

第33回日本放射光学会年会・ 放射光科学合同シンポジウム(JSR2020)学生発表賞審査結果について

第33回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム (JSR2020)
組織委員長 **組頭広志** (東北大学 多元物質科学研究所/KEK 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33回年会・合同シンポ (JSR2020) 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6名で学生発表賞選考委員会を組織し、59名の審査員によるのべ408件 (発表件数102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33回年会・合同シンポ (JSR2020) では学生発表賞対象講演の申込数が102件ありましたが、3件の発表キャンセルがあり、最終的な対象講演数は99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：4件、ポスター発表：32件

第2分野 VSX領域の固体・原子分子など

口頭発表：13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：8件、ポスター発表：26件

合計件数 JSR2020 99件：(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。

【JSR2020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：11P052

氏名 (所属)：石田達拓 (京大人環)

演題：BaIr₂Ge₇の角度分解光電子分光

発表番号：12P082

氏名 (所属)：山田寛太 (山口大学大学院創成科学研究科)

演題：オペランド XAFS/IR 測定による Co 触媒上の吸着アニオン種と触媒活性との相関解明

第2分野 VSX領域の固体・原子分子など

発表番号：6E004

氏名 (所属)：中村拓人 (阪大理)

演題：擬一次元巨大 Rashba 系 Bi/GaSb(110)-(2×1)表面へのフラーレン吸着

発表番号：12P037

氏名 (所属)：西尾 直 (東理大院基礎工)

演題：試料合成・物性計測・情報統計を用いた磁気相転移現象のハイスループット解析

発表番号：12P031

氏名（所属）：西本幸平（阪大基礎工）

演題：磁場中共鳴非弾性 X 線散乱によるホイスラー合金 Co_2FeSi のスピン偏極電子構造

第3分野 加速器装置・イメージングなど

発表番号：11P016

氏名（所属）：井上陽登（大阪大学工学研究科）

演題：X 線自由電子レーザー用 sub10 nm 集光システムの開発—高反射率多層膜ミラーの作製—

発表番号：1E005

氏名（所属）：広瀬 真（阪大院工）

演題：マルチビーム X 線タイコグラフィによる広視野ナノイメージング

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。

JSR2020学生発表賞 第1分野

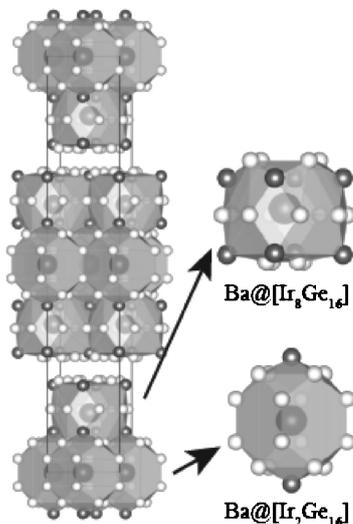
受賞者：石田達拓（発表番号：11P052）

題目：BaIr₂Ge₇の角度分解光電子分光講演者：石田達拓, 大槻太毅, 高須賀幸恵, 菱川愛佑子, 北村未歩¹, 堀場弘司¹, 組頭広志^{1,2}, 保井 晃³, 池永英司³, 石田茂之⁴, 伊豫 彰⁴, 永崎 洋⁴, 川島健司^{4,5}, 柳 陽介^{4,5}, 吉田鉄平所属：¹京大人環, KEK 物構研, ²東北大多元研, ³JASRI/SPring-8, ⁴産総研, ⁵イムラ材研

1. 緒言

β -パイロクロア酸化物¹やクラスレート化合物², スクッテルダイト化合物³では従来とは異なる超伝導機構を有すると考えられている。これらの化合物はホスト原子により構成された籠状構造に十分小さなゲスト原子が内包された結晶構造を持っている^{4,5}。籠状構造の形成する平坦なポテンシャルによりゲスト原子は非調和振動を行い、伝導電子との強い電子-格子相互作用を引き起こす可能性が指摘されている。

本研究で扱う BaIr₂Ge₇ はゲスト原子 Ba が内包された2種類の籠 ([Ir₂Ge₁₆] および [Ir₈Ge₁₆]) が積層された結晶構造を有しており (Fig. 1), $T_c=2.5$ K で超伝導を示す。比熱測定では内包された Ba 原子によるラットリングが観測されている⁵。一方, X線構造解析によって, クラスレート化合物および充填スクッテルダイト化合物に比べ, BaIr₂Ge₇ のゲスト原子の変位が小さいことが報告されている⁴。しかし, BaIr₂Ge₇ に関する実験報告は少なく, 非調和振動による電子-格子相互作用の有無も明らかになっていない。今回, 我々は BaIr₂Ge₇ の電子構造を明らかにするために, 角度分解光電子分光 (ARPES) を行い, 観測された3次元的なフェルミ面と第一原理計算との比較を行った。

Fig. 1 BaIr₂Ge₇ の結晶構造および2種類の籠状構造

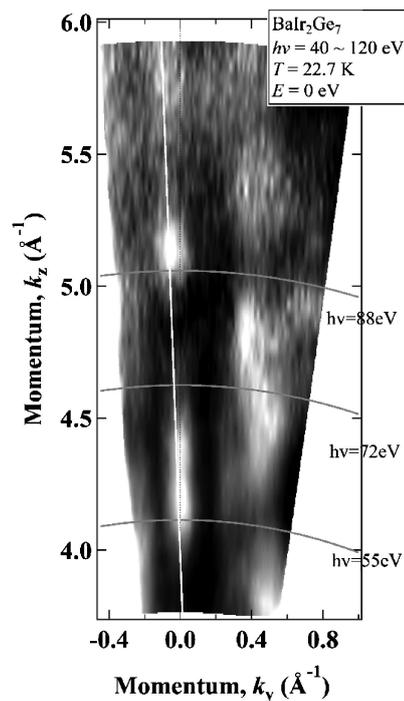
2. 実験

本実験では self-flux 法および arc-melting 法により作成された単結晶 BaIr₂Ge₇ を用いて⁴, Photon Factory BL-28A において ARPES を行った。また, バンド構造の3次元性を調べるために, 入射光のエネルギーを $h\nu=40\sim 120$ eV の範囲で変化させて測定を行った。エネルギー分解能は 23 meV で, 試料温度 $T=22.7$ K で測定した。真空度 9×10^{-8} Pa の超高真空中で劈開を行うことで清浄表面を得た。また, 得られた実験結果と WIEN2K による第一原理計算結果との比較を行った。

3. 結果および考察

Fig. 2 に入射エネルギーを変化させることで得た k_y - k_z 平面のフェルミ面マッピングの結果を示す。ブリルアンゾーン中心付近 ($k_y\sim 0$ Å⁻¹) のスペクトル強度は $h\nu=55$ eV と $h\nu=88$ eV で強められており, BaIr₂Ge₇ の電子状態が3次元であることを示している。観測された k_z 方向の周期性は約 1 Å⁻¹ であり, この結果は c 軸の格子定数から予想される周期性 ($2\pi/c\sim 0.17$ Å⁻¹) と異なる結果が得られた。一方, 2種類のケージ間距離 d_{cage} に対する波数は $2\pi/d_{cage}\sim 1.11$ Å⁻¹ であることから, 観測された周期性はケージの周期性を反映していると考えられる。

Fig. 3 に Γ 点を含む k_x - k_y 平面のフェルミ面マッピングを示す。 Γ 点から伸びた強度分布から2回対称を構成していることが分かる。BaIr₂Ge₇ と類似した結晶構造をもつ Ba₃Ir₄Ge₁₆ では第一原理計算で4回対称に近いフェルミ面が予想されており⁴, これと対照的な結果になった。両物

Fig. 2 BaIr₂Ge₇ の k_y - k_z 平面

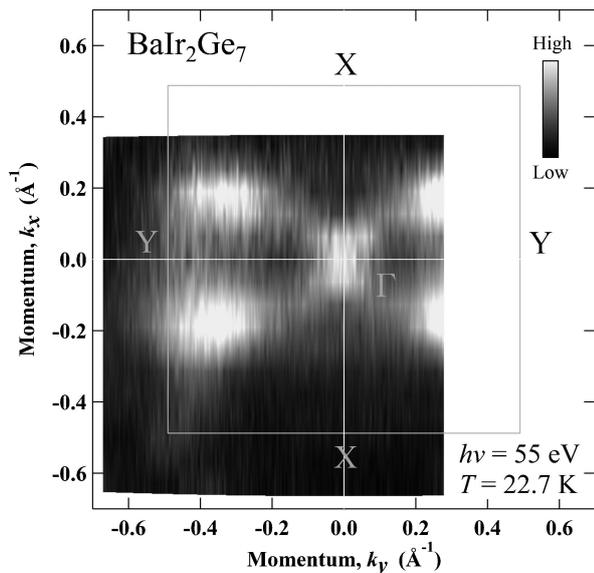


Fig. 3 BaIr₂Ge₇ の k_x - k_y 平面の Fermi mapping

質の結晶構造を比較すると籠の積層構造が異なり、BaIr₂Ge₇ は籠間で面の共有をしてない Ge 原子をもっている。このことから、籠間の Ge 4*p* と Ir 5*d* との異方性がフェルミ面の対称性を下げていると考えられる。

また、 Γ -Y 方向の ARPES スペクトルとバンド計算結果を比較したものを Fig. 4(a), (b) に示す。Fig. 4(a) の白線はスピン軌道相互作用 (SOC) を考慮した計算結果であり、観測されたバンド分散とよく一致していることから、BaIr₂Ge₇ は Ir 原子の強い SOC を反映したバンド構造を有していることが分かった。

4. 今後の展望

本研究は BaIr₂Ge₇ のフェルミ面やバンド分散の観測を行い、バンド計算の比較を行い 3 次元的な電子構造の特徴を明らかにした。一方、電気抵抗測定からは β -パイロクロア酸化物などと同様に強い電子-格子相互作用の影響が指摘されている。今後は光電子スペクトル形状の温度変化を詳細に調べることによって、ゲスト原子の非調和振動における強い電子-格子相互作用を明らかにしてゆきたい。

参考文献

- 1) Y. Nagao *et al.*: J. Phys. Soc. Japan **78**, 1 (2009).
- 2) V. Keppens *et al.*: Nature **395**, 876 (1998).
- 3) G. Nolas *et al.*: Appl. Phys. Lett. **73**, 178 (1998).
- 4) S. Ishida *et al.*: J. Am. Chem. Soc. **136**, 5245 (2014).
- 5) J. Guo *et al.*: Phys. Rev. B. **88**, 1 (2013).

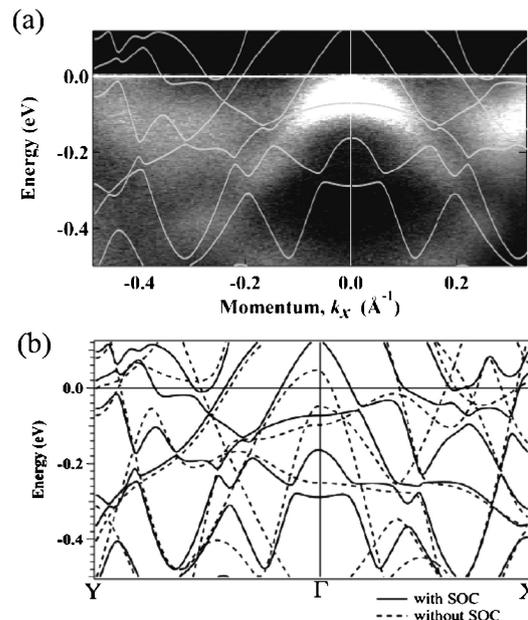


Fig. 4 Γ -Y 方向における band structure. (a) ARPES 測定結果および SOC を考慮した計算結果。(b) 第一原理計算結果。実線 (点線) は SOC を考慮した (考慮してない) 計算結果。



石田達祐

京都大学大学院人間・環境学研究科 相関環境学専攻 修士課程 1年

【略歴】

2019年3月 立命館大学理工学部物理科学科卒業。

2019年4月より京都大学大学院人間・環境学研究科 相関環境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JSR2020学生発表賞にご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いる吉田鉄平教授、大槻太毅助教、試料をご提供いただいた石田茂之氏、永崎洋氏、川島健司氏ならびに共同研究者の方々に心から感謝いたします。今回の受賞を励みとし、今後もより一層研究に精進して参りたいと思います。

JSR2020学生発表賞 第1分野

受賞者：山田寛太（発表番号：12P082）

題目：オペランド XAFS/IR 測定による Co 触媒上の吸着アニオン種と触媒活性との相関解明

講演者：山田寛太¹，吉田真明^{1,2}所属：¹山口大院創成科化学系専攻，²山口大ブルーエナジーセンター（BEST）

1. はじめに

近年、化石燃料に依存しない社会の構築に向け、水素に大きな注目が集まっている。そのため、これまでに多くの水素製造法が研究されており、その一つに再生可能エネルギー由来の電力を用いた水の電気分解が提案されている。しかし、酸素生成反応の効率が十分ではないため、水分解反応全体の効率が制限されており、より優れた酸素生成触媒の開発が必要である。そのような中、リン酸カリウム (KP_i) 溶液中で電析したコバルト酸化物 (CoP_i) 触媒が、酸素生成触媒として非常に高い活性を持つことが報告された¹⁾。この CoP_i 触媒は、Co-K 端 XAFS 測定や X 線散乱を用いた構造評価から CoO_6 ($CoOOH$) 構造を有していることが報告^{2,3)}された。しかし、触媒に吸着したリン酸イオンを、触媒が活性を示しているその場（オペランド）で観測した例は未だない。そこで我々は、吸着アニオン種と触媒活性との関係を解明することを目的として、水分解触媒上での吸着種挙動をオペランド下で追跡した。本誌では JSR2020での発表要旨を報告する。

2. 実験

本実験における各種 XAFS 測定には高エネルギー加速器研究機構フォトンファクトリーの BL-7A, BL-9A, BL-16A・自然科学研究機構 UVSOR の BL3U を用いた。電気化学活性試験は溶液の連続交換が可能な三極式フローセルを用いた。まず初めに、 Co^{2+} イオンを含む硫酸カリウム (KS_i) 溶液中にて硫酸コバルト酸化物 (CoS_i) 触媒を電析させた。続いて水分解電位を印加したまま、溶液を Co^{2+} イオンを含まない KS_i 溶液に交換することで、 CoS_i 触媒の KS_i 溶液中での触媒活性を見積もった。さらに、同様に水分解電位を印加したまま、溶液を Co^{2+} イオンを含まない KP_i 溶液に交換することにより、 CoS_i 触媒の KP_i 溶液中での触媒活性を見積もった。各段階において、オペランド XAFS 法やオペランド ATR-IR 法を用いて触媒・吸着種の電子状態や構造の変化を分析した。

3. 結果と考察

CoS_i 触媒電析後、触媒の KS_i 溶液中での電気化学活性試験を行ったところ、水分解電流は観測されなかった。次に KP_i へ溶液を連続交換した後に、同様に CoS_i 触媒の KP_i 溶液中での電気化学活性試験を行ったところ、水分解電流値が大幅に上昇した (Fig. 1)。このことから、 CoS_i 触

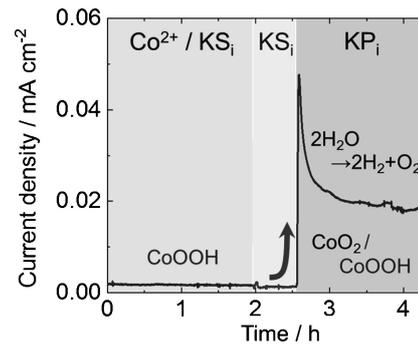


Fig. 1 触媒電析及び活性試験時の電流変化

媒は KP_i 溶液中で高い触媒活性を示すことが明らかとなった。

次に KS_i から KP_i への溶液交換前後での吸着種挙動を追跡するために、オペランド ATR-IR 測定を行った。 KS_i 溶液中では、 CoS_i 触媒上に吸着した硫酸イオンに帰属されるピークが観測された。続けて、 KS_i から KP_i への溶液交換を行ったところ、 CoS_i 触媒上に新たに吸着したリン酸イオンに帰属されるピークが観測された。このことから、 KS_i から KP_i への溶液交換により、 CoS_i 触媒上に新たにリン酸イオンが吸着したことが明らかとなった。

最後に触媒活性が向上したメカニズムを解明するために、溶液交換前後の CoS_i 触媒についてのオペランド O-K 端 XAFS 測定を実施した。 KS_i 溶液中では、 CoS_i 触媒は水分解不活性種の $CoOOH$ で構成されていた。しかし、溶液を KS_i から KP_i に連続交換したところ、 CoS_i 触媒の一部に水分解活性種の CoO_2 が生成したことが明らかとなった。つまり、 KP_i 溶液への溶液交換により新たに吸着したリン酸イオンが CoO_2 構造を安定化し、その Co (IV) を活性点として水分解反応が進行したことが明らかとなった。

4. まとめ

本研究は水分解酸素生成触媒上での吸着種と触媒活性との相関解明を目指したものである。 KS_i 溶液中では触媒活性を示さなかった CoS_i 触媒は、溶液を KP_i へと交換することにより、大幅な触媒活性の向上を示した。各溶液中での吸着種挙動と CoS_i 触媒の構造変化を追跡した結果、 KP_i 溶液への溶液交換により新たにリン酸イオンが吸着し、 CoS_i 触媒に水分解活性種である CoO_2 構造が生成することが明らかとなった。

謝辞

本研究にあたりましてご助力を賜りました高エネルギー加速器研究機構の雨宮教授、阿部准教授、仁谷助教、自然科学研究機構の長坂助教、湯沢博士に心より御礼申し上げます。

参考文献

- 1) D. G. Nocera *et al.*: Science **321**, 1072 (2008).
- 2) D. G. Nocera *et al.*: J. Am. Chem. Soc. **132**, 13692 (2010).
- 3) D. G. Nocera *et al.*: J. Am. Chem. Soc. **135**, 6403 (2013).



山田寛太

山口大学大学院創成科学研究科化学系専攻博士前期課程 1年

【略歴】

2017年8月第11回KEKサマーチャレンジ物質生命コース参加 (M03班)。2019年3月山口大学工学部応用化学科卒業。同年4月山口大学大学院創成科学研究科化学系専攻博士前期課程入学。

同在籍。

【受賞のコメント】

この度はJSR2020学生発表賞という大変栄誉な賞にご選出賜りまして、誠に光栄に存じます。これもひとえに、指導教員であります吉田真明准教授のご指導・ご鞭撻の賜物と心より御礼申し上げます。今後一層の成長を遂げ、我が国が誇る放射光科学の更なる発展と人類のより良い未来に向けて、微力ながら貢献致したく存じます。

JSR2020学生発表賞 第2分野

受賞者：中村拓人 (発表番号：6E004)

題目：擬一次元巨大 Rashba 系 Bi/GaSb(110)-(2×1) 表面へのフラレーン吸着

講演者：中村拓人¹、大坪嘉之^{2,1}、飛鳥樹喜¹、渡邊 浩^{2,1}、P. Le Fevre³、F. Bertran³、木村真^{—2,1}

所属：¹阪大理、²阪大生命、³Synchrotron SOLEIL

1. 緒言

近年、Rashba 効果¹⁾やトポロジカル絶縁体の表面状態²⁾に代表される表面や界面におけるスピン偏極した電子状態が精力的に研究されており、Rashba-Edelstein 効果によるスピン-電荷変換³⁾や、同変換現象と超短パルスレーザーを組み合わせた新たな THz 光源としての利用^{4,5)}など、スピン偏極状態を利用した多彩なスピントロニクス研究が展開されている。

これまでに我々は、Bi/InAs(110)-(2×1)表面において、従来報告されていた(擬)一次元 Rashba 系の約5倍にも及ぶ巨大スピン分裂を有する、半導体的な Rashba 型スピン分裂擬一次元電子状態が実現していること、さらに、基板を InAs から GaSb に替え、基板表面清浄化方法を工夫することで、スピン分裂状態のみがフェルミ準位を横切る、巨大スピン偏極擬一次元金属状態を実現することに成功したことを報告してきた^{6,7)}。Rashba 効果によるスピン分裂において、その分裂の大きさは、例えば Rashba-Edelstein 効果による電荷-スピン変換の効率に直接比例するなど⁸⁾、デバイス応用に関して重要な設計指針となるため、巨大スピン分裂金属状態を有する Bi/GaSb(110)-(2×1)は有望なスピントロニクス材料として期待される。その一方で、実際にスピン偏極状態をスピントロニクス素子へ応用するには、スピン偏極表面上に、強磁性層やスピ

ン伝導層などの異種材料を積層する必要がある (Fig. 1a)。この際、特に、スピン伝導層は直接スピン偏極表面と接するため、界面形成によるスピン偏極状態の消失や、キャリアドーピングなど、電子状態に大きな影響を与える可能性がある。

そこで我々は、従来 Cu や Ag などの非磁性金属が中心であったスピン伝導層材料に、有機分子膜を用いることを試みた。有機分子は、その特徴の一つである弱い分子間相互作用により、スピン偏極表面を壊さずに基板上に吸着することが期待できる。本研究では、比較的安定な分子であり真空蒸着等の取り扱いが容易で、実際にスピンバルブ素子のスペーサー層としての機能が報告されているフラレーン (C₆₀) を用いた⁸⁾。Bi/GaSb(110)-(2×1)基板への、C₆₀吸着によるスピン偏極表面電子状態への影響を明らかにするために、角度分解光電子分光 (ARPES) により評価を行い、逆 Edelstein 効果によるスピン流・電流変換の実証のために、テラヘルツ放射の観測を行った。

2. 実験方法

試料作製については以下の手順で行った。まず、基板の GaSb(110)を Ar スパッタリング (0.5 kV) 及びアニール (700 K) によって清浄化した後、Bi を数原子層蒸着し、その後加熱 (550 K) することで Bi/GaSb(110)-(2×1)を作製した。その後、C₆₀分子を基板温度室温に保ったまま蒸着した。ARPES 測定は、フランス Synchrotron SOLEIL の CASSIOPEE beamline ($h\nu = 30$ eV, 測定温度 15 K) において行った。テラヘルツ放射の実験については、C₆₀/Bi/GaSb(110)-(2×1)基板上に、強磁性層として Fe(1nm)、大気保護層として Au (1 nm) を超高真空下で成膜した。作製した多層膜試料に対して、Ti:Sapphire レーザー (800 nm (1.55 eV), 1 kHz, 60 fs, 1 W) から発

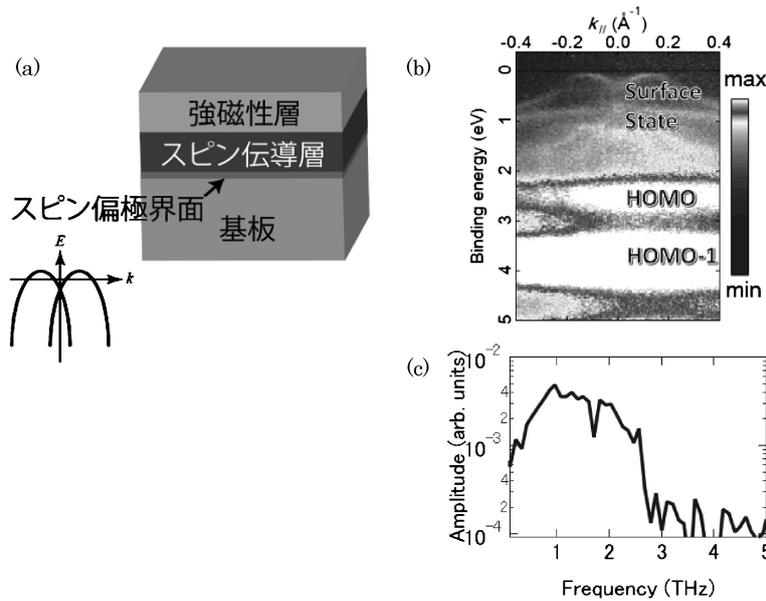


Fig. 1 (a)スピントロニクス素子における多層膜構造, (b) C_{60} 吸着 Bi/GaSb(110)-(2×1)表面における ARPES 観測結果。($h\nu=30$ eV, 測定温度15 K)。 (c) Au(1 nm)/Fe(1 nm)/ C_{60} (1 nm)/Bi/GaSb(110)-(2×1)基板において観測したテラヘルツスペクトル

振したレーザー光を $\lambda/4$ 波長版を通して円偏光化して試料に照射し、発生したテラヘルツ波を電気光学結晶(ZnTe)を用いて検出した。

3. 結果と考察

Fig. 1(b)に C_{60} 吸着 Bi/GaSb(110)表面における価電子帯光電子スペクトルを示す。 C_{60} 吸着に伴い、フェルミ準位近傍のスピンスplitした表面状態に加えて、2.4 eVと3.7 eV付近に C_{60} の最高占有分子軌道(HOMO)に由来するバンドが出現した。また、 C_{60} 吸着前の分散と比較することで、フェルミ準位近傍のBi/GaSb(110)-(2×1)の表面状態に大きな変化がないことを確認できた。この結果は、スピンスplit状態は C_{60} 吸着による影響をほとんど受けておらず、 C_{60} /Bi界面にスピンスplitバンドが存在することを示唆している。また、HOMOのcut-off位置から、最低非占有分子軌道(LUMO)の位置を推定すると、およそフェルミ準位より0.3~0.5 eV程度上に位置していることが予想され、 C_{60} 分子膜としては半導体的な性質を持つことがわかった。

多層膜試料によるテラヘルツ発生実験の結果、1.5 THz付近にピークを持つ試料からのテラヘルツ放射を観測した。この結果は、界面でのスピンスplit電荷変換の発生を示唆する。今後、基板GaSb単体からのテラヘルツ放射の影響や偏光特性等を精密に測定することで、更なるスピンスplit電荷変換に関する情報を得ることができると考えている。

以上のように、本研究では C_{60} 吸着したBi/GaSb(110)-(2×1)表面を作製し、その電子状態を計測することで、巨大スピンスplitしたバンドのみがフェルミ準位を横切る半導体有機分子膜(C_{60})/金属Rashba界面(Bi)/半導体基

板(GaSb)を実現することができた。今後、同試料を用いた伝導測定によるスピンスplit電荷変換の実証など、さらなるスピントロニクス研究へと展開させていきたい。

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. Matthias *et al.*: Phys. Rev. Lett. **120**, 207207 (2018).
- 5) C. Zhou *et al.*: Phys. Rev. Lett. **121**, 086801 (2018).
- 6) T. Nakamura *et al.*: Phys. Rev. B **98**, 075431 (2018). 第31回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム 学生発表賞受賞。
- 7) T. Nakamura *et al.*: Phys. Rev. Mater. **3**, 126001 (2019). 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 学生発表賞受賞。
- 8) M. Gobbi *et al.*: Adv. Mater. **23**, 1609 (2011)



中村拓人

大阪大学 大学院理学研究科 物理学専攻
博士後期課程 1年

【略歴】

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。
2019年3月 大阪大学 大学院理学研究科 物理学専攻 博士前期課程修了。2019年4月より同博士後期課程に在籍。

大阪大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。日本学術振興会特別研究員(DC1)。

【受賞のコメント】

この度は、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います。日頃よりご指導いただいております木村真一教授、大坪嘉之助教、渡邊浩助教ならびに共同研究者の皆様へ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。

JSR2020学生発表賞 第2分野

受賞者：西尾 直（発表番号12P037）

題目：試料合成・物性計測・情報統計を用いた磁気相転移現象のハイスループット解析

講演者：西尾 直¹，山本雅大¹，大河内拓雄²，小嗣真人¹

所属：¹東京理科大学，²JASRI

1. 緒言

マテリアルズインフォマティクスの発展を背景に、ハイスループット実験による新規材料探索が活発に行われている¹⁾。これを実現する上で、コンビナトリアル成膜や、組成、構造・物性解析が可能なハイスループット計測は非常に有効な手段である。近年では、ハイスループット実験の自動化や高精度化、データベース参照システムの構築が進められており、急速に技術開発が進展している²⁾。

しかしながら、現状では実験データの収集や材料データベースの整備が滞っているため、多数の物性パラメータの組み合わせから最適解を探索する手法論が未だに確立していない。加えて相図上の網羅的な物性探索のみに留まっており、新規材料探索を行う上で未だに多くの課題が残されている。

そこで本研究では相図探索に加えて、相転移現象に着目し、ハイスループットの解析手法の開発を行った。実験では簡便なコンビナトリアル成膜手法を独自開発し、磁気相転移を有する Fe-Co-Cr 三元系傾斜薄膜を微小領域に成膜した³⁾。物性計測は光電子顕微鏡 (PEEM) を用いて X 線吸収分光スペクトル (XAS) をもとに同じ顕微鏡視野で試料の組成分布及び XMCD コントラストの一括取得を行った。解析では取得した XMCD コントラストを組成依存で集計・整理し XMCD ヒストグラムとして情報統計データの抽出を行った。そしてランダウ理論を用いて相転移現象の解析を実施した。以上の合成、計測、解析を連携させ、新たな材料機能探索の枠組みを提案する。

2. 実験

試料作製では、スパッタ粒子の指向性の向上及び拡散を制御するため、三本の筒穴が一点で交差する形状のチタン製スパッタビームアパチャーを設計・製作した。これに 30 μm 四方の角丸孔を有した銅製 TEM グリッドと SiO₂/Si 基板を併用し、DC マグネトロンスパッタ装置を用いて Fe と Co, Cr を斜方向から合計 90 nm 程成膜した。これを真空下 600°C で 1 時間保持してアニール処理し、三元系合金薄膜試料を作製した。

試料表面の観察と解析は、大型放射光施設 SPring-8 の BL17SU に設置された光電子顕微鏡 (PEEM) を用いて、Fe と Co, Cr の各 L 吸収端で XAS (X 線吸収スペクトル) 計測を行い、化学組成分布と XMCD コントラストを同時に取得した。なお計測時間は 1 スキャンあたり 30 分で 1,000,000 本の XAS をハイスループットで取得した。

磁気相転移現象を解析するため、各ピクセルの Fe-Co-Cr 組成比および XMCD コントラストを算出した。Fe-Co-Cr 組成に対応する ROI (Region of interest) を 40 種類設定し、各 ROI における XMCD コントラストを集計することで、XMCD ヒストグラムを得た。ランダウの擬自由エネルギー関数を用いて XMCD ヒストグラムをフィッティングし、臨界指数 β を算出した。

3. 結果と考察

化学組成分布より Fe と Co, Cr の組成が試料内で連続的に変化していることが確認された。XMCD コントラストでは明瞭な磁気コントラストが確認された。化学組成分布と XMCD コントラストとの比較によって、Cr 組成の向上に伴って、XMCD コントラストは消失していることが確認され、試料内の組成変化に依存した磁気相転移が確認された。

各組成における XMCD ヒストグラムを抽出したところ、主に強磁性を示す二山型と、非強磁性を示す一つ山型の 2 種類のヒストグラムを確認することができた。各組成におけるヒストグラム形状をマッピングした結果、Fe-

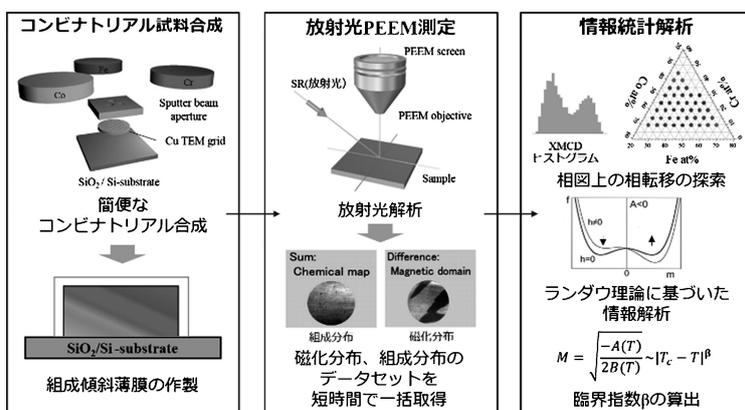


Fig. 1 本実験のワークフロー

Co-Cr系の磁気相図を作成することができた。先行研究の相図と比較を行ったところ、常磁性/強磁性の磁気相転移や混和性ギャップ領域と良い一致を示した⁴⁾。

磁強磁性転移点近傍の XMCD ヒストグラムを対象に、ランダウの擬似自由エネルギーを用いてフィッティングを行った。その結果臨界指数 β は 0.36 ± 0.028 と見積もられた。これは先行研究の値と良く対応する関係であった。

4. まとめと今後の展望

本研究では、コンビナトリアル成膜と光電子顕微鏡計測と統計力学理論を組み合わせ、相転移現象を効率的に探索する手法を開発した。相図探索に加えて相転移時の臨界現象の探索を実施し、臨界指数の調査と探索を実施した。以上の結果から新規材料探索に寄与する相転移現象の調査手法の基礎を構築した。今後は XAS の組成依存調査による構造相転移の探索や本質が未だに明らかになっていない臨界指数の調査に応用可能であると考えられる。

参考文献

- 1) T. Lookman *et al.*: Springer cf.3 (2016).
- 2) A. Ludwig *et al.*: npj Computational Materials (2019).
- 3) H. Kaneko, M. Homma and K. Nakamura: AIP Conf. Proc. 5, 1088 (1972).
- 4) M. Okada: IEEE Transactions on Magnetics Vol, MAG13, No. 5, Sep. (1977).



西尾 直

東京理科大学大学院基礎工学研究科材料工学専攻修士課程 2年

【略歴】

2018年東京理科大学基礎工学部材料工学科卒業。2018年より、同大学院基礎工学研究科材料工学専攻課程在学。

【受賞のコメント】

この度は JSR2020 学生発表賞という栄誉ある賞に選出して頂き大変光栄に思っております。日頃よりご指導を賜りました小嗣真人准教授ならびに JASRI 大河内拓雄研究員、本研究にご協力頂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く存じます。

JSR2020学生発表賞 第2分野

受賞者：西本幸平（発表番号：12P031）

題目：磁場中共鳴非弾性 X 線散乱によるホイスラー合金 Co_2FeSi のスピン偏極電子構造

講演者：西本幸平^{1,2}、藤原秀紀^{1,2}、有長祐人^{1,2}、山神光平³、山添康介³、宮脇 淳³、原田悠久³、黒田文彬⁴、小口多美夫⁴、木須孝幸^{1,2}、関山 明^{1,2}、菅 滋正⁴、梅津理恵⁵

所属：¹阪大基礎工、²理研 RSC、³東大物性研、⁴阪大産研、⁵東北大金研

1. 緒言

Co 基ホイスラー合金のいくつかは、フェルミ準位 (E_F) 上においてハーフメタル型電子構造が予言されており、高いトンネル磁気抵抗率 (TMR 比) を示すことが期待され¹⁾、スピントロニクス分野で注目を集めている。 $T_C = 1150 \text{ K}$ の強磁性体 Co_2FeSi は²⁾、価電子数 N_v と磁気モーメント M_s の間で、ハーフメタル型ホイスラー合金の特徴の 1 つである Slater-Pauling 則

$$M_s = N_v - 24 \quad (1)$$

を満たす³⁾。電子相関を考慮したバンド計算 (LDA+U: $U = 2 \text{ eV}$) は E_F 近傍で down spin 側にギャップをもつハーフメタル型電子構造を示すことを示唆している。その一方で、LDA+U の形式で電子相関を考慮しないバンド計算 (GGA) では、Fe 3d 軌道の down spin 成分が E_F 近

傍に大きな部分状態密度をもつと予測されている⁴⁾。これまで、X 線磁気円二色性 (XMCD) など様々な実験が行われ、 Co_2FeSi のスピン偏極電子構造の実験的な解明が試みられてきたが、現在も議論の渦中にある。

本研究では共鳴非弾性 X 線散乱 (RIXS) を用いて、 Co_2FeSi の電子状態を議論した。RIXS は内殻吸収端における共鳴過程を経て散乱された光を測定する Photon-in/Photon-out の計測手法であるため、バルク敏感かつ元素選択的、サイト選択的に電子構造を明らかにすることができる。さらに、外部磁場中での測定が可能である^{5,6)}。本研究では、磁場中において RIXS の磁気円二色性 (RIXS-MCD) を測定することで、スピン偏極電子状態の観測を試みた⁷⁾。

2. 実験

実験は SPring-8 BL07LSU の高エネルギー分解能発光分光器を用いて、 Co_2FeSi 単結晶試料に対して 0.2 T の外部磁場中で行なった。測定温度は室温で、エネルギー分解能 200 meV で測定した。

3. 結果及び考察

Fig. 1 に入射光エネルギー 706.2 eV における Fe L_3 端 RIXS スペクトルを示す。右円偏光 (I_{RCP} , 実線) と左円偏光 (I_{LCP} , 点線) スペクトルの差で定義される RIXS-MCD は、2 eV 付近と弾性ピーク近傍の蛍光成分に明瞭な構造を示す。さらに、Fe 3d 成分のスピン偏極電子構造を反映する RIXS-MCD スペクトルは、GGA に基づくスベ

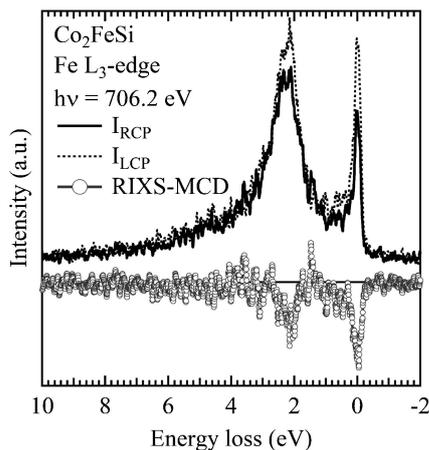


Fig. 1 Fe L₃ 端における RIXS スペクトルと MCD

クトル計算により良く説明できる。その一方で、LDA+Uによるスペクトル計算は弾性ピークから1 eVの範囲のMCDを再現できない。以上の結果、Co₂FeSiの電子構造がハーフメタル型ではないことを示唆している。

4. 今後の展望

本研究ではFe 3d電子に着目したが、今後はCo L₃端に対しても同様の測定を行い、Co 3d成分のスピンの状態を議論する。また、直線偏光制御硬X線光電子分光(HAXPES)測定を行い、価電子体電子構造の詳細を軌道成分まで分解して明らかにする所存である。

さらに、RIXSとHAXPESによる電子構造の解明という観点から、様々なホイスラー合金のスピンの偏極電子構造を明らかにするべく研究を推進する。

参考文献

- 1) M. N. Baibich *et al.*: Phys. Rev. Lett. **61**, 2472 (1988).
- 2) S. Wurmehl *et al.*: Phys. Rev. B **72**, 184434 (2005).
- 3) R. Y. Umetsu *et al.*: J. Appl. Phys. **111**, 073909 (2012).
- 4) X. Zhu *et al.*: J. Phys. Chem. Solids. **75**, 391 (2014).
- 5) J. Miyawaki *et al.*: J. Synchrotron Rad. **24**, 449 (2017).
- 6) J. Miyawaki *et al.*: Phys. Rev. B. **96**, 214420 (2017).
- 7) R. Y. Umetsu *et al.*: Phys. Rev. B. **99**, 134414 (2019).



西本幸平

大阪大学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1年

【略歴】

2019年3月大阪大学基礎工学部電子物理学専攻卒業，2019年4月大阪大学基礎工学研究科物質創成専攻入学

【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大変光栄に思います。日頃より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深く感謝申し上げます。本賞を励みに，今後も研究に邁進していく所存でございます。

JSR2020学生発表賞 第3分野

受賞者：井上陽登（発表番号：11P016）

題目：X線自由電子レーザー用 sub10 nm 集光システムの開発—高反射率多層膜ミラーの作製—

講演者：井上陽登¹，松山智至¹，山田純平²，中村南美¹，大坂泰斗²，湯本博勝³，小山貴久³，大橋治彦³，矢橋牧名^{2,3}，石川哲也²，山内和人¹

所属：¹大阪大学工学研究科，²理化学研究所放射光科学総合研究センター，³高輝度光科学研究センター

1. 緒言

X線自由電子レーザー（XFEL：X-ray Free Electron Laser）は、ほとんど完全な空間コヒーレンスと、SPring-8の10億倍のピーク強度をもつ、極短パルスX線レーザー（パルス幅：数 fs）である。XFELを集光し、更に高強度なX線場を供給することで、X線領域の高密度科学の開拓が期待されている。我々はこれまでに Kirkpatrick-Baez（KB）ミラー集光システムを開発し、XFELを回折限界条件のもとに50 nm以下に集光し、パワー密度1020 W/cm²を達成した¹⁾。これにより、X線領域での様々な非線形光学現象の観察に世界に先駆けて成功

している^{2,3)}。現在、更なるX線非線形光学発展にむけ、XFELの10 nm集光及びパワー密度1022 W/cm²の達成を目指している

非線形X線光学現象を開拓するためには、高強度なX線と統計的なデータの取得が不可欠である。しかし、従来のKBミラー光学系は必要アライメント精度が厳しく、安定性が乏しい。そこで我々は、Wolter III型配置に基づくAdvanced KBミラー集光光学系の適用を提案した⁴⁾。共通焦点を有する双曲凸ミラーと楕円凹ミラーの二回反射で集光することによりアップの正弦条件を満足し、KBミラーの1000倍程度の入射角許容誤差を実現できる。

本稿では、XFEL光源を利用した応用実験に向けて試料位置でのX線強度を高めるために、多層膜の反射率を向上させること、また、集光ミラーの形状を精密に修正することで、集光光学系の更なるハイスループット化を目指した。

2. 高反射率多層膜の作製

X線を吸収する重元素の膜厚を薄くすることにより、反射率の向上を試みた。Pt/Cの多層膜をモデルとした計算機シミュレーションから、理想的な多層膜である場合、

重元素 (Pt) の薄膜化に伴い、反射率が向上することは明らかである。実際に重元素比を変化させつつ多層膜を作製し、反射率を計測した結果、計算と同様に重元素の比率に依存して反射率が変化した。また、Ptの膜厚が1.2 nmを下回ると、膜品質が低下し計算値より反射率が低くなることを確認した (Fig. 1)。得られた結果を元に重元素の比率を精密に制御することで、高い反射率を有する多層膜集光ミラーの作製に成功した。

3. 差分成膜による形状修正

X線集光ミラーに求められる表面形状精度は厳しい。レイリーの4分の1波長則によると(1)式、X線ミラーの形状誤差 d により生じる光路差 ΔL が波長 λ の4分の1を下回らなければ、X線をメインピークに効率よく集光できない。

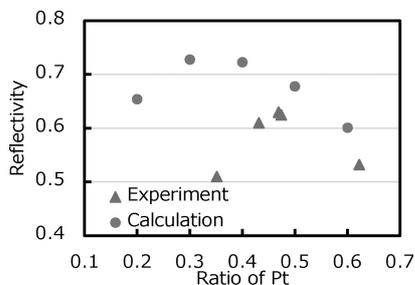


Fig. 1 多層膜周期長2.5 nmにおけるPt比率と反射率の関係

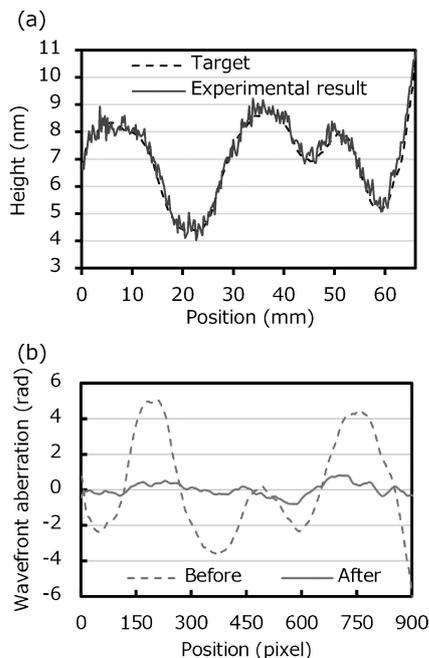


Fig. 2 波面計測結果を基にした差分成膜法の結果。(a)ガラス平面基板に施したテスト成膜の結果 (Experimental result) と、目標成膜量 (Target) の比較。(b)差分成膜前後に計測された波面収差値

$$\Delta L = 2d \sin \theta < \lambda/4. \quad (1)$$

ここで、 θ はX線がミラーに入射する際の斜入射角である。X線の波長が0.136 nmであること、多層膜ミラーの斜入射角が20 mradであることから、光路差が4分の1波長以下であるために求められる形状精度は0.85 nmと非常に小さい。また、10 nm集光ミラーは曲率半径が数m程度と小さいため、既存の計測手法では高精度な形状計測が難しい。

本研究では、SPring-8にてグレーチング干渉計⁵⁾を構築し、X線集光波面を計測し、集光ミラーの形状誤差量をsub-1 nmの精度で決定した。その結果を元に、ガラス平面基板に差分成膜⁶⁾し、形状計測した結果、目標成膜量に対しPV-1 nmを満たす精度で形状修正可能であることを確認した (Fig. 2(a))。実際に集光ミラーに差分成膜を行い、SPring-8にて再び波面計測した結果、波面誤差 $\lambda/4$ 程度の必要精度達成を確認した (Fig. 2(b))。本光学系は、高密度な光子場を必要とする非線形X線光学現象の研究に非常に有用である。

参考文献

- 1) H. Mimura *et al.*: Nat. Commun. **5**, 3539 (2014).
- 2) H. Yoneda *et al.*: Nat. Commun. **5**, 5080 (2014).
- 3) K. Tamasaku *et al.*: Nat. Photon. **8**, 313 (2014).
- 4) J. Yamada *et al.*: Opt. Express **27**, 3429 (2019).
- 5) S. Matsuyama *et al.*: Opt. Express **20**, 24977 (2012).
- 6) S. Handa *et al.*: Surf. Interface Anal. **40**, 1019 (2008).



井上陽登

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1年

【略歴】

2017年3月大阪大学工学部応用自然科学科卒業。2019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】

JSR2020学生発表賞に選出いただき、大変光栄に思います。日頃からご指導頂いている、山内和人教授、松山智至助教に心から感謝申し上げます。理化学研究所の石川哲也センター長、矢橋牧名グループディレクター、山田純平研究員、高輝度光科学研究センターの大橋治彦主席研究員をはじめとして、本研究に関わり頂いた全ての皆様に感謝申し上げます。日々、共に研究に取り組んでいる山口浩之氏、中村南美氏にも深く御礼申し上げます。今回の受賞を励みに、今後も日々研究に精進してまいります。

JSR2020学生発表賞 第3分野

受賞者：広瀬 真 (発表番号：1E005)

題目：マルチビーム X 線タイコグラフィによる広視野
ナノイメージング

講演者：広瀬 真^{1,2}, 東野嵩也^{1,2}, 石黒 志^{2,3},
高橋幸生^{1,2,3}

所属：¹大阪大学大学院工学研究科, ²理化学研究所放射
光センター, ³東北大学多元物質科学研究所

X 線タイコグラフィは, X 線のコヒーレンスを活用したレンズレス顕微法である¹⁾。試料を光軸垂直面内で二次元走査しながらコヒーレント X 線回折パターンを収集し, 位相回復計算を行うことで試料の複素透過関数と入射 X 線の複素振幅を取得することができる。光学素子の収差に煩わされずに試料を顕微観察することができ, 50 nm を優に上回る全周期空間分解能が達成される。現在の課題は, 測定スループットを向上させることである。放射光は部分コヒーレント光源であり, SPring-8 の硬 X 線領域におけるコヒーレント比は 0.1% 程度と低く, コヒーレントフラックスは十分ではない。X 線タイコグラフィの測定スループットを高めるためには, 放射光の利用効率を向上する必要がある。

この課題を解決するために我々が開発した手法が, マルチビーム X 線タイコグラフィである。マルチビームタイコグラフィはもともと可視光領域において実証された手法

であり²⁾, 互いに干渉しない複数のコヒーレントビームを試料上の異なる場所に同時に照明する。ビーム間の干渉は無視できるため, 回折強度はコヒーレント回折波動場の強度和によって与えられる。位相回復計算では推定回折波の強度和を計測値によって拘束し, ビーム毎に並列して再構成処理を実行する。照明領域はすべて再構成されるため, シングルビームタイコグラフィと比較すると, 観察視野を広げることができる。可視光領域では波長の異なる二つのレーザー光を用いて実証実験が行われたが, X 線領域では同様の光学系を構築することは難しく, マルチビーム X 線タイコグラフィはこれまで実証されていなかった。本研究では空間的に非干渉なマルチビーム X 線を生成できる照明光学系を構築し, マルチビーム X 線タイコグラフィによる広視野ナノイメージングを達成することを目的としている³⁾。

SPring-8 BL29XUL におけるマルチビーム X 線タイコグラフィの測定模式図を Fig. 1(a) に示している。入射 X 線をマルチビーム化する要は, 試料の上流約 48 m に配置された多重スリットである。多重スリットは横方向に複数の開口を有しており, スリットの横幅は空間コヒーレンス長より短く, 中心間距離は空間コヒーレンス長よりも十分に長く設定することで, 空間的に干渉しない複数のコヒーレント X 線を生成できる。本実験では Fig. 1(b) に示すように, 横幅 10 μm \times 縦幅 30 μm の矩形スリットを中心間距離 110 μm で 3 つ設けた多重スリットを採用した。多重スリ

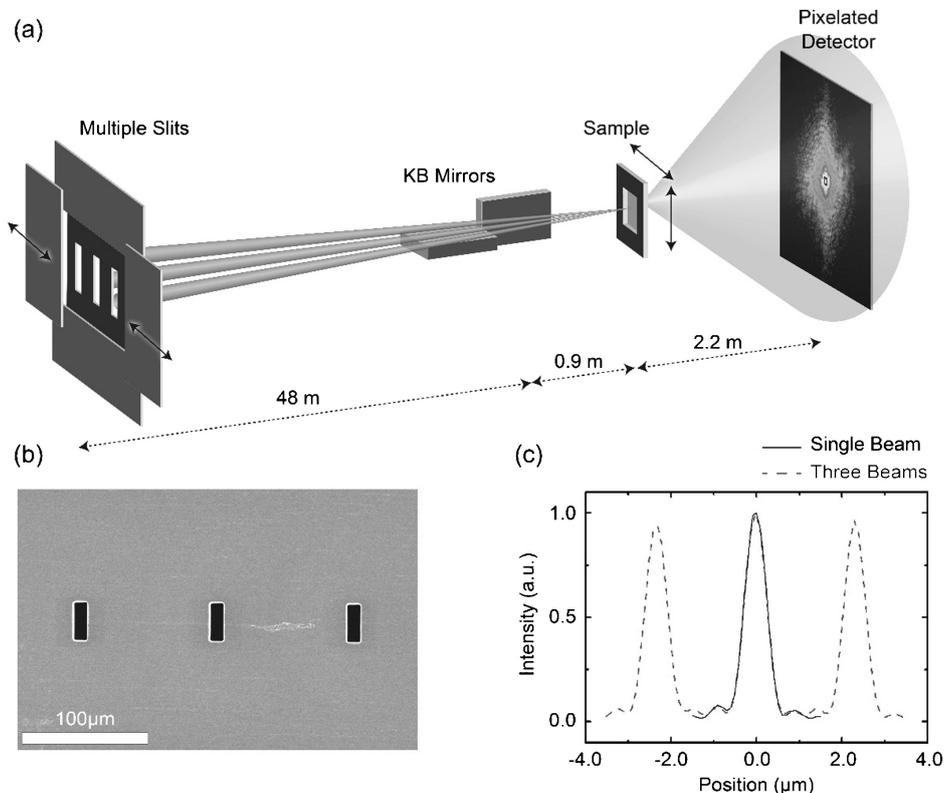


Fig. 1 (a)マルチビーム X 線タイコグラフィの測定模式図。(b)多重スリットの走査型イオン顕微鏡像。(c)1 ビーム (実線) と 3 ビーム (破線) の水平集光プロファイル。

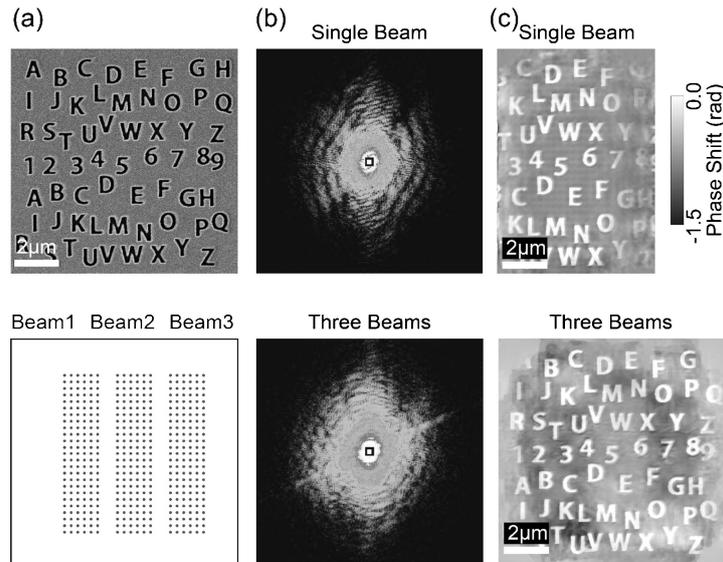


Fig. 2 (a)試料の走査型電子顕微鏡像(上)と照射点(下)。(b)1ビーム(上)と3ビーム(下)の回折パターン。(c)1ビーム(上)と3ビーム(下)の再構成位相像。

ットを通過したマルチビーム X 線は、試料から約 1 m 上流に配置された全反射集光ミラーによって二次元集光される。Fig. 1(c)は入射 X 線エネルギーを 6.5 keV としたときの水平集光プロファイルである。集光ビームの半値全幅は 650 nm であり、中心間距離は 2.3 μm であった。入射光子数を評価すると 1 ビーム利用時が 4.99×10^8 光子/秒、3 ビーム利用時が 1.49×10^9 光子/秒であったため、マルチビーム X 線照明光学系を用いることにより、放射光源強度の利用効率は約 3 倍に増加したといえる。

Fig. 2(a)に試料の走査型電子顕微鏡像とマルチビーム X 線の照射位置を示しており、Fig. 2(b)に計測された回折パターンを示している。試料には厚さ 1 μm の白金薄膜に集束イオンビーム加工法を用いて作製した文字列パターンを用いた。試料は 300 nm 間隔で横 6 点×縦 25 点について二次元走査され、回折パターンは試料から約 2.2 m 下流に配置されたハイブリット型ピクセルアレイ検出器を用いて測定された。マルチビーム X 線の照射野はビーム毎に異なるため、1 ビーム利用時と 3 ビーム利用時ではスペックル構造が大きく異なる。再構成計算ではマルチビーム位相回復の収束性を向上するため、試料構造の平滑性を先験情報として与える全変動正則化を取り入れた⁴⁾。再構成像は Fig. 2(c)に示されており、1 ビーム利用時に比べ、3 ビーム利用時は観察視野が約 2 倍に拡大されていることが分かる。視野がビーム数に比例しないのは、ビーム毎の再構成視野が部分的に重複しているからである。再構成像の全周期空間分解能を位相回復伝達関数⁵⁾によって評価したところ、1 ビーム利用時が 25.0 nm、3 ビーム利用時が 26.7 nm であり、マルチビーム化によって空間分解能は殆ど悪化しなかった。

本研究では放射光源の利用効率を高める手法として、多重スリットと全反射集光ミラーを用いたマルチビーム X

線照明光学系を開発し、放射光源の利用効率を 3 倍に高めた。そしてマルチビーム X 線タイコグラフィによって白金パターンを再構成した結果、空間分解能を損なうことなく、観察視野を 2 倍に拡げること成功した。計算機実験では、試料直前に波面変調子を挿入することで、10 以上のマルチビーム X 線が利用できることも示されている³⁾。マルチビーム X 線タイコグラフィを用いれば測定スループットを大幅に高められるため、シングルビーム X 線タイコグラフィでは困難であった時間分解ナノイメージングへの展開が可能になるであろう。

参考文献

- 1) F. Pfeiffer: Nat. Photonics **12**, 9 (2017).
- 2) R. Karl *et al.*: Opt. Express **23**, 30250 (2015).
- 3) M. Hirose *et al.*: Opt. Express **28**, 1216 (2020).
- 4) R. Horisaki *et al.*: Opt. Express **24**, 3765 (2016).
- 5) H. N. Chapman *et al.*: J. Opt. Soc. Am. A **23**, 1179 (2006).



広瀬 真

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

【略歴】

2015年3月大阪大学工学部応用自然科学科卒業。2017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。2020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後期課程修了予定。日本学術振興会特別研究員(DC1)。

【受賞のコメント】

この度は栄えある JSR2020 学生発表賞に選出して頂き、大変光栄に存じます。日頃よりご指導頂きました高橋幸生教授をはじめ、放射光実験において尽力頂きました東野嵩也氏、石黒志助教に心より感謝申し上げます。また数多くの助言を頂きました遠藤勝義教授、山内和人教授にも御礼申し上げます。来年度からは新たな挑戦が始まりますが、本賞を励みにより一層精進して参ります。