



UVSOR SYMPOSIUM 2024

開催日: 2024年11月5日(火) ~ 2024年11月6日(水)

場 所: 岡崎コンファレンスセンター (ハイブリッド開催)

◆招待講演1: 黒田健太 准教授(広島大学)

「角度分解光電子分光を用いた希土類モノプニクタイトの精密電子状態観察」

◆招待講演2: 黒澤俊介 准教授(東北大学)

「高効率発光のシンチレータ検出器開発」

◆招待講演3: 高西陽一 教授(京都府立医科大学)

「共鳴軟 X 線散乱によるソフトマターの精密構造解析」

◆特別講演: Dr. Benjamin Watts (Swiss Light Source, Paul Scherrer Institute, Switzerland)

「Scanning Transmission Soft X-ray Spectro-Microscopy at the PolLux Beamline of the Swiss Light Source」

UVSOR シンポジウム 2024 プログラム

11 月 5 日(火)

- 13:00-13:05 開会
- 13:05-13:25 施設報告
- 解良 聡(分子科学研究所)
- 13:25-13:45 ガンマ線誘起陽電子消滅寿命分光法による純鉄引張試験片の応力印加下その場分析
- 藪内 敦(京都大学)
- 13:45-14:05 二刀流ビームライン光電子運動量顕微鏡と価電子帯原子軌道解析への応用
- 萩原健太(分子科学研究所)
- 14:05-14:35 【招待講演】
角度分解光電子分光を用いた希土類モノプニクタイトの精密電子状態観察
- 黒田健太(広島大学)
- 14:35-15:05 休憩
- 15:05-15:45 ポスター ショートプレゼンテーション
- 15:45-16:05 Recent results of Photoelectron Momentum Microscopy without and with Spin Resolution
- 菅 滋正(大阪大学)
- 16:05-16:35 【特別講演】
Scanning Transmission Soft X-ray Spectro-Microscopy at the PolLux Beamline of the Swiss Light Source
- Benjamin Watts
(Paul Scherrer Inst., Swiss Light Source)
- 16:35-17:00 休憩
- 17:00-18:45 ポスターセッション
- 18:45-20:15 情報交換会

11 月 6 日(水)

- 9:00-9:20 UVSOR-III における真空紫外光を用いた光電離プラズマ生成実験
- 小林政弘(核融合科学研究所)
- 9:20-9:50 【招待講演】高効率発光のシンチレータ検出器開発
- 黒澤俊介(東北大学)
- 9:50-10:10 観測ロケット実験 FOXSI-4 で実施した世界初の太陽フレア X 線集光撮像分光観測の初期成果
- 成影典之(国立天文台)
- 10:10-10:25 休憩
- 10:25-10:55 【招待講演】共鳴軟 X 線散乱によるソフトマターの精密構造解析
- 高西陽一(京都府立医科大学)
- 10:55-11:15 UVSOR BL4B における表面・界面ナノ磁性研究
- 宮町俊生(名古屋大学)
- 11:15-12:15 利用者懇談会
- 12:15 閉会

Poster Session

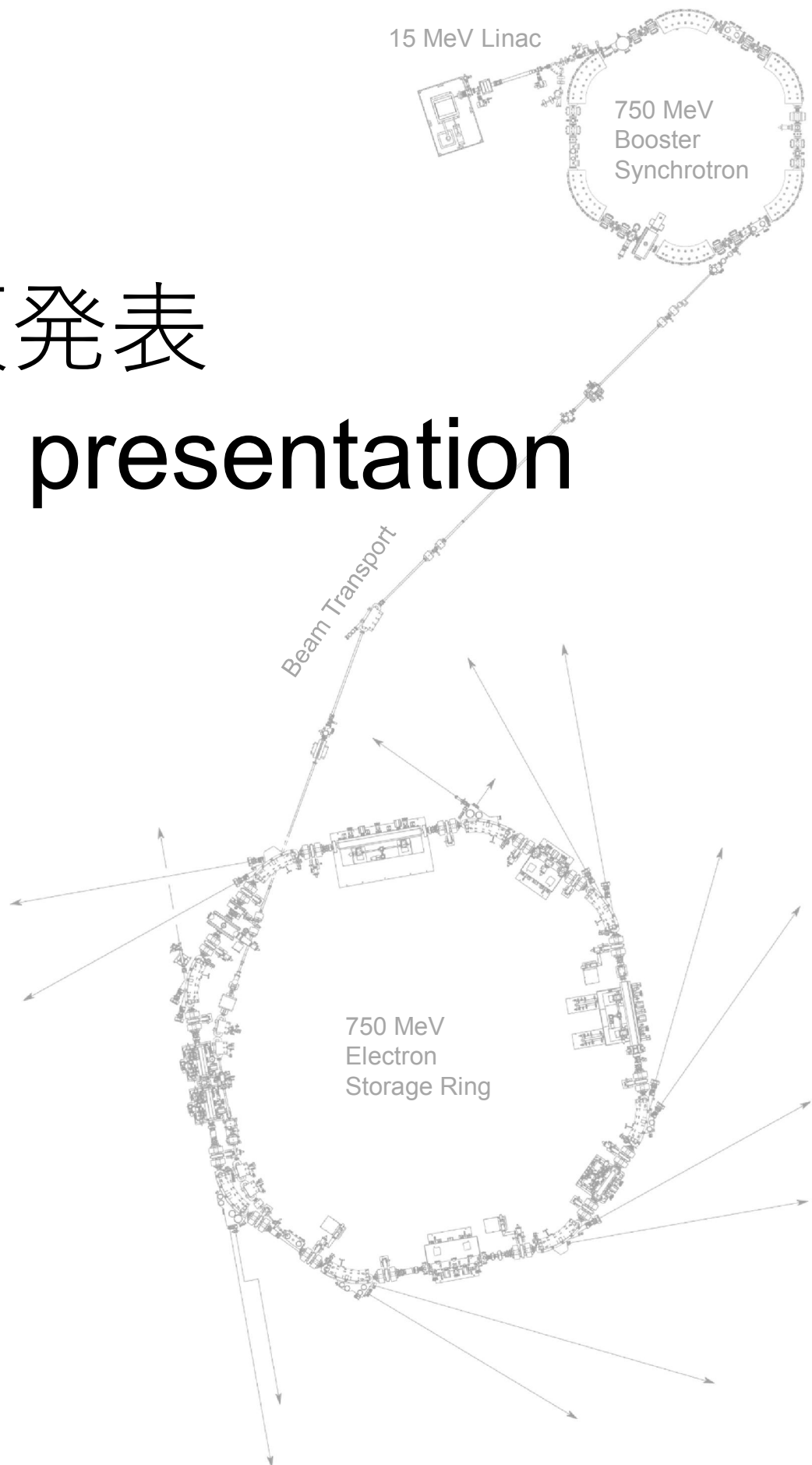
NOV.5 (Tue.) 中会議室

*** 印は学生発表です。**

- [P01] **小林 政弘 (核融合科学研究所)**
UVSOR-IIIにおける真空紫外光を用いた光電離プラズマ生成実験
- [P02*] **浅井 佑哉 (広島大学)**
UVSOR-IIIにおける単一電子蓄積実験の現状2024
- [P03*] **鴨志田 梢 (山形大学)**
原子空孔をプローブして解き明かすBi系リラクサー強誘電体中のAサイト秩序
- [P04] **松尾 光一 (広島大学)**
生体分子と紫外光渦との相互作用観測に向けた実験・理論研究
- [P05*] **隅 琢磨 (山形大学)**
光電子ホログラフィーとガンマ線誘起陽電子消滅寿命分光によって調べたMg₂Sn結晶のアンチモン添加効果
- [P06] **金安 達夫 (九州シンクロトロン光研究センター)**
ヘリウム原子のゼーマン量子ビートによる極紫外偏光測定
- [P07] **高口 博志 (広島大学)**
光電子円二色性による電子キラリティの研究
- [P08] **岩山 洋士 (分子科学研究所)**
共鳴軟X線散乱法によるソフトマターのメゾスコピック構造解析の開発
- [P09*] **山田 泰成 (東京理科大学)**
ルブレ単結晶上ルブレン誘導体薄膜の電子構造測定
- [P10*] **小野 裕太郎 (筑波大学)**
DPh-BTBT の 1 次元構造におけるHOMOとHOMO-1の軌道混成
- [P11] **彦坂 泰正 (富山大学)**
Xeの4d二重空孔状態からのCollective Auger decay
- [P12*] **藤本 一志 (名古屋大学)**
フェナントロリン誘電体とCoナノ島による有機-無機界面磁気結合
- [P13*] **小野 広喜 (名古屋大学)**
Contribution of Co ions in CoPc to the Magnetic Properties of Pcs/ γ' -Fe₄N Organic-Inorganic Hybrid Thin Films
- [P14*] **岩井 敦志 (名古屋大学)**
Cu(001)単結晶基板上に成長した窒化コバルト単原子層の構造と電子・磁気状態
- [P15*] **岡村 尚弥 (名古屋大学)**
Cu(001)単結晶基板上のNi薄膜の構造と電子・磁気状態の膜厚依存性
- [P16*] **山口 紘佳 (大阪大学)**
単原子層表面合金CeCu_x/Cu(111)-(2×2)における 二次元重い電子状態
- [P17*] **YOGENDRA KUMAR (広島大学)**
Observation of Topological Surface States in Superconducting type-2 Dirac semimetal PdSeTe

- [P18*] **後藤 大輝 (豊田工業大学)**
重い電子系における熱電特性の起源: ARPESによる研究
- [P19*] **河野 健人 (名古屋大学)**
MoAlBの偏光依存角度分解光電子分光
- [P20*] **山口 広 (広島大学)**
電子ドーピング系銅酸化物高温超伝導体における量子電荷揺らぎが創発する電子状態の包括的研究
- [P21] **福谷 圭祐 (分子科学研究所)**
角度分解光電子円二色性によるカイラル結晶の対掌体識別
- [P22*] **西上 莉楓 (東北大学)**
バルクおよび単層TiSe₂の電子状態：高分解能ARPES
- [P23] **田中 慎一郎 (大阪大学)**
VR機器による3次元電子状態の表示
- [P24*] **橋本 恵里 (青山学院大学)**
光電子運動量顕微鏡を用いたIr(111)単結晶薄膜のドメイン構造のイメージング
- [P25*] **森田 雄晴 (東北大学)**
空間反転対称性の破れた物質PtBi₂におけるラシュバ分裂およびワイル分散の観測
- [P26] **長谷川 友里 (筑波大学)**
電子ドーピングされたMoS₂のバンド構造
- [P27*] **秋山 亮介 (東京科学大学)**
交替磁性体MnTe薄膜の電子状態と磁化特性およびそれらの終端面依存性
- [P28*] **増田 圭亮 (名古屋大学)**
ガーネット型固体電解質Li_{6.5}La₃Zr_{1.5}Ta_{0.5}O₁₂バルク単結晶の角度分解光電子分光
- [P29*] **田崎 智也 (東京理科大学)**
溶液プロセスで作製した高移動度有機半導体結晶の価電子バンド分散の実測
- [P30*] **市川 龍 (大阪大学)**
単原子層Yb/Si(111)の作製と電子状態観測
- [P31*] **西道 広海 (東京科学大学)**
Si(111)($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-Sn表面の電子状態の基板依存性
- [P32*] **西田 拓磨 (東京大学)**
角度分解光電子分光によるノーダルライン半金属KAlGeの電子状態の観測
- [P33*] **鈴木 崇人 (東北大学)**
1T-TaS₂の電子構造に対する一軸圧力効果: マイクロARPES
- [P34*] **馬場 雄也 (東京理科大学)**
溶液成長したペンタセン誘導体結晶の赤外吸収分光
- [P35*] **西原 快人 (大阪大学)**
時間分解低速電子エネルギー損失分光装置の開発
- [P36] **大門 寛 (分子科学研究所)**
原子ホログラフィー顕微鏡の開発

口頭発表 Oral presentation



角度分解光電子分光を用いた希土類モノプニクタイト の精密電子状態観察

Observation of electronic states in rare-earth monpnictide
using angle-resolved photoemission spectroscopy

黒田健太^{1, 2, 3}

Kenta Kuroda^{1, 2, 3}

¹Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University

²WPI-SKCM², Hiroshima University

³Research Institute for Semiconductor Engineering, Hiroshima University

角度分解光電子分光 (ARPES) は、物質に光を照射し、内部から放出された光電子の運動エネルギーと放出角度を解析することで、固体中の電子バンド構造を決定するため、物性物理の研究において非常に強力な実験手法である。また、エネルギー可変な励起光を提供する放射光や、単色性・短パルス性に優れたレーザーを組み合わせることで、トポロジカル物質や超伝導体などの機能性物質における特殊な電子の振る舞いを ARPES で実験的に解明することが可能になる [1]。

本講演では、希土類モノプニクタイト CeX (X: P, As, Sb, Bi) のうち、 CeSb が示す「悪魔の階段」と呼ばれる相転移現象の機構について、ARPES を用いた最近の研究を紹介する。この相転移の特徴は、長周期の反強磁性秩序が微小な温度変化に応じて逐次的に変化する点にある [2]。この現象は 40 年以上も研究されてきたが [3]、その根本的なメカニズムは未だ解明されていない。特に注目したのは、 CeX がいずれも低温で反強磁性秩序を示すにもかかわらず、周期表のプニクトゲンで中間に位置する Sb を含む CeSb だけが「悪魔の階段」を発現する点であり、この違いに「悪魔の階段」の起源を探る鍵があると考えた。

そこで、レーザーを用いた高分解能 ARPES による CeSb の電子状態観測に加えて、系統物質である CeAs および CeBi との比較を進めた。その結果、 CeSb においては、これまでの実験では捉えられていなかったキャリア補償型の半金属的な遍歴電子の異方的なバンド再構築 [4, 5] や、遍歴電子と $\text{Ce } 4f$ 結晶場励起との多体相互作用が観測された [6]。一方 CeAs においては、 CeSb とは状況が大きく異なり、遍歴電子と光学フォノンとの電子格子結合が強まっていることが明らかになった。この CeSb と CeAs の違いは、フェルミ面の大きさ、すなわちキャリア数の違いに起因すると考えている [7]。

本講演では、ARPES で行った研究紹介に加えて、広島大学で新たに立ち上げたレーザースピン分解 ARPES の今後の展望についても触れる予定である [8]。

[1] H. Zhang *et al.*, Nature Reviews Methods Primers **2**, 54 (2022).

[2] T. Kasuya *et al.*, Physica B **186**, 9 (1993).

[3] J. Rossat-Mignod *et al.*, J. Magn. Magn. Mater. **52**, 111 (1985).

[4] K. Kuroda *et al.*, Physical Review Letters **120**, 086402 (2018).

[5] K. Kuroda *et al.*, Nature Communications **11**, 2888 (2020).

[6] Y. Arai *et al.*, Nature Materials **21**, 410 (2022).

[7] Y. Arai *et al.*, in preparation.

[8] T. Iwata *et al.*, Scientific Reports **14**, 27 (2024).

BL3B

高効率発光のシンチレータ検出器開発

Development of novel radiation detectors consisting of novel scintillation materials with higher mission efficiency

黒澤俊介^{1,2}、小玉翔平³、藤原千隼¹、浦野雄介¹、山路晃広¹

¹ 東北大学、² 大阪大学、³ 埼玉大学

Shunsuke Kurosawa^{1,2}, Shohei Kodama³, Chihaya Fujiwara¹ and Akihiro Yamaji¹

¹Tohoku University, ²Osaka University, ³Saitama University,

シンチレータは放射線のエネルギーを数 eV 程度の光子に変換させる機能性発光材料として、放射線計測の分野で多用されており、既存材料の発光波長は紫外線～緑色である。ここで、多くの無機シンチレータはバンドギャップを持ち、発光量はいくつかの要因によって決まるが、そのうちこのギャップと発光量は反比例の関係にある。他方で既存のシンチレータの多くで発光中心を担う Ce^{3+} の 5d-4f 遷移などは、一部の例外を除き 2eV 程度よりも大きいエネルギー差を持つため、バンド内で発光が生じるためには一定以上のバンド幅が必要になってくる。そこで、発光中心に 2eV 程度以下の主に赤色や近赤外で発光する材料があれば、当該ギャップも狭くでき、発光量の増大も期待できる。

既存の赤色・近赤外発光領域での発光中心としては例えば Cr^{3+} 等の遷移元素による d-d 遷移、もしくは、 Nd^{3+} などの希土類元素による 4f-4f 遷移が挙げられるが、これらの蛍光寿命はラポルテ禁制則もしくはスピン禁制則、またはその両方により非常に遅く、数十マイクロ秒以上になる。一方で、シンチレータを用いた放射線計測においては、主に 1 個 1 個の放射線のエネルギーを計測する方法(シングルフォトンカウンティング)が採用されているため、長すぎる蛍光寿命の場合、個々の信号が時間的に被ってしまう事象(パイルアップ)が生じてしまう。

以上のことから全く新しい発光中心で、10 μs 程度以下かつ高い発光効率を持つような赤色・近赤外発光シンチレータの開発に取り組んだ。そのヒントとなったのは、2015 年ごろに開発された Cs_2HfCl_6 結晶(発光波長 400 nm 前後)であり、母材発光ながら 54,000 光子/MeV を超える発光量および 5 μs 以下の蛍光寿命を有していた[1]。本研究では当該塩化物の塩素をヨウ素に置換して赤色・近赤外発光を持たせるように探索を行い、実際にブリッジマン法によって結晶を育成してその特性を調べた。

この開発においては、バンド構造の調査や温度特性の調査が必要であり、そのために UVSOR BL3B を中心に活用させていただいた。その結果 Cs_2HfI_6 などの発光量 50,000 光子/MeV 以上、蛍光寿命 5 μs 以下の新しい材料を見出すことができた[2,3]。本講演では、これら UVSOR の結果なども含めて、これまでの新規材料の成果についてレビューを行う。

加えて、これらのシンチレータ結晶を用いた新しい放射線検出器について、応用先の紹介とともにレビューを行い、UVSOR での実験結果が社会還元・社会実装という点においても非常に大きな効果を得られている点について報告する。

[1] A. Burger *et al.*, Appl. Phys. Lett. **107**, 143505 (2015)

[2] S. Kodama, S. Kurosawa *et al.*, IEEE TNS **67(6)** 1055 – 1062 (2020)

[3] S. Kodama, S. Kurosawa *et al.*, APEX **13** 47002 (2020)

BL3U

共鳴軟X線散乱によるソフトマターの精密構造解析

The Structure Analysis of Soft Matter by Resonant Soft X-ray Scattering

高西陽一¹、荒岡史人²、岩山洋士³

¹京都府医大、²理研 CEMS、³分子研 UVSOR

Yoichi Takanishi¹, Fumito Araoka² and Hiroshi Iwayama³

¹Kyoto Prefectural University of Medicine, ²RIKEN Center for Emergent Matter Science,

³UVSOR Synchrotron Facility, Institute for Molecular Science

液晶や高分子などと言ったソフトマターの特徴の1つは自発的組織形成による階層構造にあり、自然界および人工的なシステム双方に存在し、後者は様々な機能性材料などに利用されている。その特性はまさにその多彩な階層構造に起因し、メゾスコピックな空間スケールの構造やその発現機構を理解できればこれまでにない性能を備えた材料・構造を創生できる可能性がある。構造解析としてはX線散乱・回折があるが、通常のX線散乱では系の電子密度に敏感なものの、一般にスカラー量として扱うので、例えば図1のような層構造をもつスメクチック液晶の構造は、層法線方向の電子密度に差がないため区別がつかない。共鳴X線散乱は特定の元素の電子の結合エネルギーに射入X線エネルギーを合わせることで、周囲の環境による変化に敏感になり散乱を感受率テンソルで表現する必要がある、結果系の対称性を反映して本来禁制であった散乱、回折が出現し、そうした構造の違いを精密に解析することができる。

これまで我々は硬X線の共鳴散乱を行ってきた[1]が、特定の共鳴元素を持つ化合物に限られていた。そこで共鳴散乱をより多くのソフトマターへ適用させるため、炭素原子のK-edge吸収端エネルギーに相当する共鳴軟X線散乱から2021年から着手した。当日は、成果の一端として、図2のような屈曲型液晶-棒状液晶混合ナノ相分離系[2]における、ナノフィラメント構造の解析結果や、図1に関連した結果を報告し、共鳴軟X線散乱の今後の可能性に言及したい。

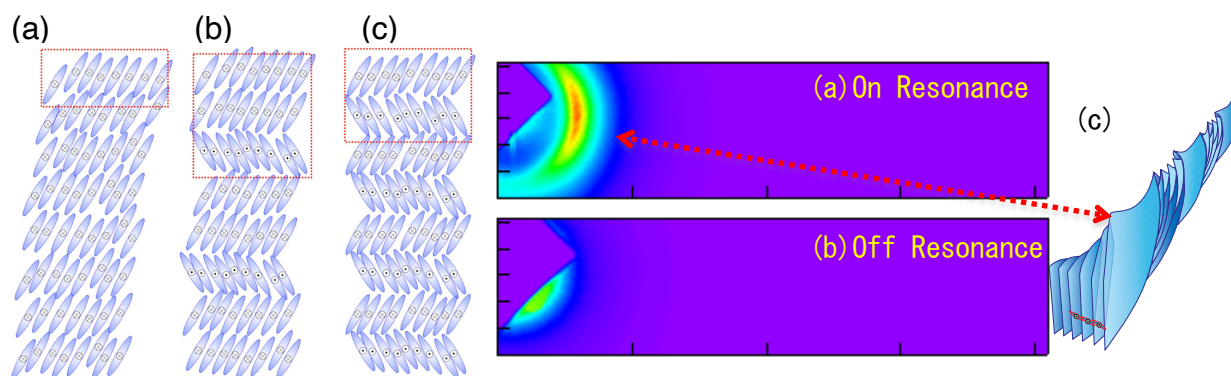


Fig. 1: Molecular Arrangement of (a) ferroelectric SmC*, (b) ferroelectric and (c) antiferroelectric SmCA*.

Fig.2: Resonant Soft S-ray Scattering of in the B4 phase of bent-core liquid crystal. (a)284 eV (ON Res), (b) 270 eV(OFF Res). (c)Nano-helical structure of B4. Scattering corresponds to the half of the Helical pitch.

[1] Y. Takanishi et al., Phys. Rev. E(Rapid com.) **100** (2019) 010701.

[2] Y.Takanishi et al., RSC Adv. **12** (2022) 29346.

PolLux@SLS

Scanning Transmission Soft X-ray Spectro-Microscopy at the PolLux Beamline of the Swiss Light Source

Benjamin Watts¹, Simone Finizio¹, and Joerg Raabe¹

¹Swiss Light Source, Paul Scherrer Institute, Switzerland

Scanning transmission X-ray microscopy (STXM) uses a focused X-ray beam to measure spectra and images with a spatial resolution better than 50 nm (current record is 7 nm [1]). The application of various spectroscopic effects allows STXM to achieve strong, natural contrast mechanisms based on materials properties such as elemental composition, molecular structure, molecular orientation, elemental oxidation state, and/or magnetisation [2]. Since X-ray absorption spectra combine linearly, STXM can be used to quantitatively map a variety of chemical and physical properties in composite materials at the nanoscale. Such information is very useful in a wide range of research fields, including chemistry, physics, biology, geology, metalurgy, catalysis and environmental science. Further, a set of projection images from a rotated sample can be used to reconstruct the 3D sample volume [3].

After 2 decades of operation, the Swiss Light Source is currently undergoing its SLS2.0 upgrade [4] that includes a complete rebuild of the storage ring and magnet lattice to a seven-bend achromat design. While the electron beam energy will also be increased from 2.4 GeV to 2.7 GeV (400 mA), the major improvement will be a 40 times decrease in the horizontal emittance of the electron beam, which means that the X-rays will come from a smaller source volume and therefore be more brilliant. At the PolLux beamline, which uses a bend-magnet source, this will translate directly to a similar factor of improvement in performance.

This presentation will discuss the principles of STXM and the operation of the PolLux beamline with some illustrative results.

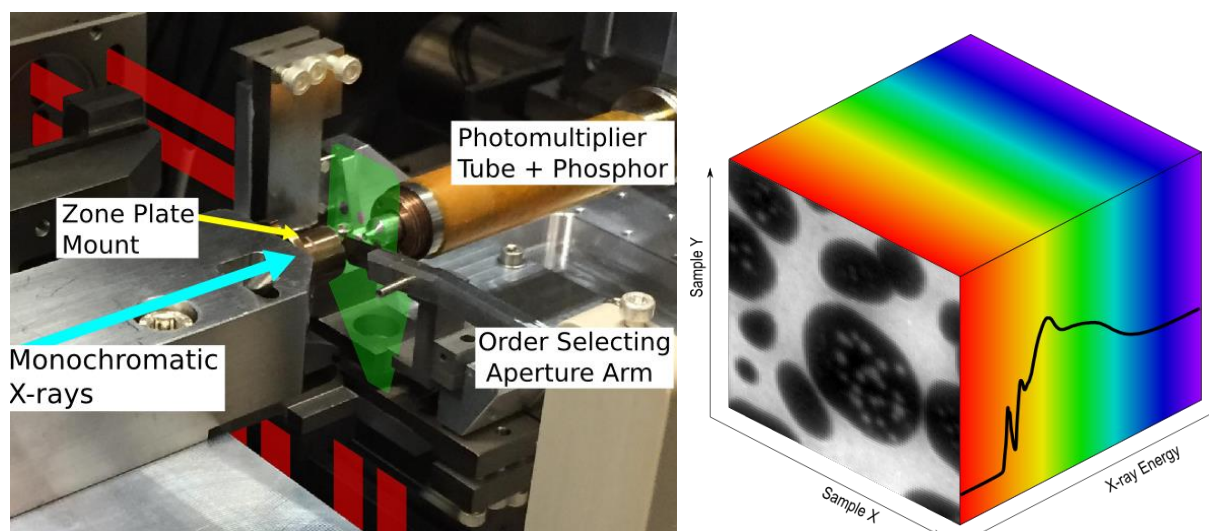


Fig. 1: (left) The PolLux STXM, showing the sample plate (green), the supplied X-ray beam (blue) and the interferometer laser beams (red). (right) A STXM dataset combines images and spectra.

[1] B. Rösner *et al.*, *Microelectronic Engineering*, 191 91–96 (2018).

[2] H. Ade, H. Stoll, *Nature Materials*, 8 281–290 (2009).

[3] K. Witte *et al.*, *Nano Letters*, 20(2) 1305–1314 (2020).

[4] H. Braun *et al.*, *PSI Bericht*, Report No. 21-02 (2021).

ガンマ線誘起陽電子消滅寿命分光法による 純鉄引張試験片の応力印加下その場分析

In-situ analysis of pure iron tensile specimens under stress using
gamma-ray-induced positron annihilation lifetime spectroscopy

藪内敦¹、淡路亮²、阿部帆花²、平出哲也³、藤浪真紀²、大島永康⁴、平義隆⁵

¹ 京大、² 千葉大、³ 原子力機構、⁴ 産総研、⁵ 分子研UVSOR

Atsushi Yabuuchi¹, Ryo Awaji², Honoka Abe², Tetsuya Hirade³,
Masanori Fujinami², Nagayasu Oshima⁴, and Yoshitaka Taira⁵

¹Kyoto Univ., ²Chiba Univ., ³Japan Atomic Energy Agency, ⁴National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, ⁵UVSOR Synchrotron Facility, Institute for Molecular Science

陽電子消滅寿命分光法(PALS)を用いると、結晶中の原子空孔や転位などの原子レベルの格子欠陥を調べることができる。そのため、金属材料の塑性変形に伴い導入される格子欠陥の研究にもPALSが広く用いられている。しかし一般的なPALS測定ではポリイミドフィルムなどの薄膜で密封された放射性同位体(Na-22等)を陽電子源として用いる。変形中の金属試料の陽電子寿命計測にそのような密封陽電子線源を用いると、線源を破壊してしまう恐れがある。

一方、UVSORで得られる極短パルスガンマ線ビームを用いれば試料内部に陽電子を生成でき、その陽電子を利用して試料の陽電子寿命を計測することが可能である。本研究はUVSOR施設で供されているガンマ線誘起PALS(GiPALS)測定装置[1]を用いて、純鉄引張試験片の引張変形中の陽電子寿命変化をその場測定した。さらに変形後に引張応力を印加したままの状態での陽電子寿命と、変形後に引張応力を解放してから測定した陽電子寿命とを比較した。

BL01ビームラインに小型引張試験機を設置し、純度99.99%のアニールした純鉄引張試験片を取り付けた(Fig. 1)。引張試験片のゲージ部の長さ、幅、厚さはそれぞれ25 mm、6 mm、3 mmであった。試験片の陽電子寿命を、試料延伸前、延伸中、延伸完了後(応力印加下)、延伸完了後(応力解放後)の各段階で測定した。延伸中の試験片の陽電子寿命変化を詳細に観測するため、10本の試験片を延伸させながら陽電子寿命を計測し、10本分のスペクトルを足し合わせて解析に用いた。

まず、試料延伸前に計測した試験片の陽電子寿命は108 psであり、これは純鉄の完全結晶での陽電子寿命に対応している[2]。その後、試料の延伸を進めても公称ひずみ3%までは平均陽電子寿命の変化はほとんどみられず、公称ひずみ3%から7%の間で平均陽電子寿命は109 psから119 psまで増大した。また延伸完了後の試験片に106 MPaの引張応力を印加したままで測定した場合と、引張応力を解放して測定した場合とを比較すると、長寿命成分(欠陥成分)の陽電子寿命は165(15) psから140(4) psに減少し、その強度は24(11)%から67(7)%に増大した。これは引張応力の除荷が新たな欠陥形成をもたらしたことを示唆している。このことから、構造材料の欠陥分析では材料が実際の使用環境で受ける荷重を付与した状態での計測が重要であると考えられる。

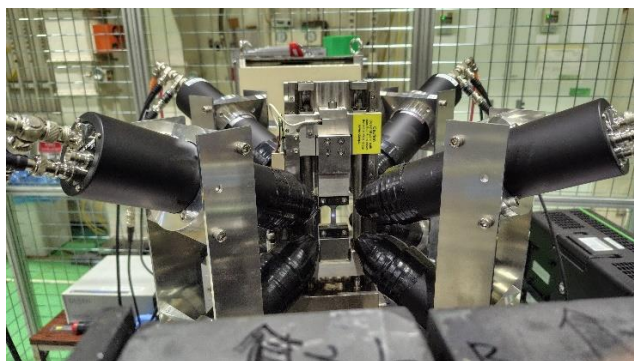


Fig. 1: BL1Uビームラインに設置した小型引張試験機と純鉄引張試験片。

[1] Y. Taira *et al.*, Rev. Sci. Instrum., **93** 113304 (2022).

[2] J. Čížek *et al.*, Phys. Status Solidi A, **178** 65 (2000).

二刀流ビームライン光電子運動量顕微鏡と 価電子帯原子軌道解析への応用

Dual-beamline photoelectron momentum microscopy for valence orbital analysis

萩原 健太¹、中村 永研¹、牧田 誠二¹、菅 滋正²、
田中 慎一郎²、解良 聡^{1,3}、松井 文彦^{1,3}

¹ 分子研 UVSOR、² 阪大産研、³ 総研大

Kenta Hagiwara¹ Eiken Nakamura¹, Seiji Makita¹, Shigemasu Suga²,
Shin-ichiro Tanaka², Satoshi Kera^{1,3}, and Fumihiko Matsui^{1,3}

¹UVSOR Synchrotron Facility, Institute for Molecular Science, ²SANKEN, Osaka University,

³The Graduate University for Advanced Studies

光電子運動量顕微鏡(PMM)は、光電子顕微鏡(PEEM)と角度分解光電子分光(ARPES)の機能を併せ持ち、実空間と運動量空間の電子構造を同一装置で可視化する新しい手法である。我々は、UVSORで軟X線領域BL6Uと真空紫外領域BL7Uの2つのビームラインからの光を相補的に利用できるPMM実験ステーションを構築した(Fig. 1a)[1, 2, 3]。新規にブランチ化したBL7U[3]では、直入射の高対称な実験配置で、可変偏光の光が利用できる。遷移行列要素を考慮することで、電子構造の原子軌道の対称性、例えば、 p_x と p_y 軌道成分を区別することができる。また、BL6Uからの軟X線励起光を着目する元素の遷移エネルギーにあわせる共鳴光電子分光[4]を用いることで、電子構造の割殻軌道(方位量子数 l)に関する情報を得ることができる。

今回、直入射PMMをAu(111)の価電子帯原子軌道解析に適応した。Fig. 1bには、BL7Uブランチからの垂直偏光を用いて、試料を面内に ϕ_s 回転させ、試料の方位と直線偏光の配置を変えて、Au(111)のフェルミ面を測定した結果を示した。遷移行列要素解析を適用すると、Au(111)のフェルミ面上では、 p 軌道がゾーン中心から外側に向いていることを明らかにした。

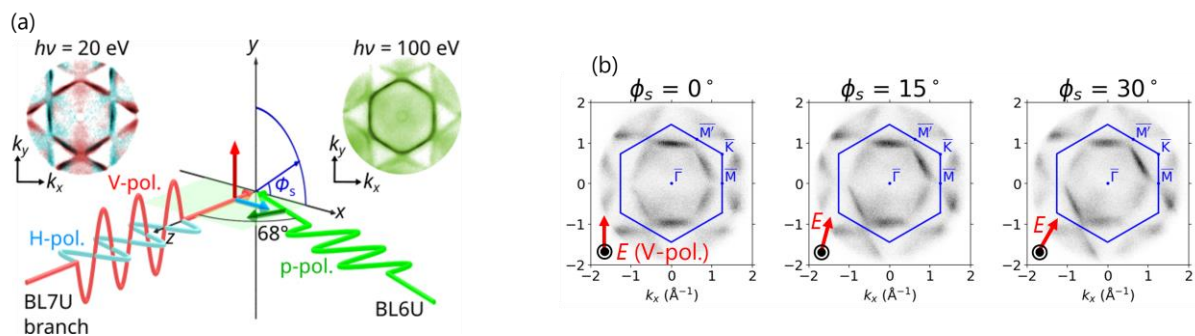


Fig. 1: (a) Experimental geometry of the dual-beamline photoelectron momentum microscope station. The two insets show the measured photoelectron momentum patterns of the Au(111) surface with various photon polarizations. (b) Linear polarization “Turntable” measurement of photoelectron momentum maps of the Au(111) surface. Here, the data were rotated so that the in-plane sample orientation is aligned in the same direction.

[1] F. Matsui *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **59**, 067001 (2020).

[2] F. Matsui *et al.*, Rev. Sci. Instrum. **94**, 083701(2023).

[3] K. Hagiwara *et al.*, J. Synchrotron Rad. **31**, 540 (2024).

[4] F. Matsui *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn., **90**, 124710 (2021).

Recent results of Photoelectron Momentum Microscopy without and with Spin Resolution

Shigemasa Suga¹, Shin-ichiro Tanaka¹,
Takahiro Kobayashi², Emi Iwamoto², Kazuyuki Sakamoto²,
Kaori Niki³, Kenta Hagiwara⁴, and Fumihiko Matsui⁴

¹SANKEN, Osaka University,

²Graduate School of Engineering, Osaka University,

³Graduate School of Science, Chiba University,

⁴UVSOR Synchrotron Facility, Institute for Molecular Science

Revolution of photoelectron spectroscopy started recently by the photoelectron momentum microscope (PMM) with the PEEM type objective lens and double hemispherical deflection electron energy analyzers (DHDAs). The sample surface is set perpendicular to the PEEM axis and the incident light onto the sample surface is at 68° from this surface normal direction. Since high extraction voltage of around 10~25 kV is applied between the flat sample surface and the head of the objective lens, all photoelectrons emitted into the 2π steradian can be guided into the objective lens for the photoelectron kinetic energy E_k below ~ 70 eV in the case of PMM. In the standard HDA measurement, however, the entrance slit may be often set to $\sim 30^\circ \times 0.1^\circ$. Then photoelectron acceptance efficiency into the slit is only $\sim 10^{-4}$ of the detection of full 2π steradian photoelectrons. PMM is a revolution to realize extremely high detection efficiency. By using synchrotron radiation with tunable $h\nu$, $E_B(k_x, k_y, k_z)$ data over wide 3D k region can be easily integrated within short measuring time [1].

As for the spin detection, the traditional single channel spin resolved ARPES by use of Au Mott, W-SPLEED and FeO-VLEED spin sensitive deflectors could only realize the figure of merit FoM for the spin detection of $\sim 10^{-6}$, $\sim 10^{-4}$ and $\sim 10^{-2}$, respectively, which are much smaller than FoM $\sim 10^2$ of Au monolayer covered Ir(001) spin sensitive 2D deflector with simultaneous 10^4 channel spin detection[1]. Therefore more than million times higher spin detection efficiency is now realized by SP-3D-PMM with Au/Ir(001) spin sensitive deflector with lifetime of a few months in UVSOR at BL6U.

Progress of the 3D-PMM & SP-3D-PMM in UVSOR on various materials will be presented[2].

[1] S.Suga, A.Sekiyama, C.Tusche, Photoelectron Spectroscopy, Springer Series in Surface Sciences, **72**, p1-511(2021).

[2] F.Matsui, S.Suga et al., various publications in Jpn.J.Appl.Phys., J.Synchrotron Rad., and so on.

Photoionized plasma production experiments with VUV radiation in UVSOR-III

M. Kobayashi¹, S. Yoshimura¹, H. Ota², K. Shimizu³, T. Kaneyasu⁴, H. Chimura¹, M. Katoh^{3,5}, J. Takahashi⁶, K. Kobayashi⁷, Y. Taira³, H. Nakamura¹

¹ National Institute for Fusion Science, ² Japan Synchrotron Radiation Research Institute, ³ UVSOR Synchrotron Facility, Institute for Molecular Science, ⁴ SAGA Light Source, ⁵ Hiroshima Univ., ⁶ Graduate School of Maritime Sciences, Kobe University, ⁷ Yokohama National University

Photoinduced processes such as photoionization and photoexcitation in the vacuum ultra violet (VUV) energy range are considered important for the divertor region in nuclear fusion reactors and in interstellar space because the cross sections (photoionization, photoexcitation) of these processes in relevant species (hydrogen, helium, neon, argon, and biomolecules) become large in that energy range. However, this energy range has not been investigated in detail experimentally, particularly in terms of plasma, as collective phenomena exhibited by charged particles. Herein, a photoionization experiment was conducted for the first time in the synchrotron light source UVSOR-III with VUV photon energies [1]. The synchrotron light source has the advantage of capability to change photon energy continuously over a wide range and high beam repetition rates. These features allow the simulation of the divertor region and interstellar radiation field to systematically investigate photoinduced processes. The development of gas cell reactor to study the photo-induced process with the synchrotron light source will, therefore, expand the research capability in this field significantly. In this presentation, upgrade of the experiments in BL1U is reported, where the photon flux and gas pressure were increased by two orders and one order of magnitudes, respectively, to enhance the plasma density. Using argon as the sample gas, steady state plasma production was evidenced by the detection of electron current in Langmuir probe measurements. The plasma density and temperature were estimated at about 10^{13} m^{-3} at the beam and 0.7 eV as shown in Fig.1 (a). It is found that the plasma density decays rapidly as moving away from the beam, while the temperature remains almost constant in space. Emission spectra of argon gas/plasma were also recorded as shown in Fig.1(b). Various line emissions from neutral(black labels) and argon ions (blue labels) were identified. The spectra change with changing beam energy.

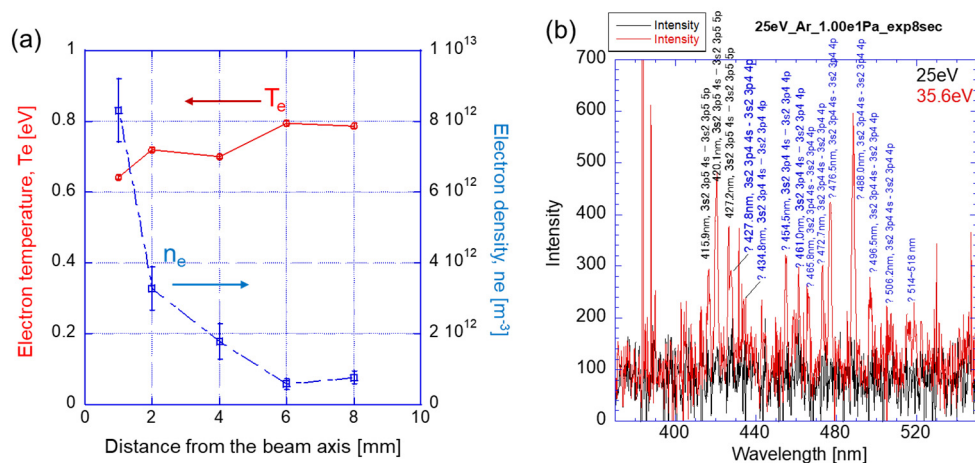


Fig. 1: (a) Spatial profiles of plasma density and temperature with beam energy of 35.6 eV. (b) Ar spectra for beam energy 25 eV (black line) and 35.6 eV (red line).

観測ロケット実験 FOXSI-4 で実施した世界初の太陽フレア X線集光撮像分光観測の初期成果

Initial results of the world's first solar flare X-ray focusing imaging-spectroscopic observation performed by the sounding rocket experiment FOXSI-4

成影 典之^{1,2}、三石 郁之³、渡辺 伸⁴、坂尾 太郎⁴、高橋 忠幸^{5,6}、長澤 俊作⁷、
南 喬博⁵、佐藤 慶暉^{2,1}、清水 里香^{2,4}、廣瀬 維士^{2,1}、加島 颯太^{4,8}、作田 皓基³、
安福 千貴³、藤井 隆登³、吉田 有佑³、草野 完也⁹、伴場 由美¹⁰、金子 岳史¹¹、
高棹 真介¹²、Glesener Lindsay¹³、Athanasios Pantazides¹³、FOXSI-4 チーム

¹国立天文台、²総合研究大学院大学、³名古屋大学、⁴宇宙航空研究開発機構、
⁵東京大学、⁶Kavli IPMU、⁷カリフォルニア大学バークレー校 SSL、
⁸関西学院大学、⁹名古屋大学宇宙地球環境研究所、¹⁰情報通信研究機構、
¹¹新潟大学、¹²大阪大学、¹³ミネソタ大学

Noriyuki Narukage^{1,2}, Ikuyuki Mitsuishi³, Shin Watanabe⁴, Taro Sakao⁴, Tadayuki Takahashi^{5,6},
Shunsaku Nagasawa⁷, Takahiro Minami⁵, Yoshiaki Sato^{2,1}, Riko Shimizu^{2,4}, Tadashi Hirose^{2,1},
Sota Kashima^{4,8}, Koki Sakuta³, Kazuki Ampuku³, Ryuto Fujii³, Yusuke Yoshida³, Kanya Kusano⁹,
Yumi Bamba¹⁰, Takafumi Kaneko¹¹, Shinsuke Takasao¹², Glesener Lindsay¹³, Athanasios Pantazides¹³,
FOXSI-4 team

¹National Astronomical Observatory of Japan, ²The Graduate University for Advanced Studies,
³Nagoya University, ⁴Japan Aerospace Exploration Agency, ⁵The University of Tokyo, ⁶Kavli IPMU,
⁷University of California, Berkeley SSL, ⁸Kwansei Gakuin University, ⁹Institute for Space-Earth
Environmental Research, Nagoya University, ¹⁰National Institute of Information and Communications
Technology, ¹¹Niigata University, ¹²Osaka University, ¹³University of Minnesota

日米共同・X線観測ロケット実験 Focusing Optics X-ray Solar Imager の4回目の飛行計画である
FOXSI-4は、2024年4月17日、米国・アラスカにて、規模M1.6のフレア発生とともに打ち上げられ、太
陽フレアに対するX線集光撮像分光観測(0.5 keV~20 keV)に世界で初めて成功した。

FOXSI-4 は7組の高精度X線ミラーと高速度X線カメラを用いて、太陽フレアから放出されたX線光
子1個1個を計測した。これにより太陽フレア全領域を、空間・時間・エネルギー分解して調べることが
できる。軟X線領域(10 keVまで)では、少なくとも1000万個以上の光子を検出しており、フレアプラズ
マの温度と密度の空間分布と時間発展が精査できる。硬X線領域(20 keVまで)では、少なくとも1万
個以上の光子が検出されており、高エネルギー電子の振る舞いが調査可能である。

本講演では、FOXSI-4の観測初期成果とともに、FOXSI-4の観測装置と UVSOR BL2A で行った機
器の較正について紹介する。



Fig. 1: 2024年4月17日、太陽フレア
の発生とともに打ち上げたFOXSI-4

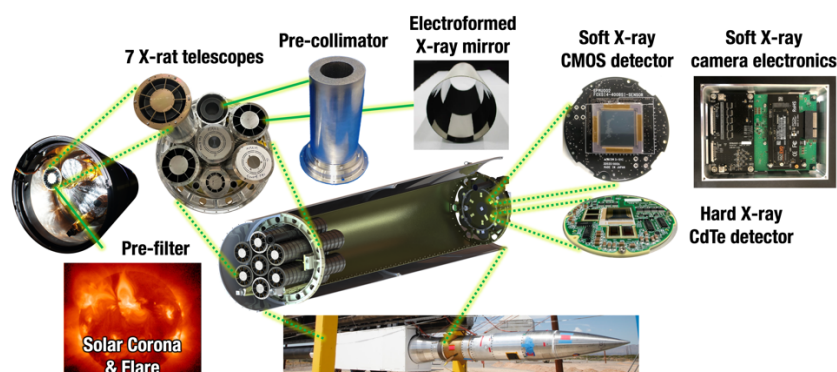


Fig. 2: FOXSI-4 の観測装置

UVSOR BL4B における表面・界面ナノ磁性研究

Nanoscale surface and interface magnetism investigated at BL4B in UVSOR

宮町俊生¹、高木康多²、山本航平²、小坂谷貴典²、前島尚行²、石山修²、
岩山洋士³、中村永研³、小森文夫⁴、横山利彦²、水口将輝¹

¹名古屋大学、²分子研 電子構造部門、³分子研 UVSOR、⁴東京大学

T. Miyamachi¹, Y. Takagi², K. Yamamoto², T. Koitaya², N. Maejima², O. Ishiyama²,
H. Iwayama³, E. Nakamura³, F. Komori⁴, T. Yokoyama², and M. Mizuguchi¹

¹Nagoya University, ²Department of Materials Molecular Science, Institute for Molecular Science,
³UVSOR Synchrotron Facility, Institute for Molecular Science, ⁴The University of Tokyo

X 線磁気円二色性(XMCD)は元素選択的に試料の磁気特性(磁気モーメントや磁気異方性)の定量評価が可能であり、ネオジム磁石に代表される多元素で構成される磁性体の磁気物性研究において非常に強力な測定手法である。UVSOR における XMCD を用いた磁性研究は偏向電磁石軟 X 線ビームライン BL4B にて実施されてきた。BL4B の XMCD 装置は超高真空仕様の XMCD 測定槽と試料準備槽から構成されている。XMCD 測定槽には液体ヘリウムバスクライオスタットと 7 T スプリット型超伝導磁石が設置され、 $T = 7 \text{ K}$ 程度、 $B = 0 - \pm 5 \text{ T}$ の極低温・高磁場環境下で約 20 時間の連続測定が可能である。試料準備槽では単結晶基板清浄化に必要な Ar^+ スパッタリングおよび加熱機構と試料表面の構造と組成評価のための低速電子回折、オージェ電子分光法装置を有し、電子ビーム蒸着源や低温蒸着セルによって磁性薄膜やナノ構造、さらには有機薄膜の作製も行えるようになっている。XMCD 測定槽と試料準備槽は超高真空環境で接続されており、大気非暴露・保護膜なしで作製した試料の電子・磁気状態をその場で計測することができる国内外でも稀有な XMCD 装置として多くの共同利用に活用されてきた。

これまでに我々は試料の表面構造と電子・磁気状態の原子分解能観察が可能なスピン偏極走査トンネル顕微鏡(スピン偏極 STM)を用いて新規機能性材料の表面・界面スピン物性研究を行い、新規スピン機能の発現機構をミクロに解明してきた[1,2]。そして、近年では BL4B での XMCD 測定と STM 観察を相補的に組み合わせ、ミクロとマクロをつなぐ表面・界面磁性研究に取り組んでいる。本講演では強磁性窒化鉄超薄膜の原子層分解電子・磁気状態観測[3]、Mn/Fe 薄膜ヘテロ構造のスピン再配列転位と界面磁気結合状態の相関[4]、窒素サーファクタントエピタキシーを利用した L_{10} 型 FeNi/FeCo 規則合金薄膜の原子レベル界面高品質化[5,6]、 $\text{H}_2\text{Pc}/\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$ 有機-無機ハイブリッド薄膜の界面磁気結合状態[7]等、近年の研究成果を報告して新規磁性材料創製のための BL4B XMCD 装置の有用性を示すとともに、材料科学分野やスピントロニクス分野等への応用展開を見据えた今後の研究展望について言及する。

[1] T. Miyamachi *et al.*, Nat. Commun. **3**, 938 (2012).

[2] T. Miyamachi *et al.*, Nature **503**, 242–246 (2013).

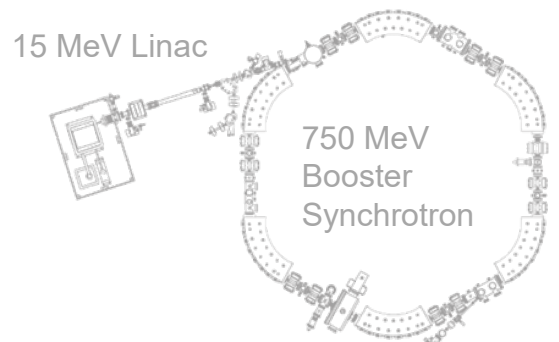
[3] Y. Takahashi *et al.*, Phys. Rev. Lett. **116**, 056802 (2016), Phys. Rev. B **95**, 224417 (2017).

[4] S. Nakashima *et al.*, Adv. Funct. Mater. **29**, 1804594 (2019).

[5] K. Kawaguchi *et al.*, Phys. Rev. Mater. **4**, 054403 (2020), Jpn. J. Appl. Phys. **61**, SL1002 (2022).

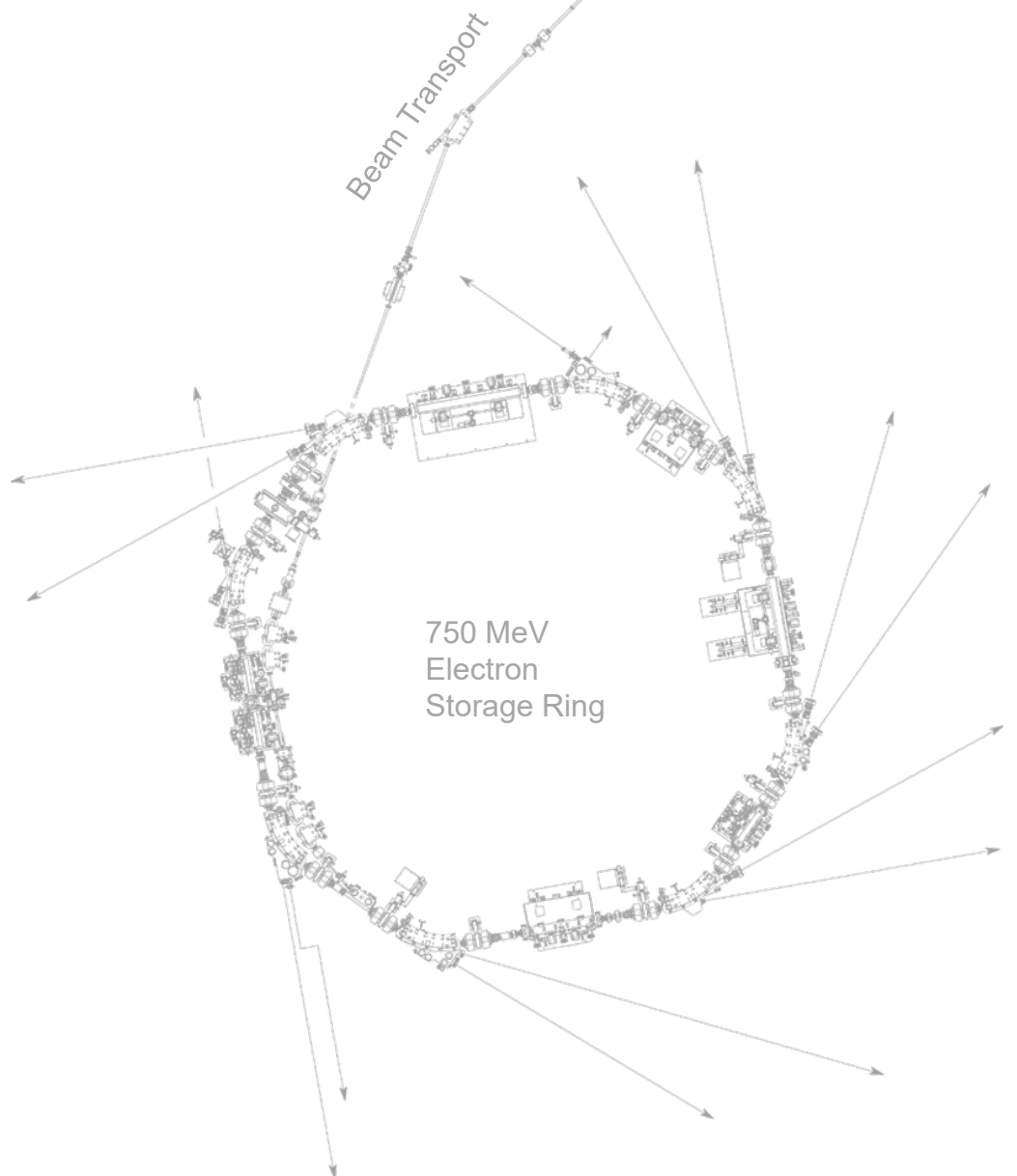
[6] Y. Umeda *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **63**, 04SP80 (2024).

[7] H. Ono *et al.*, J. Phys. Chem. C **127**, 23935 (2023).



ポスター発表

Poster presentation



BL1U

Photoionized plasma production experiments with VUV radiation in UVSOR-III

M. Kobayashi¹, S. Yoshimura¹, H. Ota², K. Shimizu³, T. Kaneyasu⁴, H. Chimura¹, M. Katoh^{3,5}, J. Takahashi⁶, K. Kobayashi⁷, Y. Taira³, H. Nakamura¹

¹ National Institute for Fusion Science, ² Japan Synchrotron Radiation Research Institute, ³ UVSOR Synchrotron Facility, Institute for Molecular Science, ⁴ SAGA Light Source, ⁵ Hiroshima Univ., ⁶ Graduate School of Maritime Sciences, Kobe University, ⁷ Yokohama National University

Photoinduced processes such as photoionization and photoexcitation in the vacuum ultra violet (VUV) energy range are considered important for the divertor region in nuclear fusion reactors and in interstellar space because the cross sections (photoionization, photoexcitation) of these processes in relevant species (hydrogen, helium, neon, argon, and biomolecules) become large in that energy range. However, this energy range has not been investigated in detail experimentally, particularly in terms of plasma, as collective phenomena exhibited by charged particles. Herein, a photoionization experiment was conducted for the first time in the synchrotron light source UVSOR-III with VUV photon energies [1]. The synchrotron light source has the advantage of capability to change photon energy continuously over a wide range and high beam repetition rates. These features allow the simulation of the divertor region and interstellar radiation field to systematically investigate photoinduced processes. The development of gas cell reactor to study the photo-induced process with the synchrotron light source will, therefore, expand the research capability in this field significantly. In this presentation, upgrade of the experiments in BL1U is reported, where the photon flux and gas pressure were increased by two orders and one order of magnitudes, respectively, to enhance the plasma density. Using argon as the sample gas, steady state plasma production was evidenced by the detection of electron current in Langmuir probe measurements. The plasma density and temperature were estimated at about 10^{13} m^{-3} at the beam and 0.7 eV as shown in Fig.1 (a). It is found that the plasma density decays rapidly as moving away from the beam, while the temperature remains almost constant in space. Emission spectra of argon gas/plasma were also recorded as shown in Fig.1(b). Various line emissions from neutral(black labels) and argon ions (blue labels) were identified. The spectra change with changing beam energy.

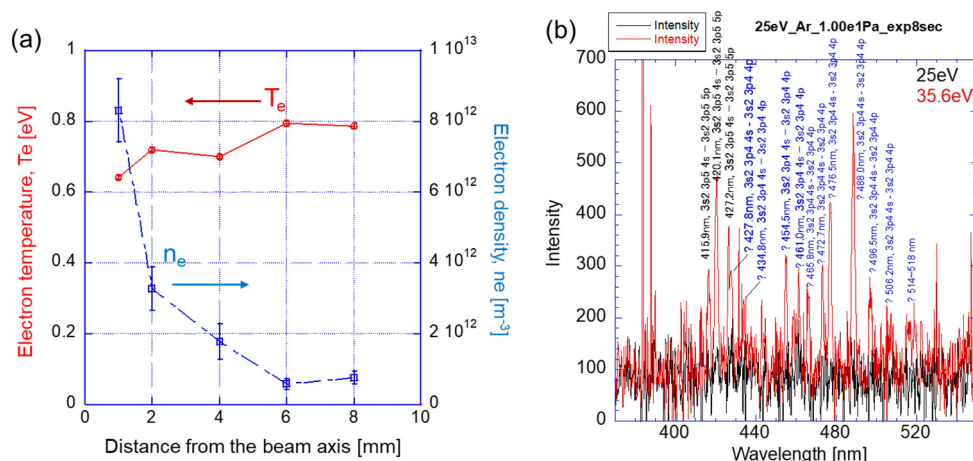


Fig. 1: (a) Spatial profiles of plasma density and temperature with beam energy of 35.6 eV. (b) Ar spectra for beam energy 25 eV (black line) and 35.6 eV (red line).

BL1U

UVSOR-Ⅲにおける単一電子蓄積実験の現状2024

Status of Single Electron Storage Experiment at UVSOR-Ⅲ in 2024

浅井佑哉¹、島田美帆^{2,3}、宮内洋司^{2,3}、加藤政博^{3,4}

¹広島大先進理、²高工研KEK、³HiSOR、⁴分子研UVSOR

Yuya Asai¹, Miho Shimada^{2,3}, Hiroshi Miyauchi^{2,3}, and Masahiro Katoh^{3,4}

¹Grad. Ach. Ad. Sci. Eng. Hiroshima Univ., ²KEK, ³HiSOR, ⁴UVSOR Synchrotron Facility

我々は、放射光の量子性・可干渉性の応用の可能性を探っている。その一環で単一光子レベルでの放射光の特性を実験的に調べることを目的として、放射光源リングに単一電子を蓄積[1, 2]し、その放射を観測する実験に取り組んでいる。実験は、分子科学研究所の放射光源UVSORにおいて行っている。2021年度からの取り組みの結果、単一電子蓄積技術は確立できた[3]。2023年度にはUVSORの光源開発用ビームラインBL1Uにおいて、単一電子が放射する紫外線領域でのアンジュレータ光のスペクトル特性を観測することにも成功した[4]。2024年度は単一電子からの放射を光子統計的な観点から調べようとしている。

2023年度の本会でも報告したが、単一電子蓄積状態におけるアンジュレータ放射はポアソン分布に従い、単一電子がアンジュレータを一度通過する際に放射される光子数は微細構造定数程度[5]である。すなわち、電子が光子を放出したとしても、ほとんどの場合、光子は高々一つしか放出されない。しかしポアソン分布であるならば、まれにはあるが、二つ以上の光子を同時に放出している場合があるはずである。そこで我々は、2つの光子が同時に放出される事象を実験的に観測することを試みた。また、単一電子蓄積を行うにあたりビーム物理的観点で興味のあるビームスクレーパとビーム寿命の関係性を実験的に検証することを試みた。

実験は分子科学研究所の放射光源加速器UVSOR-Ⅲ ビームラインBL1Uにて行った。実験配置の概要をFigure 1に示す。背景光の影響を減らすため、紫外線領域（水平偏光355 nm）のアンジュレータ光を、サファイア窓を通して大気中に取り出し、プレート型ビームスプリッターを用いて2つの光路を作り、光電子増倍管をそれぞれの光路上に配置することで光学系を組んだ。

シンポジウムでは実験の最新の結果を報告する。

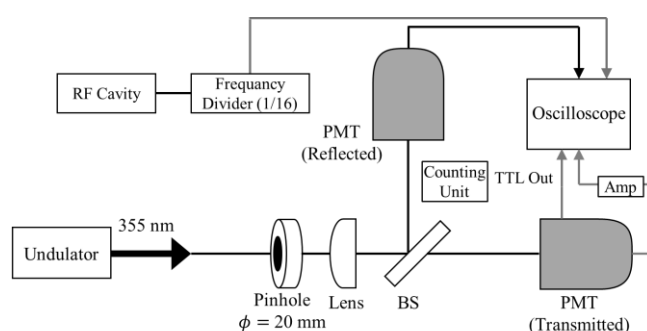


Fig. 1:実験系の概略図

- [1] A. Romanov *et al.*, JINST **16** P1 (2009)
- [2] R. Klein *et al.*, Metrologia **47** R33 (2010)
- [3] R. Shinomiya *et al.*, UVSOR Activity Report 2021, UVSOR-49, 40 (2022)
- [4] Y. Asai *et al.*, UVSOR Activity Report 2022, UVSOR-50, 42 (2023)
- [5] K. J. Kim, AIP Conf. Proc. 184, 567 (1989)

BL1U

原子空孔をプローブして解き明かす Bi系リラクサー強誘電体中のAサイト秩序

Unraveling A site order in Bi-modified SrTiO_3 based relaxor ferroelectrics
by probing atomic vacancy

鴨志田 梢¹、北浦 守¹、萩原 学²、正井 博和³、
渡邊 真太⁴、平 義隆^{5,6}

¹ 山形大、² 慶応大、³ 産総研、⁴ AGC、
⁵ UVSOR、⁶ 総研大

Kozue Kamoshida¹, Mamoru Kitaura¹, Manabu Hagiwara²,
Hirokazu Masai³, Shinta Watanabe⁴, Yoshitaka Taira^{5,6}

¹Yamagata University, ²Keio University, ³AIST, ⁴AGC, ⁵UVSOR Synchrotron Facility,
⁶SOKENDAI

リラクサーは大きなエネルギー貯蔵密度を持ち、様々な電気システムの小型化・効率化の実現が期待されている。既存の鉛フリーセラミックは電圧を印加すると発熱し、キャパシタの寿命を著しく低下させるなどの問題がある。これらの欠点を克服するため、ペロブスカイト構造の SrTiO_3 (STO)にBi原子をドーブしたBi系リラクサー誘電体(Sr, BiTiO_3 (SBT))が有力な材料候補として注目されている[1]。Aサイト(Srサイト)を占めるBiの価数は一致しないので、その電荷補償のためにはAサイトに空孔が導入されると予想され(図1)、これを抑制するためにNaやKなどのアルカリ金属のドーブが有効であると期待される。しかし、エネルギー貯蔵能力を最大にする場合、Aサイトがどのような構造秩序を持つか、いまだ明らかではない。本研究では、SBT、アルカリ金属をドーブしたSBT(SBNTおよびSBKT)においてAサイトに導入される原子空孔を調べるためにガンマ線誘起陽電子消滅寿命分光(GiPALS)や密度汎函数理論(DFT)に基づく第一原理計算を行った。

GiPALS実験から得られた SBT焼結体のGiPALSスペクトルを図 2 に示す。GiPALSスペクトルは単一指数減衰関数で再現できた。その陽電子消滅寿命は $291.42(\pm 0.42)\text{ps}$ であった。Aサイトに原子空孔を含むSBTのスーパーセルを使って陽電子消滅寿命を理論的に計算したところ、その値は 299ps であり、実験値と良く一致した。従って、BiドーブしたSTOでは電荷補償のためにAサイト空孔が導入されることを確認できた。SBNTとSBKT のGiPALSスペクトルと陽電子消滅寿命、理論計算から決定したBiの安定配置についてはポスター発表にて報告する。

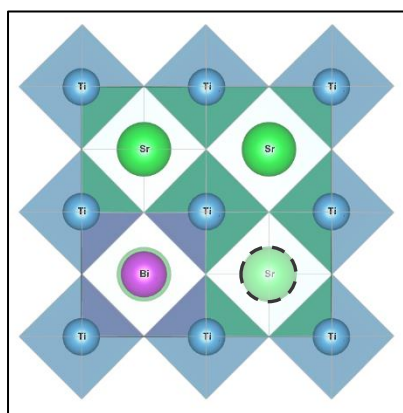


図 1: Aサイトに原子空孔が導入されたSBTの結晶モデル。

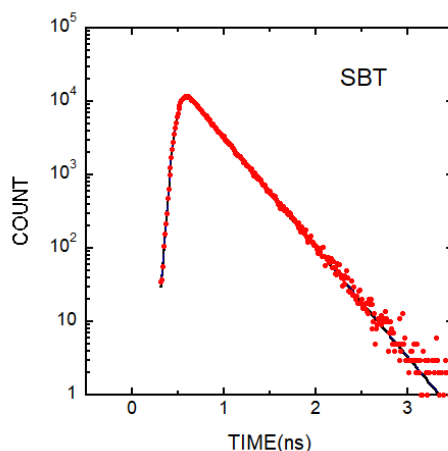


図 2: 室温で測定したSBTのGiPALSスペクトル。

[1] D. Yuqin et al., Composites Part B 230 (2022) 109493.

BL1U

生体分子と紫外光渦との相互作用観測に向けた 実験・理論研究

Experimental and theoretical approaches for observing the interaction between biomolecules and optical vortex in ultraviolet region

松尾 光一¹、川口 秀樹²、西原 佑¹、今浦 稜太¹、橋本 聡¹、黒田 健太¹、
太田 紘志³、加藤 政博^{1,3}

¹広島大学、²室蘭工業大学、³分子科学研究所

Koichi Matsuo¹, Hideki Kawaguchi², Yu Nishihara¹, Ryota Imaura¹, Satoshi Hashimoto¹,
Kenta Kuroda¹, Hiroshi Ota³, Masahiro Katoh^{1,3}

¹HiSOR, Hiroshima University, ²Faculty of Science and Engineering, Muroran Institute of Technology,

³UVSOR, Institute for Molecular Science

キラリティは物質の性質や機能を理解する上で、重要な構造因子であり、スピン角運動量(SAM: s)を持つ左・右円偏光を用いる円二色性分光法では、300 nm以下の紫外領域において生体分子のキラリティを観測することができる。一方、軌道角運動量(OAM: l)を持つ左・右光渦もキラリティを観測する手法として期待されているが[1-3]、紫外領域での光渦の発生法は確立されていないため、生体分子のキラリティと光渦との相互作用観測の報告例は少ない。本研究では、紫外光渦と生体分子との相互作用を観測するため、放射光アンジュレータを用いて紫外吸収実験システムを構築し、また時間領域差分法を用いて光渦とキラル構造体との相互作用を理論的に検証した。

BL1Uの放射光ヘリカルアンジュレータからの2次光を用いて紫外領域の光渦($l = \pm 1$)を発生することができるため[3,4]、アンジュレータからの光渦を、アイリス・キラル試料・レンズを経て、ミニ分光器で検出できる光学システムを構築(Fig. 1)し、光渦の吸収測定を可能にした。ミニ分光器は、可視から紫外領域までの広い波長範囲で信号強度を検出できるため、アンジュレータからの広帯域の光(ピンクビーム)の吸収測定が可能である。アンジュレータの光渦は、 $s=l+1$ または $s=l-1$ であり、円偏光成分を持つため、ワイヤーグリッドを設置することで、 $l+1$ または $l-1$ の直線偏光の光渦を得た。紫外領域の光渦の発生を確認するため、試料の位置に三角アパチャーを設置し、光像をCCDカメラで観測したところ、右・左光渦を示す特徴的な散乱パターンを観測した(Fig. 2)。キラル試料として、 α -10 カンファースルホン酸(CSA)の円偏光の右・左光渦の吸収を305~270 nmの波長領域で観察し、差分(渦二色性)を計算した結果、CSAの円二色性とは強度が異なった。一方、直線二色性と直線偏光の渦二色性の強度差は、誤差の範囲内であった。時間領域差分法の一つであるモーメント法により、紫外光渦と蛋白質のヘリックス構造を模したヘリカルコイルとの相互作用を理論的に算出した結果、右・左光渦間の散乱強度の差は、ヘリカルコイルの巻き数や波長に依存することが分かった。これらの結果は、キラル分子と紫外光渦との相互作用が存在することを示唆しており、さらなる実験と理論計算を進めることで、相互作用メカニズムの解明につながることを示している。

参考文献

- [1] Brulot *et al.*, Sci. Adv., **2**, e1501349(2016)
- [2] Ni *et al.*, ACS Nano, **15**, 2893(2021)
- [3] Rouxel *et al.*, Nat. Photonics, **16**, 570 (2022)
- [4] Katoh *et al.*, Sci. Rep., **7**, 6130 (2017) & Phys. Rev. Lett., **118**, 094801 (2017)
- [5] Kaneyasu & Katoh *et al.*, Phys. Rev. A, **95**, 023413(2017)

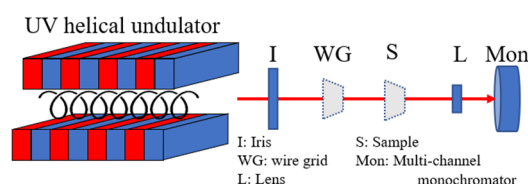


Fig 1 Schematic diagram of the UV absorption measurement system for optical vortex using the BL1U helical undulator

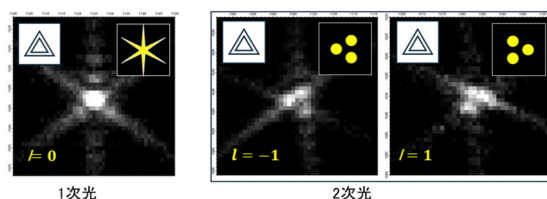


Fig 2 Observation of scattering patterns of optical vortex with triangular aperture

BL1U

光電子ホログラフィーとガンマ線誘起陽電子消滅寿命分光 によって調べたMg₂Sn結晶のアンチモン添加効果

Effect of Sb Doping on Mg₂Sn Crystals Studied by Gamma-induced-Positron
Annihilation Lifetime Spectroscopy and Photoelectron Holography Experiments

隅 琢磨¹、北浦 守¹、橋本由介²、山本裕太²、松下智裕²、平 義隆^{3,4}、
渡邊真太⁵、黄 志成⁶、林 慶⁶、宮崎 讓⁶、石崎 学¹、大西彰正¹

¹山形大理、²奈良先端大、³分子研UVSOR、⁴総研大、⁵AGC、⁶東北大院工
Takuma Sumi¹, Mamoru Kitaura¹, Yusuke Hashimoto², Yuta Yamamoto², Tomohiro Matsushita²,
Yoshitaka Taira^{3,4}, Shinta Watanabe⁵, Zhicheng Huang⁶, Kei Hayashi⁶, Yuzuru Miyazaki⁶,
Manabu Ishizaki¹, Akimasa Ohnishi¹
¹Yamagata Univ., ²NAIST, ³IMS, ⁴SOKENDAI, ⁵AGC Inc., ⁶Tohoku Univ.

【緒言】低炭素社会の実現に向けてクリーンエネルギーへの需要は増大しており、ゼーベック効果を利用した熱電発電は大きな注目を集めている。熱電発電には金属間化合物が利用されており、中でもMg₂Snは優れた熱電材料として着目されてきた。Mg空孔(V_{Mg})を含むMg₂Snは単結晶中にナノスケールの領域を形成し、V_{Mg}欠陥を含まない単結晶領域とは格子定数が異なることが報告されている。V_{Mg}欠陥は凝集して欠陥形成エネルギーを低下させる傾向を示し、またV_{Mg}欠陥の割合はSb含有量の増加とともにわずかに減少した。このようなV_{Mg}欠陥に対するSbドーピングの影響を明らかにするために、ガンマ誘起陽電子消滅寿命分光法(GiPALS)と光電子ホログラフィー(PEH)実験を行った。

【実験】ノンドープMg₂SnおよびアンチモンドープMg₂Snの結晶はブリッジマン法で育成した。アンチモンのドーピング量は仕込み時に0.01%, 0.1%, 0.3%, 0.7%および1%に設定した。その結晶を一辺の長さが5 mmの立方体に成型してGiPALS実験に用いた。GiPALS実験はBL1Uにおいて室温で行った。実験の結果得られたGiPALSスペクトルはプログラムLT9で解析した。またPEH実験はSpring-8で測定を行い、解析には3D-AIR-IMAGE[3]を用いた。

【結果・考察】図1に(a)ノンドープ、(b)1%SbドーピングMg₂Sn単結晶のGiPALSスペクトルを示す。GiPALSスペクトルは破線で示したように2つの指数減衰関数から構成されている。主成分の寿命はノンドープ結晶では250±1psであり、1%Sbドーピング結晶では304±2psであった。ノンドープ結晶の主成分の寿命は、バルク状態での計算寿命と一致した。また1%Sbドーピング結晶の寿命は、孤立V_{Mg}欠陥の寿命計算とほぼ一致した。SnサイトへのSbドーピングは、文献[2]で指摘されたV_{Mg}凝集体の減少と同時に、孤立V_{Mg}欠陥の導入を引き起こすと考えられる。ポスター発表ではPEH実験の結果も踏まえてより詳細に説明する。

なお本研究の一部は、科研費(Nos.23H04094 及び 21H05546)の助成を受けて実施した。

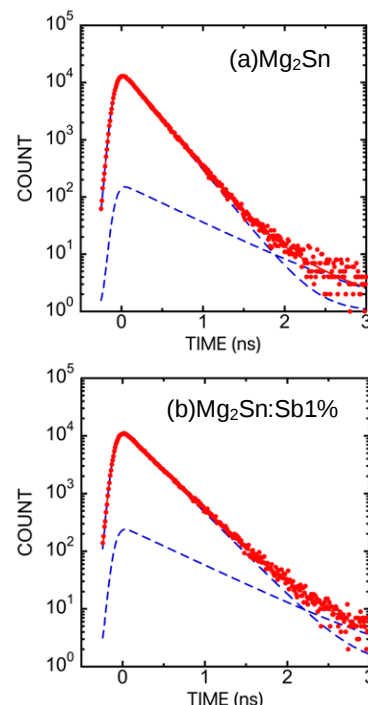


Fig.1(a)ノンドープ、(b)1%SbドーピングMg₂Sn単結晶のGiPALSスペクトル

[1] K. Hayashi, JSAP Rev. 2022 (2022) 220403.

[2] W. Saito et al., ACS Appl. Mater. Interfaces 12 (2020) 57888.

[3] T. Matsushita et al., J. Phys. Soc. Jpn., 87 (2018) 061002.

BL1U

ヘリウム原子のゼーマン量子ビートによる極紫外偏光測定

Measurement of XUV Polarization by Zeeman Quantum Beat of Helium Atom

金安達夫^{1,2}, 彦坂泰正³, 和田真一⁴, 高口博志⁴, 藤本将輝⁵, 太田紘志^{2,6},
岩山洋士^{2,6}, 保坂将人⁷, 加藤政博^{4,2,5}

¹九州シンクロトロン光研究センター, ²分子研UVSOR, ³富山大, ⁴広島大,
⁵名古屋大SRセンター, ⁶JASRI, ⁷中国科学技術大学

T. Kaneyasu^{1,2}, Y. Hikosaka³, S. Wada⁴, H. Kohguchi⁴, M. Fujimoto⁵, H. Ota^{2,6},
H. Iwayama², M. Hosaka⁷, and M. Katoh^{4,2,5}

¹SAGA Light Source, ²Institute for Molecular Science, ³University of Toyama,

⁴Hiroshima University, ⁵Nagoya University, ⁶JASRI, ⁷University of Science and Technology of China

放射光源の特徴の一つに偏光特性が挙げられる。円軌道からの放射が水平面内で直線偏光していることに加え、可変偏光型のアンジュレータを使えばあらゆる偏光状態の光を発生できる。ただし放射光ビームラインを構成する光学素子の反射特性に応じて偏光状態は変化するため、実際の実験で偏光を活用するためには試料位置での偏光状態の評価が欠かせない。ところが真空紫外より短い波長域では単純な透過型の偏光素子は使えず、一般的に放射光の偏光状態の評価には波長域に応じた高度な装置開発が必要とされる。

我々はUVSORに設置されたタンデム型アンジュレータを使って、シンクロトロン放射の波面の時空間構造制御とその利用法の探求を進めてきた[1-3]。二台のアンジュレータは可変偏光型であり、真空紫外から軟X線の波長域で水平・垂直の直線偏光、左右円偏光の光を生成できる。この優れた光源特性はキラル分子の光電子円二色性測定[4]や偏光状態の異なるダブルパルスを使った原子の量子制御[5,6]などに活用されてきたが、試料位置での偏光状態の直接的な評価は行われていなかった。

本研究ではビームライン末端の試料位置での極紫外光の偏光状態をヘリウム蛍光のゼーマン量子ビートを用いて評価した。この手法はゼーマン量子ビートの位相とコントラストが励起光の偏光状態を反映する性質を利用しており[6,7]、簡便な装置で極紫外光の偏光測定が可能である。実験ではヘリウム原子の1s6p励起状態(24.1 eV)からの蛍光(6p→2s; 345 nm)を光の進行方向に垂直な方向で検出し、ゼーマン分裂した磁気副準位の干渉によって生じた量子ビートを蛍光減衰曲線として観測した。Fig.1に測定結果を示す。測定結果はアンジュレータ放射の偏光状態と光学素子の反射特性を考慮した計算で良く再現されており、量子ビートを利用して極紫外光の偏光状態を簡便に測定できることが示された。

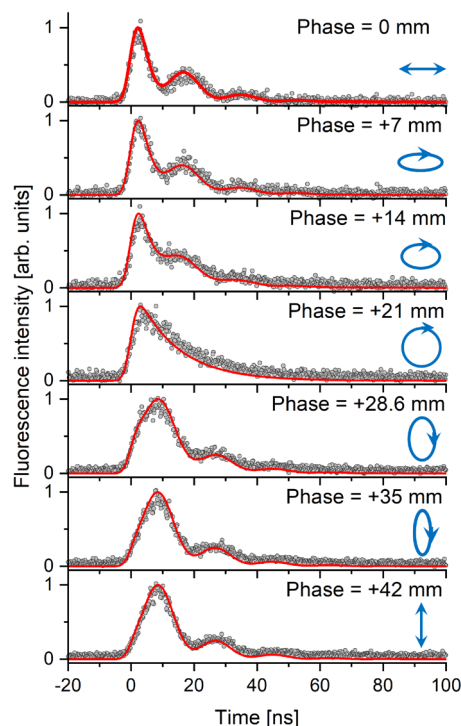


Fig.1 : 極紫外光励起によるヘリウム原子のゼーマン量子ビート。

参考文献

- [1] 保坂将人, 金安達夫, 加藤政博, 日本放射光学会誌 **31**, 84 (2018).
- [2] 金安達夫, 彦坂泰正, 加藤政博, 日本放射光学会誌 **33**, 327 (2020).
- [3] 金安達夫, 彦坂泰正, 加藤政博, 日本物理学会誌, accepted.
- [4] H. Kohguchi et al., UVSOR Activity Report 2021, **49**, 106 (2022), 2022, **50**, 121 (2023).
- [5] T. Kaneyasu et al., Phys. Rev. Lett. **123**, 233401 (2019).
- [6] T. Kaneyasu et al., New J. Phys. **22**, 083062 (2020).
- [7] Y. Hikosaka et al., J. Synchrotron Rad. **27**, 675 (2020).

光電子円二色性による電子キラリティの研究

Electronic Chirality investigated by Photoelectron Circular Dichroism Measurements

高口博志¹, 金安達夫², 彦坂泰正³, 和田真一¹, 加藤政博^{4,5},
太田紘志^{4,6}, 鈴木喜一⁷

¹広島大学, ²九州シンクロトロン光研究センター, ³富山大学, ⁴分子研UVSOR,
⁵広島大学HiSOR, ⁶高輝度光科学研究センター, ⁷北海道医療大学

H. Kohguchi¹, T. Kaneyasu², Y. Hikosaka³, S. Wada¹, M. Kato^{4,5}, H. Ota^{4,6}, and Yoshi-ichi Suzuki⁷

¹Hiroshima University, ²SAGA Light Source, ³University of Toyama, ⁴Institute for Molecular Science
UVSOR, ⁵Hiroshima University HiSOR, ⁶JASRI, ⁷Health Sciences University of Hokkaido

光電子円二色性(PECD)は、円偏光イオン化による光電子角度分布の非対称性として観測され、キラル分子骨格の構造論的キラリティに加えて、電子状態がもつ電子的キラリティを明らかにすることができることから、さまざまな円偏光源を使ったPECD研究が、多様なキラル分子系に対して進められている。本研究グループは、波長可変一光子イオン化が実現できる円偏光放射光を使って、量子状態依存性と光電子運動エネルギー依存性を含めたPECD発現原理の解明に取り組み、PECDがその符号を含めてイオン化終状態ごとに強く依存し、また光電子の運動エネルギーが高くなるにつれてPECDが消失していく様子を観測してきた。本研究は、状態選別・エネルギー制御した散乱実験と散乱理論計算にもとづき、分子骨格がもつ静的キラリティと、動的性質を持つ電子キラリティの関係を明らかにすることを目的としている。

UVSOR BL1Uは、イオン化しきい値(～10 eV)から、高い円偏光度を保持したまま連続的に光エネルギーを変えられる仕様を持つ。光電子散乱分布をVMI光電子散乱画像観測装置によって測定して、右・左円偏光による差分分布から、イオン化光伝播方向に対する前後対称度としてPECDパラメーターを得た。PECDの基準物質とされている酸化プロピレンに対する測定では、アンジュレーター条件および画像観測システムの改良によって、既報データを上回る精度と量子状態分解能を持つ結果が得られた(Fig. 1)。酸化プロピレンはオキシラン骨格に不斉炭素を持つ典型的なキラル分子である。同一のキラル中心を持つオキシラン誘導体に対してPECD測定を行い、量子状態依存性と光電子エネルギー依存性の結果を得た。これらオキシラン類に対して、より高いエネルギー分解能をもつ光源(BL7B)を使った直線偏光でのVMI測定を行い、光電子スペクトルを得た。これにもとづきPECDが現れている量子状態(イオン化終状態)の帰属を確定した。

オキシラン誘導体の光電子スペクトルには対応づけられるバンドが観測され、個々のスペクトルピーク位置が異なるほか、芳香族置換基とアルキル鎖置換基ごとに特有のバンドが現れるといった、誘導体の光電子スペクトルとして妥当な結果を示した。また、それら対応した光電子バンドでのPECDは、光電子運動エネルギー依存性を含めて同程度の大きさであった。しかしながら、キラル中心から離れた位置に結合している置換体由来の光電子バンドでは、PECDが観測されなかった。この結果は、キラル中心と光電子を放出する分子軌道の相対位置がPECDを支配しており、電子的キラリティを生成するキラルポテンシャル関数の存在を示唆している。

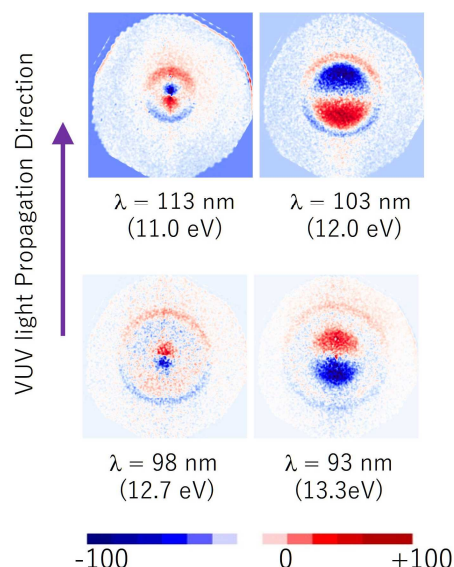


Fig.1 S-メチルオキシランの光電子円二色性のエネルギー依存性

参考文献

- [1] Beaulieu et al. Faraday Discuss. 194, 325 (2016).
- [2] 高口博志, 他, 第37回日本放射光学会年会, 11C1-2 (2024).

BL3U

共鳴軟X線散乱法によるソフトマターの メゾスコピック構造解析の開発

Development of Resonant Soft x-ray scattering method for soft matter

岩山 洋士¹

¹分子研UVSOR

Hiroshi Iwayama¹

¹UVSOR Synchrotron Facility, Institute for Molecular Science

高分子、液晶、コロイドなどのソフトマターは、メゾスコピック領域に特徴的な構造を持ち、多くの物性はその構造に由来する。偏光顕微鏡などで観察できない数 nm から数 100nm 程度のメゾスコピック領域の構造をしらべる手法として、X 線小角散乱法が用いられ、多くの成果が挙げられている。しかしながら、X 線小角散乱は試料の電子密度の変調に対して敏感であるが、電子密度の近い多成分系における特定の成分の構造や、ねじれ構造などの観測は難しい。X 線共鳴過程を用いることで元素・分子種・分子配向に選択制を有する散乱光をえることができる。しかしソフトマターの主成分である軽元素(炭素、窒素、酸素など)の X 線共鳴エネルギーは、0.1eV~1keV の軟 X 線領域であり、X 線小角散乱法で使用する 10keV 程度の X 線とは一致しない。そのため、我々は軟 X 線領域の共鳴散乱光を観測できるための手法(共鳴軟 X 線散乱法)を行っている。我々は UVSOR のビームライン BL3U において、共鳴軟 X 線散乱装置の開発し、高分子や液晶の構造解析を行っている。

本年度は、炭素、窒素、酸素の K 殻吸収端の内殻共鳴に相当する軟 X 線を用いて、キラル液晶のモルフォロジーの解析やアミロイド線維のネジレ構造の解析を行った。また、放射光施設 Photon Factory との共同研究開発事業にも参画し、より高機能な共鳴軟 X 線散乱装置の開発を進め、真空槽の組み上げおよび検出器の動作試験を行ったので、その成果についても報告したい。

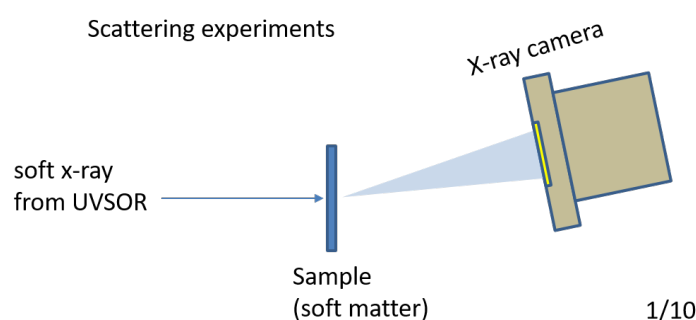


Fig. 1: Schematic drawing of RSoXS equipment.

BL4B

ルブレ単結晶上ルブレ誘導体薄膜の電子構造測定

Electronic Structure Measurement of Thin Films of a Rubrene Derivative on Rubrene Single Crystals

山田泰成¹, 福谷圭祐², 大塚尚哉², 榎山儀恵², 解良聡², 服部寛之¹, 中山泰生^{1,2}

Taisei Yamada¹, Keisuke Fukutani², Naoya Ootsuka², Norie Momiyama², Satoshi Kera²,
Hiroyuki Hattori¹, Yasuo Nakayama¹

¹Department of Pure and Applied Chemistry, Tokyo University of Science, 2461 Yamazaki Noda, Chiba 278-8510, Japan, ²Institute for Molecular Science, Myodaiji, Okazaki Aichi 444-8585, Japan

有機半導体デバイスは柔軟性や低コストなどの利点を持つ一方で、無機半導体デバイスより電荷移動度が低いという課題が存在する。有機電界効果トランジスタにおいて、結晶子サイズの向上により電荷移動度が高くなるという報告[1]もあり、界面の結晶性はデバイス作製において重要な要素となっている。結晶性の高い界面を作製する目的で、近い分子構造を持つ分子を組み合わせるという研究も行われているが[2]、本研究では、このような分子の組み合わせとして、典型的なp型有機半導体であり高い電荷移動度を有する5,6,11,12-tetraphenyltetracene (ルブレ) [3]と、その誘導体で両極性かつ高い移動度を持つ5,12-bis(4-methylphenyl)-6,11-bis[4-(trifluoromethyl)phenyl]tetracene (fm-ルブレ) [4]の二つの材料に着目した。先行研究により、ルブレ単結晶上にfm-ルブレは結晶方位を整合させて薄膜単結晶を形成し、結晶性の高い界面が得られることが明らかになっている[5]。本研究では、ルブレ単結晶上に形成されたfm-ルブレ薄膜単結晶の価電子バンド分散を測定すること目的としている。

ルブレ単結晶上にfm-ルブレを蒸着速度0.03 Å/sで蒸着し、fm-ルブレ/ルブレ単結晶試料を作製した。実験では、ルブレ単結晶基板そのものとfm-ルブレ/ルブレ単結晶試料に対し角度分解光電子分光(ARPES)測定を行なった。ARPES測定は、分子科学研究所UVSORのBL4Bにて励起エネルギー25eVで行なった。測定時には、試料の帯電を防止するために波長405 nm、35.4 mWのレーザー光を試料に照射した。

ルブレ単結晶基板のARPES測定結果では結合エネルギー0.6 – 1.4 eVの領域にルブレの価電子バンド分散が観測された(Fig. 1a)。ルブレ単結晶上に膜厚3 nmのfm-ルブレを積層した試料においても、ルブレ単結晶由来の価電子帯が主として観測されているが(Fig. 1b)、Fig. 1cに示すように、結合エネルギー1.6 – 2.0 eVの領域にfm-ルブレ由来と思われる分散が微弱だが観測された。fm-ルブレ由来のバンドはルブレのバンドと同様に頂点が「Γ」点にあることが確認された。講演では、より高膜厚のfm-ルブレの積層によりルブレ単結晶表面が完全に被覆された試料に対して、試料冷却を伴ったARPES測定を行った結果についても報告する。

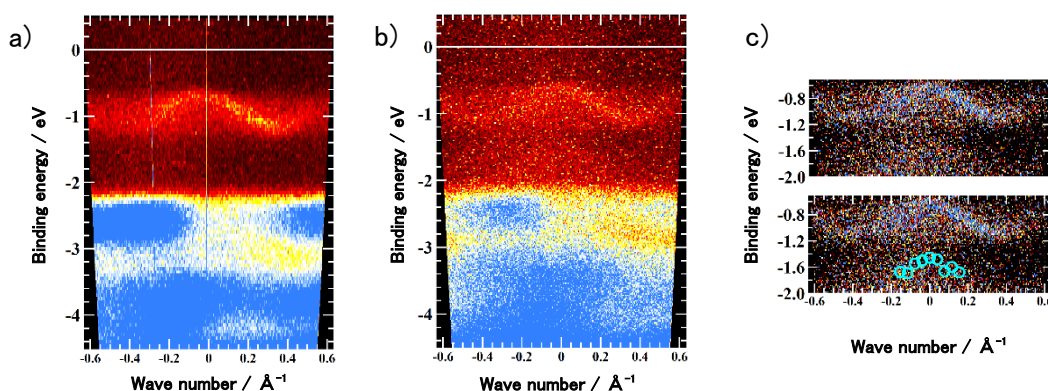


Fig. 1: BL4Bで測定されたa) ルブレ単結晶とb) 膜厚3 nmのfm-ルブレ/ルブレ単結晶のE-kマッピング c) b)のコントラストを上げたE-kマッピング fm-ルブレのバンド分散の「Γ」点付近に対しフィッティングを行なった (青マーカー)

【参考文献】

- [1] K. Itaka *et al.*, Adv. Mater, **18** 13 1713–1716 (2006).
- [2] Y. Nakayama *et al.*, J. Phys. Chem. Lett, **10** 6 1312–1318 (2009)
- [3] J. Takeya *et al.*, Appl. Phys. Lett, **90** 10 102120 (2007)
- [4] Kathryn A. McGarry *et al.*, Chem. Mater, **25** 10 2254–2263 (2013)
- [5] K. Takahashi *et al.*, J. Phys. Chem. Lett, **12** 46 11430 (2021)

BL4B

DPH-BTBT の 1 次元構造における HOMO と HOMO-1 の軌道混成

Hybridization of HOMO and HOMO-1 in One-Dimensional Monolayer of DPh-BTBT

小野裕太郎¹、岩澤 柊人¹、鶴田 諒平¹、延山 知弘²、
小田 将人³、石井 宏幸¹、山田 洋一¹
¹筑波大、²京大、³和歌山大

Yutaro Ono¹, Masato Iwasawa¹, Ryohei Tsuruta¹, Tomohiro Nobeyama²,
Masato Oda³, Hiroyuki Ishii¹, Yoichi Yamada¹

¹University of Tsukuba, ²Kyoto University, ³Wakayama University

【緒言】

近年、BTBT 系分子など高い移動度を有する有機半導体材料が開発されているが、その伝導機構には未解明な部分が多い。理論研究では一部の高移動度有機半導体において、最高占有分子軌道 HOMO と更に深い占有分子軌道が混成した特異的な伝導機構、“Mixed-Orbital Charge Transport (MOCT)”の存在が示唆されている[1][2]。本研究では BTBT 誘導体の一つである DPh-BTBT(Figure.1a)の単分子層を形成し、占有軌道の電子状態を実験および計算の両面から検証した。

【結果・考察】

Figure.1b に示した走査トンネル顕微鏡(STM)計測により、Ag(111)上に作製した DPh-BTBT 単層膜は蒸着量によって構造が低密度相(L-phase)から高密度相(D-phase)に変化することが分かった。高密度相では 2 種類の高さの分子が交互に並んでおり、それぞれ Face-on 配向と Edge-on 配向を行っていると考えられる。Figure.1c に高密度相の価電子帯の光電子スペクトルを示す。低密度相に対し高密度相では分子軌道のブロードニングが見られ、フィッティング解析から HOMO、HOMO-1 が 0.2 – 0.3 eV 程度分裂していることが分かった。軌道分裂の起源を明らかにするため、単結晶構造を元に高密度相の分子列を模した構造を形成し、静電ポテンシャルおよび分子軌道の計算を行った。Edge-on 分子には正、Face-on 分子には負のポテンシャルが局在しており、分子配向によってポテンシャル分布に差があることが分かった。計算で求めた分子軌道のエネルギーは Edge-on 分子と Face-on 分子で約 0.3 eV 異なり、光電子スペクトルを概ね再現した。2 種類の分子軌道のエネルギー差は、静電ポテンシャルの差から理解できる。このとき Edge-on 分子の HOMO と Face-on 分子の HOMO-1 がエネルギー的に接近しており、1 次元周期構造を用いたバンド計算では実際にこれらの混成が確認され、MOCT の起源であると考えられた。

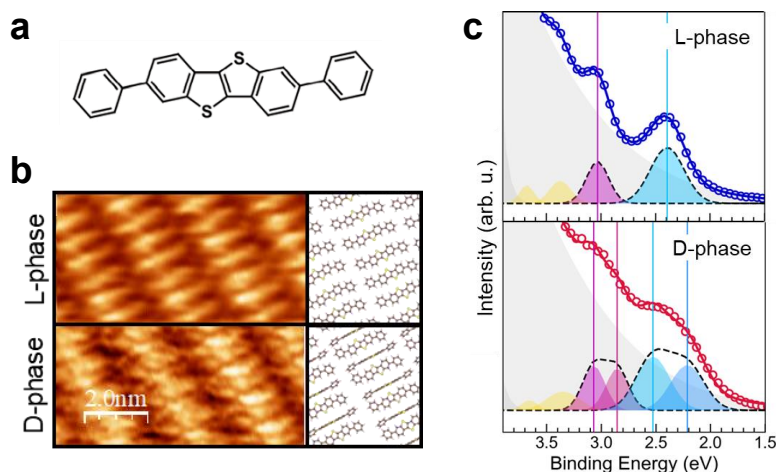


Figure 1. (a) Chemical structure of DPh-BTBT. (b) STM image and (c) UPS spectra of DPh-BTBT/Ag(111).

[1] Kuroda, Y. et al., J. J. Appl. Phys. 2019, 58, SIIB27. [2] Yu, C. et al., J. Am. Chem. Soc. 2022, 144, 11159.

BL4B

Xeの4d二重空孔状態からのCollective Auger decay

Collective Auger decay of Xe 4d double core-hole states

彦坂 泰正

富山大

Yasumasa Hikosaka
University of Toyama

原子や分子の内殻軌道に2つの空孔を持つ二重空孔状態の崩壊では、それぞれの内殻空孔が逐次的にオージェ崩壊を起こし、2つのオージェ電子が放出される過程が主要である。それに比べて遥かに小さな遷移確率であるものの、2つの内殻正孔が一度に埋められ、その全緩和エネルギーが1つのオージェ電子によって持ち去られる3電子オージェ過程 (Collective Auger decayと呼ばれている) も起こり得る。このような遷移確率の小さな過程を識別するには、放出される全ての電子の運動エネルギーを分析し、それらの間のエネルギー相関を観測することが有効である。磁気ボトル型電子エネルギー分析は、電子捕集効率が極めて高い電子分光手法であり、その利用によって高効率の多電子同時計測を行うことが可能である。その磁気ボトル型電子分析器にイオン検出を導入することにより、多電子とイオンの超高効率な同時計測を実現できる[1,2]。これにより、多重イオン化機構や多価分子イオン動力学についての詳細な知見の獲得が可能となった[3-6]。

図1に磁気ボトル型電子分析器の概念図を示した。本研究では、この磁気ボトル型電子分析器を用いた多電子・イオン同時計測によって、Xe4d二重空孔状態からのCollective Auger decayを見出した。Xe 3dイオン化と $M_{4,5}N_{4,5}N_{4,5}$ オージェ過程によって放出される2つの電子の同時計測によって $Xe^{2+}4d^{-2}$ 状態の生成を規定し、1つのオージェ電子と終生成する Xe^{3+} イオンとのさらなる同時計測によってCollective Auger decayを抽出した。

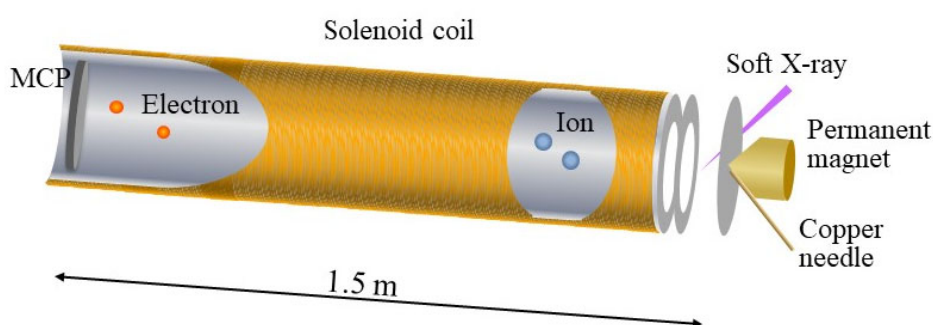


図1 イオン検出を導入した磁気ボトル型電子分析器の概念図。

- [1] Y. Hikosaka and E. Shigemasa, Int. J. Mass Spectrom. **439**, 13 (2019).
- [2] Y. Hikosaka, J Electron Spectrosc. Rel. Phenom. **255**, 147158 (2022).
- [3] Y. Hikosaka, Phys. Rev. A, **106**, 062814 (2022).
- [4] Y. Hikosaka and S. Fritzsche, Phys. Chem. Chem. Phys., **24**, 17535 (2022).
- [5] Y. Hikosaka, J. Chem. Phys., **158**, 214306 (2023).
- [6] Y. Hikosaka, J. Chem. Phys., **160**, 024304 (2024).

BL4B

フェナントロリン誘電体と Co ナノ島による 有機-無機界面磁気結合

Organic-inorganic interfacial magnetic coupling
between phenanthroline derivatives and Co nano-islands

藤本一志¹, 小野広喜¹, 吉田海仁¹, 筒井健三郎¹, 前島尚行³, 石山修³,
珠玖良昭⁴, 阿波賀邦夫⁴, 横山利彦³, 水口将輝^{1,2}, 宮町俊生^{1,2}

¹ 名大院工、² 名大未来研、³ 分子研、⁴ 名大院理

K. Fujimoto¹, H. Ono¹, K. Yoshida¹, K. Tsutsui¹, N. Maejima³, O. Ishiyama³,
Y. Shyuku⁴, K. Awaga⁴, T. Yokoyama³, M. Mizuguchi^{1,2}, and T. Miyamachi^{1,2}

¹Graduate School of Engineering, Nagoya University

²Institute of Materials and Systems for Sustainability, Nagoya University

³Institute for Molecular Science

⁴Graduate School of Science, Nagoya University

スピントロニクスは電子のもつ電荷とスピン自由度を制御・操作することにより新規スピン依存伝導現象の発現を目指す研究分野である。スピントロニクス材料として有機分子と磁性金属から構成される有機-無機ハイブリッド構造は有機分子の小さいスピン軌道相互作用に起因して長いスピン拡散長が期待されることから近年、精力的に研究が進められている。有機-無機ハイブリッド構造のスピン機能性は有機分子の吸着構造等、接合界面におけるミクロな構造に強く依存するため、高い空間分解能で界面構造を明らかにした上で電子・磁気状態の変化を議論することが必要である。

本研究では、フェナントロリン誘電体である tdapO₂ 分子と Co ナノ島から構成される有機-無機ハイブリッド構造を作製し、その構造と電子・磁気状態の相関について調べた。まず、Ar⁺スパッタリングおよびその後の加熱処理により Cu(111)清浄表面を作製し、その後超高真空中で Co を室温蒸着することにより Co ナノ島を作製した。さらに、tdapO₂ 分子を数分子層室温で積層することにより tdapO₂ 分子/Co ナノ島有機-無機ハイブリッド構造を作製した。有機-無機界面形成に伴う Co ナノ島の電子・磁気状態の変化を元素選択的に明らかにするため、UVSOR BL4B にて X 線吸収分光法/X 線磁気円二色性(XAS/XMCD)測定を行い、tdapO₂ 分子の Cu(111)表面および Co ナノ島への吸着構造を走査トンネル顕微鏡(STM)により調べた。

XAS/XMCD 測定の結果、面内容易磁化を示す Co ナノ島に tdapO₂ 分子を積層したことによって面直磁気異方性が誘導され、スピン再配列転移(SRT)を起こすことがわかった。tdapO₂ 分子/Co ナノ島界面における電子混成によって Co 電子状態が大きく変調し、面直磁気異方性が増加したことが示唆される。STM 観察の結果、Co ナノ島上に tdapO₂ 分子は規則配列することが確認された。本講演では tdapO₂ 分子の吸着構造と Co ナノ島の SRT の相関について議論する。

BL4B

Contribution of a Co ion in CoPc to the Magnetic Properties of Pcs/ γ' -Fe₄N Organic-Inorganic Hybrid Thin Films

小野広喜¹、梅田佳孝¹、吉田海仁¹、筒井健三郎¹、山本航平³、
石山修³、横山利彦³、水口将輝^{1,2}、宮町俊生^{1,2}
名大院工¹、名大未来研²、分子研³

Hiroki Ono¹, Yoshitaka Umeda¹, Kaito Yoshida¹, Kenzaburo Tsutui¹, Kohei Yamamoto³,
Osamu Ishiyama³, Toshihiko Yokoyama³, Masaki Mizuguchi^{1,2}, Toshio Miyamachi^{1,2}

¹Department of Materials Science and Engineering, Nagoya, University

²Institute of Materials and Systems for Sustainability, Nagoya university

³Institute for Molecular Science

主に軽元素から構成される有機分子材料はスピン軌道相互作用が小さくスピン散逸が起こりづらいことからスピントロニクスデバイスへの応用が期待されている。さらに、有機分子と磁性金属からなる有機-無機ハイブリッド界面は界面の電子的相互作用のみならず、界面の局所的な構造により界面電子/磁気状態が変化する。よって、界面のミクロな構造と界面磁気特性の関連性を理解することや軽元素の主要な元素である軽元素が界面結合にどのように関わっているか明らかにすることが重要となるが、それらの詳細はほぼ明らかになっていない。

これまでに我々はレアメタルフリー永久磁石としての応用が期待されている窒化鉄の薄膜化に取り組み、 γ' -Fe₄Nの組成を持つ窒化鉄原子層が大表面かつ原子スケールで均一に成長することを明らかにした[1]。そこで、本研究では窒化鉄2原子層に2次元平面構造かつ金属元素を含まないフタロシアニン(H₂Pc)とCoイオンを一つ有するコバルトフタロシアニン(CoPc)をそれぞれ薄膜成長させて有機-無機ハイブリッド薄膜を作製した。低速電子線回折(LEED)及びX線吸収分光法/X線磁気円二色性(XAS/XMCD)を用いてそれらの試料の界面の構造と電子・磁気状態を調べた。Cu(001)表面にN⁺イオンボンバードメント処理を行った後、鉄を室温蒸着して約350°Cで加熱をすることにより、窒化鉄2原子層を作製した。その後、窒化鉄表面にH₂Pc/CoPc分子1~3分子層を室温で積層し、それぞれの試料の表面構造の膜厚依存性をLEED観察により調べた。UVSOR BL4BにてFeとCoのL吸収端及びNのK吸収端のXAS/XMCD測定を行い、界面磁気結合状態の分子蒸着量依存性を評価することにより、電子・磁気状態を調べた。

FeのXASのL₃端とL₂端のピーク強度比から得られる窒化鉄2原子層の磁化曲線の結果から、H₂PcとCoPcを1分子層分それぞれ蒸着するとどちらの分子も窒化鉄2原子層の垂直磁気異方性を向上させた。しかしながら、2分子層目を蒸着するとH₂Pcの試料は窒化鉄2原子層の磁気異方性が分子蒸着前に戻ったが、CoPcの試料は磁気異方性の向上を維持した。この違いについて、有機分子中のNのK吸収端XASを用いて界面電子状態を解析することで、H₂Pcの試料は2分子層目の蒸着で界面磁気結合が切れていたが、CoPcは界面磁気結合を維持していることが分かった[2]。さらに、CoPcの試料ではCoPc多層膜の磁気結合強度が面直方向と面内方向で異なることが分かった。これらの結果についてLEED観察から得られた表面構造と電子軌道の方向依存の観点から議論を行う。

[1] Y. Takahashi *et al.*, Phys. Rev. B **95**, 224417 (2017). [2] H. Ono, *et. al.*, J. Phys. Chem. C **127**, 23935–2304 (2023).

BL4B

Cu(001)単結晶基板上に成長した 窒化コバルト単原子層の構造と電子・磁気状態

Structural, electronic and magnetic properties of monatomic layer
cobalt nitride grown on Cu(001)

岩井敦志¹, 小野広喜², 石青², 梅田佳孝², 山本航平⁴,
石山修⁴, 横山利彦⁴, 水口将輝^{2,3}, 宮町俊生^{2,3}

¹名大工, ²名大院工, ³名大未来研、⁴分子研

A. Iwai¹, H. Ono², Q. Shi², Y. Umeda², K. Yamamoto⁴, O. Ishiyama⁴,
T. Yokoyama⁴, M. Mizuguchi^{2,3} and T. Miyamachi^{2,3}

¹School of Engineering, Nagoya University

²Graduate School of Engineering, Nagoya University

³Institute of Materials and Systems for Sustainability, Nagoya University

⁴Institute for Molecular Science

L1₀型の結晶構造を持つFeCo規則合金(L1₀-FeCo)は高い垂直磁気異方性を有することが理論的に予測されており、レアアースフリー新規磁性材料として注目を集めている。しかし、L1₀-FeCoは非平衡構造なため、接合界面における原子スケールでの構造乱れに起因して規則度が低く、面直磁化はこれまでに実現されていない。規則度低下の問題を解決するため、我々は窒化物単原子層の窒素サーファクタント効果に着目し、原子レベルで高品質なL1₀型規則合金薄膜の作製に取り組んできた。本手法の有用性はFeCo規則合金薄膜と同様に界面不均一性の問題を抱えていたFeNi規則合金薄膜において原子レベルで高品質なFe/Ni界面の作製に成功し、世界で初めて垂直磁化を実現する等、実証済である[1]。

これまでに我々は窒素サーファクタント効果を用いた高品質なFeCo合金薄膜作製の初期段階としてCu(001)上の窒化鉄単原子層(Fe₂N)にCo 1原子層を積層して作製したCo/Fe界面の構造を走査トンネル顕微鏡(STM)および低エネルギー電子回折(LEED)により、電子・磁気状態をX線吸収分光法/X線磁気円二色性(XAS/XMCD)を用いて調べてきた。結果、窒素サーファクタント効果によって界面相互拡散を抑えながらFe/Co界面の高品質化が促進され、垂直磁気異方性が増大することがわかった[2]。その一方で、Fe-N原子間の強い結合によって窒素サーファクタントが効率的に進まないことも明らかになった。そこで、本研究ではCu(001)上の窒化コバルト単原子層(Co₂N)にFe 1原子層を積層して作製したFe/Co界面の構造と電子・磁気状態を明らかにすることを目的に、原子レベルで高品質なCo₂Nの成膜条件およびその電子・磁気状態をLEED, STM観察とXAS/XMCD測定により調べた。

[1] K. Kawaguchi *et al.*, Phys. Rev. Mater. **4**, 1054403 (2020).

[2] Y. Umeda *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **63**, 04SP80 (2024).

BL4B

Cu(001)単結晶基板上の Ni 薄膜の構造と 電子・磁気状態の膜厚依存性

Thickness dependent structural, electric and magnetic properties
of Ni thin films on Cu(001)

岡村尚弥¹, 筒井健三郎², 小野広喜², 山本航平⁴, 石山修⁴,
横山利彦⁴, 水口将輝^{2,3}, 宮町俊生^{2,3}

¹名大工, ²名大院工, ³名大未来研、⁴分子研

Naoya Okamura¹, Hiroki Ono², Kenzaburo Tsutsui², Kohei Yamamoto⁴, Osamu Ishiyama⁴,
Toshihiko Yokoyama⁴, Masaki Mizuguchi^{2,3} and Toshio Miyamachi^{2,3}

¹School of Engineering, Nagoya University

²Graduate School of Engineering, Nagoya University

³Institute of Materials and Systems for Sustainability, Nagoya University

⁴Institute for Molecular Science

Pd は常温常圧で多量に水素を吸蔵・放出することができる稀有な遷移金属であり、その水素吸蔵特性を向上させるため Pd の結晶格子と水素吸蔵特性の相関についての研究が長年行われてきた。しかし、水素吸蔵の本質は水素原子と Pd との化学反応であるため、電子状態、特に水素との結合を主に担う Pd の d 電子状態の観点から水素吸蔵特性を理解する必要があるが、その詳細は明らかになっていない。さらに、d 電子は磁性を担うことから Pd に磁性を付与することができればその水素吸蔵特性は大きく変化すると考えられるが、そのような試みはこれまで行われていない。そこで、我々は Cu(001)上の強磁性 Ni 薄膜に Pd 薄膜を積層して Pd/Ni 薄膜ヘテロ構造を作製し、Pd/Ni 界面における磁気結合によって Pd に磁性を誘起させて d 電子状態を制御することに取り組んでいる。これまでに Pd/Ni 薄膜ヘテロ構造の放射光 X 線吸収分光/X 線磁気円二色性(XAS/XMCD)測定を UVSOR BL4B にて行い、その電子・磁気状態を調べている。結果、先行研究同様に Pd 薄膜積層前の Ni 薄膜は膜厚が 6 原子層の場合は面内容易磁化を示すが、12 原子層に膜厚が増大すると容易磁化方向が面直方向に変化するスピン再配列転位が起こることを確認した[1]。そして、Ni 薄膜の膜厚の違いによって Pd/Ni 界面磁気結合状態が異なることを明らかにした。観測された Pd/Ni 界面磁気結合状態の Ni 膜厚依存性は原子スケールでの凹凸や合金化など界面におけるミクロな構造に起因すると考えられるが[2]、その詳細はわかっていない。そこで、本研究では膜厚の増大に伴う Ni 表面構造の変化を走査トンネル顕微鏡(STM)により原子スケールで観察し、Pd/Ni 界面における構造と磁気結合状態の相関を本質的に解明することに取り組んだ。

[1] W. L. O'Brien, et. al., Phys. Rev. B **49**, 15370 (1994).

[2] S. Nakashima et.al., Adv. Funct. Mater **429**, 1804594 (2019).

BL5U, BL7U

単原子層表面合金CeCu_x/Cu(111)-(2×2)における 二次元重い電子状態

Two-dimensional heavy fermion in a monoatomic layer

surface alloy CeCu_x/Cu(111)-(2×2)山口紘佳¹、中村拓人^{2,1}、市川龍¹、陳奕同¹、田中清尚³、木村真一^{2,1,3}¹阪大理、²阪大生命機能、³分子研H. Yamaguchi¹, T. Nakamura¹, R. Ichikawa¹, Y. Chen¹, K. Tanaka², S. Kimura^{1,2}¹Osaka Univ., ²Inst. Mol. Sci.

希土類元素を含む金属間化合物では、伝導電子(*c*)と *f* 軌道の局在電子間の混成(*c-f*混成)の大きさに依存して様々な物性を示す。*c-f*混成強く近藤効果が支配的な場合は有効質量の大きなフェルミ液体(重い電子)となり、逆に*c-f*混成が弱くRKKY相互作用が支配的な場合は磁気秩序状態となる。両者が拮抗する境界には量子臨界点(QCP)が存在し、この近傍では非フェルミ液体的振る舞いや非従来型超伝導などの量子臨界現象が発現する [1]。従来、このような重い電子系の研究は三次元バルク物質で多く行われてきたが、近年、低次元系における重い電子状態が注目されている [2]。その理由は、次元性低下に伴う磁気揺らぎや電子相関の増大によって外場に対して敏感に応答するため、QCPへのアクセスが容易となると期待されるためである [3]。これまでに我々は、YbCu₂/Cu(111)単原子層物質における二次元重い電子系を実現した [4]。本研究では、Ybと電子ホール対称のCeを含む CeCu_x/Cu(111)-(2×2)単原子層物質を作製し、ARPESによる電子状態観測を行ったので、その結果について報告する。

単原子層表面合金CeCu_x/Cu(111)では、Cu(111)基板の原子間距離の2倍周期を持つ明瞭な回折パターンが低速電子線回折(LEED)により観測された。一方で、CeCu_x/Cu(111)-(2×2)の $\bar{\Gamma}$ 点近傍のARPES測定 ($h\nu = 33$ eV) では、フェルミ準位近傍にCu(111)基板由来のショックレー準位(黒線)に加えて、ディラックコーンのようなX型の新たな伝導バンド(赤線)が観測された。

発表では、共鳴ARPESおよび、励起光エネルギーと温度依存性測定の結果も示し、同物質における二次元重い電子状態について議論する。

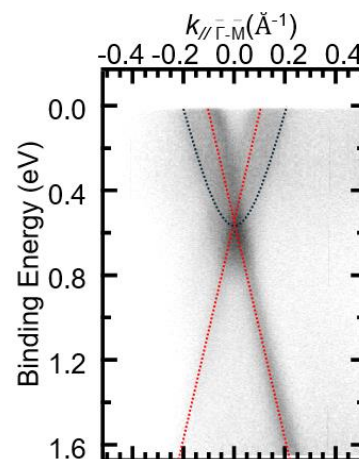


図 1 CeCu_x/Cu(111)-(2×2)表面合金の $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ に沿った ARPES イメージ($h\nu = 33$ eV, $T = 8$ K)。

[1] P. Coleman, JPCM **13**, R723 (2001).[2] S. Chatterjee, Electron. Struct. **3**, 043001 (2021).[3] S. Sachdev, Science **288**, 475 (2000).[4] T. Nakamura et al., Nat. Commun. **14**, 7850 (2023).

BL5U

Observation of Topological Surface States in Superconducting type-II Dirac Semimetal: PdSeTe

Yogendra Kumar¹, Shiv Kumar², Yenugonda Venkateswara³, Ryohei Oishi¹, Jayata Nayak⁴, R.P. Singh⁶, Takahiro Onimaru¹, Yasuyuki Shimura¹, Chaoyu Chen⁵, Shinichiro Ideta^{1,2}, Kenya Shimada^{1,2,7,8}

¹Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University, Higashi-Hiroshima 739-8526, Japan

²Research Institute for Synchrotron Radiation Science (HiSOR), Hiroshima University, Higashi-Hiroshima 739-0046, Japan

³Department of Physics, SUNY Buffalo State University, New York 14222, U.S.A.

⁴Department of Physics, Indian Institute of Technology, Kanpur 208016, India

⁵Shenzhen Institute for Quantum Science and Engineering (SIQSE) and Department of Physics, Southern University of Science and Technology (SUSTech), Shenzhen 518055, China

⁶Department of Physics, Indian Institute of Science Education and Research, Bhopal 462066, India

⁷The International Institute for Sustainability with Knotted Chiral Meta Matter (WPI-SKCM²), Hiroshima University, Higashi-Hiroshima 739-8526, Japan

⁸Research Institute for Semiconductor Engineering (RISE), Hiroshima University, Higashi-Hiroshima 739-8527, Japan

Keywords: Dirac semimetal, superconductivity, ARPES study, DFT simulation.

Recently topological semimetals have attracted much interest for their non-trivial band structures [1–3] that can be categorized into Dirac semimetals (DSMs), Weyl semimetals (WSMs), and topological nodal-line semimetals based on their band crossing characteristics near the Fermi level [4]. Layered transition metal chalcogenides, found among DSMs and WSMs, are notable for their diverse physical properties like superconductivity and charge density wave (CDW), with promising applications [5].

In this study, we synthesized high-quality single crystals of PdSeTe, a candidate for Dirac semimetals (DSMs), using a two-step melting method. We have characterized the crystal quality using XRD, EPMA and cross-sectional imaging using S-TEM with EDX. We investigated its electronic band structure and superconducting properties. Angle-resolved photoemission spectroscopy (ARPES) of PdSeTe was conducted at the HiSOR BL-1 beamline, with additional photon energy-dependent measurements carried out at the UVSOR BL5U beamline. We have Identified the existence of topological surface states (TSS), surface Dirac cone as well as type-II bulk Dirac like crossing in $\Gamma - A$ direction. We have also carried out DFT calculations using supercell (ordered & disordered) and slab models from one to five layers that allow us to identify the observed ARPES spectral features.

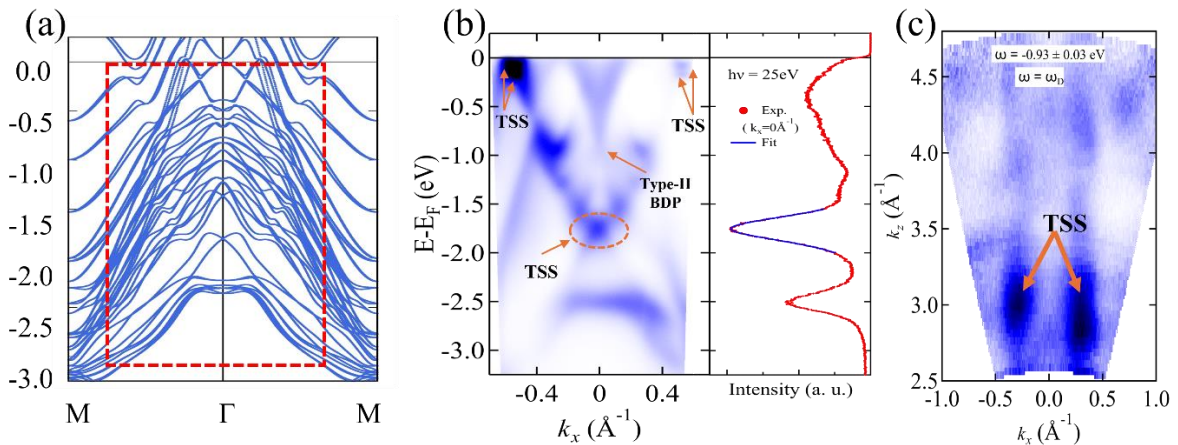


Fig. 1: (a) and (b) represent the simulated bands for slab (5 atomic layers) and measured ARPES spectrum along $\bar{M}-\bar{\Gamma}-\bar{M}$ direction with 25eV photon energy at 20K, respectively. (c) Experimental k_z -dispersion along $\bar{\Gamma}-\bar{A}$ direction at the energy of -0.93 eV deduced from the $h\nu$ -dependent data measured along the $\bar{M}-\bar{\Gamma}-\bar{M}$ direction.

REFERENCES

1. M.Z. Hasan, C.L. Kane, Reviews of Modern Physics **82**, 3045–3067 (2010).
2. X.-L. Qi, S.-C. Zhang, Reviews of Modern Physics **83**, 1057–1110 (2011).
3. Y. Xia et al., Nature Physics **5**, 398–402 (2009).
4. B. Yan, C. Felser, Annual Review of Condensed Matter Physics **8**, 337–354 (2017).
5. K. Kim, et al., PRB **97**, 165102 (2018).

BL5U

重い電子系における熱電特性の起源: ARPESによる研究

ARPES investigation of thermoelectric properties in heavy fermions systems

後藤大輝¹、久我健太郎¹、松波雅治¹、田中清尚²、竹内恒博¹

¹ 豊田工大、² 分子研UVSOR

Daiki Goto¹, Kentaro Kuga¹, Masaharu Matsunami, Kiyohisa Tanaka, and Tsunehiro Takeuchi¹

¹Toyota Technological Institute, ²UVSOR Synchrotron Facility

重い電子系は良い金属であるにもかかわらず、比較的高いゼーベック係数 S を示すことから次世代の高性能熱電材料の候補として認識されてきた^[1]。この高い S は近藤共鳴ピークに由来するフェルミ準位付近の特徴的な電子構造に起因すると考えられる。しかしながら、一般的な熱電材料のように状態密度を考慮するだけでは、重い電子系における S についてはその符合すらも説明できないという問題が存在する。この原因として、希土類元素の $4f$ 電子による強い散乱によって伝導電子の緩和時間に大きなエネルギー依存性が生じることが考えられるが、実験的な検証は行われていない。

以上の背景を踏まえて、我々は重い電子系の「状態密度」以外に S に影響を与える因子として通常は無視される「群速度」と「緩和時間」のエネルギー依存性を実験的に決定するために、角度分解光電子分光(ARPES)を用いた研究を進めている。ARPESで観測されるバンド分散においては、準粒子の緩和時間がその線幅として反映されるため、緩和時間のエネルギー依存性を実験的に評価することが可能である。

本研究では試料として、比較的高い S を有する典型的な重い電子系である YbCu_2Si_2 を選択し、Sn-Flux法を用いて単結晶を作製した。ARPES測定はUVSORのBL5Uにおいて40 eVと121 eVの光を用いて、6 Kの低温下で行った。試料の清浄表面は超高真空中での劈開によって得た。

Figure 1に $\hbar\nu = 121$ eVで測定した $\bar{\Gamma} - \bar{X}$ 方向のARPESイメージを示す。局在性の強いYb $4f$ 電子による平坦なバンドと、主にCu $3d$ 電子に由来する伝導電子の放物線状のバンド分散が明瞭に観測されている。また、これらのバンドがフェルミ準位付近で混成バンドを形成しており、このことが S に影響を与えていると考えられる。

講演では ARPESデータを詳しく解析することにより得られた状態密度、群速度、緩和時間のエネルギー依存性に基づいて重い電子系のゼーベック係数の起源について議論する。

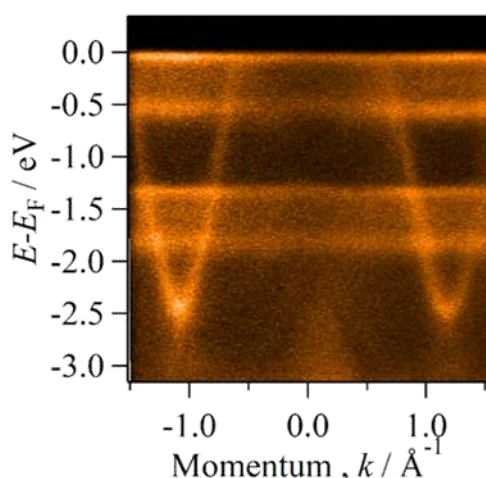


Figure 1: YbCu_2Si_2 のARPESイメージ

[1] G. D. Mahan and J. O. Sofo, PNAS **93**, 7436 (1996).

[2] N. D. Dung *et al.*, JPSJ **78**, 084711 (2009).

BL5U

MoAlBの偏光依存角度分解光電子分光

Polarization-dependent angle-resolved photoemission spectroscopy of MoAlB

河野 健人¹、倪 遠致¹、田中 清尚²、仲武 昌史³、Hanna Pazniak⁴,
Thierry Ouisse⁴、伊藤 孝寛^{1,5}

¹名大院工、²分子研UVSOR、³あいちSR、⁴LMGP, Grenoble INP, France、⁵名大SRセ

Kento Kawano¹, NI Yuanzhi¹, Kiyohisa Tanaka², Masashi Nakatake³, Hanna Pazniak⁴,
Thierry Ouisse⁴, and Takahiro Ito^{1,5}

¹Grad. Sch. Eng., Nagoya Univ., ²IMS/UVSOR, ³AichiSR,

⁴LMGP, Grenoble INP, France, ⁵NUSR

MAB相化合物は遷移金属M、III-A (IV-A) 族元素 AとB元素の組み合わせにより形成される層状化合物であり、強固なMB層と2層のA層がb軸方向に積層した層状の結晶構造をもつ。中でもMoAlBはDFT計算[1]の結果からディラック半金属的な電子状態をもつことが予測されており、トポロジカル物質探索の観点から興味深い系である。我々はこれまでにこの系において、 Γ Xライン上で特異な擬一次元的なフェルミ面から形成される電子状態が観測されることを明らかにしてきた [2]。そこで本研究では、MoAlBにおける電子状態をさらに詳しく調べることを目的として、縦横直線 (右左円) 偏光依存角度分解光電子分光 (ARPES) 測定を行った。

図1(a)および(b)に $h\nu = 61$ eV を用いた面内ARPES測定により得られたMoAlBの面内フェルミ面イメージおよび Γ Yライン上のバンド分散イメージをそれぞれ示す。比較のためバルクに対するDFT計算の結果を実線で比較して示してある。Y点およびS点近傍においてバルクDFT計算では再現されない表面に帰結される電子面が観測されることが明らかになった。さらに、偏光依存ARPESにより得られた Γ Y方向のバンド構造における直線偏光度 (LD) (図1(c,d)) および円偏光度 (CD) (e, f) から、 Γ 点のEF直下に存在するホール分散は縦偏光度が強いものに対して他の分散は横偏光度が強いことを見出した。さらに、観測されるLDは Γ Xに対して対称的であるのに対して、CDは Γ Xラインに対して反対称となることが明らかになった。この結果は、軌道対称性 (パリティ) が対称性を保った状態で全軌道角運動量 (OAM) が反転することに起因するものと考えている。同様の傾向は、トポロジカル物質における表面状態においても報告されることから、観測されたCDにおける反転対称性の破れは MoAlB において特異な表面スピン偏極状態が存在することを示唆していると期待している。

[1] Yanan Huang *et al.*, Small 2021, **18**, 2104460.

[2] 河野健人他、日本物理学会 2024 年春季大会.

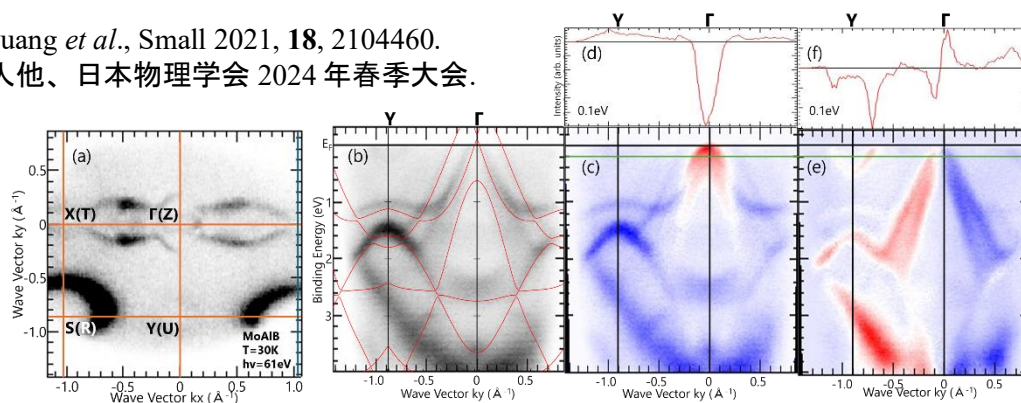


図1 (a)MoAlBのフェルミ面イメージ。(b) Γ Y方向のバンド分散とバルクDFT計算。(c-f) 直線 (円) 偏光依存ARPESにより得られたバンド構造の直線 (円) 偏光度イメージ (c (e)) および EB=0.1eVにおけるMDCスペクトルの直線 (円) 偏光度 (d (f))。

BL7U

電子ドーピング系銅酸化物高温超伝導体における量子電荷揺らぎが創発する電子状態の包括的研究

Comprehensive Study of Electronic States Induced by Quantum Charge Fluctuations in Electron-Doped High- T_c Cuprate Superconductors

山口広¹、宮井雄大¹、大西祐輝¹、有田将司²、佐藤仁^{1,2}、田中清尚⁵、D. J. Song⁶、島田賢也^{1,2,3,4}、出田真一郎^{1,2}

広大先進理¹、広大放射光²、広大 RISE³、WPI-SKCM^{2,4}、分子研 UVSOR⁵、ブリティッシュコロンビア大⁶

Hiroshi Yamaguchi¹, Yudai Miyai¹, Yuuki Onishi¹, Masashi Arita², Hitoshi Satou^{1,2}, Kiyohisa Tanaka⁵, D. J. Song⁶, Kenya Shimada^{1,2,3,4}, Shin-ichiro Ideta^{1,2}

¹Grad. Sch. Ad. Sci. Hiroshima Univ, ²HiSOR, ³RISE, Hiroshima Univ., ⁴WPI-SKCM2, ⁵UVSOR-IMS, ⁶Univ. of British Columbia

銅酸化物高温超伝導の起源は、電子とボソンが相互作用することにより発現するが、どのボソンが主に超伝導の物性に寄与しているのか明らかではない。その相互作用の起源である媒介引力の候補としては、フォノン、マグノンが主であり報告例も多い[1-3]。その一方で、電子自由度の1つである電荷は、銅酸化物高温超伝導体の電子状態にどのように寄与するか明らかになっておらず、報告例も少ない。近年の理論研究では、層状 t - J - V モデルによる自己エネルギー計算が行われ、量子電荷揺らぎ効果が電子構造に与える影響について報告している[4, 5]。本研究では、電子ドーピング系銅酸化物高温超伝導体 $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ (NCCO, $T_c = 20\text{--}26\text{ K}$) について、電子状態の温度変化を角度分解光電子分光により測定した(Fig. 1)。この結果をバンド計算の結果及び先行研究における理論予測と比較することで、量子電荷揺らぎが電子状態に及ぼす影響について調べた。本発表では、実験結果の詳細を示し、理論計算と比較することで、電子ドーピング系銅酸化物高温超伝導体における電荷励起と電子状態の相互作用について議論する。

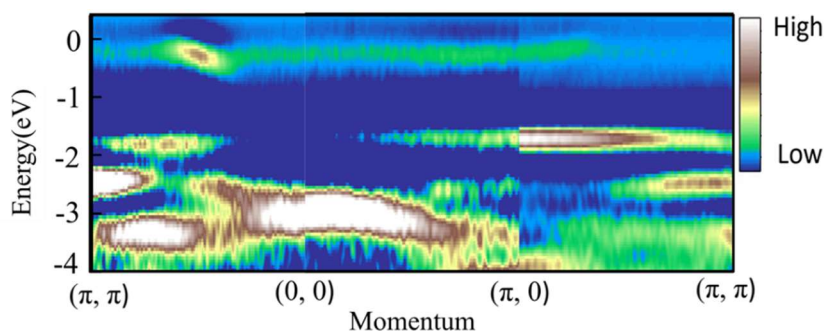


Fig. 1: AREPS-intensity plots of the optimally doped NCCO

- [1] A.Lanzara *et al.*, Nature, **412** 510 (2001).
- [2] J.P.Carbotte *et al.*, Nature, **401** 354 (1999).
- [3] H. F. Fong *et al.*, Phys. Rev. Lett., **75** 316 (1995).
- [4] H. Yamase *et al.*, Phys. Rev. B, **104** 045141 (2021).
- [5] H. Yamase *et al.*, Commun Phys, **6** 168 (2023).

角度分解光電子円二色性による カイラル結晶の対掌体識別

Enantio-differentiation of chiral crystals by angle-resolved photoemission circular dichroism

福谷圭祐^{1,2}、西野史^{1,2}、下ヶ橋龍之介¹、田中清尚^{1,2}、解良聡^{1,2}

¹分子研、²総研大

Keisuke Fukutani^{1,2} Fumi Nishino^{1,2}, Ryunosuke Sagehashi¹, Kiyohisa Tanaka^{1,2}, Satoshi Kera^{1,2}

¹Institute for Molecular Science, ²The Graduate University for Advanced Studies

対称性は素粒子の振る舞いから個体の物性に至るまで、多様な物理を紐解くための最も基礎的な要素の一つである。中でもカイラリティ (chirality) は、空間反転と鏡面反転対称の破れた系の対称性分類であり、カイラル物質においてはその構造により二種類の対掌体 (右手系・左手系) が存在する。近年この対掌体自由度は結晶構造のみならず物質の個々の構成粒子である電子およびスピン、格子振動系においても重要な役割を担うことが見出され、カイラルフェルミオンの発見[1]やフォノンにおける擬角運動量の発現[2]、カイラル誘起スピン選択性効果(CISS)に代表されるカイラリティと電子スピンの相互作用[3]といった、カイラリティに起因した様々な新奇物性の発現が相次いで報告されている。

このようなカイラル物性の重要性・発展性に鑑みれば、その対掌体の分離手法や識別手法の高効率化は極めて重要な課題である。近年、カイラル分子の識別においては光電子円二色性が従来の吸収分光に比して高い感度を示すことが見出され、精力的に利用されているが[4]、光電子円二色性の無機個体結晶系における対掌体識別に関しては、未だ報告例は少ない[5]。

本研究では、角度分解光電子分光 (ARPES) を用いて、0.1 Å 程度の極めて微小な原子変位に起因してカイラリティが発現する強誘電物質 NbOI₂ の電子バンド構造を明らかにするとともに、角度分解光電子円二色性 (CD-ARPES) による対掌体識別測定を行った。図 1 に示すように単一の結晶において CD-ARPES マップが顕著に異なる二種類の角度依存性を示すことが明らかになった。本研究発表では、CD-ARPES による対掌体識別および、その定量化の試みについて報告する。

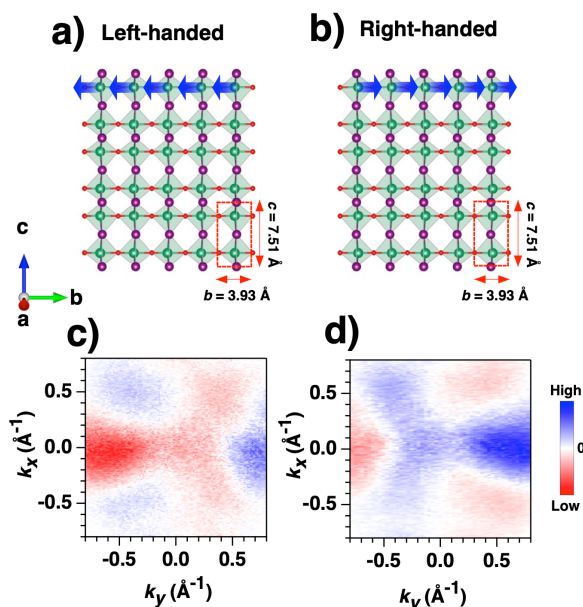


Figure 1: (a), (b) Crystal structures of the opposite enantiomers of NbOI₂. The blue arrows indicate the atomic displacements of Nb atoms in the ferroelectric phase. (c), (d) The measured angle-resolved photoemission circular dichroisms for the two different positions of NbOI₂ crystal.

[1] Z. Rao *et al.*, Nature **567**, 496 (2019). [2] H. Zhu *et al.*, Science **359**, 579 (2018); K. Ishito *et al.*, Nat. Phys. **19**, 35 (2022); H. Ueda *et al.*, Nature **618**, 946 (2023). [3] K. Ray *et al.*, Science **283**, 814 (1999). [4] M. H. M. Janssen *et al.*, Phys. Chem. Chem. Phys. **16**, 856 (2014). [5] S. S. Brinkman *et al.*, Phys. Rev. Lett. **132**, 196402 (2024).

BL5U

バルクおよび単層 TiSe_2 の電子状態: 高分解能 ARPES

Electronic state of bulk and monolayer TiSe_2 studied by high-resolution ARPES

西上莉楓¹, 柳沢幸紀¹, 菅原克明^{1,2}, 田中 清尚³, 高橋隆¹,
佐藤宇史^{1,2,4,5,6}

¹ 東北大院理, ² 東北大 WPI-AIMR, ³ 分子研 UVSOR, ⁴ 東北大 CSIS,
⁵ 東北大 SRIS, ⁶ 東北大 MathCCS

M. Nishigami¹, K. Yanagizawa¹, K. Sugawara^{1,2}, K. Tanaka³, T. Takahashi¹, and T. Sato^{1,2,4,5,6}

¹Dept. Phys., Tohoku Univ., ²WPI-AIMR, Tohoku Univ., ³UVSOR, ⁴CSIS, Tohoku Univ.,

⁵SRIS, Tohoku Univ., and ⁶MathCCS, Tohoku Univ.

遷移金属ダイカルコゲナイドの一種であるバルク TiSe_2 は $(2 \times 2 \times 2)$ の超周期をもつ CDW 相転移を示すことが知られており、フェルミ面のネスティング・ヤンテラー効果・励起子凝縮など様々な CDW 相転移の起源に関して提案され、それらの検証が行われている[1]。同様にバルクの2次元極限である単層 TiSe_2 もまた面内においてバルクと類似した (2×2) の CDW 相転移を示すことが知られ、電子状態の観点からその起源について議論がなされている[2,3]。そこで本研究では、バルクおよび単層 TiSe_2 における CDW 相転移の起源について包括的な理解を得ることを目的として、バルクおよび単層 TiSe_2 の電子状態、さらにはアルカリ金属吸着による電子状態の変調による CDW 相転移制御について UVSOR BL5U に建設されたマイクロ ARPES を用いて研究を行った。

図 1(a)に、バルク TiSe_2 の ΓM 方向で測定した ARPES 強度プロットを示す。波数に依存して大きな分散を示す TiSe_2 由来のバンド分散と、CDW 転移に伴う折り返しバンド(図中矢印)を M 点周辺で観測した。また TiSe_2 表面にカリウム(K)原子を蒸着した結果[図 1(b)]、K 原子からの電子ドーピング効果による化学ポテンシャルシフトによって L 点に存在する電子バンドを観測するとともに、折り返しバンドが消失する振る舞いを観測した。以上の結果から、CDW 相が電子キャリア注入によって抑制されたことが示唆される。

講演では、詳細な K 蒸着量依存性を示すとともに単層 TiSe_2 の実験結果との比較から、CDW 相転移の起源について議論する。

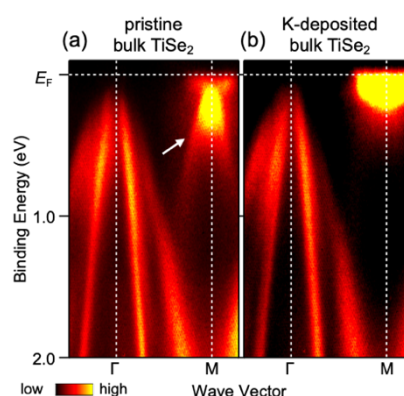


図 1: (a)バルク TiSe_2 の ARPES 強度プロット。矢印は CDW 転移に起因する折り返しバンドを示す。(b) K 原子蒸着後の ARPES 結果

[1] H. Cercellier *et al.*, Phys. Rev. Lett. **99**, 146403 (2007).

[2] K. Sugawara *et al.*, ACS Nano **10**, 1341 (2016).

[3] K. Yanagizawa *et al.*, Phys. Rev. Mater. **7**, 104002 (2023).

BL-5U,6U,7U

VR/AR など先端情報機器を用いた多次元電子状態の表現

田中慎一郎, 菅滋正, 上野啓司^A, 福谷圭祐^B, 牧田誠二^B, 松井文彦^B, 田中清尚^B
 (阪大産研・埼玉大・分子研UVSOR)
 stanaka@sanken.osaka-u.ac.jp

放射光測定技術の進歩に伴って、得られる実験データは質・量ともに加速度的に増加している。放射光角度分解光電子分光においても、 k_x, E_b の2次元マップの時代を経て、電子Deflectorや光電子顕微鏡の発展によって k_x, k_y, E_b の3次元スペクトルの取得が効率的に可能になり、さらには $h\nu$ 、温度、偏光角、スピンといった数多くの物理量を変数とした多次元のスペクトルが得られるようになってきた。それに対して、それを解析・解釈するためのツールとしてはigorやoriginなどの市販ソフトのマクロを用いたものが未だ一般的であり、基本的には3次元のものを2次元に投影した形での表現方法となっている。

一方、ハード・ソフト両面で近年のコンピュータ技術の発展は著しく、殊にVR/ARゴーグルなどの新規ビジュアルデバイスの登場によって、3次元データの3次元空間における処理・解析・視覚化手法は新時代を迎えている[図1]。したがって、今こそ、放射光角度分解光電子分光などの3次元データを直感的に理解し、それを精緻な解析に繋げる技術を開発することで、物性物理・化学の新しい形のブレイクスルーを目指す時期だと言える。

本ポスター発表では、TiSe₂結晶の3次元モデルや3次元フェルミ面の計算結果および実験結果などに関するVRゴーグルなどを使った3次元データのプレゼンテーションの試みを実際に経験していただく[図2]。



図 1 : VRによる物質科学研究のイメージ
 図 (Microsoft AIにより作成)

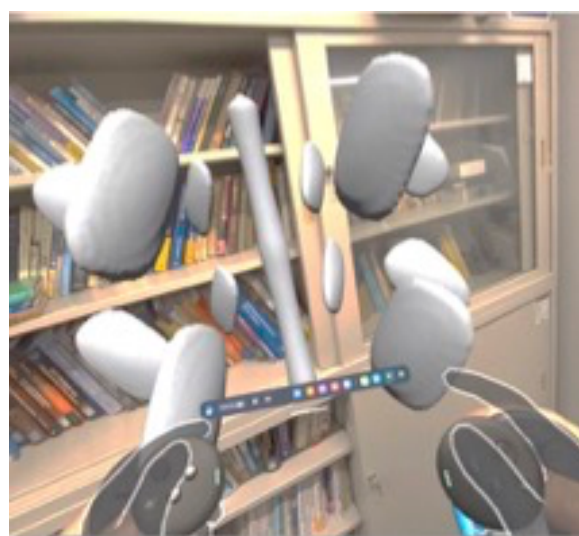


図2 : VRによるTiSe₂の3次元フェルミ面
 (計算)の表現例。筆者の研究室で撮影。

BL6U

光電子運動量顕微鏡を用いたIr(111)単結晶薄膜の ドメイン構造のイメージング

Imaging the domain structure of single-crystal Ir(111) thin films
by photoelectron momentum microscopy

橋本恵里¹、黒坂洋人¹、西尾雄大¹、
萩原健太²、佐藤祐輔²、松井文彦²、黄晋二¹

¹青山学院大、²分子研UVSOR

Eri Hashimoto¹, Hiroto Kurosaka¹, Yudai Nishio¹,

Kenta Hagiwara², Yusuke Sato², Fumihiko Matsui², and Shinji Koh¹

¹ Aoyama Gakuin University, ² UVSOR Synchrotron Facility, Institute for Molecular Science

CVD (chemical vapor deposition) 法はスケーラブルかつ高品質な薄膜材料を得られる有力な手法である。Irは、高い融点、化学的安定性、低い炭素固溶度を持つことから、グラフェンやTMDなどの二次元材料のCVD成長基板として利用される。CVD法は下地基板の結晶性が薄膜の結晶性に反映されるという特徴を持つため、基板の結晶性向上が薄膜の品質向上に繋がる。本研究では分子線エピタキシー (MBE) 法を用いて作製した、より高い結晶性と表面平坦性を有するIr(111)薄膜に対して、光電子運動量顕微鏡 (PMM) を用いてドメイン構造の可視化を行った。

MBE法を用いて α -Al₂O₃(0001)基板上にエピタキシャルIr(111)薄膜を成膜した。成膜温度を500°Cとして180 min低温バフア層を堆積させた後に、950°Cに昇温し120 min堆積させ膜厚約60 nmのIr(111)薄膜を成膜した。その後H₂雰囲気下で1000°C、360 minのポストアニールを行った。得られたIr薄膜に対し、X線回折測定を行ったところ、ロッギングカーブの半値幅は0.06°と極めて小さな値であり、高い結晶性を持つことが確認された。一方、広い領域をプローブする極点測定では六回対称のパターンが得られ、面心立方構造を取るIr(111)に双晶が存在することが示唆された。

Fig. 1(a)、(b)に価電子帯光電子分光測定 ($h\nu = 100$ eV) によって得られたIr(111)のフェルミ面付近のバンド構造を示す。測定初期位置ではFig. 1(a)のような3回対称のパターンが得られ、測定位置を約100 μm 移動させると、180°回転したパターン(Fig. 1(b))が得られた。片方のドメインに特徴的な運動量空間 (Fig. 1(a), $E = E_F - 1$ eV, $k_x \approx 0$ $\text{\AA}^{-1}$, $k_y \approx 1$ $\text{\AA}^{-1}$) にアパーチャーを挿入して光電子顕微鏡測定を行い、得られたPEEM像をFig. 2に示す。明るいコントラストの領域はFig. 1(a)に相当し、暗いコントラストの領域はFig. 1(b)に相当する。同様のPEEM測定を繰り返した結果、単一方向のドメインが数100 μm × 数100 μm という広い領域で存在することが明らかになり、これまで我々が用いたスパッタリング法で成膜したIr(111)薄膜よりドメインサイズが極めて大きいことが示唆された[1],[2]。以上のように、本研究ではMBE法を用いて作製した、高い結晶性を有するIr(111)薄膜のドメイン構造の可視化に成功した。

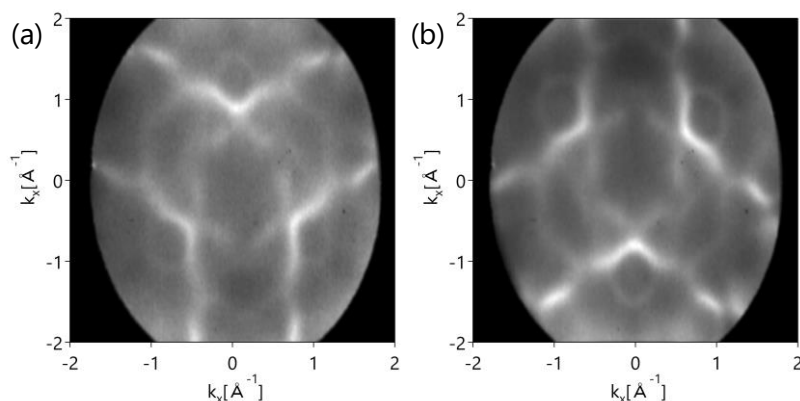


Fig. 1 Ir(111)のバンド構造

(a) 回転の無いドメイン (b) 180° 回転したドメイン

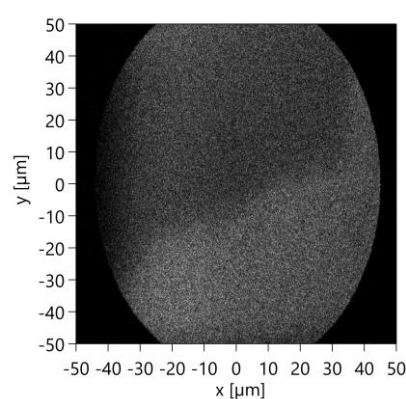


Fig. 2 Ir(111)のPEEM像

[1] E. Hashimoto *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **61**, SD1015 (2022).

[2] F. Matsui *et al.*, Rev. Sci. Instrum. **94**, 083701 (2023).

BL6U, 7U

空間反転対称性の破れた物質 PtBi₂ における ラシュバ分裂およびワイル分散の観測

Observation of Rashba splitting and Weyl cones in inversion symmetry broken material PtBi₂

森田雄晴¹, 中山耕輔¹, 加藤剛臣², 相馬清吾^{2,3}, 眞崎世間⁴, 生島 匠⁴,
守安悠人⁴, 萩原健太⁵, 松井文彦^{5,6}, 田中清尚^{5,6}, 小澤健一⁷,
志賀大亮⁸, 組頭広志⁸, 高橋 隆¹, 工藤一貴^{4,9}, 佐藤宇史^{1,2,3,10,11}

¹ 東北大院理, ² 東北大 WPI-AIMR, ³ 東北大 CSIS, ⁴ 阪大理,
⁵ 分子研 UVSOR, ⁶ 総研大, ⁷ KEK 物構研, ⁸ 東北大多元研,
⁹ 阪大 OTRI, ¹⁰ 東北大 SRIS, ¹¹ 東北大 MathCCS

Yusei Morita¹, Kosuke Nakayama², Takemi Kato², Seigo Souma^{2,3}, Seibun Masaki⁴,
Takumi Ikushima⁴, Yuto Moriyasu⁴, Kenta Hagiwara⁵, Fumihiko Matsui^{5,6},
Kiyohisa Tanaka^{5,6}, Kenichi Ozawa⁷, Daisuke Shiga⁸, Hiroshi Kumigashira⁸,
Takashi Takahashi¹, Kazutaka Kudo^{4,9}, and Takafumi Sato^{1,2,3,10,11}

¹Dept. Phys., Tohoku Univ., ²WPI-AIMR, Tohoku Univ., ³CSIS, Tohoku Univ.,
⁴Dept. Phys., Osaka Univ., ⁵UVSOR, ⁶SOKENDAI, ⁷KEK-PF, ⁸IMRAM, Tohoku Univ.,
⁹OTRI, Osaka Univ., ¹⁰SRIS, Tohoku Univ., and ¹¹MathCCS, Tohoku Univ.

空間反転対称性の破れた結晶構造を持つワイル半金属 PtBi₂ は、約 0.6 K において超伝導を示すことが知られている。さらに最近では、10 K を超すような比較的高温で表面超伝導が生じる可能性が示唆されている[1, 2]。本研究では、このような特異な超伝導現象の起源やワイル点をはじめとするトポロジカルな電子状態の解明を目的に、PtBi₂ の高分解能 ARPES 実験を行った。

図 1 に異なる 2 種類の Bi 終端面(A, B)で測定した k_x - k_y 面内の ARPES 強度プロットを示す。終端面 A, B に共通して、A 点中心の六角形や円弧状のフェルミ面が観測されている。これらの共通したバンドはバルクの電子構造を反映していると考えられる。一方、終端面 B では終端面 A に比べて複雑な形状をしたフェルミ面も見られる。このような終端面に依存した電子構造は表面状態の可能性が考えられる。講演では、三次元的なバンド構造の測定結果について報告し、空間反転対称性の破れた系に特徴的なバルクバンドのラシュバ的な分裂、及びワイル半金属の証拠となるワイルコーンの存在について議論する。

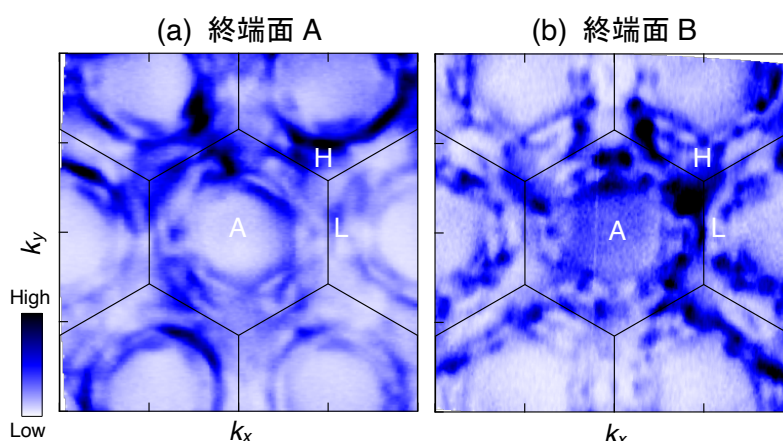


図 1 : 常伝導状態($T = 40$ K)において、異なる終端面で測定した PtBi₂ のフェルミ面。

[1] A. Kuibarov *et al.*, Nature **626**, 294-299 (2024).

[2] S. Schimmel *et al.*, arXiv:2302.08968 (2023).

BL6U

電子ドーピングされたMoS₂のバンド構造

Band structure of electron doped MoS₂

長谷川友里¹, Dooyong Lee², 牧田誠二², 松田博之², 解良聡², 松井文彦²

筑波大学数理¹, 分子研UVSOR²

Yuri Hasegawa¹, Dooyong Lee², Seiji Makita², Hiroyuki Matsuda², Satoshi Kera², Fumihiko Matsui²

¹Institute of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba, ²UVSOR Synchrotron Facility, Institute for Molecular Science

遷移金属カルコゲナイドは多彩な物性を示す層状材料として注目を集めており、電子・光物性の制御にはバンド構造の理解が重要となる。本研究ではMoS₂に着目し、角度分解光電子分光法 (ARPES) を用いて電子ドーピングされた際のバンド構造を調べた。

実験はUVSOR-BL6Uで行った。XPSおよびARPES計測にはACTES分析器を用いた[1]。MoS₂は未へき開の試料とUHVチェンバー内でへき開した試料を、450 °Cおよび410 °Cまでそれぞれ加熱した後、室温で計測した。XPS計測では、未へき開試料において加熱後も40 %程度の炭素が残存していることが確認されたが、へき開した試料では大部分が脱離していた。S/Mo比率は両試料において加熱後に大きな変化はみられなかった。

図1(a)にARPESの結果を示す。未へき開のMoS₂では、入射光エネルギー50 - 70 eV付近においてK点付近に伝導帯下端 (CBM) が観察されたが、へき開したMoS₂では観察されなかった。このことから、未へき開の試料においては残存する炭素からの電子ドーピングが示唆される。

図1(b)にK/H点の入射光エネルギー依存を示す。MoS₂のCBMは理論計算によればK-H方向に分散はないとされているが[2]、ARPES計測では赤線で示すようにCBMにk_z分散が観察された。図1(c)にΓ/A点の入射光エネルギー依存を示す。束縛エネルギー1.5-2.5 eV付近において、価電子帯上端 (VBM) のk_z分散が見られた。上端のバンドと下端のバンドの強度が格子周期の整数倍で変化しており、光電子構造因子 (PSF) の影響が示唆される[3]。発表では、PSFを考慮に入れMoS₂のバンド構造について議論する。

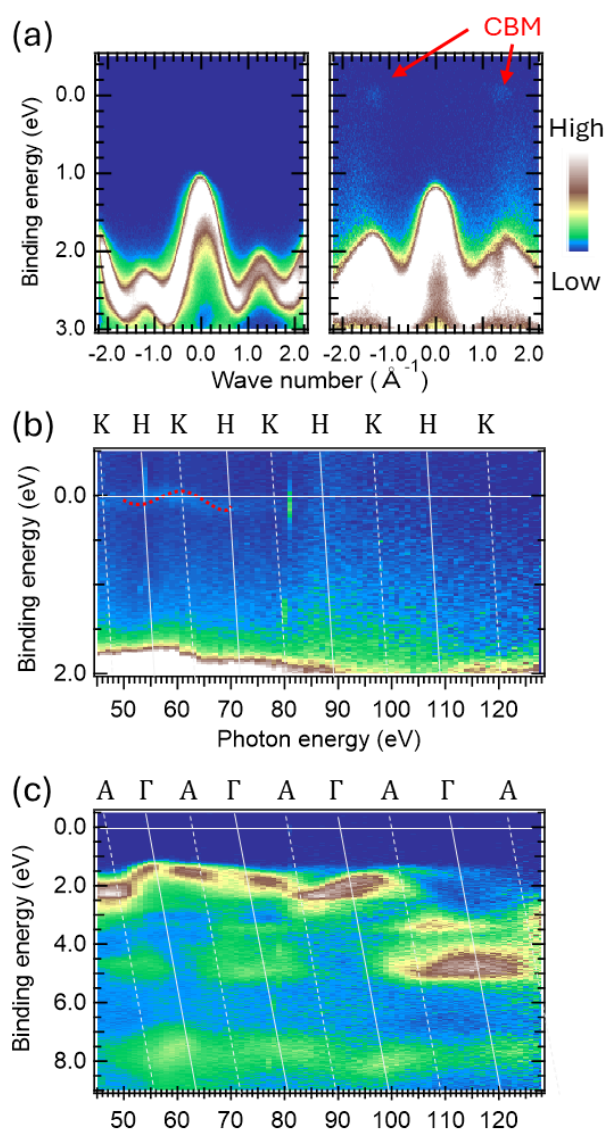


Fig. 1: 図(a)へき開有り(左), および未へき開(右)のMoS₂のARPES ($h\nu = 55$ eV, 試料に-300 V印可して計測). 未へき開MoS₂の(b)K/H点および(c)Γ/A点の入射光エネルギー依存

[1] H. Yamane *et al.*, Rev. Sci. Instrum. **90**, 093102 (2019)

[2] L. A. H. Jones *et al.*, J. Phys.Chem. C **126**, 21022 (2022)

[3] F. Matsui *et al.*, Phys. Rev. B **97**, 045430 (2018)

BL7U

Electronic and magnetic properties of altermagnetic MnTe films and its termination dependence

秋山亮介¹、佐々木泰祐²、M. Valvidares³、播木敦⁴、岡内孝樹⁴

田中清尚⁵、一ノ倉聖¹、平原徹¹

¹東京科学大、²NIMS、³ALBA、⁴大阪公立大、⁵UVSOR

R. Akiyama¹, T. Sasaki², M. Valvidares³, A. Hariki⁴, T. Okauchi⁴,

K. Tanaka⁵, S. Ichinokura¹ and T. Hirahara¹

¹Dept. of Phys., Science Tokyo., ²NIMS, ³ALBA,

⁴Dept. of Physics&Electronics, Osaka Metropolitan Univ., ⁵UVSOR

近年、コリニア磁性体に注目したスピン対称性の分類に基づき、反強磁性と強磁性の両方の性質を併せ持つ交替磁性が理論的に提唱され[1]、実験でも検証されている。特にMnTeはよく研究されている交替磁性材料の一つであり、角度分解光電子分光(ARPES)を用いたスピン分裂バンドの観測[2]やゼロ磁場下でのX線磁気円二色性(XMCD)シグナルの観測[3]により、交替磁性体であることが確かめられている。文献[2]ではSi(111)基板上にトポロジカル絶縁体Bi₂Te₃(BT)を1QL成長させ、その上にMnとTeを共蒸着することでエピタキシャルMnTeを作製しているが、この試料作製方法では、MnTeはBTの内部に潜り込み、最表面およびSi基板との界面はBiとTeで終端されることが我々の先行研究によって示されている[4]。しかし、このような終端構造が交替磁性体MnTe薄膜の電子状態と磁化特性にどのように影響するかは未だ解明されていない。

そこで、本研究では終端面の違いによってMnTe薄膜の物性がどのように変調されるかを調べるため、文献[2]の条件で作製した試料Aと、Si(111)上に直接MnTeを成長させた試料Bを作製し、電子状態と磁化特性の違いを評価した。各試料は分子線エピタキシーによって作製し、表面保護のためにTeキャップを施した試料に対して行った原子分解能走査透過型電子顕微鏡(STEM)測定で、両者の原子構造に終端面以外の違いは認められないことを確認した。また、放射光施設ALBAに大気搬送した試料をデキャップしXMCD測定をすると、両試料ともに文献[2]を定性的に再現するような交替磁性に特有の振る舞いが観察された。理論計算との比較によると、試料Bで観察されたシグナルは面直方向のキャンティングの影響を受けており、そのキャンティングの大きさはこれまでの報告例[3]より一桁大きいことが明らかになった。また興味深いことに、試料Aでは交替磁性シグナルに加えてL₃-edgeにおける明瞭なXMCDシグナルが確認されており、交替磁性の他に面直強磁性の特徴が共存していることが分かった。この結果から、表面およびSi基板との界面ではMnTeの交替磁性の起源である面内反強磁性磁化配列が、BiとTeからなる終端面によって一部乱され、MnTeがBT内に数層埋め込まれた場合の面直強磁性[4]が誘起されていると予想される。これらの試料に対してBL7Uで*in-situ* ARPES測定を行ったところ、試料Aでは文献[2]を再現するスピン分裂していると思われるバンドが観測されたが、この特徴は試料Bとは異なっていることが分かった(図)。さらに試料Aの電子構造を詳細に調べると、「Γ点」における状態が温度低下とともに分裂していく様子が観察された。この結果は、XMCDで測定された試料Aにおける面直強磁性が、交換相互作用として電子状態に影響していることを示唆するものである。

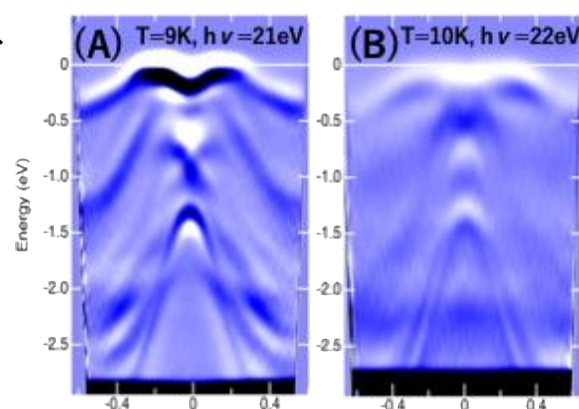


図. BL7U で測定されたバンド構造

(A)試料A: Bi,Te終端MnTe

(B)試料B: MnTe/Si(111)

[1] L. Šmejkal *et al.*, PRX **12**, 031042 (2022).

[2] S. Li *et al.*, PRL **132**, 036702 (2024).

[3] A. Hariki *et al.*, PRL **132**, 176701(2024).

[4] T. Hirahara *et al.*, Nat Commun. **11**, 4821 (2020).

BL7U

ガーネット型固体電解質 $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{12}$ バルク単結晶の角度分解光電子分光

Angle-resolved photoemission spectroscopy of garnet-type solid electrolytes

 $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{12}$ bulk single crystal

増田 圭亮¹, 小山 正太郎¹, 高倉 将一², 仲武 昌史³, 田中 清尚⁴,
片岡 邦光⁵, 秋本 順二⁵, 入山 恭寿¹, 伊藤 孝寛^{1,2}

¹名大院工, ²名大SRセ, ³あいちSR, ⁴分子研UVSOR, ⁵産総研

Keisuke Masuda¹, Shotaro Koyama¹, Shoichi Takakura², Masashi Nakatake³, Kiyohisa Tanaka⁴,

Kunimitsu Kataoka⁵, Junji Akimoto⁵, Yasutoshi Iriyama¹, Takahiro Ito^{1,2}

¹Grad. Sch. Eng. Nagoya Univ., ²NUSR, ³AichiSR, ⁴IMS/UVSOR, ⁵AIST

無機固体電解質を用いた全固体リチウム二次電池は、高安全性と高エネルギー密度を兼ね備えた次世代エネルギー貯蔵デバイスとして注目されている。リチウム二次電池における伝導性能の向上には、伝導メカニズムの理解が重要である。しかしながら、無機固体電解質におけるリチウムイオン伝導性と電子伝導性の関係を理解する上で重要となる価電子帯電子状態については、未だほとんど報告例がない現状にある[1,2]。これまでに我々は、無機固体電解質における伝導を担う電子状態を明らかにすることを目的として、比較的高いイオン伝導度を示すAサイト欠損（および欠乏）型ペロブスカイト構造を有する $\text{Li}_x\text{La}_{(1-x)/3}\text{NbO}_3$ ($x=0.08$) (LLNbO)および $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/(3-x)}\text{TiO}_3$ ($x=0.1$) (LLTO) に着目して、角度分解光電子分光 (ARPES) を用いた電子状態研究を行ってきた [3]。その結果、価電子帯のバンド構造の直接観測に成功し、価電子帯におけるLi結合状態に由来するスペクトル変調の効果とイオン伝導特性の相関について議論してきた。そこで本研究では、無機固体電解質における電子状態の系統的な変化を明らかにすることを目的として、Li含有量が多量であり、複雑な Li^+ 伝導パスが予測されているガーネット型固体電解質 $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{12}$ (LLZTO) バルク単結晶 [4] においてARPES測定を行った。

ARPES測定は、LLTOバルク単結晶について、UVSOR-Ⅲ BL7UおよびあいちSR BL7Uにおいて室温で行った。清浄試料表面は、超高真空中で試料を(011)面について劈開することにより得た。すべての測定は光照射によるスペクトル変調が生じない程度まで光フラックスを十分に抑制した条件下で行った ($<3\text{E}+10\text{photons/s}$)。

図1(a) および (b) にLLZTO単結晶劈開面において Γ 点近傍を走査する励起エネルギー $h\nu = 31\text{eV}$ を用いた面内ARPES測定により得られたARPESスペクトルおよびバンド構造を示す。LLZTOの価電子帯電子状態は約3.5eVのバンドギャップと4~8 eVにおけるブロードなピーク構造により特徴づけられることを見出した。また、観測されたピーク構造は、 Γ 点からM点へと角度を走査することで、ブロードな連続的エネルギー分散を示す様子が観測されることが明らかになった。さらに、ARPESと図1(c)および(d)のDFT計算[4]との比較から、価電子帯のバンド幅および分散形状はARPESと計算の間で定性的に類似することを見出した。

講演では、高強度光フラックス ($\sim 1\text{E}+12\text{photons/s}$) を照射した際に生じるスペクトル変調の効果およびLLNbO, LLTOにおける結果との比較も合わせて議論する予定である。

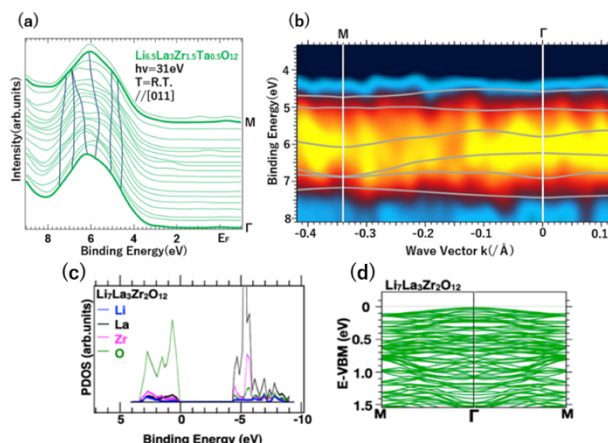


図1 (a,b) LLZTOの Γ M方向におけるARPESスペクトル (a)およびバンド構造 (b)。灰色実線はバンド分散のガイドライン。
(c,d) $\text{Li}_6.5\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{12}$ の部分状態密度(c)と Γ M線に沿ったバンド構造(d)[5]。

[1] K. Hikima *et al.*, Commun. Chem. **5**, 52 (2022).

[2] K. N. Wood *et al.*, Nature Commun. **9**, 2490 (2018).

[3] T. Ito *et al.*, Chap. 23 In: *Interface Ionics* 261–272 (2024).

[4] K. Kataoka and J. Akimoto, ChemElectroChem **5** 2551–2557 (2018).

[5] The Materials Project. *Materials Data on $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ by Materials Project.* (2020) doi:10.17188/1313215.

BL7U

溶液プロセスで作製した高移動度有機半導体結晶の価電子バンド分散

Experimental measurement of valence band dispersion in high-mobility organic semiconductor crystals fabricated by solution process

田崎智也¹, 井上悟², 菊池計秀¹, 服部寛之¹, 田中清尚³, 長谷川達生², 中山泰生^{1,3}

¹東理大(院), ²東大院工, ³分子研

Tomoya Tasaki¹, Satoru Inoue², Kazuhide Kikuchi¹, Hiroyuki Hattori¹, Kiyohisa Tanaka³, Tatsuo Hasegawa², Yasuo Nakayama^{1,3}

¹Department of Pure and Applied Chemistry, Tokyo University of Science, 2461 Yamazaki Noda, Chiba 278-8510, Japan, ²Department of Applied Physics, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Tokyo 113-8656, Japan, ³Institute for Molecular Science (IMS), 38 Nishigonaka, Myodaiji, Okazaki, Aichi 444-8585, Japan

有機半導体デバイスの性能向上には、電荷キャリアの輸送効率を高めることが重要であり、そのためにはホッピング伝導ではなく、バンド伝導の実現が求められる。バンド伝導が実現するための必要条件は、十分に広くエネルギー分散した分子間電子バンドの形成である。実際に、ルブレン[1]やペンタセン[2]などの単結晶では、角度分解光電子分光(angle-resolved photoelectron spectroscopy, ARPES)によって価電子バンド分散が実測されている。一方で、インクジェット印刷[3]などの溶液プロセスへの適用が可能な可溶化有機半導体材料の単結晶試料においては、これまでARPESによる電子バンド分散計測の成功例は報告されていない。これには、幾つかの理由が考えられる。第一に、ARPES測定に適した高結晶性の試料を金属のような導電性基板上に作製することが難しい点が挙げられる。加えて、20 eV以上の励起エネルギーが用いられる一般のARPES測定では価電子帯に由来する光電子の非弾性散乱平均自由行程が1 nm以下となるが[4]、可溶化有機半導体の結晶試料では1 nm以上の長さをもつアルキル側鎖が表面側へ露出するため、その内側の π 共役主骨格部分に局在する価電子帯を測定することが困難であることも挙げられる。本研究では、 $10 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ を超える正孔移動度を示す有機半導体である2-*n*-octyl-[1]benzothieno[3,2-*b*]naphtho[2,3-*b*]thiophene (2-C8-BTNT)[5]の単結晶をAu/Si基板上に1 mm²を超えるサイズで製造することに成功し、さらに低励起エネルギーを用いて光電子の検出深度を伸張させることでARPESによる価電子バンド分散の実測に成功した。

ARPES測定は、UVSOR-ⅢのBL7Uにおいて、励起エネルギー8 eVとして実施した。サンプル温度は300 Kから41 Kまで変化させて測定を行った。試料帯電の抑制のため、ARPES測定中は試料へ波長375 nmのレーザー光を同時照射している。バンド計算は、報告されている結晶構造データ[5]を用いて、Quantum EspressoでPBE汎関数と平面波基底(ecutwfc = 50 Ry、ecutrho = 400 Ry)を使用してSelf-Consistent Field(SCF)計算を行い、その後、同様の条件で実施した。

Figure 1に、互いに直交する二つの面内方位に対して得られたARPES測定の結果を示す。いずれの方位においても、分散挙動はバンド計算と整合している。本発表では、さらに低温でのARPES測定結果も含め、価電子バンド分散の温度依存性についても議論する。

Figure 1に、互いに直交する二つの面内方位に対して得られたARPES測定の結果を示す。いずれの方位においても、分散挙動はバンド計算と整合している。本発表では、さらに低温でのARPES測定結果も含め、価電子バンド分散の温度依存性についても議論する。

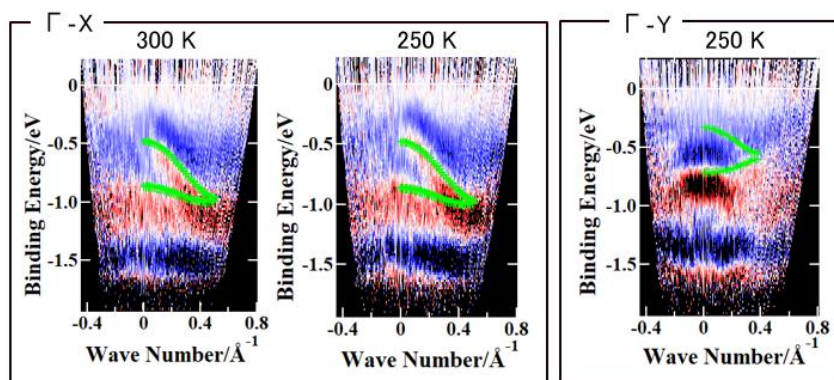


Fig. 1: ARPES d^2I/dE^2 (where I is photoelectron intensity) map of the 2-C8-BTNT crystal plotted on the E - k plane (red: negative d^2I/dE^2 , blue: positive d^2I/dE^2). The green plots indicate the calculated band structures.

- [1] S. Machida *et al.*, Phys. Rev. Lett., **104** (2010) 156401. [2] Y. Nakayama *et al.*, J. Phys. Chem. Lett., **8** (2017) 1259–1264. [3] H. Minemawari *et al.*, Nature, **475** (2011) 364–367. [4] M. P. Seah *et al.*, Surf. Interface Anal., **1** (1979) 1. [5] S. Inoue *et al.*, Chem. Sci., **11** (2020), 12493–12505.

BL7U

単原子層 Yb/Si(111)の作製と電子状態観測

Fabrication and electronic structure observation of a monoatomic-layer material Yb/Si(111)

市川龍¹、中村拓人^{2,1}、山口紘佳¹、陳奕同¹、西原快人¹、
田中清尚³、木村真一^{2,1,3}

¹ 阪大理、² 阪大生命、³ 分子研

R. Ichikawa¹, T. Nakamura^{2,1}, H. Yamaguchi¹, Y. Chen¹, K. Nishihara¹,
K. Tanaka³ and S. Kimura^{2,1,3}

¹Dept. Phys., Osaka Univ., ²FBS Osaka Univ., ³Inst. Mol. Sci.

二次元重い電子系では、次元性の低下に伴う量子閉じ込めや磁気ゆらぎなどにより、多彩な物性を発現する可能性を秘めている。我々はこれまでに、金属単結晶 Cu(111)上の単原子層近藤格子 YbCu₂において、完全二次元の重い電子状態が出現することを見出した[1]。従来用いた基板は金属の Cu であり、基板由来の電気伝導度が高いため、薄膜そのもののマクロな電気伝導度測定の障害になる。そこで基板を伝導性のない半導体や絶縁体にすることが求められる。半導体基板上における希土類金属間化合物の数少ない作製例としては、Yb/Si(111)が挙げられる。そこで本研究では、半導体基板上の希土類化合物を作製する前段階として、希土類元素 Yb を半導体 Si(111)に蒸着させ、低速電子線回折(LEED)および角度分解光電子分光(ARPES)を用いて、表面構造、電子状態の作製条件による変化を観測したので報告する。

表面構造は Yb 蒸着中及び蒸着後の基板加熱温度を変えることによって、既に報告があった Yb/Si(111)-(3×1)(図 1(a))、(2×2)(図 1(b))表面再構成が再現することを確認した[2]。さらに、常温で Yb 蒸着後、基板温度 400°Cに加熱したところ、これまで報告がなかった($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°(図 1(c))の再構成表面を得た。また表面電子状態は、3×1 表面で二価と三価の混合原子価、2×2 表面は二価が多いことが分かった。一方で、($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°表面では二価が多いが、 $4f_{7/2}$ の結合エネルギーは 0.1 eV で、フェルミ準位に極めて近接し、重い電子的な電子状態になっていることが分かった。以上の結果は、Yb/Si(111)の表面再構成に応じて、 $4f$ 準位のエネルギー位置、すなわち物性の制御が可能であることを示唆する。発表では角度積分光電子分光と詳細な ARPES の結果も紹介し、Yb/Si(111)の電子状態について議論する。

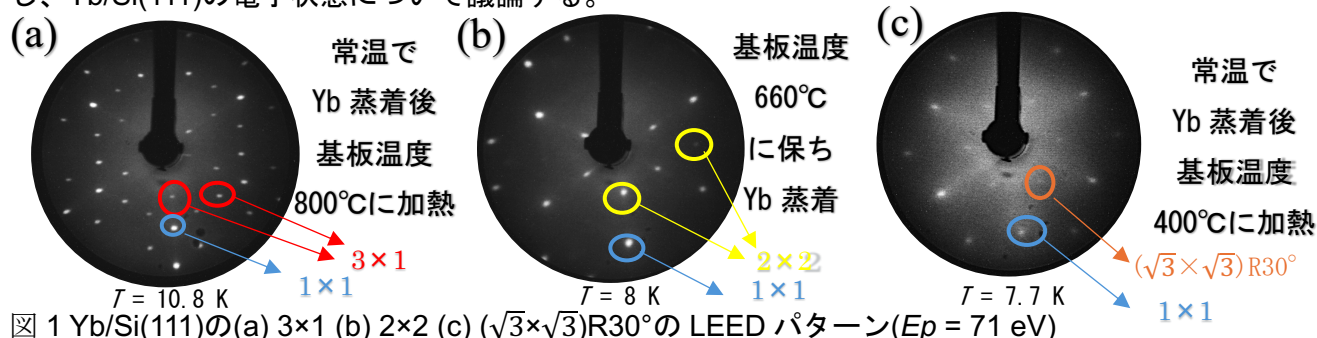


図 1 Yb/Si(111)の(a) 3×1 (b) 2×2 (c) ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°の LEED パターン($E_p = 71$ eV)

[1] T. Nakamura *et al.*, Nat. Commun. **14**, 7850 (2023). [2] C. Wigren *et al.*, Phys. Rev. B **48**, 11014 (1993).

Si 基板に依存する Si(111)($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)-Sn 表面の電子状態

東工大理, 分子研 UVSOR^A

西道広海, 石原和宜, 田中清尚^A, 加来滋, 一ノ倉聖, 平原徹

Si(111)($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)-Sn surface electronic structure depending on Si substrate

Dept. of Phys. Tokyo Tech., ^AIMS UVSOR

H. Nishimichi, K. Ishihara, K. Tanaka^A, S. Kaku,

S. Ichinokura and T. Hirahara

最近、Si(111)($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)-Sn 表面 (以後 $\sqrt{3}$ -Sn) がモット絶縁体であることが報告された[1]。本系は p 型のハイドープ Si 基板を用いたホールドーピングにより 4.7-9 K で超伝導が発現する[2]。また、走査型トンネル顕微鏡/分光(STM/STS)測定により、この超伝導が銅酸化物系と同じ対称性を持つと示唆され、構造の単純さから超伝導の起源解明に役立つことが期待される [3]。一方、超伝導発現に必要なホールドーピングの効果は STS による局所状態密度の観点から実験的に確認されているのみであり、他の測定による検証が望まれている。

そこで本研究では角度分解光電子分光(ARPES)測定によって、バンド分散の観点から $\sqrt{3}$ -Sn 表面のホールドーピングの効果を検証した。本系は用いる Si 基板のドーピング量に依存して表面のドーピングが変わるため、室温における抵抗率が 0.001 ~0.0035 $\Omega\cdot\text{cm}$ である n 型

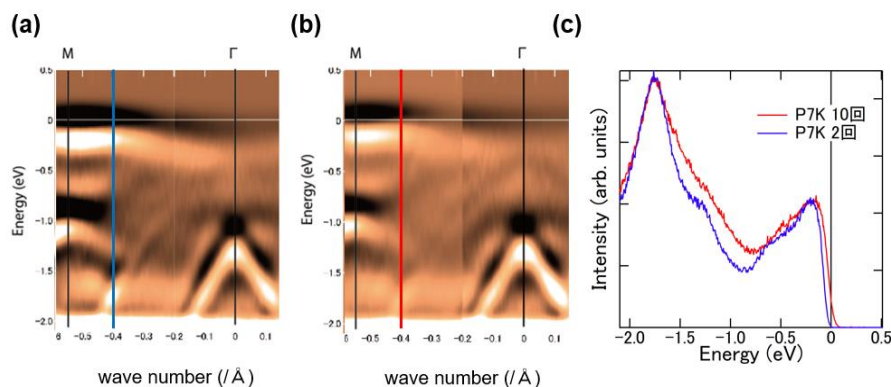


図 1 : (a), (b) : フラッシング回数が 2 回(a)、10 回(b)の p 型基板上の 7 K における $\sqrt{3}$ -Sn のバンド分散。(c) : (a), (b)中の線におけるフェルミ準位近傍の EDC スペクトルの比較。

Si 基板と 0.007~0.008 $\Omega\cdot\text{cm}$ である p 型 Si 基板上に $\sqrt{3}$ -Sn を作製して室温と 7 K で測定を行った。さらに、基板表面清浄化のためのフラッシングがアクセプターの B 原子が表面近傍に浮き出す効果に寄与するとし、その回数を変えてホールドーピングの効果を検証した[4]。フラッシング 2~3 回では、n 型 p 型ともに、室温では金属的であり、低温では絶縁体的なバンド (図 1(a)、(c)青線のエネルギー分布曲線(EDC)) であった一方、フラッシングを 10 回に増やした p 型基板上サンプルでは 7 K において金属的 (図 1(b)、(c)赤線の EDC) であった。一方で n 型では金属化しなかった。ここから、温度変化による金属絶縁体転移に加え、低温におけるドーピングの効果をバンド分散の観点から明らかにした。超伝導転移の観測に向け、様々な基板を用いて *in-situ* 輸送測定を行ったのでその結果も紹介する。

[1] S. Modesti *et al.*, Phys. Rev. Lett., **98**,126401 (2007). [2] X. Wu *et al.*, Phys. Rev. Lett., **125**,117001 (2020). [3] F. Ming *et al.*, Nat. Phys. **19**, 500 (2023). [4] V.V. Korobtsov, V.G. Lifshits, A.V. Zotov, Surf. Sci. **195**, 466 (1988)

BL7U

角度分解光電子分光によるノーダルライン半金属 KAlGeの電子状態の観測

Observation of electronic structures in nodal line semimetal KAlGe
by angle-resolved photoemission spectroscopy

西田拓磨¹、Soonsang Huh¹、池野辺寿弥¹、山田高広²、
峯明史¹、福島優斗¹、合戸洸平¹、廣井善二¹、近藤猛¹

¹ 東京大物性研、² 東北大多元研

Takuma Nishida¹, Soonsang Huh¹, Toshiya Ikenobe¹, Takahiro Yamada², Akifumi Mine¹,
Yuto Fukushima¹, Kohei Aido¹, Zenji Hiroi¹, and Takeshi Kondo¹

¹ ISSP, the University of Tokyo, ²IMRAM, Tohoku University

トポロジカル半金属はバンド縮退の仕方によって「ワイル半金属」「ディラック半金属」「ノーダルライン半金属」に分類される。ノーダルライン半金属は線状に縮退したバンドを持つ物質であり、第一原理計算から多くの物質が提案されている[1]。しかし、ARPESの測定によってノーダルラインがフェルミエネルギー近傍にあることが確認された物質は少ない。

NaAlSiは正方晶系(空間群P4/nmm)の結晶構造をもち7K以下で超伝導を示す[2]。また、第一原理計算によってノーダルライン半金属であることが報告されている[3]。その後、ARPESの測定が行われ計算で指摘されていたようにノーダルラインがフェルミエネルギー近傍にあることが確認された[4]。NaAlSiの物質群のひとつであるKAlGeはNaAlSiのNaとSiをそれぞれ同族元素であるKとGeに置換した物質であり、同じ結晶構造をもち電子構造も類似している。そのためKAlGeもノーダルライン半金属であることが期待される。

KAlGeは電気抵抗測定や粉末X線回折から88 Kで構造相転移することが判明している。しかし、これはNaAlSiの物性と大きく異なっておりNaAlSiにはそのような構造相転移は存在しない。電子構造が類似していると考えられるこれらの物質でなぜこのような物性の違いがあるのか、その起源を解明するためARPESを用いて電子状態の観測を行った。本講演ではARPESの測定で得られた電子構造の結果をもとに構造相転移の由来および電気抵抗の変化について議論する。

[1] C. Fang, et al., Chin. Phys. B 25, 117106 (2016).

[2] Takahiro Yamada, et al, J. Phys. Soc. Jpn. 90, 034710 (2021)

[3] X. Yi, et al., J. Mater. Chem. C 7, 15375 (2019).

[4] Chunyao Song, et al, Phys. Rev. B 105, L161104 (2022)

KEK-PF BL-28A

1T-TaS₂ の電子構造に対する一軸圧力効果: マイクロ ARPES

Uniaxial strain effects on the electronic structure of 1T-TaS₂: micro-ARPES study

鈴木崇人¹, 柳沢幸紀¹, 中山耕輔¹, 菅原克明^{1,2}, 相馬清吾^{2,3},
小澤健一⁴, 上野啓司⁵, 高橋 隆¹, 佐藤宇史^{1,2,3,6,7}

¹ 東北大院理, ² 東北大 WPI-AIMR, ³ 東北大 CSIS, ⁴ 高工研物構研,
⁵ 埼玉大院理工, ⁶ 東北大 SRIS, ⁷ 東北大 MathCCS

Shuto Suzuki¹, Koki Yanagizawa¹, Kosuke Nakayama¹, Katsuaki Sugawara^{1,2}, Seigo Souma^{2,3},
Kenichi Ozawa⁴, Keiji Ueno⁵, Takashi Takahashi¹, and Takafumi Sato^{1,2,3,6,7}

¹Department of Physics, Tohoku University, ²WPI-AIMR, Tohoku University,

³CSIS Tohoku University, ⁴Institute of Materials Structure Science, KEK,

⁵Department of Chemistry, Saitama University, ⁶SRIS, Tohoku University,

⁷MathCCS, Tohoku University

多彩な相転移現象や物性の実現・理解に向けて、物質に外部摂動(電場、磁場、圧力など)を加える研究が盛んに行われている。その中でも圧力は固体物理学において重要なパラメータの 1 つであり、圧力印加は量子相転移を実現する上で強力な手法として知られている。しかしながら、その相転移に関係する電子状態の実験的な理解は進んでいない場合が多い。特に、圧力を印加しながら角度分解光電子分光(ARPES)を行う技術は発展途上にある。今回我々は、ARPES 測定装置内で圧力を調整可能な機構や、放射光施設の共用 ARPES 装置で利用できる小型設計などによって、約 1.5%の格子ひずみに対応する一軸圧力を印加できるデバイスを製作した。本デバイスを用いて、遷移金属ダイカルコゲナイド 1T-TaS₂ に対し、一軸圧力を印加した ARPES 測定を行い、電子構造に対する圧力印加効果を明らかにした。測定には高エネルギー加速器研究機構 Photon Factory BL-28A に建設したマイクロ ARPES 装置を用いた。

図 1 に、圧力を印加していない 1T-TaS₂ において、 $T = 40$ K で測定した Γ M 方向のバンド分散を示す。高結合エネルギー側で Γ 点を中心とする比較的大きなホール型の分散を示す S 3p 軌道由来のバンドに加え、フェルミ準位(E_F)近傍ではエネルギー幅の比較的小さい Ta 5d 軌道由来の複数のバンドを観測した。Ta 5d バンドは CDW の超周期ポテンシャルによる折り返しで生じた混成ギャップ(CDW ギャップ)や、 E_F 上のエネルギーギャップを形成しており、絶縁体的な特徴を示す。一方、一軸圧力を印加して同様の測定を行うと、 E_F 上のエネルギーギャップが消滅し金属的なバンド構造に変化することを見出した。このことから、一軸圧力印加によって絶縁体-金属相転移が生じたと結論した。

発表では圧力印加に伴う電子構造の変化の詳細について報告し、その起源や、絶縁体相において発達するダビデの星(Star of David; SoD)構造との関連について議論する。

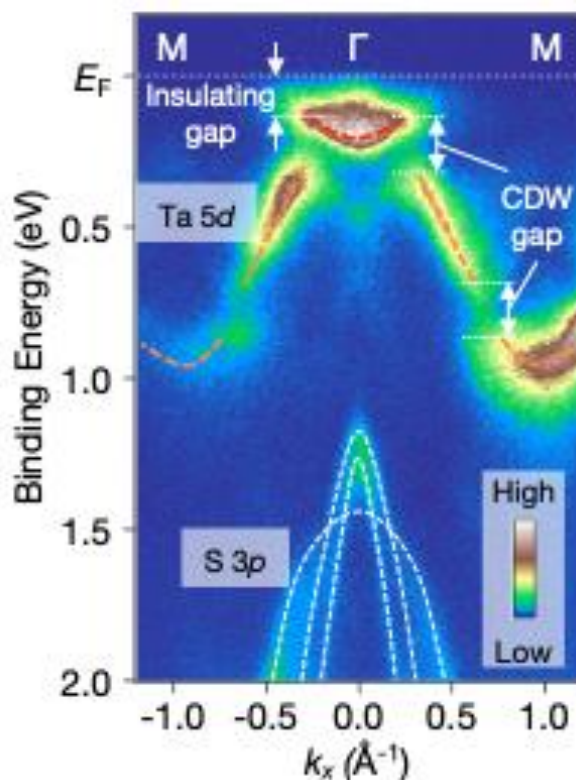


図 1: 一軸圧力を印加していない 1T-TaS₂ において、絶縁体相($T = 40$ K)で測定した Γ M 方向の ARPES 強度。

BL6B

溶液成長したペンタセン誘導体結晶の赤外吸収分光

Infrared absorption spectroscopy for crystals grown by a solution process of pentacene derivative crystals

馬場雄也¹、山内要¹、宮本淳之介¹、田崎智也¹、菊地計秀¹、坂田亮太郎¹、
手島史綱²、田中清尚²、服部寛之¹、中山泰生^{1,2}

¹東理大、²分子研

Yuya Baba¹, Kaname Yamauchi¹, Junnosuke Miyamoto¹, Tomoya Tasaki¹, Kazuhide Kikuchi¹,
Ryotaro Sakata¹, Fumitsuna Teshima², Kiyohisa Tanaka², Hiroyuki Hattori¹, Yasuo Nakayama^{1,2}

¹Tokyo University of Science, ²Institute for Molecular Science

【緒言】有機半導体は、柔軟性、製造コストが低い次世代のデバイスとして注目されている。その中でも6,13-bis(triisopropylsilyl)ethynyl)pentacene (TIPS-Pn)は、代表的な有機半導体分子であるペンタセンにTIPS基を導入することで溶解性を向上させ、溶液を用いたデバイス作製を可能にした材料である[1]。一方、無機半導体と比較して有機半導体の電荷輸送効率が低いということは有機半導体の大きな課題であるが、移動度低下の要因の一つとして電子と振動の相互作用が挙げられる。本研究では、溶液から作製したTIPS-Pn結晶の分子振動を赤外吸収分光法によって実測することを目的とした。

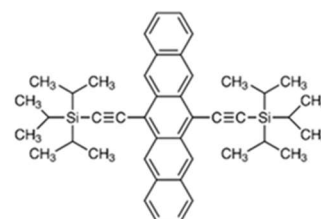


図1, TIPS-Pnの分子構造

【実験】濃度10 mg/mlのTIPS-Pnのトルエン溶液を寸法5 mm × 5 mm × 0.4 mmの多結晶ダイヤモンド基板上へ約 20 μ Lをドロップキャストして、TIPS-Pnの結晶(膜厚 約 1.2 μ m面積 約 16.5 mm²)を作製した。フーリエ変換赤外吸収分光(FT-IR)測定はUVSOR BL6Bにおいて透過配置にて行った。室温における測定では、TIPS-Pnの結晶b軸を鉛直方向に設置した試料角度を0度と定義し、そこから180度まで15度ずつ反時計回りに回転させながら方位角依存性の追跡を行った。なお、赤外光の偏光方向は鉛直方向から反時計回りに12.5度回転した方位を向いている。参照試料として同寸法のダイヤモンド基板に対しても同様に測定を行い、TIPS-Pn結晶の吸光度算出に用いた。一方、温度依存性の検証にあたっては、結晶b軸を鉛直方向からそれぞれ0度、45度、90度となるように3個の試料を設置し、試料温度を室温、200K、150K、100K、50Kと変化させて測定を行った。

【結果と考察】波数400 – 650 cm⁻¹の領域におけるTIPS-Pn試料の吸光度の方位角依存性と、密度汎関数法計算(b3lyp, 6-31g*)から予測されるTIPS-Pn分子の赤外吸収強度を図2に示す。ただし、計算結果の波数には文献[2]から示された係数0.9613をかけて表示している。図2の結果から450 cm⁻¹の振動モードは方位角が90度になるにつれて強度が最小、550 cm⁻¹の振動モードは方位角が90度になるにつれて強度が最大と、対照的な挙動がみられた。一方、これらの吸収ピークに帰属される振動モードは、いずれも概ねペンタセンからTIPS基の方向に遷移双極子を有する。このことは、ペンタセン単結晶における結果[3]とは異なり、赤外吸収の角度依存性が分子配向と偏光軸の単純な関係では説明できない可能性が示唆される。本発表では、振動吸収の角度依存性のほか、冷却に伴う変化についても議論する。

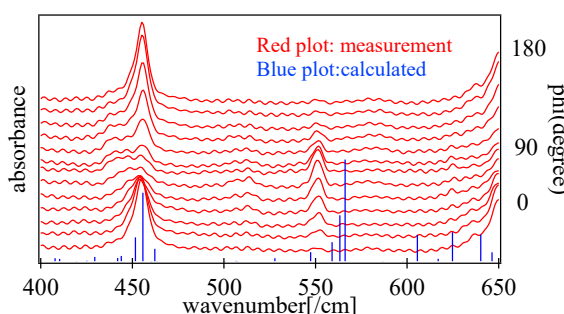


図2, TIPS-Pn結晶の赤外吸光度スペクトル(赤)と振動計算の結果(青)(scaling factor 0.9613[2])

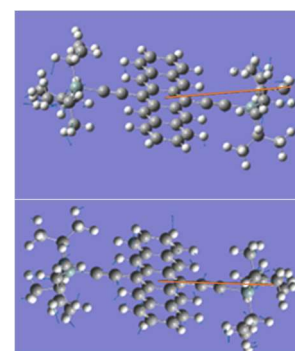


図3, 波数450 cm⁻¹(上)および550 cm⁻¹(下)に帰属される振動モードの遷移双極子

[1] J. E. Anthony *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **123**, 9482–9483 (2001).

[2] J. P. Merrick *et al.*, J. Phys. Chem. A. **111**, 11683–11700 (2007).

[3] Y. Nakayama *et al.*, Vibrational Spectroscopy. **132**, 103681 (2024)

時間分解低速電子エネルギー損失分光法の開発

Development of Time-Resolved Electron Energy-Loss Spectroscopy

西原快人^A, 渡邊浩^{B, A}, 中村拓人^{B, A}, 諏訪宏直^A, 木村真一^{B, A, C}

^A 阪大理, ^B 阪大生命機能, ^C 分子研

Kaito Nishihara^A, Hiroshi Watanabe^{B, A}, Takuto Nakamura^{B, A}, Hironao Suwa^A,

Shin-ichi Kimura^{B, A, C}

^ASci. Osaka Univ., ^BFBS Osaka Univ., ^CInstitute for Molecular Science

超伝導などの特異な物性の出現には、物質中の電子と相互作用する集団励起が重要な役割を果たしている。その観測には、共鳴 X 線非弾性散乱(RIXS)が主に用いられており、高いエネルギー・角度分解能での測定が可能となっている。更に、光誘起超伝導や CDW 融解[1]を含む非平衡状態の詳細解明には、準粒子や集団励起などの素励起の光励起後ダイナミクスの測定が重要となっており、X 線自由電子レーザー(XFEL)を用いた時間分解 RIXS 測定が行われ始めている[2]。一方で、このような測定には長い測定時間が必要だが、加速器・放射光施設ではビームタイムが制限されており、簡単に実験を行うことができない。

そこで我々は、XFEL+RIXS と相補的であり実験室規模で実施可能な観測手法の開発を行っている。具体的には、これまで開発を行ってきたスピン偏極低速電子線(300-1,500 eV)を用いたスピン分解共鳴電子エネルギー損失分光法(SR-rEELS)[3]に、パルスレーザー光を用いた時間分解測定を組み合わせた、時間分解低速電子エネルギー損失分光法(Tr-EELS)を開発している。

Tr-EELS 測定を行うために、パルスレーザーポンプ-パルス電子線プローブ測定系の構築を行い、パルス電子線の性能の評価を行った(図 1)。パルス中の電子数を減少させ、電子密度に伴うスペースチャージ効果を1 eV程度まで抑制することに成功した。

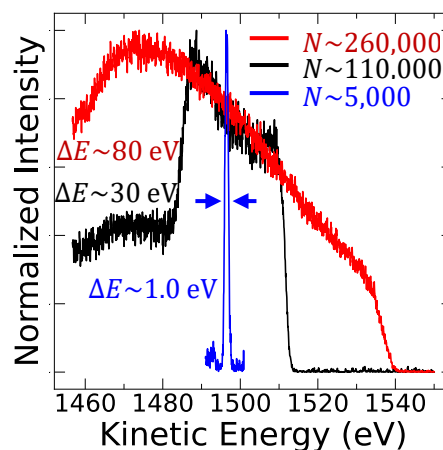


図 1 電子数 N と弾性散乱ピークのエネルギーブロードニング

[1] S. Hellmann *et al.*, *Nat. Commun.* **3**, 1069 (2012).

[2] H. Lu *et al.*, *Sci. Rep.* **10**, 22226 (2020).

[3] S. Kimura *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.* **92**, 093103 (2021).

Off-line

原子ホログラフィー顕微鏡の開発

Development of Atom-Holography Microscope

大門 寛^{1,2}、桃野浩樹³、松田博之²、松井文彦²、久保田亜紀子²、
益田有⁴、森口幸一⁴、小粥啓子⁴、橋本由介⁵、松下智裕⁵

¹ 豊田理研、² 分子研、³ 米子高専、⁴ アプコ、⁵ 奈良先端大

Hiroshi Daimon^{1,2}, Hiroki Momono³, Hiroyuki Matsuda², Fumihiko Matsui², Akiko Kubota², Yu Masuda⁴, Koichi Moriguchi⁴, Keiko Ogai⁴, Yusuke Hashimoto⁵ and Tomohiro Matsushita⁵

¹Toyota Physical and Chemical Research Institute, ²Institute for Molecular Science, ³National Institute of Technology, Yonago, ⁴APCO Ltd., ⁵Nara Institute of Science and Technology,

光電子ホログラフィーや蛍光X線ホログラフィーなどの「原子分解能ホログラフィー」は、従来は不可能であったドーパントなどの孤立した原子周りの局所立体原子配列の解析を初めて可能にする強力な手法であり、JSPS 科研費新学術領域研究「3D 活性サイト科学」(2014 - 2019 年度)で推進してきた[1]。これまでは放射光や中性子線を励起源として測定が行われてきたが、電子線励起で行うことができると普及が促進されると期待できる。本研究では、電子線励起でも $\pm 50^\circ$ という広い立体角に渡ってホログラムが一度に表示できる原子ホログラフィー分析器 CoDELMA(図1)[2]を開発している。SEMの電子線の太さはナノサイズであるため、個々のナノ領域の組成分析と元素ごとの立体原子配列構造解析が世界で初めて測定できるようになる。

昨年度のシンポジウムでは、天然グラファイトからきれいなホログラムが得られて、原子配列もグラファイトのハニカム構造がよく再現されたことを報告した。今回は、顕微鏡として微細領域の原子配列が観測できることを示すために、ホログラムのマッピングを行った結果を報告する。図2は $1\mu\text{m}$ ごとに測定したPanasonic グラファイトからのホログラムマッピングである。このグラファイトはドメインサイズが $5\mu\text{m}$ 程度であり、ドメインごとに方位角が回転していることが良くわかる。電子ビームサイズは 100nm 以下にできるため、ナノ領域ごとの3D 原子配列マッピングが可能なが分かる。

[1] H. Daimon, J. Phys. Soc. Jpn., 87, 061001 (2018). DOI: 10.7566/JPSJ.87.061001

[2] H. Matsuda, H. Momono, L. Toth, Y. Masuda, K.

Moriguchi, K. Ogai, H. Daimon, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 264, 147313 (2023).

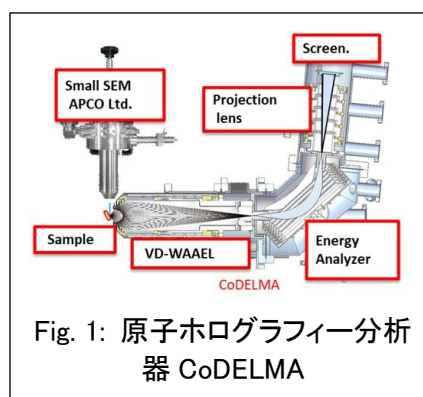


Fig. 1: 原子ホログラフィー分析器 CoDELMA

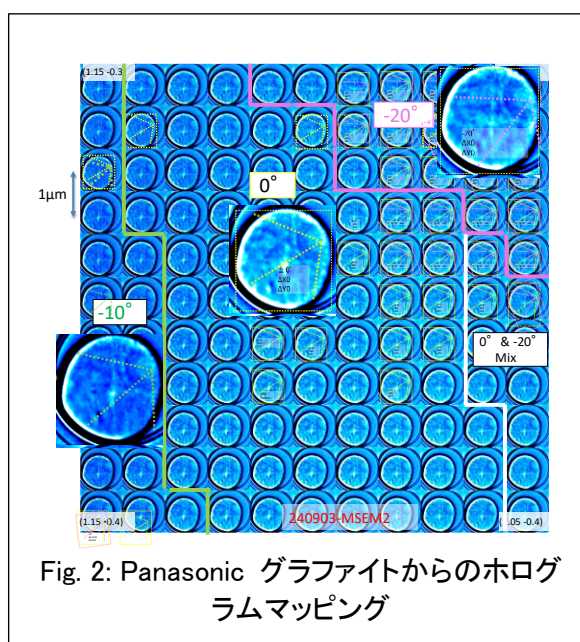


Fig. 2: Panasonic グラファイトからのホログラムマッピング