

(独)物質・材料研究機構第3期中期計画プロジェクト
平成23年度-27年度

「先端材料計測技術の開発と応用」 平成23年度プロジェクト成果報告書

NIMS 3rd five-year Plan
FY2011-FY2015

Advanced Materials Characterization Project
FY2011 Research Achievement Report

独立行政法人 物質・材料研究機構

National Institute for Materials Science
(NIMS)

はじめに

NIMS 先端的共通技術部門 (Advanced Key Technologies Division, AKTD) は第 3 期中期計画 (2011~2015 年度) の開始に際し、NIMS の推進する物質・材料研究の推進を支える「世界トップレベルの先端的基盤技術」の研究開発のために設立されました。AKTD では、材料イノベーションを先導するような様々な先端的なキーテクノロジーの開発を目指しています。例えば、表面から内部に至る多角的なキャラクタリゼーションを行うための最先端計測分析技術、機能や物性を高精度に解析・予測するための理論や計算科学シミュレーション、物質・材料の構成要素 (ナノ物体、粒子、有機分子など) から機能材料へと組み上げるための設計手法や新規な物質・材料創製プロセス、精緻なナノ構造の創製技術の開拓など、材料イノベーションにとって横断的に必要なキーテクノロジーを開発します。第三期中期計画プロジェクトとしては、①先端材料計測技術の開発と応用、②新物質設計シミュレーション手法の研究開発、③革新的光材料技術の開発と応用、④新材料創出を可能にする粒子プロセスの開発と応用、⑤有機分子ネットワークによる材料創製技術、の 5 課題に取り組めます。また、効率的に目標を達成するための研究組織として、極限計測、表界面構造・物性、量子ビーム、理論計算科学、先端フォトンクス材料、先端材料プロセス、高分子材料の 7 つの研究ユニットが AKTD に設置されています。

「先端材料計測技術の開発と応用」プロジェクトは、第 2 期中期計画 (2006~2010 年度) における「ナノ物質・材料研究のための高度ナノ計測基盤技術の確立」プロジェクトと「ナノ物質・材料の創製・計測のための量子ビーム基盤技術の開発」プロジェクトを発展的に継承しました。主として AKTD に属する極限計測ユニット、表界面構造・物性ユニット、量子ビームユニットの研究者が担当します。本プロジェクトでは、表面/表層から内部に至る世界最高水準の先端材料計測基盤を構築し、環境エネルギー材料や情報通信材料などの先進的な材料研究に応用するとともに、産学独の連携、標準化やアウトリーチ活動を推進し、社会の要請に積極的に応える所存です。

本プロジェクトでは研究成果の普及と外部機関との連携を推進するため、先端計測シンポジウム (毎年) や先端計測オープンセミナー (毎月) の開催、ならびに NIMS ホームページからの情報発信を積極的に進めています。本冊子は、このような観点から NIMS 先端計測プロジェクトの平成 23 年度の研究成果と活動をまとめたものです。NIMS 先端計測プロジェクトでは「社会のニーズに応える先端材料計測」の開発を目指して内外の研究者・技術者との連携強化を進めており、本冊子が先導的なナノテク・材料研究にとって有用な情報を提供出来れば幸いです。



物質・材料研究機構 先端的共通技術部門
部門長 藤田大介

2 プロジェクトの概要

「先端材料計測技術の開発と応用」プロジェクトの概要

プロジェクトリーダー：藤田 大介

1. プロジェクトの目的

本プロジェクトはNIMS 第三期中期計画（平成 23 年度～27 年度）において先端的共通技術領域に位置づけられるプロジェクトの一つであり、社会ニーズに応える先端材料計測基盤技術の開発と先進材料への応用を目的とする。社会ニーズに応える先進材料の有用な新規機能を担うのは、表界面や表層もしくは内部における構造、組成、組織、（電子、スピン、化学）状態などである。機能発現の根源メカニズムを原子レベルやマルチスケールで解明することが材料研究者から強く求められている。そのようなニーズに応えるためには、表面・表層敏感性とバルク敏感性、単結晶性と非晶質性、ナノスケールとマクロスケールなどの相補性を有する材料評価手法を組み合わせ、世界最高水準の先端材料計測コンビネーションを構築することが重要である（図 1 参照）。

本プロジェクトでは、国際競争力を担う環境エネルギー材料や情報通信材料などの戦略的先進材料の研究開発にとってキーとなる「表面・表層からバルク内部に至る包括的な先端材料計測基盤技術」を開発する。NIMS 内の研究部門に属するプロジェクトやユニット、中核機能部門に属するステーションやプラットフォームならびに外部協力機関との連携を密にし、開発された計測手法を直ちに先進材料解析に応用することにより、最先端材料のイノベーションを強力に推進すると同時にその有用性を実証する。

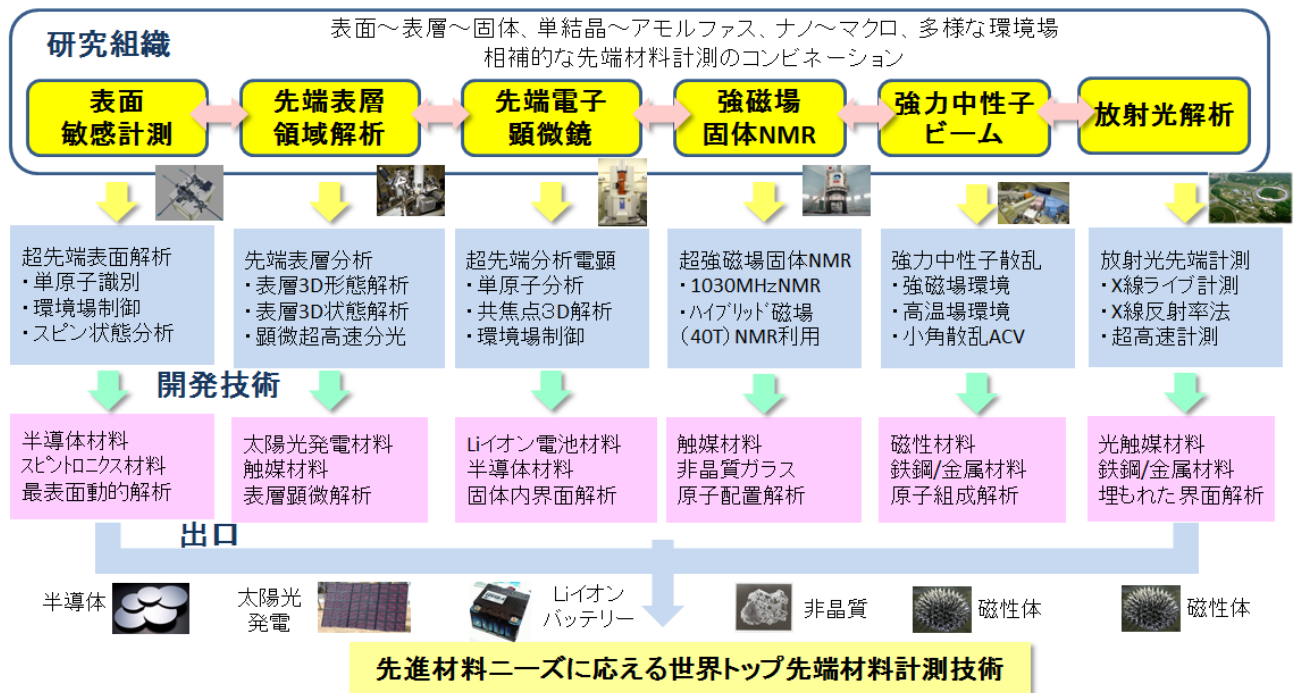


図 1 社会ニーズに応える先端材料計測基盤技術の相補的なコンビネーション

2. プロジェクトの最終ターゲットとミッション

本プロジェクトでは、最表面から固体内部までの深さ敏感解析、多様な相界面におけるナノ計測、原子分子からマクロスケールまでのマルチスケール解析、非晶質から単結晶までの構造解析、フェムト秒

タイムスケール計測、電子～スピン状態解析、多様な環境場における動的ナノ解析などの相補的かつ包括的なトップレベルの材料計測基盤技術を実現する。開発された計測法を社会ニーズの大きな先進材料の研究開発に積極的に応用するとともに、国際標準化や知的基盤整備における指導的役割を主導することにより、先端材料計測における国際的な中核研究拠点の構築を目指す。最終年度までに達成すべき具体的な数値ターゲットを含む目標は以下の通りである。

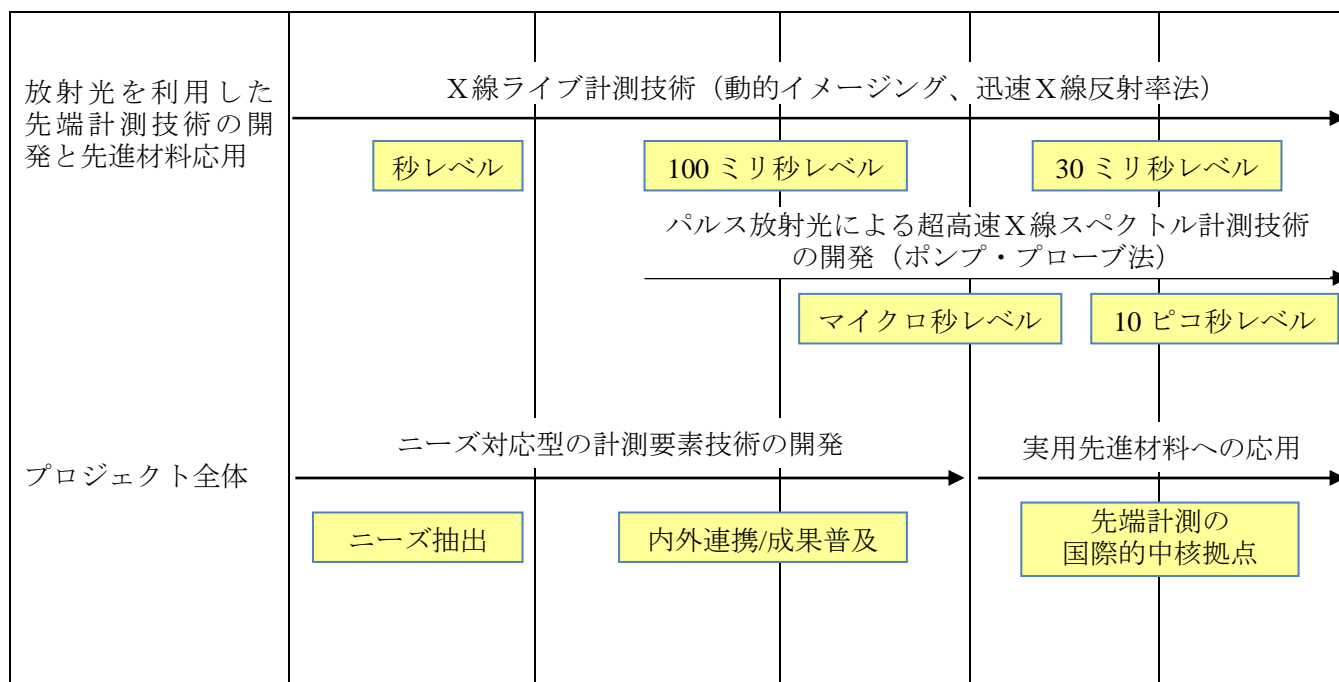
- ①先端表面敏感計測技術の開発と先進材料応用：単一原子レベルの多元的状态を解明可能な超高感度ナノプローブ顕微鏡、サブミクロン空間分解能を有する最表面敏感スピン顕微鏡など、世界最高性能もしくはオンリーワンの表面敏感計測法を平成 27 年までに開発し、先進材料へ応用する。
- ②先端表層領域解析技術の開発と先進材料応用：表層(0-100nm)かつ広域(100nm² - 1cm²)における元素存在量・化学状態・モルフォロジーの 3 次元ナノ分析、100 フェムト秒時間分解・サブミクロン空間分解を兼備する超高速紫外顕微鏡など、世界最高性能を有する表層領域計測・解析法を平成 27 年までに開発し、先進材料へ応用する。
- ③超先端電子顕微鏡技術の開発と先進材料応用：平成 25 年度までに、深さ分解能 10nm の試料走査型 3 次元計測技術と単原子分析電子顕微鏡技術を研究し、手法を確立する。平成 26 年度以降に各種先端材料（触媒関連材料・2 次電池関連材料等）へ適用する。
- ④磁場 NMR 計測技術の開発と先進材料応用：実用材料において従来は未観測だった四極子核元素（全元素の 6 割以上が該当）の世界初観測を年 1 核種のペースで実現させ、非晶質材料の局所構造解明に貢献する。1030MHz-NMR システムを平成 27 年度までに完成させ、実用運転を開始する。
- ⑤強力中性子線計測技術の開発と先進材料応用：実製造プロセス条件（雰囲気、可変温度（10K～1473K）、高磁場:10T）や動作環境（引張り応力場：精度 15MPa）における中性子マルチスケール時分割測定を実現する。データから相組織の形成過程や軽元素の移動経路などの重要な知見を抽出するために Alloy Contrast Variation(ACV)法や全パターン MEM(WPM)法を開発する。
- ⑥放射光を利用した先端計測技術の開発と先進材料応用：時々刻々の化学組成や原子レベル構造の変化を（30～100 ミリ秒レベルで）ライブ計測する X 線動画イメージング及び X 線反射率法の技術開発を行う。

3. プロジェクトの研究計画

プロジェクト全体ならびにサブテーマの研究遂行計画（ロードマップ）を年表として表 1 に示す。平成 23 年度は、プロジェクトとしては、材料研究ニーズ抽出に基づく先端材料計測における要素技術の開発に注力する。制御環境場における材料研究ニーズに対応する表面敏感ナノプローブ計測法ならびに表面スピン顕微鏡法の要素技術を開発する。ナノ秒高感度過渡吸収測定系の開発並びに低損傷表面処理法を開発し、表層領域における化合物半導体の複素誘電関数の計測や高界面分解能 AES 分析を可能にする。単原子分析電子顕微鏡を基本とした高感度計測技術ならびに共焦点電子顕微鏡法による 3 次元計測のための試料走査ホルダーに関する基礎技術を開発する。強磁場固体 NMR を実用材料・重要物質のうち特に非晶質・不均質物質等に応用して、世界初観測の四極子核を 1 件以上の実現と懸案課題解明へ貢献する。実製造プロセス条件（雰囲気、可変温度（5K～1473K）、高磁場:10T）や動作環境（引張り応力場：精度 15MPa）における中性子マルチスケール時分割測定開発を行う。ものづくりや機能評価に密着・融合する新しい計測・解析技術群の開拓をめざし、時々刻々の化学組成や原子レベル構造の変化をライブ計測する X 線動画イメージングおよび X 線反射率法の技術開発を行う。

表1 年次計画線表（ロードマップ）

研究項目	H23年度	H24年度	H25年度	H26年度	H27年度
先端表面敏感計測技術の開発と先進材料応用	環境場制御その場ナノプローブ技術の開発			先進材料表界面への応用	
			単原子レベル in-situ 状態解析の達成		
	スピン偏極ビームプローブ技術の開発			スピン顕微解析環境統合	
		高空間分解能(数 100nm)達成		10nm, 500meV レベル達成	
先端表層領域解析技術の開発と先進材料応用	表層計測装置の開発と高度化		表層 3 次元状態形態分析法の開発と応用		
		表層計測の高度化達成		表層 3 次元分析の達成	
	紫外フェムト秒パルス光源の開発				
		顕微超高速分光技術の開発と応用			
超先端電子顕微鏡技術の開発と先進材料応用		紫外フェムト秒パルス光源		顕微超高速分光の達成	
	高感度分析電子顕微鏡法の開発			実用材料への展開	
		単原子分析基盤技術の実現			
	3 次元電子顕微鏡法の開発			実用材料の高感度 3 次元計測の達成	
強磁場 NMR 計測技術の開発と先進材料応用		3 次元可視化 z 軸分解能 10nm の実現			
	930MHz 等既存機器高度化		1.03GHz 等新規機器開発		
		応用先探索・拡充、有効性実証			
		新規な四極子核元素の観測		次期 NMR システム完成	
強力中性子線計測技術の開発と先進材料応用	極限環境下中性子その場観察技術の開発			実用材料への応用	
	中性子・X 線マルチスケール解析技術の開発			パルス中性子 ACV/WPM 法	
		中性子マルチスケール その場観察法の達成		中性子マルチスケール 動的計測法の達成	



4. プロジェクトの国際比較

全体としては、表面敏感計測から非晶質固体内部の原子配置計測に至るまでの包括的な先端材料計測を有する NIMS のような研究機関は世界的にも少ない。多くの機関は特定計測手法において世界トップ水準にあるが、表面ナノプローブ、表面電子分光、スピン偏極ビーム解析、透過電子顕微鏡、強磁場 NMR、中性子線計測、放射光解析などの主要材料計測手法を網羅する研究プロジェクトは世界的にも希である。以下、国際的なベンチマーク機関との比較をサブテーマ毎に示す。

先端表面敏感計測：極限場走査型トンネル顕微鏡においてハンブルグ大、IBM アルマデン、コーネル大、東大、高分解能非接触原子間力顕微鏡ではバーゼル大、阪大、ハンブルグ大などがベンチマーク機関である。NIMS は複合極限場原子分解能 STM と高分解能 NC-AFM においてトップ水準の電子状態・元素識別計測を実現している。スピン偏極分子プローブに関しては NIMS が世界に先駆けて開発に成功した技術である。

先端表層領域計測：電子散乱に関する物理量データベースでは NIST、バルセロナ大と並びトップ水準である。素励起ダイナミクスを量子効果が顕著となるナノ空間スケールで観察する超高速測定法は未開拓であり、この分野でリードしているピッツバーグ大や筑波大と横並びである。

超先端電子顕微鏡計測：原子コラムの可視化研究(Nature,2007 年)や試料走査型共焦点顕微鏡法（APL ほか 2009 年）はいずれも世界に先駆けて NIMS が発表した成果である。

強磁場 NMR 計測：主要海外機関は、フロリダ強磁場研、カールスルーエ研、オックスフォード大、ナイメーヘン大、グルノーブル研などである。NIMS は世界に先駆けて NMR 観測に成功した例を数多く有し、他機関に十分に匹敵する成果を挙げている。

強力中性子線計測：世界の各中性子施設とも、ナノテクや環境エネルギー材料への関心の高まりとともに材料応用技術の開発に力を入れている。この分野は、NIMS が世界に先駆けており、例えば、小角散乱における X 線と中性子の相補利用による微細組織評価技術や、スタンダードとなりつつある放射光・中性子粉末回折パターンフィッティング・システム RIETAN シリーズは世界的に高く評価されている。

放射光先端計測：時間分解能を備えたX線計測・分析技術の重要性は広く認識されているが、現状では技術的な制約のためにまだ報告は多くない。この分野では、NIMS は圧倒的に高い競争力を有しており、世界初の元素分布動画撮像にも成功しているほか、表面・界面の時々刻々の変化をとらえることのできる技術開発に成功している（特許第 3903184 号）

5. プロジェクトの実施体制と国内外との連携

NIMS において、第3期中期計画の関連するプロジェクト、WPI-MANA やナノ材料科学環境拠点（GREEN）、共用基盤部門の計測関連ステーションとの連携を密にし、共同研究等で連携するプロジェクト等におけるイノベーションの創出に貢献する（図2参照）。

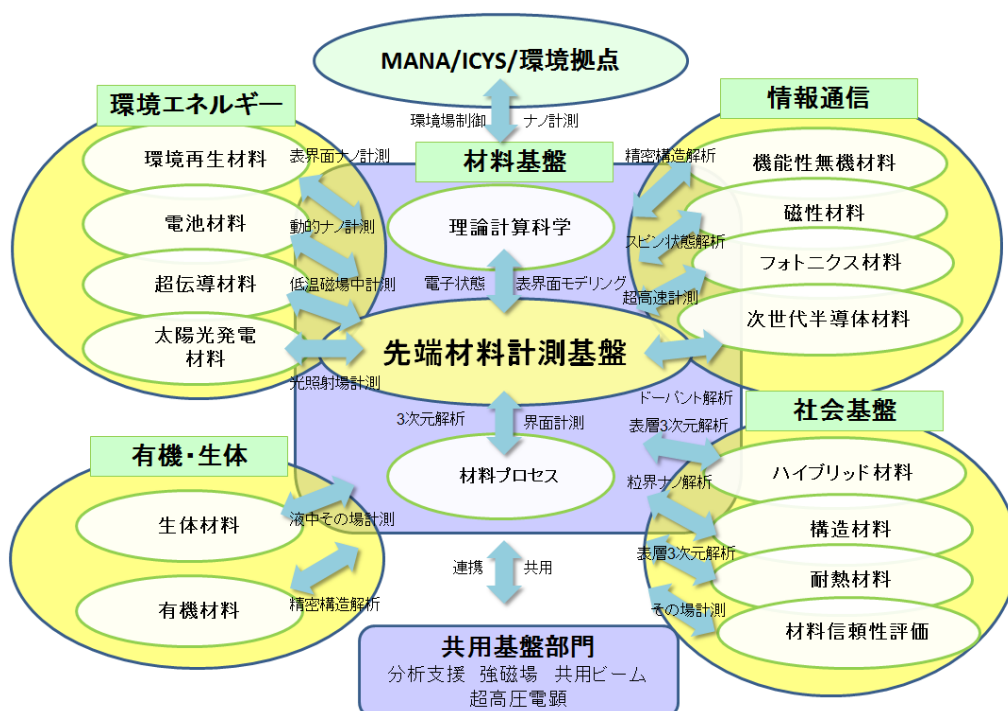


図2 本プロジェクトと NIMS 内の研究プロジェクト等との連携関係

さらに、国内の大学、研究開発独法、学協会等と連携し、産業界やアカデミアの計測ニーズに対応した先端計測技術の開発を実施する。以下に NIMS 内ならびに国内研究機関との連携についてサブテーマ毎に記述する。

先端表面敏感計測：NIMS 内では、環境拠点や MANA などと連携し、太陽光発電や光触媒反応の解明に資する表面電子状態の高分解能解析を行う。産総研や学振 167 委と標準化で連携し、産学独からの社会ニーズに十分に対応する。

先端表層領域計測：NIMS 内では、表層領域の薄膜/界面評価が重要な内外プロジェクトと連携する。色素増感太陽電池の変換効率を左右する超高速電子移動機構解明に太陽電池 PJ と連携する。阪大や摂南大と電子輸送シミュレータ開発について、表面分析研究会や表面科学会分析部会と標準化について連携し、産学のニーズを取り込む。

超先端電子顕微鏡計測：NIMS 内部では、MANA、電子顕微鏡ステーション、九大連携大学院講座などと連携する。電子顕微鏡の基本解析に関するコア技術に留意し、電顕技術開発企業等の産業界と連携する。優れた電子顕微鏡観察技術を材料評価に展開するため、内外研究者との戦略的な共同研究を行う。

強磁場NMR計測：全国の産学独約 20 研究機関（NIMS 内部含む）との連携を行う。独自に合成した材料を提供し、NMR の成果を材料設計に生かすことにより高性能な材料を開発する。NIMS では強磁場固体NMRの技術開発を行い、NMRによる材料分析へ応用し、提供を受けた実用材料の局所構造などの課題を解決する。

強力中性子線計測：理研、原子力機構との「量子ビームテクノロジーの先導的研究開発に関する研究協力協定」に基づき、①燃料電池材料、②量子複雑現象に関して共同研究を行うとともに、J-PARC 強力パルス中性子源を利用した装置活用において先導的研究を推進する。鉄鋼、自動車、電子部品メーカーと ACV 法等の中性子応用技術の開発を進めているが、さらに連携を強化し、実用材料ニーズへの多面的展開の基盤とする。

放射光先端計測：応用物理学会埋もれた界面のX線・中性子解析研究会、日本分析化学会X線分析研究懇談会、学振 19 委員会と連携し、先導的研究を推進するとともに、筑波大学の連係大学院における教育指導を通じて人材育成にも寄与する。

一方、先端計測技術に関する国際的な連携については、まず、海外の国立研究所や大学との共同研究や研究者/院生の相互に受け入れ、機関間での MOU 締結を推進する。先端計測技術の国際標準化に関しては、国際的な共同研究の枠組みである VAMAS（Versailles Project on Advanced Materials and Standards）の場を積極的に活用するとともに、国際的な標準制定機関である ISO（International Organization for Standardization）においても積極的に参加し、主導的な役割を果たす。さらに、先端計測に関するワークショップやシンポジウムの開催を通じて国際的な交流と連携を推進する。以下に国外の大学、研究機関や国際機関との連携についてサブテーマ毎に記述する（図 3）。

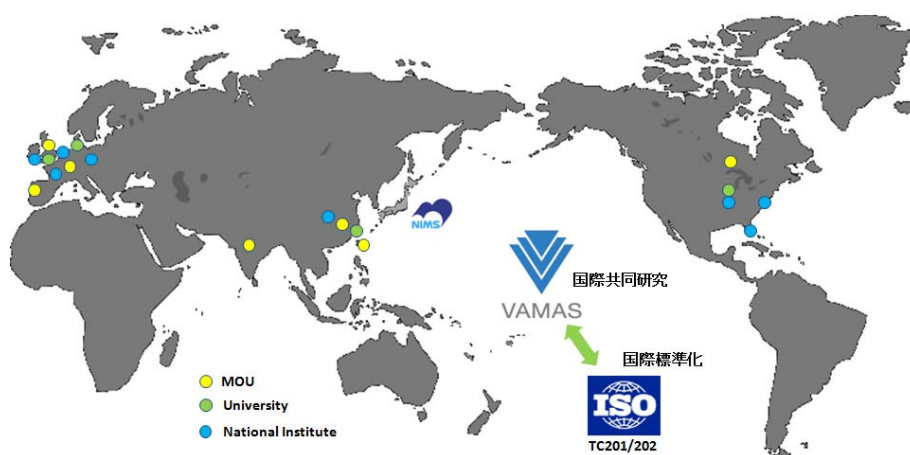


図 3 NIMS先端計測基盤技術プロジェクトと海外研究機関との連携

先端表面敏感計測：次世代触媒材料である金属ナノ粒子などの環境場制御ナノプローブ解析に関しては国際イベリアナテクノロジー研究所（スペイン・ポルトガル）などと連携する。超分子系先進機能

材料の原子レベル解析に関して中国科学技術大学（USTC）と連携する。標準化に関しては VAMAS を通じて国際共同研究を推進する。

先端表層領域計測：電子分光基礎データベースの高度化では NIST（米国）、物理化学研究所（ポーランド）、南デンマーク大学と連携する。超短パルス紫外光源の開発に関してピッツバーグ大学と研究協力を行う。分析技術の前標準化では VAMAS を通じて共同研究を行う。

超先端電子顕微鏡計測：国際連携については、オックスフォード大などとの連携を検討する。

強磁場NMR計測：世界全ての強磁場研究所（米 NHMFL、仏 GHMFL、蘭 HMFL、中 NHMFL）と設立当初からの強い連携（相互技術提携、交換留学、合同国際会議等）を維持・展開する。

強力中性子線計測：最先端研究開発戦略プロジェクトを通して若手研究者を派遣し、主に強力パルス中性子源 ISIS（英）、SNS（米）との研究開発連携を強化する。韓国、豪州、インド等のアジア太平洋地域との協力関係はオールジャパン戦略と合わせ進める。

放射光先端計測：海外 MOU 締結機関（カナダ原子力エネルギー会社(AECL) チョークリバー研究所、ドイツ物理技術研究所、台湾工業技術研究院 (ITRI) 計測技術センター）等との連携を強化する。また ISO の X 線反射率の国際標準化の活動にも協力する。

6. まとめと将来展望

欧米では NIST などの国研や国立大学の拠点ラボが先導して世界最高性能の計測装置の開発を行っている。さらに材料研究者との協働ネットワークの構築によりトップクラスの材料研究を計測技術が牽引している。特に、米国では技術革新における計測技術の重要性が強く認識されている。例えば、国立標準技術研究所(NIST)が 2007 年に発行した特別レポート#1048 では¹⁾、合衆国における計測システムの包括的な評価を行い、様々な産業分野におけるイノベーションを加速するうえで計測技術がバリアとなる事例を抽出し、計測技術開発の重要性を指摘している。一方、産総研が発行した分析機器産業の国際競争力強化に関する調査報告書によれば、2009 年時点での分析機器産業の世界シェアは米国(66%)に次いで日本(14%)は 2 位であるが、3 位ドイツ(13%)の成長が著しい。3 カ国の分析機器市場における世界シェア(93%)は米日独の科学技術における先進性を示している²⁾。米国やドイツでは国が先端計測機器の開発を先導しており、我が国においても国の機関である研究開発型独立行政法人がリスクの高い先進技術の開発を先導すべきと考える³⁾。

一方、イノベーションに資する先端計測の課題としては最先端計測機器を利用できる基盤の整備があげられる。内外の研究者が最先端計測機器を共用装置として利用できることにより、イノベーションの加速のみならず最先端計測機器の開発と普及を加速する効果が期待できる。先端材料計測プロジェクトは、国のナノテク・材料分野の施策に対応し、オールジャパンでの最先端計測の共用基盤構築を推進している。さらに、世界市場での普及には定量化と標準化が重要である。国内に閉じた取り組みでは不十分であり、国際標準化機構(ISO)などの国際的スキームで標準化を推進することが重要である⁴⁾。

上記のような観点から、本プロジェクトの達成すべき将来構想としては、先進計測技術の開発、先端計測共用基盤の構築、国際標準化の推進をミッションとする「先端材料計測における中核的な研究拠点」を構築したいと考える。

参考文献

1) NIST Special Publication 1048, “An Assessment of the United States Measurement System:

Addressing Measurement Barriers to Accelerate Innovation”, (2007).

- 2) 調査報告書「日本分析機器産業の国際競争力強化について」，産業技術総合研究所 (2011).
- 3) 研究を加速させるナノ・先端計測, *NIMS Now*, Vol.11, No.1 (2011).
- 4) D. Fujita, H. Itoh, S. Ichimura and T. Kurosawa: Global standardization of scanning probe Microscopy, *Nanotechnology* 18, 084002 (2007).

3 サブテーマの概要

1. 研究背景

太陽光発電のための光電変換材料、環境浄化のための光触媒材料、様々な化学反応プロセスの効率化に用いられる触媒材料、気相中の微量な有機分子の検出に役立つセンサー材料など、先進的なグリーン機能材料の有する機能や反応が発現する場は表面である。また、半導体デバイスや磁性デバイスの微細化が進展するに従って、原子層レベルの精度でナノ構造を創製する技術が必要となってきた。そのためには、表面での成長や反応を原子スケールで観察・評価し、制御する技術が必要である。このように先進材料の研究開発にとって、表面敏感かつナノスケールの空間分解能を有する先端計測技術の開発が求められている。欧米先進国では、表面敏感性を有する多様な先端計測装置が開発されると同時に材料における重要課題に活用されている。例えば、極低温・高磁場で動作可能な走査型トンネル顕微鏡（STM）が開発され、グラフェンなどの新機能材料、超伝導材料などの研究開発に応用されている。超薄膜スピントロニクス材料の開発には単原子層毎のspin状態を計測可能な顕微計測法の実現が望まれている。

本サブテーマでは、先端表面敏感計測技術として最表面敏感ナノプローブ系と最表面敏感マクロプローブ計測系の技術開発を行なっている。これまでに開発してきたコアテクノロジーの一例を図1に示す。最表面敏感ナノプローブ系では、走査型プローブ顕微鏡（SPM）法をベーステクノロジーとして、極限的な環境場かつ原子解像度で動作可能なSTMや走査型フォース顕微鏡（SFM）を開発し、かつ、最近出現した走査型ヘリウムイオン顕微鏡（SHIM）法を組み合わせ、先進材料科学における重要課題の研究開発に応用している。最表面敏感マクロプローブ計測としては、最表面におけるスピンの検出・可視化や原子分子レベルでの反応メカニズムの解明を目指している。そのためには、ソフトに最表面原子にアクセスするプローブを用いる必要がある。高々1,000メートル/秒の速度で物質の表面に衝突する原子・分子線プローブは、表面原子を乱すことなく、手前で反射され、最も外側の表面原子とのみ相互作用するという、究極の表面敏感性を備えている。私達は量子状態を高精度に制御した原子・分子線プローブによる最表面に敏感な物理的状態計測技術を目指している。

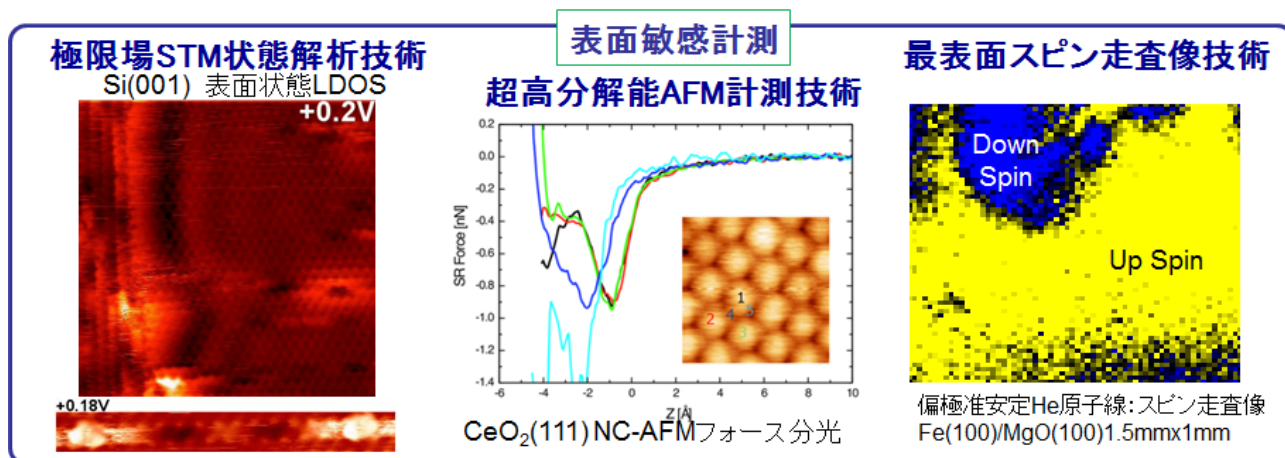


図1 「先端表面敏感計測技術」サブテーマにおけるこれまでの実績（コア要素技術）

2. 研究目的

物質の物性や新規材料の機能の多くは、多様な環境場（高磁場、極低温、高温、真空などの極限場）において、最表面（界面）もしくは最表面（界面）近傍の数原子層以内において発現される。また、材料創製においては、超高真空やガス雰囲気、分子線照射場、プラズマや光照射場などの環境場が用いられ、ナノスケール構造の創製、超薄膜の成長、酸化と還元、エッチングや析出などの諸過程は表界面から表面近傍層において反応が進行する。このように材料の諸特性のキーとなる最表面（界面）と表面（界面）近傍層の構造と状態を根源的に理解するための極限計測技術が必要とされている。当サブテーマでは、表界面における構造、状態、物性、機能、反応などを根源的に理解するための極限的な表面敏感計測法の開発を進めている。特に、低次元ナノ構造体の構造と機能を明らかにするために、極限物理場と組み合わせた表面敏感多機能ナノプローブ・マクロプローブ計測法を開発している。

本サブテーマの目的は、表面敏感プローブを利用した先端表面計測技術を開発することにより、次世代材料の機能発現のキーとなる表界面の構造と物性の基礎的解明を実現し、先進材料のイノベーションに資することである。世界最高分解能での最表面における構造と状態のナノプローブ解析を実現するために、走査型トンネル顕微鏡/トンネル分光、非接触原子間力顕微鏡などの高度化を図りつつ、多様な機能発現の環境場に対応した *in-situ* 表界面プローブ計測や原子操作技術を開発する。また、表面敏感計測のための高精度状態操作技術を開発し、特に透過性がない熱速度ビームの極めて高い表面感性に着目し、原子・分子の状態を高精度で選別、制御することにより、ナノ物資・材料のスピン状態計測や反応性評価の新たな表面敏感解析手段の確立を目指す。このような先進機能性材料の特性解明に必須の表面原子構造、表面電子状態、表面スピン状態などの最表面敏感計測に関するコア・コンピタンス（*Core competency*）となる基盤要素技術の開発とそれらを組合せたシステム化を実現する。さらに、開発された先端計測技術を積極的に新物質や先進材料に応用することにより、最先端材料のイノベーションを強力に推進すると同時に開発技術の有用性を実証する。先端表面敏感計測技術」サブテーマにおける具体的達成目標、見込まれる効果・効用を図2に示す。

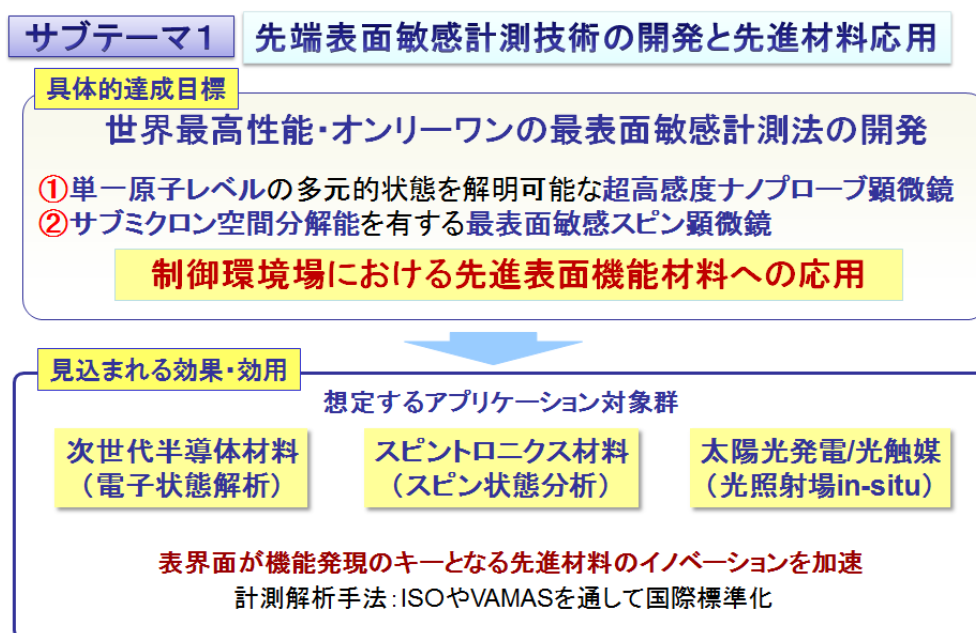


図2 「先端表面敏感計測技術」サブテーマにおける具体的達成目標、見込まれる効果・効用

3. 研究の計画

表1のロードマップに示すように、平成23年度から平成25年度までは「先端表面敏感計測技術」の中核となるような先進性と優位性のある基盤要素技術の開発を行う。

平成23年度は、表面ナノプローブ計測法における多様な環境場制御へのニーズに対応するための計測要素技術を開発するとともに、スピン偏極放出電子顕微鏡技術ならびに酸素分子線の速度可変技術を構築する。また、最終目標としては、単一原子レベルの多元的状态を解明可能な超高感度ナノプローブ顕微鏡、サブミクロン空間分解能を有する最表面敏感スピン顕微鏡など、世界最高性能もしくはオンリーワンの表面敏感計測法を平成27年までに開発し、先進材料へ応用する。

年次計画線表					
研究項目	H23年度	H24年度	H25年度	H26年度	H27年度
表面ナノプローブ顕微鏡計測技術の開発	環境場制御その場ナノプローブ技術の開発			先進材料表界面への応用	
	ニーズ対応要素技術開発	多様な環境場制御技術	多元的計測対応技術	半導体/スピントロニクス/光触媒/電池材料等への応用	
	複合極限場 STM/STS			制御環境場単原子レベル in-situ 状態解析の達成	
	光照射場・応力場				
	複合極限場 SPM				
表面スピン顕微鏡計測技術の開発	SHIM 基盤計測技術の開発			SHIM 計測定量化と応用	
	スピン偏極ビームプローブ技術の開発			スピン解析環境の統合システム化	
	高空間分解能(数 100nm)の達成			スピン偏極計測環境構築	
				10nm, 500meV レベル達成	
表面敏感計測技術開発の総合的推進	基盤要素技術（コアコンピタンス技術）の開発			システム化と応用展開	
	表面敏感計測法の定量化と国際標準化の推進				

表1 「先端表面敏感計測技術」のロードマップ

平成23年度は、以下の研究項目を主体として実施する。「表面ナノプローブ顕微鏡計測技術の開発」としては、高磁場・極低温・超高真空(UHV)の複合極限場における走査型トンネル顕微鏡(STM)/トンネル

分光計測技術の高精度化と高分解能化のための基盤技術の開発、光照射場・応力場・可変温度場などの環境場制御 SPM 計測のための基盤技術の開発、ならびにグラフェンもしくは類似した単層ナノ物質系などの興味ある低次元物質系や先進機能材料への応用を展開する[1-3]。また、国際標準化を指向した国際共同研究の一環として、ケルビンフォース顕微鏡(KFM)や原子間力顕微鏡(AFM)の定量的計測に関する基盤技術を開発する。さらに、5Kの低温・UHV環境で稼動するAFM/STM同時計測可能な装置(図3)や熱の伝播をナノスケールで研究するために高分解能走査型サーマル顕微鏡(SThM)の設計と試作開発を行う。また、水性ガスシフト反応における原子レベルで理解するために、 CeO_2 表面の金存在下における水分子の計測と分解と水素発生の解明のための研究を行う[4]。一方、近年開発された新規ナノスケール顕微鏡法である走査型ヘリウムイオン顕微鏡(SHIM)の普及と応用展開を加速するための基盤計測技術を開発する[5]。

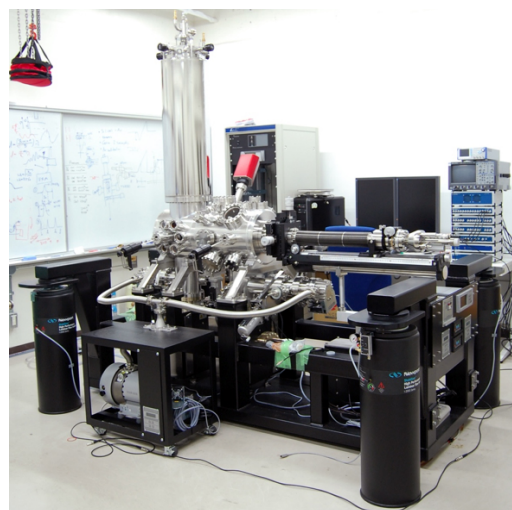


図3 極低温・UHV環境で動作可能なAFM/STM同時計測装置の開発(自作装置)

「表面スピン顕微鏡計測技術の開発」としては、準安定ヘリウム原子線のスピン偏極と表面電子状態解析への応用ならびに酸素分子線のスピン回転状態の選別・制御と反応解析への応用を行う[6]。

① ヘリウム原子のスピン偏極制御

低速準安定He(2S)が表面から数Å上で跳ね返される間にほとんどのHe(2S)が内部の電子系の励起エネルギー(3重項; 19.8 eV)を放出し基底状態に脱励起するとともに、表面電子を放出する(図4上)。もし1s空孔のスピンが決まっていれば、この空孔を埋める表面電子のスピンはパウリの排他律から空孔と同じスピンであると特定できる。スピン偏極は、 2^3S_1 と 2^3P_2 間の光遷移を用いた光ポンピング法あるいは6極磁子の作り出す3回の軸対称不斉磁界を通過させる磁場偏向法によって行う。この準安定He原子線を放出電子顕微鏡の表面電子励起源として用いることにより、最表面の高解像度スピン像を得る事を最終ターゲットに研究を進める。

② 酸素分子のスピン・回転状態制御

酸素分子は互いに平行なスピンを持つ2個の不對電子を保持しながら(3重項)2原子分子として回転して

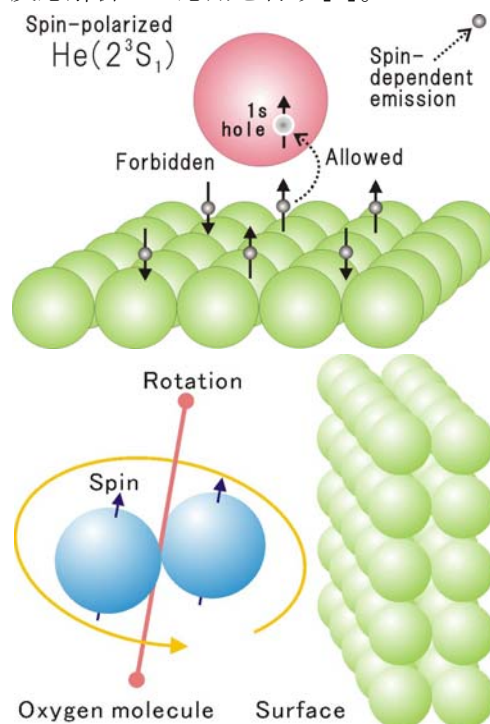


図4 準安定ヘリウム原子の脱励起(上)
回転しながら表面に接近する酸素分子(下)

いるため、表面での散乱に回転配向依存性とスピン依存性が予想される（図4下）。6極磁石により酸素分子のスピンのみならず分子配向まで完全に揃えた大強度ビームを生成する手法を開発する。この精密制御酸素分子線を反応性散乱実験に導入し、機能性酸化物の合成や金属材料の耐環境性などを左右する酸化反応における立体効果の解明を目指して研究を進める。

4. 平成23年度の成果

4.1 表面ナノプローブ顕微鏡計測技術の開発

① 極低温・高磁場 STM のエネルギー分解能改善

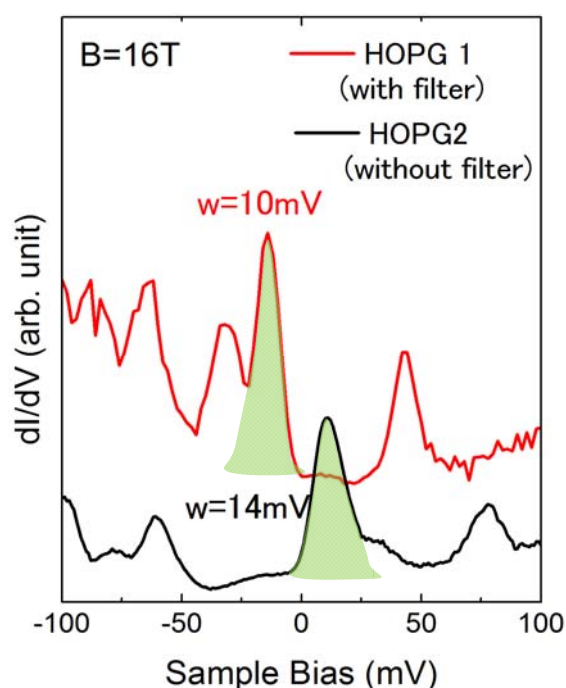


図5 極低温・高磁場 STM 装置で測定された HOPG 表面のランダウ準位スペクトル. RF フィルターを導入することによって、ディラック点におけるピークの半値幅が 40% 程度改善されている。Vs=+0.3V, It=0.3nA, T=4.5K, B=16T.

近年、超伝導材料、グラフェン、トポロジカル絶縁体などの特異な電子状態を持つ新しい材料表面の物性探索が精力的に行われている。これらの材料の高度な物性評価のニーズに応えるために、走査型トンネル顕微鏡(STM)装置においては sub meV の高エネルギー分解能分光計測が要求される。現在、極限計測ユニッ

トに配備された極低温・高磁場・超高真空 STM 装置においても高エネルギー分解能化が課題である。装置の「エネルギーぼけ」の原因としては、装置の機械的振動や電気的ノイズの他に、装置設置環境中における高周波ノイズが知られている。高周波ノイズは配線類を通して超高真空チャンバー内の試料-探針

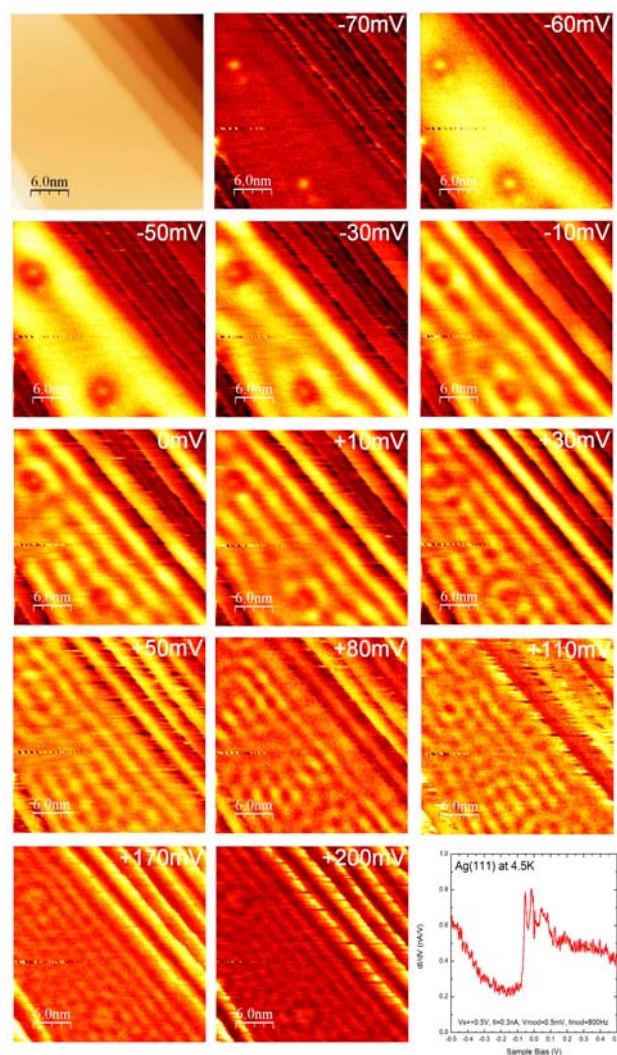


図6 Ag(111)表面の分光イメージング. セットポイント: Vs=+200mV, It=0.3nA, ピクセル数: 128x128, T=4.5K. 最上段左図はトポ像. 最下段右はトンネル分光スペクトル.

間のトンネルギャップにまで到達し、エネルギー分解能を低下させる。これを軽減すべく、単純な RF フィルター(カットオフ周波数：500KHz)を導入したときのエネルギー分解能の評価を行った。試料には高配向熱分解黒鉛(HOPG)を用いた。HOPG は製造過程において、各層の積層状態が異なるものが存在し、ある種の HOPG 表面は第二層以下と電子的に弱く結合した状態が実現されている。すなわちグラフェンと類似した電子状態を示す試料が存在する。このような HOPG は高磁場中で磁場の強さの平方根に比例するエネルギー位置とディラック点にランダウ準位を示す。エネルギー分解能の評価はトンネル分光スペクトル中に現れるランダウ準位ピークの半値幅を用いて行った。

図 5 に高磁場中($B=16\text{T}$)における HOPG 表面のトンネル分光(dI/dV)スペクトルを示す。ゼロ磁場中では HOPG は単純な V-shape の dI/dV スペクトルを示すが、磁場中では多数のランダウ準位ピークが出現していることがわかる。図中のディラック点に相当するピークに注目すると、フィルターの挿入によってピーク半値幅が 30%程度減少していることがわかる。また、フィルター回路による STM 動作への影響も検討したが、STM 装置の動作は良好であった(図 6)。今後、さらにフィルターの改良を継続し、平成 24 年度にはさらに 30%ほどのエネルギー分解能の改善を目指す。また、より正確な評価法として、超伝導ギャップの利用も試みる予定である。

③ HOPG 表面のニッケルクラスター

金属ナノ粒子の研究は触媒、電池、量子ドット、化学センサーなど幅広い応用が期待されるためによく研究されている。しかし、これまで研究対象とされたナノ粒子の寸法は数 10 から 100nm 程度であり、より小さな寸法のナノ粒子についての物性研究は少ない。また、このような小さなナノ粒子(ナノクラスター)はその物性が原子とバルクの間状態を持つと考えられ、興味深い機能発現が期待される研究対象である。本研究では、金属との相互作用が小さいと考えられる HOPG を基板として、その表面におけるニッケルナノクラスターの成長様式を STM で調べた。図 7 (a)は HOPG 表面にニッケルを蒸着した後に測定した STM 像である。ニッケルクラスターの寸法は蒸着量に依らず、幅 7nm 高さ 1.38nm 程度で一定となることがわかった。続いてこの表面を 180°C でアニールを行うと、ニッケルクラスターは単結晶化した。さらに、 600°C までアニール温度の影響を調べた結果、クラスターは基板表面方向にはほとんど変化せず、高さだけが増加した。これは HOPG の表面エネルギーがニッケルよりも十分低いために、クラスターは高さ方向に成長した方が系全体のエネルギー増加を抑制できるためと考えられる。

また、トンネル分光測定の結果、ニッケルクラスターの電子状態はアニール前後でフェルミ準位上に状態密度の低下が見られた。これがスピンと関連しているか、今後の検証が必要である。その他にも、STM 探針によるクラスターの除去操作や、酸化によるクラスターの寸法、形状、電子状態の変化に関する知見も得られた。

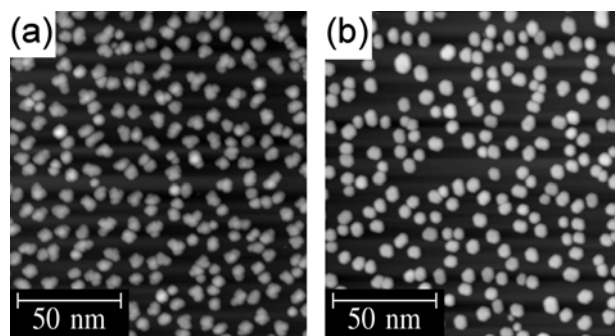


図 7 HOPG 表面のニッケルナノクラスターの STM 像. (a) アニール前, (b) 180°C でアニール後. $V_s=+1.0\text{V}$, $I_t=0.2\text{nA}$, $T=78\text{K}$.

④ TiO₂ アナターゼ表面の STM 計測

TiO₂ アナターゼ表面は、触媒や色素増感型太陽電池などに応用されている材料である。これまで表面計測研究が膨大に行われてきたルチル型の結晶に比べて、実用上より重要なアナターゼについての研究例は非常に少ない。また、デバイス機能のメカニズムを原子レベルから理解しようとする最近のニーズから、アナターゼ表面の原子分解能 STM 計測を実施した。アナターゼ型の結晶で最安定面である(101)面を選択し、STM によるトポグラフと電子状態の計測

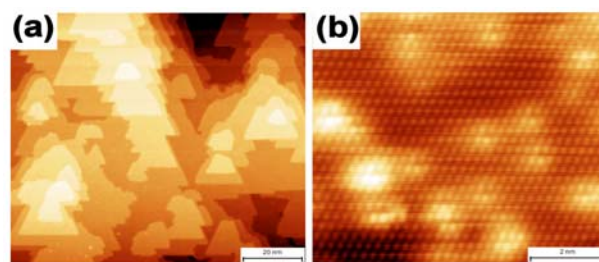


図8 TiO₂ アナターゼ(101)表面の STM 像. イメージサイズ: (a) 100nm x 100nm, (b) 8nm x 8nm, $V_s = +2.0V$, $I_t = 0.1nA$, $T = 78K$.

を行った。図7にアナターゼ表面の STM 像を示す。この表面の特徴は[101-]方向に揃った台形状のテラスである。その幅は数 nm から 20nm 程度であり、テラスはあまり巨大化せず[図8(a)]、デバイスに用いられるナノ粒子もこれに近い構造を持つと思われる。原子分解能で STM 計測を行うと、[101-]方向に伸びた楕円体とともに、多くの輝点が観察される。楕円体は 5 配位の Ti 原子と 2 配位の O 原子に対応すると考えられるが、STM 像のバイアス依存性はこれまで一般的に理解されてきたアナターゼ表面の電子状態と一致しない。また、図中に見られる輝点は表面近傍の酸素欠損欠陥と思われるが、Diebold らによる先行研究[PRL102,106105(2009)]があるものの、明確にはされていない[7]。分子吸着や反応過程を理解するためには、清浄表面の STM イメージングを十分理解しておくことが重要である。今後、DFT シミュレーションと連携して、清浄な領域や欠陥周辺の STM イメージングのメカニズムを明らかにしていく予定である。

⑤ TiO₂ アナターゼ表面の AFM 計測

原子分解能 AFM により TiO₂(101)アナターゼ表面を研究し、多様なタイプの欠陥やステップエッジの評価と AFM における像コントラストメカニズムの解明に注力した。この系の観察のためのアプローチの新規性は、相補的な情報を提供する 4 つの物理量の同時計測である。

- (i) AFM によって検出される形状信号
- (ii) 片持ち梁(bimodal AFM)の撓みモード第 2 共鳴周波数変化
- (iii) 第 1、第 2 共鳴周波数でのエネルギー散逸信号
- (iv) 探針尖端原子と TiO₂(101)表面分子間のトンネル電流

清浄 TiO₂ (101) 表面の評価後、ペンタセンと C60 分子の個別吸着もしくは共吸着を研究した。最も顕著な結果の 1 つは、Pt-Ir 被覆シリコン片持ち梁により分子内解像度でペンタセン分子イメージングに成功したことである。図9に示すように、ペンタセン分子の列が見られる箇所、個々の分子の内部構造がはっきりと分解されている。この分子内解像度は、片持ち梁の第一と第二の共振周波数が同時励起し、独立検出される Bimodal AFM により得られている。キーポイントは、数 10 ピコメートルの非常に小さな振動振幅

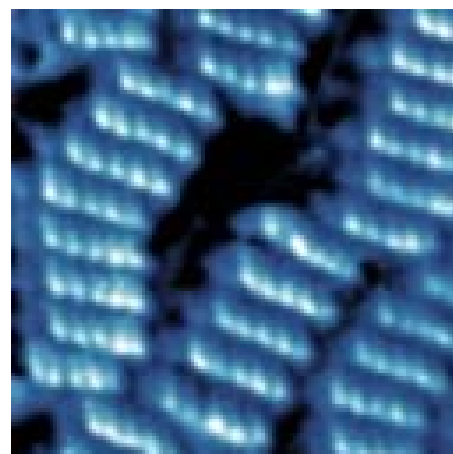


図9 極微小の振動振幅による TiO₂(101) anatase 表面に吸着したペンタセン分子の内部構造解像度を有する AFM イメージ. Image size: 6x6 nm²

を2番目の撓みモードに設定することである。

4.2 表面スピン顕微鏡計測技術の開発

平成23年度は、従来の紫外光励起の photoemission electron microscope (PEEM) に高密度の準安定 He 原子線を導入する技術開発を行い、6極磁子を用いて磁気モーメントを持つ3重項準安定 He 原子を収束することにより達成した $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 弱の高密度化と併せ、metastable-atom emission electron microscope (MEEM) 像の撮影に成功した(図10)。試料は Si ウェハの SiO_2 膜上に $12.5 \mu\text{m}$ 間隔で作成した鉄(厚 $\sim 1 \mu\text{m}$)の繰り返しパターンである。放出電子の拡大像を MCP で増幅した後、蛍光面で可視光に変換し、冷却 CCD カメラで撮像した。この2枚の像は、同じサンプル位置を同じ拡大条件で、励起源のみ紫外線と準安定 He 原子線に変えて得られた。PEEM 像では、高圧 Hg ランプからの紫外光(4.9eV, 6.7eV)では、放出電子のエネルギーが小さく、表面の凹凸を反映したトポグラフィック像が得られているのに対し、MEEM 像では、バンドギャップの開いた SiO_2 表面上で準安定 He 原子が Auger 脱励起過程で脱励起し、鉄の上では共鳴イオン化を経て Auger 中性化過程で脱励起することから、2次電子収率の差を反映したコントラストが観測されている。

6極磁石を用いてスピン回転状態を選別した酸素ビームを対向磁場中に導入し、透熱から断熱まで様々な条件で通過させた後にシュテルンゲルラッハ実験を行ったところ、図11のように角運動量子数2の系が回転するときに5つの状態、(2,-2)~(2,2)間を順次遷移していく様子が観測された。超音速ビーム形成過程で分子の回転温度が数Kにまで下がって酸素分子が最低の回転量子数1のみを占め、スピン量子数1と合わせてスピン・回転量子数2の状態にある証である。本年度は、6極磁石を多段化し、運動エネルギーを0.1eVから0.3eVまで変化させる手法を確立した。

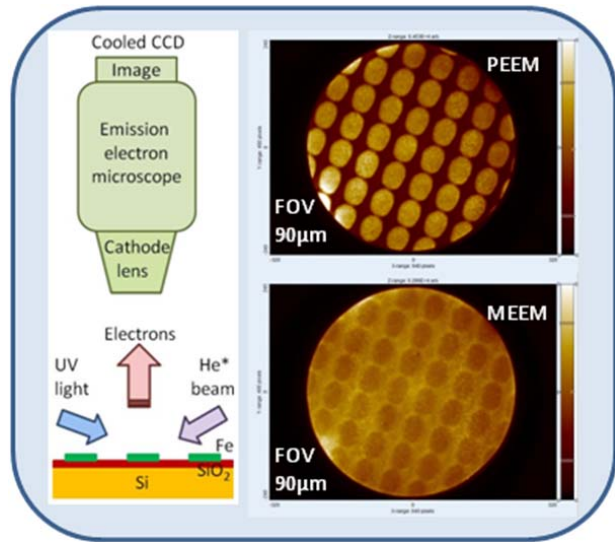


図10 PEEM像(上)、MEEM像(下)

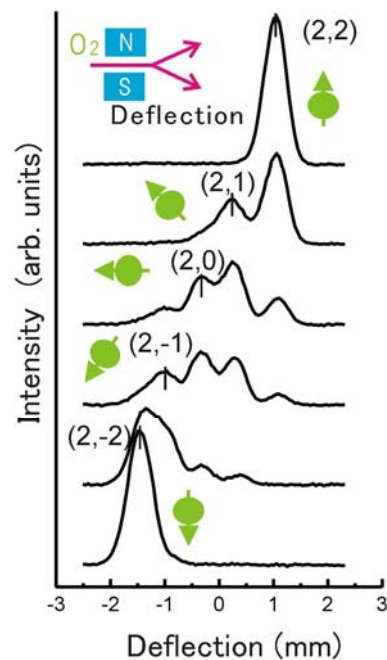


図11 シュテルンゲルラッハ実験

5. 社会ニーズに応える外部連携活動（国内、国際）

国内の外部連携活動として、オールジャパンで推進するナショナルプロジェクトである文部科学省の各種事業、ナノテクノロジーを活用した環境技術開発事業により NIMS が拠点形成を進めているナノ材料科学環境拠点（GREEN）やつくばイノベーションアリーナ（TIA）におけるナノグリーンコア研究領域（TIA ナノグリーン）等と連携し、次世代太陽光発電材料の機能発現メカニズム、光触媒反応メカニズム、次世代蓄電池材料のリチウムイオンの可逆的移動メカニズムの解明等に資する表面電子状態や表面構造の高分解能解析において連携研究を推進している。また、平成 24 年度から実施されるナノテクノロジープラットフォーム事業においても、微細構造解析プラットフォームに参加し、世界最高水準の極低温・高磁場 STM や走査型ヘリウムイオン顕微鏡の高度ナノ計測支援で内外の研究者ニーズに応えている。また、先端ナノ計測分野の中核的研究機関として、我が国の走査型プローブ顕微鏡法の定量化と国際標準化を先導するため、産業技術総合研究所計測フロンティア研究部門や日本学術振興会ナノプローブテクノロジー第 167 委員会、日本顕微鏡学会走査型プローブ顕微鏡分科会等と連携し、産学独からの社会ニーズに十分に対応している。国内の産学官連携の具体例について以下に紹介する。

- ・東京理科大学および東洋大学との連携（レアアース材料の開発と作製）
- ・東邦大学との共同研究（センサー研究）
- ・東北大学との共同研究（グラフェン創製、シリコン表面電子状態等に関する高分解能ナノ計測）
- ・日本原子力研究開発機構との共同研究（除染材料開発と吸着メカニズムの解明に関する研究）
- ・日本真空学会、日本表面科学会、日本顕微鏡学会等との連携（人材育成、SPM 計測技術など）

一方、国際的な外部連携活動としては、海外の国立研究所や大学との共同研究や研究者/院生（インターンシップ）の相互受け入れを推進する。また、機関間での MOU 締結を推進するとともに、特に標準化研究に関しては国際共同研究の枠組みである VAMAS（Versailles Project on Advanced Materials and Standards）において、走査型プローブ顕微鏡法のプレ標準化のための国際共同試験（ラウンドロビンテスト）プロジェクトを積極的に推進する。SPM 計測技術の国際標準化に関しては、国際標準化機構 ISO の TC201（表面化学分析）においても我が国の代表として積極的に連携する。また、SPM 国際標準化を先導するため、シンポジウム主催等を通じて国際連携を推進する。国内の産学官連携の具体例について以下に紹介する。

- ・MOU 締結機関である国際イベリアナノテクノロジー研究所と連携（次世代触媒材料である金属ナノ粒子等のナノプローブ解析）
- ・MOU 締結機関である中国科学技術大学、浙江大学と連携（超分子系やグラフェン等の先進機能材料の原子レベル解析）
- ・The University of Manchester, Photon Science Institute と MOU 締結（先端分光分析技術の開発に関する共同研究）
- ・McMaster University および University of Surrey と連携（レアアース材料の開発と作製）
- ・マックスプランクポリマー研究所との共同研究（センサー研究）
- ・IBM Research GmbH（Rueschlikon、スイス）との連携（Joint study of possible atomic resolution atomic force microscopy (AFM) with heated tips, and atomic resolution scanning thermal microscopy）
- ・University College London（David Bower 博士）との連携（リンを導入したシリコン表面の電子状態）

・ University of Liverpool (Hem Raj Sharma 博士) との連携 (準結晶表面の STM 計測)

6. 今後の方針

本サブテーマはメインテーマの目指す「表面・表層・固体内部における包括的な先端材料計測基盤」において、「表面における高度ナノスケール材料計測技術」として位置づけられ、メインテーマの理念である「材料ニーズに対応した先端計測基盤」を実現するうえで重要な役割を果たしている。従来型の「計測のための計測技術」から脱却し、「先進材料研究のイノベーションを推進するための計測技術」を目指すメインテーマの主旨に沿い、「最表面に敏感な先端計測技術の開発と応用」を推進する。新規材料の創製や機能発現に関連する多様な環境場を計測空間に創製し、ナノ～原子レベルの高空間分解能で表面の構造、状態、機能を計測する手法は「材料イノベーションにおけるキーテクノロジー」として期待されている。NIMS コアコンピタンス技術に基づいた世界トップレベルの極限場ナノプローブ計測技術や表面スピン顕微計測技術により、メインテーマの目指す最終目標である「最表面敏感計測における先端計測基盤構築」に向けて極めて重要な貢献を行う。また、社会からのニーズに応えるため、開発した先端計測装置の積極的な外部への共用、計測技術の定量化やデータ解析プログラムの開発に基づいた国際標準化の推進において主導的な役割を果たしたいと考える。

表面ナノプローブ顕微鏡計測技術としては、環境エネルギーや情報通信分野の先進材料へのニーズに対応し、環境場制御しながら高分解能の状態解析が可能なナノプローブ計測技術に注力したい。また、有機分子中での超伝導現象の存在/不在、グラフェンやシリセン、単層 h-BN などの単原子層物質への応用を展開する。さらに、ナノスケールの熱輸送現象を解明するための高分解能走査型熱顕微鏡の設計と開発を推進する。

表面スピン顕微鏡計測技術としては、きわめて高い表面感性をもった熱速度の原子・分子に精度の高い状態選別を施すことによって高度な表面敏感解析手段を構築するための基礎データが得られた。今後、最表面スピン像の観察ならびに反応に係わる立体効果／スピン効果の検証を目指し、本プロジェクトを遂行する。

参考文献

- [1] D. Fujita, *Sci. Technol. Adv. Mat.* **12**, 044611 (2011)
- [2] H. X. Guo and D. Fujita, *Rev. Sci. Instrum.*, **82**, 123706 (2011).
- [3] N. Ishida, T. Iwasaki, D. Fujita, *Nanotechnology*, **22**, 155705 (2011)
- [4] S. Torbrügge, O. Custance, S. Morita, M. Reichling, *J. Phys. Condens. Matter*, **24**, 084010 (2012)
- [5] H.-X. Guo, D. Fujita, “*Scanning Helium Ion Microscopy*”, in “*Characterization of Materials, 2nd edition*”, (John Wiley and Sons, ed. by E.N. Kaufmann) p.p.2091-2099 (2012).
- [6] M. Kurahashi, Y. Yamauchi, *Phys. Rev. B*, **85**, 161302 (2012)
- [7] Y.-B. He, O. Dulub, H. Cheng, A. Selloni, U. Diebold, *Phys. Rev. Lett.*, **102**, 106105 (2009)

1. 研究背景

近年、機能性ナノ複合材料の新規開発および機能発現機構の解明にとって、電子、イオン、光、X線などの量子ビームをプローブとする表面・界面のキャラクタリゼーションは、必要不可欠となっている。キャラクタリゼーションの第一歩は、試料の全領域にわたって元素の存在量、化学状態、モルフォロジーを分析することであるが、現実の分析・計測はその理想とはかけ離れたものである。例えば、mm オーダーのサイズの実用材料をナノメートルオーダーの空間分解能で3次元分析する実用的な単一の手法は存在しない。しかも、化学反応、発光現象、電子やイオンの輸送等を支配する動的な化学状態を解析する必要性が高まる中で、理想とするキャラクタリゼーションの技術ハードルは高まる一方である。そのため、産業界における高機能ナノ材料開発における製造技術に解析技術が追いついていないという深刻な状況が生じている。このことが、産業界におけるナノ材料開発が開発の羅針盤を失い暗中模索の作業となってしまう「材料開発の生産性の低下」を招いている。この状況をブレークスルーする新しい方法論が材料解析技術に求められている。

2. 研究目的

上記の背景の基、表面・界面のキャラクタリゼーションにとっての新たな方法論として、「新規な先端表層計測技術の開発および複数の表層計測技術による解析の統合」を提唱し、その実現を目的とする。具体的には、表層に敏感なX線、電子、イオンをプローブとする先端表層3次元計測技術と表面過渡現象を追跡可能とするフェムト秒顕微鏡技術の開発・高度化を行い、これら複数の解析情報を統合するシミュレータを開発する。そのためには電子輸送などのシミュレーションに必要な基礎物理量の整備・精密化から表層計測の基盤要素技術（高分解能化、高速化）の開発が必要である。その解析情報の統合は、実現された前例はなくそれ自体がチャレンジングな研究テーマであるが、それを実現し、シミュレータを介してシステムとしての統合が図れれば、物質・材料の表面近傍層における定量的化学状態計測が4次元（3次元空間＋時間）で可能になり、表面・界面のキャラクタリゼーションの新機能ナノ実用材料への適用範囲が飛躍的に広がると考えられる。

3. 研究の計画

表層に敏感なX線、電子、イオンをプローブとする先端表層3次元計測技術と表面過渡現象を追跡可能とする光子を用いる顕微超高速分光計測技術の開発・高度化を図る。同時に、これらの情報を統合するシミュレータの開発を行い、表面近傍層における定量的化学状態計測などの基盤要素技術の開発とシステム化を実現するとともに、先進材料に応用する。このために、表層・広域における元素存在量・化学状態・モルフォロジーの3次元ナノ分析、100フェムト秒時間分解・サブミクロン空間分解を兼備する超高速紫外顕微鏡など、世界最高性能を有する表層領域計測・解析法を平成27年までに開発する。このために、以下の要素技術について研究を行う。

- ・ AES, 多線源 XPS, REELS, EPMA 等における点,面,深さの3次元(イオンスパッタリング等の試料処理法や角度分解計測を併用)計測情報をベースとして、電子輸送シミュレータにより、全ての情報を統合することにより、表層(0-100nm)広域(100nm² - 1cm²)における低損傷3次元高速計測法を開発し、元素存在量・化学状態・モルフォロジーの3次元ナノ分析を可能とする。

・ 時間分解吸収・反射分光測定において、1) 固体表面界面での電子注入や格子振動の特徴的時間である 10fs 以下から、輸送や拡散過程の特徴的時間であるマイクロ秒までの広範囲な時間範囲を測定可能にする、2) ナノ物質からの微小な信号検出を可能にする高感度を達成する、3) 異なるバンドギャップエネルギーを持つ多様な試料に対応するために紫外パルス光源を開発する、4) 時間分解分光と空間分解イメージングを組み合わせた技術基盤の確立を目指す。

4. 平成 23 年度の成果

4.1 電子阻止能の相対論補正

固体中における電子の阻止能(SP)は、非弾性散乱を記述する基本的なパラメータの一つであり、表面電子分光法において電子輸送をシミュレートする場合に不可欠な物理量である。また、放射線計量における基本的物理量でもある。SP の値は 10keV 以上ではいわゆる相対論的 Bethe の式が一般に用いられている。しかし、10keV 以下が表面電子分光では重要である。そこで、講演者らは Penn の単極近似(SPA) を用いて、元素固体の SP を計算してきた。[1,2] 今回は 低エネルギー領域へ拡張するために Lindhard の複素誘電関数と実測した ELF を用いる Full Penn Algorithm を用いて 41 元素固体について 10 eV - 30 keV の範囲で計算した。同時に、相対論補正もおこなった。[3]

相対論的非弾性散乱断面積は次式で与えられる。

$$\frac{d^2\sigma}{d\omega dQ} \approx \frac{d^2\sigma_L}{d\omega dQ} = \frac{1}{v^2} \frac{1+Q/c^2}{Q(1+Q/2c^2)} \frac{1}{\pi N} \text{Im} \left(\frac{-1}{\varepsilon(Q, \omega)} \right)$$

これより、エネルギー E を持つ電子が固体中において単位距離を走行するときのエネルギー損失確率 P は次式であたえられる。

$$p(T, \omega) = \frac{2}{\pi v^2} \int_{q_-}^{q_+} \frac{dq}{q} \text{Im} \left[\frac{-1}{\varepsilon(q, \omega)} \right] = \frac{(1+T/c^2)^2}{1+T/(2c^2)} \frac{1}{\pi T} \int_{q_-}^{q_+} \frac{dq}{q} \text{Im} \left[\frac{-1}{\varepsilon(q, \omega)} \right]$$

このとき、SP S は次式により求められる。

$$S = \int_0^{\omega_{\max}} \omega p(T, \omega) d\omega$$

一例として FPA, SPA による Graphite および Pt の計算値を相対論的 Bethe の式、実測値と共に図 1 示す。FPA による SP の値は、10eV - 30 keV の広いエネルギー範囲で実測値に良く一致している。

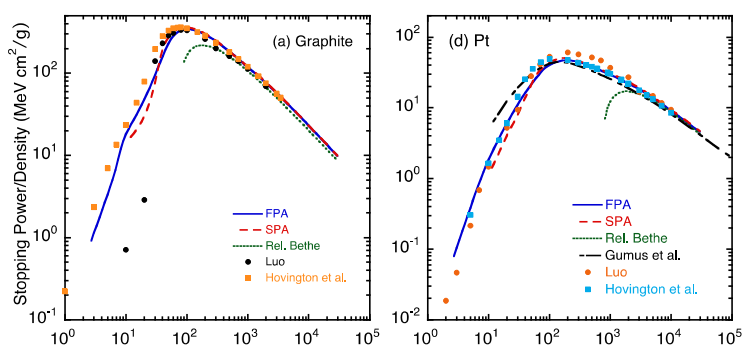


図 1. Graphite, Pt における 電子阻止能の計算結果. 実線が FPA, 鎖線が SPA による計算値. 記号は実測値

参考文献

- [1] S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn, *Surf. Interface Anal.* **2005**, 37, 978.
 [2] S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn, *J. Appl. Phys.*, **2008**, 103, 063707.
 [3] H. Shinotsuka, S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **2012**, 270, 75.

4.2 第1原理計算による化合物半導体の誘電関数の計算とデータベース

光学定数は固体の電子的な性質を特徴づける重要な基本的な物理量である。光学定数は誘電関数、エネルギー損失関数、反射率などと密接に関係する。電子の非弾性平均自由行程 (IMFP)や阻止能 (SP) は表面定量分析を行う上で重要なパラメータであるが、これらの物理量はエネルギー損失関数から計算で求めることが一般的に行われている。したがって、幅広いエネルギー範囲における種々の物質についてのエネルギー損失関数が必要とされるが、電子と固体との相互作用が強く現れる 20-50 eV のエネルギー範囲では実験が困難なために光学データがほとんどの物質で欠けている[1]。そこで第一原理計算 (FEFF8.2 [2]および WIEN2k [3]) によりその領域における光学データ計算し、実測データと合わせて実用的なエネルギー損失関数および光学定数のデータベースを作製し、電子輸送シミュレータに組み込むことを意図している。

FEFF は非経験的、全電子・実空間の相対論的 Green 関数理論に基づいた X 線吸収スペクトルを自動計算するプログラムコードである[2]。このコードにより計算される光吸収断面積を用いて原子散乱因子を求め、さらにさまざまな光学データを計算することができる。FEFF は内殻励起のエネルギー領域で良い結果を与える。一方、WIEN2k は密度汎関数理論による LAPW 法に基づき、バンド計算や構造最適化、また光学データの計算などを行うことができる [3]。WIEN2k は価電子励起のエネルギー領域で良い結果を与える。これら 2 つの方法で誘電関数の虚部 ϵ_2 を計算し、30-80 eV のあいだで適切に接続、そして Kramers-Kronig 変換を用いることで 0.1 eV から 30 keV までの幅広いロスエネルギー範囲で光学定数を計算した。対象は GaN, GaP, GaAs, GaSb, AlN, AlAs, AlSb, InP, InAs, InSb, ZnS, ZnS(hex), ZnSe, ZnTe, CdS(hex), CdSe, CdSe(hex), CdTe, PbS, PbSe, PbTe, AgCl, AgBr, AgI(hex), BN, BN_hex, SiC, SiC(hex), GaSe, SnTe の 30 の化合物半導体とする。得られる光学ロス関数について f-sum rule をチェックし、誤差として-5.0~1.5 % と良好な結果が得られた (重元素を含む化合物を除く)。また実測の光学定数が得られている範囲で計算と比較し、良い一致が得られることを確認した。

参考文献

- [1] E. D. Palik, Handbook of Optical Constants of Solids I (Academic Press, Orlando, Florida 1985).
- [2] A. L. Ankudinov et al., Phys. Rev. B 65, 104107 (2002).
- [3] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universitat Wien, Austria), 2001. ISBN 3-9501031-1-2.

4.3 Li NbO₃における Nb L α の変化の解析

本サブテーマでは、表面及びその近傍 (表層領域) の三次元計測の基礎を確立することが基本的な目的である。そのためには、計測技術の開発と確立もさることながら、得られたデータを正しく解釈するための基盤を確立することが必要不可欠であり、この点は NIMS の本グループでしか遂行し得ない領域である。三次元計測を実用的に非破壊で行うには、検出信号として電子もしくは光子を用いることになる事から、特に電子スペクトルに重点を置き、表層領域での電子の輸送現象の詳細な解析と実試料に合わせたシミュレーション技術の完成を本テーマ遂行の主目的に据えている。しかし本来は、表層からの電子もしくは光子を精密に計測した結果から得られる情報 (スペクトル) に対し、各原子の存在状態等

の真に必用な情報と電子や光子の輸送過程における影響とを確実に切り分けることが出来て、初めて確実な三次元計測の基盤が確立できることになる。

この原子の存在状態に対応した信号変化はきわめて多様であると考えられるため、様々な現象を観測しそれに対する解析を加えることで現象の整理と体系化を進め、その中から実用的な一般則を導出するのが最も確実な途と言える。特に、表層領域のより浅い部分では光電子や Auger 電子が、より深い部分では特性X線（光子）が計測される信号の中心となるが、これらに共通な現象は内殻励起であり、原子の存在状態が内殻準位に与える影響を確実に把握することは、本サブテーマを遂行する上で重要な要素研究となっている。

本年度は、実用材料の重元素における内殻励起現象として、重要材料の一つである LiNbO_3 の Nb を扱った。よく知られるように、 LiNbO_3 （以下、LN と略す）は強誘電体として、産業上必要不可欠な物質の一つである。この物質はまた、特定環境下での温度変化によりX線を発生することから、超小型X線源としての研究開発が進められている[1]。しかし、 LiNbO_3 の基本的な物性ですら未知の部分が相変わらず多く、産業現場ではほとんど試行錯誤に頼った技術開発が行われているのが現状である。ここでは、組成比融液から結晶成長させた LN（コングルエント LN、以下 CLN と略す）と組成式に極力近い組成比を有する LN（ストイキオメトリック LN、以下 SLN と略す）について、Nb の特性X線の高分解能スペクトルに見いだされた変化の解析について報告する。

実験

解析の対象とした Nb の特性X線は $L\alpha_{1,2}$ であり、これはともに内殻準位である 2p-3d 間の電子遷移によって放出されるものである。エネルギーはほぼ 2keV 近傍であり、測定に特殊な環境の不要な、感度の面でも最も実用的な特性X線である。試料は、SLN、CLN 及び Mg をドーピングした SLN（（株）オウミ技研、同志社大学提供）の3点で、さらに比較試料として金属 Nb（（株）ニラコ製）及び Nb_2O_5 （粉末）を用いた。LN 試料の測定面は、全て(001)面である。

測定は、二結晶型高分解能蛍光X線分光装置（（株）リガク model 3580EKI）を用いた。励起にはエンドウィンドウタイプの封入管（W ターゲット、40kV 70mA）を用い、分光結晶には Si(111) ($2d = 0.62679 \text{ nm}$) を2枚用いた。X線パスは、数 Pa 程度に減圧した。また、得られたスペクトルに対しては、金属 Nb を基準として装置ドリフト等の補正を行った。装置及び測定は、京都大学化学研究所・伊藤嘉昭准教授による。

また、解析に用いたクラスター計算及びフリーアトムの計算には、DV-X α 法を用いた。

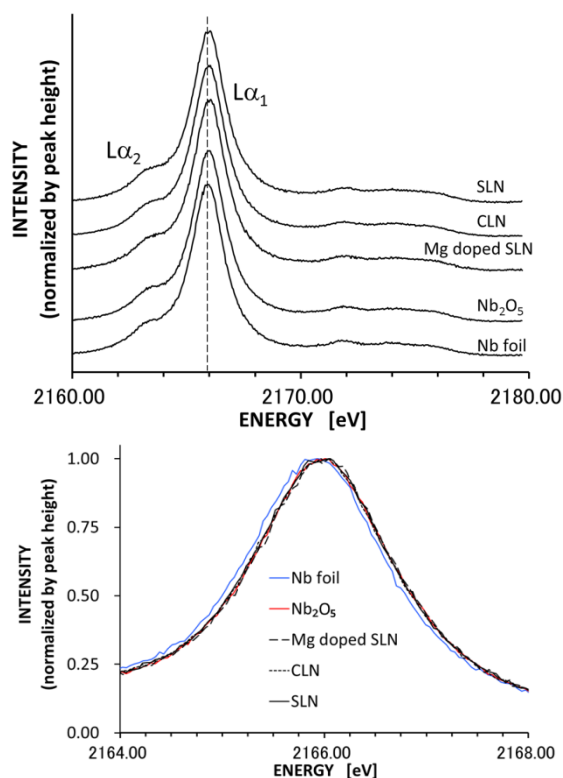


図1 高分解能 Nb $L\alpha$ スペクトル
(a) 概観 (b) $L\alpha_1$ の拡大

・結果と考察

図 1 (a)に、高分解能測定で得られた Nb $L\alpha_{1,2}$ の概観を示す。Nb $L\alpha_{1,2}$ スペクトルは、典型的な第 5 周期遷移金属のスペクトルの特徴を示している。 $L\alpha_1$ から約 3eV 弱低エネルギー側に $L\alpha_2$ によるショルダーがあり、この間隔はほぼ $3d_{3/2}$ と $3d_{5/2}$ の間隔に相当する。一方高エネルギー側には、ほぼ 8eV 程度の領域にわたってバンド状の構造が存在するが、これは Coster - Kronig 過程によるものである。

図 1 (b)に、各試料の $L\alpha_1$ の直接比較を示すが、その変化はきわめて小さい。しかし、表 1 に示すとおり、線のエネルギー位置は Mg をドーブされた SLN のみが他よりも低エネルギー側にシフトしていることが明確にわかる。

図 2 は、フリーアトムモデルによる、最

外殻電子である 4d の増減に対する Nb $L\alpha$ のエネルギー変化を示す。4d が減る（原子の正電荷が増加する）にしたがって、Nb $L\alpha$ のエネルギーは高くなることがわかる。したがって、表 1 の結果から、SLN、CLN 及び Nb₂O₅ 中の Nb の正電荷はほとんど同じであるのに対して、Mg をドーブした SLN だけは正電荷が若干減少していると推定することが出来る。

SLN、CLN 及び Nb₂O₅ に対して、Nb が関与している結合は、Nb-O-Li、Nb-O-Nb の二つが考えられる。また、組成比が化学量論比からずれる場合（CLN の場合）であれば、その最も重要な要因として Nb もしくは Li の欠陥が考えられ、この場合は Nb-O という結合も考慮することになる。ここで、SLN、CLN 及び Nb₂O₅ いずれの Nb $L\alpha$ も、そのエネルギーがほとんど変わらないと言うことは、Nb が LiNbO₃ 中の Nb のサイトで、Nb-O-Li、Nb-O-Nb もしくは Nb-O という結合のいずれをとっても、その正電荷はほとんど変わらないと結論できる。これは、Nb-O 結合自体がきわめてイオン性が高く分極しており、LiNbO₃ 中の NbO₆ の外側の環境変化を受けにくいということを示している。

そうであれば、Mg ドープを行った SLN の場合、もし Li のサイトに Mg が入った場合でも、Nb-O-Mg が形成される影響は、Nb-O-Li から Nb-O-Nb に変化した場合の影響より大きいとは考えにくい。そのため、もし Nb-O-Mg が形成されたとしても、Nb $L\alpha$ のエネルギーはほとんど変化しないと推論できる。また、Mg のドーブ量はわずかであり、この点からも Li に対する Mg の置換を考慮する必用は無いと結論できる。

そうすると残された可能性は、結晶成長時における Mg の存在による影響で、Li サイトへの Nb の置換が促進された場合である。この場合は、LiNbO₃ において、本来の Nb サイトとは異なった環境下（Li サイトの原子配置下）での Nb が SLN より多く存在することになる。この推論を出発点とし、LiNbO₃ の結晶構造を基に、本来の Nb サイト中の Nb、Li サイト上で Li と置き換わった Nb、及び Nb₂O₅ 中の Nb に対応した NbO₆⁷⁻ クラスターモデルを仮定した計算を行い、Nb の正電荷及び Nb $L\alpha$ のエネルギーを求めて比較した。

図 3 に、各クラスター計算モデルを示す。モデルの原子座標を決定するための結晶構造データは、NIMS の結晶構造データベース「Atom Work」を利用した。

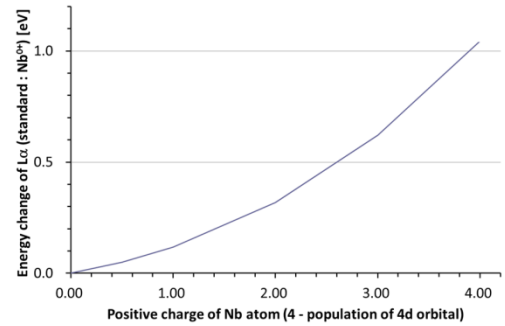


図 2 フリーアトムモデルによる、Nb 原子の正電荷の変化に対する $L\alpha$ のエネルギー変化

表 1 Nb $L\alpha$ のエネルギー位置と半値幅の変化

	Nb foil	Nb ₂ O ₅	SLN	CLN	Mg doped SLN	(eV)
center at FWHM	2165.902	2165.981	2165.974	2165.976	2165.964	(eV)
shift	0.000	0.078	0.071	0.074	0.062	(eV)
FWHM	1.776	1.776	1.816	1.780	1.790	(eV)

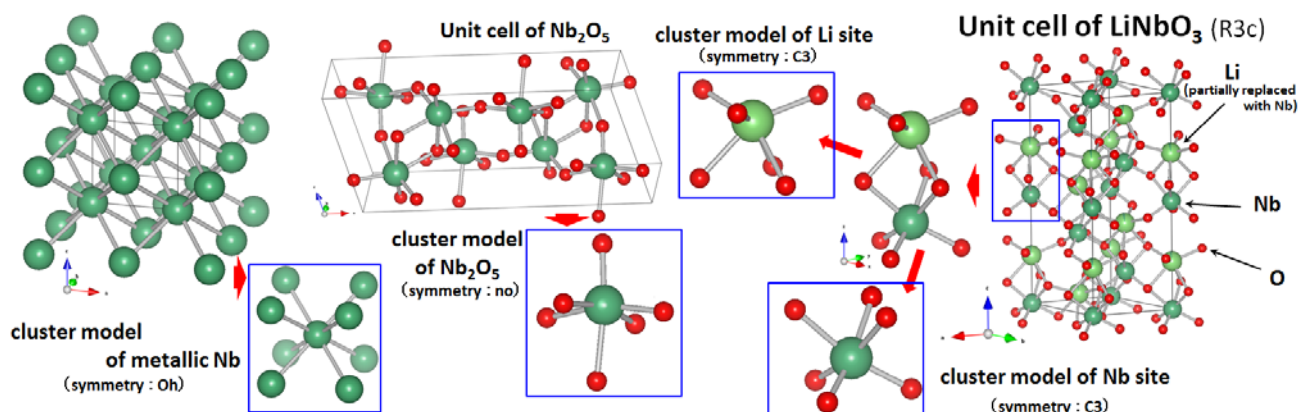


図3 LiNbO₃、Nb₂O₅ 及び金属 Nb に対応したクラスターモデル

表2 LiNbO₃、Nb₂O₅ 及び金属 Nb の Nb L α に対するクラスター計算結果

	metallic Nb	NbO ₆ for Nb ₂ O ₅	NbO ₆ at Li site	NbO ₆ at Nb site	
calculated energy	2159.960	2160.216	2160.153	2160.222	(eV)
shift (from metal)	0.000	0.255	0.193	0.262	(eV)
Effective charge → Nb ^{2.68+} Nb ^{2.04+} Nb ^{2.76+}					

計算結果を、表2に示す。この結果から、酸化物の Nb L α は、いずれも金属より高いエネルギーを示すこと、LiNbO₃の Nb サイト上の Nb、及び Nb₂O₅ 中の Nb の L α は、いずれもほぼ同じエネルギーをとることが示されている。これは、表1にまとめた測定結果を良く再現している。さらに、LiNbO₃の Li サイト上に仮定された Nb の L α は、他の場合より低エネルギー側に出現することが計算から示されている。この場合の Nb 正電荷は、他の酸化物のモデルに比べて大きく減少していることもわかる。これらの計算結果から、Mg をドーピングして結晶成長を行わせた場合、Nb が Li サイトに対して置換を起こしている量が SLN や CLN に対して有意に増加している可能性が指摘できる。

表1のエネルギーシフトの測定値に対して表2の計算結果の値が大きいのは、理論値は結晶全体から切り出された NbO₆ クラスターに対する計算結果であることからマードルングポテンシャルの影響が現実よりも大きく取り込まれていること、局所電子密度近似を用いた計算であることから多重項の寄与が過大に見積もられている事による。したがって、表2の結果は、絶対値ではなく変化の割合で解釈すべきである。測定結果における Nb L α の金属からのシフト量は、Mg ドープ SLN は他に対して約14%程度の減少であるのに対し、計算結果における Li サイト上の Nb は約24%程度の減少を示している。実際には、置換に伴う格子のひずみ等を取り入れたさらに詳細な考察と計算を行う必要があり、この計算結果から直接置換量を見積もる事は適切では無い。しかし、例えば分極処理温度を変化させた場合だけでも LiNbO₃の格子定数は若干変化することがわかっており(表3)、Mg ドープによる SLN も格子定数等が変化している可能性が高い。したがって、今後、Li サイトの置換を考慮した精密な単結晶構造解析結果と Nb L α のエネルギー変化の相関をとることで、より実用的な LiNbO₃の物性評価法の一つの手段を提供できる可能性が高い。

[1] Y.Nakanishi, H.Mizota, Y.Ito, M.Takano, S.Fukao, S.Yoshikado, K.Ohyama, K.Yamada and S.Fukushima, "Relation between x-ray emission mechanism and crystal structure in LiNbO₃" *Physic Scripta* **73** (2006) 471–477

4.4 表層領域における化合物半導体のエネルギー損失関数計測法の開発

本プロジェクトでは、反射電子の角度分解エネルギー損失スペクトルから物質のバルクの精密なエネルギー損失関数および誘電関数を求める手法を開発している。角度分解エネルギー損失スペクトル群に因子分析を施すことにより、表面層にダメージ層を持つ試料であっても、バルクの精密なエネルギー損失関数を求めることに成功している。ただし、深さ方向にヘテロ構造を持つより複雑な試料について、反射電子のエネルギー損失スペクトルから各層を分離したエネルギー損失関数を求める手法については、今後の研究課題である。

反射電子のエネルギー損失分光法とは少し異なる手法として、光電子スペクトルに付随するエネルギー損失スペクトルからエネルギー損失関数を求める手法がある。元素識別をした光電子スペクトルを利用して、特定の元素を含む層のエネルギー損失スペクトルを得ることが可能になる。ただし、光電子スペクトルは、反射電子スペクトルと比べて主ピークのエネルギー幅が広く微細構造を持つエネルギー損失スペクトルを得るには適さない場合が多い。今回、光電子スペクトルのエネルギー幅をデコンボリューションで評価し、エネルギー損失スペクトルの微細構造を抽出することを試みた。図1は、Ge基板上に大気圧窒素プラズマで窒化ゲルマニウム薄膜を形成し、3895 eVの放射光で測定したN 1s光電子スペクトルとそれに付随するエネルギー損失スペクトル（図1上段の図）と、デコンボリューションによりエネルギー損失スペクトルの微細構造を抽出したもの（図1下段の図）である。この結果から、窒化ゲルマニウム薄膜のバンドギャップの値として4.5 eVが得られ、良質のGe₃N₄絶縁膜が得られていることが明らかとなった。また、Ge基板とGe₃N₄層との界面におけるバンドラインナップを求めることも可能となった。

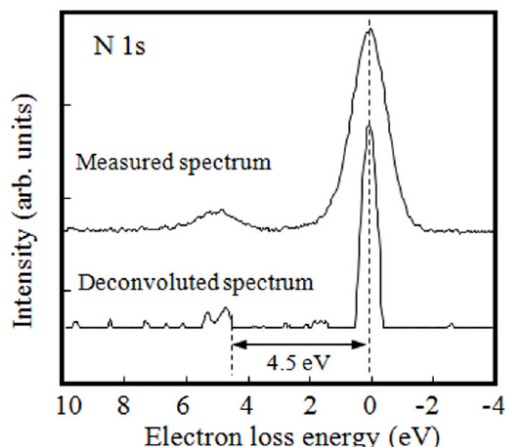


図1 大気圧窒素プラズマによってGe基板上に合成した窒化ゲルマニウム薄膜の3895 eVの放射光で測定したN 1s光電子スペクトルとそれに付随するエネルギー損失スペクトル（上段の図）。下段の図は、そのエネルギー損失スペクトルからN1sスペクトルの幅をデコンボリューションして求めたエネルギー損失スペクトルの微細構造。

参考文献

[1] R. Hayakawa, M. Yoshida, K. Ide, Y. Yamashita, H. Yoshikawa, K. Kobayashi, S. Kunugi, T. Uehara, and N. Fujimura, *Journal of Applied Physics*, **110**, 064103-1-5 (2011)

4.5 超高速量子現象を計測するためのコヒーレント分光技術の開発

背景：次世代の光電子デバイスに要求される素子サイズ、周波数特性は、固体中の電子の典型的な散乱長および散乱時間に迫っており、さらなる微小化・高速化を実現するためには、電子の集団運動及びこれと相互作用する格子振動の超高速過程を空間分解観測できる手法を確立することが急務である。これに資するために、本サブテーマでは超高速量子現象を計測するためのコヒーレント分光技術の開発を行う。

研究目的：本サブテーマでは、パルス幅の異なるレーザーを光源とする時間分解分光測定装置を構築

し、ナノ材料物質からの微小な信号検出を可能にする高い検出感度、電子励起の起こる 10fs 以下から輸送・拡散過程の起こるミリ秒までの広い時間スケールをカバーする時間分解能を達成する。この高感度時間分解分光法を空間分解測定と組み合わせることにより、ナノ物質中の電子格子ダイナミクスの全体像を包括的に観測することのできる時間空間分解計測基板技術の確立をめざす。

平成 23 年度は近紫外域の超短パルス光源を開発し、これを光源とした表面敏感な超高速高感度反射分光測定技術を開発した。チタンサファイア発振器の中心波長 800nm の近赤外パルス出力を、 β -BaB₂O₄ (BBO) 非線形光学結晶を用いて倍波発生を行うことにより波長変換し、プリズム対により圧縮して中心波長 400nm の近紫外フェムト秒パルス光を得た。上記の近紫外パルス光源を検出光として用いてガリウム砒素 (GaAs) についてポンプ・プローブ反射測定を行い、表面空乏層に光励起された電子正孔プラズマ、およびそれらと結晶格子振動の相互作用の超高速ダイナミクスを実験的に明らかにした[1]。

ガリウム砒素 (GaAs) は 400nm 付近に強い吸収 (E_1 ギャップ) を持ち、この波長の光の侵入長さは半導体の表面空乏 (蓄積) 層の典型的な厚さよりも浅い (図 1)。このため倍波発生や和周波発生などの非線形光学過程を用いることなく、反射測定など比較的簡便な線形光学過程によって表面敏感検出が可能であると予測される。われわれは波長 800nm の近赤外光を励起光、400nm の近紫外光または 800nm 光を検出光として、n 型 GaAs (10^{18} Si/cm³ ドープ) の (001) 面について後方反射配置でポンプ・プローブ反射測定を行った。

図 2a は 400nm 光または 800nm 光を検出光として用いた場合の、n 型 GaAs 表面から得られたポンプ誘起反射率変化 $\Delta R/R$ を比較して示す。励起光はいずれの場合も 800nm である。反射率は振幅 10^{-5} 以下の微小な周期的変調を示すが、その振動数は図 2b のフーリエ変換スペクトルに示すように、検出波長により異なる。バルクと表面空乏層の両方を検出する 800nm 光の場合は、バルクにドープされた電子プラズマの振動と GaAs の LO フォノンが結合した、いわゆる LO フォノン・プラズモン結

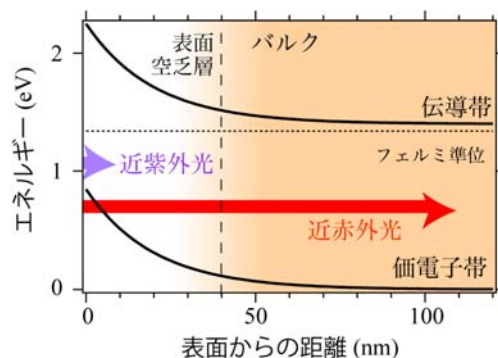


図 1. n 型 GaAs における近紫外光 (波長 400nm)、近赤外光 (波長 800nm) の反射測定検出深さと、表面空乏層厚さの比較。

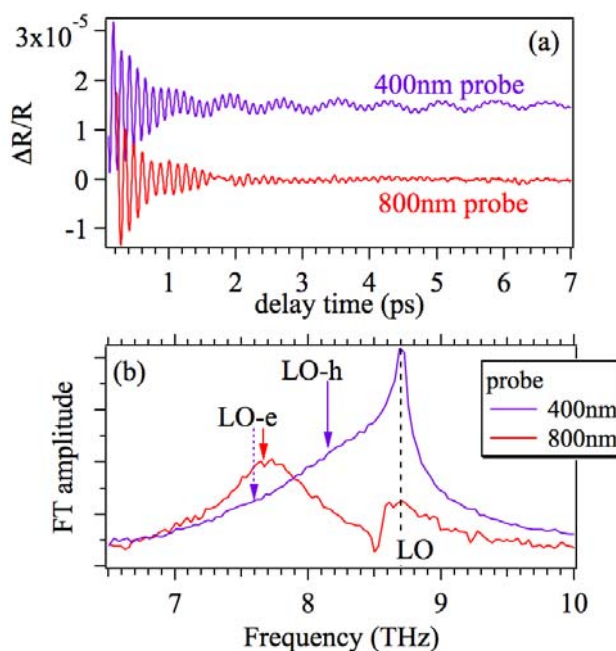


図 2. 400nm 光または 800nm 光で検出した、n 型 GaAs の (a) 過渡反射率変化の振動部分および (b) そのフーリエ変換スペクトルの比較。励起はいずれも 800nm 光。

合モードの下方分枝が7.6 THzに、加えて表面空乏層の「裸の」LOフォノンが8.7 THzに見られる[2]。これに対して表面空乏層の浅い部分だけを検出する400nm光では8.7 THzの裸のLOフォノンが支配的であるが、これに加えて低波数側に幅広い裾が見られる。検出光の偏光を変えて観察することにより、この裾は1成分ではなく、振動数約8.2 THzと約7.6 THzの2成分であることが判明した(図3)。7.6 THzモードは800nm検出でも同様の振動数に観測された電子プラズマ・LOフォノン(LO-e)結合モードと同定されるが、400nm検出の場合にはバルクにドープされた電子プラズマではなく、表面空乏層に光励起された電子プラズマとの結合モードと考えられる。これに対して8.2 THzという振動数は、減衰が無視できる通常の電子プラズマモデルではあり得ない値である。他グループによる時間分解倍波発生の研究結果[3]を参考に、われわれは

8.2 THzの振動を表面空乏層に光励起された正孔プラズマ・LOフォノン(LO-)結合モードと同定した。

LO-e結合モードに較べてLO-hモードが大きく検出されるのは、光励起された正孔が空乏層内のバンドベンディング(図1)により100fs以内の超短時間で表面に集積し、侵入深さの浅い400nm光によって効率的に検出されるためと解釈される。一方、光励起された電子は同じメカニズムによりバルク(深さ方向)に向かってドリフトし、この超高速電流がLOフォノンを瞬間的効率的に励起する。本研究の結果は、対象試料に適した波長を選択することにより、非線形光学測定よりも簡便な過渡反射法を用いて表面層のみを敏感に観測し、空間的・時間的に不均一なキャリアと結晶格子振動の相互作用をモニターする強力な技法となりうることを示している。

参考文献

- [1] K. Ishioka, A. K. Basak and H. Petek. Phys. Rev. B **84**: 235202 (2011).
- [2] M. Hase, S. Nakashima, K. Mizoguchi, H. Harima, and K. Sakai, Phys. Rev. B **60**, 16526 (1999).
- [3] Y.-M. Chang, Appl. Phys. Lett. **80**, 2487 (2002).

4.6 高傾斜ホルダーを用いた高感度、高深さ分解能オージェ深さ方向分析による極薄膜実用材料の分析

半球型電子分光器を搭載したオージェ電子分光装置では、高傾斜試料ホルダーを用いると装置のジオメトリ特性との関係から極低角度電子・イオン入射によるオージェ深さ方向分析が可能である。そして、この計測法により Si/Ge デルタドープ標準試料の測定を行い、オージェ深さ方向分析でも Ge モノレイヤーを感度よく検出できることを明らかにした。ここでは、極低角度電子・イオン入射オージェ深さ方向分析により極薄膜数層から構成される実用材料の構造を評価した結果を報告する。

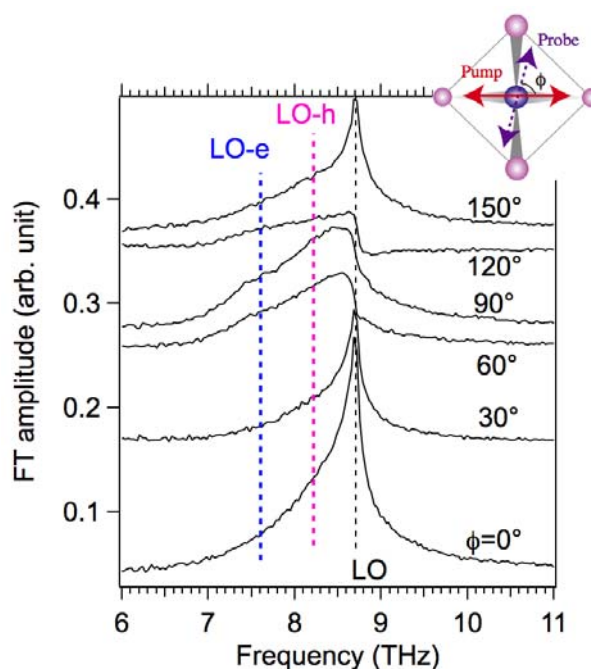


図3. 800nmで励起、400nmで検出したn型GaAsの反射率変化のフーリエ変換スペクトルの検出光偏光依存性。

試料は、Si 基板上に $\text{SiO}_2/\text{HfO}_2/\text{AlO}/\text{Si}$ （全体で約 5nm）の順に堆積してその上層を TiN 約 15nm でキャップしたもの（試料 A）と Si 基板上に $\text{SiO}_2/\text{Si}/\text{AlO}/\text{HfO}_2$ （全体で約 5nm）の順に堆積してその上層を TiN 約 15nm でキャップしたもの（試料 B）の 2 種類である。すなわち、2 つの試料は表面から約 15nm の深さにおいて AlO 層の上と下の層が反対の位置関係にある。このわずかな構造の違いをデプスプロファイルにより評価できるか否かを調べるのが目的である。

測定には 8.5 度高傾斜試料ホルダーを用いた。また、電子線加速電圧は 10keV、電流は 20nA、入射角は 5 度である。イオン加速電圧は 0.5kV、入射角は 55 度である。測定したオージェピークは Al-LVV, Si-LVV, Hf-NVV, O-KLL, Ti-LMM, N-KLL である。

なお、Al-LVV および Si-LVV のデプスプロファイルは次の手順により求めた。測定したデプスプロファイルの生データスペクトルに対してターゲットファクターアナリシスにより成分分析を行った。そして、抽出された成分スペクトルを用いて非線形最小二乗法により生データスペクトルをピーク分離し、Al-LVV と Si-LVV のデプスプロファイルを得た。

試料 A および B のデプスプロファイルを Fig. 1-a), Fig. 2-a) にそれぞれ示す。Fig. 1-b) と Fig. 2-b) は Si 基板と 5nm 積層膜の界面を拡大したプロファイルである。Fig. 1-b)（試料 A）と Fig. 2-b)（試料 B）の Si のプロファイルと比較すると、スパッタリング時間 110~120min において試料 A のプロファイルには肩が存在することがわかる。また、両試料について Hf のプロファイルと比較すると、試料 A についてはスパッタリング時間約 105min のあたりで検出しはじめているのに対して、試料 B では Si が検出しはじめる前にスパッタリング時間約 100 min より Hf は検出されている。このように、プロファイルの形状ならびに元素が検出される順番などを考慮すると、両試料の設計構造を反映したデプスプロファイルが得られていると考えられる。

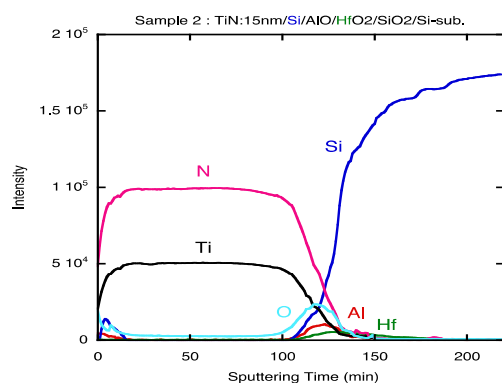


Fig.1-a) 試料 A のデプスプロファイル

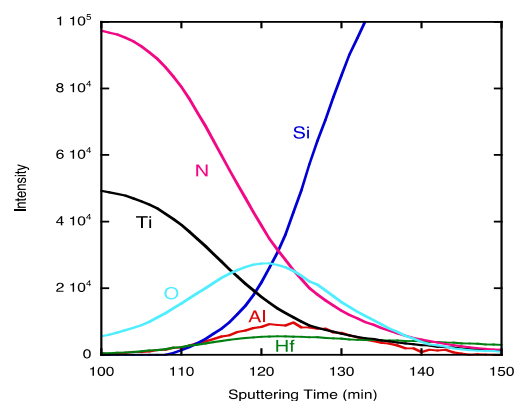


Fig.2-b) 試料 B のデプスプロファイルについて
界面の領域を拡大したもの

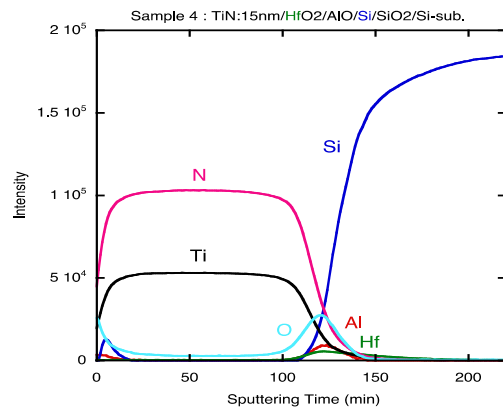


Fig.2-a) 試料 B のデプスプロファイル

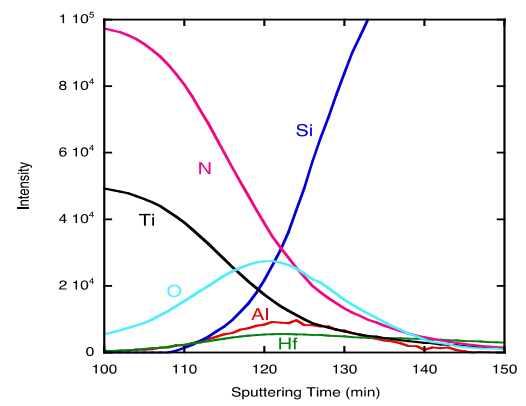


Fig.2-b) 試料 B のデプスプロファイルについて
界面の領域を拡大したもの

5. 社会ニーズに応える外部連携活動（国内、国際）

産業界における材料の故障解析では材料表層の3次元高速分析（元素，化学状態）が重要であり，そのニーズは大きく，環境材料，半導体材料，金属材料から触媒材料などの幅広い産業分野で3次元表層解析技術が実現されれば大きな寄与が期待できる．具体的には大阪大学と試料表面の電子線損傷，および表面電子励起効果について共同研究を行った。また，米国 NIST とは電子の非弾性散乱に関するデータベース開発で共同研究を続けた。さらに，京都大学とは原子の存在状態が内殻準位に与える影響について，LiNbO₃におけるNb L_αの変化の解析について共同研究を行った。

さらに，超高速分光技術は，超高速デバイスや導波路、光スイッチング等の動作における量子論的効果などの直接観測を可能とし、ナノテクノロジーの開発基盤技術として貢献するものであり，対象材料を選ばないため、生体組織内での光過程の理解とその利用にも役立つと期待される。これに関しては近紫外超短パルス光源および超高感度検出技術の開発については、ピッツバーグ大学物理天文学部の Petek 教授と共同研究開発を行った。将来的には、単分子の電気伝導や化学反応を観測制御できるような時間分解能と空間分解能を兼ね備えた究極の顕微鏡を開発する、そのための基盤技術となることが期待される。ここで確立した表層計測手法を VAMAS, ISO を通していち早く国際標準化をはかることにより，産業界に寄与できる。また，国内におけるニーズを取り込むために（財）表面分析研究会および(公益社団法人)表面科学会 表面分析研究部会とタイアップし，分析・計測ニーズとその標準化に関する調査も行っている。

6. 今後の方針

電子の固体中における非弾性散乱データベースでは，光電子励起の非対称性を考慮した平均脱出深さの計算を行い，その効果を検証する。さらに，高深さ分解能 AES 法の改良，高分解能蛍光 X 線による元素状態分析の開発および電子シミュレータの高速化について検討する。

超高速分光では，平成23年度に開発した近紫外極短パルス光源をワイドバンドギャップ半導体やナノ物質のフェムト秒電子格子ダイナミクスの研究に応用するとともに，輸送現象などのより遅い現象を観測にするためのナノ秒時間分解超高感度分光技術の開発を行う。またナノ物質からの微小な信号検出を可能にするために検出の高感度化を行い、これまでの反射計測では検出不可能であった物質材料中での超高速電子格子ダイナミクスの検出をめざす。

1. 研究背景

優れた性能を有する機能性材料や、特異な物性を示す新物質の研究のためには、それらの機能発現に寄与する材料の「構造」を解析する必要がある。前記「構造」とは結晶構造のみならず、例えば微小領域の原子配列や元素分布や化学結合状態、機能発現に結びつく微量添加元素の分布、あるいは3次元的な粒子の分布状態などさまざまなものがある。

電子顕微鏡は高い空間分解能を有する手法であり、NIMS では超先端電子顕微鏡手法の開発研究を行ってきた。2010年度までの第2期中期計画研究期間中は世界最先端の電子顕微鏡手法の研究を目的として、主に分解能の向上に注力してきた。一方社会ニーズを考えた場合、単なる空間分解能のみならず、材料ニーズに合わせた分析手法の開発・改良が必要とされている。

2. 研究目的

「先端材料計測技術の開発と応用」プロジェクトにおいて、電子顕微鏡サブテマは微細構造の評価解析を担う。特異な物性や優れた特性を示す材料群に注目し、その機能発現のメカニズムを原子レベルで解析することを目指している。社会ニーズが高い環境技術関連材料に求められているのは、単なる高分解能観察のみならず、例えば蛍光体の発光特性を左右するドーパントなどの機能発現を担う微量添加元素の計測や、触媒活性に関わる3次元的な微粒子の分布状態の評価、あるいは電子照射に弱い材料の観察などであり、それらの社会ニーズに応える計測手法の開発と応用が、本プロジェクトにおける電子顕微鏡サブテマの目的である。

3. 研究の計画

上記の研究目的から、特に社会ニーズを踏まえた計測手法の研究を考え、以下の2つのテーマを柱としてプロジェクトを進めている：(1) 特異な物性や優れた特性を示す材料物性を司る微量機能元素の解析が可能な、単原子分析精度を有する電子顕微鏡技術の開発と応用；(2) 2次元投影観察である従来の電子顕微鏡では把握できない触媒微粒子の空間分布が計測しうる、3次元計測技術の開発。これらを開発することにより、プロジェクトメインテーマにおける計測手法群において、特に原子オーダーからナノメートルオーダーの領域の先端計測技術の開発を担うことができ、世界最高水準の先端材料計測基盤構築の目標達成に寄与する。

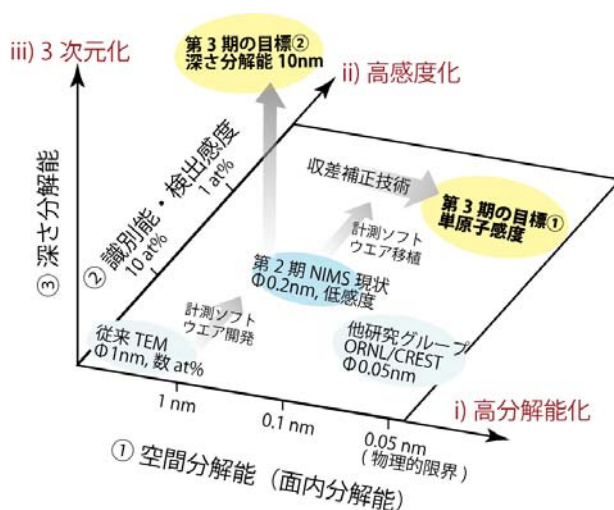


図1 電子顕微鏡研究におけるベンチマークと本プロジェクトの目標。

4. 平成23年度の成果

本プロジェクトでは、先端材料の機能発現を担う機能元素の単原子計測を目的とする電子顕微鏡技術の開発と、従来の2次元投影では把握できない触媒微粒子の空間分布が計測しうる3次元電子顕微鏡計測技術（深さ分解能 10nm）の開発を進めている。平成23年度は、それぞれ以下の様な成果が得られた。

4.1. 単原子計測のための電子顕微鏡技術の開発

単原子分析感度の実現のため、昨年度末に導入した、単原子分析電子顕微鏡の立ち上げを行った。本装置は昨年度末に導入し、所内外の研究者への一般公開(2011.1.28)を実施直後に被災したが、関係者の努力により復旧した。単原子の分析感度を実現するための基盤技術の開発を行い、空間分解能は、300kV で 60pm, 80kV では 100pm を実現できた。また、エネルギー分解能は 300kV で 130meV, 80kV で 70meV を実現した。いずれも装置の納入仕様から大きく改善しており、NIMS で蓄積していた高速計測やドリフト補正などのソフトウェアを導入している。図2aに示したのは装置の外観、背景に見えるのはパネル式空調で、装置の操作はリモートで隣室から行う。図2c dは従来装置と本装置で観察した、同じ試料のSTEM像である。80pm離れたツリウム原子(試料は歪んだペロブスカイト型構造の TmFeO_3)が明瞭に観察できる。さらに社会ニーズに応えるというプロジェクトの方針から、Li 電池関連で企業と連携している。NIMS 内の研究者 (MANA) との連携や、外部の大学研究者との連携も行っている。なお、本装置で撮影した超伝導体の電子顕微鏡像と装置の外観は、民放の科学番組（超伝導発見 100 年を記念した番組）に使われた。

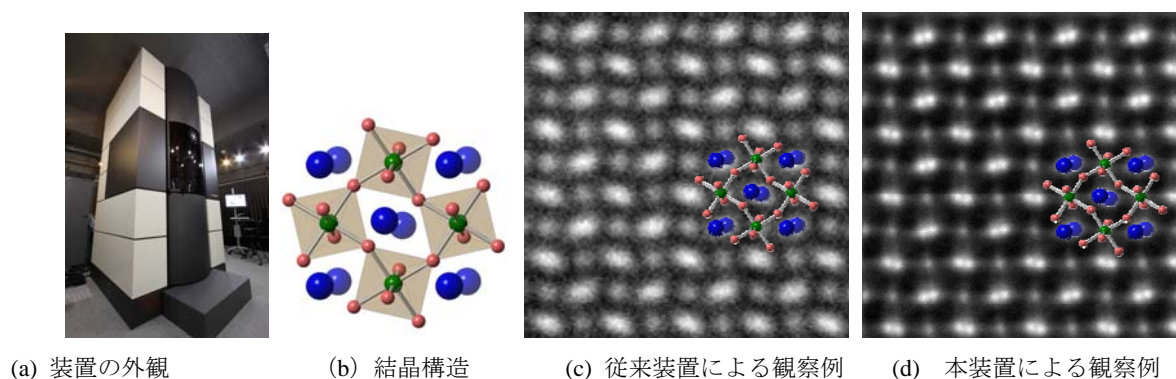


図2 単原子分析感度実現のための新しい装置の外観と、空間分解能の改善例

4.2. 共焦点電子顕微鏡法による3次元計測のための、試料走査ホルダーに関する基礎技術開発

触媒など社会ニーズの高い材料の評価を考えた場合、単なる高分解能観察では十分ではなく、3次元計測が求められる。試料走査型共焦点電子顕微鏡は、NIMS が最初に行った新しい3次元観察手法である。23年度は、試料ホルダーに関して基盤技術の確立に務めると共に、分解能向上のためのデータ処理について検討した。図3はカーボンナノホーンに担持させたPt微粒子の3次元観察結果で、再構成したCG画面である。まだ光軸方向に若干像が伸びており、この伸びを低減

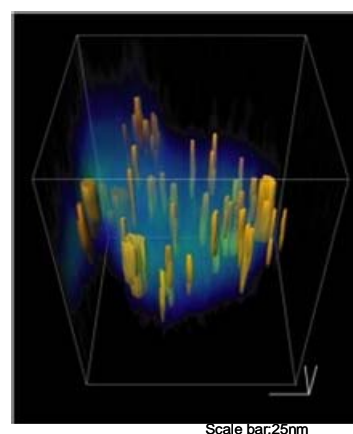


図3 カーボンナノホーンに担持させたPtナノ粒子の3次元観察

するために、データ処理法を検討している。図3の計測結果はOxford大との共同研究である。

5. 社会ニーズに応える外部連携活動（国内、国際）

NIMS内部においては、MANA、環境・エネルギー部門（サイアロンユニット）や、ナノ材料科学環境拠点などと、試料提供等での連携している。

加えて国家プロジェクト(JST-CREST)等でAISTと連携し、埼玉工業大学との連携（学生派遣）なども行った。Li電池関連材料の評価については、複数の民間企業との共同研究を進めている。3次元計測技術の開発に関しても、Oxford大との連携（共同で実験、論文執筆等）を行っている。

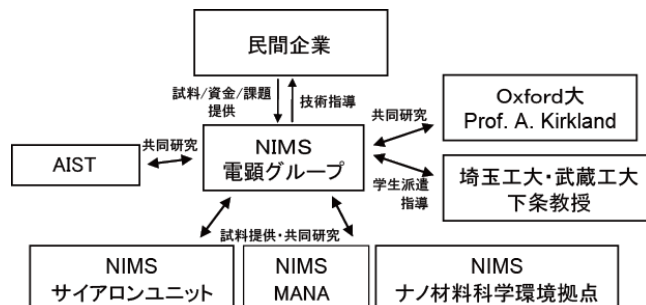


図4 国内外連携の状況

6. 今後の方針

平成24年度は、引き続き高感度な分析電子顕微鏡法の開発と三次元的な電子顕微鏡法の開発のため、材料応用を考慮した計測基盤技術の開発を図る。高感度計測に関しては、低加速電圧化による分析能の向上や、X線検出器の高分解能化についての基礎検討を行う。3次元計測については、エネルギー損失に起因した色収差をデコンボリューション処理等によって除去し、深さ方向の分解能の向上を目指す。

国内外連携については、より社会ニーズに応えられるように進めたい。今年度に引き続き民間企業との共同研究のほか、TIA-NANO Green やそのほかの国家プロジェクトとも連携を取りながら進めていく所存である。

参考文献

- [1] M. Saruyama, Y.-G. So, K. Kimoto, S. Taguchi, Y. Kanemitsu and T. Teranishi, J. Am. Chem. Soc. **133**, 17598 (2011)
- [2] M. Ohwada, K. Kimoto, K. Suenaga, Y. Sato, Y. Ebina and T. Sasaki, J. Phys. Chem. Lett., **2**, 1820 (2011)
- [3] A. Hashimoto, K. Mitsuishi, M. Shimojo, YF. Zhu and M. Takeguchi, J. Electron Microsc. 60 (2011) 227-234.
- [4] K. Mitsuishi, A. Hashimoto, M. Takeguchi, M. Shimojo and K. Ishizuka, Ultramicrosc. 112 (2012) 53-60.

研究グループのホームページ：

<http://www.nims.go.jp/AEMG/index-j.html>

http://www.nims.go.jp/hvems/AEMG_sakura/index.html

1. 研究背景

ガラス、アモルファス材料、ゴム、ポリマー、触媒など実用上重要な非晶質材料は非常に多い。これらの物質は従来のNMRでは分析対象になってこなかった。その理由は、従来のNMRでは磁場が10テスラ（500MHz）だったために、感度と分解能の点で特別に有利な水素核と炭素核だけに分析対象が限定されていたからである。しかし、磁場が20テスラ（900MHz）を超えると水素核や炭素核以外の元素でもNMRが可能になるので、NMRによってしか得ることができない貴重な情報が強磁場を利用した固体NMRに期待されている。

これらの材料において性能を従来よりも向上させるためには、原子レベルでの構造解析が必須である。例えば石油やガスの精製などの目的で使われているゼオライトという触媒は、シリコン・アルミ連結数などの局所構造と触媒機能との相関が20～30年前にNMRによって初めて原子レベルで解明された結果、性能が飛躍的に向上した実績がある。当時よりも磁場強度が強い今日では、もっと複雑な材料でも分析が可能となってきた。

構造解析といえば従来は、X線、電子顕微鏡等が多くの貢献をしてきた。しかしこれらの計測技術はいずれも基本原理として周期性（原子や分子が一定の順序で整列していること）を利用しているため、結晶性物質には効果的だが非晶質物質には必ずしも万能とは言えない部分がある。すなわち、非晶質物質の中に含まれている周期的な部分には敏感だが、非周期的な部分には鈍感なので、非周期的な構造であることが機能の発現にとって本質的となっている場合等に、核心に迫る情報が得られないことが危惧される。NMRの原理は周期性を利用していないので、非晶質物質の場合であっても、周期的部分とほぼ同程度の情報量を非周期的部分からも得ることができる。

2. 研究目的

近年、NMR用超電導磁石の到達磁場が上昇し、強磁場固体高分解能NMRの測定が可能になってきている。特に半整数スピンの四核子核では、強磁場化により核四極相互作用の二次のシフトが小さくなるためスペクトルの高分解能化が起こり、平衡磁化の増大による感度向上とあいまって、これまで困難とされていた核種を用いたNMR構造解析が行えるようになっている。実際、近年強磁場NMRによる ^{95}Mo 等のいわゆるlow- γ の核の基礎研究が活発になっている。

^{95}Mo NMR はモリブデンの酸化数 ($\text{Mo}^0\text{-Mo}^{\text{VI}}$) により分類できる。溶液NMRで

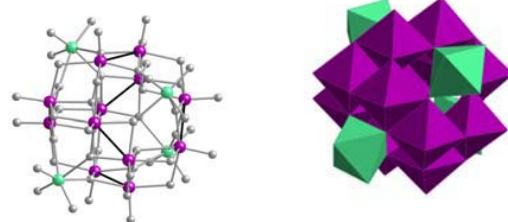
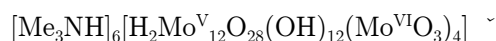


Fig. 1. Structure of $[\text{H}_2\text{MoV}_{12}\text{O}_{28}(\text{OH})_{12}(\text{MoVIO}_3)_4]^{6-}$ expressed by polyhedral (left) and atom-and-bond model (right). Magnetically inequivalent sites of (MoV(1) atoms, MoV(1)O₆ octahedra) and (MoVI(2), MoVI(2)O₆) are indicated by purple and light green, respectively. In the right side, large and small circles show molybdenum and oxygen atoms, respectively. Thin and thick lines denote Mo-O and MoV-MoV bonds, respectively

は全ての整数酸化数について ^{95}Mo NMRが報告されており、特に Mo^0 , Mo^{II} , Mo^{VI} の ^{95}Mo NMRは配位化学や反応性の研究で多用されている。一方、固体NMRの研究は多くなく、これまで酸化物や錯体分子の Mo^0 , Mo^{IV} , Mo^{VI} や金属状態のMoについて ^{95}Mo NMR測定が報告されている。

本研究では、混合原子価モリブデン(V, VI) ポリ酸の Mo^{V} , $\text{Mo}^{\text{V,VI}}$, Mo^{VI} の固体 ^{95}Mo NMRを報告する。 Mo^{V} は、 ϵ -Keggin アニオンやリング、チューブ、ボール状のナノサイズのポリ酸などに多く含まれているが、これまで二核または三核錯体について溶液 ^{95}Mo NMRが測定されているのみである。本研究で対象としたのは局在化及び非局在化した d^1 電子を有する反磁性のポリ酸



$2\text{H}_2\text{O}$ (**1**) 及び $[\text{NMe}_4]_2[\text{NH}_4]_8[(\text{Mo}^{\text{VI}}_6\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}_{23})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (**2**) である。9.4T及び21.8Tの強磁場で固体 ^{95}Mo MAS NMRスペクトルを測定し、得られたスペクトルのシミュレーションや相対論的DFT 計算から局所構造や電子構造を考察した。

3. 研究の計画

9.4T での ^{95}Mo 固体NMRはVarian Inova 400 分光器を用い、共鳴周波数26.060MHzで測定した。21.8 TではJEOL ECA 930分光器を利用し共鳴周波数60.572MHzで ^{95}Mo 固体NMR測定を行った。測定は16 kHzのMAS及びエコー法で行った。スペクトル・シミュレーションは自作のプログラムを用いて行った。NMRパラメータのDFT計算は、VWN + BPの汎関数及びtriple- ζ レベルのSlater型基底関数を用い、ADF 2008.01で行った。

4. 平成23年度の成果

Figs. 1(i-a) および 1(ii-a) にそれぞれ、9.4, 21.8 T の磁場で測定した **2** の実測 ^{95}Mo MAS NMR スペクトルを示す。9.4T のスペクトルは、二次の核



Fig. 2. (a) Schematic diagram of generation of $[(\text{MoVI } 6 \text{ MoVO}_{23})_2]_{10-}$ from $[\text{MoVI}_7 \text{ O}_{24}]_6-$ by a two-electron photoredox reaction. (b) Atom-and-bond representation of $[(\text{MoVI}_6 \text{ MoVO}_{23})_2]_{10-}$. $(\text{MoVI}(1), \text{MoVI}(1)\text{O}_6 \text{ octahedra}), (\text{MoVI}(2), \text{MoVI}(2)\text{O}_6), (\text{MoVI}(3), \text{MoVI}(3)\text{O}_6)$ and $(\text{MoV, VI}(4), \text{MoV, VI}(4)\text{O}_6)$ are indicated by yellow, blue, green and red, respectively. four $\text{MoV, VI}(4)\text{O}_6$ octahedra (Fig. 2(b)) [41]. In the present work, we measured ^{95}Mo solid-state magic-angle-spinning (MAS) NMR spectra of **1** and **2** under moderate (9.4 T) and ultrahigh fields (21.8 T). By simulating the acquired spectra, contributions from chemical shift and quadrupole interactions were extracted separately. Origin of large chemical shift for MoV or MoV, VI species was briefly discussed

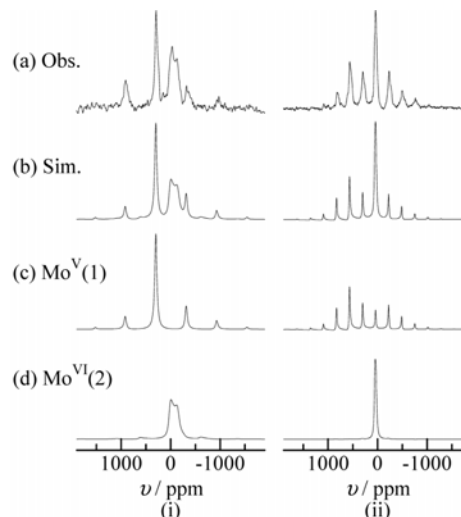


Fig. 3. ^{95}Mo MAS ($\nu_r = 16$ kHz) NMR spectra of the sample **1** under (i) 9.4 and (ii) 21.8 T. (a) and (b) show the observed and simulated spectra, respectively. (c) and (d) are constituting spectra of (b). MoV(1) and MoVI(2) correspond to the molybdenum sites defined in Fig. 1(b) and their NMR parameters used are listed in Table 1.

四極相互作用や複数のスペクトル成分の重なりのため非常にブロードであったが、21.8T で測定を行うことによりかなり分解されたスペクトルが得られた。4つのMo サイトを考慮することにより、これらのスペクトルをシミュレーションできた。その結果を Fig.1(b) に、また構成成分を Figs.1(c)-1(f) に示す。

DFT 計算からも4つの異なるMo サイト ($\text{Mo}^{\text{VI}}(1)$, $\text{Mo}^{\text{VI}}(2)$, $\text{Mo}^{\text{VI}}(3)$, $\text{Mo}^{\text{V,VI}}(4)$) の NMR パラメータが得られた。 $[(\text{Mo}^{\text{VI}}_6 \text{Mo}^{\text{V}} \text{O}_{23})_2]^{10-}(\{\text{Mo}_{14}\})$ は、 $[\text{Mo}^{\text{VI}}_7 \text{O}_{24}]^{6-}(\{\text{Mo}_7\})$ の脱水二量化による光還元種であり、注入された2つの電子は μ -oxo 酸素原子を介してつながっている分子中央の4つの MoO_6 八面体に非局在化していると考えられている。4つのサイトのうち $\text{Mo}^{\text{V,VI}}(4)$ がこの中央の4つの MoO_6 八面体の Mo であった。 $\text{Mo}^{\text{V,VI}}(4)$ は、光還元前の $\{\text{Mo}_7\}$ では $\text{Mo}^{\text{VI}}(1)$ に相当するが、NMR パラメータは $\text{Mo}^{\text{VI}}(1)$ とは大きく異なっていた。特に等方化学シフトは $\text{Mo}^{\text{VI}}(1)$ では 56 ppm であるのに対し、 $\text{Mo}^{\text{V,VI}}(4)$ は 730 ppm であった。

一方、**1** では d^1 電子は $\text{Mo}^{\text{V}}\text{-Mo}^{\text{V}}$ 結合により局在化している。NMR スペクトルや DFT の結果より、 Mo^{V} と Mo^{VI} の2種類の Mo サイトが確認され、 Mo^{V} のサイトの化学シフト異方性の絶対値は極めて大きいことが分かった (−990 ppm)

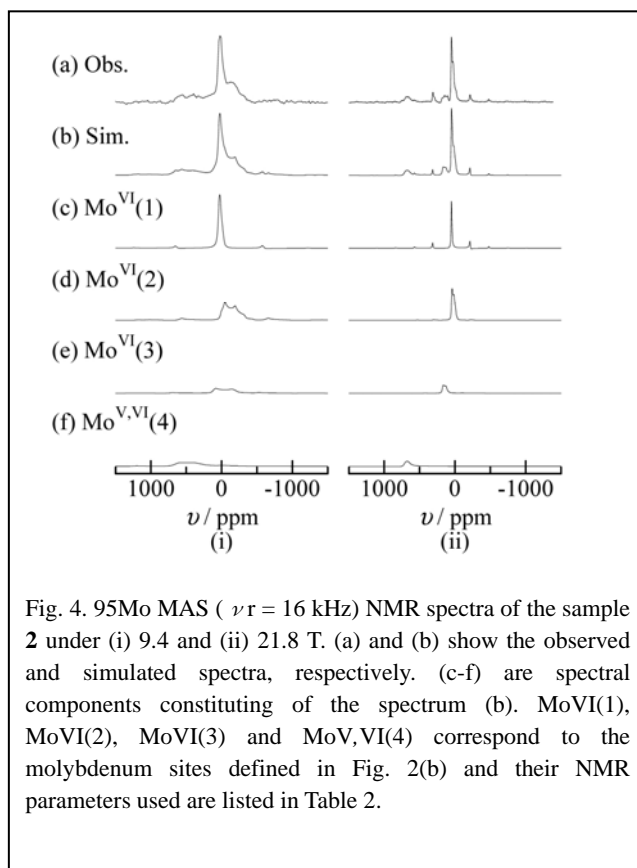


Fig. 4. ^{95}Mo MAS ($\nu_r = 16$ kHz) NMR spectra of the sample **2** under (i) 9.4 and (ii) 21.8 T. (a) and (b) show the observed and simulated spectra, respectively. (c-f) are spectral components constituting of the spectrum (b). $\text{Mo}^{\text{VI}}(1)$, $\text{Mo}^{\text{VI}}(2)$, $\text{Mo}^{\text{VI}}(3)$ and $\text{Mo}^{\text{V,VI}}(4)$ correspond to the molybdenum sites defined in Fig. 2(b) and their NMR parameters used are listed in Table 2.

	C_Q / MHz	η_Q	δ_{iso} / ppm	δ_{csa} / ppm	η_{csa}
$\text{Mo}^{\text{V}}(1)$	0.7 ± 0.4	0.2 ± 0.2	305 ± 10	-990 ± 40	0.4 ± 0.2
$\text{Mo}^{\text{VI}}(2)$	4.0 ± 0.2	0.15 ± 0.15	68 ± 10	—	—

Table 1

Table 1 : NMR parameters of ^{95}Mo in $\{\text{Mo}_{16}\}$ obtained by spectral simulation.

	C_Q / MHz	η_Q	δ_{iso} / ppm	δ_{csa} / ppm	η_{csa}
$\text{Mo}^{\text{VI}}(1)$	2.0 ± 0.5	0.6 ± 0.4	56 ± 10	-300 ± 100	0.5 ± 0.5
$\text{Mo}^{\text{VI}}(2)$	4.8 ± 0.4	0.35 ± 0.15	60 ± 5	—	—
$\text{Mo}^{\text{VI}}(3)$	5.2 ± 0.4	0.15 ± 0.15	190 ± 20	—	—
$\text{Mo}^{\text{V,VI}}(4)$	5.4 ± 0.4	0.25 ± 0.25	730 ± 30	—	—

Table 2

NMR parameters of ^{95}Mo in $\{\text{Mo}_{14}\}$ obtained by spectral simulation.

5. 社会ニーズに応える外部連携活動（国内、国際）

極限場環境領域では主に強磁場固体 NMR を使いに来る外部ユーザーへの計測支援を委託事業として実施した。東日本大震災により支援装置の一部が被害を受け、動作・安全確認等のために緊急メンテ期間を要したが、職員等による迅速な復旧作業が功を奏し、平均として約 2 ヶ月間の運休だけで済んだ。やはり震災の影響を受けて民間企業など多くの外部ユーザーが出張自粛の緊急措置を実施したため、キャンセルや延期が多発した時期もあった。この緊急事態においても、職員やユーザーは臨機応変に困難を克服し、結果的に当初の業務目標をほぼ達成することができた。特に、東日本大震災により研究設備に大きな被害を受けた東北大学のユーザーを受け入れて、彼らの研究の空白期間を最小限にさせることができた。NIMS の 930 NMR 設備も被害を受けたが、分子研の 920 NMR 設備を利用することによって目標を達成できた。今年度の利用実績を総括すると、外部ユーザーの利用日数は 590 日、外部ユーザー件数は 28 件であった。外部ユーザーは産 8 件、学 20 件、官 6 件である。ユーザー支援業務以外にも、情報発信・研究交流・技術普及活動の一環として公開型の研究集会を 2 回主催した。

6. 今後の方針

研究再開へ向けて装置の復旧を一日でも早く終わらせることが最優先である。復旧は難工事であるが、職員とメーカーが知恵と技術を出し合ってこの難局を乗り切る。復旧工事のために開発した技術が無駄にせず成果として発表する。復旧完了後は以前と同じように内外ユーザーに開放する。

現在保有している NMR 装置のうち 930MHz NMR の次に高性能な装置は 500MHz NMR である。500MHz 装置は 600MHz NMR が普及している昨今の国内水準と比べて決して十分とは言えない状況である。現在カタログ品の最高磁場は 800MHz であり、維持費や保守しやすさの点から見ると 930MHz よりも有利な点が多々ある。ユーザーのための中核的共通設備という役割に見合った性能の NMR 装置を整備することを早急に検討したい。

1. 研究背景

物質・材料の機能や特性は、電子状態や微細組織等の微視的静的な状態だけでなく、燃料電池材料の軽イオンの動的挙動や、高温超伝導材料の超伝導のメカニズムにかかわるスピン相関等の微視的動的状態の理解が必要となっている。さらに、実用材料に至っては、形状や不均一性、あるいは温度や雰囲気等の使用環境といったマクロな条件にも大きく依存する。また、こうしたバルクにおいて完全な熱平衡状態が実現されることは稀で、微視的な起源を持つナノ・ピコ秒(GHz/THz)の高速応答ですらその材料の合成条件や使用歴といった長時間の履歴に依存する。すなわち、物質・材料の振舞は、広汎な時空間の階層相互の複雑な関係の上で現れる。ところが、これまでの研究で得られた情報は、理想条件での特性発現機構やある時点で抽出した試料の破壊検査による知見等、時空間の多くの階層にわたって営まれる現実の振舞と比べ断片的で、それらを単独で利用しても実用に耐える材料設計は困難であった。このため、こうした貴重な断片の統合こそが経験に基づく材料開発を次のステージに引き上げる鍵となると考えられる。

しかし、現状では、この統合の基盤となるべき、多くの階層にわたる格子・電荷・スピンの多重構造を同時に非破壊で、特徴的なスケールを効率よく抽出する手段は確立していなかった。一例を挙げると、電子顕微鏡はミクロな情報を得るために極めて有効な手法であるが、試料の破壊を要し、また磁場中や応力場中等での使用が難しく、さらに定量評価に難点がある。このため履歴依存性を同一試料で確かめることは困難で、例えば磁場中熱処理過程においてバルク形状の試料の内部で進む微細組織の変化を時分割でその場観察することなどはほとんど不可能であった。

一方、2008年より稼働を始めた J-PARC 強力パルス中性子ビームを用いれば、その強い透過力によって、分厚い容器の内部で生じている反応素過程・合成過程を知ることができるばかりでなく、マルチスケールの格子・スピン・(電荷:X線と相補)の多重構造を同時に明らかとすることも可能となる。例えば、格子+空間の組合せなら、回折によって原子間距離の微小な変化をピコメートルで、小角散乱によって微細組織をサブミクロンで、集光ビームによってバルク材の局所変化をミリサイズで、また、スピン+時間の組合せなら、非弾性散乱によってナノ・ピコ秒の間で生じている格子・スピンの集団励起を、強度を活かした時分割測定によってプロセス中の磁区構造の変化を秒単位で明らかにできる。したがって、近年の競争の激化によって場当たりの成功を待てない材料開発現場の要請に応えるためには、我が国が誇る大強度パルス中性子ビームの潜在力を活用し、現実の物質・材料の振舞を律する時空間の多階層にわたる格子・電荷・スピンの多重構造を効率よく抽出する手法を開発し、断片的に深められてきた個別の現象の理解を統合した材料設計の新たな基盤を構築することが必須と考えられる。

このような中性子を用いた材料研究が期待されている中で、中性子・X線等の量子ビームを利用した研究者と主に強相関電子系物質研究者とが集まり、NIMS 独法後の第2期中期計画の初年度にあたる2006年4月に量子ビームセンターの基に中性子散乱グループが組織された。第2期中期計画の5年間(2006年度～2011年度)の中性子散乱グループの目標は、NIMS がこれまで培ってきた高精度中性子/X線回折・散乱解析技術を活用し、他の量子ビームであるX線・イオン技術を相補的に用いることにより、ナノ物質・材料の創製・計測のための先端的な量子ビーム基盤技術を開発することと設定された。

第2期の具体的な成果としては、第一に最大エントロピー法及び最大エントロピー・パターンソン法を用いた放射光・中性子による先端構造解析技術を高度化するとともに、次世代の多目的パターンフィッティング・システムと結晶・電子構造の3次元可視化システムを製作し、中性子・放射光による構造解析の標準ソフトウェアとして提供した[1, 2]。次に、この解析技術を軽元素の識別性やスピン状態との相互作用に優れた広い評価範囲を持つ大強度核破砕型中性子源からの中性子の散乱・回折に適用し、マルチスケール評価の手法を確立するとともに、その有効性が特に期待できる磁性・超伝導・電池材料等を中心とした環境・エネルギー変換材料の高度化に研究資源を集中し、この新手法がナノ物質・材料の開発の突破口となり得ることを示した。

2. 研究目的

第2期の成果を踏まえ、第3期の研究目的を、広汎な時空間 (10^{-12}m から 10^{-2}m , 10^{-12}s から 10^{+8}s) の多くの階層にわたる格子・電荷・スピンの特徴的時空構造を位相空間で効率よく抽出する手法を創製するため、必要な以下の5つの技術要素の開発を行うこととした。

【テーマ1】軽元素移動経路やスピン密度の3次元可視化技術の開発（ミクロスケール）

第2期の大きな成果の1つとして、最大エントロピー法最大エントロピー法 (Maximum-Entropy Method: MEM) 及び MEM に基づくパターンフィッティング (MEM-based Pattern Fitting: MPF) を用いた放射光・中性子による先端構造解析技術を高度化するとともに、次世代の多目的パターンフィッティング・システム RIETANN-FP と結晶・電子構造の3次元可視化システム VESTA を製作し、中性子・放射光による構造解析の標準ソフトウェアとして提供した点が挙げられる。しかしながら、MEM による粉末中性子回折データの解析技術による干渉性散乱長 (b_c) 密度分布の決定は粉末中性子回折の材料科学への応用における強力な研究手段の一つだが、まだ発展途上である。そこで第3期も引き続き、上記のソフトウェアの高度化を推進する。特に、MEM 解析プログラム Dysnoimia, MPF 解析用スクリプト MPF_multi、三次元可視化プログラム VESTA、ファイル変換ユーティリティーAlchemy を改善し、実用性を高める。また、TOF 型中性子粉末回折データへも適用を図る。さらに、それらの有用性を実証するため、固体電解質における軽元素の移動経路や、クラスレート化合物中の重元素の原子核密度の空間分布、磁気冷凍材料・マルチフェロイック材料等のスピン密度の空間分布の可視化に展開する。

【テーマ2】メソスケールプロファイリング法の創製

材料の分野で古くから知られている析出強化は転位運動の障害となるヘテロ構造の数密度が大きく貢献する。硬質粒子の場合、ヘテロ構造の体積分率が一定であればサイズが小さいほど数密度を大きくすることができ、大きな強化効果が期待できる (Orowan 機構)。一方で、サイズがある臨界値以下になると転位によりヘテロ構造が容易に切断され、硬質粒子の場合と比較して、強化効果は小さいとされている。しかしながら、マトリクス中に埋め込まれたナノサイズのヘテロ構造、特に酸化物、炭化物、窒化物など軽元素を含むヘテロ構造の評価は強磁性で原子番号の大きい鉄を主構成元素とする鉄鋼材料では観察自体難しく、まして数密度の評価や組成情報の評価を定量的に行うのは極めて困難である。一方で、ナノサイズのヘテロ構造では極めて高い数密度やマトリクスとの整合性、類似性に起因する曖昧さから、例えば強度と伸びの関係のようにこれまでは相反する特性と考えられてきた2つの特性を併せ持つ可能

性もあり、新たな観測手法による定量化が必要となっている。そこで、我々は「直径 2nm 程度以下のサイズ領域のヘテロ構造の組織情報を統計代表性に優れた値で定量評価する手法」の確立を目指し、ACV 法（合金コントラスト変調法：X 線と中性子の散乱長の差を活用した組成決定法、特に主構成元素（鉄鋼中の鉄元素など）[3]の分配状況を定量化することに優れている）法でこれを実現させる。

【テーマ 3】 極限環境下での測定系の開発と材料系への応用

材料開発において、開発プロセスでの反応過程や、疲労・破壊における負荷状態での損傷メカニズム等の解明に対して、問題となる状態でのその場（in-situ）観測は重要な情報を与えることができる。特に、高温・高圧・極低温・磁場等の極限環境は、最先端の材料開発に必要不可欠な条件となる場合が多い。量子ビームの中でも中性子線の最も優れた特色の一つは透過力であり、閉鎖した空間が必要となる極限環境に対しても中性子線はアクセスが可能となる。更に、大強度陽子加速器施設 J-PARC を利用することにより、これまで不得手としていた μ sec レベルの時間分解能をカバーできるようにもなる。これまで、材料開発において、必ずしも中性子が積極的に利用されている現状ではないが、その有用性は高く研究対象の幅は広い。

そこで、これまでの知見を活かして具体的な目的を設定した。

(1) 「高温・強磁場中中性子回折プロファイル測定装置の開発」

これまでの研究で、強磁場が高温での固相/固相変態に大きな影響を与え、変態挙動や組織をコントロールする外部因子の一つとして有効なことが分かった。そこで高温・強磁場中で中性子回折プロファイルを測定して変態挙動を in-situ 測定できる装置を作成し、変態に及ぼす磁場効果や変態における合金元素の役割を明らかにすることを目的とする。

(2) 「高温・高圧雰囲気下での in-situ 中性子回折実験装置開発」

第 2 期で高温・高圧環境として、定常炉 JRR-3 での中性子散乱実験用の 1000℃、10 気圧までの高温・高圧炉の開発を行い、温度と圧力を反応環境変数としての反応過程 in-situ 観測が可能となっている。第 3 期では、J-PARC での中性子散乱実験用に上記の高温・高圧炉を調整し、さらなる高度化を行う。本装置を用いた具体的な応用例としては、まずは、Bi 系超伝導線材の高温・高圧環境 in-situ 測定に適用し、超伝導相生成反応仮定を理解することを目的とする。Bi 系超伝導線材の Bi-2223 相は 2 次元性が強い超伝導相であり、線材特性においては配向度の更なる向上が重要な課題となっている。配向を妨げる原因の一つとしてフィラメント内での不純物相粒子の存在が挙げられており、線材作製時での内部における超伝導相生成反応を理解することが根本的な解決策として考えられる。Bi 線材をターゲットにした測定では、温度、圧力に加え、酸素濃度もパラメータとして最適条件を見出すことにより生成反応を解明していく。

(3) 「複合極端条件下（高圧・極低温・高磁場）下での中性子磁気散乱装置開発」

複合極端条件（高圧・低温・高磁場）下での物質の特性を調べることで、物質の特性発現に非常に重要な電子状態を解明することにつながる。特に高い圧力を発生させるためには、試料サイズが小さくなる傾向があり、中性子ビームのサイズを絞る必要があるが、散乱された中性子線によってバックグラウンドも上昇するため、S/N の良い計測は容易ではない。これまで、ゼロ磁場下での高圧中性子実験は、既に 43GPa まで達成されているが、圧力 5GPa 以上、磁場 5T 以上、温度 3K 以下の複合極端条件下における中性子実験に成功した例はない。本中期計画では、10GPa、9T、100mK の複合条件下の中性子磁気散

乱実験装置開発を目指す。

【テーマ4】 深部ナノ構造の経時・経年変化の評価法の確立

最近開発が盛んなナノ構造制御材料を現実の過酷な環境で使用した場合、表面から見えない材料深奥部のナノ構造が経時・経年変化に耐えられるかどうかを、透過力が大きく平均情報を得やすい小角散乱を用いて評価する方法を確立する。また、次世代の不揮発性情報処理を担うスピン利用メモリは微細化とともに揺らぎや摂動の影響を受けやすくなるので、非破壊で内部のスピン状態をプローブできる中性子の特性を活かして情報の経時・経年損失の要因を評価する方法を構築する。これらの評価技術は、例えば車載モータ用ナノコンポジット磁石の経年劣化やスピン素子の磁気余効を抑制する研究の基盤となると考えられる。具体的には、磁性流体に対する中性子・X線マルチスケール解析技術の開発：磁性流体の直流・交流磁場、あるいは温度変化に対する応答や分散安定性を明らかにするために必須の小角中性子・X線を利用した直流・交流磁場中その場観察技術・マルチスケール解析技術を開発する。

【テーマ5】 中性子散乱法による機能特性メカニズムの解明と新規機能性材料の創製

中性子散乱法を利用して、以下の機能性材料の特性解明を通し、材様開発指針を示す。

(1) 熱電材料

近年の社会情勢から、化石燃料を用いないクリーンなエネルギーが求められている。そのためいろいろなクリーンエネルギーが研究、開発されているが、熱電材料もその一つである。熱電材料の性能は無次元性能指数 zT によって表される。 zT は大きいほど性能が高く、1 以上で実用可能とされている。 zT はゼーベック係数、電気伝導度、熱伝導率に関係する量であり、これらは物質の構造や磁気構造に関係すると考えられる。強相関効果の顕著な磁性半導体の中から、候補物質を探索するとともに、磁気構造や磁気励起は中性子散乱法によって明らかにすることで、熱電特性のメカニズムを明らかにし、高性能熱電材料の開発指針を得ることを目標とする。

(2) 磁気熱量材料

磁気冷凍は、磁性体に磁界をかけていくと磁性体が発熱し、磁界を取り去ると温度が下がる現象（磁気熱量効果、Magnetocaloric effect (MCE)）を利用した冷凍システムである。我々が日常、慣れ親しんでいるガス圧縮式冷凍サイクルと磁気冷凍を対比すると理解しやすい。まず、冷媒が気化することにより周りから熱を奪うのと、磁気冷凍で磁場を弱めて磁性体のスピンの向きをばらばらにする事が対応する（消磁）。一方、ガス圧縮式冷凍機において気化した冷媒に圧力をかけて液体にすることは、磁気冷凍で磁場を印加して磁化の向きを揃える事に対応する（磁化）。実際に磁気冷凍に利用できる熱を伝える媒体である磁気冷凍材料の必要条件としては、磁化が大きくなおかつ、比較的弱い磁場で磁化の向きが揃えられる強磁性が有望であった。動作温度領域としては、室温付近と 20K 付近に大別される。前者は、フロンや代替フロンを利用したガス圧縮式冷凍機の代替技術として検討されている。一方、燃料電池が普及するための社会インフラの1つとして水素貯蔵方法が検討されているが、20K 程度の低温領域の磁気冷凍技術は液化水素のための冷凍技術として注目されている。昨今、元来、強磁性体に比較して不利であると考えられてきた反強磁性体でも、後者の温度領域で動作する、希土類金属間化合物 Ho_5Pd_2 、 ErRu_2Si_2 、 GdCo_2B_2 等、続々と大きな MCE を示す物質が見つかって来ており、さらなる磁気冷凍材料の探索の機運が高まっている。しかしながら、報告のあった候補物質のいくつかの磁性に関しては、磁化及

び比熱測定によるマクロな物性から、推論されており、本当に反強磁性体であるかは、ほぼ唯一の実験手段である中性子回折実験によって判別する必要がある。そこで、これらの候補物質の磁気構造を順次、中性子回折を用いて明らかにするとともに、反強磁性でも MCE が大きくなる原因を明らかにし、新たな材料開発の指針を確立することを目的とする。

(3) リチウム 2 次電池材料

機能性酸化物の機能発現を解明するためには、結晶構造の正確な把握が必要であり、酸素や複数の遷移金属元素を含む場合は中性子回折の利用が必須となる。そこで、材料構造解析に特化された J-PARC の茨城県構造材料解析装置 iMATERIA を利用した、機能性酸化物、特に、新しいリチウムイオン二次電池正極物質の結晶構造解析を行い、新たな材料開発の指針を確立することを目的とする。

(4) 強相関電子系物質

現在の科学技術はシリコンなどの半導体によって支えられている。半導体の性質を決めるのは 1 電子バンド構造で、電子相関の寄与はそれほど顕著ではない。一方、次世代では、スピン、電荷、軌道などの効果が絡み合った強相関系物質が重要となってくる。これまで積極的に利用されて来なかったこれらの自由度が物性に及ぼす機構が明らかとなり、これをうまく制御することでできれば、新しいデバイスの実現へとつながる。たとえば、スピンのみに関しても、1 次元系反強磁性量子スピン系では、量子効果が顕著となり、新しい物性発現が期待される。量子スピン系の最大の特徴はスピングャップ（非磁性基底状態と励起状態の間のエネルギー差）の発現で、その存在条件はスピンの大きさ S に依存する。中性子非弾性散乱測定は、このスピングャップを直接観測することが出来るため、この観測を通して、スピン間のミクロな相互作用を明らかにすることが可能となる。また、マルチフェロイクスでは、従来型の磁性体、誘電体のような磁場による磁化、電場による誘電分極の制御ではなく、磁場による誘電分極、電場による磁化が制御できる新しいタイプの記憶メモリデバイス、エネルギー変換デバイスへの応用が期待されている。マルチフェロイクスでは、磁気構造の理解が重要であるが、中性子回折法は、磁気構造を決定できる有力な方法である。我々は、このような強相関系物質の創製を通して、中性子散乱技術を適用することで、新たな新規デバイスの提案につなげることを目的とする。

(5) 弾性相互作用系

光、磁場、温度、圧力などの外部刺激により双安定な状態間をスイッチする現象は、デバイスへの応用の可能性からも注目されている。スピנקロスオーバー (SC) 系では、結晶を構成する分子が電子状態と分子サイズに関して双安定性を持つ時、分子の大きさが変化する事でおこる弾性相互作用が、長距離に影響する。この種の協力現象はよく分かっていない。この協力現象の機構を理論的に明らかにして、新たな中性子線計測の実験への提案を行う。

3. 研究の計画

平成 23 年 3 月に起きた東日本大地震の影響で、研究炉 JRR-3 及び、J-PARC/MLF は稼働をストップした。平成 23 年 12 月には J-PARC/MLF が再開したもの、平成 23 年度は、共用運転は実際には、3 ヶ月間のみであった。残念ながら JRR-3 は、再開の目処が立っていない状態であった。中性子実験を取り巻く環境は厳しく、実際には国内での中性子実験は大幅に変更せざるを得なかった。装置開発に関しては、ほとんどビーム実験なしの実験となってしまった。

【テーマ1】 軽元素移動経路やスピン密度の3次元可視化技術の開発（ミクروسケール）

第2期に引き続き、第3期もMEM/リートベルト法とMPF法に関連する自作ソフトウェアをブラッシュアップするとともに、TOF粉末中性子回折への応用も図る。さらに、粉末及び単結晶構造解析と比べ、展開が遅れてきた固体電解質における軽元素の移動経路や、クラスレート化合物中の重元素の原子核密度の空間分布、磁気冷凍材料・マルチフェロイック材料等のスピン密度の空間分布に、最大エントロピー法(MEM)に基づくパターンフィッティング法(MPF法)等を適用し、その3次元可視化技術を確立する。

【テーマ2】 メソスケールプロファイリング法の創製

種々の組成の鉄鋼材料の析出初期過程の解明をねらい、準備を進めたが震災による中性子散乱施設の停止により、平成23年度は新たなSANS測定は行えず、SAXS測定およびその解析のみとなった。

【テーマ3】 極限環境下での測定系の開発と材料系への応用

(1) 「高温・強磁場中中性子回折プロファイル測定装置の開発」

高温・強磁場中で中性子回折プロファイルを得る装置を作成するためライン外で強磁場中高温加熱の予備実験を行う。

(2) 「高温・高圧雰囲気下での in-situ 中性子回折実験装置開発」

第2期より開発してきた高温・高圧炉に、窒素・酸素の混合ガス導入コントロール系を導入する。

(3) 「複合極端条件下（高圧・極低温・高磁場）下での中性子磁気散乱装置開発」

原子力機構で開発された原子炉中性子回折用の高圧力セル（ハイブリッドアンビルセル）を自作し、イギリスの大強度パルス中性子施設 ISIS の冷中性子回折装置 WISH への最適化を行う。ISIS に長期に常駐し現地の装置担当者と議論をしながら、試験試料マルチフェロイクス CuFeO_2 の高圧力効果を調べる。

【テーマ4】 深部ナノ構造の経時・経年変化の評価法の確立

磁性流体に対する中性子・X線マルチスケール解析技術の開発：磁性流体は磁石と液体の両方の特質を兼ね備えた稀有な材料であるが、直流・交流磁場、あるいは温度変化に対する応答や分散安定性について不明な点が多く、期待された電磁気・機械・医療応用の大きな妨げとなっている。小角中性子・X線ビームライン用の直流・交流磁場印加ユニットを開発するとともに、コントラストバリエーション法を用いた解析技術を確立に着手する。

【テーマ5】 中性子散乱法による機能特性メカニズムの解明と新規機能性材料の創製

(1) 熱電材料

Euを含んだZintl相化合物では、低温で大きな磁気抵抗効果が観測されている。これは従来の磁気抵抗効果とメカニズムが異なっている可能性があり、詳しい研究が必要である。我々は新物質 $\text{Eu}_3\text{Ga}_2\text{P}_4$ の単結晶をGaフラックス法によって単結晶を作製する。単結晶を用いたX線構造解析を行う。物性測定はSQUID等を用いて測定する。

(2) 磁気熱量材料

希土類金属間化合物 R_5Pd_2 (R: 希土類元素) の多結晶試料を用意し、それらの基礎物性を調べるとともに磁気測定や、比熱測定によりMCEを評価する。また、粉末中性子回折法を用いて磁気構造解析を行う。さらに、さらにMCEが大きくなる条件を元素置換法にて検討する。

(3) リチウム2次電池材料

正極材料の特性向上を結晶構造(充放電前の初期平均構造)の観点から検討する。正極材料はリチウムを含む遷移金属酸化物であり、結晶構造の解析には、軽元素であるリチウムや酸素の情報を正確に把握するために、中性子回折を利用する。

(4) 強相関電子系物質

強相関効果の顕著な物質を探索し、J-PARC または JRR-3 の分光器を用いて、中性子回折実験を行い、ミクロな相互作用を明らかにする。

(5) 弾性相互作用系

スピנקロスオーバー系など、結晶を構成する分子が電子状態と分子サイズに関して双安定性を持つ時、分子の大きさが変化する事でおこる弾性相互作用は、長距離に影響する。この相互作用をモデル化して、弾性相互作用の協力的性質を理論的に解析する。

4. 平成23年度の成果

【テーマ1】軽元素移動経路やスピン密度の3次元可視化技術の開発（ミクロスケール）

(1) RIETAN-FP・VENUS 統合支援システムの更新と公開

従来よりも様々な機能を強化した X 線・中性子粉末回折用多目的パターンフィッティング RIETAN-FP 2-1 および、結晶・電子構造の三次元可視化システム VESTA 3 を web 上に公開した (図 1 参照) [4]。

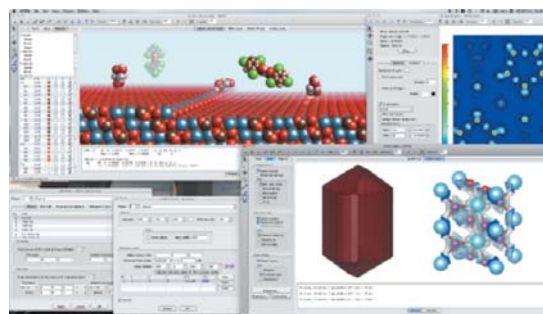


図 1. 結晶構造、電子・核密度等の可視化プログラム (VESTA 3) の公開。

【テーマ2】メソスケールプロファイリング法の創製

(1) SAXS/SANS 複合利用 (ACV) 法による nano サイズクラスター定量化法の確立

測定の対象となった合金は 1, 200℃で加熱後、20℃/s で冷却し、特定温度で保持することで微細な炭化物 (VC) を形成させている。V 無添加合金と比較すると、600℃以上の保持温度で V 添加による強度上昇が観測される。保持温度 700℃の試料では直径 20nm 程度の円盤形状をもったナノ炭化物 VC が TEM 観察で明瞭に観測された。図 2 に示すように SAXS および SANS プロファイルにもその特徴が現れた。一方、600℃では V 添加による固さ増加が明確に観察できるものの、TEM では炭化物形成の確認が容易ではない。これに対し、小角散乱では SAX、SANS ともに明瞭な散乱が観測された。700℃のプロファイルから決定したサイズは、直径 1nm 程度ときわめて微細である。SAXS と SANS の散乱強度の差はプローブによる散乱長密度 $\Delta \rho$ の違いに起因していることを考慮すると、散乱強度の差は、ナノ炭化物 VC で説明する事が出

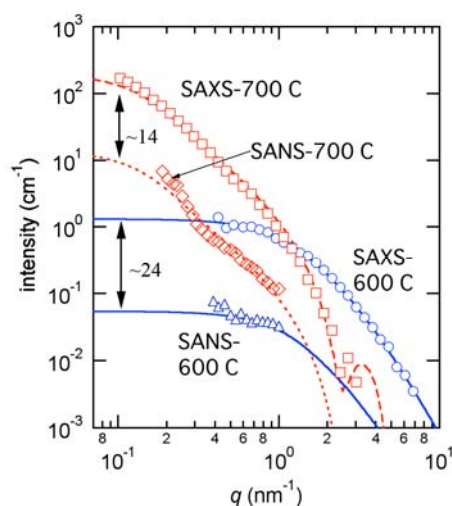


図 2. V を添加した鉄鋼材料の保持温度を変えた時の SANS 及び SAXS プロファイル。

来ることがわかった。さらに、600℃の焼き戻し材では直径が約 1nm の極めて微細な析出物と仮定すると、強度比を説明するには、VC が化学量論組成から大きくずれていることになる。このずれを説明するには、多量の Fe (15 at% 程度) の雇用を想定する必要がある、1nm というサイズを考慮するとこの微少な組織は析出物の前駆体であると考えられる。ナノサイズクラスター強化とも呼べるこのような現象はこれまで軽金属以外では観測困難であったため、研究例が少ないが、X 線と中性子の小角散乱法を用いた ACV 法を用いることで、今後、鉄鋼材料を始めとする多くの系で発見されることが期待される [5]。

【テーマ 3】 極限環境下での測定系の開発と材料系への応用

(1) 高温・強磁場中中性子回折プロファイル測定装置の作成

震災のため JRR-3 の実験設備が使用できず、予備実験を行うことはできなかった。今後は J-PARC で実験を行うために既設の、最高 10T の強磁場中で 1000℃ 程度の高温に加熱することができる小角用中性子散乱装置を見学し、現状で自分の実験にどの程度使用できるか、また新たに加熱装置を作成して使用できるかについて検討した。また平成 22 年度末に行った実験の解析を行うとともに、第一原理計算を行い、相変態における侵入型元素の役割について検討した。その結果 Fe-Ni-C 系形状記憶合金では、磁場中でマルテンサイト変態させることにより巨大な幅を持つマルテンサイトプレートが生成し、 450×10^{-6} 程度の磁歪が発生し、磁場印加によるマルテンサイトの軸比が減少することが分かった (図 3 参照)。また第一原理計算により、bcc 鉄中では炭素は T-site より O-site に侵入型に入る方が安定でそのときにマルテンサイトの軸比は実験値とよく一致すること、炭素をいれることにより磁気モーメントが大きくなること、Ni、Al の添加はいずれもマルテンサイトの軸比を大きくすることが分かった。

(2) 高温・高圧炉を用いた Bi 系超伝導線材 in-situ 観測

材料生成における高温環境での反応過程解明を目的に、中性子散乱実験用の雰囲気制御炉の開発を行った。雰囲気制御として、温度は 1000℃、雰囲気は真空から 10 気圧までの高温・高圧雰囲気が可能であり、温度と圧力を反応環境変数としての反応過程 in-situ 観測が可能となっている。世界の中でも、雰囲気制御を行える点において特殊性がある。加え

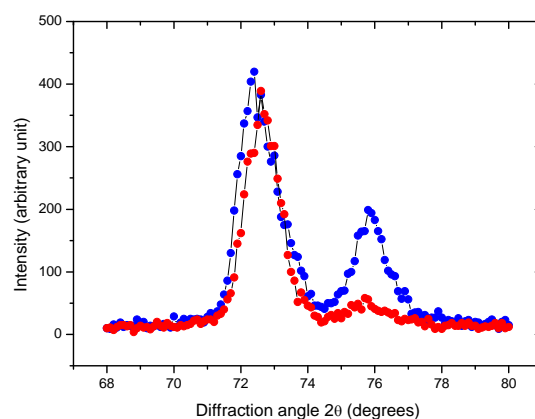


図 3. Fe-0.4C の等温変態に及ぼす磁場効果

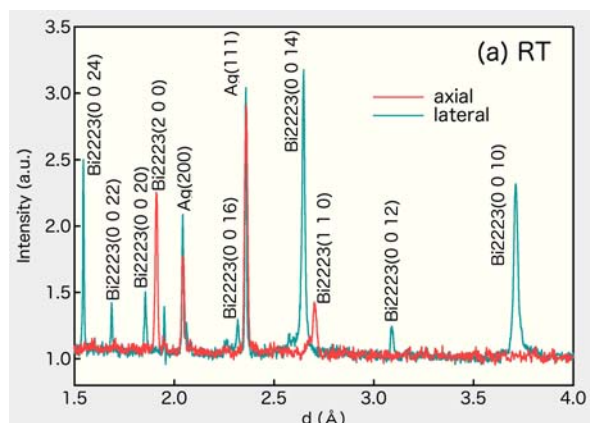


図 4. Bi2223/Ag 線材の中性子散乱スペクトル (利用ビームライン BL19 @MLF/J-PARC)。入射中性子線に対し、水平方向に両 90° 方向にある検出器により、配向した線材の axial 方向と lateral 方向のスペクトルを同時に観測することができる。

て、J-PARC の大強度パルス中性子源を利用することにより、反応過程における時間分解能を上げることが可能となり研究対象の幅を広げることができる。

本装置を用いて、高温線材グループ（北口仁、土屋佳則）との機構内共同研究において、Bi 系超伝導線材における線材中での Bi-2223 相の生成過程の in-situ 観測を行い、その生成過程の解明を目的とした研究を行っており、これまでに予備的な実験まで進めている。Bi-2223 相は 2 次元性が強い超伝導相であり、線材特性においては配向度の更なる向上が重要な課題となっている。配向を妨げる原因の一つとしてフィラメント内での不純物相粒子の存在が挙げられており、線材作製時での内部における超伝導相生成反応を理解することが根本的な解決策として考えられる。J-PARC で『線材銀被覆を透過』した回折では、図 4 に示す様に配向度も含めた解析に必要な強度が得られている。

(3) パルス中性子回折用ハイブリッドアンビルセルの開発

高圧・高磁場・極低温下における極限環境下での新規物性特性発現を目指して、パルス中性子回折用のハイブリッドアンビルセルを原子力研究開発機構とともに開発した（図 5 (a)）。中性子ビーム回折線を広く取れるように SiC と WC の対向アンビルを用いたハイブリッド型アンビルセルを採用した。従来の問題点の 1 つとして、圧力発生部での散乱中性子線によって、SN 比が大きく取れなかったが、BN シールドによるコリメーターを挿入することで、SN 比を大幅に改善することに成功した。次に、本アンビルを用いて、マルチフェロイック材料に应用した例を示す。フラストレーションを内包する三角格子反強磁性体 CuFeO_2 は、磁気的な基底状態を実現する際に、自発的に結晶格子が歪みフラ

ストレーションを解消することが知られている。我々は、高圧力によって自発的な結晶格子歪みを抑制することによって常圧とは異なった磁気秩序状態が発現することを期待して、本ハイブリッドアンビルセルを用いて、7.9 GPa までの中性子回折実験を行った。図 5(b) に示したように、常圧で観測されたコメンシュレートな磁気伝播波数が、7.9 GPa でインコメンシュレートとなることを見いだした。これはフラストレーション系磁性体における高圧力誘起コメンシュレート、インコメンシュレート相転移を観測した初めての例である[6]。

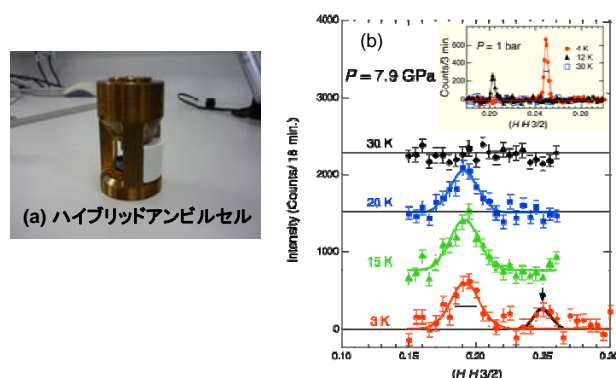


図 5. (a) ハイブリッドアンビルセルの外観、(b) ハイブリッドアンビルセルを用いて 7.9 GPa の圧力下において、マルチフェロイック材料 CuFeO_2 の圧力誘起磁気秩序相の発見。

【テーマ 4】 深部ナノ構造の経時・経年変化の評価法の確立

(1) 磁性ナノ粒子によるがん温熱効果

近年、DDS を用いて検査をすり抜けた腫瘍組織にも磁性ナノ粒子を誘導・集積することが可能となってきたので、磁性ナノ粒子がん温熱療法は、手術、化学療法、放射線療法に続く第 4 の治療法として大きな期待を集めている。現在、がんに対する効能の確認が進むなか、磁性ナノ粒子の形状や大きさを制御し、それに合わせて照射される交流磁場の強度や周波数を最適化しようとする試みが盛んになされつつあるが、その基礎となる物理モデルの構築は、おざなりとされてきたなっていた。純力学モデルや

熱平衡モデルでは、温熱治療に用いられる大振幅交流磁場中での磁性ナノ粒子の振舞を上手く説明できていない。そこで、我々は、がん温熱治療中の磁性ナノ粒子の振舞について実際の治療に近い条件を設定してナノ粒子の内部の磁化の反転とナノ粒子自身のブラウン回転運動を同時に考慮したシミュレーションをおこなった。今回のシミュレーションの結果、磁性ナノ粒子は交流磁場から受ける磁気トルクと超常磁性揺らぎや磁化反転、ブラウン回転運動との協調・競合作用によって、多様な振動/配向構造を形成することがわかった。例えば、磁性ナノ粒子にやや強めの高周波磁場を照射すると、それらは徐々にその向きを揃え磁場の向きに配向するのに形成するのに対して、振幅を弱めると、磁場とある角度を持った円錐面内やと磁場と垂直な面内に定常的に配向した構造が現れた（図 6(b)）。この例は、磁性体は方位磁石のように磁場の方向を向くという日頃の経験（図 6(a)）が、ナノサイズの磁石には通用しないことをよく示している。また、これらの振動/配向構造は、ナノ粒子の大きさや形状、その周囲の粘性や細胞との結合状態、あるいは交流磁場の照射条件が変わっても変化し、それにとともに、発熱特性も大きく変わることが明らかとなった[7]。今後、物体や生体の深部で生じるナノサイズの構造をその場で観察できる大強度陽子加速器施設の中性子ビームを利用して本シミュレーションの予測を確認し、その知見をもとにそれぞれのがん細胞との結合状態に応じた発熱体（磁性ナノ粒子）の粒径や形状、および照射する磁場の強度や周波数の最適化が可能となれば、痛みを伴わず副作用も少ない磁性ナノ粒子がん温熱療法が実用化に向けて大きく歩みだすと考えられる

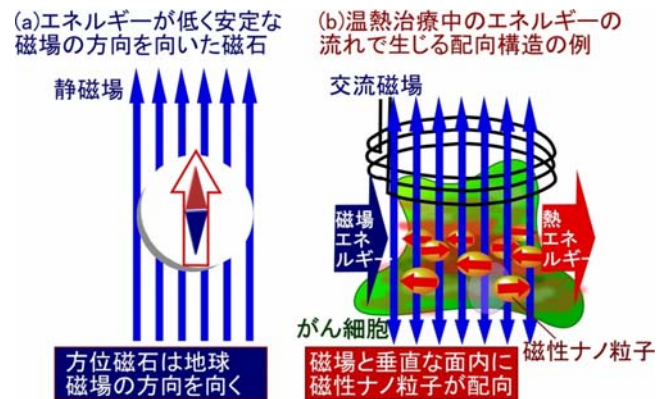


図 6. 日常の磁石とがん温熱治療中に生じると考えられる配向構造の一例 (a) 地球磁場の方向を向く方位磁石、(b) 及び異方性磁場より弱い強度の高周波磁場を照射した際に形成される、強磁性ナノ粒子が磁場と垂直な面内に揃って配向した定常的な構造を模式的に示す。

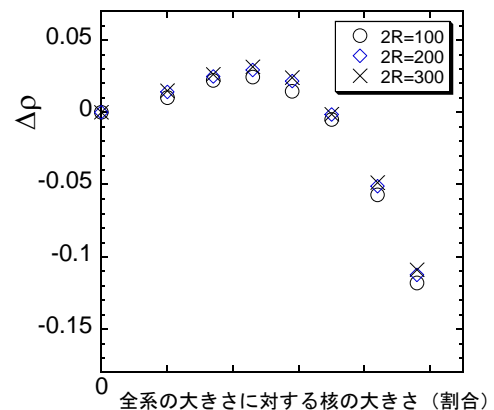


図 7. 異なる大きさ(R)の系に対するエネルギー密度。

【テーマ5】 中性子散乱法による機能特性メカニズムの解明と新規機能性材料の創製

(1) スピントクロスオーバー系の臨界現象の理論的解明

弾性相互作用が長距離におよぶモデル系について、核生成過程を分子動力学法を用いて調べた。その結果、臨界核の大きさには絶対的な値は存在せず、臨界核は全系の大きさに比例して大きくなり、系の大きさに対して相対的なものである事が明らかになった[8]（図 7 参照の事）。この現象は、これまで知られている核生成の概念とは異なり、核生成は様々なスケールで実現し得ることから、巨視的な過程に

もなり得るため、ここに「巨視的核生成」という新しい核生成の概念が提案できる。

(2) 中性子散乱を利用した $\text{SrMn}_3\text{P}_4\text{O}_{14}$ ($M = \text{Mn}$ or Co) の磁性研究

結晶構造から $\text{SrMn}_3\text{P}_4\text{O}_{14}$ のスピン系は、 Mn^{2+} のスピン $5/2$ の J_1 - J_1 - J_2 というパターンを持つ 3 倍周期鎖であることが期待される (J_1 と J_2 は交換相互作用)。 $J_1 = 4.0 \text{ K}$ と $J_2 = 0 \text{ K}$ (反強磁性トライマー) の計算結果は、磁化の実験結果を説明できる。我々は $\text{SrMn}_3\text{P}_4\text{O}_{14}$ の中性子非弾性散乱測定を行った[10]。磁気励起を観測した。実験結果は反強磁性トライマーで期待される結果と一致した。また、粉末中性子回折測定も行い、磁気構造を決めた[11]。結果を図 1 に示す。b 方向に平行な伝搬ベクトルを持つ螺旋磁気構造であることが判った。鎖内の次近接相互作用も考慮すると、螺旋磁気構造を説明できる。近接と次近接相互作用を持つ均一鎖では、螺旋磁気構造が現れることは知られていたが、長周期鎖でも現れ得ることが今回初めて判った。

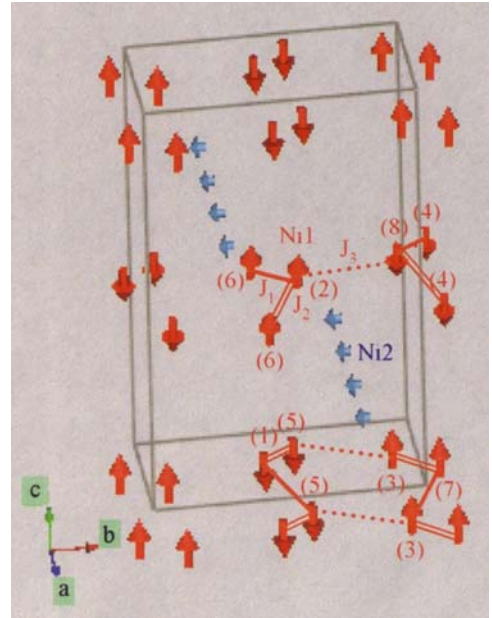


図 8. $\text{SrMn}_3\text{P}_4\text{O}_{14}$ の磁気構造。

(5) 熱電材料 $\text{Eu}_3\text{Ga}_2\text{P}_4$ の巨大磁気抵抗効果の観測

$\text{Eu}_3\text{Ga}_2\text{P}_4$ は、Eu が 2 価で磁氣的に振る舞い、15K で強磁性を示すことがわかった。電気伝導は半導体的であった。興味深いことに、わずか 2 テスラの磁場で顕著な磁気抵抗効果が観測され、100K では -30% にも相当する大きな磁気抵抗が得られた(図 9 参照)。強磁性転移温度が 15K であることを考慮すると、 T_c よりもかなり高温であるにもかかわらず、大きな磁気抵抗が見出されたことは、注目に値する。電気抵抗の解析から、電気伝導は構造から期待された Ga-P の二次元面ではなく、Eu-P の結合を介した 3 次元的伝導が支配的であることが示唆された。従って、キャリア電子が Eu サイト上で 4f 電子の磁気モーメントと強く束縛された状態 (磁気ポーラロン) を形成することにより起こった巨大磁気抵抗である可能性がある。

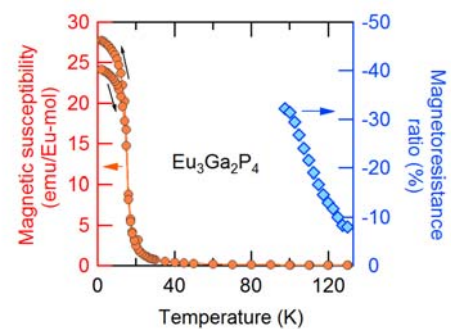


図 9. $\text{Eu}_3\text{Ga}_2\text{P}_4$ の強磁性と磁気抵抗効果

しかも $\text{Eu}_3\text{Ga}_2\text{P}_4$ では、高温で極めて低い熱伝導率が見出されており、Eu イオンの乱雑な熱振動がフォノンに散乱する、いわゆる Phonon-Glass 状態が起こっている可能性がある。このように希土類を含んだ Zintl 相化合物は新奇な物性が多く見られ、より詳しい研究が必要である。

(6) 磁気冷凍材料 Ho_5Pd_2 の短距離秩序

Ho_5Pd_2 は、立方晶系 Dy_5Pd_2 型結晶構造をとるが、磁性を担う磁性イオン Ho^{3+} は、結晶学的に 3 つのサイトを占めている。Samanta 等は磁化測定の結果から Ho_5Pd_2 は反強磁性転移をし、転移点 ($T_c = 28.5 \text{ K}$) 近傍で非常に大きな磁気熱量効果 (MCE) を示すと報告をした。磁気構造を調べるために、東海村の研究炉

JRR-3 の 3 台の回折計 HRPD、MUSASI、LTAS を用いて粉末中性子回折実験を行った。 Ho_5Pd_2 が（反）強磁性的な振る舞いをするのであれば、相転移点以下でそれを示す明確な磁気ブラッグピークが出現するはずである。しかし、シャープな磁気ブラッグは観測されず散漫散乱的なブロードなピークが観測された。

100K の粉末パターンは、先に X 線で求められた構造でよく説明することから、約 100K 以下から短距離秩序が始まっている事を示唆する。比熱の T_c での飛びがなく、高温側まで磁気比熱成分が残っている事、帯磁率に明確なヒステリシスが表れること等から総合すると、 T_c 以下での明できるが、 T_c よりも低い 5 K のパターンには、磁気秩序を反映した鋭い磁気ブラッグピークが観測されず、弱い散漫散乱的なピークのみが観測された。1.9 K における磁化測定の結果から Ho の飽和磁気モーメントは約 $7\mu_B$ と見積もられているため、観測された弱い散漫散乱だけでは大きな磁気モーメントの誘起を説明できない。

そこで、散漫散乱の原因を探るため、冷中性子用三軸分光器 LTAS を用いた回折実験によって、短距離相関（相関長は R1-R1 距離の約 20 倍程度の長さ）をもった不整合な構造 ($k = \delta, \delta, \delta$ ($\delta \sim 0.18$)) をとっていることが判明した(図 10 参照)。この回折ピークの積分強度の温度変化は転移温度より高い温度約 100K から増加し始め、磁気転移は通常的反強磁性転移ではなく、希薄磁性合金 $\text{Pd}_{1-x}\text{Cr}_x$ で議論されているクラスターガラス的な転移である事を強く示唆する。つまり、この磁気転移は希土類イオンが本質的に欠陥を有している事に起因していると思われる。

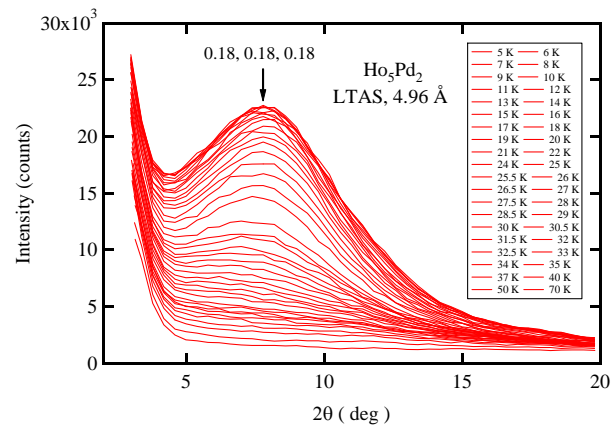


図 10. Ho_5Pd_2 の中性子粉末回折パターンの温度変化。

5. 社会ニーズに応える外部連携活動（国内、国際）

（国内）

- ・「三機関連携：横断的量子ビーム利用を核にした戦略的連携」

NIMS、理化学研究所及び日本原子力研究開発機構は、量子ビームで世界最高レベルを誇る機器や研究力を結束させ、新たに国際競争力のあるイノベーション創出に貢献するため、量子ビームを利用した先導的研究を連携協力して進めることで合意し、本研究協力協定を平成 18 年 12 月 20 日に締結した。本研究協力のもと、中性子、放射光、イオン等の量子ビームを利用した先導的研究開発を促進し、研究成果の社会への還元を加速することを目的として、三機関が有する施設の相互利用や人材の交流を進める。本協定における具体的な研究課題として、「燃料電池システム用キーマテリアルの開発」及び「次世代機能材料開発に向けた量子複雑現象の解明」の 2 テーマを検討し、それぞれのサブグループ毎に検討会を定期的に開いた。また、中性子ビーム実験、放射光実験を共同で行い成果を挙げている。

- ・「小型加速器を利用したパルス中性子源に関する共同研究」

中性子が材料研究において重要度を増すほどに、中性子源の長期停止という不測の事態にも対応できる体制が必要である。この課題に対処すべく、北大、理研と共同で小型加速器を利用したパルス中性子源を実現すべく、技術的な検討、予算獲得申請を 23 年度より開始している。

さらに個別には、いくつかの国内の大学及び、研究機関との共同研究を行っている。以下に列挙する。

- ・「マルチフェロイクス物質の強磁場下実験」(東京理科大満田研究室)
- ・「軟 X 線共鳴回折によるマルチフェロイクスの機構解明」(理研 Spring-8 田中良和博士)
- ・「巨大磁気熱量材料に関する材料探索」(東京電機大学田巻教授)

(国際)

- ・「量子ビームによる新規機能性材料の国際共同研究」

従来、中性子実験は定常炉(原子炉)で発生する中性子線を用いて行われてきたが、近年、実験のためのビームタイムの不足や、より少量のサンプル実験を行うニーズの高まりにより、大強度のパルス中性子施設による実験が、ますます重要視されている。しかも日本では東日本大震災による原発事故を契機として、原子炉に対する社会不安が高まっており、実験用原子炉も運転が停止している。このような状況において、加速器型パルス中性子源を利用することは、実験面でも社会ニーズの面でも重要であると考えられる。そのような施設の一つとして、日本では J-PARC が稼働しているが、パルス中性子を用いた実験に関しては海外の機関に多くのノウハウや技術の蓄積がある。従って、海外のパルス中性子施設との連携や共同研究を進めることによって、日本の中性子利用技術も向上することが期待され、最終的には国内産業にも利することになると考えられる。

本プロジェクトと並行して、学術振興会による「量子ビームによる機能性材料の国際共同研究」(研究代表者：北澤英明、平成 22 年度～平成 24 年度実施)が実施され、英国ラザフォード・アップルトン研究所パルス中性子施設 ISIS 及び、米国オークリッジ国立研究所パルス中性子施設 SNS との共同研究が推進された。実際に、複数の研究員が長期間滞在し、最先端の技術習得を行った。また、寺田主任研究員は、日本学術振興会 海外特別研究員制度(平成 24 年 2 月～平成 26 年 2 月)で、英国に長期滞在して、Pascal Manuel 博士(英国 ISIS)とともに WISH におけるハイブリッドアンビルセル装置開発、及び、Paolo Radaelli 教授(英国 Oxford 大学)とともに新奇マルチフェロイクス材料の探索と機構解明に取り組んでいる。

その他、個別にいくつかの大学及び、研究機関との共同研究を行っている。以下に列挙する。

- ・「磁気冷凍材料及び、強相関電子系の磁気構造研究」(Dr. L. Keklier, スイス PSI)
- ・「量子スピン系の磁気構造研究」(Dr. スイス PSI)
- ・「新たな核生成の性質の解明やデバイス応用の原理の考案」(フランスベルサイユ大学)
- ・東工大との共同研究で強磁場中加熱装置のマシントimeを提供した。

6. 今後の方針

【テーマ 1】軽元素移動経路やスピン密度の 3 次元可視化技術の開発(ミクروسケール)

引き続きソフトウェアの高度化を推進し、様々な系の適用事例を増やす。

【テーマ 2】メソスケールプロファイリング法の創製

来年度は V 系に加え、Mo 系、Ti 系等の炭化物を含む系の析出初期過程やユニークな機会特性を示す Ti 系合金・ゴムメタル等についても 1~2nm 程度のナノヘテロ構造の定量評価を進め、析出物の前駆段

階とも言えるナノクラスターやエムブリオを材料の特性向上に利用する方法を組織評価の立場から提案していく予定である。

【テーマ3】 極限環境下での測定系の開発と材料系への応用

(1) 「高温・強磁場中中性子回折プロファイル測定装置の開発」

J-PARC に既設の、最高 10T の強磁場中で 1,000℃程度の高温に加熱することができる小角用中性子散乱装置を使用して強磁場中の高温における拡散変態挙動の in-situ 測定を行うとともに、新たに加熱装置の作成による高角側の測定について検討する。一方で第一原理計算を利用して相変態における侵入型元素の役割について検討する。

(2) 「高温・高圧雰囲気下での In-situ 中性子回折実験装置開発」

高温・高圧実験においては、線材中における Bi-2223 相の生成過程の解明に向けて、J-PARC での高圧・高温実験を進めていく。現在までに、J-PARC を用いた予備的な実験で十分な強度や目的とする配向性を含めた情報が得られることを確認している。特に、雰囲気制御としては温度と圧力のパラメータに加えて、酸素濃度を変化させることにより、Bi-2223 相の生成過程の解明を行っていく予定である。また、本装置を用いた他の物質・材料の開発への応用も進めていく。

(3) 「複合極端条件下（高圧・極低温・高磁場）下での中性子磁気散乱装置開発」

ISIS の WISH においてハイブリッドアンビルセル装置の環境を整備し、高圧 10GPa、低温 100mK、強磁場 9T の多重極限下中性子回折実験を成功させる。新奇マルチフェロイクス物質の探索、機構解明を行う。本サブプロジェクトで開発する極限環境下中性子その場観察技術の有効性を示すための研究を行う。

【テーマ4】 深部ナノ構造の経時・経年変化の評価法の確立

磁性流体に対する中性子・X線マルチスケール解析技術の開発：小角中性子・X線ビームライン用の直流・交流磁場印加ユニットの製作を進めるとともに、本年度にその重要性が明らかとなったより q の小さな領域におけるコントラストバリエーションの利用を進めるため極小角 X線散乱装置の開発に取り組む予定である。

【テーマ5】 中性子散乱法による機能特性メカニズムの解明と新規機能性材料の創製

(1) 熱電材料

今回見出された新物質 $\text{Eu}_3\text{Ga}_2\text{P}_4$ において特に興味深い特性は、高温における極めて低い熱伝導率である。この起源を調べることで、熱電材料の特性を飛躍的に高める治験が得られる。この化合物の Eu 同位体を用いた試料を作成し、高温までの粉末中性子回折測定と Rietan 等によるリートベルト解析によりイオン核位置の密度分布等を視覚化することによって、低熱伝導率の起源を明らかにしたいと考えている。

(2) 磁気熱量材料

今回、ミクロなプローブである中性子によって、 Ho_5Pd_2 の特異な磁気状態を知ること成功した。新しい磁気冷凍材料探索の指導原理をつながるので、巨大 MCE とクラスターガラスの関係を明らかにするため、磁場印加によるミクロな磁化の情報の収集や類似化合物への応用へ展開する予定である。

(3) リチウム2次電池材料

正極材料におけるリチウム脱離及び挿入の機構には不明な点が多く、その機構の解明がさらなる特性

の改善をもたらす可能性が高い。したがって、リチウムの脱離及び挿入の際に変化した結晶構造の観察(充放電その場観察)によりさらなる知見を得て、特性改善に寄与したい。

(4) 強相関電子系物質

本サブプロジェクトで開発する極限環境下中性子その場観察技術をこれまで開発してきた量子スピン系の研究に適用する。

(5) 弾性相互作用系

これまでの成果は、マルテンサイト変態、磁歪、ヤーン・テラー歪みによる構造相転移などの未解明なメカニズムに対して有用な知見を与えると考えられ、関連するこれらの現象解明への展開も今後行っていきたい。

参考文献

- [1] F. Izumi and K. Momma, Solid State Phenom., **130**, 15 (2007).
- [2] K. Momma and F. Izumi, J. Appl. Crystallogr., **41**, 653 (2008).
- [3] M. Ohnuma, J. Suzuki, S. Ohtsuka, S.-W. Kim, T. Kaito, M. Inoue, H. Kitazawa, Acta Materialia **57**, 5571 (2009).
- [4] K. Momma and F. Izumi, J. Appl. Cryst. **44**, 1272 (2011).
- [5] Y. Oba, S. Koppoju, M. Ohnuma, T. Murakami, H. Hatano, K. Sasakawa, A. Kitahara, J. Suzuki, ISIJ International **51**, 1852 (2011).
- [6] N. Terada, T. Osakabe and H. Kitazawa, Phys. Rev. B **83**, 020403(R) (2011).
- [7] H. Mamiya and B. Jeyadevan, Sci. Rep. (Nature) **1**, 157 (2011).
- [8] M. Nishino, C. Enachescu, S. Miyashita, P. A. Rikvold, K. Boukheddaden, F. Varret, Sci. Rep. (Nature PG) **1**, 162 (2011).
- [9] M. Hase, M. Matsuda, K. Kaneko, N. Metoki, K. Kakurai, T. Yang, R. Cong, J. Lin, K. Ozawa, and H. Kitazawa, Phys. Rev. B **84**, 214402 (2011).
- [10] M. Hase, V. Y. Pomjakushin, L. Keller, A. Dönni, O. Sakai, T. Yang, R. Cong, J. Lin, K. Ozawa, and H. Kitazawa, Phys. Rev. B **84**, 184435 (2011).

1. 研究背景

わが国は内外に多くの課題を抱え、大きな変化の時期を迎えようとしている。地球規模の気候変動は、これまでの予測を超えて進行し、気象や生態系の変化をもたらしつつあり、世界の人口がなお増加の一途をたどっていることとあわせ、食糧、水、エネルギー等の確保がきわめて重要である。また、2011年3月11日に起きた東日本大震災による津波、地震、原発事故等による大きな損害からの復興とともに、今後も起きるかもしれない大規模な自然災害に十分に備える必要がある。国立機関の一員であるNIMSは、わが国が直面する上述の諸課題に対し、物質・材料に関する最先端の知識と技術の開発と提供というミッションを通して、これまで以上に能動的に貢献することが求められている。

応用的な観点で魅力的な機能を持つ新たな物質・材料は、試行錯誤的な探索を徹底していれば自動的に発見されるというものではなく、特に、昨今のナノサイエンス・テクノロジーに関わる領域では、原子レベル～ナノスケールの計測・解析の手法・装置技術により研究の質が決まる状況にある。その最たるものは、シンクロトロン放射光やX線自由電子レーザー等、高度な加速器技術を背景とする新しい高輝度光源の持つ優れた特徴を駆使した新規・高度な計測・解析技術である。1994～1997年頃、グルノーブル（フランス）、アルゴンヌ（アメリカ）、西播磨（日本）にX線領域のアンジュレータ光源を備えた第3世代シンクロトロン放射光施設が続々と登場して以来、この分野は質・量ともに飛躍的な発展を遂げた。数10～数100ナノメートルの微小領域分析や、位相コントラスト等の新イメージング技術、任意波長の単色ビームを利用した精密構造解析（回折法および分光法）、薄膜・多層膜の表面および任意深さの界面の解析等において、画期的な進歩を遂げ、応用分野も半導体材料・電子デバイスからタンパク質、生体物質まで広がった。NIMSでは、SPRING-8のアンジュレータ光源を用いた独自の全反射蛍光X線分光法により、超微量物質の検出・分析に成功した[1]。以上のどの技術をとっても、新たな物質・材料の研究にはきわめて貴重で画期的なものであり、いかにものづくりと融合させるかが実際の課題になっていた。その後、2005年にハンブルグ（ドイツ）で真空紫外域、2009年にスタンフォード（アメリカ）でX線領域の自由電子レーザーの発振に成功し[2]、これまでのシンクロトロン放射光では得られなかった超短パルス・コヒーレントな高輝度・高品位の光源も利用できるようになった。

以上のような背景のもとで、本研究では、競争力ある新たなものづくりに結びつけることに最大の問題意識を持って、シンクロトロン放射光やX線自由電子レーザー等の高輝度光源の優れた特徴を活用した新規の計測・解析技術の開発に取り組む。

2. 研究目的

わが国の「イノベーション25」（2007年6月閣議決定）[3]では、5つの社会実現へ向けた研究開発ロードマップを定め、「4. 世界的課題解決に貢献する社会」のなかで、ナノテクノロジー・材料分野の課題として「ナノ領域最先端計測・加工技術」の重要性を指摘し、第4期科学技術基本計画実施時期である2011年以降に「物性・機能の計測において、溶液も含むあらゆる環境下における計測をも可能とし、実時間・高速計測も可能とする要素技術の確立」を行うべきであると指摘している（65ページの表）。本

研究では、これに呼応し、「あらゆる環境下における計測」や「実時間・高速計測も可能とする要素技術」を、特に「ものづくりに資する」ことを念頭において、NIMSらしい物質・材料の開発研究に資するような技術を生み出したいという問題意識を有している。

この研究の大方向は、一言で言えば、「時間軸を持つX線計測・解析技術の確立」ということになる。シンクロトロン放射光の利用研究も含め、安定で変化しない試料を研究対象とし、静的な測定を前提とすることが圧倒的に多い。時間軸を持たせる試みは、まだまだこれからである。その方向にもいくつかあるが、目の前で時々刻々変化するものをそのまま追跡するもの（ライブ計測）、短パルスX線を用いた素過程の解明（ポンプ・プローブ計測）等が特に重要である。

本研究では、NIMSにおいて長い期間の研究の蓄積を行ってきた蛍光X線スペクトルおよびイメージング（試料の化学組成や成分元素の化学状態の情報を与える）、X線反射率（薄膜・多層膜の表面および任意深さの界面のナノスケール以下の構造情報を与える）について、ライブ計測やポンプ・プローブ計測の技術開発を行うことを目的とする。

3. 研究の計画

3.1 ライブ計測

ライブ計測は、in-situ の計測と必ずしもイコールではない。温度や雰囲気等々の試料環境をパラメータとしながら、例えばX線回折等の計測を行う場合、 $\theta/2\theta$ スキャンの測定が必要であるから、その測定時間の間、試料環境がよく安定していることが絶対条件になるから、結局、非常にゆっくりの測定になる。ものづくりや機能評価に密着、融合するためには、時々刻々の変化を追えるようにする必要がある。測定原理や方法の大幅な変更を行ってでも、瞬時にデータを取得することが要求される。本質的に同じ情報を他の新たな方法で迅速に取得する技術を開発しなくてはならない。角度走査等をもともと必要としないラジオグラフィ（透過イメージング）や小角散乱を別にとすると、X線・放射光の分野におけるライブ計測はかなり遅れている。NIMSでは、X線回折・分光イメージングおよびX線反射率法に関する技術開発を行っている。こうした技術は、将来は、専用の分析装置として分析室に設置されるのではなく、各種のものづくり、機能評価の装置群に組み込まれ、目の前で起きている現象の時々刻々の変化を追跡するツールとして発展することを期待している。

3.2 ポンプ・プローブ計測

従来、相転移や化学反応は、before と after はわかるが、その過程はあまりに速過ぎてほとんどわからなかった。繰り返し生じる現象の場合は、パルスレーザー等の外部トリガーパルスをポンプ、シングルバンチまたはバンチスライスされたシンクロトロン放射光をプローブ光としてポンプ・プローブ計測を行う方法が有望である。この方法では、ピコ〜フェムト秒レベルの超高速現象の素過程に迫ることが期待される。これまで技術的困難のために、X線分光法の研究例が少なく、国内外でもX線回折法による研究が主に行われるにとどまっていたが、NIMSでは、本プロジェクトの終盤で、ポンプ・プローブ蛍光X線分光法の開発を計画している。

Where XRF Goes?

Novel X-ray sources and spectrometers bring revolution

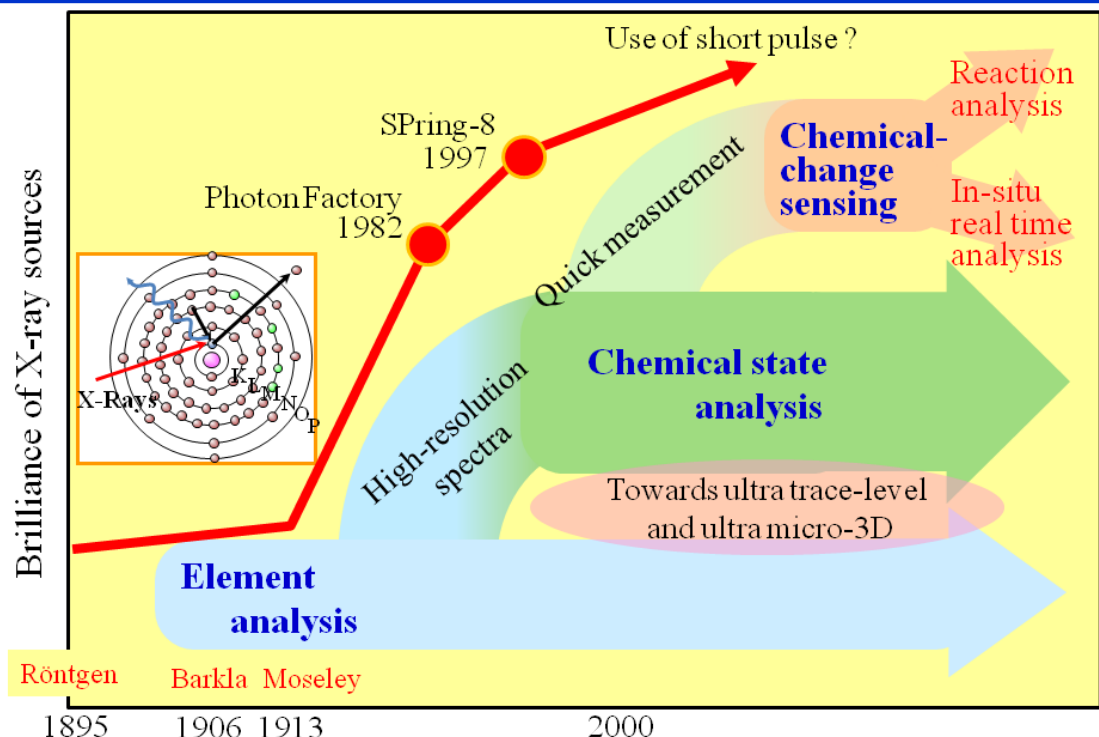


図1 X線分光分析の次の100年はどう進むか (2009 堀場賞受賞講演資料から)

時々刻々の変化を追跡する新しいX線技術の開発 合成・ものづくりや機能評価との融合する計測・分析をめざして	
元素・結晶構造イメージング	薄膜・多層膜のナノレベル深さ分析
原理方法 <p>蛍光X線像</p> <p>CCD</p> <p>入射X線</p> <p>コリメータ</p> <p>試料</p> <p>NMS特許 第3049313号、第3663439号、第3834652号</p>	<p>ナイフエッジ</p> <p>真空パス</p> <p>スリット</p> <p>X線源</p> <p>位置敏感型X線検出器</p> <p>試料</p> <p>多層膜ミラー</p> <p>試料ステージ</p> <p>NMS特許 第3903184号</p>
分析情報 試料の観察視野内の元素マップ、元素の化学状態マップ、結晶構造マップ	薄膜・多層膜のナノレベル深さ情報(各層の密度・膜厚、表面および各界面のラフネス)
特色 XY走査を行うことなく、広面積(〜cm ²)の高解像度(100万画素)画像を瞬時に得る。撮像時間 30ミリ秒〜1秒、空間分解能15μ	精密な角度走査を行うことなく、X線反射率プロファイルを瞬時に得る。 測定時間 0.1〜20秒
応用分野 コンビナトリアル材料スクリーニング 材料の安全性診断 非平衡・非線形系の科学研究	製品の品質管理 薄膜成長時および機能評価時のモニタリング 表面・界面の相転移等の異常現象の科学研究
備考 KEKの放射光ビームラインを利用し、世界最速の動画イメージングにて、不可能だった計測を実現	実験室系のX線源で実施しており、広範な普及を期待

表1 NIMSで取り組み始めた時々刻々の変化を追うライブ計測技術

4.平成23年度の成果

2011年3月11日の東日本大震災は、高エネルギー加速器研究機構(KEK)の放射光科学研究施設の2.5 GeV 蓄積リング (Photon Factory) および 6.5GeV 蓄積リング (PF Advanced Ring) にも重大な損傷をもたらした。このため、平成23年度は、同施設のビームライン復旧作業に協力し、本研究において推進しようとしている蛍光X線スペクトルおよびイメージング、X線反射率のライブ計測、ポンプ・プローブ計測の機器の原状修復を行うことに費やされた。

具体的には、次の通り、ビームラインにおいて作業を実施した。

- (1) 2011年5月30日～5月31日, BL-4A
- (2) 2011年6月13日～6月14日, BL-7C
- (3) 2011年7月5日～7月7日, BL-4A
- (4) 2011年10月10日～10月13日, BL-NW2A(単色)
- (5) 2011年10月14日～10月16日, BL-4A
- (6) 2011年11月12日～11月14日, BL-9C
- (7) 2011年11月19日～11月24日, BL-NW2A (白色)

図2に集光光学素子の調整を行った結果(空間分解能の評価)、図3に動画イメージングを実現するための多層膜モノクロメータの交換・再調整の作業、状況、図4に再調整後に2枚の多層膜モノクロメータの反射により得られたX線スペクトルを示す。

以上の活動を通し、実験機器を震災前と同等、もしくはそれ以上の状態に整備することができた。

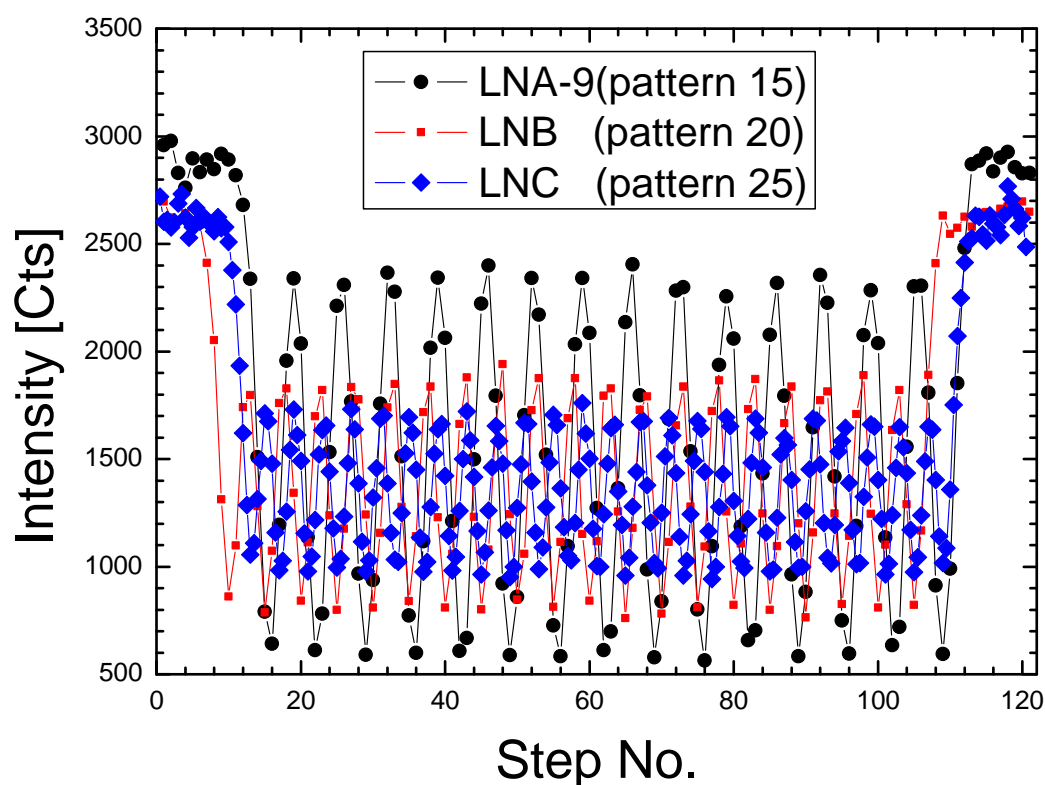


図2 集光光学素子の再調整と空間分解能の評価。決まった幅で規則正しく配列されたクロムのラインパターンをどこまで解像できるかを蛍光X線強度の測定により評価した。約30ミクロンのビームが得られている。

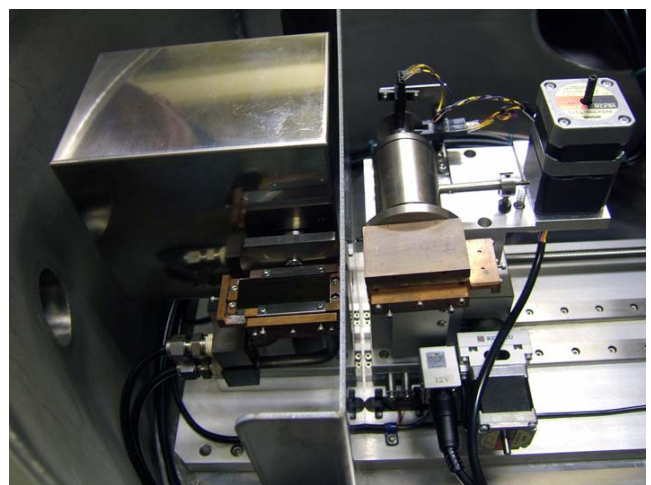
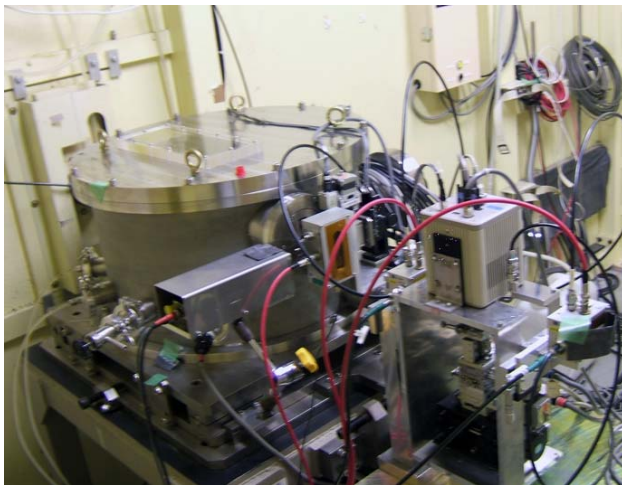


図3 動画イメージングを行うための多層膜モノクロメータの復旧、および交換・再調整作業(左) 多層膜モノクロメータと動画蛍光X線カメラシステム。大型円形真空容器の内部に多層膜モノクロメータが入っている。(右) 真空容器内部。左右に1枚ずつ多層膜モノクロメータがある。

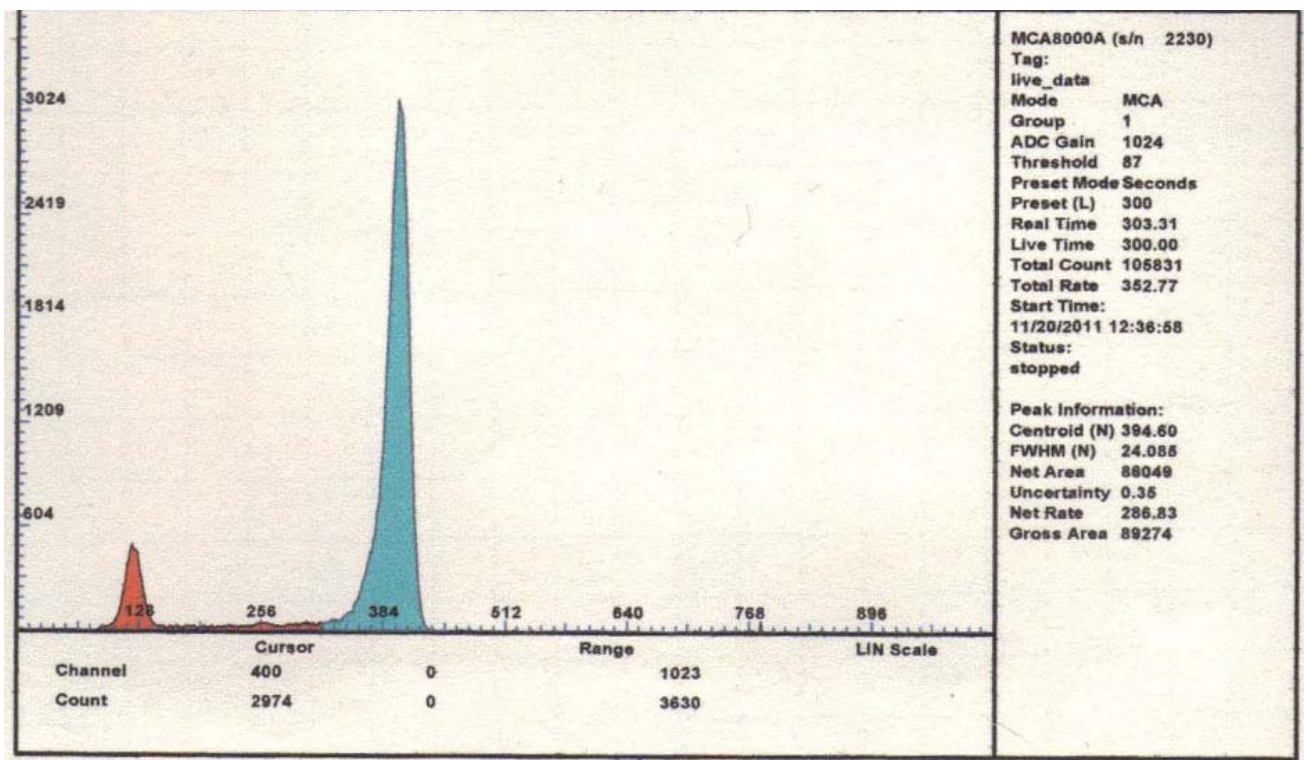


図4 白色放射光を2枚の多層膜モノクロメータ(調整後)に導入して得られた準単色X線スペクトル

5. 社会ニーズに応える外部連携活動（国内、国際）

- (1) 2011 年 6 月、「X線反射率法入門」（講談社）増刷。第 4 版
- (2) 2011 年 7 月 25 日、「X線・放射光による埋もれた界面の構造計測」シンポジウム開催（SPring-8 ソフト界面科学研究会、物質・材料研究機構と共催）（37 名、物質・材料研究機構（茨城県つくば市））
2011 年 3 月に応用物理学会のシンポジウムとして開催予定であったが、東日本大震災のために中止になった。せっかくの企画内容であったので、同じ講演者、同じプログラムで同年夏に場所をつくば市に移して開催。
- (3) 2011 年 7 月 26 日、「埋もれた界面の X 線・中性子解析の将来に関する討論会」（9 名、物質・材料研究機構（茨城県つくば市））
- (4) 2011 年 9 月、論文集の出版。IOP Conference Series: Materials Science and Engineerin, Vol. 24 (Buried Interface Sciences with X-rays and Neutrons) 25 論文収録。
- (5) 大震災からの復興への貢献に関する検討・提案（1）福島原発周辺地域の除染に資する X 線技術。X 線による化学組成、原子レベル構造解析、イメージング技術により、セシウム、ストロンチウム等の回収メカニズム解明。
- (6) 大震災からの復興への貢献に関する検討・提案（2）津波・地震被害により壊滅した産業施設等の瓦礫撤去・復旧作業の安全を支援する X 線技術。自走式ロボット技術と X 線カメラ、オンサイト X 線回折、蛍光 X 線スペクトル分析を複合させた支援システム。作業員を投入する前に、飛散した有毒金属（6 価クロム、カドミウム、ヒ素など）や健康被害物質（アスベストなど）を事前サーベイする。
- (7) 大震災からの復興への貢献に関する検討・提案（3）北関東地域の住宅の屋根・天井・壁等の損傷の特徴に着目した、耐震建具素材および組み立て様式の技術の開発。
- (8) SPing-8 京都大学ビームライン（電池プロジェクト）から、新電池材料の開発を目的として、蛍光 X 線動画イメージング技術を導入したいとの意向が伝えられ、コミッショニング時に多数の関係研究者の見学参加を受けて、技術紹介を行った（2011 年 9～11 月）
- (9) 2012 年 2 月、MOU 締結の相手方であるドイツ物理技術研究所との研究交流。ベルリン放射光施設 BESSY-2 およびドイツ電子シンクロトロン DESY 訪問、情報交換。特に X 線自由電子レーザーの開発状況と今後の計画を討論。2013 年 9 月に、X 線ファンダメンタルパラメーターの基礎と応用に関する研究ワークショップを物質・材料研究機構（茨城県つくば市）で開催することに合意。
- (10) 2012 年 3 月 15 日、「中性子・X 線のコラボレーションによる薄膜・多層膜の埋もれた界面の解析の新しい展開」シンポジウムを開催（早稲田大学、応用物理学会）。
- (11) 2012 年 3 月、イギリスの新放射光施設 Diamond Light Source およびパルス中性子源 ISIS 訪問、情報交換、イメージング技術に関する協力の可能性についての討論。

6. 今後の方針

放射光ビームライン機器の復旧に続き、実験室系でライブ計測を行う機器を復旧させ、一刻も早く本来の研究計画に立ち返る。NIMS において長い期間の研究の蓄積を行ってきた蛍光 X 線スペクトルおよびイメージング（試料の化学組成や成分元素の化学状態の情報を与える）、X 線反射率（薄膜・多層膜の表面および任意深さの界面のナノスケール以下の構造情報を与える）について、ライブ計測やポンプ・プローブ計測の技術開発を行う。

参考文献

- [1] Kenji Sakurai, Hiromi Eba, Katsuaki Inoue, and Naoto Yagi, *Anal. Chem.* 74, 4532-4535 (2002).
- [2] B. McNeil, *Nature Photonics*, 3, 375-377 (2009); P. Emma et al., *Nature Photon.* 4, 641 (2010).
- [3] イノベーション25の全文のPDFファイルはインターネットでダウンロードできる。
http://www.cao.go.jp/innovation/action/conference/minutes/minute_cabinet/kakugil.pdf

4 外部連携

平成 23 年度外部連携活動

先端表面敏感計測技術の開発と先進材料応用

1. 共同研究

相手先名	研究テーマ名	資金提供有の場合 資金の額
浙江大学（中国） 珪材料国家重点実 験室（MOU）	新規低次元ナノマテリアルの先進的な創製と評価	無
中国科学技術大学 合肥微尺度物質科 学 国 家 実 験 室 （MOU）	Development of nanoprobe technology for single molecule science and advanced materials science	無
International Iberian Nanotechnology Laboratory（MOU）	Au と Ag クラスターの幾何学的構造並びに電子構造 の研究	無
日本原子力研究開 発機構	スピン分極準安定原子脱励起分光法による分子スピ ントロニクス素子のスピン伝導過程の研究	無
パナソニック株式 会社	誘電体膜の表面特性試験に関する技術指導	2,600,000
IBM Research GmbH Rüschlikon, Switzerland	Joint study of possible atomic resolution atomic force microscopy (AFM) with heated tips, and atomic resolution scanning thermal microscopy	無
マックスプランク ポリマー研究所	表界面に生じる応力に関する研究	無
東邦大学	表面脱離を利用した金属内含有水素の挙動およびそ の応力測定	無
University College London	リンを導入したシリコン表面の電子状態	無
University of Liverpool	準結晶表面の STM 計測	無
The University of Manchester	先端分光分析技術の開発	無
McMaster University	イオン注入によるレアアース添加材料の開発	無
University of Surrey	イオン注入によるレアアース添加材料の開発	無

東京理科大学	レーザーアブレーションによるレアアース添加材料の作製	無
東洋大学	レーザーアブレーションによるレアアース添加材料の作製	無

2. 外部資金獲得状況

制度名、代表者	課題名	期間	獲得額（千円） （23 年度分）
産学イノベーション 加速事業【先端計測 分析技術・機器開発】 竹中久貴	A F M探針評価標準試料の開発	2009-2011	4,000 千円
文部科学省「ナノテ クノロジーを活用し た環境技術開発」 潮田資勝	ナノ材料科学環境拠点	2007-2016	20,000 千円
戦略的国際科学技術 協力推進事業 田沼繁夫	表面分析及びナノ計測技術の前標準化	2010-2012	1,250 千円
戦略的創造研究推進 事業（CREST） 韓 礼元	太陽光を利用した独創的クリーンエネルギー生成技術の創出	2010-2014	7,000 千円
米国 AOARD プログ ラム	High Frequency Wireless Communication in Brain Microtubule	2010-2014	6,230 千円
科研費・基盤研究(B) 倉橋光紀	単一量子状態選別三重項酸素分子ビームに よる表面反応スピン・立体効果の解明	2009-2010	5,850 千円
科研費・挑戦的萌芽 研究 倉橋光紀	表面面修飾による酸化物最表面ハーフメタ ル性回復とスピン注入への応用	2011-2012	3,120 千円
科研費・挑戦的萌芽 研究 山内泰	準安定原子線を用いた高感度脱離反応計測	2011-2012	2,730 千円
科研費 基盤研究(B) CUSTANCE, Oscar	サブナノメートルの分解能を実現する走査 型熱顕微鏡の開発	2011-2013	14300 千円
科研費基盤 C 板倉明子	表面脱離を利用した金属内含有水素の挙動 およびその応力測定	2009-2012	700 千円
DFG-JST 日独研究交流費 Johan Gutmann	AFM storage	2010-	(分担金なし) 交通費のみ支給

科研費 基盤研究(C) 石井真史	光励起-誘電緩和測定法の開発：光活性種の 励起・脱励起過程の選択定量分析	2009-2011	500 千円
最先端研究開発戦略 的強化費補助金 北澤英明	量子ビームによる機能性材料の国際共同研 究	2010-2012	22,348 千円

平成23年度外部連携活動

先端表層領域計測技術の開発と先進材料応用

1. 共同研究

相手先名	研究テーマ名	資金提供有の場合 資金の額
ピッツバーグ大学	超短パルス光源および超高速反射分光技術の開発	なし
JX 日鉱日石金属	表面電子分光法によるアルカリ金属の状態分析	1,000（千円）
表面分析研究会（デ プスプロファイル ワーキンググルー プ）	高感度・高深さ分解能オージェスパッタ深さ分析の 実用化	なし
日立金属	熱間工具鋼SKD61および高強度ステンレス鋼中に分 布する第二相組織の状態分析法に関する研究	4,375（千円） 津崎
小松製作所	表面分析を用いた摺動面の耐かじり性能の向上に関 する研究	なし
東北大学	XPS による Cu-TCNQ の電荷分離状態の研究	なし
京都大学・化学研究 所	高分解能特性X線分光の基礎と応用	なし
兵庫県立大学・高度 産業科学技術研究 所	産業利用ビームラインによる分析技術の開発	なし
日本板硝子	ガラス材料構成元素の状態分析	なし
森林総合研究所	土壌中のイオウの状態分析	なし

2. 外部資金獲得状況

制度名、代表者	課題名	期間	獲得額（千円） （23年度分）
戦略的国際科学技術 協力推進事業	表面分析及び、ナノ計測技術の前標準化	3年間	4,250（千円）
ホンダエンジニアリ ング	電極に使用するプラスチック表面の XPS 分 析	1年間	1,150（千円）

平成 23 年度外部連携活動

超先端電子顕微鏡技術の開発と先進材料応用

1. 共同研究

相手先名	研究テーマ名	資金提供有の場合 資金の額
民間企業	先端透過型電子顕微鏡法による自動車用 Li 電池正極活物質 (LiCo 酸化物) の原子レベル解析に関する研究	1,474 千円
民間企業	オリビン系 Li イオン電池関連材料の超先端電子顕微鏡による微細構造評価	1,785 千円
日立製作所	試料走査型電子線ホログラフィーによる位相定量計測技術の開発	0 円
三菱化学㈱	半導体基板中の欠陥の電子顕微鏡観察	1,050 千円
茨城大	シリカ添加ウスタイトの高温挙動解析	0 円

2. 外部資金獲得状況

制度名、代表者	課題名	期間	獲得額 (千円) (23 年度分)
科研費 基盤研究 (c)、木本浩司	環状暗視野像を使った極微小領域結晶構造解析手法の研究	2009-2011	650
JST-CREST, NIMS 代表者 木本浩司	低加速電子顕微鏡の開発	2007-2011	6,240
科研費 基盤 C 原 徹	TEM-マイクロカロリメータ EDS による高精度分析の実現と金属材料への応用	2010-2012	1,170
科研費 基盤 B 原 徹 (分担) 代表者：九大西田教授	次世代電子顕微鏡を用いたオメガ変態の実次元マルチスケール解析	2011-2012	260
JST 先端計測分析機器開発事業 要素技術 (再委託) 代表者：九大前畑准教授	多ピクセル TES 型 X 線検出器の開発	2010-2012	7,800
科研費 基盤研究 C 竹口雅樹	走査型位相計測電子顕微鏡法の開発と電池内電位動的観察への応用	2011-2013	2,730

科研費 基盤研究 C 三石和貴	2次元検出器による共焦点電子顕微鏡法の実現	2010-2012	260
科研費 若手 B 橋本綾子	光触媒材料のための環境制御 TEM 試料ホルダーシステムの開発とその応用	2011-2013	2,340
三豊科学技術振興協会 研究助成 橋本綾子	収差補正機構付き顕微鏡を用いた共焦点走査型透過電子顕微鏡の開発とその応用	2010.10-2011.9	1,900
稲盛財団研究助成 橋本綾子	透過型電子顕微鏡を用いた三次元イメージングのための画像処理の開発とその応用	2011-2012	1,000
科研費 基盤研究 C 田中美代子	金属クラスター・ナノ薄膜/酸化物の界面の環境変調その場観察	2010-2012	650
資生堂女性研究者サイエンスグラント 田中美代子	固体酸化物燃料電池界面の酸素雰囲気下構造変化の観察と分析	2011.06-2012.05	1,000
科研費 基盤研究 S 石川信博	極限高純度めっきプロセスによる Cu 配線ナノ構造制御と次世代ナノ L S I への展開	2008-2012	650

平成23年度外部連携活動

強磁場 NMR 計測技術の開発と先進材料応用

1. 共同研究

相手先名	研究テーマ名	資金提供有の場合 資金の額
東京農工大学 工学研究院	高磁場固体NMRによる絹の構造研究	
自然科学研究機構 分子科学研究所	強磁場固体高分解能 NMR によるポリ酸の局所構造解析	
京都大学大学院 理学研究科	無機非晶質固体のNMR研究	
東京工業大学大学院 理工学研究科	高磁場 NMR 装置を活用した半整数四極子核固体核磁気共鳴法開発	
首都大学東京 大学院理工学研究科物理学専攻	NMRによる導電性有機結晶の電子状態解析	
金沢大学 理工研究域物質化学系	固体 NMR 法による機能性物質の局所構造とダイナミクスの解析	
群馬工業高等専門学校 電子情報工学科	アルカリ金属吸着ゼオライトの物性探索	
東邦チタニウム株式会社 機能化学品事業部	固体NMRおよびSQUIDによるオレフィン重合用触媒の構造解析	
岡山大学大学院 自然科学研究科	磁気共鳴による黒鉛化合物の分析	
京都大学大学院 理学研究科	強相関係物質の NMR による物性研究	
(株) JEOL RESONANCE	1 G H z 級 NMR システムの開発	

2. 外部資金獲得状況

制度名、代表者	課題名	期間	獲得額（千円） （23年度分）
ナノテクノロジーネットワーク拠点	強磁場固体NMR	2006-2011	24,000 千円
政府補正予算	災害復旧対策（共通設備）	2011	100,000 千円

平成23年度外部連携活動

強力中性子線計測技術の開発と先進材料応用

1. 共同研究

相手先名	研究テーマ名	資金提供有の場合 資金の額
原研、理研	3機関連携による量子複雑現象の研究	
原研、理研	量子ビームを利用した燃料電池システム用キーマテリアルの開発	
東京電機大学	高蒸気圧サマリウム化合物の単結晶育成と物性	
東京理科大学	スピン誘導型マルチフェロイックにおける強磁場下での交差相関物性	
上智大学、AIST	マルチフェロイック物質 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ の磁性	
PSI	1次元競合系 $\text{SrMn}_3\text{P}_4\text{O}_{14}$ の磁気構造	
トヨタ自動車株式会社	コアテーマ名：水素、サブテーマ名：小角散乱法による鋼材中水素トラップ現象の精密解析	20,034 千円
日立金属株式会社	熱間工具鋼 SKD61 および高強度ステンレス鋼中に分布する第二相組織の状態分析法に関する研究	5,250 千円
株式会社豊田中央研究所	ナノ・ピコインデンテーション装置および小角散乱法などを用いて弾性異常合金の局所的な機械的測定	1,500 千円
株) 神戸製鋼所	NEDO：鉄鋼材料の革新的高強度・高機能化基盤研究開発 「中性子・X線小角散乱による鋼中微小複合析出物の評価技術の検討」	1,050 千円
東工大	Cu 母相中に析出した Co および Fe-Co 粒子の磁気異方性と磁場誘起マルテンサイト変態	
東工大	E21 型金属間化合物 $\text{Co}_3\text{AlC}_{1-x}$ の逆位相領域形成に及ぼす外部磁場の影響	
日産自動車株式会社	高容量固溶体系正極活物質の物性に関する研究	1,300 千円
日本原子力研究開発機構	極限環境下における航空宇宙材料の材料評価	
名古屋大学	希土類元素を含む化合物半導体における磁気ポーロンの研究	

東北大学	立方晶 Pr 化合物の物性と四重極子揺らぎの研究	
CNRS-Universite' de Versailles	Spin crossover 転移の研究	
Alexandru IoanCuza University	Spin crossover 転移の研究	
Florida State University	相転移研究	
理研、SPRING-8	Study of Yb heavy fermion compounds using resonant x-ray emission spectroscopy	

2. 外部資金獲得状況

制度名、代表者	課題名	期間	獲得額（千円） （23年度分）
学振「頭脳循環を活性化する若手研究者海外派遣プログラム」、北澤英明	量子ビームによる機能性材料の国際共同研究	2010-2012	22,348 千円
科学技術振興費、木戸義勇	アルミ陽極酸化膜を用いた次世代不揮発性メモリの開発	2007-2011	20,000 千円
戦略的イノベーション創出推進事業、木吉司	高温超伝導材料を利用した次世代NMR技術の開発	2010-2012	2,200 千円
科研費基盤C、長谷正司	スピנקラスタ系の磁気秩序の発現機構の解明に関する研究	2011-2013	1,700 千円
科研費基盤A、大沼正人	小角散乱法による鉄鋼中水素のナノスケール分析	2009-2011	7,150 千円
科研費基盤A、名嘉節	サイズ・形状・粒子間距離を制御した磁気ナノ結晶多粒子系の機能特性	2009-2011	8,060 千円
科研費基盤A、友田陽	大強度中性子ビームによる材料組織制御の新展開	2009-2011	650 千円
科研費B、阿部世嗣	量子ドット増感型次世代超高効率太陽電池用材料の創製	2009-2011	195 千円
科研費基盤C、大場洋一郎	中性子-X線コントラスト差を用いた小角散乱法によるナノグラニューラ薄膜の定量解析	2010-2012	1,170 千円

寄付金（日本鉄鋼協会）、大沼正人	研究助成	2009-2011	600 千円
寄付金（日本鉄鋼協会）、大塚	「新世代中性子源を利用した鉄鋼元素機能の解明」	2011-2012	135 千円
科研費基盤 C、茂筑高士	固有強磁性ジョセフソン接合を内在する超伝導磁性ハイブリッド材料の物性探索	2010-2012	300 千円
科研費挑戦的萌芽、鈴木博之	EuO における電界効果誘起磁気ポーラロンの研究	2011-2013	1,820 千円
民間資金（住友電気工業株式会社）、北口仁	ビスマス系線材の特性向上に関する研究	2011-2012	9,828 千円
科研費基盤 C、西野正理	弾性的長距離相互作用がある系での新奇光誘起相転移ダイナミクス	2011-2013	1,200 千円
科研費基盤 A、末元徹	テラヘルツパルス電磁波によるスピン秩序の制御と動的挙動の観測	2011-2014	500 千円
科研費基盤 B、間宮広明	量子ビームマルチスケール評価法を用いた癌温熱治療中に生じる散逸構造の解明	2012-2015	4,200 千円
科研費基盤 C、片桐昌彦	エネルギー政策提案に資する安全な水素社会構築のための軽元素水素貯蔵材料開発	2011-2013	2,200 千円
科研費若手 A、寺田典樹	中性子と放射光の相補利用によるフラストレート磁性体の交差相関現象の研究	2011-2013	5,500 千円

放射光を利用した先端計測技術の開発と先進材料応用

相手先名	研究テーマ名	資金提供有の場合 資金の額
Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB), Germany	X-ray spectrometry and advanced metrology using synchrotron radiation	なし
Chalk River Laboratories, Atomic Energy of Canada Limited (AECL), Ontario, Canada.	X-ray physics and industrial radiography	なし

[illegible]

5 個人萌芽研究

1. 背景・目的

表面ナノ物性探索のための計測技術を開発し、興味ある系に応用することにより、計測シーズを育成する。特に、トンネル電子、希ガスイオン、レーザー光、原子間力などの局所的なナノプローブ計測と多様な場の制御技術を融合した計測を目指す。

興味ある物質・材料系としては、低次元ナノ物体 (nano-object)、例えば、応力歪場における1次元的Si再構成表面^[1,2]、高温場におけるフラーレンナノウィスカー^[3]、グラフェン^[4,5]、単層六方晶窒化硼素 (h-BN)^[6]、カーボンナノスプラウト^[7]、光照射場におけるルチルTiO₂(110)表面（光触媒効果）^[8]などである。特に、独自に固溶元素の表面偏析・析出現象を利用してグラフェンやh-BNの原子層ナノシートを創製する技術を開発してきたが、高温場における成長機構を解明するための *in situ* 表面ナノプローブ技術が必須である。

2. 研究成果

2.1 応力歪場 STM/NCAFM^[1,2]

これまでに外部から付与した応力場走査型トンネル顕微鏡 (STM) を開発してきた。今回、中温領域まで加熱しながら応力歪場を印加しつつ、表面構造を測定可能であり、かつ非接触原子間力顕微鏡 (NCAFM) モードを付加した応力場 SPM

の開発が進展した。板状試料に通電加熱しながら試料超高真空ステップモーターとマイクロメーターにより石英製クサビを 120nm ステップで、試料中央下部から押すことにより、試料表面中央部に一軸引張応力を印加させる (Fig.1)。NCAFM モードの計測はピエゾ抵抗 (Piezo-resistive) 自己検出型カンチレバーを用いた周波数変調 (FM) 方式である。NCAFM モードによる Si((111)再構成表面の原子分解能トポグラフィ像を Fig.2 に示す。一方、中温領域 (~400℃) での格子分解能応力場 STM 計測を実現した。Fig.3 に 1 次元的な再構成を示す Si(001)表面の 630K での応力場 *in situ* STM 計測による 2×1 ドメ

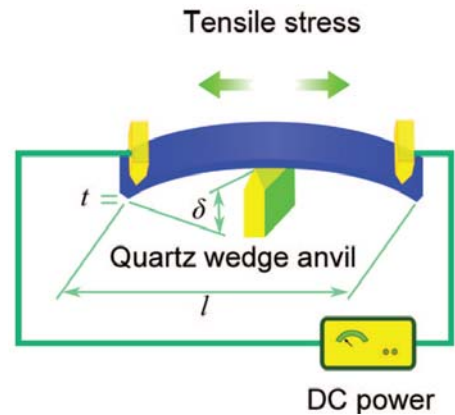


Fig. 1 Schematic diagram of application of tensile stress and high temperature fields.

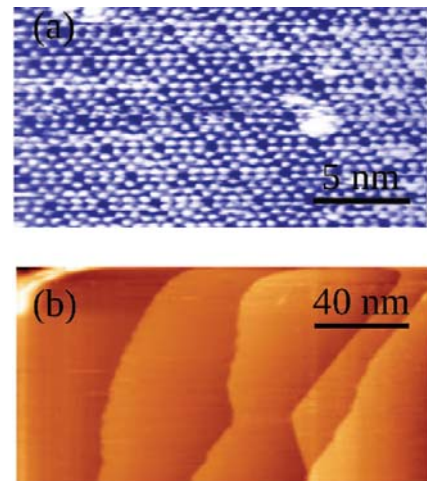


Fig. 2 Atomic resolution imaging of Si(111)-(7×7) surface by NCAFM mode.

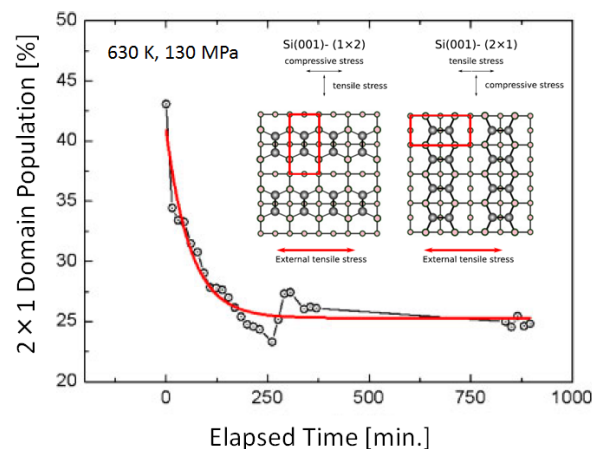


Fig.3 Change of 2×1 domain population with elapsed time on Si(001) reconstructed surface determined by *in situ* high temperature SF-STM with 130 MPa tensile stress.

ン密度の時間変化を示す。元表面には 2×1 と 1×2 の直交するドメインが半々で存在するが、1 軸引張応力印加により、 2×1 ドメインが不安定化し、時間とともに表面密度が減少する過程を初めて計測した^[2]。

2.2 高温+光照射+ガス雰囲気 STM/NCAFM

1000K 程度の高温場、光照射場、ガス雰囲気制御場での *in situ* ナノプローブ計測が環境エネルギーや半導体分野から求められている。高温場ではカンチレバープローブによる NCAFM 計測は困難である。我々は STM 併用可能な導電性水晶振動子 (length extensional resonator) センサーによる NCAFM/STM 計測の高度化を行った。極薄 SiO_2 膜/ $\text{Si}(111)$ の高温場 *in situ* NCAFM トポグラフィー像/電流像同時測定により酸化膜の分解と $\text{Si}(111)$ 表面の形成、さらに清浄表面でのエッチングと Si 析出過程の観測に成功した (Fig.4)。清浄な $\text{Si}(111)$ 表面では同一探針による STM モードでの 7×7 再構成表面を原子分解能で観察できた。

本装置には水分子や気体分子の導入系や有機分子蒸着系、紫外線レーザー照射系を取り付けてあり、色素増感や有機薄膜系の太陽電池、光触媒反応などの太陽光利用材料の素機能の発現機構を解明する研究に用いられる。

3. 今後の方針

高温場での *in situ* NCAFM+STM 計測については研究者も研究例も少なく未開拓領域であり、我々の研究成果を発信するとともに、熱的安定性に優れたプローブの開発を図る。一方、電子状態の精密な計測には低温での計測が不可欠である。今後の計測シーズ開発としては、プローブを利用した光照射場形成、光照射場+低温場での SPM 計測、高温場+低温場でのグラフェン・h-BN 等の低次元ナノ材料の創製と物性のメカニズム解析について取り組む。

参考文献

- [1] H. Guo, D. Fujita, *Rev. Sci. Instrum.* **82**, 123706 (2011).
- [2] H. Guo, D. Fujita, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **50**, 08LB04 (2011).
- [3] D. Fujita, M. Xu, *Fullerene Nano-Whiskers*, ed. by K. Miyazawa, Pan Standard Publishing (2011).
- [4] J. Gao, K. Sagisaka, M. Kitahara, M. Xu, S. Miyamoto, D. Fujita, *Nanotechnology* **23**, 055704 (2012).
- [5] J. Gao, N. Ishida, S. Scott, Isaacson, D. Fujita, *Carbon*, **50**, 1674-1680 (2012).
- [6] M. Xu, D. Fujita, H. Chen, N. Hanagata, *Nanoscale* **3**, 2854 (2011).
- [7] D. Fujita, *Sci. Technol. Adv. Mat.*, **12**, 044611 (2011).
- [8] N. Ishida, T. Iwasaki, D. Fujita, *Nanotechnology*, **22**, 155705 (2011).

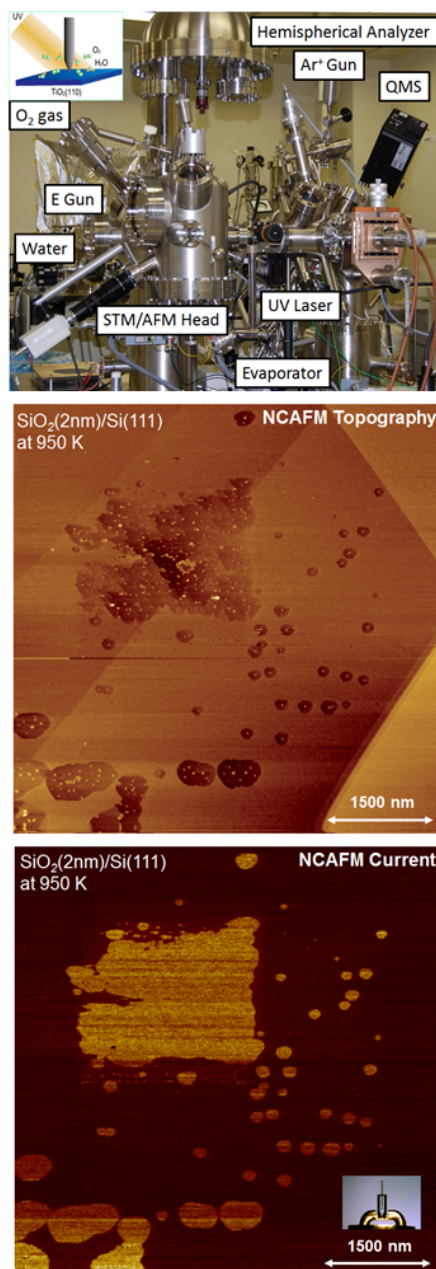


Fig.4 Top; variable temperature STM/NCAFM system with UV laser irradiation and gas molecule introduction apparatus. Middle and bottom; *in situ* NCAFM topography and current images of SiO_2 ultrathin film (2nm) on $\text{Si}(111)$ at 950 K.

1. Introduction & Research target

Hydrogen in metals causes hydrogen embrittlement, which is the process of various metals to become brittle and fracture. Presently this phenomenon is not completely understood and hydrogen detection seems to be one of the most difficult aspects of the problem. The effects of hydrogen on the mechanical properties of iron and steels have been widely investigated. In this study we focused on the stress of hydrogen contained in metals.

In the presentation, the stress measurement of a hydrogen contained metal are discussed with electron stimulated desorption (ESD) data, H^+ ions desorbed from the metal. ESD is one of surface analysis technique used an excitation of adsorbed atom or molecule. From ESD mapping, we know where the hydrogen comes from in grains or grain boundaries.

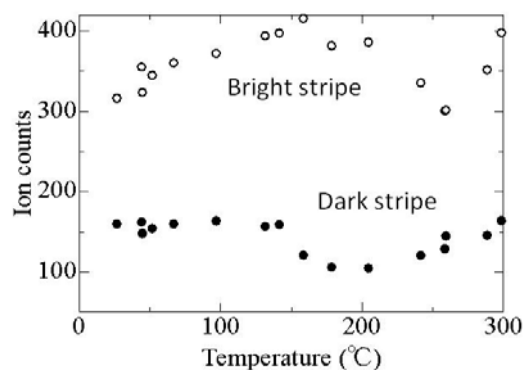
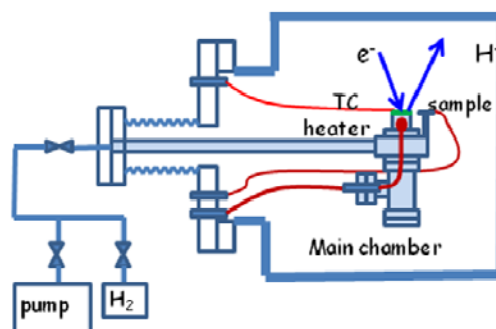
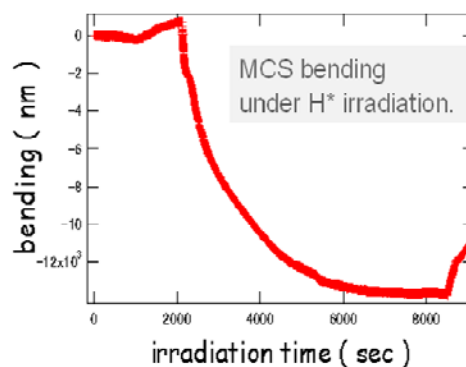
2. Result and Discussion

Experiment I For stress measurement, silicon micro cantilever (MCS) was irradiated by H plasma, power of 300W and hydrogen pressure of 5×10^{-2} Pa. MCS bending was measured by optical system during H irradiation. For the sample film preparation, film (50nm) on MCS (1 m x 500m) was deposited by RF magnetron sputtering, target of SUS304 steel, which is Fe, Cr & Ni alloy of austenite (FCC) structure. In the experiment the film formed martensite like structure (BCC). When we make thicker film, austenite was formed. Film structure can be changed by annealing temperature.

Time evolution of cantilever bending under hydrogen plasma irradiation shows compressive surface stress and saturated under irradiation. The bending curve decreased gradually after stop irradiation, but did not back to initial value before irradiation.

In the second experiment running, the saturated value of the bending was smaller than the first. After 10 times irradiation experiment (10 h irradiation), the bending does not decrease after irradiation stop. The bending includes temperature effect and the thickness of the film was not changed before and after irradiation. Optical constants were slightly changed. There is a possibility that hydrogen contained in the film during irradiation changes the structure of the film.

Experiment II H_2 gas was supplied from the backside of a sample. H atom (ion) permeated through a sample and desorb into vacuum by electron irradiation on the surface. SUS304 steel membrane 0.5mm thick, and other several membranes are prepare for ESD experiments. X-ray diffraction pattern of samples membrane shows BCC & FCC structure measured by RINT2500,



(Rigaku co).

H desorption by ESD were measured in a temperature range of RT to 300°C. Permeated hydrogen were detected in vacuum side and the number of desorption ions increased with increasing of membrane temperature. Contained H in a membrane and permeated H though the membrane from back side, were not separated now. Permeability difference of BCC grains and FCC grains were not detected, but the geometrical difference, bright stripes and dark stripes, was detected. The temperature dependence of ESD ions in each part was not unique.

3. Research in near future

In the second experiment of surface stress measurement, the saturated value of the bending was smaller than the first. After 10 times irradiation experiment (10 h irradiation), the bending does not decrease after irradiation stop. The bending includes temperature effect and the thickness of the film was not changed before and after irradiation. Optical constants were slightly changed. There is a possibility that hydrogen contained in the film during irradiation changes the structure of the film. This experiment signal would be read to direct information of hydrogen embrittlement.

Presentations and Patents

- ・五十嵐真一、板倉明子（中村明子）、「薄膜のヤング率相当の機械特性測定法およびその装置」特許第 4930940 取得日 H24 年 2 月 24 日
- ・高木祥示, 板倉明子, 土佐正弘, Saransh Singh, 酒井大樹, 後藤哲二 ステンレス薄板を横切る水素の透過特性, 第 58 回応用物理学関係連合講演会 (*震災のため予稿発表のみ) 2011, 03, 25 厚木
- ・A.N.Itakura, S.Takagi, S.Suzuki, T.Gotoh, Y.Murase, M.Tosa, Stress generation during Hydrogen plasma irradiation on Stainless steel thin film, 8 th International Workshop on Micro-cantilever Sensors, 2011.05.10-13, Dublin
- ・板倉明子「真空技術と表面科学を用いた大気分析の新しい展望」真空産業部会（招待）2011. 05. 18, 東京
- ・S.Takagi, S.Suzuki, T.Gotoh, Y.Murase, M.Tosa, and A.N.Itakura, Measurement of Hydrogen Permeability of Stainless Steel Membrane, 15th International Conference on Thin Films, 2011,11,10, Kyoto
- ・Akiko N. Itakura, Saransh Singh, Shoji Takagi, Tetsuji Gotoh, Surface Stress Generation during Hydrogen irradiation on Metal Surfaces, 15th International Conference on Thin Films, 2011,11,09, Kyoto
- ・Akiko N. Itakura, Masahiro Tosa, Saransh Singh, Shoji Takagi, Tetsuji Gotoh, Surface Stress generation under hydrogen plasma irradiation on metal thin film, 6th International Symposium on Surface Science, 2011,12,12, Tokyo.
- ・板倉明子, 土佐正弘, Saransh Singh, 高木祥示, 後藤哲二, 水素照射下で生じるステンレス鋼の表面応力, 第 52 回真空に関する連合講演会, 2011,11,18, Tokyo
- ・A.N.Itakura, S.Takagi, T.Gotoh, Stress generation during Hydrogen plasma irradiation On Stainless steel thin film, Max-Planck Institute for Polymer Research May Meeting (invited), 2011,05,09, Mainz.

個人萌芽研究名：

極限計測ユニット 原子間力プローブ計測グループ CUSTANCE Oscar

1. 背景・目的

Widespread interest in the modification of titanium dioxide (TiO_2) surfaces with organic and organometallic molecules is largely motivated by the application of this material in solar cell technology. TiO_2 exists in three common crystallographic phases: rutile, anatase, and brookite. Commercial TiO_2 powder is normally a mixture of rutile and anatase. While the rutile phase has been extensively studied, relatively little is known about the surface properties of the technologically more important anatase phase.

During FY23, we have been mainly working on the characterization of the bare $\text{TiO}_2(101)$ anatase surface [Fig. 1], as well as the organometallic system composed by pentacene and C_{60} molecules adsorbed on it. For this study, we have used combined atomic force microscopy (AFM) and scanning tunneling microscopy (STM) measurements. The characterization of these model surface systems is of relevance for organic optoelectronic devices and solar cell technology.

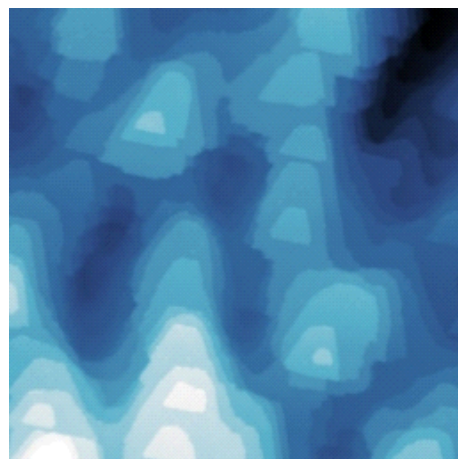


図 1. Overview image of the $\text{TiO}_2(101)$ anatase surface obtained with AFM. Image size: $200 \times 200 \text{ nm}^2$.

2. 研究成果

Initially, we have studied the bare $\text{TiO}_2(101)$ anatase surface at atomic scale, focusing on the characterization of the different types of defects, step edges, and image contrast mechanism with AFM. The novelty on our approach for the observation of these surface systems is that we are simultaneously acquiring four difference channels of information: (i) the topography as detected by the AFM (oscillating the cantilever using the first flexural mode); (ii) the change in the resonant frequency of the second flexural mode of the cantilever (bimodal AFM); (iii) the dissipation signal for these two flexural modes; and, (iv), the tunneling current flowing between the forefront atom of the AFM tip and the atoms and

molecules at the surface. An example of such measurement is displayed in Fig. 2. Together with the topography recorded by the AFM (constant frequency shift, Fig. 2a), the variation of the resonance frequency of the second cantilever flexural mode (a magnitude fundamentally related to the onset of the chemical interaction between the forefront atom at the tip and the atoms at the surface, Fig. 2b), and the average tunneling current (Fig. 2c) are

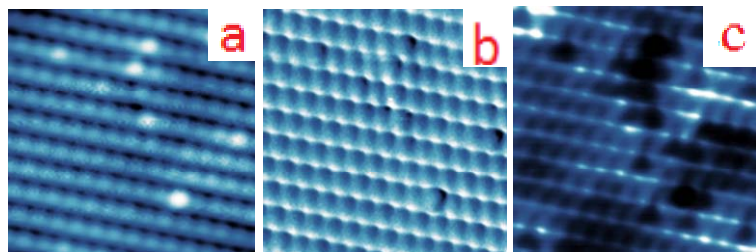


図 2. Clean $\text{TiO}_2(101)$ anatase surface observed by simultaneous bimodal AFM/STM at 78K. (a) Topographic AFM image (frequency shift set point: -5 Hz; oscillation amplitude: 11 nm, resonant frequency: 153033 Hz). (b) Image of the variation of the second resonant frequency (oscillation amplitude and resonant frequency of the 2nd mode, $\sim 10 \text{ pm}$ and 946118 Hz respectively). (c) Simultaneously recorded averaged tunneling current (applied bias on the sample: +1 V). Image size: $5 \times 5 \text{ nm}^2$.

also shown. In these images, it can be seen features that appear in the STM image and are not visible in the AFM image, and vice versa.

Following to the characterization of the clean $\text{TiO}_2(101)$ anatase surface, we studied the adsorption of pentacene and C_{60} molecules deposited independently, as well as, co-adsorbing them on the $\text{TiO}_2(101)$ anatase surface.

One of the most striking results we have obtained is the capability of imaging the pentacene molecules with intramolecular resolution using Pt-Ir coved silicon cantilevers. An example of this kind of images is shown in the upper panel of Fig. 3, where rows of a few pentacene molecules are seen, and internal structure within each of the molecules is clearly resolved. This intramolecular resolution has been obtained operating the AFM in a bimodal mode, where both the first and the second resonance frequency of the cantilever are simultaneously excited and independently detected. The key point of these images is to set very small oscillation amplitudes for the second flexural mode, typically of a few tens of picometers.

Another interesting result we have observed is the possibility of manipulating single pentacene molecules with the AFM. Molecular manipulation was accomplished by increasing the tip-surface

interaction force over the threshold value that induces the movement of the molecule, while moving the cantilever in the preferred manipulation direction. The pentacene molecules preferentially move along the anatase atomic rows (see the lower panel of Fig. 3), however, we have also produced manipulation events where the pentacene molecules were positioned between the atomic rows and even across the atomic rows of the $\text{TiO}_2(101)$ anatase surface (90 degree rotation with respect to the orientation displayed in Fig. 3).

3. 今後の方針

We will continue study the properties of organic molecules on the $\text{TiO}_2(101)$ -Anatase surface. We will also study the reactivity of cerium thin films grown on a Cu(111) surface. Finally, one theme we want to explore is superconductivity in organic materials.

In the near future, we will also finish the design, construction and testing of a high resolution scanning thermal microscope. Aiming to a more applied research activities, we will use this instrument to study heat transport on real devices down to the nanometer scale.

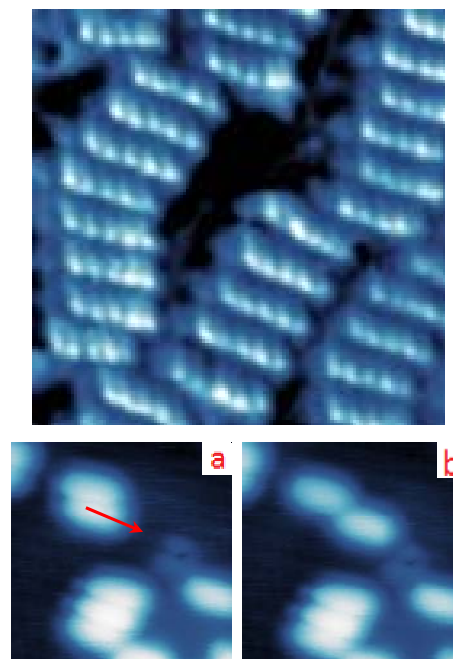


図 3. Upper pannel: Intra-molecular resolution of pentacene molecular rows adsorbed on the $\text{TiO}_2(101)$ anatase surface and obtained with ultra-small oscillation amplitude AFM. Lower panel: manipulation of individual pentacene molecules adsorbed on the $\text{TiO}_2(101)$ anatase surface performed with AFM. Images size: $6 \times 6 \text{ nm}^2$

1. 背景・目的

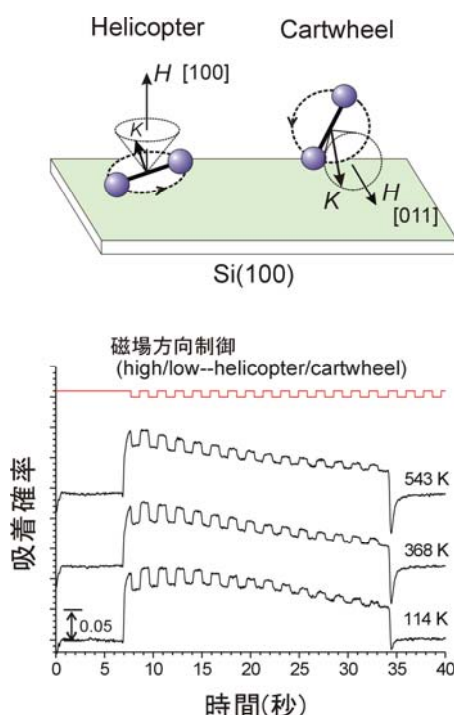
酸素分子は基礎科学および材料開発の殆ど全分野において最も重要な分子であり、直線分子という異方的な形状および不対電子に由来する電子スピンを持つ。従って、相手分子や表面に対する酸素分子軸の向きにより酸化反応の生成物や速度は大きく異なると期待され、また磁性をもつ分子や表面との化学反応ではスピンの影響も考えられる。しかし、従来の研究では、分子軸とスピンの向きがランダムな酸素分子しか利用できず、酸素分子の「形」と「スピン」が化学反応にどのように影響するのか、分析することは不可能であった。

シリコン表面酸化過程は、熱酸化によるゲート絶縁膜生成過程の理解を目的として、実験、理論両面から詳しく研究されてきた。半導体デバイスの微細化に伴い、近年の MOSFET では数原子層レベルの緻密で絶縁性が高く膜厚の均一性も良好なシリコン酸化膜が求められている。しかし絶縁膜作製には 1000℃ 程度の高温酸化条件が用いられ、シリコン基板に導入した不純物の再拡散、欠陥の導入、応力の発生などの問題が発生しやすく、今なお、より低温での絶縁膜形成法の研究が続けられている。高温酸化が必要な背景として、酸素分子がシリコン表面で解離する過程が大変非効率である点が挙げられる。この非効率性の要因については現在においても不明であり、その解明が望まれてきた。

2. 研究成果

我々は、酸素分子の磁気モーメントが、分子内回転に伴う角運動量と不対電子に由来するスピン角運動量の双方に依存することに着目した。そして六極磁子による磁場選別法を用い、単一量子状態 $[(J,M)=(2,2)]$ のみから構成される酸素分子ビームの生成に成功した[1]。この量子状態においては、磁場に対する分子軸の方位とスピンの向きの双方を指定できるので、図のように磁場(H)を試料法線方向に向ければ酸素分子軸は表面に平行となり(helicopter 配置)、試料平行に向ければ分子軸が表面平行と垂直の場合が混在する cartwheel 配置となる。

量子状態を指定した酸素分子ビームを用い、シリコン(100)表面への酸素分子吸着確率を計測した結果を図に示す。制御信号に従い一秒ごとに酸素分子の立体配置を切り替えると、吸着確率が 40%以上変化している様子が分かる。そして各配置における分子軸の方位分布から逆算すると、シリコン(100)表面に飛来する分子のうち、分子軸が表面に殆ど平行な分子のみが反応していることが明らかとなった。さらに酸素分子の並進エネルギーが 0.1-0.3eV の範囲で立体異方性に殆ど差がないことから、垂直配置での活性化エネルギーが 0.3eV より遙かに高いことも示される。このようにシリコン表面酸化では酸素の分子



図, 磁場による酸素分子の分子軸方向の制御(上)。Si(100)表面への酸素分子吸着確率の時間変化。制御信号に従って酸素分子軸の向きを変化させると吸着確率が大きく変化する様子が示されている(下)。

軸の向きに対する制約が強く、角度条件を満たす一部の分子しか反応できないために、酸化反応が進みにくいことが初めて証明された[2]。

3. 今後の方針

以上の研究によって、酸素分子軸とスピンの向きを定義した酸化反応を実現する新手法を確立することができた。今後、本手法を用いて様々な表面酸化反応における立体効果およびスピン効果を明らかにし、酸化反応メカニズムの解明に役立てたいと考えている。さらに本研究で開発した酸素分子ビームの特筆すべき性能として、量子状態を選別しているにもかかわらず、六極磁子による収束効果のため、1 表面原子あたり毎秒 1 分子以上の大強度が得られる点が挙げられる。この点に着目すれば、本ビームはものづくりのツールとしても有望である。明瞭な立体効果やスピン効果が観測される酸化反応では、量子状態により酸化反応を制御できるはずである。今後、本ビームを用いた酸化反応制御や材料創製の可能性についても検討したいと考えている。

参考文献

[1] M. Kurahashi and Y. Yamauchi, Rev. Sci. Instrum., **80**, 083103 (2009).

[2] M. Kurahashi and Y. Yamauchi, **85**, 161302R (2012).

1. 背景・目的

レアアースを添加した半導体は、これまでにない様々な機能を発現する。例えば、これまで電子デバイスとして用いられてきた様々な半導体で発光デバイスを作ることができ、光 - 電子デバイスの材料として有望視されている。殊にレアアースの種類で決まる固有波長で線幅が狭い発光が得られることは、実用上極めて魅力的である。一方でレアアースに付随する資源問題により、高い発光効率の実現や代替材料の開発も急速に必要度を増している。こうした社会的要求に応えるため、レアアースが励起され発光する機構を明らかにする新奇計測法の開発を進めている。

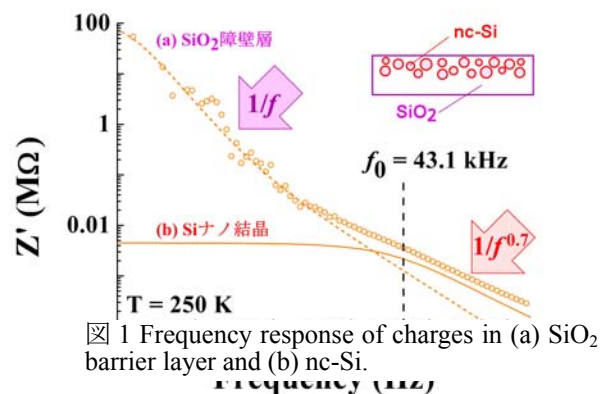
レアアースの中でも Er は、ガラスファイバーに対する最低損失伝送を可能にする赤外領域の発光デバイスが実現できる。数多く試されている母材半導体の中でもナノ結晶 Si (nano-crystal Si, nc-Si) は、通常の Si よりバンドギャップが広く、かつ高抵抗膜中に埋め込むため、効率的に Er へエネルギーが伝わる。実際 Er を共添加した nc-Si:Er は、室温でも強い近赤外 ($\lambda = 1.54 \mu\text{m}$) の PL (Photoluminescence) 発光が観測される。しかし、ナノ結晶のサイズに分布があること、表面 (界面) で電荷の散逸が起こるなどの構造上の不確実要素が多く、発光効率を高める方策は現状ではトライ&エラーに頼っている。

本研究では、レアアース添加半導体の発光効率が電荷の動き、すなわち再結合や散逸で決まることに注目し、これらを交流電場に対する周波数応答から直接計測した。特に、励起光照射下で複素インピーダンスの周波数分散 (f 分散) を測定する光励起誘電緩和法 (Photo-excited dielectric relaxation, PEDR) [1]-[3] を開発し、上記の不確実要素がどのようにエネルギー伝搬に影響を及ぼしているかを定量的に解析した。

2. 研究成果

図 1 は nc-Si を SiO_2 障壁層に埋め込んだ試料の、複素インピーダンスの f 分散の例である。この図では、複素インピーダンスの実部を縦軸にとってある。 SiO_2 における低周波の緩和(a)に重畳する形で、高周波にナノ結晶における緩和(b)が見られる。(b)の緩和は、通常の無機材料で見られる単一緩和ではなく、様々な緩和が重なり合った多重緩和であることが理論解析により分かった。この多重緩和はマクロな不均一構造では見られないものであり、ナノレベルの寸法分布、言い換えると電子構造の揺らぎに対応している。単一緩和特性が $1/f$ で与えられるのに対して、多重緩和は $1/f^p$ ($p < 1$) で表されるが、今回測定した試料では $1/f^{0.7}$ と見積もられた。この電子状態の大きな揺らぎが、ナノ結晶内の電子-正孔対 (e-h) 再結合の揺らぎを生み、最終的にレアアースの励起特性を不均一にする。

図 1 で得られたナノ結晶内の e-h 再結合の揺らぎの中で、もっと確からしい緩和周波数 f_0 の試料温度依存性を図 2 に示す。この特性は、同図に示す nc-Si の PL 発光強度とよく一致することが分かる。本電気計測から得られる電荷のダイナミクスが、発光に至る過程を追跡していることが、このことから裏付けられる。



本手法の利点の一つは、このような緩和周波数の変化が、電荷のどのような挙動（消失または散逸）に因るかを詳らかにできる点である。前者の消失は、電荷が熱や発光で失われることに対応し、解析上は抵抗成分として与えられる。後者の散逸は、ナノ結晶から近隣の準位を介して伝搬してゆく、容量成分として与えられる。この観点で、図2の約70 Kを境にして低温および高温での発光強度の減少を解析したのが図3である。低温における発光強度の減少は、抵抗成分の増大で特徴づけられるのに対して、高温における発光強度の減少は、容量成分の増大で特徴づけられることが明らかになった。このことは、70 Kより低温の場合は、長寿命の励起子（エキシトン）が形成され、発光に至る前に熱的な損失経路に電荷が流れたことを意味している。一方高温の場合は、ナノ結晶内での動きが活性化され、界面準位を介した電荷の散逸が誘発されていることを示していると考えられる。

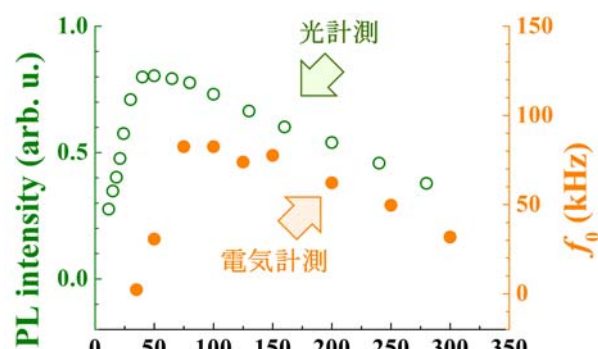


図2 Correlation between PL intensity and the most probable relaxation frequency.

3. 今後の方針

これまで、発光材料の光学測定で評価するのが常道であった。これに対して、基本的な素過程に立ち返り、電気測定で発光機構を解くのが本研究の本質である。ここで概観した通り、実際に Er を励起する前段階のナノ結晶の電荷のダイナミクスが明らかにした。次の段階として、Er を共添加することによる電子状態の変化及び発光特性との対応を取ることを計画している。

共添加をした場合、 Er^{3+} が Si^{4+} や O^{2-} と作用し、新たな準位を形成すると予想される。この準位を介して新たな電荷のダイナミクスが現れ、例えば温度消光など、発光効率に影響を与える新たな要因になると思われる。これを特定することが、具体的な狙いである。

長期的には、発光に至る動特性ばかりではなく、これまでの光学測定で議論できなかった光らない損失過程を電気計測から明らかにし、好ましいダイナミクスのみを選び出し模倣することで、レアアースの高効率利用や代替材料開発に資することを目指としている。

参考文献

[1] M. Ishii, B. Towlson, N. Poolton, S. Harako, X. Zhao, S. Komuro, and B. Hamilton, *J. Appl. Phys.*, **111**, 053514 (2012)

[2] M. Ishii, S. Harako, X. Zhao, S. Komuro, and B. Hamilton, *J. Lumin.* (2011), doi:10.1016/j.lumin.2011.12.041

[3] M. Ishii, S. Harako, X. Zhao, S. Komuro, and B. Hamilton, *Appl. Phys. Lett.*, **99**, 101909 (2011)

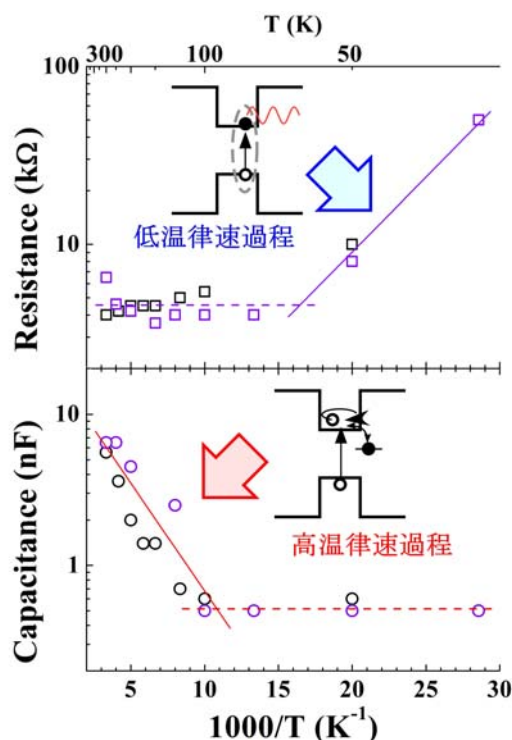


図3 Charge loss and dissipation in low and high temperature regions.

1. 背景・目的

シリコン大規模集積回路を構成する個々のトランジスタ間のスイッチング動作や移動度の統計的ばらつきは、チャンネル中のドーパント分布の不均一性に大きく依存する。この問題はゲート長が 10nm に近づく頃にはさらに深刻なものと予想されるため、シリコン中の単ドーパント原子に関する電子状態などの物理的性質を明らかにしておくことは重要である。そのため、現在、シリコン表面から 2, 3 層の深さに位置するドーパント(リン)原子の電子状態とポテンシャル分布への影響を調査するための試料作製を行っている。シリコン最表面近傍にリン原子を埋め込むために、まず清浄な Si(100)表面にリン分子を吸着させる。走査型トンネル顕微鏡(STM)による観察の結果、Si(100)表面に吸着したリン分子は 5 種類の吸着構造をとることが確認された。これまでこの系の研究事例がないこと、さらに STM を用いてリン分子の構造変換が可能であることがわかったので、ここに報告する。

2. 研究成果

試料作製および測定には超高真空低温 STM 装置を用いた。全ての測定はタングステン探針を用いて、試料を液体窒素温度近傍(78K)に冷却して行った。清浄な Si(100)表面は、650°C で脱ガス処理を行った後、1100°C にフラッシュすることで作製した。リン分子の吸着は、Si(100)表面を InP 基板を 400°C 程度に加熱して作り出したリン分子線に暴露することで行った。

図 1 に Si(100)表面に吸着したリン分子の STM 像を示す。基板のシリコン表面は蜂の巣状に画像化された非対称ダイマー構造をとる。暗く窪んだ構造はダイマー欠損と呼ばれる欠陥である。一方、リン分子は明るい輝点として観察される。

Si(100)表面におけるリン分子には 5 種類の吸着構造があり、図中ではそれぞれに $P_2(I) \sim P_4$ でラベル付けしてある。InP を加熱するとリンは主に二リンとして蒸発し、真空容器内で二リンの衝突によって四リンが生成することが報告されている[1]。したがって、これらの吸着構造は、二リンあるいは四リンに対応すると思われるが、STM のバイアス依存性、DFT シミュレーション、および図 2 に示す構造変換の実験データなどを基に詳細に検討した結果、 $P_2(I) \sim P_2(IV)$ は二リン、 P_4 は四リンに対応すると結論づけた。Si(100)表面では解離し

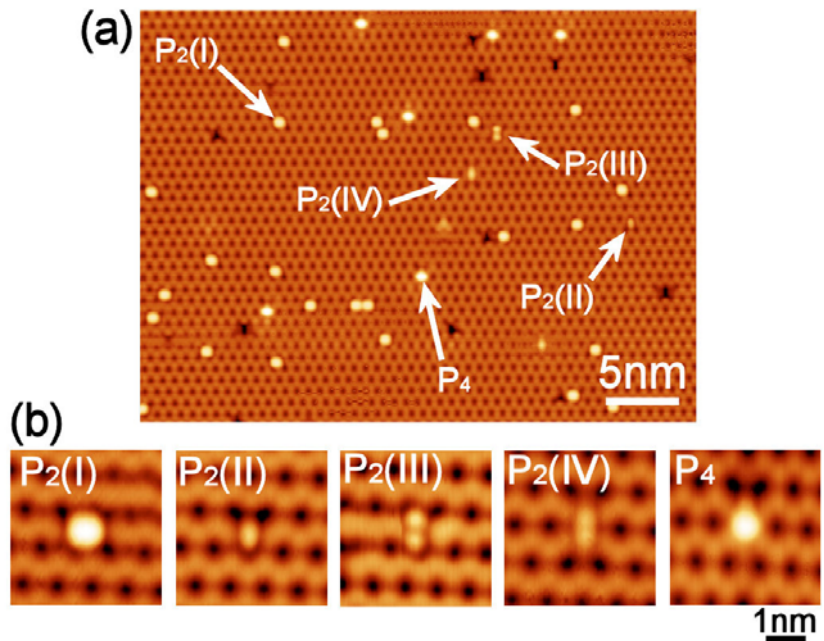


図 1 Si(100)表面に吸着したリン分子の STM 像. サンプルバイアス: -1.5V, トンネル電流: 0.3nA, 試料温度: 78K.

たリン原子は観察されず、リン分子は安定して存在する。

これまでに STM を用いた様々なタイプの原子・分子操作例が多く報告されているが、Si(100)表面に吸着したリン分子もまた STM によって構造変換が可能である。図 2(a)(b)は P_2 (II), P_2 (III), P_2 (IV)の吸着構造を STM のバイアス制御によって P_2 (I)構造に変換した例である。これらの場合、それぞれの P_2 分子の配向や吸着サイトが変化している。また図 2(c)は P_4 を 2 個の P_2 (I)構造に分解した例であり、構造操作の中で最も大きなエネルギーを要した。これらのデータ以外にも、トンネル分光によってそれぞれの吸着構造の電子状態も明らかになっており、DFT 計算の結果と良い一致が確認されている。

3. 今後の方針

Si(100)表面におけるリン分子の吸着構造および電子状態が明らかになったので、次に表面第 1 層に埋め込んだリン原子について STM 計測を行う。表面第 1 層のリン原子はシリコンとヘテロダイマーを形成し、シリコンダイマーのように非対称構造をとることがわかっている。しかし、シリコン原子とリン原子のどちらがバルク側に沈み込んでいるのか結論は出ていない[2]。今後、リン-シリコンヘテロダイマーの構造、電子状態、電荷状態などを明らかにしていく予定である。

参考文献

- [1] R. F. C. Farrow, J. Phys. D **7**, 2436 (1974).
- [2] Radny et al. Phys. Rev. B **74**, 113311 (2006).

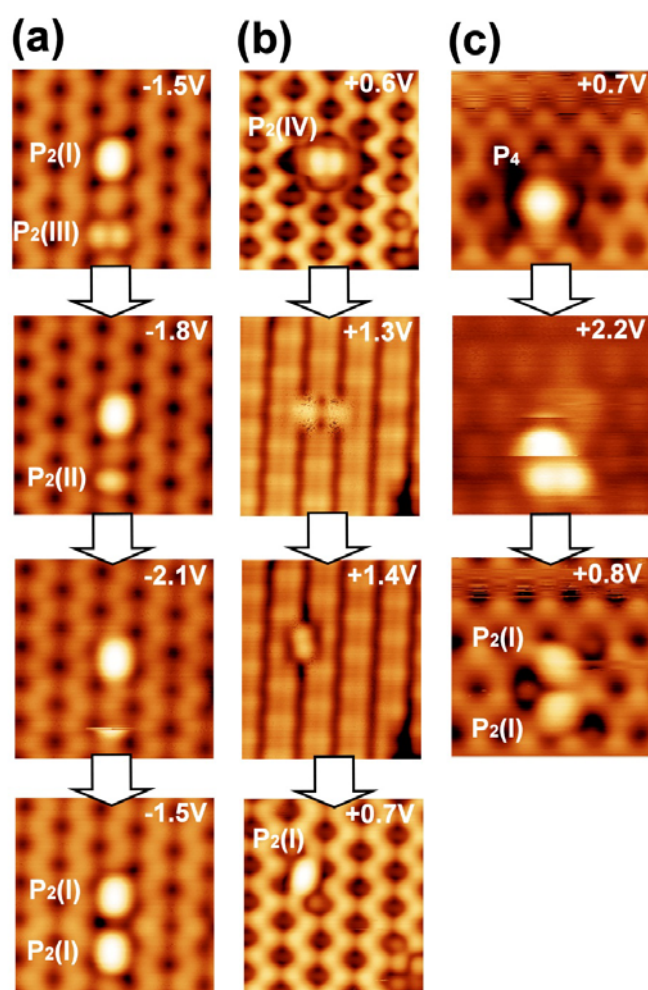


図 2 STM による Si(100)表面に吸着したリン分子の構造変換. (a) P_2 (III)から P_2 (II)を経て P_2 (I)に変換した例, (b) P_2 (IV)を P_2 (I)に変換した例. (c) P_4 を P_2 (I)に分解した例. トンネル電流: 0.3nA, 試料温度: 78K.

1. 背景・目的

走査型ヘリウムイオン顕微鏡（Scanning Helium Ion Microscope, SHIM）は He^+ ビームを試料表面上で走査することにより高分解能解析を可能にする新しい顕微鏡である。 He^+ ビームは電子線に比較して小さなドブロイ波長を有し、二次電子イメージングによりサブナノスケール空間分解能（0.35nm）が得られる。SHIM の高分解能性とともに、比較的大きな焦点深度と物質コントラストを利用して集積電子デバイスの CD 解析などへ応用が展開されている。一方、SHIM の物質・材料解析への応用例は少なく、材料応用化解析技術の開発が必要とされている。また、高速 He^+ ビームによるエッチングを利用した微細加工やガス分解デポジションなどのナノ創製加工への応用も重要である。

本研究では、SHIM を用いて、グラフェンをはじめとした様々な材料をナノスケールで計測および加工した。



図 1. ヘリウムイオン顕微鏡
Orion Plus

2. 研究成果

1. グラフェンの層数同定

Exfoliation 法で Au/SiO₂/Si 基板上に作製された標準グラフェンおよび CVD 法により Cu 製 TEM グリッド上に作製された suspended グラフェンを SHIM で観察した。単層～3 層程度までは、二次電子像のコントラスト差から層数同定が可能である。基板上の標準グラフェンでは、基板からの二次電子が多いため、単層のグラフェンが覆っている部分はグラフェンがない部分より暗いコントラストになっているが、層数が増えるとグラフェンからの二次電子が増えるためにまた明るくなるなど、複雑な変化を示す（図 2）。一方、下に基板のない suspended グラフェンでは、層数が増えるにしたがって単純にコントラストが明るくなっている（図 3）。

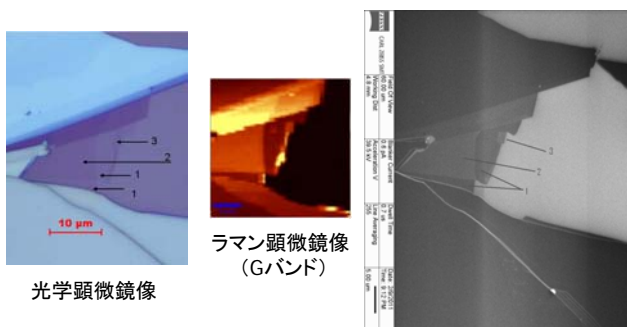


図 2. 基板上のグラフェンの層数同定

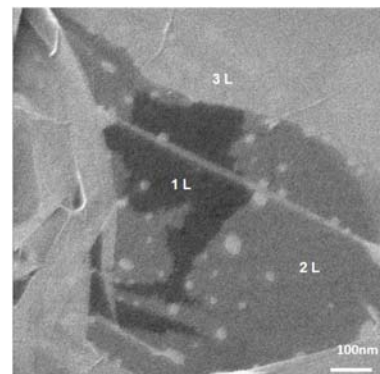


図 3. Suspended グラフェンの層数同定

2. グラフェンの損傷

Suspended グラフェンに He^+ ビームを当て続けると、損傷が起き、単層の部分から破れていく現象が観察された（図4）。これは、グラフェンの一部に小さな穴が開くと、その部分に表面張力により力がかかるためであると考えられる。

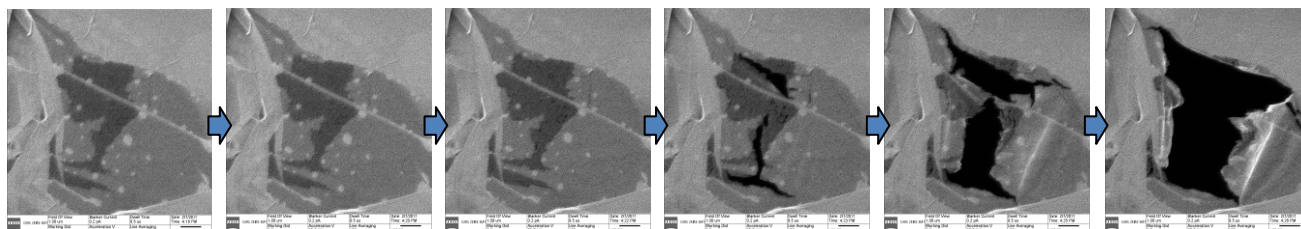


図 4. suspended グラフェンの He^+ ビームによる損傷

3. Al 板の加工

通常の観察条件より集中して He^+ ビームを照射すると、ナノスケールの加工をすることができる。Al 板上に、入力したビットマップデータにより He^+ ビームをラスタースキャンをすることによって加工した例を、図5に示す。

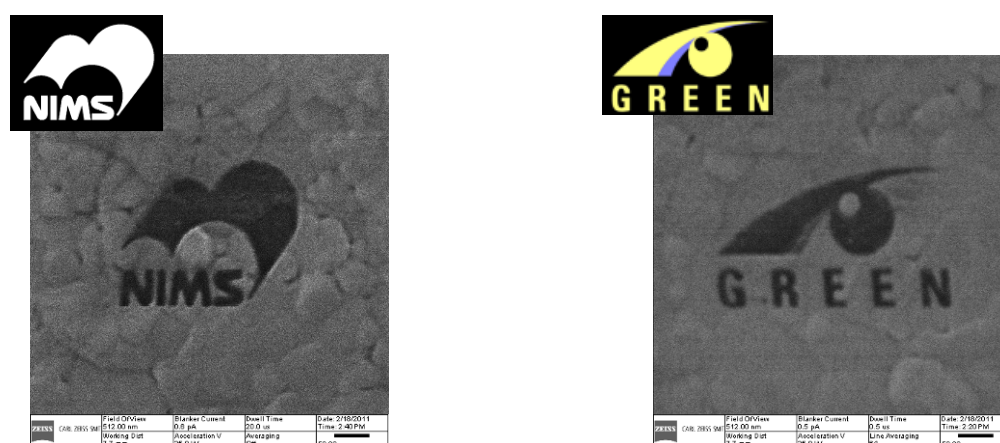


図 5. Al 板の He^+ ビームによるナノスケール加工の例

3. 今後の方針

SHIM による二次電子像および反射イオン像の物質コントラストを系統的に調べることにより原子番号依存性を明らかにし、物質同定などに役立てる。金属やグラフェンだけでなく、生物試料など様々な材料のナノ加工を行い、最適な条件を検討する。

表面電子分光法による定量分析． 感度係数法の現状と課題

極限計測ユニット 表面化学分析グループ 田沼 繁夫

X線光電子分光法(XPS)およびオージェ電子分光法(AES)による各種材料の表面分析・評価は広く行われている．しかし、定量的な元素分析・状態分析の重要性は認識されているが標準化されているとは言い難いのが現状である．この原因には様々な問題が挙げられるが、特に表面分析装置の調整（設定）の難しさと表面特有の標準試料作製の難しさや、マトリックス補正の複雑さ等が主な要因と考えられる．このような状況から表面電子分光法の国際標準化組織である VAMAS (Versailles Project on Advanced Materials and Standards ; 1982 年発足) TWA2 (表面化学分析) や ISO (国際標準化機構) TC201 (表面化学分析) では早くから定量分析に関する議論は盛んに行われており、多くの規格が制定されつつある．[1]

XPS および AES による表面定量分析法としては相対感度係数法(RSF)が国際規格 ISO18118 として制定されている．この規格では 3 種類の RSF が用いられ、相互の変換や、その計算法が解説されている．これらの感度係数の中で AMRSF (平均マトリックス感度係数) は、理論的に優れた方法ではあり、マトリックス補正をほぼ完全に含んでおり、この方法が普及すれば感度係数法による定量が「半定量分析」とは呼ばれることは無くなると期待される．しかし、依然として残された課題が根本的なところに存在する．一つは光電子やオージェ電子の表面励起効果の問題[2], もう一つは定量分析の第 1 歩であるピーク強度の決定である．Spectroscopic factor としては議論されているが、解決には至っていない．この問題は当然ながら、バックグラウンドの引き方にも影響する．XPS ではバックグラウンド処理は Tougaard 法で統一されつつあるが、依然としてロスピークの intrinsic および extrinsic 部分の分離の問題が残されている．これらについてはいくつかの方法が提案されているが、いまだ道筋は見えていない．

[1] 田沼繁夫, 福島整, 表面科学, 32, 238 (2011).

[2] T. Nagatomi, S. Tanuma, *Anal. Sci.*, 26, 165 (2010).

1. 背景・目的

絶対定量のためのスペクトル強度の数値化に於いては、真のバックグラウンド（分析線が無信号の場合の、分析線存在領域における信号強度）と分析線強度の厳密な分離がなされなければならない、それにはバックグラウンド生成要因である固体中の電子散乱過程の精密な把握が必要である。一方、散乱過程は試料の結晶構造や表面形状および様々な要因による表面物性の変化に敏感であるため、実測データ上にはそれらに起因すると考えられる様々な微細なピークや形状変化も併せて観測される。しかし、例えば Auger 電子スペクトルに於いては、一般にある狭いエネルギー領域に観測されるスペクトルといえども、かなり多数のオージェ電子生成過程が寄り集まっているのが普通である。したがって、バックグラウンド評価に重要な、特に分析線として用いられる強度の高いピーク周辺に存在する構造が、Auger 過程に起因するのか、それとも散乱によるものかの把握を十分に行い、それが出来たスペクトルを初めてバックグラウンド評価の研究対象とするのが、実用的な手法を確立する上で重要なプロセスとなる。

2. 研究成果

ここでは、産総研中部センター・後藤による金属 Ag に対する Auger 電子スペクトルについて検討を行った。

Auger 電子スペクトルは、その生成過程で相対論および spin-orbit interaction が複雑に関与するが、カスケード過程の終状態に関与する軌道が価電子帯か価電子帯直下の準位であるならば、相対論の寄与は始状態がほとんどである。またこの場合は、spin-orbit interaction も eV かそれ以下のオーダーでの寄与であるため、エネルギー位置の算出については、軌道緩和を十分考慮できるのであれば LDA 近似を用いた計算法で十分対応できる。以上の考察を基に、

Ag 原子 55 個を fcc でかつ球対称に仮定した金属 Ag のクラスターモデルを用い、LDA 近似に基づいた計算を行って、終状態が価電子帯直下の軌道となる Ag MNN につい

て M 殻から N 殻への考え得る全てのオージェプロセスの運動エネルギー位置を求め、スペクトルと比較した。図は、高純度金属銀 Ag (Ar^+ スパッタを十分に行った物) の Ag MNN スペクトル (加速電圧 5kV) と計算結果との比較である。スペクトル中の最も強度の強いダブレットは $\text{M}_{4,5}\text{N}_{4,5}\text{N}_{4,5}$ に同定でき、ダブレットの間隔は M_4 と M_5 の間隔と一致する。試料表面は十分なめらかであり表面形状に起因する散乱構造は生じ得ないと考えられるので、それを考慮すれば、測定スペクトル曲線の凹凸と計算から求められたスペクトル線の位置はほぼ良い対応を示していることがわかる。したがって、他の測定スペクトルをこのスペクトルと比較することで、散乱起因の構造かどうかの判別が出来ることになる（標準スペクトルとして利用できる）と結論できる。

3. 今後の方針

現在、Sn について同様の検討を進めている。また、第三周期元素のいくつかについて全 Auger チャンネルの計算を行い、電子輸送シミュレーションと実測スペクトル対応の確実な支援を行いたい。

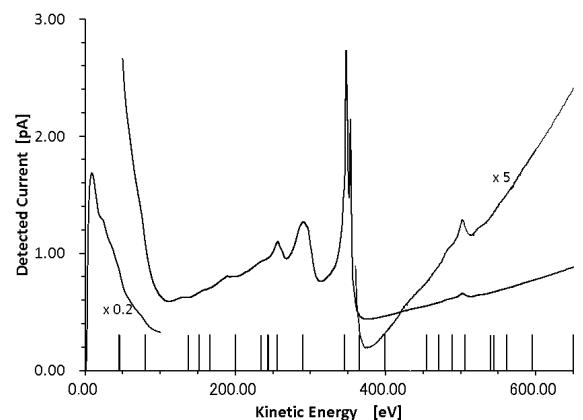


図 金属銀の Ag MNN オージェ電子スペクトル。
横軸上のマーカ（縦線）は、クラスター計算で求めた MNN 全 Auger プロセスの運動エネルギー位置。

1. 背景・目的

数 nm から数十 nm の深さの試料表層を非破壊で解析する電子分光技術の開発を行う。具体的には、硬 X 線で励起した高速の光電子を検知することによって、試料の深部および最表層の電子構造ならびに化学結合状態を解析する。

2. 研究成果

硬 X 線光電子分光の実例として、Rh ドープ CeO_2 薄膜の解析結果を示す。Rh は、自動車排ガス処理の三元触媒として高い活性を示す金属である。ただし、Rh の資源としての希少性から、代替物質の探索が精力的に進められている。その探索指針の一つとして、Rh 含有量を極力少なくしつつ触媒としての高活性を示す化合物の探索がある。その化合物として、Rh ドープ CeO_2 を検討している。 CeO_2 は、ドーパントの価数を制御するために用いられることがあり[1]、三元触媒においてもその考え方が適用できるかを検討する。図 1 は、マグネトロンスパッタ法によって SiO_2 膜を持つ Si ウエハ上に成膜した含有量 2.5% の Rh ドープ CeO_2 の O 1s 硬 X 線光電子スペクトルを示している。結合エネルギー 530.8 eV に化学シフトした O 1s ピークの強度は、図 1 の挿入図(b)にあるように Rh ドープ量に

応じて増加しており、 Rh-Ce-O_x の複合酸化物を形成していると結論付けられた。SEM 観察の結果、Rh のドーパ量が低濃度の場合には結晶粒の成長による表面ラフネスが観察されるのに対し、Rh 含有量が 2.5% を越えると表面ラフネスが小さく、Rh 含有量が 9% ともなると非常に平坦な表面が得られた。X 線回折実験から Rh の低濃度条件では結晶性の CeO_2 が存在し、Rh の高濃度条件では（結晶性の CeO_2 が存在せず）系全体がアモルファスであることが確認された。SEM と X 線回折の結果から、Rh を 5~9% ほど含有する条件では、均一なアモルファス Rh-Ce-O_x 膜が形成されていることが明らかとなり、 Rh-Ce-O_x 系の新規三元触媒合成の重要な指針を得ることが出来た。

3. 今後の方針

今回合成に成功した Rh-Ce-O_x 系のアモルファス複合酸化物について実際の触媒活性を調べると共に、触媒反応を起こす高温時の硬 X 線光電子分光によって調べる。

謝辞

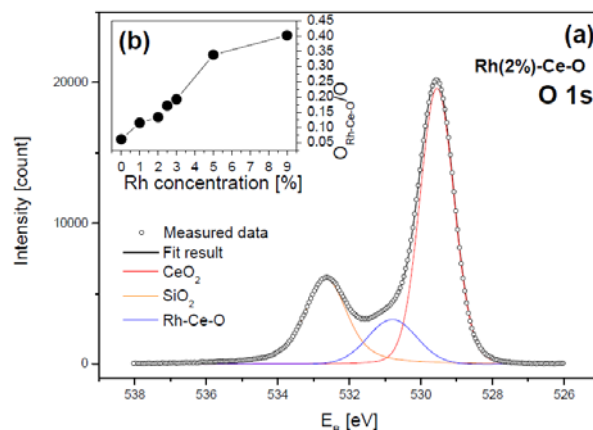


Fig. 1 The graph (a) shows O 1s hard X-ray photoelectron spectroscopy spectra of the Rh(2.5%)-Ce-O sample. Original data are displayed by round scatter symbols, the result of fitting by a black solid line and particular fitting components by solid red (CeO_2), blue (Rh-Ce-O) and orange (SiO_2) lines. The Shirley background was subtracted. The inset graph (b) shows the $\text{O}_{\text{Rh-Ce-O}}/\text{O}$ ratio in dependence on the concentration of Rh in Rh-Ce-O calculated as the ratio of the Rh-Ce-O component of O 1s to the total O 1s intensity.

本研究は，チェコ共和国カレル大学の Matolin 研究室との共同研究により実施したものである。

参考文献

- [1] K. Fuganea, T. Mori, D. R. Ou, A. Suzuki, H. Yoshikawa, T. Masuda, K. Uosaki, Y. Yamashita, S. Ueda, K. Kobayashi, N. Okazaki, I. Matolinova, V. Matolin, *Electrochimica Acta* **56**, 3874 (2011).

1. 背景・目的

最近の物質科学やナノテクノロジーの発展にともない新たな光電子材料が注目を集めているが、これらの材料を実際にデバイスとして活用するためには電子格子の基本的な特性、なかんずく超高速光応答を明らかにすることが不可欠である。本研究では半導体やそのナノ構造の電子・フォノン相互作用の超高速ダイナミクスを実験的に検証することを目的として、フェムト秒パルスレーザーを光源とした高精度ポンプ・プローブ測定装置の開発を行う。

2. 研究成果

フェムト秒パルス光源として半導体や半金属の超高速時間分解反射率測定を行うことにより、コヒーレントフォノンを反射率の周期的変調として観測することができる。本研究では、ガリウム砒素(GaAs)の E_0 ギャップ(1.42eV)および E_1 ギャップ(2.92eV)付近での反射率測定によるコヒーレントフォノン検出のメカニズムを、検出光の偏光を変えることにより研究した。

GaAs(001)面からの過渡反射率はコヒーレントなLOフォノンおよびLOフォノン・プラズモン結合(LOPC)モードによって変調を受け、その振幅や振動数はGaAsへのドーピング量に依存する(図1)。検出光の偏光角 θ を変えると、LOフォノンおよびLOPCモードの振幅は偏光に依存しない等方的な成分と、 $\cos 2\theta$ に比例して変化する非等方的成分の干渉を示した(図2、3)。この干渉は、結晶格子振動またはプラズモン振動が反射率を変調する際に、選択則の異なる二種類のラマン散乱過程が働いているために起こる。すなわち、双極子許容なラマン散乱はフォノンモードの対称性から予測される通常のラマン選択則に従い、GaAsの場合 $\cos 2\theta$ に比例する。一方、禁制なラマン過程は共鳴条件でのみ著しく増強され、 θ に依存しない。振幅だけでなくコヒーレントフォノンの振動数や位相緩和速度も θ 依存性を示すが、これは許容と禁制なラマン過程に波数(運動量) q の異なるフォノンが寄与するためと解釈できる。許容と禁制過程の寄与の比率は、振動モード(LOかLOPCか)や検出波長(E_0 か E_1 か)によってラマン過程の詳細が異なるため、大きく異なる。LOフォノンは800nm光で E_0 ギャップ付近を検出した場合(図2a)には許容な変形ポテンシャル(DP)相互作用が支配的であるためほぼ $\cos 2\theta$ に比例するが、400nm光で E_1 ギャップ付近を検出した場合(図3)には表面電場によるFranz-Keldysh(FK)効果の影響で等方的成分がDPと同程度まで大きくなる。一方LOPCモードは、 E_0 ギャップ検出では伝導帯の底に熱励起されたキャリアのゆらぎ(CDF)が禁制散乱に寄与するため等方的成分が大きい、 E_1 ギャップ検出では伝導帯のエネルギーのより高い領域をモニターするため等方的成分が非等方的成分に対して相対的に減少する。

3. 今後の方針

今回開発した近紫外極短パルス光源を二酸化チタンなどのワイドバンドギャップ半導体、グラフェンなどのナノ物質のフェムト秒電子格子ダイナミクスの研究に応用し、あわせて微小な信号検出を可能にするために検出の高感度化を行うことにより、これまでの反射計測では検出不可能であった物質材料中の超高速電子格子ダイナミクスの検出をめざす。

参考文献

[1] K. Ishioka, A. K. Basak and H. Petek. Phys. Rev. B **84**: 235202 (2011).

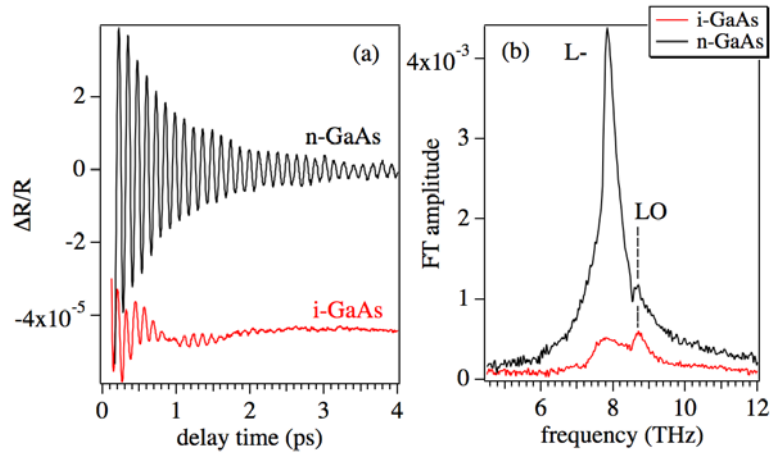


図 1. 800nm で励起・検出した場合のノンドーパ(iGaAs)およびn 型 GaAs(n-GaAs)の(a)過渡反射率の振動部分、
(b)そのフーリエ変換スペクトル。

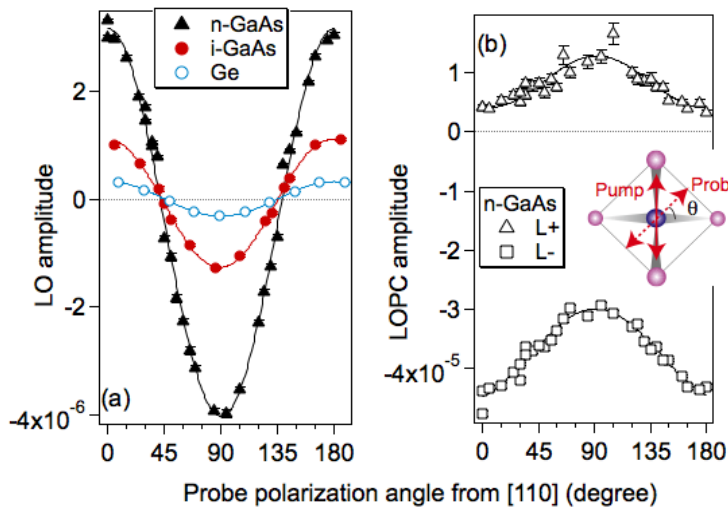


図 2. 800nm で励起・検出した場合のコヒーレントフォノン振幅の
検出した場合の n
検出光偏光依存性：(a) GaAs の LO フォノンと Ge の光学フォノン、
ン振幅の検出光偏
(b) n 型 GaAs の LOPC モードの上方(L+)および下方(L-)分枝。光依存性。LO-h および LO-e はそれぞれ
LO フォ
を示す。

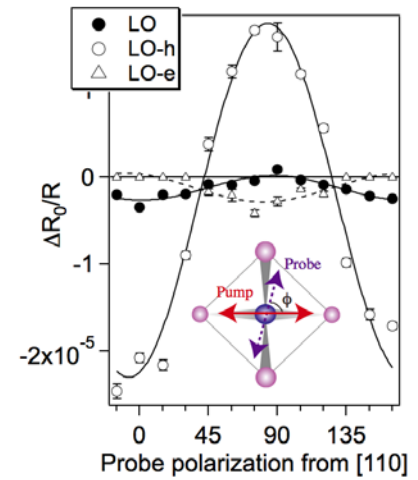


図 3. 800nm で励起、400nm で
型 GaAs のコヒーレントフォノ
光依存性。LO-h および LO-e はそれぞれ
ノンと正孔、電子プラズマとの結合モード

1. 背景・目的

走査透過電子顕微鏡法(Scanning Transmission Electron Microscopy; STEM)では、明視野 (Bright Field; BF) 像や環状暗視野(Annular Dark Field; ADF)像、環状明視野(Annular Bright Field; ABF)像などが観察できる。現在の STEM 装置を適切に用いれば、原子コラムを観察することが可能である。ADF 像は特に散乱角度が大きな場合 (High-Angle ADF; HAADF) には熱散漫散乱(Thermal Diffuse Scattering; TDS)強度が支配的となり、原子番号に応じたコントラストになる。さらに ADF 像は、対物レンズ(プローブ形成レンズ)の焦点や試料膜厚の変化によってコントラストが反転することが無く、構造直視性に優れている。ADF 像による結晶構造の観察は、現在では多くの材料に適用されている。しかしながら ADF 像の基本となる TDS 散乱の理論的な取り扱いやシミュレーションは、多くの仮定に基づいている。例えば TDS の起源となる格子振動をとっても、原子位置をランダムに動かしたモデルによるフローズンフォノンモデルが極く一部の研究者で用いられているのみで、ほとんどの研究者は原子位置に変動はないとしてシミュレーションをしている。ADF 像の定量計測を実験的に行うことは、近似モデルの検証に極めて重要であり、さらなる理論的な進歩を与える。

我々は STEM で局所領域の結晶構造解析を行うため、既存の収差補正装置を持たない装置[1]を使って、ドーパントの計測[2]や、10pm オーダーの原子変位の計測手法の開発を行ってきた[3,4]。本研究では、STEM 像の形成メカニズムの検討のため、電子回折図形を 2 次元マッピングする手法を用いて ADF や ADF などさまざまな STEM 像を計測した [5]。

2. 研究成果

STEM 装置を用いて入射電子を 2 次元走査(x, y)しながら電子回折図形 $I(u, v)$ を取得することにより、4 次元データ $I(x, y, u, v)$ が取得できる (図 1)。この手法を我々は spatially-resolved diffractometry と名付けた。実験後に 4 次元データを使って、ADF 検出器や BF 検出器の条件を再設定して STEM 像を再構成でき、コントラストを詳細に議論できる。例えば一つの 4 次元データから、BF 像や ADF 像だけでなく、ABF 像や、low-angle の ADF(LAADF)像などを再構成して観察できる。SrTiO₃ を使った我々の実験結果では[5]、LAADF 像よりも HAADF 像が高い元素識別能を示すことや、最適な BF 検出角の設定などさまざまなことが明らかになった。ADF 像は TDS 散乱を利用した incoherent な結像法と考えられるが、他方、弾性散乱強度を ADF 検出器の範囲で積分しても同様の結像が実現されるとの理論的な報告もある。ADF 像の主たる強度が弾性散乱によるものであるとすると、環状検出を行わなければ BF 像と同様に coherent imaging になることが予想される。ADF 像観察において「環状」に検出することは非可干渉性を与えるための必要条件なのであるだろうか？ 我々は spatially-resolved diffractometry による結果を利用し、

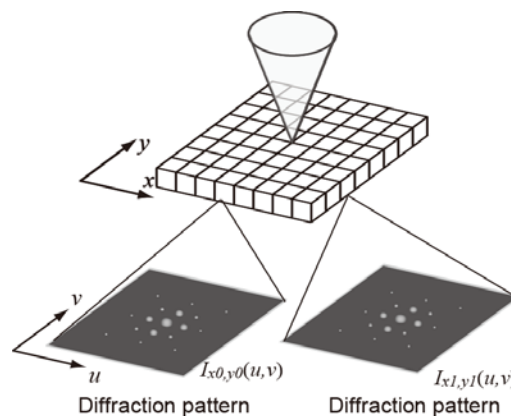


図 1. Spatially-resolved diffractometry の模式図。

小さな検出立体角を設定して DF 像を観察した。その結果電子回折図形のごく小さな領域の強度で DF 像を構成しても、散乱角度が大きな場合には原子コラムが観察されることが分かった。これは環状検出が非干渉性を与えるための必要条件ではないことを示している。

さらに我々は、暗視野像検出器の回転角 (azimuthal angle) を変えることにより、DF 像の輝点位置がピコメートルオーダーでシフトすることを新たに見いだした。ここでは 4 分割検出器を模擬し、検出回転角範囲の異なる 4 つの DF 像を示す(図 2)。矢印はそれぞれの DF 像の輝点のシフトした方向を示している。詳細な解析の結果、検出器の位置と反対側に輝点位置が 20pm シフトしていることが分かった。この

実験結果は Rutherford scattering で定性的に理解できる。すなわち、Rutherford scattering の描像では、原子近傍を通過した電子は、原子核からの引力により散乱される。例えば右側に高角度で散乱された電子は、原子の左側近傍を通過したと考えられるので、輝点位置が暗視野像検出器とは正反対の方向にずれたように観察されるわけである。Rutherford scattering はこれまで全て散乱角依存性として議論されてきたが、本結果は Rutherford scattering の描像を、実空間で初めて明らかにしたと言える。

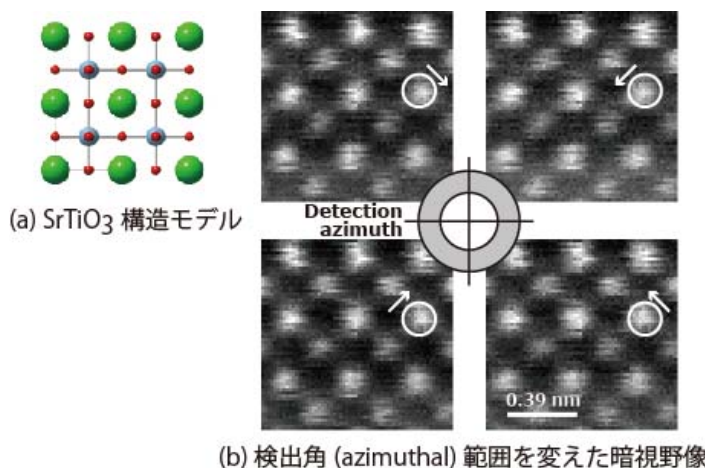


図 2. Spatially-resolved diffractometry を利用して STEM 暗視野像の回転角依存性を計測した例。この結果は暗視野像を形成する電子が Rutherford scattering したものと考えると定性的に理解できる。

3. 今後の方針

今回行った spatially-resolved diffractometry は、実際の材料評価にも生かすことができる。NIMS で整備した単原子分析電子顕微鏡にも導入が可能である。今後はプロジェクトにフィードバックして、より結晶構造解析の高度化をはかりたい。

参考文献

- [1] Kimoto, K., Nakamura, K., Aizawa, S., Isakozawa, S., Matsui, Y.: J. Electron Microsc., **56**, 17-20, (2007).
- [2] Kimoto, K., Xie, R. J., Matsui, Y., Ishizuka, K., Hirotsaki, N.: Appl. Phys. Lett., **94**, 041908 (3pages), (2009).
- [3] Saito, M., Kimoto, K., Nagai, T., Fukushima, S., Akahoshi, D., Kuwahara, H., Matsui, Y., Ishizuka, K.: J. Electron Microsc., **58**, 131-136, (2009).
- [4] Kimoto, K., Asaka, T., Yu, X., Nagai, T., Matsui, Y., Ishizuka, K.: Ultramicrosc., **110**, 778-782, (2010).
- [5] Kimoto, K., Ishizuka, K.: Ultramicrosc., **111**, 1111-1116, (2011).

本研究の一部は、JST-CREST「ソフトマターの分子・原子レベルでの観察を可能にする低加速高感度電子顕微鏡開発」および科学研究費補助金「環状暗視野像を使った極微小領域結晶構造解析手法の研究」によるものである。本実験は冷陰極電界放出型電子銃と収差補正装置を備えた 200kV 電子顕微鏡 (Hitachi High-Technologies, HD-2300C 改造機) を用いた。ご協力いただいた各位に心よりお礼申し上げます。

1. 背景・目的

従来から知られているように、イオンミリング法や集束イオンビーム法（FIB）を用いて作成された透過電子顕微鏡（TEM）用試料の表面には、高エネルギーイオンによってアモルファス化した試料損傷層が数 10nm 以上残っていた。従来の顕微鏡では、これら損傷層の影響はさほど大きな問題とならなかったが、球面収差補正装置の登場により分解能が向上した現在、わずかな損傷層が観察結果に影響を及ぼすようになってきている。こうした損傷層を取り除く目的で、従来より 1 桁低い 100V 程度の低加速電圧を用いたアルゴンミリング装置が、各社から市販され始めている。本研究では、低加速アルゴンミリング法による追加工が、観察結果にどのような効果をもたらすか検証した。

2. 研究成果

本研究では、1 次加工として、FIB もしくは、従来型の高加速アルゴンミリング装置（イオンスライサー）を用い、2 次加工として、Ficshione NanoMill を用いた。本装置は、最低加速電圧 50V、イオンビーム径 $2\mu\text{m}$ (@ 100V)、電流密度 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ (@ 100V) の性能を持ち、かつ、イオンビームを走査しながら 2 次電子像の観察が可能になっている。これにより、試料の特定箇所を正確に加工できる特徴を持っている。

また、試料作成の際に、ミリングによる試料の再付着、ならびに、試料を固定している金属メッシュ等がアルゴンビームで照射されることによる汚染を避けるため、図 1 のように、金属メッシュの突き出した部分の横へ試料を固定する工夫をしている。

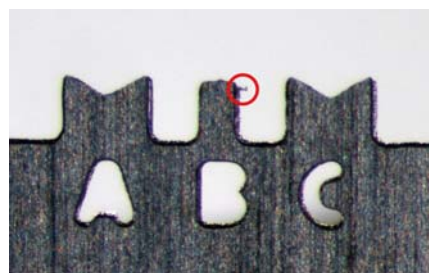


図 1. 試料固定位置

図 2 に、MgO 基板上に成長させた $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の加工例を示す。それぞれ、低加速ミリング加工前後の TEM 像と diffractogram を示している。低加速ミリング加工 1 回（図 2(b)）により、試料表面の損傷層が低減され、格子像のコントラストが強くなっていることがわかる。この時点で、電子エネルギー損失分光法（EELS）で測定した試料厚は 60nm であり、図 2 (b) は格子像と解釈される。さらに、低速イオンミリングによる追加工を施した結果（図 2(c)）では、試料厚が 10nm となっており、原子配列を反映した結晶構造像が得られている。

Ga_2O_3 の安定相は β 相で、 γ 相は準安定相であるが、近年、青色発光を示したり、Mn ドープにより常温強磁性を示すことが報告され注目されている。 γ 相は、立方晶で $Fd3m$ の対称

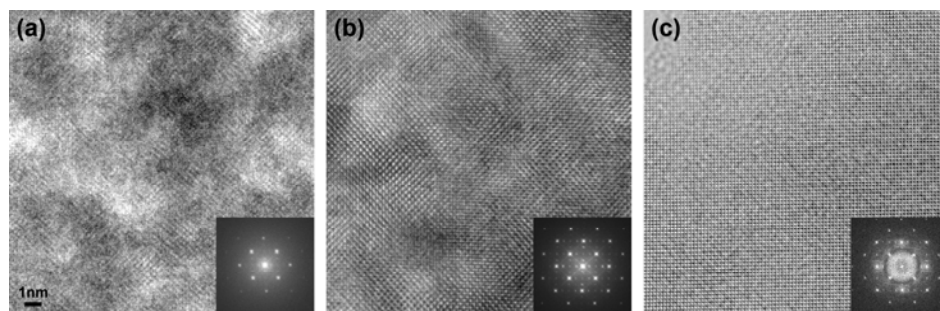


図 2. $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の TEM 像および diffractogram

それぞれ、FIB 加工直後(a)、低加速ミリング加工 1 回(b)、および加工 2 回(c)

性を持つと報告されているが、本観察では、この空間群では説明のつかない禁制反射が観察された（図 2 (c)）。これは(110)双晶界面が多数存在するためと推察される。この結果、典型的には、等価な{110}面で囲まれた菱形十二面体を持ったドメインが形成されていることになる。

図 3 は、室温強磁性を示す(ZnCr)Te の加工例を示す。(a)-(c)はイオンスライサー加工直後、(d)-(f)は低加速イオンミリング加工後である。(b)と(e)は、エネルギーフィルターを用いた Cr 分布像である。

この試料では、Cr 偏析が観察されているが、偏析粒の大きさが 20-30nm であるため、イオンスライサー直後では試料が厚く、偏析粒が互いに重なって見えている。図 3 (c)においても、Cr 偏析粒とマトリクスである ZnTe の格子が重なっていることによるモアレ縞が強く観察されている。これに対して、低加速イオンミリングを施し、試料厚 10nm にした試料（図 3 (d)-(f)）では、偏析粒の重なりがなく、モアレ縞も観察されない。これにより、偏析粒が CrTe 結晶相であることが確認された。

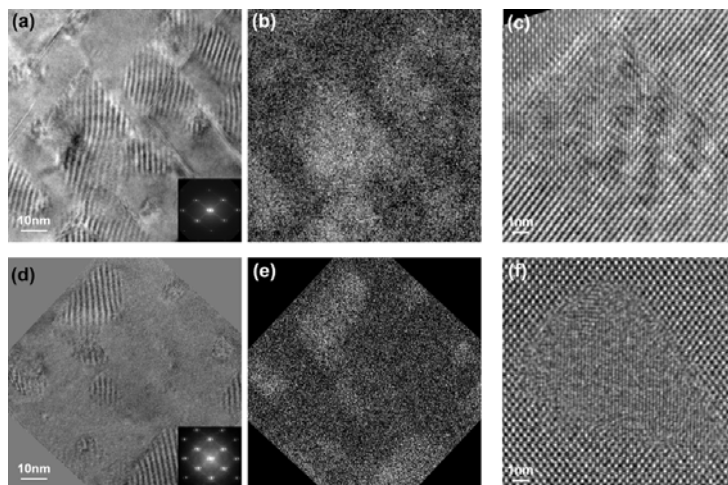


図 3. (ZnCr)Te の TEM 像(a)(c)(d)(f)およびエネルギーフィルター像(b)(e)
イオンスライサー加工直後(a)-(c)、低加速ミリング加工後(d)-(f)

3. 今後の方針

低加速アルゴンミリングにより、損傷層の少ない厚さ 10nm 程度の超薄試料の作成が可能となった。また、イオンビーム径を小さくすることで、ミリングに伴う再付着やクロスコンタミが避ける効果が期待でき、収差補正時代を迎えた透過電子顕微鏡観察には重要な試料処理法となることが明らかとなった。

今後、本装置は、低炭素ネットワークならびに新規外部支援プロジェクトを通じて外部支援に役立てていく予定である。

1. 背景・目的

共焦点電子顕微鏡法（Scanning Confocal Electron Microscopy (SCEM)）[1-4]は、光学の共焦点顕微鏡の電子版であり、試料の深さ情報取得を可能にする方法である。図1に、共焦点電子顕微鏡の光学系を示した。試料からの電子線は、走査透過電子顕微鏡法（STEM）と同じ収束系を用いて収束され、試料に照射される。透過した電子はSTEMでは回折面に検出器を置くのに対して、像面に配置された絞子によって検出される。その際、ナノサイズの絞子によって焦点位置以外からのシグナルを排除することによって、深さ分解を達成することが可能となる。従来は電子顕微鏡に用いられている磁界レンズの収差によって、用いることができる収束角が数 mrad に制限されていたが、最近の補正技術の発展に伴い[5, 6]、その可能性が注目を集めている。本研究では暗視野共焦点顕微鏡法（ADF-SCEM）の結像特性を明らかにする。

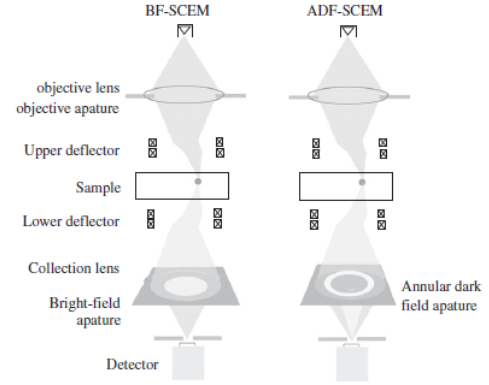


図1. 明視野および環状暗視野による共焦点電子顕微鏡法の光学系の模式図

2. 研究成果

SCEM による深さ方向の回折による分解能の限界は Point Spread Function による結像モデルを考えることにより理解することが出来る[7, 8]。大角度暗視野走査透過暗視野法（HAADF-STEM）では熱散漫散乱電子（TDS）によるインコヒーレントな結像として解釈されており、その像は、試料中のある場所でのプローブ電子の強度と、そこから発生し検出器に入る TDS 電子線強度のコンボリューションとして表現することができ、次式のように書くことが出来る。

$$I(x, y, z) = o_{STEM}(x, y, z) \otimes |h^{obj}(x, y, z)|^2 \\ = o_{STEM}(\mathbf{r}) \otimes PSF(\mathbf{r})$$

ここで、 o_{STEM} は、インコヒーレントな信号強度の断面積 $h^{obj}(x, y, z)$ は、STEM のプローブを表す。プローブの強度とのコンボリューションで表されるため、プローブ強度が PSF になっている。一方で、SCEM の結像に於いては、 $o(\mathbf{r})$ を物体関数、 $h^{obj}(x, y, z)$ および $h^{col}(x, y, z)$ を収束系、結像系それぞれのプローブとして $I(x, y, z) = |o(x, y, z) \otimes h^{obj}(-x, -y, -z) \cdot h^{col}(x, y, z)|^2 = |o(\mathbf{r}) \otimes PSF(\mathbf{r})|^2$ と書くことが出来る。ここで、PSF は、 $h^{obj}(-x, -y, -z) \cdot h^{col}(x, y, z)$ である。この式から、収束系、結像系のレンズが対称で無収差のとき、 $h^{obj}(-x, -y, -z) = h^{obj}(x, y, -z) = h^{col}(x, y, z)^*$ であるため、SCEM と HAADF-STEM の PSF はまったく同じものとなる。これが、通常の SCEM で得られる分解能が HAADF と同程度にとどまる事の理由である。また、2乗の形であることから PSF は必然的に実数となり、物体関数が弱位相物体のような場合には、ポテンシャルの1次の項が消えるためシグナルが弱くなる。

BF-SCEM 場合は2乗の形となるため PSF の実部のみが z 方向の正負に対称的な形となる。一方で ADF-SCEM の PSF では上下の絞りの違いから、2乗の形とならず、虚部をもっており、かつ、その虚部は

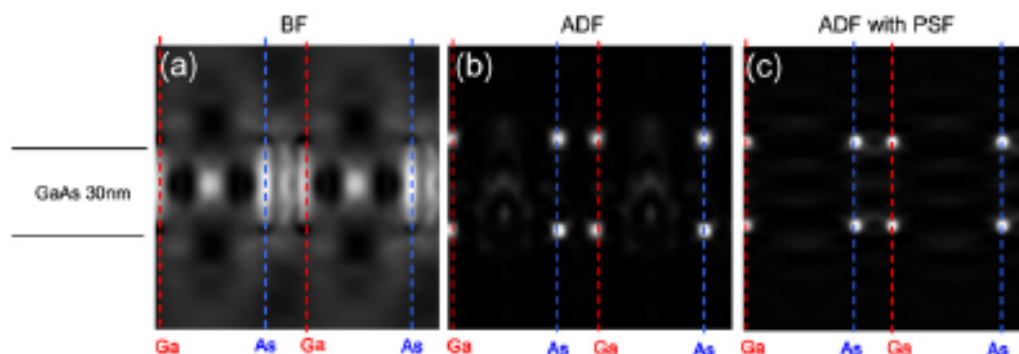


図2. ADF-STEM の(a)PSF および (b) CTF の照射系 30mrad、結像系 30-40mrad での計算結果。

z の正負で反対称な形をしている。たとえば、 z 方向に PSF の広がり以上の物体がある場合、この反対称性のために、像の強度は常にゼロとなる。また、 x y 方向に関しても、上下の絞りに重なりがないことから、PSF を x y 平面で積分した強度は

$$\begin{aligned} \int PSF_{ADF}(x, y, z) dx dy &= \int h_{ADF}^{obj}(x, y, z)^* \cdot h_{ADF}^{col}(x, y, z) dx dy \\ &= \int H_{ADF}^{obj}(-\xi, -\eta, z)^* \cdot H_{ADF}^{col}(\xi, \eta, z) d\xi d\eta = 0 \end{aligned}$$

のようにゼロとなる。そのため、PSF の広がりよりも小さい物体とコンボリューションした場合にのみ強度が現れ、 z 分解が可能となる。この、反対称な PSF からは、ADF-STEM 特有の面白い現象が予想される。図2は、GaAs 30nm の板状試料にたいする Multislice 法[11]での(a)BF-STEM、(b)ADF-STEM の Multislice 法での計算像である。また、(c)は、PSF のコンボリューションによって計算された ADF 像である。縦軸深さ方向で、試料 30nm を中心においた 90nm の範囲を示しており、横軸には、[110]方向に取っており、Ga と As の原子位置を点線で示してある。BF-STEM では板状の結晶の位置のみならず、原子の間や、試料の上下にも相当程度の強度が見られる事がわかる。一方で ADF-STEM では、板状結晶の真空-結晶界面でのみ強度が現れている。これは、反対称な PSF のためにポテンシャルが変化している所でのみ強度を持つためで、ADF-STEM の結像の特徴的な点である。これを利用することで結晶中の原子レベルでの界面や、不純物原子などの検出への応用が期待される。

3. 今後の方針

図2に示した界面での ADF 強度の増加は実験的にはまだ確認されていない。今後はこれらの実験的な確認と、複雑な構造への適用を検討して行く。

参考文献

- [1] N.J. Zaluzec, US Patent # 6,548,810 -0 (2003);
- [2] N.J. Zaluzec, Microscopy Today 6 (2003) 8.
- [3] N.J. Zaluzec, Microscopy Microanalysis 13 (2007) 1560
- [4] S.P. Frigo, Z.H. Levine, N.J. Zaluzec, Appl. Phys. Lett. 81 (2002) 2112.
- [5] M. Haider, S. Uhlemann, E. Schwan, H. Rose, B. Kabius, K. Urban Nature 392 (1998) 768.
- [6] O.L. Krivanek, N. Belby, A.R. Lupini, Ultramicroscopy 78 (1999) 1.
- [7] K.Mitsuishi et. al, Ultramicroscopy 112 (2012) 53.
- [8] K. Ishizuka and N. Uyeda, Acta Cryst. A 33 (1977) 740.

1. 背景・目的

本研究では透過電子顕微鏡トモグラフィー法を用いて、ナノポーラス材料の直接構造観察、空孔率、比表面積の定量解析を試みた。ナノポーラス材料は、有害ガス分離・吸着などに利用できるので、盛んに研究されている。NIMS では従来の相分離製法に新しいコンセプトを導入し、ネットワーク状ナノファイバー構造を有するナノポーラスポリマー材料の製作が成功した[1]。SEM 観察、ガス吸着測定などにより、比表面積が大きいことがわかった。このネットワーク状高分子ナノファイバーは、5–20 nm の貫通したナノ細孔を多数持ち、 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ を越える大きな比表面積を示すことを見出した。一方、内部空孔の連結状態の確認、空孔率の直接的な測定の評価はこの材料の応用の面において、重要である。

材料片を樹脂に包埋し、クライオウルトラミクロトームにより厚さ約 300 nm の切片を作製した。切片はオスミウム蒸気で染色後、JEM-2100F で観察した。電子線トモグラフィーは傾斜ステップ 1° 或いは 2° で実施し、傾斜角度範囲を最大 $-70^\circ \sim +70^\circ$ に設定した。画像シリーズの取得および 3 次元像の再構成は Gatan 社製ソフトを使用した。3 次元の可視化にはソフト AVIZO を利用した。

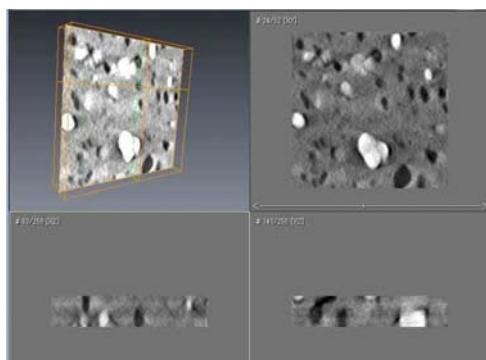


Fig.1 The slice images of the tomogram reconstructed from a tilt series image.

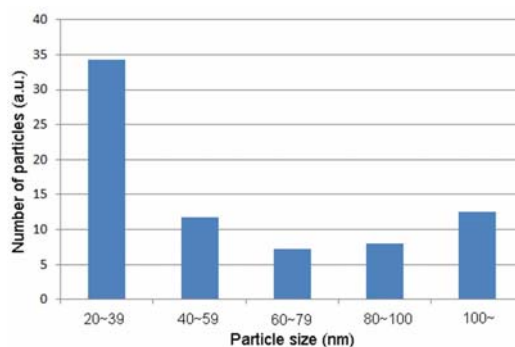


Fig. 3 Size distribution of pores obtained from the slice images.

2. 研究成果

Fig. 1 は傾斜シリーズ像から得た 3 次元再構成断層像。黒コントラスト場所は樹脂が充填されたポアー、白コントラストは樹脂が充填されていないポアー（ボイド）である。~20 nm サイズ以上のポアーが明瞭に観察された。ポアーが材料を貫通及びお互い連結していることが確認できた。得られた断面スライス像からポアーの体積比及び比表面積を定量解析した。それぞれ $0.25, 41.2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ であった。20 nm 以上サイズにおいて、試料の空孔率、比表面積、粒子分布はガス吸着で測定した結果とほぼ一致している。Fig. 2 にはポアーサイズ分布を示す。

3. 今後の方針

電頭試料製作方法を改善し、より微細の構造を観察できるようにし、他のポーラス高分子材料に応用を展開する。

参考文献

[1] S. Samitsu, et al., Polymer Preprints, Japan, 59, 5463 (2010).

1. 背景・目的

酸化物基板上の金属薄膜・クラスターは、磁気薄膜や強誘電薄膜の電極やバッファ層、センサーの電極、触媒など工業的に広い応用範囲を持っている。中でもペロブスカイト系の材料をベースとした機能性材料の重要性は高く、この基板上に良好な金属膜やクラスターを得るために成長過程や構造変化の知見を得ることが要求されている。これら金属薄膜やクラスターの特性は、金属／酸化物界面の性質、すなわち構造や化学反応、形態的及び熱力学的安定性などに大きく依存する。

SrTiO₃ (STO) は最も研究が進められている酸化物材料の 1 つであり、高温超伝導薄膜のエピタキシャル成長基板や高温酸素センサ、触媒担持材等に用いられており、固体酸化物燃料電池 (SOFC) のインターコネクト材等への応用も期待される。また Ni は触媒活性が高くまた SOFC でも多用される材料である [1-4]。本研究では STO 表面を清浄化し、Ni を蒸着して基板上に成長するナノクラスターの成長初期過程やナノアイランド/極薄膜の形態および構造、酸化還元時の様子を観察した。

2. 研究成果

試料は SrTiO₃ (001) 基板を 2x7x0.3mm³ のサイズの短冊に切り出し、ディンプリング・イオンミリング、バッファードフッ酸処理をして作製した。これらを UHV チャンバー内に導入、電子ビーム加熱後に Ni 蒸着を行った。試料は真空接続された超高真空タイプの電子顕微鏡 (TEM) 及びトンネル顕微鏡 (STM) へ搬送し、TEM、STM 観察及び電子エネルギー損失分光 (EELS) 分析を行った。観察後、酸素雰囲気下加熱や真空中加熱 (還元雰囲気) も行い、構造やモルフォロジー変化の再観察／分析も行った。

STO 基板を 1100K で UHV アニールすると、EELS の C 関連のピークが消失したことから、表面コンタミネーションはなくなったと考えられる (図 1)。TEM 及び TED 観察から 1x1 表面が形成されていた。しかしながら STM 観察からは、アニールにより発生したと思われるナノサイズの粒子が、所々に見られた。

Ni クラスターはエピタキシャル成長していて、(001)_{STO} // (112)_{Ni} かつ [110]_{STO} // [110]_{Ni} や (001)_{STO} // (110)_{Ni} かつ [100]_{STO} // [111]_{Ni} 等の成長関係があった。これらのクラスターは、エピタキシャルかつコヒーレントな成長をしており、また蒸着量が 0.05nm 程度の時は水平方向垂直方向共にほぼ均一なサイズとなっていた。蒸着量が増えると、高さ・直径ともに不均一となっていた。これらのクラスターは、格子歪みにより構造が変形していたり、結晶面が湾曲したりしていた。

HV 中 900K でのアニール後、クラスターは凝集し粒子となった。-3Pa の酸素雰囲気中加熱、及び HV 加熱を繰り返したところ、粒子サイズは余り変わらないまま、高さのみが増減した。STS 測定から酸化後の粒子は NiO となっているものと思われる、これらより粒子と STO 基板の間に強い相互作用が存在していることが示唆される。

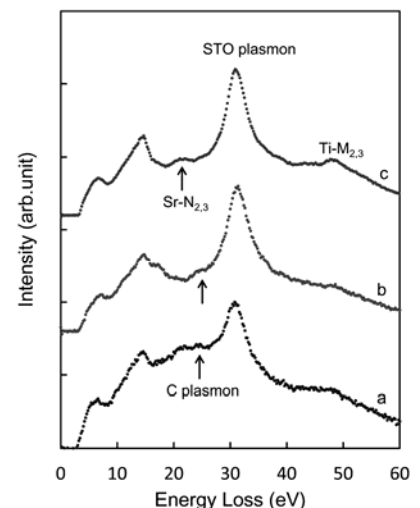


図 1. 基板処理前後の試料からの EELS スペクトル。a) 作製後、b) BHF 処理後、c) 加熱処理後。

3. 今後の方針

震災により TEM が破損していたため取得できなかった、酸化・還元時のクラスターの構造変化、状態変化の観察・測定を進めるとともに、水素雰囲気下加熱という還元も行い、より現実の系に近づけた場合の観察を行う。また、STO 以外の酸化物基板、特にイットリア安定化ジルコニア (YSZ) や CeO_2 など SOFC で用いられている基板や、Ni 以外のクラスターについても検討を行いたい。

参考文献

- [1] Y. Kido, T. Nishimura, Y. Hoshino, and H. Namba, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B, **161-163**, 371 (2000)
- [2] K. van Benthem, C. Scheu, W. Sigle, and M. Rühle, Z. Metallkd., **93**, 362 (2002)
- [3] D. Vlachos, M. Kamaratos, S.D. Foulías, Ch. Argirusis, and G. Borchardt, Surf. Sci., **550**, 213 (2004)
- [4] M. Kamaratos, D. Vlachos, S. D. Foulías, and Ch. Argirusis, Surf. Rev. Lett., **11**, 419 (2004)

1. 背景・目的

透過型電子顕微鏡(TEM)は、原子分解能を持つ計測手段として、材料研究には必要不可欠となってきた。さらに、近年では、材料が使用される時の材料の構造や挙動を明らかにするために、使用環境に近い環境を TEM 内に形成させる観察環境制御へのニーズが高まっている。例えば、一般の TEM 観察は真空中で行うが、気相中や液相中で観察することも可能になってきている。本研究では、光触媒や太陽電池などの光機能材料の観察を対象にし、光を照射させながら、TEM 観察が行えるシステムを開発した。TEM 環境の制御にはいくつかの方式があるが、ここでは TEM 試料ホルダーを利用した。

2. 研究成果

【環境制御 TEM システムの構築】

図1に光照射TEM試料ホルダーシステムの概略図を示す。TEMは、市販のJEM-2100FおよびJEM-ARM200F（日本電子）を用いた。試料ホルダーはサイドエントリー型で、TEM本体とは独立しており、使用時に試料を乗せた先端部だけをTEM内に挿入する。光源やガス供給部は、TEM本体の近くに設置した。

光照射については、TEM本体に光導入機構を取り付ける方法[1]も報告されているが、本研究では試料ホルダーに光ファイバーを内蔵させ、試料近傍に光を照射させた。

また、試料近傍にガスを吹き付け、雰囲気制御できるようにもしている。TEM内の雰囲気制御には、大別すると、隔膜方式、差動排気方式、ガス吹き付け方式の3つがある。このガス吹き付け方式[2]は高い圧力雰囲気の形成は難しいが、隔壁方式のように隔壁による像質の低下がなく、高分解能観察に適していると考えた。さらに、差動排気方式のようなTEMへの大がかりな改造が不要である。

【TEM試料ホルダーの開発】

図2 (a) に光照射およびガス導入機構付きTEM試料ホルダー内部の概略図と、(b) に外観写真を示す。紫外線～可視光に対応できるように、石英ガラスファイバーを用いて光を試料に照射

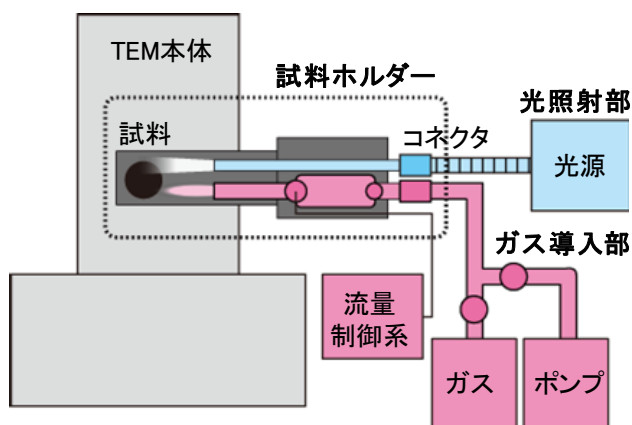


図1 環境制御TEMシステムの概略図

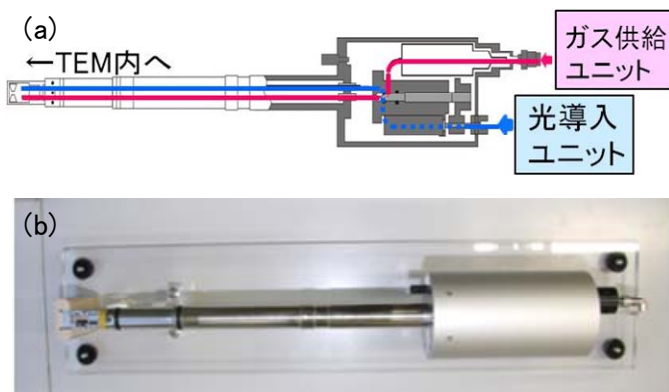


図2 TEM試料ホルダーの (a) 内部概略図と (b) 外観写真

させるようにした。また、各種のガスを直径1 mm程度のパイプで試料近くまで導入し、最後はさらに細かいノズル（サイズ変更可能）で試料近傍に吹きつけられるように設計した。また、手持ち部分にガスリザーバタンクを内蔵し、振動の原因となるガス配管への接続をせずに、ガス吹き付けが可能となるようにした。

実際にキセノンランプに接続して、試料への光照射量を測定した。紫外線～可視光までを照射できていること、また、太陽光と同程度の光量が照射できていることを確認した。そこで、既存のTEMに挿入し、光照射下での太陽電池や光触媒材料の観察を進めている。

3. 今後の方針

光機能材料の TEM 観察に向けて、光照射およびガス導入機能を装備した TEM 試料ホルダーシステムを開発した。動作確認や実際の使用を行い、改良も行った。光照射に関しては、太陽光と同程度の光照射ができることを確認し、太陽電池や光触媒材料の観察を行っている。使用環境に近い状態での TEM 観察・分析により、材料の構造や挙動、さらには動作メカニズムの解明に貢献できることを目指す。

なお、TEM観察や試料調整については、(独) 物質・材料研究機構の竹口雅樹氏、葉金花氏、仝華氏の御協力を得て行った。また、本研究では、低炭素研究ネットワークの共用装置を一部用い、さらに、科学研究費補助金 若手 (B) の助成の元で行った。

参考文献

- [1] K. Yoshida et al., Appl. Phys. Lett. 84 (2004) 2542.
- [2] T. Kamino et al., J. Electron Microsc. 54 (2005) 497.

1. 背景・目的

物質・材料研究機構は 2010 年度にプローブ形成用及びイメージ形成用球面収差補正装置を搭載した単原子分析電子顕微鏡(FEI Titan Cubed)を並木地区超高压電子顕微鏡特殊実験棟に導入した。STEM・TEM 像観察の空間分解能は加速電圧 300kV で 70pm に達する。球面収差補正装置により低加速電圧 80kV においても分解能は 110pm に及び、電子線損傷を受けやすい材料に対して単原子レベルでの観察・分析が可能となった。ここでは、低加速収差補正 STEM 法の適用例として、収束電子ビームによる酸素原子の離脱が問題となる銅酸化物高温超伝導体 Bi-2223 相の観察例を報告する。

2. 研究成果

Bi-2223 相 $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 多結晶試料($T_c \sim 110\text{K}$)をイオンミリングで薄膜化した試料[1]について、加速電圧 80kV において HAADF (高角度環状暗視野)/BF (明視野)－STEM 像観察を行った。まず STEM モードにおいてグレーティング標準試料を用いてプローブコレクターにより 4 次までの各収差係数を補正した後、TEM モードにおいて制限視野電子回折法により視野探し（結晶方位合わせ）を行い、その後 STEM 像観察を行った。収束角 30.5mrad、HAADF－STEM 像観察における検出散乱角 63.8－200mrad、画素数 2048×2048 の条件で画像データを取得した。

[010]入射で観察された HAADF－STEM 像を Fig.1 に示す。Bi-2223 相の正方晶 $I4/mmm$ 層状構造を形成する各原子コラムが明瞭に観察されている。平均原子番号の大きいコラムほど像強度が強いことが確認できる。このような平均構造の他に、積層不整や結晶粒界における原子コラムを観察することができた。積層不整領域では $(\text{Bi,Pb})_2\text{O}_y$ 電荷貯蔵ブロック間の距離の変化が観察され、また、 CuO_2 面が連続した結晶粒界や $(\text{Bi,Pb})_2\text{O}_y$ ブロックのステップ構造を有する結晶粒界の原子配列を直接観察できた。単原子分析電子顕微鏡を用いた収差補正 STEM 法により低加速電圧 80kV においても原子スケールでの観察・分析が可能であることが明らかになった。

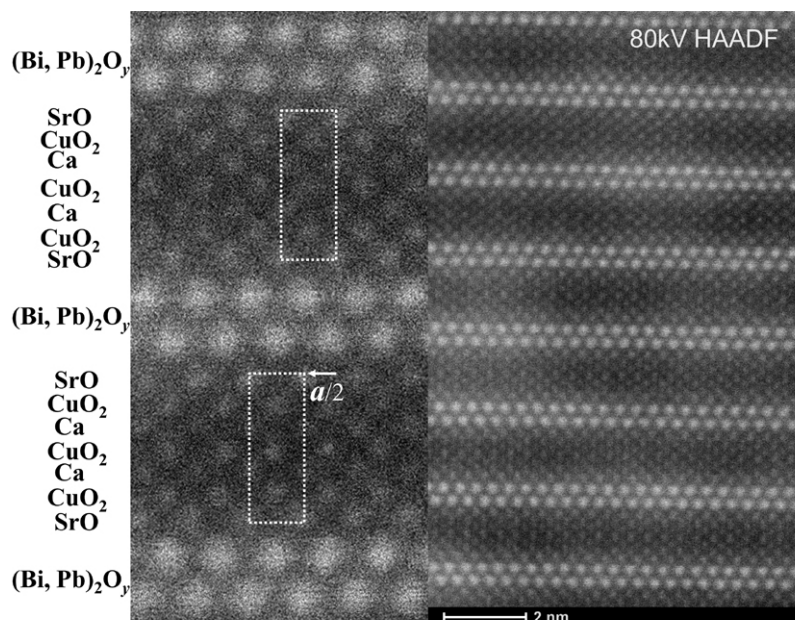


Fig.1 Bi-2223相の[010]入射HAADF-STEM像(80kV)

3. 今後の方針

Bi-2223 相 $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 多結晶試料について、STEM-EELS 法を用いて原子スケールで元素マッ

ピングを行う。これにより、アルカリ土類金属元素の Sr, Ca の原子コラムを直接観察し、酸素原子の分布を可視化することを試みる。特に積層不整領域や結晶粒界における元素分布について明らかにしたいと考えている[2]。また、超巨大磁気抵抗効果や電荷整列現象を示すペロブスカイト型マンガ氧化物等の他の強相関電子系材料についても、低加速収差補正 STEM 法を用いて原子スケールでの解析を行うことを試みる。特に STEM-EELS 法を用いて電子状態を原子スケールで明らかにすることを目指したいと考えている。

参考文献

- [1] M. Kikuchi, T. Kato, K. Ohkura, N. Ayai, J. Fujikami, K. Fujino, S. Kobayashi, E. Ueno, K. Yamazaki, S. Yamade, K. Hayashi, K. Sato, T. Nagai and Y. Matsui, *Physica C* **445-448**, 717 (2006).
- [2] Y. Zhu and M. Suenaga, *Physica C* **252**, 117-124 (1995).

1. 背景・目的

高分子等の高粘度液体や、ゾルやゲル等のソフトマターに代表される溶液でも固体でもない状態の物質は、これまでは高分解能磁気共鳴（NMR）の測定対象とされてこなかった。このような物質群に対して、固体NMRの手法であるマジックアングルスピンング（MA S）法を適用し、高分解能NMRスペクトルを得るための技術開発を行っている。具体的には、液状試料等を再現性良く測定するための、密封式のMA S 試料管を開発するとともに、これを用いた実験方法等の周辺技術の確立を目指している。これにより、液状試料やソフトマター等、これまでNMRが利用されてこなかった分野において、高速MA Sによる高分解能NMR測定を実現することを目標としている。

2. 研究成果

図1には開発したMA S 試料管（ $\Phi 4\text{ mm}$ ）の概観写真を示している。この試料管は、図2に示すような構造をもち、PTFE製の気密栓の底部に穿孔が設けられ、そこにテーパ状の支持部品が挿入されていることが特徴である。気密栓と支持部品との間の、軸方向の挿入長が変化すると、気密栓の底部は試料管内面との間で径方向に弾性圧縮される。このような機構により試料空間は回転対称性を損なうことなく弾性的に保持されており、試料空間の温度変化にともなう試料体積の変化に対応できるようになっている。このような試料管を用いて、イオン液体である $[\text{C4mim}]\text{FeCl}_4$ 及び $[\text{C4mim}]\text{Br}$ 等についてMA S法によるNMR測定を行った。



図1 開発したMA S 試料管

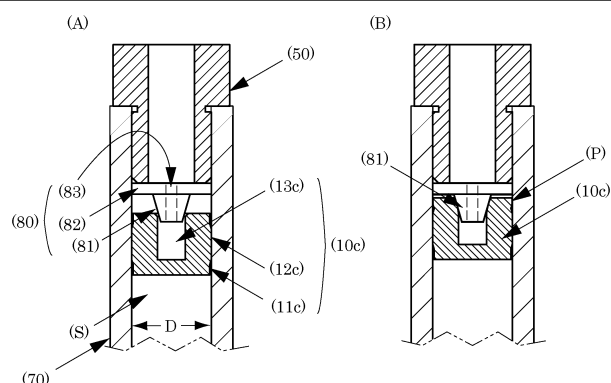


図2 開発した試料管におけるシール構造

3. まとめと今後の方針

図3には、イオン液体[C4mim]FeCl₄の¹³C-NMRスペクトルを示している。試料の伝導性に関わらず、18kHz以上の高速度のMAS回転速度が安定的に得られており、この種の試料において、MAS法により高分解能なスペクトルが得られることが実証された。また、外径4mmの試料管ではMASの回転による温度上昇が比較的大きく、15kHz以上の高速MAS回転によって、測定中に試料の転移温度に達してしまうことがあり、当該物質群の研究には支障があることが判った。このような問題点は、今後、さらに試料管の小口径の試料管を開発することによって解決するものと期待される。

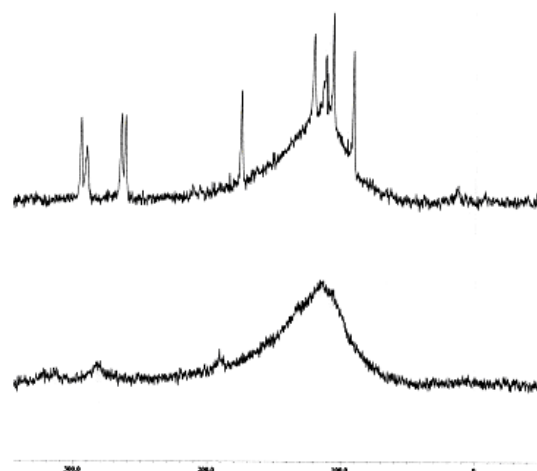


図3 イオン液体[C4mim]FeCl₄の¹³C-NMRスペクトル。MAS速度は、上段：15kHz、下段：静止。

1. 背景と目的

広範囲にわたってアプリケーションを可能にする多孔性のガラスは相分離したナトリウムホウケイ酸塩ガラスからホウ素の組成の高い相を酸処理によって取り除く事により得られる。相分離は熱処理プロセスによって大きな影響を受けるため、得られた多孔性ガラスの構造決定は重要である。

これまでにアルカリホウケイ酸塩ガラスについての固体 ^{11}B NMRによる構造解析は、魔法角度回転 (MAS) 測定などによってなされてきた。そこでは一般に ^{11}B MAS NMRスペクトルは4つまたは5つのピークで説明されている。そのうち線幅の広い2つのピークは四極子の2次摂動の大きな広がりのため対称性の高くない三配位のホウ素に帰属されているが、四極子の2次摂動によるNMRスペクトルの大きな広がりには磁場強度が高いほど原理的に軽減でき、分解能が向上することから、11.7Tに加えて21.8Tの強磁場で ^{11}B MAS NMRの測定を行った。

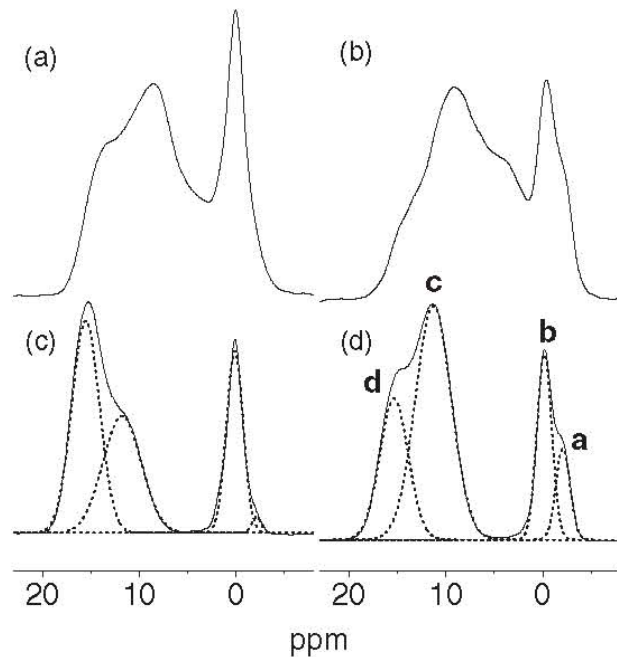
2. 研究成果

熱処理されたガラス (サンプル 1)

は、 $7.4\text{Na}_2\text{O}-24.9\text{B}_2\text{O}_3-66.3\text{SiO}_2-1.3\text{Al}_2\text{O}_3$ (mol%) の組成を持つものについて融解物を急冷し、その後 43h かけて 540°C で保温する事により得られた。比較のため測定したガラス (サンプル 2) の組成は、 $4.0\text{Na}_2\text{O}-12.7\text{B}_2\text{O}_3-80.9\text{SiO}_2-2.3\text{Al}_2\text{O}_3$ (mol%) で、イワキガラスから購入したものである。

3. まとめと今後の方針

11.7 Tで測定した (a) サンプル1、(b) サンプル2の ^{11}B MAS NMRスペクトルは2つのサンプルの違いをはっきりと示しているが、線幅が広いいためシグナルの大きな重なりが観測される。他方、21.8Tで測定した (c) サンプル1、(d) サンプル2の ^{11}B MAS NMRスペクトルは、強磁場による信号幅の縮小のため、分解能が大幅に改善し、4つのシグナルの成分 (a-d) がはっきりわかる。これまでの帰属例に従うと、aからdは $\text{B}[4, 4\text{Si}]$ 、 $\text{B}[4, 3\text{Si}, 1\text{B}]$ 、 $\text{B}[3, \text{非環状}]$ 、および $\text{B}[3, \text{環状}]$ にそれぞれ帰属されるが、21.8Tでは、サンプル1 (c)、およびサンプル2 (d) のそのスペクトルの違いが明白で、ピーク-a ($\text{B}[4, 4\text{Si}]$)、

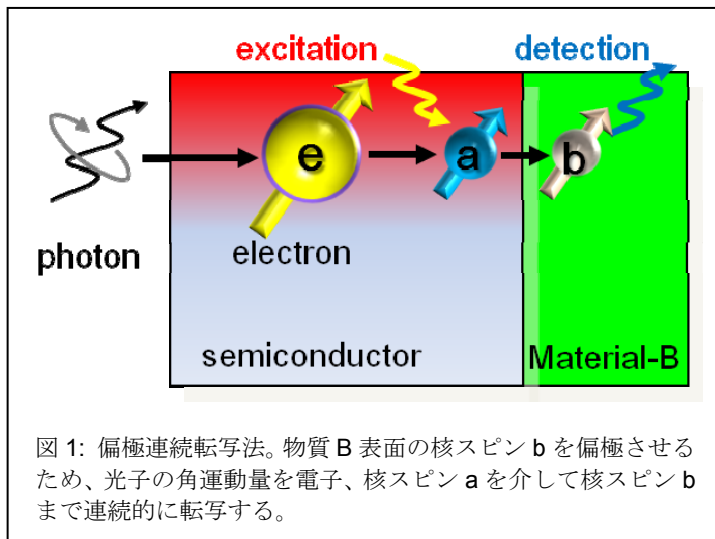


サンプル 1 (a および c) とサンプル 2 (b および d) の ^{11}B MAS NMR 測定結果。(a)と(b)は 11.7T、(c)と(d)は 21.8T における測定結果。(c)と(d)の点線は 21.8T における ^{11}B MAS NMR 測定結果を4つの Gaussian 線形でフィッティングして得られたものの。

およびピーク-c (B[3、非環状]) の濃度は、サンプル1ではより小さいことがわかる。

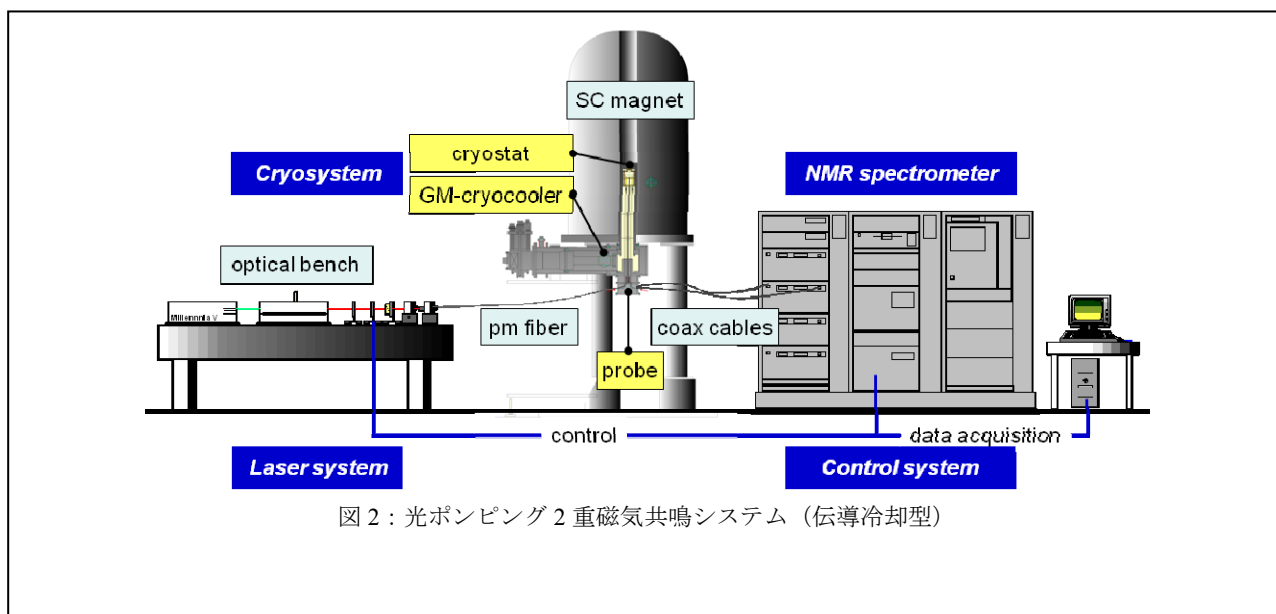
1. 背景・目的

核スピンの偏極（超偏極）は、核磁気共鳴 (NMR) の信号強度の劇的な増強をもたらすことから、高感度化の切り札として期待されています。私達は、固体試料を対象に、その一部を局所的に核スピン偏極させることで NMR に空間選択性を持たせる手法の開発を進めています（図 1）¹⁾。この技術では、化合物半導体における光ポンピング法を偏極源とし、これに多重磁気共鳴法の手法を融合することで、目的の場所に目的の核スピンの偏極を生成します。



2. 研究成果

図 2 は、上記目的のために新規開発した「光ポンピング 2 重磁気共鳴システム」の全体図を示しています²⁾。このシステムの特長は、試料の冷却方式として GM 冷凍機を用いた伝導冷却を利用している点にあります。これにより、光により発生する熱の速やかな除去が実現し、前システム³⁾に比べて高強度の光の照射が可能となりました。また、この方式では試料空間に冷媒となるヘリウムガスを満たす必要がなく、高周波タンク回路を真空中におくことが可能です。その結果、高周波放電が完全に抑制され、安定した強い高周波パルスを 2 つのチャンネルに同時に照射することが可能となりました。その結果、偏極連続転写法（図 1）に必須となる「光ポンピングと偏極転写の連続操作」が実現しました^{4,5)}。



3. 今後の計画

今回開発した偏極連続転写技術を応用して、物質の表面や吸着物質などを観測可能にする超高感度NMRの開発へ向けた研究を続けていく予定です。従来のNMR技術では、物質の表面や吸着物質などは感度が足りなくて観測することが不可能でした。これが可能になれば、触媒や電極など表面付近に重要な機能を担う材料について、NMRを用いたより詳細な研究が可能になると期待されます。

参考文献

- 1) A. Goto, T. Shimizu, K. Hashi and S. Ohki: Appl. Phys. A **93** (2008) 533.
- 2) A. Goto, S. Ohki, K. Hashi and T. Shimizu: Jpn. J. Appl. Phys. **50** (2011) 126701.
- 3) A. Goto, S. Ohki, K. Hashi and T. Shimizu: Rev. Sci. Instrum. **77** (2006) 93904.
- 4) A. Goto, K. Hashi, T. Shimizu and S. Ohki: Phys. Rev. B **77** (2008) 115203.
- 5) A. Goto, S. Ohki, K. Hashi and T. Shimizu: Nat. Commun. **2** (2011) 378.

1. 背景と目的

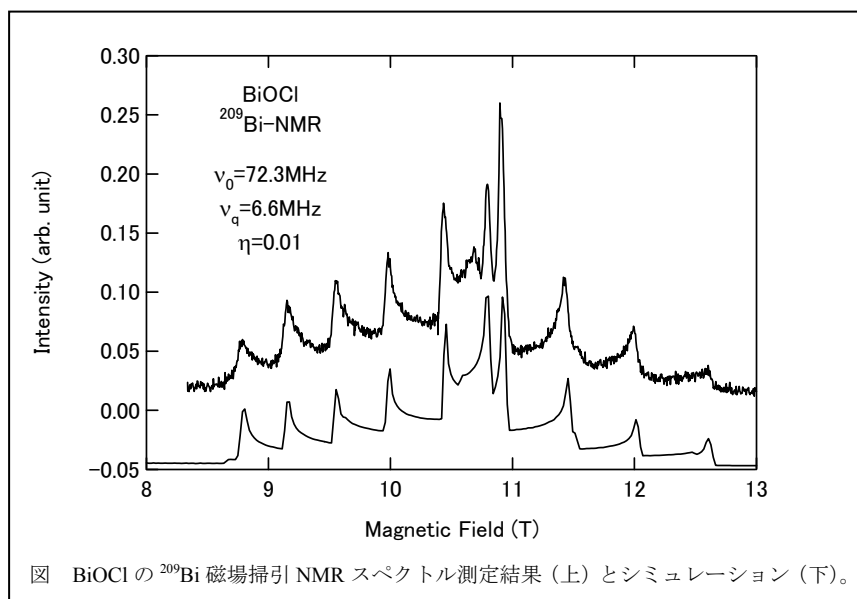
核磁気共鳴法（NMR）は物質の構造や動的な情報をミクロな観点から調べることが出来る重要な分光法の1つであり、有機化合物やタンパク質の構造解析には欠かせない測定になっている。しかし、多くの場合、観測に利用されている核は、 ^1H , ^{13}C , ^{31}P などスピン $1/2$ の双極子核に限定されている。これは、 ^{17}O , ^{23}Na , ^{27}Al などスピン 1 以上のいわゆる四極子核の場合、通常の磁場下では四極子相互作用によって NMR スペクトル線幅が広がり、スペクトルの解析が困難であることに起因する。しかし、ガラスなどの機能性材料の多くは四極子核を含み、これらの材料の構造解析のために四極子核の NMR 測定が望まれている。現在、四極子核の NMR 測定のために磁石の強磁場化やパルスシーケンスの開発などが精力的に進められている。

2. 研究成果

通常の NMR 測定は永久電流モードで励磁された超伝導磁石を用いて行なわれ、磁場は一定である。そのため四極子相互作用が大きく NMR スペクトルの線幅が非常に広がっている四極子核を測定する場合には、1 度の測定では NMR スペクトル全体を観測することが出来ず、測定周波数を変えながら測定を繰り返す必要がある。しかし、測定周波数を変える測定では高周波回路を逐次調整する必要があり、非常に手間と時間がかかる測定になってしまう¹⁾。そこで、本研究では測定周波数を一定に保ったまま磁場を掃引することによって四極子相互作用の大きな物質の NMR スペクトルを測定したのでその結果について報告する。

3. まとめと今後の方針

図にビスマス化合物 BiOCl の ^{209}Bi の磁場掃引 NMR スペクトルの測定結果とシミュレーションを示す。通常の NMR 測定では 0.5T をえる NMR スペクトルの測は困難だが、この測定ではにわたって広がった NMR スペクトル全体を観測し、シミュレーションで再現するこ



M
シ
常
越
定
4T
ス
ミ
と

が出来た。このような測定によって、これまで線幅が広すぎるため測定が困難であった物質の解析が可能となることが期待される。

参考文献

- 1) H. Hamaed et al., J. Am. Chem. Soc. **131**, (2009) 8271.

1. 背景・目的

冷媒気体の圧縮－膨張サイクルを利用した気体冷却技術で使われるフロンや代替フロンは、地球温暖化係数が CO_2 よりはるかに高いことが問題となっている。一方、磁気冷凍技術は、この気体冷却技術に代わる低環境負荷型の新しい冷却技術として注目されている。磁気冷凍は、磁性体に磁場を印加し、断熱的に磁場を変化させると物質の温度が可逆的に変化する磁気熱量効果 (MCE) を利用している。従って、エネルギー効率がよく、コンプレッサーが不要となることから、省エネルギーを図ることができるという点で魅力的である。この技術の重要な鍵の1つが、高い MCE を持つ作業物質の開発であり、強磁性体がターゲットとなっている。最近、Samanta らは、 Ho_5Pd_2 は反強磁性体 ($T_N=28.5 \text{ K}$) にもかかわらず、磁気転移相転移近傍で非常に大きな MCE を示すと報告した[1]。大きな MCE を有する理由としては、磁気転移点直下にメタ磁性転移の存在を挙げている。さらに、 GdCo_2B_2 、 DySb 、 ErRu_2Si_2 といった他の反強磁性物質でも大きな MCE の報告が相次いでいる。我々は、まず、 Ho_5Pd_2 の磁気構造が本当に反強磁性であるかどうかに興味を持ち、 Ho_5Pd_2 の粉末中性子回折実験を行った。

2. 研究成果

Ho_5Pd_2 多結晶試料は、アーク溶解炉にて溶解された後、高温で真空熱処理することによって得られた。X 線粉末構造解析の結果から、図 1 に示すような立方晶系 Tb_5Pd_2 型結晶構造を有していることがわかった。Ho 原子は 3 つの結晶学的サイトを有しており、Ho1 は 100%、Ho2 は 50%、Ho3 は 12.5% の占有率を有していると考えられる。この希土類原子サイトでの大きな欠陥構造が、後に述べる磁気的性質を特徴づけている事が判明した。

Ho_5Pd_2 多結晶の基礎物性量である比熱、磁化は、それぞれカンタムデザイン社製 PMPs、MPMS を使用して測定された。

Ho_5Pd_2 粉末試料の粉末中性子回折実験は、日本原子力開発機構の研究炉 JRR-3 に設置された熱中性子線を用いた粉末回折装置 HRPD ($\lambda = 1.83 \text{ \AA}$) 及び、冷中性子線を用いた 3 軸分光器 LTAS ($\lambda = 4.98 \text{ \AA}$) を用いて行われた。

(1) Ho_5Pd_2 の比熱および磁化測定

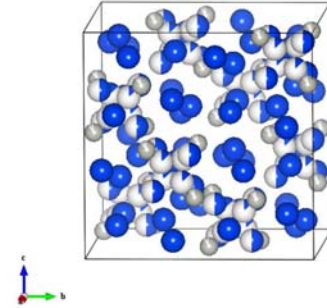


図 1. Ho_5Pd_2 の結晶構造

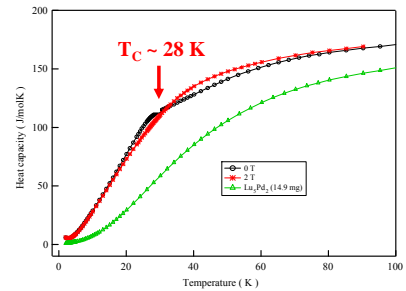


図 2. Ho_5Pd_2 の比熱の温度変化。○はゼロ磁場、●は磁場 2T 印可時の比熱。△は非磁性多結晶試料 Lu_5Pd_2 の比熱。

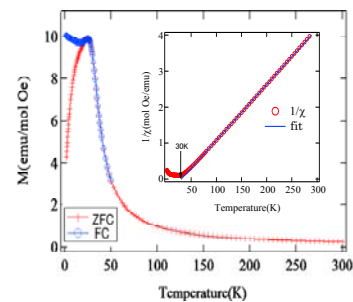


図 3. Ho_5Pd_2 の帯磁率の温度変化。挿入図は、逆帯磁率の温度変化。

図 2 に Ho_5Pd_2 の比熱を示す。約 28 K (T_c) で折れ曲がりを見せ、磁気転移に特徴的な典型的な λ 型の比熱の飛びは観測されていない。また T_c 以上の高温でも大きな磁気比熱の寄与が残っていることから、高温側に短距離秩序が残っている事が予想される。図 3 に帯磁率の温度変化を示す。 T_c 以下で観測された大きなヒステリシスは、磁気ドメインの効果、あるいはスピングラスでしばしば観測される。挿入図の逆帯磁率の温度変化から、有効磁気モーメントは、自由な Ho^{3+} イオンのモーメントにほぼ等しく、正の常磁性キュリー温度をもつことがわかる。つまり、磁性に参与しているのは、すべての Ho^{3+} の 4f 電子であって、サイト間の相互作用は強磁性が支配的であることを物語っている。

(2) Ho_5Pd_2 の粉末中性子回折

図 4 に HRPD による Ho_5Pd_2 の中性子回折パターンの温度変化を示す。100K の粉末パターンは、先に X 線で求められた構造でよく説明できるが、 T_c よりも低い 5 K のパターンには、磁気秩序を反映した鋭い磁気ブラッグピークが観測されず、弱い散漫散乱的なピークのみが観測された。1.9 K における磁化測定の結果から Ho の飽和磁気モーメントは約 $7 \mu_B$ と見積もられているため、観測された弱い散漫散乱だけでは大きな磁気モーメントの誘起を説明できない。そこで、散漫散乱の原因を探るため、冷中性子用三軸分光器 LTAS を用いた回折実験によって、図 5 に

示すように短距離相関（相関長は R1-R1 距離の約 20 倍程度の長さ）をもった不整合な構造 ($k = \delta, \delta, \delta$ ($\delta \sim 0.18$)) をとっていることが判明した。この回折ピークの積分強度の温度変化は転移温度より高い温度約 100K から増加し始めていることから、約 100K 以下から短距離秩序が始まっている事を示唆する。比熱の T_c での飛びがなく、高温側まで磁気比熱成分が残っている事、帯磁率に明確なヒステリシスが表れること等から総合すると、 T_c 以下での磁気転移は通常の反強磁性転移ではなく、希薄磁性合金 $\text{Pd}_{1-x}\text{Cr}_x$ で議論されているクラスターガラス的な転移である事を強く示唆する[2]。つまり、この磁気転移は希土類イオンが本質的に欠陥を有している事に起因していると思われる。

3. 今後の方針

今回、ミクロなプローブである中性子によって、 Ho_5Pd_2 の特異な磁気状態を知ることになった。新しい磁気冷凍材料探索の指導原理をつなげるので、巨大 MCE とクラスターガラスの関係を明らかにするため、磁場印加によるミクロな磁化の情報の収集や類似化合物への応用へ展開する予定である。本研究は、河村幸彦博士（現 CROSS 東海）が中心になり、NIMS 中性子散乱 G、原子力研究機構の方々との共同研究を通して行われた。

参考文献

- [1] T. Samanta, I. Das and S. Banerjee, Appl. Phys. Lett. **91** (2007) 082511.
- [2] M. Hirano and T. Tsunoda, Phys. Rev. B **59** (1991) 13835.

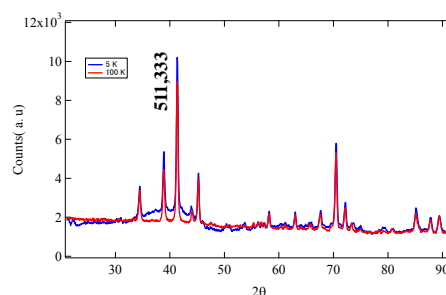


図 4. HRPD による Ho_5Pd_2 の中性子回折パターンの温度変化

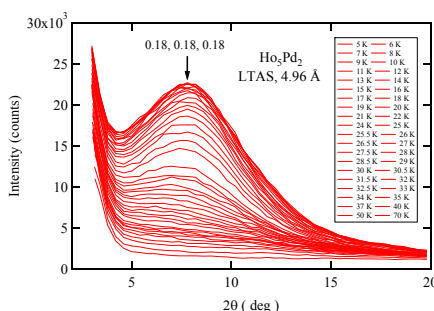


図 5. 冷中性子 3 軸分光器 LTAS による Ho_5Pd_2 の中性子回折パターンの温度変化

1. 背景・目的

超伝導、不適切な測定をした強磁性、核の反磁性以外でも、磁化が負の値として観測されることがある。ネールは、互いに反平行な磁化成分を持つ2つの磁気副格子において、磁化の温度依存性が異なり、磁化の方向が固定されていれば、磁化が負に成りえることを指摘した（ネールモデル）[1]。実際、 $\text{Li}_{0.5}(\text{FeCr})_{2.5}\text{O}_4$ スピネルで負の磁化が観測され[2]、ネールモデルのモデル物質であると考えられている。その後、幾つかの物質で負の磁化が観測され、幾つかの理論モデルも提案されている。大別すると、更に3つのモデルがある。(2)DM 相互作用を媒介とした、canted 反強磁性秩序磁化と常磁性磁化の打ち消しあい。(3)canted 反強磁性秩序において canted 成分のみが反転する。(4)スピンと軌道成分の打ち消しあい。

最近我々は絶縁体 $\text{Li}_2\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ において負の磁化を観測した。2種類の Ni^{2+} サイト(スピン 1)が存在し、Ni1 サイトは歪んだ蜂の巣格子を、Ni2 サイトは直線鎖を形成する。比熱では $T_c = 8.0 \text{ K}$ で相転移が見られた。残留磁場(約+0.6 Oe)中冷却後に+10 Oe の磁場を印加し、温度を上昇させて測定した磁化(白丸)と、磁場中冷却で測定した磁化(黒丸)を図1に示す[3]。冷却に伴い、磁化は、 T_c 付近から急激に増加するが、途中から減少に転じ、低温では負の値となる。磁場中冷却磁化の絶対値のほうが大きいという特徴がある。

$\text{Li}_2\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ の負の磁化の起源を調べるため、粉末中性子回折測定を行い、磁気構造を決めた。

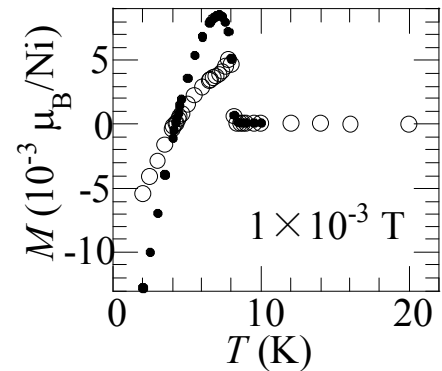


図 1. 磁化の温度依存性。

2. 研究成果

実験はスイスの Paul Scherrer Institut の HRPT と DMC 中性子回折計を用いて行った。決定した磁気構造を図2に示す。2.0 K での Ni1(1)の磁気モーメントは $[0.27(4), 0.04(12), -1.58(3)] \mu_B/\text{Ni}$ で大きさは $1.60(3) \mu_B/\text{Ni}$ である。主成分は c (m1c) で、a 成分 (m1a) もある (結晶構造は斜方晶 Pnma)。ともに反強磁性の配列を示す。対称性から強磁性の b 成分も存在し得るが、値が小さく、実験精度内では値が決まらなかった。Ni2 の磁気モーメントは b 成分 (m2b) のみを持ち、強磁性配列である。大きさは $0.6(1) \mu_B/\text{Ni}$ である。通常の値、約 $2 \mu_B/\text{Ni}$ よりもかなり小さい。m1c と m1a の温度依存性は同じで、 T_c 直下で急激に上昇し、その後の温度低下に伴う増加は少ない。一方、m2b は温度低下に伴い緩やかに増加する。

4つのモデルのいずれかで、 $\text{Li}_2\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ の負の磁化が説

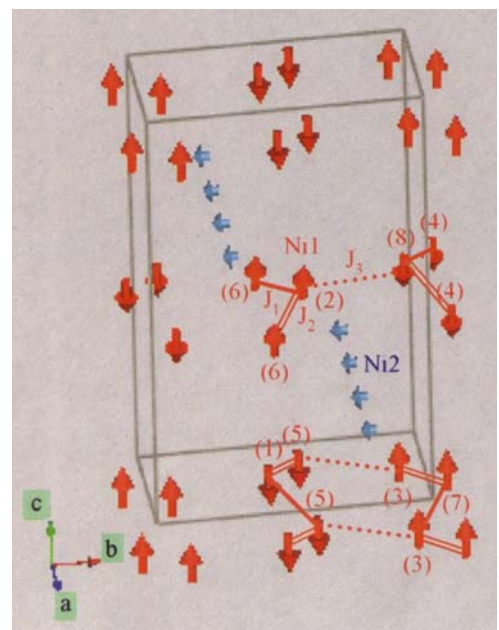


図 2. 磁気構造。

明できるかどうかを考える。Ni1 と Ni2 は 0.519 nm 以上離れているので、これらの間に大きな DM 相互作用は期待できない。よって、モデル(2)は成立しない。Ni2 は強磁性秩序を示す (canted 反強磁性秩序ではない)。よって、モデル(3)は成立しない。3d 磁性イオンでは軌道磁気モーメントはほぼ 0 である。よって、モデル(4)は成立しない。残るはモデル(1)：ネールモデルである。我々はモデル(1)が成立していると考えている。2 つの互いに反平行な磁化成分は m1b と m2b である。m1b の温度依存性が m1c や m1a と同じであれば、m2b と異なることになり、ネールモデルと一致する。しかしながら、m1b が小さいため、証明にまでは至らなかった。

3. 今後の方針

上述のように、幾つかの物質で負の磁化が観測されているが、必ずしもその発現機構が判明しているわけではない。Li₂Ni₂Mo₃O₁₂ では発現機構の判明にまでは至らなかったが、中性子回折を利用して磁気構造を決めることによって、他の物質では、発現機構の判明につながるかも知れない。よって、他の負の磁化を示す物質の中性子回折実験に取り組む。

謝辞

本研究は以下の方々との共同研究です。感謝します。Vladimir. Yu. Pomjakushin、Vadim Sikolenko、Lukas Keller、Andreas Dönni、北澤英明。

参考文献

- [1] L. Neel, Ann. Phys. **3**, 137 (1948).
- [2] E. W. Gorter and J. A. Schulkes, Phys. Rev. **90**, 487 (1953).
- [3] M. Hase et al., Phys. Rev. B **84**, 104402 (2011).

1. 背景・目的

近年の環境問題の深刻化とともに代替フロン温室効果の大きさが問題点として指摘され、室温磁気冷凍が注目されるようになった。ただし、年間数億台生産されるエアコンや冷蔵庫等の一般家電への普及を見据えれば、現在、その冷凍能力の高さを競っているような、砒素やリンといった毒性元素や、希土類元素等の希少金属を用いた作業物質を使用することは現実的でない（図1）。したがって、残る限られた元素を利用して冷凍能力を高めてゆくには、元素置換等を利用したスピン間の磁氣的相互作用の操作やナノ構造を利用した磁気相関の制御を通じて、エントロピー変化を担う磁気相転移をコントロールすることが不可欠となる。そこで、我々は、周期律表の隣接元素間の散乱断面積が大きく異なることで元素置換系の原子スケールでの構造決定に必須、なおかつメソスケールでの磁気相関の評価の唯一の手段である中性子散乱法に着目し、強力パルス中性子源を用いた高精度マルチスケール解析から磁気相転移をコントロールする指針を得ることを目指している。

今回、我々は、長年使用されてきたマンガン亜鉛フェライトの安全性と耐久性、低資源負荷（図1）に注目し、その相転移温度を室温付近に調節するために非磁性元素による希釈操作を行った際の希釈によるサイトランダムネスの変化とそれにもなう磁気相関の変化を明らかにすることを試みた[1,2]。この系における元素置換の研究の蓄積は膨大であるが、それらは自発磁化や透磁率を高めることに主眼を置いており、希釈が引き起こすランダムネスの磁気相転移への影響を詳しく解析した例は少なかった。このため、本研究で中性子散乱実験等から得られた知見は、安価なマンガン亜鉛フェライトの磁気熱量効果の制御を進める上で貴重な情報となると考えられる。

Difficulty of mining indicated by the price

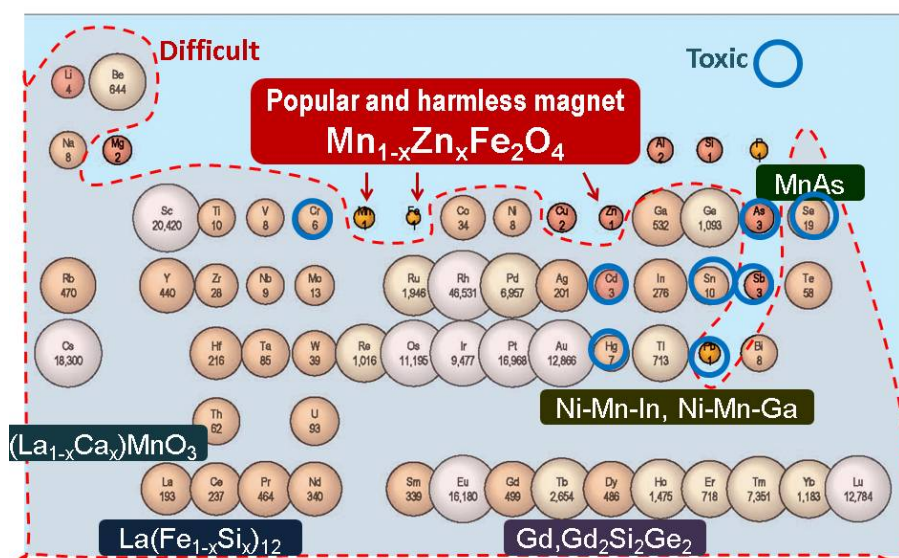


図1 価格からみた主な元素の大量供給容易度（元図の出典は元素戦略アウトルック）。数字は、ケイ素を1とした時の価格。食品衛生法で規制された金属元素（必須元素を除く）を併記。また、現在、有望視される作業物質名を挿入。

2. 研究成果

今回、研究対象としたマンガン亜鉛フェライトでは、亜鉛イオンがスピネル構造の A サイトに入ることが知られている。一方、X 線の散乱長はマンガンと鉄でほぼ同じであるため、これらのイオンの配置をきちんと評価した例は少ない。しかし、マンガンイオンが B サイトに入れば軌道角運動量の消失が弱まりランダムな磁気異方性を生じさせるため、B サイトのマンガンイオンは協力現象である磁気相転移に大きな影響を及ぼす可能性がある。そこで、本研究では、マンガンと鉄で散乱長が符号を含め全く異なる中性子を用いてこの寄与を評価した。実験には、J-PARC に設置された茨城県材料構造解析装置 (iMATERIA)を用いた。この結果、各試料 15 分の積算で、マンガンイオンのほとんどが A サイトにあることを示す回折パターンを得ることができた (図 2)。

また、フェリ磁性転移温度が室温まで低下する亜鉛置換率 60%以上の希釈領域における回折プロファイル調べたところ、高温常磁性相における短距離秩序の発達を窺わせるような散漫散乱を見出すことはできなかった。これは、低温でリエントラントスピングラス様の振舞が現れるものの、フェリ磁性相転移の散漫化の程度は置換量と比して小さいという動的磁気応答の解析結果と矛盾しない。結果として、転移温度が室温まで下げても磁気熱量効果の著しい低減はないことがわかった。この理由の一つとして、この系では、上述のようにランダムな磁気異方性の程度が大きくないことが考えられた。

3. 今後の方針

今回の結果を踏まえ、強力パルス中性子源を用いた高精度マルチスケール解析から、限られた元素の組み合わせでより大きな冷凍能力を得るための指針を得る手法を確立することを目指す。

参考文献

[1] H. Mamiya, N. Terada, H. Kitazawa, A. Hoshikawa, and T. Ishigaki, Journal of Magnetism, **16** (2011) 134-139..

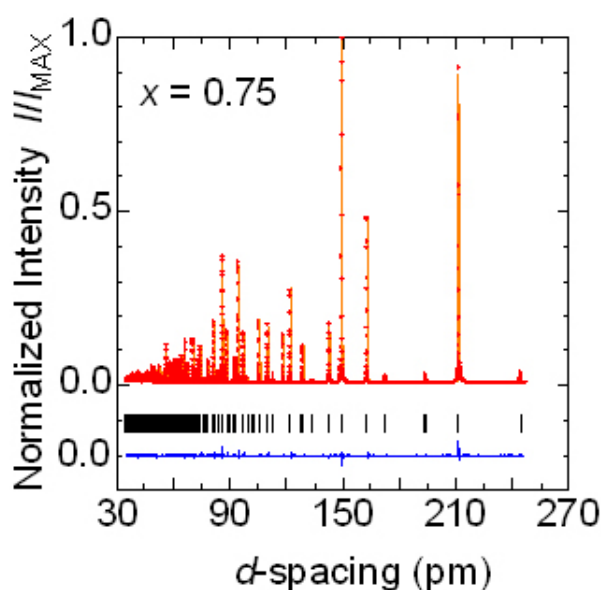


図2 大強度陽子加速器 J-PARC に設置された茨城県材料構造解析装置 (iMATERIA)で得られた $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0.75$) の粉末中性子回折プロファイルとそのリートベルト解析結果。

1. 背景・目的

材料開発において、開発プロセスでの反応過程や、疲労・破壊における負荷状態での損傷メカニズム等の解明に対して、問題となる状態でのその場 (in-situ) 観測は重要な情報を与えることができる。特に、高温・高圧・極低温・磁場等の極限環境は、最先端の材料開発に必要な不可欠な条件となる場合が多い。量子ビームの中でも中性子線の最も優れた特色の一つは透過力であり、閉鎖した空間が必要となる極限環境に対しても中性子線はアクセスが可能となる。更に、大強度陽子加速器施設 J-PARC を利用することにより、これまで不得手としていた μsec レベルの時間分解能をカバーできるようにもなる。これまで、材料開発において、必ずしも中性子が積極的に利用されている現状ではないが、その有用性は高く研究対象の幅は広い。中性子散乱グループのテーマの一つとして、Bi 系超伝導線材や低温構造材料等、NIMS で開発されている物質・材料の中でも極限環境が必要な研究を推進している。

2. 研究成果

○ 高温・高圧環境測定

材料生成における高温環境での反応過程解明を目的に、中性子散乱実験用の雰囲気制御炉の開発を行った。雰囲気制御として、温度は 1000°C 、雰囲気は真空から 10 気圧までの高温・高圧雰囲気が可能であり、温度と圧力を反応環境変数としての反応過程 in-situ 観測が可能となっている。世界の中でも、雰囲気制御を行える点において特殊性がある (図 1 参照、また、更なる高圧化を予定している)。加えて、J-PARC の大強度パルス中性子源を利用することにより、反応過程における時間分解能を上げることが可能となり研究対象の幅を広げることができる。

本装置を用いて、高温線材グループ (北口仁、土屋佳則) との機構内共同研究において、Bi 系超伝導線材における線材中での Bi-2223 相の生成過程の in-situ 観測を行い、その生成過程の解明を目的とした研究を行っており、これまでに予備的な実験まで進めている。Bi-2223 相は 2 次元性が強い超伝導相であり、

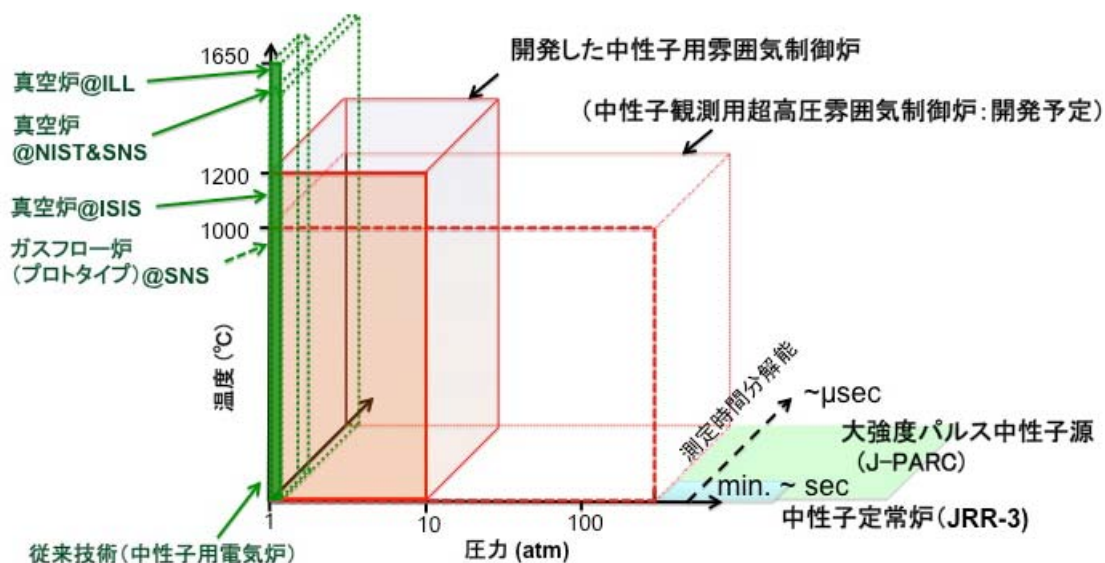


図 1. 開発した雰囲気制御炉のスペック

線材特性においては配向度の更なる向上が重要な課題となっている。配向を妨げる原因の一つとしてフィラメント内での不純物相粒子の存在が挙げられており、線材作製時での内部における超伝導相生成反応を理解することが根本的な解決策として考えられる。J-PARC で『線材銀被覆を透過』した回折では、配向度も含めた解析に必要な強度が得られている。

○ 極低温弾性（応力場）環境測定

超伝導線材、低温用構造材料の中性子回折ひずみ測定、弾性定数測定などを主な目的として、日本原子力研究開発機構（原子力機構）との共同研究として原子力機構 JRR-3 の中性子回折装置 RESA に設置する極低温引張試験装置を開発している。これまで、低温引張環境下での中性子を用いたその場観測は、30K 程度に留まっていたが（米国 90K、英国 30K）、本装置では室温から 5 K の間の任意の温度で材料の引張試験が可能となっている。極低温でのマクロスケールの機械的性質の測定と同時に結晶レベルの変形状況を実測できる環境が整ったことで、未解明の極低温での破壊変形挙動や、高機能複合材料の特性評価など多くの分野で新たな知見を得ることができる。

本装置を用いては、極限環境グループ（小野嘉則）・高温線材グループ（土屋佳則）との機構内共同研究により、航空宇宙材料における低温での疲労・破壊メカニズム解明の研究を行っている。宇宙空間や燃料となる液体水素・酸素等の低温環境において、材料の機器への応用には低温での疲労強度に対する信頼性を確保することが必要となる。Inconel718 析出強化型 Ni 基超合金は耐熱合金として開発されたが、低温域でも強度-延性バランスが優れており、また溶接性も優れていることから、H-IIA・H-IIB ロケットの液体ロケットエンジン等に使用されている。しかしながら、低温での疲労破壊の起点が材料内部に移行していることが報告されており、その原因として、破壊起点の移動について圧縮残留応力との関連が指摘されている。今回、極低温引張試験装置の開発により初めて、残留応力分布の温度依存性を算出する上で必要となる弾性定数を、低温応力場中性子回折により求めることが可能となった。

3. 今後の方針

高温・高圧実験においては、線材中における Bi-2223 相の生成過程の解明に向けて、J-PARC での高圧・高温実験を進めていく。現在までに、J-PARC を用いた予備的な実験で十分な強度や目的とする配向性を含めた情報が得られることを確認している。特に、雰囲気制御としては温度と圧力のパラメータに加えて、酸素濃度を変化させることにより、Bi-2223 相の生成過程の解明を行っていく予定である。また、本装置を用いた他の物質・材料の開発への応用も進めていく。

低温弾性環境測定においても、現在 J-PARC での極低温引張試験装置の導入が進められており、今後は、主に J-PARC を用いた実験へ移行していく予定である。また、高温・高圧環境測定と同様に、航空宇宙材料以外の他の物質・材料の開発研究への応用を進めて行く予定である。

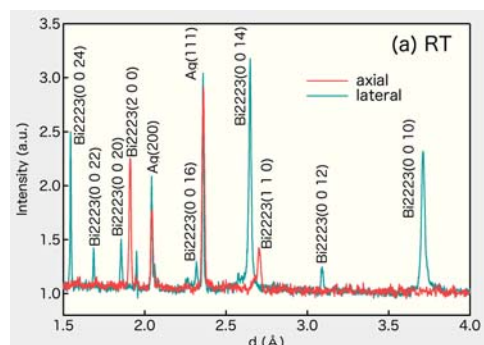


図 2. Bi2223/Ag 線材の中性子散乱スペクトル（利用ビームライン BL19 @MLF/J-PARC）。入射中性子線に対し、水平方向に両 90° 方向にある検出器により、配向した線材の axial 方向と lateral 方向のスペクトルを同時に観測することができる。

1. 背景・目的

地球温暖化防止のための低炭素社会の実現に向けて水素エネルギーの普及が求められている。水素エネルギーの利用として、例えば燃料電池車においては、その本格的普及に向け 2015 年から水素ステーションの本格的整備が始まることになっている。水素を利用するためにはそれを効率的に貯蔵、運搬できることが重要である。現状では水素はボンベに貯蔵され、高圧のもので 700 気圧 (70MPa) のものが開発されている。これは航続距離 400km に相当する。高圧ボンベは安全性や重量に問題があるため、より安全、軽量、低価格の水素貯蔵材料が求められている。水素吸蔵材料は様々な物質で研究されているが、そのうちアルミニウムは注目すべき材料である。アルミニウムは水素化物 AlH_3 をとることができる (図 1)。その重量・体積水素密度はそれぞれ 10.1 wt%, 148 kg/m³ であり (4 kg の水素で 400 km の走行が可能)、他の金属水素化物に比べて大きく、また水素放出温度は常圧で 100~200℃と低い。さらに軽い、安い、豊富にある、無害等の利点があり、元素戦略的な観点からも注目に値する。従来は AlH_3 の合成は複雑な化学反応によるものしかなく (エーテル中で AlCl_3 と LiAlH_4 を反応後脱エーテル処理)、実用性に乏しいとされていたが、最近、高温高压での直接合成が可能になった[1]。ただし、アルミニウムの自然酸化膜の影響により水素化が表面に留まり内部まで水素が吸蔵されないという問題がある。本研究では、アルミ表面に陽極酸化処理を施し通常自然酸化膜と異なる状態にし、水素化の進行にどのような違いが見られるかを調べることを目的とする。

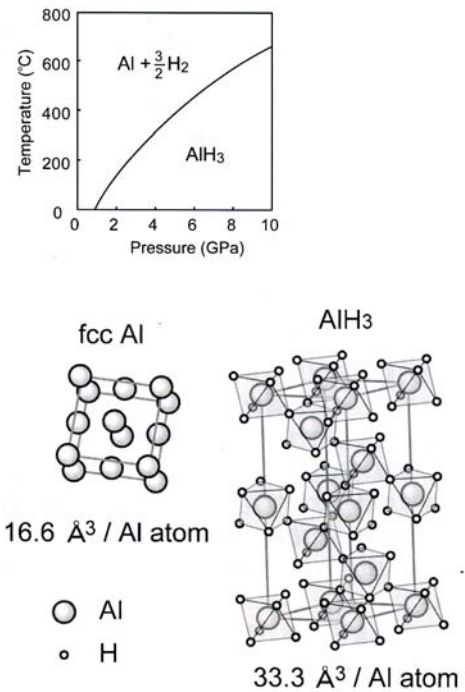


図1 水素化アルミニウムの相図と結晶構造[1]。

2. 研究成果

0.1mm 厚のアルミニウム (99.99%) 薄板をアセトンで脱脂処理後、陽極酸化を行った。条件は 0.3 M シュウ酸、40 V、20℃、酸化時間は 1 分から 3 時間であった。陽極酸化後の試料を直径 0.8 mm の円盤状に打ち抜き、4 枚重ねて高温高压下で水素化実験を行った。条件は 9 GPa、650℃。処理時間は 24~39 時間であった。できた試料の断面を研磨し光学顕微鏡にて観察した。図 2 に結果を示す。上段は酸化時間が 10 分から 3 時間の試料の断面光学顕微鏡写真である。白く見える部分が AlH_3 である。酸化時間が 10 分から 20 分で最も多く水素化されていることがわかる。また、酸化時間が長すぎて膜厚が大き過ぎると却って水素化され難くなることがわかる。下段は酸化時間 1 分と 10 分の試料の断面写真とその拡大図である。酸化時間が短く膜厚が薄いと内部まで水素化されないことがわかる。

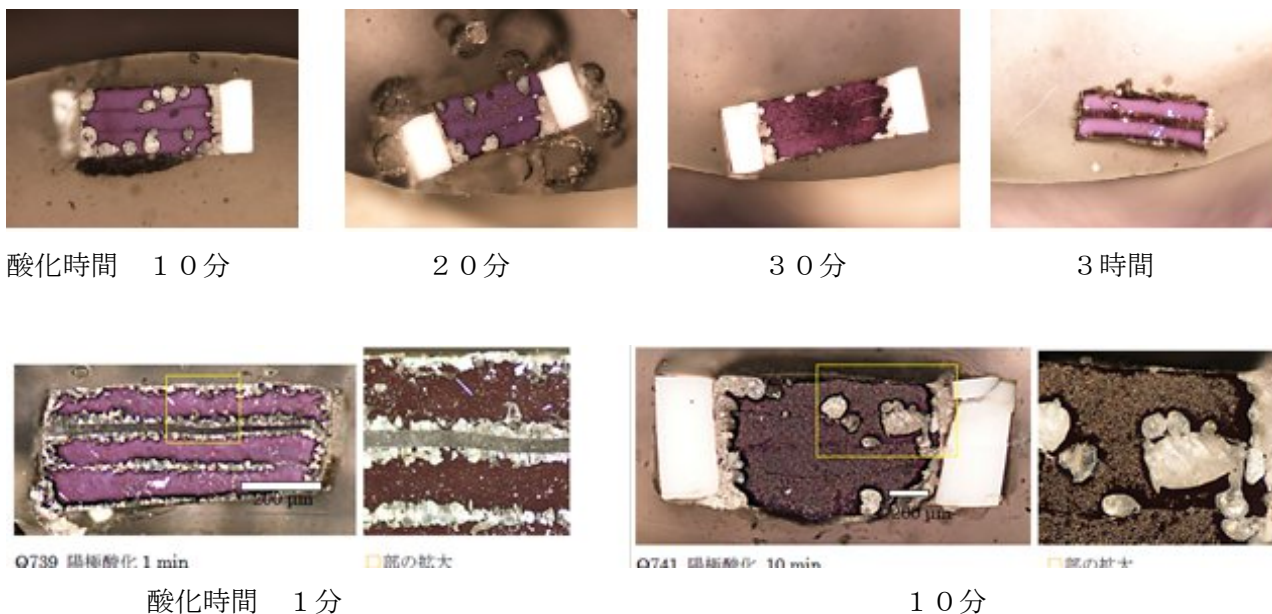


図2 水素化されたアルミニウムの断面光学顕微鏡写真。

水素化のメカニズムを考察するため、第一原理分子動力学計算を行った。温度 100 K と 500 K での α -AlH₃ の動径分布関数の計算結果を図3に示す。温度が上昇すると各ピークはブロードになるが、重なることはない。このことから、水素化物が生成すると水素の拡散を妨げることがわかる。以上をまとめると次のようになる。第一原理計算や実験から水素化物が生成されると水素はこれ以上拡散しないことがわかる。ところが表面を陽極酸化すると水素と金属の結合状態が変わり、水素が内部まで拡散し内部で核生成反応が起きる。その結果アルミ全体を水素化物にし貯蔵材料として全体を利用する道が開けた。従来水素化を阻害する要因と考えられていた酸化膜を、逆に厚くすることにより有効に利用できることがわかった。

3. 今後の方針

水素化をより効率良く行う可能性を探るため、陽極酸化膜のポア内に添加物を加えて実験してみる。また、水素化の様子を中性子線を用いて観察できる方法を検討する。

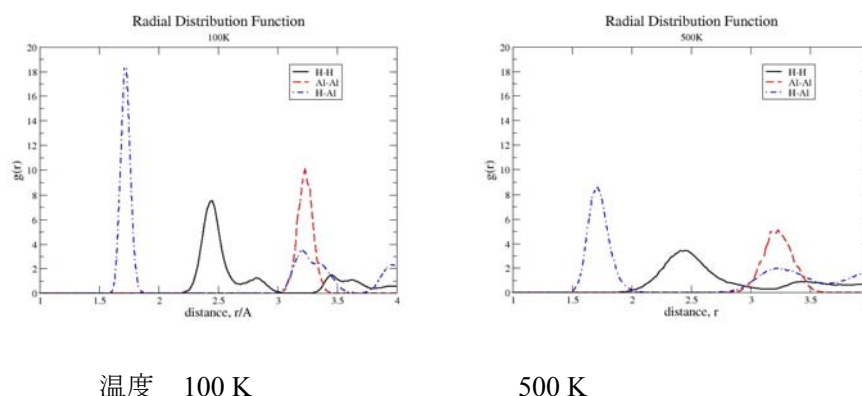


図3 第一原理分子動力学計算による α -AlH₃ の動径分布関数。

参考文献

[1] 齋藤：高圧力の科学と技術、Vol. 20, No. 2 (2010)

1. 背景・目的

希土類イオンは大きな磁気モーメントを持つが、相互作用が弱いため、磁気秩序は低温でしか観測されない。ここに Fe や Co などの遷移金属元素との化合物を作成すると、磁気相互作用が強め合うため、ネオジ鉄磁石やサマリウムコバルト磁石など、強い磁石が得られる。ところが、 $\text{YbFe}_4\text{Sb}_{12}$ では、Fe-3d 電子の強磁性が 4f 電子の価数不安定性を引き起こすという、全く逆の例が起こることが見出された[1]。また、Eu を含む Zintl 相化合物では、Eu イオンの示す強磁性転移温度(15K)よりかなり高温の 100K でも、2T で-30%という大きな磁気抵抗効果が発現することがわかった[2]。これらの起源を物性測定や量子ビームを用いた測定により明らかにする。

2. 研究成果

$\text{YbFe}_4\text{Sb}_{12}$ に関する研究 [1] は、理研、原子力機構、SPRING-8、富山大学、首都大学との共同研究で、測定は SPRING-8 の台湾ビームライン BL12 で行われた。共鳴 X 線発光分光により得られた Yb 価数の温度変化(右図)を見ると、強磁性を示す化合物においてのみ、急激な価数の上昇が起きていることがわかる。

Yb 化合物では低温で伝導電子との相互作用により価数揺動が顕著になる物質がいくつか知られており、これらは不純物アンダーソンモデルで説明可能である。この場合、価数は低温で 2 価に近づく(価数が減少する)。しかし上で見られた価数変動は 3 価に近づく変化で、通常と逆である。しかも Fe 3d

電子の強磁性と連動して起こっており、このような現象はこれまで例がない。

原因として考えられることは、Yb サイトの欠損に起因して低温で Yb サイトから FeSb_4 ケージへの電荷移動が起こり、それによって Yb^{3+} の磁気モーメントが誘起して強磁性を誘発する、もしくは FeSb_4 への電子ドープ効果によって強磁性が誘起されるというものである。またこの価数転移は圧力下でも見出された。このような価数のわずかな変化の観測や、圧力下の電子状態の詳細な研究は、高輝度放射光 X 線などの最新の量子ビーム技術により始めて可能となったことも特筆すべきことである。この新現象の解明にはより詳細な研究が必要である。

$\text{Eu}_3\text{Ga}_2\text{P}_4$ の研究は、カリフォルニア大学デービス校 Kauzlarich 研究室との共同研究である。これまで Yb や Eu を含んだ Zintl 相化合物で、 $zT=1$ に達する高温熱電材料や、-300%を超える巨大磁気抵抗効果など有用な物性がいくつも見つかっている。これは Zintl 相化合物特有の異方的な結晶構造や強い共有結合性によるものと考えられる。我々は新しい Zintl 相化合物である $\text{Eu}_3\text{Ga}_2\text{P}_4$ の合成に成功し、結晶構造解析と物性測定を行った [2]。単結晶 X 線回折により、構造は GaP_2 層を含む二次元的構造をとることがわかった。Eu は 2 価で磁気モーメントを持ち、15K で強磁性を示した。電気抵抗は半導体的であり、低温では抵抗値が大きすぎて測定不可能であった。興味深いことに、2 テスラの磁場における磁気抵抗効果は

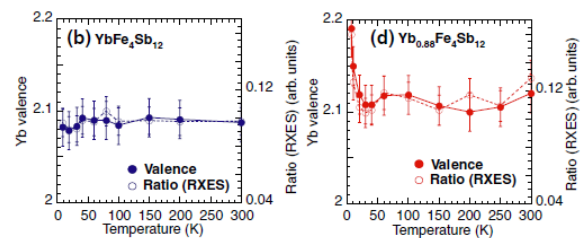


図 1. 強磁性を示さない $\text{YbFe}_4\text{Sb}_{12}$ と 17K で強磁性を示す $\text{Yb}_{0.88}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ における Yb 価数の温度変化 [1]。

温度低下とともに急増し、100K では-30%であった。強磁性転移温度が 15K にすぎないことを考慮すると、この磁気抵抗効果は極めて大きいことがわかる。

この起源は未だ明らかになっていないが、電気伝導の経路が Eu-P を介した三次元的ホッピング伝導でよく記述できることが重要であると考えられる。すなわち、伝導電子が Eu イオン上にとどまる際に、4f 電子の磁気モーメントと強い束縛状態（磁気ポーラロン）を形成し、大きな磁気抵抗効果を生じた可能性がある。キャリアドーピングを行うことにより、さらに顕著な磁気抵抗効果が生じる可能性が高いと考えられる。

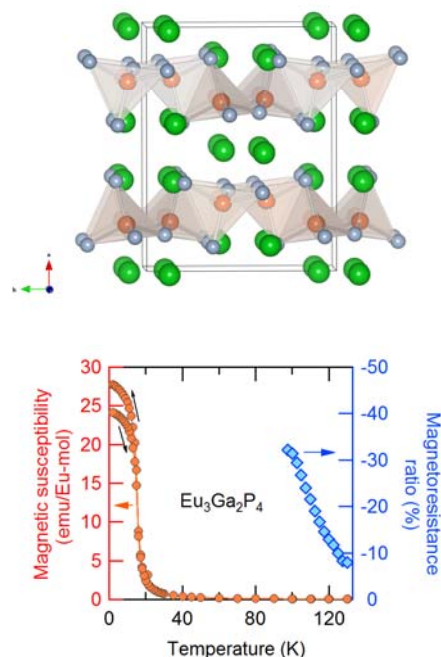


図 2. $\text{Eu}_3\text{Ga}_2\text{P}_4$ の結晶構造と磁気抵抗効果

3. 今後の方針

$\text{Eu}_3\text{Ga}_2\text{P}_4$ では極めて低い熱伝導率も観測されており[3]、熱電材料として非常に有用な特性である。この起源を明らかにするために、粉末中性子回折により Eu イオンの熱振動パラメーターの精密化や原子核密度分布の解析を行なうことを計画している。また最近、カゴ状化合物 $\text{La}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$ などにおいても低い熱伝導率が示唆される結果を得ており、中性子回折による熱振動パラメーターの解析を行い、有用な材料開発に繋げたいと考えている。

参考文献

- [1] H. Yamaoka, I. Jarrige, N. Tsujii, J.F. Lin, T. Ikeno, Y. Ishikawa, K. Nishimura, R. Higashinaka, H. Sato, N. Hiraoka, H. Ishii, and K.D. Tsuei, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 177203 (2011).
- [2] N. Tsujii, C. A. Uvarov, P. Klavins, T. Yi, S. M. Kauzlarich, *Inorg. Chem.* **51**, 2860 (2012).
- [3] T. Yi, G. Zhang, N. Tsujii, J. P. Fleurial, A. Zevkink, G. J. Snyder, N. G. Jensen, S. M. Kauzlarich, to be published.

1. 背景・目的

ABO_2 型三角格子酸化物反強磁性体は A サイトに非磁性イオンが、 B サイトに磁性イオンが入り三角格子を形成する。三角格子の幾何学から磁気的なフラストレーションを生じるため、多彩な磁気秩序やその磁気秩序を起源とした誘電特性を示すことがいくつかの三角格子物質で報告されている。我々による $CuFeO_2$ における非磁性 Ga イオン置換による強誘電分極の発見はその典型例である。[1] 本研究では、 ABO_2 型三角格子磁性体の 1 つである $CuMnO_2$ (結晶構造：図 1 (a)) の磁気誘電特性、結晶歪み、磁気構造、磁気励起を調べるために、試料作成、磁化、比熱、中性子回折、中性子非弾性散乱実験を行った。また、僅かな元素置換の効果を探索するために $Cu_{1+x}Mn_{1-x}O_2$ についても同様の実験を行った。

2. 研究成果

中性子回折実験による磁気構造解析の結果、 $CuMnO_2$ の磁気構造は、磁気伝播波数 $k=(-1/2, 1/2, 1/2)$ を持つコリニア構造であることがわかった。(図 2 (a)) 誘電分極測定の結果、 $CuMnO_2$ は強誘電性を示さなかったが、僅かな原子置換によって磁気伝播波数が $k=(-1/2, 1/2, 1/2)$ から $k=(-1/2, 1/2, 0)$ に変化することがわかった。この変化は、図 1 (c) に示した、三角格子面間の次近接交換相互作用 J'_z が原子置換によって反強磁性から強磁性的に変化した結果であると解釈できる。また、磁気秩序相転移温度以下において、フラストレーションを解消するために、結晶構造が単斜晶 (二等辺三角格子) から三斜晶 (不等辺格子) に構造相転移することを高分解能中性子回折実験によって明らかにした。

一方、低エネルギー磁気揺らぎを中性子散乱と比熱測定によって調べた。最低温度 (4K) における中性子非弾性散乱では、3 次元磁気秩序からのスピン波励起に加えて、スピンの熱揺らぎに対応した準弾

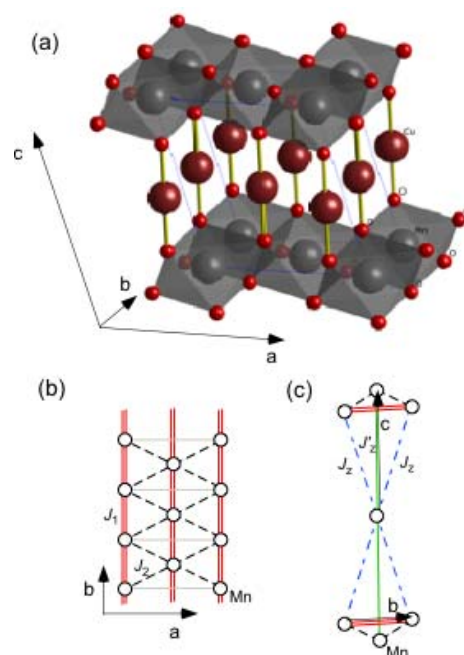


図 1. (a) $CuMnO_2$ の結晶構造と (b, c) 交換相互作用

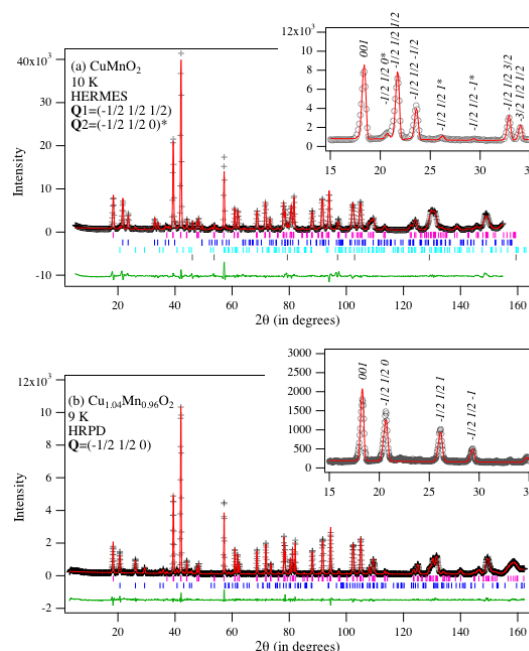


図 2. (a) $CuMnO_2$ および (b) $Cu_{1.04}Mn_{0.96}O_2$ の中性子回折による磁気構造解析の結果。[2]

性散乱が観測された。この熱揺らぎの起源を調べるために磁気比熱の低温での温度依存性を測定したところ、スピン波のギャップエネルギーに比べて十分低い温度領域において、スピン液体状態が実現する場合に観測される温度の2乗に比例する結果が得られた。このように、 CuMnO_2 においてマルチフェロイクス特性は見られなかったが、劇的な微量原子置換効果や、フラストレーションに起因した得意な磁気励起を示すことを本研究によって明らかにした。

3. 今後の方針

本年度の成果である CuMnO_2 ではマルチフェロイクス特性を観測することはできなかったが、フラストレーションに起因した微量原子置換効果やスピン格子結合現象といった新奇マルチフェロイクス物質探索のヒントを得ることができた。今後も ABO_2 型酸化物を中心に探索をする予定である。また、強力中性子プロジェクト研究の1テーマである高圧下中性子回折実験にも、新しいマルチフェロイック物質の実験を行っていく予定である。

参考文献

- [1] N. Terada, T. Nakajima, S. Mitsuda, H. Kitazawa, K. Kaneko and N. Metoki, Phys. Rev. B **78** 014101 (2008)
- [2] N. Terada, Y. Tsuchiya, H. Kitazawa, T. Osakabe, N. Metoki, N. Igawa and K. Ohoyama, Phys. Rev. B **84** 064432 (2011)

1. 背景・目的

遷移金属酸化物は多様な物性(電気伝導性、磁性、光学特性、電気化学特性等)を示し、新しい機能材料として期待されている。多様な物性を示す所以は結晶構造の多様性であり、物性を理解するには正確に結晶構造を把握する必要がある。しかしながら、X線回折では原子番号の隣接する遷移金属元素や遷移金属中の軽元素に関する結晶学的情報を得ることは難しく、中性子回折の出番となる[1]。本研究では、新しい機能性酸化物として、超伝導と磁性とが二次元的に共存する $\text{FeSr}_2\text{YCu}_2\text{O}_{6+\delta}$ 磁性超伝導体と、 Li_2MnO_3 型構造を持つ高容量リチウムイオン二次電池正極材料の結晶構造を、J-PARC の「茨城県材料構造解析装置 iMATERIA」を用いて解析した結果を報告する。また、中性子回折により正極材料の充放電中の構造変化を観察するために専用セルの開発を進めていることにも触れる。

2. 研究成果

「茨城県材料構造解析装置 iMATERIA」は、茨城県東海村の大強度陽子加速器施設 J-PARC の物質・生命科学実験施設に設置されている飛行時間法粉末中性子回折装置であり、従来の粉末中性子回折装置よりも高分解能のデータを、少量試料を用いて短時間で収集できる。したがって、機能性酸化物の構造を評価し、それに基づいて特性を向上させる物質設計を行うための強力な解析手段となる。

(1) $\text{FeSr}_2\text{YCu}_2\text{O}_{6+\delta}$ 磁性超伝導体

$\text{FeSr}_2\text{YCu}_2\text{O}_{6+\delta}$ は、 c 軸方向に超伝導を担う CuO_2 面と磁性を担う FeO_8 面が積層された磁性超伝導体であり(図 1)、 π 固有接合が形成されている可能性がある。Cu と Fe とがほぼ規則配列するものの、Fe サイトには 20% 程度の Cu の置換があり、 FeO_8 面上の Cu の周りには酸素欠損が発生し、この酸素欠損と Fe の周りの酸素配位の違いにより、反強磁性的な磁気秩序($T_m \approx 20 \text{ K}$)と超伝導($T_c \approx 60 \text{ K}$)が発現することが明らかになった。

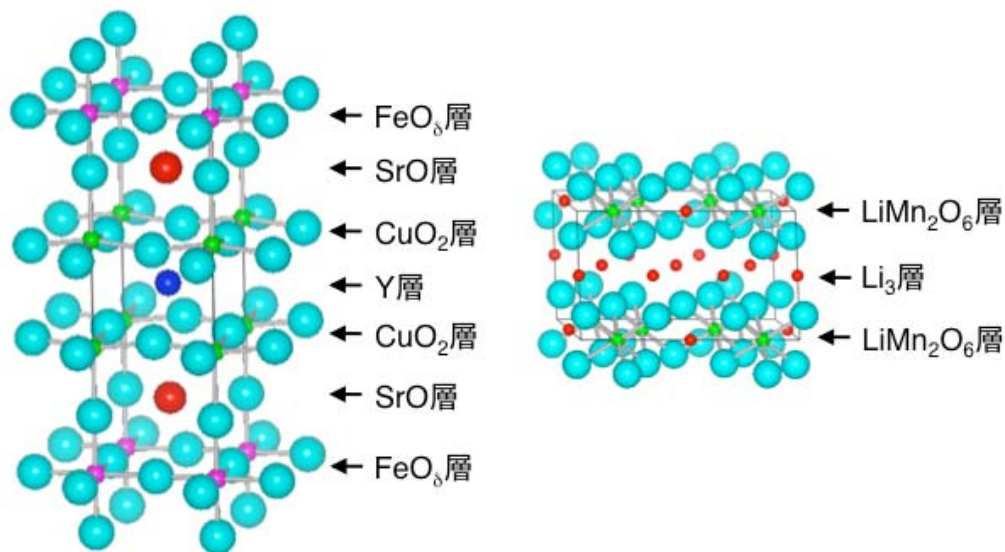


図 1 $\text{FeSr}_2\text{YCu}_2\text{O}_{6+\delta}$ 磁性超伝導体(左)と Li_2MnO_3 型リチウムイオン二次電池正極材料(右)の結晶構造。

(2) Li_2MnO_3 型リチウムイオン二次電池正極材料

リチウムイオン二次電池の正極材料として、高い充放電容量を持つ LiMO_2 - Li_2MnO_3 系 ($M = \text{Mn}, \text{Ni}$) が注目されている。その初期構造は、従来考えられていた LiCoO_2 型 ($R\text{-}3m$) ではなく、母物質の一つである Li_2MnO_3 ($C2/m$) と同じであることがわかった (図 2)。 LiMn_2O_6 層上の Mn が一部 Co に、Li が一部 Mn に置換され、従来不活性であると考えられてきた Li_2MnO_3 型構造の Mn が充放電に寄与することで、高容量化され、さらにサイクル耐久性の向上にも影響を与えている可能性があることが明らかになった。

(3) 中性子回折充放電その場観察セルの開発

リチウムイオン二次電池における充放電機構、特に正極材料におけるリチウムの脱離・挿入には不明な点が多い。また、充放電中に発生する構造的な変化が正極材料の特性に大きな影響を与えているため、充放電中の結晶構造の変化を観察する必要がある。そこで、中性子回折により充放電中の構造変化を観察するために、充放電その場観察セルを試作し、「茨城県材料構造解析装置 iMATERIA」において性能試験を続けている。この充放電その場観察セルは、一般的なコインセルと同等の充放電特性を持ち、充放電中の回折データを収集できる。回折データの S/N 比を向上させ、精密な構造解析を目標としている。

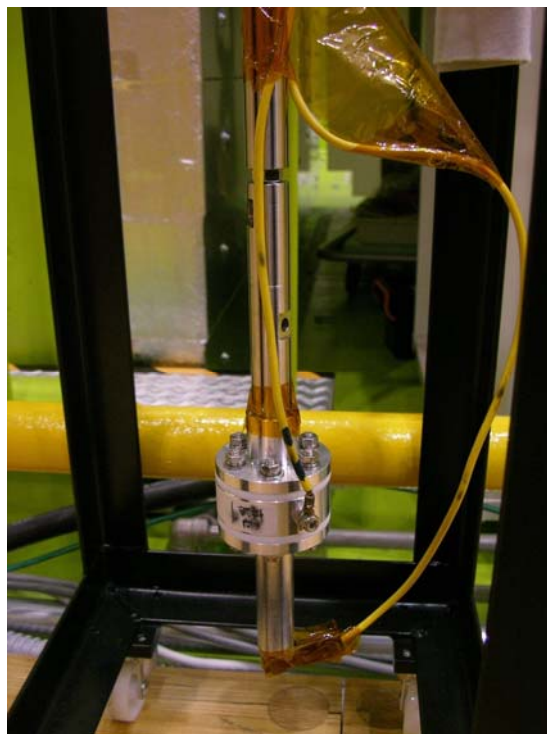


図 2 「茨城県材料構造解析装置 iMATERIA」において性能試験中の中性子回折充放電その場観察セル。

3. 今後の方針

$\text{FeSr}_2\text{YCu}_2\text{O}_{6+\delta}$ 磁性超伝導体における構造的な乱れ (置換、酸素欠損等) が超伝導や磁性の発現に影響を及ぼしているため、その原因を中性子回折により解明する。また、 Li_2MnO_3 型正極材においては、充放電サイクルの繰り返し、構造変化及び特性向上に相関が見られ、サイクルごとの結晶構造を解析する必要がある。そのためには、充放電その場観察セルの利用が最適であり、今後も性能試験の継続し、精密な構造解析に耐えうる回折データの収集が可能なように改良を進める。

参考文献

[1] 茂筑高士, RADIOISOTOPES **59**, 211 (2010)

1. 背景・目的

マルテンサイト相は構造材料に広く用いられる一方、形状記憶合金などの機能材料としての応用もある重要な組織である。また近年材料組織制御に磁場を用いる試みが盛んになっており[1]、その一つの例として磁場により駆動する形状記憶合金がある。本研究では Fe-Ni-C 合金におけるマルテンサイト変態温度、変態組織、軸比、に及ぼす磁場の影響を調べ、磁場駆動の形状記憶合金を開発するために必要な基礎知識を得るとともに第一原理計算を行い、相変態における炭素の役割と磁場中における炭素の挙動を明らかにすることを目的としている。

2. 研究成果

室温ではオーステナイト単相である

Fe-24Ni-0.8C(mass%)合金を用いた。無磁場または 10T の磁場中で室温から 80K まで冷却し、その途中の種々の温度で等温保持して中性子回折プロファイルを得た。また、室温まで加熱する際にも同様に中性子回折プロファイルを得た。VSM を用いて同様な冷却を行い、磁化変化を測定するとともに変態後の組織観察を行った。変態組織は 3% ナイタル液を用いて腐食後光学顕微鏡観察や EBSD による方位観解析を行った。また、第一原理計算については、GGA 法を用い、DFT 計算を平面波基底の PAW 法(VASP コード)により行った。

3 × 3 × 3 の bcc-Fe のスーパーセルに侵入型元素(B,C,N)を数個まで導入した。6 × 6 × 6 の k ポイントメッシュを用い、カットオフエネルギーは 400eV とした。

マルテンサイト変態に伴い、母相オーステナイト中に変態歪みが導入される。図 1 の 80K におけるマルテンサイトの中性子回折プロファイルから、マルテンサイトの軸比は磁場印加により減少することが分かった。また軸比は、温度上昇、時間経過とともに減少する[2]。磁場印加による炭素の配向により磁場中での軸比変化が説明できた。また磁場印加によりマルテンサイト変態温度は上昇する。図 2 は 5K まで冷却した場合のマルテンサイト変態組織の光学顕微鏡写真である。磁場を印加した場合、一部に無磁場の場合に比べて巨大な幅を持つ thin plate 型のマルテンサイトが生成する。マルテンサイトの形態自体は thin plate 型で変化しないが、磁場印加により変態量が増加する。第一原理計算を行い、相変態における侵入型元素の役割について検討した。その結果 Fe-Ni-C 系形状記憶合金では、磁場中でマルテンサイト変態させることにより巨大な幅を持つマルテンサイトプレートが生成し、 450×10^{-6} 程度の磁歪が発生し、磁場印加によるマルテンサイトの軸比が減少することが分かった。

また第一原理計算により、bcc 鉄中では炭素は T-site より O-site に侵入型に入る方が安定でそのときにマルテンサイトの軸比は実験値とよく一致すること、炭素をいれることにより磁気モーメントが大

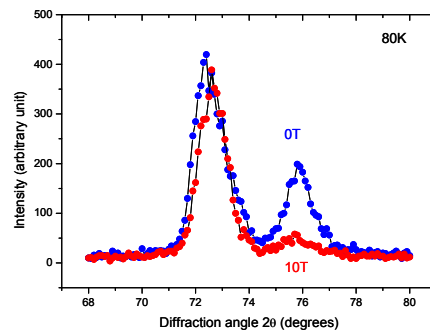


図 1 80K におけるマルテンサイトの中性子回折プロファイル。

きくなること、Ni、Al の添加はいずれもマルテンサイトの軸比を大きくすることが分かった。

3. 今後の方針

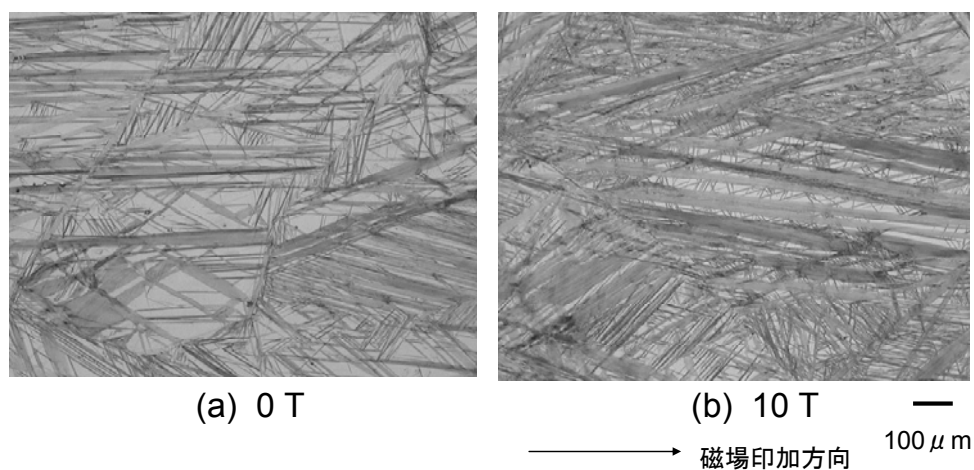


図2 5K まで冷却した場合の変態組織。(a) 0T、(b) 10T。

JPARC に既設の、最高 10T の強磁場中で 1000℃程度の高温に加熱することができる小角用中性子散乱装置を使用して強磁場中の高温における拡散変態挙動の *insitu* 測定を行うとともに、新たに加熱装置の作成による高角側の測定について検討する。一方で第一原理計算を利用して相変態における侵入型元素の役割について検討する。

参考文献

- [1] H.Ohtsuka, Science and Technology of Advanced Materials, 9(2008), 013004-1.
- [2] Y.Tomota, H.Tokuda, S.Torii and T.Kajiyama, Materials Science and Engineering, 434A(2006), 82.

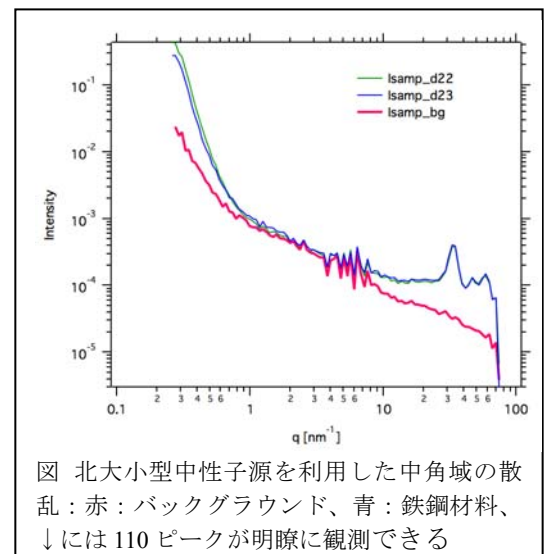
1. 背景・目的

材料中に存在する第2相粒子や析出物は構造材料における転位運動や磁性材料における磁壁移動に大きな影響を与える。燃料電池や2次電池においてもボイドやクラスターは伝導特性を左右し、劣化過程を支配する重要因子である。小角散乱法はこれらの不均質性の量（サイズ、体積、界面積、数密度）を定量化できる強力な手法である。このため、NIMS ではX線小角散乱（SAXS）、中性子小角散乱(SANS)の複合的な利用をすすめ、材料組織解析における有効性を種々の材料で示してきた。

NIMS における小角散乱法の利用研究ではラボ X 線源が重要な役割を果たしてきた。SAXS によるイオン照射半導体のボイドサイズと光学特性の関係解明¹⁾はもちろん、SAXS と SANS を併用した高窒素鋼におけるナノ窒化物クラスターの発見²⁾、さらにサイズと量の決定に留まらず、X 線と中性子の散乱長差を利用することでマトリクス中のナノサイズの不均質性の化学組成を高精度で議論する合金コントラスト (ACV)法の開発³⁾においても、ラボ SAXS 測定を中心に行ってきた。SAXS と SANS を比較すると、大型試料を容易に調整可能な実用材料研究においては試料加工(SAXS 測定には薄膜試料が必要)の点では SANS が圧倒的に有利である。このことはまた、試料調整中の artifact の混入を排除し、不安定な不均質性をそのままの姿で評価するためにも好ましい。にもかかわらず、ラボ SAXS を中心に研究推進する必要性は「いつでも必要なだけ測定できる」アクセス性の良さにつきる。特に曖昧な情報を扱う小角散乱法では測定上の問題を排除し、再現性を確認する上で繰り返しの測定も必要である。このため、大型施設利用に限られてきた SANS 研究は多数の試料を取り扱う必要がある実用材料研究には不向きと言える状況にあった。

2. 研究成果

周知の通り、J-PARC は中性子研究を劇的に変化させるほど強力な中性子源である。この新世代の中性子源実用化にあたって加速器、ターゲット、検出器、集光技術等で飛躍的な技術開発が進んだ。これら新技術と日本で深化してきた飛行時間型中性子散乱技術を組み合わせることで実験室に収納可能なサイズの中性子源とそれを利用した中性子散乱装置の開発が可能となり、北海道大学、理化学研究所を中心にスタートした。我々はラボ SANS が金属材料の微細組織解析フローを根本的に変える装置と考え、両機関とともに小型中性子源の利用実証研究を開始し、北大線源を使った実験で中角散乱領域の測定を試み、小角散乱に用いられる各種費標準試料のみならず、右図に示した通り、鉄鋼試料においてナノサイズに対応する Q （運動量変化, $Q=4\pi\sin\theta/\lambda$) 領域および 110 面からの Bragg ピークの観測が可能であることを確認した。



3. 今後の方針

材料開発のサイクルに中性子散乱実験を取り入れていく場合には、世界最高性能の j-PARC の使用に加えて、開発の各段階で随時中性子散乱測定が行えるようなフレキシビリティの高い測定環境も不可欠である。この目的で小型の加速器を利用したパルス中性子源を散乱実験に活用していくことが極めて有効であると考えている。現在、理研においては新型の小型陽子加速器(7MeV)を使った線源開発が進んでいるが、これを散乱実験に利用するためには小型加速器に最適化した冷中性子源、小型小角散乱装置の開発が必要であり、大型資金投入により、短期間で実用レベルに到達させる研究・開発が不可欠である。2011 年度に引き続き、この活動を 2012 年度も材料開発ニーズ開拓の立場から積極的に推進する。

参考文献

- 1) K. Suresh, **M. Ohnuma**, Y. Oba, N. Kishimoto, P. Das, T.K. Chini, "Probing Ar ion induced nanocavities/bubbles in silicon by small-angle x-ray scattering", J. Applied Physics, **107**, art#073504(2010)
- 2) M. Ojima, **M. Ohnuma**, J. Suzuki, S. Ueta, S. Narita, T. Shimizu and Y. Tomota, "Origin of the enhanced hardness of a tempered high-nitrogen martensitic steel", Scripta Mater, **59**, 313-316(2008)
- 3) **M. Ohnuma**, J. Suzuki, S. Ohtsuka, S-W. Kim, T. Kaito, M. Inoue, H. Kitazawa, "A new method for quantitative analysis of the scale and composition of nanosized oxide in 9Cr-ODS steel", Acta materialia, **57**, 5571-5581(2009)
- 4) Y. Oba, S. Koppoju, **M. Ohnuma**, T. Murakami, H. Hatano, K. Sasakawa, A. Kitahara, J. Suzuki, "Quantitative Analysis of Precipitates in Vanadium-microalloyed Medium Carbon Steels Using Small-angle X-ray and Neutron Scattering Methods", ISIJ International, 51(2011), 1852-1858

1. 背景・目的

核生成は、伝統的にミクロな現象と考えられている。準安定相中に現れる安定相の核を構成する粒子集合体（ドロップレット）の表面は（自由）エネルギーの増加をもたらすのに対して内部は減少をもたらす（図1参照）。空間次元が3次元（2次元）ならば表面のエネルギーはドロップレットの半径の2乗（1乗）で増加し、内部のエネルギーは3乗（2乗）で減少する。この表面と内部のエネルギーの競合によりエネルギーバリア（活性化エネルギー）が生じる。バリアの頂点に対応する核を臨界核と呼び、安定相の粒子集合体が熱揺らぎなどにより臨界核より大きくなると、自発的に核が成長し、相変化が起る（図1）。物質の種類が決まれば、臨界核の大きさはある特定の値を持つと考えられている。例えば、様々な金属の凝固における核（臨界核）の半径は1ナノメートル程度と見積もられている。

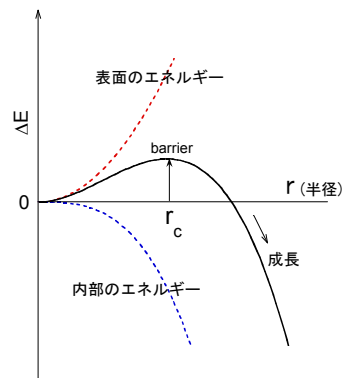


図 1. Caption

上記の考察は、厳密には分子（要素）間に働く相互作用が遠くの分子に及ばない場合（短距離相互作用）に正しい。この場合、表面と内部のエネルギーの寄与が分離でき、臨界核の大きさは特定の微視的な値になる。核生成理論は、この仮定を基礎としているが、相互作用が遠くにおよぶ場合（長距離相互作用）は、その仮定が成り立たない可能性があり、既知の核生成とは本質的に異なった性質やメカニズムが存在し得る可能性があった。

2. 研究成果

スピנקロスオーバー化合物などの分子性結晶においては、温度や圧力、あるいは光照射などの環境の変化によって非磁性状態と磁性状態の間で相転移することが知られている。相が変化する時、系の大きな体積変化を伴う。結晶を構成する分子（錯体分子）は、電子状態と分子サイズに関して双安定性を持つ。高温では高スピン（HS）状態をとり大きな分子サイズであるが、低温では低スピン（LS）状態をとり小さな分子となる。この系においては、分子の大きさが変化する事でおこる格子ひずみが原因となって分子間に弾性相互作用が働く。この弾性相互作用が協力的相互作用となって相変化をもたらす。

今回、この相互作用について考察し、分子の体積（大きさ）変化を扱った弾性相互作用のモデル化を行い、核生成の特徴を理論的に研究した。我々のこれまでの研究から、この弾性相互作用は長距離に影響する事が分かっており、相互作用の長距離的性質が核生

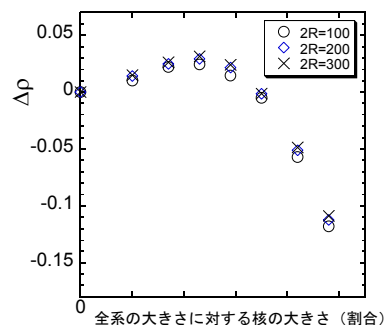


図 2. 異なる大きさ(R)の系に対する
エネルギー密度

成過程に及ぼす影響に注目した。

2次元の円盤型結晶の緩和で起こる核生成過程を分子動力学法を用いて調べた。その結果、臨界核の大きさには絶対的な値は存在せず、臨界核は全系の大きさに比例して大きくなり、系の大きさに対して相対的なものである事が明らかになった[1] (図2)。これは、この格子ひずみによる長距離的相互作用がもたらす効果であり、短距離相互作用の場合と異なり、もはや表面のエネルギーとバルクのエネルギーは分けることができないという事実を反映している。この現象は、これまで知られている核生成の概念とは異なり、核生成は様々なスケールで実現し得ることから、巨視的な過程にもなり得るため、ここに「巨視的核生成」という新しい核生成の概念が提案できる[1]

。

3. 今後の方針

本研究での成果は、これまでの核生成理論の枠内では捉えられない現象を解析したことで、核生成の未解明な問題に対して有用な知見を与えると考えられる。格子歪みによって伝えられる弾性相互作用が長距離におよぶ系の核生成機構の進展が期待できる。例えば、マルテンサイト変態、磁歪、ヤーン・テラー歪みによる構造相転移などの未解明なメカニズムに対して有用な知見を与えると考えられ、関連するこれらの現象解明への展開も今後行っていきたい。

今回の知見は、結晶を構成する分子の大きさが双安定性を持ち、温度、圧力などの環境の変化で分子の大きさや形状が変わる系においては、広く適用することができる。図2において、エネルギー密度が系の大きさを変えても殆ど変わらないので、全系の大きさ（2次元系の場合は系の面積、3次元系の場合は系の体積）に比例してエネルギーバリアが増加する。すなわち、準安定性の強さは、系を大きくすると著しく増加するので、例えば、光メモリなどのスイッチングデバイス設計において、準安定状態の強さ（記録保持時間）を制御したり、ヒステリシスループの幅を広げたりする事が、物質の種類を変えずに系の大きさのみを調整することで実現する原理が与えられる。具体的物質に関する定量的評価などが今後の発展研究となる。

参考文献

[1] M. Nishino, C. Enachescu, S. Miyashita, P. A. Rikvold, K. Boukheddaden, F. Varret, *Sci. Rep. (Nature PG)* 1, 162 (2011).

1. 背景・目的

今日まで多く研究されてきた物質のうち、固体のもののほとんどは、結晶、すなわち「X線・粒子線に対する回折パターンが鋭いブラッグ反射の集合からなるもの」と定義される物質である[1]。他方、この条件を満たさない物質の存在もよく知られており、それらは漠然と曖昧に「アモルファス」（または「非晶質」）と総称される。これらの物質のなかには、結晶の固体にはない物性、機能を有し材料工学的に重要なものが少なくないが、構造についての考察は、その物質が「アモルファス」であると認定するところまでで保留したまま、さまざまな物性や機能の議論を行うことが多い。

ブロードなハローパターンが観測されるものを単に一括りにして、「アモルファス」と呼称するだけでは学術的な理解を深めることはできないが、それはハローパターンしか得られない場合の解析が容易ではなかったという歴史的制約によるところが大きい。しかし、その背景は最近になって大きく変わりつつある。

その第1は、計算機の処理能力の桁違いの向上によるもので、従来は必ずしも容易ではなかった逆モンテカルロ法のような計算[2] が楽に行えるようになり、複数種類の解析データ（例えば、X線回折と中性子回折、電子線回折、XAFS、ラマン散乱、NMR等）を同じモデルで統合解釈するアプローチが可能になったこと、第2は、コヒーレントX線回折イメージングの技術[3]において、原子レベルの集光レンズに相当するものを数値計算（2次元フーリエ変換）に置き換えることが可能になり、ブラッグピークが得られない系について、原子の並びを直接解釈しようとする機運が高まったことである。ただ、現状はまだ物理学的基础に関わる検討を多岐にわたって行う必要のある段階にあり、未知構造の試料に直ちに適用することはできない。

本研究では、アモルファス合金等の原子レベルの構造への関心を主軸とし、従来の各種の解析方法による検討を行いつつ、上述の新しい解析法の可能性を探ることを目的とする。

2. 研究成果

最近、Q.S. Zengらは、Ce-Al系で通常は得られないとされるfcc構造の置換型固溶体が高圧下で生成したという興味深い報告を行っている[4]。CeとAlの原子半径は、それぞれ1.85Å、1.25Åと、明らかに15%を超える大きな差異があり、ヒューム・ロザリ則[5]によれば、置換型固溶体は原理的にありえない。Ce-Al系は磁性、超伝導等の観点から関心を持たれ $\text{Ce}_3\text{Al}_{11}$ 、 CeAl_3 、 CeAl_2 、 CeAl 、 Ce_3Al の5つの安定した金属間化合物について多くの研究が行われている。物性の理解を深めるために、これらの化合物の相安定性（もしくは不安定性）をおさえることは非常に重要である。もし、高圧下などのある特殊な環境条件のもとで、Ce-Al系の金属間化合物がヒューム・ロザリ則の制約を超え、固溶体を作ることがあるとすれば、更に新規な物性を見出すことにつながる可能性も考えられる。また、非平衡状態での原子レベルの構造の点でも関心がもたれる。

本研究では、Ce-Al系の金属間化合物 CeAl 、 CeAl_2 、 $\alpha\text{-Ce}_3\text{Al}$ について、高エネルギーボールミル内での固相反応による構造変化を調べた。X線回折パターンにより経時変化を検討したところ、次のことが明らかになった。（1） CeAl_2 は非常に安定であり、48時間経過後も明瞭な変化は

認められない、(2) CeAl は CeAl_2 に変化し、余剰の金属 Ce が生じる、(3) $\alpha\text{-Ce}_3\text{Al}$ (六方晶) は、 $\beta\text{-Ce}_3\text{Al}$ (L12型、立方晶) に変化するが、金属 Ce (fcc 構造) のピークも出現する。この金属は格子定数のずれがあり、過飽和固溶体を形成している可能性も考えられる。

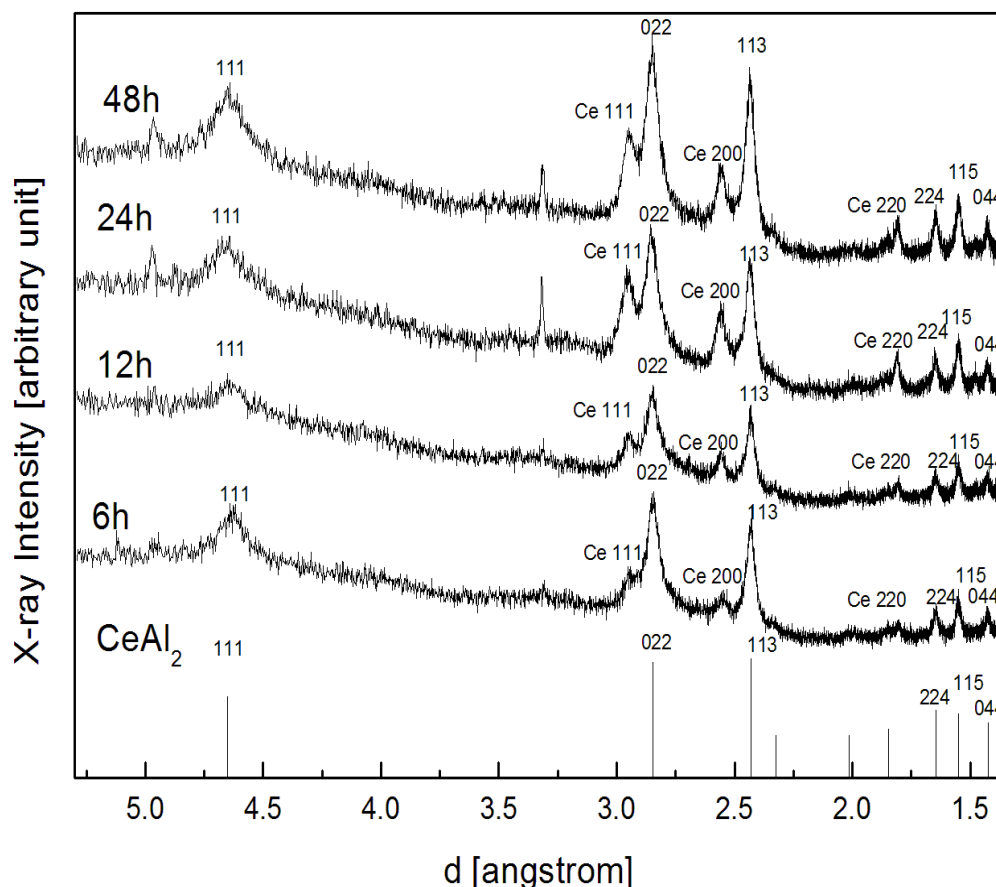


図1 金属間化合物 CeAl の高能率ボールミルによる構造変化。

3. 今後の方針

$\text{Ce}-\text{Al}$ 系の非平衡物質の原子レベル構造についての検討を継続する。また逆モンテカルロ法による構造最適化の有効性やX線自由電子レーザー等、コヒーレントなX線を用いる解析法の可能性についての調査を行う。

参考文献

- [1] International Union of Crystallography, Report of the Executive Committee for 1991, Acta Cryst. A48, 922-946 (1992). (オープンアクセスにて、インターネットからPDFファイルをダウンロードできる。
<http://journals.iucr.org/a/issues/1992/06/00/es0177/es0177.pdf>)
- [2] R. L. McGreevy, J. Phys.: Condens. Matter 13, R877-R913 (2001).
- [3] Friso van der Veen and Franz Pfeiffer, J. Phys.: Condens. Matter 16, 5003-5030 (2004).
- [4] Q.-S. Zeng, Y. Ding, W. L. Mao, W. Luo, A. Blomqvist, R. Ahuja, W. Yang, J. Shu, S. V. Sinogeikin, Y. Meng, D. L. Brewe, J.-Z. Jiang, and H.-K. Mao, Proc. Nat. Aca. Sci., 106, 2515 (2009).
- [5] W. Hume-Rothery, G.W. Mabbott, M. Channel-Evans, Phil. Trans. Royal Soc. (London) A233, 1 (1934).

6 研究成果リスト

平成 23 年度研究成果発表リスト

1. 論文発表

■先端表面敏感計測技術の開発と先進材料応用

国際誌

- [1] M. Xu, D. Fujita, K. Sagisaka, E. Watanabe, N. Hanagata, "Production of extended single-layer graphene", ACS NANO, Vol.5, Number 2, Page 1522 ~ 1528,(2011)
- [2] K. Onishi, F. Daisuke, "Novel Tip Shape Reconstruction Method for Restoration of AFM Topography Images Using Nano-structures with Given Shapes", ANALYTICAL SCIENCES, Vol.27, Number 2, Page 157 ~ 161,(2011)
- [3] N. Ishida, T. Iwasaki, D. Fujita, "Observation of photo-decomposition process of spherical organic polymers on rutile $\text{TiO}_2(110)$ surfaces", NANOTECHNOLOGY, Vol.22, Number 15, Page 155705-1 ~ 155705-3,(2011)
- [4] I. Katayama, S. Koga, K. Shudo, J. Takeda, T. Shimada, A. Kubo, S. Hishita, D. Fujita, M. Kitajima, "Ultrafast Dynamics of Surface-enhanced Raman Scattering due to Au Nanostructures", NANO LETTERS, Vol.11, Number 7, Page 2648 ~ 2654 (2011)
- [5] M. Xu, D. Fujita, H. Chen, N. Hanagata, "Formation of monolayer and few-layer hexagonal boron nitride nanosheets via surface segregation", NANOSCALE, Vol.3, Number 7, Page 2854 ~ 2858,(2011)
- [6] D. Fujita, "Nanoscale synthesis and characterization of graphene-based objects", SCIENCE AND TECHNOLOGY OF ADVANCED MATERIALS, Vol.12, Page 044611-1 ~ 044611-10,(2011)
- [7] H. Guo, D. Fujita, "In situ Observation of Surface Reconstruction of Si(001) with Stress/Strain Field Scanning Probe Microscopy", JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, Vol.50, Number 8, Page 08LB04-1 ~ 08LB04-4,(2011)
- [8] GUO Hongxuan, FUJITA Daisuke, "Developments of scanning probe microscopy with stress/strain fields", REVIEW OF SCIENTIFIC INSTRUMENTS, Vol.82, Number 12, Page 123706-1 ~ 123706-6,(2011)
- [9] KURAHASHI Mitsunori, Andrew Pratt, YAMAUCHI Yasushi, "Spin polarization of the Si(111)-7x7 surface: A study with a spin-polarized metastable helium atom beam", Surface Science Vol.605 Page 612 (2011).
- [10] Mikihiro Nishitani, Yukihiro Morita, Masaharu Terauchi, Yasuhiro Yamauchi, Kyohei Yoshino, Masahiro Sakai, Yusuke Takata, Yasushi Yamauchi, "Surface characterization of MgO:Al,N films with meta-stable de-excitation spectroscopy and x-ray photoelectron spectroscopy", Journal of the SID Vol. 19 Page 8 (2011).
- [11] A. Pratt, M. Kurahashi, Y. Yamauchi, "Spin-polarized metastable He study of surface magnetic order in Ho thin films", JOURNAL OF APPLIED PHYSICS Vol. 109 Page 07C111 (2011).
- [12] T. Suzuki, H. Kuwahara, Y. Yamauchi, "Effect of ion beam irradiation on magnetism of Fe(100) outermost surfaces studied by spin-polarized ion scattering spectroscopy", Surface Science Vol.605 Page 1197 (2011).
- [13] X. Sun, M. Kurahashi, A. Pratt, Y. Yamauchi, "First-principles study of atomic hydrogen adsorption on $\text{Fe}_3\text{O}_4(100)$ ", Surface Science Vol. 605 Page 1067 (2011).
- [14] X. Sun, Y. Yamauchi, "The geometric and electronic structure of Xe-adsorbed Fe(0 0 1) surface by first-principles calculations", Chemical Physics Letters Vol. 512 Page 99 (2011).

- [15] A Pratt, M Kurahashi, X Sun, Y Yamauchi, "Adsorbate-induced spin-polarization enhancement of Fe₃O₄(001)", J. Phys. D: Appl. Phys. Vol. 44 Page 0640101(2011).
- [16] T. Suzuki, Y. Yamauchi, S. Hishita, "Spin-Dependent Low-Energy 4He⁺ Ion Scattering from Nonmagnetic Surfaces", PRL Vol.107 Page 176101 (2011).
- [17] X. Sun, Y. Yamauchi, "First-principles calculations of Xe-adsorbed Pd(111) and Cu(111) surfaces with an empirical correction of van der Waals interactions", JOURNAL OF APPLIED PHYSICS Vol. 110 Page 103701 (2011).
- [18] K. Yoshino, Y. Morita, T. Nagatomi, M. Terauchi, T. Tsujita, T. Nakayama, Y. Yamauchi, M. Nishitani, M. Kitagawa, Y. Yamauchi, Y. Takai, "Investigation of Measurement Conditions of Metastable De-excitation Spectroscopy of MgO Thin Films Used for Plasma Display Panels", Journal of Surface Analysis Vol.18 Page 13 (2011).
- [19] A. Pratt, L. Dunne, X. Sun, M. Kurahashi, and Y. Yamauchi, "Energy-level alignment at the Alq₃/Fe₃O₄(001) interface", Appl. Phys. Vol. 111 Page 07C114 (2012).
- [20] Mitsunori Kurahashi, Yasushi Yamauchi, "Huge steric effects in surface oxidation of Si(100)", Huge steric effects in surface oxidation of Si(100)" PHYSICAL REVIEW B Vol. 85 Page 161302(R) (2012).
- [21] A. Pratt, M. Kurahashi, X. Sun, D. Gilks, Y. Yamauchi, "Direct observation of a positive spin polarization at the (111) surface of magnetite", PHYSICAL REVIEW B 85, 180409(R) (2012).
- [22] S Torbrügge, O Custance, S Morita and M Reichling, "Manipulation of individual water molecules on CeO₂(111)", J. Phys.: Condens. Matter 24, 084010 (10pp), (2012)
- [23] Keiko ONISHI, Tamaki IWASAKI and Daisuke FUJITA, "SPM DATA CONVERSION PROGRAM BASED ON ISO STANDARD DATA TRANSFER FORMAT" The 3rd International Symposium on Standardization of SPM, NIMS, (2012/03/01 - 2012/03/02)
- [24] M. Ishii, B. Towlson, N. Poolton, S. Harako, X. Zhao, S. Komuro, and B. Hamilton, "Effects of oxidization and deoxidization on charge-propagation dynamics in rare-earth-doped titanium dioxide with room-temperature luminescence", Journal of Applied Physics, Vol. 111, 053514, (2012).
- [25] M. Ishii, S. Harako, X. Zhao, S. Komuro, and B. Hamilton, "Observation of charge transfer process for optical emission of rare-earth dopant using electric probing technique", Journal of Luminescence, , doi:10.1016/j.lumin.2011.12.041 (2011).
- [26] M. Ishii, S. Harako, X. Zhao, S. Komuro, and B. Hamilton, "Charge propagation dynamics at trapping centers that induce the luminescence of rare-earth dopants in wide-gap materials", Applied Physics Letters, Vol. 99, 101909 (2011).

国内誌

- [27] 板倉明子, " 振興調整費『女性研究者支援』その後 ", 日本生理学会会誌 ,Vol.31/ Page 7 ～ 8
- [28] 板倉明子, 高井まどか, 甕久実, " 世界化学年記念・談話室特別連載 / 世界化学年記念・談話室特別連載 ", 日本表面科学会誌 ,Vol.32/Number 4/ Page 226 ～ 226
- [29] 板倉明子, 高井まどか, 甕久実, " 世界化学年特別企画を振り返って ", 日本表面科学会誌 Vol.33/Number3/ Page 178
- [30] 石井真史, Brian Towlson, 原子進, 趙新為, 小室修二, Bruce Hamilton, " 希土類添加半導体の発光における電子と正孔の役割 ", 電気学会論文誌C (電子・情報・システム部門誌) , Vol.132, 印刷中 (2012).
- [31] 石井真史, " 表面誘電緩和法の開発と市販ゴムシートの油劣化の非破壊評価への応用 ", 分析化学, Vol. 61, 403 (2012).

著書

- [32] 板倉明子, " 真空部品と可動機構 ", 真空夏季大学テキスト, H1 – H42

■先端表層領域計測技術の開発と先進材料応用

国際誌

- [33] K. Ishioka, A.K. Basak, H. Petek, Allowed and Forbidden, "Raman Scattering Mechanisms for Detection of Coherent LO Phonon and Plasmon-Coupled Modes in GaAs", Phys. Rev. B 84, 235202 (2011).
- [34] T.Nagatomi, H.Nakamura, Y.Takai, T.Ogiwara, T.Kimura, S.Tanuma, "Effects of Carbon Contaminations on Electron-Induced Damage of SiO₂ Film Surface at Different Electron Primary Energies", JOURNAL OF SURFACE ANALYSIS, Vol.18, No.1(2011).
- [35] T. Nagatomi, H. Nakamura, Y. Takai, S.Tanuma, "Approach to Quantitative Evaluation of Electron-Induced Degradation of SiO₂ Film Surface with Different Amounts of Carbon Contaminations", e-JOURNAL OF SURFACE SCIENCE AND NANOTECHNOLOGY, Vol.9, No. 2011(2011)
- [36] H.Shinotsuka, S.Tanuma, C, J. Powell, D.R.Penn, "Calculations of electron stopping powers for 41 elemental solids over the 50 eV to 30 keV range with the full Penn algorithm", NUCLEAR INSTRUMENTS & METHODS IN PHYSICS RESEARCH SECTION B-BEAM INTERACTIONS WITH MATERIALS AND ATOMS, Vol.270 (2011).
- [37] YANG Xi, XU Mingsheng, QIU Weiming, CHEN Xiaoqiang, DENG Meng, ZHANG Jinglin, H.Iwai, E.Watanabe, CHEN Hongzheng, "Graphene uniformly decorated with gold nanodots: in situ synthesis, enhanced dispersibility and applications", JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY, Vol.21, No.22(2011).
- [38] QIU Weiming, XU Mingsheng, YANG Xi, CHEN Fei, NAN Yaxiong, ZHANG Jinglin, H.Iwai, CHEN Hongzheng, "Biomolecule-assisted hydrothermal synthesis of In₂S₃ porous films and enhanced photocatalytic properties", JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY, Vol.21, No.35(2011)
- [39] M.Kazama, J.Adachi, H.Shinotsuka, M.Yamazaki, Y.Ohori, A.Yagishita, T.Fujikawa, "Theoretical study of X-ray photoelectron diffraction for fixed-in-space CO molecules", CHEMICAL PHYSICS, Vol.373, No.3(2011).
- [40] T.Fujii, H.Oohashi, T.Tachio, Y.Ito, VLAICUAUREL MIHAI, S.Fukushima, "Speculations on anomalous chemical states of Ti ions in FeTiO₃ observed by high-resolution X-ray K-beta emission spectra", JOURNAL OF ELECTRON SPECTROSCOPY AND RELATED PHENOMENA, Vol.184, No.1(2011).
- [41] K.Yoshii, Ignace Jarrigei, D.Matsumura, T.Nishihata, C. Suzuki, Y.Ito, T.Mukoyama, T.Tachio, H.Shinotsuka, S.Fukushima, " Resonant Inelastic X-ray Scattering at Ba-L₃ Edge in BaTiO₃", JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, Vol.50(2011).
- [42] Iva Matolinova, R.Fiala, I.Khalakhan, Mykhailo VOROKHTA, Z. Sofer, H.Yoshikawa, K.Kobayashi, Matolín V, "Synchrotron radiation photoelectron spectroscopy study of metal-oxide thin film catalysis: Pt-CeO₂ coated CNTs", APPLIED SURFACE SCIENCE, Vol.258, No.6(2011).
- [43] H. Niwa, M. Kobayashi, K. Horiba, Y. Harada, M. Oshima, K. Terakura, T. Ikeda, Y. Koshigoe, J. Ozaki, S. Miyata, S. Ueda, Y. Yamashita, H. Yoshikawa, K. Kobayashi, "X-ray photoemission spectroscopy analysis of N-containing carbon-based cathode catalysts for polymer electrolyte fuel cells", Journal of Power Sources, 196, 1006-1011 (2011).

- [44] H. YAMAOKA , A. KOTANI , Y. KUBOZONO, A.M. VLAICU, H. OOHASHI, T. TOCHIO, Y. ITO, and H. YOSHIKAWA, "Charge-Transfer Satellite in Ce@C82 Probed by Resonant X-ray Emission Spectroscopy", J. Phys. Soc. Jpn., 80, 14702-1-5 (2011)
- [45] K. Fugan, T. Mori, D. R. Ou, A. Suzuki, H. Yoshikawa, T. Masuda, K. Uosaki, Y. Yamashita, S. Ueda, K. Kobayashi, N. Okazaki, I. Matolinova, V. Matolin, "Activity of oxygen reduction reaction on small amount of amorphous CeOx promoted Pt cathode for fuel cell application", Electrochimica Acta, 56, 3874-3883 (2011)
- [46] O. Bierwagen, J.S. Speck, T. Nagata, T. Chikyow, Y. Yamashita, H. Yoshikawa, and K. Kobayashi, "Depletion of the In₂O₃ (001) and (111) surface electron accumulation by an oxygen plasma surface treatment", Appl Phys. Lett., 98, 172101-1-3 (2011)
- [47] T. Nagata, O. Bierwagen, M. E. White, M. Y. Tsai, Y. Yamashita, H. Yoshikawa, N. Ohashi, K. Kobayashi, T. Chikyow, and J. S. Speck, "XPS study of Sb-/In-doping and surface pinning effects on the Fermi level in SnO₂ thin films", Appl Phys. Lett. 98, 232107-1-3 (2011).
- [48] K. Nishio, M. Matvejeff, R. Takahashi, M. Lippmaa, M. Sumiya, H. Yoshikawa, K. Kobayashi and Y. Yamashita, "Delta-doped epitaxial La:SrTiO₃ field-effect transistor", Appl Phys. Lett. 98, 242113-1-3 (2011)
- [49] Y. Adachi, N. Ohashi, T. Ohgaki, T. Ohnishi, I. Sakaguchi, S. Ueda, H. Yoshikawa, K. Kobayashi, J. R. Williams, T. Ogino, H. Haneda, "Polarity of heavily doped ZnO films grown on sapphire and SiO₂ glass substrates by pulsed laser deposition", Thin Solid Films 519, 5875-5881 (2011).
- [50] M. Kobayashi, H. Niwa, Y. Harada , K. Horiba, M. Oshima, H. Ofuchi, K. Terakura, T. Ikeda, Y. Koshigoe, J. Ozaki, S. Miyata, S. Ueda, Y. Yamashita, H. Yoshikawa, K. Kobayashi, "Role of residual transition-metal atoms in oxygen reduction reaction in cobalt phthalocyanine-based carbon cathode catalysts for polymer electrolyte fuel cell", Journal of Power Sources, 196, 8346-8351 (2011)
- [51] R. Hayakawa, M. Yoshida, K. Ide, Y. Yamashita, H. Yoshikawa, K. Kobayashi, S. Kunugi, T. Uehara, and N. Fujimura, "Structural analysis and electrical properties of pure Ge₃N₄ dielectric layers formed by an atmospheric-pressure nitrogen plasma", Journal of Applied Physics, 110, 064103-1-5 (2011)
- [52] H. Tanaka, H. Yoshikawa, C. Tsuruta, Y. Matsui, and S. Kishida, "Enhancement of Intragrain Critical Current Density in Bi-Based Superconductor by Substitutional Structural Defects", IEEE TRANSACTIONS ON APPLIED SUPERCONDUCTIVITY, 21, 3203-3205 (2011).

国内誌

- [53] 荻原俊弥 , 永富隆清 , K.J.Kim, 田沼繁夫 , " 半球型電子分光器を搭載したオージェ電子分光装置のジオメトリー特性に基づいた傾斜ホルダーを利用した高感度 , 高深さ分解能オージェ深さ方向分析 ", J. Surf. Anal., 18 巻 , 3 号 ,174 - 181 (2011).
- [54] 荻原俊弥 , 永富隆清 , K. J. Kim, 田沼繁夫 , " 傾斜試料ホルダーを用いた極低角度電子・イオン入射による超高深さ分解能オージェ深さ方向分析 ", 表面科学 , 32 巻 ,10 号 , 664 - 669(2011).
- [55] 山下良之 , 長田貴弘 , 吉川英樹 , 知京豊祐 , 小林啓介 , " デバイス動作下硬 X 線光電子分光法による最先端材料の物性解明 ", 表面科学 , 32, 320-324 (2011).

著書

- [56] 岩井秀夫 , 荻原俊弥 , 福島整 , 田中彰博 , 田沼繁夫 , " 用語辞典 / 分担執筆 " , 分析化学用語辞典 (2011).

- [57] Masaki Saruyama, Yeong-Gi So, Koji Kimoto, Seiji Taguchi, Yoshihiko Kanemitsu, and Toshiharu Teranishi, "Spontaneous Formation of Wurzite-CdS/Zinc Blende-CdTe Heterodimers through a Partial Anion Exchange Reaction", *J. Am. Chem. Soc.*, 133 (44), 17598–17601(2011).
- [58] Koji Kimoto and Kazuo Ishizuka, "Spatially resolved diffractometry with atomic-column resolution", *Ultramicroscopy*, 111, 1111-1116 (2011).
- [59] Megumi Ohwada, Koji Kimoto, Kazutomo Suenaga, Yuta Sato, Yasuo Ebina and Takayoshi Sasaki, "Synthesis and Atomic Characterization of a Ti_2O_3 Nanosheet", *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2 (14), 1820-1823 (2011).
- [60] Masahiro Nagao, Takuro Nagai, Toru Hara and Koji Kimoto, "Effect of dimension on charge order domain in Ruddlesden-Popper manganites", *Physica B: Condensed Matter*, 406, 3192-3195 (2011).
- [61] X. Z. Yu, N. Kanazawa, Y. Onose, K. Kimoto, W. Z. Zhang, S. Ishiwata, Y. Matsui and Y. Tokura, "Near room-temperature formation of a skyrmion crystal in thin-films of the helimagnet FeGe ", *Nature Materials*, 10, 106-109 (2011).
- [62] T.Hara, K.Tsuchiya, K.Tsuzaki, X.Man, T.Asahata and A.Uemoto, "Application of orthogonally arranged FIB–SEM for precise microstructure analysis of materials", *Journal of Alloys and Compounds*, doi:10.1016/j.jallcom.2012.02.019, In Press, Available online 16 February 2012.
- [63] E.Okunishi, T.Kawai, M.Mitsuhara, S.Farjami, M.Itakura, T.Hara and M.Nishida, "HAADF-STEM studies of athermal and isothermal omega-phases in beta-Zr alloy", *Journal of Alloys and Compounds*, doi: 10.1016/j.jallcom.2011.12.115. In press available online.(2012)
- [64] K.Sakai, K.Mitsuda, N.Y.Yamasaki, Y.Takei, R.Yamamoto, T.Hara, K.Maehata, N.Iyomoto, K.Tanaka, "TEM-EDS with Breakthroughs in 3D Wiring and High-Speed Processing", *J. Low Temp. Phys.* 167, 759-764,(2012)
- [65] K.Maehata, N.Iyomoto, T.Yasumune, M.Maeda, S.Matsumura, T.Hara, K.Mitsuda, N.Yamasaki, K.Tanaka, "Development of a TES Microcalorimeter with a Mushroom Shaped Absorber Deposited on an Insulating Layer in an Overhang Region", *J. Low Temp. Phys.* 167, 226-231,(2012)
- [66] M.Matsuda, K.Kuramoto, Y.Morizono, S.Tsurekawa, E.Okunishi, T.Hara and M.Nishida. "Transmission electron microscopy of antiphase boundary-like structure of B19' martensite in Ti-Ni shape memory alloy", *ACTA MATERIALIA*, 59, 133-140,(2011).
- [67] L.Zhang, T.Ohmura, K.Sekido, K.Nakajima, T.Hara and K.Tsuzaki, "Direct observation of plastic deformation in iron-3% silicon single crystal by in situ nanoindentation in transmission electron microscopy", *SCRIPTA MATERIALIA*, 64, 9, 919-922, (2011)
- [68] S.Stehlik, J.Orava, T.Kohoutek, T.Wagner, M.Frumar, V.Zima, T.Hara, Y.Matsui, K.Ueda, M.Pumera, "Carbon nanotube chalcogenide glass composite", *JOURNAL OF SOLID STATE CHEMISTRY*, 183, 1, 144-149, (2010)
- [69] K.Sekido, T.Ohmura, L.Zhang, T.Hara, K.Tsuzaki, "The effect of interstitial carbon on the initiation of plastic deformation of steels", *MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING A-STRUCTURAL MATERIALS PROPERTIES MICROSTRUCTURE AND PROCESSING*, 530, 396-401, (2011)
- [70] T.Hayashi, T.Hara and E.Abe, "Complex oxide layer at a Nickel/Steel interface bonded under a moderate vacuum condition", *ISIJ INTERNATIONAL*, 51-11, 1859-1863, (2011).

- [71] S. Chen, A. Osaka, T. Ikoma, H. Morita, J. Li, M. Takeguchi and N. Hanagata, "Fabrication, microstructure, and BMP-2 delivery of novel biodegradable and biocompatible silicate-collagen hybrid fibril sheets", *Journal of Materials Chemistry* 21 (2011) 10942-10948.
- [72] S. Kim, Y. Oshima, H. Sawada, T. Kaneyama, Y. Kondo, M. Takeguchi, Y. Nakayama, Y. Tanishiro, K. Takayanagi, "Quantitative annular dark-field STEM images of a silicon crystal using a large-angle convergent electron probe with a 300-kV cold field-emission gun", *Journal of Electron Microscopy* 60 (2011) 109-116.
- [73] JJ. Xing, H. Gu, YU. Heo, and M. Takeguchi, "Initial transient structure and chemistry of intergranular glassy films in ferric-oxide doped strontium titanate ceramics", *Journal of Materials Science* 46 (2011) 4361-4367.
- [74] A. Hashimoto, K. Mitsuishi, M. Shimojo, YF. Zhu and M. Takeguchi, "Experimental examination of the characteristics of bright-field scanning confocal electron microscopy images", *Journal of Electron Microscopy* 60 (2011) 227-234.
- [75] P. Wang, G. Behan, AI. Kirkland, PD. Nellist, EC. Cosgriff, AJ. D'Alfonso, J. Adrian, AJ. Morgan, LJ. Allen, A. Hashimoto, M. Takeguchi, K. Mitsuishi, M. Shimojo, "Bright-field scanning confocal electron microscopy using a double aberration-corrected transmission electron microscope", *Ultramicroscopy* 111 (2011) 877-886.
- [76] M. Okuda N. Ogawa, M. Takeguchi, A. Hashimoto, M. Tagaya, S. Chen, N. Hanagata, T. Ikoma, "Minerals and Aligned Collagen Fibrils in Tilapia Fish Scales: Structural Analysis Using Dark-Field and Energy-Filtered Transmission Electron Microscopy and Electron Tomography", *Microscopy and Microanalysis* 17 (2011) 788-798.
- [77] YU. Heo, M. Takeguchi, JJ. Xing and Y. Nakayama, "Oxidation and reduction behavior of Ni and NiO layers sputter deposited onto yttrium-stabilized zirconia single crystals", *Thin Solid Films* 520 (2011) 138-143.
- [78] M. Tagaya, T. Ikoma, M. Takeguchi, N. Hanagata and J. Tanaka, "Interfacial Serum Protein Effect on Biological Apatite Growth", *Journal of Physical Chemistry C* 115 (2012) 22523-22533.
- [79] S. Kang, M. Takeda, M. Takeguchi, DS. Bae, "TEM Study and Magnetic Measurements of Precipitates Formed in Cu-Fe-Ni Alloys", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 11 (2012) 10800-10803.
- [80] K. Mitsuishi, A. Hashimoto, M. Takeguchi, M. Shimojo and K. Ishizuka, "Imaging properties of bright-field and annular-dark-field scanning confocal electron microscopy: II. Point spread function analysis", *Ultramicroscopy* 112 (2012) 53-60.
- [81] T. Noriki, S. Kang, M. Takeguchi and M. Takeda, "Nano-Scale Precipitates Formed in Cu-Co Based Alloys and Their Magnetic Properties", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 12 (2012) 1688-1691.
- [82] S. Kang, M. Takeda, M. Takeguchi, Z. Hiroi, G. W. Kim, DS. Bae, CG. Lee and BH. Koo, "Study on the Microstructures and the Magnetic Properties of Precipitates in a Cu-75-Fe-5-Ni-20 Alloy", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 12 (2012) 1337-1340.
- [83] S. Bysakh, K. Mitsuishi, M. Song, K. Furuya, K. Chattopadhyay, "Formation of amorphous xenon nanoclusters and microstructure evolution in pulsed laser deposited Ti_{62.5}Si_{37.5} thin films during Xe ion irradiation", *Journal of Materials Research*, 26 (2011) 62-69.
- [84] I.Sychugov, J.Valenta, K. Mitsuishi, M. Fujii, J. Linnros, "Photoluminescence Measurements of Zero-Phonon Optical Transitions in Silicon Nanocrystals", *Phys. Rev. B* 84, (2011) 125326-1-125326-5,
- [85] C. Wen, T. Nonomura, Y. Warashina, Y. Kubota, T. Nakamura, Y. Hayakawa, M. Tanaka, K. Isobe, and H. Tatsuoka, "Synthesis of single-phase polycrystalline Ca₂Si powder and sintered compacts", *International Journal of Materials Research* 102 (2011) 401-405.

- [86] Q. Yang, M. Tanaka, S. Liang, K. Ogino, H. Fujii, A. Ishida, and H. Tatsuoka, "Simple Synthesis of $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_x$ core/shell nanofibers using ZrSi_2 with gallium", *Thin Solid Films* 519 (2011) 8538-8541.
- [87] B. Zheng, N. Iketa, K. Sato, SATO Rodrigo, M. Song, Y. Takeda, H. Amekura, K. Oyoshi, K. Kono, D. Ila, N. Kishimoto, "Development and irradiation performance of stencil masks for heavy-ion patterned implantation", *SURFACE & COATINGS TECHNOLOGY*, 206, (2011) 806-811.
- [88] B. Zheng, M. Song, B. Chhay, Z. Xiao, R.L. Zimmerman, A. Sharma, N. Kishimoto, D. Ila, "Spectroscopic analysis of dipole interaction of metallic nanoparticles in dielectric multilayer dielectric thin film", *VACUUM* 84 (2010) 1302-1305.
- [89] H. X. Lu, T. Hoshiba, N. Kawazoe, I. Koda, M. Song, G.P. Chen, "Cultured cell-derived extracellular matrix scaffolds for tissue engineering", *Biomaterials* 32 (2011) 9658-9666.
- [90] J. Zhang, Y. Wang, X. Ding, Z. Zhang, Y. Zhou, X. Ren, K. Otsuka, J. Sun, and M. Song, "Stress-induced strain glass to martensite (R) transition in a $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{44.5}\text{Fe}_{5.5}$ alloy", *Physical Review B* 83, (2011) 174204-1-174204-8).
- [91] J. Zhang, Y. Wang, X. Ding, Z. Zhang, Y. Zhou, X. Ren, D. Wang, Y. Ji, M. Song, K. Otsuka, J. Sun, "Spontaneous strain glass to martensite transition in a $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{44.5}\text{Fe}_{5.5}$ strain glass", *Physical Review B* 84, (2011) 214201-1-214201-7.

国内誌

- [92] 原 徹, 田中啓一, 前畑京介, 満田和久, "透過型電子顕微鏡の組成分析への超伝導遷移端センサの応用", *応用物理*, 81-2, 139-142,(2012).
- [93] 竹口雅樹, 橋本綾子, 三石和貴, 下条雅幸, "走査型共焦点電子顕微鏡法の開発", *顕微鏡*, 46 (2011) 61 ~ 65.

解説

- [94] 木本浩司, 長井拓郎, "ローレンツ顕微鏡法と電子エネルギー損失分光法による強相関電子系材料の微細構造の観察", まぐね (日本磁気学会), vol. 6, 329-332 (2011).
- [95] 浅香透, 于秀珍, 木本浩司, 松井良夫, "秩序型ダブルペロブスカイトにおける磁区と結晶学的ドメインの結合", *日本結晶学会誌*, 53,2,119-123,(2011)

著書

- [96] 原 徹, "2.1. 電子線による EDS 分析", *環境・エネルギー材料ハンドブック III 技術編*, 第2章分析技術, 682-693, (2011)
- [97] M. Shimojo, K. Mitsuishi, M. Takeguchi, M. Tanaka and K. Furuya, "Nanofabrication using electron beam-induced deposition techniques" *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology* vol.17 (2011) 209-230.

■強磁場固体NMR計測技術の開発と先進材料応用

国際誌

- [98] 後藤敦, 大木忍, 端健二郎, 清水禎, "Optical switching of nuclear spin-spin couplings in semiconductors", *NATURE COMMUNICATIONS*, Vol.115, No.20,10284-10291, (2011) .
- [99] 後藤和馬, 武田和行, Michael M. Lerner, 末石芳巳, 丸山晋平, 後藤敦, 丹所正孝, 大木忍, 端健二郎, 石田祐之, "Analysis of bis(trifluoromethylsulfonyl)imide-doped paramagnetic graphite intercalation compound using ^{19}F very fast magic angle ", *CARBON*, Vol.49, No.12, 4064-4066, (2011).

- [100] Ono T, Shimoda K, Tsubota M, Kohara S, A Ichikawa, T Kojima, 丹所正孝, 清水禎, Kojima Y, "Ammonia Desorption Property and Structural Changes of $\text{LiAl}(\text{NH}_2)_4$ on Thermal Decomposition ", JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C , Vol. 115, No.20, 10289-10291, (2011)
- [101] 後藤敦, 大木忍, 端健二郎, 清水禎, "Optical-pumping double-nuclear-magnetic-resonance system with a Gifford McMahon cryocooler", JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, Vol.50, No.12, 126701-1-126701-5 (2011).

著書

- [102] 後藤 敦, 大木 忍, 端健二郎, 清水 禎, " 発核スピンの光制御を用いた量子コンピュータ実現に向けて ", NIMS NOW, Vol.11 No.7 p. 10,(2011))
- [103] Atsushi Goto, Shinobu Ohki, Kenjiro Hashi and Tadashi Shimizu, "Optical control of nuclear spins in solid-state NMR quantum computers", NIMS NOW International, Vol. 11. No. 7 p. 10, September,(2011)

■強力中性子線計測技術の開発と先進材料応用

国際誌

- [104] M. Mihalik, J. Prokleška, J. Kamarád, K. Prokeš, O. Isnard, G. J. McIntyre, A. Dönni, S. Yoshii, H. Kitazawa, V. Sechovský, and F. R. de Boer, "NdRhSn: A ferromagnet with an antiferromagnetic precursor", Phys. Rev. B 83, 104403-1-10 (2011).
- [105] A. Donni, H. Kitazawa, T. Stässl, L. Keller, M. Matsuda, K. Kakurai, G. Ano, M. Akatsu, Y. Nemoto, T. Goto, "Crystal Field Level Diagrams at the Pr Sites (8c) and (4a) in the Clathrate Compound $\text{Pr}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$ ", Journal of the Physical Society of Japan 80, 0447151-8 (2011).
- [106] A. Oyamada, T. Kaibuchi, M. Nishiyama, T. Itou, S. Maegawa, Y. Isikawa, A. Dönni, and H. Kitazawa, "Critical behavior in a Kondo-screening partially-ordered antiferromagnet CePdAl", Journal of Physics: Conference Series 320, 012067 (2011).
- [107] P. Holec J. P. Vejpravova, J. Plocek, I. Nemec, H. Kitazawa, D. Niznansky, "ACr₂O₄ /SiO₂ (A = Zn, Cu, Cd) nanocomposites, their preparation and physical properties", IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 18, 032024 (2011).
- [108] G. Ano, K. Matsuo, K. Araki, Y. Tachikawa, K. Mitsumoto, M. Akatsu, Y. Nemoto, T. Goto, N. Takeda, A. Kikkawa, A. Dönni and H. Kitazawa, "Quadrupole Ordering and Rattling in Clathrate Compound $\text{Pr}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$ ", Journal of Physics: Conference Series 273, 012002-1-4 (2011).
- [109] J. P. Vejpravova, J. Prokleska, V. Vales, S. Danis, A. Mantlikova, V. Holy, P. Brazda, S. Doyle, C. Ritter, H. Kitazawa, D. Niznansky, "High-Coercivity Iron Oxide Based Nanocomposites – Particle Shape and Magnetic Structure by Synchrotron and Neutron Scattering", IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 18 , 022010-1-4 (2011).
- [110] H. Kuroe, T. Hamasaki, T. Sekine, M. Hase, K. Oka, T. Ito, H. Eisaki, K. Kaneko, N. Metoki, M. Matsuda, and K. Kakurai, "Hybridization of magnetic excitations between quasi-one-dimensional spin chains and spin dimers in $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ observed using inelastic neutron scattering", Phys. Rev. B 83, 184423 1-8 (2011).
- [111] H. Kuroe, R. Kino, T. Hosaka, M. Suzuki, S. Hachiuma, T. Sekine, M. Hase, K. Oka, T. Ito, H. Eisaki, M. Fujisawa, S. Okubo, and H. Ohta, "Electric polarization induced by Neel order without magnetic superlattice: experimental study in $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ and numerical one in a small spin cluster", J. Phys. Soc. Jpn. 80, 083705 1-4 (2011).
- [112] M. Hase, V. Yu. Pomjakushin, V. Sikolenko, L. Keller, H. Luetkens, A. Dönni, and H. Kitazawa, "Negative magnetization of $\text{Li}_2\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ having a spin system composed of distorted honeycomb lattices and linear chains", Phys. Rev B 84, 104402 1-8 (2011).

- [113] K. Oka, T. Ito, H. Eisaki, M. Hase, T. Hamasaki, H. Kuroe, and T. Sekine, "Crystal growth of $\text{Cu}_{3-x}\text{Zn}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$ by continuous solid-state crystallization method," *J. Crystal Growth* 334, 108-112 (2011).
- [114] S. Abe, DH. Ping, M. Ohnuma, S. Ohnuma, "Selective Product of Magnetite through Addition of Small Amount of Metal Element" *JJAP* 50, 063002
- [115] J. Saida, K. Ito, T. Sanada, S. Sato, M. Imafuku, M. Ohnuma, A. Inoue, "Atomic structure of nanoscale quasicrystal-forming Zr-noble metal binary metallic glasses", *J. Alloys & Compounds* 509, S27-S33 (2011).
- [116] ES. Park, M. Ohnuma, DH. Kim, "Anormalous glass transition behavior in Cu-Zr-Sn alloy system", *J. Alloys & Compounds* 509, S52-S55 (2011).
- [117] J. Saida, T. Sanada, S. Sato, M. Imafuku, M. Ohnuma, T. Ohkubo, K. Hono, E. Matsubara, "Change in local environment upon quaicrystallization of Zr-Cu glassy alloys by addition of Pd and Pt", *J. Physics-condensed matter* 23, 175302 (2011).
- [118] S. Hasegawa, S. Takahashi, H. Iwase, S. Koizumi, N. Morishita, K. Sato, T. Narita, M. Ohnuma, Y. Maekawa, "Radiation-induced graft polymerization of functional monomer into poly(ether ether ketone) film and structure-property analysis of the grafted membrane", *Polymer* 52, 98-106(2011).
- [119] S.A. EL-Safty, A. Shahat, W Warkocki, M. Ohnuma, "Buiilding-block-based mosaic cage silica nanotube for molecular transport and separation.", *Small* 7, 62-65(2011).
- [120] Y. Oba, S. Koppoju, M. Ohnuma, T. Murakami, H. Hatano, K. Sasakawa, A. Kitahara, J. Suzuki, "Quantitative Analysis of Precipitates in Vanadium-microalloyed Medium Carbon Steels Using Small-angle X-ray and Neutron Scattering Methods", *ISIJ International*, 51, 1852-1858 (2011).
- [121] Y. Su, Y. Tomota, J. Suzuki, M. Ohnuma, "Hydrogen behavior in an Ultrafine-Grained Electrodeposited Pure Iron", *ISIJ international* 51, 1534-1538 (2011).
- [122] M. Ohnuma, G. Herzer, P. Kozikowsky, C. Polak, V. Budinsky, S. Koppoju, "Structural anisotropy of amorphous alloys with creep-induced magnetic anisotropy", *Acta Materialia* 60, 1278-1286(2012).
- [123] Y. Oba, S. Koppoju, M. Ohnuma, Y. Kinjo, S. Morooka, Y. Tomota, J. Suzuki, D. Yamaguchi, S. Koizumi, M. Sato, T. Shiraga, "Quantitative Analysis of inclusions in low carbons steel using small-angle X-ray and neutron scattering", *ISIJ International* 52, 457-463 (2012).
- [124] H. Kuroe, T. Hamasaki, T. Sekine, M. Hase, K. Oka, T. Ito, H. Eisaki, K. Kaneko, N. Metoki, M. Matsuda, and K. Kakurai, Hybridization of magnetic excitations between quasi-one-dimensional spin chains and spin dimers in $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ observed using inelastic neutron scattering, *Phys. Rev. B* 83, 184423 1-8 (2011).
- [125] H. Kuroe, R. Kino, T. Hosaka, M. Suzuki, S. Hachiuma, T. Sekine, M. Hase, K. Oka, T. Ito, H. Eisaki, M. Fujisawa, S. Okubo, and H. Ohta, Electric polarization induced by Neel order without magnetic superlattice: experimental study in $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ and numerical one in a small spin cluster, *J. Phys. Soc. Jpn.* 80, 083705 1-4 (2011).
- [126] K. Oka, T. Ito, H. Eisaki, M. Hase, T. Hamasaki, H. Kuroe, and T. Sekine, Crystal growth of $\text{Cu}_{3-x}\text{Zn}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$ by continuous solid-state crystallization method, *J. Crystal Growth* 334, 108-112 (2011).
- [127] H. Takeya, H. Fujii, M. ElMassalami, F. Chaves, S. Ooi, T. Mochiku, Y. Takano, K. Hirata, K. Togano, "A new noncentrosymmetric superconducting phase in the Li-Rh-B system", *J. Phys. Soc. Jpn.*, 80, 013702 (2011).

- [128] M. Nishino, C. Enachescu, S. Miyashita, P. A. Rikvold, K. Boukheddaden, F. Varret, "Macroscopic nucleation phenomena in continuum media with long-range interactions", *Sci. Rep. (Nature PG)* 1, 162; DOI:10.1038/srep00162 (2011).
- [129] T. Nakada, P. A. Rikvold, T. Mori, M. Nishino, and S. Miyashita, "Crossover between a Short-range and a Long-range Ising model", *Phys. Rev. B.* 84, 054433-(1-9) (2011).
- [130] T. Nakada, T. Mori, S. Miyashita, M. Nishino, S. Todo, W. Nicolazzi, and P. A. Rikvold, "Critical temperature and correlation length of an elastic interaction model for spin-crossover materials", *Phys. Rev. B.* 85, 054408-(1-8) (2012).
- [131] H. Mamiya and B. Jeyadevan, "Formation of non-equilibrium magnetic nanoparticle structures in a large alternating magnetic field and their influence on magnetic hyperthermia treatment", *IEEE Transactions on Magnetics*, in press.
- [132] H. Mamiya and S. Nimori, "Memory effects in Heisenberg spin glasses: Spontaneous restoration of the original spin configuration rather than preservation in a frozen state", *Journal of Applied Physics* Vol.111 (2012) 07E147-1-3
- [133] H. Mamiya and B. Jeyadevan, "Optimal design of nanomagnets for targeted hyperthermia", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* Vol.323 (2011) 1417-1422
- [134] H. Mamiya and B. Jeyadevan, "Hyperthermic effects of dissipative structures of magnetic nanoparticles in large alternating magnetic fields", *Scientific Reports* Vol.1 (2011) 00157-1-7.
- [135] H. Mamiya, N. Terada, H. Kitazawa, A. Hoshikawa, and T. Ishigaki, "Structural and Magnetic Properties of Dilute Spinel Ferrites: Neutron Diffractometry and Magnetometry Investigations", *Journal of Magnetism* Vol.16 (2011) 134-139
- [136] N. Tsujii, C. A. Uvarov, P. Klavins, T. Yi, S. M. Kauzlarich, "Crystal Structure and a Giant Magnetoresistance Effect in the New Zintl Compound $\text{Eu}_3\text{Ga}_2\text{P}_4$ ", *Inorg. Chem.* 51, 2860 (2012).
- [137] N. Tsujii, M. Imai, H. Kitazawa, "Superconducting properties and thermal expansion of $\text{YbGa}_x\text{Si}_{2-x}$ ", *J. Phys.: Conf. Ser.* 344, 012012 (2012).
- [138] J. H. Roudebush, N. Tsujii, A. Hurtando, H. Hope, Y. Grin, S. M. Kauzlarich, "Phase Range of the Type-I Clathrate $\text{Sr}_8\text{Al}_x\text{Si}_{46-x}$ and Crystal Structure of $\text{Sr}_8\text{Al}_{10}\text{Si}_{36}$ ", *Inorg. Chem.* 51, 4161 (2012)
- [139] H. Yamaoka, P. Thunstrom, I. Jarrige, K. Shimada, N. Tsujii, M. Arita, H. Iwasawa, H. Hayashi, J. Jiang, T. Habuchi, D. Hirayama, H. Namatame, M. Taniguchi, U. Murao, S. Hosoya, A. Tamaki, H. Kitazawa, "High-resolution photoelectron spectroscopy study of Kondo metals: SmSn_3 and $\text{Sm}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Sn}_3$ ", *Phys. Rev. B* 85, 115120 (2012).
- [140] H. Yamaoka, I. Jarrige, N. Tsujii, A. Kotani, J.F. Lin, F. Honda, R. Settai, Y. Onuki, N. Hiraoka, H. Ishii, K.D. Tsuei, "Pressure and Temperature Dependences of the Electronic Structure of CeIrSi_3 Probed by Resonant X-ray Emission Spectroscopy", *J. Phys. Soc. Japan* 80, 124701 (2011).
- [141] H. Yamaoka, I. Jarrige, N. Tsujii, J.F. Lin, T. Ikeno, Y. Ishikawa, K. Nishimura, R. Higashinaka, H. Sato, N. Hiraoka, H. Ishii, and K.D. Tsuei, "Strong Coupling between 4f Valence Instability and 3d Ferromagnetism in $\text{Yb}_x\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ Studied by Resonant X-ray Emission Spectroscopy", *Phys. Rev. Lett.* 107, 177203 (2011).
- [142] A. Ohmura, K. Fujimaki, F. Ishikawa, Y. Yamada, N. Tsujii, M. Imai, "Pressure effect on critical temperature for superconductivity and lattice parameters of AlB2-type ternary silicide $\text{YbGa}_{1.1}\text{Si}_{0.9}$ ", *Phys. Rev. B* 84, 104520 (2011).
- [143] S. Kimura, T. Fujita, N. Nishihagi, H. Yamaguchi, T. Kashiwagi, M. Hagiwara, N. Terada, Y. Sawai and K. Kindo, "Multi-frequency ESR measurements of the triangular lattice antiferromagnet CuFeO_2 in high magnetic fields", *Phys. Rev. B* 84 104449 (2011).

- [144] N. Terada, Y. Tsuchiya, H. Kitazawa, T. Osakabe, N. Metoki, N. Igawa and K. Ohoyama, "Magnetic correlations and the influence of atomic disorder in frustrated isosceles triangular lattice antiferromagnet CuMnO_2 ", Phys. Rev. B 84 064432 (2011).
- [145] T. Nakajima, A. Sunou, S. Mitsuda, N. Terada, S. Kimura, K. Kaneko and H. Yamauchi, "Magnons and electromagnons in a spin-lattice-coupled frustrated magnet CuFeO_2 as seen via inelastic neutron scattering", Phys. Rev. B 84 184401 (2011).
- [146] A. J. Princep, A. M. Mulders, E. Schierle, E. Weschke, J. Hester, W. D. Hutchison, Y. Tanaka, N. Terada, Y. Narumi and T. Nakamura, "High-order Ho multipoles in HoB_2C_2 observed with soft resonant x-ray diffraction", J. Phys. Cond. Matter 24 075602 (2012).
- [147] N. Terada, T. Osakabe and H. Kitazawa, "High-Pressure Suppression of Long Range Magnetic Order in the Triangular Lattice Antiferromagnet CuFeO_2 ", Phys. Rev. B 83 020403R (2011).
- [148] S. Mitsuda, K. Yoshitomi, T. Nakajima, C. Kaneko, H. Yamazaki, M. Kosaka, N. Aso, Y. Uwatoko, Y. Noda, M. Matsuura, N. Terada, S. Wakimoto, M. Takeda, K. Kakurai, "Uniaxial-stress enhancement of spin-driven ferroelectric polarization in a multiferroic $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_2$ ", J. Phys. Conference Series 340 012062 (2012).

国内誌

- [149] 茂筑高士, 小澤清, 土屋佳則, 井川直樹, " サイクル耐久性に優れたリチウムイオン二次電子正極材 ", 中性子産業利用推進協議会季報「四季」, 11, 3 (2011).
- [150] 間宮広明, " 磁性ナノ粒子を用いたがんの温熱治療 その詳細な発熱メカニズムをはじめて解明 ", 月刊化学 査読無 67 (2012) 77-77.

解説

- [151] 長谷正司, " 金森 -Goodenough 則 ", コラム: メイドインジャパン物理用語, パリティ, 2011 年 8 月号 P39
- [152] 大沼正人, " 小角散乱法によるナノサイズ不均質の評価 ", 表面科学, 33, 278-283(2012)
- [153] 大沼正人, " 金属組織研究への小角散乱の利用 ", 非破壊検査, 60, 86-92(2011)
- [154] 間宮広明, バラチャンドラン ジャヤデワン, " 磁性流体: 研究の動向と今後の展開 ", 磁性流体研究連絡会ニュースレター, 47, 12-15, (2011)

著書

- [155] H. Kitazawa and K. Hashi, "Structural and Thermodynamic Properties of Fullerene Nanowhiskers", Fullerene Nanowhiskers (Edited by K. Miyazawa, Pan Stanford publishing), Chapter 13, (2011) 185-196.

■放射光を利用した先進計測技術の開発と先進材料応用

国際誌

- [156] Vallerie Ann Innis-Samson and Kenji Sakurai, Hydrophobic switching nature of methylcellulose ultra-thin films: thickness and annealing effects, J. Phys.: Condens. Matter 23, 435010 (2011).
- [157] Vallerie Ann Innis-Samson, Mari Mizusawa, and Kenji Sakurai, X-ray Reflection Tomography: A New Tool for Surface Imaging, Anal. Chem., 83, 7600-7602 (2011).
- [158] Krassimir Stoev and Kenji Sakurai, Aberration effects in quick X-Ray reflectivity of curved samples, IOP Conference Series: Materials Science & Engineering, 24, 012014 (2011).
- [159] Mari Mizusawa and Kenji Sakurai, In-situ X-ray reflectivity measurement of polyvinyl acetate thin films during glass transition, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 24, 012013 (2011).

2. 口頭発表

■先端表面敏感計測技術の開発と先進材料応用

国際会議（招待）

- [160] D. Fujita, T. Iwasaki, K. Ishige, H. Guo, X. Mingsheng, "Standardization of Data Treatment and Management of Scanning Probe Microscopy" 3rd International Symposium on Standardization of SPM, 2012/03/01-02
- [161] D. Fujita, T. Iwasaki, K. Ishige, "GUIDELINE FOR RESTORATION PROCEDURE OF ATOMIC FORCE MICROSCOPY IMAGES DILATED BY FINITE PROBE SIZE" The 3rd International Symposium on Standardization of SPM, 2012/03/01-02
- [162] D. Fujita, T. Iwasaki, K. Ishige, "GUIDELINE FOR OPTIMIZATION OF SCANNING CONDITIONS FOR ATOMIC FORCE MICROSCOPY TOPOGRAPHY IMAGING" The 3rd International Symposium on Standardization of SPM, 2012/03/01-02
- [163] D. Fujita, "Measurements and analysis of nano materials" APMP2011 SYMPOSIUM, 2011/12/06

国内学協会会議（招待・依頼）

- [164] 藤田大介, 石田暢之, GUOHongxuan, "Introduction of Nano Interface Characterization for Environmental and Energy Materials Research" 第3回ナノ材料科学環境拠点シンポジウム, 2012/02/27
- [165] 藤田大介, "先端材料計測技術の開発と応用プロジェクトの目指すもの" NIMS 先端計測シンポジウム 2012, 2012/02/23
- [166] 藤田大介, "先端材料の開発に必要な基盤計測技術" 第3回 AIST-NIMS 計測分析シンポジウム, 2011/12/09
- [167] 藤田大介, "グラフェン超薄膜の顕微ラマンイメージング解析" Inside Raman Tokyo seminar 2011, 2011/11/17
- [168] 藤田大介, "先端的共通技術部門の紹介" 第11回 NIMS フォーラム, 2011/10/26
- [169] 藤田大介, "NIMS 先端材料計測プロジェクトの概要" NIMS-AIST(NRI) 計測・計算シミュレーション合同 WS, 2011/10/25

国際会議（一般）

- [170] K. Sagisaka, M. Michael, D. Fujita, David Bowler, "STM and DFT study on adsorption of phosphorus molecules on the Si(100) surface" The 6th International Symposium on Surface Science, 2011/12/11-15
- [171] M. Michael, K. Sagisaka, D. Fujita, "Investigation of the growth mode and electronic properties of Ni-clusters grown on HOPG by scanning tunneling microscopy" 6th. International Symposium on Surface Science, 2011/12/11-15
- [172] C. Leon, K. Sagisaka, D. Fujita, L. Han, "Surface States of Anatase TiO₂(101): an STM and STS Study" 6th International Symposium on Surface Science, 2011/12/11-15
- [173] J. Gao, N. Ishida, D. Fujita, "Epitaxial Growth of Graphene and Boron Nitride Layers on Metal Surfaces by Surface Segregation" International Symposium on Surface Science (ISSS-6), 2011/12/11-15
- [174] J. Gao, N. Ishida, D. Fujita, "Characterization of graphene and boron nitride layers on metal surfaces by surface segregation" The 15th International Conference on Thin Films (ICTF-15), 2011/11/08-11

- [175] J. Gao, D. Fujita, "Synthesis and Characterization of Graphene on Metal Substrates" BIT's 1st Annual World Congress of Nano-S&T, 2011/10/23-26
- [176] J. Gao, K. Sagisaka, N. Ishida, D. Fujita, "Epitaxial Growth of Single-layer Graphene on Pt(111) and Pd(111) by Surface Segregation" International Conference on Nanoscience & Technology China 2011, 2011/09/07-09

国内学協会会議（一般）

- [177] 鷺坂恵介, MICHAELMarz, 藤田大介, デビッドボウラー, "Si(100) 表面におけるリン分子の吸着構造" 日本物理学会第 67 回年次大会, 2012/03/24-27
- [178] MICHAELMarz, 鷺坂恵介, 藤田大介, "STM による HOPG 表面におけるニッケルクラスターの成長様式と電子状態の研究" 日本物理学会第 67 回年次大会, 2012/03/24-27
- [179] PEREZ LEONCarmen, 鷺坂恵介, 藤田大介, 韓礼元, "STM を用いた TiO₂ 表面における光増感色素の吸着研究" 日本物理学会第 67 回年次大会, 2012/03/24-27
- [180] 大西桂子, 藤田大介, "ナノ線幅計測のための AFM 像探針形状効果補正" 第 31 回表面科学学術講演会, 2011/12/15-17
- [181] 鷺坂恵介, 藤田大介, "Si(111)-7x7 表面のアダトム操作と走査トンネル分光" 平成 23 年度オープン研究会 走査型プローブ顕微鏡における最先端技術, 2011/12/02
- [182] 鷺坂恵介, 藤田大介, "STM 計測および DFT 計算を用いた Si(100) 表面のリン分子吸着構造の解析" NIMS -AIST 計測・計算シミュレーション合同ワークショップ, 2011/10/25
- [183] 石田暢之, 藤田大介, "ルチル型 TiO₂(110) 表面に吸着したフタロシアニンの STM 観察" 2011 年秋季 第 72 回 応用物理学会学術講演会, 2011/08/29 - 2011/09/02
- [184] 大西桂子, GUOHongxuan, 藤田大介, "走査型ヘリウムイオン顕微鏡によるグラフェン超薄膜のナノスケール計測・加工" 日本顕微鏡学会学術講演会（第 67 回）, 2011/05/16-18
- [185] 三石和貴, 大西剛, 高田和典, 橋本綾子, 藤田大介, 竹口雅樹, 大野隆央, 奈良純, "(111) 配向した La_{0.55}Li_{0.33}TiO₃ 膜中の板状欠陥の高分解能 STEM 観察" 日本顕微鏡学会 67 回学術講演会, 2011/05/16-18

■先端表層領域計測技術の開発と先進材料応用

国際会議（招待）

- [186] Vladimir Matolin, Iva Matolinova, H.Yoshikawa, K.Kobayashi, Blanka Detlefs, "HAXPES INVESTIGATION OF NANOSTRUCTURED PEM FUEL CELL CATALYSTS", HAXPES2011, Deutsches Elektronen-Synchrotron DESY, Hamburg, Bundesrepublik Deutschland, (2011.9.14-16).

国内学協会会議（招待・依頼）

- [187] 田沼繁夫, "研究・開発と X 線分析", 第 35 回湘南ハイテクセミナー, 神奈川大学総合理学研究所, 神奈川, 日本, (2011.12.1-2).
- [188] 田沼繁夫, 永富隆清, "感度係数法による表面定量分析", マイクロビームアナリシス第 141 委員会第 146 回委員会, 立命館大学びわこ草津キャンパス, 草津, 日本, (2011.11.24-25).
- [189] 吉川英樹, "SPRING-8 における HAXPES の現状と将来", 日本表面科学会 第 71 回表面科学研究会, 東京理科大学 森戸記念館, 東京, 日本, (2012.2.2).
- [190] 岩井秀夫, "中エネルギー分解能 AES 一元素分析のためのエネルギー軸目盛の校正", 表面分析実用化セミナー '11, 島津製作所 関西支社 マルチホール, 大阪, 日本, (2011.7.22).
- [191] 岩井秀夫, "オージェ電子分光法 (AES)", 第 51 回 表面科学基礎講座「表面・界面分析の基礎と応用」, 東京理科大学 1 号館 17 階会議室, 東京, 日本, (2011.06.28-30).

- [192] 篠塚寛志, "第1原理計算による化合物半導体の誘電関数の計算", 第31回表面科学学術講演会, タワーホール船堀, 東京, 日本, (2011.12.15-17).
- [193] 吉川英樹, 山下良之, 長田貴弘, "実用デバイスにおける電圧駆動状態での in-situ 硬X線光電子分光", 平成23年度GINO研究領域創成支援プロジェクトワークショップ, 国際ファッションセンター, 東京, 日本, (2012.3.21-22).

国際会議（一般）

- [194] H.Shinotsuka, S.Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn, "Calculations of electron stopping powers for 41 elemental solids over the 50 eV to 30 keV range with the full Penn algorithm", ECAISA 11, Cardiff City Hall, Cardiff, Wales, UK, (2011.09.04-09).
- [195] H.Iwai, M.Kobata, PIS Igor, H.Nohira, K.Kobayashi, "Application of laboratory type hard X-ray photoelectron spectroscopy system to more than 10 nm thickness overlayer thin films", 14th Europ. Conf. on Appl. of Surf. and Interf. (ECASIA), Cardiff City Hall, Cardiff, Wales, UK, (2011.09.04-09).
- [196] H.Shinotsuka, H.Yoshikawa, S.Tanuma, "Evaluation of model energy loss functions for electron inelastic scattering in solids", ECAISA 11, Cardiff City Hall, Cardiff, Wales, UK, (2011.09.04-09).
- [197] S.Fukushima, H.Shinotsuka, Y.Sonobayashi, "The Binding Energy Shift of Ag 3d between Ag₂O and Ag₂O₂", 14th Europ. Conf. on Appl. of Surf. and Interf. (ECASIA), Cardiff City Hall, Cardiff, Wales, UK, (2011.09.04-09).
- [198] S.Fukushima, T.Kimura, H.Iwai, Y.Sejimo, Y.Kariya, "AES Analysis for The Oxide Layer between Stainless Steel and Metallic Tin", Cardiff City Hall, Cardiff, Wales, UK, (2011.09.04-09).
- [199] S.Fukushima, S.Araki, Y.Iijima, N.Ishizu, H.Itoh, H.Iwai, M.Iwai, E.Iwase, T.Morimoto, K.Omura, M.Sato, M.Soma, K.Takahashi, M.Takano, Y.Takeuchi, Y.Tsujimoto, H.Yasufuku, A.Tanaka, K.Goto, "The Round-robin Test of Dispersion of Signal Intensity on XPS", Cardiff City Hall, Cardiff, Wales, UK, (2011.09.04-09).
- [200] H.Yoshikawa, Hua Jin, H.Tanaka, H.Shinotsuka, H.Iwai, RAI Masao, Sven Tougaard, S.Tanuma, "Dielectric functions of GaAs and GaSb by factor analysis of reflection electron energy loss spectra", Cardiff City Hall, Cardiff, Wales, UK, (2011.09.04-09).
- [201] H.Yoshikawa, SHIMODA Masahiko, Mitsuhiro Arisawa, Shuto Satoshi, Tomoya Konishi, Shiro Tsukamoto, Y.Yamashita, Shigenori Ueda, K.Kobayashi, "IMMOBILIZED PALLADIUM CATALYSTS ON SULFUR-TERMINATED SUBSTRATE STUDIED BY HARD X-RAY PHOTOEMISSION" HAXPES2011", Deutsches Elektronen-Synchrotron DESY, Hamburg, Bundesrepublik, Deutschland, (2011.9.14-16).

国内学協会会議（一般）

- [202] 石岡邦江, H. Petek, "E0 ギャップ近傍で励起したガリウム砒素のコヒーレントフォノンの光検出メカニズム2", 日本物理学会第66回年次大会, 富山大学, 富山市, 日本, (2011.9. 21-24).
- [203] 田沼繁夫, "角度分解一反射電子スペクトルを用いた誘電関数計測法の開発と応用 / 角度分解一反射電子スペクトルを用いた誘電関数計測法の開発と応用", NIMS-AIST 計算・計測シミュレーション合同WS, 産業技術総合研究所, つくば, 日本, (2011.10.25).
- [204] 篠塚寛志, 田沼繁夫, C.J. Powell, D.R. Penn, "10eV - 30 keV における固体中の電子阻止能の計算", 第31回表面科学学術講演会, タワーホール船堀, 東京, 日本, (2011.12.15-17).
- [205] 篠塚寛志, 吉川英樹, 田沼繁夫, "固体中における電子の非弾性散乱に関するモデルエネルギー損失関数のuひょう", 2011年度 実用表面分析講演会, 東京大学, 東京, 日本, (2011.10.17-18).

- [206] 荻原俊弥, 永富隆清, 田沼繁夫, "高傾斜試料ホルダーを用いた極低角度電子・イオン入射オージェ深さ方向分析", 日本分析化学会第 60 年会, 名古屋大学, 名古屋市, 日本, (2011.9.14-16).
- [207] 荻原俊弥, 永富隆清, 田沼繁夫, "極低角度入射ビームを用いた高感度, 高分解能オージェ深さ方向分析による極薄膜多層試料の分析", 2011 年度実用表面分析講演会, 東京大学, 東京, 日本, (2011.10.17-18).
- [208] 荻原俊弥, 永富隆清, 田沼繁夫, "極低角度入射ビームを用いた極薄膜多層試料のオージェ深さ方向分析", 第 31 回表面科学学術講演会, タワーホール船堀, 東京, 日本, (2011.12.15-17).
- [209] 田中彰博, 木村隆, 福島整, 岩井秀夫, 荻原俊弥, 田沼繁夫, "VAMAS- 電子ビーム損傷ラウンドロビン試験報告", 表面科学会, 名城大学名駅サテライト, 名古屋, 日本 (2012.02.09-10)

■超先端電子顕微鏡技術の開発と先進材料応用

国際会議 (招待)

- [210] K. Kimoto, Status report of NIMS-Titan; preliminary results at 80 kV TEM and STEM, FEI "Acht 2011" Meeting Program, FEI Company & FEI Japan Ltd., 2011/07/20-2011/07/22
- [211] T.Hara, K.Tsuchiya, K.Tsuzaki, X.Man, T.Asahata and A.Uemoto, "Application of orthogonally-arranged SEM-FIB to microstructure analysis of martensite", International Conference on Martensitic Transformations 2011, Osaka, Japan, 2011/09/04-2011/09/09
- [212] M. Takeguchi, K. Mitsuishi, L. Dan and M. Shimojo, Name, "Electron holography combined with a stage-scanning system" IUMAS-V, Seoul (Korea), 2011/05/22-2011/05/27.
- [213] PD. Nellist, P. Wang, AI. Kirkland, JD. Adrian, AJ. Morgan LJ. Allen, A. Hashimoto, M. Takeguchi, K. Mitsuishi and M. Shimojo, "Aberration-corrected scanning confocal electron microscopy for three-dimensional imaging and analysis of materials" FEMMS2011, California (USA), 2011/09/18-2011/09/23.
- [214] PD. Nellist, P. Wang, AI. Kirkland, JD. Adrian, AJ. Morgan LJ. Allen, A. Hashimoto, M. Takeguchi, K. Mitsuishi and M. Shimojo, "Optical sectioning and confocal microscopy in an aberration-corrected transmission electron microscope for three-dimensional imaging and analysis of materials", International Symposium on Advanced Electron Microscopy, Beijing (China), 2012/01/05-2012/01/07.
- [215] M. Tanaka and M. Takeguchi, "Si nano-dot formation in oxidized Si film by TEM electron beams", 1st Asia-Arab Sustainable Energy Forum, Nagoya (Japan), 2011/08/23-2011/08/26.

国内学協会会議 (招待・依頼)

- [216] 木本浩司, "高分解能 TEM-EELS による極微小領域の結晶構造解析", ナノプローブテクノロジー第 167 員会, 日本学術振興会, 2011/01/11-2011/01/11
- [217] 木本浩司, "EELS 基礎", 第 27 回分析電子顕微鏡討論会, 日本顕微鏡学会 分析電子顕微鏡分科会, 2011/09/06-2011/09/07
- [218] 木本浩司, "Spatially-resolved diffractometry による原子コラムの観察", 超分解能電子顕微鏡分科会, 日本顕微鏡学会, 2011/11/29-2011/11/29
- [219] 原徹, "直交配置型 SEM-FIB の特徴と金属材料観察への応用", 日本学術振興会 132 委員会 第 196 回研究会, 日本学術振興会, 2011/07/29-2011/07/29
- [220] 原徹, "TES 型 X 線検出器の透過型電子顕微鏡分析装置としての応用", 日本学術振興会第 141 委員会 第 145 回研究会, 日本学術振興会, 2011/09/15-2011/09/16
- [221] 原徹, "TEM での EDS 分析はどこまで定量できるか - 現状と課題 -", 日本顕微鏡学会デバイス解析分科会 電子顕微鏡解析技術フォーラム, 日本顕微鏡学会デバイス解析分科会, 2011/08/26-2011/08/27

- [222] 原徹, "金属材料組織観察を目的とした直交配置型 FIB-SEM - 特長と応用例 -, SMA シンポジウム 2011, 社団法人形状記憶合金協会, 2011/11/25-2011/11/25
- [223] 原徹, "TEM/STEM での EDX の応用について ", 学振 141 委員会研修セミナー, 日本学術振興会 マイクロビームアナリシス第 141 委員会, 2011/12/01-2011/12/02
- [224] 原徹, " 直交配置型 FIB-SEM の特徴と金属材料組織観察への応用 ", 平成 23 年度マテリアル電子線トモグラフィ研究部会講演会, 日本顕微鏡学会マテリアル電子線トモグラフィ研究部会, 2011/12/16-2011/12/16
- [225] 三石和貴, 橋本綾子, 下条雅幸, 竹口雅樹, 石塚和夫, " 共焦点電子顕微鏡法による 3 次元観察の可能性 ", 荷電粒子ビームの工業への応用第 132 委員会第 199 回研究会, 東京 (日本), 2012/01/20.
- [226] 三石和貴, " 2 次電池材料の電子顕微鏡観察 ", 第 3 回 AIST-NIMS 計測分析シンポジウム, 産業技術総合研究所, つくば (日本) 2011/12/09.
- [227] 三石和貴, 橋本綾子, 竹口雅樹, 下条雅幸, 石塚和夫, " 共焦点電子顕微鏡の深さ分解のメカニズム ", 第 7 回日本顕微鏡学会 超分解能電子顕微鏡分科会, 名古屋市, 2011/11/30.
- [228] 藤田大介, 野口秀典, 三石和貴, 橋本綾子, 石田暢之, " グリーンイノベーションのためのナノスケール表面計測 ", NCCG-41 第 41 回結晶成長国内会議, つくば市 (日本), 2011/11/04.

国際会議 (一般)

- [229] M. Takeguchi, X. Zhang, A. Hashimoto, K. Mitsuishi, M. Shimojo, P. Wang, PD. Nellist and AI. Kirkland, "Three Dimensional Observation of Mesoporous Silica-Hematite Hollow Spheres by Scanning Confocal Electron Microscopy", APMC10, Perth (Australia), 2012/02/05-2012/02/09.
- [230] M. Takeguchi, M. Shimojo, L. Dan and K. Mitsuishi, "Development of sample-scanning electron holography", Microscopy and Microanalysis 2011, Nashville (USA), 2011/08/07-2011/08/11.
- [231] M. Tanaka, "In-situ Observation of Ni Clusters on Oxide Surfaces by UHV-TEM/STM", 6th International Symposium on Surface Science, Tokyo (Japan), 2011/12/11-2011/12/15.
- [232] A. Hashimoto, "High Temperature Observation of Pt nanoparticles on Graphene Layers by Aberration Corrected Transmission Electron Microscopy", APMC10, Perth (Australia), 2012/02/05-2012/02/09.
- [233] S. J. Ye, M. Song, A. Matsumoto, K. Togano, M. Takeguchi, H. Kumakura, R. Teranishi, T. Kiyoshi, "Comparison of SiC and/or toluene additives to the critical current density of internal Mg diffusion-processed MgB₂ wires", 24th International Symposium on Superconductivity (ISS2011), FUNABORI, Tokyo, 日本 (Japan), 2011/10/24-2011/10/26.

国内学協会会議 (一般)

- [234] 木本浩司, "Spatially-resolved diffractometry による原子コラムの観察 ", 顕微鏡学会第 67 回学術講演会, 福岡市 (日本), 2011/05/16-2011/05/18.
- [235] 木本浩司, " モノクロメーターを備えた高分解能電子顕微鏡の空間分解能 ", 顕微鏡学会第 67 回学術講演会, 福岡市 (日本), 2011/05/16-2011/05/18.
- [236] 竹口雅樹, 三石和貴, Lei Dan, 下条雅幸, " 試料走査電子線ホログラフィーの開発 ", 顕微鏡学会第 67 回学術講演会, 福岡市 (日本), 2011/05/16-2011/05/18.
- [237] 竹口雅樹, 神谷博道, 小粥啓子, " コンパクトな電子線バイプリズムの開発 ", 顕微鏡学会第 67 回学術講演会, 福岡市 (日本), 2011/05/16-2011/05/18.
- [238] 石川信博, 板垣孟彦, 長井寿, 高橋克則, " 藻場育成のためのスラグ浚渫土混合材固化メカニズムの解析 ", 日本鉄鋼協会第 162 回講演大会, 大阪市 (日本), 2011/9/20-2011/9/22.

- [239] 石川信博, 荻原俊弥, 竹口雅樹, 渡部秀人, 稲見隆, "SiO₂ 含有 FeO ウスタイトの熔融温度域での挙動 TEM 内その場観察 " 日本金属学会第 149 回講演大会, 宜野湾市 (日本), 2011/11/7-2011/11/9.
- [240] 三石和貴, 大西剛, 高田和典, 橋本綾子, 竹口雅樹, 藤田大介, 奈良純, 大野隆央 "(111) 配向した La_{0.55}Li_{0.33}TiO₃ 膜中の板状欠陥の高分解能 STEM 観察 ", 日本顕微鏡学会第 67 回学術講演会, 福岡市 (日本), 2011/05/16-2011/05/18.
- [241] 田中美代子, "SrTiO₃ 上金属クラスター／薄膜の観察 ", 顕微鏡学会第 67 回学術講演会, 福岡市 (日本), 2011/05/16-2011/05/18.
- [242] 田中美代子, " UHV-TEM/STM による SrTiO₃ 上 Ni クラスターのその場観察 ", 2012 年春季第 59 回応用物理学関係連合講演会, 新宿区 (日本), 2012/03/15-2012/03-18.
- [243] 橋本綾子, "Control of observation environments in a transmission electron microscope by specimen holders", 第 3 回 ナノ材料科学環境拠点シンポジウム, つくば市 (日本), 2012/02/27.
- [244] 橋本綾子, XINGJuanJuan, 竹口雅樹, " 光照射 TEM 試料ホルダーの開発とその応用 / 光照射 TEM 試料ホルダーの開発とその応用 ", NIMS 先端計測シンポジウム 2012, つくば市 (日本), 2012/02/23.
- [245] 橋本綾子, 三石和貴, 竹口雅樹, " 光触媒材料観察のための試料ホルダーシステムの開発 ", 日本顕微鏡学会第 67 回学術講演会, 福岡市 (日本), 2011/05/16 - 2011/05/18.
- [246] 橋本綾子, " 光機能材料観察に向けた透過型電子顕微鏡試料ホルダーの開発 ", 第 18 回シンポジウム「光触媒反応の最近の展開」, 東京 (日本), 2011/12/12.
- [247] 三石和貴, 大西剛, 高田和典, 橋本綾子, 藤田大介, 竹口雅樹, 大野隆央, 奈良純, "(111) 配向した La_{0.55}Li_{0.33}TiO₃ 膜中の板状欠陥の高分解能 STEM 観察 ", 日本顕微鏡学会 67 回学術講演会, 福岡市 (日本), 2011/05/16 - 2011/05/18.
- [248] Xiaobin Zhang, 竹口雅樹, 橋本綾子, 三石和貴, 手塚 還, 下条雅幸, "Effects of pinhole size and chromatic aberration on the depth", 日本顕微鏡学会第 67 回学術講演会, 福岡市 (日本), 2011/05/16 - 2011/05/18.
- [249] M. Song, S. J. Ye, M. Takeguchi, M. Shimojo, K. Furuya, A. Matsumoto, K. Togano, H. Kumakura, "3 Dimensional-STEM of dispersed nano structures in materials", 日本顕微鏡学会第 67 回学術講演会発表要旨集, 福岡市 (日本), 2011/05/16-2011/05/18.
- [250] 大吉啓司, 長谷川明, " アルミナ微粒子への低温電子線照射による γ 相から Re₂O₃(II) 型高压相への相変態 ", 2011 年春季第 58 回応用物理学関係連合講演会, 厚木市 (日本), 2011/03/24 - 2011/03/27.

■強磁場固体 NMR 計測技術の開発と先進材料応用

国内学協会会議（招待・依頼）

- [251] 清水禎, "1GHz 級 NMR 磁石の大震災からの復旧状況 (930MH z 磁石の場合) ", 2011 年度秋季低温工学・超電導学会, 金沢市, (12/9-12/11)

国際会議（一般）

- [252] Mutsuo Igarashi, Takehito Nakano, Atsushi Goto, Kenjiro Hashi, Tadashi Shimizu, Atsufumi Hanazawa and Yasuo Nozue, "NMR Property of Rubidium Loaded Sodalite", 16th International Symposium on Intercalation Compounds, (Sec-Ustupky, Czech Republic, 2011/05/22-2011/05/27
- [253] M Ando, I Oikawa, Y Noda, OHKI Shinobu, TANSO Masataka, SHIMIZU Tadashi, H Kiyono, H Maekawa, "High field O-17 NMR study of defects in doped zirconia and ceria", 17th International Conference on Solid State Ionics, Tronto, Canada, 2009/06/28 - 2009/07/03

- [254] IGARASHI Mutsuo, 中野岳仁, 清水禎, 後藤敦, 端健二郎, 大木忍, ファム・タン・ティ, 野末泰夫, "Relaxation Property of NMR in Low-Silica X Zeolite Heavily Loaded with Sodium", Inter.Conf. of New Science Created by Materials with Nano Spaces, 仙台市, 2011/11/24 - 2011/11/26
- [255] 品川秀行, 大木忍, 藤戸輝昭, 清水禎, "Development of Leak-Tight MAS Rotor for Liquid Samples", The 52nd ENC, Pacific Grove, California, USA, 2011/04/10 - 2011/04/15

国内学協会会議（一般）

- [256] 五十嵐睦夫, 中野岳仁, 後藤敦, 端健二郎, 清水禎, 伊藤正行, 水金貴裕, ファム・タン・ティ, 野末泰夫 "ナトリウムを飽和吸蔵した LSX 型ゼオライトの高温 NMR 特性", 日本物理学会 2011 年秋季大会 (富山大学) (2011 年 9 月 21 日～ 24 日)
- [257] 後藤敦, "光ポンピング法を偏極源とした固体超偏極技術の開発 "JST さきがけ物質と光作用」公開シンポジウム, アキバホール, 東京, (2011 年 12 月 15 日～ 16 日)
- [258] 大橋竜太郎, 熊谷翼秀, 水野元博, 瀬川浩代, 丹所正孝, 清水禎, " 固体 NMR によるハイブリッドタニニアフィルム解析 ", 固体 NMR・材料フォーラム, 京都平安ホテル, 京都市, (2011 年 10 月 25 日)
- [259] 五十嵐睦夫, 中野岳仁, 後藤敦, 端健二郎, 清水禎, 大木忍, 伊藤正行, 水金貴裕, ファム・タン・ティ, 野末泰夫, " ナトリウムを飽和吸蔵した LSX 型ゼオライトの高温 NMR 特性 " 日本物理学会 2011 年秋季大会, 富山大学五福キャンパス, 富山市, 2011 年 9 月 21 日～ 2011 年 9 月 24 日
- [260] 橋本康博, 名雪三依, 松井久仁雄, 清水禎, " トバモライト生成への Al³⁺ の影響 : 高磁場 NMR による Al 置換位置の特定 ", セメント技術大会, ホテルメトロポリタン, 東京, 2011 年 5 月 18 日～ 2011 年 5 月 20 日
- [261] 後藤和馬, 武田和行, Lerner M. Michael, 後藤敦, 丹所正孝, 端健二郎, 大木忍, 清水禎, 丸山晋平, 石田祐之, "19F NMR によるフッ化分子導入黒鉛層間化合物の状態分析 ", 日本化学会第 91 春季年会, 神奈川大学, 横浜市, 2011/03/26 ～ 2011/03/29
- [262] 後藤敦, 大木忍, 端健二郎, 清水禎, 瀧澤智恵子, 加藤誠一, 北澤英明, " 光ポンピング法を偏極源とした固体超偏極技術の開発 ", 日本物理学会第 66 回年次大会, 新潟大学, 新潟市, 2011 年 03 月 25 日～ 2011 年 03 月 28 日

■強力中性子線計測技術の開発と先進材料応用

国際会議（招待）

- [263] M. Ohnuma, "Combined Use of Small-Angle X-Ray and Neutron Scattering: SAS in Color", TMS2012(アメリカ材料系 3 学会 141 回年会), 合衆国 (オランダ), 2012/3/11-15
- [264] M. Ohnuma, "Microstructure and Magnetic Anisotropy in Amorphous and Nanocrystalline Materials", 56th Annual Conference on Magnetism & Magnetic Materials (American Institute of Physics), アメリカ合衆国 (フェニックス), 2011/10/30~11/3
- [265] M. Ohnuma, "Combined Use of Small-Angle X-ray and Neutron Scattering", The 7th International Symposium on the Characterization of Metal, 韓国金属学会 (大田), 2011/09/26 -9/27
- [266] M. Ohnuma, "Residual strain of the amorphous softmagnetic ribbons with creep induced anisotropy", Thermec' 2011, カナダ (ケベック), 2011/08/01-08/05
- [267] M. Nishino, "Macroscopic nucleation and scale free phenomena in long-range elastic interaction systems", International Workshop on Studies on Phase Transitions, Tokyo Univ. Yayoi Auditorium, 2011/06/09

- [268] H. Mamiya, B. Jeyadevan, "Numerical study on dissipative structures of magnetic nanoparticles in a large alternating magnetic field and targeted hyperthermia treatment", JT Conf. on Magnetic Nanoparticles for Biomedical Applications" (招待講演) 2011/11/12, Institute of Biomedical Engineering, (台中市, 台湾)

国内学協会会議 (招待・依頼)

- [269] 北澤英明, "ナノ計測技術によるアルミナ系 ReRAM デバイス開発", 第3回 AIST-NIMS 計測分析シンポジウム, 産業技術総合研究所, 2011/12/09 - 2011/12/09
- [270] 北澤英明, "中性子散乱によるマルチスケール解析と環境・エネルギー関連材料への応用", NIMS-AIST (NRI) 計測・計算シミュレーション合同 WS, 産業技術総合研究所, 2011/10/25 - 2011/10/25
- [271] 北澤英明, "中性子散乱によるマルチスケール解析と環境・エネルギー関連材料への応用", 第8回先端計測オープンセミナー, 物質・材料研究機構, 2012/1/23.
- [272] 北澤英明, "希土類カゴ状化合物の中性子散乱研究", 三機関連携&鉄系超伝導合同研究会「超伝導と磁性とフォノン」, KKR 箱根宮ノ, 2012/01/23 - 2012/01/24
- [273] 北澤英明, "中性子散乱によるマルチスケール解析と環境・エネルギー関連材料への応用", NIMS 先端計測シンポジウム 2012, 物質・材料研究機構, 2012/2/23.
- [274] 茂筑高士, "新規マンガン酸リチウム正極物質の結晶構造と電池特性", 中性子産業利用推進協議会「電池材料研究会」, 研究社英語センタービル (東京都新宿区), (2011.11.17)

国際会議 (一般)

- [275] H. Kitazawa, A. Doenni, Y. Tsuchiya, N. Terada, Y. Kawamura, H. Suzuki, O. Sakai, M. Matsuda, K. Kakurai, G. Ano, M. Akatsu, Y. Nemoto, T. Goto, "Inelastic Neutron Scattering and High-field Magnetization Studies of the Clathrate Compound $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$ ", 5th European Conference on Neutron Scattering, Prague, 2011/07/17 - 2011/07/22
- [276] H. Kitazawa, Y. Kawamura, K. Momma, S. Kato, N. Tsujii, T. Mochku, A. Doenni, J. Prchal, J. Zhang, S. Torii, M. Yonemur, T. Kamiyama, "The isostructural phase transition in $\text{TbPd}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Al}$ and $\text{TbNi}_{1-y}\text{Cu}_y\text{Al}$ studied by high-resolution powder neutron diffraction", 1st Asia-Oceania Conference on Neutron Scattering 2011, Tsukuba, 2011/11/21 - 2011/11/24
- [277] M. Hase, V. Yu. Pomjakushin, V. Sikolenko, L. Keller, A. Dönni, and H. Kitazawa, "Negative magnetization of $\text{Li}_2\text{Ni}-\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ including two spin subsystems, distorted honeycomb lattice and linear chain", The 26th International Conference on Low Temperature Physics (LT26), Beijing, China, August 10 – 17, 2011.
- [278] T. Hosaka, S. Hachiuma, H. Kuroe, T. Sekine, M. Hase, K. Oka, T. Ito, H. Eisaki, M. Fujisawa, S. Okubo, and H. Ohta, "Magnetic and Electric Properties in the Distorted Tetrahedral Spin Chain System $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ ", The 26th International Conference on Low Temperature Physics (LT26), Beijing, China, August 10 – 17, 2011.
- [279] K. Misoka, K. Doi, T. Hamasaki, H. Kuroe, T. Goto, T. Sekine, T. Sasaki, M. Hase, K. Oka, T. Ito, and H. Eisaki, "Cu-NMR study on dimer-chain complex quantum spin system $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ ", The 26th International Conference on Low Temperature Physics (LT26), Beijing, China, August 10 – 17, 2011.
- [280] M. Ohnuma, Y. Oba, Kozikowski, Wakabayashi, Sasakawa, Nakayama, Ishikawa, "Wetting process of $\beta\text{-FeOOH}$ with Ti by Small-angle neutron and X-ray scattering", 21st Academic Symposium of MRS-Japan 2011, 2011/12/19-21, 横浜情報文化センター
- [281] H. Ohtsuka, H. Suzuki, Y. Kawamura, N. Terada, H. Kitazawa and N. Metoki, "Effects of a high magnetic field on martensitic transformation and reverse transformation from martensite to austenite", International Conference on Martensitic Transformations (2011ICOMAT), Sept.4-9, 2011, Senri-Hankyu Hotel, Osaka, Japan.

- [282] H.Ohtsuka, H.Suzuki, Y.Kawamura, N.Terada, H.Kitazawa and N.Metoki"Effects of a High Magnetic Field on Martensitic Transformation in an Fe-Ni-C Alloy", 1st Asia-Oceania Conference on Neutron Scattering, Nov.20-24, Tsukuba, Japan
- [283] Y. Suzuki, P. Das, T. Mochiku, T. Kashiwagi, M. Tachiki, K. Kadowaki, "Crystal structure and superconducting properties in $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ", March Meeting 2012, American Physics Society, Boston, USA (2012.2.27-2012.3.2)
- [284] H.S. Suzuki, S. Takagi, D. Kubo, I. Watanabe, T. Suzuki, T. Matsuzaki, " μSR study on cubic PrMg_3 with orbital degrees of freedom in the crystal-field ground state", 12th international conference on Muson Spin Rotation, Relaxation, Cancun, Mexico, (2011/5/16~20).
- [285] H.S. Suzuki, N. Terada, K. Kaneko, N. Metoki, T. Osakabe, T. Onimaru, M. Amara, R.-M. Galera, L.-P. Regnalt, "Crystalline Electric Field excitations in Pr compounds with non-Kramers doublet Γ_3 ground state", 1st Asia-Oceania Conference on Neutron Scattering, Tsukuba, Japan, (2011/11/20~24).
- [286] H. Mamiya and S. Nimori, "Memory effects in spin glasses: Spontaneous restoration of the original spin configuration rather than preservation in a frozen state", The 56th Magnetism and Magnetic Materials Conference, 2011/11/1, The JW Marriott Desert Ridge, (Scottsdale, USA)
- [287] H. Mamiya, N. Terada, H. Kitazawa, A. Hoshikawa, T. Ishigaki, "Structural and magnetic characterization of dilute spinel ferrites", 1st Asia-Oceania Conference on Neutron Scattering, 2011/11/22, EPOCHAL TSUKUBA, (TSUKUBA, Ibaraki)
- [288] 片桐昌彦, 加藤誠一, 浦島邦子, "Structural Stability of AlH_3 as Hydrogen Storage Materi, 2nd ISNPEDADM - 2001 Institut de Recherche pour le Developpement (IRD), Noumea, New Caledonia 2011/11/14 - 2011/11/19
- [289] 片桐昌彦, 浦島邦子, 加藤誠一, "Hydrogenation of Aluminum by Anodic Coating for AlH_3 Hydrogen Storage Material", ICFEE 2012 Comittee Quality Hotel Singapore, Singapore, Singapore 2012/02/26 - 2012/02/28
- [290] 原田善之, 児子精祐, 加藤誠一, 北澤英明, 木戸義勇, "Direct electron beam lithographic method for fabrication of long range ordered anodic porous aluminum Intern. Symp", Advanced Nanodevice and Nanotechnology Sheraton Maui, Kaanapali, USA 2011/12/04 - 2011/12/09
- [291] 原田善之, 児子精祐, 加藤誠一, 北澤英明, 木戸義勇 Low forming voltage ReRAM in $\text{Al}/\text{Al}:\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ Intern. Symp. Advanced Nanodevice and Nanotechnology Sheraton Maui, Kaanapali, USA 2011/12/04 - 2011/12/09
- [292] N. Terada, T. Osakabe and H. Kitazawa, "Pressure effect on magnetic orderings in a frustrated magnet CuFeO_2 ", European Conference on Neutron Scattering 2011 (ESNS2011) Prague, Czech July 17-23 (presentation on 21st), 2011

国内学協会会議（一般）

- [293] 北澤英明, A. Doenni, T. Strassle, L. Keller, 松田雅昌, 加倉井和久, 阿野元貴, 赤津光洋, 根本祐一, 後藤輝孝, "中性子非弾性散乱法によるカゴ状化合物 $\text{Pr}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$ の結晶場準位の決定 II", 日本物理学会 2011 年秋季大会, 富山大学, 2011/09/21 - 2011/09/24.
- [294] 阿野元貴, 藤田雅也, 三本啓輔, 赤津光洋, 根本祐一, 後藤輝孝, 小野宏基, 武田直也, 柳町治, A. Doenni, 北澤英明, "希土類化合物 $\text{Pr}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$ の近藤効果 II", 日本物理学会 2011 年秋季大会, 富山大学, 2011/09/21 - 2011/09/24.
- [295] 小野宏基, 中野智仁, 武田直也, 阿野元貴, 赤津光洋, 根本祐一, 後藤輝孝, 北澤英明, "単結晶 $\text{R}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$ の磁場中比熱 III", 富山大学, 2011/09/21 - 2011/09/24.
- [296] 森田憲吾, 細矢信吾, 大貫喜徳, 橋尾範, 田巻明, 鈴木博之, 北澤英明, " $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{Sn}_3$ の弾性的性質 II", 富山大学, 2011/09/21 - 2011/09/24.

- [297] 北澤英明, 河村幸彦, 門馬綱一, 加藤誠一, 辻井直人, 茂筑高士, A. Doenni, L. Keller, J. Prchal, P. Javorsky, J. Zhang, 鳥居周輝, 米村雅雄, 神山 崇, "希土類3元系化合物 $\text{TbPd}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Al}$ の同相構造相転移", 日本物理学会 2012 年年次大会, 関西学院大学, 2012/03/24 - 2012/03/27
- [298] 森田憲吾, 細矢信吾, 豊泉沙織, 橋尾範, 田巻明, 鈴木博之, 北澤英明, " $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{Sn}_3$ の異常な帯磁率と弾性定", 日本物理学会 2012 年年次大会, 関西学院大学, 2012/03/24 - 2012/03/27
- [299] 岩上欧史, 浪指悠平, 阿部聡, 松本宏一, 阿野元貴, 赤津光洋, 三本啓輔, 根本祐一, 後藤輝孝, 武田直也, 北澤英明, "希土類カゴ状化合物 $\text{Pr}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$ の交流帯磁率測", 日本物理学会 2012 年年次大会, 関西学院大学, 2012/03/24 - 2012/03/27
- [300] 河村幸彦, 北澤英明, 寺田典樹, 間宮広明, 井川直樹, 目時直人, 金子耕士, Seongsu Lee, "磁気冷凍材料 R_3Pd_2 ($\text{R}=\text{Tb}, \text{Ho}$) の中性子回折実験", 日本物理学会 2012 年年次大会, 関西学院大学, 2012/03/24 - 2012/03/27
- [301] 小嶋健児, 宮崎正範, 平石雅俊, 幸田章宏, 門野良典, 土屋佳則, 鈴木博之, 北澤英明, " μSR で見るスピネル $(\text{Cu}, \text{Zn})\text{Ir}_2\text{S}_4$ 超伝導体の超伝導特性", 日本物理学会 2012 年年次大会, 関西学院大学, 2012/03/24 - 2012/03/27
- [302] 鳴海康雄, 森岡貴之, 野尻浩之, 中村哲也, 広野等子, 木下豊彦, 寺田典樹, 北澤英明, 金道浩一, "三角格子反強磁性体 CuFeO_2 の軟X線磁気円二色性測定", 日本物理学会 2012 年年次大会, 関西学院大学, 2012/03/24 - 2012/03/27
- [303] 北澤英明, 河村幸彦, 門馬綱一, 加藤誠一, 辻井直人, 茂筑高士, A. Doenni, L. Keller, J. Prchal, P. Javorsky, J. Zhang, 鳥居周輝, 米村雅雄, 神山 崇, "希土類3元系化合物 $\text{TbPd}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Al}$ の同相構造相転移", 第3回 MLF シンポジウム, いばらき量子ビーム研究センター, 2012/01/19 - 2012/01/20
- [304] 北澤英明, 河村幸彦, 寺田典樹, 間宮広明, 鈴木博之, A. Doenni, 目時直人, 金子耕士, 井川直樹, "巨大磁気冷凍材料の中性子回折による研究", NIMS 先端計測シンポジウム 2012, 物質・材料研究機構, 2012/2/23
- [305] 北澤英明, 児子精祐, 原田善之, 加藤誠一, 中野嘉博, 大吉啓司, 柳町治, 井上純一, 木戸義勇, " AlOx-ReRAM 素子開発の現状", 2011 年秋季 第72回応用物理学会学術講演会, 山形大学, 2011/08/29 - 2011/09/02
- [306] 加藤誠一, 児子精祐, 原田善之, 北澤英明, 木戸義勇, "陽電子消滅法によるアルミ陽極酸化膜のナノ空孔測定", 2011 年秋季 第72回応用物理学会学術講演会, 山形大学, 2011/08/29 - 2011/09/02
- [307] 岡邦彦, 伊藤利充, 永崎洋, 長谷正司, 浜崎智彰, 黒江晴彦, 関根智幸, "連続固相反応法による $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 単結晶育成", 第41回結晶成長国内会議 (NCCG-41), 日本結晶成長学会, つくば国際会議場, 2011 年 11/3 木ー 5 土
- [308] 長谷正司, Vladimir Yu. Pomjakushin, Vadim Sikolenko, Lukas Keller, Andreas Doenni, 北澤英明, "絶縁体 $\text{Li}_2\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ の負の磁化", 2011 年秋季大会, 富山大学, 2011 年 9/21 水ー 24 土
- [309] 黒江晴彦, 保坂朋宏, 八馬傑, 関根智幸, 赤木暢, 桑原英樹, 長谷正司, 岡邦彦, 伊藤利充, 永崎洋, "擬一次元反強磁性体 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ の電気的性質 II", 2011 年秋季大会, 富山大学, 2011 年 9/21 水ー 24 土
- [310] 八馬傑, 保坂朋宏, 木野亮, 黒江晴彦, 関根智幸, 長谷正司, 岡邦彦, 伊藤利充, 永崎洋, "擬一次元反強磁性体 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ の磁場中誘電率 III", 2011 年秋季大会, 富山大学, 2011 年 9/21 水ー 24 土
- [311] 新聡一郎, 後藤貴行, 長谷正司, "ネマチック状態が期待される一次元競合系 $\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ における ^{87}Rb -NMR", 2011 年秋季大会, 富山大学, 2011 年 9/21 水ー 24 土

- [312] 晦日慶太, 土井憲一, 浜崎智彰, 黒江晴彦, 後藤貴行, 関根智幸, 佐々木孝彦, 長谷正司, 岡邦彦, 伊藤利充, 永崎洋, "一次元鎖とダイマーからなる磁性 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ の Cu-NMR III", 2011 年秋季大会, 富山大学, 2011 年 9/21 水 - 24 土
- [313] 八馬傑, 保坂朋宏, 伊藤龍亮, 長谷川卓哉, 黒江晴彦, 赤木暢, 桑原英樹, 関根智幸, 長谷正司, 岡邦彦, 伊藤利充, 永崎洋, "マルチフェロイック物質 $(\text{CuZn})_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ の磁場 - 温度相図", 第 67 回年次大会 (2012 年), 関西学院大学, 2012 年 3/24 土 - 27 火
- [314] 保坂朋宏, 伊藤龍亮, 長谷川卓哉, 八馬傑, 黒江晴彦, 関根智幸, 長谷正司, 岡邦彦, 伊藤利充, 永崎洋, "マルチフェロイック物質 $(\text{CuZn})_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ の磁化の組成依存性", 第 67 回年次大会 (2012 年), 関西学院大学, 2012 年 3/24 土 - 27 火
- [315] 長谷川卓哉, 保坂朋宏, 伊藤龍亮, 八馬傑, 黒江晴彦, 関根智幸, 木原工, 徳永将史, 長谷正司, 岡邦彦, 伊藤利充, 永崎洋, 松本正茂, "マルチフェロイック物質 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ の強磁場磁化・分極測定", 第 67 回年次大会 (2012 年), 関西学院大学, 2012 年 3/24 土 - 27 火
- [316] 伊藤龍亮, 保坂朋宏, 長谷川卓哉, 八馬傑, 黒江晴彦, 関根智幸, 長谷正司, 岡邦彦, 伊藤利充, 永崎洋, "マルチフェロイック物質 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ の交差相関", 第 67 回年次大会 (2012 年), 関西学院大学, 2012 年 3/24 土 - 27 火
- [317] 新聡一郎, 後藤貴行, 長谷正司, "ネマチック状態が期待される一次元競合系 $\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ における ^{87}Rb -NMR II", 第 67 回年次大会 (2012 年), 関西学院大学, 2012 年 3/24 土 - 27 火
- [318] 星野侑宏, 新聡一郎, 後藤貴行, 長谷正司, 佐々木孝彦, "ネマチック状態が期待される一次元競合系 $\text{Cs}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ における ^{133}Cs -NMR", 第 67 回年次大会 (2012 年), 関西学院大学, 2012 年 3/24 土 - 27 火
- [319] 新聡一郎, 後藤貴行, 長谷正司, " CuO_2 リボン鎖を持つ 1 次元競合系 $\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ における ^{87}Rb -NMR", 第 67 回年次大会 (2012 年), 関西学院大学, 2012 年 3/24 土 - 27 火
- [320] 晦日慶太, 土井憲一, 浜崎智彰, 黒江晴彦, 後藤貴行, 関根智幸, 佐々木孝彦, 長谷正司, 岡邦彦, 伊藤利充, 永崎洋, "一次元鎖とダイマーからなる磁性 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ の Cu-NMR IV", 第 67 回年次大会 (2012 年), 関西学院大学, 2012 年 3/24 土 - 27 火
- [321] 大塚秀幸, "鉄系合金における固相 / 固相変態変態挙動と組織に及ぼす強磁場効果", 日本鉄鋼協会第 162 回秋季講演大会 大阪大学 吹田キャンパス
- [322] 大塚秀幸, 鈴木博之, 北澤英明, "Fe-Ni-C 合金におけるマルテンサイト変態に及ぼす強磁場の影響", NIMS 先端計測シンポジウム 2012, 物質・材料研究機構
- [323] 茂筑高士, 畑慶明, 星川晃範, 岩瀬謙二, Dyah Sulistyanintyas, 小黒英俊, 石垣徹, 土屋佳則, 安岡宏, 平田和人, " $\text{FeSr}_2\text{YCu}_2\text{O}_{6+\delta}$ 系における欠損・超伝導・磁性", 日本セラミックス協会第 24 回秋季シンポジウム, 北海道大学, (2011.9.7-2011.9.9)
- [324] 茂筑高士, 畑慶明, 松下能孝, 勝矢良雄, 星川晃範, 岩瀬謙二, Dyah Sulistyanintyas, 小黒英俊, 石垣徹, 土屋佳則, 岩井秀夫, 安岡宏, 平田和人, " $\text{FeSr}_2\text{YCu}_2\text{O}_{6+\delta}$ 磁性超伝導体の規則・不規則構造", 日本物理学会 2011 年秋季大会, 富山大学, (2011.9.21-2011.9.24)
- [325] 茂筑高士, 畑慶明, 土屋佳則, 星川晃範, 岩瀬謙二, Dyah Sulistyanintyas, 小黒英俊, 石垣徹, 安岡宏, 平田和人, " $\text{FeSr}_2\text{YCu}_2\text{O}_{6+\delta}$ における磁化と構造的な乱れ", 日本物理学会 2011 年秋季大会, 関西学院大学, (2012.3.24-2011.9.27)
- [326] 鈴木博之, 寺田典樹, 鬼丸孝博, 金子耕士, "非磁性 2 重項基底状態 Γ_3 をとる Pr 化合物における結晶場励起", 日本物理学会 2011 年秋季大会, 富山大学, (2011 年 9 月 21 日 ~ 24 日)
- [327] 鈴木博之, 高木滋, 久野大輔, 鈴木栄男, 渡邊功雄, 松崎禎市郎, H. Luetkens, C. Baines, A. Amato, "Non-Kramers 二重項 Γ_3 基底立方晶 Pr 化合物の μSR ", 日本物理学会第 67 回年次大会, 関西学院大学 (2012 年 3 月 24 日 ~ 27 日)

- [328] 西野正理, 宮下精二, C. Enachescu(Alexandru Ioan Cuza 大), K. Boukheddaden(Versailles 大), F. Varret (Versailles 大), " スピנקロスオーバーモデルにおける 長距離的弾性相互作用がもたらすスケールフリーな緩和現象 ", 2011 日本物理学会秋季大会 富山大 2011/09/21
- [329] 西野正理, 宮下精二, 中田 太郎, 藤堂眞治, " 格子変形を伴う双安定状態間相転移シミュレーションの開発と応用 ", 文科省次世代スーパーコンピュータプロジェクト 次世代ナノ統合シミュレーションソフトウェアの研究開発 学士会館 2012/01/26
- [330] 西野正理, 中田 太郎, 遠藤 祐介, 宮下精二, " スピנקロスオーバー系におけるスピンと格子自由度の時間スケールの相違により発現する緩和ダイナミクス ", 日本物理学会年次大会 関西学院大 2012/03/24
- [331] 間宮広明, 二森茂樹, " ハイゼンベルグスピングラスにおけるスピン配列の再生現象 ", 日本物理学会 2012 年年次大会, 2012/3/24, 関西学院大学西宮上ヶ原キャンパス (西宮市, 兵庫県)
- [332] 間宮広明, バラチャンドラン ジャヤデワン " 磁性ナノ粒子の大振幅交流磁場応答と選択的癌温熱療法 ", 平成 23 年度磁性流体連合講演会, 2011/12/2, 滋賀県立大学, (彦根市, 滋賀県)
- [333] 間宮広明, バラチャンドラン ジャヤデワン, " 回転の自由度にともなう磁性ナノ粒子の大振幅交番磁界応答の変化とそのハイパーサーミア最適条件への影響 ", 第 35 回日本磁気学会学術講演会, 2011/9/27, 新潟コンベンションセンター (新潟市, 新潟県)
- [334] 間宮広明, バラチャンドラン ジャヤデワン, " 大振幅交流磁場中で磁性ナノ粒子が形成する散逸構造と癌温熱療法 ", 日本物理学会 2011 年秋季大会, 2011/9/21, 富山大学五福キャンパス (富山市, 富山県)
- [335] 間宮広明, バラチャンドラン ジャヤデワン, " 強磁性体単磁区粒子の大振幅交流磁場応答と癌温熱療法への最適化 ", 日本物理学会第 66 回年次大会 2011 年 03 月 25 日 新潟大学五十嵐キャンパス, (新潟市, 新潟県)
- [336] 間宮広明, 寺田典樹, 北澤英明, 石垣 徹, " 資源環境調和型室温磁気冷凍材料の構造解析と物性評価 ", J-PARC 物質・生命科学ディビジョンシンポジウム 2011 年 01 月 17 日 高エネルギー加速器研究機構 (つくば市, 茨城県)
- [337] 辻井直人, " YbPdSi の強磁性と重い電子状態の共存 ", 日本物理学会 2011 年秋季大会, 富山大学, 2011 年 9 月 21 日 -24 日
- [338] 辻井直人, " YbPdSi の強磁性と重い電子状態の共存 II ", 日本物理学会 2012 年年次大会, 関西学院大学, 2012 年 3 月 24 日 -27 日
- [339] 加藤誠一, " 陽極酸化皮膜によるアルミの水素吸蔵特性の向上 ", NIMS 先端計測シンポジウム 2012 NIMS 2012/2/23
- [340] 加藤誠一, 大平俊行, 兒子精祐, 原田善之, 北澤英明, 木戸義勇, " 陽極酸化アルミニウムの構造解析 ", NIMS-AIST (NRI) 計測・計算シミュレーション合同 WS 2011/10/25.
- [341] 原田善之, 兒子精祐, 加藤誠一, 中野嘉博, 北澤英明, 木戸義勇, " Al₂O₃:Al-ReRAM デバイスの作製 ", 第 59 回応用物理学関係連合講演会, 早稲田大学 2012/03/15 - 2012/03/18
- [342] 北澤英明, 兒子精祐, 原田善之, 李政祐, 加藤誠一, 中野嘉博, 大吉啓司, 柳田浩義, 大野隆央, 柳町治, 井上純一, 熊谷和博, 関口隆史, 木戸義勇, " ナノ計測技術によるアルミナ系 ReRAM デバイス開発 ", 第 3 回 AIST-NIMS 計測分析シンポジウム, 産業技術総合研究所 2011/12/09
- [343] 兒子精祐, 原田善之, 加藤誠一, 柳町治, 中野嘉博, 北澤英明, 木戸義勇, " MIS 構造の AlO_x-ReRAM ", 第 72 回応用物理学学会学術講演会, 山形大学 2011/08/29 - 2011/09/02
- [344] 原田善之, 大井暁彦, 兒子精祐, 加藤誠一, 北澤英明, 生田目俊秀, 木戸義勇, " 酸化アルミニウム系 ReRAM デバイスの作製 2 ", 第 72 回応用物理学学会学術講演会, 山形大学 2011/08/29 - 2011/09/02
- [345] 原田善之, 兒子精祐, 加藤誠一, 中野嘉博, 北澤英明, 木戸義勇, " Al:Al₂O₃-ReRAM デバイスの作製 ", 第 72 回応用物理学学会学術講演会, 山形大学 2011/08/29 - 2011/09/02

- [346] 原田善之, 加藤誠一, 児子精祐, 木戸義勇, "化合物薄膜の作製と物性", 岡山大学理学研究科池田研究室セミナー, 岡山大学 2011/07/27 - 2011/07/27
- [347] 中島多朗, 須能梓, 満田節生, 寺田典樹, 木村尚次郎, 金子耕士, 山内宏樹, "フラストレートした磁性体 CuFeO_2 のスピン・格子・電荷自由度が結合した基底状態におけるスピン波励起", フラストレーション特定領域第7回トピカルミーティング「フラストレーションと スピン・電荷・軌道・格子自由度」2011年7月1日東京大学
- [348] 萩原政幸, 木村尚次郎, 藤田崇仁, 山口博則, 寺田典樹, 金道浩一, "三角格子反強磁性体 CuFeO_2 の交換相互作用の磁場中変化", フラストレーション特定領域第7回トピカルミーティング「フラストレーションと スピン・電荷・軌道・格子自由度」2011年7月1日 東京大学
- [349] 玉造博夢, 青木優, 中村佑希, 満田節生, 中島多朗, 竹端寛治, 高増正, 寺田典樹, 北澤英明 "マルチフェロイック CuFeO_2 の強誘電相における磁場掃引による分極誘起", 2012年日本物理学会年会 (関西学院大学)
- [350] 中村真一, 不破章雄, 寺田典樹, "マルチフェロイック酸化物 CuFeO_2 系のメスバウアー分光" 2012年日本物理学会年会 (関西学院大学)
- [351] 木村尚次郎, 渡邊和雄, 藤田崇仁, 萩原政幸, 山口博則, 柏木隆成, 寺田典樹, "三角格子反強磁性 CuFeO_2 の電場励起マグノン II", 2012年日本物理学会年会 (関西学院大学)
- [352] 金子周史, 中島多朗, 満田節生, 吉富啓祐, 寺田典樹, 脇本秀一, 武田全康, 加倉井和久, 田中良和, "3次元中性子偏極解析及び共鳴 X 線散乱を用いたマルチフェロイック $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_2$ のらせん磁気相における磁気・結晶構造の精密探索", 2012年日本物理学会年会 (関西学院大学)
- [353] 中島多朗, 満田節生, Jason T. Haraldsen, Randy S. Fishman, Tao Hong, Jamie A. Fernandez-Baca, 寺田典樹, 上床美也, "マルチフェロイック $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_2$ の一軸圧力を用いて実現した磁氣的単ドメイン状態における磁気励起", 2012年日本物理学会年会 (関西学院大学)
- [354] 木村尚次郎, 渡邊和雄, 藤田崇仁, 萩原政幸, 山口博則, 柏木隆成, 寺田典樹, "三角格子反強磁性体 CuFeO_2 の電場励起マグノン", 2011年日本物理学会秋季大会 (富山大学)

■放射光を利用した先進計測技術の開発と先進材料応用

国際会議 (招待)

- [355] Kenji Sakurai, "Time-resolved X-ray analysis -To see how samples change in real time", IUPAC international congress on analytical sciences (ICAS 2011), Kyoto(京都国際会議場), 2011.5 22 ~ 5.26

国内学協会会議 (招待・依頼)

- [356] 桜井健次, "サマリートーク: X線・放射光による埋もれた界面の構造計測の今後の課題と展望", 「X線・放射光による埋もれた界面の構造計測」シンポジウム (中止になった3月の応用物理学会シンポジウムを期日場所を変更して開催), 物質・材料研究機構千現地区, 2011.7.25
- [357] Vallerie Ann Innis Samson, 水沢まり, 桜井健次, "Neutron and X-ray reflection tomography: new and complementary tools for surface and interface imaging of thin films and multilayer materials", 第59回応用物理学関係連合講演会, 早稲田大学, 2012.3.15 ~ 3.18

国際会議 (一般)

- [358] Vallerie Ann Innis Samson, Mari Mizusawa and Kenji Sakurai, "X-RAY REFLECTION TOMOGRAPHY: FIRST RESULTS ON SURFACE IMAGING", 60th Annual Conference on X-Ray Analysis (Denver X-Ray Conference DXC 2011), Colorado Springs, USA, 2011.8.1~5
- [359] Vallerie Ann Innis Samson and Kenji Sakurai, "Surface Property and X-ray Reflectivity Evaluation of the Hydrophobic Switching Nature of Methylcellulose Ultra-Thin Films", Effects

of Annealing and Swelling Gordon-Kenan Research Seminar, Colby College, Waterville, USA, 2011.8.6 ~ 7

- [360] David Behal, Yangping Zhang, Mari Mizusawa, Hiroyuki Takeya and Kenji Sakurai, "Phase transformation of cerium-aluminum intermetallic compounds during high-energy ball milling", International Conference on Martensitic Transformations (ICOMAT), Osaka(千里阪急ホテル), 2011.9.4 ~ 9.9
- [361] Mari Mizusawa, Vallerie Ann Innis Samson and Kenji Sakurai, "Visualization in neutron reflectivity", 1st Asia-Oceania Conference on Neutron Scattering, Tsukuba (エポカルつくば) , 2011.11.20 ~ 24

国内学協会会議（一般）

- [362] Vallerie Ann Innis Samson, 桜井健次, "Hydrophobic switch property of methylcellulose thin films: Influence of film thickness and thermal stresses", 第 63 回コロイドおよび界面化学討論会, 京都大学, 2011.9.7 ~ 9
- [363] 桜井健次, 水沢まり, " 短パルスX線を用いた時間分解蛍光 X 線スペクトル測定法の検討 ", 日本分析化学会第 60 年会, 名古屋大学, 2011.9.14 ~ 16
- [364] 桜井健次, 水沢まり, " 化学組成・結晶構造の迅速イメージング ―新しいX線顕微鏡 ", 日本原子力学会 2011 秋の年会, 北九州国際会議場, 2011.9.19 ~ 22
- [365] Vallerie Ann Innis Samson, 水沢まり, 桜井健次, "Visualization of surface and interfaces in multilayered thin films (1) First experimental results", 第 47 回 X 線分析討論会, 九州大学, 2011.10.28 ~ 29
- [366] Vallerie Ann Innis Samson, 水沢まり, 桜井健次, "Visualization of surface and interfaces in multilayered thin films (2) Model calculations", 第 47 回 X 線分析討論会, 九州大学, 2011.10.28 ~ 29
- [367] 水沢まり, 桜井健次, " クイック X 線反射率測定によるポリビニル酢酸薄膜のガラス転移の観察 ", 第 59 回応用物理学関係連合講演会, 早稲田大学, 2012.3.15 ~ 3.18

3. プレス発表

■強力中性子線計測技術の開発と先進材料応用

- [1] 西野正理 他, 日刊工業新聞「物質の核生成に新理論」(2012.3.5)
- [2] 間宮広明 他, 中日新聞 「がん温熱治療に光明 ナノサイズ磁力動き解明」2011 年 11 月 16 日(朝刊) 掲載, 日刊工業新聞 「ナノ磁石の動きを予測 がん温熱療法 実用化後押し」 2011 年 11 月 16 日(27 面) 掲載

4. 特許

■先端表面敏感計測技術の開発と先進材料応用

- [1] 登録 4930940 五十嵐真一, 板倉明子(中村明子), " 薄膜のヤング率相当の機械特性測定法およびその装置 ", 2012/2/24
- [2] 特願 2011-154995 倉橋光紀, 山内泰, " 永久磁石型多段 6 極磁子装置及び 6 極磁子焦点距離可変方法 ", 2011/7/13
- [3] 特願 2011-166145 鈴木拓, 山内泰, 菱田俊一, " 電子スピン偏極イオンビーム発生方法及びその発生装置 ", 2011/7/29

■先端表層領域計測技術の開発と先進材料応用

- [4] 登録 4831604 安福秀幸, 吉川英樹, " 帯電中和電子の斜め照射法を用いた絶縁物試料観察用放射電子顕微鏡 ", 2011/9/30
- [5] 登録 4900660 中澤弘基, 吉川英樹, ブライクアウレルミハイ, 駒谷慎太郎, 大澤澄人, 大堀謙一, "X 線集束素子及び X 線照射装置 ", 2012/1/13

■超先端電子顕微鏡技術の開発と先進材料応用

- [6] 登録 4714829 下条雅幸, チューフーミン, 田中美代子, 古屋一夫, " 固体粒子充填方法 ", 2011/4/8
- [7] 登録 4735805 長谷川明, 三石和貴, 古屋一夫, " 低エネルギーイオン照射による導電体物質からの特性 X 線発生方法とその装置 ", 2011/5/13

■強磁場固体 NMR 計測技術の開発と先進材料応用

- [8] 登録 4831493 加藤誠一, 品川秀行, 木戸義勇, 小原健司, " 磁気フィルター ", 2011/9/30
- [9] 登録 4831494 加藤誠一, 品川秀行, 木戸義勇, 小原健司, " 磁気フィルター ", 2011/9/30
- [10] 登録 4831495 加藤誠一, 品川秀行, 木戸義勇, 小原健司, " 磁気フィルター ", 2011/9/30
- [11] 登録 4831496 加藤誠一, 品川秀行, 木戸義勇, 小原健司, " 磁気フィルター ", 2011/9/30
- [12] 特願 2011-521003 品川秀行, 清水禎, 大木忍, " 超伝導磁石用シミング装置 ", 2011/7/5
- [13] 特願 2012-29281 品川秀行, 清水禎, 大木忍, 根本貴宏, 馬場栄次郎, 樋岡克哉, "NMR プローブ装置 ",
- [14] 特願 2012-074625 品川秀行, 清水禎, 大木忍, "NMR プローブ装置 ", 2012/3/24
- [15] 特願 2011-248829 端健二郎, 清水禎, 野口隆志, 大木忍, " 極低温環境で作動する CCD カメラ ", 2011/11/14

■強力中性子線計測技術の開発と先進材料応用

- [16] 登録 4792597 吉井賢資, 水木純一郎, 阿部英樹, 北澤英明, " 超伝導ホウ素化合物 MgB_2 薄膜の作成方法 ", 2011/8/5
- [17] 特願 2011-228511 原田善之, 加藤誠一, 北澤英明, 木戸義勇, " アルミナ抵抗変化型メモリ素子及びその製造方法 ", 2011/10/18
- [18] 特願 2012-66523 原田善之, 加藤誠一, 北澤英明, 木戸義勇, " アルミニウム酸化物層を抵抗変化層に用いた抵抗変化型メモリ素子 ", 2012/3/23

5. 主要論文別刷り

■先端表面敏感計測技術の開発と先進材料応用

- [1] GUO Hongxuan, FUJITA Daisuke, "Developments of scanning probe microscopy with stress/strain fields", REVIEW OF SCIENTIFIC INSTRUMENTS, Vol.82, Number 12, Page 123706-1 ~ 123706-6,(2011)

■先端表層領域計測技術の開発と先進材料応用

- [2] H.Shinotsuka, S.Tanuma, C, J. Powell, D.R. Penn, "Calculations of electron stopping powers for 41 elemental solids over the 50 eV to 30 keV range with the full Penn algorithm", NUCLEAR INSTRUMENTS & METHODS IN PHYSICS RESEARCH SECTION B-BEAM INTERACTIONS WITH MATERIALS AND ATOMS, Vol.270 (2011).

■超先端電子顕微鏡技術の開発と先進材料応用

- [3] K. Mitsuishi, A. Hashimoto, M. Takeguchi, M. Shimojo and K. Ishizuka, Ultramicrosc. 112 (2012) 53-60.

■強磁場固体NMR計測技術の開発と先進材料応用

- [4] 後藤敦, 大木忍, 端健二郎, 清水禎, "Optical switching of nuclear spin-spin couplings in semiconductors", NATURE COMMUNICATIONS, Vol.115, No.20,10284-10291, (2011) .

■強力中性子線計測技術の開発と先進材料応用

- [5] H. Mamiya and B. Jeyadevan, "Hyperthermic effects of dissipative structures of magnetic nanoparticles in large alternating magnetic fields", Scientific Reports Vol.1 (2011) 00157-1-7.

■放射光を利用した先進計測技術の開発と先進材料応用

- [6] Vallerie Ann Innis-Samson, Mari Mizusawa, and Kenji Sakurai, X-ray Reflection Tomography: A New Tool for Surface Imaging., Anal. Chem., 83, 7600-7602 (2011).

Developments of scanning probe microscopy with stress/strain fields

H. X. Guo and D. Fujita

Citation: *Rev. Sci. Instrum.* **82**, 123706 (2011); doi: 10.1063/1.3669526

View online: <http://dx.doi.org/10.1063/1.3669526>

View Table of Contents: <http://rsi.aip.org/resource/1/RSINAK/v82/i12>

Published by the [American Institute of Physics](#).

Related Articles

Insulated gold scanning tunneling microscopy probes for recognition tunneling in an aqueous environment
Rev. Sci. Instrum. **83**, 015102 (2012)

A combined scanning tunneling microscope–atomic layer deposition tool
Rev. Sci. Instrum. **82**, 123704 (2011)

Refined tip preparation by electrochemical etching and ultrahigh vacuum treatment to obtain atomically sharp tips for scanning tunneling microscope and atomic force microscope
Rev. Sci. Instrum. **82**, 113903 (2011)

A compact sub-Kelvin ultrahigh vacuum scanning tunneling microscope with high energy resolution and high stability
Rev. Sci. Instrum. **82**, 103702 (2011)

Compact device for cleaning scanner-mounted scanning tunneling microscope tips using electron bombardment
Rev. Sci. Instrum. **82**, 083701 (2011)

Additional information on *Rev. Sci. Instrum.*

Journal Homepage: <http://rsi.aip.org>

Journal Information: http://rsi.aip.org/about/about_the_journal

Top downloads: http://rsi.aip.org/features/most_downloaded

Information for Authors: <http://rsi.aip.org/authors>

ADVERTISEMENT



Submit Now

**Explore AIP's new
open-access journal**

- **Article-level metrics
now available**
- **Join the conversation!
Rate & comment on articles**

Developments of scanning probe microscopy with stress/strain fields

H. X. Guo and D. Fujita

International Center for Materials Nano-architectonics (MANA) and Advanced Nano Characterization Center (ANCC), National Institute for Materials Science (NIMS), 1-2-1 Sengen, Tsukuba, Ibaraki 305-0047, Japan

(Received 12 April 2011; accepted 18 November 2011; published online 19 December 2011)

An innovative stress/strain fields scanning probe microscopy in ultra high vacuum (UHV) environments is developed for the first time. This system includes scanning tunneling microscope (STM) and noncontact atomic force microscope (NC-AFM). Two piezo-resistive AFM cantilever probes and STM probes used in this system can move freely in XYZ directions. The nonoptical frequency shift detection of the AFM probe makes the system compact enough to be set in the UHV chambers. The samples can be bent by an anvil driven by a step motor to induce stress and strain on their surface. With a direct current (dc) power source, the sample can be observed at room and high temperatures. A long focus microscope and a monitor are used to observe the samples and the operation of STM and AFM. Silicon(111) surface in room temperature and silicon(001) surface in high temperature with stress were investigated to check the performance of the scanning probe microscope.

© 2011 American Institute of Physics. [doi:10.1063/1.3669526]

I. INTRODUCTION

Since the first scanning tunneling microscopy (STM) topographic image of Si(111) surface achieved in 1982 by Binnig and Rohrer, scanning probe microscopy (SPM) has developed dramatically.¹ The atomic force microscopy (AFM), especially atomic resolution AFM, is more powerful than STM to research the surface of materials such as semiconductors and insulators.²

It is known that the physical properties of materials can be modified by applying stress. As reported, the energy gap of the bilayer graphene can be controlled by strain.³ The surface morphology and surface dynamics, such as the surface reconstruction,^{4,5} diffusion and nucleation of adsorbate,⁶ and nanostructure growth,^{7,8} can also be affected by the surface stress and strain.

The reconstruction induced by surface stress and strain has been investigated in theoretical and experimental researches. First principles density function theory (DFT) (Refs. 9–11) and molecular dynamics (MD) (Ref. 12) were used to research the surface reconstruction caused by the strain. The reconstruction of the Si(001) surface was investigated by Men *et al.* with a method of low energy electron diffraction (LEED) under externally applied stress.⁵ Some other techniques, such as Raman microscopy^{13–15} and electron back-scattered diffraction,^{16,17} were used to observe the stress/strain distribution on the surface of materials such as Si, Si_{1-x}Ge_x epilayer, graphene, and so on. However, it is very difficult to achieve an atomic resolution imaging with these techniques. With ultra high vacuum (UHV) scanning tunneling microscopy, Swartzentruber *et al.* performed the first real-space observation of stress and strain effects on the Si(001) surface at atomic resolution.¹⁸ With noncontact atomic force microscopy (NC-AFM), Naitoh *et al.* investigated the bucking of a surface dimer of Si(001) surface due to the surface stress around the S_A step.¹⁹ The application of SPM facilitated the research of stress, strain and reconstruction of surface. The STM and NC-AFM techniques were used for atomic

resolution imaging of the strained surface, but measurements were not done *in situ*. The AFM in air was used to investigate the stress and strain effects *in situ* as reported by several groups.^{20–22} However, only a relatively low image resolution (~ 1 nm) was obtained. The stress/strain field scanning tunneling microscopy was developed by Fujita *et al.* The performance of this system was shown by the investigation of stress/strain induced Si(001) surface reconstruction.²³

In this paper, we introduce the design of the scanning probe microscope with stress/strain fields (SF-SPM) system. The performance of the NC-AFM of the SF-SPM system is also demonstrated in this paper.

II. INSTRUMENTAL DEVELOPMENTS

The scanning tunneling microscope and atomic force microscope with stress/strain fields were set up in the UHV chambers of this system. An innovative AFM probe was designed to check the surface topography of sample with stress/strain fields. This probe can be switched with STM probe flexibly. With this system, the atomic and step resolution image of the Si(111) surface with 7×7 reconstruction were obtained.

The UHV system includes three chambers, a load lock, a preparation chamber and a SPM chamber. The load lock is pumped by a mechanical pump and a turbo molecular pump to achieve the vacuum better than 3×10^{-7} Pa. The preparation chamber and SPM chamber are cylinder shapes with diameter of $\phi 20$ mm and height of 30 mm, respectively. They can be pumped to 2×10^{-9} Pa with an ion pump and a titanium sublimation pump. All the UHV chambers are set on an outer vibration damping system with four air-spring vibration isolators. The SPM system is further isolated from vibration by using inner spring suspension system and Eddy-current damping system.

A LEED system with a sample heating apparatus and an ion sputtering system are set in the preparation chamber. With

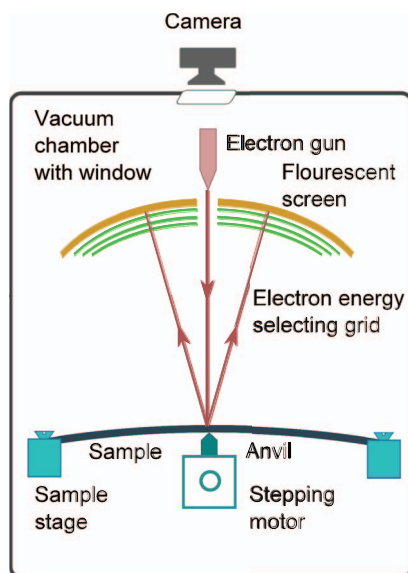


FIG. 1. (Color online) LEED system in preparation chamber. With an anvil and stepping motor, the sample can be bent to induce stress and strain on the surface. The variation of the LEED pattern indicates the reconstruction of the surface. A camera is employed to record the LEED pattern.

the sputtering system, the surface of samples, such as Ge(001) surface, can be cleaned with Ar^+ sputtering and annealing procedures. After these procedures, the surface of sample can be checked by LEED. An anvil and a stepping motor are set in the LEED system. The sample can be bent by using the anvil driven by the stepping motor. With this system, the surface reconstruction induced by the stress and strain can be observed *in situ* as shown in Fig. 1.

Fig. 2 shows the structure of scanning tunneling microscope and atomic force microscope with stress/strain fields. Two scanning probe microscopes are set in the SPM chamber, which are controlled independently by two separated SPM

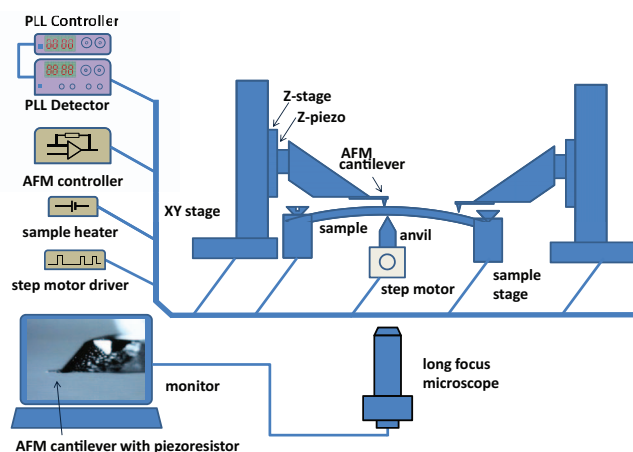


FIG. 2. (Color online) Schematic diagram of SF-SPM. The SF-SPM system includes two independent probes which can be operated as STM or AFM freely. A special structure of AFM probe is designed with a piezo-resistive cantilever sensor to make the probe head compact to be set in the limited space of the ultrahigh vacuum (UHV) chambers. The samples can be bent with by an anvil driven by a precise stepping motor. With a low noise dc power source, the samples can be observed at high temperatures.

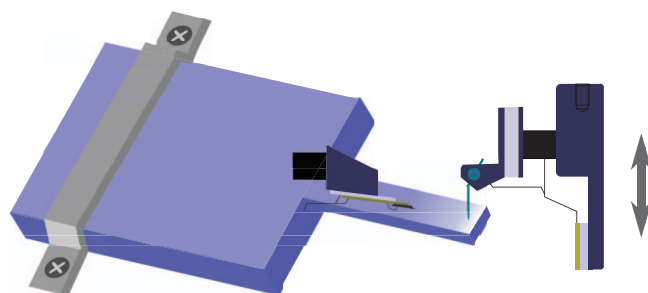


FIG. 3. (Color online) Measurement of stress/strain on the surface of microcantilever. The microcantilevers fabricated by using nanofabrication techniques are fixed on the sample stage. One probe used as nanoindentation press the terminal of the microcantilever to apply stress on the surface. The other probe scans on the different position of the surface of microcantilever to observe the surface reconstruction with stress and strain.

controllers. Both probes can move in X, Y, and Z directions freely with independent inertial sliders. The Z piezo scanner is set on the AFM cantilever holder and STM tip holder to control the Z position of the probe precisely with the help of feedback system. This design makes the scanner response rapid and precise for the feedback signal. Usually, the probes can be used individually. In our future researches, one of the probes can be used as a nanoindentation to apply stress on microcantilever as shown in Fig. 3. The other probe can be used in scanning the surface to observe surface reconstruction of the microcantilever with stress and strain. This system offer a new technique in research of microelectromechanical system.^{24,25}

With a low noise dc power source, the sample can be heated from room temperature to more than 1200 °C. The temperature of the sample is monitored by an infrared optical pyrometer. A long focus microscope is used to monitor the operation of scanning probe microscope and the vertical shift of the sample caused by the bending.

To make the system flexible for scanning tunneling microscopy and atomic force microscopy, an innovative AFM head was designed. As shown in Figs. 2 and 4(a), the AFM head includes the head holder, Z piezo scanner, cantilever holder, piezo-resistive cantilever, and electrodes. The structures of the head holder, Z piezo scanner, and electrodes are the same as those of the STM tip holder as shown in Fig. 4(b). The cantilever used in this system is a commercial piezo-resistive cantilever (SII NanoTechnology Inc.) with spring constant and resonance frequency of $k = 40 \text{ N/m}$ and $f_0 = 300 \text{ kHz}$, respectively. The frequency shift of the cantilever can be detected without laser optics. Both the cantilevers are driven by the phase lock loop (PLL) controller and detector (Nanosurf Inc.) This makes the AFM heads compact and flexible in switching with the STM heads.

The stress and strain on the surface of the sample is applied by the sample holder with an quartz anvil as shown in Figs. 2 and 5. The end of the rectangular sample was clamped by a thin tantalum (Ta) sheet. The center of the sample was pushed by the anvil driven by using a high precision micrometer-head and a UHV-compatible stepping motor. One pulse applied to the stepping motor drives the anvil to 125 nm move along the Z direction. The bend of the sample can be

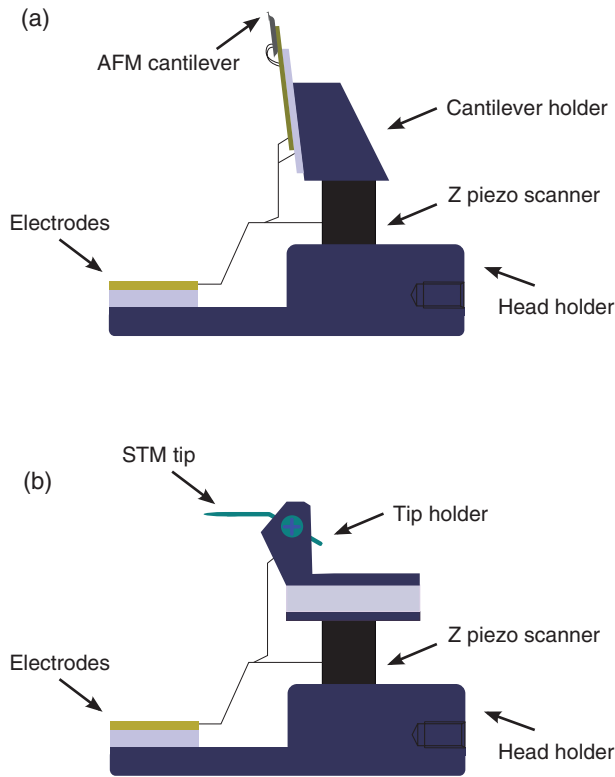


FIG. 4. (Color online) (a) AFM head for SF-SPM. The cantilever used in this study is nonoptical with piezo-resistor. (b) STM head for SF-SPM. Both the head use the same head hold, Z piezo scanner, and electrodes. These make them flexible to switch with each other.

observed by the long focus microscope combined with a CCD camera and cathode ray tube (CRT) monitor. The uni-axial tensile stress σ and strain ε applied to the center of the surface of the sample can be calculated by the following formula:

$$\varepsilon = \frac{6t}{l^2}\delta, \quad (1)$$

$$\sigma = \frac{6Et}{l^2}\delta, \quad (2)$$

where t and l are the thickness (m) and length (m) of the sample, respectively. E is the Young's modulus (N m^{-2}) of the sample. δ is the deviation at the center (m).

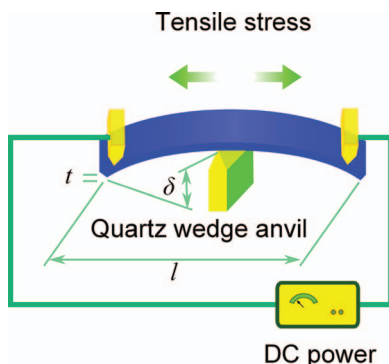


FIG. 5. (Color online) Schematic of the stage and sample with stress and strain. A dc power is used to heat sample. Sample is t thick and l long. δ is the deviation at center.

III. INSTRUMENTAL PERFORMANCE

This study investigated the clean surfaces of Si(111) to check the NC-AFM system. The sample used to investigate the performance of the SF-SPM is an n type Si(111) wafer with P doped. The resistance of the sample is less than $0.01 \Omega \text{ cm}$. The sample was cut from the wafer as the rectangular sheet of $18 \text{ mm} \times 2 \text{ mm} \times 0.25 \text{ mm}$. Before being set in the UHV chamber, the sample was ultrasonic cleaned for 3 cycles with acetone, every cycles with 5 min. After that, the sample was annealed with 630°C for more than 6 h under a pressure less than $1 \times 10^{-8} \text{ Pa}$ to remove the gas adsorbed on the sample and sample holder. Then, the sample was flashed to more than 1100°C . After the sample was cooled to room temperature, it was checked by using the LEED system. Fig. 6(a) shows that the surface of Si(111) was reconstructed to 7×7 structure. With the same method, we can achieve a clean surface of Si(001) with 1×2 reconstruction as shown in Fig. 6(b).

The AFM measurement was carried out using a frequency modulation mode in the attractive force region. The cantilever oscillation was controlled by the phase locked loop system with a constant amplitude. Its free oscillation quality factor Q was 800 in the UHV environment. Topographic images were obtained by scanning the surface while maintaining the frequency shift Δf of cantilever constant. Fig. 7(a) shows the atomic resolution topographic image of the Si(111) surface taken by the SF-SPM with a scan speed of 0.51 lines/s. The frequency shift and amplitude of the cantilever oscillation were $\Delta f = -10 \text{ Hz}$ and $A = 37.5 \text{ nm}$, respectively. The 7×7 reconstruction of the surface of Si(111) is shown clearly by the topographic image in Fig. 7(a). In a large area as shown in Fig. 7(b), the step image of the Si(111) was achieved by the AFM system with the scan speed of 0.20 lines/s. The oscillation of the cantilever is the same as the atomic image. The inset is the line profile of the surface in the position indicated in the topographic image. The monatomic and biatomic steps can be clearly separated in the line profile. The NC-AFM image of the surface reconstruction of the materials is still under research.

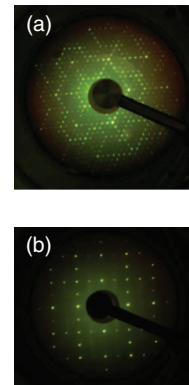


FIG. 6. (Color online) (a) LEED pattern of Si(111) surface with 7×7 surface reconstruction ($E = 94 \text{ eV}$). (b). LEED pattern of Si(001) surface with 1×2 surface reconstruction ($E = 98 \text{ eV}$).

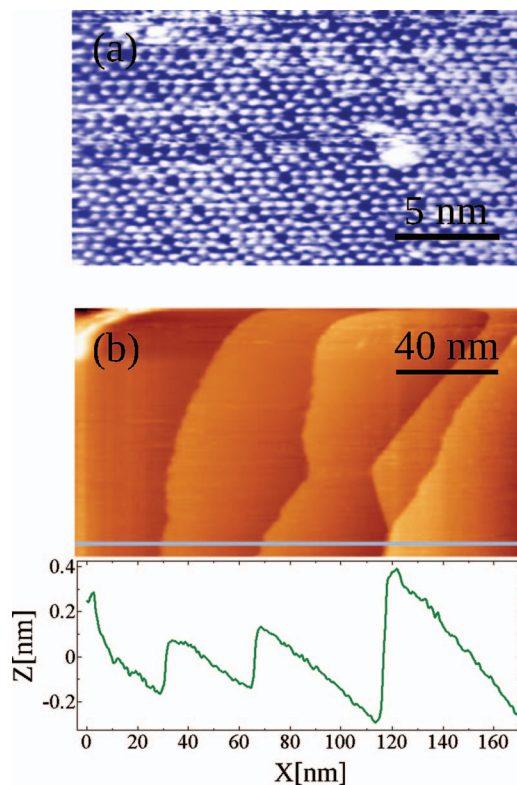


FIG. 7. (Color online) High resolution image of Si(111) 7×7 surface reconstruction obtained by NC-AFM of SF-SPM system. (a) Atomic resolution topographic image of Si(111) 7×7 surface reconstruction. (b) Step resolution topographic image of Si(111) 7×7 surface reconstruction. Inset is profile taken along the line on the image.

Figs. 8(a) and 8(b) show the *in situ* observation of surface reconstruction of Si(001) with tensile stress at high temperature. The Si(001) sample were cut from an n-type Si(001) wafer with P doped at 0.7° off [110]. Before observation, the samples were ultrasonically cleaned with acetone, annealed at $\sim 600^\circ\text{C}$ for more than 6 h under a pressure of less than 1×10^{-8} Pa to remove the gas and molecules, flashed to 1200°C to remove the SiO_2 on the surface. After that, the sample was annealed at $\sim 400^\circ\text{C}$ for more than 5 h to release the surface stress induced by the flash process. Then, the center of the samples was pushed by a quartz wedge anvil

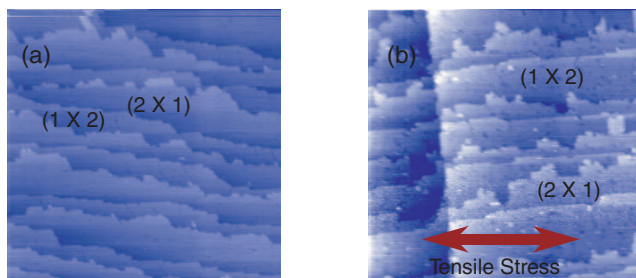


FIG. 8. (Color online) STM images of the Si(001) surface with stress at high temperature. (a) Topography image of the Si(001) surface without stress at 337.8°C . (b) Topography image of the Si(001) surface with stress of 156.4 MPa and strain of 0.087% at 346.2°C . The nominal bias voltage for the scanning is 2.0 V, the tunneling current is 0.2 nA, and the scan area is $87 \times 87 \text{ nm}^2$ calibrated by the 7×7 reconstructed surface of Si(111). Compensated with the scanning tunneling spectrum, the bias voltage is 1.8 V.

as shown in Fig. 5 to apply stress. The surface reconstruction was observed by a STM probe *in situ*. On the Si(001) surface, two areas are separated by a monoatomic step, the orientation in each area is rotated by 90° . It gives two domains with the 2×1 and 1×2 orientations. In 2×1 domain, the dimers of Si atoms form lines perpendicular to the monoatomic step. This makes the monoatomic steps of 2×1 atomic surface on the 1×2 atomic surface is more rough than the other monoatomic steps as shown in Fig. 8. Fig. 8(b) shows the (1×2) and (2×1) domains distribution with stress of 156.4 MPa at 346.2°C . It can be seen from Figs. 8(a) and 8(b) that the population of the (1×2) and (2×1) domain of Si(001) surface was changed due to the diffusion of Si atoms. This is described as the Asaro-Tiller-Grienfeld instability.^{26–28}

IV. CONCLUSION

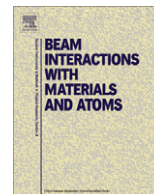
In summary, the scanning probe microscope with stress/strain fields was developed for the *in situ* investigation of stress/strain induced surface reconstruction. The system can be set in the UHV chamber with good anti vibrating ability. An innovative AFM head was designed to be applicable for switching with the STM head. The atomic resolution images obtained by this system show that it can be used to research the surface reconstruction in atomic scale. This system provide a new method to investigate the mechanism and dynamics of the reconstruction of surface in stress/strain fields.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was in part supported by World Premier International Research Center (WPI) Initiative on Materials Nanoarchitectonics, MEXT, Japan.

- ¹G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 120 (1983).
- ²G. Meyer and N. M. Amer, *Appl. Phys. Lett.* **56**, 2100 (1990).
- ³S. M. Choi, S. H. Jhi, and Y. W. Son, *Nano Lett.* **10**, 3486 (2010).
- ⁴C. E. Bach, M. Giesen, H. Ibach, and T. L. Einstein, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4225 (1997).
- ⁵F. K. Men, W. E. Packard, and M. B. Webb, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2469 (1988).
- ⁶M. Yata, *Phys. Rev. B* **81**, 205402 (2010).
- ⁷V. S. Stepanyuk, D. I. Bazhanov, A. N. Baranov, W. Hergert, P. H. Dederichs, and J. Kirschner, *Phys. Rev. B* **62**, 15398 (2000).
- ⁸H. Omi, D. J. Bottomley, and T. Ogino, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 1073 (2002).
- ⁹D. Vanderbilt, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1456 (1987).
- ¹⁰H. Sadeghian, J. F. L. Goosen, A. Bossche, B. J. Thijsse, and F. V. Keulen, *Thin Solid Films* **518**, 3273 (2010).
- ¹¹Y. S. Kim and S. M. Lee, *Phys. Rev. B* **75**, 165304 (2007).
- ¹²A. J. Kulkarni, M. Zhou, K. Sarasamak, and S. Limpijumnong, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 105502 (2006).
- ¹³K. Kisoda, S. Kamoi, N. Hasuike, H. Harima, K. Morita, S. Tanaka, and A. Hashimoto, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 033108 (2010).
- ¹⁴E. Anastassakis, A. Pinczuk, E. Burstein, F. H. Pollak, and M. Cardona, *Solid State Commun.* **8**, 133 (1970).
- ¹⁵T. M. G. Mohiuddin, A. Lombardo, R. R. Nair, A. Bonetti, G. Savini, R. Jalil, N. Bonini, D. M. Basko, C. Galiotis, N. Marzari, K. S. Novoselov, A. K. Geim, and A. C. Ferrari, *Phys. Rev. B* **79**, 205433 (2009).
- ¹⁶A. J. Wilkinson, G. Meaden, and D. J. Dingley, *Ultramicroscopy* **106**, 307 (2006).
- ¹⁷M. D. Vaudin, Y. B. Gerbig, S. J. Stranick, and R. F. Cook, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 193116 (2008).
- ¹⁸B. S. Swartzentruber, Y. W. Mo, M. B. Webb, and M. G. Lagally, *J. Vac. Sci. Technol. A* **8**, 210 (1989).

- ¹⁹Y. Naitoh, Y. J. Li, H. Nomura, M. Kageshima, and Y. Sugawara, *J. Phys. Soc. Jpn.* **79**, 013601 (2010).
- ²⁰F. Avilés, O. Ceh, and A. I. Oliva, *Rev. Sci. Instrum.* **74**, 3356 (2003).
- ²¹C. Coupeau, J. C. Girard, and J. Grilhé, *J. Vac. Sci. Technol. B* **16**, 1964 (1998).
- ²²T. Nishino, A. Nozawa, M. Kotera, and K. Nakamae, *Rev. Sci. Instrum.* **71**, 2094 (2000).
- ²³D. Fujita, M. Kitahara, K. Onishi, and K. Sagisaka, *Nanotechnology* **19**, 025705 (2008).
- ²⁴E. Peiner, A. Tibrewala, R. Bandorf, H. Lüthje, L. Doering, and W. Limmer, *J. Micromech. Microeng.* **17**, S83 (2007).
- ²⁵J. Zhang, J. W. Zimmer, R. T. Howe, and R. Maboudian, *Diamond Relat. Mater.* **17**, 23 (2008).
- ²⁶H. Tamura, Y. Tanishiro, H. Minoda, and K. Yagi, *Surf. Sci.* **382**, 310 (1997).
- ²⁷P. Müller and A. Saúl, *Surf. Sci. Rep.* **54**, 157 (2004).
- ²⁸H. X. Guo and D. Fujita, *Jpn. J. Appl. Phys.* **50**, 08LB04 (2011).



Calculations of electron stopping powers for 41 elemental solids over the 50 eV to 30 keV range with the full Penn algorithm

H. Shinotsuka^a, S. Tanuma^a, C.J. Powell^{b,*}, D.R. Penn^b

^a National Institute for Materials Science, 1-2-1 Sengen, Tsukuba, Ibaraki 305-0047, Japan

^b National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD 20899, USA

ARTICLE INFO

Article history:

Received 2 May 2011

Received in revised form 19 September 2011

Available online 1 October 2011

Keyword:

Electron stopping powers

ABSTRACT

We present mass collision electron stopping powers (SPs) for 41 elemental solids (Li, Be, graphite, diamond, glassy C, Na, Mg, Al, Si, K, Sc, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Ge, Y, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, In, Sn, Cs, Gd, Tb, Dy, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, and Bi) that were calculated from experimental energy-loss-function data with the full Penn algorithm for electron energies between 50 eV and 30 keV. Improved sets of energy-loss functions were used for 19 solids. Comparisons were made of these SPs with SPs calculated with the single-pole approximation, previous SP calculations, and experimental SPs. Generally satisfactory agreement was found with SPs from the single-pole approximation for energies above 100 eV, with other calculated SPs, and with measured SPs.

Published by Elsevier B.V.

1. Introduction

In previous papers [1,2], we reported calculations of collision electron stopping powers (SPs) over the 100 eV to 30 keV energy range in 41 elemental solids from their “optical” energy-loss functions (ELFs). These ELFs were obtained from experimental optical data representing the dependence of the inelastic-scattering probability on energy loss and the theoretical Lindhard dielectric function [3] to represent the dependence of the scattering probability on momentum transfer. SPs were calculated with Penn’s algorithm that was originally developed for the calculation of electron inelastic mean free paths (IMFPs) [4]. Our SPs were determined using the single-pole approximation or so-called simple Penn algorithm (SPA) that was expected to be satisfactory for electron energies greater than about 100 eV [1,2]. We have extended this earlier work in two ways. First, we have calculated SPs with the full Penn algorithm (FPA) which should be valid for electron energies down to about 50 eV [5]. Second, we have adopted better sets of optical ELF data in recent IMFP calculations with the FPA for 19 of our 41 elemental solids [6], and we make use of the improved ELF data in the present work.

We report mass collision SPs calculated with the FPA for 41 elemental solids (Li, Be, graphite, diamond, glassy C, Na, Mg, Al, Si, K, Sc, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Ge, Y, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, In, Sn, Cs, Gd, Tb, Dy, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, and Bi) over the 50 eV to 30 keV energy range with the same optical ELF data sets that were used in the IMFP calculations [6]. We give a brief description of our

SP algorithm in the next section. The new SPs are presented in the following section where we compare SPs from the new ELFs (and the FPA) to SPs from the old ELFs (and the SPA) and compare SPs from the FPA to SPs from the SPA. We then make comparisons of our new SPs with values from previous SP calculations and measurements.

We note that the collision electron SP is an important parameter in radiation dosimetry [7] and in the modeling of electron transport in matter for many other applications. The SP has been used in Monte Carlo simulations of electron transport relevant to electron-probe microanalysis [8–10], Auger-electron spectroscopy [11,12], and dimensional metrology in the scanning electron microscope [13]. The Bethe SP equation [14–16] has been used extensively as a predictive tool for energies where it is expected to be valid (i.e., at energies much larger than the largest K-shell binding energy in the material of interest), but there is a scarcity of SP data at lower energies, typically less than 10 keV. SPs calculated from the Bethe equation are available from a National Institute of Standards and Technology (NIST) database [17] and ICRU Report 37 for electron energies of 10 keV and above [7]. It is thus important to have SPs available for lower energies in order to describe electron-solid interactions for a variety of applications.

2. Calculation of electron stopping powers with the full Penn algorithm

Penn developed an algorithm for the calculation of electron IMFPs from a model dielectric function $\epsilon(q, \omega)$, a function of momentum transfer q and energy loss $\hbar\omega$ [4]. The energy dependence of the energy-loss function (ELF), $\text{Im}[-1/\epsilon(q, \omega)]$, can

* Corresponding author.

E-mail address: cedric.powell@nist.gov (C.J. Powell).

be obtained from experimental optical data for the material of interest and the dependence of the ELF on q can be obtained from the Lindhard model dielectric function [3]. IMFPs were determined from a triple integration (the FPA) for energies down to about 50 eV, while a simpler procedure involving a single integration (the SPA) was judged satisfactory for electron energies larger than about 200 eV [4–6]. We utilized the SPA in our previous SP calculations, but now use the FPA to extend the energy range down to 50 eV.

We give here a summary of our implementation of the full Penn algorithm for SP calculations. We will use Hartree atomic units ($m_e = e = \hbar = 1$) where m_e is the electron rest mass, e is the elementary charge, and \hbar is the reduced Planck constant.

The relativistic differential cross section (DCS) for inelastic scattering can be expressed as the sum of a longitudinal DCS and a transverse DCS [42]. For electron energies less than about 0.5 MeV, the transverse DCS can be neglected [18]. The relativistic inelastic DCS can then be written as [42]:

$$\frac{d^2\sigma}{d\omega dQ} \approx \frac{d^2\sigma_L}{d\omega dQ} = \frac{1}{v^2} \frac{1+Q/c^2}{Q(1+Q/2c^2)} \frac{1}{\pi N} \text{Im} \left(\frac{-1}{\varepsilon(Q, \omega)} \right), \quad (1)$$

where Q is the recoil energy given by $Q(Q+2c^2) = (cq)^2$ [19,42], v is the electron velocity, c is the speed of light, and N is the number of atoms or molecules per unit volume. The last factor in Eq. (1) is the ELF expressed here as a function of energy loss ω and recoil energy Q . The relativistic DCS in Eq. (1) can be conveniently written as a function of momentum transfer q :

$$\frac{d^2\sigma}{d\omega dq} \approx \frac{2}{\pi N v^2} \text{Im} \left(\frac{-1}{\varepsilon(q, \omega)} \right) \frac{1}{q}. \quad (2)$$

Stopping powers can be calculated with the FPA from the probability $p(T, \omega)$ for energy loss ω per unit distance traveled by an electron with relativistic kinetic energy T . This probability can be calculated from Eq. (2):

$$p(T, \omega) = \frac{2}{\pi v^2} \int_{q_-}^{q_+} \frac{dq}{q} \text{Im} \left[\frac{-1}{\varepsilon(q, \omega)} \right] \\ = \frac{(1+T/c^2)^2}{1+T/(2c^2)} \frac{1}{\pi T} \int_{q_-}^{q_+} \frac{dq}{q} \text{Im} \left[\frac{-1}{\varepsilon(q, \omega)} \right], \quad (3)$$

where $q_{\pm} = \sqrt{T(2+T/c^2)} \pm \sqrt{(T-\omega)(2+(T-\omega)/c^2)}$. The collision stopping power, S , can be calculated from the following equation [20]:

$$S = \int_0^{\omega_{\max}} \omega p(T, \omega) d\omega, \quad (4)$$

where $\omega_{\max} = T - E_f$ and E_f is the Fermi energy.

The ELF in the FPA can be expressed as:

$$\text{Im} \left[\frac{-1}{\varepsilon(q, \omega)} \right] = \int_0^{\infty} d\omega_p g(\omega_p) \text{Im} \left[\frac{-1}{\varepsilon^L(q, \omega; \omega_p)} \right], \quad (5a)$$

where ε^L denotes the Lindhard model dielectric function of the free electron gas with plasmon energy $\omega_p (= \sqrt{4\pi n})$, n is the electron density, $g(\omega_p)$ is a coefficient introduced to satisfy the condition $\text{Im}[-1/\varepsilon(q=0, \omega)] = \text{Im}[-1/\varepsilon(\omega)]$, and $\text{Im}[-1/\varepsilon(\omega)]$ is the optical energy-loss function. The coefficient $g(\omega_p)$ is then given by

$$g(\omega) = \frac{2}{\pi \omega} \text{Im} \left[\frac{-1}{\varepsilon(\omega)} \right]. \quad (5b)$$

The Lindhard ELF, $\varepsilon^L = \varepsilon_1^L + i\varepsilon_2^L$, can be written as [3,21]:

$$\text{Im} \left[\frac{-1}{\varepsilon^L(q, \omega; \omega_p)} \right] = \frac{\varepsilon_2^L}{(\varepsilon_1^L)^2 + (\varepsilon_2^L)^2}, \quad (6a)$$

$$\varepsilon_1^L(q, \omega; \omega_p) = 1 + \frac{1}{\pi k_F z^2} \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{8z} \left\{ F\left(z - \frac{x}{4z}\right) + F\left(z + \frac{x}{4z}\right) \right\} \right], \quad (6b)$$

$$\varepsilon_2^L(q, \omega; \omega_p) = \frac{1}{8k_F z^3} \times \begin{cases} x & \text{for } 0 < x < 4z(1-z) \\ 1 - (z - (x/4z))^2 & \text{for } |4z(1-z)| < x < 4z(1+z), \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases} \quad (6c)$$

where $F(t) = (1-t^2) \ln |(t+1)/(t-1)|$, $x = \omega/E_f$, $z = q/2k_F$, and k_F is the Fermi wave vector corresponding to a given ω_p .

We used the following expressions for the real and imaginary parts of the Lindhard dielectric function in our numerical calculations to reduce numerical errors at the limiting conditions of $\omega/qk_F (= u) \ll 1$ and $u \gg z+1$. When $u \ll 1$, ε_1^L and ε_2^L can be written as:

$$\varepsilon_1^L(q, \omega; \omega_p) = 1 + \frac{1}{\pi k_F z^2} \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{4z} \left\{ (1-z^2-u^2) \ln \left| \frac{z+1}{z-1} \right| \right. \right. \\ \left. \left. + (z^2-u^2-1) \frac{2u^2 z}{(z^2-1)^2} \right\} \right] \quad (7a)$$

and

$$\varepsilon_2^L(q, \omega; \omega_p) = \frac{u}{2k_F z^2}. \quad (7b)$$

When $u \gg z+1$, ε_1^L and ε_2^L can be expressed as:

$$\varepsilon_1^L(q, \omega; \omega_p) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \left\{ 1 + \left(z^2 + \frac{3}{5} \right) \frac{1}{u^2} \right\} \quad (8a)$$

and

$$\varepsilon_2^L(q, \omega; \omega_p) = 0. \quad (8b)$$

The energy-loss function in Eq. (5) from the FPA can be described as the sum of two contributions, one associated with the plasmon pole and the other with single-electron excitations [3,21,22]. That is,

$$\text{Im} \left[\frac{-1}{\varepsilon(q, \omega)} \right] = \text{Im} \left[\frac{-1}{\varepsilon(q, \omega)} \right]_{pl} + \text{Im} \left[\frac{-1}{\varepsilon(q, \omega)} \right]_{se}. \quad (9)$$

The plasmon-pole contribution can be expressed as:

$$\text{Im} \left[\frac{-1}{\varepsilon(q, \omega)} \right]_{pl} = g(\omega_0) \frac{\pi}{|\partial \varepsilon_1^L(q, \omega; \omega_p) / \partial \omega_p|_{\omega_p=\omega_0}} \Theta(q^-(\omega; \omega_0) - q), \quad (10a)$$

where

$$\frac{\partial \varepsilon_1^L(q, \omega; \omega_p)}{\partial \omega_p} = \frac{1}{3\pi \omega_p q z^2} \left\{ \ln \left| \frac{Y_- + 1}{Y_- - 1} \right| + \ln \left| \frac{Y_+ + 1}{Y_+ - 1} \right| \right\}, \quad (10b)$$

and $Y_{\pm} \equiv z \pm x/4z$. To reduce calculation errors for $z/x \ll 1$ and for $z/x \gg 1$, we use the following equations:

$$\ln \left| \frac{Y_- + 1}{Y_- - 1} \right| + \ln \left| \frac{Y_+ + 1}{Y_+ - 1} \right| \\ \approx -\frac{64}{3} z a^2 \{ 3 + 48(1+z^2)a^2 + 256(3+z^2)(1+3z^2)a^4 \}, \quad (10c)$$

where $a \equiv z/x$ when $z/x \ll 1$, and

$$\ln \left| \frac{Y_- + 1}{Y_- - 1} \right| + \ln \left| \frac{Y_+ + 1}{Y_+ - 1} \right| \\ \approx \ln \left(\frac{z+1}{z-1} \right)^2 + 4zb^2 \{ 1 + (1+z^2)b^2 + \frac{1}{3}(3+z^2)(1+3z^2)b^4 \}, \quad (10d)$$

where $b \equiv x/(z^2-1)$ when $z/x \gg 1$.

The single-electron-excitation contribution in Eq. (9) is given by:

$$\text{Im} \left[\frac{-1}{\varepsilon(q, \omega)} \right]_{se} = \int_0^\infty d\omega_p g(\omega_p) \text{Im} \left[\frac{-1}{\varepsilon^L(q, \omega; \omega_p)} \right] \Theta(q^+(\omega; \omega_p) - q) \Theta(q - q^-(\omega; \omega_p)), \quad (11a)$$

where

$$q^\pm(\omega; \omega_p) = \pm k_F(\omega_p) + \sqrt{k_F^2(\omega_p) + 2\omega}. \quad (11b)$$

Finally, when $Y_- = \pm 1$ (corresponding to quadratic curves in the (q, ω) plane separating single-electron excitations), we note that $F(\pm 1)$ is theoretically zero.

Several factors limit the reliability of SPs calculated from our model [2]. First, the Lindhard dielectric function model used in the FPA is expected to provide a useful approximation for the q -dependence of valence-electron excitations in free-electron-like materials but may be less reliable for non-free-electron-like solids. Second, use of the Lindhard model for describing the q -dependence of core-electron excitations is unlikely to be correct. Third, no account has been taken of exchange effects in inelastic scattering. Nevertheless, IMFPs calculated from optical ELF with the FPA and the SPA are in good agreement with IMFPs determined experimentally by elastic-peak electron spectroscopy (EPES) in many elemental solids (including non-free-electron-like solids) for electron energies between 100 eV and 5 keV [23–25]. It is difficult to extend these comparisons to energies less than 100 eV due to limitations of the EPES technique [26].

3. Results

3.1. Stopping powers from the full Penn algorithm

We calculated values of the mass collision SP, S/ρ , where ρ is the mass density of the solid. Values of S/ρ were determined for 41 elemental solids (Li, Be, graphite, diamond, glassy C, Na, Mg, Al, Si, K, Sc, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Ge, Y, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, In, Sn, Cs, Gd, Tb, Dy, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, and Bi) from the FPA. We utilized the same sets of optical ELFs as those used in our recent calculations of IMFPs for the same solids over the same energy range [6]. For 19 of our 41 solids (Ti, V, Cr, Fe, Ni, Y, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, and Au), we adopted improved sets of optical ELF data [6] compared to those used for our previous SP results [1,2]. We note that the new ELF data sets for Mg and Cu utilized in our recent IMFP calculations [6] had also been employed in our previous SP calculations for these solids [2]. Although we previously reported SPs for Zr [2], further analysis of its optical ELF data showed what we considered to be excessive errors in values of the f -sum and KK-sum [6] that we used to evaluate the internal consistency of a given ELF data set. Our SP values for Zr should therefore be considered only as rough estimates.

Values of S/ρ were calculated for relativistic electron kinetic energies between 10 eV and 30 keV (with respect to the Fermi level) at equal intervals on a logarithmic energy scale corresponding to increases of 10%. Table 1 shows the S/ρ values for our 41 elemental solids at electron energies between 50 eV and 30 keV. These SPs are given in units of MeVcm²/g. The mass collision SPs can be converted to collision SPs (e.g., in eV/Å or eV/nm units) by multiplying by the material densities given in Table 1 of Ref. [6].

Plots of calculated mass collision SPs from the FPA as a function of energy are shown as solid lines in Figs. 1–7. SPs are included in these plots for energies less than 50 eV to illustrate trends, but these data are not considered as reliable [2]. The solid circles in Figs. 1–7 are SPs calculated with the SPA [1,2]. The SPs calculated with the FPA and SPA show similar systematic trends with atomic number. Sometimes, a single maximum is observed in the SP-versus-energy curves, sometimes secondary structures or multiple

maxima are observed, and there are varying widths of the main maximum that generally occurs at energies between 10 eV and 300 eV. These trends have been discussed previously and are due to the varying contributions of valence-electron and different inner-shell excitations to the SP [2,27]. We also see in Figs. 1–7 that SPs from the SPA are larger than those from the FPA at energies in the vicinity of the maximum in each SP-versus-energy curve. On the other hand, SPs from the SPA are smaller than the corresponding SPs from the FPA for very low energies (typically less than 30 eV). This result is mainly due to differences in the ELF models used in each algorithm and will be discussed in more detail later.

The dashed lines in Figs. 1–7 show mass collision SPs calculated from the relativistic Bethe equation [2,14–16]:

$$S/\rho = \frac{784.58Z}{m_e v^2 A} [\ln(T/I)^2 + \ln(1 + \tau/2) + G(\tau)] \quad (\text{in MeVcm}^2 \text{g}^{-1}), \quad (12a)$$

where

$$G(\tau) = (1 - \beta^2)[1 + \tau^2/8 - (2\tau + 1)\ln 2], \quad (12b)$$

Z is the atomic number of the target, β is the electron velocity divided by the velocity of light, c , $\tau = T/m_e c^2$ is the ratio of the electron relativistic kinetic energy to its rest energy, and I is the mean excitation energy (MEE). Eq. (12) omits a density-effect correction which has been assumed here to be zero since its contribution is very small (less than 0.3% for our energy range [7]). SPs were calculated from Eq. (12) using MEEs listed in Table 4.3 of Ref. [7] except for the three carbon allotropes. SPs for glassy C, graphite and diamond were calculated with MEEs from our previous analysis [2]. SPs from Eq. (12) are shown in Figs. 1–7 from the minimum energies for which S is positive to 30 keV. As expected, we see generally good agreement between SPs from the FPA and those from Eq. (12) for energies larger than 10 keV. The root-mean-square (RMS) relative deviations between these calculated SPs and those from the Bethe equation were 9.1% and 8.7% at energies of 9.897 and 29.733 keV, respectively. These RMS deviations are almost the same as the corresponding deviations of 9.8% and 8.5% found previously between our SPs from the SPA and those from the Bethe equation [2].

3.2. Comparisons of stopping powers from new and old energy-loss functions

The energy-loss function (ELF) is the critical material-dependent parameter in our SP calculations. These ELFs were obtained from experimental optical data or ELF measurements for each solid. Sources of ELF data were given and details of our ELF analyses were described in a previous paper [6]. We comment now on differences between ELFs for 19 solids (Ti, V, Cr, Fe, Ni, Y, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, and Au) used here and the ELFs used for our previous SP calculations [1,2].

We first point out that we utilized photoabsorption data for these 19 solids at photon energies over 50 eV from Henke et al. [28] that are more recent than the data used previously [1,2]. For eight of these solids (Cr, Fe, Mo, Hf, Ta, W, Re, and Pt), it was necessary to make interpolations between two photon-energy (or electron energy-loss) regions, and we were guided in this process by measured transmission and reflection electron energy-loss spectroscopy (EELS) data. The resulting ELFs agreed better overall with the energy-loss data and resulted in smaller sum-rule errors for most of the solids than in our earlier SP and IMFP work [1,2,5,29]. For Ti, we selected optical data from a recent analysis of reflection EELS data by Werner et al. [30] for energy losses up to 54 eV because the resulting ELF was in much better agreement

Table 1Calculated mass collision SPs (i.e., collision SPs divided by density) for the 41 elemental solids as a function of electron relativistic kinetic energy T .

T (eV)	Collision stopping power/density (MeVcm ² g ⁻¹)					
	Li	Be	C (glassy)	C (graphite)	C (diamond)	Mg
54.6	439.6	361.6	217.0	259.7	141.7	187.2
60.3	422.3	366.0	227.8	286.5	166.1	180.9
66.7	404.6	366.8	236.6	307.7	192.0	175.0
73.7	387.1	364.3	243.3	323.4	216.4	169.8
81.5	369.8	359.1	247.9	334.3	236.7	165.6
90.0	353.3	351.8	250.5	340.8	251.6	163.0
99.5	337.3	342.7	251.3	343.4	261.8	161.6
109.9	322.4	332.3	250.5	342.8	267.8	160.9
121.5	308.3	320.8	248.2	339.4	270.3	160.7
134.3	295.4	308.6	244.4	333.8	270.0	160.7
148.4	284.8	296.0	239.4	326.3	267.4	160.9
164.0	276.7	283.2	233.4	317.3	262.9	160.9
181.3	270.0	270.2	226.4	307.0	256.8	160.8
200.3	263.4	257.6	218.7	295.9	249.4	160.4
221.4	256.6	245.1	210.5	284.1	241.1	159.6
244.7	249.4	233.0	201.9	271.8	232.1	158.2
270.4	241.9	221.4	193.2	259.3	222.6	156.3
298.9	233.7	210.4	184.2	246.7	212.8	153.8
330.3	224.9	200.2	175.3	234.2	202.8	150.7
365.0	215.7	191.2	166.4	221.7	192.7	147.1
403.4	206.2	182.9	157.7	209.6	182.8	142.9
445.9	196.5	174.8	149.2	197.7	173.0	138.3
492.7	186.7	166.9	140.9	186.2	163.4	133.4
544.6	177.0	159.0	133.0	175.2	154.1	128.1
601.8	167.3	151.2	125.3	164.6	145.2	122.7
665.1	157.8	143.5	118.1	154.5	136.6	117.2
735.1	148.6	135.9	111.2	145.0	128.4	111.5
812.4	139.6	128.4	104.7	135.9	120.7	105.9
897.8	130.9	121.1	98.6	127.4	113.4	100.3
992.3	122.6	114.0	92.9	119.5	106.6	94.8
1096.6	114.6	107.2	87.8	112.2	100.3	89.4
1212.0	107.1	100.6	83.2	105.4	94.5	84.1
1339.4	99.9	94.2	78.8	99.0	88.9	79.1
1480.3	93.0	88.2	74.5	92.9	83.6	74.2
1636.0	86.6	82.4	70.3	87.1	78.6	69.5
1808.0	80.5	76.9	66.3	81.5	73.7	65.0
1998.2	74.8	71.7	62.4	76.3	69.1	60.7
2208.3	69.4	66.7	58.6	71.3	64.7	56.7
2440.6	64.4	62.1	55.0	66.5	60.5	52.9
2697.3	59.7	57.7	51.6	62.0	56.5	49.3
2981.0	55.3	53.6	48.3	57.8	52.7	45.9
3294.5	51.2	49.7	45.1	53.8	49.1	42.7
3640.9	47.4	46.1	42.1	50.0	45.7	39.7
4023.9	43.8	42.7	39.3	46.5	42.5	36.9
4447.1	40.5	39.6	36.6	43.2	39.5	34.3
4914.8	37.5	36.7	34.0	40.0	36.7	31.9
5431.7	34.6	33.9	31.7	37.1	34.1	29.7
6002.9	32.0	31.4	29.4	34.4	31.6	27.6
6634.2	29.5	29.0	27.3	31.9	29.3	25.7
7332.0	27.3	26.8	25.3	29.5	27.2	23.9
8103.1	25.2	24.8	23.5	27.3	25.2	22.2
8955.3	23.2	22.9	21.8	25.3	23.3	20.6
9897.1	21.4	21.2	20.2	23.4	21.6	19.1
10938.0	19.8	19.6	18.7	21.6	20.0	17.7
12088.4	18.3	18.1	17.3	20.0	18.5	16.5
13359.7	16.9	16.7	16.0	18.5	17.1	15.3
14764.8	15.6	15.4	14.9	17.1	15.8	14.2
16317.6	14.4	14.2	13.7	15.8	14.6	13.1
18033.7	13.3	13.1	12.7	14.6	13.5	12.2
19930.4	12.2	12.1	11.8	13.5	12.5	11.3
22026.5	11.3	11.2	10.9	12.5	11.6	10.5
24343.0	10.4	10.4	10.1	11.6	10.7	9.7
26903.2	9.65	9.60	9.36	10.7	9.92	9.01
29732.6	8.92	8.88	8.67	9.91	9.18	8.36
T (eV)	Collision stopping power/density (MeVcm ² g ⁻¹)					
	Al	Si	K	Sc	Ti	Cr
54.6	220.1	227.7	156.8	152.7	119.4	79.9
60.3	216.9	226.1	163.6	161.8	125.4	84.5
66.7	212.6	222.9	170.4	170.6	130.4	88.6
73.7	207.3	218.4	175.9	179.1	134.6	92.2
81.5	201.2	212.8	180.7	187.3	138.4	95.2
90.0	194.8	206.6	186.3	195.5	142.5	98.0
99.5	188.0	199.7	189.8	204.0	147.4	100.9

Table 1 (continued)

T (eV)	Al	Si	K	Sc	Ti	V	Cr
109.9	181.1	192.6	190.1	212.6	153.5	104.1	98.8
121.5	174.0	185.1	187.7	219.3	159.5	107.7	100.2
134.3	167.1	177.6	183.1	221.5	163.3	111.5	101.7
148.4	160.4	170.1	177.2	220.2	163.5	114.8	103.0
164.0	154.1	162.7	170.5	216.2	161.4	117.3	104.0
181.3	148.1	155.6	163.3	210.6	157.9	118.7	104.4
200.3	142.7	148.8	156.1	203.9	153.7	119.0	104.1
221.4	138.1	142.3	148.8	196.4	148.9	118.4	103.1
244.7	134.0	136.3	141.6	188.5	143.8	116.9	101.5
270.4	130.5	130.7	134.6	180.3	138.4	114.9	99.5
298.9	127.2	125.9	127.7	172.0	132.8	112.2	97.0
330.3	124.1	122.1	121.0	163.7	127.2	109.1	94.3
365.0	121.0	118.7	114.6	155.5	121.4	105.6	91.3
403.4	117.9	115.6	108.3	147.4	115.7	101.7	88.2
445.9	114.6	112.6	102.3	139.5	110.0	97.6	84.9
492.7	111.2	109.7	96.6	131.8	104.4	93.5	81.5
544.6	107.7	106.6	91.1	124.3	98.9	89.2	78.1
601.8	104.0	103.5	86.0	117.1	93.6	85.0	74.6
665.1	100.2	100.1	81.1	110.2	88.4	80.8	71.1
735.1	96.3	96.5	76.4	103.7	83.4	76.6	67.7
812.4	92.3	92.8	72.1	97.4	78.6	72.6	64.2
897.8	88.3	89.0	68.1	91.4	74.0	68.6	60.9
992.3	84.2	85.1	64.4	85.8	69.6	64.8	57.6
1096.6	80.1	81.1	61.1	80.5	65.4	61.1	54.5
1212.0	76.0	77.1	58.1	75.5	61.5	57.6	51.4
1339.4	72.0	73.1	55.4	70.8	57.7	54.2	48.5
1480.3	68.0	69.1	52.7	66.5	54.2	51.0	45.7
1636.0	64.1	65.3	50.2	62.5	51.0	48.0	43.0
1808.0	60.4	61.5	47.7	58.9	47.9	45.1	40.5
1998.2	56.7	57.8	45.2	55.5	45.2	42.5	38.1
2208.3	53.2	54.3	42.8	52.2	42.6	40.0	35.9
2440.6	49.9	50.9	40.5	49.2	40.2	37.8	33.9
2697.3	46.6	47.6	38.2	46.2	37.9	35.7	32.0
2981.0	43.6	44.5	35.9	43.4	35.7	33.7	30.3
3294.5	40.7	41.6	33.8	40.7	33.6	31.7	28.6
3640.9	37.9	38.8	31.7	38.1	31.5	29.8	27.0
4023.9	35.3	36.2	29.7	35.6	29.6	28.1	25.4
4447.1	32.9	33.7	27.8	33.3	27.7	26.3	23.9
4914.8	30.6	31.3	26.0	31.1	25.9	24.7	22.5
5431.7	28.5	29.1	24.3	29.0	24.3	23.1	21.1
6002.9	26.4	27.1	22.7	27.0	22.7	21.6	19.8
6634.2	24.6	25.2	21.1	25.2	21.1	20.2	18.5
7332.0	22.8	23.4	19.7	23.4	19.7	18.9	17.3
8103.1	21.2	21.7	18.3	21.8	18.4	17.6	16.2
8955.3	19.7	20.1	17.1	20.2	17.1	16.4	15.1
9897.1	18.3	18.7	15.9	18.8	15.9	15.3	14.1
10938.0	17.1	17.4	14.7	17.4	14.8	14.2	13.2
12088.4	15.8	16.1	13.7	16.2	13.7	13.2	12.3
13359.7	14.7	15.0	12.7	15.0	12.8	12.3	11.4
14764.8	13.7	13.9	11.8	13.9	11.9	11.4	10.6
16317.6	12.7	12.9	11.0	12.9	11.0	10.6	9.87
18033.7	11.8	12.0	10.2	12.0	10.2	9.87	9.18
19930.4	10.9	11.1	9.4	11.1	9.48	9.17	8.53
22026.5	10.2	10.3	8.8	10.3	8.80	8.52	7.93
24343.0	9.44	9.60	8.15	9.57	8.17	7.91	7.37
26903.2	8.76	8.92	7.58	8.88	7.59	7.35	6.86
29732.6	8.14	8.28	7.05	8.25	7.05	6.83	6.38
T (eV)	Fe	Co	Ni	Cu	Ge	Y	
54.6	66.9	56.8	53.3	49.6	96.0	83.4	
60.3	70.5	62.1	57.7	53.3	95.8	88.7	
66.7	73.5	67.2	62.1	57.0	95.3	94.2	
73.7	75.9	71.7	66.4	60.3	94.5	99.9	
81.5	77.7	75.6	70.4	63.2	93.4	106.1	
90.0	79.2	79.0	74.0	65.7	92.0	112.1	
99.5	80.4	81.9	77.2	68.0	90.5	117.0	
109.9	81.3	84.4	80.0	70.0	88.8	120.0	
121.5	82.0	86.6	82.4	71.7	87.1	121.0	
134.3	82.5	88.6	84.5	73.1	85.5	120.2	
148.4	83.5	90.7	86.3	74.3	83.8	118.0	
164.0	84.8	93.7	87.7	75.2	82.2	114.9	
181.3	85.8	96.2	89.0	75.9	80.7	111.0	
200.3	86.2	97.7	90.3	76.4	79.3	106.7	
221.4	86.2	98.3	91.3	76.7	77.9	102.2	
244.7	85.8	98.3	91.9	76.9	76.5	97.5	

(continued on next page)

Table 1 (continued)

T (eV)	Fe	Co	Ni	Cu	Ge	Y	
270.4	84.9	97.6	92.0	76.9	75.1	92.8	
298.9	83.8	96.4	91.6	76.5	73.8	88.2	
330.3	82.3	94.8	90.6	75.8	72.4	83.7	
365.0	80.5	92.9	89.2	74.9	71.1	79.4	
403.4	78.6	90.6	87.4	73.8	69.7	75.2	
445.9	76.4	88.0	85.4	72.5	68.2	71.3	
492.7	74.0	85.2	83.0	70.9	66.7	67.6	
544.6	71.5	82.2	80.4	69.2	65.1	64.2	
601.8	68.9	79.0	77.7	67.3	63.5	61.0	
665.1	66.2	75.8	74.8	65.2	61.7	58.1	
735.1	63.4	72.5	71.8	63.0	59.9	55.5	
812.4	60.6	69.2	68.7	60.6	57.9	53.0	
897.8	57.8	65.8	65.6	58.2	55.9	50.8	
992.3	55.0	62.5	62.5	55.7	53.8	48.6	
1096.6	52.2	59.3	59.4	53.2	51.7	46.5	
1212.0	49.5	56.1	56.3	50.6	49.5	44.6	
1339.4	46.8	52.9	53.2	48.1	47.2	42.6	
1480.3	44.2	49.9	50.3	45.6	45.0	40.8	
1636.0	41.7	47.0	47.4	43.2	42.8	38.9	
1808.0	39.3	44.2	44.7	40.8	40.6	37.1	
1998.2	37.0	41.5	42.0	38.5	38.4	35.2	
2208.3	34.8	39.0	39.5	36.2	36.3	33.5	
2440.6	32.8	36.6	37.1	34.1	34.2	31.7	
2697.3	30.8	34.3	34.8	32.1	32.2	30.0	
2981.0	29.0	32.2	32.6	30.1	30.3	28.3	
3294.5	27.3	30.2	30.6	28.3	28.5	26.7	
3640.9	25.8	28.4	28.7	26.6	26.7	25.1	
4023.9	24.3	26.7	26.9	24.9	25.0	23.6	
4447.1	22.9	25.0	25.3	23.4	23.5	22.1	
4914.8	21.6	23.5	23.8	22.0	22.0	20.7	
5431.7	20.3	22.1	22.3	20.7	20.6	19.4	
6002.9	19.0	20.7	20.9	19.5	19.3	18.2	
6634.2	17.9	19.4	19.6	18.3	18.1	17.0	
7332.0	16.7	18.2	18.4	17.1	16.9	15.8	
8103.1	15.7	17.0	17.2	16.0	15.9	14.8	
8955.3	14.6	15.9	16.1	15.0	14.9	13.8	
9897.1	13.7	14.8	15.0	14.0	13.9	12.9	
10938.0	12.8	13.8	14.0	13.1	13.0	12.0	
12088.4	11.9	12.9	13.1	12.3	12.1	11.2	
13359.7	11.1	12.0	12.2	11.4	11.3	10.5	
14764.8	10.3	11.2	11.4	10.7	10.6	9.77	
16317.6	9.62	10.4	10.6	9.94	9.87	9.12	
18033.7	8.96	9.65	9.84	9.25	9.20	8.51	
19930.4	8.33	8.98	9.16	8.62	8.58	7.94	
22026.5	7.75	8.35	8.52	8.02	7.99	7.40	
24343.0	7.21	7.76	7.92	7.47	7.44	6.90	
26903.2	6.71	7.22	7.37	6.95	6.93	6.44	
29732.6	6.24	6.72	6.86	6.47	6.45	6.00	
T (eV)	Nb	Mo	Ru	Rh	Pd	Ag	In
54.6	48.0	48.6	39.8	40.9	40.7	36.4	53.9
60.3	51.9	54.1	44.7	45.6	45.3	40.8	55.1
66.7	55.5	59.0	50.1	50.6	50.3	45.6	56.3
73.7	59.0	63.2	55.5	55.8	55.3	50.7	57.6
81.5	62.5	66.9	60.6	61.0	60.4	56.0	59.1
90.0	66.3	70.4	64.9	65.8	65.2	61.3	60.7
99.5	70.6	73.9	68.8	69.9	69.6	66.6	62.5
109.9	75.3	77.6	72.1	73.3	73.5	71.7	64.4
121.5	80.0	81.3	75.0	76.3	77.0	76.6	66.3
134.3	84.1	84.8	77.7	79.1	80.2	81.3	68.3
148.4	86.7	87.2	80.1	81.7	82.9	85.5	70.2
164.0	87.8	88.4	82.1	84.0	85.3	89.2	72.0
181.3	87.6	88.3	83.5	85.9	87.1	92.4	73.5
200.3	86.2	87.1	83.9	87.0	88.3	94.9	74.7
221.4	84.1	85.1	83.2	87.2	88.4	96.7	75.6
244.7	81.4	82.5	81.7	86.4	87.5	97.5	76.1
270.4	78.4	79.5	79.4	84.6	85.5	97.1	76.1
298.9	75.2	76.3	76.7	82.1	82.9	95.6	75.4
330.3	71.9	72.9	73.7	79.2	79.8	93.2	74.0
365.0	68.6	69.6	70.5	76.0	76.4	90.2	72.0
403.4	65.3	66.2	67.3	72.6	73.0	86.7	69.5
445.9	62.0	62.9	64.1	69.2	69.5	83.0	66.7
492.7	58.9	59.7	60.9	65.8	66.0	79.3	63.8
544.6	55.9	56.6	57.8	62.5	62.6	75.5	60.8
601.8	53.1	53.7	54.8	59.3	59.3	71.8	57.8

Table 1 (continued)

T (eV)	Nb	Mo	Ru	Rh	Pd	Ag	In
665.1	50.4	50.9	51.9	56.1	56.1	68.1	54.8
735.1	48.0	48.3	49.1	53.1	53.1	64.6	51.9
812.4	45.7	45.9	46.5	50.3	50.2	61.2	49.1
897.8	43.6	43.7	44.1	47.6	47.4	58.0	46.5
992.3	41.7	41.7	41.8	45.1	44.8	54.9	43.9
1096.6	39.9	39.8	39.6	42.7	42.4	52.1	41.5
1212.0	38.2	38.1	37.7	40.4	40.0	49.3	39.2
1339.4	36.6	36.5	36.0	38.4	37.9	46.8	37.0
1480.3	35.0	35.0	34.3	36.6	36.0	44.5	34.9
1636.0	33.5	33.5	32.8	34.8	34.2	42.5	33.0
1808.0	32.0	32.0	31.3	33.2	32.5	40.5	31.2
1998.2	30.5	30.6	29.9	31.7	31.0	38.5	29.6
2208.3	29.1	29.2	28.5	30.2	29.5	36.6	28.1
2440.6	27.7	27.8	27.2	28.8	28.1	34.8	26.6
2697.3	26.3	26.5	25.9	27.4	26.7	33.0	25.3
2981.0	24.9	25.1	24.6	26.0	25.4	31.2	24.0
3294.5	23.6	23.8	23.3	24.6	24.1	29.4	22.8
3640.9	22.3	22.5	22.1	23.3	22.8	27.7	21.6
4023.9	21.0	21.3	20.9	22.0	21.5	26.1	20.5
4447.1	19.8	20.0	19.7	20.8	20.3	24.6	19.4
4914.8	18.6	18.8	18.6	19.6	19.2	23.1	18.3
5431.7	17.5	17.7	17.5	18.4	18.1	21.6	17.2
6002.9	16.4	16.6	16.4	17.3	17.0	20.3	16.2
6634.2	15.4	15.6	15.4	16.2	15.9	19.0	15.3
7332.0	14.4	14.6	14.4	15.2	14.9	17.7	14.3
8103.1	13.4	13.6	13.5	14.3	14.0	16.5	13.4
8955.3	12.6	12.8	12.6	13.3	13.1	15.4	12.6
9897.1	11.7	11.9	11.8	12.5	12.2	14.4	11.8
10938.0	11.0	11.1	11.0	11.6	11.4	13.4	11.0
12088.4	10.2	10.4	10.3	10.9	10.7	12.5	10.3
13359.7	9.56	9.70	9.62	10.1	9.96	11.6	9.62
14764.8	8.93	9.05	8.97	9.45	9.30	10.8	8.98
16317.6	8.35	8.45	8.37	8.82	8.67	10.1	8.38
18033.7	7.80	7.90	7.81	8.23	8.09	9.38	7.81
19930.4	7.29	7.38	7.30	7.68	7.55	8.73	7.29
22026.5	6.81	6.89	6.81	7.17	7.04	8.13	6.80
24343.0	6.36	6.43	6.36	6.69	6.57	7.57	6.34
26903.2	5.94	6.01	5.94	6.25	6.14	7.06	5.92
29732.6	5.54	5.61	5.55	5.83	5.73	6.58	5.53
T (eV)	Sn	Cs	Gd	Tb	Dy	Hf	Ta
54.6	48.8	86.0	57.6	60.9	53.5	29.8	31.1
60.3	50.2	86.8	60.9	64.8	57.3	31.7	33.5
66.7	51.6	86.7	64.3	68.8	61.0	33.7	35.6
73.7	52.8	85.9	67.3	72.8	64.7	35.8	37.6
81.5	53.9	84.5	69.6	77.1	68.4	37.9	39.5
90.0	55.0	82.7	71.2	81.4	72.1	40.2	41.3
99.5	56.2	80.4	72.1	85.2	75.5	42.5	43.2
109.9	57.6	77.9	72.4	88.1	78.3	44.7	45.1
121.5	59.1	75.3	72.3	89.8	80.2	46.8	46.9
134.3	60.9	72.6	71.8	90.3	81.3	48.6	48.7
148.4	62.8	70.1	70.8	89.9	81.4	49.9	50.2
164.0	64.8	67.7	69.6	88.8	80.9	50.8	51.2
181.3	66.8	65.4	68.2	87.2	79.8	51.1	51.8
200.3	68.5	63.4	66.5	85.2	78.4	51.0	51.8
221.4	70.0	61.8	64.7	83.0	76.6	50.6	51.5
244.7	71.1	60.5	62.9	80.5	74.7	49.9	50.9
270.4	71.6	59.8	61.0	77.9	72.6	49.1	50.0
298.9	71.5	59.6	59.0	75.2	70.4	48.1	49.0
330.3	70.7	59.4	57.1	72.4	68.1	47.0	47.9
365.0	69.3	59.0	55.1	69.7	65.8	45.8	46.6
403.4	67.4	58.0	53.2	66.9	63.4	44.6	45.3
445.9	65.0	56.4	51.4	64.2	61.1	43.3	44.0
492.7	62.4	54.4	50.0	61.8	58.9	42.1	42.7
544.6	59.6	52.1	48.5	59.5	56.9	40.8	41.3
601.8	56.8	49.7	46.9	57.2	54.8	39.5	40.0
665.1	54.0	47.2	45.2	54.8	52.7	38.2	38.6
735.1	51.3	44.8	43.4	52.4	50.5	36.9	37.3
812.4	48.6	42.4	41.6	50.0	48.3	35.6	35.9
897.8	46.0	40.1	39.8	47.6	46.2	34.3	34.6
992.3	43.5	37.9	37.9	45.3	44.0	33.0	33.3
1096.6	41.1	35.8	36.1	43.0	41.9	31.7	32.0
1212.0	38.8	33.8	34.3	40.8	39.8	30.4	30.7
1339.4	36.7	31.9	32.6	38.6	37.8	29.1	29.4
1480.3	34.6	30.0	30.9	36.6	35.8	27.8	28.1

(continued on next page)

Table 1 (continued)

T (eV)	Sn	Cs	Gd	Tb	Dy	Hf	Ta
1636.0	32.7	28.3	29.3	34.5	33.9	26.6	26.9
1808.0	30.9	26.7	27.7	32.6	32.1	25.4	25.7
1998.2	29.2	25.1	26.2	30.8	30.3	24.2	24.5
2208.3	27.6	23.7	24.7	29.0	28.6	23.0	23.3
2440.6	26.2	22.3	23.3	27.3	26.9	21.8	22.1
2697.3	24.9	21.0	22.0	25.6	25.4	20.7	21.0
2981.0	23.6	19.8	20.7	24.1	23.9	19.6	19.9
3294.5	22.4	18.8	19.5	22.6	22.4	18.6	18.8
3640.9	21.3	17.8	18.3	21.2	21.1	17.5	17.8
4023.9	20.1	16.8	17.2	19.9	19.8	16.5	16.8
4447.1	19.1	15.9	16.2	18.7	18.5	15.6	15.8
4914.8	18.0	15.1	15.2	17.5	17.4	14.7	14.9
5431.7	17.0	14.3	14.3	16.4	16.3	13.8	14.0
6002.9	16.0	13.5	13.5	15.4	15.3	13.0	13.2
6634.2	15.1	12.7	12.7	14.5	14.3	12.2	12.4
7332.0	14.1	12.0	12.0	13.6	13.5	11.5	11.6
8103.1	13.3	11.3	11.3	12.8	12.7	10.8	10.9
8955.3	12.4	10.6	10.6	12.0	11.9	10.1	10.3
9897.1	11.6	10.0	10.0	11.3	11.2	9.54	9.64
10938.0	10.9	9.35	9.43	10.55	10.46	8.98	9.06
12088.4	10.2	8.77	8.87	9.89	9.81	8.45	8.52
13359.7	9.52	8.21	8.33	9.27	9.19	7.94	8.01
14764.8	8.88	7.68	7.82	8.67	8.61	7.46	7.52
16317.6	8.29	7.18	7.33	8.11	8.05	7.01	7.06
18033.7	7.74	6.71	6.87	7.58	7.53	6.58	6.62
19930.4	7.22	6.27	6.43	7.09	7.04	6.17	6.21
22026.5	6.73	5.86	6.02	6.62	6.57	5.78	5.82
24343.0	6.28	5.47	5.63	6.18	6.14	5.41	5.45
26903.2	5.86	5.11	5.27	5.77	5.73	5.07	5.11
29732.6	5.47	4.77	4.92	5.39	5.35	4.75	4.78
T (eV)	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Bi
54.6	27.0	24.4	21.1	21.7	23.7	24.3	40.8
60.3	30.3	28.1	23.9	24.6	26.4	26.9	42.1
66.7	33.3	32.0	26.9	27.8	29.4	29.7	43.2
73.7	36.0	35.3	29.9	31.0	32.5	32.6	44.3
81.5	38.2	38.0	32.6	34.2	35.5	35.7	45.4
90.0	39.9	40.3	35.0	36.9	38.1	38.7	46.5
99.5	41.4	42.3	36.8	39.1	40.3	41.6	47.8
109.9	42.9	44.0	38.3	41.0	42.1	44.2	49.0
121.5	44.3	45.6	39.7	42.6	43.6	46.5	50.4
134.3	45.8	47.1	41.1	44.0	44.9	48.4	51.9
148.4	47.3	48.4	42.5	45.1	45.9	49.9	53.4
164.0	48.4	49.5	43.7	46.0	46.6	51.0	54.8
181.3	49.1	50.2	44.5	46.6	47.0	51.8	56.0
200.3	49.3	50.5	44.9	47.0	47.1	52.1	56.9
221.4	49.1	50.3	44.9	46.9	46.9	52.0	57.3
244.7	48.5	49.7	44.6	46.4	46.5	51.5	57.4
270.4	47.7	48.8	43.9	45.7	45.8	50.7	57.0
298.9	46.8	47.7	43.0	44.7	44.8	49.7	56.1
330.3	45.6	46.5	42.0	43.5	43.7	48.4	54.9
365.0	44.5	45.2	40.9	42.2	42.5	47.0	53.5
403.4	43.2	43.8	39.7	40.8	41.1	45.4	51.7
445.9	41.9	42.5	38.5	39.4	39.7	43.7	49.8
492.7	40.7	41.1	37.3	38.1	38.3	42.0	47.8
544.6	39.4	39.7	36.1	36.7	37.0	40.3	45.8
601.8	38.1	38.3	34.9	35.4	35.6	38.6	43.7
665.1	36.8	37.0	33.7	34.1	34.3	37.0	41.7
735.1	35.6	35.6	32.5	32.9	33.1	35.4	39.7
812.4	34.3	34.3	31.4	31.7	31.9	34.0	37.8
897.8	33.1	33.0	30.3	30.6	30.7	32.5	36.0
992.3	31.9	31.8	29.2	29.4	29.5	31.2	34.3
1096.6	30.7	30.5	28.1	28.4	28.4	29.8	32.7
1212.0	29.5	29.3	27.0	27.3	27.3	28.6	31.2
1339.4	28.3	28.1	26.0	26.2	26.2	27.3	29.8
1480.3	27.1	26.9	24.9	25.2	25.2	26.1	28.4
1636.0	25.9	25.8	23.9	24.2	24.2	25.0	27.1
1808.0	24.8	24.6	22.9	23.2	23.1	23.9	25.9
1998.2	23.7	23.5	21.9	22.2	22.2	22.8	24.7
2208.3	22.6	22.4	20.9	21.2	21.2	21.8	23.5
2440.6	21.5	21.4	19.9	20.3	20.2	20.7	22.4
2697.3	20.4	20.3	19.0	19.3	19.3	19.7	21.3
2981.0	19.4	19.3	18.0	18.4	18.3	18.7	20.3
3294.5	18.4	18.3	17.1	17.4	17.4	17.8	19.2
3640.9	17.4	17.3	16.2	16.6	16.5	16.8	18.3

Table 1 (continued)

T (eV)	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Bi
4023.9	16.4	16.3	15.4	15.7	15.7	16.0	17.3
4447.1	15.5	15.4	14.5	14.8	14.8	15.1	16.4
4914.8	14.6	14.5	13.7	14.0	14.0	14.2	15.5
5431.7	13.7	13.7	12.9	13.2	13.2	13.4	14.6
6002.9	12.9	12.9	12.2	12.4	12.5	12.7	13.8
6634.2	12.2	12.1	11.5	11.7	11.7	11.9	12.9
7332.0	11.4	11.4	10.8	11.0	11.0	11.2	12.2
8103.1	10.7	10.7	10.1	10.3	10.4	10.5	11.4
8955.3	10.1	10.0	9.52	9.72	9.74	9.88	10.7
9897.1	9.46	9.42	8.94	9.13	9.14	9.27	10.0
10938.0	8.89	8.84	8.40	8.57	8.58	8.69	9.41
12088.4	8.36	8.31	7.89	8.05	8.06	8.16	8.82
13359.7	7.86	7.81	7.42	7.57	7.57	7.65	8.25
14764.8	7.38	7.34	6.98	7.11	7.11	7.19	7.73
16317.6	6.93	6.89	6.56	6.68	6.68	6.75	7.24
18033.7	6.51	6.47	6.16	6.27	6.28	6.34	6.78
19930.4	6.10	6.07	5.78	5.89	5.89	5.95	6.36
22026.5	5.72	5.69	5.42	5.53	5.53	5.58	5.95
24343.0	5.36	5.33	5.09	5.18	5.19	5.24	5.58
26903.2	5.02	5.00	4.77	4.86	4.86	4.91	5.23
29732.6	4.70	4.68	4.47	4.55	4.56	4.61	4.90

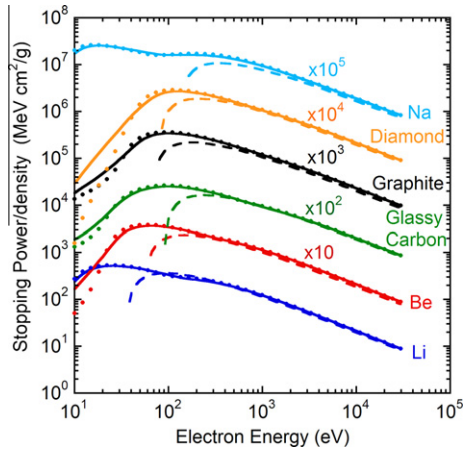


Fig. 1. Energy dependence of calculated mass collision stopping powers (or collision stopping powers divided by density) for Li, Be, glassy carbon, graphite, diamond, and Na. The solid lines show stopping powers calculated for each solid with the full Penn algorithm as a function of electron relativistic kinetic energy T . The solid circles show stopping powers calculated with the single-pole approximation. The dashed lines show stopping powers calculated from the relativistic Bethe equation (Eq. (12)).

with the reflection EELS data of Robins and Swan [31]. We also chose a set of optical data from Palik [32] for Au since this data set gave an ELF in better agreement with reflection EELS experiments [31] than the data set from Hagemann et al. [33] we used previously [1,2,5,29].

For two solids, Pd and V, there were large gaps in our previous ELFs (between 20 and 100 eV for Pd and between 40 and 100 eV for V). Our new ELF for Pd between 18 and 120 eV was obtained from an interpolation of ELF data [34] with a cubic spline function. The error in the f-sum for the new ELF was -2.3% , a value much smaller than that for the previous ELF (-12%) [29]. For V, we used a new set of optical data from Palik [32] for photon energies between 42.5 and 120 eV. We also chose new ELF data for photon energies less than 24 eV from Ref. [34] because this ELF better resembled transmission and reflection EELS data [30,35] than the previous ELF data. The resulting error in the f-sum was -0.8% (compared to the previous value of -20%) [29]. As a result, the new SPs for Pd and V are much larger than our previous SPs.

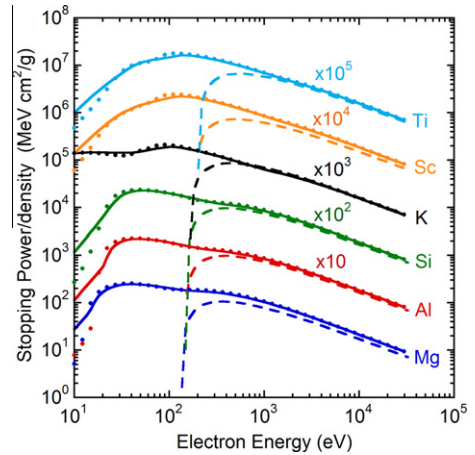


Fig. 2. Energy dependence of calculated mass collision stopping powers for Mg, Al, Si, K, Sc, and Ti. See caption to Fig. 1.

We checked the internal consistency of the new ELF data through use of the oscillator-strength sum rule (or f-sum rule) and a limiting form of the Kramers–Kronig integral (or KK-sum rule) [36–39]. The average root-mean-square (RMS) errors for the ELF data sets of our 41 solids were 4.2% and 7.7% based on the f-sum and KK-sum rules, respectively. These values are superior to the corresponding results for our previous ELFs (about 10% RMS error in both sum rules for 27 elemental solids) [5,29]. For over 80% of our 41 elemental solids, the ELFs satisfied the f-sum and KK-sum rules to better than 10%.

Fig. 8 shows ratios of SPs determined from the non-relativistic FPA, which are obtained from Eq. (3) when $T/c^2 \rightarrow 0$, and the new ELF data sets, S_{new} , to those calculated previously from the SPA and the old ELF data sets, S_{old} , [1,2] as a function of non-relativistic kinetic energy for the 19 elemental solids for which we adopted new ELF data. The largest changes occurred for Pd (where the SP increased by up to 58%), V (where the SP increased by up to 52%), and Re (where the SP decreased by up to 26%). These changes are the opposite of those found in similar comparisons of IMFPs (as shown in Fig. 11 of Ref. [6]). The changes in Fig. 8 result from two causes: use here of improved sets of ELF data [6] and differences in the SP calculation algorithms (the FPA and the SPA). The inset in

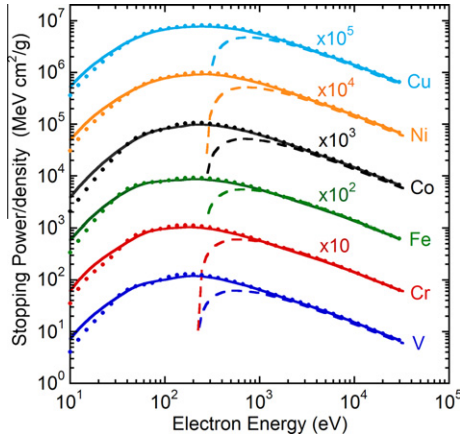


Fig. 3. Energy dependence of calculated mass collision stopping powers for V, Cr, Fe, Co, Ni, and Cu. See caption to Fig. 1.

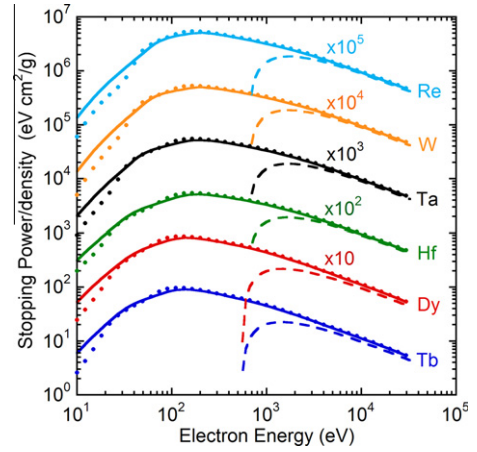


Fig. 6. Energy dependence of calculated mass collision stopping powers for Tb, Dy, Hf, Ta, W, and Re. See caption to Fig. 1.

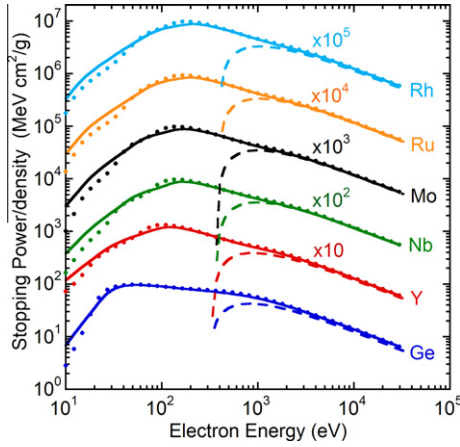


Fig. 4. Energy dependence of calculated mass collision stopping powers for Ge, Y, Nb, Mo, Ru, and Rh. See caption to Fig. 1.

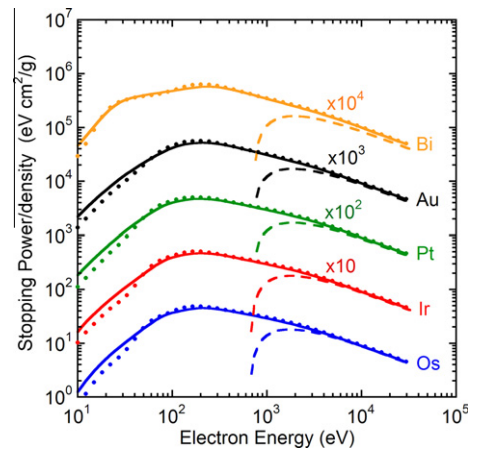


Fig. 7. Energy dependence of calculated mass collision stopping powers for Os, Ir, Pt, Au, and Bi. See caption to Fig. 1.

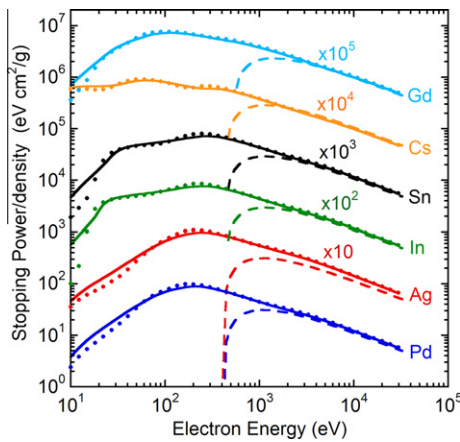


Fig. 5. Energy dependence of calculated mass collision stopping powers for Pd, Ag, In, Sn, Cs, and Gd. See caption to Fig. 1.

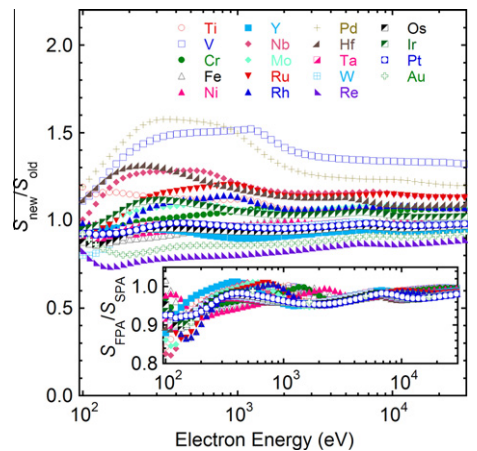


Fig. 8. Plots of ratios of SPs determined from the FPA and the new ELF data sets, S_{new} , to those calculated previously from the SPA and the old ELF data sets, S_{old} , [1,2] as a function of electron non-relativistic kinetic energy (i.e., $E = v^2/2$) for the 19 elemental solids for which we adopted new ELF data. The inset shows ratios of SPs from the FPA, S_{FPA} , to those from the SPA, S_{SPA} , for the same 19 solids. These SPs were calculated with the new ELFs for each algorithm.

Fig. 8 shows ratios of SPs from the FPA, S_{FPA} , to those from the SPA, S_{SPA} , for the 19 solids that were calculated using the new ELFs for each algorithm. We see that the SP changes are smaller than 10% and that most of the differences occur for energies less than 200 eV (as will be discussed further in the following section). Since the ratios $S_{\text{new}}/S_{\text{old}}$ in Fig. 8 generally deviate from unity by more

than the values of $S_{\text{FPA}}/S_{\text{SPA}}$ in the inset, it is clear that most of the changes in $S_{\text{new}}/S_{\text{old}}$ are due to the differences in the ELFs.

3.3. Comparison of stopping powers from the FPA and SPA

We now make comparisons of RMS differences between SPs calculated from the FPA and SPA using the same (new) ELF data set for each of our 41 solids. Relative percentage RMS differences, *RMS*, were calculated from

$$RMS = 100 \times \left[\sum_{i=1}^{41} \left(\frac{S_{SPA}(T)_i - S_{FPA}(T)_i}{S_{FPA}(T)_i} \right)^2 / 41 \right]^{0.5} (\%) \quad (13)$$

as a function of electron energy from 10 eV to 30 keV.

Fig. 9 shows plots of *RMS* as a function of relativistic kinetic energy. We see a steep decrease from about 50% for $E = 10$ eV to less than 10% for energies above 40 eV. The steep decrease must be due to the contributions of single-electron excitations to the SP that are neglected in the SPA (which only considers excitations at the plasmon pole). For energies above 40 eV, *RMS* generally decreases with increasing energy, reaching 1% at 30 keV. Three maxima are observed in Fig. 9 at energies of about 100 eV, 2 keV, and 10 keV. These maxima are due to the different energy positions of maxima and structure found in the SP plots from the FPA and SPA as a function of energy in Figs. 1–7.

3.4. Influence of electron exchange on stopping powers

It is important to know the effect of exchange between projectile and target electrons on SP calculations with the FPA. There is no consensus, however, on how to incorporate exchange effects within the dielectric formalism [6]. Nevertheless, we can estimate the influence of exchange on calculated SPs using the Born–Ochkur exchange correction [40,41].

The non-relativistic DCS with the Born–Ochkur correction can be written as [41]:

$$\frac{d^2\sigma}{dq d\omega} = \frac{C_{ex}}{\pi N E} \text{Im} \left[\frac{-1}{\varepsilon(q, \omega)} \right] \frac{1}{q}, \quad (14)$$

where E is the non-relativistic kinetic energy (i.e., $E = v^2/2$) and C_{ex} is the exchange correction factor given by

$$C_{ex} = 1 - \frac{q^2}{2E} + \left(\frac{q^2}{2E} \right)^2. \quad (15)$$

We calculated SPs of Al, Cu, Ag, and Au with the exchange correction from Eqs. (14) and (15) and compared the results with

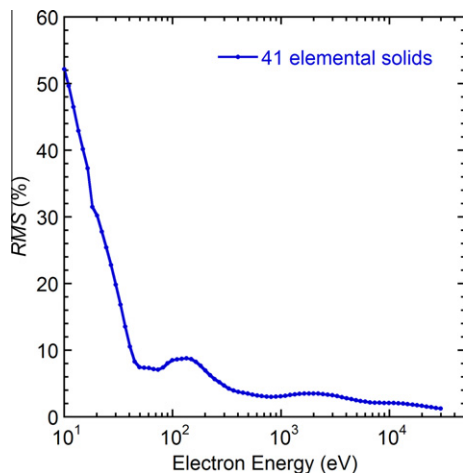


Fig. 9. The root-mean-square relative differences, *RMS*, of stopping powers calculated with the full Penn algorithm from stopping powers calculated with the single-pole approximation for the 41 elemental solids as a function of electron relativistic kinetic energy. The *RMS* differences were calculated from Eq. (13).

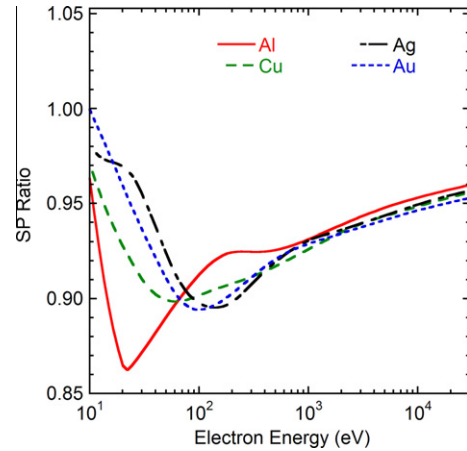


Fig. 10. Ratios of SPs calculated from the FPA with and without an exchange correction for Al, Cu, Ag, and Au as a function of non-relativistic electron kinetic energy (i.e., $E = v^2/2$).

corresponding SPs calculated without the exchange correction. Fig. 10 shows plots of ratios of SPs with the exchange correction to those without this correction as a function of non-relativistic kinetic energy. We see that SPs with the exchange correction are smaller than those without the exchange correction for these four solids and energies between 10 eV and 30 keV. Above 100 eV, SPs with the exchange correction are smaller than those without the exchange correction by less than about 10%. The SP ratios generally increase with increasing electron energy, reaching about 0.95 at 30 keV.

The influence of electron exchange on calculated SPs is almost the same as that found in IMFP calculations for electron energies between 50 and 100 eV [26]. We note, however, that the Born–Ochkur approximation is essentially a high-energy approximation. It is then not clear whether this approximation is useful for evaluating the exchange correction for energies less than 100 eV.

4. Discussion

We will compare our calculated mass collision SPs with SPs from other calculations and from experiments. Although the FPA is expected only to provide a qualitative guide to SPs for energies less than about 50 eV, we show SPs calculated from the FPA for energies as low as 3 eV in Figs. 11–15 in order to make comparisons with available SP data.

4.1. Comparisons with calculated stopping powers

Mao et al. [21] calculated SPs of Al and Cu from 1 eV to 10 keV with the FPA. Fig. 11 shows comparisons of our SPs for Al and Cu calculated from the FPA and SPA with those of Mao et al. There is excellent agreement between our FPA SPs for Al and those of Mao et al. and satisfactory agreement for Cu. The slight differences for Cu at energies less than about 30 eV are probably due to the selection of different sets of optical ELF data in each calculation. As discussed in Section 3.3, the substantial differences in the SPs for Al from the FPA and SPA at energies less than 20 eV are associated with the contributions of single-electron excitations to the SP that occur at much lower energy losses than the relatively sharp plasmon peak at about 15 eV in the ELF. In contrast, there is broad structure in the Cu ELF, and a wide range of excitation energies contribute to the SP in the SPA calculation for Cu.

Fernandez-Varea et al. [42] calculated SPs for Al, Si, Cu, and Au for electron energies between 10 eV and 100 MeV. Their

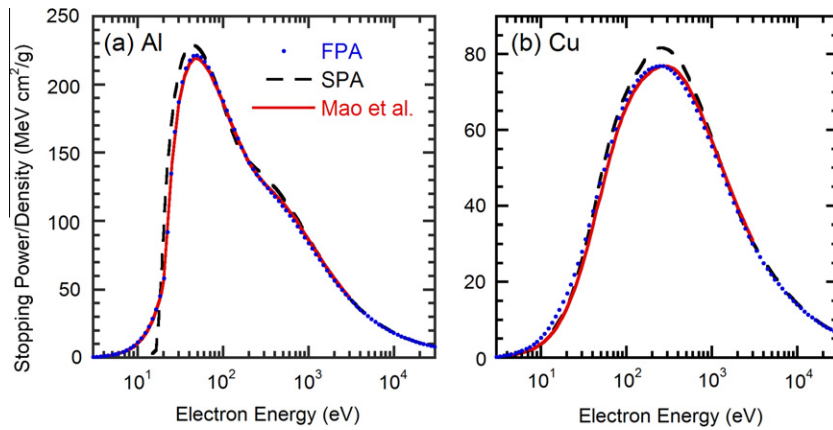


Fig. 11. Comparison of mass collision SPs calculated from optical data for (a) Al and (b) Cu with the full Penn algorithm by Mao et al. [21] (solid lines) as a function of electron relativistic kinetic energy with our SPs calculated with the single-pole approximation (long-dashed line) and the full Penn algorithm (solid circles).

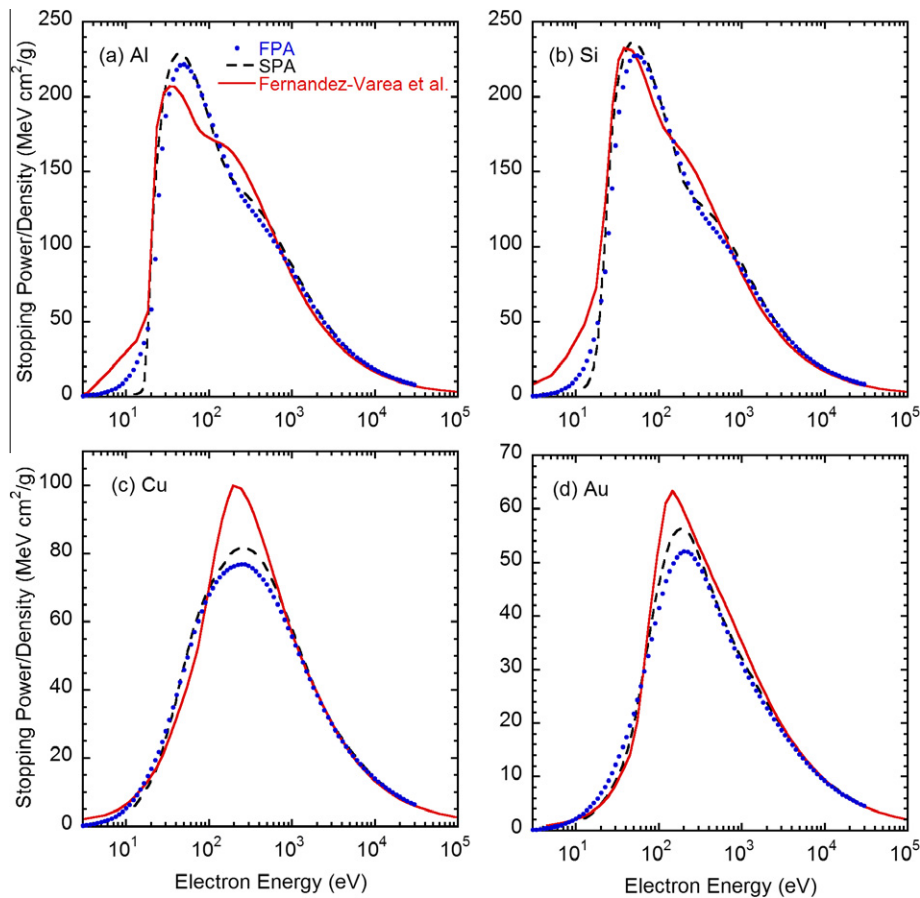


Fig. 12. Comparison of mass collision SPs calculated from optical data for (a) Al, (b) Si, (c) Cu, and (d) Au by Fernandez-Varea et al. [42] (solid lines) as a function of electron relativistic kinetic energy with our SPs that were obtained with the single-pole approximation (long-dashed line) and the full Penn algorithm (solid circles).

calculations were based on a so-called “N-oscillator” model in which different dispersion relations were applied for valence-electron excitations and inner-shell excitations. They also included a correction for electron exchange to cross sections for inner-shell excitations. We compare their SPs with our SPs from the FPA and SPA in Fig. 12. For energies over 1 keV, the SPs of Fernandez-Varea et al. for Al, Si, Cu, and Au are in excellent agreement with our values from the FPA. For Al and Si, there are differences in the shapes of the SP versus energy curves in the vicinity of 100 eV.

These differences might be associated with the “switch energies” of 73 eV and 99 eV for Al and Si, respectively, used by Fernandez-Varea et al. to represent the demarcation between their models for valence-electron and inner-shell excitations. For Cu and Au, the switch energies are 74 eV and 54 eV, respectively, but there are no obvious changes of slope in the SP-versus-energy curves for these solids in Fig. 12. This difference from the Al and Si behavior occurs because the switch energies for Cu and Au occur in a structureless region of their ELF. Tan et al. [43] reported SP

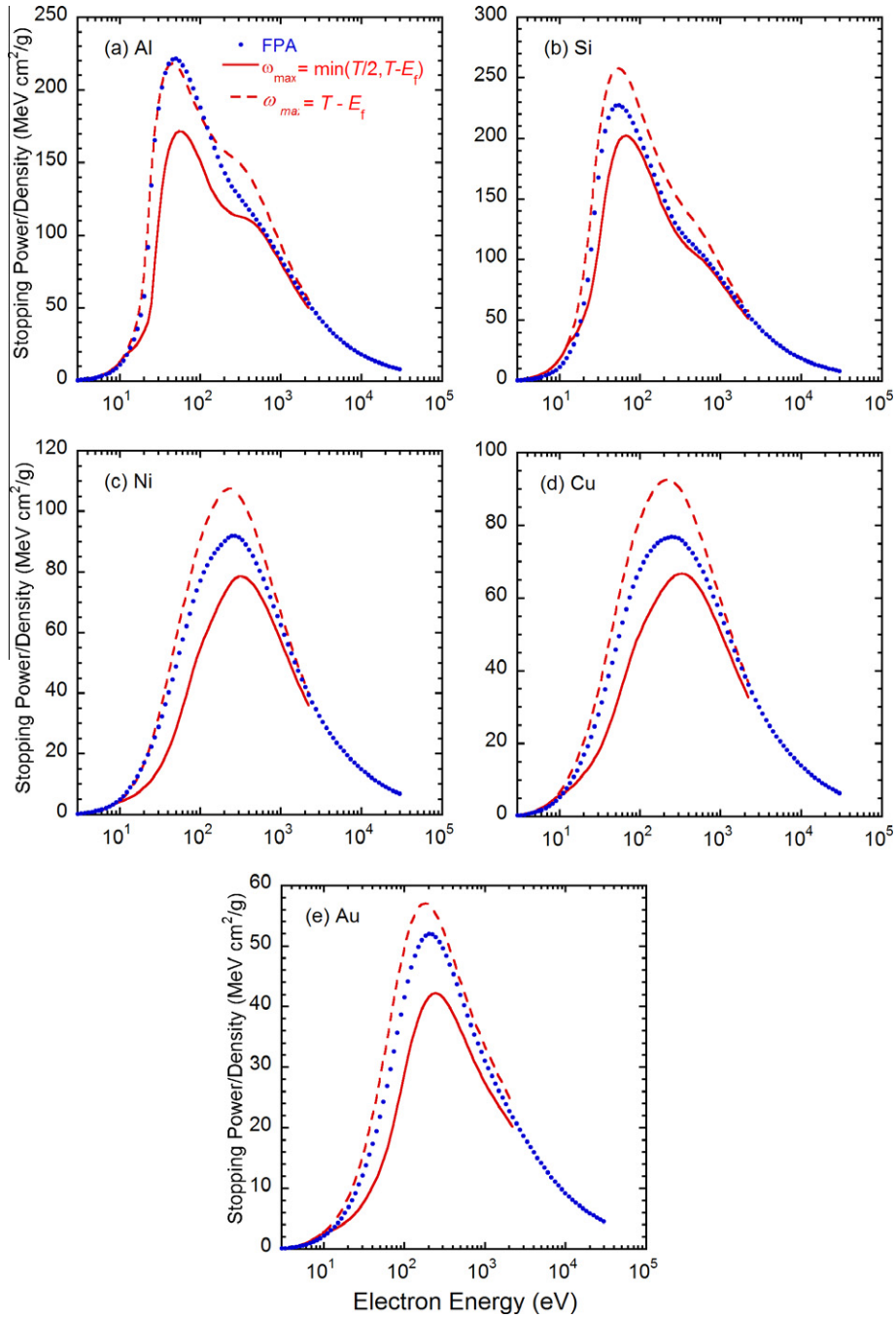


Fig. 13. Comparison of our mass collision SPs obtained from the full Penn algorithm (solid circles) as a function of relativistic kinetic energy for (a) Al, (b) Si, (c) Ni, (d) Cu, and (e) Au with SPs calculated from the Mermin-ELF model with $\omega_{\max} = \min(T/2, T - E_f)$ (solid lines) and with $\omega_{\max} = T - E_f$ (long-dashed lines).

calculations for a group of organic compounds with the SPA and two types of exchange correction [41,44]. They found that inclusion of exchange reduced their computed SPs by an average of 28%, 9%, and 9% for energies of 100 eV, 1 keV, and 10 keV, respectively. These differences are in good agreement with our estimates of electron exchange effect for SPs as shown in Fig. 10 except at 100 eV. Their calculations were done up to $\omega_{\max} = T/2$ in Eq. (4). They must then obtain larger SPs at a low energy such as 100 eV if they used the same $\omega_{\max} (= T - E_f)$ value as we used. We will refer later to this issue in comparison of SPs from the FPA and from the Mermin model. Nevertheless, the maximum SPs of Fernandez-Varea et al. (with an exchange correction) for Cu and Au are larger than our corresponding maximum SPs from the FPA (without an

exchange correction). For Si and Al, however, there is close agreement in the maximum SPs from Fernandez-Varea et al. and our calculations with the FPA. It therefore appears that the exchange correction must be smaller than differences due to other factors (e.g., differences in optical ELF and differences in the models). We have also pointed out in our related IMFP calculations that correlation and exchange should be treated in an integrated manner together with information on the band structure of the solid [6].

Abril et al. [45] proposed an algorithm for IMFP and SP calculations based largely on a Mermin-model dielectric function for the ELF (Mermin-ELF model) [46]. The Mermin function is an improvement over the Lindhard dielectric function used here in that it accounts for the finite lifetimes of the various excitations. Their

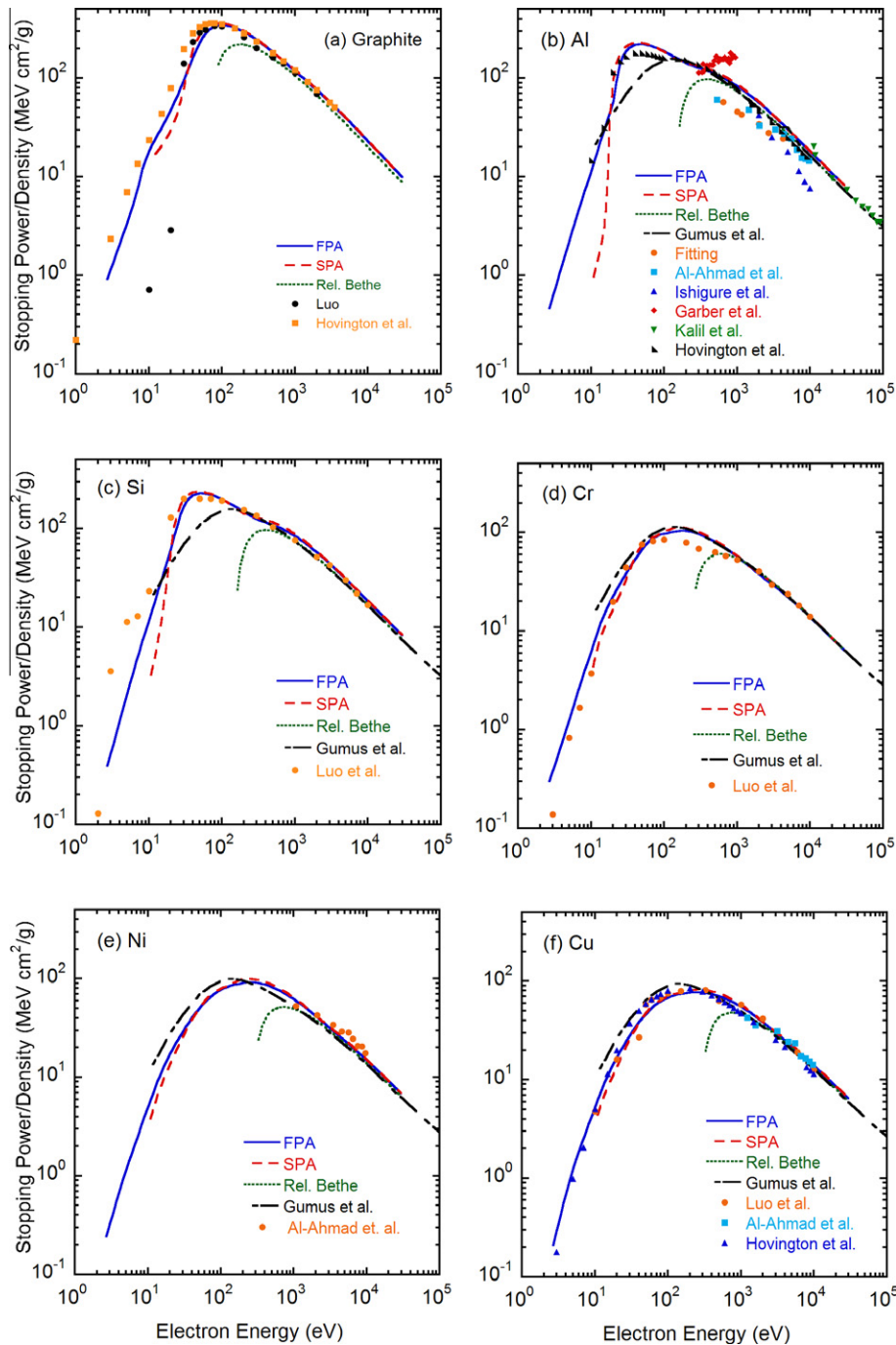


Fig. 14. Mass collision stopping powers for (a) graphite, (b) Al, (c) Si, (d) Cr, (e) Ni, and (f) Cu as a function of electron relativistic kinetic energy. The dotted lines show SPs from the relativistic Bethe formula (Eq. (12)), and the solid and long-dashed lines show our SPs from the full Penn algorithm and the single-pole approximation, respectively. The long-short dashed lines show SPs calculated from a modified Bethe-Bloch SP equation and expressions for the effective atomic electron number and the effective mean excitation energies [51]. The symbols indicated SPs derived from the experiments of Luo et al. [53] (for Si, Cr, and Cu), Luo [54] (for graphite), Hovington et al. [55] (for graphite, Al, and Cu), Kalil et al. [57] (for Al), Al-Ahmad and Watt [58] (for Al, Ni, and Cu), Garber et al. [59] (for Al), Fitting [60] (for Al), and Ishigure et al. [61] (for Al).

model of Mermin energy-loss functions was combined with generalized oscillator strengths (MELF-GOSs) to fit experimental ELF data. The part of an experimental ELF ascribed to excitations of outer-shell electrons was fitted with a linear combination of Mermin-type ELFs, and the part associated with excitations of inner-shell electrons was fitted with hydrogenic generalized oscillator strengths [47].

We have calculated SPs for Al, Si, Ni, Cu, and Au with the Mermin-ELF model using the parameters for outer-electron excitations given in Table 1 of Ref. [48] for Al, Si, Ni, and Cu and Table 1 of Ref.

[49] for Au; these parameters were determined from fits to optical ELFs for excitation energies up to about 1 keV and thus include the contributions of several inner shells. In our calculations we ignored the contributions of GOSs for inner-shell ionization of the K shells of Al and Si, of the K and L shells of Ni and Cu, and of the K, L, and M shells of Au. We estimated their contribution to be less than a few percent for electron energies less than 2 keV for Ni and Cu and less than 10 keV for Al, Si, and Au.

Fig. 13 shows comparisons between SPs from the FPA (solid symbols) and from the Mermin-ELF model (solid and dashed lines)

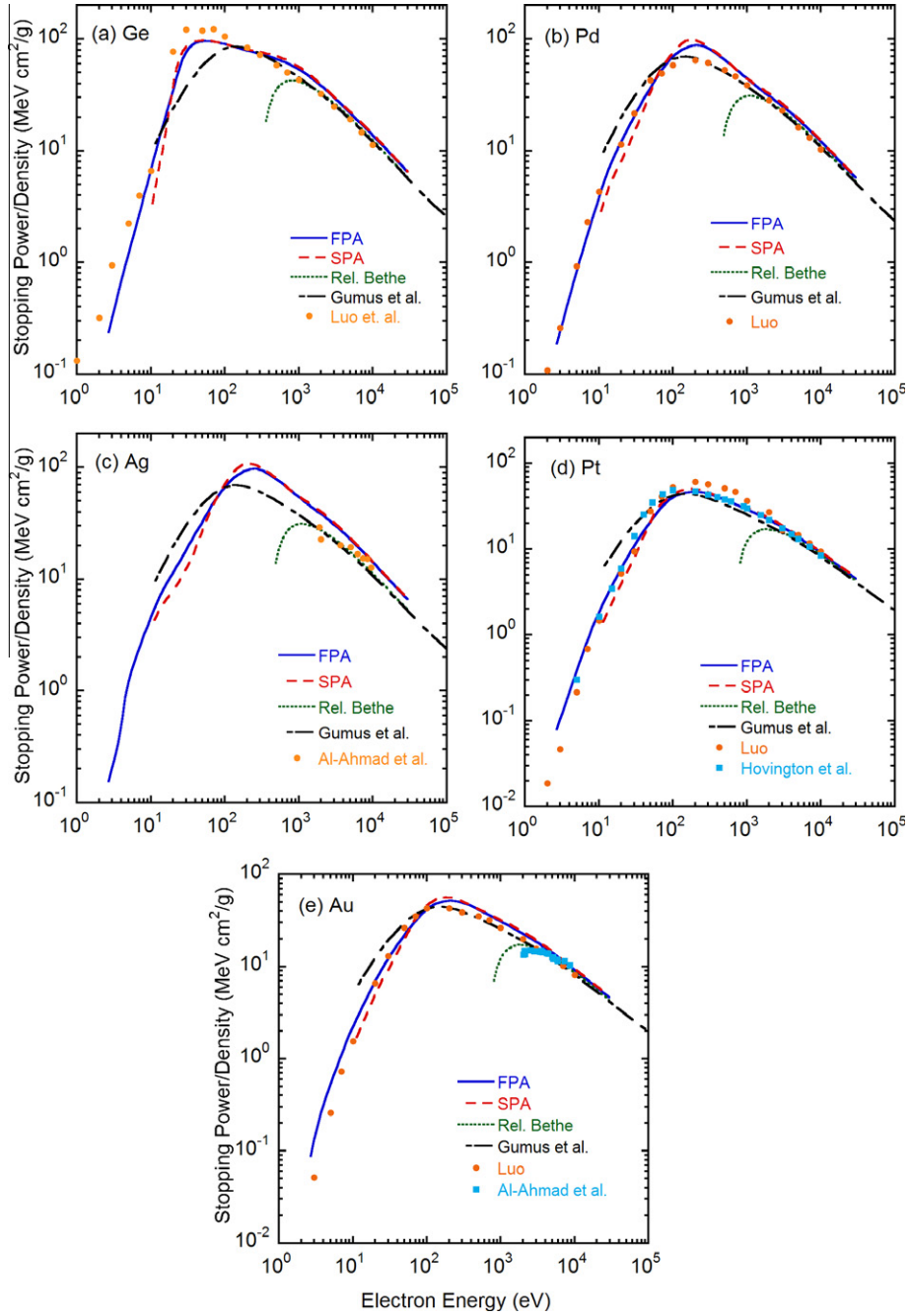


Fig. 15. Mass collision stopping powers for (a) Ge, (b) Pd, (c) Ag, (d) Pt, and (e) Au as a function of electron relativistic kinetic energy. The dotted lines show SPs from the relativistic Bethe formula (Eq. (12)), and the solid and long-dashed lines show our SPs from the full Penn algorithm and the single-pole approximation, respectively. The long-short dashed lines show SPs calculated from a modified Bethe–Bloch SP equation and expressions for the effective atomic electron number and the effective mean excitation energies [51]. The symbols indicated SPs derived from the experiments of Luo et al. [53] (for Ge), Luo [54] (for Pd, Pt, and Au), Hovington et al. [55] (for Pt), and Al-Ahmad and Watt [58] for Ag and Au).

for Al, Si, Ni, Cu, and Au using two choices for the upper limit ω_{\max} for excitation energy in the latter SP calculations. One value of ω_{\max} was $\omega_{\max} = \min(T/2, T - E_f)$, as recommended by Denton et al. [50], while the other was $\omega_{\max} = T - E_f$ as chosen here for evaluation of Eq. (2). Denton et al. chose the former limit to avoid consideration of secondary electrons having energies larger than inelastically-scattered primary electrons. Larger energy transfers are possible, however, although secondary electrons may then be indistinguishable from scattered primary electrons, either in experiments or in model calculations of electron energy spectra. We believe that the upper limit $\omega_{\max} = T - E_f$ is more appropriate

for the SP calculation, as we have chosen here for the results in Figs. 1–7.

Fig. 13 indicates that SPs from the FPA are smaller than those from the Mermin-ELF model with the same upper limit $\omega_{\max} = T - E_f$ for Si, Ni, Cu, and Au. These differences are generally less than 20% for energies over 50 eV and may be associated with different q -dependences of the ELF in the two models. For Al, SPs from the Mermin-ELF model (with $\omega_{\max} = T - E_f$) and from the FPA are in good agreement for energies less than 200 eV. This agreement, in contrast to the results for Si, Ni, Cu, and Au, may be fortuitous because of the relatively poorer fit for Al of the

Mermin-ELF to the optical ELF (particularly around the volume-plasmon energy-loss peak between 12 and 17 eV) than for the other four solids.

Fig. 13 also shows that calculated SPs from the FPA are larger by up to about 250% than those from the Mermin-ELF model with $\omega_{\max} = \min(T/2, T - E_f)$ for energies between 20 eV and 1 keV. For energies above 1 keV, there is generally good agreement between SPs from the two approaches. In contrast, we previously found much better agreement between IMFPs calculated with the FPA for Al and Au [6] and those reported by Denton et al. [50] who used the Mermin-ELF model with the same parameters as those given in Refs. [48] and [49]. This observation suggests that choice of the upper limit ω_{\max} is more significant in SP calculations than in IMFP calculations because of the greater relative contributions of possible large-energy-loss excitations to the SP [the factor ω in Eq. (4)] than to the IMFP. Fig. 13 indicates that the choice of the upper limit is most important for electron energies between about 20 eV and about 1 keV.

Gumus et al. [51] calculated SPs for Al, Si, Cr, Ni, Cu, Ge, Pd, Ag, Pt, and Au for electron energies between 10 eV and 100 MeV. Their calculations were performed using a modified Bethe–Bloch SP expression and analytical expressions for the effective atomic number and the effective mean excitation energy of each material. We show their SPs in Figs. 14 and 15 together with our SPs (and the experimental SPs discussed in the next section). For energies over 200 eV, the SPs of Gumus et al. for Al, Si, Cr, Cu, Ge, and Pt, are in good agreement with our values from the FPA and SPA. We also see that the SPs of Gumus et al. for the other solids are smaller than our SPs from the FPA for energies above 200 eV. For energies between 10 and 200 eV, the SPs of Gumus et al. for Al, Si, and Ge are smaller than our SPs while they obtain larger SPs for the other solids. Except for Ag, there is generally good agreement between the Gumus et al. SPs and our SPs from the FPA and SPA for energies over 200 eV. Since their calculations were made with a modified Bethe formula that is usually applied for much higher energies, 200 eV must be an effective low-energy limit for their approach.

For Ag, there are larger differences between our SPs from the FPA and those of Gumus et al. at energies above 200 eV, as stated above. Since the SPs of Ag for Gumus et al. are in good agreement with SPs from the relativistic Bethe formula (Eq. (12)) for energies above 5 keV, the differences with our SPs might be due to uncertainties in the experimental ELF data for Ag (despite relatively small errors in the f-sum and KK-sum rules [6]).

4.2. Comparison with experimental stopping powers

We compare calculated SPs from the FPA for graphite, Al, Si, Cr, Ni, Cu, Ge, Pd, Ag, Pt, and Au in Figs. 14 and 15 with experimental SP data that were mostly obtained from Joy's database [52]. We previously made similar comparisons of SPs from the SPA for Al, Si, Cr, Ni, Cu, Ge, Pd, Ag, Pt, and Au and for electron energies between 100 eV and 30 keV [1]. We will therefore emphasize comparisons here between SPs from the FPA and measured SPs as well as comparisons for energies less than 100 eV. Comparisons will also be made with SPs from the relativistic Bethe equation (Eq. (12)) using MEEs listed in Table 4.3 of Ref. [7] except graphite. The MEE value for graphite was obtained from our previous work [2]. We also show SPs from the SPA in Figs. 14 and 15 so that similarities and differences with the FPA results are visible.

The experimental SPs in Figs. 14 and 15 can be classified into two groups. Almost all of the experimental SPs for energies less than 1 keV were reported by Luo et al. [53], Luo [54], and Hovington et al. [55,56]. These SPs are based on measurements of transmission electron energy-loss spectra of 100 or 200 keV electrons transmitted through thin specimen films. The energy-loss spectra for energy losses up to 1 keV and for the angular acceptance of

their spectrometer were analyzed to obtain the single-scattering ELF. These ELFs were extended to larger energy losses using atomic X-ray absorption data. Checks were made to ensure that the ELFs satisfied the expected sum rules. SPs were then calculated from the experimental ELFs without consideration of any q -dependence other than that expected from the scattering kinematics. Their SP calculation, although derived from experimental ELFs, is very similar in principle to our SP calculation from optical ELFs. The other group of measured SPs in Figs. 14 and 15 was obtained from calorimetric methods for Al, Ni, Cu, Ag, and Au [57,58], from a novel thin-film method in which currents to electrodes at the top and bottom surfaces of a film were measured (and with the electrodes separated from the film by thin insulating layers) for Al [59], from analyses of energy distributions of electrons transmitted through a thin Al film with a retarding-field analyzer [60], and from analyses of energy distributions of electrons transmitted through a thin Al film at various scattering angles [61].

We see generally excellent agreement between our SPs from the FPA and the Joy SPs for energies larger than about 10 eV and in some cases (Cu, Pd, and Pt) for lower energies. However, the excellent agreement at energies near 10 eV is very likely fortuitous because our SP calculations with the FPA ignored the effects of electron exchange and correlation that must be important at such low energies. Some small but systematic differences are found at energies between 10 and 100 eV for graphite, Al, Si, and Ge, and similar differences can be seen for larger energies for Cr, Pd, Pt, and Au. Generally good agreement is found between our SPs from the FPA and the SPs measured by calorimetry for Al, Ni, Cu, Ag, and Au for energies between about 4 and 30 keV, but there are disagreements between our SPs and those of Al-Ahmad and Watt [58] for Al, Ag, and Au at lower energies.

The comparisons in Fig. 14 for Al show a wide spread in measured SPs for the same material as measured by different methods. The measured SPs at a given energy can differ by a factor of more than two, and the energy dependence of the SPs reported by Garber et al. [59] differs from those obtained by other methods (including the FPA). Given this disparity in SP results for a single material, we believe that there is satisfactory agreement between SPs from the FPA and the measured SPs. Definitive experimental tests are still required, however, to determine whether and how any exchange correction should be included in the SP calculation, as discussed in Sections 3.4 and 4.1. Further experimental tests are also required to distinguish differences in SPs corresponding to different choices of the upper limit ω_{\max} in Eq. (4), as discussed in Section 4.1.

We note that there is good agreement between SPs from the FPA and SPA in Figs. 14 and 15 for all solids except Al, Si, and Ge at energies less than 20 eV. These solids have strong and narrow plasmon peaks in their energy-loss spectra. As discussed in Sections 3.3 and 4.1, substantial differences can occur for such solids between SPs determined from the FPA and SPA because SPs from the SPA do not have contributions from single-electron excitations.

Finally, we see satisfactory agreement in Figs. 14 and 15 between SPs from the relativistic Bethe equation (Eq. (12)), SPs calculated from the FPA, and most measured SPs for energies larger than about 5 keV for low- Z and most medium- Z elements (graphite, Al, Si, Cr, Ni, Cu, Ge, and Pd) and for energies larger than about 10 keV for high- Z elements (Pt and Au). For Ag, however, there are larger differences between SPs from the FPA and those from Eq. (12) at energies above 5 keV than for the other solids. These differences might be due to uncertainties in the experimental ELF data for Ag [6].

5. Summary

We have reported mass collision electron SPs for Li, Be, graphite, diamond, glassy C, Na, Mg, Al, Si, K, Sc, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Ge, Y,

Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, In, Sn, Cs, Gd, Tb, Dy, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, and Bi over the 50 eV to 30 keV energy range. These SPs were calculated from ELF data determined from experimental optical data or ELF measurements [6] with the full Penn algorithm [4]. For 19 of our 41 solids, we adopted improved sets of optical ELF data [6] over those used for our previous SP calculations with the single-pole approximation or simple Penn algorithm [1,2]. The largest changes occurred for Pd (where the SP increased by up to 58%), V (where the SP increased by up to 52%), and Re (where the SP decreased by up to 26%).

We made comparisons of RMS differences between SPs calculated from the FPA and SPA using the same ELF data sets for the calculations with each algorithm. For energies above 50 eV, the RMS relative differences were less than 10% and generally decreased with increasing energy, reaching 1% at 30 keV.

We compared our calculated SPs with results from other calculations. Mao et al. [21] calculated SPs of Al and Cu from 1 eV to 10 keV with the FPA. There was excellent agreement between our SPs from the FPA for Al and those of Mao et al. and satisfactory agreement for Cu. Fernandez-Varea et al. [42] calculated SPs of Al, Si, Cu, and Au for electron energies between 10 eV and 100 MeV with their N-oscillator model. For energies over 1 keV, the SPs of Fernandez-Varea et al. for Al, Si, Cu, and Au were in excellent agreement with our values from the FPA. For Al and Si, there were differences in the shapes of the SP-versus-energy curves in the vicinity of 100 eV. These differences might be associated with the “switch energies” of 73 and 99 eV for Al and Si, respectively, used by Fernandez-Varea et al. to represent the demarcation between their models for valence-electron and inner-shell excitations. Their maximum values of the SPs for Al and Si were in reasonable agreement with our maximum values, but their maximum values for Cu and Au were larger than our maximum values.

Abril et al. [45] developed an algorithm for IMFP and SP calculations based on a Mermin-model dielectric function (Mermin-ELF model) [46]. We calculated SPs for Al, Si, Ni, Cu, and Au with the Mermin-ELF model using the parameters for outer-electron excitations adopted by the Abril group [48,49]. These calculations were performed with two choices for the upper limit ω_{\max} for excitation energy, one being $\omega_{\max} = \min(T/2, T - E_f)$, as recommended by Denton et al. [50], while the other was $\omega_{\max} = T - E_f$ as chosen here for our SP calculations. The differences between SPs with the latter choice of ω_{\max} and our SPs from the FPA were generally less than 20% for Si, Ni, Cu, and Au at energies above 50 eV and for Al at energies above 200 eV. In similar comparisons of SPs with the former choice of ω_{\max} , our SPs were larger than those from the Mermin-ELF model by up to 250% for energies between 20 eV and 1 keV. There was, however, good agreement for energies less than 20 eV for Al, Si, Cu, and Au or less than 10 eV for Ni and greater than 1 keV for the five solids. We believe that $\omega_{\max} = T - E_f$ is the more appropriate choice for the upper limit.

We compared our SPs calculated from the FPA for graphite, Al, Si, Cr, Ni, Cu, Ge, Pd, Ag, Pt, and Au with values derived from available experimental data. Most of these comparisons were made with SPs derived by Joy et al. [52–56] from ELF data obtained from analyses of energy-loss spectra measured by transmission of 100 or 200 keV electrons through thin specimen films. We found generally excellent agreement between SPs derived in this way and our SPs from the FPA for energies larger than about 10 eV, although there were small but systematic differences for some solids between 10 and 100 eV. There was satisfactory agreement between our calculated SPs and values determined from calorimetry experiments for Al, Ni, Cu, Ag, and Au [57,58] at energies between 4 keV and 30 keV, but there were disagreements with the experimental SPs for Al, Ag, and Au [58] at lower energies. SPs have been measured by other methods for only one material (Al) [59–61], but

the reported SPs at a particular energy can differ by a factor of more than two.

Finally, we compared our calculated SPs with values from the relativistic Bethe equation with recommended mean excitation energies derived from a wide variety of experimental data [7] and from our previous analysis for the three carbon allotropes [2]. The RMS relative deviations between our calculated SPs and values from the Bethe equation were 9.1% and 8.7% for energies of 9.897 and 29.733 keV, respectively. Satisfactory agreement was found between SPs from the Bethe equation, our SPs, and most measured SPs for energies larger than about 5 keV for low-Z and most medium-Z elements (graphite, Al, Si, Cr, Ni, Cu, Ge, and Pd) and for energies larger than about 10 keV for high-Z elements (Pt and Au). Larger differences between SPs from the Bethe equation and from the FPA were found for Ag at energies above 5 keV, presumably due to uncertainties in the experimental ELF data set for Ag.

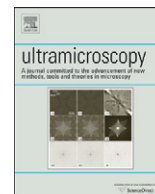
Acknowledgments

We thank Drs. Z.-J. Ding and J. M. Fernandez-Varea for supplying numerical data and Drs. I. Abril and C. D. Denton for useful comments and discussions.

References

- [1] S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn, *Surf. Interface Anal.* 37 (2005) 978.
- [2] S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn, *J. Appl. Phys.* 103 (2008) 063707.
- [3] J. Lindhard, K. Dan, *Vidensk. Selsk. Mat.-Fys. Medd.* 28 (8) (1954) 1.
- [4] D.R. Penn, *Phys. Rev. B* 35 (1987) 482.
- [5] S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn, *Surf. Interface Anal.* 17 (1991) 911.
- [6] S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn, *Surf. Interface Anal.* 43 (2011) 689.
- [7] M.J. Berger, M. Inokuti, H.H. Anderson, H. Bichsel, J.A. Dennis, D. Power, S.M. Seltzer, J.E. Turner, *Stopping Powers for Electrons and Positrons*, ICRU Report 37, International Commission on Radiation Units and Measurements, Bethesda, 1984.
- [8] R. Gauvin, *Surf. Interface Anal.* 37 (2005) 875.
- [9] N.W.M. Ritchie, *Surf. Interface Anal.* 37 (2005) 1006.
- [10] F. Salvat, X. Llovet, J.M. Fernandez-Varea, J. Sempau, *Surf. Interface Anal.* 37 (2005) 1054.
- [11] A. Jablonski, C.J. Powell, S. Tanuma, *Surf. Interface Anal.* 37 (2005) 861.
- [12] A. Jablonski, C.J. Powell, *Surf. Sci.* 604 (2010) 1928.
- [13] J.S. Villarrubia, A.E. Vladar, M.T. Postek, *Surf. Interface Anal.* 37 (2005) 951.
- [14] H. Bethe, *Ann. Physik (Leipzig)* 5 (1930) 325.
- [15] H. Bethe, *Handbuch der Physik*, in: H. Geiger, K. Scheel (Eds.), vol. 24/1, Springer, Berlin, 1933, p. 273.
- [16] H.A. Bethe, J. Ashkin, *Experimental Nuclear Physics*, in: E. Segre (Ed.), Wiley, New York, 1953, p. 166.
- [17] M.J. Berger, J.S. Coursey, M.A. Zucker, J. Chang, *Stopping Power and Range Tables for Electrons, Positrons, and Helium Ions*, version 1.2.3, <<http://www.nist.gov/pml/data/star/index.cfm>>, 2005.
- [18] J.M. Fernandez-Varea, D. Liljequist, S. Csillag, R. Raty, F. Salvat, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 108 (1996) 35.
- [19] U. Fano, *Ann. Rev. Nucl. Sci.* 13 (1963) 1.
- [20] M. Dapor, *Electron-Beam Interactions with Solids*, Springer, Berlin, 2003.
- [21] S.F. Mao, Y.G. Li, R.G. Zeng, Z.J. Ding, *J. Appl. Phys.* 104 (2008) 114907.
- [22] K.O. Jensen, A.B. Walker, *Surf. Sci.* 292 (1993) 83.
- [23] S. Tanuma, T. Shiratori, T. Kimura, K. Goto, S. Ichimura, C.J. Powell, *Surf. Interface Anal.* 37 (2005) 833.
- [24] W.S.M. Werner, C. Tomastik, T. Cabela, G. Richter, H. Störi, *Surf. Sci.* 470 (2000) L123.
- [25] W.S.M. Werner, C. Tomastik, T. Cabela, G. Richter, H. Störi, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 113 (2001) 127.
- [26] C.J. Powell, A. Jablonski, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 28 (1999) 19.
- [27] K. Kumagai, S. Tanuma, C.J. Powell, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 267 (2009) 167.
- [28] B.L. Henke, J.C. Davis, E.M. Gullikson, R.C.C. Perera, *Lawrence Berkeley Laboratory Report 26259* (1988); B.L. Henke, E.M. Gullikson, J.C. Davis, *At. Data Nucl. Data Tables* 54 (1993) 181.
- [29] S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn, *Surf. Interface Anal.* 11 (1988) 577.
- [30] W.S.M. Werner, K. Glantschnig, C. Ambrosch-Draxl, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 38 (2009) 1013.
- [31] J.L. Robins, J.B. Swan, *Proc. Phys. Soc. (London)* 76 (1960) 857.
- [32] E.D. Palik (Ed.), *Handbook of Optical Constants of Solids*, Academic Press, New York, 1985.
- [33] H.-J. Hagemann, W. Gudat, and C. Kunz, *Deutsches Elektronen-Synchrotron Report SR-74/7*, Hamburg, 1974, (unpublished); H.-J. Hagemann, W. Gudat, C. Kunz, *J. Opt. Soc. Am.* 65 (1975) 742.

- [34] E.D. Palik (Ed.), Handbook of Optical Constants of Solids II, Academic Press, New York, 1991.
- [35] C.C. Ahn (Ed.), Transmission Electron Energy Loss Spectrometry in Materials Science and the EELS ATLAS, Wiley-VCH, Germany, 2004.
- [36] D.Y. Smith, Handbook of Optical Constants of Solids in: E.D. Palik (Ed.), Academic Press, New York, 1985, p. 210.
- [37] G.D. Mahan, Many-Particle Physics, Plenum, New York, 2000. p. 358.
- [38] S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn, Surf. Interface Anal. 17 (1991) 929.
- [39] S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 62 (1993) 95.
- [40] V.I. Ochkur, Sov. Phys. JETP 18 (1964) 503.
- [41] J.M. Fernandez-Varea, R. Mayol, D. Liljequist, F. Salvat, J. Phys.: Condens. Matter. 5 (1993) 3593.
- [42] J.M. Fernandez-Varea, F. Salvat, M. Dingfelder, D. Liljequist, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B 229 (2005) 187.
- [43] Z. Tan, Y. Xia, M. Zhao, X. Liu, F. Li, B. Huang, Y. Ji, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B 222 (2005) 47.
- [44] J.C. Ashley, V.E. Anderson, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 24 (1981) 127.
- [45] I. Abril, R. Garcia-Molina, C.D. Denton, F.J. Pérez-Pérez, N.R. Arista, Phys. Rev. A 58 (1998) 357.
- [46] N.D. Mermin, Phys. Rev. B 1 (1970) 2362.
- [47] R.F. Egerton, Electron Energy Loss Spectroscopy in the Electron Microscope, Plenum Press, New York, 1989.
- [48] C.D. Denton, I. Abril, J.C. Moreno-Marín, S. Heredia-Avalos, R. Garcia-Molina, Phys. Stat. Sol. (b) 245 (2008) 1498.
- [49] S. Heredia-Avalos, I. Abril, C.D. Denton, J.C. Moreno-Marín, R. Garcia-Molina, J. Phys.: Condens. Matter. 19 (2007) 466205.
- [50] C.D. Denton, I. Abril, R. Garcia-Molina, J.C. Moreno-Marín, S. Heredia-Avalos, Surf. Interface Anal. 40 (2008) 1481.
- [51] H. Hasan Gumus, O. Kabadayi, Vacuum 85 (2010) 245.
- [52] D.C. Joy, <http://web.utk.edu/~srcutk/htm/interact.htm>, April, 2008.
- [53] S. Luo, X. Zhang, D.C. Joy, Rad. Eff. Defects Solids 117 (1991) 235.
- [54] S. Luo, Study of Electron-Solid Interactions, PhD Thesis, University of Tennessee, May, 1994.
- [55] P. Hovington, D. C. Joy, R. Gauvin, and N. Evans, unpublished data summarized in Ref. [56].
- [56] D.C. Joy, S. Luo, R. Gauvin, P. Hovington, N. Evans, Scanning Microsc. 10 (1996) 653.
- [57] F. Kalil, W.G. Stone, H.H. Hubell, R.D. Birkhoff, Oak Ridge National Laboratory Report 2731 (1959).
- [58] K.O. Al-Ahmad, R.E. Watt, J. Phys. D: Appl. Phys. 16 (1983) 2257.
- [59] F.W. Garber, M.Y. Nakai, J.A. Harter, R.D. Birkhoff, J. Appl. Phys. 42 (1971) 1149.
- [60] H.-J. Fitting, Phys. Stat. Sol. (a) 26 (1974) 525.
- [61] N. Ishigure, C. Mori, T. Watanabe, J. Phys. Soc. Japan. 44 (1978) 973.



Imaging properties of bright-field and annular-dark-field scanning confocal electron microscopy: II. Point spread function analysis

K. Mitsuishi^{a,*}, A. Hashimoto^a, M. Takeguchi^a, M. Shimojo^b, K. Ishizuka^{a,c}

^a Surface Physics and Structure Unit, National Institute for Materials Science, 1-2-1 Sengen, Tsukuba 305-0047, Japan

^b Department of Materials Science and Engineering, Shibaura Institute of Technology, 3-7-5 Toyosu, Koto-ku, Tokyo 135-8548, Japan

^c HREM Research Inc., 14-48 Matsukazedai, Higashimatsuyama, Saitama 355-0055, Japan

ARTICLE INFO

Article history:

Received 8 June 2011

Received in revised form

30 September 2011

Accepted 14 October 2011

Available online 25 October 2011

Keywords:

Scanning confocal electron microscopy
SCEM

Point spread function

Contrast transfer function

PSF

CTF

Optical sectioning

Multislice method

Image simulation

ABSTRACT

The imaging properties of bright field and annular dark field scanning confocal electron microscopy (BF-SCEM and ADF-SCEM) are discussed based on their point spread functions (PSFs) in comparison with multislice simulations. Although the PSFs of BF-SCEM and ADF-SCEM show similar hourglass shapes, their numerical distributions are quite different: BF-SCEM PSF is always positive and shows a center of symmetry whereas the ADF-SCEM PSF is complex and has Hermitian symmetry. These PSF properties explain the large elongation effect in BF-SCEM for laterally extended object and almost no-elongation in ADF-SCEM, illustrating the importance of the numerical analysis of PSFs. The Hermitian symmetry of the ADF-SCEM PSF results in an interesting “edge enhancement effect” at the interface. Simulation using the PSF and the multislice method verified this effect at GaAs surfaces and InAs interfaces embedded in GaAs. This unique feature of ADF-SCEM can potentially be useful for depth sectioning. It is also pointed out that a PSF imaging model cannot be applicable for BF-SCEM of a phase object, when the system is symmetric and aberration free.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Scanning confocal electron microscopy (SCEM) [1,2] is the electron version of the well-established optical three-dimensional imaging technique, scanning confocal optical microscopy (SCOM) [3,4] and was firstly reported in 2002 [2]. The schematic of the system is depicted in Fig. 1. The SCEM ray path consists of scanning transmission electron microscopy (STEM) illumination system and transmission electron microscopy (TEM) imaging system with pin-hole aperture placed at the detector. The image is formed by scanning the focused probe over the sample and by de-scanning the probe image on the detector. The original report [2] demonstrated an image improvement for thick semiconductor device by SCEM in comparison with STEM or TEM.

Takeguchi et al. [5] and Hashimoto et al. [6] developed a stage-scan system that forms an image by scanning the sample instead of scanning the beam. This system avoids the difficulties associated with beam scanning such as adjusting the probe positions on the sample and detector during the scan and de-scan, which is a technically very demanding task especially at high-resolution.

Using the stage scan system they obtained for the first time high-resolution SCEM images from Au particles.

However, the depth sectioning (z-sectioning) capability of a sample has not been achieved by usual SCEM yet partially because in comparison with optical lenses used in SCOM, the available numerical aperture size is much smaller for the SCEM due to the aberrations in magnetic lenses used in SCEM. Recent progress of aberration correctors is now improving this situation rapidly [7–9].

A more intrinsic problem of z-sectioning with SCEM is, as pointed by many authors [10–12] including our previous paper [13], conventional bright field (BF)-SCEM is susceptible to the elongation effect depending on the sample lateral size, and thus the depth resolution is much worse than the vertical spread of the focused probe. Note that the point spread functions of aberration free BF-SCEM is the same with for high-angle annular dark field (HAADF)-STEM [10–12,14,15]. Therefore, the depth resolution achievable with BF-SCEM is the same with HAADF-STEM.

On the other hand, annular dark field (ADF)-SCEM, recently suggested SCEM technique that uses annular dark field aperture placed at the collector lens (Fig. 1(b)), shows more readily interpretable image contrast. Depth sectioned images of a nano-coil were obtained with ADF-SCEM using an uncorrected microscope, and no obvious elongation effects due to the sample lateral

* Corresponding author. Tel.: +81 29 863 5474; fax: +81 863 5571.

E-mail address: Mitsuishi.Kazutaka@nims.go.jp (K. Mitsuishi).

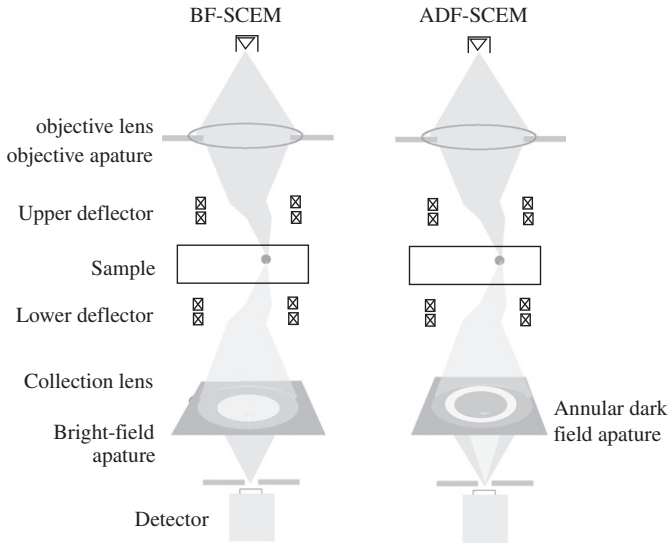


Fig. 1. Schematic drawing of BF and ADF-STEM setups. The sample is illuminated by an electron beam, which is focused by the objective lens and scanned by the upper deflection coils. The transmitted beam is de-scanned by the lower deflection coils and re-focused by the collector lens on the detector. The detector pin-hole aperture selects only electrons passing through the focus. A BF or ADF aperture is applied at the collector lens.

size were observed [16,17]. In the previous paper, we provided a geometrical explanation of the image features observed in BF and ADF-STEM [13]. It was demonstrated that the BF-STEM intensity profile consists of broad and sharp features originated from the sample shape and atomic structure close to the probe focus, respectively.

The properties of imaging system are often discussed using the contrast transfer function (CTF), and the boundaries of the CTF are used to discuss the limit of frequency transfer. However, since CTF is an expression in reciprocal space, it is difficult to predict the imaging property in real space. Furthermore, the values of the CTF within the boundary are equally important for imaging.

In this paper, we illustrate the properties of BF and ADF-STEM using the point spread function (PSF) and CTF and explain some unusual features of ADF-STEM that can be explained by taking account of the value of PSF. To accentuate the imaging nature of BF and ADF-STEM, we only discuss the case of aberration free system. This assumption may be justified by the recent developments of electron microscopes equipped with double (objective and collector lenses) aberration correctors that is capable of opening up the aperture as wide as a few 10 mrad and potentially realize a nanometer resolution in the z -direction.

2. Calculations conditions

Throughout this paper, the objective semiangles are 30 mrad for both BF and ADF-STEM and the collection semiangles are 30 mrad for BF and 30 to 40 mrad for ADF-STEM. The PSFs are calculated for the region of $2.56 \text{ nm} \times 2.56 \text{ nm} \times 25.6 \text{ nm}$ divided by $512 \times 512 \times 512$. Dynamical calculations were performed using the FFT-multislice method [18] implemented into the EMS software [19], which was modified for SCEM simulations. The incident energy was 200 keV. All aberrations but defocus were ignored and a point detector was assumed. Both BF and ADF intensities at the point detector were normalized at each illumination angle by the BF intensities without a sample. The supercell of $9.60 \times 9.58 \text{ nm}$ was used for GaAs/InAs where 1024×1024 waves were calculated; this corresponds to 17×24 unit cells of

GaAs(110). The lattice constant was assumed to be the same for InAs and GaAs. All absorption has been neglected, although the elastic potential was smeared through the use of the Debye–Waller factors.

3. Imaging model of HAADF-STEM and SCEM

In this and following sections we restrict the discussion of SCEM to coherent scattering by a weak scattering object and neglect multiple scattering. In this case the image amplitude may be expressed by a convolution between an object distribution and a PSF, which describes the system response to a point object. Then, a Fourier transform of the image amplitude is given by a simple product between a Fourier transform of the object distribution and a CTF, which is a Fourier transform of the PSF. Thus, either function expresses a system performance, if the system shows a linear response against the object distribution.

For ADF-STEM in which we can assume the incoherent imaging, the image can be described as [12,14]

$$I(x, y, z) = o_{STEM}(x, y, z) \otimes |h^{obj}(x, y, z)|^2 = o_{STEM}(\mathbf{r}) \otimes PSF(\mathbf{r}), \quad (1)$$

where o_{STEM} is the cross section of an incoherent signal (object function), such as electron intensity scattered to the ADF-detector, $h^{obj}(x, y, z)$ describes a wave field formed by the objective lens and \otimes expresses the three-dimensional (3D) convolution operation. In this case, the PSF of the system is the probe intensity, namely $|h^{obj}(x, y, z)|^2$.

SCEM imaging is described as [12,14,20]

$$I(x, y, z) = |o(x, y, z) \otimes h^{obj}(-x, -y, -z)h^{col}(x, y, z)|^2 = |o(\mathbf{r}) \otimes PSF(\mathbf{r})|^2, \quad (2)$$

where $o(\mathbf{r})$ is the object function, $h^{obj}(x, y, z)$ and $h^{col}(x, y, z)$ are the PSFs of the objective and collector lenses, respectively. Thus, the PSF of the whole system is $h^{obj}(-x, -y, -z)h^{col}(x, y, z)$. As discussed below, for an aberration-free symmetric SCEM, $h^{obj}(-x, -y, -z) = h^{obj}(x, y, -z) = h^{col}(x, y, z)^*$ and the PSF becomes identical to that of ADF-STEM. However, we have to note that the object function is different between ADF-STEM and SCEM. The object function of HAADF-STEM is a HAADF absorption potential in the absorption model [18], whereas for the object function of SCEM, a transmission function derived within the phase object approximation is often used [12,14,15,21]. The phase object has the form of $t(\mathbf{r}) = \exp(i\sigma V(\mathbf{r}))$, where $V(\mathbf{r})$ is the crystal potential and σ is the interaction constant. For a single-layer or a single atom, a phase-grating works well as the transmission function and can predict an intensity distribution [12,14]. However, its value is unity in the area of zero potential, namely in vacuum, and the convolution between the phase grating and PSF depends on the volume of integration [12].

In optics, this unphysical situation is avoided by defining the object function as a sum of the unscattered and scattered components as $o(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{z}) + s(\mathbf{r})$ [20], where $\delta(\mathbf{z})$ is the Dirac delta function. The delta function gives the unscattered wave at the observation plane when it is convoluted with a 3D-PSF and $s(\mathbf{r})$ represents the scattering object, which is assumed to be weaker than the unscattered wave. In the case of phase object $s(\mathbf{r}) = t(\mathbf{r}) - 1 = \exp(i\sigma V(\mathbf{r})) - 1$, which becomes zero in vacuum. Using the scattering power $s(\mathbf{r})$ for an object function, as in optics, we can avoid the unphysical dependence on the integration volume.

Then, the BF-STEM intensity may be given using $s(\mathbf{r})$ as the object function:

$$I(x, y, z) = |(\delta(\mathbf{z}) + s(\mathbf{r})) \otimes PSF(\mathbf{r})|^2 = |1 + s(\mathbf{r}) \otimes PSF(\mathbf{r})|^2 \approx 1 + 2\text{Re}[s(\mathbf{r}) \otimes PSF(\mathbf{r})].$$

Therefore, the ADF-STEM and BF-SCEM intensities are both linear in the PSF, and thus the information transfer becomes identical between them as pointed out by several authors [12,14].

In the case of ADF-SCEM there is no unscattered wave at the observation plane, and thus the observed amplitude is simply given by a convolution between the scattering object and the PSF:

$$I(x,y,z) = |s(\mathbf{r}) \otimes \text{PSF}(\mathbf{r})|^2$$

The mathematical justification for this assumption is given below (Eq. (10)). Note that the intensity is not linear in PSF.

4. Shapes of PSF and CTF

A PSF of a single lens can be expressed as a stack of two-dimensional PSFs evaluated at each defocus z :

$$h(x,y,z) = \int A(\mathbf{K}_{\parallel}) \exp\{-i\chi(K_{\parallel},z)\} \exp(i\mathbf{K}_{\parallel} \cdot \mathbf{R}) d\mathbf{K}_{\parallel} \quad (3)$$

Here \mathbf{K}_{\parallel} is a 2D reciprocal space vector, $\mathbf{R} = (x,y)$ is a 2D real-space vector and χ is the lens aberration function. When all aberrations are ignored as in the case of ideal (aberration free)

lens, it can be written as

$$\chi(\mathbf{K}_{\parallel},z) = \pi\lambda |\mathbf{K}_{\parallel}|^2 z$$

The corresponding CTF can be calculated numerically using Fourier transform. When all aberrations except defocusing are ignored a CTF for an individual lens becomes a section of the sphere (Ewald sphere) [20].

The PSF of SCEM is a product of the two PSFs for the objective and collector lenses:

$$\text{PSF}(x,y,z) = h^{obj}(-x,-y,-z) h^{col}(x,y,z) \quad (4)$$

Then, the CTF of SCEM is calculated by convoluting the CTFs for the objective and collector lenses:

$$\text{CTF}(\xi,\eta,\zeta) = H^{obj}(-\xi,-\eta,-\zeta) \otimes H^{col}(\xi,\eta,\zeta) \quad (5)$$

Then, the SCEM CTF is calculated by convoluting the two opposite spherical sections of the objective and collector lenses as illustrated in Fig. 2(a) for BF-SCEM case.

Fig. 3 shows the PSF and CTF of a rotationally symmetric aberration-free BF-SCEM calculated for the convergence and collection semiangles of 30 mrad. The FWHM of the PSF is 0.045 nm in the x - y plane, and 4.9 nm in the z direction. These values roughly correspond to the ranges of CTF of $4\alpha/\lambda$ for x - y and α^2/λ for the z direction [11,14,20] as shown in Fig. 2(b).

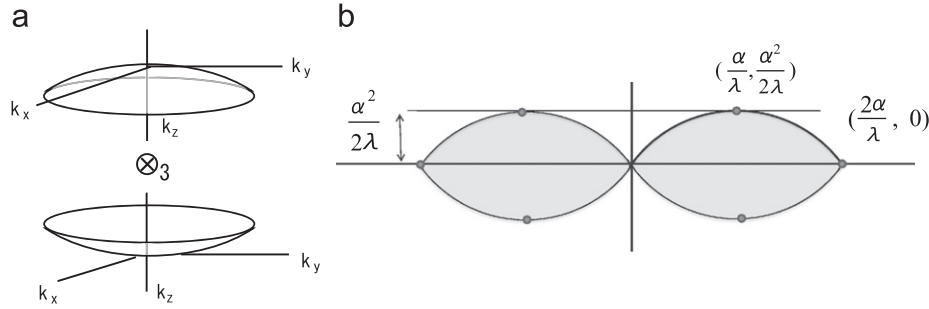


Fig. 2. (a) Schematics of the convolution of the CTFs for the objective and collector lenses that results in (a) BF-SCEM CTF. (b) The x - z section of BF-SCEM CTF. In the shaded area the CTF has non-zero value.

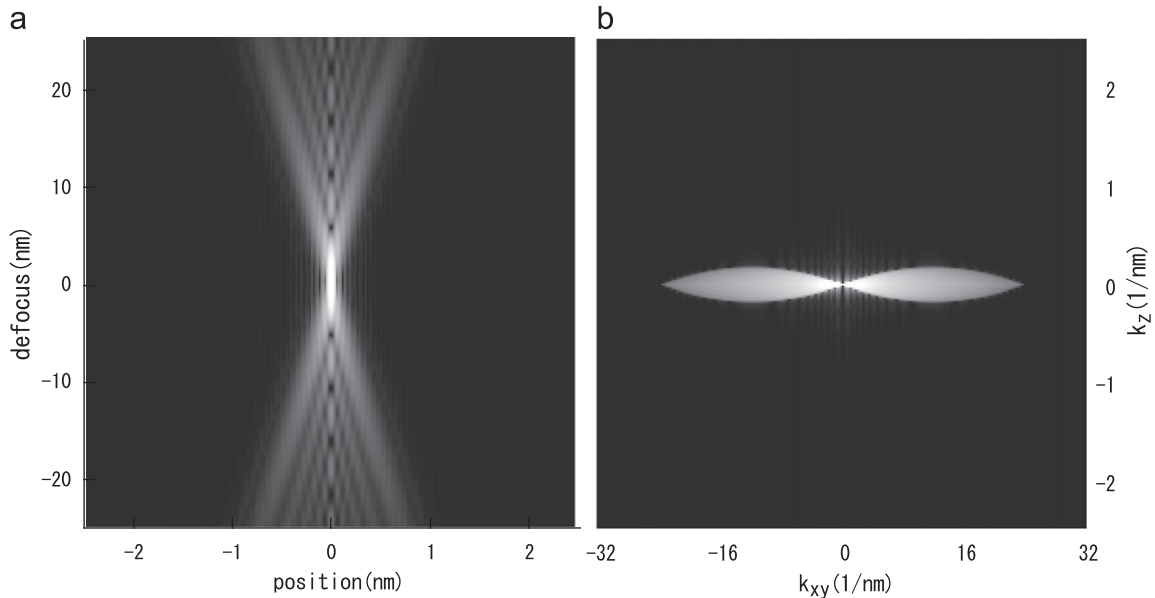


Fig. 3. (a) The x - z section of point-spread-function and (b) the k_x - k_z section of contrast transfer function of BF-SCEM calculated for 30 mrad convergence for both objective and collector apertures.

Here, the PSF shows an hourglass shape, or a head-to-head double cone, while the CTF resembles narrowed eyes' shape with so-called missing-cones near the origin [12,20]. A finite object perpendicular to the optical axis contributes to the BF-SCM intensity for a wide defocus range, and thus yields an elongated image. This elongation effect of BF-SCM has been explained by the missing cone of the CTF [10]. However, we note that contrary to SCOM the cone angle of BF-SCM is almost 90° , and that the terminology of missing cones may be confusing. On the other hand, we could explain the elongation effect of BF-SCM from simple geometrical considerations [13]. Below we will analyze the elongation of the BF-SCM imaging in terms of the PSF.

The PSF and CTF of ADF-SCM for a point detector can be calculated in the same way using different apertures for the objective and collector lenses. In this case the CTFs to be convoluted become a section and annular zone of Ewald spheres, respectively, defined by the objective and collector apertures, as shown in Fig. 4(a), where all aberrations except defocusing are ignored. Fig. 5 shows a PSF and CTF of aberration-free ADF-SCM calculated for the convergence semiangle of 30 mrad and the collection semiangles between 30 mrad and 40 mrad. An overall feature of the PSF of ADF-SCM is also characterized by a similar hourglass observed for the BF-SCM. On the other hand, the CTF

of ADF-SCM shows distinctively different shapes from that of BF-SCM [12,20]. The FWHM of the PSF is 0.035 nm in the x - y plane and 5.5 nm in the z direction. These values roughly correspond to the ranges of CTF of $2(\beta_{out} + \alpha)/\lambda$ for x - y and $\beta_{out}^2/2\lambda$ for the z direction as shown in Fig. 4(b), where $\alpha = \beta_{in}$. The limit of CTF in the x - y plane extends a little bit more due to the larger outer (40 mrad) collection semiangle, which results in the smaller FWHM of PSF in the x - y plane. On the other hand, the FWHM in the z direction becomes slightly worse since the range of the CTF along the z direction is narrower than that of BF-SCM. It may be noted that the CTF has a missing-region close to the origin as in the case of BF-SCM, although ADF-SCM does not show an elongation effect as observed in BF-SCM [13,16,17]. Thus, it is clear that a simple explanation of the elongation effect in BF-SCM using only the shape of the CTF shape, namely a missing-cone is insufficient.

When all aberrations except defocusing are ignored, $h(x, y, -z) = h(x, y, z)^*$. Thus, the PSF of each rotationally symmetric lens has Hermitian symmetry, $h(-x, -y, -z) = h(x, y, -z) = h(x, y, z)^*$, and the value of BF-SCM PSF becomes

$$PSF_{BF}(x, y, z) = h_{BF}^{obj}(-x, -y, -z)h_{BF}^{col}(x, y, z) = h_{BF}^{obj}(x, y, z)^*h_{BF}^{col}(x, y, z) = |h_{BF}^{obj}(x, y, z)|^2 \quad (6)$$

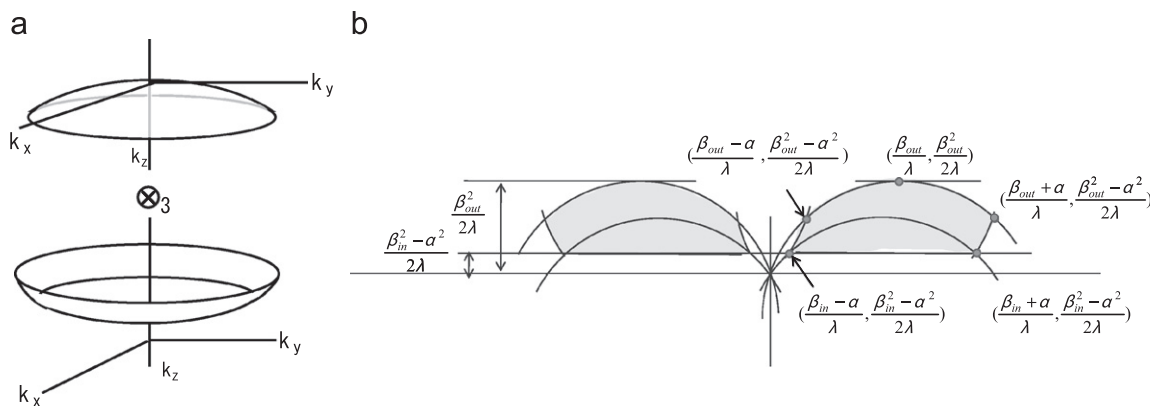


Fig. 4. (a) Schematics of the convolution of two CTFs of the objective and collector lenses that corresponds to ADF-SCM CTF. (b) The x - z section of ADF-SCM CTF. The shaded region is where the CTF has a non-zero value.

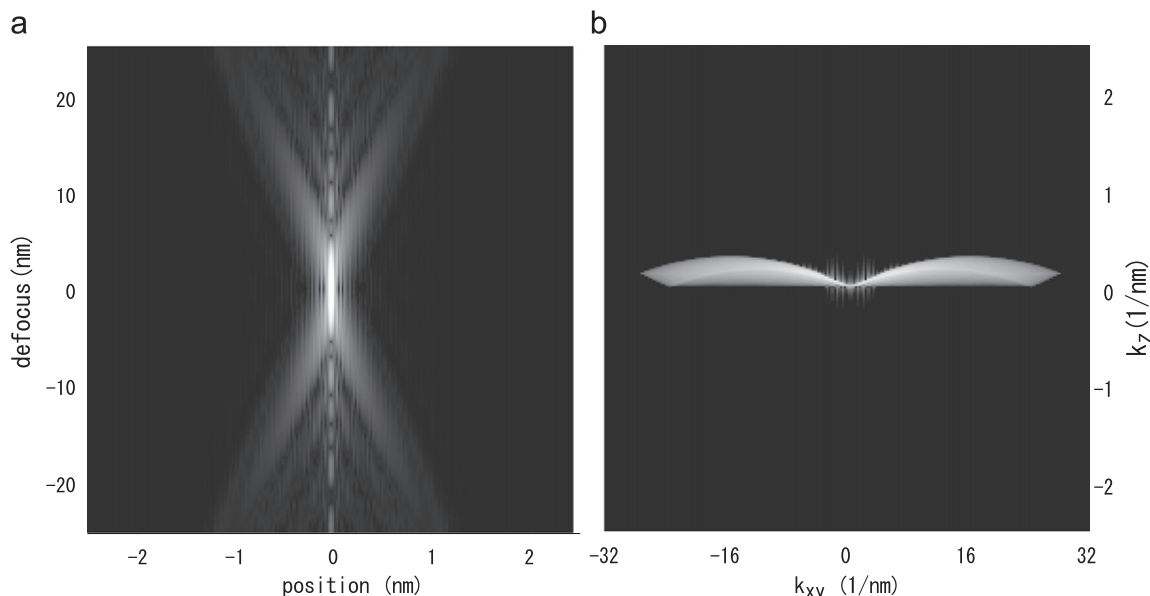


Fig. 5. (a) The x - z section of the PSF and (b) the k_x - k_z section of the CTF of ADF-SCM. The objective aperture is 30 mrad and the collector aperture is 30–40 mrad.

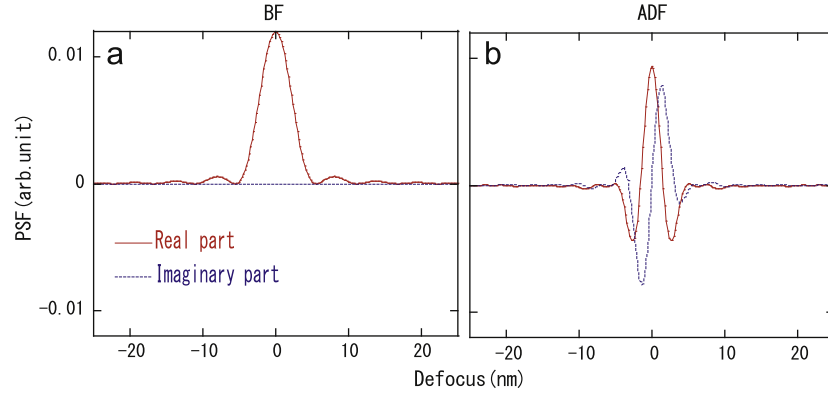


Fig. 6. The profiles of (a) BF-SCM PSF and (b) ADF-SCM PSF. The former is real while the latter has an imaginary part, which is asymmetric about $z=0$.

This function is real and positive, and its distribution is symmetric to reflection over the mid plane ($z=0$):

$$h_{BF}(x, y, z) = h_{BF}(x, y, -z)$$

It may be noted that the integral of the BF-SCM PSF perpendicular to the optic axis (over the x - y plane) is unity for any defocus:

$$\int PSF_{BF}(x, y, z) dx dy = \int |h_{BF}^{obj}(x, y, z)|^2 dx dy = \frac{1}{A} \int |H_{BF}^{obj}(\xi, \eta, z)|^2 d\xi d\eta = 1, \quad (7)$$

since $|H(\xi, \eta, z)| = 1$.

On the other hand, in the case of ADF-SCM even when all aberrations except defocusing are ignored, PSF is still complex:

$$PSF_{ADF}(x, y, z) = h_{ADF}^{obj}(-x, -y, -z) h_{ADF}^{col}(x, y, z) = h_{ADF}^{obj}(x, y, z) * h_{ADF}^{col}(x, y, z), \quad (8)$$

and its distribution becomes a complex-conjugate after reflection over the plane $z=0$:

$$h_{ADF}(x, y, z) = h_{ADF}(x, y, -z)^* \quad (9)$$

Especially for the case with no overlap between objective and annular apertures, the integral of the ADF-SCM PSF perpendicular to the optic axis is always zero:

$$\begin{aligned} \int PSF_{ADF}(x, y, z) dx dy &= \int h_{ADF}^{obj}(x, y, z) * h_{ADF}^{col}(x, y, z) dx dy \\ &= \int H_{ADF}^{obj}(-\xi, -\eta, z) * H_{ADF}^{col}(\xi, \eta, z) d\xi d\eta = 0, \end{aligned} \quad (10)$$

Here, we have used the property of Fourier transform that an integral of the product of two functions in one space is equal to an integral of the product of two functions in other space.

Although the PSF shows the similar shape of an hourglass both for BF and ADF PSF, their profiles are quite different when the real and imaginary parts of the PSFs are plotted in the z direction as shown in Fig. 6. Note that the imaginary part of the ADF-SCM PSF is antisymmetric along the z -direction. In the following section, we use the PSF profiles to explain some features of BF- and ADF-SCM images.

5. Imaging properties of BF-SCM derived from PSF

Consider the intensity of BF-SCM signal when a thin finite object is gradually shifted along the z -axis of the probe. For the case where defocus value is large so that the probe is much larger than the size of atoms, the atomic structure of the object can be neglected and the object can be treated as a homogeneous medium. For such case, the thin object larger than the section of the PSF produces a constant signal from Eq. 7. When object

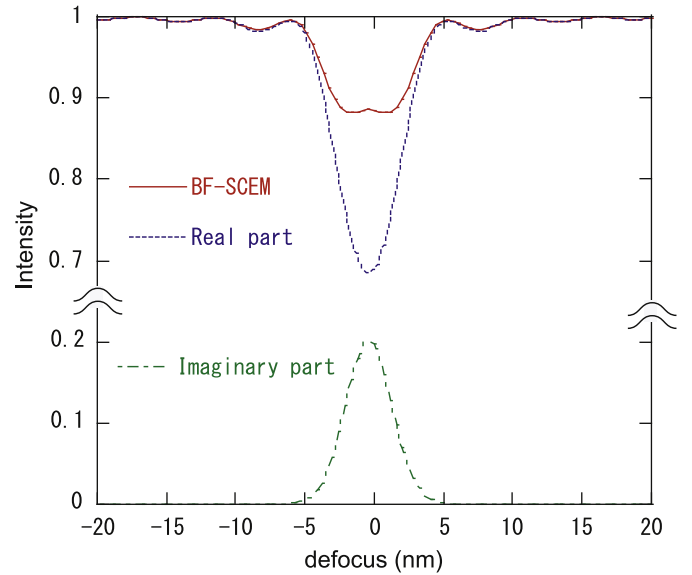


Fig. 7. BF-SCM intensity profile of single atom calculated using the CTF, plotted together with the real and imaginary part contributions.

moves further from the confocal plane, the finite size of the object becomes smaller than the section of the PSF, and thus the signal starts to decrease from the constant value because the electron that passes through the sample reduces. This qualitatively describes the elongation effect in BF-SCM image [13].

The fact that the BF-SCM PSF is a real-valued function (Eq. 6) explains why a contrast of BF-SCM for a phase object will be low. The first-order term of a phase grating expansion is imaginary, and thus its convolution with the real-valued PSF is also imaginary as discussed by Cosgriff et al. [21]. Thus, the lowest order in the BF image intensity of a phase object becomes a second order, and the contrast becomes low. This is contrary to the BF HRTEM image, where the first-order term of a phase grating expansion contributes to the image intensity at a Scherzer focus. At and near the confocal position, the probe is well focused to the atomic level. Then the atomic nature of the sample appears. Cosgriff et al. [21] showed that the contrast of a single atom as a function of z has a small rise at the position as shown in Fig. 7, and they explained this by atomic focusing.

This rise can be straightforwardly explained by a balance between contributions from the real and imaginary parts of the phase grating. Even if we include the higher-order terms in the exponential expansion of the phase object, the weak scattering approximation will hold provided all the terms included are small compared with the unscattered wave. When we include terms up

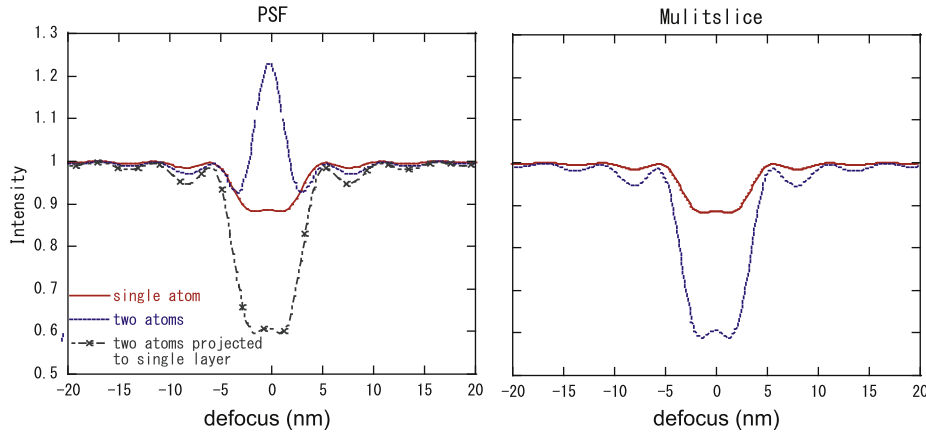


Fig. 8. BF-SCM intensity profiles of one gold atom and two atoms of gold (separated by 0.4 nm along the beam direction) calculated using the PSF (a) and multislice method (b).

to the second order, the image intensity can be given by

$$\begin{aligned}
 I(\mathbf{r}) &= |\exp\{i\sigma V(\mathbf{r})\} \otimes \text{PSF}(\mathbf{r})|^2 \\
 &\approx \left| \left(1 + i\sigma V(\mathbf{r}) - \frac{1}{2}(\sigma V(\mathbf{r}))^2 \right) \otimes \text{PSF}(\mathbf{r}) \right|^2 \\
 &\approx 1 - (\sigma V(\mathbf{r}))^2 \text{PSF}(\mathbf{r}) + (\sigma V(\mathbf{r}) \otimes \text{PSF}(\mathbf{r}))^2
 \end{aligned} \quad (11)$$

Note that the first-order term becomes imaginary after the convolution with the real-valued PSF. Thus, the lowest orders in the BF-SCM image intensity from both the real and imaginary parts of the phase object are of the second order, within the weak scattering approximation. In Fig. 7 the image intensity of a single Au atom located at $z=0$ is plotted together with the real and imaginary contributions. The contrast from the real part is negative around the atom position, whereas it is positive for the imaginary part. Thus, the resultant intensity profile shows a small rise at the focus position. When the resolution increases, both contributions become sharper and thus the width between two minima decreases as found by Cosgriff et al. [21]. However, the atomic focusing model may not be able to explain quantitatively the change of shape as a function of resolution.

Next, we consider a two-atom case of aberration-free symmetric BF-SCM imaging. In Fig. 8, we show the BF-SCM intensity profiles of one gold atom and two atoms of gold (separated by 0.4 nm along the beam direction) calculated by the multislice method and by the PSF (the convolution is actually calculated using the CTF in reciprocal space). The PSF intensity profile of two atoms is calculated by two different projected potentials; one is projecting two atoms into a single layer, and the other is projecting two atoms into two different layers. Here the PSF result for projecting two atoms into a single layer is close to the one obtained by the multislice method. On the contrary, placing two atoms in two different layers gives an unphysical intensity. This discrepancy is because multiple scattering contributions between layers are neglected in the PSF treatment.

The unphysical intensity distribution can be understood by considering the object function consisting of two layers characterized by the same potential V . The image intensity can be expressed for the real-valued PSF as

$$\begin{aligned}
 I(\mathbf{r}) &= |[\delta(\mathbf{r}) + s(\mathbf{r})] \otimes \text{PSF}(\mathbf{r})|^2 \\
 &= |1 + (\exp(i\sigma V(\mathbf{r})) - 1) + (\exp(i\sigma V(\mathbf{r})) - 1)| \otimes \text{PSF}(\mathbf{r})|^2 \\
 &\approx \left| \left[1 + \left(i\sigma V(\mathbf{r}) - \frac{1}{2}(\sigma V(\mathbf{r}))^2 \right) + \left(i\sigma V(\mathbf{r}) - \frac{1}{2}(\sigma V(\mathbf{r}))^2 \right) \right] \otimes \text{PSF}(\mathbf{r}) \right|^2 \\
 &\approx 1 - 2\sigma^2[V(\mathbf{r})^2 \otimes \text{PSF}(\mathbf{r})] + (2\sigma)^2[V(\mathbf{r}) \otimes \text{PSF}(\mathbf{r})]^2
 \end{aligned} \quad (12)$$

where we assume that those two layers are close with each other so that the difference in PSF can be ignored. The lowest terms are of second order by potentials, as in the case of a single atom.

The second term increases linearly with number of layers while the third term quadratically. Therefore, the total intensity will exceed 1 regardless of how weak is the scattering. This unphysical intensity distribution occurs because the contribution from double scattering by the second layers is ignored in the image calculated using PSF. Thus, it is evident that at least double scattering should be taken into account in the case of phase object imaging for aberration-corrected symmetrical BF-SCM. This will not happen if two layers can be projected into one as shown above. Nevertheless, a total (3D) sample may not be projected to a single layer, and the depth sectioning cannot be argued by the projected layers.

In the case where the system's aberration is not negligible, the PSF becomes complex. Then, it can be shown that the BF-SCM image intensity is of the first order in terms of the potential as in the case of BF-HRTEM by explicitly writing the real and imaginary parts of the PSF as

$$\begin{aligned}
 I(\mathbf{r}) &= |[1 + (\exp(i\sigma V_1(\mathbf{r})) - 1) + (\exp(i\sigma V_2(\mathbf{r})) - 1)] \\
 &\quad \otimes (\text{PSF}_r(\mathbf{r}) + i\text{PSF}_i(\mathbf{r}))|^2 \\
 &\approx 1 - 2\sigma(V_1(\mathbf{r}) + V_2(\mathbf{r})) \otimes \text{PSF}_i(\mathbf{r}) - \sigma^2(V_1(\mathbf{r})^2 + V_2(\mathbf{r})^2) \otimes \text{PSF}_r(\mathbf{r}) \\
 &\quad + \sigma^2[(V_1(\mathbf{r}) + V_2(\mathbf{r})) \otimes \text{PSF}_r(\mathbf{r})]^2 + \sigma^2[(V_1(\mathbf{r}) + V_2(\mathbf{r})) \otimes \text{PSF}_i(\mathbf{r})]^2
 \end{aligned} \quad (13)$$

Here, the first order term contributes mainly to the image intensity, and thus the PSF can be used to estimate the image intensity. This operation condition may be preferable in practice because the first-order term contributes to the image with a strong contrast. As we have seen in Eq. (8) the PSF of ADF-SCM is complex so that the image can always be safely approximated by the square of a convolution of the PSF and the object function.

6. Imaging properties of ADF-SCM derived from PSF

In contrast to the BF-SCM case, when a thin object is larger than the section of the ADF-SCM PSF, the signal becomes zero (Eq. 10) at any defocus value. As a consequence, ADF SCM signal does not appear from a large object at any defocused position, when the object is wider than the PSF. This quantitatively explains why ADF SCM does not show the elongation effect. When the object covers only a portion of PSF by moving further from the confocal plane, or when the object moves from the optic axis, this cancellation over the integration becomes partial, and may result in some intensity. Nevertheless, the convolution

integral of ADF-SCM may be destructive so that the resultant intensity may not be significant.

At and near the confocal position, the probe is well focused to the atomic level and again the atomic structure of the sample appears. In contrast to BF-SCM, however, the PSF of ADF-SCM is complex so that the potential of the first order dominates the image contrast so that the effect of double diffraction is unimportant. This can be seen in Fig. 9 where the image intensity profiles of one and two Au atoms are calculated with the PSF and multislice. Here, the two profiles are almost identical for both single and two atoms between PSF and multislice.

It may be noted that the integral of ADF-SCM PSF over the x - y plane is zero even on the confocal plane. It means that when the object function does not change much for the range of the probe size, the ADF-SCM signal will be small. Therefore, an ADF-SCM signal is only generated by sharp features of the sample, but not

generated by broad sample features. This result was also explained by a simple geometrical consideration that a sharp feature scatters electrons into the collector aperture [13]. It is therefore evident that the shape of the PSF does not explain the elongation effect. In the same way, the shape of the CTF, namely the missing-cone, does not simply explain the elongation effect. We need to evaluate the value of PSF or CTF.

As we noted in Section 4, the imaginary part of ADF-SCM PSF is antisymmetric in the z direction, and the positive and negative parts of PSF will cancel out, when the probe is focused within the object. On the contrary, when the probe is located at an interface or surfaces this cancellation becomes imperfect. Therefore, the ADF-SCM intensity should be sensitive for detecting interfaces as demonstrated in the following simulations.

Here, we calculated the same 30 nm thick $\langle 110 \rangle$ GaAs sample as used in Ref. [21]. The images in Fig. 10(a) and (b) are simulated

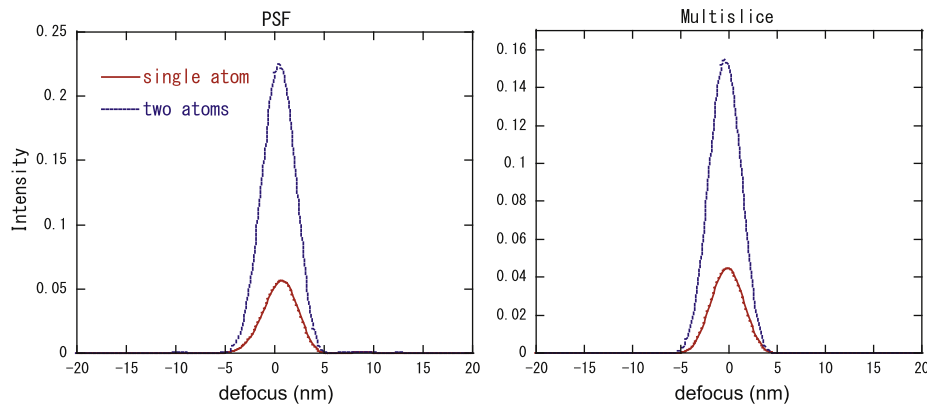


Fig. 9. The ADF-SCM image intensity profiles of one and two Au atoms calculated with the PSF and multislice method.

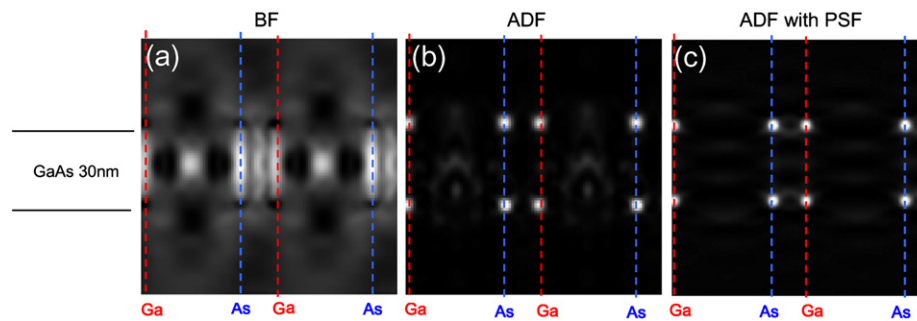


Fig. 10. Simulated x - z images of 30 nm thick $\langle 110 \rangle$ GaAs located at the center of the image calculated for 1.13 nm in the x direction and 90 nm in the z direction for (a) BF, (b) ADF and (c) ADF with the PSF. In ADF-SCM, the atoms within the slab show almost no intensity, and strong peak observed only at the surfaces.

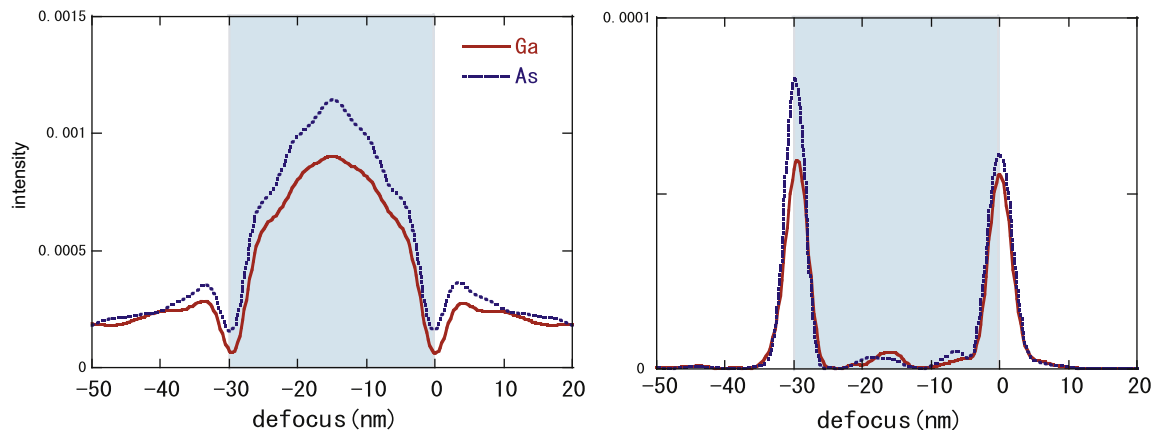


Fig. 11. The simulated (a) BF- and (b) ADF-SCM intensity profiles of a 30 nm thick $\langle 110 \rangle$ GaAs sample for Ga and As columns together with two inter-atomic sites.

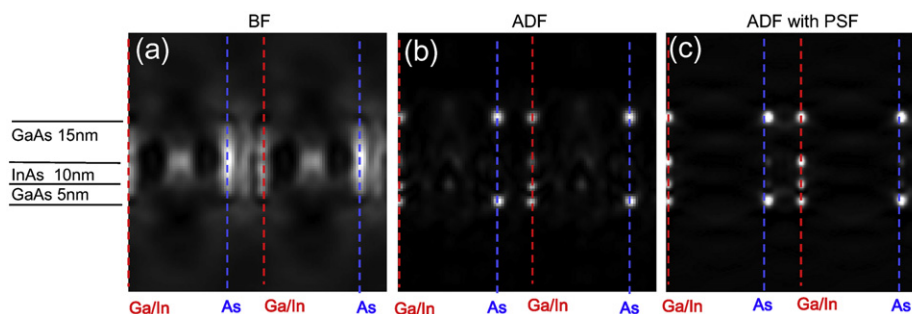


Fig. 12. The simulated x - z SCEM images of an InAs layer embedded in the 30 nm GaAs sample of Fig. 10 and located at 5 nm from the sample bottom, for (a) BF, (b) ADF and (c) ADF calculated with the PSF. The lattice constants are assumed to be the same for InAs and GaAs.

using the multislice method while the image in Fig. 10(c) is done by the PSF. The BF-SCM image (Fig. 10a) is similar to the one given in Fig. 9 of Ref. [21], although the z -spread of the probe is three times larger here. It is striking that the atoms within the slab show almost no intensity in ADF-SCM, while strong peaks were observed only at the surfaces (Fig. 10b). It may be noted that the PSF gives the ADF-SCM image (Fig. 10c) similar to the one calculated with the multislice method.

Fig. 11 shows intensity profiles of (a) BF- and (b) ADF-SCM images along the z -direction at the Ga and As columns. As already pointed by Cosgriff et al., BF-SCM intensity at the atomic column drops at the top and bottom surfaces of the sample. On the contrary ADF-SCM intensities have their peaks at the top and bottom surfaces for atomic column site.

Fig. 12 shows simulated images for a buried interface, where 10 nm of GaAs is replaced by InAs at 5 nm from the sample bottom as shown in the figure. Thus, the Ga/In columns have discontinuity, while the As atom columns are continuous. In the BF-SCM image (Fig. 12a), the change from GaAs to InAs is faint, and it is difficult to identify the depth of the impurity layer as pointed by Cosgriff et al. [21]. On the other hand, a clear peak appears at the Ga/In interface in the ADF-SCM image while the As column intensity does not show any contrast between the top and bottom interfaces (Fig. 12b). This unique edge enhancement effect of ADF-SCM should be useful for depth sectioning. It may be noted again that the PSF gives the ADF-SCM image (Fig. 12c) similar to the one calculated with the multislice method.

7. Conclusions

We have discussed that the imaging properties of BF- and ADF-SCM are discussed based on their PSFs. The PSFs of both BF-SCM and ADF-SCM show the similar hourglass shapes, and the corresponding CTFs have comparable missing cones. Therefore, the difference in the imaging properties of BF and ADF-SCM cannot be explained by the shape of the PSF or CTF. It is shown that the ADF-SCM PSF is complex and has a Hermitian symmetry, while the symmetric BF-SCM PSF is always positive and possesses a center of symmetry. The positive valued PSF explains the large elongation effect of BF-SCM for a laterally extended object, and the complex-valued PSF accounts for the absence of the elongation effect in ADF-SCM. This means that it is essential to consider the numerical distributions of PSF as well as its overall shape to understand the imaging characteristics.

The Hermitian symmetry of the ADF-SCM PSF results in the interesting “edge enhancement effect” at the interface. Simulation using the PSF and multislice method verified this effect at the surfaces of a GaAs and at the InAs impurity interfaces embedded in GaAs. This unique feature of ADF-SCM can potentially be useful for depth sectioning. It is also pointed out that the approach of PSF is not applicable for BF-SCM of a phase object, if the lens system is symmetric and aberration free.

Acknowledgment

This research was partially supported by a Grant-in-Aid for Scientific Research (C) (21560036) and a Grant-in-Aid for Young Scientists (B) (20760027) from the Japan Society for the Promotion of Science, Japan.

References

- [1] N.J. Zaluzec, *Microscopy Microanalysis* 13 (2007) 1560.
- [2] S.P. Frigo, Z.H. Levine, N.J. Zaluzec, *Applied Physics Letters* 81 (2002) 2112.
- [3] M. Minsky, *Scanning* 10 (1988) 128.
- [4] M. Laurent, G. Johannin, H. Le Guyader, A. Fleury, *Biology of the Cell* 76 (1996) 113.
- [5] M. Takeguchi, A. Hashimoto, M. Shimojo, K. Mitsuishi, K. Furuya, *Journal of Electron Microscopy* 57 (2008) 123.
- [6] A. Hashimoto, M. Takeguchi, M. Shimojo, K. Mitsuishi, M. Tanaka, K. Furuya, *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology* 6 (2008) 111.
- [7] J.L. Hutchinson, J.M. Titchmarsh, D.J.H. Cockayne, R.C. Doole, C.J.D. Hetherington, A.I. Kirkland, H. Sawada, *Ultramicroscopy* 103 (2005) 7.
- [8] P.D. Nellist, G. Behan, A.I. Kirkland, C.J.D. Hetherington, *Applied Physics Letters* 89 (2006) 124105.
- [9] H. Sawada, et al., *Journal of Electron Microscopy* 58 (2009) 341.
- [10] H.L. Xin, D.A. Muller, *Journal of Electron Microscopy* (2009) 1–9.
- [11] V. Intaraprasong, H.L. Xin, D.A. Muller, *Ultramicroscopy* 108 (2008) 1454.
- [12] H.L. Xin, D.A. Muller, *Microscopy Microanalysis* 16 (2010) 445.
- [13] K. Mitsuishi, A. Hashimoto, M. Takeguchi, M. Shimojo, K. Ishizuka, *Ultramicroscopy* 111 (2010) 20–26.
- [14] P.D. Nellist, E.C. Cosgriff, G. Behan, A.I. Kirkland, *Microscopy Microanalysis* 14 (2008) 82.
- [15] A.J. D'Alfonso, E.C. Cosgriff, S.D. Findlay, G. Behan, A.I. Kirkland, P.D. Nellist, L.J. Allen, *Ultramicroscopy* 108 (2008) 1567.
- [16] A. Hashimoto, M. Shimojo, K. Mitsuishi, M. Takeguchi, *Journal of Applied Physics* 106 (2009) 086101.
- [17] A. Hashimoto, M. Shimojo, K. Mitsuishi, M. Takeguchi, *Microscopy Microanalysis* 16 (2010) 233.
- [18] K. Ishizuka, N. Uyeda, *Acta Crystallographica A* 33 (1977) 740.
- [19] P.A. Stadelmann, *Ultramicroscopy* 21 (1987) 131.
- [20] M. Gu, *Principles of Three-Dimensional Imaging in Confocal Microscopes*, World Scientific, Singapore, 1996.
- [21] E.C. Cosgriff, A.J. D'Alfonso, L.J. Allen, S.D. Findlay, A.I. Kirkland, P.D. Nellist, *Ultramicroscopy* 108 (2008) 1558.

ARTICLE

Received 19 Jan 2011 | Accepted 8 Jun 2011 | Published 5 Jul 2011

DOI: 10.1038/ncomms1378

Optical switching of nuclear spin–spin couplings in semiconductors

Atsushi Goto^{1,2}, Shinobu Ohki¹, Kenjiro Hashi¹ & Tadashi Shimizu¹

Two-qubit operation is an essential part of quantum computation. However, solid-state nuclear magnetic resonance quantum computing has not been able to fully implement this functionality, because it requires a switchable inter-qubit coupling that controls the time evolutions of entanglements. Nuclear dipolar coupling is beneficial in that it is present whenever nuclear–spin qubits are close to each other, while it complicates two-qubit operation because the qubits must remain decoupled to prevent unwanted couplings. Here we introduce optically controllable internuclear coupling in semiconductors. The coupling strength can be adjusted externally through light power and even allows on/off switching. This feature provides a simple way of switching inter-qubit couplings in semiconductor-based quantum computers. In addition, its long reach compared with nuclear dipolar couplings allows a variety of options for arranging qubits, as they need not be next to each other to secure couplings.

¹ National Institute for Materials Science, 3-13 Sakura, Tsukuba, Ibaraki 305-0003, Japan. ² PRESTO, Japan Science and Technology Agency, 4-1-8 Honcho, Kawaguchi, Saitama 332-0012, Japan. Correspondence and requests for materials should be addressed to A.G. (email: goto.atsushi@nims.go.jp).

Nuclear magnetic resonance (NMR) quantum computing has attracted broad interest because it is one of the most advanced testbeds for quantum computation. Although the interest began with solution NMR^{1–3}, it is now believed that scalable NMR quantum computers in the future will be built on semiconductors based on highly developed semiconductor technology^{4–6}. The main challenges include the initialization and the creation of spin entanglement, which are essential features of quantum computation⁷. Semiconductor-based NMR quantum computers are advantageous as they can be achieved optically; that is, the initialization (nuclear-spin polarization) is provided by optical pumping^{8,9}, and the entanglement is created via internuclear (nuclear spin-spin) couplings between polarized nuclei^{10,11}. In optically pumped semiconductors, the latter manifests itself as dipolar order^{12,13} and double-quantum coherence¹⁴.

Switchability is another essential functionality required for inter-nuclear couplings, which should be ‘on’ during operations and ‘off’ otherwise. In this respect, nuclear dipolar coupling (*D*-coupling, hereafter) is not the best choice for the above-mentioned reasons. In addition, the time required for operations increases rapidly with increasing qubit number because of decoupling operations¹⁵. Other possible candidates include indirect couplings mediated by donor electrons⁴ and magnons¹⁵. Their implementations are fairly challenging, however, given the complicated switching mechanisms. By contrast, the scheme presented in this paper is rather simple; the coupling strength can be controlled externally through light power, and on/off switching can be easily implemented.

In this study, we have performed cross-polarization (CP) experiments with GaAs under light illumination, and demonstrated that a nuclear spin-spin coupling grows in strength, and extends its reach to farther nuclei as light power is increased. These features bring about a unique transition of the CP process from oscillatory behaviour in the ‘dark’ towards exponential relaxation with increasing light power. The experiments provide us with information on the essential features of the optically induced nuclear spin-spin couplings; in particular, we find that the coupling strength is roughly proportional to light power, which is essential for the switching of the couplings.

Results

CP process in GaAs in the dark. The present mechanism is manifested in a CP process from ⁷⁵As (*I*-spin) to ⁷¹Ga (*S*-spin) in GaAs under infrared light irradiation. Before detailing this process, we first describe it in the dark (without light irradiation) as a reference. This is an ordinary CP process, for which we expect a contact time (τ_{cp}) dependence of *S*-magnetization (M_S^{eq}) of the form

$$M_S^{eq}(\tau_{cp}) = M_0^{eq}[1 - \exp(-\tau_{cp}/T_{IS})], \quad (1)$$

where T_{IS} is the cross-relaxation time. A relaxation process in the rotation frame (T_{ip}) need not be considered here, as it is sufficiently long because of high crystal symmetry^{16,17}. The reality, however, is more complicated than equation (1). Figure 1 shows $M_S^{eq}(\tau_{cp})$ obtained in the dark, which exhibits a clear transient oscillation.

Transient oscillations have been reported in some molecular crystals, and attributed to discrete *S*–*I* coupling spectra of isolated *S*–*I* pairs^{18–20}. The magnetization is transferred back and forth inside the pair with a frequency corresponding to half the flip-flop term of the *D*-coupling. The present sample, however, is not a molecular crystal, so isolated pairs are expected to be rare. Here an essential factor is the existence of two Ga isotopes, that is, ⁶⁹Ga and ⁷¹Ga with natural abundances of $^{69}N_A = 0.604$ and $^{71}N_A = 0.396$, respectively. A local ⁷⁵As–⁷¹Ga pair appears when only one of the four nearest-neighbour sites of ⁷⁵As is occupied by ⁷¹Ga and the others are occupied by ⁶⁹Ga. The probability of finding such pairs is ${}_4C_1 \cdot {}^{71}N_A \cdot ({}^{69}N_A)^3 = 0.35$; that is, about 35% of ⁷⁵As have a single ⁷¹Ga in the vicinity and contribute to the oscillation. The pairs are coupled through indirect

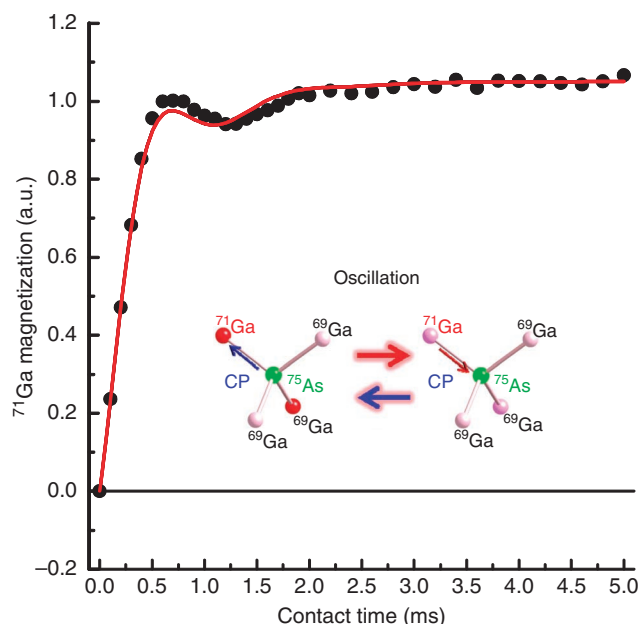


Figure 1 | CP experiment in GaAs in the dark. Contact time (τ_{cp}) dependence of ⁷¹Ga magnetization (M_S^{eq}) in a cross polarization experiment in the dark at 10 K, normalized at $\tau_{cp} = 0.7$ ms. The pulse sequence is shown in Figure 5, where the light is turned off, that is, $P_{IR} = 0$ mW. The magnetization is transferred back and forth between ⁷⁵As and ⁷¹Ga at a nearest neighbour site. This process gives rise to a transient oscillation. The solid red line represents the best-fit curve using equation (2).

scalar coupling J_{IS} , where *D*-couplings are absent because the Ga sites are situated at magic angle positions in the (100) crystal orientation^{16,17,21}. The process is described by a damping oscillation¹⁸,

$$M_S^{eq}(\tau_{cp}) = M_0^{eq} \left[1 - \frac{1}{2} \exp(-R\tau_{cp}) - \frac{1}{2} \exp(-3R\tau_{cp}/2) \cos(2\pi\Omega\tau_{cp}) \right], \quad (2)$$

where Ω is the oscillation frequency ($\Omega = J_{IS}/2$) and R is the damping factor. We fit the data using equation (2) with Ω and R as free parameters. The best result is obtained with $\Omega = 0.74$ kHz, which yields $J_{IS} = 2\Omega = 1.48$ kHz. This value is comparable with that in the InP case ($J_{IS} = 2.3$ kHz)¹⁷. The fitting curve is shown by a solid line in Figure 1. The fit is not very good at the beginning of the oscillation; this may be due to the presence of ⁷⁵As sites with more than one ⁷¹Ga nucleus in the four nearest-neighbour sites.

CP process under light irradiation. Figure 2a shows the τ_{cp} dependence of *S*-polarization, $M_S(\tau_{cp})$ under various levels of light power, P_{IR} , which exhibits new local maxima (peaks) that are not observed in the dark. The maxima form a number of series ($\alpha, \beta, \gamma, \dots$), and the maximal position in each series shifts towards smaller values of τ_{cp} as the light power is increased. For example, the series ‘ β ’ shown by the red arrows starts with a broad maximum around $\tau_{cp} = 3.1$ ms at $P_{IR} = 100$ mW, which shifts towards smaller values of τ_{cp} as P_{IR} is increased and eventually merges into a peak at $\tau_{cp} = 0.8$ ms at 166 mW. These maxima represent new polarization transfer processes that appear under light irradiation. Figure 3 shows a three-dimensional representation of Figure 2a obtained by interpolating the data in between. The continuous shift of the maximum in each series can be readily confirmed.

This phenomenon can be explained by discrete increments in the number of *S*-nuclei (⁷¹Ga) involved: in the dark ($P_{IR} = 0$ mW), the number of nuclei participating in the process is small and oscillatory behaviour is observed, as shown in Figure 1. Light illumina-

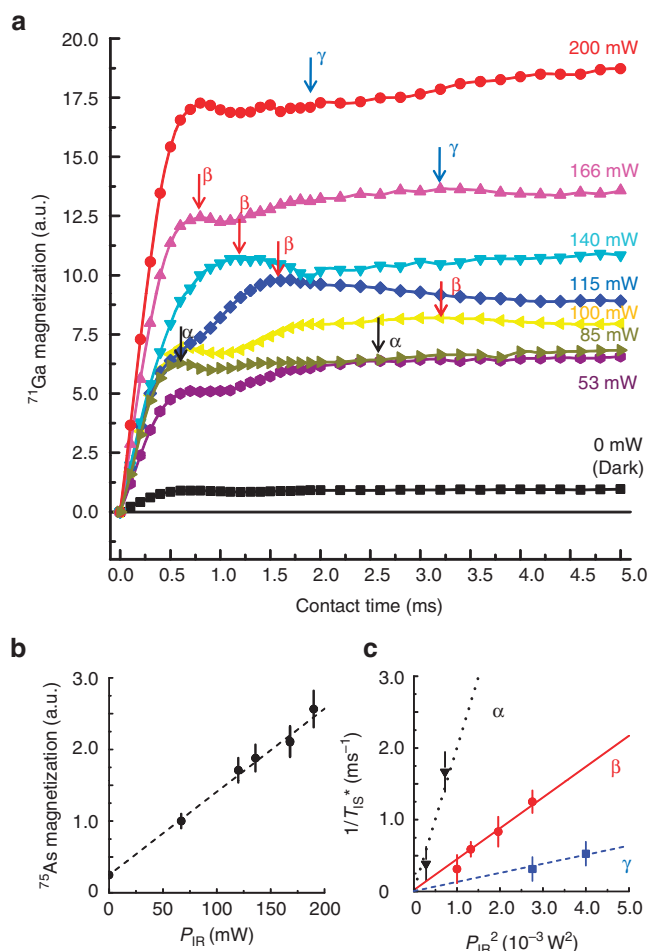


Figure 2 | CP experiments in GaAs under light irradiation. (a) Contact time (τ_{cp}) dependence of ^{71}Ga magnetization (M_s) in CP experiments at 10 K measured under light irradiation with power P_{IR} ranging from 0 to 200 mW. The pulse sequence is shown in Figure 5. The data at $P_{IR} = 0$ mW are the same as those in Figure 1. Black, red and blue arrows represent the three series of maxima. (b) The light power (P_{IR}) dependence of ^{75}As magnetization (M_I), which represents the enhancement of the nuclear spin polarization due to the optical pumping effect. The magnetization exhibits a linear dependence with P_{IR} . The error bars represent the data scatterings in a few experiments performed under the same conditions. (c) The values of $1/T_{IS}^*$ for the three series (α , β and γ) marked by the arrows in (a) plotted against P_{IR}^2 . The error bars represent the broadness around each peak. The lines are visual guides.

tion causes a series of S-nuclei batches (α , β , γ ...) to participate in sequence. Their contributions are successively added to the signal intensity one after another, whereas the speed of transfer from I- to S-nuclei in each series increases with the light power (that is, the maximal position shifts towards smaller values of τ_{cp}). As the number of nuclei involved is further increased, the cross relaxation is expected to approach the exponential relaxation behaviour given by equation (1)²⁰. That is, we see here the transition from oscillatory behaviour in the 'dark' towards exponential relaxation with increasing light power. This is a unique case in that such a transition can hardly be observed in ordinary NMR measurements.

Another factor responsible for the phenomenon is the optical pumping effect^{8,9}. It contributes to the S-magnetization (^{71}Ga) through the enhancement of the I-magnetization (^{75}As) caused by the polarization transfer from the optically oriented electrons for the duration of light irradiation $\tau_L = 60$ s. Figure 2b shows the light-power dependence of the I-magnetization (^{75}As), which increases linearly with light power. This enhancement is partly responsible for

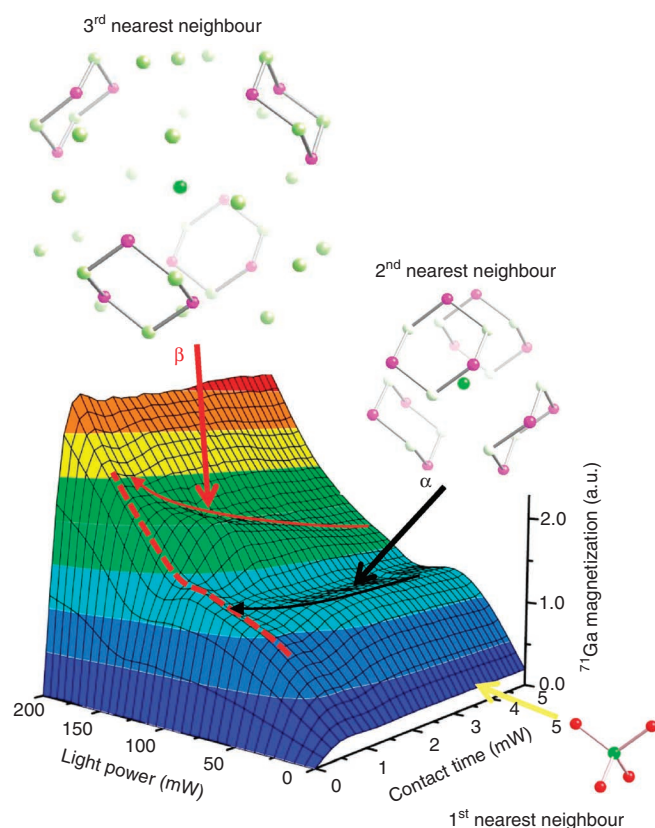


Figure 3 | Light power dependence of the CP process in GaAs. Three-dimensional representation of Figure 2a obtained by interpolating the data in between. The data shown by the yellow arrow represents those in the dark ($P_{IR} = 0$ mW), which corresponds to the polarization transfer to the nearest-neighbour ^{71}Ga through the conventional J_{IS} . The black (α) and red (β) arrows indicate the series of maxima corresponding, presumably, to the polarization transfers to the second and third nearest neighbour sites, respectively. The dotted red line represents the ^{71}Ga magnetization at $\tau_{cp} = 0.7$ ms, which exhibits a plateau-like feature (that is, less steeper slope) around 80 mW.

the increase of the S-magnetization with increasing light power, as seen in Figures 2a and 3.

The τ_{cp} dependence of M_s is expressed as,

$$M_S(\tau_{cp}) = M_I^{\text{dark}}(\tau_L) m_{I \rightarrow S}^{\text{eq}}(\tau_{cp}) + M_I^{\text{OP}}(P_{IR}, \tau_L) \times \left[m_{I \rightarrow S}^{\text{eq}}(\tau_{cp}) + \sum_{i=\alpha} m_{I \rightarrow S}^{\text{OP}, i}(P_{IR}, \tau_{cp}) \right], \quad (3)$$

where $M_I^{\text{dark}}(\tau_L)$ in the first term on the right-hand side represents the I-magnetization in the dark portion of the sample recovered during $\tau_L = 60$ s and $m_{I \rightarrow S}^{\text{eq}}$ represents the polarization transfer process to S-spins in the first nearest neighbour sites through J_{IS} . This process is essentially the same as that in Figure 1. On the other hand, $M_I^{\text{OP}}(P_{IR}, \tau_L)$ in the second term is the I-magnetization in the illuminated area generated by the optical pumping effect during $\tau_L = 60$ s, whose P_{IR} dependence is shown in Figure 2b. This magnetization is transferred to S-spins through the two processes shown in the brackets: the same process as that in the dark, $m_{I \rightarrow S}^{\text{eq}}$, and additional ones induced by light irradiation, $\sum_i m_{I \rightarrow S}^{\text{OP}, i}(P_{IR}, \tau_{cp})$ ($i = \alpha, \beta, \gamma$...). The latter are caused by the optically induced heteronuclear indirect coupling, J_{IS}^{opt} . We will discuss characteristics of this coupling in the next section.

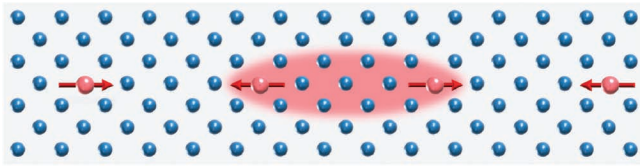


Figure 4 | Optical switching of a nuclear spin-spin coupling. A conceptual (ideal) model of optical switching of a nuclear spin-spin coupling between nuclear-spin qubits (red arrows) spaced a few lattice points apart from each other. Blue balls represent ‘inert’ (for example, spin-zero) nuclei. The nuclear dipolar couplings between the qubits are out of reach. Once the light is illuminated, a coupling emerges between the qubits. The strength of the coupling can be controlled externally through light power.

Discussion

The new coupling J_{IS}^{opt} is presumably mediated by photo-excited electrons. It is known that electrons in metals can mediate indirect nuclear spin–spin couplings, a process referred to as the RKKY interaction²². In the present case, however, J_{IS}^{opt} is observed in semiconductors where no intrinsic Fermi surfaces exist. Moreover, the lifetimes and spin relaxation times of the photo-excited electrons usually fall in the range between pico- and nanoseconds, which is more than six orders of magnitude smaller than that of the CP process, that is, milliseconds. It is intriguing that two phenomena with such different time scales are coupled with each other.

The strength of J_{IS}^{opt} in each batch ($\alpha, \beta, \gamma, \dots$) can be evaluated by the cross-relaxation time T_{IS}^{opt} in $m_{I \rightarrow S}^{\text{opt}, i}(P_{\text{IR}}, \tau_{\text{CP}})$ ($i = \alpha, \beta, \gamma, \dots$). According to Demco *et al.*^{17,20,23}, the cross-relaxation time is expressed as

$$1/T_{IS}^{\text{opt}} \approx \frac{\sqrt{\pi}}{4} M_2^{IS} \tau_c, \quad (4)$$

where τ_c is the correlation time of the CP and,

$$M_2^{IS} = \frac{1}{3} I(I+1) \sum (2\pi J_{IS}^{\text{opt}})^2 \quad (5)$$

is the second moment of the I – S heteronuclear spectrum due to J_{IS}^{opt} . Equation (5) indicates that M_2^{IS} is proportional to $(J_{IS}^{\text{opt}})^2$. Provided that J_{IS}^{opt} is proportional to P_{IR} and that τ_c is independent of J_{IS}^{opt} , equations (4) and (5) lead to the conclusion that $1/T_{IS}^{\text{opt}}$ is proportional to P_{IR}^2 . The actual value of T_{IS}^{opt} in each batch is determined from the analysis of the functional form of $m_{I \rightarrow S}^{\text{opt}, i}(P_{\text{IR}}, \tau_{\text{CP}})$ ($i = \alpha, \beta, \gamma, \dots$). Here we evaluate it from the maximal position; T_{IS}^{opt} is defined as the contact time at which the maximum is formed. Figure 2c shows $1/T_{IS}^{\text{opt}}$ for the three series of maxima (α, β and γ) plotted against P_{IR}^2 . The graph suggests that $1/T_{IS}^{\text{opt}}$ is roughly proportional to P_{IR}^2 , implying that J_{IS}^{opt} is proportional to P_{IR} .

This result provides a clue to the nature of the series of S -nuclei batches ($\alpha, \beta, \gamma, \dots$). Equation (5) indicates that the condition $M_2^{IS} \propto (J_{IS}^{\text{opt}})^2$ is fulfilled only when all I – S pairs participating in the summation of the right-hand side share the same J_{IS}^{opt} , such that J_{IS}^{opt} can be taken out of the summation Σ . Therefore, each series may be assigned to the polarization transfers to a batch of S -spins at the same distance from the I -spin at the origin. Figure 3 illustrates this situation. For example, the α -maxima may be assigned to the second nearest-neighbour S -spins, the β -maxima to the third, and so forth. It is reasonable that equivalent S -spins in the same order situated at the same distance from the I -spin share the same scalar coupling with it. Moreover, the contributions from nuclei in the same order to the correlation time are partially cancelled out^{17,20,23}. Therefore, the assumption that τ_c is independent of J_{IS}^{opt} may be a reasonable approximation.

The result also provides us with information about the reach of J_{IS}^{opt} . The dotted red line in Figure 3 shows the P_{IR} dependence of

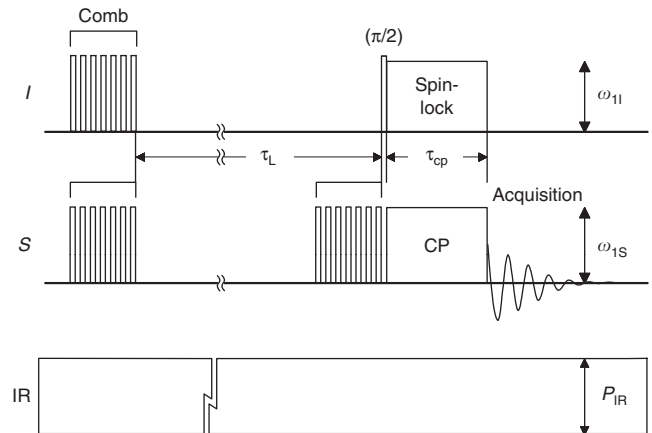


Figure 5 | Pulse sequence. Pulse sequence for optical pumping CP experiments. $I = {}^{75}\text{As}$, $S = {}^{71}\text{Ga}$ and IR = infrared light (1.50 eV, σ^-). ‘Comb’: comb pulse consisting of a number of $\pi/2$ pulses. τ_L : duration of light irradiation (≈ 60 s). τ_{CP} : contact time for CP. $\omega_{11}/2\pi$, $\omega_{IS}/2\pi$: rf-pulse strengths in terms of Rabi frequency (≈ 35 kHz). P_{IR} : infrared light power. The horizontal axis is not to scale.

$M_s(\tau_{\text{CP}})$ at a constant τ_{CP} . One finds a plateau-like feature around 80 mW, which indicates that the S -spins at the third nearest-neighbour sites participate in the process only when $P_{\text{IR}} > 80$ mW; that is, J_{IS}^{opt} can reach farther than D - and J_{IS} -couplings, as the latter two may not substantially reach the third-nearest neighbours.

Features such as the external switchability and the long reach may add variety to the qubit arrangement in semiconductor-based NMR quantum computers. Figure 4 shows an example. In an array of nuclear-spin qubits, a few lattice points apart from each other, the D -couplings are out of reach, so that the qubits are decoupled. Then, the present mechanism provides the external control of inter-nuclear couplings. As the light power is increased, the reach of couplings is extended. This would further enhance the flexibility of qubit arrangements.

This mechanism is compatible with most schemes proposed for semiconductor-based NMR quantum computing. The implantation of nuclear spin arrays in semiconductors has been studied using various techniques such as scanning probe microscopes, ion beams, and isotope engineering^{24–26}. These techniques will provide promising technologies to implement the schemes shown in Figure 4.

In conclusion, we have discovered an optically switchable indirect nuclear spin–spin coupling, which is manifested in CP experiments with GaAs under light illumination. As the strength of this coupling is externally controllable through light power, we expect it to have an essential role in the quantum gate operations of solid-state NMR quantum computers in the future.

Methods

Optical pumping double resonance NMR system and the sample. The CP experiments were performed at 10 K using an optical-pumping double-resonance NMR system developed for this study. The system consists of an NMR spectrometer, a laser system and a cryostat loaded in a 6.34-T superconducting magnet. A custom-built double-resonance probe is installed inside the cryostat. The sample used in this study is an undoped semi-insulating GaAs single-crystal wafer with a thickness of 600 μm and a crystal orientation of (100) (Mitsubishi Chemical). It is mounted on a sample stage made of sapphire located at the probe head and set with the surface normal to the magnetic field. The sample stage is cooled through thermal contact with the cold head of the cryostat. Infrared light emitted from a Ti:Sapphire laser is delivered to the cryostat through a polarization-maintaining fibre²⁷. It is converted to circularly polarized light by a quarter-wave plate at the probe head, and applied to the sample in parallel to the magnetic field. The spot size at the sample surface is about $\phi 5$ mm.

Pulse sequence. The pulse sequence used is shown in Figure 5. The magnetization of I -spins, saturated by the first comb pulse, is regenerated during the time interval

τ_1 and transferred to S-spins through the CP immediately thereafter. The infrared light is irradiated at a constant strength P_{IR} throughout the sequence. The photon energy of 1.50 eV (near the band gap) and the helicity σ^- were selected so that the optical pumping NMR signal enhancements for both ^{71}Ga and ^{75}As were nearly maximal. The experiment in the dark (Fig. 1) was obtained with the same pulse sequence as that in Figure 5, with the exception that $P_{\text{IR}} = 0$ mW.

References

- Chuang, I. L., Gershenfeld, N. & Kubinec, M. Experimental implementation of fast quantum searching. *Phys. Rev. Lett.* **80**, 3408–3411 (1998).
- Jones, J. A. & Mosca, M. Implementation of a quantum algorithm on a nuclear magnetic resonance quantum computer. *J. Chem. Phys.* **109**, 1648–1653 (1998).
- Vandersypen, L. M. K., Steffen, M., Breyta, G., Yannoni, C. S., Sherwood, M. H. & Chuang, I. L. Experimental realization of Shor's quantum factoring algorithm using nuclear magnetic resonance. *Nature* **414**, 883–887 (2001).
- Kane, B. E. A silicon-based nuclear spin quantum computer. *Nature* **393**, 133–137 (1998).
- Shimizu, T., Goto, A., Hashi, K. & Ohki, S. An NMR quantum computer of the semiconductor CdTe. *Superlattice Microsc.* **32**, 313–316 (2002).
- Ladd, T. D., Goldman, J. R., Yamaguchi, F., Yamamoto, Y., Abe, E. & Itoh, K. M. All-silicon quantum computer. *Phys. Rev. Lett.* **89**, 017901 (2002).
- DiVincenzo, D. P. Two-qubit gates are universal for quantum computation. *Phys. Rev. A* **51**, 1015–1022 (1995).
- Tycko, R. & Reimer, J. A. Optical pumping in solid state nuclear magnetic resonance. *J. Phys. Chem.* **100**, 13240–13250 (1996).
- Hayes, S. E., Mui, S. & Ramaswamy, K. Optically pumped nuclear magnetic resonance of semiconductors. *J. Chem. Phys.* **128**, 052203 (2008).
- Doronin, S. I. Multiple quantum spin dynamics of entanglement. *Phys. Rev. A* **68**, 052306 (2003).
- Rufeil-Fiori, E., Sanchez, C. M., Oliva, F. Y., Pastawski, H. M. & Levstein, P. R. Effective one-body dynamics in multiple-quantum NMR experiments. *Phys. Rev. A* **79**, 032324 (2009).
- Michal, C. A. & Tycko, R. Nuclear spin polarization transfer with a single radio-frequency field in optically pumped indium phosphide. *Phys. Rev. Lett.* **81**, 3988–3991 (1998).
- Tycko, R. Optical pumping of dipolar order in a coupled nuclear spin system. *Mol. Phys.* **95**, 1169–1176 (1998).
- Patel, A. & Bowers, C. R. Two-dimensional nuclear magnetic resonance spectroscopy in optically pumped semiconductors. *Chem. Phys. Lett.* **397**, 96–100 (2004).
- Goto, A., Shimizu, T., Hashi, K., Kitazawa, H. & Ohki, S. Decoupling-free NMR quantum computer on a quantum spin chain. *Phys. Rev. A* **67**, 022312 (2003).
- Tomaselli, M., deGraw, D., Yarger, J. L., Augustine, M. P. & Pines, A. Scalar and anisotropic J interactions in undoped InP: a triple-resonance NMR study. *Phys. Rev. B* **58**, 8627–8633 (1998).
- Goto, A., Hashi, K., Shimizu, T. & Ohki, S. Dynamics of electron-nuclear and heteronuclear polarization transfers in optically oriented semi-insulating InP: Fe. *Phys. Rev. B* **77**, 115203 (2008).
- Muller, L., Kumar, A., Baumann, T. & Ernst, R. R. Transient oscillations in NMR cross-polarization experiments in solids. *Phys. Rev. Lett.* **32**, 1402–1406 (1974).
- Hester, R. K., Ackerman, J. L., Cross, V. R. & Waugh, J. S. Resolved dipolar coupling spectra of dilute nuclear spins in solids. *Phys. Rev. Lett.* **34**, 993–995 (1975).
- Mehring, M. *Principles of High Resolution NMR in Solids* (Springer, 1983).
- Iijima, T., Hashi, K., Goto, A., Shimizu, T. & Ohki, S. Homonuclear and heteronuclear indirect spin-spin couplings in InP studied using ^{31}P cross polarization NMR spectra under magic-angle spinning. *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2* **42**, L1411–L1413 (2003).
- Ruderman, M. A. & Kittel, C. Indirect exchange coupling of nuclear magnetic moments by conduction electrons. *Phys. Rev.* **96**, 99–102 (1954).
- Demco, D. E., Tegenfeldt, J. & Waugh, J. S. Dynamics of cross relaxation in nuclear magnetic double resonance. *Phys. Rev. B* **11**, 4133–4151 (1975).
- Schenkel, T. Semiconductor physics: reliable performance. *Nature Mater.* **4**, 799–800 (2005).
- Ruess, F. J. *et al.* Toward atomic-scale device fabrication in silicon using scanning probe microscope. *Nano Lett.* **4**, 1969–1973 (2004).
- Itoh, K. M. An all-silicon linear chain NMR quantum computer. *Solid State Commun.* **133**, 747–752 (2005).
- Goto, A., Ohki, S., Hashi, K. & Shimizu, T. Optical-pumping double-resonance NMR system for semiconductors. *Rev. Sci. Instrum.* **77**, 093904 (2006).

Acknowledgements

We acknowledge C. Takizawa for technical assistance. We also acknowledge High Magnetic Field Station (Tsukuba Magnet Laboratory), NIMS, and Niki Glass for their support. This work was partially supported by JST PRESTO program. K.H. was supported by a Grant-in-Aid for Scientific Research (No. 20540323) from the Japan Society for the Promotion of Science.

Author contributions

A.G. conceived and designed the experiments. All the authors jointly designed the system for the experiments, and A.G. and S.O. constructed it. A.G. carried out the main experiments. All the authors were involved in the analyses. A.G. wrote the paper, with the help of the co-authors.

Additional information

Competing financial interests: The authors declare no competing financial interests.

Reprints and permission information is available online at <http://npg.nature.com/reprintsandpermissions/>

How to cite this article: Goto, A. *et al.* Optical switching of nuclear spin–spin couplings in semiconductors. *Nat. Commun.* **2**:378 doi: 10.1038/ncomms1378 (2011).

License: This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-Share Alike 3.0 Unported License. To view a copy of this license, visit <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/3.0/>



Hyperthermic effects of dissipative structures of magnetic nanoparticles in large alternating magnetic fields

Hiroaki Mamiya¹ & Balachandran Jeyadevan²

SUBJECT AREAS:

APPLIED PHYSICS

NANOTECHNOLOGY

NANOPARTICLES

NANOBIOTECHNOLOGY

Received
8 July 2011

Accepted
28 October 2011

Published
15 November 2011

Correspondence and
requests for materials
should be addressed to
H.M. (MAMIYA.
Hiroaki@nims.go.jp)

¹National Institute for Materials Science, Tsukuba 305-0047, Japan, ²The University of Shiga Prefecture, Hikone 522-8533 Japan.

Targeted hyperthermia treatment using magnetic nanoparticles is a promising cancer therapy. However, the mechanisms of heat dissipation in the large alternating magnetic field used during such treatment have not been clarified. In this study, we numerically compared the magnetic loss in rotatable nanoparticles in aqueous media with that of non-rotatable nanoparticles anchored to localised structures. In the former, the relaxation loss in superparamagnetic nanoparticles has a secondary maximum because of slow rotation of the magnetic easy axis of each nanoparticle in the large field in addition to the known primary maximum caused by rapid Néel relaxation. Irradiation of rotatable ferromagnetic nanoparticles with a high-frequency axial field generates structures oriented in a longitudinal or planar direction irrespective of the free energy. Consequently, these dissipative structures significantly affect the conditions for maximum hysteresis loss. These findings shed new light on the design of targeted magnetic hyperthermia treatments.

Tumour-targeted magnetic hyperthermia has recently attracted much attention¹. Preferential accumulation of magnetic nanoparticles in tumour tissue is achieved by conjugating nanoparticles with tumour-homing peptides² or antibodies³. When the accumulated nanoparticles are exposed to a large alternating magnetic field, $H = H_{ac} \sin(2\pi f \cdot t)$, where H_{ac} is the amplitude of the field, f is the frequency, and t is time, they begin to rotate because of magnetic torque. Simultaneously, the direction of the magnetic moment, μ , in each nanoparticle reverses with a certain probability. Consequently, heat equivalent to the magnetic loss dissipates locally in the tumour tissue. If the properties of the irradiated field are limited (*i.e.*, $H_{ac} \cdot f < \text{constant}$)¹ to ensure biomedical safety, then nanoparticles that maximise the *in vivo* efficiency of heat dissipation, $P_H/(H_{ac} \cdot f)$, are required, where P_H is the specific energy dissipation rate (specific loss power) per unit mass of nanoparticles. The actual rotations of the nanoparticles are disordered because the microviscosity of the local environment in cancer cells is not constant^{4,5}, and effective elasticity depends on the binding conditions between nanoparticles and membranes. To minimise the effect of irregular rotations in magnetic hyperthermia, two guiding principles have been proposed on the basis of simple models that consider a linear response of thermodynamic equilibrium states or magnetic field-driven reversals.

The first guiding principle⁶ is to use the relaxation loss in superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPIONs) with a sufficiently low energy barrier ΔU for reversal. If a linear response of their thermodynamic equilibrium state is considered at low H_{ac} , the out-of-phase component of AC susceptibility χ'' can be expressed as follows:

$$\chi'' = \chi_0 (2\pi f \cdot \tau) / [1 + (2\pi f \cdot \tau)^2], \quad (1)$$

where χ_0 is the initial susceptibility per unit mass of SPIONs. When reversal and rotation occur in a nanoparticle in parallel, the characteristic time τ is given by the following equation:

$$\tau^{-1} = \tau_N^{-1} + \tau_B^{-1}, \quad (2)$$

where τ_N is the Néel relaxation time for reversal, and τ_B is the Brownian relaxation time for rotation. Consequently, the heating efficiency $P_H/(H_{ac} \cdot f) = \pi \mu_0 \chi'' \cdot H_{ac}$ for individual monodisperse nanoparticles has a single maximum at the peak frequency $2\pi f_p = \tau^{-1}$. For a sufficiently small SPION, τ is determined only by τ_N because τ_N is much shorter than τ_B . In this case, it has been assumed that the conditions for maximising the efficiency are unaffected by uncontrolled rotation of the nanoparticles.

However, in some experiments, dual peaks have been observed for the frequency dependence of $\chi'' \propto P_H/(H_{ac} \cdot f)^{7,8}$ despite the prediction of a single peak at a $2\pi f_p$ value of $\tau^{-1} (= \tau_N^{-1} + \tau_B^{-1})$. For this reason, size



distribution⁷ or aggregation⁸ of the nanoparticles was considered based on the linear response theory. In an earlier study⁷, the low-frequency peak observed for the susceptibility was attributed to Brownian relaxation of larger nanoparticles, while the high-frequency peak was attributed to Néel relaxation of smaller nanoparticles. In another study⁸, the low- and high-frequency peaks were attributed to individual and agglomerated nanoparticles, respectively. Thus the observed dual peaks have been theoretically explained by the coexistence of two kinds of nanoparticles. In other words, these explanations are based on the assumption that a single kind of nanoparticle will produce only a single peak at $\tau^{-1} (= \tau_N^{-1} + \tau_B^{-1})$. However, this assumption has never been theoretically verified under a large AC magnetic field, where the linear response theory does not hold.

The second guiding principle is to use hysteresis loss in ferromagnetic nanoparticles⁹. In mechanical models such as the Stoner–Wohlfarth model for single domain particles, μ is reversed in the time scale of Larmor precession (picoseconds) when ΔU disappears at the switching field H_{sw} , because thermal fluctuations are not considered. Such fast reversals are considered to dominate the response to high frequency AC magnetic field because the Brownian relaxations of large ferromagnetic nanoparticles are generally slow compared with the oscillation of the field. In this case, the work done in one cycle is given by the area inside the hysteresis loop, $\zeta \cdot M_s \cdot H_{sw}$, where M_s is the spontaneous magnetisation and ζ is a coefficient related to the rectangularity of the loop. In the simple case of rectangular hysteresis loops, ζ is 0 for $H_{ac} < H_{sw}$ and 4 for $H_{ac} \geq H_{sw}$. Consequently, the maximum efficiency, $P_H/(H_{ac} \cdot f) = \zeta \cdot M_s \cdot (H_{sw}/H_{ac})/\rho$, where ρ is the density of magnetite, is achieved when H_{ac} is adjusted to H_{sw} . Because H_{sw} depends on the magnetic anisotropy field H_K specific to each nanoparticle, it has been assumed that, in cases where reversal is much faster than rotation, the amount of hysteresis loss is unaffected by the inhomogeneous rotations of nanoparticles in cancer cells.

In recent experimental studies^{10,11}, the observed P_H of immobilised ferromagnetic nanoparticles was lower than that of the same nanoparticles dispersed in a fluid. Kim *et al.*¹⁰ attributed the difference to variation in the rates of convective heat transfer. Müller *et al.*¹¹ suggested that the orientation or agglomeration of the nanoparticles, or interaction effects, may be responsible for the observed difference. The orientation of nanoparticles is important because it is related to the magnetic torque intrinsic in rotatable ferromagnetic nanoparticles. However, there has been no theoretical study on magnetic field-driven reversals of μ in ferromagnetic nanoparticles with easy axes that simultaneously rotate under the magnetic torque.

There are many reported inconsistencies between experimental results and predictions based on the above two guiding principles for optimising hyperthermia treatment. These guiding principles are based on the simple models established at the two limits: in zero magnetic field or at zero temperature. Under the conditions for hyperthermia ($H_{ac} \neq 0$, $T \neq 0$), where T is temperature, the validity of the guiding principles has not been theoretically verified even for an ideal system of non-interacting monodisperse nanoparticles. Consequently, we attempted to simulate the thermally assisted magnetic response of individual superparamagnetic/ferromagnetic iron oxide nanoparticles exposed to a large AC magnetic field like that

used in hyperthermia treatment. The simulation was performed in the following two extreme cases: non-rotatable nanoparticles strongly anchored to structures resembling organelles, and rotatable nanoparticles in an aqueous phase mimicking cytoplasm. In the simulations, the thermally activated reversals of μ were calculated between the meta-stable directions. Simultaneously, the rotations of the spheroidal nanoparticles were computed in the inertialess limit (Brownian dynamics simulation), where the frictional torque always balances with magnetic torque and with Brownian torque (details are reported in the Methods section). The results allow examination of whether the relaxation loss for $\tau_N \ll \tau_B$ and the hysteresis loss at $H_{ac} \approx H_{sw}$ are independent of the ability of the nanoparticles to rotate under the conditions for hyperthermia treatment.

Results

The magnetic response to an AC magnetic field $H_{ac} \sin(2\pi f \cdot t)$ at $T = 310$ K was simulated for individual monodisperse spheroidal magnetite nanoparticles with non-magnetic surfactant layers in non-rotatable and rotatable situations (see the Methods section for details). Results are presented for the following representative nanoparticles: nearly spherical nanoparticles with an aspect ratio, κ , of 1.1 and an equatorial diameter, $2R_M$, of 18 nm, and elongated spheroidal particles with $\kappa = 1.4$ and $2R_M = 24$ nm. The parameters of these nanoparticles are summarised in Table 1. The former nanoparticles with τ_N ($H_{ac}=0$) of 20 ns can be considered as typical SPIONs, while the latter with τ_N ($H_{ac} = 0$) of 2×10^7 s (1 year) can be regarded as typical ferromagnetic nanoparticles in the frequency range of hyperthermia treatment ($(2\pi f)^{-1}$ of approximately 1 μ s). Results for nanoparticles with other sizes and shapes are shown in the Supplementary Information.

The magnetisation curves of the non-rotatable nearly spherical nanoparticles at low H_{ac} (1 kA/m) are shown in Fig. 1. A linear response without hysteresis was observed at $f = 100$ kHz. Such superparamagnetic behaviour is reasonable because the estimated τ_N ($H_{ac} = 0$) for the nanoparticles is 20 ns. Hysteresis appeared in the curves at $f = 1,000$ kHz. As f increased further, the area inside the hysteresis loop grew. This area corresponds to the work done in one cycle. Therefore, $P_H/(H_{ac} \cdot f)$ also increased with f , and a single maximum was observed at a peak frequency, f_p , of 10,000 kHz (Fig. 1 (b)). Figure 2(a) shows the H_{ac} dependence using a contour plot of $P_H/(H_{ac} \cdot f)$. As H_{ac} increased, f_p shifted towards higher frequencies. As indicated by the dashed line in Fig. 2(a), this shift can be explained by the values of $\tau_N(H_{ac})$ calculated using the conventional Brown's equation as follows¹²:

$$[\tau_N(H_{ac})]^{-1} = f_0 \{ (1 - h^2) \{ (1 + h) \exp[(-K_d V / k_B T)(1 + h)^2] + (1 - h) \exp[(-K_d V / k_B T)(1 - h)^2] \} \} \quad (3)$$

where h is $\mu H / (2 K_d V)$, K_d is the shape anisotropy constant, V is the volume of the magnetic core, and k_B is the Boltzmann constant. Therefore, the emergence of a single peak in $P_H/(H_{ac} \cdot f)$ can be attributed to Néel relaxation loss, as expected for SPIONs.

For the nearly spherical nanoparticles with a low H_{ac} (1 kA/m), the magnetisation curves in the rotatable case were the same as those in the non-rotatable case (see Fig. 1). An equivalent maximum appeared in the f -dependence of $P_H/(H_{ac} \cdot f)$ in the linear response

Table 1 | Parameters of the simulated nanoparticles: including the aspect ratio κ , equatorial diameter $2R_M$, thickness of the surfactant layer δR , density of magnetite ρ , spontaneous magnetisation M_s , anisotropy field H_K , viscosity η , Néel relaxation time τ_N ($H = 0$), and Brownian relaxation time τ_B . The value of τ_N ($H = 0$) was estimated using equation (3), while the value of τ_B was estimated using equation (4).

	κ	$2R_M$ (nm)	δR (nm)	ρ (kg/m ³)	M_s (kA/m)	H_K (kA/m)	η (mPa s)	τ_N ($H = 0$) (sec)	τ_B (sec)
Nearly spherical nanoparticle	1.1	18	4.5	5200	450	17	1.0 / ∞	2×10^{-8}	8×10^{-6}
Elongated spheroidal nanoparticle	1.4	24	6.0	5200	450	57	1.0 / ∞	2×10^7	2×10^{-5}

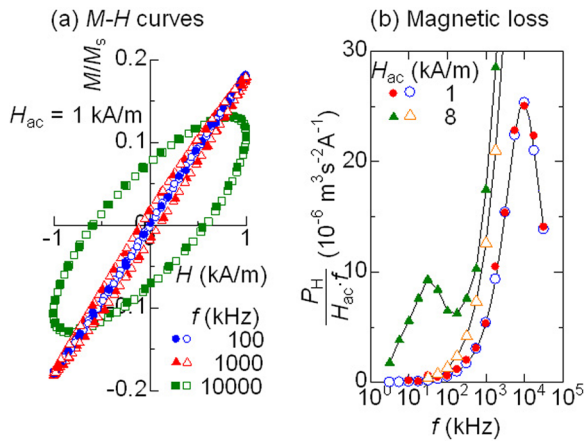


Figure 1 | Magnetic response of nearly spherical nanoparticles (typical SPIONs). The open and solid symbols show the values of non-rotatable and rotatable nanoparticles, respectively. (a) Steady magnetisation curves with low H_{ac} (1 kA/m) at various frequencies, (b) frequency dependence of the efficiency of heat dissipation with low and intermediate values of H_{ac} .

range ($H_{ac} = 1$ kA/m) (Fig. 1(b)). This behaviour is consistent with the above assumption because the estimated τ_N ($H_{ac} = 0$) of 20 ns is much shorter than $\tau_B = 8 \mu s$ (Table 1). The shift of this peak with increasing H_{ac} is analogous to that in the non-rotatable case (Fig. 2(b)). However, another maximum of $P_H/(H_{ac} \cdot f)$ was observed at $H_{ac} = 8-16$ kA/m and $f = 30$ kHz in the contour plot shown in Fig. 2(b). A secondary maximum like this has not previously been theoretically predicted for individual monodisperse nanoparticles. Figure 3(a) shows the magnetisation curves calculated under these conditions. Unlike the non-rotatable case, an S-shaped hysteresis loop without remanence existed. At the same time, the mean orientation of the long (easy) axes of the nanoparticles showed butterfly-shaped hysteresis, as shown Fig. 3(b). Because such behaviour cannot be explained using the present linear response theory, its origin is discussed in the next section from the viewpoint of the rotation of the long axis of SPION.

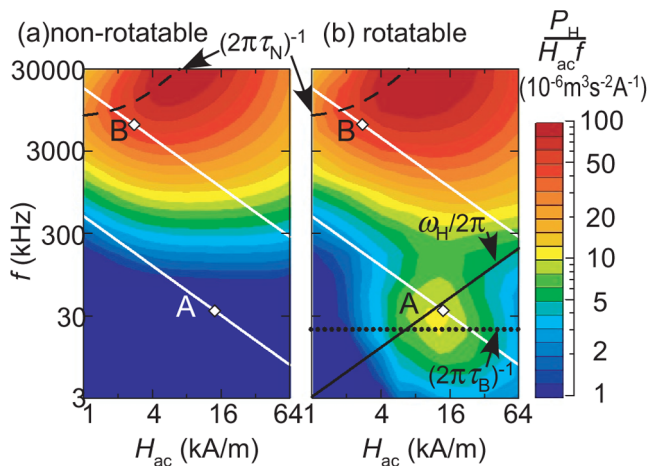


Figure 2 | Efficiency of heat dissipation in the nearly spherical nanoparticles (typical SPIONs) that are (a) non-rotatable and (b) rotatable, where P_H is the specific energy dissipation rate. Dashed lines represent the Néel relaxation time $(2\pi\tau_N)^{-1}$, dotted lines show the Brownian relaxation time $(2\pi\tau_B)^{-1}$, and solid lines indicate typical angular velocity, $\omega_H(H = H_{ac}, \psi = \pi/4)/2\pi$, of the rotation caused by magnetic torque. White lines show the thresholds for biomedical safety. Diamonds A and B on the white lines denote the conditions for maximum $P_H/(H_{ac} \cdot f)$ in the rotatable nanoparticles.

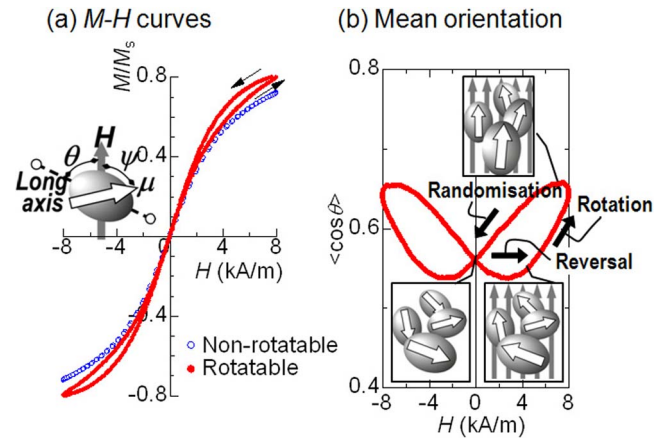


Figure 3 | Magnetic response of nearly spherical nanoparticles (typical SPIONs) with an applied AC field with $H_{ac} = 8$ kA/m and $f = 30$ kHz. (a) Steady magnetisation curves, (b) mean orientation of the long (easy) axis of the nanoparticles, $\langle \cos\theta \rangle$. Orientations are indicated in the inset images.

The magnetisation curves at $f = 10,000$ kHz for the elongated spheroidal nanoparticles, which are typical ferromagnetic nanoparticles, in the non-rotatable case are shown in Fig. 4(a). The curve was reversible at $H_{ac} = 20$ kA/m, and hysteresis appeared in the curve at $H_{ac} = 26$ kA/m. As H_{ac} increased further, the area inside the hysteresis loop grew. When H_{ac} became larger than 32 kA/m, the expansion of the area was saturated and the shape of the magnetisation curve approached that predicted by the Stoner–Wohlfarth model. $P_H/(H_{ac} \cdot f)$ was almost zero at low H_{ac} , then at approximately 30 kA/m it began increasing rapidly with H_{ac} , followed by a gradual decrease with increases in H_{ac} (Fig. 4(b)). This behaviour depends weakly on the frequency (Fig. 5(a)). In mechanical models that do not consider thermal fluctuation, a hysteresis loop appeared when H_{ac} was higher than H_{sw} . Because H_{sw} of ferromagnetic nanoparticles with randomly oriented easy axes ranges from $H_K/2 = 29$ kA/m to $H_K = 57$ kA/m, and is often close to $0.5 H_K$, that $P_H/(H_{ac} \cdot f)$ is almost independent of frequency at $H_{ac} > 30$ kA/m in the non-rotatable

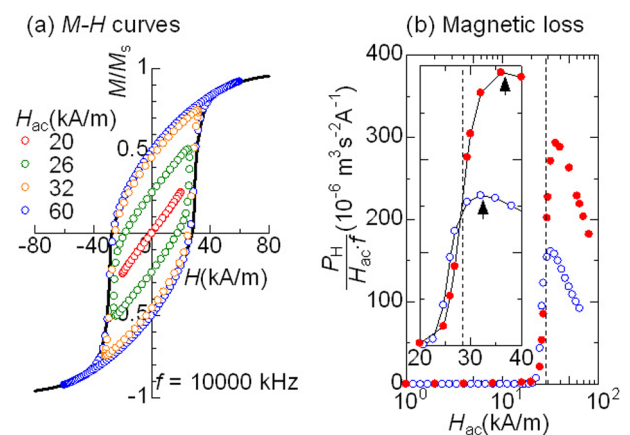


Figure 4 | Magnetic response of elongated spheroidal nanoparticles (typical ferromagnetic nanoparticles) in high-frequency AC fields with $f = 10,000$ kHz and various values of H_{ac} . (a) Steady magnetisation curves in the non-rotatable case; the corresponding curves for rotatable nanoparticles are presented in Fig. 6(a) and (b). Solid lines indicate Stoner–Wohlfarth model curves. (b) H_{ac} –dependence of the efficiency of heat dissipation. The open and solid symbols show the values of the non-rotatable and rotatable nanoparticles, respectively. The arrows indicate the peak maxima of $P_H/(H_{ac} \cdot f)$ in both cases, and the broken line shows half of the anisotropic field, $H_K/2$. The inset shows an enlarged view.

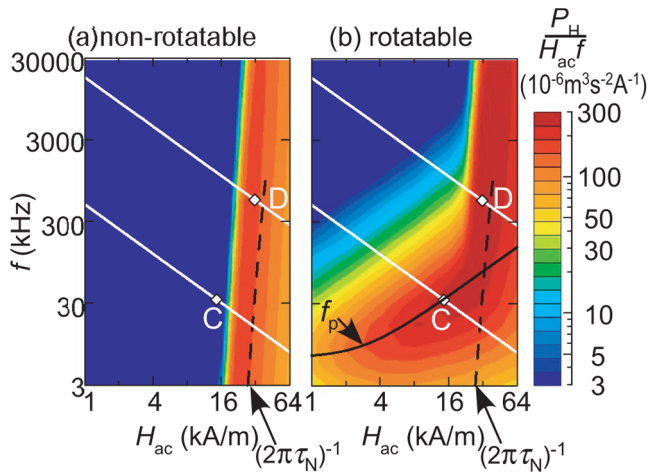


Figure 5 | Efficiency of heat dissipation of elongated spheroidal nanoparticles (typical ferromagnetic nanoparticles) that are (a) non-rotatable and (b) rotatable. Dashed lines represent the Néel relaxation time $(2\pi\tau_N)^{-1}$ and the solid line indicates f_p , which was calculated using equation (5). White lines show the thresholds for biomedical safety. Diamonds C and D on the white lines denote the conditions for maximum $P_H/(H_{ac} \cdot f)$ in the rotatable nanoparticles.

ferromagnetic nanoparticles is consistent with the properties expected for the hysteresis loss.

Figure 6 shows the magnetisation curves for rotatable elongated spheroidal nanoparticles at $f = 10,000$ kHz. Because the magnetic response slowly changed after the AC magnetic field was applied at $t = 0$, transient variations of the hysteresis loops are observed. The shape of the major hysteresis loop at $H_{ac} = 60$ kA/m was initially consistent with that predicted by the Stoner–Wohlfarth model with randomly oriented easy axes. However, the remanence of the major loop gradually increased from $0.5 M_s$ to M_s . In other words, the major loop became squarer, and the area inside the loop increased with time. In comparison, the remanence of the minor loop at $H_{ac} = 26$ kA/m gradually decreased and the area became smaller over time. As shown in Fig. 6(c) and (d), the long (easy) axes of the nanoparticles gradually turned when the variations of the loops proceeded (see the next section for details). Consequently, the increased area of the major hysteresis loops and decreased area of the minor loops caused the maximum of $P_H/(H_{ac} \cdot f)$ to shift towards higher H_{ac} compared with the non-rotatable case (see arrows in Fig. 4(b)). Note that reversals occurred every hundred nanoseconds ($\sim 1/f$), while rotations took several microseconds (Fig. 6(c)). Thus, the assumption that the amount of hysteresis loss is unaffected by the rotation of nanoparticles when reversal is significantly faster is invalid for ferromagnetic nanoparticles in large AC magnetic fields at high frequencies.

Before discussing this novel phenomenon observed at high frequencies, the other important variation in the contour plot of $P_H/(H_{ac} \cdot f)$ (Fig. 5) that occurred because of the ability of the ferromagnetic nanoparticles to rotate at lower frequencies shall be examined. The maximum of $P_H/(H_{ac} \cdot f)$ shifted toward lower H_{ac} below 100 kHz for the rotatable elongated spheroidal nanoparticles, while it stayed between $H_K/2$ and H_K in the non-rotatable case. Figure 7(a) shows the magnetisation curve obtained when $H_{ac} = 16$ kA/m and $f = 30$ kHz. The curve in the rotatable case had an obvious hysteresis loop with a large remanence in the steady state, but there was no hysteresis observed for the non-rotatable situation. Because $H_{ac} = 16$ kA/m is much smaller than $H_K/2$, no reversals of μ occur at any orientation of the easy axis so hysteresis is not observed for the latter case. Figure 7(b) shows the variation of $\langle \cos\theta \rangle$ in the rotatable case, where $\langle \cos\theta \rangle$ ($0 < \theta < \pi/2$) is the mean angle between

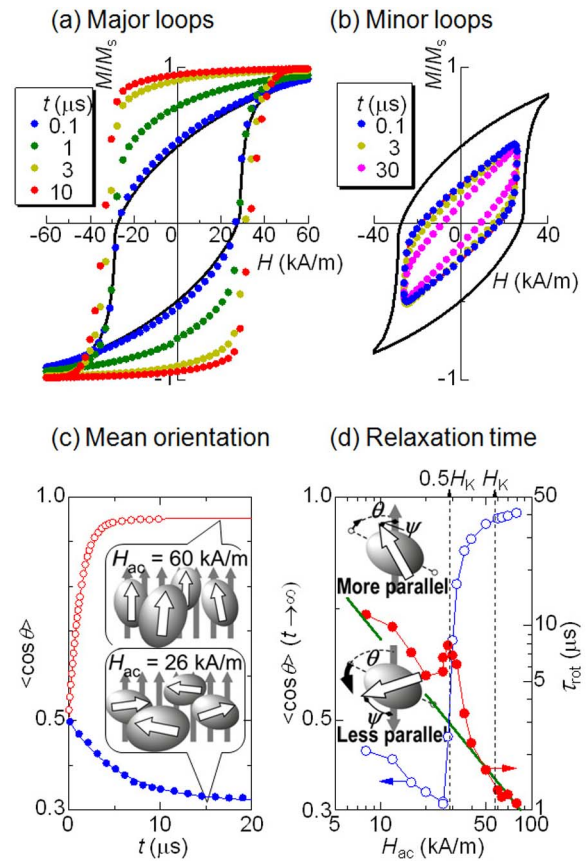


Figure 6 | Magnetic response of elongated spheroidal nanoparticles (typical ferromagnetic nanoparticles) in high-frequency AC fields with $f = 10,000$ kHz and various values of H_{ac} . (a) Transient major hysteresis loops of the rotatable nanoparticles after application of a field with $H_{ac} = 60$ kA/m at $t = 0$. (b) Transient minor loops of the rotatable nanoparticles after application of a field with $H_{ac} = 26$ kA/m at $t = 0$. Solid lines indicate Stoner–Wohlfarth model curves. (c) Relaxation of the mean orientation of the long axis, $\langle \cos\theta \rangle$, (d) steady values of $\langle \cos\theta \rangle$ and relaxation time τ_{rot} . Dashed lines in (d) show $H_K/2$ and H_K ; and the solid line in (d) indicates the reciprocal, $[\omega_H(H = H_{ac} \sin\psi = 0.43)]^{-1}$, of the typical angular velocity of rotation caused by magnetic torque. Orientations are indicated in the inset images.

the magnetic field and the long axes of the spheroidal nanoparticles. Note that $\langle \cos\theta \rangle$ is synchronised with $|M/M_s| = |\cos\psi|$, where ψ is the angle between μ and H . This fact indicates that the hysteresis in the rotatable case (Fig 7(a)) is mainly caused by the rotation of the easy axis where the direction of μ is fixed. Consequently, heat equivalent to the hysteresis loss dissipates even at $H_{ac} < H_K/2$.

For Brownian relaxation, τ_B can be expressed as follows:

$$\tau_B = (3\eta V_H (0.8 + 0.2\kappa) / (k_B T)), \quad (4)$$

where η is the viscosity of the surrounding medium, and V_H is the hydrodynamic volume. In equation (4), the frictional torque for spheroids, described in the Methods section, is considered. For the elongated spheroidal nanoparticle, $(2\pi\tau_B)^{-1}$ is calculated to be 8 kHz. This value is too low to cause the nanoparticle to rotate at 30 kHz. Therefore, Yoshida *et al.*¹³ also took into account the rotation caused by magnetic torque, $\mu(t) \times H(t)$. They concluded that the area of the hysteresis loop was maximised as follows:

$$2\pi f_p = \tau_B^{-1} [1 + 0.07(\mu H_{ac} / k_B T)^2]^{0.5}. \quad (5)$$

The location of the peak in $P_H/(H_{ac} \cdot f)$ below 100 kHz can be explained by this equation, as shown in Fig. 5(b). An expression that describes all of the variation in the position of the primary peak of

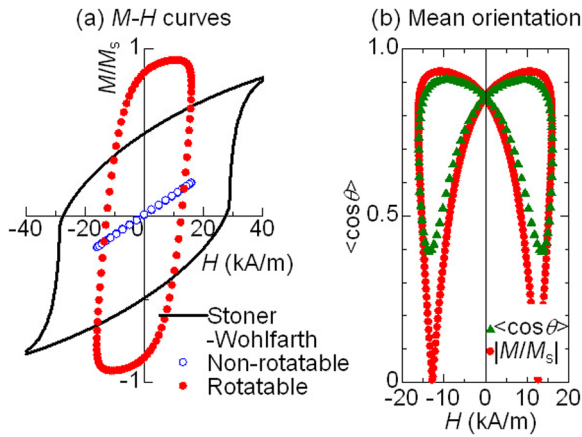


Figure 7 | Magnetic response of elongated spheroidal nanoparticles (typical ferromagnetic nanoparticles) in a low-frequency AC field with $f = 30$ kHz and $H_{ac} = 16$ kA/m. (a) Steady magnetisation curves, where the open and solid symbols show the values of the non-rotatable and rotatable nanoparticles, respectively. Solid lines are Stoner–Wohlfarth model curves. (b) Mean orientation of the long (easy) axis of nanoparticles, $\langle \cos\theta \rangle$.

$P_H/(H_{ac} \cdot f)$ is desirable, and equation (5) can be rewritten as follows:

$$2\pi f_p \sim [\tau_N(H_{ac})]^{-1} + \tau_B^{-1} [1 + 0.07(\mu H_{ac}/k_B T)^2]^{0.5}. \quad (6)$$

This equation is an extended relationship of $\tau^{-1} = \tau_N^{-1} + \tau_B^{-1}$ for a large AC magnetic field. This expression is for the primary maximum; the secondary maximum is discussed later. The second term of equation (6) can be approximated to $0.1\mu H_{ac}/(\eta V_H)$ for $\mu H_{ac}/k_B T \gg (0.07)^{-0.5}$ and $\kappa \sim 1$. On the other hand, $\tau_N(H_{ac})$ of ferromagnetic nanoparticles becomes extremely short only when the energy barrier disappears between $H_K/2$ and H_K . Therefore, the changeover between the two terms in the equation (6) generally occurs at $H_{ac} \approx H_K/2$ and $2\pi f \approx 0.1\mu H_K/(2\eta V_H) = 0.1 K_d V/(\eta V_H)$. For the elongated spheroidal particles ($\kappa = 1.4$, $K_d = 16$ kJ/m³, and $V/V_H = 0.3$) in a liquid phase with $\eta = 1$ mPa·s, the values of H_{ac} and f are 29 kA/m and 76 kHz. Such a changeover around 100 kHz occurs for ferromagnetic nanoparticles of any size, as long as the conditions, K_d , V/V_H , and η , are constant. We must keep in mind that, even when ferromagnetic nanoparticles are large enough for their Brownian relaxation to be negligible, the magnetic torque caused by the large AC magnetic field can easily rotate such nanoparticles in the liquid phase at a time scale of microseconds. This knowledge is helpful when considering the frequency for hyperthermia treatment, even if it is obtained for a simplified system.

In summary, most of the simulated results, including significant variations for ferromagnetic nanoparticles exposed to a low-frequency AC magnetic field, can be explained using the existing models. The two essential exceptions are as follows:

- a secondary maximum in the relaxation loss for SPIONs exposed to a low-frequency AC magnetic field, and
- a shift of the maximum hysteresis loss caused by the ability of typical ferromagnetic nanoparticles exposed to a high-frequency AC magnetic field to rotate.

These novel phenomena are discussed in detail in the following section.

Discussion

The two novel phenomena of rotatable nanoparticles in a large AC magnetic field described above cannot be explained by simple models that consider a linear response of thermodynamic equilibrium states or magnetic field-driven reversals. In this section, we shall further

discuss these atypical responses from the viewpoint of the orientation of the long (easy) axis. First, we begin with the appearance of a secondary maximum of $P_H/(H_{ac} \cdot f)$ near $H_{ac} = 8$ kA/m and $f = 30$ kHz for the nearly spherical nanoparticles (typical SPIONs) where an S-shaped hysteresis loop without remanence was obtained (Fig. 3). We must recall that the variation in $\langle \cos\theta \rangle$ showed butterfly-shaped hysteresis under these conditions. This behaviour explains the atypical magnetic response in the period f^{-1} (33 μ s) (Fig. 3(b)). Initially (at $t = 0$), no magnetisation exists because the occupation probabilities of μ in the two stable directions parallel to the long (easy) axis are equalised in a zero magnetic field. As H increases, the occupation probability in the more stabilised direction immediately increases because of reversals on a time scale of τ_N (≤ 20 ns). The reversed μ in the stabilised direction is not completely parallel to H , $\psi \neq 0$, and the magnetic torque $\mu H \sin\psi$ turns the long (easy) axis towards the direction of the field. If we neglect Brownian torque $\lambda(t)$ (see equation (11) in the Methods section), the angular velocity of the rotation due to magnetic torque can be expressed as

$$\omega_H(H(t), \psi(t)) = [\mu H(t) \sin\psi(t)] / [6\eta V_H (0.8 + 0.2\kappa)]. \quad (7)$$

Hence, $\omega_H(H(t), \psi(t))$ increases in proportion to the field amplitude $H = H_{ac} \sin(2\pi f t)$. For example, $\omega_H(H, \psi = \pi/4)$ is 0.15×10^6 rad/s when $H(t = 1/4f \approx 8 \mu\text{s})$ is 8 kA/m. Therefore, rotation is not negligible in the peak period of the oscillations of H . Subsequently, H decreases to zero at $t = 1/2f \approx 17 \mu\text{s}$, and the occupation probabilities are again equalised because reversal is rapid, so the magnetic torque disappears. Alternatively, the Brownian torque randomises the orientation of the long axis on a time scale of τ_B ($= 8 \mu\text{s}$). Therefore, competition between the magnetic and Brownian torques can cause the butterfly-shaped hysteresis of $\langle \cos\theta \rangle$. Because the equilibrium magnetisation of SPIONs with easy axes parallel to H is higher than that of randomly oriented SPIONs¹⁴, the magnetisation curve shows hysteresis without remanence. Consequently, a secondary maximum appears for the rotatable SPIONs even though $\tau_N \ll \tau_B$.

Next, we investigate the influence of the ability of elongated spheroidal nanoparticles to rotate under a high-frequency AC magnetic field on the shift of the maximum $P_H/(H_{ac} \cdot f)$. As shown in Fig. 6(a) and (b), the magnetisation curves varied after an AC magnetic field was applied at $t = 0$. At the same time, transient variations also occurred in $\langle \cos\theta \rangle$, as shown in Fig. 6(c). In the case of the major loop at $H_{ac} = 60$ kA/m, $\langle \cos\theta \rangle$ gradually increased from 0.5 to 0.95. In other words, the long (easy) axis became oriented towards the direction parallel to H . The characteristic time, τ_{rot} , was estimated to be 1.3 μs using the approximation of exponential decay. Note that the direction of μ is not completely parallel to H even for $H \geq H_K$, even though μ is already reversed for all of the nanoparticles. Because $\sin\psi$ is 0.43 when $\cos\psi$ is 0.9, a large magnetic torque can turn the long axis even if the magnetisation is almost saturated after reversals at $H \sim H_K$. Indeed, τ_{rot} at $H_{ac} \geq H_K$ is comparable to the reciprocal of typical values of $\omega_H(H = H_{ac}, \sin\psi = 0.43)$ (Fig. 6(d)). Therefore, these transient variations can be attributed to the longitudinal orientation being adopted preferentially because of the magnetic torque.

In the minor loops at $H_{ac} = 26$ kA/m, the remanence of the rotatable nanoparticles decreased gradually with time (Fig. 6(b)) and $\langle \cos\theta \rangle$ simultaneously decreased from 0.5 (Fig. 6(c)). The long axis was oriented perpendicular to H during this period, although the longitudinal orientation is preferred when the Zeeman energy is considered. It should be noted that the angle ψ for μ in a stable direction more parallel to H is smaller than that in a metastable direction less parallel to H (Fig. 6(d)). In other words, the magnitude of the magnetic torque toward the longitudinal orientation in the former is weaker than that toward the perpendicular orientation in the latter. This difference makes the orientation of the long axis planar on average, because the stable and metastable states alternate every half period when the reversal of μ is blocked in the minor loop. These arguments suggest that the slowing of the rotation for



$0.5 H_K \leq H_{ac} \leq H_K$ (Fig. 6(d)) can be attributed to compensation between two magnetic torques in the intermediate range. Briefly, in ferromagnetic nanoparticles in the aqueous phase, longitudinal or planar orientations are adopted, irrespective of the free energy, as dissipative structures under a high-frequency AC magnetic field. Consequently, $P_H/(H_{ac} \cdot f)$ increases gradually in major hysteresis loops and decreases in minor loops. These variations cause the maximum of $P_H/(H_{ac} \cdot f)$ to shift towards higher H_{ac} .

Finally, we return to the contour plots of $P_H/(H_{ac} \cdot f)$ in Figs. 2 and 5, and discuss the effect of rotation on the design for maximising $P_H/(H_{ac} \cdot f)$. If a safety limit of $H_{ac} \cdot f < 4.85 \times 10^8 \text{ Am}^{-1} \text{ s}^{-1}$ is applied⁹, then maximum values of $P_H/(H_{ac} \cdot f)$ for rotatable SPIONs and ferromagnetic nanoparticles are obtained at the conditions shown by diamonds A and C in Figs. 2(b) and 5(b), respectively. However, no heat dissipation occurs under the same conditions (A and C) if the rotation of these nanoparticles is blocked (Figs. 2(a) and 5(a)). If a highly amplified AC magnetic field $H_{ac} \cdot f$ of $1.74 \times 10^{10} \text{ Am}^{-1} \text{ s}^{-1}$ is allowed¹⁵, a maximum $P_H/(H_{ac} \cdot f)$ of $3.0 \times 10^{-4} \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-2} \text{ A}^{-1}$ (5.2 MW/kg) for the rotatable ferromagnetic nanoparticles can be obtained (diamond D in Fig. 5(b)). However, $P_H/(H_{ac} \cdot f)$ halves when the rotation of these nanoparticles is blocked (Fig. 5(a)) because oriented structures are not formed. In contrast, condition B for the primary maximum of $P_H/(H_{ac} \cdot f)$ in the rotatable SPIONs remains the optimum condition when these nanoparticles cannot rotate (Fig. 2(a) and (b)). This is because the long (easy) axes of SPIONs are randomly oriented in rotatable SPIONs as Brownian torque has more effect than magnetic torque in a weak magnetic field. As demonstrated here, rotation generated by the magnetic torque caused by a large alternating magnetic field greatly affects the conditions for maximising heat dissipation in magnetic nanoparticles.

In this study, we simulated the magnetic responses of superparamagnetic and ferromagnetic magnetite nanoparticles in a large alternating magnetic field. The results show that both the relaxation loss for $\tau_N \ll \tau_B$ and the hysteresis loss at $H_{ac} \approx H_{sw}$ are affected by the formation of dissipative structures because of the ability of nanoparticles to rotate. Consequently, the conditions for maximising heat dissipation depend strongly on the inhomogeneous microviscosity of the surrounding medium.

Compared with the simplified model used for our simulation, actual magnetic nanoparticles used for targeted magnetic hyperthermia treatment are not ideal. For this reason, the factors affecting more realistic situations need to be evaluated. First, the effects of crystalline and surface anisotropy energy are considered. In this case, the potential energy with respect to the direction of μ is complicated. Even if multiple valleys appear in the energy surface, the easy axes are not parallel to H , because the orientations of the nanoparticles are randomised by Brownian torque in the liquid phase. For this reason, slow rotations inevitably occur after fast reversals because of the magnetic torque in an AC magnetic field. These rotations lead to secondary relaxation loss in SPIONs in a low frequency AC magnetic field and shift the hysteresis loss in ferromagnetic nanoparticles in a high frequency AC magnetic field. Next, the variation in the size and shape of actual nanomagnets must be considered. In this case, Néel relaxation times, τ_N , differ significantly because they depend exponentially on the volume of each nanoparticle and the shape anisotropy constant. In contrast, the dependence of frictional torque on the size and shape of nanoparticles is weak. Because the S-shaped hysteresis loop of SPIONs appears in the frequency range of rotation, the secondary loss peak becomes less diffuse compared with the primary relaxation loss peak. For ferromagnetic nanoparticles, the shift of the hysteresis loss at high frequencies should still be significant even if the size of nanoparticles is not uniform, because the anisotropy field is independent of nanoparticle size. Finally, the effect of dipole–dipole interactions is considered, because the density of nanoparticles accumulated in cancer cells might be inhomogeneous if they are trapped at specific sites. In such a case, chain structures of

longitudinally aligned nanoparticles have been conventionally discussed in a magnetic field, although their details are still controversial¹⁶. Our findings illuminate this conventional view, because, in some cases, formation of structures with a planar orientation is predicted even for individual ferromagnetic nanoparticles. In future studies, we will clarify a variety of dissipative structures, which are different from ordinary chains, for interacting nanoparticles. As discussed here, knowledge of the heat dissipation in the non-equilibrium steady states of rotatable nanoparticles is essential for the design of targeted magnetic hyperthermia treatments using large AC magnetic fields.

Methods

Model for the simulation. The magnetic response to an AC magnetic field $H_{ac} \sin(2\pi f \cdot t)$ was simulated for individual superparamagnetic/ferromagnetic magnetite nanoparticles in two extreme cases: non-rotatable nanoparticles strongly anchored to structures resembling organelles and rotatable nanoparticles in an aqueous phase resembling the cytoplasm. We considered the nanoparticles to be monodisperse prolate spheroids with equatorial diameters, $2R_M$, from 12 to 24 nm, and aspect ratios, κ , between 1.1 and 1.4. Because these dimensions are smaller than the typical exchange length of magnetite, 27 nm¹⁷, all of the spins are parallel to one another in each nanoparticle. In other words, we can assume that each nanoparticle has a single magnetic moment $\mu = M_s V$ (coherent rotation/ macro-spin approximations¹⁴), where V is the volume of each nanoparticle, $[(4/3)\pi \kappa R_M^3]$. The magnitude of spontaneous magnetisation $M_s = |M_s|$ was set to the value of bulk magnetite⁶, 450 kA/m, because the dependence of M_s on particle size has not been well established¹⁸.

The magnitude of μ is important; for example, μ of a nanoparticle with $2R_M = 24 \text{ nm}$ and $\kappa = 1.4$ is $1.5 \times 10^5 \mu_B$. Hence, such nanoparticles aggregate because of the large dipole–dipole interactions between μ unless a sufficient non-magnetic surfactant layer exists. The required thickness of this layer is approximately 6 nm for nanoparticles with $2R_M = 24 \text{ nm}$ ¹⁹. Therefore, in our model, we used non-magnetic layers with a thickness δR of 0.5 R_M . Consequently, we can assume that the nanoparticles are uniformly dispersed and do not aggregate. In this case, the typical distance between nanoparticles is $n^{-1/3}$, where n is the number density of nanoparticles. Because the actual mass fraction of nanoparticles accumulated in cancer cells does not exceed 1% (approximately 10 mg/mL), the magnitude of the interaction between nanoparticles with $2R_M = 24 \text{ nm}$, $n \cdot \mu^2/k_B$, is estimated to be less than $1 \times 10^2 \text{ K}$. Consequently, we did not consider minor effects caused by dipole–dipole interactions in our simulations.

In such an individual nanoparticle, the potential energy with respect to the direction of μ , $U(\Omega)$, is given by the following equation:

$$U(\Omega) = U_d(\Omega) + U_c(\Omega) + U_s(\Omega) - \mu \cdot H \quad (8)$$

where $U_d(\Omega)$, $U_c(\Omega)$, $U_s(\Omega)$ and $-\mu \cdot H$ are the shape, crystalline, and surface anisotropy energies, and Zeeman energy, respectively, and Ω is the solid angle of μ . For spheroidal particles, the first term, $U_d(\Omega)$, can be described as $K_d V \sin^2 \phi$ and has two minima separated by the energy barrier $\Delta U = K_d V$, where K_d is the shape anisotropy constant and ϕ is the angle between the long (easy) axis and μ . The magnitudes of K_d , given by $(N_{\text{easy}} - N_{\text{hard}}) \mu_0 / M_s^2$, are 5 and 16 kJ/m³ for spheroidal particles with κ of 1.1 and 1.4, respectively. N_{easy} and N_{hard} are the demagnetising factors for the long and short axes, respectively. In comparison, magnetite has cubic crystalline anisotropy²⁰ and an anisotropy constant $K_1 = -11 \text{ kJ/m}^3$. The energy landscape of cubic anisotropy ($K_1 < 0$) is gentle and ΔU is $(1/12) K_1 V \approx (1 \text{ kJ/m}^3) \cdot V^{1/3}$. Additionally, the effects of surface anisotropy are generally insignificant if the particles are larger than 10 nm¹⁸, although the rationale for this is still unknown. For these reasons, we assumed that the uniaxial shape anisotropy dominated. Consequently, equation (8) can be simplified as follows:

$$U(\phi, \psi) = K_d V \sin^2 \phi - \mu H_{ac} \sin(2\pi f \cdot t) \cos \psi, \quad (9)$$

where ψ is the angle between μ and H (see Fig. 3).

Little is known about the local environments of magnetic nanoparticles accumulated in tumour tissue. For example, nanoparticles coated with dextran are completely immobilised in tissues²¹, whereas dextran nanoparticles appear to be mobile in cells⁵. For this reason, we simulated the magnetic response of the monodisperse spheroidal nanoparticles in the following two extreme cases: non-rotatable nanoparticles with randomly oriented easy axes, and rotatable nanoparticles in a Newtonian fluid with a viscosity η of 1 mPa·s.⁴

Simulation of the reversal. The detailed trajectories of μ in a magnetic field applied at an oblique angle θ to the long easy axis of a spheroidal particle can be precisely simulated by solving the stochastic Landau–Lifshitz–Gilbert equations. However, we are only interested in the reversal of μ once every microsecond because the frequency used for hyperthermia is limited. Therefore, we can use a well-known coarse-grained approach, or “two-level approximation”¹⁴, that considers thermally activated reversals between the meta-stable directions, (ϕ_1, ψ_1) and (ϕ_2, ψ_2) , via the midway saddle point at (ϕ_3, ψ_3) in $U_0(\phi, \psi)$. The reversal probability from (ϕ_1, ψ_1) to (ϕ_2, ψ_2) , v_{12} , is given by $f_0^{-1} \cdot \exp[(U_0(\phi_3, \psi_3) - U_0(\phi_1, \psi_1))/k_B T]$, while the backward reversal



probability v_{21} is $f_0^{-1} \cdot \exp[(U_0(\phi_3, \psi_3) - U_0(\phi_2, \psi_2))/k_B T]$, where f_0 is the attempt frequency of 10^9 s^{-1} .

In the simulation, the time evolution of the occupation probabilities, $p_1(\theta)$, $p_2(\theta) = 1 - p_1(\theta)$, at the two stable directions of a nanoparticle tilted at θ was computed using the following relationship:

$$\partial p_1 / \partial t = v_{21} p_2(\theta) - v_{12} p_1(\theta). \quad (10)$$

$p_1(\theta)$ was simply set to either zero or one when there was only one minimum in $U_0(\phi, \psi)$. This calculation was continued until the transient factors depending on the initial conditions disappeared. The time step Δt was typically $10^{-4}/f_s$ but was shorter when $v_{12}\Delta t$ (or $v_{21}\Delta t$) became large compared with one. At each step, magnetisation was obtained as $[p_1(\theta)\mu\cos\psi_1 + p_2(\theta)\mu\cos\psi_2]\sin\theta d\theta$. Test simulations were performed to check the validity of this method using the same parameters as in an earlier study¹⁴ to calculate the reversals of magnetic nanoparticles in large AC magnetic fields. As detailed in the Supplementary Information, our results agree with the reported behaviour¹⁴.

Simulation of reversal and rotation. The rotation of spheroidal nanoparticles was simulated in synchronisation with the reversal of μ . In Newtonian fluids, the frictional torque for rotation can be expressed as $6\eta V_H \cdot (0.8 + 0.2\kappa) \cdot \omega(t)$,²² where $V_H = [(4/3)\pi \cdot \kappa(R_M + \delta R)^3]$ is the hydrodynamic volume and $\omega(t)$ is the angular velocity of rotation; $d\epsilon/dt = \omega(t) \times \epsilon(t)$, where $\epsilon(t)$ is the unit vector along the long axis of the spheroid; and $\mu(t) \cdot \epsilon(t) = \mu\cos\phi$. Under typical conditions, where $\eta = 1 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, $V_H \approx 10^3 \text{ nm}^3$, and $\omega(t) \approx 1 \times 10^5 \text{ rad/s}$, the inertia of the nanoparticle can be neglected (Brownian dynamics simulation). In this inertia-less limit²³, the frictional torque balances with magnetic torque $\mu(t) \times H(t)$ and Brownian torque $\lambda(t)$ as follows:

$$6\eta V_H \cdot (0.8 + 0.2\kappa) \cdot \omega(t) = \mu(t) \times H(t) + \lambda(t) \quad (11)$$

$$\langle \lambda_i(t) \rangle = 0, \quad (12)$$

$$\langle \lambda_i(t_1) \lambda_j(t_2) \rangle = 2k_B T \cdot (6\eta V_H \cdot (0.8 + 0.2\kappa)) \cdot \delta(t_1 - t_2), \quad (13)$$

where $\delta(t_1 - t_2)$ is the Dirac delta function.

At the beginning of the simulation for the rotatable nanoparticles, an assembly of randomly oriented nanoparticles was generated, where their number ensures an optimal compromise between calculation time and precision. Then, the time evolution of the direction of μ and the orientation of the long easy axis were computed by the following steps. (i) Using equation (9), reversible variations of the meta-stable directions ($\phi_i(t)$, $\psi_i(t)$) caused by the latest changes in the field strength and direction of the easy axis were calculated, (ii) $\mu(t)$ at $(\phi_1(t), \psi_1(t))$ was reversed if $x < v_{12}\Delta t$, but otherwise not. In this case, $x \in [0, 1]$ is a pseudorandom number generated by the Xorshift algorithm²⁴. The backward reversal was computed in a similar manner. (iii) Substituting the reversed (or held) $\mu(t)$ into equation (11), $\omega(t)$ was calculated. (iv) $\epsilon(t)$ was finally computed using the relationship $d\epsilon/dt = \omega(t) \times \epsilon(t)$. This calculation was continued until transient factors depending on the initial conditions disappeared. In this simulation, Δt was typically $10^{-4}/f_s$ but was shorter unless $v_{12}\Delta t$, or the changes in $\epsilon(t)$ were sufficiently small compared to one. Magnetisation was obtained as $\Sigma(n_i \mu \cos\psi_i)$ at each step. Test simulations were performed to check the validity of this method. There have been no prior theoretical studies on systems where both reversal and rotation occur simultaneously in a large AC magnetic field. Consequently, comparisons with prior studies were performed under two extreme conditions. In the first case, high viscosities were assumed. Because reversal dominates rotation under these conditions, the results were compared with those reported by Carrey *et al.*¹⁴. In the second case, a high anisotropic field was assumed. Because rotation dominates reversal in this situation, the results were compared with the numerical simulations of Yoshida *et al.*, where nonlinear Brownian rotational relaxation of magnetic fluids with a large excitation field was studied using the Fokker–Planck equation¹³. The results obtained from our simulation of reversal and rotation were consistent with those of earlier studies (Supplementary Figs. S1–S4). Therefore, we can now take a first step toward understanding the roles that rotation of a nanoparticle and reversal of its magnetic moment play together in large AC magnetic fields.

- Pankhurst, Q. A., Thanh, N. K. T., Jones, S. K. & Dobson, J. Progress in applications of magnetic nanoparticles in biomedicine. *J. Phys.* **D42** 224001 (2009).
- Sugahara, K. N., *et al.* Coadministration of a tumor-penetrating peptide enhances the efficacy of cancer drugs. *Science* **328**, 1031–1035 (2010).
- DeNardo, S. J., *et al.* Development of Tumor Targeting Bioprobes (¹¹¹In-Chimeric L6 Monoclonal Antibody Nanoparticles) for alternating magnetic field cancer therapy. *Clin. Cancer Res.* **11**, 7087s–7092s (2005).

- Kuimova, M. K., *et al.* Imaging intracellular viscosity of a single cell during photoinduced cell death. *Nature Chem.* **1**, 69–73 (2009).
- Kalwarczyk, T., *et al.* Comparative analysis of viscosity of complex liquids and cytoplasm of mammalian cells at the nanoscale. *Nano Lett.* **11**, 2157–2163 (2011).
- Rosensweig, R. E. Heating magnetic fluid with alternating magnetic field. *J. Magn. Magn. Mater.* **252**, 370–374 (2002).
- Chung, S. -H., *et al.* Biological sensing with magnetic nanoparticles using Brownian relaxation. *J. Appl. Phys.* **97**, 10R101 (2005).
- Kalele, S., Narain, R. & Krishnan, K. M. Probing temperature-sensitive behaviour of pNIPAAm-coated iron oxide nanoparticles using frequency-dependent magnetic measurements. *J. Magn. Magn. Mater.* **321**, 1377–1380 (2009).
- Hergt, R., Dutz, S. & Röder, M. Effects of size distribution on hysteresis losses of magnetic nanoparticles for hyperthermia. *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 385214 (2008).
- Kim, D. -H., Nikles, D. E., Johnson, D. T. & Brazel, C. S. Heat generation of aqueously dispersed CoFe₂O₄ nanoparticles as heating agents for magnetically activated drug delivery and hyperthermia. *J. Magn. Magn. Mater.* **320**, 2390–2396 (2008).
- Müller, R., *et al.* Hysteresis losses in iron oxide nanoparticles prepared by glass crystallization or wet chemical precipitation. *J. Magn. Magn. Mater.* **310**, 2399–2404 (2007).
- Brown, Jr. W. F. Thermal Fluctuations of a Single-Domain Particle. *Phys. Rev.* **130**, 1677–1686 (1963).
- Yoshida, T., & Enpuku, K. Simulation and Quantitative Clarification of AC Susceptibility of Magnetic Fluid in Nonlinear Brownian Relaxation Region, *Jpn. J. Appl. Phys.* **48**, 127002 (2009).
- Carrey, J., Mehdaoui, B., & Respaud, M. Simple models for dynamic hysteresis loop calculations of magnetic single-domain nanoparticles: Application to magnetic hyperthermia optimization, *J. Appl. Phys.* **109**, 083921 (2011).
- Fortin, J. P., *et al.* Size-sorted anionic iron oxide nanomagnets as colloidal mediators for magnetic hyperthermia, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 2628–2635 (2007).
- Mamiya, H., Nakatani, I., & Furubayashi, T. Phase transitions of iron nitride magnetic fluids, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 6106–6109 (2000).
- Li, Z., Kawashita, M., Araki, N., Mitsumori, M., Hiraoka, M. & Doi, M. Magnetite nanoparticles with high heating efficiencies for application in the hyperthermia of cancer. *Mater. Sci. Engineering, C* **30**, 990–996 (2010).
- Demortière, P., *et al.* Size-dependent properties of magnetic iron oxide nanocrystals. *Nanoscale* **3**, 225–232 (2011).
- Mamiya, H., & Jeyadevan, B. Optimal design of nanomagnets for targeted hyperthermia. *J. Magn. Magn. Mater.* **323**, 1417–1422 (2011).
- Hellwege, K. H. *Magnetic and Other Properties of Oxides and Related Compounds*, (Landolt-Börnstein New Series **III 4b**, Springer-Verlag, New York, 1970).
- Dutz, S., Kettering, M., Hilger, I., Müller, R., & Zeisberger, M. Magnetic multicore nanoparticles for hyperthermia—influence of particle immobilization in tumour tissue on magnetic properties, *Nanotechnology* **22**, 265102 (2011).
- Ilg, P. & Kröger, M. Magnetisation dynamics, rheology and an effective description of ferromagnetic units in dilute suspension. *Phys. Rev. E* **66**, 021501 (2002).
- Coffey, W. T. On the contribution of multiplicative noise terms to the Langevin equation for rotational relaxation. *J. Chem. Phys.* **99**, 3014–3020 (1993).
- Marsaglia, G. Xorshift RNGs, *J. Stat. Soft.* **8**, 1–6 (2003).

Acknowledgements

This study was partly supported by a Grant-in-Aid for Scientific Research (21241023 and 21681014).

Author contributions

H. M. performed the simulation. H. M. and B. J. wrote the manuscript.

Additional information

Supplementary information accompanies this paper at <http://www.nature.com/scientificreports>

Competing financial interests: The authors declare that they have no competing financial interests.

License: This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivative Works 3.0 Unported License. To view a copy of this license, visit <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/>

How to cite this article: Mamiya, H. & Jeyadevan, B. Hyperthermic effects of dissipative structures of magnetic nanoparticles in large alternating magnetic fields. *Sci. Rep.* **1**, 157; DOI:10.1038/srep00157 (2011).

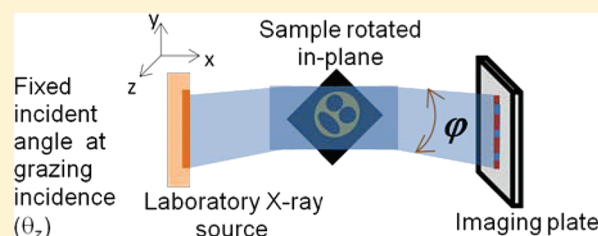
X-ray Reflection Tomography: A New Tool for Surface Imaging

Vallerie Ann Innis-Samson,[†] Mari Mizusawa,[‡] and Kenji Sakurai^{*,†,‡}

[†]University of Tsukuba, 1-1-1, Tennodai, Tsukuba, Ibaraki, 305-8577

[‡]National Institute for Materials Science, 1-2-1, Sengen, Tsukuba, Ibaraki, 305-0047 Japan

ABSTRACT: We report here a novel technique of surface imaging by X-ray reflection tomography utilizing an ordinary laboratory X-ray source. The technique utilizes the line projection, at different rotation angles, of the reflected beam from a highly reflecting patterned sample at grazing incidence. Filtered back-projection algorithm is applied to the line projection data to reconstruct an image of the pattern on the sample surface. Spatial resolution currently obtained is ~ 1.6 mm. Nonetheless, we have achieved high correlation between the original image and the reconstructed image. This work is the first step in future efforts of nondestructive X-ray imaging for buried surfaces and interfaces.



X-ray reflectivity (XRR) is a powerful nondestructive technique which gives structural information along the depth of thin films and layered materials with atomic-scale sensitivity. However, reflectivity lacks spatial resolution as it looks at a large surface area of the sample (mm^2 – cm^2) such that it only gives average information on the whole surface. Reflectivity cannot possibly obtain information on the location and distribution of heterogeneous structures on the surface. Although such information can be obtained by X-ray fluorescence imaging,¹ X-ray diffraction imaging,² and X-ray reflectivity with a scanning microbeam,³ these systems however require the high brilliance of a synchrotron radiation facility. An imaging technique using an ordinary laboratory X-ray source is introduced to image the pattern on a substrate by X-ray reflection at grazing incidence.

In this work, we utilize the concept of standard computerized tomography (CT) imaging⁴ to allow X-ray reflectivity to image the heterogeneous structures on the surface of a sample. Reflection tomography is based on the measurement of line integrals of the object reflectivity function which has only been done with ultrasound and terahertz (THz) waves.^{5–7} For ultrasound and THz waves reflection tomography, instead of transmission geometry common in X-ray CT (absorption measurement), specular backreflections from forward-facing edges within the tomographic slice is being recorded by the transmitter/receiver.⁸ With X-ray reflection tomography, the forward specular reflection from the object is being recorded; thus, deconvolution with the incident beam profile is no longer required which can complicate the reconstruction computation. By rotating the sample in-plane, reflectivity line integral projections can be used to reconstruct the two-dimensional pattern or heterogeneous structures on the surface. We describe in this paper the instrumental setup and the very first results of image reconstruction from X-ray reflectivity projections.

EXPERIMENTAL SECTION

Sample Preparation. Sputtering on precleaned Si substrate was done by an Emtech SC7620 sputter coater using gold as target. Si substrate (size: $2.5 \text{ cm} \times 2.5 \text{ cm}$) was put inside the coater, and a mylar mask with the cut pattern was put on top of the Si. The cut pattern is the University of Tsukuba logo with a diameter of 9 mm to fit into the irradiated area of the X-ray beam, which is 9.5 mm at an incident angle of ~ 5 mrad. Sputtering time was chosen at 2 min after several coating experiments to obtain the desired film thickness with sufficient reflectivity signal at the chosen incident angle.

Instrumentation. Shown in Figure 1 is the experimental setup used for the X-ray reflection tomography measurements. The setup is mainly a RIGAKU Rint-ATX system used for reflection and diffraction measurements. Monochromatic $\text{Cu K}\alpha$ line source (8.04 keV), from a rotating anode target, is collimated by a divergence slit with size $9.5 \text{ mm (V)} \times 50 \text{ }\mu\text{m (H)}$. This becomes the effective size of the beam as it exits the divergence slit. The size of the beam and the angle of incidence θ determines the irradiation area on the sample stage (SS) by simple geometrical consideration. To obtain an irradiation area of 9.5 mm in the horizontal direction, incident angle θ should be set at $\sim 0.30^\circ$ (5.26 mrad). The sample stage is then fixed at this angle. To obtain different projections of the sample, the sample stage is rotated along the ϕ -axis or an in-plane rotation of the sample from 0° to 180° at 5° increments (37 projections). The reflected beam from the sample is recorded by an image plate (IP). An image plate is an area detector which utilizes a film-like radiation image sensor composed of specifically designed phosphors that trap and store X-rays by photostimulated luminescence. X-ray data on the IP is stored and stable until scanned with a laser beam

Received: July 21, 2011

Accepted: September 14, 2011

Published: September 14, 2011

during a read operation. Advantages of the use of an IP include: wide dynamic range (more than 5 orders of magnitude), high sensitivity (up to 60 keV), and high resolution (50 μm).

The image plate is placed at a distance of 8.0 cm by a specialized holder. The distance from the sample to the IP is crucial as it determines the spatial resolution or the maximum size of the structures on the sample resolved by the technique. The beam has a vertical angular divergence of 20 mrad based on the calculation of the reflected beam height size at the IP position and the original pattern size over the SS to IP distance. Multiplying the vertical angular divergence with 8.0 cm (SS to IP distance) gives 1.6 mm spatial resolution. Further improvements are currently being done to lower this spatial resolution.

For the measurements, X-ray source power is set at the lowest power 20 kV \times 10 mA as a compromise with the counting time so as to not saturate the image plate. For each ϕ angle, reflection is recorded for 30 s; then, the image plate is removed from the holder and put into an image plate reader for data reading. The

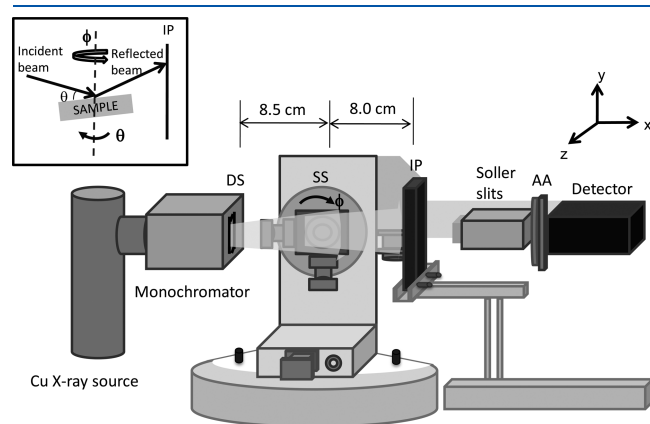


Figure 1. X-ray reflection tomography setup using a Rigaku RINT-ATX system. An 8.04 keV Cu $K\alpha$ monochromatic X-ray source passes through a divergence slit DS and hits the sample on the sample stage SS for a chosen incident angle θ . Inset shows the geometry for the sample stage. The sample is rotated along the ϕ -axis of SS to have different reflectivity projections which is recorded on an image plate IP (for each ϕ) placed 8.0 cm away from the sample. This system also consists of soller slit assembly, attenuator assembly AA, and the detector for normal X-ray reflectivity and diffraction measurements.

image data is then processed by the image software tool Image-Pro Plus.

RESULTS AND DISCUSSION

We demonstrate the imaging technique using a sputtered gold pattern of the University of Tsukuba logo. Gold was used because of its high reflectivity and its high reflectivity coefficient contrast with the Si substrate at the incidence angle of 5.3 mrad. Critical angle for Si is 3.9 mrad while Au is 9.9 mrad.

Reflected beam image data was processed by Image-Pro Plus to output the line projection along the y -axis as shown in Figure 2 for different projection angles ϕ . Pixel intensities along the x -axis for 8–10 pixels for a particular y -axis position (or y pixel number) are summed up, and the summed intensity at each y -axis position is the line projection. Image plate resolution is 50 μm per pixel. Inset in Figure 2 shows the actual sample as it is rotated with ϕ . The image plate would be located on the right-hand side of the sample. Thus, we can clearly see how the line projection would vary with the change in rotation angle of the sample. The projections $p_\theta(u)$, where u is a point on the projection axis, is related to the reflectivity edge map $f(x,y)$ by the Radon transform:

$$p_\theta(u) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} f(u \cos \theta - s \sin \theta, u \sin \theta + s \cos \theta) ds \quad (1)$$

The line projection data for the 37 ϕ angles (0–180° at 5° increment) is inputted into a Matlab program utilizing the Fourier-back projection (FBP) algorithm to reconstruct the 2D pattern on the sample surface.

The FBP algorithm is based on the Fourier slice theorem, which relates the Fourier transform of an image projection to a slice in the two-dimensional Fourier transform of the image. The FBP algorithm inverts eq 1 to recover $f(x,y)$ by first filtering the projection data with a filter kernel then backprojecting it across the image plane. The filter kernel removes the blurring in simple backprojection (due to summation of “tail” artifacts from the projections) and results in a mathematically exact reconstruction of the image. An image is reconstructed by summing all the resulting filtered backprojections. This algorithm for image reconstruction from projections is common in computer tomography (CT) as it is computationally efficient.⁴

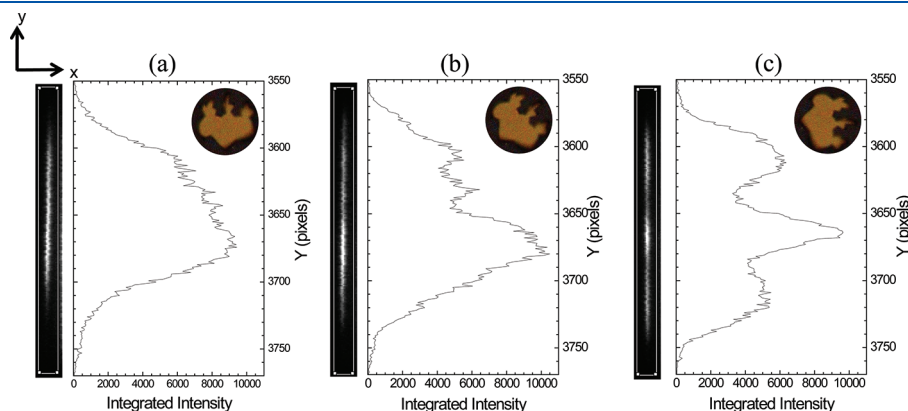


Figure 2. Reflected beamline as imaged on the image plate and corresponding line projection (intensity integrated along the x -axis) for the sputtered gold pattern on Si at different projection angles ϕ (a) 0°, (b) 45°, and (c) 90°.

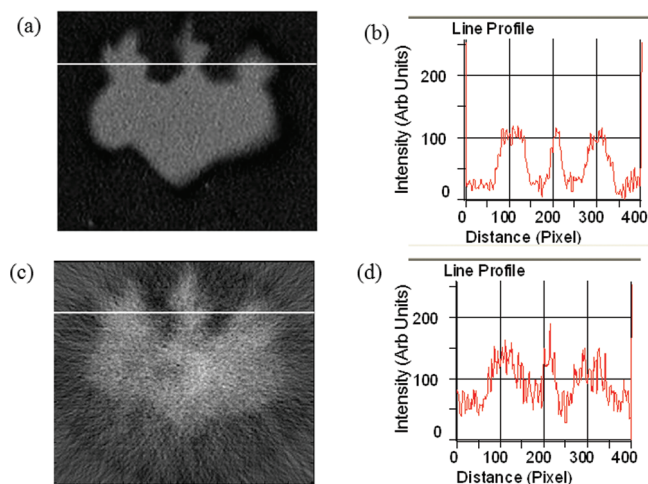


Figure 3. (a) Image of University of Tsukuba logo cut pattern on the Si surface in grayscale. Grayscale image was used for image correlation analysis. (b) Intensity (arb. units) profile associated with image (a) along the white line. (c) Output reconstructed image from 37 projections of the UT logo pattern. (d) Intensity (arb. units) profile along the white line shown in image (c).

Using the FBP procedure, the reconstructed image for 37 projections is shown in Figure 3b along with the cut pattern sample of the UT logo in grayscale (Figure 3a). As can be observed, the reconstructed image captures most of the details of the outside edges. On the right-hand side of each image is the intensity profile along the white line shown which shows the similarity of both images. Quantitatively, we calculated the correlation of the two images by the overlap coefficient R defined as:

$$R = \frac{\sum_i s1_i \times s2_i}{\sqrt{\sum_i (s1_i)^2 \times (s2_i)^2}} \quad (2)$$

The value $s1$ is the signal intensity from image 1 while $s2$ is the signal intensity from image 2 at each image pixel i . R value ranges from 0 to 1 where 0 signifies no overlap and 1 represents complete image overlap. R value for the two images was calculated to be 0.915.

This correlation coefficient can be improved further by increasing the number of projections used in the reconstruction in which case more details can be resolved by the reconstruction. Also, an improvement in the resolution of the imaging technique can be done by decreasing the sample to image plate distance or using a high resolution CCD detector placed very near the sample. We have tried using a CCD detector, but the major drawback is that the CCD detector can easily saturate with the high reflectivity coming from the sample at very low glancing angles. The CCD detector can be of major use when the incidence angle is increased; therefore, lower intensities are recorded, and accumulation time will just be increased.

By varying the incident angle, a three-dimensional view of the buried interface (within 100 nm or around the penetration depth of the X-ray source used) is possible, albeit nondestructively with 1 Å precision. However, some improvements in the X-ray optics must be done to obtain a full 3-D view as the viewing area of X-rays changes with the incident angle.

This technique is indeed very promising for nondestructive analysis of heterogeneous structures on surfaces and buried interfaces, and more improvements are underway mainly in the instrumentation and the calculation aspect to strengthen the capabilities of this technique. Extension of this work with synchrotron radiation (SR) source is also envisioned as SR allows higher X-ray energies (or deeper penetration into materials) and different beam configurations (e.g., microbeam and line scanning).

CONCLUSION

We have succeeded in imaging a gold pattern (9 mm in diameter) on a Si surface by X-ray reflection tomography which cannot be done by ordinary X-ray reflectivity measurements. Incident angle was set at 5.3 mrad to obtain high reflectivity contrast between the gold and Si on the sample as well as to obtain an X-ray viewing area of ~ 9.5 mm horizontally (9.5 mm vertical). By putting an image plate (with 50 μm resolution) at a distance of 80 mm near the sample, a spatial resolution of ~ 1.6 mm is obtained. 37 reflectivity projections were obtained by rotating the sample in-plane from 0–180° at 5° increments. Line projection data of the 37 projections along the y -axis position was used to reconstruct the image by the Fourier-back projection algorithm. A good correlation between the original image and the reconstructed image was successfully obtained. This is the first step toward the development of X-ray reflection tomography as a tool in nondestructive three-dimensional imaging.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: sakurai@yuhgiri.nims.go.jp.

ACKNOWLEDGMENT

One of the authors (V.A.I.-S.) is supported by the Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology (MEXT) Japanese Government Scholarship.

REFERENCES

- (1) Sakurai, K.; Eba, H. *Anal. Chem.* **2003**, 75, 355.
- (2) Sakurai, K.; Mizusawa, M. *Anal. Chem.* **2010**, 82, 3519.
- (3) Sakurai, K.; Mizusawa, M.; Ishii, M.; Kobayashi, S.; Imai, Y. *J. Phys.: Conf. Ser.* **2007**, 83, 012001.
- (4) Herman, G.T. *Image Reconstruction from Projections: The Fundamentals of Computerized Tomography*; Academic Press: New York, London, 1980; Chapters 1–2.
- (5) Dines, K. A.; Gross, S. A. *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control* **1987**, 34, 309.
- (6) Mittleman, D. M.; Hunsche, S.; Bovin, L.; Nuss, M. C. *Opt. Lett.* **1997**, 22, 904.
- (7) Pearce, J.; Choi, H.; Mittleman, D.; White, J.; Zimdars, D. *Opt. Lett.* **2005**, 30, 1653.
- (8) Kak, A.C.; Slaney, M. *Principles of Computerized Tomographic Imaging*; IEEE Press: New York, 1988; Chapter 8.

7 プロジェクト関連行事

プロジェクト関連行事

1. 運営会議

第1回	平成23年 7月12日(火)	第4回	平成23年11月30日(木)
第2回	平成23年 9月27日(火)	第5回	平成23年12月21日(水)
第3回	平成23年10月27日(木)	第6回	平成24年 1月23日(月)

2. 先端計測オープンセミナー

第1回 定例	平成23年 9月27日(火)	15:30~15:50	千現研究本館8階中セミナー室
	藤田 大介(先端共通技術部門 部門長)		
	プロジェクトの概要説明		
		16:00~17:00	千現研究本館8階中セミナー室
	倉橋 光紀(極限計測ユニットスピントメトリクスグループ 主幹研究員)		
	シリコン(100)表面初期酸化における立体異方性の観測		
第2回 定例	平成23年10月27日(木)	16:00~17:00	千現研究本館8階中セミナー室
	田沼 繁夫(材料分析ステーション ステーション長)		
	Calculations of electron stopping powers for elemental solids over the 10 eV to 30,000 eV energy range with the relativistic full Penn algorithm		
第3回 臨時	平成23年11月 9日(水)	14:00~15:00	千現研究本館8階中セミナー室
	Prof. Aart W. Kleyn (Inter University Accelerator Centre, India)		
	Synthesis and Engineering of Nanostructures by ion beams		
第4回 臨時	平成23年11月24日(木)	15:00~17:00	千現管理棟1階第2会議室
	Prof. Adam S. Foster (Department of Physics, Tampere University of Technology, Tampere, Finland, Department of Applied Physics, Aalto School of Science, Helsinki, Finland)		
	Atomic scale characterization of oxide surfaces		
第5回 定例	平成23年11月30日(水)	16:00~17:00	千現研究本館8階中セミナー室
	木本 浩司(表界面構造・物性ユニット ユニット長)		
	先端電子顕微鏡による材料評価の現状		
	Recent progress in material characterization using advanced transmission electron microscopy		
第6回 定例	平成23年12月21日(水)	14:00~15:00	千現研究本館8階中セミナー室
	後藤 敦(極限計測ユニット 強磁場NMRグループ 主幹研究員)		
	光ポンピングNMR:半導体の動的核偏極法		
第7回 臨時	平成23年12月26日(月)	15:30~16:30	千現研究本館8階中セミナー室
	Prof. A. K. Powell (Karlsruhe Institute of Technology, Institute of Inorganic Chemistry)		
	Multitasking Molecular Magnets		
第8回 定例	平成24年 1月23日(月)	16:00~17:00	千現研究本館8階中セミナー室
	北澤 英明(量子ビームユニット ユニット長)		
	中性子散乱によるマルチスケール解析と環境・エネルギー関連材料への応用		
第9回 臨時	平成24年 2月17日(金)	16:00~17:00	千現研究本館8階中セミナー室
	渡辺 文夫(有限会社 真空実験室 代表取締役)		
	銅合金を用いた超高・極高真空技術		
第10回 定例	平成24年 3月13日(火)	16:00~17:00	千現研究本館8階中セミナー室
	野澤 俊介(高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 特別助教)		
	短パルス放射光を用いた超高速現象のポンプ・プローブ構造解析		

3. 放射線計測セミナー

第1回	平成23年11月 2日(水) 15:00~16:00千現研究本館8階中セミナー室 雨倉 宏 量子ビームユニットイオンビームグループ主席研究員、第1種放射線取扱主任者 放射線の基礎・放射線計測の基礎
第2回	平成23年12月12日(月) 15:00~16:30千現管理棟1階第2会議室 川本 伸一 (独)農業・食品産業技術総合研究機構 食品総合研究所 食品安全研究領域長 放射線の基礎のおさらい 等
第3回	平成24年 1月17日(火) 15:00~16:30千現管理棟1階第2会議室 李 致圭(独)日本原子力研究開発機構 原子力基礎工学研究部門 環境・放射線工学ユニット 放射化学研究グループ 特定課題推進員 環境試料中の極微量核物質の分析；保障措置環境試料分析を中心に
第4回	平成24年 2月 8日(水) 15:00~16:30千現管理棟1階第2会議室 服部 隆利(財)電力中央研究所 原子力技術研究所 放射線安全研究センター 副センター長 上席研究員 電力中央研究所 放射線安全研究センターの最近の取組み

4. NIMS-AIST(NRI) 計測・計算シミュレーション合同 WS

平成23年10月25日(火) 9:30~18:30 産業技術総合研究所 中央第1 共用講堂
セッション1 計測@NIMS

藤田 大介「NIMS 先端材料計測プロジェクトの概要」

鷺坂 恵介「STM 計測および DFT 計算を用いた Si(100)表面のリン分子吸着構造の解析

田沼 繁夫「角度分解・反射電子スペクトルを用いた誘電関数計測法の開発と応用」

木本 浩司「透過電子顕微鏡を用いた材料評価およびその解析に用いられるシミュレーション」

北澤 英明「中性子散乱によるマルチスケール解析と環境・エネルギー関連材料への応用」

セッション2 計算@AIST

浅井 美博「AIST-NRI 理論・シミュレーション研究の概要」

石橋 章司「半導体材料における陽電子消滅シミュレーション」

宮本 良之「時間依存密度汎関数理論を応用した、レーザー加工と光起電のシミュレーション」

森田 裕史「フィラー充填ポリマー系材料の粗視化シミュレーション」

中西 毅 「グラフェンのヴァレートロニクス」

セッション3 計算@NIMS

大野 隆央「NIMS 計算科学研究の概要」

宮崎 剛 「大規模第一原理計算手法の開発と応用計算」

Igor Solovyev 「Magnetic inversion symmetry breaking and ferroelectric activity in manganites」

田中 秋広「トポロジカル量子効果による機能デザイン」

下野 昌人「TiNi 合金の強加工によるナノ結晶化・非晶質化の MD シミュレーション」

セッション4 計測@AIST

時崎高志、重藤知夫「AIST-NRI 計測グループの紹介と近接場光学顕微鏡の高機能化・多機能化」

宮前 孝行「SFG 分光による硫酸水溶液表面の解明 ー理論と実験のインタープレイの例としてー」

堀内 伸 「低加速 SEM による高分子ヘテロ構造の高コントラスト観察」

久保 利隆「金属酸化物表面のプローブ顕微鏡による実験計測と、DFT による計算科学的解析」

阪東 恭子「In situ XAFS による触媒表面構造解析」

5. 先端的共通技術部門平成23年度オープンセミナー 日本顕微鏡学会走査型プローブ顕微鏡(SPM)分科会 平成23年度オープン研究会

平成23年12月2日(金) 11:00~17:15 物質・材料研究機構 研究本館8階中セミナー室
11:00~12:00 ラボツアー

講演プログラム

森田 清三 教授(大阪大学大学院工学研究科 電気電子情報工学専攻)

「原子間力顕微鏡の歴史と最先端計測技術」

富取 正彦 教授(北陸先端科学技術大学院大学マテリアルサイエンス研究科)

「実デバイス指向の表面吸着構造のSPM解析の試み」

鷺坂恵介 主任研究員(NIMS 先端的共通技術部門 極限計測ユニット)

「Si(111)-7×7表面のアダトム操作と走査トンネル分光」

内橋貴之 准教授(金沢大学理工研究域 数物科学系)

「高速原子間力顕微鏡で明らかにするタンパク質のダイナミクス」

菅原康弘 教授(大阪大学大学院工学研究科 応用物理学教室)

「フォース顕微鏡における最先端計測技術」

6. 第3回 AIST-NIMS 計測分析シンポジウム グリーンイノベーションに資する先端計測分析技術

平成23年12月9日(金) 13:15~17:40 産業技術総合研究所 中央第2事業所 2-12棟
2階第6会議室

「計測分析のフロンティア技術を社会に！」

産業技術総合研究所(AIST) 計測フロンティア(RIIF)研究部門長 大久保 雅隆

「先端材料の開発に必要な基盤計測技術」

物質・材料研究機構(NIMS) 先端的共通技術部門長 藤田 大介

グリーンエネルギーの最近の話題から—放射線計測と放射能分析—

基調講演「JSPS-Global Radiation Monitoring Network —福島支援にむけての展開」

大阪大学 特任教授 志水 隆一

「携帯型放射線検出器の開発とその応用」

AIST-RIIF 副部門長 鈴木 良一

グリーン材料のための先端分析技術

「高精度状態操作技術の開発とナノ物質・材料への展開」

NIMS 極限計測ユニット スピン計測グループ グループリーダー 山内 泰

「省エネ半導体のためのX線吸収分光法を用いた軽元素の分析」

AIST-RIIF 超分光システム開発研究グループ 研究員 志岐 成友

グリーンデバイスのための計測技術

「ナノ計測技術によるアルミナ系 ReRAM デバイス開発」

NIMS 量子ビームユニット長 北澤 英明

「過渡吸収分光法による太陽電池キャリア計測」

AIST-RIIF 活性種計測技術研究グループ 主任研究員 古部 昭広

「2 次電池関連材料の電子顕微鏡観察」

NIMS 表界面構造・物性ユニット電子顕微鏡グループ 主幹研究員 三石 和貴

「位相差 X 線 CT 観察による軽元素材料の構造特性評価」

AIST-RIIF ナノ移動解析研究グループ 主任研究員 竹谷 敏、山脇 浩、藤久 裕司、後藤 義人

閉会のあいさつ AIST 標準・計測研究分野企画室長 野中 秀彦

7. NIMS 先端計測シンポジウム 2013

平成 24 年 2 月 23 日（木）10:00～17:15 物質・材料研究機構千現地区第一、第二会議室

開会挨拶

「プロジェクト趣旨説明」

藤田大介 NIMS 先端的共通技術部門長

基調講演「スピン SEM の最近の進展」

小池和幸 北海道大学 教授

研究成果「高精度状態操作技術の開発と表面敏感計測への展開」

山内 泰 NIMS 極限計測ユニットスピン計測グループリーダー

研究成果「3 次元表層領域分析技術の開発の進展」

田沼繁夫 NIMS 中核機能部門材料分析ステーション長

特別講演「先端電子顕微鏡によるナノ材料の研究と今後の展望」

田中信夫 名古屋大学 教授

研究成果「先端電子顕微鏡による材料の微細構造評価」

木本浩司 NIMS 表界面構造・物性ユニット長

研究成果「強磁場固体 NMR の開発と応用」

清水 禎 NIMS 極限計測ユニット 強磁場 NMR グループリーダー

研究成果「中性子散乱によるマルチスケール解析と環境・エネルギー関連材料への応用」

北澤英明 NIMS 量子ビームユニット長

研究成果「放射光を利用した先端計測技術の開発と先進材料応用」

櫻井健次 NIMS 量子ビームユニット高輝度光解析グループリーダー

閉会挨拶 藤田大介 先端的共通技術部門長

ポスター発表 58 件

8. 3rd International Symposium on SPM Standardization SPM2012

DATE March 1st(Thu.) to 2nd (Fri.), 2012, Venue National Institute for Materials Science (NIMS), Tsukuba, Japan

Thursday, March 1st 2012

Opening and Plenary

Session

Opening Remarks, Dr. Daisuke Fujita, National Institute for Materials Science, Japan

Plenary Lecture

RECENT STANDARDIZATION ACTIVITIES RELATING TO MEASUREMENT AND CHARACTERIZATION OF NANOTECHNOLOGY

Dr. Shingo Ichimura, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Japan

Session 1 *Simulation and Standardization of SPM*

THEORETICAL SPM SIMULATORS TOWARDS SPM STANDARDIZATION

Prof. Masaru Tsukada, WPI-Advanced Institute for Materials Research, Tohoku University, Japan

STANDARDIZATION OF DATA TREATMENT AND MANAGEMENT OF SCANNING PROBE MICROSCOPY

Dr. Daisuke Fujita, National Institute for Materials Science, Japan

AFM ANGLE MEASUREMENT METHODS AND CONDITIONS

Prof. Haeseong Lee, Jeonju University, Korea

Session 2 *NSOM Standardization*

STANDARD SAMPLES FOR SPATIAL RESOLUTION IN OPTICAL OBSERVATION WITH NANOMETER-SCALE REGION

Dr. Tadashi Mitsui, National Institute for Materials Science, Japan

OPTICAL IMAGE ACQUISITION IN STANDARDIZATION OF SCANNING NEAR-FIELD OPTICAL MICROSCOPY

Prof. Xing Zhu, Peking University, China.

Session 3 *AFM Probe and Nano-Mechanics*

FABRICATING NANO-SCALE REFERENCE MATERIALS AND PRECISE MORPHOLOGY MEASUREMENT USING AFM PROBE CHARACTERIZER

Dr. Hiroshi Itoh, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Japan

DEVELOPMENT OF MULTILAYER TYPE PROBE TIP CHARACTERIZERS FOR ATOMIC FORCE MICROSCOPY

Dr. Hisataka Takenaka, NTT Advanced Technology Co., Japan

METROLOGY AND STANDARDISATION OF AFM PROBE PROPERTIES

Dr. Charles Clifford, National Physical Laboratory, United Kingdom

MEASUREMENT PROCEDURE OF ELASTIC MODULUS FOR SOFT MATERIALS BY AFM

Prof. Ken Nakajima, WPI-Advanced Institute for Materials Research, Tohoku University, Japan

Friday, March 2nd 2012

Session 4 *Electric SPM*

INVESTIGATION OF LOCAL ELECTRICAL PROPERTIES OF NANO-CARBON MATERIALS BY SCANNING PROBE METHODS

Prof. Kei Kobayashi, Kyoto University, Japan

TCAD-BASED MODELING OF STM FOR CARRIER PROFILING OF PN-JUNCTIONS

Dr. Koichi Fukuda, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Japan

RECENT DEVELOPMENTS FOR ROUTINE HIGH RESOLUTION BIOLOGICAL AFM IMAGING: PROTEIN ADSORPTION VIA PROTON “FINGERS” AND CONSTRUCTION OF A NON-CONTACT FREQUENCY-MODULATION AFM

Prof. Jielin Sun, Ministry of Education Key Laboratory for Systems Biomedicine, Shanghai Jiao Tong University, China

STANDARDIZATION AND PERFORMANCE ISSUES IN 3D ATOMIC FORCE MICROSCOPY

Dr. George Orji, National Institute of Standards and Technology, United States of America

A 3D METROLOGICAL AFM FOR NANOMETER-SCALE TRACEABLE CALIBRATION

Dr. Satoshi Gonda, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Japan

Closing Remarks

Dr. Hidehiko Nonaka, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Japan

9. ReRAM ワークショップ

平成24年3月14日（水） 物質・材料研究機構千現地区第一会議室

第1セッション

文科省：本間穂高来賓挨拶元素戦略事業について

NIMS：木戸義勇「アルミ陽極酸化膜を用いた次世代メモリの開発」研究の概要

NIMS：児子精祐陽極酸化アルミの電子状態とスイッチング機構

東大：尾嶋正治放射光電子分光法を用いたReRAM電子状態の解析

第2セッション

鳥取大：岸田悟、木下健太郎抵抗変化メモリ（ReRAM）のスイッチング機構と動作特性の制御

NIMS：長谷川剛原子移動制御型素子「原子スイッチ」

第3セッション

北大：有田正志、高橋庸夫TEM-STMを使用してのスイッチング観察

産総研：秋永広幸ストレージクラスメモリとしてのReRAM

芝浦工大：弓野健太郎酸化銅を用いた平面型の抵抗変化素子におけるフォーミング過程

奈良先端大：浦岡行治生体超分子を利用した抵抗変化型メモリ

第4セッション

パナソニック（株）：高木剛TaO_x-ReRAMの開発

NIMS：原田善之整列ナノ孔をもつ陽極酸化膜作成とクロスバー型ReRAMの試作

太陽誘電（株）：佐藤正幸メモリ再構成デバイスの現状と今後

NIMS：北澤英明閉会挨拶

独立行政法人 物質・材料研究機構
先端的共通技術部門
「先端材料計測技術の開発と応用」プロジェクト
〒305-0047 茨城県つくば市千現1-2-1

Advanced Key Technologies Division
National Institute for Materials Science
1-2-1 Sengen, Tsukuba, Ibaraki 305-0047, Japan