

# 第28回日本放射光学会年会・ 放射光科学合同シンポジウム(JSR2015)学生発表賞審査結果について

第28回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム(JSR2015)  
放射光学会行事幹事 篠原 佑也(東京大学大学院 新領域創成科学研究科)

日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム(年会・合同シンポ)学生発表賞とは、将来性・独創性のある優れた発表を行った学生を顕彰し、賞状を贈呈するものです。年会・合同シンポの精神に則り「全ての学生による発表」を対象としています。第28回年会・合同シンポ(JSR2015)では、組織委員長、プログラム委員長、実行委員長、実行副委員長で学生発表賞選考委員会を組織し、本委員会により推薦された審査員による審査で選考が行われました。学生の1つの発表に対して4名の審査員を割り当て、専門分野別に計93名の方々に審査をお願いいたしました。この場をお借りして、審査をご協力頂いた先生方に深く御礼申し上げます。

第28回年会・合同シンポ(JSR2015)では学生発表賞対象講演が計120件ありましたが、インフルエンザの流行などによる発表キャンセル、教員による代理発表があり、最終的な対象講演数は113件となりました。分野別の内訳は以下の通りです。

## 第1分野 X線領域の回折・散乱・分光など

口頭発表：14件，ポスター発表：18件

## 第2分野 VSX領域の固体・原子分子など

口頭発表：18件，ポスター発表：19件

## 第3分野 加速器装置・イメージングなど

口頭発表：15件，ポスター発表：29件

## 合計件数

JSR2015：113件(JSR14：124件，JSR13：104件，JSR12：111件，JSR11：124件，JSR10：96件)

学生発表賞選考委員会では上記発表を対象に、審査員による採点の結果、以下の8名の方に学生発表賞を授与することに決定しました。受賞者の皆様は、これを契機に今後も放射光分野において益々ご活躍されることを期待しております。

## 【JSR2015学生発表賞受賞者】

### 第1分野 X線領域の回折・散乱・分光など

氏名(所属)：川上修平(広大院理)

演題：共鳴X線発光分光法を用いた量子常誘電体 SrTiO<sub>3</sub> の局所分極観測

氏名(所属)：河口智也(京大院工)

演題：サイト選択的局所構造解析による蓄電池正極材料の劣化機構の解明

氏名(所属)：山本奈央子(東大院新領域)

演題：ヘテロダイン XPCS を用いた延伸ゴム中のナノ粒子ダイナミクス観測

### 第2分野 VSX領域の固体・原子分子など

氏名(所属)：君塚平太(東北大院理)

演題：角度分解光電子分光を用いたトポロジカル絶縁体関連物質 Cu<sub>x</sub>(PbSe)<sub>5</sub>(Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>)<sub>3m</sub> の電子構造の研究

氏名(所属)：山神光平(阪大院基礎工)

演題：銅酸化物高温超伝導体における価電子帯角度積分光電子スペクトルの線二色性の観測

### 第3分野 加速器装置・イメージングなど

氏名(所属)：井上伊知郎(東大院新領域)

演題：非同一2粒子間の散乱波干渉測定によるXFELの空間コヒーレンス測定

氏名(所属): 鈴木明大(阪大院工)

演題: 暗視野 X 線タイコグラフィーの提案

氏名(所属): 広瀬 真(阪大工)

演題: X 線タイコグラフィーによる高空間分解 XAFS イメージングの実現可能性の検討

尚, 次ページ以降に各受賞者の研究要旨が本人の紹介と受賞コメントと合わせて掲載されております。是非ご覧ください。

## JSR2015学生発表賞 第1分野

受賞者：川上修平（発表番号 4E007）

題目：共鳴 X 線発光分光法を用いた量子常誘電体 SrTiO<sub>3</sub> の局所分極観測

講演者：川上修平<sup>1</sup>，中島伸夫<sup>1</sup>，仲武昌史<sup>2</sup>，

河村直己<sup>3</sup>，水牧仁一朗<sup>3</sup>，圓山裕<sup>1</sup>

所属：<sup>1</sup>広大院理，<sup>2</sup>広大放射光セ，<sup>3</sup>JASRI/SPring-8

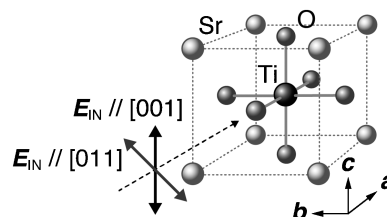


Fig. 1 SrTiO<sub>3</sub> の単位格子。入射 X 線の偏光方向は Ti-O 結合に対して平行な[001]方向と、それを避ける[011]方向に設定した。DC 電場は各偏光と平行に印加した。

### 1. 緒言

量子常誘電体 SrTiO<sub>3</sub> に直流 (DC) 電場印加下で紫外線 (UV) を照射すると、誘電率が 2 桁増大し<sup>1)</sup>強誘電性の発現が示唆されている。電子論的な観点からも、UV 照射に伴い Ti から O 方向に伸びた電子雲<sup>2)</sup>や Ti 3d への電子遷移<sup>3)</sup>、Ti の一次元非調和振動<sup>4)</sup>が報告されている。しかし、UV 照射と DC 電場が誘起する特異な誘電特性の起源は明らかになっていない。本研究では、Ti 変位に由来する分極を捉え、UV が誘起する局所的な強誘電性の起源を調べた。

### 2. 実験

Ti 変位を捉えるために、SPring-8 BL39XU で共鳴 X 線発光分光 (RXES) 測定を行った。試料は SrTiO<sub>3</sub> 単結晶を用い、 $T=4\text{ K}$  で測定を行った。入射 X 線の偏光方向 ( $E_{\text{IN}}$ ) を Ti-O 結合に対して平行な[001]方向と、Ti-O 結合を避ける[011]方向に設定した (Fig. 1)。DC 電場を入射 X 線の偏光方向と平行に印加した。UV 源には He-Cd レーザー ( $\lambda=325\text{ nm}$ ) を用い、X 線と同じ位置に照射した。

### 3. 結果と考察

入射 X 線のエネルギーを Ti K 吸収端 (4.982 keV) に設定し、2 つの励起方向で得られた各 Ti K $\beta$  RXES スペクトルを Fig. 2(a), (b) に示す。弾性散乱 (Elastic) と蛍光成分 K $\beta_{2,5}$  ピークの間の領域に複数観測されている構造は、TiO<sub>6</sub> 八面体中の Ti-O 間で生じる電荷移動 (CT) に起因するラマン成分であり、それぞれを CT1 と CT2 とする。特に、CT2 は 3 成分 (A~C) からなる。Fig. 2(a) と (b) を比較すると、外場 (UV や DC) を加える前から、Ti-O 結合の配向性を反映して CT2 ピークが偏光依存性を示すことがわかる。

$E_{\text{IN}}//[001]$  のとき (Fig. 2(a))、UV 照射によって CT2<sub>A</sub> の強度が減少している。この結果は、UV 照射に伴い量子常誘電体 SrTiO<sub>3</sub> に Ti 変位が誘起されたことを示している<sup>5)</sup>。Ti 変位は TiO<sub>6</sub> 八面体内に誘起される電気双極子モーメントであり、局所的に分極した領域が形成されたことを示唆する。UV 照射下での DC 電場印加に伴う CT2<sub>A</sub> の減少は、Ti 変位が DC 電場方向に配向したことを示している。一方、 $E_{\text{IN}}//[011]$  のとき (Fig. 2(b))、UV 照射と DC 電場印加に伴う CT の変化は見られなかった。この方

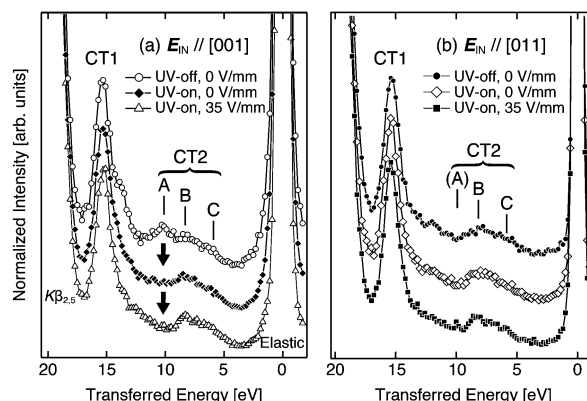


Fig. 2 Ti K $\beta$  RXES における CT ピークの UV 照射および DC 電場印加依存性。偏光方向が Ti-O 結合と平行な場合、外場に対して CT2<sub>A</sub> の強度が減少する。

向に関して電子状態が変化しないことから、Ti 変位が Ti-O 結合方向に限られることがわかった。CT ピークの変化は、局所的な分極領域が UV 照射により誘起された直接的な証拠であると結論される。

### 参考文献

- 1) M. Takesada *et al.*: J. Phys. Soc. Jpn. **72**, 37 (2003).
- 2) N. Nakajima *et al.*: Jpn. J. Appl. Phys. **52**, 09KF05 (2013).
- 3) S. Nozawa *et al.*: Phys. Rev. B **72**, 121101(R) (2005).
- 4) S. Kawakami *et al.*: J. Phys. Soc. Jpn. **82**, 053701 (2013).
- 5) S. Kawakami: submitted.



#### 川上修平

広島大学大学院理学研究科物理科学専攻  
博士課程後期 2 年

#### 【略歴】

2011年3月広島大学理学部物理科学科卒業。2013年3月広島大学大学院理学研究科物理科学専攻博士課程前期修了。現在、同大学院博士課程後期在籍。

#### 【受賞のコメント】

この度は、JSR2015学生発表賞という栄誉ある賞に選出していただき、大変光栄に存じます。日頃よりご指導を賜りました圓山裕教授、中島伸夫准教授、ならびに本研究にご協力いただきました方々に対し、この場を借りて厚く御礼申し上げます。本賞を励みにし、より一層精進していきたいと思っております。

## JSR2015学生発表賞 第1分野

受賞者：河口智也（発表番号 1E010）

題目：サイト選択的局所構造解析による蓄電池正極材料の劣化機構の解明

講演者：河口智也<sup>1</sup>，福田勝利<sup>2</sup>，徳田一弥<sup>1</sup>，境田真志<sup>1</sup>，大石昌嗣<sup>1</sup>，市坪哲<sup>1</sup>，水木純一郎<sup>3</sup>，松原英一郎<sup>1</sup>所属：<sup>1</sup>京大院工，<sup>2</sup>京大産官学，<sup>3</sup>関学理工

## 1. 緒言

二酸化炭素排出量削減や石油使用量削減のために電気自動車やハイブリッド自動車の普及が求められている。これらの自動車のコア技術は蓄電池であり、特に現在最も応用が進んでいるリチウムイオン電池（LIB）の性能向上が喫緊の課題である。LIB性能向上には、電池性能の大部分を決定している固体電極材料中での、充放電によるLi挿入・脱離時の遷移金属イオンの価数・局所構造変化の理解に基づく材料設計が重要である。一方で、主にLi遷移金属複合酸化物が用いられる正極材料中では、遷移金属原子がもともと占有する結晶学的サイトの他に、逆サイト欠陥としてLiサイトを占有する「カチオンミキシング」が発生することが知られている。その結果、電極性能（容量、寿命、電圧など）は異なるサイトを占める遷移金属の価数・局所構造の違いに影響される。従って、複数サイトを占める遷移金属を区別した解析を通じて、それぞれのサイトを占める遷移金属の役割をサイトごとに理解する必要がある。

$\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  ( $0 < x < 1$ , LNO) は層状岩塩型構造を有し顕著なカチオンミキシングを示す典型的な正極材料であり、 $\text{NiO}_6$ 八面体が稜共有し形成した宿主 $\text{NiO}_2$ 層の積層構造の層間にLiが占有した構造を有する（Fig. 1(a)）。この材料では、例えば逆サイト欠陥として11%の層間LiサイトをNiが占有することで、初期充放電時に30%もの電池の容量が失われるような顕著な容量劣化が起こることが知られている。一方で、このようなLiサイトを占有した層間NiはLi大量脱離時の構造破壊を抑制する“ピラー”としての役割もあると考えられているが、その価数状態や局所構造は未だ明らかでなく、電極の劣化や安定化のメカニズムが不明である。そこで本研究では、Stragierら<sup>1</sup>やPickeringら<sup>2</sup>が提案した diffraction anomalous fine structure (DAFS) 法を基に、これまで本研究グループが開発してきた Logarithmic dispersion relation (LDR) 法を用いた新規解析手法並びに粉末X線回折 (XRPD) 法と定出射光学系を組み合わせた測定手法を用いた powder-DAFS (P-DAFS) 法<sup>3</sup>を用いることで、LNOの宿主層のNiと層間Niを区別して x-ray absorption fine structure (XAFS) 解析を行った。今回は特に、これまでP-DAFS法では報告例がほとんどなかったサイト別の extended x-ray absorption fine structure (EXAFS) 解析に基づくNiの局所構造解析を行ったので、その充放電に伴う変化と

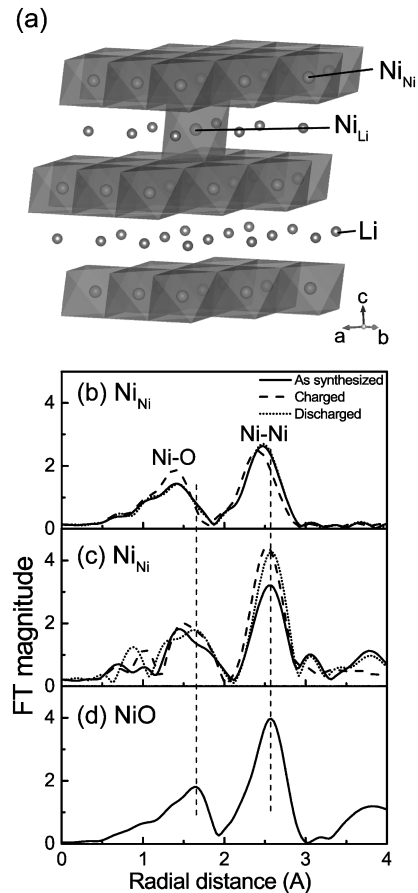


Fig. 1 (a)  $[\text{Li}_{0.89}\text{Ni}_{0.11}]_{3a}[\text{Ni}]_{3b}[\text{O}_2]_{6c}$  の結晶構造。P-DAFS 法から得られた各サイトの EXAFS スペクトルのフーリエ変換強度の内、(b) 宿主層 Ni 中の Ni、(c) 層間 Li サイトを占める Ni のスペクトル。(d) は NiO の XAFS 測定から得られたフーリエ変換強度。

電極性能に対する影響を議論する。

## 2. 実験

実験試料には、多結晶粉末の LNO を、BN で希釈して作製したペレットを用いた。本研究では特に初期充放電時の価数・局所構造変化に着目するために、合成時の状態に加え、電気化学的な初回充電後とさらにそれを放電したものを測定試料に用いた。本試料のリートベルト解析より、この試料の未充電時の組成は空間群  $R\bar{3}m$  で  $[\text{Li}_{0.89}\text{Ni}_{0.11}]_{3a}[\text{Ni}]_{3b}[\text{O}_2]_{6c}$  で表され、初回充放電後も Li サイトの Ni の占有率が大きく変化していないことを確認している。P-DAFS 測定は SPring-8 の BL28XU にて透過配置で行い、吸収補正のための吸収スペクトルも同時に取得した。また、XRPD の粒子統計精度を担保するために、試料は板状試料面法線方向の回転軸で回転させながら、測定を行った。測定には 003, 104 回折線を用い、Ni K 吸収端近傍の約 1.3 keV のエネルギー領域で取得した。



### 3. 結果と考察

吸収端近傍における X 線回折線強度のエネルギー依存性である DAFS スペクトルから、LDR 解析を用いることにより結晶学的サイトを区別した XAFS スペクトルを取得した。昨年本研究グループの発表より、サイト別の x-ray absorption near edge structure (XANES) スペクトルから、Li サイトを占める Ni (Fig. 1(a) 中  $Ni_{Li}$ ) はホスト層 Ni サイトを占める Ni (Fig. 1(a) 中  $Ni_{Ni}$ ) に比べ、充放電に伴う Ni の顕著な価数変化は示さず電気化学的に活性が低いことが分かる。本研究では、試料の回転によりさらに測定精度を高めたサイト別 XAFS スペクトルより、それぞれの結晶学的サイトの EXAFS スペクトルを取得し、そのフーリエ変換 (FT) から各サイトを占める Ni の動径分布関数に対応するスペクトルを取得した (Fig. 1(b-d))。図中の横軸の原子間距離は原子ポテンシャルによる光電子波動関数の位相遅れの影響により本来の値より小さな値となるが、充放電に伴う傾向を議論することは可能である。FT 強度の内、 $\sim 1.4 \text{ \AA}$  と  $\sim 2.5 \text{ \AA}$  に対応する極大はそれぞれ、第一近接の Ni-O と第二近接 Ni-Ni の相互作用に起因する。 $Ni_{Ni}$  の FT 強度スペクトルに注目すると、充放電により Ni の価数変化に伴うイオン半径の変化を反映した結合距離の可逆的な変化が見られるが、それぞれの結合のピーク強度は大きく変化しない。一方で、 $Ni_{Li}$  の FT 強度では  $Ni_{Ni}$  でみられたような可逆的な結合距離の変化はあまり見られず、Ni-Ni のピーク強度の顕著な増加が見られ、充放電を終えた後のスペクトルは NiO の FT 強度スペクトルと類似する。このような Ni-Ni の強度の増加は層間 Li サイトを占める Ni が Li 層内で凝集することによる配位数増加に対応する。また、NiO と LNO では酸素のフレーム構造が同じ FCC でその八面体孔を占めるカチオン種が異なるだけの非常に類似した構造であることを鑑みると、そのような凝集が起こった領域は NiO と全く同じ構造を有することが分かる。以上のような層間 Ni の凝集により形成された NiO-like ドメインは、Ni-O の結合距離の違いから LNO 構造中に層間距離を狭めるような歪を生じることが予測される。そのような整合歪の存在下では Li 挿入に必要な電極電位の低下や拡散の阻害が生じることで、初期不可逆容量の原因となると考えられる。また、これまで知られてきた、層間 Ni の存在によるピラー効果はこのような NiO-like なドメインに起因すると考えられる。

このようなカチオンミキシングの電極性能への顕著な影響は、現在注目を集めている次世代型高容量正極材料の Li 過剰系正極材料でも頻繁にみられる現象である。した

がって、本研究で明らかとなった NiO-like ドメイン形成による初回充放電時の容量低下や構造安定化はこれらの材料中でも一般に起きている可能性がある。また、本研究で提案した P-DAFS 法による遷移金属元素の役割の結晶学的サイト別の解析は、これまで忌避されてきたカチオンミキシングなどのサイト欠陥をむしろ積極的に利用するような材料設計を可能とする。実際に、このような欠陥の存在下では電池性能が飛躍的に向上するという実験結果や第一原理計算の結果も報告され始めており<sup>4)</sup>、本研究のアプローチはこのような流れを実験的な側面からさらに加速させると考えられる。また、P-DAFS 法を用いた材料分析は蓄電池電極材料のみならず、種々の磁性材料や電子材料の分析にも広く応用できる手法であり、P-DAFS 法によるサイト別 XAFS 解析がこれらの広範な分野で更なる発展を齎すと期待する。

### 参考文献

- 1) H. Stragier, J. Cross, J. Rehr, L. Sorensen, C. E. Bouldin and J. C. Woicik: Phys. Rev. Lett. **69**, 3064 (1992).
- 2) I. J. Pickering, M. Sansone, J. Mars and G. N. George: J. Am. Chem. Soc. **115**, 6302 (1993).
- 3) T. Kawaguchi, K. Fukuda, K. Tokuda, K. Shimada, T. Ichit-subo, M. Oishi, J. Mizuki and E. Matsubara: J. Synchrotron Radiat. **21**, 1247 (2014).
- 4) J. Lee, A. Urban, X. Li, D. Su, G. Hautier and G. Ceder: Science **343**, 519 (2014).



#### 河野智也

京都大学大学院工学研究科材料工学専攻  
博士課程 3 回生

#### 【略歴】

2010年3月京都大学工学部物理工学科卒業。2012年3月京都大学大学院工学研究科材料工学専攻修士課程修了。2012年4月より京都大学大学院工学研究科材料工学専攻博士課程に在籍。日本

学術振興会特別研究員。

#### 【受賞のコメント】

このたび、栄誉ある JSR2015 学生発表賞にご選出頂き大変光栄に存じます。また、学会会場において本研究の発表をご覧いただいた皆様大変感謝しております。これまで研究をご指導いただいた松原英一郎教授、水木純一郎教授、福田勝利特定准教授を始めとする先生方にこの場を借りて厚くお礼申し上げます。また、P-DAFS 実験の黎明期における大変な放射光実験をこれまで支えていただきました、松原研の学生の皆様にも感謝申し上げます。来年度からはまた一からのスタートを切りますが、本賞を励みに今後もより一層研究活動に邁進したいと存じます。

## JSR2015学生発表賞 第1分野

受賞者：山本奈央子（発表番号11P069）

題目：ヘテロダイン XPCS を用いた延伸ゴム中のナノ粒子ダイナミクス観測

講演者：山本奈央子<sup>1</sup>，篠原佑也<sup>1</sup>，岸本浩通<sup>2</sup>，雨宮慶幸<sup>1</sup>所属：<sup>1</sup>東大院新領域，<sup>2</sup>住友ゴム工業株式会社

## 1. 緒言

ナノ粒子の充填によりゴムの粘弾性特性や力学特性が向上することが知られている。この「補強効果」は、タイヤ用ゴムを始めとして産業的に広く活用されているが、その機構は未解明である。学術的な観点のみならず、より高度な物性制御を目指すという産業的な観点からも、その機構解明が求められている。そこで本研究では、ナノ粒子ダイナミクスの観察からゴムのミクロな粘弾性特性を明らかにし、それとマクロな動的物性を関連付けることを目的として、一定歪み下にあるゴム中のナノ粒子ダイナミクスを観測した。

一定歪み下で応力緩和過程にあるゴム中のナノ粒子は、周囲の局所的な粘弾性を反映して揺らぎつつ、ゴムのマクロな変形に追従し流動している可能性がある。本研究が対象とするような、ナノメートルスケールかつ秒オーダーのダイナミクスの観測には X 線光子相関分光法 (XPCS)<sup>1)</sup> が有効であるが、通常の XPCS では、この揺らぎと流動の情報を分離することは困難である。そこで、本研究では XPCS のヘテロダイン測定を行った。ヘテロダイン XPCS は試料からの散乱波と時間変化しない参照波とを干渉させる手法である<sup>2)</sup>。散乱強度の時間相関関数  $g^{(2)}(\mathbf{q}, t) = \langle I(\mathbf{q}, 0)I(\mathbf{q}, t) \rangle / \langle I(\mathbf{q}) \rangle^2$  を解析することで、揺らぎの緩和時間  $\tau(\mathbf{q})$ 、運動モードを反映した指数  $p(\mathbf{q})$ 、および流動速度  $v$  を得ることが出来る。

本研究では SPring-8 においてヘテロダイン XPCS の測定系を構築し、シリカ粒子充填ゴムに適用して、一定歪み下でナノ粒子ダイナミクスの観測を行った。

## 2. 実験

SPring-8 の BL03XU におけるヘテロダイン XPCS のセットアップを Fig. 1 に示す。最上流に設置した直径 20  $\mu\text{m}$  のピンホールを用いて部分コヒーレントな X 線ビームを生成した。試料より 3 cm 程上流に参照波源としてグラッシーカーボンを設置した。試料は延伸装置を用いて一軸延伸した。試料の 4 m 下流に検出器<sup>3)</sup>を設置し、散乱像を連続撮影した。

## 3. 結果と考察

まず、参照波源として用いたグラッシーカーボンの XPCS を行った。その結果、1000 秒オーダーでは強度の時間相関関数に有意な緩和は観測されず、参照波源として適切であることを確認した。25% 延伸したカーボン粒子

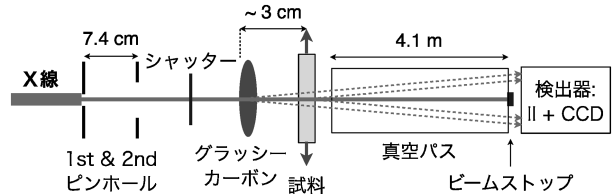
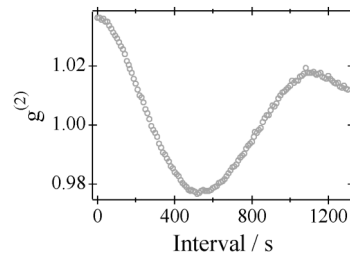
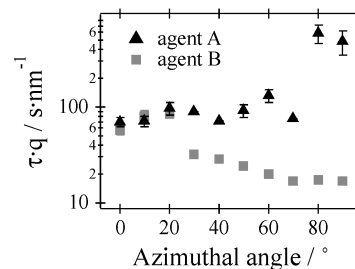


Fig. 1 ヘテロダイン XPCS のセットアップ。

Fig. 2 実験によって得られた強度の時間相関関数。 $q = 0.035 \text{ nm}^{-1}$ ，方位角は延伸と垂直方向。Fig. 3 異なるシランカップリング剤を添加した場合の、緩和時間の方位角依存性の違い。延伸方向を  $0^\circ$  とした。

充填ゴムについて得られた強度の時間相関関数 (Fig. 2) からは、ヘテロダイン測定特有の減衰振動が確認された。次に、シリカ充填ゴムを対象として 20% 延伸下でのナノ粒子ダイナミクスの測定を行った。得られた強度の時間相関関数をフィッティングし、各散乱ベクトルおよび各方位角において緩和時間および指数  $p$  を得た。緩和時間のスケールでは流動は観測されなかった。緩和時間  $\tau$  と散乱ベクトル  $q$  の間には  $\tau \propto q^{-1}$  のスケーリングが観測されたので、 $\tau \cdot q$  を散乱ベクトルについて平均することにより、ダイナミクスを試料ごとに比較した。2 つの試料について、平均した  $\tau \cdot q$  の方位角依存性を Fig. 3 に示す。いずれもシリカ粒子の種類と体積分率は同一で、添加したシランカップリング剤のみが異なる。シランカップリング剤 A を添加した試料は延伸方向の緩和時間が短く、B を添加した試料は延伸方向の緩和時間が長かった。また、これらの試料はマクロな応力や周期的な歪みを加えた場合のエネルギー損失に有意な違いがあった。

## 4. まとめと今後の展望

SPring-8 の BL03XU においてヘテロダイン XPCS の

測定系を構築した。次に、シリカ充填ゴムを対象として、延伸下でのナノ粒子ダイナミクスの観測を行った。シランカップリング剤種の違いにより、緩和時間の方位角依存性が異なる挙動を示すことなどが確認された。今後、他の手法も相補的に利用し、観測されたナノ粒子ダイナミクスとマクロな物性との関係を考察する。

### 参考文献

- 1) G. Grübel *et al.*: chapter 18 in *Soft Matter Characterization*, Springer, 2008.
- 2) F. Livet *et al.*: *J. Synchrotron Rad.* **13**, 453 (2006).
- 3) Y. Shinohara *et al.*: *J. Synchrotron Rad.* **17**, 737 (2010).



### 山本奈央子

東京大学大学院新領域創成科学研究科修士課程 2年

#### 【略歴】

2013年東京大学工学部物理工学科卒業。  
2013年より、同大学院新領域創成科学研究科物質系専攻修士課程在学。

#### 【受賞のコメント】

学生発表賞に選出して頂きありがとうございます。日頃よりご指導頂いている雨宮慶幸教授、篠原佑也助教、住友ゴム工業株式会社の岸本浩通博士、実験にご協力下さった JASRI の増永啓康博士、ならびに発表の際に貴重なご助言を下された多くの先生方にこの場を借りて厚く御礼申し上げます。

## JSR2015学生発表賞 第2分野

受賞者：君塚平太 (2C003)

題目：角度分解光電子分光を用いたトポロジカル絶縁体関連物質  $\text{Cu}_x(\text{PbSe})_5(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{3m}$  の電子構造の研究

講演者：君塚平太<sup>1</sup>、正満拓也<sup>1</sup>、田中祐輔<sup>1</sup>、中山耕輔<sup>1</sup>、相馬清吾<sup>2</sup>、佐藤宇史<sup>1</sup>、高橋 隆<sup>1,2</sup>、江藤数馬<sup>3</sup>、佐々木聡<sup>3</sup>、瀬川耕司<sup>3</sup>、安藤陽一<sup>3</sup>

所属：<sup>1</sup>東北大院理、<sup>2</sup>東北大 WPI、<sup>3</sup>阪大産研

### 1. 緒言

トポロジカル絶縁体は、バルクは絶縁体でありながら表面にディラック電子状態と呼ばれる金属的電子状態が発現する物質であり、無散逸なスピン流や量子スピンホール効果など、電子状態のトポロジーに起因した様々な量子物性が大きな注目を集めている。トポロジカル絶縁体の物質探索は、強いスピン軌道相互作用をもつバルク半導体を中心に精力的に行われているが、最近我々が電子状態の研究を行っているヘテロ構造物質  $(\text{PbSe})_5(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{3m}$  (以下、PSBS と略記) は、トポロジカル絶縁体  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  と通常の絶縁体  $\text{PbSe}$  が交互に積層した物質であり、ヘテロ構造に起因した新奇物性の発現、および  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  層の層数  $m$  を変化させることによるバンド構造やトポロジカルな性質の制御が期待される。また、この物質に  $\text{Cu}$  をインターカレーションした物質 (以下、CPSBS と略記) が超伝導を発現することが最近新たに発見され<sup>1)</sup>、ディラック電子と超伝導の組み合わせによる新たな物性発現の可能性から大きな興味を持たれている。そこで本研究では、母物質 PSBS およびその  $\text{Cu}$  インターカレーション系 CPSBS について、トポロジカルな性質に関わる電子構造を明らかにするために、高分解能 ARPES を行った<sup>2)</sup>。

### 2. 実験

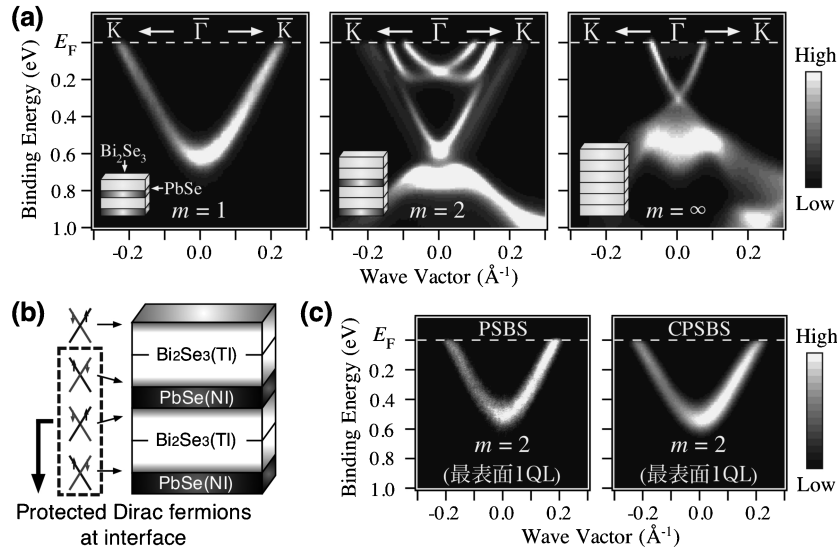
本実験の試料は阪大産研安藤グループで作成された純良

単結晶を用いた。PSBS では  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  層数  $m=1, 2$  の物質について、CPSBS では  $m=2$  の物質について実験を行った。ARPES 測定は、KEK-Photon Factory BL28A および UVSOR-II BL7U における高分解能 ARPES エンドステーションを用いて行った。

### 3. 結果と考察

Fig. 1(a) に、母物質 PSBS のバンド構造の層数 ( $m$ ) 依存性を示す。比較のため  $m=\infty$  ( $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ) の実験結果も示した。 $m=\infty$  では表面状態がディラックコーン型の分散を示すのに対して、 $m=2$  ではディラックバンドが 2 本に分裂し、さらにディラック点周りでギャップが開いている様子を観測した。この結果は、 $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  層と  $\text{PbSe}$  層の接合面にディラック電子状態が存在し、それが表面に存在するディラック電子状態と混成していることを表している。このことはすなわち、バルク構造内の無数の接合面において 2 次元ディラック電子状態が存在し (Fig. 1(b))、それらが物性に関与することで、ディラック電子特有の効果をバルクの物性として観測できる可能性を示唆している。さらに、それらのディラック電子状態は、大気から隔絶されて安定であるという特徴も併せもつ。他方、 $m=1$  ではディラックバンドではなく 1 本の自由電子的なバンドが観測されていることから、通常の絶縁体となっていると考えられる。したがって、PSBS では  $m=1$  と  $m=2$  の間でトポロジカル相転移が発現していると推測される。これらの結果は、ディラック電子状態を操作する上で、ヘテロ構造の制御が有効な手段であることを示すものである。

次に、超伝導が観測されている CPSBS ( $m=2$ ) のバンド構造を、同じ層数の PSBS のものと比較した結果を Fig. 1(c) に示す。CPSBS で観測される自由電子的なバンド構造が、最表面の  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  層の層数が 1QL (quintuple-layer) の場合の PSBS の結果 (Fig. 1(c)) とよく対応していることから、CPSBS の最表面構造が、1QL の  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  層であることを表している。また、CPSBS では電子ドーブによ

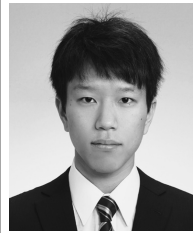


**Fig. 1** (a)  $h\nu=60$  eV,  $T=30$  K で測定した PSBS の ARPES スペクトル強度の比較。挿入図は結晶構造の模式図。(b)  $m=2$  の PSBS の実空間的なイメージ。トポロジカル絶縁体 (topological insulator : TI) と通常の絶縁体 (normal insulator : NI) の接合面にディラック電子状態が存在する。(c)  $m=2$ , 最表面の Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 層の層数 1 QL の PSBS と CPSBS のバンド構造の比較。測定条件は (a) に同じ。

るリジットバンドシフトが僅かながら観測されており、そのような振る舞いはトポロジカル超伝導体の有力な候補物質である Cu<sub>x</sub>Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> でも報告されていることから、超伝導機構に Cu のインターカレーションによる電子ドーブ効果に関与している可能性が示唆される。

#### 参考文献

- 1) S. Sasaki *et al.*: Phys. Rev. B 90, 220504 (2014).
- 2) K. Nakayama *et al.*: Phys. Rev. Lett. 109, 236804 (2012).



#### 君塚平太

東北大学大学院理学研究科物理学専攻修士課程 1 年

#### 【略歴】

2014年東北大学理学部物理学卒業。  
2014年東北大学大学院理学研究科物理学専攻入学。

#### 【受賞のコメント】

この度は、荣誉ある賞を頂き大変光栄に思います。日頃からご指導いただいております高橋隆教授と研究室の先生方、共同研究者である阪大産研の安藤陽一教授と安藤研究室の先生方、KEK-PF BL28A および UVSOR-IIBL7U にて親身に実験に御協力くださいました先生方、ならびに本研究に御協力くださいました研究室の皆様方に、この場を借りて厚く御礼申し上げます。この受賞を励みに、今後も研究に邁進していきたいと思っております。

## JSR2015学生発表賞 第2分野

受賞者：山神光平 (12P109)

題目：銅酸化物高温超伝導体における価電子帯角度積分光電子スペクトルの線二色性の観測

講演者：山神光平<sup>1</sup>，森健雄<sup>1</sup>，内免翔<sup>1</sup>，金井惟奈<sup>1</sup>，藤原秀紀<sup>1</sup>，木須孝幸<sup>1</sup>，東谷篤志<sup>2,4</sup>，今田真<sup>3</sup>，寺嶋健成<sup>3</sup>，門野利治<sup>3</sup>，玉作賢治<sup>4</sup>，室隆桂之<sup>5</sup>，矢橋牧名<sup>4</sup>，石川哲也<sup>4</sup>，永崎洋<sup>6</sup>，田島節子<sup>7</sup>，関山明<sup>1,4</sup>

所属：<sup>1</sup>阪大基礎工，<sup>2</sup>摂南大理工，<sup>3</sup>立命館大理工，<sup>4</sup>理研：SPring-8，<sup>5</sup>JASRI：SPring-8，<sup>6</sup>産総研，<sup>7</sup>阪大理

### 1. 諸言

銅酸化物高温超伝導体は伝導層：CuO<sub>2</sub>と絶縁層が交互に積層された結晶構造を持ち，Cu 3d軌道と隣接するO 2p軌道が混成する事で価電子帯バンドを形成する。特に軟X線吸収分光の実験結果からフェルミ準位 ( $E_F$ ) 近傍の電子状態およびフェルミ面は主にCuO<sub>2</sub>面内のO 2p<sub>x,y</sub>軌道と混成しているCu 3d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>軌道によって形成されている<sup>1)</sup>。一方で，ARPESの報告によるとT<sub>c</sub>とフェルミ面の関連について，T<sub>c</sub>が増加するにつれ，ひし形のフェルミ面から( $\pi, \pi$ )を中心とする円弧へと湾曲していく関係が発見されている<sup>2),3)</sup>。最近，Two-Orbital模型を用いた理論によると，この関係はCu 3d<sub>3z<sup>2</sup>-r<sup>2</sup></sub>軌道と頂点酸素の混成の強さに起因すると示唆している<sup>4)</sup>，フェルミ面は二次元的であり，c軸方向に伸びるCu 3d<sub>3z<sup>2</sup>-r<sup>2</sup></sub>軌道の混成度合やその物質依存性の解明には実験的困難があった。この解決方策として，直線偏光X線を用いることで光イオン化散乱断面積におけるO 2p電子ならびにCu 4s電子由来の光電子強度の制御，光電子検出方向の違いによる光電子強度比，実験配置の蔽密化による軌道対称性からの光電子検出の選択，以上の3点からCu 3d軌道成分の支配的検出およびCu 3d<sub>3z<sup>2</sup>-r<sup>2</sup></sub>軌道成分の抽出を行うことが可能であると考えられるため<sup>5),6),7)</sup>，直線偏光X線光電子分光を用いてCu 3d<sub>3z<sup>2</sup>-r<sup>2</sup></sub>軌道成分の直接観測を試みた。

### 2. 実験

我々はSPring-8 BL27SUにて $h\nu \sim 480$  eVの軟X線エネルギー光を用いて単結晶：Pb<sub>0.6</sub>-Bi<sub>1.4</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8+\delta</sub> (Bi2212：T<sub>c</sub>~90 K)，La<sub>1.84</sub>Sr<sub>0.16</sub>CuO<sub>4</sub> (LSCO：T<sub>c</sub>~40 K)に対して価電子帯角度積分光電子分光測定を行った。Fig. 1に実験配置を示す。面内の結晶軸に対して45°回転させた方向から光を入射し，p偏光配置およびs偏光配置いずれにおいてもc軸方向へ放出される光電子を検出している。測定温度は12 Kであり，清浄表面は $3.0 \times 10^{-8}$  Pa下で劈開することで得た。

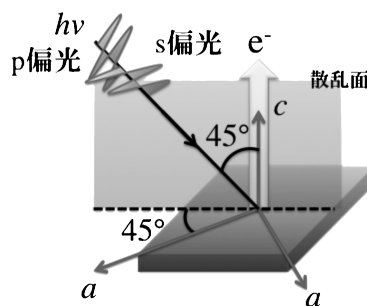


Fig. 1 実験配置。

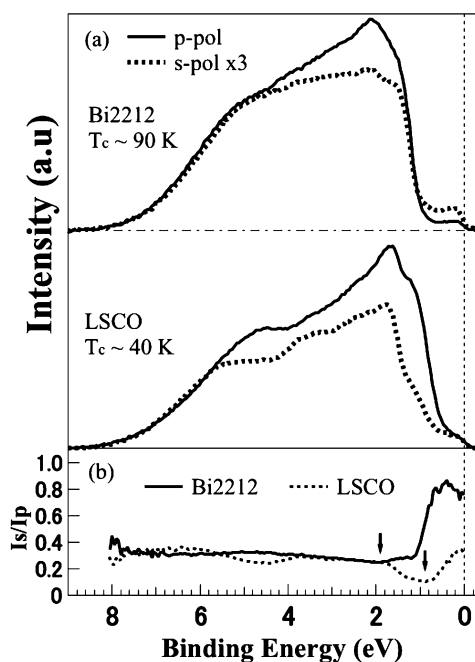


Fig. 2 (a) Bi2212, LSCOの価電子帯角度積分光電子スペクトルの線二色性 (b) 光電子強度比の比較。

### 3. 結果および考察

Bi2212とLSCOの実験結果をFig. 2-(a)に示す。両物質ともp偏光配置(実線)とs偏光配置(点線)で大きな線二色性が得られた。Cu 3d軌道成分が支配的な光電子スペクトルであるかを評価するため，得られた光電子スペクトルにおいてp偏光配置の光電子強度( $I_p$ )に対するs偏光配置のそれ( $I_s$ )との強度比： $I_s/I_p$ をプロットした(Fig. 2-(b))。等方的なCu 3d軌道に対して今回の実験状況下における光電子強度比の計算値： $I_s/I_p \sim 0.31$ と同程度の分布を持っていることから，両物質ともにCu 3d軌道成分が支配的なスペクトルが得られていると判断した。これにより $E_F$ 近傍における $I_s/I_p$ の違いはCu 3d軌道対称性由来であると考えられる。実験配置から $E_F$ 近傍の $I_s/I_p$ は $3d_{x^2-y^2}/3d_{3z^2-r^2}$ の相対的な寄与を反映していることからLSCOがBi2212よりもCu 3d<sub>3z<sup>2</sup>-r<sup>2</sup></sub>軌道成分の混成度合が大きいことが明らかとなり，Two-Orbital模型による理論結果と強く一致する。さらにCu 3d<sub>3z<sup>2</sup>-r<sup>2</sup></sub>軌道成分の準位

はLSCOでは~1 eV, Bi2212では~2 eVに存在していると示唆される。

#### 4. 今後の展望

今回の結果は高温超伝導体における超伝導発現機構の解明において二次元的な近似で理論を展開するのではなく、3次元的なアプローチで議論を展開していく必要があることを強く主張している。今後は $E_F$ 準位近傍のCu  $3d_{3z^2-r^2}$ 軌道成分の混成度合の $T_c$ 依存性だけでなく、物質依存性やCuO<sub>2</sub>面の層数依存性について系統的に調べていく。

#### 参考文献

- 1) C. T. Chen *et al.*: Phys. Rev. Lett. **68**, 2543 (1992).
- 2) X. J. Zhou *et al.*: Phys. Rev. Lett. **86**, 5578 (2001).
- 3) S. V. Borisenko *et al.*: Nature. **431**, 1 (2002).
- 4) H. Sakakibara *et al.*: Phys. Rev. B. **105**, 057003 (2010).
- 5) M. B. Trzaskovskaya: At. Data Nucl. Data Tables, **92**, 245

(2006).

- 6) M. B. Trzaskovskaya: At. Data Nucl. Data Tables, **77**, 97 (2001).
- 7) A. Damascelli *et al.*: Rev. Mod. Phys. **75**, 473 (2003).



#### 山神光平

大阪大学大学院基礎工学研究科物質創成専攻物性物理学領域関山研究室博士前期課程2年

#### 【略歴】

2013年3月大阪大学電子物理学科卒業, 2013年4月大阪大学大学院基礎工学研究科物質創成専攻入学

#### 【受賞のコメント】

JSR2015学生発表賞という名誉ある賞を頂き、大変光栄に思います。日頃からご指導いただいております関山明教授、木須孝幸准教授、藤原秀紀助教、ならびに共同研究者の方々に厚く御礼を申し上げます。今回の受賞を新たな励みとし、今後もより一層研究に精進していききたいと思います。

## JSR2015学生発表賞 第3分野

受賞者：井上伊知郎 (2B007)

題目：非同ー2粒子間の散乱波干渉測定によるXFELの空間コヒーレンス測定

講演者：井上伊知郎<sup>1,2</sup>, 登野健介<sup>3</sup>, 城地保昌<sup>3</sup>, 亀島敬<sup>3</sup>, 小川奏<sup>2</sup>, 篠原佑也<sup>1</sup>, 雨宮慶幸<sup>1</sup>, 矢橋牧名<sup>2</sup>

所属：<sup>1</sup>東大院新領域, <sup>2</sup>理研, <sup>3</sup>JASRI

第3世代放射光源の登場以降、コヒーレントX線を用いた実験手法の開発および、その応用が急速に進展している<sup>1)</sup>。さらに現在では、第4世代放射光源が実用化されはじめた。この光源の特徴の1つはその高い空間コヒーレンスにあるため、X線コヒーレンスの利用研究は今後の更なる発展が期待されている。第4世代放射光源の1つであるX線自由電子レーザー(X-ray free electron laser; XFEL)からの光は完全空間コヒーレントではなく、電子ビームのエミッタンスや発振に寄与するアンジュレータの長さなどのパラメータによってそのコヒーレンス特性が敏感に変化することが知られている<sup>2,3)</sup>。XFELの空間コヒーレンスの情報は、高い空間コヒーレンスを必要とする実験のデザインや解釈、X線光学系の設計、高コヒーレンスな光源開発やコヒーレンスをもとにした電子ビーム診断、などにとって非常に有益な情報になり得る。このようにXFELの空間コヒーレンスはXFELの上流部の加速器・光源から下流部のビームライン・実験までのさまざまな要素に関係している光の根本的なパラメータの1つであり、その特性を正確に評価・理解することは重要な研究課題である。

X線領域の空間コヒーレンス評価法に関する研究は第3世代放射光の登場と共に進展してきた。これまでに開発さ

れてきた空間コヒーレンス評価法(の多く)では、ビームの空間的に異なる部分をダブルスリットなどの干渉計を利用することで振幅干渉させる。そしてビーム強度の空間分布を仮定したうえで、干渉の様子を解析することによって空間コヒーレンスを評価されてきた。しかし、このような放射光の空間コヒーレンス評価法をXFELの光診断に用いることは適切ではない。これはXFELではビーム強度の空間分布がパルスごとに大きく異なるためである。放射光で開発されてきた空間コヒーレンス評価法をそのままXFELの光診断に適用すると大きなアーティファクトが生じる可能性があり、実際にFLASHやLCLSでのダブルスリットの実験でビーム強度の空間分布の揺らぎがコヒーレンス評価に影響を与えていることが報告されている<sup>4,5)</sup>。

本研究では、XFELの空間コヒーレンスを正確に測定する方法として大小2つの球状粒子からの散乱波干渉を利用する方法を検討した。それぞれの粒子からの散乱X線の振幅の大きさは散乱角に応じてさまざまに変わる。そのため、2粒子からの散乱波干渉によって生じる干渉縞のコントラスト(visibility)も散乱角によって大きく変わる。XFELの時間コヒーレンス長が2つの粒子からの散乱波の経路差よりも十分に長い場合には、visibilityはそれぞれの粒子からの散乱X線の振幅の大きさが等しいような散乱角で最大値を取り、その値は空間コヒーレンス度(同時刻の複素コヒーレンス度)の絶対値と等しくなる<sup>6,7)</sup>。この性質を利用すると大小2つの球状粒子からの散乱像1枚からXFELのビーム強度の空間分布の情報なしに空間コヒーレンス度を決定することが出来る。

上記の原理に基づいてSACLAから出射された6 keVのXFELの空間コヒーレンスの評価を行った。実験配置

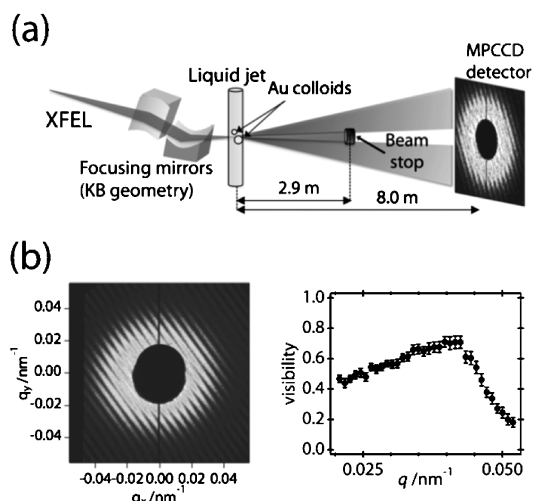


Fig. 1 (a)空間コヒーレンス評価のための実験セットアップ。(b)大ききの異なる2粒子からの散乱像の例と visibility の散乱ベクトル依存性。

を Fig. 1(a)に示す。XFEL を KB ミラー<sup>8)</sup>によって半値幅で  $1.8 \mu\text{m}$  (h)  $\times$   $1.3 \mu\text{m}$  (v) のサイズに集光し、粒子直径 100 nm と 150 nm の金コロイドの混合溶液を液体ジェットによって集光点の位置に導入した。そして XFEL のショットごとの試料からの散乱を 8 m 下流の MPCCD 検出器 (dual type)<sup>9)</sup>によって測定した。得られた多数の散乱像の中から大きさが異なる2つの粒子からの散乱像を抽出して空間コヒーレンスの評価に用いた。Fig. 1(b)は大きさが異なる2粒子からの散乱像の例および、その visibility の散乱ベクトル依存性を示している。visibility は特定の散乱ベクトルの付近で明瞭なピーク構造を示しており、このピーク値が空間コヒーレンス度の絶対値に対応している。Fig. 2 は実験の結果得られた、空間コヒーレンス度の絶対値の粒子間距離依存性を表している。この依存性は Gaussian  $|\gamma(d_x, d_y)| = \exp(-d_x^2/2l_x^2 - d_y^2/2l_y^2)$  でよくフィッティングすることができ、XFEL の空間コヒーレンス長  $l_x, l_y$  はそれぞれ  $1.7 \pm 0.2 \mu\text{m}$ ,  $1.3 \pm 0.1 \mu\text{m}$  と見積もられた。

これらの実験の結果から XFEL の空間コヒーレンス長はビームサイズとほとんど等しいことが分かった。このことは XFEL がビーム全体に渡って可干渉であることを意味している。さらに集光ビームサイズと空間コヒーレンス長の比が水平・垂直でほとんど等しいという結果が得られた。非集光の XFEL は等方的なビームプロファイルを持つため<sup>10)</sup>、実験の結果は非集光の XFEL がビーム光軸に垂直な平面において等方的な空間コヒーレンス特性を持っていることを示唆している。また、Gaussian Shell-model beam<sup>6)</sup>を仮定すると空間コヒーレンス長とビームサイズの関係から全体の強度に占める基本の縦モード (TEM<sub>00</sub>) の割合が80%程度であることが導かれた。

XFEL の空間コヒーレンス特性は、その重要性にも関

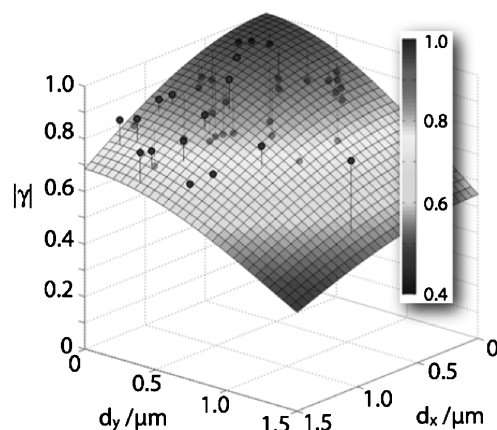


Fig. 2 空間コヒーレンス度の絶対値の粒子間距離依存性と Gaussian によるフィッティング結果。

わらず、測定 of の難しさから定量的な測定はほとんど行われていないのが現状である。今回我々が提案した方法やその発展版が、XFEL の特性を評価する“ものさし”の1つとなって XFEL のサイエンスを支える基盤となることを期待したい。

本研究は SACLA 大学院生研究支援プログラムとして実施された。実験を支援していただいた SACLA エンジニアリングチーム・SACLA 運転員の皆様に感謝申し上げます。

## 参考文献

- 1) K. A. Nugent: Adv. Phys. **59**, 1 (2010).
- 2) E. L. Saldin, E. A. Schneidmiller and M. V. Yurkov: “The Physics of Free Electron Lasers”, Springer (2000).
- 3) E. L. Saldin, E. A. Schneidmiller and M. V. Yurkov: New J. Phys. **12**, 035010 (2010).
- 4) I. A. Vartanyants *et al.*: Phys. Rev. Lett. **107**, 144801 (2011).
- 5) A. Singer *et al.*: Opt. Express **20**, 17495 (2012).
- 6) L. Mandel and E. Wolf: “Optical Coherence and Quantum Optics”, Cambridge university press (1995).
- 7) I. Inoue *et al.*: submitted.
- 8) H. Yumoto *et al.*: Nature Photon. **7**, 43 (2013).
- 9) T. Kameshima *et al.*: Rev. Sci. Instrum. **85**, 033110 (2014).
- 10) K. Tono *et al.*: New J. Phys. **15**, 24647 (2013).



### 井上伊知郎

東京大学大学院新領域創成科学研究科  
雨宮研究室 博士 2年

#### 【略歴】

2011年3月、東京大学工学部物理工学科卒業。2013年3月東京大学大学院新領域創成科学研究科修士課程卒業。現在、同博士課程在学中。東京大学統合物質科学リーダー養成プログラム(MERIT)コース生。日本学術振興会特別研究員(DC2)。理化学研究所放射光科学総合研究センター研修生。

#### 【受賞のコメント】

学生発表賞に選出して頂いたことを大変光栄に思います。東京大学の雨宮慶幸教授、理化学研究所の矢橋牧名グループリーダー、JASRIの登野健介チームリーダーをはじめとして本研究に関わっていただいたすべての皆様に感謝致します。また、理化学研究所の田中均部門長には研究の折々で温かい励ましを頂きました。お礼申し上げます。来年も本賞をいただけるように今年も1年間、研究に励みたいと思います。

## JSR2015学生発表賞 第3分野

受賞者：鈴木明大（発表番号 1D005）

題目：暗視野 X 線タイコグラフィーの提案

講演者：鈴木明大<sup>1,3</sup>、下村啓<sup>1,3</sup>、広瀬真<sup>2,3</sup>、高橋幸生<sup>1,3</sup>

所属：<sup>1</sup>大阪大学大学院工学研究科、<sup>2</sup>大阪大学工学部、<sup>3</sup>理研放射光センター

### 1. はじめに

入射プローブに対して拡がった試料が観察対象となる X 線タイコグラフィーは、コヒーレント X 線回折イメージング法の走査型として分類され、2007年の実証<sup>1</sup>以来、多くの放射光施設で盛んに研究が進められている。近年、 $\lambda/320$ の位相変化を17 nmの分解能で可視化した結果<sup>2</sup>が報告されるなど、高分解能・高感度 X 線イメージング手法としての地位を確立しつつある。今後、更なる高分解能化・高感度化の実現には、観測する回折パターン強度ダイナミックレンジを増やし、微弱な回折強度を検出する必要がある。現状、これらは検出器の性能や入射 X 線のコヒーレントフラックスによって制限されている。我々は、回折パターンの強度ダイナミックレンジを圧縮し、X 線タイコグラフィーの高分解能化・高感度化を実現する手法として、インラインホログラフィーと X 線タイコグラフィーを組み合わせた暗視野 X 線タイコグラフィーを提案する。

### 2. 暗視野 X 線タイコグラフィーの原理

Fig. 1(a)に集光 X 線タイコグラフィーの模式図を示す。集光スポットサイズ  $w$  は波長  $\lambda$  と集光素子の開口数  $NA$  を用いて、 $w \approx \lambda/2NA$  と表される。また、透過 X 線の到達する領域に相当する検出器面での明視野領域の大きさ

$D_{bright}$  は集光素子の開口大きさ  $a$ 、試料と検出器間距離  $L$ 、集光素子の背面焦点距離  $f_b$  を用いて  $D_{bright} \approx aL/f_b$  と表される。X 線タイコグラフィーでは明視野領域と暗視野領域の回折パターンを同時に取得する必要があるために、検出器に大きな強度ダイナミックレンジが要求される。

Fig. 1(b)に暗視野 X 線タイコグラフィーの模式図を示す。試料の上流に参照光源となる円柱構造体を配置し、試料の回折パターンに加えて円柱構造体からの散乱 X 線を参照光とするインラインホログラムを取得する。参照ビーム(0次回折光)の試料面における大きさ  $S$  は、円柱構造体の半径を  $r$ 、参照光源と試料間距離を  $P$  として  $S \approx \lambda P/r$

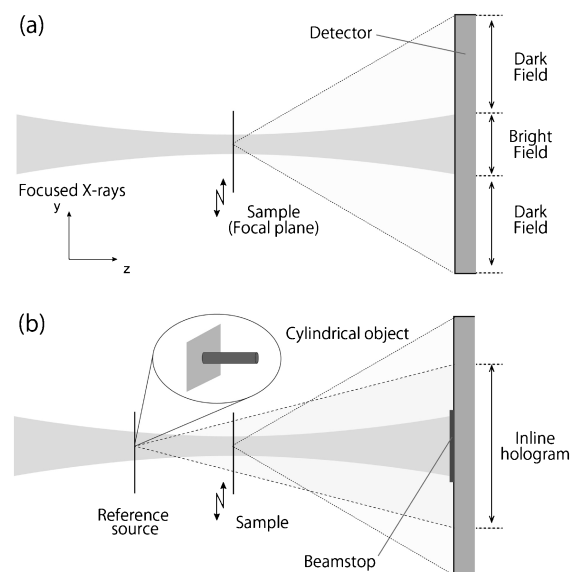


Fig. 1 X 線タイコグラフィーの模式図。(a)集光 X 線タイコグラフィー、(b)暗視野 X 線タイコグラフィー。



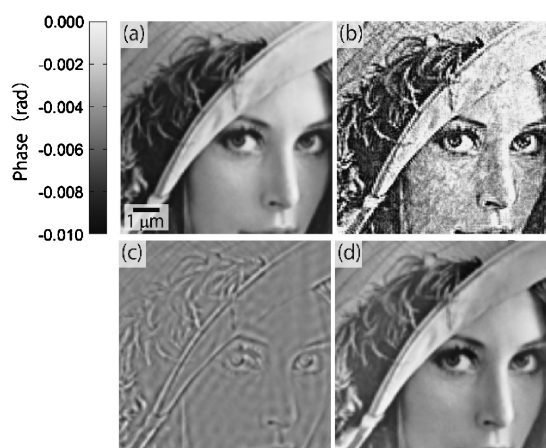
と表される。検出器面上におけるインラインホログラムの大きさ  $D_{\text{hologram}}$  は、参照光源と検出器間距離を  $L'$  として  $D_{\text{hologram}} \approx \lambda L' / r$  と表される。本手法が成立する条件として、 $S > w \cdots (1)$ ,  $D_{\text{hologram}} > D_{\text{bright}} \cdots (2)$  が満たされなければならない。(1)式はインラインホログラムが回折パターンの明視野領域の空間周波数に対応する情報を持つこと、(2)式は検出器面上においてインラインホログラムが透過 X 線よりも拡がることを表している。これらを満足すれば、ビームストップによって明視野領域を遮蔽しても、それによる欠損データをインラインホログラムによって補完することが可能となり、回折パターンの強度ダイナミックレンジを圧縮することができる。

### 3. 計算機シミュレーション

本手法が機能するかを確かめるために、我々は **Table 1** に示す 3 つの配置で計算機シミュレーションを行った。参照光源、ビームストップを共に利用する配置 3 が暗視野 X 線タイコグラフィーである。X 線のエネルギーは 6.5 keV、スポットサイズは 500 nm とした。円柱構造体の材

**Table 1** 計算機シミュレーションを行った光学配置。

	Reference source	Beamstop
Arrangement 1	NO	NO
Arrangement 2	NO	YES
Arrangement 3	YES	YES



**Fig. 2** (a) 計算機シミュレーションに用いたレナ画像。(b-d) X 線タイコグラフィーによる再構成像, (b) 配置 1, (c) 配置 2, (d) 配置 3。

質は Au で直径は 100 nm、高さは 500 nm とし、試料の 500  $\mu\text{m}$  上流に配置した。試料にはレナ画像を用いて、最大位相変化は 0.01 ラジアン、ステップ幅 400 nm で 11  $\times$  11 枚の回折パターンを計算した。回折パターンの強度ダイナミックレンジは 6 桁 (1 photon/pixel:  $10^6$  photons/pixel) とした。**Fig. 2(a)** にオリジナル画像, **Figs. 2(b)-(d)** にそれぞれの配置における再構成像を示した。配置 1 の場合、透過 X 線の強度が強く暗視野領域の回折パターンをほとんど取得できていないため、再構成像にはアーティファクトが出現し、分解能が大きく制限されている (**Fig. 2(b)**)。配置 2 の場合、ビームストップによって低周波数領域の試料構造情報が欠損しているために、試料のエッジ構造のみが再構成されコントラストが小さい (**Fig. 2(c)**)。一方、配置 3 では、低周波領域の試料構造情報が失われているにもかかわらず、高分解能とコントラストが両立されている (**Fig. 2(d)**)。Fourier Ring Correlation<sup>3)</sup>を用いた解析より、配置 1 で、配置 3 と同等の分解能、感度を得るためには回折パターンに 9 桁 (1 photon/pixel:  $10^9$  photons/pixel) の強度ダイナミックレンジが必要と見積もられた。つまり今回の条件では、暗視野 X 線タイコグラフィーによって、回折パターンの強度ダイナミックレンジを 1/1000 に圧縮できたと言える。本手法を利用することで、バクテリアの内部構造など、高い位相感度が必要とされる生体軟組織の高分解能観察への応用が期待される。

### 参考文献

- 1) J. M. Rodenburg *et al.*: Phys. Rev. Lett. **98**, 034801 (2007).
- 2) Y. Takahashi *et al.*: App. Phys. Lett. **102**, 094102 (2013).
- 3) G. Cardone, K. Grünwald and A. C. Steven: J. Struct. Biol. **151**, 117 (2005).



#### 鈴木明大

大阪大学大学院工学研究科精密科学・応用物理学専攻博士後期課程 2 年

#### 【略歴】

2011 年 3 月大阪大学工学部応用自然科学科卒業。2013 年 3 月大阪大学大学院工学研究科精密科学・応用物理学専攻博士前期課程修了。現在、同博士後期課程に在籍。日本学術振興会特別研究員

(DC1)。

#### 【受賞のコメント】

JSR2015 学生発表賞に選出して頂き、身にあまる光栄です。ご指導頂いている高橋幸生准教授、山内和人教授に心から感謝申し上げます。日々、共に研究に取り組んでいる下村啓氏、広瀬真氏にも深く御礼申し上げます。実り多き研究生活となるよう、今年も日々努力する所存です。

## JSR2015学生発表賞 第3分野

受賞者：広瀬真（発表番号12P049）

題目：X線タイコグラフィーによる高空間分解 XAFS イメージングの実現可能性の検討

講演者：広瀬真<sup>1,3</sup>，鈴木明大<sup>2,3</sup>，下村啓<sup>2,3</sup>，高橋幸生<sup>2,3</sup>所属：<sup>1</sup>大阪大学工学部，<sup>2</sup>大阪大学大学院工学研究科，<sup>3</sup>理研放射光センター

X線吸収微細構造（XAFS：X-ray Absorption Fine Structure）は、元素の吸収端付近に見られるX線吸収スペクトルの固有の構造である。XAFSを解析することで、X線吸収元素の局所的な電子状態や原子配置に関する定量的な情報を得ることができる。現在、このXAFS法を顕微手法と組み合わせた顕微XAFSイメージングによる、固体触媒材料等の研究が盛んに行われている<sup>1</sup>。顕微XAFSイメージングに用いられる顕微法は走査型と結像型に大別されるが、いずれも達成可能な空間分解能は用いる光学素子に依存しており、現状、数10 nm程度である。今後、より詳細に試料の化学反応機構を明らかにするために、更なる高空間分解能を有する顕微XAFSイメージング法が希求されている。

X線タイコグラフィーは10 nmより優れた空間分解能で試料を観察可能なレンズレスイメージング手法である<sup>2,3</sup>。本手法では試料上でコヒーレントX線の照射領域が重なるように試料をステップ走査し、各走査点においてコヒーレント回折パターンを取得する。そして、得られた複数枚の回折パターンに対して位相回復計算を実行し、試料の複素透過関数を再構成する。複素透過関数は複素屈折率の関数であり、試料の電子密度分布の投影像に加え、X線吸収量を反映した振幅像を与える。従って、特定元素について吸収端近傍の複数の入射エネルギーにてX線タイコグラフィー測定を行うことで、高空間分解XAFSイメージングが可能である。しかしながら、これは実験的には容易ではない。なぜなら、XAFSの強度変動は小さく、X線タイコグラフィー測定に極めて高い感度が要求されるからである。XAFSを再現し得る振幅像を再構成するためには、広い強度ダイナミックレンジで回折パターンを取得しなければならない。なお、本稿では強度ダイナミックレンジ $10^8$ とは、検出可能な光子数が1ピクセルあたり $1\sim 10^8$  photonsであることを意味する。そこで、本研究では計算機シミュレーションによってX線タイコグラフィーを用いた高空間分解XAFSイメージングの実現可能性を検討した。

多くの固体触媒材料として機能する化合物形成に関わるFe元素に注目し、500 nm以下の様々なサイズ、形状を有するFe粒子の集合体をモデル試料とした。X線タイコグラフィーのステップ走査点数は $11\times 11$ 点、入射X線エネルギーはFeのK吸収端を含む7110 eVから7150 eVまでの間の9点とした。光子ショットノイズを考慮した121枚

の回折パターンを用いてモデル試料の振幅像をピクセル分解能10 nmで再構成し、XAFSを再現するために必要な強度ダイナミックレンジを評価した。

まず、入射X線エネルギーを吸収端直上の7150 eVとし、再構成した振幅像と回折パターンの強度ダイナミックレンジとの関係を示す。強度ダイナミックレンジが広くなると回折パターンの信号対雑音比が向上し、Fig. 1に見られるように、振幅像の像質は改善する。これらの強度ダイナミックレンジに対して、入射X線エネルギーを吸収端近傍で変化させ、再構成したFe単粒子から得たXAFSスペクトルをFig. 2に示す。なおFig. 2の縦軸は吸収量に比例する原子散乱因子の異常分散項の虚部を示している。Fig. 2を見ると、回折パターンの強度ダイナミックレンジが $10^4$ のとき、吸収端前後を区別できているが、XAFSスペクトルは再現されていない。一方、強度ダイナミックレンジが $10^6$ 以上するとき、XAFSスペクトルを再現した。既存の検出器の性能では、各照射点につき $10^6$ もの強度ダイ

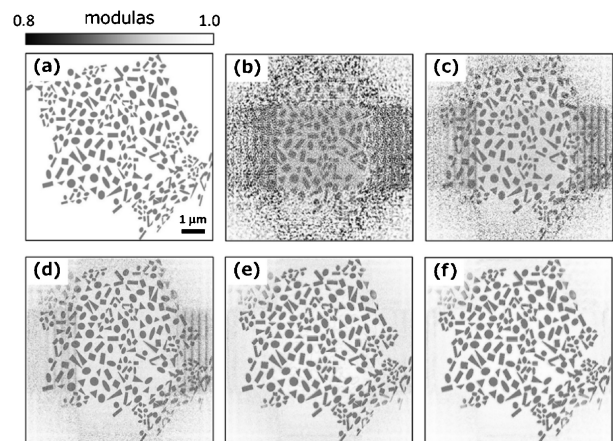


Fig. 1 振幅像における回折パターンの強度ダイナミックレンジ依存性(a)モデル試料，(b-f)X線タイコグラフィーによる振幅像。回折強度パターンのダイナミックレンジはそれぞれ、(b)  $10^4$  (c)  $10^5$  (d)  $10^6$  (e)  $10^7$  (f)  $10^8$ 。

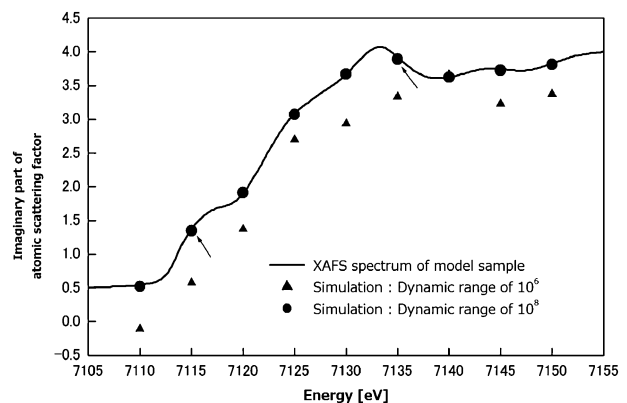


Fig. 2 X線タイコグラフィーによって得られたFe単粒子からのXAFSスペクトル。

ナミックレンジを有する回折パターンを短時間のうちに取り得ることは容易ではないが、検出器に要求される強度ダイナミックレンジを圧縮するX線タイコグラフィーの手法も提案されており<sup>4)</sup>、これを用いることで本手法の実現は可能である。10 nm より優れた空間分解能を有する顕微XAFS イメージングが実現すれば、様々なサイズ、形状を有する固体触媒材料が混在する不均質系に対しても、粒子毎のナノスケール化学状態分析が可能となり、より詳細な化学反応機構の解明に貢献することが期待される。

#### 参考文献

- 1) M. Tada *et al.*: Phys. Chem. Chem. Phys. **13**, 14910 (2011)
- 2) J. M. Rodenburg *et al.*: Phys. Rev. Lett. **98**, 034801 (2007)
- 3) Y. Takahashi *et al.*: Phys. Rev. B. **83**, 214109 (2011)
- 4) 鈴木ら：第28回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム，立命館大学，2015年1月，1D005



#### 広瀬真

大阪大学工学部応用自然科学科精密科学コース4年

#### 【略歴】

2011年4月大阪大学工学部応用自然科学科入学。2015年3月同学科精密科学コース卒業。2015年4月同大学大学院工学研究科精密科学・応用物理学専攻精密科学コース進学予定。

#### 【受賞のコメント】

この度は、大変名誉あるJSR2015学生発表賞に選出していただき、光栄に思っております。日々、研究をご指導頂いている高橋幸生准教授、山内和人教授、ならびに数多くのご助言を頂いている同研究グループの鈴木氏、下村氏に心より感謝申し上げます。今回の受賞を励みに今後も日々研究に精進して参ります。