

(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24年度プロジェクト成果報告書

NIMS 3rd five-year Plan
FY2011-FY2015

Advanced Materials Characterization Project

FY2012 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は第三期中期計画（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。先端的共通技術部門では、材料イノベーションを先導する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課題に取り組みます。また、効率的に目標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、高分子材料の研究ユニットが設置されています。

「先端材料計測技術の開発と応用」プロジェクトは、第二期中期計画（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」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」の二つの中期計画プロジェクトを発展的に継承しました。当部門に属する極限計測、表界面構造・物性、量子ビームの三ユニットの研究者が主に担当します。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、アウトリーチの観点から NIMS 先端計測プロジェクトの平成 24 年度研究成果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ます。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し、新たな異分野融合の端緒となれば幸いです。



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：先端的共通技術部門 部門長 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 5 つのプロジェクトの一つである。先端的共通技術領域では、NIMS の先導する物質・材料研究において共通的に必要となる先端技術の研究開発を行う。表面から内部に至る包括的な材料計測を行うための世界最先端の計測技術、物性を高精度に解析・予測するためのシミュレーション技術、材料の構成要素（粒子、有機分子など）から材料へと組み上げるための設計手法や新規な作製プロセスの開拓など、共通的に必要となる先端技術を開発する。研究開発の実施に当たっては、多様な研究課題の解決に対する先端的共通技術の貢献の可能性を常に追求するとともに、技術の普及の過程において、先端的共通技術の高度化に向けた技術的ニーズの抽出、新たな目標へのフィードバックを行い、先端的共通技術の発展へとつなげていく。先端的共通技術領域におけるマネジメントについては、まず、領域の 5 プロジェクト連携を促進し、Plan-Do-See サイクルによる効率的な先端的共通技術開発を推進している（図 1 参照）。横断的なシーズ育成連携研究を実施し、中堅や若手の研究者が提案する優れたシーズテーマを育成するとともに、共通設備整備を推進し、プロジェクト間の横串的連携を強化している。最新成果の普及と研究者紹介のための 2012 年度パンフレット（日英表記）を発行するとともに、国内・国際シンポジウム、オープンセミナーを開催し、異分野融合と産学独連携を促進している。さらに、先進材料研究支援のために最先端計測設備を共用化し、材料イノベーションと飛躍的な知の創出に貢献するとともに、地域ニーズに応えるため空間放射線量率の計測と公開、放射線計測や除染に関するオープンセミナーを継続的に開催している。



図 1 先端的共通技術領域における 5 中期計画プロジェクトの連携と運営マネジメント

“先端材料計測技術の開発と応用”プロジェクトは、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。環境・エネルギー材料や次世代情報通信材料など、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。この観点から、新規機能が発現する根源的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求められている。そのような先進材料の研究開発からの計測に対する需要や期待に応えるためには、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し、提供することが重要である(図2参照)。

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。

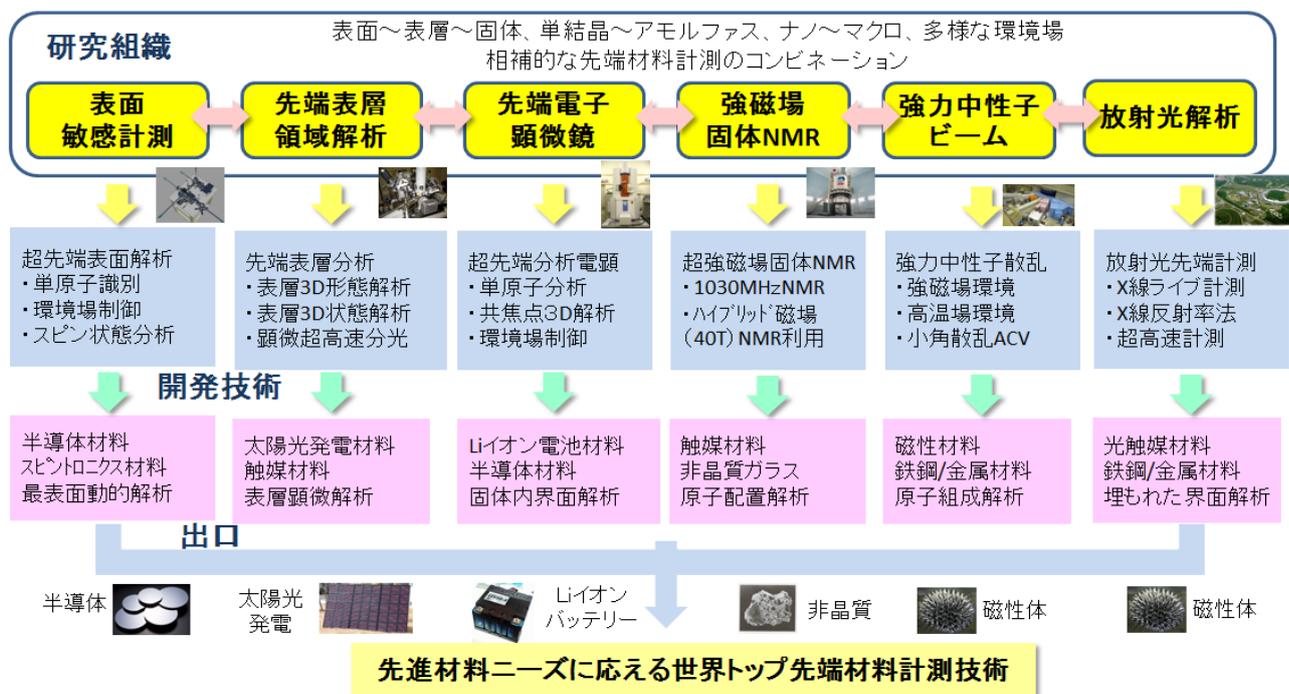


図2 社会ニーズに応える先端材料計測基盤技術の相補的なコンビネーション

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 24 年度は、プロジェクトとしては、社会ニーズに基づく先端材料計測における要素技術を開発するとともに先進材料研究に応用する。

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（マイルストーン）

研究項目	H23年度	H24年度	H25年度	H26年度	H27年度
Aサブテーマ 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		
Bサブテーマ 先端表面領域解析技術の開発と先進材料応用	表層分析装置の改良と高度化		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開発		顕微超高速分光技術の開発と応用		
	紫外フェムト秒パルス光源達成		顕微超高速分光の達成		
Cサブテーマ 超先端電子顕微鏡技術の開発と先進材料応用	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		実用材料の高感度3次元計測の達成		
	3次元電子顕微鏡法の開発				
	3次元可視化 z軸分解能 10nmの実現				
Dサブテーマ 強磁場NMR計測技術の開発と先進材料応用	被災装置の復旧		機器開発と材料分析応用		
			新規四極子核元素の観測		
Eサブテーマ 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		
Fサブテーマ 放射光を利用した先端計測技術の開発と先進材料応用	X線ライブ計測技術（動的イメージング、迅速X線反射率法）				
	秒レベル	100ミリ秒レベル	30ミリ秒レベル		
	パルス放射光による超高速X線スペクトル計測技術の開発（ポンプ・プローブ法）				
			マイクロ秒レベル	10ピコ秒レベル	
・総合的推進	ニーズ対応した先端計測・要素技術の開発		包括的な先端計測基盤の確立		
	産学独連携・アウトリーチ		単原子・多元的計測の実現		

4. 中期計画ターゲットに対する達成度

プロジェクト全体としては、H24年度は、H23年度に引き続き強磁場NMRの被災復旧に注力するとともに、環境エネルギー材料などの社会的ニーズに対応した先端計測要素技術の開発ならびに先進材料への応用技術の開発を目標とし、順調に達成した。(達成度40%)

A: 先端表面敏感計測技術の開発と先進材料応用

極低温低振幅FM-AFM/STM同時計測系、放出電子顕微鏡技術、スピン・回転状態制御分子線制御技術など表面敏感計測に係る要素技術を開発する等、年度目標を達成した。

B: 先端表層領域解析技術の開発と先進材料応用

H23 年度に開発した紫外領域超短パルス光及び測定系を用いてワイドギャップ半導体の超高速光応答を計測した。表層領域での化合物半導体の複素誘電関数計測の実用性を高めると共に、非破壊断層解析法である硬X線光電子分光法の定量性向上を可能にする等、年度目標を達成した。

C: 超先端電子顕微鏡技術の開発と先進材料応用

単原子分析電子顕微鏡ではドーパント検出や50pm空間分解能を実現し、研究を行うための実験技術が立ち上がった。試料走査型共焦点電子顕微鏡法では理論検討およびdeconvolutionによる高分解能化を行い検討、理論検討ができあがった。

D: 強磁場NMR計測技術の開発と先進材料応用

東日本大震災で被災した930MHz磁石など高磁場固体NMR装置の復旧を最優先目標とした。装置復旧に不可欠の新技术を開発するなど、年度目標を達成した。

E: 強力中性子線計測技術の開発と先進材料応用

J-PARC匠に設置する高温極端雰囲気炉の設計製作、10GPa級高圧アンビルセルの製作、強磁場高温熱処理下の中性子回折装置開発に着手、JRR-3の10T無冷媒磁石に挿入可能な高温プローブの設計製作、パルス中性子線用TOF中性子回折データに対応したMPF解析ソフト骨格部分の作成、X線中性子複合利用による組成情報の抽出等、年度目標を達成した。

F: 放射光を利用した先端計測技術の開発と先進材料応用

放射光ビームラインにおいて機器の再立ち上げを完了し、あわせて H23 年度共用設備として導入された CCDカメラの調整・実用化を行った。秒レベルのX線イメージング・X線反射率測定は十分達成可能になる等、年度目標を達成した。

5. プロジェクトに関連する平成24年度成果

A: 先端表面敏感計測技術の開発と先進材料応用

・分子軸とスピンの向きを指定できる酸素分子ビームを世界で初めて開発、シリコン表面酸化反応に適用、分子軸が表面に殆ど平行な酸素分子のみがシリコン酸化反応に寄与することを発見した。(プレス発表(2012.04.26)、PRB Rapid Communicationに掲載)

・ハーフメタルの酸化鉄(Fe_3O_4)表面第一層スピン偏極度が表面処理により大幅改善できることを示し、高トンネル磁気抵抗 (TMR) 比等の高スピン偏極特性の指針を得た。(プレス発表(2012.05.25)、PRB Rapid Communicationに掲載)

・サブmeVのエネルギー分解能を達成する極低温高磁場超高真空走査型トンネル顕微鏡装置の実現を目指し、平成24年度は当初より精密なトンネル分光の妨げとなってきた機械ノイズの除去に成功した。

B: 先端表層領域解析技術の開発と先進材料応用

・フェムト秒近紫外光源を用いてアナターゼおよびルチル二酸化チタン単結晶の電子格子相互作用をフェムト秒時間分解で解明することに成功した

・REELS-因子分析法による複素誘電関数導出技術で、試料の表面状態に結果が依存しないロバスト性能の高さを実証した

・硬X線光電子分光法におけるEscape Depthを非対称パラメーターを考慮して定量的に評価した。

・超低角度イオンビーム入射法による低損傷高感度・超高深さ方向AES分析で、対象材料系を広げるため

にイオンのガス種を多様化する改良を行った。

・LiNbO₃単結晶でMgドーピングによって生じるNbの2p-3d空孔遷移に対する影響が、NbのLiサイトへの置換が起因であることについて高分解能測定と理論計算による検証を行った。

C: 超先端電子顕微鏡技術の開発と先進材料応用

・強相関電子系材料の電子顕微鏡による評価に関し、理研・東大と連名でプレス発表(2012.8.8)した。(Nature Communications誌に掲載)

・先端電子顕微鏡による世界初の化学結合状態の原子分解能マッピングに成功、さらに世界最高レベルへの空間分解能の更なる向上の達成と構造解析のための多元的計測法を開発した。

D: 強磁場NMR計測技術の開発と先進材料応用

被災した装置の復旧工事は困難を極めたが、事態を打開すべく複数の新技術を開発した。強磁場NMRの特徴を活かして非晶質材料などの構造解析に応用し新たな知見を得た。共同研究成果34件含む。

E: 強力中性子線計測技術の開発と先進材料応用

・パルス中性子線用TOF中性子回折データに対応したMPF解析ソフト骨格部分を開発し、全固体リチウム2次電池用材料に適用、Liイオン移動経路三次元可視化に成功した。(Chem. Commun.誌掲載)

・X線および中性子の複合利用による組成情報の抽出をこれまでのナノサイズからサブミクロンサイズの介在物に展開した (ISIJ International 誌掲載)

・非磁性体置換によって強誘電性が生じるマルチフェロイクス物質 AgFeO₂を発見し、ISISにおける中性子回折実験によってそのメカニズムを明らかにした。(PRL 誌掲載及びプレス発表(2012.08.08))

F: 放射光を利用した先端計測技術の開発と先進材料応用

・微小ビームを使用せずにイメージングを行う方法を考案し平成24年8月に特許出願した。中性子や実験室系X線源のように微小ビーム生成に適さない場合にも空間分解能を有する計測が可能であり、今後の発展が期待される。12月に自家製の専用装置も完成。データ取得を行いつつ、今後、技術移転の可能性も探りたい。

6. 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。

A: 先端表面敏感計測技術の開発と先進材料応用

極限場STM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NCAFMではバーゼル大、阪大、ハンブルグ大がベンチマーク機関である。NIMSは複合極限場STMと高分解能NCAFM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、最表面敏感スピン計測技術では世界トップレベルである。

B: 先端表層領域解析技術の開発と先進材料応用

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。

C: 超先端電子顕微鏡技術の開発と先進材料応用

原子コラムの可視化研究(Nature、2007年)に加え、今回化学結合状態を原子オーダーで可視化することに成功した(APL2012)。試料走査型共焦点顕微鏡法は世界に先駆けてNIMSが発表した成果であり、Micro-

beam Analysis Society、 Briks 賞を受賞した。

D: 強磁場NMR計測技術の開発と先進材料応用

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。

E: 強力中性子線計測技術の開発と先進材料応用

定常炉中性子のゼロ磁場低温 10GPa 級中性子実験に関してはフランス LLB や日本 JRR-3 に実績がある。NIMS はハイブリッドアンビルセルを用いて JRR-3 において 7.9 GPa 中性子回折実験に成功、さらに発展させ、10GPa、9T、100mK の多重極限環境実験を目標とする。NIMS オリジナルの粉末 X 線・中性子用回折ソフト RIETAN-FP、MEM 解析三次元可視化 (VENUS) システムは世界のユーザーに広く使われ、スタンダードソフトとして認知されている。電子密度、原子核密度を三次的に可視化するソフト VESTA は単独で広く用いられている。

F: 放射光を利用した先端計測技術の開発と先進材料応用

化学組成空間分布解析技術である蛍光 X 線イメージングについて外国では放射光を中心に走査型の研究が行われているが 1 枚の画像取得に 1 時間以上必要であり、時間軸をもつ技術とは言えない。空間分解能は最近進歩が著しく 100nm 以下の領域分析も活発であるが迅速性はない。NIMS は投影型独自技術 (特許第 3049313 号ほか) により 1 秒画像取得を標準とし、世界初ビデオレート元素分布動画撮像に成功、一層の高速計測に取り組んでいる。表界面解析技術である X 線反射率法に時間分解能を付与、時々刻々の変化を捉える技術開発 (特許第 3903184 号) に成功、実験室系 X 線源ベースでも 1 秒以下のライブ計測ができています。この速度での時分割計測はどの機関も成功しておらず、圧倒的に高い競争力と言える。

7. 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 3 参照)。

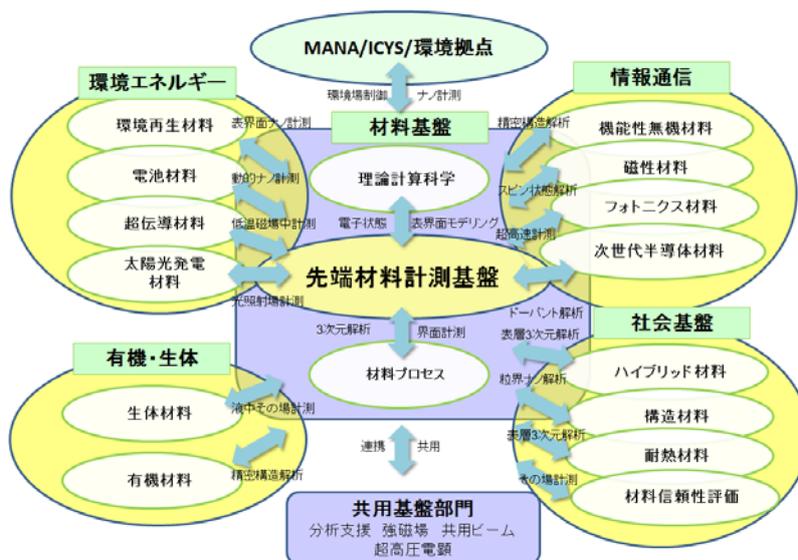


図 3 本プロジェクトと NIMS 内の研究プロジェクト等との連携関係

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。特に平成 24 年度から開始された文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業に微細構造解析プラットフォームの実施機関ならびに代表機関として参加し、国内外の研究者への最先端計測技術の研究支援を推進している。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。

A: 先端表面敏感計測技術の開発と先進材料応用

NIMS 内では、GREEN や WPI-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。産総研や学振ナノプローブテクノロジー第 167 委員会と SPM ナノ計測の国際標準化で連携し、産学独からの社会ニーズに十分に対応する。

B: 先端表層領域解析技術の開発と先進材料応用

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プロジェクトと連携する。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。

C: 超先端電子顕微鏡技術の開発と先進材料応用

NIMS 内部では、WPI-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。

D: 強磁場NMR計測技術の開発と先進材料応用

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。

E: 強力中性子線計測技術の開発と先進材料応用

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、燃料電池材料、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。

F: 放射光を利用した先端計測技術の開発と先進材料応用

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。

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4）。

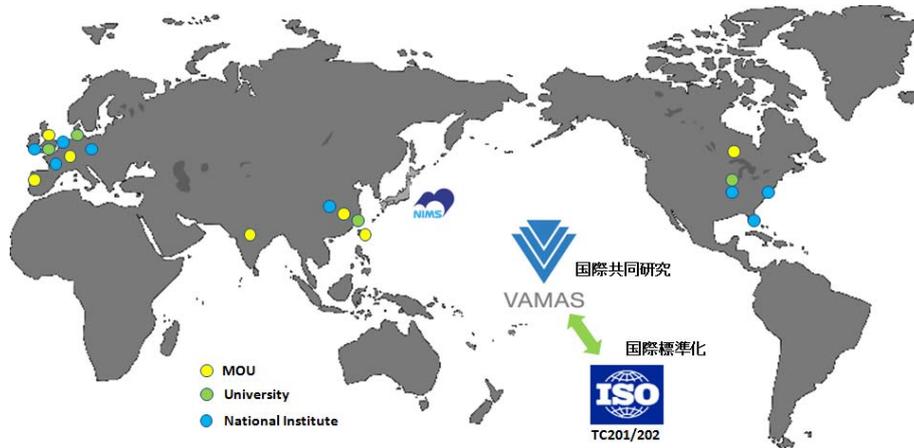


図4 NIMS先端計測基盤技術プロジェクトと海外研究機関との連携

A：先端表面敏感計測技術の開発と先進材料応用

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に関して MOU 機関である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)と連携する。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に関して MOU 締結機関である中国科学技術大学、浙江大学と連携する。標準化に関しては VAMAS や ISO/TC201 を通じて国際共同研究を推進する。

B：先端表層領域解析技術の開発と先進材料応用

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 や ISO を通じて国際共同試験/研究を行う。

C：超先端電子顕微鏡技術の開発と先進材料応用

国際連携については、共焦点走査透過電子顕微鏡による3次元ナノ立体計測技術の開発に関し、Oxford大との共同研究（共同で実験、論文執筆等）を行っている。

D：強磁場NMR計測技術の開発と先進材料応用

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。

E：強力中性子線計測技術の開発と先進材料応用

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」(研究代表；北澤英明)を通して世界有数の大型パルス中性子施設である英国 ISIS、米国 LANSCE、SNS、英国放射光施設 Diamond との国際共同研究を実施している。(a)次世代大容量記憶メモリとして期待される「新奇マルチフェロイクス」、(b)再生可能エネルギー利用が期待される「熱電材料」、(c)低減衰光通信デバイス高輝度ディスプレイ利用が期待される「希土類添加発光材料」がテーマである。希土類添加発光材料研究に関して緊密な共同研究を展開させるためにマンチェスター大 Photon Science Institute (PSI)と MOU を締結した(2011年)。若手研究者を上記機関に派遣し、最先端量子ビーム共同研究を推進する。

F: 放射光を利用した先端計測技術の開発と先進材料応用

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。ISO の X線反射率の国際標準化活動にも VAMAS や ISO/TC201 を通じて協力する。

8. まとめと将来展望

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が必要と考えている。ナノテクノロジー・材料分野における産学官の研究開発を幅広く底支えし、最先端のナノ研究施設の共用促進により、マテリアルイノベーションを加速する研究基盤拠点（プラットフォーム）の構築が国の施策として推進されている。このような背景から、平成 24 年度 7 月から開始された文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業の「微細構造解析プラットフォーム」に本プロジェクトは積極的に参画し、NIMS が開発してきた先端計測施設群の共用化と高度な研究支援を推進している。

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い、協働ネットワークの構築によりトップクラスの研究を先端計測技術が牽引している。特に、米国ではイノベーションにおける先端計測技術の重要性が認識されている。たとえば、米国標準技術研究所(NIST)は、計測システムの包括的評価を行い、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障壁となる事例を抽出し、計測技術開発の重要性を指摘した¹⁾。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。米日独の分析機器市場における世界シェア(93%)は 3 カ国の科学技術先進性を示している²⁾。米独は国が先端計測機器の開発を先導しており、我が国にも研究開発独法がリスクの高い先進技術開発を先導すべきである³⁾。さらに、先進的な計測技術の世界市場での普及には、定量化と標準化が重要である。標準化においては、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^{4,5)}。上記観点から、本プロジェクトの将来構想としては、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「先端計測における中核的研究拠点」を構築したい。

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, T. Kurosawa: Global standardization of scanning probe Microscopy, *Nanotechnology* 18, 084002 (2007).
- 5) 藤田大介: 走査型プローブ顕微鏡データマネジメントの標準化, *J. Vac. Soc. Jpn.*, 56, 252-257 (2013).

3 サブテーマの概要

1. 研究背景

先進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、超微細化の進展に従い、原子層レベルの精度での表面ナノ構造創製技術が必要となってきた。このため、表面での成長や反応、加工を原子スケールで観察・評価し、制御する技術の必要性が高まっている。特に、表面機能材料の研究分野では、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。欧米では、表面感性を有する先端計測装置が開発され、材料における重要課題に活用されている。本サブテーマはプロジェクトの目指す「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、「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。「計測のための計測技術」から脱却し、「材料イノベーションを推進する計測技術」を目指す主旨に沿った「最表面敏感な先端計測技術の開発と応用」を推進する。また、社会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を推進し、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も主導的な役割を果たす。

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う。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。

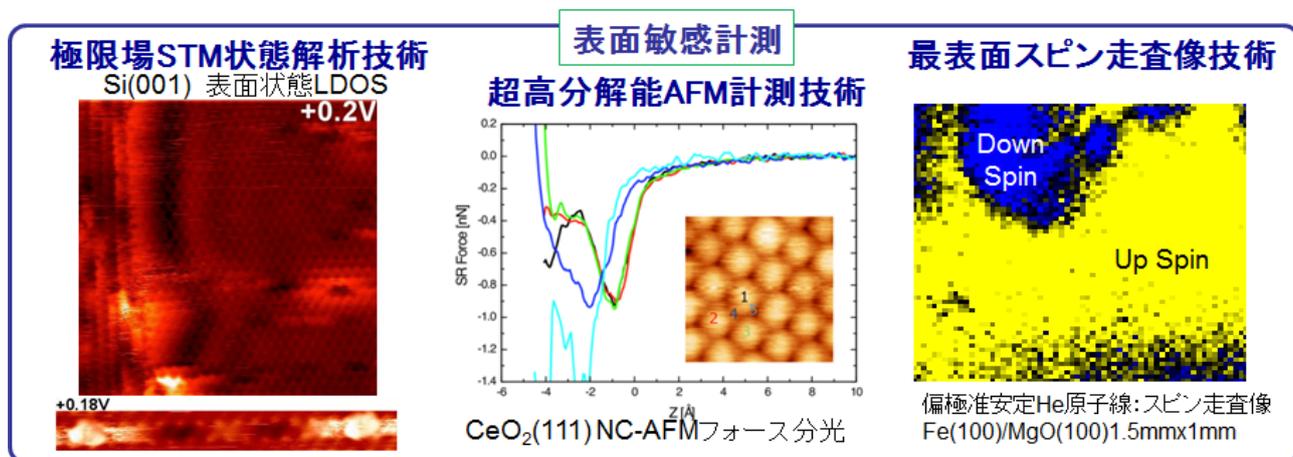


図1 「先端表面敏感計測技術」サブテーマにおけるこれまでの実績（コア要素技術）

2. 研究目的

物性や材料機能の多くは、多様な場（高磁場、極低温、高温、真空など）において、最表面（界面）もしくは最表面（界面）近傍において発現される。また、材料創製には、超高真空、ガス雰囲気、分子線照射、プラズマ、光照射などの場が用いられ、ナノ構造の創製、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において進行する。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spin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spin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。

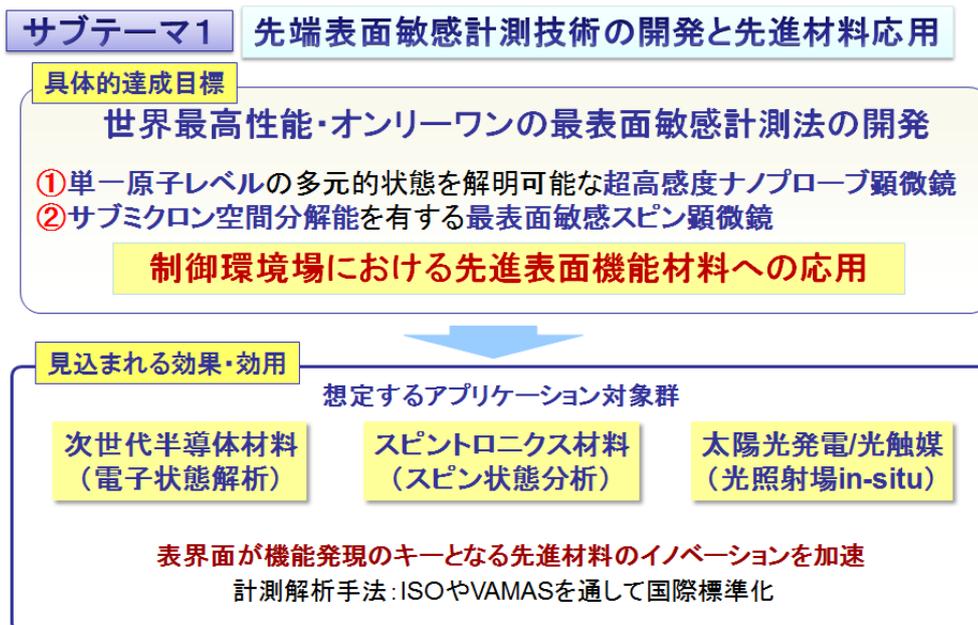


図2 「先端表面敏感計測技術」サブテーマにおける具体的達成目標、見込まれる効果・効用

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」の中核的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24年度は、表面ナノプローブ顕微鏡計測技術ならびに表面スピン顕微鏡計測技術の開発に対する多様なニーズに対応するための計測基盤要素技術を開発する。具体的には、低温低振幅 FM-AFM/STM 同時計測系、放出電子顕微鏡技術、スピン・回転状態制御分子線制御技術など表面敏感計測に係る要素技術を開発し、平成24年度目標を達成した。また、最終目標としては、単一原子レベルの多面的状態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/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	
	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	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

4. 平成24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

極低温・高磁場 STM の低ノイズ化

サブ meV のエネルギー分解能を達成する走査型トンネル顕微鏡(STM)装置の実現を目指して、これまでトンネル電流に出現する機械的、電気的ノイズの改善に努めてきた。平成24年度は、装置導入当初より精密なトンネル分光の妨げとなってきた機械ノイズの除去に成功した。図3のノイズスペクトルが示すように、装置改善前は4.3Hzと25Hzにセットポイント電流値の数%に相当する大きなピークが確認できる。従来、STMヘッドは、外部からの振動を緩和するためにコイルで吊られており(内部除振機構)、真空中で自由に振動することができた。これらのノイズ強度は、磁場印加中に渦電流によってヘッドの動作が制約を受けると著しく減少することが判明した。そのため、定常的なSTMヘッドの振動がノイズの原因であると判断し、内部除振機構の撤去を行い、STMヘッドの固定を実施した。その結果、これらのピークを除去することに成功した。これにより、トンネルスペクトル測定時の積算時間が短縮でき、測定的高速化が計れた。また、この改造によりエネルギー分解能も改善しているはずであり、今後、その効果を検証していく。一方、内部除振機構を撤去したことで、STMが実験室内に進入する騒音やわずかな振動に敏感になることを回避できなかった。その対策として、防音室やアクティブ除振機構の設置が望まれる。

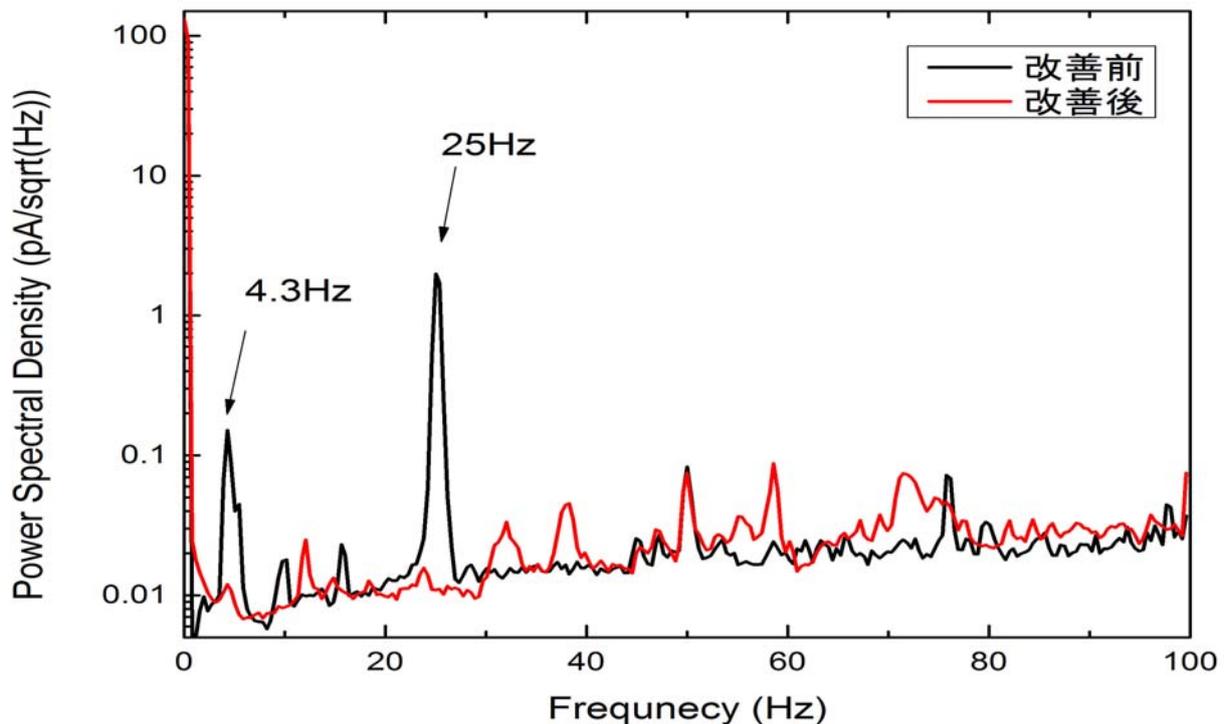


図3 極低温・高磁場 STM 装置におけるトンネル電流のノイズスペクトル。測定は4.5KのAg(111)表面においてセットポイント +1.0V, 100pA で実施。改善後のスペクトルにおいて、いくつか見られる小さなピークはSTM探針の状態によるものであり、装置自体のノイズではない。

Ag(111)表面上におけるシリセンの成長

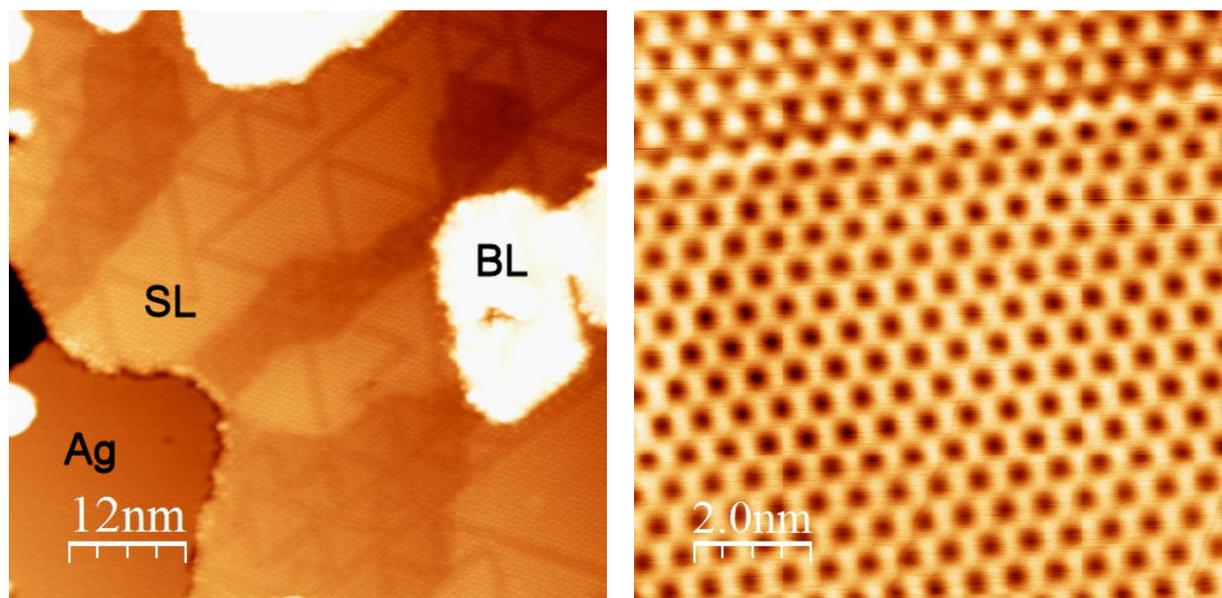


図4 Ag(111)表面上に成長したシリセンのSTM像. サンプルバイアス:-1.0V, トンネル電流:0.1nA, サンプル温度:4.5K..

グラフェンと並びその物性に注目が集まる新材料のシリセンの成長実験を行った。シリセンはグラフェンと同様な蜂の巣構造を持つシリコンの二次元物質とされ、2009年に銀表面において初めてその成長が報告された。2012年には、シリセンに関する報告が相次ぎ、物性研究が本格的に開始された。シリセンはAg(111)表面にSi原子を蒸着することにより作製されるが、グラフェンのように独立して存在できる二次元物質であるのか、Ag表面に形成するSiの超構造の一種なのか、現在のところ不明である。成長時の僅かな基板温度の変化によって、 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 、 $\sqrt{7}\times\sqrt{7}$ 、 $2\sqrt{3}\times 2\sqrt{3}$ 、 4×4 など様々な周期性を持つ構造が現れる。これらの構造の成長条件を探り、トンネル分光により電子状態の計測を行った。一例として、図4に最小の周期構造を持つ、 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 構造(ユニットセルサイズ:0.65nm)のSTM像を示す。左図では銀基板、単層シリセン、および二層シリセンのアイランドが確認できる。上に列挙した構造の中でこの $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 構造だけが電子定在波を示すことを確認しており、二次元物質のシリセンとして最も有力な構造である。今後、大面積・高品質のシリセンの成長方法を検討し、その電子状態をはじめとする様々な物性研究を行っていく予定である。

【物質・材料研究への応用】

LT-STMとDFT計算によるSi(100)表面吸着P分子の構造解析:

超高真空環境にてInPからSi(100)表面に蒸着されたリン(P)分子の吸着状態を、低温走査型トンネル顕微鏡(LT-STM)と密度汎関数理論(DFT)計算を使って詳細に解析した。Pの表面吸着構造としては、P二量体の4つの構造とP四量体の1つの構造の合計5つの別個の構造がSi(100)表面上でSTMによって観察された。バイアス依存のSTMイメージとDFT計算に基づいてシミュレーションされたイメージ間の比較により、これらの吸着分子の吸着サイトと構造を決定した。またそれらの電子構造と安定性を議論した。さらに、最小エネルギー状態へのP吸着子のSTM誘起構造変換を示した[1]。

HOPG(0001)表面のNiナノ結晶のLT-STM解析:

超高真空環境にてHOPG(0001)表面上に蒸着されたNiナノクラスターの成長モードを低温走査型トン

ネル顕微鏡(LT-STM)により明らかにした。異なる蒸着条件とアニール温度における Ni クラスターのサイズ、粒度分布、および形状を詳細に評価した。アニール処理により擬六角形へ形状変化し、単結晶 Ni クラスターの形成を示した。また、STM 探針により個々の Ni クラスターをピックアップするための再現可能な方法を見いだした[2]。

UHV-STM によるルチル $\text{TiO}_2(110)$ 表面上 Co フタロシアニンの吸着：

温度可変型走査型トンネル顕微鏡・トンネル分光によりルチル $\text{TiO}_2(110)$ 表面上の Co フタロシアニン分子の吸着特性を調査し、吸着特性が蒸着条件に強く依存することを示した。高い基板温度と低い蒸着速度では、分子は単層被覆率まで凝縮することなく表面上で固定される。基板温度は、分子と基板の間で接合性の決定において重要な役割を果たす。固定された分子は界面でギャップ状態を導入し、局所的に表面バンドギャップを減少させる[3]。

4.2 表面スピン顕微鏡計測技術の開発

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。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、図5に示すように表面電子を放出する。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。

酸素分子のスピン・回転状態制御：図に示すように酸素分子は互いに平行なスピンを持つ2個の対電子を保持しながら（3重項）2原子分子として回転しているため、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。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・スピン効果の解明を目指して研究を進める。

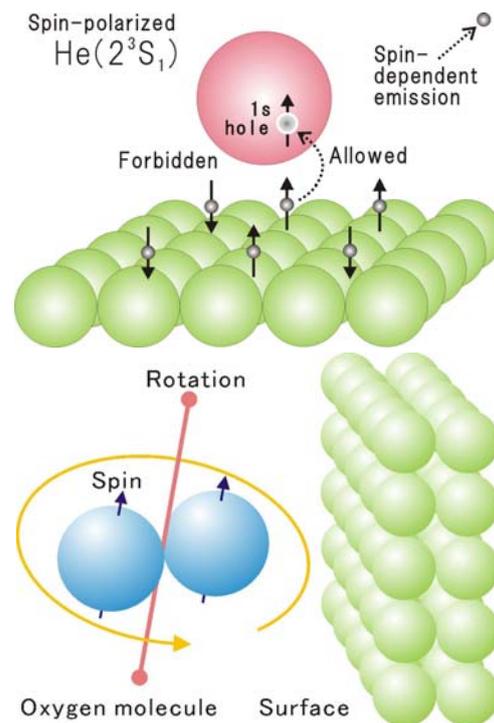


図5 準安定ヘリウム原子の脱励起（上）
回転しながら表面に接近する酸素分子（下）

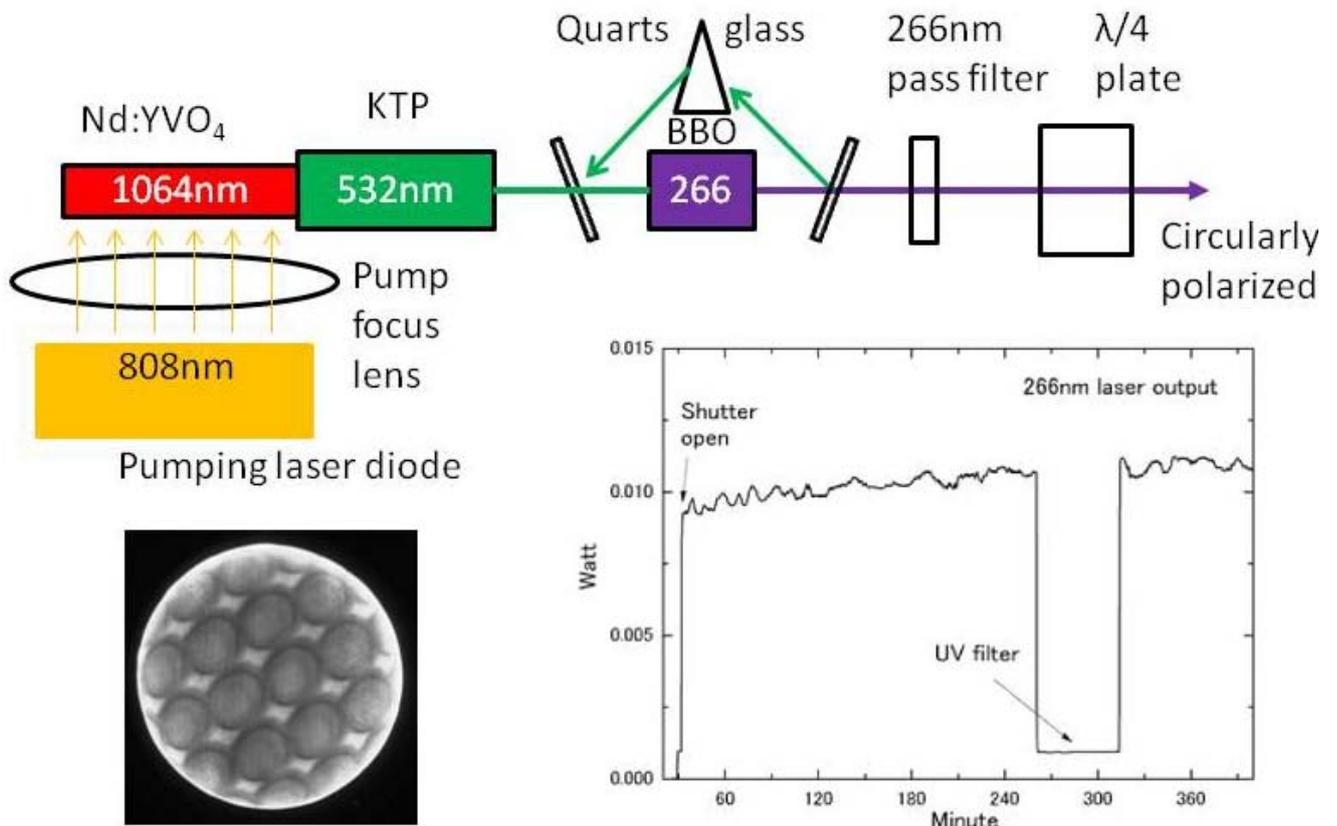


図6 266nm レーザーシステムと PEEM 像 (FOV:50 μ m)

平成 24 年度は、前年度までに開発した水銀ランプ励起の photoemission electron microscope (PEEM) と高密度準安定 He 原子線 metastable-atom emission electron microscope (MEEM) の複合システムのうち PEEM 励起光源として新たに 266nm で連続発振する紫外光レーザーを開発し、レーザー PEEM 像を撮影した。レーザーは、通常、円偏光への変換が容易で magnetic circular dichroism (MCD) 効果を観測するのに適している。しかしながら、光電子を放出させる PEEM 光源には、仕事関数を超える深紫外域の波長が要求される。従来、短波長域でのレーザーは、パルス発振あるいはパルス光の高調波変換によるものであった。パルスの場合、時間当たりの平均出力は小さくても、パルス当たりの光子数が大きく、短時間に放出された高密度の光電子によって空間電荷効果が生ずる。これを回避するために、我々は、図 6 に示す、効率の良いリングレーザー構成によって約 10mW の 266nm 連続波を得、これを用いて PEEM 像観察ができることを確認した。

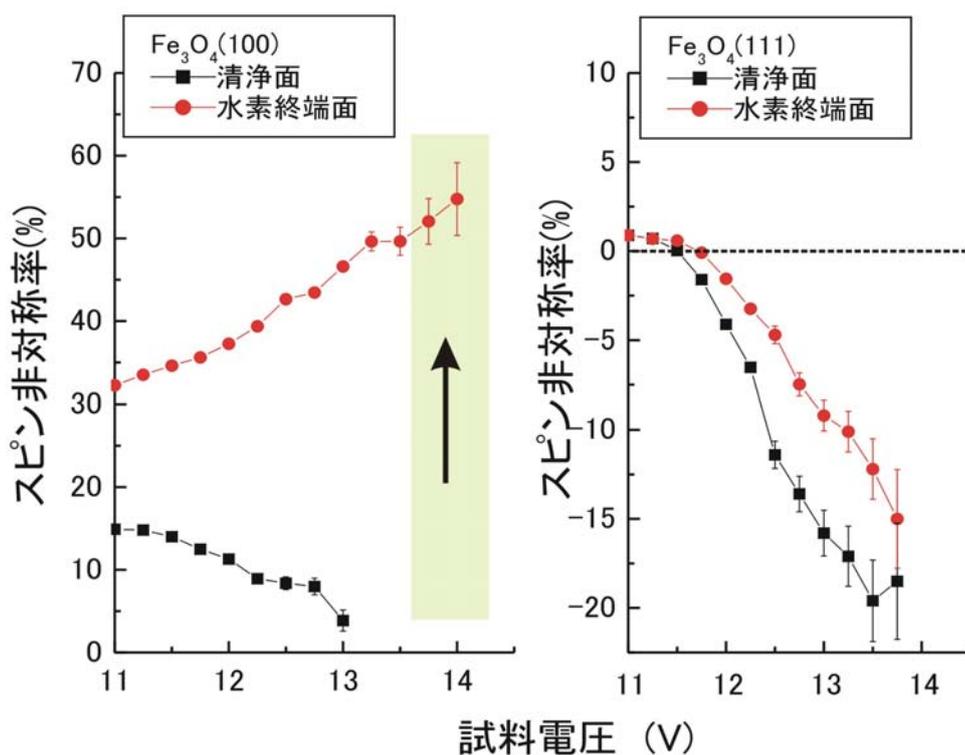


図7 Fe₃O₄(111)面と(100)面の電子スピン偏極

【物質・材料研究への応用】

酸化鉄表面スピン特性の解明と界面制御によるハーフメタル特性の向上：

酸化鉄 (Fe₃O₄) は、スピントロニクス材料として有望なハーフメタルであるが Fe₃O₄ を用いたトンネル磁気抵抗では性能は低く、一定しないことが報告されていた。スピンを揃えた、偏極準安定ヘリウムビームを用いた最表面スピン計測を行ったところ、スピン偏極度が Fe₃O₄ 結晶内部の-100%と大きく異なっており、図7に示すとおり、(111)面と(100)面で電子スピン偏極の極性の反転を観測した。さらに、(100)面については水素終端によりスピン偏極が大幅に回復することが分かった[4]。本成果は2012年5月25日にNIMSプレス発表された。

分子軸とスピンの向きを指定した酸化反応の実現：

前年度までに開発した、世界初の六極磁子による単一量子状態[(J,M)=(2,2)]のみの酸素分子ビームを用いて、素子開発で重要なシリコンの表面酸化過程を初期付着確率の計測によって調べたところ、シリコン表面に飛来する分子のうち、分子軸がほとんど表面平行なもののみが解離吸着しており、表面酸化では酸素の分子軸の向きに対する制約が強いことが初めて証明された[5]。本成果は2012年4月26日にNIMSプレス発表された。

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)、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 7 月から開始された文部科学省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を開始した。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。

- ・東邦大学との共同研究 (表面脱離を利用した金属表面水素の挙動観察)
- ・核融合科学研究所との共同研究 (金属内部水素の挙動)
- ・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)
(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)
- ・横浜国立大学とのとの共同研究 (鉄シリサイドの構造と電子状態)
- ・東京理科大学、東洋大学との共同研究 (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)
- ・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)
- ・学振ナノプローブテクノロジー第 167 委員会との連携 (SPM 計測技術の標準化、ロードマップ)

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】

- ・国際イベリアナノテクノロジー研究所との連携 (金属ナノ粒子等のナノプローブ解析)
- ・中国科学技術大学との連携 (超分子系等の先進ナノプローブ表面解析)
- ・浙江大学シリコン材料研究所との連携 (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 (先端分光分析技術の開発に関する共同研究)
- ・Max-Planck Institute for Polymer Research との連携 (Surface and interface stress of thin film on silicon or metal substrate)

【その他の機関】

- McMaster University および University of Surrey と連携（イオン注入によるレアアース添加材料の開発）
- IBM Research GmbH (Rüschlikon) 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）
- VAMAS TWA2 との連携（SPM 探針形状定量計測に関する国際ラウンドロビンテスト）
- ISO TC201（表面化学分析）との連携（SPM 国際標準化の推進）

6. 今後の方針

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」として期待される。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鏡計測技術により、メインテーマの目指す「最表面敏感計測における先端計測基盤構築」に向けて重要な貢献を行う所存である。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も ISO TC201 や VAMAS において主導的な役割を果たしたいと考える。2011年に発行された SPM 標準データフォーマットの国際規格に引き続き、探針形状評価、探針形状効果補正など、さらに SPM によるナノプローブ表面計測法の定量化・標準化研究を国際的な協働スキームで推進する[6]。

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、環境場を制御しながら高分解能状態計測可能なナノプローブ計測技術に注力する。物質・材料研究への応用としては、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開発を推進する。SHIM に関してはナノプローブ計測加工技術としての利用技術の開発と材料研究への応用を展開する。

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。

また、NIMS は最先端計測の共用化を推進する立場から、2012年度から開始された文科省ナノテクノロジープラットフォーム事業において微細構造解析プラットフォーム実施機関として参加し、極低温高磁場 STM や SHIM を 2012年7月から国内外の研究支援に供しており、今後とも推進する所存である。

参考文献

- [1] K. Sagisaka, M. Marz, D. Fujita, D. Bowler, *Phys. Rev. B*, **87**, 155316 (2013).
- [2] M. Marz, K. Sagisaka, D. Fujita, *Beilstein Journal of Nanotechnology*, **4**, 406-417 (2013).
- [3] N. Ishida, D. Fujita, *J. Phys. Chem. C*, **116**, 20300-20305 (2012).
- [4] A. Pratt, M. Kurahashi, X. Sun, D. Gilks, Y. Yamauchi, *Phys. Rev. B*, **85**, 180409(R) (2012).
- [5] M. Kurahashi, Y. Yamauchi, *Phys. Rev. B*, **85**, 161302 (2012)
- [6] D. Fujita, *J. Surf. Anal.*, **19**, 188-194 (2013).

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。この状況をブレイ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身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24年度の成果

4.1 直線偏光X線により励起された光電子の脱出深さの計算

直線偏光したX線により励起された Si, Cu, Au における平均脱出深さ, MED, を計算し, 非対称性パラメータの効果について検討した。光電子のエネルギー範囲は 50 eV から 10 keV, 非対称性パラメータ β は -1 から 2 (0.5 ステップ), 検出角度は $0 - 80^\circ$ である。これらの測定系説明を Fig. 4.1-1, 計算結果の一部を Fig. 4.1-2 に示す。Fig. 4.1-2 から, いずれの元素においても, $\beta \geq 0$ の条件では MED は対応する IMFP よりも小さい。これは弾性散乱の効果による。また, IMFP と MED の弾性散乱効果による相違はエネルギーが小さく, かつ原子番号が大きいほど大きくなっている。一方, s

$\beta = -1$ の条件では, Si では 200eV, Cu では 1000eV, Au では 200eV 前後と 2000eV 以上で IMFP よりも大きな値をとっている。これは注目すべき結果である。この測定条件では, $\beta = -1$ のときは弾性散乱が存在しなければ本来光電子は検出されない。しかし, 現実的には弾性散乱の影響により光電子の発生時の方向が変えられ, 検出されるものであり, forward focusing effect と呼ばれる効果によるものである[4.1.1]。

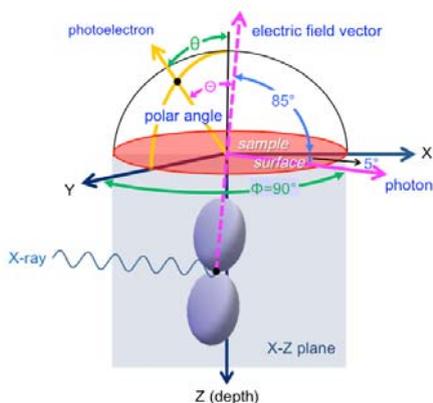


Fig. 4.1-1. Schematic diagram of the experimental configuration for Monte Carlo calculations of the emission depth distribution function.

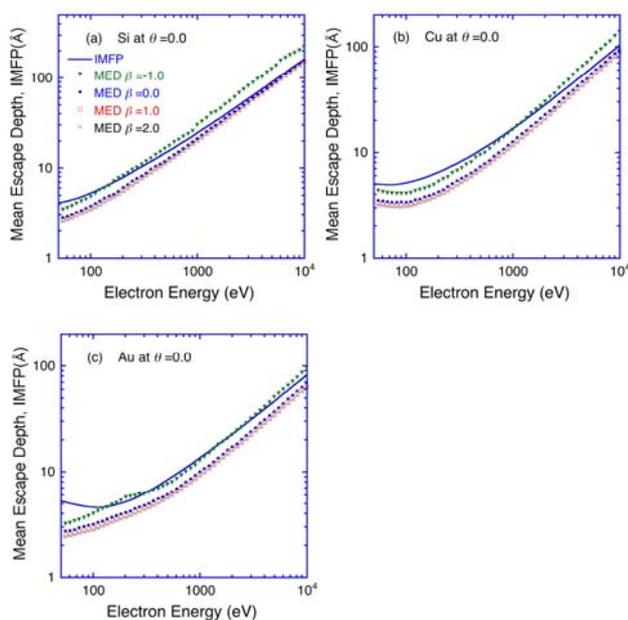


Fig. 4.1-2. MED results as a function of photoelectron energy for Si, Cu, and Au. (The emission angle, $\theta = 0.0$ with respect to the surface normal; the symmetry parameter, $\beta = -1.0, 0.0, 1.0$ and 2.0). The solid lines represent the IMFPs in the corresponding elemental solids.

参考文献

[4.1.1] H. Shinotsuka, H. Arai, T. Fujikawa, Phys. Rev. B, 77 (2008) 085404

4.2 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 (Angle-Resolved Reflection Electron Energy Loss Spectroscopy: AR-REELS) 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。反射電子の検出角度を変化させた観察深さの異なる反射電子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、表面近傍層とバルク層のエネルギー損失関数を実験的に分離することに成功している。良く知られているように実用材料の表面近傍層は、イオンビームスパッタのような表面清浄化処理を施しても、サブ nm~数十 nm レベルの厚さの表面近傍層は、バルクと異なる変質層となる場合が非常に多い。従って、表面変質層の影響を回避してバルクのエネルギー損失関数を求める本手法は、試料の表面清浄化処理の履歴に依存せずに、バルクのエネルギー損失関数を再現性良く得ることができるロバスト性の高い手法である。この高いロバスト性は、イオンビームスパッタによる表面清浄化処理を施した試料や脱酸素水を使った化学エッチングによる表面清浄化処理を施した試料など、種々の表面層を持つ複数の試料で本手法を行い、表面層の状態に依存せずにバルクのエネルギー損失関数が得られることを実験的に示した[4.2.1]。

本手法は、当然ながら表面層のみのエネルギー損失構造を得ることに利用できる。図 4.2-1 は、脱酸素水によって化学エッチングを行った GaAs 試料の表面層の非弾性散乱断面積とバルク層の非弾性散乱断面積を抽出したものである。なお、GaAs 表面の酸化層は化学エッチングによって除去されたことを X 線光電子分光 (XPS) により確認した。また XPS の結果は、表面に水の単分子層が存在していることも明らかにした。図 4.2-1 に見られる表面層の非弾性散乱断面積は、(表面をスパッタクリーニングをした他の試料で観察される) GaAs の表面プラズモンとは大きく異なる構造となっており、表面層の電子構造を抽出できることを明らかに示した。この結果は、本手法が、ナノ薄膜デバイスにおいて表面近傍に存在する界面の電子構造を抽出する手法となり得ることを示唆している。

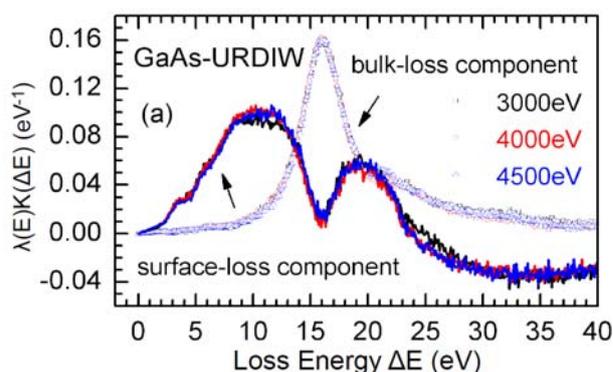


図 4.2-1. 角度分解 REELS スペクトルの因子分析によって求めたバルク層の非弾性散乱断面積 (□, ○, △) と表面層の非弾性散乱断面積 (実線)。電子線の入射エネルギーを 3000 eV (黒色), 4000 eV (赤色), 4500 eV (青色) に変えて、観察深さを変えた REELS スペクトルから得た結果。

参考文献

- [4.2.1] H. Jin, H. Shinotsuka, H. Yoshikawa, H. Iwai, M. Arai, S. Tanuma and S. Tougaard, *Surf. Interface Anal.* **45**, 985 (2013)

4.3 励起エネルギー掃引によるマグネタイト (Fe_3O_4) の $\text{Fe } K\alpha_{1,2}$ の変化の観察

1) 背景と目的

物質表層に含まれる様々な元素の化学状態を電子スペクトルによって把握するためには、化学状態により生ずるスペクトル変化の機構を解明することが最も重要である。多くの場合、電子スペクトル（光電子スペクトルもしくは Auger 電子スペクトル）の生成機構の最初の過程は内殻準位の励起であることから、励起に合わせて生ずる原子全体の軌道緩和及びそれに伴う価電子帯の変化を取り込んだ内殻準位の変化を把握することが要点となる。

この内殻準位の検討は、励起された内殻準位に対してより浅い準位より電子が緩和する際に放出される光子（特性X線）を精密に計測することによっても、同等な検討が可能である。特性X線を利用すれば、測定系に超高真空が不必要であり、また絶縁物や蒸気圧の高い試料も容易に対象と出来るなど、励起電子を直接計測するよりも格段に容易かつ広範囲な試料に対する測定が可能となる。この観点から、内殻準位間の電子遷移に起因する特性X線スペクトルの化学状態に対する変化について、様々な検討を積み重ねてきた。

特性X線スペクトルの変化は、線のエネルギー変化（シフト）と形状変化の2つに大別できる。これまでの検討から、線のエネルギー変化はその原子の価電子帯の構造変化が与えるトータルの有効電荷の変化とそれにもっとも寄与の大きい原子軌道の方位量子数により原子ポテンシャルの変化が支配され、内殻準位のエネルギー変化の量と方向が決まることが明らかになっている[4.3.1]。

一方、形状についてはさほど明確になっていない。励起された内殻準位を緩和する電子が価電子である場合は、スペクトル形状変化はほぼ価電子帯の分子軌道と緩和時の選択則で決まることが定説となっている。しかし、緩和する電子がまた内殻電子であった場合（内殻間電子遷移）の形状変化は、未だに不明の部分が多い。第一遷移金属元素の場合、VII B 属より軽い場合は 3d 不対電子と内殻空孔によるスピンスピン相互作用が大きく寄与しているが[4.3.2]、VIII 属より重いと 3d 不対電子の影響は相対的に小さくなり多重イオン化の影響が明確になってくると考えられる。多重イオン化過程は励起エネルギー依存性があるため、励起エネルギーを下げるほどこの寄与を押さえることが出来る。したがって、その特性X線の励起閾値（吸収端エネルギー）前後の範囲で励起エネルギーを掃引し、スペクトル変化を観察することで、関連する知見を得ることが出来る[4.3.3]。

以上の点を背景として、3d 不対電子の寄与が相対的に少ない鉄の内殻間電子遷移線である $K\alpha_{1,2}$ (2p-1s 遷移) について、K 吸収端近傍で励起エネルギーを掃引した場合のスペクトル変化を観察した。試料としては、マグネタイト (Fe_3O_4) を用いた。一般に単独酸化状態をとる鉄の酸化物は、そのほとんどが絶縁体である。それに対し、マグネタイトは2種類の酸化状態 (Fe^{2+} 、 Fe^{3+}) を含み、金属状態では無いにもかかわらず常温で導体であるなど特異な基礎物性を有し、多くの実用材料に利用されている。したがって、単一の酸化状態をとる絶縁体と異なる振る舞いが規定できることから選択したものである。

2) 試料及び実験

測定試料は、金属 Fe、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 FeTiO_3 及び Fe_3O_4 を用いた。金属は純度 99.5%の板状で、エネルギー基準として用いた。また、 Fe^{3+} の状態標準として $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を、 Fe^{2+} の状態標準として FeTiO_3 を用いた。酸化物試料は、いずれも岡山大学工学部・藤井達生教授により合成されたものである。これらは合成後、粉砕され、粉末X線回折法により構造を確認して試料とした。

測定は、SPring-8 BL46XUにて行った。励起エネルギーは、酸化物のFe K吸収端(7120~7125eV)を含む、7101, 7103, 7105, 7106, 7108, 7109, 7114, 7117, 7120, 7125, 7130及び7150eVである。試料に放射光を当てて生成されるFe $K\alpha_{1,2}$ の高エネルギー分解能分光には、二結晶型分光器(RIGAKU 3580EKI)を用いた。分光結晶にはGe(111)($2d = 0.6432 \text{ nm}$)を2枚用いた。

3) 結果と考察

図4.3-1(a)~(d)に全試料の測定結果を示す。いずれのスペクトルも、励起エネルギーが高いと比較的シャープな形状を示すのに対し、励起エネルギーが低いほど強度も弱く低エネルギー側へシフトしかつテリングの大きな形状を示していることがわかる。また、図4.3-2に、励起エネルギーに対するスペクトルの最大強度値の変化をプロットしたものを示す。これは、XAFSスペクトルに対応する

(XAFSスペクトルとするには、面積強度の変化を用いる)。図4.3-1(b)及び(c)と図4.3-2を比較すると、 Fe^{3+} ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)で7125eV、 Fe^{2+} (FeTiO_3)で7120eVを境にしてスペクトル形状の変化が始まっていることがわかる。すなわち、この二つの値はそれぞれの状態のK吸収端のエネルギー位置にほぼ相当しており、それより低い励起エネルギーでは内殻電子は完全に励起されないため、仮想準位からの緩和で説明される電子ラマン散乱が生じていると結論できる。

以下に、図4.3-1の結果から得られた興味深い3点の知見について報告する。

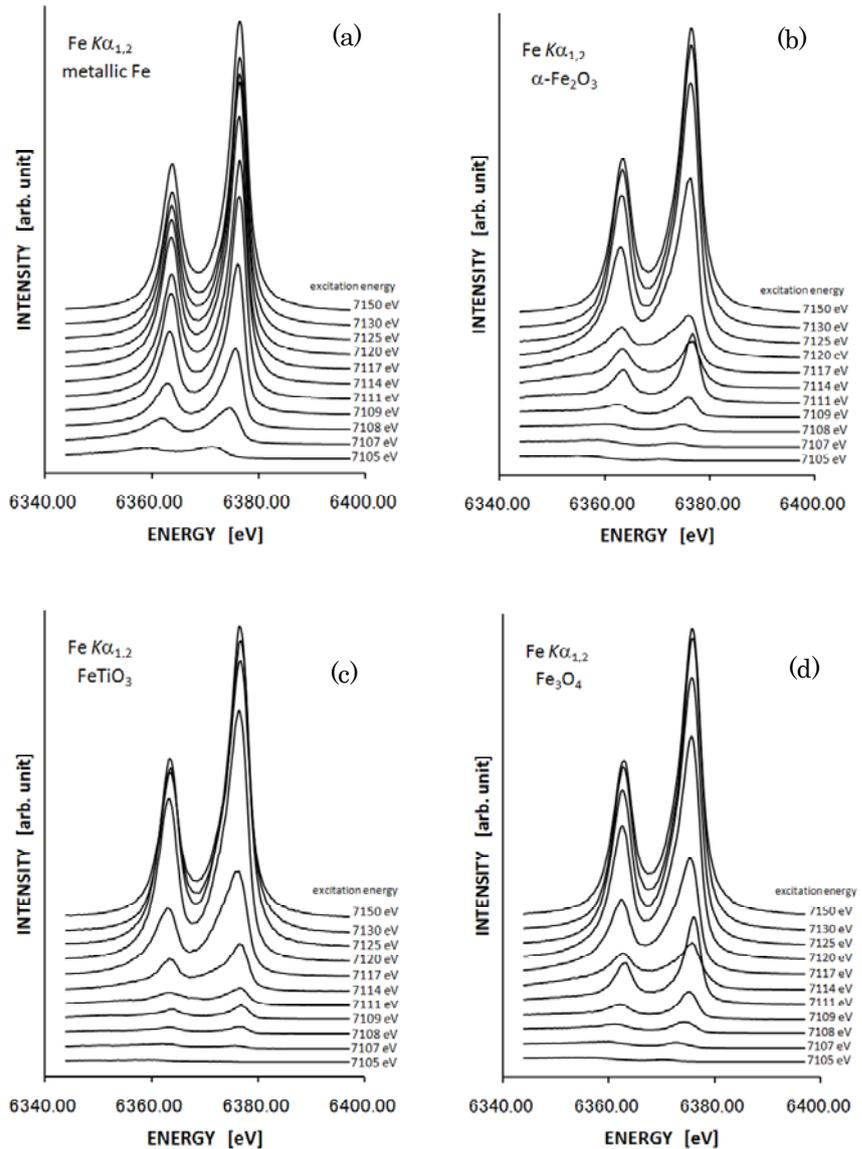


図4.3-1 励起エネルギーを変化させて測定された高分解能Fe $K\alpha_{1,2}$ スペクトル (a)金属Fe (b) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (c) FeTiO_3 (d) Fe_3O_4

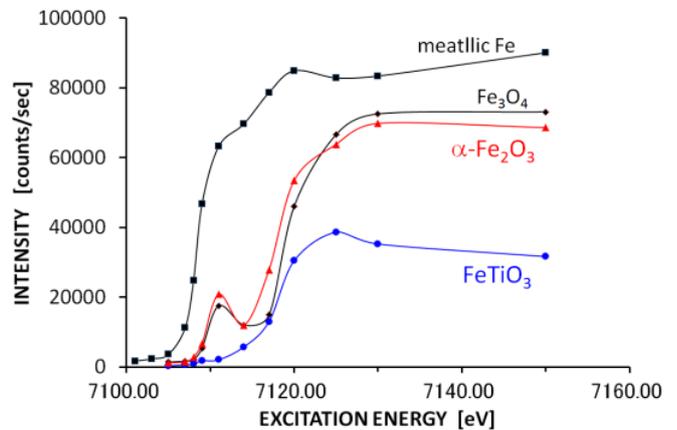


図4.3-2 励起エネルギーを変化させた場合の、各試料のFe $K\alpha_{1,2}$ ピークトップにおける強度変化。

A. 吸収端から十分に高いエネルギーで励起した場合

図 4.3-3(a)は、 Fe^{3+} (7125eV) および Fe^{2+} (7120eV) いずれからも十分高い 7150eV で励起した場合の、4種類試料の $\text{Fe } K\alpha_{1,2}$ の比較である。形状変化が識別しやすいよう、面積強度で規格化して示してある。これを見ると、 Fe^{2+} の方が幅が広く、かつ高エネルギー側へわずかにシフトしている事がわかる。また、 Fe_3O_4 の $\text{Fe } K\alpha_{1,2}$ は、 Fe^{3+} ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) のそれと大変よく似ていることがわかる。

実際、この両者はほとんど区別がつかない。図 4.3-3(b)は、 Fe_3O_4 の $\text{Fe } K\alpha_{1,2}$ に対して、同じ励起エネルギーで得られた $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 及び FeTiO_3 の $\text{Fe } K\alpha_{1,2}$ を用いて、非線形最小二乗法を用いてピーク分離解析を行った結果である。本来 Fe_3O_4 は、そのスピネル構造により $\text{Fe}^{3+} : \text{Fe}^{2+} = 2 : 1$ が定説であるが、図 4.3-3(b)はほぼ Fe^{3+} の特徴しか示していない。一方、 $\text{Fe } K\alpha_{1,2}$ とピーク分離解析の併用による Fe^{3+} と Fe^{2+} の存在比率の決定の有用性は、例えば溶岩試料の解析等で別途報告しており [4]、測定法や解析法の問題では無い。

すなわちこの結果は、内殻間電子遷移（ここでは $2p \rightarrow 1s$ ）が生じた場合、その影響で生じた緩和で Fe^{3+} と Fe^{2+} の各サイトの価電子構造の差違がならされてしまったことを示しているものと考えられる。 Fe_3O_4 は典型的な逆スピネルであり、 Fe^{2+} はすべて 8 面体のサイトに存在しており、含まれている Fe^{3+} の半数も同じ構造をとっている。したがって、同じ配位構造をとる鉄の場合であれば、基底状態の価電子帯構造が異なっても、終状態の空孔がより深い準位に存在する場合 ($K\alpha_{1,2}$ の場合は $2p$) は、緩和の影響によりほぼ同じ電子構造にならされてしまった可能性が指摘できる。また、 FeTiO_3 中の Fe^{2+} も 8 面体のサイトに存在しているが、 Fe^{2+} の特徴を持つスペクトルを示している。したがって、この変化は配位状態の影響では無く、 Fe^{3+} と Fe^{2+} のサイト間の相互作用の強い Fe_3O_4 の顕著な特徴的な変化であると言える。

1. Fe^{3+} のプリエッジと K 吸収端の中間のエネルギー (7117eV) で励起した場合

図 4.3-4 に、同じ励起エネルギーで得られた $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 及び FeTiO_3 のスペクトルを用いて、ピーク分離解析を行った結果を示す。スペクトルの形状は、図 4.3-3 と比較するとよくわかっており、ピークの高エネルギー側が鋭く低エネ

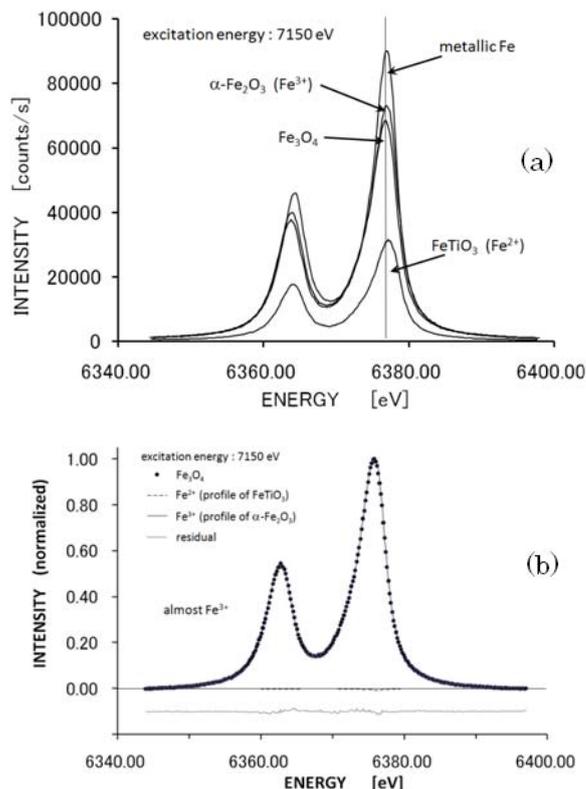


図 4.3-3 K 吸収端より十分高い励起エネルギー (7150eV) で励起した場合の、(a) 各試料の $\text{Fe } K\alpha_{1,2}$ スペクトル、及び (b) Fe_3O_4 のピーク分離による解析結果。

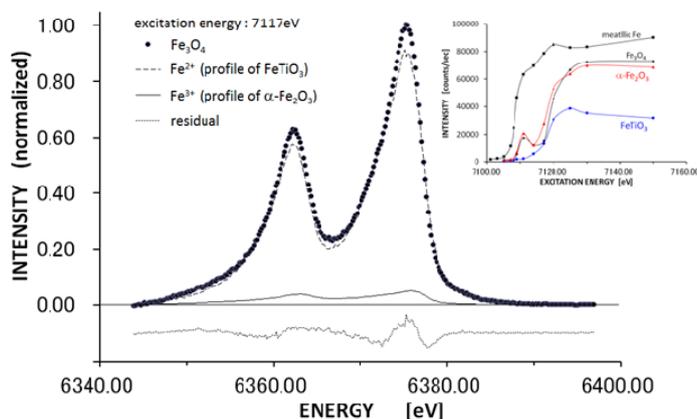


図 4.3-4 Fe^{3+} のプリエッジと K 吸収端の中間のエネルギー (7117eV) で励起した場合の、 Fe_3O_4 の $\text{Fe } K\alpha_{1,2}$ スペクトル。電子ラマン散乱に特徴的な形状が示されている。

ルギー側にテイリングするブロードな形状を示している。これは、電子ラマン散乱過程に特徴的なスペクトル形状である。

また、図 4.3-4 の結果は、この励起条件ではほぼ Fe^{2+} の信号のみ観測されていることを示している。一方図 4.3-1 及び図 4.3-2 から、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 及び FeTiO_3 ともに信号強度は十分とれることが示されている。したがって、 Fe_3O_4 ではこの励起条件では二種類の Fe^{3+} のサイトいずれからの信号強度も相対的に大変弱いと考えられ、 Fe_3O_4 の顕著な特徴の一つであると見なすことが出来る。

B. Fe^{3+} のプリエッジトップのエネルギー (7111eV) で励起した場合

図 4.3-5 に、同じ励起エネルギーで得られた $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 及び FeTiO_3 のスペクトルを用いて、ピーク分離解析を行った結果を示す。スペクトルの形状は、図 4.3-4 よりも図 4.3-3 に大変近く、吸収端エネルギーよりも十分低い励起エネルギーであるにもかかわらず、電子ラマン散乱過程は支配的では無いと結論できる。形状が図 4.3-3 に近いと言うことは、このスペクトルの生成過程は励起エネルギーが十分高い場合と同様に内殻間電子遷移であると考えられる。すなわち、励起エネルギーが

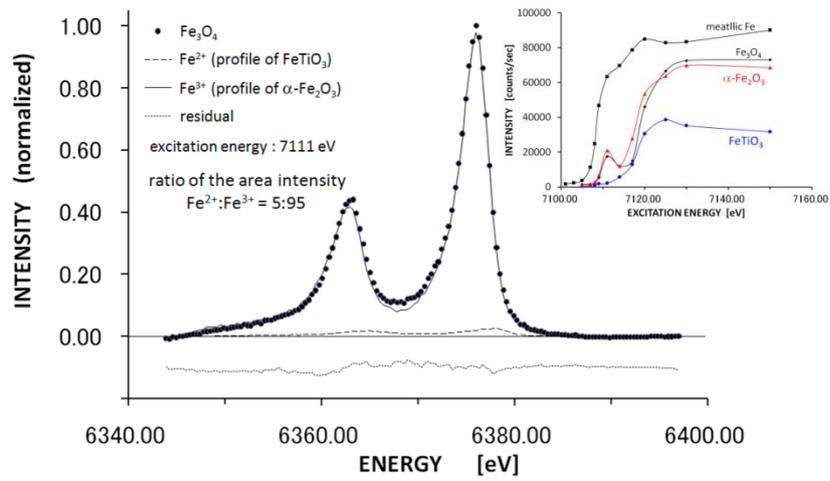


図 4.3-5 Fe^{3+} のプリエッジのトップのエネルギー (7111eV) で励起した場合の、 Fe_3O_4 の $\text{Fe } K\alpha_{1,2}$ スペクトル。電子ラマン散乱に特徴的な形状は見られず、通常の特異 X 線スペクトルとよく類似している。

プリエッジのエネルギー位置に対応している事から、励起された 1s 電子はプリエッジに対応した空の価電子帯 (空の結晶場) に共鳴励起され、生成された 1s の空孔に 2p 電子が遷移する、いわゆる RIXS (Resonance Inelastic X-ray Scattering process: 共鳴非弾性 X 線散乱過程) が生じていると判断できる。

図 4.3-6 は、図 4.3-5 のスペクトルと 7150eV 励起した場合の Fe_3O_4 のスペクトルの比較である。両者の形状はきわめてよく似ているが、RIXS によるスペクトルの方が明らかに線幅が狭い。これは、吸収端より十分低いエネルギーでの励起であることから、多重イオン化過程がほとんど生じておらず、ほぼ原子内の電子-空孔相互作用だけが形状に寄与したスペクトルになっているものと考えられる。一方、ピーク位置は、RIXS によるスペクトルの方が若干高エネルギー側へシフトしている。これは、共鳴励起過程で空の価電子帯に励起され留まった電子の影響と考えられる。すなわち、価電子帯に励起電子が存在することから、 Fe^{3+} の RIXS 過程時の原

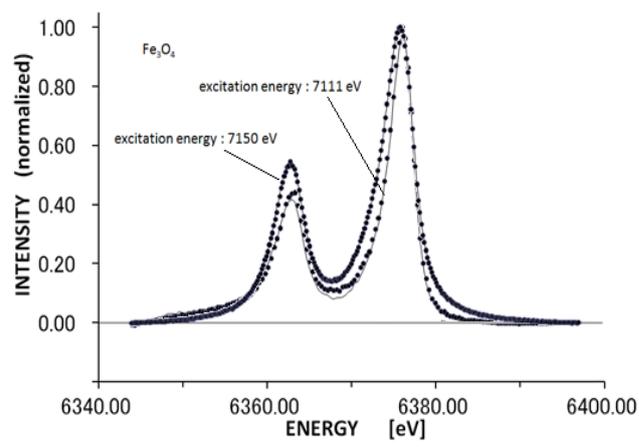


図 4.3-6 Fe^{3+} のプリエッジのトップのエネルギー (7111eV) と、吸収端より十分高いエネルギー (7150eV) で励起した場合の、 Fe_3O_4 の $\text{Fe } K\alpha_{1,2}$ スペクトルの比較。7111eV 励起では多重イオン化が生じないため、線幅が狭い。

子の有効電荷は、通常の特異X線放出時の Fe^{2+} の有効電荷に近くなっていると考えられる。また、励起電子は結晶場 (3d 軌道) に留まっているため、実質的に 3d のポピュレーションが増加することに相当するため、 $K\alpha_{1,2}$ が高エネルギー側へシフトするというこれまでの議論と矛盾しない[4.3.1]。したがって、 Fe^{3+} の RIXS によるスペクトルを議論するときは、 Fe^{2+} の通常の特異X線スペクトルを比較対象とすべきであると結論できる。

一方、なぜ RIXS に対して Fe^{2+} のサイトの寄与が見られないのかは不明である。

4) まとめ

RIXS は、2000 年代後半から注目されはじめ、XAFS 測定と並んで放射光による物性解析の手段としてポピュラーとなりつつある。しかし、バンド理論等と併用した価電子帯の構造の議論から、デバイス構築のための物性の議論に直結した報告が多く、RIXS のスペクトルが示す変化が原子構造の何に起因し、化学状態のどのような変化に対応しているかの基本的な議論はほとんどなされていない。したがって、当然ながら多重イオン化プロセスの影響をほとんど受けていないという重要な特徴も、あまり注目されていないのが現状である。

ここでは、鉄について複数の化学状態が同時に存在する Fe_3O_4 について、励起エネルギーを変化させたときの特異X線 $\text{Fe } K\alpha_{1,2}$ の変化について実験結果を示した。 Fe_3O_4 の $\text{Fe } K\alpha_{1,2}$ の変化は励起条件に強く依存し、他の酸化物と違って異なる酸化状態の混合物としては扱えない事を示した。

これらの現象を説明するには、単に Fe_3O_4 の結晶構造だけでなく、鉄原子の内殻に空孔が存在して遷移した場合の価電子帯の緩和を十分に考慮した議論を行わねばならない。現在、そのためのモデルの検討・構築と、具体的な計算を進めているところである。

なお本件は、報告者及び伊藤嘉昭 (京都大学)、朽尾達紀 (神戸大学)、寺澤倫孝 (兵庫県立大学)、藤井達生 (岡山大学)、鈴木知史 (日本原子力研究開発機構)、佐藤眞直 (高輝度光科学研究センター: SPring-8) の共同で実施した。また本結果は、The 12th Asia Pacific Physics Conference (A4-1-O2, 千葉、2013年7月) にて発表を行った。

[4.3.1] S. Fukushima, S.Ota, *Analytical Science* **26** 253 (2010)

[4.3.2] V.I.Nefedov, *Izv.Akad. Nauk. SSSR, Ser. Fiz.* **28** 816 (1964)

[4.3.3] 福島 整、伊藤嘉昭、*まてりあ* **41** 767 (2002)

[4.3.4] M.Okui, S.Fukushima M.Yamashita, M.A.Vlaicu and M.Yasui, *European Conference on X-Ray Spectrometry (EXRS-2012), Vienna (2012)*

4.4 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 深さ分解能のイオン種依存性

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・イオン入射オージェ深さ方向分析が可能である。そして、これまではスパッタリングのイオン種には Ar を用いて検討を行ってきた。この度、本装置のガス系統部の改良を行い、従来の Ar に加えて、Ne および Xe ガスが利用できるようになった。そこで、本検討では深さ分解能のイオン種依存性を調べるために Ne⁺ と Xe⁺ 用いて深さ方向分析を行い、Ar⁺ の深さ分解能と比較した結果を報告する。

検討に用いた試料はSi基板上にSiO₂熱酸化膜が100nm形成されたものである。試料を45度傾斜試料ホルダーにセットし、その状態で電子線を垂直に入射した。すなわち、電子線入射角は試料法線から45度である。スパッタリング条件はイオン種にはNe, Ar, Xeを用いた。イオン加速電圧は3.0kVである(Xeは1.0kVでも測定した)。イオン入射角は10, 39, 83度の3条件(Xeは39度のみ)である。

Ne⁺, Ar⁺, Xe⁺を用いてSiO₂/Siの深さ方向分析を行い、得られたデプスプロファイルから読み取った深さ分解能をイオン種毎にイオン入射角に対してプロットしたものを図4.4-1に示す。この図より、深さ分解能はイオン入射角が大きいくほど小さいことがわかる。また、深さ分解能はイオンの質量が大きいくほど小さくなる傾向が見られる。そして、Xe⁺イオン加速電圧1.0kVの条件で得られた深さ分解能が最も優れている。

通常、深さ方向分析ではスパッタリングがON状態になったとき、ガス圧力を一定に保つためオートバルブコントローラーによる調整が行われる。しかし、今回の検討では、Xe⁺イオン加速電圧3kVを用いた際、オートバルブコントローラーによりガス圧力を一定に保つことができず、設定値より低い値でスパッタされた。このことが、Xe⁺イオン加速電圧3kV、イオン入射角39度の深さ分解能の値に影響(バラツキ)を与えていると考えられる。

今回の結果より、ガス圧力の変動を考慮すると、SiO₂/Si試料の深さ分解能はイオン種の質量が大きいくほど改善される傾向が見られる。この結果を踏まえて、次年度では実用材料の分析に適用する予定である。

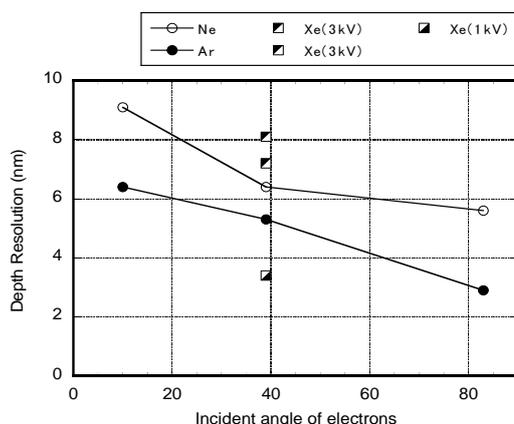


図 4.4-1 深さ分解能のイオン種およびイオン入射角依存性

4.5 サブテーマ名 先端表層領域計測技術の開発と先進材料応用

1) 研究背景

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。

2) 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。

3) 研究の計画

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24年度の成果

平成24年度は、前年度までに開発した近紫外域超短パルス光源を利用して、ポンプ・プローブ反射測定の実験系の感度を飛躍的に向上させた。この測定系を用いて、ワイドギャップ半導体である酸化チタンの電子格子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[4.5.1]。

酸化チタン(TiO_2)は光触媒から次世代太陽電池まで幅広く応用されている光電子材料である。 TiO_2 の異なる結晶構造のうち、ルチル(図4.5-1b)は熱力学的に最も安定な相であり、アナターゼ(図4.5-1a)は比較的低温でナノ結晶として安定である。これらの結晶の格子特性はラマン散乱分光によって調べられており、フォノンの振動数や線幅はナノ結晶のサイズや構造を評価する指標として広く用いられている。

電子格子相互作用は TiO_2 のキャリア輸送において重要な役割を果たすことが知られている。電子格子相互作用の超高速ダイナミクスを実験的に観測する方法の一つとして、コヒーレントフォノンの観測が挙げられる。先行する TiO_2 のコヒーレントフォノンの研究[4.5.2-4.5.4]はいずれも、バンドギャップよりエネルギーの小さい近赤外光または可視光を用いて行われた。本研究では、アナターゼおよびルチルの吸収端(3.2および3.0eV)に近い3.1eVの近紫外光を用いて、両単結晶の格子振動のダイナミクスを調べた。

図4.5-2にアナターゼ単結晶(101)表面のポンプ誘起反射率変化 $\Delta R_{\text{e}0}/R$ お

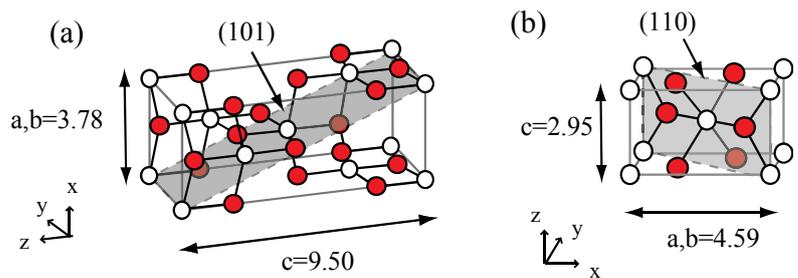


図4.5-1 アナターゼ(a)およびルチル(b)の結晶構造。赤および白の球は酸素およびチタン原子を表す[4.5.1]。

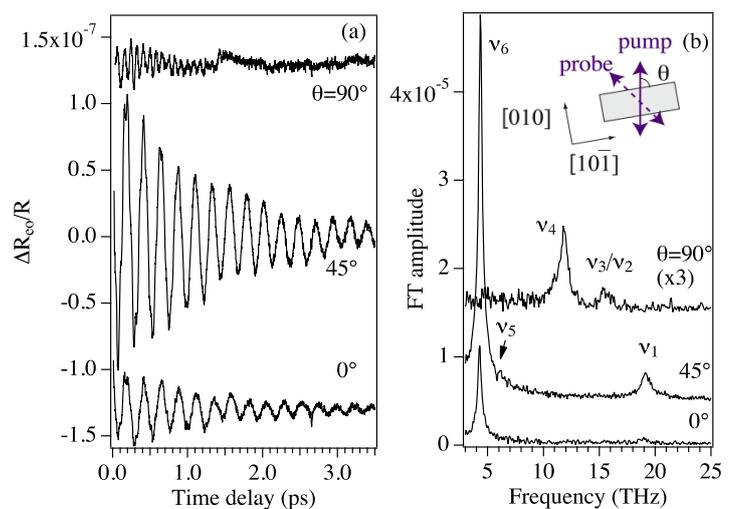


図4.5-2 異なるポンプ光偏光角度 θ における、アナターゼ単結晶(101)表面の非等方的反射率変化の振動成分(a)、およびそのフーリエ変換スペクトル(b)。(b)の挿入図は結晶軸方向に対するポンプおよびプローブ光の偏光を示す[4.5.1]。

よびそのフーリエ変換 (FT) スペクトルを示す。本研究では測定系のうち増幅器等を改良することにより、振幅 $\Delta R_{\text{co}}/R \sim 1e-7$ 以下の微小な反射率変化を検出することに成功した。反射率の周期的変調の周波数はポンプおよびプローブ光の偏光角に依存する (図4.5-2a)。FTスペクトルより、結晶の[10-1]軸に対するポンプ偏光角 θ が 0° または 45° のときは周波数4.4, 5.9, 19.1 THz、 90° のときは11.8, 15.2 THzであることが分かる。これらの振動はいずれもアナターゼのラマン活性なフォノンモードに対応し、4.4, 5.9, 19.1 THzが E_g 、11.8 THzが B_{1g} 、15.2 THzが B_{1g} と A_{1g} の対称性に帰属される。

ルチル単結晶で同様の測定を行った結果を図4.5-3に示す。ルチル(110)表面の過渡反射率変化はアナターゼよりもさらに弱く $\Delta R_{\text{co}}/R \sim 1e-8$ 程度であった。結晶の[001]軸に対するポンプ光偏光角 θ が 90° の場合は周波数18.2 THzの振動を、 $\theta=45^\circ$ の場合は13.3 THzの振動を観測した (図4.5-3)。これらはそれぞれルチルの A_{1g} および E_g フォノンモードに対応する。

図4.5-2および4.5-3で観測された偏光依存性から、コヒーレントフォノンの励起メカニズムを知ることができる。コヒーレントフォノンが瞬間的誘導ラマン散乱 (ISRS) によって励起された場合、ポンプ光偏光依存性はラマン選択則 (ラマンテンソルの対称性) に従う。一方、空乏層の過渡的遮蔽 (TDFS) によって励起された場合には、結晶表面内の光吸収係数の異方性に従う。両メカニズムから予測される偏光依存性を実験結果と比較したところ、本研究で観測されたコヒーレントフォノンはすべてISRSにより励起されたことが分かった。

一般的に、ISRSに含まれるラマン散乱過程は非共鳴でも共鳴でもよい。アナターゼおよびルチルのコヒーレントフォノン生成における電子共鳴効果を調べるために、ポンプおよびプローブに用いる光の中心波長を397~387 nm (3.12~3.20 eV) の範囲で変化させた。レーザーのスペクトル幅 (20nm程度) を考慮に入れば、この波長はアナターゼのサブバンドギャップ吸収 (Urbach tail)、およびルチルの間接ギャップによる吸収をカバーする。しかしながらアナターゼ (図4.5-4)、ルチルのどのコヒーレント

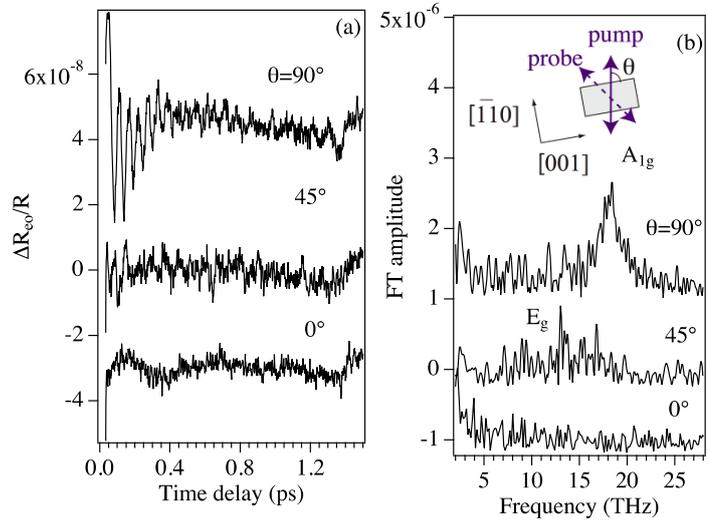


図 4.5-3 異なるポンプ光偏光角度 θ における、ルチル単結晶(110)表面の非等方的反射率変化の振動成分(a)、およびそのフーリエ変換スペクトル(b)。(b)の挿入図は結晶軸方向に対するポンプおよびプローブ光の偏光を示す[4.5.1]。

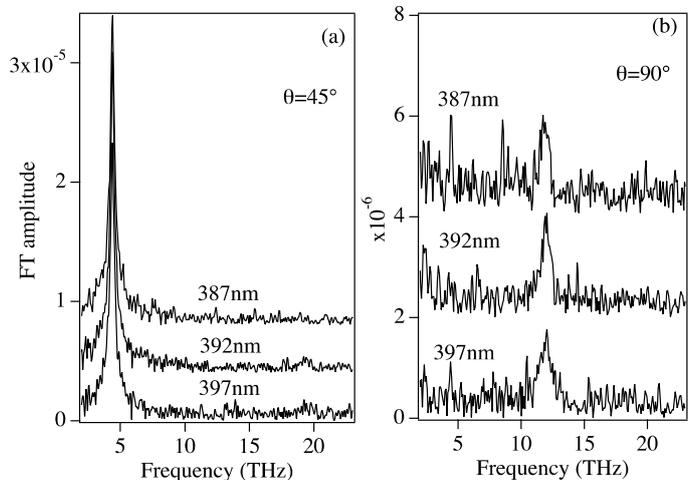


図4.5-4 アナターゼ(101)の過渡反射変化FTスペクトルの光波長依存性: $\theta=45^\circ$ (a)および 90° (b)[4.5.1]。

フォノンモードも、まったく波長依存性を示さなかった。コヒーレントフォノンの非常に微小 ($\leq 1e-7$) な振幅と併せて、このことはコヒーレントフォノンが電子励起を伴わない非共鳴ISRSにより生成されていることを示している。これはアナターゼ、ルチルとも吸収端が間接ギャップおよび対称性禁制な直接ギャップに対応しているためである。さらに短波長の、対称性許容な直接ギャップ近傍 (ルチル3.6~4.2 eV, アナターゼ3.7~3.9 eV) の光を用いたり、あるいはTiO₂表面を色素や量子ドットなどで増感した場合には、コヒーレントフォノンの振幅が著しく共鳴増強されるであろう。本研究で得られた知見は、TiO₂単結晶のみならず、ナノ結晶や発色団で修飾した表面の超高速電子フォノンダイナミクスを理解するためにも大いに役立つことが期待される。

参考文献

- [4.5.1] K. Ishioka and H. Petek, *Phys. Rev. B* **86**(20): 205201 (2012).
- [4.5.2] T. Nomoto, A. Sasahara and H. Onishi, *J. Chem. Phys.* **131**, 084703 (2009).
- [4.5.3] W.A. Tisdale, K.J. Williams, B.A. Timp, D.J. Norris, E.S. Aydil, & X.-Y. Zhu, *Science* **328**, 1543 (2010).
- [4.5.4] E. Portuondo-Campa, A. Tortschanoff, F. van Mourik and M. Chergui (2008). *J. Chem. Phys.* **128**(24): 244718.

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共同研究を行った。超高速分光技術については，前年度までに引き続き，超高感度検出技術開発およびその固体光学特性評価への応用に関して，ピッツバーグ大学物理天文学部の Petek 教授と共同研究を行った。

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表面分析研究会および表面科学会 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

これまでに開発したフェムト秒時間分解超高感度計測を，引き続き半導体ヘテロ構造界面の電子状態評価やグラフェン可飽和吸収体の超高速光学特性評価に応用するとともに，不均一試料計測のためのフェムト秒時間分解顕微測定装置の開発を行う。

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，データベースを作製する。さらに，電子の非弾性平均自由行程においては，そのエネルギー範囲を 200keV まで拡張し，TEM に対応可能なデータベースを作製する。また，誘電関数データベースを実験及び計算によりより実用的なものとし，公開を計る。これらデータベースを記述するための

XML データフォーマットを検討し, 外部機関と連携して共通データフォーマットの構築を図る。さらに, 高深さ分解能 AES 法の改良, 高分解能特性 X 線分光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および実用化について検討する。

以上

1. 研究背景

環境・エネルギー・資源などの社会ニーズに関する課題解決のためには、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開発が急務である。そのためには、機能発現に寄与する物質材料の「構造」を詳細に解析する必要がある。この「構造」とは結晶構造に加え、微小領域の原子配列や化学結合状態、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。特に従来研究においては世界最先端の電子顕微鏡手法の研究を目的として、主に空間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、単なる高空間分解能計測のみならず、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。当該プロジェクトの本サブテーマ「超先端電子顕微鏡技術の開発と先進材料応用」においては、社会ニーズを踏まえ、超先端的な電子顕微鏡技術の研究開発と、その材料応用を目指している。

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、電子顕微鏡サブテー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に加え、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、電子照射に弱い材料の観察、あるいは物性と直接関係する磁場・電場分布などである。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ーマの目的である。

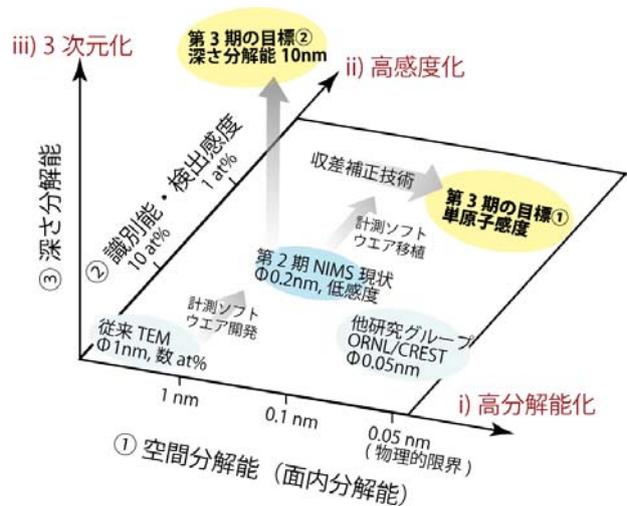


図1 電子顕微鏡研究におけるベンチマークと本プロジェクトの目標。

3. 研究の計画

上記の研究背景と目的から、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、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。

昨年度までの研究で、単原子計測のための基盤技術の開発や、3次元計測のための実験技術の開発を行ってきた。H24年度はそれら基盤技術の開発のための2年目にあたり、当初の計画通り基盤技術の高度化を目指した。

4. 平成24年度の成果

4.1 単原子分析精度を目指した計測技術開発と応用

分析感度を上げるためには試料損傷を格段に低減する必要があり、その一つが低加速電圧化である。球面収差補正装置により0.1nmの原子分解能を、比較的低い加速電圧で実現できる。計測技術開発の基本として、空間分解能を正しく評価することは必要不可欠である。我々は、焦点変調したTEM像を連続撮影するソフトウェアや、3次元フーリエ変換するソフトウェア等を開発し、単原子分析電子顕微鏡と組み合わせて透過電子顕微鏡像の空間分解能を正確に評価した。モノクロメーターを用いてエネルギー分解能を0.9eVから0.1eV以下まで向上させることにより、加速電圧が低い(80kV)にもかかわらず、空間分解能を0.2nmから0.1nmまで向上できることを示した[1]。1990年代に加速電圧1000kVの超高压電子顕微鏡を用いて可能であった原子分解能が、モノクロメーターと収差補正装置を用いることにより、1/10以下の加速電圧で可能になった。開発したソフトウェアは材料評価にも有効で、従来は観察が困難であったナノシートなどへの応用が可能になった。

走査透過電子顕微鏡による現在の世界最高分解能(環状暗視野像)は加速電圧300kVで47pmである。NIMSに設置した単原子分析電子顕微鏡の保証分解能は70pmであったが、設置環境の整備や軸調整を精密に行うことで、50pmを実現できた。走査透過電子顕微鏡像によって、極微小領域の結晶構造解析が可能になってきたと言える[2][3]。我々は2007年に走査透過電子顕微鏡法(Scanning Transmission Electron Microscopy: STEM)と電子エネルギー損失分光法(Electron Energy-Loss Spectroscopy: EELS)を用いて世界ではじめて原子列を元素毎に可視化することに成功したが、球面収差補正技術を応用することにより、化学結合状態を可視化することもできる[4]。図2に一例を示す。ここでは単に酸素原子コラムを可視化するだけでなく、酸素が銅と結合したことに起因するスペクトルを選択することにより、銅と結合している酸素だけを可視化することに成功した。

単原子分析電子顕微鏡におけるエネルギー分解能は、モノクロメーターを利用して70meV(加速電圧80kV)まで向上できる。電子エネルギー損失分光法に

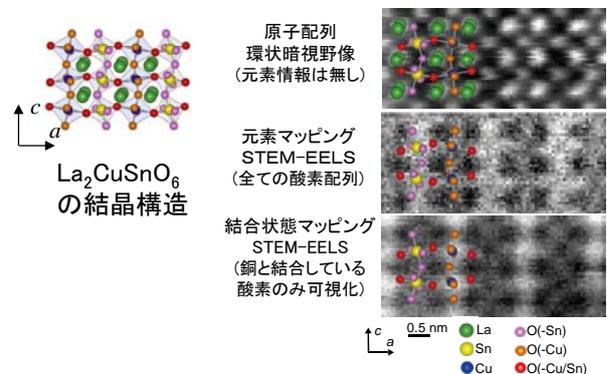


図2. 化学結合状態のマッピング例。

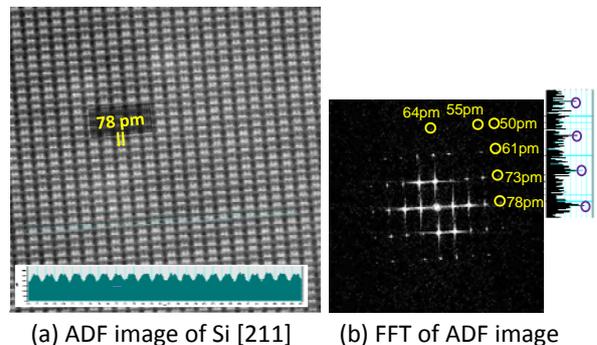


図3 高空間分解能STEMによる環状暗視野像の観察例。

において高エネルギー分解能は大変有効で、スペクトルの微細構造評価に利用をはじめている。社会ニーズの大きな Li 電池関連材料への適用 [5]については、民間企業との協力の研究も進めている。そのほかの手法として、電子線の位相から磁場や電場を計測する電子線ホログラフィーやローレンツ顕微鏡を利用した研究も成果が出ている。ローレンツ顕微鏡は NIMS が長年取り組んでいた手法で有り、今年度もスキルミオンの観察などで成果が上がっている[6,7]。詳細は引用論文等をご参照願いたい。

4.2. 3次元計測のための基礎技術開発

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。集束レンズ系および結像レンズ系に球面収差補正機能を持った電子顕微鏡を用いることで深さ分解能は著しく向上するが、3次元観察では比較的厚い試料を観察するために色収差の影響によって深さ分解能は制限されるようになる。24年度は、この色収差を、デコンボリューション処理を施して除去する技術開

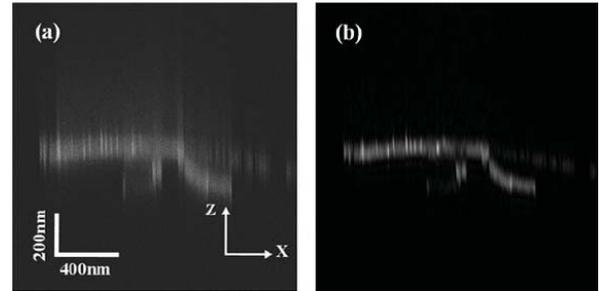


図4 デコンボリューション法による深さ分解能の向上を示す XZ スライス像。試料は Au ナノ粒子分散 Ge/C 膜。

発に関する研究を行った。図4は Au ナノ粒子を分散させた Ge/C 膜の XZ スライス像(光軸に垂直な方向から見た断面像)であり、(a)が処理前、(b)が処理後の像である。深さ分解能が改善されていることがわかる。この計測結果は埼玉工業大学、芝浦工業大学との共同研究である[8,9]。

5. 社会ニーズに応える外部連携活動（国内、国際）

本プロジェクトにおいては、新しい計測手法の開発や新規装置の立ち上げ、企業や他研究機関との連携等により、先端的な電子顕微鏡技術の開発と、様々な材料への展開を進めている。電子顕微鏡を基盤とした外部連携活動として、プロジェクト参画メンバーの多くがナノテクノロジープラットフォーム事業や TIA、あるいは元素戦略事業にも貢献している。そこでは、本プロジェクト等により NIMS が開発した計測技術が活用されている。NIMS 内部においては、MANA、環境・エネルギー部門や、ナノ材料科学環境拠点などと、試料提供や共同研究等で連携している。国家プロジェクト JST（研究加速）等では産業技術総合研究所と連携し、埼玉工業大学、芝浦工業大学との連携による共同論文執筆等も積極的に行っている。リチウム電池関連材料の評価については、昨年に引き続き、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 大や南京大学との連携を行っている。

6. 今後の方針

平成 25 年度は、プロジェクト 3 年目として基盤技術を確立することを目指す。引き続き高感度な分析電子顕微鏡法の開発と 3 次元的な電子顕微鏡法の開発を行う。3次元計測については、深さ方向の分解能 10nm の実現を目指す。

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 や元素戦略など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。社会ニーズの高い材料の代表的なものとして電池関連材料が上げられるが、それらの多くは材料の変質を防ぐため雰囲気制御が求められ、これらの取り扱いができるような準備もすすめており、今後も社会ニーズに応じていく所存である。

参考文献

- [1] K. Kimoto, et al., Ultramicrosc. **121**, 31 (2012).
- [2] 木本浩司、顕微鏡 **47**, 98 (2012).
- [3] Yeong-Gi So, et al. J. Alloys Compd. **543**, 7(2012)
- [4] M. Haruta, et al., Appl. Phys. Lett. **100**, 163107 (2012).
- [5] 吉川純ほか、顕微鏡 **47**, 131 (2012).
- [6] X.Z. Yu, et al. Nature Communications **3**, 988 (2012). : 2012.8.8 プレス発表
- [7] T. Nagai, et al., Appl. Phys. Lett. **101**, 162401(2012).
- [8] X.Zhang, et al., MICROSC.MICROANAL.,**18**, 603-611 (2012).
- [9] X.Zhang, et al., J. Electron Microsc., **61**, 159-169 (2012).

1. 研究背景

現在利用されている SOFC は作動温度が 800-1000°C と高温であるため、構成材料に酸化物しか用いることができないなどの制約がある。SOFC の作動温度を低下させることによって安価な材料が使用でき、SOFC の起動時間を短縮できるといった利点がある。作動温度の低温化には、中低温領域で高いイオン伝導性を示す電解質が必要である。前述の LaGaO₃ 系酸化物は中低温作動 SOFC の電解質として有望である。もうひとつの選択肢として、プロトンを伝導種とするプロトン伝導性酸化物がある。Figure 1 に種々のプロトン伝導体の伝導度のアレニウスプロットを示した。プロトン伝導性ポリマー電解質であるナフィオン膜や液体電解質は 100°C 以下では高い伝導度を示すが、100°C 以上では脱水が起こるため使用することができない。オキソ酸塩系電解質である硫酸水素セシウム(CsHSO₄) は 140°C 付近での単斜晶から正方晶への相転移に伴って伝導度が 3-4 桁上昇し、高いプロトン伝導度を示すが 200°C 付近で分解する。未だに 200-500°C 付近で高いイオン伝導度を持つ固体電解質は開発されていない(Norby gap)。

1980 年 H. Iwahara らによって、Yb ドープ SrCeO₃ が高いプロトン伝導性を示すことが明らかになった。その後、BaCeO₃、AZrO₃ (A = Ba, Ca, Sr) などのペロブスカイト酸化物を用いたプロトン伝導体が開発された。これらのプロトン伝導体は 700°C 以下の温度領域で YSZ と比較して高い伝導度を示すため、中温で作動する SOFC の電解質として研究されている。

BaCeO₃ 系は SrCeO₃ 系と比較すると高いプロトン伝導度を示し、他のペロブスカイト型プロトン伝導体の中でも最も高い伝導度を示す。しかし、SrCeO₃ 系や BaCeO₃ 系は、化学的安定性が低いという問題がある。SOFC の電解質やガスセンサーとして用いる場合、周囲には水蒸気が存在しているため、水に対する安定性が必要である。また、SOFC の燃料として天然ガスを用いる場合、ガス改質によって CO₂ が生じるため、CO₂ に対する化学的安定性も重要である。BaCeO₃ 系は、水蒸気が存在すると、CeO₂ と Ba(OH)₂ に分解することが報告されている。また、純粋な BaCeO₃ や希土類元素を添加した BaCeO₃ は CO₂ が存在すると約 1000-1200°C で CeO₂ と BaCO₃ に分解する。

BaZrO₃ 系プロトン伝導体は化学的安定性が高く、プロトン伝導度も高いため電解質材料として有望である。BaZrO₃ 系酸化物では Y をドーパントとして添加したものが最も高い伝導度を示す。Y ドープ BaZrO₃ ではバルクと粒界の伝導度が大きく異なり、粒界の伝導度はバルクよりも低い。そのため、多結晶体で得られる伝導度はバルクの伝導度よりも低くなる。粒界では格子が歪んでいるため、プロトンの移動度が低くプロトン性欠陥もあまり形成されないため粒界での伝導度が低くなっていると考えられている。最近、PLD (pulse laser deposition) によって作製した粒界を含まない Y ドープ BaZrO₃ 薄膜が 500°C で 0.11 S/cm と高いプロトン伝導度を示すことが報告された。

イオン伝導性酸化物、特に SOFC 用電解質である酸化物イオン伝導体は、酸素空孔がイオン伝導に関与しているため NMR により多くの研究がなされている。Y-89 NMR によってイットリア安定化ジルコニア(YSZ) の Y 周囲の局所環境が調べられており、酸素空孔が Zr 周囲に優先的に形成されるときに伝導度が高くなることが明らかになった。その他にもイットリアドープセリア(YDC) の Y-89 NMR、スカンジウム安定化ジルコニア(ScSZ) の Sc-45 NMR、パイロクロア型酸化物、および Bi₄V₂O₁₁

を母体とする酸化物固溶体 $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{11}$ の NMR が報告されている。

ペロブスカイト型プロトン伝導体についてはプロトンの運動性を H-1 NMR で解析した報告がされている。しかし、多核 NMR を用いて局所環境を解析した報告は少なく、最近 Sc ドープ BaZrO_3 に関する報告がされている。

ここでは、東北大学・院工（及川格氏、安東真理子氏、前川英己氏）と当グループが共同で行った NMR を用いた研究結果について報告する。

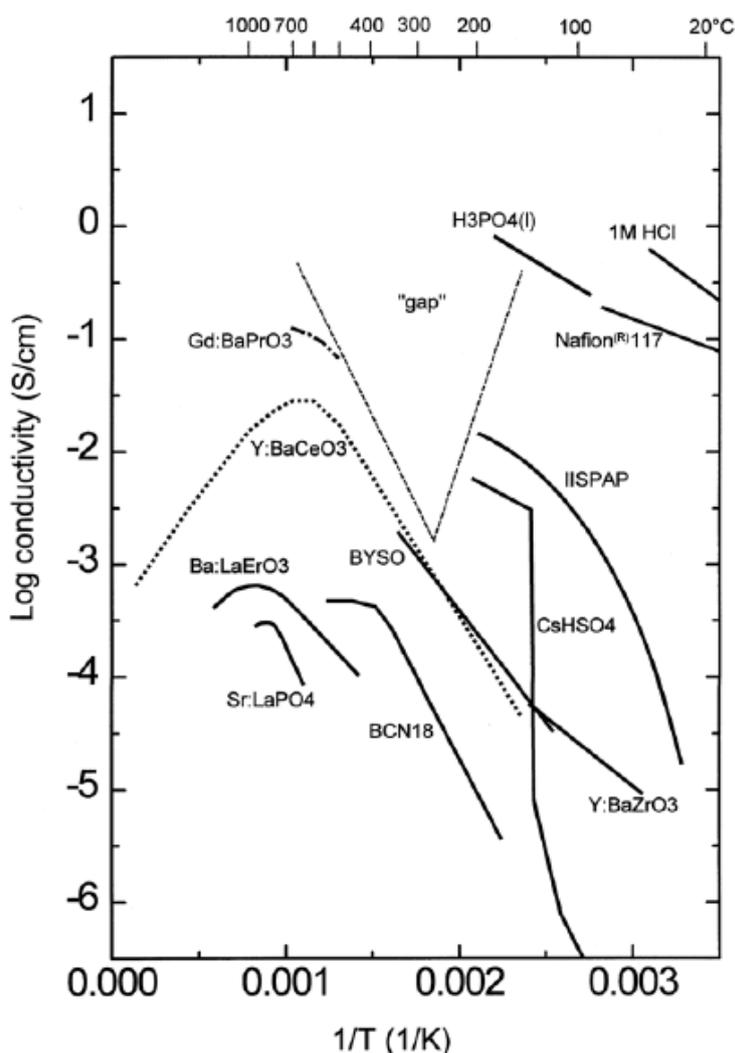


Figure 1 Proton conductivity of various protonic conductors

2. 研究目的

本研究では高磁場での測定が有効である Sc-45 を測定核種とし、Sc をドーパントとしたペロブスカイト型プロトン伝導体を測定対象とした。実験では Sc ドープ ABO_3 ($A = \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Sr}, B = \text{Ce}, \text{Zr}$) の Sc-45 NMR スペクトルの解析により、A サイトと B サイトのカチオン種の違いによる Sc の局所環境、および周囲の欠陥への影響について明らかにすることを目的とした。

3. 研究の計画

本研究では、希土類元素である Sc を添加した BaCeO₃、BaZrO₃、CaZrO₃、SrCeO₃、および SrZrO₃ を試料として用いた。なお、本文、および図表中では Sc ドープ BaCeO₃ の場合は Sc: BaCeO₃ というように省略して表記し、Sc 添加量も含めた場合は 10 mol% Sc: BaCeO₃ とした。試料は全て固相反応法により作製した。試料の組成、原料、および作製条件を Table 1 に示した。

Ba を含む試料(Sc: BaZrO₃、BaCeO₃) では、Ba の蒸発による試料表面の組成ずれを避けるために焼結後の表面を研磨して取り除いた。焼結を大気（研究室の雰囲気）中で行っているため、焼結時に大気中の水蒸気と試料が反応してプロトン性の欠陥が試料中に含まれている。試料中のプロトンを取り除くため焼結試料を真空中 1273K で 48h 熱処理し乾燥試料を作製した。本研究では、大気中で焼結させて作製した試料を「プロトンを含む試料」とし、真空乾燥させて脱水した試料を「乾燥試料」とした。

Table 1 Sample preparation conditions

試料	Sc添加量	原料	煅焼条件	焼結条件
Sc: BaCeO ₃	10 mol%	BaCO ₃ (99.99%, Wako) CeO ₂ (99.99%, Soekawa chemicals) Sc ₂ O ₃ (99.9%, Mitsuwa chemicals)	1473 K Air 12 hours	1873 K Air 24 hours
Sc: BaZrO ₃	1, 3, 5, 10, 15 mol%	BaCO ₃ (99.99%, Wako) ZrO ₂ (99.9%, Kanto chemical) Sc ₂ O ₃ (99.9%, Mitsuwa chemicals)	1473 K Air 12 hours	1873 K Air 24 hours
Sc: CaZrO ₃	10 mol%	CaCO ₃ (99.99%, Kanto chemical) ZrO ₂ (99.9%, Kanto chemical) Sc ₂ O ₃ (99.99%, Mitsuwa chemicals)	1473 K Air 12 hours	1723 K Air 12 hours
Sc: SrCeO ₃	10 mol%	SrCO ₃ (99.99%, Wako) CeO ₂ (99.99%, Soekawa chemicals) Sc ₂ O ₃ (99.9%, Mitsuwa chemicals)	1473 K Air 12 hours	1723 K Air 12 hours
Sc: SrZrO ₃	10 mol%	SrCO ₃ (99.99%, Wako) ZrO ₂ (99.9%, Kanto chemical) Sc ₂ O ₃ (99.9%, Mitsuwa chemicals)	1473 K Air 12 hours	1873 K Air 24 hours

4. 平成24年度の成果

Sc: BaCeO₃、BaZrO₃、および SrZrO₃ の Sc-45 NMR スペクトル Figure 2 に乾燥 10 mol% Sc: BaCeO₃、BaZrO₃、および 5 mol% Sc: SrZrO₃ の Sc-45 MAS-NMR スペクトル(21.8 T) を示した。3つの試料の NMR スペクトルは類似した線形を示していた。それぞれの試料のスペクトルにみられる先鋭なピークは ScO6 によるピークであり、200 ppm 付近に観測された幅広なピークは ScO5 であると帰属された。

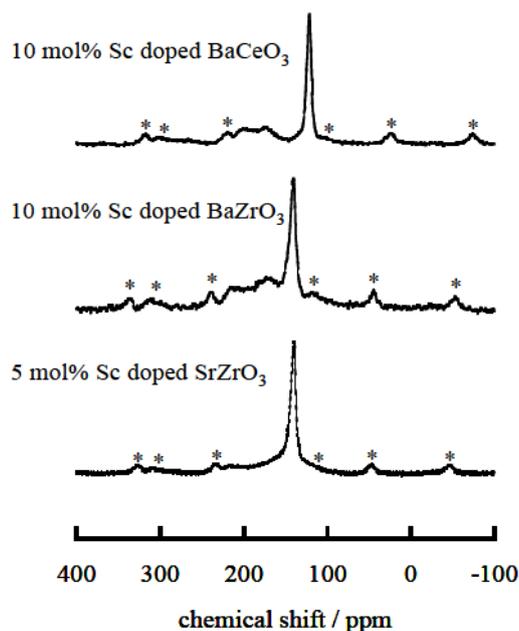


Figure 2 Sc-45 MAS-NMR spectra of vacuum dried Sc: BaCeO₃, BaZrO₃ and SrZrO₃ at 21.8 T. Asterisks indicate spinning sidebands.

5. 社会ニーズに応える外部連携活動（国内、国際）

東日本大震災により装置の一部が被害を受け、復旧作業が最大の課題・業務であった。この緊急事態においても、職員は臨機応変に困難を克服し、復旧を達成することができた。特に、既存技術だけでは復旧できない部分や局面が多々あったが、当グループが従来から培ってきた装置開発等の技術基盤を活かして、独自の技術を開発し、復旧作業を最後まで行うことが出来た。これらの技術は汎用性があり、従来なら復旧を断念せざるを得なかった状況においても復旧を可能とする革新的技術である。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

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・普及活動を行う。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روس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 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°C、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。我々は、ゼロ磁場下、3K の温度で 7.9GPa の圧力下でマルチフェロイック物質 CuFeO_2 の中性子弾性散乱実験に成功し、高圧下での特異な磁気構造を観測した[4]。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と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、フロンや代替えフロンを利用したガス圧縮式冷凍機の代替え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

素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

【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

一法(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

ACV(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を直径2nm程度以下のサイズ領域のヘテロ構造の組織が重要となる鉄鋼材料等に適用することで、多くの研究事例を増やし、ACV法に有用性をアピールする。

【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」

700°C以上の高温で、10Tの強磁場を印加しながら熱処理を行い、中性子回折プロファイルを測定することを通じて鉄系合金における相変態挙動を観察することが可能な装置を作成する。加熱はレーザー照射により行う。

(2) 「高温・高圧雰囲気下での in-situ 中性子回折実験装置開発」

平成23年度までに、高温・高圧炉の開発を行い、JRR-3での予備的な実験を行ってきた。また、窒素・酸素の混合ガス導入コントロール系の開発も行った。平成24年度においては、この装置をJ-PARCに持ち込みパルス中性子を用いた実験を始める。

(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」

平成23年に引き続き、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CuFeO₂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

ごく最近、天然の鉱物としても知られるCuFeS₂にキャリアドープを行うことによって、高い熱電出力因子が得られることを見出した[5]。この系では、Feの反強磁性磁気モーメントとキャリアの結合によって電子の有効質量が増大したことが高い熱電特性をもたらしたと考えられている。粉末中性子回折によりCuFeS₂系材料の構造解析を行うことにより構造、磁気構造の変化がzTに与える影響を調べ、高性能熱電材料の開発指針を得ることを目標とする。粉末中性子回折用のサンプルとして、CuFeS₂と、キャリアドープを行った試料Cu_{0.95}Fe_{1.05}S₂、Zn_{0.03}Cu_{0.97}FeS₂、CuFeS_{1.80}固相反応法によって作成する。オークリッジ国立研究所の大強度パルス中性子施設SNSのPOWGENを使って粉末中性子回折実験を行い、それぞれのサンプルの構造データを取得する。構造データと熱電特性との相関を検討する。

(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) リチウム二次電池材料

最近発見されたリチウムイオン二次電池関連物質としての Li_2MnO_3 型構造を持つ正極物質に本技術を適用する。従来の二次電池に比較して、リチウムイオン二次電池正極物質はサイクル耐久性に劣ることが多い。 Li_2MnO_3 型構造を持つ正極物質は高容量であるとともにサイクル耐久性に優れ、ほとんど劣化しない。初期の段階では、 Li_2MnO_3 は従来正極物質には活性ではないため不向きといわれてきており、性能向上の要因を構造的な観点から解明する。 Li_2MnO_3 型正極物質の中性子回折データを J-PARC の茨城県材料構造解析装置 iMATERIA で収集し、Rietveld 解析プログラム Z-Rietveld により結晶構造を精密化する。

(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

ユニット分子が体積変化する弾性相互作用のモデルを構築し、弾性相互作用の協力的性質を理論的に解析する。数値的解析手法の開発、改良も併せて行う。

4. 平成24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روسケール)

(1) RIETAN-FP・VENUS 統合支援システムの拡充とリチウムイオン伝導体の Li イオンの拡散経路の可視化

平成23年度に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。本年度は、さらに、これまで角度分散型中性子粉末回折実験に関して RIETAN-FP・VENUS 統合支援システムが有効であったが、パルス中性子実験にも適用できるように RIETAN-FP・VENUS 統合支援システムの拡充を図った。具体的には、GSAS-Alchemy-Dynomia-VESTA の連携プレーにより、パルス中性子粉末回折によるリチウムイオン伝導体 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ 中の Li^+ イオンの拡散経路が初めて明らかとなった (図1参照) [6]。

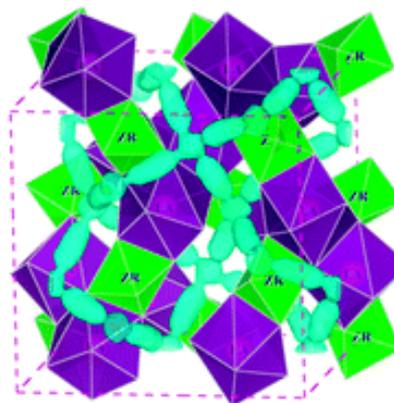


図1. パルス中性子粉末回折によって明らかとなったリチウムイオン伝導体 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ 中の Li^+ イオンの拡散経路 (水色部分)。

【テーマ2】 メソスケールプロファイリング法の創製

(1) 小型小角散乱装置 i-ANS の立ち上げ

理化学研究所の小型中性子源 RANS は 2013 年 1 月よりスタートし、この RANS をコアに鉄鋼材料研究に利用するための研究組織を理研 大竹淑恵研究員、北大古坂道弘教授らとともに鉄鋼協会の研究組織として立ち上げた。また、北大の小型小角散乱装置 i-ANS に小型磁石と He ガスを充填可能な散乱槽を設置

し、バックグラウンドの低減を図った。さらにパルス中性子を利用した測定特有の解析を行うための解析コード開発が北大独自で進んだため、ブラックカットオフ以上の波長の中性子を使うことで多重回折効果を含まないプロファイル解析が可能となり、図2に示した多孔質純鉄のX線小角散乱プロファイルとi-ANSを用いて測定したが一致するようになり、小型中性子小角散乱が実用化可能な技術であることを示した。

【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作成

高温・強磁場中中性子回折プロファイル測定装置の作成に着手し、年度末に完成した。最低700℃まで加熱することが可能であることを確認した。加熱は試験片の片側からレーザー照射することにより行った。図3は作成した装置とは別の装置を用いて観察したFe-0.4Cの等温変態挙動を示す。この装置は中性子回折プロファイルを測定することはできない。左側が無磁場で760℃、右側が10Tの磁場中における780℃での組織を示し、上段が60分、下段が120分等温保持したものである。このように、磁場中で等温保持することにより生成する組織が磁場印加方向に伸長することが分かる。また、磁場を印加しないと780℃では変態しないが、磁場を印加すると変態するようになり、磁場印加により変態温度が上昇するとともに変態挙動は促進されることが分かる。これまでの装置ではこれらの試験片を1つ1つ熱処理して組織観察することにより変態挙動を調べたが、本年度作成した装置を用いれば変態量の時間変化をその場測定することが可能になる。

(2) 高温・高圧炉を用いたBi系超伝導線材 in-situ 観測

開発した高温・高圧炉（最高到達温度1200℃、最高耐圧10気圧）をJ-PARCに導入した実験を開始した。対象物質としては、Bi系超伝導線材で、線材中での反応過程を解明する目的である。Bi系線材ではAgで被膜されたテープの中にBi系超伝導物質(Bi2223)が生成される。中性子では被膜であるAgテープを透過し、線材中での反応過程を観測している。実験は、酸素と窒素の混合比を変化し、また、圧力雰囲気を変化させた実験を行った。同じ圧力では、酸素と窒素の混合比の変化、及び、圧力変化に対応し、Bi2223相の出現比率の変化が観測された。特に、高温雰囲気において、原料の主物質であるBi2212相が温度とともに配向成長していき、ある温度でBi2212相から目的物質であるBi2223相への入れ替わっていく様子が観測された。これらのin-situ観測の成功により、開発した高温・高圧炉が、この系にお

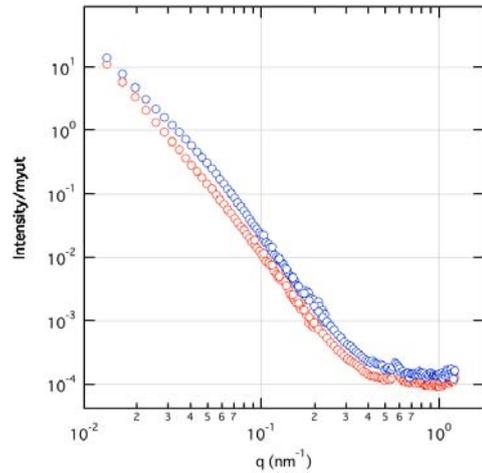


図2. 多孔質純鉄のX線小角散乱プロファイル：
赤：多孔質純鉄、青：ボールミル後の純鉄。

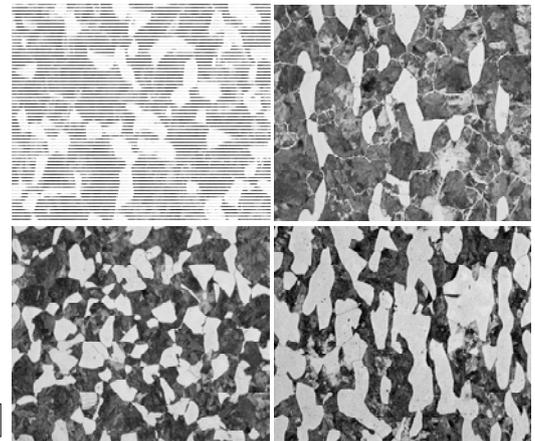


図3. Fe-0.4Cの等温変態に及ぼす磁場効果

ける材料開発に極めて有効であることがわかった。

(3) 三角格子反強磁性体 CuFeO_2 の高压下中性子回折研究

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。今回我々はイギリス ISIS の冷中性子回折計 WISH を用いて 3.2 GPa までの高圧力実験を行った。図 4 に示したように、圧力増加とともに磁気相転移温度は大きく変化する振る舞いが確認され、3.2 GPa の圧力では低温 1.5 K においても、磁気長距離秩序を示さないことを見出した。今後、高圧下放射光 X 線回折実験を予定しており、長距離秩序の消失と結晶構造変化の関連を調べる予定である。

【テーマ 4】 深部ナノ構造の経時・経年変化の評価法の確立

(1) 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

現在、そのがんイメージング・温熱治療への利用が検討されている磁鉄鉱ナノ粒子を重水素化トルエンに分散させた磁性流体の直流磁場応答及び小角領域における中性子と X 線とのコントラストバリエーションを調べた。実験は、茨城県東海村の大強度陽子加速器施設 (J-PARC) 内の大強度型中性子小中角散乱装置 大観及び物質・材料研究機構に設置された小角 X 線散乱装置を用いて行った。図 5 にその結果の代表例を示す。まず、この図から、散乱ベクトル $q = 1 \text{ nm}^{-1}$ 付近に中性子と X 線のプロファイルに大きな違いがある領域が存在することがわかる。これは、X 線では重水素化トルエンと軽水素を含む有機系界面活性剤との間にコントラストがほとんど存在しないのに対して、中性子は水素の同位体間で散乱長が大きく異なることに由来する変化であり、これから界面活性剤の層厚が推定できた。また、X 線のコントラストは電子の多い磁鉄鉱のコアと周囲の有機物との境界面から生じており、解析からコアの大きさは約 7 nm と推定できた。これは透過電

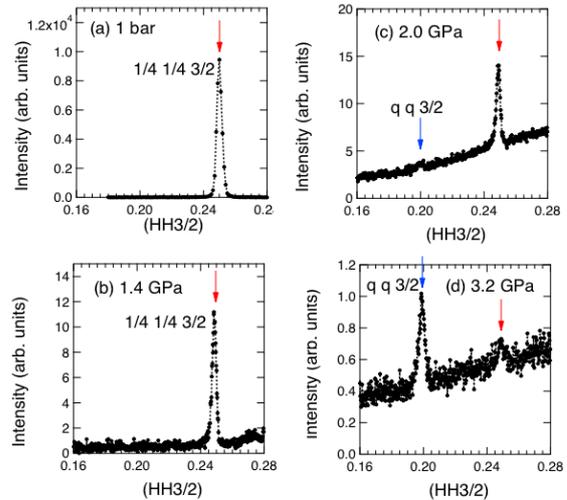


図 4. CuFeO_2 単結晶を用いた高压下中性子回折実験結果。温度 1.5 K

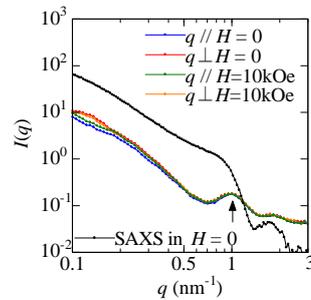


図 5. マグネタイトナノ粒子の中性子小角散乱プロファイル。比較のために X 線小角散乱プロファイルもプロットされている。

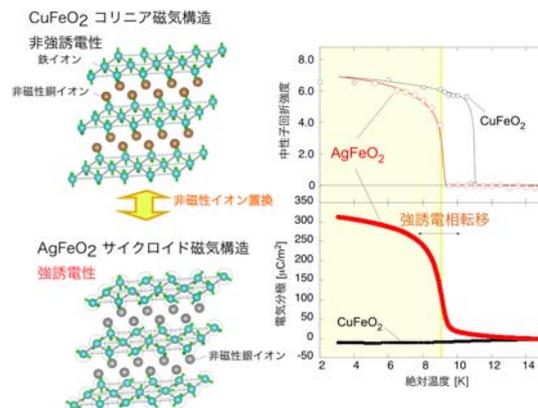


図 6. (左) 非誘電性 CuFeO_2 の磁気構造 (コリニア)、強誘電性 AgFeO_2 の磁気構造 (サイクロイド)。中性子磁気回折強度と強誘電極の温度変化。

子顕微鏡による観察結果とよく一致する。一方、 q の小さな領域でも散乱強度は q の低下とともに増していく。これは、比較的分散性がよいと考えられてきたこの試料でもやや大きな構造が形成されていることを示している。磁場への応答は主にこの q 領域に現れており、直流・交流磁場印加の影響を調べるにはより小角領域における実験も重要であることがわかった。

【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) デラフォサイト酸化物 CuFeO_2 の非磁性原子 Cu を Ag に置換することで磁性・誘電特性の制御に成功

NIMS の超高压合成装置を用い、デラフォサイト酸化物 CuFeO_2 の非磁性 Cu イオンを Ag イオンに完全に置き換えた良質な AgFeO_2 試料を合成することに成功し、磁場がない環境で強誘電分極が発現することを明らかにした[7]。また、英国のラザフォード・アプルトン研究所のグループと共同で高分解能中性子回折実験に取り組んだ結果、図 6 に示す様に、 AgFeO_2 の磁気構造は CuFeO_2 のコリニア構造とは大きく異なるサイクロイド磁気構造であることがわかり、強誘電分極がこのサイクロイド磁気構造を起源とし生じている（逆 Dzyaloshinsky-Moriya 効果）ことを明らかにした。本研究では、磁気強誘電性とあまり関係がないと考えられていた非磁性原子を置換することによってマルチフェロイクス性（強誘電分極）を発現させることができた。 AgFeO_2 自体の強誘電性は、9K 以下という低温でしか発現しないため、すぐに実用に直結するわけではないが、材料探索に新しい指針を与えることで、室温動作するマルチフェロイック材料探索に新しい側面を与えると同時に、次世代大容量記憶メモリ、エネルギー変換デバイス開発に大きく貢献すると期待される。

(2) スピנקロスオーバー系の臨界現象の理論的解明

スピנקロスオーバー系などでは、外部刺激により low spin (LS) 相とより大きな体積を持つ high spin (HS) 相の間で状態が変化する。しばしば、その変化の途中で、LS 分子と HS 分子が交互に並んだ antiferromagnetic-like (AF-like) 相が現れる。本研究では、弾性相互作用に短距離相互作用を加えた系における臨界現象を調べることにより、ferromagnetic-like な相転移 (HS または LS 相への変化) と AF-like 相への転移では、協力的相互作用の性質が異なることを明らかにした。

ferromagnetic-like な相転移の場合は、弾性相互作用による長距離相互作用が本質的(図 7(a))となり、相転移は平均場的に起こり、有限の大きさのドメイン構造が現れる。これに対して、antiferromagnetic-like な相転移の場合、弾性相互作用による長距離相互作用は、秩序形成に本質的な寄与をせず(図 7(b))、短距離相互作用に

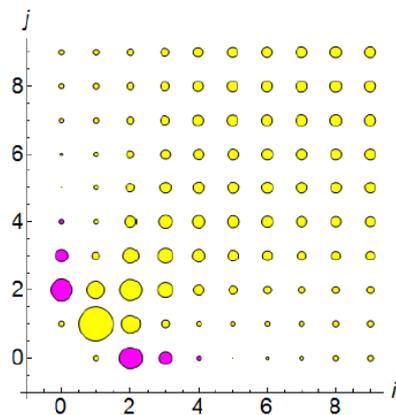


図 7 (a). ferromagnetic-like 秩序の長距離相関。臨界点よりやや高温。

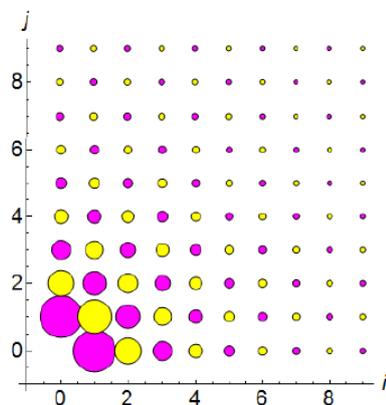


図 7 (b). antiferromagnetic-like 秩序の短距離相関。

よるドメイン構造が現れ Ising 的な相転移が起こる。短距離相互作用パラメータに対する相図も示し、二種類の秩序形成における両相互作用の役割について重要な知見を得た。

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

結晶構造は同じなのに、含まれる磁性イオンが異なるだけで、磁性が大きく異なることがある。磁性イオン間距離のわずかな違いや、交換相互作用を媒介する陰イオン位置のわずかな違いのために、交換相互作用が異なり、磁性が大きく異なると考えられる。中性子散乱を利用して磁気構造を決めることで、交換相互作用に関する情報が得られ、磁性が大きく異なる理由を調べることができる。

結晶構造から $\text{SrM}_3\text{P}_4\text{O}_{14}$ のスピン系は、 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)。 $M = \text{Mn}^{2+}$ (スピン 5/2) の場合、磁化曲線に 1/3 量子磁化プラトーが見られ、低温で自発磁化の無い磁気秩序が現れる。一方、 $M = \text{Co}^{2+}$ (スピン 3/2) の場合、磁化曲線に量子磁化プラトーが見られず、低温で自発磁化を持つ反強磁性秩序が現れる。平成 23 年度の成果として、 $\text{SrMn}_3\text{P}_4\text{O}_{14}$ では、 J_1 と J_2 がともに反強磁性相互作用で、 J_1 のほうが大きいことが判った。1/3 量子磁化プラトーは J_1 の作る反強磁性トライマー (スピン 3 個からなる) で説明できる。螺旋磁気構造が現れるために自発磁化が生じない。

平成 24 年度は $\text{SrCo}_3\text{P}_4\text{O}_{14}$ の磁気構造を調べた[8]。結果を図 8 に示す。Mn の場合とは異なり、 J_1 と J_2 がともに強磁性相互作用で、 J_2 のほうが大きいことが判った。強磁性ダイマー (スピン 2 個) とモノマー (スピン 1 個) の組み合わせと見なせるので、量子磁化プラトーは現れない。スピン磁気モーメントの a と c 成分は反強磁性的に並ぶが、 b 成分は強磁性的に並ぶ傾角反強磁性秩序が現れるので、自発磁化が発生することが判った。

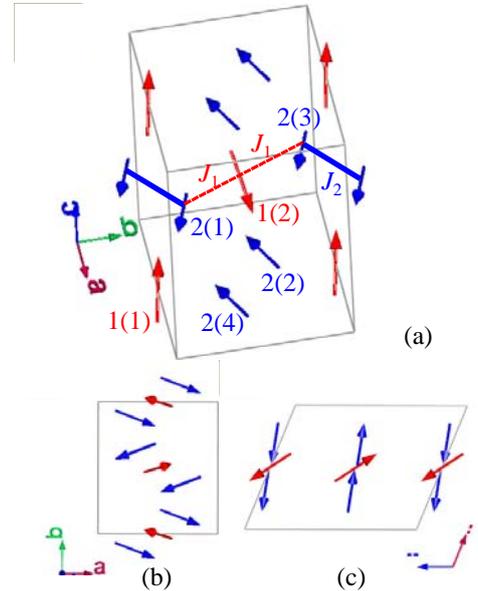


図 8. $\text{SrCo}_3\text{P}_4\text{O}_{14}$ の磁気構造。

(4) 新規リチウムイオン二次電池正極材料

$\text{Li}_{1.95}\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.15}\text{O}_3$ の充放電特性と結晶構造

リチウムイオン二次電池の正極として Li_2MnO_3 型構造を持つ $\text{Li}_{1.95}\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.15}\text{O}_3$ は、従来の LiCoO_2 正極物質が充放電の繰り返しにより容量が劣化するのは異なり、初期の充放電サイクルの 10 回程度の繰り返しで、容量が 46 mAhg^{-1} から 197 mAhg^{-1} にまで大幅に向上し、その後の充放電の繰り返しにおいても 2%程度しか容量の劣化が見られない。図 10 の粉末中性子回折パターンより充

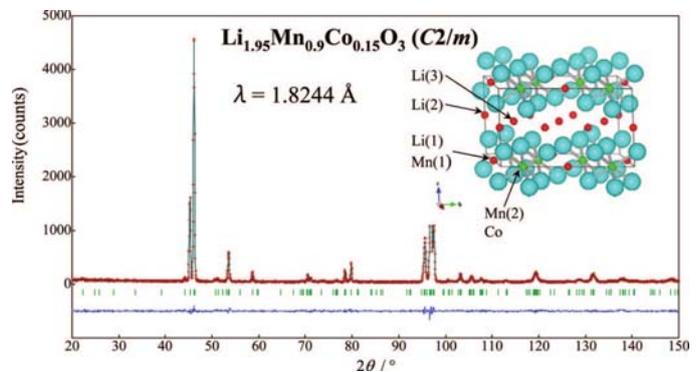


図 10. 新規リチウムイオン二次電池正極材料 $\text{Li}_{1.95}\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.15}\text{O}_3$ の粉末中性子回折パターン。

放電前の結晶構造を解析すると、 Li_2MnO_3 と同じ単斜晶(空間群 $C2/m$)であるが、Mn-O層内のMnとLiの秩序配列が乱れて、MnとLiの相互置換が発生し、六方晶($R-3m$)からの歪みの度合いが緩和されているように見える。充放電を繰り返すと、構造は六方晶($R-3m$)に変化して、単斜晶の構造のときには見られなかった $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ の酸化還元反応が誘起され、容量の大幅な向上の要因となったと考えられる。

(5) 熱電材料 CuFeS_2 の磁気構造の解明

米国オークリッジ国立研究所スパレーション中性子源(SNS)に整備された粉末中性子回折装置

(POWGEN)を用いて、新規熱電材料 CuFeS_2 の粉末中性子回折実験を行い、磁気構造を調べた。図 11(a)に測定されたデータの例と、FullProfによるリートベルト解析結果を示す。 CuFeS_2 では磁気反射が結晶構造の反射ピークと同じ位置に現れるためデータ強度が不十分だと解析が困難になるが、SNSでは非常に大きな強度の信号を得ることができた。解析の結果、図 11(b)のような磁気構造が求められた。キャリアドープを行った試料の磁気構造は現在解析を進めている。

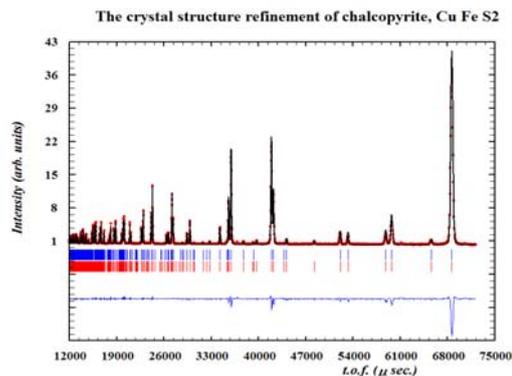


図 11 (a). CuFeS_2 の TOF による粉末中性子回折の結果とリートベルト解析結果。

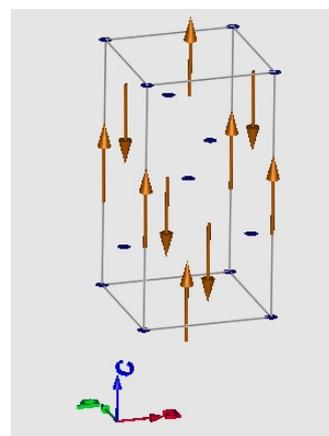


図 11 (b). 解析結果により得られた CuFeS_2 の磁気構造。

(6) 磁気冷凍材料 Ho_5Pd_2 の短距離秩序の発見

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等々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。我々の多結晶試料を用いた磁化測定の結果を見る限りは、どちらかという Ho_5Pd_2 は強磁性的な振る舞いをしており、Hoの磁気モーメントは5 Kにおいて $6.5\mu_B/\text{Ho}$ となった。この結果を踏まえ、東海村の研究炉 JRR-3の3台の回折計 HRPD、MUSASI、LTAS さらには、スイス PSIにあるスパレーション中性子施設 SING の回折計 DMC 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、図 12 に示す様にシャープな磁気ブラッグは観測されず散漫散乱的

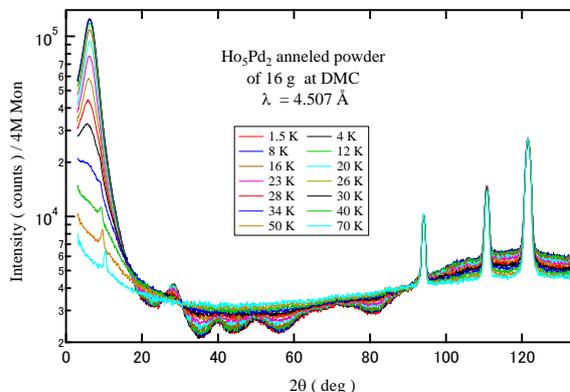


図 12. Ho_5Pd_2 の中性子粉末回折パターンの温度変化。

なブロードなピークが観測された。しかし、ダイレクトビームに近い 2θ が低角の領域において急激に立ちあがるピークが観測された。転移温度以下でこのピークは急激に発達するが100 K以下からショートレンジオーダーの磁気秩序が発達していると思われる結果が得られた。

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。

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. Keklller, 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）
- ・「リチウム 2 次電池材料の構造物性研究」（ダルムシュタット工科大学、ロスアラモス国立研究所およびテキサス大学オースチン校）

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

ACV（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）の分配状況を定量化することに優れている）法の活用には NIMS のインハウス X 線小角散乱に加えて大型施設を利用した中性子小角散乱測定が必要であった。2011 年の東日本大震災の影響で、研究炉 JRR-3 の再開の目処が立っておらず、ACV 法の進展の大きな阻害要因となっている。既に、北海道大学古坂道弘教授と共同で「ナノスケールのヘテロ構造解析」に分解能を最適化することで北海道大学や理化学研究所などに設置されている小型加速器駆動パルス中性子を活用した中性子小角散乱測定を試みて来てきており、小型中性子源でも中性子小角散乱が可能であるとの感触を得ている。

平成 25 年度からの担当者の北大への移動に伴い、本研究項目、「小型中性子源の材料研究への利用展開」は今後は北大および理研を主体とし、NIMS 量子ビームユニットおよび構造材料ユニットとの共同研究の形で継続する予定である。小型中性子源の真の価値は材料研究分野での利用にあると考えられ、引き続き NIMS の積極的な関与が必要である。

【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」

狭い試料空間を急速加熱するために、レーザー光を光ファイバーで導入していたが、光の照射された面と反対側の温度差が、問題となっていた。次年度は、もう 1 本光ファイバーを導入して、熱の均質化を図る。また、本、高温・強磁場中中性子回折プロファイル測定装置を用いてまず磁場中熱処理を行い、鉄系合金の試料を均一加熱しながら二段の等温保持ができるか調べる。またその際の相変態挙動を中性子回折プロファイルの測定により観察できるか確認する。また、第一原理計算により bcc-Fe の軸比に及ぼす合金元素の影響を計算する。それらの結果について電子論的な考察をする。

(2) 「高温・高圧雰囲気下での In-situ 中性子回折実験装置開発」

現在までの到達圧力は、4 気圧であり、これを 10 気圧まで可能なシステムを構築する。更に、Bi 線材の生産過程での条件 100 気圧クラス的环境整備に向けて、装置設計等を行っていく。

(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み予定である。

【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

CuFeS₂系熱電材料に関してキャリアドーピングを行った試料についても結晶及び磁気構造解析を進める。これによって、磁性半導体における高い熱電特性の起源を解明し、性能向上のための指針を得ることを目標とする。

(2) 磁気熱量材料

これまで磁気熱量効果の大きな R5Pd2 (R=Ho, Tb) に関して、中性子回折実験によって、短距離秩序を明らかにしてきた。今後は、他の R=Dy, Er 等の同型の物質についても研究を展開するとともに、化学量論比からのずれや、置換係によって、磁気熱量効果がどのように影響を受けるかを検討する。

(3) リチウム 2 次電池材料

Li₂MnO₃型正極物質の Co 置換量が電池特性(容量及びサイクル耐久性)に影響を及ぼすことがわかっているため、中性子回折により Co 置換による構造の変化を解析して、特性改善機構を解明する。

(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] N. Terada, T. Osakabe and H. Kitazawa, Phys. Rev. B **83**, 020403(R) (2011).
- [5] N. Tsujii and T. Mori, Applied Physics Express **6**, 043001 (2013).
- [6] J. Han, J. Zhu, Y. Li, X. Yu, S. Wang, G. Wu, H. Xie, S. C. Vogel, F. Izumi, K. Momma, Y. Kawamura, Y. Huang,

J. B. Goodenough, and Y. Zhao, Chem. Commun. **48**, 9840 (2012).

[7] N. Terada, D. D. Khalyavin, P. Manuel, Y. Tsujimoto, K. Knight, P. G. Radaelli, H. S. Suzuki, and H. Kitazawa, Phys. Rev. Lett. **109**, 097203 (2012).

[8] M. Hase, V. Y. Pomjakushin, A. Dönni, and H. Kitazawa, J. Phys. Soc. Jpn., **81**, 064702 (2012).

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り。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でポンプ、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

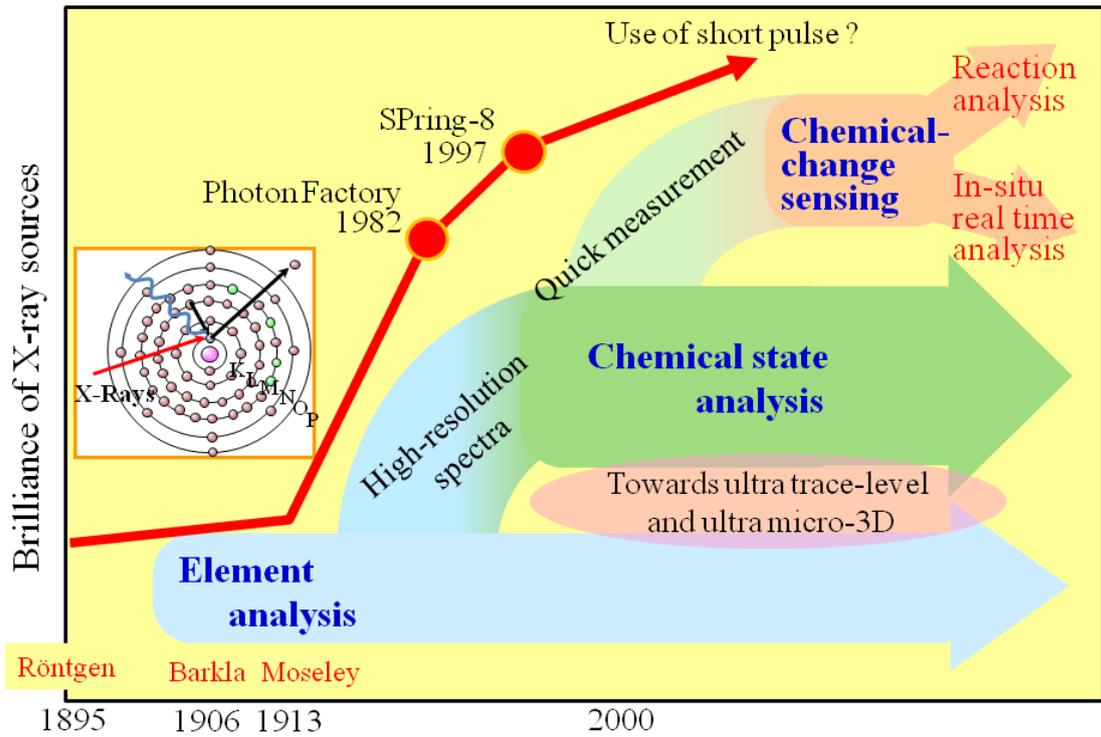


図1 X線分光分析の次の100年はどう進むか (2009 堀場賞受賞講演資料から)

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		
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線反射率プロフィールを瞬時に得る。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24年度の成果

東日本大震災により損傷を受けた機器の原状修復の後、平成24年度は、NIMSの開発した蛍光X線動画イメージングの技術を成長中の化学パターンのリアルタイム計測に応用するための数々の試みを実施した。

非平衡反応における化学パターンの形成、リズムの発生について、多くの物理化学的研究がなされてきた[4]。1950年代に見出された Belousov-Zhabotinsky (BZ) 反応の周期的変化を伴う振動化学反応や、さらに古く、19世紀末に報告された Liesegang 現象(規則的な縞模様を描いて沈殿が生成する)等は、典型的な非線形現象である。こうした反応において形成される化学パターンは、いわゆる散逸構造 (dissipative system、物質やエネルギーの出入りがある環境における平衡状態から乖離した熱力学的開放系) として理解され、反応拡散モデルで記述することにより解釈されている。理論的研究とシミュレーションが成功をおさめており、例えば、上述の BZ 反応は、いくつもの素反応からなる FKNメカニズムにより説明されている[5]。他方、実験的な研究、特に化学パターンの詳しい構造については、種々の光学顕微鏡による観察が圧倒的多数をしめ、化学パターンの各部分の形態、大きさ、色等、またその時々刻々の変化が観察されている。光学顕微鏡では得られない情報、例えば詳しい化学組成、結晶構造については、ほとんど研究されていないが、その理由は、単にそのような分析手法が未確立であったということに尽きるであろう。特に、時々刻々の元素毎の分布の変化等を分析できれば、化学パターンの変化の本質を理解するのにきわめて有用である。本研究では、放射光を用い、動画撮像が可能な投影型蛍光X線イメージング[6]による検討を行った。微小ビーム走査を行う代わりに、観察視野全域に入射X線を照明し、出てくる蛍光X線を試料に対して近接配置された2次元X線検出器により時々刻々画像化される。

(1) 電解析出の化学パターン

硫酸銅水溶液を充填したリング状溶液セルの中心と外周部の間に直流電圧をかけると図1に示すように銅イオンが時々刻々と析出し、特徴ある化学パターンを形成する[7]。この枝分かれを繰り返す (ramified) パターンは、直流電圧2.8V、濃度 0.1M の時に得られた。入射X線のエネルギーを9200 eV (Cu K吸収端の上) にセットし、電解の開始と同時に、蛍光X線像を連続的に撮像し、化学パターンの成長過程を動画画像として取得した (1画像/秒)。これらの画像は、パターンの形状だけでなく、化学組成や元素別の濃度の情報を含んでいるため、将来は、他のタイプの顕微鏡観察では詳細な検討が行いにくい複雑な系への適用も期待される。

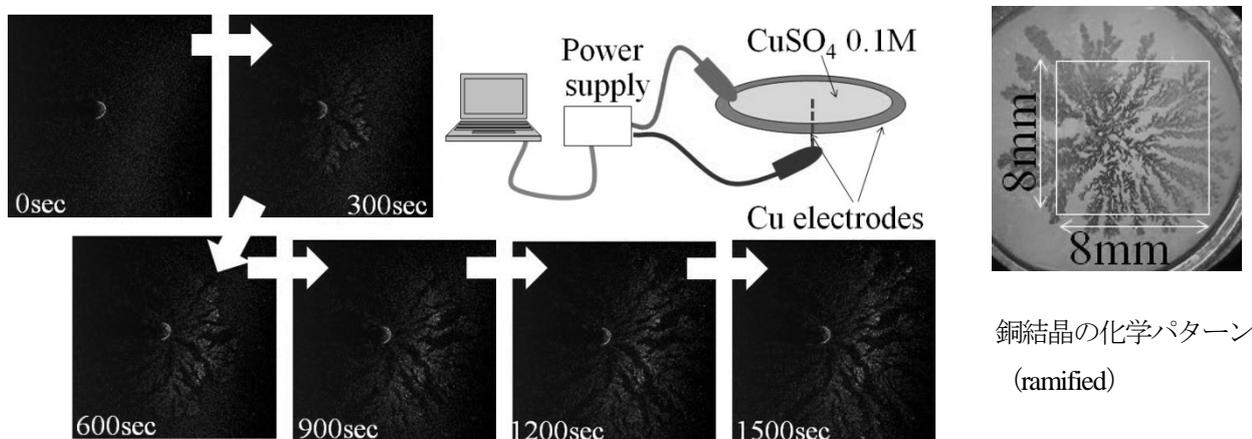


図1 銅の電解析出の化学パターンの蛍光X線像

(2)Liesegangリングの化学パターン

Liesegangリングは拡散過程で自発的に生じる振動構造を持つ周期的な環状もしくは帯状の化学パターンである [8]。K₂CrO₄ を均一に含むゼラチンに AgNO₃ を滴下すると、そこを起点として振動構造を持つパターンが生じる。複数点において滴下を行うと、それぞれに生じたパターン同士が干渉する。このような現象は、蛍光X線イメージングを用いると Cr, Ag, K の濃度分布（化学組成）という着眼点で解析することができる[9]。ただし、拡散は3次元的に進行するのに対し、蛍光X線で得られる像は、比較的表層部分を説明するものであることには注意を払う必要がある。

(3) 溶液から沈殿析出する結晶の化学パターン

水溶液の液滴を乾燥させる際にも、その乾固、結晶析出によって化学パターンが得られる。図2はフェロシアン化カリウム水溶液について、7400 eV（鉄の吸収端の上）のX線を用いて連続的に観察したもので（1画像/秒）、X線像は主として鉄の濃度分布を反映している。乾固の初期は、丸い液滴の主に周辺部分で結晶化が生じているが、やがて中心方向に進んでゆく。濃度の不均一さを反映して、サイズの異なる針状晶が得られた。

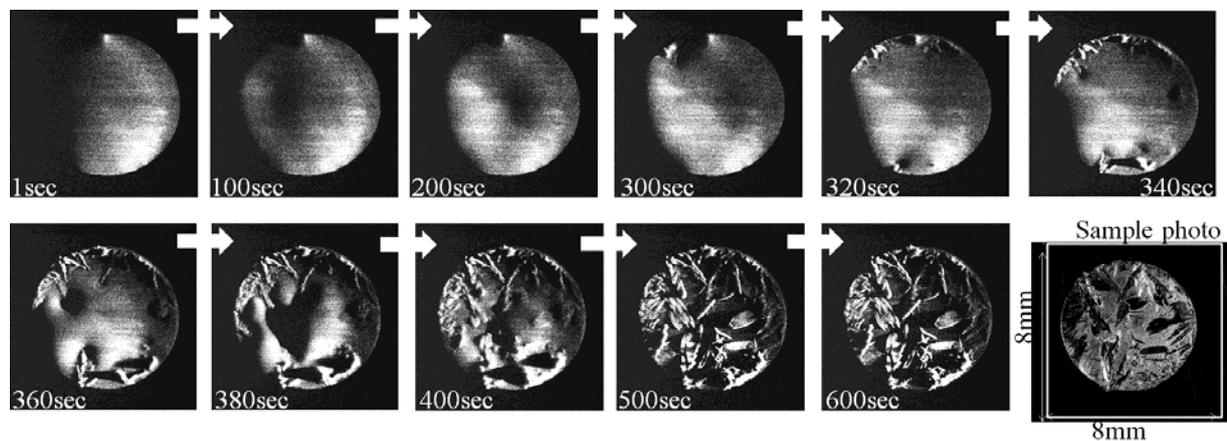


図2 溶液から沈殿析出する結晶（フェロシアン化カリウム）の化学パターンの蛍光X線像

蛍光X線イメージングは、化学組成の情報を含むきわめて有用な技術であり、さまざまな化学パターンを理解することに貢献できる。投影型蛍光X線イメージングの方法を応用すると、1つの画像を取得するのに必要な測定時間を劇的に短縮でき、30ミリ秒～1秒程度で取得できるため、連続的に撮像を繰り返すことにより、時々刻々の化学パターンの変化の過程を追跡できる。将来は、各種の実際的な材料研究にカスタマイズされた試料セル等を製作し、そのそれぞれに注目する元素の時々刻々の移動を追跡できるよう、拡張、発展させたい。

5. 社会ニーズに応える外部連携活動（国内、国際）

- (1) 2012年6月24日～8月31日、フランス、ヨセフ・フーリエ大学のポリテック・グルノーブルよりインターンシップ生を受け入れ。研究指導実施。ゾルゲル法による誘電体酸化物薄膜の作成とキャラクタリゼーション。
- (2) 2012年6月26日～28日、「薄膜・多層膜の埋もれた界面の解析 ―高度な量子ビーム源による新しい研究の方向性」(KEK, CROSS 東海との共催) (54名、高エネルギー加速器研究機構(茨城県つくば市))
- (3) 2012年8月6日、X-Ray Reflectivity Workshop (37名、Denver Marriott Tech Center Hotel, Denver, Colorado, USA)
ICDDの依頼を受け、Denver X-Ray Conferenceの会期中、X線反射率の講習会を開催した。
- (4) 2012年9月5日～2013年2月22日、文科省原子力交流制度により、バングラデシュ原子力庁より研修員受け入れ。フランス、ヨセフ・フーリエ大学のポリテック・グルノーブルよりインターンシップ生を受け入れ。X線中性子検出器および信号処理エレクトロニクスの原理と組立・調整。
- (5) フィリピン、マニラ近海の海洋環境の調査へのシンクロトロン放射光X線分析の観点からの協力の
- (6) 標準試料や検量線の得られない困難なケースに適用可能なX線分析に関する検討・提案。汚染地域の土壌の分析、宇宙由来物質の分析、複雑形状の工業製品の非破壊分析等、多くの応用分野が期待される。国際ワークショップ開催や国内企業との連携活動を計画。
- (7) 中国の原子力エネルギー研究所との協力に関する対話。
- (8) 理化学研究所播磨研究所、海洋機構との研究協力に関する対話。
- (9) 2013年3月25日、国内のX線分析機器メーカー6社とレファレンスフリーX線分析の課題に関する討論。

6. 今後の方針

震災により損傷を受け、あるいは研究室の体制に乱れが生じていたが、順調に復調しつつある。放射光ビームラインでは、動画のイメージングに加え、標準のシリコン結晶モノクロメータを用いてXAFSイメージング等、魅力ある応用に適したイメージング技術を開発してきているので、これらの機器を駆使した研究を加速させる必要がある。また、実験室系でライブ計測、特に反射率測定は、国際競争力の高い機器であるので、一刻も早く本来の研究計画の軌道に乗せる必要がある。

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] 例えば「生物に見られるパターンとその起源」(三村昌泰監修、松下貢編、東大出版会、2005)
- [5] R. J. Field, E. Koros, and R. M. Noyes, *JACS* **94**, 8649 (1972).
- [6] K. Sakurai and M. Mizusawa, *Anal. Chem.* **82**, 3519 (2010); 桜井健次、*応用物理*, **73**, 754 (2004); K. Sakurai and H. Eba, *Anal. Chem.* **75**, 355 (2003); K. Sakurai, *Spectrochim. Acta* **B54**, 1497 (1999).

- [7] H. Eba and K. Sakurai, *J. Electroanalytical Chem.* **571**, 149 (2004).
- [8] H. K. Henisch, “Crystals in Gels and Liesegang Rings”, (Cambridge Univ Press, 1988)
- [9] M. Vysinka, M. Mizusawa and K. Sakurai, in *WDS'11 Proceedings of Contributed Papers: Part I II -- Physics* (eds. J. Safrankova and J. Pavlu), Charles University, Prague, Matfyzpress, p.147-154 (2011).

4 外部連携

平成24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	
IBM Research GmbH Säumerstrasse 4 8803 Rüschlikon, Switzerland	Joint study of possible atomic resolution atomic force microscopy (AFM) with heated tips, and atomic resolution scanning thermal microscopy	0 円
Max-Planck Institute for Polymer Research	Surface and interface stress of thin film on silicon or metal substrate	
東邦大学	表面脱離を利用した金属表面水素の挙動観察	
核融合科学研究所	金属内部水素の挙動	
横浜国立大学	鉄シリサイドの構造と電子状態	無し
The University of Manchester	先端分光分析技術の開発	
McMaster University	イオン注入によるレアアース添加材料の開発	
University of Surrey	イオン注入によるレアアース添加材料の開発	
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	

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	
------	----------------------------	--

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） （24年度分）
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
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	2009-2012	1,560 千円
科研費・挑戦的萌芽研究 倉橋光紀	表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	780 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	1,170 千円
公益財団法人 村田学術振興財団	Observation of a large steric effect in the initial oxidation of Si(100)	2012	300 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	500 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及びその応力測定	2010-2013	650 千円
JST-DFG 日独交流研究 小野崇人 (東北大) R.Berger (MPIP)	走査型マルチプローブ超高密度記録のための電氣的双安定記録媒体の研究 (MPIP, Duisburg-Essen 大, 東北大, NIMS の交流研究費)	2011-2012	500 千円
科研費 基盤 C 鷺坂恵介	シリコン表面に埋め込まれたリン原子の電子状態と相互作用	2012-2014	260 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	6,298 千円

平成24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(三石)	半導体基板中の欠陥の電子顕微鏡観察	1050
民間企業(橋本)	金属ナノ微粒子混合系における局所構造・成分分析	472
民間企業(吉川、木本)	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	2100
民間企業(吉川、木本)	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	6000

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) (24年度分)
最先端研究開発支援プログラム、佐久間(三石分担)	ナノスケール半導体成長に関する研究 (分担)	2012-2013	3985
基盤研究 (C)、田中	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	2012-2013	780
基盤研究 (S)、石川 (分担)	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 LSI への展開	2012-2013	650
若手研究 (B)、橋本	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	2012-2013	1690
風戸研究奨励会、吉川	蓄電デバイス材料の原子・電子構造解析	2012-2013	1703
若手研究 (B)	ナノ構造体イオニクスの原子分解能解析	2012-2013	780
J S T (研究加速)	低加速高性能電子顕微鏡法の検討と非生物試料観察に向けての基盤技術開発	2012-2016	10400

平成24年度外部連携活動

強磁場固体 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	1GHz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) (24年度分)
ナノテクノロジープ ラットフォーム	ナノテクプラット構造実施	2012-2021	17,900 千円
政府補正予算	災害復旧対策 (共通設備)	2011	100,000 千円

科研費	超強磁場NMRの開発	2012-2014	1,000 千円
JST さきがけ	超高感度NMRの開発	2010-2012	3,000 千円

平成24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
University of Manchester	Advanced X-ray and optical spectroscopy of nano-materials	0円
東京理科大学理学部満田節夫准教授	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	0円
理化学研究所、日本原子力研究開発機構	3機関連携による量子複雑現象の研究	0円
理化学研究所、日本原子力研究開発機構	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	0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	0円
トヨタ自動車株式会社、大沼	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	
日立金属株式会社、津崎	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	
株式会社豊田中央研究所、大村	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	
日産自動車	充放電過程における高容量正極活物質の結晶構造解析	1,050千円
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ラロンの研究	
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	
住友電気工業株式会社	ビスマス系線材の特性向上に関する研究	
Versailles 大	弾性相互作用による協力現象の研究	
Alexandru Ioan Cuza univ.	スピנקロスオーバー転移の研究	
SINQ, Paul Scherrer Institute (スイス)	Neutron Diffraction Study of the Ferromagnetic Kondo Lattice YbPdSi	

SNS, Oak Ridge National Laboratory (アメリカ)	Crystal and magnetic structure analysis of the chalcopyrite alloys with high thermoelectric performance	
ISIS Rutherford Appleton Laboratory	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	

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) (24年度分)
日本学術振興会、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	22,919 千円
文部科学省研究開発推進費、平成 23 年度 3 次補正、山田裕久	放射性元素による環境汚染の浄化材料の開発に関する研究	2012	282,000 千円
科研費 基盤 C 長谷正司	スピנקラスター系の磁気秩序の発現機構の解明に関する研究	2011-2013	1,900 千円
科研費基盤 B、大沼	ラボ量子ビーム複合利用小角散乱による鉄鋼材料の析出初期過程の研究	2012~2014	2,000 千円
科研費 基盤研究 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	2010-2013	500 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	910 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	8,190 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	200 千円
科研費 基盤研究 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	3,900 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材料開発	2011-2013	300 千円
3 次補正、JAEA 山田裕久	放射性元素による環境汚染の浄化材料の開発に関する研究	2013-2013	800 千円
科研費 基盤 C 辻井直人	鉄を含む化合物半導体における高い熱電特性の機構解明	2012-2014	900 千円

平成24年度外部連携活動

放射光を利用した先端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
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

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) (24年度分)
原子力機構からの委 託研究 (山田裕久)	放射性元素による環境汚染の浄化材料の 開発に関する研究	6か月	90万円

5 個人萌芽研究

1. 背景・目的

先進的な表面計測シーズ技術を用いて、機能性表面における新規の物性発現メカニズムを解明する。そのために、電子、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表面計測シーズ技術の開発を目指す。

平成24年度は、表面低次元ナノ物体(nano-object)と新規機能として、超高真空・高温場における表面析出現象による単層グラフェン超薄膜^[1, 2]の創製と構造、六方晶窒化硼素(h-BN)超薄膜、清浄TiO₂(110)表面の創製と機能性分子の状態解明、部分的に汚染されたTiO₂(110)表面の大気中における超親水性の発現メカニズム^[3, 4]などをターゲットとした。そのためには、多様な環境における*in-situ*表面ナノプローブ計測技術が重要である。

2. 研究成果

2.1 UHV/雰囲気高温場における機能性表面の創製

平成24年度は超高真空走査型トンネル顕微鏡(UHV-STM)と超高真空オージェ顕微鏡(UHV-SAM)装置にUHV-高温場とガス雰囲気-高温場を可能とする試料調製機構を試作し、単層グラフェンの創製と評価を一貫実施可能な表面ナノプローブシステムを開発した(Fig.1)。UHV-高温場では、炭素を予め固溶させた単結晶基板を創製し、UHV昇温プロセスによる固溶炭素原子の表面偏析と表面析出現象を制御することにより、機能性表面二次元相(単層グラフェン)の創製を試みた。Fig.2の模式図に示すように、アルゴンイオンスパッタで清浄化された表面を一定以上の高温に保持すると固溶炭素は表面に拡散し、単原子層未満の濃度で表面偏析し、表面エネルギーを低下させる。この状態から温度を徐々に降下させると単原子層のグラフェンが生成される温度領域が存在する。多くの場合、方位的には単結晶基板と単層グラフェンは整合する。さらに温度を降下させ、固溶限を超えると固溶炭素は表面に析出し、二層グラフェンもしくはグラファイトの

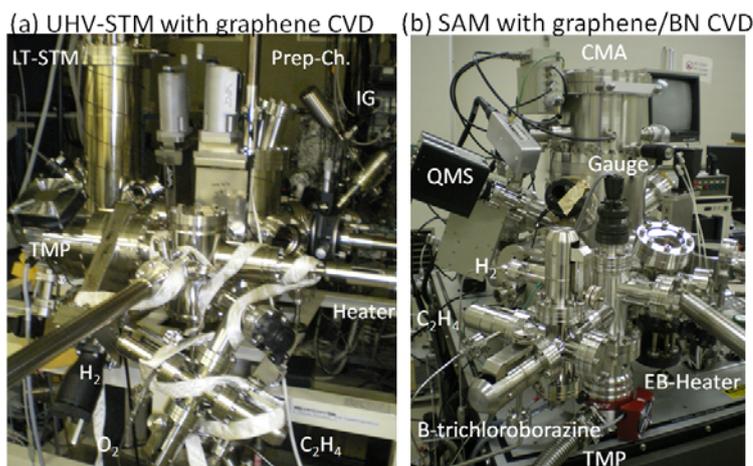


Fig.1 (a) UHV-STM with a graphene CVD growth chamber, and (b) UHV-SAM with a graphene and h-BN CVD growth chamber.

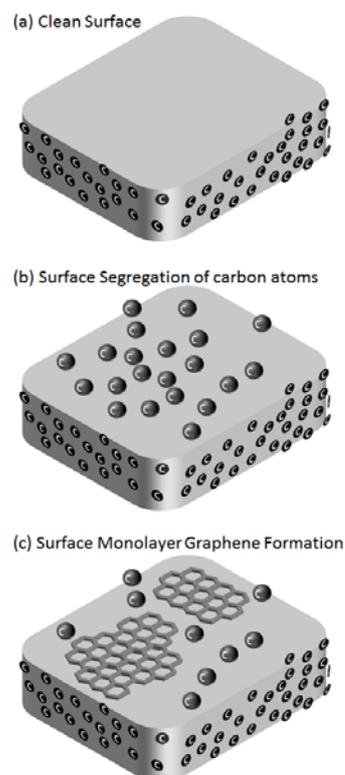


Fig.2 Single-layer graphene growth by surface segregation of carbon.

三次元的な成長が観察される。単層グラフェンの被覆した Pt(111)表面の UHV-STM 像を Fig.3 に示す。ステップを超えて連続的に成長したグラフェンが見られ、基板から分離された *suspended graphene* の存在が観測された。一方、*graphene/h-BN* のヘテロ二層超薄膜を創製する目的で、CVD 成長室を試作した。エチレンの熱分解 CVD により創製した単層グラフェンにおいても水素の付加により高品質かつ大面積の薄膜が得られた。また、場所によりモアレ構造が観察された。さらに、単層 *h-BN* 創製のため、トリクロロボラジン(CIBNH)₃ の熱分解 CVD ;
 $(\text{CIBNH})_3 + \text{Ni}(111) \rightarrow \text{h-BN}/\text{Ni}(111) + 3(\text{HCl})$
 のための機構を設計・試作し、UHV-SAM 装置に付加した。今後、Ni(111)基板表面上での *h-BN* 成長条件を最適化する予定である。

2.2 グローブボックス環境制御 SPM

エネルギー・環境材料に対する多様なニーズに対応するため、AFM をグローブボックス内に設置し、環境場制御できるように改造した。窒素ガスライン、水分除去フィルターにより、窒素ガス雰囲気での SPM 計測が可能となった。また、相対湿度環境を 0%~90%まで可変制御できる機構やスキャンと同期した三次元位置制御可能なピエゾ駆動ナノプローバーを試作した。さらに、バルクヘテロ接合などのナノスケール構造を *in-situ* 観察するための光照射系を取り付け、有機薄膜系太陽電池や光触媒反応などの機能発現機構の解明に用いる。

3. 今後の方針

今後は、相対湿度制御環境 SPM を駆使することにより、超浸水や超撥水現象をナノスケールでの吸着水分子層の *in-situ* SPM 計測により明らかにしたい。さらに、グラフェンや *h-BN* 単原子超薄膜等の低次元電子状態の計測や新規ナノ物性の発現メカニズムの解明について取り組む。

参考文献

- [1] J. Gao, K. Sagisaka, M. Kitahara, M. Xu, S. Miyamoto, D. Fujita, *Nanotechnology* **23**, 055704 (2012).
- [2] J. Gao, N. Ishida, S. Scott, Isaacson, D. Fujita, *Carbon*, **50**, 1674-1680 (2012).
- [3] N. Ishida, D. Fujita, *J. Vac. Sci. Technol.A*, **30**, 051402 (2012).
- [4] N. Ishida, D. Fujita, *J. Phys. Chem. C*, **116**, 20300-20305 (2012).

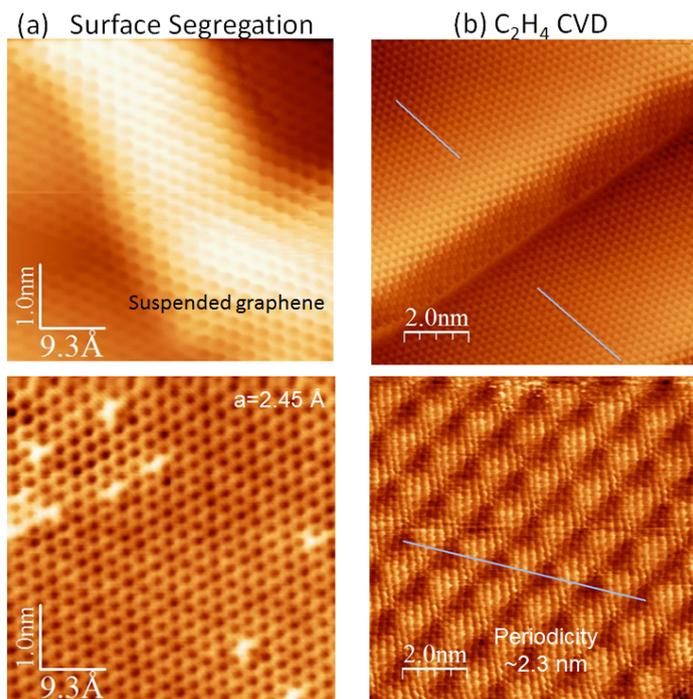


Fig.3 Atomic-resolution STM images of a single-layer graphene sheet formed by surface segregation of doped carbon atoms (a), and a single-layer graphene sheet synthesized by ethylene CVD (b).

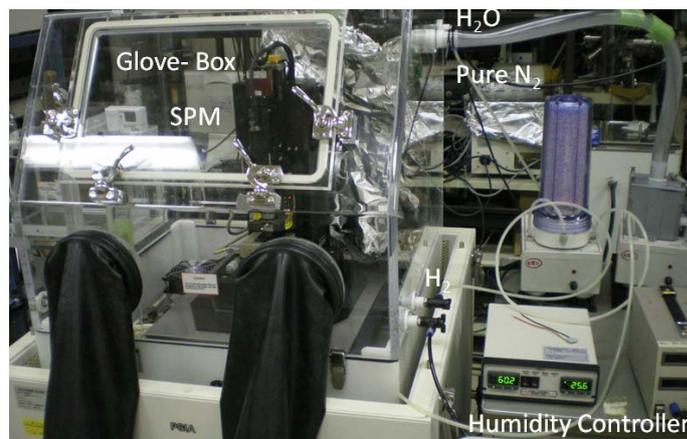


Fig.4 Glove-box SPM with a relative humidity control and a dry N₂ gas environment.

1. 背景・目的

最表面層のスピンの偏極挙動を解明する表面敏感スピン計測法を進展させるには、その要素技術の開発が不可欠である。なかでも酸化物最表面の清浄化処理は、酸化物エレクトロニクスを展開やさらには最近の酸化物スピンドバイスの性能確保に重要な位置を占める。しかしながら超高真空中で行われる酸化物表面の計測で必要になる清浄化処理では、通常の希ガスイオンスパッターと焼鈍を組み合わせると、欠陥の無い清浄面を調整することが困難である。また、高い圧力の酸素雰囲気中で高温焼鈍を行う方法が最も信頼できるが、超高真空装置との親和性は必ずしも高くなく、積層膜を高温焼鈍すると基板との間で相互拡散が問題となる。超高真空中で、高温にすることなく、強力な酸化処理を行える方法が望ましい。

2. 研究成果

強い酸化作用をもつオゾンを含むガスあるいは水溶液は、酸化処理等に高い能力を示す。このオゾンの優れた低温酸化性能を分子流域の高真空あるいは超高真空中で発揮させるためには、真空装置に導入するオゾンの濃度を 100% 近くに高める必要があり、純オゾンを経常的に生成する技術が開発された。一方、純オゾンを経常的に真空槽内に導く方法については、微量流量調整弁を経常槽外に設置して配管により真空槽内に導く一般的な方法が使われている。配管による導入は、オゾンガス圧の高い粘性流領域の真空中には適しているが、分子流領域の真空中では、オゾンが酸素に戻る割合が高く、オゾンの配管通過が困難になる。この問題は純オゾンを用いることで克服されてきた。

純オゾンによって配管内壁がオゾンに対して不活性化され、実用時間内にオゾンが配管を通過できるようになる。しかしながら、純オゾンの使用には、安定した濃縮技術や防爆対策など多くの労力を伴う。[1] これに対し、我々は、微量流量調整弁を経常槽内部に設置するという新しいガス導入法により、濃縮器の無いオゾン発生器で作る 15% 以下の低濃度オゾンガスを用いて、オゾンを経常真空中に導入する技術を開発した。

超高真空槽内に先端を塞いだステンレス管を挿入し、その中に先端の開いた管を挿入して 2 重管構造を構成した。内側の管に低濃度オゾンガスを注入すると塞いだ先端部まで達したガスが外側の管を遡って粘性流のまま排出される。外側の管の塞いだ先端部に約 $50 \mu\text{m}$ の開口を設けてガスの一部を経常真空中へ噴出し、オゾンビームを形成した。この開口は試料表面から 20mm にまで近づけることができ、開口から噴出したガス分子は、壁に衝突することなく試料に入射する。また、内側の管を押し引きして開口を開閉する機構を備えており、照射時以外は開口を閉じる。

試料温度 700 度 C でオゾンを含まない酸素ガスのビームを 30 分間照射した MgO 単結晶で得られたオージェ電子スペクトルには、炭素のピークが残っていたが、15% の低濃度オゾンのビームを同様に照射するとピークが消失した。照射中の真空は $5 \times 10^{-6} \text{Pa}$ 、到達真空は $1 \times 10^{-8} \text{Pa}$ であった。

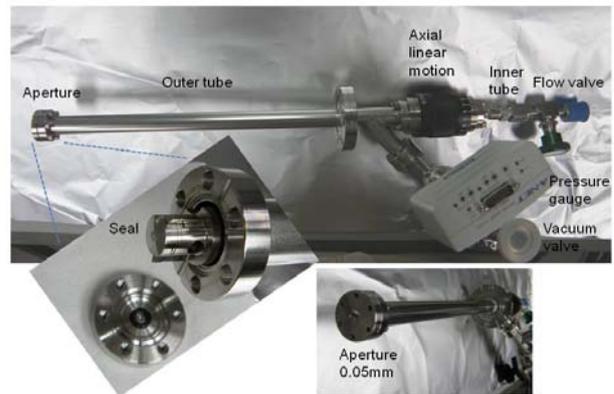


図. 槽内バルブ構造を採用した超高真空オゾンビーム源

3. 今後の方針

本年度開発した、オゾンビーム発生装置は、今後、酸化物スピントロニクス材料表面の汚染除去のみならず、酸化物基板自身の高価数酸化物膜成長等への応用が期待される。

参考文献

[1] K. Koike, et al., Journal of Loss Prevention in the Process Industries, **18**, 465(2005).

Effect of Surface Processing on Hydrogen Desorption from Stainless Steel to UHV

水素放出に及ぼすステンレス鋼表面加工効果

表界面構造・物性ユニット 表面物理グループ 板倉 明子

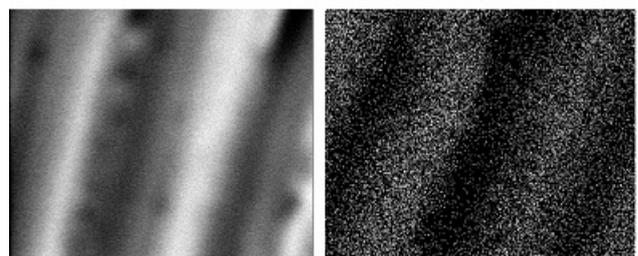
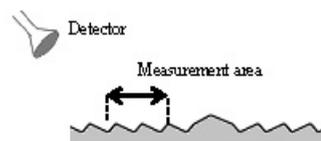
1. Introduction & Research target

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. The striped ESD pattern were from the stainless steel surface which flattened by the processing with the lathe. The hydrogen gas was supplied to backside of the sample membrane, penetrates the sample inside, and arrives at the surface. The ESD pattern of hydrogen reflects density of the dislocation in martensite that occurred by lathe processing on the austenite steel surface.

3. Future Research

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.

Publication, Presentation, and Patent

- ・鈴木真司、高木祥司、後藤哲二、土佐正弘、村瀬義治、板倉明子、“ステンレス表面上の透過水素分布の観察”，第53回真空に関する連合講演会、神戸、日本、(2012年11月14-16日)
- ・鈴木真司、高木祥司、後藤哲二、土佐正弘、村瀬義治、板倉明子、“電子衝撃脱離によるステンレス鋼の水素透過特性の観察”，第32回日本表面科学会年会、仙台、日本、(2012年11月20-22日)
- ・板倉明子“マイクロカンチレバー表面への分子吸着を利用した大気分析の新しい展望” *Journal of the Vacuum Society of Japan*, 55 (2012) 383-388
- ・A.N.Itakura, S. Suzuki, S. Takagi, T. Gotoh, M. Tosa, Y. Murase, “Surface Stress Evolution during Hydrogen Irradiation on Stainless Steel”, 38th International Conference on Micro and Nano Engineering, Toulouse, France, (Sept. 16-20, 2012)
- ・A.N.Itakura, S. Suzuki, S. Takagi, T. Gotoh, M. Tosa, “Surface stress under hydrogen exposure on stainless steel and paradium films on micro cantilevers”, JST-DFG meeting 2012- Krefeld, Krefeld, Germany, Invited (Sept. 13-15, 2012)

1. 背景・目的

アルミニウムは酸素に対して高い活性を持つ金属であるが、表面に形成される緻密な酸化膜が空気中の酸素等による腐食の進行を防止するため、腐食に強い軽量金属材料として広く利用されている。一方、アルミニウム表面酸化は、表面科学で最初に解決すべき基本問題として長年詳しく研究されてきたが、酸素分子が表面に吸着する際、原子レベルではどのような過程をたどるのか、未だに解決されておらず、その解明は表面科学分野の重要な課題であった。

謎の発端となったのが 1992 年に報告された走査型トンネル顕微鏡(STM)による研究である。酸素は 2 原子分子であるのに、吸着の結果、酸素原子が一個だけ表面に残されると結論された。その後、吸着の際に表面から真空側に飛び出る酸素原子が別グループによって観測された。これらの結果は、図 1 (a)に示された“引き抜き”機構によると説明され、多くの支持を集めた。しかし、STM 像解釈を巡って論争もあり、矛盾する理論研究もあることから、この反応機構の正当性は専門家からは疑問視されてきた。

一方、アルミニウムは酸素に対して大変活性が高いにもかかわらず、酸素ガスとの反応では表面に飛来する酸素分子の 1/10 も反応しない。この低い吸着確率の起源も理解されていなかった。

2. 研究成果

我々は、反応機構に決着をつけるため、吸着確率の分子軸方位依存性に着目した。提案された引き抜き過程[図 1(a)]は、分子軸が表面垂直の場合に起きる。もしこの過程が起きていれば、表面反応確率は分子軸が表面垂直の場合に高いはずである。しかし、吸着確率の軸方位依存性を測定したところ、運動エネルギー 0.2eV 以下の分子は、軸が表面平行に近い場合にのみ反応することが判明した

(図 2) [1]。過去の STM 実験で用いられた酸素ガスの場合、分子の運動エネルギーは 0.1eV 以下である。このような低エネルギー条件では、表面平行に近い酸素分子が反応し、隣接する 2 個の吸着原子を表面に生成するという反応機構が正しいことを本研究は結論づける[図 1 (b)]。低エネルギー条件で酸素分子の吸着確率が低いことも謎の一つであったが、軸方位が表面平行に近い一部の分子しか表面と反応できないためである、と説明できる[1]。

この一見単純な反応機構がこれまで解明されなかった

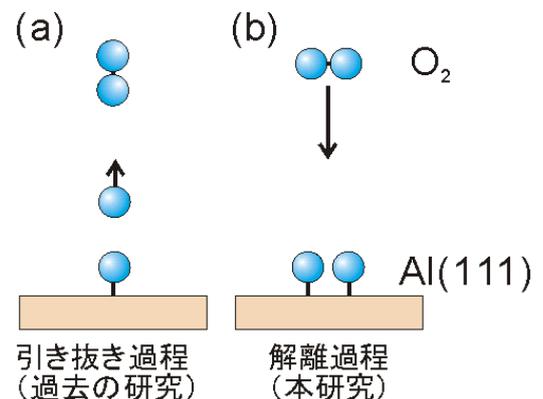


図 1: アルミニウム(111)表面への酸素分子吸着機構

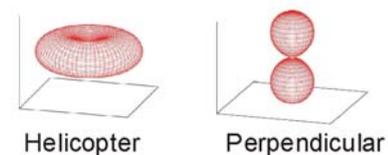
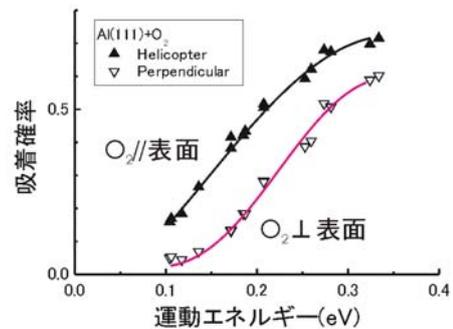


図 2: アルミニウム(111)表面への酸素分子吸着確率の立体配向依存性。Helicopter 配置では分子軸は主に表面平行、Perpendicular 配置では主に垂直となる。

要因は2つある。第一は、過去の研究が吸着酸素の STM 像に含まれる原子数を一個とカウントした点にある。異議を唱えた研究報告もその後一件なされたが、最初の解釈が信用され続けた。第二は、この STM 解釈と矛盾しない引き抜き反応[図 1(a)]が近いエネルギー条件で起こり、観測された点にある。図 2 に示されたように、運動エネルギーが 0.3 eV 以上では、軸が表面垂直の分子も高い確率で吸着して引き抜き反応を起こす。この過程が過去に観測され、低エネルギー条件での主過程と解釈された。直感的には表面平行配置が反応に有利に思えるが、実際には図 2 が示すとおり、分子軸が表面平行と垂直の場合で反応の活性化エネルギーは 0.1 eV しか異ならない。従って、低エネルギー条件で反応の分子軸方位依存性を精密に測定しなければ、この問題は議論できない。この事情が反応機構の解明を今日まで遅らせたと考えられる。

3. 今後の展開

本研究で用いた軸方位を指定した酸素分子ビームは当機構で世界に先駆けて開発されたものであり [2,3]、立体配向による 0.1eV の活性化エネルギー差を議論できる唯一の手法である。酸素分子吸着は、材料そのものの酸化以外に、燃料電池電極や光触媒表面での触媒反応でも重要な過程である。酸素分子を効率よく吸着・解離させる触媒として白金、パラジウムなど高価な希少金属が使用されており、これらに代わる触媒開発が喫緊の課題となっている。今後、反応機構解明の基礎研究のみならず、代替触媒材料研究に本手法を応用することも計画している。

参考文献

- [1] M. Kurahashi and Y. Yamauchi, Phys. Rev. Lett **110**, 246102 (2013).
- [2] M. Kurahashi and Y. Yamauchi, Rev. Sci. Instrum. **80**, 083103 (2009).
- [3] M. Kurahashi and Y. Yamauchi, Phys. Rev. B **85**, 161302R (2012).

1. 背景・目的

希土類を添加した半導体は発光デバイスの素材として長く研究され、実用に見合った性能が求められている。近年、窒化物半導体の高輝度発光デバイスが次々と製品化されている中で、より優れたデバイスをこの素材で実現するためには、希土類添加物に高い効率でエネルギーを伝達する必要がある。その方法の一つは母体である半導体のナノ構造化が考えられる。即ち、外部から注入された電荷をナノ構造の閉じ込め、ごく限られた領域で再結合させ、そのエネルギーを近傍の希土類に集中的に伝達させればよい。しかし実際には、ナノ構造表面での電荷の損失等、その特異な極微構造に起因するロスが無視できない。従って発光ばかりではなく消光過程も分析し、負の機構も等しく俎上に載せる必要がある。

本研究では希土類添加ナノ結晶について注入電荷のダイナミクスを電氣的に計測し、ナノ構造の表面・界面のダングリングボンド、希土類添加に伴う原子レベルで局所的な電荷補償の崩れなどに起因するエネルギーのロス进行分析し系統化することを目的とする。

2. 研究成果

電気測定法として、交流電界に対する電流応答のベクトル解析を使った。その概念を図1に示す。発光材料内の多様な電荷の動きを、注入電流の消費（実成分）と散逸（虚成分）を使って分類・分析するアイデアである。更に交番電界の周波数 f を広く変化させることで、各過程に要する時間 $t = 1/2\pi f = 1/\omega$ が計測できる[1,2]。昨年までの研究で、Si ナノ結晶 (Si-nc) のエネルギー散逸過程をこの手法で分析することに成功した[3]。本年度は Si-nc にエルビウム Er を添加し、同法で分析した。Er はシリカベースの光ファイバーの伝達効率が最大になる近赤外 ($\lambda \sim 1.54 \mu\text{m}$) に発光遷移を持つ、有望な希土類添加物の一つである。

図2は、Erの有無による電流ベクトル応答の違いを示している。ここでは応答の実部を使ってスペクトルを示している。Erを添加していない試料のスペクトル（挿入図）と比較すると、破線円で示すように新たな応答が観測され、Er由来の電流応答が計測できた。この応答は、Er添加によりナノ結晶に形成された準位に出入りする電荷の動きを表している。このスペクトルを理論的に分離抽出すると、実線で示すようにステップ状の形状を持ち、高周波に行くに従って減少する特性が得られる。この減少が始まるスペクトル端 ($1/e$ 位置) を応答時間と定義でき、約 $200\mu\text{s}$ (角周波数 4.9 krad) と見積もられた。ちなみに高角周波側に見られる速いステップ状の応答は、昨年度報告した Si ナノ結晶への電荷の閉じ込めを示すものであり、低

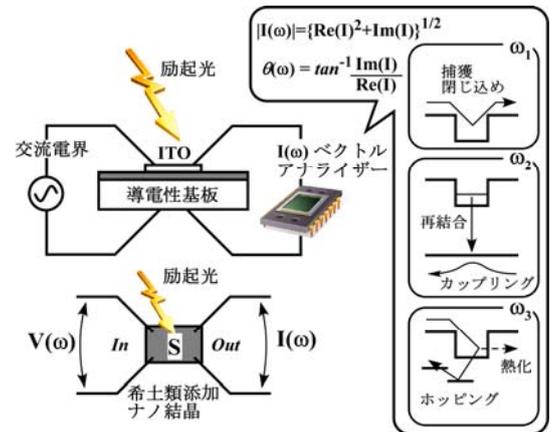


図1. Vector analyses for individual characterization of charge propagation processes

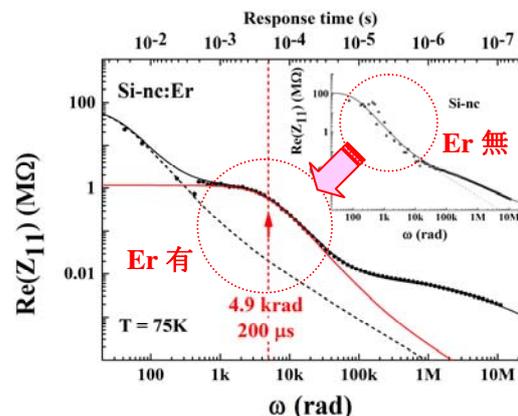


図2. Charge response intrinsic to doped Er. Inset indicates a Si-nc sample without Er dopants

角周波側の遅い応答はバリア層に使っている SiO₂ バルクの応答である。このように本法のスペクトルは、応答速度が違う様々な電荷の挙動が重畳したものになり、それぞれの分離分析が可能である。

図2の Er 由来の応答は、励起光にも反応する。図3は波長 442 nm の青色励起光照射下でのスペクトルであり、この場合は応答時間が 45 μs (角周波数 22 krad) まで早くなる。これは、光励起によりナノ結晶に電荷を逆伝搬する新たな経路が形成され、電荷の動きが早くなったことを意味する。

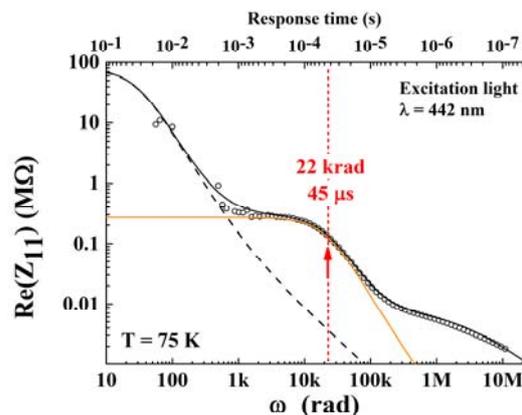


図3. Photo excited back propagation of charges.

この励起光照射下の応答と Er の近赤外発光の関係性を調べた結果が図4である。これは応答時間の温度依存性をまとめた結果であり、 $1/1000T \sim 6.2$ ($T = 160$ K) に変曲点があり、高温でより早くなる応答特性が得られる。これに対し挿入図に近赤外の発光強度の温度依存性を示す。同じ温度に変曲点を得られ、今回見出された電荷の挙動とよく対応する。即ち、この電荷の動きは温度消光を決定づけるエネルギーの散逸を示している。更にこの特性を、同時に得られる虚部スペクトルと併せてベクトル解析すると、温度消光が電荷の消滅ではなく Er 準位を介した電荷の伝搬散逸によって生ずる事も明らかになった。

3. 今後の方針

今後の研究の展開を列举しておく。

(1)他の系への応用

希土類添加半導体はナノ結晶の他にも、例えば希土類由来の欠陥に電荷を閉じ込め、そこでの再結合エネルギーを希土類添加物に伝達することも有効である。電荷の消費や散逸の様相は、ナノ結晶と欠陥では異なり、また素材によっても異なる。現在、別の系への本手法の適用により、高効率デバイス実現に有利な電荷の動きを探索している。

(2)排他的計測法

消光過程の扱いには、今回のように発光過程と同等に扱う包括的 (Inclusive) な方法の他に、排他的 (Exclusive) な方法がある。後者として、発光する希土類のみを観るサイト選択型 X 線吸収分光を試みている。得られる情報は、今回のような動的特性ではなく静的であるが、発光・消光を等しく考慮している点で本報告に対する良い比較対象となる。特に化学状態など電流応答では得られない相補的信息が期待される。

参考文献

- [1] M. Ishii, S. Harako, X. Zhao, S. Komuro, and B. Hamilton, Appl. Phys. Lett. **99**, 101909 (2011).
- [2] M. Ishii, B. Towilson, N. Poolton, S. Harako, X. Zhao, S. Komuro, and B. Hamilton, J. Appl. Phys. **111**, 053514 (2012).
- [3] M. Ishii, I. Crowe, M. Halsall, A. Knights, R. Gwilliam, and B. Hamilton, Appl. Phys. Lett. **101**, 242108 (2012).

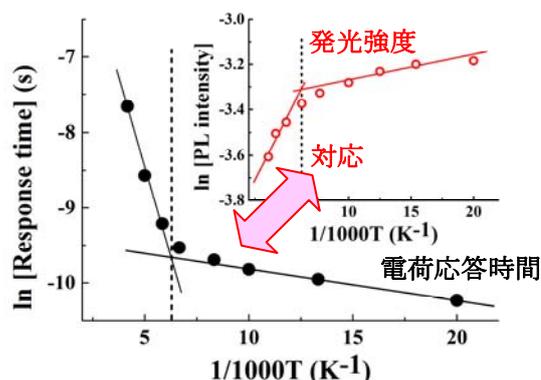


図4. Correlation of the charge response with IR emission in temperature quenching

1. 背景・目的

グラフェンは炭素原子が蜂の巣状に配列した二次元構造を形成している。キャリアが質量ゼロとして振舞うその特徴的な電子状態のために次世代の電子デバイス材料として注目を集めている。一方、シリコン原子がグラフェンと同様な蜂の巣状に配列した二次元物質であるシリセンの存在が理論的に予言されており[1]、Ag(111)表面においてシリセンの成長に成功したとされる報告が相次いでいる[2-4]。Ag(111)表面に出現するシリセン(あるいはシリコンの超構造)には、シリコンの蒸着量と基板温度によって複数存在し、これまでに $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$, $\sqrt{7}\times\sqrt{7}$, $2\sqrt{3}\times 2\sqrt{3}$, 4×4 構造などが報告されている[2]。グラフェンと同様にシリセンもまたディラック電子系に分類される電子状態を持つとされており[1]、これまでに見つかっている超構造が真のシリセンなのか明確にすることが現在の課題である。本研究では、上記の超構造のうち、比較的二次元的な電子状態を示す $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ シリセン膜を作製し、トンネル分光によってその電子状態の検討を行った。

2. 研究成果

図1にAg(111)表面において280°Cで成長したシリセン膜のSTM像と局所状態密度(dI/dV)像を示す。図1(a)の挿入図に示すように、シリセンは0.65nmの周期を持つ蜂の巣構造として画像化される。理論的に予言されるシリセンはバックリングした構造を持ち、その単位セル長が0.38nmである[1]。STMで観察される周期構造はその $\sqrt{3}$ 倍に相当することから、Ag(111)表面に成長するシリセンはより複雑なバックリング構造を持つと解釈されている[3]。同表面でdI/dVイメージングを行うと、図1(b)に示すように電子定在波が観察される。また、電子定在波の波長はサンプルバイアスとともに変化する。これらの観察結果から、 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 構造は二次元電子状態を有する可能性が高い。そこで、シリセンに対して垂直に高磁場

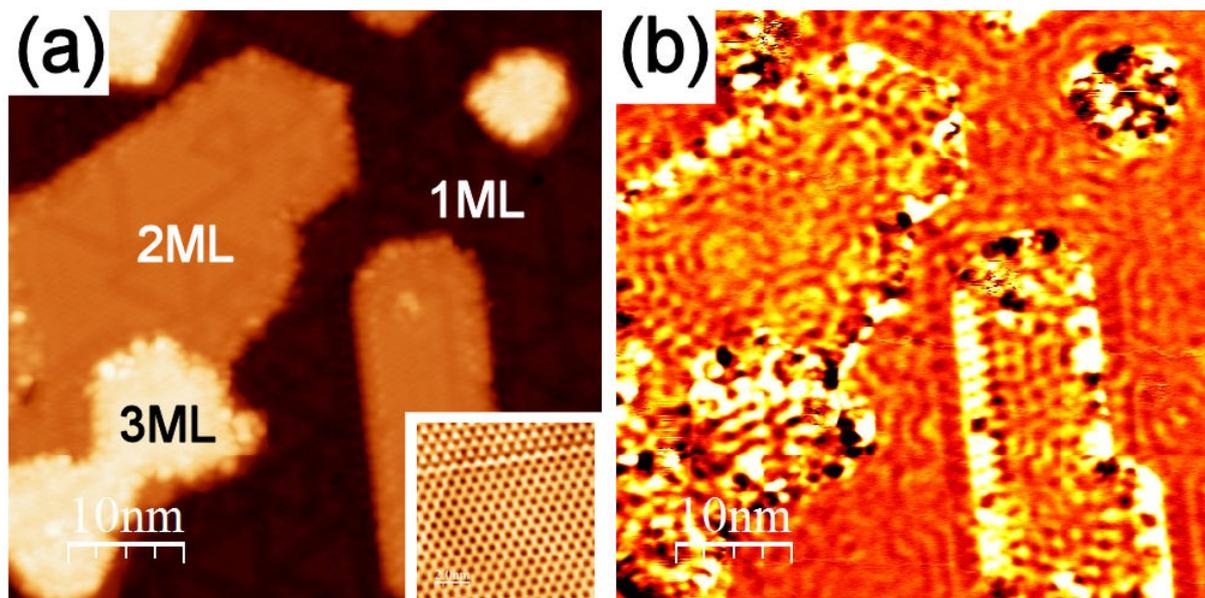


図1 Ag(111)表面に成長したシリセンのSTM像。(a)トポ像, (b)局所状態密度(dI/dV)像 サンプルバイアス : +1.0V, トンネル電流 : 0.3nA, 測定温度 : 4.5K.

を印加中にトンネルスペクトルの測定を行った。その結果を図2に示す。シリセンのスペクトルは-0.75Vに強いピーク、-0.45Vおよびフェルミ準位にディップを示す。-0.45Vに現れるディップがディラックポイントに対応すると説明する報告があるが、この系の電子状態はまだ明確にされていない[5]。また、磁場を16Tまで印加したところ、グラフェンで見られるようなディラック電子系のランダウ量子化は検出されなかった。この結果から、我々がSTM計測を行ったシリセン試料はディラック電子系の電子状態を示さないと結論づけた。同様の実験が4×4構造でも行われており、やはりAg(111)上のシリセンがディラック電子状態を示す証拠は得られていない[6]。また、フェルミ準位付近に見られるディップが超伝導ギャップによるものであると解釈する報告がなされているが[7]、磁場中でもこのディップは消失することがないことから、超伝導ギャップに由来するものではないと思われる。

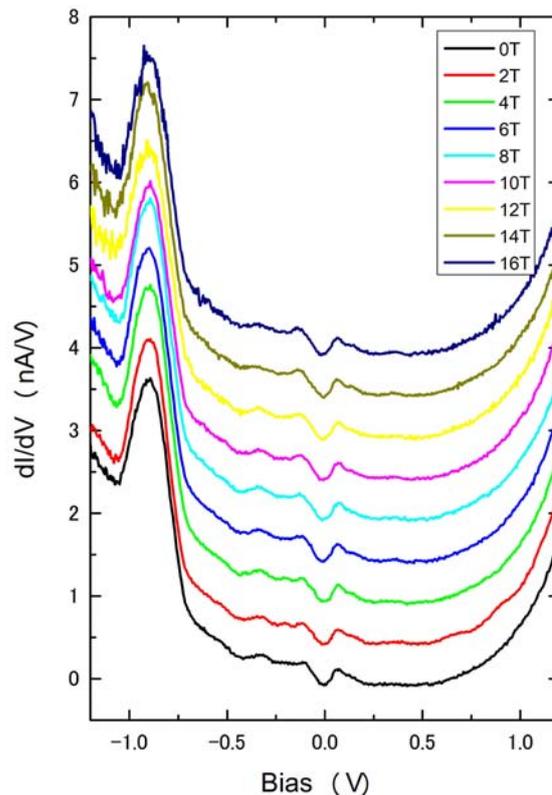


図2 4.5Kにおける単層シリセン上のトンネルスペクトル。

3. 今後の方針

本研究で用いた $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造シリセン試料では、ディラック電子系の確認ができなかった。しかし、強い電子定在波が確認されたことから、この超構造が二次元的な電子状態を有する可能性は高い。強い電子定在波の観察はこの試料が多く数の散乱中心を持つことを示唆しており、そのことがランダウ量子化の妨げになっている可能性がある。また、この系がディラック電子系ではなく、ノーマルな二次元電子系である可能性もある。例えば、AgとSiの界面で比較的有效質量の大きな二次元電子状態が形成されていれば、電子定在波が観察される一方で、ランダウ量子化の検出は難しくなると考えられる。しかし、図1に見られるように2層目と3層目のシリセンでも定在波が確認できるので、この膜の形成にAg基板は必ずしも必要ないようである。今後、さらに大面積で高品質の試料を作製し、その電子状態を見極めていく必要がある。

参考文献

- [1] Cahangirov et al., Phys. Phys. Lett., **102**, 236804 (2009).
- [2] Lalmi et al. Appl. Phys. Lett., **97**, 223109 (2010).
- [3] Feng et al., Nano Lett., **12**, 3507 (2012).
- [4] Vogt et al., Phys. Rev. Lett., **108**, 155501 (2012).
- [5] Chen et al., Phys. Rev. Lett., **109**, 056804 (2012).
- [6] Lin et al., Phys. Rev. Lett. **110**, 076801 (2013).
- [7] Chen et al., Appl. Phys. Lett., **102**, 081602 (2013).

Studying natural biomaterials and creating bio-inspired artificial intelligent systems

極限計測ユニット 表面物性計測グループ Anirban Bandyopadhyay

Introduction: Biological systems are superior than manmade technologies, both in terms of materials synthesis and in terms of information processing technologies. We study bio-materials in our own way because we believe that resonant electrical communication plays a major role in the biological information processing and this particular parameter is particularly ignored by the scientific community. Therefore, our first task is to unravel the physical biology that exists in parallel to the known world of chemical biology. Then, at the same time, whatever we learn from these systems we apply to design and synthesize artificial organic system that replicates the properties. These two parallel worlds enable us to create new generation of technologies.

Research Achievements: First, we have successfully measured electrical resonance property of brain neuron extracted microtubule. 1. Multi-level memory-switching properties of a single brain microtubule. S. Sahu, S. Ghosh, K. Hirata, D. Fujita, A. Bandyopadhyay *Applied Physics Letters* 102, 123701 (2013). 2. Atomic water channel controlling remarkable properties of a single brain microtubule: Correlating single protein to its supramolecular assembly S. Sahu, S. Ghosh, B. Ghosh, K. Aswani, K. Hirata, D. Fujita, A. Bandyopadhyay *Biosensors and Bioelectronics* 47(2013)141–148 2). Second, we have designed and synthesized heat driven molecular rotor and used it to generate nano-submarine for the first time in the world. The molecular platform contains sensor to sense the environment, molecular rotor to perform the work and decision making unit decides what work to do. Third, we have finally developed the design of a concrete artificial brain like computer, namely AjoChhand (invincible rythm).

Future outlook: We have been developing several simulators for a software version of an artificial brain like computer, now we have started combining them into a product form. We call it AjoChhand-Soft. In future, we will optimize & improve this particular product. Parallely, we have been developing brain jelly, which is ready now, we will be improving it to create Frequency-fractal based organic molecular computer, AjoChhand-Org. In parallel, we have also developed a new kind of fourth circuit element (not memristor), using these devices we have planned to develop a complete circuit based model for the computer. For these three kinds of computers we had to develop an alternate functional model of the entire brain. In future, we will be developing the products following the philosophical guidelines of Frequency fractal based non-Turing computing.

1. References: Multi-level memory-switching properties of a single brain microtubule. S. Sahu, S. Ghosh, K. Hirata, D. Fujita, A. Bandyopadhyay *Applied Physics Letters* 102, 123701 (2013)

2. Atomic water channel controlling remarkable properties of a single brain microtubule: Correlating single protein to its supramolecular assembly S. Sahu, S. Ghosh, B. Ghosh, K. Aswani, K. Hirata, D. Fujita, A. Bandyopadhyay *Biosensors and Bioelectronics* 47(2013)141–148 2)
3. S. Sahu, H. Oono, S. Ghosh, A. Bandyopadhyay, D. Fujita, F. Peper, T. Isokawa, R. Pati: On Cellular Automata rules of molecular arrays. *Natural Computing* 11(2): 311-321 (2012).
4. Computational myths and mysteries that have grown around microtubule in the last half a century and their possible verification
S. Sahu, S. Ghosh, D. Fujita, A. Bandyopadhyay
Journal of Computational and Theoretical Nanoscience 8, 1-7 (2011), (cover page)
5. On Molecular Implementations of Cellular Automata F. Peper, A. Bandyopadhyay, H. Oono, S. Sahu, R. Pati, S. Ghosh, T. Isokawa and D. Fujita *Proc. of 10th Int. Conf. Appl. Comp. Sci.* (ACS'10, 401-405, (2010)
6. An advanced architecture of a massive parallel processing nano brain operating 100 billion molecular neurons simultaneously
A. Bandyopadhyay, S. Ghosh D. Fujita, R. Pati, S. Sahu
Book chapter (IGI Global), edited by Bruce McLennan, "Theoretical and Technological Advancements in Nanotechnology and Molecular Computation: Interdisciplinary Gains" 43-73 (2011).
7. A massively parallel computing on an organic molecular layer,
A. Bandyopadhyay, R. Pati, S. Sahu, F. Peper, D. Fujita,
Nature Physics 6, 369 (2010). Highlight in *Nature Physics* by Andy Adamatzky 6, 325 (2010)
8. Molecular Implementations of Cellular Automata
S. Sahu, H. Oono, S. Ghosh, A. Bandyopadhyay, D. Fujita, F. Peper, T. Isokawa, and R. Pati:
LNCS 6350, 650 (2010).
9. Remarkable potential of pattern based computing on an organic molecular layer using the concept of cellular automata
S. Sahu, A. Bandyopadhyay, D. Fujita,
IEEE PID 107, 2403 (2009)

1. 背景・目的

化学状態の違いに伴う内殻準位の変化は、実用分析法の観点からも利用価値が高い。実際には、X線光電子分光法や Auger 分光法だけでなく、バルク分析として有用な高分解能特性X線分光法もこの現象が原理となる。したがって、特性X線の変化を解析することは、各種電子分光法の基礎を確立する上でも重要である。さらに、実用分析を念頭にした場合、同一試料中に複数の化学状態が混在している場合の、個々の状態の解析が可能かどうか重要な検討課題となる。

通常、同一試料中に複数の化学状態が混在している場合に適用した分光法により得られるデータは、個々の化学状態に対応するスペクトルの重ね合わせとして得られる事が多い。したがって実際の解析時においても、この事実を前提としたピーク分離解析などの応用がよく行われる。しかし、従来よく知られている物質にでも、この前提が成立しない場合が存在する。

その一つの例として、本報告では Fe_3O_4 の鉄の高分解能特性X線分光法による酸化数分析を取り上げる。多くの鉄の酸化系物質は、複数の酸化状態が混在しているような場合でも、混合物モデル（スペクトルを状態の重ね合わせとして扱う）を応用することが可能である。しかし、 Fe_3O_4 のケースでは、最も信号強度の高い特性X線である $\text{Fe } K\alpha_{1,2}$ は混合物モデルに従わない。この点について、実用分析の観点から検討した。用いた酸化物試料は、すべて岡山大学工学部・藤井達生教授により合成され提供された物である。またすべての測定は、京都大学化学研究所・伊藤嘉昭准教授により同機関の RIGAKU 3570EKI 二結晶型高分解能蛍光 X 線分光装置（対陰極：Rh, 40kV, 70mA、分光結晶：Si(220)×2, 2d=0.384nm）を用いて行った。

2. 研究成果

図 1 (a) に、金属 Fe、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 FeTiO_3 及び Fe_3O_4 の高分解能 $\text{Fe } K\alpha_{1,2}$ スペクトルを示す。形状変化が識別しやすいよう、面積強度で規格化して示してある。これを見ると、 Fe^{2+} の方が幅が広く、かつ高エネルギー側へわずかにシフトしている事がわかる。また、 Fe_3O_4 の $\text{Fe } K\alpha_{1,2}$ は、 Fe^{3+} ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) のそれと大変よく似ている事がわかる。図 1 (b) は、 Fe_3O_4 の $\text{Fe } K\alpha_{1,2}$ に対して、図 1 (a) 中の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 及び FeTiO_3 の $\text{Fe } K\alpha_{1,2}$ の形状を用いて、非線形最小二乗法を用いてピーク分離解析を行った結果である。本来 Fe_3O_4 の Fe の酸化状態は $\text{Fe}^{3+} : \text{Fe}^{2+} = 2 : 1$ であることが定説であるが、図 1 (b) はほぼ Fe^{3+} の特徴しか示していない。また、 $\text{Fe } K\alpha_{1,2}$ とピーク分離解析の併用による Fe^{3+} と Fe^{2+} の存在比率の決定の有用性は例えば溶岩試料の解析等で別途報告しており、また $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 中の S の酸化状態は $\text{S } K\alpha_{1,2}$ を用いた同様の手順で $\text{S}^{2-} : \text{S}^{6+} = 1 : 1$ を示すことが出来るなどから、

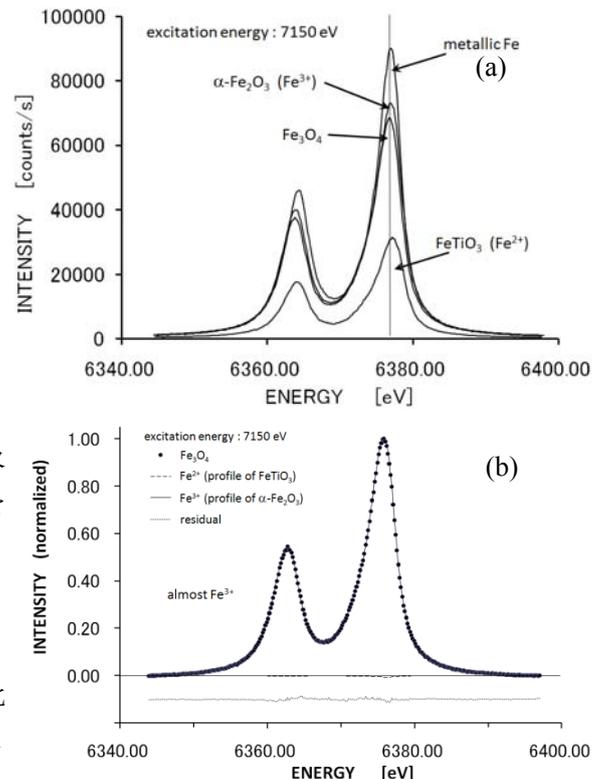


図 1 高分解能 $\text{Fe } K\alpha_{1,2}$ スペクトル
(a) 各試料の $\text{Fe } K\alpha_{1,2}$ スペクトルの比較
(b) Fe_3O_4 のピーク分離による解析結果

測定法や解析法の問題が図1の結果の原因ではありえない。

この結果は、内殻間電子遷移（ここでは $2p-1s$ ）が生じた場合、その影響で生じた緩和で Fe^{3+} と Fe^{2+} の各サイトの価電子構造の差がならされてしまったことを示しているものと考えられる。 Fe_3O_4 は典型的な逆スピネルであり、 Fe^{2+} はすべて8面体のサイトに存在しており、含まれている Fe^{3+} の半数も同じ構造をとっている。したがって、同じ配位構造をとる鉄の場合であれば、基底状態の価電子帯構造が異なっても、終状態の空孔がより深い準位に存在する場合 ($K\alpha_{1,2}$ の場合は $2p$) は、 Fe_3O_4 が伝導体であることからくる価電子の高い移動性もあり、緩和の影響によりほぼ同じ電子構造にならされてしまった可能性が指摘できる。また、 $FeTiO_3$ 中の Fe^{2+} も8面体のサイトに存在しているが、 Fe^{2+} の特徴を持つスペクトルを示している。したがって、この変化は配位状態の影響では無く、 Fe^{3+} と Fe^{2+} のサイト間の相互作用の強い Fe_3O_4 の顕著な特徴的な変化であると言える。

これに対して、終状態の異なる $Fe K\beta_{1,3}$ ($3p-1s$ 遷移) で同様の検討を行ったのが、図2である。図2(a)は、金属 Fe 、 $\alpha-Fe_2O_3$ 、 $FeTiO_3$ の高分解能 $Fe K\beta_{1,3}$ スペクトルである。図1に示されている $Fe K\alpha_{1,2}$ ほど変化は大きくないが、エネルギー位置及び形状の変化は再現性良く計測することが出来る。したがって、 $K\alpha_{1,2}$ と同様なカーブフィッティングによる解析が可能であり、実際に適用した結果が図2(b)に示されている。大変興味深いことに、 $K\beta_{1,3}$ を用いると、 Fe_3O_4 の Fe の酸化状態が $Fe^{3+}:Fe^{2+} = 2:1$ であることを示すことが出来る。 $K\beta_{1,3}$ の強度は $K\alpha_{1,2}$ の約15%程度であるため、精度や感度の点から $K\alpha_{1,2}$ が主に用いられてきた。しかしこの結果は、試料にアプライナ情報がない場合、 $K\alpha_{1,2}$ の結果と $K\beta_{1,3}$ の結果との整合性をチェックすることで、より確実な分析結果を得るために重要であることを示している。

先にも述べたとおり、 $K\alpha_{1,2}$ と $K\beta_{1,3}$ の違いは、特性X線放出時の終状態の違いである。 $K\alpha_{1,2}$ の終状態時、内殻空孔は $2p$ (価電子帯からおよそ $700eV$ の深さ) に存在している。これに対して $K\beta_{1,3}$ では、内殻空孔は $3p$ (価電子帯からおよそ $50eV$ の深さ) に存在し比較的価電子帯と近いため、緩和時に導電帯を含む価電子帯と相互作用を起こすことで $3p$ 上の空孔を拡散させ、その局在化を解消しやすいのではないかと考えられる。終状態の空孔拡散 (電荷移動) 現象は、銅酸化物などでは定説となっている。もしこの空孔拡散による緩和で最終的に決まる価電子構造が元の電子構造に良く対応しかつ終状態を支配すると考えられるのであれば、これが $K\beta_{1,3}$ には本来の酸化状態によく対応した特徴が現れる起因として指摘できる。

3. 今後の方針

現象の理論的な解析には、内殻空孔による価電子帯の緩和をある程度正しく取り入れた近似が必須である。現在、それを考慮して LDA 近似を取り入れたクラスター計算を行うべく、計算モデルの検討を進めているとともに、別の系における同様な現象を探索している。

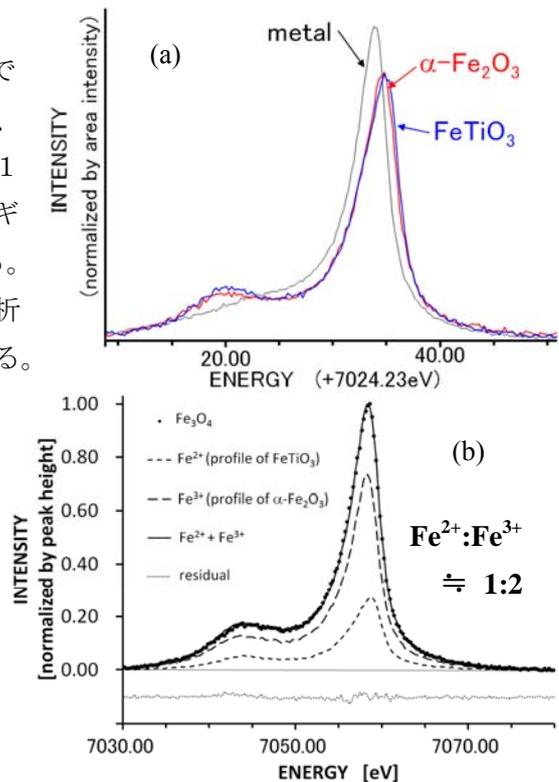


図2 高分解能 $Fe K\beta_{1,3}$ スペクトル
(a) 各試料の $Fe K\beta_{1,3}$ スペクトルの比較
(b) Fe_3O_4 のピーク分離による解析結果。

1. 背景・目的

我々の表面化学分析グループは、表面・表層領域における3次元化学状態分析による物質のキャラクタリゼーションを研究目的とし、オージェ電子分光(AES)、X線光電子分光(XPS)、電子線マイクロアナライザー(EPMA)等の表面分析法を手段としている。複雑な内部構造を持つナノ薄膜が種々の機能性デバイスとして実用化されている近年の状況を背景として、試料内のナノ構造に対応した化学状態分析を目的とした実験結果の精密解析が求められている。そのためには、実験で得られたスペクトルを正確に再現しその物性解釈を行うための電子散乱シミュレーターの役割が非常に重要となっている。

一方で、非常に多くの物理因子から構成されている電子散乱シミュレーターにおいて、多数の因子内の各因子が、シミュレーションの最終結果にどのような影響を与えているかを定量的に正確に見極めることは容易ではないという事情がある。本来、解析者による任意性を排除して正しい答えを導くためのツールであるシミュレーターが、シミュレーター内の因子の多さ故に、解析者による解釈の任意性を依然として残すことになってしまう。これが、以前よりシミュレーターの有効性が専門家によって主張されているにも関わらず、多くの場合シミュレーターの利用がアカデミズムの研究者に限られ、企業研究者を含めた一般の表面分析者にあまり普及していない理由である。

今後シミュレーターの利用を広げるには、シミュレーターの因子数を実効的に減らす（つまりユーザーから見て各因子をブラックボックス化する）努力をすることに加え、シミュレーターの適用事例をケーススタディとして数多く紹介し、シミュレーターの各因子がシミュレーション結果に及ぼす影響が、実例と共に明確に理解できるようにすることが必要である。この目的のため、シミュレーションの各因子の値、シミュレーション結果、使用した物理データをデータベースの形で蓄積することが重要で、本研究ではそのデータベース構築のためのフレームワークの検討を行った。

2. 研究成果

電子散乱シミュレーターの結果を記述するデータは、図1に示すようにシミュレーターの計算の全体のフローを示す”プロジェクトモジュール”と、シミュレーターで使用する光イオン化断面積などの物理パラメーターを記録する”ライブラリモジュール”、参照スペクトルを記録する”データモジュール”の3つのモジュールに分けて考えた。ライブラリモジュールとデータモジュールは、それら単独でも（シミュレーション以外の目的にも利用できる）データベースとなり得るものとする。これらのモジュールは、すべてタグを使った Extensible Markup Language (XML)形式で記述する。XML形式を利用するのは、次の様な特徴があるためである。

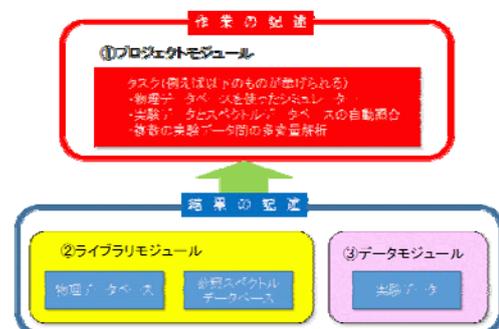


図 1. Schematic structure of module files for recording the procedures and results of an electron simulator

- (データフォーマットの仕様書が無くても読めて) 人による可読性が高い。
- データの並びに階層構造を持つことができる。このことに因っても可読性が高まる。
- タグで挟まれた単位でファイル内の配置を変えることができるため、拡張性が高い。
- 将来仕様が大幅にバージョンアップしても古い仕様で書かれたデータを容易に取り出すことができる。つまり仕様の実用寿命が長い。
- 世の中に既に普及しており、表示や編集を行えるソフトウェアの数が非常に多い。文法チェックを自動でしてくれるソフトウェアもある。
- (MathML による) 数式の記述が可能。
- ホームページを記述する html との相性が良い。

プロジェクトモジュールの構造は図②に示すような検討している。特徴としては、シミュレーターの内容を鳥瞰するために、シミュレーターで重要な物理軸を宣言する領域を用意していることである。例えば、角度分解 XPS のデータを扱うのであれば、「如何なる角度をどの範囲で可変とするか?」という情報を最初に宣言をする。これは、何のシミュレーションの結果を扱おうとしているか、ということが容易に分かる可読性の高さに加え、この多数のプロジェクトモジュール群から必要とするプロジェクトモジュールを容易に検索して見つけ出すためのものでもある。

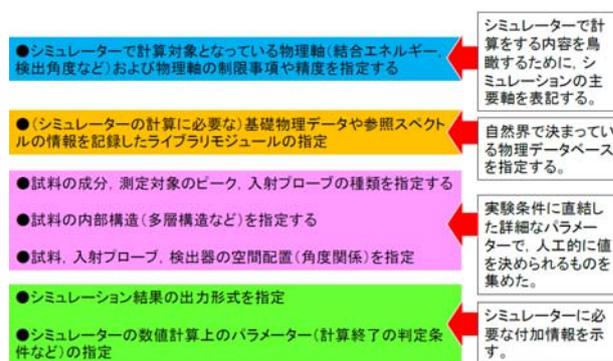


図 2. Schematic structure of project module files

3. 今後の方針

現在、シミュレーション結果を記述するデータフォーマットの詳細の検討を進めている。データフォーマットは、1 グループや1 機関で閉じて検討するものではなく、より多くの機関の方に参加してもらってパブリックなデータフォーマットにすることが望ましいため、表面分析研究会において作業ワーキンググループを発足し、NIMS がまとめ役を務めながら、仕様の詳細検討を進める方針である。

1. 背景・目的

最近の物質科学やナノテクノロジーの発展とともに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、ルチルおよびアナターゼ TiO₂ の吸収端付近での反射率測定によるコヒーレントフォノン励起のメカニズムを、検出光の偏光を変えることにより研究した[1]。

アナターゼは E_g, B_{1g}, A_{1g} 対称性に属する6つのラマン活性なフォノンモード(表1)を持つ。このうち B_{1g}(v2)と A_{1g}(v3)は周波数がほぼ重複しているため、コヒーレントフォノンとしては5つの異なる周波数が観測された。ポンプ光およびプローブ光の偏光角を固定し試料をこれらに対して回転したところ、コヒーレントフォノンの振幅は回転角度に依存して変化した(図1 a-c)。

ここで観測された振幅の偏光依存性は、ポンプ光の偏光依存性とプローブ光の偏光依存性の積で表される。非等方的反射率測定の場合、プローブ光偏光依存性は $g(\theta)=f(\theta)-f(\theta-\pi/2)$ で表される。ここで $f(\theta)$ は結晶表面内のフォノンの対称性を表す基底関数の角度依存成分であり、アナターゼ(101)面内については図2で与えられる。一方、ポンプ光の偏光依存性は当該コヒーレントフォノンの励起メカニズムに依存する。コヒーレントフォノンが瞬間的誘導ラマン散乱(ISRS)によって励起される場合、ポンプ光偏光依存性はフォノン対称性の基底関数 $f(\theta)$ で与えられる。光励起キャリアによる空乏層の過渡的遮蔽(TDFS)によって励起される場合には、フォノンの対称性によらず、結

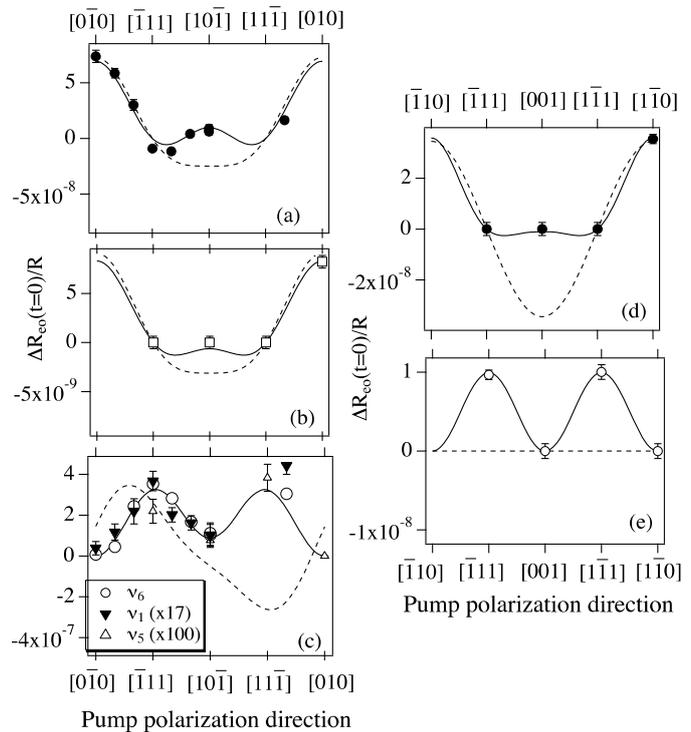


図1 コヒーレントフォノン振幅の偏光依存性：アナターゼの B_{1g}(v4) (a), B_{1g}(v2)/A_{1g}(v3) (b), E_g モード(c)、およびルチルの A_{1g}(d), E_g(e)モード。記号は実験値を、実線と破線はそれぞれ ISRS と TDFS による生成を仮定した計算値を表す[1]。

晶表面内の吸収係数の異方性 $\alpha(\theta)$ によって与えられる。図 1 a-c の実線は ISRS の場合の偏光依存性 $f(\theta)g(\theta)$ を、点線は TDFS を仮定した場合の偏光依存性 $\alpha(\theta)g(\theta)$ を表す。すべてのフォノンモードについて実線が実験結果をよく再現することから、アナターゼで観測されたコヒーレントフォノンはいずれも ISRS で励起されたと結論される。

同様の結果はルチル単結晶でも観測された。ルチルは $E_g, B_{1g}, A_{1g}, B_{2g}$ 対称性に属する 4 つのラマン活性なフォ

ノンモードを持つが、本研究ではそのうち E_g と A_{1g} のみが観測された (表 1)。ルチル(110)面の $f(\theta)$ は図 3 で与えられる。両モードとも、振幅の偏光依存性は ISRS による励起を仮定した場合によく再現され、TDFS を仮定した場合には再現されなかった (図 1 d,e)。

3. 今後の方針

フェムト秒パルス光を用いた過渡反射・吸収測定により、バルク半導体だけでなく半導体ヘテロ構造、量子ドット、グラフェン等における電子格子相互作用の包括的解明をめざす。

参考文献

[1] K. Ishioka and H. Petek, *Phys. Rev. B* **86**(20): 205201 (2012).

表 1 アナターゼおよびルチル TiO_2 単結晶で観測されたコヒーレントフォノンの周波数、位相緩和速度および帰属。

試料	周波数 (THz)	位相緩和速度 (ps^{-1})	帰属
アナターゼ	4.36	0.72	E_g (ν_6)
	5.85	<0.3	E_g (ν_5)
	11.83	1.57	B_{1g} (ν_4)
	15.21	2.3	B_{1g} (ν_2)/ A_{1g} (ν_3)
	19.09	1.6	E_g (ν_1)
ルチル	13.3	2.5	E_g
	18.2	5.6	A_{1g}

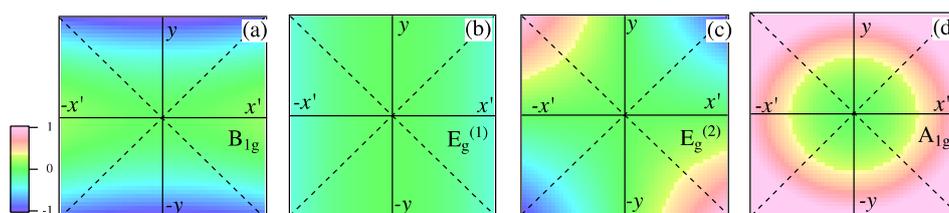


図 2 アナターゼ(101)面内の基底関数の二次元プロット : (a) B_{1g} , (b,c) E_g , (d) A_{1g} 対称なモード。

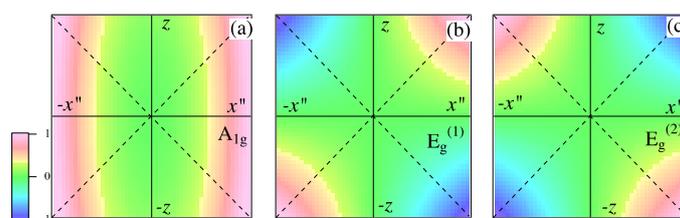


図 3 ルチル(110)面内の基底関数の二次元プロット : (a) A_{1g}, A_{1g} , (b,c) E_g , (d) A_{1g} 対称なモード。

1. 背景・目的

半導体素子において SiO₂ は基本的な誘電体であり、Si 基板の熱酸化処理は最も基本的な製造プロセスである。SiO₂/Si 界面はこれまで X 線光電子分光法や、X 線回折法、電子顕微鏡法(TEM)など様々な手法で研究されてきた。一般に熱酸化 SiO₂ は非晶質であると考えられており[1]、透過電子顕微鏡法 (Transmission Electron Microscopy: TEM)の断面観察でも確認されている。他方 X 線回折法による一部の報告では、結晶相の存在が示唆されており[2]、これまでの報告は一致していない。本研究では走査透過電子顕微鏡 (Scanning Transmission Electron Microscopy; STEM) を用いて、熱酸化 SiO₂ 膜中の結晶の直接観察を目的とした。共同研究者から提供された熱酸化 SiO₂ 膜を用い、電子照射を制御しつつ観察を行った [3]。

2. 研究成果

a) 実験方法

熱酸化 SiO₂ 膜の作製は細心の注意をもって行なわれた。従来研究における不一致の理由が、試料作製プロセスに依存する可能性があり、また X 線回折法では熱処理により結晶相が消失することが報告されていたためである。p-type Si (100) 基板 (4.5 - 6 Ωcm) を H₂SO₄:H₂O₂=2:1 溶液、0.5% HF 溶液、および脱イオン水を用いて室温で処理し、表面の自然酸化膜を除去した H-terminated 表面を形成した。酸化は 760 Torr 乾燥酸素にて 850 °C にて行った。SiO₂ 膜厚は 5 nm である。断面観察用試料は機械研磨と Ar イオン研磨 (4 kV) ののち、表面のダメージ層を低加速 (0.2 kV) の Ar イオンミリング (Technoorg Linda Ltd., Gentlemill) にて除去した。

SiO₂ 結晶 (水晶) は電子線照射により非晶質化することが知られている。本研究では、ドーズ量を極力抑えた観察を試みた。装置は加速電圧 200kV の STEM 専用装置(Hitachi High-Technologies, HD-2300C) を用い、プローブ電流は 0.5pA である。これは現在の一般的な STEM 観察におけるプローブ電流の 1/100 以下である。1 枚の STEM 画像を取得するためのドーズ量は、 1.5×10^3 electrons/Å² であった。この条件で STEM 画像を連続撮影し、ドーズ依存性も調べた。STEM 像のシミュレーションは、9 2 0 0 0 原子からなるモデルを用い、マルチスライス法 (HREM Research Inc., XHREM) を用いた。連続して多数の STEM 像を取得しドリフトを補正するソフトウェアは Gatan, Inc.社製 DigitalMicrograph の Script を使って、NIMS が開発したものである。

b) 実験結果

図 1 に STEM で観察した明視野像を示す。ドーズ量は 3×10^4 electrons/Å² で、この観察の場合、SiO₂ 中に結晶があることを確認した。この結晶はドーズ量が 6×10^4 electrons/Å² となると消失した。結晶が非晶質化するこのドーズ量は、水晶に対し報告されているものとは異なり、

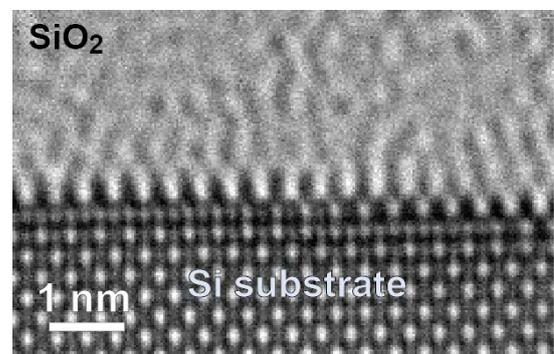


図 1 低ドーズ条件で観察した SiO₂/Si 界面の STEM-BF 像。SiO₂ 膜中に格子縞が観察され結晶があることがわかる。

むしろゼオライトが非晶質化するドーズ量と同一レベルである。従来の高分解能電子顕微鏡観察では、この照射ドーズ量は数秒で到達してしまうことから、実際に視野探しや軸調整あるいは焦点合わせを行っているうちに非晶質化してしまうことになる。これまで高分解能 TEM で結晶相が報告されていなかったのは、大変に電子照射に弱く、またそういった準安定な構造があると予想していなかったためである。観察された STEM 像は X 線回折で予想されていた pseudo-cristobalite で説明できる (図 2)。この構造は Si 結晶の Si-Si 結合に O 原子が入っていく構造として理解できるが、基板との格子定数の違いから、SiO₄ 四面体が極度に歪んだ構造となる。ゼオライトなどにも見られる歪んだ SiO₄ 四面体を含む構造は、電子線照射によるイオン化損傷により容易に非晶質化することが予想される。

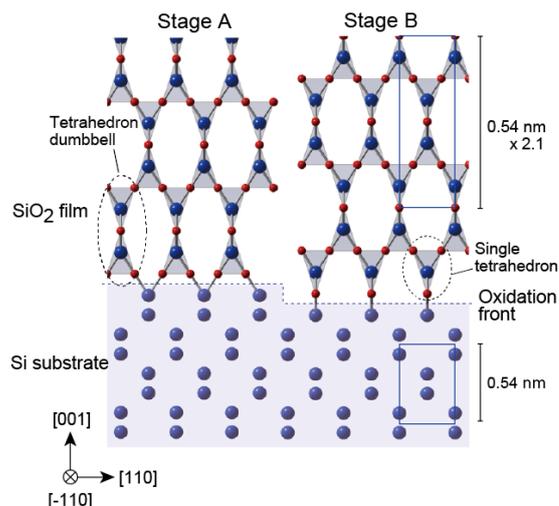


図 2 実験結果を説明する SiO₂/Si 界面モデル。

結晶構造解析には STEM の環状暗視野像が適しているが[4]、信号強度が弱く構造観察はできなかった。また、表面にステップがある場合にも結晶相が見られた詳細は、既報[3]およびその補足情報(supplemental material)を参照されたい。

3. 今後の方針

電子顕微鏡の空間分解能が向上しても、微細構造解析における問題がすべて解決する訳では無い。今後はむしろ電子線損傷により空間分解能が規定されてくると思われる。非晶質と思われていた SiO₂ 膜中に結晶があったということは、電子線照射による影響で我々がこれまで見落としていた局所構造がほかにもあるかもしれないということである。電子損傷の低減についてはさらに検討が必要と思われ、そのための基盤技術を開発していきたい。

謝辞

本研究を進めるにあたりご指導ご協力頂いた先生方(敬称略)に感謝申し上げます;末永和知、田中洋毅、辰村光介、竹野史郎、張偉珠、長井拓郎、倉嶋敬次、石塚和夫。本研究の一部はナノプラットフォーム、J S T (研究加速) によるものです。

参考文献

- [1] S. M. Sze, *Semiconductor Devices: Physics and Technology*. (John Wiley & Sons, New York, 1985).
- [2] Y. Iida, T. Shimura, J. Harada, S. Samata, and Y. Matsushita, *Surf. Sci.* **258**, 235 (1991).
- [3] K. Kimoto, H. Tanaka, D. Matsushita, K. Tatsumura, S. Takeno, *AIP Advances* **2**, 042144 (2012).

<http://link.aip.org/link/doi/10.1063/1.4768269> (open access article、どなたでも読むことができます)

- [4] 木本浩司, *顕微鏡* **47**, 98 (2012).

試料中のポテンシャル分布計測のための要素技術開発
(試料走査電子線ホログラフィーにおける位相再生法)

表界面構造・物性ユニット 電子顕微鏡グループ 三石 和貴

1. 背景・目的

電子線ホログラフィー法は、通常の電子顕微鏡観察では失われている透過電子の位相情報を取得し、試料の電位・磁場分布を計測可能な手法として広く用いられている。今年度は「試料中のポテンシャル分布計測のための要素技術開発」として、新しい電子線ホログラフィーの手法、試料走査電子線ホログラフィーの位相再生手法に関して検討をおこなった。試料走査電子線ホログラフィーでは、試料を保持するステージを微動しつつホログラムを取得するもので、ホログラム面を列状の検出器（もしくは CCD の対応する列）で検出しそれを並べることで、準実時間的に位相像を得ることが出来るほか、各試料位置でそれぞれ 2 次元のホログラムを取得することで、縞走査法¹と本質的には同様のデータを取得することが出来る（図 1）。この手法では縞走査法と異なり光軸が固定であるためフォーカスずれによる像ずれの問題や収差の影響がなく高分解能への応用が期待される。本研究では得られるデータを縞走査法で得られるデータとの比較によりそのデータの違いと、試料走査によって得られたデータに適した位相再生法を検討する。

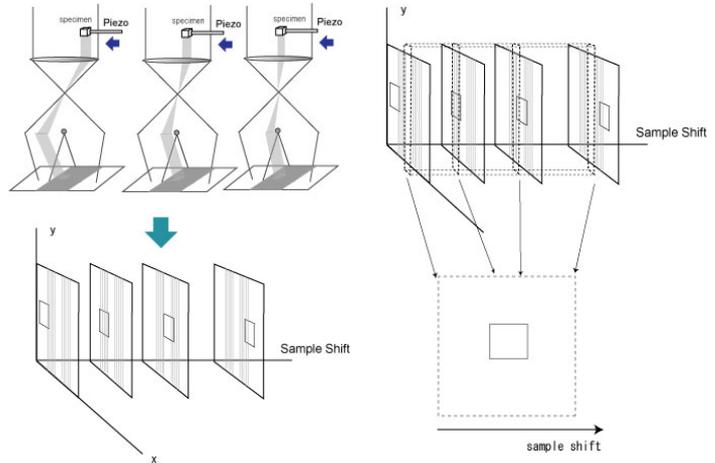


図 1. 試料走査の模式図. (右) それぞれの試料位置ごとにホログラムを取得、とある位置での強度を並べ替えることによって、位相像を得ることが出来る (左)

2. 研究成果

図 2 に、縞走査法と試料走査によって得られるデータの模式図を示す。縞走査法では、入射電子を傾斜していくことで縞が動いていくのに対して、試料走査では縞の位置は固定されており、試料が移動する。得られたホログラム面 2 次元、試料走査ステップ 1 次元の計 3 次元のデータは、試料位置を同じになるようにずらしていくと縞走査法と同様のデータになるが、現実にはホログラム面で切り取られる領域が大きくなるためこの再生法は適当でない

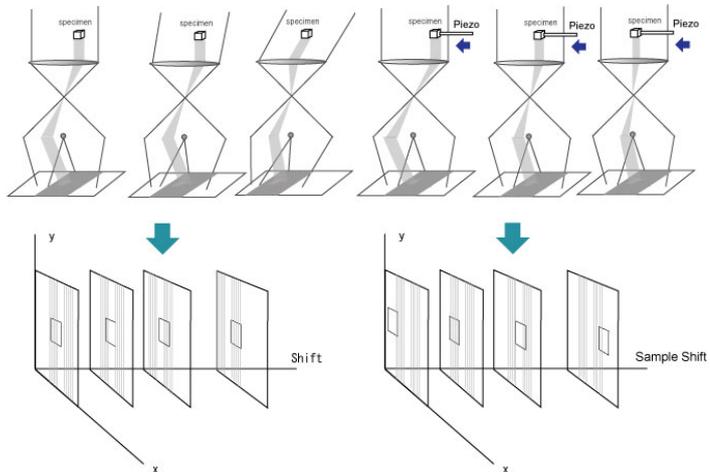


図 2. 縞走査法 (左) と試料走査 (右) による得られるデータの模式図.

(図3①)。我々は、代わりに各ステップ毎に試料位置がそろるように、ステップ方向にずらす方法を考案した(図3②)。この方法では得られる像の分解能は試料移動のステップ幅で決まるため、CCDの分解能には無関係であり、再生に用いるホログラムの範囲は狭くともよいという特徴がある。並び替えたデータセットに対して、縞走査法と同様の処理を行うことで位相物体以外に対しても再構成を行うことが出来る。

図4はMgO微結晶に対する適用例である(黒線)。並び替えた強度にArcCos関数を適用しただけの方法(青点線)では振幅変化のために位相が実際よりも低く見積もられるが、本手法によって通常用いられているFFT法(赤一点鎖線線)と同様の結果を得ることが出来ている。また、より広いフリンジを用いても同様の値に位相回復が出来ており(緑点線)、試料走査法のメリットを生かした実験条件での観察が可能となることがきたされる。

3. 今後の方針

試料走査法は高分解能においてそのメリットが期待される。今後、実験によってそれらのメリットを実証していきたい。

参考文献

- [1] D. Lei, K. Mitsuishi, K. Harada, M. Shimojo, D. Y. Ju, and M. Takeguchi, *Materials Science Forum.* 750 (2013) 152-155.
- [2] Q.Ru, J.Endo, T.Tanji and A.Tonomura, *Appl.Phys.Lett.* 59 (1991) 2372

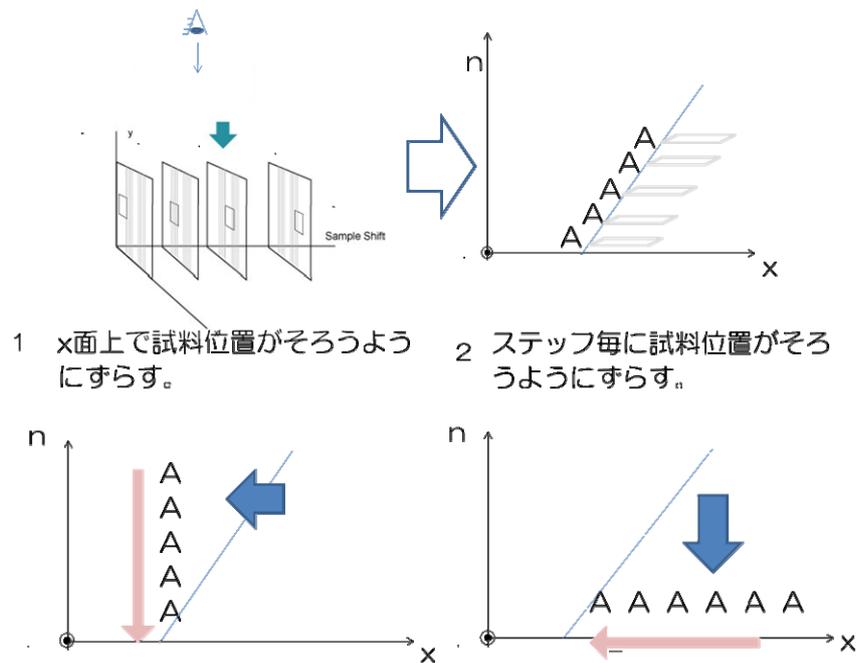


図3 縞走査法と同様の位相再生を行うための2通りのデータ変換方法の模式図。試料上のある位置をAとすると、試料走査方では、ホログラムごと(n)ごとに、Aが異なる。① 検出器面に対応するx-y平面で試料位置をずらして位置を合わせると、縞操作法と同じデータセットとなるが、切り捨てられる部分が大きく不適である。②n-y平面で試料位置を合わせることで、同様の手法を用いることが可能となる。

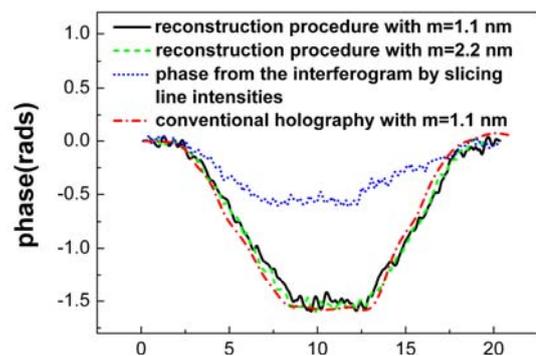


図4. MgO 微結晶に対する適用例。

1. 背景・目的

従来の FIB-SEM ダブルビーム装置は、FIB と SEM の光軸が 60 度程度で交差するようになっている。これは、FIB による試料加工に重点を置いているためであり、FIB による研削と SEM 観察を繰り返すことによるシリアルセクションングでの三次元再構築像観察という目的には最適ではない。そこで、我々は FIB-SEM による三次元再構築像の高分解能・高コントラスト化を目的として、FIB と SEM が直交する配置の装置を導入し、運用している。この装置では図 1 に示すように FIB で研削した面が SEM 光軸に対して直交するので、観察面内に高さの差によるコントラストが生じず、かつ小さいワーキングディスタンス(WD:2mm)が実現できるので、質の高い像が得られる。

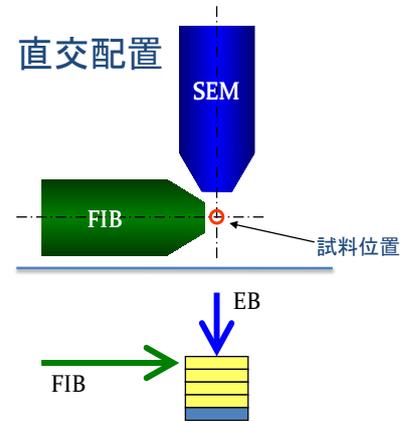


図 1. FIB-SEM 直交配置の模式図

2. 研究成果

観察機能の高度化

本装置（外観を図 2 に示す）では、 x,y,z のすべての方向で 10nm より高い空間分解能で、10mm 角以上の領域の、FIB で研削した清浄表面からの二次電子 (InLensSE 検出器)、反射電子 (エネルギー選択, EsB 検出器) 等の像を得ることができる。さらに、EDS による元素分布マップ取得や薄膜試料からの STEM 観察も可能となっている。これらの基本的な構成は前回の先端計測シンポジウム(2012)や文献(1)において紹介済みであるが、本年度 (2012 年度) はさらに、同一スライスでの複数条件の像の同時取得機能、試料クリーニング機構や EBSD による方位マップ取得機能を追加した。本装置での EBSD の特徴は、試料ステージを移動させること無くシリアルセクションング中に EBSD を連続して測定できることであり、微細組織を方位分布も含めて三次元的に観察することが可能となった。図 3 に、EBSD 取得のために必要な向きの表面を、試料ステージの移動無しで直接切削し、EBSD を取得した例を示す。左図は SEM に試料面を直交させて得た像であり、中図と右図は EBSD 取得時の方位で表面を研削して得た像である。このまま試料を動かさずに EBSD を撮りながらシリアルセクションングを実施することが可能になった。



図 2.直交配置 FIB-SEM の模式図

図 3. SEM 像と EBSD 方位マップの取得例。左図は SEM 像、中図と右図は EBSD 方位マップ。このまま試料を動かさずに EBSD を撮りながらシリアルセクションングを実施することが可能になった。

3. 今後の方針

これまでに、本装置の基本的な機能や性能を損なうこと無しに、新たな組織情報が得られるような多機能化を進めてきた。それによって、応用範囲も金属だけでなく電池（電極）材料や鉱物、半導体素子、さらには生体材料まで広がってきた。今後は装置開発だけでなく、得られたデータの解析方法も検討しながら、実際の材料開発への応用を試みる。

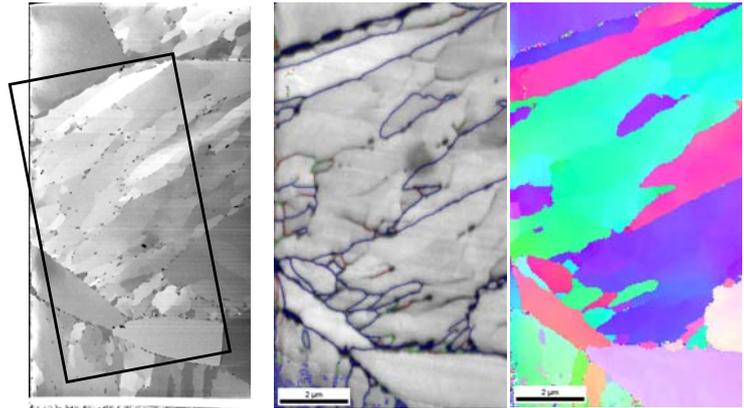


図 3.直交配置 FIB-SEM での EBSD 取得の例

参考文献

[1] T.Hara et al., J. Alloys Compd. (2012), doi:10.1016/j.jallcom.2012.02.019

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もので、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 m²/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° ~ +70° 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。

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

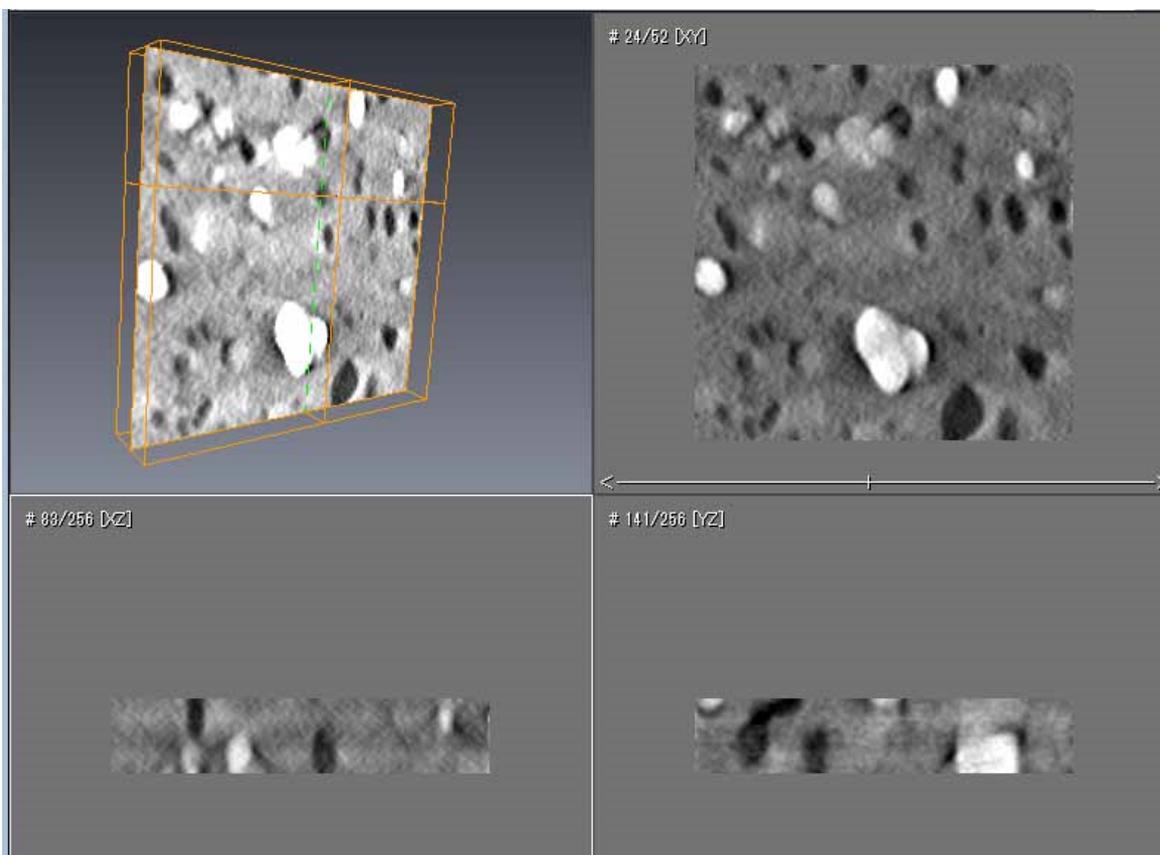


Fig.1 The slice images of the tomogram reconstructed from a tilt series image.

に観察された。ポア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。断面スライス像から、ポアに対応するコントラストを選出し、ポアのスライスの占める面積及びポアと PSF 基材の境界線の長さを計測した。それらにより、ポーラス PSF 材の体積に占める空洞率及び比表面積を計算した。それぞれ、0.25 と、 $41.2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ であった。これはサイズ $\sim 20 \text{ nm}$ 以上のポアの部分と相応すると考える。 20 nm 以上サイズにおいて、試料の空洞率、比表面積、粒子分布はガス吸着実験などで測定した結果とほぼ一致している。Fig. 2 にはポアサイズ分布を示す。

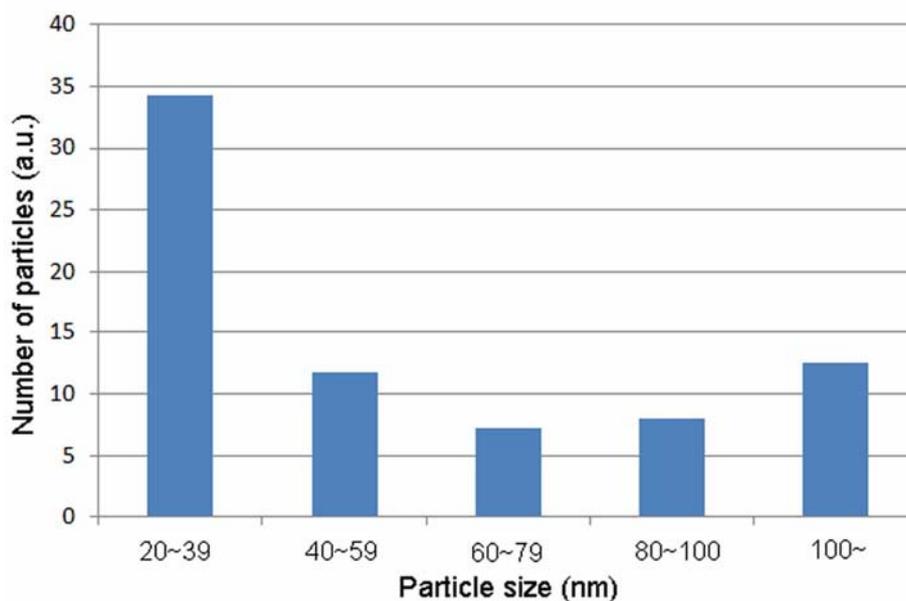


Fig. 2 Size distribution of pores obtained from the slice images.

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) のインターコネクタ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、電圧印可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 (pH -4.5) を行って作製した。これらを UHV チャンバー内に導入、800°C での電子ビーム加熱を 15 分間行い清浄化した後に電子ビームにより 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、及び走査トンネル分光 (STS)、電子エネルギー損失分光 (EELS) 分析を行った。

Ni クラスターは成長初期には直径 1-2nm、高さ数 ML 程度と一様のサイズであり、基板とセミコメンシュレイトなエピタキシャル関係にあった。図 1 は、平面上で 0.5nm の蒸着を行った時の、(001)エッジに成長したクラスターのプロファイル TEM 像である。中央のクラスター B は基板と (100)STO // (110)Ni かつ [010]STO // [001]Ni という成長関係にあり、矢印で示したような {111} や {100} の低エネルギーファセットを持っていた。

クラスターの成長が進むと、各々のサイズが大きくなるとともにばらつきが生じ、基板との関係もインコメンシュレイトな cube-on-cube とされる関係 [5]、すなわち (100) STO // (100) Ni かつ [010] STO // [010] Ni に変化した。図 2 には 1.0nm 蒸着した時のプランビュー TEM 像 a) および回折パターン b) を示す。TEM 像のモアレ縞から、粒子同士が干渉し合い本来の成長方向から回転していたり、刃状転位を含んだりしていることが分かる。

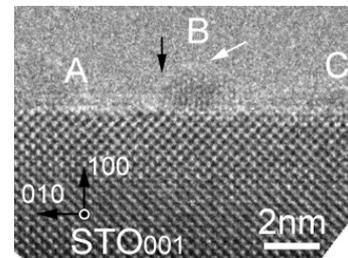


図 1. STO(100)エッジ上の Ni クラスター。

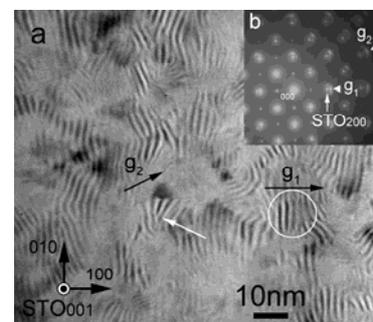


図 2. STO(001)上に成長した Ni 粒子。a) TEM 像にはモアレ縞が観察される。b) 対応する回折パターン。

これらの比較的大きな粒子上で STS 測定を行うと、電界誘起拡散現象 (field induced diffusion; FID) [6]により探針位置付近に Ni 原子が集積するのが確認された。図 3 にはこの時の STM 像を示す。図 3 a の X の位置で -2.0V から 2.0V、1024 ポイントの STS 測定を複数回行ったところ、図 3b のように原子の集積が見られた。この部分の高さは 2nm に及び、周辺に Ni 原子がなくなった部分があることから、これは Ni が集まって形成されたものと思われる。これは著者の知る限り、Ni 系で初めて FID が観察された例である。この現象は図 2 で表されるような蒸着量が 0.5nm 程度以上の時のみ観察され、図 1 のような微少クラスターの時には観察されなかった。これは、FID は表面ポテンシャルと原子の表面拡散係数に大きく依存するため、Ni の表面自己拡散に比べ STO 上の Ni 拡散係数は小さく、また Ni は STO に化学吸着していて動きにくい、あるいは微少クラスターでは仕事関数が増大する[7]ことによるためと推測される。

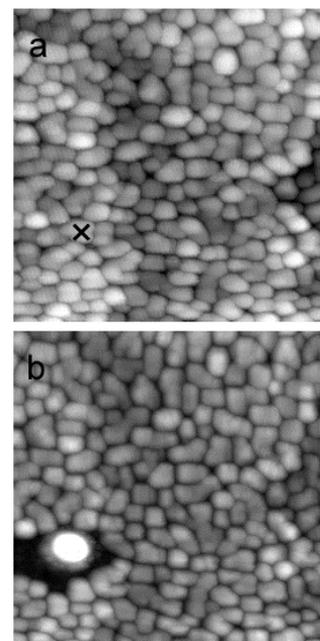


図 3. STS 測定前後の STM 像の変化。
63.2nm x 63.2nm, Vs: 1.0V.
a) 測定前、b) 測定後。Ni の集積が見られる。

今後の方針

クラスターのサイズを固定し基板の表面状態を変化させた時、クラスターの形態や界面構造がどのように変化するかを調べることにより、特性のそろったクラスター／粒子成長の糸口を開きたい。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 CeO₂ など SOFC で用いられている実用的な基板について、成長様式や界面構造を明らかにしていきたい。

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)
- [5] T. Wagner, A. D. Polli, G. Richter, and H. Stanzick, Z. Metallkd. **92**, 701 (2001)
- [6] L. J. Whitman, J. A. Stroscio, R. A. Dragoset, and R. J. Celotta, Science **251**, 1206 (1991)
- [7] M. Seidl, K. -H. Meiwes-Broer, and M. Brack, J. Chem. Phys. **95**, 1295 (1991)

1. 背景・目的

通常の高炉製鉄では、鉄鉱石(=酸化鉄)をコークス(=炭素)で還元して鉄を得ている。これは炭素によって酸化鉄を還元するという化学反応を利用するため鉄を作れば作るほど炭酸ガスを多量に排出する。実際日本国内の炭酸ガスの総排出量の1割以上を鉄鋼業界が占めており、海外でも同様の問題が存在する。当然これを削減する手法は数多く研究されているが、その中で注目されている反応のひとつに炭素による直接還元がある。筆者らは酸化鉄の炭素による直接還元をTEMでその場観察することを可能にしており[1]、さらに実在の鉄鉱石により近い条件ということで、アルミナやシリカなどの不純物を含む酸化鉄についても同様の解析を行ってきた[2]。その中でシリコンと鉄の複合酸化物は炭素等還元剤の影響を一切受けずに鉄を析出させる場合があることを見出した。この鉄析出過程の更なる詳細な解析を行ったのでその結果を報告する。

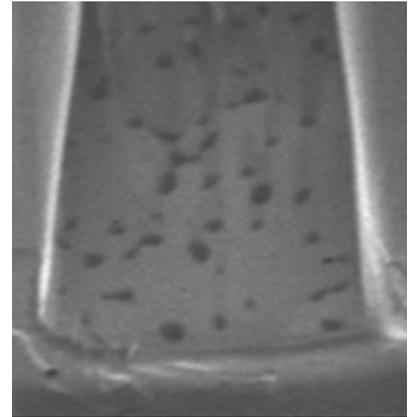


図1 実験に使用した試料のSIM像。中の黒点が第二相。

2. 研究成果

本研究で使用した試料は試薬ヘマタイトと電解鉄粉及び3wt%シリカの混合粉末から数回の熱処理を経て作製したウスタイトで、シリカが若干固溶したウスタイト母相と、シリコンが濃縮された第二相の2相構造である。バルク状態の試料のSIM像を図1に示す。第二相はこの中の黒い粒状の析出物である。第二相の主成分はシリコンと鉄の複合酸化物であり、トータルの構成比はファイアライト(Fe_2SiO_4)に近い。母相自体は500–600°C以上の温度範囲で炭素と反応し通常のウスタイトとその反応形態に大差は見られなかった。一方第二相は850°Cまで昇温しても炭素とは反応しなかったが、電子線の照射に非常に敏感であることが判明した。600°Cで電子線照射を特定の

範囲に行った結果を図2に示す。この写真中の黄色点線内が電子線照射範囲であり、この中の第二相のみが著しく構造変化を起こし、いわば再結晶化したような構造となっていた。なお電子線に敏感と判明したことで写真撮影の際は一時的に電子線を大幅に広げて行いその影響を抑えている。この構造変化は600°Cより高温はもちろん低温側は100°Cでも析出現象が起ることを確認した。この再結晶化が起こる間にシリコンと酸素が優先的に放出され鉄だけが多く残留していることが判明した。さらに照射条件を工夫することにより最後にはほぼ鉄だけ残留させることも可能となった。また残留した析出物は照射

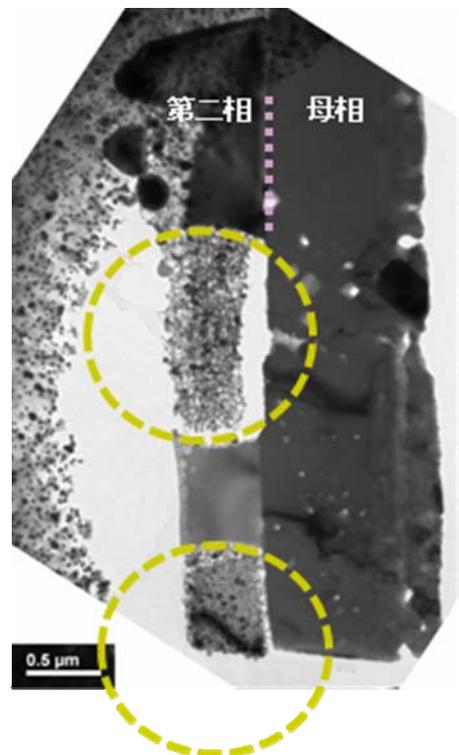


図2 電子線照射によって構造変化が現れた試料。温度は600度黄色い点線が照射範囲。第二相だけが変化を起こしている。

しながら移動させたり他の析出物同士合体させることも可能であったため試料から脱落しないように残しながら同時に鉄だけをクラスター化させて残した写真が図3である。残留元素の同定はEDSで行いほとんど鉄のピークしか現れないことを確認した。尚各鉄粒子は直径500nm程度でTEM試料厚さより大幅に大きいので写真ではほとんど構成原子が飛ばされたように見えるが、実際はかなりの量の鉄原子は残留している。

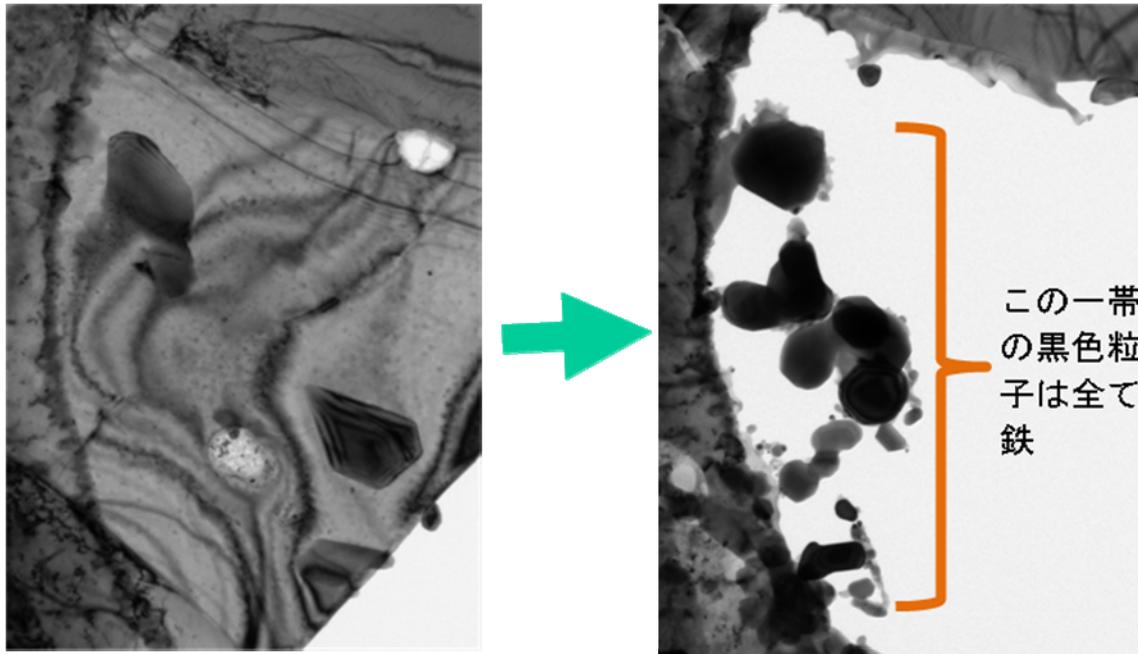


図3 550度で長時間の照射により鉄の析出物だけにした写真。温度は550度。写真の端で試料がほとんど抜けずに残留している部分は母相である。

3. 今後の方針

今回判明したことは鉄の析出に電子線照射が重要な駆動力となること、観察できた温度範囲はおおむね700度以下で下は100度とほぼ室温に近いほど低温でも起こることである。また、温度が高いほど、電子線密度が高いほど高速で反応が進むことが判明した。一方でこれらの結果を引き起こすメカニズムについてはまだほとんど理解していないのでこれを解明することが本研究の今後の課題のひとつである。また、将来的にはTEMの外で同じ現象を起こすことができれば、炭酸ガスを全く出さない製鉄法となるのでその可能性についても検討する。

参考文献

- [1]N. Ishikawa, K.Furuya, N.Mitsuoka and T.Inami, ISIJ International, **46**, 1106(2006)
- [2]N. Ishikawa, T.Ogiwara, M.Takeguchi, Y.Oba and T.Inami, MICROSCOPY AND MICROANALYSIS, **16** 352(2010)

1. 背景・目的

太陽電池をはじめとする光機能性材料の研究や開発が盛んに進められているが、光機能性材料としての特性評価とともに、構造や反応メカニズムを理解することは重要で、そのための化学分析や顕微鏡観察もしばしば行われている。その中でも、透過型電子顕微鏡(TEM)は、ナノスケールで表界面の構造や現象を観察・分析する有力なツールの一つである。通常、TEM内部は真空であり、真空中での観察となるが、近年、動作時の材料の構造や挙動を調べるために、動作環境に近い状態をTEM内に形成させる環境制御技術が注目を集めている。本研究では、光機能材料の観察のために、光照射下での観察を実現させる光照射TEM試料ホルダーシステムを開発した。また、このシステムを使い、さらに、電子線ホログラフィーを利用することで、シリコン系太陽電池の電位分布を解析した。

2. 研究成果

図1に、光照射下でのTEM観察を行うための光照射TEM試料ホルダーシステムの概略図を示す。光源にはXeランプを用いた。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を利用した。光源と試料ホルダーの間は、紫外線照射が行えるように、SiO₂でできたライトガイドを用いて接続した。試料ホルダーには、直径0.6 mmのSiO₂ロッドが組み込まれており、試料の近傍まで紫外線～可視光が届くようにしてある。照射光のスペクトルを測定したところ、光源の入射光と同じ形状のスペクトルが得られ、170 mW/cm²の紫外～可視光が試料に照射できることが分かった。この試料ホルダーをJEM-ARM200Fに挿入し、光照射下で太陽電池を観察した。

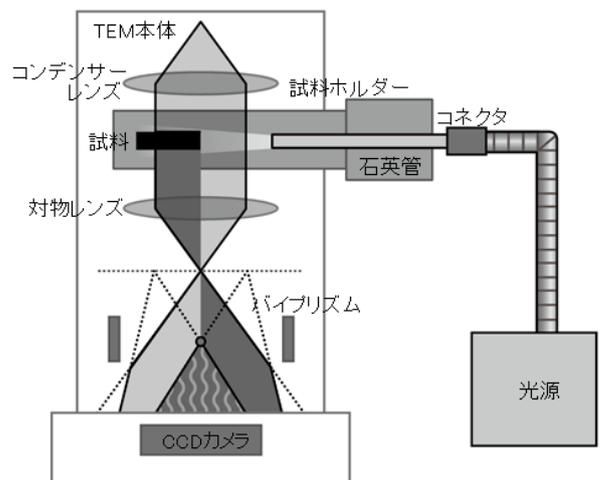


図1 光照射試料ホルダーシステムと電子線ホログラフィーの概略図

用いた太陽電池サンプルは、市販の透明導電ガラス基板にシリコン膜などをプラズマ CVD 法により堆積させた多層膜である。リンなどのドーパントを注入させて、p 層、i 層、n 層を形成させた。さらに、電極および保護層として白金およびカーボン膜を堆積させた後、集束イオンビーム加工により、断面 TEM 試料を作製した。

まず、TEM 観察を行った。ガラス基板上に導電性酸化膜、シリコン層、白金層などの各層が堆積していることを確認した。導電性酸化膜の SnO₂ がピラミッド型をしており、凹凸が大きいですが、その上にシリコン層が均一に堆積していた。しかし、シリコン層にドーパントを注入して形成させた i 層、n 層の差異は見られなかった。高角度散乱環状暗視野 (HAADF) 走査型透過電子顕微鏡法 (STEM) による観察でも同様な結果であった。

次に、試料を光照射試料ホルダーに装着し、光照射前での位相の変化を電子線ホログラフィーにより

解析した。電子線ホログラフィーを用いると、電子線の干渉から、微小領域の電場や磁場情報を得ることができる[2]。図1のように、光源から物体を通過した散乱波と真空を通過してきた参照波をバイプリズムで偏向させ、干渉させることで電子線ホログラムを形成させる。このホログラムをフーリエ変換による画像処理を施すことで、散乱波の振幅や位相を再現することができる。

電子線ホログラムから位相像を再構築させると、導電性酸化膜、シリコン、白金などの各層だけでなく、シリコン中のi層、n層も識別できた。それぞれの膜厚は、合成時の設計通りの値であった。さらに、光照射前と照射中の位相像を比較して、位相の変化を調べた。光を照射させることにより、n層とp層の位相差が変化した。つまり、電位の変化をとらえることができた。

3. 今後の方針

開発した光照射TEM試料ホルダーシステムを用いて、シリコン系太陽電池を観察した。電子線ホログラフィーを用いて、光照射による位相、つまり、電位の変化を調べることに成功した。光機能材料の電位情報をその場解析できる本手法は、構造や動作メカニズムの解明に貢献できると期待する。今後は、他の系の太陽電池材料や光触媒などに応用し、電位構造を解析していきたい。

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、慶應義塾大学の鈴木哲也氏、登坂万結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、ナノ材料科学環境拠点および科学研究費補助金 若手 (B) の助成を受けて行った。

参考文献

[1] K. Yoshida et al., Appl. Phys. Lett. 84 (2004) 2542.

[2] 例えば P.A. Midgley, Micron 32 (2001) 167.

1. 背景・目的

電気自動車用電源等に適した、高容量で安全かつ低コストを実現するリチウムイオン二次電池の開発が進められている。特に、リチウムイオンを貯蔵・放出する電極材料は電池性能を決める重要な構成材料であり、種々の電極材料が研究対象となっている。その際に、ナノメートルオーダーでの電極材料の構造設計や、充放電・劣化メカニズムを把握することが重要であり、高空間分解能と高エネルギー分解能を両立した組成・電子状態分析が必要とされている。本研究では、モノクロメータを搭載した透過電子顕微鏡 (TEM) を用いて電子エネルギー損失分光 (EELS) を行い、代表的な層状岩塩型正極材料である LiCoO_2 の電子構造を詳細に調べた。既に多くの研究報告がなされている Co-L_{2,3} 吸収端や酸素 K 吸収端に加えて、不明な点が多い Li-K 吸収端や価電子励起領域の電子構造に着目した。第一原理計算による状態密度解析と合わせて、EELS スペクトル構造の解析を行った。

2. 研究成果

分析試料は、充電前の LiCoO_2 と、40%充電 (電気化学的に Li 脱離した) 後の Li_xCoO_2 、さらに参照試料として Co_3O_4 を測定した。40%充電後の試料は収束イオンビーム加工後に、Ar イオン研磨 (NanoMill) による処理を行った後に、計測を行った。TEM-EELS スペクトル計測には、モノクロメータと GIF Quantum ERS (Gatan) 分光器を搭載した Titan Cubed (FEI) を用いた。加速電圧は 80 kV とし、Diffraction coupling による EELS 計測を行った。EELS 取得領域は、直径約 80 nm の円形領域とした。エネルギー分散を 0.05 eV/ch としたときのエネルギー分解能は 0.15–0.20 eV であった。

図 1 は、Li-K 吸収端と Co-M_{2,3} 吸収端を含む領域の EELS スペクトルから抽出した単一強度スペクトル (SSD) である。40%充電後の単一粒子内には、場所による Li 脱離量の違いが存在することがわかる (area 1, 2, 3)。また、 LiCoO_2 単独のスペクトルでは、Li-K に起因する強度と Co-M_{2,3} に起因する強度の識別が難しいが、図 1 のように並べて比べることで、矢印で示した微細ピーク構造が Li-K 由来であることが明確にわかる。40%充電後試料では、area 1, 2, 3 の順で、Li-K 吸収端強度が小さくなり、area3 では Li を含まない Co_3O_4 の Co-M_{2,3} 吸収端に近い形状となっている。図 2 は、Wien2k を用いた第一原理計算による、Li-2p 部分状態密度を示しており、(a)ではコアホール効果無しで、(b)ではコアホール効果有りの場合である。ここで、コアホール効果は Z+1 法により、取り入れた。

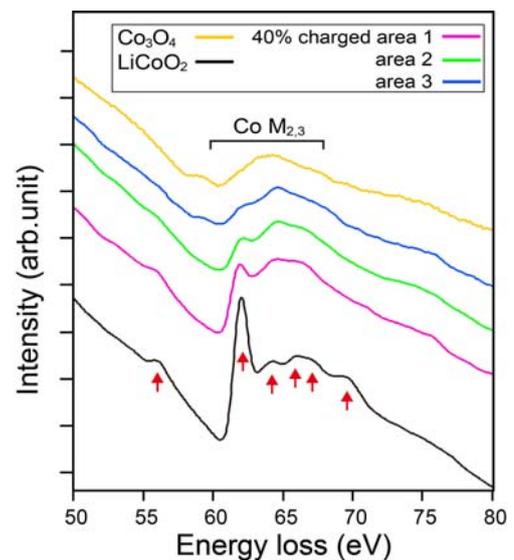


図 1 : EELS スペクトルの SSD

コアホール効果有りの場合の、Li-2p 部分状態密度の形状は、図 1 の LiCoO_2 で出現した Li-K 由来のピーク構造の形状によく対応していることがわかる。微細ピーク間の厳密なエネルギー相対値等には、多少の違いがあ

るのは、Z+1 法によるコアホール効果近似の影響があると思われるが、実験の Li-K 吸収端構造にはコアホール効果抜きには説明できないといえる。充電後の試料については、Li を脱離する過程で、Li-2p 部分状態密度がどのように変化するか、を検討する必要がある。

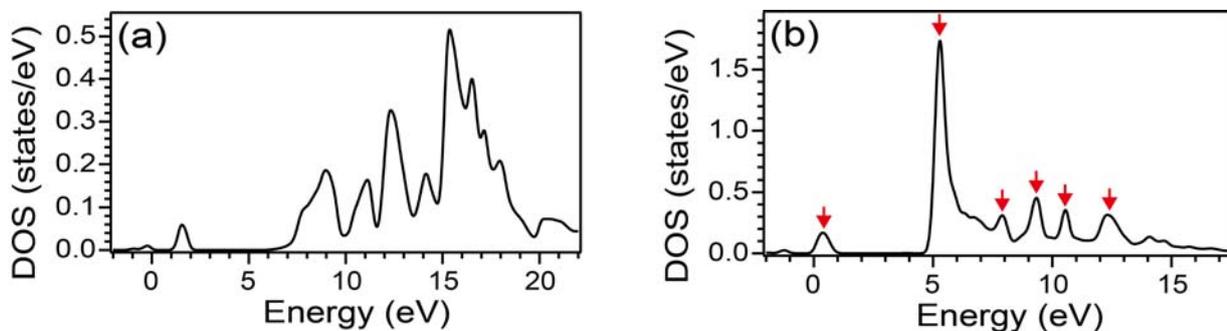


図 2 : LiCoO₂ の Li-2p 部分状態密度。コアホール効果無し (a) と有り (b)。

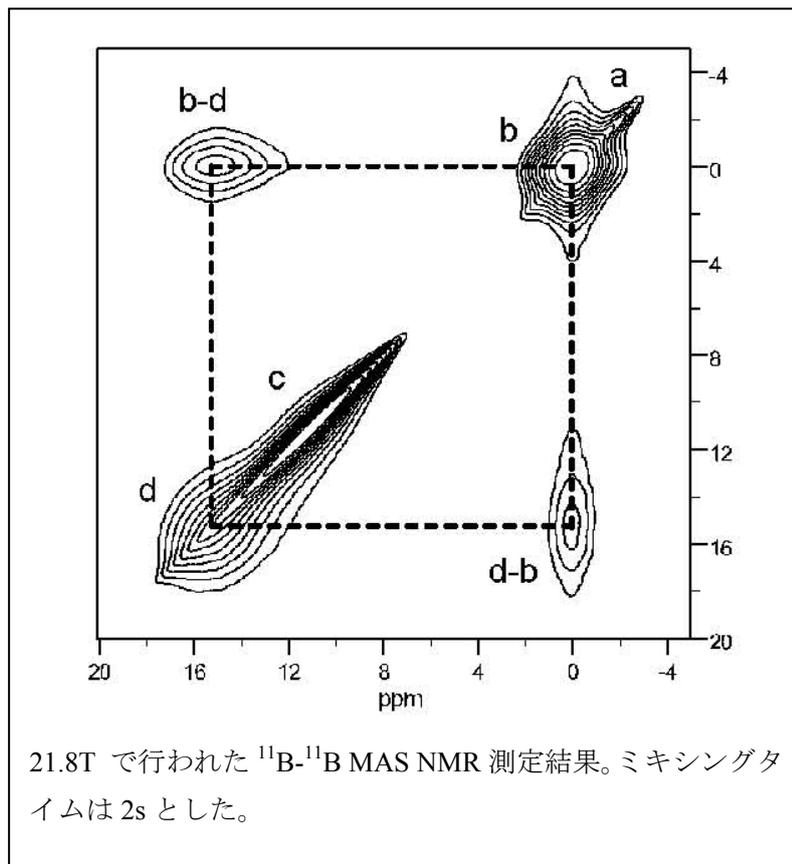
3. 今後の方針

代表的な正極材料である LiCoO₂ を例に、EELS による Li-K 吸収端構造を把握できたので、Li 量の定量化やマッピング、他の電極材料へ展開、応用していきたい。そのなかで、大気非暴露解析のシステム構築と効率化も行なってゆきたい。

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¹¹B NMRによる構造解析は、魔法角回転 (MAS) 測定などによってされてきた。そこでは一般に¹¹B MAS NMRスペクトルは4つまたつのピークで説明されている。のうち線幅の広い2つのピーク四極子の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磁場強度高いほど原理的に軽減でき、分能が向上することから、11.7Tにえて21.8Tの強磁場で¹¹B MAS NMRの測定をこれまでに行ったさらに詳細に調べる目的で¹¹B-¹¹Bの二次元NMR測定を行っ



酸
度
な
は 5
そ
は
り
の
極
ク
が
解
加
が、
た。

2. 研究成果

熱処理されたガラスは、 $7.4\text{Na}_2\text{O}-24.9\text{B}_2\text{O}_3-66.3\text{SiO}_2-1.3\text{Al}_2\text{O}_3$ (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。

3. まとめと今後の方針

図は¹¹B-¹¹B 2D交換信号を示す。二次元スペクトルは、ピーク-bとピーク-dの間の強い交差ピークを表し、これらのホウ素が近い近接にあることを示す。B[4, 3Si, 1B] に近いのはB[3, 非環状]ではなく、B[3, 環状]であること、さらに、三配位ホウ素と四配位ホウ素の間に観察された交差のピークは、正に、ホウ酸塩構造と一致している。さらに、ピーク-bは四配位のホウ素のシグナルもホウ酸塩リングに含み、ピーク-dは三配位ホウ素をホウ酸塩リングに含んでいる。結論として、ピーク a -dは次の様に ピーク-aが B[4, 4Si]であること、ピーク-bが B[4, 3Si, 1B]であること、ピーク-cが B[3, 非環状]であること、ピーク-dが B[3, 環状]であること、

ク-dがB[3, 環状]で帰属される。

2Dスペクトルが、B[4, 3Si, 1B]であるピーク-a から交差ピークが観察されないことは、他のホウ素から分離されている事を示す。さらに、ピーク-bピーク-dのホウ素間の交換のための対角項のシグナルに丸みがある一方で、ピーク-cにも丸みがある事は B[3, 非環状]と近い成分の間の相関を示す。

1. 背景・目的

私達は、固体中に生成された「偏極した原子核スピン系」の性質を調べるため、有力な核偏極手法である「光ポンピング」機能を具備した新規固体 NMR システムを開発しています。[1-3]

図 1 は、その最新システムの模式図を示しています。[4] 本システムでは、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することで光により発生する熱の速やかな除去を実現し、高強度の光の照射を可能にしました。

また、高周波タンク回路を真空中に設置することで高周波放電を完全に抑制し、安定した強い高周波パルスの照射を可能にしています。

本システムは固体中の超偏極状態における交差分極測定に適用され、新しい相互作用の発見やその起源の解明に貢献しています。[5]

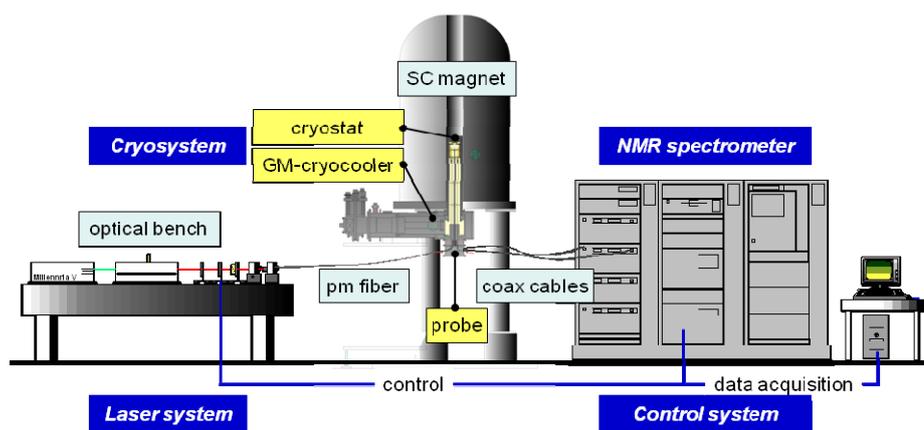


図 1. Optical Pumping nuclear magnetic double resonance system with a GM cryocooler.

2. 研究成果

本システムの性能を、化合物半導体 GaAs の光ポンピング NMR 測定により評価しました。図 2 は、照射光の円偏光性を変化させた時の ^{71}Ga の光ポンピング NMR スペクトルの変化を示しています。青線 (σ^-) は正に、赤線・紫線 (σ^+) は負に増強されており、試料位置での偏光性が正確に制御されていることが確認できます。次に、近赤外光を 120 秒間照射した後に ^{71}Ga NMR 信号強度の高周波パルス幅依存性を測定したところ、ラビ周波数で 45 kHz までの高周波パルスを高周波放電することなく照射可能であることが確認されました。さらに、5 ミリ秒の間、ラビ周波数で約 35 kHz の強度に相当する高周波パルスを 2 つの高周波チャンネルに同時に印加し、超偏極した ^{75}As から転写された ^{71}Ga 核磁化の信号を観測することにも成功しています。これら

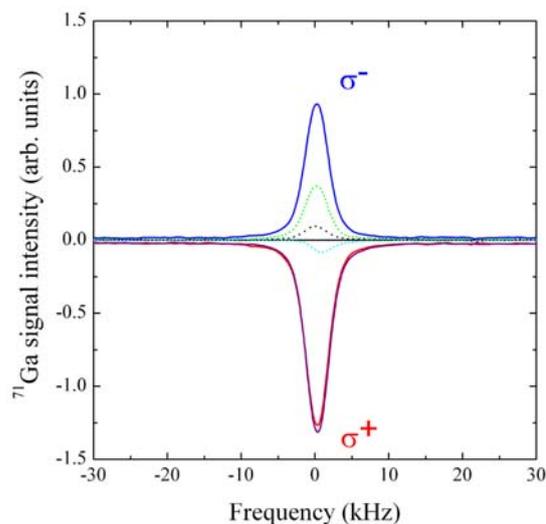


図 2. ^{71}Ga Optical pumping NMR spectra of GaAs at 10 K. The shape of the spectrum changes depending on the helicity of excitation light.

の結果から、近赤外光と高周波照射下での本システムの安定性が確認されました。

3. 今後の方針

本システムでは試料の冷却に伝導冷却方式を採用していますが、この方式では GM 冷凍機のコールドヘッドと試料の間の熱伝導を十分確保する必要があります。現在のシステムは膜状の試料の冷却を想定して設計されていますが、今後は、粉末など多様な試料形状に対しても十分な冷却能力が発揮できるよう、専用の試料ホルダーなどの設計・製作を進めます。

参考文献

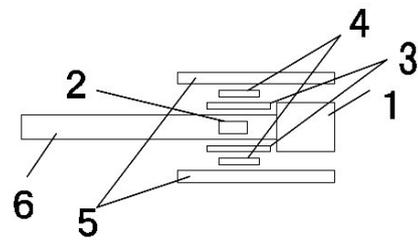
- [1] A. Goto et al., Jpn. J. Appl. Phys. Part 1, **42**, 2864 (2003).
- [2] A. Goto, S. Ohki, K. Hashi and T. Shimizu, Rev. Sci. Instrum. **77**, 093904 (2006).
- [3] A. Goto, K. Hashi, T. Shimizu and S. Ohki, Phys. Rev. B **77**, 115203 (2008).
- [4] A. Goto, S. Ohki, K. Hashi and T. Shimizu, Jpn. J. Appl. Phys. **50**, 126701 (2011).
- [5] A. Goto, S. Ohki, K. Hashi and T. Shimizu, Nature Commun. **2**, 378 (2011).

1. 背景・目的

東日本大震災で被災した 930MHz 高分解能 NMR 用超電導マグネットの状況診断のため、我々は日常的技術の延長で考えられる手法で、外形目視観察、機械的構造観察、電気的機能観測を行った。結果としてクライオ外筒に“打痕”が確認され、常設配管類の立ち位置の不自然も観測された。と同時に通常外せる物が外れないこと、さらには余震発生時の危険を予知させるベローズの挙動を、映像によって確認した。確認された個々の事例から、超電導マグネット装置全体の不健全性が構造自体に発生していることが推察され、消磁し、分解調査の後、不具合箇所を修復し再立ち上げすることとなった。その過程で極低温空間での目視・画像化技術を開発した。

2. 研究成果

消磁の工程で、永久電流スイッチをオフにする電流導入用ソケットが水分および空気の氷に覆われていたため、その掘り起しが必要となった。我々は 4K 付近のガスヘリウム中で撮像可能な CCD スコープを製作した。図 1 に試作機の構造を示す。通常 CCD スコープは動作温度が室温近傍に限られているため、液体窒素温度 (77K) 以下の極低温では動作しない。しかし、ヒータと温度計を CCD スコープ素子の近接して設置することによって、観測対象物の温度が極低温であっても CCD スコープの温度を作動温度域に保持することで、CCD スコープが極低温環境にあっても動作するようにすることができる。このスコープにより、ソケットの状態、それを覆うコンタミの状態などの詳細を確認した。図 2 に固体空気のコンタミを除去する前後のソケットの写真を示す。環境温度は約 4 K、磁場は約 0.2 T であった。このコンタミ除去により 930MHz 超伝導磁石を無事に消磁することができた。この極低温空間を可視化する技術は当該超伝導磁石の復旧作業においても利用されており、その有用性を改めて示すことができた。



1: CCD 素子 2: 温度計素子
3: 銅版 4: ヒーター
5: 断熱 SUS パイプ 6: CCD 信号ケーブル

図 1. 低温用 CCD スコープの構造



図 2. コンタミの除去前 (上) と除去後 (下) のソケットの写真

1. 背景・目的

核磁気共鳴(NMR)において、固体試料を測定対象とし、高分解能な固体NMRスペクトルを得る方法のひとつが、MAS (Magic Angle Spinning) 法である。MAS法では、試料管は静磁場 B_0 の方向から概ね 54.7° だけ傾けて毎分100万回転以上に及ぶ超高速回転をさせられる。MASプローブ装置を磁場発生装置に取り付けた状態では、磁場に対して傾いた回転軸を持つMAS装置に外部から試料管を導入することは難しい。そこで、MAS装置に試料管を導入するには、MASプローブ装置を磁場発生装置から一旦取り外して行なうのが一般的である。しかしながら、MASプローブ装置は、使用に際して予め標準試料を用いたNMR測定等によりマジックアングルを精密に調整することを要する。試料交換のためにMASプローブ装置を磁場発生装置に対して脱着すると、この調整値がずれてしまい、精密な測定には支障をきたしていた。

このような問題を解決するために、例えば文献[1-2]に示されるように、MAS装置から離れた磁場発生装置の外側から試料管を投入できるようにしたトップロード型MASプローブ装置が提案されている。図1には、このような装置の全体の概要を示す。しかしながらこれらの装置では、試料管が磨耗しやすく、高性能なMAS試料管を使用できないという欠点があった。

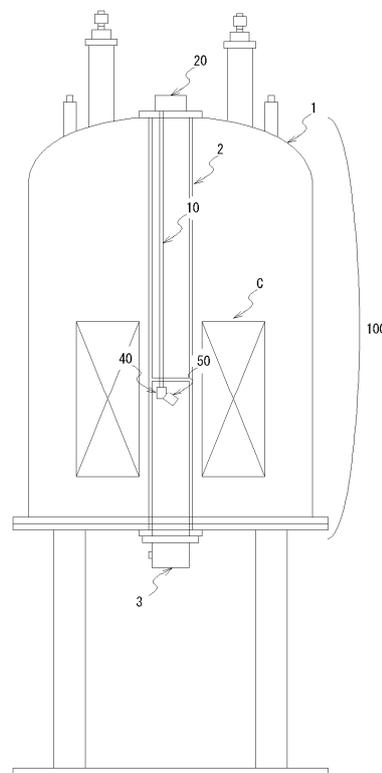


図1. トップロード型固体MAS NMR装置の全体図

2. 研究成果

新しいタイプのトップロード型MASプローブ装置を開発した。図2にはそのダイアグラムが示される。試料管を移送するためのガス流を発生するためのガス駆動装置30が、試料管投入口20とMAS装置50とを結ぶ試料管通路の途中に設置されることを特徴としている。これにより、試料管やNMRプローブ装置内部の破損や磨耗が減少し、長期間に渡って繰り返し安定した試料交換を行なえるようになった。試作した装置では、試料管やNMRプローブ装置内部が破損や磨耗することなく、長期間に渡って繰り返し安定した試料交換を行なえることが確認された。

試料投入口20とMAS装置50との間は、試料管通路10 (10a~10c) により接続されている。試料管通路10aと10bの間に、ガス駆動装置30が設けられている。ガス駆動装置30には、高圧ガス供給装置230より、弁210を介して高圧ガスが供給される。ガス駆動装置30は試料管通路の一部を形成し、その内部では、本管(試料管通路)に対して、本管の内径の概ね $1/2$ 以下の内径

のガス噴出口をもつ枝管32が接続されている。枝管32の内径は本管の内径の概ね1/10~1/3であることが噴射効率の観点から望ましい。

枝管32は本管の長手方向に対して、試料管投入口に向かう(aからbへの)方向に向かってガスが噴出するような角度に設定されている。本管に対して枝管を取り付ける角度 α は概ね45度以下でなければならない。角度 α が45度よりも大きいと、試料管通路内のガスを駆動する効率が著しく低下してしまい好ましくない。角度 α は概ね10~30度の範囲にあると効率が良く望ましい。

試料管60を駆動するガスの流量(駆動力)は、ガス駆動装置30を境に大きく変化する。すなわち、試料管投入口20とガス駆動装置30との間の駆動力は、MAS装置50とガス駆動装置30との間の駆動力よりも大幅に大きく設定することができる。なお、試料管通路の途中に設けられたガスポート13、14、45はオプションとして利用できる。

このような選択肢が得られるのも、ガス駆動装置を試料管通路の途中に設置した効果の一つである。ガスポート13、14には圧力計320、420が接続されており、これらの圧力計の示す値およびそれらの大小関係から、ガス駆動装置の動作中における試料管の位置等、MASプローブ装置の運転状況が分かるようになっている。

ガスポート45は、大気圧に接続され、ガス駆動装置の作用に呼応して協調的に動作して作用を及ぼす。ガス駆動装置の動作によって生じる負圧により、ここから噴出するガスは、試料管に回転モーメントをもたらし、試料管の方向がガス駆動装置30の方向に転換するよう促す作用をする。ガスポート45の動作は、弁510の開度を調節することにより、制御することができる。

3. 今後の方針

固体NMRは、物質の構造解析において強力なツールで有るが、実験に際しての装置の調整等が難しく、馴染みのない者にとっては敷居が高い。これらの困難に関しては、測定コイルの同調を自動で調整するオートチューンといった技術等が開発されてきている。今回開発した技術は、これらの既存の技術や、我々が別途開発中の気密式MAS試料管等と組み合わせることにより、より使い易く高性能な固体MAS NMR装置の開発を進めて行く予定である。これにより、固体高分解能NMRのユーザー層の裾野が広がり、固体NMRの新規な応用分野の開拓に資することが期待される。

参考文献

- [1] 清水章三、神部貞男、実開昭57-59356 (1980)
- [2] D. F. Doty and S. Shevgoor, US Patent 7282919 (2006)

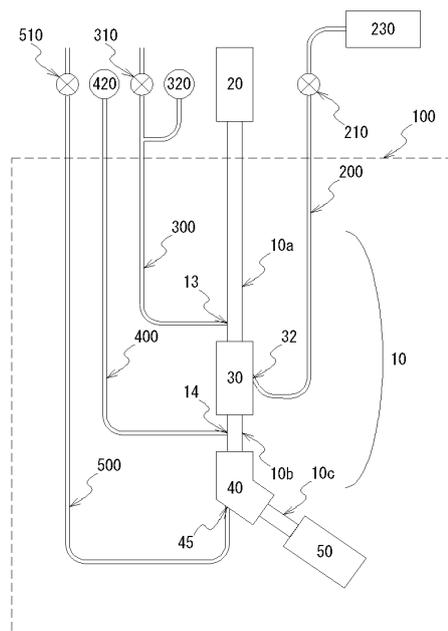


図2. 開発した装置のダイアグラム

1. 背景・目的

福島第1原発事故が原因で、広範囲に放射能で汚染された大量の土壌の除染及び減容化は喫緊の課題となっている。特に土壌を構成している粘土鉱物に Cs が吸着されやすいことが既に知られているが、粘土鉱物への Cs の吸脱着メカニズムはまだわかっていないことが多い。従って、このメカニズムの理解は、今後の土壌の除染・減容化において重要な指針を与えるであろう。一方、飛行時間型2次イオン質量分析法(TOF-SIMS)は、ppm程度の濃度の微量分析法の1つであるが、その空間分解能は0.1マイクロメートル程度、質量分解能は12,000 $m/\Delta m$ と非常に優れている。残念ながら、TOF-SIMSを用いた粘土鉱物に吸着するCsの局所分析の検討例はほとんどなかったが、上記のTOF-SIMSの持つ有用性を考えるとTOF-SIMSを用いた除染研究は検討するに値すると思われる。我々が実験で取扱いのできる範囲の放射性Cs等に汚染された土壌等の放射性Csの濃度は、ppb~pptレベルと見積もられる。現時点では、放射性分析装置以外の既存の微量分析技術で、汚染土壌中でのCsの物理的・化学的形態をとらえる事に限界があることは否めない。しかしながら、実際には、土壌中における放射性物質は均一に分布している訳ではなく、ある特定の粘土鉱物に選択的に吸着されている事が指摘されている^{1,2)}。さらに粘土鉱物へのCs吸着の性質により、複数の吸着サイトの存在が指摘されており、そのうち選択的かつ、不可逆的にCsを吸着するサイトの存在が指摘されている。今後の土壌の除染・減容化に向けた様々な取り組みの中で、たとえ非常に濃いCs濃度であっても、様々な条件下での粘土鉱物の各サイトの吸脱着の知見を知ることは、あながち無駄ではないと思われる。我々は、まず、膨潤性を有する2:1型粘土鉱物の1つであるバーミキュライトをCs吸着のモデル物質として選び、TOF-SIMSの有用性を調査した(図1参照)。

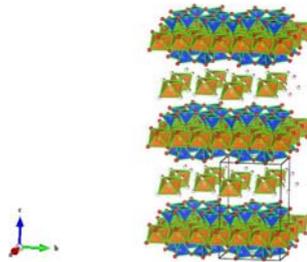


図1. 粘土鉱物バーミキュライトの結晶構造

2. 研究成果

1000 ppm~0.1 ppmまでの様々な安定同位体¹³³Cs濃度の塩化セシウム水溶液を用意し、その中に福島産の天然バーミキュライトを浸し、その後、遠心分離器により分離後、乾燥したものをCs-バーミキュライト試料とした。まず、SEM観察並びにEDSによる元素分析を行い、吸着Csのイメージングを試みた。バーミキュライト試料は、カーボンテープ上に固定し、チャージアップを避けるために、表面はカーボン蒸着を行った。EDSによる元素分析のマッピング像とSEM観察像との対照により、10 ppm程度であれば、Cs吸着粒の特定が可能であることがわかった。

次に、アルバック・ファイ社製のPHI TRIFT V nanoTOFを使用し、Cs吸着済みのバーミキュライトに対する¹³³Cs質量分析を行った。Gaイオン銃を用いて1次イオン照射した。試料表面の正負の静電気を除去するニュートライザーを利用した。粉末試料は、両面テープ上にCs-バーミキュライト粉末を貼り付け観察を行った。

図2に粘土鉱物バーミキュライト(Cs 濃度 0.1ppm~1,000ppm)のTOF-SIMS 正イオンスペクトルの¹³³Csの周りを拡大したものを示す。Cs 濃度 0.1ppm 試料でも明らかに¹¹³Csの原子量 132.905451933(24)の5桁まで一致している事がわかる。少なくとも0.1ppmまでならばCsが検出可能と思われる。当初は、1ppm程度の検出感度を目指していたが、それよりも1桁検出感度が良くなっていることがわかる。

さらに、バーミキュライト(Cs 濃度 10ppm)の1粒(0.6 mm X 0.4 mm程度)に対して、2次元質量マップを測定してみたところ、図3に示すようにAl, Si, Na, Mg, Kは一様に分布しているが、Csの分布は偏在している事がわかった。

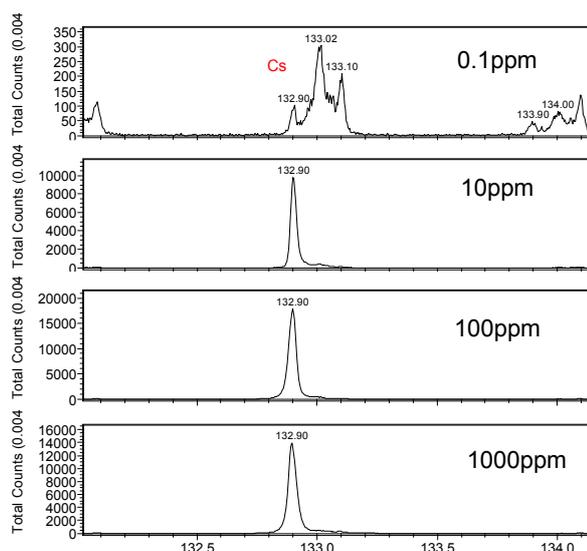


図2. 粘土鉱物バーミキュライト (Cs 濃度 0.1ppm~1,000ppm) に対する質量数 133 の近傍のTOF-SIMS 正イオン

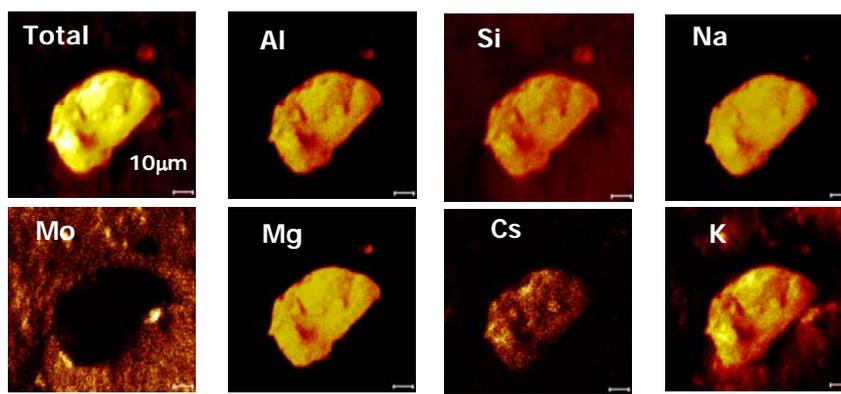


図3. 粘土鉱物バーミキュライト (Cs 濃度 10ppm) に対する2次元元素マッピングの例。

3. 今後の方針

Csの偏在する理由の1つの原因としては、X線粉末回折実験からも明らかになった様に、使用した天然のバーミキュライトが混合相からなっているために、Cs選択性の違いによっている事が考えられる。今後は、まず、どの程度の質量分解能、空間分解能があるのか、また原子の定量性の議論などの基礎的なデータを積み上げていく予定である。

参考文献

- [1] B. Delvaux, N. Kruyts, E. Maes, and E. Smolders.: "Trace Elements in the Rhizosphere" ed. By GR. Gobran, W. W. Wenzel, and E. Lombi (CRC Press, Florida, 2001) p.61.
- [2] N. Kozai, T. Ohnuki, M. Arisaka, M. Watanabe, F. Sakamoto, S. Yamasaki, and M. Jiang: J. Nucl. Sci. Technol. 49 (2012) 473.

1. 背景・目的

量子スピン系での重要な現象の 1 つが、スピン 1 重項基底状態と、基底状態と励起状態との間のエネルギーギャップ（スピンギャップ）の発現である。スピンの大きさが 1/2 または 1 の場合は多くのモデル物質が見つっているが、スピン 3/2 のモデル物質は見つかっていない。RCrGeO₅ (R = Y または希土類) 内のスピン 3/2 を持つ Cr³⁺ のスピン系が、上記の現象を示し得ると考えて磁性の研究を行っている。図 1 に結晶構造の一部を示す。Cr³⁺ は直線状に並ぶ（スピン鎖を形成している）が、Cr-Cr 距離は、D₁ と D₂ で表されているように、1 つおきに長さが異なる。その交換相互作用パラメタをそれぞれ J₁ と J₂ と名付ける。両方もしくは片方が反強磁性相互作用の場合は、反強磁性交替鎖となり、スピン 1 重項基底状態とスピンギャップが発現することがありえる。

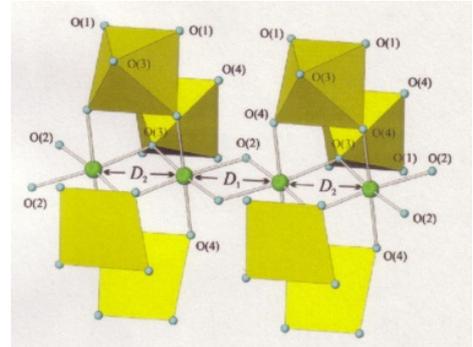


図 1. RCrGeO₅ (R = Y または希土類) の Cr³⁺ が交替鎖を形成していることを示す図。

2. 研究成果

J-PARC の BL12 の HRC 分光器を用いて YCrGeO₅ 粉末試料の磁気励起を測定した。4.0 K で 10 meV 付近に最大強度を持つ励起が観測された。励起強度は、低 Q で大きく、温度上昇にともない小さくなるので、主として磁気励起である。よって、スピンギャップを観測したことになる。富安らによって開発された変換法を用いて、スピン鎖方向の規格化された散乱ベクトル q_{1D} を横軸、散乱エネルギー ω を縦軸とした平面での非弾性中性子散乱強度分布を計算した。結果を図 2 に示す。 $q_{1D} = 0.5$ で強度が強く、反強磁性鎖であることと一致する。磁気励起には分散がある。白線は $\omega = \sqrt{v^2 \sin^2(2\pi q_{1D}) + \Delta^2}$ ($v = 20$ meV, $\Delta = 10$ meV) である。スピンギャップの値は 10 meV と評価した。図 3 に $q_{1D} = 0.5$ での散乱強度の ω 依存性を示す (中性子の入射エネルギーは 51.1 meV)。10 meV 付近にピークを持ち、 $\omega = 0$ での分解能 (横棒) よりも幅広のスピンギャップ励起が見られる。

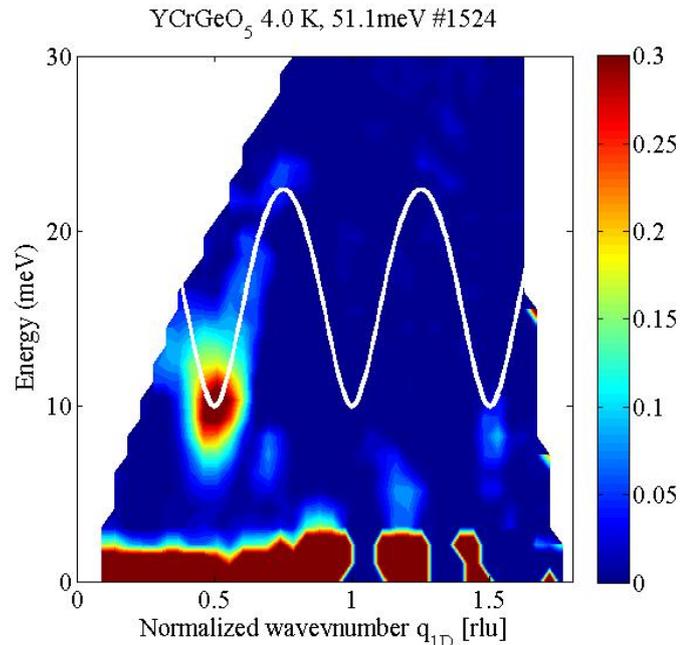


図 2. $Q_{1D}-\omega$ 平面での YCrGeO₅ 粉末の 4.0K の非弾性中性子散乱強度分布。入射中性子のエネルギーは 51.1 meV である。

3. 今後の方針

スピン 3/2 の反強磁性交替鎖の相互作用を

$I_{1,2} = J(1 \pm \delta)$ と表した場合、 $\delta_c \sim 0.42$ を境界として

前後で異なる相が現れると理論的には予測されている。YCrGeO₅ の δ は δ_c よりも大きいと推測している。RCrGeO₅ では R を変えることで δ を変えることができると期待される。 δ が δ_c よりも小さい物質が見つかるかも知れない。現在、中性子散乱実験が可能な ¹⁵⁴Sm、Nd、Tb、Ho の場合の粉末試料の合成に成功している。今後、ビームタイムを獲得し、これらの試料の中性子散乱実験を行う。

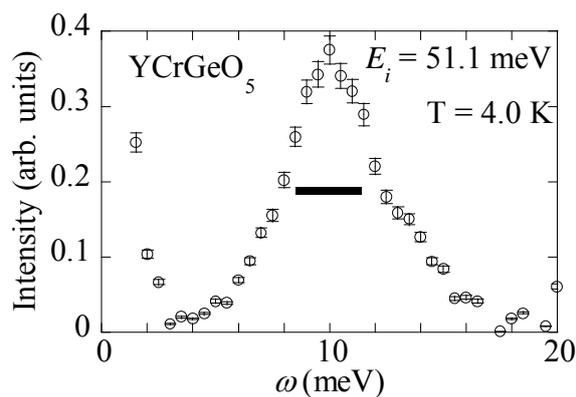


図 3. $q_{1D} = 0.5$ での散乱強度の ω 依存性

1. 背景・目的

強磁性体のナノ粒子/ナノ結晶をマトリクス中に高密度に分散させると、マトリクスを介した強磁性結合により粒子間に強磁性相関が発達する。このとき、粒子の方位がランダムであれば、強磁性相関長内で磁気異方性が平均化され軟磁気特性が現れる。近年の軟磁性材料の飛躍にこの効果は大きな役割を果たしてきたが、この手法で今後の機器の高周波化に対応するにはマトリクスの絶縁性を高めて誘導損失を低減することが必須となる。これは強磁性結合を弱め、ランダム異方性との競合という未知の現象を引き起こす。そこで、本研究では、コバルト基ナノ粒子を酸化物中に分散させたグラニューラー薄膜を用いて、強磁性結合とランダム異方性の競合が生む現象の理解を試みた

2. 実験方法

コバルト基ナノグラニューラー磁性薄膜 $\text{Co}_{47}\text{Pd}_{12.5}\text{Si}_{9.9}\text{O}_{30.6}$ を、高周波マグネトロンスパッタ法により作製した。この薄膜を残留磁界を 1 A/m より十分小さくなるまで消磁した試料室内に置き、膜面内に直流・交流磁界を印加した際の応答を SQUID 素子を用いて観測した。また、フランス、グルノーブルの Institut Laue - Langevin の定常炉施設を用いて零磁場中昇温・磁場 (0.3 MA/m) 中冷却過程の各温度で小角中性子散乱実験を行った。

3. 研究成果

この試料の磁化曲線は、室温以上の温度ではヒスレリシスを示さないのに対して、低温では保磁力が現れた。そこで、従来同様の磁界強度 ($\sim 1 \text{ kA/m}$) で交流磁化率の温度依存性を測定すると、保磁力が生じる付近でブロードなピークを示した。これまで、このような振舞は、各々の粒子の磁気異方性障壁により低温で超常磁性揺らぎが抑制されるために起きるブロッキング現象であると解釈されてきた。ところが、試料をバイアス磁界がほぼ零の空間に置き、微弱な磁界 ($\sim 4 \text{ A/m}$) に対する線形応答を調べてみると、初透磁率は温度の低下とともに急激に増大し、室温付近では 1000 に達することがわかった。この増大は室温にワイス温度を持つキュリーワイス則でよく説明でき、そのキュリー一定数から有効ボーア磁子が $5000 \mu_B$ と推定できた。こうした結果から、各粒子の磁化ベクトル(スーパースピン)間に強磁性的な相関が急激に発達することがわかった。そこで、この室温付近の挙動をさらに詳しく調べると、緩和時間と線形・非線形磁化率に臨界現象が現れることが確認できた。このことは、これが単なるブロッキング現象ではなく、スーパースピンの秩序化であることを示している。ただし、この相転移ではアロットプロットの曲率は正負が逆転するものの、そこに自発磁化発生の証拠を見出すことはできなかった。加えて、Fig. 1 に示した低温での小角中性子散乱プロファイルから、ナノスケールの揺らぎが存在しスーパースピンが一様に配向しているわけではないことが明らかとなった。すなわち、この秩序は、所謂、超強磁性とは異なる特徴を有していることになる。また、この秩序相では保磁力が温度に対して指数関数的に4桁以上変化することに代表されるような特異な温度特性を有すること、及び同時にスピングラス的なエイジング現象を示すことがわかった。このような一連の振舞は、以前に強磁性結合とランダム異方性が競合するアモルファス

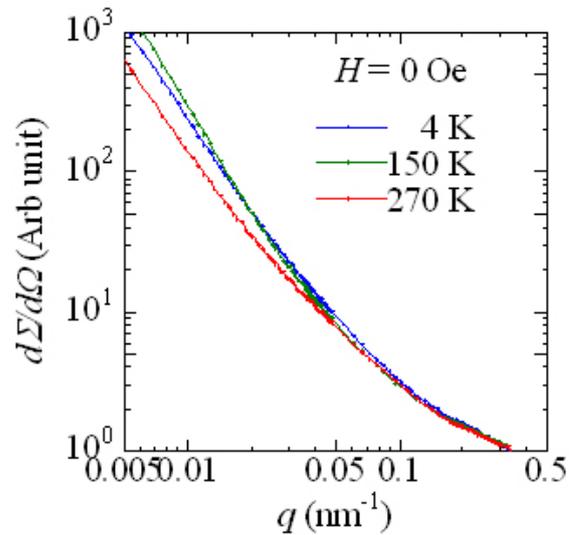


Fig. 1 Differential scattering cross section $d\Sigma/d\Omega$ in a zero magnetic field at various temperatures.

磁性体で盛んに議論されていたスペロ磁性と多くの共通点を持っている。もちろん、スペロ磁性自身、その本質を含めて不明な点が多い磁気秩序であるが、今回得られた実験結果は、グラニューラ薄膜がこの種の競合系の普遍的な性質としてスーパースピン間にスペロマグネティックな秩序を持ち、その熱揺らぎが室温における高透磁率を創り出していることを示唆している。

4. 今後の方針

本研究で明らかとなった異方性の平均化とは別の軟磁気特性発現機構の存在は、軟磁性材料設計に新たな可能性をもたらすものと考えられる。したがって、今後は、かつてアモルファス磁性体のスペロ磁性研究が華やかであったころには持ち得なかった、高速計算機、ナノ構造制御テクノロジー、及び量子ビーム施設の能力を活かしてこのユニバーサルな振舞の物理の解明を先導し、その知見を新たな軟磁性材料の創造につなげたい。

1. 背景・目的

希土類化合物における磁性は、希土類イオンの f 電子が担っており、この f 電子は遷移金属における磁性の担い手である d 電子などと比較すると、その軌道は内殻側に位置し局在性が強く、スピンと軌道が強く結合している。この結果、スピンと軌道はもはや分離することができず、軌道の自由度は電気 4 極子、磁気 8 極子などの多極子として現われる。この電子軌道の自由度でもある多極子は、原子における f 電子の電子分布の異方性を反映しており、希土類化合物における磁気異方性に対しても重要な役割を示すことになる。一方で、磁気双極子とそれら多極子を明確に区別して議論するのは一般的に困難であり、多極子そのものの性質についても未解明な点が多く、現在盛んに研究されている。

原子が規則に配列している結晶中では、 f 電子のエネルギーは軌道の空間的広がりや周囲の原子の配置とを反映して、上述したスピン・軌道結合の状態が更にいくつかの準位に分かれる。これらの結晶場準位の中でエネルギーが最低位置になる基底状態が、低温では物理的性質を支配する。従って、結晶場による基底状態において多極子の自由度を有する系の低温物性を研究することにより、多極子の性質を明らかにすることができる。更に、立方晶の結晶場の場合、磁気双極子の自由度を持たず、多極子の自由度のみを有する非クラマース 2 重項 Γ_3 が結晶場基底状態となる場合があり、多極子の自由度のみ由来する振舞いを見出すのに適している。本研究では、基底状態に多極子の自由度を有する系において、中性子散乱や μ SR によるマイクロ物性の研究をすることにより、多極子の性質を明らかにしていく。特に、 Γ_3 基底状態をとる立方晶 Pr 化合物を中心に研究を進めている。

2. 研究成果

「中性子磁気散乱による磁気構造における多極子効果の観測」

立方晶 PrPd_3 は、結晶場基底状態に磁気双極子と電気四極子の自由度を有する 3 重項 Γ_3 とする。約 $T = 0.9$ K で反強磁性転移を示し、磁場中では転移点が上昇するという異常を示すことが比熱測定などからわかっている。粉末結晶と単結晶を用いた中性子磁気散乱により、反強磁性転移点において格子と非調和な incommensurate な磁気構造秩序を示し、 $T = 0.5$ K において、 $\mathbf{q} = (1/2 \ 1/2 \ 0)$ の伝搬ベクトルをもつ commensurate な磁気構造へ 1 次転移することがわかった。更に、粉末磁気構造解析の結果、磁気モーメントの方向は、4 回軸から 2 回軸へ方向が変わることがわかった。これは、磁気双極子と多極子の相互作用の競合により秩序変数が変化したことが原因と考えられる。

「中性子非弾性散乱による結晶場励起における異常の観測」

非クラマース二重項 Γ_3 を結晶場基底状態にとる立方晶 PrMg_3 では、基底状態 Γ_3 から第 1 励起状態 Γ_4 への中性子非弾性散乱で観測される常磁性状態での結晶場励起スペクトルが二つのピークによって構成されており、その一つは比較的シャープな構造で分散が強く、もう一つは分散が小さくブロードで強度が弱いことが観測された [1]。前者のピークの Q 依存性は磁気的な相互作用とした RPA 近似で説明できると考えられるが、後者のピークの起源は現在までわかっていない。理論的なアプローチでは、基底状態に縮退があり多重極子間の相互作用が存在する系において、観測された結晶場励起のダブルピーク構造が

説明できることが示唆されている[2]。同じ非クラマース二重項 Γ_3 を結晶場基底状態にとるPrPb₃や、PrAg₂Inにおいて結晶場励起スペクトルの実験を行った。これら2つの化合物においても、単純な結晶場モデルでは説明できない複数の励起スペクトルとQ依存性が同様に観測された。したがって、これらの特長的な励起スペクトルは、 Γ_3 基底状態をとる系特有の現象である可能性が高いことがわかった。

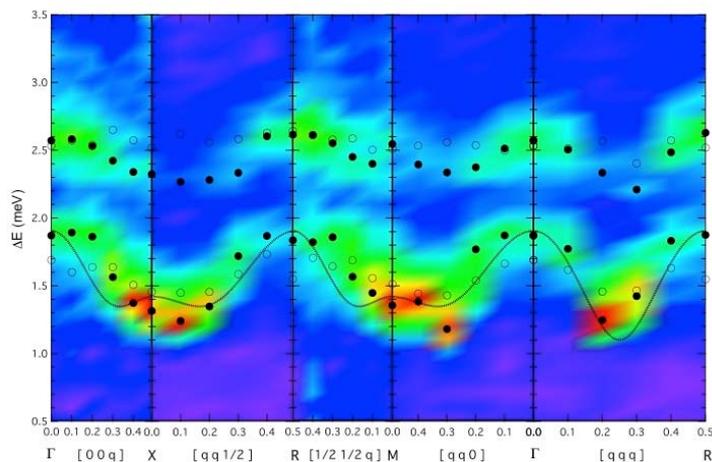


図1. PrPb₃のエネルギースペクトルのq依存性強度マップ

「 μ SRによる多極子揺らぎの観測」

非クラマース二重項 Γ_3 を結晶場基底状態にとる立方晶PrMg₃とPrAg₂Inについて、多極子揺らぎを観測することを目的として μ SRを用いた実験を行った。これらの非磁性基底状態の系では、結晶中のミュオンサイトにおける内場は、高温領域ではf電子と核の両者の磁気モーメントの寄与から成るが、結晶場の第1励起状態から十分低い温度域では、f電子系の磁気モーメントが消失し核磁気モーメントからの寄与だけになる。更に、核と電子系のvan-Vleck帯磁率の間の超微細結合により、核磁気モーメントからの内場が増強される。Pr核はI=5/2であり多極子を有する。したがって、増強された核磁気モーメントの揺らぎを μ SRで観測することにより、f電子系と核の多極子のオンサイトの相互作用を通じて、f電子系の多極子の揺らぎを観測することが、本研究の狙いどころである。両化合物とも、第1励起状態より低温においても、低温に向けて緩和率の減少が観測されており、スペクトルの解析結果から、上記したような核磁気モーメントによる増強された内場の揺らぎを観測していることがわかった。緩和率の減少は、比熱や弾性定数等の異常が観測される温度域まで続き、更に低温で一定値になることがわかった。この μ SRで観測された揺らぎは、電子系の四極子の揺らぎを反映していると考えられる。

3. 今後の方針

PrPd₃においては、単結晶を用いた磁場中中性子磁気散乱を行い、磁気構造の詳細について研究を行い、磁気双極子と多極子の競合効果について明らかにしていく。結晶場励起に見られる異常においては、理論的に提唱されているモデルの検証として、基底状態の自由度と多極子効果を調べるために、磁場中の実験を行う。特に、磁場により励起スペクトルが更に分裂することになるので、実験的な分解能を上げるために、パルス中性子を利用する必要がある、J-PARCでの実験を行う予定である。 μ SRによる多極子揺らぎの研究では、横磁場によるナイトシフトの研究を進め、ミュオンとf電子との間の相互作用を明らかにし、揺らぎのメカニズムについて明らかにしていく。

参考文献

- [1] H.S. Suzuki, *et. al.*, J. Phys. Conf. Series 150 (2009) 042196
- [2] O. Sakai, *et. al.* J. Phys. Soc. Jpn. 77 (2008) 124714.

1. 背景・目的

福島第一原子力発電所の事故から約2年が過ぎた現在、半減期が約30年である ^{137}Cs が最大の問題となっている。また ^{134}Cs は半減期は約2年であるが、依然として無視することはできない。これら放射性セシウムの大部分は地表から約5 cm以内の表土に固着しているとされており1)、現在その表土を取り除くことにより環境放射線量を減少させている。取り除かれた表土は放射能が安全基準以下になるまで数十年以上隔離されなくてはならないが、量が膨大であるためその減容が求められている。減容には主に分級や洗浄といった方法がとられているが、こうした手法では土壌の粘土鉱物に強く固着したセシウムを分離することができないため減容はされてもなお大量の汚染土壌が残る。汚染土壌からセシウムを分離するのに加熱してセシウムを揮発する方法が1994年に米国で報告されている2)。これによると、土壌を加熱しただけではセシウムはほとんど揮発されないが塩化物を加えることにより除去できるとされている。なかでもNaClを加えた時によく揮発し、土壌に石灰岩を7:3の割合で混合し、さらにNaClを4から10%加えたときに1000°C以上の加熱で約90%のセシウムを揮発できるとしている。また、加熱による土壌セシウムの分離については福島第一原子力発電所の事故以降日本でも研究がなされ、若狭湾エネルギー研究所3)や、日本原子力研究開発機構及び農業・食品産業技術総合研究機構4)らの報告がある。なお文献3)には揮発したセシウムを粉末として回収することについての記述がある。

これらはいずれも熱処理温度が1000°C以上の高温であるとみられるため除染に必要な温度を下げるのが求められる。熱処理温度が下がることにより除染に必要なエネルギーが減少したり、炉の設計の自由度が増す等の利点がある。土壌に固着したセシウムは熔融塩と反応し揮発すると考えられるため、より低い温度でNaClを熔融できれば除染に必要な温度を下げるができることが考えられる。NaClは例えば CaCl_2 を混ぜることにより融点下がることが知られている。そこで本研究では汚染土壌にNaClあるいはNaClと CaCl_2 を混合し環状電気炉で加熱し、加熱前後でのガンマ線スペクトルを測定することにより加熱によるセシウムの揮発について調べた。

2. 研究成果

実験に用いた土壌は千葉県柏市で平成24年夏頃採取した。土壌は目立った草の根や石等を取り除いただけでほぼそのまま使用した。土壌にNaClや CaCl_2 をいろいろな重量比で混合しアルミナトレーにいれ管状電気炉でAr雰囲気中で加熱した。土壌の重量は1から10g程度であった。また、温度は最高で1400°Cであった。加熱の前後のガンマ線スペクトルをアルミナトレーごと測定した。測定にはNaIシンチレーション検出器(ATOMEX社製AT1320A)を用いた。土7.81g、NaCl 8.61g混合試料を1400°Cで3時間加熱した場合、加熱後の試料は熔融シガラス状になり、アルミナチューブの内壁に粉末が付着していた。回収したところ、アルゴンガスの出口に近い部分約20 cmの領域からは黄色の粉末が、それより遠い部分からは白い粉末が回収された。回収された粉末はそれぞれ4.10g、0.60gであった。粉末は広く分布していたため必ずしもすべてが回収されたわけではないが、大部分は回収された。加熱前後の試料、及び回収された粉末のガンマ線スペクトルを分析したところ、加熱前の土壌で観測されたセシウム由来のピークは加熱によりほぼ消滅し、黄色の粉末に移動したことがわかった。こ

の場合もとの土壌の放射能はほぼなくなつたため除染率は100%とみなすことにする。土壌と塩化物の重量比、加熱温度、加熱時間を変えた条件で実験を行い、除染率の温度依存性を調べた結果を図1に示す。なお上記の条件以外の場合粉末は回収されないか、極微量しか回収されなかった。以下に結果をまとめる。土とNaClを重量比で約1:1の割合で混合した試料をアルゴン気流中で1400℃、3時間加熱したところ、セシウムはほぼ全量が揮発され、冷却後に粉末として約50%回収された。このときセシウムは粉末に一様に分布しているのではなく、アルゴン気流の下流に

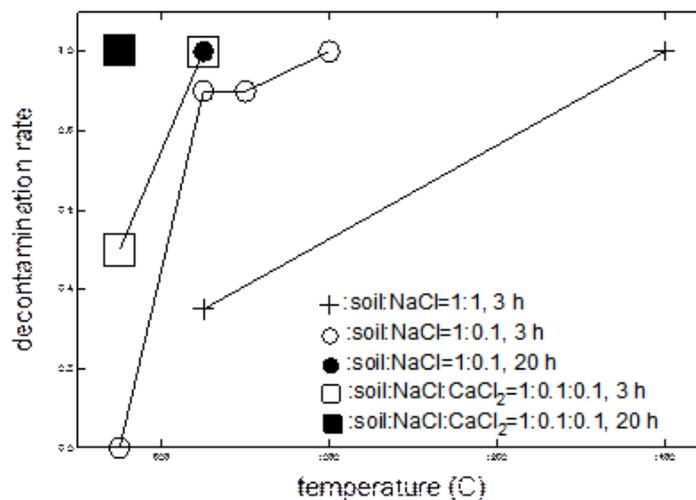


図1 除染率の温度依存性

あった黄色の粉末にのみ存在した。セシウムはある特定の狭い温度領域で固化されたものと考えられる。土とNaClの重量比約1:0.1の混合試料を加熱したところ1:1の場合に比べより低温で揮発された。NaClの融点である800.4℃の前後で揮発量は大きく異なり、セシウムの揮発には溶融したNaClが必要であることがわかった。また、土:NaCl:CaCl₂=1:0.1:0.1の混合試料を加熱したところ、揮発に必要な温度はさらに下がり、750℃で20時間加熱するとほぼ100%のセシウムを揮発できることがわかった。

3. 今後の方針

現在750℃であるところの熱処理温度をより低くし、また処理時間をより短くすることがまず大きな課題となる。低温度で分離したセシウムは粉末として回収されないので、効果的な回収方法を開発することも必要である。また、1400℃でセシウムを粉末として回収できるが、現状では回収率は良くないため、これを高めるとともに、ガスを冷却して粉末にする部分を改良しセシウムをより効率的に回収する方法を開発することも重要な課題である。これらがうまくいったとして、総合的に判断して、温度は低い揮発したセシウムの回収にフィルター等が必要である方法と、温度は高い揮発したセシウムの回収にフィルターが必要ない方法の、どちらが優れた方法であるかを検討することも必要となるであろう。

参考文献

- 1) K. Tanaka, Y. Takahashi, A. Sakaguchi, M. Umeo, S. Hayakawa, H. Tanida, T. Saito and Y. Kanai, (2012) *Geochemical Journal*, Vol. 46, pp. 73-76.
- 2) B. P. Spalding, (1994) *Environ. Sci. Technol.* 28, 1116.
- 3) エネ研ニュース vol.45 (2012).
- 4) 日本原子力研究開発機構、農業・食品産業技術総合研究機構、2012年2月22日プレスリリース、<http://www.jaea.go.jp/fukushima/other/2012-0222.pdf>

1. 背景・目的

背景・目的

低温で磁気秩序と重いフェルミ液体状態が拮抗する量子臨界点 (QCP) では、新奇な超伝導を含む新現象が次々と発見されており、物理化学上重要な舞台となっている。特に、最近 UGe₂, URhGe, UCoGa などの金属間化合物で、強磁性と共存する異方的超伝導状態が見出された。これらの電子状態を理解することは超伝導材料開発においても重要である。しかし強磁性状態における重いフェルミ液体状態は、実現している例が少なく、実験例が不足している。また、強磁性体は、結晶構造による反射と磁気構造による反射が重なるため、精度の高い実験が求められる。特に、磁気モーメントの小さい強磁性体では、磁気反射強度が磁気モーメントの2乗に比例するため、実験そのものが困難になるケースが多い。本研究では、最近 NIMS で発見された新しい強磁性重い電子系 YbPdSi [1]と、関連物質である YbPdGe、YbPtGe の基底状態を、中性子回折で明らかにした。YbPdSi は磁気モーメントによる反射が極めて小さいケースであったが、SINQ の DMC ビームラインによる実験により、データ解析を行うことができた。その結果、強磁性を担う Yb と重い電子に寄与する Yb が別れて存在していることが示唆される結果となった。このような物理的に興味深い結果に加え、磁気モーメントの小さい強磁性体で磁気構造解析を行ったという実例は、軟磁性体やインバー合金など多くの磁性材料の中性子研究に対しても、波及効果があると思われる。

2. 研究成果

実験は、Paul Scherrer Institute (スイス) のパルス中性子施設 SINQ のビームライン DMC で行われた。実験に用いたサンプルは YbPdSi の粉末試料で、NIMS において作成された。磁化測定結果によると YbPdSi のキュリー温度は 8 K であり、c 軸方向が容易磁化軸である。また 2 K での自発磁化は Yb あたり 0.5 μ_B である。右図に YbPdSi の 1.5 K と 15 K における粉末中性子回折パターンを示す。キュリー温度前後で、パターンにほとんど違いがないことがわかる。右下図には、2つのパターンの差分を示す。これが磁気モーメントによる回折を表す。磁気反射の最大強度は約 4000 カウントであり、これは結晶構造によるピーク強度 (<60 万カウント) の 1%にも満たないうえに、強磁性であるため、差分によってしか磁気ピークが確認できない。

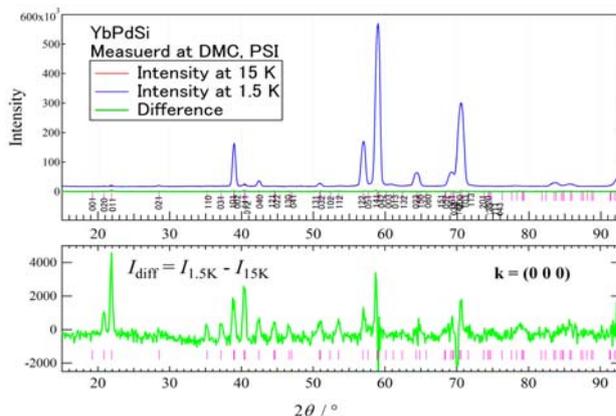


図 2. Caption

このような実験は通常の回折計では困難である。DMC では、次元検出器による反射強度の高効率化、バックグラウンドを低減する設計などにより、このような弱い磁気反射を検出するために特に適したビームラインである。

差分のピークは、全て結晶構造のユニットセルによるブラッグ指数で記述できる。このことから磁気

秩序の伝播ベクトルは $k = (0, 0, 0)$ であることがわかる。そして YbPdSi の属する空間群から、可能な磁気秩序は $\Gamma 1$ から $\Gamma 8$ までの 8 種類であることが理論的に導かれる。このうち、c 軸方向に自発磁化を生じるモデルは $\Gamma 7$ だけであった。そこで $\Gamma 7$ モデルに基づいて、磁気回折データから FullProf によるフィッティングを行い、磁気構造を求めた。

図 2 に、磁気回折データのフィッティング結果と、導かれた磁気構造を示す。計算結果は、現れる磁気反射をほぼ説明している。磁気構造からは、強磁性磁化が c 軸方向に現れ、b 軸方向には反強磁性的配列していることがわかる。これは磁化測定の結果とも一致している。従って $\Gamma 7$ モデルが定性的に正しいことがわかる。興味深いことに、3 種類ある Yb サイトのうち、Yb1 と Yb2 が比較的強い磁気モーメントを有するが、Yb3 はほとんど磁気モーメントを持っていないことが示唆される。すなわち、Yb3 サイトが重いフェルミ液体状態に寄与している可能性が考えられる。しかしフィッティング結果はまだ十分でなく、定量的な議論のためにはもう少し解析を検討する必要がある。

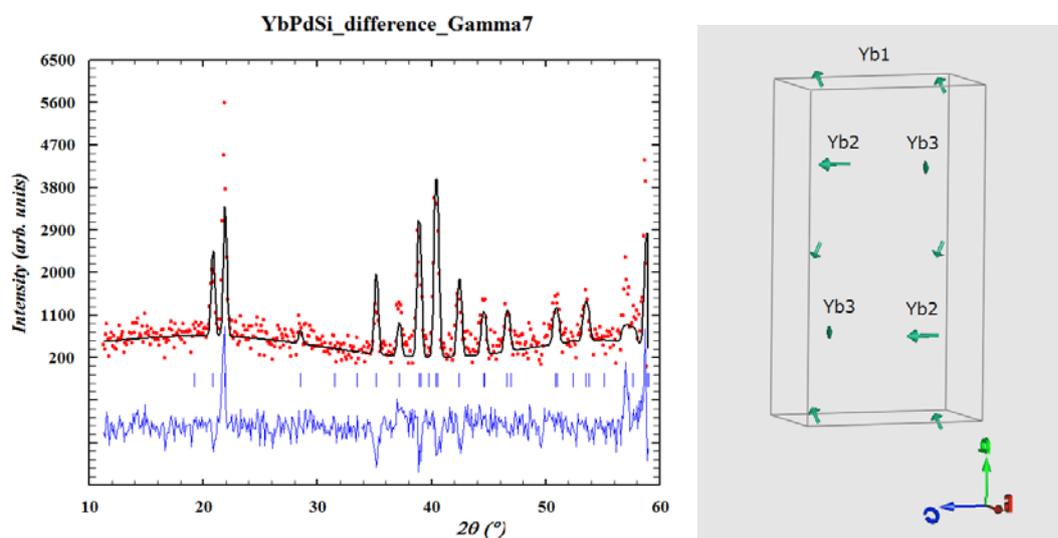


図 2. YbPdSi の磁気回折データのフィッティング結果（左）と磁気構造（右）

3. 今後の方針

解析をさらに進め、論文として発表する予定である。

参考文献

[1] N. Tsujii and H. Kitazawa, Solid State Commun. 159, 65 (2013).

1. 背景・目的

デラフォサイト型酸化物 ABO_2 ($A = \text{Cu, Ag}$ etc, $B = \text{Fe, Cr, Ni}$ etc) は Fig. 1(a)に示したような三角格子層状構造をもつためフラストレーション系三角格子磁性体のモデル物質として 90 年代から CuFeO_2 を中心として研究されてきた. [マルチフェロイクス研究におけるデラフォサイト酸化物は, 2006 年に CuFeO_2 の磁場誘起の強誘電分極が発見されたことを皮切りに[6], 強誘電分極の発現のメカニズムを目的とした研究が多く行われている. CuFeO_2 , $\text{CuFe}_{1-x}\text{X}_x\text{O}_2$ ($X = \text{Al, Ga, Rh}$), CuCrO_2 に代表されるデラフォサイトのマルチフェロイクスは, 強誘電相においてプロパースクリュー磁気構造を示すことが知られている. この磁気構造は磁気伝播ベクトルと螺旋軸が平行であるため, それまで発見されていたサイクロイド型磁気構造の強誘電分極をよく説明するスピナーレント理論では説明できなかつた.

有馬氏は, スピン軌道相互作用を通じてスピンの向きに依存する $3d$ 軌道と酸素の $2p$ の軌道混成が空間的に変調されるといふ「 d - p 混成機構」を提唱し, プロパースクリュー構造によって誘起される強誘電分極を説明した. 実験面では, $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_2$ において, 偏極中性子回折による電場反転磁気カイラリティーの観測から, 磁気カイラリティーが電気分極と密接に関係していることが見出され, 軟 X 線共鳴散乱によって, 強誘電分極を与える Fe のインコメンシュレート $3d$ 軌道秩序の直接観測が最近報告された.

CuFeO_2 の A サイトが磁性に及ぼす効果は, Cu^{1+} の非磁性と考えられていたため, これまであまり注目されていなかった. ところが, 最近の X 線吸収分光測定によって, CuFeO_2 の Cu サイトに存在する微小スピンの Fe スピンの磁気異方性に大きく影響していることが示唆された. そこで我々は, デラオサイトマルチフェロイクスに対する A サイトの効果を探査するために, CuFeO_2 の Cu サイトが Ag に置換された AgFeO_2 に着目した. AgFeO_2 に関してこれまで, 中性子回折実験の報告が 1 件あったが, 磁気伝播波数および磁気構造の同定に至っていなかった.

2. 研究成果

そこで今回我々は, デラフォサイトの Cu サイトを Ag イオンで置換した AgFeO_2 の研究に着手した. AgFeO_2 の粉末試料は MANA の辻本氏によって超高压合成法によって作成された良質な試料をご提供いただいた. まず, 強誘電分極の有無を探査するために nims において誘電測定を行った. 図 2 b に示した

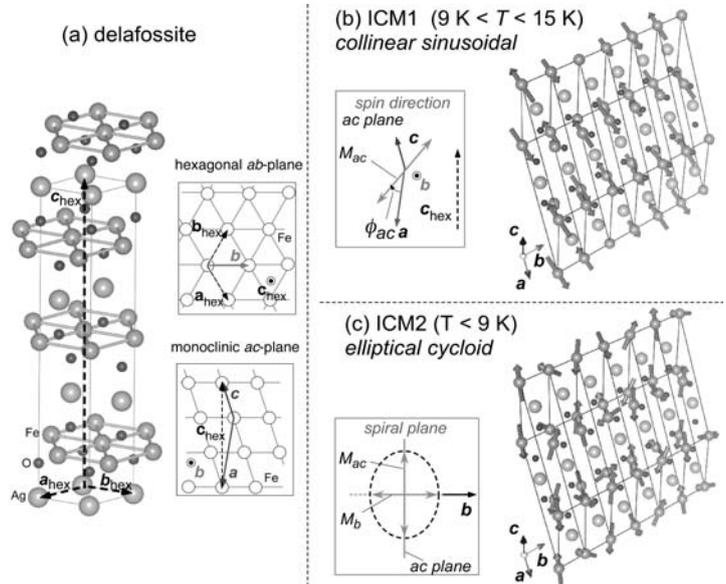


図 1: (a) The delafossite crystal structure of AgFeO_2 with both hexagonal and monoclinic bases. (b) Collinear sinusoidally modulated magnetic structure in ICM1 phase for $9 \text{ K} \leq T \leq 15 \text{ K}$. (c) Cycloidal structure with elliptical modulation in ICM2 phase for $T \leq 9 \text{ K}$. The insets are schematic pictures to explain the relationship between these spin directions and crystal axis

ように 9 K 以下の温度で強誘電分極が出現することを見出した。さらに我々は、この強誘電分極の起源を探索するために、ISIS の冷中性子回折装置 WISH を用いて粉末中性子回折実験を行った。図 2 a に示したように、9 K の温度以下において非整合な伝播波数をもつ磁気秩序が発達していることがわかった。また、この磁気秩序に関して磁気構造解析を行ったところ、強誘電分極を発生させている磁気構造が楕円サイクロイド磁気構造 (図 1c) であることを突き止めた。この磁気構造の磁気点群は $m1'$ であり、極性もつ点群であることは、強誘電性の発現と整合する。また、磁気対称性に関して詳細に観察した結果、 AgFeO_2 の強誘電分極は逆 Dzyaloshinskii-Moria 効果によって生じていることが解った。

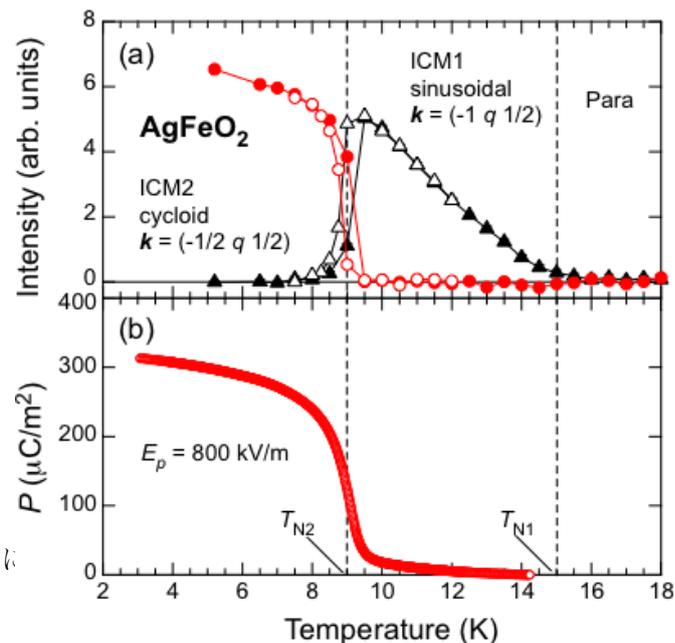


図 2: Temperature dependence of (a) magnetic neutron intensity measured on WISH diffractometer and (b) ferroelectric polarization in AgFeO_2 . Closed and open symbols denote data on heating and cooling, respectively. Dotted lines show the magnetic phase transition temperatures.

3. 今後の方針

ABFeO_2 タイプのマルチフェロイクスを中心に、物質探索、誘電測定、中性子散乱、放射光 X 線回折等を駆使して、室温、弱磁場で機能するマルチフェロイクスの発見を目指す。

参考文献

[1] N. Terada, D. D. Khalyavin, P. Manuel, Y. Tsujimoto, K. Knight, P. G. Radaelli, H. S. Suzuki, and H. Kitazawa
Spiral-Spin-Driven Ferroelectricity in a Multiferroic Delafossite AgFeO_2

Phys. Rev. Lett. **109** 097203 (2012)

[2] プレスリリース

2012年8月8日

『非磁性原子を置換することで磁性・誘電特性の制御に成功』 一次世代メモリデバイスの開発に新しいアイデア

1. 背景・目的

背景・目的 侵入型元素は材料の機械的性質や磁氣的性質などに大きな影響を与え、構造材料・機能材料における材料特性の改善に大きな役割を果たす。マルテンサイト変態においても侵入型元素の効果は大きく、形状記憶特性の向上のため炭素が添加されたり [1, 2] する一方で fcc-Fe 或いは bcc-Fe 中における炭素原子の配列や軸比(c/a)への影響についてこれまで非常に多くの研究がなされてきた。本研究では第一原理計算を用いて侵入型元素を含む bcc-Fe の磁気モーメントと軸比について計算し、これまでの実験結果を計算によりどの程度再現できるか、さらに電子論的な解釈がどの程度可能かについて検討した。

2. 研究成果

計算手法：としては 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。

結果：炭素原子を1個、八面体格子間位置(以下、Oサイト)と四面体格子間位置(Tサイト)に導入した場合のエネルギーを比較するとOサイトの方が安定であることが分かった。B原子、N原子の場合もOサイトの方が安定である。

Oサイトに炭素を導入した場合の計算結果を図1に示す。炭素量増加に伴い軸比は増加し、これまで報告されている実測値とよく一致する。また炭素原子を1個導入し、さらにFe原子を1個NiまたはAlと置換した場合、いずれの場合も軸比は増加した。また、B、N及び炭素原子を導入した場合、いずれの場合も磁気モーメントは増加する。炭素を1個導入した場合のFe原子の磁気モーメントは炭素の第一近接位置では減少するが第3近接以降の位置で増加することが分かった。

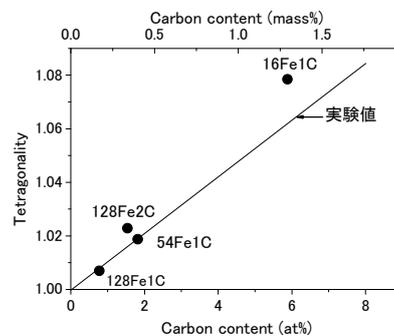


図1. Bcc-Fe の軸比に及ぼす炭素量の影響

3. 今後の方針

Bcc-Fe の軸比や磁気モーメントは合金元素の影響を強く受ける。今後は合金元素として Ni, Mn, Al, Si を添加した場合の軸比と磁気モーメントの変化を計算し、実測値と比較して軸比や磁気モーメントに及ぼす合金元素の影響の電子論的な解釈に取り組みたい。

参考文献

- [1] K.Tsuzaki et al., Scripta Metallurgica., 27(1992), 47.
- [2] H.Ohtsuka and S.Kajiwara, Metall. TransA., 25A (1994), 63.

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て、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。例としては SAXS によるイオン照射半導体のボイドサイズと光物性の関係解明¹⁾、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⁾などがある。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。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くる。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。これを打破する上で北海道大学や理化学研究所や北海道大学で進められている小型中性子源の利用研究に材料研究への利用という視点で加わり、共同研究を行った。

2. 研究成果

理化学研究所の小型中性子源 RANS は 2013 年 1 月よりスタートし、この RANS をコアに鉄鋼材料研究に利用するための研究組織を理研 大竹淑恵研究員、北大古坂道弘教授らとともに鉄鋼協会の研究組織として立ち上げた。また、北大の小型中角散乱装置 i-ANS に小型磁石と He ガスを充填可能な散乱槽を設置し、バックグラウンドの低減を図った。さらにパルス中性子を利用した測定特有の解析を行うための解析コード開発が北大独自に進んだため、ブラックカットオフ以上の波長の中性子を使うことで多重回折効果を含まないプロファイル解析が可能となり、右図に示した多孔質純鉄の X 線小角散乱プロファイルと i-ANS を用いて測定したが一致するようになり、小型中性子小角散乱が実用化可能な技術であることを示した。

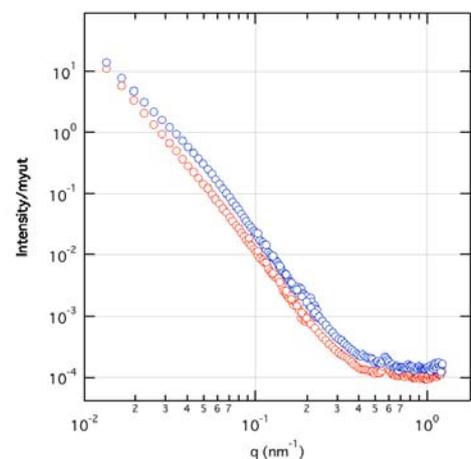


図 多孔質純鉄の X 線小角散乱プロファイル
赤：多孔質純鉄、青：ボールミル後の純鉄

3. 今後の方針

担当者の北大への移動に伴い、本研究項目、「小型中性子源の材料研究への利用展開」は今後は北大および理研を主体とし、NIMS 量子ビームユニットおよび構造材料ユニットとの共同研究の形で継続する予定である。小型中性子源の真の価値は材料研究分野での利用にあると考えられ、引き続き NIMS の積極的な関与が必要である。

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)

1. 背景・目的

界面成長ダイナミクスにおいて、界面の幅 W とシステムサイズ L および時間 t に関して、Family-Vicsek のスケーリング則がよく成り立つことが知られている。スケーリング則において関係付けられる荒さ指数、成長指数、動的指数はそのダイナミクスの性質（ユニバーサリティクラス）を表す。特に、定常状態では、界面幅は L^α （ α は荒さ指数）でスケールされる。一次元界面成長（すなわち二次元系）において、あるユニバーサリティクラス（ $\alpha=1/2$ ）（KPZ class）が、しばしば界面成長の実験やシミュレーションにおいて実現しており、界面成長における普遍的な性質の一つと考えられている。実際、これらの指数は様々な界面成長モデル（Ising model, BD model, RSOS model など）の指数でもある。スピントロニクス系などの相転移では、相変化の際、結晶の構成分子の双安定なスピン状態の変化に伴って体積変化が伴う。この格子歪みによる弾性相互作用が協力的相互作用として重要となる。そのような系では、スピン状態による界面（スピン界面）と格子構造の界面（格子界面）が定義でき、界面の性質は非自明なものであり、KPZ class のカテゴリーに属さない可能性がある。そのような系での界面の性質を明らかにすることが目的である。



図 1. 相変化による体積変化を伴う 2 次元系での界面成長の様子。

2. 研究成果

相変化の際、結晶の構成分子の双安定なスピン状態の変化に伴って体積変化が伴う上記の系においては、スピンドイナミクスと格子ダイナミクスは異なるタイムスケールで起こると考えられる。まず、この両ダイナミクスを扱う理論的方法を構築した。そして界面のダイナミクスを詳細に調べた。その結果、格子界面は常にそのマクロスコピックな性質[1]を反映して $\alpha=1$ であるのに対し、スピン界面は、スピンと格子のダイナミクスのタイムスケールの相違が界面の荒さの性質に影響を与え、タイムスケールの相対比の違いによってその指数 α が $1/2$ と 1 の間でクロスオーバーすることを見出した。すなわち、スピンドイナミクスと格子のダイナミクスの相対関係が界面の性質に影響を及ぼすことが明らかになった。

3. 今後の方針

荒さ指数以外にも、成長指数、動的指数を求める方法論を開発し、界面成長のより詳しい性質を明らかにしたい。そして関連する実験への測定法の提案を行いたい。

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礎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、Treacy and Borisenko は、アモルファスシリコンの局所構造が、従来から信じられていた連続ランダムネットワーク（CRN）[4]ではなく、10-20Åスケールでのパラ結晶立方規則構造を考慮する必要があることを報告して大きな反響を呼んだ[5]。これまで、CRNモデルが支持されていたのは、回折データから求められる動径分布関数をよく説明していたからである。CRNでは、シリコン原子は長距離規則性を持たず、いくつかの原子は欠陥の一種であるダングリグボンドを形成する4回対称以下の配位を持つ。この研究では、電子線回折、および中距離秩序を観測するのに適したフラクチュエーション電子顕微鏡[6]のデータを逆モンテカルロ法で解析し、CRN以上によりよい説明を与える構造モデルに到達した。図は、J. M. Gibbson が彼らのモデルを説明するために描いたものであるが[7]、青く強調した原子配置がCRN、赤く強調した原子配置がパラ結晶立方規則構造である。この発表に対して、X線データとの不一致や、「理想結晶がないように、理想的な完全ランダムも現実にはないのだから」という批判[8]があり、反論[9]もなされている。

ここで注目すべきポイントは2点ある。第1は、結晶のユニットセルより数倍～10倍大きなサイズに

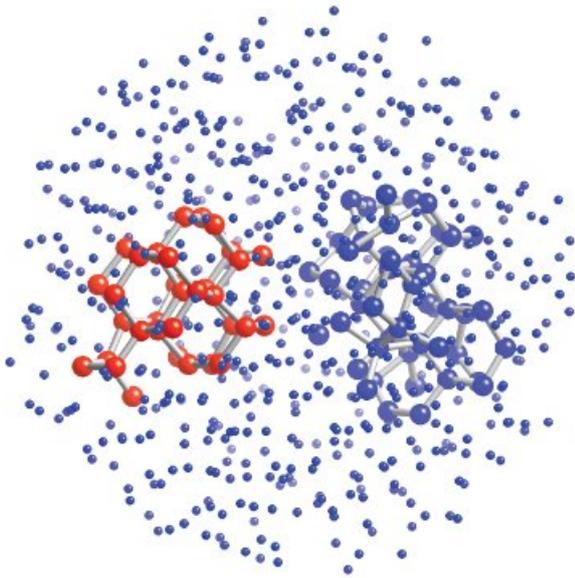


図1 アモルファスシリコンの中距離秩序構造

対して敏感なプローブ、ここではフラクチュエーション電子顕微鏡の有用性である。おそらく、コヒーレントX線回折イメージングの目指すべき将来像の1つは、こうした能力である。第2は、逆モンテカルロ法の適用に際し考慮すべき原子数を、従来の常識よりもはるかに大きくすることの重要性である。計算機の能力の制約もあったであろうが、いわゆるアモルファス物質の解析のために、2000~20000程度の原子数しか考慮していない報告は非常に多い。おそらく、そのような計算のために見過ごされてきたものも多くあるかもしれない。

他方、構造データに加え、熱力学な実験データを考慮することも必要であるし、何より、試料準備法や各種の条件の検討も考慮に入れる必要がある。

3. 今後の方針

公開されているソフトウェアを用いて逆モンテカルロ法による構造最適化の有効性の検討を開始した。今後、実験的な検証が十分可能な系を選んで研究を進める。また引き続き、X線自由電子レーザー等、コヒーレントなX線を用いるアモルファス物質の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] M. M. J. Treacy and K. B. Borisenko, Science 335, 950 (2012).
- [5] D. E. Polk, J. Non-Cryst. Solids 5, 365 (1971).
- [6] W. G. Stratton and P. M. Voyles, J. Phys.: Condens. Matter, 19, 455203 (2007).
- [7] J. M. Gibson, Science 335, 929 (2012).
- [8] S. Roorda and L. J. Lewis, Science 338, 1539-b (2012)
- [9] M. M. J. Treacy and K. B. Borisenko, Science 338, 1539-c (2012).

6 研究成果リスト

平成24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] 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).
- [2] Mitsunori Kurahashi and 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).
- [3] A. Pratt, M. Kurahashi, X. Sun, D. Gilks and Y. Yamauchi, "Direct observation of a positive spin polarization at the (111) surface of magnetite", PHYSICAL REVIEW B 85, 180409(R) (2012).
- [4] K. Yoshino, Y. Morita, Nagatomi, Terauchi Masaharu, Tsujita Takuji, Doi Yoshihiro, Nakayama Takahito, Y. Yamauchi, M. Nishitani, Kitagawa Masaatoshi, Y. Yamauchi, Takai Yoshizo, "Changes in Ionization Potentials of MgO and CaO Films upon Heating in Air and Vacuum Investigated by Metastable De-excitation Spectroscopy", Appl. Surf. Sci. 259 Page 135 (2012).
- [5] X. Sun, B. Wang and Y. Yamauchi, "Spin Splitting in a Nickel Phthalocyanine Molecule on an Fe(100) Surface by First-principles Calculations", J. Phys. Chem. C 116 Page 10976 (2012).
- [6] X. Sun, B. Wang and Y. Yamauchi, "Electronic Structure and Spin Polarization of Metal (Mn Fe Cu) Phthalocyanines on an Fe(100) Surface by First-Principles Calculations", J. Phys. Chem. C 116 Page 18752 (2012).
- [7] Yasuhiro YAMAUCHI, Yusuke FUKUI, Yosuke HONDA, Michiko OKAFUJI, Masahiro SAKAI, Mikihiro NISHITANI and Yasushi YAMAUCHI, "Effect of Impurity in Discharge Gas on High γ Properties of Newly Developed CeSrO Film for Novel Plasma Display Pannel", IEICE Trans. Electron. E95-C[11] Page 1761 (2012).
- [8] Mitsunori Kurahashi and Yasushi Yamauchi, "Huge steric effects in surface oxidation of Si(100)", PHYSICAL REVIEW B 85, 161302(R) (2012)
- [9] M. Kurahashi, X. Sun, Y. Yamauchi, "Magnetic properties of O2 adsorbed on Cu(100): A spin-polarized metastable He beam study", Phys. Rev. B 86[24] Page 245421 (2012).
- [10] H. Kuwahara, Y. Yamauchi and P. Andrew, "Spin Behavior in a Quarter Rotation of the Magnetic Field", J. Korean Phys. Soc. 62[9] Page 1286 (2013).
- [11] M. Kurahashi and Y. Yamauchi, "Steric effect in O2 sticking on Al(111): preference for parallel geometry", Phys. Rev. Lett. 110 Page 246102 (2013).
- [12] Shiro Entani, Mitsunori Kurahashi, Xia Sun and Yasushi Yamauchi, "Spin polarization of single-layer graphene epitaxially grown on Ni(111) thin film", CARBON 61 Page 134 (2013).
- [13] M. Ishii, I. Crowe, M. Halsall, A. Knights, R. Gwilliam, and B. Hamilton, "Investigation of the thermal charge 'trapping-detrapping' in silicon nanocrystals: Correlation of the optical properties with complex impedance spectra", Applied Physics Letters, Vol. 101, 242108 (2012).
- [14] 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).

- [15] N. Ishida, D. Fujita, "Superhydrophilic TiO₂ surfaces generated by reactive oxygen treatment", *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces and Films*, Volume 30, Issue 5, September 2012, Article number 051402 (2012)
- [16] N. Ishida, K. Sueoka, "Spin-polarized tunneling between optically pumped GaAs(110) surface and spin-polarized tip (Conference Paper)", *Japanese Journal of Applied Physics*, Volume 50, Issue 8 PART 4, August 2011 (2011)
- [17] Gao, J.-H., N. Ishida, Scott, I., D. Fujita, "Controllable growth of single-layer graphene on a Pd(111) substrate", *Carbon*, Volume 50, Issue 4, April 2012, Pages 1674-1680 (2012)
- [18] Gao, J.-H., N. Ishida, Isaacson, S., D. Fujita, "Erratum: Controllable growth of single-layer graphene on a Pd(111) substrate (*Carbon* (2010) 50:4 (1674-1680)) (Erratum)", *Carbon*, Volume 50, Issue 6, May 2012, Page 2375 (2012)
- [19] N. Ishida, D. Fujita, "Adsorption of co-phthalocyanine on the rutile TiO₂(110) surface: A scanning tunneling microscopy/spectroscopy study", *Journal of Physical Chemistry C*, Volume 116, Issue 38, 27 September 2012, Pages 20300-20305 (2012)
- [20] N. Ishida, D. Fujita, "Chemical-state imaging of Li using scanning Auger electron microscopy", *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, Volume 186, Issue 1, February 2013, Pages 39-43 (2013)
- [21] Sahu, S., Oono, H., Ghosh, S., Bandyopadhyay, A., Fujita, D., Peper, F., Isokawa, T., Pati, R., "On Cellular Automata rules of molecular arrays (Conference Paper)", *Natural Computing*, Volume 11, Issue 2, June 2012, Pages 311-321 (2012)
- [22] Sahu, S., Ghosh, S., Hirata, K., Fujita, D., Bandyopadhyay, A., "Multi-level memory-switching properties of a single brain microtubule", *Applied Physics Letters*, Volume 102, Issue 12, 25 March 2013, Article number 123701 (2013)

■先端表層領域計測技術の開発と先進材料応用

国際誌

- [23] ISHIOKA Kunie, Petek H, "Raman generation of coherent phonons of anatase and rutile TiO₂ photoexcited at fundamental absorption edges", *PHYSICAL REVIEW B*, 86 巻 (2012)
- [24] Hua Jin, Shinotsuka Hiroshi, YOSHIKAWA Hideki, IWAI Hideo, ARAI Masao, TANUMA Shigeo, Sven Tougaard, "Evaluation of robustness to surface conditions of the target factor analysis method for determining the dielectric function from REELS : Application to GaAs", *SURFACE AND INTERFACE ANALYSIS*, 45 巻 6 号 (2012)
- [25] VOROKHTAMykhailo, Ivan Khalakhan, Iwa Matolinova, KOBATA Masaaki, YOSHIKAWA Hideki, KOBAYASHI Keisuke, Vladimir Matolin, "Nanostructured Pt-CeO₂ thin film catalyst grown on graphite foil by magnetron sputtering", *APPLIED SURFACE SCIENCE*, 267 巻 2013 号 (2012)
- [26] Nagatoshi Nishiwaki, Tomoya Konishi, Shotaro Hirao, Yoshiyuki Yamashita, Hideki Yoshikawa and Masahiko Shimoda, "Hydroxylated surface of GaAs as a scaffold for a heterogeneous Pd catalyst", *Chem. Chem. Phys.* 14, 1424–1430 (2012).
- [27] Jesse Williams, Hideki Yoshikawa, Shigenori Ueda, Yoshiyuki Yamashita, Keisuke Kobayashi, Yutaka Adachi, Hajime Haneda, Takeshi Ohgaki, Hiroki Miyazaki, Takamasa Ishigaki, and Naoki Ohashi, "Polarity-dependent photoemission spectra of wurtzite-type zinc oxide", *Appl Phys. Lett.* 100, 51902-1-3 (2012).
- [28] I. Matolinova, R. Fiala, I. Khalakhan, M. Vorokhta, Z. Sofer, H. Yoshikawa, K. Kobayashi, V. Matolina, "Synchrotron radiation photoelectron spectroscopy study of metal-oxide thin film: catalysts: Pt-CeO₂ coated CNTs" *Appl. Surf. Sci.* 258, 2161-2164 (2012)

- [29] T. C. Lovejoy, Renyu Chen, X. Zheng, E. G. Villora, K. Shimamura, H. Yoshikawa, Y. Yamashita, S. Ueda, K. Kobayashi, S. T. Dunham F. S. Ohuchi, and M. A. Olmstead, "Band bending and surface defects in b-Ga₂O₃", *Appl Phys. Lett.* 100, 181602-1-4 (2012).
- [30] M. Shimoda, T. Konishi, N. Nishiwaki, Y. Yamashita, and H. Yoshikawa, "Sulfur-mediated palladium catalyst immobilized on a GaAs surface" *J. Appl. Phys.* 111, 124908-1-6 (2012).
- [31] Govindachetty Saravanan, Toru Hara, Hideki Yoshikawa, Yoshiyuki Yamashita, Shigenori Ueda, Keisuke Kobayashic and Hideki Abe, "Post-synthesis dispersion of metal nanoparticles by poly(amidoamine) dendrimers: size-selective inclusion, water solubilization, and improved catalytic performance", *Chem. Commun.* 48, 7441-7443 (2012).
- [32] Hajime Wagata, Naoki Ohashi, Ken-ichi Katsumata, Hiroyo Segawa, Yoshiki Wada, Hideki Yoshikawa, Shigenori Ueda, Kiyoshi Okada and Nobuhiro Matsushita, "An aqueous solution process and subsequent UV treatment for highly transparent conductive ZnO films", *J. Mater. Chem.* 22, 20706–20712 (2012).
- [33] T. Nagata, S. Oh, Y. Yamashita, H. Yoshikawa, R. Hayakawa, K. Kobayashi, T. Chikyow, and Y. Wakayama, "Hard x-ray photoelectron spectroscopy study on band alignment at poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate)/ZnO interface", *Appl. Phys. Lett.* 101, 173303-1-4 (2012).
- [34] Keisuke Fugane, Toshiyuki Mori, Ding Rong Ou, Pengfei Yan, Fei Ye, Hideki Yoshikawa, and John Drennan, "Improvement of Cathode Performance on Pt-CeO_x by Optimization of Electrochemical Pretreatment Condition for PEFC Application", *Langmuir* 28, 16692 – 16700 (2012).
- [35] Naoki Ohashi, Hideki Yoshikawa, Yoshiyuki Yamashita, Shigenori Ueda, Jianyong Li, Hideyo Okushi, Keisuke Kobayashi and Hajime Haneda, "Determination of Schottky barrier profile at Pt/SrTiO₃:Nb junction by x-ray photoemission", *Appl. Phys. Lett.* 101, 251911-1-5 (2012).

国内誌

- [36] 田沼繁夫, 福島整, 竹口雅樹, 坂田修身, 熊倉浩明, 花方信孝, 箕輪貴司, "物質・材料研究機構中核機能部門における計測・分析・解析技術", *工業材料*, 60 巻 8 号 (2012)
- [37] 吉川英樹, "SASJ ソフトウェア勉強会の報告", *J. Surf. Anal.* 18, 190-193 (2012).
- [38] 吉川英樹, "パネルディスカッション「企業の分析部門における人材育成と SASJ への期待」の記録", *J. Surf. Anal.* 19, 24-35 (2012).

■超先端電子顕微鏡技術の開発と先進材料応用

国際誌

- [39] K. Kimoto, K. Kurashima, T. Nagai, M. Ohwada, K. Ishizuka, "Assessment of lower-voltage TEM performance using 3D Fourier transform of through-focus series", *Ultramicroscopy*, 121, 31-37 (2012).
- [40] M. Haruta, K. Kurashima, T. Nagai, H. Komatsu, Y. Shimakawa, H. Kurata, K. Kimoto, "Visualization of hybridization states with atomic resolution using electron energy loss spectroscopy mapping", *Applied Physics Letters*, 100, 163107 (2012).
- [41] X. Yu, N. Kanazawa, W. Zhang, T. Nagai, T. Hara, K. Kimoto, Y. Matsui, Y. Onose, Y. Tokura, "Skyrmion flow near room temperature in an ultralow current density", *Nature Communications*, 3, 988 (2012).
- [42] N. R. Lugg, M. Haruta, M. J. Neish, S. D. Findlay, T. Mizoguchi, K. Kimoto, and L. J. Allen, "Removing the effects of elastic and thermal scattering from electron energy-loss spectroscopic data", *Appl. Phys. Lett.* 101, 183112 (2012).

- [43] Yeong-Gi So, Masahiro Nagao, Takuro Nagai, Koji Kimoto, "HAADF-STEM study of chemical ordering in Al-Pd-Sc 1/1-crystal approximant", *Journal of Alloys and Compounds* Volume 543, 5 7-11 (2012).
- [44] Y. G. So and K. Kimoto, "Effect of specimen misalignment on local structure analysis using annular dark-field imaging", *Journal of Electron Microscopy*, 61, 207-215 (2012).
- [45] T. Asaka, M. Nagao, T. Yokosawa, K. Kokui, E. Takayama-Muromachi, K. Kimoto, K. Fukuda, and Y. Matsui, "Magnetocrystalline anisotropy behavior in the multiferroic BiMnO₃ examined by Lorentz transmission electron microscopy", *Appl. Phys. Lett.* 101, 052407 (2012).
- [46] 西田稔, 奥西栄治, 西浦智博, 河野英人, 稲邑朋也, 井誠一郎, 原徹, " Self-accommodation of B19' martensite in Ti-Ni shape memory alloys. Part II: Characteristic interface structures between habit plane variants", *PHILOSOPHICAL MAGAZINE*, 92, 2234 (2012).
- [47] SARAVANAN Govindachetty, 原徹, 吉川英樹, 山下良之, 上田茂典, 小林啓介, 阿部英樹, " Post-synthesis Dispersion of Metal Nanoparticles by Poly (amidoamine) Dendrimers: Size-selective Inclusion, Water Solubilization", *CHEMICAL COMMUNICATIONS*, 48, 7441 (2012).
- [48] 関戸薫子, 大村孝仁, 原徹, 津崎兼彰, " Effect of dislocation density on the initiation of plastic deformation on Fe-C steels", *MATERIALS TRANSACTIONS*, 53, 907 (2012).
- [49] 大村孝仁, Kaoru Sekido, 原徹, 中島清美, 津崎兼彰, "Dislocation character transition and related mechanical response in a body centered cubic single crystal", *SCRIPTA MATERIALIA*, 67, 388 (2012).
- [50] 御手洗容子, 原徹, Maje J. Phasha, Phuti E. Ngoepe, Hilda K. Chikwanda, "Phase transformation and crystal structure of IrTi", *INTERMETALLICS*, 31, 26 (2012).
- [51] FADILN Akmal, SARAVANAN Govindachetty, 吉川英樹, 山下良之, 上田茂典, 小林啓介, 田邊豊和, 原徹, G. Ramesh, 村上秀之, N. Kazuhiko, 阿部英樹, "Wet Chemical Synthesis of Ni-Al Nanoparticles at Ambient Condition", *ADVANCED MATERIALS RESEARCH*, 557-559, 442 (2012).
- [52] 酒井和広, 満田和久, 山崎典子, 竹井洋, R. Yamamoto, 原徹, 前畑京介, 伊豫本直子, 田中啓一, "TEM-EDS with breakthroughs in 3D wiring and high-speed processing", *JOURNAL OF LOW TEMPERATURE PHYSICS*, 167, 759 (2012).
- [53] 前畑京介, 伊豫本直子, 安宗, 前田, S. Matsumura, 原徹, 満田和久, 山崎典子, 田中啓一, "Development of a TES microcalorimeter with a mushroom shaped absorber deposited on an insulating layer in an overhang region", *JOURNAL OF LOW TEMPERATURE PHYSICS*, 167, 226 (2012).
- [54] 御手洗容子, 原徹, 三浦誠司, 細田秀樹, "Phase transformation and Shape memory effect of Ti(Pt, Ir)", *METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS A-PHYSICAL METALLURGY AND MATERIALS SCIENCE*, 43A, 2901 (2012).
- [55] 土谷浩一, 原徹, 江村聡, MINXiaohua, 井誠一郎, 津崎兼彰, X.Man, K.Tanaka, A.Uemoto, "3D observation of isothermal omega phase in beta-Ti alloy by novel orthogonal FIB/SEM system" *Proceedings of the 12th World Conference on Titanium*, Conference place, 1, 593 (2012).
- [56] T. Nagai, M. Nagao, K. Kurashima, T. Asaka, W. Zhang, K. Kimoto, "Formation of nanoscale magnetic bubbles in ferromagnetic insulating manganite La_{7/8}Sr_{1/8}MnO₃", *Applied Physics Letters*, 101, 162401 (2012).
- [57] D. Paramanik, T. Suzuki, N. Ikeda, T. Nagai, C. Van Haesendonck, "Fabrication of self-masked InP nanopillars by electron cyclotron resonance ion etching", *Physica E*, 44, 1644-1648 (2012).
- [58] J. Kikkawa, Y. Nakamura, N. Fujinoki, and M. Ichikawa, "Investigating the origin of intense photoluminescence in Si capping layer on Ge_{1-x}Sn_x nanodots by transmission electron microscopy", *J. Appl. Phys.* 113, 074302 (2013).

- [59] X. Zhang, M. Takeguchi, A. Hashimoto, K. Mitsuishi, P. Wang, P.D. Nellist, A.I. Kirkland, M. Tezuka, M. Shimojo, "Three-dimensional observation of SiO₂ hollow spheres with a double-shell structure using aberration-corrected scanning confocal", *Journal of Electron Microscopy*, 61, 159-169 (2012).
- [60] X. Zhang, M. Takeguchi, A. Hashimoto, K. Mitsuishi, M. Tezuka, M. Shimojo, "Improvement of depth resolution of ADF-STEM by deconvolution: Effect of electron energy loss and chromatic aberration on depth resolution", *MICROSCOPY AND MICROANALYSIS*, 18, 603-611 (2012).
- [61] A. Hashimoto, "In situ observation of Pt nanoparticles on graphene layers under high temperature using aberration-corrected transmission electron microscopy", *Journal of Electron Microscopy*, 61, 409-413 (2012).
- [62] P. Wang, A. Hashimoto, M. Takeguchi, K. Mitsuishi, M. Shimojo, Y. Zhu, M. Okuda, A.I. Kirkland, P.D. Nellist, "Three-dimensional elemental mapping of hollow Fe₂O₃@SiO₂ mesoporous spheres using scanning confocal electron microscopy", *Applied Physics Letters*, 100, 213117 (2012).
- [63] K. Mitsuishi, T. Onishi, Y. Tanaka, I. Sakata, K. Watanabe, N. Ishida, M. Takeguchi, D. Fujita, K. Takada, "Nazca Lines by La ordering in La_{2/3-x}Li_{3x}TiO₃ ion-conductive perovskite", *Applied Physics Letters*, 101, 073903 (2012).
- [64] A. Hashimoto, P. Wang, M. Shimojo, K. Mitsuishi, P.D. Nellist, A.I. Kirkland, M. Takeguchi, "Three-dimensional analysis of nanoparticles on carbon support using aberration-corrected scanning confocal electron microscopy", *Applied Physics Letters*, 101, 253108 (2012).
- [65] S. J. Ye, M. Song, A. Matsumoto, A. K. Togano, Y. Zhang, H. Kumakura, M. Takeguchi, R. Teranishi, and T. Kiyoshi, "Enhancing the critical current properties of internal Mg diffusion-processed MgB₂ wires by Mg addition", *Superconductor Science & Technology*, 25, 125014 (2012).
- [66] T. Mieno, S. Hasegawa, K. Mitsuishi, "Production of Various Carbon Nanoclusters by Impact Reaction Using Light-Gas Gun as Simulation of Asteroid Collisions in Space", *JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, 50, 125102 (2012).
- [67] I. Sychugov, J. Valenta, K. Mitsuishi, J. Linnros, "Exciton localization in doped Si nanocrystals from single dot spectroscopy studies", *Physical Review B*, 86, 075311 (2012).
- [68] K. Takazawa, J. Inoue, K. Mitsuishi, T. Kuroda, "Ultracompact Asymmetric MachZehnder Interferometers with High Visibility Constructed from Exciton Waveguides of Organic Dye Nanofibers", *ADVANCED FUNCTIONAL MATERIALS*, 23, 839-845 (2012).
- [69] B. Shinozaki, S. Takada, N. Kokubo, K. Makise, K. Mitsuishi, K. Yamada, K. Yano, H. Nakamura, "Superconducting characteristics and microstructure of polycrystalline Zn-doped", *PHYSICA C-SUPERCONDUCTIVITY AND ITS APPLICATIONS*, 471, 717-720 (2012).
- [70] T. Kurosu, K. Khoo, Y. Nakamura, K. Ozaki, N. Ishikawa, J. Onuki, "Reliability Enhancement of Thick AlCu Wire Bonds in IGBT Modules Using Al₂Cu Precipitates", *MATERIALS TRANSACTIONS*, 53, 453-456 (2012).
- [71] J. Xing, M. Takeguchi, M. Tanaka, and Y. Nakayama, "Redox of NiO thin film on YSZ (111) substrate", *Surface and Interface analysis*, 44, 1483-1487 (2012).
- [72] E. Fujimoto, M. Sumiya, T. Ohnishi, M. Lippmaa, M. Takeguchi, Hideomi, and Y. Matsumoto, "Development of a new laser heating system for thin film growth by chemical vapor deposition", *REVIEW OF SCIENTIFIC INSTRUMENTS*, 83, 094701 (2012).
- [73] YF. Liu, L-L. Xia, Y-N. Lu, Shen-hua Dai, Masaki Takeguchi, Hui-min Hong, and Zhi-gang Pan, "Surfactant-free microwave-assisted hydrothermal synthesis of BaMoO₄ hierarchical self-assemblies and enhanced photoluminescence properties", *Journal of Colloid and interface Science* 381, 24-29 (2012).

- [74] J. Xing, M. Takeguchi, M. Tanaka and Y. Nakayama, "Reduction of a NiO thin film deposited by PLD on a single crystal YSZ (111) substrate", *Journal of Materials Science* 47, 5254-5262 (2012).
- [75] S. Kang, D. Bae, M. Takeguchi, K. Hong, C. Chang, and M. Takeda, "Microstructural evolutions of a Cu-75-Fe-5-Ni-20 alloy depending on the isothermal annealing temperatures", *Metals and Materials International*, 18, 521-525 (2012).
- [76] T. Moriki, 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, 1688-1691 (2012).
- [77] R. Kondo, R. Shimizu, N. Nomura, H. Doi, Suyalatu, Y. Tsutsumi, K. Mitsuishi, M. Shimojo, K. Noda, T. Hanawa, "Effect of cold rolling on the magnetic susceptibility of Zr-14Nb alloy", *ACTA BIOMATERIALIA*, 9, 5795-5801 (2013).
- [78] B. Bruhn, J. Valenta, I. Sychugov, K. Mitsuishi, J. Linnros, "Transition from silicon nanowires to isolated quantum dots: Optical and structural evolution", *PHYSICAL REVIEW B*, 87, 045404 (2013).
- [79] K. Makise, B. Shinozaki, T. Asano, K. Mitsuishi, K. Yano, K. Inoue, H. Nakamura, "Relationship between variable range hopping transport and carrier density of amorphous In₂O₃-10 wt.% ZnO thin films", *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, 112, 033716 (2012).
- [80] H. Amekura, Y. Nakayama, K. Mitsuishi, K. Kono, "Formation of metallic vanadium nanoparticles in SiO₂ by ion implantation and of vanadium oxide nanoparticles by additional thermal oxidation", *THIN SOLID FILMS*, 520, 5528-5533 (2012).
- [81] B. Zheng, N. Iketa, Y. Takeda, K. Sato, R. Sato, H. Amekura, K. Oyoshi, K. Kono, M. Edwards, M. Song, D. Ila, N. Kishimoto, "FIB fabrication and irradiation test of stencil masks for heavy-ion patterned implantation for plasmonic application", *NUCLEAR INSTRUMENTS & METHODS IN PHYSICS RESEARCH SECTION B-BEAM INTERACTIONS WITH MATERIALS AND ATOMS*, 272, 183-187 (2012).
- [82] M. Tanaka, "Structural and Morphological Study of Ni Clusters Deposited on SrTiO₃ Surfaces Studied by UHV-TEM/STM", *e-J. Surf. Sci. Nanotechnol.* 10, 459-462 (2012).
- [83] M. Tanaka, "Growth behavior and field-induced diffusion of Ni clusters / particles on SrTiO₃ (001) observed by UHV-TEM/STM", *Appl. Phys. A*, DOI:10.1007/s00339-013 -7690-7 (2013).

国内誌

- [84] 田沼繁夫, 福島整, 竹口雅樹, 坂田修身, 熊倉浩明, 花方信孝, 箕輪貴司, "物質・材料研究機構中核機能部門における計測・分析・解析技術", *工業材料*, 60, 18-23 (2012).

解説

- [85] 木本浩司, "STEM による結晶構造観察", *顕微鏡*, 47, 98-103 (2012).

著書

- [86] K. Mitsuishi, "Monte Carlo Method in FEBID Process Simulations (chapter8)." *Nanofabrication Using Focused Ion and Electron Beams*, Page 321-346 (2012).

■強磁場固体NMR計測技術の開発と先進材料応用

国際誌

- [87] Mutsuo Igarashi, Takehito Nakano, Pham Tan Thi, Yasuo Nozue, GOTO Atsushi, HASHI Kenjiro, OHKI Shinobu, SHIMIZU Tadashi, Andraz Krajnc, Peter Jeglic, Denis Arcon, "NMR study of thermally activated paramagnetism in metallic low-silica X zeolite filled with sodium atoms", *PHYSICAL REVIEW B*, Vol.87, No.7, 075138-1 ~ 075138-7

- [88] Mariko Ando, Itaru Oikawa, OHKI Shinobu, TANSHO Masataka, SHIMIZU Tadashi, Hideki Maekawa, Hajime Kiyono, "Oxygen-17NMR Study of Defects in LnO_{1.5}CeO₂ (Ln = La and Nd)", CHEMISTRY LETTERS, Vol.42, No.1, 57 ~ 59
- [89] Kazuma Gotoh, Toru Ishikawa, Saori Shimazu, Naoaki Yabuuchi, Shinichi Komaba, Kazuyuki Takeda, GOTO Atsushi, DEGUCHI Kenzo, OHKI Shinobu, HASHI Kenjiro, SHIMIZU Tadashi, Hiroyuki Ishida, "NMR study for electrochemically inserted Na in hard carbon electrode of sodium ion battery," JOURNAL OF POWER SOURCES, Vol.225, 137 ~ 140
- [90] Hajime Kiyono, Yuuya Matsuda, Toshihiro Shimada, Mariko Ando, Itaru Oikawa, Hideki Maekawa, Susumu Nakayama, OHKI Shinobu, TANSHO Masataka, SHIMIZU Tadashi, Pierre Florian, Dominique Massiot, "Oxygen-17 nuclear magnetic resonance measurements on apatite-type lanthanum silicate (La_{9.33}(SiO₄)₆O₂)", SOLID STATE IONICS, Vol.228, No.1, 64 ~ 69
- [91] Ryutaro OHASHI, Masayoshi Saito, Takashi Fujita, Toshihito Nakai, Hiroaki Utsumi, DEGUCHI Kenzo, TANSHO Masataka, SHIMIZU Tadashi, "Observation of ^{47,49}TiNMR Spectra of TiCl₄/MgCl₂ Catalysts under an Ultrahigh Magnetic Field", CHEMISTRY LETTERS, Vol.141, No.12, 1563 ~ 1565
- [92] Keiji Shimoda, Koichi Doi, Tessui Nakagawa, Yu Zhang, Hiroki Miyaoka, Takayuki Ichikawa, TANSHO Masataka, SHIMIZU Tadashi, Anthony K. Burrell, Yoshitsugu Kojima, "Comparative Study of Structural Changes in NH₃BH₃, LiNH₂BH₃, and KNH₂BH₃ During Dehydrogenation Process", JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C, Vol.116, No.9, 5957 ~ 5964
- [93] Yuichi Hasegawa, Yoshio Inoue, DEGUCHI Kenzo, OHKI Shinobu, TANSHO Masataka, SHIMIZU Tadashi, Koji Yazawa, "Molecular Dynamics of a Polyaniline/ β -Cyclodextrin Complex Investigated by ¹³C Solid-State NMR", JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C, Vol.116, No.6, 1758 ~ 17604

■ 強力中性子線計測技術の開発と先進材料応用

国際誌

- [94] Genki ANO, Mitsuhiro AKATSU, Koji ARAKI, Kazuo MATSUO, Yoshiaki TACHIKAWA, Keisuke MITSUMOTO, Takashi YAMAGUCHI, Yuichi NEMOTO, Terutaka GOTO, Naoya TAKEDA, Andreas DOENNI, and Hideaki KITAZAWA, "Quadrupole Ordering and Rattling Motion of Clathrate Compound Pr₃Pd₂₀Ge₆", J. Phys. Soc. Jpn. 81, 0347101-1-10 (2012).
- [95] Hitoshi Yamaoka, Patrik Thunstrom, Ignace Jarrige, Kenya Shimada, Naohito Tsujii, Masashi Arita, Hideaki Iwasawa, Hirokazu Hayashi, Jian Jiang, Takafumi Habuchi, Daisuke Hirayama, Hirofumi Namatame, Masaki Taniguchi, Urara Murao, Shingo Hosoya, Akira Tamaki, and Hideaki Kitazawa, "High-resolution photoelectron spectroscopy study of Kondo metals: SmSn₃ and Sm_{0.9}La_{0.1}Sn₃", Phys. Rev. B 85, 115120-1-7 (2012).
- [96] Seisuke Nigo, Masato Kubota, Yoshitomo Harada, Taisei Hirayama, Seiichi Kato, Hideaki Kitazawa, and Giyuu Kido, "Conduction band caused by oxygen vacancies in aluminum oxide for resistance random access Memory", J. Appl. Phys. 112, 033711-1-6 (2012).
- [97] Y. Hu, C. N. Borca, E. Kleymenov, M. Nachtegaal, B. Delley, M. Janousch, A. Doenni, M. Tachibana, H. Kitazawa, E. Takayama-Muromachi, M. Kenzelmann, C. Niedermayer, T. Lippert, A. Wokaun, and C. W. Schneider, "Experimental and ab initio investigations of the x-ray absorption near edge structure of orthorhombic LuMnO₃", Appl. Phys. Lett. 100, 252901-1-4 (2012).
- [98] M. Garganourakis, Y. Bodenthin, R. A. de Souza, V. Scagnoli, A. Doenni, M. Tachibana, H. Kitazawa, E. Takayama-Muromachi, and U. Staub, "Magnetic and electronic orderings in orthorhombic RMnO₃ (R=Tm, Lu) studied by resonant soft x-ray powder diffraction", Phys. Rev. B 86, 054425-1-5 (2012).

- [99] Noriki Terada, Dmitry D. Khalyavin, Pascal Manuel, Yoshihiro Tsujimoto, Kevin Knight, Paolo G. Radaelli, Hiroyuki S. Suzuki, and Hideaki Kitazawa, "Spiral-Spin-Driven Ferroelectricity in a Multiferroic Delafossite AgFeO_2 ", *Phys. Rev. Lett.* 109, 097203-1-4 (2012).
- [100] Jana Poltnerová Vejpravová, Jan Prokleška, Jirí Pospíšil, Hideaki Kitazawa, Antonio Pereira Gonçalves, Takemi Komatsubara, Clemens Ritter, Olivier Isnard, Vladimír Sechovský, "Magnetic and transport properties of CePt_3Ge Kondo lattice in crystalline and sub-micron state", *J. Alloys and Comp.* 520, 22-26 (2012).
- [101] Hitoshi Yamaoka, Yumiko Zekko, Akio Kotani, Ignace Jarrige, Naohito Tsujii, Jung-Fu Lin, Jun'ichi Mizuki, Hideki Abe, Hideaki Kitazawa, Nozomu Hiraoka, Hirofumi Ishii, and Ku-Ding Tsuei, "Electronic transitions in CePd_2Si_2 studied by resonant x-ray emission spectroscopy at high pressures and low temperatures", *Phys. Rev. B* 86 (2012) p.235131-1-8 (2012).
- [102] M. Hase, V. Yu Pomjakushin, V. Sikolenko, L. Keller, A. Dönni and H. Kitazawa, "Negative magnetization of $\text{Li}_2\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ including two spin subsystems, distorted honeycomb lattice and linear chain", *Journal of Physics: Conference Series* 400, 032017-1-4 (2012).
- [103] H. Ono, T. Nakano, N. Takeda, G. Ano, M. Akatsu, Y. Nemoto, T. Goto and H. Kitazawa, "Specific heat of $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$ single crystal in magnetic fields", *Journal of Physics: Conference Series* 391, 012054-1-4 (2012).
- [104] Taro NAKAJIMA, Setsuo MITSUDA, Keiichiro TAKAHASHI, Keisuke YOSHITOMI, Kazuya MASUDA, Chikafumi KANEKO, Yuki HONMA, Satoru KOBAYASHI, Hideaki KITAZAWA, Masashi KOSAKA, Naofumi ASO, Yoshiya UWATOKO, Noriki TERADA, Shuichi WAKIMOTO, Masayasu TAKEDA, and Kazuhisa KAKURAI, "Uniaxial-Pressure Control of Magnetic Phase Transitions in a Frustrated Magnet $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_2$ ($x=0, 0.018$)", *Journal of the Physical Society of Japan* 81, 094710-1-8 (2012).
- [105] Masashi Hase, Vladimir Yu. Pomjakushin, Andreas Dönni, and Hideaki Kitazawa, "Magnetic Structure of $\text{SrCo}_3\text{P}_4\text{O}_{14}$ Determined from Neutron Powder Diffraction Results", *Journal of the Physical Society of Japan* 81, 064702-1-4 (2012).
- [106] M. Hase, A. Dönni, K. Ozawa, H. Kitazawa, O. Sakai, V. Yu Pomjakushin, L. Keller, K. Kaneko, N. Metoki, K. Kakurai, M. Matsuda, T. Yang, R. Cong, J. Lin, "Neutron scattering studies of the spin-5/2 antiferromagnetic linear trimer substance $\text{SrMn}_3\text{P}_4\text{O}_{14}$ ", *Journal of Physics: Conference Series* 340, 0120661-1-7 (2012).
- [107] H.Ohtuka, V.A.Dinh, T.Ohno, K.Tsuzaki, H.Suzuki and H.Kitazawa, "Effects of carbon on magnetic properties and transformed structures in Fe-based alloys", *Proc. of The 3rd Int. Symp. On Steel Science ISSS2012*, p.247 (2012).
- [108] 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 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ ", *J. Phys.: Conference Series*, 400, 032022 1-4 (2012).
- [109] 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 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ ", *J. Phys.: Conference Series*, 400, 032055 1-4 (2012).
- [110] Oba Yojiro, Ohnuma Masato, Ohnuma Shigehiro, Furusaka Michihiro, Koppoju Suresh, Takeda Shin, "Nanostructure characterization of Co-Pd-Si-O soft magnetic nanogranular film using small-angle X-ray and neutron scattering", *J. Magn Magn Mater.*, 334, 45-51(2013)
- [111] Iwase Hiroki, Sawada Shin-ichi, Yamaki Tetsuya, Koiszumi Satoshi, Ohnuma Masato, Maekawa Yasunari, "Hierarchical Structure Analysis of Graft-Type Polymer Electrolyte Membranes Consisting of Cross-Linked Polytetrafluoroethylene by Small-Angle Scattering in a Wide-Q Range", *Macromolecules*, 45, 9121-9127(2012)

- [112] Kozikowski Pawel, Ohnuma Masato, Herzer Giselher, Polak Christian, Budinsky Viktoria, Koppoju Suresh, Lewandowska Malgorzata, Kurzydowski Krzysztof J., "Relaxation studies of amorphous alloys with creep induced magnetic and structural anisotropy", *Scripta Mater.*, 67, 767-766(2012)
- [113] Sato Rodrigo, Momida Hiroyoshi, Ohnuma Masato, Sasase Masato, Ohno Takahisa, Kishimoto Naoki, Takeda Yoshihiko, "Experimental dispersion of the third order optical susceptibility of Ag nanoparticles", *J. THE OPTICAL SOCIETY OF AMERICA B-OPTICAL PHYSICS*, 29, 2410-2413(2012)
- [114] Seishi Abe, Ping De Hai, Nakamura Shintaro, Ohnuma Masato, Ohnuma Shigehiro, "Metal-Doped Magnetite Thin Films", *J. NANOSCIENCE AND NANOTECHNOLOGY*, 12, 5087-5090(2012)
- [115] T. Machida, K. Kosuge, T. Kato, H. Nakamura, H. Takeya, T. Mochiku, S. Ooi, Y. Mizoguchi, Y. Takano, K. Hirata, H. Sakata, "Unidirectional electronic structure in the parent state of iron-chalcogenide superconductor $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Te}$ ", *J. Phys. Soc. Jpn.* 81 (2012) 074714.
- [116] H. Nakamura, T. Machida, T. Kato, M. Fujimoto, H. Funahashi, M. Iguchi, K. Kosuge, T. Yamasaki, S. Ooi, T. Mochiku, S. Nakano, K. Hirata, T. Hasegawa, H. Sakata, "Impurity resonance states in $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.6}\text{La}_{0.4}\text{CuO}_{6+\delta}$ ", *J. Supercond. Novel Mag.* 25 (2012) 1263.
- [117] T. Machida, K. Kosuge, T. Kato, H. Nakamura, H. Takeya, T. Mochiku, S. Ooi, Y. Mizoguchi, Y. Takano, H. Sakata, K. Hirata, "One-dimensional electronic order in $\text{Fe}_{1.07}\text{Te}$ probed by scanning tunneling spectroscopy", *J. Supercond. Novel Mag.* 25 (2012) 1273.
- [118] K. Hirata, A. Thakur, S. Ooi, T. Mochiku, "Vortices in superconducting nano-networks with anti-dots array", *Central Euro. J. Phys.* 10 (2012) 576.
- [119] K. Ozawa, Y. Nakano, T. Mochiku, Z. X. Cheng, L. Z. Wang, H. Iwai, Y. Tsuchiya, H. Fujii, N. Igawa, "Electrochemical characteristics of layered $\text{Li}_{1.95}\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.15}\text{O}_3$ (C2/m) as a lithium-battery cathode", *J. Electrochem. Soc.* 159 (2012) A300.
- [120] C. Enachescu, M. Nishino, S. Miyashita, L. Stoleriu, and A. Stancu, "Monte Carlo Metropolis study of cluster evolution in spin-crossover solids within the framework of a mechanoelastic model", *Phys. Rev. B.* , 86, 054114-(1-7) (2012)
- [121] 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).
- [122] H. Mamiya, "Recent advances in understanding magnetic nanoparticles in AC magnetic fields and optimal design for targeted hyperthermia," *J. Nanomater.*, 査読有 vol. 2013, (2013) 752973
- [123] H. Mamiya and B. Jeyadevan, "Magnetic hysteresis loop in a superparamagnetic state", *IEEE Transactions on Magnetics* 査読有 in press.
- [124] 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* 査読有 Vol.111 (2012) 07E147-1-3
- [125] 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* 査読有 Vol. 48 (2012) 3258.
- [126] Naohito Tsujii and Hideaki Kitazawa,, "Ferromagnetic ordering with Heavy Fermion behavior in YbPdSi ", *Solid State Communications* 159, 65 (2013).
- [127] Hitoshi Yamaoka, Patrik Thunstrom, Naohito Tsujii, I. Jarrige, K. Shimada, M. Arita, H. Iwasawa, H. Hayashi, J. Jiang, H. Namatame, M. Taniguchi, N. Hiraoka, H. Ishii, K.D. Tsuei, M. Giovannini, Ernst Bauer, "Electronic structure and the valence state of $\text{Yb}_2\text{Pd}_2\text{Sn}$ and

YbPd₂Sn studied by photoelectron and resonant x-ray emission spectroscopies", Phys. Rev. B 86, 085137 (2012).

- [128] Y. Tanaka, N. Terada, T. Nakajima, T. Kojima, Y. Takata, S. Mitsuda, M. Oura, Y. Senba, H. Ohashi and S. Shin, "Incommensurate Orbital Modulation Behind Ferroelectricity in CuFeO₂", Phys. Rev. Lett. 109 127205 (2012)
- [129] R. D. Johnson, N. Terada and P. G. Radaelli, "Comment on "Spin-canting-induced improper ferroelectricity and spontaneous magnetization reversal in SmFeO₃", Phys. Rev. Lett. 108 219701 (2012)
- [130] T. Nakajima, S. Mitsuda, J. T. Haraldsen, R. S. Fishman, T. Hong, N. Terada and Y. Uwatoko, "Magnetic interactions in the multiferroic phase of CuFe_{1-x}Ga_xO₂ (x=0.035) refined by inelastic neutron scattering with uniaxial-pressure control of domain structure", Phys. Rev. B 85 144405 (2012)
- [131] 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 CuFe_{1-x}Ga_xO₂", J. Phys. Conference Series 340 012062 (2012)
- [132] S. Kimura, K. Watanabe, T. Fujita, M. Hagiwara, H. Yamaguchi, T. Kashiwagi, N. Terada, "Electromagnon Excitation of the Triangular Lattice Antiferromagnet CuFeO₂ in High Magnetic Field", J. Low Temp. Phys. 1-5 (2012)
- [133] N. Terada, D. D. Khalyavin, P. Manuel, Y. Tsujimoto, K. Knight, P. G. Radaelli, H. S. Suzuki, and H. Kitazawa, "Ferroelectricity and lattice distortion associated with spin orderings in a multiferroic delafossite AgFeO₂", EPJ Web of Conferences 40 15008 (2013)
- [134] A. Senyshyn, H. Boysen, R. Niewa, J. Banyś, M. Kinka, Y. Burak, V. Adamiv, F. Izumi, I. Chumak, and H. Fuess, J. Phys. D: Appl. Phys., 45, 175305 (2012).
- [135] J. Han, J. Zhu, Y. Li, X. Yu, S. Wang, G. Wu, H. Xie, S. C. Vogel, F. Izumi, K. Momma, Y. Kawamura, Y. Huang, J. B. Goodenough, and Y. Zhao, "Experimental visualization of lithium conduction pathways in garnet-type Li₇La₃Zr₂O₁₂", Chem. Commun., 48, 9840 (2012).

国内誌

- [136] 門馬綱一, 泉 富士夫, "次世代三次元可視化プログラム VESTA 3", 日本結晶学会誌, 54, 119(2012).
- [137] 河村幸彦, 門馬綱一, 泉 富士夫, "粉末回折データの MEM 解析・三次元可視化用ソフトウェアの開発", 波紋, 23, 66 (2013).

解説

- [138] 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)
- [139] 間宮広明 "磁性ナノ粒子の交流磁場応答と選択的がん温熱療法" マテリアルインテグレーション, Vol. 25, (2012) 11.

著書

- [140] C. Enachescu, M. Nishino, S. Miyashita, "Theoretical Descriptions of Spin-Transitions in Bulk Lattice", in "Spin-crossover materials - properties and applications" M.A.Halcrow (ed) John Wiley & Sons, Chichester, UK, 2013, 455-474.

■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

- [141] M.Vysinka, M. Mizusawa and K. Sakurai, "Growth and Characteristics of Liesegang Rings in Cu--Cr System: Optical and XRF Study", WDS'11 Proceedings of Contributed Papers: Part III -- Physics (eds. J. Safrankova and J. Pavlu), Charles University, Prague, Matfyzpress, p.147-154 (2011).
- [142] Vallerie Ann Samson and Kenji Sakurai, "Non-equilibrium swelling in spin-coated methylcellulose ultra-thin films: effect on surface topography and film structure", *Soft Matter*, 8, 7351-7356 (2012).
- [143] Vallerie Ann Innis-Samson and Kenji Sakurai, "Swelling in spin-coated methylcellulose ultra-thin films: effect on film structure, surface topography, and temperature-response property", *Soft Matter*, 2012, 8, 7351

国内誌

- [144] Vallerie Ann Innis-Samson, Mari Mizusawa and Kenji Sakurai, "X-Ray Reflection Tomography Reconstruction for Surface Imaging: Simulation Versus Experiment", *Adv. X-Ray Chem Anal. Jpn*, 43, 391-400 (2012) (in English)

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）

- [145] Oscar Custance, "Characterization of pentacene molecules adsorbed on the TiO₂(101) anatase surface by means of bimodal atomic force microscopy and simultaneous scanning tunneling microscopy" International Workshop on Soft Interface Sciences for Young Scientists (SISYS2012), Tsukuba (Japan), (2012/11/21-2012/11/22).
- [146] T. Suzuki, Y. Yamauchi and S. Hishita, "Scattering of spin-polarized 4He⁺ ions at surfaces" 19th International Workshop on Inelastic Ion-Surface Collisions, Frauenchiemsee Germany (2012/09/16-21).
- [147] M. Ishii, "Nano-probing of the surface excited by keV photon: What should we detect for high spatial resolution?", The 13th edition of Trends in Nanotechnology International Conference (TNT2012), Madrid, Spain, (September 10-14, 2012)
- [148] M. Ishii, "Surface Dielectric Relaxation (SDR) toward electromechanical analyses of polymer brushes", Max-Planck Institute seminar", Mainz, Germany,(August, 2012)
- [149] FUJITA Daisuke, Mingsheng XU, "Characterization of Functional Nanomaterials for Nanorisk Assessment and Social Acceptance", IUMRS-ICEM 2012, パシフィコ横浜, 横浜市, 2012/09/23-2012/09/28
- [150] FUJITA Daisuke, ISHIDA Nobuyuki, "Decontamination and Superhydrophilicity on TiO₂ Surfaces", 13th International Symposium on Biomimetic Materials Processing, ホテルアソシア 高山リゾート, 高山, 2013/01/22-2013/01/25

国内学協会会議（招待・依頼）

- [151] 藤田大介, " 走査型プローブ顕微鏡法の国際標準化とロードマップ ", ナノプローブテクノロジー第167委員会第67回研究会, 物質・材料研究機構千現地区, つくば, 2012/07/17 - 2012/07/18
- [152] 藤田大介, " マテリアルイノベーションのためのNIMS先端微細構造解析プラットフォーム / マテリアルイノベーションのためのNIMS先端微細構造解析プラットフォーム ", 第1回微細構造解析プラットフォームワークショップ, 九州大学 伊都キャンパス 伊都ゲストハウス, 福岡, 2012/10/12

- [153] 藤田大介, "TC201: 走査プローブ顕微鏡法 (SPM) の国際標準化", 表面化学分析国際標準化セミナー「表面分析における国際標準化の現状」, 幕張メッセ 国際会議場, 千葉市, 2012/09/04
- [154] 藤田大介, "最先端計測共用基盤の構築とマテリアルイノベーションの加速", 文部科学省ナノテクノロジープラットフォームシンポジウム, 東京大学生産技術研究所総合研究実験棟 An 棟 2F コンベンションホール, 東京, 2012/10/10
- [155] 藤田大介, "最先端極限計測装置群によるナノテク・材料研究開発の高度支援", 文部科学省ナノテクノロジープラットフォームシンポジウム, 東京大学生産技術研究所総合研究実験棟 An 棟 2F コンベンションホール, 東京, 2012/10/10
- [156] 藤田大介, "NIMS の目指す先端計測技術の開発と共用による イノベーションの推進", 共用・計測 合同シンポジウム 2013, 物質・材料研究機構千現地区, つくば, 2013/02/28-2013/03/01
- [157] 藤田大介, "微細構造解析プラットフォームの概要と先端ナノ計測設備群の紹介", 日本化学会第 93 春季年会 (2013), 立命館大学, 草津 (滋賀県), 2013/03/22-2013/03/25

国際会議 (一般)

- [158] GAOJian-Hua, SAGISAKA Keisuke, ISHIDA Nobuyuki, FUJITA Daisuke, "Epitaxial Growth of Single- and Few-layer Graphene on Pt(111) and Pd(111) Surfaces by Surface Segregation", Graphene 2012 International Conference, Brussels44Center, Brussels, Belgium, 2012/04/10 - 2012/04/13
- [159] ISHIDA Nobuyuki, FUJITA Daisuke, "Adsorption of Co-phthalocyanine on the rutile TiO₂(110) surface: an STM/STS study", International Conference on Nanoscience + Technology (ICN+T2012), The Sorbonne grand amphitheatre, Paris, France, 2012/07/23 - 2012/07/27
- [160] GAOJian-Hua, SAGISAKA Keisuke, ISHIDA Nobuyuki, FUJITA Daisuke, "Epitaxial Growth of Single- and Few-layer Graphene on Pt(111) and Pd(111) Surfaces by Surface Segregation", Graphene 2012 International Conference, Brussels44Center, Brussels, 2012/04/10 - 2012/04/13
- [161] GUOHongxuan, FUJITA Daisuke, "In-situ surface observation by using stress fields scanning probe microscopy", 20th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy, Kariyushi Urban Resort, Okinawa, 2012/12/17 - 2012/12/19
- [162] GUOHongxuan, GAOJian-Hua, FUJITA Daisuke, "Characterization of graphene and BN nano sheet by helium ion microscopy", Microscopy & Microanalysis 2012 Meeting, Phoenix Convention Center, Phoenix, US, 2012/07/27 - 2012/08/02
- [163] GUOHongxuan, NAGANO Shoko, ONISHI Keiko, FUJITA Daisuke, "Application of helium ion microscope on processing and Characterization of nano wires", AVS 59th International Symposium and Exhibition, Tempa Conventional Center, Tempa, US, 2012/10/28 - 2012/11/02

国内学協会会議 (一般)

- [164] 藤田大介, 石田暢之, GUOHongxuan, "Nanoscale Interface and Surface Characterization for GREEN Research", 第4回ナノ材料科学環境拠点シンポジウム, 物質・材料研究機構並木地区, つくば市, 2012/06/26
- [165] 石田暢之, 藤田大介, "走査型オージェ電子顕微鏡によるリチウムの検出", 第73回応用物理学会学術講演会, 松山大学, 愛媛大学, 松山市, 2012/09/11 - 2012/09/14

■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)

- [166] YOSHIKAWA Hideki, "Database of Optical Constants of Semiconductors for Surface Chemical Analysis", IUVESTA Workshop for Surface Analysis and Standardization 2013, Okinawa, Japan (2013/01/15-2013/01/19)
- [167] TANUMA Shigeo, "Present Status of Standardization of Quantitative Surface Chemical Analysis by AES and XPS", iSAS13, Okinawa, Japan (2013/01/15-2013/01/19)
- [168] FUKUSHIMA Sei, "An introduction of High-resolution characteristic X-ray spectroscopy -double-crystal type spectrometer and its application-", Open seminar of CEA, Paris, France (2013/02/04-2013/02/05)
- [169] H. Yoshikawa, "Bulk Sensitive Analysis by Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy", Korean symposium on surface analysis (KoSSA), Korea, (Oct. 10-12, 2012).

国内学協会会議（招待・依頼）

- [170] 田沼繁夫, " ナノ計測と標準化, ナノテクノロジー社会受容特論 ", 大阪大学, 大阪市, 日本 (2012/06/30)
- [171] 岩井秀夫, " オージェ電子分光法 (AES) ", 第 53 回 表面科学基礎講座 表面・界面の基礎と応用, 東京, 日本 (2012/07/10-2012/07/12)
- [172] 岩井秀夫, " 高エネルギー分解能 AES 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, 東京, 日本 (2012/07/31)
- [173] 伊藤嘉昭, 福島整, 寺澤倫孝, " 挿入光源による高分解能 X 線結晶分光器を用いた X 線発光スペクトル ", SPring-8 シンポジウム 2012, 大阪大学コンベンションセンター, 大阪市, 日本 (2012/08/25-2012/08/26)
- [174] 岩井秀夫, " 超高真空装置の取り扱い, 初心者のための実用表面分析講座 ", JASIS コンファレンス 2012, 幕張メッセ, 千葉, 日本 (2012/09/04-2012/09/07)
- [175] 田沼繁夫, " モノづくりを支える表面分析技術: 表面分析の現状とその課題 ", 第 13 回真空シンポジウム, 東京ビックサイト, 東京, 日本 (2012/10/18)
- [176] 田沼繁夫, " 電子の非弾性散乱データベースの現状と展望 ", 第 32 回表面科学学術講演会, 東北大学, 仙台市, 日本 (2012/11/20-2012/11/22)
- [177] 永富隆清, 田沼繁夫, " オージェ電子分光法分析における電子線誘起試料損傷の標準化とデータベース化 - SiO₂ 薄膜表面の損傷過程 -, 第 32 回表面科学学術講演会, 東北大学, 仙台市, 日本 (2012/11/20-2012/11/22)
- [178] 吉川英樹, 田沼繁夫 " 電子分光シミュレーターとそのデータベースの現状と展望 ", 第 32 回表面科学学術講演会, 東北大学 仙台, (2012/11/20-22)
- [179] 岩井秀夫, " 飛行時間型二次イオン質量分析装置の紹介と応用例 ", NIMS 微細構造解析プラットフォーム 第 1 回地域セミナー, 物質・材料研究機構, つくば市, 日本 (2012/11/27)

国際会議（一般）

- [180] FUKUSHIMA Sei, TANAKA Akihiro, GOTO Keisuke, "A Basic Concept of Standard Noise Database for Spectro-chemical Analysis", The 3rd Asian Materials Data Symposium (AMDS2012), Okinawa, Japan, (2012/04/15-2012/04/19).
- [181] FUKUSHIMA Sei, Yoshiaki Ito, Tatsunori Tochio, Tatsuo Fujii, Michitaka, Kenji Yoshii, Yasuhiro Yoneda, "Quantitative Determination of the Oxidation state of Fe in Fe₃O₄ by High-resolution X-ray Fluorescence Spectroscopy", European Conference on X-Ray Spectrometry (EXRS-2012), Vienna, Austria, (2012/06/18-2012/06/22)
- [182] FUKUSHIMA Sei, Kenji Uchida, Yoshiaki Ito, Mitsuaki Huruya, Tatsuo Fujii, Tatsunori Tochio, Masugu Sato, Toshio Ninomiya, Michitaka, "The Observation of The Profile Change of

Fe K_{α1,2} spectra using excitation energy around K-absorption Edge", European Conference on X-Ray Spectrometry (EXRS-2012), Vienna, Austria, (2012/06/18-2012/06/22)

- [183] Yoshiaki Ito, Nobuyuki Shigeoka, Hirofumi Ohashi, Tatsunori Tochio, FUKUSHIMA, "Determination of Co and Fe K absorption edge using the high-resolution X-ray fluorescence emission spectra", European Conference on X-Ray Spectrometry (EXRS-2012), Vienna, Austria, (2012/06/18-2012/06/22)
- [184] Kenji Yoshii, Ignace Jarrige, Daiju Matsumura, Yasuo Nishihata, Chikashi Suzuki, Yoshiaki Ito, Takeshi Mukoyama, Tatsunori Tochio, Shinotsuka Hiroshi, FUKUSHIMA Sei, "Probing the Ba 5d states in BaTiO₃ and BaSO₄: A resonant x-ray emission study at the Ba-L₃ edge", European Conference on X-Ray Spectrometry (EXRS-2012), Vienna, Austria, (2012/06/18-2012/06/22)
- [185] OKUI Masato, FUKUSHIMA Sei, Michiru Yamashita, VLAICUAUREL MIHAI, Maya Yasui, "Oxidation State Analysis of Fe in Volcanic Rocks", European Conference on X-Ray Spectrometry (EXRS-2012), Vienna, Austria, (2012/06/18-2012/06/22)
- [186] Takayuki Hasegawa, Masaharu Uemura, Touko Tanigawa, Takafumi Tsurui, Masayoshi Shimizu, Shinsei Yokoi, Toshiaki Ohta, Kenta Amemiya, Noboru Fukada, Muneyuki Motoyama, Kazuhiro Kanda, FUKUSHIMA Sei, "K and L-edge Spectra of Several Sulfur Compounds, European Conference on X-Ray Spectrometry (EXRS-2012)", Vienna, Austria, (2012/06/18-2012/06/22)
- [187] Masaharu Uemura, Takayuki Hasegawa, Takafumi Tsurui, Masayoshi Shimizu, Shinsei Yokoi, Toshiaki Ohta, Kenta Amemiya, Noboru Fukada, Muneyuki Motoyama, Kazuhiro Kanda, FUKUSHIMA Sei, "L-edge for the 1st period transition elements, European Conference on X-Ray Spectrometry (EXRS-2012)", Vienna, Austria, (2012/06/18-2012/06/22)
- [188] FUKUSHIMA Sei, Yoshiaki Ito, Yukihiro Nagashima, Chihiro Sakai, "Oxidation State Analysis of Sulfur in Glass Samples by high-resolution X-ray Fluorescence spectroscopy Fe₃O₄ by High-resolution X-ray Fluorescence Spectroscopy", European Conference on X-Ray Spectrometry (EXRS-2012), Vienna, Austria, (2012/06/18-2012/06/22)
- [189] Yoshikazu Nakanishi, FUKUSHIMA Sei, Yoshiaki Ito, Sei-kou Tou, Hirotohi Honda, Masayuki Iso, Souta Hashimoto, Makoto Koyama, Shinzou Yoshikado, "The Change of high-resolution Nb L-alpha spectra of LiNbO₃", European Conference on X-Ray Spectrometry (EXRS-2012), Vienna, Austria, (2012/06/18-2012/06/22)
- [190] FUKUSHIMA Sei, KIMURA Takashi, IWAI Hideo, TANAKA Akihiro, "Oxidation State Analysis of Cr in the Oxide Layer between Stainless Steel and Metallic Tin by AES, the 29th European Conference on Surface Science (ECOSS-29)", Edinburgh International Conference Centre, Edinburgh, United Kingdom (2012/09/03-2012/09/07)
- [191] TANUMA Shigeo, Shinotsuka Hiroshi, C.J. Powell, D.R. Penn, "Database of electron stopping powers in elemental solids for surface analysis", The 3rd Asian Materials Data Symposium (AMDS2012), Okinawa, Japan, (2012/04/15-2012/04/19).
- [192] ISHIOKA Kunie, "Spatially Inhomogeneous Coherent Phonon-Plasmon Dynamics in n-type GaAs, -XVIIIth International Conference on Ultrafast Phenomena", Lausanne, Switzerland, (2012/07/08-2012/07/13)
- [193] ISHIOKA Kunie, "Coherent Phonons in Anatase and Rutile TiO₂ Excited at Fundamental Absorption Edge", 14th International Conference on Vibrations at Surfaces, Kobe, Japan (2012/09/24-2012/09/28)

国内学協会会議（一般）

- [194] 荻原俊弥, 永富隆清, 田沼繁夫, " 傾斜ホルダーを利用した極低角度入射ビームによるデルタドープ多層薄膜のオージェ深さ方向分析 ", 第 72 回分析化学討論会, 鹿児島大学, 鹿児島市, 日本 (2012/05/19-2012/05/20).
- [195] 伊藤嘉昭, 福島整, 朽尾達紀, 藤井達生, 吉井賢資, 米田安宏, 寺澤倫孝, " 高分解能 2 結晶分光器による化学状態分析 ", 第 72 回分析化学討論会, , 鹿児島大学, 鹿児島市, 日本 (2012/05/19-2012/05/20).
- [196] 朽尾達紀, 大橋弘史, 伊藤嘉昭, 福島整, 山下満, 寺澤倫孝, " 価数混合した Cr 化合物の定量分析について ", 第 72 回分析化学討論会, , 鹿児島大学, 鹿児島市, 日本 (2012/05/19-2012/05/20).
- [197] 伊藤嘉昭, 藤井達生, 福島整, 林直顕, 蔭山博之, 寺澤倫孝, 吉井賢資, "Fe(II), Fe(III), Fe(IV) の K-alpha,beta スペクトルと ,Fe₃O₄ の K-alpha スペクトルに関する考察 ", 第 72 回分析化学討論会, , 鹿児島大学, 鹿児島市, 日本 (2012/05/19-2012/05/20).
- [198] 石岡邦江, Hrvoje Petek, " アナターゼおよびルチル TiO₂ 単結晶のコヒーレントフォノン生成機構 ", 日本物理学会 2012 秋季講演大会, 日本 (2012/09/18-2012/09/21)
- [199] 吉川英樹, 吉原一紘, 田沼繁夫, " 「データ解析ソフトウェア COMPRO の新機能」 —角度分解 XPS を使った半導体バンド曲りの定量評価— ", 第 39 回表面分析研究会, 古河電気工業株式会社 横浜研究所講堂, 横浜市, 日本 (2012/06/25-2012/06/26)
- [200] 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, 高深さ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 ", 日本分析化学会第 61 年会, 金沢市, 日本 (2012/09/19-2012/09/21)
- [201] 福島整, " X線励起と電子線励起の Cr Auger スペクトルの比較 ", 第 39 回表面分析研究会, 古河電気工業株式会社 横浜研究所講堂, 横浜市, 日本 (2012/06/25-2012/06/26)
- [202] 松本凌, 上本光太, 田中博美, 吉川英樹, 吉原一紘, "X 線光電子分光スペクトルの数学関数表現 ", 高専シンポジウム, 仙台市, 日本 (2013/01/26)
- [203] 上本光太, 松本凌, 田中博美, 吉川英樹, 吉原一紘, " 表面分析支援ソフトウェアの開発 ", 高専シンポジウム, 仙台市, 日本 (2013/01/26)
- [204] 田中博美, 吉川英樹, 岸田悟, " 水素還元処理法による固有ジョセフソントンネルデバイスの新規作製法 ", 平成 25 年電気学会全国大会, 名古屋市, 日本 (2013/03/20-2013/03/22)
- [205] 永富隆清, 柳内克昭, 田沼繁夫, " 表面分析及び標準化に関する IUUSA ワークショップ ", 学術振興会第 141 委員会第 151 回研究会, 東京, 日本 (2013/02/06-2013/02/07)
- [206] 田沼繁夫, 吉川英樹, 篠塚寛志, 上田隆一, "Calculations of Mean Escape Depths of Photoelectrons in Elemental Solids Excited by Linearly Polarized X-ray for High Energy Photoelectron Spectroscopy", 表面分析研究会第 40 回研究会, 東京, 日本 (2013/02/21-2013/02/22)
- [207] 福島整, " X線励起と電子線励起の Cr Auger スペクトルの比較 (その後) ", 第 40 回表面分析研究会, 東京, 日本 (2013/02/21-2013/02/22)
- [208] 後藤敬典, 山内幸彦, 田沼繁夫, " 金属とその酸化物のオージェ・2 次電子放射特性 : ", 第 40 回表面分析研究会, 東京, 日本 (2013/02/21-2013/02/22)
- [209] 岩井秀夫, 小島雅明, 吉川英樹, 田沼繁夫, 小林啓介, " 実験室系硬 X 線光電子分光装置の開発と応用 ", 共用・計測 合同シンポジウム 2013, つくば市, 日本 (2013/02/28-2013/03/01)

■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, "Spatially-Resolved Diffractometry with Atomic-Column Resolution", Microscopy and Microanalysis 2012, Arizona, USA, (2012/7/29-8/2).
- [211] K. Kimoto, M. Haruta, K. Kurashima, T. Nagai, H. Kurata, "Atomic-resolution characterization of oxides using electron microscopy", IUMRS-ICEM 2012, Yokohama (Japan), (2012/9/23-28).
- [212] M. Shimojo, K. Mitsuishi, M. Takeguchi, "Deposition of magnetic and photoconductive nanostructures." Focused electron beam induced processing (FEBIP) 4th workshop, University of Zaragoza, Spain, (2012/6/20-21).
- [213] M. Takeguchi, "Electron Holography Researches for Energy & Environment Materials in NIMS." Electron Holography Symposium, National Nanofab Center, Daejeon, Korea, (2012/6/6-8).

国内学協会会議（招待・依頼）

- [214] 木本浩司, "球面収差補正装置による高分解能観察の実際", 日本顕微鏡学会 第68回学術講演会, つくば, (2012/05/14-16).
- [215] 木本浩司, "電子顕微鏡におけるモノクロメーターの利点と実際", 日本顕微鏡学会 第68回学術講演会, つくば, (2012/05/14-16).
- [216] 木本浩司, "STEM入門", 第28回分析電子顕微鏡討論会, 幕張, (2012/09/4-5).
- [217] 原徹, "三次元再構築像観察に適した直交配置型FIB-SEMの特徴とその応用", SCANTECH2012, 日本顕微鏡学会走査電子顕微鏡分科会, 東京都市大学, (2012/09/14).
- [218] 松村晶, 前畑京介, 田中啓一, 原徹, 満田和久, "超伝導マイクロカロリメーター (TES) 分析電子顕微鏡への期待", 第60回応用物理学会春季学術講演会, 神奈川, (2013/03/27-30)
- [219] K. Mitsuishi, A. Hashimoto, M. Shimojo, M. Takeguchi, K. Ishizuka, "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, 弘済会館, (2012/1/20).
- [220] M. Shimojo, K. Mitsuishi, M. Takeguchi, "電子顕微鏡を利用したナノ構造作製", 表面技術協会ナノテク部会第46回研究会, 芝浦工業大学, (2012/8/7).
- [221] 橋本綾子, 竹口雅樹, "Protochips社製試料ホルダーを用いた触媒ナノ粒子の高温観察" JASIS2012, 幕張メッセ国際展示場, (2012/9/5-7).
- [222] 橋本綾子, "実動環境対応物理分析TEMによるグラフェン上の触媒ナノ粒子の高温TEM観察" NIMS・AIST 微細構造解析プラットフォーム合同地域セミナー, (独)産業総合技術研究所, (2012/12/06).

国際会議（一般）

- [223] H. Kamioka, R. Hosaki, N. Nagaoka, T.Hara, T.Nishida, H.Mori, T.Yamashiro, "Bone Collagen Production Revealed by UHVEM Tomography and FIB-SEM", The IADR/AADR/CADR General Session & Exhibition, Int'l. Assoc. for Dental Research., Seattle, USA., (2013/03/20-22).
- [224] K. Sawada, T. Hara, H. Kushima, M. Tabuchi, K. Kimura, "Effects of minor element and creep deformation on Z phase formation in Gr.91 steel", Energy Materials Conf. 2012, Loughborough, GB., (2012/10/16-19).
- [225] 于秀珍, 金澤直也, 張偉珠, 長井拓郎, 原徹, 木本浩司, 松井良夫, 小野瀬佳文, 十倉好紀, "低消費電力磁気メモリ素子 — スキルミオン素子", 第12回国際ナノテクノロジー総合展・技術会議 (nano tech 2013), 東京 (日本), (2013/1/30 -2/1).
- [226] M. Haruta, K. Kurashima, T. Nagai, H. Kurata, K. Kimoto, "Atomic-resolution characterization of oxides using electron energy loss spectroscopy mapping", 19th WIEN2k WORKSHOP, Tokyo (Japan), (2012/9/4).

- [227] M. Haruta, K. Kurashima, T. Nagai, H. Kurata, K. Kimoto, "Visualization of Hybridization States with Atomic Resolution Using STEM-EELS", Microscopy & Microanalysis 2012 Meeting, Phoenix (USA), (2012/7/29 -8/2).
- [228] A. Hashimoto, M. Takeguchi, "Transmission Electron Microscopy Observation of Pt nanoparticles on Graphene Layers at High Temperature." AMTC3, 長良川国際会議場, 岐阜市, (2012/5/9-11).
- [229] M. Shimojo, K. Mitsuishi, M. Takeguchi: "Deposition of magnetic and photoconductive nanostructures" Focused electron beam induced processing (FEBIP) 4th workshop, (2012/6/20-21).
- [230] J. Cao, J. Xing, Y. Zhang, H. Tong, Y. Bi, T. Kako, M. Takeguchi, J. Ye, "The Photoelectrochemical properties of p-CaFe₂O₄/n-ZnFe₂O₄ junction based photo-electrodes." 2012 Chinese Materials Conference, 太原理工大学, 山西省太原市, 中国, (2012/7/13-18).
- [231] M. Takeguchi, X. Zhang, A. Hashimoto, K. Mitsuishi, M. Shimojo, P. Wang, P. Nellist, A. Kirkland, "Scanning Confocal Electron Microscopy (SCEM) Combined with Deconvolution Technique." Microscopy and Microanalysis 2012, Phoenix Convention Center, Phoenix, AZ, USA, (2012/7/29-8/2).
- [232] M. Song, N. Ogawa, S. Samitsu, I. Ichinose, "Quantitative analysis of porosity of nanoporous polymer with TEM tomography.", Int. Union of Mater. Res. Soc. – Int. conf. on electronic materials 2012 (IUMRS-ICEM2012), Pacifico Yokohama, Yokohama, Japan, (2012/9/23-28).
- [233] M. Song, S. Ye, M. Takeguchi, A. Matsumoto, H. Kumakura, K. Togano, R. Teranishi, T. Kiyoshi, "Correlation between microstructure and high critical current of MgB₂ Superconductor wires fabricated with internal magnesium dif.", IUMRS-ICEM 2012, Pacifico Yokohama, Yokohama, Japan, (2012/9/23-28).
- [234] S. J. Ye, A. Matsumoto, K. Togano, Y. Zhang, H. Kumakura, M. Song, R. Teranishi, T. Kiyoshi, "Critical current properties and structure of internal Mg diffusion-processed filamentary MgB₂ wires", Int. Union of Mater. Res. Soc. – Int. conf. on electronic materials 2012 (IUMRS-ICEM 2012), Yokohama, Japan, (2012/9/23-28).
- [235] H. Amekura, N. Ishikawa, N. Okubo, D.K. Avasthi, S.A. Khan, U.B. Singh, K. Mitsuishi, Y. Nakayama, "Critical Evaluation of the Synergy Model for Elongation of Embedded Nanoparticles by Swift Heavy Ion Irradiation." IUMRS-ICEM2012, Yokohama, Japan, (2012/9/23-28).
- [236] K. Takazawa, J. Inoue, K. Mitsuishi, "Ultra-Compact Photonic Circuit Components Based on Propagation of Exciton Polaritons in Organic Dye Nanofibers." PRiME 2012, Hawai Convention Center, Honolulu, USA, (2012/10/7-12).
- [237] N. Ishikawa, M. Takeguchi, S. Watanabe, T. Inami, "Dynamic TEM observation of Fe production from FeO which includes Si at the high temperature", 6th International Congress on the Science and Technology of Ironmaking (ICSTI2012), Hotel Royal Tulip, Rio de Janeiro, Brazil, (2012/10/14-18).
- [238] H. Amekura, N. Okubo, N. Ishikawa, D. Tsuya, Y. Nakayama, K. Mitsuishi, "Embedded ZnO nanoparticles irradiated with swift heavy ions: Irradiation-induced formation of metal phase and elongation." 25th International Conference of Atomic Collisions in Solids, 京都大学, 京都府, 日本, (2012/10/21-25).
- [239] H. Amekura, N. Okubo, N. Ishikawa, S.A. Khan, U.B. Singh, D.K. Avasthi, Y. Nakayama, K. Mitsuishi, "Critical Evaluation of the Synergy Model for Elongation of Embedded Nanoparticles by Swift Heavy Ion Irradiation." 8th International Symposium on Swift Heavy Ions in Matter, 京都大学, 京都府, 日本, (2012/10/24-27).

- [240] M. Song, H. Araki, S. Kuroda, K. Sakaki, "Bonding of Cold Sprayed Aluminum on Glass – A Study with Transmission Electron Microscopy. 5th Asian thermal Spray Conference (ATSC2012), つくば国際会議場, つくば市, 日本 ,(2012/11/26-28).
- [241] N. Ishikawa, M. Takeguchi, T. Inami, "In-situ observation of Fe precipitate in FeO which includes Si at elevated temperature" IUVESTA Workshop for Surface Analysis and Standardization 2013, 沖縄自治会館, 那覇市, 日本 ,(2013/1/15-1/19).

国内学協会会議（一般）

- [242] 原徹, 澤田浩太, 井誠一郎, 田中啓一, 大柿真毅, 松村晶, 椎山謙一, 藤昇一, " マイクロカロリメータ型 EDS による金属材料中の微量添加元素の検出下限値の評価 ", 日本顕微鏡学会第 68 回学術講演会, つくば, (2012/5/14-16).
- [243] 澤田浩太, 九島秀昭, 原徹, 田淵正明, 木村一弘, " ASME Gr.91 鋼の Z 相析出挙動に及ぼす微量添加元素およびクリープの影響 ", 日本鉄鋼協会第 164 回秋季講演大会, 愛媛, (2012/9/17-19).
- [244] 澤田浩太, 九島秀昭, 原徹, 小林覚, 田淵正明, 木村一弘, "ASME Gr.91 鋼の長時間クリープ強度のヒート間差と組織安定性 ", 第 50 回記念高温強度シンポジウム, 日本材料学会, 京都 ,(2012/12/6-7).
- [245] 鴨田紀一, 長田俊郎, 高橋宏治, 原 徹, " セラミックスの自己き裂治癒における改変機構の解明 ", 第 152 回日本金属学会春季大会, 東京 ,(2013/03/27-29).
- [246] 伊藤仁彦, 原徹, 久保佳実, " リチウム空気 2 次電池の可逆的充放電過程における正極反応生成物の分析 ", 第 53 回電池討論会, 福岡 ,(2012/11/14-16).
- [247] 御手洗容子, 原徹, 川喜多磨美子, 高橋円, 高橋聡, 細田秀樹, "TiPdZr における相変態と形状記憶効果の合金組成依存性 ", 日本金属学会 2012 年秋期講演大会, 愛媛 ,(2012/09/17-19).
- [248] 倪浩天, MIN Xiaohua, 江村聡, 原徹, 土谷浩一, " Precipitation Kinetics of omega Phase in beta titanium alloys", 日本金属学会 2012 年秋期 (第 151 回) 講演大会, 愛媛 ,(2012/09/17-19).
- [249] L.Zhang, T.Ohmura, K.Sekido, T.Hara, K.Nakajima, K.Tsuzaki, "Application of in-situ nanoindentation in TEM", 日本顕微鏡学会第 68 回学術講演会, つくば, (2012/5/14-16).
- [250] 長井拓郎, 長尾全寛, 倉嶋敬次, 浅香透, 張偉珠, 竹口雅樹, 木本浩司, " ローレンツ電顕法による強磁性マンガ酸化物におけるナノスケール磁気バブルの観察 ", 日本顕微鏡学会第 68 回学術講演会, つくば, (2012/5/14-16).
- [251] 治田充貴, 倉嶋敬次, 長井拓郎, 小松寛, 島川祐一, 倉田博基, 木本浩司, " 混成軌道を区別した原子分解能酸素マッピング ", 日本顕微鏡学会第 68 回学術講演会, つくば, (2012/5/14-16).
- [252] 吉川純, 橘田晃宜, 香山正憲, " バインダーフリー二次電池電極の作製と評価 ", 第 68 回日本顕微鏡学会, 茨城県つくば市 ,(2012/5/14-16).
- [253] 吉川純, 寺田尚平, 軍司章, 治田充貴, 長井拓郎, 倉嶋敬次, 木本浩司, " モノクロメータ搭載 TEM-EELS による LiCoO₂ 正極材料の電子構造解析 ", NIMS 先端計測シンポジウム 2013, 茨城県つくば市, (2013/2/28-3/1)
- [254] 橋本綾子, 竹口雅樹, " グラフェン上の白金ナノ粒子の高温その場観察 ", 日本顕微鏡学会第 68 回学術講演会, つくば. (2012/5/14 -16).
- [255] 田中美代子, "SrTiO₃ 上 Ni クラスターの形態及び構造観察 ", 日本顕微鏡学会第 68 回学術講演会, つくば市 ,(2012/05/14-16).
- [256] 長谷川明, 葉術軍, 竹口雅樹, 松本明善, 熊倉浩明, 戸叶一正, 寺西亮, 木吉司, "IMD 法で製作した MgB₂ 超伝導線材の分析透過電子顕微鏡による評価 ", 日本顕微鏡学会第 68 回学術講演会, つくば国際会議場, つくば市 ,(2012/5/14-16).

- [257] 石川信博,竹口雅樹,稲見隆,"ウスタイト還元に対するシリカ添加効果の動的観察",日本顕微鏡学会第68回学術講演会,筑波国際会議場,つくば市,日本,(2012/5/13-16).
- [258] 助台榮一,横山隆,長谷川明,"Weak beam 法と HREM 法による Al-Mg-Si 合金の摩擦撹拌接合部の内部組織観察",日本顕微鏡学会第68回学術講演会,つくば国際会議場,つくば市,(2012/5/14-16).
- [259] 長谷川明,小川展弘,佐光貞樹,一ノ瀬泉,"ナノポーラスポリマーの TEM トモグラフィー観察",日本顕微鏡学会第68回学術講演会,つくば国際会議場,つくば市,(2012/5/14-16).
- [260] T. Nagai, M. Nagao, K. Kurashima, T. Asaka, W. Zhang, M. Takeguchi, K. Kimoto, "ローレンツ電顕法による強磁性マンガン酸化物におけるナノスケール磁気バブルの観察",日本顕微鏡学会第68回学術講演会,つくば国際会議場,つくば市,日本,(2012/5/14-16).
- [261] Z. Xiaobin, M. Takeguchi, A. Hashimoto, K. Mitsuishi, P. Wang, P. D. Nellist, A. I. Kirkland, M. Tezuka, M. Shimojo, "Improvement in depth resolution of Cs-corrected SCEM by deconvolution technique." 日本顕微鏡学会第68回学術講演会,つくば国際会議場,つくば市,日本,(2012/5/14-16).
- [262] 橋本綾子,"High temperature TEM observation of Pt nanoparticles on graphene layers.",第4回ナノ材料科学環境拠点シンポジウム,(独)物質・材料研究機構並木地区,つくば市,日本,(2012/06/26).
- [263] 下条雅幸,三石和貴,竹口雅樹:"電子顕微鏡を利用したナノ構造作製",表面技術協会ナノテク部会第46回研究会,(2012/8/7).
- [264] 田中美代子,"SrTiO₃ 上 Ni クラスターのエピタキシーと特性評価",2012年秋期第73回応用物理学会学術講演会,愛媛大学・松山大学,松山市,日本,(2012/09/11-14).
- [265] L. Dan, K. Mitsuishi, K. Harada, M. Shimojo, D. Ju, M. Takeguchi, "Direct phase acquisition in electron holography with a atage-scanning system.",日本金属学会2012秋期大会,愛媛大学,松山市,日本,(2012/9/17-19).
- [266] 石川信博,竹口雅樹,稲見隆,"シリカ添加ウスタイトにおける高温下での析出現象",日本鉄鋼協会平成24年度秋期講演大会,愛媛大学,松山市,日本,(2012/9/17-19).

■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)

- [267] 清水禎,端健二郎,大木忍,野口隆志,"極低温空間での目視・画像化を可能にする技術の開発",2012年秋季低温工学・超電導学会,岩手県情報交流センターアイーナ,盛岡市,2012/11/07-2012/11/09
- [268] 清水禎,"NMRの被災,復旧の現状,今後の課題",超伝導科学技術研究会,第79回ワークショップ,全日通霞が関ビルディング 大会議室B,東京,2012/07/19

国際会議(一般)

- [269] Hideto Imai, HASHI Kenjiro, Takashi Sanada, Kazuhiro Kamiguchi, Atsushi Ito, Manabu Watanabe, Kei Kubobuchi, Masato Mogi, Masashi Matsumoto, Nobutaka Chiba, OHKI Shinobu, SHIMIZU Tadashi, Masaharu Hatano, Takashi Matsumoto, "6Li NMR spectroscopic investigation on local structures and battery properties of Li₂MnO₃ cathode materials", 222th Electrochemical Society Meeting, Hawaii Convention Center, Honolulu, Hawaii, 米国, 2012/10/07-2012/10/12
- [270] HASHI Kenjiro, SHIMIZU Tadashi, OHKI Shinobu, NOGUCHI Takashi, KIYOSHI Tsukasa, "Damage of a 930MHz NMR magnet in NIMS caused by the Tohoku earthquake", ICEC 24 - ICMC 2012, Fukuoka International Congress Center, 福岡市, 2012/05/14-2012/05/18

- [271] Mutsuo Igarashi, Takehito Nakano, GOTO Atsushi, HASHI Kenjiro, SHIMIZU Tadashi, Hanazawa Atsufumi, Yasuo Nozue, "NMR property of rubidium loaded sodalite", 16th International Symposium on Intercalation Compounds, Jezerka Congress Hotel, Sec-Ustupky, Czech Republic

国内学協会会議（一般）

- [272] 清水禎, 端健二郎, 大木忍, 野口隆志, "極低温空間での目視・画像化を可能にする技術の開発", 2012年秋季低温工学・超電導学会, 岩手県情報交流センターアイーナ, 盛岡市, 2012/11/07- 2012/11/09
- [273] 端健二郎, 後藤敦, 大木忍, 清水禎, "四極子核の磁場掃引NMR測定", 第51回固体NMR・材料フォーラム, 産業技術総合研究所 臨海新都心センター, 東京都, 2012/05/12
- [274] 大橋竜太郎, 川村祐史, 熊谷翼秀, 井田朋智, 水野元博, 大木忍, 丹所正孝, 清水禎, "酸化インジウムの ^{115}In NMR スペクトル解析", 第52回固体NMR・材料フォーラム, 大阪大学吹田キャンパス, 大阪市, 2012/10/17
- [275] 齋藤雅由, 魚住俊也, 菅野利彦, 梅林秀年, 清水禎, " ^{13}C -固体NMR緩和時間によるチーグラ・ナッタ触媒中の電子供与体の運動性の研究", 第61回高分子討論会, 名古屋工業大学, 名古屋市, 2012/09/19- 2012/09/21
- [276] 飯島隆広, 山瀬利博, 丹所正孝, 清水禎, "常磁性ポリ酸の固体 ^{95}Mo NMR", ウィンクあいち, 愛知県名古屋市, 2012/11/08- 2012/11/10
- [277] 後藤和馬, 石川徹, 嶋津沙織, 藪内直明, 駒場慎一, 武田和行, 後藤敦, 出口健三, 大木忍, 端健二郎, 清水禎, 石田祐之, "ナトリウムイオン電池負極炭素中のNaについての固体Na NMRによる解析", 第39回炭素材料学会年, 長野市生涯学習センターTOiGO, 長野市, 2012/11/28- 2012/11/30
- [278] 安東真理子, 及川格, 前川英己, 丹所正孝, 清水禎, 清野肇, "Y, Ca および Sc をドーピングしたセリアおよびジルコニア系酸化物イオン伝導体のO・タ17 NMRによる欠陥構造解析", 第146回日本金属学会, 筑波大学
- [279] 及川格, 安東真理子, 丹所正孝, 清水禎, 前川英己, "NMRによるペロブスカイト型プロトン伝導体の欠陥の解", 第148回日本金属学会, 東京都市大学
- [280] 垣木智行, 鋤柄宜, 丹所正孝, 清水禎, 徳武輝征, 篠原正樹, 松本哲也, 木村基哲, 遠藤守信, "高アルカリイオン吸蔵炭素材料の分子構造及び吸蔵メカニズム", 第53回電池討論会, ヒルトン福岡シーホーク, 福岡市, 2012/11/14 - 2012/11/16

■強力中性子線計測技術の開発と先進材料応用

国内学協会会議（招待）

- [281] Hideaki Kitazawa, Yukihiko KAWAMURA, Hiroaki MAMIYA Hiroaki, Noriki TERADA, Hiroyuki SUZUKI, Naohito TSUJII, Andreas DOENNI, Koji Kaneko, Naoto Metoki, Naoki Igawa, Akinori Hoshikawa, Toru Ishigaki, "Neutron scattering study toward to development of energy-efficient environment-friendly refrigeration technology", IUMRS-ICEM 2012, パシフィコ横浜, (2012/09/23-27).
- [282] 大沼正人, KOZIKOOWSKI Pawel Marek, KOPPOJUSuresh, Vacuumschmelze, Vacuumschmelze, "Structural Anisotropy of Amorphous Ribbons Annealed under the Stress", IUMRS-ICA 2012, 韓国(釜山), (2012/08/26-31)
- [283] 大沼正人, 大場洋次郎, KOZIKOOWSKI Pawel Marek, KOPPOJUSuresh, "Study on the Early Stage of Precipitation in Steels by Combined use of SANS and SAXS", アメリカ結晶学会年会, 合衆国(ボストン), (2012/07/28-08/01)

- [284] M. Ohnuma, Y. Oba, S. Koppoju, "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(テキサス), (2013/3/11-15)
- [285] Masamichi Nishino (invited), " Macroscopic nucleation and dynamical features caused by spin and lattice degrees of freedom in spin crossover systems", PDSTM2012 , CNRS campus of Meudon-Bellevue, Paris, (2012/05/23)

国内学協会会議（招待・依頼）

- [286] 北澤英明, "中性子散乱法による環境・エネルギー材料のマルチスケール解析", 第1回 TIA ナノグリーンセミナー, 物質・材料研究機構, (2012/07/20)
- [287] 北澤英明, 櫻井健次, 武田良彦, 加藤誠一, 虫明磨毅, 藤田大介, "SIMS 等を用いた吸着挙動の検討", 廃棄物減容のための Cs 動態研究に関する JAEA-NIMS 共同研究ミーティング, 電中研 大手町会議室, (2012/07/30)
- [288] 北澤英明, 河村幸彦, 門馬綱一, 加藤誠一, 辻井直人, 茂筑高士, Andreas DOENNI, Lukas Keller, Jiri Prchal, Pavel Javorsky, Junrong Zhang, 鳥居周輝, 米村雅雄, 神山 崇, "希土類 3 元系化合物の同相構造相転移", 第 4 回 J-PARC/MLF シンポジウム・茨城県ビームライン平成 23 年度成果報告会, 日本科学未来館, (2012/10/10-11)
- [289] 北澤英明, 虫明磨毅, 岩井秀夫, 山田裕久, 藤田大介, "微量分析技術による Cs の粘土層への吸着挙動", 第 10 回環境研究シンポジウム, 学術総合センター一橋記念講堂, (2012/11/14)
- [290] 北澤英明, 櫻井健次, 河野健一郎, 武田良彦, 虫明磨毅, 岩井秀夫, 藤田大介, 山田裕久, "TOF-SIMS による Cs-バーミキュライトの検討", 第三回 JAEA-NIMS「Cs 脱離機構解明と脱離法の開発」会合, NBF ユニックスビル, (2013/02/06)
- [291] 北澤英明, "中性子散乱法による環境・エネルギー材料のマルチスケール解析", 第 9 3 回 NIMS セミナー, 物質・材料研究機構, (2012/11/08)
- [292] 間宮広明, "がん温熱治療中に生じる磁性ナノ粒子の非平衡定常配向構造と発熱特性", 第 43 回ナノバイオ磁気工学専門研究会 東京 (2012/06/01)
- [293] 泉 富士夫, "粉末 X 線・中性子回折による構造精密化と電子・核密度分布の決定", 第 60 回固体イオニクス研究会, つくば市 (2012/5/31).

国際会議（一般）

- [294] Hideaki Kitazawa, Yukihiko KAWAMURA, Noriki TERADA, Hiroaki Mamiya, Hiroyuki SUZUKI, Andreas DOENNI, Koji Kaneko, Naoto Metoki, Naoki Igawa, "Neutron diffraction study of rare-earth compound Ho_5Pd_2 with a large magnetocaloric effect", The 19th International Conference on Magnetism (ICM2012), Busan (Korea), (July 8 – 13, 2012).
- [295] H. Ohtuka, V.A. Dinh, T. Ohno, K. Tsuzaki, H. Suzuki and H. Kitazawa, "Effects of carbon on magnetic properties and transformed structures in Fe-based alloys", The 3rd Int. Symp. On Steel Science ISSS2012, Kansai Seminar House, Kyoto (May 27-30, 2012).
- [296] H. Ohtsuka, V.A. Dinh, T. Ohno, K. Tsuzaki, H. Suzuki and H. Kitazawa, "Effects of Carbon on Magnetic Properties and Structures in Fe-Based Alloys", NIMS conference 2012, Epcoc Tsukuba, Japan (June 4-6, 2012).
- [297] M. Hase, V. Yu. Pomjakushin, L. Keller, A. Dönni, O. Sakai, T. Yang, R. Cong, J. Lin, K. Ozawa, and H. Kitazawa, Magnetism of $\text{SrM}_3\text{P}_4\text{O}_{14}$ ($M^{2+}=3d$ ions) investigated using neutron-scattering measurements, The 19th International Conference on Magnetism 2012 (ICM2012), Busan, Korea, (July 8 – 13, 2012).
- [298] H. Kuroe, R. Kino, R. Itoh, T. Hosaka, T. Hasegawa, T. Sekine, T. Kihara, M. Tokunaga, M. Hase, T. Takehana, H. Kitazawa, K. Oka, T. Ito, and H. Eisaki, "High field phase diagram in multiferroic $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ ", The 19th International Conference on Magnetism 2012 (ICM2012), Busan, Korea, (July 8 – 13, 2012).

- [299] H. Kuroe, K. Aoki, R. Itoh, T. Hosaka, T. Hasegawa, S. Hachiuma, M. Akaki, H. Kuwahara, T. Sekine, M. Hase, K. Oka, T. Ito, and H. Eisaki, "Zn-substitution effects in multiferroic $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ ", The 19th International Conference on Magnetism 2012 (ICM2012), Busan, Korea, (July 8 – 13, 2012).
- [300] R. Itoh, T. Hosaka, T. Hasegawa, H. Kuroe, T. Sekine, M. Hase, K. Oka, T. Ito, and H. Eisaki, "Cross-correlation effects in multiferroic $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ ", The 19th International Conference on Magnetism 2012 (ICM2012), Busan, Korea, (July 8 – 13, 2012).
- [301] T. Mochiku, Y. Hata, K. Yamaguchi, Y. Tsuchiya, A. Hoshikawa, K. Iwase, D. Sulistyanintyas, T. Ishigaki, H. Yasuoka, K. Hirata, "Annealing effect on structure and superconductivity in $\text{FeSr}_2\text{YCu}_2\text{O}_{6+\delta}$ magnetic superconductor", 25th International Symposium on Superconductivity (ISS2012), Tokyo, Japan, (Nov. 3-5, 2012).
- [302] K. Yamaguchi, K. Kinoshita, Y. Hata, T. Mochiku, H. Yasuoka, "Superconductivity of $\text{FeSr}_2\text{YCu}_2\text{O}_{+\delta}$ ", 3rd International Conference on Superconductivity and Magnetism, Istanbul, Turkey, (April 29-May 4, 2012).
- [303] S. Ooi, T. Mochiku, M. Tachiki, K. Hirata, "Vortex states of exfoliated $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ thin film with and without micro-hole array", 25th International Symposium on Superconductivity (ISS2012), Tokyo, Japan, (Nov 3-5, 2012).
- [304] H.S. Suzuki, N. Terada, A. Kikkawa, K. Kaneko, N. Metoki, "Magnetic structure transition in PrPd_3 ", The 19th international conference on Magnetism, Busan Korea, (July 8 – 13, 2012).
- [305] 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", INTERMAG2012, Vancouver, (May7-11, 2012)
- [306] H. Mamiya and S. Nimori, "A new approach to the characterization of aging, rejuvenation, and memory effects in magnetic systems", 19th International Conference on Magnetism, Busan, (July 8 – 13, 2012)
- [307] H. Mamiya and B. Jeyadevan, "Non-equilibrium steady states of magnetic nanoparticles in alternating magnetic fields and the biomedical applications", 2nd International Conference Asian Union of Magnetics Societies, Nara, (Oct 2 -5, 2012)
- [308] H. Mamiya, N. Terada, N. Tujii, H. Kitazawa, A. Hoshikawa, T. Ishigaki, "Re-examination of dilute spinel ferrites for eco-friendly refrigerants", IUMRS-ICEM2012, Yokohama, (Sep 23 – 28, 2012)
- [309] N. Terada, D. D. Khalyavin, P. Manuel, Y. Tsujimoto, K. Knight, P. G. Radaelli, H. S. Suzuki and H. Kitazawa, "Ferroelectric polarization induced by magnetic ordering in delafossite AgFeO_2 ", Join Eutropean Magnetic Symposia 2012 (JEMS2012) Parma, Italy (Sep 9-14, 2012)
- [310] S. Kimura, K. Watanabe, T. Fujita, M. Hagiwara, H. Yamaguchi, T. Kashiwagi, N. Terada, "Electromagnon Excitation of the Triangular Lattice Antiferromagnet CuFeO_2 in High Magnetic Fields", 10th International Conference on Research in High Magnetic Field (RHMF2012) Wuhan, China (Jul 3-6, 2012)

国内学協会会議（一般）

- [311] 北澤英明, "巨大磁気熱量効果を示す GdCo_2B_2 単結晶の磁気相図", 日本物理学会 2012 年秋季大会, (2012/09/18 ~ 2012/09/21).
- [312] 北澤英明, "希土類 3 元系化合物 TbXAl ($\text{X}=\text{Ni}, \text{Cu}, \text{Pd}$) の同相構造相転移", 日本中性子科学会第 12 回年会, 京都大学百周年時計台記念館, (2012/12/10 ~ 2012/12/11).
- [313] 北澤英明, 河村幸彦, Lukas Keller, 豊泉沙織, 寺田典樹, 間宮広明, AndreasDOENNI, Seongsu Lee, 目時直人, 金子耕土, 井川直樹, 田巻明, "磁気冷凍材料 R_5Pd_2 ($\text{R}=\text{Tb}, \text{Ho}$)

の中性子回折 II", 日本物理学会第 68 回年次大会, 広島大学東広島キャンパス, (2013/03/26 - 2013/03/29).

- [314] 北澤英明, Jiri Pospisil, Ajeya Gupta, 虫明磨毅, 辻井直人, 柳町治, " 巨大磁気熱量効果を示す GdCo_2B_2 単結晶の磁気相図 ", 日本物理学会 2012 年秋季大会, 横浜国立大学, (2012/09/18 - 2012/09/21).
- [315] 大塚秀幸, V.A.Dinh, 大野隆央, 津崎兼彰, " 第一原理計算を用いた侵入型元素を含む bcc-Fe の磁気モーメントおよび軸比の計算 ", 日本金属学会 2012 年秋期講演大会 愛媛大学 城北キャンパス (2013.9.17-19)
- [316] 大塚秀幸, V.A.Dinh, 大野隆央, 津崎兼彰, " BCC-Fe における炭素位置と軸比・磁気モーメントに及ぼす炭素の効果の第一原理計算 ", 日本鉄鋼協会 第 164 回秋期講演大会 愛媛大学 城北キャンパス (2013.9.17-19)
- [317] 大塚秀幸, V.A.Dinh, 大野隆央, 津崎兼彰, 北澤英明, 中村照美, 土谷浩一, " 第一原理計算によるマルテンサイトの軸比と磁気モーメント ", 共用・計測 合同シンポジウム (2013) 低炭素研究ネットワーク研究成果報告会 / 微細構造解析プラットフォーム・ワークショップ / NIMS 先端計測シンポジウム (2013)
- [318] 大塚秀幸, V.A.Dinh, 大野隆央, 津崎兼彰, 北澤英明, 中村照美, 土谷浩一, " 第一原理計算を用いた bcc-Fe の軸比 ", 日本金属学会 2013 年春期講演大会, 東京理科大学神楽坂キャンパス (2013.3.27-29)
- [319] 青木謙人, 佐藤輔, 木野亮, 保坂朋宏, 伊藤龍亮, 長谷川卓哉, 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 Zn 置換効果 II", 2012 年秋季大会, 横浜国立大学, (2012.9.18-21)
- [320] 長谷川卓哉, 木野亮, 佐藤輔, 青木謙人, 伊藤龍亮, 保坂朋宏, 黒江晴彦, 関根智幸, 木原工, 徳永将史, 長谷正司, 竹端寛治, 北澤英明, 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 ", 2012 年秋季大会, 横浜国立大学, (2012.9.18-21)
- [321] 保坂朋宏, 木野亮, 佐藤輔, 青木謙人, 伊藤龍亮, 長谷川卓哉, 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 $(\text{CuZn})_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ の磁場 - 温度相図 ", 2012 年秋季大会, 横浜国立大学, (2012.9.18-21)
- [322] 佐藤輔, 木野亮, 青木謙人, 保坂朋宏, 伊藤龍亮, 長谷川卓哉, 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 $(\text{CuZn})_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ のラマン散乱 ", 2012 年秋季大会, 横浜国立大学, (2012.9.18-21)
- [323] 伊藤龍亮, 木野亮, 佐藤輔, 青木謙人, 保坂朋宏, 長谷川卓哉, 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 ", 2012 年秋季大会, 横浜国立大学, (2012.9.18-21)
- [324] 木野亮, 佐藤輔, 青木謙人, 保坂朋宏, 伊藤龍亮, 長谷川卓哉, 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 $(\text{CuZn})_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ の比誘電率及び電気分極測定 ", 2012 年秋季大会, 横浜国立大学, (2012.9.18-21)
- [325] 安井幸夫, 岡崎竜二, 寺崎一郎, 長谷正司, 萩原雅人, 益田隆嗣, 榊原俊朗, " CuO_2 リボン鎖を持つ $\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ の特異な基底状態と磁場効果 ", 2012 年秋季大会, 横浜国立大学, (2012.9.18-21)
- [326] 萩原雅人, 益田隆嗣, 榊原俊朗, 安井幸夫, 岡崎竜二, 寺崎一郎, 長谷正司, " 一次元量子スピン磁性体 $\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ の磁場誘起相 ", 2012 年秋季大会, 横浜国立大学, (2012.9.18-21)
- [327] 星野侑宏, 新聡一郎, 後藤貴行, 長谷正司, 佐々木孝彦, " 擬一次元競合鎖 $\text{Cs}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ における ^{133}Cs -NMR", 2012 年秋季大会, 横浜国立大学, (2012.9.18-21)
- [328] 星野侑宏, 新聡一郎, 後藤貴行, 長谷正司, 佐々木孝彦, " 擬一次元競合鎖 $\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ における ^{87}Rb -NMR", 2012 年秋季大会, 横浜国立大学, (2012.9.18-21)

- [329] 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 V", 2012 年秋季大会, 横浜国立大学,(2012.9.18-21)
- [330] 益田隆嗣,安井幸夫,長谷正司,萩原雅人,河村聖子,中島健次,富安啓輔,寺崎一郎,菊地龍弥,稲村泰弘,左右田稔,"強磁性フラストレート鎖 $\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ の磁気励起", 第 68 回年次大会 (2013 年), 広島大学,(2013.3.26-29)
- [331] 成瀬晃樹,川股隆行,大野真澄,松岡禎知,長谷正司,黒江晴彦,関根智幸,佐々木孝彦,岡邦彦,伊藤利充,永崎洋,小池洋二,"擬 1 次元反強磁性体 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 単結晶における熱伝導と磁気秩序", 第 68 回年次大会 (2013 年), 広島大学,(2013.3.26-29)
- [332] 青木謙人,佐藤輔,木野亮,保坂朋宏,伊藤龍亮,長谷川卓哉,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 Zn 置換効果 III", 第 68 回年次大会 (2013 年), 広島大学,(2013.3.26-29)
- [333] 木野亮,佐藤輔,青木謙人,保坂朋宏,伊藤龍亮,長谷川卓哉,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 $(\text{CuZn})_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ の比誘電率及び電気分極測定 II", 第 68 回年次大会 (2013 年), 広島大学,(2013.3.26-29)
- [334] 佐藤輔,木野亮,青木謙人,保坂朋宏,伊藤龍亮,長谷川卓哉,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 $(\text{CuZn})_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ のラマン散乱 II", 第 68 回年次大会 (2013 年), 広島大学,(2013.3.26-29)
- [335] 黒江晴彦,小池秀弥,工藤吉喜,青木謙人,佐藤輔,木野亮,保坂朋宏,伊藤龍亮,長谷川卓哉,関根智幸,長谷正司,川崎郁斗,渡邊功雄,岡邦彦,伊藤利充,永崎洋," $(\text{CuZn})_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ の μSR 測定", 第 68 回年次大会 (2013 年), 広島大学,(2013.3.26-29)
- [336] 星野侑宏,新聡一郎,後藤貴行,長谷正司,佐々木孝彦,"擬一次元競合鎖 $\text{A}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ($\text{A} = \text{Rb}$ or Cs) における ^{87}Rb -NMR および ^{133}Cs -NMR", 第 68 回年次大会 (2013 年), 広島大学,(2013.3.26-29)
- [337] 長谷正司,"低次元スピン系とフラストレーションスピン系の中性子散乱研究", 物性研究所客員所員講演会, 東京大学物性研究所柏の葉キャンパス (2012.4.19)
- [338] 安井幸夫,長谷正司,富安啓輔,河村聖子,中島健次,加倉井和久,益田隆嗣,"強磁性フラストレート鎖 $\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ の非弾性中性子散乱", JAEA-CROSS プロジェクト研究「機能性物質の構造と電子物性」ミニ研究会,T's 横浜パシフィック ホール 2, (2012.9.21-22)
- [339] 安井幸夫,寺崎一郎,長谷正司,萩原雅人,左右田稔,益田隆嗣,富安啓輔,河村聖子,中島健次,加倉井和久," CuO_2 リボン鎖を持つ $\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ の中性子磁気非弾性散乱", 第 4 回 J-PARC/MLF シンポジウム, 日本科学未来館, (2012.10.10-11)
- [340] 安井幸夫,寺崎一郎,長谷正司,萩原雅人,左右田稔,益田隆嗣,富安啓輔,河村聖子,中島健次,加倉井和久," CuO_2 リボン系 $\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ の中性子磁気非弾性散乱", 日本中性子科学会・第 12 回年会, 京都大学,(2012.12.10-11)
- [341] 長谷正司,"中性子散乱測定を利用した 3d 金属酸化物の磁性の研究", 第 6 回三機関連携量子複雑現象研究会,NIMS,(2013.1.21)
- [342] 亀山太一,小間香保里,松葉健,吉澤俊介,小関泰二,金子真一,竹屋浩幸,茂筑高士,平田和人,西田信彦,"超伝導量子磁束ダイナミクスの実空間高速測定", 日本物理学会第 68 回年次大会, 広島大学,(2013.3.26-29)
- [343] 町田理,藤澤唯太,五十嵐圭,大井修一,茂筑高士,立木実,小森和範,平田和人,坂田英明," IrTe_2 における走査トンネル分光", 日本物理学会第 68 回年次大会, 広島大学,(2013.3.26-29)
- [344] 藤澤唯太,町田理,五十嵐圭,大井修一,茂筑高士,立木実,小森和範,平田和人,坂田英明," IrTe_2 の単結晶育成とその評価", 日本物理学会第 68 回年次大会, 広島大学,(2013.3.26-29)

- [345] 大井修一, 茂筑高士, 立木実, 平田和人, "メゾスコピック Bi2212 高温超伝導体における渦糸状態", 日本物理学会第 68 回年次大会, 広島大学, (2013.3.26-29)
- [346] 平田和人, 大井修一, 茂筑高士, "アンチドット格子を有する Bi-2212 系の c 軸方向抵抗", 日本物理学会第 68 回年次大会, 広島大学, (2013.3.26-29)
- [347] 鈴木悠介, 茂筑高士, 柏木隆成, 吉崎亮造, 門脇和男, "Bi 系トポロジカル絶縁体の磁場中輸送特性", 日本物理学会第 68 回年次大会, 広島大学, (2013.3.26-29)
- [348] 茂筑高士, 鈴木悠介, 松下能孝, 土屋佳則, 藤井宏樹, 小林剛, 勝矢良雄, 田中雅彦, 坂田修身, 門脇和男, " $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ の結晶構造解析", 日本物理学会第 68 回年次大会, 広島大学, (2013.3.26-29)
- [349] 茂筑高士, 鈴木悠介, 松下能孝, 土屋佳則, 藤井宏樹, 小林剛, 勝矢良雄, 田中雅彦, 坂田修身, 門脇和男, "Cu をドーブしたトポロジカル絶縁体 Bi_2Se_3 の結晶構造", 日本結晶学会平成 24 年度年会, 東北大学, (2012.10.25-26)
- [350] 山口和宏, 畑慶明, 茂筑高士, 安岡宏, " $\text{FeSr}_2\text{YCu}_2\text{O}_{6+\delta}$ の超伝導特性 II", 日本物理学会 2012 年秋季大会, 横浜国立大学, (2012.9.18-21)
- [351] 茂筑高士, 畑慶明, 山口和宏, 土屋佳則, 星川晃範, 岩瀬謙二, Dyah Sulistyantyas, 石垣徹, 安岡宏, 平田和人, " $\text{FeSr}_2\text{YCu}_2\text{O}_{6+\delta}$ におけるアニール効果", 日本物理学会 2012 年秋季大会, 横浜国立大学, (2012.9.18-21)
- [352] 山口和宏, 木下和樹, 畑慶明, 茂筑高士, 安岡宏, " $\text{FeSr}_2\text{LnCu}_2\text{O}_{6+y}$ の希土類元素の置換効果", 粉体粉末冶金協会平成 24 年度春季大会, 京都工芸繊維大学, (2012.5.22-24)
- [353] 鈴木博之, 寺田典樹, 目時直人, 金子耕士, " PrPd_3 の磁気構造", 日本物理学会第 68 回年次大会, 広島大学 東広島市, (2013/3/26 -29)
- [354] 西野正理, "弾性的長距離相互作用系における界面成長 非平衡系の物理", 京大基礎研究会, 湯川記念館, (2012.8.2)
- [355] 西野正理, 宮下精二, K. Boukheddaden, F. Varret, "スピנקロスオーバー系におけるドメイン成長", 日本物理学会 2012 年秋季大会, 横浜国大, (2012.9.18)
- [356] 西野正理, 宮下精二, K. Boukheddaden, F. Varret, "スピנקロスオーバー系の臨界現象における短距離相互作用の効果", 日本物理学会 2013 年年次大会, 広島大, (2013.3.26)
- [357] 間宮広明, 二森茂樹, 寺田典樹, 北澤英明, 星川晃範, 石垣徹, "幾何学的にフラストレートした磁性体 ZnFe_2O_4 におけるスピン秩序の成長と破壊,そして再生", 第 4 回 MLF シンポジウム 東京 (2012.10.10- 11)
- [358] 間宮広明, バラチャンドランジャヤデワン, "がんの新しい温熱治療の際に生じる強磁性ナノ粒子の非平衡配向状態", 日本物理学会 2012 年秋季大会 横浜 (2012.9.18 -21)
- [359] 間宮広明, 二森茂樹, 寺田典樹, 北澤英明, 星川晃範, 石垣徹, "幾何学的にフラストレートした磁性体におけるスピン秩序の再生", 日本中性子科学会第 12 回年会 京都 (2012.12.10 -11)
- [360] 間宮広明, "磁性粒子イメージングにおける大振幅交流磁場への非線形非平衡応答", 平成 24 年度 磁性流体連合講演会 京都 (2012.11.29)
- [361] 間宮広明, 二森茂樹, 寺田典樹, 北澤英明, 星川晃範, 石垣徹, "フラストレートした反強磁性体 ZnFe_2O_4 におけるスピン秩序の成長と若返り,そして再生", 日本物理学会第 68 回年次大会 東広島 (2013.3.26 - 29)
- [362] 辻井直人, "カゴ状構造を持つ Yb 化合物の合成と物性", 日本物理学会 第 68 回年次大会, 広島大学 (2013/03/26 - 29).

- [363] 鳴海康雄, 森岡貴之, 齋藤康太, 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, " 強磁場軟 X 線 MCD による三角格子反強磁性体 CuFeO_2 のスピン・軌道状態の解明 ", 2012 年日本物理学会秋季大会, 横国大 (2012/09/18 - 21)
- [364] 玉造博夢, 満田節生, 中島多朗, 金子周史, 保坂翔太, 竹端寛治, 高増正, 寺田典樹, 北澤英明 " 磁性誘電性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 (その 2)", 2012 年日本物理学会秋季大会, 横国大 (2012/09/18 -21)
- [365] 中村真一, 小林康浩 C, 北尾真司, 瀬戸誠, 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 II", 2012 年日本物理学会秋季大会, 横国大 (2012/09/18 - 2012/09/21)
- [366] 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 の円偏光 ESR", 2013 年日本物理学会年次大会, 広島大 (2013/03/26 - 29).
- [367] 金子周史, 中島多朗, 満田節生, 田中良和, 寺田典樹, 脇本秀一, 武田全康, 加倉井和久, "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・結晶構造の精密探査 (その 2) ", 2013 年日本物理学会年次大会, 広島大 (2013/03/26 - 29).
- [368] 玉造博夢, 金子周史, 堀川哲, 鈴木主翼, 保坂翔太, 中島多朗, 満田節生, 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 における多段磁場誘起磁気秩序に固有な誘電緩和の Hybrid-Magnet(28T) を用いた探査 ", 2013 年日本物理学会年次大会, 広島大 (2013/03/26 - 29).

■放射光を利用した先進計測技術の開発と先進材料応用

国内学協会会議 (招待・依頼)

- [369] 桜井健次, " イントロダクトリートーク ", 「薄膜・多層膜の埋もれた界面の解析 ー高度な量子ビーム源による新しい研究の方向性研究会」, 高エネルギー加速器研究機構 (つくば市), 2012.6.26 ~ 28

国際会議 (一般)

- [370] Kenji Sakurai, Vallerie Ann Innis-Samson, Hiromi Eba and Mari Mizusawa, "XAFS imaging by projection-type X-ray fluorescence microscope, 15th International Conference on X-Ray Absorption Fine Structure", Beijing, China, July 22-28, 2012,
- [371] V.A. Innis-Samson, M. Mizusawa, K. Sakurai, "Synchrotron Micro-XRF Elemental Analysis of the Mussel Shell *Perna Viridis* from Manila Bay", Philippines, Denver Marriott Tech Center Hotel, Denver, Colorado, USA, August 6-10, 2012
- [372] V.A. Innis-Samson and K. Sakurai, "Thickness Dependence of the Hydrophilic-Hydrophobic Switching Function of Methylcellulose Thin Films: An X-ray Reflectivity Study", Denver Marriott Tech Center Hotel, Denver, Colorado, USA, August 6-10, 2012
- [373] K. Stoev and K. Sakurai, "Quick X-ray Reflectivity of Spherical Samples", Denver Marriott Tech Center Hotel, Denver, Colorado, USA, August 6-10, 2012
- [374] K. Sakurai and M. Mizusawa, "X-ray Fluorescence Imaging of Growing Chemical Patterns", Denver Marriott Tech Center Hotel, Denver, Colorado, USA, August 6-10, 2012
- [375] K. Sakurai, V. A. I.-Samson, M. Mizusawa and H. Eba, "Non-Scanning Type X-Ray Fluorescence and X-Ray Diffraction Imaging and the Applications", IUMRS-International Conference on Electronic Materials (IUMRS-ICEM 2012), Pacifico Yokohama, Yokohama, Japan, September 23-28, 2012

- [376] V. A. I.-Samson, M. Mizusawa and K. Sakurai, "High resolution distribution of major and trace elements in the calcite shell layer of the Mussel shell *Perna Viridis* from Manila Bay", Philippines: A synchrotron micro-XRF study, IUMRS-International Conference on Electronic Materials (IUMRS-ICEM 2012), Pacifico Yokohama, Yokohama, Japan, September 23-28, 2012
- [377] K. Sakurai and K. Stoev, "Computer modeling of convex and concave samples for q-XRR setups", International Grazing-Incidence Small Angle Scattering Meeting, Kyoto Institute of Technology, Japan, November 14-15, 2012,
- [378] V. A. I.- Samson, M. Mizusawa, K. Sakurai, "Probing Heterogeneous Structures on Surfaces by X-ray and Neutron Reflection Tomography", International Grazing-Incidence Small Angle Scattering Meeting, Kyoto Institute of Technology, Japan, November 14-15, 2012,

国内学協会会議（一般）

- [379] 桜井健次, 水沢まり, "成長する化学パターンの蛍光X線イメージング", 日本顕微鏡学会 第68回学術講演会, エポカルつくば(つくば市), 2012..5.14 ~ 16
- [380] Vallerie Samson, 水沢まり, 桜井健次, "X線反射トモグラフィ", 日本顕微鏡学会 第68回学術講演会, エポカルつくば(つくば市), 2012..5.14 ~ 16
- [381] Vallerie Samson, 水沢まり, 桜井健次, "Recent quick reflectivity measurements with laboratory X-ray source", 「薄膜・多層膜の埋もれた界面の解析 ー高度な量子ビーム源による新しい研究の方向性」研究会, 高エネルギー加速器研究機構(つくば市), 2012.6.26 ~ 28
- [382] 桜井健次, Vallerie Ann Innis-Samson, 水沢まり, "クイックX線反射率装置の開発", 第48回X線分析討論会, 名古屋大学 野依記念学術交流館, 2012.10.31 ~ 11.2
- [383] 水沢まり, 桜井健次, "投影型X線顕微鏡による多結晶X線回折イメージング", 第48回X線分析討論会, 名古屋大学 野依記念学術交流館, 2012.10.31 ~ 11.2
- [384] Vallerie Ann Innis Samson and Kenji Sakurai, "Surface Property and X-ray Reflectivity Evaluation of the Thickness Dependence of the Hydrophobic Switching Nature of Methylcellulose Ultra-Thin Films", 第48回X線分析討論会, 名古屋大学 野依記念学術交流館, 2012.10.31 ~ 11.2
- [385] Krassimir Stoev and Kenji Sakurai, "Sample Curvature Effects in Quick X-Ray Reflectivity", 第48回X線分析討論会, 名古屋大学 野依記念学術交流館, 2012.10.31 ~ 11.2
- [386] Vallerie Ann Innis Samson, Mari Mizusawa and Kenji Sakurai, "X-ray and Neutron Reflection Tomography: New Complementary Techniques for Surface Imaging", 第48回X線分析討論会, 名古屋大学 野依記念学術交流館, 2012.10.31 ~ 11.2
- [387] Vallerie Ann Innis Samson, Mari Mizusawa and Kenji Sakurai, Synchrotron μ -XRF characterization of the Mussel shell *Perna Viridis* from Manila Bay, Philippines, 第48回X線分析討論会, 名古屋大学 野依記念学術交流館, 2012.10.31 ~ 11.2
- [388] 桜井健次, Vallerie Ann Innis-Samson, 江場宏美, 水沢まり, "投影型蛍光X線顕微鏡によるXAFSイメージング", 第48回X線分析討論会, 名古屋大学 野依記念学術交流館, 2012.10.31 ~ 11.2
- [389] 桜井健次, 水沢まり, "成長する化学パターンの蛍光X線イメージング", 第48回X線分析討論会, 名古屋大学 野依記念学術交流館, 2012.10.31 ~ 11.2
- [390] 桜井健次, 水沢まり, "成長する化学パターンの蛍光X線イメージング", 物構研サイエンスフェスタ, エポカルつくば, 2013.3.14-15
- [391] 桜井健次, Vallerie Ann Innis-Samson, 水沢まり, "X線反射率のリアルタイム計測", 2013年応用物理学会春季学術講演会, 神奈川工科大学, 2013.3.27-30

[392] Vallerie Ann Innis-Samson, Mari Mizusawa and Kenji Sakurai, "Probing Heterogeneous Structures on Surfaces by X-ray and Neutron Reflection Tomography", 2013 年応用物理学会春季学術講演会, 神奈川工科大学, 2013.3.27-30

[393] 桜井健次, 水沢まり, "X 線投影顕微鏡による化学反応の蛍光 X 線動画イメージング", 2013 年応用物理学会春季学術講演会, 神奈川工科大学, 2013.3.27-30

3. プレス発表

■先端表面敏感計測技術の開発と先進材料応用

- [1] 倉橋光紀, 山内泰, 「分子軸とスピンの向きを指定した酸化反応を世界で初めて実現」(2012.4.26)
- [2] 倉橋光紀, 山内泰, 「酸化鉄表面スピン特性の解明と大幅な改善に成功」(2012.5.25)

■先端表層領域計測技術の開発と先進材料応用

- [3] 阿部英樹, 吉川英樹, 原徹「燃料電池電極触媒活性 15 倍向上: 金属ナノ粒子可溶化技術の開発に成功」(平成 24 年 4 月 23 日)

■超先端電子顕微鏡技術の開発と先進材料応用

- [4] 日刊工業新聞「「スキルミオン結晶」微小電力駆動に成功」(2012.8.8) 理研・東大との共同研究。
- [5] 日経産業新聞「スピン, 低電流で変化, 省電力メモリー開発に道」(2012.8.23) 理研・東大との共同研究。

■強力中性子線計測技術の開発と先進材料応用

- [6] 日刊工業新聞等「非磁性原子を置換することで磁性・誘電特性の制御に成功」一次世代メモリデバイスの開発に新しいアイデア (2012.8.8)

4. 特許

■先端表面敏感計測技術の開発と先進材料応用

- [1] 特願 2012-132445, 山内泰, プラットアンドリュー, 倉橋光紀, オゾンビーム発生装置, 2012/6/12
- [2] 特願 2012-141133, 石井真史, 高温インピーダンス測定装置, 2012/6/22
- [3] 特願 2012-149031 ザンハン, 唐捷, 秦禄昌, ユエンジンシ, 新谷紀雄, 山内泰, 六ホウ化金属冷電界エミッター、その製造方法及び電子銃, 2012/7/3
- [4] 特願 2012-168532 ザンハン, 唐捷, 秦禄昌, ユエンジンシ, 新谷紀雄, 山内泰, 金属ホウ化物フィールドエミッター作製方法, 2012/7/30
- [5] 登録 5051634 鈴木拓, 山内泰, イオンビーム発生方法とそれを実施する為のイオンビーム発生装置, 2012/8/3

■先端表層領域計測技術の開発と先進材料応用

- [6] 登録 5207271 田中博美, 吉川英樹, 高温超電導単結晶上での面内型ジョセフソン接合形成法, 2013/3/1

- [7] 特願 2012-090413 阿部英樹, サラバナンゴビンダッチャリ, 原徹, 吉川英樹, 山下良之, 上田茂典, 小林啓介, ナノ粒子包摂デンドリマー集積電極触媒及びその製造方法, 2012/4/11
- [8] 特願 2012-136453 大橋直樹, 吉川英樹, 廣瀬左京, 抵抗スイッチングデバイス, 2012/6/16
- [9] 特願 2012-256243 阿部英樹, ノールアクマルファディル, 村上秀之, 吉川英樹, 山下良之, 上田茂典, 田邊豊和, グバラベンカタラメッシュ, サラバナンゴビンダッチャリ, 有賀克彦, 石原伸輔, 小径 Ni₃C ナノ粒子及びその製造方法, 小径 Ni₃C ナノ粒子含有電極触媒及びその製造方法, 2012/11/22
- [10] 特願 2012-287587 阿部英樹, ノールアクマルファディル, 村上秀之, 吉川英樹, 山下良之, 上田茂典, 田邊豊和, グバラベンカタラメッシュ, サラバナンゴビンダッチャリ, 耐酸化性 NiAl ナノ粒子及びその製造方法, 耐酸化性 NiAl ナノ粒子含有ボンドコート層, 2012/12/28
- [11] 特願 PCT/JP2013-053457 抵抗スイッチングデバイスおよびその製造方法, 2013/2/14

■超先端電子顕微鏡技術の開発と先進材料応用

- [12] 特願 2012-090413 阿部英樹, サラバナンゴヴィンダッチャリ, 原徹, 吉川英樹, 山下良之, 上田茂典, 小林啓介, ナノ粒子包摂デンドリマー集積電極触媒及びその製造方法, 2012/04/11
- [13] 特願 2012-115599 阿部英樹, フランシスマーラーオキシリア, 石原伸輔, 田邊豊和, サラバナンゴヴィンダッチャリ, グバラベンカタラメッシュ, 原徹, 許亜, 菱田俊一, 有賀克彦, ナノ単結晶板材集積触媒及びその製造方法, 2012/05/21
- [14] 登録 5077943 御手洗容子, 原徹, 細田秀樹, 三浦誠司, PtTi 高温形状記憶合金, 2012/09/07
- [15] 特願 PCT/JP2012/067988 御手洗容子, 川喜多麻美子, 平徳海, 原徹, 高温形状記憶合金, 2012/7/13
- [16] 登録 5187844 平野敏幸, 原徹, 出村雅彦, 楊君友, 許亜, CO 酸化触媒, 2013/02/01
- [17] 登録 5187845 平野敏幸, 原徹, 出村雅彦, 楊君友, 許亜, メタノール分解触媒, 2013/02/01
- [18] 特願 2012-041460 サラバナンゴヴィンダッチャリ, 山下良之, 原徹, 吉川英樹, 小林啓介, 阿部英樹, 上田茂典, ナノ粒子包摂デンドリマー蛍光体及びその製造方法, 2012/3/1
- [19] 特願 2012-101654 竹口雅樹, 三石和貴, 原田研, 透過型電子顕微鏡及び電子線干渉法, 2012/4/26

■強力中性子線計測技術の開発と先進材料応用

- [20] 特願 2013-000652 加藤誠一, 原田幸明, セシウム除染法, 2013/1/7
- [21] 特願 2013-000681 加藤誠一, 原田幸明, セシウム抽出法, 2013/1/7
- [22] 特願 2013-003068 原田幸明, 加藤誠一, セシウム除去方法及びこれに用いるセシウム除去装置, 2013/1/11

■放射光を利用した先進計測技術の開発と先進材料応用

- [23] 特願 2012-178025, 桜井健次, サムソン・ヴァレリー・アン・イニス, 水沢多鶴子, X線撮像装置及びその使用方法, 中性子線撮像装置及びその使用方法, 2012/8/10

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] Mitsunori Kurahashi and Yasushi Yamauchi, "Huge steric effects in surface oxidation of Si(100)", PHYSICAL REVIEW B 85, 161302(R) (2012)

■先端表層領域計測技術の開発と先進材料応用

- [2] Hua Jin, Shinotsuka Hiroshi, YOSHIKAWA Hideki, IWAI Hideo, ARAI Masao, TANUMA Shigeo, Sven Tougaard, "Evaluation of robustness to surface conditions of the target factor analysis method for determining the dielectric function from REELS : Application to GaAs", SURFACE AND INTERFACE ANALYSIS, 45 巻 6 号 (2012)

■超先端電子顕微鏡技術の開発と先進材料応用

- [3] M. Haruta, K. Kurashima, T. Nagai, H. Komatsu, Y. Shimakawa, H. Kurata, K. Kimoto, "Visualization of hybridization states with atomic resolution using electron energy loss spectroscopy mapping", Applied Physics Letters, 100, 163107 (2012).

■強磁場固体NMR計測技術の開発と先進材料応用

- [4] Ryutaro OHASHI, Masayoshi Saito, Takashi Fujita, Toshihito Nakai, Hiroaki Utsumi, DEGUCHI Kenzo, TANSHO Masataka, SHIMIZU Tadashi, "Observation of ^{47,49}TiNMR Spectra of TiCl₄/MgCl₂ Catalysts under an Ultrahigh Magnetic Field", CHEMISTRY LETTERS, Vol.141, No.12, 1563 ~ 1565

■強力中性子線計測技術の開発と先進材料応用

- [5] Noriki Terada, Dmitry D. Khalyavin, Pascal Manuel, Yoshihiro Tsujimoto, Kevin Knight, Paolo G. Radaelli, Hiroyuki S. Suzuki, and Hideaki Kitazawa, "Spiral-Spin-Driven Ferroelectricity in a Multiferroic Delafossite AgFeO₂", Phys. Rev. Lett. 109, 097203-1-4 (2012).

■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 and Kenji Sakurai, "Swelling in spin-coated methylcellulose ultra-thin films: effect on film structure, surface topography, and temperature-response property", Soft Matter, 2012, 8, 7351

Huge steric effects in surface oxidation of Si(100)

Mitsunori Kurahashi and Yasushi Yamauchi

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

(Received 5 October 2011; revised manuscript received 13 January 2012; published 19 April 2012)

We report an experimental evidence that the initial sticking probability (S_0) of O_2 on a clean Si(100) surface depends strongly on the alignment of O_2 molecules. S_0 was measured with a single spin-rotational state [$(J, M) = (2, 2)$] selected O_2 ($^3\Sigma_g^-$) beam. The temperature and translational energy dependence of S_0 indicate that oxidation via the direct process gives a sticking probability ratio of 1.7 between “helicopter” and “cartwheel” geometries, while the indirect process dominant at low temperatures and translational energies exhibits no appreciable steric effects. The present experiment reveals that oxidation via the direct process occurs only when the molecular axis is nearly parallel to the surface.

DOI: [10.1103/PhysRevB.85.161302](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.161302)

PACS number(s): 68.49.Df, 34.50.Lf, 68.47.Fg, 79.20.Rf

Reactions with molecular oxygen are of vital importance in many fields of natural science such as combustion, atmospheric chemistry, and surface science. Since an O_2 molecule has an anisotropic shape, the final product and/or the rate of oxidation could depend on its relative geometry. However, how such steric effects appear in individual oxidation reactions is not clear at all. For instance, the O_2 adsorption on clean metallic surfaces, although the preference of the geometry in which the O_2 axis is parallel to the surface has been theoretically predicted,¹⁻³ no such preference has been detected for clean Pd(100)^{4,5} and Ag(100)⁵ surfaces. The same questions may arise for clean semiconductor surfaces like Si. Indeed, the initial stage of Si oxidation has been studied extensively⁶⁻¹⁵ due to its importance in semiconductor technology. No experimental observations, however, have been reported for the steric effects in the Si oxidation. Instead it is known that the O_2 dissociation on Si is quite inefficient and therefore the rate-determining step in the oxide growth.⁶ Actually, the initial sticking probability (S_0) of O_2 on Si(100) is <0.2 even at the translational energy (E_{TE}) of 0.3 eV and at the substrate temperature (T_S) of 1000 K.⁸ However, the origin of this inefficiency is not understood well. Narrowness of the barrierless channels leading to the O_2 dissociation has been suggested to be one of the origins,⁹ but the recent calculation¹¹ does not support this. The inefficiency in the triplet-singlet conversion of an O_2 molecule moving at a finite velocity has also been considered as another factor.^{9,11} It might be reasonable to expect that the low S_0 is associated with the stringent geometrical requirement for the O_2 dissociation, but this is not clear because recent calculations^{10,11} have predicted rather low activation barriers (0.1–0.2 eV) for the perpendicular geometry.

In the present study, using a single spin-rotational state-selected O_2 beam developed recently by the authors,¹⁶ we have found that in the case of the direct process, O_2 reacts with a Si(100) surface only when the molecular axis is nearly parallel to the surface. This tendency persists even at $E_{TE} > 0.3$ eV, indicating that the activation barrier for the perpendicular geometry is much higher than 0.3 eV. The present study indicates that an O_2 beam with a definite rotational state permits a quantitative analysis of directionality in O_2 -surface interactions.

To investigate the steric effect in oxidation, we need an O_2 beam with a well defined rotational state. A magnetic

deflection technique permits the production of such a beam because the magnetic moment of O_2 , which originates from its spin, depends also on the rotational angular momentum (K).¹⁶⁻¹⁸ The quantum states of O_2 are represented with the total angular momentum (J) and its field projection (M).¹⁷⁻¹⁹ In the state $(J, M) = (2, 2)$, since the rotational state is nearly specified to be $K = 1$ and $M_K = 1$,^{16,19} the probability distribution for the O_2 axis direction is approximately equal to the square of the spherical harmonic function $|Y_1^1|^2 \propto \sin^2\theta$,²⁰ where θ is the polar angle relative to the magnetic field (H) direction [see Fig. 1(a)]. If we prepare an O_2 beam in the (2,2) state and transport it adiabatically to the sample position, we can realize the so-called helicopter/cartwheel geometries by directing H perpendicular/parallel to the surface [see Fig. 1(b)]. Because the molecular axis tends to be parallel to the surface for the helicopter geometry while both parallel and perpendicular configurations occur in the cartwheel geometry, the comparison of these two geometries enables us to discuss the steric effects in O_2 -surface interactions. We note that the effect of the rotational motion can be neglected because the rotational energy for the O_2 $K = 1$ state (~ 0.3 meV, see Ref. 17) is much smaller than the O_2 translational energies discussed in this study. In the present experiment, the O_2 molecules in the (2,2) state selected by a hexapole magnet¹⁶ were adiabatically transported to the analysis chamber, and the H direction at the sample position was controlled with three pairs of Helmholtz coils. Similar control of the quantization axis with H was successfully conducted for measuring the surface spin polarization with a triplet metastable He beam.²¹ The velocity of the (2,2) beam, which was controlled by changing both the ratio of the O_2 /He gas mixture in the nozzle and the number of the hexapole magnet elements, was determined with a Stern-Gerlach analysis.¹⁶

The sticking measurement was performed using the King-Wells method²² at normal incidence. An ion gauge (IG) was used to monitor the O_2 pressure during the sticking because of its high collection efficiency compared to a quadrupole mass spectrometer (QMS). Measurement with an IG was enabled because of the focusing effect of O_2 by the hexapole magnet, which allows O_2 to be the main content of the gas in the analysis chamber even at a low O_2 /He mixing ratio of $<5\%$. The sequence of measurement is illustrated in Fig. 1(c). The O_2 beam was introduced to the analysis chamber at $t = t_1$ with the shutter closed. Both O_2 and He contributed to the pressure rise

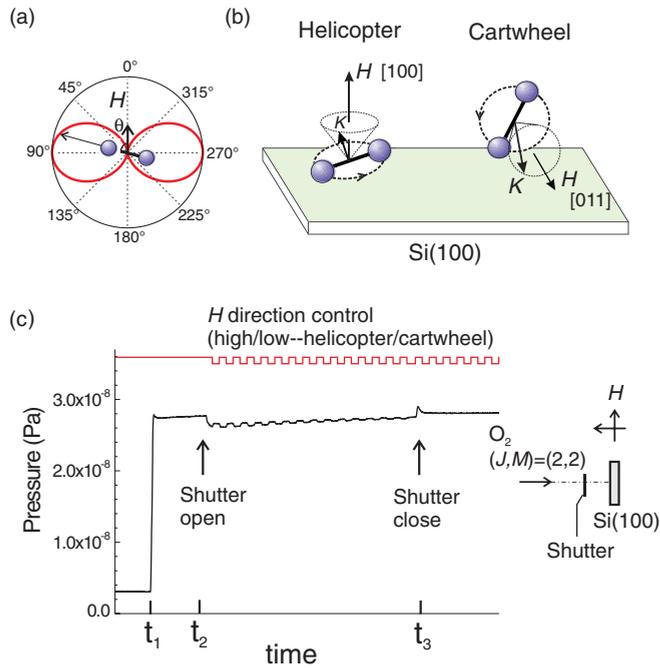


FIG. 1. (Color online) (a) Polar plot of the probability distribution for the angle between the molecular axis of O_2 [$(J, M) = (2, 2)$] with respect to the magnetic field direction. (b) Control of the helicopter and cartwheel geometries by the magnetic field direction. (c) Illustration for the sticking probability measurement and the raw data.

at $t = t_1$, but the contribution of O_2 [$P(O_2)$] was determined using a QMS after the sticking measurement. After opening the shutter at $t = t_2$, the pressure decreased by ΔP due to sticking onto the surface. Here, the sticking probability (S) is given by $\Delta P/P(O_2)$. The helicopter/cartwheel geometries [see Fig. 1(b)] were switched by changing the H direction ($|H| = 1$ G) every second following the control signal shown in Fig. 1(c). The IG was shielded with permalloy plates to eliminate the effects of the magnetic field on the ion current. The modulations observed in the IG signal reflect the difference in S between the two geometries. Figure 1(c) shows that the helicopter geometry, which exhibits larger ΔP , results in higher S , indicating that O_2 molecules parallel to the surface are more reactive than those perpendicular to the surface. The pressure recovered when the reaction was stopped by closing the shutter at $t = t_3$. The IG signal showed no modulations after $t = t_3$ although the field switching continued, indicating that the effect of the field change on the IG signal was almost completely removed. The beam flux was set to be $\sim 5 \times 10^{13}$ molecules/cm²/sec (~ 0.04 monolayers/sec) by adjusting the position of the O_2 beam source.

A piece of n -type Si wafer (resistivity $< 0.02 \Omega \text{ cm}$) with a size of $25 \times 5 \times 0.5$ mm was used as a sample. The sample surface was cleaned by direct resistive heating at 1473 K for 10 seconds followed by a gradual cool to 300 K. After this treatment, the low-energy electron diffraction pattern of the surface showed sharp spots corresponding to a clean Si(100) surface. The base pressure of the analysis chamber was better than 5×10^{-9} Pa.

The sticking curves measured at two different E_{TE} show different T_S dependencies similar to previous studies (see

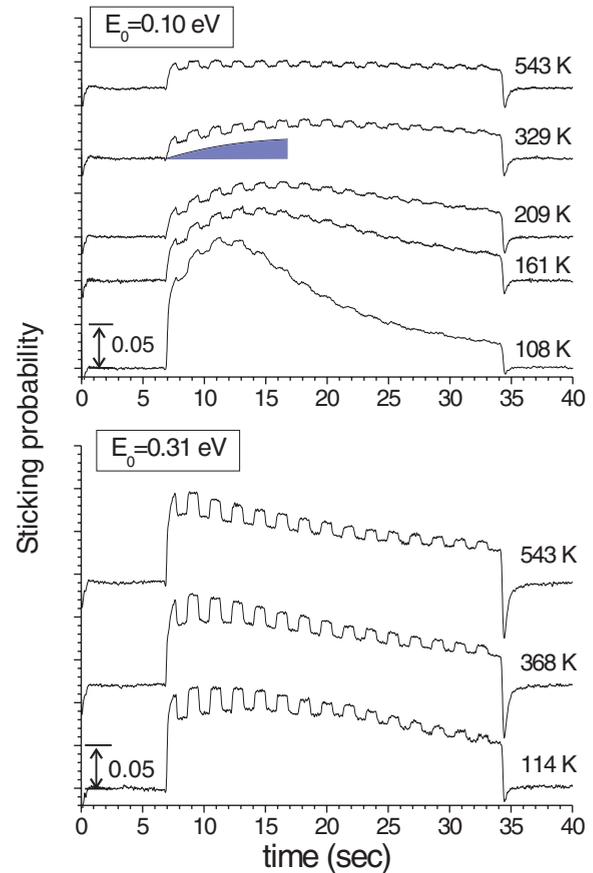


FIG. 2. (Color online) The time evolution of the sticking probability (S) measured at various substrate temperatures. The results for two different translational energies of 0.10 and 0.31 eV are presented.

Fig. 2).^{8,12,13} S decreases drastically with T_S at $E_{TE} = 0.10$ eV, while it is less sensitive to T_S at $E_{TE} = 0.31$ eV [see Figs. 2 and 3(a)]. This behavior has been explained as the coexistence of the precursor-mediated process and the direct process.^{8,12,13} The former depends largely on T_S and dominates at lower E_{TE} and T_S , while the latter is insensitive to T_S and dominates at higher E_{TE} and T_S .^{8,12,13} Recent molecular dynamics simulations have, however, suggested that the efficient sticking at low E_{TE} and T_S is due to the dynamical steering mechanism in which the low velocity molecules tend to be redirected to preferred orientations at lower T_S .^{1,23} In the following, we denote the process mediated by a precursor or the dynamic steering mechanism as the indirect process.

It is necessary to clarify how the indirect and direct processes contribute to the observed difference in S between the helicopter [$S(H)$] and cartwheel [$S(C)$] geometries. Note that, although both $S(H)$ and $S(C)$ show definite T_S dependencies especially at $E_{TE} = 0.10$ eV [see Figs. 2 and 3(a)], their difference is nearly temperature independent at $T_S < 300$ K [see Fig. 3(b)]. This indicates that the temperature-independent process, i.e., the direct process, is the main cause of the observed steric effects. In contrast, the ratio $S_0(H)/S_0(C)$ approaches to unity with decreasing $T_S < 300$ K [see Fig. 3(c)], indicating that the indirect process, which becomes dominant at lower T_S , has no appreciable steric effects. If the precursor mechanism is operating, the present results mean that the

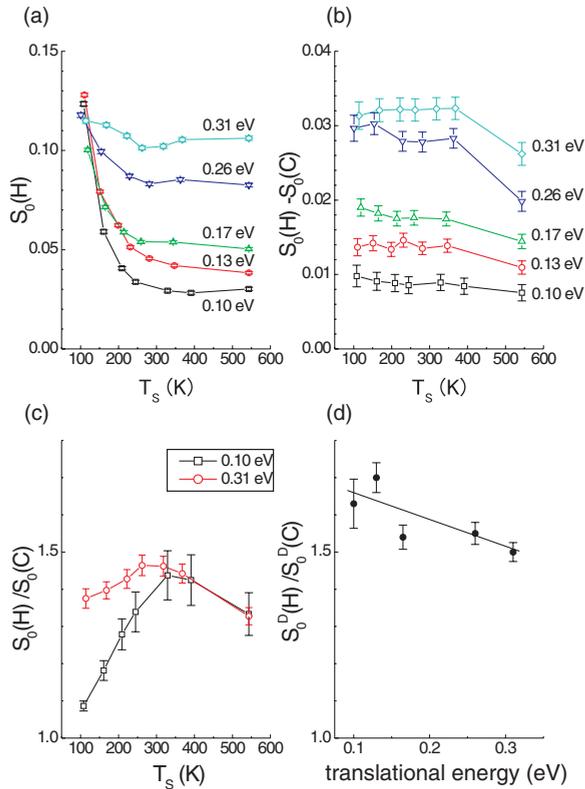


FIG. 3. (Color online) The temperature dependence of (a) S_0 for the helicopter geometry, (b) the difference in S_0 between the helicopter [$S_0(H)$] and cartwheel geometries [$S_0(C)$], and (c) their ratio. (d) The ratio in S_0 estimated for the direct process at various translational energies. The sticking probabilities measured at $T_S = 320$ – 360 K were used for the estimate. The line is a guide to the eye.

steric effect in the O_2 trapping process is negligibly weak. Considerable steric effects have been detected in the trapping probability of heteronuclear molecules,^{24,25} but such effect might be weaker in homonuclear molecules like O_2 because the anisotropy in the molecule-surface interaction potential would be much smaller.

Figure 2 shows that S initially increases, exhibits a broad peak, and then decreases with the exposure time. This means that the surface becomes more reactive to O_2 by adsorbing a small amount of O_2 . This tendency is remarkable when the indirect process is dominant, i.e., at lower E_{TE} and T_S . In addition, Fig. 2 shows that $S(H) - S(C)$, which may reflect the contribution of the direct process, decays slowly and monotonically without showing any peaks. Considering these results, the broad peak in S is expected to originate from the indirect process. To the best of our knowledge, there have been no reports on such an initial increase in the oxidation rate of Si(100). It has, however, been reported that Si atoms are ejected toward the surface¹⁴ and that the surface work function decreases at the early stage of oxidation.¹⁵ These phenomena, which have been ascribed to oxygen occupation of the dimer backbond site,^{14,15} might be associated with the observed initial increase in the oxidation rate. We note that the S_0 values reported previously^{8,13} are larger than those shown in Fig. 3(a). This might originate from the shape of the sticking curve (see Fig. 2). Although our S_0 values are those taken

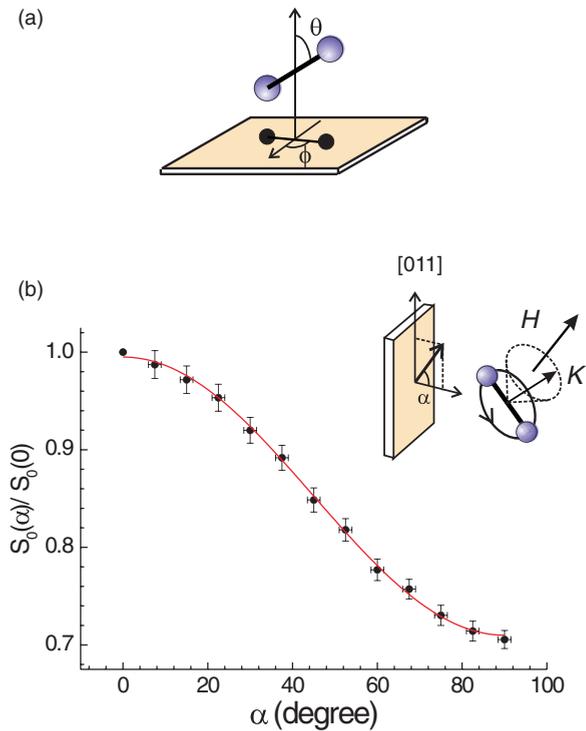


FIG. 4. (Color online) (a) The coordinate of an O_2 molecule relative to the surface. (b) The normalized initial sticking probability measured at $E_{TE} = 0.31$ eV and $T_S = 340$ – 350 K as a function of the polar angle α . The solid curve is a fit to the $\sin^2\alpha$ dependence described in the text.

just after opening the shutter, the reported values^{8,13} are close to those at the peak. Previous studies^{8,13} might be unable to resolve the initial increase in S and took the peak value as S_0 .

The steric factor for the direct process [$S_0^D(H)/S_0^D(C)$] can be estimated as follows. Since the sticking curves in Fig. 2 involve the contribution of the indirect process, we need to subtract its contribution (S^I) to derive $S_0^D(H)/S_0^D(C)$. As noted above, the broad peak in the sticking curve can be assigned to the indirect process. A background resulting in the broad peak is shown with a shaded area in the sticking curve measured at $T_S = 329$ K and $E_{TE} = 0.10$ eV (see Fig. 2). This corresponds to the lowest estimate for S^I obtained by assuming $S^I = 0$ at the moment of the shutter opening. The steric factor obtained after subtracting S^I estimated in this way [see Fig. 3(d)] can therefore be regarded as the lower limit of $S_0^D(H)/S_0^D(C)$.

How does the chemisorption rate of an incident O_2 molecule (R) depend on the direction of its axis relative to the surface? R may depend on the polar and azimuth angles of θ and ϕ relative to the surface [see Fig. 4(a)]. In the following, however, we neglect the ϕ dependence and later show the validity of this assumption. Considering the probability distribution of the molecular axis direction for the $O_2(2,2)$ state, the ratio of R averaged over the helicopter (R_H) and cartwheel (R_C) geometries, which is equal to the ratio $S(H)/S(C)$, is given by

$$\frac{R_H}{R_C} = \frac{\int_0^{\pi/2} R(\theta) \sin^3 \theta d\theta}{\int_0^{\pi/2} R(\theta) \sin \theta d\theta - \frac{1}{2} \int_0^{\pi/2} R(\theta) \sin^3 \theta d\theta}. \quad (1)$$

If the quantization axis for the (2,2) state has a polar angle α relative to the surface normal, the analytical expression for the averaged reaction rate R_α is reduced to $R_\alpha = R_H + (R_C - R_H) \sin^2 \alpha$. This relation was verified by measuring S as a function of α [see Fig. 4(b)]. This is also an experimental proof that the quantization axis is successfully controlled using the H direction. We changed the H direction within the surface plane and measured the variation of S to detect the ϕ dependence in R . However, the difference in S between $H/[001]$ and $[011]$ was $<1\%$ of S_0 . The ϕ dependence can therefore be neglected in the present case.

The characteristics of $R(\theta)$ are analyzed as follows for the direct process. Following Eq. (1), R_H/R_C is equal to 1 when $R(\theta)$ is a constant, while it has a higher limit of 2 when $R(\theta) = \delta(\theta - \pi/2)$. To reproduce the experimental value of $S_0^D(H)/S_0^D(C) \sim 1.7$ [see Fig. 3(d)], $R(\theta)$ therefore needs to have a larger value at around $\theta = \pi/2$. If we assume $R(\theta) = 0$ and 1 at $\theta = 0 - \chi$ and $\chi - \pi/2$, respectively, $\chi = \pi/3$ gives $R_H/R_C \sim 1.7$. This means that in the case of the direct process, only those molecules tilting to the surface plane within 30° react with the Si(100) surface. As mentioned above, because the steric factor shown in Fig. 3(d) gives a lower limit of $S_0^D(H)/S_0^D(C)$, the angular range within which the reaction occurs should be narrower than this. This almost exclusive preference for the parallel geometry is one of the origins for the inefficient O_2 dissociation on Si(100).

We note the followings as to the oxidation mechanism discussed in recent theoretical studies. First, Fig. 3(d) shows that the steric factor doesn't change largely with $E_{TE} < 0.3$ eV, indicating that the activation barrier for the perpendicular ($\theta = 0$) geometry is much higher than 0.3 eV. The activation barrier estimated by recent simulations (0.1–0.2 eV)^{10,11} cannot explain this. Second, the E_{TE} dependence of the steric factor in S_0 [see Fig. 3(c)] does not support the triplet-singlet (T - S)

conversion model^{9,11} suggested for explaining the decrease in S_0 with E_{TE} at <0.1 eV. The decrease of S_0 with E_{TE} has been attributed to the decrease in the T - S conversion rate with the increase of the O_2 velocity based on the Landau-Zener-Stueckelberg theory.^{9,11} If this is true, $S_0(H)/S_0(C)$ would not depend on E_{TE} because both $S_0(H)$ and $S_0(C)$ should be proportional to $E_{TE}^{-1/2}$.^{9,11} Recent calculations of the O_2 dissociation on Al(111) have indicated that the activation barriers for both the parallel and perpendicular geometries substantially increase by implementing the locally spin-constrained density functional theory.^{3,26} Si has no free electrons unlike Al, but similar increase in the activation barrier might occur because Si surfaces have metallic dangling bonds extending toward vacuum. A calculation including both the nonadiabatic effect and the spin selection rule might resolve the inconsistency between the experiment and the theory for the O_2 sticking on Si(100).

In summary, we have clarified the almost exclusive preference for the parallel geometry in the Si(100) oxidation via the direct process. Since the direct process is dominant at high-temperature conditions,^{8,12,13} the alignment control of O_2 might be effective for controlling the thermal oxidation of Si used for fabricating high performance devices. The present study has also established a precision method enabling analytical evaluation of the directionality in O_2 -surface interactions. Steric effects may play important roles in oxidation processes in which the O_2 dissociative adsorption is inefficient. The present method would be useful to analyze the mechanism of such processes.

The authors are thankful to Masanori Yata and Andrew Pratt for fruitful discussions. This research was supported by the Ministry of Education, Science, Sports and Culture, Grant-in-Aid for Scientific Research (B) (Grant No. 22360021).

- ¹A. Groß, A. Eichler, J. Hafner, M. J. Mehl, and D. A. Papaconstantopoulos, *Surf. Sci.* **539**, L542 (2003).
- ²M. Alatalo, S. Jaatinen, P. Salo, and K. Laasonen, *Phys. Rev. B* **70**, 245417 (2004); K. Moritani, M. Tsuda, Y. Teraoka, M. Okada, A. Yoshigoe, T. Fukuyama, T. Kasai, and H. Kasai, *J. Phys. Chem. C* **111**, 9961 (2007).
- ³J. Behler, K. Reuter, and M. Scheffler, *Phys. Rev. B* **77**, 115421 (2008).
- ⁴A. Gerbi, L. Savio, L. Vattuone, F. Pirani, D. Cappelletti, and M. Rocca, *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 6655 (2006).
- ⁵L. Vattuone, L. Savio, F. Pirani, D. Cappelletti, M. Okada, and M. Rocca, *Prog. Surf. Sci.* **85**, 92 (2010).
- ⁶T. Engel, *Surf. Sci. Rep.* **18**, 91 (1993).
- ⁷M. L. Yu and L. A. DeLouise, *Surf. Sci. Rep.* **19**, 285 (1994).
- ⁸B. A. Ferguson, C. T. Reeves, and C. B. Mullins, *J. Chem. Phys.* **110**, 11574 (1999).
- ⁹K. Kato, T. Uda, and K. Terakura, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 2000 (1998).
- ¹⁰X. L. Fan, Y. F. Zhang, W. M. Lau, and Z. F. Liu, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 016101 (2005).
- ¹¹A. Hellman, *Surf. Sci.* **603**, 173 (2009).
- ¹²T. Miyake, S. Soeki, H. Kato, T. Nakamura, A. Namiki, H. Kamba, and T. Suzuki, *Phys. Rev. B* **42**, 11801 (1990).
- ¹³M. Yata, Y. Uesugi-Saitow, M. Kitajima, A. Kubo, and V. E. Korsukov, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 206103 (2003); M. Yata, *Phys. Rev. B* **81**, 205402 (2010).
- ¹⁴D. G. Cahill and P. Avouris, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 326 (1992).
- ¹⁵S. Ogawa and Y. Takakuwa, *Surf. Sci.* **601**, 3838 (2007).
- ¹⁶M. Kurahashi and Y. Yamauchi, *Rev. Sci. Instrum.* **80**, 083103 (2009).
- ¹⁷N. A. Kuebler, M. B. Robin, J. J. Yang, A. Gedanken, and D. R. Herrick, *Phys. Rev. A* **38**, 737 (1988).
- ¹⁸V. Aquilanti, D. Ascenzi, D. Cappelletti, and F. Pirani, *Nature (London)* **371**, 399 (1994).
- ¹⁹M. Tinkham and M. W. P. Strandberg, *Phys. Rev.* **97**, 937 (1955).
- ²⁰H. W. Kroto, *Molecular Rotation Spectra* (Dover, New York, 2003).
- ²¹M. Kurahashi, T. Suzuki, X. Ju, and Y. Yamauchi, *Phys. Rev. B* **67**, 024407 (2003).
- ²²D. A. King and M. G. Wells, *Surf. Sci.* **29**, 454 (1972).
- ²³A. Gross, S. Wilke, and M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 2718 (1995).
- ²⁴T. J. Curtiss, R. S. Mackay, and R. B. Bernstein, *J. Chem. Phys.* **93**, 7387 (1990).
- ²⁵U. Heinzmann, S. Holloway, A. W. Kleyn, R. E. Palmerk, and K. J. Snowdon, *J. Phys.: Condens. Matter* **8**, 3245 (1996).
- ²⁶J. Behler, B. Delley, S. Lorenz, K. Reuter, and M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 036104 (2005).

Evaluation of robustness to surface conditions of the target factor analysis method for determining the dielectric function from reflection electron energy loss spectra: Application to GaAs

H. Jin,^a H. Shinotsuka,^a H. Yoshikawa,^{a*} H. Iwai,^a M. Arai,^a S. Tanuma^a and S. Tougaard^b

Target factor analysis (TFA) of a series of angle-resolved reflection electron energy loss spectra (REELS) was recently demonstrated to be a useful method to determine bulk energy loss functions (ELFs), which by the TFA are separated from the surface-loss structures of REELS. The dielectric function is then readily derived by Kramers–Kronig analysis of the ELF. The advantage of the method compared with other methods, which are also based on the analysis of REELS, is that the condition of the outermost surface region is unimportant because the excitations that occur there are removed by the TFA and ideally a pure bulk component is determined. Our method is thus particularly useful for determining the ELF from compound materials that are hard to clean without modifying the outermost atomic layers. In this paper, the robustness of the method was studied by applying it to three GaAs samples with different surface compositions caused by different surface cleaning methods. The results showed that when electrons of energy 3000–4500 eV were used, the resulting bulk ELFs were essentially identical except for small differences for the sample that had the largest thickness of the modified surface layer. It is concluded that this is a useful method, provided that the thickness of the modified layer is kept to a minimum by using shallow angle sputtering and by using REELS electrons at a sufficiently high energy that a major part of the electron trajectories are at a depth larger than the thickness of the modified surface layer. Copyright © 2013 John Wiley & Sons, Ltd.

Keywords: REELS; factor analysis; dielectric function; energy loss function; GaAs

Introduction

Dielectric functions or optical constants (OCs) are essential for describing interactions between electrons and materials.^[1,2] Furthermore, energy loss functions (ELFs), which are calculated from dielectric functions or OCs, are fundamental physical quantities needed to obtain the electron inelastic mean free paths (IMFP) and stopping powers in solids.^[3–7] There are several ways to determine the dielectric functions of materials. The most common method is based on optically measured data. However, optical data tables found in handbooks usually consist of a combination of various data sets from different publications, and for many materials, there are no data in the 20–50 eV energy range.^[8]

Different methods are currently applied to determine the dielectric function from analysis of reflection electron energy loss spectra (REELS).^[9–13] Because REELS is very surface sensitive, these methods require a clean surface and for compound materials a stoichiometric composition of the outermost few atomic layers of the material. For elemental solids, it is usually not a problem to produce clean surfaces. However, for compounds and oxides, it is very difficult because traditional cleaning methods, which involve either chemical cleaning or ion bombardment of the surface to remove surface contaminants, are likely to alter the composition of the outermost layers. In addition, ion bombardment will produce damage of the

crystal lattice and cause atomic mixing in a surface region. Compounds and oxides are therefore likely to either have a surface contamination layer or a changed composition in the outermost few atomic layers. It is therefore questionable if these REELS-based methods can be applied to determine the dielectric function of compounds and oxides.

In a previous paper,^[14] we proposed a simple and efficient method for determining the OCs of a target material with target factor analysis (TFA) of angle-resolved REELS (AR-REELS). This method was applied to the analysis of AR-REELS of Si and SiO₂ specimens and was superior to other methods because it did not require theoretical information about the surface excitation effect or surface ELF and was less sensitive to the exact conditions in the outermost few nanometers of the sample than REELS

* Correspondence to: H. Yoshikawa, National Institute for Materials Science, 1-2-1 Sengen, Tsukuba, Ibaraki 305-0047, Japan.
E-mail: YOSHIKAWA.Hideki@nims.go.jp

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

b Department of Physics and Chemistry, University of Southern Denmark, DK-5230 Odense M, Denmark

analyses by electron beam with an energy much less than 2 keV. This method enables us to determine experimentally the bulk ELF from a series of AR-REELS. In the present paper, we investigate the extent to which this method is able to produce the same dielectric function when applied to REELS from three GaAs samples that have different surface-altered layers.

The altered layer may be expected to be 1–5 nm thick, and for the method to be applicable, it is necessary that the electrons in the REELS experiment reach sufficiently large depths to make sure that they have spent a significant part of their total trajectory in the bulk region of the sample. For a 4000 eV electron, the IMFP in GaAs is approximately 7 nm, as estimated by the TPP-2M predictive IMFP formula.^[15] Thus, electrons in this energy range should ensure that the electrons will carry information on the energy loss processes in the bulk of the material. For this method to be valid, the determined bulk ELF must be independent of the surface condition of the specimen. One of the purposes of this paper is to investigate to what extent this assumption is true.

To this end, we have investigated the effect of surface cleaning on the determination of the ELF for a GaAs specimen with AR-REELS. We used two cleaning procedures. One method is the commonly used Ar⁺ sputtering method. However, its use is likely to result in crystal defects and compositional changes in the near-surface region. The other cleaning method we used involves washing the GaAs specimen with running deionized water with ultrasonic vibrations. This method was previously shown to produce a damage-free surface.^[16–18]

To minimize the problems, we want to use low-energy Ar⁺ sputtering at a shallow incident angle to reduce the depth of the damaged layer. Therefore, we used the TFA method to derive the ELFs and OCs from a series of AR-REELS for GaAs samples cleaned by Ar⁺ sputtering and by the damage-free deionized-water cleaning method, respectively, and compared the results to investigate the possibility of using ion-sputter cleaning at a low-energy and shallow incident angle. The primary energies of the electron beam were 3000, 4000, and 4500 eV, which are higher than for a conventional REELS measurement. They were chosen to ensure that part of the electron trajectory was in a range beyond the depth at which the surface was damaged. At low primary electron energies, the coupling between surface and bulk excitations has a strong effect even for an undamaged surface, and an accurate description of this requires a more involved model.^[9,12,19] This is another reason why we used a higher-energy electron beam to obtain bulk ELFs as simply as possible.

Experiments and analysis procedures

Commercial single-crystal *p*-type GaAs(100) (doped with Zn) specimens were cleaned by Ar⁺ sputtering or ultrasonic running deionized water (URDIW), because an untreated GaAs surface includes native oxides. Ar⁺ sputtering was performed for 15 and 50 min, respectively under two sets of conditions for the incident energy and angle: a normal condition (2000 eV, 30°) and a mild condition (1200 eV, 7°). The incident angles of Ar⁺ ion beam were measured with respect to the surface plane. The ion beam energy of 1200 eV was the lower limit of our equipment. For comparison, another specimen was cleaned using URDIW, which is a promising procedure for cleaning III–V semiconductor compounds.^[16–18] It can produce an oxide-free and damage-free GaAs surface within 1 h. The oxygen dissolved in the deionized water plays an important role, and the Ga and As oxide removal rates are greatly

increased by reducing the dissolved oxygen concentration in the deionized water. This deoxygenation was achieved by N₂ gas bubbling. First, the sample was chemically etched in NH₄OH : H₂O₂ : H₂O = 1 : 1 : 50 solution for 1 min and then rinsed with deionized water. Next, the etched sample was placed in a vessel and immersed for 1 h in running deionized water with ultrasonic vibration. The deionized water was deoxygenated in a container by bubbling N₂ gas through it. The URDIW cleaning was undertaken in a glove box filled with N₂ gas. Quantitative XPS analysis showed that the composition of the GaAs surface after URDIW cleaning was stoichiometric. On the other hand, the atomic composition of the GaAs specimen after ion sputtering was slightly Ga rich in the surface region. Ga oxide and As oxide XPS peaks were not detected for the GaAs samples cleaned by URDIW and ion sputtering.

The angle-resolved and primary-energy-dependent REELS measurements were performed for GaAs specimens cleaned by normal Ar⁺ sputtering, mild Ar⁺ sputtering, and URDIW. The electron incident angle for REELS was fixed at 30° to the surface normal. The emission angles were changed from 15° to 75° with respect to the surface normal by rotating the inclined specimen holder. The primary electron beam energies were varied from 3000 to 4500 eV. The geometry and details of the REELS measurements are reported in our previous work.^[20,21]

A set of angle-dependent effective cross-section for single inelastic scattering determined by analysis of the REELS with the method described in Tougaard and Chorkendorff^[22] was used to form a data matrix, which was analyzed with the TFA method. TFA is usually accomplished in two main steps: principal component analysis (PCA) and target transformation (TT), which are described in the next section. The details can be found in our previous work.^[14,23]

Results and discussion

Experimental reflection electron energy loss spectra and effective single inelastic scattering cross-sections

Figure 1 compares REELS for URDIW-cleaned GaAs (row a), GaAs cleaned by Ar⁺ sputtering at an incident angle of 7° (row b) and 30° (row c) at various emission angles from 15° to 75° for primary electron beam energies of 3000, 4000, and 4500 eV. All the spectra were normalized at the elastic peaks. The reflected electrons in REELS lose energy as a result of plasmon excitations or single-electron transitions from the valence band or from a core level to the conduction band. There are three main characteristic features in the REELS for GaAs. The bulk-plasmon excitation is at approximately 16.2 eV for URDIW-cleaned GaAs and at approximately 15.8 eV for Ar⁺ sputtered GaAs (row b). In addition, a small peak at about 21 eV, which is superimposed on the tail, results from a transition from the Ga 3*d* core level to the conduction band.^[24,25] A double bulk-plasmon excitation peak at about 32.4 eV is clearly observed for URDIW-cleaned GaAs and at about 31.6 eV for ion-sputter-cleaned GaAs. The REELS obtained for ion sputtering shows strong surface-plasmon excitation at about 11 eV for high emission angles. The REELS for GaAs cleaned with deionized water shows no strong surface-plasmon excitation peak.

A comparison with the REELS for Ar⁺ sputtered GaAs shows that the peak at about 11 eV is slightly smaller for the sample sputtered at a shallow incident angle of 7°. It is known that ion sputtering changes the surface composition of GaAs, and the top surface layer of the sputtered specimen will be Ga rich. To be more specific, XPS analysis with Mg *K* α X-rays indicated that the composition ratio of

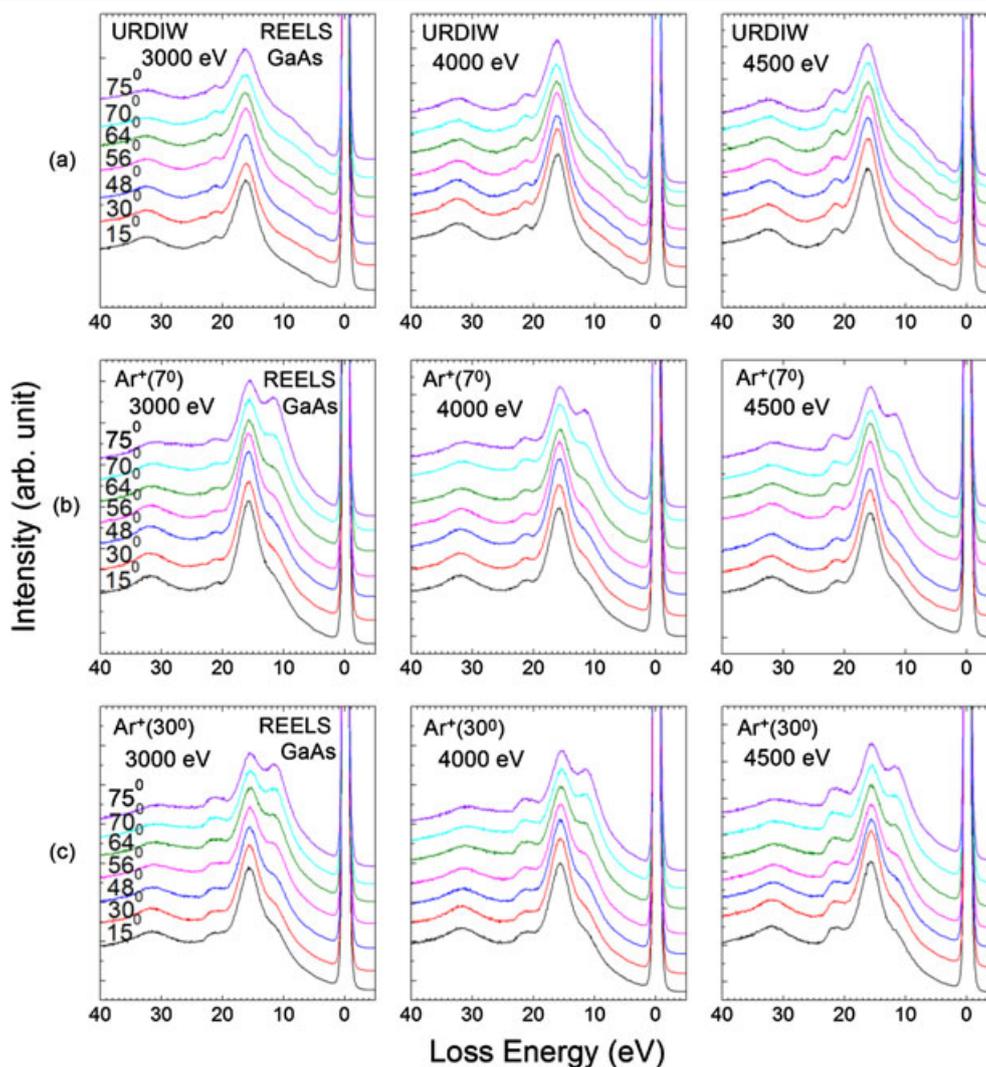


Figure 1. Reflection electron energy loss spectra (REELS) of GaAs at various emission angles from 15° to 75° at primary electron energies of 3000, 4000 and 4500 eV for GaAs cleaned by ultrasonic running deionized water (URDIW) (row a) and GaAs cleaned by Ar⁺ sputtering at incident angles of 7° (row b) and 30° (row c).

Ga/As were 1.52 in the normal sputtering condition and 1.40 in the mild sputtering condition. This result shows that the altered surface Ga-rich layer becomes thinner as the ion beam energy and incident angle decrease. So we expect the negative effects of sputter cleaning to be smaller for GaAs cleaned by 1200 eV Ar⁺ sputtering at an incident angle of 7°. For URDIW-cleaned GaAs, the ratio of Ga/As was 1.0 (stoichiometric), and the surface oxidation of GaAs was negligible because no chemical shifts of the Ga and As peaks were observed. However, a small amount of oxygen (O 1s peak at 532.3 eV) and carbon residues (C 1s peak at 285.0 eV) remained on the GaAs surface, and the O 1s peak can be assigned to a monolayer of water molecules.^[26]

Figure 2 shows the effective cross-section for single inelastic scattering $K(\Delta E)$ multiplied by the IMFP $\lambda(E)$ for URDIW-cleaned GaAs and GaAs cleaned by Ar⁺ sputtering at incident angles of 7° and 30°. These $\lambda(E)K(\Delta E)$ distributions were derived from the aforementioned REELS using the QUASES-XS-REELS software,^[22,27] which removes the contribution of multiply scattered electrons and provides an effective single inelastic scattering cross-section $K(\Delta E)$. $K(E, \Delta E)$ is the probability that an electron of kinetic energy E will lose energy ΔE per unit energy loss and per unit path length when traveling in

a solid. Because multiple-scattering features are removed in the $\lambda(E)K(\Delta E)$ spectra, it is easier to interpret the electronic excitations. From these $\lambda(E)K(\Delta E)$ spectra, we can see that the bulk-plasmon peak position at about 15.6 eV for Ar⁺-sputtered GaAs (row b) is at a slightly smaller energy than that for URDIW-cleaned GaAs (row a) at about 16 eV, which can be compared with the previously measured bulk-plasmon peak of 15.8 eV for single crystalline GaAs.^[28] There is a weak hump at 21 eV related to Ga 3d core level excitation. The weak structures at about 4 and 6 eV are attributed to interband transitions from the valence band to the conduction band.^[29] For URDIW-cleaned GaAs, these $\lambda(E)K(\Delta E)$ spectra show only small variations in the bulk-loss and surface-loss intensities as a function of emission angle and primary beam energy (see row a in Fig. 2). The surface-loss peak is very weak, which is probably due to damping caused by a monolayer of adsorbed water molecules. In contrast to this result, the $\lambda(E)K(\Delta E)$ spectra for Ar⁺ sputtered GaAs show that the surface-plasmon peak intensity changes continuously with variation in the emission angle for ion sputtering at an incident angle of 30°. However, with ion sputtering at 7°, there is a substantial increase in the surface peak intensity at emission angles larger than 70°. This behavior shows that GaAs cleaned by shallow incident Ar⁺

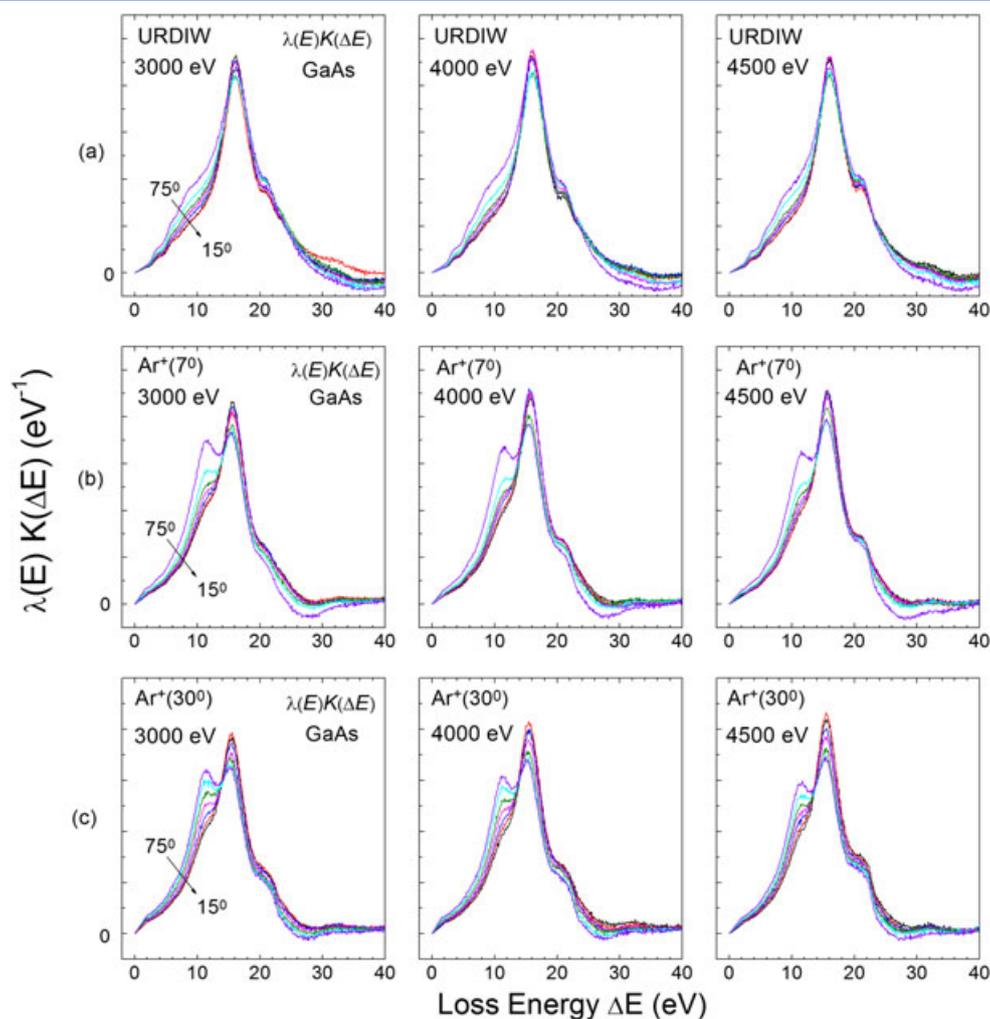


Figure 2. Series of effective cross-sections $\lambda(E)K(\Delta E)$ for single inelastic scattering for GaAs obtained from the corresponding reflection electron energy loss spectra in Fig. 1. The dependence of the cross-sections on the electron emission angles with respect to the surface normal is shown. URDIW, ultrasonic running deionized water.

sputtering has a thinner damaged surface layer and that the shallow-angle and low-energy sputtering conditions are clearly milder and more effective.

Target factor analysis of effective single inelastic scattering cross-sections

The TFA was performed on sets of $\lambda(E)K(\Delta E)$ distributions corresponding to the three cleaning methods to extract the bulk-loss component. In the first PCA step, $\lambda(E)K(\Delta E)$ spectra for different emission angles at the same primary beam energy were placed in a data matrix.^[14,23] Figure 3(a) shows the distribution of determined eigenvalues on a logarithmic scale for each data matrix for URDIW-cleaned GaAs. There are seven eigenvalues for each data matrix because we have seven spectra for each energy. To obtain the size of the true factor space, we used the variance ($\text{variance} = x_i / \sum_{j=1}^n x_j$) to determine the number of main factors.^[30] x_i is the i th eigenvalue, and $n = 7$ is the total number of eigenvalues. In practice, eigenvectors with large variances are considered to be primary eigenvectors. For example, for the data matrix at 4000 eV, the sum of the first two variances is 0.9998, which suggests that the $\lambda(E)K(\Delta E)$ spectra can be

expressed as a linear combination of the first and second abstract factors. Figure 3(b) shows the two main abstract factors of each data matrix. Note that possible electron diffraction effects, which occur for the URDIW-cleaned GaAs, does not disturb the PCA analysis, because this is expected to only influence the relative intensity but not the spectral shape of each of the two factors corresponding to surface and bulk excitations. Figures 3(c, d) and 3(e, f) are the eigenvalues and abstract factors for GaAs cleaned with Ar^+ at incident angles of 7° and 30° , respectively. For all three samples, the results show that the first two eigenvalues are major and that the factor space can therefore be reduced to two dimensions. The two main abstract factors in Fig. 3(b, d, f) contain peaks or troughs at energy loss positions corresponding to the surface-plasmons and bulk-plasmons, and interband transitions. The abstract factors determined from this multivariate statistical analysis are a solution to the problem in the sense that a linear combination of these two factors will give an almost perfect fit to the spectra. However, the abstract factors are an accidental mixture of the corresponding physical factors that correspond to surface and bulk excitations. To determine the physical factors, the two abstract factors are transformed into physically meaningful factors by TT. This transformation was accomplished by rotating the axes of the two abstract factors. The

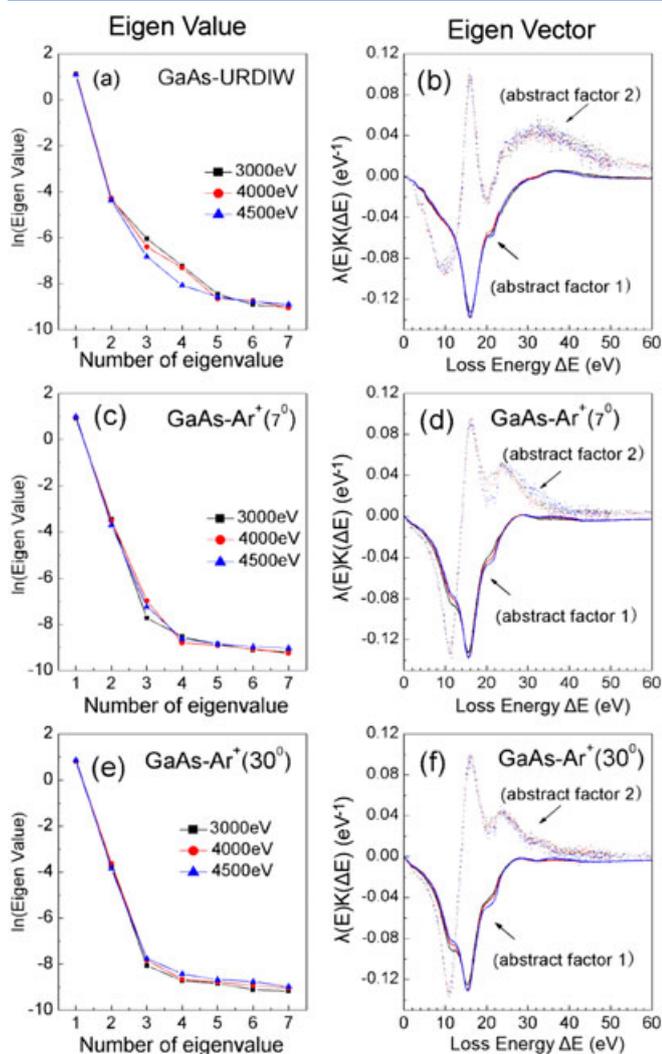


Figure 3. Results of principal component analysis of a series of effective cross-sections for single inelastic scattering in GaAs in Fig. 2. (a) The eigenvalues for data matrices versus eigenvalue number at primary energies of 3000, 4000, and 4500 eV for GaAs cleaned by ultrasonic running deionized water (URDIW) are shown on a logarithmic scale. (b) shows the resulting main two eigenvectors (i.e. abstract factors) corresponding to the first and second eigenvalues in (a). (c) and (d) are the eigenvalues and eigenvectors (i.e. abstract factors), respectively, for GaAs cleaned by Ar⁺ with an incident angle of 7°. (e) and (f) are the eigenvalues and eigenvectors (i.e. abstract factors), respectively, for GaAs cleaned by Ar⁺ with an incident angle of 30°.

basic abstract factor space determined in PCA is orthogonal. Therefore, a two-dimensional abstract transformation matrix $T = \begin{pmatrix} \cos\theta & -\sin\theta \\ \sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix}$, involving an orthogonal rotation angle θ , is first applied. In this TT procedure, we must take advantage of some known information about the materials as criteria for placing important constraints on the rotation of the abstract factor axes to obtain the physical factors. First, we performed an orthogonal rotation to obtain the first physically meaningful real factor corresponding to the bulk-loss component. To determine the orthogonal rotation angle for the bulk-loss component, we utilized the position of the bulk-plasmon loss peak of GaAs, that is to say, the plasmon peak, and the shape of bulk-plasmon fitted with a Lorentzian function on the low-energy side of the bulk-loss component as criteria.^[14,23] For instance, for URDIW-cleaned GaAs, the eigenvectors for the data matrix at

4000 eV were rotated 198° to satisfy these criteria. For Ar⁺ ion sputtered GaAs, the abstract factor of the data matrix at 4500 eV was rotated 201° for 7° and 203° for 30° sputtering to satisfy these criteria. With this orthogonal rotation, we obtained the bulk-loss component. To determine the other physical factor corresponding to the surface-loss component, we performed an oblique rotation (with rotation angle φ) of one factor axis under the condition that the other factor axis corresponding to the bulk-loss component was fixed. The criterion used for this oblique rotation was that the surface-plasmon loss peak of GaAs was at about 11 eV.

After the coordinate rotation of the two primitive abstract factors, the surface-loss and bulk-loss components were obtained. Figure 4 (a) compares the bulk-loss and surface-loss components derived by TT of the abstract factors for the data matrices at 3000, 4000, and 4500 eV for URDIW-cleaned GaAs. Figure 4(b, c) shows TT results for GaAs cleaned by Ar⁺ at incident angles of 7° and 30°, respectively. The surface-loss and bulk-loss components are nearly independent of these primary electron energies. This fact implies

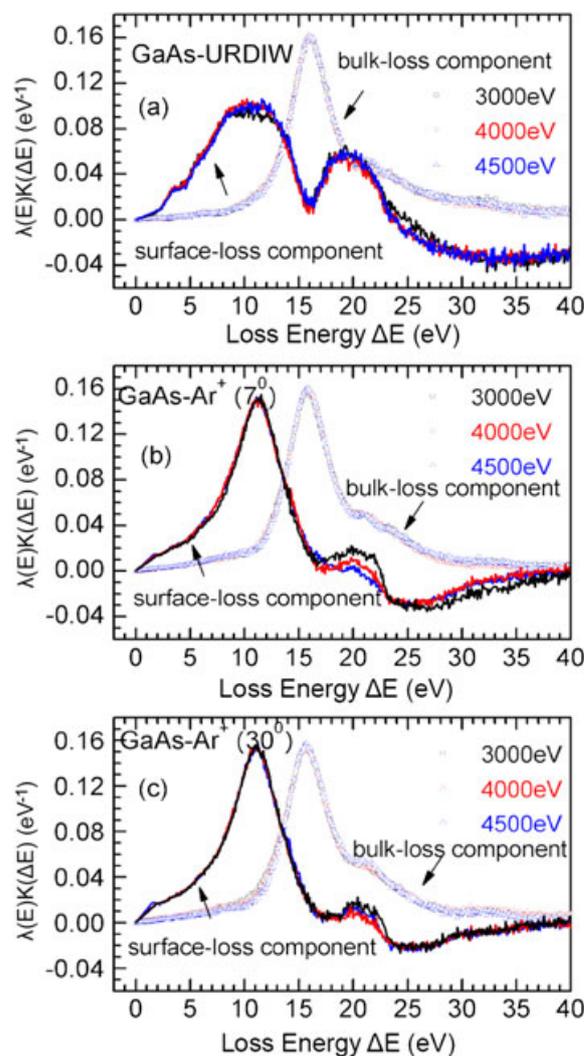


Figure 4. The two most important physical factors (i.e. bulk-loss and 'surface'-loss components) obtained by target transformation of abstract factors for GaAs in Fig. 3(b), (d) and (f). (a) is obtained from Fig. 3(b) for GaAs cleaned with ultrasonic running deionized water. (b) is obtained from Fig. 3(d) for GaAs cleaned with Ar⁺ at an incident angle of 7°. (c) is obtained from Fig. 3(f) for GaAs cleaned with Ar⁺ at an incident angle of 30°. URDIW, ultrasonic running deionized water.

that the method is reasonable when the matrices are grouped by primary beam energies. As a further test, we found that the original $\lambda(E)K(\Delta E)$ spectra were all well reproduced by a linear combination of these two loss components.

Note that the 'surface-loss' component in Fig. 4 is not a simple surface-loss spectrum (e.g. surface plasmon) and that its shape is not directly related to the bulk-loss spectrum. It consists of all components except the bulk-loss component. This situation means that the 'surface-loss' component originates from energy loss at the altered surface layer and that this component can also be affected by possible contributions from coupling between surface and bulk excitations^[12,19] and any errors originating from the approximations in the handling of multiple-scattering components for the procedure applied to determine $\lambda(E)K(\Delta E)$.^[22] The observed difference in surface components in Fig. 4 simply shows that the conditions at the surface are very different for the three samples depending on the cleaning methods. In contrast, the bulk loss is practically identical for all three samples. This result shows that the proposed TFA of the REELS procedure for determining the bulk ELF is valid even when the surface layers are very different. As a result, it should be particularly useful for compounds that are hard to clean without destroying the outermost few atomic layers.

As mentioned previously, it is important to use shallow sputter conditions at not too high an energy to reduce the extension of the damaged region and to use rather high (>3000 eV) electron energies to make sure that the electrons spend part of their trajectory in the deep regions beyond the altered surface layer.

Bulk energy loss function and sum rules

The bulk component extracted for $\lambda(E)K(\Delta E)$ is restated as $\lambda(E)K_{\text{bulk}}(\Delta E)$, that is to say the normalized differential inverse IMFP,^[31] hereafter. The bulk ELFs of GaAs specimens in the low energy-loss range (typically less than about 100 eV) can be obtained from the bulk-loss component of the TFA analysis. We used an iterative calculation to derive the bulk ELF from $K_{\text{bulk}}(\Delta E)$ using the following relationship:^[8]

$$K_{\text{bulk}}(E, \hbar\omega) = \frac{1}{\pi E a_0} \int_{q_-}^{q_+} \frac{dq}{q} \text{Im} \left\{ \frac{-1}{\varepsilon(q, \omega)} \right\} \quad (1)$$

where E is the primary electron energy, $\hbar\omega = \Delta E$ and q are the energy loss and momentum transfers in an inelastic scattering

event, respectively, and a_0 is the Bohr radius. The bulk ELFs were derived by this iterative procedure where test ELFs lead to good agreement between the normalized $K_{\text{bulk}}(\Delta E)$ calculated from test ELFs on the basis of Eqn (1) and extracted from TFA. In this calculation, the q -dependency in Eqn (1) was treated by the single-pole approximation.^[9] Figure 5 (a) shows the resulting normalized bulk ELFs for URDIW-cleaned GaAs and for GaAs cleaned by Ar⁺ sputtering at incident angles of 7° and 30°.

To obtain the real ELF for bulk GaAs, we have to determine the scaling or normalizing factor α . For this purpose, we can apply f-sum and Kramers–Kronig (KK)-sum rules^[33] for ELFs.^[14] However, the ELF from the REELS experiment only covers energy losses up to about 30 eV, because beyond that it has a very small intensity that is comparable with the experimental error. For energy losses larger than 30 eV, we calculated the ELF for a GaAs bulk specimen from the atomic scattering factors for X-rays for Ga and As, which were taken from the database compiled by Henke *et al.*^[32]

The scaling factor α is multiplied by the normalized bulk ELF determined from REELS (in the energy loss range less than 30 eV) to obtain the bulk ELF on an absolute scale. The scaling factor α was thus determined by the following f-sum and KK-sum rules.^[33]

f-sum rule:

$$\frac{2}{\pi \hbar^2 \Omega_p^2} \times \left\{ \int_0^{E_x} \alpha \cdot \Delta E \cdot \text{Im} \left\{ -1/\varepsilon(\Delta E)_{\text{expr.}} \right\} d(\Delta E) + \int_{E_x}^{\infty} \Delta E \cdot \text{Im} \left\{ -1/\varepsilon(\Delta E) \right\}_{\text{Henke's}} d(\Delta E) \right\} = Z_{\text{eff}} \quad (2)$$

where $\Omega_p = (4\pi n_a e^2/m)^{1/2}$, $n_a = N_a \rho/A$ is the density of atoms or molecules, N_a is Avogadro's number, ρ is the bulk density, A is the atomic weight, $\Delta E = \hbar\omega$, and Z_{eff} is the effective number of electrons per molecule contributing to the inelastic scattering, which is 64 for GaAs. E_x is 30 eV, and $\text{Im}\{-1/\varepsilon(\Delta E)\}_{\text{Henke's}}$ is the ELF calculated from Henke's data.

KK-sum rule:

$$\frac{2}{\pi} \times \left\{ \int_0^{E_x} \frac{\alpha \cdot \text{Im} \left\{ -1/\varepsilon(\Delta E) \right\}_{\text{expr.}}}{\Delta E} d(\Delta E) + \int_{E_x}^{\infty} \frac{\text{Im} \left\{ -1/\varepsilon(\Delta E) \right\}_{\text{Henke's}}}{\Delta E} d(\Delta E) \right\} + \frac{1}{n(0)^2} = 1, \quad (3)$$

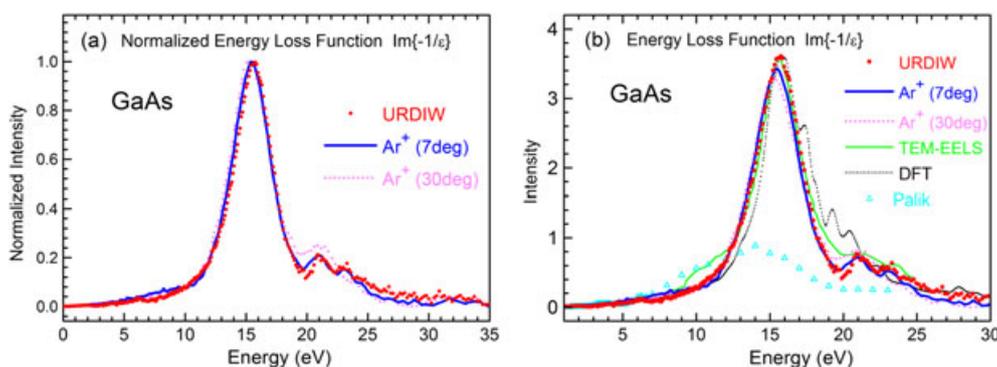


Figure 5. (a) Normalized energy loss functions determined from the bulk-loss components in Fig. 4 for GaAs cleaned with the ultrasonic running deionized water (URDIW) method and GaAs cleaned with Ar⁺ at incident angles of 7° and 30°, respectively. (b) Energy loss functions (ELFs) on an absolute scale for GaAs cleaned with Ar⁺ at incident angles of 7° and 30°, and with URDIW obtained by applying the constraints of the f-sum and Kramers–Kronig-sum rules to normalized ELFs. (b) also shows reference ELFs: TEM-EELS data (TEM-EELS),^[34,35] density function theory calculation results (DFT), and optical data (Palik).^[8] TEM-EELS, electron energy loss measurements using transmission electron spectroscopy.

where $n(0) = 3.606$ for GaAs^[8] is the refractive index in the low-energy limit. The resulting ELF's are shown in Fig. 5(b). The scaling factor α is determined as the value that gives the smallest average error for both the f-sum and KK-sum errors. The resulting scaling factor was $\alpha = 3.62$ for URDIW-cleaned GaAs. The errors in the f-sum and KK-sum rules are -2.61% and 0.15% , respectively. On the other hand, the scaling factors for GaAs cleaned with Ar⁺ at incident angles of 7° and 30° are $\alpha = 3.34$ and 3.33 , respectively, and the errors in the f-sum and KK-sum rules are -3.46% , 0.13% and -3.48% , 0.08% , respectively.

In Fig. 5(b), we compare the resulting ELF's with previous ELF's that were obtained by electron energy loss measurements using transmission electron spectroscopy (TEM-EELS),^[34,35] by calculation with density function theory (DFT), and by Palik's compiled optical data.^[8] The DFT calculations were performed with the WIEN2k code.^[36] Details of the DFT calculations will be published elsewhere.

The ELF from Palik's database is very different from the other ELF's in the 10–25 eV energy loss range, and its errors in the f-sum and KK-sum rules are -13% and -37% , respectively. This result is most likely due to the difficulties involved in past optical measurements in the vacuum ultraviolet energy region above 10 eV. The present ELF is in good agreement with ELF's from TEM-EELS except in the 9–12 eV energy region. The DFT calculation does not show any obvious structure in this energy region. We therefore expect this structure to be due to an artifact in the TEM-EELS data, which may be due to the surface conditions and to the treatment of surface excitations in that analysis.

There are doublet structures in the ELF at about 21 and 23 eV for URDIW-cleaned GaAs and shallow-sputter-cleaned GaAs, which are due to interband transitions from the Ga 3d core level to the conduction band. This structure is not resolved in the ELF of GaAs sputter cleaned at an incident angle of 30° , which shows a broad peak around 20–25 eV. The thickness of the modified surface layer is larger for the latter sample compared with the sample sputter cleaned at 7° incidence angle, and it is quite probable that the modified layer is larger than the depth reached by the majority of the 4500 eV electrons used in the REELS experiment. We therefore conclude that the doublet peaks at 20–25 eV originate from the bulk of the GaAs specimen. Further evidence for this conclusion can be deduced from the plasmon-peak shifts. It is known that the plasmon peak of amorphous GaAs is lower by 0.3 eV than that of crystalline GaAs.^[28] In Fig. 5, the plasmon energy for the GaAs sputter cleaned at an incident angle of 30° is approximately 15.3 eV, for GaAs sputter cleaned at 7° is approximately 15.4 eV, and for URDIW-cleaned GaAs is approximately 15.7 eV. This result also

indicates that the amorphous surface layer of the shallow-sputter-cleaned specimen is thinner than the information depth for REELS in our measurements. We conclude that the REELS-TFA method is robust and rather insensitive to variations in the surface condition of the specimen because the method provides almost the same bulk ELF independently of the condition of the top surface layer (or layer altered by surface cleaning) if the probing depth of the REELS electrons is much larger than the thickness of the surface-altered layer. This conclusion is in contrast to other proposed methods based on REELS analysis^[9,12] because they require a clean surface layer with the same composition as the bulk.

Optical constants and inelastic mean free paths

The real part $\text{Re}\{-1/\epsilon\}$ can be calculated from $\text{Im}\{-1/\epsilon\}$ by the KK transformation,^[28] and from this, the real (ϵ_1) and imaginary part (ϵ_2) of the complex dielectric function can be determined. We can also obtain the OCs $n(E)$ and $k(E)$ from the following equations:

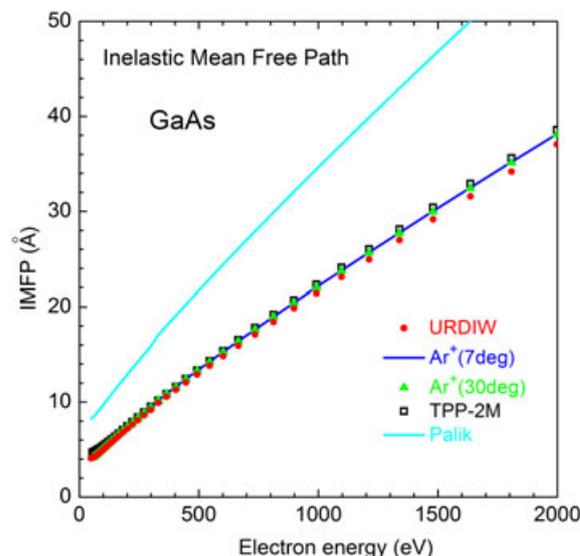


Figure 7. Electron inelastic mean free paths (IMFPs) for GaAs calculated from the ELF's in Fig. 5(b). TPP-2M represents the calculated IMFPs for GaAs with the TPP-2M predictive formula.^[15] Note that the IMFP values for Ar⁺ sputter cleaning at incident angles of 7° and 30° are practically identical and can hardly be distinguished in the plot. URDIW, ultrasonic running deionized water.

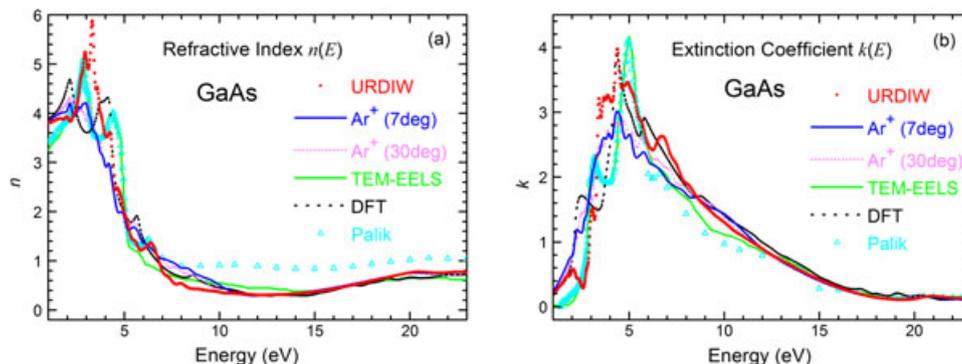


Figure 6. Optical constants for GaAs obtained from Fig. 5(b). (a) Refractive index $n(E)$; (b) extinction coefficient $k(E)$. URDIW, ultrasonic running deionized water; DFT, density function theory; TEM-EELS, electron energy loss measurements using transmission electron spectroscopy.

$$\begin{aligned}\varepsilon_1 &= n^2(E) - k^2(E) \\ \varepsilon_2 &= 2n(E)k(E)\end{aligned}\quad (4)$$

where $n(E)$ is the refractive index and $k(E)$ is the extinction coefficient at energy E .

Figure 6 shows $n(E)$ and $k(E)$ determined for GaAs with the AR-REELS-TFA method (present work) together with other experimental (TEM-EELS data^[35] and Palik's optical data^[8]) and theoretical (DFT) values. The $k(E)$ values can be considered as fingerprints of individual electronic transitions. Strong resonant peaks in the $k(E)$ spectra are found at the energies for interband transitions from the valence band to the conduction band at about 4 and 6 eV as mentioned previously. The $k(E)$ value obtained from the TFA for URDIW-cleaned GaAs is in good agreement with the DFT calculation result above 4 eV.

There is a small difference between the OCs at energies below 10 eV for GaAs specimens cleaned by ion sputtering and those cleaned by URDIW. This difference is due to the deviation of the ELF's at small energy losses in the 3–9 eV range as shown in Fig. 5(a). From Figs 5(b) and 6(a, b), we also see that Palik's optical data deviate considerably from the results obtained by other methods above 6 eV. This deviation must be due to technical difficulty in performing optical measurements in this energy region, even though a synchrotron radiation light source was used. In other words, we conclude that our AR-REELS-TFA method is effective in obtaining the ELF's and OCs of GaAs, especially for energies above 4 eV.

We calculated the electron IMFPs of GaAs from the resulting ELF's using the full Penn algorithm^[3] in the 50–2000 eV energy region. Figure 7 shows the energy dependence of IMFPs calculated from the obtained ELF's for GaAs cleaned by Ar⁺ sputtering and with URDIW cleaning. The IMFPs for GaAs calculated from Palik's optical data and Henke's atomic scattering factors^[32] and from the TPP-2M predictive formulas^[15] are also shown. This figure shows that all the IMFPs calculated from various ELF's for GaAs are in good agreement except for the IMFPs calculated from Palik's data.

Summary

We have previously demonstrated^[14] that TFA of a series of AR-REELS can be used as a method for determining bulk energy-loss functions (ELFs), which by the TFA are separated from the surface-loss structures of REELS. In the present work, we have investigated the robustness of the method to the surface conditions of the sample. To this end, we measured AR-REELS for GaAs specimens at incident electron energies of 3000–4500 eV from samples cleaned by three different methods, which resulted in quite different compositions of the surface layer in the three samples. It was found that the TFA method produced two components that were identified as the bulk ELF and a surface term. The surface term was quite different for the three samples, whereas the bulk ELF was practically identical. This result shows that our method for determining the bulk ELF is largely unaffected by the condition of the outermost surface layers. We therefore conclude that this method is effective in determining the bulk ELF. Our method is expected to be particularly useful for analysis of dielectric properties of compounds and oxides for which it is difficult to produce a clean surface without destroying the structure and composition of the outermost few atomic layers. Previously suggested methods cannot be applied for these surfaces. In this work, we have used the method to determine ELF's and OCs of GaAs from a series of AR-REELS with TFA. The bulk ELF's obtained showed good

agreement with results previously obtained with TEM-EELS measurements and DFT calculations. However, we found that Palik's optical ELF data for GaAs deviate considerably from our result above 6 eV. This result is probably due to difficulties in performing optical measurements in this higher energy region even though a synchrotron radiation light source was used. The OCs and IMFPs for GaAs were calculated from the bulk ELF's obtained by the TFA of REELS.

Acknowledgements

This research was supported by Strategic International Cooperative Program promoted by Japan Science and Technology Agency (JST) and partially supported by a Grant-in-Aid for Scientific Research (Proposal No.20510110) from the Japan Society for Promotion of Science (JSPS). Financial support from The Danish Research Council for independent Research – Natural Sciences is acknowledged.

References

- [1] R. M. Martin, *Electronic Structure. Basic Theory and Practical Methods*, Cambridge University Press, New York, **2004**.
- [2] Z. J. Ding, R. Shimizu, *Surf. Sci.* **1989**, 222, 313.
- [3] D. R. Penn, *Phys. Rev. B.* **1987**, 35, 482.
- [4] S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn, *Surf. Interface Anal.* **1988**, 11, 577.
- [5] S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn, *J. Appl. Phys.* **2008**, 103, 063707.
- [6] S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn, *Surf. Interface Anal.* **1991**, 17, 927.
- [7] S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn, *Surf. Interface Anal.* **2011**, 43, 689.
- [8] E. D. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids*, Academic Press, New York, **1985**.
- [9] F. Yubero, J. M. Sanz, B. Ramskov, S. Tougaard, *Phys. Rev. B* **1996**, 53, 9719.
- [10] W. S. M. Werner, *Phys. Rev. B* **2006**, 74, 075421.
- [11] T. Nagatomi, S. Tanuma, *Anal. Sci.* **2010**, 26, 165.
- [12] S. Hajati, O. Romanyuk, J. Zemek, S. Tougaard, *Phys. Rev. B* **2008**, 77, 155403.
- [13] D. Tahir, E. K. Lee, E. H. Choi, S. K. Oh, H. J. Kang, S. Heo, J. G. Chung, J. C. Lee, S. Tougaard, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2010**, 43, 255301.
- [14] H. Jin, H. Shinotsuka, H. Yoshikawa, H. Iwai, S. Tanuma, S. Tougaard, *J. Appl. Phys.* **2010**, 107, 083709.
- [15] S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn, *Surf. Interface Anal.* **1994**, 21, 165.
- [16] Y. Hirota, Y. Homma, K. Sugii, *Appl. Phys. Lett.* **1991**, 58, 2794.
- [17] Y. Hirota, Y. Homma, K. Sugii, *Appl. Phys. Lett.* **1991**, 59, 3410.
- [18] Y. Hirota, *J. Appl. Phys.* **1994**, 75, 1798.
- [19] F. Yubero, S. Tougaard, *Surf. Interface Anal.* **1992**, 19, 269.
- [20] H. Jin, H. Yoshikawa, H. Iwai, S. Tanuma, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* **2009**, 7, 199.
- [21] H. Jin, H. Yoshikawa, H. Iwai, S. Tanuma, S. Tougaard, *J. Surf. Anal.* **2009**, 15, 321.
- [22] S. Tougaard, I. Chorkendorff, *Phys. Rev. B.* **1987**, 35, 6570; information on the QUASES-XS-REELS software can be found at www.Quases.com.
- [23] H. Jin, H. Yoshikawa, S. Tanuma, S. Tougaard, *Surf. Interface Anal.* **2010**, 42, 1076.
- [24] M. Krawczyk, A. Jablonski, S. Tougaard, J. Toth, D. Varga, G. Gergely, *Surf. Sci.* **1998**, 402–404, 491.
- [25] H. Luth, G. J. Russell, *Surf. Sci.* **1974**, 45, 329.
- [26] L. Xu, Y. Ma, Y. Zhang, B. Chen, Z. Wu, Z. Jiang, W. Huang, *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 17023.
- [27] S. Tougaard, J. Kraer, *Phys. Rev. B.* **1991**, 43, 1651.
- [28] R. F. Egerton, *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscopy* (2nd edn), Plenum, New York, **1996**.
- [29] R. Ludeke, L. Esaki, *Phys. Rev. Lett.* **1974**, 33, 653.
- [30] E. R. Malinowski, *Factor Analysis in Chemistry* (3rd edn), John Wiley and Sons, New York, **2002**.
- [31] D. Briggs, J. T. Grant (Eds.), *Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectrons Spectroscopy*, IM Publications, West Sussex, **2003**, p. 238.
- [32] B. L. Henke, E. M. Gullikson, J. C. Davis, *Atom. Data Nucl. Data Tables.* **1993**, 54, 181.
- [33] S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1993**, 62, 95.
- [34] Y. F. Chen, C. M. Kwei, C. J. Tung, *Phys. Rev. B.* **1993**, 48, 4373.
- [35] C. V. Festenberg, *Z. Physik.* **1969**, 227, 453.
- [36] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, *An Augmented Plane Wave Plus Local Orbital Program for Calculating Crystal Properties*, Techn. University Wien, TU Vienna, **2001**.

Visualization of hybridization states with atomic resolution using electron energy loss spectroscopy mapping

M. Haruta, K. Kurashima, T. Nagai, H. Komatsu, Y. Shimakawa et al.

Citation: *Appl. Phys. Lett.* **100**, 163107 (2012); doi: 10.1063/1.4704558

View online: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4704558>

View Table of Contents: <http://apl.aip.org/resource/1/APPLAB/v100/i16>

Published by the [American Institute of Physics](http://www.aip.org).

Additional information on *Appl. Phys. Lett.*

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

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

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

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

ADVERTISEMENT

AIP | Applied Physics
Letters

SURFACES AND INTERFACES
Focusing on physical, chemical, biological, structural, optical, magnetic and electrical properties of surfaces and interfaces, and more...

ENERGY CONVERSION AND STORAGE
Focusing on all aspects of static and dynamic energy conversion, energy storage, photovoltaics, solar fuels, batteries, capacitors, thermoelectrics, and more...

EXPLORE WHAT'S NEW IN APL

SUBMIT YOUR PAPER NOW!

Visualization of hybridization states with atomic resolution using electron energy loss spectroscopy mapping

M. Haruta,¹ K. Kurashima,¹ T. Nagai,¹ H. Komatsu,² Y. Shimakawa,² H. Kurata,² and K. Kimoto¹

¹National Institute for Materials Science, 1-1 Namiki, Tsukuba, Ibaraki 305-0044, Japan

²Institute for Chemical Research, Kyoto University, Uji, Kyoto 611-0011, Japan

(Received 4 January 2012; accepted 3 April 2012; published online 17 April 2012)

Hybridization state mapping with atomic resolution was demonstrated using electron energy loss spectroscopy combined with scanning transmission electron microscopy. The O 2*p* states hybridized with Sn 5*s* and Cu 3*d* in a layered double perovskite La₂CuSnO₆ were individually distinguished by significant contrast differences in the oxygen K-edge energy-loss near-edge structure. The anisotropic oxygen intensity in the distorted CuO₆ octahedron resulting from the Jahn-Teller effect could also be observed. The localized Cu 3*d* hole in the *bc* plane was indirectly imaged in real space using two-dimensional oxygen mapping. © 2012 American Institute of Physics. [<http://dx.doi.org/10.1063/1.4704558>]

Transition metal oxides exhibit a variety of physical properties sensitively related to their crystal structures and constituent elements. These properties depend on the energy balances between the Coulomb interactions, bandwidth, exchange interaction, and many other parameters. In particular, the O 2*p* state can strongly hybridize with the cation orbital due to its covalent character and therefore plays an important role in determining the physical properties. A good understanding of the bonding character of oxygen ions at the atomic level in turn provides useful information for material design.

Electron energy loss spectroscopy (EELS) combined with scanning transmission electron microscopy (STEM) is a powerful tool for the investigation of local electronic structure with atomic column resolution.^{1,2} Two-dimensional spectrum imaging (SI), in particular, allows us to provide not only elemental mapping^{3,4} but also the prospect of bonding maps⁵⁻⁷ at atomic-column resolution. However, there exists a physical limit on the spatial resolution of the EELS signal due to delocalization of inelastic scattering, which depends on the energy loss value^{8,9} and also depends sensitively on the ability to localize the electron probe propagation in the sample.¹⁰ In particular, the delocalization of oxygen K-edge spectra is not so much small as the distance between neighboring oxygen columns. Therefore, the core excitation energy-loss near-edge structure (ELNES) acquired by aligning a fine electron probe along one atomic column has contributions from adjacent columns in addition to the illuminated atomic column weighted according to their relative contributions. Consequently, accurate interpretation of the experimental ELNES spectra using point analysis is complicated due to delocalization. If a fine electron probe were obtained through spherical aberration correction, it would be possible to mainly excite an individual atomic column. Hence, it is expected that two-dimensional oxygen mapping of ELNES would show variation in excitation probability of specific electronic state with position. Mizoguchi *et al.*¹¹ and Witte *et al.*¹² performed simulations indicating that the O K-ELNES signal would depend on the distribution of the electron probe in the materials and discussed the interactions between the momentum

transfer vector and the bond orientation. The pre-peak of the O K-ELNES in the high-temperature cuprate superconductor has been correlated to a local hole concentration arising due to covalent interactions of O 2*p* with the Cu 3*d* state,¹³ which shows an anisotropic nature.^{11,14}

In the previous work,¹⁵ we have studied the local electronic structure of a transition metal oxide based on point analyses using STEM-EELS. Herein, we describe the two-dimensional distribution of the electronic structure using SI. In particular, we obtain a visualization of the hybridization state with atomic resolution in a double perovskite La₂CuSnO₆ using oxygen K-edge ELNES, revealing the anisotropic oxygen intensity in the distorted CuO₆ octahedron caused by the Jahn-Teller effect. The localized Cu 3*d* hole in the *bc* plane could be indirectly imaged in real space by two-dimensional mapping of the oxygen K-edge ELNES.

As the sample, a layered double perovskite La₂CuSnO₆ film was fabricated using a pulsed laser deposition technique.¹⁶ The La₂CuSnO₆ thin films were grown heteroepitaxially on SrTiO₃ (001) substrates. The growth temperature was 670 °C at an oxygen partial pressure of 0.1 Torr, which were previously found to be optimized conditions for fabricating the layered structure.

Figure 1 shows a schematic of the layered crystal structure determined by powder x-ray diffraction analysis.¹⁷ An interesting structural feature is the distortion of the CuO₆ octahedrons by the Jahn-Teller effect of Cu²⁺. Alternation of the CuO₆ and SnO₆ octahedral layers and buckling of the CuO₂ and SnO₂ sheets induce a monoclinic superstructure with the following lattice parameters: $a = 0.8510$, $b = 0.7815$, $c = 0.7817$ nm, and $\beta = 91.151^\circ$, corresponding closely to $2a_p \times 2a_p \times 2a_p$ (a_p is the lattice parameter for a primitive cubic perovskite). Although there are eight nonequivalent oxygen sites with different atomic coordinates in one unit cell, the nonequivalent oxygen sites can be classified into three groups (O1, O2, and O3) in relation to the nearest-neighbor B site atoms, that is: the O1 atoms binding only to a Sn atom, the O3 atoms binding only to a Cu atom, and the O2 atoms linking both Sn and Cu atoms as shown in Fig. 1.

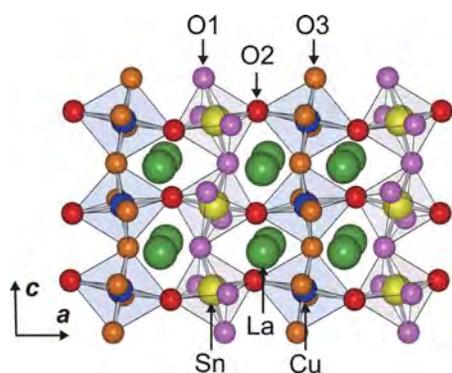


FIG. 1. A layered perovskite structure model of $\text{La}_2\text{CuSnO}_6$ along a b axis projection.

Cross-sectional samples were thinned down to electron transparency by ion milling. The thickness of the observed area was about 30 nm as estimated by EELS measurements. The high-angle annular dark-field (HAADF) imaging and the SI experiments were carried out using a FEI Titan³ fitted with an aberration corrector for the probe-forming lens system and an electron energy loss spectrometer (Gatan, Inc., GIF Quantum 966). The SI experiments were performed at 80 keV to improve the limit of the delocalization effect and beam damage.^{8,18} The calculated delocalization factor of the O K-edge (532 eV), using the simple formula $0.5\lambda/\theta_E^{3/4}$, where λ is the electron wavelength and θ_E is the characteristic inelastic scattering angle, is approximately 0.15 nm. $\text{La}_2\text{CuSnO}_6$ was observed along the b -axis projection because of high localization of the electron probe propagation. In this projection, each oxygen column was aligned straight, whereas that one is not arrayed straight in the c -axis projection. The convergence semi-angle was 30.5 mrad and the probe current was 130 pA. The inner and outer semi-angles of the HAADF detector were 90 and 200 mrad, respectively. The collection semi-angle in the EELS was 90 mrad. The energy spread of a Schottky emitter was 0.9 eV at full width at half maximum. The SI experiments were performed with a dwell time of 0.1 s/pixel for a 79×36 pixel area (2844 spectra) which corresponded to 2.7×1.3 nm². The specimen drift during the SI experiments was measured and corrected. The total acquisition time including the drift correction was 6 min 50 s. SI datum was processed by principal component analysis (PCA) software (HREM Research Inc., MSA) to reduce the random noise components,¹⁹ in which seven principal components were used for reconstruction of SI datum after the PCA decomposition. All oxygen mappings were obtained by standard integrated signal using the different energy windows after background subtraction based on power-law model. First-principles band structure calculations were performed by a full-potential linear augmented plane wave plus local orbital method using the WIEN2K code.²⁰ ELNES spectra were calculated using the TELNES.2 package incorporated in the WIEN2K code.²¹ The effect of a core hole was taken into account in the calculations by introducing a hole in the oxygen 1s state at each nonequivalent oxygen site and by adding an electron to the valence band.

Figure 2(a) shows the experimental O K-ELNES spectrum acquired from the SI analyzed whole area after background subtraction based on the SI datum of $\text{La}_2\text{CuSnO}_6$.

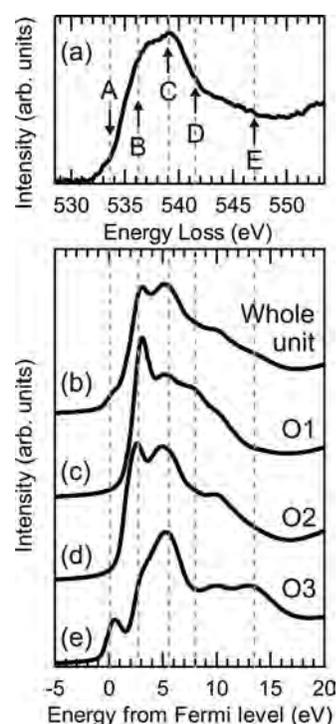


FIG. 2. (a) The experimental O K-ELNES spectrum acquired from the SI analyzed whole area after background subtraction using a power-law model acquired from the SI datum of $\text{La}_2\text{CuSnO}_6$. The calculated spectra with the O 1s core-hole state over (b) the whole unit cell, and at the (c) O1, (d) O2, and (e) O3 sites. The calculated spectra were averaged by weighting according to the number of sites contained in the unit cell.

Although this spectrum from whole area includes the contributions of all nonequivalent O sites, the individual spectrum in the SI datum has different contributions reflecting the local electronic structure. The simulated ELNES spectra including the core-hole effect is shown in Figs. 2(b)–2(e). The simulated ELNES averaged over the whole unit (Fig. 2(b)) agrees well with the experimental spectrum (Fig. 2(a)). Figures 2(c)–2(e) show three kinds of simulated spectra, which are averaged assuming the above classification of eight nonequivalent oxygen sites as described in Ref. 15. By comparing the spectral features with the partial density of states (PDOSs), the peaks labeled A–E can be attributed to transitions to the unoccupied O 2p state hybridized mainly with Cu 3d, Sn 5s, La 5d, Sn 5p, and Cu 4s/4p states, respectively. In the previous research,¹⁵ it was concluded that only the O3 K-ELNES exhibits the pre-peak A, which is attributed to a transition to the unoccupied O 2p state hybridized with a Cu 3d b_{1g} ($dx^2 - y^2$) hole due to the Jahn-Teller effect.

Figure 3 shows the atomic resolution oxygen mapping discriminated based on differences in the hybridization states, and the simultaneously recorded HAADF-STEM image along the b -axis projection. The O mapping consisted of wide energy window (50 eV) from the threshold energy (Fig. 3(b)) shows the slight octahedral rotations of the O sublattice with comparable contrasts for all oxygen sites. In comparison, Figs. 3(c)–3(g) show O mappings constituted of the narrow energy window (1 eV), which are discriminated by differences in the hybridization states using peaks A–E as shown in Fig. 2. These images clearly show different contrasts, reflecting the excitation probability of the particular

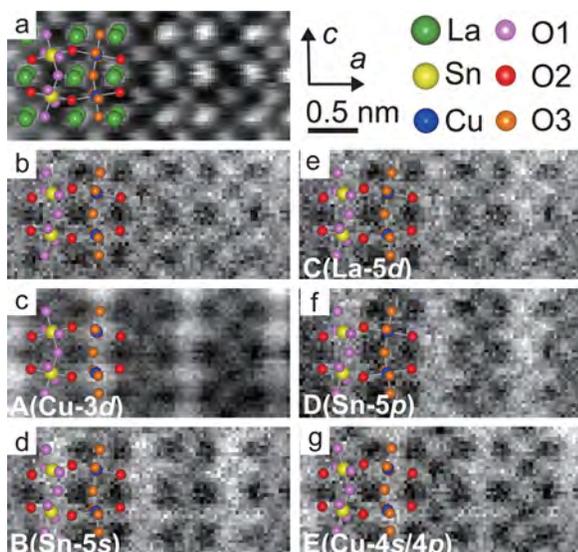


FIG. 3. (a) HAADF-STEM image of the SI analyzed area. (b) Atomic resolution oxygen mapping covering the 50 eV energy window from the threshold energy. Oxygen mappings discriminated in contrast by differences in hybridization states, mainly with (c) Cu 3d, (d) Sn 5s and (e) La 5d, (f) Sn 5p and (g) Cu 4s/4p states corresponding to peaks A to E in Fig. 2, using the 1 eV energy window. The images were carried out in auto contrast levels.

peak at a specific position. These five energy window were selected as observable points of the differences in hybridization states according to above classifications. It should be noted that oxygen atoms hybridized with Cu 3d and Sn 5s were distinguished by significant differences in contrast (Figs. 3(c) and 3(d)), whereas all oxygen columns show almost comparable contrast in the oxygen mapping using peak C (Fig. 3(e)), which is attributed to hybridization mainly with La 5d. For the image obtained using peak D (Fig. 3(f)), corresponding mainly to hybridization with the Sn 5p state, a bright contrast identifying the SnO₆ octahedron is observed, while the image obtained using peak E (Fig. 3(g)) shows an increase in the contrast at CuO₆ octahedral sites. The changes of contrast as main hybridization state in oxygen mapping agree well with the correlative relationship between the PDOS and its energy range.

Although Figs 3(c)–3(g) reflect each hybridization state, the oxygen sites that are considered not to hybridize with Cu or Sn still show substantial intensities in the bonding map. Two reasons can be given for this phenomenon related to the following physical limits: those imposed by the nature of the electron scattering and those from the electron energy band structure. In terms of the first effect, the nature of electron scattering means there is a combination of an absorption effect from thermal diffuse scattering (TDS) of the heavier atoms,^{22,23} delocalization of inelastic scattering, and electron de-channeling process.²⁴ It is considered that the latter two factors produce additional intensity depending on probe position because of variety of eight kinds of O K-ELNES.¹⁵ Note that all positions in the present SI datum exhibit an O K-edge signal due to the delocalization effect, even at the La sites. Of course, the intensity of the signal depends on the electron probe position. Hence, the two-dimensional elemental mapping probes the site-dependent subtle differences of the oxygen signal. O columns including heavier B site cations (Cu or Sn) yield a much more significant TDS effect

than O-only columns and consequently the EELS signal on the B-site columns is reduced. As shown in Fig. 3(b), a volcano-like structure was observed in the present experiments, which was particularly noticeable on the Sn-O columns in comparison to the Cu-O columns due to the larger atomic number. For the same reason, because the La columns yield the largest TDS, the La sites appear with the darkest contrast in the O mapping, although the O K-edge signal is still apparent for the La sites. In terms of the second effect, the nature of electron energy band structure means the overlapping PDOS between cations in the present energy range. This is because the unoccupied PDOSs of the cations except for Cu 3d state are not energetically localized. This effect is particularly conspicuous in the energy range over peak C. Therefore, the present classifications were consistently labeled as main hybridization state.

Remarkably, the anisotropic mapping of the distorted CuO₆ octahedron caused by the Jahn-Teller effect was observed as significant contrast differences using the pre-peak A (Fig. 3(c)). In other words, the O2 and O3 atomic columns in the CuO₆ octahedron exhibit different contrasts, with the O3 column appearing brighter than the O2 column. In case of the pre-peak mapping, the contributions from O1 and O2 due to the delocalization and electron de-channeling process have no influence, because there is no pre-peak (oxygen signal) in the spectra from O1 and O2 atoms (Fig. 2). In a layered La₂CuSnO₆, the distortion of the CuO₆ octahedron from cubic symmetry due to the Jahn-Teller effect leads to the further crystal field splitting of the *t*_{2g} and *e*_g states. In previous research, it was concluded that pre-peak A could be attributed to the hybridization with the unoccupied Cu 3d *b*_{1g} (*dx*² – *y*²) state, and that the electron configuration of the ground state should be (*a*_{1g})²(*b*_{1g})¹.¹⁵ The *b*_{1g} orbital in the Cu atom extends only into the *bc* plane. Therefore, the present experimental results demonstrate that an individual localized Cu 3d hole in the *bc* plane could be indirectly observed as a hybridization state in real space using oxygen mapping.

In summary, we have visualized oxygen hybridization states with cation orbitals with atomic resolution using the oxygen K-ELNES of a layered double perovskite La₂CuSnO₆. Because the O K-ELNES contains considerable information related to the cation orbital due to its covalent character, the two-dimensional oxygen mapping using STEM-ELNES allows us to investigate not only an elemental distribution but also chemical bonding and the anisotropy of empty states in the cation orbital. SI experiments combined with point analysis with high signal-to-noise ratio can overcome the physical limits arising from delocalization and allow the origins of particular peaks to be determined at atomic resolution as differences in excitation probability. These experimental results indicate the potential for a greater understanding of the anisotropic locations of electron holes in advanced materials, e.g., high-temperature cuprate superconductors at the atomic level.

This work was partly supported by JSPS Fellowships No. 23-51 from the Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology, Japan. We acknowledge Mr. N. Kawasaki and Dr. Y. Otsuka of TRC for preparing the cross-section samples.

- ¹D. A. Muller, T. Sorsch, S. Moccio, F. H. Baumann, K. Evans-Lutterodt, and G. Timp, *Nature (London)* **399**, 758 (1999).
- ²M. Varela, S. D. Findlay, A. R. Lupini, H. M. Christen, A. Y. Borisevich, N. Dellby, O. L. Krivanek, P. D. Nellist, M. P. Oxley, L. J. Allen, and S. J. Pennycook, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 095502 (2004).
- ³M. Bosman, V. J. Keast, J. L. Garcia-Munoz, A. J. D'Alfonso, S. D. Findlay, and L. J. Allen, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 086102 (2007).
- ⁴K. Kimoto, T. Asaka, T. Nagai, M. Saito, Y. Matsui, and K. Ishizuka, *Nature (London)* **450**, 702 (2007).
- ⁵D. A. Muller, L. F. Kourkoutis, M. Murfitt, J. H. Song, H. Y. Hwang, J. Silcox, N. Dellby, and O. L. Krivanek, *Science* **319**, 1073 (2008).
- ⁶L. F. Kourkoutis, in *Proceedings of 17th IMC* (2010), p. 354.
- ⁷H. Tan, S. Turner, E. Yucelen, J. Verbeeck, and G. V. Tendeloo, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 107602 (2011).
- ⁸R. F. Egerton, *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*, 2nd ed. (Plenum Press, New York, 1996).
- ⁹D. A. Muller and J. Silcox, *Ultramicroscopy* **59**, 195 (1995).
- ¹⁰K. Kimoto, K. Ishizuka, and Y. Matsui, *Micron* **39**, 257 (2008).
- ¹¹T. Mizoguchi, J. P. Buban, K. Matsunaga, T. Yamamoto, and Y. Ikuhara, *Ultramicroscopy* **106**, 92 (2006).
- ¹²C. Witte, S. D. Findlay, M. P. Oxley, J. J. Rehr, and L. J. Allen, *Phys. Rev. B* **80**, 184108 (2009).
- ¹³V. P. Dravid and H. Zhang, *Physica C* **200**, 349 (1992).
- ¹⁴P. E. Batson and M. F. Chisholm, *Phys. Rev. B* **37**, 635 (1988).
- ¹⁵M. Haruta, H. Kurata, H. Komatsu, Y. Shimakawa, and S. Isoda, *Phys. Rev. B* **80**, 165123 (2009).
- ¹⁶A. Masuno, M. Haruta, M. Azuma, H. Kurata, S. Isoda, M. Takano, and Y. Shimakawa, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 211913 (2006).
- ¹⁷M. T. Anderson and K. R. Poeppelmeier, *Chem. Mater.* **3**, 476 (1991).
- ¹⁸O. L. Krivanek, N. Dellby, M. F. Murfitt, M. F. Chisholm, T. J. Pennycook, K. Suenaga, and V. Nicolosi, *Ultramicroscopy* **110**, 935 (2010).
- ¹⁹M. Bosman, M. Watanabe, D. T. L. Alexander, and V. J. Keast, *Ultramicroscopy* **106**, 1024 (2006).
- ²⁰P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, *WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, (Vienna University of Technology, Vienna, Austria, 2002).
- ²¹C. Hébert, J. Luitz, and P. Schattschneider, *Micron* **34**, 219 (2003).
- ²²M. P. Oxley, M. Varela, T. J. Pennycook, K. van Benthem, S. D. Findlay, A. J. D'Alfonso, L. J. Allen, and S. J. Pennycook, *Phys. Rev. B* **76**, 064303 (2007).
- ²³A. J. D'Alfonso, S. D. Findlay, M. P. Oxley, and L. J. Allen, *Ultramicroscopy* **108**, 677 (2008).
- ²⁴M. Haruta, H. Kurata, H. Komatsu, Y. Shimakawa, and S. Isoda, *Ultramicroscopy* **109**, 361 (2009).

Spiral-Spin-Driven Ferroelectricity in a Multiferroic Delafossite AgFeO_2

Noriki Terada,^{1,2,3} Dmitry D. Khalyavin,² Pascal Manuel,² Yoshihiro Tsujimoto,¹ Kevin Knight,² Paolo G. Radaelli,³ Hiroyuki S. Suzuki,¹ and Hideaki Kitazawa¹

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

²ISIS Facility, STFC Rutherford Appleton Laboratory, Chilton, Didcot, Oxfordshire, OX11 0QX, United Kingdom

³Department of Physics, Clarendon Laboratory, University of Oxford, Parks Road, Oxford OX1 3PU, United Kingdom

(Received 11 June 2012; published 27 August 2012)

We have performed dielectric measurements and neutron diffraction experiments on the delafossite AgFeO_2 . A ferroelectric polarization $P \approx 300 \mu\text{C}/\text{m}^2$ was observed in a powder sample, below 9 K. The neutron diffraction experiment demonstrated successive magnetostructural phase transitions at $T_{\text{N}1} = 15$ K and $T_{\text{N}2} = 9$ K. The magnetic structure for $9 \text{ K} \leq T \leq 15$ K is a spin-density wave with a temperature dependent incommensurate modulation $\mathbf{k} = (-1, q, \frac{1}{2})$, $q \approx 0.384$. Below 9 K, the magnetic structure turns into elliptical cycloid with the incommensurate propagation vector $\mathbf{k} = (-\frac{1}{2}, q, \frac{1}{2})$, $q \approx 0.2026$. Based on the deduced magnetic point-group symmetry $m1'$ of the low-temperature polar phase, we conclude that the ferroelectric polarization in AgFeO_2 is perpendicular to the monoclinic b axis and is driven by the inverse Dzyaloshinskii-Moriya effect with two orthogonal components $\mathbf{p}_1 \propto \mathbf{r}_{ij} \times (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j)$ and $\mathbf{p}_2 \propto \mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j$.

DOI: 10.1103/PhysRevLett.109.097203

PACS numbers: 75.80.+q, 75.50.Ee, 77.80.-e

In recent years, magnetoelectric multiferroic materials, which possess (anti)ferromagnetism and ferroelectricity in a single phase, have been the subject of intensive research [1,2]. In such systems, complex magnetic structures stabilized by frustrated exchange interactions between spins break inversion symmetry and induce a ferroelectric polarization. Typical examples of the materials where noncollinear spin ordering induces ferroelectric polarization are TbMnO_3 (Refs. [3,4]) and CoCr_2O_4 (Ref. [5]) with cycloidal magnetic structures. The induced ferroelectric polarization can be understood in terms of the inverse Dzyaloshinskii-Moriya (DM) effect [6] or spin current mechanism, represented by $\mathbf{p} \propto \mathbf{r}_{ij} \times (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j)$ (Ref. [7]) where \mathbf{r}_{ij} is the vector connecting the nearest spins. On the other hand, the delafossite family, CuFeO_2 (Ref. [8]), $\text{CuFe}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_2$ [$B = \text{Al}$ and Ga (Refs. [9–11])], CuCrO_2 (Refs. [12,13]), and AgCrO_2 (Ref. [12]), shows ferroelectric polarization induced by the proper screw helical magnetic orderings $\mathbf{r}_{ij} \parallel \mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j$ [14,15]. The magnetic field-induced ferroelectricity in CuFeO_2 has been explained by Arima as a combined effect of d - p hybridization and spin-orbit coupling [16].

To further understand the delafossite multiferroic materials, we have studied the magnetodielectric properties of AgFeO_2 . While CuFeO_2 has been extensively investigated as a frustrated magnet [17–19] and a multiferroic material [8–11,14], AgFeO_2 has not been studied due to lack of a high-quality sample. Nevertheless, Tsujimoto *et al.* have recently succeeded in the synthesis under high pressure [20]. Although neutron diffraction measurements were reported recently, no details of the magnetic structure were presented [21].

The crystal structure of AgFeO_2 , which is shown in Fig. 1(a), belongs to rhombohedral space group $R\bar{3}m$, and has the lattice constants, $a = b = 3.0391(1) \text{ \AA}$ and $c = 18.5899(9) \text{ \AA}$ at room temperature. For later convenience, the monoclinic unit cell stable at low temperature is also depicted in Fig. 1(a). The triangular layers formed by magnetic Fe^{3+} ions (surrounded with distorted oxygen octahedra) are stacked in a rhombohedral sequence and in-between nonmagnetic Ag^{1+} cations are incorporated separating the magnetic layers.

Vasiliev *et al.* [21] and Tsujimoto *et al.* [20] have reported the temperature dependence of the magnetic susceptibility revealing successive phase transitions at ~ 15 K ($T_{\text{N}1}$) and ~ 9 K ($T_{\text{N}2}$) [Fig. 2(a)]. In the present study, in order to investigate the microscopic spin structures and dielectric properties of AgFeO_2 , we have performed neutron diffraction experiments and dielectric measurements using high-quality polycrystalline samples.

Powder specimens of delafossite AgFeO_2 were prepared under high pressure as described in Ref. [20]. The electric polarization and dielectric constant were measured using 1.25 mm thickness hardened pellet of polycrystalline AgFeO_2 sample covered with an area 19.6 mm^2 of silver paste. The electric polarization was determined by conventional pyroelectric current measurements using a Keithley 6517E electrometer. For the dielectric measurements, we used an Agilent E4980A LCR meter. The neutron powder diffraction measurements were carried out on WISH [22] and HRPD [23] time-of-flight diffractometers at ISIS Facility, United Kingdom. Crystal and magnetic structure refinements were performed using the FULLPROF program [24]. We first refined the data measured on HRPD to get precisely the crystal structure parameters; subsequently,

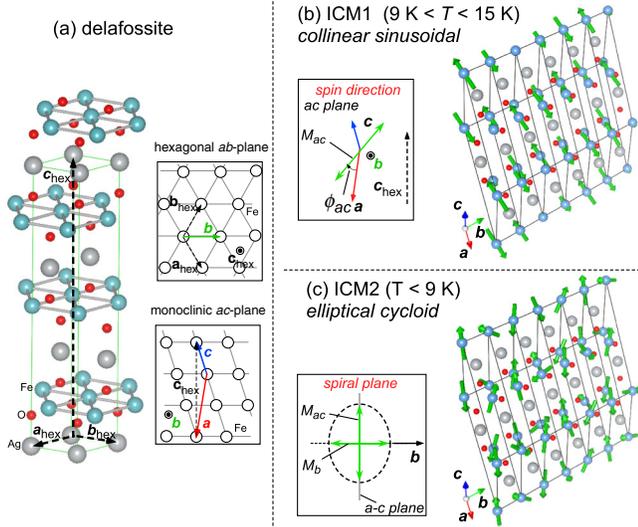


FIG. 1 (color online). (a) The delafossite crystal structure of AgFeO_2 with both hexagonal and monoclinic bases. (b) Collinear sinusoidally modulated magnetic structure in ICM1 phase for $9\text{ K} \leq T \leq 15\text{ K}$. (c) Cycloidal structure with elliptical modulation in ICM2 phase for $T \leq 9\text{ K}$. The insets are schematic pictures to explain the relationship between these spin directions and crystal axis.

the data measured on WISH were refined to determine the magnetic ordering while the structural parameters were fixed to the values obtained from the HRPD data.

As shown in Fig. 2(b), the electric polarization P appears only below the lower phase transition temperature $T_{N2} = 9\text{ K}$. The absolute value of P is $313\ \mu\text{C}/\text{m}^2$ in the poling electric field, $E_p = 800\text{ kV}/\text{m}$, which is close to the saturation value [see the inset of Fig. 2(b)]. Since a powder sample was used in the measurements, P is a half of the intrinsic value for a single crystal, namely $P_{\text{intrinsic}} \approx 600\ \mu\text{C}/\text{m}^2$, which is comparable to that of the typical multiferroics [1,8]. The temperature dependence of the real part of the dielectric constant, shown in Fig. 2(c), demonstrates a clear anomaly at T_{N2} , in agreement with the pyroelectric measurements. The imaginary part of the dielectric constant [Fig. 2(d)] corresponding to the energy dissipation, increases with decreasing temperature below $T_{N1} = 15\text{ K}$, then exhibits a peak at $T_{N2} = 9\text{ K}$, and eventually decreases gradually below 9 K . The relatively large energy dissipation might be caused by the finite correlation lengths in both magnetic phases, which is discussed below.

Based on the HRPD and WISH backscattering data revealing a clear splitting of some nuclear peaks below T_{N1} , a symmetry lowering from the rhombohedral $R\bar{3}m$ down to monoclinic $C2/m$ can be concluded. In addition, a set of magnetic Bragg reflections appears below this temperature (Fig. 3), which can be indexed by the incommensurate propagation vector $\mathbf{k} = (-1, q, \frac{1}{2})$ with $q \approx 0.384$, referring to the monoclinic cell shown in Fig. 1(a). The wave number q depends on temperature and cooling or

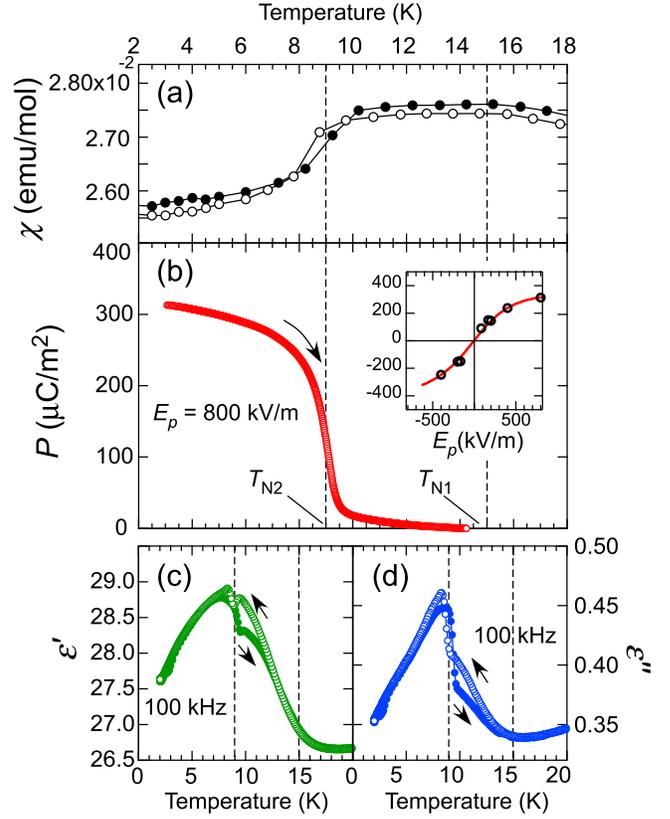


FIG. 2 (color online). (a) Magnetic susceptibility (data taken from Ref. [20]), (b) electric polarization, (c) real and (d) imaginary parts of the dielectric constant of a powder sample of AgFeO_2 as a function of temperature. The inset in (b) is the poling electric field dependence of the polarization.

heating process, as shown in the inset of Figs. 3 and 4(b). Note that the \mathbf{k} in the monoclinic setting corresponds to the $(q', q', \frac{3}{2})$ with $q' \approx 0.192$ in the hexagonal cell, which is almost identical to that found in the partially disordered state of CuFeO_2 [25]. The width of the magnetic peaks in the ICM1 phase is slightly wider than the instrumental resolution width depicted by the horizontal bar in the inset of Fig. 3. As shown in Fig. 4(c), the correlation length is about $200\text{--}600\ \text{\AA}$ ($65\text{--}200$ sites), and significantly depends on temperature.

Below $T_{N2} = 9\text{ K}$ (ICM2 phase), a set of new magnetic reflections indexed by the propagation vector $\mathbf{k} = (-\frac{1}{2}, q, \frac{1}{2})$ with $q \approx 0.206$ appears [Figs. 3 and 4(a)]. At $T = 9\text{ K}$, the reflections from both ICM1 and ICM2 phases coexist upon heating or cooling processes, indicating a first order phase transition. The propagation vector in the ICM2 phase also slightly depends on temperature, and does not lock in any commensurate value even at the lowest measured temperature 5 K [Fig. 4(b)]. As shown in Fig. 4(c), the correlation length remains finite $\sim 500\ \text{\AA}$ (~ 165 sites) at the lowest temperature, as evidenced by the peak width, which is wider than the resolution limit (inset of Fig. 3).

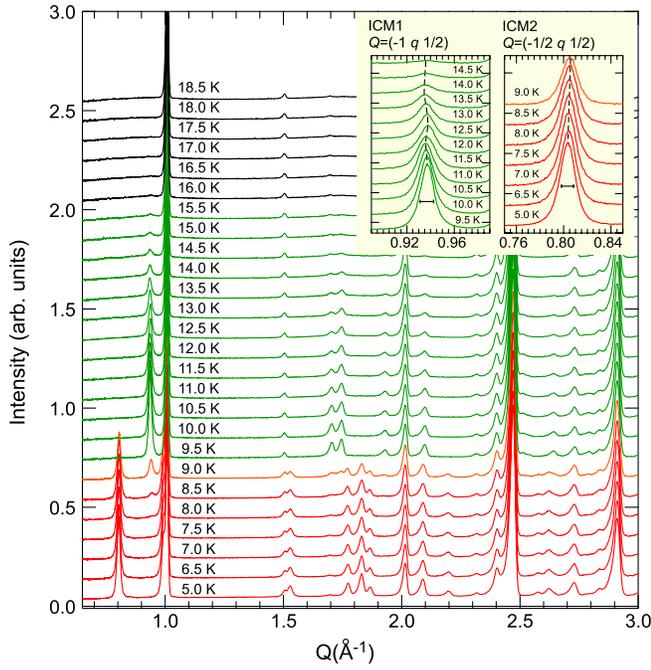


FIG. 3 (color online). Temperature dependence of the neutron powder diffraction profiles of AgFeO_2 . The inset shows the expansions of profiles in low- Q regions in ICM1 and ICM2 phase. The data were taken on heating process on WISH. The horizontal bars denote the experimental resolution at each position.

For the ICM1 phase with $\mathbf{k} = (-1, q, \frac{1}{2})$, we successfully refined the diffraction data using the monoclinic $C2/m$ space group for the nuclear scattering and the collinear sinusoidally modulated spin structure [Fig. 1(b)] for the magnetic scattering. The quality of the refinement is demonstrated in Fig. 5(a). The symmetry of the magnetic phase preserves the structural point group and contains time inversion as a separate element due to the incommensurate nature of the spin ordering. Thus, the magnetic point group in the ICM1 phases is the centro-symmetric $2/m1'$ in agreement with the lack of the polarization in the dielectric measurements (Fig. 2). The tilt angle of the spin-density plane from the a axis toward the c axis ϕ_{ac} depends significantly on temperature, $20^\circ \leq \phi_{ac} \leq 50^\circ$, as illustrated in Fig. 4(e). These spin directions are considerably different from $\phi'_{ac} \approx 10^\circ$ in CuFeO_2 [26], implying that A -site cation (Cu^{1+} or Ag^{1+}) plays an important role in determining the magnetic anisotropy in these systems, as suggested in a recent x-ray absorption spectroscopy study [27].

For the ICM2 phase with $\mathbf{k} = (-\frac{1}{2}, q, \frac{1}{2})$, the magnetic contribution to the diffraction data [Fig. 5(b)] can be refined in the model with the noncollinear cycloidal spin arrangement [Fig. 1(c)]. The cycloid is elliptically modulated with the spin components in the ac plane and along the b axis being $M_{ac} = 4.56(4)\mu_B$ and $M_b = 3.81(5)\mu_B$, respectively, at $T = 5$ K. The angle between the elliptical axis (perpendicular to b) and a axis in the ac plane is

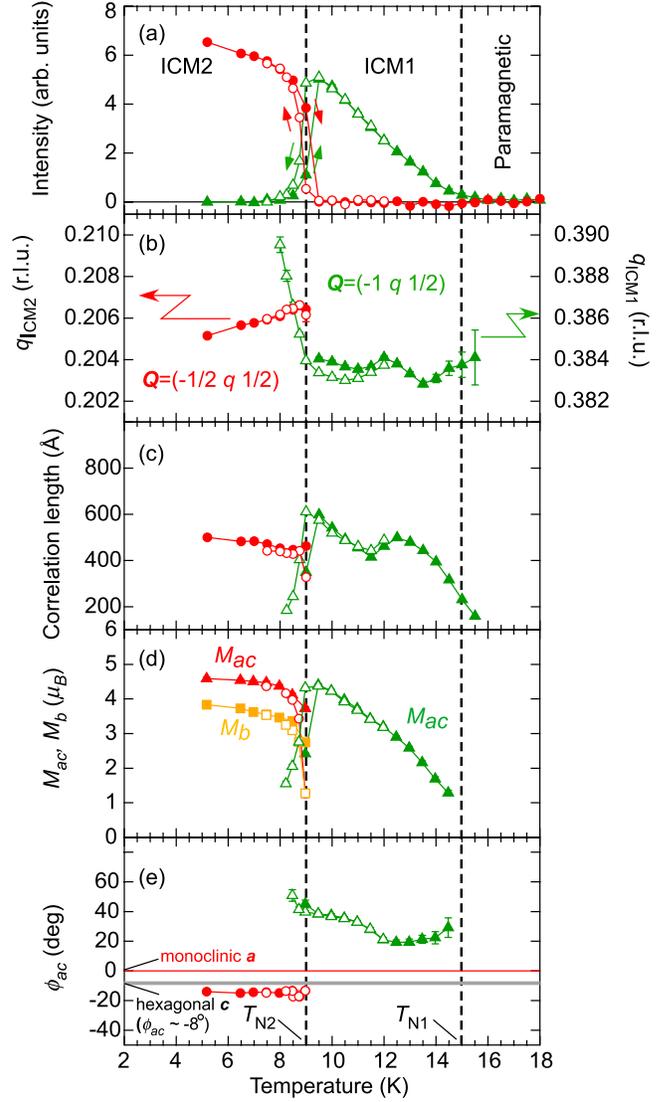


FIG. 4 (color online). Temperature dependence of (a) the integrated intensity of the magnetic Bragg reflections, (b) the propagation wave numbers, (c) the correlation lengths for $(-1, q, \frac{1}{2})$ and $(-\frac{1}{2}, q, \frac{1}{2})$. Temperature dependence of (d) the magnetic momentum components, M_{ac} and M_b , and (e) the angle between the spin direction projected into ac plane and the crystal a axis ϕ_{ac} . Closed and open symbols denote data measured with heating and cooling processes, respectively.

$\phi_{ac} = -14.6(8)^\circ$, which is very close to the c direction of the hexagonal cell [see thick solid line in Fig. 4(e)]. The cycloidal magnetic ordering breaks the inversion symmetry but preserves the mirror plane perpendicular to the b axis. Therefore, the magnetic point group in the ICM2 phase is the polar $m1'$, which is consistent with the polarization measurements (Fig. 2). The obtained results clearly demonstrate the difference in the magnetic ground states of AgFeO_2 and CuFeO_2 . The latter compound exhibits commensurate $\mathbf{k} = (-1, 1/2, 1/2)$ magnetic ordering with collinear $\uparrow\downarrow\downarrow$ spin arrangement along hexagonal [110]

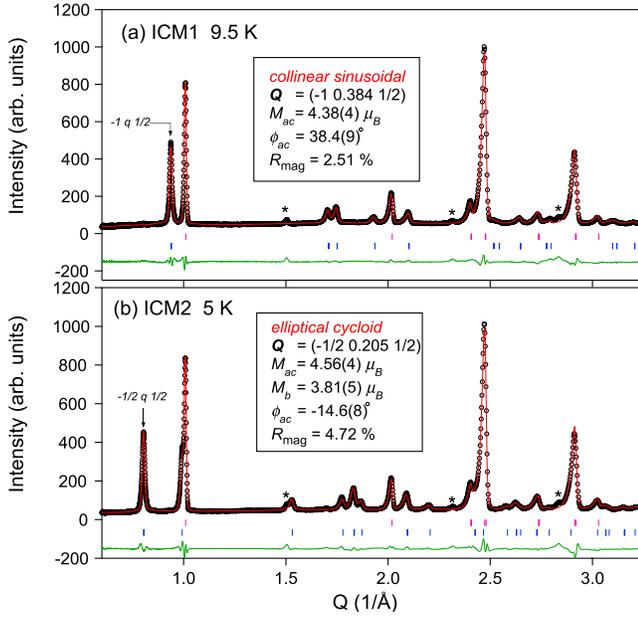


FIG. 5 (color online). Typical results of the magnetic structural refinement for the experimental data measured with WISH at (a) 9.5 and (b) 5 K. The vertical bars indicate magnetic and nuclear (upper row) Bragg peaks, and the stars indicate the reflection from a small amount impurity contained in the sample. The refined parameters and reliability factors are written in these insets.

direction [28]. Thus, the nonmagnetic A-site cation plays a crucial role in the delafossite ferrites not only for the magnetic anisotropy but also for the exchange interactions.

Let us discuss the direction of \mathbf{P} in the ICM2 phase based on the deduced magnetic point-group symmetry and recent theoretical works. The $m1'$ symmetry restricts the polarization direction to be parallel to the mirror plane ($\mathbf{P} \perp b$). Considering the well-known theory of inverse DM effect [6] or spin current mechanism [7], represented by $\mathbf{p} \propto \mathbf{r}_{ij} \times (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j) (\equiv \mathbf{p}_1)$, \mathbf{P} is expected to be perpendicular to both \mathbf{r}_{ij} and $\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j$, i.e., along the z axis in Fig. 6 (this direction is very close to the hexagonal c axis). However, an additional contribution to the polarization $\mathbf{p}_2 \propto \mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j$ is also expected by symmetry since the mixed product $\mathbf{p}_2 \cdot \mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j$ is invariant under all symmetry operations of $C2/m1'$. Kaplan and Mahanti have shown that this additional term \mathbf{p}_2 contributes to macroscopic polarization in both cycloidal and proper screw helical cases unless mirror plane containing \mathbf{r}_{ij} or twofold rotation axis perpendicular to \mathbf{r}_{ij} exist [29]. Since \mathbf{p}_2 is perpendicular to \mathbf{p}_1 (see Fig. 6), the direction of the macroscopic polarization in AgFeO_2 should not be restricted by the well-known formula [2,6,7]. Although the mechanism causing the appearance of \mathbf{P} is the inverse DM effect, its direction is given by the sum of the two components $\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2$. It should be pointed out here that the \mathbf{p}_2 component parallel to $\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j$ is also applicable for other delafossite compounds ABO_2 ($A = \text{Cu, Ag, B} = \text{Fe, Cr}$) where

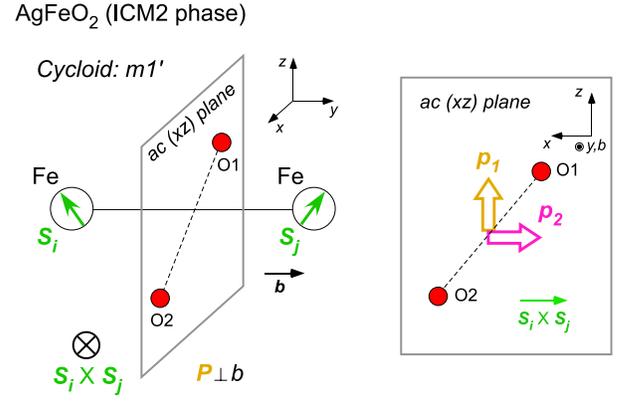


FIG. 6 (color online). (left) Illustration of two spins in the cycloidal structure with two oxygen atoms in AgFeO_2 . (right) Directions of two possible electric dipole moments in the ac plane $\mathbf{p}_1 \propto \mathbf{r}_{ij} \times (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j)$ and $\mathbf{p}_2 \propto \mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j$. x , y , and z is (anti)parallel to $\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j$, parallel to b , and perpendicular to them, respectively.

the spin ordering breaks the threefold and inversion symmetry [8–13]. Finally, we should mention that the calculations based on the spin-dependent d - p hybridization mechanism [16] also yield $\mathbf{P} \perp b$.

In conclusion, a ferroelectric polarization $\mathbf{P} \approx 300 \mu\text{C}/\text{m}^2$ was observed in a polycrystalline sample of delafossite AgFeO_2 below $T_{N2} = 9$ K. The appearance of the polarization is related to cycloidal spin ordering with the incommensurate propagation vector $\mathbf{k} = (-\frac{1}{2}, q, \frac{1}{2})$, with $q \approx 0.206$, resulting in the polar magnetic point-group $m1'$. Above T_{N2} , the spins are ordered into spin-density wave with the modulation vector $\mathbf{k} = (-1, q, \frac{1}{2})$, with $q \approx 0.384$ and nonpolar point-group symmetry $2/m1'$. The polar magnetic ground state of AgFeO_2 is drastically different from the nonpolar commensurate state of CuFeO_2 , testifying the crucial role of the nonmagnetic A-site cation. The induced macroscopic polarization can be understood in terms of the inverse Dzyaloshinskii-Moriya effect with two orthogonal components $\mathbf{p}_1 \propto \mathbf{r}_{ij} \times (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j)$ and $\mathbf{p}_2 \propto \mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j$.

The authors wish to thank T. Nakajima for useful discussion and T. Yamaguchi for technical support in dielectric measurements. The images shown in Fig. 1 were depicted using the software VESTA [30] developed by K. Momma. This work is supported by an international collaboration research program, “Young Researcher Overseas Visits Program for Vitalizing Brain Circulation” of JSPS. N. T. is supported by the JSPS Postdoctoral Fellowships for Research Abroad.

- [1] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, and Y. Tokura, *Nature (London)* **426**, 55 (2003).
- [2] S.-W. Cheong and M. Mostovoy, *Nature Mater.* **6**, 13 (2007).

- [3] M. Kenzelmann, A. B. Harris, S. Jonas, C. Broholm, J. Schefer, S. B. Kim, C. L. Zhang, S.-W. Cheong, O. P. Vajk, and J. W. Lynn, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 087206 (2005).
- [4] T. Arima, A. Tokunaga, T. Goto, H. Kimura, Y. Noda, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 097202 (2006).
- [5] Y. Yamasaki, S. Miyasaka, Y. Kaneko, J.-P. He, T. Arima, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 207204 (2006).
- [6] I. A. Sergienko and E. Dagotto, *Phys. Rev. B* **73**, 094434 (2006).
- [7] H. Katsura, N. Nagaosa, and A. V. Balatsky, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 057205 (2005).
- [8] T. Kimura, J. C. Lashley, and A. P. Ramirez, *Phys. Rev. B* **73**, 220401(R) (2006).
- [9] S. Kanetsuki, S. Mitsuda, T. Nakajima, D. Anazawa, H. A. Katori, and K. Prokes, *J. Phys. Condens. Matter* **19**, 145244 (2007).
- [10] S. Seki, Y. Yamasaki, Y. Shiomi, S. Iguchi, Y. Onose, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **75**, 100403(R) (2007).
- [11] N. Terada, T. Nakajima, S. Mitsuda, H. Kitazawa, K. Kaneko, and N. Metoki, *Phys. Rev. B* **78**, 014101 (2008).
- [12] S. Seki, Y. Onose, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 067204 (2008).
- [13] K. Kimura, H. Nakamura, K. Ohgushi, and T. Kimura, *Phys. Rev. B* **78**, 140401(R) (2008).
- [14] T. Nakajima, S. Mitsuda, K. Takahashi, M. Yamano, K. Masuda, H. Yamazaki, K. Prokes, K. Kiefer, S. Gerischer, N. Terada, H. Kitazawa, M. Matsuda, K. Kakurai, H. Kimura, Y. Noda, M. Soda, M. Matsuura, and K. Hirota, *Phys. Rev. B* **79**, 214423 (2009).
- [15] M. Soda, K. Kimura, T. Kimura, M. Matsuura, and K. Hirota, *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**, 124703 (2009).
- [16] T. Arima, *J. Phys. Soc. Jpn.* **76**, 073702 (2007).
- [17] M. Mekata, N. Yaguchi, T. Takagi, T. Sugino, S. Mitsuda, H. Yoshizawa, N. Hosoito, and T. Shinjo, *J. Phys. Soc. Jpn.* **62**, 4474 (1993).
- [18] S. Mitsuda, M. Mase, K. Prokes, H. Kitazawa, and H. A. Katori, *J. Phys. Soc. Jpn.* **69**, 3513 (2000).
- [19] O. A. Petrenko, G. Balakrishnan, M. R. Lees, D. M. Paul, and A. Hoser, *Phys. Rev. B* **62**, 8983 (2000).
- [20] Y. Tsujimoto *et al.* (unpublished).
- [21] A. Vasiliev, O. Volkova, I. Presniakov, A. Baranov, G. Demazeau, J.-M. Broto, M. Millot, N. Leps, R. Klingeler, B. Büchner, M. B. Stone, and A. Zheludev, *J. Phys. Condens. Matter* **22**, 016007 (2010).
- [22] L. C. Chapon, P. Manuel, P. G. Radaelli, C. Benson, L. Perrott, S. Ansell, N. J. Rhodes, D. Raspino, D. Duxbury, E. Spill, and J. Norris, *Neutron News* **22**, 22 (2011).
- [23] R. M. Ibberson, W. I. F. David, and K. S. Knight, Rutherford Appleton Laboratory, Chilton, Didcot, England Report No. RAL-92-031, 1992.
- [24] J. Rodriguez-Carvajal, *Physica (Amsterdam)* **192B**, 55 (1993).
- [25] S. Mitsuda, N. Kasahara, T. Uno, and M. Mase, *J. Phys. Soc. Jpn.* **67**, 4026 (1998).
- [26] N. Terada, T. Kawasaki, S. Mitsuda, H. Kimura, and Y. Noda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **74**, 1561 (2005).
- [27] M. Malvestuto, F. Bondino, E. Magnano, T. T. A. Lummen, P. H. M. van Loosdrecht, and F. Parmigiani, *Phys. Rev. B* **83**, 134422 (2011).
- [28] F. Ye, Y. Ren, Q. Huang, J. A. Fernandez-Baca, P. Dai, J. W. Lynn, and T. Kimura, *Phys. Rev. B* **73**, 220404(R) (2006).
- [29] T. A. Kaplan and S. D. Mahanti, *Phys. Rev. B* **83**, 174432 (2011).
- [30] K. Momma and F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.* **41**, 653 (2008).

Cite this: *Soft Matter*, 2012, **8**, 7351

www.rsc.org/softmatter

Swelling in spin-coated methylcellulose ultra-thin films: effect on film structure, surface topography, and temperature-response property

Vallerie Ann Innis-Samson†^a and Kenji Sakurai*^{ab}

Received 8th March 2012, Accepted 10th May 2012

DOI: 10.1039/c2sm25544h

Methylcellulose (MC) thin films on a Si substrate, with a thickness of ~ 200 Å (near the radius of gyration R_g of the polymer), were exposed to a saturated water vapor condition to study the moisture absorption and swelling behavior *in situ* and the changes in the film surface topography, structure and temperature-response nature after such swelling. *In situ* visual observation of the MC thin films showed a color change with the swelling to as much as a factor of 5 from the original dry thickness. After removal of the film under saturated water vapor condition, X-ray reflectivity measurements revealed no change in the film thickness and surface/interface roughness of the film which means that the film is robust and retains its original film structure. Surface topography images by AFM showed roughening of the film texture due to water cavities on the film surface. The presence of cavities is indicative of the slow relaxation process of the polymer chains relative to the transport time of the water vapor molecules. Temperature-dependent contact angle measurements of the swelled films showed a loss in the hydrophilic-to-hydrophobic switching property of the MC film surface.

1. Introduction

The swelling characteristics of the methylcellulose (MC) polymer and several cellulose ethers have been much studied in the bulk solution case mainly due to their hydration properties and swelling of the polymer chains for use in drug delivery.^{1–3} In the ultra-thin film case (sizes comparable to the radius of gyration, R_g , of the polymer), the film's swelling property has not been explored which can be of importance for future device applications of this thermoresponsive polymer such as thermal sensors and nanoswitches or even for nano-scale drug delivery systems.⁴ Moisture absorption and the accompanying swelling are important for polymer thin film industries like microelectronics, adhesives and coatings as water absorption can lead to degradation of the dielectric properties, corrosion or

delamination.^{5,6} In the same way, moisture absorption and swelling can have detrimental effects on the temperature-response property which has not yet been studied in the ultra-thin film case even for other temperature-responsive polymers.

Equilibrium swelling in micron-thick methylcellulose hydrogels has been reported elsewhere.^{7,8} However, such bulk polymer properties may be different from the equilibrium structural and dynamical behaviors of the polymer chains close to the substrate or at some interface as has been observed in the dependence of the glass transition temperature on the thickness,^{9–13} rheological properties¹⁴ or chain mobility close to the substrate^{15,16} for other polymer systems.

In this work, we visually observed the swelling behavior of methylcellulose thin films, with a thickness close to the radius of gyration, R_g , of the polymer (~ 200 Å), in a saturated water vapor environment for 2 hours. By X-ray reflectivity (XRR) we were able to measure the change in film thickness and surface/interface roughness before and after removal of the film under the vapor environment. This is to determine whether the polymer thin film retained the water vapor molecules absorbed since methylcellulose is known to be hygroscopic. Atomic force microscopy (AFM) measurements showed the angstrom scale changes in the surface topography of the films after swelling. Our previous work showed that annealing at or above the glass transition temperature of the MC thin film contributed to a loss in the temperature-response mechanism (hydrophilic-to-hydrophobic switch) of the film surface.¹⁷ We also studied whether swelling can have an effect on the hydrophilic-to-hydrophobic switching mechanism by measuring the temperature-dependent contact angle of the MC surface for the as-prepared and the swelled films.

To the best of our knowledge, this work is the first in reporting the swelling behavior of methylcellulose in ultra-thin film geometry and how the swelling would affect the thermo-responsive nature of the film.

2. Experimental

Analytical grade methylcellulose (MC) polymer powder (molecular weight: $40\,000\text{ g mol}^{-1}$) from Sigma-Aldrich was used without further purification. A 0.5% aqueous solution of the polymer was prepared *via* hot water dispersion and cold-water dissolution. 60–80 μl of the solution was pipetted onto pre-cleaned Si (1 0 0) substrates (size: $15\text{ mm} \times 15\text{ mm}$) and spin-coated at a final speed of 5000 rpm for 30 seconds. The Si substrates were cleaned by sequential ultrasonication for 5–10 minutes in soap solution, distilled water and acetone

^aUniversity of Tsukuba, Tenmodai 1-1-1, Tsukuba, Ibaraki, Japan. E-mail: sakurai@yuhgiri.nims.go.jp

^bNational Institute for Materials Science (NIMS), Sengen 1-2-1, Tsukuba, Ibaraki, Japan

† Present address: National Institute for Materials Science (NIMS), Sengen 1-2-1, Tsukuba, Ibaraki, Japan.

followed by heated ultrasonication (55 °C) in 1–2% nitric acid solution for 30 minutes and then washed with ultra-pure distilled water. This procedure was repeated 2–3 times until the Si surface was sufficiently hydrophilic (water covers the entire surface with washing). After spin-coating, the films were dried in a vacuum oven (Shimadzu AS ONE AV0-250N with vacuum <1 torr) at 105 °C for 1 hour to remove excess solvent.

Swelling observation

The MC thin films were placed in a transparent container (11 cm × 8 cm × 3 cm) with enough water to set the environment at the saturated water vapor condition at a room temperature of 23 °C or a relative humidity (RH) of 100%. The film was put on a pedestal to avoid direct contact with liquid water which can dissolve the film entirely. Direct visual observation of the swelling phenomenon was recorded by an ordinary digital camera for 2 hours.

After observing the swelling, the thin films were taken out of the container to ambient atmosphere (RH ≈ 40–50% at room temperature of 23 °C) and AFM observation or X-ray reflectivity measurements were immediately done (no drying process, “naturally” or in an oven, was performed).

Atomic force microscopy

Atomic force microscopy (AFM) observations were made using a Shimadzu SPM9500-J3 scanning probe microscope. Topography images were obtained in the tapping mode at constant force using AC mode micro-cantilever tips (Olympus, Japan) with an average resonant frequency of 70 kHz and an average spring constant of 2 N m⁻¹ according to the manufacturer's specifications. The images were analyzed using the built-in software of the Shimadzu AFM.

X-Ray reflectivity (XRR)

XRR measurements were performed using a home-built X-ray reflectometer with a $\theta - 2\theta$ geometry and Cu as the target. The incident X-ray energy used was Cu-K α_1 monochromatic X-rays operated at 8.04 keV ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$). Data fitting for the specular reflectivity measurements was performed by the WMUREX software.¹⁸ From the XRR results, the thickness, density and surface/interface roughness of the thin film can be determined.

Contact angle measurements

Static sessile drop contact angle measurements in air (ambient temperature: 25 °C), with water as a probe, on the MC surfaces were performed on a contact-angle set-up which consisted of: (i) a home-built Peltier-controlled heating stage which can vary the surface temperature at a precision of 0.01 °C; (ii) a Musashi Engineering's SMP digital plunger system to automatically dispense the test liquid onto the sample surface with high precision ($\pm 0.1 \mu\text{l}$); and (iii) an ordinary web camera. A volume of 4 μl of the test liquid was deposited onto the surface for each measurement. With the Peltier-controlled heating stage, temperature-dependent contact angle measurements were done by heating up the samples to the desired temperature (from 20 °C to 75 °C) and then equilibrating at the desired temperature for 5 minutes for the sample surface to have the same temperature as the heating device and dropping the test liquid

onto the heated sample surface. Four to five measurements per temperature were performed on different samples.

3. Results and discussion

Images of the swelling behavior of the MC thin film with a thickness of around 200 Å in saturated water vapor are shown in Fig. 1 with increasing time inside the container under the saturated vapor condition from $t = 0$ min, when the film is placed inside the container. The films we studied were only subjected to saturated water vapor for 2 hours as we suppose that such a time span is enough for the ultra-thin film to achieve equilibrium condition. The initial color of the film in ambient atmosphere is transparent brown. The color of the film changes to a deep dark brown, in this case at $t = 20$ min. The change in color is not instantaneous for such ultra-thin films and one possible reason is the saturation of the water vapor inside the container. When placing the film inside the container, the container is not readily in a saturated condition. However, it must be noted that the change in color is instantaneous for the relatively thicker films that we have studied with a thickness of ~600 Å. This means that the greatly confined geometry of the thinner polymer film hinders its ability to swell due to its strong interaction with the substrate. Confined geometry in this case is due to the film thickness being less than the radius of gyration (R_g) of the polymer. For the MC polymer that we used, the radius of gyration is ~240 Å. Due to such confined geometry, there is a significant contribution of the interfacial effect (strong polymer substrate interaction) to the film properties. The inability to swell which is related to the decrease in the diffusivity of the water molecules into the film is attributed to the coupling of the water mobility within the polymer film to the local chain motion, which has been found to be retarded in thin films.¹⁹

The change in color of the film during the swelling observation from transparent brown to deep brown after 20 minutes signifies a change in film thickness. From deep brown, the film will further thicken to a blue color. The film thickness of the swelled film was estimated from a prior film thickness measurement, by X-ray reflectivity, using as-prepared MC films fabricated at different spin-coating parameters which showed different film colors. These films are shown in Fig. 2. As shown in Fig. 2c, the dark brown colored film has a thickness of around 800 Å while the blue-colored film in Fig. 2d has a thickness of around 1100 Å. Thus, the dark brown color exhibited during swelling of the film in Fig. 1b–d means a thickness change to around 800 Å. The blue color exhibited, with continuous swelling, in Fig. 1e and f represents a thickness change to around 1000 Å. Therefore, we were able to estimate the film thickness change during the swelling observation from such previous experiments of MC films with different film colors. We tried to measure directly the film thickness change with white light interferometry as used by ref. 20 to characterize film thickening in polymer layers with swelling in a vapor environment. However, in our case the film is so thin (250 Å) that the optical path of the traveling light is not long enough to observe a sufficient number of spectrum extrema in the reflectance spectrum. Nevertheless, we would try other techniques in the future to obtain a more quantitative description of the film thickening.

When a dry polymer film is exposed to a solvent, the solvent molecules enter into the porous structure of the polymer and diffuse into the entire accessible volume. The solvent molecules are physically or chemically adsorbed on the surface as well as absorbed into the pores and the available free volume. In the case of MC, it is soluble in

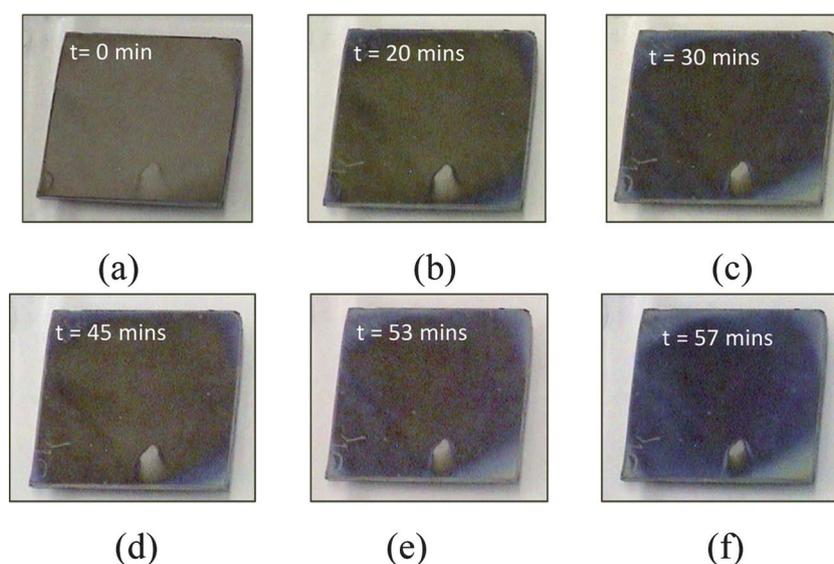


Fig. 1 Time-dependent visual observations of swelling in an MC thin film under a saturated water vapor condition showing the cyclic swelling and deswelling. (a) $t = 0$ min (transparent brown); (b) $t = 20$ min (dark brown); (c) $t = 30$ min (dark brown at the center, blue at the edges); (d) $t = 45$ min (dark brown); (e) $t = 53$ min (dark brown and blue); and (f) $t = 57$ min (dark blue). Initial film thickness is 200 \AA , the deep brown color suggests that the film thickness is $\sim 800 \text{ \AA}$ and the blue color $\sim 1000 \text{ \AA}$.

water and there is a strong attractive interaction between the polymer chains and water vapor molecules. This results in a net repulsive interaction between polymer segments and will lead to swelling of the polymer chains which gives rise to the film thickening that we can directly observe. S. Harms *et al.*²¹ in a recent work with another temperature-responsive polymer system concluded that the thinner the polymer film, the stronger is the response to swelling; in their case as much as a factor of 6.5 thickening was observed. They attributed such a strong response to an increase in free volume as measured by positron annihilation lifetime spectroscopy (PALS). The increase in free volume observed with decrease in film thickness can be attributed to the additional degrees of freedom near the free surface²¹ for ultra-thin films which allows the polymer chains to adopt a more open chain conformation as compared to the bulk. This is the reason why, in our case, we can observe a thickening of around a factor of 5 during swelling for the MC thin films.

The excess absorption of the water vapor molecules during swelling can lead to changes in the film structure (*e.g.* thickness) and its surface–interface morphology. Such changes might be retained in the film even after removal under the saturated water vapor condition. Methylcellulose is known to be hygroscopic and it can retain the water molecules absorbed inside its film structure (pores and free volume) and the diffusion of water vapor molecules in and out of the

film can change the surface/interface roughness. Such changes to the MC film were determined after removal of the film under the saturated water vapor condition.

The XRR profile of the MC film was taken in ambient atmosphere after the films were removed under the saturated water vapor condition. Fig. 3a shows an insignificant change of the XRR profile of the film after swelling as compared to that before swelling. The thickness of the film, which is reflected in the period of the oscillation fringes, is the same for both conditions. The roughness of the film along the depth or rms roughness, as shown by the amplitude of the oscillations, also shows no significant change.

The parameters derived from data fitting of the XRR profile of Fig. 3a and two other samples, before and after swelling, are shown in Table 1. The surface and interface (polymer and substrate) roughness of the films after swelling showed very small changes (maximum of 2.5 \AA) compared to the roughness values before swelling. The same is true for the thickness values. This means that even with the film swelling to a factor of 5 compared to its initial film thickness, the film retains its original structure and deswelling is complete when the film is removed from the saturated water vapor condition.

We have studied the relative expansion of MC thin films after swelling for 2 hours for different film thicknesses over a narrow thickness range ($120\text{--}300 \text{ \AA}$) to see whether water vapor molecule

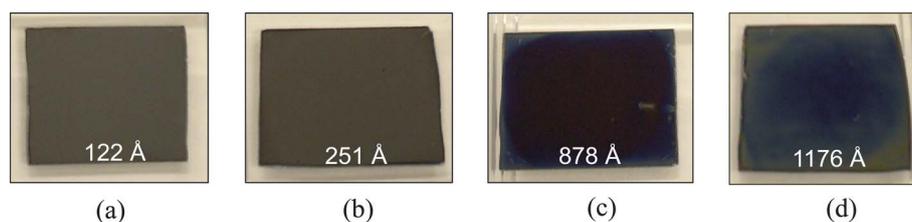


Fig. 2 As-prepared MC thin films fabricated with different film thicknesses showing the different colors of the film with increasing film thickness: (a) 122 \AA ; (b) 251 \AA ; (c) 878 \AA and (d) 1176 \AA .

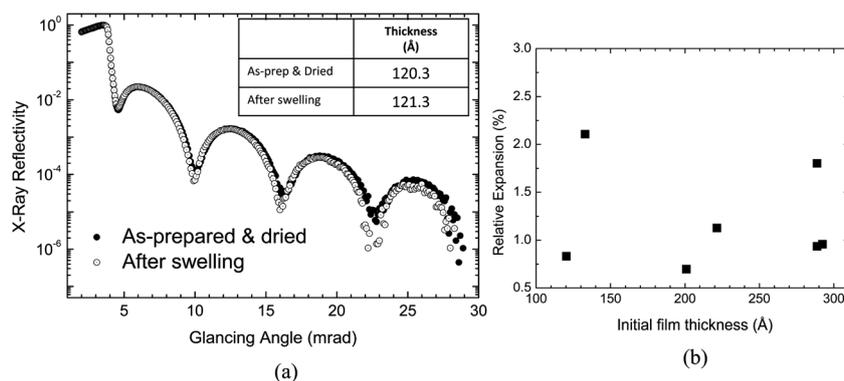


Fig. 3 (a) X-ray reflectivity profile of an MC film before swelling and after removal of the film under the saturated water vapor condition (measurements were done in ambient atmosphere). Film thickness (period of oscillation fringes) and the surface–interface roughness (amplitude of oscillations) reveal no significant change in the film structure after swelling in water vapor. (b) Relative expansion of MC films of various thickness after subjecting to saturated water vapor for 2 hours.

Table 1 Layer thickness d , surface roughness σ_{surf} and interface (polymer–Si substrate) roughness σ_{int} parameters from the XRR profiles of MC thin films before and after swelling for 2 hours

Sample	Before swelling (as-prepared and dried)			After swelling		
	d (Å)	σ_{surf} (Å)	σ_{int} (Å)	d (Å)	σ_{surf} (Å)	σ_{int} (Å)
1	120.3	2.9	5.6	121.3	2.9	3.9
2	221.5	5.5	6.9	224.0	5.2	6.9
3	288.7	3.8	7.2	291.4	5.0	4.7

retention in the film structure depends on the thickness. No thickness dependence was observed though as shown in Fig. 3b and the very low relative expansion observed can only be attributed to instrumental resolution or systematic errors.

Temperature-dependent contact angle measurements were made on as-prepared and swelled films after removal in the humid environment to determine how the hydrophobic switch property can change after swelling. As-prepared, *i.e.*, with no heat/swelling treatments, MC thin films show a characteristic hydrophilic-to-hydrophobic switching in the surface property when the test liquid water is dropped at film temperatures around the bulk lower critical solution temperature of ~ 70 °C as seen in Fig. 4. The change in surface property with heating in the presence of water is due to surface reconstruction of the functional moieties ($-\text{OH}$ and $-\text{CH}_3$) to achieve an equilibrium state with the contact medium.¹⁷ However, for the films swelled in water vapor, the surface became more hydrophobic at all temperatures (contact angle $\approx 80^\circ$) and the hydrophilic-to-hydrophobic switch has been lost after the films were taken out of the humid environment.

We have also observed such a loss in the hydrophobic switching with annealing of the MC film near the glass transition temperature.¹⁷ Our explanation for these changes in the surface property with annealing is surface reorganization during annealing to lower the surface energy which leads to less polar surfaces. During the annealing process near the bulk T_g , the polymer molecules on the surface are free to move towards an energetically favorable configuration to minimize the polymer/air interfacial tension, that is the polar components buried in the bulk and the nonpolar components

sticking out of the surface, creating a more hydrophobic conformation. In the case of the MC film inside the water vapor environment, surface reorganization would occur due to the attractive interaction force between water and the $-\text{OH}$ moiety of the polymer,²² with water being a good solvent for MC. This means that the surface would be populated with the $-\text{OH}$ moiety making it more hydrophilic. We were not able to confirm this *in situ* because of the difficulty in measuring the contact angle while in the saturated water vapor environment box. But previous time-dependent contact angle measurements done in as-prepared films using liquid water showed a slowly decreasing contact angle (from 40° to 27°) on the MC surface due to such a solvation effect. Therefore, we expect that such a surface configuration change is possible under the water vapor environment.

However, upon removal of the polymer film in the saturated water vapor environment and then measuring the contact angle at temperatures below 70 °C, the surface was neither hydrophilic (its surface configuration in the humid environment), nor did it return to the as-prepared film surface configuration in air with a contact angle of around 40° at low temperatures. Instead the film became hydrophobic at all temperatures. In the as-prepared film, heat greater than 70 °C is required to switch to a hydrophobic state and normal

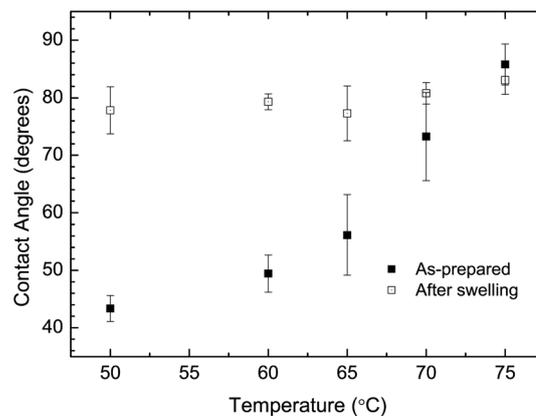


Fig. 4 Temperature-dependent contact angle measurements of MC films before and after removal of the film under the saturated water vapor condition.

exposure to air cannot result in a hydrophobic surface. Therefore, the hydrophobicity change after the swelling of the film might not be due to surface reorganization.

The possible reason for the increase in the contact angle of the swelled samples and the surface morphology and structural information were determined by AFM. XRR can only give information on the out-of-plane roughness indirectly. By AFM, we directly observed how the surface of the film changed after removal under the saturated vapor condition. The surface topography of the films was examined before and after the swelling as shown in Fig. 5. For the as-prepared MC films, the surface was almost flat with the rms roughness (out-of-plane roughness) of the film at $\sim 3 \text{ \AA}$ as measured by AFM. After the swelling, the surface topography changed but the rms roughness was only $\sim 5 \text{ \AA}$. (Normal Si wafer rms roughness is between 3 \AA and 5 \AA .) Water droplet cavities can be observed in the swelled polymer film where water droplets condensed onto the polymer surface. With the water droplet cavities, the “texture” of the surface was significantly affected according to the Hurst parameter of the surfaces as measured by AFM. The Hurst parameter h is restricted to the range $0 < h \leq 1$ and defines the fractal box dimension $D = 3 - h$ of the surface/interface.²³ Small values of h correspond to extremely jagged surfaces while values close to unity appear to have “smooth” hills and valleys. The as-prepared film has $h = 0.96$ while the swelled film has $h = 0.64$. The presence of the water cavities is due to the slow relaxation or motion of the polymer chains to completely homogenize the penetrant’s (water vapor) environment.²⁴ This leads the water vapor molecules to sit in holes or irregular cavities with very different intrinsic diffusional mobilities. The different texture of the surface introduced by the water cavities might be one of the reasons for the hydrophobic surface observed on the MC film at all

temperatures. Further experiments by other techniques (*e.g.* XPCS and FTIR) need to be done, however, to understand more the surface state of the MC film as other parameters (*e.g.* chemical configuration of the polymer, conformational state of macromolecules, surface configuration, and energy level of surface-state electrons) can also influence such a loss in the hydrophobic switching property with temperature.

Subjecting therefore the MC surface to a high humidity environment can be destructive to its temperature-sensitive properties. On the other hand, this result also showed that by saturated water vapor swelling, the MC surface can be made more hydrophobic at all temperatures. This can be used to improve the hydrophobicity of the MC surface for packaging or coating applications.

4. Conclusion

We have studied the moisture absorption and swelling of spin-coated MC thin films on a Si substrate, with thickness near the radius of gyration of the polymer, and have observed that the “confined geometry” of the film leads to a non-instantaneous reaction of the film upon exposure to water vapor molecules. This can be due to decreased diffusivity of the water molecules inside the film and a stronger polymer–substrate interaction which hinders the swelling of the polymer chains. Even with the film swelling to as much as a factor of 5 from its original thickness *in situ*, there is no retention of the absorbed water molecules after removal of the film under the saturated vapor condition and the film retains its original film structure. Temperature-dependent contact angle measurements showed a loss in the hydrophobic switching property of the MC film, with the film becoming hydrophobic at all temperatures. Surface

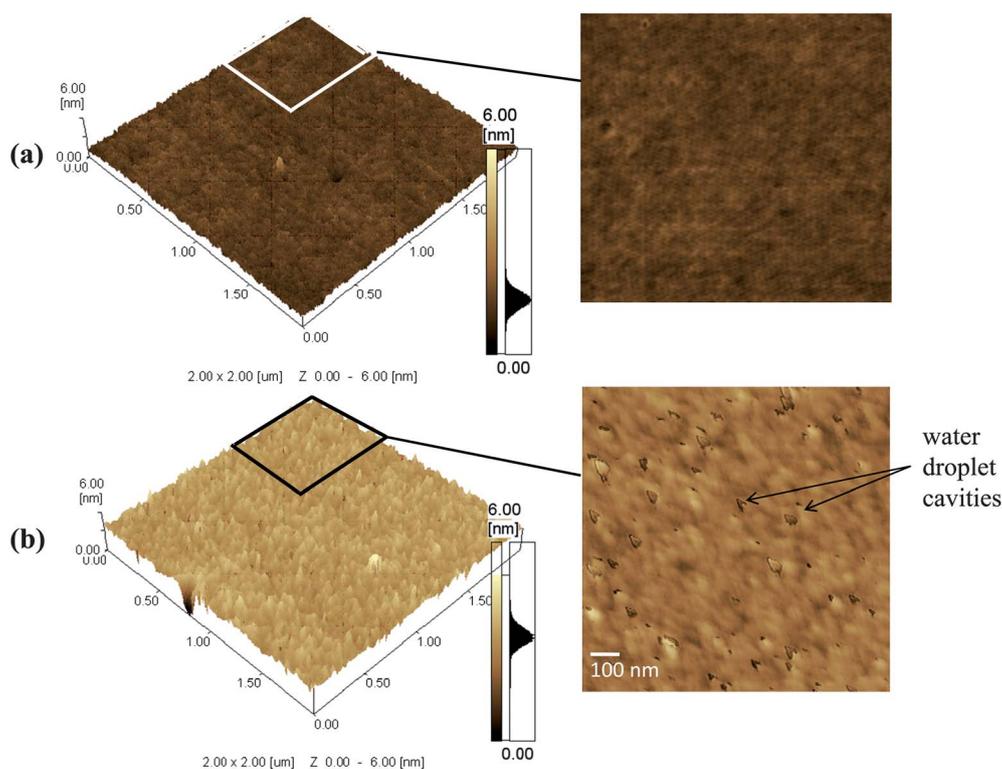


Fig. 5 3D view of the surface topography by AFM of: (a) as-prepared MC film and (b) MC film after 2 hours of swelling in water vapor. The inset of each image is an enlarged portion in the top view direction for the square area indicated.

topography images reveal the presence of water cavities in the film after annealing which leads to roughening of the film's texture. Thus, the change in surface property of the MC film after annealing can be attributed to changes in the surface morphology of the swelled films.

References

- 1 S. R. Parakh, A. V. Gothoskar and M. T. Karad, *Pharm. Technol.*, 2003, 40–48.
- 2 D. A. Alderman, *Int. J. Pharm. Technol. Prod. Manuf.*, 1984, **5**, 1–9.
- 3 Y. Lin, J. Sun, G. Jiang, J. Zan and F. Ding, *Chin. J. Chem. Eng.*, 2007, **15**(4), 566–572.
- 4 I. H. Kim, J. H. Park, I. W. Cheong and J. H. Kim, *J. Controlled Release*, 2003, **89**, 225–233.
- 5 B. D. Vogt, C. L. Soles, H.-J. Lee, E. K. Lin and W. Wu, *Langmuir*, 2004, **20**, 1453–1458.
- 6 L. Quercia, F. Loffredo, M. Bombace, I. Nasti and G. di Francia, *Sens. Actuators, B*, 2005, **111–112**, 166–170.
- 7 F. Debeaufort, A. Voilley and P. Meares, *J. Membr. Sci.*, 1994, **91**, 125–133.
- 8 N. Vasquez, R. Cruz, A. Castillo, A. M. Martinez and A. B. Cepeda, *Revisita Mexicana de Ingenieria Quimica*, 2007, **6**(3), 337–345.
- 9 W. J. Orts, J. H. van Zanten, W. L. Wu and S. K. Satija, *Phys. Rev. Lett.*, 1993, **71**, 867–870.
- 10 J. A. Forrest, K. Dalnoki-Veress, J. R. Stevens and J. R. Dutcher, *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77**, 2002–2005.
- 11 J. L. Keddie, R. A. L. Jones and R. A. Cory, *Faraday Discuss.*, 1994, **98**, 219.
- 12 W. E. Wallace, J. H. van Zanten and W. L. Wu, *Phys. Rev. E: Stat. Phys., Plasmas, Fluids, Relat. Interdiscip. Top.*, 1996, **52**, R3329–R3332.
- 13 M. Auobouy, *Phys. Rev. E: Stat. Phys., Plasmas, Fluids, Relat. Interdiscip. Top.*, 1997, **56**, 3370–3377.
- 14 H. W. Hu and S. Granick, *Science*, 1992, **258**, 1339–1342.
- 15 E. K. Lin, W. L. Wu and S. K. Satija, *Macromolecules*, 1997, **30**, 7224–7231.
- 16 E. K. Lin, R. Kolb, S. K. Satija and W. L. Wu, *Macromolecules*, 1999, **32**, 3753–3757.
- 17 V. A. I. Samson and K. Sakurai, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2011, **23**(43), 435010.
- 18 (a) K. Sakurai and A. Iida, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1992, **31**, L113; (b) K. Sakurai and A. Iida, *Adv. X-Ray Anal.*, 1992, **35**, 813.
- 19 C. L. Soles, J. F. Douglas, W. L. Wu and R. M. Dimeo, *Macromolecules*, 2003, **36**(2), 373–379.
- 20 D. Goustouridis, K. Manoli, S. Chatzandroulis, M. Sanopoulou and I. Raptis, *Sens. Actuators, B*, 2005, **111–112**, 549–554.
- 21 S. Harms, K. Rätzke, F. Faupel, W. Egger, L. Ravello, A. Lachewsky, W. Wang and P. Müller-Buschbaum, *Macromol. Rapid Commun.*, 2010, **31**, 1364–1367.
- 22 T. Yasuda, T. Okuno, K. Tsuji and H. Yasuda, *Langmuir*, 1996, **12**, 1391–1394.
- 23 B. B. Mandelbrot, *The Fractal Geometry of Nature*, W.H. Freeman, New York, 1982.
- 24 H. L. Frisch, *Polym. Eng. Sci.*, 1980, **29**(1), 2–13.

Addition and correction

[View Article Online](#)

Note from RSC Publishing

This article was originally published with incorrect page numbers. This is the corrected, final version.

The Royal Society of Chemistry apologises for these errors and any consequent inconvenience to authors and readers.

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 7 回	平成 24 年 5 月 25 日 (金)	第 11 回	平成 24 年 10 月 31 日 (水)
第 8 回	平成 24 年 6 月 21 日 (木)	第 12 回	平成 24 年 11 月 12 日 (月)
第 9 回	平成 24 年 7 月 26 日 (木)	第 13 回	平成 24 年 12 月 7 日 (金)
第 10 回	平成 24 年 9 月 13 日 (木)	第 14 回	平成 25 年 1 月 9 日 (水)

2. 先端計測オープンセミナー

第 11 回 定例	平成 24 年 5 月 31 日 (木)	15:00~16:00	千現研究本館 8 階中セミナー室
	Dr. Adam Sweetman (School of Physics, University of Nottingham, Nottingham, NG7 2RD, UK) Measuring manipulation and intermolecular forces using qPlus NC-AFM		
第 12 回 臨時	平成 24 年 6 月 7 日 (木)	16:00~17:00	千現研究本館 8 階中セミナー室
	Dr. Carmen Pérez León (Surface Characterization Group, Nano Characterization Unit, NIMS) TiO ₂ , an STM and STS study: from the pristine surface to the dye sensitization		
	Dr. Michael Marz (Surface Characterization Group, Nano Characterization Unit, NIMS) Ni-clusters on graphite: growth mode and electronic properties		
第 13 回 定例	平成 24 年 6 月 21 日 (木)	16:00~17:00	千現管理棟 1 階第 2 会議室
	大西桂子 (極限計測ユニット 表面物性計測グループ 研究員) 走査型ヘリウムイオン顕微鏡によるナノスケール計測・加工		
第 14 回 定例	平成 24 年 7 月 26 日 (木)	16:00~17:00	千現研究本館 8 階中セミナー室
	田沼繁夫 (NIMS 中核機能部門 部門長) 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		
第 15 回 定例	平成 24 年 9 月 13 日 (水)	16:00~17:00	千現研究本館 8 階中セミナー室
	三石和貴 (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) 共焦点電子顕微鏡法による 3 次元観察の可能性		
第 16 回 臨時	平成 24 年 10 月 2 日 (火)	15:00~17:00	千現研究本館 8 階中セミナー室
	Dr. Jana Vejpravova (Institute of Physics, Academy of Sciences of the Czech Republic) Magnetic response of new generation iron oxide nanocrystals designed for multimodal cancer treatment		
	Dr. Martin Kalbac (J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic) Addressing individual graphene sheets in doped two and three layer grapheme		
第 17 回 臨時	平成 24 年 10 月 17 日 (水)	15:30~16:30	千現管理棟 1 階第 2 会議室
	Dr. Antonija Cvitkovic (Chief Scientific Officer, Neaspec GmbH, Martinsried (Munich), Germany) NeaSNOM- The Ultimate Tool for Material Research - with introduction to the apertureless near-field optical microscopy		
第 18 回 定例	平成 24 年 10 月 31 日 (水)	16:00~17:00	千現研究本館 8 階中セミナー室
	端 健二郎 (極限計測ユニット 強磁場 NMR グループ 主任研究員) 極低温環境で使える目視技術と応用例		
第 19 回 定例	平成 24 年 11 月 12 日 (月)	16:00~17:00	千現研究本館 8 階中セミナー室
	長谷 正司 (量子ビームユニット 中性子散乱グループ 主席研究員) 中性子散乱測定を利用した 3d 金属酸化物の磁性の研究		
第 20 回 定例	平成 24 年 12 月 7 日 (金)	16:00~17:00	千現研究本館 8 階特別応接室
	高橋 幸生 (大阪大学大学院工学研究科 精密科学・応用物理学専攻 准教授) Coherent X-ray Diffractive Imaging for Nanostructure Analysis		
第 21 回 臨時	平成 24 年 12 月 14 日 (金)	16:00~17:00	千現研究本館 8 階中セミナー室
	Dr. Satyajit Sahu (Nano Characterization Unit Surface Characterization Group) Microtubules a biologist's treat! Not any more, as it turns physicists on		
第 22 回 定例	平成 25 年 1 月 9 日 (水)	16:00~17:00	千現研究本館 8 階中セミナー室
	Dr. Oscar Custance (Nano Characterization Unit Atomic Force Group, Group Leader)		

	Clarifying atomic contrast of the TiO ₂ (101) anatase surface by means of bimodal atomic force microscopy/spectroscopy and simultaneous scanning tunneling microscopy	
第23回	平成25年 2月18日(月)	13:30~14:30千現管理棟1階第2会議室
臨時	Prof. Robert A. Robinson (Bragg Institute, Australian Nuclear Science and Technology Organisation, Lucas Heights, NSW 2234, Australia) Opportunities for Materials Research using Neutron Scattering in Australia and Japan	
第24回	平成25年 3月 5日(火)	15:00~16:00千現研究本館8階中セミナー室
臨時	Dr. Rüdiger Berger (MPI for Polymer Research, Project Leader) Electrical Characterization of Solar Cell Materials Using Scanning Probe Microscopy	
第25回	平成25年 3月14日(木)	16:00~17:00千現研究本館8階中セミナー室
定例	後藤 敬典 (AIST客員研究員、NIMSリサーチアドバイザー) SIトレサブルな電子分光法:オージェおよび2次電子	

3. 放射線計測セミナー

第5回	平成24年 4月20日(金)	15:00~16:30並木共同棟4階大ゼミナール室
	川崎 智(独立行政法人 原子力安全基盤機構 廃棄物燃料輸送安全部 廃棄・廃止措置グループ長) 災害廃棄物の放射能汚染状況の調査について	
第6回	平成24年 5月11日(金)	15:00~16:30千現管理棟1階第2会議室
	高橋嘉夫(広島大学大学院理学研究科 地球惑星システム学専攻 教授) 化学種解析に基づく放射性セシウムおよび放射性ヨウ素の移行挙動の理解	
第7回	平成24年 6月18日(月)	15:00~16:30千現管理棟1階第2会議室
	五十嵐康人(国土交通省気象庁気象研究所環境・応用気象研究部 第四研究室室長) エアロゾルに関する研究	
第8回	平成24年 7月23日(月)	15:00~16:30千現管理棟1階第2会議室
	武宮 博(日本原子力研究開発機構 システム計算科学センター 高度計算機技術開発室主任研究員) 放射性物質の分布状況等に関する調査研究	
第9回	平成24年 8月27日(月)	15:00~16:30千現管理棟1階第2会議室
	奥村雅彦(日本原子力研究開発機構 システム計算科学センター シミュレーション技術開発室) 放射性セシウムによる土壌汚染に関する除染モデル事業の知見と計算科学による取組	
第10回	平成24年10月29日(月)	15:00~16:30千現管理棟1階第2会議室
	森野 悠(国立環境研究所 地域環境研究センター) 放射性物質の大気輸送沈着シミュレーション	
第11回	平成24年11月26日(月)	15:00~16:30千現管理棟1階第1会議室
	梶本和義(高エネルギー加速器研究機構 放射線科学センター) 放射能モニタリングの取り組みと課題	

4. Brain Inspired Computing (BIC2012)

June 04, 2012: Monday

Noisy brain - Is noise benefit or disadvantage to computations with spikes?

Tomoki Fukai:RIKEN Brain Science Institute(RIKEN BSI), Neural Circuit Function Research Core, Laboratory for Neural Circuit Theory (Fukai Lab) RIKEN Brain Science Institute

A mathematical theory of the ventral stream of visual cortex

Tomaso Poggio:CBCL, McGovern Institute, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA, USA

Towards Understanding Robustness of Dynamics and Function in Neural Networks

Gouhei Tanaka:Project Associate Professor, Institute of Industrial Science, The University of Tokyo

Biologically-Inspired Massively-Parallel Computing

Steve Furber:ICL Professor of Computer Engineering, School of Computer Science, The University of Manchester, Oxford, UK

Symmetry breaking in conventional liquid crystals and biomaterials

Pradip K Mandal:Department of Physics, North Bengal University, Raja Rammohanpur, 734430, Siliguri, West Bengal, India

Massively parallel processing on an organic molecular layer

Anirban Bandyopadhyay:Surface Characterization Group, National Institute for Materials Science

The role of inspiration in artistic creation

Takeshi Okada:University of Tokyo, Graduate School of Education, and Interfaculty Initiative in Information Studies

June 05, 2012: Tuesday

Discovering how information is represented in visual and cognitive systems

Jack Gallant:Psychology and Neuroscience, Programs in Bioengineering,Biophysics and Vision Science, University of California at Berkeley

Hybrid High-Dimensional Chaotic Neuro Computational Systems

Yoshihiko Horio:Dept. of Electrical and Electronic Engineering, Tokyo Denki University, Tokyo,

Possibility to Realize a Hypercomputational System from the Standpoint of Superluminal Particles

Takaaki Musha:Ex Director, Advanced Science-Technology Research Organization, Namiki, Yokohama, Japan

A Unifying Model of the Cortical Column

Henry Markram:Blue Brain Project Ecole Polytechnique Federale de Lausanne Switzerland

Toward real-time multiscale brain modeling on iono-neuromorphic silicon neuron chips

Chi-Sang Poon:Harvard-MIT Division of Health Sciences and Technology,Massachusetts Institute of Technology

APPROACHING BRAINSCALES IN NEUROMORPHIC SYSTEMS

Karlheinz Meier:Kirchhoff-Institut für Physik +49 6221 54 9831, Universität Heidelberg Im Neuenheimer Feld 227 D-69120 Heidelberg

Towards Realization of Brain Inspired Pattern Recognition

Basabi Chakraborty:Iwate Prefectural University, Japan

On Nanocomputing, Fluctuations, and Brain-Inspired Information Processing

Ferdinand Peper:National Institute of Information and Communications Technology, Center for Information and Neural Networks,Osaka

Neural decoding and visual image reconstruction from human brain activity

Yoichi Miyawaki:Center for Frontier Science and Engineering, UEC Tokyo

EEG components separation and brain patterns elucidation method: data driven Huang-Hilbert Transform and neural connectivity analysis application to a novel auditory BCI/BMI paradigm

Tomek Rutkowski:University of Tsukuba and RIKEN Brain Science Institute, Japan

A Critical Assessment of Quantum Information Processing Capabilities of Neuronal Microtubules

Travis J A Craddock and Jack A. Tuszynski:Department of Physics, University of Alberta, Edmonton,Alberta T6G 2G6, Canada

5. 共用・計測 合同シンポジウム 2013

低炭素研究ネットワーク研究成果報告会／微細構造解析プラットフォーム・ワークショップ／
NIMS 先端計測シンポジウム 2013 合同シンポジウム

平成24年2月28日（木）～3月1日（金） 物質・材料研究機構 管理棟1階 第一会議室

プログラム 1日目 2月28日（木） 第一会議室

合同オープニング

- 10:00 開会挨拶 藤田大介 NIMS 先端的共通技術部門長
- 10:05 挨拶 潮田資勝 NIMS 理事長
- 10:10 挨拶 永井雅規 文部科学省ナノテクノロジー・材料開発推進室長
- 10:15 挨拶 岸 輝雄 NIMS 顧問

低炭素研究ネットワーク研究成果報告会

- 10:20 LC-O13 ハブ拠点の運営状況報告 NIMS・東大・京大
- 10:50 LC-O2 「ナノ界面デバイス研究拠点」 東北大学
- 11:15 LC-O3 「アドバンストカーボン構造・機能相関解析研究拠点」 群馬大学
- 11:40 LC-O4 「機能性酸化物グリーンナノテクノロジー研究拠点」 産業技術総合研究所
- 12:05 LC-O5 「量子ナノ構造体による超高効率太陽電池研究開発拠点」 東京工業大学
- 12:30 昼食／ポスター展示

合同特別講演

- 13:40 SP-O1 「ナノテク・材料分野における研究開発プラットフォームの構築に向けて」 永井雅規 文部科学省
ナノテクノロジー・材料開発推進室長
- 14:00 SP-O2 「エネルギーの基本路線を変える game-changing な technology」 北澤宏一 （独）科学技術振興機構
顧問
- 14:30 SP-O3 「NIMS の目指す先端計測技術の開発と共用によるイノベーションの推進」 藤田大介 NIMS 先端的
共通技術部門長
- 15:00 休憩
- 15:10 SP-O4 「J-PARC 物質生命科学実験施設」 新井正敏 JAEA,J-PARC センター、物質生命科学ディビジョン
長
- 15:40 SP-O5 「先端計測分析技術・機器開発から研究開発プラットフォームへ-先端研究基盤の構築戦略-」 二瓶
好正 東京大学名誉教授
- 16:10 ポスターセッション
- 17:30 懇親会

プログラム 2日目 3月1日（金） 第一会議室

微細構造解析プラットフォーム・ワークショップ

- 09:30 実施機関：北海道大学
- NP-O1 「オージェ電子顕微鏡による鉄鋼材の腐食に関連した表面介在物の測定」 大塚俊明（北海道大学大学院）
- 09:45 実施機関：東北大学
- NP-O2 「産学連携活動の一環としての微細構造解析の在り方」 今野豊彦（東北大学）

10:00 実施機関：物質・材料研究機構

NP-O3「最先端ナノマテリアル計測共用拠点の構築によるイノベーション」 三石和貴（物質・材料研究機構）

10:15 休憩

10:25 実施機関：産業技術総合研究所

NP-O4「NMR 測定によるシリカ配合イソプレンゴムの残留双極子相互作用の評価」 小森佳彦（住友ゴム工業(株)）

10:40 実施機関：東京大学

NP-O5「MgO バイクリスタル $\Sigma 5(310)[001]$ 粒界に形成される超構造原子配列の構造解析」 斎藤光浩（東北大学）

10:55 実施機関：名古屋大学

NP-O6「名古屋大学微細構造解析プラットフォームにおける計測支援」 山本剛久（名古屋大学）

11:10 休憩

11:20 実施機関：京都大学

NP-O7「球面収差補正 TEM によるゼオライトの高分解能観察」 倉田博基（京都大学）

11:35 実施機関：大阪大学

NP-O8「歯科医療における界面構造観察の有用性」 三浦治郎（大阪大学）

11:50 実施機関：日本原子力研究開発機構

NP-O9「リアル光電子分光によるナノ炭素材料の微細構造解析：ダイヤモンド・オングラフェンと酸化グラフェン」 高桑雄二（東北大学）

12:05 実施機関：九州大学

NP-O10「亜共晶改良 Al-Si 合金における添加 Sr 元素の位置と分布」 友清芳二（九州大学）

12:20 Closing

プログラム 2日目 3月1日（金）第二会議室

NIMS 先端計測シンポジウム 2013

09:30 サブテーマ 1：先端表面敏感計測技術の開発と先進材料応用

「酸素分子のスピン・回転状態制御と表面反応計測への応用」 倉橋光紀（NIMS 極限計測ユニット）

09:55 サブテーマ 2：先端表層領域計測技術の開発と先進材料応用

「表面界面物性評価のための超高速分光技術」 石岡邦江（NIMS 極限計測ユニット）

10:20 サブテーマ 3：超先端電子顕微鏡技術の開発と先進材料応用

「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）

10:45 休憩

11:05 サブテーマ 4：強磁場固体 NMR 計測技術の開発と先進材料応用

「NMR 磁石の復旧」 清水 禎（NIMS 極限計測ユニット）

11:30 サブテーマ 5：強力中性子線計測技術の開発と先進材料応用

「中性子回折法による磁気冷凍材料研究」 北澤英明（NIMS 量子ビームユニット）

11:55 サブテーマ 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

「高輝度放射光による物質・材料の解析の課題と展望」 桜井健次（NIMS 量子ビームユニット）

12:20 Closing

ラボツアー 3月1日（金） PM13:30-15:00

千現ツアー（走査型ヘリウムイオン顕微鏡、微細加工 PF クリーンルーム、実動環境対応ナノ物理分析 TEM）

並木ツアー（MBE 量子井戸薄膜創製装置・微細組織三次元マルチスケール解析装置など）

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