

第32回日本放射光学会年会・ 放射光科学合同シンポジウム(JSR2019)学生発表賞審査結果について

第32回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム(JSR2019)
組織委員長 組頭広志 (東北大学 多元物質科学研究所/高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所)

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)学生発表賞では、将来性・独創性のある優れた発表を行った学生を顕彰し、賞状を贈呈してまいりました。年会・合同シンポジウムの精神に則り「学生による全ての発表」を対象としています。第32回年会・合同シンポ(JSR2019)では、組織委員長、実行委員長、副実行委員長、プログラム委員長、副プログラム委員長の7名で学生発表賞選考委員会を組織し、95名の審査員によるのべ440件(発表件数100件、発表あたり4人の審査員で審査)の審査結果に基づき選考が行われました。審査にご協力いただいた先生方には、この場をお借りして厚く御礼申し上げます。

第32回年会・合同シンポ(JSR2019)では学生発表賞対象講演の申込数が110件ありましたが、2件の発表キャンセルがあり、最終的な対象講演数は108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：7件、ポスター発表：42件

第2分野 VSX領域の固体・原子分子など

口頭発表：14件、ポスター発表：13件

第3分野 加速器装置・イメージングなど

口頭発表：10件、ポスター発表：23件

合計件数 JSR2019：108件(JSR2018：123件, JSR2017：126件, JSR2016：109件, 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を評点およびTスコアにより評価し、以下の7名の方々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、これを契機に今後も放射光分野において益々活躍されることを期待しております。

【JSR2019学生発表賞受賞者(各分野、五十音順)】

第1分野 X線領域の回折・散乱・分光など

発表番号：10P059

氏名(所属)：木村謙吾(立命館大院生命)

演題：二元素DXAFS法によるニッケルマンガン酸リチウム正極の反応解析

発表番号：6G002

氏名(所属)：中川広野(甲南大院自然)

演題：硬X線光電子分光によって明らかにする $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ の絶縁化メカニズム

発表番号：10P049

氏名(所属)：増田汐里(九大院工)

演題：鎖延長剤を用いないポリウレタンエラストマーの種々の変形下におけるその場X線構造解析

第2分野 VSX領域の固体・原子分子など

発表番号：5F003

氏名(所属)：中村拓人(阪大院理)

演題：Bi/GaSb(110)-(2×1)表面におけるスピン偏極した擬一次元金属の電子状態

発表番号：3B004

氏名（所属）：野口 亮（東大物性研）

演題：Nano-ARPES で直接観測する弱いトポロジカル絶縁体 β - Bi_4I_4 の側面ディラック電子状態

第3分野 加速器装置・イメージングなど

発表番号：11P031

氏名（所属）：平野 嵩（阪大院工）

演題：XFEL の反射型セルフシード用マイクロチャンネルカット結晶の大気圧プラズマによる無歪み内壁加工

発表番号：11P018

氏名（所属）：山口浩之（阪大院工）

演題：形状可変ミラーを用いたコンパクトな X 線ズームコンデンサの開発

なお、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。ぜひご覧ください。

JSR2019学生発表賞 第1分野

受賞者：木村謙吾（発表番号：10P059）

題目：二元素 DXAFS 法によるニッケルマンガン酸リチウム正極の反応解析

講演者：木村謙吾，北澤啓和，片山真祥，稲田康宏

所属：立命館大学大学院生命科学研究所

1. 緒言

スピネル型ニッケルマンガン酸リチウムは、4.5 V 以上の高い電圧で動作するリチウムイオン電池の正極活物質として期待されている。ニッケルマンガン酸リチウム正極を用いた電池の充放電曲線を Fig. 1 に示す。従来の研究では、4.7 V で $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ の酸化還元反応が、2.7 V および 2.1 V で $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ の反応が起こると提案されているが、電位と反応の対応には不明な点がある。本研究では、二枚の湾曲結晶を用いることで二種類の元素の化学状態を同時に追跡可能な、二元素 DXAFS 法を適用し、充放電の電流量とニッケルマンガン酸リチウム正極で起こる酸化還元反応を明らかにすることを目的とした。

2. 実験

ニッケルマンガン酸リチウム正極および金属リチウム負極を用いたラミネート型リチウムイオン電池を作製した。二元素 DXAFS 測定は高エネルギー加速器研究機構 (KEK) の PF-AR NW2A と立命館大学 SR センターの BL-5 において行った。

3. 結果と考察

充放電過程における Ni および Mn の XANES スペクトルから得られた吸収端エネルギー (E_0) を、電池電圧の変化と合わせて Fig. 2 に示す。放電を開始してから 6000 s まで Ni^{4+} から Ni^{2+} への還元反応が観測された。より低電位までの放電で、Mn が反応に関与すると考えられていたが、本研究により 2.7 V で Mn と Ni がともに変化しない電位平坦部をもつことが明らかになった。さらに放電すると、2.1 V で Mn^{4+} から Mn^{3+} への還元反応が一部進行した。その後の充電過程においても、2.9 V で両元素の

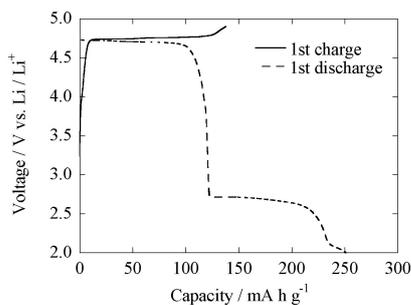


Fig. 1 ニッケルマンガン酸リチウム正極を用いた電池の充放電曲線

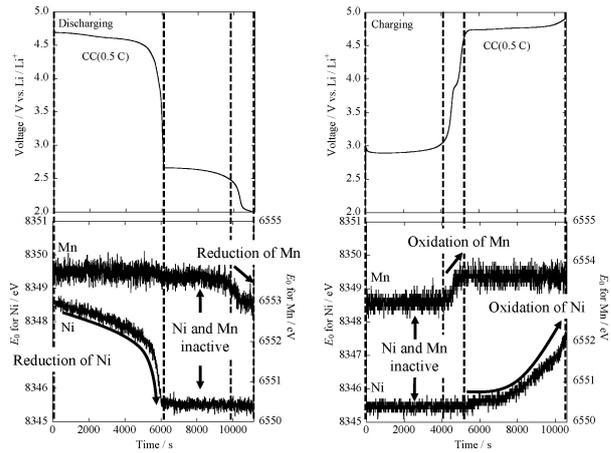


Fig. 2 充放電過程のニッケルマンガン酸リチウム正極中の Ni および Mn の吸収端エネルギー (E_0) 変化

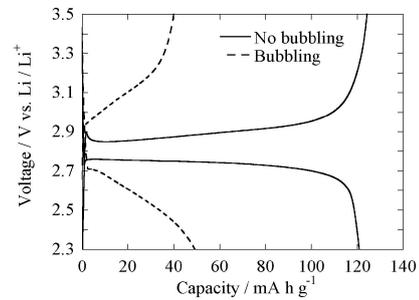


Fig. 3 バブリング処理した電解液を用いた電池について放電から開始した充放電曲線

E_0 が変化しない電位平坦部が存在し、さらに充電すると 3.8 V で Mn^{3+} が Mn^{4+} へ、4.7 V で Ni^{2+} が Ni^{4+} へと酸化された。

2.7 V で起こる反応への電解液中の溶存酸素の関与を調べるために、Ar ガスでバブリングした電解液を用いた電池と、未処理の電解液を用いた電池の充放電挙動を比較した。放電から開始した充放電曲線 (Fig. 3) では、バブリングにより 2.7 V の電位平坦部における容量の減少が見られ、活物質中の金属化学種ではなく、電解液中の溶存化学種が 2.7 V での容量に寄与していることが示唆された。本研究では、Ni および Mn の酸化状態を完全に同時に追跡し、電位との厳密な対応付けをすることで、Mn と Ni の酸化還元が進行する電位と電解液中の溶存化学種の副反応の存在を明らかにすることができた。



木村謙吾

立命館大学院生命科学研究所生命科学専攻博士課程前期 1年

【略歴】

2018年立命館大学生命科学部応用化学科卒業。

現在、同大学院生命科学研究所生命科学専攻博士課程前期在籍。

【受賞のコメント】

この度は JSR2019 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。日頃よりご指導頂いております 福田康宏教授、片山真祥講師、並びに本研究にご協力頂きました無機触媒化学研究室の皆様へ厚く御礼申し上げます。今回の受賞を励みに、これまで以上に精進していきます。

JSR2019 学生発表賞 第 1 分野

受賞者：中川広野 (発表番号：6G002)

題目：硬 X 線光電子分光によって明らかにする $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ の絶縁化メカニズム

講演者：中川広野^{1,2}、宮崎翔^{1,2}、金井惟奈^{2,3}、濱本論^{2,3}、藤原秀紀^{2,3}、関山明^{2,3}、東谷篤志^{2,4}、門野利治^{2,5}、今田真^{2,5}、玉作賢治²、矢橋牧名²、石川哲也²、高瀬浩一⁶、山崎篤志^{2,7}

所属：¹甲南大院自然、²理研 SPring-8、³阪大基礎工、⁴摂南大理工、⁵立命館大理工、⁶日大理工、⁷甲南大理工

1. 緒言

Ruddlesden-Popper (RP) 系 Ir 酸化物 $\text{Sr}_{n+1}\text{Ir}_n\text{O}_{3n+1}$ は結晶構造の次元性の低下に伴って金属絶縁体転移を起こす物質系である。c 軸方向にペロブスカイト層とブロック層が交互に積層した $n=1$ の Sr_2IrO_4 とペロブスカイト層を二層にした $n=2$ の $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ は基底状態で反強磁性絶縁体 (それぞれ $T_N \sim 240$ K, $T_N \sim 280$ K)、三次元的に IrO_6 八面体が結合した $n=\infty$ のペロブスカイト型 SrIrO_3 では常磁性金属となる。しかし $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ の絶縁化メカニズムは未だに完全には明らかになっておらず、温度依存 ARPES や、Tight Binding 法による理論計算などからはスピン軌道誘起 Mott 絶縁体^{1,2)}、磁化や電気抵抗率の温度依存測定からは Slater 絶縁体であるという報告³⁾がある一方で、共鳴磁気散乱実験からはその両方でもないと報告されている⁴⁾。我々はこれまでに軟 X 線光電子分光実験 (SX-PES) を行なった⁵⁾。SX-PES で得られた Ir 4f 内殻光電子スペクトルからは RP 系 Ir 酸化物全てにおいて Ir 4f ピークに肩構造が存在し、絶縁体の $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ 、 Sr_2IrO_4 に比べて、金属の SrIrO_3 でその肩構造が増強されていることが観測されている (Fig. 1)⁶⁾。本研究ではバルク敏感な硬 X 線光電子分光実験 (HAXPES) を行い、Ir 4f 内殻光電子スペクトルの温度依存性を観測する事でこの絶縁化

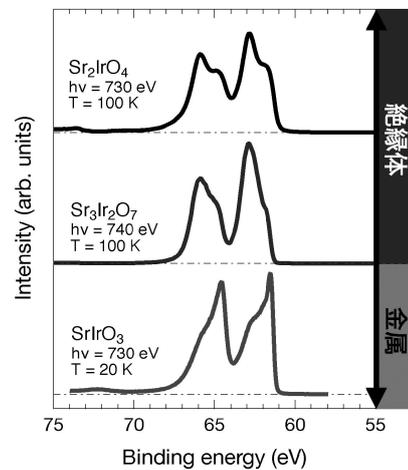


Fig. 1 SX-PES によって得られた RP 系における Ir 4f 内殻光電子スペクトル。

メカニズムを明らかにすることを目的とした。

2. 実験

実験は SPring-8 BL19LXU で行なった。試料はフラックス法を用いて育成された単結晶 $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ で、測定温度は $T_N=280$ K を跨ぐ $T=100$ K, $T=300$ K の 2 点で測定を行なった。励起光のエネルギーは 7.9 keV、エネルギー分解能は 0.4 eV とした。

3. 結果と考察

$\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ の $T=100$ K における Ir 4f 内殻光電子スペクトルを Fig. 2 に示す。これまで Ir 酸化物では Ir 4f 内殻光電子スペクトルにみられる (B), (C) の構造は、それぞれ Ir 4f 内殻正孔生成に伴う局所的な非遮蔽、遮蔽に起因する構造であるとされてきたが、今回我々の測定では、(A) の構造が観測されたことから、(A) を局所的な非遮蔽、(B) を局所的な遮蔽、(C) を非局所的な遮蔽 (non-

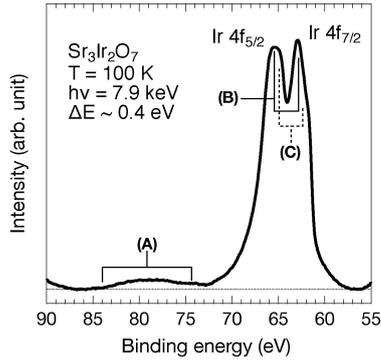


Fig. 2 HAXPESによって得られた $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ の Ir 4f 内殻光電子スペクトル。

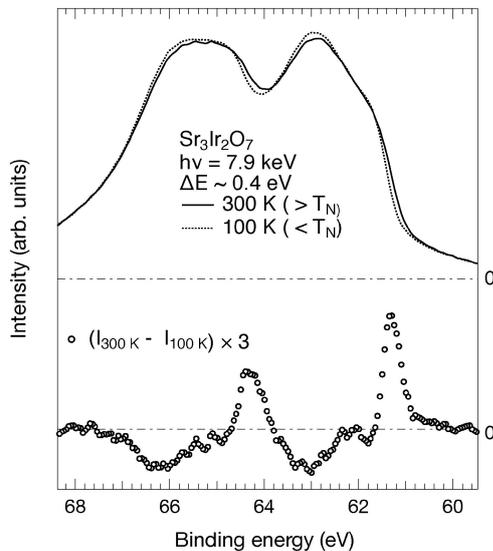


Fig. 3 $T = 300\text{ K}$, $T = 100\text{ K}$ の Ir 4f 内殻光電子スペクトルとその差分スペクトル。

local screening; NLS) に起因する構造であると考えた。この NLS による構造は $3d$ 電子系でよくみられ、DMFT + LDA による理論計算もこの解釈を支持する。

温度依存測定の結果を Fig. 3 に示す。得られた $T = 300\text{ K}$ (実線) における光電子放出強度 ($I_{300\text{K}}$) と、 $T = 100\text{ K}$ (破線) におけるそれ ($I_{100\text{K}}$) とそれらの差分 ($I_{300\text{K}} - I_{100\text{K}}$) をプロットしている。差分から、NLS に起因する肩構造が常磁性相で増大していることがわかる。この変化は反強磁性から常磁性への磁気転移に伴う Metallicity の増加を示唆している。SX-PES において金属化に伴い NLS による構造が増大していることから、磁気転移に伴う NLS による構造の増大は、Metallicity の増加を裏付ける。以上から、 $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ において、反強磁性秩序が絶縁化メカニズムの主役となる Slater 絶縁体的な兆候を観測したと考えられる。

参考文献

- 1) P. D. C. King *et al.*: Phys. Rev. B **87**, 241106 (R) (2013).
- 2) J-M. Carter *et al.*: Phys. Rev. B **88**, 035111 (2013).
- 3) G. Cao *et al.*: Phys. Rev. B **66**, 214412 (2002).
- 4) S. Fujiyama *et al.*: Phys. Rev. B **86**, 174414 (2012).
- 5) A. Yamasaki *et al.*: Phys. Rev. B **94**, 115103 (2016).
- 6) K. Nakagawa *et al.*: to be published.



中川広野

甲南大学大学院自然科学研究科物理学専攻博士後期課程 1 年

【略歴】

2016年甲南大学理工学部物理学科卒業。
2018年甲南大学大学院自然科学研究科物理学専攻修士課程修了。
現在、同大学院博士後期課程在籍。

【受賞のコメント】

この度は、JSR2019学生発表賞に選出していただきありがとうございます。日頃よりご指導いただいております山崎先生、SPRING-8 BL19LXU での実験に協力いただいております阪大関山研究室、立命館大学今田研究室の先生方をはじめとした皆様にこの場をお借りして厚く御礼申し上げます。

JSR2019学生発表賞 第1分野

受賞者：増田汐里 (発表番号：10P049)

題目：鎖延長剤を用いないポリウレタンエラストマーの種々の変形下におけるその場 X 線構造解析

講演者：増田汐里¹、野崎修平¹、永野千草¹、鄭朝鴻¹、深田健斗¹、小椎尾謙^{1,2,3}、高原淳^{1,2,3}

所属：¹九大院工、²九大先導研、³WPI-I²CNER

1. 緒言

熱可塑性ポリウレタンエラストマー (TPU) は、ポリオールからなるソフトセグメントとイソシアネートと鎖延長剤からなるハードセグメントから構成される。近年、新

規の脂環族ジイソシアネートである 1,4-ビス (イソシアナトメチル) シクロヘキサン (1,4-H6XDI) を用いた TPU は、ハードセグメントの対称性が高いことに起因して凝集しやすいため力学物性が優れていることが明らかとなっている¹⁻³⁾。

一般に材料が使用される環境におかれた際、一方向だけではない多方向の伸長や圧縮を受ける環境にさらされることが多い。このため、二軸伸長および圧縮過程における分子鎖構造を評価することは極めて重要である。しかしながら、高分子材料の二軸伸長および圧縮過程における、その場広角 X 線回折 (WAXD) / 小角 X 線散乱 (SAXS) 測定の結果は殆どない。本研究では、1,4-H₆XDI およびポ

リオールのみからなる熱可塑性ポリウレタンエラストマー (TPU) の一軸、二軸伸長および圧縮過程における分子鎖凝集構造変化を解明することを目的とする。

2. 実験

1,4-H₆XDI およびポリ (オキシテトラメチレン) グリコール (Mn=1800) のみから TPU を調製し、一軸伸長、二軸伸長および圧縮過程の変形下におけるその場 WAXD /SAXS 測定を, SPring-8 BL05XU において行った。

3. 結果および考察

Fig. 1 は、TPU の種々の変形下における応力-ひずみ曲線である。一軸および二軸伸長過程において、応力-ひずみ曲線はゴム特有の逆 S 字を示した。また、二軸伸長変形の場合、低ひずみ領域で一軸伸長変形よりも高い応力値を示し、低い破断ひずみを示した。一方、圧縮過程においては、応力は直線的に増加した。**Fig. 2** は、TPU の種々の変形過程における WAXD および SAXS 像である。初期状態の SAXS 像には明瞭な散乱ピークが観測されなかった。これより、初期状態では、この TPU は、わずかに濃度揺らぎを有するものの相混合に近い状態であったと考えられる。変形下の WAXD 像において、一軸伸長変形では、伸長方向に対して垂直方向に回折が観測されたのに対し、二軸伸長変形では、初期状態に観測されたアモルファスハローから大きな変化は観測されなかった。これらより、一軸伸長変形では、伸長方向に分子鎖が引き伸ばされ、PTMG 鎖が配向および結晶化したが、二軸伸長変形では、二方向に伸長されるため配向しなかったと考えられる。一方、変形下の SAXS 像において、一軸伸長変形ではスポット状の散乱が、二軸伸長変形では楕円形の散乱が、圧縮変形ではブロードな散乱が観測された。これらより、種々の変形に伴いマイクロ相分離構造が誘起されたと考えられる。特に、一軸伸長時の散乱は、他の変形時の散乱と比較して、明瞭で高強度であった。一軸伸長変形においては、一方向にのみ分子鎖が伸長され、分子鎖同士が接近する自由度が高く、さらに分子鎖の方向も揃うため、ウレタン基-イソシアネート残基-ウレタン基 (ウレタンユニット) の凝集およびソフトセグメントの配向が容易に起こり、より周期的なマイクロ相分離構造が誘起されたと考えられる (**Fig. 3**)。一方、二軸伸長変形および圧縮変形においては、一軸伸長変形と比較して分子鎖同士が接近する自由度は低いものの、一軸伸長時と同様にウレタンユニット同士が接近し、水素結合を形成することで、マイクロ相分離構造が誘起されたと推測される。二軸伸長変形および圧縮変形の散乱強度が、一軸伸長変形と比較して低かったのは、この分子鎖の自由度の違いに由来すると考えられる。

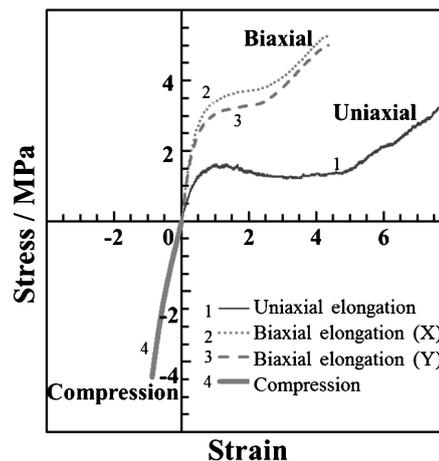


Fig. 1 室温での種々の変形下における 1,4-H₆XDI を用いた TPU の応力-ひずみ曲線。

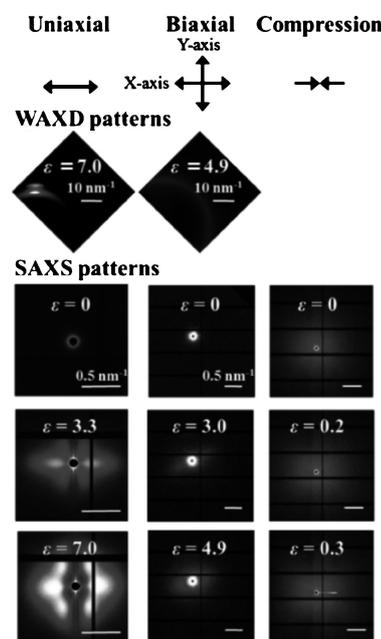


Fig. 2 室温での種々の変形下における 1,4-H₆XDI を用いた TPU の WAXD および SAXS 像。

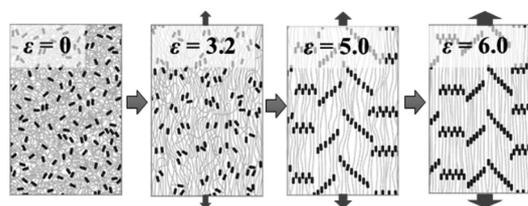


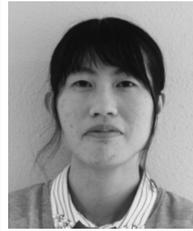
Fig. 3 一軸伸長過程における 1,4-H₆XDI を用いた TPU の分子鎖凝集構造。

参考文献

- 1) S. Nozaki, S. Masuda, K. Kamitani, K. Kojio, A. Takahara, G. Kuwamura, D. Hasegawa, K. Moorthi, K. Mita and S. Yamasaki: *Macromolecules* **50**, 1008 (2017).
- 2) S. Yamasaki, G. Kuwamura, H. Morita, D. Hasegawa, K.

Kojio and A. Takahara: Nihon Reorogi Gakkaishi 45, 261 (2017).

- 3) R. Rahmawati, S. Nozaki, K. Kojio, A. Takahara, N. Shinohara and S. Yamasaki: Polym. J. 51, 265 (2019).



増田 汐里

九州大学大学院工学府物質創造工学専攻
修士課程 2年

【略歴】

2017年3月九州大学工学部物質科学工
学科卒業。

2017年4月より九州大学大学院工学府
物質創造工学専攻修士課程に在籍。

【受賞のコメント】

この度は、栄誉あるJSR2019学生発表賞にご選出頂き誠にありがとうございます。日頃よりご指導頂いた高原淳教授、小椎尾謙准教授、本研究にご協力頂きました理化学研究所の星野大樹博士、高原研究室の方々、ならびに発表をお聞き下さった皆様にこの場を借りて厚くお礼申し上げます。

JSR2019学生発表賞 第2分野

受賞者：中村拓人（発表番号：5F003）

題目：Bi/GaSb(110)-(2×1)表面におけるスピン偏極した擬一次元金属の電子状態

講演者：中村拓人¹、大坪嘉之^{2,1}、山下雄紀¹、
P. Le Fevre³、F. Bertran³、木村真一^{2,1}

所属：¹阪大理、²阪大生命、³Synchrotron SOLEIL

近年、Rashba効果¹⁾やトポロジカル秩序相²⁾に起因する、スピン偏極した表面電子状態に関する研究が盛んに行われている。このようなスピン偏極表面状態は、Rashba-Edelstein効果によるスピン流-電流の直接変換をはじめとするスピントロニクスへの応用が期待されている³⁾。一方、より低次元である（擬）一次元系では、スピンに依存した金属絶縁体転移⁴⁾や電子の後方散乱の完全抑制など、更なる興味深い電子物性の発現も予測されている。

我々はこれまでBi/InAs(110)-(2×1)表面について電子状態観測を行い、非常に大きなサイズのRashba型スピン軌道分裂構造が表面擬一次元電子状態において実現していることを報告してきた^{5,6)}。しかしこの電子状態は半導体的であり、スピン偏極一次元系において期待される上に示した興味深い電子物性の発現のためには、金属化することが必要であった。そこで本研究では、Bi/InAs(110)-(2×1)表面と同様の表面原子構造を取ることが報告されているBi/GaSb(110)-(2×1)を作製し⁷⁾、角度分解光電子分光（ARPES）によって電子状態観測を行った。特に、(110)清浄表面の作製により表面状態の金属化を目指して、単結晶基板の劈開の方法とAr⁺スパッタリングとアニール（S&A）による方法の2種類試みた。後者の方法を試みた理由は、Ar⁺スパッタリングにおいて、スパッタ効率は元素に依存しており、III-V族半導体ではV族元素が優先的に脱離することが知られている^{8,9)}。これによって、アクセプターとしての機能が期待されるIII族元素が過剰な表面状態を作ることができる。この表面に一次元

鎖を形成できた場合、表面一次元鎖の電子状態にホールが注入されると予想されるためである。

実験は、劈開及びS&A（アニール温度は700 K）の2つの方法で得た清浄面に対して、Bi原子を数原子層蒸着した後560 K程度で加熱することでBi/GaSb(110)-(2×1)表面を作製した。ARPES測定は、Synchrotron SOLEIL ($h\nu=30\text{--}120\text{ eV}$, 測定温度15 K), 及びHe放電管 ($h\nu=21.2\text{ eV}$, 測定温度20 K)において、エネルギー分解能15 meV程度で行った。

Fig. 1に、(a) 劈開と (b) S&Aを行ったGaSb(110)上のBi擬一次元鎖における、鎖平行方向（ $[\bar{1}10]$ ）のARPESバンドマッピングの結果を示す（ $h\nu=21.2\text{ eV}$, $k_{\parallel[001]}=0.24\text{ \AA}^{-1}$ ）。Fig. 1 (a) と (b) のどちらにおいても、白色のガイドで示すような $k_{\parallel[\bar{1}10]}=0\text{ \AA}^{-1}$ を中心として対称的な分散形状を示す2つのホール型バンドを観測した。また、この分散形状はBi/InAs(110)-(2×1)において観測された擬一次元的な表面状態とよく似ている⁵⁾。また、等エネルギー面の形状もBi/InAs(110)表面と同様

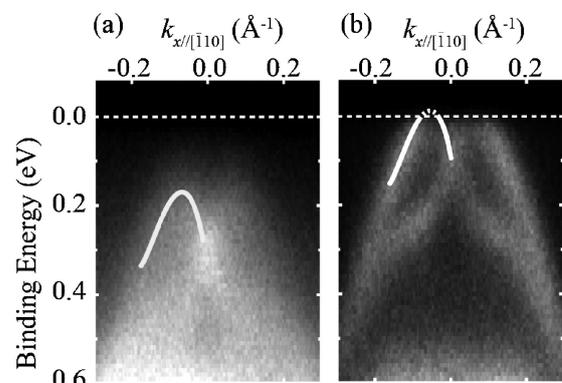


Fig. 1 Bi/GaSb(110)-(2×1)表面の $k_{\parallel[001]}=0.24\text{ \AA}^{-1}$ におけるARPES観測結果。（ $h\nu=21.2\text{ eV}$, 測定温度20 K）。GaSb(110)の清浄化は (a) 劈開。 (b) Ar⁺スパッタリング（1 kV）とアニール（700 K）により行った。白色の放物線はバンド分散のガイド。

に擬一次的であった。さらに左右円偏光の励起光を用いた ARPES の円二色性測定によって、このホール型分散が波数垂直方向に軌道角運動量の偏極構造を持ち、波数の符号反転に伴って偏極方向が反転することがわかった。以上の特徴は、軌道の偏極がスピンと結合していると考え、Rashba 効果によりスピン軌道分裂した表面バンドにおいて予測される振る舞いと一致する^{1,10-12}。次に、ホール型分散の頂点の位置に注目すると、劈開面基板を用いた Fig. 1 (a) がフェルミ準位より下に観測されていることに対して、S&A を行った基板を用いた (b) では明瞭にフェルミ準位を横切っている様子が観察できる。すなわち、劈開を基板清浄化に用いた場合には、スピン軌道偏極した表面バンドは半導体的となり、基板を S&A をすることにより金属化できることがわかった。

S&A を行った場合に表面状態が金属化した起源を明らかにするために、内殻光電子分光により Ga 及び Sb の内殻の測定から結合状態の違いを観測した。その結果、劈開の場合と比べると、表面の Sb 成分が減少し、Ga 内殻に新たなピーク構造が出現することがわかった。すなわち、スパッタリングによって表面の Sb が優先的に脱離し、残存した Ga がクラスターを形成していることが示唆される。この Ga クラスターがアクセプターとして作用することで、Bi 擬一次元鎖がホールドーピングされ金属化したと考えられる。

以上のように、本研究では S&A した GaSb(110) 基板上に Bi を蒸着することでスピン軌道分裂・擬一次元・金属化した電子状態を実現した。これらの性質は表面電子状態を介したスピン依存伝導現象の実現や検出に極めて適するものであり、今後は、同表面のスピン流-電流変換をはじめとする様々なスピントロニクス研究へと発展させていき

たい。

参考文献

- 1) Y. A. Bychkov and E. I. Rashba: JETP Lett. **39**, 78 (1984).
- 2) M. Z. Hasan and C. L. Kane: Rev. Mod. Phys. **82**, 304 (2010).
- 3) J.-C. Rojas-Sánchez *et al.*: Nature Commun. **4**, 2944 (2013).
- 4) B. Braunecker *et al.*: Phys. Rev. B **82**, 045127 (2010).
- 5) T. Nakamura *et al.*: Phys. Rev. B **98**, 075431 (2018).
- 6) 中村拓人: 放射光 **31**, 147 (2018).
- 7) T. van Gemmeren *et al.*: Phys. Rev. B **57**, 3749 (1998).
- 8) S. Valeri and M. Lollo: Surf. Interface Anal. **16**, 59 (1990).
- 9) W. Yu *et al.*: Surf. Sci. **352-354**, 781 (1996).
- 10) G. Bian *et al.*: Phys. Rev. Lett. **108**, 186403 (2012).
- 11) C. R. Ast *et al.*: Phys. Rev. Lett. **98**, 186817 (2007).
- 12) K. Ishizaka *et al.*: Nat. Mater. **10**, 571 (2011).



中村拓人

大阪大学大学院理学研究科物理学専攻木村研究室博士前期課程 2 年

【略歴】

2015年3月宇部工業高等専門学校電気工学科卒業。2017年3月宇部工業高等専門学校専攻科生産システム工学専攻修了。2017年4月より大阪大学大学院理学研究科物理学専攻在学。博士課程教育

リーディングプログラム インタラクティブ物質科学・カデットプログラム 履修生。

【受賞のコメント】

昨年に引き続き、栄誉ある学生発表賞に選出いただきましたことを大変光栄に思っております。日頃よりご指導いただいております大坪嘉之助教、木村真一教授、ならびに共同研究者の皆様にも心から厚く御礼申し上げます。この度の受賞を励みに今後とも研究に精進して参ります。

JSR2019学生発表賞 第2分野

受賞者：野口 亮 (発表番号：3B004)

題目：Nano-ARPES で直接観測する弱いトポロジカル絶縁体 β -Bi₄I₄ の側面ディラック電子状態

講演者：野口亮¹、高橋敬成²、黒田健太¹、越智正之³、白澤徹郎⁴、C. Bareille¹、坂野昌人^{1,5}、中山充大¹、M. Watson⁶、矢治光一郎¹、原沢あゆみ¹、岩澤英明⁶、P. Dudin⁶、T. Kim⁶、M. Hoesch⁶、V. Kandyba⁷、A. Giampietri⁷、A. Barinov⁷、辛埴¹、有田亮太郎^{5,8}、笹川崇男²、近藤猛¹

所属：¹東大物性研、²東工大フロンティア研、³阪大院理、⁴産総研、⁵東大工、⁶Diamond Light Source、⁷Elettra-Sincrotrone Trieste、⁸理研 CEMS

1. はじめに

トポロジカル絶縁体 (TI) は、電子構造の非自明なトポロジーに保護されたエッジ・表面状態がバルクバンドギ

ャップ中に現れる物質である。3次元では、一般に TI は強いトポロジカル絶縁体 (STI) と弱いトポロジカル絶縁体 (WTI) の2種類に分類される¹⁾。STI ではすべての結晶表面にトポロジカル表面状態 (TSS) が出現するとされ、これまで Bi₂Se₃ など多くの物質で角度分解光電子分光 (ARPES) によってその TSS のバンド構造が調べられ、STI 相の実現が確認されている²⁾。一方で、WTI では異なるトポロジーにより特定の表面のみに TSS が現れる。しかし、これまで提案された WTI 候補物質では TSS の出現は劈開性のない表面に限られていたため、従来の ARPES によるその観測は行われていなかった。

本研究で我々は放射光 nano-ARPES を利用して、擬一次元の結晶 β -Bi₄I₄^{3,4)} において WTI 相を発見した⁵⁾。 β -Bi₄I₄ は上面 (001) と側面 (100) の2つの面で劈開する WTI 候補物質であり、WTI 相の決定に適した物質である。Nano-ARPES を用いて、異なる2つの劈開面 (幅数 μm 程度) を選択的に測定することで、WTI 相の特徴である

(100)面の擬一次元表面ディラック状態を観測した。

2. 実験

測定試料は東工大フロンティア研笹川研究室で作製された良質な単結晶を用いた。東大物性研でレーザーを用いたスピン ARPES 測定を行い、イギリス Diamond ビームライン i05 の nano-ARPES 装置、イタリア Elettra 3.2L-Spectromicroscopy 装置で顕微 ARPES 測定を行った。

3. 結果と考察

最初に、レーザーを用いたスピン ARPES 測定を行った。レーザー測定では、スポットサイズが $50\ \mu\text{m}$ 程度と試料表面のドメインに対して大きいため、上面・側面の2つの面のバンド分散の重ね合わせが観測される。測定の結果、側面に存在する表面状態と考えられる、擬一次元のスピン偏極したディラック型の分散が確認された。さらに側面の表面ブリルアンゾーンの2つの高対称点に対応する角度でのバンド分散を精密に調べると、2つの点でともにギャップが閉じており、WTIの側面 TSS に対応する電子構造であることが分かった。

しかし前述したようにレーザー ARPES 測定では上面・側面を同時に測定しているため、高い空間分解能($1\ \mu\text{m}$ 以下)を有する nano-ARPES 装置を用いることで、上面と側面の選択測定を行い、ディラック分散の由来を決定した。厚さ $30\ \mu\text{m}$ 程度の薄い試料を立てて試料台に固定し、直接側面を劈開して ARPES 測定を行った (Fig. 1 (a))。測定されたフェルミ面は一次元的な光電子強度から形成されており、(100)面が劈開していることが確認できた (Fig. 1 (b))。さらに $\bar{\Gamma}$ 点と \bar{Z} 点を通る ARPES 測定を行ったところ、2つの点でともにフェルミ準位を横切る擬一次元のディラック分散が観測された (Fig. 1 (c))。比較のため(001)面の測定も行ったところ、このような特徴は見られず (Fig. 1 (d,e))、測定された擬一次元分散は、(100)表面のみに現れる WTI の TSS であると結論された。

以上の測定から、 $\beta\text{-Bi}_4\text{I}_4$ において擬一次元の表面状態が側面に出現する WTI 相が実現していることが分かった。発見した $\beta\text{-Bi}_4\text{I}_4$ は WTI 相の中でも最もシンプルな状態であり、量子スピンホール絶縁体 (QSHI) の3次元版と考えることができる。QSHI では1次元のエッジにスピン流が流れているが、WTI では2次元空間である側面に指向性の高いスピン流が流れる。そのため、2次元的に運動が広がる強いトポジカル絶縁体の TSS とは大きく異なった、後方散乱の影響を受けにくいスピン流が高密度で存在していると考えられ、省エネルギーのスピン流デバイスへの応用に有利であると期待される。

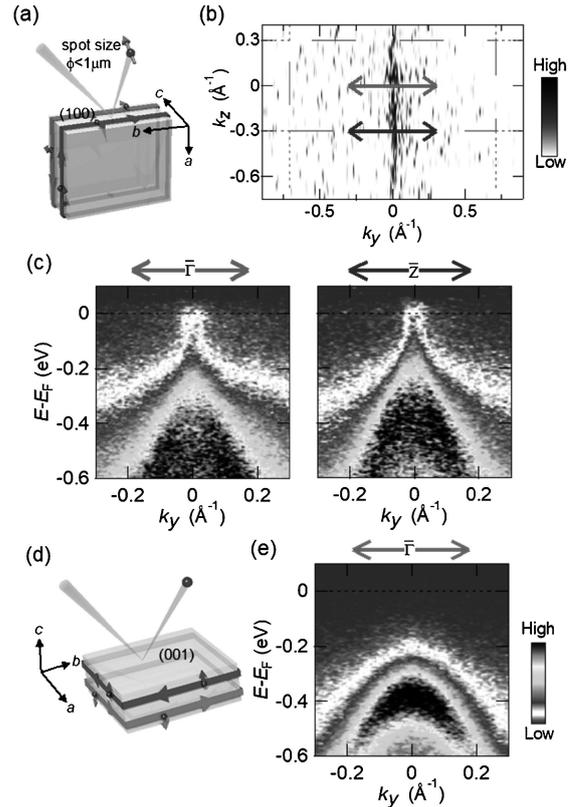


Fig. 1 (a) nano-ARPESでの側面測定の概略。(b) 測定された(100)面のフェルミ面。(c) (100)面の $\bar{\Gamma}$ 点と \bar{Z} 点を通るARPESイメージ。(d) 上面測定の概略。(e) (001)面の $\bar{\Gamma}$ 点を通るARPESイメージ。

参考文献

- 1) L. Fu, C. L. Kane and E. J. Mele: Phys. Rev. Lett. **98**, 106803 (2007).
- 2) Y. Xia *et al.*: Nat. Phys. **5**, 398 (2009). 他
- 3) G. Autes *et al.*: Nat. Mater. **15**, 154 (2015).
- 4) C.-C. Liu *et al.*: Phys. Rev. Lett. **116**, 066801 (2016).
- 5) R. Noguchi *et al.*: Nature **566**, 518 (2019).



野口 亮

東京大学物性研究所

【略歴】

2016年東京大学理学部物理学科卒業。
2018年東京大学大学院理学系研究科物理学専攻修士課程修了。現在、同博士課程に在籍中、物性研究所所属。東京大学フォトンサイエンス・リーディング大学院(ALPS)コース生。日本学術振興会

特別研究員(DC1)。

【受賞のコメント】

この度は学生発表賞に選出していただきましたことを大変光栄に思います。日頃よりご指導いただいている近藤猛准教授、黒田健太助教、試料をご提供いただいた笹川崇男准教授および本研究に関わったすべての皆様に心より感謝いたします。本賞を励みに、今後より良い研究ができるよう一層努力していきたいと思っております。

JSR2019学生発表賞 第3分野

受賞者：平野 嵩（発表番号：11P031）
 題目：XFELの反射型セルフシード用マイクロチャンネルカット結晶の大気圧プラズマによる無歪み内壁加工
 講演者：平野嵩¹，森岡祐貴¹，松村正太郎¹，佐野泰久¹，大坂泰斗²，井上伊知郎²，松山智至¹，山内和人¹，矢橋牧名^{2,3}
 所属：¹阪大院工，²理研/SPring-8，³JASRI/SPring-8

自己増幅自然放射（SASE）に基づくX線自由電子レーザー（XFEL）では、アンジュレータ序盤で発生した自発放射光を種光としてレーザー増幅するため多くの縦モードを含み、バンド幅の広い（ $\Delta E/E \sim 0.3\%$ ）スペクトル分布となる。よりバンド幅の狭いXFELの発振方法として、一旦発振させたSASE光をダイヤモンド薄結晶に通し、前方ブラッグ回折により数十fs遅れて伝搬する単色なエコーパルスの1つを種光として再度増幅させる透過型セルフシードが提案・実証されている^{1,2)}。この方法はXFELの狭帯域化に効果はあったものの、薄結晶を透過したSASE光が単色種光と同軸上に存在するため加速器やアンジュレータの調整が難しい。更に単色光への変換効率も低いため種光のS/Nが低下し、大幅な輝度の向上には至っていない。そこで、これらの問題を解消した反射型セルフシードがSACLAにおいてが実現された³⁾。本手法では、反射面間隔（チャンネル幅）が ~ 0.1 mmのマイクロチャンネルカット結晶（ μ CC）⁴⁾をモノクロメータとして利用する。 μ CCによる2回反射を経て、SASE光を除去しつつ高効率に単色光が得られるため、S/Nの高い種光を利用できる。一方、極狭チャンネル内壁面の無歪み加工の難しさ故に、既存技術では優れた結晶性を有する内壁反射面を形成できず、理想的な単色光への変換効率は得られていない。

我々は、これまで開発を進めてきた大気圧プラズマによるエッチング技術であるPlasma Chemical Vaporization Machining（PCVM）^{5,6)}を応用した、極狭チャンネル内壁面の無歪み仕上げ加工法を検討し、高品質 μ CCの作製を試みた。PCVMでは従来、チャンネル内に電極を挿入し、接

地した結晶の内壁と電極との間にプラズマを生成し、内壁面近傍のダメージ層除去を行っていた。しかし、 μ CCの内壁面は開口を確保するために0.2 mmの重複があり（Fig. 1 (b)）、プラズマ生成に必要な0.2 mm以上の電極・内壁間隔を確保できない。他の内壁面は比較的空間的制限が緩いため、この重複部の処理手法が問題となる。そこで、接地した別の電極を重複部を挟んで対向配置し、電極間でプラズマを生成する手法を考案した（Fig. 1）。 μ CCの材料は比抵抗の高いFZ-Siであるため、電極間間隔を ~ 0.3 mmとすることで電極間でのプラズマ生成が可能であり、重複部の内壁面へのプラズマ照射によってダメージ除去を達成できると考えた。既存技術により切り出したSi(220)- μ CCに対して本手法を適用し、SPring-8のBL29XULにおいて結晶性を評価した結果をFig. 2に示す。スリットで $500 \mu\text{m}$ (H) \times $50 \mu\text{m}$ (V)に切り出した10 keVの平面波X線を利用した。処理前の μ CCの2回反射トポグラフには、結晶ダメージに起因する高空間周波数の強度変調やビームの輪郭ボケ、鉛直方向のビームサイズの増大が見られた（Fig. 2 (a)）。一方、処理後は強度分布が均一化するとともに、プローブ光とほぼ等しい鉛直方向サイズと明瞭な輪郭を有する反射プロファイルが得られた（Fig. 2 (b)）。また、2回反射による光軸ずれ量の変化から、チャンネル幅変化（除去したダメージ層厚さの合計）は $\sim 4 \mu\text{m}$ と算出された。処理後 μ CCのロッキングカーブは動力学的回折理論に基づく計算結果とよく一致し、本手法の適用によって裾野成分が抑制され、ピーク反射率が31.9%から38.0%（計算値39.8%）に向上したことが確認された。

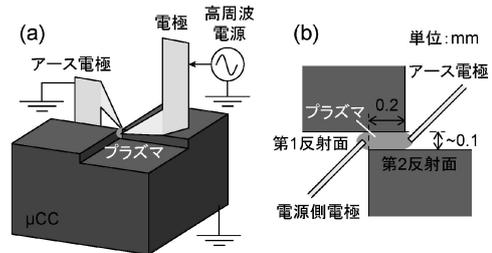


Fig. 1 (a)PCVMによる μ CCの内壁加工系。(b)反射面重複部周辺の上面図。

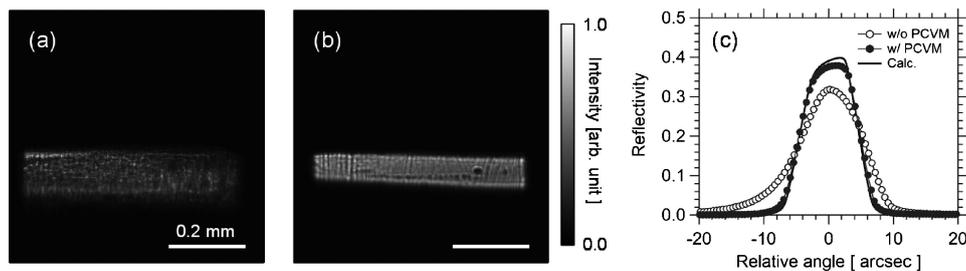


Fig. 2 10 keVにおけるSi(220)- μ CCの結晶性評価結果。(a) 処理前、(b) 処理後の2回反射トポグラフ。(c) ロッキングカーブ。

以上より、開発した極狭チャンネル内壁面の無歪み仕上げ加工法によって、優れた回折特性を有する μ CCの作製に成功したことが示された。作製した高品質 μ CCはSAC-LAにおける反射型セルフシードに既に利用されており、高強度狭帯域XFELの安定発振に寄与している。

参考文献

- 1) J. Amann *et al.*: Nat. Photon. **6**, 693 (2012).
- 2) T. Inagaki *et al.*: Proc. FEL 2014, 603 (2014).
- 3) I. Inoue *et al.*: Nat. Photon. (2019) in press.
- 4) T. Osaka *et al.*: arXiv:1811.01860 (2018).
- 5) Y. Mori *et al.*: Rev. Sci. Instrum. **71**, 4627 (2000).
- 6) T. Hirano *et al.*: Rev. Sci. Instrum. **87**, 063118 (2016).



平野 嵩

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3年

【略歴】

2014年3月大阪大学工学部応用自然科学科卒業。2016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。2016年4月より同博士後期課程に在籍。大阪大学インタラクティブ物質科学・カデットプログラム生。日本学術振興会特別研究員 (DC2)。

【受賞のコメント】

JSR2019学生発表賞に選出いただき、大変光栄に存じます。日頃よりご指導いただいております山内和人教授、佐野泰久准教授、理化学研究所の矢橋牧名グループディレクター、大坂泰斗博士、並びに共に研究に取り組んでいる森岡祐貴氏、松村正太郎氏に厚く御礼申し上げます。来年度からは新しい環境で一からのスタートとなりますが、今回の受賞を励みに今後もより一層精進して参りたいと存じます。

JSR2019学生発表賞 第3分野

受賞者：山口浩之（発表番号：11P018）

題目：形状可変ミラーを用いたコンパクトなX線ズームコンデンサの開発

講演者：山口浩之¹、松山智至¹、園山純生²、秋山和輝²、中森紘基^{3,1}、佐野泰久¹、香村芳樹⁴、矢橋牧名⁴、石川哲也⁴、山内和人¹

所属：¹阪大工、²株式会社トヤマ、³ジェイテックコーポレーション、⁴理化学研究所/SPring-8

1. 緒言

近年、世界中の第三世代放射光施設で改良計画が進められており、従来の光源に比べ輝度が10~100倍向上することが見込まれている¹⁾。輝度の向上に伴い測定の高スループット化が期待できることから、一度の実験期間中に一つの試料を複数の分析方法を用いて観察を行う、X線による複合分析技術の利用が期待される。しかし、そうした複合分析を行う場合、様々な分析方法や試料サイズに適した大きさのX線ビームをその都度供給する必要があり、ビームサイズが固定されている既存のX線集光光学系を用いてそれを実現するのは難しい。そこで我々の研究チームでは、焦点位置を変えることなくビームサイズを自在に

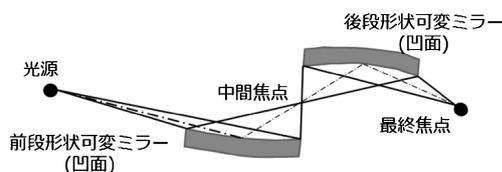


Fig. 1 既存のX線ズームコンデンサの概念図

変更可能なX線ズームコンデンサを開発している。我々はこれまでに、Fig. 1に示すような、1次元に2枚の形状可変ミラーを用いたX線ズームコンデンサを開発し、半値幅165 nm~1434 nmのサイズで回折限界条件を維持しながら集光径を変更することに成功している²⁾。この光学系は、前段ミラーによりX線を中間焦点で集光した後、拡大したX線を後段ミラーで受けて再度集光を行う。前段ミラーを変形しミラー間の共通焦点の位置を変化させると、後段ミラーの開口数 (NA) が変化する仕組みになっており、回折理論に従って、波動光学的にビームサイズを変化させることができる。しかし、各ミラー間で1度焦点を結ぶ光学系であるため、セットアップ全体が長くなるという欠点を抱えていた。そこで我々は、よりコンパクトなX線ズームコンデンサの開発に取り組んでいる。

2. コンパクトなX線ズームコンデンサ

新たに開発しているX線ズームコンデンサの概念図をFig. 2に示す。本光学系は共通焦点が各ミラーの間に存在しないため、ミラーどうしをより近づけることができ、コンパクトな光学系を構築することが可能である。最終焦点位置でのビームサイズを小さくする場合、前段ミラーを凸面双曲形状に変形して光を広げ、凹面楕円形状に変形した後段ミラーの照射領域を大きくすることで、NAを大きくする (Fig. 2(a))。ビームサイズを大きくする場合、前段ミラーを凹面楕円形状に変形し、凸面双曲形状に変形した後段ミラーの照射領域を小さくすることで、NAを小さくする (Fig. 2(b))。このように、本光学系は前段ミラーによって後段ミラーの照射領域を制限し、NAを変えることによってビームサイズを調整する。ビームサイズを変更する際、光源、ミラー、最終焦点の位置は変わらず、フラッ

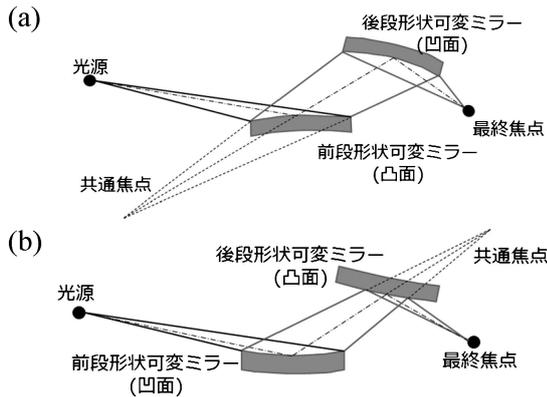


Fig. 2 コンパクトな X 線ズームコンデンサの概念図 (a) NA が大きい場合 (b) NA が小さい場合

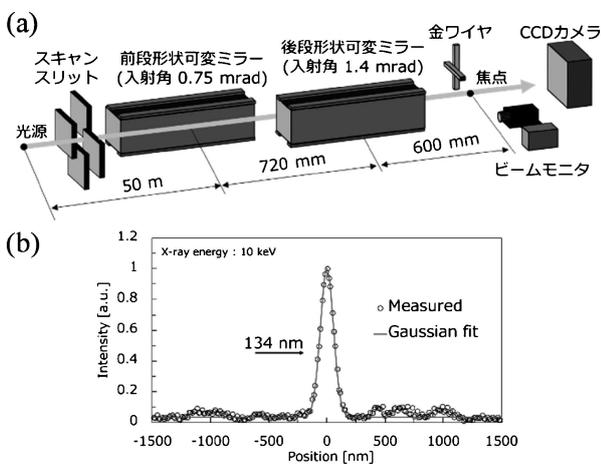


Fig. 3 (a) 1次元集光実験セットアップ (b) 最終焦点位置で計測された集光強度プロファイル

クスのロスはない。また、全反射を利用しているため色収差がないという特徴をもつ。

3. 1次元集光実験

SPring-8 BL29XUL EH3にて、本光学系の実証実験を行った。実験時間の都合上、今回はNAが最大になる場合の光学系のみ実験を行った。実験のセットアップを Fig. 3(a) に示す。ミラーは我々が開発した高精度形状可変ミラー³⁾を用いた。各ミラーの長さは400 mm、X線のエネルギーは10 keVである。ミラー形状の調整はX線をプローブとして表面形状を計測するX線ペンシルビームスキャン法⁴⁾により形状計測を行いその結果に基づき、形状の修正を行った。暗視野ワイヤスキャン法で焦点の集光強度プロファイルを計測すると、Fig. 3(b) に示す半値幅134 nmのビームプロファイルが得られた。これは理想とする集光径に近い値であった。今後、開口数が小さい場合の光学系の実証実験を行う予定である。

参考文献

- 1) M. Yabashi *et al.*: J. Synchrotron Radiat. **21**, 976 (2014).
- 2) S. Matsuyama *et al.*: Sci. Rep. **6**, 24801 (2016).
- 3) T. Goto *et al.*: Opt. Express **26**, 17477 (2018).
- 4) O. Hignette *et al.*: SPIE Proc. **3152**, 188 (1997).



山口浩之

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記課程1年

【略歴】

2018年3月大阪大学工学部応用自然科学科精密科学コース卒業。2018年4月大阪大学大学院工学研究科精密科学・応用物理学専攻入学。

【受賞のコメント】

この度は栄誉ある賞をいただき、大変光栄に存じます。本研究を進めるにあたり、日ごろからご指導いただいた山内和人教授、松山智至助教授に心から感謝致します。今回の受賞を励みとし、今後もより一層研究に邁進していきたいと思っております。