

造の情報を得ることに成功した^[4]。実空間での分解能向上により、Mg-O原子相関の非対称分布を議論できることが分かった。このような手法により、今後ますますランダム系の複雑な構造が明らかにされていくことが期待される。

(4) DAFSによるスピン梯子格子系物質の局所構造解析

DAFSは長距離秩序に敏感なブラッグ反射強度のエネルギー依存性を測定することにより、X線吸収原子の周りの局所構造情報をサイトを区別して得る手法である。近年、スピン梯子格子系物質が新しいタイプの高温超伝導体として期待を集めている。そこで気相成長させた $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 薄膜にDAFSを適用し、基板と薄膜、さらには薄膜中の梯子と鎖を分離した局所構造解析を行った。吸収端近傍のスペクトルの特徴から、梯子層のCu原子は鎖層のO原子と結合を成していることが示唆された。

2-3. 高圧ステーションにおける利用研究

(1) 装置の概要

高圧下の放射光実験の主力となるマルチアンビル型高温高圧装置(SMAP1)は、当初BL11XUとBL14B1の両方で使用し、実験の都度双方の間を移動させていた。しかし平成11年度末に新たなマルチアンビル装置(SMAP2)が納入され、SMAP1は、BL11XU専用、SMAP2はBL14B1専用とすることになった。SMAP2の立ち上げ、調整作業は急ピッチで行われ、平成12年夏までには、高圧下でのエネルギー分散法によるその場観察X線回折実験ならびにXAFS実験が可能になった。また、実験のためのソフトウェア整備も合わせて行われ、時分割測定が可能になるなど、実験環境が大幅に向上した。

(2) 研究内容

新しい超硬質材料としての期待がもたれている、ダイヤモンドと立方晶窒化硼素のハイブリッド化合物である立方晶 BC_2N の研究を推進した。高温高圧下で目的の立方晶相を合成し、これを常温常圧下に回収することに成功するとともに、静水圧下での圧縮実験を行い、その体積弾性率を求めた。また前年に引き続き、高圧下での液体の構造研究を行い、液体セレンの圧力誘起半導体-金属転移に伴う構造変化をX線回折ならびにEXAFS測定により明らかにしている。さらに、高温高圧発生技術開発をすすめ、メタルカプセル中で、水流体相を触媒とした黒鉛-ダイヤモンド変換が放射光その場観察できるようになった。

外部研究機関との共同研究においても充実した成果が上がりはじめている。京都大学化学研究所との研究では、 $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ などの遷移金属酸化物について、高圧下その場X線観察実験を行い、高圧構造相転移、融解、合成に用いられる際の融剤との反応などが直接観測された。この情報は、試料合成プロセスへフィードバックされ、高圧相の単結晶育成に大きな貢献をしている。また、大阪大学理学

部との共同で、XAFSを用いた GeO_2 の高圧下での構造変化研究が行われ、石英型結晶 GeO_2 と GeO_2 ガラスの配位数変化の違いなどが明らかにされた。

3. 材料科学ビームライン II (BL11XU)

3-1. ビームラインの概要

BL11XUは、アンジュレータを光源とする材料科学研究用ビームラインである。ビームラインは一つの光学ハッチと三つの実験ハッチから成り、主として実験ハッチ1では非弾性核共鳴散乱法による物性研究と高温高圧下の物質構造解析、実験ハッチ2ではX線非弾性散乱法による強相関電子系の研究、実験ハッチ3では表面X線回折計を用いたMBE結晶成長中その場観察等が研究テーマである。^[5,6,7]

上記研究を遂行するために、実験ハッチ1には高分解能分光器、核共鳴散乱実験装置およびマルチアンビル型高圧プレス、実験ハッチ2にはX線非弾性散乱用回折計、湾曲アナライザー、後置分光器、ミラー、8T超伝導マグネット装置、実験ハッチ3には表面X線回折計とMBE真空装置をドッキングさせた装置を整備している。またアンジュレータ放射光によるXAFS測定システムの導入も進めている。これは、次期整備予定の非密封RI利用可能な硬X線ビームラインに係るR&Dの一部となっている。

以下に、BL11XUにおける最近のトピックスを報告する。

3-2. ダイヤモンド分光結晶の導入

BL11XUでは二結晶分光器用の分光結晶として、合成された人工ダイヤモンド結晶を使用している。これはほぼ透明に近い六角形の形状で、第一結晶には $8.6\text{mm} \times 3.5\text{mm} \times 0.3\text{mm}$ 、第二結晶用には $10\text{mm} \times 4.7\text{mm} \times 0.4\text{mm}$ の大きさのものを、ブラッグ配置で使用している。回折に寄与しない放射光は、薄いダイヤモンドを透過するので、ブラッグ配置用ダイヤモンド結晶専用ホルダーを作製し、間接冷却にて除熱している。間接冷却のため、循環用冷却水や冷却水循環装置フィルターはほとんど汚染されることが無く、また冷却水流量を抑えることができるために、配管による振動も実験に支障を与えることが無くなり、ほぼメンテナンスフリーで運用されている。ただしダイヤモンド結晶は、加工歪や熱歪のないシリコン結晶に比べれば、結晶の完全性が不十分であり、放射光のあたる場所によっては回折強度が下がることもある。これには、実験に支障がある都度分光器を調整して対応している。

3-3. 核共鳴散乱研究

第三世代放射光による核共鳴散乱現象を利用することで物質の電子-フォノン物性研究を行うことを目的に、実験手法の高度化、及び応用物性研究を展開している。最近の主な研究成果としては、SPRING-8の高エネルギーX線を利用することで、カリウム元素による放射光の核共鳴励起現

象、核共鳴前方散乱および核共鳴非弾性散乱スペクトルの観測に初めて成功した。この核種は親核をもたないため、通常のRIを利用したメスパウアー分光法では測定が困難であったが、本研究成果により、放射光を利用することにより、従来のメスパウアー分光では実施できなかったカリウム等を含む材料の電子状態、磁性、格子振動状態の研究が可能となった。また、ナフイオンや溶媒中の特定元素の動的な挙動が核共鳴弾性散乱により調べられた。本研究により、核共鳴非弾性散乱法が液体中の特定元素の動的な挙動解析に応用可能であることが明らかになった。

3-4. 高温高压下の物質構造解析

先に述べたように、それまでBL14B1と共用していたキュービック型マルチアンビルプレスSMAP1を、平成12年度よりBL11XU実験ハッチ1における専用装置とした。利用できる圧力・温度範囲は、15GPa・1500K程度である。この装置を用いて2種類の実験を行っている。一つは角度分散型X線回折実験(ADX)であり、もう一つは、密度測定である。マルチアンビルプレスを用いたX線回折実験では、試料を包む物質からの回折や散乱を除去するために、シャープなコリメータが必要である。この場合、測定効率の高いエネルギー分散型X線回折法(EDX)がこれまで主に使われてきたが、EDXでは正確な回折強度を得るために様々な補正が必要である。この補正を正確に行うことは難しく、測定結果に不確定さが残るため、より正確な測定にはADXが適している。しかしコリメータが一つである場合、EDXに比べ例えば100倍程度の測定時間が必要となるという問題が生じる。アンジュレータからの高輝度単色X線を利用すれば、測定時間を大幅に短縮することができ、この方法が実用的になる。また、放射状に並んだたくさんのコリメータを組み合わせた放射型コリメータを開発し、さらに測定時間を短くすることに成功した^[8]。このコリメータを調整する方法もここ1年の間で確立し、満足すべき結果が得られている^[9]。また、液体の密度を高温高压下で効率良く測定する方法はこれまでなかったが、最近X線吸収法を用いて測定する方法を開発してきた^[10]。この方法は、小さく絞った高輝度単色X線を用い、サファイアリングに入れた直径1mm程度の小さな試料の吸収プロファイル測定するものである。これまでの実験によって、液体の構造変化を議論するのに十分な精度の測定ができることが示された^[11]。

3-5. 表面X線回折計を用いたMBE結晶成長中その場観察

BL11XUの実験ハッチ3では、III-V属半導体表面の精密構造解析と、MBE成長中の試料のその場測定を目的とした、超高真空X線回折計が設置され、立ち上げが進められてきた。平成12年は、実際に試料の作製と予備実験中心に行った。

今回製作したX線回折計は、試料回転に2軸、検出器の移動に2軸を備えている。MBE真空槽は、成長・解析室と、準備室の二室より構成されており、X線測定と成長の位置が同一であるとともに、RHEEDで試料評価ができるようになっている。

表面構造解析の例として、GaAs(001) 2×4 2構造の測定例を示す。2x4の超周期構造に対応して出現する分数次の超格子反射のうち、(2 5/4)の回折点のピークは図1のように測定された。ピーク強度は20万cpsを超え、構造解析データの取得に必要な以上の強度が得られている。また、ピークの幅から見積もられる表面構造のドメインサイズは200nm以上で、欠陥の少ない良質な表面構造が得られていることがわかる。

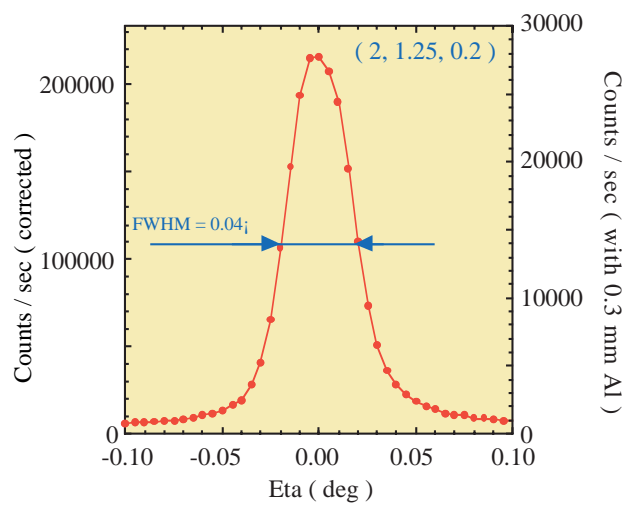


図1

第一原理計算により決定された原子座標を用いて計算したX線回折強度と、今回我々が測定した回折強度とをいくつかの回折点について比較したところ、両者はきわめてよく一致し、X線測定および試料作製とも成功していることが確認できた。

更に、本装置の特色として、成長中の構造変化をリアルタイムで測定できることがあげられる。成長位置でX線測定ができるというデザインによってこれが可能となった。測定対象は(0,0,1)の回折点である。バルクの反射では禁制反射にあたり、となりあった原子面からの回折線が、ちょうど逆位相になる条件である。X線回折の場合もRHEEDと同じように、層状成長にともなうステップ密度の変化によって、反射強度の周期的な変化が測定された(図2)。

これまで、成長過程の動的な解析はRHEED振動によって主におこなわれてきた。これに対し、X線の場合は多重散乱の効果が無視できるので、結果の解釈が容易であり、結晶成長の理解がこれまで以上に進むことが期待される。

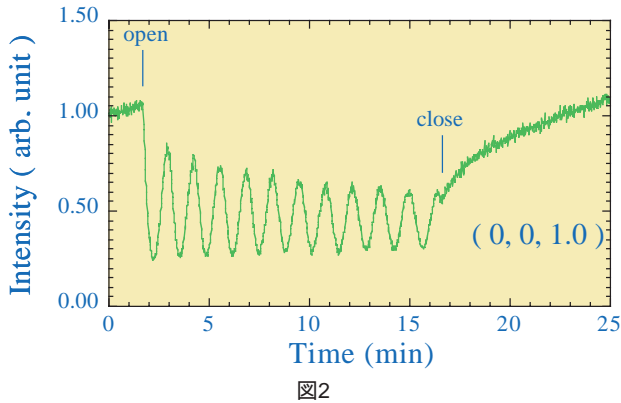


図2

4. 重元素科学ビームライン (BL23SU)

4-1. ビームラインの概要

BL23SUは可変偏光アンジュレータAPPLE2を光源とし、不等間隔平面回折格子型分光器を採用した軟X線ビームラインである^[12]。エネルギー領域は概ね500eVから1.8keV、分解能は $E < 1\text{keV}$ で $E/\Delta E > 6000$ 程度で運用されている。

アウトバキューム型挿入光源であるBL23SU-APPLE2の真空チャンバーは、ストレージリングのコミッショング時に設置されたため、当初は挿入光源磁石列の最小ギャップ距離が36mmに制限されていた。このため円偏光使用時の低エネルギー側のファーストハーモニックピークは500eV程度であった。最小ギャップをより小さくして300eV近くまでをファーストハーモニックでカバーするために、新しい真空チャンバーを製作して、2000年12月から1月の冬期停止期間中に据付を行った。新しい真空チャンバーは内寸15mm、外寸19mmでギャップ距離を最小25mmまで変えることができる。放射パワーも増大するため、放射線安全管理申請などの手続きが完了した後に、実際の低エネルギーでの運用を行う。

研究テーマは、表面化学、生物学、固体物性、光物性など多岐に渡っている。また、2000A年からJASRI共同利用の受け入れも開始され、2000ABで合計5課題・65シフトが採択された。

4-2. 半導体表面の化学反応ダイナミクスの研究

表面化学ステーションでは、固体表面特に半導体表面で生じる化学反応ダイナミクスを調べることを主たる目的としている。これは超音速分子線源を放射光ビームラインに接続することにより、高分解能放射光を利用した光電子分光測定が可能であり、世界にもほとんど例を見ない特色ある装置である。これまでにシリコンの酸化反応過程のメカニズム解明に向けて、超音速酸素分子線により表面化学反応を制御し、その反応過程をリアルタイムで「その場」観察することに成功した。一例として、Si(001)表面での O_2 分子の解離吸着における並進運動エネルギーの効果を測定

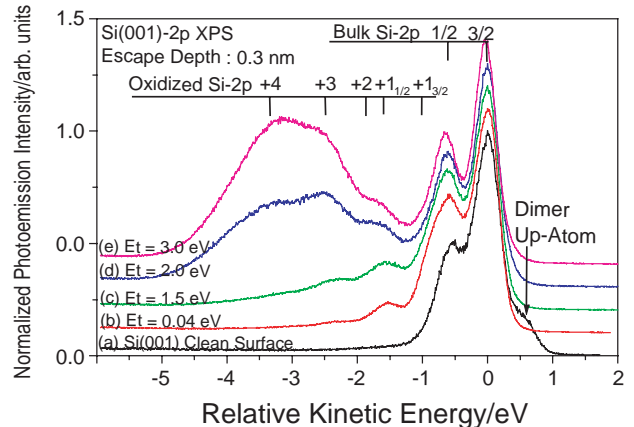


図3 Si-2p光電子スペクトルの O_2 並進運動エネルギー(Et)依存性 (a)Si(001)清浄表面、(b) O_2 ガスによる飽和吸着面、(c)Et=1.5eV時の酸素飽和吸着面、(d)Et=2.0eV時の酸素飽和吸着面、(e)Et=3.0eV時の酸素飽和吸着面

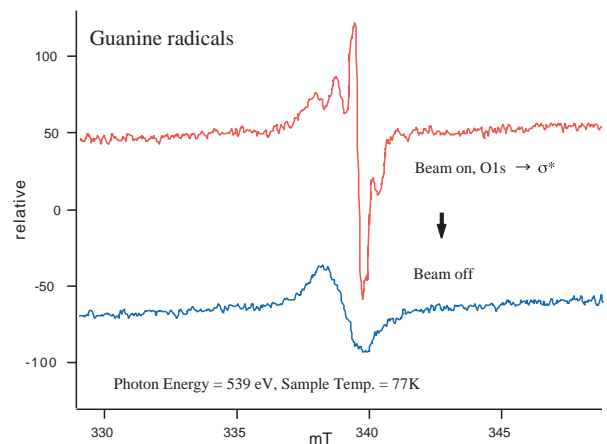


図4

した結果を示す(図3)。これらの実験から、並進運動エネルギーに依存したサブオキシド^[13]や SiO 熱脱離速度^[14]の並進運動エネルギー依存性が明らかになってきた。本ステーションでは、他にも外部機関の研究者との協同研究を進めながら、固体表面と気体分子の化学反応のメカニズムを解明し、それらの知見を基にナノテクノロジーの発展に貢献していく。

4-3. 生体分子の光化学変化

生物ステーションでは、突然変異などの原因となるDNAなどの生体分子の光化学変化を調べることを主たる目的としている。これまでDNA及びその関連分子の内殻共鳴励起による分子変化の実体の解明に向けて、電子常磁性共鳴法による光誘発ラジカル測定装置(SLEEPRS)^[15]の開発が行われてきた。放射光ビームラインに直結したESR装置は世界でも初めての試みであり、短寿命のラジカルがin situ観測できる。一例としてDNA構成塩基の一つであるguanineの、 $\text{O}1s$ σ^* 共鳴励起により得られたESRスペクトルを図4に示した。通常の硬X線照射によっても