

# MI・計測合同シンポジウム

## 計測と数理の融合とデータリポジトリのシステム化

第二回 先端計測インフォマティクス・ワークショップ  
NIMS先端計測シンポジウム 2018  
合同シンポジウム

Joint Symposium on Materials Integration and Advanced Materials Characterization  
Practical Data Repository and Fusion of Materials Characterization with Informatics  
2nd Workshop on Informatics in Advanced Measurements  
Advanced Measurement and Characterization Symposium 2018  
March 8th (Thu) 2018, First Conference Room, Auditorium, NIMS Sengen Site, Tsukuba

2018年3月8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/jointsympo2018.html>



国立研究開発法人  
物質・材料研究機構

・統合型材料開発・情報基盤部門  
・先端材料解析研究拠点

Research and Services Division of Materials Data and Integrated System  
Research Center for Advanced Measurement and Characterization  
National Institute for Materials Science

# MI・計測合同シンポジウム

## 計測と数理の融合とデータリポジトリのシステム化

第二回 先端計測インフォマティクス・ワークショップ  
NIMS 先端計測シンポジウム 2018

Joint Symposium on Materials Integration and Advanced Materials Characterization  
Practical Data Repository and Fusion of Materials Characterization with Informatics  
2nd Workshop on Informatics in Advanced Measurements  
Advanced Measurement and Characterization Symposium 2018  
March 8th (Thu) 2018, First Conference Room, Auditorium, NIMS Sengen Site, Tsukuba

Organized by  
Research and Services Division of Materials Data and Integrated System, NIMS  
Research Center for Advanced Measurement and Characterization, NIMS

主催

国立研究開発法人 物質・材料研究機構

統合型材料開発・情報基盤部門

先端材料解析研究拠点

2018年3月8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/jointsympo2018.html>

## はじめに

### MI・計測 合同シンポジウム

#### ～計測と数理の融合とデータリポジトリのシステム化～

##### 第二回 先端計測インフォマティクス・ワークショップ

##### 先端計測シンポジウム 2018

藤田大介<sup>1,2</sup>、長野裕子<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> 国立研究開発法人 物質材料研究機構 理事

<sup>2</sup> 同 先端材料解析研究拠点 拠点長

<sup>3</sup> 同 統合型材料開発・情報基盤部門 部門長

FUJITA.Daisuke@nims.go.jp、NAGANO.Yuko@nims.go.jp

計測技術は、“Mother of Science”と呼ばれています。実際、科学技術分野における画期的な発見や発明は新規計測技術から生まれてきたことが多いと言えます。同様に、物質・材料研究においても、最先端の計測技術により、イノベーションの創出が加速されると考えられます。さて、コンピュータの計算能力と記憶容量の増大に伴い、近年の計測機器は大量の多次元データを高速に生み出すシステムとなりつつあります。計測データの多元化とビッグデータ化に伴い、情報科学（インフォマティクス）に基づく、先進的なデータ解析処理が求められています。本シンポジウムでは、NIMS等における先端材料解析とデータ利活用の進展を報告します。

口頭発表では、先端計測におけるインフォマティクス活用の先行事例を取り上げるとともに、大量データ時代のデータ管理について、世界的な潮流を共有します。特にデータの共有による、研究コストの削減、材料開発の加速、死蔵データの最小化などを狙った、実験データリポジトリの整備の動きを俯瞰します。

ポスターセッションでは、NIMS 中長期計画の「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」プロジェクトおよび統合型材料開発・情報基盤部門が推進する研究開発の成果を報告します。

また、産学官の研究者、技術者との交流の場を提供します。研究開発のキーテクノロジーである最先端の情報科学と計測技術を先駆ける本シンポジウムに是非ご参加いただき、活発な意見交換と議論を期待します。

トピックス：

- (1) 数理処理を基盤にした先端計測
- (2) 画像・動画など大量のデータの高速度解析
- (3) データ利活用システムの構築と利用
- (4) データ科学を活用した材料開発

## Preface

Joint Symposium on Materials Integration and Advanced Materials Characterization  
- Practical Data Repository and Fusion of Materials Characterization with Informatics -  
(2nd Workshop on Informatics in Advanced Measurements)  
(Advanced Measurement and Characterization Symposium 2018)

Daisuke Fujita<sup>1,2</sup>, Yuko Nagano<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> Executive Vice President, National Institute for Materials Science

<sup>2</sup> Director, Research Center for Advanced Measurement and Characterization

<sup>3</sup> Director, Research and Services Division of Materials Data and Integrated System

Measurement technology is called "Mother of Science". Indeed, it can be said that innovative discoveries and inventions in the field of science and technology have been born of new measurement technology. Likewise, in materials research, cutting-edge measurement and characterization technology will accelerate the creation of innovation. Meanwhile, with the increase in processing speed and storage capacity of computers, advanced characterization instruments in recent years are becoming a system that generates substantial amounts of multidimensional data at extremely high throughput. Along with diversification of measurement and increase of data size, advanced data analysis processing based on information science (informatics) is required.

The symposium provides a stage for presenting the up-to-date advanced material characterization and the progress of data utilization in NIMS and elsewhere. Oral presentations will take up the precedent cases of using informatics in advanced materials characterization and share global trends in data management in the present massive data era. Especially the sharing of data will give you an overview of the development of experimental data repository aiming at reduction of research cost, acceleration of materials development, and minimization of unutilized data. In the poster session, the achievements of research and development promoted by "Development of Advanced Characterization Key Technologies to Accelerate Materials Innovation" project of NIMS seven-year term plan and NIMS Research and Services Division of Materials Data and Integrated System will be presented.

We also provide a forum for industry and academic researchers and engineers to interact. We invite you to participate in this symposium on cutting edge information science and measurement technology which is the key technology of research and development and expect active exchange of opinions and discussion.

Topics:

- (1) Advanced characterization based on informatics processing
- (2) High-speed analysis of massive data such as images and movies, etc.
- (3) Construction and use of data repository system
- (4) Materials development using data science

# プログラム Program

セッション 1	Session 1	ページ
9:50-9:55	開会挨拶 藤田大介 NIMS理事	
9:55-10:00	来賓挨拶 齊藤康志 文科省研究振興局参事官	
10:00-10:40	特別講演 S1 Deep learning in Mass Spectrometry Imaging Spencer Thomas NPL	
10:40-11:20	特別講演 S2 Managing Petabytes of Experimental Data at Diamond Light Source Mark Basham DLS	
11:20-12:00	特別講演 S3 Autonomous Materials Research Systems: Phase Mapping Aaron Gilad Kusne <sup>1,2</sup> , Brian DeCost <sup>1</sup> , Jason Hattrick-Simpers <sup>1</sup> , A purva Mehta <sup>3</sup> , Ichiro Takeuchi <sup>2</sup> 1 NIST, 2 U. Maryland, 3 SLAC	
ポスターセッション1		
12:00-13:30	Poster Session	
セッション2	Session 2	
13:30-13:55	招待講演 O1 化学イメージングおよびスペクトルデータへの多変量解析と機械学習の応用 Application of multivariate analysis and machine learning to chemical imaging and spectrum data 青柳里果 成蹊大学	
13:55-14:20	招待講演 O2 機械学習による放射光軟X線多次元イメージング実現への取り組み Development of multidimensional X-ray imaging system using 永村直佳 NIMS	

ページ

14:20-14:45	招待講演 O3	パーシステントホモロジーを用いた磁区構造からの特徴量抽出 Feature extraction from magnetic domain image using persistent homology 小嗣真人 東京理科大	
14:45-15:10	招待講演 O4	最近のTEMデータへの対応 Approaches to analyze data acquired by recent (S)TEM 上杉 文彦 NIMS	

## ポスターセッション2

15:10-15:40		Poster Session	
-------------	--	----------------	--

## セッション3

## Session 3

15:40-16:05	招待講演 O5	スペクトルデータ解析のための統計的機械学習 Statistical machine learning for spectrum data analysis 志賀 元紀 岐阜大学	
16:05-16:30	招待講演 O6	スパース位相回復法によるコヒーレント軟X線回折磁気イメージング Coherent X-ray Magnetic Imaging Utilizing Sparse Phase Retrieval Algorithm 山崎 裕一 NIMS	
16:30-16:55	招待講演 O7	スペクトル分解におけるベイズ推定 Bayesian estimation for spectral deconvolution 永田 賢二 AIST	
16:55-17:20	招待講演 O8	オープンサイエンス時代のデータ駆動型リポジトリ Data-centric repository in open science 谷藤幹子NIMS	

17:20-17:25	閉会挨拶	長野裕子 NIMS理事	
-------------	------	-------------	--

17:25-19:00	意見交換会	ポスター賞授賞式 Mixer, Award Ceremony	
-------------	-------	--------------------------------	--

## ポスター Posters

時間: 12:00-13:30 15:10-15:40 会場: 講堂

P1

Predict Material IMFP Using Machine Learning .....

X. Liu, Z.F. Hou, Z.J. Ding, B. Da

P2

量子ビーム実験・構造モデリング・トポロジカル解析を用いた

非晶質物質の構造の系統的な理解 .....

Unraveling structure of glass, liquid, and amorphous materials by a combination  
of experiments, structure modelling, and topological analyses

小野寺 陽平、小原真司、大林一平、田原周太、増野敦信、平岡裕章

P3

全固体電池材料開発の加速を目指すマテリアルズ・インフォマティクスの取り組み .....

Materials Informatics for Acceleration of Development of All-Solid-State Battery Materials

野田 祐輔、小林 亮、烏山 昌幸、田村 友幸、竹内 一郎、中山 将伸

P4

マテリアルズ・インフォマティクスを用いた二次電池の電解液材料探索 .....

Liquid electrolyte materials search for secondary batteries by informatics technique

袖山慶太郎、五十嵐康彦、石川敦之、中山智文、岡田真人、館山佳尚

P5

コンビナトリアルスパッタ材料創製法とインフォマティクスを

融合した新規伝熱・熱電材料探索 .....

High throughput screening of novel thermal management and thermoelectric materials  
by a combinatorial sputtering method combined with materials informatics

後藤真宏、佐々木道子、徐一斌

P6

Efficient high thermal conductive polymer design with Bayesian inference .....

Stephen WU, Yukiko KONDO, Masa-aki KAKIMOTO, Isao KUWAJIMA, Guillaume LAMBARD,  
Kenta HONGO, Yibin XU, Ryo YOSHIDA Junko MORIKAWA

P7

データプラットフォームセンター 材料データ利活用のための NIMS における新展開 .....

Materials Data Platform Center: A new strategy in NIMS for Data utilizations and applications

石井真史 吉川英樹 徐 一斌 知京豊裕 出村雅彦 谷藤幹子 伊藤聡

P8

物質の構造表現と学習:ソフトウェア開発 .....

Representation and Learning for Materials Structure: software development

劉暢, 小山幸典, 吉田亮

P9

Monte Carlo Tree Search with Bayesian Rollout for Materials Design .....

Thaer M. Dieb, Zhufeng Hou, Koji Tsuda

P10

9Cr-1Mo-V-Nb 耐熱鋼溶接継手のクリープ破断寿命予測シミュレーション .....

Prediction of creep rupture time by creep damage analysis in 9Cr-1Mo-V-Nb steel welds

小岩康三, 田淵正明, 出村雅彦, 山崎政義, 渡邊誠

P11

データ科学を活用した Mod.9-1 鋼におけるクリープ曲線の予測 .....

Creep Curve Prediction of Mod.91 Steel in Data Scientific Approach

伊津野仁史, 出村雅彦, 田淵正明, 本武陽一, 岡田真人

## P12

炭素鋼の基底クリープ強度における説明因子の全状態探索による抽出 .....  
Descriptor selection on inherent creep strength of carbon steel by exhaustive search  
櫻井惇也, 井上純哉, 出村雅彦, 本武陽一, 岡田真人, 山崎政義

## P13

表面敏感オペランドナノ計測法の開発と先進材料応用 .....  
Development of surface-sensitive operando nanoscale analysis techniques  
and their application to the characterization of advanced materials  
倉橋光紀

## P14

Characterization of carbon dioxide surface structures on gold by simultaneous STM and AFM  
Oleksandr Stetsovych, Tomoko K. Shimizu and Oscar Custance

## P15

Characterization of meso-dibenzoporphycene using simultaneous  
STM and AFM measurements .....  
Tomoko K. Shimizu, Oleksandr Stesovych, Oscar Custance

## P16

応力印加 SPM の開発 .....  
Development of scanning probe microscopy for characterizing surfaces  
under the application of tensile/compressive stress  
鷺坂恵介、O. Custance、藤田大介

## P17

多元極限環境における電気伝導計測技術の開発と原子層超伝導物質への応用 .....  
Development of an electron transport measurement technique under multi-dimensional  
extreme conditions and its application to superconducting monoatomic layers  
内橋隆、吉澤 俊介、一ノ倉 聖

## P18

Operando Visualization of Li Distribution and Electrical Potential Distribution  
in All-Solid-State LIB .....  
Hideki Masuda, Nobuyuki Ishida, Yoichiro Ogata, Daigo Ito, Daisuke Fujita

## P19

ヘリウムイオン顕微鏡によるペロブスカイト太陽電池の二次電子像観察 .....  
Observation of Secondary Electron Images of Perovskite Solar Cell  
using Helium Ion Microscope  
酒井 智香子、白井 康裕、宮野 健次郎、藤田 大介

## P20

走査型ヘリウムイオン顕微鏡観察へのナノスーツ法適用の試み .....  
Application of the NanoSuit Method to Scanning Helium Ion Microscopy  
大西桂子、永野聖子、藤田大介

## P21

New applications for ultra-high brightness LaB6 nanowire cathode .....  
Han Zhang, Jie Tang, Lu-chang Qin

## P22

細胞膜表面の分子結合計測 .....  
Measurement of molecular interactions on cellular membranes.  
貝塚芳久

## P23

Fe/W(110)表面へのスピンと配向を制御した O<sub>2</sub> 吸着実験 .....  
Spin- and alignment-controlled O<sub>2</sub> chemisorption on Fe/W(110)  
倉橋光紀

**P24**  
**スピン偏極低エネルギー電子顕微鏡による Ni(110)表面上のグラフェンの観察** .....  
**Observation of Graphene on Ni(110) with Spin-Polarized Low Energy Electron Microscopy**

鈴木雅彦、石田 暢之、倉橋 光紀、山内 泰、藤田 大介、安江 常夫、越川 孝範

**P25**  
**Time evolution of hydrogen permeation through grain boundary in stainless steel** .....  
N. Miyauchi, T. Iwasawa, Y. Murase, S. Takagi, A. N. Itakura

**P26**  
**Development of hydrogen gas sensor based on membrane-type stress sensor (MSS) technology** .....  
Taro Yakabe, Gaku Imamura, Genki Yoshikawa, Akiko Itakura

**P27**  
**XAFS 解析における原子散乱の数理化: 物理モデルを使わない原子間距離の決定** .....  
**Mathematization of atomic scattering in XAFS analysis: Determination of atomic distance without using physical model**  
石井真史

**P28**  
**教師なし機械学習を使った多成分結晶の X 線回折分析の試み** .....  
**Trial for X-ray diffraction analysis of multicomponent crystal with unsupervised machine learning**  
石井真史

**P29**  
**Development of integrated chip for high-speed data recording and transmission using topological reduction of big data** .....  
Martin Timms, Anirban Bandyopadhyay

**P30**  
**Designing fusion of dielectric & cavity resonator based ultra-low vibrational atomic resolution sensor** .....  
Pushpendra Singh,, Kanad Ray, Daisuke Fujita, Anirban Bandyopadhyay

**P31**  
**Time crystal based information processing technology for building advanced materials** .....  
Komal Saxena, Soami Daya Krishnanda, Daisuke Fujita, Anirban Bandyopadhyay

**P32**  
**表層化学状態計測における情報分離技術の開発と応用** .....  
Information separation techniques for surface chemical analyses  
吉川英樹

**P33**  
**埋もれた界面物性評価のための超高速分光技術 II** .....  
Ultrafast spectroscopy on buried semiconductor heterointerfaces II  
石岡邦江

**P34**  
**Data-driven analysis measurement technique** .....  
B. Da, Z.F. Hou, J. W. Liu, H. Yoshikawa, S. Tanuma

**P35**  
**高エネルギー分解能 REELS 装置の紹介** .....  
**Introduction to high energy resolution REELS apparatus**  
原田善之, Bo Da, 吉川英樹

- P36**  
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>/Si 基板の分析 .....  
Auger depth profiling analysis of HfO<sub>2</sub>/Si specimen using an ultra low  
angle incidence ion beam  
荻原俊弥, 長田貴弘, 吉川英樹
- P37**  
Active Shirley 法を使った XPS スペクトル分解の自動化アルゴリズムの進展 .....  
Development of the automated algorithm of the peak separation of XPS spectra  
by the active Shirley method  
篠塚 寛志, 吉川 英樹, 村上 諒, 仲村 和貴, 陰山 弘典, 田中 博美, 吉原 一紘
- P38**  
1次元, 2次元計測データの蓄積状況 .....  
Present status of 1- and 2- dimension measurement data registry in DPFC, MaDIS  
古市昌弘, 長尾浩子, 安福秀幸, 荻原俊弥, 西尾満章, 岩井秀夫, 木本浩司, 鈴木峰晴,  
吉川英樹
- P39**  
計測データの蓄積フォーマット試行案 .....  
Trial concept of measurement data registry format in DPFC, MaDIS  
長尾 浩子, 古市 昌弘, 渡邊 勝己, 矢藤 幸治, 鈴木 峰晴, 吉川 英樹
- P40**  
固液界面その場計測法の開発とエネルギー材料への応用 .....  
Development of in situ characterization techniques for energy materials  
増田卓也
- P41**  
高感度高精度電子顕微鏡法の開発とナノ領域その場物性計測 .....  
Advanced Electron Microscopy for High-Sensitivity and In-Situ Material Characterization  
木本浩司
- P42**  
収差補正ローレンツ顕微鏡法による磁気微細構造のサブナノスケールイメージング .....  
Sub-nanoscale imaging of magnetic fine structures using aberration-corrected  
Lorentz microscopy  
長井拓郎, 木本浩司, 伊野家浩司, 竹口雅樹
- P43**  
ポリオール水溶液のポリアモルフィズム: 実験による液液臨界点の位置の予測 .....  
Experimental estimation of liquid-liquid critical point for the polyol aqueous solutions  
鈴木芳治
- P44**  
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 II ...  
Improvement of effective solid angle using virtual-pivot holder and large EDS detector II  
越谷翔悟, 木本浩司
- P45**  
トポロジカル絶縁体ナノシートの成長と評価 .....  
Growth and characterization of topological insulator nanosheets  
吉川純
- P46**  
STEM-ADF 像の定量計測による二次元材料の積層構造解析 .....  
Stacking Structure Analysis of Two-dimensional Materials  
Using Quantitative Annular Dark-Field Imaging  
山下俊介, 木本浩司

- P47**  
精密波長可変光源を有する光照射 STM-AFM システムの開発 .....  
Development of Light Illumination STM-AFM System combined  
with Fine Wavelength-Tunable Light Source  
三井正
- P48**  
YSZ(100)薄膜のイオン及び電子線照射影響の観察 .....  
Observation of the effects of ion and electron beams irradiation on YSZ (100) thin films  
田中美代子
- P49**  
In-situ TEM observation of the interaction among the oxides promoted by electron irradiation  
Nobuhiro Ishikawa
- P50**  
In-situ observation of graphene etching by catalytic nanoparticles .....  
橋本綾子、秋元創
- P51**  
Development of 4D-Scanning confocal electron microscopy (SCEM) .....  
Masaki Takeguchi, Takumu Hamaoka, Ayako Hashimoto, and Kazutaka Mitsuishi
- P52**  
ELS 法によりコールドスプレーで形成した Al-ガラス界面反応のメカニズム解析 .....  
Reveal the mechanisms of interfacial reaction between Al and glass formed  
with cold spray by EELS  
Minghui Song, Hiroshi Araki, Seiji Kuroda, Kazuhiko Sakaki
- P53**  
Detection limit of Lattice Constant Deviation from a Selected-Area Diffraction Map .....  
K. Mitsuishi, R. Bekarevich, T. Ohnishi, F. Uesugi, M. Takeguchi Y. Inaguma, T. Ohno, K. Takada
- P54**  
強磁場固体 NMR および強磁場光物性計測に関する技術開発と応用 .....  
Development and applications of solid-state NMR and optical properties  
characterization at high fields  
清水 禎
- P55**  
移動度スペクトル法による強磁場輸送データの解析 .....  
Mobility Spectrum Analysis for high-field Magneto-Transport data  
in Semiconductor devices  
今中康貴
- P56**  
イオンゲルゲート制御された二層グラフェンのサイクロトロン共鳴 .....  
Cyclotron resonance on the ion-gel-gated bilayer graphene  
竹端寛治、今中康貴、金子智昭、関根佳明、高村真琴、日比野浩樹
- P57**  
強磁場マグネット開発 .....  
Development of high field magnets  
松本真治
- P58**  
Terahertz Cyclotron resonance in AlGaIn/GaN heterostructures .....  
Dickson KINDOLE, Y. Imnaka, K. Takehana, M. Sumiya, L. Sang
- P59**  
クライオコイル MAS プローブを用いた天然存在比の  $^{43}\text{Ca}$  測定 .....  
Natural abundance  $^{43}\text{Ca}$  MAS-NMR study by using the cryo-coil MAS probe  
最上祐貴、清水禎、水野敬、戸田充、竹腰清乃理

P60

**強磁場固体 NMR プローブにおける要素技術の開発** .....**Developments of some probe components for high magnetic field solid-state NMR**

品川秀行、大木 忍、清水 禎、藤戸輝昭

P61

**4成分ウルツァイト構造窒化物: ZnGeN<sub>2</sub>-GaN 系の NMR によるキャラクタリゼーション** .....**NMR Characterization of Quaternary Wurtzitic Nitrides in the System ZnGeN<sub>2</sub>-GaN**

末廣隆之、丹所正孝、清水 禎

P62

**半導体における超偏極生成・制御技術の開発** .....**Development of generation and control techniques for hyperpolarization in semiconductors**

後藤 敦、端健二郎、大木 忍、清水 禎

P63

**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** .....**Acceleration of advanced materials innovation by development****of quantum beam technologies**

北澤英明

P64

**TOF-SIMS による Si/Al 界面での界面融解現象の観測** .....**Observation of interface melting in the Si/Al interface by TOF-SIMS**

Hideaki Kitazawa, Norimichi Watanabe, Jakub Szabelewsk, Hiroaki Mamiya, Daisuke Fujita

P65

**スピン 3/2 反強磁性交替鎖物質 RCrGeO<sub>5</sub> の磁気励起** .....**Magnetic excitations in antiferromagnetic alternating spin-3/2 chain compounds RCrGeO<sub>5</sub>**

長谷正司、浅井晋一郎、左右田稔、益田隆嗣、川名大地、横尾哲也、伊藤晋一、河野昌仙

P66

**リチウムイオン二次電池正極活物質 Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> の結晶構造** .....**Crystal structure of Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> cathode material for lithium-ion batteries**

茂筑高士

P67

**先進材料イノベーションのための透過中性子分光分析法の開発** .....**Development of transmission neutron spectroscopy for advanced materials innovation**

間宮広明

P68

**高圧力下中性子回折実験によるマルチフェロイクスの研究** .....**Study of multiferroic materials by high pressure neutron diffraction experiment**

寺田典樹、Navid Qureshi、Laurent C. Chapon、Dmitry D. Khalyavin、Pascal Manuel、長壁豊隆

P69

**カゴ状化合物 R<sub>3</sub>Pd<sub>20</sub>X<sub>6</sub> (R = La, Ce; X = Si, Ge)におけるラットリングの****中性子回折による観測** .....**Observation of rattling in cage-structured compounds R<sub>3</sub>Pd<sub>20</sub>X<sub>6</sub>**Naohito Tsujii, Hideaki Kitazawa, Melanie J Kirkham<sup>2</sup>, Ashfia Huq

P70

**永久磁石の強磁性共鳴の解析** .....**Theoretical analysis of ferromagnetic resonance of permanent magnets**

西野正理

P71

**Informatics-aided Confocal Raman Microscopy for 3D Stress Characterization****in Opaque Materials** .....

Hongxin Wang, Han Zhang, Bo Da, Motoki Shiga, Hideaki Kitazawa, Daisuke Fujita

P72

**Refractory plasmonics: Evaluation of the nonlinear optical parameters of TiN thin film and TiN/PVA nanocomposite** .....

Rodrigo SATO, Satoshi ISHII, Tadaaki NAGAO, Masanobu NAITO, Yoshihiko TAKEDA

P73

**Third-order nonlinearity in double-plasmonic resonance Au nanorod/PVA composite** .....

Rodrigo SATO, Joel HENZIE, Masanobu NAITO, Yoshihiko TAKEDA

P74

**Optical Nonlinearity and Transient Response of Fullerene Compounds** .....

Kejun LI, Rodrigo SATO, Hiroaki MAMIYA, Takatsugu WAKAHARA, Yoshihiko TAKEDA

P75

**Optical nonlinearity and quantization of Au nanomaterials** .....

Boyi ZHANG, Rodrigo SATO, Hiroaki MAMIYA, Keiji OYOSHI, Mykhailo CHUNDAK, Masato OHNUMA, Yoshihiko TAKEDA

P76

**Study on photo-excitation dynamics of semiconductor nanocrystals (quantum dots) with ultrafast transient optical response** .....

Elghool Kholoud, Sato Rodrigo, Naoto Shirahata, Takeda Yoshihiko

P77

**ポリジアセチレンナノ構造体と金ナノ粒子のハイブリッド構造制御と光学特性** .....

**Structural control and optical properties of hybridized nanotube composed of polydiacetylene nanostructure and gold nanoparticles**

伊藤稚菜、Sato Rodrigo、小野寺恒信、武田良彦、及川英俊

P78

**高速重イオンビーム照射による材料の改質機構の解明**

**- 6 MeV C60+クラスターイオン照射との比較 -** .....

**Material modification utilizing swift heavy ion irradiation**

**- Comparison with 6 MeV C60+ Cluster Ion Irradiation -**

雨倉 宏

P79

**暗視野顕微鏡による微生物集合の直接観察** .....

**Direct Imaging of Carboxymethyl Cellulose-mediated Aggregation of Bacteria**

**Using Dark-field Microscopy**

中尾秀信、富田 理、斎藤勝一

P80

**Investigation of stacking fault density of fcc Ru nanoparticles**

**using high energy powder x-ray diffraction** .....

Okkyun Seo, Osami Sakata, Jae Myung Kim, Satoshi Hiroi, Chulho Song, L. S. R. Kumara,

Koji Ohara, Shun Dekura, Kohei Kusada, Hirokazu Kobayashi, Hiroshi Kitagawa

P81

**Electronic states of a nanoparticle/MOF composite revealed by HAXPES and XANES** .....

Yanna Chen, Osami Sakata, Loku Singgappulige Rosantha Kumara, Anli Yang,

Chulho Song, Yusuke Nanba, Michihisa Koyama, Hirokazu Kobayashi, Hiroshi Kitagawa

P82

**永久高密度シリカガラスの構造**

**- 実験・構造モデリング・パーシステントホモロジーを用いた解析** .....

**Structure of permanently densified silica glass revealed by a combination**

**of experiments, structure modelling, and topological analyses**

小原真司、小野寺陽平、平田秋彦、西山宣正、気谷 卓、P. S. Salmon、A. Ziedler、

A. C. Hannon、増野敦信、井上博之、平岡裕章、大林一平、H. Fischer、A. I. Kolesnikov、

M. B. Stone、A. Polidori、J. Akola、川路 均、森 龍也、小島誠治、藤井康裕、中村壮伸、

田原周太、尾原幸治、坂田修身、谷口 尚

**P83****Seeing elements by visible-light digital camera** .....

Wenyang Zhao, Kenji Sakurai

1

**P84****X-ray optical sectioning microscopy: towards visualization of buried function layers and interfaces in thin films** .....

Wenyang Zhao, Kenji Sakurai

**P85****Layering of cobalt stearate by LB method** .....

Wenyang Zhao, Kenji Sakurai

**P86****Detection of underground heavy metals by high-energy X-rays** .....

Wenyang Zhao, Kenji Sakurai

**P87****Kinetics of interface in temperature responsive poly-(N-isopropylacrylamide) ultra thin film**

Yuwei Liu, Kenji Sakurai

**P88****Observation of negative thermal expansion in ultra thin poly vinyl acetate thin film** .....

Yuwei Liu, Kenji Sakurai

**P89****Non-destructive depth analysis of trace elements in layered thin films** .....

Haruya Kobayashi, Kenji Sakurai

**P90****Versatile scanning X-ray fluorescence spectrometer** .....

Haruya Kobayash, Kenji Sakurai

**P91****Low temperature synthesis of cubic phase CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> powder** .....

Teerakorn Kongkaew, Kenji Sakurai

**P92****Adhesive properties of epoxy resin under high temperature and high moisture conditions** ...

Edgar Lemire, Kenji Sakurai

**P93****放射線に感度を持つ LaOHCO<sub>3</sub>:Eu 蛍光体のソルボサーマル合成** .....**Solvo-thermal synthesis of luminescent radiation sensor LaOHCO<sub>3</sub>:Eu**

岩元めぐみ、桜井健次

**P94****X-ray and neutron reflectivity imaging - interface structure as well as inhomogeneity** .....

Jinxing Jiang, Kenji Sakurai

口頭発表

Oral Presentation

S1 ~ S3

01 ~ 08

## Deep learning in mass spectrometry imaging data

Spencer A. Thomas<sup>1</sup>, Alex Dexter<sup>1</sup>, Rory T. Steven<sup>1</sup>, Adam J. Taylor, Rasmus Havelund<sup>1</sup>,  
Jean-Luc Vorng<sup>1</sup>, Josephine Bunch<sup>1,2</sup> and Ian S. Gilmore<sup>1</sup>

<sup>1</sup> NiCE-MSI, National Physical Laboratory, <sup>2</sup> Imperial College London  
spencer.thomas@npl.co.uk

The ability of mass spectrometry imaging (MSI) techniques to capture the spatial distribution and chemical identity of unlabeled molecules has made them increasingly important in a wide range of research areas, including biological sciences, pharmaceutical research, and material characterisation. Experimental and technological advances have led to an increase in complexity and throughput of MSI data, through innovations such as the world leading 3D OrbiSIMS instrument at NPL [1]. The unique capabilities of the 3D OrbiSIMS instrument in mass spectrometry and imaging experiments also introduce significant computational analysis challenges, through increased data volume and complexity, to the development of robust data integration methods. Large consortium projects involving multi-modal longitudinal studies such as the NPL lead \$20m CRUK grand challenge project [2,3] compound these issues by introducing additional sources of variance. Deep learning has been introduced as a powerful and memory-efficient technique in MSI data analysis such as in the areas of segmentation and classification [4,5]. We present the uses of deep learning in MSI data in a wide range of applications including data from the 3DOrbiSIMS instrument and CRUK grand challenge project. We demonstrate that deep learning can reduce the current bottlenecks and extend the horizons of MSI data analysis leading to new insights. We also present traceable deep learning in MSI and the transferability of our deep networks to unseen data providing comparability across datasets.

### References

- [1] M. K. Passarelli et al, Nature Methods, 14(12):1175–1183, 2017
- [2] J. Bunch et al, <http://www.cancerresearchuk.org/funding-for-researchers/how-we-deliver-research/grand-challenge-award/funded-teams-bunch>
- [3] J. Bunch et al, <http://www.npl.co.uk/grandchallenge/>
- [4] S. A. Thomas et al., IEEE SSCI, 2016, pp. 1–7.
- [5] S. A. Thomas et al., IEEE SSCI, 2017, pp. 1–8.

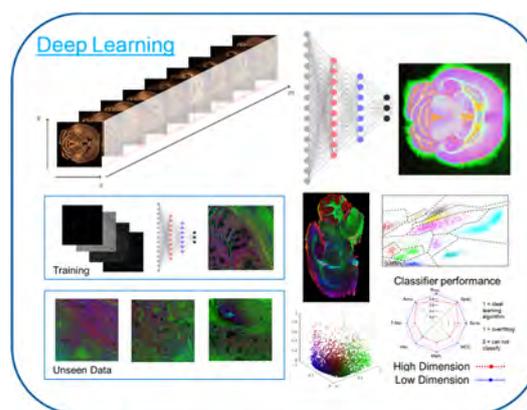


Figure 1. Illustration of the uses of deep learning in mass spectrometry imaging data

# Managing Petabytes of Experimental Data at Diamond Light Source

Mark Basham<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Diamond Light Source, UK

mark.basham@diamond.ac.uk

## 1. Introduction

Diamond Light Source is the UK's national synchrotron facility, currently housing over 30 photon beamlines and 2 Electron Microscopy facilities EBIC and EPSIC. As such, Diamond collects between 20 and 50 Terrabytes of data daily when in operation. Since operations started, Diamond has now collected over 11 Petabytes of data, all of which is available to users through an archiving system. Dealing with these quantities of data effectively is complex, and requires specialized personnel, hardware and software.

## 2. Personnel

Several groups are responsible for the different elements in the managing the data collected at Diamond. The controls group deal with the low-level device drivers, getting data off detectors in a standardized way if possible. The Data Acquisition group write the user interface for the scientists to conduct experiments using these detectors. The Data Analysis group write software to processes the raw data collected and visualize it where required. Finally, the Scientific Computing group provide the computing infrastructure such as network, cluster and storage infrastructures required to run all the software.

## 3. Hardware

Diamond has a high capacity network infrastructure, and over 4 Petabytes of high performance file system for data collection and processing. A cluster with around 2000 CPU cores and 100 GPU cards is available for processing tasks and connected with infiniband to the central storage. There is also a tape storage system for long-term storage of all data once it has been collected.

## 4. Software

A diverse selection of software projects are used to collect, process and store data. Where possible the software is open source, and includes projects such as EPICS for hardware control, openGDA for data acquisition, DAWN for data processing, ISPyB for information management and ICAT for management of the data archive.

## 5. Conclusion

Although Diamond successfully collects Petabytes of data every year, this requires the combined efforts of many people, and significant hardware and software to achieve.

## Autonomous Materials Research Systems: Phase Mapping

A. Gilad Kusne<sup>1,2</sup>, Brian DeCost<sup>1</sup>, Jason Hatrick-Simpers<sup>1</sup>, Apurva Mehta<sup>3</sup>, Ichiro Takeuchi<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Materials Measurement Science Division, National Institute of Standards & Technology, Gaithersburg

MD, <sup>2</sup> Materials Science & Engineering Dept., University of Maryland, College Park MD, <sup>3</sup> Stanford

Synchrotron Radiation Lightsource, SLAC National Accelerator Laboratory, Menlo Park CA

aaron.kusne@nist.gov

**Abstract:** The last few decades have seen significant advancements in materials research tools, allowing researchers to rapidly synthesis and characterize large numbers of samples - a major step toward high-throughput materials discovery. Machine learning has been tasked to aid in converting the collected materials property data into actionable knowledge, and more recently it has been used to assist in experiment design. In this talk we demonstrate the next step in machine learning for materials research - an autonomous materials measurement system. The software system controls X-ray diffraction measurement systems both in the lab and at the beamline to identify phase maps from composition spreads with a minimum number of measurements. The algorithm also capitalizes on prior knowledge in the form of physics theory and external databases, both theory-based and experiment-based, to more rapidly hone in on the optimal results. Materials of interest include Fe-Ga-Pd, TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>-ZnO, and Mn-Ni-Ge.

## 化学イメージングおよびスペクトルデータへの多変量解析と機械学習の応用

### ～飛行時間型二次イオン質量分析(TOF-SIMS)データの解釈～

Application of multivariate analysis and machine learning to chemical imaging and spectrum data

～Interpretation of time-of-flight secondary ion mass spectrometry (TOF-SIMS) data～

青柳里果<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 成蹊大学理工学部

e-mail address: aoyagi@st.seikei.ac.jp

飛行時間型二次イオン質量分析 (TOF-SIMS) は、Ar クラスターなどの巨大クラスターイオンの導入によって、有機物や生体試料の3次元イメージングも可能<sup>1)</sup>となり、さらに近年では、Orbital ion trapping による質量分析やタンデム質量分析 (MSMS) の導入によって、これまで同定が困難であった二次イオンピークも正確に同定できるようになった。しかし、その一方で得られる情報がますます膨大となり、解釈が難しくなるという側面もある。TOF-SIMS では、様々な分子から発生するフラグメントイオンの重なり合いのため、スペクトルの解釈が難しいという課題が以前からあった。質量分析器の発展と、多変量解析<sup>2)</sup>や G-SIMS<sup>3)</sup>などのスペクトル解析法の応用によって、以前よりも詳細に TOF-SIMS スペクトルが解釈できるようになったが、まだその解釈は容易ではなく、専門外の研究者には利用が難しい部分も多い。TOF-SIMS は、もっとも強力な化学イメージング手法ではあるが、TOF-SIMS によって得られた情報がまだ十分には引き出せていないという課題が残っている。そこで、本発表では、これまで TOF-SIMS データの解釈に応用されてきたデータ解析法についてまとめた上で、今後の展望と課題についても発表する。

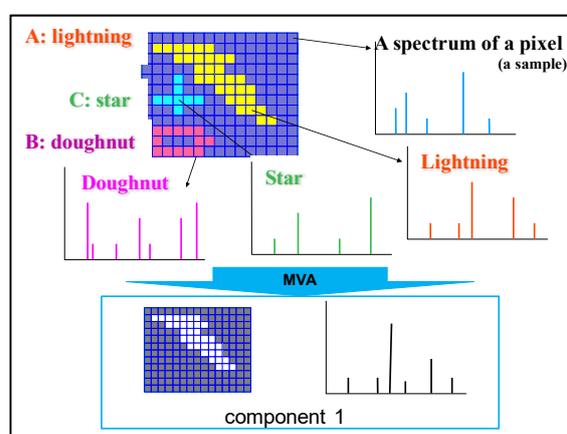


Fig. 1 Concept of MVA for TOF-SIMS data

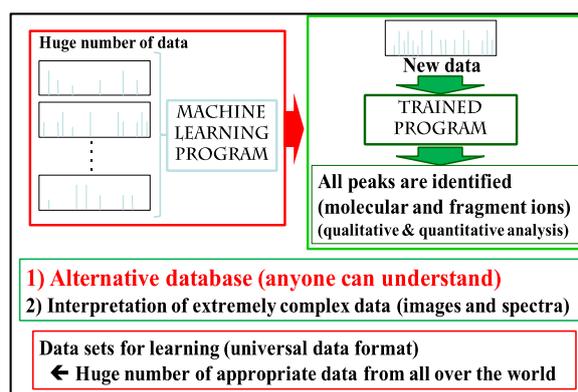


Fig. 2 Machine learning for spectrum analysis

### 参考文献

- 1) Ian S. Gilmore, 050819-1 *J. Vac. Sci. Technol.*, **A 31**(5), Sep/Oct 2013
- 2) Y. Yokoyama, T. Kawashima, M. Ohkawa, H. Iwai, S. Aoyagi, *Surf. Interface Anal.*, **47**, 439 (2015).
- 3) S. Aoyagi, I.S. Gilmore, I. Mihara, Y. Takeguchi, I.W.Fletcher, M.P.Seah, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **26**, 2815 (2012).

## 機械学習による放射光軟 X 線多次元イメージング実現への取り組み

Development of multidimensional X-ray imaging system using synchrotron soft X-rays accelerated by machine learning

永村直佳<sup>1</sup>、松村太郎次郎<sup>2</sup>、安藤康伸<sup>2</sup>、吉川英樹<sup>1</sup>

<sup>1</sup>NIMS 先端材料解析研究拠点、<sup>2</sup>AIST 機能材料コンピューショナルデザイン研究センター  
NAGAMURA.Naoka@nims.go.jp

### 1. はじめに

放射光 X 線をプローブとした分析技術において、昨今光源性能の向上に伴い、計測の超高分解能(時間・空間・エネルギー)化が世界的に進められている。すると必然的に取り扱うデータの量が膨大となり、従来の手法では解析が追いつかない事態が想定される。イメージング技術の一つである顕微分光では、従来の 2 次元マッピングに加え、深さ方向分析、デバイスを動作させながら行うオペランド測定、経時変化を見る時分割測定を一気に行う「多次元イメージング」が可能である。高空間分解能+多パラメータ計測で得られる大規模スペクトルデータを高速処理し、効率的な物性解釈の手助けとする取り組みについて紹介する。

### 2. 走査型光電子顕微鏡”3D nano-ESCA”

走査型光電子顕微鏡とは、X 線を光学素子で集光して試料に照射しつつ、試料を走査させて光電子分光の 2 次元イメージングを行う手法である。角度分解で検出できる光電子アナライザーを導入することで、スペクトルの光電子放出角度依存性から、非侵襲で深さ方向の結合・電子状態分布も得られる。我々はさらに独立 5 端子の電圧印加機構を加えてオペランド測定を可能にした”3D nano-ESCA”装置[1]を、SPring-8 の BL07LSU で開発した。これを活用してスペクトルデータを取得している。

### 3. データ処理への機械学習の適用

3D nano-ESCA では、光電子分光の内殻スペクトルを測定するため、(1)化学シフトの空間分布を観測する組成・価数マッピング、(2)Fermi 準位や仕事関数の変化を反映したエネルギーシフトの空間分布を観測するポテンシャルマッピング、の 2 種類の情報が得られる。どちらも各測定点において、fitting 解析でスペクトルの成分分離と各成分のピークのエネルギー値同定を行う必要がある。2 次元マッピングだけでも 100 点(X)×100 点(Y)で 1 万本のスペクトルを fitting することになる(図 1)。前者のデータ処理には非負値行列因子分解のアルゴリズムなどが適用できる[2]と考えられるが、後者のポテンシャルマッピングの場合、スペクトルを構成する成分が固定されておらず、場所に応じてシフトするピークのエネルギー値を推定しなくてはならない。これは時系列構造を有するデータ解析のアナロジーで状態空間モデルとして扱い、適切なモデル分布を適用することで、エネルギーシフトの急峻な変化と緩慢な変化が混在するスペクトルマッピングデータから適切なエネルギーピーク分布の解析結果を短時間で得られる。

講演では、トイモデルと具体的な 3D nano-ESCA のデータの両面から、データ解析に用いる各種アルゴリズムの比較検討結果について議論する予定である。

参考文献 1) K. Horiba *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.*, 82 (2011) 113701.

2) M. Shiga *et al.*, *Ultramicroscopy*, 170 (2016) 43.

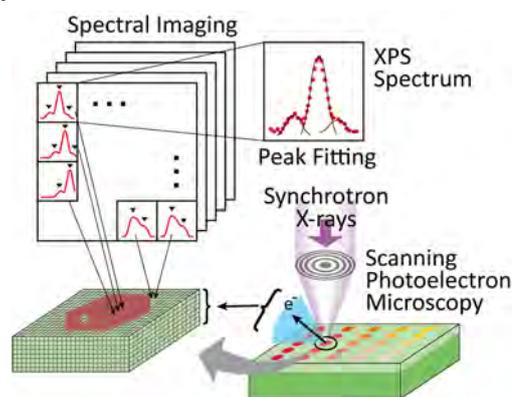


図 1 顕微分光とスペクトル解析処理の概念図

## パーシステントホモロジーを用いた磁区構造からの特徴量抽出

Feature extraction from magnetic domain image using persistent homology

小嗣真人<sup>1,3</sup>, 山田拓洋<sup>1</sup>, 鈴木真悟<sup>1</sup>, 鈴木雄太<sup>1</sup>, 大林一平<sup>2</sup>, 平岡裕章<sup>2,3,4</sup><sup>1</sup>東京理科大, <sup>2</sup>東北大学 AIMR, <sup>3</sup>MI2I-NIMS, <sup>4</sup>理研 AIP センター

kotsugi@rs.tus.ac.jp

近年、情報科学と計測科学を融合した情報計測技術の開発が活発化しており、物質材料に埋もれた情報を可視化する技術に大きな注目が集まっている。磁性材料の保磁力はダイナモの発電効率を特徴付ける重要な機能であるが、0次元のマクロ機能を磁区構造と磁場で構成された多次元情報と関連付けることが困難なため、保磁力解析の方法論は未だ確立されていない。そこで本研究では「パーシステントホモロジー<sup>[1,2]</sup>」を磁区構造に適用するとともに、主成分分析(PCA)による機械学習手法を併用することで、保磁力に寄与する因子の可視化を試みた。パーシステントホモロジーは構造データの位相幾何学情報を記述できるだけでなく、機能から構造データへの逆問題解析が行えるのが大きな特徴である。特にピニング磁区では、磁区幅や磁壁形状に不均一性が見られることから、保磁力の解析に有効でないかと考えた。

実験ではKerr顕微鏡を用いてYIGガーネット単結晶薄膜を測定し、明瞭な迷路状磁区構造を得た(Fig.1a)。次にパーシステントホモロジーを適用し、パーシステント図(PD)を作成した(Fig.1b)。PDの横軸と縦軸は画像における空壁の発生と消滅をそれぞれ表しており、縦方向のデータ点の広がりや磁区幅の不均一性を反映した位相幾何学情報である。

PDの妥当性を検証するため、輝度が同一で微視的構造の異なる複数枚の磁区構造を解析した。出力されたPDは統計的に共通の振る舞いを示したことから、磁区構造の記述子として有用であることがわかった。次に、磁区構造およびPDの外部磁場依存性を調査した。その結果、磁区構造の連続変化に伴ってPDも連続変化する振る舞いが確認された。特に磁区のピニングに対応してPDもピニングすることが明らかとなり、保磁力の記述子として有用なことがわかった。

さらにPCAとパーシステントホモロジーを組み合わせることで、保磁力の支配因子の逆解析を試みた。複数のPDにPCAを適用し保磁力に寄与するPDを抽出し、その後birth/death positionによって磁区構造上に点群をマッピングした(Fig. 1c)。得られた点群はいずれも磁区構造の終端点や分岐点に一致しており、ピニングに寄与する点をデータ構造のみから逆解析したことになる。点群の近傍では、静磁エネルギーと磁壁エネルギーの両方が増大していると示唆されるため、保磁力の支配因子の可視化技術として期待が持たれる。

[1] Edelsbrunner, et. al., Discrete and Comput. Geom., 28, 511, (2002).

[2] Obayashi et al. arXiv:1706.10082

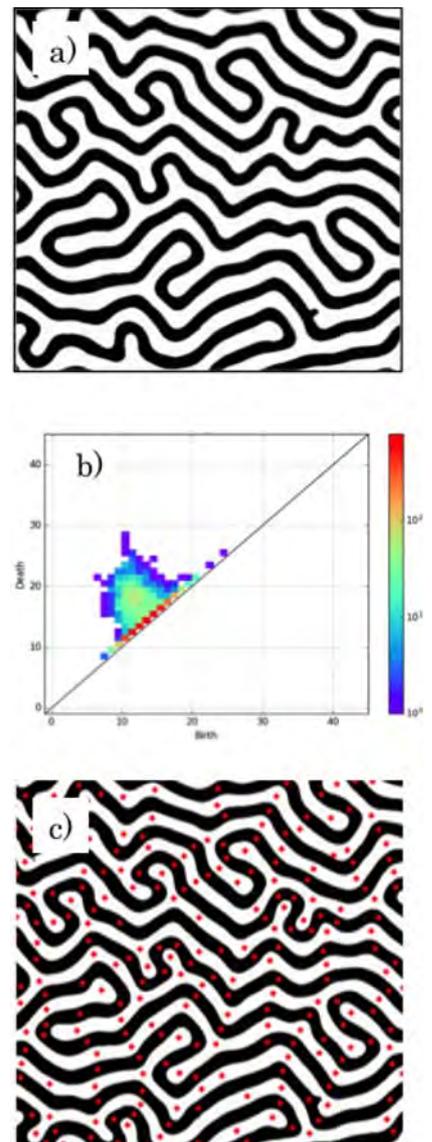


Fig.1: a) Kerr顕微鏡で得られた磁区構造. b) 磁区構造から作成されたPD図. c) PD図とPCAから元の磁区構造に逆解析した結果

## 最近の TEM データへの対応

### Approaches to analyze data acquired by recent (S)TEM

上杉文彦<sup>1</sup>、越谷省吾<sup>1</sup>、三石和貴<sup>1</sup>、木本浩司<sup>1</sup>、石井真史<sup>1</sup>

<sup>1</sup> NIMS

e-mail address: UESUGI.Fumihiko@nims.go.jp

#### 1. はじめに

近年、(S) TEM の発達が著しい。収差補正器の登場による空間分解能の向上だけでなく、TEM に付随する測定機器の向上も著しいためだ。具体的には CMOS センサーを用いた高感度で高速取り込み可能なカメラの登場とそれを制御する CPU の高速化とストレージの大容量化によるものである。これら周辺機器の発達により我々が取得できるデータの量は依然と比べて格段に増えた。EELS や EDS のスペクトラムデータだけでなく、ある領域の各点から 2 次元の Diffraction pattern を大量に取得できるようになった。このようにして取得できたデータは数秒点時には数万点にもなるので人間がいちいち解析していたのでは、解析が終わらない。かつてはもっとデータが取れたらと切望していたが、今は取れすぎたデータを解析できなくて困ってしまう状況になっている。

そこで我々は多変量解析の手法の一つである ALS-MCR (Alternating Least Square - Multivariate Curve resolution; 最小二乗-多変量スペクトル分解) を用いて大量に取得したデータの解析を試みている。スペクトラムデータだけでなく、大量に取得した Diffraction pattern のデータの解析について我々の試みを発表する。

#### 2. 方法

サンプルとして酸化チタンナノシートを用いた。電子顕微鏡は FEI 社製 Titan cubed を用い、加速電圧 80kV にて Diffraction pattern を 100x100=10,000 点取得した。1 枚当たり 0.05 秒で取得した。

#### 3. 結果

ALS-MCR によって分解した結果の一部を図に示す。酸化チタンナノシートの Monolayer の中には欠陥が存在し、それにより消滅則の異なる Diffraction pattern を得られる。出現しているスポットの位置については全く同じであり、これらが混じり合っていると人間ではその割合を分離することは不可能である。ALS-MCR を用いることで図 1 のように含まれている Diffraction pattern とそれに対応する割合を求めることができた。

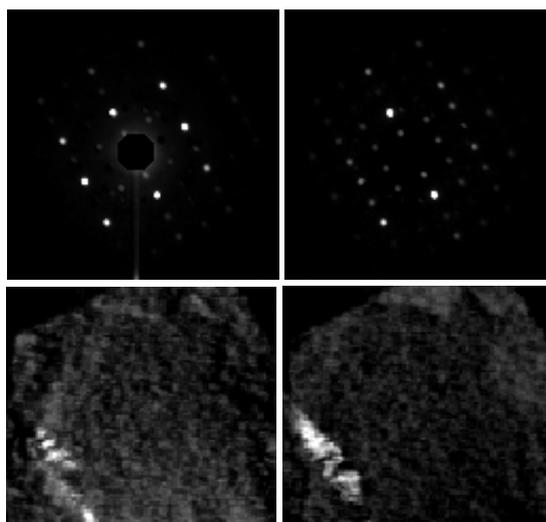


図 1 ALS-MCR によって分解した Diffraction pattern (上段) とその Diffraction pattern の分布 (下段)

#### 参考文献

- 1) J.-H. Wang et al., *Anal. Chimi. Acta* **476**, 93-109, (2003)

## スペクトルデータ解析のための統計的機械学習

### Statistical machine learning for spectrum data analysis

志賀元紀<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> 岐阜大学、<sup>2</sup> 科学技術振興機構さきがけ

shiga\_m@gifu-u.ac.jp

#### 1. はじめに

STEM-EELS などのスペクトルイメージ計測は、試料表面の各点において局所的な成分（元素配置や電子状態）を反映するスペクトルを網羅的に計測する技術である。その計測 1 回で得られるデータ量が膨大であるために、機械学習の技術に基づくデータ解析の自動化が望まれる。ところで、統計的機械学習で優れた解析精度を達成するには、計測で得られるデータの性質や既知の情報に応じたモデルおよびアプローチを適切に選択する必要がある。例えば、スペクトルの形状がある程度分かっている場合には適切な関数モデルによるパラメトリック手法が有効であり、形状が不定かつデータ数が多い場合には関数モデルを仮定しないノンパラメトリックな手法が有効である。本講演では、それぞれのアプローチによる研究例 (1) ノンパラメトリック法の 1 つである非負値行列分解によって評価試料の成分の空間強度分布および成分スペクトルを同定する手法[1, 2], (2) ガウス基底関数に基づき 3D ラマン分光スペクトルの層間の混合信号を分解する手法を紹介する。

#### 2. 非負値行列分解による構造成分のスペクトルおよび空間分布の自動同定法

スペクトルイメージ計測で得られるデータ量は膨大であるものの、注目領域に含まれる成分数は比較的少ない。したがって、スペクトルイメージのデータは非常に冗長であり、この冗長なデータに潜在する本質的な情報を同定することによって、注目領域中に多く含まれる成分のスペクトルとその空間強度分布を自動的に抽出できる。本研究で対象とする STEM-EELS はスペクトル形状を単純な関数でモデル化し難いため、ノンパラメトリックなアプローチである行列分解法を用い解析法を提案した。非負値制約での行列分解において、不自然な空間的な成分の重なりを解消する機能および成分数を自動決定する機能を加えた拡張法を紹介する。

#### 3. 混合ガウスモデルによる 3D ラマン分光スペクトルの分解法

共焦点ラマン分光イメージング計測を用いれば、評価したい試料の注目領域の表面だけでなく、深さのある複数の層ごとにスペクトルイメージ計測できる[3]。しかしながら、各層に焦点を絞り計測されたスペクトルには隣接する層のスペクトルの成分が含まれているため、計測信号をそのまま解析すると誤った解析結果を導く可能性がある。本研究では、ガウス基底関数および層間の線形な混合モデルを仮定し、層間の信号の混合を取除き純粋なスペクトルを推定する手法を開発した。押し込み傷を加えた材料の実計測データを解析し、その有効性を検証した。本成果は、物質・材料研究機構の Wang 博士および Zhang 博士らとの共同研究による成果である。

#### 参考文献

- 1) Shiga M., *et al.*, *Ultramicroscopy*, 170, 43-59, 2016.
- 2) Shiga M., *et al.*, *Trans. of MRSJ*, 41(4), 333-336, 2016.
- 3) Dieing, T.Hollricher, O.Toporski, *Confocal Raman Microscopy*, Springer, 2010.

## スパース位相回復法によるコヒーレント軟 X 線回折磁気イメージング

Coherent X-ray Magnetic Imaging Utilizing Sparse Phase Retrieval Algorithm

山崎裕一<sup>1</sup>

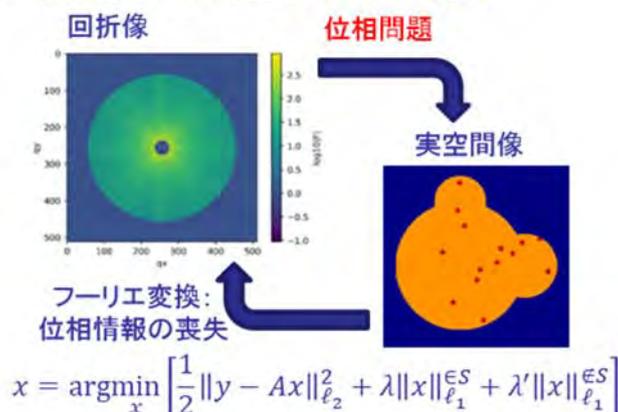
<sup>1</sup> 物質・材料研究機構 MaDIS、<sup>2</sup> 科学技術振興機構さきがけ、<sup>3</sup> 理化学研究所 CEMS

e-mail address: YAMASAKI.Yuichi@nims.go.jp

可干渉なコヒーレント X 線を用いた X 線回折は、集光レンズを用いずに実空間イメージングが可能となる手法である。軟 X 線領域においては磁性材料に多く使われる 3d 電子遷移金属の L 吸収端があり磁気モーメントの情報が検出可能なため、コヒーレント共鳴軟 X 線回折を用いるとナノメートル領域の磁気イメージングを行うことも可能となる。回折像は実空間における磁気モーメントの空間分布像をフーリエ変換した絶対値として観測される。そこから実空間像に戻すためには回折像を逆フーリエ変換すれば良いが、そのときには観測によって失われた磁気構造因子の位相情報を何かしらの手法で求める必要がある。位相情報を得る方法を大別すると参照波を回折像と干渉させるホログラフィー計測と、オーバーサンプリング条件を満たす試料を用いて反復フーリエ変換によって求める位相回復アルゴリズム法が知られている。

本研究では、高い空間分解能や低温実験でも適用可能な位相回復アルゴリズム法に着目する。この手法は、反復フーリエ変換の過程において逆空間では測定した回折像を、実空間では測定対象の試料が存在する範囲を束縛条件として課すことで最終的に実像が得られる。高精度な回折像のデータからは真の解が得られることが知られているが、実際の実験ではダイレクトビームキャッチャーによる低角領域の情報欠損や統計誤差などの影響を考えなければならない。本研究では磁気スキルミオンにおける磁気モーメント分布のスパース性に着目し、スパースモデリングに基づく位相回復法（スパース位相回復法）を適用し、精度の良くない計測データからの磁気スキルミオンの可視化を試みた。モデル画像を用いたシミュレーションでは、従来の HIO アルゴリズムと比較しても高精度に磁気スキルミオンの可視化ができる結果が得られることを確認している。講演では、コヒーレント共鳴軟 X 線回折による磁気イメージング実験の現状と、スパース位相回復法による磁気スキルミオン可視化の詳細について紹介する。

### スパースモデリングに基づく位相回復法



## オープンサイエンス時代のデータ駆動型リポジトリ

Data-centric repository in open science

Mikiko Tanifuji

Materials Data Platform Center (DPFC),

Research and Services Division of Materials Data and Integrated System (MaDIS),

National Institute for Materials Science

Email: Tanifuji.mikiko@nims.go.jp

Abstract: The National Institute of Materials Science (NIMS), Japan, plans to develop a national repository for research data in the domain of materials science, to facilitate the capture, management, preservation, 'discoverability' and, most importantly, the use of this data. As an important component of this, we intend to develop standardized vocabularies of metadata terms in order to describe and catalogue research data so that it may be discovered and used. Repository systems are evolving with the growing importance of data as a first-order research output. Individual repository system suppliers are working to meet the new challenges associated with this change in emphasis, and the repository community is actively considering the future of the systems it manages. Prominent in this is the recent work of the Coalition of Open Access Repositories (COAR) and its Next Generation Repositories Working Group, which is developing a vision for the future of such systems. NIMS has been following these developments, and now intends to develop a national 'next generation repository' to manage its research data.

KEYWORDS: data-driven repository, discoverability, automation metadata, NLP, visualizations

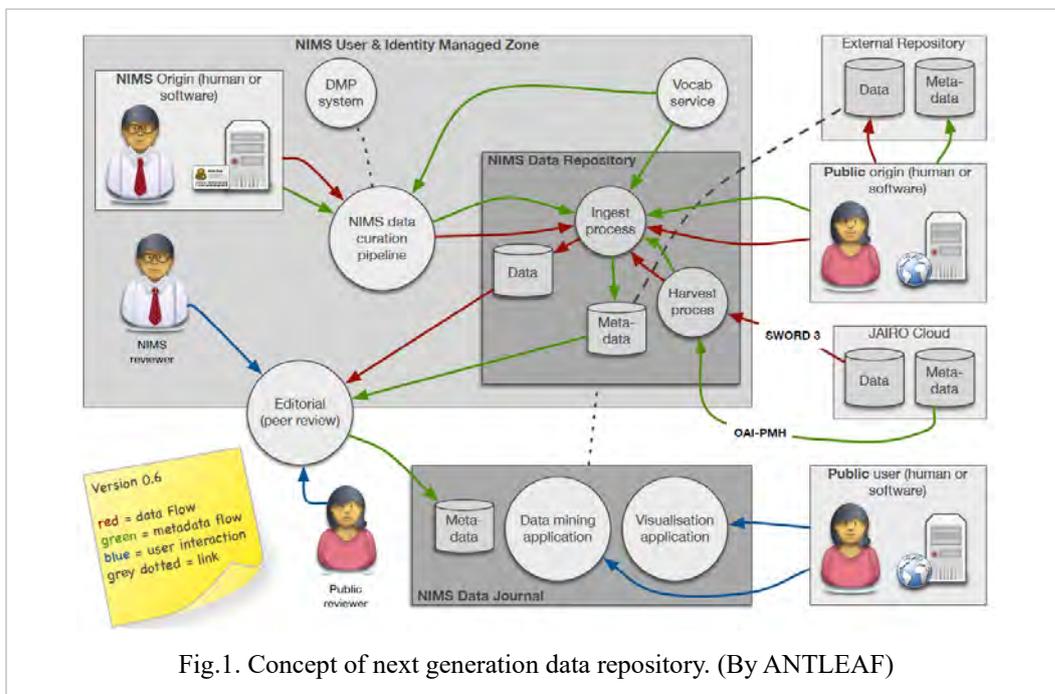


Fig.1. Concept of next generation data repository. (By ANTLEAF)

ポスター発表  
Poster Presentation

P1～P94

# Predict Material IMFP Using Machine Learning

X. Liu<sup>1,2</sup>, Z.F. Hou<sup>1</sup>, Z.J. Ding<sup>2</sup>, B. Da<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> NIMS, Japan <sup>2</sup>USTC, China

e-mail DA.Bo@nims.go.jp

## Introduction

Inelastic mean free path (IMFP) is an index of how far an electron on average travels through a solid before losing energy, which is of fundamental importance for electron-based surface analysis techniques such as SEM, XPS and AES. In detail, IMFP is one of the most effective parameter to describe inelastic scattering of the detected signal electrons in AES and XPS, especially the primary electrons in AES. The IMFPs could be calculated from experimental optical data using the Penn's algorithm for energies above 10 eV. Generally, these calculated IMFPs could be fitted to a so-called TPP-2m equation [1], i.e. a modified form of the Bethe equation, for simply prediction. This TPP-2m equation can be used to predict IMFP of new materials at electron energies above 50 eV, using basic material-dependent parameters such as density, Fermi energy and so on.

However, the TPP-2m can not work for low energy electrons generally below 50 eV. In this work, we plan to employ machine learning to estimate IMFP instead of TPP-2m equation (Fig. 1). The machine learning method is quite suitable for such prediction problem and could be easily extended into low energy range even below 10 eV. Another advantage of using machine learning is the model determined by machine learning could be easily modified when new IMFP data are available. Here an example of IMFP predicted by TPP-2m and our machine learning model is given as in Fig. 2, in which GPR model was adopted.

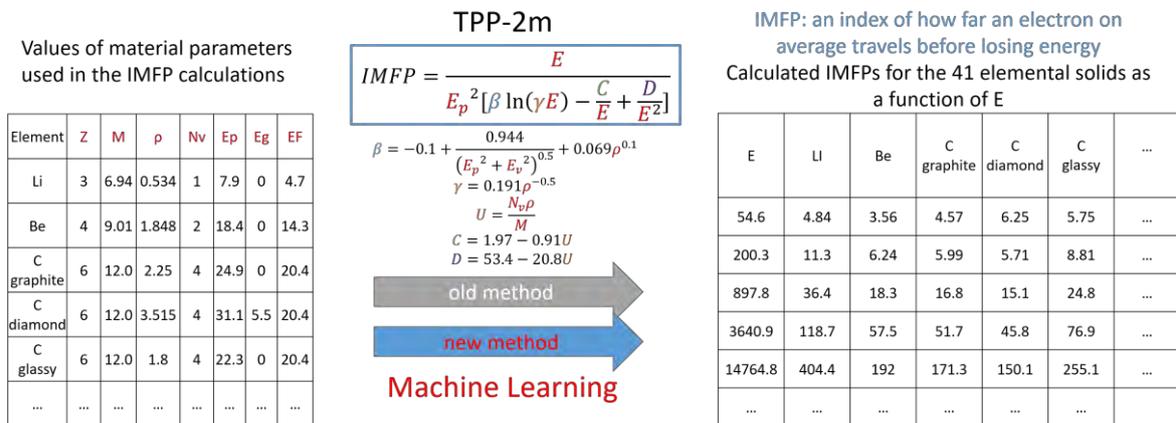


Figure 1. Using machine learning to instead TPP-2m equation

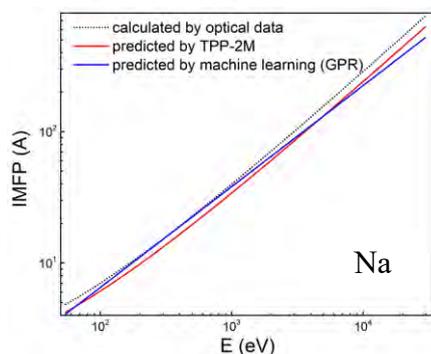


Figure 2. Initial results and advances using machine learning

Advances:

1. Extended to below 50eV
2. Automatically calculation
3. Easy to adjust and expand

## References

- 1) S. Tanuma, C.J. Powell, D. R. Penn, *Surface and Interface Analysis*, **43**, 689 (2011).

# 量子ビーム実験・構造モデリング・トポロジカル解析を用いた 非晶質物質の構造の系統的な理解

Unraveling structure of glass, liquid, and amorphous materials

by a combination of experiments, structure modelling, and topological analyses

小野寺陽平<sup>1,2</sup>、小原真司<sup>2</sup>、大林一平<sup>3</sup>、田原周太<sup>4,2</sup>、増野敦信<sup>5,2</sup>、平岡裕章<sup>3,2</sup>

<sup>1</sup> 京都大学、<sup>2</sup> NIMS、<sup>3</sup> 東北大学、<sup>4</sup> 琉球大学、<sup>5</sup> 弘前大学

e-mail address: y-onodera@rri.kyoto-u.ac.jp

ガラス・液体・アモルファスと言った非晶質物質の回折パターンはブロードであることから、その理解には困難を伴う。近年、放射光や中性子といった量子ビームを利用することにより高精度の回折データがハイスループット測定できるようになってきた。さらに、計算機シミュレーションやモデリングの発展により、信頼性の高い非晶質物質の3次元構造モデルを得ることができるようになり、3次元構造と回折パターンの相関を考えるのに十分な質と量のデータが揃いつつある。本研究ではX線・中性子回折データの低角に現れるピークと構造との相関の理解に取り組んだ。また、回折データと3次元構造の相関を考察するために、平岡らにより開発されたパーシステントホモロジー解析<sup>1)</sup>を導入することを試みた。

量子ビーム実験データは、大型放射光施設 SPring-8 やイギリス ラザフォード・アップルトン研究所のパルス中性子施設 ISIS でこれまで計測されてきたデータを中心に他量子ビーム施設で測定されたデータを併せて解析を試みた。3次元構造モデルは、古典分子動力学(MD)計算、逆モンテカルロモデリング<sup>2)</sup>等から得られた3次元構造モデルを用いた。

図1に量子ビーム実験より得られた  $Zr_{50}Cu_{50}$  ガラス、アモルファス  $Si^3)$ 、シリカ( $SiO_2$ )ガラス<sup>4)</sup>の構造因子  $S(Q)$ を示す。横軸は原子サイズの差の影響を除くために、散乱ベクトル  $Q$  に  $S(Q)$  をフーリエ変換することにより得られた実空間関数の最近接距離  $d$  を乗じてある。シリカガラスの中性子回折から得られた  $S(Q)$  には  $Q$  の小さい領域に  $Q_1$  (First sharp diffraction peak, FSDP),  $Q_2$  (Principal peak, PP),  $Q_3$  の3つのピークが現れることが知られている<sup>5)</sup>が、アモルファス Si は  $Q_1$  を持たず、 $Zr_{50}Cu_{50}$  ガラスは  $Q_3$  しか持たないことが分かる。これらの3つのピークの起源、さらに非晶質物質の「秩序」についてパーシステントホモロジー解析を導入することにより議論する。

参考文献

- 1) Y. Hiraoka *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **113**, 7035 (2016).
- 2) R. L. McGreevy and L. Pusztai, *Molec. Simul.*, **1**, 359 (1988).
- 3) K. Laaziri *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 3460 (1999).
- 4) <http://www.alexhannon.co.uk/DBindex.htm>.
- 5) A. Zeidler and P. S. Salmon, *Phys. Rev. B*, **93**, 214204 (2016).

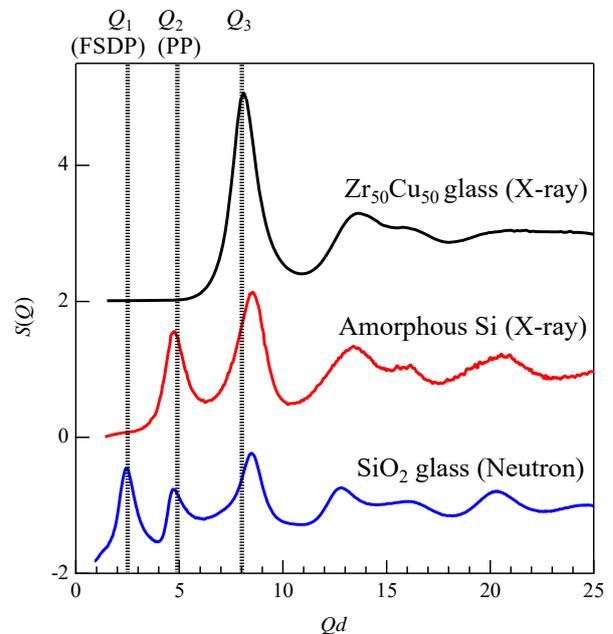


図1 量子ビーム実験より得られた  $Zr_{50}Cu_{50}$  ガラス、アモルファス  $Si^3)$ 、シリカ ( $SiO_2$ )ガラス<sup>4)</sup>の構造因子  $S(Q)$

## 全固体電池材料開発の加速を目指す マテリアルズ・インフォマティクスの取り組み

Materials Informatics for Acceleration of Development of All-Solid-State Battery Materials

野田 祐輔<sup>1</sup>、小林 亮<sup>1,2</sup>、鳥山 昌幸<sup>1,3,4</sup>、田村 友幸<sup>1,2</sup>、竹内 一郎<sup>1,3,5</sup>、中山 将伸<sup>1,6</sup>

<sup>1</sup> 物材機構 CMI<sup>2</sup>、<sup>2</sup> 名工大 物理工、<sup>3</sup> 名工大 情報工、<sup>4</sup> JST さきがけ、<sup>5</sup> 理研 AIP、<sup>6</sup> 名工大 FRIMS

E-mail address: NODA.Yusuke@nims.go.jp

環境・エネルギー問題に貢献する電気自動車の実現および普及のために、高容量・高出力かつ安全で信頼性に優れた大型蓄電池の開発が重要である。この課題の解決策の一つとして、可燃性の有機液体電解質を難燃性のセラミックス固体電解質に置き換える、つまり、蓄電池の「全固体化」が挙げられる。電気化学的安定性やイオン伝導性などの諸条件を満足する固体電解質材料を探索しなければならないが、候補材料は組成や結晶構造のバラエティが非常に広く、既知材料の組成の一部を変えたものだけでも候補数が膨大になってしまう。機能性材料の今後の発展のためには、効率の良い材料探索や高精度な物性評価が必要不可欠となる。

我々は主にリチウムイオン伝導性材料をターゲットとして、データ科学と第一原理計算・古典力場計算を組み合わせた以下のようなマテリアルズ・インフォマティクス研究を展開した。

1. 第一原理計算および古典力場を用いた高効率・自動計算評価法の開発<sup>1-4)</sup>
2. 回帰分析とベイズ最適化による効率的イオン伝導体の材料探索<sup>5-7)</sup>
3. 結晶粒界構造とマテリアルズ・インフォマティクス<sup>8,9)</sup>

本発表では、上記研究の詳細と研究成果を紹介する。

### 参考文献

- 1) M. Nakayama, M. Kimura, R. Jalem, T. Kasuga, *Jpn. J. Appl. Phys.* **55**, 01AH05 (2016).
- 2) R. Kobayashi, T. Tamura, I. Takeuchi, and S. Ogata, *Solid State Phenom.* **258**, 69 (2017).
- 3) R. Kobayashi, D. Giofré, T. Junge, M. Ceriotti, and W. A. Curtin, *Phys. Rev. Mater.* **1**, 053604 (2017).
- 4) Y. Noda, K. Nakano, H. Takeda, M. Kotobuki, L. Lu, and M. Nakayama, *Chem. Mater.* **29**, 8983 (2017).
- 5) R. Jalem, T. Aoyama, M. Nakayama, and M. Nogami, *Chem. Mater.* **24**, 1357 (2012).
- 6) R. Jalem, M. Nakayama, Y. Noda, L. Tam, I. Takeuchi, Y. Tateyama, and H. Yamasaki, *submitted* (2018).
- 7) K. Kanamori, K. Toyoura, J. Honda, A. Seko, M. Karasuyama, K. Shitara, M. Shiga, A. Kuwabara, and I. Takeuchi, arXiv:1710.03468 (2017).
- 8) T. Tamura, M. Karasuyama, R. Kobayashi, R. Arakawa, Y. Shiihara, and I. Takeuchi, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* **25**, 075003 (2017).
- 9) T. Yonezu, T. Tamura, I. Takeuchi, and M. Karasuyama, arXiv:1708.03130 (2017).

## マテリアルズインフォマティクスを用いた二次電池の電解液材料探索

Liquid electrolyte materials search for secondary batteries by informatics technique

袖山慶太郎<sup>1,2,3</sup>、五十嵐康彦<sup>2,4</sup>、石川敦之<sup>2,3,5</sup>、中山智文<sup>1,4</sup>、岡田真人<sup>1,4</sup>、館山佳尚<sup>2,3,5</sup><sup>1</sup> NIMS MaDIS、<sup>2</sup> JST さきがけ、<sup>3</sup> 京都大学 ESICB、<sup>4</sup> 東京大学新領域、<sup>5</sup> NIMS GREEN  
SODEYAMA.Keitaro@nims.go.jp

リチウムイオン電池を初めとする二次電池では現在、高容量化や高出力化といった性能向上を目指した開発が精力的に進められている。しかし必要とされる「高性能化」や「安全性向上」といった複数の機能を同時に両立させるような新規材料を、電池の種類に応じた数だけ探し出すには多大な時間が必要となるため、材料探索スピードの加速が産業界からも強く求められている。これら二次電池は正極、負極、そして電解液の各構成要素それぞれに対して最適な材料探索の必要がある。正極および負極固体材料の探索に関してはマテリアルズ・インフォマティクスを用いた報告が多くある一方で、Li イオン伝導を担う電解液材料に関してはそのような研究は進んでいない。本発表では、データ科学手法を用いた記述子の自動抽出とそれに基づいた新規電解液探索手法確立に向けた取り組みについて紹介する。具体的には、Li イオンの配位エネルギーを予測する記述子抽出を例にとり、データ科学手法を適用する。

記述子候補のデータベースを構築するため、キシダ化学株式会社のカatalogより、バッテリーグレードの溶媒 103 種に関して単分子クラスターモデル計算(B3LYP/cc-pVDZ)を行った。これらの計算により得られた配位エネルギーや Li イオンに配位している原子の Mulliken 電荷、HOMO, LUMO の値、Li と溶媒間距離、さらにカatalog上の各種物性値(沸点、融点、引火点、密度、分子量、双極子モーメント)を記述子としてデータベースを構築した。さらに Li イオンに配位した構造に関して構造最適化を行った。これらに対しデータ科学手法(多変数線形回帰(MLR)、LASSO、線形回帰による全状態探索法(ES-LiR)<sup>1,2</sup>)を用いた機能予測を行った。

配位エネルギー予測を行った結果、ES-LiR 法が最も精度が高いことを確認した。また図 1 に ES-LiR 法により得られたウェイトダイアグラムを示す。白色部はその記述子を使用していないことを示しており、横軸は予測精度の高いものから順に 25 種の記述子の組合せパターンを示す。これにより、どの記述子が抽出されたかを信頼性高く選ぶことができる。溶媒酸素の Mulliken 電荷および Li 酸素間の距離が安定的に機能説明能力を持つことが分かる。このようなデータ科学手法は、電解液機能を説明する記述子抽出に有効であり、今後説明変数を増やしていくことで、より広範な機能に対する材料探索が可能になると期待できる。

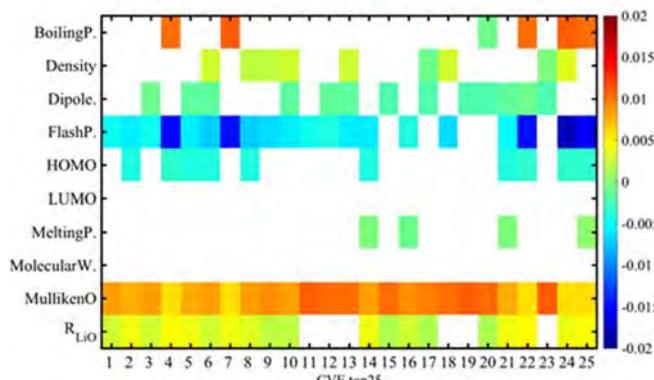


図 1. 配位エネルギー予測精度の高い記述子群のウェイトダイアグラム

## 参考文献

- 1) K. Nagata, J. Kitazono, S. Nakajima, S. Eifuku, R. Tamura and M. Okada, IPSJ Online Transactions, 2015, 8, 25–32.
- 2) Y. Igarashi, K. Nagata, T. Kuwatani, T. Omori, Y. Nakanishi-Ohno and M. Okada, J. Phys.: Conference Series, 2016, 699, 012001.

# コンビナトリアルスパッタ材料創製法とインフォマティクス

## を融合した新規伝熱・熱電材料探索

High throughput screening of novel thermal management and thermoelectric materials  
by a combinatorial sputtering method combined with materials informatics

後藤真宏<sup>1, 2</sup>、佐々木道子<sup>1</sup>、徐一斌<sup>1</sup>

<sup>1</sup>物質・材料研究機構 情報統合型物質・材料研究拠点 伝熱制御・熱電材料グループ

<sup>2</sup>物質・材料研究機構 エネルギー・環境材料研究拠点 熱電材料グループ

e-mail address : goto.masahiro@nims.go.jp

### 1. はじめに

エネルギー環境問題が重要視される中、熱関連材料への期待が高まっている。中でも環境に優しく安全で安価な材料を用いた伝熱制御や熱電材料への応用が注目されている。しかし、これら材料に対して、多くの研究がなされてきたが、広く活用される熱関連材料実現には至っていない。このため、今後は、効率の良い新規伝熱・熱電材料探索方法の実現が望まれていた。そこで、我々は、効率よく短期間で、最適な材料の組成・結晶構造、ナノレベルの構造制御が可能なコンビナトリアルスパッタ成膜法を開発し、さらに当該装置で、薄膜・超格子・多層膜作製など、独自に有する成膜技術を駆使し、ナノレベルで組成・結晶構造・周期構造・界面が制御された新規伝熱・熱電材料を創製した。さらに、これらの材料特性評価を実施し、これと材料インフォマティクスを融合することで性能向上に有益な材料創製条件を見出すことで伝熱・熱電材料の高性能化に寄与する材料探索方法を見出した。

### 2. 実験方法

全ての実験は、コンビナトリアルスパッタ装置にて行なった。これは、界面を制御した超格子膜、コンビナトリアル薄膜材料作製が行なえ、良好な材料に関しては比較的広い面積にこの材料を複数個作製することができる。さらに、例えば p 型と n 型の有望な熱電材料ができた場合には、 $\pi$ 型熱電素子を自動で作製することも可能である。さらに、非常に高速、かつ、組成以外のパラメータを変化させられるコンビナトリアルサンプルを作製し、その各種物性マッピングデータを取得することにより、効率よく高性能な伝熱・熱電材料の作製条件についての知見を獲得することも可能である。

### 3. 結果と考察

紙面の制約上、結果の詳細については述べられないが、例えば、作製された 3 元系コンビナトリアルスパッタサンプルを作製し、熱電特性の一部と組成評価した結果を図 1 に示す。詳細は、当日議論する。

### 謝辞

本研究は、科学技術振興機構 (JST) のイノベーションハブ構築支援事業「情報統合型物質・材料開発イニシアティブ (MI2I)」ならびに CREST (JPMJCR16Q5) から支援を受けた。

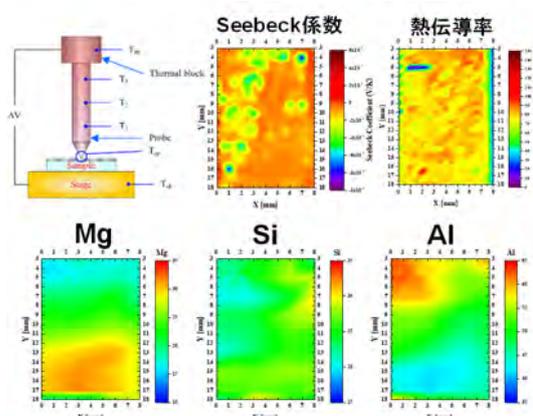


図 1 3 元系コンビナトリアルスパッタサンプルの熱電特性評価例

## Efficient high thermal conductive polymer design with Bayesian inference

Stephen WU<sup>1</sup>, Yukiko KONDO<sup>2</sup>, Masa-aki KAKIMOTO<sup>2</sup>, Isao KUWAJIMA<sup>2</sup>, Guillaume LAMBARD<sup>1,2</sup>,  
Kenta HONGO<sup>2,3,4</sup>, Yibin XU<sup>2</sup>, Ryo YOSHIDA<sup>1,2</sup> Junko MORIKAWA<sup>2,5</sup>

<sup>1</sup> The Institute of Statistical Mathematics, Tokyo, 190-8562, Japan

<sup>2</sup> National Institute for Materials Science, Tsukuba, 305-0047, Japan

<sup>3</sup> Japan Advanced Institute of Science and Technology, Ishikawa, 923-1292, Japan

<sup>4</sup> PRESTO, JST, Kawaguchi, Saitama, 332-0012, Japan

<sup>5</sup> Tokyo Institute of Technology, Tokyo, 152-8550, Japan

E-mail: [yoshidar@ism.ac.jp](mailto:yoshidar@ism.ac.jp)

### 1. Introduction

In this study, our goal is to automatically search for high thermal conductive polymers by taking advantage of the PoLyInfo database <sup>1)</sup>. The core of our framework is to perform inverse material design by combining Bayesian machine learning methods and a chemical language model <sup>2)</sup>.

### 2. Methods

By the Bayes' Theorem, the posterior distribution  $P(S|Y)$ , where  $P(\cdot)$  is a probability function,  $S$  is a new material candidate and  $Y$  is the set of material properties defined by the user, can be calculated as a product of a likelihood function  $P(Y|S)$  and a prior  $P(S)$ . The prior represents a material space of interest without any constraints on the material properties, and the likelihood is the probability of getting the desired material properties given a material. The prior would be all the homopolymers and  $Y$  shall be some high glass transition and melting temperature, speculating the potential correlation between these temperatures and the thermal conductivity. The likelihood function in iqspr <sup>2)</sup> is constructed by a machine learning model.

### 3. Results

For the prior model used for generating “homopolymer-like” molecules, we used all of the 14,424 homopolymers available in the PoLyInfo database for training. Figure 1 shows snapshots of the molecules generation process, with an R implementation using the SMARTS and SMILES chemical language along with the rcdk package <sup>3)</sup> for accessing the function groups <sup>4)</sup> of homopolymers. Considering the synthesis and processing abilities, additional likelihood model was introduced, and the proposed new polymer has been actually synthesized.

### References

- 1) PoLyInfo, [http://polymer.nims.go.jp/index\\_en.html](http://polymer.nims.go.jp/index_en.html),
- 2) H.Ikebata, K.Hongo, T.Isomura, R.Maezono, R.Yoshida, “Bayesian molecular design with a chemical language model”, *Journal of computer-aided molecular design*, 31(2017), 4:379-391.
- 3) R.Guha, “Chemical Informatics Functionality in R”, *Journal of Statistical Software*, 18(2007), 5.
- 4) D.W.van Krevelen, “Properties of Polymers”, 3rd Ed., Elsevier Science, Amsterdam (1990).

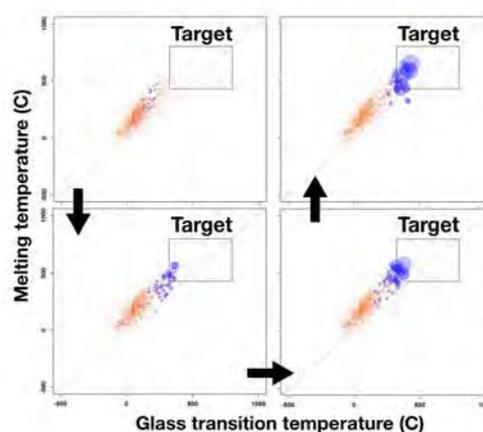


Figure 1. Evolution of homopolymer design of high glass transition and melting temperature using iqspr. Orange dots denote the training data in PoLyInfo, and blue circles denote generated homopolymers with radius proportional to the prediction uncertainty.

## データプラットフォームセンター 材料データ利活用のための NIMS における新展開

### Materials Data Platform Center: A new strategy in NIMS for Data utilizations and applications

石井真史\* 吉川英樹 徐 一斌 知京豊裕 出村雅彦 谷藤幹子 伊藤聡

物質・材料研究機構 統合型材料開発・情報基盤部門 材料データプラットフォームセンター

e-mail address\*: ISHII.Masashi@nims.go.jp

2017年度より新たに発足した統合型材料開発・情報基盤部門の一部門として材料データプラットフォームセンター (DPFC) が設置された。DPFC は NIMS が進める革新的材料開発力強化プログラム (M<sup>3</sup>) の一つである MRB (Material Research Bank) の中で材料データプラットフォームの構築と運用を担うセクションで、従来の科学情報室と材料情報ステーションの機能も集約している。以下に概要を記す5つの研究グループと3つの研究チームで構成される<sup>1)</sup>。

**材料先進データベースグループ：** ビッグデータ時代でも持続可能な材料データベースの作成と品質管理に重点を置き、人工知能を活用した文献データの収集等を進める。

**データ収集グループ：** 実験データの効率的な収集と高付加価値化の技術開発によって、材料研究のスループットの大幅な向上に貢献する。

**データ登録グループ：** 研究開発で得られた計算、実験データを漏れなく登録・管理し、既存のデータリソースと統合的に検索利用することで、新しい知識の創出に寄与する。

**リポジトリグループ：** 成果情報 (論文・特許) によってオーソライズされる、より信頼性の高いデータ保存・提供の仕組み作りを行う。

**インテグレーショングループ：** SIP「革新的構造材料」で開発中のマテリアルズインテグレーションシステム (SIP-MI) システムの技術を導入し、さらに、機能材料などにも対応したデータ利活用のための技術を開発する。

**出版チーム：** 英文論文誌 Science and Technology of Advanced Materials (STAM)<sup>2)</sup>と、NIMS 専門書シリーズ「NIMS Monographs」<sup>3)</sup>の編集・出版業務を行う。

**図書チーム：** 材料分野を中心に、物理・化学・生物・工学分野の図書資料やデータベース、データシート、データブックを所蔵するライブラリの利用業務を行う。

**データシステムチーム：** 上記のグループとチームからのデータを集約し、かつ既存のデータを含め、横断的利活用を実現するデータ管理システムを実現する。

以上の通り DPFC では、データの収集、登録、高付加価値化、解析手法などに関わるデータ科学的あるいは情報工学的な研究を進め、先進性の高いデータプラットフォームシステムを構築していくとともに、NIMS 内はもとより NIMS 外に対しても、材料情報のナショナルセンターとして、利用者にとって魅力的な質の高いサービスを継続的に提供する。

#### 参考サイト

- 1) <http://www.nims.go.jp/research/materials-data-pf/index.html>
- 2) <http://tandfonline.com/toc/tsta20/current>
- 3) <http://www.springer.com/series/11599>

## 物質の構造表現と学習：ソフトウェア開発

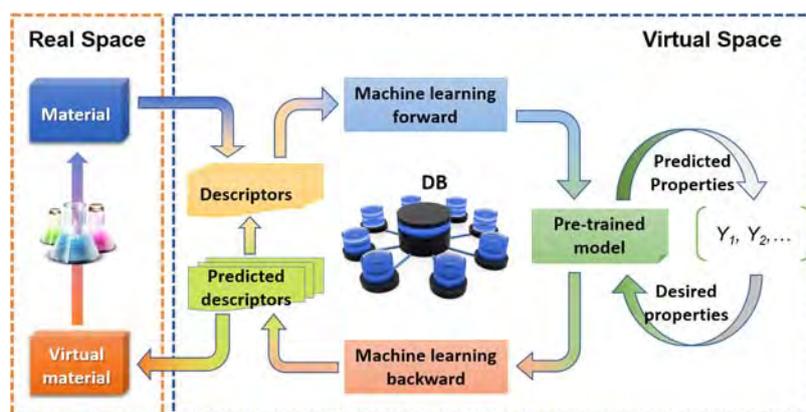
## Representation and Learning for Materials Structure: software development

劉 暢<sup>1</sup>, 小山 幸典<sup>1</sup>, 吉田 亮<sup>2</sup><sup>1</sup> 国立研究開発法人物質・材料研究機構 (NIMS), <sup>2</sup> 統計数理研究所

e-mail address: LIU.Chang@nims.go.jp

## 研究目的

物質構造の記述子は、マテリアルズインフォマティクスにおける最も重要な要素技術であり、データ科学による予測の成否を決める重要な役割を担っている。本研究の目的は、記述子ライブラリの開発を中心として、ベンチマークセット、学習済みモデル、解析・逆設計等の解析ツールを包括する総合的開発環境 (Virtual Material Space) の構築により、情報統合型物質・材料開発の学術基盤を強化することである。



## XenonPy (開発コード名)

2018年1月より、本プロジェクトの開発中ソフトウェア「XenonPy」<sup>1</sup>をGithub<sup>2</sup>とPyPI<sup>3</sup>において公開した。開発コード名は本パッケージに付属している元素記述子の相関性から由来するものである。現時点において (v0.1.0), 主に以下の機能を提供している:

- ✓ 統一されたデータ保存・読込システム。
- ✓ 元素記述子と構造記述子 (RDF) ジェネレーター
- ✓ ランダム NN -モデルジェネレーター (深層学習モジュール)
- ✓ インタラクション可能なデータ可視化システム

最終目標として、以下の機能を提供する予定である。

- ✓ すぐに使える大量のデータセットと訓練済みモデル。
- ✓ 豊富な記述子生成モジュール
- ✓ 深層学習との連携
- ✓ 洗練された可視化ツール

## Reference

- [1] Documents of XenonPy, <http://xenonpy.readthedocs.io/>
- [2] Github homepage, <https://github.com/yoshida-lab/XenonPy>
- [3] PyPI homepage, <https://pypi.python.org/pypi/xenonpy/>

# Monte Carlo Tree Search with Bayesian Rollout for Materials Design

Thaer M. Dieb<sup>1,2,3</sup>, Zhufeng Hou<sup>2</sup>, Koji Tsuda<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup> The University of Tokyo, Kashiwa, Japan, <sup>2</sup> NIMS, Tsukuba, Japan, <sup>3</sup> RIKEN, AIP, Tokyo, Japan

MOUSTAFADIEB.Thaer@nims.go.jp

## 1. Introduction

Materials design process is often represented as a black-box function  $f(x)$  optimization problem. In this research, we propose a scalable informatics-based experimental design approach for optimal atom assignment in a material structure by utilizing Monte Carlo tree search (MCTS) [1] with Bayesian learning [2]. The source code is freely available at <https://github.com/tsudalab/MDTS>.

## 2. Method

The MCTS is an iterative, guided-random best-first search method that models the search space as a shallow tree. Each node of the tree represents an assignment of an atom of certain type into a position in the structure. At the beginning, only the root node exists. Within a predetermined number of required experiments, the tree grows gradually in an iterative manner. Each iteration consists of 4 steps: Selection, Expansion, Simulation, and Backpropagation. In the Selection step, the tree is traversed from root to a leaf node following the child with the best score (children are scored using several methods, most commonly Upper Confidence Bound (UCB) [1]). In Expansion step, children are generated under the selected node. The simulation step checks the merit of the new children by evaluating a full solution obtained at each child using experiment or simulation. Finally, the Backpropagation step updates the node information back to the root. A new iteration then begins.

We use Bayesian learning to obtain full solution from a shallow tree. Bayesian optimization methods maintain a surrogate model of  $f(x)$ , most commonly, Gaussian process (GP) [3]. A pool of candidate is generated where each data point represents a full structure. GP starts with an initial set of randomly selected data points from the pool. GP is updated as more data points are observed. An acquisition function is, then, used to determine where to query  $f(x)$  by quantifying how promising a data point is using both predicted value and prediction uncertainty (Figure. 1).

## References

1) Browne C, Powley E, Whitehouse D, et al. A survey of Monte Carlo tree search methods. *IEEE Trans Comput Intell AI in Games*. 2012;4(1):1–43.

2)

Snoek J, Larochelle H, Adams R. Practical Bayesian optimization of machine learning algorithms. *Adv Neural Inf Process Syst*. 2012;2951–2959.

3) Rasmussen C. E. and Williams C. K. I., *Gaussian Processes for Machine Learning* (MIT Press, 2006).

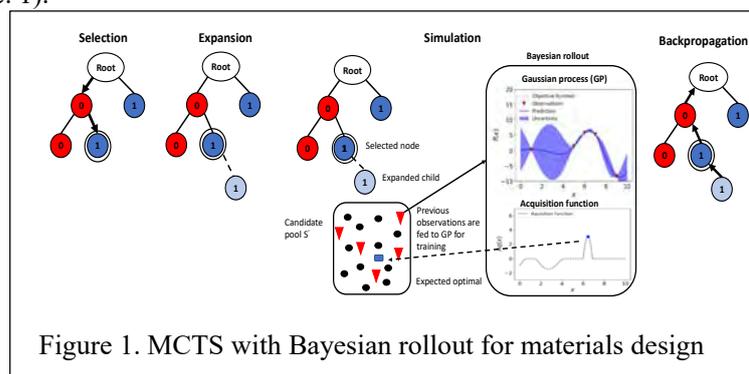


Figure 1. MCTS with Bayesian rollout for materials design

## 9Cr-1Mo-V-Nb 耐熱鋼溶接継手の クリープ破断寿命予測シミュレーション

Prediction of creep rupture time by creep damage analysis in 9Cr-1Mo-V-Nb steel welds

小岩康三<sup>1</sup>, 田淵正明<sup>1</sup>, 出村雅彦<sup>1</sup>, 山崎政義<sup>1</sup>, 渡邊誠<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 国立研究開発法人 物質・材料研究機構

e-mail address: KOIWA:Kozo@nims.go.jp

### 1. 緒言

時間依存特性であるクリープ特性を評価するためには多大なコストと時間が必要とされるため、新材料開発や設計の信頼性確保のボトルネックとなっている。そのため、複雑な形状を持つ溶接継手のようなモデルに対してクリープ破断寿命の予測を簡単に行うための、有限要素解析を用いたクリープ損傷解析手法が開発されており<sup>1)</sup>、最適設計などへの応用が期待されている。しかし、その予測の信頼性を確保するためには、存在している複数の損傷則における特徴を抽出してその妥当性を検討し、適切なモデルを選択する必要があると考えられる。そこで本研究では、適切なクリープ損傷モデルについて検討するため、9Cr-1Mo-V-Nb 鋼鋼管の溶接継手に対して複数の損傷則を用いてクリープ損傷解析を行い、実際のクリープ試験結果との比較を行った。

### 2. 実験・計算方法

9Cr-1Mo-V-Nb 鋼溶接継手のクリープ損傷解析を行うため、溶接継手断面の SEM 写真から HAZ 部の寸法を測定して構築した溶接継手モデルを作成し (Fig. 1), 溶接継手の母材および熱影響部 (HAZ) のクリープパラメータを、9Cr-1Mo-V-Nb 鋼母材および細粒 HAZ 部を再現した試験片を用いた単軸引張クリープ試験の結果 (600 °C) を用いて評価し、導入した。溶接継手に対して 600 °C 環境下で単軸引張クリープ試験を行った結果と、実際の試験と同様の応力下で行ったクリープ損傷解析の結果を比較することで、異なる損傷則における影響を検証した。損傷則として、Norton 則と組み合わせられた時間消費則 (損傷計算に相当応力, 最大主応力, Huddleston 応力の 3 種類を用いている) と、損傷とひずみ速度が強連成を示す Hayhurst 則を用いた。

### 3. 結果

すべての損傷則において、予測破断寿命は実際の寿命よりも短くなり安全側の予測となっていたが、多軸応力の影響や、母材/HAZ 界面の剛性の変化による応力集中による応力の過大評価が原因だと考えられる。寿命や損傷位置に関しては、時間消費則における Huddleston 応力を用いたものと Hayhurst 損傷則において、モデルに対する感度の傾向を予測できていることが分かった。

### 参考文献

- 1) H. Hongo, M. Tabuchi, T. Watanabe, Metall. Mat. Trans. A-Phys. Metall. Mater. Sci., 43A, p. 1163 (2012)

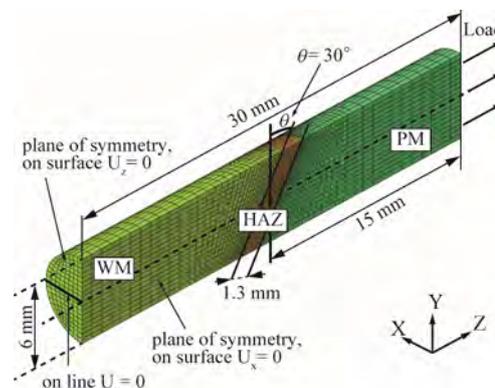


Fig.1 Finite element model of welds

## データ科学を活用した Mod.9-1 鋼におけるクリープ曲線の予測

### Creep Curve Prediction of Mod.91 Steel in Data Scientific Approach

伊津野仁史<sup>1</sup>、出村雅彦<sup>1</sup>、田淵正明<sup>1</sup>、本武陽一<sup>2</sup>、岡田真人<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 物質・材料研究機構、<sup>2</sup> 東京大学大学院新領域創成科学研究科

IZUNO.Hitoshi@nims.go.jp

**【緒言】** SIP「革新的構造材料」マテリアルズインテグレーション(MI)システムの開発プロジェクトでは、溶接部を含む耐熱構造部材のクリープ寿命を予測するワークフローを開発している。溶接部は一般に不均一な材料特性を持ち、またその形状も複雑である。このような部材における適切なクリープひずみ量の評価には、各要素に対して適切なクリープ構成式を選択し、変形量を精密に評価する必要がある。我々はこれまでに提案されてきたクリープ構成式を参考に、データ科学の手法を用いて、任意応力・温度における精度の高いクリープ曲線予測技術の開発を目指している。本研究では、耐熱鋼として用いられている改良 9Cr-1Mo 鋼を対象に、データ科学に立脚して、クリープ構成式を選択する手法を検討する。

**【実験方法】** Modified 9Cr-1Mo 鋼について、823K、873K および 923K における母材部(BM 材)、溶接熱影響部模擬材(HAZ 材)のクリープ曲線データを取得した。このデータに対し、いくつかの代表的なクリープ構成式のカーブフィッティングを適用した。フィッティング結果に対し、ベイズ統計の考え方を適用し、モデルの線形化とグリッドサーチを組み合わせたベイズ自由エネルギー計算により、確率を伴った形でのモデル選択を試みた。

**【結果】** 非定常クリープ構成式<sup>1)</sup>として知られる  $\theta$  法<sup>2)</sup>、および定常クリープ項を陽に含む修正  $\theta$  法<sup>3)</sup>の両フィッティング結果に対するベイズ自由エネルギー計算より得られた、両モデルに対する事後確率を表に示す。両者のフィッティング結果には明瞭な差異が認められなかったにもかかわらず、母材に対するすべての試験条件において修正  $\theta$  法<sup>3)</sup>の事後確率がほぼ 1 となり、定常クリープ項を含むモデルが支持される結果が得られた。

#### 参考文献

- 1) 丸山公一編著 中島栄治著 “高温強度の材料科学” (2002) p.235
- 2) Evans RW, Parker JD, Wilshire B. Recent Advance in Creep and Fracture of Engineering Materials and Structure. Pineridge Press;1982. P. 135-184.
- 3) Evans RW, Wilshire B. Creep of Metals and Alloys. The Institute of Metals; 1985.

試験条件		事後確率	
温度(K)	応力(MPa)	Modified $\theta$ 法	$\theta$ 法
823	240	1.00	0.00
	220	1.00	0.00
	200	1.00	0.00
	190	1.00	0.00
	170	1.00	0.00
873	160	1.00	0.00
	140	1.00	0.00
	130	1.00	0.00
	110	1.00	0.00
	100	1.00	0.00
923	90	1.00	0.00
	80	1.00	0.00
	70	1.00	0.00
	50	1.00	0.00

表 改良 9Cr-1Mo 鋼クリープ曲線に対する  $\theta$  法および修正  $\theta$  法のモデル選択事後確率

## 炭素鋼の基底クリープ強度における説明因子の全状態探索による抽出

Descriptor selection on inherent creep strength of carbon steel by exhaustive search

櫻井惇也<sup>1</sup>, 井上純哉<sup>2,3,4</sup>, 出村雅彦<sup>4</sup>, 本武陽一<sup>5</sup>, 岡田真人<sup>5</sup>, 山崎政義<sup>4</sup><sup>1</sup> 東京大学大学院工学系研究科先端学際専攻, <sup>2</sup> 東京大学大学院工学系研究科, <sup>3</sup> 東京大学先端科学技術研究センター, <sup>4</sup> 国立研究開発法人 物質・材料研究機構統合型材料開発・情報基盤部門, <sup>5</sup> 東京大学大学院新領域創成科学研究科, <sup>6</sup> 国立研究開発法人 物質・材料研究機構 情報統合型物質・材料開発イニシアティブ

sakurai-junya530@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

## 1. 緒言

高温構造材料では長時間クリープ強度の精度良い評価が重要だが長時間試験は高コストであり、蓄積データからの推定が求められる。高温・長時間側では微細組織形態依存の強化因子の効果が消滅しクリープ強度特性が時間に非依存となるとされ(基底クリープ強度概念<sup>1)</sup>、その支配因子解明が重要である。炭素鋼 JIS STB410 の基底クリープ強度に関して Larson- Miller パラメータ(LMP)と対数応力の直線関係があり各ヒートの勾配は同程度であり、微量 Mo 量(mass%)と対数破断時間間の直線関係があると報告されている<sup>1)</sup>。Cr, Mn 添加量と対数破断時間の間にも正の相関があるが、いずれを説明因子とすべきか断定されていない。本研究ではデータ科学の観点から解析を再検討する。LMP を定数項と対数応力と組成の組で表し、組成の組合せで生成されうる全モデル間で事後確率による定量的な比較を可能とし、結果の総合的な判断により STB410 の基底クリープ強度における重要な説明因子を抽出した。

## 2. データ・解析方法

ボイラ・熱交換器用炭素鋼鋼管 STB 410 の 9 ヒート<sup>2)</sup>中、 $\sigma < 150\text{MPa}$  である 80 点を解析対象とした  $LMP = T (\log_{10}(tr) + C)$  の C は各ヒート共通で 20 とし、 $LMP = w_0 + w_\sigma \log \sigma + \sum_k w_k c_k$  と仮定し、10 元素中 1 種以上の組合せ  $2^{10} - 1$  通りのモデルを想定した。観測ノイズは  $p(y|w_i, M_i) = N(y - Xw_i | 0, \beta_N^{-1} E_N)$  とし、パラメータ事前分布は  $p(w_i|M_i) = N(w_i | 0, \beta_a^{-1} E_a)$  とした。モデル  $M_i$  の事後確率は  $p(M_i|D) \propto p(D|M_i) = \int p(y|w_i, M_i) p(w_i|M_i) dw_i$  と表せる。各モデルにつき分散  $\beta_N, \beta_a$  を最適化して自由エネルギー  $F_i = -\ln p(D|M_i)$  を最小化し、各モデルの事後確率を  $p(M_i|D) = \exp(-F_i) / (\sum_j \exp(-F_j))$  により求めた。

## 3. 結果・考察

上位モデルに共通する Mo は STB410 の基底クリープ強度における重要な説明因子だと示唆され、これは報告<sup>1)</sup>と整合する。事後確率が突出した 1 位のモデル(79%)は Mo のみを含み、確率の低い 2-11 位で加わる変数には一貫性がなく寄与も小さいことから Mo 以外の変数は重要でないと考えられる。

## 謝辞

本研究は内閣府の総合科学技術・イノベーション会議の戦略的イノベーション創造プログラム(SIP)「革新的構造材料」(管理法人:JST)の支援により実施した。

## 参考文献

- 1) K. Kimura, H. Kushima, K. Yagi and C. Tanaka: Tetsu-to-Hagané 81 (1995) 757-762.
- 2) 金属材料技術研究所クリープデータシート, 7B (1992).

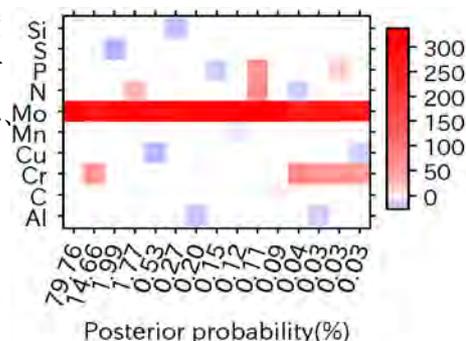


図1 事後確率が上位のモデルの事後確率と各説明変数の回帰係数

## 表面敏感オペランドナノ計測法の開発と先進材料応用

Development of surface-sensitive operando nanoscale analysis techniques  
and their application to the characterization of advanced materials

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

先端計測プロジェクトサブテーマ1では、先進材料の機能発現の鍵を握る最表面での物理化学現象を、多様な環境下、原子レベルの空間分解能で評価するための世界最高・オンリーワン計測技術を開発し、材料への応用展開を図ることを目指している。強磁場、極低温、応力場などの極限環境や電場・光照射下での高空間分解能プローブ顕微鏡観察、原子層超伝導測定、量子状態を精密に制御した化学反応計測、高輝度高安定ナノワイヤ電子源を搭載した電子顕微鏡、蛍光顕微鏡による細胞間相互作用評価、ヘリウムイオン顕微鏡によるバイオ試料観察、透過水素原子や蛍光体発光特性のオペランド計測等の要素技術開発および応用研究、インフォマティクスを活用した計測手法に関する研究を進めている。本年度成果はポスターP14-31に示されるが、本発表では以下の内容を中心に進捗状況をまとめる。

### 2. ペロブスカイト太陽電池動作下での電位分布計測

ケルビンプローブフォース顕微鏡(KPFM)による電位分布技術をペロブスカイト太陽電池に応用した。光照射前後の電位分布変化を直接計測することにより、PN接合の空間認識を行う技術を開発し、電池動作原理を理解する上での重要な知見を得た[1]。

### 3. 電子刺激脱離(DIET)顕微鏡による沸出水素マッピング

SEMと電子刺激イオン脱離(Desorption Induced by Electronic Transition)測定を融合し、試料を透過する水素原子をマッピングできる独自の顕微鏡を開発した。SEM像、DIET像の比較により、水素透過と材料のミクロな構造との相関の計測が実現された[2]。

### 4. 磁性分子による原子層超伝導制御

シリコン表面上のインジウム原子層超伝導体表面上に、構造のよく規定された磁性有機分子吸着層を作製し、分子の中心金属原子の磁性により超伝導転移温度を制御できることを初めて明らかにした[3]。さらに世界最高の400mK、 $0.1^\circ$ の方位精度で面内方向に強磁場印加できる電気伝導測定システムを独自に開発し、面内臨界磁場異常値の観測などの成果を得た。

### 4. 酸素分子の配向による触媒反応制御

NIMS独自技術である配向制御した酸素分子ビームを用い、白金触媒表面への酸素吸着確率が分子軸方位に強く依存することを初めて示した[4]。自動車排ガス触媒反応として重要なCO酸化反応の収率も $O_2$ 分子配向に強く依存することも明らかにした[4]。

### 参考文献

- 1) Ishida et al., *Joule* 2 (2018) 1
- 2) Miyauchi, Itakura et al., *Scripta Materialia* 144 (2018) 69.
- 3) Uchihashi et al., *Nano Lett.* 17 (2017) 2287.
- 4) Ueta, Kurahashi, *Ang. Chem. Int. Ed.* 56 (2017) 4174; *J. Chem. Phys.*, 147 (2017) 194705.

## Characterization of carbon dioxide surface structures on gold by simultaneous STM and AFM

Oleksandr Stetsovyh<sup>1,2</sup>, Tomoko K. Shimizu<sup>1,3</sup> and Oscar Custance<sup>1</sup>

<sup>1</sup> National Institute for Materials Science (NIMS), 1-2-1 Sengen, 305-0047 Tsukuba, Japan, <sup>2</sup> Institute of Physics of the CAS, Cukrovarnická 10, 162 00 Prague 6, Czech Republic, <sup>3</sup> JST-PRESTO, Japan  
CUSTANCE.oscar@nims.go.jp

Understanding the interaction of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) with different surfaces is pivotal to engineer strategies for effective CO<sub>2</sub> capture and reduction protocols in an attempt to remediate global warming caused by greenhouse gasses.

In this presentation, we clarify the adsorption of CO<sub>2</sub> molecules on a model gold surface by means of simultaneous scanning tunneling microscopy (STM) and atomic force microscopy (AFM) operated at cryogenic temperatures. Surface CO<sub>2</sub> molecular structures were produced by cryogenic condensation using either one-dimensional metal organic chains as precursors for an initial CO<sub>2</sub> growth or intrinsic active sites of the bare surface. Functionalized AFM probes provide unprecedented high-resolution images of the CO<sub>2</sub> structures that contrast with previous observations based on a STM characterization alone. Our approach allows us to discern the binding configuration of the CO<sub>2</sub> as well as the nature of the different defects found at the CO<sub>2</sub> molecular structures, and confirms the outstanding potential offered by the simultaneous combination of STM and AFM for the characterization of surface systems.

## Characterization of meso-dibenzoporphycene using simultaneous STM and AFM measurements

Tomoko K. Shimizu<sup>1,2</sup>, Oleksandr Stesovych<sup>1,3</sup>, Oscar Custance<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Nanomechanics Group, NIMS, <sup>2</sup> JST-PRESTO, <sup>3</sup> Czech Academy of Sciences

SHIMIZU.Tomoko@nims.go.jp

Porphycene is a structural isomer of porphyrin that shows improved light absorption in the visible region and forms stronger hydrogen bonds in the molecular cavity than porphyrin. Two benzene moieties can be fused at ethylene-bridged positions of porphycene, producing *meso*-dibenzoporphycene (mDBPc), which exhibits further delocalization of the  $\pi$ -electrons and thus absorption in the infrared region. It has been reported that the *cis* tautomeric form becomes the ground state of mDBPc, in contrast to all the other porphycene derivatives whose most stable form is the *trans* configuration. [1]

Here we report experimental investigations of mDBPc adsorbed on Ag(111) and NaCl thin films formed on Ag(111). Our study aims to obtain insights into the stability of the isomers and hydrogen dynamics, having as reference previous studies of porphycene [2-4]. By combining scanning tunneling microscopy (STM) and frequency modulation atomic force microscopy (AFM) using KolibriSensor<sup>TM</sup>, we show that the adsorption of mDBPc on NaCl films substantially differs from the one on Ag(111). On Ag(111) the mDBPc appears asymmetric along the long molecular axis: one side of the molecule is brighter than the other in STM channel and two pyrrol rings become faint in the intramolecular resolution AFM images. On the NaCl films, in addition to similar asymmetric appearance, we also found the molecule with symmetric appearance. Difference arises from the orientation of the molecule with respect to the NaCl lattice.

Additionally, we found that it is possible to induce flipping of the bright side of the molecule by injecting tunneling electrons at the porphycene ring, which is similar to the previously reported *cis* to *cis* tautomerization of porphycene on Cu(110) [2,4]. We will address the role of the substrate on governing the molecular reactions with both experiments and theory.

### References

- 1) K. Oohora *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **54** (2015) 6227-6230.
- 2) T. Kumagai, *et al.*, *Nat. Chem.* **6** (2014) 41-46.
- 3) J. Ladenthin, *et al.*, *Nat. Chem.* **8** (2016) 935-940.
- 4) J. Ladenthin, *et al.*, *ACS Nano* **9** (2015) 7287-7295.

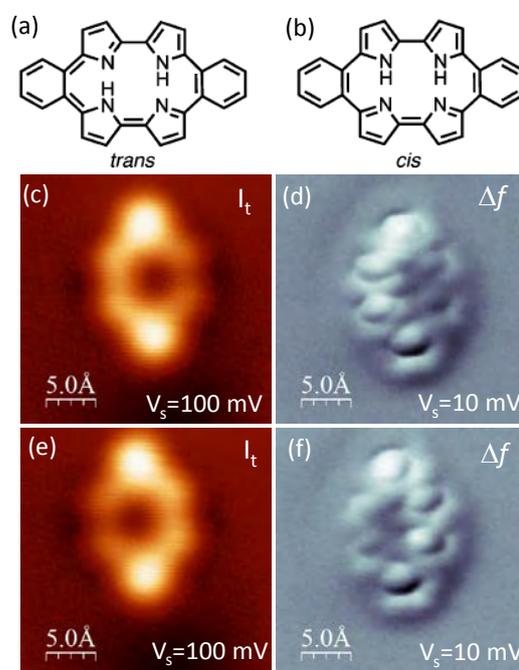


Figure 1. Molecular structures of *trans* (a) and *cis* (b) tautomeric forms of mDBPc. Constant height STM (c and e) and AFM (d and f) images of before (c and d) and after (e and f) flipping by a voltage pulse.

## 応力印加 SPM の開発

Development of scanning probe microscopy for characterizing surfaces under the application of tensile/compressive stress

鷲坂恵介、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>。これまで、我々の研究グループでは、試料裏面からくさび形の石英製圧子を押し当てることにより、試料表面に引っ張り応力を発生させ、走査型プローブ顕微鏡 (SPM) で表面計測を行うことに成功している<sup>1,2)</sup>。この応力印加 SPM を発展させ、本プロジェクトで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備えた、超高真空・原子分解能 SPM 装置を新たに開発している。

### 2. 応力印加 SPM の開発

現在、開発中の応力印加 SPM 装置では、図 1(a)(b)に示すように、可動式ステージを利用して試料を変形させることにより、引っ張り応力と圧縮応力の発生を実現する。今年度の開発状況は以下の通りである。

- (1) 昨年度に製作した顕微鏡部品の組み立て
- (2) 顕微鏡を収容する超高真空チャンバーの設計と製作
- (3) 超高真空中で試料およびプローブの移送を実現するための、移動機構の設計

来年度は、グラファイト表面と Si(111)表面を利用して、顕微鏡の空間分解能とノイズレベルの確認を行う。さらに、応力印加機構の試験と修正を経て、応力印加実験を開始する予定である。

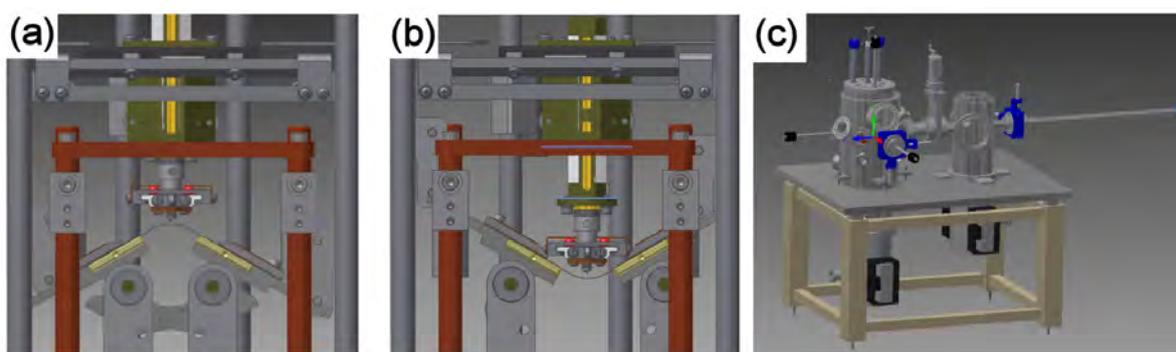


図1 応力印加機構付き走査型プローブ顕微鏡の設計 CAD 図. (a)引っ張り応力印加時, (b)圧縮応力印加時, (c)装置全体図.

### 参考文献

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

## 多元極限環境における電気伝導計測技術の開発と原子層超伝導物質への応用

内橋 隆<sup>1</sup>、吉澤 俊介<sup>2</sup>、一ノ倉 聖<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクトゥクス研究拠点

<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おり、グラフェンの関連物質であるシリセン、ゲルマネン、スタネンや原子層遷移金属ダイカルコゲナイドなどが盛んに研究されている。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。このような系の特徴は物質の表面界面が重要な役割を果たすことであり、その物性評価には表面を清浄に保った状態で行うことが望ましい。よって、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必要となる。本プロジェクトでは、1) 原子層物質やトポロジカル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 400mK・最高印加磁場 5T・真空度  $10^{-10}$  Torr を達成しており、これは世界トップクラスの性能を誇る。また、強磁場を試料面内へ  $0.1^\circ$  以下の精度で印加することが可能である。これにより、シリコン(111)表面上に成長したインジウム原子層超伝導体<sup>1)-3)</sup>の面内臨界磁場が異常に大きな値を持つことを発見した。絶対ゼロ度に外挿した臨界磁場は 18T で、臨界温度 3.1K から見積もったパウリ限界値 5.6T を大きく超える。また、同じくシリコン(111)表面上に成長したタリウム鉛原子層超伝導体の面内臨界磁場は  $T=0K$  で 44T と見積もられ、パウリ限界値 4.4T の 10 倍程度にも達することがわかった。これらの巨大臨界磁場は、スピン軌道相互作用と表面での反転対称性の破れによって生じるラシュバ効果に起因すると考えられる。

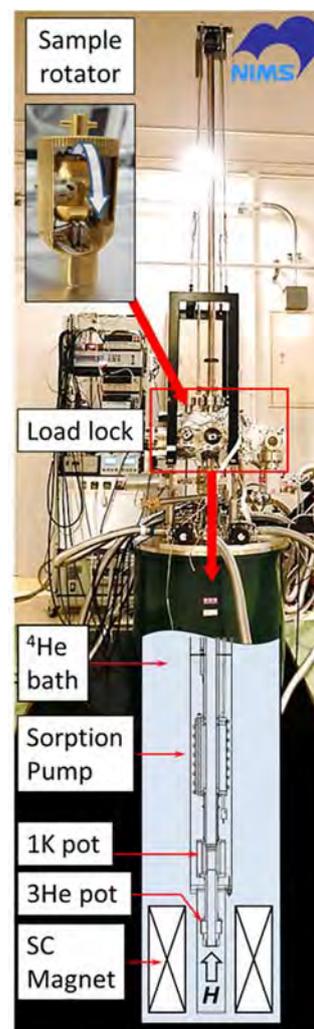


図1 開発した極低温・強磁場・超高真空対応電気伝導計測用クライオスタット

### 参考文献

- 1) T. Uchihashi et al., Phys. Rev. Lett. **107**, 207001 (2011).
- 2) S. Yoshizawa et al., Nano Lett. **17**, 2287 (2017).
- 3) T. Uchihashi, Supercond. Sci. Technol. **30**, 013002 (2017).

## Operando Visualization of Li Distribution and Electrical Potential Distribution in All-Solid-State LIB

Hideki Masuda<sup>1</sup>, Nobuyuki Ishida<sup>1</sup>, Yoichiro Ogata<sup>2</sup>, Daigo Ito<sup>2</sup>, Daisuke Fujita<sup>1</sup>

<sup>1</sup> National Institute for Materials Science, <sup>2</sup> TAIYO YUDEN CO., LTD.

MASUDA.Hideki@nims.go.jp

### Introduction

All-solid-state type Li-ion batteries (ASS LIB) are promised to be the next-generation energy storage devices for the advantages of high densification, capacity enlargement, and satisfying safety demand. One of the remaining issues is low power densities caused by high ionic resistivity at the interfaces between electrode active materials and solid electrolytes (SE). For a breakthrough on this point, novel *in situ* techniques for measuring the distribution of the internal electrical potential and Li ion concentration of LIB cells are strongly required. We have so far developed a technique to observe the electrical potential change arising from the LIB charging by *in situ* cross-sectional Kelvin probe force microscopy (KPFM)<sup>1)</sup>. It was suggested that depletion of Li ions from SE occurs in the cathode composite region. However, it is still unclear whether Li ions are actually extracted from the SE. In this work, we used a time-of-flight secondary ion mass spectrometry (ToF-SIMS) to directly detect the Li distribution at the cross-section of cathode composite electrode. Then we compared with the potential distribution observed by frequency modulation (FM)-KPFM.

### Results & Discussion

We performed the measurements at the same position on the cross-section of a cathode composite electrode region before and after the 1st charging. Fig. 1(a) shows a schematic of the cross-section of our sample. We used composite-type cathode electrode constructed from LiCoPO<sub>4</sub> (LCP) as the cathode active material, Li<sub>1+x</sub>Al<sub>x</sub>Ti<sub>2-x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (LATP) as SE, and Pd as conductive additive. Fig. 1(b) shows the elemental map measured by ToF-SIMS before the charging. The RGB colors stand for Li, Co, and Ti, respectively. Therefore, LiCoPO<sub>4</sub> appears as pink, LATP as yellow, and Pd as black. Fig. 1(c) shows the CPD image obtained by FM-KPFM before the charging. The contrast observed reflects the work function difference between each composite material. Figs. 1(d, e) are the elemental map and the CPD image after the 1st charging. After the charging, Li count decreases from LATP and LCP particles at the cathode composite (Fig. 1(d)) and the CPD of LATP increase (Fig. 1(e)). As a result, we directly detected the actual extraction of Li ions from the LATP SE of the cathode composite region after the 1st charging of the LIB.

1) H. Masuda *et al.*, *Nanoscale*, **9**, 893 (2017).

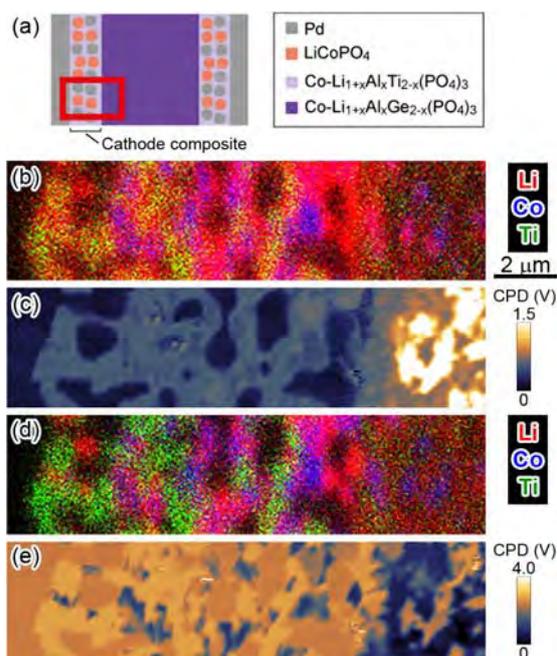


Figure 1. (a) Schematic illustration of cross-section of ASS LIB. (b-e) Elemental maps and CPD images, before (b, c) and after (d, e) charging LIB, respectively. All images are measured at the same field of view.

## ヘリウムイオン顕微鏡による

## ペロブスカイト太陽電池の二次電子像観察

Observation of Secondary Electron Images of Perovskite Solar Cell using Helium Ion Microscope

酒井 智香子<sup>1</sup>、白井 康裕<sup>1</sup>、宮野 健次郎<sup>1</sup>、藤田 大介<sup>1</sup><sup>1</sup>物質・材料研究機構

SAKAI.Chikako@nims.go.jp

## 1. はじめに

デバイスの静電ポテンシャル画像化はデバイスの活性サイトの位置を把握するための直接的な方法である。我々はこれまでに、新しいオペランド電位分布計測技術の開発を目的とし、ヘリウムイオン顕微鏡(HIM)を用いたアクティブ電圧コントラスト(AVC)画像化の研究を行ってきた。ヘリウムイオンのド・ブROI波長は電子のド・ブROI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、HIMはサブナノメートルの空間分解能を有する。内部電極に電圧を印加した積層型セラミックコンデンサ断面の二次電子(SE)像観察を行い、表面電位を反映したコントラストがSE像に現れることを明らかにした[1]。この技術を実用デバイス評価に応用したいと考え、HIMを用いて表面形状と電位分布計測を同時に行うことを目標とし、今回はHIMを用いたペロブスカイト太陽電池断面のSE像観察を試みた。

## 2. 実験内容

シリコン(Si)基板上に poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS)、CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> perovskite (PVK)、6,6-phenyl C61-Butyric acid methyl ester (PCBM)、aluminum doped zinc oxide (AZO)、indium doped tin oxide (ITO)の順に堆積したペロブスカイト太陽電池を試料に用いた。断面は破断により得た。HIM観察は、加速電圧 30 kV、入射イオン電流 0.1 pA、スキャン速度 1.0 μs/pixel、積算回数 64 回の条件で行った。

## 3. 実験結果

図1にHIM観察によるペロブスカイト太陽電池断面のSE像を示す。各々の層が明瞭に観察された。HIMが深い焦点深度を有するため各々の層に焦点が合い、また、絶縁体の高観察能力を有するため、表面に金属を蒸着しなくても、帯電を起こすことなく観察できたと考えられる。ペロブスカイト太陽電池の電位計測はこれまでにケルビンプローブフォース顕微鏡(KPFM)を用いて行われているが[2]、今後、KPFMよりも空間分解能が良く、また、金属の蒸着を必要としないHIMを用いたAVC画像化によるp-i-n接合の可視化が期待される。

## 4. 謝辞

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。

## 参考文献

- 1) C. Sakai *et al.*, Appl. Phys. Lett. **109** (2016) 051603.
- 2) V. W. Bergmann *et al.*, ACS Appl. Mater. Interfaces **8** (2016) 19402.

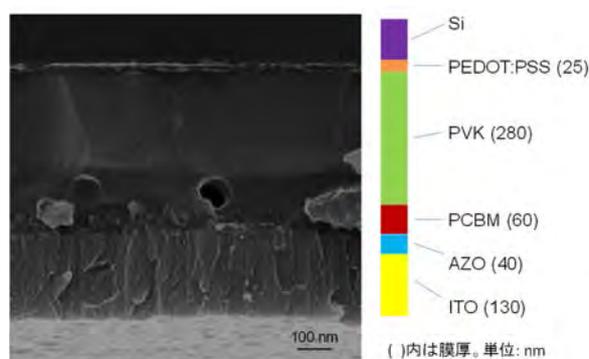


図1. ペロブスカイト太陽電池断面のSE像

## 走査型ヘリウムイオン顕微鏡観察へのナノスーツ法適用の試み

## Application of the NanoSuit Method to Scanning Helium Ion Microscopy

大西桂子<sup>1</sup>、永野聖子<sup>1</sup>、藤田大介<sup>1</sup><sup>1</sup> 物質・材料研究機構 先端材料解析研究拠点 表面物性計測グループ

ONISHI.Keiko@nims.go.jp

## 1. はじめに

走査型ヘリウムイオン顕微鏡 (SHIM) は中和用の電子銃をもち導電性コーティングなしで絶縁材料を観察できるため、生体試料の観察方法として期待されている。しかし、生体試料は試料の約 70~80%が水であり高真空中で急速に蒸発するので、観察前に脱水が必要という問題がある。一方、「ナノスーツ」と呼ばれる真空中での生体試料表面の新しい保護方法が報告されている<sup>3)</sup>。「ナノスーツ」を施した虫は、真空中で自然な外観を維持でき、高真空下で生きたまま SEM 観察することができる。我々は、SHIM 観察に「ナノスーツ」法を適用したので報告する。

## 2. 実験

我々は、葉やアオカビなどの SHIM 観察に 2 種類の溶液を用いて「ナノスーツ」法を適用した。1 種類目はポリソルビタンモノラウレート (Tween20;和光純薬工業) を用いた。2 種類目はスクロースやクエン酸などをグリセリンと混ぜ pH を調節した溶液を用いた。ナノスーツを有効にするためには、電子線やプラズマを照射する必要がある。そこで、SHIM に取り付けられたプラズマクリーニング装置で「ナノスーツ」化を試みた。

## 3. 結果及び考察

両溶液共に、プラズマ照射によってゲル状に変化した。これは、プラズマ照射により重合が行われたことを示している。アオカビの SHIM 像を図 1 に示す。ナノスーツ法を施さなかった試料では Flood Gun による中和なしでは像を観察できなかったのに対して、ナノスーツ法を施した試料では中和なしでも観察することができた。また、中央の黒く見えている部分は、Flood Gun を使用すると周りと同様のコントラストで観察できたため、ナノスーツが形成されていない部分であると考えられる。

ポスターでは SHIM の生体試料観察への「ナノスーツ」法の適用可能性について論じる。

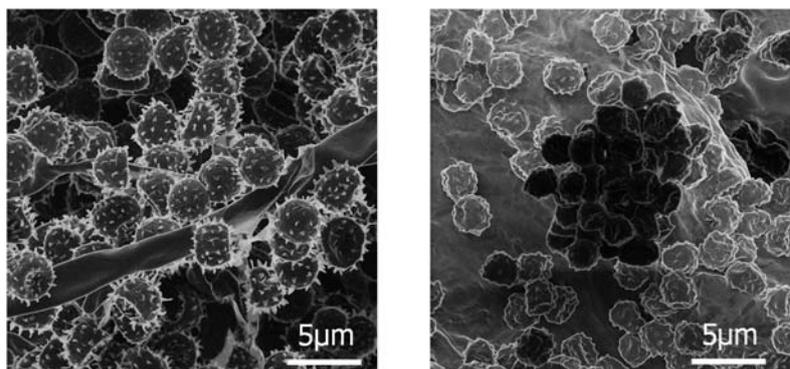


図 1 アオカビの SHIM 像

(a)ナノスーツなし (帯電中和あり)

(b)ナノスーツあり (帯電中和なし)

## 参考文献

- 1) B.W. Ward, J.A. Notte, and N.P. Economou, *J. Vac. Sci. Technol.* **B24**, 2871-2874 (2006)
- 2) K. Onishi, *Kenbikyō* **48**, 154-158 (2013)
- 3) Y. Takaku, et al., *Proc. R. Soc. B* **282**, 20142857(2014)
- 4) Y. Takaku, et al., *R Soc. Open Sci.* **4**, 160887 (2017)

## New applications for ultra-high brightness LaB<sub>6</sub> nanowire cathode

Han Zhang<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

### 1. Introduction

Electron microscopes are powerful and essential tools for nano-scale observation and fabrication that are widely used in both academic research and industry. Cold field emission of electrons is the brightest known form of particle emission. Electron microscopy demands the highest brightness from an electron source in order to exceed the current limits of image resolution. However, emission current instability and stringent high vacuum requirement have made cold field emission gun less favored in the industry though it promises the highest performance.

### 2. Results

More than 20 years ago, nano-structured electron emitters have been found with much higher brightness and stability compared to the conventional W single crystal needle emitters. Difficulty in structure control over these nano-objects and their poor performance repeatability have hindered further advancement towards real-life microscopy applications. Here we want to describe a new breakthrough in the field: a LaB<sub>6</sub> nanowire with only a few La atoms bonded on the tip that emits collimated electrons from a single point with high monochromaticity. Installed in a commercial scanning electron microscope, the tip demonstrated: 3000 times current density gain over W (310) tips, no emission decay and noise level as low as 0.1%. The verified life time over 1000 hours and 100 times higher tolerable operating gas pressure have staged the new cold field emitter as the choice for the next generation electron microscopes. New applications in the field of ultra-fast electron microscopy will also be described.

### References

- 1) Han Zhang, etc. Nature Nanotechnology, 11, 273 (2016);
- 2) Han Zhang, etc. MRS Bulletin, 42, 511 (2017).

## 細胞膜表面の分子結合計測

### Measurement of molecular interactions on cellular membranes

貝塚芳久

物質・材料研究機構

KAIZUKA.Yoshihisa@nims.go.jp

細胞を覆う表面・界面である細胞膜は、細胞への栄養取り込みや不要物排出等の基本的な代謝から、神経回路の形成や免疫反応といった高次の現象まで、多くの重要な生命機能に關与する。最も基礎の部分に立ち返れば、これらの生命機能は全て細胞膜上の分子反応によって制御されると考えることが出来る。この反応に關与する分子の大半はタンパク質（高分子）であるが、タンパク質の反応・結合の解析は多くの場合で、精製されて液中に溶解する分子を用いて行われる。このように計測に溶液系を用いることで大量の分子を使用して幅広く濃度を変更することができることになり、その結果、微小な化学変化を幅広い感度の計測法によって検出することが可能となる。また別の計測環境としては基板上に分子を化学的に固定する場合もあるがこれは特定の計測法の使用に好都合であるからである。ただし、これら溶液系・基板上という計測環境は、細胞膜の分子の本来の物理的・化学的な環境とは異なる。細胞膜は水溶液中に浮遊する脂質二重膜構造であり、したがって細胞膜の分子反応を *in situ*、オペラントで計測するためには計測環境を新たに構築する必要がある。そこで、(i) 人工的に基板上に構築した脂質二重膜を利用した細胞膜上分子反応の計測の例と、(ii)細胞膜上の分子を介した細胞-細胞結合を、精製分子を用いること無く直接的に計測する手法の開発、について発表する。

#### 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

液中でガラス基板上に吸着させた脂質二重膜は細胞膜と同程度の二次元的な分子流動性を有することから、細胞膜上の分子反応を再現できる実験系と考えられている。この平面膜の構造は生体分子反応の重要な計測手段である蛍光顕微鏡の使用において非常に優位である。平面膜を免疫細胞の標的細胞（病原体を提示）のモデルとして細胞間相互作用を再構成する実験系、さらに細胞内の化学反応や分子組織のモデル化に利用する系を紹介する。

#### 細胞間結合の計測法開発

細胞間の認識・結合をタンパク質が介在する系においても、顕微鏡で個別の細胞を観察するだけでは解析量が不十分である多くの場合において、これまでは精製されたタンパク質の細胞への結合を計測することにより解析がなされてきた。そこで我々はフロー系を利用して細胞の結合を直接的に計測する手法を開発した。この手法により数千～万個の細胞結合を短時間で計測できる。

#### 参考文献

- 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).

## Fe/W(110)表面へのスピンと配向を制御した O<sub>2</sub> 吸着実験

Spin- and alignment-controlled O<sub>2</sub> chemisorption on Fe/W(110)

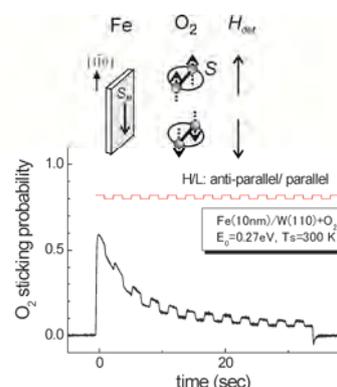
倉橋光紀

物質・材料研究機構 表面物性計測グループ

kurahashi.mitsunori@nims.go.jp

気相 O<sub>2</sub> 分子は不対電子に由来するスピンを持つため、表面への吸着過程を議論する際、その影響の考察が重要となる。表面に接近する O<sub>2</sub> 分子のスピン状態の時々刻々の変化や、スピンに依存した相互作用ポテンシャルに関する情報がこの問題理解の鍵となると思われるが、未だよく理解されていない。我々は状態選別 O<sub>2</sub> 分子ビームと磁化した Ni(111)表面を用い、表面への O<sub>2</sub> 吸着確率が O<sub>2</sub> と Ni 薄膜多数スピンが反平行の場合に高く、その依存性は熱エネルギー程度で 40%程度にも達する点を示した[1]。しかし、スピン反平行の場合に吸着確率が高い事実は、最表面スピン依存電子状態と排他原理を基にした電荷移動のスピン依存性を基に説明できない。この問題のさらなる理解を目的とし、Fe(110)表面でのスピン依存 O<sub>2</sub> 吸着挙動を調べた。

面内方向にパルス磁化させた膜厚 10nm の Fe(110)/W(110) 薄膜表面に、並進エネルギー(E<sub>0</sub>)=0.05-0.7eV の単一スピン回転状態(J,M)=(2,2)選別 O<sub>2</sub> ビームを照射し、King-Wells 法により室温にてスピン依存 O<sub>2</sub> 吸着挙動を調べた。図 1 は、薄膜多数スピン方向(SM)に対する O<sub>2</sub> スピンの向きを制御信号に従って変化させながら測定した O<sub>2</sub> 吸着確率である。スピン反平行配置での吸着確率が高い点は Ni の場合と同様である。低エネルギー条件(E<sub>0</sub> < 0.1eV)でのスピン依存性の大きさも Ni への O<sub>2</sub> 吸着と近い値となった。このことは交換分裂の大きさより、表面 E<sub>F</sub> スピン偏極度が重要な因子であること示唆する。一方、E<sub>0</sub> > 0.2eV でもスピン依存が残る点、酸化した表面でも明瞭な依存性が観測される点では Ni への O<sub>2</sub> 吸着と挙動が異なった。Ni と異なり、Fe では core valence state も強く偏極しており、強磁性酸化物相が存在することがこれらの挙動の起源と考えている。



図、磁化した Fe/W(110) 薄膜表面での O<sub>2</sub> 吸着スピン依存性[E<sub>0</sub>=0.27eV]。O<sub>2</sub> と Fe 薄膜多数スピンが反平行の際に吸着確率が高い。

### 参考文献

- 1) M. Kurahashi and Y. Yamauchi, Phys. Rev. Lett., 114, 016101 (2015).

## スピン偏極低エネルギー電子顕微鏡によるNi(110)表面上のグラフェンの観察

## Observation of Graphene on Ni(110) with Spin-Polarized Low Energy Electron Microscopy

鈴木 雅彦<sup>1</sup>、石田 暢之<sup>1</sup>、倉橋 光紀<sup>1</sup>、山内 泰<sup>1</sup>、藤田 大介<sup>1</sup>、安江 常夫<sup>2</sup>、越川 孝範<sup>2</sup><sup>1</sup> 物質・材料研究機構、<sup>2</sup> 大阪電気通信大学

SUZUKI.Masahiko@nims.go.jp

単層のグラファイトであるグラフェンは、その特異な電氣的、力学的、光学的、熱的な特性から、学術的にも新材料としての応用的な側面からも注目されている。グラフェンの作製には幾つかの方法があるが、炭素をドーピングした金属基板をアニールすると、表面上に炭素が偏析して容易にグラフェンを得る事ができる。基板にグラフェンとの格子整合性の良い Ni(111)を用いた場合、グラフェンが表面上にエピタキシャル成長し、大面積のグラフェンが成長する事が報告されている [1,2]。この様に、Ni(111)は結晶性の良いグラフェンを得る為の理想的な基板と言えるが、格子整合性の良さの結果、基板とグラフェンとの間の相互作用の影響も大きく、グラフェンの特性が変化する事が指摘されている。基板とグラフェンとの間の相互作用の影響を小さくする為に Au 等のインターカレーションは有力なアプローチであり、多くの研究が行なわれているが、Ni 基板であっても(111)以外の格子整合性が良くない表面であれば、相互作用の影響を小さくできる可能性がある為、興味深い。Ni(110)上のグラフェンについては、近年、PEEM 及び局所領域 PES による研究から、グラフェンは四角い島状に成長し、また、層数の異なる領域が存在する事 [3]、STM 及び LEED による研究から、結晶方位の異なる領域が存在する事 [4]等が報告されているが、各々、対象とするスケールが大きく異なり、とりわけ、サブミクロンスケールの情報は殆んどなく、層数や結晶方位の空間的な分布の詳細とそれらの関係については良く分かっていない。低エネルギー電子顕微鏡 (LEEM) は 10 nm オーダーの分解能で動画観察や暗視野像及び局所領域からの回折パターンの取得、さらに、コントラストのエネルギー依存性からグラフェンの層数が容易に特定できる事が示されており [5]、グラフェンの成長過程や結晶構造、層数を詳細に調べる為の優れた特長を備えている。本研究ではこの LEEM により Ni(110)上のグラフェンの観察を行なった。

炭素をドーピングした Ni(110)を 900 °C 程度でアニールすると、炭素は基板内部に完全に溶解しているが、温度を下げていくと、800 から 650 °C の間で表面上に炭素が偏析し、グラフェンが成長する。図はアニール温度を 1.2 °C/s で下げた後に室温で観察した画像である。成長過程における島同士の接合等の結果、複雑な形状となっている。グラフェンで覆われている領域のコントラストの違いは層数の違いによるものである。コントラストのエネルギー依存性から、1 層から 9 層以上までの多様な層数が存在し、1 層は島の端に接する領域に、7 層以上は島の中心付近に多く分布している事が分かった。暗視野像及び局所領域からの回折パターンから、島の内部における結晶方位の異なるドメインの分布についても明らかとなった。[1] M. Xu et al., ACS Nano 5, 1522 (2011). [2] G. Odahara et al., Surf. Sci. 605, 1095 (2011). [3] R. Kadowaki et al., e-J. Surf. Sci. Nanotech. 13, 347 (2015). [4] D. Usachov et al., Phys. Rev. B 78, 085403 (2008). [5] H. Hibino et al., Phys. Rev. B 77, 075413 (2008).

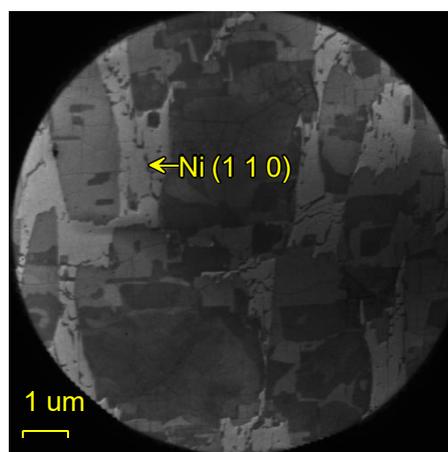


図1. Ni(110)表面上のグラフェンのLEEM画像。視野径：10 μm。明るい領域はNi(110)表面で他の暗い領域はグラフェンで覆われている。

## Time evolution of hydrogen permeation through grain boundary in stainless steel

N. Miyauchi<sup>1</sup>, T. Iwasawa<sup>2</sup>, Y. Murase<sup>3</sup>, S. Takagi<sup>2</sup>, and A. N. Itakura<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Research Center for Advanced Measurement and Characterization(AMC), National Institute for Materials Science(NIMS), 1-2-1 Sengen, Tsukuba, Ibaraki 305-0047, Japan

<sup>2</sup>Toho University, 2-2-1, Miyama, Funabashi, Chiba 274-8510, Japan

<sup>3</sup>Research Center for Structural Materials(RCSM), National Institute for Materials Science (NIMS), 1-2-1 Sengen, Tsukuba, Ibaraki 305-0047, Japan

miyauchi.naoya@nims.go.jp

The behavior of hydrogen in metals should be made clear to understand the mechanisms of hydrogen embrittlement and storage. To understand these phenomena, various hydrogen diffusion models have been proposed. We have observed the behavior of hydrogen in metals by visualizing sequentially spatial distributions of permeated hydrogen on the surface of stainless steel membrane.

The distributions of surface hydrogen were obtained using ions emitted by the method of desorption induced by electronic transition (DIET) process with the scanning electron microscope (SEM) [1][2]. The two-dimensional pulse counting system is synchronized with the scanning electron beam. The sample is SUS304 stainless steel, which has austenite structure with martensite dislocations caused by cold working. The diameters of austenite grains are 100  $\mu$  m. The thickness of membrane is 200  $\mu$  m. The back side of SUS membrane was exposed to hydrogen ( $2.5 \times 10^5$  Pa) and the permeated hydrogen on the opposite observation side was observed by DIET method. Fig. 1(a) and (b) are the secondary electron image and the difference permeated hydrogen map which is obtained by accumulating DIET ions at 473 K, respectively. A comparison of two kinds of image suggested that the hydrogen permeation depends on the crystal structure. There is also a difference in the distribution of hydrogen in one crystal grain, which is a difference in crystal orientation. In addition, we have measured the difference of hydrogen distribution on the surface depending on a time from the starting of hydrogen permeation. We detected hydrogen through the membrane sample in a shorter time, which predicted from the hydrogen diffusion coefficient of austenite stainless steel. The hydrogen distribution is concentrated due to the quick diffusion shows in the grain boundary part of the SEM image, indicating that diffusion at this position is fast. On the other hand, hydrogen distribution due to slow diffusion shows grain shape and grain structure, similar as fig 1(b).

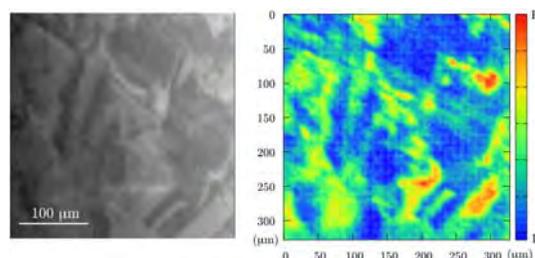


Fig.1: (a) SEM Image, (b) DIET image of hydrogen passed through stainless steel.

[1] N. Miyauchi, et al., J. Vac. Soc. Japan, 58 (2015) 387-391.

[2] N. Miyauchi, et al., Scripta Materialia 144 (2018) 69-73.

## Development of hydrogen gas sensor based on membrane-type stress sensor (MSS) technology

Taro Yakabe<sup>1</sup>, Gaku Imamura<sup>2</sup>, Genki Yoshikawa<sup>2</sup> and Akiko Itakura<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Research Center for Advanced Measurement and Characterization(AMC), National Institute for Materials Science(NIMS), 1-2-1 Sengen, Tsukuba, Ibaraki 305-0047, Japan

<sup>2</sup>International Center for Materials Nanoarchitectonics (MANA), National Institute for Materials Science (NIMS), 1-1 Namiki, Tsukuba, Ibaraki 305-0044, Japan  
yakabe.taro@nims.go.jp

Hydrogen gas is one of the most prospective carriers as a clean and sustainable energy. However, it can embrittle some materials, it is very difficult to handle one. Key technologies for hydrogen society are production, storage and transport and so on. Sensing technologies for hydrogen are important for a safe utilization. Various principals are researched for hydrogen sensing [1], a technique of a cantilever is one of the promising method [2]. In this time we applied a membrane-type stress sensor (MSS) to a hydrogen detection. The MSS is a unique device (Fig.1), it was optimized from a cantilever [3]. Figure 2 shows an experimental result in mixed gases of hydrogen and nitrogen. As the concentration of hydrogen in the mixed gas increases, the signal becomes stronger. We confirmed that this sensor responds from 5 ppm (0.0005%) to 40,000ppm (4%). It was found that this sensor was more sensitive than the conventional cantilever ones.

### References

- [1] T. Hubert et al., Sensors and Actuators B 157 (2011) 329.  
[2] S. Okuyama et al., Jpn. J. Appl. Phys. 39 (2000) 3584.  
[3] G. Yoshikawa et al., Nano Lett., 11 (2011) 1044.

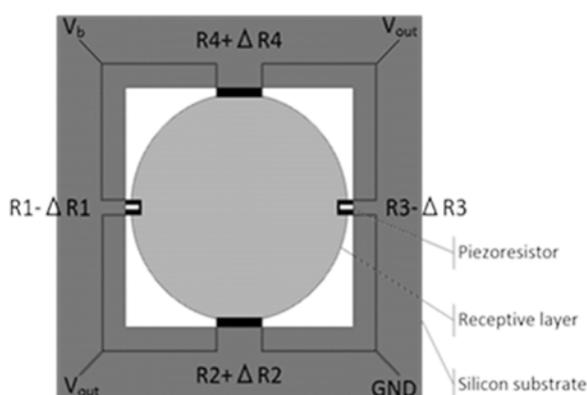


Figure 2 MSS is based on the piezo-resistive read-out integrated in the chip. The center circle with a Pd film is extended by hydrogen gas. Four piezo-resistive beams which compos a Wheatstone bridge detect the surface stress

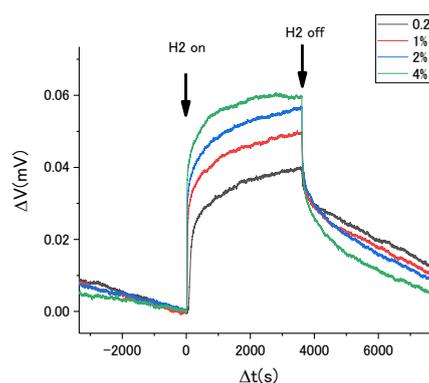


Figure 1 Output signals of hydrogen for hydrogen diluted by nitrogen.

## XAFS 解析における原子散乱の数理化： 物理モデルを使わない原子間距離の決定

Mathematization of atomic scattering in XAFS analysis:  
Determination of atomic distance without using physical model

石井真史

物質・材料研究機構 統合型材料開発・情報基盤部門 材料データプラットフォームセンター  
e-mail address: ISHII.Masashi@nims.go.jp

通常の XAFS 解析では、実験で得られた振動構造  $\chi(k)$  を複素フーリエ変換し、その結果に、局所構造を仮定したシミュレーションをフィットさせることで、原子間距離を決定する。すなわち、単純に実空間にフーリエ変換しただけでは厳密な動径分布関数 (RDF) は得られず、フィッティングによる補正が必要になる。ここでフィッティングに用いる局所構造モデルには任意性があり、XAFS 解析における最大の不確定要素となっている。本研究では、構造モデルを使わず数理的処理のみで、RDF とフーリエ変換の不整合の原因である位相シフトを補正し、実験結果から直接的に原子間距離を決定する方法を提案する。

本方法は、位相シフト  $\delta(k)$  を考慮した正弦波展開を使えば、RDF  $\phi(R)$  が

$$\phi(R) = \frac{1}{\sqrt{2}} \int_0^{\infty} \frac{k\chi(k)}{f(k, \pi)} \sin(2kR + \delta(k)) dk \approx \frac{1}{8} \sum_j \frac{N_j}{R_j^2 \sigma_j} e^{-\frac{2R_j}{\lambda}} \left( \frac{R - R_j}{2\sigma_j} \right)^2$$

となり、 $R_j$  を中心にして対称なガウス関数で表される事を使って位相補正を行う。つまり逆問題化し、解がガウス関数の特徴を最も良く示すように正弦波の位相を調整し、それを基底関数とする。尚この式で、 $f(k, \pi)$  は散乱振幅、 $\sigma_j$  はデバイワラー因子である。 $\delta(k)$  は  $ak + b$  で線形近似し、実際の逆問題で求めるのはこれらの二定数  $a$  と  $b$  とした。 $\delta(k)$  の線形近似の妥当性については[1]に述べられている。この流れをアルゴリズムとしてまとめたものが図 1 である。従来の解析と異なり、(1)複素三角関数ではなく  $\delta(k)$  を含む正弦波を基底関数とし、(2)FFT ではなく線形回帰により RDF を計算し、(3)その際に、評価関数を使って最適位相 ( $a$  と  $b$ ) を決定する。実際は、(1)から(3)を繰り返して、 $\phi(R)$  と  $\delta(k)$  を自己無頓着的に導く。この過程は、Gerchberg と Saxton の反復的位相回復法[2]と似ている。本提案手法では、従来の XAFS 解析において必須の局所構造モデルは使わない。これにより、いかなる化合物に対しても RDF が絶対的に定まる。図 2 は  $\text{Cu}_2\text{O}$  に対して本法を適用した結果である。Cu-O は  $1.79 \text{ \AA}$  と見積もられ (赤線)、既知の格子定数から求まる  $1.84 \text{ \AA}$  との差は  $0.05 \text{ \AA}$  に収まった。従来の複素フーリエ変換 (破線) の  $1.50 \text{ \AA}$  (Cu-O の真値  $-0.34 \text{ \AA}$ ) と比較して、格段に改善された。更に SPring-8 XAFS 標準試料データベース[3]に所蔵されている様々な化合物の XAFS スペクトルに本法を適用して、位相補正が数理的に良好に行えることを確認した。すなわち、通常の  $\delta(k)$  を無視したフーリエ変換では  $-25\%$  程度まで過小評価されるにもかかわらず、本手法では真値を中心に  $\pm 5\sim 6\%$  の原子間距離が得られた。

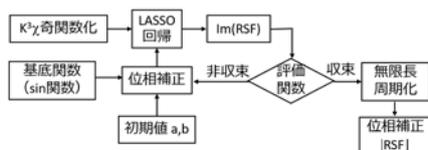


Fig.1 数理位相補正アルゴリズム

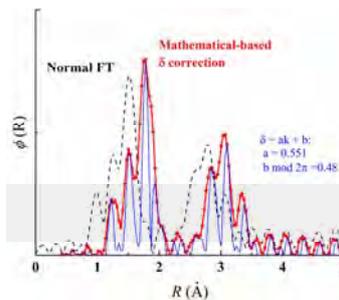


Fig.2  $\text{Cu}_2\text{O}$  への適用例

### 参考文献

- 1) 宇田川康夫編「X線吸収微細構造 XAFS の測定と解析」学会出版センター (1993) .
- 2) R. Gerchberg and W. Saxton, Optik (Stuttgart), 34, 275 (1972).
- 3) <https://support.spring8.or.jp/xafs/standardDB/standardDB.html>

## 教師なし機械学習を使った多成分結晶の X 線回折分析の試み

Trial for X-ray diffraction analysis of multicomponent crystal with unsupervised machine learning

石井真史\*

物質・材料研究機構 統合型材料開発・情報基盤部門 材料データプラットフォームセンター

e-mail address\*: ISHII.Masashi@nims.go.jp

材料開発における計測の位置づけは、単に物性値を得る受動的なものではなく、隠れた特徴の抽出、効率的な実験手順の提案、新たな知見の創出といった、より能動的なものに移行しつつある。マテリアルズ・インフォマティクスになぞられるならば「計測インフォマティクス」と称するのが相応しいだろう。本報告では計測インフォマティクスの一環として、特徴量抽出に基づく効率的な X 線回折線の分析法を提案する。

多成分からなる結晶の X 線回折は、各成分のピークが重なり合い煩雑化するが、その分離は経験や勘、地道な作業によってなされている。これは、ピーク一つ一つには *a priori* に化学情報が含まれていないことによるが、ピーク群に主成分分析 (Principal Component Analysis, PCA) を適用すれば、原理的に各成分に共通する特徴を抽出・可視化することが出来る。特徴が異なる成分毎にピークを分類できれば、結晶構造の特定が容易になり、解析が効率化される。しかし線形の PCA では、非線形の分散を持つ回折ピークに適用するには限界があり、非線形の分類法が必要になる。ここでは、変数を非線形写像し高次元ベクトル空間で PCA を行うカーネル主成分分析 (Kernel PCA) を用い、教師なし機械学習による成分分離を試みた。

今回試みた Kernel-PCA を使った XRD の解析スキームを、実際の結果と合わせて図 1 にまとめる。今回使用した試料は、セメント標準試料 (SRM 2686a) である。XRD で測定したデータを (a) ピーク毎に Lorentzian で自動フィットする。(Lightstone Origin 2018 を使用) (b) 各 Lorentzian から、回折角、半値幅、近似 4 次モーメント ( $\pm 1.5$  度で打ち切り)、ピーク強度-面積比を抽出し、(c) Kernel PCA (多項式カーネルを使用) で可視化分類する。我々は事前に試料に含まれる成分を知らないため、教師なし学習となる。(d) 分類されたピークから構造を特定する。この場合は、Alite(C3S) :  $3\text{CaO SiO}_2$  であった。(e) 残差について (a)-(d) を繰り返す。こうして、勘に頼らない系統的な成分分離が可能になった。

現在、(d) で抽出された XRD パターンからの結晶構造決定も、自動化を進めている。また、スペクトルの回帰も行うことで成分比が求まると期待される。更に、説明がつかない最終残差も、その特徴量の類似から、特定の成分に帰属させることができ、より精密な結晶モデルの構築が可能になると思われる。

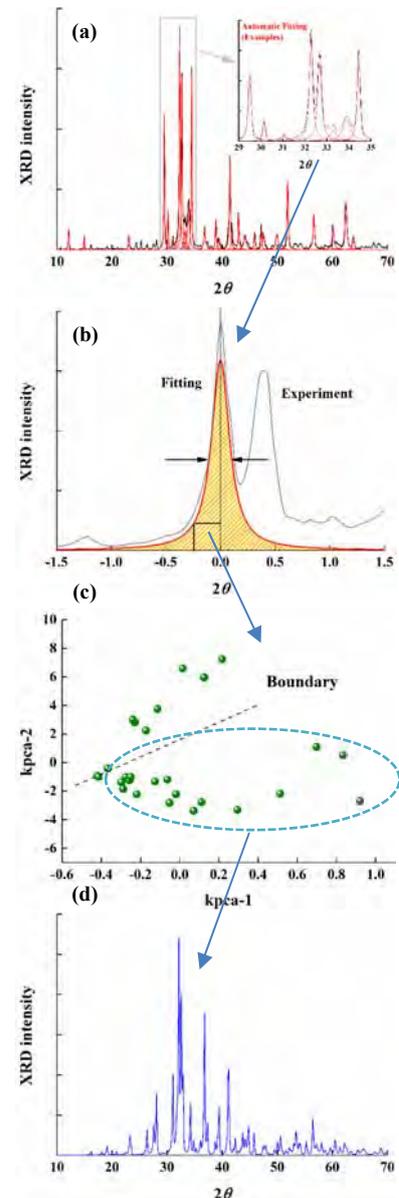


Fig. 1 Kernel PCAによる成分分離

## Development of integrated chip for high-speed data recording and transmission using topological reduction of big data

Martin Timms<sup>1</sup>, Anirban Bandyopadhyay<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Big Data Research Center (BDRC), International Institute of Invincible Rhythms (IIIR), Himachal Pradesh, Shimla, India, <sup>2</sup>Advanced Key Technologies Division, National Institute for Materials Science (NIMS), 1-2-1 Sengen, Tsukuba, Japan 305-0047

anirban.bandyo@gmail.com

### 1. Conversion of big data into a nested geometry

One of the most critical problems associated with big data is that the information content could change rapidly as a function of time, it is not possible to read all, analyze by writing & execute an algorithm. For the last decade we have been developing a new information theory that do not convert all information into a stream of bits, instead, converts all data into geometric shapes. When a big data change, we see it as a changing geometric shape. Currently we are trying to build an interface for commercial prototype.

### 2. Geometric language of time crystals

We have patented the protocol on how to self-assemble geometric shapes and predict the future of an event. Human bias in algorithm will be the greatest threat to humanity, as the big data would get bigger. For that purpose we have developed a metric of random choices that could analyze events and mathematically predict the future outcome. The objective of a scientific model is to predict future, scientists or engineers think all future outcomes and make a model to predict what is going to happen. However, there could be another way, generating a metric of randomness like astrophysics, instead of space-time, the metric would link events.

### 3. Figures and tables

We have understood the mechanism of nature's program-free analysis of the future by studying proteins, neurons, microtubules. These materials information processing via time crystal shows the ability of self-programming. Figure 1 shows how microtubule's time crystal looks like.

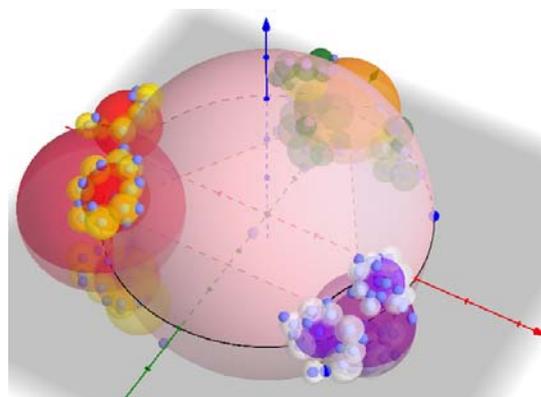


Figure 1. From the resonance band and phase shift of each resonance frequencies the time crystal structure of a single brain extracted microtubule is made. The diameter of a sphere represents the wavelength.

### 4. Conclusion and Future

We are designing various chips to advance the random event linking technology that we have filed for two patents. Our objective is to build an artificial brain that follows the principles of assembling the time crystals, a material without any matter.

### References

- 1) Universal Geometric-musical language for big data processing in an assembly of clocking resonators, Anirban Bandyopadhyay, Subrata Ghosh, Daisuke Fujita, JP-2017-150171.
- 2) Human brain like intelligent decision-making machine, Anirban Bandyopadhyay Subrata Ghosh, Daisuke Fujita, JP-2017-150173

## Designing fusion of dielectric & cavity resonator based ultra-low vibrational atomic resolution sensor

Pushpendra Singh<sup>1,2</sup>, Kanad Ray<sup>1</sup>, Daisuke Fujita<sup>2</sup> and Anirban Bandyopadhyay<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Amity University Rajasthan, Kant Kalwar, NH-11C, Jaipur Delhi Highway, Jaipur, Rajasthan 303007, India, <sup>2</sup>Advanced Key Technologies Division, National Institute for Materials Science (NIMS), 1-2-1

Sengen, Tsukuba, Japan 305-0047

anirban.bandyo@gmail.com

### 1. Coaxial sensor for the instant capture of ultra-low vibration from surfaces:

Normal sensors pump a signal to a material and probe the response. The sensor could be a nanowire made of metal that is hold at a higher potential so that the response from a material changes the probes potential. There could be another way of detecting a signal. Say we have a pair of probes, coaxial, so, one central wire (Pt) and another (Au) a hollow metallic cylinder, the gap in between is filled with glass or different insulating/semiconducting material [1]. Then, a pseudo band could be created due to the metallic pairs in the semiconducting region. This band could sense a material's emission at a very low power (femto-watt to atto-watt). Three active elements read three signals alone, and three in pairs.

### 2. Advantage and application of this probe:

We have been trying to develop new kind of scanners for imaging a surface or material by measuring the natural vibration of the material. Thus far we applied this probe measuring the natural vibration of proteins so that one could detect protein mutation and predict the onset of a disease much earlier. However, it could have significant applications in characterizing the topological insulators, specially revealing their surface properties. Topological materials are of current interest since geometric editing is more robust than matter.

### 3. Figures and tables:

In the Figure 1, we demonstrate a coaxial probe connected to an antenna for advancing our bio-STM with an antenna set up with an operational range of a wide frequency bandwidth.

### 4. Conclusion & Future:

We are changing the coaxial probe system with various filters and interface circuits for optimizing its operation, enhancing its sensitivity. Our target is to make it sense 1Hz to  $10^{12}$ Hz, and  $10^{-21}$ watt.

### References

- 1) S. Ghosh *et al*, Inventing a co-axial atomic resolution patch clamp to study a single resonating protein complex and ultra-low power communication deep inside a living neuron cell; J. Int. Neurosci.,15(4), 403-433 (2016).

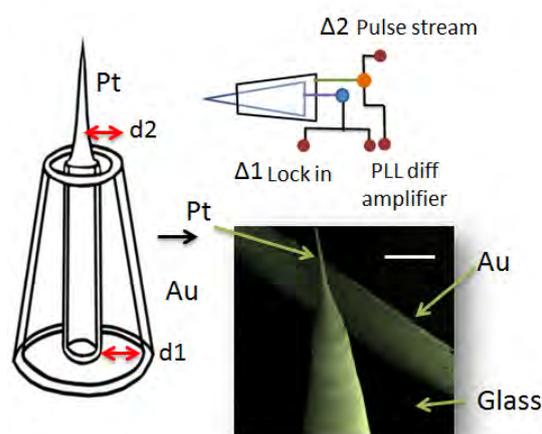


Figure 1. The current optimized design of a coaxial probe system for advancing the bio-STM operations. Here we show a simple basic probe, which were simulated using CST

## Time crystal based information processing technology for building advanced materials

Komal Saxena<sup>1,2</sup>, Soami Daya Krishnanda<sup>1</sup>, Daisuke Fujita<sup>2</sup> and Anirban Bandyopadhyay<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Dayalbagh Educational Institute, Dayalbagh, Agra-282005, Uttar Pradesh, India, <sup>2</sup>Advanced Key Technologies Division, National Institute for Materials Science (NIMS), 1-2-1 Sengen, Tsukuba, Japan  
305-0047

anirban.bandyo@gmail.com

### 1. Time crystal is the next frontier of materials science

Time crystal is like crystals of matter but not made of atoms, but phase cycle or clocks. How simplest biomaterials like virus or bacteria even amoeba cells process complex information without programming is still a mystery, artificial intelligence cannot replicate an ant. If we design a material that vibrates like self-assembled clocks, architecture of phase, it could process information by itself. This will begin a new generation of materials science, where without any programming the material would process information by vibrating like clocks [1]. Imagine in future, one designs property first in a computer for life-like materials.

### 2. Understanding & developing the design of new functional materials

Every matter vibrates at particular electromagnetic frequency, one could build database of materials, not by their composition of atoms and elementary measurement properties, composition of vibration could be another way of identifying the basic matters. For time crystal, we look into material that vibrate like a clock, or oscillates periodically. Several parts of the material, one inside another, like a fractal build these architecture of clocks. By learning from proteins and vibrating clocks, we are designing the key features of futuristic materials whose properties would be designed first as time crystal, matter will be synthesized last.

### 3. Figures and tables

Figure 1 shows time crystal structure of human brain. We are showing the brain because it is considered the most complex material and several global attempts are being made for replicating the human brain.

### 4. Conclusion and future

We are working on nano-brain, our primitive organic version of time crystal to convert it into a supramolecular architecture that carries out complex information processing. Eventually, we want to develop and material design protocol for a life like machine systems, that would run by themselves.

### References:

- 1) Reddy, S. et al, A Brain-like Computer Made of Time Crystal: Could a Metric of Prime Alone Replace a User and Alleviate Programming Forever? in *Studies in computational Intelligence* vol. 761 (1-44), Springer Nature Singapore Pvt. Ltd, (2018); ISBN:978-981-10-8048-7; <https://doi.org/10.1007/978-981-10-8049-4>



Figure 1. Time crystal architecture of entire human brain, phase architecture for all operations. We have taken all components from a real human brain (Rajat Jain, 25) who died in an accident and simulated all components of his brain structure (ack. UCSD).

## サブテーマ「表層化学状態計測における情報分離技術の開発と応用」 の進捗概要

Progress of information separation techniques for surface chemical analyses

吉川 英樹

物質・材料研究機構 先端材料解析研究拠点 表面化学分析グループ

YOSHIKAWA.Hideki@nims.go.jp

### 1. サブテーマの目的

表層領域は原子層から数十 $\mu\text{m}$ までの5桁のレンジ差がある物質空間の複合体であるため、X線、電子、イオンをプローブとした表層領域の化学計測ではレンジ毎の異なる情報が重畳する。そのため化学計測により物質材料の機能発現メカニズムを解明するには計測情報の分離技術が必要である。各深さレンジ毎に静的ならびに動的な化学状態情報の情報分離技術を開発することで、埋もれた界面を含む表層の化学状態・電子状態の定量解析およびその高速化を行う。

### 2. サブテーマの概要

サブテーマ内の個々のテーマの概要を図1に示す。いずれのテーマも放射光を含むX線、電子ビームおよびイオンビームを入射プローブや検出信号としている。これらは試料物質との相互作用が大きいため、試料計測時の情報深さが実験条件に依存して5桁もの差を生じてしまう。そのため情報深さを定量的に評価することが、表層領域の化学状態計測法におけるデータ解析の出発点となる。本発表では種々のプローブにおける情報深さの評価方法の最近の状況を概説し、特に硬X線光電子分光から50 eV以下の低エネルギーの二次電子に至る広帯域のエネルギー領域での電子を信号源とする情報深さの評価方法の進捗について紹介する。

情報深さの定量評価の次のステップとしては、スペクトル空間におけるスパースモデリングが、表層領域の化学状態に関するデータ解析および物性解釈のキー技術となるので、その技術開発についても進捗を概説する。

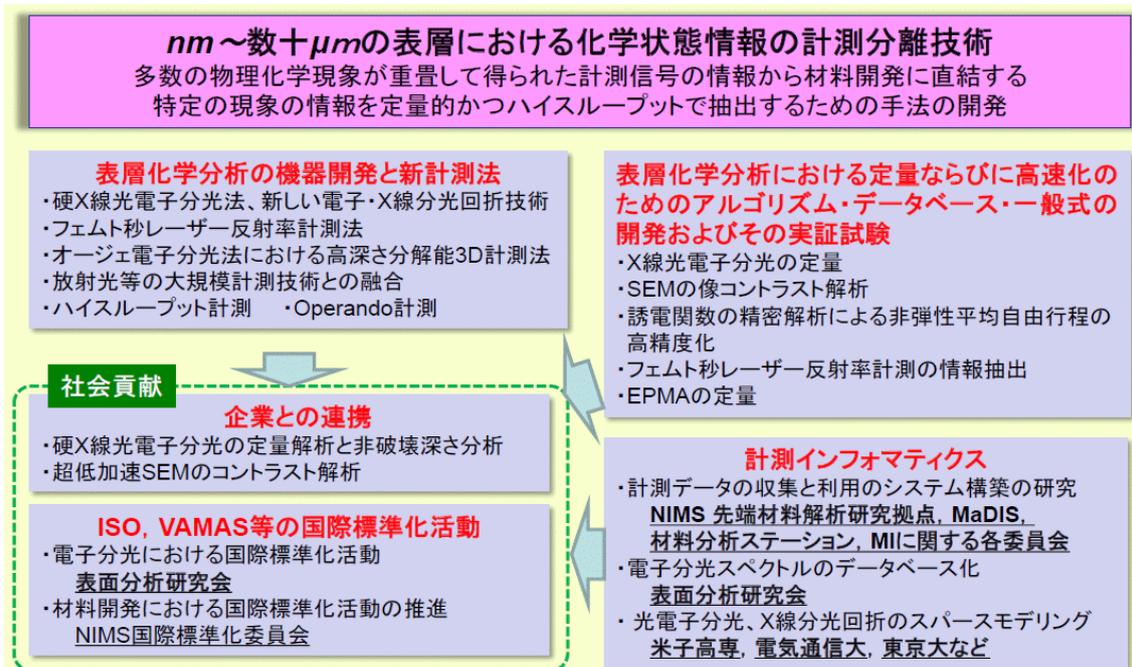


図1 サブテーマ「表層化学状態計測における情報分離技術の開発と応用」の概要

## 埋もれた界面物性評価のための超高速分光技術 II

## Ultrafast Spectroscopy on Buried Interfaces II

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。本年はフェムト秒レーザーパルスを用いた半導体表面およびヘテロ界面での音響フォノン発生および検出について報告する。音響フォノンパルスは複雑な組成の固体やナノ構造の力学的特性を評価したり、固体中に埋もれた物体や欠陥などを検出するソナーとしての応用が可能である。後者の目的には短波長高周波の音響フォノンが有利であるが、これまで達成された短波長の音響フォノンは金属ナノ構造を利用した表面音響波がほとんどで、三次元結晶中を伝播する短波長のフォノンを発生するのは困難であった。シリコン(Si)とガリウム燐(GaP)は格子定数が非常に近く、独マールブルク大グループによって欠陥のほとんどない界面の作成とその原子構造の電子顕微鏡観察が可能になっている[1]。われわれはこの界面を利用して、三次元半導体結晶中を伝播する超短音響パルスの発生と検出に成功した[2]。界面を光励起することにより界面で発生した音響パルスが GaP 表面に到達したタイミング  $t=L/v^{\text{GaP}}$  ( $v^{\text{GaP}}$  は GaP(001)方向の縦音響フォノンの速度) で、過渡反射率に鋭いスパイクが観測された(図1)。このスパイクの幅は 0.5 ps、実空間にすると 3 nm 程度と非常に短く、GaP/Si 界面での量相の混合の空間幅と同等である。この成果はシリコン構造中に埋もれた欠陥などを検出するナノソナーへの応用の可能性を開くものである。

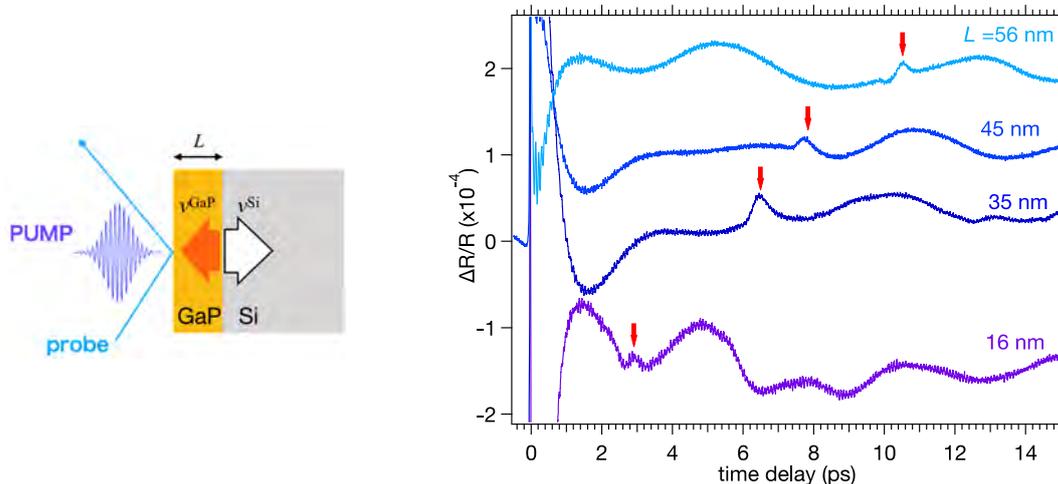


図1 左：ポンプ・プローブ反射測定におけるGaP/Si界面での音響パルス発生および検出の模式図。右：Si(001)基板上に異なる厚さ $L$ で成長させたGaP膜の過渡反射率。矢印は過渡反射率のスパイクを示す。

[1] A. Beyer, A. Stegmüller, J.O. Oelerich, K. Jandieri, K. Werner, G. Mette, W. Stolz, S.D. Baranovskii, Tonner, K. Volz, "Pyramidal Structure Formation at the Interface between III/V Semiconductors and Silicon," Chem. Mater. 28, 3265 (2016).

[2] K. Ishioka, A. Rustagi, A. Beyer, W. Stolz, K. Volz, U. Höfer, H. Petek, C.J. Stanton, "Sub-picosecond acoustic pulses at buried GaP/Si interfaces." Appl. Phys. Lett. 111, 062105 (2017).

## Data-driven analysis measurement technique

B. Da<sup>1</sup>, Z.F. Hou<sup>1</sup>, J.W. Liu<sup>1</sup>, H. Yoshikawa<sup>1</sup>, S. Tanuma<sup>1</sup><sup>1</sup> NIMS

e-mail DA.Bo@nims.go.jp

## 1. Introduction

Characterization techniques available for bulk or thin-film solid-state materials have been extended to substrate-supported nanomaterials, but generally non-quantitatively. This is because the nanomaterial signals are inevitably buried in the signals from the underlying substrate in common reflection-configuration techniques. Here, we propose a big-data driven measurement technique [1], inspired by the four-point probe technique for resistance measurement as well as the chop-nod method in infrared astronomy, to characterize nanomaterials without the influence of underlying substrate signals from four interrelated measurements.

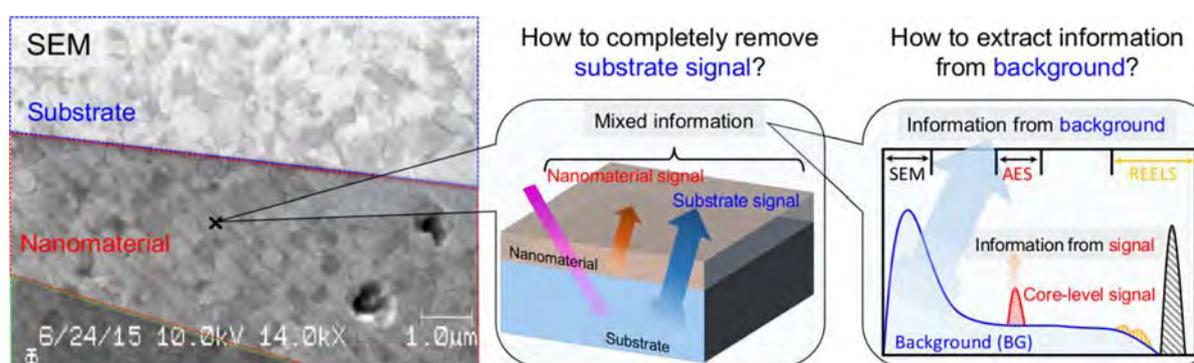


Figure 1. Two problems when using energy-filtered SEM for investigating substrate-supported nanomaterial which can be solved by proposed big-data driven measurement technique.

This technique is an attempt to introduce general informatics idea into measurement technologies to extract and reconstruct those incomplete information (latent information) of target material hidden in individual measurement into complete information with physical meaning (manifest information) by applying lessons learned from several interrelated measurements. Implementing this method in secondary electron (SE) microscopy, a SE spectrum (white electrons) associated with the reflectivity difference between two different substrates can be tracked and controlled. The SE spectrum is used to quantitatively investigate the covering nanomaterial based on subtle changes in the transmission of the nanomaterial with high efficiency rivaling that of conventional core-level electrons. The virtual substrate method represents a benchmark for surface analysis to provide “free-standing” information about supported nanomaterials.

## References

- 1) Da, B. *et al.* Virtual substrate method for nanomaterials characterization. *Nature Communication* **8**, 15629 (2017).

## 高分解能 REELS 装置の紹介

### Introduction to high resolution REELS apparatus

原田善之<sup>1</sup>、Da Bo<sup>2</sup>、吉川英樹<sup>1, 2</sup>

<sup>1</sup>NIMS 表面化学分析グループ、<sup>2</sup>MaDIS

HARADA.Yoshitomo@nims.go.jp

REELS (反射型 EELS) 装置は、数 keV の低加速電子を試料に入射し、表面で非弾性散乱された電子のエネルギー分布と強度を測定する表面分析装置である。電子入射による、価電子帯から伝導体への遷移による非弾性散乱電子は、弾性散乱電子から数 eV~数 10 eV 離れたところにプラズモンロスやバンド間遷移として現れる。表面敏感性が高く、チャージアップの影響を受けにくいことが知られている。そのため、薄膜の損失関数 (ELF) の見積もり、光学特性の決定などに適した測定方法である<sup>[1]</sup>。また、入射電子の加速電圧を変化させることで、非破壊に深さ方向のナノ構造を計測することも可能である。

しかしながら、従来の REELS 装置はエネルギー分解能が低く、ナローギャップ半導体や、水素のリコイルピーク<sup>[2]</sup>などは、弾性散乱電子のエネルギーの広がりの影響を受け、オーバーラップにより、精密な評価が出来づらかった。そこで、ショットキー型電子銃にリターディングウィーンフィルタ<sup>[3]</sup>を導入し、エネルギー分解能を向上させた REELS 装置の開発を行ったので、これを紹介する。

リターディングウィーンフィルタは、減速レンズを併用したウィーンフィルタであり、試料を照射するビームのエネルギー幅を 0.1 eV 以下とし、エネルギーアナライザーで光軸を曲げずに高エネルギー分解能の分析を可能とするモノクロメータとしての役割を担っている。

図 1 は、本装置を用いた弾性散乱ピークとその際取得された REELS スペクトルである。サンプルは、ステンレス基板上的 Cr の表面酸化膜を用いている。加速電圧を変化させることで、深さの異なる情報を得ることができることから、加速電圧を 4.0 kV から 0.5 kV まで変化させてスペクトルを取得している。その際の弾性散乱ピークの半値幅は、半球型エネルギー分析器の分解能を含めて約 0.2 eV と、ショットキー型電子銃のエネルギー幅約 0.7eV と比べて高エネルギー分解能化されている。REELS スペクトルからは、10 eV、20 eV、60 eV にピーク構造が確認できる。10 eV 近傍の表面成分が加速電圧とともに減少し、その他バルク成分には大きな変化はみられない。

当日は、これら測定スペクトルから、エネルギー損失関数、光学特性を求め、さらに誘電関数を求める方法について報告する予定である。

### 参考文献

- 1) H. Jin et al., J. Appl. Phys. **107**, 083709 (2010).
- 2) Yubero et al., Appl. Phys. Lett. **87**, 084101 (2005).
- 3) K. Tsuno, JSA. Vol.19 (2013) pp. 159-169.

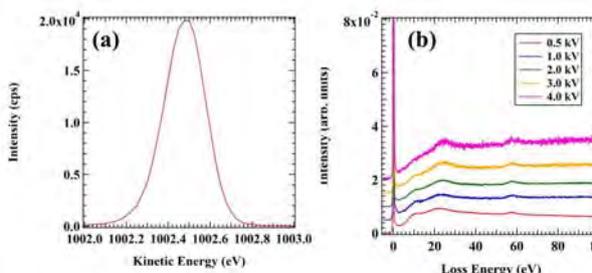


図 1 (a) elastic peak (b) REELS spectrum from Cr-O on SUS sub.

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>/Si 基板の分析Auger depth profiling analysis of HfO<sub>2</sub>/Si specimen using an ultra low angle incidence ion beam○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ニクス研究拠点 (MANA) 半導体デバイス材料グループ、<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

極低角度入射ビームオージェ深さ方向分析は、高傾斜試料ホルダーを用いて電子およびイオンの両者を試料表面から数度の非常に浅い角度で入射するスパッタ深さ分析法である<sup>1)</sup>。この計測法では、電子の極低角度入射はオージェ信号強度の増大ならびにバックグラウンド低減の効果があり、イオンのそれについてはアトミックミキシング層を抑制して深さ分解能の向上に大きく寄与する。本検討では本計測法を実用材料の評価に適用した場合の有用性について調べるために、HfO<sub>2</sub>/Si 基板の深さ方向分析を行い、得られたオージェデプスプロファイルの特徴的な形状をスパッタリングに起因するいくつかの要因で解析した内容について報告する。

## 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 HfO<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、フラットホルダーを用いて電子線 45°、イオン 51° の入射条件(試料表面からの角度)で測定を行う通常法と高傾斜試料ホルダーを用いて電子線 5°、イオン 7° の入射条件で測定する極低角度入射ビーム法の両法でデプスプロファイルを取得した。

## 3. 結果および考察

通常法(イオン加速電圧 0.5 kV)で測定した O KLL 界面プロファイルの深さ分解能は 2.2 nm であるのに対して、極低角度入射ビーム法(イオン加速電圧 2.0 kV および 3.0 kV)で測定した場合、その界面プロファイルは非常に急峻であり、深さ分解能は 0.9 nm および 1.5 nm と良好な結果が得られた。しかし、本検討で最も低損傷なスパッタ条件である極低角度イオン入射かつイオン加速電圧 0.5 kV でもスパッタリングによる HfO<sub>2</sub> の還元を抑制できなかった。

HfO<sub>2</sub> の還元は酸素の選択スパッタリングに因るものであり、その選択スパッタリングの程度はイオン入射角とイオン加速電圧に依存することがわかった。極低角度イオン入射条件では O KLL と Hf NVV のデプスプロファイルの強度比はイオン加速電圧に大きく依存し、イオン加速電圧が低いほど Hf よりも O が選択スパッタされやすいことがわかった。一方、一般的な入射角度条件では選択スパッタリングの程度はイオン加速電圧にはあまり依存しなかった。そして、イオン入射角度の違いによる選択スパッタリングの程度の差は、そのスパッタリングモデルの違いに因ると推定した。

O KLL デプスプロファイルは界面付近において選択スパッタで減少した酸素強度の部分的な回復と Hf NVV オージェスペクトル形状変化に見られる再酸化を示すことがわかった。その要因はイオンスパッタにより界面付近に存在する拡散層が分解されることによって生じる酸素に関係していると考えられる。

また、本計測法ではイオンビーム照射により HfO<sub>2</sub> 中の重元素 Hf が Si 基板へ入り込む反跳注入の影響が非常に少ない測定を実現できると考えられる。

## 参考文献

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

## Active Shirley 法を使った XPS スペクトル分解の 自動化アルゴリズムの進展

Development of the automated algorithm of the peak separation of XPS spectra  
by the Active Shirley method

篠塚 寛志<sup>1</sup>、吉川 英樹<sup>1</sup>、村上 諒<sup>2</sup>、仲村 和貴<sup>2</sup>、陰山 弘典<sup>2</sup>、田中 博美<sup>2</sup>、吉原 一紘<sup>3</sup>

<sup>1</sup> 物質・材料研究機構、<sup>2</sup> 米子工業高等専門学校、<sup>3</sup> シェンタオミクロン

SHINOTSUKA.Hiroshi@nims.go.jp

XPS の定量分析においてはバックグラウンドの任意性が大きく影響してくる。バックグラウンド推定には通常 Iterative Shirley 法[1]が広く用いられているが、解析者が任意に決めるエネルギー範囲に強く依存する。それに対して、Active Shirley 法[2]はバックグラウンド推定とピーク最適化を同時に行う手法で、バックグラウンドの任意性を低減して安定した解を得ることができる。この機能は COMPRO12 にも組み込まれているのだが[3]、良い解析結果が得られるものがある一方で、正しく解析できない例も見つかっている。そこで、実装されている Active Shirley 法のアルゴリズム全体を見直し、初期バックグラウンドの自動選出、スムージング点数の自動調整、解析範囲の自動調整といった大幅な改良を加え、より実用的になった Active Shirley 法を開発した。

COMPRO12 に搭載されている Active Shirley 法には、実装したアルゴリズムに問題があった。実測の XPS スペクトルにはノイズが乗っており、ピークを検出するためにはスペクトルにスムージングを掛ける必要がある。今までのアルゴリズムでは、ある固定値のスムージング点数で扱うことしかできなかったため、適切なスムージング点数を解析者自身が手作業で調整しなければならぬという課題があった。

新しいアルゴリズムはスムージング点数の自動調整機能を持っている。スムージング点数を小さな値から大きな値まで総当たりして、それぞれ極小点の探索、解析範囲の調整、Iterative Shirley 法による初期バックグラウンドの推定、ピーク検出、ピークの最適化（有限回数）まで行う。それらのうちカイ二乗値が最も小さいときのスムージング点数を採用する方針とした。その後、Levenberg-Marquardt 法に基づいてピークパラメータやバックグラウンドの最適化を行い、フィッティング結果を得る。

結果、従来の Active Shirley 法では不適切な解析結果になっていたスペクトルに対しても、新しい方法ではもっともらしい解析結果を得ることができた。例として Ni3p スペクトルの解析結果を示す。

なお、今回開発した新しい Active Shirley 法は、近日 COMPRO に搭載される予定である。

### 参考文献

- [1] A. Proctor, and P. M. A. Sherwood, *Anal. Chem.* **54**, 13 (1982).
- [2] 松本凌, 西澤侑吾, 片岡範行, 田中博美, 吉川英樹, 田沼繁夫, 吉原一紘, *J. Surf. Anal.* **22**, 155 (2016).
- [3] 吉原一紘, *J. Surf. Anal.* **23**, 138 (2017).

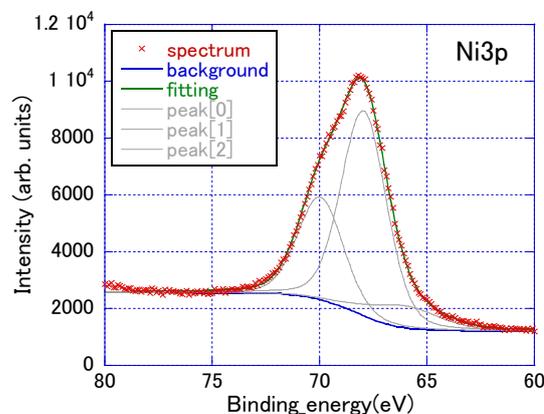


図1 Ni3p スペクトルの解析例

## 1 次元, 2 次元計測データの蓄積状況

Present status of 1- and 2- dimension measurement data registry in DPFC, MaDIS

古市 昌弘<sup>1</sup>, 長尾 浩子<sup>1</sup>, 安福 秀幸<sup>1</sup>, 荻原 俊弥<sup>1</sup>, 西尾 満章<sup>1</sup>, 岩井 秀夫<sup>1</sup>,  
木本 浩司<sup>1</sup>, 鈴木 峰晴<sup>1</sup>, 吉川 英樹<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 国立研究開発法人 物質・材料研究機構

FURUICHI.Masahiro@nims.go.jp

### 1. 概要

計測データのデータ科学分野での活用のため、計測データの蓄積が必要とされている。しかし、一般的に計測機器から出力される計測データはバイナリファイルとなっており、解析ツールを有しない研究者が計測データを理解することは困難である。DPFC データ収集グループでは 1 次元、2 次元での計測データの可読化を行う Web システムを構築(P39 で発表)し、XPS スペクトル、AES スペクトル、EPMA-WDS スペクトル、STEM/EELS/TED データの蓄積を進めているので、その状況を紹介します。

### 2. データの蓄積状況

1 次元のデータとして XPS、AES、EPMA-WDS スペクトルの計測データから、計測生データの可読化を Web システム上で行うことを可能とした。2018 年 1 月 20 日時点で XPS、AES、EPMA-WDS スペクトル各々で約 20、740、15 個のデータを登録している。2 次元データは STEM/EELS/TED のデータの変換を可能とした。

### 3. 可読化、グラフ化の流れ

計測生データのテキスト変換、構造化 csv ファイル変換、グラフ化、再現実験に必要なパラメータの抽出を Web システム上で自動的に行い、各々の計測装置付属の解析ツールで得られた情報と同等の情報が得られていることを確認した。可読化、グラフ化の流れを図 1 に示す。ポスターでは自動変換システムの動作、登録されたデータの表示などを紹介する。

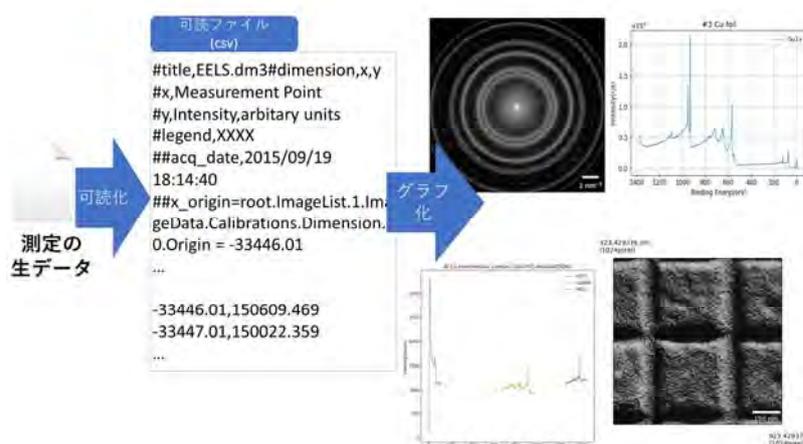


図 1 可読化、グラフ化の流れ

### 用語説明

- 1) XPS:X 線光電子分光法
- 2) AES:オージェ電子分光法
- 3) EPMA:電子線マイクロアナライザ
- 4) WDS:波長分散型 X 線分光器
- 5) STEM:走査透過電子顕微鏡
- 6) EELS:電子エネルギー損失分光法
- 7) TED:透過電子回折法

## 計測データの蓄積フォーマット試行案

Trial concept of measurement data registry format in DPFC, MaDIS

長尾 浩子<sup>1</sup>、古市 昌弘<sup>1</sup>、渡邊 勝己<sup>2</sup>、矢藤 幸治<sup>2</sup>、鈴木 峰晴<sup>1</sup>、吉川 英樹<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 物質材料研究機構、<sup>2</sup> アルバック・ファイ株式会社

NAGAO.Hiroko@nims.go.jp

### 1. 概要

実験やシミュレーションにより得られるデータの形式は、実験装置やソフトウェアに依存していることが多く、そのままではそのデータを第三者が活用することは困難である。一方、データ活用するためには蓄積するデータにメタデータなどを付加する必要があるが、実験者がメタ情報を登録するには手間がかかり、手作業で入力する場合にはミスも発生する。そこで、実験装置が出力するデータから自動的にメタ情報の取得と、第三者が理解できるレベルへの可読化、可視化などを行い、実験者の負担を減らしつつ利活用しやすいデータ蓄積システムの運用を試行している。また、電子ラボノートへの入力手段の一つとして音声入力の検討を行っている。

### 2. システムの構成

本システムは WEB アプリケーションとして動作し、データ登録、表示、メタ情報入力、データ間の紐づけなどは WEB 上で行う。データ登録を行うと、実験装置データの形式を自動的に判別し、適切なプログラムを用いてテキスト変換、フォーマット処理、可視化、データ登録までを一括して行う。実験装置独自の用語を第三者が理解可能な用語に紐づけた上で、再現実験や検索の観点から重要な用語を分野ごとに選出して共通語彙にマッピングし、主要パラメータとする。主要パラメータの中でメタ情報として利用できるものはメタデータ領域に登録する。一部の分析法に関しては、装置メーカーの協力による自動化処理が組み込まれている。

登録したデータは、WEB 上でデータ間、試料との紐づけ、アノテーション（例えば、電子ラボノート）を追加することができる。また、音声を利用した入力を実装することで、実験のリアルタイム情報を記録することも可能となる。これらの情報付加により登録データがより有用なデータとして活用できる。



図1 データ登録の概念図

### 3. 検索・ダウンロード機能

登録したデータはアプリケーション上から検索することができる。メタ情報の項目名と値から検索を行い、結果は画像と登録データの一覧で表示する。また、データは詳細ページへのリンクが張られ、データ間で紐づけされた関連ファイル情報や試料情報、アノテーションなども一覧で閲覧することができる。また、ユーザー情報などへのリンクも備えている。可視化されたデータは、元となる数値データとその数値データを可視化するためのツールとのセットで登録され、WEB 上で変換処理過程を追跡することができる。ダウンロード機能を備え、可視化したグラフやデータセットなどをダウンロードすることが可能である。ポスターではそれらの現状を紹介する。

## 固液界面その場計測法の開発とエネルギー材料への応用

Development of in situ characterization techniques and their applications for energy materials

Takuya Masuda

増田卓也<sup>1</sup><sup>1</sup> 物質・材料研究機構 先端材料解析研究拠点/ナノ材料科学環境拠点

masuda.takuya@nims.go.jp

## 1. 緒言

金属表面上に異種金属を析出させると、格子ミスマッチングおよび電子状態の変化が起こり、基板および析出金属のいずれとも異なる触媒活性が得られることが知られている。特に、Au(111)表面上にアンダーポテンシャル析出 (UPD) された Pd 単原子層は、Au(111)表面の原子配列を反映して配置されるため、原子間距離が通常の Pd 結晶より数%伸びた状態となっており、メタノール酸化および酸素還元反応に対して、Au および Pd のいずれとも異なる、優れた触媒活性を示す<sup>1-3</sup>。本研究では、Au(111)表面上に形成した Pd UPD 単原子層について偏光全反射蛍光 (PTRF-) XAFS 測定<sup>4,8</sup>を行うことにより、酸素還元反応時における表面構造決定を試みた。

## 2. 実験

Au(111)単結晶電極を水素炎によりアニールした後、Pd の析出が起こらない電位に保持した状態で塩化パラジウム錯体を含む過塩素酸水溶液と接触させ、電位を負方向に走査した。UPD ピークの直後、バルクの Pd 析出 (オーバーポテンシャル析出; OPD) が開始する直前まで電位を走査することにより、Pd UPD 単原子層を構築した。高エネルギー加速器研究機構のビームライン PF-AR NW 10A において、この試料の Pd K edge について PTRF-XAFS 測定を行った。

## 3. 結果

p および s 偏光配置によって得られた EXAFS 振動をフーリエ変換し、カーブフィッティングすると、両者の局所構造に顕著な違いが観察された。s 偏光では Pd-Pd 結合が支配的に観察され、結合距離は通常の Pd 結晶における Pd-Pd 結合より長く、Au 結晶における Au-Au 結合とおよそ一致する長さとなった。これは Pd 原子が下地の Au(111)-1 × 1 構造と一致した原子配置で析出したということを示している。一方、p 偏光においては、通常の Au 結晶における Au-Au 結合より短く、Pd 結晶における Pd-Pd 結合より長い結合距離で Pd-Au 結合が観察された。このような Pd 結晶とも Au 結晶とも異なる原子配列が電子状態をチューニングし、それぞれの単体とは異なる、優れた触媒活性を発現しているものと考えられる。結果の詳細については当日報告する。

## 参考文献

- 1) H. Naohara, S. Ye, K. Uosaki, *J. Phys. Chem. B* **102**, 4366 (1998).
- 2) H. Naohara, S. Ye, K. Uosaki, *J. Electroanal. Chem.* **500**, 435 (2001).
- 3) M. Takahashi, Y. Hayashi, J. Mizuki, K. Tamura, T. Kondo, H. Naohara, K. Uosaki, *Surf. Sci.* **461**, 213 (2000).
- 4) T. Masuda, H. Fukumitsu, S. Takakusagi, W.-J. Chun, T. Kondo, K. Asakura, K. Uosaki, *Adv. Mater.* **24**, 268 (2012).
- 5) T. Masuda, K. Uosaki, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **221**, 88 (2017).
- 6) T. Masuda, Y. Sun, H. Fukumitsu, H. Uehara, S. Takakusagi, W.-J. Chun, T. Kondo, K. Asakura, K. Uosaki, *J. Phys. Chem. C*, **120**, 16200 (2016).
- 7) T. Masuda, K. Uosaki, Chapter 6, "Novel In Situ Techniques", *Electrochemical Science for a Sustainable Society A Tribute to J.O'M Bockris*, Springer International Publishing, 2017, 147-174.
- 8) T. Masuda, T. Kondo, K. Uosaki, Section 5.13, "Solid-Liquid Interfaces", *XAFS Techniques for Catalysts, Nanomaterials, and Surfaces*, Springer International Publishing, 2016, 505-525.

## 高精度高感度電子顕微鏡法とその場計測手法の開発と材料展開

### Advanced Electron Microscopy for High-Sensitivity and In-Situ Material Characterization

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 www.nims.go.jp/AEMG/

#### 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。本年度は計測手法の開発を進めるだけではなく、材料への展開においても成果が得られている。以下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

NIMS ではこれまでその場計測に必要な様々な試料ホルダー群を開発してきた。ガス導入・高温その場観察や、MEMS 通電試料ステージ、プラスチック製低ノイズステージ、非暴露通電ステージなど、研究対象や材料研究者のニーズに対応しながら開発を進め(三石・吉川・橋本・木本ほか)、電池関連材料や触媒関連材料で成果が得られている。試料走査型共焦点電子顕微鏡法(Scanning Confocal Electron Microscopy: SCEM)は試料ホルダーを利用した NIMS の独自技術で、これまで 3次元観察技術の開発と触媒材料への展開を行ってきた。入射プローブでは無く試料を走査する発想は、高精度(0.04%)の格子定数計測をマッピングする新たな計測手法に発展している[1]。さらに SCEM を発展させ 4D データを取得する 4D-SCEM の検討を行っている(竹口・三石・橋本ほか)。

ローレンツ顕微鏡法は、極微小の磁区構造の解析手法として我々が長年コアコンピタンスとして発展させ、Skyrmion の世界初の観察などの成果を得てきた。本年は球面収差補正とモノクロメーターを組み合わせるサブナノメーターの空間分解能で磁区を観察することに成功している[2](長井ほか)。

電子顕微鏡の精度や感度を向上させる試みは、NIMS 独自のソフトウェアの開発などにより行ってきた。特に本年度 GaN 評価基盤領域との協力により新規絶縁膜の発見につながったのは NIMS の計測手法が直接材料開発に結びついた例である[3](三石・木本ほか)。そのほか定量精度を向上させるための収差計測方法(NIMS 特許)を球面収差補正装置に用い、装置の安定性を計測した結果なども報告した[4](木本ほか)。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。データ科学を活用し、物理的に意味がある統計情報を抽出する研究も進めている(上杉ほか)[5]。

#### 3. 他サブテーマとの連携

先端計測プロジェクト全体として、計測インフォマティクス構築に向けてサブテーマ間で連携している。特に本年度は STEM, EELS, 回折図形に関するメタデータについて、データプラットフォームセンターと綿密に連携を進めた。また表面サブテーマの LaB<sub>6</sub> ナノチップ研究に係り、従来の電子銃のエネルギー分布等に関するデータ提供なども行っている。

1) Bekarevich R. Mitsuishi K., et al. Proceedings of EDGE2017 (2017) P053; Microscopy (accepted)

2) Nagai T., Kimoto K., et al., Phys. Rev. B. Rap. Comm. **96** (2017) 064511.

3) Mitsuishi K., Kimoto K., et al., Jpn. J. Appl. Phys. Rap. Comm. **56** (2017) 110312.

4) Kimoto K. and Ishizuka K., Ultramicroscopy **180** (2017) 59. 特許第 4942000 号.

5) Uesugi F., Mitsuishi, K. Koshiya S. Kimoto K., Proceedings of EDGE2017 (2017) P050.

## 収差補正ローレンツ顕微鏡法による 磁気微細構造のサブナノスケールイメージング

Sub-nanoscale imaging of magnetic fine structures using aberration-corrected Lorentz microscopy

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て、磁気微細構造をサブナノスケールで実空間観察することを試みた<sup>1)</sup>。

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 に本方法を用いた希土類金属ジスプロシウム(Dy) の 127 K における観察結果を示す。幅 3 nm 程度の孤立した強磁性単一ドメインである磁気ソリトンがヘリカル磁性相と共存していることが確認できる。無磁場下で形成される磁気ソリトンは本方法により初めて実空間において観察された。また、中性子回折実験により示唆された Dy における磁場誘起磁気相分離が本方法により実空間観察され、ナノスケールの相分離組織を実空間で捉えることができた。

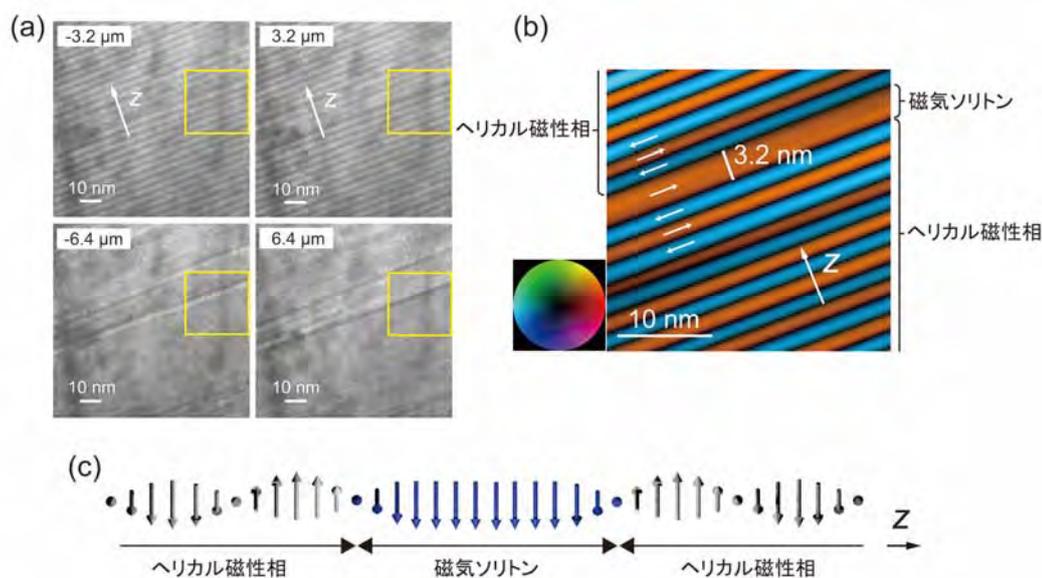


図 1 (a) 今回開発した収差補正ローレンツ顕微鏡法を用いて、127 K において異なるデフォーカス ( $\pm 3.2 \mu\text{m}$ ,  $\pm 6.4 \mu\text{m}$ ) で観察されたジスプロシウムのローレンツ像。(b) 黄色線で示した領域の面内磁化分布。(c) ヘリカル磁性相と共存する磁気ソリトンの磁気構造の模式図。

### 参考文献

- 1) T. Nagai, K. Kimoto, K. Inoke, and M. Takeguchi, Phys. Rev. B **96**, 100405(R) (2017).

# ポリオール水溶液のポリアモルフィズム： 実験による液液臨界点の位置の予測

Experimental estimation of liquid-liquid critical point for the polyol aqueous solutions

鈴木 芳治

物質・材料研究機構 (NIMS)

SUZUKI.yoshiharu@nims.go.jp

## 1. はじめに

近年の非晶質氷及び過冷却水の研究は、「水に2つの液体状態 (low-density liquid :LDL と high-density liquid :HDL) が存在し、2つの液体に関係した液液臨界点 (liquid-liquid critical point :LLCP) が存在する」可能性を指摘している。LLCP 近傍で生じる2つの水の状態の揺らぎが低温で起こる水の奇妙な物性の一因と考えられている。このLLCP 付近の揺らぎの影響は、純水だけではなく水溶液の振る舞いにも及ぼすだろう。しかし、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与える影響についてはほとんど理解されていない。本研究では、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与える影響を調べるために、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に伴う体積変化を精密に測定し、溶媒水のポリアモルフィックな状態変化の濃度依存性・溶質依存性からLLCPの位置を実験的に予測し、その結果について議論する。

## 2. 実験方法

試料としてエマルジョン化されたエチレングリコール (EG)、グリセロール、エリトリトール、キシリトール、ソルビトール水溶液 (溶質濃度  $x=0.02\sim 0.15$  モル分率) が用いられた。低濃度水溶液を均質な高密度ガラスにするために、試料は室温でピストン・シリンダー圧力発生装置を用いて0.3GPaに加圧され、液体窒素で77Kに急冷 (冷却速度 $\sim 40$  K/min) された。高密度ガラス化した試料は温度一定で加圧・減圧 (0.01 $\sim$ 0.60 GPaの圧力領域) され、ポリアモルフィック転移に伴う試料の体積変化が精密に測定された。体積測定は135 $\sim$ 155Kの温度領域で行われた。

## 3. 結果と考察

体積の加圧曲線と減圧曲線の差を1気圧の体積で規格化した $\Delta V_0(P)$ を求め、その濃度・温度依存性を求めた。(図1) 濃度の増加とともにポリオール水溶液ガラスの $\Delta V_0(P)$ の最大値は小さくなり、その位置は低圧側にシフトした。図1の145KのEG水溶液の場合、 $x=0.14$ 以上の濃度で $\Delta V_0(P)$ はほぼ平坦になり、ポリアモルフィック転移を示さない。これは $x=0.14$ 付近にLLCPが存在することを暗示している。 $\Delta V_0(P)$ の濃度依存性の解析から、145KのEG水溶液のLLCPの位置を $x=0.145$ 、 $P=0.055$  GPaと決定した。同様に他のポリオール水溶液のLLCPの位置を見積もった。また、図1は、溶質濃度の増加とともに1気圧、145KのEG水溶液の溶媒状態がLDLライクからHDLライクな状態に連続的に移り変わっていることを示唆している。

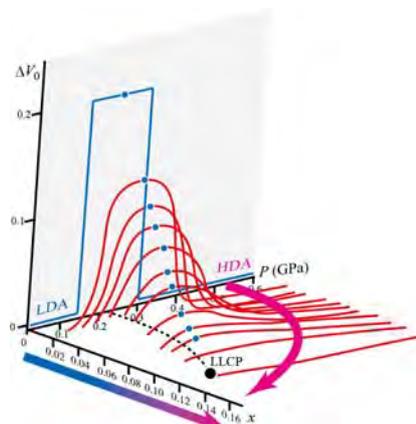


図1 EG水溶液 (145K) の溶媒水のポリアモルフィックな状態図

## 参考文献

- 1) Y. Suzuki, O. Mishima: J. Chem. Phys., **141**, 094505 (2014).
- 2) Y. Suzuki: J. Chem. Phys., **147**, 064511 (2017).

## 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 II

Improvement of effective solid angle using virtual-pivot holder and large EDS detector II

越谷翔悟<sup>1</sup>、木本浩司<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 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、ナノメートルサイズの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の X 線スペクトルを取得できるため、定性・定量元素分析の汎用技術となっている。近年、大面積あるいは複数の EDS 検出器を用いて高い検出立体角が達成されているが、実効的な検出立体角は試料ホルダや試料自身のシャドウイングの効果のために低下してしまう。検出器配置の最適化による実効立体角向上について先行研究が行われている<sup>1,2)</sup>が、依然としてシャドウイングは高効率検出を妨げる問題であった。本報告では、大面積(100 mm<sup>2</sup>) EDS 検出器と Virtual-pivot holder<sup>3)</sup> を組み合わせて用いることにより、実効検出立体角を向上することを目的とする<sup>4)</sup>。

### 2. 実験方法

実験には、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)を用いた。試料は、Ar イオン研磨により作製した NiO 単結晶試料(Single crystal NiO; ●, ■)および市販(Ted Pella Inc. 社製)の NiO 多結晶試料(NiOx; ×, ▲)を用いた。これらの試料を、通常の実験用試料ホルダ(Standard holder; ●)と試料保持部分の形状と材質を最適化したホルダ(Virtual-pivot holder; ■, ×, ▲)に設置して X 線スペクトルを測定し、試料膜厚とプローブ電流を別に計測することにより、実効検出立体角  $\Omega_{\text{eff}}$  に換算した。また、シャドウイングとシステムノイズの傾斜角依存性についても計測を行った。

### 3. 結果

図 1 に、種々の試料ホルダと試料の組み合わせにより測定・換算を行った、 $\Omega_{\text{eff}}$  の試料傾斜角度依存性を示す。ホルダ形状の最適化により、試料傾斜角度範囲  $-25^\circ < \alpha < -15^\circ$  において  $\Omega_{\text{eff}}$  が顕著に向上すること(●→■)が明らかとなった。また、試料自身によるシャドウイングの影響(■↔×)を確認した。さらに、試料形状の最適化を行うことにより、シャドウイングフリーの計測(▲)を実現した。これらの結果は、大面積 EDS 検出器と Virtual-pivot holder の組み合わせが、高効率の X 線スペクトル計測に有効であることを示している。当日は、試料ホルダ材質にプラスチックを用いることでシステムピークを低減した結果についても発表する。

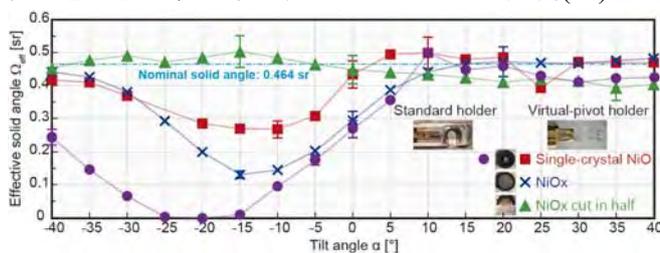


図 1 種々の試料ホルダと試料の組み合わせによる  $\Omega_{\text{eff}}$  の試料傾斜角度依存性。

### 参考文献

- 1) N.J. Zaluzec, Microsc. Microanal. 20 (2014) 1318. 2) W. Xu et al., Ultramicroscopy 164 (2016) 51.
- 3) S. Hata et al., Ultramicroscopy 111 (2011) 1168. 4) S. Koshiya and K. Kimoto, Micron 93 (2017) 52.

## トポロジカル絶縁体ナノシートの成長と評価

Growth and characterization of topological insulator nanosheets

吉川 純<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 物質・材料研究機構

KIKKAWA.Jun@nims.go.jp

### 1. はじめに

3次元トポロジカル絶縁体は、バルクの電子構造としてはエネルギーギャップを持つが、表面はギャップレスの金属状態であり、ヘリカルにスピン偏極した表面電子に由来する物性が注目を集めている。<sup>1)</sup> 代表的な3次元トポロジカル絶縁体として、セレン化ビスマス ( $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ) やテルル化ビスマス ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) などがある。X (=Se, Te) 原子層と Bi 原子層が交互に A-B-C-A-B 積層した5原子層の構造単位を quintuple layer (QL) と呼び、バルク  $\text{Bi}_2\text{X}_3$  では各 QL がファンデルワールス力で結合して層状構造を形成している。6QL 以下に薄膜化した  $\text{Bi}_2\text{X}_3$  では、バルクとは異なる電子構造を持つとの報告がある。<sup>2)</sup> 一方で、薄膜化  $\text{Bi}_2\text{X}_3$  はプラズモニクス材料としての注目も集めている。<sup>3)</sup> 本研究では、薄膜化  $\text{Bi}_2\text{X}_3$  の電子構造を実験的に明らかにする目的で、 $\text{Bi}_2\text{X}_3$  ナノシートの作製と走査型透過電子顕微鏡法 (STEM) を用いた電子エネルギー損失分光 (EELS) 計測を行った。

### 2. 実験方法

$\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ナノシートは物理気相成長法によって作製した。原料には  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  粉末 (純度 99.99%、高純度化学) を用いて、非晶質薄膜またはポーラス薄膜上へ成長させた。光学顕微鏡 KH-1300 (Hirox) と原子間力顕微鏡 SPA-400 (Hitachi High-Tech.) を用いて生成物の形態と厚さを調べ、モノクロメータを搭載した透過電子顕微鏡 Titan Cubed (Thermo Fisher Scientific.) を用いた STEM-EELS 計測を行った。

### 3. 結果

成長したナノシートは三角形や六角形の薄膜で、長さは数十 nm~数  $\mu\text{m}$  と分散していた。原子間力顕微鏡観察の結果、厚さは5~15 QL 程度であることがわかった。電子回折の結果、六方晶 c 軸方位が下地の非晶質薄膜に対して面直に成長していることを確認した。非晶質薄膜上に成長したナノシートを直接 STEM-EELS 計測する場合、非晶質薄膜由来の EELS 信号の識別と差し引きが解析上の問題となる。一方で、ポーラス膜を用いて真空中に架橋したナノシートを気相成長することにも成功した。これにより、成長基板 (非晶質膜) からの転写無しで、ナノシート由来のみの EELS 信号を取得できるようになった。STEM-EELS 計測から、ナノシートのエッジ (縁、端) と内部では、EELS スペクトル構造に違いがあることがわかった。詳細は当日報告する。

### 参考文献

- 1) Y. Ando, J. Phys. Soc. Jpn. 82, 102001 (2013).
- 2) Y. Zhang et al., Nat. Phys. 6, 584 (2010).
- 3) P. Di Pietro et al., Nat. Nanotechnol. 8, 556 (2013).

## STEM-ADF 像の定量計測による二次元材料の積層構造解析

Stacking Structure Analysis of Two-dimensional Materials  
Using Quantitative Annular Dark-Field Imaging山下 俊介<sup>1</sup>、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 電子顕微鏡グループ

e-mail address: YAMASHITA.Shunsuke@nims.go.jp

## 1. 緒言

グラフェンをはじめとする二次元材料は、バルク試料とは異なる物性を示すため精力的に研究されている。二次元材料の物性は層数や積層の仕方に依存するため、その積層構造の解析が重要である。本研究では、走査透過電子顕微鏡法 (Scanning Transmission Electron Microscopy, STEM) における環状暗視野 (Annular Dark-Field, ADF) 像を用いて、二次元材料の構造解析をおこなった。

STEM-ADF 像は原子番号を反映した像コントラストを示すため、局所領域における結晶構造の観察に広く用いられている。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、入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]。我々は ADF 像による定量的な構造解析を目的とし、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た[2]。そして、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、多層グラフェンと単層二硫化モリブデン MoS<sub>2</sub> の ADF 像を定量計測し、定量コントラストをシミュレーションと比較することでこれらの積層構造を解析した。

## 2. 実験方法

試料は市販 CVD グラフェンと、エタノール溶液から作製した MoS<sub>2</sub> 薄片を用いた。ADF 像の取得には、球面収差補正装置付 STEM 装置 (FEI 社製 Titan<sup>3</sup>)、ADF 検出器 (Fischione 社製 Model 3000) を使用し、各試料の定量コントラストの平均値を計測した。電子線照射ダメージを低減するため加速電圧は 80 kV に設定した。MoS<sub>2</sub> の観察では試料汚染を低減するため、試料加熱ホルダー (Protochips 社製 Aduro500) を用い、600°C で計測した。ADF 像のシミュレーションにはマルチスライス法を基本としたソフトウェア xHREM with STEM Extension (HREM Research Inc.) を使用した。積層構造による散乱強度の違いを議論するために、異なる積層構造を用いて試料内での入射電子プローブの伝播の仕方をシミュレーションした。

## 3. 結果

多層グラフェンの定量コントラスト平均値を実験とシミュレーションで比較した結果、積層構造の違いにより散乱強度の層数依存性が異なることがわかった。また、単層 MoS<sub>2</sub> では 2H 型と 1T 型という多形により散乱強度が異なることがわかった。これらの結果から ADF 像を定量計測することで多層グラフェンの層数や積層構造、単層 MoS<sub>2</sub> の多形が識別できることが明らかとなった。

[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.

[4] 山下俊介, 石塚和夫, 木本浩司, 顕微鏡 51 巻 3 号 (2016) 181.

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。

# 精密波長可変光源を有する光照射 STM-AFM システムの開発

## Development of Light Illumination STM-AFM System combined with Fine Wavelength-Tunable Light Source

三井 正

物質・材料研究機構 先端材料解析拠点 実働環境計測技術開発グループ

MITSUI.Tadashi@nims.go.jp

### 1. 背景

持続可能なエネルギー源として Si 系太陽電池は、現在も変換効率や耐久性を向上させるための研究開発が進められている。中でもアモルファス Si 太陽電池は、ガラス基板上に比較的低温で大面積を高速成膜することができるため、製造コストを低く抑えることが可能である。さらにアモルファス Si は結晶 Si と比べて光吸収係数が大きく、結晶 Si 系太陽電池の 10 分の 1、数  $\mu\text{m}$  程度の膜厚でも十分光を吸収する。そのため、精製にエネルギーを必要とする半導体用 Si の使用量を抑えることができ、省資源という特徴もある。しかしながら、内部に有するダングリングボンドや欠陥の存在により光変換効率がやや低く、また、これらの欠陥が関与するとされる光劣化現象の存在<sup>1)</sup>が、社会インフラとしての普及を進める上で障害となっている。

### 2. 精密波長可変光源を用いた閾値近傍の光励起と光照射 STM-AFM システムの開発

図 1 は、アモルファス Si 太陽電池の光起電圧の光励起スペクトルである。この光励起スペクトルは、675nm 付近に急峻な閾値が存在することを示している。一方で、その近傍にはアモルファス状態特有の準位に起因すると思われるスモールピークや、原子配列の乱れに基づく指数関数的な裾（テール）を引いていることがわかる。これらの原因を解明するためには、それぞれのピークを個別に励起し、その起電力分布を観察することが有効である。しかしながら、一般的な単色バンドパスフィルターでは波長半値幅が大きく ( $\sim 15\text{nm}$ )、また、透過波長を 1 nm 単位で任意に制御することは困難であった。そこで、本研究では試料面上で波長分散が原理的に発生しないチューナブルバンドパスフィルターを用いた精密波長可変光源を新たに設計・製作し (図 2)<sup>2)</sup>、それを用いた光照射 STM-AFM システムの開発を行った。

#### 参考文献

- 1) D. L. Staebler and C. R. Wronski : Appl. Phys. Lett., Vol. 31, pp. 292 (1977).
- 2) [http://www.deltaoptics.co.jp/products/index.html#prod\\_3](http://www.deltaoptics.co.jp/products/index.html#prod_3)

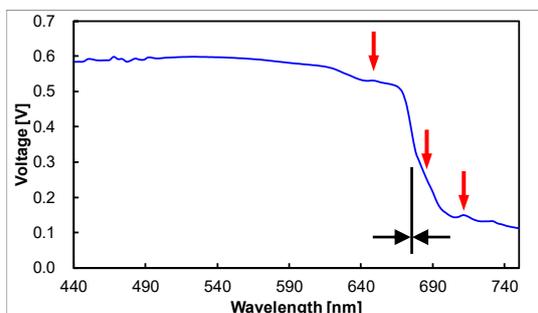
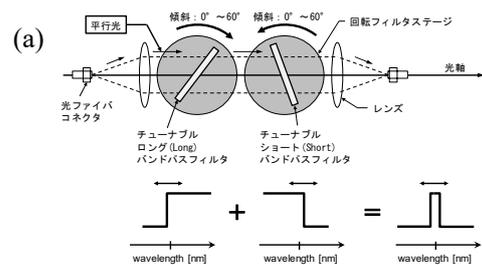


図 1 アモルファス Si 太陽電池の光起電圧の光励起スペクトル



(b)

図 2 チューナブルバンドパスフィルターを用いた精密波長可変光源。  
(a) 概念図、(b)外観

## YSZ(100)薄膜のイオン及び電子線照射影響の観察

Observation of the effects of ion and electron beams irradiation on YSZ (100) thin films

田中美代子<sup>1</sup><sup>1</sup> 先端材料解析研究拠点 実働環境計測技術開発グループ

e-mail address: TANAKA.Miyoko@nims.go.jp

## 1. はじめに

イットリア安定化ジルコニア(yttria-stabilized zirconia, YSZ)は、機械的強度や靱性、イオン伝導性等に優れた材料であり、バリアコートやガスセンサー、燃料電池等に用いられる他、クリーン燃焼高温ガス炉の燃料粒子材料としても期待されている<sup>1)</sup>。YSZ へのイオン・電子線照射の研究が多々進められているが、これらは主に高エネルギー線によるものであり<sup>2)</sup>、派生する低エネルギー線についても損傷・構造評価の必要がある。本研究では、低エネルギーイオン及び電子線を照射した YSZ(100)試料の構造変化を電子顕微鏡(TEM)により評価したので報告する。

## 2. 実験方法

試料は YSZ(100)基板から切り出し、機械研磨、ディンプリング及び Ar イオンミリングにより作製した。Ar イオンミリングは 5kV で行い、これは低エネルギーのイオン照射に相当する。この試料を超高真空タイプの TEM に真空接続された UHV チャンバーへ導入し 5kV の電子線照射を行ったのち、TEM へ搬送し構造観察を行った。また比較のため、Ar イオンミリング後に大気加熱を行った試料についても、同様の処理後 TEM 観察を行った。

## 3. 実験結果

Ar イオンミリング後の試料には酸素空孔が生成し還元されたが、同時に結晶欠陥も導入されていた。電子線照射により、電子線刺激脱離(Electron Stimulated Desorption: ESD)<sup>3)</sup>だけでなく、表面近傍残留物と YSZ 基板との反応が促進された。図には照射後の YSZ(100)試料の TEM 像を示す。ESD が起こっているのと同時に、それ以外の場所は反応物により構造が強化されていることが分かる。これらの現象の併発は、大気加熱して酸化により酸素空孔が埋められた試料では観察されないことから、試料中の酸素濃度に依存して起こるものと考えられ、低エネルギーイオン・電子線照射による構造変化を評価することの重要性を示唆しているといえる。

## 参考文献

- 1) Y. Sasaki et al., Proc. Am. Soc. Mec. Eng. ICONE 25, (2017) 67048
- 2) S. Moll et al., J. Appl. Phys. 105 (2009) 023512,  
J. Lian et al., Nanotechnology 20 (2009) 245303
- 3) M. R. McCartney et al., Vacuum 42 (1991) 301  
M. I. Buckett et al., Surf. Sci. 232 (1990) 353

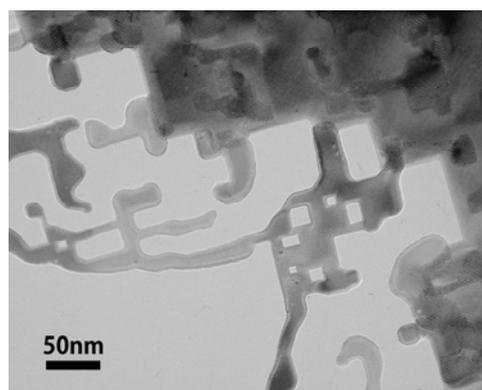


図 5kV 電子線照射後の YSZ(100)試料の TEM 像

## In-situ TEM observation of the interaction among the oxides promoted by electron irradiation

Nobuhiro Ishikawa<sup>1</sup>

<sup>1</sup> National Institute for Materials Science, Research Center for Advanced Measurement and Characterization, In-situ Characterization Technique development Group

e-mail address: ISHIKAWA.Nobuhiro@nims.go.jp

### 1. Introduction

Recently we found that several kinds of ceramics could reduce iron-oxide with in-situ electron microscopy. They do not include carbon and no carbon dioxide produce by the reaction with iron-oxides. The analysis of the reaction with silicon was also carried out to compare the reaction process with the use of silicon base ceramics. The aim of our study is to investigate some special reductant which does not produce CO<sub>2</sub> by reduction of iron-oxides.

### 2. Experimental Procedure

Reagent of  $\alpha$ -hematite and other silicon based ceramics were utilized in our study. TEM specimens were prepared using a focused ion beam (FIB). The stack of two specimens were prepared to ensure contact of both materials because of the difficulty of including the contact surface inside the one specimen. The Aduro Heating holder produced by Protochips company was used in our study. An in-situ observation and electron irradiation was conducted using a JEM-2100F with the acceleration voltage of 200keV. EDS measurements were also performed to identify the materials produced by the experiments.

### 3. Results

Fig. 1 shows the continuous observation of the precipitate at the contact point of  $\alpha$ -hematite and elemental silicon maintained at 973K in a stacked specimen. These photographs were captured from video images, and several precipitates appeared in b) and then suddenly expanded after a certain period of time. The expansion was happened in the precipitates which maintained on the elemental silicon seemed rupture. There is the possibility that the first precipitate was reduction of hematite and next expansion was reaction with silicon.

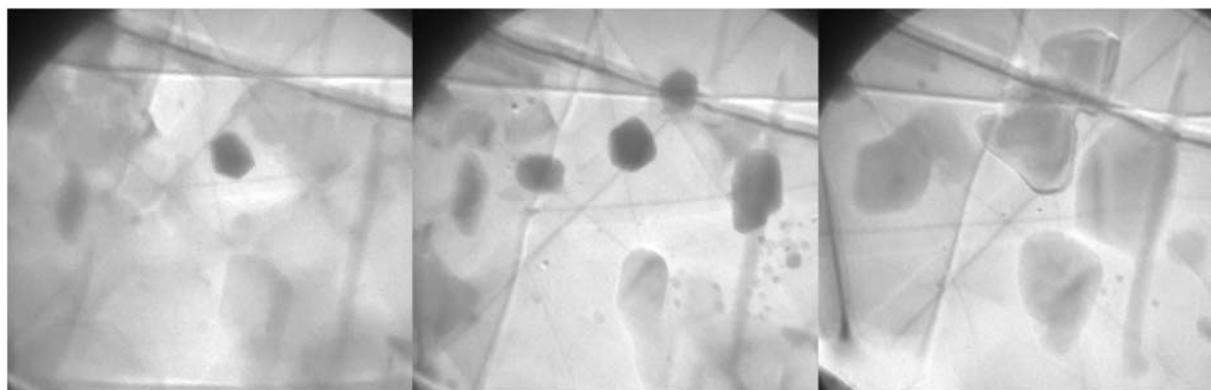


Fig.1 the continuous observation of the precipitate at the contact point of  $\alpha$ -hematite and elemental silicon maintained at 973K in a stacked specimen. a) is just before the precipitation start, b) is 9min passed after a), c) is 27min passed after b) almost all precipitates expanded.

## In-situ observation of graphene etching by catalytic nanoparticles

橋本綾子<sup>1,2,3,4</sup>、秋元創<sup>2,4</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

グラフェンを短冊状にした構造を持つグラフェンナノリボンは、その幅やエッチ構造に依存する特異な電氣的性質を有するため、新規デバイスへの応用が期待されている。そのためには、原子レベルで構造を制御する必要があるが、まだナノ加工技術は確立されていない。我々は、その一技術として、触媒ナノ粒子の触媒反応によるグラフェンエッチングに注目した。ガス雰囲気下で加熱されることにより、触媒ナノ粒子はグラフェン上を移動し、ガス化することが知られているが、その詳細なメカニズムは明らかにされていない。本研究では、グラフェンエッチング現象のメカニズムを解明するため、開発したガス雰囲気下加熱透過型電子顕微鏡 (TEM) 試料ホルダーシステムを用いて、エッチング中のグラフェン上のナノ粒子の構造や挙動をその場観察する。

### 2. 実験方法

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である。本システムでは、差動排気効果を利用して、試料近傍に約1 Paのガス雰囲気を形成させることができる。また、MEMS技術を利用したヒーターチップを利用し、試料を約1200 °Cまで加熱することができる。

試料は、市販のCVDグラフェンをヒーターチップに転写させ、その上に白金などの金属ナノ粒子をスパッタ法により分散させて作製した。

### 3. 結果および考察

図2のように、O<sub>2</sub>ガスやH<sub>2</sub>ガス雰囲気下 (約0.3 Pa) で高温にすることで、白金のナノ粒子が多層グラフェンをエッチングすることを確認できた。ガス雰囲気下で温度を上げていくと、ナノ粒子は融合し、粗大化した。その後、さらに温度を700~1000 °Cに上昇させると、グラフェン上を移動しながら、グラフェンをエッチングするナノ粒子が多数現れた。図2のように、エッチング中のナノ粒子には、グラフェンとの界面にファセットが見られた。また、エッチング方向には規則性が見られ、グラフェンの結晶構造に沿っていることが分かった。さらに、ガス雰囲気の違いにより、エッチングの様子が異なることも明らかになった。グラフェンとナノ粒子の構造、挙動を詳細に解析し、グラフェンエッチングのメカニズムを考察した。



図1 実験で用いた試料ホルダーシステム

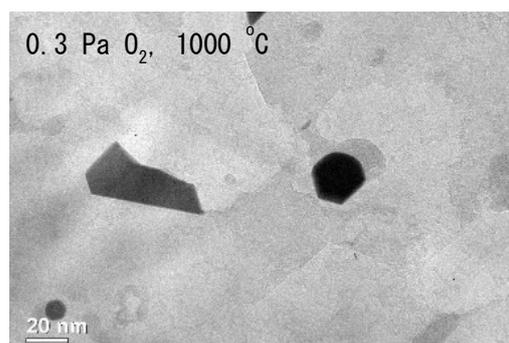


図2 多層グラフェン上の白金ナノ粒子

## Development of 4D-Scanning confocal electron microscopy (SCEM)

Masaki Takeguchi<sup>1</sup>, Takumu Hamaoka<sup>1</sup>, Ayako Hashimoto<sup>1</sup>, and Kazutaka Mitsuishi<sup>1</sup>

<sup>1</sup> National Institute for Materials Science

takeguchi.masaki@nims.go.jp

As pixelated array detectors or high speed cameras have become commercially available, a technique to acquire 4D dataset comprised of a 2D convergent beam electron diffraction (CBED) pattern at each point of 2D raster in scanning transmission electron microscopy (STEM) by them, followed by computationally construction of various kinds of STEM images such as bright field (BF) and high angle annular dark field (HAADF) images, has widespread. This technique is called 4D-STEM.

We apply this 4D-dataset acquisition technique in an optics of scanning confocal electron microscopy (SCEM), in where scattered electrons from the in-focus position of an incident probe is refocused on a center of the probe image, and those from out-of-focus positions are displaced from the center of that. Since this displacement corresponds to the depth position of the origin of the scattered electrons, a series of depth-sections at different depth positions could be obtained from one dataset.

Figure 1 shows a schematic diagram of 4D-SCEM in an ADF mode. An ADF aperture was fabricated with a focused ion beam machine and inserted into the objective aperture position of JEOL aberration corrected transmission electron microscope, JEM-ARM200F.

An incident beam was focused on a specimen with the convergence semi-angle of 14.8 mrad. The ADF aperture cut off a direct beam and only scattered beams were refocused on a Gatan ORIUS200D CCD camera with a magnification of 400,000. The inner and outer semi-angles of the ADF aperture were 26.0 and 34.8 mrad, respectively.

Figure 2a) is a conventional ADF-STEM image of polymerized carbon with cobalt nanoparticles on a carbon film. Figs. 2b)-2f) are the result of 4D-SCEM depth sectioning for the area in a red rectangle of Fig. 2a), produced using the beam intensity at 0-0.57nm, 0.57-1.33nm, 1.33-2.09nm, 2.09-2.85nm and 2.85-3.61nm, respectively, from the center of the beam image. Depth values denoted in the figures were calculated using an inner radius from the beam center. It should be noted that different cobalt particles appear at the different depth sections, while all cobalt particles show bright contrast in ADF-STEM image.

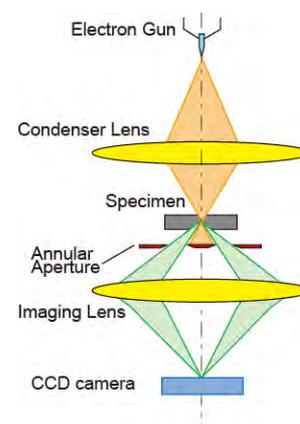


Fig.1 Schematic diagram for 4D-SCEM in an ADF mode.

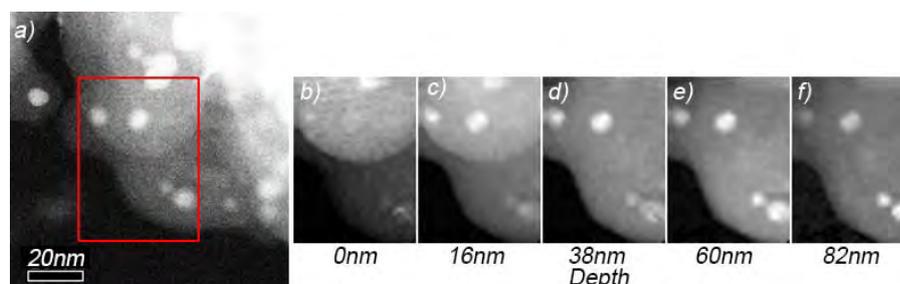


Fig.2 a) ADF-STEM image, and b)-f) a series of depth sections of polymerized carbon with cobalt nanoparticles on a carbon film produced by a 4D-SCEM. Depth values in the figures were calculated using an inner radius from the center of the beam.

## The mechanism of interfacial reaction between Al and glass formed with cold spray revealed with EELS

Minghui Song<sup>1</sup>, Hiroshi Araki<sup>2</sup>, Seiji Kuroda<sup>2</sup>, Kazuhiko Sakaki<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Transmission electron microscopy station, NIMS, Tsukuba, Japan

<sup>2</sup> Research center for structural materials, NIMS, Tsukuba, Japan

<sup>3</sup> Shinshu University, Nagano City, Japan

Minghui.SONG@nims.go.jp

Cold spray (CS) uses a high pressure gas to accelerate powder particles onto a substrate to form coatings at temperatures much lower than the melting point of the sprayed particles. For its low working temperature and flexibility in applications, CS process has been researched extensively and used increasingly in industries for various coatings including the coating of metals on a ceramics or a glass substrate. Al, with excellent properties, is one of the most widely used materials in CS applications. Furthermore, among the several reported metals such as Al, Cu, and Ti, Al exhibits the best adhesion to substrates such as alumina<sup>1)</sup> and glass<sup>2)</sup>. However, the adhesion mechanisms have not been well understood yet. For the interface between Al and glass formed with CS, it has been reported that there is an interaction layer between the Al and glass<sup>3)</sup>. In the present work, in order to reveal the mechanisms of adhesion of Al onto glass, electron energy loss spectroscopy (EELS) analysis was carried out combined with microstructure observation to clarify the chemical status of the interface layer.

CS was performed using a spray system with a converging-diverging barrel nozzle. Al powder with purity of 99.85 mass %, and an average size of 17.3  $\mu\text{m}$ , was used. Soda-lime glass plates in size of 76 mm (L) $\times$  26 mm (W)  $\times$  1.2 ~ 1.5 mm (T) were used as the substrate. Singly impacted Al particles were obtained on the substrate. Cross-sectional TEM specimens were prepared using an FIB apparatus, JEM-9320FIB. The TEM observations and EELS analysis were performed using JEM-2100F. EELS analysis was carried out crossing the interface layer between an Al particle and a glass substrate. It was revealed that the interface layer was mainly composed of O and Al, with almost no Si. Al was in compound status implying that it bonded with O in the layer. Na and Ca were detected near the center of the interface layer, implying that they were diffusing from the glass substrate during CS. The studies of O-K edge confirmed that the shape and peak positions of O-K edge depend on the position in the interface layer. In addition to the main peaks of O-K, there also existed some pre-peaks. The nature of the interface layer was discussed. The results suggested that the interface layer was formed in a highly un-equilibrated condition in the CS process, and that the reaction between Al and O played an important role on the adhesion of Al particles onto a glass substrate.

### References

- 1) K-R. Donner, F. Gaertner, and T. Klassen, J. Therm. Spray Technol. **20** (2011) 299
- 2) K. Sakaki, T. Idemoto, K. Takada, and Yuto D 2010 Proc. the 18<sup>th</sup> Meeting on Materials and Process of The Japan Society of Mechanical Engineers (M&P2010), No.10-29 438
- 3) M. Song, H. Araki, S. Kuroda, and K. Sakaki, J. Phys. D: Appl. Phys. **46** (2013) 195301.

## Detection limit of Lattice Constant Deviation from a Selected-Area Diffraction Map

K. Mitsuishi<sup>1</sup>, R. Bekarevich<sup>2</sup>, T. Ohnishi<sup>2</sup>, F. Uesugi<sup>2</sup>, M. Takeguchi<sup>2</sup>, Y. Inaguma<sup>3</sup>,  
T. Ohno<sup>2</sup>, K. Takada<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Global Research Center for Environment and Energy based on Nanomaterials Science, National Institute for Materials Science, Tsukuba, 305-0047 Japan

<sup>2</sup> Research Network and Facility Services Division, National Institute for Materials Science, Tsukuba, 305-0047 Japan

<sup>3</sup> Department of Chemistry, Faculty of Science, Gakushuin University, 1-5-1 Mejiro, Toshima-ku, Tokyo 171-8588, Japan

Mitsuishi.Kazutaka@nims.go.jp e-mail address

### 1. Introduction

Strain mapping method by transmission electron microscope (TEM) combining nano-sized selected area electron diffraction (SAED) with a two-dimensional sample scanning was proposed by Uesugi [1] by using a holder developed by Takeguchi et al. [2] In this method the optical system of the TEM is fixed at the certain position and less susceptible by magnetic lens issues, therefore relative lattice constant change can be detected with high accuracy by measuring the inter-spot distances from different locations. Recently, two-dimensional Gaussian function fitting with Levenberg-Marquardt algorithm was applied to this method to locate the diffraction peak positions with subpixel accuracy.[3] In the paper, the technique was applied to a thin film of SrTiO<sub>3</sub> which was homo-epitaxially grown on SrTiO<sub>3</sub> substrate by pulse laser deposition (PLD).

### 2. Experimental

The sample preparation was performed by FIB and was measured by an aberration corrected TEM (JEOL JEM-ARM200F) equipped with SA aperture with diameter corresponding to 10 nm at the sample plane. 25 diffraction patterns (matrix 5x5) were acquired from the scanned area (300x300 nm). The diffraction images were acquired with a 2048x2048 pixel CCD camera (Gatan Orius).

### 3. Results

Fig. 1(a) shows a TEM image of the film. The inset is the area where the diffraction map was taken. Fig. 1(b) shows the lattice constant deviation map obtained in the out of plane direction. The average difference between the substrate and the film is 0.7% which is the close to the result obtained by XRD.

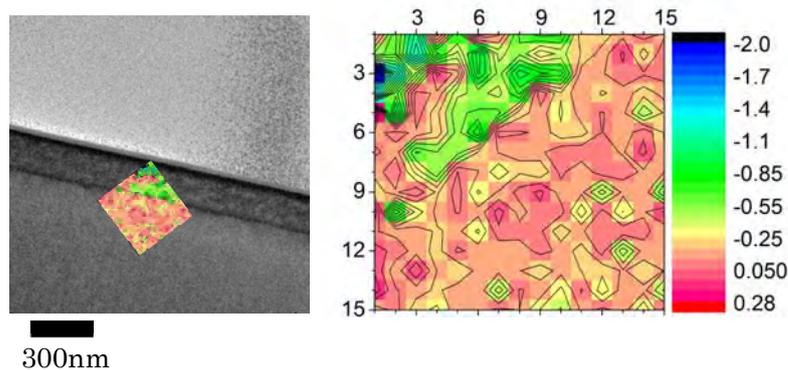


Fig. 1(a) TEM image of the film observed. The inset is the area where the diffraction map was taken. (b) lattice constant deviation map.

### References

- F. Uesugi, Ultramicroscopy 135 (2013) 80
- M. Takeguchi et al, J. Electron Microsc. 57 (2008) 123.
- B. Raman et. al, Microscopy (accepted).

## 強磁場固体 NMR および強磁場光物性計測に関する技術開発と応用

Development and applications of solid-state NMR and optical properties characterization at high fields

清水 禎

物質・材料研究機構 先端材料解析研究拠点

SHIMIZU.Tadashi@nims.go.jp

### 1. はじめに

本研究は、これまでに NIMS において蓄積してきた世界最高クラスの強磁場発生技術を基盤とし、計測用として国内最高性能となる固体核磁気共鳴 (NMR) や光物性計測技術を開発するとともに、開発した技術を材料分析に応用することで、強磁場計測によってのみ実現可能な材料の課題解決に資することを目的とする。以下に、本年度実施した研究・開発の内容を記す。なお、各成果の詳細についてはそれぞれのポスター発表を参照頂きたい。

### 2. 本年度の研究・開発

技術開発では、NIMS-JEOL 連携センターの活動の一環として、固体高分解能 NMR の感度を劇的に向上させる「クライオコイル MAS プローブ」を試作し、従来比で2倍以上の感度向上を実現した。図1にクライオコイル MAS プローブの外観を示す。

分析応用では、MOP 化学、NIMS 連携拠点推進制度、ナノテクプラットフォームなどの枠組を活用しつつ、NIMS 内外の材料研究者と連携して各種実用材料 (蓄電池、セラミック、有機ポリマー、半導体など) の NMR 分析を行い、各材料の課題解決に貢献した。

強磁場光物性計測では、その基盤となる強磁場磁石、特にビッターパルス磁石の開発を引き続き行い、30 テスラに迫る強磁場発生を確認した。

またグラフェンデバイスのテラヘルツ分光計測を行うとともに、磁気抵抗物性評価にて発見されたグラフェンにおける異常な磁気抵抗効果の起源についても明らかにした<sup>1)</sup>。



図1 クライオコイル MAS プローブ

### 3. まとめ

NMR の技術開発については、NIMS-JEOL 連携センターにより体制が強化され、固体 NMR 分野における技術開発の中核的拠点として順調に発展しつつある。強磁場光物性計測についても、強磁場パルス磁石の開発をベースに、強磁場分光システムの開発、拡張が順調に行われている。

### 謝辞

本研究は、技術開発・共用部門強磁場ステーションの協力のもと実施したものである。

### 参考文献

- 1) K.Takehana et al., Current Applied Physics 17, 474-478 (2017).

## 移動度スペクトル法による強磁場輸送データの解析

Mobility Spectrum Analysis for high-field Magneto-Transport data in Semiconductor devices

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

IMANAKA.Yasutaka@nims.go.jp

### 1. 背景

半導体デバイスの特性評価にはいろいろな手法があるが、電気的特性評価、特に基礎物性分野での輸送現象測定においては、ヘリウム温度のような極低温下で不必要な伝導チャネルを絶縁化するなどで、目的とするチャネルの物性評価を行うなどしているが、2種類以上のキャリア（マルチキャリア）が絡む場合、現実的にはその解析は非常に難しいことが多い。室温などで複数のキャリアが混在するといった条件下では、そもそもキャリアの種類が何種類か明らかになっていないと解析はほぼ不可能である。

そこでこうした問題に対応すべく、磁場中での輸送測定、すなわち磁気抵抗（ $R_{xx}$ ）とホール抵抗（ $R_{xy}$ ）の測定を精度良く行い、その両方のデータを使うことで、キャリアの種類、符号、濃度、移動度を計算により推定する「移動度スペクトル法」という方法が以前より研究されてきた<sup>1)</sup>。この方法により、伝導成分の移動度依存性、すなわちどのような符号、移動度を持つキャリアが何種類あるかということ計算から推定することが原理的に可能になる。

### 2. 強磁場輸送測定

この移動度スペクトル法のプログラムの有効性や問題点を検証するため、現在様々な試料の磁気抵抗およびホール抵抗の測定を試みているが、今回は特に試料はキャリアの種類、符号、濃度、移動度がある程度評価されている半導体の二次元電子系試料を中心に測定を行った。

強磁場輸送実験では磁場発生に超伝導磁石を用い、液体ヘリウム温度下で標準的なロックイン検出器を用いて磁気抵抗とホール抵抗の同時測定を行った。

### 3. 移動度スペクトル法による解析

左図は1種類のn型のキャリアが存在するCdTe/CdMgTeの量子井戸試料における典型的な磁気伝導度及びホール伝導度の結果である。

実測したのは抵抗値であるが、両方のデータから伝導度に変換した。またその隣の図はこのデータを元に移動度スペクトル法のプログラムを使って解析した結果である。

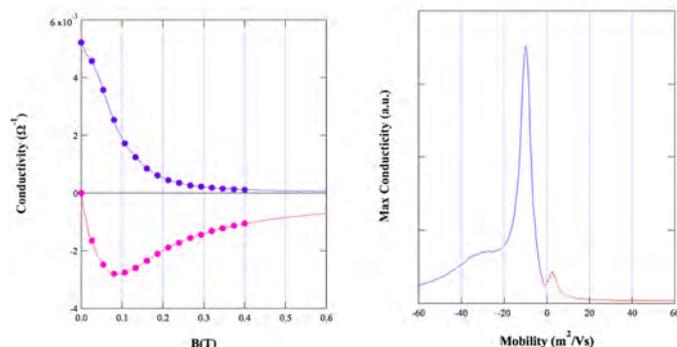


図1 CdTe 二次元電子系の磁気伝導度とホール伝導度（左）、移動度スペクトル法による解析結果（右）

計算から、移動度が約  $100,000\text{cm}^2/\text{Vs}$  あたりにピークを持つ電子が主たるキャリアであり、更に高移動度の電子による寄与も示唆されるという結果が得られた。この移動度は他の方法から得られた値とほぼ一致しており、移動度スペクトル法の有効性を示している。

### 参考文献

- 1) W.A.Beck and J.R.Anderson, J. Appl. Phys. **62**, 541 (1987).

## イオンゲルゲート制御された二層グラフェンのサイクロトロン共鳴

Cyclotron resonance on the ion-gel-gated bilayer graphene

竹端寛治<sup>1</sup>、今中康貴<sup>1</sup>、金子智昭<sup>2</sup>、関根佳明<sup>3</sup>、高村真琴<sup>3</sup>、日比野浩樹<sup>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

一層グラフェンで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一方、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であり、また電荷中性点から約 0.4 eV 離れた上部バンドが存在する。サイクロトロン共鳴(CR)測定はランダウ準位間遷移を直接観測する強力な研究手段であるが、これまで二層グラフェンに関する先行研究は数少なく詳細は分かっていない[1]。上部バンドの輸送現象に関する研究は高濃度の電荷誘起が必要なため詳細な測定が困難である[2, 3]。

我々は、SiC 上成長二層グラフェンに関して、イオンゲルゲートを用いて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フェルミ準位を制御しながら CR 測定を行っている。今回、ゲート電圧印加により高濃度ホール誘起された状態で CR 測定および輸送現象測定を行った。図 1 に  $V_g = 0$  V、および  $V_g = -1.2$  V のゲート電圧印加時における磁気光学スペクトルを示す。 $V_g = 0$  V では 1 成分の CR 吸収が観測されるのに対し、 $V_g = -1.2$  V ではそれに加えて高エネルギー側に新たな CR 吸収が観測された。同時測定している輸送現象測定の結果から、 $V_g = 0$  V では 1 成分のみの Shubnikov-de Haas(S-dH)振動である一方で、 $V_g = -1.2$  V では周期の異なる S-dH 振動が新たに加わることが観測された。この結果は、ゲート電圧印加によりフェルミ準位が低エネルギー側へシフトすることでホール側上部バンドにホールが誘起されたことを示している。(図 2 参照) 従って、 $V_g = -1.2$  V 印加時に新たに現れる CR 吸収はホール側上部バンドに起因するものと考えられる。上部バンドのサイクロトロン吸収の観測は本研究が初めてである。講演では上部バンドの有効質量などの電子状態についても議論する予定である。

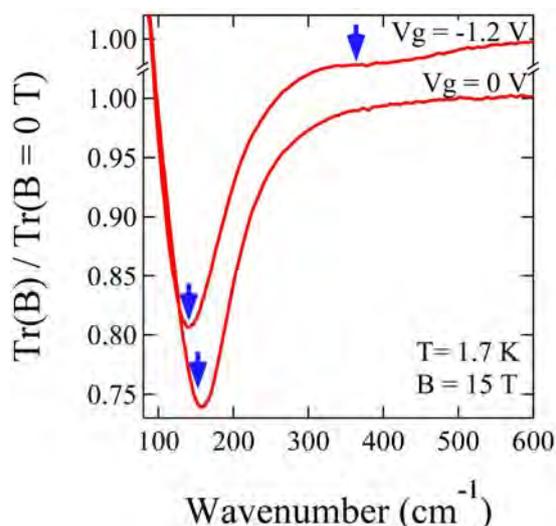


図 1 二層グラフェンにおける  $V_g = 0$  V、および  $V_g = -1.2$  V 印可時のサイクロトロン共鳴スペクトル。

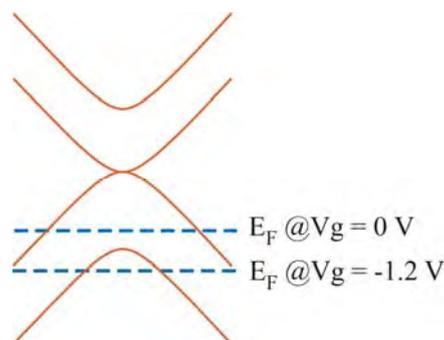


図 2 二層グラフェンにおけるバンド概略図。青破線はゲート印加時のフェルミ準位。

## 参考文献

- 1) E.A. Henriksen *et al.*, Phys. Rev. Lett. **100**, 087403 (2008).
- 2) D.K. Efetov *et al.*, Phys. Rev. B **84**, 161412(R) (2011).
- 3) J. Ye *et al.*, Proc. Natl. Acad. Sci. **108**, 13002 (2011).

## 強磁場マグネット開発

## Development of high field magnets

松本 真治

物質・材料研究機構

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、10 T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、20 T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。

10 Tを超える強磁場発生装置として、現在では、超電導マグネットがもっともよく用いられている。強磁場を発生させる方法のひとつに、1930年代、MITのBitterにより考案された水冷銅マグネット（Bitter マグネット）がある。Bitter マグネットは、スリットを入れたドーナツ状板（Bitter 板）に冷却水用の小孔を多数開けたものを、絶縁体を挿入しながらヘリカル状に組み上げたソレノイドコイルである。現在、Bitter マグネットは、おもに定常磁場発生に応用されているが、パルス磁場発生にも有効である。

Bitter マグネットを運転する際の課題は、大きな消費電力である。消費電力は、コイル電流密度の2乗に比例し、コイル材料の抵抗率にも比例する。また、強磁場発生中、Bitter 板には大きな電磁力がはたらくため、高強度導電材料が必要である。図1に示すように、高強度導電材料では、純銅にくらべ抵抗率が大きくなるため、より大きな電力を消費する。例えば、NIMSの銅銀合金を導体材料として使用した、室温空間52 mmのBitter型コイルでは、図2に示すように、20 Tの磁場を発生させるために、12 MWの電力が必要となる。Bitter マグネット開発には、Bitter 板の高強度導電材料の選択において、目標とする発生磁場、必要な電力、コストなどを考慮する必要がある。

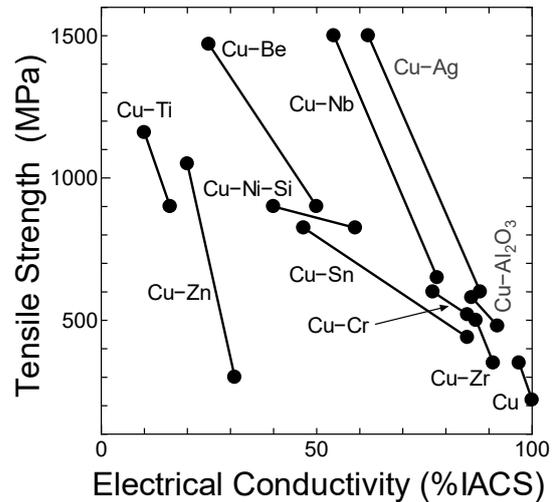


図1 高強度導電材料

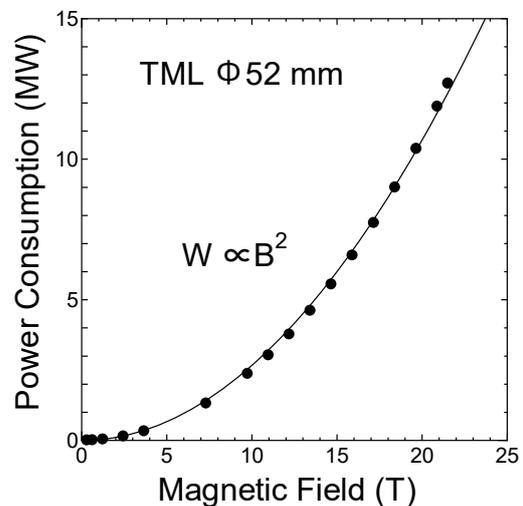


図2 Bitter コイルの消費電力（物質・材料研究機構, Φ52-mm）

## Terahertz Cyclotron Resonance in AlGaN/GaN Heterostructures

D. Kindole<sup>1,2</sup>, Y. Imnaka<sup>1,2</sup>, K. Takehana<sup>1</sup>, M. Sumiya<sup>1</sup>, L. Sang<sup>1</sup>

<sup>1</sup> National Institute for Materials Science, <sup>2</sup> Hokkaido university.

KINDOLE.DicksonZakaria@nims.go.jp

### 1. Introduction

GaN and its related materials have received considerable attention for their potential application in the power–electronic and opto–electronic devices owing to their excellent semiconducting properties such as the high breakdown voltage and the wide bandgap energy, respectively<sup>1)</sup>. However, important band parameter such as the effective mass is still ambiguous, especially for the influence of electron–phonon interaction. In our previous study<sup>2)</sup>, cyclotron resonance (CR) measurements were carried out at low magnetic fields. The effective mass ( $m^*$ ) was estimated as  $m^* = 0.227 m_o$  from the magnetic field dependence of the CR. In the present study, we carried out CR measurements in the same sample at higher magnetic fields in the THz region.

### 2. Sample and Experimental details

AlGaN/GaN sample were grown by metal-organic vapour phase epitaxy on sapphire substrate with AlN buffer layer. The CR experiments were carried out using a FT-IR spectrometer in combination with superconducting magnet and a Helium cooled bolometer was used as radiation detector of the transmission.

### 3. Results and Discussion

Fig. 1 shows a typical CR transmission spectrum of AlGaN/GaN heterostructure. A single resonant absorption peak was clearly observed in the THz region and a slight magnetic field dependence of the effective mass was observed at higher magnetic fields. This could be due to the polaron effect because GaN is a polar semiconductor with large electrons-phonon interaction among III-V compounds. The electrons effective mass of bulk GaN with taking account of polaron contribution have been reported<sup>3)</sup>. In this presentation we will discuss the magnetic field dependence of the effective mass from the view point of the polaron effect in 2D system.

#### References

- 1) H. Amano *et. al.*, Jpn. J. Appl. Phys. 32, L1001 (1993)
- 2) Y. Imanaka *et. al.*, 2017 JPS Autumn Meeting, 21pPSA–35.
- 3) M. Dreschsler *et. al.*, J. Appl. Phys. 34, L1179 (1995).

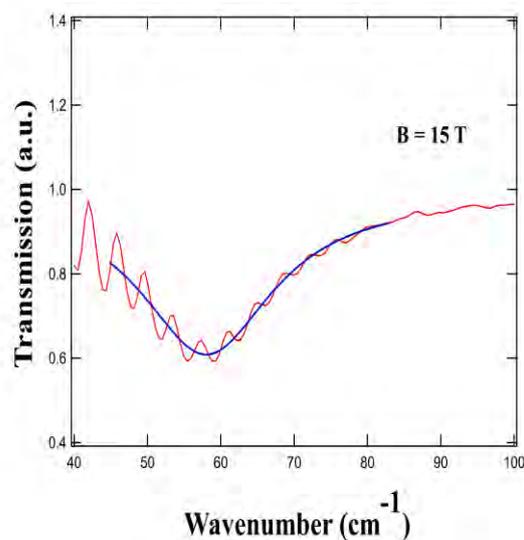


Figure 1. A typical cyclotron resonance transmission spectrum of AlGaN/GaN heterostructure at  $B=15$  T,  $T=1.7$  K

クライオコイル MAS プローブを用いた天然存在比の  $^{43}\text{Ca}$  NMR 測定Natural abundance  $^{43}\text{Ca}$  MAS-NMR study by using the cryo-coil MAS probe最上祐貴<sup>1</sup>、清水禎<sup>1</sup>、水野敬<sup>2</sup>、戸田充<sup>2</sup>、竹腰清乃理<sup>3</sup><sup>1</sup> 物質・材料研究機構、<sup>2</sup> (株)JEOL RESONANCE、<sup>3</sup> 京都大学理学研究科

MOGAMI.Yuuki@nims.go.jp

NMR 測定において信号雑音比(S/N)の向上は切って離せない問題の一つである。S/N の向上のためにクライオコイル MAS-NMR プローブ(クライオプローブ)を用いて測定を行うことを考えた。クライオコイル MAS プローブとは検出系を冷却することで簡便に感度を向上させるための装置であり、同等の磁場における従来機に比べて4倍以上の感度を得られる。そのため、従来技術では測定が困難とされた多様な無機物試料への応用に用いることができる。

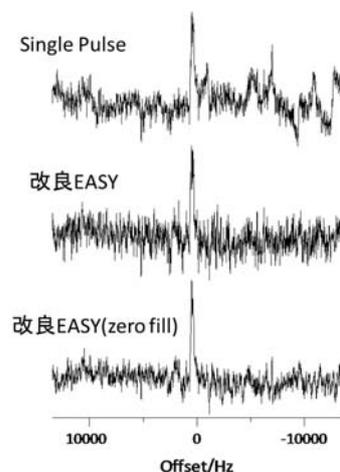
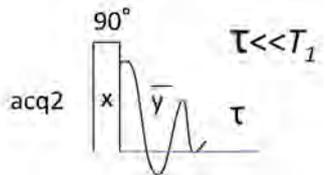
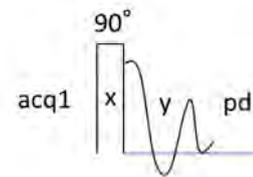
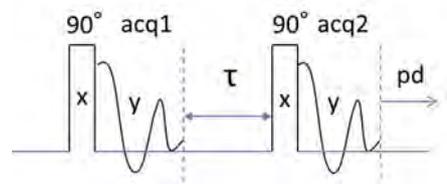
クライオコイル MAS プローブの測定対象とする核種の多くは感度の悪い低 $\gamma$ 核であり、またクライオコイル MAS プローブの Q 値が高いためリングングが長いという問題がある。このリングング対策として EASY というパルスシーケンスが知られている(右図)。このパルスシーケンスは acq1 でリングング信号とサンプル由来の信号を、acq2 でリングング信号のみを取り込みそれらの差スペクトルを取ることでリングング信号のみを消すというものである。この EASY 法には以下のような欠点がある。

- ①  $90^\circ$  パルスのずれが大きいとサンプル由来の信号強度が落ちる。
- ② S/N が Single Pulse 法に比べて  $1/\sqrt{2}$  倍になってしまう。
- ③  $T_1$  が短い系については使えない。

本研究ではまず①について対策を行った。右図に示したように acq1 と acq2 を別々に測定する。こうすることでリングング信号のみを取り込む。こうすることで  $90^\circ$  パルスからわずかにずれていても  $\tau$  が  $T_1$  に比べて十分に短いため acq2 の測定中、磁化はサチュレーションし縦磁化は回復をしない。そのため、 $90^\circ$  度パルスがずれていても信号強度が弱くなるという影響は出ない。

次に②についての対策を行った。リングングはサンプル由来の信号に比べて短いもののこれまでの EASY ではスペクトルを同じ長さ取り込んでいた。本研究では別々に取り込んだ acq1 と acq2 を適切な長さまで取得をしノイズのみを取り込む部分を切り落とすことで S/N をあげる方法を試みた。

これらの結果を右図に示す( $^{43}\text{Ca}$  NMR, サンプル:カルサイト)。一番上が Single Pulse 法で取り込んだ結果であり、真ん中が四極子用に改良を下 EASY 法、一番下が適切な長さに取り込み時間を変えて S/N をあげた結果である。改良した EASY 法を用いることで Single Pulse 法と変わらない信号強度でスペクトルが得られリングングが小さくなっており、取り込み時間を最適化することで S/N も Single Pulse とあまり変わらずにデータを得られていることがわかる。



## 強磁場固体NMRプローブにおける要素技術の開発

Developments of some probe components for high magnetic field solid-state NMR

品川秀行<sup>1</sup>、大木忍<sup>1</sup>、清水禎<sup>1</sup>、藤戸輝昭<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> 物質・材料研究機構、<sup>2</sup> 株式会社プローブ工房

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(B<sub>0</sub>)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ている。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た。

例えば、既存のNMRプローブ装置では高周波(RF)磁場B<sub>1</sub>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、NMR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。このような種々の課題を解決すべく、技術開発を行っている。

### 2. 開発した技術要素の概要と特徴

NMR測定コイルは、容量素子を伴って、LC共振回路を形成している。大きなRF磁場(B<sub>1</sub>)を発生するには、回路に大電力を印加する必要がある。このとき、放電により、発生しうるB<sub>1</sub>が制限されるという状況がしばしば出来る。一旦放電が始まると、多くの場合、回路の耐圧が低下してしまう。図1には、既存の可変容量素子(コンデンサ)において、放電が発生する様子を示す。図中で白く光っている部分が、放電箇所である。

図2には、本研究において開発した技術要素を用いた、可変容量素子の概要を示す。電極1(下部)は、NMRプローブ装置内部の台座に固定されるが、径を大きくすることにより、周り止めとし、機械的安定性を確保している。電極2(上部)は、誘電体のキャップで覆われており、素子外部を伝わる放電を阻止している。電極2の上には固定容量素子がロウ付けされており、これにより、電圧を分割し、個々の素子にかかる負担を軽減している。固定容量素子は、その全体がシリコン樹脂で覆われている。このような構造とすることにより、非常に放電しやすい気体であるヘリウム(He)中においても、十分な耐放電性を確保できるようになった。

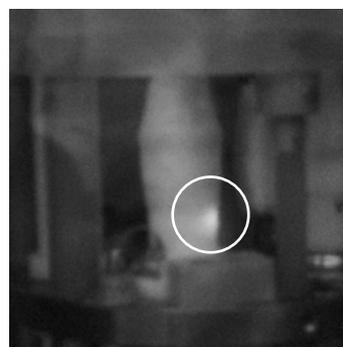


図1 NMRプローブ装置における放電の様子。



図2 本研究において開発した可変容量コンデンサ。

## 4 成分ウルツァイト構造窒化物：ZnGeN<sub>2</sub>-GaN 系の NMR によるキャラクターゼーション

NMR Characterization of Quaternary Wurtzitic Nitrides in the System ZnGeN<sub>2</sub>-GaN

丹所正孝<sup>1</sup>、末廣隆之<sup>2</sup>、清水禎<sup>1</sup>

<sup>1</sup> NIM 強磁場 NMR グループ、<sup>2</sup> NIMS サイアロングループ

e-mail address : TANSHO.Masataka@nims.go.jp

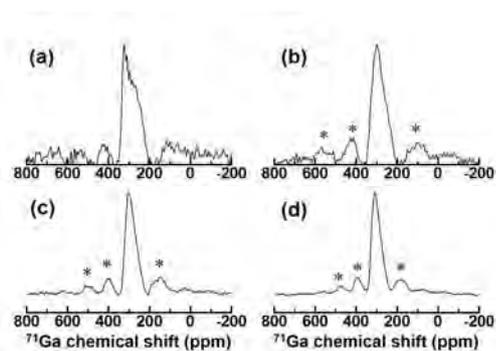
### 1. Introduction

We successfully synthesized fine powder samples of a new quaternary wurtzitic nitride system, Zn<sub>1-x</sub>Ge<sub>1-x</sub>Ga<sub>2x</sub>N<sub>2</sub> ( $x \leq 0.50$ ), via a facile reduction–nitridation process. The formation of the solid solution in the system ZnGeN<sub>2</sub>–GaN was established, and the structural evolution was examined based on the results of crystal structure refinement and <sup>71</sup>Ga solid-state NMR spectroscopy. The optical absorption properties of Zn<sub>1-x</sub>Ge<sub>1-x</sub>Ga<sub>2x</sub>N<sub>2</sub> in the visible range were revealed by diffuse-reflectance and photoluminescence measurements, and their potentiality for photocatalytic water splitting under visiblelight irradiation was demonstrated.

### 2. Experimental

The <sup>71</sup>Ga magic-angle spinning (MAS) NMR measurement was conducted at 11.7 T using a JEOL ECA 500 spectrometer equipped with a 4 mm CP-MAS probe spinning at ca. 13–15 kHz. The Larmor frequency at 11.7 T was 152.55 MHz for <sup>71</sup>Ga. The spectra were acquired by 3200–11000 scans using the single-pulse sequence with a  $\pi/6$  pulse of 1.3  $\mu$ s and a relaxation delay of 20 s and were referenced to 0 ppm for a 1.0 M aqueous Ga(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> solution.

### 3. Results&Discussion



We have developed a new quaternary wurtzitic nitride system, Zn<sub>1-x</sub>Ge<sub>1-x</sub>Ga<sub>2x</sub>N<sub>2</sub>. Fairly stoichiometric and monophasic powder samples with fine particle sizes of 71–77 nm were synthesized in the quaternary compositions of  $0.1 \leq x \leq 0.5$ , via the facile reduction–nitridation process conducted at 900 °C. This structural evolution was further confirmed by the <sup>71</sup>Ga NMR results showing a singlepeak at ~303 ppm for the compositions of  $x \geq 0.33$

.Figure 1. <sup>71</sup>Ga MAS NMR spectra of the synthesized Zn<sub>1-x</sub>Ge<sub>1-x</sub>Ga<sub>2x</sub>N<sub>2</sub> samples: (a)  $x = 0.10$ , (b)  $x = 0.20$ , (c)  $x = 0.33$ , and (d)  $x = 0.50$ . Asterisks denote spinning sidebands.

### 参考文献

- 1) Suehiro, T; Tansho, M; Shimizu, T. Quaternary Wurtzitic Nitrides in the System ZnGeN<sub>2</sub>–GaN: Powder Synthesis, Characterization, and Potentiality as a Photocatalyst. J. Phys. Chem. C 2017, 121, 27590–27596.

## 半導体における超偏極生成・制御技術の開発

Development of generation and control techniques for hyperpolarization in semiconductors

後藤 敦、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・強磁場ステーション

GOTO.Atsushi@nims.go.jp

### 1. 概要

半導体ナノ構造の表面・界面における様々な現象を核磁気共鳴法で観測するため、核スピンの偏極状態である「超偏極」を当該箇所に局在化させ、その部分の NMR 信号を増強して検出する「超偏極ラベリング技術」を開発しています。

### 2. システムの開発

当グループが開発した光ポンピング NMR システム (図 1)<sup>1)</sup>をベースとして、新たに試料ステージ・マウント機構、及び、多波長励起光導光システムを開発しました。前者では、組成や熱伝導性などの観点から試料ステージの材質を再検討し、多様な核種に対応できるステージを開発しました。また、後者では、複数の励起光を同時に制御することで、量子井戸構造など、構造内に異なるバンドギャップを有する系に対して、複数の箇所に選択的に超偏極を生成することが可能となりました。

### 3. 超偏極ラベリングによる半導体ヘテロ界面の界面敏感 NMR

上記で開発したシステムを用いて、半導体ヘテロ界面における界面敏感 NMR の実証を進めています。これまでに、GaAs/InGaP ヘテロ界面に超偏極を局所的に生成し局在化させることで、界面における NMR 信号を選択的に検出することに成功しています<sup>2)</sup>。

### 謝辞

本研究の実施に当たり、NIMS 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 (JP25287092, JP25610079) の助成を受けたものです。

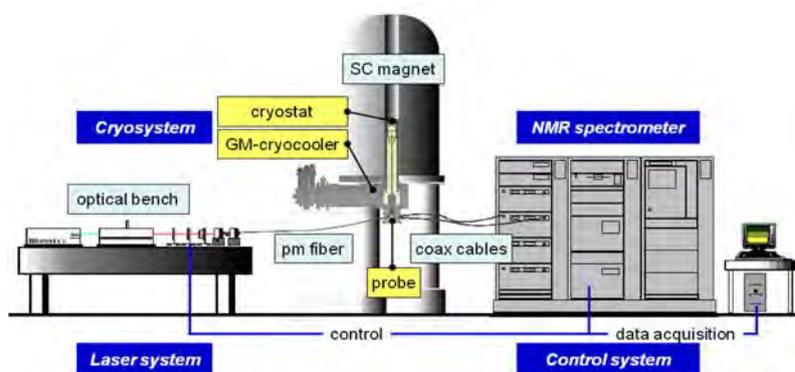


図 1 光ポンピング NMR システム

### 参考文献

- 1) A. Goto, S. Ohki, K. Hashi and T. Shimizu: Jpn. J. Appl. Phys. **50** (2011) 126701.
- 2) A. Goto, K. Hashi, S. Ohki and T. Shimizu: Phys. Rev. Mater. **1** (2017) 074601.



## Observation of interface melting in the Si/Al interface by TOF-SIMS

Hideaki Kitazawa<sup>1</sup>, Norimichi Watanabe<sup>1,2</sup>, Jakub Szabelewski<sup>1,3</sup>, Hiroaki Mamiya<sup>1</sup>, and Daisuke Fujita<sup>1</sup>

<sup>1</sup>National Institute for Materials Science, <sup>2</sup>Faculty of Engineering, Kanagawa University, <sup>3</sup>Faculty of Materials Science and Engineering, Warsaw University of Technology

e-mail address: KITAZAWA.Hideaki@nims.go.jp

The joint technologies of different materials by mutual diffusion are very important to realize more tough strength, better thermal and electrical conductivity compared with mechanical connections by bolts and adhesive materials. The TOF-SIMS (Time-of-flight Secondary Ion Mass Spectrometry) has a greater advantage to find 3D distribution of microelements than EDX (Energy Dispersive X-ray spectrometry). Recently, we introduced a heating stage with the maximum temperature of 600°C to TOF-SIMS to observe the diffusion phenomenon of microelements in the structural materials. Firstly, we have investigated the interface melting in Si/Al interface by TOF-SIMS to understand the 3D diffusion of Al in Si because the eutectic temperature of Si-Al alloy is 575°C below the maximum temperature. In this study, we investigated how diffusion or melting progresses in the interface between different phases using TOF-SIMS. We discovered the phenomenon of the interface melting in Si/Al interface reflected by the etching anisotropy of Si.

Aluminum thin films with thickness of 200 nm were deposited on silicon (100) substrate by magnetron sputtering. The Si/Al interface was observed by TOF-SIMS. In the TOF-SIMS measurement, the sample surface is irradiated by 30 keV gallium ( $\text{Ga}^+$ ) primary ions and the secondary ions generated by the irradiation of the primary ions are analyzed by the time-of-flight mass analyzer. We heated the sample to 200°C, 400°C and 600°C using the heating stage in TOF-SIMS and we constructed 3D images of Si/Al interface by analysing and sputtering the sample surface alternately using the primary ion gun and the argon gas gun.

The interface between Al and Si is well separated below 400 °C and it became complexed at 600 °C. This complexed interface at 600 °C must be caused by the eutectic temperature which appears at 577 °C in the binary phase diagram between Al and Si as shown in Figure 1. Figure 2 displays the SEM image of surface of Al films heated at 600 °C. The valleys with about 10  $\mu\text{m}$  x 10  $\mu\text{m}$  in area and domy bulges less than about 5  $\mu\text{m}$  in diameter were observed. The former valleys are formed by planes with special angles. Those valleys resembles the etch pits of Si (100). It suggests that interface melting at the interface between Al and Si gradually grows to normal directions, reaches to the surface and forms valleys like the etch pits of Si (100). The strong joint by anchor effects above 600 °C must be caused by this interface melting.

This work was partly supported by Cross-ministerial Strategic Innovation Promotion Program - Unit D66 - Innovative measurement and analysis for structural materials (SIP-IMASM).

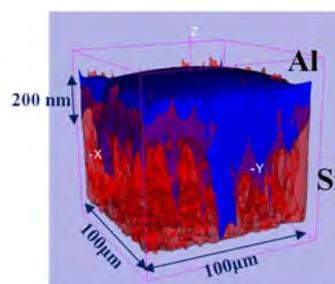


Figure 1. 3D images of Al film on Si substrate at 600 °C.

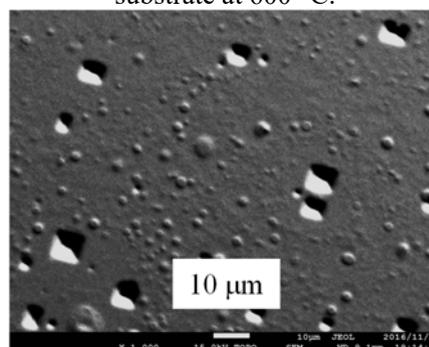


Figure 2. SEM image of the sample surface of Al thin film on Si substrate which was heated at 600°C.

## スピン 3/2 反強磁性交替鎖物質 RCrGeO<sub>5</sub> の磁気励起

Magnetic excitations in antiferromagnetic alternating spin-3/2 chain compounds RCrGeO<sub>5</sub>

長谷正司<sup>1</sup>、浅井晋一郎<sup>2</sup>、左右田稔<sup>3</sup>、益田隆嗣<sup>2</sup>、

川名大地<sup>2</sup>、横尾哲也<sup>4</sup>、伊藤晋一<sup>4</sup>、河野昌仙<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 物材機構、<sup>2</sup> 東大物性研、<sup>3</sup> 理研、<sup>4</sup> 高エネ研

HASE.Masashi@nims.go.jp

### 1. イントロダクション

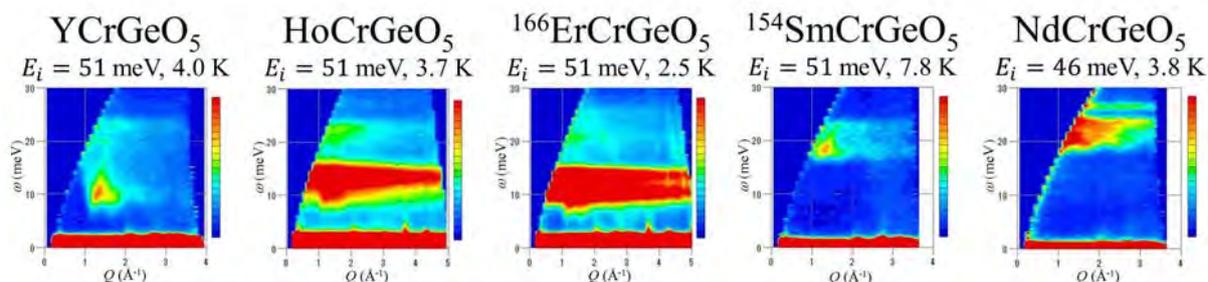
RCrGeO<sub>5</sub> の Cr<sup>3+</sup> のスピン系はスピン 3/2 反強磁性交替鎖<sup>1)</sup>で、鎖内の交換相互作用の値は、YCrGeO<sub>5</sub> では 16.0 and 2.3 meV、<sup>154</sup>SmCrGeO<sub>5</sub> では 20.9 and 1.1 meV である<sup>2)</sup>。これらの値は主として Cr-Cr 距離で決まる。磁性の Cr-Cr 距離依存性を調べるために、RCrGeO<sub>5</sub> (R = Ho, <sup>166</sup>Er or Nd) 粉末の中性子非弾性散乱測定を行った。

### 2. 実験方法

固相反応法を用いて RCrGeO<sub>5</sub> の粉末試料を作製した。J-PARC の BL12 の HRC 分光器を用いて、中性子非弾性散乱測定を行った。

### 3. 結果と考察

Ho 系と Er 系のそれぞれで、10 から 15 meV と 9 から 15 meV に、強い励起を観測した。この励起には、Cr の磁気励起と希土類の結晶場励起が含まれている。また、Ho 系と Er 系のそれぞれで、24 と 25 meV 付近まで、弱い励起が見られた。Y 系では、8 から 23 meV に磁気励起が存在する。これら 3 つの物質では、鎖内で近接する Cr-Cr 距離がほぼ同じで、Cr の磁気励起もほぼ同じエネルギー域に存在する。Nd 系と Sm 系では、それぞれ、20 から 25 meV と 18 から 23 meV に、Cr の磁気励起が存在する。これら 2 つの物質でも、鎖内で近接する Cr-Cr 距離はほぼ同じである。



RCrGeO<sub>5</sub> 粉末の中性子非弾性散乱強度の Q (散乱ベクトル) と ω (散乱エネルギー) 依存性。

### 参考文献

- 1) R. V. Shpanchenko *et al.*, J. Solid State Chem. 181, 2433 (2008).
- 2) M. Hase *et al.*, Phys. Rev. B 90, 024416 (2014).

リチウムイオン二次電池正極活物質  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  の結晶構造Crystal Structure of Cathode Material  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  for Lithium-Ion Batteries茂筑高士<sup>1</sup><sup>1</sup>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

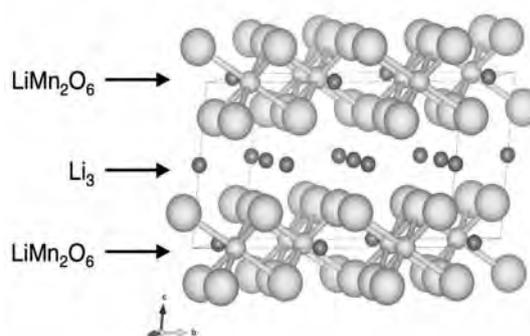
リチウムイオン二次電池において充放電を繰り返すと容量の低下をもたらすことが知られている。しかしながら、正極活物質に  $\text{Li}_{1.95}\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.15}\text{O}_3$  を用いた場合充放電の繰り返しによる容量の低下はほとんど見られず、23回目から58回目の充放電で2.41%の劣化しかない。<sup>1)</sup> その結晶構造は、固溶体系正極活物質の結晶構造として報告がある $\alpha$ - $\text{NaFeO}_2$ 型構造(三方晶、 $R\bar{3}m$ )ではなく、 $\text{LiMn}_2\text{O}_6$ 層と $\text{Li}_3$ 層が積層した $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 型構造(単斜晶、 $C2/m$ 、図1)で、 $\text{LiMn}_2\text{O}_6$ 層においてLiとMnの相互置換があるとともに、MnサイトにCoが置換している。<sup>1)</sup> この物質からCoの置換を排除すると、容量は10~20  $\text{mAhg}^{-1}$ 程度できわめて小さくなるが、充放電(上限電位 5.0 V)を99回繰り返すことにより容量が100  $\text{mAhg}^{-1}$ 程度と5倍以上に増大する。<sup>2)</sup> 充放電前後の $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ の結晶構造を解析し、容量の増大と結晶構造の関係について考察した結果を報告する。

## 2. 実験

正極活物質  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  の充放電前後の中性子回折データを J-PARC の茨城県材料構造解析装置 iMATERIA により室温において収集し、Rietveld 解析プログラム Z-Rietveld を用いて結晶構造を解析した。充放電後の試料は、上限電位(4.6 V、4.8 V、5.0 V)で50回充放電を繰り返した電池セルからそれぞれ取り出したものである。上限電位が高くなるほど充放電の繰り返しによる容量の改善は大きくなる。<sup>2)</sup>

## 3. 結果と考察

Co置換がない $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ の結晶構造も $\text{Li}_{1.95}\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.15}\text{O}_3$ と同じく $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 型構造で、 $\text{LiMn}_2\text{O}_6$ 層においてLiとMnの相互置換がある。充放電後の結晶構造も同じであるが、 $\text{LiMn}_2\text{O}_6$ 層内のLiとMnの配列は上限電位が高くなるほど秩序化している。 $\text{Li}_3$ 層内だけでなく、 $\text{LiMn}_2\text{O}_6$ 層内でLiの占めるサイトが固定化されることでc軸方向にもLi経路が形成されて、容量の増大に寄与しているものと考えられる。

図1  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 型結晶構造

## 参考文献

- 1) K. Ozawa *et al.*, J. Electrochem. Soc. 159 (2012) A300.
- 2) Y. Nakano *et al.*, J. Ceram. Soc. Jpn. 123 (2015) 589.

## 先進材料イノベーションのための透過中性子分光分析法の開発

### Development of transmission neutron spectroscopy for advanced materials innovation

間宮 広明

物質・材料研究機構 先端材料解析研究拠点 中性子散乱グループ

e-mail MAMIYA.Hiroaki@nims.go.jp

現在、電子の持つスピンの性質を利用した新しい機能性材料に注目が集まっているが、これらのスピン配列の評価は、中性子ビームを入射しこの配列から回折してくる中性子の強度を計測する手法にほぼ限られてきた。しかし、この手法では中性子が入射ビームから角度をとって回折してくるため、様々な機器をその軌道を妨害しないよう測定対象の直近に上手く配置することは難しく、このことが、新たなスピン機能性探索のフロンティアである超高压・強磁場・超高温/低温などの多重極限環境下で発現する未知のスピン配列を評価・解明するための実験の大きな制約となっていた。

今回、我々は、透過中性子の軌道が入射ビームと同一直線上にあるため、それを計測する場合、周辺機器はその軸線上からわずかに外すだけでよく、試料環境機器の設計の自由度が飛躍的に増すという単純な事実に着目した。入射ビームの一部が回折すればその分透過中性子の強度が減少するため、透過中性子を観測してもスピン配列の情報が得られるはずであるが、実際にこれを解析した報告はない。そこで、我々は、大強度陽子加速器施設 J-PARC で生成されるパルス状の中性子を典型的なスピン超格子配列を持つニッケル酸化物に入射し、透過してくる中性子の強度を時間分解型検出器で測定することで、強度と飛行時間（波長）との関係を調べた[1]。その結果、単結晶であれば、ニッケル酸化物のスピン超格子からの磁気ブラッグ回折が起きる特定の速度でディップ状に、多結晶であれば磁気ブラッグ回折が起きるある臨界速度以上の領域でエッジ状に透過強度が大きく減少することを見出した。これらの解析から、この「磁気ブラッグディップ」測定より多重極限環境下でもスピン配列に関する十分な情報を得られるであろうことが明らかとなり、今後、スピンが生み出す新機能の探索範囲の拡大に大きな寄与が見込まれる。一方、「磁気ブラッグエッジ」を用いたスピン配列の決定法は多重極限環境下の計測には向かないものの、中性子発生強度が極めて弱い場合に有効な手法であることがわかったので、将来、小型中性子源を用いる実験室規模の装置が普及していく段階でその真価が発揮され、新規磁性材料の開発サイクルの短縮に大きく貢献することが期待できる。

#### 参考文献

- 1) H. Mamiya et al. Scientific Reports 7 (2017)15516.

## 高圧力下中性子回折実験によるマルチフェロイクスの研究

## Study of multiferroic materials by high pressure neutron diffraction experiment

寺田典樹<sup>1</sup>、Navid Qureshi<sup>2</sup>、Laurent C. Chapon<sup>2</sup>、Dmitry D. Khalyavin<sup>3</sup>、Pascal Manuel<sup>3</sup>、長壁豊隆<sup>4</sup><sup>1</sup> NIMS、<sup>2</sup> ILL、<sup>3</sup> ISIS、<sup>4</sup> JAEA

e-mail address: 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の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。[1,2]

## 2. 研究成果

最近我々は、高圧力下環境における中性子3次元偏極解析実験の実現のために中性子の偏極率に影響しない完全非磁性体材料を用いた中性子回折実験用の高圧力セルの開発を行なっている。これまで、高圧力下での中性子3次元偏極解析実験に成功した例はない。我々は、原子力機構において開発された中性子回折実験用のハイブリッドアンビルセルを改良し、中性子3次元偏極実験用の完全非磁性ハイブリッドアンビルセルを開発した。アンビルには、サファイア単結晶および非磁性ダイヤモンド複合材（またはNi結合材含有の非磁性WC超硬材）を用いた。（図1）加圧試験の結果これまで、4 GPaまでの加圧に成功し、フランスILLにおいて行ったテスト実験では、高圧セルによる中性子の偏極率の低下は見られなかった。

マルチフェロイクス物質  $\text{CuFeO}_2$  に対して、上述の完全非磁性ハイブリッドアンビルセルを用いた中性子3次元偏極解析実験を4 GPaまでの圧力で行い、これまで解明されていなかった圧力誘起強誘電相の磁気構造を明らかにした。[3]

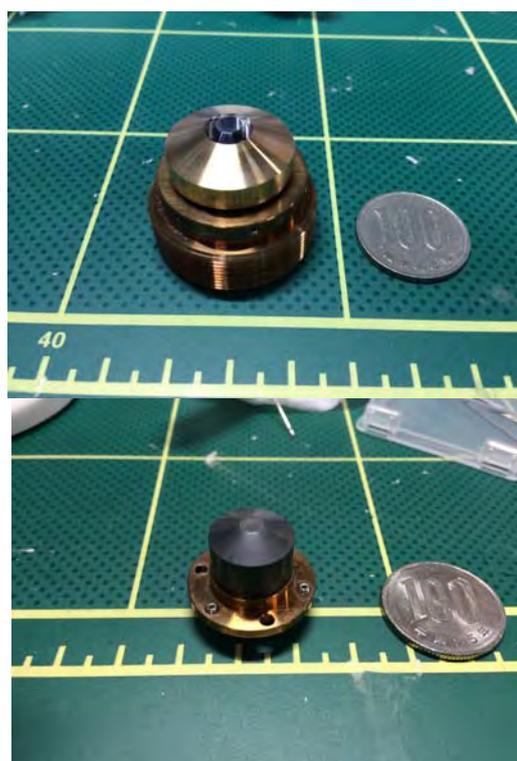


図1 (上) サファイア単結晶アンビル (CuBe 材サポーター) (下) 非磁性ダイヤモンド複合材アンビル

[1] N. Terada, D. D. Khalyavin, P. Manuel, T. Osakabe et. al, PRB **89** 220403(R) (2014).

[2] N. Terada, D. D. Khalyavin, P. Manuel, T. Osakabe et. al, PRB **93** 081104(R) (2016).

[3] N. Terada, N. Qureshi, L. C. Chapon, and T. Osakabe, submitted (2018).

## Observation of rattling in cage-structured compounds $R_3Pd_{20}X_6$

Naohito Tsujii<sup>1</sup>, Hideaki Kitazawa, Melanie J Kirkham<sup>2</sup>, Ashfia Huq<sup>2</sup>

<sup>1</sup> National Institute for Materials Science, Tsukuba, 305-0047, Japan.

<sup>2</sup> SNS, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN 37830.

e-mail address: tsujii.naohito@nims.go.jp

### 1. Introduction

Cage-structured intermetallic compounds are attracting attention both from scientific interests and application possibility. Weak bonding between guest ions inside the cages and the host atoms often causes a random vibration mode of the guests called 'rattling', which allows a low thermal conductivity without deteriorating electrical conductivity. This characteristic behavior is believed to be useful for thermoelectric applications. Here we study the lattice dynamics of  $R_3Pd_{20}X_6$  ( $R$ : rare earth,  $X = \text{Si, Ge}$ ) by means of neutron powder diffraction. These compounds have the crystal structure shown in Figure 1. There are two  $R$  sites at the  $4a$  and  $8c$  position. Both of the sites are surrounded by Pd and  $X$  atoms to form cages. Atomic displacement parameters of the elements are evaluated, and are discussed in relation to the electrical and thermal transport properties as well as magnetizations.

### 2. Experimental procedure

Polycrystalline samples were synthesized by argon arc melting and subsequent annealing. Neutron powder diffraction experiments were carried out with the time of flight method at the POWGEN beam line in SNS, Oak Ridge National Laboratory. The data were analyzed by the Rietveld method using FullProf Suite. Magnetization was measured by a SQUID magnetometer. Transport properties were measured with bar-shaped samples using a PPMS.

### 3. Results

Isotropic atomic displacement parameters of  $\text{La}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$  are displayed in Figure 2. It shows that all the sites show typical temperature dependence for a crystal lattice. This suggests La ions are strongly coupled with the host elements. Other results will be shown at the site.

### Acknowledgement

This work was supported by KAKENHI 15K05190. N.T. thanks Namiko Onodera for helping sample synthesis and fabrication.

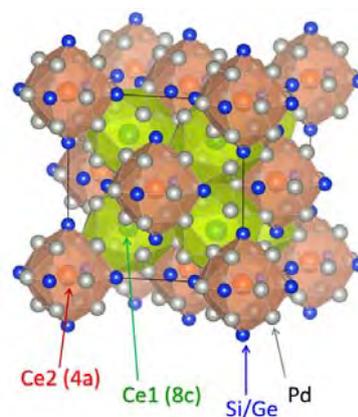


Figure 1. Crystal structure of  $R_3Pd_{20}X_6$  ( $R = \text{La, Ce}$ ;  $X = \text{Si, Ge}$ ).

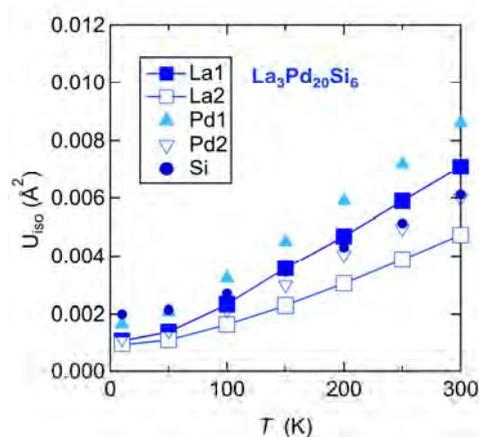


Figure 2. Isotropic atomic displacement parameters of  $\text{La}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$  as a function of temperature.

# 永久磁石の強磁性共鳴の解析

Theoretical analysis of ferromagnetic resonance of permanent magnets

西野 正理

MANA ナノセオリー

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

## 1. イントロダクション

高保磁力磁石の開発は、レアアースフリー磁石の実現と合わせて現在の永久磁石研究の中心課題である。ネオジウ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[1]。しかし、保磁力機構は未解明の部分も多く、その機構の解明が新規磁石開発には不可欠となっている。磁石の理論計算は、マイクロマグネティクスにおける連続体モデルによるシミュレーションの研究が主に行われてきたが、その粗視化のため、原子スケールでのダイナミクスの描像が得られないという難点があった。保磁力機構のミクロなスケールからの解明には、微視的モデルに基づくダイナミクスの解析が必要である。我々は、原子論的モデルを基礎とした磁石の動的特性の理解をめざしている。本研究ではネオジウム ( $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ) 磁石の原子論的モデルを用いて、強磁性共鳴の周波数依存性を調べた。

## 2. $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 磁石の原子論的モデルとダイナミクスの方法論

モデルのパラメーターは第一原理計算あるいは実験から決められた値を使用し、再配列転移 ( $T=150\text{ K}$  付近) を含む磁化曲線が得られる事を確認している。また、臨界点は  $T_c \sim 800\text{ K}$  と見積もられ、実験値の  $T_c \sim 600\text{--}700\text{ K}$  よりは少し高いが、モデル化が妥当なことを確認している。我々は、磁化ダイナミクスを記述する基礎方程式である Landau-Lifshitz-Gilbert(LLG)方程式に温度効果を正しく取り込んだ方法論 (Stochastic LLG 法) [2]をこの系に適用して解析を行った。

## 3. Power Spectrum

Power Spectrum の温度依存性を評価したが、図 1 のようにピークの周波数位置が温度上昇とともに一度上昇して下降するという、非自明な振る舞いを見出した。この機構には、再配列転移の影響があると考えられるが、その詳細について考察する

### 参考文献

- 1) S. Hirose, M. Nishino and S. Miyashita, Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol. 8, 013002 (2017).
- 2) M. Nishino and S. Miyashita, Phys. Rev. B 91, 134411 (2015).

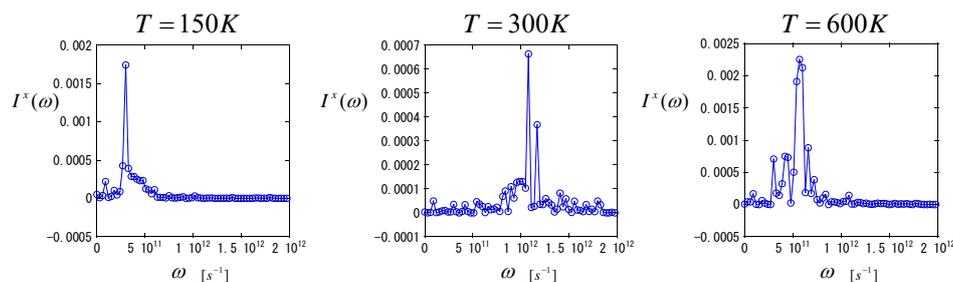


図 1 Power Spectrum の温度依存性。左から、150 K, 300 K, 600 K。

## Informatics-aided Confocal Raman Microscopy for 3D Stress Characterization in Opaque Materials

Hongxin Wang<sup>1</sup>, Han Zhang<sup>1</sup>, Bo Da<sup>1</sup>, Motoki Shiga<sup>2,3</sup>, Hideaki Kitazawa<sup>1</sup>, Daisuke Fujita<sup>1</sup>

<sup>1</sup>National Institute for Materials Science, <sup>2</sup>Department of Electrical, Electronic and Computer Engineering, Gifu University, <sup>3</sup>Precursory Research for Embryonic Science and Technology, Japan Science and Technology Agency

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

Confocal Raman microscopy (CRM) is a combination of two ingenious inventions of the past century: Raman spectroscopy and confocal microscopy. The concept utilizes a pin-hole aperture confocal with the specimen plane of interest to allow Raman scattering collection only from the excitation laser focal spot, thereby realizing physical chemistry analysis in a three-dimensional space. <sup>1)</sup> Rigorously, only materials transparent to excitation laser follows this ideal picture of laser-specimen interaction. For an opaque material, signal attenuation may be caused by photon absorption besides the confocal exclusivity intended by the pin-hole aperture. This effect leads to inseparable signals generated at close specimen depths. The signal collected when the laser was focused at a single position would then contain spectral information from multiple positions along the specimen depth direction. <sup>2)</sup>

This effect compromises spatial selectivity and becomes especially noticeable in stress characterization, where Raman frequency shift caused by local stress in neighboring specimen regions usually differs by as little as a fraction of wavenumber (as shown in figure 1). In this work, by calculating both laser attenuation from adsorption and confocal aperture exclusivity to reduce complexity, we applied an informatic-aided CRM approach to decompose true local stress values from the superposition of total Raman signals in three dimensions. The method assumes the mixture effect among laser signals from different 3D layers, which can be given by theoretical calculation, and then decomposes observed mixture signals into original ones to detect peak positions of Raman signals, to avoid specifically pseudo-peak generated from different layers. Its effectiveness was demonstrated by both synthetic dataset and real datasets in a silicon wafer pre-stressed by indentation (as shown in figure 2). The local stress resolved from specimen planes separated with sub-micrometer distance was found to develop at different velocity in response to thermal annealing. Oxygen concentration gradient was accounted for such depth-dependent stress dynamic variation through impeding dislocation slip. Such mechanism was also confirmed quantitatively by 3D elemental analysis using Time-of-flight-secondary-ion-mass-spectroscopy (TOFSIMS).

This work was partly supported by Cross-ministerial Strategic Innovation Promotion Program - Unit D66 - Innovative measurement and analysis for structural materials (SIP-IMASM).

### References

- 1) Dieing, T. *et. al.*, J. Confocal Raman Microscopy, Springer, 2010.
- 2) Bridges, T. *et. al.*, J. M. Anal. Chem. 2004, 76, 576-584.

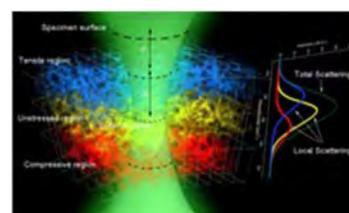


Figure 1. CRM laser-specimen interaction in an opaque material.

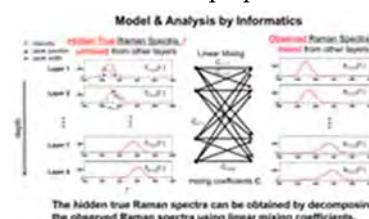


Figure 2. An informatic-aided CRM analysis.

## Refractory plasmonics: Evaluation of the nonlinear optical parameters of TiN thin film and TiN/PVA nanocomposite

R Sato<sup>1</sup>, S Ishii<sup>1</sup>, T Nagao<sup>1</sup>, M Naito<sup>1</sup> and Y Takeda<sup>1,2</sup>

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

SATO.Rodrigo@nims.go.jp

Plasmonic nanostructures offer the remarkable prospect of concentrating and manipulating electromagnetic fields at the nanoscale. However, a fundamental understanding of the underlying mechanisms that give rise to the optical nonlinearities is poorly understood [1]. Previous studies were mainly performed at single wavelength and have led to conflicting results [2]. Better understanding of the nonlinear mechanisms would allow novel nanostructures to balance losses and maximize nonlinearities, and therefore, move the nanophotonics concepts forward to real-world applications.

The nonlinear optical properties of the TiN nanoparticles [3] embedded in PVA composite were investigated by pump-probe spectroscopy and spectroscopic ellipsometry [4], In contrast to the standard single wavelength Z-scan technique, the obtained changes in the refractive index range from 350 to 1200 nm. In light of these results, we discuss the effective and intrinsic optical third-order nonlinearity of the TiN nanoparticles in a broad wavelength region. These results can boost the applications of transition metal nitrides for ultrafast light manipulation in nanophotonics.

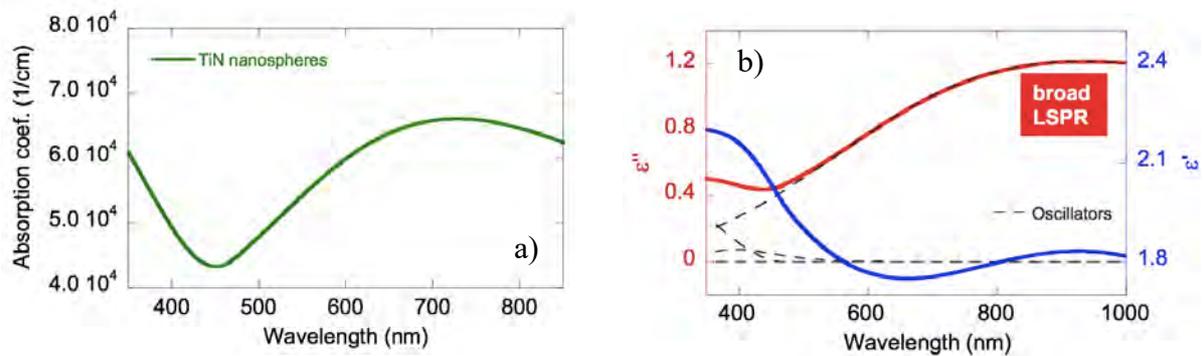


Figure 1: a) Absorption coefficient and b) complex permittivity of the TiN nanoparticles embedded in PVA matrix.

### References

- 1) M. Kauranen and A. V. Zayats, "Nonlinear plasmonics," *Nature Photonics* **6**, 737-748 (2012).
- 2) R. de Nalda et al., "Limits to the determination of the nonlinear refractive index by the Z-scan method," *JOSA B* **19**, 289-296 (2002).
- 3) S. Ishii, R. P. Sugavaneshwar and T. Nagao, "Titanium nitride nanoparticles as plasmonic solar heat transducers," *J. Phys. Chem. C* **120**, 2343-2348 (2016).
- 4) R. Sato et al., "Experimental investigation of nonlinear optical properties of Ag nanoparticles: Effects of size quantization," *Phys. Rev. B* **90**, 125417(2014).

## Third-order nonlinearity in double-plasmonic resonance Au nanorod/PVA composite

R Sato<sup>1</sup>, J Henzie<sup>1</sup>, M Naito<sup>1</sup> and Y Takeda<sup>1,2</sup>

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

SATO.Rodrigo@nims.go.jp

Nonlinear plasmonics are of great importance for a wide range of active functionalities in nanophotonics, including biosensing, quantum information and ultrafast lasers [1]. Despite a growing number of studies being performed, a fundamental understanding of the underlying mechanisms that give rise to the optical nonlinearities is needed. Previous studies were mainly performed at single wavelength and have led to conflicting results [2]. Better understanding of the nonlinear mechanisms would allow novel nanostructures to balance losses and maximize nonlinearities, and therefore, move the nanophotonics concepts forward to real-world applications. We will focus on the third-order nonlinear process. This process results in changes of the refractive index and allows the all-optical manipulation of light at the nanoscale.

Here, combining pump-probe spectroscopy with spectroscopic ellipsometry [3], the nonlinear optical properties of the double-plasmonic resonance Au nanorod [4]/PVA composite were investigated. In contrast to the standard single wavelength Z-scan technique, the obtained changes in the refractive index range from 350 to 800 nm. In light of these results, we discuss the control of the plasmonic material properties in order to eliminate the material constraints; thus, achieving large optical nonlinearity at a desired wavelength region.

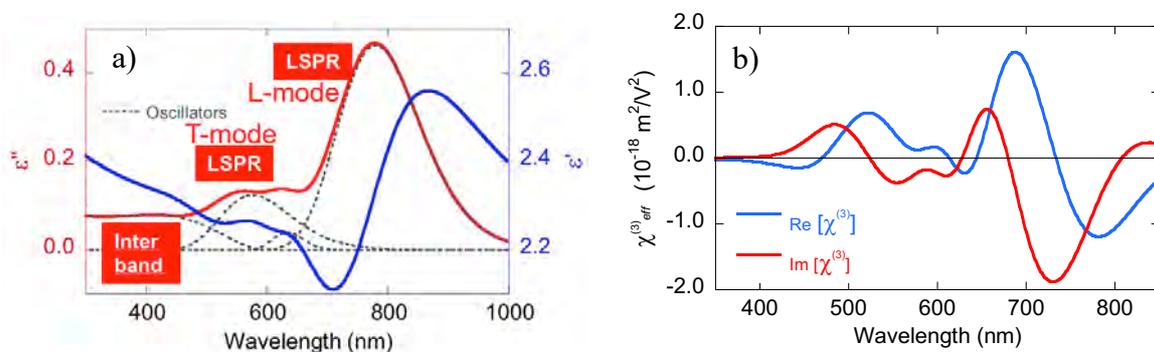


Figure 1: a) Linear complex permittivity and b) nonlinear third-order susceptibility of Au nanorods embedded in PVA matrix.

### References

- 1) B. Metzger et al., "Ultrafast Nonlinear Plasmonic Spectroscopy: From Dipole Nano antennas to Complex Hybrid Plasmonic Structures," ACS Photon. 3, 1336-1350 (2016).
- 2) R. de Nalda et al., "Limits to the determination of the nonlinear refractive index by the Z-scan method," JOSA B 19, 289-296 (2002).
- 3) R. Sato et al., "Experimental investigation of nonlinear optical properties of Ag nanoparticles: Effects of size quantization," Phys. Rev. B 90, 125417 (2014).
- 4) Joel Henzie et al., "Self-assembly of uniform polyhedral silver nanocrystals into densest packings and exotic superlattices," Nat. Mat. 11 (2012).

## Optical Nonlinearity and Transient Response of Fullerene Compounds

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

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

LI.Kejun@nims.go.jp

### 1. Introduction

Fullerenes have large optical nonlinearity due to the delocalization of  $\pi$ -electron conjugated systems [1] and have been applied to optical limiting [2]. Experimental data for nonlinearity have been reported by several papers, however, these data is fragmental and the whole picture has not been fully understood. The aims of research are to figure out third-order optical nonlinearities of Fullerene materials experimentally and to improve the function for device applications. Here we show experimental evaluation of third-order optical susceptibility spectra and transient response of C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub> and Sc<sub>3</sub>N@C<sub>80</sub> solid thin films and discuss the mechanism.

### 2. Experimental

Thin film samples were fabricated by vapor deposition. Femtosecond time-resolved pump-probe spectroscopy was utilized to obtain nonlinear optical response and power modulation. The pulse width and pumping wavelength were 146 fs and 400 nm, respectively. Spectroscopic ellipsometry was applied for the linear optical characterization. Third-order optical susceptibility spectra were evaluated with the formula below by combining linear response from spectroscopic ellipsometry with nonlinear optical response data from pump-probe spectroscopy,

$$\delta\epsilon_{eff}(\omega_{probe}) = D\chi_{eff}^{(3)}(-\omega_{probe}; -\omega_{pump}, \omega_{pump}, \omega_{probe})|E_0(\omega_{pump})|^2$$

### 3. Results and discussion

Figure 1 shows experimentally evaluated third-order optical susceptibility spectra of C<sub>60</sub> thin film and C<sub>70</sub> thin film. The amplitude indicates both of them are of the order of  $1 \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{V}^2$ . For C<sub>60</sub>, the real part of the third-order susceptibility is positive and much larger than the imaginary, suggesting that nonlinear refraction is dominant in the nonlinear optical process. For C<sub>70</sub>, the real part is positive while the imaginary part is negative, suggesting that nonlinear refraction enhances and absorption weakens.

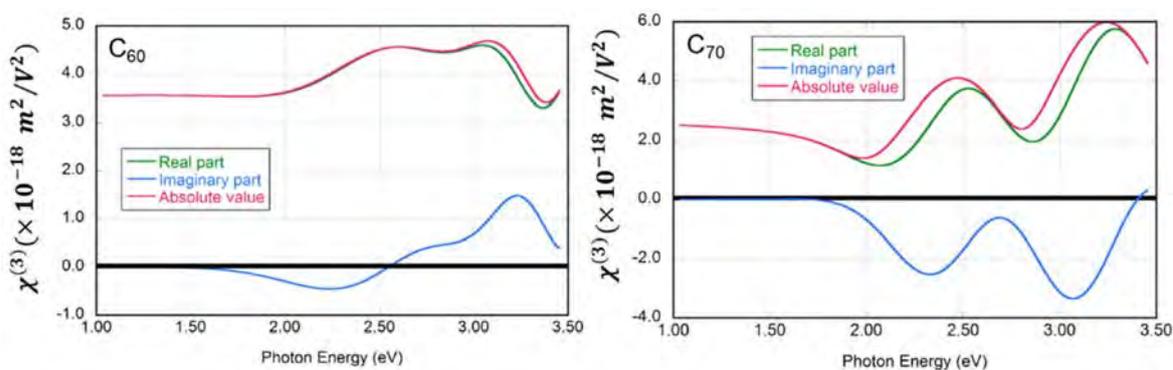


Fig.1 the third-order susceptibility of C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> thin films

### References

- 1) G. P. Zhang, X. Sun, and T. F. George, J. Phys. Chem. A. **113**, 1175–1188 (2009).
- 2) S. R. Mishra, H. S. Rawat, and S. C. Mehendale, Appl. Phys. Lett. **71**, 46 (1997).

## Optical nonlinearity and quantization of Au nanomaterials

Boyi ZHANG<sup>1,2</sup>, Rodrigo SATO<sup>1</sup>, Hiroaki MAMIYA<sup>1</sup>, Keiji OYOSHI<sup>1</sup>, Mykhailo CHUNDAK<sup>1</sup>, Masato OHNUMA<sup>3</sup>,  
Yoshihiko TAKEDA<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>National Institute for Materials Science, <sup>2</sup>University of Tsukuba, <sup>3</sup>Hokkaido University  
ZHANG.Boyi@nims.go.jp

**Abstract:** Gold is one of the most commonly used material in nonlinear plasmonics, but its nonlinear properties including size quantization keep unclear. Here the nonlinear response and third-order optical susceptibility of Au nano sphere and thin film samples are evaluated. The contribution of electron transitions to nonlinear response are discussed.

### 1. Introduction

Metal nanostructured materials have generated considerable interest owing to ultrafast response and large nonlinearity in plasmonics. The promising properties will be widely applied to nanophotonics, such as harmonic generations, ultrafast switching and so on. Gold is widely used in these fields due to its stability and workability. To make active use of the optical nonlinearity, the complete understanding of the origin is needed. In previous researches, the third order susceptibility  $\chi^{(3)}$  can be measured only at one single wavelength and think the main contribution is from the interband transitions for gold. These fragmental results strongly limit the understanding of the nonlinear behaviors. This research is aimed to analyze the frequency dependent spectra and clarify the different size behavior of two different electron transitions.

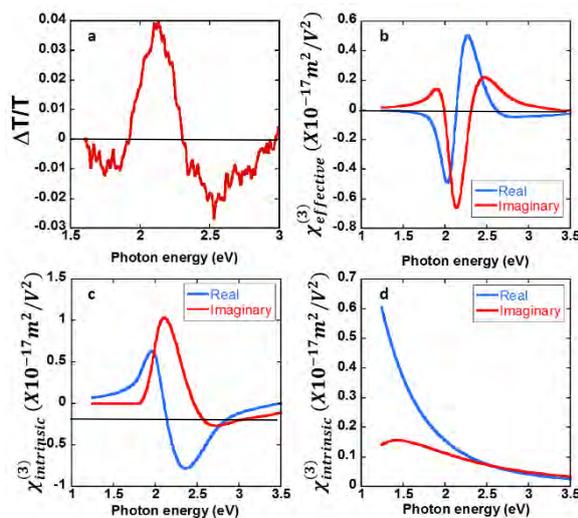
### 2. Experimental

Gold nanoparticles are fabricated by negative ion implantation with 60 keV and the particle size is controlled by ion fluence. The particle size is evaluated by small angle X-ray scattering(SAXS). Gold thin films are fabricated by Magnetron sputtering. Spectroscopic ellipsometry is applied to analyze the linear optical structure. Femtosecond Pump and probe spectroscopy is used to obtain the nonlinear response. From these combined analysis, we evaluate the spectra of third-order optical susceptibility for various Au nanomaterials.

### 3. Results and discussion

These graphs give the transient modulation caused by nonlinearity of Au particles with a size of 4.5 nm. Figure 1(a) shows the transient transmission change by pumping at 400 nm. Figure 1(b) shows  $\chi^{(3)}$  of Au/Silica glass composite. The relationship between effective  $\chi^{(3)}$  and intrinsic one is described as the following equation:

$$\chi_{effective}^{(3)} = p f_l^2 |f_l|^2 \chi_{intrinsic}^{(3)}, \quad f_l = \frac{3\epsilon_d}{\epsilon_m + 2\epsilon_d}$$



Figures 1(c) and 1(d) show the intrinsic  $\chi^{(3)}$  originated from two electron transitions. The transient absorption around 500 nm (2.48 eV) is caused by interband transition, while the bleaching part around 600 nm mainly reflects the intraband transition. The latter contribution is not negligible small.

In this research, we experimentally evaluate the nonlinear response of several Au nanomaterials with spectra and discuss the contribution from two electron transitions with size effects in detail.

**Fig.1 Nonlinear optical response of Au nanoparticles:** (a) The transient transmission change by femtosecond laser pulse excitation, (b) Effective  $\chi^{(3)}$  of Au/Silica glass composite, (c) Intrinsic  $\chi^{(3)}$  originated from interband transition and (d) from intraband transition.

## Photo-excitation dynamics of Si nanocrystals with ultrafast transient optical response

Elghool Kholoud<sup>1,2</sup>, Sato Rodrigo<sup>2</sup>, Naoto Shirahata<sup>2</sup>, Takeda Yoshihiko<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> School of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba, Tsukuba, Japan, <sup>2</sup> National Institute for Materials Science (NIMS), Japan.  
ELGHOOL.Kholoud@nims.go.jp

### Abstract

Silicon nanocrystals with diameter less than 10 nm were developed through acidic etching of hybrid Si/SiO<sub>2</sub> matrix raised from hydrothermal treatment of triethoxy silane (TES). The produced Si particles were bare from Si-O bonds, revealed by IR spectroscopy. Then, the surface of Si Ncs was functionalized using long chain octadecene (OD) leading to ncSi-OD<sup>1</sup>. Those particles were well dissolved in most organic solvents. Generated ncSi-OD have intense photoluminescence (PL); attained by reducing the crystal size. PL displayed around 2 eV at room temperature under the UV radiation as illustrated in figure 1.

Being the dominant material in the microelectronic industry, it was desirable to investigate their nonlinear optical properties for promising applications such as all-optical switching<sup>2</sup>. Therefore, an accurate knowledge of both linear and nonlinear optical properties of these structures is crucial for the conception and design of highly efficient photonics and for the control of their performance.

Based on ultrafast transient absorption measurements, using femtosecond pulses will supply broad discussion of the third-order nonlinear susceptibility correlates to electronic and intraband transitions excluding free carriers and thermal effects.

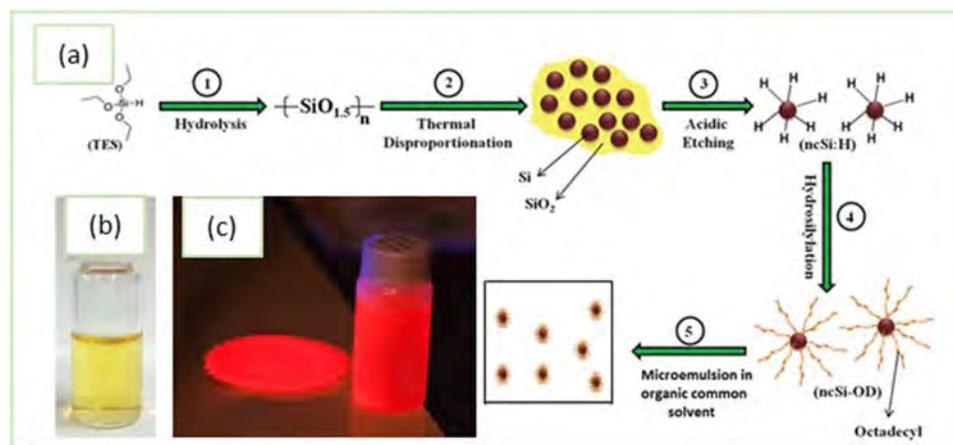


Figure 1. (a) Flow chart of synthesis procedure of Si Ncs (b) Si Ncs dissolved in CHCl<sub>3</sub>  
(c) Si solution under UV radiation

### References

- [1] S. Chandra, N. Shirahata and F. M. Winnik, *Nanoscale*, 2016, 8, 9009–9019
- [2] V. R. Almeida, C. A. Barrios, R. R. Panepucci and Michal Lipson, *NATURE*, 2004, 431, 28

## ポリジアセチレンナノ構造体と金ナノ粒子の ハイブリッド構造制御と光学特性

Structural control and optical properties of hybridized nanotube composed of  
polydiacetylene nanostructure and gold nanoparticles

伊藤稚菜<sup>1</sup>、Sato Rodrigo<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

wakana@mail.tagen.tohoku.ac.jp

【序論】ポリジアセチレン (PDA) は高い三次非線形光学感受率 $\chi^{(3)}(\omega)$ と高速光応答性を併せ持つことから、次世代の超高速光スイッチングデバイス材料として注目されている。これまで当グループでは、優れた三次非線形光学材料の創出を目指し、様々なサイズの PDA ナノ構造体やそのハイブリッド材料を作製し、サイズやハイブリッド構造に依存した新規光物性を明らかにしてきた<sup>1)</sup>。本研究では、金ナノ粒子の光電場増強効果がもたらす三次非線形光学特性の向上とハイブリッド構造との相関を明らかにすることを旨とし、中空構造をもつ PDA ナノチューブ (PDA-NTs) と金ナノ粒子 (Au NPs) とのハイブリッドナノ構造体：1. Outer 型構造体 (PDA-NTs の外表面のみに Au NPs が吸着)、2. Outer/Inner 型構造体 (PDA-NTs の内外表面に Au NPs が吸着)、3. Inner 型構造体 (PDA-NTs の内表面のみに Au NPs が吸着) を新たに作製し、光物性と構造との相関について議論した。

【実験】合成した両親媒性 DA 誘導体モノマー (図 1) から、中空構造をもつ PDA-NTs を作製した。次に、ハイブリッド構造体を以下のように作製した。1. Outer 型構造体：PDA-NTs 分散液に NaAuCl<sub>4</sub> aq. を加え、次いで NaBH<sub>4</sub> aq. を加えて還元した。2. Outer/Inner 型構造体：PDA-NTs 分散液を凍結乾燥させた粉末に NaAuCl<sub>4</sub> aq. を加え、次いで NaBH<sub>4</sub> aq. を加えて還元した。3. Inner 型構造体：PDA-NTs 分散液を凍結乾燥させた粉末に NaAuCl<sub>4</sub> aq. を加えて終夜攪拌した後、分散液から余分な金イオンを除去し、次いで NaBH<sub>4</sub> aq. を加えて還元した。次に、ハイブリッドナノ構造体分散液をスライドガラス上に乾燥させて作製した薄膜を用いて、ポンプ-プローブ法により過渡透過スペクトルを測定し、分光エリプソメトリーによる光学定数の解析と組み合わせることで、薄膜の $\chi^{(3)}(\omega)$ を評価した。

【結果】それぞれのハイブリッド薄膜の $\chi^{(3)}(\omega)$  (図 2) を求め、性能指数 FOM( $|\chi^{(3)}|/Abs$ )に換算して比較した。その結果、ハイブリッド薄膜は PDA-NTs 単体の薄膜よりも優れた三次非線形光学特性を示した。ハイブリッド構造に依存した光物性の詳細な相関については当日議論する。

[1] H. Oikawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **84**, 233 (2011).

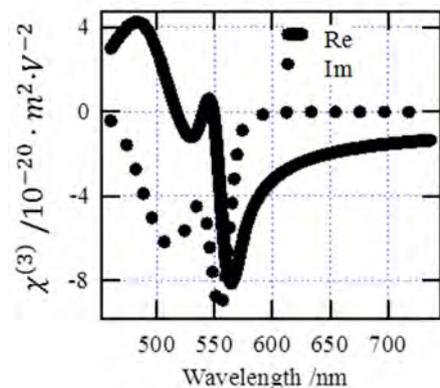


図 2 PDA-NTs の $\chi^{(3)}(\omega)$

## 高速重イオン照射による材料の改質機構の解明

—6 MeV C<sub>60</sub><sup>+</sup>クラスターイオン照射との比較—

Material Modification Utilizing Swift Heavy Ion Irradiation

—Comparison with 6 MeV C<sub>60</sub><sup>+</sup> Cluster Ion Irradiation—

雨 倉 宏

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 光・イオンビーム物性G

amekura.hiroshi@nims.go.jp

### 1. はじめに —高速重イオンとはなにか—

イオン照射で固体中に打ち込まれたイオンは、固体にエネルギーを付与して自らのエネルギーを減少させる。この過程は核的エネルギー損失と電子的エネルギー損失の2つに分けられる。前者は低エネルギーイオンにおいて支配的で、イオンが固体を構成する原子とビリヤード球のように衝突し、運動エネルギーをそれらの原子と分配する過程と喩えられる。数 keV の Ar イオンを薄膜に照射してスパッタリングにより表面研磨するプロセスや、数十 keV の Ga イオンを用いて集束イオンビーム (FIB) 加工するプロセスが対応する。

イオンのエネルギーを MeV 程度に上げると、この核的エネルギー損失の断面積が減少に転じ、代わりに電子的エネルギー損失が支配的となる。固体に打ち込まれたイオンは直接に固体の電子系を励起し、イオン自身のエネルギーを減少させる。本研究の対象である「高速重イオン」と呼ばれる数十 MeV 以上の重イオンの場合、核的損失はゼロではないものの電子的損失の 1/1000 以下になり、ほぼ無視できる。つまり「高速重イオン」は MeV 以下の重イオンとは“質的に異なる”相互作用をするため、“質的に異なる”材料処理が可能となる。

### 2. 高速重イオン照射による球形ナノ粒子の楕円化/ロッド化

“質的に異なる”材料処理の例として、ガラス中に埋め込んだ球形の金属ナノ粒子に対して高速重イオンを照射すると、ビームと平行方向にナノ粒子が伸び、楕円形ナノ粒子を経て最終的にはナノロッドに変形する現象が挙げられる[1]。ビームと平行に伸びるため、ナノロッドの長軸方向は皆同じ方向を向き、ナノロッドのミクロな非等方性は相殺されずにマクロな非等方性として活用できる[2]。

### 3. 実験・結果

ナノ粒子のロッド化現象の変形メカニズムは未だ決着されていないが、高速重イオンの強力な電子的エネルギー損失が起源である[3]。そこで高速重イオン並みの電子的損失を与えながら「低速」である 6 MeV C<sub>60</sub><sup>+</sup>クラスターイオンを照射して[4]、ナノ粒子のロッド化が起こるかを実験的に検討した。予期していなかった強力なスパッタリングが引き起こされ、測定は困難を極めたが、光学的非等方性の測定と透過電子顕微鏡観察からナノ粒子のロッド化変形は確認された。

#### 参考文献

- 1) C. D'Orleans, et al., Phys. Rev. B 67, 220101 (2003).
- 2) H. Amekura, et al., Phys. Rev. B 83, 205401 (2011), Optics Exp. 22, 29888 (2014).
- 3) H. Amekura, et al. Nanotechnology 25, 435301 (2014).
- 4) H. Amekura, Proc. IEEE Nanotech. Mat. Devices Conf. (NMDC-2016) #7777110.

## 暗視野顕微鏡による微生物集合の直接観察

## Direct Imaging of Carboxymethyl Cellulose-mediated Aggregation of Bacteria Using Dark-field Microscopy

中尾秀信<sup>1</sup>、富田 理<sup>2</sup>、斎藤勝一<sup>2</sup><sup>1</sup>物質・材料研究機構、<sup>2</sup>農研機構

nakao.hidehito@nims.go.jp

乳酸菌の生態学的機能は食品加工やプロバイオティクセラピーにおいてに役立っている。乳酸菌と食品成分の相互作用を理解する事は発酵食品中における乳酸菌の発酵過程と生理機能を解明する手助けとなるが、相互作用のメカニズムは十分に理解されていない。我々は暗視野顕微鏡 (DFM) を用いて、カルボキシメチルセルロース (CMC) が介在する乳酸菌凝集を直接可視化した。DFM は CMC 介在乳酸菌凝集を高いコントラストでリアルタイムに可視化し、乳酸菌が繰り返し衝突により凝集体を形成する様子を明らかにした。本法は乳酸菌と食品中の様々な多糖の相互作用により引き起こされる凝集を直接可視化するための便利な方法として役立つ。乳酸菌として (独) 製品評価技術基盤機構・生物遺伝資源部門 (NBRC) より分譲の *L. brevis* NBRC 13109 を用いた。乳酸菌凝集の顕微鏡観察は顕微鏡 (ECLIPSE 80i, NIKON) と暗視野コンデンサを用いた暗視野法により行った。暗視野法において照明光は結像に使われず、対象 (サンプル) によって散乱された光のみが結像されるため、極めてコントラストの高い像が得られる。5 $\mu$ L の乳酸菌溶液と 0.1% の CMC を含む 200  $\mu$ L の生理食塩水 (0.9% 塩化ナトリウム) の混合溶液をスライドガラスに貼り付けたシリコンラバーチャンバーに滴下し、乳酸菌の集合の様子を観察した。0.1% CMC 中で乳酸菌が凝集体を形成する様子を DFM 観察は明らかにした (図 1)。一方で CMC を含まない場合、乳酸菌は凝集体を形成せず、単に基板表面に吸着するだけであった。DFM 観察は CMC などの多糖が介在する乳酸菌の凝集をリアルタイムに可視化し、溶液中の個々の乳酸菌が各々衝突結合を繰り返し、より大きな集合体を形成する事が明らかとなった。また DFM により得られたイメージを用いて、画像解析による乳酸菌凝集の定量化を行った。

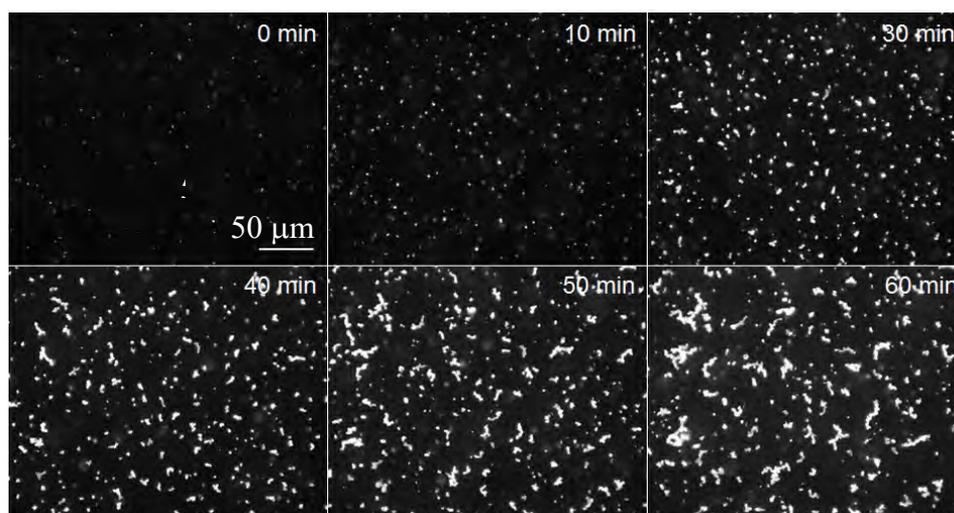


図 1 0.1%CMC 中における乳酸菌凝集のタイムラプス DFM 観察。

## 参考文献

H. Nakao, et al., Anal. Sci., 2016, 32(10), 1047.

## Investigation of stacking fault density of fcc Ru nanoparticles using high energy powder x-ray diffraction

Okkyun Seo<sup>1</sup>, Osami Sakata<sup>1</sup>, Jae Myung Kim<sup>1</sup>, Satoshi Hiroi<sup>1</sup>, Chulho Song<sup>1</sup>, L. S. R. Kumara<sup>1</sup>, Koji Ohara<sup>2</sup>, Shun Dekura<sup>3</sup>, Kohei Kusada<sup>3</sup>, Hirokazu Kobayashi<sup>3</sup>, Hiroshi Kitagawa<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Synchrotron X-ray Station at SPring-8, NIMS, <sup>2</sup> Materials Structure Group, JASRI, <sup>3</sup> Division of Chemistry, Graduate School of Science, Kyoto University

e-mail address : SEO.Okkyun@nims.go.jp

We investigated the structural analysis of synchrotron high energy powder XRD for newly synthesized fcc Ru NPs with diameters of 2.4, 3.5, 3.9, and 5.4 nm. A comparison of the experimental results with those from numerical calculations using the stacking fault model showed that the model explained the shifts and quantitatively estimated the amount of stacking faults. We evaluated the quantitative stacking faults densities for fcc Ru NPs, and the stacking fault per number of layers was 2–4, which is quite large. The  $B$  factor tends to increase with the increasing stacking fault density. The  $P_{B00}$  parameter yield large values for all particle sizes of the fcc Ru NPs. This implies that the NPs have a disordered structure. We believe that stacking faults in the fcc metal NPs are correlated with the crystalline domain size and  $B$  factors but with a different trend from the  $P_{B00}$  values.<sup>1)</sup>

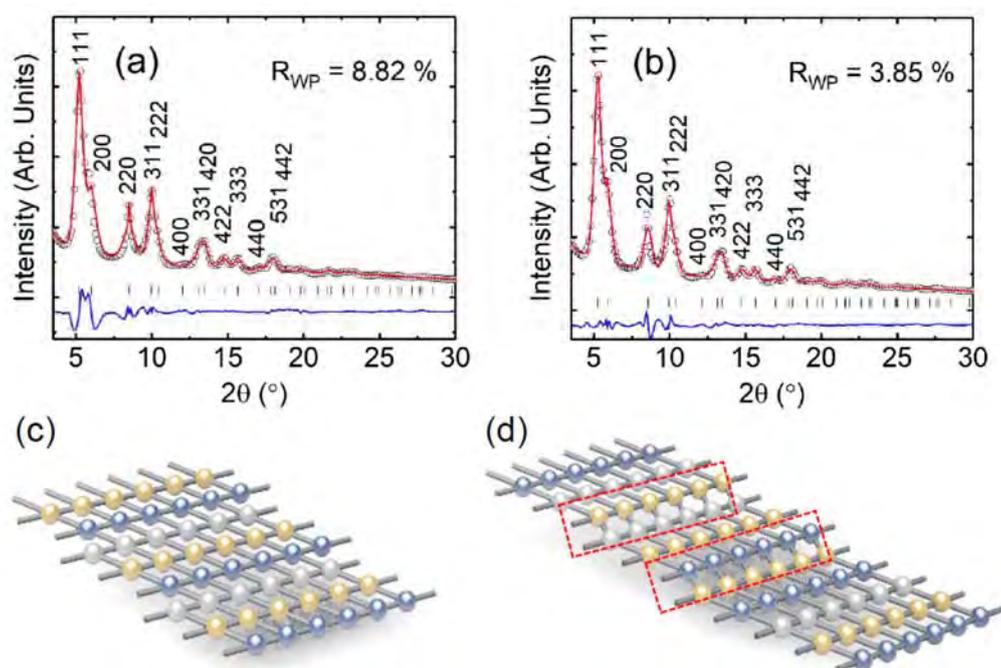


Figure 1. Powder XRD patterns of the fcc Ru NPs with the size of 3.9 nm. (a) XRD line profile obtained using a normal fitting method without a stacking fault model. (b) XRD line profile fitted using a stacking fault model. (c) Stacking sequence of the fcc structure without stacking faults. (d) Stacking fault in the fcc structure.

### References

- 1) Okkyun Seo *et al*, Appl. Phys. Lett. 111, 253101 (2017)

## Electronic states of Pd@HKUST-1 revealed by HAXPES and NEXAFS

Yanna Chen<sup>1,2</sup>, Osami Sakata<sup>1,2</sup>, Loku Singgappulige Rosantha Kumara<sup>1</sup>, Anli Yang<sup>1</sup>, Chulho Song<sup>1</sup>,  
Yusuke Nanba<sup>3</sup>, Michihisa Koyama<sup>3</sup>, Hirokazu Kobayashi<sup>4</sup>, Hiroshi Kitagawa<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Affiliation 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> NAMORI Frontier Research Center, Kyushu University <sup>4</sup> Division of Chemistry, Graduate School of Science, Kyoto University

CHEN.Yanna@nims.go.jp

Hybrid materials composed of metal nanoparticles and metal-organic frameworks (MOF) have attracted much attention for various applications due to remarkable synergistic function between their constituent materials. Here, we studied the electronic structures of Pd nanocubes supported by copper(II) 1, 3, 5-benzenetricarboxylate (HKUST-1), Pd@HKUST-1, with the significantly enhanced hydrogen storage capacity.<sup>[1]</sup>

In order to investigate the electronic states of Pd@HKUST-1 near the Fermi level, we performed hard X-ray photoelectron spectroscopy (HAXPES) at NIMS BL15XU, SPring-8 and near edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS) measurements at BL12, SAGA Light Source, respectively.

We compared the observed valence band of Pd@HKUST-1 with the physical mixing spectrum of Pd and HKUST-1 using the Kerkhof-Moulijn model to analyze quantitatively.<sup>[2]</sup> There is a difference between the observed and the simulated spectrum. This means that the interaction between the Pd nanocubes and MOF (in particular, Cu in MOF) at the interface. To understand the difference, we compared with the density of states (DOS) in the framework of density function theory and evaluated the deviation of the interfacial Pd *4d*, Cu *3d* and O *2p* DOS from the inside DOS, which were consistent with the HAXPES results. Furthermore, NEXAFS results give an evidence the interaction between Cu *3d* and O *2p*. In conclusion, our results imply the charge transfer behavior from Pd *4d* bands to the Cu *3d* and O *2p* hybridization bands of HKUST-1 at the Pd/HKUST-1 interface, which causes the hydrogen storage increased approximately twice in Pd@HKUST-1 compared to Pd nanocubes. These results will be guidance to design new hybrid materials by engineering the electronic structure for the functional properties.

## References

- 1) Li, G. *et al.* Hydrogen storage in Pd nanocrystals covered with a metal-organic framework. *Nature Mater.* 13, 802–806 (2014).
- 2) Kerkhof, F. & Moulijn, J. Quantitative analysis of XPS (ESCA) intensities for supported catalysts. *J. Phys. Chem. (United States)* 83, 1612–1619 (1979).

## 永久高密度シリカガラスの構造

## -実験・構造モデリング・パーシステントホモロジーを用いた解析

Structure of permanently densified silica glass revealed by a combination of experiments, structure modelling, and topological analyses

小原真司<sup>1</sup>、小野寺陽平<sup>1,2</sup>、平田秋彦<sup>3</sup>、西山宣正<sup>4</sup>、気谷 卓<sup>4</sup>、P. S. Salmon<sup>5</sup>、A. Ziedler<sup>5</sup>、A.

C. Hannon<sup>6</sup>、増野敦信<sup>7,1</sup>、井上博之<sup>8</sup>、平岡裕章<sup>3,1</sup>、大林一平<sup>3</sup>、H. Fischer<sup>9</sup>、

A. I. Kolesnikov<sup>10</sup>、M. B. Stone<sup>10</sup>、A. Polidori<sup>9</sup>、J. Akola<sup>11</sup>、川路 均<sup>4</sup>、森 龍也<sup>12</sup>、

小島誠治<sup>12</sup>、藤井康裕<sup>13</sup>、中村壮伸<sup>14</sup>、田原周太<sup>15,1</sup>、尾原幸治<sup>16</sup>、坂田修身<sup>1</sup>、谷口 尚<sup>1</sup>、

<sup>1</sup>NIMS、<sup>2</sup> 京都大学、<sup>3</sup> 東北大学、<sup>4</sup> 東京工業大学、<sup>5</sup> バース大学、<sup>6</sup>RAL、<sup>7</sup> 弘前大学、

<sup>8</sup> 東京大学、<sup>9</sup>ILL、<sup>10</sup>ORNL、<sup>11</sup> ノルウェー工科大学、<sup>12</sup> 筑波大学、<sup>13</sup> 立命館大学、<sup>14</sup> AIST、

<sup>15</sup> 琉球大学、<sup>16</sup> JASRI

e-mail address: KOHARA.Shinji@nims.go.jp

シリカ(SiO<sub>2</sub>)は、典型的なガラス形成物質であり、その構造については高温下・高圧下まで幅広く研究されてきた。本研究では、高温・高圧下から永久高密度ガラスを回収することを試みた。そして、圧力のみで高密度化されたガラス構造との比較を試みるため、量子ビーム実験、計算機実験、近年平岡らにより提案されたトポロジカル解析法<sup>1)</sup>を用い、これらの構造変化および高密度化メカニズムを明らかにすることを試みた。

高密度シリカガラスはベルト型高圧装置を用いて、7.7GPaにおいて1200℃まで熱処理を行うことにより行った。別途、マルチアンビル型高圧プレスを用いて常温・20GPaで加圧した試料を回収した。X線回折実験はSPring-8のBL04B2で行い、中性子回折実験は、イギリス ラザフォード・アップルトン研究所のISISのGEM分光器およびフランス ラウエ・ランジェバン研究機構のD4c回折計を用いて行った。計算機実験は、二体ポテンシャルを用いた分子動力学(MD)計算と逆モンテカルロ(RMC)モデリングを組み合わせで行った。

図1にX線回折および中性子回折から得られた高密度シリカガラスの構造因子 $S(Q)$ を示す。X線、中性子のデータ共に $1.5 \text{ \AA}^{-1} < Q < 2.0 \text{ \AA}^{-1}$ の領域にFirst sharp diffraction peak (FSDP)が観測された。中性子回折のデータには $Q=3 \text{ \AA}^{-1}$ にPrincipal peak (PP)が観測された。このFSDP、PPの挙動は非常に興味深く、FSDPは7.7GPaにおいては温度を室温から400℃に昇温した時にはFSDPの高さが低くなり、1200℃でもっともピークが高くなった。この傾向はX線のデータにおいて顕著であることから、1200℃においてはSi-Si相関が秩序化していると考えられた。また、RT, 20GPaのガラスの密度は1200℃, 7.7GPaの密度とほぼ等しいがFSDPの高さは400℃, 7.7GPaとほぼ同じであった。さらに、中性子の $S(Q)$ にのみ現れるPPの挙動はFSDPの挙動と異なっており、密度に比例してピークが鋭くなっていることが分かった。これらのふるまいをRMC-MDシミュレーションとトポロジカル解析により解析した結果を当日報告する。

参考文献

- 1) Y. Hiraoka *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **113**, 7035 (2016).

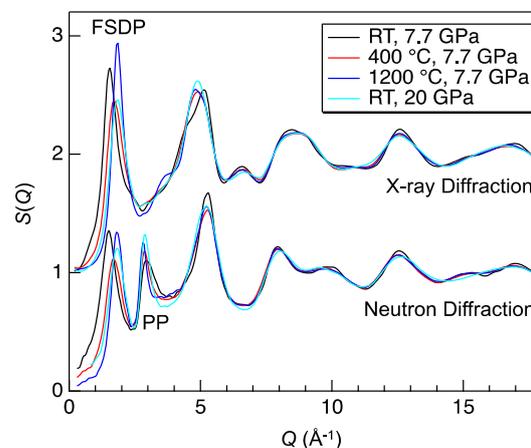


図1 高密度シリカガラスの構造因子 $S(Q)$

## Seeing elements by visible-light digital camera

Wenyang Zhao<sup>1,2</sup>, Kenji Sakurai<sup>2,1</sup>,<sup>1</sup> University of Tsukuba, <sup>2</sup> NIMS

sakurai@yuhgiri.nims.go.jp

The present research uses a visible-light digital camera to see the composition and distribution of chemical elements in materials<sup>1</sup>. In the experiment, samples are illuminated by X-rays, and the camera works as an X-ray energy-dispersive imager. Element composition in the sample is analyzed by X-ray fluorescence spectra, and element distribution is recorded in XRF images. Both of them are measured by this digital camera.

The digital camera used in this research is a commercial sCMOS (scientific Complementary Metal Oxide Semiconductor) camera. Initially the camera is sold for taking ordinary photos. It is named with “scientific” because the camera is suitable for scientific research due to its high dynamic range and low readout noise. Operational procedures of turning the camera into an X-ray energy-dispersive imager consist of three steps. Firstly, the lens system and the glass front cover of the camera are removed to allow X-rays to pass, and an opaque front cover with an X-ray window is installed to avoid the influence of visible light. Secondly, the camera is used in single photon counting mode, which means taking many snap shots very quickly in order to disperse X-ray photon events to different positions in images and record each photon event individually. Thirdly, an integrated-filtering method is proposed to filter out the invalid photon events of incorrect charge collection and retrieve the energy of valid photon events. In the final, the camera becomes resolvable to X-ray photon energy, making it a powerful X-ray energy-dispersive imager. It is able to measure XRF spectra to analyze the element composition in the sample. In addition, after placing a micro pinhole in front of the camera, it is also able to measure meaningful XRF images to show the element distribution (Figure 1). Till now, this technique has been applied to much research including impurity analysis and visualization of chemical diffusion.

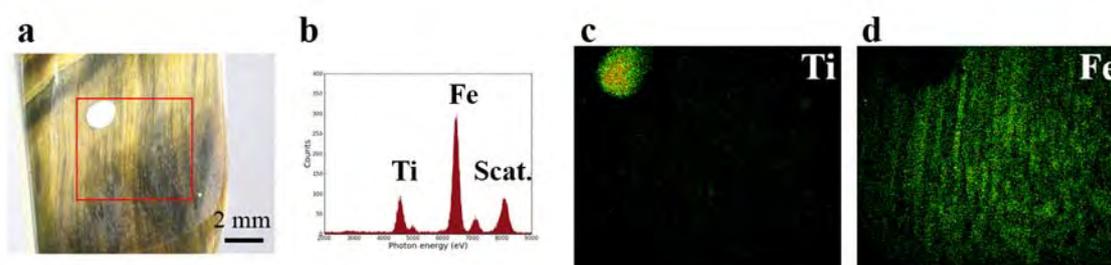


Figure 1. Element analysis of an agate stone by using the digital camera. (a) Optical photo of the sample. A white mark including titanium is pasted to locate the viewing area more precisely. The viewing area is enclosed by the rectangle. (b) XRF spectra. (c) XRF imaging of titanium. (d) XRF imaging of iron.

**References**

- 1) Zhao, W. & Sakurai, K. Seeing elements by visible-light digital camera. *Sci. Rep.* **7**, 45472 (2017)

## X-ray optical sectioning microscopy: towards visualization of buried function layers and interfaces in thin films

Wenyang Zhao<sup>1,2</sup>, Kenji Sakurai<sup>2,1</sup>

<sup>1</sup> University of Tsukuba, <sup>2</sup> NIMS  
sakurai@yuhgiri.nims.go.jp

Periodically-packed multilayers play an important role in many material systems including semiconductors, magnets and optical devices. Generally speaking, performance of these materials are mostly determined by the perfect periodicity of multilayers and the homogeneity of every layer. Therefore, defects such as inhomogeneous impurity and layer distortion many dramatically decrease the performance, and hence they should be carefully inspected and specially discussed. However, because every buried function layer is generally only a few nanometers thick, it is very difficult to detect the exact depth of the defects in a non-destructive way. For this reason, we developed a new technique of X-ray optical sectioning microscopy.

The new technique of X-ray optical sectioning microscopy is a combination of X-ray standing wave (XSW) and X-ray fluorescence (XRF) imaging. In this research, we used it to study the 3D inhomogeneity of iron impurity in a sample which is a periodic repetition of nickel-carbon bilayers. Thickness of every nickel layer and carbon layer is 1.4 nm and 3.6 nm, respectively. In the experiment, the sample is illuminated by a thin grazing-incidence X-ray beam. When the glancing angle satisfies Bragg condition, X-ray diffraction happens and an XSW field forms in the sample. The XSW field intensity distribution may change along with slightly changing the glancing angle. Therefore, the detected XRF intensity of impurity may also change, and the depth distribution of the impurity could be determined by fitting the XRF intensity changing profile (Figure 1a). In this experiment, a sequence of XRF images were obtained, providing XRF intensity profiles of every micro region (Figure 1b). Therefore, 3D inhomogeneity of iron impurity could be found.

The X-ray optical sectioning microscopy has a nano-level depth resolution and it is especially sensitive to buried function interface. It is going to be applied to many material systems such as Q-state semiconductors preparation, 2D materials and so on.

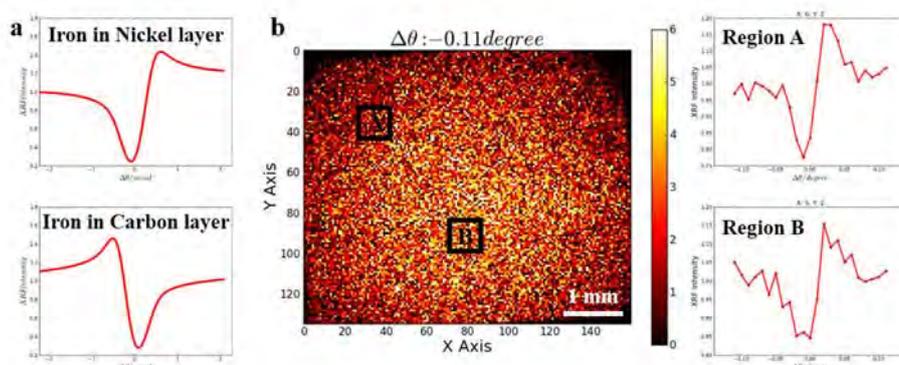


Figure 1. (a) Simulated XRF intensity profile with respect to different incident angles. When iron impurity is assumed at different layer sites, the corresponding profiles are totally different. (b) XRF intensity profiles at different regions can be obtained from a sequence of XRF images. They indicate the respective depth distribution of iron at different regions.

## Layering of cobalt stearate by LB method

Wenyang Zhao<sup>1,2</sup>, Kenji Sakurai<sup>2,1</sup>

<sup>1</sup> University of Tsukuba, <sup>2</sup> NIMS

sakurai@yuhgiri.nims.go.jp

Q-state semiconductor particles may possess totally different property from their bulk substances. Among them, Q-state cadmium sulfide is of wide interest due to its abnormal optical and photoelectrochemical property. Thin layers of cobalt stearate (CoSt<sub>2</sub>) is a common precursor to prepare Q-state CdS<sup>1</sup>. In this research, periodic thin layers of CoSt<sub>2</sub> was prepared by the Langmuir-Blodgett (LB) method. In addition, advanced X-ray techniques were utilized to inspect the drying process and characterize the structure of the final product.

To prepare periodic thin layers of CoSt<sub>2</sub>, stearic acid is dissolved in hexane and a drop of the solution is added to a water substrate containing Co<sup>2+</sup>. After the hexane is totally evaporated, a monolayer of CoSt<sub>2</sub> is formed on the water substrate by adjusting surface pressure. A clean silicon wafer is perpendicularly immersed into the solution and subsequently perpendicularly pulled out. Therefore, one thin monolayer of CoSt<sub>2</sub> is transferred to the wafer surface. After repeating this procedure of immersing and pulling-out for many times, multiple thin layers are piled up on the silicon substrate. After drying, these multiple thin layers become an ordered assembly structure.

Advanced X-ray techniques are utilized to characterize the structure of the final product. Its periodicity and periodic spacing D can be characterized by small-angle X-ray diffraction, in which the X-ray diffraction pattern shows its periodicity and the angle of diffraction indicates its D value. During the drying process, the sample may have a gradual change from a less ordered structure to a highly ordered one. This process can be inspected by acquiring many small-angle X-ray diffraction spectra quickly and continuously, which could be performed with using our quick X-ray reflectivity (q-XRR) technique. When the sample's periodicity is finally stabilized, another technique of X-ray optical sectioning microscopy can be utilized to investigate the conformal distortions of layers. Introducing advanced X-ray techniques into this study will help to understand the formation process of the periodic thin layers of CoSt<sub>2</sub>. In addition, it can also improve the understanding of the relation between structure and performance.

### References

- 1) Luo, X., Zhang, Z. & Liang, Y. Structure of Cobalt Stearate and Cobalt Sulfide-Stearic Acid Langmuir-Blodgett Films. *Langmuir* **10**, 3213–3216 (1994).

## Detection of underground heavy metals by high-energy X-rays

Wenyang Zhao<sup>1,2</sup>, Kenji Sakurai<sup>2,1</sup>,

<sup>1</sup> University of Tsukuba, <sup>2</sup> NIMS

sakurai@yuhgiri.nims.go.jp

The terminology “heavy metal” in this research refers to the high-Z elements of which the atomic number is greater than 46. They are named as “heavy” because of their large atomic weight rather than the density of their single substance. Many elements included in this class play an important role in human society, e.g., toxic heavy metals such as cadmium, mercury and lead, rare earth elements such as lanthanum, europium and gadolinium, and precious metals such as silver, gold and platinum. These elements are not everywhere in the natural environment, but nowadays they appear here and there in human society due to the influence of modern industry. Consequently, detecting underground heavy metals becomes a common scenario, either in mining production or in environment protection.

In this research, we use high-energy X-ray fluorescence (XRF) analysis to detect underground heavy metals. XRF is a powerful tool for identifying elements, because X-ray can penetrate opaque objects and the photon energy of escaped fluorescence X-rays can tell the element species. In laboratory, the analysis depth of XRF is several to hundreds of microns, because low-energy X-rays below 20 keV are easily absorbed by the sample. However, a fact of X-ray is that, the higher energy it is, the thicker object it can penetrate. For this reason, in our technique, we use high-energy X-rays to penetrate thick soils, and we measure the high-energy fluorescence X-rays of heavy metals which can escape from thick soils. In the final, the detection depth in soil is experimentally proved to be several centimeters, and it is expected to be further extended by optimizing the X-ray instrument.

Searching for underground heavy metals is better to be conducted by a self-driving high-energy X-ray robot, therefore, the searching work can become much efficient and laborsaving (Figure 1). This poster shows necessary instrument parameters to build up the robot. The detection capability in expectation is also discussed.

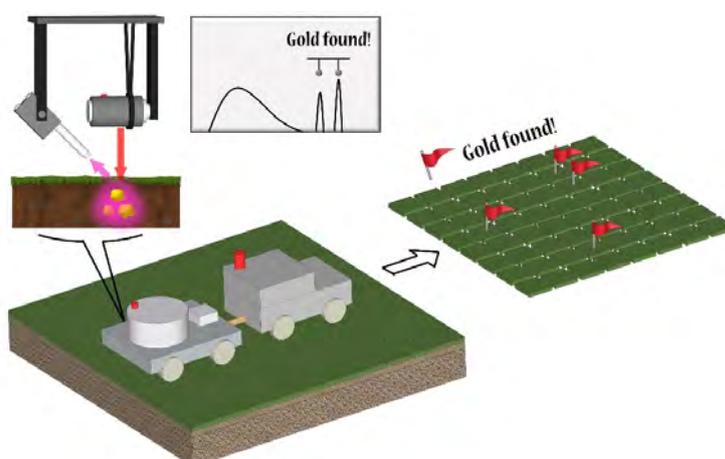


Figure 1. A self-driving high-energy X-ray robot searches for underground heavy metals. The robot generates high-energy primary X-rays and the X-rays penetrate into underground. Fluorescence X-rays of buried heavy metals can be excited by these primary x-rays and they can escape to ground. When the robot detects such fluorescence X-rays, underground heavy metals are discovered.

# Kinetics of Interface in Temperature Responsive 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: sakurai@yuhgiri.nims.go.jp

Poly-(N-isopropylacrylamide) (PNIPAM), which exhibits a transition ability between hydrophobic and hydrophilic with temperature change around 33 °C, has been considered as one of the most promising thermo-responsive materials for surface applications.. In the last decades, enormous works have been conducted for its application, and some researchers noticed that even for the same material, the thermal responsive behaviors can exhibit different with its structure and environment. In the ultra thin film system, PNIPAM system is without bulk water, in which case, this thermo-responsive became more complicated [1].

In this work, we have first observed the different thermal responsive behaviors of PNIPAM ultra thin film with thickness change by X-ray reflectivity technique in different time scale [2] (Figure 1). Nearly 11.2% maximum thickness change is found after the repeated thermal treatment in room conditions, and it is considered with water amount change in the ultra thin film system. Different to the recoverable phase switch in water solution, PNIPAM ultra thin film exhibits LCST-type thickness increasing and monotonous thickness decreasing in cooling and heating process respectively, and the thickness of PNIPAM ultra thin film also exhibits the temperature dependence in heating process implying the temperature dependence of hydration capacity of PNIPAM ultra thin film. On the other hand, different deposition and absorption kinetic process at hydrophobic state are confirmed in static measurement. In the nearly one month monitoring, we cannot observe any thickness increasing, but only thickness decreasing in heating process. We propose these processes are contributed by different water transform kinetic at the different interface in our system. Water absorption can only exist at the PNIPAM's surface, but water desorption can happen at the interface between substrate and PNIPAM film. Different to the nature property at surface layer, the activation energy of water desorption can be reduced by the interface interaction at interface layer, which result in the different kinetic in thickness change.

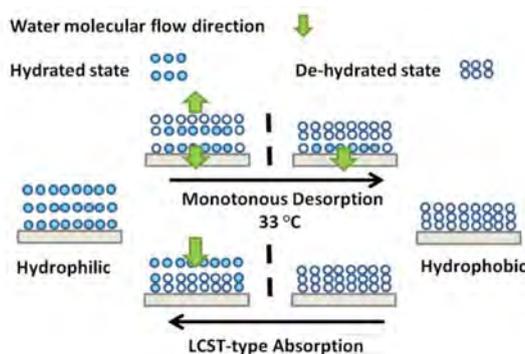


Figure 1. Different thermal responsive behaviors of PNIPAM ultra thin film with thickness change in temperature cycle.

[1] Y. Liu, K. Sakurai, *Chem. Lett.*, **46**, 495 (2017).

[2] K. Sakurai, M. Mizusawa, M. Ishii, *Trans. Res. Soc. JAPAN*, **32**, 181 (2007).

# Observation of Negative Thermal Expansion in Ultra Thin Poly Vinyl Acetate 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: sakurai@yuhgiri.nims.go.jp

Thermal expansion which is considered as the basic thermal responsive behavior in every material can exhibit different performance with the property and structure of materials. In the polymer material system, thermal responsive behaviors can become more complicated. In the usual application, nearly 3 times different in thermal expansion coefficient can be always observed beside the glass transition temperature ( $T_g$ ), which has been considered as onset of reputation with cooperative motion of several segments. However, its complexity is far more than this. When the size factor goes to nano scale, this behavior can become more controversial. In the last decades, negative thermal thermal expansion has been occasionally reported in polymer ultra thin film [1].

In this work, negative thermal expansion has been first confirmed in the different thickness PVAc film near the  $T_g$  31 °C by X-ray reflectivity technique [2]. In the PVAc film with 100 nm, negative thermal expansion has been found below  $T_g$ , and at the same time, suppression of thermal expansion from 713 ppm/K to 363 ppm/K can be confirmed in the rubbery state. Future more, a slow shrinking process has been also noticed in the rubbery state of PVAc film in the repeated experiment. With different temperature scan rate experiment, the different negative thermal expansion kinetics has been found between cooling and heating process. Depended on the special structure in our experiment, we proposed a shrinking behavior at interface layer with the competition between interface interaction and internal stress. Two different layer parts contribute the observation of negative thermal expansion in PVAc film (Figure 1). Bulk liked surface layer performance the normal thermal expansion with temperature, and the shrinking process of interface layer is hidden in our observations. In the process of verification, control experiments are repeated in the PVAc ultra thin film with 10 nm. In this ultra thin film which can be only considered as interface layer, distinct negative thermal expansion can be observed in the heating process from 19 °C to 45 °C, which would be conducted by the interface interaction with modulus dropping near  $T_g$ .

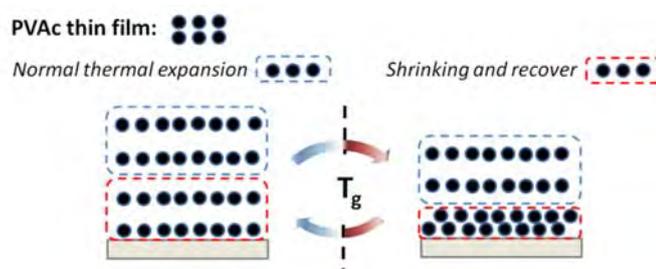


Figure 1. Different layer behaviors in the PVAc thin film with glass transition

[1] T. Miyazaki, K. Nishida, T. Kanaya, *Physical Review E*, **69**, 022801 (2004).

[2] K. Sakurai, M. Mizusawa, M. Ishii, *Trans. Res. Soc. JAPAN*, **32**, 181 (2007).

## Non-destructive depth analysis of trace elements in layered thin films

Haruya Kobayashi<sup>1,2</sup>, Kenji Sakurai<sup>1,2</sup><sup>1</sup> National Institute for Materials Science, <sup>2</sup> University of Tsukuba

sakurai@yuhgiri.nims.go.jp

### 1. Motivation

In the development of devices based on ultra-thin films, it is necessary to control interface structure to obtain high performance. Surface-sensitive and non-destructive evaluation methods are needed to evaluate the structure of the surface and interfaces in ultra-thin multilayers. We have tried to improve X-ray reflectivity technique by combining X-ray fluorescence measurement [1] to obtain not only the layered structure of the sample but also element distribution in depth in ultra-thin films.

### 2. Method

X-ray reflectivity profile was measured at small glancing angle of incidence, with X-rays from rotating anticathode X-ray generator (Cu target) through the Si(111) double crystal monochromator. Angular resolved X-ray fluorescence spectra were measured by a silicon drift detector (SDD) above the sample surface with referring the X-ray reflectivity profile.

### 3. Results and discussion

We prepared a multilayered thin film sample by sputter coating for demonstration. The designed structure of the sample is Ni (150 Å) / Ti (50 Å) / Cu (200 Å) / Si (substrate) from the surface to the bottom. We tried to evaluate in-depth distribution of the elements in the sample by our method. From the X-ray fluorescence spectra, silicon in the substrate, titanium in the second layer, manganese and iron as impurities in the sample were confirmed. Figure 1 shows the X-ray reflectivity profile and angular dependence of XRF intensity of detected elements. In this case, titanium is in the second layer, then XRF intensity rapidly increases near at the critical angle of total reflection (5.3 mrad) because of rapid penetration of primary X-rays. XRF intensity of silicon becomes greater at larger glancing angle than other elements because silicon is in the bottom of the sample. On the other hand, XRF intensity of manganese and iron shows different tendency, the XRF intensities become the strongest at the glancing angle lower than the critical angle of total reflection. This fact implies that manganese and iron are contained in shallower part of the sample, for example, the top surface of nickel layer. Angular dependence of XRF intensity can be simulated by assuming in-depth distribution of elements and the structure of multilayer. We estimated the in-depth distribution of manganese and iron, then we revealed that they are distributed in near surface of the nickel layer. Proposed method can work to estimate in-depth distribution of unexpected elements in the thin film samples.

### Reference

[1] K.Sakurai and A.Iida, *Adv. in X-Ray Anal.* **39**, 695-700 (1997).

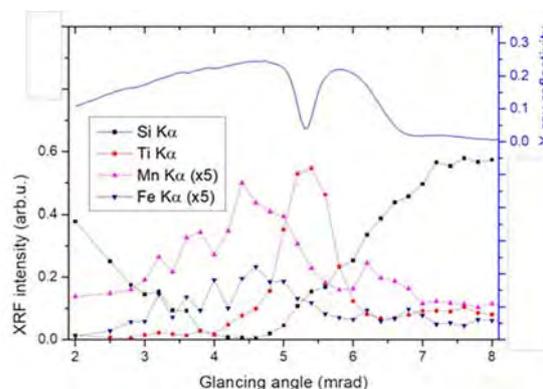


Figure 1. X-ray reflectivity profile and angular dependence of X-ray fluorescence intensity of Si, Ti, Mn and Fe of the multilayered sample.

## Versatile scanning X-ray fluorescence spectrometer

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

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

sakurai@yuhgiri.nims.go.jp

### 1. Introduction

X-ray fluorescence (XRF) is one of the non-destructive element analysis methods for materials [1]. Now XRF method is employed in very wide purposes, especially for the environmental survey. To apply this technique to various purposes, quicker measurement and lower power consumption are preferred. We are developing a versatile XRF spectrometer with low power X-ray source and in-plane scanning sample stage.

### 2. Method

We developed an X-ray fluorescence spectrometer equipped with a micro-focus X-ray tube (rhodium target) and a compact X-ray detector (silicon drift detector). The sample stage is horizontal and it has two-axes scanning stage. Element mapping is available by scanning the stage with finer X-ray spot size.

### 3. Preliminary results

We evaluated the sensitivity of our XRF spectrometer to detect the trace elements in the sample. The specimen is the standard reference material distributed from The Japan Society for Analytical Chemistry. The standard sample is made of acrylic plate, and it contains small amount of chromium (25 – 200 mass ppm), lead (25 – 100 mass ppm) and cadmium (4.5 – 45 mass ppm). Figure 1 shows the XRF spectrum of standard reference samples. Measurement time to accumulate XRF spectrum was 2 min in total. From the spectra, XRF peaks of chromium and lead is confirmed and they can be seen even in the spectrum of the sample with the lowest concentration. However, cadmium in the sample cannot be detected from XRF measurement. We confirmed the lowest detection limit of our spectrometer, it is nearly 10 mass ppm for chromium and lead in the plastic plate. Now we are testing quantitative element analysis and element mapping of inhomogeneous sample by using our XRF spectrometer. Some analysis examples will be shown in the presentation.

### Reference

[1] For example, B. Beckhoff, *et al.*: Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis (Springer, 2006)

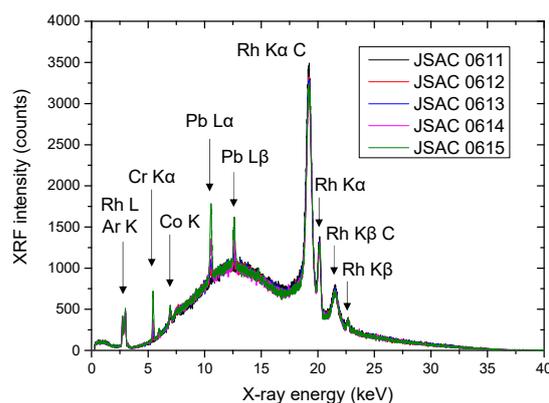


Figure 1. X-ray fluorescence spectra of standard reference samples. Concentration of trace elements is the lowest in JSAC0611 and the highest in JSAC0615.

Low temperature synthesis of cubic phase  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  powderTeerakorn Kongkaew,<sup>1,2</sup> and Kenji Sakurai<sup>2</sup><sup>1</sup>Mahidol University, Thailand, <sup>2</sup>National Institute for Materials Science  
sakurai@yuhgiri.nims.go.jp

Copper ferrite ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ) has both cubic and tetragonal spinel structure which is promising for many interesting application such as Li-ion storage, catalysts and magnetic devices. Copper ferrite was synthesized by a unique, and extremely versatile route, and comparative with slow evaporation process. The crystal structure and thermal behavior were analyzed by methods involving X-ray analysis and thermal analysis.

The synthesis of  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  powders uses only ethylene glycol (EG) as a solvent of  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  and  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ . The rapidly boiled the solution containing copper and iron with accurate mole ratio of 1:2. This time the hotplate ( $300^\circ\text{C}$ ) was used. In final stage of boiling, the material spontaneously gets a flame, leading to the crystallization. The procedure consists of only one pass, and it takes only 15 min in total. The role of EG seems extremely important. Its help to maintain homogeneity of chemical composition of copper and iron in local level, and works as a fuel for spontaneous combustion<sup>1</sup>. X-ray diffraction pattern shows the cubic  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  phase, which is quite efficiently obtained in one step by rapid boiling of solution. On the other hand, slower drying process in oven at  $100^\circ\text{C}$  overnight requires subsequent calcination at  $1000^\circ\text{C}$  and also more time to obtain the single phase of crystalline  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , and the structure is not cubic but tetragonal. The crystallite sized obtained by rapid boiling process is much smaller than the case for slow evaporation and subsequent heating for crystallization.

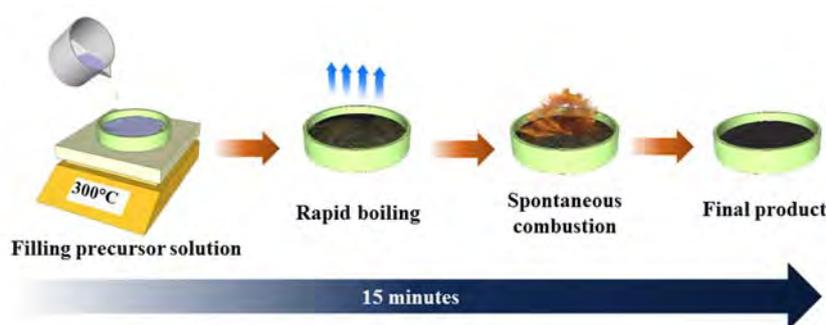


Fig. 1 Schematics of the rapid boiling synthesis of cubic phase copper spinel  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  from ethylene glycol solution containing copper and iron with the mole ratio of 1:2

## References

- 1) Teerakorn Kongkaew and Kenji Sakurai, Chemistry Letters 46 (10), 1493-1496 (2017). <https://doi.org/10.1246/cl.170632>
- 2) H. Yue, Y. Zhao, X. Ma, J. Gong, Chem Soc Rev 2012, 41, 4218-44 <https://doi.org/10.1039/c2cs15359a>.

## Adhesive properties of epoxy resin under high temperature and high moisture conditions

Edgar Lemire<sup>1,2</sup> and Kenji Sakurai<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Grenoble INP – PHELMA, France*, <sup>2</sup>*National Institute for Materials Science*  
sakurai@yuhgiri.nims.go.jp

Epoxy being more and more used in industry as an adhesive material, it is necessary to know and understand its behavior during ageing or under severe conditions, for durability optimization purposes. Accordingly the structural changes of Epoxy under high temperature and high moisture conditions have been studied.

A high moisture and high temperature treatment was used to simulate ageing of Epoxy adhesive samples in standard condition. In another hand, such a treatment also informs on real-time behavior under severe conditions.

Epoxy adhesive samples were sandwich of Epoxy mixture pressed between two glass substrates.

The samples underwent treatments to show influence of different parameters on the degree of degradation of adhesion: substrate surface quality, treatment duration and treatment temperature.

It has been shown that the major risk of failure is a loss of contact between adhesive material and substrate at interface, and that this phenomenon is strongly dependant on the contact angle of the substrate. It has also been shown that standard Epoxy adhesive is not suitable for use in severe conditions.

放射線に感度を持つ LaOHCO<sub>3</sub>:Eu 蛍光体のソルボサーマル合成Solvo-thermal synthesis of luminescent radiation sensor LaOHCO<sub>3</sub>:Eu

岩元めぐみ、桜井健次

物質・材料研究機構

sakurai@yuhgiri.nims.go.jp

さまざまな外的な刺激によって発光する性質を持つ蛍光体の一部は、X線や放射線の検出に利用可能であることが知られている。肉眼では確認できないX線や放射線を、これらの蛍光体にあてて可視光に変えることで、例えば、蛍光板上で、その位置や強度がわかるようにし、あるいは可視光の光量をさらに電気信号に変換して定量的に取り扱うことも可能である。X線や放射線は、医療や産業の現場における検査技術として多用される一方、そのような応用に適した蛍光体は限られている。X線、放射線分野で実際に使用されている蛍光体の発光波長は305～610 nmである。そのなかでも370～480 nmの蛍光体が多くを占めている。赤色を含む長波長域では、組み合わせて使用することが有望なセンサもあるが、これまでのところ、X線、放射線に実際的な感度を有する700 nm前後を含む赤色蛍光体は、基礎研究の域を出ておらず、いまだ実用化されていない。

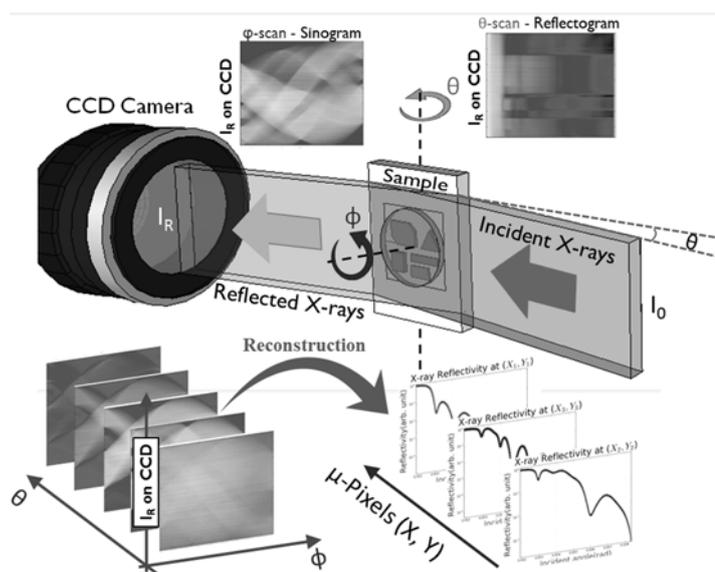
本研究では、酸化ランタンを原料に用いながら、いっさい酸化ランタンや水酸化ランタンを含まない高純度できわめて安定な水酸化炭酸ランタンを得る技術を考案し、その開発過程でユウロピウムをドーピングすることを試行した結果、160 kVの管電圧によって発生した高エネルギーX線により、従来から知られている590 nm ( $^5D_0 - ^7F_1$ ) および620 nm ( $^5D_0 - ^7F_2$ ) の黄色～橙色光の発光に加え、新規に700 nm ( $^5D_0 - ^7F_4$ ) の赤色発光を明瞭に見出した。

その合成方法を報告する。

## X-ray and Neutron Reflectivity Imaging : Interface structure as well as inhomogeneity

Jinxing Jiang and Kenji Sakurai  
*National Institute for Materials Science*  
sakurai@yuhgiri.nims.go.jp

Exotic functions of thin films are quite often connected to the unique atomic and molecular features of buried layers and interfaces. In reality, the structures are far from uniform, but seeing such inhomogeneity under the surface is extremely difficult. Generally, the use of X-rays and neutrons is promising because of their non-destructive nature. The present research concerns how to solve the difficulty by using X-rays and neutrons. The novel technique developed in the present research is the X-ray and neutron reflectivity imaging. While ordinary X-ray and neutron reflectivity gives very precise information on the scattering length density profile along the depth in thin films, the new method can have some imaging capability, by combining with the image reconstruction scheme. In the present paper, instrumentation as well as some successful practical applications will be reported.



### References:

- [1] Kenji Sakurai, Mari Mizusawa, Jinxing Jiang and Takayoshi Ito, *Physica B* (2018) in press  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.physb.2018.01.014>
- [2] J. Jiang, K. Hirano and K. Sakurai, *Photon Factory Highlights 2016*, p58-59  
[http://www2.kek.jp/imss/pf/science/publ/pfhl/2016/16hl6\\_1.pdf](http://www2.kek.jp/imss/pf/science/publ/pfhl/2016/16hl6_1.pdf)
- [3] Jinxing Jiang, Keiichi Hirano, and Kenji Sakurai, *J. Appl. Phys.* 120, 115301 (2016).  
<http://dx.doi.org/10.1063/1.4962311>
- [4] Jinxing Jiang, Keiichi Hirano, and Kenji Sakurai, *J. Appl. Crystallogr.* 50 (2017).  
<https://doi.org/10.1107/S160057671700509X>
- [5] Jinxing Jiang and Kenji Sakurai, *Rev. Sci. Instrum.* 87, 93709 (2016).  
<http://dx.doi.org/10.1063/1.4962408>
- [6] Vallerie Ann Innis-Samson, Mari Mizusawa, and Kenji Sakurai, *Anal. Chem.* 83, 7600 (2011).  
<http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ac201879v>

Symposium Secretariat  
Administrative Office, Research Center for Advanced Measurement and Characterization  
Administrative Management Office, Research and Services Division of Materials Data and Integrated System  
National Institute for Materials Science  
1-2-1 Sengen Tsukuba 305-0047 Japan, +81-29-851-3354 ext.3861 jointsympo2018@nims.go.jp

シンポジウム事務局



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運営室／統合型材料開発・情報基盤部門運営統括室

〒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 jointsympo2018@nims.go.jp

# M1・計測合同シンポジウム

国立研究開発法人  
物質・材料研究機構