

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 Novel quantum phases of functional materials studied by high-resolution ARPES

高橋 隆^{1,2}

1 東北大学 WPI-AIMR、2 東北大学大学院理学研究科

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、それらを制御することで新たな量子物質相・量子現象の開拓が期待できる。これらの新型高機能物質の物性開拓を行ううえで高分解能 ARPES による電子構造研究の重要性はますます増しており、世界各地で整備が進む高輝度放射光源を用いた ARPES 研究の競争は熾烈を極めている。この現状に立ち、本研究(2015S2-003)では、BL28 におけるアンジュレーター光源の更新を契機として、国際競争力を高めるべく、新たな高分解能角度分解光電子分光エンドステーションの建設を行った。具体的には、ARPES 測定の圧倒的な高効率化・高精度化のために、静電半球型電子分析器に角度スキャン機能を付与した新装置(VG-Scienta 社 DA-30 型)を基軸とした、新エンドステーションの全システムの骨子を策定し、新たに試料測定槽と5軸試料マニピュレーター、装置架台、真空排気系の設計と建設・製作・立ち上げを行った。その結果、全エネルギー分解能として 6 meV ($h\nu = 50\text{eV}$)、回転ステージにおける試料温度 $T = 5\text{ K}$ 、到達真空度 $8 \times 10^{-11}\text{ Torr}$ 達成し、また電子分析器の角度スキャンによる広範囲な取り込み角度(34°)のフェルミ面マッピングにも成功した。さらに、ARPES による物性研究の対象を拡げるべく、MBE 成膜を行う試料準備槽の設計と製作を行い、これをエンドステーションに接続し、薄膜試料の真空搬送と直接観測を可能とした。本研究は、これら装置開発と並行して、トポロジカル物質や高温超伝導体について、バルクおよび薄膜試料の研究を行い、高機能物性の起源となる微細な電子構造について様々な知見を得ることに成功した[1-5]。一般ユーザーの利用に備え、これらの ARPES 研究をより高度化・高効率化するべく、本研究の内容は次課題(2018S2-001)へと引き継ぎ、さらなる展開を続けている。

発表論文: [1] Y. Miyata *et al.*, Nat. Mater. 14 (2015)775. [2] M. Sakano *et al.*, Nat. Commun. 6 (2015) 8595. [3] D. Takane *et al.* PRB 94 (2016) 121108(R). [4] M. Horio *et al.*, Nat. Commun. 7 (2016) 10567. [5] D. Takane *et al.* npj Quantum Materials 10 (2018) e468. (他 13 件)

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^{1,2}、堀場弘司²、簗原誠人²、湯川龍²、北村未歩²、志賀大亮^{1,2}、他
東北大学多元研¹、KEK 物構研放射光科学研究系²

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した。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・制御をおこなった。さらに最終年度である今年度は、単なる「設計指針の確立」にとどまらず、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の製作、およびその量子物性評価を行った。

本研究を遂行するために、真空紫外光から軟 X 線の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 BL-2A MUSASHI を建設・改良した。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・最適化を行った。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した。また、本課題研究を通して、国際的な酸化物超構造研究の量子ビーム解析拠点を形成した。

発表論文：M. Minohara *et al.*, *J. Cryst. Growth* **500**, 33 (2018); R. Yukawa *et al.*, *Phys. Rev. B* **97**, 165428 (2018); T. C. Rödel *et al.*, *Phys. Rev. Mater.* **2**, 051601(R) (2018); M. Anada *et al.*, *Phys. Rev. B* **98**, 014105 (2018); G. Shibata *et al.*, *npj Quantum Mater.* **3**, 3 (2018)、他

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

Phase transition dynamics under shock-induced compression by high power glass laser

一柳光平¹、高木壮太²、川合伸明³、深谷亮⁴、野澤俊介⁴、興野純²、
中村一隆⁵、船守展正⁴、足立伸一⁴

1 自治医科大学、2 筑波大生命環境系、3 熊本大学パルス研、
KEK-放射光、5 東工大フロンティア材料

物質の高速衝突やレーザーアブレーションによって発生する衝撃波は、 10^{-6} s⁻¹ またはそれ以上の歪み速度で物質を高圧状態へと遷移させることが出来る。ダイヤモンドアンビルセルや大容量プレスなどによる静的圧縮とは異なり、衝撃波による衝撃圧縮は一軸的な応力により高速な圧縮が始まることから静的圧縮過程にはない弾性-塑性転移や、高速歪み誘起による相転移ダイナミクスや反応ダイナミクスが存在する。しかしながら、これらの複雑な転移や反応現象における原子レベルのダイナミクスは明らかになっていない。本課題では、これらの高速かつ極限状態である衝撃圧縮現象を原子レベルで明らかにするために高強度 Nd:ガラスレーザーを組み合わせた時間分解 XRD 測定装置と時間分解X線回折測定を組み合わせ、衝撃圧縮下における構造ダイナミクスのその場観測を行った。またレーザー速度干渉計 (Velocity Interferometer system of any reflector: VISAR) を併用し、VISAR による歪み速度測マクロな圧力プロファイル測定と時間分解X線回折により詳細な衝撃誘起構造相転移、金属の衝撃破壊過程に伴う粒子の微細化の解析を行うことが可能になった。

本発表ではアルミ多結晶体の衝撃微細化過程、3YTZP (イットリアドーパ正方形ジルコニア) セラミックスの衝撃波伝搬下における圧力解放時の部分相転移過程や、Si 単結晶の弾塑性転移過程など、これまで行ってきた研究について紹介する。

**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 by
Resonant X-ray Scattering**

山崎裕一

(物質・材料研究機構 統合型材料開発・情報基盤部門)

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相関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 型課題研究では、共鳴軟 X 線小角散乱を中心手法としてナノスケールの磁気テクスチャ、および、それと相関のある電子秩序構造の観測を行ってきた。特に、共鳴 X 線散乱の特性を最大限に活かした、コヒーレント X 線回折によるホログラフィ測定や位相回復アルゴリズムによる磁気テクスチャの実空間イメージング、パルス放射光を使った時分割測定による磁気テクスチャの高速ダイナミクス観測、電流・電場・磁場・応力など多彩な外場に対する磁気テクスチャの応答観測を行った。本ポスター講演では、本年度に行った磁気スキルミオンの四角格子の観測を紹介すると共に、S2 課題 2015S2-007 で得られた研究成果を総括して紹介する。

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。本課題は昨年 9 月で終了したが、半年間の進捗を報告する。

- ① CO₂ 水素化のモデル触媒系である Pd/Cu(111) 表面におけるギ酸の吸着と分解反応を XPS で調べた。CO₂ 水素化の中間体であるギ酸の解離吸着では、モノデンテート型とバイデンテート型の 2 種類のホルメート種が生じることがわかった。このうち、モノデンテートホルメート種は Pd サイト、バイデンテートホルメート種は Cu サイトに選択的に吸着することが示唆された。
- ② BaTiO₃(001) 表面にエピタキシャル成長させたアナターゼ TiO₂ 薄膜の光触媒活性を、吸着酢酸分子の紫外光照射による分解速度により評価した。良く規定された単結晶(001)表面では比較的高い活性を示したが、エピタキシャル薄膜ではほとんど活性がなかった。SPRING-8 で行った光励起キャリア寿命の測定では、キャリア寿命が 1 ns 以下であると見積もられ、不活性の原因が励起キャリアの速やかな再結合によるものであることが示された。
- ③ 有機太陽電池のモデルシステムとしてフタロシアニン/フラーレン積層構造をルチル TiO₂ 表面上に作成し、界面電子構造と吸着構造を検証した。フラーレン薄膜上のフタロシアニン分子は立った状態(edge-on)で吸着し、接合界面では p/n 接合が形成されること、さらに界面双極子モーメントの形成により真空準位が低下することを明らかにした。
- ④ RhPd 合金の酸化過程について調べ、初期組成に応じてどちらか一方の金属の表面酸化物が選択的に生成することを見出した。
- ⑤ Rh 触媒における NO 還元として NO+CO 反応のオペランド観測を行い、そのデータ解析に基づき、反応機構を考察した。反応に関わる活性種や選択率を決める因子を見出すことができた。

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して研究を行った。

最終年度では、有機半導体表面の構造緩和に関する系統的な測定・解析結果の報告[1], Ni 酸化物超薄膜の界面構造の厚さ依存性の測定に基づく伝導性変化の起源考察を報告し[2], またこれまで報告してきた金の上の銅析出過程の逆、金の上の銅の溶解過程の測定を行った。また、表面 X 線回折による電気化学のレビュー[3], および表面回折の時空間分解能を生かした研究に関するレビュー[4]を出版する等、全体の成果のまとめも積極的に行った。

全体として、AR の波長角度同時分散型回折計では 1 秒程度の時定数の測定を行い、燃料電池や結晶成長等の巨視的な物質移動を伴う現象に関して成果を挙げた[5]。PF で行ったマルチチャンネルスケーラによる単一 Q の高時間分解能測定では電気化学的なアンダーポテンシャル析出やその逆過程を見た[6]。これらの界面

での現象は極めて高速で、秒のスケールではすべてが終わっている。これら動的測定の基盤となる静的な界面構造を効率的に決める手法開発も行い[7], 道具一式の整備と、その適用例を示したことがこの S 課題の成果である。

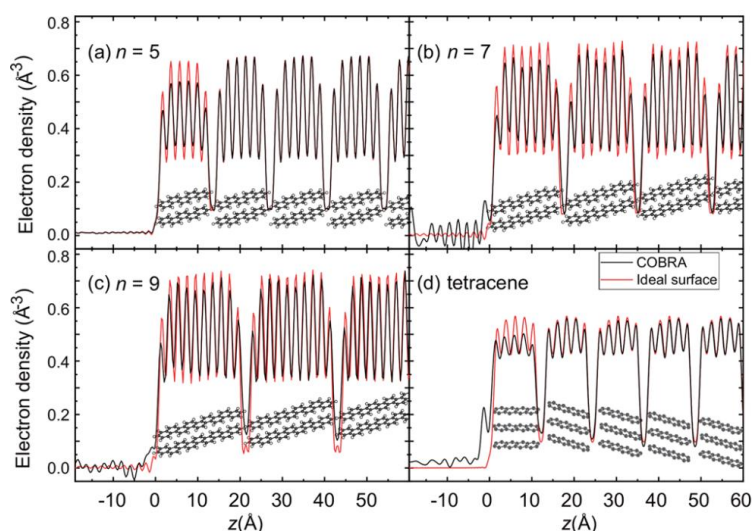


図 1 [n]フェナセンとテトラセン表面近傍の電子密度分布[1]

- [1] Y. Wakabayashi *et al.* J. Am. Chem. Soc. **140**, 14046 (2018).
- [2] M. Anada *et al.* Phys. Rev. B **98**, 014105 (2018).
- [3] M. Nakamura, Current Opinion in Electrochem. in press.
- [4] Y. Wakabayashi *et al.* J. Phys. Soc. Jpn. **87**, 061010 (2018)
- [5] T. Shirasawa *et al.* J. Phys. Chem. C **121**, 24726–24732 (2017).
- [6] M. Nakamura *et al.* Sci. Rep. **7**, 914 (2017).
- [7] M. Anada *et al.* J. Appl. Cryst. **50**, 1611–1616 (2017).

PF-AR NW2A、PF BL-15A1、BL-9C、BL-14B,C、SPF など

多次元マルチスケール計測による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 heterogeneous factors in heat- and environmental-resistant structural materials for airplanes through multi-dimensional and scale analysis

木村正雄^{1,2}、武市泰男^{1,2}、丹羽尉博¹、君島堅一¹、渡邊稔樹¹

平野馨一^{1,2}、石井友弘¹、兵藤一行^{1,2}、兵頭俊夫^{1,2}

¹KEK-物質構造科学研究所-放射光、²総研大-高エネ加速器科学研究所

SIP 国プロ「革新的構造材料」プロジェクト¹に参画し、航空機用構造材料の 繊維強化複合材料(CFRP)、耐環境性セラミックスコーティング(EBC) の研究に取り組んできた²。特に、CFRP のき裂、および EBC の劣化、の起点を明らかにするため、マルチスケール(Fig.1)での X 線顕微分光、X-CT、高温 or 応力下でのその場観察(顕微法, XAFS/XRD 同視野観察)等を活用した材料研究や、欠陥評価のための陽電子ビームの高度化、を進めてきた。

EBC として Yb-Si-O 系酸化物コーティングを取り上げ、例えば高温/酸素分圧勾配下で処理した試料中の Yb 化学状態の X 線吸収分光顕微鏡(XAFS-CT)による三次元マッピング³や 1500°Cの高温での XAFS/XRD 同視野観察⁴に成功した。その結果、高温でも基本的な結晶構造は維持されるものの、Yb の拡散による第二相の微細析出が進行するなど、耐環境性の劣化メカニズムに関する基本現象が確認できた。

CFRP では数 10 μm ~数 mm のマルチスケールで、応力印加下でき裂の発生と進展の非破壊観察に成功した。XAFS-CTによる高空間分解能(<100nm)での計測では炭素繊維とマトリクス樹脂の界面でのき裂挙動⁵が初めて明らかになった。その結果 CFRP のマクロ特性を支配するき裂起点についての基本挙動を解明できた。

また本課題の取り組みの中で、ナノ(XAFS-CT)~ミクロ(Lab. X-CT)の X 線顕微鏡⁶や、高温 XAFS/XRD 等の計測技術等の基盤整備を進めることができた。

今後は、本課題で整備を進めた計測技術を構造材料以外へも展開すると共に、得られた多次元顕微データの解析法の検討⁷についても進めていきたい。

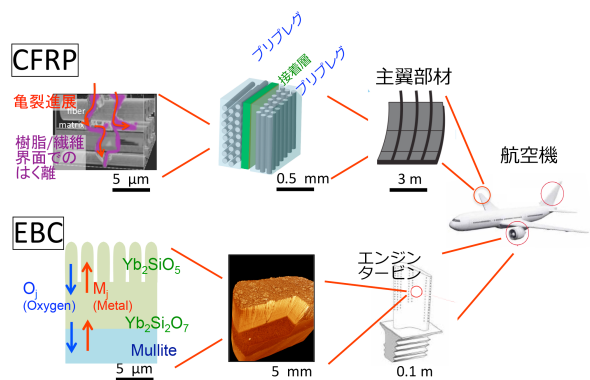


Fig. 1 CFRP, EBC のマルチスケール計測のイメージ

KEK での放射光および陽電子実験は、PF-PAC の承認(課題番号 2014G707, 2015S2-002, 2016S2-001)のもとで実施された。本研究は内閣府の総合科学技術・イノベーション会議の戦略的イノベーション創造プログラム(SIP)「革新的構造材料」(ユニット D66)(管理法人:JST)の支援により実施した。

[1] <http://www.jst.go.jp/sip/k03/sm4i/index.html>, [2] <http://sip-sm4i.kek.jp/>, M. Kimura, Synch. Rad. News **30**, 23(2017), [3] Y. Takeichi et al., Microsc. Microanal. **24**, 484 (2018), [4] K. Kimijima et al., Radiat. Phys. Chem. (2019) (submitted), [5] T. Watanabe et al., Microsc. Microanal. **24**, 432 (2018), [6] Y. Niwa et al., AIP Conf. Proc., **2054**, 050003 (2019), [7]例えば M. Kimura et al, Sci. Rep. **8**, 3553 (2018).

STXM 炭素学:
局所化学種解析による有機物の進化と機能の解明
STXM carbon science:
Evolution of organic matter and its functions based
on local speciation analysis

高橋嘉夫^{1,2}、菅大暉³、武市泰男²、坂田昂平^{1,11}、宮本千尋¹、栗栖美菜子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³、癸生川陽子⁷、中藤亜衣子⁸、諸野祐樹⁹、浦本豪一郎⁹、
白石史人³、石川雅也¹⁰、鍵裕之¹、高橋修也¹、間瀬一彦²、小野寛太²
(¹ 東京大、² KEK-PF、³ 広島大、⁴ 愛媛大、⁵ 筑波大、
⁶ 農環機構、⁷ 横浜国大、⁸ JAXA、⁹ JAMSTEC、¹⁰ 東理大、¹¹ 国環研)

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る。STXM は、特に有機物の局所化学状態分析を実現した点で非常に重要であり、その特徴を活かして、多くの研究が展開されつつある。本 S2 型課題では、こうした分野で主に放射光科学を専門としない研究者にも利用して頂けるよう、STXM のハードウェアおよびソフトウェアを順次整備すると共に、その応用研究を活発に推進している。

2018 年度は、STXM を利用する上で重要な応用研究が展開できる新学術領域研究「水惑星学の創成」が採択された結果、新ビームライン BL-19 が建設されることになり、新設の BL-19A への STXM 移設の作業を進めた。その結果、さらに幅広いエネルギー領域での STXM 研究が可能になる見込みであるが、この移設作業のため、応用実験を進めるビームタイムを十分に確保することはできなかった。それでも、(i) 土壌中の有機物の安定化機構の解明 (浅野、和穎、山口ら; In search of a binding agent: nano-scale evidence of preferential carbon associations with poorly-crystalline mineral phases in physically-stable, clay-sized aggregates, Soil Systems, 2018)、(ii) 隕石中の有機物の分析 (癸生川ら; A novel organic-rich meteoritic clast from the outer solar system, Sci. Rep., 2019)、(iii) バイオマス燃焼由来のエアロゾル中の有機物の分析 (栗栖、高橋; Iron stable isotope ratios of aerosol particles emitted by biomass burning, Atmosphere, 2019)、(iv) 海洋底でのマンガン微粒子の発見 (浦本、諸野ら) など多くの成果を挙げると共に、本 S2 課題研究期間 (2016-2018 年度) 中では 13 編の論文を幅広い分野で発表し、より広範なサイエンスを展開することに成功した。

キログラムの実現に向けたシリコンの 格子定数均一性評価とその応用

Homogeneity characterization of lattice spacing of Silicon for the realization of kilogram and its application

早稲田篤¹、藤本弘之¹、張小威²

¹産業技術総合研究所、²中国科学院高能研究所

2018 年 11 月、パリ郊外での度量衡総会で、国際単位系(SI)中の 4 つの基本単位の改定が承認された。この中でこれまで唯一物で定義されていた質量単位のキログラムは、基礎物理定数の一つであるプランク定数によって再定義された。新しい定義によるキログラムを実現する方法は、電磁気量子技術を利用したキップルバランス(ワットバランス)法と、産総研がこれまで取り組んできた単結晶シリコンを用いた X 線結晶密度(X-ray crystal density, XRCD)法がある。XRCD 法では、原器に頼ることなく、単結晶シリコン球の格子定数、モル質量、体積の測定により、その質量を決定することができる。

KEK-PF では放射光を利用した自己参照型 X 線格子比較器(図 1)を用いた格子定数の分布測定により、単結晶シリコンの結晶評価を行ってきた。これまでの格子定数の分布測定は同一試料内の格子分布測定であるが、我々はさらに異なる試料間の格子比較に取り組んでいる。格子定数が既知の試料との格子比較を行うことにより、未知の結晶の格子定数を決定することができる。

比較される二つの結晶を上下に並べ試料間の格子比較を行うが、その際、試料それぞれの面内回転角とチルト角を精密に調整して、入射ビームに対し同じ姿勢で回折角を測定する。図 2 は不純物(炭素、酸素)濃度の異なる、同位体濃縮 ²⁸Si 結晶について、格子比較を行ったものである。この差は、不純物濃度の差によるとした計算と不確かさの範囲で一致している。この測定は(100)方位の結晶について行ったが、他の方位についても測定検証を行っている。

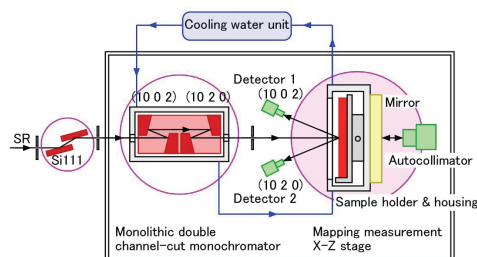


図 1 自己参照型 X 線格子比較器

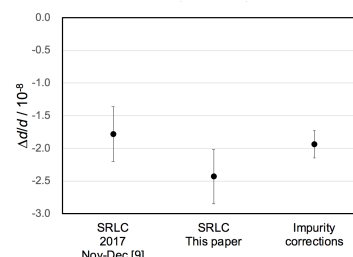


図 2 二結晶間の格子比較

BL-2A/2B, 3A, 4C, 8A/8B, 11A/11B, 9A/9C/12C, AR-NE1A, NW2A, NW10A

**元素戦略、ACCEL プロジェクトにおける放射光利用研究：
新電子材料、新触媒の機能性発現機構の解明**
**Synchrotron radiation research on element strategy
and ACCEL projects: The investigation of
functionalities in new electronic materials and
catalysts**

山浦淳一¹, 組頭広志², 堀場弘司², 阿部仁², 小林賢介², 簗原誠人²,
湯川龍², 小畑由紀子², 河智史朗¹, 村上洋一² 他

1 東工大元素戦略研究センター, 2 KEK 物構研放射光科学研究系

本 S2 課題では、元素戦略プロジェクト・電子材料領域、及び、ACCEL プロジェクトにおける研究を推進している。電子材料領域では、機能性物質の元素フロンティアを開拓し、豊富で無害な元素を用いて実用に耐える材料を作り出すことを目的としている。また、ACCEL プロジェクトでは、アンモニア合成触媒や有機 EL 用素子の開発などを目的としている。本課題により、これらの革新的材料の機能発現機構を原子・電子レベルで理解し、材料のスクリーニング、材料設計のための指針を導き出すことを目標としている。今年度は下記のテーマを中心とした研究を行った。

(i) 鉄ラダー超伝導体の高圧下 X 線構造解析から圧力誘起超伝導の起源を推測した。[1] (ii) 3 次元ディラック電子系である逆ペロブスカイト Ca_3SnO の薄膜合成を行い、成長条件を最適化することによりパルスレーザー体積法により YSZ 基板上にエピタキシャル成長することを明らかにした。[2] (iii) アナターゼ TiO_2 薄膜の表面に K 原子を化学吸着することにより、その表面に 2 次元電子ガスが誘起されることを明らかにした。[3]

中性子・ミュオングループと協力して、これまでに本課題で計 12 編の論文を発表している。

[1] K. Kobayashi et al., Superconduct. Sci. Technol. **31**, 105002 (2018).

[2] M. Minohara et al., J. Crystal Growth **500**, 33 (2018).

[3] R. Yukawa et al., Phys. Rev. **97**, 165428 (2018).

新規スピントロニクス材料の薄膜・界面が示す特異な物性の多自由度軟 X 線分光

Multi-variable soft x-ray spectroscopic study of new spintronics materials: Novel phenomena in thin films and at interfaces

藤森 淳・東京大学大学院理学系

本研究課題の目的は、スピントロニクス材料への応用が期待されている新規磁性薄膜・多層膜について、軟 X 線 MCD を主とした複数の相補的な実験手法を組み合わせることによって、磁気モーメントの異方性や空間分布などのミクロな磁気状態を明らかにすることにある。様々な外場やパラメータを変化させ磁気状態・電子状態の変化を調べることにより、磁性薄膜・多層膜の磁性の制御方法に関する手掛かりを得る。分光から得られた情報を試料作製グループにフィードバックし、新たな磁気特性を示す材料の開発へと繋げる。これまでに円偏光スイッチング中の XAS、XMCD の変調成分のみを取り出す方法を開発し、スピンおよび軌道磁気モーメントの異方性、スピン密度の異方的空間分布を表す磁気双極子項 M_T を高精度で測定できるようになっている。本年度の主要な成果は以下の通りである。

ベクトルマグネット装置を用いた XMCD 測定により、(La,Sr)MnO₃ 薄膜における磁化由来の軌道占有の変化を検出し、その変化が結晶磁気異方性と M_T との関係性から予想されるものと一致することを示した [1]。同装置を用いていくつかの結晶軸方向に磁場を印加し、CoV₂O₄ の orbital glass 状態における電子状態を調べ、V が実軌道に近い状態であることを明らかにした [2]。

蛍光収量深さ分解 XAFS/XMCD 装置において、蛍光 X 線を分光して特定の元素からの蛍光を選別することで、S/B 比を大幅に向上させることに成功した [3]。同装置を用いて、GdO_x/Co 界面において電界により誘起される酸化還元反応とそれに伴う磁性の変化を観察した [4]。また、PEEM を用いた位置分解 EXAFS によって、Pt/Co/Pt 薄膜のレーザー照射による垂直磁気異方性の増強機構を明らかにした [5]。

新規物質開発に関しては、CoMnO₃(0001)薄膜を作成して XMCD 測定を行い、Co が大きな軌道角運動量をもつこと、軌道フェリ磁性の特徴である“磁気異方性エネルギー $\propto M_s$ (飽和磁化)”が成立することを明らかにした [6]。

[1] G. Shibata *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **87**, 114713 (2018). [2] Y. Nonaka *et al.*, Phys. Rev. B **97**, 205126 (2018). [3] M. Suzuki-Sakamaki and K. Amemiya, Jpn. J. Appl. Phys. **57**, 120308 (2018). [4] M. Sakamaki and K. Amemiya, Phys. Chem. Chem. Phys. **20**, 20004 (2018). [5] K. Amemiya *et al.*, J. Appl. Phys. **124** 123903 (2018). [6] H. Koizumi *et al.*, submitted.

低速陽電子回折法による表面構造解析 Surface structure analysis by low energy positron diffraction

兵頭俊夫¹、和田健²、白澤徹郎³、望月出海¹、
藤浪真紀⁴、前川雅樹²、河裾厚男²、高橋敏男⁵

1 KEK、2 QST、3 AIST、4 千葉大、5 東京学芸大

低速陽電子回折(LEPD)は、低速電子回折(LEED)の陽電子版で、数 10～数 100 eV 程度の陽電子の垂直入射による回折実験手法である。近年表面及び表面直下の原子配列の確度の高い構造解析手法として 10 keV 程度の陽電子を表面すれすれの角度で入射する全反射高速陽電子回折(TRHEPD)が注目を集めている。それに対し LEPD は劈開表面など平滑性に乏しい結晶表面でも問題が無く、また、将来、より微小な領域の構造解析手法に発展する余地がある。より、多くの回折スポットが得られることから、その逆変換による構造解析への応用も期待できる。また、低エネルギーの電子散乱は、電子が原子核に引き込まれ複雑な散乱因子となるため、低速電子回折(LEED)による重元素を含む表面の構造解析は困難となるが、陽電子は逆に原子核から反発され X 線のように単純な散乱因子となるので、高精度の解析が可能である。

我々は、KEK 低速陽電子実験施設の加速器ベースの高強度パルス低速陽電子ビームを用いた LEPD 実験ステーションを開発し、LEPD パターンの取得に成功した[1]。さらに、25 eV から 300 eV 程度の範囲で入射エネルギーをかえた LEPD パターンの取得システムを構築し、Ge(001)-c(4×2)表面において、LEED で通常行なわれる I - V 解析（各回折スポット強度の入射エネルギー依存性の解析）のためのデータを取得し、その解析を行なっている。また、理論家により有効性が提唱されている LEPD による表面パターン関数による逆変換の解析にも着手した。将来的には、これらの解析法を組み合わせたより確度の高い表面構造解析法への新展開を目指している。

さらに、回折パターン観測におけるバックグラウンドの主要な原因となっていた陽電子ビームの輝度増強部からの消滅 γ 線の影響を低減するため、以前より全長が 2.5 倍長い輝度増強ビームの静電レンズを開発・導入した。また、これまでの検出器において効率的な測定の妨げとなっていた十字型のデッドエリアの無い、新たな位置敏感検出器を組み込んだ装置を設計し、その作製を行なっている。

[1] K. Wada et al., *e-J. Surf. Sci. Nanotechnol.* **16**, 313 (2018).

外場および次元性による分子性固体の構造と物性の制御 Phase control of molecular systems by using external fields and/or dimensionality

熊井 玲児

高エネルギー加速器科学研究所 物質構造科学研究所

実験組織 産総研 FLEC(峯廻、堤)、東大物工(荒井、長谷川)、物構研(春木)、東大物性研(上田、森)、CROSS(中尾)、岡山大学(近藤)、他

研究目的 本 S2 型課題では、種々の有機分子集合体(単結晶、あるいは薄膜)を用いて、特に外場と次元性による構造と物性の制御という観点から、これらの構造的知見を得ることを目的とする。また、これを通じて、種々の物資における物性発現機構を明らかにするとともに、新物質開発のための設計指針の構築を目指す。

2018 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・表面回折計を用いて有機薄膜試料の回折・散乱実験を行った。以下にいくつかの研究例を記す。

- 1) 有機強誘電体の構造と物性: 水素結合内でのプロトンの授受によって分極の向きが切り替わる、水素結合系強誘電体、また極性分子あるいは置換基の回転によって分極が発現する回転系強誘電体の構造解析を行った。水素結合系強誘電体において、水素結合部位の重水素置換で、キュリー温度のみならず、構造相転移に大きな同位体効果が見られた。また、回転系強誘電体の一部では、高温の常誘電相において置換基の回転の disorder が観測され、分極の起源であることが明らかになった。
- 2) 有機薄膜の構造評価・構造解析: 高い結晶性で知られる BTBT 骨格や BTNT 骨格を有する有機半導体薄膜や、デバイス構築において重要な物質となる有機誘電体薄膜の構造評価を回折実験および反射率の測定から行った。強誘電体薄膜ではドメイン壁の運動が構造に大きく影響を受けることが確認された。また、有機薄膜に特徴的な一軸配向性薄膜を用い、複数の手法・配置で回折実験を行った。一部の有機半導体薄膜試料は、バルク単結晶の構造と有意に異なる格子をもつことがわかり、薄膜中では分子の傾きが異なる可能性が示唆された。詳細な構造決定を行うための高品質なデータ測定を試みている。
- 3) 剪断応力下における分子集合体の構造評価: 柔軟な構造をもつ液晶などを用い、ずり変形をかけながら、分子の集合状態が変化することを観測した。

高分解能角度分解光電子分光による 新奇量子物質におけるエキゾチック準粒子の探索 Exotic quasiparticles in novel quantum materials studied by high-resolution ARPES

佐藤 宇史^{1,2}

1 東北大学大学院理学研究科、2 東北大学 CSRN

様々な物質の素励起は、フェルミ準位近傍において形成される準粒子バンドによって記述される。近年注目されている高温超伝導体、グラフェン、トポロジカル絶縁体などの新奇量子物質の多くは、ディラック粒子、ワイル粒子、マヨラナ粒子などの「エキゾチック準粒子」により物性が特徴付けられており、巨視的量子物性やデバイス応用のための研究が急ピッチで展開されている。本研究では、BL28における偏光可変高輝度光を利用した高分解能 ARPES エンドステーションの整備・改良を行い、これを用いて、トポロジカル半金属、原子層物質、高温超伝導体などの新奇量子物質における低エネルギー励起状態を高精度に決定し、エキゾチック準粒子と特異物性発現機構との関連を明らかにすることを目的とする。研究を強力に推進するために、新たに建設を進めている広角度取込型の静電半球アナライザーを備えたエンドステーションの整備・改良を行う。本年度は、ARPES 装置における試料搬送システムの整備、試料マニピュレータ駆動/自動測定ソフトウェアの開発、分子線エピタキシー装置の接続・調整などを行い、それと並行して、様々な高機能物質の高分解能 ARPES を行った。層状物質 Ta_3SiTe_6 において、2 種類の線ノード型準粒子バンドの観測およびスピン軌道結合によって生じたアワグラス型準粒子励起を観測した[1]。CoSi において、Spin-1 カイラルフェルミオンと二重ワイルフェルミオンの励起に付随したバンド構造の観測に成功し、より大きなトポロジカルチャージを持つ新しい種類のノーダル準粒子の存在を初めて実証した[2]。鉄系超伝導体 $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ において、 d_{xz} と d_{yz} 軌道の不均衡が超伝導相を覆うような広い温度、組成範囲で存在することを明らかにするとともに、最適ドープ試料において超伝導状態と共存する様子を確認した[3]。Ru 酸化物では、Ru4p-4d 共鳴光電子分光によりフェルミ準位近傍の Ru4d 構造が O2p と非常に強く混成していることを明らかにした。van der Waals 強磁性体 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ では、ARPES から Cr 3d 電子のクーロンエネルギーを $U = 1.1$ eV と見積もり、この値を DFT+U 計算に用いて、面内が強磁性、面間が強磁性と反強磁性の境界にあることを説明した[4]。透明半導体等への応用可能性のある CuAlO_2 の電子構造を Cu 3p-3d 共鳴光電子分光および Cu 2p HAXPES で測定し、Cu は類似の CuCrO_2 とは異なり純粋 1 価であることを明らかにした[5]。

発表論文: [1] T. Sato *et al.*, Phys. Rev. B **98** (2018) 140502(R). [2] D. Takane *et al.*, arXiv:1809.01312. [3] T. Sonobe *et al.*, Sci. Rep. **8** (2018) 2169. [4] M. Suzuki *et al.*, arXiv:1810.12564. [5] K. Takahashi *et al.*, submitted to J. Phys. Soc. Jpn.

PF-BL5A、PF-BL8A、PF-BL9A、PF-BL12C、PF-AR-NW12A

**ソフトクリスタル群の微小外場誘起構造相転移における
X 線・UV-VIS 同時 in-situ 測定
X-ray and UV-VIS simultaneous in-situ
measurements of a structural phase-transition
induced by small external-field in the softcrystals**

佐藤文菜・自治医科大学

本課題の研究対象であるソフトクリスタルは、光を照射する、蒸気にさらす、機械的刺激を加えるなどの比較的弱い外場印加によって、発光特性の変化や結晶相転移を引き起こすことが可能な新規機能性物質群の呼称である。たとえば、有機溶媒蒸気にさらすと発光特性の変化するクロミック金属錯体結晶[1]や、弱い機械刺激を結晶の一部に加えることで結晶相転移がドミノ的に全体に広がる金イソシアニド錯体結晶[2]、有機超弾性を示す新たな低分子結晶[3]、ハイドロゲルや多孔性材料に希土類錯体や遷移金属錯体を担持させて準安定的に重原子間の距離を保つことにより発光機能特性を持たせた物質[4]等である。

本研究課題では、それらのソフトクリスタル群の励起状態の構造及び電子状態、またその相転移の過程を、放射光を用いたX線結晶構造解析とX線吸収分光により観測することが目的である。光照射、圧力印加に反応するソフトクリスタル結晶には、主に CW 光ないしパルスレーザーを用いて外場を与え、蒸気によってベイポクロミズムを起こす試料については、試料セルに接続したシリンジから蒸気を送り込み、反応を開始させる。ソフトクリスタルの構造変化ないし状態変化の時間スケールは様々で、ピコ秒オーダーのものから数時間オーダーの遅い伝播現象を示すものまで存在する。そこで、我々は試料の性質に応じて精密構造解析を重視した測定と、時間分解能を重視した測定をそれぞれ行うため、複数のビームラインを横断的に利用する。さらに、X 線を用いたプローブとUV-VIS スペクトルの同時測定系の構築も行い、in-situ での測定を行うことにより、ソフトクリスタル群の構造－機能相関解析を実現することを目指している。

[1] M. Kato *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **41** (2002) 3183–3185.

[2] H. Ito *et al.*, *Nature Commun.* **4** (2013) 2009.

[3] S. Takamizawa & Y. Miyamoto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **53** (2014) 6970–6973.

[4] S. Ogata *et al.*, *New J. Chem.* **41** (2017) 6385–6394.

PF 2.5GeV リングハイブリッドモード運転を活用した 軟 X 線時間分解計測の展開 Developments of time-resolved soft x-ray experiments by utilizing the hybrid-mode operation at PF 2.5 GeV ring

足立純一・高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所

真空紫外・軟 X 線 (VSX) により、光吸収過程では軽元素 K 端および遷移金属 L 端を励起することができ、また、光散乱過程では超格子構造のような長周期回折信号を得ることができる。VSX の特徴と放射光のパルス性を活用することにより、他の手法にはないダイナミクスの情報を得ることが期待できる。VSX 放射光のパルス性を活用したダイナミクス計測は、近年、関心が高まっているけれども、PF 2.5 GeV リングでは、全体の運転時間の削減の影響もあり、パルス性を活用する計測に適しているが全体の光量は少なくなるシングルバンチ運転モードは、行われなくなっている。一方で、パルス性を活用するための計測と標準的な計測の両立を目指したハイブリッド (HB) モード運転が実現されている。

本 S2 型課題では、その HB モードの孤立バンチからの光を取り出す装置である磁気軸受型パルスセクターの開発を行うとともに、気体・液体・固体を試料としたそれぞれの研究分野で特徴的な計測法を PF 2.5 GeV リングにて確立することを目指している。

1. 磁気軸受型パルスセクター開発
2. コインシデンス計測による多重光電離ダイナミクス
3. 溶液中光反応に対する VSX 過渡吸収スペクトル測定法の開発
4. 時間分解共鳴軟 X 線散乱計測による光誘起相転移現象の解明

本発表では、今年度の進捗状況について報告する。磁気軸受型軟 X 線パルスセクターがようやく実用段階になってきたこと、そして、レーザー-pump-放射光 probe による時間分解共鳴軟 X 線散乱計測が実現できたことについて主に紹介する。

ディラック酸化物の探索

Search for oxides with Dirac fermion using the combination of sophisticated oxide growth techniques and advanced synchrotron-radiation analysis

組頭広志^{1,2}、堀場弘司²、湯川龍²、北村未歩²、小畑由紀子²、志賀大亮^{1,2}、他
東北大学多元研¹、KEK 物構研放射光科学研究系²

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」というスキームを用いて、1. 化学的に安定・安全であり、2. 諸物性がバラエティーに富み、かつ、3. 電子デバイス材料との親和性が高く応用性の高い酸化物でディラック電子系を実現することを目的としている。具体的には、理論計算により予言されている幾つかの酸化物および超構造をレーザー分子線エピタキシー (MBE) 法を駆使して合成し、ディラックコーンの存在をその場での角度光電子分光 (in-situ ARPES) により直接決定する。ここで、放射光の円偏光依存性 (右円・左円偏光の 2 色性) を用いてスピンテクスチャ状態を特定することで、ディラック電子状態の検証 (必要条件) を、最終的には既存の光電子アナライザーにスピン検出器を導入することで、特定の波数におけるスピン分解 ARPES による検証を必要十分条件で可能とする。さらには、「ディラック電子の検証」にとどまらず、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物性評価、および超構造・デバイスの製作へと展開する。ディラック電子系を酸化物で実現できれば、絶縁体から金属、超伝導から強磁性に至るほぼすべての物性を内包する機能性酸化物とのヘテロ接合を用いることで、多彩な物性制御が可能になり、基礎研究のみならず応用上の大きな展開が期待される。

本研究を遂行するために、放射光 ARPES といったディラック電子を直接観測する「みる」技術と酸化物を分子レベルで設計・合成できる酸化物 MBE という「つくる」技術に加えて、理論計算による「しる」技術の高いレベルで融合する。本年度は、三次元ディラック電子をもつ酸化物であることが予言されているアンチペロブスカイト構造 ($A_3B\text{O}_6$: $A = \text{Ca}, \text{Sr}$, $B = \text{Sn}, \text{Pb}$) を持つ酸化物に注目し、研究を開始した。

BL-13B 光電子分光システムのマイクロ測定を目指した 高度化と機能性材料の精密物性評価研究

Precise Evaluation of Physicochemical Properties of Functional Materials and Catalysts by Advanced Photoemission Measurement Systems at BL-13B

小澤健一¹, 相浦義弘², 枝元一之³, 大野真也⁴, 近藤 寛⁵, 富重圭一⁶,
中山泰生⁷, 間瀬一彦⁸, 山田洋一⁹, 吉信 淳¹⁰

¹ 東工大, ² 産総研, ³ 立教大, ⁴ 横国大, ⁵ 慶應大, ⁶ 東北大,

⁷ 東理大, ⁸ KEK 物構研・総研大, ⁹ 筑波大, ¹⁰ 東大物性研

真空紫外軟 X 線(VUV-SX)領域の高輝度放射光を利用できる BL-13 は, 光電子分光(PES)や X 線吸収分光により軽元素(C, N, O, P, S)の内殻準位を高分解能で測定できるビームラインとして 2010 年からユーザー利用が実施されている。BL-13 の 2 本あるブランチのうち B ブランチには, 常設共用 PES 装置としての SES200 装置と 2 台の持込み PES 装置(Phoibos100 装置, 準大気圧光電子分光装置)が設置され, 適宜これらを使い分けながらエネルギー変換材料の物性や触媒活性の起源を探る研究などが実施されてきた。その結果, 定常的に成果も出るようになり, BL-13B は円熟された PES 測定システムになったと言える。

一方で, 国内外の 3GeV クラスの高輝度リングの動向を踏まえると, BL-13 で供給されている光の性能を最大限に利用して, 新奇な材料をより先端的に研究できる測定システムを BL-13 で構築すべき時期に来ているとも言える。このような背景を基に, さらに今後の研究動向も考慮しつつ, BL-13B 光電子分光システムの高度化をターゲットの一つに掲げた S2 課題(2018S2-005)を 2018 年度第二期からスタートさせた。

高度化では, 後置鏡を更新することで $\phi 50$ nm 以下にビームスポット径を縮小化する。さらにナノメートルオーダーの位置分解能で測定試料をマニピュレーションできるマニピュレータを導入し, 試料操作, 光電子分光アナライザー, およびビームラインの分光器を連動させることで, 3次元実空間, エネルギー, および波数の 5 次元データを短時間で取得できる顕微光電子分光システムを構築する。

この高度化測定システムを用いて, 電子機能性有機結晶材料の μ ARPES 測定, 新奇な色素分子を用いた色素増感太陽電池の特性評価, 2D 物質の化学修飾ドーピングの検証, 不均一触媒の電子物性評価と触媒機構の解明などを通じて, ミリメートル以下の微小試料や実用材料の精密電子物性評価研究を推進する。

コヒーレント軟 X 線回折によるメゾスコピック領域の 磁気イメージング

Mesoscopic Magnetic Imaging by Coherent Soft X-ray Diffraction

山崎裕一

(物質・材料研究機構 統合型材料開発・情報基盤部門)

電子の持つ自由度である電荷・スピン・軌道のうち電荷の情報のみを使った従来の半導体エレクトロニクスに対して、スピンの自由度も活用したエレクトロニクス技術であるスピントロニクスが近年盛んに研究されている。材料の物性やデバイスの特性を理解するためには、平均構造だけではなく内部の電子構造が外場に対してどのように応答するかを実空間観測することが重要となり、ナノスケールの空間分解能で磁気秩序や電子状態を観測することが求められる。そのため、メゾスコピック領域における磁気構造、及び電子状態を高時空間分解能でかつ、材料やデバイスが実働している状態を観測するオペランド観測が可能な実験手法の必要性がますます高まっている。

本研究は、共鳴軟 X 線散乱を用いたコヒーレント軟 X 線回折イメージングによるメゾスコピック領域の磁気構造や電子状態の実空間観測を行うことを目的とする。特に、共鳴 X 線散乱の特性を最大限に活かした、コヒーレント X 線回折によるホログラフィー測定や位相回復アルゴリズムによる磁気テクスチャの実空間イメージング、パルス放射光を使った時分割測定による磁気テクスチャの高速ダイナミクス観測、電流・電場・磁場・応力など多彩な外場に対する磁気テクスチャの応答観測を行っていく。これらの研究により、メゾスコピック磁気構造の基礎物性を構造物性・電子物性の観点から解明し、強相関電子系やスピントロニクス物質、機能性材料で観測される創発物性の発現機構や特性の解明を目指していく。本ポスター発表では、本年度に行った、カイラルソリトン格子の可視化や、スパース位相回復法、新たに開発しているコヒーレント軟 X 線回折装置について紹介する。