# 共用・計測 合同シンポジウム2017 先端計測研究と共用推進による材料イノベーション

MEXT 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 2017

合同シンポジウム

# 2017年3月9日(木)

国立研究開発法人物質・材料研究機構 千現地区 第1会議室、講堂

http://www.nims.go.jp/research/materials-analysis/events/jointsympo2017.html



共用・計測 合同シンポジウム 2017

# ベストポスター賞 選考用紙

# VOTING FORM FOR BEST POSTER AWARDS

All participants are kindly requested to take part in award selection. Please fill boxes 1 and 2 with poster numbers at only in preference order, tear this page off and drop in the AWARD box near the entrance of the poster hall until 15:30. All of the poster presentations have been nominated. Each participant votes once. An award ceremony takes place during the mixer party.



Joint Symposium on Intercommunity and Measurement 2017

# 共用・計測 合同シンポジウム2017

先端計測研究と共用推進による材料イノベーション

MEXT 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 2017

合同シンポジウム

# 主催

国立研究開発法人 物質・材料研究機構

微細構造解析プラットフォーム推進室

先進材料イノベーションを加速する最先端計測基盤技術の開発プロジェクト

# 2017年3月9日(木)

国立研究開発法人 物質・材料研究機構 千現地区 第1会議室、講堂 http://www.nims.go.jp/research/materials-analysis/events/jointsympo2017.html

# プログラム

# オープニングセッション

ページ

9:30-9:35	開会挨拶	藤田大介 NIMS理事	
9:35-9:40	来賓挨拶	岡村直子 文科省研究振興局参事官	
9:40-10:10	基調講演 SP-01	ビッグデータ時代の微細構造解析支援 ートップサイエンスと実材料分析ー 武藤俊介 名古屋大学	
セッション1		先進材料イノベーションを加速する最先端計測基盤技術の開発	
10:10-10:15	挨拶	プロジェクトリーダー 木本浩司 NIMS先端材料解析研究拠点	
10:15-10:35	AC-01	表面敏感オペランドナノ計測法の開発と先進材料応用 倉橋光紀 NIMS先端材料解析研究拠点	
10:35-10:55	AC-O2	表層化学状態計測における情報分離技術の開発と応用 吉川英樹 NIMS先端材料解析研究拠点	
10:55-11:15	AC-O3	高精度高感度電子顕微鏡法の開発と材料展開 木本浩司 NIMS先端材料解析研究拠点	
11:15-11:35	AC-04	強磁場固体NMRの開発と材料分析への応用 清水 禎 NIMS先端材料解析研究拠点	
11:35-11:55	AC-05	量子ビーム計測応用技術の開発による先進材料イノベーションの 加速 北澤英明 NIMS先端材料解析研究拠点	

# ポスターセッション1

11:55-13:00	ポスターセッション		
-------------	-----------	--	--

セッション2		微細構造解析プラットフォーム Ι	ページ
13:00-13:05	挨拶	代表機関運営責任者 藤田大介 NIMS理事	
13:05-13:25	NP-01	実施機関:名古屋大学 ガス環境下その場観察の支援例 荒井重勇 名古屋大学	
13:25-13:45	NP-02	実施機関:京都大学 クライオ電子顕微鏡による溶液内の分子集合構造 倉田博基 京都大学	
13:45-14:05	NP-03	実施機関:大阪大学 超高圧電子顕微鏡による金属中の点欠陥挙動の抽出 荒河一渡 島根大学	
14:05-14:25	NP-04	実施機関:日本原子力研究開発機構 放射光X線回折法による金属材料内部変形評価 菖蒲敬久 日本原子力研究開発機構	
14:25-14:45	NP-05	実施機関:量子科学技術研究開発機構 放射光X線による窒化物半導体薄膜成長のリアルタイム構造解析 佐々木拓生 量子科学技術研究開発機構	

ポスターセッション2

14:45-15:30		ポスターセッション	
-------------	--	-----------	--

セッション3 微細構造解析プラットフォームⅡ

15:30-15:50	NP-O6	実施機関: NIMS TOF-SIMSによる脂質膜上のアミロイドβ(1-40)吸着状態の評価 岩井秀夫 NIMS	
15:50-16:10	NP-07	金属基板上に吸着した有機ラジカル分子TTTAのSTM観察 実施機関:北海道大学 スバギョ アグス 北海道大学	
16:10-16:30	NP-08	実施機関:東北大学 規則性多孔質材料の微細構造評価 阪本康弘 大阪大学	
16:30-16:50	NP-09	実施機関:九州大学 高分解能STEMによるナノ材料の原子構造解析 松村晶 九州大学	
16:50-17:10	NP-010	実施機関:産業技術総合研究所 放射線照射高分子 のナノ構造評価 岡 壽崇 東北大学	
17:10-17:30	NP-011	実施機関:東京大学 大面積展開可能な水分解光触媒系の構築 久富隆史 東京大学	
17:30-17:40	閉会挨拶	北澤英明 NIMS先端材料解析研究拠点	
17:45-19:00	意見交換会	ポスター賞授賞式	

#### ポスタープログラム 時間: 11:55-13:00 14:45-15:30 会場:講堂

### 微細構造解析プラットフォーム

#### NP-P1

NP-P1 ~ NP-P13

#### NP-P2

Evidence of preferential precipitation of bcc-Fe around Cu clusters in nanocrystalline soft-magnetic Fe<sub>85.2</sub>Si<sub>1</sub>B<sub>9</sub>P<sub>4</sub>Cu<sub>0.8</sub> alloy Masahiko Nishijima, Makoto Matsuura, Kana Takenaka, Akira Takeuchi, Akihiro Makino

#### NP-P3

Role of Mg dopant played in NiO epitaxial thin film Yanna Chen, Osami Sakata, Ryosuke Yamauchi, Anli Yang,Loku Singgappulige Rosantha Kumara, Chulho Song, Munetaka Taguchi, Toshiaki Ina, Yoshio Katsuya, Hiroshi Daimon, Akifumi Matsuda, Mamoru Yoshimoto

#### NP-P4

**金属蒸気触媒 CVD によるグラフェンの絶縁基板上直接合成とデバイス応用** ………………… 村上勝久、田中駿丞、飯島拓也、長尾昌善、根本善弘、竹口雅樹、山田洋一、佐々木正洋、藤田淳一

#### NP-P5

AI 系準結晶近似結晶の陽電子消滅法を用いた構造解析 中島諒、鈴木秀平、高際良樹、金沢育三、O'Brian、小林慶規、鈴木良一、大島永康、木村薫

#### NP-P6

#### NP-P7

中村一彦

#### NP-P8

#### NP-P9

京大微細構造解析プラットフォームにおける利用事例 …………………………………………… 清村 勤、小川 哲也、倉田 博基

NP-P10

增田秀樹、保田英洋、尾上順

#### NP-P11

**NP-P12** 

#### **NP-P13**

# 先進材料イノベーションを加速する最先端計測基盤技術の開発

AC-P1 ~ AC-P66
AC-P1 Pentacene and Titanium dioxide anatase hybrid interface study by scanning probe microscopy and first principles calculations Oscar Custance
AC−P2 <b>実用材料評価に向けたマルチスケール対応</b> AFM/STM <b>同時測定装置の開発</b> ······ 清水智子
AC-P3 応力印加 SPM の開発 鷺坂恵介, Oscar Custance, 藤田大介
AC-P4 <b>超高真空・極低温・強磁場環境における電気伝導計測技術の開発</b> 内橋 隆、吉澤俊介
AC-P5 <b>断面電位計測とLi マッピングによる全固体 LIB の解析</b> 増田秀樹、石田暢之、小形曜一郎、伊藤大悟、藤田大介
AC-P6 <b>電圧印加機構のヘリウムイオン顕微鏡への導入と</b> <b>電圧印加積層型セラミックコンデンサの二次電子像観測</b> 酒井 智香子、石田 暢之、永野 聖子、小形 曜一郎、藤田 大介
AC-P7 KPFM による定量電位計測 石田暢之、藤田大介
<b>AC-P8</b> First TEM and SEM using a LaB6 Nano-emitters Han Zhang, Yasushi Yamauchi, Jie Tang, Lu-Chang Qin
<b>AC-P9</b> Live visualization of cavity resonator in biological systems Lokesh Agrawal, Anirban Bandyopadhyay, Shiga Takashi, Kanad Ray, Subrata Ghosh, Daisuke Fujita
AC-P10 Magnetic and Infrared Imaging of fourth circuit element (Hinductor) Suryakant Kumar, Lokesh Agrawal, Anirban Bandyopadhyay, Daisuke Fujita
AC-P11 Study of tubulin protein structure based on fourth circuit element (Hinductor) Jan Pokorny, Lokesh Agrawal, Anirban Badyopadhyay
AC-P12 <b>細胞膜表面の構造・反応解析</b> ········ 貝塚芳久
AC-P13 <b>電子遷移誘起脱離法による微量透過水素の可視化</b> 板倉明子、矢ヶ部太郎、村瀬義治、宮内直弥、高木祥示
AC-P14 <b>完全非破壊のナノスケールオペランド計測――高調波で知る</b> GaN:Eu <b>赤色</b> LED 中の Eu 二量化の影響 石井真史、小泉淳、藤原康文
AC-P15 白 <b>金表面における分子軸方位を制御した酸素吸着および CO 酸化反応</b> ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
AC-P16 高輝度・高スピン偏極低エネルギー電子顕微鏡による Co/Ni 薄膜の磁区構造の動的観察 鈴木雅彦、工藤和恵、小島一希、安江常夫、阿久津典子、Wison Agerico Dino、笠井英明、 Ernst Bauer、越川孝範

AC-P17 化 <b>学結合の内殻準位に対する影響</b> 福島 整
AC-P18 <b>計測データ用メタデータの入力支援アプリケーションの開発</b> 長尾 浩子、吉川英樹
AC-P19 埋もれた界面物性評価のための超高速分光技術 石岡 邦江
AC-P20 Virtual substrate method to provide characterisation of nanomaterials by removing uynderlying substrate contributions Da Bo, Hidkei Yoahikawa, Shigeo Tamura
AC-P21 硬 X 線光電子分光法を利用した角度分解深さ分析技術(AR-HAXPES)の開発経過 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
AC−P22 EPMA における 1keV <b>以下の質量吸収係数の検討</b> 
AC−P23 <b>極低角度入射ビームオージェ深さ方向分析による</b> HfO₂薄膜/Si <b>基板構造の深さ方向組成分布評価</b> 荻原 俊弥、長田貴弘、吉川英樹
AC-P24 アウトレンズタイプ SEM 用低エネルギーSE 検出器の開発と応用例 岩井秀夫、揚村寿英、木村隆、関口隆史
AC-P25 <b>収差補正ローレンツ顕微鏡法による磁場のサブナノスケールイメージング</b> 長井拓郎、木本浩司、伊野家浩司、竹口雅樹
AC−P26 Li−K <b>吸収端異方性の電子エネルギー損失分光</b> 吉川純, 溝口照康, 長井拓郎, 木本浩司
AC−P27 ガス <b>雰囲気下加熱試料ホルダーシステムの開発 Ⅱ</b> 橋本綾子, 秋元創, 竹口雅樹
AC-P28 大面積 EDS 検出器と Virtual pivot holder の組み合わせによる実効検出立体角の向上 越谷翔悟, 木本浩司
AC-P29 STEM-ADF <b>像の定量計測による遷移金属カルコゲナイドの構造解析</b> ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
AC-P30 福島原発からの放射性 Cs 含有飛散物質の STEM-EDS による高精度元素分析 長谷川琴音, 小暮 敏博, 原徹, 三留正則
<b>AC-P31</b> 2 次元ガウスフィットを用いた電子顕微鏡による格子定数測定の高精度化 三石和貴, Bekarevich Raman, 上杉文彦, 竹口雅樹
AC-P32 <b>低濃度ポリオール水溶液ガラスのポリアモルフィック転移</b> 鈴木 芳治
AC−P33 シリコンと酸化鉄相互反応その場観察 石川信博

# AC-P34 上杉文彦,越谷翔悟,三石和貴,木本浩司 AC-P35 松本 真治 AC-P36 AC-P37 丹所正孝、田村堅志、清水禎 AC-P38 **半導体における強磁場ファラデー回転分光** 今中康貴 AC-P39 後藤敦,瀧澤智恵子,端健二郎,大木忍,清水禎 AC-P40 **クライオ MAS プローブによる 43CaNMR の研究** 最上祐貴,清水禎,水野敬,竹腰清乃理 AC-P41 センサー冷却用超低温発生装置の開発 ········ 沼澤健則、新井亮祐、、福田英史, ..... AC-P42 AC-P43 **反強磁性ダイマー物質 CrVMoO<sub>7</sub>の中性子回折** 長谷正司、松本政茂、松尾晶、金道浩一、James Hester、佐藤卓 AC-P44 AC-P45 FeSr<sub>2</sub>YCu<sub>2</sub>O<sub>e+8</sub>磁性超伝導体における Tb 置換効果 茂筑高士 ..... AC-P46 AC-P47 強磁性重い電子系化合物の中性子回折による研究 ……… ..... 辻井直人、Lukas Keller、Andreas Donni、北澤英明 AC-P48 AC-P49 AC-P50 **単結晶 Dy₅Pd₂の磁気熱量効果**······ 豊泉沙織、松下能孝、田巻明、北澤英明

AC-P51 <b>微生物のオンチップ転写印刷とその 1 細胞レベルでのラマンイメージング</b> 中尾秀信、冨田理、齋藤勝一
AC-P52 Nonlinear Effects in the Field Enhancement of a Plasmonic Metal Nanoparticle Rodrigo Sato, Joel Henzie, Yoshihiko Takeda
AC-P53 Optical nonlinearity and transient response of buckminsterfullerene Li Kejun, Rodrigo Sato, Hiroaki Mamiya, Koji Wakahara, Yoshihiko Takeda
AC-P54 Optical nonlinearity and quantization of gold nanoparticles Boyi Zhang, Rodrigo Sato, Hiroaki Mamiya, Keiji Oyoshi, Yoshihiko Takeda
AC-P55 π共役系高分子ナノ結晶と金属ナノ粒子とのハイブリッド化と非線形光学応答 和田康佑、眞木晴季、Rodrigo Sato、小野寺恒信、武田良彦、及川英俊
AC-P56 Visualization of nano structures in the buried interfaces by X-rays Jinxing Jiang, Kenji Sakurai
AC-P57 Creating ultra thin nano rings Jinxing Jiang, Kenji Sakurai
AC-P58 Non-destructive X-ray studies on adhesive interface Jinxing Jiang, Kenji Sakura
AC-P59 X-ray movie: how elements move in the material Wenyang Zhao, Kenji Sakurai
AC-P60 Unexpected expansion of thermo-responsive polymer thin film poly-(N-isopropylacrylamide) Yuwei Liu, Kenji Sakurai
AC-P61 Enhanced X-ray detection of elements at the interface in ultra thin films Haruya Kobayashi, Kenji Sakurai
AC-P62 Synthesis and characterization of CuFeO <sub>2</sub> thin films Teerakorn Kongkaew, Kenji sakurai
AC-P63 Capturing radioactive cesium by the use of Montmorillonite Yen Pham, Hiromi Eba, Kenji Sakurai
AC-P64 Development of neutron reflectivity imaging Kenji Sakurai, Jinxing Jiang, Mari Mizusawa
AC-P65 Preliminary test of pump & probe X-ray fluorescence spectroscopy Kenji Sakurai, Mari Mizusawa, Shunsuke Nozawa, Shinichi Adachi
AC-P66 3D confocal Raman mapping of strain induced by indentation on Si(100) Hongxin Wang, Han Zhang, Bo Da, Daisuke Fujita

# はじめに

# 共用・計測合同シンポジウム 2017

# ~先端計測研究と共用推進による材料イノベーション~

#### 藤田大介 1,2

<sup>1</sup>国立研究開発法人 物質材料研究機構 理事 同 先端材料解析研究拠点 拠点長 <sup>2</sup>文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム, 微細構造解析プラットフォーム 代表機関 運営責任者

FUJITA.Daisuke@nims.go.jp

第5期科学技術基本計画の目指す "超スマート社会"を実現する上で必須となるナノテク活用 先進材料や高度微細化先進デバイスのイノベーションを加速するための"コアコンピタンス"は、 最先端計測分析技術、特に "微細な構造を解析する技術"であると確信します。特に、最先端の 計測技術においては、多元的な同時計測、実働環境オペランド計測、マルチスケール計測などの 要請に対応して、計測情報の飛躍的なビッグデータ化が進展しています。そのため、データ科学 と融合した最先端計測インフォマティクスの開発と応用、さらには共用展開の期待が高まってい ます。このような最先端計測技術の開発と応用、特に国内外へ開かれた "共用"の推進により、 新たなマテリアルズイノベーションを創出し加速することを目的として、文部科学省 (MEXT)「微 細構造解析プラットフォーム」と物質・材料研究機構 (NIMS)「先進材料イノベーションを加速 する最先端計測基盤技術の開発」プロジェクトが共同して、"共用・計測合同シンポジウム 2017" を開催致します。

最先端計測の研究開発に従事する研究者にとって産業界やトップサイエンスからのニーズが新 たなコアコンピタンスを生み出す駆動力となっております。最先端計測へのニーズを提供し、シ ナジー的に共創する場がナノテクノロジープラットフォーム「微細構造解析プラットフォーム」 です。NIMS は微細構造解析プラットフォームの代表機関として、北海道から九州までの全国 11 実施機関と協力して最先端計測の共用化を推進しています。微細構造解析プラットフォームセッ ションでは、微細構造解析プラットフォームが推進する最先端計測技術によるナノテクノロジー 共用基盤の構築と、そこで生み出される様々な材料イノベーションについて、参画する全国 11 実 施機関の研究成果や活動状況を発表していただきます。

NIMS 先端計測基盤技術開発セッションでは、NIMS 第4期中長期計画(2016-2022 年度)の「先進材料イノベーションを加速する最先端計測基盤技術の開発」プロジェクトが推進する世界最高水準の先端材料計測基盤におけるオペランド計測や計測インフォマティクス、ならびにエネルギー・環境材料や情報通信材料などの先進機能材料への応用展開、産学独の連携、さらに国際標準化活動に関する最新の成果をプロジェクトが目指す将来像とともに紹介します。

同時にポスターセッションと意見交換会を実施し、産学独の研究者、エンジニア、学生ならび にプラットフォーム技術支援者らとの交流と連携を促進する場を提供します。活発な意見交換に より、ナノテク材料研究のキーテクノロジーである最先端計測技術に関わる連携と交流の場とな り、新たなイノベーション創出の芽(シーズ)となることを期待しております。



# SP-01 AC-01~AC-05 NP-01~NP-011

# ビッグデータ時代の微細構造解析支援 -トップサイエンスと実材料分析-

武藤 俊介

名古屋大学 未来材料・システム研究所 高度計測技術実践センター 電子顕微鏡計測部 smuto@imass.nagoya-u.ac.jp

#### 1. はじめに

各分野を先導する研究機関の先端機器とそこに蓄積された知見の供用を基盤とするナノテクノ ロジープラットフォーム解析支援は、「旗艦機と最高の分析技術によるトップサイエンスへの寄与」 と「様々な実用材料の応用分析」という二つの顔を持つといえよう. 我々が属する電子顕微鏡分 野では空間分解能競争による原子レベル分析を追求してきたが、費用対効果において飽和しつつ あり、今後の新たな展開が問われている. 例えば試料に入射する電子ビームに新たな機能を持た せること、もう一つは新たな検出器の開発が候補として挙げられる. これらはきわめて先鋭化さ れた目的指向かつ高価な装置であるために、限られた研究者しかその恩恵に与ることができない. ナノプラ支援の枠組みがこのような格差の均衡化を図ることに期待したい.

一方あくまで分析ツールとしての電子顕微鏡(SEM, TEM, STEM)の成熟した技術の応用とし て未開拓領域の分野,例えばソフトマテリアルなどの電子ビームに弱い材料や機能動作させつつ 観察分析するオペランド測定などが古くて新しい課題として残されている.これらは丁度トップ ダウン型とボトムアップ型研究の違いに対応し,両者のバランスのとれたあり方が我が国の研究 開発の健全な発展の鍵となる.これらの網羅的な概観を与えることは個人の能力をはるかに超え るが,限られた時間の中で今後の我々の微細構造解析支援のありかたについての私見を,具体的 事例を挙げて述べてみたい.

#### 2. 情報・統計学の勧め

測定装置がデジタル化された結果,測定自体が大きな変貌を遂げている.データの質を上げる には多数の測定を繰り返し行って平均をとることが最も単純かつ効果的である.S/TEMの持つす べての機能は今や自動化が可能となり,あらかじめ設定した条件に沿って正確に制御された繰り 返し測定による網羅的なデータ取得は容易となった.それに伴い得られるデータサイズは手動測 定と比較して桁違いに大きくなり,測定と同様にコンピュータ処理の対象となる.多くのサンプ リング点数,広い領域の平均,装置応答関数によるアンフォールディング及びノイズ除去による 信号抽出などはすべてこのような情報学・統計学に基づいた数学処理の対象である<sup>1)</sup>.さらに上 記のビームセンシティブ材料や時間的に変化するその場観察では如何に少ない電子照射量(従っ て低信号ノイズ比)で情報を記録抽出するかという問題に解答を与えうる.こうした「インフォ マティクス」の応用は,近年提唱されているデータ駆動科学という観点のみならず,現実のデー タの持つ特性に改めて深い考察を促す点で強く推奨される.しかしコンピュータが行うことは数 学モデルで記述された前提条件及びその内挿を越えることは無く,しばしばその効力は過大評価 されている.むしろ現時点ではこの問題の正否を決定づける要素が「人間の経験・直感が如何に 効果的に関わるか」という点であることを強調したい.

#### 3. 広義のインフォマティクスによる解析事例

ここで最初に触れた解析支援の二つの側面の実例を挙げたい.図1に

### 共用・計測 合同シンポジウム 2017

(K<sub>1-x</sub>Na<sub>x</sub>CaLi)NbO<sub>3</sub>-α(KTiNbO<sub>5</sub>-BaZrO<sub>3</sub>-MgO-Fe<sub>2</sub> O<sub>3</sub>)ペロブスカイト型誘電体 (x = 0.45, α = 0.028) の蛍光 X 線のチャネリング図形を示す. ABO<sub>3</sub> 型 (A, B は陽イオン)構造を持つ誘電体の工業 応用の範囲は大きく広がっており,様々な微量 元素を添加することで,目的に応じた転移温度, 誘電特性を制御している.詳細は省くが,添加 された元素 (主として陽イオン)が設計通りの サイトを占めているか確認することは重要であ る.ここで挙げた例のように微量かつ多数の元 素の占有サイトと占有率を決める手法としてビ ームロッキング EDX 分析を応用した<sup>2)</sup>.図1に 示すようにホストイオンは確かに三種類の特徴 的パターン (ICP)を示しており,単純に添加



図1

(K<sub>1-x</sub>Na<sub>x</sub>CaLi)NbO<sub>3</sub>-α(KTiNbO<sub>5</sub>-BaZrO<sub>3</sub>-Mg O-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)から取得したビームロッキング による X 線チャネリング図形 (ICP).

元素の ICP とホスト元素のそれを比べることで定性的に各元素がどのサイトに入っているかは自 明である.一つの ICP には通常 3000 点以上のデータが含まれており,統計学における線形回帰に よって占有率を正確に求めることができる.このような定量測定には原子分解能は不要(不可能?) で,三世代前の装置,しかも比較的厚い試料で十分対応可能である.

もう一つの側面の応用例としてナノ領域磁性測定<sup>3)</sup>を挙げたいが,ここでは紙面の制限のため 省くことを御容赦いただきたい.

#### 4. これからの微細構造解析支援のあり方

我々の分野においてトップサイエンスと実材料分析は、「これまでに見えなかったものを見たい」 という点において思いは同じである.特に電子顕微鏡がものを見るツールである以上、トップサ イエンスの成果がいずれ実材料分析に有効に生かされるべきである.以上を踏まえて今後の解析 支援についていくつかの提言をして結びたい:(1)データベースの構築:分光スペクトルの解釈に は標準スペクトルのデータが重要である.このような解析支援で蓄積されたデータを誰もが利用 できる形にまとめられないか.(2)機関相互連携:同じ試料をマクロな平均情報とミクロな局在情 報の両方の観点から高いレベルで検討するための枠組み.(3)機関毎の技術支援メニューの差別 化:各機関の特徴を生かすことで今後の施設更新にも独自性を.(4)解析ソフトウェアの公開:情 報統計処理はもはやデータ解析において日常的に適用すべきである.我々も独自開発したプログ ラムをできるだけ多くの方に使っていただきたいが、知的財産権やマニュアルの整備などの問題 がそれを阻んでいる.(5)人材育成:財政的支援も重要だが、むしろ先端測定機器へのアクセスを 容易にして、従来異分野の研究者の参入機会を増やすことが新たな展開を生むのではないか.

- 1) 武藤俊介,志賀元紀, "スペクトルイメージデータ解析への統計・情報処理",表面科学 37, 610-615 (2016).
- 2) S. Muto and M. Ohtsuka, "High-precision quantitative atomic-site-analysis of functional dopants in crystalline materials by electron-channelling-enhanced microanalysis", *Progr. Cryst. Growth Charact. Mater.*
- J. Rusz, S. Muto, *et al*, "Magnetic measurements with atomic-plane resolution", *Nature Commun.* 7 (2016) 12672.

# 表面敏感オペランドナノ計測法の開発と先進材料応用

倉橋光紀 物質・材料研究機構 表面物性計測グループ kurahashi.mitsunori@nims.go.jp

#### 1. はじめに

電池、触媒、磁性、半導体材料等の先進材料の機能は、しばしば表面・界面での物理化学現象 に由来する。従って、現象理解の鍵となる表界面のミクロ、マクロな構造、電子状態、化学組成、 諸物性を材料動作環境下で的確に評価できる技術がこれらの材料研究に必要である。また、新規 物理化学現象の多くは極低温、強磁場等の極限的環境で観測される。これらの計測ニーズを満た すには既存技術のみでは不足であり、コアとなる計測技術の高度化、多様な極限環境あるいは動 作条件下での計測技術の開発が必要となる。NIMS にはプローブ顕微鏡、電気伝導測定、偏極原 子・分子ビーム、電子源、等の表面敏感計測要素技術に関し、オンリーワン・世界最高水準の技 術の蓄積がある。本サブテーマはこれらのコア技術の高度化とオペランド計測技術開発を推進し、 材料研究に展開することを目指している。本年度成果の詳細はポスター発表(AC-P1~P16)で示さ れるが、本講演では以下の3テーマを中心に進捗状況を概観する。

#### 2. 固体二次電池電位分布マッピング

次世代蓄電池として期待される全固体 Li イオン二次電池には、電極-固体電解質界面で Li イオン伝導抵抗が高いため高出力密度が得られない問題点がある。充放電前後における電極・電解質 界面での Li イオン濃度分布と界面電位分布の相関解明が特性改善の鍵と考えられるが、電池内部 の電位分布計測はこれまで困難であった。増田らは、電池断面加工からケルビンプローブ顕微鏡 測定まで不活性ガス雰囲気下で行える装置を開発し、電池内部の電位分布高空間分解能(~50nm) マッピングを実現した[1] (AC-P5)。

#### 3. 高輝度高安定 LaB<sub>6</sub>ナノワイヤ電子源の開発

高分解能 SEM に使用される電界放出電子源にはタングステンが使用されているが、真空条件の 影響を受けやすい、輝度が低い等の問題点がある。一方、優れた電子放出特性を持つ LaB<sub>6</sub>には電 界放出電子源に適した形状に加工できない問題があった。Zhang らは CVD 法を用いて LaB<sub>6</sub>ナノ ワイヤ生成法を開発し、タングステンの 100 倍以上の輝度や5時間以上の電流安定性など、従来 型を凌駕する電界放出特性を見いだした[2](AC-P8)。LaB<sub>6</sub>ナノワイヤ搭載 SEM の開発も現在進め られている。

#### 4. 配向酸素分子ビームによる白金表面への O2 吸着機構解明

白金表面への酸素吸着は自動車排ガス処理や燃料電池触媒の初期過程として重要である。一方、 白金平坦面への吸着確率は低く、特異なエネルギー依存性を示すが、その起源は未だ不明であっ た。NIMS 独自技術である配向制御した酸素分子ビームのエネルギー範囲拡張(0.1-0.9eV)を実現し、 低速条件では殆ど表面平行な分子しか白金表面と反応できないため吸着確率が低い点、反応性の 配向・エネルギー依存を基に高エネルギー条件での特異な吸着挙動を理解できる点を示した[3] (AC-P15)。

- 1) H. Masuda, N. Ishida et al., Nanoscale 9 (2017) 893.
- 2) H. Zhang et al., Nature Nanotechnology, 11 (2016) 273
- 3) H. Ueta and M. Kurahashi, Ang. Chem. Int. Ed. (in Press)

吉川 英樹 物質・材料研究機構 先端材料解析研究拠点 YOSHIKAWA.Hideki@nims.go.jp

#### 1. はじめに

試料最表面からの深さとして、ナノメートル~数十マイクロメートルの広いダイナミックレン ジを持つ試料表層領域において、その化学状態の計測データには、計測信号の発生深さに強く依 存した異なる多数の物理化学情報が重畳している。そのため計測データの解析には、得られた生 の信号情報から必要な物理化学情報を抽出する情報分離技術が不可欠となる。この情報分離技術 としては、一般的に計測技術として以下の3種類のアプローチが主に挙げられる。

- (1) ハードウェア開発:特定の物理化学情報に対して高感度な計測法を開発し利用する
- (2) データ解析のアルゴリズム/ソフトウェアの開発とそこで使用する物理量の精度向上:多 数個のデータから統計的手法で情報を抽出する
- (3) データ駆動型の逆問題解法と解法に必要なデータベースの構築:多様な物理化学情報が導 く多数個の解を集積したデータベースを参照して生の信号から情報を抽出する

本サブテーマでは、上記3種のアプローチを表層化学状態解析に適用する。発表ではそのアプ ローチの具体例を紹介する。

#### 2. 表層化学状態計測の情報分離のアプローチの実例

試料表層領域における化学状態計測の情報分離技術の内で,3種類のアプローチ別に実例を以 下に紹介する。

(1) ハードウェア開発としては,情報深さが 20~30 nm にも達する硬X線光電子分光におけ る深さ分解計測法の開発,波長可変のフェムト秒パルスレーザーで励起した音響パルスによる半 導体の深さ分解計測法の開発,斜入射イオンビームスパッタによる高深さ分解能の AES 深さ分解 計測の酸化物薄膜への適用等を進めている。

(2) データ解析のアルゴリズム/ソフトウェアの開発においての実例としては,多結晶 Au 基板上の単層グラフェンの系において,電子線励起の2次電子のエネルギースペクトルからグラ フェンの電子透過率の情報を抽出し,0~600 eV の広いエネルギー範囲の電子について一度に電子 透過率を求める新しい手法を初めて開発した。また光電子分光スペクトルの全自動のバックグラ ウンドおよびピーク分離技術の適用範囲の拡大,EPMA において蛍光X線のエネルギーがマトリ ックスの元素の吸収端に近い場合の定量精度の悪化の課題に取り組むなども行っている。

(3)の計測データベースの構築については、先端材料解析研究拠点内に計測データを収集し 利活用するワーキンググループを発足して計測データの収集を促進する際の課題と対策を議論す ると共に、情報統合型物質・材料研究拠点データプラットフォームデータベースグループと連携 して計測条件のメタデータの入力支援アプリの製作を行っている。

## 高精度高感度電子顕微鏡法の開発と材料展開

木本浩司<sup>1</sup> <sup>1</sup>物質・材料研究機構 先端材料解析研究拠点 kimoto.koji@nims.go.jp

#### 1. はじめに

先端計測プロジェクトでは、最先端の計測技術を開発するとともに、その計測手法を社会ニーズの高い材料群へ適用することを目指している。最表面から表層・界面あるいはバルクを解析できるさまざまな先端計測群のなかで、電子顕微鏡は物性発現につながる特定領域の構造解析を目指している。本発表では電子顕微鏡サブテーマに関する研究の概要を述べる。

#### 2. ナノ領域その場物性計測技術と高精度高感度電子顕微鏡法の開発

電子顕微鏡サブテーマでは、NIMS がこれまで培ってきたコアコンピタンスをベースに、ナノ領 域でのその場物性計測技術の開発と高感度高精度計測技術の開発を行い、社会ニーズの大きな環 境エネルギー関連材料などへの適用をはかる。NIMS のコアコンピタンスを以下説明する。

NIMS は試料走査型共焦点電子顕微鏡法を独自に提案し(竹口・橋本・三石)、3次元観察技術の開発と触媒材料への応用を行ってきた。装置メーカーの協力を得て AFM のようにピエゾ素子で 試料を3次元走査する機構を有する試料ホルダーを開発した。試料ホルダーの制御技術やデータ の同時取得、あるいは他の様々な試料ホルダーの要素技術も蓄積してきた。それらの開発技術は、 ナノ領域その場物性計測のための試料ホルダーシステムの開発の基本となっている。本年度は物 性計測を行うための探針駆動機構を備えた新しい試料ホルダーの開発のほか(三石)、プラスチッ ク製の試料ホルダーの試作(越谷・木本)、超高真空・ガス中その場観察や光照射あるいは高温そ の場観察(石川・田中・三井・長谷川・橋本)などで研究成果が得られている。

材料研究においては、物性を発現させる機能元素を高精度高感度で計測する必要がある。NIMS では高速多重計測とドリフト計測技術のソフトウエアを作成し、単原子分析電子顕微鏡などと組 み合わせて、検出感度の向上を図ってきた。加えてエネルギー分解能を上げることにより、従来 は分析が難しい Li 等の分析を行ってきた(吉川)。本プロジェクトでは、信号強度を定量的に計 測するためのシステムを開発し、計算機シミュレーションとの定量比較により、高感度かつ高精 度に画像を解析することで、微小領域の構造解析を目指している。太陽電池用色素分子の観察や、 グラフェンの積層構造の違いや、MoS<sub>2</sub>の多形の識別などが実現(越谷・山下・木本)できており、 今後さらに材料へと展開する。

先端計測手法を駆使することで、大量のデータが得られる。例えば走査透過電子顕微鏡を用いて回折図形を場所毎にとることで、4次元データを取得出来る。非晶質構造の解析(鈴木)はガラス構造一般に重要な知見で有り、電子回折と他の構造解析手法との融合は今後より重要性を増す。 先端計測装置で得られた大量の計測データからデータ科学を活用し、有用な情報を抽出する研究 も進めている(上杉・三石・三留)。

#### 3. おわりに

先端材料開発を加速する計測インフォマティクスを考えた場合、電子顕微鏡の計測データから 如何に特長量を抽出し、他の計測手法(たとえば X 線光電子分光法)と連携して、データベース を構築するかが課題である。NIMS は多くの先端計測手法群の専門家が結集しており、サブテーマ 間で調整することで、NIMS 発の材料計測インフォマティクスの構築を図りたい。

本プロジェクトを進めるにあたり、ご指導ご協力頂いた NIMS 内外の先生方および電子顕微鏡装置あるいは周辺機器メーカーの方々に心より感謝申しあげます。

# 強磁場固体NMRの開発と材料分析への応用

# 清水禎 強磁場 NMR グループ SHIMIZU.Tadashi@nims.go.jp

#### 1. はじめに

NMR(MRIを除く)が今までに世界において果たしてきた代表的な貢献として以下の例 が挙げられる。①石油の大量消費時代を支えている人工ゼオライト(石油・ガスの精製)の開発 は米国のNMRの成果である。②ワインの産地偽装を阻止する検査法であるSNIF技術の開発 は仏国のNMRの成果である。③医薬品開発に必須装置となっている溶液NMRは独国のNMR の成果である。

いずれのケースでも国の代表的重要産業を発展させるためにNMRが画期的貢献を果たしてきた。

#### 2. 材料分析装置としてのNMRの長期的展望

NMRの材料分析を進展させるための長期的な展望・課題をまとめると以下のようになると 考えられる。④従来の有機物限定から無機物へ新規拡大(強磁場化が要因)。⑤非晶質・不均一材 料の分析(NMRだけが有効な分析方法)。⑥材料のMRI(断層画像)。⑦具体的対象例として電池、 触媒、ポリマー、ガラス、セラミック、セメント、等々。

#### 3. 直近のニーズ分析

固体材料特有の計測技術を整備する必要がある。具体的には以下の項目が挙げられる。いず れのニーズもワイドボア磁石を必要とすることが共通点である。①蓄電池などオペランド測定。 ②高温・低温などの実用環境下で測定。③観測可能な核種(元素)の拡大。④材料固有の計測手 法(標準化)。⑤溶液 NMR に比べ遅れている技術開発。⑥微量観測の高感度化(クライオプロ ーブ)。⑦完全自動測定(サンプル交換、条件調整等)

#### 4. まとめ

材料開発立国の日本だからこそ、他国に先駆けて新しい材料分析技術であるワイドボア強磁 場固体NMRの開発・応用・普及を推進すべきであり、それをやるのは電池材料で課題を抱えて いる今が好機であると考えられる。リチウムは軽元素のため他の分析技術では直接観測すること が必ずしも容易ではないがNMRでは比較的高分解能で観測できる。また、電池材料は本質的に 非晶質構造なので、同じく他の分析技術では局所構造解析が必ずしも容易ではないがNMRでは 周期性の有無に拘わらず同じように構造分析が可能である。

# 量子ビーム計測技術の開発による先進材料イノベーションの加速

北澤英明 物質・材料研究機構先端材料解析研究拠点 KITAZAWA.Hideaki@nims.go.jp

#### 1. はじめに

これまで、NIMSでは、第2期(2010年度~2014年度)、第3期中長期計画(2011年度~2015年 度)を通して、中性子線や放射光、イオン、フォトン等の量子ビーム技術を用いた材料評価技術群 を活かした研究を展開し、粉末X線・中性子結晶構造解析技術、高速X線表面反射率計測技術等 に代表される独自の計測解析技術を進化させてきた。2016年度からスタートした第4期中長期計 画では、我々、量子ビーム技術をもった研究者は、主に、先端材料解析研究拠点が執行するプロ ジェクト研究「先進材料イノベーションを加速する最先端計測基盤技術の開発」の中のサブテー マ5を担当している。第5期科学技術基本政策では、超スマート社会実現や先進材料イノベーシ ョンを加速が目標の1つとして掲げられており、引き続き先端材料解析技術開発が重要であるこ とは言うまでもない。サブテーマ5では、これまで培ってきた独自の量子ビーム技術の特徴を生 かし、(1)多様な環境場におけるオペランド(実使用環境下)観測技術、(2)サブ原子レベルから マクロな系にいたる時空間・エネルギーマルチスケール解析法を開発し、最終的に先進材料イノ ベーションを加速する事を目標としている。図1にサブテーマ5の実施体制を示す。本講演では、 平成28年度における研究の進捗状況を紹介する。

#### 2. 平成 28 年度の研究の進捗状況

(1)オペランド計測法の開発

中性子3次元偏極解析実験用の完全非磁性高圧力セル、及び、高周波磁場照射アタッチメント を組み込んだ透過型の広角X線散乱計測光学系を設計・試作した。また、耐熱合金や電池用正極 活物質でのX線小角散乱SAXSや中性子回折によるex-situ計測を通してオペランド計測の有効性 を明らかとした。さらに、高分子薄膜の温度応答X線反射率法オペランド解析でも進展をみた。

(2)時空間マルチスケール解析法の開発

X線反射率法に空間分解 能を付与する新技術を開発 し、不均一な埋もれた層・界 面の構造の可視化に成功し た。NIMS-BLで非晶質材料の 構造解析のためX線PDF解析 基盤の構築に着手し、不均一 アモルファス材料に適用し た。また、非線形光学分散評 価法は近赤外領域に計測系 の拡張を行った。



図1. サブテーマ5の実施体制

荒井重勇<sup>1</sup>、網野岳文<sup>2</sup>、高橋可昌<sup>3</sup>、山本悠太<sup>1</sup>、樋口公孝<sup>1</sup>、山本剛久<sup>1</sup>、武藤俊介<sup>1</sup> <sup>1</sup>名古屋大学、<sup>2</sup>新日鐵住金株式会社、<sup>3</sup>関西大学

arai@imass.nagoya-u.ac.jp

#### 1. 概要

名古屋大学の反応科学超高圧電子顕微鏡(日本電子製:JEM-1000K RS)は、試料近傍に最大 0.1気圧の各種ガスが導入出来る。ガス導入は In/Out 可能なリトラクタブル方式の差動排気シ ステムを採用した。この方式の最大の利点はガス供給がホルダーではなく鏡筒側にあるため、ど んなホルダーでもガス環境実験が可能なことと、差動排気システムを使わないときは通常の高真 空下での観察が可能なことである。ガス環境実験の例を紹介する。

#### 2. 酸素ガスによるコンタミネーション除去(利用者:新日鐵住金 網野岳文)

電子顕微鏡による EELS や EDS 分析で材料中の炭素濃度を求めるには、試料に付着するコンタ ミネーションが大きな問題となる。本研究では酸素ガスを導入し試料近傍に存在するコンタミネ ーションの元凶である炭化水素を二酸化炭素に転換し、試料に付着するコンタミネーションを除 去する手法を開発した。炭素濃度は STEM-EELS を用い計測した。試料には炭素を含まないα相 と、炭素含むγ相のある鉄を用いた。図(a)中の非常に狭い領域に電子を 65 分間照射したにも関 わらず、鉄のα相において炭素濃度は検出限界以下であった<sup>1),2)</sup>。



図1 (a): STEM 像、(b): EELS による炭素濃度

#### 3. 水素ガス環境下における粒界破壊実験(利用者:関西大学 高橋可昌)

試料に負荷試験を行うことが出来るナノインデントホルダー(HN200E, Nanofactory)を用い、水 素ガス雰囲気下で、高強度・耐熱材料である Ni<sub>3</sub>Al 合金の結晶粒界面間の強度影響に水素がどの ような影響を及ぼすか、応力負荷その場観察を行った。実験に用いたガスは、水素ガス 20%、窒 素ガス 80%の混合ガスを約 5,000Pa (H<sub>2</sub>分圧: 1,000Pa)である。実験の結果、水素ガスによる脆化 は結晶間の粒界角度に依存し、脆化を受けやすい結晶粒界面と、水素脆化を受けにくい粒界面が あることが判明した<sup>1), 3), 4)</sup>。

参考文献 1) 日本顕微鏡学会第 72 回学術講演会発表要旨集(2016)、2) 金属 Vol.86, No.12 (2016) 3) Y. Takahashi et al, Materials Science & Engineering A661 (2016), 4) 応用物理 Vol.86, No1 (2017)

# クライオ電子顕微鏡による溶液内の分子集合構造

倉田博基<sup>1</sup>、小川哲也<sup>1</sup>
<sup>1</sup>京都大学 化学研究所 kurata@eels.kuicr.kyoto-u.ac.jp

#### 1. はじめに

微細構造解析プラットフォーム事業において、京都大学では「最先端構造観察・計測共用拠点」と して、ナノテクノロジーに関連した材料分野に対する高度な研究支援を実施している。共用設備とし ては、3台の透過電子顕微鏡と試料作製装置群を登録している。本発表では、特に極低温高分解能透過 電子顕微鏡(以下、クライオ電顕)の利用状況と支援事例について報告する。

#### 2.5年間のクライオ電子顕微鏡の利用状況

2012年の夏にプラットフォーム事業が開始して以降、クライオ電顕の利用は41件あった。ク ライオ電顕の利用目的には二つあり、一つは溶液内の分子集合状態を急速凍結法で観察すること、 二つ目は電子線の損傷を受けやすいソフトマテリアルを低損傷で観察することである。5年間の 利用では、前者が68%の利用となっており、溶液内の分子集合体観察の要望が高いことを示して いる。観察対象となる分子は主に界面活性剤であるが、分子集合体はミセルやベシクル、逆ミセ ルなど様々な構造が存在する。また、その用途も様々で、ゲル化剤や薬剤キャリア、微粒子作製 のためのテンプレートなどに利用されている。以下では、溶液内観察の二つの事例を紹介する。

#### 3. 支援事例

<u>ベシクルと抗がん剤の膜内相互作用と膜間移動メカ</u> ニズム<sup>1)</sup>

(奈良高専・林啓太、盤井秀香、中村秀美)

薬剤キャリア利用を目的としたベシクルの自己集 合構造を、クライオ電顕で観察した。図1は非イオン 界面活性剤に固定剤(PEG化脂質)を混合し合成され たベシクル構造を示す。ベシクルのサイズは、混合比 や分子構造により制御できることが明らかになった。 配位高分子と脂質二分子膜を用いた複合材料の創成<sup>2)</sup>

(京都大学・大谷亮、北川進)

機能性配位高分子を脂質二分子膜表面に集積化す ることで形成される、複合体材料のモルフォロジー観 察をクライオ電顕で行った。図2に膜親和性金属錯体 に脂質分子を混合し合成された複合体の多面体型リ ポソームを示す。金属錯体の割合により、配位高分子 ドメインサイズが制御可能であることが示された。

#### 参考文献

1) K. Hayashi et al., Colloids Surf. B 135 (2015) 235-242.

2) R. Ohtani eta al., Angew. Chem. 127 (2015) 1155-1159.



図1 クライオ電顕で観察されたベシクル



図2 多面体型リポソームのクライオ電顕像

荒河一渡1、網野岳文2、保田英洋3、森博太郎3

1 島根大学総合理工学研究科、

2新日鐵住金 技術開発本部、3大阪大学 超高圧電子顕微鏡センター3

arakawa@riko.shimane-u.ac.jp

#### 1. はじめに

結晶格子欠陥は、高エネルギー粒子照射、塑性変形、および水素侵入等の様々な過程で、金属 に導入され、金属の特性を支配してしまう重要な因子である。しかし、比較的単純な構造を持つ 金属においてすら、格子欠陥の挙動には未解明な点が多い。

格子欠陥のうち、最も基礎的なものは、原子サイズの点欠陥 (自己格子間原子 (SIA) および空 孔) である。我々は、主に超高圧電子顕微鏡およびイオン加速器結合型電子顕微鏡を用いた、透 過電子顕微鏡 (TEM) その場観察法を駆使して、ナノサイズの点欠陥集合体の動的挙動に関する 新たな知見を得てきた<sup>1)</sup>。本講演では、大阪大学超高圧電子顕微鏡センターの電子顕微鏡設備を 利用して得られた、点欠陥集合体<sup>2)</sup>および点欠陥<sup>3)</sup>の挙動についての最近の研究成果を紹介する。

#### 2. SIA の動的挙動<sup>3)</sup>

体心立方構造を持つ金属中の SIA は、3 次元移動を行うダンベル構造あるいは1 次元移動を行 うクラウディオン構造のうちのいずれかの構造を取ると考えられている。従来の研究では、より 安定な構造は、ダンベルであると結論されてきた。これに対し最近の第一原理計算では、鉄を除 いては、クラウディオンの方がむしろ安定であると結論されている。このように、SIA が何れの 構造を取るのかを、今一度実験的に究明する必要が生じている。

しかし極低温でも高速で移動する原子サイズの SIA を TEM によって直接追跡することは、極 めて困難である。ところで、超高圧電子顕微鏡内での高エネルギー電子照射一両種点欠陥生成下 におけるナノサイズの SIA 集合体の形成過程 (図1)には、移動次元、移動頻度、および他の格 子欠陥との反応半径等の SIA の挙動が反映されると期待される。そこで我々は、超高圧電子顕微 鏡実験と kinetic Monte Carlo シミュレーションを組み合わせることによって、SIA 集合体の形成 過程から SIA の挙動を検出した。その結果、タングステンにおける SIA の移動次元が1次元であ ること等を明らかにした。これらは、核融合炉材料分野における重要な知見である。

- K. Arakawa, et al. Science 318 (2007) 956.
- T Swinburne, K Arakawa, et al., Scientific Reports 6 (2016) 30596.
- T Amino, K Arakawa and H Mori, Scientific Reports 6 (2016) 26099.



図1 高エネルギー電子照射―点欠陥生成下における SIA 集合体形成過程の超高圧電子顕微鏡観察 (模式図)<sup>4)</sup>。

### 放射光 X線回折法による金属材料内部変形評価

菖蒲敬久<sup>1</sup>、城 鮎美<sup>2</sup>

# <sup>1</sup> 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構、<sup>2</sup> 国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構 shobu@spring8.or.jp

一般に構造材料として利用される金属材料はそのままで使用されることはなく、様々な加工が 施されている。そのため、構造材料には残留応力や変形が発生しており、これが使用中に蓄積さ れる疲労や破壊に大きな影響を与えることから、内部変形評価は材料の品質ばかりでなく、変形 を与える加工技術の高度化にも大きく関係する。現在、これらの評価は、マクロスケールではひ ずみゲージを中心とした平均情報として得ることが出来、ナノスケールでは TEM や SEM、EBSD など電子線を利用した1結晶粒以下の情報で得ることが出来、非常に多くの研究に活用され、課 題解決に貢献している。一方、マクロとミクロ/ナノを同時に測定するもしくはマクロ状態でミク ロ/ナノスケールの評価を行うなど、実用材料そのままによる評価は産業利用においては製品の信 頼性評価としてもっとも実施したい測定方法の1つであり、本手法によりマクロとミクロ/ナノ等 を合わせた1段階上の階層的評価につながる。

高エネルギー放射光 X線は金属材料に対する透過力が向上するため、加工された材料局所内部 の応力・ひずみ・変形状態を非破壊・非接触で測定することが出来る。具体的には、鉄鋼材料 10mm 程度であれば 100 µ m 以下、1mm 程度であれば 20 µ m 以下の空間分解能での計測が可能である。 さらに条件によっては、1 µ m 程度の空間分解能も可能であり、将来的には本プラットフォームの メインとなるナノスケールで、結晶粒界近傍の変形状態の評価なども実現できると考えている。 ただし、いきなりナノスケールでの評価よりもミクロスケールでの評価もまだあまり行われてい ないことを踏まえ、現在は産業利用においても需要が非常に多いミクロスケールでの様々な金属 材料評価に軸足を置いた測定技術の開発とその応用を展開している最中である。

一例として、高エネルギー放射光 X 線により測定された表面近傍の残留応力分布及び転位密度 分布を示す。実験は SPring-8 の JAEA 専用ビームライン BL22XU で実施し、試験片はアルミニウ ム合金、その表面にフェムト秒レーザーピーニングを施したものを使用した。深さ方向に 5 µ m 程度に絞った放射光 X 線を利用することで、表面では弱い圧縮応力、10 µ m から 50 µ m まで強い 圧縮応力が発生し、そこから 100 µ m 程度まで応力が徐々に小さくなり、100 µ m より深い領域で

は応力がほぼなくなっている。また圧縮応力 が強いところで転位密度が高いことから、フ ェムト秒レーザーピーニングは極表面に強 い塑性変形を加えることで、極表面近傍に圧 縮残留留応力を施すことができる技術であ ることを明らかにした。

当日は、本研究以外にもより大きな金属材 料中のその場測定などこれまで実施してき た内部変形評価例について紹介する予定で ある。



及び転位密度分布

# 放射光 X線による窒化物半導体薄膜成長のリアルタイム構造解析

佐々木 拓生<sup>1</sup>、高橋 正光<sup>1</sup> <sup>1</sup>量子科学技術研究開発機構 関西光科学研究所 放射光科学研究センター

#### sasaki.takuo@qst.go.jp

窒化物半導体は 1993 年に高輝度青色 LED が発表されて以降、比較的短時間で普及に至ったという経緯から、今なお、表面、界面、ひずみ、欠陥構造など未知な部分が取り残されたままである。我々はこれらの結晶成長の基礎を十分に理解することが、デバイスの極限性能を追求するためには重要と考え、放射光 X線を利用した結晶成長その場測定システムを開発した[1]。本講演では同システムを利用して最近得られた窒化物半導体薄膜のひずみ緩和観測の結果を報告する。

放射光施設 SPring-8 (ビームライン BL11XU) に設置したプラズマ援用 MBE (Molecular Beam Epitaxy) 装置と X 線回折計が一体化したその場測定システムを用いた。試料は 6H-SiC(0001)基板 上の AIN 薄膜および GaN 薄膜で、成長温度 660°C、メタルリッチ (III/V 比>1)の条件で成長し た。成長速度は 70 nm/h である。放射光 X 線のエネルギーは 20keV、ビームサイズは 0.1×0.1 mm<sup>2</sup> である。X 線測定には 2 次元検出器 PILATUS 100K を用いた。結晶成長中に基板である SiC 103 回折ピーク付近をスキャンすることで、AIN 101 および GaN 101 回折ピークを測定した。1 スキ ャン当たりの測定時間は 7 秒 (膜厚に換算すると 0.5 ML) で、原子層スケールの膜厚変化に対応 した高速 X 線回折測定を実現している[2]。

Fig.1 は(a) AlN および(b) GaN 薄膜成長中の逆格子マップ(RSM)である。AlN 薄膜は成長時間200秒程度(膜厚約4nm)から、GaN 薄膜は成長時間70秒程度(膜厚約1nm)から、それぞれひずみ緩和が始まることが分かった。実験で得られた臨界膜厚を各種理論モデルと比較したところ、最も小さな理論値を予測する Matthews-Blakesleeのエネルギー平衡モデル[3]と同等レベルか、実験値の方がより小さい値を示すことが分かった。このことから、本研究で用いたその場放射光X線回折は窒化物半導体薄膜の臨界膜厚を高精度に推定できる有用な手法であることが分かった。



Fig. 1 RSMs of asymmetric 103 reflections during the growth of AlN layer (a) and GaN layer (b) on the SiC(0001) substrate. Growth time (28-476 s) was indicated above.

- [1] T. Sasaki, F. Ishikawa, T. Yamaguchi and M. Takahasi, Jpn. J. Appl. Phys. 55, 05FB05 (2016).
- [2] T. Sasaki, F. Ishikawa and M. Takahasi, Appl. Phys. Lett. 108, 012102 (2016).
- [3] J. W. Matthews and A. E. Blakeslee, J. Cryst. Growth 27, 118 (1974).

# TOF-SIMS による脂質膜上のアミロイドβ(1-40)吸着状態の評価

岩井秀夫<sup>1</sup>、青柳里果<sup>2</sup> <sup>1</sup>物質・材料研究機構、<sup>2</sup>成蹊大学 IWAI.Hideo@nims.go.jp

#### 1. はじめに

アミロイドβ (1-40) (A  $\beta$  (1-40)) (分子式: C<sub>194</sub>H<sub>295</sub>N<sub>53</sub>O<sub>58</sub>S、分子量:4330 u) は、凝集して アミロイド繊維を形成すると神経毒効果を示し、アルツハイマー病との強い関係性も指摘されて いる。A  $\beta$  の凝集には脂質膜の物理化学状態が関係することが知られているが、詳細なメカニズ ムはいまだ解明されていない。本研究では生体膜のモデルとして、代表的なリン脂質である 1,2-ジパルミトイル-sn-グリセロ-3-ホスホコリン(DPPC) (分子式:C40H80NO8P、分子量:734 u)、及 び 1,2-ジオレオイル-sn-グリセロ-3-ホスホコリン(DOPC) (分子式:C44H84NO8P、分子量:786 u) の脂質膜上での A  $\beta$  の吸着状態を飛行時間型二次イオン質量分析 (TOF-SIMS) 装置により計測し た。複雑な TOF-SIMS の質量スペクトルの解釈には、G-SIMS<sup>1)</sup>および多変量解析 <sup>1)</sup>を用いた。

#### 2. 実験・結果・考察

試料の作成は、金蒸着ガラス基板を脂質溶液(溶媒:クロロホルム)8時間浸漬し、デシケー タ中で乾燥後、脂質膜固定化基板をAβ(1-40)水溶液に1時間浸漬し、デシケータ中で乾燥させた。 Aβ(1-40)C末端に疎水性アミノ酸残基が集中しているため、脂質膜への親和性を示す。

TOF-SIMS の測定には、加速電圧 30 kV の Bi<sup>+</sup>、Bi<sub>3</sub><sup>+</sup>イオンを分析用パルスビームとして用いた。 得られたスペクトルから、脂質、A  $\beta$  (1-40)、試料汚染のフラグメントイオンの二次イオン像を求 め、多変量解析結果と合わせて、脂質の種類による A  $\beta$  吸着状態の差異の検討を行った(図 1)。 PDMS を主とする試料汚染は質量スペクトルからは判らないが、二次イオン像(質量 73 u) から 点状に吸着していることが判った。リン脂質の二次イオン像(PC)は、試料汚染があっても基板 にほぼ均一な分布として観測された。また、A  $\beta$  (1-40)に由来するアミノ酸残基(Val、Glu)も表 面にほぼ均一な分布として観測された。一方、多変量スペクトル分解(MCR)を行った結果、脂 質は試料汚染部では強度の低下が見られた。脂質を含む成分(Comp. 2)として抽出した A  $\beta$  (1-40) は、脂質とほぼ同様の二次元分布を示したが、DPPC上の方がより吸着しているように観測され、 脂質の膜質による差異が示唆される。試料汚染の多変量解析による解釈の可能性も示された<sup>2</sup>。 **参考文献** 

1) I. S. Gilmore, M. P. Seah, Appl. Surf. Sci., vol.161, pp.465 (2000)



2) S. Aoyagi, T. Shimanouchi, T. Kawashima, H. Iwai, Anal. Bioanal. Chem., vol.407, pp.2859 (2015)

図1 Aβ/DOPC 及び Aβ/DPPC の TOF-SIMS 二次イオン像及び多変量解析結果

Comp2(22.1%) Comp4(1.1%) Comp1(60.2%)

# 金属基板上に吸着した有機ラジカル分子 TTTA の STM 観察

スバギョ アグス<sup>1</sup>,江口啓太郎<sup>2</sup>,阿波賀邦夫<sup>2</sup>
 <sup>1</sup>北海道大学(実施機関),<sup>2</sup>名古屋大学

agus@nano.ist.hokudai.ac.jp

有機ラジカル分子である TTTA (1,3,5-trithia-2,4,6-triazapentalenyl, Fig. 1a)は、室温に おいて磁気双安定状態を示す[1]ことから有機エレクトロニクス/スピントロニクスの分野での応 用が期待されている.これまで、Au や Si 基板上に吸着した TTTA の電子状態について光電子分光 法による検討がなされてきたが[2,3]、その薄膜構造の詳細は分かっていない.本研究では、金属 単結晶基板上に作成した TTTA 薄膜の構造を調べるため、真空中で TTTA を成膜して *in-situ* STM 測定を行った.

STM 装置を備えた超高真空システムに合成した TTTA 分子成膜装置を取り付け,清浄な単結晶 Ag(111) 基板を高真空下で TTTA の蒸気に曝露し,約 230℃で加熱することにより TTTA 薄膜を作成 した.同様な方法で TTTA 薄膜を Cr(001)単結晶基板上に作成した.TTTA 薄膜試料の STM 測定はタングステン探針および磁性体探針を用いて行った.

図1(b)はAg(111)基板上に成膜した薄膜の広範囲STM像を示す. TTTAは粒子状に成長するので

はなく、平坦性を保ちながら膜状に 成長し、無秩序領域(図1(b)の領域 I)も観察されているがほとんどの薄 膜は周期性を持つ秩序領域(図1(b) の領域 II および III)であることが 分かった.これは LEED による観察結 果と一致している.秩序領域におけ る薄膜構造の詳細は図1(c)-(e)に示 す.秩序領域 II では3回対称性を示 す構造体が2次元的に配列した構造 を形成している(2種類のドメインa と b がある)のに対し、領域 III で は2つの鎖が1次元的に配列した構 造が形成されていることが明らか と.なった.

- W. Fujita and K. Awaga, Science 286 (1999) 261.
- K. Iketaki *et al.*, Chem. Phys. Lett. **451** (2008) 58.
- K. Shudo *et al.*, Phys. Chem. Chem. Phys. **15** (2013) 19213.



図1 (a) TTTA の化学構造. (b) Ag(111)基板上に成長 した TTTA 分子膜の広範囲 STM 像. Scan size=70nm× 70nm.  $V_s$ = 2.4 V;  $I_t$ = 0.3 nA. (c) 領域 IIa. Scan size=10 nm×10 nm.  $V_s$ = -1.3 V;  $I_t$ = 0.3 nA. (d) 領域 IIb. Scan size=10 nm×10 nm.  $V_s$ = 2.4 V;  $I_t$ = 0.3 nA. (e) 領域 III. Scan size= 6 nm×6 nm.  $V_s$ = 2.4 V;  $I_t$ = 0.3 nA.

### 規則性多孔質材料の微細構造評価

版本康弘<sup>1,2,3</sup> <sup>1</sup> JST さきがけ、<sup>2</sup> 阪大院理、<sup>3</sup> 東北大多元研 sakamoto@nano.phys.sci.osaka-u.ac.jp

#### 1. 緒言

規則性多孔質材料のひとつであるゼオライト骨格中活性サイト(ヘテロ原子サイト)の制御は, より高性能で高効率なゼオライト触媒を作製する上で解決すべき課題のひとつである.そのヘテ ロ原子サイトを明らかにする手段として,原子分解能で局所構造の実像観察が可能な透過電子顕 微鏡(TEM)法がある.しかし,ゼオライトの TEM 観察はその電子線照射ダメージのために容易 ではない.一方,球面収差補正走査透過電子顕微鏡(STEM)法により sub-Åの超高分解能で材料 のイメージングが近年可能になってきた.本研究では,STEM-HAADF 法を用いゼオライト骨格お よび骨格中ヘテロ原子の超高空間分解能電子顕微鏡観察を行なった.

#### 2. 実験方法

ゼオライト (Zn 含有 CON 型ゼオライト)の STEM 観察は, Titan G2 60-300 (加速電圧 300 kV, STEM 分解能 70 pm, 東北大学)を用い,低電子線量下で観察を行なった. 試料は,瑪瑙鉢で粉砕 後エタノールに分散し,電子顕微鏡用マイクログリッド上に滴下したものを用いた.

#### 3. 結果と考察

図1左に CON 型ゼオライトの骨格構造([001]方向)を示す[3]. CON 型構造は12 員環([001] 方向)と10 員環([010]方向)のストレートチャネルが交わった細孔構造をもつ. 骨格は7つの T サイト(Si やヘテロ原子サイト)からなり, T6 サイトのみが12 員環のみに面し,他の6つの T サイトは両チャネルに面している.また,[001]方向から CON 型構造を見た場合,それぞれ異なっ た T サイトからなる三種類の原子カラムが存在し,それぞれ,A (T1,T3,T6),B (T2,T7),C (T4, T5)となっている.図1右に Zn 含有 CON 型ゼオライトの STEM-HAADF 像([010]入射)を示す. この像は0.15 nm 程度の空間分解能をもち,上記の三種類の原子カラムを十分区別できる STEM-HAADF 像となっている.また,図1左の星印で示した4員環を構成する4つの原子カラムAは, 他のカラム(BとC)と比べて単位格子当たりの原子数が多く,STEM-HAADF 像中でより明るい コントラストとしてイメージングされている.



図1 CON 型ゼオライトの骨格構造(左, T サイトのみ示してある). STEM-HAADF 像(右). 参考文献

- 1) A. Mayoral, et al., ChemCatChem, 5 (2013) 2595.
- 2) IZC-SC web site: http://www.iza-structure.org/databases/

# 高分解能 STEM によるナノ材料の原子構造解析

松村 晶<sup>1,2,3</sup>、山本知一<sup>2,3</sup>、鳥山誉亮<sup>1</sup>、工藤昌輝<sup>1</sup> <sup>1</sup>九州大学超顕微解析研究センター、<sup>2</sup>同 大学院工学研究院, <sup>3</sup>JST-ACCEL syo@nucl.kyushu-u.ac.jp

平成 25 年度に九州大学に導入された高分解能走査・透過電子顕微鏡は、5次の球面収差まで補 正する新鋭の収差補正器を搭載しており、ナノ粒子やカーボン材料、ソフトマテリアルなど多様 な物質に対して原子分解能での構造・状態解析を可能にしている。この装置は最近 JEM-ARM200F ACCELARM として市販化された。順調に稼働しており、本プラットフォームでの様々なナノ物 質の微細構造解析に広く用いられている。本講演では、利用課題の遂行を通して追求してきた標 題に関する可能性について紹介したい。

STEM では電子ビームを試料上に走査して画像を取得するため、その間に試料が変位すると画像に歪みが生じてしまう。そのため、観察する試料領域を高速で繰り返しビーム走査して取得した複数の画像を重ね合わせることによって、試料ドリフト等の機械的不安定性による像の歪みを抑える手法が用いられている。図1は、金ナノロッドにパルスレーザーを照射して球状化した粒子のHAADF-STEM 像である。電子照射による表面原子のスパタリングを抑えるために加速電圧を120 kV に設定したが、それぞれの原子コラムの配置が明瞭に観察されているとともに、像の歪みがほとんど見られない。それぞれの原子コラムの像強度を2次元ガウス分布で近似してその頂点を原子コラム位置とすると、図1では±4 pm の精度でそれらの位置が決定される。レーザー光照射によって多重双晶構造が導入され、その交点付近では原子位置が大きく変位している様子が見られる。図2は、多重双晶交点からの距離とともに原子変位がほぼ線形に緩和していることを示している。[K. Aso, et al., Microscopy, 65, 5, 391-399, (2016).]

合金の多成分化によって新たな機能を有するナノ粒子の開発研究が世界的に盛んに行われている。合金粒子の構造・状態解析では局所的な元素組成が因子として存在する。一般にSTEMでの 組成分析ではエネルギー分散型X線スペクトル解析(XEDS)が用いられ、その検出効率は近年大 きく改善された。一方で研究対象も2元系から3元系へと拡張してきており、成分数の増加によ ってますます XEDS の検出効率と測定精度の向上が求められている。講演では、STEM-XEDS に よるナノ合金粒子の局所組成測定に関する最近の進展についても紹介する。



図 2 (右): 多重双晶交点からの距離の関数としての 変位方向 (b,c,d) と変位の大きさ (c,e,g).

# 放射線照射高分子のナノ構造評価

 岡 壽崇<sup>1,2</sup>、小野寺 花梨<sup>2</sup>、木野 康志<sup>2</sup>、関根 勉<sup>1,2</sup>
 <sup>1</sup> 東北大学高度教養教育・学生支援機構、<sup>2</sup> 東北大学大学院理学研究科 kotobuki@m.tohoku.ac.jp

#### 1. はじめに

原子力発電所などの放射線利用施設では、ポリエチレンをはじめとする高分子材料を絶縁材料 として利用している[1]。これらの材料は放射線環境下では架橋や切断、酸化などの化学構造変化 を起こし物性が変化するが、放射線の照射効果は未解明な部分が多い。そこで本研究では、電子 線照射ポリエチレンの照射中および長期保存中の物性変化とナノ構造の関係を調べることとした。

#### 2. 実験

高密度ポリエチレン(密度 0.951 g cm<sup>-3</sup>)に量研機構・高崎研で真空中・室温で電子線を照射した。試料は測定直前に開封し、その後は大気中で保存した。照射直後から継続的にゲル分率測定、赤外分光測定、陽電子消滅寿命測定を行った。陽電子消滅寿命測定は、バルク用の測定装置のほか、ナノテクノロジープラットフォーム・微細構造解析プラットフォームにおいて産総研で公開している陽電子マイクロプローブアナライザー(PPMA)で行った。

#### 3. 結果と考察

ゲル分率測定の結果から、吸収線量が高いほど架橋度合が高いこと、また、長期保存後にゲル 分率が低下したことから、長期保管中に切断反応が進行していることが示唆された。赤外分光測 定の結果から、照射直後は試料中に溶存していた酸素との反応による酸化がみられ、さらに長期 保管中にも酸化が進行することがわかった。これらの結果から、長期保管中の切断は照射後に進 行した酸化が原因と推察された。また、陽電子消滅寿命測定の結果から、オルト-ポジトロニウム (o-Ps、材料中のサブナノメートルサイズの自由体積空孔内で消滅)の生成割合 I<sub>3</sub> は、照射直後 においては線量が高い試料ほど低く、長期保存中にも特に高線量試料において減少することがわ かった。

そこで I<sub>3</sub>とゲル分率の関係を調べたところ、照射直後では、ゲル分率の増加にともない I<sub>5</sub>が直 線的に減少した。また、長期保存後にこの直線関係はゲル分率と I<sub>5</sub> が低い方向にシフトした[2]。 高分子中の Ps 生成は、ラジカルや極性基の存在によって阻害される [3,4]。照射直後はカルボニ ル基(極性基)の収量が小さいため、照射直後の I<sub>5</sub>の減少は照射によって生じたラジカルによる ものと考えられる。一方、長期保存後は主に酸化による切断によってゲル分率が、カルボニル基 の増加によって I<sub>5</sub> がそれぞれ減少したためと考えられる。このように I<sub>5</sub> はラジカルや極性基など の複合的な効果によって変化するため、今後はこれらの効果を独立に評価し、I<sub>5</sub> の変化に対する 寄与を精確に調べていく必要がある。

- 1) Y. Ohki, T. Yamada, N. Hirai, IEEE Trns. Dielectr. Insul., 20, 2099 (2013).
- 2) K. Onodera, T. Oka, Y. Kino, T. Sekine, J. Phys. Conf. Ser. (in press).
- 3) K. Ito, Y. Kobayashi, A. Nanasawa, Appl. Phys. Lett., 82, 654 (2003).
- 4) Y. Kobayashi, W. Zheng, K. Hirata, T. Suzuki, Radiat. Phys. Chem., 50, 589 (1997).

# 大面積展開可能な水分解光触媒系の構築

久富隆史<sup>1,2</sup>、Wang Qian<sup>1,2</sup>、中林麻美子<sup>3</sup>、柴田 直哉<sup>3</sup>、片山正士<sup>1,2</sup>、嶺岸耕<sup>1,2</sup>、堂免一成<sup>1,2</sup> <sup>1</sup>東京大学大学院工学系研究科化学システム工学専攻、<sup>2</sup>人工光合成化学プロセス技術研究組合、

# 3東京大学大学院工学系研究科総合研究機構

### hisatomi@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp

#### 1. 緒言

半導体光触媒粉末を用いた太陽光照射下での水の分解反応は、再生可能な水素を大規模に製造 する技術として盛んに研究されている。最近、演者らは高効率で拡張性に優れる水分解用光触媒 系として、粒子転写法により水素生成光触媒と酸素生成光触媒の粉末が導電層に埋め込まれた光 触媒シートを検討している 1)。中でも、SrTiO<sub>3</sub>:La,Rhを水素生成光触媒、BiVO<sub>4</sub>:Moを酸素生成光 触媒とする光触媒シートは、Zスキーム型水分解反応において 1.1%の STH を示す。本講演では、 光触媒シートの構造と水分解反応特性を検討した結果について述べる。

#### 2. 実験

SrTiO<sub>3</sub>:La,Rh と BiVO<sub>4</sub>:Mo の粉末懸濁液をガラス板に滴下し、350 nm 厚の Au 薄膜を蒸着した。 両面カーボンテープを張り付けたガラス板を用いて光触媒粉末と Au 薄膜の接合体をはがし取り、 超音波処理により余剰の光触媒粒子を取り除いて光触媒シート(SrTiO<sub>3</sub>:La,Rh/Au/BiVO<sub>4</sub>:Mo)を 得た(図 1a)。光触媒シート試料をサーマル電界放出形走査電子顕微鏡(JSM-7001FA、JEOL)に より SEM-EDS 分析した。

#### 3. 結果

図1に示すとおり、光触媒シート表面にはSrTiO<sub>3</sub>:La,Rh 粒子(Sr 成分)と比較的大きいBiVO<sub>4</sub>:Mo 粒子(Bi 成分)がミクロンサイズの領域を形成し、入り混じって Au 上に固定化されている様子 が観察された。この光触媒シートに Ru 系助触媒を光電着して可視光や疑似太陽光を照射すると、 純水が水素と酸素に2:1の化学量論比で持続的に分解された。



図1 光触媒シートの(a)作製手順と(b-f) SEM-EDX マッピング像。(b) SEM 像、(c) Bi 分布、(d) Sr 分布、(e) Au 分布、(f) (c-e)の重ね合わせ。文献 1)より許可を得て転載。

#### 参考文献

1) Wang et al., Nat. Mater. 2016, 15, 611.

# ポスター発表

# 微細構造解析プラットフォーム NP-P1~NP-013

先進材料イノベーションを加速する最 先端計測基盤技術の開発プロジェクト AC-P1~AC-P66

# 北海道大学 微細構造解析プラットフォーム支援事例

大塚俊明<sup>1</sup>、松尾保孝<sup>2</sup>、王永明<sup>1</sup>、アグススパギョ<sup>1</sup> <sup>1</sup> 北海道大学創成研究機構、<sup>2</sup> 北海道大学電子科学研究所

nanoplat@cris.hokudai.ac.jp

#### 1. はじめに

北海道大学微細構造解析プラットフォームは(1) X 線光電子分光装置,オージェ電子分光装置といった表面分析装置による表面構造解析支援、(2)2 台の高エネルギーイオン加速器を持つ世界に唯一の超高圧電子顕微鏡を含めた多種多様な電子顕微鏡群と SEM-FIB などの試料加工装置の組み合わせによる内部構造・3 次元構造解析支援、(3)超高真空・極低温・強磁場 SPM を用いた環境制御下測定や超高速時間分解光電子顕微等による電子状態解析支援を行っている。

本発表では、平成27年度に実施した支援事例の一部を報告する。

# 2. Ag 基板上に吸着した有機ラジカル分子(TTTA)の構造解明 (名古屋大学大学院理学研究科 江口敬太郎,阿波賀邦夫)

有機ラジカル分子である 1,3,5-2,4,6-triazapentalenyl (TTTA; 図 1(a)) は、有機エレクトロニクス/スピントロニクスの材料として有望とさ れている。本課題では Ag(111)基板上に成膜した TTTA 分子膜の構 造を解明するため、in-situ STM 観察を行った。STM 像の図 1(b)より TTTA は粒子状に成長するのではなく、平坦性を保ちながら膜状に 成長することが分かった。また、 TTTA 薄膜内には無秩序(領域 I) および秩序(領域 II と領域 III) な構造を示す領域が観察された。 秩序領域 II では 3 回対称性を示す構造体が 2 次元的に配列を形成(2 種類のドメイン a と b がある)、領域 III では 2 本の鎖が 1 次元的 に配列した構造が形成されていることがわかり、マクロ的な観察 では分からない構造の不均一性が電子状態への影響を与えてい ることが示唆された。

(a) S N.

### 3. 金ナノ粒子の自己集合体構造解析(北海道大学電子科学研究所 W. Jinjian

W. Jinjian, 飯田良, 三友秀

(b) Ag(111) 基板上に成長した

TTTA 分子膜の STM 像

ΠĤ

(a) TTTA の化学構造

#### 之,新倉謙一,居城邦治)

本課題では、金ナノ粒子の表面化学修飾に着目し、 新規のフッ素系誘導体を導入した金ナノ粒子により 形成される階層構造を有する粒子集合化構造につい て種々の電子顕微鏡を用いた構造解析を行った。走査 型透過電子顕微鏡(STEM)を用いた観察を行うこと により、二次電子像で表面に存在する 5nm の金ナノ 粒子、透過像観察により 30nm の金ナノ粒子が内部に 存在することが明らかとなり、それぞれのサイズ の金ナノ粒子が自然に分離した Yolk/shell 構造(卵 の黄身と殻に相当する構造)になることがわかっ た。



A.

図 1

図 2 Yolk/shell 構造の自己集合体金ナノ粒子の (a)SEM 像, (b) HAADF-STEM 像, (c) 予想され る Yolk/shell 構造の自己集合体機構

# 共用・計測 合同シンポジウム 2017 NP-P2 Evidence of preferential precipitation of bcc-Fe around Cu clusters in nanocrystalline soft-magnetic Fe<sub>85.2</sub>Si<sub>1</sub>B<sub>9</sub>P<sub>4</sub>Cu<sub>0.8</sub> alloy

Masahiko Nishijima<sup>1</sup>, Makoto Matsuura<sup>2</sup>, Kana Takenaka<sup>2</sup>, Akira Takeuchi<sup>2</sup> and Akihiro Makino<sup>2</sup> <sup>1</sup>The Electron Microscopy Center, Technology Center Research & Education Activities, Tohoku University <sup>2</sup> Research & Development Center for Ultra High Efficiency Nano-crystalline Soft Magnetic Material, Institute for Materials Research, Tohoku University,

ute for Waterials Research, Tonoku Onivers

m.nishijima@imr.tohoku.ac.jp

The nanocrystallization process of the Fe<sub>85.2</sub>Si<sub>1</sub>B<sub>9</sub>P<sub>4</sub>Cu<sub>0.8</sub> (NANOMET<sup>®</sup>) alloy which exhibits superior soft-magnetic properties [1,2] was investigated by X-ray absorption fine structure (XAFS) of the Cu and Fe K-edges, high energy X-ray diffraction (HE-XRD) and transmission electron microscopy (TEM). Preliminary examination revealed that the alloy formed into an amorphous structure by melt-spun and exhibited its best soft-magnetic properties by annealing at 420°C for 600 s (termed as A-420). Observations by TEM show that A-420 exhibits homogeneously distributed  $\alpha$ -Fe nanocrystallites with around 12 nm in grain size which are embedded in an amorphous matrix. Results of the XAFS measurements show that fcc Cu-clusters are formed at 340 °C and the local structure around Fe atoms in the sample annealed at 380 °C (termed as A-380) begins to transform from amorphous to bcc Fe at a lower temperature than the onset temperature of the first crystallization ( $Tx_1=434$  C). Further observations by HEXRD and TEM of A-380 show that quite a small number of bcc-Fe crystallites are precipitated in the amorphous matrix as shown in Fig. 1 for TEM image and the corresponding selected area diffraction pattern where the image differs from those of as-Q and A-420 for comparison. It is possible that a preliminary precipitation of bcc-Fe in A-380 is induced by the presence of fcc Cu clusters which are formed below 380°C. The XANES spectra of the Cu and Fe K-edge were fitted with linear combination scheme to estimate the fraction of bcc-Fe precipitates. The fitting results of the as-quenched (as-Q) and the A-420 data to that of A-380 revealed that the fractions of precipitation of bcc-Fe are evaluated to be 0.77 around Cu atoms and 0.21 around Fe atoms in A-380. These results clearly suggest that bcc-Fe is preferentially precipitates around Cu atoms.



Fig.1 TEM images of precipitated bcc-Fe in the amorphous matrix for the A-380 together with the as-Q and A-420, respectively

#### 

Fig.2 (a) Linear combination fitting results of A-380 using XANES spectra of the Cu K-edge for that of A-420 and (b) the degree of precipitation of bcc-Fe at around Cu and Fe atoms, which is estimated by the linear combination fitting using XANES spectra of the Cu and Fe K-edge, respectively.

#### References

- A. Makino, T. Kubota, K. Yubuta, A. Inoue, A. Urata, K. Matsumoto, and S. Yoshida, J. Apply. Phys. 109 (07A302-1-07A302-5) 2011.
- 2) A. Makino, H. Men, T. Kubota, K. Yubuta, and A. Inoue, Mater. Trans. 50, 204-209 (2009).

### Role of Mg dopant played in NiO epitaxial thin film

Yanna Chen,<sup>1, 2</sup> Osami Sakata,<sup>1, 2, 3</sup> Ryosuke Yamauchi,<sup>3</sup> Anli Yang,<sup>1</sup> Loku Singgappulige Rosantha Kumara,<sup>1</sup> Chulho Song,<sup>1</sup> Munetaka Taguchi,<sup>4</sup> Toshiaki Ina,<sup>5</sup> Yoshio Katsuya,<sup>1</sup> Hiroshi Daimon,<sup>4</sup> Akifumi Matsuda,<sup>3</sup> and Mamoru Yoshimoto<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Synchrotron X-ray Station at SPring-8, Research Network and Facility Services Division, National Institute for Materials Science (NIMS), <sup>2</sup>Synchrotron X-ray Group, Research Center for Advanced Measurement and Characterization, NIMS, <sup>3</sup>Department of Materials Science and Engineering, School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology, <sup>4</sup>Material Science, Nara Institute of

Science and Technology (NAIST)

CHEN.Yanna@nims.go.jp

Nickel oxide thin films are attractive for application in devices like light-emitting diodes and solar cells. Doping Mg element modulates the optical property of nickel oxide films. However, the effects of Mg dopant on the structure and properties of the resulting thin films are currently poorly understood <sup>[1-3]</sup>. In this study, we examine the lattice distortion and electronic structure of nickel oxide thin films doped with different contents of magnesium. We fabricated epitaxial nickel oxide thin films doped with different contents of magnesium on sapphire substrates, and then used thin-film synchrotron X-ray diffraction (XRD), X-ray absorption spectroscopy (XAFS) and hard X-ray photoelectron spectroscopy (HAXPES) to examine their structure and properties. The lattice of Mg<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>O thin film is expanded along the in-plane direction with Mg content increasing, because Mg ions mainly substitute the in-plane Ni sites. We introduced Debye-Waller factor to describe atomic order, and found that Debye temperature and atomic order parameter decrease with Mg content increase. Electronic structure strongly depend son the Mg content and changed features mainly result from the reduction of Zhang-Rice bound state on Mg doping. These lattice and electronic information corresponds to excellent UV-vis transmittance of Mg<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>O thin films over the large Mg dopant content.

#### References

 H. Nishitani, K. Ohta, S. Kitano,
 R. Hamano, M. Inada, T. Shimizu,
 S. Shingubara, H. Kozuka, and T.
 Saitoh, Appl. Phys. Express 8 105801 (2015).

2) R.C. Boutwell, M. Wei, A. Scheurer, J.W. Mares, and W.V. Schoenfeld, Thin Solid Films 520 4302 (2012).

3) C.A. Niedermeier, M. Rasander,S. Rhode, V. Kachkanov, B. Zou,N. Alford, and M.A. Moram,Scientific Reports 6 31230 (2016).



Figure 1. (a-b) Out-of-plane and in-plane d-spacing, (c) lattice deviation from the ideal cubic structure, (d) schematic of the in-plane and out-of-plane nearest-neighbor atomic Ni-Ni distance and Ni-O nearest-neighbor atomic distance, (e-f) experimental nearest-neighbor atomic distance.

# 金属蒸気触媒 CVD によるグラフェンの 絶縁基板上直接合成とデバイス応用

村上勝久<sup>1,2,3</sup>、田中駿丞<sup>2</sup>、飯島拓也<sup>2</sup>、長尾昌善<sup>1</sup>、根本善弘<sup>3</sup>、竹口雅樹<sup>3</sup>、山田洋一<sup>2</sup>、 佐々木正洋<sup>2</sup>、藤田淳一<sup>2</sup>

1 産業技術総合研究所、2 筑波大学、3 物質・材料研究機構

murakami.k@aist.go.jp

【研究背景】グラフェンは高い電子移動度、優れた光透過率を有することから、次世代高速ト ランジスタや透明電極など様々な分野での応用が期待されている。これらの応用では、層数を制 御した結晶性の良いグラフェンの大面積合成が重要な課題となっている。現在最も有力な大面積 グラフェン合成手法は Cu 基板上への CVD(Chemical Vapor Deposition)合成であるが、Cu 基板から 絶縁基板上へのグラフェン転写プロセスが必要となる。我々の研究グループでは、Ga 蒸気を触媒 として用いた CVD によって絶縁基板上に大面積のグラフェンを直接合成する手法を見出し[1]、 合成手法の確立とグラフェンを用いたデバイスへの展開を計画している。

【実験方法】石英管加熱炉内に Ga のリザーバーとサファイア基板を配置し、常圧下で炉管内 にメタンとアルゴンガスを導入し 1050 度で加熱すると、サファイア基板表面は Ga 蒸気とメタン ガスの混合雰囲気に暴露され、表面全体にグラフェンが合成される。合成したグラフェンは PMMA と KOH を用いた転写法によってカーボン支持膜付きグリッドメッシュに貼り付けた。グリッドメ ッシュに貼り付けたグラフェンを加速電圧 80 kV の球面収差補正付き高分解能透過型電子顕微鏡 (JEM-ARM200F)を用いて観察した。

【実験結果】図1に合成グラフェンの TEM 像を示す。合成したグラフェンはドメイン内部では 結晶欠陥の無い完全な結晶性を有していることが分かった(図1(a))。また、大部分が単層のグラ フェンであることが分かった。更に、電子線回折スポットそれぞれ4点(A, B, C, D)を選択して、 暗視野像で観察した像から、グラフェンのドメインサイズは幅 50~200 nm 程度であることを明ら かにした(図1(d))。当日の発表では本グラフェン合成手法を用いて合成したグラフェンのデバイス 応用例として、低真空・低電圧で動作可能な GOS(Graphene/Oxide/Semiconductor)構造の平面型電 子放出デバイス[2]についても発表する予定である。





図1:(a)金属蒸気触媒 CVD で絶縁基板上に直接合成した単層グラフェンの高分解能 TEM 像(b) グラフェンの暗視野像。挿入した回折像のA~Dの4つスポットの重ね合わせ。

- K. Murakami, S. Tanaka, A. Hirukawa, T. Hiyama, T. Kuwajima, E. Kano, M. Takeguchi, and J. Fujita, Appl. Phys. Lett. 106, 93112 (2015).
- K. Murakami, S. Tanaka, A. Miyashita, M. Nagao, Y. Nemoto, M. Takeguchi, and J. Fujita, Appl. Phys. Lett. 108, 83506 (2016).

# Al 系準結晶近似結晶の陽電子消滅法を用いた構造解析

中島諒<sup>1</sup>, 鈴木秀平<sup>1</sup>, 高際良樹<sup>2</sup>, 金沢育三<sup>1</sup>,

O'Brian<sup>3</sup>,小林慶規<sup>3</sup>,鈴木良一<sup>3</sup>,大島永康<sup>3</sup>,木村薫<sup>4</sup>

<sup>1</sup> 東京学芸大学,<sup>2</sup>物質・材料研究機構,<sup>3</sup>産業技術総合研究所,<sup>4</sup>東京大学・新領域

#### a120345f@st.u-gakugei.ac.jp

#### 1. 緒言

準結晶は周期性を持たない物質で,詳細な構造は近縁物質である近似結晶から類推されている. しかし,近似結晶は巨大単位胞をもつ複雑構造物質なため,X線回折により正確な占有率を得る ことが困難である.これに対して,陽電子消滅法は周期性にとらわれない構造測定法で,空孔の 存在に敏感性をもつ.さらに Al系準結晶に対する陽電子消滅法では,陽電子が Al 正 20 面体クラ スターの中心に捕獲されることが判明している[1].

これらのことから、本系統に陽電子消滅法を使用することで、準結晶から近似結晶間で共通す るクラスター構造の中心の情報が得られる[2,3].本系統ではすでに MI クラスターP 型構造物質の 研究結果が出揃っており、もう1つの構造である F 型の研究結果が必要である.今回の研究では、 F 型のうち AlPdRu 系について準結晶、(2/1,1/0)-近似結晶の測定を行った.

#### 2. 実験方法

本研究では、産業技術総合研究所分析計測標準研究部門、X線・陽電子計測研究グループの垂 直型陽電子欠陥測定装置を使用した. 試料はすべてアーク溶解により作製し、熱処理を行った. その後、X線回折による相同定で単相と判断されたものを使用した. 陽電子の入射エネルギーは 1.5, 4, 6, 10, 15 keV とし、表面付近からバルク領域までの測定を実施した. 寿命値は2成分解 析により算出した.

#### 3. 結果と考察

寿命値解析の結果, すべての試料で高い検出強度をもつ単空孔の存在が確認された. 準結晶では 15 keV において単空孔のみが検出され, 2/1-近似結晶では 4 keV 以降の検出率が変化しなかった. また 1/0-近似結晶では入射エネルギーの大きさに従って単空孔成分の検出率が増加する傾向が確認された. 寿命値の第 2 成分は低濃度の長寿命成分で, Al 正 20 面体準結晶系において普遍的に見られる成分と同一であった.

以上のことより、AlPdRuのすべての試料について同種の構造的単空孔が確認され、その濃度は 準結晶が最も大きく、2/1-近似結晶、1/0-近似結晶の順に小さくなるという結果を得た.この構造 と空孔の関係は、先に測定された AlPdMn(Si)系と同じ傾向をもつ.したがってF型構造をもつ

Al 正 20 面体準結晶系における共通の構造的傾向だと考えられる.

#### 4. その他・特記事項

本研究は,H27 年度文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業試行的利用により援助されました.また,産業技術総合研究所分析計測標準研究部門,X線・陽電子計測研究グループの小林慶規様,O'Rourke Eugene Brian 様,鈴木良一様,大島永康様に多大な支援を頂きました.

#### 5. 参考文献

[1]K. Sato et al., Phys. Rev. B 68, 214203(2003).

[2]I. Kanazawa et al., Phys. Rev. Lett. 79, 2269(1997).

[3]K. Sato et al., Phys Rev. B 59, 6712(1999).
# 1000 時間以上安定に動作する水分解用 BiVO4 粉末光アノードの開発

久富隆史<sup>1,2</sup>、况永波<sup>1,2</sup>、賈慶鑫<sup>1,2</sup>、馬貴軍<sup>1,2</sup>、嶺岸耕<sup>1,2</sup>、西山洋<sup>1,2</sup>、中林麻美子<sup>3</sup>、 柴田直哉<sup>3</sup>、山田太郎<sup>1,2</sup>、工藤昭彦<sup>2,4</sup>、堂免一成<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>東京大学大学院工学系研究科化学システム工学専攻、<sup>2</sup>人工光合成化学プロセス技術研究組合、 <sup>3</sup>東京大学大学院工学系研究科総合研究機構、<sup>4</sup>東京理科大学理学部第一部応用化学科

## hisatomi@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp

#### 1. 緒言

光触媒を用いた水の分解反応は太陽エネルギーを利用した再生可能な水素の製造法として盛ん に研究されている。粉末光触媒からなる系は比較的安価な手法で大面積展開が可能であると期待 され、高活性化と安定性の向上が望まれる。最近、演者らは酸素生成助触媒の自己再生機能によ り 1000 時間以上にわたり高活性を維持する BiVO4 光触媒粉末光アノードを報告した 1)。本発表 では、BiVO4 光触媒粉末光アノードの構造と水分解反応特性を検討した結果について述べる。

#### 2. 実験

液相法で Mo ドープ BiVO4 (Mo:BiVO4) を合成し、粒子転写法により Ni (0.5 μm 厚) 及び Sn (4 μm 厚) をそれぞれコンタクト層、コンダクタ層とする Mo:BiVO4/Ni/Sn 光アノードを作製した。試料電極を pH 9 に調整したホウ酸カリウム緩衝液中、+0.6 V vs. RHE に保持して疑似太陽光 を照射し活性化した。活性化後の試料の TEM 像及び STEM-EDS マッピング像を透過電子顕微鏡 (JEM-2800、JEOL) を用いて観察した(図 1)。

## 3. 結果

活性化後の試料最表面には部分的に溶解した Ni コンタクト層に由来する 5 nm 程度の厚さの非 晶質 Ni 助触媒層が観察された。この助触媒層中には電解質溶液中の不純物に由来する Fe 成分も 含まれることが EDS 及び XPS により確認された。NiFe 助触媒が担持された Mo:BiVO<sub>4</sub>/Ni/Sn 光ア ノードは Ni コンタクト層から持続的に供給される Ni 成分により NiFe 助触媒が自己再生するため に、1000 時間以上にわたり酸素発生に由来する光電流を維持できたと考えられる。



図 1 Mo:BiVO<sub>4</sub>/Ni/Sn 光アノードの(a) TEM 像及び(b) STEM-EDS マッピング像。スケールはそ れぞれ(a) 5 nm 及び(b) 20 nm。文献 1)より許可を得て転載。

## 参考文献

1) Kuang et al., Nat. Energy 2016, 2, 16191.

# 東京大学微細構造解析プラットフォームにおける研究支援

中村 一彦 東京大学大学院工学系研究科総合研究機構 nakamurakzh@sogo.t.u-tokyo.ac.jp

東京大学微細構造解析プラットフォームは、電子顕微鏡をはじめ、表面分析装置、結晶構造解 析装置、電磁特性測定装置、光学特性測定装置など、様々な分野の装置を取り揃えており、アン ダー・ザ・ワン・ルーフで多角的な分析ができるのが大きな特長である。

電子顕微鏡は走査透過型電子顕微鏡(STEM)、透過型電子顕微鏡(TEM)、走査型電子顕微鏡(SEM) が設置されており、各種の用途に応じて利用されれている。特に STEM/TEM では平成 23 年度補 正予算で導入された2台を始めとする JEM-ARM200F(日本電子)4台が稼働しており原子分解能観 察・分析に活用されている。また、汎用的な観察・分析ができる JEM-2800(日本電子)、生物試料 の観察が可能なクライオ TEM JEM-2100F(日本電子)なども利用され、成果を挙げている。

結晶構造解析装置は薄膜、粉末用に SmartLab(リガク)3 台、単結晶用に VariMax Dual(リガク)、さらに高精度の解析向けに SuperLab(リガク)が設置されている。この他に表面構造評価用 多機能 X 線回折装置として ATX-G Ulra18 型(リガク)などが設置されている。

電磁特性測定装置としては超伝導マグネット中で電気輸送特性や磁気特性が測定できる PPMS-14LHatt(日本カンタム・デザイン)、環境制御マニュアルプローバステーション(東陽テクニカ) など、光学特性測定装置としては分光エリプソメータ M-2000DI-T (J.A.Woolam) などを設置して いる。

また、超微量元素計測システムとして空間分解能 50nm の NanoSIMS50L(アメテック)を設置しており、半導体、セラミックス等の分析に活用されている。

代表的な利用事例を図1、図2に示す。

共用設備のご利用についてはコーディネート室(info@lcnet.t.u-tokyo.ac.jp)までお問い合わせい ただきたい。



# 超高効率水素製造光触媒を実現した新奇薄膜構造の発見と構造解析

川崎聖治<sup>2</sup>、高橋竜太<sup>2</sup>、Mikk Lippmaa<sup>2</sup> 山本剛久<sup>1</sup>、中尾知代<sup>1</sup>、榎本早希子<sup>1</sup>、中野美恵子<sup>1</sup>、荒井重勇<sup>3</sup> <sup>1</sup>名古屋大学、<sup>2</sup>東京大学

#### yamataka@numse.nagoya-u.ac.jp

#### 1. 概要

Lippmaa (東京大学) らによって開発された光吸収量に対して従来比4倍の光触媒効率を実現 する Ir-doped SrTiO<sub>3</sub>薄膜の構造解析を、精緻な TEM 試料加工を含めて行った。薄膜断面/平面方 向から構造観察を行った結果、Ir 金属ナノピラーが薄膜中に自律成長した予想もしていなかった 構造であることを突き止めた。この構造解析が決め手となり、光触媒機能の機構解明、薄膜成長 条件の確定、さらなる物質探索への道が開かれることとなった。この成果は、*NATURE COM*.、日 経テクノロジー等の6紙への掲載、「時代を刷新する会」からの説明依頼を受けた。東京大学産 学連携本部において、産学連携展開が進行中である。

#### 2. 目的

Lippmma らの研究グループは、従来比4倍の光触媒効率を実現する画期的な Ir-doped SrTiO<sub>3</sub> 薄膜を成長させることに成功した。AFM 観察の結果、薄膜表面にナノドットが存在することが分かっていたが、この構造からは、どうしてもこの高い光触媒効率を説明することができなかったため、STEM を用いたより高い分解能での構造解析を行うこととなった。

#### 3. 観察結果

HAADF-STEM 観察の結果、AFM で観察されていた表面ナノドット状のものは、薄膜中に 自律成長したナノピラーであることが明らかとなった。これらのナノピラーは、5nm ほどのロッ

ド状で薄膜を貫通しており、 EELS 計測から、Ir 金属であ ることなどが突き止められ た。

光励起によって電子/ 正孔が生成し、この正孔が薄 膜表面に露出したナノピラ ー先端部分で、 $H_20 \rightarrow 0_2 \sim 0$ 分解を促進させた、と考えら れる。この機構は、 HAADF-STEM 観察による構造 解析結果が決め手となった。



#### 4. 成果のインパクト

独特のナノピラー構造に起因した水素製造のための光触媒効機構、そして、従来比4倍もの高 い効率が注目され、Nature Com.や日経テクノロジー等の6紙などに掲載され、平成28年度のナノ テクノロジープラットフォームの6大成果にも選ばれた。

参考文献: NATURE COMMUNICATIONS (DOI:10.1038/ncomms11818, 2016)

清村 勤、小川 哲也、倉田 博基 京都大学 化学研究所 nanoplat@eels.kuicr.kyoto-u.ac.jp

#### 1. はじめに

国立大学法人京都大学における微細構造解析プラットフォームでは、特色ある最先端の透過電子顕微鏡を用いた各種ナノ材料や有機、無機物質で合成された先端機能性材料の微細構造解析と 元素分析を主な研究領域として支援を行っている。支援装置として、化学研究所に設置されている3台の透過電子顕微鏡を登録し、装置の特性を生かした支援を実施している。

#### 2. 共用機器

極低温高分解能透過電子顕微鏡、球面収差補正透過電子顕微鏡、モノクロメータ搭載低加速原 子分解能分析電子顕微鏡の3台の透過電子顕微鏡ならびに、試料作製装置群として、集束イオン ビーム装置、精密イオン研磨装置、ミクロトーム、ディンプリング装置の4種を共用している。 電子顕微鏡用試料を作製する段階からの支援というニーズにも応えられる体制をとっている。

#### 3. 利用事例

GaPナノ構造体の TEM 観察(京都大学・下間靖彦)<sup>[1]</sup>

GaP 基板内部にフェムト秒レーザーを集光照 射すると、集光部に光誘起された構造が生じる。 研磨ならびに FIB によりこの構造体をサンプリ ングし、TEM による構造の評価を行った。

アモルファス化が見られるものの、ナノ周期 で結晶構造が立方晶(低密度相)から c 軸方向 に6倍周期で繰り返しをもつ六方晶(高密度相) に変化していることがわかった。

[1] Y. Shimotsuma et al., Appl. Phys. A **122**, 159 (2016)



GaP ナノ構造体断面の光学顕微鏡像, SEM 像, TEM 像および領域 P1, P2, P3 における FFT 像

鉛系新規高温超伝導薄膜の層状構造観察(京都大学・小森祥央)<sup>[2]</sup>

鉛系銅酸化物高温超伝導体(Pb,Cu)Sr<sub>2</sub>(Y,Ca)Cu<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Pb1212)の c 軸 方向に交互に積層された超伝導層と絶縁層の層状構造の STEM 観 察を行った。Pb, Cu サイトの輝度は、どの部分においても共通で あるため、それぞれは、面内方向、面直方向の両方において、ラ ンダムに置換されていることが示唆された。Pb1212 は微視的には PbSr<sub>2</sub>(Y,Ca)Cu<sub>2</sub>O<sub>7</sub> と CuSr<sub>2</sub>(Y,Ca)Cu<sub>2</sub>O<sub>7</sub> がランダムに配置された結晶 構造となっており、Pb と Cu の組成に応じてこの比率が変化し超 伝導異方性や c 軸電流電圧特性に影響を及ぼすと考えられる。 [2] S. Komori et al., Supercond. Sci. Technol. **29**, 085007 (2016)



Pb1212 薄膜の STEM 像

# クライオ HRTEM を用いた電子線照射 C<sub>60</sub>単結晶薄膜の構造解析

 増田秀樹<sup>1</sup>、保田英洋<sup>2</sup>、尾上順<sup>3</sup>
 <sup>1</sup>物質・材料研究機構、<sup>2</sup>大阪大学、<sup>3</sup>名古屋大学 MASUDA.Hideki@nims.go.jp

#### 1. Introduction

 $C_{60}$ 薄膜に電子線照射することで、1 次元凹凸周期型  $C_{60}$ ポリマーが形成される<sup>1)</sup>。この物質は、 朝永・ラッテインジャー液体挙動など 1 次元金属物性を示すことが知られている。最近、電子線 回折とそのシミュレーション解析から、1 次元ピーナッツ型  $C_{60}$  ポリマー(図1)の結晶構造は  $C_{60}$ の面心立方格子(FCC)構造を 1 次元方向に縮めた斜方晶格子(BCO)、および積層欠陥が導 入されて形成する六方稠密に基づく単斜晶格子(HCP-m; 歪んだ HCP)の混合モデルで説明でき ることが明らかになった<sup>2)</sup>。本研究では、クライオ透過型電子顕微鏡法と低電子線照射法を用い て、先行研究<sup>2)</sup>で観察した試料を低温(80 K)かつ低電子線照射量で高分解能観察した<sup>3)</sup>。

#### 2. Methods

超高真空チャンバー内でマイカ基板上に作製した[111]FCC 配向 C<sub>60</sub>単結晶薄膜に、低加速電子線 照射処理し、1 次元 C<sub>60</sub>ポリマー膜を作製した。その場赤外分光測定を用いて C<sub>60</sub>の重合化を確認 した。試料を大気中に取り出して Cu メッシュ上に移したのち、試料温度: 80 K、電子線照射量: 20 × 10<sup>20</sup> m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> にて透過電子顕微鏡観察した。

#### 3. Results & Discussion

図2に、電子線照射した C<sub>60</sub>単結晶薄膜の高分解 能像とその各領域でのフーリエ変換図形を示す。観 察領域によって異なる 4 つの格子縞が観察された。 領域 A では、0.46 nm の狭い格子縞が得られた。こ れは C<sub>60</sub>の(220)<sub>FCC</sub>に対応していた格子縞の一つで、 重合方向の分子間距離が 0.92 nm であることを示す。 この値は、電子線回折での値(0.93 nm)<sup>2</sup>とよく一 致する。その他の領域 B-D では、0.88 nm の 3 回対 称の格子縞が観察された。この間隔は FCC をもと に格子収縮した BCO 格子モデルでは観察されない ため、積層欠陥が導入と対称性の変化を反映した HCP-m 格子モデルが実験結果をよく再現できるこ とがわかった。クライオ透過電子顕微鏡を利用する ことで高分解能観察時の電子線照射損傷を低減で き、より局所的な結晶構造解析が可能になった。

- 1) J. Onoe, et al., Appl. Phys. Lett. 82, 595 (2003).
- 2) H. Masuda, et al., Carbon 81, 842 (2015).
- 3) H. Masuda, et al., Carbon 96, 316 (2016).



図1 1次元凹凸周期型C<sub>60</sub>ポリマー模式図



図2 重合化処理した C<sub>60</sub>単結晶薄膜のク ライオ高分解能像とフーリエ変換図形

# 偏向電磁石ビームラインを利用した結晶 PDF 解析

米田安宏<sup>1</sup>、辻拓也<sup>1</sup>、松村大樹<sup>1</sup>、岡本芳浩<sup>1</sup>、高野公秀<sup>2</sup> <sup>1</sup> 原子力機構物質科学研究センター、<sup>2</sup> 原子力機構基礎エセンター

yoneda@spring8.or.jp

原子力機構は大型放射光施設 SPring-8 の偏向電磁石ビームラインに κ型回折計を設置している。 この回折計を利用した構造解析の一例として原子 2 体相関分布関数法(atomic pair-distribution function, PDF)の結晶試料への適用を紹介する。また原子力機構はこの装置を特に原子力材料へ活 用することを積極的に進めている。以下の研究はマイナーアクチノイド(MA)燃料模擬物質 Dy<sub>1</sub>. <sub>x</sub>Zr<sub>x</sub>N を結晶 PDF 解析によって局所構造解析を行ったものである。

#### 1. サンプル

DyN と ZrN は金属 Dy 及び Zr を水素化した後に、窒素雰囲気中で焼結させることによってペレット状の試料を得た。Dy<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>N は DyN と ZrN を粉砕、混合した後に、再び窒素雰囲気中で焼結させることによって得られたセラミックス状の試料である。

#### 2. 測定

放射光測定は、高エネルギー粉末X線回折実験とX線吸収微細構造(X-ray absorption fine structure, XAFS)を行った。どちらの実験も SPring-8 の偏向電磁石ビームラインで行うことが可能で、 κ型 回折計と XAFS 測定装置を利用した。

#### 3. 結果

Dy0.5Zr0.5NのX線回折パターン及び、岩塩構造 を仮定してフィットした結果を図1に示す。リー トベルト解析からはDy0.5Zr0.5Nの平均構造が得ら れる。図2はDy0.5Zr0.5NのZr-K吸収端XAFSで 得られた動径分布関数である。平均構造で得られ た構造を初期モデルとし、XAFSで得られたZr-N の最近接原子間距離を束縛条件として PDF 解析 を行うことで、簡便に局所構造解析を行うことが できる。本研究で行ったリートベルト法<sup>1)</sup>、 XAFS<sup>2)</sup>、PDF<sup>3)</sup>の解析は全てフリーソフトを利用し て行った。

- 1) RIETAN-FP: リートベルト解析ソフト http://fujioizumi.verse.jp/
- 2) Demeter: XAFS 解析ソフト https://bruceravel.github.io/demeter/
- 3) PDFgui: 結晶 PDF 解析ソフト http://www.diffpy.org/products/pdfgui.html



図 1 Dy<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>N の高エネルギー粉末 X 線 回折パターンと NaCl 構造によるフィッテ ィング結果。インセットは MEM 解析によ る電子密度マップ





# 窒化物半導体結晶成長の放射光その場 X線回折装置

佐々木 拓生<sup>1</sup>、高橋 正光<sup>1</sup> <sup>1</sup>量子科学技術研究開発機構 関西光科学研究所 放射光科学研究センター

sasaki.takuo@qst.go.jp

窒化ガリウム(GaN)に代表される窒化物半導体はLED照明や液晶バックライト、信号灯とし て、近年急速に普及しつつある。さらに、高速スイッチング動作が可能な高周波パワーデバイス としても実証段階に達しており、その応用範囲の拡大がなお一層期待されている。このように、 GaN を発光ならびにパワーデバイスとして用いることにより、従来のシリコン(Si)やガリウム ヒ素(GaAs)では成し得なかったエネルギー消費の大幅な削減が可能となり、省エネ社会の実現 に向けて更なる普及が求められている。窒化物半導体は1993年に高輝度青色LEDが発表されて 以降、比較的短時間で普及に至ったという経緯がある。それはこれまでSiやGaAsで培ってきた デバイス技術を踏襲したことによる要因が大きい。しかし、ここにきてデバイスの極限性能を追 求する中で、結晶中の欠陥や表面・界面など基礎の部分の重要性が再認識されている。窒化物半 導体はこれまでのSiやGaAsにはない特異的な欠陥構造など未知な点が多く、結晶成長に関して 数多くの課題が取り残されたままである。そういった結晶成長の基礎を十分に掘り下げ理解する ことが、結果的に性能の向上に繋がると考えられている。

このような背景に対し、放射光を用いたその場 X 線回折は極めて有用な評価技術といえる。 SPring-8/BL11XU では、分子線エピタキシー(MBE) 装置 と X 線回折計(XRD)とが一体化し た MBE-XRD システムを有しており、これまで GaAs 系半導体のその場 X 線回折を行ってきた。 そして、欠陥やストレス、表面・界面の挙動を多角的に明らかにしてきた実績がある。これまで は、GaAs 系半導体に特化していたが、文科省ナノテクノロジープラットフォームの研究支援の一 環として、窒化物半導体用に新たに MBE 装置を導入した。そして、2015 年には X 線回折計と接 続し(図1)、2016 年から本格稼働している。ポスター発表では、新たに導入した窒化物用 MBE-XRD システムの詳細を紹介する[1-2]。



図1. X線回折計と接続された窒化物 MBE 装置(SPring-8/BL11XU)

## 参考文献

T. Sasaki, F. Ishikawa, T. Yamaguchi and M. Takahasi, Jpn. J. Appl. Phys. 55, 05FB05 (2016).
 T. Sasaki, F. Ishikawa and M. Takahasi, Appl. Phys. Lett. 108, 012102 (2016).

# 九大微細構造プラットフォームの利用事例

鳥山 誉亮、工藤 昌輝、福永 裕美、松村 晶 九州大学超顕微解析研究センター nano\_hvem@hvem.kyushu-u.ac.jp

今回は、電子顕微鏡観察は全く初めてであり、ナノテクプラットフォーム事業である「試行的利用」 の制度により九大微細構造プラットフォームを利用され成果を挙げられた事例2件を紹介致します。

## 1.トポロジカル絶縁体 Bi<sub>1</sub>Sb<sub>1-x</sub>の格子像観察および組成分析

(池田)健太、二宮 仁志、孫 勇 九州工業大学 総合システム工学科)

**緒言)**トポロジカル絶縁体結晶は、内部では絶縁体であるが極表面だけは導体になる可能性があり、新 型電子デバイスの材料として期待されている。しかし、単結晶の表面のみを利用したデバイス作製には 制限があり多くの課題が残る。本研究ではプラズマスパッタリング法を用いて多結晶トポロジカル絶縁 体薄膜の作製によってデバイス応用を目指しているが、導電性は結晶表面に限られることからトポロジ カル絶縁体薄膜中のアモルファス相・結晶相・結晶表面の観察が必要となる。そこで、透過型電子顕微 鏡(TEM)を用いた薄膜の表面と内部での観察及び分析を本研究の目的とする。

**方法)**Bi<sub>1</sub>Sb<sub>1-x</sub>薄膜(≧0.3µm)/Si(100)結晶基板の試料に対し、イオンビーム加工装置(GATAN PIPS2、 JEOL イオンスライサ)を用いて薄膜化し、TEM 観察用試料を作製した。また、収差補正電子顕微鏡(JEOL ARM-200F)にて格子像観察及び XEDS 組成分析を行った。

結果) Bi<sub>1</sub>Sb<sub>1-x</sub>薄膜中と薄膜/Si 基板界面付近に空洞の形成が確認された。この結果から、Bi の融点が低 く薄膜成長過程において液相 Bi の関与が推測される。また、薄膜全体としてアモルファス相に丸めた 形を持つ単独 Bi、単独 Sb 及び Bi<sub>1</sub>Sb<sub>1-x</sub>結晶粒の存在が確認された。今後の課題として、丸い表面やフ ラットな表面におけるトポロジカル特性の相違について解明する必要がある。

#### 2. 出血性ヘビ毒金属プロテアーゼの血小板に対する作用機序の解明と阻害剤の構築

(塩井 成留実 福岡大学理学部)

緒言)毒ヘビの被害は世界で年間 500 万人に上ると報告され、貧困地を中心に深刻な社会問題となっている。通常、外傷などで血管が損傷すると生体内では血小板の活性化により血小板凝集が起こり止血機構が働く。しかし、一方で、ハブなどの毒ヘビ咬傷においてはその止血機構のバランスが崩れ、重篤な出血症状が引き起こされる。これまでにハブ毒金属プロテアーゼ flavorase は血小板凝集活性を阻害することが示唆されていることから、今回 flavorase が引き起こす生体への影響についてさらに詳しく追及するため走査型顕微鏡(SEM)を用いて flavorase 添加による血小板の形態的変化の検討を目的とする。 方法)マウスより採血、血小板分画(多血小板血漿 Platelet Rich Plasma, PRP)の調製及び血小板凝集活性測定し、固定→脱水・透徹→凍結乾燥→蒸着を行い、SEM(Zeiss Ultra55)下にて観察を行った。 結果)未処理の血小板凝集と比べて、flavorase 添加後による血小板は辺縁部の偽足突起形成が発達し、複雑で大きな塊状態の凝集が観察された。

【実施機関コメント】①②両事例共に電子顕微鏡観察は初心者ということで、試料作製から電顕の操作・観察・分析の過程を支援させて頂きました。現在では一連の作業を利用者自身で行っています。

-1-

# Pentacene and Titanium dioxide anatase hybrid interface study by scanning probe microscopy and first principles calculations

Milica Todorovic<sup>1</sup>, Oleksandr Stetsovych<sup>2</sup>, Cesar Moreno<sup>2</sup>, Tomoko K. Shimizu<sup>2</sup>, Oscar Custance<sup>2</sup> and Ruben Perez<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Fisica Teorica de la Materia Condensada, Universidad Autonoma de Madrid, E-28049 Madrid, Spain; <sup>2</sup> National Institute for Materials Science (NIMS), 1-2-1 Sengen, 305-0047 Tsukuba, Japan CUSTANCE.Oscar@nims.go.jp

#### 1. Introduction

Organic photovoltaic (OPV) devices, where thin films of organic molecules coated in metal oxide buffers are layered between metallic electrodes, provide an affordable route to manufacturing large-area, lightweight solar cells for universal use. Device operation is enhanced by efficient electron-hole pair (exciton) separation into carrier charges in the organic region and directional intra-layer charge mobility. Favorable band alignment at the internal organic/inorganic interface is particularly important for effective charge injection across the layers, whereas poor contact between the two materials leads to charge scattering and recombination that degrade device performance. All these factors depend on the electronic structure of the buried interface; by controlling it we can enhance OPV device power conversion efficiency.

Identifying the atomic arrangement at the organic/inorganic interface is critical to determining the local electronic band alignment. Atomic details of the interface structure are difficult to establish experimentally, so computational techniques are frequently deployed to simulate various molecule-solid contact configurations. Such calculations are made challenging by the large numbers of atoms and degrees of freedom involved; chemical intuition helps to identify relevant configurations, but without experimental verification there is no guarantee that the computed interface structure resembles the one of the actual device.  $\tilde{}$ 

#### 2. Results

We combine atomic "resolu tion scanning probe microscopy with sophisticated first principles calculations to "study the technologically relevant organic/inorganic interface structure formed by pentacene and the TiO2 anatase (101) surface. Pentacene molecules are found to physisorb parallel to the anatase substrate in the first contact layer. Strong molecule-surface interactions and the substrate corrugation give rise to the formation of an irregular pentacene layer composed of one-dimensional in-plane molecular stacks. Pentacene states are electronically decoupled from the substrate, and yet the favorable hybridization of the highest occupied molecular orbital supplies a direct pathway for charge injection across the interface. Second pentacene layer grows in a slightly tilted, vertically oriented configuration over a pentacene-passivated anatase surface. Molecule-probe attraction leads to the functionalization of TiO2 terminated AFM probes by molecules, which results in high-quality sub-molecular AFM resolution. In uncovering the atomic arrangement and favorable electronic properties of the pentacene/anatase interface, our findings testify to the maturity and analytic power of our methodology to study organic/inorganic interfaces.

# 実用材料評価に向けたマルチスケール対応

## AFM/STM 同時測定装置の開発

清水智子<sup>1,2</sup>、Oscar Custance<sup>1</sup> <sup>1</sup> 物質・材料研究機構ナノメカニクスグループ、<sup>2</sup> JST さきがけ SHIMIZU.Tomoko@nims.go.jp

## 1. 背景

原子解像度で物質表面や吸着物質の構造、電子物性、力学的相互作用を観測できる原子間力顕 微鏡(AFM)と走査型トンネル顕微鏡(STM)の同時測定装置は、様々な物質表面や吸着物質の評価に 有効である。我々はこれまで、酸化物表面の構造と表面種の特定や[1]、有機分子の構造骨格の可 視化[2]などに成功している。しかしながら、凹凸が大きな表面や、数ミクロンレベルの構造をも つ不均一な試料に関しては、走査範囲(観察範囲)が限られることから測定が難しく、いわゆる 実用材料の評価は難しい現状がある。この弱点を克服するため、原子解像度は保持したまま、走 査範囲を大気 AFM や走査電子顕微鏡(SEM)で観測される数十ミクロンにまで広げたマルチスケー ル性のある AFM/STM 同時測定装置を開発することとした。ナノデバイスや多孔性材料など、こ れまで原子レベルの評価が難しかった材料に AFM/STM 技術を適応することで、より省エネ・高 効率の電子デバイスや触媒、ガスセンサー等の開発に役立つものと期待される。

## 2. 開発装置の概要

マルチスケール性を得るために走査範囲を大きくする方法として、スキャナーの核部分である チューブ型ピエゾ素子を、従来の物よりも長く、細いものを使用した。また、プローブ探針を表 面の所望の位置に置けるよう粗動ステージも搭載した。

顕微鏡は超高真空チャンバー (<2×10<sup>-8</sup> Pa)内に設置し、室温、78 K、4.5 K で測定が可能である。配線を工夫することにより、グループが所有・使用している AFM/STM 同時測定装置に比べ、液体ヘリウムの消費量を 1/3 程度に抑えることができた。試料準備チャンバーでは、金属の清浄 表面を得るためのスパッタ、アニールが可能な他、NaCl 絶縁薄膜や粉体の有機分子を蒸着できる 仕様となっている。現段階で、動作確認が終わり、

Au(111)や HOPG で STM 像が得られるようになっている。

#### 3. 将来展望

今後、原子解像度像を定常的に得られるよう装置の 最適化を進める。その後、多孔性有機膜やナノ材料の 測定を行い、マルチスケール性を実証し、実用材料評 価に向け取り組む予定である。

#### 参考文献

- 1) O. Stetsovych *et al.* Nat. Commun. 6, 7265 (2015).
- 2) C. Moreno, O. Stetsovych, T. K. Shimizu, O. Custance, Nano Lett. 15, 2257 (2015).



図1 開発中の AFM/STM 装置の外見

# 応力印加 SPM の開発

鷺坂恵介、Oscar Custance、藤田大介 物質・材料研究機構 先端材料解析研究拠点 SAGISAKA.Keisuke@nims.go.jp

#### 1. はじめに

材料に歪みを導入すると、その物質に固有な格子定数の変化が引き金となり、表面構造、電子 状態、表面吸着・脱離・化学反応特性など、様々な物性の変化が生じる<sup>1)</sup>。材料最表面に歪みを 導入する手段には、主に(1)表面吸着や薄膜・超構造形成によって誘起される応力場を利用する方 法と、(2)試料を機械的に弾性変形させ直接歪みを印加する方法の二通りが挙げられる。我々の研 究グループでは、これまで(2)の手法に基づく応力印加機構を備えた超高真空走査型プローブ顕微 鏡(第1号機)の開発を行い、原子スケールにおける表面応力・歪み場研究の可能性を示してきた <sup>1,2)</sup>。この装置では、SPM ヘッド中央部にステッピングモーターで可動するくさび形石英治具が仕 込まれており、この機構を用いて試料の裏面を押すことにより、表面に引っ張り応力を発生させ、 STM・AFM 計測を行った。

#### 2. 応力印加 SPM の開発

今回開発を行う SPM 装置(第2号機)には、引っ張り応力に加え、圧縮応力を表面に発生させる 機構を実現させることを目標とした。図1に新規応力印加 SPM 装置の設計 CAD 図を示す。本装 置は主に試料ステージと顕微鏡ステージから構成される。試料ステージは、固定ステージと可動 ステージからなり、これらをまたいで試料が設置される。可動ステージが移動することによって、 試料を凸状あるいは凹状に変形させ、引っ張りまたは圧縮応力を表面に発生させる。顕微鏡ステ ージは、円筒圧電素子を用いた走査機構と積層圧電素子を用いた可動式顕微鏡ステージからなり、 円筒圧電素子先端に装着されるプローブによって、応力が印加された試料表面の STM または AFM 計測を行う。

今後、顕微鏡部の組み立て、動作確認を行ったのち、超高真空装置に組み込んで、応力下での 表面物性計測を行っていく予定である。



図1 新規応力印加機構付き走査型プローブ顕微鏡の設計 CAD 図

- 1) Fujita et al., Nanotechnology 19, 025705 (2008).
- 2) Guo and Fujita, Rev. Sci. Instrum. 82, 123706 (2011).

# 超高真空・極低温・強磁場環境における電気伝導計測技術の開発

内橋 隆<sup>1</sup>、吉澤 俊介<sup>2</sup>

1物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクトニクス研究拠点

<sup>2</sup>物質・材料研究機構 若手国際研究センター

<sup>1</sup>e-mail address: UCHIHASHI.Takashi@nims.go.jp

近年、グラフェンを代表とする二次元原子層物質が大きな注目を集めている。また、スピント ロニクスの観点からエネルギー散逸の存在しないスピン流を内在するトポロジカル絶縁体にも大 きな期待が寄せられているが、特に有用な二次元トポロジカル絶縁体としてはグラフェンの関連 物質である原子層のシリセン、ゲルマネン、スタネンなどがあげられる。このような系の物性評 価には電子輸送測定が欠かせないが、一般に原子層物質はグラフェンなどの一部の例外を除いて 大気中での酸化・汚染によって大きな影響を受けてしまう。よって、デバイス化を見据えた研究開 発の初期段階においては、試料を調製したクリーンな環境でその場測定を行うことでこの問題を 回避することが望ましい。本プロジェクトでは、1)二次元原子層物質の作製から物性評価まで を一貫して行うことのできる、汎用性の高い極低温・強磁場・超高真空対応の新しい電気伝導計測 システムを世界に先駆けて開発すること、2)代表的な物質系に対してその有用性を実証しつつ、 スピン量子ホール効果や、超伝導特性などの興味ある機能的物性を明らかにすること、の二つを 目的とした研究を行っている。

これまでに電気伝導計測用の超高真空対応クライオスタットの開発に成功した。すでに最低到 達温度 900mK・最高印加磁場 5T・真空度 10<sup>-10</sup> Torr を達成しており、これは世界でもトップクラス の性能を誇るものである。特に、二次元系の試料面に対して任意の方向に磁場を印加することが 可能であり、超高真空環境における計測装置としては他に類を見ない。本装置はシステムとして の汎用性を高めるため、試料作製チャンバーから切り離されており、試料は超高真空対応の搬送 用チャンバー(Vacuum Suitcase, Ferrovac GmbH)を介して導入する。これにより、超高真空環境 で試料作製・評価をする上で避けることのできなかった同一の装置内という制限を超えて、研究室

内の異なる装置間、さらには国内外の研究室間で広 く試料の受け渡しを可能にすることを目指してい る。本装置の性能の評価として、シリコン表面上に 成長したインジウム原子層の電気伝導測定<sup>1-3)</sup>を行 い、約 3K での超伝導転移とその磁場依存性を観測 することに成功した。今後は、極低温化、強磁場化 をさらに進め、二次元超伝導体の面内磁気輸送現象 の解明などを行う予定である。

## 参考文献

1) T. Uchihashi et al., Phys. Rev. Lett. **107**, 207001 (2011)

S. Yoshizawa et al., Phys. Rev. Lett. 113, 247004 (2014).

3) 内橋 隆、日本物理学会誌 71,164 (2016).



図1 開発した極低温・強磁場・超高真空 対応電気伝導計測用クライオスタット

# 断面電位計測とLiマッピングによる全固体LIBの解析

 増田秀樹<sup>1</sup>、石田暢之<sup>1,2</sup>、小形曜一郎<sup>3</sup>、伊藤大悟<sup>3</sup>、藤田大介<sup>1</sup>
 <sup>1</sup>物質・材料研究機構(NIMS)、<sup>2</sup>NIMS GREEN、<sup>3</sup>太陽誘電株式会社 MASUDA.Hideki@nims.go.jp

## 1. Introduction

全固体 LIB は高密度化・大容量化・および更なる安全性の向上といった要求を満たす次世代蓄 電池として有力視されている。しかしながら全固体 LIB 中の固体電解質には、電極活物質との界 面で生じる高いイオン伝導抵抗による低出力密度といった課題が残されている<sup>1)</sup>。この抵抗の起 源は Li 空乏層<sup>2)</sup>あるいは欠陥・界面中間層<sup>3)</sup>によると予想されているが、未だ議論中である。こ の界面抵抗の起源を解明するために、LIB の内部電位および Li イオン濃度の分布を計測する新規 その場計測技術が求められている。本研究では、不活性雰囲気中での断面ケルビンプローブフォ ース顕微鏡 (KPFM)を、大気非暴露 Ar イオン断面研磨と組み合わせ、LIB の複合正極中の充電 に伴う電位分布変化を可視化した。

#### 2. Experimental Methods

Li<sub>1+x</sub>Al<sub>x</sub>Ti<sub>2-x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (LATP)を固体電解質、Li<sub>1+x</sub>Al<sub>x</sub>Ge<sub>2-x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (LAGP)をセパレータ、LiCoPO<sub>4</sub> (LCP) を正極活物質、Pd を集電体および電子伝導助剤として用いた。正極には、活物質・固体電解質・ 電子伝導助剤からなる複合正極を用いた。負極には「その場形成負極」を用いている。充電反応 と KPFM は N<sub>2</sub> フロー型グローブボックスで行った。

#### 3. Results

充電反応の前後で、複合正極部の断面 KPFM 計測を行った。図 1(a)は LIB の充電曲線を示して いる。充電前後での両集電体間の電位差はそれぞれ 40mV と 2.39V である。KPFM 測定は、図 1(a) 中の丸で囲った A および B の状態で行った。図 1(b,c)は充電前の複合正極の高さ像と SEM-EDS マッピングである。図 1(d,e)は充電前後に KPFM で測定した接触電位差 (CPD) 像である。図 2(f,g) は全く同じ領域で測定した EDS マッピングの各材料の境界を重ねた像である。黒線は Pd を、赤 点線は正極活物質を囲っている。図 2(d)に示す充電前の CPD 分布は、複合正極中の仕事関数の違 いに依存する材料マップに近い。図 2(e)に示す充電後の CPD 分布は、充電に伴い、複合正極中の

電位は軒並み増加し、さらにコントラストも 劇的に変化している。これらの電位分布計測 から、電極中のLiイオンの振る舞いや電気化 学反応の分布といった知見が得られている<sup>4)</sup>。 Liマッピングの手法と結果については当日報 告する。

- 1) K. Takada, Solid State Ionics **179**, 1333 (2008).
- N. Ohta, Adv. Mater. 18, 2226 (2006).; K. Takada, JIOPM. 25, 205 (2015).
- 3) M. Haruta, *Nano Lett.* **15**, 1498 (2015).
- 4) H. Masuda, *Nanoscale* **9**, 893 (2017)



図1 全固体 LIB の複合正極領域で測定したその場 KPFM の結果。

# 電圧印加機構のヘリウムイオン顕微鏡への導入と

# 電圧印加積層型セラミックコンデンサの二次電子像観測

酒井 智香子<sup>1</sup>,石田 暢之<sup>1</sup>,永野 聖子<sup>1</sup>,小形 曜一郎<sup>2</sup>,藤田 大介<sup>1</sup> 物質・材料研究機構<sup>1</sup>,太陽誘電株式会社<sup>2</sup>

#### SAKAI.Chikako@nims.go.jp

#### 1. はじめに

これまでに我々は、新しいポテンシャル計測技術の開発を目的とし、"高空間分解能を有するヘ リウムイオン顕微鏡(HIM)からのアクティブ電圧コントラスト像と"電位を定量的に評価できるケ ルビンプローブフォース顕微鏡測定からの接触電位差像"を使用し、内部電極に電圧印加を行っ た積層型セラミックコンデンサ(MLCCs)断面の観察を行った。この2つの手法を組み合わせた、 新しい電位分布計測手法を開発したと考える[1]。Ward らによって開発されたヘリウムイオン顕微 鏡 (Orion Plus, Carl Zeiss)はイメージングの技術である[2]。ヘリウムイオンのド・ブロイ波長は電 子のド・ブロイ波長よりも短く、励起源のヘリウムイオンビームは安定した単一の原子から放出 されるため、サブナノメートルの空間分解能を有する。

されるため、サブナノメートルの空間分解能を有する。 我々の以前の研究では、充電を行った全固体リチウムイオン電池を MLCCs の外部電極に配線 し、HIM 装置チャンバー内に導入し、二次電子(SE)像の観察を行ったため、印加できるのは一定 電圧のみであった。そこで今回、超高真空分析装置用電圧印加機構(以下、電圧印加機構)を HIM 装置に導入した。図 1(a)に電圧印加機構を設置した HIM 装置の写真を、図 1(b)に電圧印加機構の プローブを接触させた試料ホルダー台の写真を示す。プローブを試料ホルダー台に接触させるこ とにより、試料ホルダーに挟んだ試料に電圧印加を行うことができ、試料にかける電圧を変え、 SE 像を観察することが可能になった。

## 2. 実験内容

試料は以前の実験[1]で用いた、チタン酸バリウム誘電体と Ni 内部電極からなる無機固体 MLCCs (EMK325BJ226MM-P, Taiyo Yuden, Co.)を用いた。平滑平面を得るために断面を機械研磨し ている。上記に記載した電圧印加機構を用い、MLCC の外部電極に電圧を印加(0.5 V から 5 V の 間で 0.5 V 毎)し、MLCC 断面の HIM 観察を行った。

#### 3. 実験結果

図2(a)に内部電極に電圧印加を行わなかった場合のSE像を、図2(b)に(a)に示したエリアから 得られたラインプロファイルを示す。物質コントラスト(内部電極領域のSE強度が誘電体領域 のSE強度に比べ高い)が観察された。図2(c),(e)に内部電極に1,2Vの電圧印加を行った場合 のSE像を示す。図2(d),(f)に、図2(c),(e)に示したエリアのラインプロファイルを示す。電圧 印加の結果として、電圧コントラストが観察された。誘電体領域では、接地した内部電極から、 正にバイアスされた内部電極にかけてSE強度の減衰が観察された。印加電圧値が1Vまではリ ニアにSE強度が減衰した。1.5V以上では、前回の実験と同様に、接地した内部電極の両端に SE強度の強調が見られた(代表して、図2(f)に矢印で示す)。その強度は印加電圧の値が大きくな るほど、強調された。印加電圧が大きくなるほど、負に大きく帯電していると考えられる。この 手法を用いた、ナノスケール高空間分解能での種々のデバイスの電位観察への応用が期待される。

この研究は主に、文部科学省の委託事業「ナノテクノロジーを活用した環境技術開発プログラム」 及び「JSPS 科研費 JP16K14104」の助成を受けたものです。





 Fig. 1 (a) 電圧印加機構を設置した HIM 装置

 (b) 試料ホルダー台の写真

参考文献

1) C. Sakai et al., Appl. Phys. Lett. 109 (2016) 051603.

Fig. 2 (a), (c), (e) 0, 1, 2 V 印加した場合の二次電子像 (b), (d), (f) 二次電子像(a), (c), (e)から得たラインプロファイル

2) B. W. Ward et al., J. Vac. Sci. Technol. B 24 (2006) 2871.

# KPFM による定量電位計測

石田 暢之<sup>1</sup>、藤田大介<sup>1</sup> <sup>1</sup>物質・材料研究機構 e-mail: ishida.nobuyuki@nims.go.jp

ケルビンプローブフォース顕微鏡(KPFM)は試料表面のポテンシャル分布をナノメータスケ ールで計測することができる評価手法として、近年、様々なデバイスの評価へと応用されている [1]。KPFM は探針-試料間に働く静電気力を検出することで、接触電位差(CPD)の計測を行うが、 静電気力は長距離力であるため、各点で得られる CPD は試料表面の比較的広範囲を平均した値と なる(探針平均化効果)。この効果により、空間分解能が低下するのみならず、ポテンシャルの定 量評価が難しいという課題がある[1]。特に、汎用的に利用される振幅変調 KPFM において、この 効果は顕著に現れる。

本研究では、ポテンシャルが既知の電極パターンを利用して、探針平均化効果の距離依存性を 評価した。また、形状の異なる二種類のプローブを使用して、探針形状が探針平均化効果に与え る影響を調べた。その後、得られた探針平均化効果の距離依存性をもとにしたデータ補正を行い、 太陽電池の開回路電圧(OCV)の定量評価を試みた。

#### <u>実験と結果</u>

Park Systems 社製の大気中原子間力顕微鏡を用いて KPFM 計測を行った。KPFM 計測はロックインアンプ を使用した振幅変調方式を用いた。試料として、SiO<sub>2</sub> 基板上に一対の金電極パッドをパターニングしたもの を用いた(図1)。一方に3V印加し、もう一方をGND に落とした状態で KPFM 計測を行った。原理的には電 極間に3Vのポテンシャル差が検出されるはずである が、KPFM 計測では探針平均化効果により、3Vより も小さい値が得られた(図2)。本研究では、電極間距 離を変えた試料をいくつか準備し、この減衰率の距離依 存性を評価した。また、探針形状の異なるプローブを比 較すると、アスペクト比の大きな探針を使用することで 探針平均化効果を大きく低減できることが分かった。そ の他詳細については当日議論する。

#### 参考文献

[1] "Kelvin Probe Force Microscopy" edited by S. Sadewasser and T. Glatzel, (Springer, 2012).



図 1: 探針平均効果評価用電極パターン



図 2: 電極間で得られた KPFM 像とライ ンプロファイル

Han Zhang<sup>1</sup>, Yasushi Yamauchi<sup>1</sup>, Jie Tang<sup>1</sup>, Lu-Chang Qin<sup>2</sup> <sup>1</sup> National Institute for Materials Science, <sup>2</sup> University of North Carolina ZHANG.han@nims.go.jp

Advanced characterizations using electron beam as probe media are in a constant demand for brighter and monochromatic electron sources. This is because lens system can only perfectly focus monochromatic electron beam and brighter electron source produces higher current in the focused electron probe. Quantum tunneling based cold field emission produces the brightest and the most monochromatic electron beam among all electron emission mechanisms. However, because it operates under room temperature, conventional W emitter surface could soon be covered with residue gas molecules even in a UHV environment. We discovered a new field emitter material, which is composed of a few La atoms situated on the tip of a LaB<sub>6</sub> nanowire. The nanostructure realized a combination of low work function and high chemical stability.<sup>1</sup>

This advanced nano-emitter was first installed in a JEOL 6700F SEM replacing its original W field emitter. The result shows that 3000 times higher probe current could be achieved with the same accelerating voltage and lens condition. The emission current is constant for over 10 hours with a fixed extraction voltage in contrast to the fast decay of W emitter (90% drop in less than 5 minutes). Secondary electron image of the new SEM is noise free and could be viewed without post-treatment. (Artificial removal of noise for W emitter is required)

The LaB<sub>6</sub> nano-emitter was also recently installed in the most advanced Cs-corrected JEOL TEM. Combined with the new-generation JEOL electron gun technology, the nano-emitter shows a constant emission period for over 1 month (720 hours) between interruptive cleanings. (maximum 4 hours for W emitter) Advantages for TEM applications using the new electron source will be introduced.

#### References

1) H. Zhang, J. Tang, J. Yuan, Y. Yamauchi, T.T. Suzuki, N. Shinya, K. Nakajima, L.C. Qin, Nat. Nanotech. 11, 273 (2016).



Figure 1. TEM using the  $LaB_6$  Nano-emitter and SEM probe current comparison.

# Live Visualization of the cavity resonator in biological systems

Lokesh Agrawal<sup>1,2</sup>, Anirban Bandyopadhyay<sup>1</sup>, Takashi Shiga<sup>2,3</sup>, Subrata Ghosh<sup>4</sup>, Kanad Ray<sup>5</sup>, Daisuke Fujita<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Surface Characterization Group, National Institute for Materials Science, 1-2-1 Sengen, Ibaraki 305-0044; <sup>2</sup>University of Tsukuba, Graduate school of Comprehensive Human sciences.1-1-1

Tennodai , Tsukuba 305-857;Japan; <sup>3</sup>·Department of Neurobiology, Faculty of Medicine, University of Tsukuba,1-1-1 Tennodai, Tsukuba 305-8577, Japan; <sup>4</sup>·CSIR-North East Institute of science & Technology; Natural Product Chemistry Division;Jorhat-785006 Assam, India; <sup>5</sup>Nano Bio Systems science,IIT Jodhpur,Rajasthan,India.

lokesh1991cct@gmail.com, AGRAWAL.Lokesh@nims.go.jp

We consider a basic bio-system as a flute-like leaky cavity resonator with extremely unstable boundaries. Just like a flute, the leaks are adjusted to store memory locally as beats or rhythms and boundaries are adjusted to nest local beats with the neighboring ones. A cavity fuses/nests n input waveforms in all possible groups to make one waveform end-to-end. It is generating an inverse of harmonics (v/n instead of nv), obviously, it fails for primes. Number of groups for all n form self-similar patterns, —prioritizing its cavity shape. This enables us to put leaky cavity resonators side-by-side and one-inside-another to build an analogue of a human brain up to the atomic scale. We take every single component in the human brain as a cavity and make a journey from giant brain-spinal cord system to the single protein molecule.

Why brains develop its distinctive folds? Because this is a way of manage the cavities. We have identified each component of the human brain residing in the 12 layers. We have even identified that 30000 proteins could be classified into 17 different classes of cavities and those classes are included in the brain model. Cavity resonance in the shape of an escape time fractal and iterative function system will be the key issues we would like to concentrate. All cavities e.g. neuron/protein change its own geometries to store a set of frequencies and modify the geometries of cavities inside, above and side-by-side for a better match with the neighbors frequency spectrum. We connect information with the physical structure of a biological system.

#### AC-P10

# Magnetic and Infrared Imaging of fourth circuit element (Hinductor)

Surya Kant, Lokesh Agrawal, Anirban Bandyopadhyay, Daisuke Fujita

Surface Characterization Group, National Institute for Materials Science, 1-2-1 Sengen, Ibaraki 305-0044.

## Anirban.BANDYOPADHYAY@nims.go.jp

Anything we see in the electronics industry could be made of three fundamental circuit elements, namely, resistor R, capacitor C, inductor L. For the last 150years, the industry is looking for the fourth missing circuit element that would connect magnetic flux and stored charge in the device. In 2008, HP claimed to invent one such device and it was challenged by NIMS, Japan. They claimed that the device will be made of very different kind of science. We find arranged array of capacitors, which is a permanent insulator and there is no possible way of transport across the length of the devices, conducts to generate magnetic flux. We went on building several prototypes of the device and found by IR imaging live that phonons move by the triggering of white noise from one capacitor to other. We could see live that phonons is moving and that was generating the magnetic flux. The next question I had to address, how a white noise was producing the regular sinusoidal electromagnetic flow? And that too, at a very low frequency of a few kHz? When We measured the 3D surface distribution of the magnetic flux, we could see that on the cylindrical surface of the helical structure, there is a standing wave form of magnons. A careful observation could show that there were two devices and a device is able to hold a waveform that is 106 times longer than its original length. In addition to this, We changed the lattice parameter of the capacitor arrangement, length, pitch and the diameter of device to find that the regulation of magnetic flux produced in this device is a function of topological and geometrical parameters, not the value of the capacitance. This anti HP revolutionize the electronicsindustry,-- - operating by harvesting the abundant noise in nature.

# Study of tubulin protein dimer based on fourth circuit element (Hinductor)

Jan Pokorny, Lokesh Agrawal, Anirban Bandyopadhyay, Daisuke Fujita

Surface Characterization Group, National Institute for Materials Science, 1-2-1 Sengen, Ibaraki 305-0044.

## Anirban.BANDYOPADHYAY@nims.go.jp

A functional protein is made up of alpha helices and beta sheets. Special arrangement of these secondary structures allowed the proteins to use the environmental heat as a source of energy. Here beta sheets work as a mechanical barrier and heat radiator, which produces the cavity effect for a group of alpha helices. This interaction of energy between the group of alpha helices is responsible for the protein functioning. Furthermore, interaction between proteins is responsible for biological information processing. Not only proteins but also DNA and RNA all genomic material follow the same route of information processing and transfer the important information and traits from one generation to another generation. Hence biological system works on two basic principles first geometric effect on energy distribution in all biological events and second one is ultra-low power consumption and mutual interaction between functional geometric shapes. And this is the property of forth circuit element based devices. Hence we are creating the biological molecules using Hinductor circuits.

Tubulin protein dimer is made up of two-tubulin monomer. Each of them has four different group of alpha helices separated by different layers of beta sheets. These groups of alpha helices contains following number of turns- first group (3,3,4,4), second group(4,5,5), third group(3,4),fourth group 2,6,6.We are creating the alpha helices using fourth circuit elements. Number of capacitors in each turn is equals to number of functional group in each turn of tubulin protein. Diameter and length of all coil are kept in exact proportion of alpha helices of proteins. We recorded the live transportation of phonons in the final protein structure once the whole mechanism is unraveled, we will apply it to create an artificial intelligent system which can process information thousands time faster than a super computer.

# 細胞膜表面の構造・反応解析

# 貝塚芳久 物質・材料研究機構 KAIZUKA.Yoshihisa@nims.go.jp

細胞を覆う細胞膜は、細胞-細胞の結合、細胞外からのシグナル受容と細胞内への伝達等、多く の重要な役割を果たす。これらの機能の多くは細胞膜に含まれるタンパク質の分子間の結合・反 応により発現されるが、加えて細胞膜の界面構造に依存した制御が行われる場合がある。以下の 細胞膜界面構造に関わる問題について、人工細胞膜の構築・細胞へのナノ粒子や両親媒性分子の 導入などの材料科学的アプローチにより計測・解析した例を発表する:

#### 人工細胞膜モデルによる細胞膜タンパク質分子の組織構造・反応カップリングの計測

免疫レセプターは標的細胞(病原体を掲示)を認識して分子結合を行った後にクラスター化し て分子反応を開始する。このような分子組織構造形成は分子間反応・結合とともに細胞膜の2次 元の流体としての性質に依存する。我々は細胞の解析とともに、このクラスター構造を平面基板 上の脂質二重膜に人工的に再構成して蛍光顕微鏡観察により反応を計測する実験法を構築し、分 子組織構造と反応のカップリングを解析した (Furlan et al. 2014)。

#### 細胞膜の透過性制御と細胞質ゾルへの金属ナノ粒子導入

細胞膜は親水性分子に対するバリアであり、また不要物を隔離するエンドサイトーシス機構も 備える。我々は細胞膜へ浸透圧をかけることで、エンドサイトーシスを回避し物質を細胞質ゾル へ導入する系を構築した (Kaizuka et al. 2016)。

#### 細胞間結合の計測法開発

細胞間の認識・結合は、免疫系や神経系を含む高次の組織形成を制御する。我々はフローサイ トメトリーを利用して、一つまたは複数の結合分子対が存在する細胞が液中に混在する系で、ど のように細胞が結合するか、速度論的・熱力学的に計測する手法を考案した。

#### 水溶性分子を用いた細胞膜力学特性と細胞-細胞間結合の制御

細胞外から添加した分子を細胞膜に結合させる実験系を構築した(Ushiyama, Ono et al. 2015)。この結合分子は細胞内には移動出来ず、結果として細胞膜弾性に変化が生じ細胞の外部への接着が抑制された。この系を利用することで、力学的な細胞-細胞相互作用の制御がどのように生体機能に作用するか調べたいと考えている。

- 1) Furlan, Minowa, Hangata, Kataoka, and Kaizuka. J.Biol.Chem (2014).
- 2) Ushiyama+, Ono+, Kataoka, Taguchi, and Kaizuka. Langmuir (2015).
- 3) Kaizuka, Ura, Lyu, Chao, Henzie, Nakao. Langmuir (2016).

# 電子遷移誘起脱離法による水素透過・放出現象の可視化

板倉明子<sup>1</sup>、矢ヶ部太郎<sup>1</sup>、村瀬義治<sup>1</sup>、宮内直弥<sup>2</sup>、高木祥示<sup>2</sup> <sup>1</sup>物質材料研究機構、<sup>2</sup>東邦大学

Itakura.akiko@nims.co.jp

#### 1. はじめに

水素脆化研究は 40 年以上の歴史があり、2000 年以降は水素燃料の開発に伴い挙動メカニズム や材料構造に注目した研究が行われている。しかし、構造解析や元素分析が電子顕微鏡レベルな のに対し、実環境・動的環境での水素検知の空間分解能はそこまで高くない。そのため、透過や脆 化の起点となる粒界の性格と水素の関係が対応しきれない状況にある。電子遷移誘起脱離法 (Desorption Induced by Electronic Transition: DIET)は、電子顕微鏡レベルの空間分解能で水素、酸 素、炭素など他原子の検出が可能な手法である<sup>1)</sup>。しかし、DIET 法であっても水素は軽く小さく 材料内に固定しにくいため、微量計測に必要なデータの積算が難しい。我々は試料を薄板化し、 背面から水素を供給することで、動的な環境下で SEM 像、DIET 像、水素透過総量測定を同時に 行うオペランド計測装置を開発し、測定を行った。

## 2. 実験装置と試料

図1は、電子顕微鏡(JUMP10)に、DIET で放出された水素イ オンの検出系を付加し、試料温度、水素供給圧力を変えて実時 間で水素透過を画像化する装置である<sup>2,3)</sup>。真空容器を試料隔板 で二分して独立に排気し、片方に水素を導入し、試料を拡散し て超高真空内に湧出した水素を SEM 用の電子源で励起し脱離 させる。イオン集光システムを加えたことで<sup>4)</sup>、SEM 像と同じ 視野・分解能の水素脱離画像を取得した。試料は冷間加工と熱 処理で粒径と転位量を調整したステンレス鋼(SUS304L)であ る。試料の厚さは粒径と同等の100 μ とした。

#### 3. 結果と考察

試料背面から透過した水素の DIET 画像を、時間ごとに 測定した。(試料温度を 473 K にした後、試料背面に水素 を 0.25MPa 導入した時間を t=0 とする)。図 2 に SEM 像と 同位置からの DIET 水素画像(330 µ × 330 µ)を示す。時間 とともに水素脱離量が増えるが、SEM 像の粒の形を反映 している様子がわかった。これらの時間応答画像を微分・ 積分することで、透過開始 5 時間以内には粒界拡散が目立 ち、その後粒を経由する拡散が始まるが、転位を含む粒と 含まない粒とで、透過の様子が異なることがわかった。 参考文献

# Hz. Da Heating system A hydrogen supply Vacuum system

図1 動的環境電子遷移誘起脱離装置



1) K. Ueda, Journal of the Vacuum Society of Japan 53, 602-607 (2011)

2) A. Itakura et al., Journal of the Vacuum Society of Japan 57, 23-26 (2014).

3) N. Miyauchi et al., Journal of the Vacuum Society of Japan <u>58</u>, 387-391 (2015)

4)特願 2016-78508 <u>中村(板倉)明子、村瀬義治、宮内直弥</u>、高木祥示(出願日 2016 年 4 月 8 日)

# 完全非破壊のナノスケールオペランド計測 高調波で知る GaN:Eu 赤色 LED 中の Eu 二量化の影響

石井 真史<sup>1</sup>、小泉 淳<sup>2</sup>、藤原 康文<sup>2</sup> <sup>1</sup>物材機構、<sup>2</sup>阪大工 ISHII.Masashi@nims.go.jp

## 1. 序

Eu 添加 GaN (GaN:Eu) は赤色発光材料として有望であり、今まで実現できていなかった GaN ベース赤色 LED への応用が進んでいる。この新奇赤色 LED では、GaN 母材での電子-正孔対の再 結合エネルギーを、不純物である Eu の励起に用いる。その結果 Eu の 4f -4f 遷移 ( ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ ) に よる約 620 nm の赤色発光が得られる点がキーポイントであるが、更に 4f -4f 内殻遷移の輝線は半 値幅が狭いため、狭帯域の LED が実現できる点も応用上重要である。一方、有機金属気相成長法 で作製した GaN:Eu は少なくとも 8 種の発光中心を持ち、少数派の発光中心からの発光が、サテ ライトの輝線となって狭帯域性を悪化させる原因となっている。

本稿では、この少数派の二種の発光中心が二量化することで電荷を協働捕獲し、それぞれがサ テライト発光することで帯域幅を広げていることを、高調波成分分析から詳らかにする。すなわ ちナノスケールの構造の電荷捕獲ダイナミクスを完全非破壊のオペランド計測で観測する。

#### 2. 実験

完全非破壊オペランド計測のための高調波成分分析回路は、以前に報告した高周波ノイズ測定 回路<sup>1)</sup>に、変調器を付加することで実現できる<sup>2)</sup>。すなわち、変調器で微小矩形波を重ね合わせた 順方向電流を GaN:Eu 赤色 LED に加え、流れる電流に含まれる高調波をスペクトラムアナライザ で観測する。実験に用いた GaN:Eu LED は OMVPE で作製した。作製条件と構造は文献<sup>3)</sup>に詳し い記述がある。Eu 不純物濃度は 3 × 10<sup>19</sup> cm<sup>-3</sup>である。

## 3. 結果

図1に、デューティ比*K* = 50%の矩形波で微小変調した順方向電流の高調波成分を示す。図中の番号は、高調波の次数である。*K* = 50%の矩形波は、そのフーリエ級数展開からも分かるように、 偶数次の高調波成分を持たない。しかしこのスペクトルでは、23-45 MHz 帯でのみ偶数次の高調 波が確認できる。この偶数次高調波の新たな発生は、ある発光中心の電荷捕獲過程が、電荷注入 に対し二重の応答特性を持つこと、すなわち、二種の Eu 発光中心が協働して電荷を捕獲している ことを示している。講演では、二量化した Eu をモデル化して二重応答を定式化し、他の周波数帯

における単一応答と比較し議論する。Euの二量化 は、これまでの光学測定で見いだされたエネルギ 一交換する二種の発光中心の具体像と結論できる。

本研究は科研費(No. 26420287, No. 24226009)の援助を頂いた。

- 1) M. Ishii, et al., JJAP 55, 015801 (2016).
- M. Ishii, *et al.*, J. Phys.: Condens. Matt. 29, 025702 (2017).
- 3) A. Nishikawa, et al., APEX 2, 071004 (2009).



# 白金表面における分子軸方位を制御した酸素吸着および CO 酸化反応

植田寛和<sup>1</sup>、倉橋光紀<sup>2</sup>

<sup>1</sup>物質・材料研究機構 若手国際研究センター、<sup>2</sup>物質・材料研究機構 表面物性計測グループ ueta.hirokazu@nims.go.jp

自金表面における  $O_2$ 吸着は自動車排ガス浄化過程や燃料電池電極上での  $O_2$ 還元反応における 第一歩である. 白金は酸化触媒として使われているが,平坦な Pt(111)表面での  $O_2$ 吸着反応性は他 の白金族系金属表面でのそれに比べて著しく低く,さらに並進エネルギー ( $E_0$ )が 0.5 eV 以上で は初期吸着確率 ( $S_0$ )が一定値に飽和することが知られている<sup>1)</sup>. しかしながら,これら特異的な 反応性の起源は未だよく理解されていない. 今回,状態選別  $O_2$ ビームを用いて分子軸方位を制御 した  $O_2$ の吸着確率を計測し, Pt(111)表面における吸着立体効果を解析した結果を報告する.また, CO 吸着表面での酸化反応に伴う  $CO_2$ 脱離量の計測結果についても報告する.

状態選別  $O_2$ ビームは超音速分子線と六極磁子を組み合わせて生成される<sup>2)</sup>. 並進エネルギーを He 希釈率およびノズル温度によって調節した分子線を後段の六極磁子に入射させて(J,M)=(2,2)状 態を選別することにより,  $E_0$ =0.09-0.80 eV の状態選別  $O_2$ ビームを生成した. このビームを用いて, 入射  $O_2$ を分子軸が主に表面平行に分布する helicopter 配置および分子軸が表面平行と垂直が混在 する cartwheel 配置に制御し,表面温度 310-315 K の Pt(111)表面において吸着確率計測を行った. 図 1 に helicopter 配置[ $S_0$ (helicopter)], ランダム配向[ $S_0$ (random)]および分子軸が主に表面垂直に分 布する perpendicular 配置[ $S_0$ (perpendicular)]における初期吸着確率を示す. 低  $E_0$  領域 ( $E_0 \le 0.2$  eV) では  $S_0$ (perpendicular)は無視できる程度に低く,表面と主に平行な  $O_2$  のみが活性化プロセスで吸 着していることが示唆された. 一方,高  $E_0$  領域 ( $E_0 > 0.4$  eV) では, $S_0$ (helicopter)は緩やかに減衰 するのに対して, $S_0$ (perpendicular)は連続的に上昇する. また, $S_0$ (random)は過去の報告<sup>1)</sup>と同様に 飽和する傾向にあった. 高  $E_0$  領域におけるこれらの結果は, $E_0$ の増加とともに表面平行な分子は 化学吸着ポテンシャルから散乱してくる割合が増加し,表面垂直な分子は活性化プロセスで吸着 反応が進行していると解釈できる. ランダム配向における吸着確率の飽和は,表面平行と垂直な 分子の異なる吸着・散乱過程の競合の結果であると理解される.

また、CO 吸着表面への状態選別  $O_2$  ビーム照射に伴う  $CO_2$  生成量は helicopter 配置および cartwheel 配置で異なり、CO 酸化反応も入射  $O_2$ の分子軸方位に強く依存することが明らかになった.



- A. C. Luntz *et al.*, J. Chem. Phys. **89**, 4381 (1988).
- 2) M. Kurahashi, Prog. Surf. Sci. 91, 29 (2016).

図1 helicopter, random および cartwheel 配置における初期吸着確率

# 高輝度・高スピン偏極低エネルギー電子顕微鏡による

## Co/Ni 薄膜の磁区構造の動的観察

鈴木 雅彦<sup>1</sup>、工藤 和恵<sup>2</sup>、小島 一希<sup>3</sup>、安江 常夫<sup>4</sup>、阿久津 典子<sup>4</sup>、

Wilson Agerico Diño<sup>3</sup>、笠井 秀明<sup>3</sup>、Ernst Bauer<sup>5</sup>、越川 孝範<sup>4</sup>

<sup>1</sup>物質・材料研究機構、<sup>2</sup>お茶の水女子大学、<sup>3</sup>大阪大学、<sup>4</sup>大阪電気通信大学、<sup>5</sup>アリゾナ州立大学 SUZUKI.Masahiko@nims.go.jp

電流誘起磁壁移動効果を動作原理に応用した省電力・高速動作の新しいスピントロニクスデバ イスが注目されている。磁壁移動に必要な電流密度は材料の磁性体が面内磁気異方性よりも垂直 磁気異方性の場合の方が小さくなる事が知られ、垂直磁気異方性を示す Co/Ni 多層膜は有力な材 料として期待されている。本研究では、Co/Ni 多層膜における垂直磁気異方性の安定化の過程を 明らかにする事を目的とし、実時間での磁区観察が可能な新しい高輝度・高スピン偏極低エネル ギー電子顕微鏡<sup>1-4)</sup> (SPLEEM)を用い、Co/Ni 多層膜の詳細な磁区観察を行なった。

図 1 (a - e)は W(110)基板上に Ni 2 ML、Co 1 ML の順で積層させていく場合 ([Co<sub>1</sub> / Ni<sub>2</sub>] × n)に 観察された磁区像である。n = 1の時は完全に面内磁化であるが (a)、Ni と Coの蒸着を繰り返す と、磁化方向が垂直になったり面内に戻ったりと交互に変化し (b --- d)、n > 3 でほぼ完全に垂直 磁化になった。NiとCoの積層順序や厚みを変えた場合([Ni<sub>2</sub>/Co<sub>1</sub>]×nおよび[Co<sub>1</sub>/Ni<sub>3</sub>]×n)につ いても磁区観察を行ない、各々について、面内および垂直成分の磁区像 (A<sub>I</sub>、A<sub>1</sub>)から磁化の傾き 角 ( $\theta = \tan^{-1} |A_{\downarrow}/A_{\parallel}|$ )を求め、Co/Ni のペア数に対して示すと図 1 (f)の様になった。磁化の傾き 角の変化は、[Ni<sub>2</sub>/Co<sub>1</sub>]×nの場合は全体的にCo1ML分ずれているが、面内磁化の状態から垂直 磁化が安定化するまでの変化の様子はほぼ同じであり、磁化の傾き角が Co/Ni のペア数でほぼ決 まっている事がわかる。多層膜の Co-Ni 界面の数は Co/Ni のペア数に比例している事から、多層 膜の垂直磁気異方性が主に Co-Ni 界面の磁気異方性によって引き起こされている事が考えられ、 Co/Niの積層を繰り返すと Co-Ni 界面の数が増加して垂直磁化が安定化すると説明できる<sup>5)</sup>。



μm<sub>o</sub> (f) Co/Niのペア数 (n)に対する[Co1/Ni2]×n、  $[Co_1/Ni_3] \times n$ および[Ni\_2/Co\_1] × nの磁化の傾き角。

#### 参考文献

1) N. Yamamoto et al., J. Appl. Phys. 103, 064905 (2008). 2) X. G. Jin et al., Appl. Phys. Express 1, 045002 (2008). 3) M. Suzuki et al., Appl. Phys. Express 3, 026601 (2010). 4) T. Yasue et al., Rev. Sci. Instrum. 85, 043701 (2014). 5) M. Suzuki et al., J. Phys.: Condens. Matter 25, 406001 (2013).

2

3

5

# 化学結合の内殻準位に対する影響

福島 整 先端材料解析研究拠点 表面化学分析グループ e-mail:fukushima.sei@nims.go.jp

## 1. 背景

計測により得られたデータに対して様々な処理を施して必要な情報を得る場合、その処理プロ セスの物理的妥当性を明確にする上で、量子化学計算やそれらを基にした現象論の確立が大変重 要である。特に表面化学分析では化学結合状態に対する内殻準位変化を応用する事が多いため、 現象論の一般則の確立は、実用上においても必須である。

ここでは、内殻間遷移線の変化を通じて得られる軽元素から第一遷移金属元素までの内殻準位 変化に対する一般則をまとめて示す。併せて、副殻のエネルギー間隔の変化についても論ずる。

#### 2. 第一遷移金属元素より軽い元素の内殻準位変化

第三周期元素や第一遷移金属元素は、実用材料を構成するものとして最も重要な元素群であり、 これらの確実な化学結合の分析の重要性も言を待たない。分析に最も利用される 1s 等の内殻準位 は直接化学結合に関与しないため、そのエネルギーの変化はその原子のアトミックポテンシャル の変化に対応して生ずる事になる。これはすなわち、価電子帯の結合状態で決まるその原子の有 効電荷の変化に対応している事を意味する。

正の有効電荷が増加すると内殻準位が深くなる事は、よく理解されているとおりである。が、 例えば 2p 軌道と比較した 1s 軌道の変化の大きさは、有効電荷の変化が 3s もしくは 3p 軌道がで 支配されている方が、3d 軌道で支配されている場合よりも変化が倍以上大きい<sup>1)</sup>。これは、3s お よび 3p 軌道は、1s 軌道の内側にも有意な電子密度分布を有しているため、それを持たない 3d 軌 道よりも 1s に対する影響が大きいためと考えられる。

## 3. 副殻のエネルギー間隔に対する化学結合の影響

例えば XPS の測定で  $2p_{3/2} \ge 2p_{1/2}$ の間隔が、あるいは HRCXS で  $L\alpha_1(M_V \rightarrow L_{III}) \ge L\alpha_2(M_{VI} \rightarrow L_{III})$ の間隔が酸化状態でわずかに異なる事が観測できる。図1に Ce  $L\alpha_{1,2}$ の例を示す。副殻を個別に扱うため、相対論を考慮したクラスター計算を行った結果からは、この間隔は酸化状態に影響されない事が示された。Fe 等の  $2p_{3/2} \ge 2p_{1/2}$ の間隔変化についても同様の結論が得られた。これらのスペクトル変化には形状変化も必ず伴う事から、多重項の寄与の変化が見かけの間隔の変化を生じさせている事が示唆される。

#### 4. 今後の展開

現在、希土類について、酸化状態別の軟X線領 域での HRCXS スペクトルのデータベース構築を 勧めている。

#### 参考文献

 S. Fukushima et al., Anal. Sci. 26 p.253-258 (2010)



図1 Ce L*α*<sub>1,2</sub>の酸化状態によるエネルギー 位置の違い(測定: 京大化研)。

# 計測データ用メタデータの入力支援アプリケーションの開発

長尾 浩子、吉川 英樹

国立研究開発法人 物質・材料研究機構 情報統合型物質・材料研究拠点

データプラットフォーム データベースグループ

NAGAO.Hiroko@nims.go.jp

## 1. 背景

実験によりさまざまな計測データが得られるが、そのメタデータや実験データについて一元的 に管理し、第三者が活用できるようにする取り組みは今まで行われてこなかった。また、異なる 分野では使用される用語が異なるため、異分野間でそれぞれのデータを活用することは難しかっ た。今回は、計測データについてメタデータと実験データをアプリケーション上で統合し、共通 語彙で計測データを記録するための計測データ用メタデータの入力支援アプリケーションの開発 を行った。

## 2. アプリケーションの概要

本アプリケーションは、分野に応じた用 語のテンプレートを読み込み、アプリケー ション上で分野独自の用語を共通語彙に 変換し、試料データや実験条件などの入力、 各実験条件に対応した結果データや関連 した画像の添付などを行う。入力において は、多層膜や複数の実験条件のような複数 の構造を記録することができる。データー 覧表示画面では、入力したデーター覧と添 付画像のサムネイル表示を行う。登録した データは zip ファイルとしてダウンロード することができ、ダウンロードデータはテ ンプレートとして再利用が可能である。

### 3. 検索機能と音声による入力支援

テンプレートには 100 を超える項目が 記載されているが、入力者は検索機能を用 いることで、項目がどこに記載されている かを意識せず、データ入力を行うことが可 能となる。また、音声入力インターフェー スを備えることで、音声によるデータ入力 を可能とした。また、音声コマンドによる 制御により、音声での項目検索や登録処理 を行うことができる。このように、入力者 の負担を減らしながら必要なデータを入 力できる機能を実現した。



図1アプリケーションの動作イメージ

# 埋もれた界面物性評価のための超高速分光技術

石岡邦江 先端材料解析研究拠点 表面物性計測グループ e-mail: ISHIOKA.Kunie@nims.go,jp

本テーマでは固体中に埋もれた界面における電子格子相互作用の超高速ダイナミクス計測を行 うための基盤技術開発を行っている。本年はコヒーレントフォノン分光を利用した界面の電子状 態評価法開発について報告する。シリコン(Si)の(001)面は半導体産業界で広く用いられている基 板であるが、間接半導体であり光応答が比較的遅いため、その上により応答の速いIII-V族化合物 半導体の薄膜を成長させる試みが長年行われてきた。ガリウム燐(GaP)はシリコンと格子定数が非 常に近く、ほとんど欠陥のない界面を作ってその原子構造を電子顕微鏡で観察することが可能に なっている。しかしながら固体の電子状態観察に通常用いられる光電子分光(PES)は、電子の脱出 深さに限りがあるため、深く埋もれた界面に応用することが困難である。一方で、III-V族半導体 では、光励起によって空乏層電場が遮蔽されることによりコヒーレント縦光学(LO)フォノンが励 起されることが知られている[1]。光励起前の空乏層電場が大きいほど大振幅のコヒーレントフォ

ノンが生成するので、逆にフォノン振幅から電場の大きさを算出 することが原理的には可能である。われわれはまず異なるドーピ ングの GaP ウェファーについて近紫外域 400 nm フェムト秒バル スレーザーを光源としたポンプ・プローブ反射率測定を行い、フ オノン振幅と電場の定量的関係を求めた。次に、異なる成長条件 で Si(001)基板上に作成した GaP 薄膜(図1)について同様の反 射率測定を行い、観測されたコヒーレントフォノンの(図2)振 幅を元に GaP/Si 界面近傍の電子状態を計算した(図3)。この結 果はコヒーレントフォノン分光が埋もれた界面の電子状態評価 に応用できることを明らかに示すものである。

[1] K. Ishioka, K. Brixius, U. Höfer, A. Rustagi, E. M. Thatcher, C. J. Stanton, and H. Petek, Phys. Rev. B **92**, 205203 (2015).

[2] K. Ishioka, K. Brixius, A. Beyer, A. Rustagi, C.J. Stanton, W. Stolz, K. Volz, U. Höfer, H. Petek, "All optical characterization of electronic bands at buried semiconductor heterostructures by coherent phonon spectroscopy," Appl. Phys. Lett. 108, 051607 (2016).



せたGaP層の[110]方向からの 断面暗視野像。



図2 GaP/Si試料の過渡反射率の 振動成分。



図3 実験的に求められたフェルミ準位を再現するように計算 したGaP/Si試料のエネルギーバンドの深さ依存性。

Bo Da<sup>1,2</sup>, Hideki Yoshikawa<sup>2,</sup>, Shigeo Tanuma<sup>3</sup> <sup>1</sup>Data Science Group, CMI2, NIMS, <sup>2</sup>Surface Chemical Analysis Group, Nano Characterization Unit, Advanced Key Technologies Division, NIMS

DA.Bo@nims.go.jp

Electron beam techniques such as SEM, XPS, and AES are nowadays intensively employed to study the nanostructured material. In these techniques, when a sufficiently energetic electron strike the specimen, it may transfer part of its energy to the solid state electrons, this lead to the production of secondary electrons (SE). This electron-induced SE emission phenomenon is inevitable but highly relevant in these techniques and plays totally opposite roles in electron microscope or in electron spectroscopy. In electron microscope, high yielding emitted SE signal is the major source to form image in electron microscope, but just noise in electron spectroscopy measurement. Without



Figure 1: Virtual substrate method for graphene/gold system.

exception, these emitted SEs in measured spectra are treated as rubbish and corresponding energy region is defaulted to "forbidden zone". Relying on existing experiment configuration, we have no opportunity to understand the low energy electron-specimen interaction properties, especially for nanostructured material with substrate. Here we propose a so-called, virtual substrate method, to study the nanostructured material with an exclusive tailor-made substrate by common AES technique. Based on this virtual substrate method, we can identify and drive part of SEs excited in substrate as probe to investigate the electronic transport properties or SEs excited SEs, this method can work in the whole energy range, even down to work function energy, thereby "forbidden zone" in SEs energy become a history. Due to this virtual substrate method, the scope of electron spectroscopy techniques are greatly expanded, especially for nanostructured material. We believe that this virtual substrate method will provide a new benchmark method for nanostructured material studying. Furthermore, we anticipate this virtual substrate method to be a starting point for developing other combination measuring technique for special target.

# 角度分解硬 X線光電子分光用ステージの開発

増田卓也 物質・材料研究機構 先端材料解析研究拠点 MASUDA.Takuya@nims.go.jp

#### 1. 諸言

X 線光電子分光法(XPS)は、物質表面における元素の組成および酸化状態を非破壊的に知る ことができる手法であり、いまや材料開発・研究に欠かすことのできない手法のひとつである。 通常の XPS では、Al Kαおよび Mg Kαといった比較的低エネルギーX 線を入射光として利用する ため、光電子の運動エネルギーが低く抑えられ、高い表面敏感性が得られる。一方、より高エネ ルギーな X 線を入射光として利用する場合、表面敏感であるという原則は変わらないが、光電子 の持つ運動エネルギーがより高くなり、より深い領域を観察することが可能となる。本研究では、 Cr Kα線を入射光源とした実験室型硬 X 線光電子分光(HAXPES)装置を基盤として、数原子層 から 20 nm 領域における組成・酸化状態プロファイルを得るための角度分解機構の開発を目的と した。

#### 2. 実験

ー般に、元素内殻電子の硬 X 線に対する光イオン化断面積は小さいため、実験室における HAXPES 測定は斜入射配置で行うことが不可欠である。蓄電池基盤プラットフォームに導入され た HAXPES 装置の高精度 5 軸マニピュレーターを改造し、NIMS 岩井博士らの助言を得て斜入射 配置を保持したまま、試料から静電半球アナライザーに対する電子の射出角を可変とする機構を 設計・開発している。

#### 3. 結果

理研中尾博士の協力を得てさまざまな厚さの酸化膜を形成させたシリコン基板を作成し、参照 試料として通常型 XPS および HAXPES 測定を実施した。表面敏感な通常型 XPS では Si 2p<sub>1/2</sub>およ び Si 2p<sub>3/2</sub>に起因する 99.8 および 99.2 eV 付近のピークに対し、105 eV 付近のシリコン酸化物に帰 属されるピークが強く表れている。一方、HAXPES ではより深い領域の情報の寄与が表れ、20 nm のシリコン酸化膜が形成した状態でも、依然としてゼロ価のシリコンに帰属されるピークが観察 されている。現在、オーダーしている角度分解ステージが届き次第、これらの試料を対象とした 角度分解 HAXPES 実証試験を実施し、当日報告する。



図1.厚さ (a, d) 5 nm, (b, e) 10 nm および (c, f) 20 nm のシリコン酸化膜で被覆された シリコン表面の (a, b, c) XPS および (d, e, f) HAXPES スペクトル.

## EPMA における 1keV 以下の質量吸収係数の検討

## -ホウ素に対する希土類の吸収について-

西尾 満章,吉川 英樹,田沼 繁夫 国立研究開発法人物質・材料研究機構 e-mail : NISHIO.Mitsuaki@nims.go.jp

[はじめに]電子線マイクロアナライザー(EPMA)は広く材料評価に用いられ、定量分析法はZAF 法としてほぼ確立されている.しかし、第2周期元素等の軽元素やNa,Mgなどでは質量吸収係数  $\mu/\rho$ ,発生関数  $\phi(\rho z)$ 等の評価精度に依然として問題が残されている。現在、我々は表面分析 の技術向上を目指すプロジェクトの一環として EPMA における定量精度の向上を目的に質量吸収 係数の見直しを行っている。既存の質量吸収係数には、吸収端近傍や低エネルギー領域における 質量級数係数に問題が残されている。今回の検討は低エネルギー領域である BK  $\alpha$  に対する Ce, Pr, Nd の質量吸収係数を既存のデータと我々が X 線多重散乱解析ソフト(FEFF)により求めた 質量吸収係数を濃度既知の希土類ほう化物を用いて測定値から質量吸収係数を推定した値と比較 した結果を報告する。

[実験]濃度既知の CeB<sub>6</sub>, PrB<sub>6</sub>, NdB<sub>6</sub>と標準物質としての LaB<sub>6</sub>の測定値のX線強度比を求め、計算 値( $K_{cal}$ )と測定値( $K_{mes}$ )が $K_{cal} / K_{mes}$ =1 になる質量吸収係数を求めた。EPMA の測定条件は、加速電 圧 15, 20, 25, 30kV, X線の取り出し角度は 40°,測定スペクトルは BK  $\alpha$ ,分光結晶は LDE2 で ある。質量吸収係数を推定した計算方法は、発生関数にガウス分布型発生関数を用いて ZAF 法に より算出した。また、推定した質量吸収係数と既存のデータベースの Henke, Heinrich, NIST, EPDL97 および FEFF の質量吸収係数を比較した。

[結果および考察]測定値から推定した BK  $\alpha$ に対する Ce, Pr, Nd の質量吸収係数は Ce:8242.9±145 cm<sup>2</sup>/g, Pr:13827.4±277 cm<sup>2</sup>/g, Nd:21111.8±382 cm<sup>2</sup>/g であった。既存の質量吸収係数は Ce については、Henke:8215 cm<sup>2</sup>/g, Heinrich:12397 cm<sup>2</sup>/g, NIST:6286 cm<sup>2</sup>/g, EPLD97:6111 cm<sup>2</sup>/g, FEFF:14755 cm<sup>2</sup>/g であり、Henke の値とよく一致して 1%以下の誤差であった。Pr については、Henke:11714 cm<sup>2</sup>/g, Heinrich:13230 cm<sup>2</sup>/g, NIST:5674 cm<sup>2</sup>/g, EPLD97:8207 cm<sup>2</sup>/g, FEFF: 14983 cm<sup>2</sup>/g であり、一番小さい誤差は Heinrich の値で 4%であった。Nd については、Henke:17042 cm<sup>2</sup>/g, Heinrich:113879 cm<sup>2</sup>/g, NIST:5675 cm<sup>2</sup>/g, EPLD97:10296 cm<sup>2</sup>/g, FEFF:27842 cm<sup>2</sup>/g であり、いずれのデータベースの値にも一致せず、一番小さい誤差は Henke の値で 20% であった。今回の実験結果から、一種類の質量吸収係数の理論計算法では、吸収体や吸収を受けるエネルギーの組み合わせによっては、すべての元素の定量に十分なデータベースとは言いがたい。

したがって、希土類中の B の定量には既存の定量法で異常値が得られた場合には、現状ではその 都度検討し標準化する必要があると考えられる。

# 極低角度入射ビームオージェ深さ方向分析による HfO<sub>2</sub> 薄膜/Si 基板 構造の深さ方向組成分布評価

○荻原俊弥<sup>1</sup>、長田貴弘<sup>2</sup>、吉川英樹<sup>3</sup>

<sup>1</sup> 技術開発・共用部門 材料分析ステーション、<sup>2</sup> 国際ナノアーキテクトニクス研究拠点 (MANA) 半導体デバイス材料グループ表面、<sup>3</sup> 先端材料解析研究拠点 表面化学分析グループ

## OGIWARA.Toshiya@nims.go.jp

#### 1. はじめに

一般に、Hf0<sub>2</sub>はアルゴンイオン照射により酸素が選択的にスパッタされて Hf に還元される ことが知られている<sup>1)</sup>。そのため、通常のオージェ深さ方向分析により Hf0<sub>2</sub>の深さ方向組成 分布を正確に評価することは困難である。一方、筆者らが開発した極低角度入射ビームオー ジェ深さ方向分析<sup>2)</sup>は、アルゴンイオンを試料表面から非常に浅い角度で照射できる分析法 であり、イオンの入射角度に加えてイオンのエネルギーを選択することにより、アルゴンイ オン照射による Hf0<sub>2</sub>の還元を抑制できる可能性がある。

本検討では、極低角度入射ビームオージェ深さ方向分析により Hf0<sub>2</sub>薄膜/Si 基板構造の分 析を行い、アルゴンイオン照射による Hf0<sub>2</sub>薄膜の還元を抑制できるか否かについて系統的に 検討を行った結果を報告する。

## 2. 実験

検討に用いた試料は、パルスレーザーデポジション法により Si 基板上に Hf0<sub>2</sub>薄膜 55nm を 形成させたものである。オージェ深さ方向分析は、電子線 45 度、イオン 39 度(いずれも法 線からの角度)の条件で測定を行う通常法と高傾斜ホルダーを用いた電子線 85 度、イオン 83 度の極低角度入射ビーム法の両法により測定を行った。そして、得られた酸素のデプスプ ロファイルから深さ分解能(84-16%界面幅)を読み取り、イオン入射角およびイオン加速電 圧との関係を調べた。用いた装置は日本電子製オージェマイクロプローブ JAMP-9500F である。

#### 3. 結果

通常法、極低角度入射ビーム法の両法で測定を行った結果、いずれの方法でも HfO<sub>2</sub>の還元 を抑制することはできなかった。しかし、極低角度入射ビーム法の深さ分解能はイオン加速 電圧 2.0kV、3.0kVの値がそれぞれ 0.9nm と 1.5nm であり、通常法の深さ分解能(イオン加速 電圧 0.5kV で 2.2nm)と比べて良好な結果が得られた。さらに、同法の酸素のデプスプロフ ァイルは、Si 基板との界面でそれまでの強度より約 2 割高くなる特徴的な形状を示し、強度 上昇した際の Hf-NVV オージェピークは、低運動エネルギー側にシフトしていることがわかっ た。すなわち、一度はスパッタリングにより還元した HfO<sub>2</sub>薄膜が界面においてその近傍に存 在する酸素と結合して酸化したことを示唆しており、極低角度でのイオン入射が界面におけ る化学反応を誘起させると考えられる。

## 文献

1) J M Sanz, Vacuum, 37, 445(1987).

2) 荻原俊弥, 永富隆清, 金慶中, 田沼繁夫, 表面科学, 32, 664(2011).

# アウトレンズタイプ SEM 用低エネルギーSE 検出器の開発と応用例

岩井秀夫<sup>1</sup>、揚村寿英<sup>1,2</sup>、木村隆<sup>1</sup>、関口隆史<sup>1,2</sup> <sup>1</sup>物質・材料研究機構、<sup>2</sup>筑波大学

IWAI.Hideo@nims.go.jp

走査電子顕微鏡 (SEM) は、形態観察や反射電子組成像観察だけでなく、表面電位や電界など、 ナノ材料等の科学と技術に広く使用されている。SEM の対物レンズとして開発されたイマージョ ンレンズ、電界と磁界重畳レンズ (Gemini レンズ)、低電圧ビーム照射用リターディング等の技 術と、インレンズ検出器との組み合わせにより、試料から放出される二次電子や反射電子を効率 良く対物レンズ内に導き、エネルギーフィルター等を通して、これまで見られない新しい SE 像が 観察されるようになった。しかし、これらの複雑な機構は、二次電子に大きな作用を示すため、 二次電子の運動エネルギー、角度および強度を推定するのを困難にしている。一方、従来のアウ トレンズ型 SEM では、試料直上の反射電子検出器による反射電子像と、Everhart-Thornley (ET) 検出器による二次電子像を観察する。しかし、ET 検出器の信号の多くは、試料室壁などで散乱さ れた迷走電子 (SE3) が占め、放出時の二次電子のエネルギー情報はほとんど得られない。

SE3 を除いた二次電子や反射電子をエネルギー分離された SE 像を取得するため、図1に示すような SEM のアウトレンズと試料の間に設置するローパス型の二次電子検出器を開発した(噴水検出器(FD:Fountain Detector))。FD は補足する電子の方向とエネルギーの範囲を把握できる<sup>1)</sup>。

応用例として、Cu/Al 接合面近傍の金属間化合物の観察例を図 2 に示す。SE 像観察は加速電圧 5 kV にて行った。観察後、FD 像の差分を取りエネルギーフィルター像とした。Cu と Al の金属間 化合物は、主に Cu<sub>3</sub>Al<sub>2</sub> ( $\delta$  相)、CuAl<sub>2</sub> ( $\theta$  相)、および CuAl<sub>2</sub> ( $\theta$  相)-Al 共晶の 3 相が存在する。FD 像、 ET 像ともに散乱能の高い Cu-rich な領域は明るく、Al-rich な領域は暗くなっている。一方、フィ ルター像では、CuAl<sub>2</sub> ( $\theta$  相)-Al 共晶領域のコントラストが、図 2 (e) [0-10 V]と(f) [40-50 V]の間で 反転していた。

金属では、表面汚染によるポテンシャル変化が像のコントラストにあまり影響しないと考えら れるので、接合界面観察で得られた結果を半導体と比較することにより、表面ポテンシャルの理 解が深まることが期待される。



図1 噴水検出器(FD)の模式図 Reflector グリッドの負電界で二次電子を反 射させ、試料台の下に設置した検出器に導 く構造である。



図 2 Cu/Al 接合界面近傍の FD 像。(a) 0 V、(b) -10 V、(c)-50V と(d) ET 像、およびエネルギーフ ィルター像(e) [0-10 V]、(f) [40-50 V].

#### 参考文献

1) T. Sekiguchi and H. Iwai, Jpn. J. Appl. Phys. 54 (2015) 088001

# 収差補正ローレンツ顕微鏡法による 磁場のサブナノスケールイメージング

長井拓郎<sup>1</sup>、木本浩司<sup>1</sup>、伊野家浩司<sup>2</sup>、竹口雅樹<sup>1</sup> <sup>1</sup>物質・材料研究機構、<sup>2</sup>日本エフイー・アイ NAGAI.Takuro@nims.go.jp

ローレンツ電子顕微鏡法は磁性体の磁気構造を実空間ナノスケールで観察する手法として用い られている。この手法では対物レンズを励磁せずその下部に位置するレンズを代わりに用いるた め、このレンズの球面収差および色収差により像の分解能は大きく制限される。本研究では球面 収差補正装置<sup>1)</sup>およびモノクロメータを用いてこれらの収差を低下させ、ローレンツ像の空間分 解能を向上させ、磁場をサブナノスケールで実空間観察することを試みた。

透過型電子顕微鏡 FEI Titan Cubed (加速電圧 300 kV)を用い、ウィーンフィルタ型モノクロメ ータ及びイメージ形成用球面収差補正装置を用いて実験を行った。収差補正前の球面収差係数は 8000 mm であったが、Cs コレクターを用いた補正により6 mm にまで減少した。さらにモノクロ メータを用いて入射電子線のエネルギー幅を0.88 eV から0.14 eV に減少させると情報限界は0.6 nm まで向上することが明らかになった。図1 に本方法を用いた 214 型層状マンガン酸化物 Nd<sub>0.2</sub>Sr<sub>1.8</sub>MnO<sub>4</sub>の観察結果を示す。MnO<sub>2</sub>面の面間隔に対応する0.62 nm の周期の格子縞が観察さ れている。これにより線分解能も0.6 nm 以下まで向上されることが確認できた。さらに、本方法 を用いて、*c* 軸を回転軸とするらせん磁性を示す希土類金属 Dy の観察を行い、周期3.4 nm のプロ パースクリュー構造のローレンツ像が得られた。



図1 収差補正ローレンツ顕微鏡法における(a) Diffractogram および(b) phase plate。本方法を用い て観察された(c)層状マンガン酸化物 Nd<sub>0.2</sub>Sr<sub>1.8</sub>MnO<sub>4</sub>の格子像および(d)らせん磁性を示す希 土類金属 Dy のローレンツ像。

#### 参考文献

1) M. Haider, H. Rose, S. Uhlemann, E. Schwan, B. Kabius and K. Urban, Ultramicroscopy **75** (1), 53-60 (1998).

# Li-K 吸収端異方性の電子エネルギー損失分光

吉川 純<sup>1</sup>、溝口照康<sup>2</sup>、長井拓郎<sup>1</sup>、木本浩司<sup>1</sup> <sup>1</sup> 物質・材料研究機構、<sup>2</sup> 東京大学 生産技術研究所

KIKKAWA.Jun@nims.go.jp

#### 1. はじめに

コバルト酸リチウム (LiCoO<sub>2</sub>) は層状岩塩構造を有する一軸性結晶であり (図1内 挿入図)、リチウムイオン二次電池の正極材料として利用されている。透過電子顕微 鏡法 (TEM) と電子エネルギー損失分光法 (EELS) を用いて Li-K 吸収端を精査する ことで、充放電時の Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>中の Li 量 x をナノメートルスケールで評価できる。<sup>1)</sup> 定 量評価の精度を高めるには結晶方位を考慮した解析が不可欠である。本研究では、 LiCoO<sub>2</sub>における Li-K 吸収端の異方性を実験と理論計算により明らかにした。<sup>2)</sup>

## 2. 方法

Li-K 吸収端の EELS 計測には、モノクロメータを搭載した透過電子顕微鏡 Titan Cubed (FEI Co.) と分光器 GIF Quantum ERS (Gatan Inc.) を用いた。加速電圧は 80 kV とし、回折モードで計測した。また、Bethe–Salpeter Equation に基づいた Li-K 吸収端 の第一原理計算を行った。

## 3. 結果

図1は、取り込み角を固定して、電子線入射方位を変えた場合のLi-K吸収端領域のEELSスペクトル構造の変化を示している。61.4 eV位置のピークは、c軸入射の場合に比べてa軸入射の場合は弱い。その他の微細構造に関しても、a軸入射ではc軸

入射の場合の強度(図1●印)とは異 なる位置にも強度が現れる。このエ ネルギー領域に Li-K 吸収端と重複 して含まれる Co-M<sub>2,3</sub> 吸収端の強度 分布を調べた結果、Li-K 吸収端の異 方性が反映されていることがわかっ た。一軸性結晶であることから、電 子励起状態が *c* 軸に並行な成分と垂 直な成分とでは異なるためと考えら れる。当日は、運動量移送分解 EELS と第一原理計算の結果も合わせて報 告する。



吸収端領域の EELS スペクトル

- 1) J. Kikkawa et al., J. Phys. Chem. C 119, 15823 (2015).
- 2) J. Kikkawa et al., submitted for publication (2016).

## ガス雰囲気下加熱試料ホルダーシステムの開発Ⅱ

橋本綾子<sup>1,2,3,4</sup>,秋元創<sup>2,4</sup>,竹口雅樹<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>物質・材料研究機構(NIMS)実働環境計測技術開発グループ,<sup>2</sup>NIMS電子顕微鏡ステーション, <sup>3</sup>NIMSナノ材料科学環境拠点,<sup>4</sup>筑波大連係大学院物質・材料工学専攻

## e-mail address : HASHIMOTO.Ayako@nims.go.jp

#### 1. はじめに

透過型電子顕微鏡(TEM)は、原子レベルでの材料の構造や挙動を観察・分析できる計測手法の 一つである。しかしながら、電子線を用いているため、顕微鏡内は真空に保たなければならない。 一方、材料の多くは、空気中などの様々なガス雰囲気下で使用されている。そこで、今まで、燃 料電池等に用いられる触媒材料などのその場TEM観察に向け、ガス雰囲気下で加熱ができる試料ホ ルダーシステムを開発してきた。実際に、1 Pa程度の空気雰囲気下で、グラフェンフレーク上の 白金ナノ粒子の挙動をTEM観察することに成功したが、試料近傍圧力の制御性に問題があった。本 研究では、ガス雰囲気圧力の安定性の向上のために、試料近傍圧力を測定する真空計コントロー ラやバルブの開閉を制御するソフトウェアを新たに導入した。

## 2. その場観察試料ホルダーのガス圧力制御

図1は、開発したガス雰囲気下加熱試料ホルダーシステムの概略図である。本システムでは、ガ ス雰囲気を形成させるために差動排気効果を利用し、試料近傍の圧力が1 Pa程度になるように設 計した。加熱用のヒーターチップに乗せた試料は、微小な孔の開いたオリフィスプレートで挟み 込み、近傍には微小な圧力計を設置した。ガスは、細いガスノズルによって、外部のガス供給シ ステムまたは内蔵のガスタンクから導入する。

しかし、試料近傍の空間は非常に小さく、ガス導入バルブの制御性の悪さが、試料近傍の圧力 の不安定さにつながっていた。さらに、本システムでは、ガスはオリフィスを通って、顕微鏡内 に排気されるため、試料近傍だけでなく、顕微鏡内の圧力にも影響を及ぼしていた。そこで、試 料近傍圧力を測定する真空計コントローラを改良した。また、測定する圧力値を読み取りながら、 ピエゾ駆動バルブを開閉させるソフトウェアも導入した。予備実験チャンバーでの実験では、ピ エゾ駆動バルブにかける電圧を変動させることで、試料近傍圧力が安定することを確認した(図2)。

#### 2. おわりに

ガス雰囲気下加熱試料ホルダーシステムの試料近傍のガス圧力を安定させるため、真空計コン トローラを改良し、ピエゾ駆動バルブを開閉させるソフトウェアを導入した。予備実験チャンバ ーを用いて、それらの効果は確認できたが、今後、実際のTEMに挿入し、実験を行っていきたい。



図1 その場観察試料ホルダーシステム



図2 ビエゾ電圧と試料近傍圧力の変動

# 大面積 EDS 検出器と Virtual pivot holder の組み合わせによる

# 実効検出立体角の向上

越谷翔悟、木本浩司

NIMS

#### KOSHIYA.Shogo@nims.go.jp

#### 1.背景・目的

電子顕微鏡法と組み合わせたエネルギー分散型 X線分光法(EDS)は、特定の微小領域を選択し、 0~20 keV などの広いエネルギー範囲から一度に X 線スペクトルを取得可能であるため、試料の 定性・定量元素分析の汎用技術となっている。近年は、従来型の Si(Li)検出器に代わって、高カウ ントレート、高検出立体角測定が可能なシリコンドリフト検出器が広く用いられるようになって きており、中でも、高検出立体角測定のために100 mm<sup>2</sup>を超える大面積検出器が各装置メーカー から発表されている。このような高検出立体角・大面積検出器を実際に測定に用いるにあたって、 試料や試料ホルダ形状、および装置によるバックグラウンドの影響を考慮した実効的な検出立体 角を知ることは非常に重要であり、標準試料を用いたいくつかの評価方法が提案されている。<sup>1),2)</sup> 本報告では、大面積 (100 mm<sup>2</sup>) EDS 検出器を用い、ホルダ形状、材質や試料形状を最適化するこ とにより、実効検出立体角を向上することを目的とした。<sup>3)</sup>

#### 2. 実験方法

実験は、走査透過電子顕微鏡 (FEI 社製, Titan<sup>3</sup>) と EDS 検出器 (Oxford Instruments 社製, X-Max<sup>N</sup> 100TLE)を用い、加速電圧 300 kV、プローブ電流 100 pA、有効計測時間を 100 s に設定して行っ た。試料は、Arイオン研磨により作製した NiO 単結晶試料、および市販の分析電子顕微鏡用 NiO 多結晶試料(NIOX<sup>TM</sup>, Ted Pella Inc.)を用いた。これらの試料を,通常の分析用試料ホルダ (Std-holder (FEI 社製))と試料保持部分の形状が最適化されたホルダ(HATA-holder (Mel-Build 社製)) に設置し、ホルダ傾斜角±40°、±70°の範囲でデータを取得した。

## 3. 結果

図1に, Std-holder; ●とHATA-holder; ■を用 いて測定・換算を行った、各ホルダ傾斜角度に おける実効検出立体角を示す。ホルダ形状の最 適化により、-側の試料傾斜時に実効立体角の明 らかな向上が確認できる。これは、高感度計測 のためには、試料ホルダ形状についても考慮し た実験条件の設定が必要であることを強く示唆 する結果である。当日は、試料形状やホルダ材 質の最適化による、実効立体角のさらなる向上 についても発表を行う。



図1 各ホルダ傾斜角度における実効検出立体

#### 参考文献

1) R.F. Egerton et al., Ultramicrosc. 55, 43 (1994). 2) J.C. Bennett et al., J. Microsc. Soc. Amer. 1, 143 (1995). 3)S. Koshiya and K. Kimoto, Micron 93, 52 (2017).
## STEM-ADF 像の定量計測による遷移金属カルコゲナイドの構造解析

山下 俊介<sup>1</sup>、越谷 翔悟<sup>1</sup>、石塚 和夫<sup>1,2</sup>、木本 浩司<sup>1</sup> <sup>1</sup>物質・材料研究機構、<sup>2</sup> HREM Research Inc. e-mail address: YAMASHITA.Shunsuke@nims.go.jp

#### 1. 緒言

走査透過電子顕微鏡法 (Scanning Transmission Electron Microscopy) における環状暗視野 (Annular Dark-Field) 法では、ADF 検出器に到達した電流の入射プローブ電流に対する割合 (本研究ではこ れを定量コントラストと呼ぶ) を計測することで、照射プローブ電流量や ADF 検出器のゲイン等 の実験条件に依存しない値が得られる[1]。定量コントラストはシミュレーション結果とフィッティングパラメーターを用いずに比較が可能なため、元素識別や原子数計測などの定量的な構造解 析を実現できる可能性がある。これまでに我々は、信号検出系の非線形応答特性を詳細に評価す ることで、正確な定量コントラスト計測が可能な手法を開発し[2]、単層グラフェンの定量コント ラストがシミュレーション結果と極めて良く一致することを報告している[3,4]。本研究では、定量コントラスト計測手法を遷移金属カルコゲナイド MCh<sub>2</sub> (M:遷移金属, Ch:カルコゲン元素) に適用した。層状構造を有する遷移金属カルコゲナイドは、中心金属 M に対するカルコゲン元素 Ch の配置が 2 種類あり、複数の多形 (1T 型, 2H 型等) が存在する。定量コントラストの計測と シミュレーションとの比較により、遷移金属カルコゲナイドの層数計測や多形解析が可能か検討した。

#### 2. 実験方法

実験には球面収差補正装置付 STEM (FEI 社製 Titan<sup>3</sup>、加速電圧 80 kV)、ADF 検出器 (Fischione 社製 Model 3000)、試料加熱ホルダー (Protochips 社製 Aduro500) を使用した。試料は、MoS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub> エタノール溶液 (Graphene Supermarket) をそれぞれ MEMS チップ上に滴下した後、乾燥したも のを用いた。試料汚染の影響を低減するため、試料を 600℃に加熱した条件で ADF 像を取得した。 高角散乱電子の検出角度範囲を変えた複数の条件において ADF 像を取得し、各条件で定量コント ラストを計測した。シミュレーションにはマルチスライス法を基本とした xHREM with STEM Extension (HREM Research Inc.) を使用し、計測した定量コントラストを実験結果と比較した。デ ータの取得、解析には Digital Micrograph (Gatan) の Script を作成し使用した。

#### 3. 結果

真空領域と1-3層の領域を含む箇所で取得した MoS<sub>2</sub>の ADF 像を Fig. 1 に示す。計測した定量コントラストは層数にほぼ比 例しており、層数計測が可能であることがわかった。多形解析 が可能か検討した結果については当日報告する予定である。

[1] J. M. LeBeau and S. Stemmer, *Ultramicroscopy*, **108** (2008) 1653.

[2] S. Yamashita et al., Microscopy, 64 (2015) 143.

[3] S. Yamashita et al., Microscopy, 64 (2015) 409.

<u>真空領域</u> 単層 2 層 3 回 10 nm

[4] 山下俊介, 石塚和夫, 木本浩司, 顕微鏡 51 巻 3 号 (2016) 181. Fig. 1 取得した MoS<sub>2</sub>の ADF 像 謝辞:本研究の一部は新学術領域研究「複合アニオン化合物の創製と新機能」の支援を受けました。

## 福島第一原発から飛散した放射性 Cs 含有微粒子の STEM-EDS による高精度元素分析

長谷川琴音<sup>1</sup>、小暮敏博<sup>2</sup>、原徹<sup>1</sup>、三留正則<sup>1</sup> <sup>1</sup>物質・材料研究機構、<sup>2</sup>東京大学 HASEGAWA.Kotone@nims.go.jp

2011年3月の福島第一原発での爆発事故によって、原子炉から様々な放射性物質や放射性微粒 子が大気中に飛散し、未だに深刻な環境汚染問題が続いている。長期にわたる人体や生態系への 影響の程度は、放射性物質の物理化学的性状にも依存する。飛散物質・粒子の詳細や環境中での 動態について、一刻も早い解明が望まれている。

これまでに大気中の放射性微粒子を捕獲し、その平均的な化学組成を分析した例[1]はあるが、 そのような微粒子の内部構造や内部での元素分布を調べた研究例はなかった。そこで、本研究で は、地上に沈着した直径 1~2µm 程度の微小なセシウム(Cs)含有粒子を採集するとともに、集 束イオンビーム(FIB)により微粒子の断面試料を作製し、2つの大立体角 SDD 検出器を装備した 走査透過電子顕微鏡(JEM2800, JEOL)によりその元素分布を詳細にマッピングした[2]。又、TES 型の検出器を備えた STEM-EDS(HD-2700, HITACHI)により、SDD 型の検出器より遙かに高エネ ルギー分解能の EDS スペクトルを得ることで、微粒子中の微量元素の検出に成功した。

元素分析の一例として、Cs 含有微粒子中に含まれる非常に小さなナノ粒子の元素マッピングを図1に示す。ナノ粒子の直径は100 nm 程度であり、Cu、Zn, Moの硫化物でできていることがわかる。特に Cu の硫化物については、電子回折(図2)より、結晶(digenite、Cu<sub>2-x</sub>S)であることが判明した。

尚、試料は農研機構の山口紀子博士よりご提供頂いた。

#### 参考文献

[1] Adachi et al, (2013) Scientific Reports, 3, 2554.

[2] N. Yamaguchi, M. Mitome, K. Akiyama-Hasegawa, M. Asano, K. Adachi and T. Kogure, (2016) Scientific Reports, 6, 20548.



図1 粒子全体の STEM 像、白い四角内は 図2 での元素マップ観察位置

図2 ナノ粒子の元素マップ (STEM-EDS)

## 2次元ガウスフィットを用いた

## 電子顕微鏡による格子定数測定の高精度化

三石和貴<sup>1,2</sup>、BEKAREVICH Raman<sup>2</sup>, 上杉文彦<sup>3</sup>、竹口雅樹<sup>1,3</sup> <sup>1</sup>物質・材料研究機構 原子構造物性分野 実働環境計測技術開発グループ <sup>2</sup>物質・材料研究機構 ナノ材料科学研究拠点 材料界面動的観察グループ <sup>3</sup>物質・材料研究機構 技術開発・共用部門 電子顕微鏡ステーション

Mitsuishi.Kazutaka@nims.go.jp

#### 1. はじめに

電子顕微鏡は、材料の微細構造を観察するのに非常に強力なツールである。 特に制限視野回 折絞りを用いることで、材料中の局所領域からの回折図形を得ることが出来る。 しかしながら、 格子定数決定の精度はX線を用いた手法に比べて低く、通常、数%程度と考えられている。これ は X 線と比較して焦点距離を自在に変える事の出来る磁界レンズを用いていることに起因し、像 と回折像をワンタッチで切り替えて得ることが出来る反面、高い精度を得ることは難しい。 Uesugi[1]は、試料面上に投影されたサイズで 10nm の絞りと、Takeguchi[2]らによって共焦点電子 顕微鏡法のために開発されたピエゾ素子による試料走査システムにより、歪マップを得る手法を 提案している。 ピエゾ素子により試料を走査することで像を得るこの手法は、電子顕微鏡の光 学系は固定したままでよいため、磁界レンズのヒステリシスやドリフトの影響を受けにくく、得 られたスポットの位置を高精度で測定することが出来れば、場所によるスポット間距離の変化を 計測することで格子定数の相対的な変化を高精度で得ることが出来ると期待できる。 本研究で は、スポット位置を Levenberg-Marquardt 法を用いて 2 次元ガウス関数でフィットすることで、CCD のサブピクセルレベルの位置決定を行い、同時に取得条件も最適化することで測定精度の向上を 検討する。

#### 2.2次元ガウスフィットによる格子定数測定

実験には収差補正装置を備えた JEM-ARM200F を、制限視野回折絞りには試料面での換算サイズ 10nm の絞りを用いた。 精度を議論するために、試料は Si を用い、300nm x 300nm の範囲を 5x5 のピクセルでスキャンしそれぞれから回折図形を取得した。回折像は 2048x2048 ピクセルの CCD カメラ(Gatan Orius) で取得し、カメラ長は対角線に Si 111 回折点がなるべく遠いピクセル 距離となるように中間レンズとプロジェクターレンズを調整した。 図1(a)は取得された回折図

形の例、図1(b)は、スキャン列毎の格 子定数変化を表している。 測定され た変化は最大 0.04%以内に収まって おり、標準偏差は 0.0157%であった。 この値はピクセルに換算すると0.6 ピ クセルに対応し、2 次元ガウス関数で フィットすることでサブピクセルオ ーダーのスポット位置の決定が実現 できていることを表している。



図1(aは取得された回折図形の例、(b)得られた列毎の格 子定数変化

- 1) F. Uesugi, Ultramicroscopy135(2013)80-83
- 2) M.Takeguchi et al, J.Electron Microsc.57 (2008) 123

## 低濃度ポリオール水溶液ガラスのポリアモルフィック転移

## 鈴木芳治 物質・材料研究機構(NIMS) e-mail SUZUKI.yoshiharu@nims.go.jp

#### 1. はじめに

近年のアモルファス氷と過冷却水に関する研究は「水には低温に2つの液体状態が存在し、その2つの水に関係する液-液臨界点(liquid-liquid critical point:LLCP)が存在すること」を示唆している。この単一組成で複数の乱れた状態が存在するという新しい考え方(ポリアモルフィズム)を利用して、液体やガラスの研究が活発に行われている。特に、水のポリアモルフィズムは、低温での水の奇妙な振る舞いだけではなく、水溶液の構造や機能に関係していると考えられ、水のポリアモルフィズムの観点からの研究が進められている。しかし、溶質と溶媒水のポリアモルフィズムはほとんど理解されていない。

本研究では水溶液のポリアモルフィズムに関する知見を得るため、ポリオール(エチレングリ コール(EG)、グリセロール(GL)、エリトリトール(ER)、キシリトール(XY)、ソルビトール (SO))水溶液ガラスのポリアモルフィック転移が測定され、溶質の存在が溶媒水のポリアモル フィックな振る舞いに及ぼす影響及びその溶質組成依存性が考察された。

#### 2. 実験方法

室温の溶質濃度 0.02~0.12 モル分率(mf)のエマルション化したポリオール水溶液を、ピストンーシリンダー型圧力発生装置を用いて 0.3 GPa に加圧し、水溶液を 77 K に冷却(約~40 K/min)することで、高密度状態の均一なガラスを作った。この試料を温度一定で 0.01~0.60 GPa の圧力領域で加圧・減圧し、状態変化に伴う試料の温度変化と体積変化からポリアモルフィック転移の 圧力を決定し、ポリアモルフィック転移の濃度依存性、温度依存性、溶質組成依存性を調べた。

#### 3. 結果と考察

図1に、0.03、0.05、0.07 mf の EG 水溶液ガラスの加圧・減圧過程における試料の温度変化を 示す。減圧過程(青)の高密度から低密度状態への転移、及び加圧過程(赤)の低密度から高密 度状態への転移は、発熱を伴いながら起こる。これらの転移は純水のポリアモルフィック転移と 関係している。転移のヒステリシスの幅は温度の上昇とともに狭くなる。また、濃度の増加とと もにポリアモルフィック転移は低圧側にシフトする。今回のポリオール水溶液ガラスのポリアモ ルフィック転移の温度依存性と濃度依存性の傾向は全てに共通していた。

一方で、濃度増加に伴うポリアモルフィック転移の低圧側へのシフトの程度は、 EG-GL-ER-XY-SOの順で大きくなった。この溶質組成依存性の傾向は、ポリオール水溶液の1気 圧の均質核生成温度の大小関係と一致しているように見える。これは、氷 Ih の核形成は水のポリ

アモルフィズムと関係してい る可能性を強く示唆している。 参考文献

## Y. Suzuki, O. Mishima: J. Chem. Phys., 141, 094505 (2014). Y. Suzuki, O. Mishima: J. Chem. Phys., 145, 024501 (2016).



Fig.1 Polyamorphic transition of glassy ethylene glycol aqueous solutions (0.03, 0.05, 0.07 mf) under pressure.

## シリコンと酸化鉄相互反応その場観察

#### 石川信博

## 物質・材料研究機構 先端材料解析研究拠点 実働環境計測技術開発グループ ISHIKAWA.Nobuhiro@nims.go.jp

#### 1. 背景

これまで電顕内その場観察法を利用して種々の化学反応を見つけてきた。特に酸化鉄に種々の 酸化物を接触させて電子線照射下で加熱させれば鉄が生成することを確認している。これらの現 象は熱力学的には予想できない現象のためバルクでの実験条件ではおそらく見いだすことのでき なかった現象である。そのうちシリコンを含む種々のセラミックスでも鉄の生成を確認しており、 それであれば、実験条件によってはれば鉄シリサイドの生成も可能では無いかと考え、ヘマタイ ト(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)とシリコン(Si)単体を用いてその可能性を探った。

#### 2. 方法

TEM 試料は基本的には集束イオンビーム(FIB)ピックアップ法で作製し、電子線の効果も観察可能であるようにヘマタイトとシリコンを電子線の当たる側に重ね置きした。加熱後の成分分析はエネルギー分散型 X 線分光法(EDS)等の分析機能を利用した。TEM 観察についてはその場観察を主体に行い、加熱、冷却を繰り返し、生成物質の分析を行いながら実験を行った。

#### 3. 結果

図1はヘマタイトにシリコンを重ね置きした試料でシリコンはこの写真全域に存在している。 実験条件は 700℃で 5 時間ほど保持したもので、ヘマタイトから針状析出物が発生しその一部を 矢印で示した。針状析出物はヘマタイトほぼ全体から発生し矢印で示した以外にもう一方向、計 二方向に成長することが判明した。また保持時間を延ばすことによりこれらの針状析出物以外に も種々の形状の析出物が発生しその一部は鉄とシリコンの合金であることが判明した。これらの 形状を制御できれば多方面への利用が期待できると思われる。



図1 ヘマタイトにシリコンを重ね置きして 700℃に 5 時間保持して発生した針状析 出物。

## 多変量解析の Diffraction pattern map への適用

上杉文彦<sup>1</sup>、越谷翔悟<sup>1</sup>、三石和貴<sup>1</sup>、木本浩司<sup>1</sup>

<sup>1</sup> NIMS

UESUGI.Fumihiko@nims.go.jp

検出器とそれをコントロールするデジタル機器の発達により透過型電子顕微鏡での観察や分析 において、一度に多量のデータを簡単に、しかも以前よりも高速に取得できるようになってきた. STEM 機を用いた分析では、EDS または EELS スペクトル(1 次元データ)を1または 2 次元の 領域から数 nm おきに取得することは日常的に行われている.条件によっては、原子分解能で取 得することも可能である.このような手法は Spectrum image (SI) とよばれていて、取得されたデ ータは 2 または 3 次元のデータとなる.同様に STEM でビームをスキャンさせながら、もしくは TEM モードで SA 絞りを利用してステージを移動させながら、Diffraction pattern(DP, 2 次元デー タ)をサンプル上の所望の位置から取得することも行われている.これは SI に対して Diffraction image (DI) とよばれている.得られたデータはビームの位置(x,y)の 2 次元と DP の 2 次元で4 次元のデータになる.このようにして取得された DI データは膨大になり、人間が一つ一つ手作業 で解析・評価するというレベルを超えている.また、Spectrum と同様に DP でも複数の情報(=結 晶からのスポット)が重なり合う場合があり、このような場合は解析が一層難しくなる.データ の解析でもコンピュータを利用して何らかの自動化を図ることが求められる.

昨今, SI に対しては多変量解析などの統計的手法を使うことが提案され,活用されることが多 くなってきた. EELS や EDS の SI データに多変量解析を用いることにより,元素ごとの分布では なく,含まれている元素がある濃度で混ざり合っているような状態がいくつか存在するとき,そ のような状態を反映するスペクトルとその状態毎の面内分布を取得することができる.このよう に最近 SI に活用され始めている多変量解析を,DI データにも適用し人間への負担を少なくする ことを考えた.

今回は多変量解析の中でも、得られた成分がそ のままスペクトルとして用いることができる最 小二乗-多変量スペクトル分解(Alternating Least Square - Multivariate Curve resolution; ALS-MCR) を用いた.サンプルとして酸化チタンの単シート を用い, DI データを取得した.4次元の DI デー タを2次元の行列へ変換し、ALS-MCRの適用を 行った.通常、人が行った解析では不可能な2つ の相(TiO2とTi2O3)の存在を明らかにし、それ らに対応する分布を取得することができたので 結果について報告する.



1) J.-H. Wang, P. K. Hopke, T. M. Hancewicz, S. L. Zhang, Anal. Chimi. Acta 476 (2003) 93-109

## 超強磁場中測定のためのマグネット開発

## 松本 真治 物質・材料研究機構先端材料解析研究拠点 MATSUMOTO.Shinji@nims.go.jp

磁場は、磁性体、半導体、超伝導物質などの材料研究において重要なパラメータで ある.磁場を強くすることで、測定対象・範囲はひろがり、測定感度が向上する.ま た、強磁場により物質の状態を変化させることで、未知の現象の観測への期待が高ま る.現在では、10Tを超える強磁場マグネットが、大学や企業の研究室における材料 研究に活用されている.物質・材料研究機構では,20Tを超えるような超強磁場中測 定のためのマグネット開発を行っている. 核磁気共鳴 (NMR) 測定においては、磁場 を強くすることで、その測定精度が向上するため、マグネットの強磁場化が常に求め られている. 超伝導コイルの電流密度は, 100 A/mm<sup>2</sup>以上が実用上必要とされている. 金属系(LTS) 超伝導線材のNb<sub>3</sub>Sn線材では、超流動ヘリウム冷却による2K以下の 温度においても、23.5T 付近で実用上の限界に達している.よって、LTS 線材のみで 構成された超伝導コイルによる NMR マグネットでは、1 GHz(23.5 T)が限界と考え られている.1 GHzを超える NMR マグネットを開発するためには,高温超伝導(HTS) コイルが不可欠である。他機関と共に、科学技術振興機構「超1GHz NMR システム の開発」において、HTS 内層コイルを組み込んだ超1GHz NMR マグネット開発を行 ってきた. 最内層コイルに Bi-2223 HTS コイルを採用<sup>1)</sup>することで、2014年、24.0 T の磁場発生に成功し,超1GHz でのNMR 測定を可能にした<sup>2),3)</sup>. NMR マグネットは, 発生磁場と空間的磁場均一度、さらに時間的磁場安定度を満足することが求められる が、Bi-2223 線材の超伝導接続技術がなく、NMR マグネットの高安定度を実現する永 久電流モード運転ができなかったため、高安定化電源による電源駆動モードでの運転 を実施した.現在においても,HTS線材の超伝導接続技術開発は,重要な研究課題で ある.また、高い臨界電流密度と耐電磁力特性をもつ HTS 線材は、NMR マグネット の小型化につながると期待されている.現在、他機関と共に、科学技術振興機構「高 温超伝導材料を利用した次世代 NMR 技術の開発」において、HTS 材料をマグネット および NMR プローブに応用した, 次世代 HTS-NMR システム開発を実施している<sup>4)</sup>. 材料研究には、強力な磁場を発生させる、水冷銅マグネットやパルスマグネットも有 用な装置であり、これらの高度化研究も行っている.

- T. Kiyoshi et al., "NMR Upgrading Project Towards 1.05 GHz", IEEE Trans. Appl. Supercond., Vol. 18, pp.860-863 (2008).
- 2) K. Hashi et al., "Achievement of 1020 MHz NMR", J. Magn. Reson., Vol.256, pp.30-33 (2015).
- G. Nishijima et al., "Successful Upgrading of 920-MHz NMR Superconducting Magnet to 1020 MHz Using Bi-2223 Innermost Coil", IEEE Trans. Appl. Supercond., Vol. 26, 4303007 (2016).
- 4) 末松浩人他,「高温超伝導材料を利用した次世代 NMR 技術の開発」,低温工学, Vol.48, No.1 p.31 (2013).

## 強磁場固体NMRプローブにおける技術開発

品川秀行、大木忍、清水禎、藤戸輝昭 物質・材料研究機構 極限計測ユニット 強磁場NMRグループ e-mail: shinagawa.hideyuki@nims.go.jp

#### 1. はじめに

核磁気共鳴(NMR)、特に無機材料の固体NMR測定においては、感度や分解能の向上のため、 静磁場(B0)の強度は大きければ大きいほど望ましいという一面がある。近年では、23.5 T(1Hの共鳴周波数に換算すると1GHz)を超える強力な静磁場を発生し得る超伝導磁石が 開発され、従来はNMR測定が困難でNMR測定の対象外であったような核種においても、固体 NMR測定が行われるようになって来た。核スピンの共鳴周波数は静磁場の強度に比例するので、 静磁場の強度が大きくなると、共鳴周波数も大きくなる。それに合わせて、NMR信号の検出回 路にもその周波数の電磁場の性質に合わせた種々の工夫が要求されるようになって来ている。

例えば、既存のNMRプローブ装置では高周波磁場B1強度が不足しがちであり、強磁場の恩 恵を活用しきれないという問題点も顕著となっている。また、特に、1GHz超のような超強磁 場を用いるNMR装置では、従来のプローブ装置で実績のあった電気回路素子等の、比較的基礎 的な要素技術であっても、当該素子に寄生的に随伴する微小な電磁気的要素の効果によって、N MR測定に問題が生じるといった事例が発生しており、課題となっている。

#### 2. 開発した装置の概要と特徴

図1には、本研究において開発した、可変容量コ ンデンサの構造の概要を示す。電極1はNMRプロ ーブ装置内部の台座に固定される。シャフトを回転 すると、内部で電極1と電気的に可動的に接する電 極1bが移動して静電容量が変化する。誘電体の形 状および電極の端面の処理を工夫したことのより、 NMR測定で使用される周波数領域において、耐放 電性を改善することに成功している。

図2には、超強磁場NMR装置の調整に使用する ために開発した、液状試料用試料管の概要を示す。 筒状本体と、その一方を閉止する底部と、他方を閉 止する密封栓とからなり、底部には突出長さが調整 可能なスペーサボルトが設けられており、これによ りプローブへの取付高さ位置が調整可能にしてあ り、試料容器に封入された液状試料の中央部がNM R測定コイルの中心部に対応するように高さ位置 を調整できることが特徴である。



#### 図1 装置の概要図





丹所正孝<sup>1</sup>、田村堅志<sup>2</sup>、清水禎<sup>3</sup> <sup>1</sup> NIMS 先端材料解析研究拠点 強磁場 NMR グループ <sup>2</sup> NIMS 機能性材料研究拠点 機能性粘土材料グループ e-mail address: TANSHO.Masataka@nims.go.jp

#### 1. はじめに

福島県にある大量の放射能汚染土壌の処分問題 では、放射性セシウム(<sup>134</sup>Cs 及び<sup>137</sup>Cs)の除去 など技術的課題が山積している。汚染土壌の中で、 バーミキュライトや風化雲母等に代表される粘土 鉱物は層状構造をしており、「層間」に含まれるイ オンが水和している場合は、セシウムがそのイオ ンに置き換わって吸着することが知られている。

一方、天然では層間に水和イオンを有していな い場合も多く、その場合でもセシウムイオンを非 常に強く吸着する。その要因として、吸着してい るセシウムがエッジに吸着しているのか、エッジ から内部に入り込んで層間のイオンと置き換わっ ているのか、が重要と考えられている。



#### 2. 実験方法

エッジ空間と同等の層が一部広がったくさび型空間をもつアルミニウム置換粘土を作製し、安 定同位体セシウム(<sup>133</sup>Cs、天然存在比 100%)の吸着・脱離状態を、ECA800 固体 NMR 装置によ って解析した。

#### 3. 結果・考察

セシウムがアルミニウム置換粘土のくさび型空 間と層間内部の両方に吸着していることが明らか になった(図1、2)。また、脱離処理後も両方に セシウムが残留していたことから、両方の構造とも セシウムを安定的に吸着する性質がある事が明ら かになった。粘土鉱物のエッジは、セシウムを非常 に強く吸着することが知られていましたが、今回、 その吸着状態を特定したことで、今後の汚染土壌処 理問題の解決に役立つことが期待される。



#### 参考文献

1) K. Tamura, T. Kogure, Y. Watanabe, C. Nagai, H. Yamada, Environ. Sci. Technol. 2014, 48, 5808.

M. Tansho, M, K. Tamura, T. Shimizu, Chem. Lett. 2016, 45, 1385.
優秀論文(Editor's Choice)科学新聞 2016 年 11 月 18 日号に掲載

## 半導体における強磁場ファラデー回転分光

今中 康貴<sup>1</sup> <sup>1</sup>物質・材料研究機構 先端材料解析研究拠点 強磁場物性グループ IMANAKA.Yasutaka@nims.go.jp

一般的にファラデー回転というと磁性体でのイメージが強く、入射光の偏光面の回転が試料 の磁化に比例するため、光を使った磁化計測の手法として広く知られている。

しかしながら半導体においてもその歴史は古く<sup>1),2)</sup>、ヴェルデ定数のエネルギー依存性がバンド構造、いわゆる直接遷移型か間接遷移型かといったバンド遷移に密接に関係していることから、 一般的な化合物半導体に関する知見が明らかでなかった半導体研究の黎明期には、他の分光手法 と共に半導体のバンド構造や光学遷移型を探る上での強力なツールであった。

現在、基本的な半導体のバンド構造の詳細に関しては明らかになっており、また半導体におけ る光学遷移に関する一般論も確立しているが、近年になって窒化ガリウムのように急速に注目を 集めた物質やトポロジカル絶縁体のような新たな物質のバンド構造、特に吸収端近傍に関する知 見を簡易に得られるという点で、使い方によっては簡単で強力なツールになりうる。

これまで理論的には、直接遷移型と間接遷移型ではバンドギャップエネルギー近傍でのヴェル デ定数の振る舞いに大きな変化があること、またバンドが重い正孔か軽い正孔かによってヴェル デ定数への寄与も逆になることが明らかになっている。しかしながら実験的には様々な制約もあ り、ギャップエネルギーから離れた波長の光を使って行われてきており、バンドギャップ近傍で のヴェルデ定数のエネルギー依存性に関する系統的な研究はなかった。

そこで今回、様々な化合物半導体において、広帯域の光源と NIMS の強磁場定常磁石を使い、 バンドギャップエネルギー以下の広いエネルギー領域でのファラデー回転測定、ファラデー回転 分光測定をヘリウム温度から室温環境下で行った。これにより今まで未解明であった様々な半導 体でのヴェルデ定数のエネルギー依存性を連続的に得ることに成功した。

図は間接遷移型半導体の弱磁場領域での計測例であるが、Eg=2.36eV で一定の周期で透過強度 が変化する様子が得られており、それ以下のエネ

ルギーでは回転周期が緩やかに増えていく、すな わちヴェルデ定数が緩やかに小さくなる典型的な 間接遷移型の結果が得られている。

この他、同様な測定を様々な半導体での測定を 行ったところ、バンドギャップ近傍で回転角が発 散するもの、回転が逆転するものなど、非常にバ ラエティに富んだデータが得られた。これら実験 結果と理論結果との整合性について議論を行う。

- I. Boswarva *et.al.*, Proc. Royal Society A 269, 125 (1962).
- P. S. Kireev *et.al.*, Sov. Phys. Semicond. 5, 1812 (1972).



図1 間接遷移型半導体 GaP のファラデー 回転スペクトルの磁場依存性 (エネルギーによって回転周期が 変化する様子が明確に分かる。)

## 低温・光照射下での NMR 測定技術の開発

後藤 敦、瀧澤智恵子、端健二郎、大木 忍、清水 禎 国立研究開発法人 物質・材料研究機構

先端材料解析研究拠点 強磁場 NMR グループ/技術開発・共用部門 強磁場ステーション

GOTO.Atsushi@nims.go.jp

#### 1. 概要

固体表面における光誘起現象を核磁気共鳴法で観測するため、これまで我々が開発してきた「光 ポンピング NMR システム」<sup>1)-3)</sup>をベースとして、試料の冷却・温度制御と光照射を同時に実現す るためのプローブや励起光の導光システム等の開発を進めています。

#### 2. 低温・光照射下で機能する NMR 測定システムの開発

本システムでは、試料の冷却に GM 冷凍機による伝導冷却方式を用いています。<sup>3)</sup>この方式では、 システムの稼働中、クライオスタット内を真空状態に保つことができるため、コイルやタンク回 路での高周波放電を確実に抑制できるという利点があります。その一方、伝導冷却という特長か ら、試料の設置方法に大きな制約が生じます。特に、光照射下では、光照射で生じた熱を試料か ら効率的に除去するための仕組みが必要です。そこで、本研究では、いくつかの試料形状を想定 した試料ホルダーとそのマウント機構を試作し、その冷却性能の調べることで、それぞれの試料 形状にあった設置機構を検討しました。

#### 3. 励起光導光システム及び光と高周波パルスの同期化技術の開発

レーザー等の光源システムから 石英ファイバーと光導入用真空ポ ートを介してクライオスタット内 の真空空間に設置された試料へと 導光するシステムを開発しました。 また、励起光の照射タイミングを NMR 分光計により制御し、核磁気 共鳴測定と励起光の照射を同期さ せることで、光照射後の変化を NMR で観測する手法の開発を進 めています。



図1(左)プローブ底部における光導入用真空ポート(Fiber feedthrough)。(右)プローブ先端部での励起光照射の様子。

#### 謝辞

本研究の実施に当たり、技術開発・共用部門強磁場ステーションにご支援頂きました。本研究の一部は、JSPS 科研費(25287092,25610079)の助成を受けたものです。

- 1) A. Goto et al.: Jpn. J. Appl. Phys. Part 1, 42, No. 5A (2003) 2864-2866.
- 2) A. Goto, S. Ohki, K. Hashi and T. Shimizu: Rev. Sci. Instrum. 77, (2006) 093904.
- 3) A. Goto, S. Ohki, K. Hashi and T. Shimizu: Jpn. J. Appl. Phys. 50, No. 12 (2011) 126701.

## クライオMASプローブによる<sup>43</sup>Ca NMRの研究

最上祐貴<sup>1</sup>,清水禎<sup>1</sup>,水野敬<sup>2</sup>,竹腰清乃理<sup>3</sup> <sup>1</sup>国立研究開発法人物質・材料研究機構,<sup>2</sup>(株)JEOL RESONANCE,<sup>3</sup>京都大学大学院理学研究科 MOGAMI.Yuuki@nims.go.jp

<sup>43</sup>Ca は生体高分子、無機材料、セメントなど多様な物質の中に存在しており、NMR 測定によって Ca の局所的な磁気環境に関する有意な情報を得ることができる。しかし、<sup>43</sup>Ca は磁気回転 比が小さい、天然存在比が小さい(0.14%)、四極子核である(I=7/2)ため、低信号雑音比が小さ く効率の良い測定が難しい。これまで <sup>43</sup>Ca NMR は同位体置換(~50%)を行うことや、径が 9.5mm や 14mm といった大容量ローターを用いることで信号雑音比の問題を克服し測定を行ってきた。 しかしこれらの手法にはコストがかかる事や、強いパルスを印加できない、MAS を高速で回せな

いなどの問題がある。そこで我々は天然存在の<sup>43</sup>Ca NMR における低信号雑音比の問題を克服するために、4mmの クライオコイル MAS プローブ試作機を用いた

クライオコイル MAS プローブはコイルなど検出系を 極低温まで冷却することで固体高分解能NMRの感度を 従来機より~4倍向上する装置である<sup>1,2</sup>。このクライオ プローブー式を Fig.1 に示す。これらは冷媒循環系および プローブから成っており、冷却に液体へリウムなどを必 要とせず気体へリウムを循環することでプローブ内のコ イル温度 14K を実現している。そのため液体へリウムを 用いて冷却した時のようなへリウムの損失は全くなくラ ンニングコストも抑えられるものとなっている。

**Fig.2**にいくつかのカルシウムを含有する一般的な試料 (炭酸カルシウムの結晶系の一つである(a)カルサイト(三 方晶)と(b)アラゴナイト(斜方晶)、(c)CaF<sub>2</sub>、(d)CaO)の single pulse NMR結果を示す。

14.1Teslaの磁場、ECA-600分光計を用いて実験を行った。すべての実験においてMASの回転速度は16kHzであり、pulse幅は0.8µs(п/8 pulse)である。標準試料としてCaCl<sub>2</sub>溶液を0ppmとした。積算回数はそれぞれ(a)10000回、(b)100回、(c)64回、(d)1000回であり繰り返し時間はそれぞれ(a)10s、(b)5s、(c)100s、(d)10sであった。

クライオコイル MAS プローブを用いることでおよそ 10 分~1 日程度で <sup>43</sup>Ca NMR スペクトルを得ることがで きた。4mm ローターを用いており、また低温下でコイル Q 値が上昇するため比較的強いパルスを照射でき、高速 MAS 下での測定も可能である。今後、いくつかのカルシ



Fig2.The  ${}^{43}$ Ca NMR spectra of some samples (a)CaCO<sub>3</sub> (calcite), (a)CaCO<sub>3</sub> (aragonite), (c) CaF<sub>2</sub>, (d)CaO

ウムを含有する一般的な試料について T1などを測定し発表する予定である。

#### [reference]

- T. Mizuno, K. Hioka, K. Fujioka and K. Takegoshi, *Rev. Sci. Instrum.* 79 (2008) 044706
- 2. T. Mizuno and K. Takegoshi, Rev. Sci. Instrum. 80 (2009) 124702

## センサー冷却用超低温発生装置の開発

沼澤健則<sup>1</sup>、新井亮祐<sup>1,2</sup>、福田英史<sup>1,2</sup> <sup>1</sup>NIMS 先端材料解析研究拠点、<sup>2</sup>千葉大学大学院工学研究科

#### Numazawa.takenori@nims.go.jp

#### 1. はじめに

SQUID等の極低温高感度センサーには、極低温の発生は欠かすことのできない基盤技術である。 特に進展の著しい TES (Transition Edge Sensor)型カロリメータでは、軟 X 線を 1eV のオーダーで 計測するために、100mK 程度の超低温が不可欠となっている。我々は NASA や JAXA と共同で、 宇宙空間で作動可能な超低温発生技術を開発した。この装置は、既存の希釈冷凍機よりもはるか にコンパクトでかつ効率が高く、宇宙分野に限らず汎用的な冷却装置として期待されている。

#### 2. 連続型断熱消磁冷凍機

連続型断熱消磁冷凍機(cADR)は、4つの独立した ADR が熱スイッチを介して結合され、そ れぞれのユニットがカルノーサイクルを駆動する<sup>1)</sup>。これを図1に示す。従来の ADR は単発型の 断熱消磁のため低温部を一定の温度に維持できなかったが、cADR では各ユニットがサイクルの 位相を半分ずらすことにより一定温度を発生し、かつ全体のサイクル周波数を短縮することに成 功している。この装置において我々は GLF (GdLiF<sub>4</sub>)磁性体の開発に成功し、従来材料よりも 30% 高い吸排熱能力、重量 1/3、体積 1/2 を実現し、計測装置のコンパクト化に大きく貢献した<sup>2)</sup>。

図 2 には cADR の冷凍特性を示した。始めは同一温度の 4K から出発し、各ユニットが独立し て適切な温度領域で冷凍サイクルを駆動し、最終的には最低温度発生部が約 120mK で一定に保た れていることがわかる。我々は最低温度発生部に SQUID と一体化された TES 型カロリメータを 設置し、cADR としては初めてその駆動に成功し、有用性を実証した。

#### 3. まとめ

本装置で開発された磁性材料や ADR ユニットは X 線天文衛星「ひとみ」に搭載され、その性 能をいかんなく発揮した。今後は民生技術への展開を進める予定である。



- 1) P. Shirron, et al., Adv. Cryo. Eng. 45B, 1629 (2000).
- 2) T. Numazawa, et al., J. Phys.: Conf. Ser. 150 Volume 150 (2009), 012032.

## SiC 上成長二層グラフェンにおけるサイクロトロン共鳴

竹端寛治<sup>1</sup>、今中康貴<sup>1</sup>、金子智昭<sup>2</sup>、高村真琴<sup>3</sup>、関根佳明<sup>3</sup>、日比野浩樹<sup>3,4</sup> <sup>1</sup>物質・材料研究機構、<sup>2</sup>東北大学、<sup>3</sup>NTT 物性基礎研、<sup>4</sup>関西学院大学

e-mail address : TAKEHANA.Kanji@nims.go.jp

原子スケール厚の層状物質であるグラフェンは、その電子状態が層数により大きく異なること が知られている。一層グラフェンの電子状態においてはエネルギー分散が線形になるディラック 電子が実現するのに対し、二層グラフェンにおいては電荷中性点近傍でエネルギー分散はパラボ リック的になる。その違いに依り二層グラフェンの磁場中ランダウ準位分裂は一層グラフェンに おける√Bとは異なる特徴的な磁場依存性を示す。ランダウ準位間遷移を直接観測する研究手段が サイクロトロン共鳴測定であり、これまで劈開された二層グラフェン試料[1] において研究されて いるが、試料が数+μm であることから詳細な測定が行われていない。

我々は、SiC 上成長大面積二層グラフェンに関して、イオンゲルゲートにより電荷中性点近傍 を含め電子側およびホール側にわたり幅広く電荷密度を制御しながらサイクロトロン共鳴測定を 行った。下図の磁気光学スペクトルに示すように二層グラフェンによるサイクロトロン共鳴吸収 が明瞭に観測される。測定の結果、ホール側、電子側共に高濃度電荷状態では共鳴エネルギーが 磁場に比例する一方、電荷密度が低い電荷中性点近傍では共鳴エネルギーは線形な磁場依存性か らずれ強磁場になるに従い低エネルギー側にシフトする振る舞いが見られた。これは高濃度電荷

状態では磁場の変化と共にフェルミ準位にお けるランダウ指数が頻繁に変化するため共鳴 エネルギーが磁場に比例するように観測され る[2]が、低濃度電荷状態ではランダウ指数の 変化が少なく二層グラフェンに特徴的な磁場 依存性が現れるためと考えられる。また、電 荷中性点近傍におけるサクロトロンエネルギ ーは、これまで報告されている二層グラフェ ンのものに比べ大幅に低い共鳴が観測された。 この結果は、エネルギーギャップがある二層 グラフェン試料におけるサイクロトロン共鳴 [3]によるものとして説明できる。すなわち、 二層グラフェンのランダウ準位は、バンドギ ャップが存在することによって、より高次の ランダウ準位はほとんど影響を受けない一方、 電荷中性点により近い低次のランダウ準位間 隔が狭くなることでサイクロトロンエネルギ ーが大きく抑制される。



図. SiC 上成長二層グラフェンの磁気光学スペク トルの磁場依存性。

- [1] E.A. Henriksen et al., Phys. Rev. Lett. 100, 087403 (2008).
- [2] A. M. Witowski et al., Phys. Rev. B 82, 165305 (2010).
- [3] M. Koshino and T. Ando, Phys. Rev. B 81, 195431 (2010).

長谷正司<sup>1</sup>、松本正茂<sup>2</sup>、松尾晶<sup>3</sup>、金道浩一<sup>3</sup>、James Hester<sup>4</sup>、佐藤卓<sup>5</sup> <sup>1</sup>NIMS、<sup>2</sup>静岡大学、<sup>3</sup>東京大学物性研、<sup>4</sup>ANSTO、<sup>3</sup>東北大学多元研

#### HASE.Masashi@nims.go.jp

#### 1. はじめに

磁気秩序状態では2種類の磁気励起が存在する。磁気モーメントの垂直と平行方向のゆらぎで、 それぞれ、横モードと縦モードと呼ばれる。横モードはスピン波励起として観測されている。一 方、縦モードの強度は通常は弱いため、観測例は少ない。TlCuCl<sub>3</sub>や KCuCl<sub>3</sub>の圧力または磁場誘 起秩序相での観測が例として挙げられる。理論研究の結果によると、スピンクラスター物質では、 大気圧下、ゼロ磁場でも、縦モードが観測できる可能性がある。結晶構造から CrVMoO<sub>7</sub>のスピン 系は、相互作用のある反強磁性ダイマーであると期待されるので、磁性を研究した。

#### 2. 実験方法

CrVMoO<sub>7</sub> 粉末は固相反応法で合成した。磁化、 比熱、常磁性共鳴は、それぞれ、MPMS、PPMS、 X バンド分光器を用いて測定した。強磁場磁化、 中性子非弾性散乱、中性子回折は、それぞれ、東 大物性研、高エネ研(LAM-40 分光器)、ANSTO (WOMBAT 回折計)で測定した。

#### 3. 結果と考察

帯磁率の 30 K 以上の温度依存性は、交換相互作 用の値 J が 25 K、g 値が 1.92 の反強磁性ダイマー モデルで説明できた。なお、g 値は室温の常磁性共 鳴から決めた。比熱から、磁気転移温度を 26.5 K と決めた。1.3 K での磁化は 60 T まで単調に増加 する。孤立ダイマーで期待される 1/3 と 2/3 量子磁 化プラトーは見られなかった。ダイマー間相互作 用を導入することで磁化曲線を説明することがで きた。中性子非弾性散乱測定では磁気励起を観測 した。相互作用のある反強磁性ダイマーモデルで 結果を定性的に説明できた。しかしながら、粉末 のため、縦モードは観測できなかった。

中性子回折の結果を図1に示す。5K で磁気反射 が観測された。5と35K で測定した回折パターン



図1 (a)5 と 35 K で測定した中性子回折パ ターン。波長は2.95 Åである。(b)5 と 35 K の回折パターンの差の Rietveld 解析の結果。 挿入図は磁気反射1と2の積分強度の温度依 存性。

の差について、Rietveld 解析を行い、磁気構造を決めた。磁気モーメントベクトルは(0.02(2), 0.60(1), -0.36(2))μ<sub>B</sub>、大きさは 0.73(2) μ<sub>B</sub>で、古典値(約3)よりも小さい。ダイマーという低次元性スピ ン系だからである。ダイマー内のモーメントは反平行(反強磁性)である。磁気モーメントは a, b, c 方向に対して、それぞれ、反平行、平行、反平行に並ぶ。

- 1) M. Matsumoto et al., J. Phys. Soc. Jpn. 79, 084703 (2010).
- 2) X. Wang et al., Inorg. Chem. 37, 3252 (1998).
- 3) K. Knorr et al., Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 35, 161 (1998).

## 高圧力下中性子回折実験によるマルチフェロイック材料の研究

 寺田典樹<sup>1</sup>,長壁豊隆<sup>2</sup>
<sup>1</sup>物材機構、<sup>2</sup>原子力機構、 terada.noriki@nims.go.jp

#### 1. はじめに

マルチフェロイクスと呼ばれている磁性体内でスピンが秩序化するとスピン軌道相互作用等を 通じて結晶の対称性が低下し、スピン秩序が空間反転対称性破ると物質にマクロな誘電分極が生 じる場合がある。これまでの研究では、通常の強誘電体に比べてマルチフェロイクスが示す強誘 電分極の大きさは2桁以上小さく、実材料(マルチエレメントメモリなど)へ応用は困難であっ たため、大きな電気分極を示すマルチフェロイクス物質の発見が求められている。

我々は、これまで多く行われてきた磁場や電場による磁気誘電性の制御ではなく、圧力によっ てマルチフェロイクス性を誘起、制御し、圧力下でのスピン構造を中性子回折実験によって決定 する試みを行っている。

#### 2. 研究成果

最近、斜方晶ペロブスカイト酸化物 TbMnO<sub>3</sub>に 4.5 GPa 以上の高圧力を加えると通常の強誘電体と同程度の誘電分極が誘起されることが発見された。[1] しかしながら、高圧力下でのスピン秩序が不明であったため巨大な電気分極の起源は不明であった。そこで我々は、TbMnO<sub>3</sub> に対して原子力機構と共同で開発している中性子回折実験用ハイブリッドアンビルセル(図1左)を用いた、高圧・低温・高磁場下での中性子回折実験行った。その結果、高圧力相では Mn スピンが ↑↓↓↓に並ぶ磁気構造(図1右)が実現していることを見出した。この結果は、低圧相では比較的スピンと格子の結合の弱いスピン軌道相互作用が強誘電性の原因であったのに対し、高圧相では結合のつよい交換歪効果に変化したためであることが解った。[2]



図1 (左)高圧力下中性子回折実験用ハイブリット アンビ ルセル (右) マルチフェロイクス材料 TbMnO<sub>3</sub>の磁気相図と磁気構造

#### 参考文献

[1]T. Aoyama et. al, Nat. Comm. 5, 4927 (2014)

[2]N. Terada et. al, Phys. Rev. B 93 081104(R) (2016)

## FeSr<sub>2</sub>YCu<sub>2</sub>O<sub>6+6</sub>磁性超伝導体における Tb 置換効果

## 茂筑高士 物質・材料研究機構 先端材料解析研究拠点 mochiku.takashi@nims.go.jp

#### 1. はじめに

FeSr<sub>2</sub>YCu<sub>2</sub>O<sub>6+δ</sub>は Ba<sub>2</sub>YCu<sub>3</sub>O<sub>6+δ</sub>高温超伝導体の類縁化合物で、60 K で CuO<sub>2</sub> 面が超伝導、20 K で Fe が反強磁性を示す。Cu と Fe とは相互置換が発生するため、還元アニール及びそれに続く酸化ア ニールを施すことにより初めて超伝導化させることができる。また、Ba<sub>2</sub>YCu<sub>3</sub>O<sub>6+δ</sub>と同様に Y サイト をランタノイドに置換できるが、Ba<sub>2</sub>YCu<sub>3</sub>O<sub>6+δ</sub>とは異なりランタノイドのイオン半径が大きくなると 超伝導転移温度( $T_c$ )が低下する。FeSr<sub>2</sub>YCu<sub>2</sub>O<sub>6+δ</sub>では Ba<sub>2</sub>YCu<sub>3</sub>O<sub>6+δ</sub>では置換できない Tb も Y サイトに 置換できるが、Tb と同等のイオン半径を持つ Ln に置換された FeSr<sub>2</sub>Y<sub>0.767</sub>Nd<sub>0.233</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>6+δ</sub>に比べて、 FeSr<sub>2</sub>TbCu<sub>2</sub>O<sub>6+δ</sub>での  $T_c$ は 25 K と異常に低く、Fe の反強磁性は観測されずに 7 K で Tb の反強磁性が 観測される。そこで、FeSr<sub>2</sub>TbCu<sub>2</sub>O<sub>6+δ</sub>の詳細な結晶構造解析を試みた。

#### 2. 実験

FeSr<sub>2</sub>TbCu<sub>2</sub>O<sub>6+δ</sub>及び FeSr<sub>2</sub>Y<sub>0.767</sub>Nd<sub>0.233</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>6+δ</sub>試料は固相反応法により合成した多結晶で、J-PARCの 茨城県材料構造解析装置 iMATERIA を利用して室温における粉末中性子回折データを収集し、 Rietveld 解析ソフトウエア Z-Rietveld により解析した。この系では Cu と Fe の相互置換が発生し、 物性が酸素量  $6+\delta$ に依存することから結晶構造解析には中性子を利用することが必須となる。

#### 3. 結果と考察

図1に解析の結果得られた結晶構造を示す。還元アニールを施して正方晶(P4/mmm)から斜方晶 (Ima2)に転移させることによりCuとFeの配列の秩序化が行われ、FeSr<sub>2</sub>TbCu<sub>2</sub>O<sub>6+δ</sub>も FeSr<sub>2</sub>Y<sub>0.767</sub>Nd<sub>0.233</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>6+δ</sub>も同等の斜方晶度を持つ。その後超伝導を発現させるために酸化アニール を施すと両者とも正方晶(P4/mmm)に転移するが、ランタノイド(Tb, Y<sub>0.767</sub>Nd<sub>0.233</sub>)の周りの構造に大

きな差異があり、同じイオン半径 を持ちながら  $FeSr_2TbCu_2O_{6+\delta}$ の  $CuO_2$ 面間距離の方が大きい。しか しながら、Cu のボンド・バレン ス・サム(原子価)や CuO\_2 面の折 れ角は両者にほとんど違いはな く、Tb 固有の要因により構造が 変化している可能性が高い。

図1 (a) 還元アニール後及び(b) 酸化アニール後超伝導化された FeSr<sub>2</sub>TbCu<sub>2</sub>O<sub>6+δ</sub>の結晶構造。



## 中性子・X線小角散乱を用いたオーステナイト系 ODS 鋼の ACV 解析

間宮 広明<sup>1</sup>、A. Kowalska<sup>1,2</sup> <sup>1</sup> 物質・材料研究機構、<sup>2</sup> Warsaw University of Technology、 e-mail MAMIYA.Hiroaki@nims.go.jp

#### 1. はじめに

酸化物分散強化(ODS)鋼は、高温でも安定な酸化物をナノサイズで分散させ転位の運動を抑制す ることで耐熱性を大幅に向上させた構造材料である。本材料に期待される用途は幅広いが、その ひとつに核融合炉への利用が検討されている。ただし、従来、開発が進められてきたフェライト 系の材料では照射脆化が大きな問題となった。このため、我々のグループではオーステナイト系 ODS 鋼の開発を進めている。今回我々は、試作した新型のオーステナイト系 ODS 鋼について、 その強度を左右する酸化物ナノ粒子の平均サイズ・数密度を析出相ごとに明らかとするために、 中性子と X 線の小角散乱プロファイルを相補的に解析する Alloy Contrast variation (ACV)法を用い たナノ構造評価を行ったので、その結果を報告する。

#### 2. 実験

試料には、窒素ガス中のボールミルで窒素を約 0.5%導入し放電プラズマ焼結させた新型のニッケルフリーオーステナイト系 ODS 鋼 Fe<sub>66</sub>Cr<sub>13</sub>Mn<sub>20</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.35</sub>N<sub>0.5</sub>を用いた。小角 X 線散乱実験は Argonne National Laboratory の極小角 X 線散乱計測設備を用いて行い、0.001 から 6 nm<sup>-1</sup>の 散乱ベクトル q 領域での散乱断面積プロファイルを得た。一方、小角中性子散乱実験は Australian Nuclear Science and Technology Organization の小角中性子散乱計測設備 quakka を用いて行い、0.007 から 5 nm<sup>-1</sup>の q 領域での散乱断面積プロファイルを得た。これらの結果を NIMS の走査透過電子顕微鏡のエネルギー分散 X 線分光による元素マッピング像と比較した。

#### 3. 結果

小角 X 線散乱強度は、qの増大とともに 0.007 nm<sup>-1</sup>付近、0.06 nm<sup>-1</sup>付近、0.5 nm<sup>-1</sup>付近に 3 つの 肩を示しながら減少した。一方、小角中性子散乱強度プロファイルには、0.06 nm<sup>-1</sup>付近の肩しか 見いだせなかった。0.06 nm<sup>-1</sup>付近の肩のプロファイル形状は相似であり、絶対強度には約15倍 の差異がみられた。X 線と中性子のこの絶対強度差はちょうど MnO とマトリクスのコントラスト の比に相当し、40 nm 程度の MnO ナノ粒子が分散していることを示唆された。この結果は、走査 透過電子顕微鏡のエネルギー分散 X 線分光による元素マッピング像で捉えられた数十 nm のマン ガン酸化物の観察結果と一致した。一方、小角 X 線散乱プロファイルのみにみられる 2 つの肩は、 粉末 X 線回折解析等から微量に存在することが示された物質のうち、中性子のコントラストが無 視できる Cr<sub>2</sub>N または Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ナノ粒子由来と推定できるが、元素マッピング像にはサブミクロンサ イズの Cr<sub>2</sub>N と 10 nm 程度の Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が観られるので、0.007 nm<sup>-1</sup>付近の肩が Cr<sub>2</sub>N ナノ粒子に、0.06 nm<sup>-1</sup> 付近の肩が Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ナノ粒子起源であると考えられた。

#### 4. 結び

複数の相が析出し複雑な組織をもつ実用材料において、数少ない、限られた領域の元素マッピング像で全体を議論することは難しいが、照射領域の平均情報を取得する小角散乱実験結果をACV 法で解析することで、10 nm 程度の Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ナノ粒子、40 nm 程度の MnO ナノ粒子、サブミクロンサイズの Cr<sub>2</sub>N ナノ粒子が元素マッピング像で観たのと同様に試料全体に存在していることが明らかとなった。現在、それぞれの数密度等詳細な解析を行っており、力学特性結果と併せて、新型のオーステナイト系 ODS 鋼の改良の指針が得られるものと期待している。

## 強磁性重い電子系化合物の中性子回折による研究

辻井直人<sup>1</sup>、Lukas Keller<sup>2</sup>、Andreas Donni<sup>1</sup>、北澤英明<sup>1</sup> <sup>1</sup>物質・材料研究機構、<sup>2</sup> Paul Scherrer Institute e-mail address: tsujii.naohito@nims.go.jp

#### 1. Introduction

Correlated electron systems near the ferromagnetic critical point have attracted considerable attention since the discovery of superconductivity in UGe<sub>2</sub> etc. Actual examples of the ferromagnetic instability are still rare, thereby more systematic researches are desired. YbPdSi has been shown to exhibit ferromagnetic order at 8 K with a large electronic specific heat coefficient <sup>1)</sup>. In order to clarify the origin of the heavy fermion state emerging out of the ferromagnetic ordering, we have performed neutron diffraction experiments on YbPdSi.

#### 2. Experimental procedure and results

Neutron powder diffraction experiments were carried out at the DMC beamline, in the Swiss Spallation Neutron Source (SINQ), Paul Scherrer Institute (PSI). Powder samples of YbPdSi were loaded in a vanadium holder. Wavelength of the incident neutron was 2.46 A.

In Figure 1, neutron powder diffraction patterns of YbPdSi taken at T = 1.5 and 15 K are displayed. Difference between the two patterns is also plotted below. The difference corresponds to the magnetic reflection. Magnetic structure was analyzed on the difference pattern by the Rietveld method using FullProf Suite with the group theory analysis using SARAh program. The magnetic structure was found to be of non-collinear type with ferromagnetic components on all the Yb sites along the *c*-axis and a weak antiferromagnetic component on Yb1 site along the *b*-axis<sup>2</sup>. Existence of a weak antiferromagnetic component is common for the YbTX-type compounds<sup>3)</sup>, which gives important suggestion for the origin of heavy fermion behavior in these ferromagnetic systems.



Figure 1.

Powder neutron diffraction patterns of YbPdSi at 1.5 K and 15 K. Vertical bars represent the Bragg positions for the YbPdSi unit cell.

#### References

- 1) N. Tsujii and H. Kitazawa, Solid State Commun. 159 (2013) 65.
- 2) N. Tsujii et al., J. Phys. Condens. Matter 28 (2016) 336002.
- 3) N. Tsujii et al., J. Phys. Condens. Matter 27 (2015) 325601.

## Nd2Fe14Bの原子論的モデルによる磁壁の解析

Theoretical analysis of magnetic domain walls in an atomistic model for Nd2Fe14B 西野 正理 MANA セオリー

e-mail address NISHINO.Masamichi@nims.go.jp

#### 1. イントロダクション

ネオジム磁石は高い保磁力を持つ永久磁石として知られ、モーターや発電機など広い範囲で商 用に利用されている。しかし、保磁力機構は未解明の部分が多い。その機構の理解に向けて、磁 壁伝搬の性質は解明すべき要素の一つである。マイクロマグネティクスにおいては、しばしば連 続体モデルによるシミュレーションが行われるが、この方法は大きな系を扱えるメリットがある が、原子スケールでの描像が得られないこと、温度効果を正確に扱うのが難しいなどの不利な点 がある。そこで、本研究では Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 磁石の原子論的描像によるモデル化を行い、そのモデルに モンテカルロ法を用い、正確に温度効果を取り入れた。そして、相転移などバルクの熱力学的な 性質と磁壁の幅の特徴について調べた。

#### 2. Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 磁石 の原子論的モデル化と磁化特性

原子論的モデルのミクロなパラメータは、主として KKR Green 関数法に基づく第一原理計から得た。この系の温度変化による磁化過程をモンテカルロ法により計算した。その結果、この系に特徴的なスピン再配列転移が T=150 K 付近で起きているのが確認された。これは実験で見積もられた値 T=133-150 K に近い。また、臨界点は T<sub>c</sub>~800 K と見積もられ、実験値の T<sub>c</sub>~600-700 K よりは少し高いが、モデル化が妥当なことを示している。

#### 3. 磁壁の構造

実験では磁壁幅は交換スティッフネ ス及び結晶磁気異方性定数を磁化測定 などから見積もり、これら2つの関数 であり、連続体モデルから導かれる磁 壁幅を用いて評価される。この評価か ら、磁壁の幅は室温で3.6~5.4nm と見 積もられている。また電子顕微鏡を用 いた直接測定による室温での磁壁幅は 1~10nm と報告されている。本研究に おいて、300K での磁壁を直接モンテカ ルロ計算で観察し、その形状から磁壁 幅を見積もった。磁壁幅は 6nm 程度で



図 1 磁壁が a 軸に沿って走る場合の磁化の変化。400 K。 Mz (a) と Mx(My) (b)。横軸は磁壁の中心から計ったユニ ットセルの番号。縦軸の単位は μ<sub>B</sub>/atom.

あり、これらの実験による見積もりに非常に近い値が得られることが分かった。これは、本研究 のミクロな解析が有効であることを示唆するものである。

#### 参考文献

1) M. Nishino, Y. Toga, S. Miyashita, H. Akai, A. Sakuma, and S. Hirosawa, submitted.

## TOF-SIMS による耐熱鋼中のマイクロメートルサイズの析出物の解析

渡邉 騎通<sup>1</sup>、間宮 広明<sup>1</sup>、阿部 冨士雄<sup>1</sup>、大久保 雅隆<sup>2</sup>、北澤 英明<sup>1</sup>
<sup>1</sup>物質・材料研究機構、<sup>2</sup>産業技術総合研究所
e-mail WATANABE.Norimichi@nims.go.jp

#### 1. はじめに

火力発電所の発電効率を高めるために、高温・高圧環境下で長時間使用できる耐熱鋼の開発が 求められている。耐熱鋼の開発に当たり、主な課題となるのがクリープ強度の改善である。クリ ープ強度を向上させるために、窒素やボロンなどの微量元素が耐熱鋼に添加されるが、微量元素 添加によるクリープ強度向上のメカニズムについては、様々な説が提案されているが、まだ確定 はされていない。我々は、飛行時間型二次イオン質量分析法(TOF-SIMS)を用いて、この問題に 取り組んでいる。本研究では、耐熱鋼中のボロンを含むマイクロメートルサイズの析出物につい て、TOF-SIMSを用いて詳しく調べた。

#### 2. 実験

測定に供した試料は、9Cr-3W-3Co-0.2V-0.05Nb 鋼で、添加したボロンの濃度は 130 ppm、窒素 濃度は 15 ppm、71 ppm、300 ppm の 3 種類である。窒素濃度 15 ppm、300 ppm の試料では、1150℃ で 1h の焼きならしの後に、窒素濃度 71 ppm の試料では、1150℃で 3h の焼きならしの後に、770℃ で 4h の焼き戻し処理をした。これら試料の微量元素分布を、TOF-SIMS を用いて測定した。

#### 3. 実験結果

窒素濃度が 15ppm の試料では、5 µm を越えるようなボロンを含む比較的大きな析出物は観測さ れなかった。これに対し、窒素濃度が 71 ppm と 300 ppm の試料では、最大径が 10 µm 程度のボロ ンを含む析出物が観測された。窒素濃度が 71 ppm の試料について、この比較的大きなボロンの析 出物を詳しく調べてみると、図1 に示すような、(B, Mn, Al, Si)の相、Mn リッチな相、Cr や V の 炭化物の相が複合的に析出していることがわかった。また、窒素濃度が 300 ppm の試料では、大 きさ 1 µm 程度の析出物が多数観察された。これは、ボロンの濃度が 130 ppm の試料では、窒素濃 度が 100 ppm を越えると、BN が析出し始めるためである。クリープ強度向上には、固溶ボロンが 重要であると考えられているが、窒素を過剰に添加すると、BN や複合析出物形成という形で、B が母相から追い出され、固溶強化が弱められてしまうと考えられる。



図1 窒素濃度 71 ppm の耐熱鋼試料で観測されたボロンを含む複合析出物

#### 4. まとめ

TOF-SIMS を用いて、窒素濃度が異なる3種類の耐熱鋼試料の微量元素分布を測定し、ボロン を含むマイクロメートルサイズに析出物について調べた。窒素濃度が増加すると、ボロンが BN の他に、複合析出物という形で析出し、クリープ強度向上に重要な固溶ボロンが減少してしまう ことがわかった。

謝辞 本研究は、内閣府戦略的イノベーション創造プログラム 革新的構造材料 ユニット D66 (SIP-IMASM) の一環として実施しました。

## 単結晶 Dy<sub>5</sub>Pd<sub>2</sub>の磁気熱量効果

豊泉沙織<sup>1</sup>、松下能孝<sup>2</sup>、田巻明<sup>1</sup>、北澤英明<sup>2</sup> <sup>1</sup>東京電機大学、<sup>2</sup>物質・材料研究機構 TOYOIZUMI.Saori@nims.go.jp

#### 1. 研究背景

希土類化合物 Ho<sub>5</sub>Pd<sub>2</sub>は立方晶 Dy<sub>5</sub>Pd<sub>2</sub>型の欠陥を多く含む特徴的な結晶構造を持ち、Ho<sub>5</sub>Pd<sub>2</sub>は 磁気転移点付近(*T*<sub>g</sub>=26.7 K)において大きな磁気熱量効果(MCE)を示す [1]。その特徴的な結晶構造 によってスピングラス的な磁気挙動を引き起こしていると考えられている [2]。我々は大きな MCE とスピングラスとの関係を明らかにするため、これまで Ho<sub>5</sub>Pd<sub>2</sub>の欠陥量と物性の関係を調 査し、欠陥量と磁気熱量効果の関係を明らかにしてきた[3]。本発表では、同じ結晶構造を有する Dy<sub>5</sub>Pd<sub>2</sub>単結晶による精密結晶構造解析及び、磁気熱量効果の磁気異方性評価結果を報告する。

#### 2. 実験方法

アーク溶融法で得られた Dy<sub>5</sub>Pd<sub>2</sub>多結晶試料を出発原料とし、テトラアーク炉を用いた引き上げ 法で Dy<sub>5</sub>Pd<sub>2</sub>単結晶を育成した。単結晶構造解析を 293 K で AFC11 Saturn724+ CCD (リガク製) 単結晶回折計を用いて行った。その後、比熱測定を PPMS(QuantumDesign 社製)、磁気測定を MPMS-5S(QuantumDesign 社製)を用いて行なった。

#### 3. 実験結果

図1に Dy<sub>5</sub>Pd<sub>2</sub>単結晶の磁気エントロピー変化- $\Delta S_m$ の温度・磁場依存性を示す。- $\Delta S_m$ は53 K 付近にピークを示す。また、3T以下の磁場では、約40 K以下の低温側で逆磁気熱量効果が観測 され、ピークを示す温度は、磁場の増加とともに低温側にシフトしている。これは、低温・低磁 場側に反強磁性的な相の存在を示唆する。一方、異方性に関しては、低磁場では、H/<111>に比 ベ、H/<110>の方が最大値を示す- $\Delta S_m$ の値は大きいが、高磁場に向かって徐々に両者の差が顕著 ではなくなっている。



- 1) T. Samanta, I. Das, and S. Banerjee, Appl. Phys. Lett. 91 (2007) 082511.
- 2) A. F. Gubkin et al., J. Phys.: Condens. Matter 25 (2013) 236003.
- 3) S. Toyoizumi, et. al., J. Appl. Phys. 117 (2015) 17D101.

## 微生物のオンチップ転写印刷とその1細胞レベルでの ラマンイメージング

中尾秀信<sup>1</sup>、冨田 理<sup>2</sup>、齋藤勝一<sup>2</sup> <sup>1</sup>物質・材料研究機構、<sup>2</sup> 農研機構 nakao.hidenobu@nims.go.jp

異なる種類の微生物1菌体あるいは凝集体(コロニー)を個別に認識でき、簡便で迅速なスクリ ーニングを可能とするバイオアッセイが研究や医療現場で望まれている。一般的に微生物の培養 には、シャーレに寒天培地ゲルを固定し菌を接種する作業を必要とし、数日間コロニー成長を観 察する。また通常培養は1培地1条件で行うので、種々の条件で比較を行うには多くのシャーレ を必要とする。異なる微生物の1 菌体あるいは十数個のコロニーを基板表面に高密度に整列配置 したもの(微生物コロニーアレイ)を作製し、顕微鏡によりコロニー成長を評価すればより迅速 にバイオアッセイが達成できる。我々は特別な機械装置の使用を伴わない微生物コロニーアレイ の作製技術を報告する。さらに微生物1細胞レベルでのラマンイメージングを行い、新しいバイ オアッセイとして本技術の有用性を議論する。独自技術である溶媒蒸発法を用いて、PDMS シー ト表面上に整列させた DNA ナノファイバを支持体として微生物を固定し、微生物コロニーアレイ を作製した。微生物として乳酸菌(Lactobacillus brevis NBRC 13109)を用いた。PDMS シート上 に作製された微生物コロニーアレイは様々な基板表面へ写し取る事(転写印刷)ができ、カバー ガラスに転写印刷後、その光学顕微鏡観察そして SEM 観察などが可能であった。カバーガラスに 転写印刷された微生物コロニーアレイの光学顕微鏡写観察を行ったところ、孤立した微生物1菌 体そしてコロニーが一列に並んでいる様子が明らかとなった。DNA に蛍光色素を結合させておけ ば DNA 部位の可視化が可能であり、微生物またはコロニー間を DNA ナノファイバが連結し、微

生物全体を覆っている事が確認できた。 DNA ナノファイバに覆われた微生物は バイオフィルムのような環境下にある と思われる。したがって DNA ナノファ イバは構造の支持体や防護膜として機 能するだけではなく、養分の運搬・保 持、酵素の伝達など、内部環境の恒常 性を保つ役割も担う可能性を有する。 ラマン顕微鏡は試料のラマン散乱のイ メージングを可能にし、その化学組成 を高い空間分解能で明らかに出来る。 近年ラマン顕微鏡は高性能化に伴い、 迅速なイメージングを達成でき、バイ オアッセイにおいて強力なツールとな りつつある。微生物コロニーアレイの1 細胞レベルのラマンイメージを図1に 示す。微生物内のタンパク質とそれを 覆う DNA の分布が高いコントラスで 観察できた。



図1 微生物コロニーアレイ上の1細胞レベルのラマン イメージとそのラマンスペクトル

### Nonlinear effects in the field enhancement of a plasmonic metal nanoparticle

Rodrigo Sato<sup>1</sup>, Joel Henzie<sup>1</sup>, and Yoshihiko Takeda<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>National Institute for Materials Science, Tsukuba, Japan, <sup>2</sup>University of Tsukuba, Tsukuba, Japan

sato.rodrigo@nims.go.jp

Nonlinear optical materials are of great importance for a wide range of applications in nanophotonics, including biosensing, quantum information and ultrafast lasers. Optical nonlinearities are usually limited in tunability owing to its dependence on the material's electronic resonances. Several metamaterials have been proposed to provide stronger Kerr-type nonlinearity throughout the visible and near infrared via geometrical parameters [1]. In this work, using metal plasmonic nanorods, we go beyond the typical experimental single wavelength results and show the nonlinear optical third-order susceptibility in a wide wavelength range. Considering these results, we discuss the significant enhancement of the metal nonlinearities under the epsilon-near-zero (ENZ) frequencies with  $\text{Re}(\varepsilon_z) \sim 0$ . The strong nonlinear enhancement and tunability from visible to near infrared open up new possibilities for several applications in nanophotonics.

The third-order nonlinearity of the gold nanorods solutions [2] were measured by a femtosecond pump-probe spectroscopy with a white-light continuum probe [3]. In Figure 1, the nonlinear

transmission changes show two peaks at 545 and 730 nm corresponding to the elliptical and hyperbolic regime, respectively. These frequencies can be designed by adjusting the nanorod geometry. The enhanced nonlinearity at 730 nm reflects the ENZ-enhanced nonlinearities. Therefore, strong nonlinearity was achieved at wavelengths where gold itself has small nonlinearity.

In conclusion, we have clarified the optical nonlinearities of plasmonic nanorods which allow tunability in designing the effective third-order nonlinearity from visible to near infrared range. In future work, we will characterize the effective intrinsic and third-order susceptibility of these gold plasmonic nanorods.

#### References

- [1] Andres D. Neira et al., Nat. Commun. 6 (2015).
- [2] Joel Henzie et al., Nat. Mat. 11 (2012).
- [3] Rodrigo Sato et al., Phys. Rev. B 90 (2014).



Figure 1: Au@TiO<sub>2</sub> nanorods solution. a) Linear transmission spectrum. b) Nonlinear transmission changes at several time decays.

## Optical Nonlinearity and Transient Response of Buckminsterfullerene

Kejun LI<sup>1,2</sup>, Rodrigo SATO<sup>1</sup>, Hiroaki MAMIYA<sup>1</sup>, Koji WAKAHARA<sup>1</sup>, Yoshihiko TAKEDA<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> National Institute of Materials Science, <sup>2</sup> University of Tsukuba

Li.Kejun@nims.go.jp

#### Introduction

We aim at developing a functional nanophotonic material for protective applications such as optical limiters that are used for eye protectors and optical system protectors. We choose buckminsterfullerene( $C_{60}$ ) to study as it has the potential of being applied to the optical limiters for its reverse saturable absorption. So far fragmented optical nonlinearity data of  $C_{60}$  by various methods at several wavelengths has been reported[1,2]. However, the mechanism of the optical nonlinear properties of  $C_{60}$  has not been fully clarified.

The objectives of this study are to figure out the optical nonlinearity of  $C_{60}$  over the visible and infrared region. As well to study the effects of endohedral structure of  $C_{60}$  compound materials and chemical modification on the optical nonlinearity reflected by electronic transition of  $C_{60}$ .

#### Experimental

We firstly fabricate  $C_{60}$  thin films of different thicknesses ranged in 20-120 nm on silica glasses by vacuum evaporation device considering the bulk-properties-dependence of optical properties[3]. As figure 1 shows the transmission spectra of these  $C_{60}$  thin films, three absorption peaks are located in the range of 200-500 nm. Using Huckel calculation[3], the origin of the peaks can be appropriately elucidated as interband transitions between HOMO and LUMO.

Since many parameters including weak  $\pi$ - $\pi^*$  absorption and vibrational states can reasonably have effects to the performance of the optical nonlinearity of C<sub>60</sub>, plenty of work is needed for this study. To obtain the real and the imaginary parts of linear optical susceptibility of C<sub>60</sub>, Spectroscopic Ellipsometer is to be used. To measure the transient transmission changes  $\Delta T/T$  to obtain the nonlinear optical response for the derivation of third order susceptibility, a Pump and Probe Spectroscopy is employed. We will discuss the third order susceptibility of C<sub>60</sub> in detail in the near future.



Fig. 1 Transmission spectra of  $C_{60}$  thin films with different thickness

#### References

[1] Y. Wang and L. T. Cheng, J. Phys. Chem. 96, 4(1992).

[2] J. S. Meth, H. Vanherzeele and Y. Wang, Chem. Phys. Lett. 197, 1-2(1992).

[3] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. C. Eklund, Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes. Academic press, 439(1996).

## Optical nonlinearity and quantization of gold nanoparticles

Boyi ZHANG<sup>1,2</sup>, Rodrigo SATO<sup>1</sup>, Hiroaki MAMIYA<sup>1</sup>, Keiji OYOSHI<sup>1</sup>, Yoshihiko TAKEDA<sup>1,2</sup> <sup>1</sup>National Institute for Materials Science, <sup>2</sup>University of Tsukuba ZHANG.Boyi@nims.go.jp

#### 1.Background

Metal nanostructured materials have generated considerable interest owing to ultrafast response and large nonlinearity in nanophotonics. They will be widely applied to plasmonics, such as harmonic generations, ultrafast switching and so on.

The optical response of materials is generally described as below,

$$P = \varepsilon_0 [\chi^{(1)}E + \chi^{(2)}E^2 + \chi^{(3)}E^3 + \cdots]$$

The first term on the right side is the linear response. At a strong applied electromagnetic field the higher terms are not negligible and indicate the optical nonlinearities.

To make better use of the optical nonlinearity, the better understanding of the origin is needed. Many researches have been carried out and both experimentally and theoretically characterized for the linear optical properties. Also, the size dependence of the Ag nanoparticles, both linear part and nonlinear part, has been pointed out and studied. However, compared with  $\chi_m^{(3)}$  of silver, that of gold at visible range is contributed by not only the free electrons but also the bound electrons, the response will be more complex

and has not clearly been understood. Hence, this study is aimed at clarifying size quantization of the  $\chi_m^{(3)}$ .

#### 2.Experiments

2-1 Sample fabrication: Ion-implanted Au nanoparticles embedded in SiO2

Au nanoparticles are fabricated by ion beam implantation with 60kV and various ion fluence to control the particle size. The nanoparticles grow in silica glass with the increasing ion fluence. The particle size is evaluated by small angle X-ray scattering(SAXS).

2-2 The linear optical response of nanoparticles.

Figure 1 shows the transmission spectrum of Au nanoparticle materials with different size and the volume fraction. The absorption intensity is contributed by the volume fraction of nanoparticles and the particle size. The absorption peak around 530 nm is due to the localized surface plasmon resonance (LSPR). The absorption band by the interband transition is overlapped with the LSPR. The LSPR peak shifts to shorter wavelength with decreasing nanoparticle sizes, because of the size effect.

Spectroscopic ellipsometry is used to measure the linear properties of nanoparticle composites. We can obtain the permittivity of both the composites and the metal intrinsic one.

2-3 Nonlinear properties and the third-order susceptibility.

For nanoparticle dispersed samples, we apply Maxwell-Garnett effective medium approximation:

$$\chi^{(3)}_{eff} = pf_l^2 |f_l|^2 \chi^{(3)}_m , \ f_l = \frac{3\varepsilon_d}{\varepsilon_m + 2\varepsilon_d},$$

where  $\chi_m^{(3)}$  is the intrinsic third-order susceptibility for Au nanoparticles,  $\chi_{eff}^{(3)}$  is effective susceptibility for the composite layer, and  $f_l$  is called local field factor, p is the volume fraction of the metal nanoparticles in a medium.

With pump-probe spectroscopy, we can measure transient response  $(T+\Delta T)$  in sub-picosecond. The combination of the spectroscopic measurement and the ellipsometric analysis brings us to evaluate the third-order susceptibility  $\chi_m^{(3)}$  spectrum.



Fig.1 Transmission spectra of Au ion implanted silica glass with different ion

fluence

#### **Reference:**

- [1] Y. Takeda, O. A. Plaksin, N. Kishimoto. Opt. Express 15, 6010 (2007).
- [2] R. Sato et al., Phys. Rev. B 90, 125417(2014).

## π 共役系高分子ナノ結晶と金属ナノ粒子とのハイブリット化と

## 非線形光学応答

和田康佑<sup>1</sup>、眞木晴季<sup>1</sup>、Rodrigo Sato<sup>2</sup>、小野寺恒信<sup>1</sup>、武田良彦<sup>2</sup>、及川英俊<sup>1</sup> <sup>1</sup>東北大多元研、<sup>2</sup> 物材機構 k.wada@mail.tagen.tohoku.ac.jp

【序】次世代の超高速・大容量情報処理の基盤となる光スイッチング素子を実現するためには、 高い三次非線形光学 (NLO) 感受率 $\chi^{(3)}$ と高速の緩和時間を併せ持つ材料開発が求められる。な かでも、ポリジアセチレン (PDA) は緩和時間がサブピコ秒オーダーであることから、有力な三 次 NLO 材料の候補である。我々は、これまで PDA ナノ結晶の $\chi^{(3)}$ が結晶サイズに依存し、サイ ズの大きい PDA ナノファイバー (NFs) は、サイズの小さいナノキューブよりも大きな $\chi^{(3)}$ を示

すことを明らかにしてきた。また、NFs の  $\pi$  共役系主鎖は結晶の長 軸方向に平行であるため、配向化によって $\chi^{(3)}$ 実効値を向上させるこ とが可能である。一方、金属ナノ粒子とハイブリッド化することで、 局在型表面プラズモン共鳴(LSPR)を利用した光電場増強効果によ る $\chi^{(3)}$ の増大も期待できる。本研究では、優れた NLO 材料の創出を 目指し、Ag ナノ粒子層と NFs 配向層からなるサンドイッチ型薄膜 (図 1)を作製し、 $\chi^{(3)}$ を評価した。



図1 サンドイッチ型薄膜

【実験】PDA として、高い熱安定性を示す Poly[1,6-di(*N*-carbazolyl)-2,4-hexadiyne](PolyDCHD) を用いた。再沈法において、作製温度を 60℃とし界面活性剤 AerosolOT を添加することでモノマ ーNFs を作製し、続いて UV 光照射によって固相重合を誘起させることで PDA NFs とした。次に、 ①Layer-by-layer 法による Ag ナノ粒子の静電吸着と②メニスカス法による NFs の配向集積により、

- 1 -

Ag ナノ粒子の含有量が異なるサンドイッチ型薄膜 を得た。ポンプ-プローブ法により得た過渡透過スペ クトルと分光エリプソメトリーによって解析した薄 膜の光学定数からχ<sup>(3)</sup>を評価した。

【結果】薄膜の過渡透過スペクトルにおいて、シグ ナル強度を測定光強度および NFs の吸光度で規格化 し、吸収増強度を比較した。その結果、Agナノ粒子 とのハイブリッド化によってNFsの吸収が増大する ことが明らかとなった。しかし、Ag ナノ粒子の含 有量が多い薄膜では吸収は増大せず、Ag ナノ粒子

の含有量と吸収増強度はトレードオフの関係を示した(図 2)。 次に、分光エリプソメトリーによって薄膜の光学定数を解析 した結果、 $\pi$  共役系主鎖が結晶の長軸方向に平行である NFs の配向に対応して、配向軸方向の光学定数が増大した。最後 に、 $\chi^{(3)}$ の波長分散に変換した。NFs と Ag ナノ粒子の吸光 度比が 0.10 になる薄膜で、 $\chi^{(3)}$ は最大になった(図 3)。性 能指数 FOM ( $|\chi_{eff}^{(3)}|$ /Abs)を用いて比較した結果、NFs の配 向化と Ag ナノ粒子とのハイブリッド化の相乗効果によって、 FOM が 6.4 倍に向上することが分かった。





## Visualization of nano structures in the buried interfaces by X-rays

University of Tsukuba<sup>1</sup>, National Institute for Materials Science<sup>2</sup>

Jinxing Jiang<sup>1,2</sup> and Kenji Sakurai<sup>2,1</sup>

E-mail: sakurai@yuhgiri.nims.go.jp

The unique nano structures of the interfaces between materials often control the useful functions of both naturally occurring and synthetic materials. The molecular and atomic features in the buried interfaces play vital roles in various systems as diverse as the electrochemical processes, the adhesive strength, the conductivity of thin metal-film coatings on polymer, the corrosion of a structural metal, and so on. Visualization of those buried interfaces is of great importance, in which manner imaging capabilities are essential for modern interfaces characterizations. Based on image reconstruction scheme<sup>1</sup> and X-ray reflectivity technique<sup>2</sup>, we have successfully visualized nano structures in buried interfaces by our original non-contact X-ray reflectivity (XRI) imaging system<sup>3–5</sup>.

Figure 1 shows an example of XRI visualization of a buried interface. The sample is a model sample prepared by sputtering a gold layer on a silicon substrate covered by a patterned mask followed by sputtering a uniform copper layer, as shown Figure 1a. The optical image of the pattern before coating the homogeneous copper layer is shown in Figure 1b.6. The physical meaning of a reconstructed XRI image is a 2D X-ray reflectivity distribution of the sample at specific wavevector transfer  $Q_z$ . Figure 1b.1 shows the reconstructed XRI image at  $Q_z = 0.024$  Å<sup>-1</sup>. At this  $Q_z$ , X-rays only reach at the surface, the image shows homogeneous contrast. Figure 1b.2 shows the image at  $Q_z = 0.049$  Å<sup>-1</sup>. We can see a weak contrast of the pattern (or buried gold layer) with other parts. Figure 1b.3 and 1b.4 display images at  $Q_z = 0.057$  Å<sup>-1</sup> and 0.073 Å<sup>-1</sup>. This region corresponds to the 1st fringe region of the copper layer, and the reflectivity changes sinusoidally. At these  $Q_zs$  the buried copper/gold interface is strongly enhanced, and imaging at such  $Q_zs$  can effectively probe the interface properties. Figure 1b.5 shows the image at  $Q_z = 0.098$  Å<sup>-1</sup>. At this  $Q_z$ , the patterns have a bright halo structure, which correspond to the differences in thickness inside the gold film. Imaging at such  $Q_zs$  can be applied to detect differences in the buried layer's structure such as roughness and thickness with sub nanometers sensitivity. On site, more interesting examples will be demonstrated.



**Figure 1** (a) Schematic of the model sample, which consists of patterned Au on Si, buried by uniform Cu cover layer. (b) Reconstructed XRI images of the sample at different  $Q_z$ s. 1:  $Q_z = 0.024 \text{ Å}^{-1}$ ; 2: 0.049 Å<sup>-1</sup>; 3: 0.057 Å<sup>-1</sup>; 4: 0.073 Å<sup>-1</sup>; 5: 0.098 Å<sup>-1</sup>. 6: Optical image taken before coating with copper uniform layer.

#### **References:**

- <sup>1</sup>G.T. Herman, Fundamentals of Computerized Tomography, 2nd ed. (Springer, London, 2009).
- <sup>2</sup> L.G. Parratt, Phys. Rev. **95**, 359 (1954).
- <sup>3</sup> J. Jiang, K. Hirano, and K. Sakurai, J. Appl. Phys. **120**, 115301 (2016).
- <sup>4</sup> J. Jiang and K. Sakurai, Rev. Sci. Instrum. **87**, 93709 (2016).
- <sup>5</sup> V.A. Innis-Samson, M. Mizusawa, and K. Sakurai, Anal. Chem. 83, 7600 (2011).

## Creating ultrathin nano rings

University of Tsukuba<sup>1</sup>, National Institute for Materials Science<sup>2</sup>

Jinxing Jiang<sup>1,2</sup> and Kenji Sakurai<sup>2,1</sup>

E-mail: sakurai@yuhgiri.nims.go.jp

It is always the dream of chemists that the chemical reactants can self-organize to form functional components following their design. One promising approach is the coupling of diffusion and reaction, leading to the tameable spatio-temporal periodic structure, known by the name of Liesegang rings<sup>1–3</sup> (LRs). For many years, it has been believed that the regular periodic ring structures are formed only in thick ( $\sim \mu m$ ) hydro-gel media<sup>4,5</sup>, which hinder the application of the regularly patterned structure. Recently we have obtained successful LPs in nanometer scale thick ultra thin films<sup>6</sup>. The key parameters are temperature control and the introduction of equilibrium water vapor in the sample environment, as shown in Figure 1a. The method proposed can be applied to other system as well. The tameable chemical patterns are promising to fabricate mono-dispersivitial nano-particles, micro-optics, electronic circuit, and chemical sensor. The bottom-up pattern fabrication in nano-films opens up new opportunities in nano technologies.

By controlling rather a low temperature  $(5.0 \ \pm \ 1.0 \)$  and introducing equilibrium water vapor in the sample environment, we have successfully created the nano rings with a thickness down to 65 nm, as shown in Figure 1b. At 5.0  $\$ , gelatin hydro-gel surface shows a hydrophobic nature, which helps prevent the gelatin from being wetted by rapid capillary wetting. This is the clear reason why we succeeded in obtaining LPs. We also found that disconnected stain bands between the consecutive rings or interconnected pattern exist in ultra thin films in the outermost part of the pattern when enough time is given to let the pattern grow. Fine structures of the pattern in ultra thin gelatin films were also observed by the tapping mode of atomic force microscope, which contains 300 - 600 nm laterally coagulated particles.



**Figure 1** (a) Schematic of the method and mechanism to create nano rings in gelatin media. (b) Optical microscopy images of LRs in the ultrathin gelatin films. The bold arrows indicate the moving direction of the reaction front. Insets are the over view of the patterns. The silver nitrate solution droplet was dispensed onto the corner of each thin film. The image was snapped 2 h after dispensing of the silver nitrate droplet.

#### **References:**

- <sup>1</sup> R.E. Liesegang, in *Naturwissenschaftliche Wochenschrift* (G. Fischer [etc.], 1896), pp. 353–362.
- <sup>2</sup> H.K. Henisch, Crystals in Gels and Liesegang Rings (Cambridge University Press, Cambridge, 1988).
- <sup>3</sup> W. Ostwald, Z. Phys. Chem. **23**, 356 (1897).
- <sup>4</sup> B.A. Grzybowski, *Chemistry in Motion: Reaction-Diffusion Systems for Micro- and Nanotechnology*, First (John Wiley and Sons, West Sussex, U.K., 2009).
- <sup>5</sup> I.T. Bensemann, M. Fialkowski, and B.A. Grzybowski, J. Phys. Chem. B 109, 2774 (2005).
- <sup>6</sup> J. Jiang and K. Sakurai, Langmuir **32**, 9126 (2016).

## Non-destructive X-ray studies on adhesive interface

University of Tsukuba<sup>1</sup>, National Institute for Materials Science<sup>2</sup>

Jinxing Jiang<sup>1,2</sup> and Kenji Sakurai<sup>2,1</sup>

E-mail: sakurai@yuhgiri.nims.go.jp

Polymer adhesives are ubiquitous in modern society, forming connections between components, widely applied in industries such as aerospace engineering<sup>1</sup>, marine coatings<sup>2</sup>, microelectronics<sup>3,4</sup>, and packaging. Critical properties such as the chemical resistance, corrosion resistance, thermal stability and mechanical strength of these materials strongly influence the applications. Interfacial adhesion properties are largely determined by molecular structures at buried interfaces, but the structure-property relationships at buried inorganic/organic interfaces are not well understood due to a lack of nondestructive interface sensitive analytical techniques. Better understanding interfacial structures will aid in the rational design of adhesive package interfaces that can withstand harsh stress and environmental conditions. X-ray reflectivity (XR) is a promising nondestructive technique to characterize buried interfaces in ultrathin films with sub-nano resolution because it is possible to probe the electron density profile along the depth of the sample. It is favorable to apply X-ray reflectivity to adhesives researches<sup>5</sup>. In this research, we studied the hardening process of commercial and pure adhesives deposited on silicon substrate by XR. One example of the adhesive thin films XR profile is shown in Figure 1. In order to confirm more detailed interfacial structure, application of our recent invented X-ray reflectivity imaging<sup>6,7</sup> is also promissing. At the symposium, more results and discussions will be given.



**Figure 1** X-ray reflectivity profiles of the adhesive thin film sample coated on silicon substrate prepared by spin coating. The sample was measured just after preparation and stabilization (black solid rectangle). The sample stored in ambient for 2 hrs and measured of the XR (red solid circle). The sample stored in ambient for 18 hrs and measured of the XR (blue solid triangle).

#### **References:**

<sup>2</sup> B. Chen, M. Guizar-Sicairos, G. Xiong, L. Shemilt, A. Diaz, J. Nutter, N. Burdet, S. Huo, J. Mancuso, A.

Monteith, F. Vergeer, A. Burgess, and I. Robinson, Sci. Rep. 3, 1177 (2013).

<sup>3</sup> Q. Li, Y. Guo, W. Li, S. Qiu, C. Zhu, X. Wei, M. Chen, C. Liu, S. Liao, Y. Gong, A.K. Mishra, and L. Liu, Chem. Mater. **26**, 4459 (2014).

- <sup>5</sup> M. Schindler, M. Koller, and P. Müller-Buschbaum, ACS Appl. Mater. Interfaces 7, 12319 (2015).
- <sup>6</sup> J. Jiang, K. Hirano, and K. Sakurai, J. Appl. Phys. **120**, 115301 (2016).
- <sup>7</sup> J. Jiang and K. Sakurai, Rev. Sci. Instrum. **87**, 93709 (2016).

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> J. Njuguna and K. Pielichowski, Adv. Eng. Mater. 5, 769 (2003).

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> C. Zhang, J. Hankett, and Z. Chen, ACS Appl. Mater. Interfaces 4, 3730 (2012).

#### X-ray movie: how elements move in the material

Wenyang Zhao<sup>2,1</sup>, Kenji Sakurai<sup>1,2</sup> <sup>1</sup> National Institute for Materials Science, <sup>2</sup> University of Tsukuba woshizhaowenyang@126.com

Understanding how elements move in materials is significantly important because it may influence the synthesis process and many properties of the material. In this research, we developed a laboratory X-ray fluorescence spectromicroscopy. It can distinguish different elements in the material and spatially map them. It can also record realtime X-ray movies to show their motions and diffusion process. Because X-ray can penetrate air, the X-ray spectromicroscopy can conduct non-contact measurements in ambient pressure. Thus, measurements on aqueous samples or diffusions in solutions are possible.

The X-ray fluorescence spectromicroscopy is built up with ordinary components. It consists of three major parts. The X-ray source is a 1.5 kW laboratory X-ray tube. The imaging system is a micro pinhole which is fabricated on a tungsten foil by laser drill. The detector is either a visible-light digital camera (scientific CMOS type) or a conventional CCD camera. These cameras can serve as powerful 2-dimentional X-ray energy detectors when they work in single photon counting mode and special image process algorithms are adopted.

As an example of application, the element diffusion in chemical garden is surveyed by the X-ray spectromicroscopy and X-ray movies. To prepare the sample, a mixture of calcium chloride and ferrous sulfate was placed into sodium silicate solution and subsequently some plant-like structures appeared and grew. The sample was placed under the X-ray spectromicroscopy. The 15-hour process of structure growth and chemical diffusion was recorded (Figure 1). By comparing the movie frame of the 15<sup>th</sup> hour and the sample photo, it is clear that calcium corresponds to white structures of the sample while iron corresponds to green. By comparing the movie frames of different hours, it is clear that calcium and iron show different diffusion behaviors. Thus, they are partially separated in the diffusion process.



Figure 1. X-ray fluorescence movie of chemical garden

(a) shows the photo of sample after 15-hour growth. (b) shows the full field X-ray fluorescence spectra of the sample; the data is accumulated in all 15 hours. (c) and (d) show some key frames of the calcium imaging movie and the iron imaging movie, respectively; the data of each movie frame is accumulated in 1 hour; hence the time resolution of the movies is 1 hour.

# Observation of asymmetric hydrophobic-hydrophilic switching in poly-(N-isopropylacrylamide) ultra thin film

Yuwei Liu,<sup>1</sup> Kenji Sakurai<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>University of Tsukuba, 1-1-1 Tennodai, Tsukuba, Ibaraki, 305-0006, Japan, <sup>2</sup>National Institute for Materials Science, 1-2-1 Sengen, Tsukuba, Ibaraki, 305-0047 Japan (E-mail: lyw22384011@gmail.com)

Poly-(N-isopropylacrylamide) (PNIPAM), which exhibits a lower critical solution temperature (LCST)-type transition, has been considered as one of the most promising thermo-responsive materials because the transition temperature (33 °C) is higher than ordinary room temperature and is also quite close to the human body temperature. When the temperature is higher than the LCST, PNIPAM in contact with bulk water undergoes a reversible phase transition from hydrophilic to hydrophobic, which has been widely applied in the biological systems, as sensors, and in smart layers. However, in many application cases, the PNIPAM system is not in contact with bulk water, in which cases, the thermo-responsive behaviors have not been expected so far, particularly in the case of ordinary atmospheric conditions.

The present paper reports experimentally obtained thermo-responsive behaviors of PNIPAM solid thin film at ordinary atmospheric conditions. The expected expansion of PNIPAM film has been first observed by real-time X-ray reflectivity technique<sup>1</sup> with temperature scan. PNIPAM thin film was prepared by spin coating with commercial PNIPAM ethanol solution. Temperature scan is set to cycle from 60 °C to 15 °C with step size of 3 °C/min. The typical measurement time for X-ray reflectivity and the waiting time are 200 sec and 40 sec, respectively. Three measurements were done at the same temperature, and the data analysis was conducted by Fourier transform

technique<sup>2</sup>.

As shown in Figure 1, during the initial cooling from 60 °C to 33 °C (section A), the film thickness is about 190 Å and does not change. In the second section, from 33 °C to 15 °C (section B), the film thickness increases significantly from 190 Å to 203 Å, a change of nearly 7%. On the other hand, during the heating run from 15 °C to 60 °C (section C), the film thickness linearly decreases monotonously. The original thickness of 190 Å was recovered at 60 °C. The experiment was repeated 3 times, and almost the same phenomena described above were reproduced<sup>3</sup>.



Figure 1. Thermo-response of PNIPAM solid ultra thin film. The observed thickness in both cooling (A and B) and heating (C).

#### References

- 1) K. Sakurai, M. Mizusawa, M. Ishii, Trans. Res. Soc. JAPAN 2007, 32, 181.
- 2) K. Sakurai, A. Iida, Jpn. J. Appl. Phys. 1992, 31, 113.
- 3) Yuwei Liu and Kenji Sakurai, Chemistry Letters, 2017 (published online, http://dx.doi.org/10.1246/cl.161135)

## Enhanced X-ray detection of elements at the interface in ultra thin films

Haruya Kobayashi<sup>1,2</sup> and Kenji Sakurai<sup>2,1</sup>

<sup>1</sup> University of Tsukuba, <sup>2</sup> National Institute for Materials Science, X-ray Physics Group sakurai@yuhgiri.nims.go.jp

**1. Introduction** In the development of devices based on ultra thin films, it is necessary to control interface structure to obtain high performance. Then surface-sensitive and non-destructive evaluation methods for ultra thin multilayers is strongly required. We are trying to extend total-reflection X-ray fluorescence [1,2] (TXRF) by using interference effect [3] of X-rays in multilayered structure to gain sensitivity to the elements at a specific interface and to evaluate such elements quantitatively.

**2. Methods** X-ray reflectivity profile was measured at small glancing angle of incidence, with X-rays from rotating anticathode X-ray generator through the Si(111) crystal monochromator. X-ray fluorescence was detected by a silicon drift detector above the sample surface by referring the X-ray reflectivity profile.

**3. Results and discussions** Figure 1 shows X-ray reflectivity profile and glancing angle dependence of fluorescence intensity of Ti K $\alpha$  and Si K $\alpha$  observed from the sputter-coated thin film structure of Ni(200<sup>°</sup>) / Ti(20<sup>°</sup>) / Cu(300<sup>°</sup>) / Si(substrate). Target material to detect the fluorescence X-ray is titanium that is in between thick nickel layer and copper layer. From the measurement data, we have confirmed 4 points shown below. (1) There are 4 significant X-ray fluorescence peaks of Si (substrate), Ar (from air), Ti K $\alpha$ , Ti K $\beta$ , and scattered X-rays from the sample. (2) Intensity of Ti K $\alpha$  starts to increace at about 4 mrad of glancing angle of incidence, and it peaks at 5.4 mrad. After that, Ti K $\alpha$  intensity decreases. (3) Intensity of Si K $\alpha$  (from substrate) starts to increase at about 5 mrad of glancing angle of incidence, and it saturates at about 7-8 mrad. (4) By comparing angular dependence of X-ray fluorescence intensity and X-ray reflectivity profile, it is predicted that there are some relationship between them. From these results, we conclude that it is important to select suitable glancing angle of incidence to detect elements at an interface. Interference effect in thin films depends on the thin film structure itself (especially thickness), therefore we had better to analyze X-ray fluorescence data with X-ray reflectivity. On the other hand, X-ray fluorescence intensity is sensitive not only to the amount of elements or concentration, but also glancing angle of incidence. Hence, we should be careful to do quantitative analysis, and a new analysis method is required.

**References** [1] Reinhold Klockenkamper and Alex von Bohlen, "Total-Reflection X-Ray Fluorescence Analysis and Related Methods" (Wiley, 2015). [2] J. M. Bloch, M. Sansone, F. Rondelez, D. G. Peiffer, P. Pincus, M. W. Kim, and P. M. Eisenberger, Phys. Rev. Lett. 54, 1039 (1985). [3] K.Sakurai and A.Iida, Adv. in X-Ray Anal. 39, 695-700 (1997).



Figure 1 X-ray reflectivity profile and glancing angle dependence of Ti K $\alpha$  and Si K $\alpha$ X-ray fluorescence intensity. Intensity of Ti K $\alpha$  fluorescence from Ti layer between Ni and Ti layers peaks at about 5.4 mrad because of interference effect.

## Synthesis and characterization of CuFeO<sub>2</sub> thin films

Teerakorn Kongkaew<sup>1</sup>, Kenji Sakurai<sup>2,</sup>

<sup>1</sup> Mahidol university, Thailand, <sup>2</sup> National Institute for Materials Science, Tsukuba, Ibaraki, Japan teerakorn.kon@student.mahidol.edu

Delafossite CuFeO<sub>2</sub> oxides was synthesized by using sol-gel process with a mixed solution of citric acid (CA), ethylene glycol (EG), and Cu ions and Fe ions with a various of refluxing time, mole ratio of EG/CA and calcination temperature. The temperature behavior of precursors powders were characterized by DTA analysis. The DTA spectra indicated exothermic peak at around 400°C, It was shown formation temperature of metal oxide. The phase formation of the powders were examined by X-ray diffractometry (XRD) measurement. The XRD patterns of the Cu-Fe-O powders with mole ratio of EG: CA = 4:1 when the sample was calcined at 450°C 4 h. The patterns were indicated the mixing of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CuO phases. The calcined powders at 1000°C for 2 h. with difference mole ratio of EG: CA shown the mixture phases of CuO and CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> phases. The CuFeO<sub>2</sub> phase was obtained when the samples were calcined in inert atmosphere (CuO+CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>  $\rightarrow$  CuFeO<sub>2</sub> +1/2O<sub>2</sub>).

#### Capturing radioactive cesium by the use of Montmorillonite

Yen Pham<sup>1, 2</sup>, Hiromi Eba<sup>1, 3</sup>, ∘Kenji Sakurai<sup>1</sup> <sup>1</sup> National Institute for Materials Science, Tsukuba, Japan <sup>2</sup>VNU-UET, Vietnam, <sup>3</sup>Tokyo City Univ E-mail: sakurai@yuhgiri.nims.go.jp

To capture radioactive cesium in the environment, variety of clay materials have been studied for many years [1-4]. It is extremely important to understand the mechanism of absorption and its efficiency. On the other hand, such capturing may still have problems in the viewpoint of long time stability. One of the most promising ways is storing cesium collected by clay materials in some stable inorganic crystals such as pollucite CsAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> nH<sub>2</sub>O [5]. Yokomori et al. has reported the hydrothermal synthesis of pollucite from cesium and clay materials such as clinoptilolite, smectite, mordenite [5] and montmorillonite [6]. As the reported pressure and reaction temperature are  $3\sim 8.5$ MPa and  $\sim 300^{\circ}$ C, respectively, the procedure looks attractive. In the present research, we have attempted examining the synthesis of pollucite from montmorillonite.

#### References

[1] B. L. Sawhney, Nature, 211, 893 (1966).

[2] M. E. Harward, D. D. Carstea and A. H. Sayegh, Clays and Clay Materials, 16, 437 (1969).

[3] National Institute for Materials Science, Database of Promising Adsorbents for Decontamination of Radioactive Substances after Fukushima Daiichi Nuclear Power Plants Accident; <u>http://reads.nims.go.jp/index\_en.html</u>.

[4] Emmanuel Delattre, Hiromi Eba, Hirohisa Yamada and Kenji Sakurai, 51th X-ray analysis conference (Himeji, October 2015).

[5] Yoshinobu Yokomori,Kazuhito Asazuki,Natsumi Kamiya,Yudai Yano,Koki Akamatsu,Tetsuya Toda,Atsushi Aruga,Yoshiaki Kaneo,Seiko Matsuoka, Koji Nishi,and Satoshi Matsumoto, Scientific Reports,4, 4195 (2014) http://www.nature.com/articles/srep04195

[6] Y. Yokomori, private communication

[7] Isao Hashimoto and M. L Jackson, Proceedings of the Seventh National Conference on Clays and Clay Minerals, 102 (1959) (Pergamon Press),

## Development of neutron reflectivity imaging

Kenji Sakurai<sup>1,2)</sup>, Jinxing Jiang<sup>2,1</sup> and M. Mizusawa<sup>3,1)</sup> <sup>1</sup> NIMS,<sup>2</sup> Tsukuba Univ., <sup>3</sup> CROSS Tokai SAKURAI.Kenji@nims.go.jp

本研究では、伝統的な中性子反射率法を大幅に作り変えることを意図した技術開発 を行っている[1]。主たる点は、空間分解能とイメージング機能の付与である。これま で3 c m角以上の広面積を均一と見なすことを前提に薄膜・多層膜の深さ方向の構造 を解析していたが、現実の試料系は均一と信じるものも含め不均一であることが多く、 その不均一さこそが薄膜の機能のテーマの理解に欠かせない。中性子反射率イメージ ングに必要なものは、微小ビームを得るための光学素子ではなく、高い空間分解能を もちながらTOF測定ができる1次元または2次元検出器である。現在は、<sup>3</sup>He検出器 の前に coded maskを置いてスキャンすることにより[1]、中性子反射投影のプロファ イルを取得し、多数の面内回転角について繰り返し収集して得たサイノグラムから画 像再構成を行っている。このイメージング技術は既にX線・放射光で成功をおさめて いるが[2,3]、中性子でも最近良好な画像が得られ始めた。

本研究の実施に際しご協力頂いた武田全康博士、宮田登博士ら、原子力機構および CROSS東海 関係者の皆様に感謝いたします。

参考

[1] 桜井、水沢、特許第5825602号、第5935231号

[2] J. Jiang, K. Hirano and K. Sakurai, J. Appl. Phys. 120, 115301 (2016).

[3] J. Jiang and K. Sakurai, Rev. Sci. Instrum. 87, 093709 (2016).

(本研究の一部は 2016 中性子科学会で発表された)
# Preliminary test of pump & probe X-ray fluorescence spectroscopy

K. Sakurai<sup>1</sup>, M. Mizusawa<sup>1</sup>, S. Nozawa<sup>2</sup>, and S. Adachi<sup>2</sup> <sup>1</sup>National Institute for Materials Science, <sup>2</sup>Photon Factory, KEK SAKURAI.Kenji@nims.go.jp

The beamline NW14A, PF-AR is designed for time-resolved X-ray structure studies, based on the pump-probe scheme [1]. So far, X-ray florescence spectrometry has not been employed very often to see changes in the time scale of pico-second level, compared with X-ray diffraction and EXAFS. Recently we have performed some feasibility tests with the wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometer [2,3]. During the present experiments, we employed a slow mode, which a group of 10~12 X-ray pulses is available every 1 msec (therefore the experimental time resolution is around 15 µsec). Figure 1 shows a typical X-ray florescence spectra (around Co K $\beta$ ), by using 9 keV synchrotron X-ray photon with the bandwidth ( $\Delta E/E$ ) of around 5 %. As clearly seen, it has become possible to obtain X-ray fluorescence spectra with sufficient energy resolution to perform chemical state analysis.

## References

[1] S. Nozawa, S. Adachi, J. Takahashi, R. Tazaki, L. Guerin, M. Daimon, A. Tomita, T. Sato, M. Chollet, E. Collet, H. Cailleau, S. Yamamoto, K. Tsuchiya, T. Shioya, H. Sasaki, T. Mori, K. Ichiyanagi, H. Sawa, H. Kawata and S. Koshihara, J. Synchrotron Rad. **14**, 313 (2007).

[2] K.Sakurai, Adv. X-Ray Chem Anal. Jpn, 35, 201 (2004) (in Japanese).

[3] K.Sakurai, M. Mizusawa and Y. Terada, Rev. Sci. Instrum 78, 066108 (2007).



Figure 1 Co  $K\beta$  spectra from a commercially available Samarium-Cobalt magnet

In addition to quite strong Co  $K\beta_{1,3}$ fluorescence peak, a faint Co  $K\beta_5$  and Sm  $L\gamma_3$  lines were observed. The spectral shape of the Co  $K\beta_{1,3}$  is asymmetric, and the lower-energy-side tail includes  $K\beta'$ satellite. Some unnegligible scattering background degraded the X-ray spectra, as the measurement was done in air and with non-perfect shielding (mainly due to the compromise to shorten the distance to the polycapillary optics).

## 3D confocal Raman mapping of stress induced by indentation on Si(100)

Hongxin Wang<sup>1</sup>, Han Zhang<sup>2</sup>, Bo Da<sup>3</sup>, and Daisuke Fujita<sup>1</sup>

National Institute for Materials Science, <sup>1</sup> Research Center for Advanced Measurement and Characterization, <sup>2</sup> Center for Green Research on Energy and Environmental Materials, <sup>3</sup> Center for Materials Research by Information Integration

E-mail address: WANG.Hongxin@nims.go.jp

### 1. Introduction

As we know, the manufacturing process of workpieces usually produces some stresses within them. The stresses not only affect the mechanical properties of the workpieces, but they also has a great impact on the structure stability of the workpieces. With an improvement of lithography accuracy of integrated circuit manufacture, the residual stresses of silicon is an important factor which affects a yield of integrated circuits, and it has well received attention. Therefore, the stresses of silicon are affected by both external actions and uneven internal changes. In spite of numerous images of the conventional techniques such as transmission electron microscopy and X-ray diffraction have been published in the literature, and these images were obtained only from a xy lateral plane without any information on the depth. Confocal Raman spectroscopy is Raman spectroscopy combined with confocal microscopic analysis. It not only enables focusing on a spot of excitation light on the micron order to achieve an accurate characterization of the stresses in the micro scale region, but also enables obtaining the Raman spectrum from different depths to achieve "an optical section".

### 2. Results and discussion

As shown in Fig. 1, 3D confocal Raman mapping of stresses induced by indentation were scanned from a Si(100) surface (0  $\mu$ m) to deep part (-2.8  $\mu$ m). For crystals with cubic symmetry, compressive stress leads to an upshift, while tensile stress leads to a downshift. Raman peak shifts demonstrated compressive stresses were distributed around an edge of indentation. All the compressive stresses exhibited a similar pattern, reaching a maximum area on the surface. In Fig. 1 (b,c), 3D images showed that the area of the compressive stresses decreased as the annealing time increased. And the decreasing velocity was quite different at the different depth. Fig. 1(d) showed all the compressive stresses could be released for 120 min at 800°C.



Fig. 1. 3D confocal Raman mapping of stresses from the Si(100) surface (0  $\mu$ m) to the deep part (-2.8  $\mu$ m), (a) before annealing, (b) annealing for 20 min at 300°C, (c) annealing for 240 min at 300°C, (d) annealing for 120 min at 800°C.



国立研究開発法人 物質・材料研究機構 合同シンポジウム 2017 事務局 〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1 TEL 029-851-3354 ext. 3861 FAX 029-859-2801 E-mail jointsympo2017@nims.go.jp

国立研究開発法人 物質・材料研究機構

共用・計測 合同シンポジウム 2017