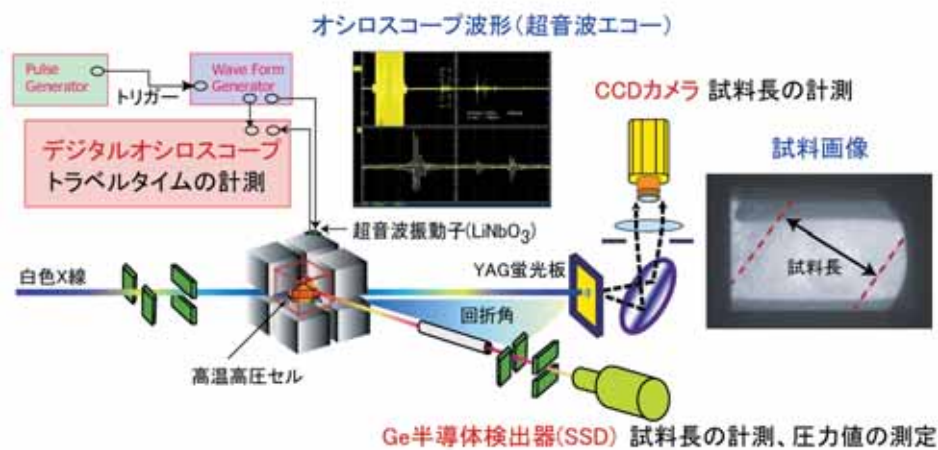


図3 弾性波速度測定システム (SPEED-1500)

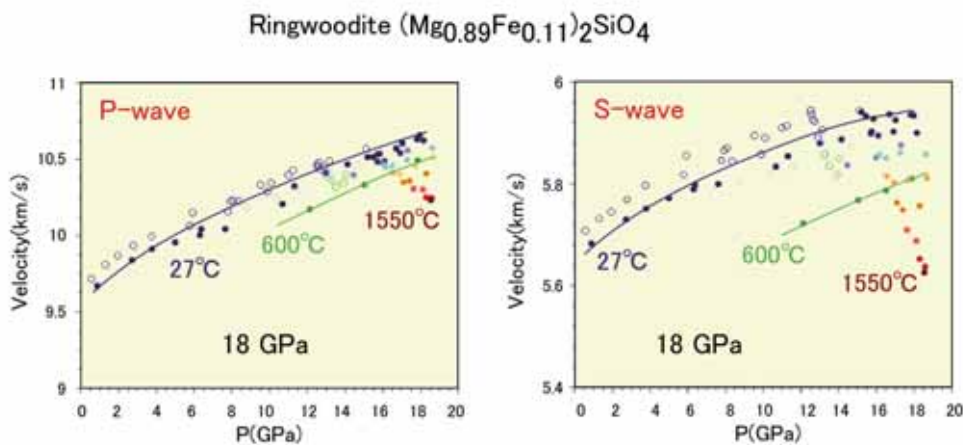


図4 Ringwooditeの弾性波速度 (P波、S波) の温度変化 (@18 GPa)

5. BL04B2 高エネルギーX線回折

5-1 概要

高エネルギーX線回折ビームラインBL04B2においては、非晶質物質の高エネルギーX線回折が室温から、高温、高圧まで幅広い環境下で行われている。最近、我々にとって最も身近でかつ重要な物質である水の構造研究において、BL04B2とHASYLAB BW5での高エネルギーX線回折実験からその基本構造を理解する上で重要な成果が得られたので紹介する。さらに、昨年度から科学研究費補助金 特定領域研究「金属ガラスの材料科学」の一環として過冷却液体の構造研究用にガスジェット方式の試料浮遊型コンテナレス電気炉を開発し、初めて金属融体の回折実験に成功したので報告する。

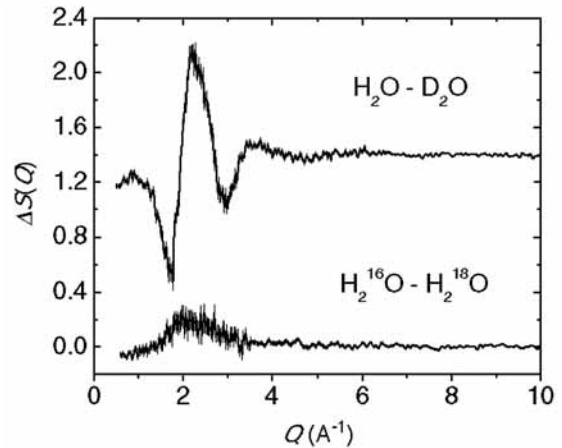


図1 水の構造因子の差分  $S(Q)$  [3]

5-2 水の同位体量子効果の研究

水は地球上で最も重要な物質であり欠かすことの出来ない物質でありながら、まだ多くの謎を持っている。水に代表される液体は、温度、圧力、組成に対してユニークな構造を持っているが、この液体構造を明らかにするには二体分布関数 $g(r)$ を回折実験より求めることが必要不可欠である。これまで液体の回折実験は、中性子回折が主流であったが、中性子の場合、同位体によってその散乱能が異なるために、同位体置換を行うと構造変化がなくても回折パターンが変化し、同位体置換による構造変化（同位体量子効果）を観察することは困難である。X線は、同位体による散乱能の違いはないため、同位体量子効果を見るのに適しているが、水からの散乱は非常に弱く、わずかな構造差を見るには、その統計精度、解析精度に問題があった。それ故、水の同位体量子効果の研究は、計算機実験が主流と

なっていた。ところが、近年のシンクロトロン放射光源の発展により、高強度の高エネルギーX線が使えるようになったことから、吸収、多重散乱の影響をほとんど受けない、水の回折データが前方散乱で、かつ透過法で精度良く測定できるようになった[1]。

D<sub>2</sub>OとH<sub>2</sub>Oの構造については、これまで「D<sub>2</sub>OはH<sub>2</sub>Oより固い」、「D<sub>2</sub>OはH<sub>2</sub>Oを冷やした構造」という報告があり[2]、その高エネルギーX線回折データの差も報告されている[1]。今回、BL04B2において、世界で初めてH<sub>2</sub><sup>18</sup>OとH<sub>2</sub><sup>16</sup>Oの構造の差の導出に成功した。図1に水の構造因子の差分  $S(Q)$  を示す[3]。H<sub>2</sub><sup>18</sup>OとH<sub>2</sub><sup>16</sup>Oの構造の差は、D<sub>2</sub>OとH<sub>2</sub>Oの構造の差よりも遙かに小さいことが分かる。

このH/D置換と<sup>16</sup>O/<sup>18</sup>O置換による構造差の原理を示すと図2のようになる。H<sub>2</sub>Oの振動を基準に考えると、D<sub>2</sub>O

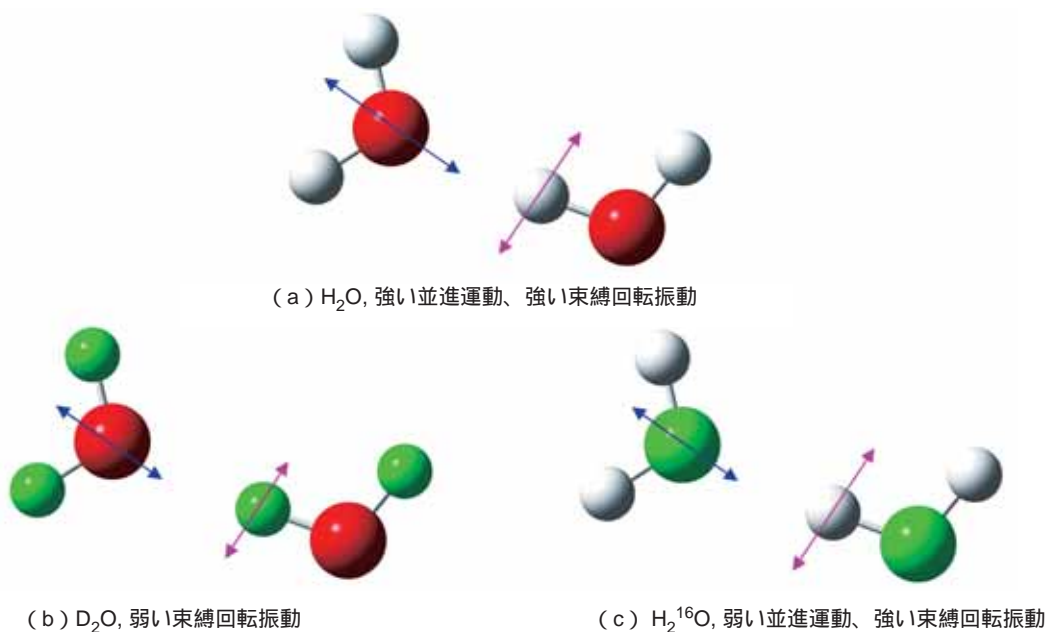


図2 水の量子効果の模式図  
青色の矢印：並進運動 ピンク色の矢印：束縛回転振動



の場合は水素が重水素に置き換わることにより束縛回転振動（ピンク矢印）が抑制され、並進運動（青矢印）もやや抑えられるために $\text{H}_2\text{O}$ を冷やしたような構造となり、図1に示したような  $S(Q)$ になる。一方、 $^{16}\text{O}$ から $^{18}\text{O}$ に置き換わると並進運動がやや抑制されるが、束縛回転振動は抑制されないために構造変化は小さく、結果として  $S(Q)$ は非常に小さいものとなったと理解できる。これらの結果は、定性的には計算機実験の結果と一致しているものの、特に $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ 置換の効果は計算機実験が過大な評価をしていることが明らかとなった。このように、これまでは計算機実験でしか評価することができなかった水の同位体量子効果が実験によって観察できるようになったため、今後はさらに水の計算機実験が進化し、生体物質研究など幅広い分野に大きな波及効果がある水の基本構造の研究、同位体量子効果の研究はさらに促進されることが期待される。

### 5-3 金属融体のコンテナレス回折測定

昨年度からBL04B2では科学研究費補助金（特定領域研究（2））「金属ガラスの大過冷却状態の原子レベルでの直接観察」（JASRI小原、高田、学習院大 渡邊、水野）を受け、金属ガラスの過冷却状態での構造解析を目的として、ガスジェット方式の試料浮遊型コンテナレス電気炉の立ち上げを行ってきた。今年度は、ガスジェット方式の試料浮遊型コンテナレス電気炉の立ち上げがほぼ終了し、金属ガラス融体の正確な構造因子の測定に成功した<sup>[4]</sup>。

図3に試料浮遊型コンテナレス電気炉を示す。試料は円錐型ノズルから供給される高純度アルゴンガスにより浮遊され、250Wの $\text{CO}_2$ レーザーで加熱される。温度は放射温度計で測定される。図4に $\text{Zr}_{70}\text{Cu}_{30}$ 融体の構造因子 $S(Q)$ を示す。円錐型ノズルの改良により、3時間の間試料を安定に浮遊させることに成功した。また、チャンバーの改良と高純度Arの使用により試料の酸化を抑制することに成功し、ガスジェット方式の浮遊炉としては世界で初めて金属融体のX線回折データの測定に成功した。今後は、コンテ

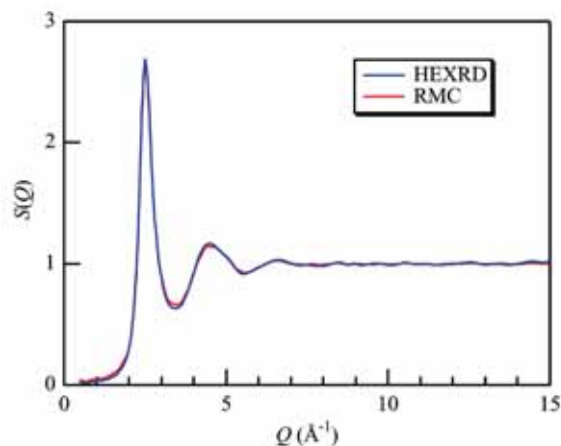


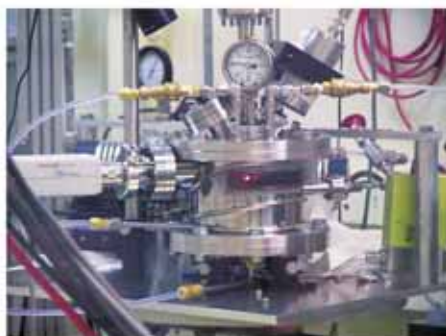
図4  $\text{Zn}_{70}\text{Cu}_{30}$ 融体の構造因子 $S(Q)$  (1473K)<sup>[4]</sup>

テナレスの最大のメリットである、「過冷却液体」の構造解析に迫る。

#### 参考文献

- [ 1 ] B. Tomberli, C.J. Benmore, P.A. Egelstaff, J. Neufeind and V. Honkimäki : J. Phys.: Condens. Matter **12** (2000) 2597.
- [ 2 ] J.H. Root, P. A. Egelstaff and A. Hume : J. Chem. Phys. **109** (1986) 437.
- [ 3 ] R.T. Hart, C.J. Benmore, J. Neufeind, S. Kohara, B. Tomberli and P.A. Egelstaff : Phys. Rev. Lett. **94** (2005) 047801.
- [ 4 ] A. Mizuno, S. Matsumura, M. Watanabe, S. Kohara and M. Takata : Mater. Trans., submitted.

極限構造チーム  
小原 真司



(a)



(b)

図3 試料浮遊型コンテナレス電気炉 (a) および浮遊している融体 ( $\text{Zn}_{70}\text{Cu}_{30}$ , 1473K) (b)

## 6. BL10XU高圧構造物性

### 6-1 概要

高圧構造物性ビームラインBL10XUは、1997年10月の供用開始当初、高輝度XAFSと極限環境構造物性（高圧物性）の2分野併用ステーションとされていたものが、両方の実験ステーションをより効率的に運営するために2003年12月、高輝度XAFSステーションとして機能・装置系をBL37XU等に移転させ、本2004年度より高圧構造物性（High Pressure Research）ステーションとしての単独運営が行われている。

本ステーションではダイヤモンドアンビルセルを高圧発生装置として使用し、また高圧だけでなく温度条件もパラメータとした多重極限条件下での高圧構造物性と地球・惑星科学及び材料科学の分野に関する研究が進められている。現状の到達温度・圧力範囲は、

- ・室温実験：最高300GPa（1GPa 1万気圧）
- ・クライオスタットを用いた低温実験：10K・70GPa、
- ・レーザー加熱法による高温実験：3000K・200GPa

という領域をカバーすることができ、これらは常に拡大すべく努力が続けられている。

2003年度よりJASRIは、JAMSTEC（現海洋研究開発機構）との間にBL10XUにおけるレーザー加熱式高圧X線回折実験法を基盤技術とした共同研究契約を交わしており、それと平行に長期利用課題（3年課題、2004年度は2年目：代表者異/JAMSTEC）及び同グループによるパワーユーザー（PU）制度が実施されてきた。これにより、実験装置の大々的改造を実施してきたとともに、2004年度においては遂に地球・惑星科学分野に関して、これを反映した成果の拡大が見られることとなった。

なお、2004年度から蓄積リングのTop-up運転が始まったが、BL10XUにおいてはビーム強度安定化が実現されての微小試料、即ち超高压を対象とした実験に大きな進展が見られた反面、連続運転に伴う光学ハッチ内機器の帯電現象による機器異常動作への対策に多くの労力と時間を消耗するものであった。

### 6-2 実験ステーションの整備・高度化

・Top-up運転に伴う光学ハッチ内機器の帯電現象と対策  
光学ハッチ内機器を制御するためのVME系統（多くのビームラインの共通機器である）については、リミットスイッチ系が接地処理されておらず、放射光による帯電現象が予めから潜在的に存在していた。従来の日1に1回ないし2回の入射状況ではその都度放電されていたものが、Top-up運転の開始とともに一方的な帯電状態（約500V以上）となり、BL10XUでは限界を超えたスパークによってステップモーターが勝手に動き出す症状を呈することとなった。結果的には分光結晶パラメータが固定できず、モノクロメータ後のX線エネルギー及びビームの強度・位置の不

安定性や変動、スリット等の自走（暴走）が発生し、通常の利用実験の続行が不可能となった。2004年5月までは当面の処置（必要最低限以外のモータ電源を切断する等）を行ったが約半数の実験がビームの変動が大きすぎたために失敗に終わることになった。しかし6月には原因解明と対策（ビームライン制御グループによるVME系統の改造、接地処理）が施され、7月以降は正常な状態に復帰し、共同利用実験への影響が払拭された。

#### ・ビーム安定化システム（MOSTAB）の導入

Top-up運転が開始されて、また上記のトラブル処理が行われて、BL10XUでも安定的なビームを供給できる下地が整ったので、モノクロ冷却による変動を押さえ込むためのビーム安定化フィードバックシステム（MOSTAB）の導入を行った。9月以降順に、まずは強度一定化システムを構築した。しかしながらビーム位置変動が残ったので、一次元位置敏感型フォトダイオードを導入し、回折計のスリット前に設置し（図1）水平方向のビーム位置をマイクロ精度での固定・安定化させることとなった。なお2004年度最終四半期のビームタイムが台風の屋根被害によって配分されなかったため、本システムの動作確認は2005年度初頭に実施されることとなった。

MOSTABシステムによるビーム強度の安定化は、特にX線回折測定時  $\lambda = 10 \sim 30 \mu\text{m}$  のX線ビーム径を使用する100GPa以上の超高压領域の実験に有効で、以下に記述する地球のマントル最下部の相状態の研究、或いは300GPaに及び未踏超高压領域の結晶構造相状態の研究に多大な威力を発揮した。

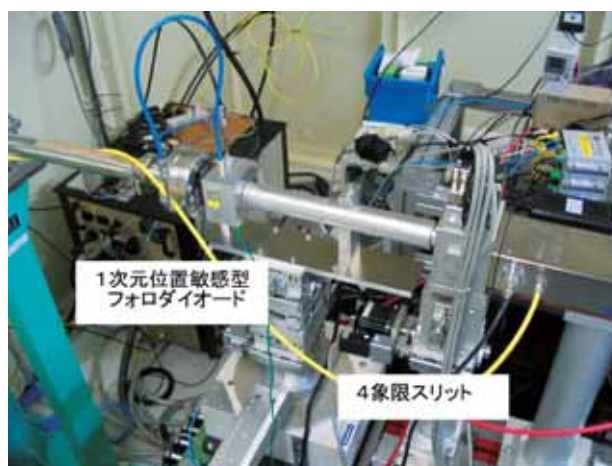


図1 X線回折計の4象限スリット前に設置された一次元位置敏感型フォトダイオード検出器

### 6-3 主な研究活動報告

#### ・MgSiO<sub>3</sub>ポストペロブスカイト相の発見

MgSiO<sub>3</sub>ペロブスカイトは下部マントル構成物質中の80%を占めると考えられており、高温高压条件（100GPa



## 地球内部の層構造、ついに全容解明

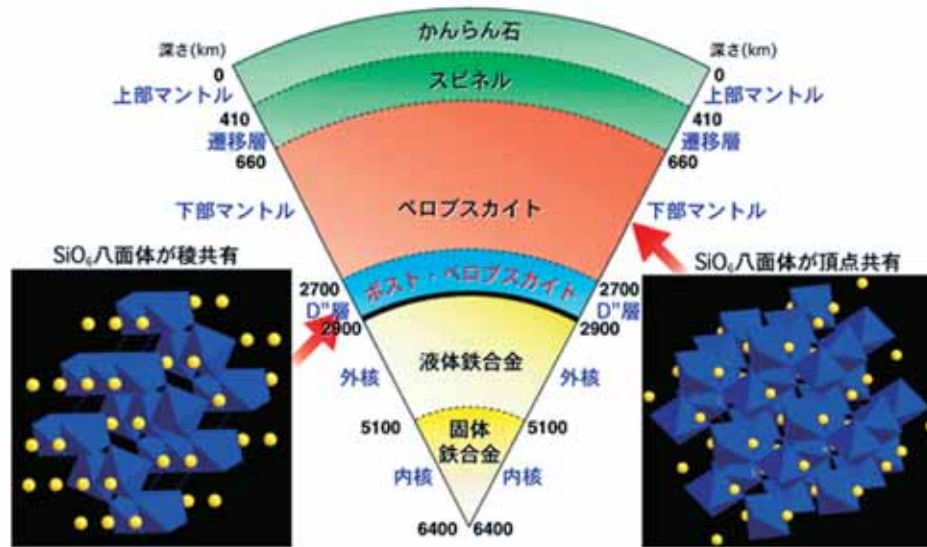


図2 MgSiO<sub>3</sub>ペロブスカイト及びポストペロブスカイトの結晶構造と地球内部構造の関係

付近・2000K以上)でのその相状態を調べることは下部マントル構造の全容解明のために大きな意義を有する。この本研究では、東工大、JAMSTEC、JASRIによる共同研究としてBL10XUのレーザー加熱装置とX線回折実験装置の開発と同時に実施され、MgSiO<sub>3</sub>ペロブスカイトが125GPa・2500Kの条件でポストペロブスカイト相へと結晶構造相転移することが新たに発見された<sup>[1]</sup>。このポストペロブスカイトは層状結晶構造を持ち(図2)、そして選択配向した場合、弾性波速度に関して違方性が生じる。この結果は、従来の地震学的研究で得られていた下部マントル最下部のD''相境界生成の原因として、特に地震波に観測されていた違方性についてもよく説明できる(地球規模の選択配向を示す)もので、世界的に注目されて多くの波及的研究(実験的、理論的)に発展することになった。

### 参考文献

[1] M. Murakami *et al.*: Science **304** (2004) 855-858.

極限構造チーム  
大石 泰生

## 7. BL46XU R&D

### 7-1 概要

2004年度はBL46XUでは回折強度が非常に弱い超格子反射の測定が迅速になるような実験環境を整えてきた。また多軸回折計をフルに生かした非共鳴磁気散乱法も軌道に乗ってきた。

### 7-2 弱い超格子反射と物性研究 ~TiOBrの場合~

TiOBrは佐々木らによって化学輸送法により単結晶が合成され、磁気測定、比熱測定が行われ、3つの温度で磁化率の異常が観測された。その3つの異常を高温からTc1(=55K)、Tc2(=27K)、Tc3(=12K)とした。Tc1において磁化率の減少が始まり、Tc2においてさらに急激な磁化率の減少がおきている。TiOBrの磁化率の振舞は類似の系であるTiOClの磁化率の振舞と低温において良く似ているためにスピンパイエルズ転移ではないかと予想されている。また比熱の測定が行われ、Tc2に対応した異常が観測されている。前年度の最低温であるT=6Kにおける逆格子空間において超格子点(0 k+0.5 0)の観測に成功し、スピンパイエルズによって格子の二量体化が生じたことを発見した。しかしながらその温度変化までは追えなかった。そこで今回その超格子強度の温度変化を測定した。まずIPによりブラッグ点を見つけ、軸立ての効率化をはかった。その後シンチレーションカウンターによりブラッグ点及び超格子の反射強度を測定した。用いたエネルギーは12keVであり、測定温度は6Kであった。冷却はAPD社製のCRYOSTATを用いた。この物質はb軸方向にスピンパイエルズによる超格子が観測されると予測できるのでこの軸上をスキャンすることにした。その超格子(0 k+0.5 0)の反射強度の温度依存性を調べた。またNMRの結果からTc2以上で格子と不整合な構造が現れていることが示唆されている。そこで今回はこの不整合による超格子反射を(0+d k+0.5 0)周りで探索した。さらにこの超格子反射強度の温度依存性も調べた。

まず超格子 ( $h k+0.5 0$ ) の反射強度の温度依存性について述べる。測定した逆格子点は  $(0 1.5 0)$ 、 $(0 2.5 0)$ 、 $(-1 2.5 0)$ 、 $(-2 2.5 0)$  の4つである。図1にその温度変化を示す。超格子反射強度は  $T=30\text{K}$  付近から徐々に強度が出現し、 $T_{c2}$  において急峻に立ち上がり、 $T_{c2}$  以下においてはほぼ飽和している。この振舞は4つの超格子点全て同じであった。またこの温度は帯磁率が急激に減少する点に対応している。このことからスピンパイエルズ転移に関連した格子の歪を捕らえたものであるということが分かる。また図2に上記の  $(0 2.5 0)$  周りの逆格子空間をマッピングしたものとその温度変化を示す。 $T_{c2}$  以上には超格子は存在しないことが見て取れる。また温度を下げていくと  $T_{c2}$  付近ではH方向に伸びた逆格子の形状をしている。一方、 $T_{c2}$  より十分に低温である11Kではほぼ円形を示している。このことは  $T_{c2}$  以上ではTiOBrのTi鎖間の相互作用がある程度発達していることを示唆している。

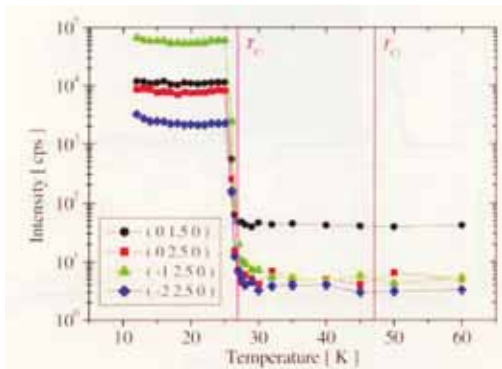


図1 超格子 ( $h k+0.5 0$ ) の反射強度の温度変化

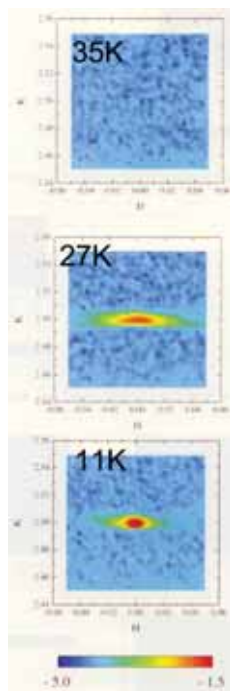


図2  $(0 2.5 0)$  周りの逆格子マップ温度変化

またいくつかの超格子点があることから  $T_{c2}$  以下での超格子構造のモデルを立ててみた。その結果実験を再現する超格子構造は図3のようにTiとO原子が単位胞の中で動くことで説明できると考えられる。Br原子が動く場合の超格子構造も考えられるが、このタイプのモデルでは超格子の反射強度を再現することは出来なかった。

今回の結果より、 $T_{c2}$  以上では弱い鎖間相互作用が存在しているが、 $T_{c2}$  以下で鎖内相互作用が強くなりTi、Oの2量体化を実現しているということが示唆された。しかしながら、 $T_{c1}$  での磁化率の異常についてはまだよく理解されていない。今後はこの起源について説明することが重要と考えられる。

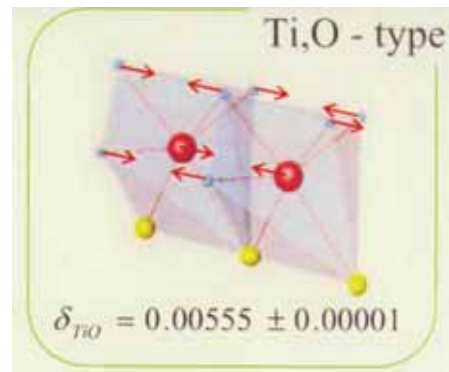


図3 超格子構造モデル

動的構造チーム  
水牧 仁一朗

### 7-3 X線磁気回折における反転比測定法の開発

新規磁性材料および機能性磁性薄膜デバイス等の開発に資する次世代磁気構造評価基盤技術確立することを目標に、放射光を利用したX線磁気回折実験技術の開発を近年行っている。昨年度は全く新しい偏光解析手法である可変散乱面法の開発に成功し、測定効率の飛躍的な向上を達成した。可変散乱面法は反強磁性磁気反射の測定に極めて有効であるが、強磁性磁気反射に対してはうまく機能しない。その理由は、強磁性磁気反射は必ず基本反射に重なるために、極めて強い電荷散乱信号に磁気散乱信号が埋もれてしまうことにある。そこで、我々は強磁性体でも磁気構造評価を可能とするための、X線磁気回折実験の手法開発を行っている。以下では、2004年度に行った強磁性体に対するX線磁気回折実験技術のR&Dについて報告する。

試料に印加する磁場または入射X線の偏光を反転させると散乱断面積の一部の項(干渉項)の符号が反転するので、反転前後で回折強度の差分をとることにより莫大な電荷散乱を相殺することができる。このような測定は反転比測定と呼ばれ、偏極中性子回折実験などで類似の測定が行われている。X線の場合、磁気散乱振幅が極めて小さいため反

転比測定でさえも困難なことが予想される。そこで、我々は既存の設備を使用して実際に放射光X線で反転比測定を行い、どの程度の信号強度が得られるのか調べた。BL46XU/SPring-8で使用できるのは水平直線偏光だけであり変更反転は困難なので、今回は磁場反転による反転比測定を行った。図1にヘリウム循環型冷凍機の10Kシールドの外側に銅線コイルを取り付けた様子を示した。最低温で1Aの電流が流せて、設計値で36 Oe程度の磁場を試料に印加することができる。結晶に対称中心がある場合は円偏光X線でしか磁場反転比を測定できないが、対称中心を持たない結晶の場合は直線偏光X線でも磁場反転比を測定することが可能である。そこで、キラルな結晶構造をもつ二次元シアノ架橋フェリ磁性体を測定対象に選んだ。図2は、(1 12 1) 反射強度の印加磁場・照射時間依存性と、放射線損傷による有効体積の減少を考慮して得た磁場反転比を示したものである。赤丸は磁場が正方向のときの反射強度を、青丸は磁場が負方向のときの反射強度を表している。測定は反射のピーク値を100秒積分して行い、各磁場方向



図1 磁場印加用コイル

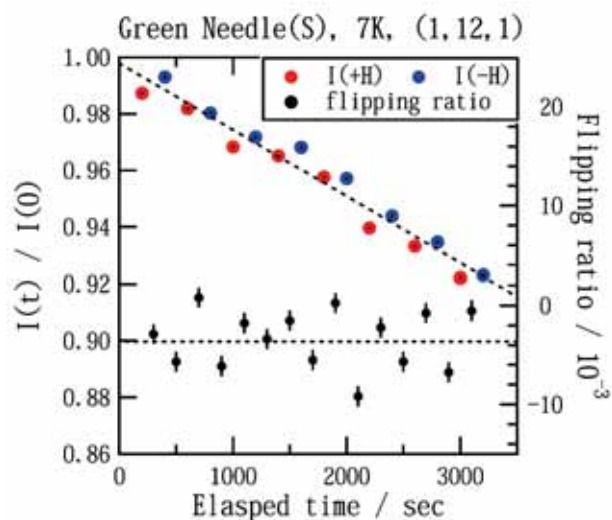


図2 反転比の照射時間依存性

の測定を交互に行った。反射強度は、試料の放射線損傷のために時間の経過と共に減少しているが、その系統誤差(図中斜め破線)を補正すると赤丸に比べ青丸の方が常に大きくなっている。この違いは、干渉項が符号反転することによって生じ、まさに磁気散乱を捕らえることに成功したと言ってよい。黒丸で示した反転比は、統計誤差(エラーバー)に比べて大きく散っているが、その原因は一連の測定を全てマニュアル操作で行っているため経過時間の精度が出ていないためである(横方向のエラーバーが大きい)。この辺りの問題は、交流磁場とロックインアンプの組み合わせで測定周期を一定に保つ工夫をすれば一気に解消できると考えられる。反転比測定の開発は次年度以降も継続して行うことを予定している。

動的構造チーム  
大隅 寛幸

## 8. BL40XU CREST 研究：反応現象のX線ピンポイント構造計測

### 8-1 概要

「反応現象のX線ピンポイント構造計測」(代表者：高田昌樹)が平成16年度戦略的創造研究推進事業(公募型研究)のチーム型研究(CRESTタイプ)に採択された。研究規模は、研究期間が平成16年11月より5年間で総研究費37千万円である。本プロジェクトでは、極短時間・極小空間・極限環境構造計測の技術開発を推進・融合することにより、ピンポイント構造計測専用ハッチを建設し、

- 1) 空間分解能としてサブ100nm 領域、
- 2) 時間分解能として40ps、
- 3) 強光励起下、電場下、高圧下、デバイスの動作時等の環境下

を同時に満たす「X線ピンポイント構造計測」技術基盤を構築することを第一の使命としている。そして、この「X線ピンポイント構造計測」技術を用いて、デバイスとして実装された微小材料や薄膜材料の光・電場・磁場等の外場に対する構造応答を解明するだけでなく、強光励起下、電場下、高圧下やデバイスの動作時といった極限環境下での構造プロセスの計測を通じて新原理・新現象を探索し、その有用性を実証する事も目的としている。本プロジェクトグループは、「統合計測システム開発デバイス応用チーム：高田昌樹(JASRI)、(株)松下電器、NEC(株)」、「X線マイクロビーム測定技術開発：木村滋(JASRI)」、「極短時間計測技術開発：田中義人(理研)、田中均(JASRI)」、「極限環境計測技術開発：守友浩(筑波大学)」、「微小空間計測技術開発：鳥海幸四郎(兵庫県立大学)」の5つのチームからなる。SPring-8の他、兵庫県立大学、筑波大学、理化学研究所、企業から組織され、メンバーは、構造物性研究者、光物性研究者、レーザー物理学研究者、放射光光源



研究者、デバイス開発研究者などが、それぞれの得意分野を生かして、このプロジェクトを推進するように構成されている。平成16年度には、ピンポイント構造計測専用ハッチの建設を行った。以下にその概要を示す。

### 8-2 ピンポイント構造計測専用ハッチの建設

平成17年2月～3月にピンポイント構造計測専用ハッチの建設を行った。建設場所はBL40XU実験ハッチ1のすぐ下流である(図1)。大きさは5m(長さ)×4m(幅)×3.3m(高さ)である。このハッチの特徴は、クラス4のフェムト秒レーザーをハッチ内に導入するために、1)新設計のレーザー光導入ダクト、および、2)放射光用のインターロック設備とは独立なレーザー安全インターロック設備、を備えることにある。2月15日より建設を開始し、3月8日にハッチ建設を終了、3月14日に放射光用インターロック工事を終了し、3月30日に使用前検査を受け合格した。これにより平成17年度からのハッチ使用が可能となった。図2には、建設中、および、建設後のハッチの写真を示す。



図1 ピンポイント構造計測専用ハッチ図面

ピンポイント構造計測グループ  
安田 伸広、木村 滋



(a) ハッチ建設風景1 (2/22)



(b) ハッチ建設風景2 (2/28)



(c) ハッチ建設風景3 (3/9)



(d) 完成したピンポイント構造計測専用ハッチ

図2 ピンポイント構造計測専用ハッチ建設風景