

**アボガドロ定数決定のための
単結晶シリコンの結晶評価**
**Homogeneity characterization of lattice spacing of
silicon single crystals for the determination of the
Avogadro constant**

早稲田篤¹、藤本弘之¹、張小威²、倉本直樹¹

1 産総研計量標準総合センター、2 中国科学院高能物理研究所

産総研では、基礎物理定数によるキログラムの再定義を目指したアボガドロ国際プロジェクト(IAC)に参加し、同位体濃縮 ^{28}Si 単結晶(Avo28)を用いた X 線結晶密度法(XRCD)法による、アボガドロ定数の決定を行った。また、キログラムの再定義に向け、ワットバランス法と XRCD 法による測定で得られたアボガドロ数(またはプランク定数)の値の不一致の原因究明と解消を目指す、ヨーロッパプロジェクト(EMRP)に参加した。これらプロジェクトの一項目として、本課題では、放射光を利用した自己参照型格子コンパレーターを用いた格子定数分布測定により、アボガドロ定数決定に用いる Si 単結晶の結晶評価を行ってきた[1]。

本課題では測定装置の改良として、温度の制御とモニタリングの高度化を行った。測定ハッチ内空調の導入とともに、MDCM 結晶と試料結晶用のハウジングの作製により、MDCM と試料単結晶の温度の短時間揺らぎの均質化(1 mK)と、X 線の高強度化(10%)、温度安定化時間の短縮(3 日→1 日)を達成した。また、回転角測定の高度化として、大面積セラミックミラーを作製した。

同位体濃縮 ^{28}Si 単結晶については、種結晶側試料 4.R1 とインゴット中央の X 線干渉計 XINT、テール(多結晶)側試料 9.R1, 10.5 について結晶評価を行った。4.R1 と XINT については、格子定数の均質性は良好であった。一方、テール側(9.R1, 10.5)については格子定数分布の不均一が見られた。不純物濃度が低い種結晶側に比べ、テール側試料は不純物濃度が大きくなっていることが原因と考えられる。これら格子定数分布評価により、格子定数の絶対値決定に必要な均質性を確認し、最新のアボガドロ定数決定に貢献した[2]。

[1] A. Waseda, H. Fujimoto, A. Waseda, X. W. Zhang, N. Kuramoto and K. Fujii, IEEE Trans. Instrum. Meas., 64, (2015) 1692.

[2] Y. Azuma et al, Metrologia 52, (2015) 360.

外場下共鳴軟X線散乱による構造物性研究 Materials Structure science by resonant soft x-ray scattering under external field

中尾裕則・KEK, IMSS, PF/CMRC

強相関電子系では、電子の持つ自由度である電荷・スピン・軌道の結晶格子上での多様な振る舞いから、多彩でかつ新奇な物性が次々と発見されている。従って、この系の物性発現機構を理解する上で、これらの電子自由度の秩序状態の解明が重要となっている。特に、外場に対して敏感に応答する物性が特徴的であり、これら電子自由度の外場に対する応答の観測が重要な研究といえる。共鳴 X 線散乱(RXS)は、このような物性発現機構の鍵を握る電子自由度の秩序状態を決定するための優れた手法である。特に、軟 X 線領域の RXS 実験では、 $3d$ 遷移金属酸化物の $L_{2,3}$ 吸収端を利用することで物性を担っている $3d$ 電子状態を直接的に観測できる点だけでなく、その性質からスピン構造を比較的強い RXS 信号として観測ができることから、大変注目されている。そこで、本 S2 課題では、硬 X 線領域で培ってきた共鳴 X 線散乱実験手法を軟 X 線領域で展開するための独自の回折装置の開発をするとともに、RXS 研究を中心に強相関電子系の構造物性研究を進めてきた。

例えば FeGe では、磁場印加によりトポロジカルなスピン渦構造であるスキルミオンが生じることが発見され注目されている。この磁気テクスチャを、高い Q 分解能と高感度性を持つ RXS によって観測することに成功した。その結果、静的なスキルミオン格子構造の新たな知見が得られただけでなく、磁場印加に伴う動的な状態を明らかにすることが出来た。[1] LaCoO₃ 薄膜では、バルクで観測されない自発磁化の発現が報告され注目されていた。RXS により Co のスピン状態や、その eg 軌道秩序状態が明らかとなり、基板の歪みを制御することで、Co のスピン状態、軌道状態が制御された結果、自発磁化が生じることを解明した。[2] さらに斜入射共鳴軟 X 線散乱法を適用することにより、薄膜表面の特異な軌道秩序状態も明らかにした。[3] マンガン酸化物系人工超格子では、超構造起源の巨大磁気抵抗効果が報告され注目されている。そこで RXS を適用し、背後にある新たな磁気秩序状態を解明した。[4] この中でもスキルミオンは、基礎科学だけでなく、その応用面でも世界的に注目されており、本 S2 課題の発展的な課題として、現在「共鳴 X 線散乱による磁気テクスチャとそのダイナミクス観測 (2015S2-007)」のもと研究を進めている。

[1] Y. Yamasaki et al., Phys. Rev. B **92** (2015) 220421. [2] J. Fujioka et al., Phys. Rev. Lett. **111** (2013) 02726. J. Fujioka et al., Phys. Rev. B **92** (2015) 195115. [3] Y. Yamasaki et al., J. Phys. Soc. Jpn. **85** (2016) 023704. [4] H. Nakao et al., Phys. Rev. B **92** (2015) 245104.

エネルギー変換材料の表面界面物性:

VUV/SX 放射光分光による研究

Physical and chemical properties of energy conversion materials at surface and interface:
synchrotron VUV/SX spectroscopic studies

吉信淳¹, 近藤寛², 坂本一之³, 小澤健一⁴, 櫻井岳暁⁵, 枝元一之⁶, 中辻寛⁴,
間瀬一彦⁷, 中村潤児⁵ ほか

¹ 東大物性研, ² 慶大理工, ³ 千葉大院, ⁴ 東工大院, ⁵ 筑波大院,
⁶ 立教大理, ⁷ KEK-PF

半導体光触媒, 二酸化炭素の活性化と水素化, 有機太陽電池, 水素吸蔵金属などエネルギー変換材料のカギを握る表面界面の電子物性や化学的性質を, BL-13 の VUV/SX 放射光を利用した各種の先端分光法を用いて研究を行った. エンドステーションとしては BL13B に常設された SES200 光電子分光装置 (KEK-PF), 準常設の Phoibos100 光電子分光装置 (東大物性研) と準大気圧光電子分光装置 (NAP-XPS: 慶応大理工) を用いた. これらのエンドステーションで共同研究を推進し, 3年間で以下のような多くの成果が得られた. それらの一部は既に原著論文として出版された (詳細はポスターで示す).

- ・ 酸素圧中で Ti を蒸着する活性化蒸着法により Ag(110) 上に (1×1) 薄膜が形成できることを見出した. 高分解能 PES, NEXAFS により, この薄膜の局所構造は bulk 結晶とほぼ同じであり, 長距離秩序はアナターゼ型と類似している. これは, 薄膜が lepidocrocite 型 TiO₂ であることを示唆する.
- ・ NAP-XPS を用いて準大気圧条件における白金族金属単結晶上への CO および NO の吸着と CO 酸化反応および NO 還元反応の in-situ 観測を行い, UHV では見られない高密度吸着相や触媒活性相の形成を見出した.
- ・ 有機薄膜電極界面の電子状態ならびに電荷移動過程を観測するため, Core-Hole-Clock 分光計測システムを SES200 において構築した. 有機-酸化物界面のエネルギー準位接続, 電荷移動によるバンドベンディング, キャリア移動速度とポテンシャル障壁の相関, アクセプターバッファ層の役割などを, π 共役系有機分子と酸化物の様々な組合せで研究した.
- ・ 高分解能 XPS および NAP-XPS により, 二酸化炭素の活性化と水素化反応を銅合金モデル触媒で研究した. これらの反応の中間体とされるギ酸の分解と脱離を定量的に研究した.
- ・ Ag 薄膜 Si 界面への水素吸蔵と結合状態: 高分解能 Si2p XPS と価電子帯 ARPES を用いて, 原子状水素は Ag 薄膜を透過して Si 基板と結合するものの, 界面状態の変化は Ag 薄膜内の量子井戸状態に影響しないことを見出した.

X線反射率曲線の時分割測定法の開発と応用

Development of Time-Resolved X-Ray Reflectometry and Its Applications

松下 正(代表者)

Photon Factory, KEK

X線反射率曲線プロファイル全体を、測定時に試料、検出器を機械運動することなく同時に測定する手法の開発とその応用研究を行っている(装置の基本的配置などはこれまでの報告ですでに報告しているのでここでは省略する)。実現している時間分解能は多数回の繰り返しの難しい非可逆的構造変化を示す試料の場合 1 秒~10 秒程度である。装置的な改良では、ポリクロメーターと試料の間に 高調波除去ミラーの設置しその性能試験を行ったので、その結果を報告する予定である。応用研究としては(a)UV 光および可視光照射下の光応答高分子 LB 膜、(b)固液界面(硫酸水溶液中のシリコン酸化膜の成長)、(c)水中に放出された球状タンパクの水面への吸着・unfolding、(d)光照射下的高分子膜(ペンタセン)の結晶化過程、(e)金-イオン液体界面での電圧変化に伴う秩序相の形成などによる X線反射率曲線の変化を追うことを行っている。これらの実験は PF-AR・NE7A で行い白色 X線源を必要としている。

単色 X線でも同様の実験が行えれば将来 undulator からのより強力な X線を利用でき、ミリ秒の時間分解能の実現も可能と考え、まず単色 X線でも同様の方式で測定が可能なことを示すために実験室 X線源(Cu K α 1)を使用して、X線反射曲線プロファイル全体を同時に測定することを試みた。また PF-AR・NW2Aで undulator 単色光を利用した光学系のテストを行った。その結果も報告する。

発表論文 : Wolfgang Voegeli*, Etsuo Arakawa, Tadashi Matsushita, Osami Sakata, and Yusuke Wakabayashi, "Dynamical Response of the Electric Double Layer Structure of the DEME-TFSI Ionic Liquid to Potential Changes Observed by Time-Resolved X-ray Reflectivity", Z.Phys.Chem. in press.

BL-2A, 3A, 4C, 8A, 8B, 13A/B, 16A, 28A/B, AR-NW2A, NW10A, NE1A

**元素戦略プロジェクト・電子材料領域における放射光利用
研究: 軽元素アニオン系における機能発現機構の解明
Synchrotron radiation research on element strategy
project/electronic materials : The study of
functionalities in light element anion systems**

村上洋一¹, 組頭広志¹, 堀場弘司¹, 小林正起¹, 小林賢介¹, 熊井玲児¹, 阿部仁¹, 真木祥千子², 山浦淳一², 他

1 KEK 物構研放射光科学研究系、2 東工大元素戦略研究センター

本 S2 型課題では、元素戦略プロジェクト・電子材料領域における研究を推進している。革新的電子材料の元素フロンティア開拓を目指し、材料機能発現機構の原子・電子レベルでの理解を通し、材料系のスクリーニング、材料設計のための指針を導き出すことを大きな目標としている。今年度は下記のサブテーマを中心的とした研究及び開発を行った。

1. 軟 X 線光電子分光による 2 次元エレクトライド物質の電子状態解析: 2 次元エレクトライド物質の電子状態を決定

するために、KEK-PF の新ビームライン BL-2 MUSASHI の軟 X 線放射光プローブを用いた光電子分光実験を進めている。

2. 酸化物エレクトロニクスの実現に向けた酸化物超構造の新奇電子状態解析 Phys. Rev. Lett. 115,076801(2015).

KEK-PF の新ビームライン BL-2 MUSASHI を用いた放射光解析を行い、酸化物超構造において発現する特異な電子状態を明らかにした。また、それらの結果を基に酸化物デバイス構造設計の指針を得た。

3. 鉄系超伝導体の圧力下 T_c 上昇機構の解明: 水素置換鉄系超伝導体 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$ は、加圧とともに超伝導転移点が劇的に上昇する($T_c=18\text{ K}$ (0 GPa) $\rightarrow 52\text{ K}$ (6 GPa), $x=0.2$)。この起源を探るため、圧力下の結晶構造解析を $x = 0-0.5$ の範囲において行った。

4. 蛍光法で非希薄試料の測定が可能なサンプルホルダーの開発 Analytical Chemistry, submitted 通常、蛍光法で正しい XAFS スペクトルが得られるのは、いわゆる希薄条件を満たす希薄試料に限られる。濃い試料を蛍光法で測定した場合、つぶれたスペクトルとなる。その解析結果は、誤った配位数等を与える。今回、独自のアイデアによって、濃い試料であっても、正しい XAFS スペクトルが得られるサンプルホルダーを開発した。

走査型透過 X 線顕微鏡(STXM)を用いた サステナブル科学の推進

Development of sustainable science by scanning transmission X-ray microscopy (STXM)

高橋嘉夫^{1,2}、武市泰男²、井波暢人²、菅大暉³、坂田昂平^{1,3}、宮本千尋¹、
光延聖⁴、櫻井岳暁⁵、守友浩⁵、和穎朗太⁶、山口紀子⁶、浅野眞希⁵、
藪田ひかる⁷、癸生川陽子⁸、中藤亜衣子⁹、諸野祐樹¹⁰、浦本豪一郎¹⁰、
間瀬一彦²、小野寛太²

(¹東京大、²KEK-PF、³広島大、⁴愛媛大、⁵筑波大、
⁶農環研、⁷大阪大、⁸横浜国大、⁹JAXA、¹⁰JAMSTEC)

走査型透過 X 線顕微鏡 (Scanning Transmission X-ray Microscopy: STXM) は、主に軟 X 線領域において、フレネルゾーンプレートで集光した 30 nm 程度のサイズの X 線を用い、主に透過配置でエネルギーを変えながら試料を走査し、元素あるいは化学種の分布や吸収スペクトルを測定する手法であり、環境科学、有機材料、磁性材料、微生物学、地球惑星科学などの広い応用範囲を持つ。しかし、その世界的な流布に比較して、国内の放射光施設における STXM の利用は、2012 年まで開始されていなかった。そのような状況下で、我々は 2012 年より独自の設計に基づき市販品よりも大幅に小型で設置・運搬が可能な装置 (cSTXM) を開発 (Takeichi et al., 2013, 2015) し、それと並行して様々な応用研究への適用を進めてきた。特に BL-13A を利用した本 STXM は、ビームラインの炭素の汚染が小さいために炭素 K 吸収端への適用に優位性があると共に、200~1600 eV 程度の幅広いエネルギー範囲に対応しており、多くの元素への適用も可能という特徴がある。そのため、本 S2 課題では様々な研究グループの参画を得て、有機薄膜太陽電池などの炭素材料の精密評価、磁性材料の磁区構造の解析、地球温暖化に関わる炭素循環、福島第一原発事故に関連する放射性核種の挙動解明、資源回収への微生物の利用、エアロゾルの環境化学などの多彩な応用を展開している。これらの研究は、STXM 以外の手法では成り立たないものも多く、この手法の波及効果の大きさを示している。これらの研究成果は、本課題の狭義の目的であるサステナブル社会の実現に資するものであり、所期の目標の達成に近づいているといえるが、それ以上に本研究の大きな成果は、同時期に利用が開始された UVSOR の STXM と並んで、STXM の有用性を国内に大きくアピールし、関連する科学の発展に貢献しつつある点であろう。今後多くの方のお力で STXM 利用研究が更に発展することは、放射光科学の一般へのアピール力を増すためにも重要であろう。

外的要因による磁性薄膜の特性制御を目指した軟 X 線 XMCD を中心とする相補的研究

Complementary studies on magnetic thin films aiming at control of their properties by external factors mainly by means of soft X-ray XMCD

雨宮健太・KEK物構研

本研究の全体としての目的は、構造歪み、界面効果、電界効果といった外的要因によって様々な興味深い特性を示す磁性薄膜に対して、軟 X 線 XMCD を中心として、EXAFS、偏極中性子反射率なども含めた相補的な実験を行うことで、スピン磁気モーメント、軌道磁気モーメント、電子状態、結晶構造を、それらの異方性や深さ方向の分布も含めて明らかにし、外的要因によって磁性薄膜が示す特異な性質がどのようにして発現しているのかを解明するとともに、その情報を新たな試料の作製にフィードバックして、磁性薄膜の特性を制御することである。

このS2課題は、その中で放射光を用いた測定の部分に相当する。したがって、単に測定を行って磁性や構造を調べて特性の発現機構を解明するだけでなく、その情報をもとに新たな物質をデザイン・作製し、予想したような特性が得られるかどうかを検証するとともに、その試料に対して再び各種の測定を行うことで、特性の発現についてのより深い理解を得たうえで、さらに新たな試料の作製へとつなげていくことを常に意識して研究を行っている。

2013 年度後期に本課題を開始して以来、まずは外的要因の中でも制御しやすい電界の印加による磁性の変化に着目し、電界印加状態での(深さ分解を含めた)XMCD および EXAFS 測定システムを開発して測定・解析を行ってきた。その中で、BaTiO₃ 基板上に成長した Fe 薄膜について、残留磁化、保磁力といった磁氣的性質と、XMCD スペクトルによって観測した化学状態、電子状態や EXAFS から得られる構造情報の間に対応が見られた。また、基板と Fe 薄膜の間に意図的に酸化物層を挿入することによって、より興味深い性質を引き出すことも試みている。さらに、これと並行して、基板による構造歪みやイオンもしくはレーザーの照射などによる磁気異方性の制御に関する研究を、深さ分解 XMCD、ベクトル磁場 XMCD、および EXAFS を用いて行っている。当日は、これまでに得られた実験結果を紹介するとともに、課題終了までの半年間における開発・研究の計画について議論したい。

**ポジトロニウム負イオン光脱離実験の新展開と
エネルギー可変ポジトロニウムビームの応用**
**New developments of the positronium negative ion
photodetachment experiments and applications of
an energy tunable positronium beam**

長嶋泰之¹、満汐孝治¹、寺部宏基¹、飯田進平¹、山下貴志¹、Luca Chiari¹、
久間晋²、金井恒人²、東俊行²、立花隆行³、望月出海⁴、和田健⁴、柳下明⁴、
兵頭俊夫⁴ 1 東理大理、2 理研、3 立教大、4 KEK

電子の反粒子である陽電子は、電子と束縛して水素原子様の束縛状態であるポジトロニウムを形成する。さらにもう一つの電子と束縛して、等質量の 3 体からなる束縛状態であるポジトロニウム負イオンを形成することもある。ポジトロニウム負イオンは、アルカリ金属を蒸着したタングステン標的に低速陽電子ビームを入射すると、2%程度の効率で生成させることが可能である [1]。本研究課題ではこの方法で得られたポジトロニウム負イオンに関する研究を展開している。

2015 年度には、下記の 2 つの研究を行った。

- (1) ポジトロニウム負イオン光脱離における共鳴の観測
- (2) アルカリ金属蒸着多結晶および単結晶タングステン表面からのポジトロニウム飛行時間測定
- (3) ポジトロニウム負イオン光脱離を利用したエネルギー可変高品質ポジトロニウムビームの開発

(1)はポジトロニウム負イオンの初めての本格的な分光学的研究で、本研究課題の最重要な課題である。測定は 2014 年度にほぼ終了していた。今年度はデータ解析と論文の執筆を行った[2]。

(2)アルカリ金属の蒸着に伴うポジトロニウム生成量の増大[3]や、従来観測されていない低エネルギーのポジトロニウムの放出現象を観測することに成功した。

(3)は、SPF で得られている成果をもとにして、東京理科大学において行っている研究である。高品質ポジトロニウムビームの生成に成功した。

[1] Y. Nagashima, Phys. Rep. 545 (2014) 95.

[2] K. Michishio, T. Kanai, S. Kuma, T. Azuma, K. Wada, I. Mochizuki, T. Hyodo, A. Yagishita, Y. Nagashima, submitted to Nat. Commun.

[3] H. Terabe, S. Iida, T. Yamashita, T. Tachibana, B. Barbiellini, K. Wada, I. Mochizuki, A. Yagishita, T. Hyodo, Y. Nagashima, Surf. Sci. 641 (2015) 68.

**有機分子集合体の物性発現機構の解明と
その最適化のための構造物性研究**
**Structural sciences for the understanding of the
origin of physical
properties and optimization of functions in the
organic molecular assemblies**

熊井 玲児(KEK 物構研 PF, CMRC)

実験組織 産総研 FLEC(山田、峯廻、堤、野田)、物構研(小林、春木、足立伸)、東大物性研(上田、森)、東北大(渡邊、黒子、橋本、伊藤、佐々木)、CROSS(中尾)、他

研究目的 本申請課題では、種々の有機分子集合体(単結晶、あるいは薄膜)を用いて、相転移に伴う構造変化の観測、あるいは作成条件による構造と物性の対応などを通じて、種々の物性(電気伝導性、磁性、誘電性、あるいはそれらの交差相関物性)発現機構を明らかにすること、また機能を最適化するための作成条件を構造物性的に明らかにすることを目的とする。

2015 年度の研究進捗状況 BL-8A,8B において IP 回折計により、種々の物質を用いた精密構造解析、高圧下、電場下回折実験などを行った他、BL-7C において薄膜用回折計の立ち上げおよび回折・散乱実験を行った。以下にいくつかの研究例を記す。

1) 水素結合を有する有機導体の構造と物性: 最近、水素結合と π 電子が相関した純有機伝導体 $\kappa\text{-H}_3(\text{Cat-EDT-TTF})_2$ に結晶多形が存在することが誘電率や光学伝導度の実験により指摘されている。この結晶の室温および極低温下($\sim 4\text{ K}$)における精密構造解析を行い、低温において、従来の結晶には存在しない構造相転移を起こしていることが分かった。この相転移において、水素結合部の非対称化を起源とする π 電子骨格の電荷不均化が発生しており、ダイマーモット相から電荷秩序相へ相転移したことが示唆された。

2) 有機薄膜の結晶性評価: 次世代デバイスとして注目される有機エレクトロニクス材料であるが、有機薄膜試料は成膜プロセスや基板処理の違いなどで大きく特性が変化することが知られている。成膜条件によるデバイス特性の違いと結晶性の関連を明らかにするために、いくつかの薄膜について結晶性の評価を行った。今回、有機強誘電体を用いた薄膜において、定電圧でのスイッチングが実現できる良質の薄膜が作製できたので紹介する。

3) 高圧下における π 電子系物質の構造変化: 近年、 π 電子系物質において、外場による変調により熱力学的安定性から逸脱した構造での物性発現が注目されている。圧力下で構造変化が期待されるいくつかの物質を用いて、高圧下での構造変化の探索を行った。

結晶場解析による新しい量子格子液体系物質の研究 Study of the new quantum lattice liquid system by crystal field analysis

澤博

名古屋大学 工学研究科 応用物理

超伝導・巨大磁気抵抗・金属絶縁体転移などの興味深い物性を示す超伝導体・強相関系酸化物・分子性結晶などの幅広い物質群に対する研究は、物性の起源となる電子系および格子系の情報に基づいて構造物性の観点から研究することが必要である。電子軌道の形状を正確に把握することを目的とした電荷密度解析には SPring-8 級の高輝度・高エネルギー放射光の利用が必要であるものの、従来の放射光施設においても高い部分座標精度を持った原子座標の解析結果を得ることが出来れば、結晶場を解析して多くの物性研究に必要な情報を得ることが可能である。更に、圧力・電場・磁場など外場を印加することでどのような構造変化が起こるかについて、解析した結晶場を元に、特定の逆格子空間の情報から推測することも可能である。長年の放射光 X 線実験研究から得られた蓄積を踏まえて、PF の放射光を用いた結晶構造解析、共鳴 X 線散乱を基軸とした更なる構造物性研究を展開することを目指して研究を進めている。

PF S2 課題の第二年度にあたる 2015 年度は、量子スピン軌道液体候補物質 $\text{Ba}_3\text{CuSb}_2\text{O}_9$ および $\text{Cu}_2(\text{pymca})_3(\text{ClO}_4)$ 、励起子絶縁体候補物質 Ta_2NiSe_5 、フラストレート磁性体 CsW_2O_6 など、興味深い電子物性を示す物質群を対象とした構造物性研究を強力に推進してきた。今年度の研究の一つの柱は高圧下での放射光 X 線回折実験であり、 $\text{Ba}_3\text{CuSb}_2\text{O}_9$ および Ta_2NiSe_5 に対して圧力下 X 線回折実験を実施した。前者は、今年度本グループが論文報告した(N.Katayama *et al.*, PNAS 112 (2015) 9305.)量子スピン軌道液体の候補物質であり、圧力効果から電子相の安定性を明らかにするという意図がある。実験の結果、3-4 GPa 程度の圧力では軌道秩序相は現れないことが判明した。また、これらの圧力実験を行うにあたって、圧力下 X 線回折データシミュレーション用ソフトを開発し、実験の効率を上げている点についても報告する。

全反射高速陽電子回折を用いた最表面構造決定 Topmost surface structure determination using total reflection high-energy positron diffraction

深谷有喜¹、圓谷志郎¹、境誠司¹、
望月出海²、和田健²、兵頭俊夫²、社本真一¹
¹原子力機構先端基礎研、²KEK-PF

本研究では、全反射高速陽電子回折 (TRHEPD) を用いた最表面の原子配置の高精度決定および、最表面構造解析法としての TRHEPD の高度化を目指している。

陽電子は電子とは逆のプラスの電荷をもつため、すべての物質において陽電子に対する結晶ポテンシャルはプラスの値をとる。このため、スネルの法則から陽電子に対する物質の屈折率は 1 以下となる。これは、低い視射角で陽電子を物質表面に入射させると全反射が起こることを意味する。また、全反射の臨界角を超えた視射角で入射させると、視射角の増加とともに陽電子の物質中への侵入深さは大きくなる。いずれの場合も、陽電子の反射強度には深いバルクからの情報は含まれない。このように、TRHEPD 法はバルクの情報を含まずに最表面とその直下の原子配置を高精度に決定できる表面構造解析手法である。

これまでに我々は、加速器ベースの新たな TRHEPD 法を開発し、①物質表面上のナノ構造に関する研究と、②表面原子配置の直接決定法の開発を進めている。前者に関しては、前年度は金属基板上のグラフェンの構造決定を行い、貴金属と遷移金属基板ではグラフェンの高さが 1 Å 以上も異なることを見出した[1]。本年度は、主にグラフェン・金属基板界面への異種原子インターカレーションの研究を進めた。結果として、Ag または Au 原子がグラフェン・Co 基板間にインターカレートすると、グラフェンの高さが 1 Å 以上高くなることがわかった。後者の直接決定法の開発に関しては、位相回復アルゴリズムを新たに導入し、最表面の原子配置の直接決定の可能性を検討している。詳細は、当日のポスター発表で報告する。

[1] Y. Fukaya, S. Entani, S. Sakai, I. Mochizuki, K. Wada, T. Hyodo, and S. Shamoto (submitted).

高度化された時間分解 XAFS 法による 光反応中間体の動的分子構造解析 Dynamical structural analysis for photoreaction intermediates by the upgraded time-resolved XAFS

野澤俊介・KEK 物構研 PF

本研究は時間分解 XAFS を駆使することで光機能性材料に対する光励起反応過程の基礎的理解を深めることと、高効率化に向けた有効な設計指針を提案することを目標としている。これまで運用されてきたシステムの測定周波数は 1 kHz となっており[1]、光子束が低く S/N 比が悪いことが問題であった。今回、より高繰り返し周波数を持つレーザーシステムをインストールすることで通常の放射光 XAFS の実験条件と同程度の光子束で時間分解 XAFS が実施できるように高度化を行ったので報告する。

光増感剤の機能を持つ $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ においてレーザー励起後 150 ps に Ru K 端に観測されるスペクトル変化を図に示す。差分スペクトルの形状は Ru 原子から bpy 配位子への電荷移動に起因した Ru: 2 価 $\rightarrow$ 3 価への酸化数変化を表している[3]。図下部に示した2つの差分スペクトルは測定周波数がこれまでの 1 kHz 時と、高周波レーザーを導入し、測定周波数を 400 kHz まで上げた時のものである。両者ともスペクトル測定時間 15 分として取得した。本高度化によって、今後は通常 XAFS 測定と同等な測定時間で時間分解測定を行うことが可能となり、高精度な EXAFS 測定も含めた光反応ダイナミクス研究を、より多くのサンプルで適応できると考えている。ポスターではより詳細な解析結果について発表する予定である。

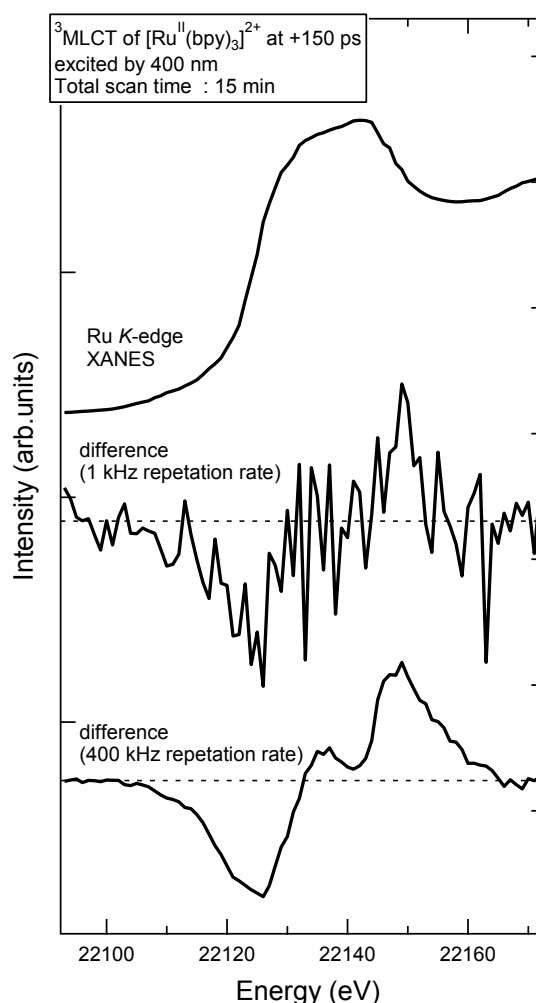


図 $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ においてレーザー励起後 150 ps に観測される $^3\text{MLCT}$ 状態に起因した XANES スペクトル

[1] S. Nozawa, S. Adachi et al., *J. Synchrotron. Rad.*, **14**, (2007) 313.

[2] T. Sato, S. Nozawa et al., *J. Phys. Chem. C*, **116**, (2012) 14232.

航空機用構造材料の耐熱性・耐環境性向上のための 材料ヘテロ構造因子解明

Reveal of heterogeneity in structural materials for airplanes in order to improve mechanical properties and chemical stability at high temperatures

木村正雄¹、武市泰男¹、丹羽尉博¹、仁谷浩明¹、君島堅一¹、高橋慧¹、阿部
仁¹、高橋由美子¹、山下良樹¹、平野馨一¹、兵藤一行¹、和田 健¹、兵頭俊夫¹

¹KEK-物質構造科学研究所-放射光

【背景】 SIP(戦略的イノベーション創造プログラム)の 10 課題のひとつである「革新的構造材料」プロジェクト¹(PD: 岸輝雄、期間: H26.9.29~H31.3.31)では、(a) 繊維強化複合材料(CFRP)、(b)耐環境性セラミックスコーティング(EBC)、(c)耐熱合金、の3つの航空機用構造材料系と、(d)計算科学と先端計測技術を融合した材料・部材設計を効率的に行うためのマテリアルズインテグレーションの四領域で、全国の産官学73機関が参加して研究を実施する。マテリアルズインテグレーション領域の研究拠点のひとつ(SM⁴I, Unit D66)として、TIA-nano 四機関による先端計測技術開発の研究に取り組んでおり、KEK/IMSS/PF は放射光、陽電子を活用した研究に取り組んでいる。

【目的】CFRP 及び EBC について、ボイド生成→亀裂発生・進展→破壊にいたる現象の解明とその制御への展開を目的として、以下の3つの課題に取り組んでいる。課題1: 添加元素の化学状態のヘテロ構造観察、課題2: 亀裂の三次元観察、課題3: 破壊の動的観察、課題4: 空孔欠陥の観察。

【取り組み内容】 こうした課題を解決するため、空間および時間の両方でのマルチスケールでの階層構造を解明する観察法での研究を進めている。2015FY はそれぞれの観察技術を CFRP 及び EBC 材へ適用するための観察技術の最適化とモデル試料の観察に取り組んだ。

(1) 酸化物中の金属元素の化学状態マッピング(PF BL-15A1)²

(2) SiC/SiC, EBC 材の X-CT イメージング(PF BL-14B,C)

(3) STXM による炭素材料の化学状態観察(PF BL-13A)

(4) 陽電子ビーム高強度化のためのパルスストレッチング(陽電子)

酸化物と炭素材料のどちらにおいても化学状態の不均一がマイクロ亀裂の生成と関係することを示唆する結果が得られつつある。今後、これらが複合した材料への展開を進めるべく、同プロジェクトの材料開発チームで開発が進められている材料系への適用を開始した。

[1] <http://www.jst.go.jp/sip/k03.html>

[2] M. Kimura et al. J. Phys.: Conf. Ser. (2016) in print.

高分解能角度分解光電子分光による 高機能物質における新たな量子物質相の探索

高橋 隆^{1,2}・東北大学 WPI-AIMR¹、東北大学大学院理学研究科²

近年、トポロジカル絶縁体、グラフェン、鉄系高温超伝導体、ラッシュバ系物質などの高機能物質が次々に発見され、物性解明やデバイス応用に向けての研究が急激に進展している。これらの物質における特異物性の背後には、空間反転・時間反転・結晶点群対称性など様々な対称性が密接に関係しており、その制御により新たな量子物質相・量子現象の開拓が期待できる。本研究では、BL28の偏光可変高輝度光を利用した高分解能角度分解光電子分光エンドステーションを新たに建設する。これを用い、上記の高機能物質群における基盤電子状態を高精度で直接決定することによって、物質の対称性と電子構造の関連を明らかにし、特異物性発現機構を解明することを目的とする。本年度は新たなエンドステーションの基本設計を行い、そのベース案に基づき光電子分光装置のメインチャンバー、排気チャンバー、装置架台の設計と製作を行った。また、現行の光電子分光装置を試料マニピュレーターと同期させたARPES自動測定プログラムを作成し、実際の試料の測定により実用性を確認した。これらの装置改良と並行して、様々な高機能物質の高分解能ARPESを行った。空間反転対称性を破ることで実現するワイル半金属の候補物質であるNbPの高分解能ARPESを行い、ワイル半金属相を特徴付ける表面フェルミアークを観測した。結晶が反転中心を持たないことに起因して、Nb表面とP表面ではフェルミアークの電子構造は全く異なることを見出した[1]。また、トポロジカル超伝導体の候補物質である $\text{Cu}_x(\text{PbSe})_5(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_6$ において、励起光を変えた測定により2次元的な円柱状のバルクフェルミ面を見出し、対称性の議論から超伝導ペアリング対称性がトポロジカルに非自明であると結論した[2]。新超伝導体 PdBi_2 においても、トポロジカルな表面状態の観測に成功している[3]。プロテクト・アニールを施した銅酸化物高温超伝導体 $\text{Pr}_{1.3-x}\text{La}_{0.7}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ では、 T_c が従来より広い範囲でドーピング量依存性が余りないこと[4]、鉄系高温超伝導体の母物質 BaFe_2As_2 では、反強磁性により出現するディラック・コーンが、反強磁性転移温度より10 K上まで消失しないことを見出した。また、軌道依存モット転移が期待される $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4(x=0.06)$ で、絶縁体と考えられていた低温相において反強磁性的に折りたたまれた金属的なバンドを観測した。

発表論文: [1] S. Souma *et al.*, arXiv:1509.07465 (2015). [2] K. Nakayama *et al.*, Phys. Rev. B **92** (2015) 100508(R). [3] M. Sakano *et al.*, Nat. Commun. **6** (2015) 8595. [4] M. Horio *et al.*, Nat. Commun. **7** (2016) 10567.

酸化物量子井戸構造に誘起される 新規 2 次元電子状態とその機能

Novel two-dimensional electron liquid states in quantum well structure of strongly-correlated oxides

組頭 広志、堀場弘司、小林正起、簗原誠人、湯川龍、北村未歩、三橋太一、他
KEK 物構研放射光科学研究系

本 S2 型課題では、放射光解析に基づく量子物質開発「Materials by design」というスキームを実行することで、酸化物量子井戸構造を用いて新奇な 2 次元電子状態を創製する。具体的には、電子論的パラメータを制御した強相関量子井戸構造を設計・製作し、その量子化状態をその場放射光電子分光により直接決定する。この放射光解析に基づく原子レベルでの構造、電子・磁気・軌道状態、等の理解を通して、低次元強相関量子状態の設計・制御のための指針を導き出すことを大きな目標としている。さらには、単なる「設計指針の確立」ととどまらず、本 S2 課題メンバー内の薄膜作製グループとの密接な連携を通して実際の超構造・デバイスの製作、およびその量子物性評価・原理検証を行う。

本研究を遂行するためには、高輝度放射光を用いた先端分光による酸化物超構造の表面・界面研究が必須である。これを、真空紫外光 (VUV: 30-300 eV) と軟 X 線 (SX: 250-2000 eV) モードを切り替えることで、広エネルギー範囲にわたって高分解能かつ高強度の放射光を供給できる新 BL2A MUSASHI を駆使して行う。さらに、この「酸化物表面・界面解析ビームライン」にこれまで当研究室で建設・改良を進めてきた「in-situ 光電子分光+酸化物 MBE 複合装置」を設置し、総合的な実験ステーションの高度化・最適化を行う。これらにより、高輝度放射光による電子・磁気・軌道状態を「みる」技術と酸化物分子線エピタキシーという酸化物を原子レベルで制御しながら「つくる」技術を高いレベルで融合することで、新しい量子機能を創製することを目指す。

高強度レーザー誘起衝撃圧縮下における 構造・反応ダイナミクス

Shock-induced structural and reaction dynamics by high-power laser irradiation

○一柳光平¹、川合伸明²、深谷亮¹、福本恵紀¹、野澤俊介¹、関根康人²、
興野純³、高木壮太³、若林大佑¹、中村一隆²、足立伸一¹、船守展正¹

¹KEK 物構研 PF、²熊本大 パルス研

³東大 大学院理学系研究科、⁴筑波大 生命環境系、⁵東工大 応用セラ研

高強度パルスレーザーを用いた動的圧縮法は、ひずみ速度が 10^6 s^{-1} 以上と静的圧縮法に比べて格段に速い。そのためプレスやダイヤモンドアンビルセルによる静的の高圧実験とは異なる弾性-塑性転移、衝撃誘起の反応現象が存在する。これらの衝撃波伝搬下における複雑な構造変化や応力緩和過程は原子レベルでは明らかになっていない。

これまで我々は、PF-AR のシングルバンチモードを活かした 1 J/pulse のナノ秒レーザーと組み合わせたシングルショット型の時間分解 X 線回折・散乱測定法の開発を行い、衝撃弾性域 (<10 GPa) における半導体、多結晶金属や SiO₂ ガラスの構造ダイナミクスの研究を行ってきた[1-5]。本研究では、さらに高い圧力域で起こる 1 軸圧縮から 3 軸圧縮に転移する弾性-塑性転移構造ダイナミクス、衝撃超高圧により誘起される分解反応ダイナミクスを明らかにするために、時間分解 X 線測定専用ビームラインの NW14A に衝撃波駆動用の 16 J/pulse の高強度ナノ秒ガラスレーザーを導入した。本年度に高強度ガラスレーザーの立ち上げを実施し、シングルショット型の時間分解 X 線回折測定装置の性能評価を Al と Fe 箔で行ったので報告する。

[1]K. Ichiyangi, et al., Appl. Phys. Lett. **91**, 231918 (2007).

[2]J. Hu, et al., J. Appl. Phys. **111**, 053526 (2012).

[3]K. Ichiyangi, et al., Appl. Phys. Lett. **101**, 181901 (2012).

[4]J. Hu, et al., Appl. Phys. Lett. **103**, 161904 (2013).

[5]K. Ichiyangi and K.G. Nakamura, **6**, 17 (2016).

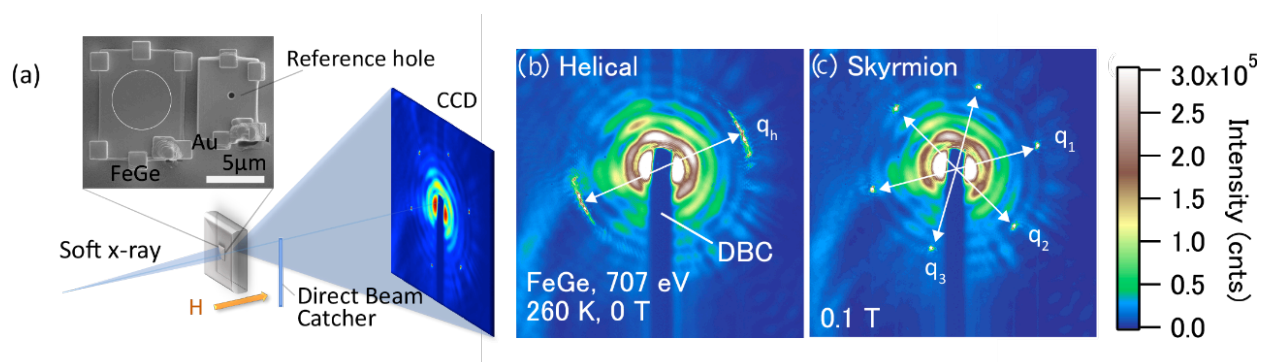
共鳴 X 線散乱による磁気テクスチャと そのダイナミクスの観測 Observation of Spin Texture and Dynamics via Resonant X-ray Scattering

山崎裕一^{1,2}

東京大学大学院工学系研究科量子相エレクトロニクス研究センター (QPEC)
理化学研究所 創発物性科学研究センター (CEMS)

近年、ナノメートルスケールのトポロジカルなスピン渦構造であるスキルミオンが注目されている。スキルミオンは電場や電流、温度勾配に対して巨大な応答を示すことから、次世代のスピン트로ニクスデバイスにおける新たな情報媒体への応用が期待されている。このようなナノスケールの磁気テクスチャは、電子自由度の秩序構造とも強く関連しており多彩な物性を創発している。その電子状態やダイナミクス、外場応答を直接的に観測することは、基礎物性の理解と共に、応用研究においても非常に重要となる。このような観点から、磁気テクスチャの秩序構造と電子状態を、高感度・高速・高い位置分解能で観測できる実験手法の必要性がますます高まっている。

本 S2 型研究課題 2015S2-007 では、スキルミオン格子のような数十～数百 nm 程度の空間スケールを有するスピントクスチャを観測する新たな実験手法として共鳴軟 X 線小角散乱法の開発を進めている。この手法は、電子状態を直接的に観測するため、スピンを高感度で検出することができ、放射光 X 線回折の高い q 分解能、高い時間分解能、コヒーレント光といった特性を活用することで、スピントクスチャの高精度な構造解明、外場応答、ダイナミクスなどの物性解明が期待できる。講演では、本年度に得られた成果として FeGe のスキルミオン格子(図、参考文献[1])、キラル磁性体 CrNb_3S_6 におけるカイラル磁気ソリトン格子、マルチフェロイクス BiFeO_3 のトロイダルモーメントの観測について紹介する。



先端軟 X 線分光の融合による活性触媒の電子状態と 反応活性に関する研究

Study on electronic states and reaction activity of catalysts by combination of advanced soft x-ray spectroscopies

近藤 寛¹、吉信 淳²、小澤健一³、間瀬一彦⁴ ほか

1 慶大理工、2 東大物性研、3 東工大院、4 KEK-PF

本研究では BL-13B の三つのエンドステーションを一つの触媒系に対して多面的・相補的に用いることによって、実在系により近い触媒の電子状態と反応活性の相関を明らかにすることができる新しい方法論を開拓することを目的としている。本課題で取り組んでいる三つの研究対象についてのこれまでの進捗状況と今後の予定について以下にまとめる。

① CO₂ の活性化と水素化: 実触媒をモデル化した Pd 修飾 Cu(111) 表面における水素の解離吸着と Zn 修飾 Cu(111) 表面におけるメタノールの吸着と反応について高分解能 XPS で調べた。前者では水素原子は 80K において Pd 原子周辺に局所的に吸着している可能性が高いことがわかった。後者では Zn/Cu(111) 表面を事前に酸化すると反応性が向上して、メトキシを含む複数の化学種が観測された。今後は、解離吸着した水素原子の挙動やメタノール由来の吸着種の同定をするとともに、メトキシ種と水分子との共吸着について研究を広げる。

② 二酸化チタン光触媒作用: 二酸化チタンの結晶構造およびその表面構造と光触媒活性と間の相関を調べるために、今回は結晶表面の化学活性に着目し、ルチル型とアナターゼ型単結晶二酸化チタンの 5 つの表面での酢酸分子の吸着状態の違いを光電子分光により比較検証した。今後は、吸着活性と光触媒活性の関係を調べるとともに、酸素分子や水分子の共存下での吸着酢酸の振る舞いも検証し、化学活性の表面構造依存性を厳密に決定する。

③ 排気ガス浄化: PdAu 合金表面への CO 吸着について調べ、CO 圧が上がると気相 CO の化学ポテンシャルの増加によって、エンタルピー的に不利なサイトに高密度で吸着することを明らかにした(JPCC in press)。また、Ir 表面における NO 還元反応の仕組みをオペランド観測から明らかにした。今後は、合金表面での CO 酸化反応や Rh・Ir 触媒に対する過剰酸素が NO 還元の触媒活性に与える影響を調べる予定である。

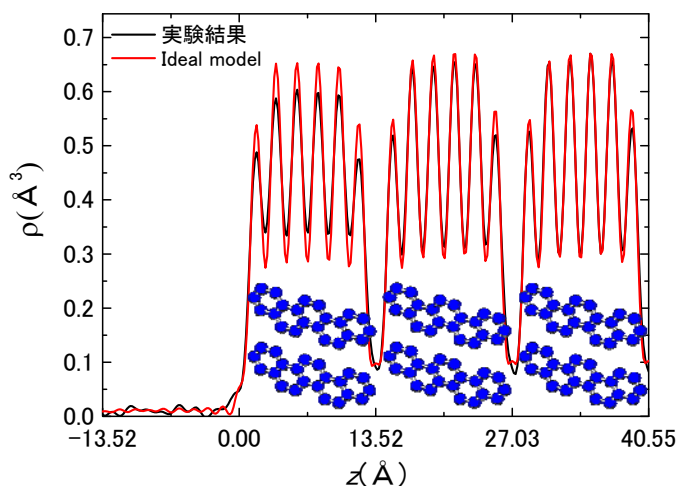
高い時間・空間分解能を活用した表面構造物性研究 Surface structural materials science based on high temporal- and spatial-resolution observation

若林裕助・阪大基礎工

本課題では、多様な機能材料の表面・界面に注目し、その構造を観測することで表面・界面の物性を微視的に理解する事を目的とする。殊に、従来は技術的に観測が困難であった(1)複雑な構造を持つ物質の表面構造、(2)外部刺激に応じて時間変化する表面構造に関する測定、を中心的に研究する。

表面は触媒反応や電気化学反応の場であり、界面はトランジスタに代表される電子デバイスの機能を生じる場である。このような多様な物質の表面や界面に対する原子レベルでの構造理解、及びそれに基づく物性の微視的理解を得る事が目的である。主に利用する手法は、表面 X 線回折の一つである Crystal Truncation Rod (CTR) 散乱法は非破壊で表面から深さ 10 nm 程度の範囲を見る構造観測法である。この手法は試料環境を比較的自由に変えることができる上に、相対変位であれば 1 pm の原子変位も検出できる高感度な手法である。

本年度は PF の BL-3A, 4C を用いて、(1)LaNiO₃/SrTiO₃ 界面構造の時間変化、(2)有機半導体ピセン表面の電子密度解析、(3)Au(111)電極上の Ag 電析の時分割 X 線回折を行った。図に(2)の結果を示した。この物質では表面の構造緩和は非常に小さいことが分かった。今後、系統的に大きな分子まで表面構造を調べていく。



図：有機半導体ピセン表面近傍の電子密度分布

発表論文：

Y.Wakabayashi, H.Maeda, T.Kimura, O.Sakata, E.Sakai and H.Kumigashira, Microscopic observation of degradation of LaNiO₃ ultrathin films caused by air exposure, e-JSSNT, in press.