

3-3-3 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、光源として真空封止型アンジュレータを使用し、6keVから70keV付近までの高輝度X線を利用できる。分光器は、液体窒素冷却したままの状態、Si (111) 結晶とSi (311) 結晶を切り替えられる。また、集光と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。4つの実験ステーションで、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、共鳴非弾性X線散乱による強相関電子系物質の研究、表面X線回折計を用いた分子線エピタキシー (MBE) 成長中のその場観察の研究が行われている。

(高橋 正光)

1-2 核共鳴散乱法による物性研究

実験ハッチ1 (前) では、核分光器により生成したneV領域の超単色X線による新しい放射光分析技術の開発研究および核共鳴前方散乱、核共鳴非弾性散乱法を利用した機能材料の物性研究を展開している。

核分光器を用いた放射光neV分光法の開発として、2008年度は、鉄薄膜試料の斜入射メスbauer分光を実施した(図1-1参照)。本実験で用いた⁵⁷Feの核共鳴エネルギーを持つ放射光メスbauerビームは、従来の放射性同位元素から得られるプローブビームの約10万倍の輝度を有するため、⁵⁷Feを富化した薄膜試料のみならず、自然鉄で製作された薄膜の測定を実現し、散乱過程の基礎研究では、全反

射メスbauerスペクトルの入射角や⁵⁷Feの富化率に対する依存性を明らかにした。斜入射メスbauer分光法は、表面分析によく利用される内部転換電子メスbauer分光法では測定が困難な低温や反応ガス中等の特殊環境下測定に有効であるため、今後、材料の表面界面現象に関する実用的メスbauer分析技術としての応用が期待される。

また、⁵⁷Fe以外の多彩なメスbauer核種の測定を実現するため、精密ドップラー振動機構に取り付けた核共鳴吸収体と多素子高速検出器からなるneVレベルのエネルギー分析装置を開発し、その作動原理の実証実験に初めて成功した^[1]。本装置により優れたビーム特性を有する放射光を光源とする放射光メスbauer分光を実現し、従来の放射性同位元素によるメスbauer分光では測定が困難であった⁷³Ge核 (共鳴エネルギー68.752keV) のメスbauer吸収スペクトル測定に初めて成功した。本装置は、放射光がカバーするエネルギー領域内 (数keVから数十keV) に共鳴エネルギーを持つ多彩なメスbauer核種の測定を可能にするため、特に放射光X線の利用が有効な極限下やナノ表面・界面の固体物理研究に極めて有効に利用できる。

上記以外の応用物性研究では、金属水素化物や鉄系酸化物超伝導体等を対象物質として、ダイヤモンドアンビルセル (DAC) による超高压メスbauer分光、核共鳴前方散乱や核共鳴非弾性散乱による磁性、電子状態およびフォノン状態の元素別測定が実施されており^[2]、幾つかの新規相転移の観測にも成功している。

(三井 隆也)

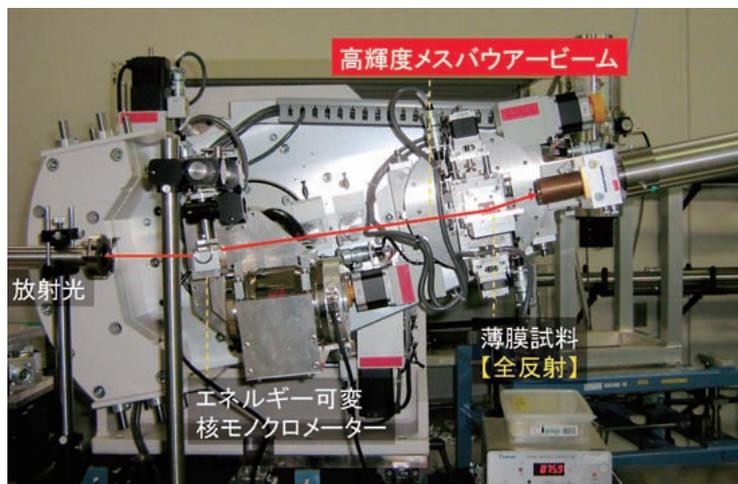


図1-1 放射光neV分光装置 (斜入射メスbauer測定モード)

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、ランタノイド錯体および融体の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を目指したものである。またJAEA施設共用課題として、レアメタル金属回収技術の開発研究が進められている。アンジュレータビームラインにQuickXAFSシステムを導入し^[3]、また結晶交換システム^[4]、MOSTAB検出器（PIN-Ti箔/Mo箔タイプ、PSICタイプ）を使用することによって、測定エネルギーが6~70keVにおいて、高感度かつ高速なXAFS測定が可能となった。2008年度は「高エネルギーXAFSによる乾式再処理電解浴環境の溶媒効果観察」について報告する。

我々は、BL11XUの高エネルギーXAFS技術を駆使して、使用済み燃料の乾式再処理プロセス環境であるアルカリ塩化物混合融体中の多価金属イオンの局所構造を調べてきた^[5]。系統的な分析から、代表的な電解浴であるLiCl-KCl共晶塩融体中に数%程度溶け込んだランタノイドイオン Ln^{3+} が、安定した配位構造（ LnCl_6 ）³⁻を取ることを明らかにした。これは、 LaCl_3 濃度が25%を下回ると、化学量論的に（ LaCl_6 ）³⁻の形成に十分なCl-イオンが供給されることで説明できる。しかし、一方で配位構造形成を阻害すると思われるアルカリイオン Li^+ と K^+ も増えると予想される。事前に実施した分子動力学計算から、LiClはKClよりも配位構造形成を阻害する傾向が強いことを確認した^[6]。より小さくより電荷の大きいカチオンを含む溶媒ほど、その傾向が強くなると予想した。

そこで本研究では、これまで対象としてきたLiCl-KCl共晶塩中に LaCl_3 を溶かした系を標準として、

- ①そこからKClを除いて溶媒をLiClのみにした場合（3mol% LaCl_3 ）
- ②LiCl-KCl共晶塩はそのままにして、 MgCl_2 を添加した場合（2mol% LaCl_3 ）

の2通りの高温融体XAFS測定を実施した。その結果を図1-2に示す。溶媒をLiClのみにした場合と MgCl_2 を添加した

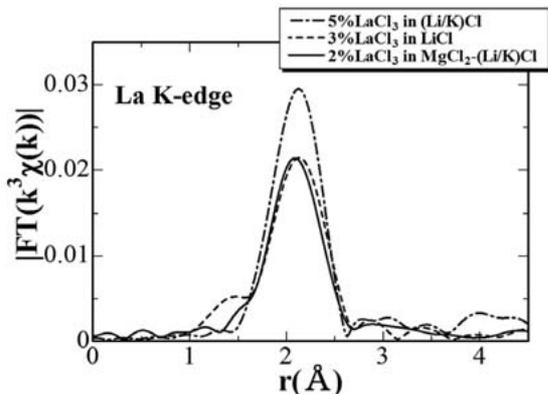


図1-2 LaCl_3 混合系融体のLa K吸収端XAFSによる動径構造関数（位相シフト補正はしていない）

場合のいずれにおいても、 La^{3+} -Cl相関が低下する結果が得られた。いずれも比較対象の5% LaCl_3 -（LiCl-KCl共晶）よりも LaCl_3 濃度が低いにも関わらず、 La^{3+} -Cl相関が低下した。これらの結果から、小さなカチオン（ Li^+ と Mg^{2+} ）および電荷の大きいカチオン（ Mg^{2+} ）が溶媒に高濃度で含まれた場合、配位構造の形成とその安定化が進まないことが示唆された。このような溶媒の構成成分による配位構造（ LaCl_6 ）³⁻形成しやすさの差異は、乾式再処理の根幹をなす回収対象金属イオンの電気化学挙動に大きな影響を与えたと考えられる。

（岡本 芳浩、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、硬X線領域での共鳴非弾性X線散乱（RIXS）により、遷移金属酸化物を中心とした強相関電子系物質の研究を行っている。電荷励起スペクトルを観測することで、電子構造やその背後にある相互作用の効果を明らかにすることを目的としている。硬X線RIXSの利点として、広い逆格子空間に渡って運動量依存性が測れること、内殻共鳴を散乱過程に含むので元素選択性があること、X線の高い透過力によりバルク敏感であり、さらに、極限環境への適用可能であること、などが挙げられる。

1-4-1 電荷秩序物質からの電荷励起

我々を含めた最近のいくつかの研究から、RIXSスペクトルは、定性的ではあるが電荷の動的相関関数と類似していることがわかってきた^[7]。そうすると、磁気秩序物質において中性子非弾性散乱が果たしている役割を、電荷秩序物質においてX線非弾性散乱に期待することができる。つまり、電荷秩序相からの集団励起モードを観測することでその起源となる相互作用の議論が可能となったり、秩序相近傍での電荷揺らぎが観測可能となったりする。その第一歩として、電荷秩序に関連した励起の探索を行ったところ、いくつかの物質において、電荷秩序の周期に対応した波数で特徴的に現れる励起があることを発見した。例えば、ストライプ秩序を示す銅酸化物高温超伝導体の $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ （ $x=1/8$ ）では、電荷ストライプの波数 $q=(\pi/2, 0)$ で1eV付近の励起強度の増大が見られた^[8]。類似の強度増大は、ニッケル酸化物のストライプ相や梯子格子銅酸化物でも見られている。今後、より詳細かつ系統的な測定を行い、理論家とも協力して、励起の起源を明らかにしたいと考えている。

1-4-2 5d遷移金属のL吸収端でのRIXS

これまで行われてきた硬X線RIXSのほとんどは3d遷移金属のK吸収端を使った研究であり、1s内殻から4p軌道に励起された電子は、3d電子などの価電子の励起には間接的な影響を及ぼすに留まっていた。一方、同じエネルギー

領域のX線を用いて5d遷移金属のL吸収端での実験が可能である。その場合は2p内殻から5p軌道に励起された電子は価電子の励起過程に直接関わることになる。5d遷移金属の一つであるIrを含んだ Sr_2IrO_4 はスピン軌道相互作用に由来した特異なモット絶縁体状態にあることがわかってきており、5d電子系では3d電子系とは異なった物理が背後にあると考えられる。我々が行ったIrの L_3 吸収端を用いた Sr_2IrO_4 のRIXS実験では、極めて強度の大きな励起(3d電子系のK吸収端の100倍程度)が観測された。このエネルギー領域のX線は入射光の偏光制御、散乱光の偏光解析が容易であり、 L_2 、 L_3 吸収端の使い分けと合わせて、RIXSは5d電子状態の解明に大いに貢献できると考えている。また、圧力誘起金属絶縁体転移の観測など、硬X線の利点を活かした研究発展にも期待している。

(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の結晶成長過程の動的測定を目的とした分子線エビタキシャル装置とX線回折計とを組み合わせた装置が設置されている^[9]。2008年度は、ヒ素の蒸着源として、従来のクヌーセン・セルを、新規に開発したバリアブルフローセル(図1-3)に置き換える小規模な装置改造を行った。これにより、一度に充填できるヒ素の量が、これまでの10ccから200ccへと大幅に増加した。その結果、もっとも多用する蒸着材料であるヒ素が実験中に枯渇する心配はほぼ解消したと考えている。同時に、バルブの開閉によって、重要な成長パラメーターの一つであるヒ素の分圧を精密かつ迅速に制御できるようになり、実験の効率が大幅に向上した。新しいヒ素蒸着源を用いて成長した試料を電子線回折・X線回折で評価した結果、従来と遜色ない成長ができていたことが確認された。

本装置を用いて2008年度とくに進めたのは、半導体ナノ

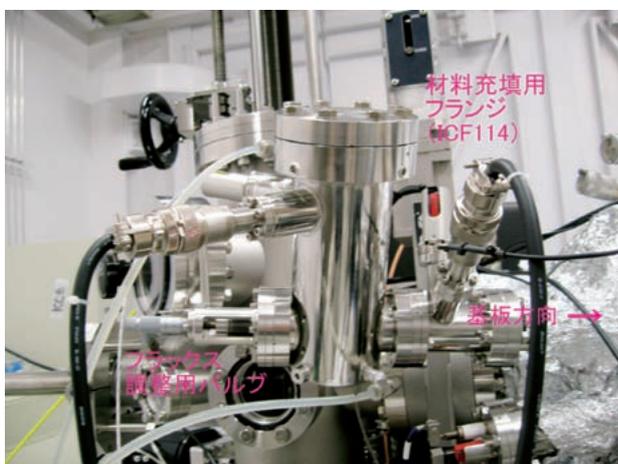


図1-3 新規開発したヒ素用バリアブルフローセル

構造成長のその場測定である。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^[10]。放射光X線回折でその場測定した構造評価の結果と、成長後に蛍光発光分光で調べた光学特性とがよく対応することを証明し、放射光X線回折法が半導体ナノ構造の成長モニターとして有用であることを示すことができた^[11]。

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。2008年度は、2008A・B期にのべ5課題が支援された。「硫黄終端GaAs(001)-(2x6)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2008A3571、2008B3573)では、分離が容易で再利用が可能な固体担持有機金属触媒の開発を目的とし、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。「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2008B3572、2008B3572)では、アンチモン添加による量子ドットの結晶性向上をめざした研究が行われた。また、「その場X線回折法による格子不整合InGaAs/GaAs成長中の歪緩和過程に関する研究」(課題番号2008B3571)では、光電変換効率の高い多接合太陽電池の作製のために重要な格子不整合系の歪緩和過程が、その場三次元逆格子マッピングにより明らかにされた^[12]。

(高橋 正光)

参考文献

- [1] M. Seto, R. Masuda, S. Higashitaniguchi, S. Kitao, Y. Kobayashi, C. Inaba, T. Mitsui and Y. Yoda : Phys. Rev. Lett. **102** (2009) 217602.
- [2] S. Higashitaniguchi, M. Seto, S. Kitao, Y. Kobayashi, M. Saito, R. Masuda, T. Mitsui, Y. Yoda, Y. Kamihara, M. Hirano and H. Hosono : Phys. Rev. B **78** (2008) 174507.
- [3] SPring-8年報 (2007) p113
- [4] 塩飽秀啓、戸澤一清、三井隆也 : JAEA-Research 2009-009 (2009).
- [5] Y. Okamoto, H. Shiwaku, T. Yaita, H. Narita and H. Tanida : J. Mol. Struct., **641** (2002) 71-76.
- [6] 岡本芳浩、鶴岡卓哉、矢板 毅、P. A. Madden : JAEA-Research 2007-005 (2007).
- [7] K. Ishii et al.: Phys. Rev. Lett. **94** (2005) 207003.
- [8] S. Wakimoto et al.: Phys. Rev. Lett. **102** (2009) 157001.

- [9] M. Takahasi, Y. Yoneda, H. Inoue, N. Yamamoto and J. Mizuki : Jpn. J. Appl. Phys. **41** (2002) 6247.
- [10] M. Takahasi, T. Kaizu and J. Mizuki : Appl. Phys. Lett. **88** (2006) 101917.
- [11] M. Takahasi and T. Kaizu : J. Crystal Growth **311** (2009) 1761 .
- [12] T. Sasaki, H. Suzuki, A. Sai, J.-H. Lee, M. Takahasi, S. Fujikawa, K. Arafune, I. Kamiya, Y. Ohshita and M. Yamaguchi : Appl. Phys. Express **2** (2009) 085501.

(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
岡本 芳浩、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物質科学研究ビームライン)

2-1 概要

BL14B1は白色、単色両方の放射光X線を使う事ができるSPring-8では唯一のビームラインである。白色X線を用いた実験として、高温高压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、鉄鋼材料の歪み測定、また単色X線を用いた実験として、表面X線回折を用いた固液界面研究、Pair-distribution function (PDF) とXAFSを用いた局所構造研究など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PDF解析が可能となり、これまでの光学系では得られなかったデータが得られるようになった。2008年度においても引き続き分光結晶のR&Dを理研、JASRIと共にやってきたが、BL14B1に最適化された水冷直接冷却結晶はグラファイトシールによって平面度が向上し、従来の水冷直接冷却結晶の2倍の強度が得られる事がわかった。今後、スタディを経て2009年度よりユーザー実験に用いられる予定である。

BL14B1で行われた各研究の実験の配分実績は、高压42%、DXAFS24%、鉄鋼材料の歪み・さび測定13%、PDF12%、表面X線回折9%、である。また、これら以外にコンベンショナルなXAFS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（元素戦略プロジェクト、水素プロジェクト、および企業からの受託研究を含む）は全ビームタイムの約80%で、残りの20%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。原子力機構では関西学院大学から大学院生を特別研究生として受け入れて、恒常的な教育活動を行うと共に、関西学院大学の学外授業の1つとして放射光実験の実習を2008年度に初めて行った。BL14B1ではビームタイムの一部を使用して、XAFS測定を授業の1つとして取り入れ、30人ほどの学生が実習に参加した。

(米田 安宏、岡島 由佳、金子 洋)

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。

2-2-1 高压実験

水素貯蔵材料としての利用が期待されるアルミニウム水素化物 (AlH_3) の高温高压下での生成・分解反応のその場観察とそのメカニズムの解明を行った。アルミニウムは常圧下での生成熱の測定と熱力学的計算から、約0.7GPaで水素と直接反応し、 AlH_3 を形成すると予想されていた。実際はアルミニウム表面の自然酸化膜が水素化反応を妨げるため、これまでアルミニウムと水素の直接反応による AlH_3 生成の報告は無かった。我々は8.9GPa、600℃の高温高压下で非常に反応性の高い水素流体をアルミニウムと反応させ AlH_3 を生成し、さらにこの水素化および脱水素化反応の様子を放射光その場観察することに成功した^[1]。放射光その場観察によりAl-H系の相図の決定を行った。また生成される AlH_3 の収量を温度・圧力・保持時間を変化させ比較することで、水素化反応のメカニズムの考察を行った^[2] (図2-1)。この結果、従来から予想されていた通

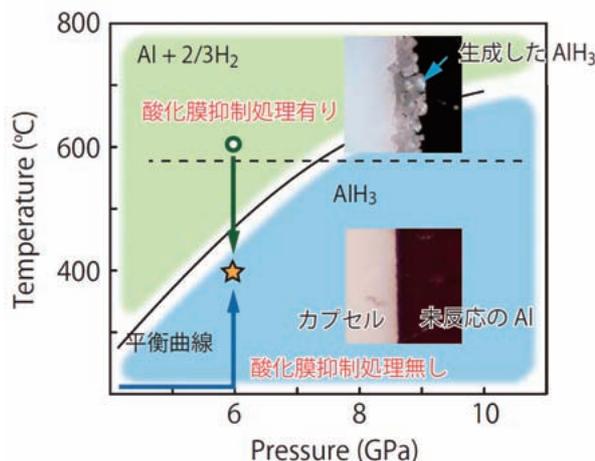


図2-1 放射光その場観察実験によって決定された水素化アルミニウムの高温高压反応図。

りアルミニウムの自然酸化膜が水素化反応を妨げている以外に、生成した AlH_3 中での水素の遅い拡散が水素化反応を妨げていることが分かった。またアルミニウム自然酸化膜の影響を抑制できる温度圧力条件を見だし、それをもとに酸化膜抑制処理を行うことで、最低水素化圧力を8.9GPaから6GPa（2009年8月時点では4GPa）まで下げることに成功した。

（斎藤 寛之）

2-2-2 XAFSおよびDXAFS

BL14B1では2006年度に分散型XAFS光学系が立ち上がり、2008年度には通常型XAFS法によるものも含めて本格的な研究成果が現れてきた^[3-7]。その中で、Pd（4wt%）/ Al_2O_3 金属微粒子に関する実験について説明する^[8]。CO/NO反応は自動車触媒における、有害成分除去反応の中心反応の1つである。本研究では交互にガスを導入することにより、ガス雰囲気下での変化と、触媒反応中の変化との両方を観測した。図2-2に示しているのは、400°CでCO（9%）/HeおよびNO（9%）/Heを順次導入中に、分散型XAFS光学系において0.2Hzで計測したPd K吸収端XAFSスペクトルの各パラメータ変化である。4種類のパラメータそれぞれが高い相対精度を持ち、滑らかに変化していることが見てとれる。エッジシフト、配位数、原子間距離の変化はそれぞれ酸化還元、分散凝集、膨張収縮に対応し、時々刻々と変化する金属微粒子の形態や構造状態を

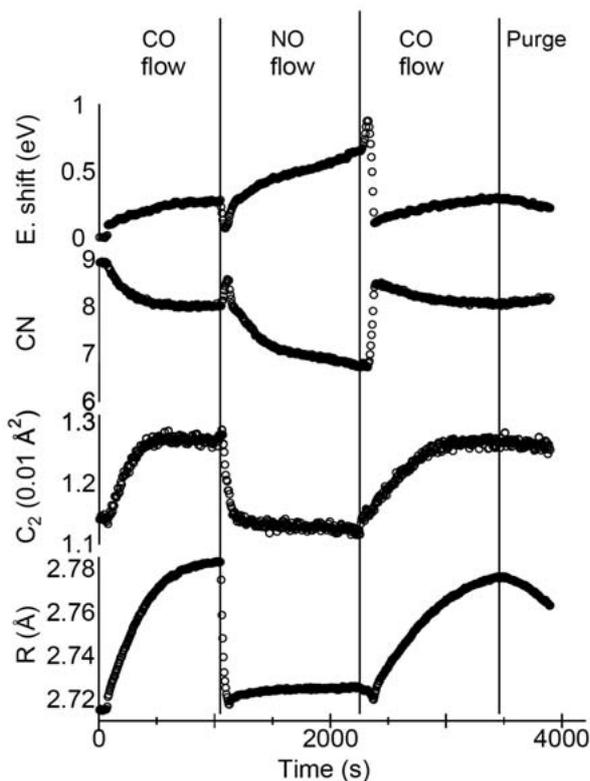


図2-2 CO/NO触媒反応中のPd金属微粒子の変化挙動

実時間で追いつけることができることを示している。データの解釈から、CO雰囲気下ではPd金属微粒子は大きく膨張する（原子間距離の増大）と共に分散（配位数の減少）を示し、NOを導入した直後に触媒反応によりそれらは解消され、一旦裸の金属粒子になった後にゆっくりと表面が酸化され（エッジシフトの増大）、再びCOを導入して触媒反応により酸化膜が除去される前に特異な吸着状態を取る（エッジシフトの急激な立ち上がり）、といった様子を理解することができる。

（松村 大樹）

2-2-3 PDF解析

ベンダーによるサジタル集光光学系の導入によって、2008年度からBL14B1においてもPDF解析が可能となった。X線を使ったPDF解析では原子番号の大きな原子に重みを付けた2体相関分布関数が得られるのが特徴である。この特徴を生かしてビスマス系ペロブスカイト酸化物を試料とした実験が行われた。ビスマスは鉛と同じlone-pair電子を有しているため、酸素12配位の中心位置からオフセンターシフトする傾向があり、相転移の際に大きく局所構造が変化することがわかった^[9]。

（米田 安宏）

2-2-4 歪み測定

放射光白色X線による応力/ひずみ測定法を用いて、2相ステンレス鋼のひずみ特性評価測定を行った。2相ステンレス鋼は、高温で熱時効硬化を生じ、 α 相と γ 相からなる組織を持つために引張負荷下における変形挙動が他の鋼材に比べて複雑な鉄鋼材料である。一軸引張負荷を増加させながら2相ステンレス鋼の各回折面からのひずみ（微視的ひずみ）を算出した結果、ひずみゲージで測定した巨視的ひずみに対して、降伏応力以下にもかかわらず同じように増加する回折面や、急激に増加する回折面、さらには減少する回折面など様々な挙動を示した。このことは、一部の回折面において鉄鋼材料特有のすべり面を原因とする微小な塑性変形が生じている可能性を示唆している。また、高温加熱処理した試験片における同様の測定では、各回折面からのひずみの傾向が異なっており、微視的ひずみが熱時効の影響に大きく関係していることが明らかとなった。

（桐山 幸治）

2-2-5 表面X線回折

リチウムイオン電池・燃料電池電極表面、イオン液体中の金属表面の観察などの実験が行われた。このうち、燃料電池電極表面の研究において次のような実験結果を得た。Pt（111）面単結晶電極を用い、燃料電池用電極の劣化機構をin-situ X線表面回折測定により調べた。その結果、Pt（111）表面を電気化学的に1度酸化し還元すると表面

第1層目の被覆率が減少することが分かった。さらに酸化・還元を繰り返していくと、ついに表面構造は元とは異なる構造に変化し、次第にラフになっていくことを明らかにし、酸化物形成反応が電極表面構造に大きな影響を与えることを明らかにした。

(田村 和久)

(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、田村 和久

松村 大樹

放射光高密度物質科学研究グループ

斎藤 寛之、金子 洋

放射光技術開発グループ

桐山 幸治、岡島 由佳

参考文献

- [1] H. Saitoh, A. Machida, Y. Katayama and K. Aoki : Appl. Phys. Lett. **93** (2008) 151918.
- [2] H. Saitoh, A. Machida, Y. Katayama and K. Aoki : Appl. Phys. Lett. **94** (2009) 151915.
- [3] J. Matsuno, K. Takenaka, H. Takagi, D. Matsumura, Y. Nishihata and J. Mizuki : Applied Physics Letters, **94** (2009) 181904.
- [4] H. Hiraka, D. Matsumura, Y. Nishihata, J. Mizuki and K. Yamada : Physical Review Letters, **102** (2009) 037002.
- [5] H. Ohno, D. Matsumura, Y. Nishihata, J. Mizuki, N. Ishikawa, T. Sonoda, M. Kinoshita and A. Iwase : Materials Research Society Symposium Proceedings, **1043E** (2008) 1043-T09-02.
- [6] H. Hiraka, S. Wakimoto, M. Matsuda, D. Matsumura, Y. Nishihata, J. Mizuki and K. Yamada : Journal of Physics and Chemistry of Solids, **69** (2008) 3136-3138.
- [7] H. Ohno, A. Iwase, D. Matsumura, Y. Nishihata, J. Mizuki, N. Ishikawa, Y. Baba, N. Hirao, T. Sonoda and M. Kinoshita : Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, **266** (2008) 3013-3017.
- [8] D. Matsumura, Y. Okajima, Y. Nishihata, J. Mizuki, M. Taniguchi, M. Uenishi and H. Tanaka : Journal of Physics: Conference Series, in press.
- [9] Y. Yoneda, K. Yoshii, S. Kohara, S. Kitagawa and S. Mori : Jpn. J. Appl. Phys. **47** (2008) 7590.

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、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。光源はSPRing-8標準タイプの真空封止型アンジュレータであり、一次光から五次光までの利用で広いエネルギー範囲(3~70keV)の光が利用できる。光学ハッチには、低エネルギー用(3~37keV)、高エネルギー用(35~70keV)の2台の二結晶分光器を直列に配置し、全エネルギー範囲をSi(111)面を用いた分光でカバーできるようにした。その結果、全エネルギー範囲で最大強度の光を利用できるようになっている^[1]。高純度な光を確保するため液体窒素による分光結晶の間接冷却を行い、また、光強度の時間変動を抑えるためMOSTAB(Monochromator stabilization)を導入している。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。オプションとして100nmレベルにまで集光できるKBミラーも利用可能であり、ナノ領域の回折・分光が行える。

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。2008年度には「ヨウ化錫液体の臨界状態(愛媛大学瀧崎教授)」「X線吸収法によるペリドタイトメルトと鉄合金メルトの密度測定(東北大大谷教授)」「X線吸収法によるペリドタイトマグマの密度測定の研究(東北大大谷教授)」の3件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、二次元検出器である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。主に、希土類系金属水素化物や準結晶物質群について、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。2008年度は、金属水素化物における金属と水素の相互作用を理解するために、希土類2水素化物の高圧下の構造観測を系統的に行ったところ、立方晶希土類2水素化物は元素によらず、加圧により水素濃度がより高い相と低い相とに相分離することが明らかとなった。この相分離は可逆的に起こり、また、転移圧力は希土類イオン半径が小さくなるほど上昇することが分かった。また、「超高圧固体Heの粉末X線回折(物質・材料研究機構竹村首席研究員)」「ペロブスカイトBiNiO₃の高圧下電子状態変化の観察(京大化研東准教授)」の研究を施設共用課題として行った。

(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を利用した4f、5f電子系の共鳴X線回折、吸収、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ckル散乱、高エネルギーモノクロメータ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、Gdを含むため中性子回折実験が困難なGdPd₂Al₃について、ドメイン再配列、非整合-整合相転移等の低磁場での磁気相転移の詳細を磁場中共鳴磁気回折実験から明らかにした。これ以外にも、多極子秩序の存在が示唆されているURu₂Si₂や奇妙な弱い反強磁性を示すUPt₃の測定を行った。また、非共鳴回折実験として、80Kという高温での四極子秩序が提案されたYbAl₃C₃について、単結晶を用いて構造解析用のデータの取得を行い、低温相の結晶構造の決定を行った。

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。2007年度までに、マグネットの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、複数Bragg点の観測を通し高磁場磁気構造の推定を行って来た。2008年度はさらに、放射光照射による試料温度の上昇を低減するためにチョッパーを採用し、これにより散乱光の偏光解析を達成し、高磁場磁気構造に関してより詳しい議論が可能となった。

高エネルギー放射光X線を用いた応力測定では、所内連携のみならず、施設共用やナノテク支援による産学官連携での材料評価を実施している^[2]。所内連携では、高速増殖炉の伝熱管補修技術として、検討を進めているファイバーレーザー照射貴金属分溶接技術評価のための溶融部表面内部残留応力測定を行い、レーザー照射条件により内在する残留ひずみの傾向を明らかにすることに成功し、現在さらに最適条件の導出を行っているところである。また、所内外連携として、軽水炉の健全性確保のために必要不可欠とされる応力腐食割れ機構解明を目指し、原子炉と同じ高温高圧水中環境を模擬したオートクレーブ中に浸した原子炉構造材中の応力その場測定を実施し、その可能性を明らかにした。一方、手法開発として測定の効率化を図るために近年国内外の放射光を中心に積極的な利用が行われているPilatusによる応力／ひずみ測定手法の開発にも着手し、今後は温度や負荷環境下における材料評価を展開していく。

X線スペckル散乱は物質「内部」の、単位格子より大きな高次構造（強誘電分域など）の配列を良く反映する。BL22XUではリラクサー物質91%Pb（Zn_{1/3}Nb_{2/3}）O₃・9%PbTiO₃（PZN9%PT）からのX線スペckル散乱の温度依存性を測定し、ナノスケール強誘電分域の成長過程を捉えると同時に、常誘電-強誘電相転移の臨界点近傍に

おける動的構造ゆらぎ（スローダイナミクス）の検出に初めて成功した。その時間スケールは誘電率の周波数依存性と対応していることも明らかになった。

（稲見 俊哉、石井 賢司、大和田 謙二、菖蒲 敬久）

(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

放射光技術開発グループ

菖蒲 敬久

参考文献

- [1] T. Shobu et al.: AIP Conference Proc. **879** (2007) 902.
- [2] T. Shobu et al.: Journal of the Society of Materials Science, **58** (2009) 588-595.

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およ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、2007年夏の停止期間中に、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ータへの置き換えを行った。2008年度4月以降、上下流2台のアンジュレータの使用により、従来の2倍の光強度での光電子分光実験が可能となった。また、アンジュレータギャップと分光エネルギーの同時連続走査により、磁気円二色性（XMCD）スペクトル測定的大幅な高速化および、高精度化が実現した。（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^[1-15]。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した反応ダイナミクスが研究できる点、反応中に秒オーダーでリアルタイム光電子分光観察ができる点に特長がある。2008年度には以下の利用研究が行われた。

原子力機構の独自研究^[1-3]として、Ge (111) 酸化、Ni (111) 酸化、Al (111) 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が行われた。AlNは多機能材料として産業上重要である。Al (111) は通常N₂分子によっては窒化されないが、超音速N₂分子線を用いて200℃において並進運動エネルギーが1.8eV以上で窒化が起きること、2.0eVではほぼ直線的な窒素吸着曲線になることが見出された^[1]。これは窒化膜が保護膜にならないことを表している。Ge (111) 酸化とNi (111) 酸化においても超音速O₂分子線による並進運動エネルギー効果が見出された。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、純粹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）では、多結晶VやVCrTaなどの水素貯蔵金属の自然酸化膜とその熱的安定性の放射光光電子分光分析が行われた^[2]。多結晶Vと単結晶Vでは加熱によって自然酸化膜は消失するが（図4-1参照）、VCrTa合金では600℃までのフラッシュ加熱でVとCrの還元が進むが、酸化Taの還元は進まず、酸化膜質は変わるものの酸素は脱離しないことが示唆された。

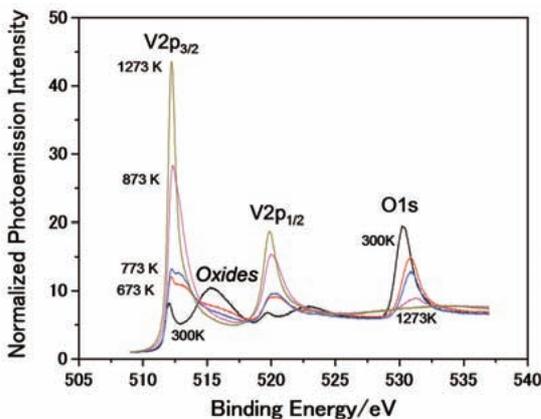


図4-1 多結晶Vの自然酸化膜の熱的安定性。V2pとO1s内殻光電子スペクトルのフラッシュ加熱による変化。1273K加熱で酸化膜は消失する。

東北大学多元物質科学研究所他と共同で異種原子混入による歪みSi基板の熱酸化機構について研究した。エチレンガスを用いたSi (001) 表面の炭化反応により、表面数原子層に限定してSi_{1-x}C_x合金層を形成し、この表面のドライ酸化過程をリアルタイム光電子分光でその場観察し、酸化速度と炭素原子の挙動を調べた。炭素拡散の熱励起は無視できること、SiO₂膜が二次元島成長することが分かった。さらに、二次元島成長ではSi表面エッチング反応（SiO脱離）も顕著に進行し、Si_{1-x}C_x合金層からSiO脱離に伴ってC原子が内部へ拡散することも分った。酸化誘起歪み、および、

それによる点欠陥発生（放出Si原子+空孔）が原因と考えられる。

東北大学電気通信研究所と共同^[4-6]で次世代CMOS技術として期待されるSi (110) 表面の熱酸化膜形成カインテイクスおよび界面結合状態発展に関して研究した。これまではSi (110) 面の初期酸化（酸化膜0～1層）に注目したが、今回は第2層目以降の酸化速度に注目した。酸化初期の段階では第1層Si原子間での歪みを緩和するためにSi³⁺が優先的に形成されるが、その後はSi³⁺からSi⁴⁺に移行する割合が大きいと考えられる。バルクSiの強度で規格化したサブオキサイド（Si¹⁺、Si²⁺、Si³⁺）の角度依存性から、Si基板/Si酸化膜界面にはSi¹⁺、Si²⁺が、より浅い部分にSi³⁺が、そして表面層にSi⁴⁺が分布している可能性が示唆された。

京都大学、(株)コベルコ科研と共同^[7]で4H-SiC (0001) 表面の運動エネルギー誘起酸化について研究した。超音速の運動エネルギーに設定したO₂分子を4H-SiC (0001) 表面に入射し、並進運動エネルギーによる酸化過程の違いを比較した。その結果、大きな並進運動エネルギーにより解離吸着反応が促進されることが明らかになった。酸素は主にSi-アトムバックボンドに侵入する（ins-O）。このとき酸素の吸着曲線は、酸素照射量が少ない領域で並進運動エネルギーの違いにより大きな形状変化が見られた。また、この領域における酸素吸着量は、並進運動エネルギーが大きい方が多い。これまでの研究でO₂分子の振動励起が初期解離吸着を促進する知見が得られている。これらの結果は解離吸着過程では複数の反応パスが存在することを示唆している。

大阪大学と共同で高移動度MISFET実現に向けた高機能化高誘電率（High-k）膜/Geゲートスタックの界面について研究した。本研究ではHigh-k膜としてZrO₂薄膜とAl₂O₃薄膜を選び、それをGe基板上に堆積し、その後の熱酸化処理による界面構造の変化について光電子分光法により評価した。Ge3d光電子スペクトルの高分解能測定から、熱酸化処理によってZrO₂/Ge界面にZrGeO混合膜が形成されることがわかった。さらに酸化が進行して界面にGeO₂膜が形成された場合、優れた電気特性となった。これはHigh-k膜とGe基板のミキシングを回避し、その間に良質なGeO₂/Ge界面を形成することが重要であることを意味している。

大阪府立大学と共同で金属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1壁を想定して3.5keVのN²⁺イオンを注入したW試料における窒素の深さ分布と化学結合状態の関係を調べた。金属由来のW4f_{7/2}、W4f_{5/2}、および、それらの表面酸化物に由来する2つのピークのほか、-W-N結合に由来するピークも混在していることが示唆された。N-1s光電子スペクトルの放射光エネルギー依存性と、

それらのピーク分離を行った結果、極薄い自然酸化膜を持つWに窒素イオンを照射した表面では、 N^+ ビーム照射の方がより深いバルク金属側でWの窒化が生じやすいことが分かった。 N^{2+} ビーム照射の場合は、より表面でWとの窒化反応が見られた。

(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、突然変異などいわゆる放射線生物作用の主な原因とされるDNA損傷生成について、電子常磁性共鳴 (EPR) 装置やX線吸収端近傍微細構造 (XANES) スペクトル分光および液体分子線光電子分光装置を用いた分光実験を進める一方、修復タンパク質を損傷検出のプロープとして用い、その損傷生成プロセスの解明を進めている。特にDNAを構成する主要な元素を選択的にイオン化させることで、どのような損傷が誘起されるかについて調べている。

EPR装置を用いて、これまで軟X線照射されたDNA薄膜中に生じる不対電子種の観測を行ってきた。その結果、DNA薄膜中に生じる不対電子種の収率 (不対電子種のスピン濃度) は、酸素のK殻イオン化により顕著に増大することを報告した^[16]。さらにDNA中で遺伝暗号を担う塩基の損傷との関連を調べるため、DNAを構成するグアニンおよびアデニン塩基の蒸着試料に対してもEPR測定を行った。その結果、不対電子種のスピン濃度の光子エネルギー依存性は、塩基の吸収スペクトルと酷似していること、また僅かな水分子の吸着によりスペクトル形状が大きく変化することが明らかになり^[17]、DNA損傷の生成に配位水が大きな役割を果たしていることが示唆された。

さらに、DNAの放射線損傷に関わる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て行っている。これまで水溶液系のヌクレオチドに対する全電子収量測定を行ってきたが^[18]、さらに光電子分光実験に発展させて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予定である。以上の目的に対して、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おり、真空中に放出した水分子線試料への酸素K殻吸収端近傍領域の単色化軟X線放射光照射により放出された電子のエネルギー分析を行い、気体および固体の場合に類似する液体の水のオージェ電子スペクトルの観測に成功した^[19]。現在、装置の改良を含めた実験の信頼性・再現性の向上をはかり、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二次元部分電子収量スペクトルの取得を試みている。

また、子牛胸腺DNAの薄膜に対し、窒素および酸素K殻吸収端前後395、408、528、538eVのエネルギーで照射を行い、照射前後の窒素K殻および酸素K殻吸収端近傍の

XANESスペクトル変化を観測した。窒素K殻XANESスペクトル変化では全ての照射エネルギーにおいて、照射による $N\ 1s \rightarrow \pi^*$ ピーク強度の減少が確認された。これは、DNA塩基分子のプリンやピリミジンといったDNA塩基の環構造の変化に由来するものと推測される。一方、酸素K殻XANESスペクトル変化 (図4-2) では各エネルギーの照射で、新たな $O\ 1s \rightarrow \pi^*$ ピークの出現が観測された。このピークは以前我々が観測した、DNA骨格を形成するデオキシリボース分子の軟X線照射によって得られたXANESスペクトル変化とほぼ同じ位置であり、DNA主鎖骨格部位に新たな $C=O$ が生成したと推測される。さらに $O\ 1s \rightarrow \sigma^*$ 励起エネルギーの照射では530.5eV付近に新たなピークが観測され (図4-2中矢印)、プロペナル基と帰属した^[20]。これまでの我々の実験によりエネルギー付近の照射ではDNA主鎖切断や塩基損傷の収率が顕著に増大することから^[21]、これらのDNA損傷の生成との関わりについて現在考察中である。

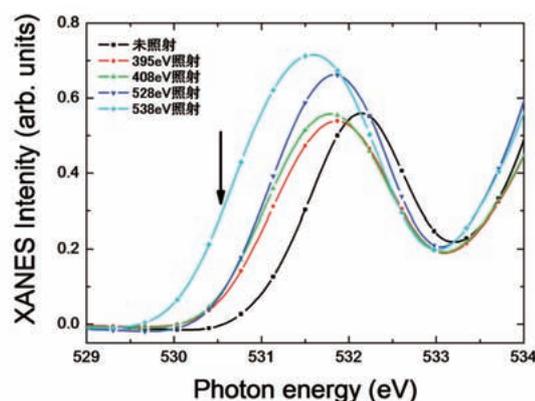


図4-2 単色軟X線照射によって変化する酸素K殻吸収端近傍のXANESスペクトル

タンパク質を損傷検出のプロープとして用いた実験では、2007年度までに炭素・窒素および酸素K殻吸収端前後の単色軟X線 (270、380、435、560eV)、および⁶⁰Co γ 線によって生じるDNA損傷について赤松らの方法^[22-24]等により調べてきたが^[25]、2008年度は、共鳴エネルギーや吸収端を数百eV越えたエネルギー (407、526、538、760、1000eV) におけるデータを取得した。270~1000eV間の光子と、DNA損傷スペクトル関係をまとめた結果、塩基遊離の放射線化学収率 (G値) は 15 ± 4 (nmol/J)、鎖切断のG値は 85 ± 10 (nmol/J)であった。鎖切断に関しては酸素K殻吸収端前後で若干の変動が伺えたが、有意な変化といえるものではなかった。一方、塩基損傷の一指標として、ピペリジン脆弱性部位 (ピペリジン処理によって鎖切断となるような損傷部位) のG値を調べた結果、窒素、酸素K殻吸収端を含むエネルギー領域 (380~760eV) において

有意に減少することが明らかとなった。また、試験したいずれの光子でも、3'リン酸末端は3'無リン酸末端よりも生成しやすいことが分かった^[26]。

(藤井 健太郎)

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 (ARPES) 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。2008年度は、5f電子の遍歴性が非常に強いと考えられていたUB₂についての詳細なARPES実験を行い、そのバンド構造を実験的に決定し、相対論的第一原理バンド計算が電子状態を記述するための非常に良い出発点となることの実験的な確証を得た^[27]。また、パルスレーザー堆積法を使った高品質CaMn_{1-x}Ru_xO₃薄膜のin situ光電子分光測定を行う研究を進め、組成の人工制御による物性変化に対応する電子状態変化を捉えることに成功した^[28]。その他、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)^[29-31]、ホイラー合金の光電子分光実験(広島大学)^[32]などを行った。

軟X線磁気円二色性 (XMCD) 測定装置では、これまで継続的に進めてきたウラン化合物の5f磁性状態のUN_{4.5}XMCD測定による詳細観測の一つのまとまった成果として、典型的な強磁性ウラン化合物であるウランカルコゲナイドについてのUN_{4.5}XMCDスペクトルの詳細な解析から、カルコゲン元素を変えた時のスピン/軌道磁気モーメントの比と5f電子や軌道混成強度との関係を明らかにした^[33]。また、次世代のスピン트로ニクス材料として期待される希薄磁性半

導体の中でも最も基本的な物質として重要なGa_{1-x}Mn_xAsについて、Mn L_{2,3} XMCDスペクトルの磁場/温度依存性の詳細な観測により、格子位置を置換した磁性元素と、格子間位置に侵入した磁性元素とからの磁気モーメントへの寄与を分離して観測することに成功した^[34]。図4-3に、Ga_{1-x}Mn_xAsのMn L₃ XMCDスペクトルの磁場依存性を示すが、強磁性成分と常磁性成分を分離し、さらに異なる組成での帯磁率および自発磁化の大きさを比較することで、置換磁性元素と侵入磁性元素の間に反強磁性相互作用が存在していることを明らかにした。ここで得られた知見は希薄磁性半導体の強磁性転移温度の上昇を目指した物質開発への指針を与えるものとして極めて重要な研究であり、プレス発表を行った。その他、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^[35]。

(岡根 哲夫)

参考文献

- [1] 寺岡有殿、吉越章隆：電気学会論文誌C, **129(2)** (2009) 294.
- [2] Y. Teraoka, A. Yoshigoe and J. Harries : Journal of Surface Analysis, **15(3)** (2009) 303.
- [3] Y. Teraoka, A. Yoshigoe and K. Moritani : Electrical Engineering in Japan, **164(3)** (2008) 60.
- [4] M. Suemitsu, Y. Yamamoto, H. Togashi, Y. Enta, A. Yoshigoe and Y. Teraoka : J. Vac. Sci. and Technol. **B27(1)** (2009) 547.
- [5] 山本喜久、富樫秀晃、今野篤史、松本光正、加藤篤、

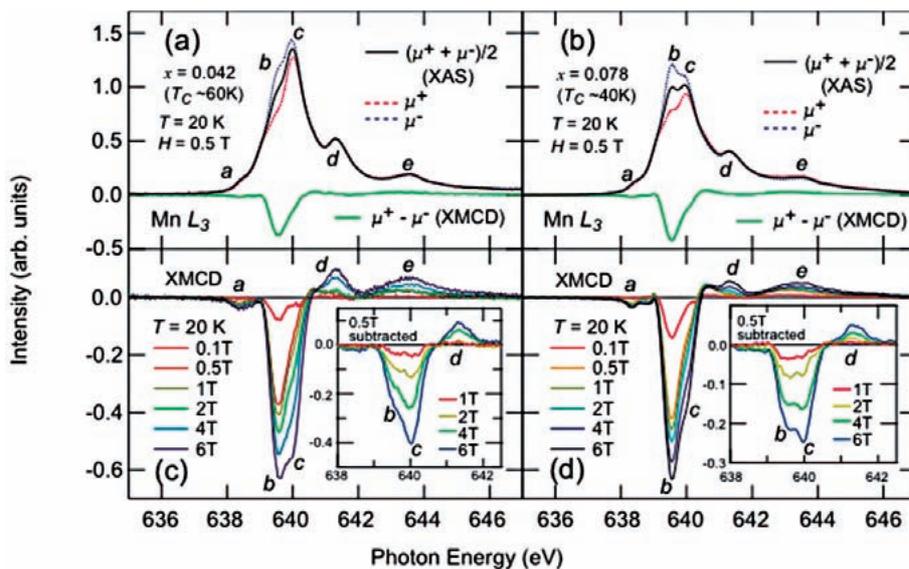


図4-3 Ga_{1-x}Mn_xAs のMn L₃ 吸収端でのXMCDスペクトルの磁場依存性。x=0.042の試料に対するXASスペクトル(a)とXMCDスペクトル(c)、並びにx=0.078の試料に対するXASスペクトル(b)とXMCDスペクトル(d)。(c)と(d)における挿入図は元のXMCDスペクトルから強磁性成分を差し引いて常磁性成分を抜き出したものである。

- 齋藤英司、末光眞希、寺岡有殿、吉越章隆：電子情報通信学会技術研究報告、**108(80)** (2008) 65.
- [6] Y. Yamamoto, H. Togashi, A. Kato, Y. Takahashi, A. Konno, Y. Teraoka, A. Yoshigoe, H. Asaoka and M. Suemitsu : *Appl. Surf. Sci.* **254** (2008) 6232.
- [7] S. Takahashi, S. Hatta, A. Yoshigoe, Y. Teraoka and T. Aruga : *Surface Science*, **603** (2009) 221.
- [8] 宗和誠、山崎大地、岡田美智雄、吉越章隆、寺岡有殿、笠井俊夫：電気学会論文誌C, **129(2)** (2009) 229.
- [9] 岡田美智雄、寺岡有殿：Journal of the Vacuum Society of Japan, **52(2)** (2009) 80.
- [10] M. Okada, K. Moritani, L. Vattuone, L. Savio, Y. Teraoka, T. Kasai and M. Rocca : *Metal Oxide Nanostructures and Their Applications*, Vol.1, pp.1-33, A. Umar and Y-B. Hahn ed. American Scientific Publishers, 2008
- [11] M. Okada, M. Hashinokuchi, K. Moritani, T. Kasai and Y. Teraoka : *Jpn. J. Appl. Phys.* **47(5A)** (2008) 3686.
- [12] M. Hashinokuchi, H. Ito, Y. Teraoka, K. Moritani, M. Okada and T. Kasai : *Jpn. J. Appl. Phys.* **47(3)** (2008) 1672.
- [13] M. Hashinokuchi, M. Okada, H. Ito, T. Kasai, K. Moritani and Y. Teraoka : *Phys. Rev. Lett.* **100(25)** (2008) 256104.
- [14] K. Moritani, M. Okada, Y. Teraoka, A. Yoshigoe and T. Kasai : *J. Phys. Chem. C*, **112** (2008) 8662.
- [15] A. Tokura, F. Maeda, Y. Teraoka, A. Yoshigoe, D. Takagi, Y. Homma, Y. Watanabe and Y. Kobayashi : *Carbon* **46** (2008) 1903.
- [16] A. Yokoya, et al.: *Int. J. Radiat. Biol.* **84** (2008) 1069.
- [17] A. Yokoya, et al.: *Radiat. Phys. Chem.* (2009) in press.
- [18] M. Ukai, et al.: *Radiat. Phys. Chem.* **77** (2008) 1265.
- [19] M. Ukai, et al.: *Radiat. Phys. Chem.* (2009) in press.
- [20] K. Fujii, et al.: *Int. J. Radiat. Biol.* **84** (2008) 1104.
- [21] K. Fujii, et al.: *Radiat. Phys. Chem.* (2009) in press.
- [22] K. Akamatsu, *Anal. Biochem.* **362** (2007) 229.
- [23] 赤松 憲：特開2009-027963
- [24] K. Akamatsu : *New Research on DNA Damage* (2008) 237.
- [25] K. Akamatsu, et al.: *Int. J. Radiat. Biol.* **84** (2008) 1082.
- [26] K. Akamatsu, et al.: *Radiat. Res.* To be submitted.
- [27] T. Ohkochi, S.-I. Fujimori, H. Yamagami, T. Okane, Y. Saitoh, A. Fujimori, Y. Haga, E. Yamamoto and Y. Ōnuki : *Phys. Rev. B* **78** (2008) 165110.
- [28] K. Terai, K. Yoshii, Y. Takeda, S. I. Fujimori, Y. Saitoh, K. Ohwada, T. Inami, T. Okane, M. Arita, K. Shimada, H. Namatame, M. Taniguchi, K. Kobayashi, M. Kobayashi and A. Fujimori : *Phys. Rev. B* **77** (2008) 115128.
- [29] G. S. Song, M. Kobayashi, J. I. Hwang, T. Kataoka, M. Takizawa, A. Fujimori, T. Ohkouchi, Y. Takeda, T. Okane, Y. Saitoh, H. Yamagami, F.-H. Chang, L. Lee, H.-J. Lin, D. J. Huang, C. T. Chen, S. Kimura, M. Funakoshi, S. Hasegawa and H. Asahi : *Phys. Rev. B* **78** (2008) 033304.
- [30] M. Kobayashi, J. I. Hwang, G. S. Song, Y. Ooki, M. Takizawa, A. Fujimori, Y. Takeda, S.-I. Fujimori, K. Terai, T. Okane, Y. Saitoh, H. Yamagami, Y.-H. Lin and C.-W. Nan : *Phys. Rev. B* **78** (2008) 155322.
- [31] M. Kobayashi, Y. Ooki, M. Takizawa, G. S. Song, A. Fujimori, Y. Takeda, K. Terai, T. Okane, S.-I. Fujimori, Y. Saitoh, H. Yamagami, M. Seki, T. Kawai and H. Tabata : *Appl. Phys. Lett.* **92** (2008) 082502.
- [32] K. Miyamoto, A. Kimura, K. Sakamoto, M. Ye, Y. Cui, K. Shimada, H. Namatame, M. Taniguchi, S.-I. Fujimori, Y. Saitoh, E. Ikenaga, K. Kobayashi, J. Tadano and T. Kanomata : *Appl. Phys. Exp.* **1** (2008) 081901.
- [33] T. Okane, Y. Takeda, J. Okamoto, K. Mamiya, T. Ohkochi, S.-I. Fujimori, Y. Saitoh, H. Yamagami, A. Fujimori, A. Ochiai and A. Tanaka : *J. Phys. Soc. Jpn.* **77** (2008) 024606.
- [34] Y. Takeda, M. Kobayashi, T. Okane, T. Ohkochi, J. Okamoto, Y. Saitoh, K. Kobayashi, H. Yamagami, A. Fujimori, A. Tanaka, J. Okabayashi, M. Oshima, S. Ohya, P. N. Hai and M. Tanaka : *Phys. Rev. Lett.* **100** (2008) 247202.
- [35] Y. Ishida, M. Kobayashi, J.I. Hwang, Y. Takeda, S.-I. Fujimori, T. Okane, K. Terai, Y. Saitoh, Y. Muramatsu, A. Fujimori, A. Tanaka, H. Saito and K. Ando : *Appl. Phys. Exp.* **1** (2008) 041301.
- (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
齋藤 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
放射線作用基礎過程研究グループ
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