

3-4-3 専用ビームライン 日本原子力研究開発機構

1. BL11XU (JAEA量子ダイナミクスビームライン)

1-1 概要

BL11XUでは、核共鳴散乱法による物性研究、XAFSによるアクチノイド・ランタノイド錯体・融体の構造解析、X線非弾性散乱法による強相関電子系の研究、表面X線回折計を用いたMBE結晶成長中のその場観察という4つの分野を主体に研究を推進している。

BL11XUの特徴は、(1) 光源として真空封止型アンジュレータを使用し、6 keVから70keV付近まで高輝度X線を利用でき、(2) マルチ結晶交換システム^[1]を導入しており、真空かつ液体窒素冷却化環境においてSi (111) 結晶とSi (311) 結晶をいつでも交換できる。また、(3) 集光かつ高調波カットのために、RhおよびPtをコーティングした700mm長の横置き型X線ミラーが利用可能である。

BL11XUで行われた各研究グループの実験の配分実績(2007年4月～2008年3月)を以下に示す。核共鳴散乱：135シフト(25.1%)、XAFS構造解析：105シフト(19.6%)、非弾性散乱：132シフト(24.6%)、表面X線回折計：138シフト(25.7%)、BL調整：27シフト(9%)であった。ナノネット課題、JAEA施設共用課題を含めた数値である。

(塩飽 秀啓)

1-2 核共鳴散乱法による物性研究

実験ハッチ1上流部では、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、および結晶・核分光器により生成したneVレベルの超単色X線の利用研究を展開している。本年度は、多層膜ミラーによる集光ビームとエネルギー可変核モノクロメーターからなる光学系を利用して、RFe₂ラーベス相合金のダイヤモンドアンビルセルによる超高压下メスバウアー分光を行い、300GPaを超える超高压力下のスペクトル測定を実現した(図1-1参照)。超単色X

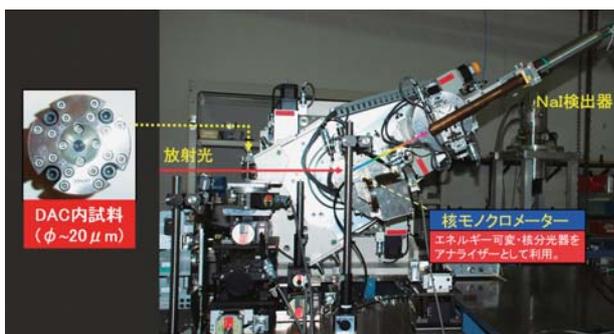


図1-1 放射光neV分光装置(超高压実験配置)

線の散乱分光への応用では、ガスカウンターを用いた放射光による内部転換電子メスバウアー分光の観測に初めて成功し、本手法が鉄鋼材料の表面・バルクの化学組成分析に有効である事を例示実験により立証した^[2]。非メスバウアー分光への応用では、シングルライン吸収特性を有するステンレスフォイルをアナライザーとして利用するneV領域の超高分解能X線非弾性散乱測定を試み、水晶振動子によりMHzオーダーで励起したSi (333)の音響フォノンの非弾性散乱スペクトルの観測に成功した^[3]。本手法は、試料が⁵⁷Fe元素を含まなくても測定できるため、超単色X線による放射光neV分光の応用分野を格段に拡大するものである。更に、核共鳴非弾性散乱を用いた物性研究として、最近発見された鉄系酸化物超伝導体LaFeAsO_{1-x}F_xの鉄元素の格子振動状態密度の測定を行い、Fe元素のフォノンと超電導発現の相関性が初めて調べられた^[4]。

(三井 隆也)

1-3 XAFSによるランタノイド錯体・融体の構造解析

実験ハッチ1下流側では、アクチノイドのモデルとしてランタノイドを使用した錯体化合物及び融体のXAFS構造解析を行っている。この研究は、核燃料廃棄物処理・再利用分野への応用が期待される。また、レアメタル金属回収を目指して溶液錯体のXAFS構造解析研究が、JAEA施設共用課題として行われた。

2007年度では、緩やかな化学反応を追跡と錯体化合物の化学的挙動解析を行うために、更にXAFS測定の高速度とデータ信頼性の向上を目的として、QuickXAFS測定システムを導入した。図1-2にQuickXAFS測定システムの概念図を示す。

これまで使用してきたアンジュレータの磁石列間距離

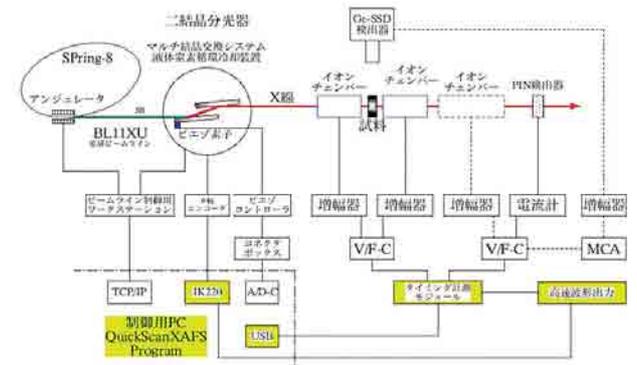


図1-2 QuickXAFS測定システムの概念図

(Gap) と分光器のブラッグ角 θ_B を同時に駆動するアンジュレータXAFS測定システムと異なる箇所をハッチングで示した。アンジュレータのGapを分光器角度に連動させる方法では、常に高輝度放射光を用いた測定ができる特徴を持ち、一方QuickXAFS法では短時間に測定でき、分光器のステップスキャンに伴う振動を回避できる特徴を持つ。両者の特徴を最大限利用するために、両システムを使い分けることも可能である。QuickXAFS測定では、アンジュレータのGapは、偶数次光あるいは奇数次光の低エネルギー側の平坦部に固定する。 θ_B は一定角度にて連続回転させ、回転角度をロータリーエンコーダによって高速に連続して読み出すことによってスペクトルを測定した。測定例を図1-3に示す。図1-3に示す通り、アンジュレータ光源であっても最適なGap値を選択することによって、2 keV程度のエネルギー範囲であればXAFS測定は充分可能である。以前のアンジュレータGapを連動させるステップスキャン測定では、MOSTABシステムを組み合わせても50分程度かかっていた測定時間が、今回のQuickXAFS測定ではわずか5分で同等の測定ができるようになった。更にPSICを用いたMOSTABシステムによって、La~Luまで全てのランタノイド元素についてK吸収端での測定ができるようになった。

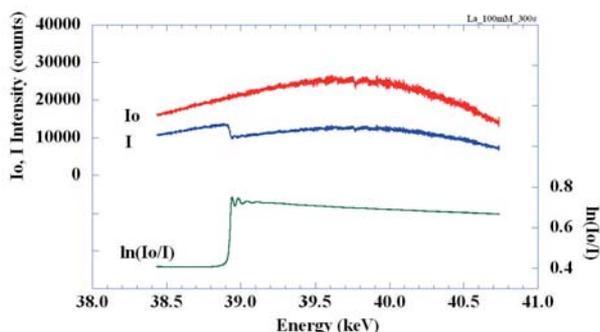


図1-3 La水溶液のXAFS測定例

QuickXAFS測定システムを使用して、同一分子内に窒素ドナーと酸素ドナーを持つハイブリッド配位子：ピリジンジアミド (PDA) とランタノイドの錯体構造解析を行った。PDA配位子はアクチノイドを一括分離できる特徴を持つ化合物である。パラフィン系溶媒への溶解度の向上のため、側鎖置換基を修飾し分子改良を進めている。側鎖置換基修飾と配位原子間距離を調べた結果、置換基の電子供与性の差から配位距離をコントロールできることなど、配位子の構造とその配位子錯体構造との間に活性相関があることが分かった。これは新規イオン認識化合物の創製において重要な知見である。

(塩飽 秀啓)

1-4 共鳴非弾性X線散乱による強相関電子系物質の研究

実験ハッチ2では、3d遷移金属のK吸収端での共鳴非弾性X線散乱 (RIXS) による強相関電子系物質の電子状態に関する研究を行っている。この実験手法には、電荷励起の運動量依存性が観測できること、吸収端を選ぶことで元素・サイトを選んだ励起が観測できること、などの利点がある。現在、バナジウム、マンガン、銅の吸収端で、約300~400meVのエネルギー分解能での実験が可能となっている。

2007年には、散乱光の偏光状態を調べるための偏光解析装置 (図1-4) を導入した。共鳴弾性X線散乱においてしばしば用いられるブラッグ角が $\theta_B = 45^\circ$ となる結晶を直線偏光子として利用したものである。当面は銅のK吸収端 (8.98 keV) での利用を考えている。実際には、分光アナライザーからの発散の大きな散乱光を取り扱うことになるので、モザイク幅の大きなグラファイト結晶 (006反射) を偏光子として用いるため、ブラッグ角 $\theta_B = 38^\circ$ 、偏光能0.95となっている。反射率は実測値で2%程度であった。この装置を使ったテスト実験として、 $KCuF_3$ のdd励起の偏光解析を行ったところ、散乱光の σ 偏光の成分と π 偏光の成分で励起エネルギーに顕著な違いが観測された。光散乱における偏光依存性は励起の対称性から厳密に議論ができることから、今後、偏光に対する選択則を確立すれば、励起の起源の同定への利用が可能となると期待している。

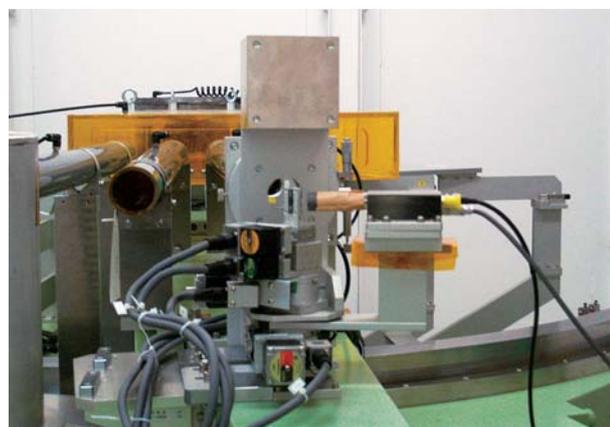


図1-4 X線非弾性散乱分光器に搭載した散乱光の偏光解析装置

一方、軌道秩序を示すバナジウム酸化物 YVO_3 の実験では、ある波数、偏光の条件において、モットギャップを越える励起の強度が温度による軌道秩序パターンの変化に対応して特徴的に変化する結果が得られた。その他、銅のK吸収端を利用して高温超伝導体や一次元鎖などの銅酸化物についての実験も行った。

この図では散乱光の σ 成分 (散乱面に垂直) を測定する配置になっている。偏光子、検出器を光軸周りに 90° 回転させると π 成分 (散乱面に平行) が測定できる。

(石井 賢司)

1-5 表面X線回折計を用いたMBE結晶成長中のその場観察

BL11XUの実験ハッチ3には、GaAsなどの化合物半導体用の分子線エピタキシャル装置とX線回折計とを組み合わせた装置が設置されている^[6]。本装置を用いることで、化合物半導体の結晶成長過程の動的測定を行うことができる。

半導体の表面再構成構造は、原子レベルでの結晶成長機構を理解するための基礎的情報である。基板温度・V族元素の分子線強度を結晶成長時と同じ条件にした際のGaAs (001)^[6]、InAs (001)^[7]表面構造が精密に決定された。

分子線エピタキシャル法は、半導体ナノ構造の作製においても重要な役割を果たしている手法のひとつである。近年、半導体ナノ構造は、多層膜構造を基本とする量子井戸構造から、量子細線・量子ドット構造へと低次元化が進んでいる。これらはもはや平面的な膜構造ではなく、三次元的な構造であるため、平均膜厚・界面ラフネスなどの測定にとどまらない新しい構造評価法が必要とされている。我々は、独自に開発した時分割測定手法を用い、次世代半導体レーザーなどへの応用が期待されているInAs/GaAs (001) 自己形成量子ドットの成長を調べている^[8]。今年度は、成長した量子ドットをヒ素雰囲気中でアニールしたときの構造変化^[9,10]、二次元成長から三次元成長に成長様式が変化する際のダイナミクス^[11]を追跡し、量子ドットの成長過程の理解につながる知見を得た。

本実験ステーションは、「先端研究施設共用イノベーション-ナノテクノロジーネットワーク(ナノネット)」による研究支援のために公開されている。一年目にあたる今年度は、2007B期に2課題が支援された。ひとつは、「硫黄終端GaAs (001) - (2×6) 表面上に担持したPd有機金属触媒のX線回折測定」(課題番号2007B3571)である。現在、医・農業などの化学工業分野における有機合成では、均一系有機金属触媒が広く使用されている。このプロセスは反応効率が高く有用な手法であるものの、反応後の触媒金属と合成原料・生成物との分離や使用済み触媒の廃棄処理の問題がある。これらの問題を解決するために、分離が容易で再利用が可能な固体担持有機金属触媒に着目した。その活性メカニズムの解析をめざし、X線回折による一原子層レベルの硫黄原子とパラジウム原子が存在する界面の構造評価を行った。構造がわかっている硫黄終端GaAs (001) - (2×6) 表面上に、真空中で少量の有機金属触媒を供給し、BL11XUのMBE回折計を用いて、大気暴露することなく、その場で逆格子マッピング・反射率測定を行った。ふたつ目の支援課題は、「InAs量子ドットのSb導入MBE成長過程における時間分解X線回折測定」(課題番号2007B3572)である。高密度InAs量子ドット成長の基板として機能するGaAsSb層の構造決定に引き続き^[12]、さらに偏析したSb原子のInAs成長に与える影響を明らかにすることを目的として、

GaAsSb層上に形成したInAs量子ドットのX線異常分散測定を行った。解析が進めば、量子ドットの高密度形成やコアレス抑制のメカニズムの解明および形成制御技術の確立が期待される。

(高橋 正光)

参考文献

- [1] H. Shiwaku, T. Mitsui, K. Tozawa et al.: AIP Conference Proceedings #705 (2004) p.659
- [2] T. Mitsui, M. Seto, R. Masuda, Y. Kobayashi, S. Kitao : Jpn.J.Appl.Phys. **47** (2008) 7136-7139 .
- [3] R. Masuda, T. Mitsui, S. Kitao, S. Higashitaniguchi, Y. Yoda, M. Seto : Jpn.J.Appl.Phys. (Accepted)
- [4] S. Higashitaniguchi, M. Seto, S. Kitao, Y. Kobayashi, M. Saito, R. Masuda, T. Mitsui, Y. Yoda, Y. Kamihara, M. Hirano, H. Hosono : <http://arxiv.org/abs/0807.3968>
- [5] M. Takahasi, Y. Yoneda, H. Inoue, N. Yamamoto and J. Mizuki : Jpn. J. Appl. Phys. **41** (2002) 6247.
- [6] M. Takahasi and J. Mizuki : J. Cryst. Growth **301-302** (2007) 16.
- [7] B. P. Tinkham, W. Braun, K. H. Ploog, M. Takahasi, J. Mizuki and F. Grosse : J. Vac. Sci. Technol. **B 26** (2008) 1516.
- [8] 高橋正光 : 日本結晶成長学会誌 **34** (2007) 139.
- [9] M. Takahasi, T. Kaizu and J. Mizuki : Transactions of the Material Research Society of Japan, **32** (2007) 209.
- [10] T. Kaizu, M. Takahasi, K. Yamaguchi and J. Mizuki : J. Cryst. Growth **301-302** (2007) 248.
- [11] M. Takahasi and J. Mizuki : J. Phys.: Conference Series **83** (2007) 012006.
- [12] T. Kaizu, M. Takahasi, K. Yamaguchi and J. Mizuki : J. Cryst. Growth **310** (2008) 3436.

(独) 日本原子力研究開発機構 量子ビーム応用研究部門
放射光科学研究ユニット

放射光重元素構造化学研究グループ

塩飽 秀啓

X線量子構造研究グループ

三井 隆也、石井 賢司

X線量子ダイナミクス研究グループ

高橋 正光

2. BL14B1 (JAEA物質科学ビームライン)

2-1 概要

BL14B1は高温高圧下での物質構造研究、時分割XAFSによる反応ダイナミクスの研究、表面X線回折を用いた固液界面研究、PDFとXAFSを用いた局所構造研究の4つの分野を研究の中心に据えて実験を行っている。

2007年度後半から、BL14B1の分光器内の結晶を間接冷

却結晶から、第一結晶はフィンクーリング直接冷却結晶に、第二結晶は結晶ベンダーへと変更した。これによって横方向の集光が可能となるためサンプル位置でのX線強度が大きく増加した。一方で、第一結晶が間接冷却結晶に比べて結晶性に劣るため、エネルギーレゾリューションが低下している。しかしながら、この集光光学系によって従来偏向電磁石ビームラインでは困難であった表面X線回折やPair-distribution function (PDF) 解析が可能となるため、当面はこの光学系で全ての実験が行われる予定である。

BL14B1で行われた各研究の実験の配分実績は、高圧35%、DXAFS 20%、表面X線回折 10%、XAFS 10%、鉄鋼材料の歪み・さび測定 15%である。また、これら以外に高エネルギーX線を使ったトポグラフィも行われている。これらの原子力機構が主体となっている独自研究（企業からの受託研究を含む）は全ビームタイムの約75%で、残りの25%は施設共用課題、ナノテク利用課題など外部ユーザーに解放している。また専用ビームラインではあるが、SPRING-8夏の学校にも参加しており、高圧プレスを用いた実習を行った。

2-2 研究紹介

光学系の変更後もBL14B1では従来と同じ実験が継続して行われている。以下、代表的な研究を紹介する。

(1) 高圧実験

液体金属の一次相転移の探索、Ta-Te合金の高温高圧相図、液体金属水素化合物の構造、液体ジャーマネートの圧力誘起配位数変化、BiCoO₃の高圧下生成その場観察などの実験が行われた。軽金属水素化合物の高温高圧合成では、9 GPa、600℃以上の温度圧力条件でアルミニウム金属と水素の直接反応によりAlH₃を合成した。水素化および脱水素化の過程を放射光その場観察することに成功した。

(2) XAFSおよびDXAFS

核燃料模擬物質中の希ガス挙動、負の熱膨張材料、誘電体材料、自動車触媒の研究などが行われた。また、ペロブスカイト型構造を持つCaNiH₃水素化物の研究では、Ni吸収端EXAFSにて水素放出前後の局所構造を観測し、水素の放出に伴い、Niの局所構造は大幅に変化していることが解った。

(3) さび・歪み測定

鉄鋼の腐食過程のその場観察、白色X線を使った内部残留応力測定法の開発などの実験が行われた。ステンレス鋼のひずみ測定では、回折プロファイルに粗大粒による影響が見られ、複数の回折面を利用してひずみを求めることや測定精度を満たす回折強度を得る時間を測定することが必要であることがわかった。

(4) 表面X線回折

リチウムイオン電池電極表面、自己組織化単分子層膜、電解水溶液中での金属表面の観察などの実験が行われた。

このうち、リチウム電池の研究において次のような実験結果を得た。Pulsed Laser Deposition (PLD) 法を作製した均一な二次元界面を有するLi₄Ti₅O₁₂およびLiMn₂O₄エピタキシャル薄膜電極を用いて、in-situ X線表面回折測定を行った。その結果、どちらの電極表面も、充放電中にバルクとは異なる構造変化を示すことを明らかにした。また電極配向を変えることで、結晶面による表面構造変化の違いを検出することにも成功した。

(独) 日本原子力研究開発機構 量子ビーム応用研究部門
放射光科学研究ユニット

X線量子ダイナミクス研究グループ

米田 安宏

3. BL22XU (JAEA量子構造物性ビームライン)

3-1 概要

BL22XUは高圧下での物質構造研究、共鳴X線回折・吸収実験、スペックル、応力測定などの多岐にわたる分野の研究を行っている。また、実験ハッチ3はRI棟に設置されており、将来的にはウランなどの国際規制物質などの研究も可能となる。光源には真空封止型アンジュレータを使用し、直列に配置された2台の2結晶分光器を使い分けることで、3~70keVの広いエネルギー範囲を最も強い回折強度が得られるSi (111) 面により利用することができる^[1]。また、高純度な光を確保するために、液体窒素による分光結晶の間接冷却、およびMOSTAB (Monochromator stabilization) の導入を行っている。集光技術として、高エネルギー実験の際には光学ハッチに設置されているベリリウム屈折レンズを、低エネルギー実験の際には実験ハッチ2に設置されている4枚3組の全反射ミラーをそれぞれ利用することができる。

3-2 実験ハッチ1

キュービック型マルチアンビル高温高圧発生装置SMAP180を利用した実験として、現在、室温で圧力13GPa、圧力6GPaで温度2000℃までの領域で、角度分散型X線回折実験とX線吸収法による密度の測定を行うことが可能である。2007年度には「X線異常散乱法によるイオン性液体の局所構造の圧力変化の研究」(服部)によって高温高圧下でのX線異常散乱測定法の開発が前年度に引き続き行われた。一般のX線回折法では、2成分AB型の化合物の液体を測定した場合、3つある原子対の相関、すなわちA-A、A-B、B-Bの相関の平均の情報しか得ることができない。異常散乱法を用いると、A、Bどちらかの原子周囲の相関の情報を得ることが可能になる。本研究では、圧力によって液体AgI中の化学的秩序が変化していく様子が初めて観測された。これ以外に「X線吸収法による含水玄武岩メルトの密度の圧力変化の研究 (岡山大浦川准教授)」の研

究が施設共用課題として行われた。

一方、ダイヤモンドアンビルセル (DAC) 用回折計では、2次元検出器であるIPおよびCCDを備え低温高圧下での単結晶および粉末X線回折実験が可能である^[2]。主に、ヘリウムや水素などの静水圧性のよい圧力媒体を用いて、高圧下で起こる構造変化を詳細に観測する実験を行っている。主な対象である希土類系金属水素化物系や準結晶物質群の回折実験を行う一方で、2007年度は高圧下のX線吸収実験も可能となるように整備した。これは、DAC中の微小試料に対しても精緻な光学系アライメントが可能であるというDAC用回折計の機能を活かして、X線吸収実験も高精度で行うことができるようにしたものである。実際に、Cd-Yb合金準結晶について圧力30GPaまで測定を行ったところ、Ybイオン価数が常圧における2価から2.3価へと連続的に増加することが明らかとなった。この結果は準結晶物質において混合価数状態を実現させた初めての例である。これ以外に「固体Heの超高压粉末X線回折 (物質・材料研究機構竹村首席研究員)」の研究が施設共用課題として行われた。

(片山 芳則、綿貫 徹、町田 晃彦、川名 大地)

3-3 実験ハッチ 3

実験ハッチ 3では低エネルギー対応の挿入光源とモノクロメーターを利用した4f、5f電子系の共鳴X線回折、吸収、MCD、高強度を生かしたパルス強磁場下実験、コヒーレントX線を用いたスペックル散乱、高エネルギーモノクロメーターを利用した高エネルギーX線による応力測定などが行われている。

共鳴X線回折実験としては、まず、Gdを含むため中性子回折実験が困難なGdPd₂Al₃の磁気構造決定を行い、この物質の逐次相転移がc軸成分とab面内成分の段階的な転移であることを示した。また、80Kという高温での四極子秩序が提案されたYbAl₃C₃を測定し、超格子反射の確認と超構造のモデルの提案を行った。この他、多極子秩序が考えられているURu₂Si₂の測定や、また、非共鳴X線回折実験としてproper helical型のマルチフェロイクスとして知られるCuFeO₂の自発分極の起源を超格子反射の磁場依存性から調べる実験を行った。また、吸収実験では、温度に対して様々な磁気・軌道秩序パターンを示すペロブスカイト型バナジウム酸化物YVO₃について、X線吸収スペクトルの偏光・温度依存性の測定を行った。

2006B期に引き続き、2007A、2007B期においてNpNiGa₅のM45吸収端でのXMCD実験を行った。NpNiGa₅は2段階の逐次磁気転移を起こすことに興味を持たれている物質であり、Np 5f電子の磁性状態が二つの磁気秩序においてどのような相違があるかを明らかにすることがこの研究の目的である。2006B期の実験ではデータの統計精度が不十分と判断されたため、2007A期の実験からは入射光強度を上

げるために真空内で設置する透過型光強度モニターを導入して実験を進めた。2007A期の実験では、XMCDシグナルの強いM4吸収端の温度依存性を測定し、2段階の磁気転移がXMCDシグナル強度の温度変化でも観測されることを明らかにした。2008B期にはM5吸収端の詳細測定を行い、2つの磁気秩序状態におけるM5/M4の強度比を実験的に求めることで、軌道磁気モーメントとスピン磁気モーメントの比の変化傾向を明らかにした。

パルス磁場下のX線実験については、TbB₄の16T以上での多段磁化過程の成因を探る目的で、パルス磁場下X線回折に共鳴回折の手法を適用し、約30Tまでの磁気回折ピークの磁場依存性の測定を行っている。2006年度に実験が可能であることを示し、その後、2007年度では、冷凍機冷却の利用やマグネット冷却方法の改良等から、データの信頼性、統計精度を向上させ、また、複数Bragg点の観測から高磁場磁気構造に迫るデータの取得に成功した。また、U(Ru_{1-x}Rh_x)₂Si₂ (x=0.04)の磁場誘起相 (25T<H<38T)の起源を探る目的で、パルス強磁場下のX線吸収実験を行った。

高エネルギー放射光X線を用いた応力測定では、昨年に引き続き測定手法開発と実機材による内部応力測定を行った。前者に関しては、装置の中にイメージング技術を組み合わせることで、1回のマシンタイムで内部に発生しているき裂先端の位置を確認し、その先端部のひずみ分布を測定する手法を確立した。これにより内部にのみ発生しているフィッシュアイと呼ばれるボイドなど、破壊機構を解明する上で非常に重要な残留応力測定が期待される。後者に関しては、施設共用やナノネットなどの外部ユーザー中心の課題を実施し、原子力機構専用ビームラインにおいて初めて成果専有課題も実施した。本課題により航空宇宙材料として利用されているTi材に関して、室温と低温で異なる破壊現象を示すよう要因が機械加工により内在した表面部近傍の残留応力に起因していることを、極低温応力分布測定により初めて明らかにした。

X線スペックル散乱は物質「内部」の、単位格子より大きな高次構造 (ナノ粒子や分域)の配列を良く反映する。高性能圧電体であるリラクサー91%Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-9%PbTiO₃(PZN 9%PT)からのX線スペックル散乱は、内部にマイクロメートル、ナノメートル周期の複数回にわたるドメインの存在を示唆するものであった^[3]。さらに、結晶性の非常に良い一軸性リラクサー (Sr, Ba)Nb₂O₆においては、温度変化によって常誘電相内部に強誘電ドメインの成長してゆく過程を、はじめてスペックル散乱にて観察することに成功した。

(稲見 俊哉、岡根 哲夫、石井 賢司、菖蒲 敬久、大和田 謙二)

参考文献

[1] T. Shobu *et al.*: AIP Conference Proc. **879** (2007) 902.

- [2] T. Watanuki *et al.*: Philos. Mag. **87** (2007) 2905.
 [3] K. Ohwada *et al.*: Trans. Mat. Res. Soc. Jpa. **32** (2007) 7.

(独) 日本原子力研究開発機構 量子ビーム応用研究部門
 放射光科学研究ユニット

放射光高密度物質科学研究グループ

片山 芳則、綿貫 徹、町田 晃彦
 川名 大地

X線量子構造研究グループ

稲見 俊哉、石井 賢司、大和田 謙二

放射光先端物質電子構造研究グループ

岡根 哲夫

放射光技術開発グループ

菖蒲 敬久

4. BL23SU (重元素科学ビームライン)

4-1 概要

重元素科学ビームライン (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目的とする。利用実験は、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、さらにRI棟内のアクチノイド実験ステーションで展開されている。

本ビームラインでは、本年度夏の停止期間中に、挿入光源・フロントエンドグループの協力の下、APPLE-2型から真空封止型ツインヘリカルアンジュレタへの置き換えを行った。しかしながら、その後の試験調整において、下流側アンジュレタの磁石列カバーが溶融するというトラブルが発生し、上流側アンジュレタのみを利用した実験を進めた。上流側アンジュレタとAPPLE-2型アンジュレタのフォトンフラックスはほぼ同じであるため、光電子分光実験を主体とする利用実験においては、着実な成果が得られた。

(斎藤 祐児)

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において超音速分子線によって誘起される極薄膜形成素過程を、リアルタイムその場光電子分光、低エネルギー電子回折、走査プローブ顕微鏡、質量分析などによって研究している^[1-11]。表面に入射する反応分子の並進・振動エネルギーを反応制御パラメータにできる点、反応中に高分解能光電子分光観察が秒オーダーでできる点に特長がある。2007年度には以下の利用研究が行われた。

東北大多元研他と共同でSi熱酸化プロセスにおけるナノスケールSiO₂/Si界面歪みについて研究した。エチレン(C₂H₄)を用いて炭化したSi(001)表面の酸化反応過程を光電子分光でリアルタイムモニタリングし、酸化膜成長速度とSiO₂/Si界面歪みの関係を調べた。表面近傍にSi_{1-x}C_x合金

層(x≒0.1)を形成することにより成長速度が著しく促進されることを見出した。歪みSi原子の挙動から、Si(001)-2×1表面のダイマー形成による格子歪みが表面近傍でのSi-C置換によって緩和し、これによって酸化膜成長速度が変化することが示唆された。

阪大院理と共同で超音速O₂分子線によるCuステップ表面の酸化過程について研究した。並進運動エネルギーが2.2eVの超音速O₂分子線を用いて表面温度が室温でCu(210)面を酸化し、高分解能X線光電子分光により酸化物生成表面を評価した。Cu₂Oが生成することをCuのオージェ電子ピークと価電子バンドの変化により確認した。酸化の効率はCu(511)表面と同程度であった。低エネルギー電子回折(LEED)パターンの観察では、酸化物の規則的な配列構造は確認されていない。

東北大学際センターと共同で次世代CMOS技術として期待されるSi(110)表面の極薄酸化膜形成における特異な酸化反応過程を継続して研究した。1原子層酸化膜中のSiサブオキサイドの価数分布を解析し、Si(110)酸化膜中のSi-O結合構造を考察した。完全酸化状態(SiO₂)に対応するSi⁴⁺成分が支配的なSi(001)酸化と異なり、Si(110)面の酸化ではSi³⁺成分が支配的である。Si(110)面には同一層内のSi原子を横に繋ぐ密なA結合と、隣接層間のSi原子を縦に繋ぐ疎なB結合がある。歪の蓄積しやすいA結合の一部が未酸化のまま膜中に残されるためにSi³⁺が支配的になると解釈された。

神戸大院工と共同で摩擦誘起改質ダイヤモンドライクカーボン(DLC)薄膜の放射光/超音速原子線による非破壊評価について研究した。DLCの摩擦による表面状態の変化を放射光光電子分光で観察したところ、SUS440Cを相手材とした場合にはDLC表面には化学的な変化は検出されなかったが、Ti材を相手材とした場合には移着膜の形成が確認され、Tiのように活性の高い金属を相手材として用いる場合には、摩擦誘起化学反応が生じることが確認された。また、表面反応を利用した高機能性発現のためのDLC極表面改質には、Cのガス化反応を抑制するためには、5eV以下の低い並進運動エネルギーを持つ酸素原子線の照射が有効であることがわかった。

京大院理・コベルコ科研と共同で4H-SiC(0001)表面の運動エネルギー誘起酸化について継続して研究した。超音速O₂分子線のノズル温度が常温の場合と1400Kの場合で酸素吸着曲線を比較したところ、1400Kの場合(振動励起O₂分子を含む)の方が酸素の吸着速度が大幅に増加することがわかった。この結果は振動励起したO₂分子の解離吸着確率が大きいことを示唆している。また、O 1sピークから複数の化学結合状態が存在することもわかった。Doniach-Sunjić関数でそれぞれをピーク分離し、表面からバルク方向への酸素原子の拡散過程を検討した。その結果、拡散速度に違いが認められることがわかった。

阪大院工と共同で高移動度Ge半導体デバイス実現に向けた高品質窒化膜形成過程の原子レベル解析について研究した。高移動度Ge-MISデバイス用のゲート絶縁膜材料として期待されているGe窒化膜 (Ge_3N_4) の界面構造と熱安定性を評価した。高密度プラズマ窒化で形成した Ge_3N_4 膜の放射光光電子分光から、450℃で表面酸化層が選択的に脱離するが、 Ge_3N_4 の熱分解は550℃以上で進行することがわかった。またGe 3d光電子スペクトルの高分解能測定から、純窒化膜の化学シフトは2.0eVであり、 $\text{Ge}_3\text{N}_4/\text{Ge}$ 界面には顕著な構造遷移層は存在しないことが明らかとなった。

大阪府大院理と共同で金属及び、半導体表面に注入されたプラズマ不純物元素の深さ分布と化学結合状態に関する研究を行った。核融合炉における第一壁を想定して、多結晶タングステンに3.5keVの窒素イオン (N^+ , N^{2+}) を 2×10^{16} ions/cm² 照射することで、不純物窒素の表層反応を模擬することを試みた。放射光のエネルギーを592eVから1765eVまで変えることにより、W 4f, N 1s, O 1sなどの深さ方向分析を行った。W 4f_{7/2} と W 4f_{5/2} 及び、それらの酸化物に由来する2つのピークのほか、酸化物のスペクトルに-W-N-結合由来のピークも混在していることがわかった。N 1sスペクトルのピーク分離の結果、 N^+ ビーム照射の方がよりバルク側でWの窒化が進行することが示唆された。

また、原子力機構の独自研究^[10,11]として、Ge, Ni, Al単結晶表面の酸化・窒化反応ダイナミクスのリアルタイムその場光電子分光観察を継続した。Ni (111) 酸化におけるO 1s光電子スペクトルの時間発展の並進運動エネルギー依存性を図に示す (図4-1参照)。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LSI材料、触媒材料、機能性材料開発などの基礎となる。さらに、NEDOからの受託

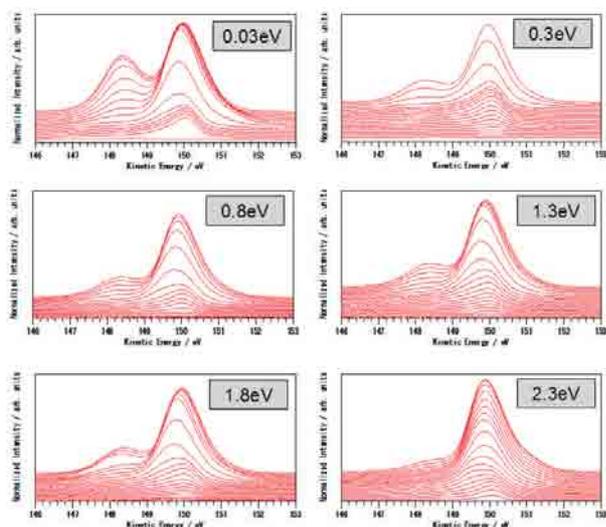


図4-1 超音速 O_2 分子線で酸化されたNi (111)単結晶表面のO 1s光電子スペクトルの時間発展の並進運動エネルギー依存性

研究 (水素貯蔵材料表面の化学的制御と材料特性の相関研究) にも着手した。

(寺岡 有殿)

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、放射線によって生じる突然変異や発ガンの原因のひとつであるDNA損傷生成について、電子常磁性共鳴 (EPR) 装置、四重極質量分析 (QMS)装置及び液体分子線光電子分光装置や酵素を用いた生化学的手法を駆使することで、その物理化学的な初期過程や、その後起こる生化学的過程の全貌解明を目指している。

EPR装置を用いて、軟X線照射されたDNA中に生じる不對電子種に対する研究を進めている。真空蒸着が難しい巨大なDNA分子は、水溶液試料を乾燥させることで薄いフィルムを作成し、軟X線を照射しながらEPRシグナルを観測した。昨年度までに最適な膜厚及び膜g因子等のEPR基本パラメータの決定を行ってきたが、今年度はEPR信号を2回積分して得られる積分強度 (不對電子種のスピン濃度) の軟X線エネルギー依存性を調べた。その結果、酸素のK吸収端を超えると顕著に積分強度が増大することが明らかになり^[12]、既に得られているDNAの1本鎖切断の収率のエネルギー依存性と良い一致を示したことから、本測定で観測された不對電子種はDNA 1本鎖切断型損傷の前駆体のひとつであることが推察される (図4-2)。これらの結果から、光電効果によりDNA分子中に不對電子種の生成が引き起こされ、これが難修復性の複雑なDNA損傷の前駆体になる可能性があることを指摘した^[13]。さらに短寿命の不對電子種と酸化的塩基損傷との関連を調べるため、DNAを構成するグアニン及びアデニン塩基の蒸着試料に対してもEPR測定を開始した。これまでに、積分強度の波長依存性がXANESとほぼ一致することを見出した^[14]。

DNAあるいはRNAの構成単位であるヌクレオチドの、水溶液中における特有の電子状態と幾何構造を調べるため、液体分子線分光実験を東京農工大学のグループと共に継続し、これまでの水溶液系の全電子収量測定 (XANES) を発展させた光電子分光実験の開発を行っている。これを用いることにより、水溶液中の分子の水和構造の解析や、共鳴光電子放出による放射線損傷の核とすべき初期励起状態の特定を行いその分子変形過程を調べる。さらに、軟X線放射光エネルギーと放出電子エネルギーの両者の関数として部分電子収量を取得する。この目的に対して純水の液体分子線試料に対する光電子分光法の確立を急いでいる。純水を加圧して20 μm のPt製ノズルを介して真空中に放出した水分子線に対し、酸素K殻吸収端近傍領域の単色化軟X線放射光照射を行い、静電半球型分析器を用いて放出電子のエネルギー分散を行い予備的な結果を得た^[15]。電子エネルギー500eV付近から低エネルギー側に向かって、いくつかの顕著なオージェ電子ピークが観測できた。これ

らは、氷のオージェスペクトルときわめて類似した様相を呈し、また、気体のスペクトルとも大まかには同様なスペクトルである。K殻イオン化閾値よりも小さな放射光エネルギーでは共鳴オージェシフトが観測されている^[16]。現在、実験の信頼性・再現性の向上に努めている。

また、270、380、435、560eVの単色軟X線、及び⁶⁰Co γ 線によって生じるDNA損傷スペクトルを生化学的方法^[17-20]により分析・解析した。本分析法で得られたDNA損傷の種類・量（切断末端のリン酸の有無）は、用いた光子に依存せず殆ど変わらなかった^[21]。そこで次に、窒素・酸素K殻共鳴吸収点（407、538eV）での損傷スペクトルを同様の手段で調べた。その結果、酸素K殻吸収端前後（526、538、560eV）で損傷の起き方に有意な差が窺えた。特に538eVでは損傷の収率（ $\mu\text{mol}/\text{J}$ ）が下がる傾向にあった。この現象は、共鳴励起によって生じた σ^* 電子のその後の緩和過程と関係があるかもしれない。今後、サンプル側の工夫も含めて、その解明に努めたい。

（藤井 健太郎）

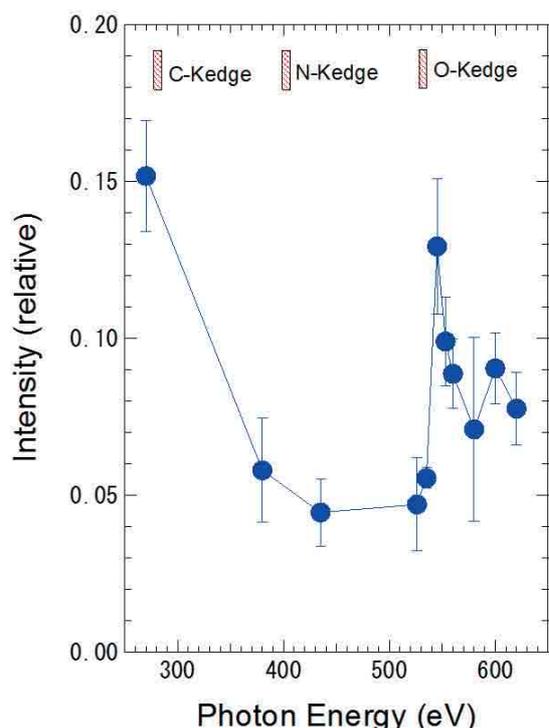


図4-2 軟X線照射中に生じるDNA薄膜のラジカル収率スペクトル

4-4 アクチノイド実験ステーション

バルク敏感な軟X線角度分解光電子分光法を用いて、ウラン化合物の5f電子状態の研究を進めている^[22,23]。本年度は、強磁性ウラン化合物UIrについて、価電子帯における光電子スペクトルの温度変化を調べた。その結果、角度積分（状態密度）及び角度分解光電子スペクトル（バンド構造）

のいずれにおいても、強磁性転移温度（ $T_c \sim 47\text{K}$ ）上下で、フェルミ準位近傍の電子状態に有意な変化をとらえることができた。これは、強磁性転移に伴うU 5fバンドの交換分裂に起因するものと考えている。また、重い電子系セリウム化合物のバルクCe 4f電子状態を抽出する手法としてCe 3d \rightarrow 4f共鳴領域での角度分解共鳴光電子分光法を用いて、結晶構造に空間反転対称性を持たない超伝導体CeIrSi₃の常伝導相におけるCe 4fバンド構造とフェルミ面を調べた。実験の結果、共鳴増大したフェルミ準位直下のCe 4f電子の寄与の大きいスペクトル構造に明らかなエネルギー分散を観測した。さらに、4f電子を持たないLaIrSi₃と比較し、バンド分散（図4-3）及びフェルミ面形状が、CeIrSi₃とは明らかに異なることを実験的に観測した。この結果は、局所密度近似（LDA）による理論計算によってよく説明できることが分かった。以上より、CeIrSi₃においてCeの4f電子は普遍的でフェルミ面を形成しており、物性の発現に大きく関与していることを結論付けることができた。さらに、共同研究として、希薄磁性半導体の光電子分光実験（東京大学）、高温超伝導体の角度分解光電子分光（名古屋大学）、ホイスラー合金の光電子分光実験（広島大学）なども行った。

軟X線磁気円二色性（XMCD）測定装置では、昨年度導入したノンストップ吸収測定システムを用いて、U 6d電子の磁性への寄与を検証するためUFe₂、UGe₂、UGa₂及びUSElに対してU N_{2,3}吸収端でのXMCD測定実験を行い、U 6d電子の磁性への小さな寄与の存在を示す極めて微弱な

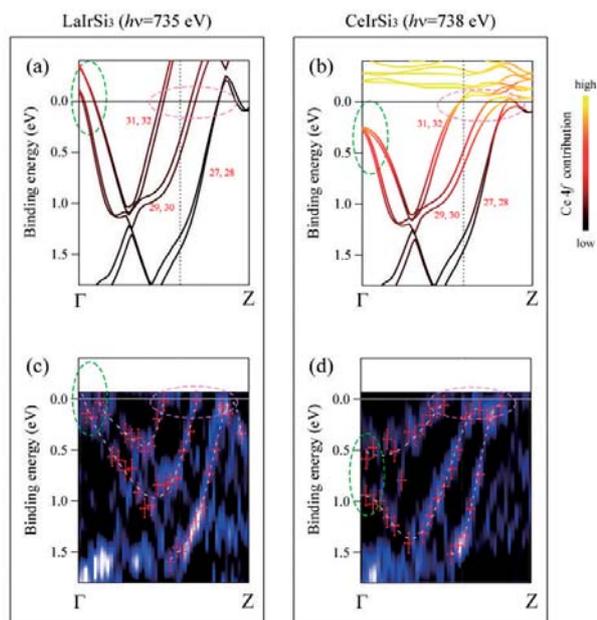


図4-3 LaIrSi₃(a)とCeIrSi₃(b)のバンド計算結果。希土類サイトにおけるf軌道成分の寄与をカースケールで表示。LaIrSi₃(c)とCeIrSi₃(d)の角度分解光電子スペクトル。実験、計算のいずれにおいても緑と桃の点線で囲んだフェルミ準位近傍でのバンドの形状が、CeIrSi₃とLaIrSi₃で異なっている。

XMCDシグナルを観測することに成功した。また、少数キャリア系強磁性ウラン化合物USEsについてU N_{45} 吸収端でのXMCD実験を行った。昨年度は同系列のUTeSについてのXMCD測定実験を行っており、両化合物に対する光電子分光の結果も組み合わせて、USEsとUTeSの電子状態の相違点と磁性状態の関わり合いの解明を試みている。その他では、共同研究として、希薄磁性半導体のXMCD実験(東京大学)を行った。さらに、利用実験を進める一方で、試料クライオスタットの絶縁材料を見直すことにより試料冷却温度を6K以下にすることに成功した。これは、今後のウラン化合物のメタ磁性研究にとって重要な進展である。

(岡根 哲夫)

参考文献

[1] S. Ogawa, A. Yoshigoe, S. Ishizuka, Y. Teraoka and Y. Takakuwa : Jpn. J. Appl. Phys. **46(5B)** (2007) 3244.
 [2] M. Okada, L. Vattuone, A. Gerbi, L. Savio, M. Rocca, K. Moritani, Y. Teraoka and T. Kasai : J. Phys. Chem. C **111(46)** (2007) 17340.
 [3] M. Okada, L. Vattuone, K. Moritani, L. Savio, Y. Teraoka, T. Kasai and M. Rocca : Journal of Physics : Condensed Matter **19** (2007) 305022.
 [4] K. Moritani, M. Tsuda, Y. Teraoka, M. Okada, A. Yoshigoe, T. Fukuyama, T. Kasai and H. Kasai : J. Phys. Chem. C **111** (2007) 9961.
 [5] M. Okada, L. Vattuone, K. Moritani, L. Savio, Y. Teraoka, T. Kasai and M. Rocca : Phys. Rev. B **75** (2007) 233413.
 [6] M. Suemitsu, A. Kato, H. Togashi, A. Konno, Y. Yamamoto, Y. Teraoka, A. Yoshigoe, Y. Narita and Y. Enta : Jpn. J. Appl. Phys. **46(4B)** (2007) 1888.
 [7] M. Tagawa, K. Yokota, K. Matsumoto, M. Suzuki, Y. Teraoka, A. Kitamura, M. Belin, J. Fontaine and J-M. Martin : Surface and Coating Technology **202** (2007) 1003.
 [8] M. Tagawa, K. Yokota, S. Tsumamoto, C. Sogo, A. Yoshigoe and Y. Teraoka : Appl. Phys. Lett. **91** (2007) 033504.
 [9] S. Takahashi, Y. Fujimoto, Y. Teraoka, A. Yoshigoe, H. Okuyama and T. Aruga : Surf. Sci. **601** (2007) 3809.
 [10] Y. Teraoka, A. Yoshigoe and K. Moritani : Electrical Engineering in Japan **164(3)** (2008) 60.
 [11] 寺岡有殿 : 電気学会論文誌C, **127(2)** (2007) 118.
 [12] A. Yokoya, et al.: Submitted to Int. J. Radiat. Biol.
 [13] A. Yokoya, et al.: Radiat. Phys. Chem. (2008) *in press*.
 [14] A. Yokoya, et al.: Submitted to Radiat. Phys. Chem.
 [15] M. Ukai, et al.: Radiat. Phys. Chem. (2008) *in press*.
 [16] M. Ukai, et al.: Submitted to Radiat. Phys. Chem.
 [17] K. Akamatsu : Anal.Biochem. **362** (2007) 229-235.

[18] 赤松 憲 : 特願2007-194355
 [19] 赤松 憲 : 原子力機構誌「未来を拓く原子力」(2007)pp.78.
 [20] K. Akamatsu : Chapter 10, In: New Research on DNA Damage, Nova Science Publishers, Inc. (2008).
 [21] K. Akamatsu, et al.: submitted to Int. J. Radiat. Biol.
 [22] S. -I. Fujimori, Y. Saitoh, T. Okane, A. Fujimori, H. Yamagami, Y. Haga, E. Yamamoto and Y. ōnuki : Nature Phys. **3** (2007) 618.
 [23] T. Ohkochi, S. -I. Fujimori, H. Yamagami, T. Okane, Y. Saitoh, A. Fujimori, Y. Haga, E. Yamamoto and Y. ōnuki : Phys. Rev. B (2008) *in press*.

(独) 日本原子力研究開発機構 量子ビーム応用研究部門
放射光科学研究ユニット

放射光先端物質電子構造研究グループ

斎藤 祐児

放射光表面・薄膜創製研究グループ

寺岡 有殿

(独) 日本原子力研究開発機構 先端基礎研究センター
刺激因子との相互作用解析による生命応答ダイナミックスの解明グループ

藤井 健太郎

(独) 日本原子力研究開発機構 量子ビーム応用研究部門
放射光科学研究ユニット

放射光先端物質電子構造研究グループ

岡根 哲夫