3-3 ビームライン実験ステーション3-3-1共用ビームライン構造物性 I 研究分野

BL02B 1 単結晶構造解析

1. 概要

本ビームラインは、結晶構造解析と構造相転移の研究のために建設され、2006年で供用開始9年目を迎えた。実験ハッチには多軸回折計と低温真空X線カメラ(持ち込み装置)が設置され、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。本年度から第2期パワーユーザー課題(代表者小澤/兵庫県立大学)と長期利用課題(代表者寺崎/早稲田大学)がスタートした。一般利用研究課題では、単結晶構造解析が約5割、他に構造相転移の研究、応力ひずみ測定などが実施され、SPring-8戦略活用プログラムによる利用もあった。本年度、BL02B1は各機器ともに大きなトラブルはなく順調に共同利用実験が行われた。

2. 多軸回折計

多軸回折計は、単結晶構造解析を主眼において整備されてきたが、スループットのよい低温真空X線カメラに利用が集中し、当初目的としていた単結晶構造解析に利用されることは稀となった。一方、単結晶構造解析を目的としない構造相転移の研究や応力ひずみ測定では例外なく多軸回折計が利用され、汎用装置として多用されているのが実情である。このような利用形態の動向に応じて、多軸回折計のパルスモータコントローラ及びドライバ並びに制御ソフトウェアを、単結晶構造解析に特化したものから汎用なシステムへと更新を完了し、新しいシステムでの運用を開始した。その結果、ユーザー持ち込み装置を多軸回折計と連動させることが容易になり、多様な測定を実現できるようになった。

多軸回折計で利用するX線は、5keVから72keVの広いエネルギーレンジに及ぶ。そこで、頻繁に行われる波高分析器の設定変更を簡便にすることを目的に、リニアゲートストレッチャーを新規導入した。これによりマルチチャンネルアナライザ上で波高分析器の窓設定を視認することが可能となり、設定作業時間の短縮が図られた。

現在実施されている長期利用課題は、有機伝導体に於ける巨大非線形効果と電荷秩序の局所構造との関係を時間・空間分解X線回折実験により明らかにすることを目指している。この長期利用研究に対する研究支援の一つとして、PILATUSの利用環境の提供を行った(図1参照)。PILATUSは、フォトンカウンティング型ピクセル検出器であり、低雑音で速い繰返し測定が可能なことを特徴とする。これにより

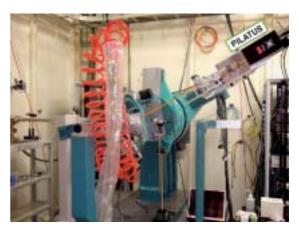


図1 多軸回折計に搭載したPILATUS検出器

電流通電下の格子変形をミリ秒単位で測定することが可能になり、その電流依存性、温度依存性、ダイナミクスの研究の 進展につながった。

3. 低温真空X線カメラ

低温真空X線カメラは、通常の単結晶構造解析法では極めて困難と考えられる光励起分子及び光誘起現象の構造研究を目的として、兵庫県立大学の鳥海教授研究グループが持ち込んでいる装置である。この装置は一般共同利用ユーザーにも開放されており、パワーユーザーの支援の下で、単結晶構造解析を行うことが可能になっている。本年度は、計6課題がパワーユーザーの支援の下に低温真空X線カメラを利用して実施された。

単結晶構造解析では多数の振動写真を撮影するため、各々の振動写真イメージを確認するだけで測定全体の成否を判断することは難しい。そのため課題実施中に実際に結晶構造を解いてデータセットに問題がないことを確認する必要がある。これまではパワーユーザーが支援の一環としてこの作業にあたってきたが、構造解析用プログラムCrystalStructureを新規導入しユーザー自らが確認できる環境を整えた。これによりパワーユーザーの負担が軽減されると期待される。

本年度なされた装置の高度化としては、岡山大学の野上グループの取り組みにより、低温真空X線カメラの最低到達温度が大幅に改善した点が特筆される。通常利用しているヘリウム循環型冷凍機のコールドヘッドでは20Kまでしか到達しないが、野上グループは液体ヘリウムクライオスタットを



図2 低温真空 X 線カメラに装着した液体へリウムクライオスタットコールドヘッドに利用して5.8 K を達成した(図2参照)。これにより従来到達できなかった低温での構造解析が可能となり、研究対象となる現象や物質群が格段に拡大した。ただし、本カメラは、有償の大掛かりなメインテナンスを毎年必要とし、真空という試料回りの制限がスループットを下げている。今後の課題である。

4. X線集光光学系

ビームライン整備として、サジタル集光光学系の高度化が 進められている。焦点距離が調節できるサジタル集光方式は、 実験装置がタンデムに配置される当ビームラインに最適の方 式であり、将来も利用され続ける重要な技術要素である。 2000年よりリブ結晶によるサジタル集光光学系を利用してき たが、微小単結晶の精密構造解析を目指すパワーユーザーか らさらなる高輝度化の要望があり、昨年度よりアンリブ結晶 によるサジタル集光光学系の導入に着手した。これまでに Si311アンリブ結晶でのサジタル集光を成功させており、今 後1年以内にSi111アンリブ結晶でのサジタル集光を達成する 見通しである。これによる効果としては、輝度の向上だけで なく、ビーム強度のムラの解消も期待されている。

> 利用研究促進部門 構造物性Iグループ 動的構造チーム 大隅 寛幸

BL02B 2

粉末結晶構造解析

1. 概要

ここでは、粉末回折を利用した構造物性ビームラインBL02B2において、ビームラインスタッフ主導により得られた2006年度の主な研究成果と、主な装置開発、それぞれについて述べる。研究成果は、光照射下粉末回折システムを利用することによって得られたものである。また、装置開発は、2004年度に行われたBL外部評価で今後5ヶ年の研究戦略の一つとして掲げた、ハイスループット測定システムの開発である。

2. 光で分子の結合状態を可逆的に変化させることに成功

光誘起相転移現象の研究は比較的新しい分野で、分光学的な研究は盛んに行われてきたが、結晶学的な研究はそれと比較して遅れをとっていた。その要因は、ポンプ光である可視領域のレーザーとプローブ光であるX線との波長の違いに起因した試料への進入長の差にあると考えられていた。数ミクロン程度の厚さの結晶を使えばその点を解決できるはずであるが、電子密度解析に必要な統計精度は得られない。そのため、数mg以下の極微量試料からでも十分な回折強度が得られる第三世代放射光を用いた回折法を活用した。その中でも粉末法を採用した理由は、単結晶法と異なり二次元検出器を利用すれば一度に1セットの回折パターンが得られるからである。これは、試料の劣化等によりデータ再現性を必ずしも確保できない光励起実験では、重要な因子であると考えられる。実際に、放射光粉末回折法を利用した光照射システムをSPring-8の粉末回折BL02B2に構築し、効率的な光励起のた

めの試料充填法を独自に考案した。その結果、スピンクロスオーバー錯体 $Fe(phen)_2(NCS)_2$ において、光励起により鉄と窒素間の結合の強さが光励起前と比較して半分程度にまでなることを見出した(図1)[1]。さらに、光励起をやめると数秒で元の強い結合状態に戻ることが確認できた。その磁気特性を調べた結果、光励起前後は鉄のスピン状態がLow Spinであるが、光励起中はHigh Spinであることがわかった。この実験結果は、光で分子結合を制御することにより磁性を可逆的に制御できることを示している[2]。

3. 放射光粉末回折データのハイスループット測定システム の開発

これまで、BL02B2では光照射下粉末回折システムだけではなく、二次元検出器を利用した薄膜回折システム、ガス吸着その場観察システム、20Kから1000Kに及ぶ開放空間での試料温度可変システム、二次元温度センサーなどさまざまな放射光粉末回折を利用した先端的構造物性研究のための装置開発を行ってきた。一方で、技術的にはほぼ成熟したと考えられる粉末回折では、ハイスループット化が最重要課題であり、その波及効果は産業界を含め絶大であると考えられる。実際に、放射光を利用すればX線照射時間は数秒の場合もある。具体的には、試料交換・試料位置調整・データ検出の自動化を図ることが必要である。そのため、36個の自動サンプルチェンジャーを開発し、画像解析による試料位置の自動認識及び調整を1ミクロン分解能で可能にし、これらの装置を独自に作成した制御プログラムにより統合した[3]。その結

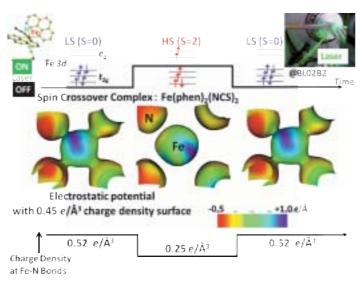


図1 スピンクロスオーバー錯体における光のオン・オフによる結合状態の変化の様子

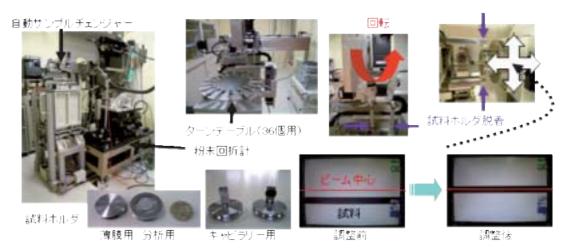


図2 自動サンプルチェンジャーと試料位置自動認識調整機

果、ロスタイムは従来の約20分から2分程度まで大幅に短縮 された。装置概要を図2に示した。

4. 今後の展開

2006年度は、スピンクロスオーバー錯体において光照射下での結合状態の可視化に成功することにより、放射光粉末回折法の光誘起相転移研究における重要性を示した。また、ハイスループット測定システムを利用すれば、データの精度と再現性の向上も見込めるため、分析研究^[4]だけでなく、これまで行ってきた温度変化による電子密度レベルでの構造解析用データ測定の高効率化にも有効であると考えている。今後は、光誘起等による物性変化と電子密度レベルでの構造変化の相関を放射光実験に合わせて精度よく対応づけるために、物性同時測定システムの構築を目指す予定である。また、ハイスループット測定だけではなく次世代放射光科学に不可欠な、IPに取って代わるオンライン高分解能湾曲型二次元検出器の開発に着手したところである。この開発により、限られたビームタイムやビームラインを有効活用できれば、放射光の利用拡大にもつながると期待している。

- [1] K. Kato et al., Appl. Phys. Lett., 90 (2007) 201902.
- [2] 加藤 健一, 技術総合誌OHM,8(2007)6.
- [3] K. Kato et al., Advances in X-ray Analysis, 51 (2007) in press.
- [4] 加藤 健一 et al., 計測と制御, 46 (2007) 664.

利用研究促進部門 構造物性Iグループ 動的構造チーム 加藤 健一、大坂 恵一

BL04B 1

高温高圧

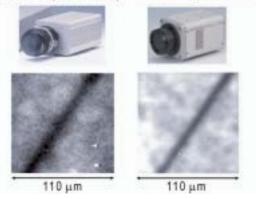
1. 概要

BL04B1は、大型高圧プレス装置(実験ハッチ1: SPEED-1500、実験ハッチ2: SPEED-Mk. II)を用いて高温・高圧環境下の物質の構造や振舞いを研究するビームラインである。実験は偏向電磁石からの高エネルギー白色X線(10-150 keV)を用いたエネルギー分散X線回折、CCDカメラによる高速ラジオグラフィーに加えて弾性波速度測定システムが整備され、主に地球内部物質の構造解析や物性測定に利用されている。以下では今年度に開発・整備された1. 高分解能ラジオグラフィーによる精密計測、2. 新素材アンビルによる高圧発生技術開発について報告する。

2. 高分解能ラジオグラフィーによる精密計測

BL04B1では、2004年度より愛媛大の入舩グループと共同で超音波法による弾性波速度測定システムの開発を行っている。弾性波速度は、試料の長さと投入した超音波が試料を伝播する時間(トラベルタイム)の除算によって求められるため、データの精度は両者をいかに精密に決定できるかによって左右される。試料を伝播するトラベルタイムは、デジタルオシロスコープによって精度よく決定することができる。しかし、高温高圧測定の場合、実際の試料長を測定することが難しいため、得られる弾性波速度の精度に大きく影響を与える。BL04B1ではCCDカメラによるラジオグラフィーを使って試料長を精密に計測する技術開発を行っている。これまでラジオグラフィー実験にはC4880-80(浜松ホトニクス製)を使用していたが、昨年度に新しく高分解能CCDカメラC9300-124(浜松ホトニクス製)を導入した。図1にCCDカメラで観察されたAu箔のラジオグラフィー像の比較を示す。C9300-

C4880-80 (50mm lens) C9300-124 (105mm lens)



124では画像コントラストがより鮮明でシャープな画像が得られ、解析の結果、従来の半分以下の2ミクロンの精度で決定することが可能になった。本システムを用いて、地球内部の主要なマントル物質(Ringwoodite, Majorite)の弾性波速度を従来にない高精度で測定することに成功している^[1]。

3. 新素材アンビルによる高圧発生技術開発

BL04B1設置の川井型高圧プレス装置は(SPEED-1500, SPEED-Mk. II)は、目的の温度、圧力、試料容積に応じて 試料容器を加圧するアンビルのサイズや材質を自由に変える ことができる。一般的にアンビルには30 GPaまでの高圧実験が可能なタングステン・カーバイドアンビル (WC anvil) が 使用されるが、BL04B1では岡山大、愛媛大のグループを中

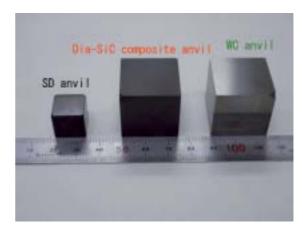


図2 BL04B1で使用されているアンビル; 焼結ダイヤモンド (SD anvil)、ダイヤモンドーSiC複合体 (Dia-SiC composite anvil)、 タングステン・カーバイド (WC anvil)

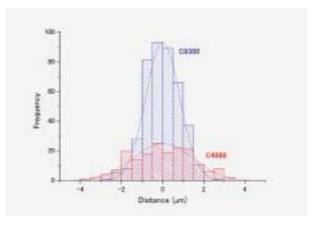


図1 CCDカメラ (C4880-80, C9300-124) の違いによるAu箔のラジオグラフィー像の比較

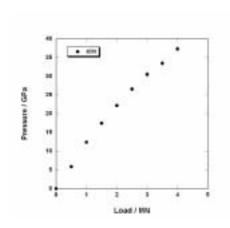


図3 ダイヤモンドーSiC複合体アンビル (14 mm角立方体、1.5mm TEL) の圧力発生効率

心にさらに高い圧力発生が可能な焼結ダイヤモンドアンビル (SD anvil) を世界に先駆けて導入し、これまで70GPaを超 える超高圧を記録している[2]。また、この他にも龍谷大、阪 大との共同開発でダイヤモンド-SiC複合体アンビル (Dia-SiC composite anvil) の開発を進めている (図2)。このアン ビルはダイヤモンド粉末とSi粉末とをHIP装置で合成させた もので、1. X線透過性に非常に優れている、2. タングステ ン・カーバイドの3倍以上の硬さ(Hardness)を持つ、3. 大 型サイズのアンビル作成が可能、などの特徴を持っている。 現在、焼結ダイヤモンドアンビルと同じサイズの1辺14mm 角立方体の合成法は確立され、室温下において、タングステ ン・カーバイドアンビルを超える40 GPa以上の圧力発生を確 認している(図3)。また、図4に示すようにBL04B1でX線透 過試験を行ったところ、透過強度は1/3程度に減衰するもの の、X線はアンビルを透過して解析に十分な回折パターンが 得られることがわかった。現在、さらに大型のアンビル合成 開発を進めており、試験開発段階ではあるが、昨年末に通常 のタングステン・カーバイドアンビルと同サイズの1辺26mm 角立方体の合成に成功した(図2)。このサイズは焼結ダイヤ

WC anvil
Sample
Dia-SiC composite anvil

モンドアンビルでは実現されていない。ダイヤモンド-SiC複合体アンビルは、実用化に向けた大量生産のための技術開発が進行中であり、近い将来に50 GPa以上の高圧実験や、アンビルを透過したイメージングへの利用が期待されている。

参考文献

- [1] Higo, Y., Inoue, T., Irifune, T., Funakoshi, K., and Li, B. (2007) "Elastic wave velocities of (Mg0.91Fe0.09)2SiO4 ringwoodite under P-T conditions of the mantle transition region", Phys. Earth Planet.Inter., submitted.
- [2] Ito, E., Katsura, T., Aizawa, Y., Kawabe, K., Yokoshi, S., Kubo, A., Nozawa, A., and Funakoshi, K. (2005) "High-pressure generation in the Kawaitype apparatus equipped with sintered diamond anvils: application to the wurtzite-rocksalt transformation in GaN", Advances in High-Pressure Technology for Geophysical Applications, Elsevier B. V., 451-460.

利用研究促進部門 構造物性Iグループ 極限構造チーム 舟越 賢一

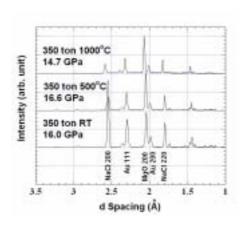


図4 ダイヤモンドーSiC複合体アンビルのX線透過性テスト;CCDカメラによる透過像(左)、X線回折パターン(右)

BL04B 2

高エネルギー X線回折

1. 概要

高エネルギー X線回折ビームラインBL04B2では、非晶質の精密構造解析、高圧下における結晶・非晶質物質の回折実験、高温・高圧下における液体の小角散乱実験及び単結晶構造解析を行うため、ランダム系ステーション、高圧ステーション、ワイセンベグカメラステーションの3つのステーションが設置されている。近年では非晶質物質材料の構造研究に対する企業からのニーズも高まってきており、全ユーザータイムの半分以上が非晶質物質の課題で占められていることから、今後の高度化においては実験ハッチ内の再構成を検討する必要がある。こういった情勢の中、本年度は、非晶質物質の迅速回折データ測定、高速相変化材料の構造解析について報告する。

2. 非晶質物質の迅速回折データ測定

ランダム系ステーションではガラス、液体、乱れた構造を持つ結晶の構造解析が主に行われており、ステップスキャン法では、1試料あたりの測定時間は平均約6時間である。ステップスキャン法は精密測定に向いているが、同時に一つの 2θ 点しか測定できないため、迅速測定に不向きである。また、非晶質物質の回折パターンは非常に微弱であることから、迅速測定を行うには好感度でかつ高検出効率の二次元検出器が必要である。以上の点からランダム系ステーションでは非晶質の回折実験には十分な約 100μ の空間分解能を有するX線イメージングインテンシファイヤー (X線I. I.) を導入したI1 。図I1 (a) に学習院大の水野らのグループが測定した金属ガラス融体 (I2I2I3I3I4I5 の回折像を、図I5 に一次元化したデータを示す。融体はガスジェット浮遊炉を用いて無容器で保持されたため、試料容器からの散乱はないことが分かる。これよりI5 に行われてもいる。これよりI5 に行われては対力を可以表現定でも回折データは十分

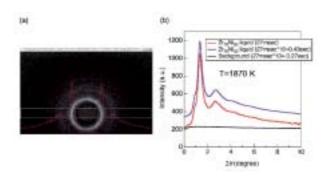


図 1 Zr₇₀Ni₃₀融体の回折像(a) および 一次元化されたデータ(b).

な統計精度を有していることがわかる。今後は、検出器の構造上発生する画像歪みの補正等にも本格的に取り組み、精密測定はステップスキャン、迅速測定はX線I. I. という使い分けができ、これらのセットアップの切り替えが迅速に行えるようにする。本迅速回折測定システムは融体の結晶化及びガラス化過程の観察といった新たな研究分野の開拓が期待できる。

3. 高速相変化材料の構造解析

書き換え可能な相変化光ディスクDVD-RAMは大容量の データ記録媒体としてデジタル全盛の現代には欠かせないメ モリ媒体である。DVD-RAMではレーザー照射による結晶 →液体→アモルファス→結晶の相変化のサイクルを繰り返す ことにより、書込み、消去は行われる。Ge₂Sb₂Te₅は 20nsecのレーザー照射で相変化が終了し、しかもアモルファ ス (記録) 相は室温では数10年以上も安定であるという優れ たメモリ特性を有することからDVD-RAMの基本材料とし て使われてきたが、その速度、特に消去(アモルファス→結 晶) 速度を支配する因子は原子レベルでは明らかにされてい なかった。そこで、高エネルギー X線回折実験データをもと に、RMCシミュレーションによりアモルファス相の構造解 析を行った^[2]。その結果を図2に示す。結晶Ge₂Sb₂Te₅ (GST)、結晶GeTe (GT) にはいずれも4つの原子が隣の原 子と2本の手で結合した4員環が存在している。一方、アモル ファスGSTでは偶数個の原子からなるより大きな偶数員環 ユニット6,8,10員環が多く、結晶中の正方形ユニットの基 本秩序は保持されていることがわかる。ところが、アモル ファスGTでは4員環の多くは奇数員環ユニット(3, 5, 7員環)

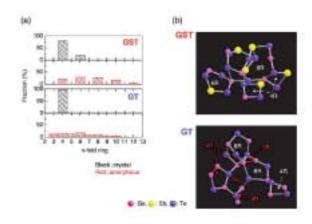


図 2 Ge₂Sb₂Te₅ (GST) およびGeTe (GT) のリング分布 (a) とGST, GTアモルファスの構造 (b).

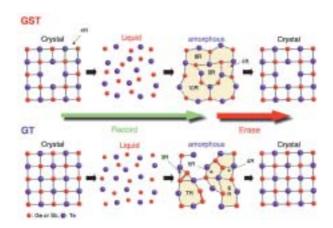


図3 Ge₂Sb₂Te₅ (GST) およびGeTe (GT) の相変化メカニズムモデル.

に変化している。この結果をもとに考えられたGST及びGT の相変化モデルの模式図を図3に示す。結晶相は液体を経由 してアモルファス相になる(記録)が、この際アモルファス GSTは正方形の秩序を持った偶数員環ユニットを多数保持 して形成され、わずかな結合の組み替えによって、容易に小 さな4員環へと変化できるはずである。すなわち、極めて多 くの結晶核が高速に生成し、アモルファスから結晶へと高速 に変化(消去)することができると考えられる。一方、アモ ルファスGTの場合にはその構造中に多くの奇数員環を含む ため、結晶GTの基本構造である4員環に戻るためには、より 多くの結合の組み替えが必要になり、GSTほどの高速相変化 はできなくなる。このアモルファス相において偶数員環ユ ニットが優先的に存在するという特徴はGTなどには見られ ないGST固有の構造的特徴であり、GeTeにSb₂Te₃を添加す ることにより引き起こされた高速相変化への鍵であるといえ よう。このように、従来のアモルファス物質の構造解析の常 道であった短範囲秩序の解析を超えて、リング(環)という 中距離秩序の統計的分布にまで踏み込んで得られた新しい構 造的知見は、次世代の新たな高速・大容量の相変化光ディス ク材料の開発指針になるものと期待されている。

参考文献

- [1] S. Kohara et al, Appl. Phys. Lett. 89, 201910 (2006).
- [2] S. Kohara et al, J. Phys.: Condens. Matter 19, 50601 (2007).

利用研究促進部門 構造物性Iグループ 極限構造チーム 小原 真司、大石 泰生

BL10XU

高圧構造物性

1. 概要

高圧構造物性ステーションBL10XUでは、ダイヤモンドア ンビルセル (DAC) を高圧発生装置とし、挿入光源からの高 輝度・高分解能なX線を利用した超高圧下での精密X線回折 による構造物性研究が実施されている。高圧構造物性分野に おいては、最近のDAC利用技術の進歩によって数百GPa (1GPa≒1万気圧)に及ぶ超高圧発生が可能となり、このよ うな超高圧領域で物質が未知の複雑結晶構造を形成する等、 新たなサイエンスへと展開され、一方、地球・惑星科学にお いては下部マントルや地球核に相当する条件でのその場観察 による実験的解明へと進行している。BL10XUではその進展 に対応するために、わずか十ミクロン程度の超高圧力発生領 域に高密度・大強度X線を照射するためのX線集光技術、また、 圧力に加えて極低温 (~4K) や超高温 (4000K) の多重極限 環境を実現するための試料環境技術の開発、試料の構造や物 性情報を同時に測定するための複合計測システム開発・構築 が要求されている。2006年度については、これらの技術的高 度化の一環として、X線レンズ集光光学系の改造と、X線回 折とブリルアン散乱の同時測定装置の開発が行われた。その 他、本年度より東工大・廣瀬グループがパワーユーザーとし て、下部マントル・核領域の物質構造的研究を実施すること になった。

2. X線集光素子の高度化

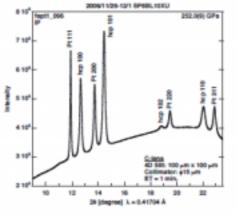
X線集光光学系に対する2006年度の高度化として、既存の 積層型X線屈折レンズの改造と、10ミクロンオーダーのビー ム集光を目標とする第2段レンズ系の導入を行った。2003年 度に開発・導入されたX線屈折レンズは、軽金属のBe塊を切



図1. GC製 X 線屈折レンズと自動交換ユニット

削研磨して放物面形状に加工されたものであったが、金属Be に関する安全性の問題で精密処理が困難であり、集光スポットが拡大するという問題があった。2006年度においては、レンズ素材に炭素材料(グラッシーカーボン:GC)を採用して安全性と加工精度を確保し、同時に集光可能なX線エネルギー範囲の拡大のためにレンズ形状を小径(曲率半径 0.2mm)へと変更した。本改良によって、X線集光スポットサイズに関して従来の約半分の大きさにあたる 55μ m(垂直方向)× 60μ m(水平方向)、透過率80%と約8倍のスポット強度増加を確保することができた。今回のレンズ系改造に関しては、上記切削方法の検討を伴うと共に、レンズ使用枚数を自動変更するための動作機構の改造(ホルダー等)を実施した(図1)。

また、プラスチック製(SU8:光硬化性プラスチック素材、



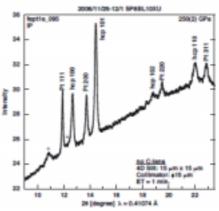


図2.2段式レンズ集光光学系使用によって、統計精度、不純物反射の有無について大きく改善された超高圧状態でのX線回折プロファイル(左 図レンズ使用データ、試料Fe、200GPa、室温条件)。

独ANKA社製)レンズを第2段レンズとして新たに導入した。LIGA法を用いて微細加工された本レンズは、サブミクロンの集光能力があるとされるが、受光径が約100 μ mと小さいために単体としての強度増大には不向きである。これを解決するために我々は上記の第1段GCレンズと組み合わせて、SU8レンズへの100 μ m径のビーム照射による全ビーム集光を考案した。ビーム発散を伴うために現状では 7μ m(垂直方向)×9 μ m(水平方向)の集光スポットとなったが、実際の超高圧X線回折実験に対してはむしろ都合がよく、図2に示すような約200倍の強度増大を確認することができた。この改良によって、 10μ mサイズ試料のX線回折測定での照射時間も数分で十分となり、300GPaを超す超圧力下での精密構造解析、地球内部核に対するその場観察研究がいよいよ実施可能となった。

3. 実験ステーションの高度化:多重極限・複合同時測定実 験装置の開発

最近の高圧構造物性研究では、100GPaを超える高圧領域での複雑構造と物性変化の観測や、マントル物質の密度や物性変化のその場精密測定等、X線構造解析だけを唯一の手段としていては完結できない研究対象の広がりが見られている。今後BL10XUにおいて世界的な高圧研究のイニシアティブを



図3. X線回折・ブリルアン散乱・レーザー加熱複合実験装置 (写真)。

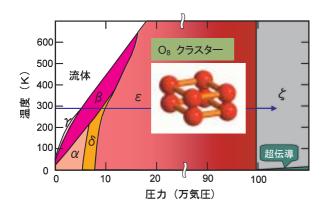


図4. 固体酸素 ϵ 相で発見されたO8クラスター構造と固体酸素のP-T相図。

得るためには、圧力を基本軸とした多重極限環境での放射光 X線回折と他の測定法との複合同時測定実験を開発・導入・ 展開していくことが必要と考えられる。2006年度においては、 ブリルアン散乱とX線回折の同時測定システムの開発に着手 した。本装置は高温状態を確保するためのCO。レーザー加 熱システム、ブリルアン散乱を測定するための入射光レー ザー及び干渉計、放射光X線回折測定装置からなり、10μm 以下のビーム交差精度で組み上げられたシステムであり(図 3)、高温高圧下にある試料に関して、ブリルアン散乱で得ら れる弾性波速度と、X線回折によって得られる試料の相状態 や密度のその場同時測定を行う。本システムで得られる地球 深部物質の弾性波速度は地震波観測の解釈に不可欠であり、 弾性波速度と密度を同時決定することによる絶対圧力スケー ルの構築も可能となり、地球・惑星科学における画期的な成 果創出につながるものと考えられる。なお、本件はパワー ユーザーの開発支援研究である。

4. 2006年度の主な研究成果

・固体酸素中のO₈クラスターの発見

藤久らは、25年間不明とされていた固体酸素 ϵ 相の結晶構造をBL10XUにおける高圧X線粉末回折実験によって解明した [1]。本構造解析により、結晶構造中に4個の O_2 分子が集まった O_8 クラスター構造の存在が発見され、酸素に関する2原子分子、オゾンに次ぐ第3の形態として注目を集めた。

・正勾配を持つ ${
m MgSiO_3}$ ポストペロブスカイト相境界 廣瀬らは、下部マントル主要構成好物である ${
m MgSiO_3}$ ペロブスカイト $({
m Pv})$ の ${
m Post-Pv}$ 構造相転移に関して、 ${
m BL10XU}$ での高温・高圧X線回折実験によって、温度・圧力相図上で

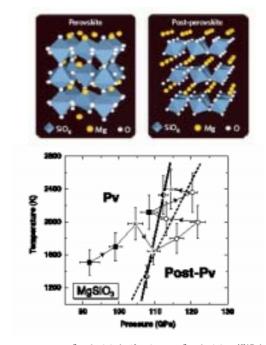


図5. MgSiO3ペロブスカイトとポストペロブスカイトの構造と得られた相境界。

の相境界が正の勾配を持つことを示した^[2]。この結果から、P-Pv相がコアーマントル境界においてPv構造へと再度相転移する可能性を示唆する。すなわち、回帰した低密度のPvがマントル対流を促進する原動力となり得ることを示した。

- [1] Phys. Rev. Lett. 97, 085503 (2006)
- [2] Geophys. Res. Lett., Vol. 33-1, L01310(2006)

利用研究促進部門 構造物性Iグループ 極限構造チーム 大石 泰生、平尾 直久

BL46XU

R&D II

1. 概要

2006年度はBL46XUでは薄膜の構造と物性の関連を調べた 研究で多くの成果を得た。特にマルチフェロイックを示す強 相関電子系酸化物や液晶の配向に関する新たな知見を得た。

2. 液晶配向への摩擦の影響

今日液晶ディスプレイはコンピュータ、テレビやその他の デバイスのディスプレイとして広く用いられている。高分子 膜上にいかに制御して初期成長させるかにより、性能を維持 する上で重要なファクターとなる。それを制御するために、 高分子ポリイミドの分子表面を"ラビング(分子表面を布でこ すること) "する。しかしながら、これまで多くのラビング条 件での液晶の配向性との関連は明らかとなっていない。そこ で、本研究ではこのラビングが液晶の面内配向性にどのよう な影響を与えているのかを斜入射X線回折法 (GIXD) を用 いて調べることを目的とした。試料はラビングを行っていな いものとラビングによる変形を受ける領域を0.2mm, 0.3 mm, 0.4 mmと変えた(ラビングの強さを変化させたことに 対応)、計4個の試料について測定を行った。GIXD測定は BL46XUにおいて多軸回折計を用いて行った。入射角を 0.10°に設定しX線の透過深さを7.5nmとした。このとき条 件におけるラビング方向に平行及び垂直方向の(002) 反射 のプロファイルを図1に示す。また、比較のためにラビング

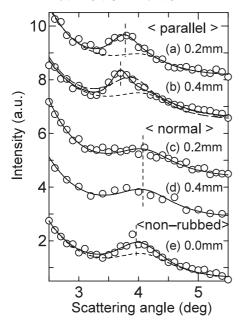


図1 ラビング強さによる(002)反射の異方性

していない試料についても示す。平行方向の (002) 反射のほうが垂直方向のそれに比べて強く、鋭いことがわかる。このことから高分子鎖がラビング方向に配向し、その方向に伸びていることがわかる。さらに、このプロファイル強度をバルクによる成分と表面敏感な成分とでフィッティングを行い、ラビング方向に配向している高分子鎖間の間隔を抽出した。それを図2に示す。ラビングの強さにより間隔が長くなっていることを示している。このようにラビングが液晶の配向性や高分子鎖の長さに大きな影響を与えていることがわかった [1]。

3. マルチフェロイック酸化物Bi₂ NiMnO₆ 薄膜の作成と構造解析

近年、磁気秩序と強誘電性秩序が共存するマルチフェロイック化合物が注目を集めている。応用面において、マルチフェロイック化合物は、多値メモリ材料として期待されている。また、磁気的性質と誘電的性質が電場で磁化方向を反転させるに十分に強く結合しているならば、超低消費電力のMRAM材料に応用することも考えられる。デバイスとして応用するには、強磁性・強誘電性を持ち合わせることが必要不可欠であるが、これまで発見されてきたマルチフェロイック化合物($TbMnO_3$ や $TbMn_2O_5$)は反強磁性・強誘電体であった。本課題では、京都大学化研・島川教授らが作製に成功した強磁性強誘電体Bi2NiMnO6のBサイトの規則度をX線回折実験により、直接評価した [2]。Bサイトの規則度はBi2NiMnO6の磁気的・誘電的振舞に大きな影響を与えることが知られている。そこで、逆格子空間の(1 1 1)及び(1/2 1/2 1/2)周りのブラッグ反射を測定した。その

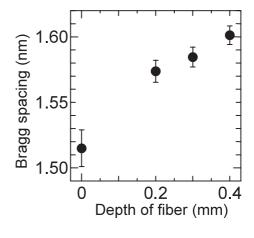


図2 ラビング強さによる高分子鎖間の間隔の変化

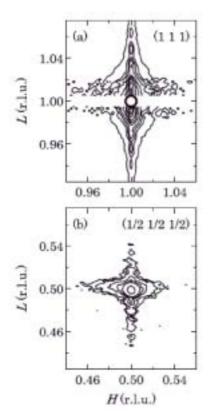


図3 (1 1 1) 及び (1/2 1/2 1/2) 周りの ブラッグ反射プロファイル

プロファイルを図3に示す。これらの強度比較を行った。結果、BサイトのNiとMnはほぼ規則的に並んでいることがわかった。

- [1] I. Hirosawa et al., IEICE TRANS.

 FUNDAMENTALS/COMMUN./ELECTRON./

 INF. & SYST., VOL. E85-A/B/C/D (2007) to be published.
- [2] Y. Shimakawa et al., Jpn. J. Appl. Phys. 46 (2007) L345.

利用研究促進部門 構造物性Iグループ 動的構造チーム 水牧仁一朗