

2-3-3 専用ビームライン BL22XU JAEA重元素科学 I

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を推進するためのビームラインである。2016年4月のQST（国立研究開発法人 量子科学技術研究開発機構）の発足によりJAEAの一部がQSTへ分離・移管されたが、BL22XUはこれまで通りJAEA専用ビームラインとして、今後も利用することとなった。

2016年度に実施された課題は、前期は17課題、後期は17課題であった。その内訳は次の通りである。数値はビームライン調整・機器調整を除いた日数で示す。

	2016年前期			2016年後期		
	内部課題	外部課題	小計	内部課題	外部課題	小計
JAEA	20	11	31	27	3	30
	24%	13%	37%	34%	4%	38%
QST	33	19	52	26	23	49
	40%	23%	63%	33%	29%	62%
全体	53	30	83	53	26	79
	64%	36%	100%	67%	33%	100%

ビームラインと実験装置の所有法人が異なっており、入れ子状態となっている。今後、入れ子状態を解消するに従って、JAEAとQSTの課題比率も改善される予定である。

2016年度に実施した研究の成果について、実験分野ごとに報告する。

(塩飽 秀啓)

2. 高圧プレス（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。2016年度は「Fe-Ni-S液体の密度・音速における圧力効果の解明」「Fe-Ni融体の音速・密度に与える同時固溶した硫黄と珪素の効果」(大阪大学 寺崎准教授)及び「高圧下におけるFe-FeS二成分系融体の密度測定と部分モル体積の決定」(岡山大学 浦川教授)の3課題が施設共用課題として実施された。これらは水星、火星といった地球型惑星核の組成の解明を目指したものである。X線吸収測定とイメージング測定、回折測定の迅速な切り替えが可能な計測システムを利用して、多成分系の鉄系合金融体を対象

とした密度・音速同時測定を実施し、各組成での密度と音速の温度・圧力依存性を明らかにした(図1)。その結果、含まれる軽元素の種類と量によって融体の密度、音速の変化が異なることが明らかとなった。また、炭素を添加したFeの音速と密度の同時測定による研究成果が論文として出版され^[1]、そのFe-C融体の熱弾性に関する結果を主な成果として博士号の学位取得があった^[2]。Fe-O系融体の密度結果についてはSPring-8成果報告集に掲載された^[3]。

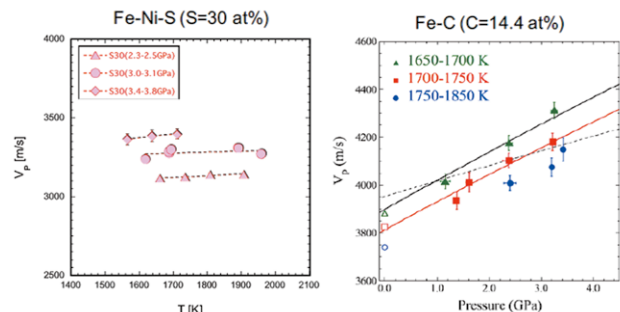


図1 Fe-Ni-SおよびFe-C融体のP波速度への温度、圧力の効果
(綿貫 徹、町田 晃彦)

3. DAC（実験ハッチ1）

ダイヤモンドアンビルセル (DAC) 用回折計では、施設共用課題として鉄系超伝導体Fe(Se,S)(東京大学 芝内教授、水上助教)および励起子絶縁体である層状遷移金属カルコゲナイドTa₂NiSe₅や励起子絶縁体候補物質であるTiS₂(名古屋大学 澤教授)の低温高圧下における単結晶X線回折実験が行われた。いずれの実験においても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、精密な測定を実施した。特に低温高圧下で多様な電子状態相図を持つFeSeにおいては2015年度までに決定した4 GPaまでの低温の状態相図をより高圧側へ拡張した。その結果、構造相転移は1-8 GPaの圧力領域においては約5 GPaを頂点としたドーム状の圧力依存性を示すことを明らかにした。また、微量試料を扱える本装置の特徴を活用して、福島土壌粒子の鉍物种の同定を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^[4]。

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線全散乱測定も2015年度に引き続き実施した。これまでの室温での測定に加えて低温での測定を可能とするために、窒素吹付型冷凍機を回折計に設置しての実験を

実施した。約300 Kで構造相転移がおこるTiH₂粉末をin-situ測定用の試料セルに封入し、全散乱プロファイルの温度変化の測定を実施した。吹付のノズル位置の調整を行い、約310 Kから5 Kずつ温度を下げながら測定を行った結果、約290 Kで立方晶から正方晶への相転移が観測された。これまでの報告と相転移温度はほぼ一致しており、調整したノズル位置で試料が設定どおりに冷却されていることが確認できた。この低温測定システムをLaNi₅合金、LaNi_{4.5}Al_{0.5}合金の低温での水素吸蔵過程の測定に適用した。水素吸蔵過程で形成が示唆されている中間状態の構造の解明を目指し、約-10°Cで約1MPaの水素ガスを導入して全散乱プロファイルの時分割測定を実施した。その結果、室温での測定と構造変化を観測することに成功した(図2)。2016年度にはPDF測定に関して2件の施設共用課題(産総研 榊主任研究員、物材機構 冨中主任研究員)が実施された。産総研の課題においては2015年度までに行った薄膜試料でのPDF取得方法を用いて、カプトン基板上に作製したMg-Ti合金薄膜について水素雰囲気におけるその場観察を実施し、解析可能なPDFの取得に成功した。また、物材機構の課題においては軽元素材料に担持された量子ドット・ナノ粒子材料の全散乱測定を実施し、メソポーラスシリカに担持した酸化鉄クラスターの構造をPDF解析により明らかにすることに成功した。水素吸蔵過程の時分割全散乱測定や試料中の体積分率の低い薄膜や微量なナノ粒子の全散乱測定は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。水素貯蔵材料関係のPDF実験は主に文部科学省の光・量子融合連携研究開発プログラムでの研究課題として実施された。また、負の熱膨張を示すペロブスカイト(Bi, Pb)NiO₃において、PDF解析により室温常圧で局所的にはBi³⁺とBi⁵⁺が短距離秩序を形成しており、電荷ガラスと呼べる状態が自発的に形成されることを明らかにした論文が掲載された^[5]。

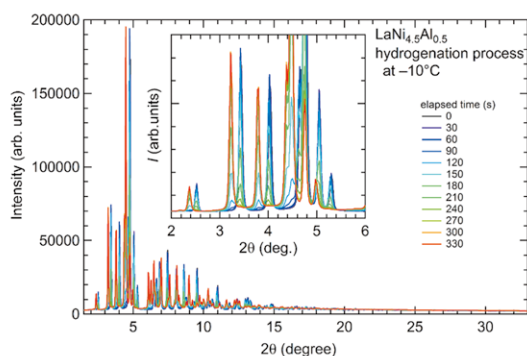


図2 LaNi_{4.5}Al_{0.5}合金の-10°Cにおける水素吸蔵過程の全散乱プロファイルの時間変化。

(綿貫 徹、町田 晃彦)

4. 磁性体(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、2015B期に引き続き、らせん磁性体Yb(Ni_{1-x}Cu_x)₃Al₉の研究を進めた。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軸方向に波数 $q = 4/5$ で変調していることが分かっている。2015B期にはYbのL₃吸収端において水平偏光入射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置換試料の波数の磁場-温度依存性を測定した。2016年度は入射円偏光を利用し、結晶の掌性と磁気構造の関係を明らかにすることを目的として実験を行った。実験は8Tクライオマグネットを横振り回折系に搭載し、³He温度(2016A)および⁴He温度(2016B)で行った。入射エネルギーはYbのL₃吸収端であった。結晶の掌性は実験室のX線回折から決定するとともに、ビームラインでも異常散乱を用いて再度確認した。結果としては、(i)円偏光入射により、磁気構造がらせん構造であることを明らかにすることができた。(ii) $x = 0$ の右及び左結晶について磁気散乱を測定した結果から、結晶の掌性とらせんの向きには1対1の対応関係があることが分かった。(iii) $x = 0.2, 0.4, 0.6$ の左結晶についての測定においても、この関係が成立することを確認した。(iv) E1遷移に加えてE2遷移で測定を行い、偏光依存性が両者で異なるという結果を得た。(v) $x = 0.6$ の左結晶について、磁場を印加すると高調波(2q)が現れることを確認した。2017A期ではCu置換した右結晶について測定を行い、研究を完成させる予定である^[6]。

強磁性体の磁区観察のための測定手法の開発を進めている。硬X線を用いた磁性材料内部の磁区観察は産業応用に向けての重要な課題である。一方、放射光を用いた磁気測定では、磁気円二色性測定が確立された極めて有用な手法であるが、硬X線領域においては3d遷移金属(鉄やコバルトなど)に対して磁気効果が大変小さい(0.5%程度)という問題が存在する。そこで硬X線領域で3d遷移金属に対して大きな磁気効果を示す新たな測定原理について検討し、実証実験を行った。考え方としては、まず、吸収過程(1s→4p)における小さい磁気効果の原因は、1s軌道にも4p軌道にも有効なスピン軌道相互作用がないという原理的なものであり、如何ともしがたい。

硬X線領域で利用できる遷移は、従って、 $K\alpha$ ($2p \rightarrow 1s$) および $K\beta$ ($3p \rightarrow 1s$) 発光となる。 $K\alpha$ 発光の場合、終状態 ($2p^5$) には大きなスピン軌道相互作用が存在し、また、スピンおよび軌道で分裂していることも分かっているため、大きな磁気効果が期待できる。測定では、磁化させた鉄試料に放射光を照射し、出てきた $K\alpha$ 発光をスリットでコリメートし、ダイヤモンド移相子を用いて円偏光を直線偏光に変換し、最後に直線偏光アナライザ (Ge(400)) を用いて直線偏光度を求め、ここから円偏光度を得た。直線偏光アナライザは同時にエネルギーアナライザとしても機能する。移相子により右円偏光および左円偏光敏感の条件で測定した $K\alpha_1$ 発光のスペクトルを図3に示す。実測で12%、幾何学補正を行うと18%という大きな磁気効果を示すという結果を得た^[7]。硬X線を用いたバルク敏感でかつ3d遷移金属に対し大きな磁気効果を示すX線領域での新しい磁気光学効果の発見であり、今後の産業応用などへの発展が期待されるものである。

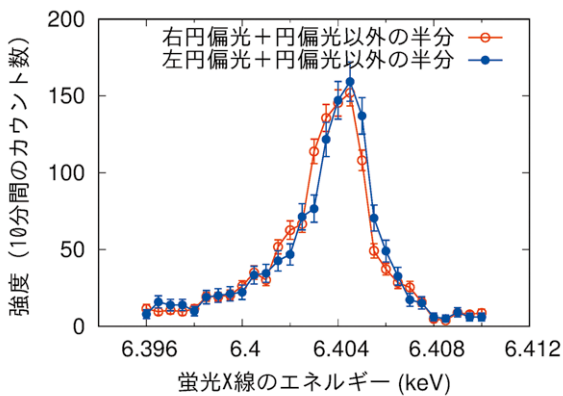


図3 円偏光解析した鉄の $K\alpha_1$ 発光スペクトル。右円偏光を含む方が低エネルギー側にシフトしていることが分かる。赤と青のスペクトルの差が円偏光度に対応する。

(稲見 俊哉)

5. 強誘電体 (実験ハッチ3)

強誘電体は自発電気分極を持ち、これにより蓄電や、電気と力や熱とを相互に変換できることから、コンデンサや圧電素子、センサーに使われる。中でもリラクサー強誘電体は材料の組成や分極の広がり・構造を不均質化することによって高い性能が実現される。この不均質な構造は原子レベルからミリメートルまで様々な大きさを持つとともに様々な速さで動くことから、高い性能の本質を解明するためには、様々な長さや時間スケールを計測する事が必要となる。今回、リラクサー強誘電体である不均質化した $Pb(In_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ を対象に、構造を放射光X線散乱計測、電子顕微鏡観察により幅広い長さスケールで計測するとともに、これらのダイナミクスを光散乱により1 GHzから100 GHzまで観測した。その結果、

原子レベルから100 nmにわたって自己相似的に類似した構造が存在し、それらが動いていること、すなわち「フラクタル性」を持つことが、構造と動きの両面から明らかにされた。一方、均質で性能が低い $Pb(In_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ はフラクタル性を示さなかった。^[8]

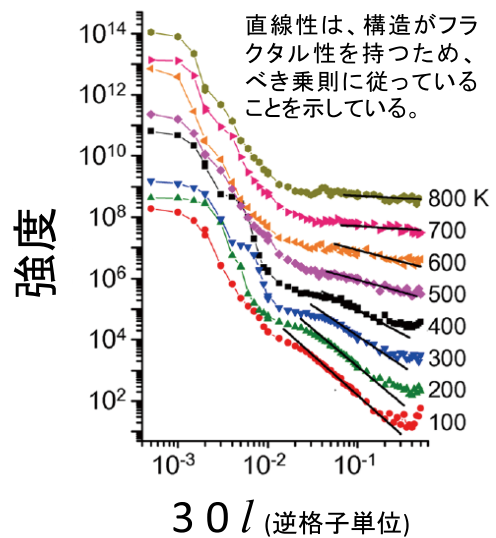


図4 300ブラッグ反射周りに現れる散漫散乱強度の分布。

(大和田 謙二)

6. 応力 (実験ハッチ3)

高エネルギー放射光X線を用いた応力測定では、加工、製造後に発生する材料強度を把握するための1つの指標である転位密度評価を目指し、今年度は回折法を利用したラインプロファイル解析手法の検討を実施した。PilatusやCCDカメラ等の小型2次元検出器を少しずつスライドさせながら連続撮影を行い、重ね合わせた複数のX線回折プロファイルの形状、特に幅と裾の広がりからSUS316Lやアルミニウム等の金属材料の転位密度の導出に成功し、本結果が透過型電子顕微鏡により観察された転位密度とほぼ同じであることを確認した。本手法をパーライト鋼に適用した結果、真ひずみ1.39の試験片においては中心部の転位はランダムに分布し、表面に近づくにつれダイポール形成などの転位再配列が進むこと、図5に示すように高温中で転位ダイポール密度の高いcell wallの転位が優先的に消滅していることなどを明らかにした^[9]。

一方2015年度より引き続き、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。その結果、大気中やガス雰囲気中、及び真空中における振る舞いに大きな違いが発生していることを明らかにし、金属球周りのガスが金属球の振動源であること、真空中では高品質な金属膜が精製できることなどを確認した。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、2017年度も引き続き、研究を重ねていく予定である。

2016年度は応力評価に関する施設共用課題を6機関8件(うち、成果専有課題2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、レーザーピーニング表面改質による圧縮応力分布評価、燃料電池の充放電における内部差応力評価、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^[10]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。

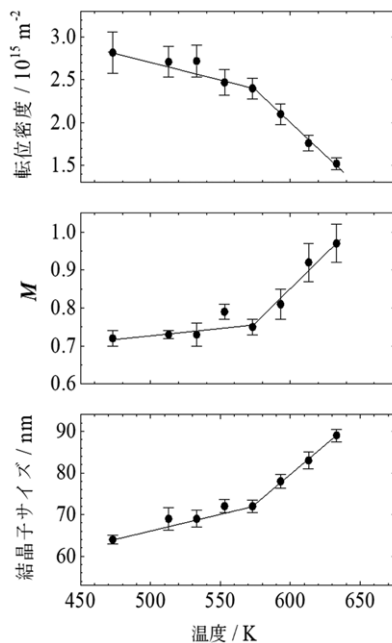


図5 伸線加工パーライト鋼の転位密度, M値, 結晶子サイズの温度変化

(菖蒲 敬久、安田 良、城 鮎美)

参考文献等

[1] Y. Shimoyama, H. Terasaki, S. Urakawa, Y. Takubo, S. Kuwabara, S. Kishimoto, T. Watanuki, A. Machida, Y. Katayama and T. Kondo, *J. Geophys. Res.: Solid Earth* **121** (2016) 7984–7995.
 [2] 下山裕太: 博士論文 (大阪大学)、2017年3月、Thermoelastic properties of iron-carbide and carbonate melts under high pressure: implication for carbon in the Earth's and lunar interiors (高圧下における鉄-炭素合金とカーボネートメルトの熱弾性的性質:地球や月内部における炭素への応用)

[3] Y. Takubo, H. Terasaki, Y. Shimoyama, S. Kuwabara, S. Urakawa, T. Kondo, A. Suzuki, K. Nishida, E. Ohtani, T. Watanuki and Y. Katayama: *SPring-8 Section A: Scientific Research Report*, Vol. 4, No.1 (2016) 53-57.
 [4] S. Motai, H. Mukai, T. Watanuki, K. Ohwada, T. Fukuda, A. Machida, C. Kuramata, R. Kikuchi, T. Yaita and T. Kogure: *J. Mineralogical and Petrological Sci.*, **111**, (2016) 305-312.
 [5] K. Nakano, K. Oka, T. Watanuki, M. Mizumaki, A. Machida, A. Agui, H. Kim, J. Komiyama, T. Mizokawa, T. Nishikubo, Y. Hattori, S. Ueda, Y. Sakai and M. Azuma: *Chem. Mater.*, **28** (2016) 6062–6067.
 [6] T. Matsumura, Y. Kita, K. Kubo, Y. Yoshikawa, S. Michimura, T. Inami, Y. Kousaka, K. Inoue and S. Ohara: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **86**, (2017) 124702/1-12.
 [7] T. Inami: *Phys. Rev. Lett.*, **119**, (2017) 137203/1-5.
 [8] S. Tsukada, K. Ohwada, H. Ohwa, S. Mori, S. Kojima, N. Yasuda, H. Terauchi and Y. Akishige: *Sci. Rep.* **7**, 17508 (2017).
 [9] 佐藤成男, 小貫祐介, 菖蒲敬久, 城鮎美, 田代均, 轟秀和, 鈴木茂: *金属*, vol. 86, No.8, (2016)pp.654-660.
 [10] M. Watanabe, T. Yonezawa, T. Shobu, A. Shiro and T. Shoji, *Corrosion*, Vol. 72, No. 9, (2016) pp.1155-1169.

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、安田 良、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