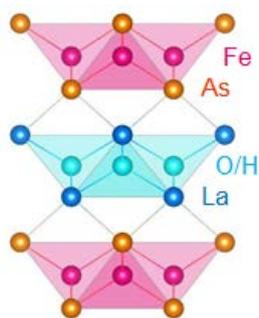


## PF 滞在記 - マルチプローブと鉄系超伝導 -

東京工業大学元素戦略研究センター 山浦淳一

話は 20 年前にさかのぼる。当時、私は東京工業大学の化学専攻の学生で、磁性を持つ有機伝導体の物性を研究していた。その中で、 $(BEDT-TTF)_3CuBr_4$  という物質を合成し、その磁気構造を調べる目的で、東京大学におられた現 PF 施設長である村上先生と PF の BL-4C にて X 線磁気散乱実験を行うことになった。結局、強度の問題で測定できなかったのであるが、初めての大型施設での実験ということで貴重な体験をさせていただいたことを今でも思い出す。その後、東京大学物性研究所にて、結晶構造解析と物質合成を中心に仕事をしていた。柏とつくばはとても近いのであるが、放射光実験というと播磨へ行く日が続いていた。ところが、2 年半前にスタートした文部科学省の元素戦略プロジェクト [拠点形成型] 電子材料領域で東工大元素戦略拠点に参加することになり、2012 年 12 月に東京工業大学の元素戦略研究センターへ着任した。東工大拠点では、革新的な電子機能の設計と実現を目指すことになっており、KEK 物質構造科学研究所の構造物性研究センター (CMRC) が副拠点となって、PF での X 線と光電子、J-PARC での中性子とミュオンといった量子ビームを用いて、新機能物質の測定を行っている。その中で、私は KEK 常駐で主に X 線回折実験を担当している。

前置きが長くなったが、PF での研究を一つ紹介させていただきたい。CMRC では、元素戦略プロジェクトに参加しているメンバーを集めて報告会を設けている。2012 年 12 月の最初に開かれた会で、ミュオングループ博士研究員の平石雅俊氏が新しい鉄系超伝導体  $LaFeAsO_{1-x}H_x$  で未知の磁気相の可能性を報告した。鉄系超伝導体とは、2008 年に現東工大元素戦略研究センター長である細野秀雄氏らによって見出された銅酸化物に続く新しい高温超伝導体ファミリーで [1]、現在の物性物理における一大トピックとなっている。結晶は Fig. 1 のような層状構造をとっており、元素の組成比を数字で表して 1111, 122, 111, 11



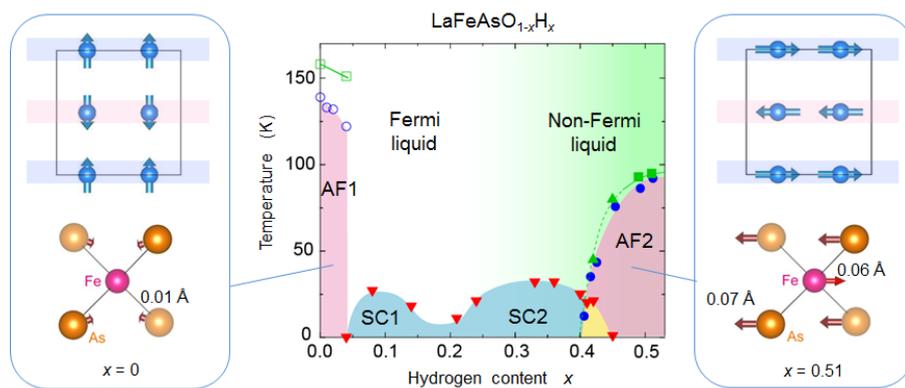
$LaFeAsO_{1-x}H_x$

Figure 1  
Crystal structure of  $LaFeAsO_{1-x}H_x$ .

系といった多数のシリーズがある。どのシリーズでも、鉄の  $d$  電子が物性の主役となっている。 $LaFeAsO(La1111)$  は、最初に発見された鉄系高温超伝導体の元になる物質で、低温で反強磁性金属状態になる。このようなノンドープ体は、一般に超伝導を生み出す元という意味で母物質 (母相) と呼ばれ、その基底状態の性質は超伝導の性質と強い関連がある。この母物質の酸素サイトをフッ素で置換すると、鉄に電子がドーピングされて超伝導が発現する。最高の超伝導転移温度は、 $T_c = 27$  K (フッ素 8%) である。ところが最近、細野グループでフッ素 F の代わりに水素アニオン  $H^-$  をドーパントとして用いる合成法が開発された [2]。これにより、 $La1111$  に対するフッ素の固溶限界が 20% であったものが水素では 50% 近くに広がり、Fig. 2 に示した相図で、これまでフッ素置換で報告されていたものと同様の超伝導第一相 (SC1) に加えて、超伝導第二相 (SC2) が見出されている。また、常伝導物性は、高ドープ側の方で非フェルミ液体状態となっていて、相図右側で異常が現れている。大事な点は、高ドープ側の SC2 相の方で  $T_c$  の最大値が 36 K と、SC1 相よりかなり高くなっていることにある。このような 2 つの山を有する超伝導相図は全ての高伝導体の中で非常に珍しく、その存在理由はこれまでわかっていなかった。

平石氏の報告は、この SC2 相よりさらに高水素置換側に反強磁性相が存在するというもので、これは実に不思議な現象である。なぜなら通常の高伝導体では、母物質において最も電子相関や磁気相関が強く、そこへ電子やホールをドーピングすることで超伝導が発現しており、ドーピングするほど各相関が弱まって通常の金属状態になるのが常である。従って、これまでの高温超伝導体における常識に反する結果が出てきたのである。この結果を受けて、1 週間後に PF にて低温 X 線回折実験が、2 週間後に J-PARC で中性子線回折実験が行われた。その結果、高水素置換側にも、磁気秩序相と構造転移の存在が明らかになった [3]。

Fig. 2 に  $LaFeAsO_{1-x}H_x$  の決定された磁気構造と低温構造の様子を示す。新しい磁気/構造秩序は相図上の AF2 相と表されたところにあたり、ほぼ同じ温度で出現している。鉄系超伝導体の母物質の多くが AF1 相と同じ磁気構造となっているのに対し、AF2 相ではスピンの面内で回転した形になっている。このスピン配列は、鉄系のなかでは非常に珍しい。また、磁気モーメントの大きさは、 $x = 0$  での  $0.6 \mu B$  に比べて  $x = 0.51$  では  $1.2 \mu B$  とほぼ 2 倍の大きさになっている。つまり、高ドープ側の方が、強相関になっているという、通常ではありえない結果になっている。低温構造は、PF の BL-8A/8B で決定した。AF1, AF2 ともに、高温側の正方晶から低温側の直方晶への相転移による秩序相であるが、 $x = 0$  では反転対称中心が結晶に存在する構造で、 $x = 0.51$  では、反転対称中心がない構造になっている。そのため、Fig. 2 に示したように、 $x = 0.51$  では相転移に



**Figure 2**  
Phase diagram of  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$ . Spin- and crystal-structures on Fe atoms for  $x = 0$  and 0.51.

伴う鉄と砒素原子の移動が逆位相になるという非常に特徴的な変位をしていることが判明した。この反転対称中心を破る構造秩序も高温超伝導体の中で稀有な例である。

SC2, AF2 相をどのように考えればよいだろうか。AF1 母相は、磁気秩序と構造転移を伴っており、SC1 相の超伝導は AF1 相への電子ドーピングで出現している。この状況を AF2 と SC2 相へ照らしてみると、磁気秩序と構造転移を伴っている AF2 相に隣接して SC2 相があるという状況は、AF1 と SC1 相の関係と全く同じである。通常、母物質という言葉はノンドーピングの物質に適用されるものであるが、AF2 を“ドーピングされた母相”であると考えれば、SC2 相は SC1 相の高ドーピング側に特異的に出現したというよりも、AF2 相へのホールドーピング（水素 H を酸素  $\text{O}^{2-}$  で置換したと考える）で出現したと考える方が自然である。これは、銅酸化物では単一の  $d$  電子軌道で電子状態が記述できるのに対して、鉄系では複数の  $d$  電子軌道が物性に寄与していることに起因していると推測している。

このように SC2 相についての現象論的説明はできたが、残る問題は AF2 相の出現理由で、“なぜ高濃度に電子ドーピングしているのに相関が強くなるのか”、“なぜ秩序が起こるのか”を考えなければならない。FeAs<sub>4</sub> 四面体の構造は、 $x = 0$  付近では上下に押しつぶされたように歪んでいるが、 $x = 0.5$  付近ではほぼ正四面体の形になっている。そのため、 $d$  電子軌道は縮重度が高く、軌道秩序を起こして構造が歪みやすい状況にある。この縮退を解くような構造的不安定性が起源の一つに挙げられるが、その詳細なメカニズムはまだよく分かっていない。しかし、その理解は非常に重要である。なぜなら、鉄系超伝導体の最高  $T_c$  は、Sm1111 における 55 K で、おそらくこの AF2 第二母相が、最高の  $T_c$  と関係していると考えているからである。現在、様々な方法で追加調査を行っており、AF2 相の出現理由や超伝導相との関連を近いうちに明らかにできればと思っている。

この研究では、各量子ビームの特徴を最大限生かしている。放射光 X 線回折では、エネルギー可変で高い分解能を持つ点を最大限生かし、粉末試料で対称中心の有無まで含めて結晶構造を決定した。ミュオンスピン緩和測定では、磁気転移の存在を迅速に確認し、かつ、ミクロスケール測定である点を生かして、磁気秩序相と超伝導相の共存を見出した。中性子線回折では、パルス中性子源による高分解

能測定で詳細な磁気構造を決定している。今回の結果は、このようなマルチプローブ測定を用いることで、多面的な情報を迅速に引き出した成功例であると言える。ただし、このような多様な測定方法から得られた結果をまとめるには、単に良い結果を持ち寄るのではなく全体を理解してまとめる作業が必須であるため、論文化のとき各プローブの特性をきちんと理解しなければならず苦労した。ただし、そのおかげで中性子線回折による磁気構造解析やミュオンスピン緩和測定に関して理解が深まった。その過程で多くの方々から議論、助言をいただいた。

KEK 常駐となって早 2 年が過ぎた。久しぶりの PF の感想は、「古くて雑然としている」である。だが、使ってみると検出器は新しいものに更新されていて、充分精度の高い測定ができた。柏からは近かったのだから、物性研時代にももっと使っておけばよかったというのが、偽らざる気持ちである。私のグループでは、1 年前から真木祥千子博士研究員（東工大）が、今年度から小林賢介特任助教（KEK）が加わり、デバイス動作下の X 線回折や、X 線分光測定、中性子線回折、第一原理の電子状態計算など、仕事の幅を広げつつある。20 年前の KEK は陸の孤島で都内から来るのも大変だったが、今はつくばエクスプレスとつくバスのおかげで本当に便利になった。利便性の向上は中にいる人にとっても重要で、施設にいるとどうしても外から人を迎えるというメンタルになりがちである。どんどん各地へ出かけて行って交流をしたらよいと思う。研究の目標の一つは、室温超伝導体を開発し、その線材でリニア中央新幹線を走らせることである。まだまだ道のりは遠いが、今回の結果で小さい階段を上ることができたと思う。

- [1] K. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, and H. Hosono, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 3296 (2008).
- [2] S. Iimura, S. Matsuishi, H. Sato, T. Hanna, Y. Muraba, S. W. Kim, J. E. Kim, M. Takata, and H. Hosono, *Nature Commun.* **3**, 943 (2012).
- [3] M. Hiraishi, S. Iimura, K. M. Kojima, J. Yamaura, H. Hiraka, K. Ikeda, P. Miao, Y. Ishikawa, S. Torii, M. Miyazaki, I. Yamauchi, A. Koda, K. Ishii, M. Yoshida, J. Mizuki, R. Kadono, R. Kumai, T. Kamiyama, T. Otomo, Y. Murakami, S. Matsuishi, and H. Hosono, *Nature Phys.* **10**, 300 (2014).

## 小林正起氏、第19回日本放射光学会 奨励賞を受賞

2015年1月15日

物質構造科学研究所・放射光科学第一研究系、特任助教の小林正起氏が第19回日本放射光学会奨励賞を受賞し、2015年1月10～12日に立命館大学びわこ・くさつキャンパスで開催された第28回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウムで表彰式ならびに受賞講演が行われました。この賞は、日本放射光



図1 受賞講演を行なう小林正起氏。

学会員である35歳未満の若手研究者を対象に、放射光科学に関する優れた研究成果に対して授与されるものです。

受賞対象となった研究は「超高分解能軟X線発光分光を用いた磁性半導体の電子構造解析」です。小林氏は、SPRING-8の東大アウトステーションBL07LSUにおいて、軟X線発光分光器HORNETの開発に従事しました。この装置は、軟X線の比較的低エネルギー領域で世界最高のエネルギー分解能を達成しています。さらに、固体だけでなく溶液試料にも対応しており、国内外の多くのユーザーを集める装置となっています。また、小林氏は、この装置を用い、磁性半導体ガリウムマンガンヒ素((Ga, Mn)As)のマンガンの電子状態に着目した研究を行い、この物質系の磁性発現機構を明らかにしました。このように世界最先端の装置開発と、それを用いた研究成果の両方が高く評価され、今回の受賞となりました。

現在小林氏は、物質構造科学研究所の組頭広志教授のもとで、フォトンファクトリーBL-2Aの開発に携わっています。このビームラインでは、レーザーMBE法という手法で強相関物質系の薄膜を作製しながら、放射光を用いた光電子分光法でその物性の起源を調べることができます。機能性物質を自在に設計することにより、新しい機能を創成することに挑戦が続いています (<http://imss.kek.jp/news/2015/topics/0115jsr-award/> より転載)。

## 豊島章雄氏、KEK技術賞を受賞

2015年1月20日

放射光科学第一研究系専門技師 豊島章雄氏がKEK技術賞を受賞し、1月14日に表彰式が行われました(図1)。この賞は、機構内の技術者を対象とし、技術の獨創性、研究への貢献度、技術伝承への努力等を審査し授与されるものです。今回の技術賞講演は、KEK技術職員シンポジウムのプログラムの一部として行われ、機構内外からおおよそ150名が聴講しました。

受賞対象となったのは、「高輝度真空紫外軟X線ビームラインの建設・調整法と光学素子の *in situ* 炭素汚染除去法の開発」です。フォトンファクトリーでは、X線領域と真空紫外・軟X線領域を利用する、2種類のエネルギー領域の放射光ビームラインがあります。豊島氏は、このうち真空紫外・軟X線ビームライン(BL)の建設に携わり、BL-13や、BL-2などこれまでに8本のビームラインを建設してきました。

その中で創造的な取り組みとして評価されたのが、光学素子の *in situ* 炭素汚染除去法の開発です。放射光のビームラインでは、任意の光を取り出し、試料に効率よく集めるため、回折格子やミラーなどの光学素子が使われています。ところが、ビームパイプや真空槽内に炭化水素の分子が残っていると、光電子により分解された炭素がミラーなどの表面に付着し、反射率の低下を引き起こします(図2)。特に真空紫外・軟X線ビームラインは、炭素を含む有機材料や生体分子の研究に利用されており、光が試料に届く前に、光学素子の炭素汚染によって強く吸収されてしまうことは、世界中の放射光施設で問題となっていました。炭素汚染の除去には、超高真空中にある装置を一度分解、取り外してオゾンで洗浄するなどして、再び組み立て、真空にする必要があり、数週間単位の作業を要します。そのため、十分な作業時間が取れずに、光の強度が落ちたまま実験をすることを余儀なくされることもありました。

そこで、真空を保持したまま、炭素を除去する方法を開発、実用化しました。ビームラインに微量の酸素を導入し



図1 鈴木厚人KEK機構長(前列中央)と受賞者。受賞者:左から、橋本義徳氏、豊島章雄氏、千代浩司氏。

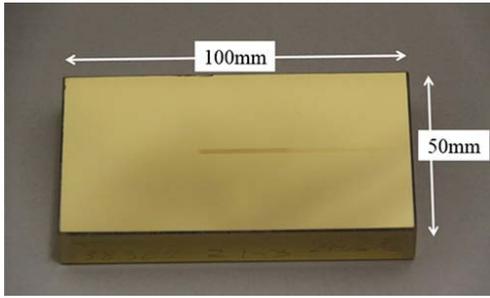


図2 光学素子（ミラー）の炭素汚染（中央の黒い筋）。

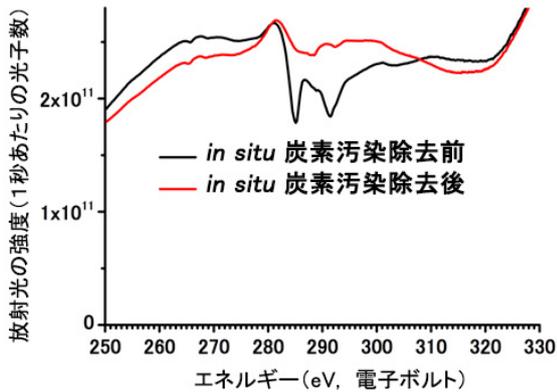


図3 *in situ* 炭素汚染除去を実施する前（黒）と実施後（赤）のビーム強度。炭素のK殻吸収端（284 eV）付近で著しく落ちていた光の強度が回復している。

ながら、分光していない強い光（白色放射光）を照射すると、酸素が反応性の高い活性酸素になり、ミラー表面の炭素と反応して一酸化炭素、二酸化炭素などの気体分子となるため、真空ポンプで容易に排出できます。しかし、この実用化には、汚れの元となる真空中の残留炭化水素を検出限界以下まで下げること、蓄積リングへの酸素の流入を防ぎながら、微量の酸素を光学素子に導入するなどの高度な真空技術が必要でした。緻密に計画を進めた結果、世界で初めて、真空を保ったまま、複数の光学素子を取り外さずにクリーニングする手法の実用化に成功しました（図3）。

この技術により、実験期間中でもほぼ完全に炭素汚染を除去でき、光の強度を保つことができるようになりました。この画期的な方法は、すでに国内外の放射光施設からの問い合わせがあり、導入した放射光施設でも炭素汚染が軽減されています。また本技術は、同様の問題を抱える大強度レーザーや真空紫外光によるリソグラフィ等の分野への貢献も期待されます（<http://imss.kek.jp/news/2015/topics/0114KEK-Tech/> より転載）。

## コンパクト ERL グループ、諏訪賞を受賞

2015年2月18日

コンパクト ERL 加速器建設チーム（代表：KEK 物質構造科学研究所教授 河田 洋 氏）が、平成 26 年度の高エネルギー加速器科学研究奨励会の諏訪賞を受賞しました。この賞は、高エネルギー加速器科学の発展上、長期にわたる貢献など特に顕著な業績があったと認められる研究者・技術者・研究グループに贈られるものです。今回受賞対象となった研究課題は「エネルギー回収型リニアック（ERL）の基幹技術確立をめざした試験加速器の建設とビーム加速による性能の実証実験」です。

ERL は、これまでの放射光を凌駕する高輝度性、短パルス性をもつ放射光を生み出す将来の放射光光源として、注目、研究が進められている加速器です。エネルギー回収によって、一般の直線加速器にはない省エネルギー性、低エネルギービームダンプによる加速器放射化の低減などの特長があります。その実現には、きれいな電子の塊を作りだすための電子銃や、加速された電子のエネルギーを回収し再利用して加速するための超伝導加速空洞などの技術開発とそれらを組み合わせた総合的な加速器技術の確立が不可欠です。

その実現のため、KEK の加速器チームおよび日本原子力研究開発機構、広島大学、総合研究大学院大学などから協力者を得て河田氏をリーダーとする ERL 計画推進室が 2006 年度に発足、ゼロからの技術開発を始めました。そして ERL の技術検証のための加速器、コンパクト ERL が 2013 年 11 月に建設完了し、12 月の試験運転直後に周回部を含めたエネルギー回収の総合運転に世界で初めて成功しました。この開発研究は、世界でもコーネル大学、ダルスベリー研究所などでも行われていますが、加減速周回部を含む総合的な試験機を開発して実証実験に成功した例はまだなく、ERL の研究開発と実現に大きな一歩を記したものととなります。

今回の受賞に際し、コンパクト ERL 加速器建設チーム代表 河田 洋 氏は、「諏訪賞の受賞は、まさにコンパクト ERL 加速器建設チーム全体の力です。今後の励みにもなり、とても感謝しております。その受賞に恥じないよう、次世代先端放射光源やその他の CW-Linac 技術をベースにした、加速器利用に貢献していきたいと思えます。」と喜びを語られました（<http://imss.kek.jp/news/2015/topics/0218Suwa-Awd/> より転載）。



## PF トピックス一覧 (11月～1月)

KEKでは2002年より「トピックス」、「ハイライト」、「プレスリリース」と題して最新の研究成果やプレスリリースなどを紹介していますが、PFのホームページ (<http://pfwww.kek.jp/indexj.html>)でも、それらの中から、またはPF独自に記事を作成して掲載しています。各トピックスの詳細は「これまでのトピックス」(<http://pfwww.kek.jp/topics/index.html>)をご覧ください。

### 2014年11月～2015年1月に紹介されたPFトピックス一覧

2014年

- 11.10 【プレスリリース】電子デバイスの製造技術向上に期待 一有機半導体表面での構造変化を初観測ー
- 11.14 【PF ニュース】VOL. 32 No.3 November 2014 がウェブに掲載されました
- 11.26 TYL スクール理系女子キャンプ (2015/4/2,3; KEK つくばキャンパス) の参加者を募集しています
- 11.27 【物構研トピックス】放射光で成長 ナノクラスター
- 11.28 【物構研トピックス】抗マalaria薬の要, 阻害剤の働きを解明
- 12.2 【トピックス】大学共同利用機関シンポジウム2014 「研究者博覧会」を開催
- 12.2 【ハイライト】お肌とX線と
- 12.9 【物構研トピックス】放射光・中性子実験を体験、サマーチャレンジ実習編
- 12.12 【KEK channel】 動画「Compact Energy Recovery Linac (コンパクト ERL)」を公開しました
- 12.17 【イベント】SCIENTIA チョコレイト・サイエンス～分子構造の美味しさを～開催
- 12.18 【お知らせ】次期機構長候補者について
- 12.25 【物構研トピックス】大阪市立科学館にてチョコレート・サイエンスを実施

2015年

- 1.8 【イベント】つくばエキスポセンターで2/7(土)に第28回ミーツ・ザ・サイエンス「チョコレート・サイエンス バレンタインバージョン」が開催されます
- 1.8 【お知らせ】「コンパクト ERL 加速器建設チーム」が高エネルギー加速器科学研究奨励会諏訪賞に選ばれました
- 1.14 【物構研トピックス】タンパク質1分子でDNA2本鎖をほどく、新しい仕組み
- 1.14 【物構研サイエンスフェスタ】講演プログラムの概要を掲載しました
- 1.15 【物構研トピックス】小林正起氏、第19回日本放射光学会奨励賞を受賞
- 1.15 【物構研トピックス】物構研年頭あいさつ
- 1.19 【機構長ご挨拶】2015年 年頭のご挨拶 -9年間を振

り返る -

- 1.20 【物構研トピックス】豊島章雄氏、KEK 技術賞を受賞
- 1.21 【物構研トピックス】自然免疫に関わるタンパク質がRNAの分解産物を認識する仕組みを解明
- 1.21 【KEK トピックス】ノーベル財団の理事長がKEKを訪問
- 1.22 【イベント】nano tech 2015にTIA-nano ブース出展(1/28-30; 東京ビッグサイト)
- 1.22 【物構研トピックス】チョコレート・サイエンスをつくば国際会議場にて開催

### 新しく博士課程に進級された学生さんへ PF ニュースであなたの修士論文を紹介しませんか？ 博士論文も歓迎します！

PF ニュースでは、新しく博士課程に進級された学生さんの修士論文の研究内容を紹介するコーナーを設けております。PFで頑張っている博士課程の学生さん自身の紹介、また、その研究内容をアピール出来る場です。我こそはという博士課程の学生さんは、ぜひ下記のフォーマットに従い、あなたの修士論文の研究を紹介して下さい。また今年、修士課程から博士課程へと進学する学生さんが所属される研究室の指導教員の方は、積極的に学生さんにPFニュースへの投稿を勧めて頂ければ幸いです。

【投稿資格】PF/PF-ARのビームラインを利用した研究に関する修士論文を執筆し、修士を取得した方。

【投稿フォーマット】

1. 修士論文タイトル
2. 現所属、氏名、顔写真
3. 連絡先メールアドレス(希望者のみで可)
4. 修士号取得大学、取得年月
5. 実験を行ったビームライン
6. 論文要旨(本文1000文字以内)
7. 図1枚

【原稿量】

図とテキストで刷り上り1ページ(2カラム)。

【提出物・提出方法】

文字データと図表データをメール添付でPFニュース編集委員会事務局・高橋良美(pf-news@pfiqst.kek.jp)までお送り下さい。