

## 水惑星学創成のための STXM 分析拠点の形成と応用 Establishment and application of STXM system for the development of aquaplanetology research

高橋嘉夫<sup>1,2</sup>、河合敬宏<sup>1</sup>、武市泰男<sup>2</sup>、福士圭介<sup>3</sup>、木村正雄<sup>2</sup>、中田亮一<sup>4</sup>、  
若林大祐<sup>2</sup>、山下翔平<sup>2</sup>、菅大暉<sup>5</sup>、藪田ひかる<sup>6</sup>、癸生川陽子<sup>7</sup>、諸野祐樹<sup>4</sup>、  
浦本豪一郎<sup>8</sup>、白石史人<sup>6</sup>、浅野眞希<sup>9</sup>、板井啓明<sup>1</sup>、奥村大河<sup>1</sup>、宮原正明<sup>6</sup>、  
岩井久典<sup>3</sup>、坂田昂平<sup>10</sup>、小野寛太<sup>2</sup>、関根康人<sup>11</sup>

(<sup>1</sup>東京大、<sup>2</sup>KEK-PF、<sup>3</sup>金沢大、<sup>4</sup>JAMSTEC、<sup>5</sup>JASRI、<sup>6</sup>広島大、<sup>7</sup>横浜国大、  
<sup>8</sup>高知大、<sup>9</sup>筑波大、<sup>10</sup>国環研、<sup>11</sup>東工大・地球生命研)

本 S1 課題は、科研費・新学術領域研究「水惑星学の創成」（研究代表者：関根康人；研究期間：2017-2021 年度）の予算を建設費用の一部に充てて PF に新設した BL-19 に、走査型透過 X 線顕微鏡（STXM; Scanning Transmission X-ray Microscopy）を配備し、惑星表面の水環境の復元や探査機「はやぶさ 2」の帰還試料（小惑星リュウグウ）に関する分析を進めることを主眼とし、さらに関連分野（地球惑星科学、環境科学、生命科学、材料科学などを含む）へ STXM を展開することを目指した課題である。今年度は、BL-19A のビームラインおよび STXM のさらなる整備・調整・リモート操作対策などを進めた。特に 2020 年 2-3 月のミラー交換とそれに伴う調整、新しいゾンプレートの設置と調整などにより、さらに広いエネルギー範囲（硫黄 L 吸収端～ケイ素 K 吸収端まで可能）と高い入射光フラックスを実現した。さらに、リュウグウからの帰還試料の実際の分析に向けて、同プロジェクトの初期分析班に本課題メンバーが参画し、本年 6 月から予定されている実際の分析に向けて、バックグラウンドの影響（特に有機物）の定量化、グローブボックスを STXM に装着して行う嫌気環境の分析の試行実験などを行った。これらの予備検討を基に、水惑星学のユーザー研究への展開も図り、リュウグウと類似の性質を持つとされる CM2 コンドライトや、リュウグウの水環境復元のための粘土鉱物中の主要元素の分析、粘土鉱物の還元作用による非生物的な有機物合成などの研究を進めた。COVID-19 による運転停止期間などもあったが、これらの研究のうち、4 件の研究が論文発表に至っている（Shiraishi et al., 2020; Kebukawa et al., 2020; Noguchi et al., 2020; Okumura et al., 2020）。更に関連研究者による STXM 分析を促進するため、新学術領域研究の活動の一部として、STXM 利用研究を希望する研究者を公募し 10 件を採択し、新学術領域研究メンバーおよび本 S1 課題メンバーが分析サポートをすることで、新しい研究の推進も図っている。

# 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<sup>1,2</sup>

1 東北大学 WPI-AIMR, 2 大学院理学研究科

物質の素励起は、フェルミ準位近傍において形成される様々な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、マイクロ ARPES 測定の実現に向けて、KB ミラーチェンバーを ARPES 装置の上流に設置して光軸調整を行い、これまで 300  $\mu\text{m}$  (H: 水平方向)  $\times$  200  $\mu\text{m}$  (V: 垂直方向) であったスポットサイズを、光強度を保ったまま 15  $\mu\text{m}$  (H)  $\times$  20  $\mu\text{m}$  (V)まで微小化することに成功した。また、高精度の空間マッピングを実現するための自動測定ソフトウェアの開発も行った。これらの装置開発と並行して、様々な高機能物質における高分解能 ARPES 実験を行った。遷移金属ダイカルコゲナイド  $\text{VTe}_2$  において、電荷密度波形成にともなうバルク電子構造の大きな変化とトポロジカル表面状態の消失を明らかにした[1]。CaAuAs においてバンド反転を伴う電子バンドを直接観測し、この物質が新しいトポロジカルディラック半金属であることを明らかにした[2]。僅かに Sr 置換したモット絶縁体  $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$  のバルク絶縁体相において表面金属状態が発現していることを明らかにした。ARPES 装置に併設した MBE 装置により作製した  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Bi}_2\text{Se}_3$  ハイブリッド薄膜の *in-situ* ARPES 測定を行い、ディラック電子のエンジニアリングにトポロジカル絶縁体同士のヘテロ構造が有効であるという新しいコンセプトを提案した[3]。電荷軌道整列を示す層状 Mn 酸化物の APRES 測定により、as grown 試料を酸素アニールすることで電荷軌道秩序相により近づくことを明らかにした。

発表論文: [1] N. Mitsuishi *et al.*, Nat. Commun. **11**, 2466 (2020). [2] K. Nakayama *et al.*, Phys. Rev. B **102**, 041104(R) (2020). [3] Takumi Sato *et al.*, ACS Applied Electronic Materials, *in press* (selected as “Editors’ Choice”), 他

# 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  
自治医大-医

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[1]。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、有機超弾性を示す新たな低分子結晶等である。

本課題では、それらソフトクリスタル群の定常状態及び励起状態の構造、電子状態、または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。光照射に反応するソフトクリスタル結晶には、連続光ないしパルスレーザー光を照射し、蒸気や温度で反応を開始させるものには適宜対応した方法で外場を与える。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している。

本課題の実験は、新学術領域研究「ソフトクリスタル」の計画研究の一貫として行われており、領域内外での共同研究を多く行っている。例えば、ベイポクロミズムを示すPt錯体について、X線吸収分光測定によってPt周辺の配位環境を明らかにした[2]。温度応答性の化学発光系基質では、時系列で変化する粉末回折パターンを直接観測した[3]。さらに我々は、通常は時間分解BLではないAR-NW12AにもMHzレーザー等の装置を搬入し、ポンプ-プローブ測定系を立ち上げて実験を行っており、そちらについても報告する。

[1] M. Kato *et al.*, *Chem. Eur. J.* **25** (2019) 5105.

[2] H. Matsukawa *et al.*, *Scientific Reports* **9** (2019) 15151.

[3] C. Matsushashi *et al.*, *Chem. Commun.* **56** (2020) 3369.

# 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) を用いることにより、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、光散乱過程にて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、関心が高まっているが、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、シングルバンチモード運転は行われなくなっている。このモードは、パルス性を活用する計測に適しているけれど、全体の光量が少なくなるためである。一方で、パルス性を活用する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、HB モードにて孤立バンチ部の光を切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、最終年度の進捗状況について報告する。特に、上記 3 について、PF リング用の軟 X 線用溶液吸収セルを準備し、第 2 期よりレーザー pump-放射光 probe による VSX 過渡吸収スペクトル計測が開始できたことを報告する。また、パルスセクター利用として、コインシデンス計測による表面吸着系から光脱離イオン検出実験に適用可能であることを実証できたことを紹介する。

## 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<sup>1,2</sup>、堀場弘司<sup>2</sup>、北村未歩<sup>2</sup>、志賀大亮<sup>1,2</sup>、湯川龍<sup>3</sup>、神田龍彦<sup>1</sup>、長谷川直人<sup>1</sup>、徳永凌佑<sup>1</sup>、楊以理<sup>1</sup>、宮崎悟<sup>1</sup>、程詳遜<sup>1</sup>、吉松公平<sup>1</sup>他

東北大学多元研<sup>1</sup>、KEK 物構研<sup>2</sup>、大阪大学院工<sup>3</sup>

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分解光電子分光 (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) を用いてスピント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) を行う。最終的には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 により、必要十分条件での検証を可能とする。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。

本年度は、新型コロナウイルス禍下で実験が制限される中で、セミディラック電子の存在が予測されている  $\text{VO}_2/\text{TiO}_2$  超格子への研究展開に向けた  $\text{VO}_2$  超薄膜における膜厚依存電子相の決定 [1] に注力した研究展開を行った。さらに、新型コロナウイルス禍下での放射光実験を行うために、遠隔実験の整備を進めた。また、コランダム型  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  薄膜 [2] および  $\text{V}_2\text{O}_3$  薄膜のストレーン制御による電子相制御についての研究を行った。

[1] D. Shiga *et al.*, *Phys. Rev. B* **102**, 115114 (2020).

[2] K. Yoshimatsu *et al.*, *Sci. Rep.* **10**, 22109 (2020).

# 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<sup>1,2</sup>, 相浦義弘<sup>3</sup>, 枝元一之<sup>4</sup>, 大野真也<sup>5</sup>, 近藤 寛<sup>6</sup>, 富重圭一<sup>7</sup>,  
中山泰生<sup>8</sup>, 間瀬一彦<sup>2,9</sup>, 山田洋一<sup>10</sup>, 吉信 淳<sup>11</sup>  
<sup>1</sup>東工大, <sup>2</sup>KEK 物構研, <sup>3</sup>産総研, <sup>4</sup>立教大, <sup>5</sup>横国大, <sup>6</sup>慶応大, <sup>7</sup>東北大,  
<sup>8</sup>東理大, <sup>9</sup>総研大, <sup>10</sup>筑波大, <sup>11</sup>東大物性研

BL-13B の常設光電子分光装置で顕微分光測定を可能とするシステムを構築し、有機半導体材料や太陽電池材料、(光)触媒材料の機能発現機構を明らかにする研究課題(課題番号 2018S2-005)を 2018 年から実施している。

顕微分光システムの構築では、物構研の低温マイクロ ARPES プロジェクトの支援を受けつつ、(1)高精度 XYZ ステージの導入(2019 年 4 月)、(2)ステージ制御プログラムの開発・評価(2019 年 5 月, 10 月)[1]、(3)二軸ゴニオメータ(*i*GONIO)の新規設計・導入(2020 年 9 月)、(4)後置鏡(トロイダル鏡)の更新(2020 年 9 月)、(5)試料準備槽の試料ホルダーアクセプタの変更(2020 年 9 月)、(6)集光ビームの評価(2020 年 10 月)を実施してきた。この結果、最高空間分解能 40  $\mu\text{m}$   $\times$  30  $\mu\text{m}$  で顕微光電子分光、および顕微 X 線吸収分光測定が行えるようになった(2020 年 12 月現在)。

上記の高度化システムを利用して、(1)有機半導体材料のヘテロ接合界面の解析( $\text{C}_{60}$ /ペンタセンやペンタセン/テトラアザペンタセン pn 接合界面、フタロシアン/ Si(111)-In 界面)、(2)有機太陽電池材料の評価(donor- $\pi$ -acceptor 有機増感色素)、(3)金属触媒、光触媒の機能性評価研究(AuPd 合金の酸化過程、Rh 表面での  $\text{CO}_2$  解離、 $\text{TiO}_2$  結晶エッジの光触媒活性)、(4)CVD や PLD での薄膜成長プロセスの検証(グラフェンや p 型 SnO 薄膜)、(5)水素機能性材料の評価(Pt ナノシートセンサ、水素活性化 Pd/MoS<sub>2</sub> 触媒)、(6)電子放出材料の電子状態解析( $\text{CeB}_6$  単結晶ワイヤ、グラフェン/h-BN/Si エミッタ)など、有機物質から半導体、金属まで幅広い材料の研究が行われている。

後置鏡の更新によりビームの水平方向は計算通りに集光できたが、垂直方向は計算値(ターゲット値 10  $\mu\text{m}$ )より広がっている。放射光実験施設の光学系チームと協力して今後のビームタイムでこの原因を特定し、性能通りの集光ビームを使えるべく調整を行う。これと並行し、現在進行中の顕微分光研究を鋭意進める。

[1] Y. Aiura et al., J. Synchrotron Radiat. **27**, 923 (2020).

# 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 Coherent Soft X-ray Diffraction Imaging for Mesoscopic Magnetic Structures

山崎裕一（物材機構 MaDIS, JST さきがけ, 理研 CEMS, KEK 物構研）

本 S2 課題(2018S2-006)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している。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。

本年度は、共鳴軟 X 線散乱によって磁気スキルミオン格子構造相転移の観測とその起源と解明[1]、磁気カイラルソリトン格子において熱揺らぎによってアシストされるトポロジカル安定性[2]、反強磁性体における X 線磁気円二色性の理論提唱と実験による観測[3]などの研究成果を発表した。また、新たに開発している軟 X 線顕微鏡を用いて、軟 X 線光渦の生成とインラインホログラフィによる光渦の位相観測にも成功した[4]。発表では、これらの成果の詳細と今後の展望について紹介する。

[1] R. Takagi, Y. Yamasaki, T. Yokouchi, V. Ukleev, Y. Yokoyama, H. Nakao, T. Arima, Y. Tokura & S. Seki, Nature Communications 11, 5685 (2020)

[2] T. Honda, Y. Yamasaki, H. Nakao, Y. Murakami, T. Ogura, Y. Kousaka & J. Akimitsu, Scientific Reports. 10, 18596 (2020)

[3] Y. Yamasaki, H. Nakao, T. Arima, J. Phys. Soc. Jpn. 89, 083703 (2020)

[4] Yuta Ishii, Kohei Yamamoto, Yuichi Yokoyama, Masaichiro Mizumaki, Hironori Nakao, Taka-hisa Arima, Yuichi Yamasaki; Phys. Rev. Applied 14, 064069 (2020)

# 偏光特性を活用した核共鳴前方散乱法による Fe 系化合物の軌道秩序とその揺らぎの観測

## Direct observations of orbital orders and fluctuations in iron-based compounds using nuclear forward scattering technique

池田修悟<sup>1</sup>, 神田智弘<sup>1</sup>, 永澤延元<sup>1</sup>, 柴崎裕樹<sup>2</sup>,  
岸本俊二<sup>2</sup>, 船守展正<sup>2</sup>, 小林寿夫<sup>1</sup>

1 兵庫県立大学、2 高エネルギー加速器研究機構-物質構造科学研究所

本課題は、金属鉄と鉄系超伝導体  $A\text{Fe}_2\text{As}_2$  ( $A:\text{Eu},\text{Sr}$ ) について  $^{57}\text{Fe}$  核共鳴前方散乱(NFS)の同時測定を行い、低温・圧力下で  $3d$  電子空間分布の変化(軌道秩序)を観測することを目指している。NFS 実験は、meV まで単色化された x 線を用いて  $^{57}\text{Fe}$  核を共鳴励起させ、その後前方へ放出される  $\gamma$  線の干渉を時間領域で観測する。入射 x 線に対して永久磁石により金属鉄の磁化方向を制御すれば、金属鉄からは偏光が揃った共鳴散乱  $\gamma$  線が放出される。従って同時測定による両者の干渉を観測すれば、試料からの  $\gamma$  線の偏光依存性が決定でき、その結果から  $3d$  電子空間分布を得ることが可能となる。前年度では、金属鉄から完全な  $\sigma$  偏光の  $\gamma$  線を得ることに成功した。さらに正方晶  $\text{EuFe}_2\text{As}_2$  との同時測定から、3 GPa 前後で Fe サイトの  $3d$  電子空間分布が変化する結果を得た。この結果が、 $\text{Eu}^{2+}$  からの分子場ではなく軌道秩序による変化であることを実証するため、今年度は A サイトが非磁性の正方晶  $\text{SrFe}_2\text{As}_2$  について同様の実験を行った。図(a,b)は、5.5 GPa, 4 K における  $\text{SrFe}_2\text{As}_2$  の NFS スペクトルである。この条件下における  $\text{SrFe}_2\text{As}_2$  は、常磁性である。正方晶の Fe サイトの局所対称性( $4m2$ )から、電場勾配テンソルは軸対称で、その最大主軸は  $c$  軸となる。しかしこの解析モデルは、試料のみの NFS スペクトルは再現できるが(a)、金属鉄との同時測定 NFS スペクトルでは矢印で示す強度が再現性できない(b)。これらを説明するには、 $\text{EuFe}_2\text{As}_2$  と同様に電場勾配テンソルの最大主軸を  $c$  軸から倒す必要がある。以上の結果から、低温・圧力下の  $A\text{Fe}_2\text{As}_2$  の  $3d$  電子空間分布には、正方晶の 4 回対称性が無い、つまり軌道秩序状態と考えられる。本年度では、さらに金属鉄から  $\pi$  や円偏光の  $\gamma$  線を取り出すことを試みたので、その結果についても報告する。

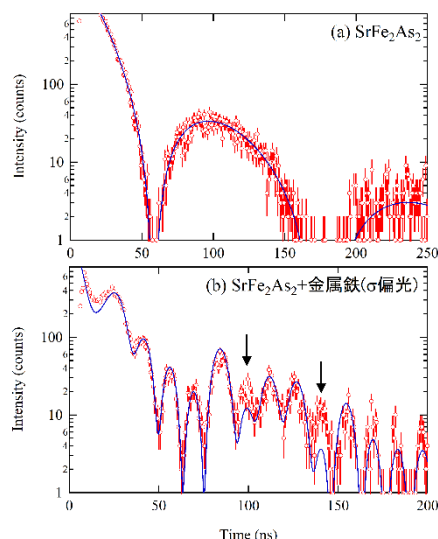


図 : (a) 5.5 GPa 及び 4 K における  $\text{SrFe}_2\text{As}_2$  と(b)金属鉄との同時測定による NFS スペクトル。実線(青)は解析結果。



## X 線顕微鏡を中心とした航空機材料の機能マッピング Mapping of functioning in materials for airplanes using X-ray microscopes

木村正雄<sup>1,2</sup>、渡邊稔樹<sup>1,3</sup>、内山智貴<sup>3</sup>、山本健太郎<sup>3</sup>、丹羽尉博<sup>1</sup>  
君島堅一<sup>1,2</sup>、武市泰男<sup>1,2</sup>、内本喜晴<sup>3</sup>

<sup>1</sup>KEK-物質構造科学研究所-放射光、<sup>2</sup>総研大-高エネ加速器科学研究科、  
<sup>3</sup>京大-人間・環境学研究科

航空機材料は、チャンピオンデータだけでなく 使用環境下で長期にわたり機能を維持する信頼性が重要となる。そのためには、材料の階層構造や不均一性を丸ごと評価することが不可欠であり、本課題では、航空機に使用される構造材料および電池材料について下記の課題に取り組んでいる<sup>1,2</sup>。

- (1) 機体の翼や胴体の構造材料として用いられている炭素繊維強化プラスチック (CFRP) の、応力印加下でのき裂の起点と進展メカニズム
- (2) 車輪軸やリベット等の負荷応力の変化が大きい部分で使われる金属材料の破壊メカニズムおよび機械的特性制御のための構造相転移挙動の解明
- (3) リチウムイオン電池の、充放電サイクルにおける金属元素の化学状態の不均一性(heterogeneity)の変化と特性の関連性解明

(1)については、確立したマルチスケールでの *in situ* X-CT 計測技術(視野 20 μm~数 mm)を用いて、製造条件の異なる CFRP のき裂進展を観察し、炭素繊維の配列によりき裂進展モードが異なることを明らかにした<sup>3</sup>。今後、異なる樹脂での CFRP でのき裂観察、炭素の化学状態観察、等を進めて行く。

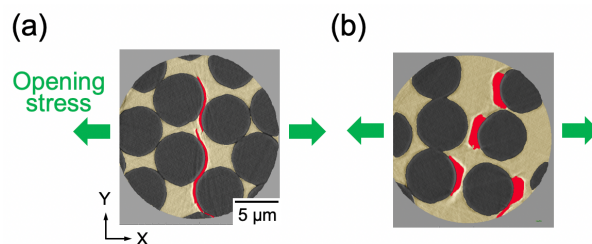


図 1 応力印加下での X 線顕微鏡観察により解明された CFRP 内部のき裂進展。炭素繊維の配列が密(a)および疎(b)な部分での三次元データの断面図。

(2)については、DXAFS とレーザー照射を組み合わせることにより、Cu の破壊<sup>4</sup>や Fe-C 系の構造相転移の時分割計測<sup>5</sup>を行った。Cu の破壊に関しては、衝撃波により、弾性→塑性変形が生じ、破壊直前に Cu 原子が「長距離秩序を保ちながらも短距離秩序が失われるユニークな状態」が出現することが明らかになった。

(3) LiCoO<sub>2</sub> 系の充放電サイクルにおける Co の化学状態をマルチスケールで観察することに取り組んでいる。マクロでの計測には成功したものの、XAFS-CT による二次元 XANES マッピングでは、ラミネートセルの最適化に検討と時間がかかっている。ほぼ実験条件の最適化に目処が立ち、今後、合剤電極を作製する際の溶剤や活物質の形態を変えて観察を進めて行く。

KEK での放射光実験は、PF-PAC 2019S2-002 のもとで実施された。本研究の一部は内閣府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」(管理法人:JST)、未来社会創造事業「モノの寿命の解明と延伸による使い続けられるものづくり」および JSPS 科研費 JP 19H00834 の助成を受けて実施した。

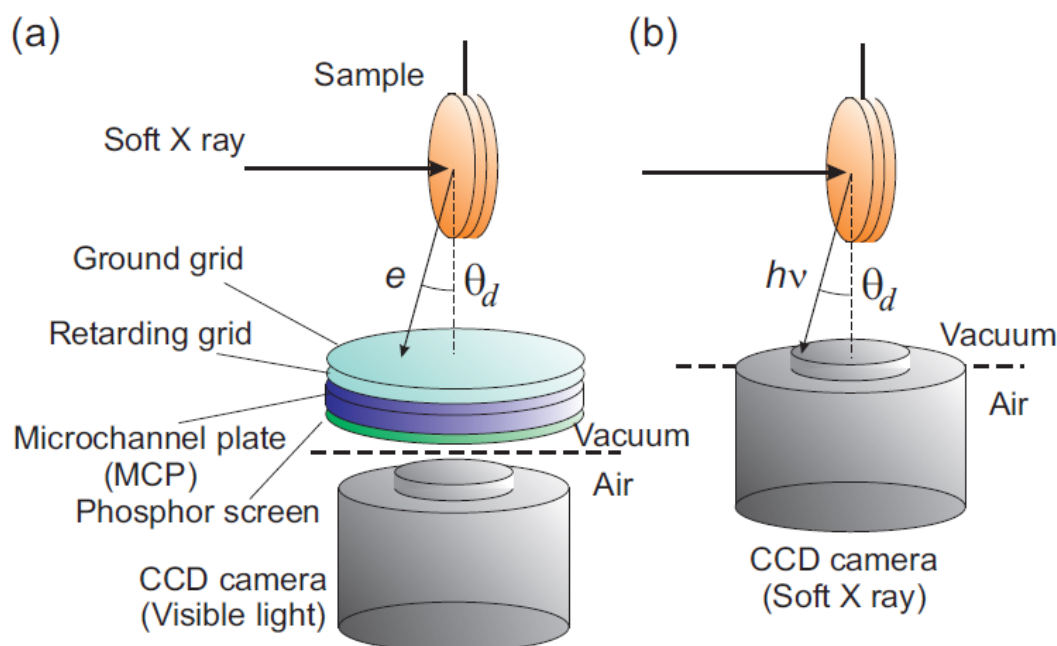
[1] 木村ら, MRM Forum (2020), [2] 木村ら, 第 75 回日本物理学会 (2020), [3] T. Watanabe et al., Comp. Sci. Tech., **197**, 108244 (2020), [4] 丹羽ら, 第 23 回 XAFS 討論会, Y. Niwa et al. (2020) (submitted), [5] Y. Niwa et al., Mat. Trans. (2021) (in print), 丹羽ら, 第 34 回日本放射光学会年会 (2021).

## 軟 X 線深さ分解 XAFS/XMCD 法による スピントロニクス材料研究の夜明け

### Daybreak of spintronics material research by means of soft X-ray depth-resolved XAFS/XMCD technique

雨宮健太・KEK 物構研

軟 X 線領域の深さ分解 XAFS/XMCD 法は、申請者らが PF において世界に先駆けて開発してきた手法であり、磁性薄膜の化学状態、磁気状態の深さ方向の分布を、ナノメートルを超える深さ分解能で元素選択的に観察できる、世界的に見てもユニークかつ極めて強力なものである。申請者の雨宮と鈴木は、この手法を様々な磁性薄膜に応用し、磁氣的性質の鍵を握る界面の観察への有効性を示すとともに、手法の高度化、測定・解析の効率化を進めてきた。これを受けて本研究では、磁性薄膜を用いたスピントロニクス材料の開発において革新的な成果を挙げている第一線の研究者を結集し、深さ分解 XAFS/XMCD の応用を飛躍的に進めることによって、世界を先導する研究成果を PF から創出することを目的としている。スピントロニクス材料の機能発現においては、磁性薄膜の界面の状態が決定的な役割を果たしており、まさに深さ分解 XAFS/XMCD が威力を発揮する分野である。本研究ではさらに、最近開発に成功した磁場・電場中での深さ分解 XAFS/XMCD 法を駆使したオペランド測定を用いて、磁性薄膜の界面をより動作中に近い状態で観察することによって、次世代スピントロニクス材料の開発につなげることを目指している。



図：電子収量法(a)および蛍光収量法(b)による深さ分解 XAFS/XMCD 測定

# 有機エレクトロニクス材料開発のための構造物性 Structural Study of Materials Development for Organic Electronics

熊井 玲児

高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所

有機材料は、構成する分子および集合体の構造の多様性により、それらが示す多彩な物性という観点から学術的な興味をもたれていることはもちろんのこと、軽く、薄く、形状自由度が高く、希少・有害元素を含まないデバイス開発の材料としても応用面から大きな注目を集めている。デバイス開発において、機能高度化のための最適作成条件の探索は広く行われるが、新規分子の開発を含む基礎的な理解から機能発現を最適化するという部分は、ともすれば後回しにされがちである。しかしながら、最近ではこれらの機能性有機物を用い、エレクトロニクス材料への応用を目指した高品質な薄膜の作製技術が発展し、構造と物性を対応づけた議論が行えるようになってきた。新規開発された材料のバルクとしての構造および物性の理解はもちろんのこと、バルク材料からの類推にとどまらず、薄膜あるいはデバイスにおける結晶構造を解明することで、薄膜作製技術・機能最適化へのフィードバックが可能となり、有機エレクトロニクスにおける大きなステップアップが可能となる。一方で、有機分子材料は分子の設計自由度に加え、集合形態の自由度が高く、集合化することではじめて物性が確立する有機分子集合体では、物性の最適化と材料設計の間に直接的な相関をもたせることが困難である。このギャップを埋めるために、既存のデータベースおよび理論計算を活用し、新規材料探索を効率よく進め、新規有機エレクトロニクス材料の探索を加速することを目的として研究を推進している。

2020年度は主に測定可能な回折点の数が限られる、極薄単結晶、あるいは単結晶薄膜を用いて、構造の同定に必要な測定手法の開発に取り組み、熱アニール処理により構造相転移を示し、特性が変化する有機半導体試料において、相転移前後の構造変化を捉えることが可能であることを明らかにした。今後、構造・機能予測手法の進展にあわせて、予測された構造と実際の結晶構造の比較検討を行う上でも有用と期待される。また、BTNT 骨格を有する半導体試料において、スピコートによって作成した薄膜試料が熱アニールにより半導体特性が大きく変化する起源が 2 分子膜形成によるものであることを結晶構造の変化から明らかになった。

また、分子の重心位置の変化が小さい系に比べ、大きな圧電効果が期待される、分子・置換基の回転を利用した強誘電体の開発とその分極起源の解明に取り組み、分極発現に伴い置換基が回転する構造変化を明らかにした。

# 小惑星探査機「はやぶさ2」リターンサンプルの 放射光 X 線回折実験に向けて Synchrotron Radiation X-ray Diffraction Experiment of Hayabusa2 returned asteroid samples

中村智樹<sup>1</sup>、榎戸悠馬<sup>1</sup>、松本恵<sup>1</sup>、高橋美樹<sup>1</sup>、藤岡悠理<sup>1</sup>

1 東北大学大学院・理学研究科

小惑星は太陽系で最初にできた天体であり、太陽系の起源や惑星形成の初期進化を記録している科学的に重要な小天体である。水を含む小惑星(含水小惑星)は、太陽系黎明期に始原的な水(氷)と無水ケイ酸塩を主成分とする塵が集積し、形成された。天体内部の温度が上昇し氷が溶け、液体の水と無水ケイ酸塩が反応し含水鉱物が形成された。一方、多くの含水小惑星では水質変成の後にさらに温度が上昇し、天体から水が失われたことがわかっている。これらの低温での含水鉱物化、その後の加熱による脱水のプロセスは、太陽系原始物質の初生的な化学進化を知る上で極めて重要である。しかしながら、加熱がいつ起こったのか、どのような原因で起こったのか、脱水は天体スケールで起こったのか等、本質的な理解が進んでおらず、本研究で解明したい。

含水小惑星の加熱の原因を探るには、加熱脱水が天体スケールでどのように起こっているかを知る必要がある。このような天体スケールでの小惑星調査を世界で初めて達成したのが小惑星探査機「はやぶさ2」である。探査機は含水C型小惑星であるリュウグウの全球分光観測を遂行し、着陸地点を2点選定し、実際に2回着陸しサンプル回収に成功した。本研究グループは探査機が地球に持ち帰るリュウグウサンプルの初期分析を行い、サンプルの岩石鉱物学的特徴を調べることが決定している。多くのリュウグウ粒子に対し、2021年6月からKEKにて放射光X線回折実験を行い、個々の粒子を構成する含水鉱物の特性や存在度から、水質変成条件や加熱条件を推定する。多くの粒子を分析、解析することで、加熱温度の分布を求める。リュウグウはラブルパイル型小惑星であり、最初に形成された小惑星が破壊され再集積したものである。したがって、リュウグウ表面には元の天体の様々な場所で形成された粒子が混合して存在している。個々の粒子の熱履歴を調べることで、リュウグウの加熱が天体スケールで均一に起こったのか(放射性元素<sup>26</sup>Alの崩壊熱による長期間に及ぶ均質加熱)、または不均一な加熱で天体の場所ごとに経験温度が違うのか(衝突加熱による短時間の不均一加熱)を推定することができる。これにより含水小惑星リュウグウがどのようなメカニズムで加熱脱水を起こしたのかについて解明することが可能になる。