

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は真空封止型アンジュレータを光源とした日本原子力研究開発機構専用ビームラインの一つである。光学ハッチにSi(111)結晶とSi(311)結晶を真空中で切り替え利用可能な液体窒素冷却二結晶分光器が設置され、6 keVから70 keV領域の高輝度放射光を高出力で利用できる。さらに、水平方向の集光および高調波カット用のX線ミラーと、Be屈折レンズとを切り替え利用できる専用のステージも整備されている。実験ハッチには、メスbauer分光、XAFS、非弾性X線散乱および、表面X線回折計測用の測定装置類が整備されており、これらを用いた利用研究が展開されている。

1-2 核共鳴非弾性散乱と放射光メスbauer分光の同時計測による機能材料研究

実験ハッチ1上流側では、放射光メスbauer分光による材料研究を展開している。2014年度は、 ^{57}Fe 核モノクロメーターを用いた核共鳴非弾性散乱と放射光メスbauer分光の同時計測装置を開発し、金属水素化物等を対象とした局所解析を行った。図1に開発した計測系を示す。放射光は、Si高分解能分光器により ^{57}Fe の核共鳴エネルギー(14.4 keV)近傍でバンド幅2.5 meVまで単色化される。それをクライオスタット中の試料にエネルギーを変えつつ照射し、放射光パルスから時間的に遅れて生じる核共鳴散乱を多素子高速検出器で検出し、その照射エネルギー依存性を測定して ^{57}Fe 核共鳴非弾性散乱スペクトルを得る。更に、エネルギーを ^{57}Fe の共鳴条件に固定し、試料を透過するX線を速度Vで振動させた $^{57}\text{FeBO}_3$ 111に照射し、Néel点近傍の純核ブラッグ反射によりX線をバンド幅15 neVまで超単色化し、回折

線強度の速度依存性を測定してメスbauerスペクトルを得る。

本装置を用いてラーベス相 GdFe_2 とその水素化物の鉄の局所状態を調べた例を紹介する。 GdFe_2 はNéel点($T_c = 785$ K)のフェリ磁性体で、水素と親和性の高い希土類と親和性の低い鉄でできた AB_2 型水素吸蔵合金である。合金に水素が侵入すると、体積膨張とFe-H間に電子移動が起きる事に加え、熱処理で構成元素別にナノクラスターを形成するため、物性には大きな変化が予想される。実験では、母材のc- GdFe_2 と高温処理で水素誘起アモルファス化した3水素化物a- GdFe_2H_3 を測定し、水素化が鉄の格子振動、磁性及び原子配列に与える効果を調べた。図2に結果を示す。C15構造のc- GdFe_2 の室温の核共鳴非弾性散乱スペクトルには、18 meVと25 meVにGd-Feの強い結合状態を反映した鋭いピークが見られる。この形状はC15構造 RFe_2 のFeに特有の格子振動特性である^[1, 2]。同時に測定したメスbauerスペクトルには、内部磁場が23 Tの GdFe_2 のSextetが観測された。一方、a- GdFe_2H_3 の核共鳴非弾性散乱スペクトルには、Gd-Fe結合を反映した2つのピークは観測されず、20~24 meVに小さなピークを持つブロードな形状に変化した。これはFulz達^[3]がFeナノ粒子で観測したスペクトルと良く似ている。一方、a- GdFe_2H_3 のメスbauerスペクトルは、アモルファス合金特有のブロードな形状を示した。平均内部磁場は約24 Tでc- GdFe_2 より僅かに大きく、ナノクラスター化でFe-Fe間磁気相互作用が増加した事が分かる。また、FeはGdとの結合が弱くなるため(s電子密度が減少)、異性体シフトは鉄と同じゼロ付近にシフトする。上記結果は、水素誘アモルファス化が起きた際、Feリッチ層とGdリッチ層に相分離が起き、Fe-Fe間の磁気相互作用の増加とGd-Fe間磁気相互作用の低下が起こるというX線・

中性子回折の結果とよく一致する^[4]。試料を80 Kまで冷却すると核共鳴非弾性散乱はフォノン消滅(低エネルギー側)の割合が低下するだけだが、メスbauerスペクトルは広がり内部磁場が30 Tに増加する。これは、室温でナノクラスター化したFeは、磁気緩和により内部磁場が低下するが、低温では緩和時間が ^{57}Fe の崩壊時間に比べて大きくなり、内部磁場が増加することが原因ではないかと考えられる。この様に、放射光メスbauer分光では、核共鳴非弾性散

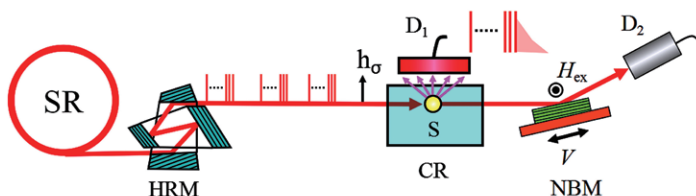


図1 核共鳴非弾性散乱とメスbauer分光の同時計測系

SR: 放射光(BL11XU)、HRM: 高分解能分光器、Si 511 x Si 0975、S: 試料、CR: クライオスタット、D₁: 8ch-APD 高速検出器、NBM: 核モノクロメーター、 $^{57}\text{FeBO}_3$ 111、 H_{ex} : 外場 150 Oe、D₂: NaI 検出器

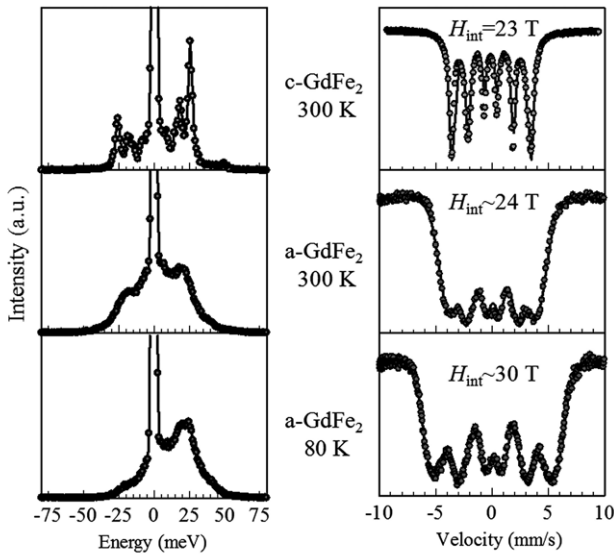


図2 c-GdFe₂、a-GdFe₂H₃の⁵⁷Fe核共鳴非弾性散乱スペクトルと放射光メスバウアースペクトル。実線は、(右) 近似曲線、(左) フィッティング曲線。

乱等の他の放射光測定法を同時に利用でき、従来よりも詳細な物性知見が得られる。

この他、2014期は、¹⁴⁵Ndを対象とした高エネルギー放射光メスバウアー分光^[5, 6]によるNd-Fe-B磁石の研究(課題番号2014A3501、2014B3501)を実施した。微細構造解析プラットフォーム支援研究及び施設供用課題では、円偏光・全反射メスバウアー分光^[7]によるFe/Fe₃O₄膜界面の局所磁性探査やイオン注入によるスピネル系酸化物薄膜の磁性消失機構の解明を目指した研究(課題番号2014A3514、2014B3512)、超高压メスバウアー分光による地球核内部の鉄の電子状態を調べる研究が実施された(課題番号2014A3516、2014B3519)。

(三井 隆也)

1-3 XAFSによるアクチノイドなど重元素錯体の構造および電子状態解析

実験ハッチ1下流側では、高輝度・高エネルギー特性を有するSPring-8アンジュレタ光を用いたXAFS測定を利用し、福島環境回復を目指したCs減容化研究、使用済み核燃料廃棄物に係るガラス固化処分技術の高度化、核燃料廃棄物分離・回収に関連した抽出分離剤の開発と挙動解析、さらにデブリ対策や廃炉研究を見据えた原子力関連研究を推進している。

(1) 粘土鉱物に吸着したCsの吸着・脱離メカニズムの解明

福島の土壌に多いパーミキュライト等の層状粘土鉱物は、その層間にセシウムを取り込むことで強固にセシウムを吸着することが明らかに

なっている。シュウ酸高温処理によって90%以上のセシウムが脱離することも分かってきた。それに対し、イライト及びモンモリロナイト等の粘土鉱物では異なり、高温処理してもその骨格構造を保持していることが分かった。これらの結果は、構造が類似した粘土鉱物であってもその種類により最適な剥離法が異なることを示すと同時に、粘土鉱物中に吸着したセシウムの長期的な安定性を議論する上でも、非常に重要な知見を与えるものであると考えられる。

(2) モノアミド劣化生成物の錯体構造と劣化影響評価

使用済核燃料再処理技術の新規分離プロセス開発研究では、モノアミド化合物がウランやプルトニウムを抽出・分離できる抽出剤として有望視されている。一方で、放射線分解や加水分解による劣化生成物として第2級アミンやカルボン酸を生じる可能性が指摘されており、これら劣化生成物が抽出・分離挙動に与える影響を評価することが、新規プロセス開発における重要な課題となっている。第2級アミンと模擬核分裂生成物(Pd²⁺、Zr⁴⁺など)との錯体構造を明らかにすることで、構造化学的観点から劣化生成物による影響評価および影響抑制の方策を検討した。

その結果、Pd²⁺の場合では、第2級アミンとの錯形成がPdに由来する沈殿物析出の原因となること、第2級アミンの側鎖構造の違いが生成するPd錯体の溶解度に大きな影響を与えることなどが明らかになった。Zr⁴⁺の場合では、第2級アミンの添加によって第2級アミンが塩基として働くことでZrが加水分解され、これらの複核錯体が形成されたことが示唆された。さらに、これらの複核錯体と第2級アミンの錯形成により、沈殿物が析出することも明らかとなった。これらの沈殿物析出については、酸性条件下においてはその影響が抑制され、アミンをプロトン化させるに十分な酸が存在する条件下においては

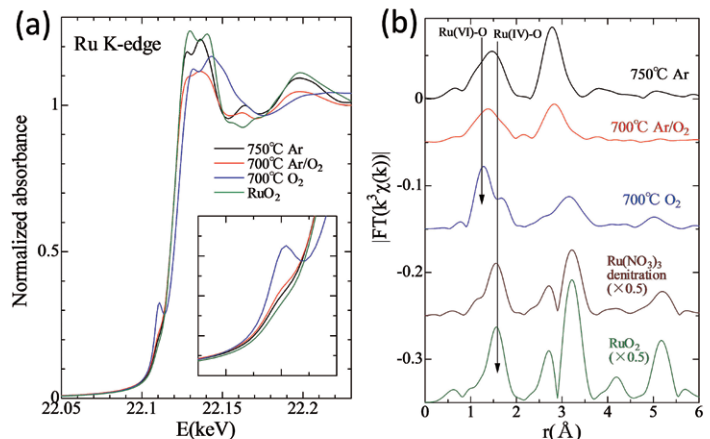


図3 硝酸ナトリウムとRuO₂混合物の熱処理で調製した試料のルテニウムK吸収端の(a) XANESスペクトルおよび(b) EXAFS関数のフーリエ変換による動径構造関数。

その影響を非常に小さく抑制できる可能性があることも明らかにした。

(3) 硝酸ナトリウムとの反応で生成したルテニウム複合酸化物のXAFS分析

使用済み燃料再処理から発生する高レベル放射性廃液は、ホウケイ酸ガラスとの混合溶融によってガラス固化処理される。30種類以上もの廃液成分の中で、ルテニウムはガラスへの溶解度が低く、針状の結晶 (RuO_2) を形成しメルトアの底部へ沈殿することが問題である。そこで模擬ガラス試料のXAFS測定結果 (図3) から、 NaNO_3 と RuO_2 の混合加熱処理時の雰囲気によって、ルテニウムが4価から6価までの原子価を持ち、特にアルゴン-酸素混合雰囲気では、4価に加えて5価あるいは6価のルテニウムの混在が示唆された。これらの結果は、ガラスメルトア内における針状結晶 RuO_2 の発生条件が、メルトア運転時の雰囲気によって強く支配されている可能性を示している。

(塩飽 秀啓、小林 徹、鈴木 伸一、岡本 芳浩、永井 崇之)

1-4 共鳴非弾性X線散乱法による遷移金属化合物の電子励起状態の研究

実験ハッチ2では、硬X線領域にある3d遷移金属のK吸収端、5d遷移金属のL吸収端を用いた共鳴非弾性X線散乱 (RIXS) による研究を行っている。また、同じ非弾性散乱分光器を用いてX線発光分光や部分蛍光収量法による高分解能X線吸収分光の測定も行うことが可能である。測定対象は、強相関電子系^[8,9]や遷移金属触媒^[10]などで、RIXSによって電子励起スペクトルを観測することで、電子状態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。

(1) 光子計数型位置敏感検出器MYTHENの導入

RIXSの研究、特に強相関電子系を対象とする場合には、エネルギー分解能を向上させることが課題であり、検出器の空間分解能がエネルギー分解能の決定要因の一つとなっている。また、RIXSの測定はX線の強度が弱いことが多く、低バックグラウンドの光子計数型の検出器を用いることが不可欠である。JASRI検出器グループとの共同研究として、これまでは二次元検出器のPILATUS (空間分解能 172 μm) を導入し一次元検出器として使用してきた。2014年度には、さらなる分解能向上を目指して、一次元検出器ではあるがより高い空間分解能を持つMYTHEN (空間分解能 50 μm) を用いた測定を行った。エネルギー分解能評価のために非晶質試料の弾性散乱を測定した結果を図4に示す。入射X線のエネルギーは9900 eVであり、元素吸収端から外れた非共鳴非弾性散乱での利用を想定したものとなるが、現時点で最高の

エネルギー分解能が出せるところである。エネルギー分解能に対応する弾性散乱の幅が検出器をPILATUSからMYTHENにすることで約1割向上し、およそ42 meVの分解能を得ることに成功した。また、分解能の絶対値も理論的に予想される値 (MYTHEN検出器で37.8 meV) とほぼ一致している。

(2) 自動車排ガス浄化触媒の電子状態^[10]

硬X線の持つ高い透過能は液体中やガス雰囲気中での電子状態変化をその場観察することを可能にする。硬X線のRIXSもそのような実験手法の一つであり、触媒研究での有用性の実証を兼ねて、自動車排ガス浄化触媒の電子状態についての研究を行った。測定対象には、本研究グループが開発に関わってきた自己再生能を有したインテリジェント触媒、及び、その比較対象としての一般的な自動車触媒を選んだ。いずれもPtが触媒として働いている。触媒が働く環境として酸素中 (酸化雰囲気)、水素中 (還元雰囲気)、一酸化炭素中 (反応ガス雰囲気) でのPt-L_{III}吸収端のRIXSの測定を行い、理論計算とも比較することで、インテリジェント触媒においては、触媒となる白金と担体中の金属との間で特徴的な電子の動きがあることを発見した。また、その電子の動きがインテリジェント触媒の自己再生機能の鍵となっており、反応ガスの吸着能力にも影響を与えていることを明らかにすることができた。RIXSはXAFSと比べると占有・非占有両方の電子状態が議論できること、高エネルギー分解能の測定で精緻な議論が可能であること、などの特長があり、今後、触媒の電子状態をその場観察する実験手法としての発展が期待できる。

(3) 電子ドープ型銅酸化物超伝導体のスピン・電荷励起^[8]

強相関電子系の代表物質である銅酸化物超伝導体にCu-K吸収端RIXSを適用し、J-PARCの中性子非弾性散乱、

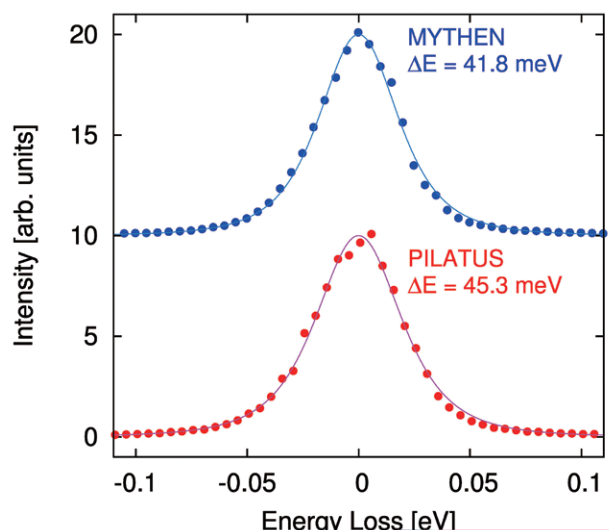


図4 MYTHENとPILATUSでのエネルギー分解能の比較。

ESRFでのCu-L_{III}吸収端RIXSを相補的に行うことで、スピン・電荷励起の全体像を明らかにすることができた。

(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

実験ハッチ3には、半導体結晶成長過程の動的測定を目的とした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^[11, 12]。本装置においては、X線用CCD検出器などの二次元検出器を活用することにより、三次元のX線逆格子マッピングを高速に測定できることが特徴の一つであり、膜構造から量子ドット構造にいたるまで、さまざまなナノ構造の成長のその場解析が可能である。

GaAs (001) 基板上に自己形成するInAs量子ドットについては、220逆格子点近傍でのX線回折強度分布の測定から、量子ドット内部の格子定数分布、量子ドットの直径、量子ドットの高さを時間分解能10秒で測定した。その結果から、量子ドット成長機構は成長温度によらずほぼ同一とみなせることや、基板から量子ドットへの物質供給があることがわかった^[13]。

量子細線成長については、成長条件と構造多形の相関を明らかにする研究が行われた。GaAsやInAsはバルクの状態では閃亜鉛型の結晶構造が最安定であるが、量子細線として成長させると、ウルツ鉱構造を含む構造多形を示すことが知られている。シリコン基板上の自己触媒InAs量子細線成長において、液体Inからの散乱強度と、ウルツ鉱構造InAsの成長速度との間に明確な相関のあることが放射光その場X線回折測定によって見出され、InAs量子細線の構造制御に有用な知見が得られた^[14]。

傾斜組成InGaAs/GaAs (001) 膜の成長中における004対称反射付近のその場X線回折測定からは、In_{0.11}

Ga_{0.89}As層とIn_{0.20}Ga_{0.80}As層のそれぞれについて、成長中のひずみ緩和と格子面の傾きの変化が求められた。その結果、ヘテロエピタキシャル膜中での転位の運動の詳細が明らかとなった^[15]。

これまでは、GaAsに代表されるヒ素化合物や次世代高速デバイス材料の候補であるアンチモン化合物の結晶成長を対象としてきたが、2014年度には、新しい結晶成長装置(図5(a))の運用を開始し、短波長発光デバイスやパワーデバイスの材料である窒化物半導体の結晶成長も研究対象に加わった。窒化物半導体の製膜装置は、高周波プラズマソースを窒素源とする分子線エピタキシー装置である。III族材料として、Ga、In、Alのクヌーセンセルが備えられているほか、予備の蒸着ポートも2つ用意されている。図5(b)にSiC基板上に成長させたGaN膜からのその場放射光X線回折の測定例を示す。このような測定を数秒~数十秒の時間間隔で行うことが可能である。本成長装置は、従来のヒ素系・アンチモン系用の製膜装置に対して、X線回折計との取り合いや制御システムの互換性が確保されるように設計されている。今後は、二つの製膜装置を適宜交換することで、幅広い材料系の研究を展開していく予定である。

窒化物半導体を含むIII-V族化合物半導体の結晶成長過程をその場X線回折測定できる装置は、世界的に見ても独自性の高い存在であり、文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業の一端を担うため、ビームタイムの一部が国内外の外部ユーザーに対し供用に付されている。2014A・B期を通じて実施された課題は、のべ5課題である。光通信に適した波長の半導体レーザーの開発を目的として、GaAs (001) 上の自己形成InAs量子ドットをInGaAsでキャップする際のひずみと発光特性との相関を調べる研究(課題番号2014A3511)や、多接合太陽電池の開発を目的とし、InP (001) 基板上で、GaAs

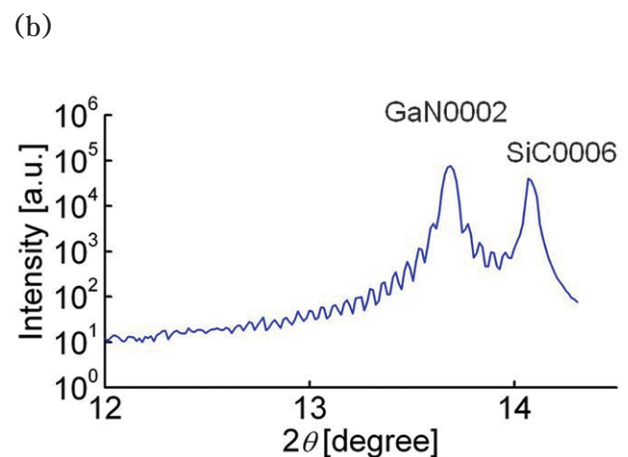
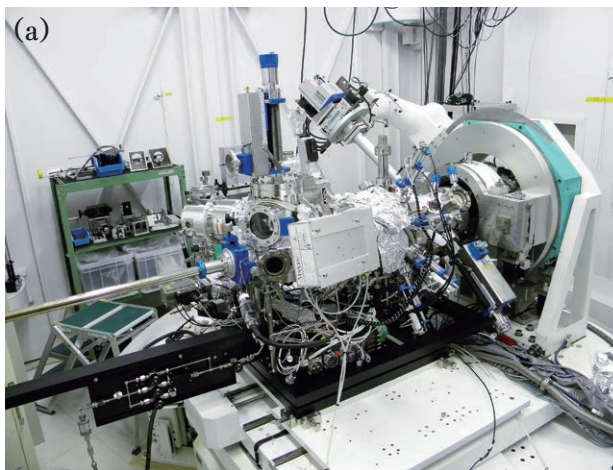


図5 (a) 表面X線回折計と組み合わせられたRF支援窒化物半導体分子線エピタキシー装置。
(b) 本装置により成長・測定されたGaN/SiC試料のX線回折プロファイル。

(001) 基板とは逆の引っ張り応力を受けたInGaAs膜の成長過程の研究(課題番号2014B3511)が行われた。国外からの課題としては、近年、とくにヨーロッパで盛んに研究されている半導体量子細線成長に関わる課題(課題番号2014A3518)や、スピントロニクス材料に関する課題(課題番号2014B3513)が実施された。2014B期から新規に受け入れが可能となった窒化物半導体関係では、SiC基板上のGaN成長が調べられた(課題番号2014B3514)。

(高橋 正光)

参考文献

[1] Brwon et al.: *Hyperfine Interact.* **153**, (2004) 17.
 [2] R. Masuda et al.: *Hyperfine Interact.* **204**, (2012) 139.
 [3] B. Fluz et al.: *Phys. Rev. Lett.* **79**, (1997) 937.
 [4] K. Itoh et al.: *J. Alloys Compd.* **376**, (2004) 9.
 [5] M. Seto et al.: *Phys. Rev. Lett.* **102**, (2009) 217602.
 [6] R. Masuda et al.: *Appl. Phys. Lett.* **427**, (2014) 082411.
 [7] T. Mitsui et al.: *J. Synchrotron Radiat.* **22**, (2015) 427.
 [8] K. Ishii et al.: *Nature Commun.* **5**, (2014) 3714.
 [9] T. Takayama et al.: *Sci. Rep.* **4**, (2014) 6816.
 [10] I. Jarrige et al.: *ACS Catal.* **5**, (2015) 1112.
 [11] M. Takahasi et al.: *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, (2002) 6247.
 [12] M. Takahasi: *J. Phys. Soc. Jpn.* **82**, (2013) 021011.
 [13] M. Takahasi: *J. Cryst. Growth* **401**, (2014) 372.
 [14] A. Biermanns, et al.: *Nano Lett.* **14**, (2014) 6878.
 [15] T. Sasaki et al.: *J. Cryst. Growth* **425**, (2015) 13.

(独) 日本原子力研究開発機構

原子力科学研究部門 量子ビーム応用研究センター
 量子ビーム物性制御・解析技術研究ユニット
 量子構造研究グループ

三井 隆也、石井 賢司

コヒーレントX線利用研究グループ

高橋 正光

量子ビーム反応制御・解析技術研究ユニット

アクチノイド錯体化学研究グループ

塩飽 秀啓、小林 徹、鈴木 伸一、岡本 芳浩
 核燃料サイクル工学研究所 再処理技術開発センター
 ガラス固化技術開発部

永井 崇之

2. BL14B1 (JAEA物質科学ビームライン)

2-1 概要

BL14B1は白色、単色両方の放射光X線を利用することができるビームラインである。白色X線を用いた高温高圧下での物質構造研究、時分割XAFS法による反応ダイナミクスの研究や鉄鋼材料のひずみ測定、単色X線を用いた表面X線回折法による固液界面研究や2体相関分布関数(Pair Distribution Function, PDF)測定とXAFS法による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。

2013年度末にナノテクノロジープラットフォームによって回折計を更新したため、回折計の調整を行った。従来の回折計はビームライン建設当初に導入したため、将来予想される様々な実験に対応させるために汎用性の高いものであった。しかし、現在では回折計を利用した実験は表面X線回折とPDF解析に集約されているため、特にこの2つの実験に最適な実験環境が得られる回折計を設計し、導入した。新規κ型回折計の分解能は0.0002°で、格段に位置再現性が向上し、各軸の移動速度は5~20°/secと高速移動が可能になり、高効率な測定が可能になった。さらに回折計に合わせて集光光学素子であるサジタルフォーカスベンダーも最適化した。このような実験装置と光学系を統合して実験に最適化することは専用ビームラインの大きな利点である。

BL14B1で行われた各研究のビームタイムの配分実績は、高圧18%、DXAFS 19%、鉄鋼材料のひずみ測定7%、PDF 14%、表面X線回折14%、Cs吸着土壌に関わる研究14%、アクチノイド吸着剤開発14%である。ビームタイムは、福島第一原子力発電所関連とマイナーアクチノイド吸着剤開発の課題に重点的に配分された。これらの原子力機構が主体となっている独自研究(光量子融合連携研究開発プログラム、発電用原子炉等安全対策高



図1 BL14B1実験ハッチに導入された新規κ型回折計。表面X線回折とPDF解析に利用される。

度化技術基盤整備事業、及び企業からの受託研究を含む)は全ビームタイムの約70%で、残りの30%は施設供用課題、文科省委託事業ナノテクノロジープラットフォーム課題、三機関連携課題などにより外部ユーザーに供与している。

(米田 安宏)

2-2 高圧実験 合成

高圧ステーションでは、キュービックマルチアンビルプレスを用いた高温高圧合成実験が進められている。エネルギー分散法によるその場X線回折測定により、合成条件の探索と最適化及び合成反応の機構解明が行われている。主な合成研究の対象は新規金属水素化物である。

CsCl型構造を有する水素吸蔵合金TiFeとその関連物質の高温高圧下での水素化挙動を調べている。関連する材料として、常圧近傍で初期活性化が容易であることが報告されているTiFe_{0.8}Mn_{0.2}合金の高温高圧下水素化反応を調べた^[1]。TiFe_{0.8}Mn_{0.2}合金は高圧下でもMn添加がされていない合金(6 GPa, 600°Cで水素化)と比べて水素化温度が200°C低下することが明らかになった。また水素化反応過程は常圧のそれとは異なり、CsCl型構造が不規則化しbcc構造となり水素化することが分かった。この反応過程はMn添加がされていないTiFeの高温高圧下での反応過程と同じであった。bcc構造で水素化する場合、より高濃度の水素化物が形成されることが期待されたが、本研究で行った実験条件では水素吸蔵量の増加は観察されなかった。また、Euの高温高圧下での水素化挙動を放射光その場観察で調べた^[2]。その結果EuH_x-III相とEuH_x-IV相と呼ばれる高圧相の相境界に温度極大が存在することが明らかになった。温度極大を示す理由は明らかになっていないが、水素化による体積膨張とEuの価数変化による体積減少が競合して、相転移時の体積変化の絶対値が小さくなっていることが一つの原因であろうと推察した。BL14B1で進めている高温高圧金属水素化物研究の一連の成果について解説記事を公表した^[3]。

(齋藤 寛之)

2-3 応力測定

構造材料における疲労・破壊メカニズム解明のためには、多結晶粒で構成される構造材料内の1結晶粒(〜10 μm)、さらにその内部のひずみや転位密度分布の導出が必須である。それらに対する評価技術としては白色X線と2次元検出器の組み合わせによる計測手法がもっとも簡便である。そこで2014年度は、JASRI検出器チームと協力し、現在開発が進行中の高エネルギー認識型X線画像検出器の評価を行った。CeTeを基板センサーとする小型プロトタイプ検出器(ピクセルサイズ200 μm、ピ

クセル数20×50)と20 keV程度が最も検出効率が高いPILATUS-300K検出器(シリコンセンサー、450 μm厚)を用いて珪素鋼板試料のラウエパターンを測定したところ、CdTeセンサーは高エネルギー領域に高感度特性を有することから、1/100の露光時間にもかかわらず、より多くに回折点を明瞭に観測することに成功した。2015年度は大面積シングルモジュール型実機(ピクセルサイズ200 μm、ピクセル数95×100)を用いることで測定効率向上を図るとともに、多結晶粒内の1結晶粒レベルでのひずみ評価など実用化に向けた開発を継続していく。

(菖蒲 敏久)

2-4 表面X線回折

イオン液体が形成する電気二重層の構造の振る舞いを、その場X線反射率測定により追跡することを試み、次の様な実験結果を得た。電解液には実材料であるN,Nジエチル-N-メチル-N-(2-メトキシエチル)アンモニウムビス(トリフルオロメチルスルホン)アミド([DEME]TfSA)を、電極には単結晶シリコンを用い、電極電位を変化させながら、X線反射率強度を測定した。バルクのイオン液体が分解しない±1 Vの範囲で電位を変化させて測定した結果、大きなヒステリシスを伴いながら可逆に反射率強度が変化していることが分かった。このことはイオン液体が形成する電気二重層の構造変化は可逆である一方、非常に遅いことを示している。これらの結果は、これまでに報告されている赤外分光測定による結果とよく一致しており、その場X線反射率測定が、イオン液体中の電気二重層の構造変化の追跡に有効であることを明らかにした。

(田村 和久)

2-5 PDF

2014年度に新規に導入したκ型回折計はPDF解析を行うためにバックグラウンドの原因となるアクセサリーを排除し、合わせて集光光学素子でサンプル位置にサブミリ集光することによって、大幅にバックグラウンドを除去することができた。PDF解析においては微弱なシグナルをバックグラウンドに埋もれさせることなく計測することが肝要である。この観点で、本光学系は偏向電磁石ビームラインの安定性もあって、PDF解析に対し優れた光学系となっている。図2に示すように、新規回折計の導入と光学系の再調整により得られるデータの精度が向上し、実験的に得られたPDFがモデル計算によってほぼ完全に再現できるようになった。

新規回折計の導入によって、Nb系ペロブスカイトの局所構造が高精度で得られるようになったため、NaNbO₃^[4]、

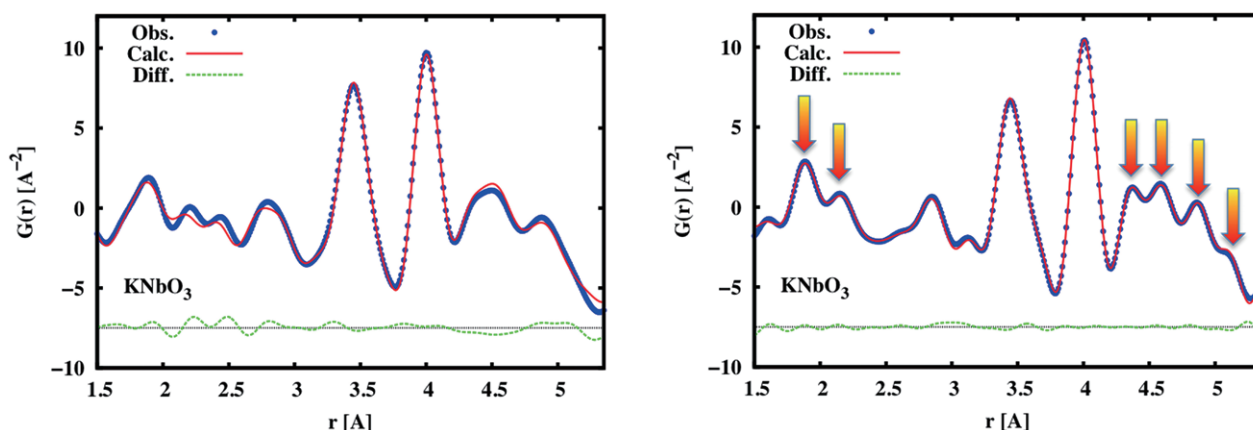


図2 新規回折計の導入によってPDF解析の精度が向上した。実験に用いたサンプルはペロブスカイト酸化物強誘電体のKNbO₃。
 (a) 2013年以前のデータでは最近接原子間距離であるNb-O結合のピーク分離が不完全であった。
 (b) 2014年以降はNb-Oのピーク分離が観測され、モデル計算で局所構造を再現することができるようになった。

KNbO₃^[5]、及びKNbO₃とBaTiO₃の混晶^[6]などのPDF解析を行った。特に隣接原子間距離の実空間分解能の向上により、これらのペロブスカイト酸化物の局所構造が菱面体晶ひずみを有していることが分かった。

(米田 安宏)

2-6 XAFS及びエネルギー分散型XAFS

BL14B1では白色X線を利用したエネルギー分散型光学系による実時間分割XAFS測定とともに、単色X線を利用した通常型XAFS測定も行われている^[7, 8]。2014年度に行われた実験の中から、原子力分野に関係の高い、Cs含有粘土鉱物^[9, 10]、及び、U錯形成反応の実験結果について報告する。

福島第一原子力発電所の事故に伴い多量の放射性Csが外部に放出された。土壌に降下したCsは主に粘土鉱物中に取り込まれていると考えられている。その局所構造を探るべく、Cs含有粘土鉱物のXAFS測定を行っている。実時間分割XAFS測定による研究では、環境中における状態変化・化学変化を模擬すべく、粘土鉱物中のCsイオンが水の浸透によりどのように粘土鉱物内に取り込まれるかを観測した。また、通常のXAFS測定による研究では、湿潤環境下での構造変化を精密に測定すると共に、実環境に近いppmレベルの低濃度試料の測定を行った。今後も引き続いて、多くの粘土鉱物種に対して多彩な雰囲気、濃度でのCs K吸収端XAFSデータを蓄積し、除染作業高度化の一助となるべく研究を進めていく。

原子力発電により生ずる放射性廃棄物の処分方法の開発は、原子力の利用を進めるうえで最も重要な課題の一つである。長寿命放射性核種を含むマイナーアクチノイドは、分離処理を行うことにより処分施設の規模や監視期間を大幅に簡素化できると期待されているが、未だその分離方法は確立されていない。アクチノイドイオンの

分離剤として期待される有機配位子との反応ダイナミクスを解明することを目的に、U(VI)、U(IV)、Th(IV)等のイオンと各種ハード・ソフトドナー配位子との錯形成反応を実時間分割XAFSにより観測した。その結果から得られた知見に基づき、現在分離剤開発を進めているところである。

(松村 大樹、小林 徹、辻 卓也)

参考文献

- [1] N. Endo, I. Saita, Y. Nakamura, H. Saitoh, A. Machida: *Int. J. Hydrogen Energy*, **40**, (2015) 3283.
- [2] H. Saitoh, A. Machida, T. Matsuoka and K. Aoki: *Solid State Commun.*, **205**, (2015) 24.
- [3] H. Saitoh, A. Machida, K. Aoki: *Chinese Science Bulletin*, **59**, (2014) 5290.
- [4] Y. Yoneda, R. Aoyagi, D. Fu and T. Takenaka: "Local structure analysis of Li-substituted (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃ and NaNbO₃", *Trans. Mat. Res. Soc. Japan*, **39**, (2014) 247-250.
- [5] Y. Yoneda, S. Kohara, H. Nagata, D. Fu, and T. Takenaka: "Local structure analysis of Nb-related perovskite materials", *Trans. Mat. Res. Soc. Japan*, **39**, (2014) 455-458.
- [6] Y. Yoneda, S. Kohara, N. Kumada and S. Wada: "Local structure analysis of BaTiO₃-KNbO₃ solid solution", *Jpn. J. Appl. Phys.* **53**, (2014) 09PD01.
- [7] T. Sakamoto, D. Matsumura, K. Asazawa, U. Martinez, A. Serov, K. Artyushkova, P. Atanassov, K. Tamura, Y. Nishihata and H. Tanaka: *Electrochim. Acta*, **163**, (2015) 116-122.
- [8] K. Yoshii, D. Matsumura, H. Saitoh, T. Kambe,

- M. Fukunaga, Y. Muraoka, N. Ikeda and S. Mori: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **83**, (2014) 063708.
- [9] D. Matsumura, T. Kobayashi, Y. Miyazaki, Y. Okajima, Y. Nishihata and T. Yaita: *Clay Sci.*, **18**, (2014) 99-105.
- [10] T. Tsuji, D. Matsumura, T. Kobayashi, S. Suzuki, K. Yoshii, Y. Nishihata and T. Yaita: *Clay Sci.*, **18**, (2014) 93-97.

(独) 日本原子力研究開発機構 量子ビーム応用研究部門
量子ビーム反応制御・解析技術研究ユニット
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、辻 卓也
アクチノイド錯体化学研究グループ

小林 徹
量子ビーム物性制御・解析技術研究ユニット
高密度物質研究グループ

片山 芳則、齋藤 寛之
量子ビーム材料評価・構造制御技術研究ユニット
弾塑性材料評価研究グループ

菖蒲 敬久

3. BL22XU (JAEA 量子構造物性ビームライン)

3-1 概要

BL22XUでは高圧下での物質構造研究、共鳴X線回折・吸収実験、コヒーレントX線回折実験、応力測定など、多岐にわたる分野の研究を行っている。実験ハッチ3はRI実験棟に設置されており、ウランなどの国際規制物資の研究も展開している。光源は周期長の長いSPRING-8標準タイプの真空封止型アンジュレータであり、Si(111)面を分光結晶とする、低エネルギー用(3~37 keV)、高エネルギー用(35~70 keV)の直列に配置した2台の2結晶分光器と組み合わせて、3~70 keVまでのエネルギー範囲で最大強度の光が利用できるようになっている。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。オプションとして100 nm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を利用することにより、現在、室温で圧力10 GPa、圧力6 GPaで温度2000°C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測定が可能である。2014年度は「Fe-C系融体の密度-音速に対する

炭素濃度依存性の解明」「迅速計測システムを用いた液体Fe-Ni-Siの密度・音速の圧力依存性」(大阪大学 寺崎准教授)の2件が施設供用課題として行われた。X線吸収法と超音波法を併用した密度・音速同時測定を液体鉄合金試料を対象として実施している。またX線イメージング測定システムを新たに導入し、X線吸収測定とイメージング測定、回折測定の瞬時の切り替えが可能となった。X線イメージングによって音速測定に必要な試料長の測定が迅速かつ高精度で実施できるようになったことに加え、試料の位置・形状の判別もリアルタイムで行えるようになった。これは特に位置が変動しやすい液体試料を対象とする場合に大きな意義がある。

ダイヤモンドアンビルセル(DAC)用回折計では、価数揺動状態の準結晶・近似結晶の探索を圧力下及び常圧で行った。Ag-In-Eu近似結晶を加圧しながらEu-L_{III}端XANES測定によりEu価数評価を行い、11 GPaの加圧により2.1価と僅かながら中間価数状態になるという結果を得た。Au-M-Yb近似結晶(M=Sn, Ge, Ga)については常圧でYb-L_{III}端XANES測定により、Yb価数が2.2-2.4価と何れも価数揺動系であることを見出した。2013年度までに行われたAu-Al-Yb中間価数準結晶の熱膨張測定の成果が論文出版された^[1]。これは、この準結晶が50 K以下でゼロ膨張を示すことを見出したものである。さらにAu-Al-Tm準結晶とのX線回折による差分測定で中間価数状態であるYbの効果を抽出し、Yb価数の温度変化により負の熱膨張成分が生じることを定量的に明らかにした。施設供用課題としては、新規PbTiO₃型ペロブスカイト化合物Bi₂ZnVO₆について高圧下X線回折実験を行い、6 GPaで圧力誘起構造相転移を起こし、大きな分極のある構造から分極のないGdFeO₃型構造へと転移することを明らかにした^[2]。微量試料を扱える本装置の特徴を活用して福島土壌粒子の研究も行った。土壌から放射能をもつ粒子を選び出し、50ミクロン程度の粒子一粒ごとの鉱物種の同定をX線回折によって行った。

2013年度に引き続き、DAC用回折計と高エネルギーX線を利用して主に水素貯蔵合金を対象としたPDF(Pair Distribution Function)解析のための回折測定を実施した。これまで使用してきた大型イメージングプレート(IP)に加えて、新たに大型デジタルX線検出器を導入することでその場かつ時分割測定への展開を図り、水素貯蔵合金の水素吸蔵・放出過程の局所構造変化の観測を進めた。大型デジタルX線検出器を用いたPDFの評価を行うために典型的な水素貯蔵合金であるLa(Ni, Al)₅合金の水素化過程の測定を行った。その結果、0.25 sの露光時間でも約100 ÅまでのPDFが得られることが確認できた。IPを用いて水素平衡圧力下で測定した結果では、水素化過程の2相共存状態におけるPDFプロファイルは2相それ

ぞれのプロファイルの足し合わせで再現できるが、大型デジタルX線検出器を用いて得られた平衡に達するまでの状態のプロファイルは2相モデルでは再現できないことが分かった。これは水素化物形成の過程で過渡的な中間状態が形成されたことに起因すると考えられる。さらに、多元系水素貯蔵合金 $Ti_{1+y}(Fe_{1-x}Mn_x)_{1-y}$ の材料評価にもPDF解析を適用し、Mn置換によって局所的に原子変位は導入されず、結晶性の良い合金であることを明らかにした^[3]。また、2013年度までに実施した水素貯蔵合金の水素吸蔵による平均、局所構造変化に関する成果が論文として出版された^[4,6]。

同じく大型IPと高エネルギーX線の利用による応力測定も実施した。セメント硬化体は、水酸化カルシウムやモノサルフェート、カルシウムシリケート化合物(CSH)などの多くの水和生成物やセメント鉱物で構成され、その中でも全体の50%近くを占めるCSHはセメント硬化体の強度特性に支配的である。しかし、ナノ構造を有するCSHの変形挙動を評価する手段がなく、セメント硬化体の変形メカニズムは未だ明らかでない。これまでに、中性子回折法やX線回折法によりセメントの変形挙動を評価する研究が行われてきたが、回折の得られる結晶相からの情報を取り扱うことがほとんどであり、CSH相の変形挙動を評価した例はない。一方、PDF解析は、結晶周期性をもたない局所構造を定量的に評価できる。本実験では、圧縮応力を負荷したセメント硬化体試験片を利用し、水和反応過程において析出した水酸化カルシウムCHと未反応のケイ酸三カルシウム $3CaO \cdot SiO_2$ (C3S)に由来する回折リングではなく、CSHのナノ構造からの散乱に由来すると考えられるバックグラウンドに注目し、1.4 Åから14 Åの範囲をフーリエ変換し、PDFを得た。その結果、圧縮負荷を加えた場合に、rの小さい方向にピークがシフトする様子が確認された。CSHの粒子サイズは3~5 nmという報告もあることから、この原子間距離の変化を直接評価することにより、ナノ構造を有するCSHの変形挙動を明らかにできる可能性が得られた。

2013年度まで実施してきた水素貯蔵合金に加えて、施設供用課題として水素透過合金を対象とした高温水素ガス雰囲気下X線回折その場観察実験を新たに実施した。水素透過合金であるNb-TiNi合金は、bcc-Nb相とB2-TiNi相の共晶合金であり、水素透過性と耐水素脆化性を両立している。Nb-TiNi合金は高温水素雰囲気下で水素化が起こるが、2相の水素化による体積膨張率が大きく異なるにも関わらず合金は破壊しないことが知られている。合金の水素化による特性を評価するために、実使用環境である高温高水素圧力におけるX線回折その場観察実験を実施し、水素化による構造変化を詳細に調べた。

その結果、共晶合金を水素化するとbcc相が膨張し始めるが、途中で格子定数の異なる2つのbcc相へ相分離を起こし、最終的に体積の小さいbcc相は消滅することが分かった。

(片山 芳則、綿貫 徹、町田 晃彦、菖蒲 敬久)

3-3 実験ハッチ3

共鳴X線回折実験用に、超伝導クライオマグネットと³He循環型冷凍器、入射X線の水平直線偏光を任意の直線偏光に変換する移相子が整備されており、最低温度0.6 K、最高磁場8 Tで全偏光解析した回折実験ができるようになっている。2014年度には、2013年度に引き続き、SmRu₄P₁₂の磁場誘起電荷秩序の研究を進めた。SmRu₄P₁₂はスクッテルダイトの一つであり、16.5 Kで磁気秩序相に入ること、磁場を印加すると、この転移点は2つに分かれ、新たに中間相が現れることが分かっている。最近の理論研究からこの中間相は十六極子秩序(電荷秩序)であると指摘されており、2013年度には300反射の磁場中共鳴X線回折実験から、理論予測通り、(i)中間相では電荷秩序に誘起された格子ひずみに伴う大きな非共鳴散乱が観測されること、(ii)中間相では磁場に平行な反強磁性成分が電荷秩序により増強されること、の2点を明らかにした^[7]。2014年度には、333反射で同様に磁場中共鳴X線回折実験を行い、中間相での大きな非共鳴散乱の観測と共鳴散乱と非共鳴散乱の干渉を利用した磁気散乱の抽出から、上記の結論を確実にした。また、大きな共鳴散乱強度のおかげで磁気散乱の温度変化を不明瞭さなく示すことができた。この他、高分解能X線回折を実施し、低温相は 3.4×10^{-5} のせん断ひずみの菱面体であること、一方、中間相は立方晶を保つことを明らかにした。また、中間相の構造決定を行うべく磁場中で超格子反射の強度を計測し、結果を現在解析中である。この他に、四極子秩序を示す典型物質であるCeB₆の高分解能X線回折実験、強磁性ドメインの観測に向けたテスト実験、超伝導銅酸化物人工格子の共鳴回折(反射率)実験などを実施した。

また、コヒーレントX線利用の一環としてスペックル散乱やナノ集光ビームを利用したX線回折実験を実施している。これらの手法を用いて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)の空間分布やゆらぎを捉えることができると期待されている。これまでに、通常のX線回折実験では難しかった原子レベル(数百pm)から分域構造レベル(数μm)にいたる階層的構造情報をほぼ連続的に取得するマルチスケール観測法を確立した。2014年度は、リラクサー強誘電体91%Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-9%PbTiO₃における常誘電-強誘電相

転移近傍 ($T_c = 455 \text{ K}$) において観測される 200 nm クラスのメゾスコピック構造のゆらぎがヘテロ相ゆらぎであると結論付けられた論文が出版された^[8]。一方、蛍光X線ホログラフィー法を利用してリラクサー $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ の3次元局所構造を調べ、扁平・扁長菱面体が $\langle 111 \rangle$ 方向に配列した極めて特徴的な局所構造ネットワークを見出した^[9]。

高エネルギー放射光X線を用いた応力測定では、その場測定を基本とし鉄鋼を中心とした材料評価を行った。次世代原子炉に向けたレーザー溶接導入のための基盤基礎研究として、レーザー重ね合わせ溶接を施したフェライトマルテンサイト鋼における溶接内部界面付近の使用環境を模擬した高温負荷中でのひずみ分布を測定した結果、界面に引張、圧縮ひずみが観測された。この結果と非線形有限要素法構造解析システム FINAS (Finite Element Nonlinear structural Analysis System) による有限要素解析を比較したところ、定性的にはよい一致を示し、定量的には若干の違いが見られた。この違いはおそらく透過イメージングにより見つかった溶接材料中のポロシティーやき裂などの欠陥によるものと考えられ、その検証を有限要素解析により実施している。一方、新規軽金属材料として注目されている長周期積層 (Long-Period Stacking Ordered Structure : LPSO) 構造相型マグネシウム合金に関する研究では、変形中の1結晶粒内からの回折線を複数測定した。解析の結果、格子面間隔から求めたマイクロひずみはほぼマクロひずみと対応しているのに対して、回折強度から求めた原子変位からは塑性変形に伴い、添加元素として加えられているイットリウムの1つの原子が極端に移動していることを明らかにした。このような変形を原子レベルで評価した例はまだなく、本手法が今後LPSO型マグネシウム合金における一番の興味とされているキंक変形強化機構解明につながる可能性を見出した。

2014年度は応力評価に関する施設供用課題を7機関10件(うち、成果専有課題3件)実施した。レーザー加工材料評価に関しては、レーザー溶接により導入されたアルミニウム合金中のポロシティーの変形中の挙動を高速カメラを利用した透過イメージング技術により1 msの時間分解能で観測することに成功した。また、量子ビーム相補利用研究として他機関で実施された陽電子消滅法と電子線後方散乱回折法 (Electron Backscatter Diffraction : EBSD)、そしてマイクロX線回折法により塑性変形を加えた鉄表面の欠陥の観察を行い、原子レベル、ナノ、マイクロレベルでの測定データの解釈、活用方法など、材料評価技術の拡大に貢献した。また、2013年度までの応力・ひずみ評価の成果として、プロファイル解析による転位密度評価からの鉄鋼材料変形評価^[10]、

回折斑点分析法による鉄鋼材料内部ひずみ評価^[11]が論文として、発表された。

(稲見 俊哉、石井 賢司、大和田 謙二、菖蒲 敬久)

参考文献等

- [1] T. Watanuki, S. Kashimoto, T. Ishimasa, A. Machida, S. Yamamoto, Y. Tanaka, M. Mizumaki, N. Kawamura and S. Watanabe: *Solid State Commun.*, **211**, (2015) 19-22.
- [2] R. Yu, H. Hojo, K. Oka, T. Watanuki, A. Machida, K. Shimizu, K. Nakano and M. Azuma: *Chemistry of Materials*, **27**, (2015) 2012-2017.
- [3] 榑浩司, Hyunjeong Kim, 町田晃彦, 綿貫徹, 中村優美子: 日本金属学会誌 **79**, (2015) 112.
- [4] H. Kim, K. Sakaki, I. Saita, H. Enoki, K. Noguchi, A. Machida, T. Watanuki, Y. Nakamura: *Int. J. Hydrogen Energy*, **39**, (2014) 10546.
- [5] 町田晃彦, 樋口健介, 片山芳則, 榑浩司, Hyunjeong Kim, 中村優美子: 日本金属学会誌 **79**, (2015) 124.
- [6] Hyunjeong Kim, 榑浩司, 浅野耕太, 池田一貴, 大友季哉, 町田晃彦, 綿貫徹, 中村優美子: 日本金属学会誌 **79**, (2015) 131.
- [7] Takeshi Matsumura, Shinji Michimura, Toshiya Inami, Yuya Hayashi, Kengo Fushiya, Tatsuma D. Matsuda, Ryuji Higashinaka, Yuji Aoki and Hitoshi Sugawara: *Phys. Rev. B*, **89**, (2014) 161116 (R).
- [8] K. Ohwada, J. Mizuki, M. Matsushita and K. Namikawa: *Phys. Rev. B*, **90**, (2014) 104109.
- [9] W. Hu, K. Hayashi, K. Ohwada, J. Chen, N. Happo, S. Hosokawa, M. Takahashi, A. A. Bokov and Z.-G. Ye: *Phys. Rev. B*, **89**, (2014) 140103.
- [10] S. Sato, T. Shobu, K. Satoh, H. Ogawa, K. Wagatsuma, M. Kumagai, M. Imafuku, H. Tashiro and S. Suzuki: *ISIJ International*, **55 (7)**, (2015) 1432-1438.
- [11] K. Suzuki, T. Shobu, A. Shiro and S. Zhang: *Materials Science Forum*, **777**, (2014) 155-160.

(独) 日本原子力研究開発機構 原子力科学研究部門
量子ビーム応用研究センター

量子ビーム物性制御・解析技術研究ユニット

片山 芳則

高密度物質研究グループ

綿貫 徹、町田 晃彦

量子構造研究グループ

稲見 俊哉、石井 賢司

コヒーレント X線利用研究グループ

大和田 謙二

量子ビーム材料評価・構造制御技術研究ユニット
弾塑性材料評価研究グループ

菖蒲 敬久

4. BL23SU (JAEA 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物理分光ステーション、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。

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、超音速分子線で誘起される表面反応を高輝度・高分解能軟 X線放射光を活用したリアルタイムその場光電子分光 (SR-XPS)、低エネルギー電子回折 (LEED)、走査プローブ顕微鏡 (SPM)、昇温脱離質量分析 (TDS) などを用いて研究している。表面反応ダイナミクス研究とリアルタイム SR-XPS/TDS 同時測定に特長がある。2014 年度には以下の研究が行われた。

Ni (001) 単結晶表面の O_2 分子による酸化反応ダイナミクス研究では、入射する O_2 分子の並進運動エネルギーが 0.03 eV から 2.3 eV の範囲で酸素吸着曲線を明らかにした。低並進運動エネルギー領域では一旦酸化速度が鈍る領域が見出された。一方、従来実験不能で報告例がない高並進運動エネルギー領域ではラングミュア型吸着に近づくことが確かめられた。これは入射 O_2 分子が Ni (001) 面に衝突したサイトで解離吸着することを意味している。図 1 に Ni (001) / O_2 反応系における初期反応速度の並進運動エネルギー依存性を示す。概ね 0.1 eV 以下の低並進運動エネルギーでは物理吸着を経由した解離吸着が主として起こり、並進運動エネルギーの増加に伴って活性化吸着の確率が増大し、1.6 eV 付近に最大ポテンシャルエネルギー障壁が存在するという反応モデルを提唱した [1]。

福島復興支援のため、土壌中に存在する放射性 Cs の存在様態を推定する目的で、非放射性 Cs を人為的に吸着させた粘土鉱物 (バーミキュライト、トベルモライト、ほか) をモデル物質として、SR-XPS 測定を試みた。粘土鉱物は絶縁物であるので光電子スペクトルは一般に帯電シフトする。本実験でもその傾向は顕著に見られたが、粘土鉱物の試料粉を柔軟な In 板に埋め込むことによって、光電子プロファイルの中に帯電シフトしない光電子ピークを見出すことができた。これによって、絶縁性の粘土鉱物であっても、その構成元素の結合エネルギーを実測で

きる見通しを得た。

Cu 基板を触媒とした化学気相成長 (CVD) による高品質・大面積のグラフェン形成法において、結晶境界での C 原子拡散の寄与を明らかにするために、単結晶 Cu (111) と多結晶 Cu フォイル上に熱 CVD で形成したグラフェンを加熱して、グラフェン被覆率の温度依存を調べた。多結晶 Cu 上に形成されたグラフェンは Cu (111) より低温で熱分解が促進され、C 原子は結晶境界に拡散しやすいことを明らかにした。(東北大学多元物質科学研究所を支援)

次世代電子デバイスのチャンネル材料として電子・正孔ともに高移動度を有する Ge が注目され、1 nm 以下の等価 SiO_2 換算膜厚と優れた界面特性を持つ high- k /Ge ゲートスタック開発が期待されている。熱酸化 GeO_2 /Ge 構造は優れた界面特性を持つ一方で、吸湿性・熱的不安定性があり、絶縁性にも問題がある。そこで Y 添加 GeO_2 膜の熱的構造変化について SR-XPS 法により調べた。9% と 18% の Y 添加 GeO_2 (YGO) 膜と無添加の GeO_2 /Ge 試料について熱的安定性を評価した。いずれの構造でも Ge 基板から約 3.2 eV 高結合エネルギー側に GeO_2 (Ge^{4+}) の化学シフト成分が観測され、Y 添加が GeO_2 の化学結合状態を大きく変えないことが分かった。無添加の GeO_2 /Ge 構造では 450°C で完全に GeO_2 膜が分解・消失した。18% 添加でも 450°C で YGO 膜の大部分が熱分解したが、12% 添加では 450°C で Ge^{4+} 成分が残るなど、Y 組成が重要なパラメータであることが分かった。(大阪大学大学院工学研究科を支援)

耐熱材料として広く使われる Ni 基合金の酸化に対する元素添加効果を明らかにして高耐食材料の開発指針を得ることを目的に、高温酸化の初期過程を SR-XPS 法で観

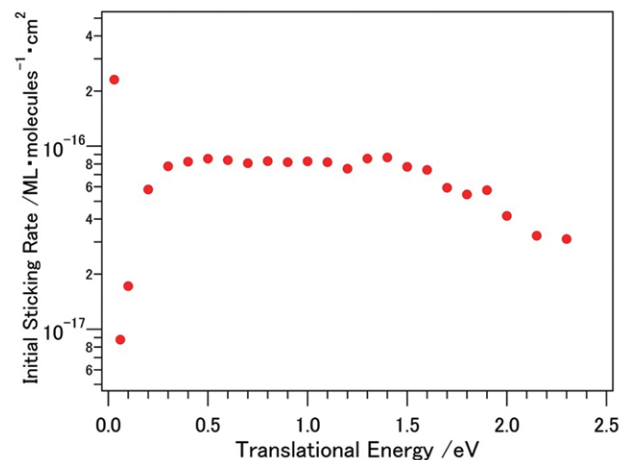


図 1 Ni (001) 表面と O_2 分子の初期反応速度の O_2 並進運動エネルギー依存性。最低並進運動エネルギー：0.03 eV の初期反応速度は Ni (001) 表面を O_2 ガスに曝露して得た酸素吸着曲線、他は超音速 O_2 分子線を照射して得た酸素吸着曲線の初期の傾きから評価した。

察した。Cu、Sbを添加した合金では、1200°Cに昇温するとSbやCuが表面に偏析する様子が確認できた。Cu添加合金では、室温であらかじめO₂ガスに曝露してから昇温した場合、Cu₂O (Cu¹⁺) までしか酸化されなかった。これはNi酸化層の成長に伴ってCuOの平衡解離圧以下の酸素分圧に下がるため、CuOが還元されてCu₂Oが生成すると推定した。(新日鐵住金(株)を支援)

Ni₃Al金属間化合物はメタンやメタノールから水素を発生させる触媒として有望である。その酸化膜が反応場となるので、Ni₃Al単結晶の酸化初期過程をダイナミクスの観点から分析した。超音速O₂分子線をNi₃Al(120)清浄表面に照射しながらリアルタイムSR-XPS測定した結果、Al酸化物はNi酸化物より早く生成することやO1s光電子ピークが酸化に伴って低結合エネルギー側にシフトすることなどが分かってきた。(物質・材料研究機構を支援)

その他にも、異なるSi面方位の酸化速度の研究(東北大学多元物質科学研究所、横浜国立大学を支援)、SiC酸化膜の研究(大阪大学大学院工学研究科を支援)、耐酸化性のCu系材料CuAu合金の研究(大阪大学大学院理学研究科を支援)などが行われた。

2013年度までに実施した実験のうち、Ge(001)とGe(111)面の酸化反応ダイナミクス^[2, 3, 4]、Si(111)面の酸化機構^[5, 6]、Metal/High-k/Geゲートスタック^[7]、Cu₃Au(111)面の酸化反応ダイナミクス^[8]、Ni₃Sn^[9, 10]とNi₃Al^[11]の水素生成触媒作用、SiC上グラフェン^[12, 13]、Al(111)のN₂分子線による直接窒化^[14]、V(001)表面酸化膜の重水素脱離に与える影響^[15]について論文が出版された。

(寺岡 有殿)

4-3 生物物理分光ステーション

生体内で遺伝情報を司るDNA分子は、放射線との相互作用により分子変異(DNA損傷)を生じ、この分子変異が一つの要因となって、発ガンや突然変異を引き起こすことが知られている。これらの損傷が、どのような励起過程あるいはイオン化過程を経て、不対電子種などの中間生成物を生成し、最終的にどのような変異に固定されるかを明らかにすることで、放射線による突然変異誘発などの遺伝的影響の物理的な初期過程の理解が進むことが期待される。そこで、生物物理分光ステーションでは、表面脱離イオン分光、液体分子線光電子分光、電子常磁性共鳴(EPR)を駆使することで、これらの分子変異の生成に関する物理的な初期過程を明らかにする研究を進めている。

DNA主鎖骨格を形成する分子の一つで、DNA分子内で最も脆弱な部位の一つであるデオキシリボース(dR)

分子を対象として、軟X線照射中に生じる脱離イオンの質量分析から、照射による分子変化を予測した。特に生体分子を取り囲む水和水分子がdR分子の分解にどのような役割を果たすかを調べた。水とdR薄膜試料は、真空チャンバー内で150 Kに冷却した試料薄膜を水雰囲気中に一定時間暴露することで作成した。ビームラインで単色化した軟X線(560 eV)を真空中の試料表面に照射し、照射中に試料表面から脱離する正イオンを質量選別して検出した。水和する前の乾燥dR薄膜からH⁺、CH_x⁺、C₂H_x⁺、CH_xO⁺、C₂H_xO⁺、C₃H_x⁺(x = 0, 1, 2, 3)の脱離が観測された(図2(a))。密度汎関数を用いた分子動力学計算により、これらのイオンはオージェ過程により生じた正孔同士の反発により、dR分子内のC-CやC-O結合が少なくとも2本以上切断されることで生成していると予想された^[16]。水和後は薄膜から脱離するイオンの収量が顕著に減少した(図2(b))。水和による脱離イオンの減少は、dRの分解反応が水分子の吸着によって抑制されたことを示す。イオン化された分子から水和水分子への電荷の再分配がこの抑制の一因であると考えられる^[17]。

DNAの放射線損傷を溶媒相互作用に基づいて調べるため、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。核酸塩基内に生成する内殻空孔状態は塩基損傷の開始点の一つの可能性である。空孔生成確率とそれに付与されるエネルギーは、着目する原子の分子内結合サイトだけでなく溶媒相互作用により変化し、また、塩基損傷経路を決定するポテンシャル曲面も溶媒相互作用の支配下にあると考えられる。以

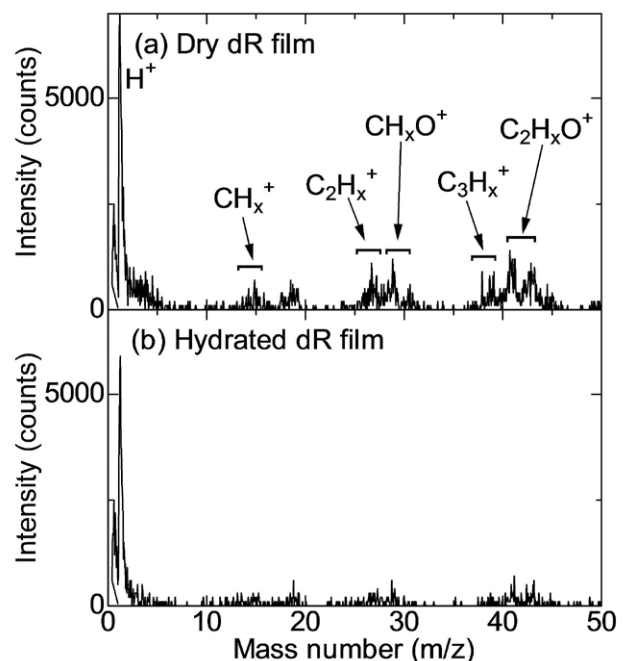


図2 (a)乾燥および(b)水和したdR薄膜に単色軟X線(560 eV)照射中に試料表面から脱離するイオンの質量スペクトル。

上から、塩基中に生成する内殻空孔状態を原子レベルで特定して調べるために、DNA構成単位分子であるヌクレオチドについて、多種の異なる水溶液条件における内殻吸収端近傍吸収スペクトル (XANES) をこれまでのプリン環ヌクレオチド (AMP, ATP, GMP) に加え、ピリミジン環ヌクレオチド (CMP, UMP, dTMP) に対しても測定した。その結果、窒素K殻XANESスペクトル中の微細構造にプロトンイオン濃度の違いによる顕著な変化を観測した^[18]。以上より、共鳴吸収エネルギーと振動子強度のpH依存性から、塩基部位の特定の窒素サイトでのプロトン化、脱プロトン化がヌクレオチド一般に共通する現象であることが確認され、放射線の与える局所的なプロトンイオン濃度変化が、それに続く放射線による内殻空孔状態の生成に影響を与えるという新規のDNA放射線損傷のメカニズムの存在がほぼ確定されたと考えられる。さらに、窒素サイトについてのK殻電子分光分析およびオージェ電子分析を開始し、上記の塩基のプロトン化・脱プロトン化構造変化との関係を調べているところである^[19, 20]。

EPR装置を用いた実験では、DNAを構成する窒素や酸素のK殻励起により中間状態として生じる短寿命の対電子に関する知見を得ることを目的としている。2013年度までの実験では、ピリミジン塩基中のピリミジン環の置換基と、窒素および酸素のK殻吸収端近傍での軟X線照射中のEPR強度との関係に注目し、シトシン、チミン、ウラシルに加え、Brを持つ5-ブロモウラシルの測定を行った。その結果、5-ブロモウラシルではEPR強度が著しく減少することがわかった。そこで2014年度は、さらにFを置換基を持つ5-フルオロウラシルやClを置換基を持つ5-クロロウラシルについても同様の測定を行ったところ、Brの場合と同様にEPR強度が著しく減少したことから、ハロゲンを置換基に導入することでEPR強度が減少することが明らかになった^[21]。対電子の生成効率には置換基の誘起効果・共鳴効果が深く関わっていると考えられるため、今後はさらにこの誘起効果・共鳴効果について調べる予定である。

(藤井 健太郎)

4-4 アクチノイド実験ステーション

本ステーションでは、バルク敏感な軟X線光電子分光を用いて、ウラン化合物とその関連物質である希土類化合物等の電子構造の研究を進めている。光電子分光測定ステーションにおいては、AuCu₃型結晶構造を持つウラン化合物に対する系統的な軟X線実験が開始され、反強磁性体であるUGa₃と常磁性体であるUAl₃に対する実験を行った^[22]。両者ともに5f電子に起因する遍歴的なエネルギー分散が観測され、バンド計算によってバンド

構造とフェルミ面が定量的に理解できることが明らかとなった。現在、両者の磁性的性質な差が電子構造のどのような違いに起因しているのかについて、詳細な検討を進めている。

また、強磁性相と超伝導相が共存するウラン化合物に対する研究を進めており、常圧でこのような共存を示すUCoGeおよび圧力下で超伝導を示すUGe₂に対する軟X線角度分解光電子分光実験の研究結果を報告した^[23]。実験の結果、超伝導と磁性を担っている5f電子はフェルミ準位付近に準粒子を形成して遍歴的な状態にあり、大まかな電子構造は局所密度近似に基づくバンド計算によって記述できることを明らかにした。一方でこれらの化合物は結晶の対称性が低いために複雑な電子構造を持っており、フェルミ面に関してはバンド計算による予測が困難であることも明らかとなった。

軟X線磁気円二色性 (XMCD) 測定ステーションでは、ウラン化合物の磁性の研究を中心に、強相関電子系をはじめ機能性磁性材料にいたる幅広い研究を展開している^[24-28]。上記した角度分解光電子分光による研究成果を報告したUCoGeを始め、URhGeの強磁性超伝導体の実験を開始した。UCoGeについては、Co L_{2,3}吸収端におけるXMCDスペクトルの形状がCo金属のそれとは大きく異なっており、Coの3d電子状態に注目して研究を現在展開中である。また、希薄磁性半導体の研究として、(In, Fe)AsのFe L_{2,3}吸収端におけるXMCD実験の研究結果を報告した^[26]。元素選択的なFeの磁性状態を調べることで(In, Fe)Asの示す強磁性が本質的なものであることを証明し、Fe 3d電子状態の基底状態についての知見を得た。

(藤森 伸一、竹田 幸治)

参考文献

- [1] 岩井優太郎：平成26年度兵庫県立大学大学院物質理学研究科物質科学専攻修士論文
- [2] A. Yoshigoe, Y. Teraoka, R. Okada, Y. Yamada and M. Sasaki: *J. Chem. Phys.*, **141** (2014) 174708.
- [3] R. Okada, A. Yoshigoe, Y. Teraoka, Y. Yamada and M. Sasaki: *Appl. Phys. Express*, **8** (2015) 025701.
- [4] 岡田隆太：平成26年度筑波大学大学院数理物質科学研究科電子・物理工学専攻博士論文
- [5] J. Tang, K. Nishimoto, S. Ogawa, A. Yoshigoe, S. Ishidzuka, D. Watanabe, Y. Teraoka and Y. Takakuwa: *Surface and Interface Analysis*, **46** (2014) 1147-1150.
- [6] A. Yoshigoe and Y. Teraoka: *Journal of Physical*

- Chemistry C*, **118**(18) (2014) 9436-9442.
- [7] R. Asahara, I. Hideshima, H. Oka, Y. Minoura, S. Ogawa, A. Yoshigoe, Y. Teraoka, T. Hosoi, T. Shimura and H. Watanabe: *Appl. Phys. Lett.*, **106** (2015) 233503.
- [8] K. Oka, Y. Tsuda, T. Makino, M. Okada, W. A. Dino, M. Hashinokuchi, A. Yoshigoe, Y. Teraoka and H. Kasai: *Physical Chemistry Chemical Physics*, **16** (2014) 19702-19711.
- [9] M. Fan, Y. Xu, J. Sakurai, M. Demura, T. Hirano, Y. Teraoka and A. Yoshigoe: *International Journal of Hydrogen Energy*, in press.
- [10] M. Fan, Y. Xu, J. Sakurai, M. Demura, T. Hirano, Y. Teraoka and A. Yoshigoe: *Catalysis Letters*, **144** (2014) 843-849.
- [11] Y. Xu, Y. Ma, J. Sakurai, Y. Teraoka, A. Yoshigoe, M. Demura and T. Hirano: *Appl. Surf. Sci.*, **315** (2014) 475-480.
- [12] 横山大、今泉京、吹留博一、吉越章隆、寺岡有殿、末光眞希：SPRING-8/SACLA利用研究成果集、**3** (2) (2015) 356-359.
- [13] 末光眞希、吹留博一、寺岡有殿： *Nanotech Japan Bulletin*, **7** (2) (2014).
- [14] 寺岡有殿、神農宗徹、高岡毅、James R. Harries、岡田隆太、岩井優太郎、吉越章隆、米田忠弘：電気学会論文誌C, **134** (4) (2014) 524-525.
- [15] 寺岡有殿、戸出真由美、James R. Harries、吉越章隆：電気学会論文誌C, **134** (4) (2014) 473-478.
- [16] M.A. Hervé du Penhoat, M.P. Gaigeot, R. Vuilleumier, R. Spezia, K. Fujii and A. Yokoya: 15th International Congress of Radiation Research, May 25-29, 2015, Kyoto, Japan.
- [17] K. Fujii, Y. Izumi, A. Narita, K. Ghose, P. López-Tarifa, A. Touati, R. Spezia, R. Vuilleumier, M.P. Gaigeot, M.F. Politis, M.A. Hervé du Penhoat and A. Yokoya: Submitted to *Radiat. Res.*
- [18] H. Shimada, H. Minami, N. Okuizumi, I. Sakuma, M. Ukai, K. Fujii, A. Yokoya, Y. Fukuda and Y. Saitoh: *J. Chem. Phys.* **142** (2015) 175102.
- [19] H. Shimada, M. Ukai, A. Yokoya, K. Fujii, Y. Fukuda and Y. Saitoh: An International Meeting of Physical, Molecular and Cellular Aspects of Auger Processes (8th Auger Symposium) May 20-22, 2015, Kyoto, Japan.
- [20] H. Shimada, M. Ukai, A. Yokoya, K. Fujii, Y. Fukuda and Y. Saitoh: 24th International Conference on the Photonic, Electronic, and Atomic Collisions (ICPEAC2015), July 22-28, Toledo, Spain.
- [21] T. Oka, A. Yokoya, K. Fujii, Y. Kino and T. Sekina: An International Meeting of Physical, Molecular and Cellular Aspects of Auger Processes (8th Auger Symposium) May 20-22, 2015, Kyoto, Japan.
- [22] S. Fujimori, M. Kobata, Y. Takeda, T. Okane, Y. Saitoh, A. Fujimori, H. Yamagami, Y. Haga, E. Yamamoto and Y. Onuki: International Conference on Strongly Correlated Electron Systems 2014, July 7-11, 2014, Grenoble, France.
- [23] S. Fujimori, T. Ohkochi, I. Kawasaki, A. Yasui, Y. Takeda, T. Okane, Y. Saitoh, A. Fujimori, H. Yamagami, Y. Haga, E. Yamamoto and Y. Onuki: *Phys. Rev. B* **91**, 174503 (2015).
- [24] H. Hojo, K. Fujita, H. Ikeno, T. Matoba, T. Mizoguchi, T. Nakamura, Y. Takeda, T. Okane and K. Tanaka: *Appl. Phys. Lett.* **104**, 112408-112412 (2014)
- [25] G. Shibata, K. Yoshimatsu, E. Sakai, V. R. Singh, V. K. Verma, K. Ishigami, T. Harano, T. Kadono, Y. Takeda, T. Okane, Y. Saitoh, H. Yamagami, A. Sawa, H. Kumigashira, M. Oshima, T. Koide and A. Fujimori: *Phys. Rev. B* **89**, 235123-235127 (2014)
- [26] M. Kobayashi, L. D. Anh, P. N. Hai, Y. Takeda, S. Sakamoto, T. Kadono, T. Okane, Y. Saitoh, H. Yamagami, Y. Harada, M. Oshima, M. Tanaka and A. Fujimori: *Appl. Phys. Lett.* **105**, 032403-032406 (2014)
- [27] Y. Takahashi, T. Kadono, S. Yamamoto, V. R. Singh, V. K. Verma, K. Ishigami, G. Shibata, T. Harano, Y. Takeda, T. Okane, Y. Saitoh, H. Yamagami, M. Takano and A. Fujimori: *Phys. Rev. B* **90**, 024423-024427 (2014)
- [28] K. Ito, T. Sanai, Y. Yasutomi, S. Zhu, K. Toko, Y. Takeda, Y. Saitoh, A. Kimura and T. Suemasu: *J. Appl. Phys.* **115**, 17C712-714 (2014)