

## 4．原研、理研、専用ビームライン

### 4-1 原研ビームライン

原研では物質科学を中心とした研究展開を図るために4本のビームラインを稼働させている。この内、BL22XUとBL23SUは非密封状態の放射性試料が利用できるようにRI棟に設置されており、現在はウラン化合物を用いた実験が行われている。それぞれのビームラインにおける2004年度の活動状況を以下に記す。

#### 1．BL11XU（材料科学研究ビームライン）

##### 1-1 概要

標準型アンジュレータを光源とするBL11XUでは、核共鳴散乱法による物性研究、ランタノイド化合物錯体・融体のXAFS構造解析（以上、実験ハッチ1）、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2）、表面回折計を用いたMBE結晶成長中のその場観察（実験ハッチ3）の研究を行っている。また汎用回折計を必要に応じて実験ハッチ1に設置し利用することも可能である。分光器にはマルチ結晶交換システムを使用しており、真空下液体窒素温度にて、Si(111)結晶とSi(311)結晶をいつでも交換することができる。分光器下流にはPtとRhをコートした横振りミラーを設置しており、高調波カットとX線集光が可能である。

2004年度は、前年度まで不具合のあったピエゾ素子およびそのコントローラーを交換し、MOSTABによる入射X線の安定化に取り組んだ。また、分光器の振動対策も行った。

##### 1-2 分光器の振動対策

分光器の結晶ホルダーに設置した振動計を用いて分光結晶の振動を測定し、その改善のための対策に取り組んだ<sup>[1]</sup>。分光結晶のブラッグ角や液体窒素循環冷却装置の制御パラメータ、また真空排気装置の運転条件を系統的に調べたところ、振動周波数1～10Hz、30Hz、50Hz付近の振動が特に顕著であった。これらの振動は、液体窒素循環及び分光器外部の機器からの振動伝播が原因であることが分かった。また循環している液体窒素の流量や内圧の変動に伴って振動が発生することも分かった。振動除去対策はそれぞれの振動周波数帯域ごとに施した。具体的には、配管や機器の固定方法の変更、液体窒素循環冷却装置の運転パラメータの最適化などである。液体窒素の内圧変動を抑えることもできた。以上の結果、出射光強度の時間変動は対策実施前の4.47%（標準偏差：0.0113）から0.85%（同0.0011）に減少し、出射光強度の安定性が改善された。今後も引き

続き分光器の振動対策を行い、入射X線の安定化を行う。

##### 1-3 核共鳴散乱法による物性研究

実験ハッチ1内の上流側では、核共鳴前方散乱、核共鳴非弾性散乱を利用した物質科学研究を進めている。本年度は核共鳴非弾性散乱を利用したペロブスカイト物質の研究がいくつか実施された<sup>[2]</sup>。例えば、電荷分離機構が異なると考えられるCaFeO<sub>3</sub>とLa<sub>1/3</sub>Sr<sub>2/3</sub>FeO<sub>3</sub>の鉄原子の格子振動状態密度測定が、電荷分離を起こす温度の前後で測定された。その結果、La<sub>1/3</sub>Sr<sub>2/3</sub>FeO<sub>3</sub>の場合、Feの局所フォノン変化が殆ど観測されなかったのに対し、CaFeO<sub>3</sub>の場合には、Feの局所フォノンの変化が顕著に観測された。これにより、CaFeO<sub>3</sub>の電荷分離が格子の局所変形に基づくことが実証され、電荷分離と磁気秩序との相関が指摘された<sup>[3]</sup>。本測定では、CaFeO<sub>3</sub>とLa<sub>1/3</sub>Sr<sub>2/3</sub>FeO<sub>3</sub>が磁気秩序を起こす温度で、非弾性散乱エネルギースペクトルの弾性散乱強度が大幅に増強されるという電子系の変化を反映した新奇な核共鳴散乱過程も発見された<sup>[4]</sup>。放射光メスバウアー顕微鏡を利用した材料分析として、中部地方の架橋で17年間の長期間大気腐食を受けた鉄鋼構造物暴露試験片の局部メスバウアー測定を行った。暴露試験片の内部から表面部に照射位置を変化させて観測した時間スペクトルより、暴露試験片の内部は強磁性を示すのに対し、表面腐食部では材料の酸化とナノ粒子化に伴う常磁性が発現している事が明らかになった。原研が実施しているナノテク支援研究では、核共鳴非弾性散乱法により、鉄原子が僅か3層だけ積層した超薄膜の格子振動状態の観測にはじめて成功した。ボロンナイトライド（BN）単原子膜と金属ニッケル間に作成された秩序性の高い鉄薄膜の振動状態と鉄-鉄原子間距離との関係を解析する事により、薄膜中の鉄の化学結合状態が明らかにされ、2次元ナノデバイスの開発に向けての設計指針が得られた<sup>[5]</sup>。

##### 1-4 ランタノイド化合物錯体・融体のXAFS構造解析

実験ハッチ1内の下流側では、核燃料廃棄物の再処理・再利用を目指した放射光利用研究、特に湿式再処理法および乾式再処理法への放射光技術の利用の一環として、アクチノイド化合物のモデル試料であるランタノイド化合物の錯体や融体の構造を、XAFS測定法によって解析している。ランタノイドやアクチノイドの構造解析におけるXAFS測定法では、高エネルギー領域での測定が困難であったため、これまでL吸収端、M吸収端での測定が一般的であった。

BL11XUでは、マルチ結晶交換システム<sup>[6]</sup>を導入することによって、高輝度高エネルギーのXAFS測定が可能となったので、主としてK吸収端での測定を行っている。L吸収端では多重散乱のため目的元素近傍しか測定できなかったが、K吸収端測定によって目的元素から離れた位置にある原子間距離も正確に求めることが可能となってきた。特に、熔融塩などのX線を透過しにくい化合物では、高エネルギーX線を利用することで、これまで測定できなかった化合物が測定できるようになった成果は大変大きい。

入射X線の安定化のために用いているMOSTABを今までの強度制御方式から位置制御方式に変更することで、オフセットによる測定点でのエネルギーのずれを無くし、XAFS測定を行うことができた。その結果、図1-1に示すとおり透過法にてランタン過塩素酸溶液100 μmol/lをK吸収端にて測定することが可能となった<sup>[7]</sup>。また、共晶塩中での低濃度融体の構造解析に世界で初めて成功した<sup>[8]</sup>。19素子SSDを使用することで、更に低濃度や極微量物質のXAFS測定に取り組んでいる。

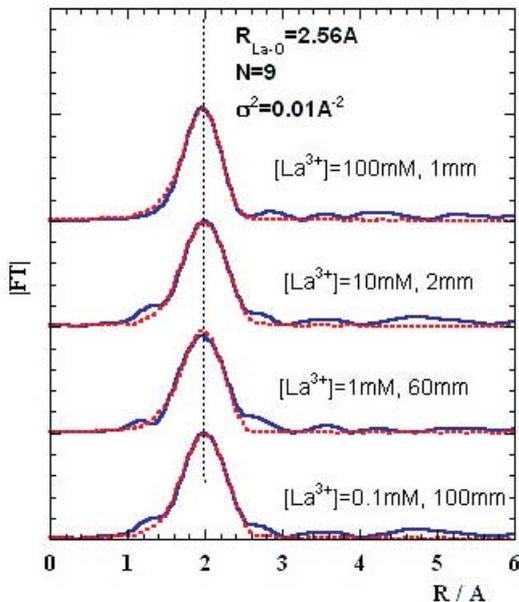


図1-1 低濃度ランタン過塩素酸溶液の測定

周辺実験装置として、クライオスタットや電気炉を備えており、およそ4Kから1000 までの温度範囲で測定が可能である。湿式および乾式再処理に関する構造解析を中心として、ランタノイド・アクチノイドの化学的挙動の解析を目指して、研究を進める予定である。

#### 1-5 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2では、硬X線を用いた共鳴非弾性X線散乱(RIXS)実験を行っている。特に、3d遷移金属のK吸収端

を利用して、強相関遷移金属酸化物の電子励起を運動量依存性まで含めて測定することを目的としている。

2004年度は2つの代表的な銅酸化物高温超伝導体、YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> (YBCO)及びNd<sub>1.85</sub>Ce<sub>0.15</sub>CuO<sub>4</sub> (NCCO)についてCuのK吸収端(8.98keV)での共鳴非弾性X線散乱の実験を中心に行った。入射光は光学ハッチ内のS(111)モノクロメータと実験ハッチ内のS(400)高分解能モノクロメータで単色化される。一方、試料により散乱されたX線はGα(733)湾曲型アナライザーによりエネルギー分光される。エネルギー分解能は約400meVである。

YBCOは結晶中に二つの非等価なCuサイト、二次元CuO<sub>2</sub>面と一次元CuO鎖が存在しており、運動量依存性からそれぞれのモットギャップ励起を分離して観測することができた。また、スペクトルをハバードモデルに基づく理論計算と比較することでCuO鎖のギャップはCuO<sub>2</sub>面よりも小さいことが明らかになった<sup>[9]</sup>。一方、電子ドープ型超伝導体であるNCCOでは、モットギャップ励起(バンド間励起)だけでなく、上部ハバードバンドでのバンド内励起も観測することに成功した。図1-2にそのスペクトルを示す。ゾーン中心で2eV付近に強度が集中しているのがバンド間励起であり、ゾーン中心からゾーン端に向けて高エネルギーにシフトする分散の大きな励起がバンド内励起に対応する。RIXSによるバンド内励起の観測はこれが初めての例であり、そのスペクトルが二次元ハバードモデルでの動的密度応答関数と類似していることも明らかにできた<sup>[10]</sup>。

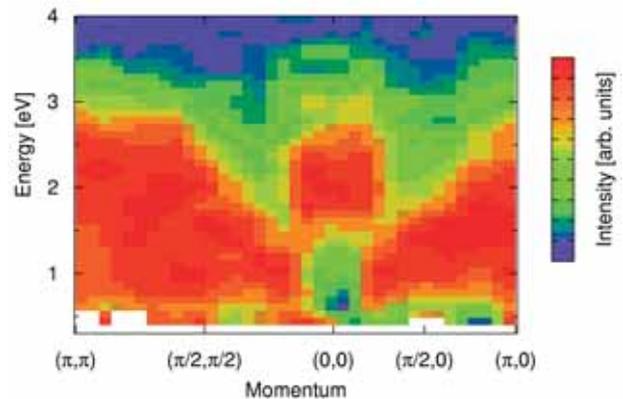


図1-2 Nd<sub>1.85</sub>Ce<sub>0.15</sub>CuO<sub>4</sub>の共鳴非弾性X線散乱スペクトル

#### 1-6 表面X線回折計

実験ハッチ3では、半導体の結晶成長メカニズムを解明することを目的として、分子線エピタキシ(MBE)装置と表面X線回折計とを組み合わせ<sup>[11]</sup>、MBE成長過程のその場観察を行っている。2004年度は、InAs/GaAs(001)自己形成量子ドットの形成過程のその場観察法の開発を進め、二次元検出器であるX線CCDカメラを用いて量子ドット

トからのX線回折逆格子マッピングを目的に応じた二つの測定手法で行った。

一つ目は、量子ドット内部の歪と格子定数の分布・直径・高さ・組成およびサイズ均一性を評価する方法で、量子ドットの成長とともにInとGaの混晶化が進んでいる様子などが明らかになった。この方法は、必要なデータを取得するために15分程度の時間を要し、精密な解析を指向している。二つ目は、面内方向の直径および組成の評価を行わないかわりに、成長中の量子ドットの歪と格子定数の分布・高さの変化を9.6秒の時間分解能で観察する方法である<sup>[12]</sup>。この方法により、InAs量子ドットの自己形成時および成長温度で成長を中断した場合の、それぞれにおけるInAs量子ドットの形状・サイズが変化する過程を観測した。量子ドット形成時には、島状成長への遷移と歪緩和との対応が確認された。また成長中断中にも、量子ドットの形状・高さが変化する様子が観測され、アニール過程の制御の重要性が示された。

また本装置は、本年度からナノテク支援課題「原子層制御結晶成長過程のその場観察」のために公開され、(課題番号2004B0614-ND1d-np-Na) MnAsナノ構造のその場測定X線回折、および(課題番号2004B022 ND1d-np-Na) 時間分解X線回折によるMBE成長中断中におけるInAs量子ドット構造の解析を実施した。

#### 参考文献

- [1] 桐山幸治、塩飽秀啓、望月哲朗、菖蒲敬久、戸澤一清 : JAERI - Tech 2005-003 (2005).
- [2] A.I. Rykov, K. Nomura, T. Mitsui and M. Seto : Physica B **350** (2004) 287.
- [3] J. Matsuno, M. Seto, S. Kitao, Y. Kobayashi, R. Haruki, T. Mitsui, A. Fujimori, Y. Takeda, S. Kawasaki and M. Takano : J. Phys. Soc. Jpn. **73** (2004) 2768.
- [4] M. Seto, J. Matsuno, A. Fujimori, T. Mitsui, Y. Kobayashi, S. Kitao, R. Haruki, S. Kawasaki and M. Takano : J. Phys. Soc. Jpn. **73** (2004) 1669.
- [5] T. Tanaka, A. Tajima, R. Moriizumi, C. Oshima, Y. Tsunoda, M. Seto, S. Kitao and T. Mitsui : J. Phys. Soc. Jpn. **74** (2005) 1762.
- [6] H. Shiwaku et al.: AIP Conference Proc. **#705** (2004) 659.
- [7] H. Shiwaku et al.: Abstract of Actinide-XAS 2004, Berkeley, USA September (2004) 14-16.
- [8] Y. Okamoto, H. Shiwaku, T. Yaita et al.: Z. Naturforsch **59a** (2004) 819.
- [9] K. Ishii et al.: Phys. Rev. Lett. **94** (2005) 187002.
- [10] K. Ishii et al.: Phys. Rev. Lett. **94** (2005) 207003.
- [11] M. Takahashi, Y. Yoneda, H. Inoue, N. Yamamoto and J. Mizuki : Jpn. J. Appl. Phys. **41** (2002) 6247.
- [12] M. Takahashi and J. Mizuki: J. Cryst. Growth **275** (2005) e2201.

日本原子力研究所 関西研究所 放射光科学研究センター  
利用系開発グループ

塩飽 秀啓

桐山 幸治

重元素科学研究グループ

三井 隆也

石井 賢司

構造物性研究グループ

海津 利行

## 2. BL14B1 (材料科学ビームライン)

### 2-1 概要

BL14B1は偏向電磁石を光源とし、X線回折実験およびX線吸収実験により、高温高圧下における物質の構造、表面界面の結晶構造、ランダム系物質の構造などの研究を行うことを目的としている。

ビームラインは光学ハッチと2つの実験ハッチで構成されている。光学ハッチ内にはSPRING-8の標準仕様である可変傾斜型二結晶分光器を設置し、5~110keVの広いエネルギー範囲の単色光を利用することができる。分光器の上下流にはRhコートされた全反射ミラーを配置し、高調波除去、コリメーションおよび垂直方向の集光を可能にしている。実験ハッチ1には白色光または単色光を導入することができ、キュービックアンビルプレスをを用いた高温高圧下におけるその場X線回折実験が行われる。実験ハッチ2には単色光を導入し、表面界面、ランダム系など様々なカテゴリーの物質の構造物性を研究するための多軸回折計が設置されている。

2004年度より実験ハッチ1内において、エネルギー分散型時分割XAFS (DXAFS) 装置の立ち上げを開始しており、機能性物質や化学反応のダイナミックスの研究を目指している。

### 2-2 高温高圧下での物質構造の研究

180トン油圧プレスに搭載されたキュービックアンビル装置 (SMAP2) により、2500、13GPa程度までの高温高圧の発生が可能であり、そのような温度圧力下における試料の構造変化が、白色光によるエネルギー分散型X線回折やラジオグラフィ観察、単色光によるXAFS測定によってin-situで調べられている<sup>[1]</sup>。2004年度も装置は順調に稼動し、以下の利用研究が行われた。

1GPa近傍における液体リンの急激な構造変化が、本ビームラインにおけるX線回折実験によって発見されているが、この構造転移について、ラジオグラフィの手法による直接観察が行われ、高密度液体と低密度液体がマクロスコピックに相分離している様子を明確に捉えることに成功した。BL11XUで行われた密度測定の結果とあわせて、この転移が極めて大きな体積変化をともなう液体-液体間の

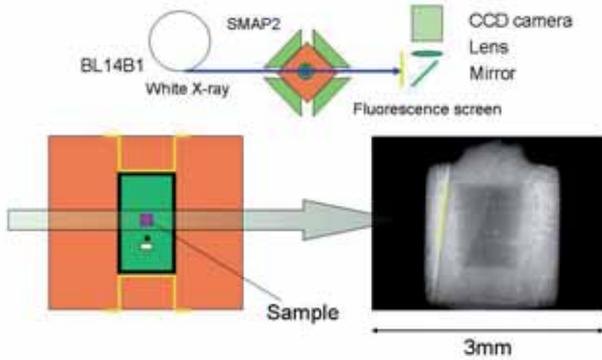


図2-1 高温高圧下ラジオグラフィ実験概念図ならびに得られた液体リンのイメージ

1次相転移であることがあらためて裏づけられた<sup>[2]</sup>。また塩化亜鉛および塩化アルミニウムの高圧下での融解ならびに液体の構造についての詳細な研究が、ロシア超高压研究所と共同で行われた<sup>[3, 4]</sup>。その結果、どちらも低圧領域では4配位的な液体であったのが、塩化亜鉛では3GPa、800 付近、塩化アルミニウムでは4GPa、1270 付近で急激に6配位的な高密度液体に変化していくことが明らかにされた。

さらに2003年度から継続して、青色発光素子の基幹物質である窒化ガリウムならびに窒化ガリウム-窒化アルミニウム合金についての研究が行われ、これらの高温高圧下での分解、融解、結晶化が起きる条件の正確な把握が行われた。これらの情報をもとに窒化ガリウム単結晶の育成を行い、ロッキングカーブ半値幅が30秒以下という高い結晶性を持つ単結晶が合成された。現在結晶サイズの大型化にむけての努力がなされている。また、ほぼ均一な組成を有する $Al_{0.1}Ga_{0.9}N$ 結晶の合成にも成功している<sup>[5-8]</sup>。

### 2-3 鉄鋼材料の腐食過程のその場観察

耐候性鋼はCr、Ni、Cu、Pなどの大気腐食抑制元素を少量含有した低合金鋼である。耐候性鋼の表面に生成するさび層は腐食性イオンの浸入を遮断する効果を持ち、このため屋外にて無塗装で使用しても構造材料としての性能を損なうほど腐食は進行しない。このようにさび層は鉄鋼をはじめとする金属材料の耐食性を担う一面があり、その特性や微視的構造、生成過程を明らかにすることは防食技術の開発にとって極めて重要である。BL14B1では小型の試料セル内の湿度を制御し、鋼材表面の腐食性液膜の乾燥・湿潤を繰り返しながら腐食に伴うさび層の生成過程をその場観察している。これによって鋼種もしくは添加元素種と液膜中の腐食性イオン種に対するさび層生成過程の相違を明らかにしつつある<sup>[9, 10]</sup>。

現段階で最も興味深いのは、Fe-Ni合金のNaCl溶液による腐食過程である<sup>[11]</sup>。通常塩化物環境下ではアカガネアイト( $\gamma$ -FeOOH)が腐食物として生成しやすい。一方、

Niは塩化物環境下での鋼材の耐候性を高める効果があるため、アカガネアイトの生成を抑制すると予想したが、Fe-Ni合金の腐食ではかなり早期から常にアカガネアイトの生成が支配的であることがわかった。これは例えば塩素イオンをトラップし再放出しないと言ったように、Niの添加によりアカガネアイトの特性が変化したためと推測している。

### 2-4 自動車触媒の自己再生現象の研究

ガソリンエンジンの排ガスを浄化するために用いられるペロブスカイト型酸化物の自己再生機構について、引き続き研究が行われている。これまでのPd-K吸収端の実験結果に加え、他のBサイト元素であるFe及びCoの吸収端でもXAFSスペクトルを測定し、比較した<sup>[12]</sup>。その結果、Pdの周りの局所構造は酸化還元雰囲気の変動に従って可逆的に変化しており、固溶・析出を繰り返す。また還元条件に応じて一部のCoも析出するが、これも完全に可逆的な振る舞いをしている。一方でFeの周りの局所構造はほぼ不変であり、ペロブスカイトの結晶構造全体の安定性に寄与していることが分かった。また、100 から400 の低温域でも貴金属Pdの状態の変化が起こっており、エンジン始動直後の触媒活性が高いことも説明することができる<sup>[13]</sup>。

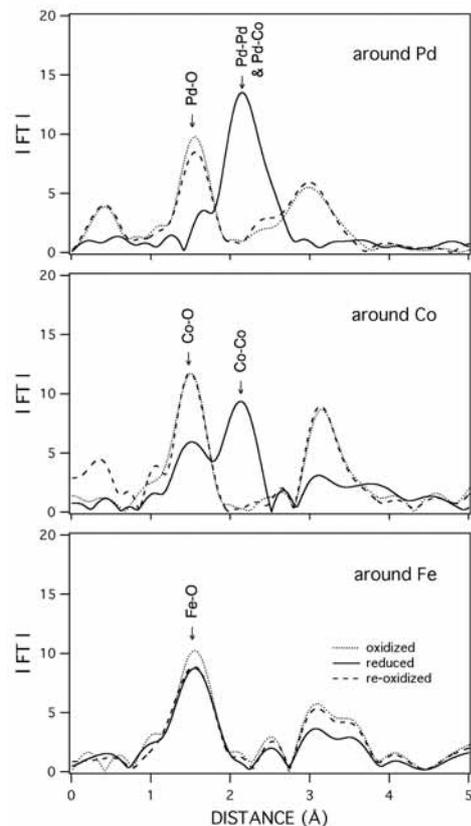


図2-2 ペロブスカイト型酸化物 $LaFe_{0.57}Co_{0.38}Pd_{0.05}O_3$ のBサイト元素の周りの動径構造関数の変化

## 2-5 ナノテクノロジー総合支援プロジェクト

「高圧下におけるナノマテリアルの構造と相転移現象」をテーマとした研究支援を行った。次世代メモリ材料として期待される磁性強誘電体候補物質である $\text{PbVO}_3$ について、2GPaの圧力下でのX線その場観察実験を行い、強誘電体転移に伴う正方晶から立方晶への構造相転移を観察することに成功した<sup>[14]</sup>。また、 $\text{Bi}_2\text{MnNiO}_6$ の高圧下生成、融解、結晶化その場観察が行われ、圧力の増加にともなってこの物質の強誘電転移温度が下降することを明らかにした。これら2件の結果は、単結晶や良質焼結体の高圧合成における重要な情報となるものである<sup>[15]</sup>。このほか、中国科学院物理研究所との共同で行われた各種バルク金属ガラスの高温高圧下における結晶化実験データが解析され、本年度に論文として発刊されている<sup>[16, 17]</sup>。

また「物質の機能発現と結晶構造」をテーマにした研究支援を行った。超音波還元法により溶液中より析出された金属微粒子はコア-シェル構造を取ることが知られており、触媒として幅広く利用されている。Au-Pd、Au-Ptなどの結晶構造を知るためにXAFS測定を行った。電気化学における単結晶電極表面の表面X線回折実験も行っている<sup>[18]</sup>。また金単結晶表面の酸化状態や分子配列構造を高い空間分解能で測定している。同じく表面X線回折法により単結晶リチウム電池正極表面の精密構造解析も行っており、エネルギー分野、特に二次電池開発の発展が期待される。

## 参考文献

- [1] 内海渉：高圧力の科学と技術 **14** (2004) 346.  
 [2] Y. Katayama, Y. Inamura, T. Mizutani, M. Yamakata, W. Utsumi and O. Shimomura : Science **29** (2004) 848.  
 [3] V. Brazhkin, Y. Katayama, Y. Inamura, W. Utsumi, A. Lyapin and S. Popova : JETP Lett (to be published).  
 [4] V. Brazhkin, Y. Katayama, H. Saitoh, W. Utsumi, A. Lyapin and S. Popova : JETP Lett (to be published).  
 [5] H. Saitoh, W. Utsumi, H. Kaneko and K. Aoki : J. J. Appl. Phys. **43** (2004) L981.  
 [6] 内海渉、斎藤寛之、金子洋、桐山幸治、青木勝敏：日本結晶学会誌 **46** (2004) 297.  
 [7] H. Saitoh, W. Utsumi, H. Kaneko, K. Kiriyama and K. Aoki : State-of-the-Art Program on Compound Semiconductors XLI and Nitride and Wide Bandgap Semiconductors for Sensors, Photonics, and Electronics V (2004) 587.  
 [8] 内海渉、斎藤寛之、谷口尚、青木勝敏：応用物理 **74** (2005) 593.  
 [9] Y. Takahashi, E. Matsubara, S. Suzuki, Y. Okamoto, T. Komatsu, H. Konishi, J. Mizuki and Y. Waseda : Mater. Trans. **46** (2005) 637.  
 [10] M. Yamashita, H. Konishi, T. Kozakura, J. Mizuki and H. Uchida : Mater. Trans. **46** (2005) 1004.

- [11] M. Yamashita, H. Konishi, T. Kozakura, J. Mizuki and H. Uchida : Corros. Sci. **47** (2005) (in press).  
 [12] Y. Nishihata, J. Mizuki, H. Tanaka, M. Uenishi and M. Kimura : J. Phys. Chem. Solids **66** (2005) 274.  
 [13] M. Uenishi, M. Taniguchi, H. Tanaka, M. Kimura, Y. Nishihata, J. Mizuki and T. Kobayashi : Appl. Catal. B **57** (2005) 267.  
 [14] A. A. Belik, M. Azuma, T. Saito, Y. Shimakawa and M. Takano : Chem. Mater. **17** (2005) 269.  
 [15] 東正樹、幸坂祐生、山田幾也、A. Belik、高木英典、高野幹夫：応用物理 **74** (2005) 27.  
 [16] Z. X. Wang, D. Q. Zhao, M. X. Pan, P. Wen, W. H. Wang, T. Okada and W. Utsumi : Phys. Rev. B **69** (2004) 092202-1.  
 [17] W. H. Wang, Z. X. Wang, D. Q. Zhao, M. B. Tang, W. Utsumi and X.-L. Wang : Phys. Rev. B **70** (2004) 092203-1.  
 [18] K. Tamura and J. Mizuki : J. Phys. Chem. B **109** (2005) 12832.

日本原子力研究所 関西研究所 放射光科学研究センター  
構造物性研究グループ

西畑 保雄

極限環境物性研究グループ

内海 渉

## 3. BL22XU (量子構造物性ビームライン)

## 3-1 概要

BL22XUは、高圧下での構造解析及び共鳴X線回折・吸収実験を目的として建設された原研専用硬X線ビームラインである。常設の実験ステーションを用いて、蓄積リング棟の実験ハッチ1では高圧実験が、RI棟の実験ハッチ3では共鳴回折・吸収実験(XAFSを含む)が行われる。低エネルギー用(3~36keV)と高エネルギー用(35~70keV)の2台の二結晶分光器を持ち、3keVから70keVのX線が利用できる。分光結晶の冷却はどちらの結晶分光器も液体窒素循環装置による間接冷却方式を採用している。集光光学系として、RI棟に光を導く際は蓄積リング棟実験ハッチ2にある4枚3組の全反射ミラーを、高圧ステーションで実験を行う際は光学ハッチに設置したベリリウム屈折レンズを用いるようになっている。2004年度はFCS(高速バルブ)の誤動作のため2週間余りのビームライン閉鎖を余儀なくされたが、FE、制御グループ等の尽力により無事復帰することができた。

## 3-2 ビームライン

ビームラインについては、2004年度には大きな改造は行っていないが、ベリリウム屈折レンズ部に半自動切換システムを導入し、これまでレンズ部の切り替えを前後のゲートバルブを閉めて真空配管を大気圧に戻してから行っていたのを、真空に引いたままの状態切り替えることがで

きるようにした。今後は切り替えの完全自動化と70keVの高エネルギー対応を目指す予定である。

### 3-3 実験ハッチ1

実験ハッチ1には高圧実験用にマルチアンビルプレスを用いた回折計とダイヤモンドアンビルを用いた回折計が設置されている。キュービック型マルチアンビル高温高圧発生装置SMAP180では現在、IPを用いた角度分散型X線回折実験と、X線吸収法による密度測定を行うことが可能である。2004年度には、「放射型スリットを用いた角度分散法X線回折実験によるイオン性液体の構造の圧力変化（慶大辻教授）」「CuIの高温高圧相の構造と相関係（阪大大高助教授）」「10GPa領域の高温高圧X線吸収測定による密度測定法の確立と玄武岩組成メルトの密度測定（岡山大浦川助教授）」の研究が行われた。これらの研究から、70keVの高エネルギーX線を利用することによって広い波数範囲の液体の回折測定が迅速に行えること、その結果、液体の構造変化を細かい圧力ステップで詳細に研究できること、軽元素からなるX線吸収の少ない物質でも密度測定が可能であることなどが示された。

一方、実験ハッチ1のダイヤモンドアンビルセル（DAC）用回折計は、逆空間を広く観察することができるように、2次元面検出器（IP）を備えている。その特徴を活かして、未知の高圧相の探索を行った。イットリウム水素化物については、新たな高圧相を見出すとともに、同物質の圧力相図を決定した。Cd-Yb合金系準結晶については、高圧で散漫散乱が現れる構造変化をするを見出した。また、単結晶スポットの強度を精度よく測定するため、ビームの強度揺らぎに起因するスポット強度変化を測定し、その強度変化を抑える測定方法を整備した。

### 3-4 実験ハッチ3

実験ハッチ3は共鳴X線回折実験とXAFS実験を主な目的として整備が進められてきた。2004年度からの新たな展開として、スペックル散乱実験、応力測定、光電子分光測定が行われた。XAFS実験については、2003年度末に購入した米国キャンベラ社製19素子ゲルマニウム半導体検出器を用いた蛍光XAFS実験を実施するために、2004年度はその設置、調整、立ち上げを行った。装置の性能評価試験を兼ねて、Photon Factoryで測定した鉄鋼材料の耐食性に関わる保護性さび層ならびにその関連物質のCr K吸収端EXAFSの再測定や、特異な硬化現象が報告されたイオンミキシング蒸着（Ti, B）N薄膜のTi K吸収端XANESの測定などを行った。

共鳴回折実験では、昨年度発見した非磁性元素の吸収端での共鳴X線散乱の詳細を調べた。磁気構造の異なるUNiGa<sub>5</sub>、UPtGa<sub>5</sub>について測定した結果、ネール温度以下で観測されるGaのK吸収端での共鳴はE1遷移での共鳴磁

気散乱であること、Gaサイト上のモーメントはまわりのUの磁気モーメントにより誘起されたものであることが明らかになった。

新しい実験として、2004年度よりコヒーレントX線を用いた時間相関分光の準備を開始した。光学系の整備、検出器、相関測定装置等の整備が進み、anti-phaseドメインの存在するCu<sub>3</sub>Auや、分極ドメインの制御されたSr-doped BaTiO<sub>3</sub>などについての静的スペックルの観測に成功した。加えて入射・散乱強度の時間安定性などを確認しており、2005年度からは時間相関の測定へ進む予定である。

また70keVの高エネルギーX線が使える特徴を利用して、原子炉シュラウドや再循環系配管で発生する応力腐食割れの機構解明を目的とした応力測定を、常設の汎用多軸回折計を用いて開始した。ステンレス鋼試料の表面から数百μmの深さまでの間の応力分布を得るためには、高エネルギー放射光の利用が不可欠である。2004年度はアナライザーを用いたひずみスキャン法での測定を行い、表面近傍まで補正を必要としないデータを得ることに成功した。また、10mm程度の厚さのステンレス鋼の応力分布を透過法で測定することに成功し、中性子を用いた場合のように材料内部の応力が測定可能であることを示した。

さらに硬X線の新たな応用として、3.5keV程度のX線を利用した光電子分光実験を広島大学のグループと共同で実施した。硬X線領域での光電子分光はバルク敏感な電子状態の測定手法として、6keV程度以上のエネルギー領域で実用化されている。一方で、様々な新奇機能を担う3d電子の励起確率はX線エネルギーの増加と共に著しく減少する。従って、この光電子分光は3.5keVが利用できるBL22XUでの特性を活かした、試料内部及び3d電子状態に敏感な実験である。これまで、BL23SUのPLD装置で作成された薄膜等の磁性材料、太陽電池材料等についての測定やナノテク支援課題を実施している。

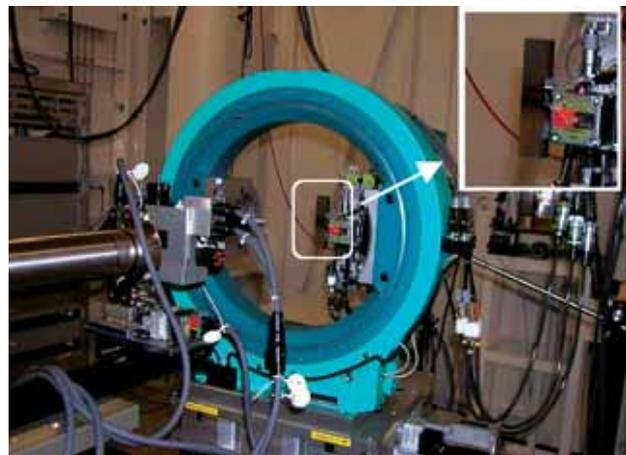


図3-1 SUS304を母材とした溶接材（100×20×10mm<sup>3</sup>）の溶接部近傍の残留応力測定の様子

日本原子力研究所 関西研究所 放射光科学研究センター  
 重元素科学研究グループ  
 稲見 俊哉  
 利用系開発グループ  
 菖蒲 敬久  
 極限環境物性研究グループ  
 片山 芳則、綿貫 徹  
 電子物性研究グループ  
 斎藤 祐児  
 重元素科学研究グループ  
 石井 賢司、大和田 謙二  
 利用系開発グループ  
 小西 啓之

#### 4. BL23SU (重元素科学ビームライン)

##### 4-1 概要

BL23SUは高輝度軟X線を利用したアクチノイド化合物の電子状態の研究を主な目的として建設された。全体は可変偏光アンジュレータ、不等刻線間隔回折格子分光器、蓄積リング棟実験ホール内の表面化学及び生物化学分光ステーション及びRI棟内のアクチノイド実験ステーションで構成されている。本ビームラインでは330～2000eVの円偏光放射光の積極的利用を図っている。2004年度はJASRIのビームライン制御グループ及び加速器グループの協力の下にアンジュレータ制御システムの改良を行い、約0.25Hz周期の円偏光極性反転による高精度円二色性の実験が可能となった。この結果、全ユーザータイムの約30%を占めるRI棟での軟X線吸収磁気円二色性測定において多くの実験データが取得できた。分光性能としては $10^4$ を上回る高エネルギー分解能の実験が可能で、また試料位置での光強度は最高 $10^{12}$ 光子/秒/0.02%バンド幅である。生物及びRI棟の実験ステーションでは、再集光ミラーを用いる事により放射光と実験装置を最適化し、高い実験効率での利用実験が展開されている。

##### 4-2 表面化学実験ステーション

表面化学実験ステーションでは、半導体および金属表面で起こる極薄膜形成プロセスが研究されている。特に、(1)入射分子の運動エネルギーを制御パラメータとした極薄膜形成プロセス<sup>[1]</sup> (2)極薄膜の化学組成や化学結合状態のリアルタイム光電子分光観察<sup>[2]</sup>を主な研究テーマとしている。Ti(0001)表面の酸化過程をO 1sとTi 2pの光電子スペクトルをリアルタイムモニタリングすることで追跡し<sup>[3]</sup>、初期吸着係数の並進運動エネルギー依存性から酸素分子の解離吸着過程をモデル化した<sup>[4]</sup>。Cu(001)、(111)表面の酸化膜形成では、1eV以上の高速酸素分子ビームを用いると酸化が容易に進んでCu<sub>2</sub>Oが形成されることが明らかにされた<sup>[5-7]</sup>。Cu<sub>3</sub>Au(110)面では表面Auが約

0.6eVの内殻準位シフトを示すが、2.3eVの高速酸素分子ビームとの反応によってそれが消滅して表面にCuが析出する現象が見出された。NiA(K 001)表面の酸化では、反応中のO 1s、Al 2p、Ni 3pの光電子ピークを高分解能測定することにより、内殻準位シフトと欠陥準位形成による結合エネルギー変化の測定から、酸素分子と水分子の反応性の違いが明らかとなった。Ag(110)表面での酸素の初期吸着確率は2.3eVの高速酸素分子ビームの場合に他のエネルギーに比べて著しく小さくなることを見出された。神戸大学で酸素原子ビームを用いて製作したSi極薄酸化膜を放射光を用いて光電子分光観察した結果、酸素ガスによる熱酸化膜に比べてサブオキไซด์が非常に少ない酸化膜界面が形成されていることが明らかになった。さらに、SiO<sub>2</sub>/Si(001)表面に3keVの窒素原子イオンビームを照射して形成した酸化膜中の窒素の化学結合状態を光電子分光観察し、四種類の結合状態に分離できることを示した<sup>[8, 9]</sup>。これらの成果は極薄膜形成過程に関する基礎的知見であり、純粋表面化学の発展に寄与するのみならず、次世代真空材料やLSI材料開発等のナノテクノロジーに関わる研究発展を基礎から支援するものである。

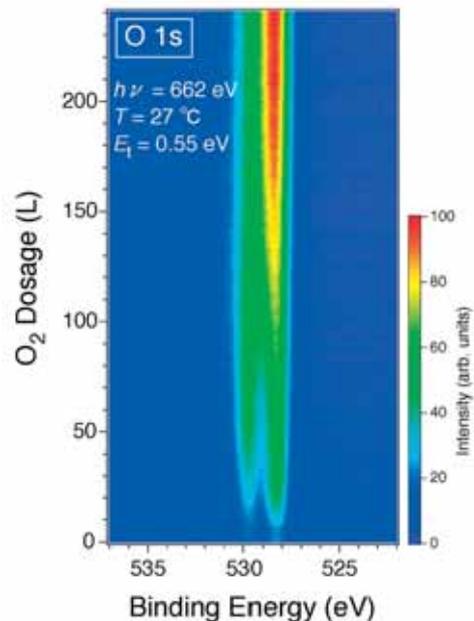


図4-1 超音速O<sub>2</sub>分子ビームで酸化されたTi(0001)表面のO 1sリアルタイム光電子スペクトル

##### 4-3 生物化学分光ステーション

生物化学分光ステーションでは、突然変異や発ガンの原因のひとつであるDNA損傷について、電子常磁性共鳴装置(EPR)、四重極質量分析装置(QMS)及び液体分子線光電子分光装置の各分光装置を駆使することで、その物理化学的な初期生成過程の全貌解明を目指している。

EPR装置では、DNAを構成する塩基(グアニン<sup>[10]</sup>、

チミン<sup>[11]</sup>、アデニン)について、分子中の酸素あるいは窒素原子をK殻励起した時に生じるラジカルを調べてきた。その結果、ビーム照射中のみ観測される特異な不安定ラジカルの収量は、試料中にわずかに含まれる酸素の影響を受け、酸素のK殻励起に対して特に大きな収率を示すこと、また塩基にデオキシリボースやリン酸などのDNA骨格部分が結合したヌクレオチド分子になるとその収率が抑制されることなどを明らかにした。これらの結果を元に、突然変異の原因のひとつとされる酸化的塩基損傷の生成過程の解析を進めている。

QMS装置では、DNAを構成する塩基、糖、ヌクレオチドなどの分子について、内殻吸収端微細構造(XANES)スペクトル<sup>[12]</sup>及び軟X線照射により脱離するイオンを調べてきた。その結果、糖部分であるデオキシリボースのペントース環がDNA分子中で最も脆弱であり、吸収微細構造にあまり依存せず環状構造が激しい崩壊をすることが明らかになった<sup>[13]</sup>。この結果は細胞致死の原因のひとつとされるDNAの骨格切断型の損傷が、ペントース環の崩壊で容易に生じる可能性を示している。現在DNA鎖切断機構の解析をシミュレーション計算<sup>[14]</sup>と併せて進めている。

さらに溶液中の生体分子の電子状態と幾何構造を調べるための液体分子線分光装置を、東京農工大学のグループとの研究協力により新たに開発した<sup>[15]</sup>。加圧した純水を口径10 $\mu\text{m}$ の白金製オリフィスから真空中に噴射し、これに対して酸素K吸収端領域のエネルギーの放射光を照射し

て、放射光エネルギーの関数として全電子収量を求めた。このとき、噴射から放射光照射までの液体分子線試料の真空中飛行距離を変化させ、試料温度依存性を測定した。以上から、真空中での液体状態が保持されていることを確認した上で、水のXANESを測定することができた。また、再集光鏡により試料位置での放射光ビームのサイズを約100 $\mu\text{m}$ まで絞り込み、放射光輝度を大幅に向上させ、水分子線の液体領域を他の相の領域から区別したうえでオージェ電子・共鳴オージェ電子スペクトルのプレリミナリーデータの取得に成功した。現在、測定精度の向上に努めており、さらに測定対象をDNAなどの生体分子の水溶液へと展開してゆく予定である。

#### 4-4 アクチノイド実験ステーション

RI実験棟内のアクチノイド実験ステーションでは、ウラン化合物の電子状態を総合的に解明することを主な目的として、光電子分光(PES)実験及び軟X線吸収磁気円二色性(MCD)測定実験を進めている。本実験ステーションは、非密封ウラン化合物試料に対し、軟X線領域での分光実験を行っている点で世界的にも極めて希な存在である。

PES装置では、超伝導ウラン化合物に対する軟X線領域でのARPESの測定を行い、超伝導に深く関与するU 5f電子のバンド構造やフェルミ面形状を実験的に決定する事に成功した。この結果から、この実験がバルク物性の理解のために非常に有用であることが明らかになった。現在は代表的な超伝導ウラン化合物のARPESデータの系統的な蓄積を進めている。

MCDステーションでは、BL23SUの挿入光源の偏光可変性を活用し、超伝導マグネットの使用により試料への印加磁場が最大10Tの下での高精度MCD実験を行っている。我々は世界で初めて軟X線領域でのウラン化合物のMCD測定に成功し<sup>[16]</sup>、現在は典型的な強磁性ウラン化合物についてのMCDデータの蓄積を進めている。MCDで得られ

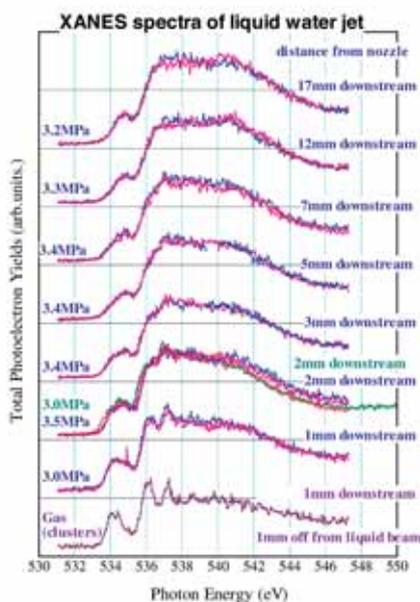


図4-2 液体分子線装置から発生させた水ジェットに対する全電子収量測定によるXANESスペクトル

水ジェットに対する放射光の照射位置を変えながら測定した。光電子分光装置側のレンズ系については、低速電子の透過率を高めるレンズ電圧に設定している。

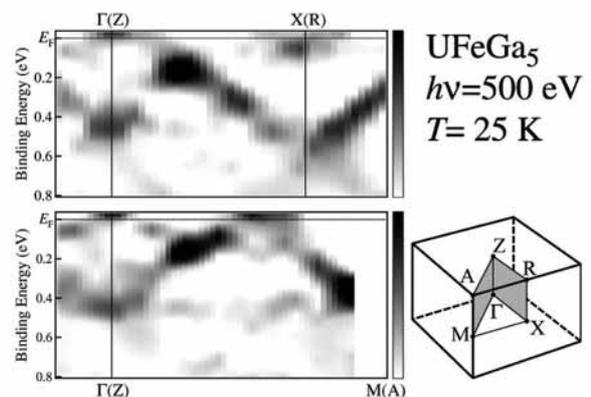


図4-3 軟X線角度分解光電子分光によって求められたUFeGa<sub>5</sub>のバンド構造

る重要な情報の一つは、磁気モーメントの軌道成分とスピン成分とを分離して定量的に求めることができる点にあり、軌道モーメントが大きくて磁性に支配的な役割を果たしているウラン化合物の5f電子磁性のメカニズムを明らかにするためには非常に重要な情報となっている。またMCDステーションでは、スピントロニクス材料として注目されている室温希薄磁性半導体ZnCoO<sup>[17]</sup>やZnCrTe、キャリア誘起希薄磁性半導体のGaMnAsの測定を行った。GaMnAsにおいては、MCDの磁場依存性測定から強磁性成分と常磁性成分を分離することによって、強磁性を担うMnだけによるスピンモーメントの大きさを決定した<sup>[18]</sup>。

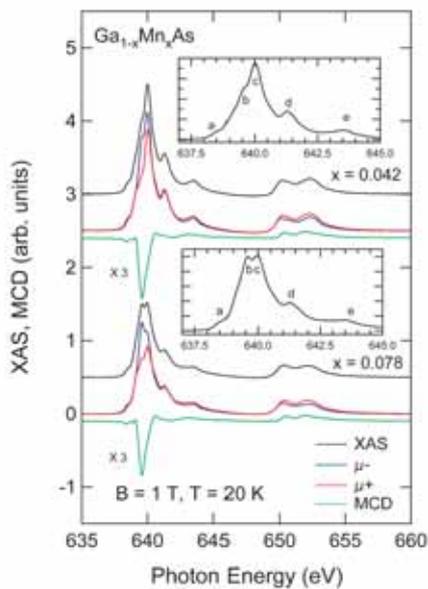


図4-4 GaMnAsのMn  $L_{23}$ 吸収端でのX線吸収スペクトル及びその磁気円二色性

また、RI実験棟内の実験ステーションでは、ナノテク支援プロジェクトの一環として、パルスレーザー堆積(PLD)薄膜作成装置を整備し、PLD単結晶薄膜のPES並びにMCD測定を行うことに成功した。PLD法による組成や構造を人工的に制御して作成した高品質な単結晶薄膜は、真空を破ることなくPES装置およびMCD装置に搬送することができる。今年度は、磁性体ではないCaRuO<sub>3</sub>とCaMnO<sub>3</sub>を混合することで強磁性が現れるCaMn<sub>1-x</sub>Ru<sub>x</sub>O<sub>3</sub>の単結晶薄膜を作製し、PES実験からは組成変化に応じたフェルミレベル近傍の電子状態変化が、またMCD実験からはこの物質でRuとMnの磁気モーメント間に反強磁性的カップリングのあることが明らかになった。

#### 参考文献

- [1] 寺岡有殿、吉越章隆、盛谷浩右：真空, **47** (2004) 301.  
 [2] A. Yoshigoe, K. Moritani and Y. Teraoka : Surf. Sci. **566-568** (2004) 1124.

- [3] 高桑雄二、石塚眞治、吉越章隆、寺岡有殿、盛谷浩右、小川修一、水野善之、頓田英機、本間禎一：真空, **47** (2004) 457.  
 [4] 小川修一、高桑雄二、石塚眞治、水野善之、頓田英機、本間禎一、寺岡有殿、吉越章隆、盛谷浩右、鉢上隼介：JAERI-Tech, 2004-046 (2004).  
 [5] M. Okada, K. Moritani, A. Yoshigoe, Y. Teraoka, H. Nakanishi, W. A. Dino, H. Kasai and T. Kasai : Chem. Phys. **301** (2004) 315.  
 [6] K. Moritani, M. Okada, S. Sato, S. Goto, T. Kasai, A. Yoshigoe and Y. Teraoka : J. Vac. Sci. Technol. **22** (2004) 1625.  
 [7] K. Moritani, M. Okada, S. Sato, S. Goto, T. Kasai, A. Yoshigoe and Y. Teraoka : Thin Solid Films, **464-465** (2004) 48.  
 [8] 鉢上隼介、寺岡有殿：JAERI-Tech, 2004-066 (2004).  
 [9] 鉢上隼介、寺岡有殿：真空, **48** (2005) 343.  
 [10] A. Yokoya, K. Akamatsu, K. Fujii and M. Ukai : Int. J. Radiat. Biol. **80** (2004) 833.  
 [11] K. Akamatsu, K. Fujii and A. Yokoya : Int. J. Radiat. Biol. **80** (2004) 849.  
 [12] K. Fujii, K. Akamatsu and A. Yokoya : J. Phys. Chem. B **108** (2004) 8031.  
 [13] K. Fujii, K. Akamatsu and A. Yokoya : Radiat. Res. **161** (2004) 435.  
 [14] R. Watanabe, A. Yokoya, K. Fujii and K. Saito : Int. J. Radiat. Biol. **80** (2004) 823.  
 [15] M. Ukai, H. Takahata, H. Ohtsuka, D. Mitsuya, K. Fujii and A. Yokoya, In 8<sup>th</sup> Conference on Biology and Synchrotron Radiation, Himeji, p207 (abstract), (2004).  
 [16] T. Okane et al.: Physica B **345** (2004) 221.  
 [17] M. Kobayashi et al.: cond-mat/0505387.  
 [18] A. Fujimori et al.: Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena **144-147** (2005) 701.

日本原子力研究所 関西研究所 放射光科学研究センター  
電子物性研究グループ

斎藤 祐児

表面化学研究グループ

寺岡 有殿

日本原子力研究所 先端基礎研究センター

放射線DNA損傷機構研究グループ

横谷 明德

日本原子力研究所 関西研究所 放射光科学研究センター  
電子物性研究グループ

岡根 哲夫