

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
原子力機構先端基礎研

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。

TRHEPD は反射高速電子回折(RHEED)の陽電子版である。陽電子は電子の反粒子であり、電子とは逆のプラスの電荷を持つ。このため、陽電子に対する物質の結晶ポテンシャルは障壁として働き、陽電子ビームの物質中への侵入深さを低減できる。特にすれすれ入射の場合には全反射が起こり、その時の侵入深さは原子 1 個分の厚みにしか満たない。したがって、TRHEPD は最表面層に極めて敏感な構造解析ツールである。

我々は 2010 年より、それまでの線源法による TRHEPD 法を高度化するため、加速器を用いた新たな装置開発に着手した。結果として、従来の約 100 倍増のビーム強度を実現し、これまで観測が困難であった表面超構造由来の回折パターンの明瞭な観測に成功した[1]。本研究課題では、TRHEPD 法を用いたグラフェン等の 2 次元物質の構造決定と、本手法の発展形としての最表面原子配置の直接決定法の開発を進めた。前者では、グラフェンの高さが基板元素に依存して変化することを実験的に明らかにするとともに[2]、グラフェンのゲルマニウム版である新材料“ゲルマネン”の非対称なバックリング配置を突き止めた[3]。後者では、TRHEPD にパターンソン関数解析法を適用することにより、最表面原子間ベクトルの直接決定が可能であることを示し、位相を含めた直接決定法の確立は現在進行中である。本発表は、本研究期間(2014-2017 年)で得られた成果の総合報告とする。

- [1] Y. Fukaya, M. Maekawa, A. Kawasuso, I. Mochizuki, K. Wada, T. Shidara, A. Ichimiya, and T. Hyodo, *Appl. Phys. Express* **7**, 056601 (2014).
- [2] Y. Fukaya, S. Entani, S. Sakai, I. Mochizuki, K. Wada, T. Hyodo, and S. Shamoto, *Carbon* **103**, 1 (2016).
- [3] Y. Fukaya, I. Matsuda, B. Feng, I. Mochizuki, T. Hyodo, and S. Shamoto, *2D Mater.* **3**, 035019 (2016).

高効率時間分解 X 線吸収分光法を用いた 光機能性材料におけるダイナミクス研究 Dynamic study for optical functional materials by high-efficiency 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をもったサンプル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 [1,2]、光子束が低く S/N 比が悪いことが問題であった。この問題を解決するため、本 S2 課題によって 800 kHz の繰り返し周波数を持つレーザーシステムが NW14A にインストールされた。この高度化によって通常の放射光 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なった。

右図は内在するヘムに気体分子の脱着機能を持つヘモグロビンの Fe K-edge XANES と、レーザー励起後 150 ピコ秒における気体分子乖離に起因した過渡 XANES 差分スペクトルである。本課題によって実現された測定システムの高効率化によって、タンパク質溶液のような低濃度サンプルであっても過渡的なスペクトル変化を捉えることが可能となった。講演では測定された過渡的なスペクトル変化について詳細に議論する予定である。

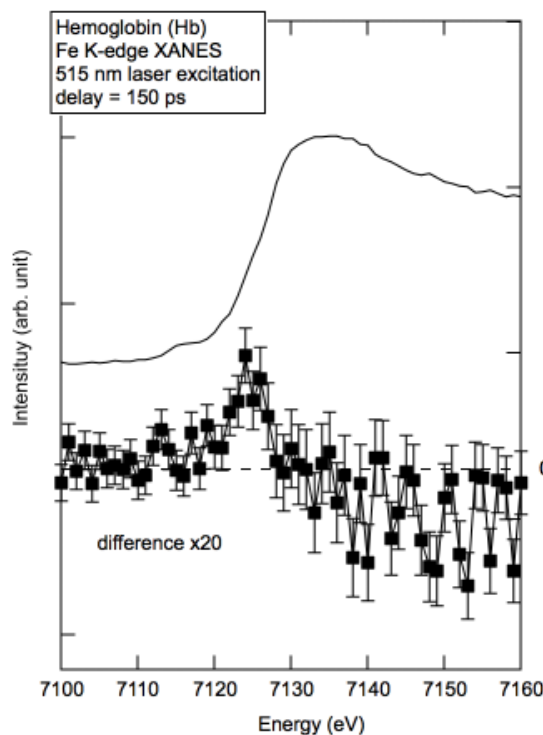


図1 気体分子の脱着機能を有するタンパク質であるヘモグロビンの水溶液における Fe K XANES(上部)と、515 nm のレーザー励起による気体分子の乖離に起因した Fe の電子状態変化を示す差分スペクトル(下部)

[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.

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。本研究では、BL28 の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を新たに建設する。偏光特性と電子検出系の圧倒的な効率向上によって、上記の物質群における電子状態を高精度で直接決定し、物質の対称性と電子構造の関連から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 DA30 アナライザーを搭載した ARPES システムをビームラインに接続し、光軸調整・アライメントを行い、テスト用マニピュレーターを用いたエネルギー分解能の評価と、実際の試料による高分解能 ARPES のテスト実験を行った[1]。1 期と 2 期の間の休止期間を利用してアナライザーを含む全システムのベーキングを行い 10^{-11} Torr レベルの真空度を達成した。これらの装置建設と並行して、様々な高機能物質の高分解能 ARPES を行った。Te 単結晶について 3 次元的なバンド構造を決定し、結晶のカイラリティによるバンドのスピン分裂を明確に観測し、さらに 3 次元ブリルアンゾーン内においてワイルコーン型のバンド縮退をもつことを見出した[2]。2 層系銅酸化物超伝導体 Pb ドープ $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ においては、超伝導相の持つ電子-正孔対称性が擬ギャップ相で破れ、擬ギャップ相で電荷秩序が発現することを見出した[3]。また、超伝導状態の自己エネルギーに特徴的な構造を見出した [4]。ホールドープされた $(\text{Ba},\text{K})\text{Fe}_2\text{As}_2$ において、ブリルアンゾーン端の電子バンドと Γ 点のホールバンドが示す超伝導微細構造を精査し、反強的電子構造を示唆する結果を得た[5]。層状ペロブスカイト Mn 酸化物においてハーフドープ近傍のみに現れる軌道秩序相に特徴的な電子構造を明らかにした。また、励起子凝縮相など新奇な量子秩序相の実現が示唆されている LaCoO_3 の ARPES 測定を開始した。

発表論文： [1] H. Oinuma *et al.*, Phys. Rev. B **96** (2017) 041120(R). [2] K. Nakayama *et al.*, Phys. Rev. B **95** (2017) 125204. [3] C. Lin *et al.*, 日本物理学会 2017 年秋季大会 23pC10-12. [4] 山脇一真 他, 日本物理学会 2017 年秋季大会 23pC10-15. [5] T. Shimojima *et al.*, Sci. Adv. **3** (2017) e1700466(R).

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、簗原誠人、湯川龍、北村未歩、志賀大亮、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」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・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、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 を立ち上げてきた。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・最適化を行ってきた。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することを目指している。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する。

発表論文：M. Kobayashi *et al.*, *Sci. Rep.* **7**, 16621 (2017); K. Horiba *et al.*, *Phys. Rev. B* **96**, 045101 (2017); M. Minohara *et al.*, *Sci. Rep.* **7**, 9516 (2017); Y. Obata *et al.*, *Phys. Rev. B* **96**, 155109 (2017); Y. Okada *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **119**, 086801 (2017)、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

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

○一柳光平¹、高木壮大²、川合伸明³、野澤俊介¹、深谷亮¹、福本恵紀¹、
若林大佑¹、興野純²、中村一隆⁴、船守展正¹、足立伸一¹

1 KEK-放射光、2 筑波大 生命環境系、3 熊本大学パルス研、
4 東工大フロンティア材料研

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。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 測定装置の立ち上げを行った。

今年度は、PF-AR のシングルバンチから得られるX線パルスと高強度レーザーパルスのタイミング系整備、安定的な計測系の整備と、レーザー誘起衝撃圧縮下における圧力パルスの圧力値を計測するためのレーザー速度干渉計装置の整備を行った。本発表では、主に9.2 GPaで発生するSi単結晶の弾塑性転移過程について白色X線パルスによる時間分解 Laue 回折測定を行ったのでその結果について報告する。

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 MaDIS、JST さきがけ、理化学研究所 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う。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る。

本ポスター講演では、本年度に得られた成果として、位相回復アルゴリズムやホログラフィー計測によって得られたナノメトリックスピン構造の元素選択的な可視化、一軸応力によるスキルミオン格子からカイラルソリトン格子への構造制御などの研究成果について紹介する。

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。今年度は新たなモデル触媒系にも取り組んだが、それらを含む研究について、これまでの進捗状況について以下にまとめる。

- ① PdAg 合金の電子状態と水素吸着・吸蔵について、高分解能内殻光電子分光により調べた。初期には表面は Ag がリッチであるが、水素吸蔵とともに Pd が表面に偏析することがわかった。
- ② グラフェンにスパッタ蒸着法で担持した Pt 単原子、Pt クラスタ一触媒の加熱による還元およびシンタリング過程を高分解能内殻光電子分光により調べた。還元された Pt 単原子、シンタリングした Pt の Pt4f ピークを同定した。
- ③ Pd(110) 清浄表面、Pd(110)-O 表面とメタン分子との相互作用を高分解能内殻光電子分光および NEXAFS により調べた。
- ④ 光励起キャリアの挙動（寿命）が TiO₂ の光触媒活性とどのような関係にあるのかを明らかにするために、単結晶 TiO₂ の面方位に依存したキャリア寿命と光触媒活性を評価し両者の関係を検証した。光触媒活性では、酢酸と炭化水素分子（イソプレン）の分解・脱離反応を検証した。これまでに、酢酸の光触媒分解速度とキャリア寿命の間に非常に良い相関があることを見出している。イソプレンの光触媒反応は、酢酸の反応に比べると反応速度が遅いこと、H₂O 分子の共存下で反応が促進されることを見出した。
- ⑤ 低温 CO 酸化触媒のモデルとして PdAu 合金表面の CO 酸化についてオペランド観測を行い、Au 表面マトリックス中の孤立 Pd 原子の触媒反応に対する役割を明らかにした。
- ⑥ NO 還元触媒のモデルとして Rh 単結晶表面の NO+CO 反応のオペランド観測を行い、活性や選択率を決めている因子を明らかにした。

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。

静的な測定に関しては、情報科学を活用した強力な解析技術の開発に成功した[1]。モンテカルロ法を用いたモデリングで、安定してかなりの精度の解を短時間に得られるようになった。

動的な試料の測定では、(1)メタノール燃料電池の電極反応 [2]、(2)金属のメッキプロセス [3]、(3) マランゴニ対流の生成消滅にともなう自己組織化膜の形成過程、(4) 光・熱変換による有機薄膜の形成過程の観測などに成功した。

(1)では、下図に示すようにメタノール電気分解中の白金電極表面構造の変化を時間分解能1秒で追跡することに成功した。中間体である吸着 CO 分子の脱離による過渡変化の観察に成功し、CO 脱離のメカニズムを提案するに至った。(2)では 500 μ s 分解能の測定により、金属析出電位に電極を設定すると、水和エネルギーが大きい金属イオンは電気二重層内で準安定な層構造を一時的に形成した後に析出する事を明らかにした。

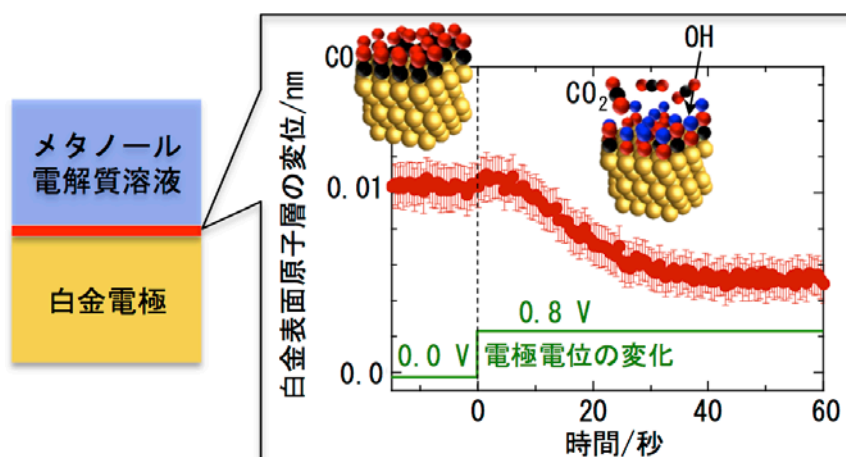


図1 メタノール電気分解中の白金電極表面原子層の変位

[1] M. Anada *et al.* J. Appl. Cryst. **50**, 1611–1616 (2017).

[2] T. Shirasawa *et al.* J. Phys. Chem. C **121**, 24726–24732 (2017).

[3] M. Nakamura *et al.* Sci. Rep. **7**, 914 (2017).

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、高橋由美子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いる²。これまで、酸化物中の金属元素の化学状態マッピング(BL-15A1)^{3,4}、レーザーによる金属の衝撃破壊の動的観察(NW2A)⁵、SiC/SiC、EBC 材の X-CT イメージング(BL-14B,C)⁶、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)⁷、等の結果を得ている。

同プロジェクトの取り組みのひとつとして X 線吸収分光顕微鏡(XAFS-CT)の研究開発と製作を進め 2017 年 3 月に NW2A に導入した(図 1)。同装置は、材料の化学状態(電子状態)と組織の 3D マッピングを、応力印加下 & 同視野 & 高空間分解能(<50nm)で観察できるユニークな装置であり、最近、CFRP の亀裂起点の高分解能での *in situ* 観察⁸、EBC 中の Yb 元素の化学状態の 3D 可視化⁹に成功した。こうした亀裂や劣化の高空間分解能での 3D 観察は、ボイド/劣化の起点生成→進展→マクロ的破壊/剥離にいたる現象の解明とその制御に不可欠な情報である。材料/プロセスの研究開発を進めている Gr と連携してその設計指針の提示を目指している。

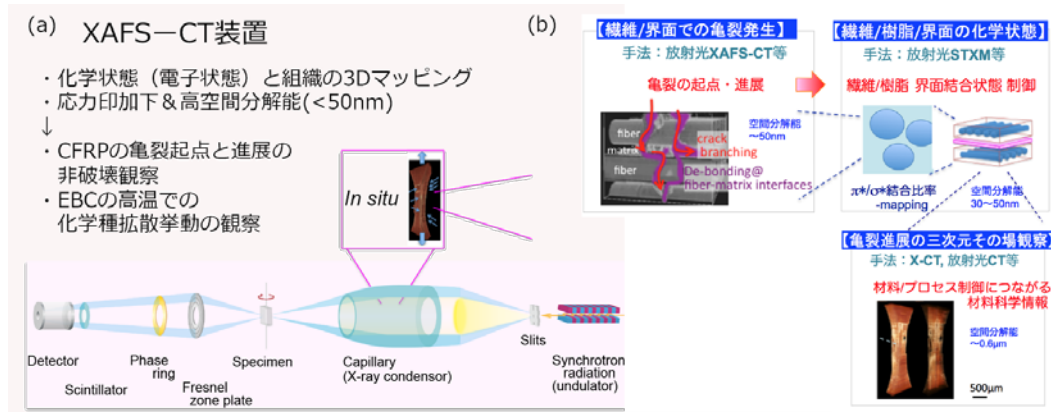


図 1 (a) XAFS-CT 顕微法と (b) 同手法による CFRP のマルチスケール計測のイメージ

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://pfxafs.kek.jp/mc-group/research/sip>, M. Kimura, Synch. Rad. News 30, 23(2017)、[3] M. Kimura et al. J. Phys.: Conf. Ser., 712, 012077(2016) .、[4] M. Kimura et al., J. Phys.: Conf. Ser., 849, 012015 (2017) 、[5] Y. Niwa et al., High Press. Res., 36(3), 471 (2016). [6] K. Hirano et al., J. Syn. Rad., 23, 1484 (2016).、[7] T. Hyodo et al., J. Phys.: Conf. Ser. 791, 012003 (2017). [8] T. Watanabe et al., in preparation (2018).、[9] Y. Takeichi et al., in preparation (2018).

STXM 炭素学:
太陽系の誕生から地球環境の将来まで
STXM carbon science:
From birth of solar system to earth environment

高橋嘉夫^{1,2}、武市泰男²、菅大暉³、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、²KEK-PF、³広島大、⁴愛媛大、⁵筑波大、
⁶農環機構、⁷横浜国大、⁸JAXA、⁹JAMSTEC、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。

前者の整備については、He パージ自動化、二連装ゾーンプレート切替装置による幅広いエネルギー領域への対応などの整備を進めた。

応用面では、様々な試料 (隕石、土壌、微生物、エアロゾル、河川懸濁粒子、植物、炭素材料など) に STXM を適用してきている。特に今年度は、(i) 地球史における炭酸カルシウム沈殿物の生成と微生物の関与：特に異なる微生物群集がストロマトライトとスロンボライトを作り分けること、(ii) 鉄酸化細菌による水酸化鉄の生成プロセスの解明：STXM による鉄酸化細菌の直接観察、(iii) 河川中の懸濁粒子中の天然有機物による凝集体の生成：天然有機物によるセシウム吸着の阻害、(iv) 隕石中における NaCl の生成：水の関与の証拠、などに関する研究で論文発表を行い、より広範なサイエンスを展開することに成功した。また、特に関連研究として、新学術領域研究「水惑星学の創成」が採択された結果、新ビームライン建設が進展することになり、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。

文献: (i) F. Shiraishi et al., Sci. Rep. 7 (2017) 11805. (ii) H. Suga et al., Microbes and Environment, 32 (2017) 283-287. (iii) Y. Takahashi et al., Sci. Rep., 7 (2017) 12407. (iv) Q. H. S. Chan et al., Science Advances 4 (2018) eaao3521.

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

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²⁸Si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てきた。これらプロジェクトの一項目として、放射光を利用した自己参照型X線格子比較器(SRLC、図1)を用いた格子定数の分布測定により、アボガドロ定数決定に用いる単結晶Siの結晶評価を行ってきた[1]。

本課題では、ドイツ物理学研究所(PTB)がキログラム実現のために新たに作製した²⁸Si結晶(Si28-23Pr11 M.2)について、SRLCを用いて格子定数分布評価による結晶評価を行った。格子定数均質性については、これまでアボガドロ定数決定に用いたAVO28結晶と同等の均一性を有する高品位な単結晶であることを確認した(図2)。さらに、格子定数の分かっている結晶(AVO28 4.12)との格子比較を行うことにより、新しい結晶の格子定数の決定を行った[2]。

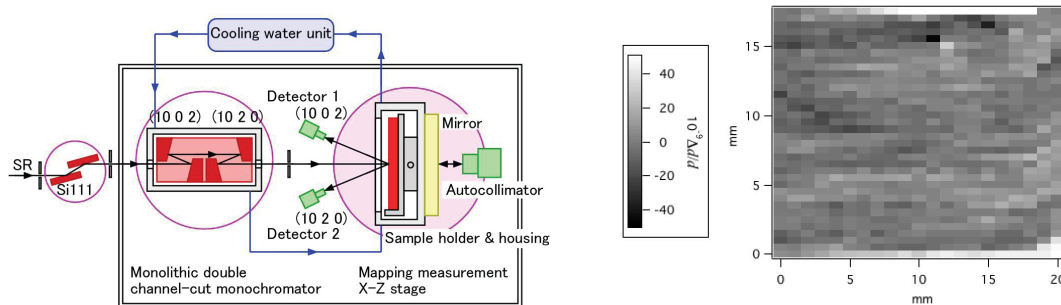


図1 自己参照型X線格子比較器

図1. M.2結晶の格子定数分布

[1] A. Waseda, H. Fujimoto, X. W. Zhang, N. Kuramoto and K. Fujii, *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, Vol. 66 (2017), 1304–1308.

[2] G. Bartl, et al., *Metrologia*, Vol. 54 (2017), 693–715.

**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, 小林賢介², 佐賀山基², 熊井玲児²,
阿部仁², 湯川龍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) 100 nm クラスの超伝導体薄膜に対して全結晶構造解析を行い、分解能 0.01 Å 以下のレベルで原子位置を決定する方法を提案した。[1] (ii) また、低温におけるデバイス動作下での原子秩序化の有無を調べるため、オペランド X 線回折実験を行った。(iii) 逆ペロブスカイト Ca_3PbO における ARPES 測定とバンド計算から、同物質が理論から提案されていた 3 次元ディラックフェルミオン物質であることを示唆する結果を得た。[2] (iv) 新しく開発された高活性 $\text{Ru}/\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ 、 $\text{Ru}/\text{Ca}_2\text{NH}$ アンモニア合成触媒の動作原理を調べる目的で EXAFS 測定を行い、触媒粒子-担体間 Ru-N 結合のアンカー効果が活性維持に貢献していることを見出した。[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 4 編の論文を発表している。

[1] K. Kobayashi et al., Phys. Rev. B **96**, 125116 (2017).

[2] Y. Obata et al., Phys. Rev. B **96**, 155109 (2017).

[3] H. Abe et al., J. Phys. Chem. C, **121**, 20900 (2017).

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 XMCD 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。

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た。ベクトル型マグネット用いた強磁性 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 薄膜の XMCD 精密測定により、基板応力に依存した磁気異方性と磁気双極子項 M_T を抽出した[1]。強い垂直磁気異方性で注目されている $L1_0$ 秩序 FePt 薄膜の磁気異方性の起源について、軌道磁気モーメントと磁気異方性の間に成り立つ Bruno 関係式が、強いスピン-軌道相互作用のために破綻していることを見出すとともに、磁気異方性に寄与する M_T の存在を明らかにした[2]。強磁性 Fe と反強磁性 NiO の界面における電界効果を Fe/NiO/BaTiO₃ 多層膜の XMCD、EXAFS 測定により調べ、界面における酸化還元反応と NiO の構造変化が Fe の磁性に大きな影響を与えることを明らかにした[3]。大きな軌道磁気モーメントと磁気異方性を持つ Co^{2+} イオンを含む CoMnO_3 のエピタキシャル薄膜作製に初めて成功し、理論的に予言されていた特異な”軌道フェリ磁性”を磁化測定、XMCD、XANES で初めて実験的に確認した[4]。クラスターイオンビームを用いた FeRh 薄膜の磁性の改質に関しては、クラスターイオン数の増大に伴い表面数ナノメートル領域の磁化が増大することが深さ分解 XMCD で観測され、クラスターイオンが最表面領域においてより大きな有効弾性はじき出し付与エネルギーを持つことが示唆された[5]。

[1] G. Shibata *et al.*, npj Quantum Mater. 印刷中. [2] K. Ikeda *et al.*, Appl. Phys. Lett. **111**, 142402 (2017). [3] M. Sakamaki and K. Amemiya, to be submitted to Jpn. J. Appl. Phys. [4] 小泉洗生他、第 65 回応用物理学会春季学術講演会(講演予定). [5] R. Soma *et al.*, AIP Adv. **8**, 056433 (2018).

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

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、低視射角入射による全反射高速陽電子回折(TRHEPD)が注目を集めている。我々は TRHEPD とは別に、垂直入射による低速電子回折 (LEED) の陽電子版の低速陽電子回折 (LEPD) の装置開発を行ない、Ge(001)-(2×1) 表面の低速陽電子回折パターンの取得に成功した。LEPD は劈開表面など多少平滑性に乏しい表面にも使え、また、将来微小な領域の構造解析手法に発展できる余地がある。

100 eV 程度の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を持つため、とりわけ重元素を含む表面系の解析が困難である。同様のエネルギーの陽電子回折の場合、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。最初の LEPD パターンの取得は、米国 Brandeis 大学の K. Canter らのグループによって放射性同位体ベースの低速陽電子ビームを用いて実現され、LEPD は LEED より高精度の解析が可能なが示された。LEPD は表面構造解析に理想的と言われながらも、十分な強度を得ることが難しく、Canter に続く実験的研究は行われていなかった。

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た。磁場輸送した陽電子を非磁場領域に開放するとともにその輝度を増強するための透過型輝度増強システム、その下流側の静電レンズ系、MCP と遅延アノード検出器 (DLD) を用いた回折パターンの検出器などから構成されている。また、DLD において多重検出が生じないように、陽電子パルス伸長システムを開発した。

LEED の理論家によって、LEPD による表面ホログラフィや表面パターン関数による解析が有効であることが提唱されており、その実験的検証が望まれている。現在我々は、LEPD による Ge(001)-(2×1) 表面ホログラフィ実験に取り組んでいる。

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(小林、春木)、東大物性研(上田、森)、CROSS(中尾)、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。

2017 年度の研究進捗状況 BL-8A,8B 及び AR-NE1A 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 において課題代表者を中心に立ち上げた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) 水素結合系強誘電体・反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、いわゆる水素結合系強誘電体を中心に、結晶構造から分極発現機構に関する考察を行った。いくつかの新規強誘電体の構造を明らかにするとともに、反強誘電体において、電場下で分極の整列に伴って生じる構造相転移が、巨大な電歪効果として観測できることを示した。
- 2) 高圧下における π 電子系物質の構造変化: π 電子系物質において、温度や圧力などの外場による変調によって熱力学的安定性から逸脱した構造が発現し、その物性が注目されている。いくつかの π 電子系固体を用いて、常圧低温および高圧下での構造変化の探索を行った。
- 3) 有機薄膜の構造評価: 高い結晶性で知られる BTBT 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の評価を回折実験および反射率の測定から行った。デバイス特性と結晶性の関連や、薄膜内における 2 分子ユニットの積層数とキャリア移動度との関連について議論を行なった。
- 4) 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。また、これを観測するための装置の整備を行った。