物性研究所 短期研究会 予稿集

「真空紫外・軟X線放射光物性研究の将来」

日時:2013年5月28日(火)~2013年5月29日(水) 場所:物性研究所本館6階 大講義室

~	ージ
01 雨宮健太 (PF)	3
軟 X 線深さ分解 XMCD による磁性薄膜の表面・界面の観察と磁性の制御	
02 奥田太一 (広島大)	3
高分解能スピン分解光電子分光による固体表面スピン電子状態の観測	
03 小嗣真人 (SPring-8)	4
放射光で見る L10-FeNi 磁性薄膜のナノスケール磁気物性	
04 松田 巌 (ISSP)	4
軟 X 線レーザーを用いた共鳴磁気光学カー効果実験に向けて	
05 田口宗孝 (SPring-8)	5
共鳴X線磁気光学カー効果の理論	
06 大河内拓雄 (SPring-8)	5
光電子顕微鏡による磁気ダイナミクス研究と SPring-8 BL25SU における今後の計画	
07 高橋和敏(佐賀大)	6
SAGA-LS BL13 における時間分解光電子分光実験	
08 早稻田嘉夫(東北大多元研)	6
東北放射光施設計画の概要紹	
09 河田 洋 (KEK)	7
ERL 計画及び cERL の現状	
10 和達大樹 (東大工)	7
共鳴軟 X 線回折による遷移金属酸化物の磁気構造研究	
11 石井賢司(原子力機構・SPring-8)	8
強相関電子系での高分解能 RIXS	
12 田中 新 (広島大)	8
遷移金属化合物における共鳴軟 X 線回折の理論	
13 遠山貴己(京大基礎研)	9
遷移金属化合物のL端共鳴非弾性X線散乱の理論	
14 腰原伸也 (東工大)	9
加速器ベース光源とレーザーベース光源の協働が切り開く新物性科学	
15 小笠原寛人(SLAC)	10
Observing in-transit species in surface chemistry using soft x-ray free electron las	ser
16 山本 達(ISSP)	10
雰囲気X線光電子分光法を用いた触媒反応研究の現状と将来	
17 原田慈久 (ISSP)	11
In situ/オペランド軟X線発光分光の将来構想	

18	長坂将成 (分子研)	11
	軟 X 線吸収分光法による溶液中の電気化学反応のオペランド観測	
19	吹留博一 (東北大)	12
	グラフェンデバイスのオペランド顕微分光	
20	島田賢也 (広島大)	12
	高分解能 ARPES による固体電子構造の研究:現状と将来展望	
21	橋本 信(スタンフォード大)	13
	SSRL・ARPES ビームラインの現状と将来	
22	伊藤孝寛 (あいちシンクロトロン光センター)	13
	あいちシンクロトロン光センターBL7U の現状	
23	組頭広志(PF)	14
	PF における VUV-SX ビームライン整備計画	
24	木村真一 (分子研)	14
	UVSOR-III における真空紫外物性研究の現状と将来	

01 軟 X 線深さ分解 XMCD による磁性薄膜の表面・界面の観察と磁性の制御

Observation of Surface and Interface of Magnetic Thin Films by Soft X-ray

Depth-resolved XMCD and Control of Magnetic Properties

雨宮健太、酒巻真粧子 (高エネルギー加速器研究機構) Kenta Amemiya and Masako Sakamaki (High Energy Accelerator Research Organization)

早いもので、軟X領域の深さ分解XMCD(X-ray Magnetic Circular Dichroism)法の開発から約10 年が経過した[1]。この手法は、電子収量法によるXMCDの測定において、電子の出射角によっ て実効的な脱出深度が異なることを利用して、原子層レベルの深さ分解能で表面・界面のXMCD スペクトルを内部層から分離することができるものである。当初は、Fe/Cu(100)における特異 な表面磁性や、分子吸着や金属蒸着による表面磁性の変化などを「観察する」のが主眼であった が、最近ではアンジュレータの利用によって多少埋もれた界面でも感度よく観察ができるように なり、さらにそうした結果を磁性の「制御」に活かすことを念頭においた研究を進めている。 例えば最近、Ni/Cu(100)薄膜の表面に酸素原子が1層だけ吸着した状態に対して、表面のNi層が NiOに類似したスペクトルを与えることを明らかにしたが[2]、これは、NiO/Niという非常に急 峻な反強磁性/強磁性界面が作製できる可能性を示唆している。さらに最近、様々な厚さの Ni/Cu(100)上に成長させたFe/Ni多層膜に対して、Fe, Niそれぞれの層の磁気異方性を見積もり、 面内方向の格子定数と比較することによって、面内方向に圧縮歪みを受けるとFeの面直磁気異 方性が強まることを明らかにしたが[3]、この結果を活かせば、格子歪みを利用してFe/Ni多層膜 の磁気異方性を制御することが可能になる。

本講演では、磁性の制御へつなげることを念頭におきながら、軟X線深さ分解XMCD法用いた表面・界面観察に関する最近の研究結果を紹介する。

[1] K. Amemiya et al., Appl. Phys. Lett. 84 (2004) 936; K. Amemiya, Phys. Chem. Chem. Phys. 14 (2012) 10477.

[2] K. Amemiya and M. Sakamaki, Appl. Phys. Lett. 98 (2011) 012501.

[3] M. Sakamaki and K. Amemiya, Phys. Rev. B 87 (2013) 014428.

02 高分解能スピン分解光電子分光による固体表面スピン電子状態の観測

Observation of Spin-polarized surface states by means of high-resolution spin- and

angle-resolved photoelectron spectroscopy

奥田太一(広島大学放射光科学研究センター)

Taichi Okuda (Hiroshima Synchrotron Radiation Center, Hiroshima University)

スピン分解光電子分光法は光電子のエネルギーと放出角度に加えスピンの情報も観測する事 のできる実験手法で、これまで磁性体の研究で大きな役割を果たしてきた。近年ラシュバスピン 分裂状態やトポロジカル表面状態などスピン軌道相互作用の誘起する非磁性体のスピン電子状 態の研究が盛んになり、スピン分解光電子分光が再び脚光を浴びている。しかしながらこれらの 表面バンドのスピン分裂の大きさは、磁性体のスピン交換分裂の大きさに比べ大変小さいため、 より高いエネルギー及び角度分解能での実験が求められている。我々は従来のMott型スピン検出 器に比べ格段に効率の良いVLEED型スピン検出器を用いた高分解能スピン分解光電子分光装置を 開発し、従来の約10倍でのエネルギー及び角度分解能(ΔE[~]8meV, Δθ[~]0.2度)でのスピン分解光電 子分光測定を実現した。この装置は低エネルギー放射光施設であるHiSORに設置され、放射光の エネルギー可変性や偏光可変性を利用した実験が行えるようになっている。講演では、高い分解 能を活かした実験例を紹介する。また、高い性能をさらに活かすために最近もうー台のVLEEDス ピン検出器を導入する事により高分解能スピン3次元解析を可能にした。その性能評価について も紹介するとともに、更なる高度化に向けた将来展望についても述べる。

03 放射光でみるL1₀-FeNi磁性薄膜のナノスケール磁気物性

小嗣 真人

(公財) 高輝度光科学研究センター(SPring-8/JASRI)

放射光を用いた光電子顕微鏡 (PEEM) は、固体表面から放出される光電子の空間分布を可視化す る電子顕微鏡の一種である。物質の形状に加えて、組成、化学状態、磁気情報を一挙に可視化で きるのが大きな特徴である。現在はナノ磁性材料やグラフェンを中心に、惑星科学や産業利用ま で幅広い利用が展開されており、現代放射光科学における代表的な顕微分光装置の一つとなって いる。

講演では、我々が取り組んでいるレアメタルフリー磁性材料「L1₀型 FeNi 規則合金」を中心に 紹介する。通常の FeNi 合金が軟磁性であるのに対して、L1₀-FeNi は硬磁性体として振る舞うこ とが非常に興味深い。本相は隕石に由来する新奇な磁性材料であったが、このようなユニークな 磁気特性に加えて、構成元素の Fe と Ni の資源が潤沢であることから、最近では元素戦略に資す る磁性材料の一つとして、応用に向けた研究開発が各方面で盛んに進められている。講演では L1₀-FeNi 研究の背景を紹介しつつ、PEEM を用いた L1₀-FeNi 薄膜の初期成長過程と磁区構造解析 など、最新の研究成果について紹介を行う予定である。

[1] M. Kotsugi et al. Appl. Phys. Express 3 (2010) 013001

- [2] T. Kojima et al. J. Jpn. Appl. Phys. Rapid. Communications. 51 (2012) 010204
- [3] M. Kotsugi et al. J. Magn. Magn. Mater. 326 (2013) 235
- [4] M. Kotsugi et al. J. Phys.: Conf. Ser. 266 (2011) 012095

04 軟X線レーザーを用いた共鳴磁気光学カー効果実験に向けて

Toward the Measurements of the Resonant Magneto-Optical Kerr Effect

with Soft X-ray Lasers

松田巖 (東大物性研)

Iwao Matsuda (the Institute for Solid State Physics, the University of Tokyo)

光磁気光学効果は磁性やスピン輸送などの起原を調べるための強力な実験プローブとして利用されてきた。単色性と超短パルス性に優れたレーザーでは、可視光を用いた磁気光学カー効果 測定及びその時間分解実験が行われ、波長可変性と元素選択性に優れた X線放射光では磁気円2 色性などの測定が実施されてきた。自由電子レーザーや高次高調レーザーなどの「次世代」軟 X 線レーザーは、この超短パルス性と元素選択性を兼ね揃えた単色光源であり、物質吸収端に対応 する光エネルギーを用いた磁気光学カー効果(共鳴磁気光学カー効果)が今後重要になる、と期 待される。そこで我々はこの共鳴カー効果測定のシステムを立ち上げ、時間分解測定による超高 速スピンダイナミクスのリアルタイム観測を目指している。このたび我々は遷移金属 Ni 薄膜を 対象に、KEK-PF BL-18A において共鳴磁気光学カー効果を測定したところ、M 殻の吸収端におい てカー回転角 10 度以上の巨大カー効果を観測した。そして SASE 型自由電子レーザーSCSS[1]に おいて、Ni 薄膜のスピンダイナミクスを Ni M 殻共鳴カー効果の shot-by-shot の時間分解測定 に成功した。

[1] T. Shintake *et al.*, Nat. Photonics **2**, 555 (2008).

05 共鳴 X 線磁気光学カー効果の理論

Theory of Resonant X-ray Magneto-optical Kerr Effect

田口宗孝 (理化学研究所、放射光科学総合研究センター) Munetaka TAGUCHI (RIKEN/SPring-8)

磁気光学効果は、固体中の磁気的性質が光の偏りに及ぼす効果である。これまでは、光源とし て可視~赤外領域の光が用いられおり、磁性研究に磁気光学効果の測定がよく使われてきた。最 近では、光源のエネルギー領域が拡大しX線領域での磁気光学効果測定も行われるようになって きている。今や、直線偏光や円偏光のX線を用いた磁気光学効果測定は磁性薄膜が示す多彩な磁 性研究における最先端の測定手段の一つとなっている。これは、磁気光学カー効果や磁気光学フ ァラデー効果に磁気モーメントの大きさやその方向などの磁気構造に関する有用な情報が含ま れているためである。さらには、X線の共鳴領域で測定を行うことで元素選択的な磁気情報を取 り出すことも可能であるため、多元素からなる多層膜にて見られる複雑な磁気構造の解明にもと ても有効である。それ故、X線領域での共鳴MOKEの基本的な理解を得ることは、実験から得ら れた多彩な磁気構造の情報を正確に取り出すためにもとても重要なことである。

本講演では強磁性Ni薄膜に対するNiのM吸収端領域での共鳴X線磁気カー効果についてクラ スター模型による理論計算を行ったのでその結果について紹介する。計算にはクラスター模型を 用い、カー回転角や楕円率の計算にはコヒーレントな二次光学過程の表式を用いて行った。この 解析から中間状態での寿命の効果やFano効果などの重要性が明らかとなったのでその詳細につ いて述べる予定である。

06 光電子顕微鏡 (PEEM) による磁気ダイナミクス研究と SPring-8 BL25SU における今後の計画

Magnetic dynamics study by photoemission electron microscopy and further development at upgraded BL25SU of SPring-8

> 大河内 拓雄 (高輝度光科学研究センター/SPring-8) Takuo Ohkochi (JASRI/SPring-8)

SPring-8 BL25SUの軟X光電子顕微鏡(SX-PEEM)では、マイクロ/ナノ構造体や薄膜の磁気 ダイナミクス研究を進めている。この装置では、パルス幅40~50psの放射光パルスをレーザー や高周波などの励起源と同期させることにより、約100nmの空間分解能で時間分解磁気イメー ジングが可能である。現在は主にGdFeCo垂直磁化薄膜の、磁場を用いないレーザー誘起高速磁 化反転のダイナミクス解明を目指した研究が進行している。同時に、高周波や短パルス電流によ る磁区/磁壁運動の高精度観測を目的とした広範囲の測定技術開発も行っている。

さらに本講演では、本年度冬期から開始する BL25SU のアップグレード改造について紹介 する。BL25SU は軟 X 線ビームラインとして共用開始から 15 年間運用し、高いエネルギー分解 能(E/ΔE > 10,000)とツインヘリカルアンジュレーターによる円偏光スイッチングによって 300 報以上の原著論文をはじめとした数多くの成果を挙げてきた。SPring-8 では BL39XU や BL37XU など硬 X 線ビームラインのナノビーム化が進んでいるが、今回は本ビームラインでも 100nm 以 下のナノビームアプリケーションブランチを新設し、磁石材料の微小組織内の元素別磁気測定 (走査型 X 線顕微鏡) などの新規研究を展開する。既存ラインについても、デッキ上から床上 へ再配置することで振動問題を解決し、微小試料の角度分解光電子分光や光電子回折を主力とし たマイクロビーム利用を可能とするための基盤整備を行う。PEEM ステーションについても、高 縮小比の放射光利用による統計精度の向上や、光チョッパー導入による実験ステーション横断的 な時分割測定システムの利用環境構築など今後の開発の指針を紹介する。

07 SAGA-LS BL13 における時間分解光電子分光実験

Time-resolved Photoemisision Experiments at SAGA-LS BL13

高橋和敏 (佐賀大学シンクロトロン光応用研究センター) Kazutoshi Takahashi (Synchrotron Light Application Center, Saga University)

シンクロトロン放射光とレーザーは50年余りの歴史の中で共に優れた光源として発展して きた。両者を組み合わせた研究は、1980 年以降今日まで国内外の放射光施設において行なわれ てきている。現在までに我々は、九州シンクロトロン光研究センター (SAGA-LS) 内に表面・界面 におけるダイナミクスを調べることを目的とした専用ビームラインを建設し、平面型アンジュレ ータからの放射光とレーザーとの組み合わせによる高分解能光電子分光法を中心とした手法に より、半導体表面でのレーザー励起現象をはじめとする種々のダイナミクス研究を進めている。 半導体表面の表面光起電力(SPV)効果は、バンドギャップ以上の光子エネルギーを持つ光を 照射した際に表面のバンドベンディング領域に生成された電子 - 正孔対が空間分離することに よって新たなポテンシャルが発生し、バンドベンディングが減少する現象である。SPV の減衰緩 和は、フェムト秒からマイクロ秒にわたる広範な時間範囲で観測されているが、Si(111)√3x√ 3-Ag 表面における SPV のマイクロ秒領域での動的特性を、開発してきた時間分解光電子分光シ ステムを用いて Si2p 準位の時間分解光電子スペクトルから調べた。マイクロ秒での時間分解光 電子測定は、MCP 検出器の前段電極に印加する阻止電圧をレーザーに同期させて変化させること により、エネルギー分析器の半球部を通過した光電子のうち特定の時間領域の光電子のみが検出 器に入射できるようにすることにより実現している。また、フェムト秒レーザーパルスを用いた 2光子光電子は物質の非占有バンド分散を測定する有力な実験手法である。本ビームラインにお いては、放射光励起による内殻および角度分解1光子光電子分光とレーザー励起による時間・角 度分解2光子光電子分光測定がその場で実施可能であり、現在、グラフェン、金属ナノ薄膜、BiAg 表面合金等の占有・非占有電子状態の研究を進めている。

08 東北放射光施設計画の概要紹介 On the proposal of Tohoku STIR 3-GeV SR facility

早稲田 嘉夫(東北大学 多元研・電子光理学研究センター) Yoshio Waseda (Tohoku University IMRAM・Research Center for EPS)

東北地区にある7つの国立大学の連携を基礎に、省エネ・イノベーション支援型の「新時代中型高輝 度放射光施設(3GeV リング型)」の建設が提案され、実現に向けての様々な努力が続いている。この 施設は、主として軟X線エネルギー領域について世界トップクラスの光源性能を追求しており、硬X線エ ネルギー領域を中心とする SPring-8 等、他の放射光施設との相互補完・相乗効果を挙げること、ある いはユーザーフレンドリーで、かつ効果的な産業応用としての利活用を積極的にめざしている。また、 この計画は、2011 年 3 月の東日本大震災からの単なる復旧・復興と言う視点を越えて、東北地方やそ の周辺地域での科学技術・産業技術の革新的振興を図ることにより、我が国全体の「ものづくり産業」 の健全な発展を根幹で支える基盤インフラ整備とも位置づけられている。この計画の詳細、あるいは 最新情報等は、下記の7大学共通HPでも提供されている。

http://www.mech.hirosaki-u.ac.jp/~furuya/SRSite/

This paper provides some aspects related to a new plan for a futuristic medium size (3-GeV) synchrotron radiation facility with high brilliance in the north eastern provinces (Tohoku) of Japan, hereafter referred to as "Tohoku STIR 3-GeV SR facility". 1) social demand, 2) technological validity and usefulness, 3) synergetic effect on the Japanese society as well as relation to reconstruction in Tohoku district from great earthquake disaster of March 11, 2011. **STIR: S**cience, **T**echnology, **I**nnovation and **R**econstruction

09 ERL 計画及び cERL の現状

ERL Project and present status of the cERL in KEK

河田洋 (高エネルギー加速器研究機構、ERL 計画推進室) Hiroshi Kawata (ERL Project Office, KEK)

PFの次期光源計画として、回折限界硬・軟X線であると同時にサブピコパルス光源であるERLをベース にした根源の実現を目指して、2006年度にERL計画推進室が発足した。厳しい予算状況の中、ERLの 開発研究を進め、特にそれらの要素技術を確認するcERLの建設を進めてきている。機構として本当に cERLの建設を行うか否かを議論するために2010年4月に「ERL評価専門委員会」を開催し (<u>http://pfwww.kek.jp/ERLoffice/erl_hyouka/index.html</u>)、その技術開発方針と予算、マンパワーの実 現性を評価頂き、2012年度末までに運転を開始する計画を開始した。現在に至るまでの間には震災も あり若干遅れたが、1ヶ月遅れで電子ビーム調整のための試運転に辿りついた。

当初、5GeV-ERL計画で開始したが、運転経費、建設費の削減そして広く放射光コミュニティーのエネ ルギー領域をカバーするために、3GeV計画に変更すると同時に、2回加速の特殊運転モードで前人未 到の高繰り返し回折フーリエ限界光である共振器型XFEL(XFEL-O)も射程にいれた計画に成長してき ている。<u>http://pfwww.kek.jp/ERLoffice/detabase/ERL_CDR_full_text.pdf</u>

4月15日の週から電子ビーム運転(入射部のビームテスト運転)に向けて超伝導空洞の冷却を開始した。15日の週は超伝導空洞の冷却とエージング等を行い、4月22日から26日に、順にビームテスト運転を開始した。先ず4月22日には電子銃からの390kVの電子ビームを確認し、23日には390keVの電子ビームが超伝導空洞を通過、24日には入射部超伝導空洞の一つの2セル空洞だけにRFパワーを投入して、加速、そして、25日には所定の5MeV迄の加速に成功した。26日には5MeVの電子ビームオプティクスの調整を行なった上で、マクロパルス(1msec)で電流を増強も成功している。非常に順調に立ち上げを開始している。講演では、ERL計画概要と今後のcERLでの加速器技術の開発計画とそれを用いた利用研究に関して紹介する。

10 共鳴軟 X 線回折による遷移金属酸化物の磁気構造研究

Resonant soft x-ray diffraction studies of magnetic structures in transition-metal oxides

和達大樹 (東大工) Hiroki Wadati (Univ. of Tokyo)

3d 遷移金属酸化物への実験手法として、最近共鳴軟 X 線回折(図 1)が急速に発展してきた。2p から 3dへの吸収端のエネルギーの X 線を用いて回折実験を行うことで、3d 電子の軌道や磁気の 情報を直接得ることができる手法である。2p 内殻の大きなスピンー軌道相互作用を用いること で通常の X 線散乱では強度の弱い磁気の情報が得られること、大きな共鳴により中性子散乱に比 べ試料の体積がはるかに小さくても有効であることなど、これまでの散乱のデメリットを大きく 克服した手法である。講演ではこの手法を用いて解明した、電荷整列を示すマンガン酸化物 $Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_{3}$ 万度 $Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_{3}/La_{0.5}Sr_{0.5}MnO_{3}$ 超格子の相転移[1]について議論する。図 2 に示 すように、超格子では積層方向の 1 次元の相分離のため、大きなヒステリシスが観測されている。 X 線自由電子レーザーを用いた今後の時間分解測定の展望にも触れたい。



Pr0.5Ca0.5MnO3/ La0.5Sr0.5MnO3 超格子の 整列ピーク(1/4, 1/4, 0)の 強度の温度変化

図1:共鳴軟X線回折の概念図

[1] H. Wadati *et al.*, arXiv:1111.4725v1, arXiv:1304.0337v1.

11 強相関電子系での高分解能 RIXS

High energy resolution RIXS in strongly correlated electron systems

石井賢司 (原子力機構放射光)

Kenji Ishii (Japan Atomic Energy Agency)

放射光×線光源の進歩に伴い、共鳴非弾性×線散乱(Resonant Inelastic X-ray Scattering, RIXS)は大きな発展を遂げた。光散乱であるRIXSよって電子自由度の動的相関が運動量依存性 まで含めて実験的に得られるようになってきており、強相関電子系の電子状態やその背後にある 相互作用を調べる上で重要な役割を果たすと期待されている。ここ十数年の間でエネルギー分解 能は一桁以上向上し、運動量分解能を持った電子励起の観測手法として各地の放射光施設で実験 が行われている。硬×線、軟×線とも、現在の最先端の分光器では数十meVのエネルギー分解 能で数百meV領域にある電子励起が観測されている。最近のトレンドの一つはL吸収端RIXSで の磁気励起の研究であり、磁気相互作用の大きな系(銅酸化物やイリジウム酸化物)においては、 マグノンの分散関係が決定されている。また、RIXSでは電荷や軌道の励起も可能であり、適切 な偏光条件を選ぶことも励起の区別をする上で重要である。

今後も、より高いエネルギー分解能の追求は続くと考えられ、例えば、超伝導の対称性の議論 なども可能となるかもしれない。加えて、他の実験手法ではすでに行われている時分割測定やそ の場観察なども、これからのRIXSの方向性の一つとなるであろう。RIXSのパフォーマンスを考 える上では必要なエネルギーバンド幅で切り出した上での単位時間あたりの光子数が重要な光 源のパラメータであり、それが向上すればRIXSのさらなる飛躍が期待できる。その意味で、時 間コヒーレンスの良いXFELOやseeded FELは、X線非弾性散乱の観点からすれば非常に魅力的 な将来光源である。

12 遷移金属化合物における共鳴軟 X 線回折の理論

Theory on Soft X-ray Diffraction on Transition Metal Compounds

田中 新 (広島大学)

Arata Tanaka (Hiroshima University)

3*d*遷移金属化合物において軟X線領域にある遷移金属L_{2.3}吸収端での共鳴X線回折は、中間状態 で2*p*内殻電子を3*d*軌道へ励起するため、3*d*軌道についての軌道、電荷、磁気秩序の直接的な情報 を含んでいる。また、入射光、散乱光の偏向および散乱面の散乱ベクトル周りの回転角(アジマ ス角)依存性を調べることにより、占有軌道の対称性などの秩序状態の対称性に関する知見を得 ることができる。特にL_{2.3}端での共鳴は、中間状態の2*p*内殻のスピン-軌道相互作用が大きいため、 軌道偏極だけでなく磁気モーメントの方向にも敏感であり、散乱強度のアジマス角依存性を調べ ることにより、磁化の方向についての情報も得られる。

本講演では、BaVS₃を中心として、いくつかの典型的な例について、配置間相互作用を取り入 れたクラスターモデルを用いた共鳴軟X線回折実験の解析により、3*d*軌道における秩序状態につ いてどのような情報が得られるか議論する。

準1次元BaVS₃においてはVイオンが1次元鎖をなしており、「MI^{~70K}で起こる金属-絶縁体転移の起源について興味がもたれている。この系では、さらに、「X^{~30K}以下で、磁気秩序があることが知られているが、その磁気構造の詳細についてはいまだ明らかになっていない。最近、この磁気秩序に対応する超格子反射について、VL_{2.3}共鳴X線回折実験が報告されているが、その解析は十分であるとは言いがたい。今回、Vイオン4個からなるクラスターモデルを用いて、これらの共鳴X線回折実験の解析を行った。その結果、この磁気秩序は、スパイラル構造であるか、磁気モーメントが特定の方向を向いた共軸反強磁性かのいずれかであるとすると説明できることが明らかになった。また、VL_{2.3}X線吸収スペクトルの線二色性実験の解析の結果と組み合わせることで、この系の3*d*電子状態および転移についてどのような描像が得られるのか議論する。

13 遷移金属化合物の L 端共鳴非弾性 X 線散乱の理論

Theory of L-edge RIXS for Transition Metal Compounds

遠山貴己(京都大学基礎物理学研究所)

Takami Tohyama (Yukawa Institute for Theoretical Physics, Kyoto University)

3d遷移金属化合物の遷移金属L吸収端での共鳴非弾性X線散乱(RIXS)では、内核2p電子の 3a軌道への励起を経て、3a軌道間の電荷励起(da励起)が観測される。また、2マグノン励起を 伴った同一3d軌道内励起が低エネルギー領域に現れる。最近、これらの励起に加えて、スピン 反転励起(マグノン励起、パラマグノン励起)が観測され始めた。この励起はコア・ホールのス ピン・軌道相互作用に起因することが知られている。銅酸化物高温超伝導体の母物質では、非弾 性中性子散乱と一致する単ーマグノン励起が観測されている。ホールドープされたYBCO系では ドーピング依存性の小さなパラマグノン励起が報告されている。講演では、まず、*+t*-J模型に 対して高速衝突近似のもとで計算されたRIXSスペクトルとYBCO系の実験結果との比較を行い、 パラマグノン励起の小さなドーピング依存性について考察する。電子ドープ系に対する計算から はパラマグノン励起がドーピングとともに高エネルギー側に移動すること、ドープされたキャリ アに由来する電荷励起が見えやすくなることを提案する。さらに、3d遷移金属化合物の金属状 熊のRIXSの特徴を明らかにするため、鉄系ニクタイド系超伝導体[1]およびクロム[2]の反強磁性 金属状態に注目する。5バンド・ハバード模型の乱雑位相近似に基づいて、3a軌道の動的スピン・ 電荷感受率を計算し、L吸収端RIXSスペクトルを求めた。スピン波励起の強度は、多軌道性に よる高エネルギー側の粒子・ホール励起よりかなり小さいが、実験的には観測可能と期待される。 これらの結果に基づいて、L吸収端RIXSの今後の発展方向について議論する。 [1] E. Kaneshita, K. Tsutsui, and T. Tohyama, Phys. Rev. B 84, 020511(R) (2011).

[2] K. Sugimoto, Z. Li, E. Kaneshita, K. Tsutsui, and T. Tohyama, Phys. Rev. B 87, 134418 (2013).

14 加速器ベース光源とレーザーベース光源の協働が切り開く新物性科学

Advanced materials science based on laser-accelerator collaborative work

腰原 伸也 (東工大 理工学研究科 物質科学専攻) Shinya Koshihara (Dept. Materials Science, Tokyo Institute of Technology)

昨今の大型放射光光源とパルスレーザー光の組み合わせ技術の進展、コンパクトな高強度超短 パルスレーザーによるX線、パルス電子線発生技術の進歩、加えてX線自由電子レーザーの登場、 さらには高感度2次元X線、電子線検出器の導入によって、ピコ秒時間スケールはもとより、場 合によってはフェムト秒スケールの構造変化を、オングストロームスケールでとらえることすら 可能となってきた。我々はこの5年間、動的X観測装置を用いて、電荷移動錯体における光誘起強 誘電性発現の構造科学的確認に続いて、その前駆現象としてのナノスケールCTストリングダイナ ミクスの観測、強相関電子系Mn酸化物において光励起以外では実現不可能な新しい物質相 (Hidden Phase)の発見にも成功した。加えて、結晶のみならず溶液等の不規則系においても、 物質系を適宜選択すれば時間分解局所構造解析と電子・スピン状態解析が同時に可能となるよう な技術(動的X線分光測定法)も登場し、光触媒などの応用上も重要な反応過程のナノスケール 構造ダイナミクスを議論する段階に至っている。また動的電子線回折や軟X線を用いることで、 硬X線では困難な、ナノサイズ有機薄膜結晶の動的変化の観測も可能となりつつある[1]。以上の 背景に基づき本講演では、時間分解構造解析技術の動向ならびにその物質科学的意味合いを実例 に基づきながら解説する。そして時間が許す限り、非平衡状態にある物質の特性を最大限活かし て行く上で、加速器ベースの各種ビーム源とレーザー光源の協働が生み出す果実の意味合い、さ らには今後急速な発展が期待される軟X線領域の動的構造科学が果たす役割に付いて議論したい。 [1] M.Gao et al., Nature 496 (2013) 343-346.

15 軟X線自由電子レーザーによる表面化学反応の in-transit 観測

Observing in-transit species in surface chemistry using soft x-ray free electron laser

小笠原寛人 (SLAC 国立加速器研究所)

Hirohito Ogasawara (SLAC National Accelerator Laboratory)

The descent of soft X-ray free-electron laser brough new possibilities for the study of surface chemistry. Now we can follow the evolution of the bond distortions, weakening and breaking, using x-ray emission spectroscopy resonantly tuned to the core level with ultrashort soft x-ray pulses currently only available at Linac Coherent Light Source, SLAC National Accelerator Laboratory. In this presentation, I will give a brief instroduction of our laser pump/soft x-ray FEL probe stuides at SLAC and a future perspective in this field. At SLAC, we followed the ultrafast evolution of the bond distortions, weakening and breaking in the fs-laser stimulated desoption of CO from Ru(0001) using x-ray emission spectroscopy resonantly tuned to the oxygen core level. Different adsorption configurations were characterized by selective observation of electornic structure by x-ray emission spectroscopy comparing the measured time dependent energy shifts of the molecular orbitals in the valence band with theoretical results [1,2,3].

[2] M. Dell'Angela, T. Anniyev, M. Beye, R. Coffee, A. Föhlisch, J. Gladh, T. Katayama, S. Kaya, O. Krupin, J. LaRue, A. Møgelhøj, D. Nordlund, J.K. Nørskov, H. Öberg, H. Ogasawara, H. Öström, L.G.M. Pettersson, W.F. Schlotter, J.A. Sellberg, F. Sorgenfrei, J.J. Turner, M. Wolf, W. Wurth, A. Nilsson, Science 339 (2013) 1302.

[2] T. Katayama, T. Anniyev, M. Beye, R. Coffee, M. Dell'Angela, A. Föhlisch, J. Gladh, S. Kaya, O. Krupin, A. Nilsson, D. Nordlund, W.F. Schlotter, J.A. Sellberg, F. Sorgenfrei, J.J. Turner, W. Wurth, H. Öström, H. Ogasawara, Journal of Electron Spectrosc, 187 (2013) 9.

[3] M. Beye, T. Anniyev, R. Coffee, M. Dell'Angela, A. Föhlisch, J. Gladh, T. Katayama, S. Kaya, O. Krupin, A. Møgelhøj, A. Nilsson, D. Nordlund, J.K. Nørskov, H. Öberg, H. Ogasawara, L.G.M. Pettersson, W.F. Schlotter, J.A. Sellberg, F. Sorgenfrei, J.J. Turner, M. Wolf, W. Wurth, H. Öström, Phys. Rev. Lett., 110 (2013) 186101.

16 雰囲気×線光電子分光法を用いた触媒反応研究の現状と将来

Ambient pressure x-ray photoelectron spectroscopy in catalytic reaction studies:

Present status and future prospect

山本達(東京大学物性研究所)

Susumu Yamamoto (ISSP, University of Tokyo)

X線光電子分光法(XPS)は、元素選択性・定量性・化学的環境に敏感といった特徴を持ち、物 質表面の電子・化学状態を分析する上で非常に強力な手法である。しかし、気体雰囲気下では電 子は散乱のため平均自由行程が短く、従来XPS測定は真空中に限られていた。これに対し、現実 の触媒反応は大気圧もしくはそれ以上の圧力の気体雰囲気下で進行している。これまで超高真空 中の単結晶表面を用いる伝統的な表面科学的手法により得られた知見が気体圧力が十数桁も異 なる現実の反応条件下に外挿できるのかという問題("Pressure gap")が指摘されており、気体雰 囲気下の化学反応をその場で*in-situ*または触媒動作条件下*Operando*で観察することのできる 実験手法の開発が強く求められている。近年、第3世代高輝度放射光源の発展と多段差動排気型 電子レンズ利用した新たな電子分光器の開発により、数Torrから100 Torrの気体雰囲気下での XPS測定が可能になってきた。[1-4]

本講演では、この雰囲気下光電子分光法(Ambient pressure XPS; AP-XPS)の原理、及び世界のAP-XPSを用いた最新の研究動向を紹介し、講演者らが現在SPring-8東京大学ビームライン BL07LSUにおいて導入を進めているAP-XPS装置を含めた今後の研究展望について述べたい。 参考文献

[1] M. Salmeron and R. Schlögl, Surf. Sci. Rep., 63, 169-199 (2008).

[2] S. Yamamoto, H. Bluhm, K. Andersson, G. Ketteler, H. Ogasawara, M. Salmeron, A. Nilsson, J. Phys.: Condens. Matter, 20, 184025 (2008).

[3] S. Kaya, H. Ogasawara, L.-Å. Naslünd, J.-O. Forsell, H. S. Casalongue, D.J. Miller, A. Nilsson, Catalysis Today, 205, 101-105 (2013).

[4] D.E. Starr, Z. Liu, M. Hävecker, A. Knop-Gericke, H. Bluhm, Chem. Soc. Rev., in press (2013).

17 In situ/オペランド軟X線発光分光の将来構想

Future concept of in situ/operando soft X-ray emission spectroscopy

原田慈久 (東大物性研) Yoshihisa Harada (ISSP/Univ. of Tokyo)

この数年で、軟×線発光分光は急激な高分解能化競争が始まり、エネルギー分解能がE/ΔE > 5000もしくは100 meVオーダーの様々な素励起を観察することが可能となった。偏光依存性も取り入れることでマグノン、スピノン、オービトンの分散や対称性、内殻励起に伴う局所的な振動励起などが議論されるようになった[1,2]。一方で、測定対象を選ばないというこの分光法の利点を最大限活かすために、従来の固体材料から溶液、固液界面、ガス吸着、触媒反応などへ測定対象を拡張するための装置開発も世界中で精力的に行われている。薄膜を用いる方法[3]、ジェットを用いる方法[4]などにより、高真空を必要とする軟X線分光に大気圧の気体や溶液を導入することが可能となり、元素弁別した電子状態観測が行われ始めている。本講演では、世界に先駆けて超高分解能軟×線発光分光器と*in situ*/オペランド分光を組み合わせた東大ビームラインBL07LSUのHORNETステーションのこれまでの取り組みについて紹介し、さらに測定の自由度を広げるための差動排気システムの導入と今後の研究の狙いについて説明する。

18 軟 X 線吸収分光法による溶液中の電気化学反応のオペランド観測

Operand Observation of Electrochemical Reaction in Solution

by Soft X-Ray Absorption Spectroscopy

長坂将成 (分子科学研究所) Masanari Nagasaka (Institute for Molecular Science)

溶液中の電気化学反応を理解するうえで、電気二重層を含む電解質溶液の構造を調べることが 重要である。軟X線吸収分光法(XAS)は液体・溶液の局所構造を調べる上で有用な手法である。 最近、我々は透過法による液体のXAS測定を可能にする液体セルを開発した[1]。そして様々な 液体・水溶液の局所構造をC-K, N-K, O-K端のXAS測定から明らかにした。本研究では、この液 体セルに電極を備えることにより、電位変化による電解質溶液の局所構造変化をオペランド観測 することが可能なXAS測定システムを開発することを目的とする。そして硫酸鉄水溶液の電気化 学反応における、鉄イオンの価数変動をFe-L端のXAS測定により調べる。

実験はUVSOR-IIIの軟X線アンジュレータビームラインBL3Uで行った。液体薄層は2枚のSi₃N₄ メンブレン(100 nm厚)で挟み、外側の空間を流通するヘリウムの圧力を調整することで、液体層 の厚さを20 – 2000 nmの範囲で制御可能である[1]。この液体層に電位変化のための電極を設置し た。作用極は金を蒸着したSi₃N₄メンブレンを用いた。対極には白金メッシュを用いて、参照極 には飽和KCI溶液で満たしたAg/AgCI電極を用いた。液体層は常圧のヘリウムの周りにあるため、 電気化学反応のXASによるオペランド観測が可能である。

この測定システムを用いて硫酸鉄水溶液のFe-L端のXAS測定を異なる電極電位で行った。電位 上昇によるFe(II)からFe(III)への酸化過程が、電位変化に対して非線形に起こるのに対して、電位 下降によるFe(III)からFe(II)への還元過程は、線型の変化をすることが分かった。以上のXAS測定 の結果と異なる掃引速度のサイクリックボルタンメトリーの結果を比較することにより、この酸 化還元過程のメカニズムについて考察する予定である。

また液体層を20 nmまで薄くすると、固液界面を強調したXAS測定が行える。電気化学反応に おける、電極の固液界面の局所構造を元素選択的に測定することはこれまで難しかった。本測定 システムを用いた電極固液界面のオペランド観測の可能性についても議論する予定である。 [1] M. Nagasaka *et al.*, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **177**, 130 (2010)

19 グラフェンデバイスのオペランド顕微分光

In-operando spectromicroscopy of graphene device

吹留 博一 (東北大学電気通信研究所)

Hirokazu Fukidome (Research Institute of Electrical Communication, Tohoku University)

炭素の二次元結晶グラフェンは、次世代デバイス材料として有望視されており、より実用に近 い成長法が幾つか開発されてもいる [1]。しかしながら、高速デバイス応用に向けては、接触抵 抗[2]やアクセス領域抵抗[3]などの課題を学理的に解明する必要がある。そのためには、グラフ ェンのデバイス動作条件下での(オペランド)顕微分光による研究が適している。

グラフェンの顕微分光として、顕微共鳴Raman分光(μ-Raman)が大きな成果を挙げている。 しかし、このμ-Ramanは、①空間分解能が低い、及び、②電子状態の直接的な観察が困難、と いう弱点を抱えており、上述の二点のようなデバイス化に課題の解決には不適である。

ゆえに、光電子顕微鏡による顕微X線吸収分光、及び、三次元Nano-ESCAによる顕微光電子 分光を用いたグラフェンのオペランド顕微分光に関する研究を行なっている。

本研究において、光電子顕微鏡を用いたグラフェンの内殻正孔による多体効果(励起子効果、 Anderson直交性崩壊)のゲート電圧依存性を調べている[4]。このゲート電圧依存性は、Dirac 点近傍で状態密度が0になることに起因する。また、三次元NanoESCAを用いたグラフェン-金 属界面での電荷移動領域のナノスケール直接観察に関しても研究を行なっている [5]。この電荷 移動領域は、数百nmに亘って形成されている。この電荷移動領域形成に関しても、多体効果の 場合と同様に、Dirac点において状態密度が0に近付くことが原因であることを明らかとなった。 本研究は、小嗣博士・大河内博士・木下博士(JASRI)、長汐准教授(東大院工)、堀場准 教授(KEK)・永村博士(東北大)・尾嶋教授(東大SSRO)との共同研究による成果である。 【参考文献】 [1] H. Fukidome et al., Proc. IEEE (2013). [2] K. Nagashio et al., Appl. Phys.

Lett. (2010). [3] M. Jung et al., Proc. IEEE (2013). [4] H. Fukidome et al., in preparation. [5] N. Nagamura et al., Appl. Phys. Lett., being revised for the publication.

20 高分解能 ARPES による固体電子構造の研究:現状と将来展望

Electronic structures of solids studied by high-resolution ARPES: present status and

future perspective

島田賢也 (広島大学放射光科学研究センター) Kenya Shimada (HSRC, Hiroshima University)

ここ10年ほどの間に放射光を用いた高分解能角度分解光電子分光(ARPES)による固体電子構造 (バンド構造、フェルミ面、電子自己エネルギー)の研究が急速に進展しつつある。私たちは広 島大学放射光科学研究センターにおいて主に紫外線~真空紫外線域のアンジュレーター光を用 いて、固体のフェルミ準位近傍の微細電子構造の解明に取り組んできた。この10年の大きな流れ としては「バンド構造の定性的な理解から、ARPESスペクトル形状の定量的な理解へ」となるだ ろう。ここ数年のトピックスとしては放射光の偏光特性の活用があげられる。測定技術が向上し、 より精密な解析が行えるようになると、測定データーのどの部分が本質的かを、ときにはARPES の原理的な問題に立ち戻りつつ、注意深く検討することが必要となる。また清浄試料表面の作製 と評価、低温多軸マニピュレータの開発など、試料まわりの技術も重要であり、全体をバランス 良く高度化していくことが求められる。紫外線~真空紫外線域の放射光を用いた高分解能ARPES による固体電子構造の研究について、当センターにおける取り組みを中心に現状と将来展望を行 いたい。

21 SSRLARPES ビームラインの現状と将来

橋本信

SLAC National Accelerator Laboratory

SSRL の BL5-4 はアンジュレーターと NIM (normal incidence monochrometer) からなる高分解能 ARPES 専用のビームラインである。これまで、高温超伝導体を主とした強相関物質およびトポロ ジカル絶縁体などの電子状態の研究に用いられてきた。現在、最先端の ARPES 実験環境を実現す るため、新たな分枝ビームライン、BL5-2 及び偏光制御可能なアンジュレーターの建設が進行中 である。PGM (plane grating monochrometer)を用いたこの分枝ビームラインは 20 - 200 eV を カバーし、BL5-4 (7 - 35 eV)と相補的な ARPES ビームラインとなる。また、この新たな ARPES エ ンドステーションでは、PLD 及び MBE で作成された酸化物薄膜の *in-situ* ARPES 測定、さらには スピン分解 ARPES も可能になる計画である。BL5-4 の現状とあわせて、このような BL5-2 の計画 を紹介する。

22 あいちシンクロトロン光センターBL7U の現状

Present Status of BL7U of Aichi Synchrotron Radiation Center

伊藤孝寛 1.2、中村永研 2.3、曽田一雄 1、野本豊和 3、田渕雅夫 2、朝倉博行 2、竹内恒博 4、渡邊 信久 1.2、桜井郁也 2、真野篤志 2.3、岡本渉 2.3、野内三夫 3、

竹田美和 ^{3,2}、馬場嘉信 ^{1,2}

(1名古屋大学工学研究科、2名古屋大学シンクロトロン光研究センター、

³科学技術交流財団シンクロトロン光センター、⁴名古屋大学エコトピア科学研究所)

T. Ito^{1,2}, E. Nakamura^{2,3}, K. Soda¹, T. Nomoto³, M. Tabuchi², H. Asakura², T. Takeuchi⁴, N. Watanabe^{1,2}, I. Sakurai², A. Mano^{2,3}, W. Okamoto^{2,3}, M. Nouchi³, Y. Taketa^{3,2}, Y. Baba^{1,2} (¹Graduate School of Engineering, Nagoya Univ., ²NUSR, ³ASTF, ⁴EcoTopia Sci. Inst., Nagoya Univ.)

あいちシンクロトロン光利用センター(AichiSR)は、平成25年3月に共同利用を開始した産 学行政の共同研究拠点である愛知県「知の拠点あいち」の中核施設であり、名古屋大学シンク ロトロン光研究センターが中心となり立ち上げを進めてきた。AichiSRは当初整備ビームライン として硬 X 線 XAFS、軟 X 線 XAFS、 真空紫外分光、小角散乱、粉末回折、表面界面の6 本を有しており、3月から3本のビームラインの共同利用が開始され、残りのビームラインに ついても順次共同利用を開始すべく整備をすすめている。中でも真空紫外分光ビームライン BL7U は、AichiSRにおいて材料化学状態・構造分析ビームラインとして位置づけられるアン ジュレータビームラインであり、hv=35~1000 eV で分解能 5000 以上、 試料位置における 光フラックス 10¹² photons/sec 以上を目標とした光学設計に基づき、分光系の立ち上げ、調整 を行なっている。

AichiSR BL7UにおけるエンドステーションはVUV-SR XASおよびPES測定を行う試料分析 槽と試料表面評価・処理槽から構成される。光電子分析器は MBScientific 社製 A-1 アナライ ザーを用いており、広い光電子取り込み角度(~38°)、MCP2次元検出を合わせた高効率測定が 可能である。試料温度は試料冷却用 GM冷凍機により8~400 K の範囲で制御可能である。講 演では試料表面評価・処理系の仕様も併せて紹介する。

23 PF における VUV-SX ビームライン整備計画

Improvement project of VUV-SX beam lines at Photon Factory

組頭 広志 (KEK-PF) Hiroshi KUMIGASHIRA (KEK-PF)

現在、PFにおいては、挿入光源ビームラインであるBL28、BL2、BL13、BL16にリソースを集中 し、「PFの特性を生かしたサイエンス」を発展させるためのUV-SXビームラインおよびエンドス テーションの整備計画を進めている。具体的には、BL28では強相関電子系などの固体物性研究を 推進するために、挿入光源を更新し、偏光切り替えを用いた高性能角度分解光電子分光ステーシ ョンとして整備する。BL13では、挿入光源を更新することで、主に内殻分光を用いた表面化学研 究用ビームラインとして整備を進めている。また、ブランチラインを新設することで、BL16と併 せたエンドステーションの最適化を検討中である。

BL2では長直線部を有効活用して、VUVとSXを高いレベルで融合することにより、高分解能・高 強度を保ちながら、広いエネルギー領域の光を利用することが可能な表面・界面物性研究用のビ ームラインとして整備を進めている。具体的には、新規にVUV領域アンジュレーター(30-300 eV) を追加設置し、既存のSX領域(300-2000 eV)のものとタンデム配置で使用することにより、広 いエネルギー範囲をカバーしたVUV-SXビームライン(BL2A、BL2B)を建設中である。BL2Aにおい ては、エンドステーションとしてin-situ高分解能(角度分解)光電子分光・X線吸収分光専用ス テーションを設置し、機能性材料の表面・界面物性の研究を推進する。これにより、主に、Li イオン電池等のエネルギー変換材料、ユビキタス元素からなるグリーンデバイスなどの環境材料、 元素戦略に基づいた革新的電子材料、酸化物へテロ構造などの新機能性材料、の研究を推進して いく予定である。

24 UVSOR-III における真空紫外物性研究の現状と将来

Present status and prospect of solid-state spectroscopy using VUV photons

at UVSOR-III

木 村 真 一 (分子研 UVSOR 施設) KIMURA, Shin-ichi (UVSOR Facility, Institute for Molecular Science)

UVSOR は、2003 年度と2012 年度の2度の改造によって、電子ビームのエミッタンスが紫外光の回 折限界である15 nm·rad に達している[1]。また、フルエネルギー入射の開始と放射線遮蔽シールドの 完備により、ビーム電流300mA でのトップアップ運転を行なっている。これらに改造によって、1 GeV 以下の小型放射光源に分類される中では、最も輝度が高い光源加速器の1 つになった。現在は主力 光源として6台の真空紫外・軟X線アンジュレータが稼働しており、そのビームラインとして、固体や薄 膜の角度分解光電子分光、軟X線顕微鏡、液体の吸収分光、気体の光電子分光等の研究が推進さ れている。最も古いアンジュレータラインであるBL5Uでは、FEL実験と併用した円偏光アンジュレー タと定偏角球面回折格子分光器(SGM-TRAIN)が約18年前から使われてきたが、2012年度補正予 算で、光源・分光器・エンドステーションのビームライン全体の更新が認められた。このビームラインで は、光源にAPPLE-II型アンジュレータ、分光器にMonk-Gillieson型可変偏角不等間隔平面回折格子 分光器、エンドステーションにスピン・角度分解光電子分光装置を設置し、励起光エネルギー20-200 eVで電子スピンと軌道対称性を分離した三次元角度分解光電子分光を行う計画である。また、光を試 料上で直径10 µm 以下に絞ることができる顕微光学系も設置し、従来の固体や表面などの均質な試 料以外の機能性材料の電子構造研究への拡張も可能にする。このビームラインは、2014年度にユー ザー利用を開始する予定である。

[1] 加藤政博, 放射光 24, 175 (2011).