

## SPring-8シンポジウム2013 口頭発表 目次

番号	タイトル	発表者・団体	ページ
<b>【SPring-8 施設報告】</b>			
O-01	この一年、これからの一年	理化学研究所 放射光科学総合研究センター 石川 哲也	1
O-02	Progress Report : Solutions from SPring-8	理化学研究所 放射光科学総合研究センター／高輝度光科学研究センター 高田 昌樹	2
<b>【基調講演1 : SPring-8 における新学術領域開拓(1)】</b>			
O-03	創発電磁気物性の展開	理化学研究所 創発物性科学研究センター／東京大学 十倉 好紀	3
<b>【元素戦略が期待するSPring-8 の利活用】</b>			
O-04	永久磁石材料の微細構造と保磁力	物質・材料研究機構 宝野 和博	4
O-05	元素戦略構造材料拠点におけるSPring-8活用研究	京都大学 辻 伸泰	5
O-06	元素戦略(触媒・電池材料拠点)とSPring-8	京都大学 田中 庸裕	6
<b>【基調講演2 : SPring-8 における新学術領域開拓(2)】</b>			
O-07	メゾスコピックの化学および生物学が展開する物質 －細胞統合システム研究－医療、健康、環境のイノベーションをめざして－	京都大学 物質－細胞統合システム拠点 北川 進	7
<b>【SPRUC企画委員会「放射光科学将来ビジョン作業部会」活動報告】</b>			
O-08	SPRUC放射光科学将来ビジョン作業部会 活動報告 ～放射光科学将来ビジョン白書の策定にむけて～	SPRUC放射光科学将来ビジョン作業部会代表／東北大学 濱 広幸	8
<b>【SPring-8における産業イノベーションへの取り組み】</b>			
O-09	SPring-8 におけるフロンティアソフトマター	京都大学 化学研究所 金谷 利治	9
O-10	放射光を用いた蓄電池反応計測技術の新展開	京都大学 松原 英一郎	10
<b>【SPring-8 研究会活動の活性化に向けた研究領域の将来ビジョン】</b>			
O-11	イメージング分野	東海大学 伊藤 敦	11
O-12	エネルギー・環境分野	兵庫県立大学 小澤 芳樹	11
O-13	バイオ・ソフトマター分野	京都大学 竹中 幹人	12
O-14	ポリマーサイエンス分野	豊田工業大学 田代 孝二	12
O-15	安全・安心社会構築分野	横浜国立大学 秋庭 義明	13
O-16	情報・磁気デバイス分野	兵庫県立大学 小泉 昭久	13
O-17	未来材料探索分野	東京大学 有馬 孝尚	14
O-18	新規分野開拓分野	岡山大学 池田 直	14

O-19	地球惑星科学分野	愛媛大学 西原 遊	14
------	----------	-----------	----

【SPRUC 2013 Young Scientist Award受賞者講演】

O-20	Future Directions in Hard X-ray Photoemission	SLAC National Accelerator Laboratory Alexander Gray	15
O-21	放射光を利用した強磁性体(Co,Fe) <sub>4</sub> N薄膜の物性評価	筑波大学 伊藤 啓太	16

## この一年、これからの一年

理化学研究所・放射光科学総合研究センター

石川 哲也

SPring-8 サイトは、2011 年度に X 線自由電子レーザー施設 SACLA の供用を開始し、第三世代放射光施設と X 線自由電子レーザーを併存させる世界で唯一の場所となった。また相互利用施設で両方の光を同一試料上に導き、時定数の異なるダイナミクスを容易に観察することが可能となり、SACLA の線形加速器を Spring-8 入射器として用いることによって、Spring-8-II での超高輝度化に即応可能となるなど、単に二つの施設が同一サイトに存在する以上の相乗効果が顕れはじめている。

昨年暮れに「回折限界蓄積リング光源ワークショップ」を主催し、ESRF, DESY, SLAC, APS 等関連施設から多くの参加者を得て次世代光源の議論を行った。それに向けて、Spring-8-II に向けての取り組みの再定義を行い、結果として理研の中に、設計準備室的な組織を新設することになった。Spring-8-II に関しては、2019 年に入れ替えを行い、2020 年に供用を開始するという想定のもとで、計画が議論されている。今後 SPRUC の皆さんとも議論しながら、より良い計画に練り上げていきたい。

Spring-8 は、約 5000 時間の運転を行い、そのうちの 4000 時間をユーザータイムとしている。一方で SACLA は加速器としても光としても未知の部分が多いこともあり、総運転時間は 7000 時間であるが、ユーザータイムは平成 25 年度では 3000 時間である。Spring-8 では、平成 25 年度に行われた国の中間評価に於いて、運転時間を増やし、ユーザータイムを増やす可能性について議論された。今後、それを可能とする方策を議論していきたい。一方 SACLA は今後、総運転時間を微減させつつ、ユーザータイムを増やしていくことを考えている。平成 26 年度には、3300 時間のユーザータイムを予定している。

SACLA の自己シーディング試験運転を本年秋に開始する。このことにより、シングルモードレーザーに近い X 線が利用できるため、より一層量子光学的研究が進むだろう。一方で、長年利用されてきた試験加速器 SCSS は、その役目を終え一旦終息させることとした。加速器は SACLA 光源棟に移設され、SACLA の低エネルギー側 FEL に利用される。

平成 24 年度には、大型補正予算が組まれた。そこで、蓄積リング棟の熱源改修、SACLA での 3 番目の FEL ライン建設、SACLA と京との連携促進、SACLA と大型レーザー施設を組み合わせた超高密度科学の展開が認められ、あちらこちらで建設日程が立て込んでいる。このため、Spring-8 の運転が若干変則的になるが、ご容赦いただきたい。この内熱源改修は今後のエネルギーコスト削減のために非常に重要であり、Spring-8-II に変更後も使い続けるものである。建設後 15 年以上を経過した Spring-8 は、これから経年劣化対策が非常に重要になっていく。この対策が Spring-8-II に繋がっていくような計画を立てることを心がけている。

Spring-8-II に向けての実作業が進み始めたので、2030 年代前半に想定される SACLA のメジャー・アップグレードの検討を開始する時期となった。ターゲットをどこに置くかは今後のユーザーコミュニティとの議論を待つところは大きいですが、加速器の高エネルギー化による短波長レーザー化、新加速器技術の導入による小型化、光パルス制御性の向上によるアト秒レーザー化等、シーズサイドからは数々の提案が可能である。今後 SACLA の利用経験を活かした、ニーズ側からの提案を歓迎する。さらに遠い話として、2040 年代に想定される Spring-8-II からのメジャー・アップグレードではリング型 XFEL が検討されるべきであろう。

SACLA は、世界に二基しかない X 線自由電子レーザーの一つとして、まさに関連サイエンスの最先端を切り拓きつつある。一方で、Spring-8 は、完成した装置の完成した手法を、皆で使うものという「誤解」が蔓延しているようだ。Spring-8-II に向かうに当たって、サイトが一体となって新しい科学技術イノベーションの創出に向かうことこそ、現時点で我々に求められているものであり、我々はそれに対応する十分なポテンシャルを持っているはずである。

新たな方向に向かって、SPRUC、登録機関 JASRI、施設者理研が一体的に進むことを期待している。

## Progress Report: Solutions from SPring-8

((独) 理化学研究所 放射光科学総合研究センター 副センター長  
(公財) 高輝度光科学研究センター 利用研究促進部門長)

高田 昌樹

「課題解決」という言葉が氾濫している。中には、課題の設定を明確にしないまま、課題解決型・・・であると言う講演に出会うこともある。しかし、利用者懇談会が発展的に SPRUC へ改編された背景には、ある種の「課題解決」にむけた動きであると想像している。想定される課題と、利用について SPring-8 の施設運営が解決すべき考えている課題について、

- 1) SPring-8 の光源性能の進化がもたらした産学の利用形態の変遷
  - 2) SPring-8II に向けたアップグレードの取り組みと国際的な位置づけ
- について整理し、シンポジウムでの議論の種としたい。

## 創発電磁気物性の展開

### Emergent-Matter Science and Nano-Application of SR

十倉 好紀(理研創発物性科学研究センター、東大工)

Yoshinori Tokura (RIKEN CEMS, University of Tokyo)

創発物性科学の重要なターゲットの一つは、固体中での電子構造(トポロジー)に由来する創発電磁場 (EEMS) とそれが発現する新しい電磁物性である。これは、同時に、電子に対する電磁場の作用を実効的に増幅することによって、新しい非散逸性のエレクトロニクスを開拓する一つの方途となることが期待される。

典型例を挙げれば、EEMS を担持するトポロジカルスピントクスチャーが関心を集めている。磁気秩序と強誘電性秩序を同時に示すマルチフェロイクスは、物質中での電気分極と磁性の絡み合いを起こす EEMS の格好の舞台であり、オーム電流ではなく電場のみによって、状態変数としての磁気秩序を制御しうる可能性を持つため、非散逸性スピントロニクスへの応用も強く期待される。また、トポロジカル数で粒子としての性格が規定されるスキルミオン(磁性体中の磁気渦状粒子)は、超低電流駆動が可能な磁気記録担体としての可能性を秘めており、また、その創発電磁場によるトポロジカルな輸送現象が観測され始めている。さらに、運動量空間での完全スピン分極したフェルミ面トポロジーを示すラッシュバ半導体やトポロジカル絶縁体界面状態などは、新しいスピントロニクスへの展開も視野に入れ始めている。

重要なことは、これらの実空間・運動量空間でのスピントクスチャーとそのダイナミクスの観察、およびそれらが創発する物性・機能との関連である。放射光研究の果たす役割を考えたい。

O-04

## 永久磁石材料の微細構造と保磁力

<sup>1</sup>物質・材料研究機構 元素戦略研究拠点 <sup>2</sup>JASRI

宝野和博<sup>1</sup> 大久保忠勝<sup>1</sup> H. Sepehri-Amin<sup>1</sup> 中村哲也<sup>2</sup> 鈴木基寛<sup>2</sup>

近年、ハイブリッド(HV)自動車や風力発電など、モータ・発電機の小型・高効率が要求される応用分野が開拓された結果、Dy を大量に使う高保磁力ネオジム磁石の使用量が拡大している。ところが、Dy はレアメタルの一つであり、資源が希少な上に採掘可能な鉱床が中国に偏在しており、原料の安定供給にリスクがある。Nd については世界的に資源量は豊富で、政治的問題で一時的に高騰した価格も安定しつつあるが、Dy についてはそもそも資源量が限られているので、Dy 量を削減した高保磁力ネオジム磁石の開発の必要性は依然として変わらない。

昨年度、文部科学省の元素戦略プロジェクト<拠点形成型>が公募され、永久磁石における希少元素の問題解決のための基礎研究が物質・材料研究機構(NIMS)を設置機関とした元素戦略磁性材料研究拠点で推進されることとなった。この拠点では、希土類磁石の脱希土元素化だけでなく、長期的視野に立った永久磁石材料についての基礎研究と新規磁石材料の理論的探索も目指している。半世紀に近い希土類磁石の網羅的な探索研究はほぼ飽和状態に達しており、ここでネオジム磁石に次ぐブレークスルーが起こるとすれば、理論・計算研究の援用をもってしか起こり得ないという考えから、磁性材料研究拠点では磁性化合物の理論研究に重きが置かれている。一方、短期的には Dy などの重希土類元素を使わずにネオジム磁石の保磁力をエネルギー積を下げずに 2.5 T 以上に高めることが喫緊の課題となっている。

磁石の保磁力は強磁性体の異方性磁界と相関があるが、同時に構造敏感な性質でもあり微細構造により大きく変化する。現行の焼結ネオジム磁石の保磁力は異方性磁界の 20%程度であるが、微細組織を最適化することにより、Dy に頼ること無く 2.5 T 以上の保磁力を達成できることは薄膜によるモデル実験で示されている。このような高保磁力を大量生産に拡張できるプロセスで実現することが課題である。そのためには、現行磁石や試作磁石の微細構造を詳細に解析して、保磁力と微細構造の因果関係を確立し、それに基づき保磁力最適化のためのプロセスを提案する必要がある。また現実に近い微細構造でどのように磁化反転が起こるかをシミュレートし、それを元に微細構造を設計していく必要がある。一連の研究フローが図1に示されている。我々はこれまで、この微細構造解析を顕微鏡的手法とアトムプローブに頼っていたが、粒界相の磁性のキャラクタリゼーションや副相の体積分率の定量評価、表面から試料深さ方向への磁化曲線の変化等は SPring-8 を活用した X 線回折や XMCD 実験により、critical かつ相補的な情報が得られる。本講演ではこのような高保磁力磁石開発を目指した多面的な解析手法の活用事例を紹介する。

### 参考文献

- 1) 宝野和博、大久保忠勝、Sepehri-Amin Hossein: 日本金属学会誌, 76, 2 - 11 (2012).
- 2) 宝野和博、広沢哲: まぐね, 7, 290 (2012).
- 3) K. Hono and H. Sepehri-Amin, Scripta Mater. 67, 503 - 535 (2012).
- 4) 宝野和博: ふんせき 5, 278 (2013).

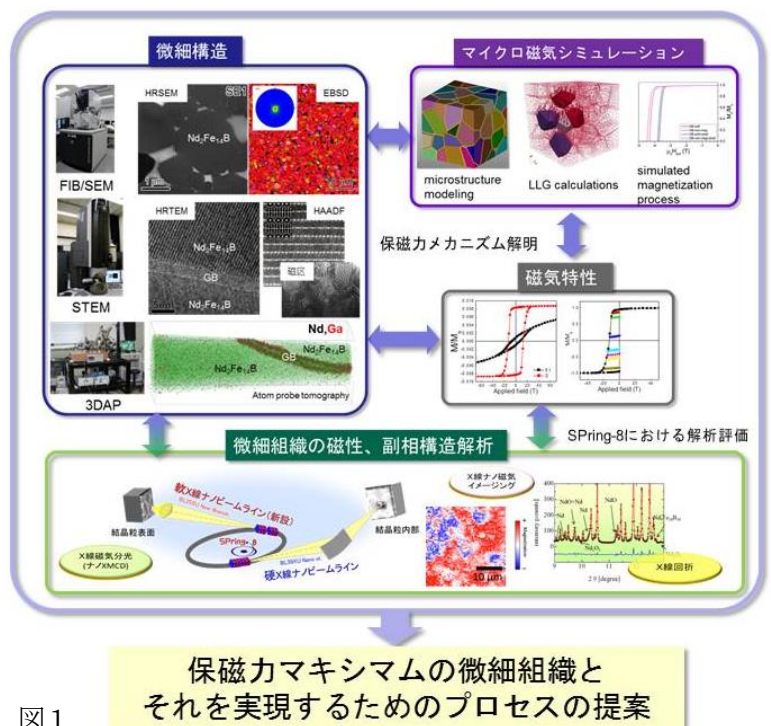


図 1

## 元素戦略構造材料拠点における SPring-8 活用研究

<sup>1</sup> 京都大学大学院工学研究科    <sup>2</sup> 兵庫県立大学大学院工学研究科

<sup>3</sup> 東京工業大学大学院総合理工学研究科    <sup>4</sup> 高輝度光科学研究センター

<sup>1</sup>辻 伸泰、<sup>1</sup>高木 健、<sup>1</sup>陳 美伝、<sup>12</sup>足立 大樹、<sup>13</sup>宮嶋 陽司、<sup>1</sup>寺田 大将、<sup>1</sup>柴田 暁伸、<sup>4</sup>宮澤 知孝、<sup>4</sup>佐藤 眞直

京都大学 構造材料元素戦略研究拠点 (Elements Strategy Initiative for Structural Materials: ESISM) においては、構造材料にとって本質的に重要な、「強さ」(強度)と「ねばさ」(延性、靱性)を両立させた究極の特性の実現を、希少元素の添加によるのではなく、電子、原子のスケールからマイクロメートルに及ぶ幅広い長さスケールでの組織・構造制御によって達成することを目標に、研究活動を行っている。本拠点のミッションは、(i) 徹底的な基礎研究を通して、構造材料に関する学問の進化や新しい概念の構築に貢献すること、(ii) その成果の産業応用への展開に貢献すること、そして、(iii) 我が国の持続的発展のために、次世代を担う強力な若手人材を育成することの3点である<sup>1)</sup>。

Fig.1 に示すように、通常材料においては、強度と延性・靱性はトレードオフの関係にあり、なかなか両立しない。強さとねばさを両立させた構造材料の実現には、結晶の変形を司る格子欠陥の運動を基礎的に把握した上で、革新的な発想に基づき材料を設計・創製する必要がある。したがって、本拠点における SPring-8 の活用は、材料の構造等の解析のみならず、その力学応答(変形挙動)のその場解析という観点からの期待が大きい。ESISM ではすでに複数の SPring-8 活用実験を実施しているが、本講演では、超微細結晶粒からなるバルクナノメタルの力学特性に対して適用した例を紹介する。

ナノメートルスケールの結晶粒径を有するバルクナノメタルは、優れた機械的性質とともに、従来の金属材料学の常識から大きく外れた挙動を示す。その一例が、純アルミニウムにおける降伏点降下現象の発現<sup>2)</sup>およびそれに対応していると考えられる、Hall-Petch 関係における異常強化<sup>3)</sup>である。超微細粒アルミニウムの特異な降伏挙動のメカニズムを明らかにするために、SPring-8 BL19B2 を使用し、引張変形中のその場X線回折実験を行った。ARB (accumulative roll bonding) プロセスにより純度 99%の純アルミニウムに巨大ひずみ加工を施した後、種々の温度での焼鈍を行い、種々の粒径の板状試料を作製した。これらの引張試験(室温、ひずみ速度  $8.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ) 中のその場X線回折を行ない、複数の回折ピーク幅の変化から、Williamson-Hall 法を用いて転位密度の変化を調べた。粒径  $5 \mu\text{m}$  の粗大粒径材では、弾性域がほとんど観察されず転位密度が非常に小さなひずみ量から増加し始めたのに対し、粒径  $260\text{nm}$  の超微細粒材においては、変形初期には転位密度がほとんど増加せず、ひずみ 0.664%以降に急激に転位密度が増加した。こうした結果は、上記の特異現象の発現が、超微細粒内における容易転位源の不活性化によるものであるという考えに良く対応している。

一方、準安定オーステナイト鋼においては変形誘起マルテンサイト変態によって TRIP (transformation induced plasticity) 現象が生じ、大きな延性が得られる場合がある。変形誘起マルテンサイト変態の本質を明らかにすることを目的として、BL28B2において、準安定オーステナイト鋼(SUS304)の引張変形前後の局所応力測定(EXDM測定)を試料中の同一視野に対して行った結果についても、講演では紹介する。

### 参考文献

- 1) <http://esism.kyoto-u.ac.jp>
- 2) N.Tsuji et al.: Scripta Mater., 47 (2002), pp.893-899.
- 3) N.Kamikawa et al.: Acta Mater., 57 (2009), pp.4198-4208.

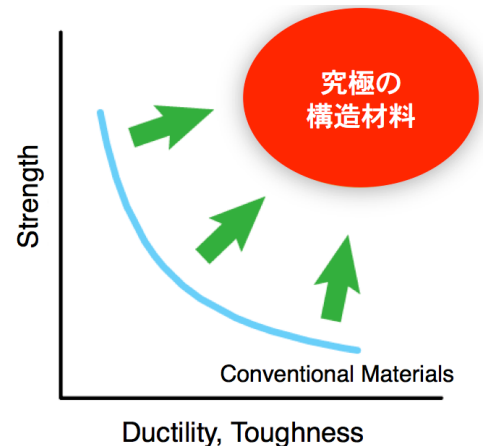


Fig.1 強度と延性・靱性を両立させた究極の構造材料

## 元素戦略（触媒・電池材料拠点）と Spring-8

京都大学大学院工学研究科・京都大学 ESICB

田中庸裕

本拠点は、昨年、文部科学省元素戦略拠点形成プログラムの4拠点の一つとして、「実験と理論計算科学のインターブレイによる触媒・電池の元素戦略研究拠点」(Elements Strategy Initiative for Catalysts & Batteries, ESICB)という課題で採択されたものである。拠点は、京都大学桂キャンパスにあり、連携機関は東京大学および分子科学研究所である。これらの研究機関の他に日本全国にわたる大学・研究機関の研究者が参画し、電子論グループ、解析評価グループ、材料創製グループとして三つ巴となって研究を進展させるものである。本拠点の達成目標の一つは、名前が示す通り、希元素フリーの触媒と電池を作り出す事である。具体的には、電子論グループが実験グループを牽引する形で貴金属フリーの環境触媒の開発ならびにナトリウムイオン電池の創出を行う。また、もう一つの達成目標は、これらの開発を通して、複雑複合系の界面現象のサイエンスを深めることである。我々は、基礎研究の進展を最も重要視しているのである。そして、この基礎研究を支えているのが Spring-8 などの大型放射光施設である。

## 触媒・電池研究と Spring-8 との関わり

二次電池に関しては Spring-8 において、二次電池利用に特化したビームラインが存在することがその関わりの深さを物語っている。また、一般課題に多くの二次電池関係の研究が関連していることから、基礎応用両面からの Spring-8 の重要性はいうまでもない。

一方、触媒はどうであろうか。元素戦略研究は、(1)希少元素利用の減少、(2)希少元素の代替 を尽に掲げるものであるから、戦略を練る前に、まず希少元素の果たす役割を詳細に調べる必要がある。そのため、触媒に関しては、XAFS の利用が圧倒的に大きい。これは、触媒においては「見たい部分」というのが大抵は非晶質あるいはそれに準ずるサイトであり、しかも、元素選択的情報が重要な意味を持つてくるからである。特に昨今では時分割 XAFS が非常に重要な研究手段となっている。触媒の特性上、観察すべき視野が非常に狭いので、今のところ、位置分割の重要性はさほど大きくない。

Spring-8 においては、先行ビームラインの一つである BL01B1 (1987 年秋) は XAFS ラインで、その主なターゲットの一つは触媒であった。

触媒研究において XAFS の重要性が改めて広く認識されるようになったきっかけは、自動車排ガス浄化触媒の基礎触媒といえる Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のロジウムの状態分析であった<sup>1)</sup>。実験室系装置で行われたこの実験は、真空/不活性雰囲気下において Rh は微小ナノ粒子として存在するが、CO の導入によってバスカ型錯体様の Rh(CO)<sub>2</sub> として単原子分散し、この変化が「可逆的に」起こると言うものであった。それまで、触媒は、シンタリングによって徐々にその粒子径を大きくして行くと言うことが知られていたが、このように、容易に原子が離合集散を繰り返すとは誰も想像していなかった事である。固体上で貴金属が還元ナノ粒子状態と原子分散状態になることを繰り返すと言うことは現在では多くの例で知られており、この離合集散のドライビングフォースを解く事は、「(1) 希少元素利用の減少」研究を促進する事に他ならない。このような担体上に安定化された金属粒子の挙動を XAFS で明らかにすると言うことは、単に担体と相互作用する金属粒子の性質を調べると言う基礎研究のみならず、担体上での金属粒子の生成過程を調べると言う意味において、材料創製の観点から非常に重要なことであり、深く「(2)希少元素の代替」に関わってくる。

我々は、電池、触媒ともに、分子と固体表面との相互作用に関するダイナミクスを解き明かして行きたいと考えているが、理論的計算手法との関わりから、ピコ秒、フェムト秒の時間変化を追う必要性もある。そう言う意味では、XAFS だけにかかわらず、今後電子移動も含めた計測手法が重要になって来るものと思われる。

## 参考文献

- 1) H. F. J. Van't Blik, J. B. A. D. van Zon, T. Huizinga, J. C. Vis, D. C. Koningsberger, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 3139(1985)



## メソスコピックの化学および生物学が展開する物質－細胞統合システム研究 —医療、健康、環境のイノベーションをめざして—

京都大学物質－細胞統合システム拠点

北川 進

物質－細胞統合システム拠点の研究の目的は、細胞の化学原理(Chemical Basis of Cells)を理解し、細胞機能に触発された機能材料(Cell-Inspired Materials)や幹細胞をはじめとする細胞の機能を操作する化学物質(Materials for Cell Control)を創成することである。これを遂行するために新しいサイエンスの開拓が必要となっている。私たちは、その解答を与える化学がメソスコピック科学(メゾ科学)であると考えている。有機分子、DNA、蛋白質などを単にマクロのサイ

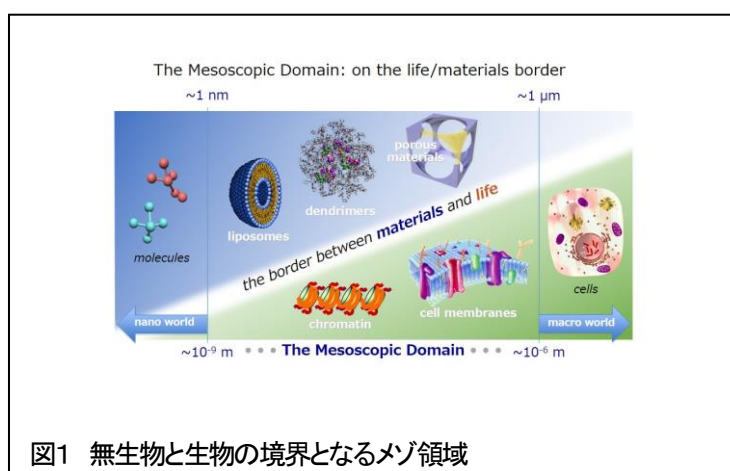


図1 無生物と生物の境界となるメゾ領域

ズにまで集めても生命は生じない。一方、生命体である細胞を分解させて、それぞれの構成分子にまで持って行っても生命については理解できない(図1)。このボトムアップ、トップダウンの交差する領域(数十～数百 nm のメゾ領域)に生命現象の鍵があると考えられる。この領域では多様な構成分子、イオンが合目的に集合し多くの調節性のある細胞機能を発現している。このメソスコピック空間での、①分子間相互作用に基づく協同性および②集合体の揺らぎに基づく機能発現などの普遍的原理の理解を、細胞生物

学・化学・物理学の学際的協力によって推進し、メソスコピック科学を開拓することが主要テーマとなる。そしてこれを基盤として、物質－細胞統合科学という新研究領域を樹立することをめざしている。

そこで、演者はメゾ領域においてユニークな機能を持つと考えられる PCP(または MOF)と呼ばれる多孔性材料の合成に焦点を置いて研究を進めている。PCP は世界的に爆発的な研究発表を巻き起こし(世界で 2010 年のみでも 2000 報を超える発表)、実際、環境、エネルギーにかかわる気体分子( $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$  など)を自在に捕獲、貯蔵、変換する新しい材料として実用研究が進められている。特に天然ガス(メタン、 $CH_4$ )については米国発のシェールガス革命により世界のエネルギー、資源分野の様相が一変しつつあり PCP は極めて有用な物質として大いに期待されている。

PCP は通常では数ミクロンから数ミリメートルのバルク結晶として得られるが、我々は最近、配位モジュレーション法と呼ばれる結晶核生成および結晶成長の制御法を開発し<sup>1)</sup>、ナノメートルから数百ナノメートルサイズの結晶の合成に成功した。このメソスコピック領域の PCP を得て、この領域に特徴ある現象、機能を世界で初めて見いだした<sup>2)</sup>。PCP は全く新しい視点の「空間のナノサイエンス・テクノロジー」を与え、実際、環境、エネルギーのみでなくバイオ機能にかかわる気体分子( $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $NO_x$ ,  $H_2S$  など)を時空間を特定して貯蔵、放出、変換することができる。このため、細胞内外からの細胞の機能調節に大いに貢献するものとして期待される。

### 参考文献

- 1) T. Tsuruoka, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, 4739.
- 2) Y. Sakata, et al., *Science*, **2013**, 339, 193.

## SPRUC 放射光科学将来ビジョン作業部会 活動報告

### ～放射光科学将来ビジョン白書の策定にむけて～

SPRUC 放射光科学将来ビジョン作業部会

濱 広幸（作業部会世話人代表）

SPRUCにおいて、日本の放射光科学のグランドデザインに関する意見交換・議論を行ない、それを踏まえた SPring-8 の将来計画の検討を目的として、放射光科学将来ビジョン作業部会が平成25年3月に設置された。本部会は12名の部会員、2名のコンタクトパーソン及び4名のオブザーバーから構成されており、平成26年3月31日までの時限で、以下のような3点の主たる活動を行なうこととしている。

- 1) 放射光科学将来ビジョン白書(骨子含)の原案作成、および編纂作業
- 2) SPring-8 シンポジウム等を通し、将来計画に関する議論の場を提供する
- 3) SPRUC 会員／研究会から、将来放射光源の利用や次期計画、将来ビジョンへの要望を集約し白書に反映させる  
であり、今回行なう企画は、2)および3)に相当するものである。

現在、SPring-8 では2020年頃の実施を目標にして光源リングアップグレードの準備が進められている。また国内では、他にも回折限界を目指すERL光源や中型高輝度放射光施設の将来計画が提案されている。一方、海外に目を向ければ、光源輝度において SPring-8 に匹敵あるいは凌駕する光源計画が世界各地で進展している。こうした状況の中、10～20年後の本邦の放射光科学の発展を見据え、国内放射光施設を相補的かつ相乗的に利活用するという観点に立脚したグランドデザインを策定することは必須である。このグランドデザインに鑑みて SPring-8 次期計画をはじめとする国内放射光の将来計画を明確に位置づけていくことは極めて重要なタスクである。

作業部会設置以来、これまで「放射光科学将来ビジョン白書」の完成に向けて、白書のエッセンスである骨子の策定を行ってきた。本企画では、はじめにこの白書骨子の内容を紹介する。続いて、会場の SPRUC 会員から広く意見を頂戴して、活発な議論を喚起したい。意見募集に関しては SPring-8 シンポジウム後も継続して行い、最終的な白書作成に至る予定である。

0-09

## SPring-8 におけるフロンティアソフトマター

京都大学 化学研究所

金谷利治

高分子を始めとするソフトマターの構造研究に X 線を用いた研究が重要であることは、Bragg の開設実験が行われた直後から認識されていた。しかし、放射光 X 線光源の出現によりその有用性は質的に変化した。その中で、供用開始から 16 年経つ SPring-8 が果たした役割は多くあるが、最も重要なものの 1 つはその産業利用であろう。それまでは、学術の研究者が学術研究のためだけに用いてきた放射光線散乱が、産業界においても当たり前のように利用できるようになった[1]。ご存知のように、SPring-8 には多くの産業利用に特化したビームラインがあるが、その中でもフロンティアソフトマタービームライン(FSBL)は産学連携が最もうまく行っているビームラインの 1 つと言っても過言ではない。

平成 19 年 1 月フロンティアソフトマター開発産学連合ビームライン専用施設設置計画趣意書が提出され、平成 20 年 2 月にはフロンティアソフトマター開発専用ビームライン産学連合体が発足している。その後、ビームラインの建設が順調に進み、平成 22 年 2 月には竣工式を迎え、同年 4 月より本格的な実験を開始している。この産学連合では、企業と大学研究者がペアーを組み、密接な共同研究を進めているのが特徴である。日本を代表するような企業ばかりであるが、現在では 19 社が参画し、連合体を組織している。組織図を図 1 に示す。

FSBL は SPring-8 の BL03XU に専用のビームラインを持ち、上流(第一ハッチ)には薄膜・表面解析用の反射率測定装置、微小角入射広角・小角散乱装置(GISWAXS)を持ち、下流(第二ハッチ)には、広い空間スケールで形成される階層構造を明らかにするための広角・小角・超小角案検装置が設置されており、その高強度・高干渉性を利用した産業利用に直結した実験が行われて、多くの成果を創出している[2]。講演では、それらの成果のいくつかを学術の成果も含めて紹介することにする。

### 参考文献

- [1] SPring-8 産業利用報告会(第 9 回)、2012
- [2] FSBL 成果報告会、2013

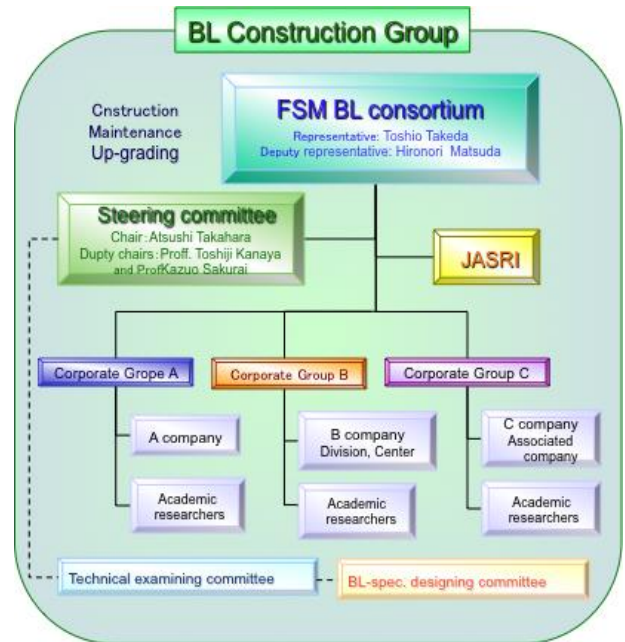


図 1. FSBL の組織図

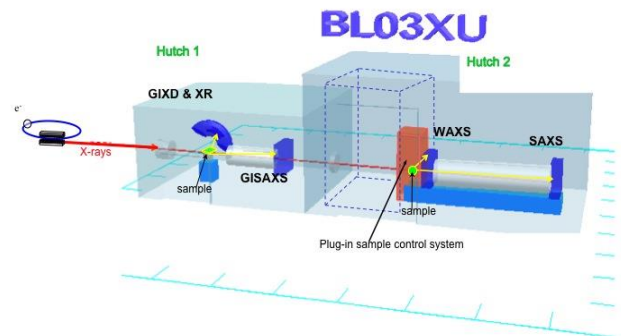


図 2. BL03XU の FSBL 専用ビームラインの構成模式図

## 放射光を用いた蓄電池反応計測技術の新展開

京大院工<sup>1</sup>, 京大産官学<sup>2</sup>, 京大院人・環<sup>3</sup>松原英一郎<sup>1</sup>, 河口智也<sup>1</sup>, 福田勝利<sup>2</sup>, 内本喜晴<sup>3</sup>, 小久見善八<sup>2</sup>

CO<sub>2</sub>削減や石油使用量縮小のために、電気自動車やハイブリッド自動車などの開発が推し進められており、これらのコア技術である、リチウムイオン電池を始めとする蓄電池の性能の飛躍的な向上が求められている。そのために、蓄電池内部の反応を詳細に理解し、その結果を実際の蓄電池開発に活用しようとする取組みがSPring-8で行われてきた。例えば、高分解能の粉末X線回折による正極および負極の活物質の解析、XAFSによる蓄電池反応解析、高分解能CTを用いた電極内部のイメージング、全反射X線回折による界面構造解析などである。これらの研究に対して、蓄電池内部で進行する蓄電池反応のより詳細な理解をするために、蓄電池研究専用のビームラインを理化学研究所放射光科学総合研究センターおよび高輝度光科学研究センターの協力を得て、NEDOから資金援助を受けて京都大学がBL28XUを建設した。このビームラインでは、SPring-8の他のビームラインでは実施が困難な蓄電池の電極の構造変化や価数変化のその場観察、実電池のその場観察などの新しい取組みを行ってきた。本発表では、本ビームラインを特徴付ける2, 3の取組みについて紹介する。

蓄電池性能向上の1つの鍵は正極材料の性能向上であるが、一般的には正極では酸化物が利用されており、リチウムイオンの挿入脱離に伴う構造変化と電荷補償のための遷移金属イオンの価数変化が同時に進行する。そのため、充放電下でのこれら両者の関係を明らかにする必要がある。これまでの研究では、構造解析にはX線回折を適用し、価数変化の解析にはX線吸収分光法(X-ray Absorption Spectroscopy: XAS)が用いられてきた。それに対して、ここで紹介する研究では、電池内部で発生する反応不均一を克服し、構造変化と価数変化の関係を実験的に明らかにするために、電極の同じ視野から回折と分光を取り出す手法を適用できるようにした。このX線異常散乱回折-分光・同一視野測定法について紹介する。この測定の延長として、我々はX線異常散乱現象による回折強度の変化から、X線吸収分光スペクトルに類似のスペクトルを得ることができる回折吸収スペクトル法(Diffraction Anomalous Fine Structure: DAFS)の研究を行っている。この手法自体は、回折を用いるために、元素選択性に加え、結晶の原子位置選択性や結晶相の選択性を併せ持つことから、複雑な構造と複数の相で構成されることが多い実用材料において、より強力な構造解析の手法であるにもかかわらず、提案されてから長い時間を経ているが、普及してこなかった手法である。特に、計測に長時間を必要とすることや主に単結晶薄膜試料などで有効であること、解析が複雑なことなどがその要因であると考えられる。そこで、我々はX線異常散乱測定を精密に実施できる本ビームラインの特徴を活かして、粉末試料でこのDAFS法を高速に簡便に行うことに取り組んでいる。正極材料では合成時や充放電時に、同一の遷移金属元素が異なる原子位置を占めたり、移動したりする、“カチオンミキシング”が発生し、正極材料の性能に大きく影響することが知られている。したがって、これらの材料では、それぞれ異なる原子位置を占める遷移金属元素の価数状態を分離して測定し、理解する必要がある。このような例にDAFS法を適用した例について紹介する。

最後に、蓄電池材料において実用的に重要な実電池解析のための手法を紹介する。本ビームラインに限らず、SPring-8のアンジュレータービームラインでは、高強度・高エネルギーの優れた平行性を持つ入射X線を得ることができる。この特徴を活用し、実用電池内部の構造変化を実測する試みを行っている。通常我々は、蓄電池のX線試料として、X線透過能に優れたアルミラミネートで電極を覆った電池試料を用いている。しかし実電池がそのまま測定できることは実用上重要である。我々のその試みについて紹介する。

## SPring-8 研究会活動の活性化に向けた研究領域の将来ビジョン

O-11

イメージング分野:東海大学 伊藤 敦

イメージング分野研究会概要:

イメージング分野には、「マイクロナノトポグラフィ研究会」、「マイクロナノイメージングと生体機能研究会」、「X線トポグラフィ研究会」、「顕微ナノ材料科学研究会」、「原子分解能ホログラフィー研究会」の5研究会が関連している。いずれの研究会も放射光のもつ大強度、高輝度、高エネルギー、高可干渉性、偏光、高速パルスなどの特性を生かし、空間および時間分解能の向上を目指している。高空間分解能による微小領域のナノイメージングは、微細構造観察に重要であるばかりでなく、不均一物質へと観察対象を広げ、高時間分解能は、動的観察を可能とする。さらに、位相イメージング、高分解能化学結合イメージング、高分解能磁気イメージングなど、新しいイメージング技術の開発は、従来観察・評価が困難な試料へと対象を広げている。

今後5年のビジョン:

従来手法の一層の高度化を図り、観察対象を拡大する。トポグラフィでは、多結晶、高転位密度材料、SiC, GaNなどの新しい材料の観察、マイクロナノイメージングでは、リアルタイムの3D-4D観察、その場観察、大視野観察、原子分解能ホログラフィーでは、測定時間短縮、高精度化(高空間分解能、高エネルギー分解能、高角度分解能)、顕微ナノ材料科学では、ナノ材料から絶縁物や隕石などの新奇材料へと対象を広げるとともに、新しい顕微鏡や顕微システムの開発を行うことが課題である。また、中性子イメージングなど他のモダリティとの併用も視野に入れる。

次期光源への期待:

光源特性のより一層の向上によって、観察対象が飛躍的に拡大することを期待している。ナノビームによる高速スキャンは研究会に共通して期待される観察手法である。トポグラフィでは、従来のワイドビームによるワンショット測定からのパラダイムシフトを目指す。原子分解能ホログラフィーでも同様に、多結晶などの不均一物質の観察、生体のイメージングにおいては、高分解能蛍光X線マッピングなどが可能となる。可変偏向軟X線ビームもナノ材料科学に特に有用である。さらに高輝度化による高感度および高コントラスト観察、リアルタイム観察、パルス特性の改善による超高速時間分解応答の測定も期待される。

O-12

エネルギー・環境分野:兵庫県立大学 小澤 芳樹

エネルギー・環境分野は、3つの研究会が属している。「X線スペクトロスコピー」は、XAFS 蛍光X線分光法による計測分析の最新技術の開発、応用、情報のユーザー間での共有と、新たな研究分野やユーザーの開拓、「表面界面・薄膜ナノ構造」は、X線回折散乱による表面分析手法の高度化と研究分野の開拓、「結晶化学」は、X線結晶構造解析法による結晶化学分野の放射光利用実験の技術開発と利用環境の向上、ユーザーの開拓を目指してそれぞれ活動している。利用ビームラインは BL01B1, BL14B2, BL28B2, BL37XU, BL39XU, BL40XU (XAFS 蛍光X線、関連) BL13XU (表面界面構造解析)BL02B1, BL02B2, BL38B2, BL40XU (結晶構造解析 関連)と、多岐にわたる。

SPring-8 利用計画では、各研究会とも潜在的な需要も含めたユーザーの更なる開拓と計測技術の普及が、利用促進と先端研究開発の牽引となると考え、ユーザーコミュニティの拡大を目指し、現状の光源でもより高度かつ利用しやすい実験装置、計測手法の向上を施設側スタッフと密に連携して実現することを主眼としている。

次世代光源には、輝度とフラックスの向上への期待が大きい。微小分析領域での高感度、高精度の測定が可能となり、これまで適用が困難だった、薄膜や結晶の表面、ナノスケールデバイス等でのピンポイント計測が、材料評価を始めとして新しい対象材料への応用、研究分野の開拓をも促進されるであろう。さらにコヒーレンス性の強い光源の特性を生かして、これまで活用されてこなかった回折散乱で新しい実験解析手法の開発が期待されている。

O-13

## バイオ・ソフトマター分野: 京都大学 竹中 幹人

バイオ・ソフトマター分野の所属研究会には「ソフト界面化学研究会」、「放射光構造生物化学研究会」、「小角散乱研究会」がある。「ソフト界面化学研究会」においては SPring-8 の高輝度放射光を利用した X 線反射(XR)・回折(GIXD)・吸収(XAFS)などの多彩な手法を駆使して、ソフトな界面が関与する系の先端学問を創造することを目的としており、今後先端的な測定技術や装置を構築、利用、改良し、新規知見を蓄積してゆくことによって、放射光を利用したソフト界面科学研究の発展に寄与しようとしている。「放射光構造生物化学研究会」においてはタンパク質や核酸などの巨大生体分子の放射光を利用した原子分解能の立体構造解析による生命現象の理解や合理的医薬品設計の一助になることを目指しており、今後はX線小角散乱や振動分光法, XAF や核共鳴散乱などを併用した構造研究, 新たな光源である XFEL を活用した研究手法を見据えていく。「小角散乱研究会」では、SPring-8 における、小角 X 線散乱による構造解析法による、タンパク質溶液散乱をはじめとする生物ソフトマターの構造解析法の発展に寄与してきた。小角散乱法における構造解析は、慣性半径や相関長・構造モデル関数 Fitting による構造パラメータの導出などが行われてきた。加えて、コンピュータシミュレーション技術の向上とともに、MC アルゴリズムを用いた ab initio 3次元構造解析法や MD とカップルさせた静的・動的構造解析法が SAXS おいても発展中である。これらの手法のより一層の発展とそれらを用いることで生物・ソフトマターの一層の理解を目指したい。

O-14

## ポリマーサイエンス分野: 豊田工業大学 田代孝二、九州大学 高原 淳

ポリマーサイエンス分野の研究会活動は高分子科学研究会、高分子薄膜・表面研究会、そして小角散乱研究会が中心となって行ってきた。その研究指向は産学連携が著しく強い点の特徴であり、高分子物質を初めとする様々なソフトマテリアルの固体、溶液および表面界面における構造、構造形成過程、電子状態変化などについて、その時間経由も含めて詳細に解明し、究極には新しい高分子材料の開発にまで達することを目指している。従って SPring-8 において利用しているビームラインは、フロンティアソフトマター開発専用ビームライン(BL03XU)を主とし、BL40B2(小角、広角)、BL40XU(高速時間分解)、BL02B1, 02B2, 04B2(単結晶および粉末)、BL13XU, BL44XU(表面界面)、BL20XU(極小角、イメージング)、...と多岐にわたる。各研究会とも、これらの測定に関わる最先端ノウハウの情報収集から、従来にはない新たな概念創成のためのディスカッションまで、次世代のポリマーサイエンス展開における放射光源の新しい利用を探るべく極めて活発な活動を行ってきている。高分子材料は極めて複雑な階層構造を呈し、従って材料の局所構造の詳細解明をねらった試みが急速に増えつつある。また例えば、熔融状態からの構造発展過程についても、これまでの一桁も二桁も短いミリ秒からマイクロ秒の時間間隔での追跡が必要となってきている。すなわちポリマーサイエンス分野においては、極短時間に生じる高分子鎖同士の相関、さらに幅広いレベルからの階層構造発展過程の追跡、表界面における分子鎖凝集構造形成の詳細解明と、益々高度な、しかも全く新しい測定法の開拓が要求されており、SPring-8 における次期光源への期待は多大である。ポリマーサイエンス分野に関わる研究会としても、これらの新しい研究の流れを強く意識した活動を積極的に展開していく。

**安全・安心社会構築分野: 残留応力と材料強度研究会**  
 横浜国立大学 秋庭 義明、日本原子力研究開発機構 菅蒲 敬久

### 1. 担当分野の所属研究会の活動内容と Spring-8 の利用ビームライン

本分野は、SPRUC 立ち上げ前は 3 つの研究会が活動をしていましたが、現在は残留応力と材料強度研究会のみの活動となっている。本研究会の活動内容は、複雑な構造要素内部の応力・ひずみを高精度かつ非破壊的に測定する技術を開発すること、それらの技術を産業利用に資するための技術支援、広報活動を行うことである。そして現在、BL02B1、BL19B2、BL22XU、BL28B2 そして BL46XU でこれらの技術を利用した材料評価が行われている。

### 2. 今後5年程度の担当分野における Spring-8 利用計画

今後5年間に關しても、基本的には1. で記した5つのビームラインを中心に評価内容に合わせて使い分けていく。技術開発としては、実環境下測定を効率よく実施するための装置開発、動的変化をリアルタイムで評価するための時分割測定技術を開発する。また、サンビーム(BL16)や豊田ビームライン等との連携を図り、産業応用の観点から応力評価技術の共有化を行う。

### 3. 担当分野における次期光源への期待

材料評価では、材料に対する X 線の透過力、ナノ、マイクロ、ミリと広い範囲での X 線ビームサイズが必須である。そのため、高エネルギー X 線 (~100keV) が高輝度で得られる光源を希望する。

**情報・磁気デバイス分野: 兵庫県立大学 小泉 昭久**

情報・磁気デバイス分野は、キララル磁性・マルチフェロイクス研究会 (BL19LXU)、機能磁性材料分光研究会 (BL25SU, BL39XU, BL23SU, BL07LSU, BL17SU)、スピン・電子運動量密度研究会 (BL08W) から構成されている。それぞれ、使用するエネルギー領域や実験手法は異なっているが、新規な磁性材料・現象を研究テーマに掲げており、次期光源においても、高輝度・高フラックスの偏光 X 線の利用を主眼にしている。以下に、各研究会の活動を示す。

**キララル磁性・マルチフェロイクス研究会**は、結晶あるいは磁性のキラリティーが引き起こす新規物性に関心を持つ、物理・化学、理論・実験の研究者が連携して、放射光の新しい利用分野を形成するべく活動を行っている。キラリティーに関連した物性の発現機構を調べるための放射光利用技術、特に偏光 X 線を用いた回折実験技術の研究開発を BL19LXU および関連ビームラインにおいて行っている。

**機能磁性材料分光研究会**は、XMCD を主たる実験技術とした放射光ナノ磁気解析によって、スピントロニクス材料、永久磁石材料などの機能性磁性材料、および、将来の機能性磁性材料として期待される基礎的磁性体の磁気特性解明を目指している。昨年度は XMCD の原理・解析法の基礎と最近の研究成果の紹介、および、次期計画等に関する議論のため、2月8日に東京にて研究会を開催した。次期計画で飛躍的な低エミッタンス化と短パルス化が実現すれば、より輝度の高いナノビームで、より高速な磁気現象を捉えることができるため、研究会としても対応装置の整備に向けた検討を行いたい。

**スピン・電子運動量密度研究会**は、高分解能コンプトン散乱測定を活用し、新規な強相関物質、超伝導体、実用材料として Li イオン電池 などの電子状態を運動量密度の観点から明らかにすることを目指している。また、磁気コンプトン散乱の磁場依存性(ヒステリシス)の測定を 磁石材料、磁性薄膜などに用いれば、磁化に対するスピンと軌道磁気モーメントの寄与を分離して求めることが可能である。これらの研究を推進するためにも、次期光源には、高エネルギー、高フラックス、ナノビーム、高純度の円偏光を期待する。

O-17

## 未来材料探索分野: 東京大学/理化学研究所 有馬孝尚

未来材料探索分野には構造物性、固体分光、不規則系物質先端科学、高圧物質科学、機能性材料ナノスケール原子層間、放射光赤外の6つの研究会が属している。本分野は、測定手法ではなく、材料探索という出口を共通としているため、研究会ごとに、特色のある活動を行っており、主に利用する共用ビームラインだけでも、02B1, 02B2, 04B2, 08W, 10XU, 12XU, 13XU, 13XU, 17XU, 35XU, 17XU と多岐にわたっている。

今後5年間に關しては、現在の研究をさらに進展させていくほか、立ち上げ中のBL43LXUで、どのような新しいサイエンスが可能になるか、SACLA の利用によってどのような発展が見込まれるかなどが、中心的な課題となると予想される。

次期光源を用いた将来ビジョンとしては、そのコヒーレント特性を活かして、スペックル、光子相関法、ホログラフィー、タイコグラフィーなどの新しい手法を開発・利用し、現在の研究と組み合わせることで新しい展開が生まれることが容易に想像される。今後、各研究会がそのような目的に資するための意見交換や研究会活動を行うのに加えて、研究会間の交流を測るための仕掛けを作る必要があるだろう。

O-18

## 新規分野開拓分野: 岡山大学 池田 直

新規分野開拓分野は、軟 X 線光化学、文化財、核共鳴散乱、物質における高エネルギーX線分光というこれから活性化する研究会と、理論、及び人材育成という、放射光科学の基盤を支える研究会で構成される。SPring-8 の活発な研究成果はアピール力がある。それは活性化した分野から生産され、そしてまた SPring-8 や放射光科学の活動の正当性を支える。しかしながら科学全体の営みは、アピールのある成果だけが重要ではないことは自明である。目立つかどうかではなく着実な成果の積み上げが、必ずどこかの分野に豊潤な成果をもたらすことは、科学者は皆経験的に理解している。新規開拓分野はそういう意味で、決して見逃せない、これからの大きな潮流を作り基盤を担う研究会たちである。このため SPring-8 の将来構想には、この分野の要望を充分に取り入れるべきである。それらは例えば、専門課題審査分科会の設置(文化財研究会)、バンチモードへのより細かい要望(軟 X 線光化学研究会)や、高分解能分光装置の XU ビームラインへの設置といったものであり、また SPring-8 での教育的利用受け入れに関する制度整備(人材育成研究会)などでもある。また各研究会にある様々な声や意見が、簡単に SPring-8 運営制度整備に届くような「しくみ」の構築を希望する声もある。

O-19

## 地球惑星科学分野: 愛媛大学 西原 遊

地球惑星科学分野は所属研究会が地球惑星科学研究会のみという SPRUC の研究会の9分野のうちで最も小さな分野である。地球深部物質を対象とした物性研究では、大型マルチアンビルプレスやレーザー加熱ダイヤモンドアンビルセルなどの高圧装置が放射光と組みわせて用いられている。地球外物質の微細式料に対する研究も盛んに行われており、X 線回折やラジオグラフィー・トモグラフィー測定、蛍光分析などの手法が適用されている。また X 線ラマン散乱法や高分解能 X 線非弾性散乱、X 線発光分析、X 線メスバウアー分光法といった測定法を導入した極限環境での新たな物性測定も試みられている。本分野は地球惑星物質という1つの研究対象をターゲットとし手法には依らないため、研究会でのユーザー間の交流が新たな手法で測定を始めるためのよいきっかけを提供している。地球惑星科学研究会の主体となっている高圧地球科学では、将来光源を使った極微小領域の測定に関する今後の新しい展開について組織的に検討を行っており期待が高まる一方で、圧力容器に取り囲まれる高圧下の試料の観察のために従来の高輝度白色 X 線の継続的な利用を希望する意見もある。



## Future Directions in Hard X-ray Photoemission

Alexander X. Gray

*Stanford Institute for Materials and Energy Sciences,*

*Stanford University and SLAC National Accelerator Laboratory, Menlo Park, USA*

In this talk I will describe several new directions in the field of x-ray photoelectron spectroscopy, made possible with the advent of third-generation synchrotron light sources and most recent advances in the fields of x-ray optics and photoelectron detection. I will present several case-studies wherein *hard x-ray photoelectron spectroscopy (HAXPES)* in multi-keV regime is used to probe the bulk properties of complex thin-film materials and heterojunctions, which would be otherwise impossible to investigate using conventional soft x-ray XPS [1,2]. I will then present the first results of *hard x-ray angle-resolved photoemission measurements (HARPES)*, at excitation energies of 3 and 6 keV [3,4]. Compared to the traditional ARPES, carried out in the UPS regime (20-100 eV), this new technique enables one to probe on average 10-40 times deeper into the bulk. Finally, future applications of HAXPES and HARPES will be discussed.

1. A. X. Gray *et al.*, Phys. Rev. B 84, 075104 (2011).
2. A. X. Gray *et al.*, Phys. Rev. Lett. 108, 257208 (2012).
3. A. X. Gray *et al.*, Nature Materials 10, 759 (2011).
4. A. X. Gray *et al.*, Nature Materials 11, 957 (2012).

# 放射光を利用した強磁性体(Co,Fe)<sub>4</sub>N 薄膜の物性評価

<sup>1</sup>筑波大学, <sup>2</sup>物材機構, <sup>3</sup>原子力機構, <sup>4</sup>広大放射光, <sup>5</sup>産総研, <sup>6</sup>広島大学

伊藤啓太<sup>1</sup>、都甲薫<sup>1</sup>、上田茂典<sup>2</sup>、竹田幸治<sup>3</sup>、斎藤祐児<sup>3</sup>、宮本幸治<sup>4</sup>、奥田太一<sup>4</sup>、今井庸二<sup>5</sup>、木村昭夫<sup>6</sup>、末益崇<sup>1</sup>

**【背景】**我々は、新たなスピントロニクス応用材料として、(Co,Fe)<sub>4</sub>N に注目している。Fe<sub>4</sub>N、Co<sub>4</sub>N、Co<sub>3</sub>FeN は、第一原理計算から大きな負のスピンの偏極率が予想されており<sup>1-3</sup>、図1の構造をもつ Co<sub>3</sub>FeN については、ハーフメタル性が予想されている。これまでに、分子線エピタキシー(MBE)法により、SrTiO<sub>3</sub>(STO)(001)基板上への Fe<sub>4</sub>N、Co<sub>4</sub>N、Co<sub>3</sub>FeN のエピタキシャル成長に成功し<sup>4-6</sup>、Fe<sub>4</sub>N と Co<sub>4</sub>N のスピン( $m_{\text{spin}}$ )および軌道磁気モーメント( $m_{\text{orb}}$ )の大きさを、X線磁気円二色性(XMCD)測定によって分離評価した<sup>7B</sup>。また、Fe<sub>4</sub>N については、硬X線光電子分光(HAXPES)とスピン分解光電子分光により価電子帯の電子構造を調べ、第一原理計算の結果と良く対応し、フェルミ準位直下は負にスピン偏極していることを明らかにした<sup>9</sup>。しかし、Co<sub>3</sub>FeN については作製例がほとんど無く、基本的な物性の評価が進んでいない。本研究では、HAXPES 測定と XMCD 測定により、MBE 法により作製した Co<sub>3</sub>FeN 薄膜の電子構造と磁気モーメントを評価した。

**【実験】**MBE 法により、STO(001)基板上に、基板温度 450°C で固体 Fe と Co、RF-N<sub>2</sub> を同時供給し、Co<sub>3</sub>FeN(10 nm)薄膜をエピタキシャル成長し、酸化防止のための CaF<sub>2</sub>(2 nm)キャップ層を室温で堆積した。HAXPES 測定は SPring-8 BL15XU にて室温で行った。XMCD 測定は、SPring-8 BL23SU にて、全電子収量法を用いて、100 K で薄膜試料の面直方向に±3 T の磁場を印加し、飽和磁化状態で行った。

**【結果】**図2(a)に HAXPES により測定した Co<sub>3</sub>FeN 薄膜の価電子帯の光電子スペクトルを、図2(b)に第一原理計算から求めた Co<sub>3</sub>FeN の Co 3d 4s, Fe 3d 4s 軌道の部分状態密度から計算した、光電子スペクトルを示す。A-D の構造は、a-d の構造に対応すると考えられ、A-C の構造は主に Co 3d 電子に起因しており、D の構造は主に Co 4s 電子に起因する。表1に、Co<sub>3</sub>FeN の XMCD スペクトルに磁気光学総和則を適用して導出した、Co<sub>3</sub>FeN の Fe および Co 原子 1 個あたりの  $m_{\text{spin}}$  および  $m_{\text{orb}}$  を示す。値はサイト平均値であり、Saturation effect<sup>10</sup>の影響を補正してある。第一原理計算結果の報告例によると、Fe<sub>4</sub>N の I site の Fe 原子は 3.07  $\mu_B$ 、II site の Fe 原子は 2.03  $\mu_B$  の  $m_{\text{spin}}$  をもつ<sup>11</sup>。また、Co<sub>4</sub>N の I site の Co 原子は 1.97  $\mu_B$ 、II site の Co 原子は 1.49  $\mu_B$  の  $m_{\text{spin}}$  をもつ<sup>12</sup>。これらの報告結果から、ハーフメタル性が予想されている。図1の構造をとる Co<sub>3</sub>FeN においては、Fe 原子 1 個あたりの  $m_{\text{spin}}$  は 3  $\mu_B$ 、Co 原子 1 個あたりの  $m_{\text{spin}}$  は 1.5  $\mu_B$  程度になることが、大雑把に推測される。しかし、実験から得られた Co<sub>3</sub>FeN 薄膜の Fe および Co 原子 1 個あたりの  $m_{\text{spin}}$  は、それぞれ、報告されている Fe<sub>4</sub>N、Co<sub>4</sub>N の原子 1 個あたりの  $m_{\text{spin}}$  の大きさに近い。このことから、今回の実験で用いた Co<sub>3</sub>FeN 薄膜の Fe および Co 原子は、I site と II site の双方に存在することが示唆される。今回の実験結果から、ハーフメタリックな Co<sub>3</sub>FeN を得るためには、更なる作製条件の最適化の必要性が明らかとなった<sup>13</sup>。

**【謝辞】**(Co,Fe)<sub>4</sub>N 薄膜の HAXPES 測定は、ナノネット支援課題(2011B4804, 2012A4806)のもと、物質・材料研究機構 SPring-8 BL15XU にて行った。XMCD 測定はナノネット支援課題(2010A3877, 2010B1738, 2011A3872, 2012B3804, 2013A3880)のもと、日本原子力研究開発機構 SPring-8 BL23SU にて行った。

**【参考文献】**1) S. Kokado *et al.*, Phys. Rev. B **73**, 172410 (2006). 2) Y. Imai *et al.*, J. Magn. Magn. Mater. **322**, 2665 (2010). 3) Y. Takahashi *et al.*, J. Magn. Magn. Mater. **323**, 2941 (2011). 4) K. Ito *et al.*, J. Cryst. Growth **322**, 63 (2011). 5) K. Ito *et al.*, J. Cryst. Growth **336**, 40 (2011). 6) T. Sanai and K. Ito *et al.*, J. Cryst. Growth **357**, 53 (2012). 7) K. Ito *et al.*, Appl. Phys. Lett. **98**, 102507 (2011). 8) K. Ito *et al.*, Appl. Phys. Lett. **99**, 252501 (2011). 9) K. Ito *et al.*, J. Appl. Phys. **112**, 013911 (2012). 10) R. Nakajima *et al.*, Phys. Rev. B **59**, 6421 (1999). 11) A. Sakuma, J. Magn. Magn. Mater. **102**, 127 (1991). 12) S. F. Matar *et al.*, Phys. Rev. B **75**, 245109 (2007). 13) K. Ito *et al.*, submitted

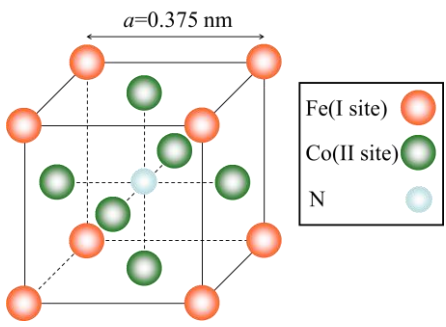


図1 ハーフメタル Co<sub>3</sub>FeN の結晶構造

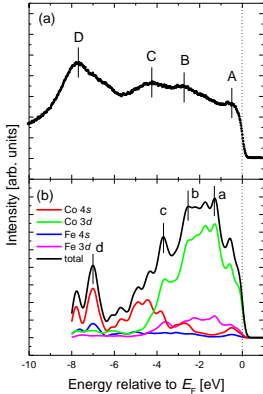


図2 Co<sub>3</sub>FeN 薄膜の HAXPES スペクトル

表1 (Co,Fe)<sub>4</sub>N の磁気モーメント

Compounds	Magnetic moment [ $\mu_B$ ]			Method	Reference
	$m_{\text{orb}}$	$m_{\text{spin}}$	$m_{\text{total}}$		
Co <sub>3</sub> FeN(Fe)	0.09	2.08	2.17	XMCD	This work
Co <sub>3</sub> FeN(Co)	0.18	1.52	1.70	XMCD	This work
Fe <sub>4</sub> N	-	2.29	-	Calc.	11
Co <sub>4</sub> N	-	1.61	-	Calc.	12