3-3-3 専用ビームライン 日本原子力研究開発機構

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の専用ビームラインである。光学 ハッチ内にSi (111)結晶とSi (311)結晶を真空中で切 り替え利用できる液体窒素冷却二結晶分光器が設置され、 6 keVから70 keV領域の放射光を高出力で利用できる。 更に、集光と高調波カット用の横置き型X線ミラーに加 え、複数のBe屈折レンズを切り替え利用できるX線光学 機器も整備されている。実験ハッチには、放射光メスバ ウアー分光、X線吸収分析装置、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 全反射メスバウアー分光法によるスピントロニク ス材料の磁気構造解析

実験ハッチ1上流側では、放射光メスバウアー分光を 用いた機能材料研究を展開している。2015年度は、全反 射放射光メスバウアー分光法によるスピントロニクス薄 膜の磁気構造解析を中心としたナノ材料研究を行った。

近年のスピントロニクス素子の開発では、低消費電力 化と高情報密度を実現するために、電圧による磁気情報 書込法が盛んに研究されている。その試みの一つとして、 電気磁気効果を起こす反強磁性物質Cr₂O₃を利用するス ピンデバイスが注目されているが、その実用化において、 Cr₂O₃薄膜のネール温度が室温より低いことが問題にな っている。その解決策と して、同じ結晶構造(菱面対称) と磁気モーメントの配向(c軸方向)を有するネール温 度の高い酸化鉄(Fe₂O₃)を下地に配置した積層膜の利 用が検討されている。Fe₂O₃は、ネール温度677°Cの反 強磁性体で、−10°C以上では、 c 面に磁化を持つ弱磁性 体だが、-10°C以下では、 c 軸方向に磁化を持つ完全反 強磁性体へ相転移する。この現象は、モーリン転移と呼 ばれているが、Cr₂O₃/Fe₂O₃積層膜を用いたスピンデバ イスを実用化するにはモーリン転移が起きる温度(T_M) を室温以上に上昇させる必要がある。一方、モーリン転 移は、不純物に対して敏感に変化することが単結晶試料 による研究で明らかにされている。例えば、バルクの Fe_2O_3 に1%のIrをドープすると、 T_M は、427°Cまで上 昇することが知られている。ところが、Fe₂O₃ナノ薄膜 においては、Ir ドープがT_Mにどのように影響するかはこ

れまで不明であった。本研究では、核分光器で放射光か ら高輝度⁵⁷Feメスバウアー γ 線を生成し、それを薄膜で 全反射させることで表面をメスバウアー解析する手法を 用いて、真空・高温下で0.1%だけIrをドープしたFe₂O₃ 薄膜のスピン構造解析を試みた^[1]。この測定法では、直 線偏光した γ 線を利用できるため、磁性薄膜のスピン配 向を精密に決定できる利点がある。試料として、高周波 スパッタリング法でAl₂O₃基板上に0.1% Irドープした Fe₂O₃薄膜(20 nm)が製作された。

実験配置を図1に示す。核分光器で生成した π 偏光の 放射光メスバウアー γ 線をFe₂O₃薄膜[19 mm (H)× 18 mm (V)×20 nm (T)]に全反射臨界角より低角(θ =0.14°)で入射した。この時、入射 γ 線は、薄膜表面か ら侵入深さ($D_{\rm p}$ ~3.5 nm)程度入り込み、その領域の ⁵⁷Feと核共鳴吸収を起こした後に薄膜外に全反射される。 その反射強度を核分光器の駆動速度の関数として測定す るとメスバウアースペクトルが得られる。

室温から400°Cの温度領域で測定した結果を図2に示 す。一見して分かるように、100°C以下のスペクトルで は $\Delta m=\pm 1$ の4本の吸収線が観測されている。これは、 核共鳴吸収選択則により、Fe₂O₃の鉄の磁化(スピン) がc軸方向に整列していることを直接的に証明している。 一方、150°C以上に昇温すると、 $\Delta m=\pm 1$ の吸収線に加 えて、 $\Delta m=0$ の2本の吸収線が明瞭に観測された。これ は、Fe₂O₃薄膜の鉄のスピンにc面に平行な成分がある ことを意味している。詳細なスペクトル解析で求めた四 極子分裂値の符号が150°C前後で反転することから、鉄 のスピンは膜面(c面)内で乱雑に分布していることが 分かった。本実験により、僅か0.1%のIrを添加するだ



図1 全反射メスバウアー分光の実験配置 SR:放射、DM:前置分光器、Si 111 x Si 111、HRM:高分解 能分光器、Si 511 x Si 0975、NBM:核分光器、⁵⁷FeBO₃111、 H_{ex}:外場 150 Oe、VF:真空高温電気炉、S:スリット、0.5 mm x 1.6 mm、D:Nal検出器。



図2 Ir ドープした Fe₂O₃薄膜の全反射メスバウアースペ クトルの温度依存性(実線は、フィット曲線)。

けでも $Fe_2O_3 \circ T_M$ が100°C以上も上昇することが明ら かとなった。核ゼーマン分裂の幅は400°Cの高温でも大 きく減少しないことから、ナノ薄膜化で Fe_2O_3 のネール 温度は殆ど低下しないことも確認された。これら結果は、 Cr_2O_3/Fe_2O_3 積層膜を利用したスピンデバイス開発にと ってポジティブな結果であるといえる。今後、全反射放 射光メスバウアー分光法を利用して、 T_M のIr添加量や膜 厚依存性を明らかにする研究を系統的に実施することに より、素子の実用化に向けた開発が加速されることが期 待される。この研究は、内閣府の革新的研究開発推進プ ログラム (ImPACT) の「無充電で長期間使用できる究 極のエコIT機器の実現」研究の一部として実施された。

2015年度は、メスバウアー γ 線回折を用いて、高出 力型⁵⁷Fe核分光器開発を目的としてフラックス育成した Fe₂O₃単結晶の結晶成長時に混入する僅かなV不純物が $T_{\rm M}$ に与える効果も調べられた。その結果、V不純物が存 在するFe₂O₃単結晶では、 $T_{\rm M}$ が100°C以上も低下する ことが分かった^[2]。薄膜やFe₂O₃単結晶の $T_{\rm M}$ における 不純物効果には未だ不明な部分が多く、今後の放射光メ スバウアー分光法による物性発現機構の解明が待たれる。 (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アンジュレータ光を用いた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、難分離性セレン化合物の分離に向けたスペシ エーション、セシウム含有鉱物及び土壌の低温昇華処理 技術の開発、さらに燃料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) 新型溶融炉モックアップ試験ガラス試料のXAFS分析

高レベル放射性廃液のガラス固化技術高度化として、 白金族元素の沈降・堆積抑制を図った改良溶融炉(新型 溶融炉)のモックアップ試験炉(K2MOC)を設計・製 作した。新型溶融炉の基本性能、運転方法の確認、白金 族堆積の検知方法の検討のためのデータ取得等を進めて いる。K2MOC試験で採取されたホウケイ酸ガラス試料 中の主要元素(白金族元素、モリブデン、ランタノイド 等)のXAFS分析を行い、新型溶融炉の性能や運転の検 討のための情報収集を行った。図3に、流下ガラス試料 片を対象に、ルテニウム、ロジウム、パラジウムのK吸 収端EXAFS関数のフーリエ変換から得られた動径構造関



図3 K2MOC試験片#17のルテニウム、ロジウム、パラ ジウムのK吸収端EXAFS関数のフーリエ変換から 得られた動径構造関数。

数を示す。標準物質との比較から、ルテニウムはRuO₂、 パラジウムはPd金属とよく一致した。ロジウムについて は、短い位置に第1ピークがある(Rh-O相関に相当)の で、化学形は酸化物と思われるが、Rh₂O₃とは一致しな い。各ピーク位置に着目すると、それらの位置がルテニ ウムの結果(RuO₂)とほぼ対応していることが分かる。 このことは、ロジウムの化学形がRhO₂の可能性が高い ことを示している。一方で、ロジウム金属のRh-Rh 相関 に近い位置にもピークがあることや、ピーク強度がルテ ニウムと比較して小さいことから、金属成分が含まれた 混相である可能性もある。この点については、標準試料 のEXAFSデータを使用したLinear Combination解析を 実施して、金属成分が含まれているか、含まれていると すればどの程度の割合かを評価する予定である。

(2) 難分離性核種セレンの分離に向けたスペシエーション 内閣府の革新的研究開発推進プログラム(ImPACT) の「核変換による高レベル放射性廃棄物の大幅な低減・ 資源化」研究の一部として、難分離性のセレンの分離剤 開発のために水溶液中でセレンがどのような原子価で存 在するかについて明らかにする。高レベル放射性廃棄物 処分では、長半減期であり長期的な放射線の管理が必要 となる核種、特にセレンは水溶液中で陰イオン(オキソ アニオン)で存在しており、土壌中で複雑な挙動をとる ことが知られている。溶媒抽出法により分離できる報告 はこれまでに例がなく、高レベル放射性廃棄物の処理処 分においても各抽出操作で分離回収されることはなく、 最終的に残渣に存在する。

最初に、溶液中のセレンの状態を評価した。セレン(0)、 セレン(IV)、セレン(VI)と価数の増加とともに、吸収 端は高エネルギー側にシフトを示した。これらのXANES



図4 セレン酸の各種溶液中でのXANESスペクトル 破線は、左からセレン、亜セレン酸、セレン酸ナトリウ ムのXAFSスペクトルである。それぞれのピークは、セ レン(Se)が0価、4価、及び6価の場合を示す。

の結果を基に、亜セレン酸とセレン酸の硝酸、水酸化ナ トリウム、水中の原子価状態を調べた(図4参照)。Se(IV) の亜セレン酸の各種溶液でのXANESスペクトルは、酸 化物で測定したスペクトルと同じであり、酸濃度による スペクトルの変化はみられなかった。一方、Se(VI)の セレン酸溶液の場合、各溶液共に固体状態のスペクトル よりも低エネルギー側にシフトしており、溶液状態でセ レン酸(6価)が不安定であることを示す結果となった。

(塩飽 秀啓、岡本 芳浩、鈴木 伸一、小林 徹)

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線発光分光や高エネルギー分解 能蛍光検出法による高分解能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、強相関遷移金属酸化物 や遷移金属触媒などで、RIXSによって電子励起スペクト ルを観測することで、電子状態を明らかにすることを目 的としている。2015年度は、銅酸化物超伝導体、イリジ ウム化合物の電荷・磁気励起、燃料電池用白金触媒の高 分解能X線吸収分光などの実験を行った。本稿では、装 置高度化の一つとして行った分光アナライザー開発につ いて報告する。

白金L₃吸収端用分光アナライザー開発

硬X線の持つ高い透過能は液体中やガス雰囲気中での 測定を可能にする。硬X線領域のRIXSもその特長が活か された実験手法の一つであり、動作環境下にある触媒の電 子状態をその場で測定する^[3]などの利用が期待できる。 RIXSはXAFSと比べると占有・非占有両方の電子状態が 議論できることに加えて、スペクトルが内殻正孔寿命に よる広がりの影響を受けないことから、高いエネルギー 分解能での測定が可能となるため、より精緻な電子状態 の議論が可能となる。近年、BL11XUでは白金触媒の研 究が行われるようになってきており、需要の高まりを受 けて、白金L₃吸収端RIXSのエネルギー分解能向上を目 指した分光アナライザーの開発を行った。

RIXSで使用する分光アナライザー結晶は、散乱X線の エネルギーを分光しつつ、ある程度の立体角に入ってき た散乱X線を検出器位置に集めることも必要であり、そ のために曲率半径2 mの凹面状に湾曲させている。高い エネルギー分解能を得るためには、大型の完全結晶ウェ ハーが得られるシリコン、または、ゲルマニウムを使用し、 背面反射に近い面指数を選ぶことになる。白金L3吸収端 ではSi (755) 反射となる。これまで使用していたアナラ イザーはSi (755) ウェハーを単に湾曲させたものであっ



図5 作成したアナライザーの評価するために行ったカ プトンの弾性散乱のスキャン。半値全幅の122 meV がエネルギー分解能に対応する。

たために、湾曲時の結晶ひずみの影響で、測定系全体で のエネルギー分解能は800 meV程度であった。結晶のひ ずみはウェハーを1 mm程度の矩形状に切断し、その後 エッチングすることで解消することができる。

この方法で新たに作成したSi(755)アナライザーを用 いて、カプトンの弾性散乱を測定した結果を図5に示す。 この半値全幅が測定系全体でのエネルギー分解能に対応 し、得られた122 meVは計算値とよく一致している。計 算上のエネルギー分解能は試料位置のビームサイズと検 出器の空間分解能が主な要因となっていることから、ア ナライザー自体はさらに高いエネルギー分解能に達して いると考えられる。このアナライザーを使用してPtO₂の 粉末試料のRIXSスペクトルを測定した結果を、以前のア ナライザーでの測定(エネルギー分解能800 meV)と合



図6 PtO₂の RIXS スペクトル。今回製作したアナライ ザーで測定した結果(赤)と以前のセットアップ(青) を比較。エネルギー分解能はそれぞれ 122 meV と 800 meV 程度。

わせて図6に示す。エネルギー分解能の向上により弾性散 乱スペクトルが劇的に鋭くなっていることがわかる。加 えて、高いエネルギー分解能での測定では2.5 eV、4 eV 付近に構造が現れており、より精緻な電子状態の議論が 可能となったことがわかる。今後、この分光アナライザ ーを用いることで、触媒への反応種の吸脱着など、詳細 な電子状態変化の検出ができるようになると期待される。 (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、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 (MBE) 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^[4,5]。 2014年度からは、プラズマ支援窒化物半導体MBE装置 が新規に導入され、ヒ素化合物やアンチモン化合物に加 え、AINやGaN, InNを含む広範な材料について、結晶 成長中のその場放射光X線回折測定ができるようになっ た^[6]。2台のMBE装置は、1台のX線回折計に対し、半 年から1年の間隔で載せ替えが行われている。それぞれ のMBE装置は、X線回折計に載せられていない期間も、 オフラインで使用することが可能で、放射光実験に備え た試料作製の予備実験が進められている。2015年度は、 膜構造からナノワイヤ、量子ドット構造にいたるまで、 様々なナノ構造の成長のその場解析が行われた。以下に 主な成果を紹介する。

半導体ナノワイヤは、数百nm以下の直径で、一次元 方向に長く伸びた形状を持つ半導体結晶であり、縦型ト ランジスタや高効率太陽電池などへの応用可能性から、 近年関心が高まっている。半導体ナノワイヤの作製法の 一つは、融解した金属液滴を触媒として用いるVaporliquid-solid (VLS) 成長によるものである。III-V族化合 物半導体ナノワイヤ成長における興味深い現象の一つに、 構造多形が知られている。GaAsやInAsはバルクの状態 では閃亜鉛鉱型の結晶構造が再安定であるが、ナノワイ ヤとして成長させると、しばしばウルツ鉱構造が形成す る。構造多形のメカニズムを解明するため、金を触媒と したGaAsナノワイヤ成長のその場X線回折測定を行っ た。その結果、GaAsナノワイヤは、はじめ閃亜鉛鉱構 造の形成で始まり、6.7 nm厚相当のGaAsを成長させた ころから、ウルツ鉱構造が現れるようになることが観測 された。このような成長過程は、核形成理論に基づくシ ミュレーションで再現できることを示した^[7,8]。

InAs自己形成量子ドットは、光通信用のレーザーとし て実用化が進展している。現状では、比較的短距離の通 信に使われる1.3 µm帯のレーザーに応用されているが、 長距離通信向けの1.5 µm帯の発光を目的とした成長方 法の工夫が放射光X線回折により検証された^[9]。

窒化物半導体については、6H-SiC(0001)上のGaN の成長について研究を行った。GaNの初期成長ひずみは、 結晶成長メカニズムの理解だけでなく、各種光・電子デ バイスの構造設計のための基本情報となる。本研究では、 放射光を用いたその場X線回折により、面内方向ばかり でなく表面垂直方向の格子定数を求め、GaNの初期成長 ひずみを測定した。図7は基板温度675℃、Ⅲ/V比1.5 という、比較的Ga過剰な成長条件でGaN成長を行った ときの回折ピークの垂直および面内方向の位置の変化で ある。GaNは、一般に、このようなGa過剰な条件で良 好な膜質が得られることが知られている。縦軸のミラー 指数H, Lは、6H-SiCの単位胞に基づいて定義されている。 GaN膜がSiC基板に整合して弾性的に歪んでいる場合は、 回折ピークは図7に破線で示した位置に観測される。一 方、GaN膜が完全に緩和しているときは、ピーク位置は 一点鎖線の位置に現れる。したがって、格子ひずみがポ アソン比で決まる弾性的なものである限り、ピークは破 線と一点鎖線の間の領域に存在するはずである。しかし



図7 6H-SiC (0001) 基板上に成長した GaN 薄膜の回折ピーク の(a) 表面垂直方向および(b) 面内方向の位置の膜厚依存 性。ミラー指数のH, Lは6H-SiCの単位胞に基づいて定義 されている。2 nm以下の極薄膜領域において、弾性ひず みによる格子変形から逸脱した挙動が見られる。

ながら、膜厚2 nm以下の成長初期における格子定数の 変化は、面内方向に比べ垂直方向で著しく、弾性変形の 場合に期待される領域から逸脱していることがわかる。 この結果から、GaNの初期成長においては、弾性変形に 加え、点欠陥の取り込みによる静水圧ひずみが作用して いることが明らかになった^[10]。

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。2015A・B期を通じて実施された課題は、のべ2課 題であった。

(高橋 正光)

参考文献

- [1] T. Mitsui, K. Mibu, M. Seto, M. Kurokuzu, S. P.
 Pati, T. Nozaki and M. Sahashi: *J. Phys. Soc. Jpn.* 85, (2016) 063601.
- [2] T. Mitsui, S. Nakamura, N. Ikeda, K. Hujiwara, R. Masuda, Y. Kobayashi and M. Seto: *J. Phys. Soc. Jpn.* 85, (2016) 054705.
- [3] I. Jarrige, K. Ishii, D. Matsumura, Y. Nishihata, M. Yoshida, H. Kishi, M. Taniguchi, M. Uenishi, H. Tanaka, H. Kasai and J. Mizuki: ACS Catalysis 5, (2015) 1112.
- [4] M. Takahasi, Y. Yoneda, H. Inoue, N. Yamamoto and J. Mizuki: *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, (2002) 6247.
- [5] M. Takahasi: J. Phys. Soc. Jpn. 82, (2013) 021011.
- [6] T. Sasaki, F. Ishikawa, T. Yamaguchi and M. Takahasi: *Jpn. J. Appl. Phys.* 55, (2016) 05FB05.
- [7] M. Takahasi, M. Kozu, T. Sasaki and W. Hu: *Cryst*: *Growth Des* **15**, (2015) 4979.
- [8] M. Takahasi, M. Kozu and T. Sasaki: Jpn. J. Appl. Phys. 55, (2016) 04EJ04.
- [9] K. Shimomura, H. Suzuki, T. Sasaki, M. Takahasi,
 Y. Ohshita and I. Kamiya: *J. Appl. Phys.* 118, (2015) 185303.
- [10] T. Sasaki, F. Ishikawa and M. Takahasi : *Appl. Phys. Lett.* **108**, (2016) 012102.

国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構 量子ビーム科学研究部門 関西光科学研究所 放射光科学研究センター 磁性科学研究グループ

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 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構 原子力科学研究部門 物質科学研究センター 放射光エネルギー材料研究ディビジョン アクチノイド化学研究グループ

塩飽 秀啓、鈴木 伸一、小林 徹 放射光分析技術開発グループ

岡本 芳浩

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線を使う事がで 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原子二体分布関数 (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。

2012年度補正予算(ナノテクノロジープラットフォー ム予算)によって更新した κ型回折計は、表面X線回折と PDF解析に使われている。2013年度は回折計を旧型と 入れ替えるために外部利用を停止したが、その後順調に 立ち上げが進み、利用シフト数が増えている。従来の回 折計と比較すると、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った。今



図1 2015年度のBL14B1で行われた実験種別ごとのシフト数 及びその割合。

後は新規回折計をより効率的に運用するために、ユーザ -の再教育等が必要である。

BL14B1で行われた各研究のビームタイムの配分実績 は図1に示した。福島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ため、XAFSテーマ が突出している。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、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などにより外部ユーザーに供与 している。

(米田 安宏、齋藤 寛之)

2-2 高温高圧合成

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および合成反応の機構解明に関する 研究が行われている。新規金属水素化物^[1-4]や新規誘電 体材料^[5]が主な合成対象である。

難水素化金属であるアルミニウムおよびニッケルから 構成されるAlNi₃が高温高圧下で新規水素化物を形成す ることを見いだした^[1]。AlNi₃は立方晶格子の格子点位 置にAl原子が、面心位置にNiが配置したCu₃Au型構造 を有する合金である。この合金は常圧近傍では水素とほ とんど反応しない。AlNi₃と類似構造を有するAl₃Tiが高 温高圧下で水素化物を形成することの類推から、高温高 圧下でAlNi₃が水素化される可能性を考えた。AlNi₃合金 の水素化反応探索を目的として、3 GPa, 500°Cの高温 高圧下でこの合金を水素中に保持し、その結晶構造変化 を放射光粉末X線回折法によりその場観察した。

その場観察の結果、3 GPa, 500°Cの水素中でAlNi₃ は立方晶構造を保ったまま水素化することが分かった。 得られた水素化物は常温常圧下に回収可能であった。格 子膨張量からAlNi₃H_x (x ~ 1)が生成していることが分 かった。回収された水素化物を常圧下で昇温し水素放出 温度プロファイルを測定したところ、150~500°Cま での温度範囲で連続的に水素を放出することが明らかと なった。この水素放出温度プロファイルから考えられる AlNi₃Hの熱力学的安定性は、構成元素であるAlやNiの 常圧では準安定な水素化物と比べると極めて高い。AlNi₃ 合金における水素化物の安定化機構を解明することがで きれば、難水素化金属を構成元素とする新規水素化物の 探索指針となることが期待できる。

(齋藤 寛之)

大型放射光施設の現状と高度化

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、 多結晶粒で構成させる構造材料内の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 あり、そのような評価技術としては白色X線と2次元検 出器の組み合わせがもっとも簡便である。そこで2015 年度も2014年度より継続してJASRI検出器チームと協 力し、現在開発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。JASRI検出器チーム担当の検出器の大 型化に関しては、2014年度に比べて素子面積が10倍大 きい、CeTeを基板センサーとする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)の開発に成功した。一方、測定技術開発を担当す るJAEA側は、測定技術開発評価を簡便にするために結 晶方位、結晶粒界が既知である結晶サイズ数mm程度を 有する20 × 20 × 0.3 mm鉄鋼板を選択し、入射X線サ イズ50 μm²を利用した局所ラウエパターン計測を実施 したところ、結晶粒界付近でのラウエパターン変化より 結晶粒界の位置確認に成功し、材料中の結晶粒分布の導 出が可能であることを明らかにした。2016年度は引き続 き本検出器の更なる大型化、ラウエパターンから結晶粒 界のみならず、ラウエスポットのX線エネルギーの導出 を行い、そこから1結晶粒、それ以下のひずみの導出を 行い、最終的には、更に小さい結晶粒 (~10 μm) から のひずみの導出を目指す。

(菖蒲 敬久、城 鮎美)

2-4 表面X線回折

イオン液体中に含まれる不純物が電気化学反応にどの ように影響するかを明らかにするために、臭化物イオン Br⁻を含む1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム ビス(ト リフルオロエチルスルホニルアミド)([BMIM] TFSA)中 での電極表面構造の振る舞いを表面X線回折実験により 追跡した。電極にはAu(111)単結晶電極を用いた。実 験では、電極電位を変化させながら電流値と同時に表面 (1 × 1)構造からの表面X線回折強度、およびX線反射 率強度を測定した。その結果、[BMIM] TFSA は表面に 強く吸着し、Br⁻の吸着を阻害しており、表面構造に対 するBr⁻の影響を小さくしていることがわかった。この ことは、イオン液体中の不純物が電極表面構造に与える 影響は、不純物と基板原子との相互作用の大きさだけで なく、溶媒であるイオン液体と基板原子との相互作用の 強さとの差で決まることを示している^[6]。

(田村 和久)

2-5 PDF

新規に導入した κ 型回折計は大型の2θアームの軸精 度が向上しただけでなく、位置再現性も大幅に向上した。 特にPDF解析においてはユニットセル以下の局所構造領 域だけでなく、距離rのレンジが200 Å 程度まで観測す ることができるようになった。図2はチタン酸バリウム の実験的に得られた PDFを平均構造である正方晶構造を 仮定してフィットした結果である。新規回折計の導入と 光学系の再調整によって実験的に得られた広いr領域の PDFがモデル計算によってほぼ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、KNbO₃^[7]、 Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃^[8]、およびチタン系ペロブスカイト^[9, 10] などのPDF解析を行った。

(米田 安宏)

2-6 XAFS およびエネルギー分散型 XAFS

BL14B1では、白色X線実験ハッチにおいてエネルギ ー分散型光学系によるXAFS測定が行われていると共に、 単色X線実験ハッチにおいても通常型XAFS測定が実施 されている^[11-13]。高速実時間分割測定から低濃度測定ま で、各種XAFS測定を実施できる環境が整えられている。

エネルギー分散型光学系では、その場観測条件を整え、 様々な反応系における実時間分割XAFS測定が行われて いる。ガスフローメータ、バルブ、ポテンシオスタット、 インジェクター等の遠隔操作システムを常備させ、ガス 雰囲気下触媒反応、電極反応、溶液滴下による錯形成反応、



図2 新規回折計の導入によってPDF解析の実空間分解能の精度が向上したのみならず、広いr領域においても適用できるようになった。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BaTiO₃。(a) 1 ≤ r ≤ 200 ÅのPDFを平均構造モデルでフィットした。(b) 100 ≤ r ≤ 200 Åの領域を拡大。rの大きなレンジにおいてもモデル計算で中距離レンジ構造を再現することができるようになった。

等を対象とした時分割測定を実施してきている。2015年 度においては、高い相対精度が期待できるという分散型 光学系の特徴に着目し、Pd金属微粒子上の一酸化炭素吸 着反応実験において2 Hz測定ながら100 fmの相対精度 で最近接原子間距離の変化を観測した報告を行い、高相 対精度測定の威力を示すことができた^[14, 15]。

原子力分野への積極的な関与として、粘土鉱物中のCs 吸着構造観測を行っている。福島第一原子力発電所の事 故に伴い多量の放射性Csが環境中に放出されたが、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。2015年度では蛍光検出器として36素子 SSDを本格的に運用し、各種粘土鉱物に対して、10 ppm レベルまでの濃度依存局所構造解析を実施した。その結 果、いくつかのタイプの濃度依存性が存在することが解 り、10 ppmといった濃度領域におけるCsの吸着様式を 明らかにすることができた。今後はこれら研究を更に発 展させることで、土壌に対してのCs吸脱着機構を解明し、 放射性土壌の保管や除染作業に貢献していきたい。

(松村 大樹、辻 卓也、小林 徹)

- [1] N. Endo, H. Saitoh, A. Machida, Y. Katayama: J. Alloys Compd., 645, (2015) S61-S63.
- [2] 齋藤寛之,町田晃彦,青木勝敏: 高圧力の科学と技 術, **26**, (2016) 108-118.
- [3] 齋藤寛之, 高木成幸, 折茂慎一, 青木勝敏: 粉体お よび粉末冶金, **63**, (2016) 298-305.
- [4] H. Saitoh, S. Takagi, K. Aoki, S. Orimo: *The Lightest Metals*, edited by Timothy P. Hanusa. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, (2015) 335-342.
- [5] D. Mori, K. Tanaka, H. Saitoh, T. Kikegawa, Y. Inaguma: *Inorg. Chem.*, **54**, (2015) 11405-11410.
- [6] K. Tamura, Y. Nishihata: J. Phys. Chem. C, in press.
- [7] Y. Yoneda, S. Kohara, K. Nakashima, H. Nagata,S. Wada: *Jpn. J. Appl. Phys.* 54, (2015) 10NC01.
- [8] Y. Yoneda, H. Nagata, T. Takenaka: J. Kor. Phys. Soc., 65, (2015) 1339-1343.
- [9] Y. Yoneda, S. Kohara: *Ferroelectrics*, **485**, (2015) 1-8.
- [10] 米田安宏: 放射光, 28, (2015) 117-123.
- [11] T. Sakamoto, D. Matsumura, K. Asazawa,
 U. Martinez, A. Serov, K. Artyushkova, P. Atanassov, K. Tamura, Y. Nishihata, H. Tanaka: *Electrochimi. Acta*, 163, (2015) 116.
- [12] K. Yoshii, T. Funae, M. Mizumaki, H. Ejiri, N. Ikeda, H. Saitoh, D. Matsumura: *Phys. Status Solidi C*, **12**, (2015) 841.
- [13] S. Torigoe, Y. Ishimoto, Y. Aoishi, H. Murakawa,

D. Matsumura, K. Yoshii, Y. Yoneda, Y. Nishihata, K. Kodama, K. Tomiyasu, K. Ikeda, H. Nakao, Y. Nogami, N. Ikeda, T. Otomo, N. Hanasaki: *Phys. Rev. B*, **93**, (2016) 085109.

- [14] D. Matsumura, Y. Nishihata, Y. Okajima: *e-J. Surf. Sci. Nanotech.*, **14**, (2016) 48.
- [15] D. Matsumura, Y. Okajima, Y. Nishihata: J. Phys.: Conf. Ser., 712, (2016) 012042.

国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構 量子ビーム科学研究部門 関西光科学研究所 放射光科学研究センター 高圧・応力科学研究グループ

```
齋藤 寬之、城 鮎美
```

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構 原子力科学研究部門 物質科学研究センター 放射光エネルギー材料研究ディビジョン 環境・構造物性研究グループ 米田 安宏、田村 和久、松村 大樹、辻 卓也 放射光分析技術開発グループ 菖蒲 敬久 アクチノイド化学研究グループ

小林 徹

3. BL22XU(JAEA 量子構造物性ビームライン)

3-1 概要

BL22XUは非密封放射性物質の利用研究を目的として、 JAEAの4本目ビームラインとして建設され、2002年5 月に運用を開始した。RI実験棟に導かれた軟X線ビーム ラインBL23SUと相補的に利用することで、JAEAが掲 げる原子力に関する基礎と応用研究推進のためのビーム ラインである。

BL22XUの光源には、周期長38 mmのSPring-8標準タ イプの真空封止型アンジュレータを使用しており、基本 波から5次光までを利用すれば3~70 keVまでの広範囲 なエネルギーを利用できる。光学ハッチには二台の二結 晶分光器が設置されている。上流側の高エネルギーX線 用の数値結合型分光器は、二つの独立した θ 軸を持って おり、35 keVから70 keVのエネルギー範囲で用いられ る。下流側の低エネルギーX線用分光器は、SPring-8標 準型の分光器であり、3~37 keVのエネルギーを利用 できる。分光結晶には両方ともシリコン(111)単結晶を 用いており、液体窒素冷却循環装置により冷却されてい る。分光器の切り替えと同時に、液体窒素冷却配管も切 り替えて使用できる。集光素子としては、ベリリウム屈 折レンズが光学ハッチに設置されている。また、RI実験 棟での集光のために3組4枚のX線ミラーが実験ハッチ2 に設置されている。このミラーは高調波除去の役割も果 たしている。第一ミラー M1 は機械曲げ平面ミラーであ り縦集光に用いられる。横集光用にはエネルギー範囲に 応じて3枚の円筒ミラー M2、M3、M4が用意されており、 それぞれ3~7 keV、7~16 keV、16~30 keVで用い られる。BL22XUは硬X線ビームラインであるが、ウラ ンM吸収端(3.5~5.5 keV)での実験を可能とするこ とも特徴の一つである。

2015年度に実施した研究の成果について、実験ハッチ 毎に報告する。

(塩飽 秀啓)

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。2015 年度は「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」「迅速計測システムを用いた液体Fe-Ni-Sの音速・密度同時測定」(大阪大学 寺崎准教授)及 び「高圧下におけるFeS系融体の密度に対するNiの影響」 (岡山大学 浦川教授)の3件が施設供用課題として行わ れた。2014年度までに開発を行った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な迅速 計測システムを利用して、組成の異なる鉄系合金融体を 対象とした密度・音速同時測定が実施された。迅速な測 定が必要とされる融体の物性測定に適した測定システム が構築されたことにより測定の高効率化と高精度化の両 立が実現され、融体の状態に関して定量性の高い議論が 可能となった。

ダイアモンドアンビルセル (DAC) 用回折計では、「電 子系の価数揺動物質における圧力効果の系統的理解を目 標とした研究を行った。その一環として、価数と体積に ついて、両者の圧力依存性の関係を明らかにするために、 既に価数の圧力依存性を決定している重い電子系化合物 YbAl₃について、体積圧縮率およびそのうちのYbの価数 揺動に関わる部分の寄与を決定した。YbAl₃と参照資料 のLuAl₃とをHe圧力媒体とともに同一のDACに封入し て加圧しX線回折測定を行うことにより、体積圧縮率の うちの価数揺動が関わる部分の寄与を高精度で決定した。 施設供用課題としては、鉄系超伝導体FeSeの圧力誘起相 転移の解明のための研究(東京大学 芝内教授)が行わ れた。低温高圧下で多様な電子状態相図を持つこの物質 において、圧力4 GPaまでの低温領域における構造に関 する状態相図を決定した。He圧力媒体を利用した高い静 水圧条件下で、純良単結晶を用いてX線回折測定を行う ことにより、精密決定に成功した。また、微量試料を扱 える本装置の特徴を活用して、福島土壌粒子の鉱物種の 同定をX線回折によって行った研究について論文出版が 行われた^[1]。

2014年度に引き続き、DAC回折計と高エネルギー X線(70 keV)を利用して原子二体分布関数(Pair Distribution Function; PDF) 解析のためのX線全散乱 測定を実施した。2014年度までに整備した大型デジタル X線検出器で測定した全散乱データに関して、検出角度 の補正方法を検討し、補正関数を決定した。補正を施し た全散乱データをフーリエ変換して得られるPDFは、長 い距離相関(およそ100 Å)までイメージングプレート (IP) で測定した全散乱から得られた PDF とよく一致し ており、標準試料(Ni)のPDFに対して解析を行った結果、 fcc構造モデルで精度良く再現することに成功した。水素 貯蔵材料のPDFによる局所構造研究として、2015年度 に2件の施設供用課題(産業技術総合研究所 H. Kim主 任研究員)が実施された。特に薄膜試料のPDF取得に向 けた測定手法の開発が実施され、配向の影響を低減させ、 かつ解析に耐えうる統計精度を持つ全散乱データを得る ための薄膜試料の封入方法の最適化を行った結果、カプ トン基板上に作製したMg-Ti合金薄膜について解析可能 なPDFの取得に成功した。薄膜試料に対してPDFによる 局所構造解析の適用は世界的に初めてのことであり、薄 膜中のナノサイズの構造を評価する新たな手法として期 待される。薄膜のような基板に対して微量な試料の全散 乱測定はBL22XUのSi(111) 二結晶分光器による高強 度の高エネルギーX線と大型二次元検出器の組み合わせ によって可能となったものであり、BL22XU実験ハッチ1 の特長を活かした測定である。

また、PDF解析を立方晶ペロブスカイトPbCrO₃に適 用することにより、この物質の室温常圧状態において、 2種類の価数のPbサイト(Pb²⁺/Pb⁴⁺)がそれぞれ縦波 変調の短距離秩序を形成し、自発的な「電荷グラス」状 態が形成されていることを明らかにした^[2]。

2013年度より、大型IPと高エネルギーX線を利用したPDF解析により、ナノ構造材料の変形挙動評価を行っている。熱処理前後の共晶および亜共晶Zr-Cu-Al三元系金属ガラスについて、PDFにより解析した局所構造の変形挙動とひずみゲージにより測定したバルク変形挙動の比較から、熱処理に伴う金属ガラスのナノ構造の変化と、それに伴う変形挙動の変化を明らかにした^[3]。一方、PDF解析を応用したセメント硬化体のカルシウムシリケート化合物(CSH)ナノ構造の変形挙動評価について、CSHコロイド粒子のサイズに一致する2.0 nm以下の短

距離構造に現れた特異な変形挙動から、CSHの圧縮変形 挙動は粒状材料の変形挙動に類似していることを明らか にした^[4]。これに関連して、2015年度には、セメント の主成分であるケイ酸三カルシウム (C₃S) および水酸 化カルシウム (CH)、CSHの三相のみを含むシンプルな セメント硬化体を用いることで、より精度の高いCSHの 変形挙動評価に取り組んでおり、現在データ解析を行っ ているところである。

2014年度に引き続き2015年度では、水素透過合金の 高温水素ガス雰囲気下X線回折その場観察実験が施設供 用課題(金沢大学 石川教授)として実施された。2014 年度に測定したNb-TiNi合金と同様に、bcc-Nb相とB2-TiCo相の共晶合金であるNb-TiCo合金も水素透過性と 耐水素脆化性を両立した材料であり、2014年度ではNb-TiCo合金の高温水素雰囲気下でのX線回折その場観察実 験を行い、Nb-TiNi合金との比較を行った。その結果、 Nb-TiNi合金で見られたbcc相とB2相の結晶方位の相関 はNb-TiCo合金では見られなかったが、水素化の過程は 類似していることが分かった。本研究により、Ni-TiCo 合金においてもその水素化は、bcc相の膨張、途中で格 子定数の異なる大きなbcc相が出現、bcc相の2相分離状 態を経て最終的に体積の小さいbcc相の消滅という構造 変化の過程で進行することが明らかになった。

(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。4f電子系の実験では、2013-2014年 度に引き続き、SmRu₄P₁₂の磁場誘起電荷秩序の研究を 進め、また、新たに、らせん磁性体 Yb (NiCu) ₃Al₉の実 験を開始した。SmRu₄P₁₂は16.5 Kで磁気秩序相に入る ことが知られている一方で、磁場を印加すると転移点が 2つに分かれ中間相が現れることが分かっている。また、 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いる。2013年度および2014年 度には、300および333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^[5]。 2015年度には、方位角依存性を測定し、電荷秩序状態の 異方性が極めて小さいことを示した他、2014年度に引き 続き、電荷秩序相の構造解析のため磁場中で超格子反射 の強度を集め、現在解析を進めている。一方、YbNi3Al9

は空間群R32のキラル結晶であり、純粋試料およびNiを Cuで置換した系において磁化過程がキラルソリトン格子 特有の振る舞いを示すことが報告されている。純粋試料 の中性子回折実験からは、ジャロシンスキー守谷相互作 用により、c面内に強的に揃ったモーメントがc軸方向に q=4/5で変調していることが分かっている。2015年度は YbのL吸収端で共鳴磁気回折実験を行い、純粋試料およ び幾つかの濃度のCu置換試料について波数の磁場-温度 依存性を測定した。2016年度には円偏光を用い、結晶の 掌性と磁気構造の関係を明らかにする予定である。この 他、隠れた秩序相として知られているURu₂Si₂について 高分解能X線回折実験を実施した他、強磁性ドメインの 観測に向けたテスト実験も実施した。

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程度)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 圧電・誘電材料のリラクサー強誘電体に応用された^[6]。 2015年度はPILATUS等の光子計数可能な検出器を利用 したコヒーレントX線回折実験が実施可能となるように 光学系の大幅な更新を行った。

微量のコバルト原子(Co)を加えるだけで磁石になる 事が知られている半導体TiO₂において、Co及びTi周り の局所的な構造を蛍光EXAFS法により調べ、別途得られ ていた蛍光ホログラフィーの結果と統合して解析したと ころ、Co原子周りでのみ存在する極めて特異な酸化状態 が実現されていることを明らかにした。この酸化状態が 半導体Ti_{0.95}Co_{0.05}O₂が300°Cまで磁石としての性質を 兼ね備える原因であると結論した^[7]。

高エネルギー放射光X線を用いた応力測定では、加工、 製造過程中に発生する材料強度計測を目指し、今年度は高 速イメージング計測技術開発を実施した。シンチレーター を利用してX線を可視化しそれをハイスピードカメラに より計測することにより最速1 msec、空間分解能6 µm を実現した。本技術でレーザー照射下における金属球の 溶融凝固その場測定を行った結果、銅やステンレスなど 金属球ごとのレーザーパワーと溶融凝固速度の関係を明 らかにすることに成功した。加えて、同じ金属球でも異 なる基板上ではその振る舞いは大きく異なり、その規則 性には基板と金属球の融点が大きく関係していることを 明らかにした。本研究成果は、国家プロジェクトである SIP (戦略的イノベーション創造プログラム)/革新的設 計生産技術、高付加価値設計・製造を実現するレーザー コーティング技術開発(H26-H30、代表機関:大阪大学、 JAEA)におけるレーザーコーティング現象解明に大きく 貢献するものであり、2016年度も引き続き、研究を重ね ていく予定である。一方、2014年度より実施中の新規軽 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、異常分散法を利用した弾塑 性変形中の結晶構造変化測定を実施し、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。また2次元検出器による 負荷中回折スポット変化計測より、キンク変形が始まる 結晶粒は適当に回転した後、結晶粒が割れていく様子の 観察に成功し、本研究の目的であるキンク強化メカニズ ム解明に大きく貢献する成果であると考えている。

2015年度は応力評価に関する施設供用課題を7機関8 件(うち、成果専有課題4件)実施した。主なテーマは モーター等で利用されている電磁鋼板の磁区とひずみと の相関に関する研究、応力腐食割れ対策を念頭に置いた 溶液に対する鉄鋼材料表面皮膜生成メカニズム解明^[8]、 超電導線材の実使用環境下でのひずみ評価、自動車エン ジンパーツの疲労強度評価など、ものづくりを念頭に置 いた評価実験であり、それぞれ非常に有益な情報が得ら れた。

(稲見 俊哉、大和田 謙二、菖蒲 敬久、城 鮎美)

参考文献等

- H. Mukai, S. Motai, T. Yaita and T. Kogure: *Applied Clay Science*, **121-122**, (2016) 188-193.
- [2] R. Yu, H. Hojo, T. Watanuki, M. Mizumaki, T. Mizokawa, K. Oka, H. Kim, A. Machida, K. Sakaki, Y. Nakamura, A. Agui, D. Mori, Y. Inaguma, M. Schlipf, K. Z. Rushchanskii, M. Ležaić, M. Matsuda, J. Ma, S. Calder, M. Isobe, Y. Ikuhara and M. Azuma: *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, (2015) 12719-12728.
- [3] H. Suzuki, R. Yamada, S. Tsubaki, M. Imafuku,
 S. Sato, T. Watanuki, A. Machida and J. Saida: *Metals*, 6, (2016) 12:1-11.
- [4] H. Suzuki, S. Bae and M. Kanematsu: J. Adv. Mater. Sci. Eng., 2016, (2016) 8936084:1-6.
- [5] T. Matsumura, S. Michimura, T. Inami, Y. Hayashi,
 K. Fushiya, T. D. Matsuda, R. Higashinaka, Y.
 Aoki and H. Sugawara: *Phys. Rev. B*, **89**, (2014) 161116(R).
- [6] K. Ohwada, J. Mizuki, M. Matsushita and K. Namikawa: *Phys. Rev. B*, **90**, (2014) 104109.
- [7] W. Hu, K. Hayashi, T. Fukumura, K. Akagi, M.

Tsukada, N. Happo, S. Hosokawa, K. Ohwada, M. Takahasi, M. Suzuki and M. Kawasaki: *Appl. Phys. Lett.*, **106**, (2015) 222403.

[8] M. Watanabe, T. Yonezawa, T. Shobu and T. Shoji: *Corrosion*, **71**, (2015) 1224-1236.

> 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構 原子力科学研究部門 物質科学研究センター 放射光エネルギー材料研究ディビジョン アクチノイド化学研究グループ

> > 塩飽 秀啓

放射光分析技術開発グループ

```
菖蒲 敬久
```

国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構 量子ビーム科学研究部門 関西光科学研究所 放射光科学研究センター 高圧・応力科学研究グループ 綿貫 徹、町田 晃彦、城 鮎美 磁性科学研究グループ 稲見 俊哉

```
コヒーレントX線利用研究グループ
```

大和田 謙二

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 面反応リアルタイム光電子分光ステーションと生物物理 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 表面反応リアルタイム光電子分光ステーション

高輝度・高エネルギー分解能というBL23SU軟X線放 射光のビーム特性を最大限に活かして表面・界面の電子 状態および化学状態分析を行った。反応ガス存在下で試 料を加熱・冷却した表面の化学反応を放射光リアルタイ ム光電子分光によってその場観察した。次世代イノベー ションに重要な酸化物形成などの化学反応機構に関する 以下の研究が行われた。

超集積回路の高性能化にとってSi表面酸化の原子レベ ルの理解は重要である。Si(100)2×1表面の室温酸化に おける吸着状態の一つである分子状吸着酸素の光電子分 光観察に挑戦するとともに、Si基板上のSiO₂膜の真空高 温加熱分解における、SiO脱離とボイド形成過程の相関



図1 (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。

を調べた。酸化膜分解による界面空孔形成によって、空 孔とSiO₂の接触面に大きな圧縮ひずみが発生することが 観測された。その結果、点欠陥発生が進行して空孔が自 己増殖的に大きくなり、酸化膜にボイドが形成すること が判明した^[1]。本研究は、温度だけでなくひずみによっ てもSi表面清浄化を行える可能性を示唆し、半導体プロ セスの低温化として期待される成果である。

腐食過程としての酸化過程を解明し、耐腐食性の高い 材料開発が求められている中で、特にCu含有Cu-Au合 金表面に着目し、極薄酸化膜形成反応における合金化の 効果についてバルクAu含有量依存性を調べた(図1)。 Cu₃Au表面では、Cu原子が析出してCu酸化物が表面に 生成してAu原子が表面下に移動し、保護膜機能が出現 することが分かった。また、この保護膜形成過程および 保護膜の性質は、バルクのAu含有量に依存することも 明らかとなった^[2,3]。

窒化ガリウム(GaN)は、炭化ケイ素(SiC)以上の 優れた物性値を有することから、次世代パワーデバイス 材料として期待されている。GaN MOSトランジスタ実 現には良質な絶縁膜/GaN界面が必須となるが、Al₂O₃ などの絶縁膜成膜の際にGaN表面から窒素が脱離して Gaが酸化するなどの反応もあり、十分な特性が得られ ていない。GaN表面酸化の理解のため、熱酸化GaN表 面を放射光光電子分光法により評価した。Si基板上に成 長したn型GaN層を700~900°Cのドライ酸素雰囲気 中で熱酸化した試料から取得したGa 2pスペクトルを基 板成分(Ga-N)と酸化成分(Ga-O)にピーク分離し、 その面積比をまとめたものを図2に示す。700°C熱酸化 試料のGa-O成分は酸化前よりも明らかに増加している



図2 Si基板上に成長したn型GaN層を700~900°Cのドライ 酸素雰囲気中熱酸化した試料の基板成分(Ga-N)と酸化 成分(Ga-O)比。

が、800℃で熱酸化した場合とほとんど変わらない。一 方、850℃以上では面積強度比が急激に増加する。また、 原子間力顕微鏡により熱酸化GaN表面を評価したとこ ろ、850℃以上の熱酸化では粒状成長が確認されたのに 対して、800℃熱酸化では酸化前と表面ラフネスはほと んど変わらなかった。このことは、比較的低温であれば 平坦なGa₂O₃層が形成できることを意味しており、GaN MOSデバイスの界面層としての応用が期待できる。

Ni基金属間化合物は貴金属触媒を代替する新しい触媒 材料として有望である。反応初期の表面構造および化学 状態の解析は、Ni基金属間化合物触媒の触媒特性の発現 機構の解明のために不可欠である。本研究では、超音速 酸素分子線をNi₃Al (111),(110),(210)単結晶清浄表 面に照射しながら、表面の化学状態の変化をリアルタイ ム放射光XPSで測定し、原子配列が異なる結晶表面にお ける酸素吸着、初期酸化挙動を調べた。その結果、最稠 密面(111)には酸素吸着量は少なく、面内の原子間距 離が大きい(210)面には酸素吸着量は多いことが分か った。また、Al は優先的に酸化され、その後Ni も酸化さ れるという酸化初期のメカニズムを明らかになった^[4]。 (吉越 章隆)

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、 発ガンや突然変異誘発の要因の一つとなっている。この 損傷が、放射線のエネルギー付与後にどのような物理的 な初期過程を経て、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 響の理解が進むと期待される。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 かにするための研究を進めている。2015年度は主に、生 体分子を含む溶液の軟X線分光実験、および生体分子薄 膜の分解過程に関する軟X線分光実験を行った。

DNAの放射線損傷を水溶液環境下において調べるた 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候補である。空孔生成 時に付与されるエネルギー、および、その確率は、原子 の塩基内結合サイトだけでなく水和・環境相互作用によ り変化する。また、塩基損傷経路を決定するポテンシャ ル曲面も同様の相互作用に支配されると考えられる。こ れまでに、放射線が間接的に与える局所的なプロトンイ オン濃度変化をpH条件により再現しながら、ヌクレオ チド (DNAの構成単位)の内殻吸収端近傍吸収スペク トル (XANES) を測定した (図3)。その結果、局所的環境 変化により塩基内窒素サイトのプロトン化構造変化が誘 起され、内殻空孔状態(内殻励起)の生成時の吸収X線エ ネルギーとその確率が変化することが観測された^[5-7]。 あらたに、プリン環含有ヌクレオチド (AMP, GMP, IMP) に対する窒素 1s 光電子スペクトル測定により、窒 素サイトの構造変化に対応する窒素 1s軌道の化学シフト 変化が観測され、上記の説明を裏付ける。また、これら のヌクレオチドに共通して、窒素KVVオージェ電子スペ



図3 SAMに固定化したオリゴヌクレオチド分子の照射前(上) および照射後(下)の窒素K殻吸収端近傍XANESスペク トル。

クトルには、プリン環のNI位窒素サイトの脱プロトン 化に起因するあらたな二価イオン状態が出現することを 観測した。これらの結果は量子化学計算により再現され た^[8]。

生体分子薄膜の分解過程に関する軟X線分光実験では、 細胞核内のDNAの状況に近い環境を模擬するため、分 子が自発的に膜を形成する「自己組織化単分子膜(Selfassembled monolayer: SAM)」を利用してDNA薄膜 試料を作成し、そのDNA分子薄膜に対して軟X線照射 を行った時の分解過程を調べた。図3に、SAM 表面に 一本鎖DNAであるオリゴヌクレオチドを固定化した試 料に窒素のK殻イオン化しきい値を超えたエネルギーで ある、430 eVの軟X線の照射前後の窒素K吸収端近傍 のXANESスペクトルを示す。照射前のスペクトルでは、 395-403 eVと 403-410 eV付近に、N lsからπ*および σ*非占有軌道への励起を示すピークが現れた。照射後 のスペクトルでは、π*ピークの強度が減少した。オリ ゴヌクレオチド分子中では塩基部位にのみ窒素原子が存 在することから、照射によるこれらのピーク構造の変化 は、塩基部位の電子状態の変化を反映したものとなる。 軟X線照射による塩基内のプリンあるいはピリミジン環構 造の変化に伴い、電子状態が変化したと推察した^[9]。今後は さらに詳細な実験を行い、DNA単体の分解過程^[10,11]との 相違を明らかにしていく予定である。

(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、強相関電子系である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状態・磁気状態の研究 を進めている。光電子分光測定ステーションにおいては、 これまでのウラン化合物に対する研究に加えて、トリウ ム化合物に対する研究を開始した。特に隠れた秩序状態 を示すために競争的に研究が行われているURu₂Si₂の参 照物質系であるThRu₂Si₂に対する角度分解光電子分光を 行い、その詳細な電子状態を決定するとともに、URu₂Si₂ におけるU 5f電子状態の寄与を明らかにした^[12]。運動 量空間における3次元的なフェルミ面やバンド構造は、 バンド計算によって大変よく再現された。またこの結果 をURu₂Si₂の結果と比較したところ、特にフェルミ準位 付近の電子状態が大きく異なっており、URu₂Si₂におけ るU 5f電子状態は遍歴的であることが明らかとなった。 さらに、これまでBL23SUにおいて行われてきた希土類 及びアクチノイド研究に対するレビュー論文が報告され to [13, 14]

軟X線磁気円二色性(XMCD)ステーションでは、ウ ラン化合物の磁性の研究を軸として、遷移金属および希

大型放射光施設の現状と高度化

土類化合物の強相関電子系の継続的な研究に加え、外部 ユーザー利用などによる機能性磁性材料の研究を行って いる^[15-19]。ウラン化合物ではこれまで研究対象にしてい なかった反強磁性体化合物の研究にも着手し、多角的に 研究を展開している。トポロジカル絶縁体 (Sb, Bi) 2Te3 の母体に磁性元素のCrをドープした系の研究において は、Crだけでなく、いわゆる非磁性原子であるSbやTe にも微小な磁気モーメントが存在していることが分かっ た。この非磁性原子における磁気モーメントの存在が、 この系における強磁性発現に大きな役割を担っているこ とを明らかにした^[18]。この成果についてはプレス発表 も行った。また、強磁性半導体Ge1-xFeの研究においては、 Fe L23吸収端でのXMCD強度の温度・磁場依存性を詳 細に調べることで、強磁性秩序状態に至る過程において Feの不均一性が強く影響しており、Feが高濃度に存在し ている領域では室温でも強磁性秩序が存在していること を明らかにした^[19]。

(藤森 伸一、竹田 幸治)

参考文献

- [1] 唐佳芸:博士論文(東北大学)、2016.
- [2] Y. Tsuda, A. Yoshigoe, Y. Teraoka and M. Okada: Mater. Res. Express, 3, (2016) 035014.
- [3] M. Okada, Y. Tsuda, K. Oka, K. Kojima, W. A. Diño, A.Yoshigoe and H. Kasai: *Scientific Reports*, in press (2016).
- [4] Y. Xu, J. Sakurai, Y. Teraoka, A. Yoshigoe, M. Demura and T. Hirano: *Applied Surface Science*, in press. Available online 1 February 2016.
- [5] 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.
- [6] 島田紘行, 横谷明徳, 鵜飼正敏: *日本物理学会誌*, **71** (2016) in press.
- [7] H. Shimada, A. Yokoya, K. Fujii and M. Ukai: *14th International Workshop on Radiation Damage to DNA*, March 20-24, 2016, Melbourne Australia.
- [8] H. Shimada, M. Ukai, A. Yokoya, K. Fujii, Y. Fukuda and Y. Saitoh: *ICPEAC2015*: XXIX International Conference on Photonic, Electronic, Atomic Collisions, June 22-28, 2015, Toledo, Spain.
- [9] A. Narita, K. Fujii, Y. Baba and I. Shimoyama: *Int. J. Radiat. Biol. Article* in press, (2016).
- [10] 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.*

- [11] 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
- [12] S. Fujimori, Y. Takeda, T. Okane, Y. Saitoh,
 A. Fujimori, H. Yamagami, E. Yamamoto and
 Y. Haga: 20th International Conference on Magnetism, July 5-10, 2015, Barcelona, Spain.
- [13] S. Fujimori: J. Phys.: Condens. Matter 28, (2016) 153002.
- [14] S. Fujimori, Y. Takeda, T. Okane, Y. Saitoh,
 A. Fujimori, H. Yamagami, E. Yamamoto, Y.
 Haga and Y. Ōnuki: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 208, (2016) 105.
- [15] K. Sumida, K. Shirai, S. Zhu, M. Taniguchi, M. Ye, S. Ueda, Y. Takeda, Y. Saitoh, I. R. Aseguinolaza, J. M. Barandiarán, V. A. Chernenko and A. Kimura: *Phys. Rev. B* **91**, (2015) 134417.
- [16] K. Ito, K. Toko, Y. Takeda, Y. Saitoh, T. Oguchi, T. Suemasu and A. Kimura: *J. Appl. Phys.* **117**, (2015) 193906.
- [17] M. Vališka, J. Pospíšil, A. Stunault, Y. Takeda,
 B. Gillon, Y. Haga, K. Prokeš, M. M. Abd-Elmeguid, G. Nénert, T. Okane, H. Yamagami,
 L. Chapon, A. Gukasov, A. Cousson, E. Yamamoto and V. Sechovský: *J. Phys. Soc. Jpn.* 84, (2015) 084707.
- [18] M. Ye, W. Li, S. Zhu, Y. Takeda, Y. Saitoh, J. Wang, Hong, Pan, M. Nurmamat, K. Sumida, F. Ji, Z. Liu, H. Yang, Z. Liu, D. Shen, A. Kimura, S. Qiao and X. Xie,: *Nature Communications* 6, (2015) 8913.
- [19] Y. K. Wakabayashi, S. Sakamoto, Y. Takeda, K. Ishigami, Y. Takahashi, Y. Saitoh, H. Yamagami, A. Fujimori, M. Tanaka and S. Ohya: *Scientific Reports* 6, (2016) 23295.

日本原子力研究開発機構 原子力科学研究部門 物質科学研究センター アクチノイド化学研究グループ 吉越 章隆

```
量子科学技術研究開発機構 量子ビーム科学研究部門
高崎量子応用研究所 東海量子ビーム応用研究センター
藤井 健太郎
```

日本原子力研究開発機構 原子力科学研究部門 物質科学研究センター 電子構造物性研究グループ 藤森 伸一、竹田 幸治