ビッグデータに対応した オペランド・マルチスケール計測

Advanced Measurement and Characterization Symposium 2019 March 7th (Thu) 2019, First Conference Room, Auditorium, NIMS Sengen Site, Tsukuba

^{2019年} **3月7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/amcp_sympo2019.htmlml



NIMS 先端計測シンポジウム 2019 ビッグデータに対応したオペランド・マルチスケール計測

Advanced Measurement and Characterization Symposium 2019 "Operando-Multiscale-Characterization Based on Big Data"

Organized by NIMS project: "Development of advanced characterization key technologies to accelerate materials innovation" Research Center for Advanced Measurement and Characterization National Institute for Materials Science

主催

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 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

2019年3月7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/amcp_sympo2019.html

- March 7th (Thu) 2019, First Conference Room, Auditorium, NIMS Sengen Site, Tsukuba

2019年3月7日

ポスター	Posters	時間:	11:40-13:10	14:45-15:30	会場:講堂

P1

P2

P3

P4

Superconductivity of Atomic Layer/Magnetic Molecule 2D Heterostructures 内橋 隆、吉澤 俊介

P5

P6

the second second

人工知能を使った計測インフォマティクス:	
測定しながら解析する多次元・客観・高速解析への応用	18
Measurement informatics using artificial intelligence:	
Application to multidimensional, objective, and rapid analysis on measurements	
石井真史,小澤哲也	

P7

P8

Source Size and Work Function Determination of a Nanowire Emitter 20 Han Zhang, Ang Li, Stefan Meier, Peter Hommelhoff, Akira Niwata, Yu Jimbo, Shinichi Kitamura, Hironobu Manabe

P9

ステンレス鋼隔板を透過する重水素の局所拡散係数の導出	21
Local diffusion coefficient of deuterium permeating stainless steel	
宮内直弥、岩澤智也、村瀬義治、高木祥示、板倉明子	

P10

P11

配向制御した白金ステップ表面への酸素吸着反応 23	
Alignment-controlled O2 Adsorption on Stepped Pt Surfaces	
倉橋光紀, Ludo F. Juurlink	

NIMS 先端計測シンポジウム 2019

P12

細胞結合計測技術による材料評価 Measurement of cell adhesion and dispersion tuned by 貝塚芳久

P13

DNA and microtubule as meta material Pushpendra Singh, Kanad Ray, Jhimli Manna, Daisuke

P14

Time crystal measurements of microtubule Komal Saxena, Pushpendra Singh, K. S. Daya1, Anirbar Daisuke Fujita

P15

表層化学状態計測における情報分離技術の開発と応 Progress of information separation techniques for sur 吉川英樹

P16

埋もれた界面物性評価のための超高速分光技術2 ·· Ultrafast Spectroscopic Techniques for Buried Interfa 石岡邦江

P17

計測データ可読化変換ツールの公開 -- XPS & XR Publication of Conversion Tools in Analysis Data Colle 長尾 浩子, 松波 成行, 矢藤 幸治, 渡邉 勝己, 佐々 吉川 英樹

P18

ミドルウェアシステムによる計測データ収集システムの Development of Data Collection System using Middle 今村 栄司, 横山 雅彦, 長尾 浩子, 鈴木 秀一, 鈴木

P19

情報量基準による XPS スペクトルの自動情報圧縮・ Automatic information compression of XPS spectrum 篠塚寛志,吉川英樹,村上諒,仲村和貴,田中博美,

P20

Virtual substrate method for nanomaterials character Da Bo, Hideki Yoshikawa, Shigeo Tanuma

21

無線 LAN 搭載 SDカードを用いた測定データ自動転送 Development of an automatic measurement data tran wireless LAN-capable SD cards 松田朝彦,吉川英樹,鈴木峰晴,知京豊裕

P22

高エネルギー分解能 REELS 装置を用いた可視~超執 Evaluation of dielectric function between visible ray a by using high energy resolution REELS apparatus 原田善之,達博,篠塚寬志,田沼繁夫,吉川英樹,柳

P23

高感度高精度電子顕微鏡法の開発とナノ領域その場 Advanced Electron Microscopy for High-Sensitivity/F Material Characterization 木本浩司

2019年3月7日

y multisized polymers	24
Fujita, Ani rb an Bandyopadhyay	25
n Bandyopadhyay, Kanad Ray,	26
ឤ ····· face chemical analyses	27
ace Evaluations	28
RD lection r木 明登, 小澤 哲也, 鈴木 峰晴,	29
)構築 ······· ware System 际峰晴, 吉川 英樹	·30
by means of information criteria 吉原一紘	31
ization ·····	32
・変換システムの構築 sfer/conversion system using	33
数X線帯の誘電関数評価 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	34
物性計測 ····· Precision and In-Situ	35

2019年3月7日

P24

収差補正ローレンツ顕微鏡法による磁場誘起磁気相分離の可視化	36
Visualization of field-induced magnetic phase separation by aberration-corrected	
Lorentz microscopy	
長井拓郎、木本浩司、竹口雅樹	

P25

Cs2PtI6 系デンドライトの合成と構造評価	37
Structural characterization of Cs2PtI6 type dendrite	
田中美代子,立岡浩一,露無慎二	

P26

P27

NSOM の空間分解能における国際標準試料としてのナノスケール光学ピンホールの開発 … 39 Development of Nano-scale Optical Pinhole for ISO Standard Sample in NSOM Spatial Resolution 三井 正

P28

トポロジカル絶縁体の EELS 計測		40
EELS measurements of topologica	l insulators	
吉川純		

P29

P30

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	42
Development and applications of solid-state NMR and optical properties characterization	
at high fields	
清水禎	

P31

P32

71Ga MAS NMR 信号の分布における窒化ガリウム微結晶の四極子結合の一定性 ………… 44 Constancy of the quadrupolar interaction product in nanocrystalline gallium nitride revealed by 71Ga MAS NMR shift distribution 丹所正孝、末廣隆之、清水禎

P33

核四重極相互作用による半導体格子歪みの検出	45
Detection of strain in semiconductors with nuclear quadrupole interactions	
後藤敦、端健二郎、大木忍、清水禎	

P34

核磁気共鳴用磁石への実装を目的として開発された	
REBCU 迫広導技統の抱机値の評価 40	
Estimation of electrical resistance of REBCO superconducting joint for NMR magnets	
松本真治, 西島 元, 中井 昭暢, 坂本 久樹, 向山 晋一, 三好 康之, 斉藤 一功, 濱田 衛	

P35

NIMS 先端計測シンポジウム 2019

P36

半導体二次元電子系の強磁場分光計測 ………… Magneto-luminescence in quantum Hall systems at hig 今中康貴

P37

P38

Cyclotron resonance in GaN quantum Hall systems . D. Kindole, Y. Imanaka, K. Takehana, L. Sang, M. Sumiy

量子ビーム計測応用技術の開発による先進材料イノ Light/Quantum beam technology for dramatic progres 武田良彦

P39

3 倍周期鎖物質 Cu3(P2O6OD)2 の磁場中の中性子回 Neutron diffraction measurements in magnetic fields of Cu3(P2O6OD)2

長谷正司, Vladimir Yu. Pomjakushin, Lukas Keller, Uwe

P40

室温以下における InSn 合金の結晶成長 Crystal Growth of InSn Alloy at below Room Tempera 茂筑高士

P41

Microscopic analysis of dynamical properties of Nd pe 西野正理

P42

高圧力下中性子3次元偏極解析実験によるマルチフェ Study of multiferroic materials by high pressure neutr 寺田典樹, Navid Qureshi, Laurent C. Chapon, Dmitry

P43

高速重イオン照射で形成されるシリカ中のコア/シェル Core/Shell Ion Tracks in silica glass formed by Swift 雨倉宏

P44

カーボンナノドットワイヤによるヨーグルト中の乳酸菌 Recovery of lactic acid bacteria in yoghurt by carbon 中尾秀信

P45

Broadband Plasmon Resonance Enhanced Third-Orde in Refractory Titanium Nitride Nanostructures Rodrigo Sato1 S Ishii, T Nagao, M Naito, Y Takeda

P46

Optical Nonlinear Response of Semiconductor Nanow Elghool Kholoud, Sato Rodrigo, Wipakorn Jevasuwan, N

P47

Spectral characterization of the third-order optical su Boyi Zhang, Rodrigo SATO, Hiroaki MAMIYA, Keiji OYO Michiko Yoshitake, Masato OHNUMA, Yoshihiko TAKE

P48

Waveguide laser properties based on end-face couplin Rang Li, Hiroshi Amekura, Feng Chen

2019年3月7日

gh magnetic field	48
/a	49
ベーションの加速 ss of R & D in advanced materials	50
]折 on the trimer chain compound	51
e Hans∽Arnim Stuhr, Andreas Doenni	
ature	52
ermanent magnets	53
cロイクスの研究 ron diffraction experiment D. Khalyavin, Pascal Manuel, 長壁豊	54
レイオントラック ····· Heavy Ion Irradiation	55
回収 ······ nanodot wires	56
er Optical Nonlinearity	57
i res for Photonic Applications Naoki Fukata, Takeda Yoshihiko	58
usceptibility of Au nanostructures OSHI, Mykhailo CHUNDAK, DA	59
ng measurement	60

NIMS 先端計測シンポジウム 2019	2019年3月7日
P49 共役系有機・高分子-無機・金属ハイブリッド系のナノ構造制御と光学応答 Nano-structural control and optical response of π-conjugated organic materia material hybrid system 小野寺恒信, 千葉理絵, 眞木晴季, 和田康佑, 井藤稚菜, 國久夏久, 柳田拓也 Sati Rodorigo, 武田良彦, 及川英俊	al/inorganic
P50	
Time-resolved X-ray diffraction set-up in BL15XU beamline and piezoresponse of PZT films Okkyun SeoSeo, Jaemyung Kim, Chulho Song, Yoshio Katsuya, Osami Sakata	
P51 Characterization of a 4-inch GaN wafer by X-ray diffraction topography Jaemyung KIM, Okkyun Seo, Chulho Song, Yanna Chen, Satoshi Hiroi, Yoshihiro Toshihide Nabatame, Yasuo Koide, Osami Sakata	63 Irokawa,
P52 Snap shots for elements: color X-ray imaging based on CCD/CMOS camera … Wenyang Zhao, Kenji Sakurai	64
P53 Development of X-ray standing wave imaging technique Wenyang Zhao,Kenji Sakurai	65
P54 Interface Imaging of Cobalt Stearate LB films Wenyang Zhao, Kenji Sakurai	66
P55 Full-field X-ray fluorescence imaging with size-expanded polarized synchrotron Wenyang Zhao, Kenji Sakurai	beam 67
P56 Enhancement of S/B ratio in X-ray fluorescence spectra for large area size: Use of CCD camera and expanded polarized beam Wenyang Zhao, Kenji Sakurai	
P57 Reproducible uniaxial negative thermal expansion in polyvinyl acetate thin film (X-ray reflectivity observation Yuwei Liu, Kenji Sakurai	1) 69
P58 Reproducible uniaxial negative thermal expansion in polyvinyl acetate thin film (Modelling Yuwei Liu, Kenji Sakurai	2)
P59 Physically deposited Nylon 6 thin film and the temperature response ··········· Yuwei Liu, Kenji Sakurai	71
P60 Mechanism of repetable absorption and desorption of water molecules during tenperature-responsive hydrophobic/hydrophilic switching Yuwei Liu, Kenji Sakurai	
P61 W(110)上の Co 薄膜における磁化方向の膜厚依存性 - スピン偏極低エネルギー電子顕微鏡による層数・磁化方向解析 Thickness Dependence of Magnetization Direction in Co Thin films on W(110) - Analysis of Layer Number and Magnetization Direction with Spin-Polarized LE 鈴木 雅彦, Ernst Bauer, 安江 常夫, 越川 孝範, 山内 泰, 藤田 大介	73 EEM -

P62

Versatile chemical handling to confine radioactive cesium as stable inorganic crystal 74 Nguyen Duy Quang, Hiromi Eba, Kenji Sakurai

P63

Visualization of inhomogeneous buried interfaces in thin films by X-rays and neutrons 75 Kenji Sakurai

2019年3月7日

はじめに

NIMS 先端計測シンポジウム 2019

~ビッグデータに対応したオペランド・マルチスケール計測~

サイエンスにおける画期的な発見の多くは、新しい計測解析技術の発明とその応用から誕生し たと言えます。計測が "Mother of Science"と言われる所以です。同様にマテリアルサイエンスに おいても、材料が創製される場や機能発現環境で観測することができれば、画期的な材料イノベ ーションが創出されると考えられます。私たちは、革新的な新材料の研究開発からイノベーショ ンを加速する"マテリアル革命"において、最先端材料計測技術(Advanced Materials Characterization) が "Mother of Innovation"としてのキーテクノロジーの一つであると考えます。

さて、NIMS 先端材料解析研究拠点は最先端計測技術の開発により新たな材料イノベーションを 推進することを目的としています。そのミッションを遂行するため、NIMS 中長期計画において「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」プロジェクトを担っております。 NIMS 先端材料計測の成果を発信し、産官学の研究者・技術者と交流する場として、この度「NIMS 先端計測シンポジウム 2019」を開催する運びとなりました。

今回のシンポジウムでは、「ビッグデータに対応したオペランド・マルチスケール計測」をテー マとしました。近年、オペランド(実働環境)とマルチスケール(ナノスケール~マクロスケー ル) での多元的な材料計測により、ギガバイトからテラバイトのビッグデータが生成されるよう になりつつあります。そのようなビッグデータに対してデータ科学を駆使して解析することによ り、埋もれた未活用情報を抽出し利用可能とする「計測インフォマティクス」の開発が喫緊の課 題とされております。先端材料計測分野の第一人者による招待講演を交え、材料のオペランド計 測とマルチスケール評価ならびに情報科学に携わる研究者と技術者の交流の場として、新たな連 携と協働の関係を築きたいと考えております。また、プロジェクトが目指すところや研究成果に 関して口頭セッションおよびポスターセッションにて発表します。

最先端の材料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。皆様方、多数ご参加下さいますようご案内申し上げます。

藤田大介

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 拠点長 FUJITA.Daisuke@nims.go.jp



飛行時間形二次イオン質量分析(TOF-SIMS)データの機械学習による 解釈および他手法とのデータ融合化の検討

Investigation of time-of-flight secondary ion mass spectrometry (TOF-SIMS) data interpretation by

machine learning and the data fusion

青柳里果1

1 成蹊大学理工学部

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

飛行時間形二次イオン質量分析 (TOF-SIMS) は、分子の3次元イメージングも可能¹⁾であり、 豊富な化学構造情報を高感度に提供できる手法であるが、フラグメント化が複雑に生じるため、 TOF-SIMS の質量スペクトルは解釈が難しいことが多い。共存物質によって二次イオン強度が変

化するマトリックス効果の影響も大き く、さらに実試料の測定では、未知の汚染 が含まれることも多く、純成分のスペク トルとはかなり異なるピークパターンを 示す場合もある。多変量解析²⁾などの応用 によって、複雑な試料の TOF-SIMS デー タが解釈できることも多いが、データ解 析結果の解釈も容易ではない。

そこで、TOF-SIMS 専門外の研究者や初 心者にも利用しやすい機械学習による TOF-SIMS スペクトル解釈システムの構 築を目指している。概要は、Fig.1に示す ように、多くの TOF-SIMS スペクトルを機 械学習させ、未知のスペクトルに含まれる 物質を予測させる仕組みである。正確な予 測のためには、ラベルと記述子からなるデ ータ様式の適切な設定が重要である。これ まで、高分子、ペプチドなどを対象として 行ってきた基礎検討を報告する。





	Lal	bel		1000	Descriptor		
A	в	с		11.999- 12.300	 90.700- 90.999	90.999- 91.300	
1	1	0	0	0.0007	 0.00011	0.000863	
1	1	0	0	0.0007	 0.00009	0.000906	
1	0	1	0	0.0000	 0.00000	0	
1	0	1	0	0.0013	 0.00019	0.001060	
1	0	0	1	0.0012	 0.00007	0.000185	

Fig. 2 Data format for TOF-SIMS spectra

また、他手法による同一試料の同位置測定が可能な場合は、データを融合(イメージデータフ ュージョン)して、物理化学情報を増やして解析することができる。その際には、イメージデー タの位置調整などの課題がある。イメージデータフュージョンに関する基礎検討についても報告 する。

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) 石倉航, 高橋一真, 山్崇之, 青木弾, 福島和彦, 志賀元紀, 青柳里果, J. Surf. Anal., 25(2), 103 (in press)

NIMS 先端計測シンポジウム 2019

混合ガウスモデルを用いた放射光顕微分光スペクトルイメージング の高速データ解析

High-throughput data analysis of synchrotron X-ray spectromicroscopy using Gaussian mixture model 永村直佳¹ ¹NIMS 先端材料解析研究拠点 NAGAMURA.Naoka@nims.go.jp

1. はじめに

S1

放射光 X 線を光学素子でナノメートルオーダーに集光し、試料を走査させて位置分解の光電子 分光を行う走査型光電子顕微分光法(SPEM)では、光電子スペクトルイメージングのデータが得ら れる[1]。広範囲のマッピングや時分割・オペランド測定においては、1 セットの計測で数万本の スペクトルが得られることもあり、今後光源性能の向上に伴い計測が多様化すると、確実に今ま での手法では解析が追いつかなくなる膨大なスペクトルデータを扱うことになる。そこで我々は、 機械学習を使った光電子スペクトルの自動高速ピーク検知の手法開発に取り組んでいる[2]。

2. 混合ガウス分布と EM アルゴリズム

SPEM では、Fermi 準位や仕事関数の変化を反映した 内殻スペクトルのエネルギーシフトの空間分布からポ テンシャルマッピングが得られる(図1)。個々の内殻ス ペクトルには化学シフト由来の複数成分が含まれてい るため、成分数に応じた複数のガウス分布の組み合わ せで表現された確率分布「混合ガウス分布」を適用し 図1 3DnanoESCA によるトランジスタ た最尤推定で確率論的にピーク位置を検出すること デバイスの光電子強度マッピング像(左) が可能である。混合ガウス分布に含まれるパラメータ と各点でのスペクトル(右)。 の最尤推定の手法には、「EM(Expectation-Maximization) アルゴリズム」が知られている。EM アルゴリズムは、光電子スペクトルの自動ピーク分離として 提案されているベイズ推定を用いたレプリカ交換モンテカルロ法[3]と比較して計算コストが小さ いことが特長である。

3. 実際の測定データへの適用

上記の混合ガウス分布と EM アルゴリズムによる機械学習的ピーク検出手法を、グラフェン電 界効果トランジスタ[4]など超薄膜デバイスのポテンシャルマッピングのスペクトルデータセット に適用し、従来の非線形最小二乗法による Voigt 関数へのフィッティング結果と比較した。その結 果、機械学習的手法と従来手法ではピーク位置の結果はエネルギー分解能の範囲で一致しており、 データ解析に必要な時間は大幅に短縮された。

講演では、具体的なデータ解析手順や、今後解決すべき課題、計測インフォマティクスへの期 待を含めて議論する予定である。

参考文献

1) R. Horiba et al. Rev. Sci. Instrum. 82, 113701 (2011). 2) T. Matsumura et al. submitted (2019). 3) K. Nagata et al. Neural Networks 3, 82 (2012). 4) N. Nagamura et al. Appl. Phys. Lett. 102, 241604 (2013).

2



4D-STEM データへの多変量解析の適用

Multivariate analysis to the 4D-STEM data 上杉文彦¹、越谷省吾¹, 三石和貴¹、木本浩司¹ ¹NIMS e-mail address:UESUGI.Fumihiko@nims.go.jp

近年、透過型電子顕微鏡(TEM)と検出器の発達のために、取得できる TEM データの性質が 従来とは異なってきている. CMOS センサーを用いたカメラや EELS 検出器、シリコンドリフト 検出器を用いた EDS と、高速で大容量のデータを扱えるようになった PC のために、一度に取得 できるデータ量が一昔前とは比較にならないほど大きくなっている. EELS や EDS のスペクトラ ムデータだけでなく、 Diffracti onpattern (DP)のような2次元データについてもある領域の各点 から大量に取得できるようになってきている. 以前は数多く取得されたデータの中から、モデル に合うようなもしくは実験者が欲するようなデータを提示することが多かったが、最近では人間 が見落としていた特徴をマイニングするためにも、大量のデータに対して多変量解析を用いるな ど有効に利用しようとする試みが増えてきている.

我々は以前からこのように大量に取得した DP データに対して非負値行列分解の手法の一つで ある ALS-MCR (Alternati ngLeast Square - Multi variateCurve resoluti on;最小二乗-多変量スペクトル 分解)を利用することを提案してきた. ALS-MCR を用いることで、データに含ま れる主要な DP と、その面内分布を取得す ることができるようになる.しかしながら、 ALS-MCR の成分数は人間が決めなけれ ばならないという問題を有していた.

4

成分数を増やすと、実験データと解析結 果との誤差は小さくなるが、ノイズの情報 をも取り込んでしまい過適合 (over fitting) になる場合もある. 過適合での結果は、本 来の結果とは異なるものとるのでできる だけ避けたい.

過適合を抑制する一つの手法として正 則化項を用いる手法がある.正則化項の値 は,結果と照らし合わせて任意に決める場 合もあるが,できるだけ任意性を排除し自 動で決定できるようにしたい.

そこで我々は、ベイズの定理を用いて正 則化項の大きさをデータから自動で決定 する方法検討した.また、これをもとに有 意な成分数の決定についても検討を行っ た.

当日は検討内容と適用事例についてお 話ししたい.

二体相関に潜んだガラス・液体のトポロジー解析

Topology in glass and liquid hidden in pairwise correlations 小原真司^{1,2,3} ¹物質・材料研究機構、²高輝度光科学研究センター、³JST さきがけ KOHARA.Shi nji@nimsgo.jp

ガラス・液体・アモルファスといったいわゆる非晶質物質は結晶のような長周期構造を有さない ことから、その回折パターンはブロードなパターンを示し、結晶の空間群や格子定数のような記 述子が存在しない。したがって、その回折パターンから原子の位置を一意的に決定することがで きず、非晶質物質の構造解析には規格化されたパターンをフーリエ変換することより得られる二 体分布関数が古くから用いられてきた。二体分布関数はある原子から見て離れた距離に別の原子 を見出す確率として定義され、非晶質の乱れた原子配列からも実空間において原子間距離、配位 数といった平均化された情報を抽出することができる。そして、密度が近い結晶構造を見立てて ガラスの第一近接を超えた構造(=中距離構造)を推測することがこれまで行われてきた。この ことが原因で非晶質物質の構造解析は結晶と比べて大きく立ち後れてきた。しかしながら、この 問題は二体相関で議論する限りは大型放射光施設 SPring8 や大強度陽子加速器施設 J-PARC とい った先端量子ビーム実験施設が誕生した今も変わらない。近年では、二体相関での議論からの脱 却につながる電子回折の進化¹⁾、コヒーレントX線の利用²⁾、計算機シミュレーションと最先端 数学理論との連携 3)などにより、平均化された二体相関に潜んだ非晶質物質の特徴的な構造抽出 に成功した例が報告されている⁴⁻⁶⁾。また、最先端の量子ビーム実験施設の登場により、質の高い 回折データがハイスループットで計測できるようになり、多くのデータを比較できるようになっ たことから、非晶質物質の構造解析はこの20年で徐々にではあるが着実に進化しつつある。

本研究では、X線、中性子といった量子ビーム実験から得られる回折データを再現する構造モデルを逆モンテカルロ(RMC)モデリングや分子動力学(MD)シミュレーション、あるいはそれらを 組み合わせた方法を駆使することにより構築した。そして、その二体相関に潜んでいる構造的な 特徴であるリング、空隙、ホモロジー³⁾に注目した解析⁷⁾を試みた。

参考文献

- 1) 平田秋彦, 小原真司, 今井英人, 陳明偉, 日本結晶学会誌, 59, 159 (2017).
- 2) P. Wochner et al., Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 106, 11511 (2009).
- 3) Y. Hiraoka, T. Nakamura et al., Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 113, 7035 (2015).
- 4) A. Hirata et al., Nat. Commun. 7, 11591 (2016).
- 5) S. Kohara and P. S. Salmon, Adv. Phys. X, 1, 640 (2016).
- 6) S. Kohara, J. Ceram. Soc. Jpn. 125, 799 (2017).
- 7) M. Murakami, S. Kohara, N. Kitamura, J. Akola, H. Inoue, A. Hirata, Y. Hiraoka, Y. Onodera, I. Obayashi, J. Kalikka, N. Hirao, T. Musso, A. S. Foster, Y. Idemoto, O. Sakata, Y. Ohishi, *Phys. Rev. B* in press.



オングストロームビーム電子回折イメージング を用いた非晶質構造の網羅的解析

Exhaustive Data Analysis of Amorphous Structure with Virtual Angstrom Beam Electron Diffraction Imaging 志賀元紀^{1,2,3}、平田秋彦⁴、小原真司^{2,5}、小野寺陽平^{5,6} ¹岐阜大学、² JST さきがけ、³ 理化学研究所、⁴ 早稲田大学、 ⁵物質・材料研究機構、⁶ 京都大学 e-mail address: shiga_m@gifu-u.ac.jp

1. 背景

アモルファスやガラスのような非晶質材料は結晶とは異なり長距離秩序構造を持たないため、 通常のX線や電子線による回折図形では局所的な回折スポットではなくハローパタンが観測され る。したがって、非晶質材料解析において、回折パタンから空間群や格子定数などの構造情報を 得ることは困難であり、この困難性が非晶質材料の構造解析のボトルネックとなっている。

ところで、アモルファス材料は、結晶構造のような長距離秩序構造を持たないまでも、中距離 秩序構造を有する。そこで、電子線の照射範囲をオングストロームのオーダーまで絞り込めば、 その局所秩序に関連した擬格子面を捉えられると考えられ、その電子ビームによる回折図形 (ABED: Angstrom Beam Electron Diffraction)を用いた解析がこれまでも行われてきた¹。しかしな がら、ABED で得られる回折図形のパタンは、同じ非晶質材料に対しても無数に存在するため、 研究者自身がマニュアルで理解することには限界がある。本講演では、データ科学の手法によっ て ABED イメージングを網羅的に解析する取り組みを紹介する。

2. 数值実験

解析対象としたシリカガラスの3次元構造モデルを、次に記述する手順のシミュレーションに よって生成した。最初に、古典分子動力学計算(MD: Molecular Dynamics)を用いた液体急冷法に よって3次元構造モデルを生成した。次に、生成された構造モデルを初期構造とする逆モンテカ ルロ法(RMC: Reverse Monte Carlo)を実行することによって、X線回折および中性子回折の計測 値に適合するように構造モデルをリファインした。そして、結果として生成された構造モデルを 実際の実験状況と同程度の厚みに切り出し、試料表面上の格子点(1Å間隔)に対して ABED を 網羅的に数値計算し、約1万枚の電子回折図形を生成した。本解析において、生成された回折図 形のスポット形状を網羅的に解析することで、中距離秩序構造と対応する FSDP(First Sharp Diffraction Peak)²の起源となる局所構造を自動的に取り出すことができた。

3. まとめ

本研究では、シミュレーションにおいて、ABED 用いた非晶質構造の網羅解析の有用性を示せた。今後、実計測によって様々な非晶質構造の解析に取り組む予定である。

参考文献

1) A. Hirata, et al .Nat ur Mat er ial 10 (1), 28-33,2011.

2) S.R. Elliot, Nat ur 2354, 445- 4521991.

S2

NIMS 先端計測シンポジウム 2019

試料ホルダーを用いた触媒材料のその場電子顕微鏡観察

In-situ TEM Observation of Catalytic Materials by using Specimen Holders 橋本 綾子^{1,2,3,4} ¹物質・材料研究機構(NMS)実働環境計測技術開発グループ,² NIMS電子顕微鏡ステーション, ³NIMSナノ材料科学環境拠点,⁴筑波大連係大学院 物質・材料工学専攻 e-mail address: HASHIMOTO.Ayako@nims.go.jp

1. はじめに

透過型電子顕微鏡(TEM)は、材料の構造や動的挙動をナノメータレベルで観察・分析できる計 測技術である。しかし、プローブとして電子を用いるため、顕微鏡の鏡筒内は真空に保たったま ま、観察しなければならない。材料の実働環境下での観察に対するニーズが高まり、TEMの観察環 境を制御するその場観察技術が注目されている。私達も、触媒材料のその場観察のために、ガス 雰囲気下で加熱ができるTEM試料ホルダーシステムを構築してきた。窓材を用いない差動排気効果 を利用した試料ホルダーで、1 Pa程度のガス雰囲気を形成でき、その場観察を行ってきた。今年 度は、収差補正付きTEMを利用することができるようになり、その場の高分解能なTEM観察、STEM 観察、電子エネルギー損失分光法(EELS)を行うことができるようになった。そこで、本発表で は、構築したガス雰囲気加熱TEM試料ホルダーシステムを用いたその場TEM観察について、これま での観察例を紹介する。

2. 試料ホルダーシステムと実験方法

本研究で用いたガス雰囲気加熱試料ホルダーシステムを図1に示す。TEM試料ホルダーには、試料の上下にオリフィスを取り付け、試料近傍に少量のガスを流し入れ、試料近傍部分だけ0.3~1 Pa程度の圧力を維持させた。ガスは、空気、02、H2、N2、CH4などを使用してきた。試料の加熱に ついては、MEMS技術を利用して作られたヒーターチップを用いて、~1000 ℃までで試料温度を制 御した。システムを導入したTEMは、JEM-2100および収差補正機構付きJEM-ARM200F(JEOL Ltd.) である。収差補正機構付きTEMには、STEMやEELS装置が取り付けられており、その場の高分解能な 観察や組成・化学結合状態分析が行える。

今まで、グラフェン上に分散させた触媒ナノ粒子を観察試料として、触媒ナノ粒子によるグラフェンの酸化・還元エッチングの現状をその場観察してきた。また、最近は、触媒研究者との連携し、新規に合成された触媒¹¹のその場観察も行っている。 3.おわりに

開発したガス雰囲気加熱試料ホルダーシステムを用いて、触媒 をその場観察している。最近では、TEMやSTEM観察に合わせて、 EELSを用い、反応中の組成や化学結合状態、価数の変化などを調 べることができるようになり、今後、システムの応用範囲が広が ることを期待している。

参考文献

 S. Shoji, X. Peng, S. Ueda, Y. Yamamoto, T. Tokunaga, S. Arai, A. Hashimoto, N. Tsubaki, M. Miyauchi, T. Fujita, H. Abe, submitted.



図1 開発した雰囲気加熱試 料ホルダーシステム

透過電子線の位相回復

三石和貴¹,石塚顕在².石塚和夫^{1,2} 1物質・材料研究機構 実働環境計測技術開発グループ ²HREM Research Inc. Mitsuishi.Kazutaka@nims.go.jp

試料を透過した電子線の位相は、試料の構造の他、試料中の磁場や電位の情報を反映しており、 材料の評価を行う上で大変重要な情報である。特に近年、2次電池や半導体など、様々なデバイス の性能向上のため試料中の電位分布を可視化したいという要望は強い。これら磁場や電位の計測 には、試料を透過した電子線の位相を何らかの方法で取得する事が必要であり、広くは電子線ホ ログラフィーが用いられているが、電子線バイプリズムの配置や、真空領域が必要であることな ど、試料によって上手く適用出来ない場合も多い。

強度輸送方程式(TIE: Transport of Intensity Equation)は波の強度と位相の間の微分方程式であり、 異なるデフォーカス条件で取得された像の強度情報に対して TIE の関係式を解くことによって透 過電子波の位相を求めることが可能である。通常 TIE では高速な数値解法として高速フーリエ変 換(FFT)を用いる定量位相解析法 (QPt: Quantitative Phase Technology)が用いられているが [2]、 Poisson 方程式を解くには境界値の指定(境界値問題)が必要であり、暗黙のうちに周期的境界条 件を観測画像の上下左右端に適用していることを意味する。そのため、像の両端で強度の違いが ある場合などに大きな低周期のアーティストを生じる。より本質的には、試料が視野中で孤立し ておらず、視野の端で位相が傾いているような場合、デフォーカスによって電子線が視野の外に 出てしまい強度が保存しないため TIE 自体が成立しない。この問題に対し、最近光学において、 急峻な絞りを用い境界値問題を回避方法が提案されている[3]。我々はこの急峻な絞りとして制限

視野(SA) 絞りを使用することを提 (a) 案している[4]。SA 絞りを含めた系を 再生すべき波動場と捉え、これに対 してデフォーカス像を取得すること で、強度の非保存が改善され位相を 回復することが出来る。図1は、金粒 子をスパッタしたカーボン膜に対す る適用結果である。試料端部が含ま れているため周期的境界条件を満た さず、通常の TIE では解くことが出 来ない系であるが、本手法によって 位相が正しく再生され、対物レンズ によって球面波として広がる電子線 の位相が観察されている。



図1.(a)-(c): 再生に用いた視野制限されたデフォーカス 像、(d):再生された位相、(e):(d)の中央部の位相プロフ アイル

参考文献

[1] Teague M R, J. Opt. Soc. Am. 73 (1983) 1434.

- [2] Paganin D and Nugent K A, Phys. Rev. Lett. 80 (1998) 2586.
- [3] Zuo C, et al. Optics Express 22 (2014) 9220.
- [4] A. Ishizuka et. al., Ultramicroscopy 194 (2018) 7-14.

05

走 香型プローブ顕微鏡による 電位分布の 動的観察: 全固体リチウムイオン電池の評価

Dynamic observation of electrical potential distribution using scanning probe microscopy: Characterization of all-solid-state lithium ion battery 石田 暢之、増田 秀樹、藤田 大介 物質·材料研究機構 e-mail address: ishida.nobuyuki@nims.go.jp

全固体リチウムイオン電池(LIB)は、高い安全性や良好なサイクル特性を有することから次世 代蓄電池として有力視されている。しかし、その電極一固体電解質界面でのイオン伝導抵抗が高 いことが、高出力密度の実現に際しての課題となっている。この高抵抗の起源については、空間 電荷層(リチウム空乏層)の形成や界面欠陥によるモデルが提案されているが、その詳細は明ら かになっていない^{1,2}。今後、界面抵抗の起源を明らかにするためには、界面での電位の緩和距離 (空間電荷層の厚さ)やリチウムイオン濃度分布を電池が動作する環境で測定し、それらが実際 に界面抵抗とどのように相関しているか調べることが重要である。

本研究では、電池動作に伴う LIB 内部の電位変化をその場観察するために、ケルビンプローブ 力顕微鏡(KPFM)を用いた内部電位可視化技術の開発を行った。LIB 内部の電位分布をその場計 測するために、断面 KPFM の手法を用いた。まず、全固体 LIB を数ミリメートルの大きさに切り 出し、その断面をアルゴンイオンビームで研磨することで、断面試料の作製を行った。その際、 研磨片の再堆積によるデバイス劣化が生じないように、試料を保護するとともに試験サイズをイ オンビームサイズより小さくする工夫を行った。また、電池性能の劣化を防ぐために、試料作製 プロセスから KPFM 測定までを大気非暴露にて行った。これらの技術開発により、電池性能を損 なうことなく全固体 LIB 内部の電位分布を高い空間分解能で計測することが可能になった³。

図1に全固体LIB複合正極近傍において、充電前後に取得した接触電位差(CPD)像(同一箇所 にて測定)を示す。充電により CPD 像が大きく変化していることがわかる。CPD 値の変化は充電 によるセル電圧の上昇とほぼ一致していることから、内部電位の変化を定量的に計測できている と考えられる。本手法は、リチ

ウム空乏層(空間電荷層)の評 価のみならず、伝導パスの可視 化や劣化機構の解析といった 全固体電池の様々な評価に有 用であると考えられる。、今後、 全固体LIBの高性能化に向けた 界面設計への貢献や様々な電 池解析技術への応用が期待さ れる。



参考文献

- 1) N. Ohta, K. Takada, L. Zhang, R. Ma, M. Osada, and T. Sasaki, Adv. Mater. 18, (2006) 2226.
- Nano Lett. 15, (2015) 1498.
- 3) H. Masuda, N. Ishida, Y. Ogata, D. Ito, and D. Fujita, Nanoscale 9, (2017) 893.

図1: 複合正極領域で測定したその場 KPFM の測定結果。

2) M. Haruta, S. Shiraki, T. Suzuki, A. Kumatani, T. Ohsawa, Y. Takagi, R. Shimizu and T. Hitosugi,

酸素還元反応における中間体酸素種のその場観察

In Situ Observation of Intermediate Oxygen Species during Oxygen Reduction Reaction **增田**貞也 1,2,3 ¹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

2 物質・材料研究機構 ナノ材料科学環境拠点 固液界面解析グループ 3 北海道大学 大学院総合化学院 ナノ組織化材料化学研究室

MASUDA.Takuya@nims.go.j p

1. はじめに

酸素還元反応は燃料電池におけるカソード反応として利用されている。電極触媒として白金を 本研究では、表面 X 線散乱法 (SXS) および X 線吸収微細構造法 (XAFS) を利用して、電極

はじめとしたさまざまな貴金属材料が利用されているが、4電子・4プロトンが関与する複雑な 過程を経て進行するため、反応速度が遅いという課題を抱えており、安価で高活性な新しい触媒 材料の開発はもとより、反応機構の解明を目的とした基礎的研究が数十年に渡り続けられている。 触媒表面における酸素還元反応中間体をはじめてその場観察することに成功した。

2. 実験

誘導加熱法によって調製した清浄な Pt(111)単結晶表面および電気化学アンダーポテンシャル法 によって Pd 単原子層を析出させた Au(111)単結晶表面を分光電気化学測定用セルに保持し、酸素 還元反応条件において SXS および全反射 XAFS その場測定を行った。

3. 結果

酸素還元反応条件において Pt(111)単結晶表面を SXS 測定した結果、Pt(111)表面上に酸素種の吸 着に起因する超構造が観察された。超構造由来の回折ピーク強度が酸素還元反応の電流密度と正 の相関を持つことから、この超構造は酸素還元反応の中間体であるということが示された。

電気化学アンダーポテンシャル析出法によって Au(111)単結晶表面上に析出させた Pd 単原子層 を対象として全反射 XAFS 測定を行った。s 偏光による基板水平方向の測定では Pd-Pd 結合が支配 的に観察され、結合距離は通常のパラジウム結晶におけるPd-Pd 結合(2.75 Å)より長く、Au 結 晶における Au-Au結合(2.88 Å)とおよそ一致した。これは Pd 原子が下地の Au(111)-1×1 構造 を反映した原子配列で析出しているということを示している。一方、p 偏光による基板垂直方向 の測定では通常の金結晶における Au-Au 結合より短く、パラジウム結晶における Pd-Pd 結合より わずかに長い原子間距離の Pd-Au 結合に加え、酸素の吸着を示す Pd-O 結合に帰属可能な成分が 観察された。酸素還元反応条件において SXS 測定を行った結果、Pt(111)表面と同様、中間体酸素 に由来する超構造が観察された。

このように Pt(111)表面および Au(111)表面に析出した Pd 単原子層といった2種類の高活性酸素 還元用電極触媒において、共通の構造を持つ吸着酸素種がはじめて観察された。

参考文献

- 1) T. Masuda, T. Kondo, Current Opinion in Electrochemistry, (2019) in press. doi.org/10.1016/j.coelec.2018.12.012
- 2) T. Masuda, Topics in Catalysis, 61, (2018) 2103.

X線顕微鏡による航空機用構造材料のマルチスケール計測

Multi-scale characterization of structural materials for airplanes using x-ray microscopes 木村正雄 1,2

1高工补纤-加速器研究機構(KEK)物質構造科学研究所,2総合研究大学院大学高工补纤-加速器科学研究科 masao.kimura@kek.jp

1. 背景

我々は SIP 国プロ「革新的構造材料」プロジェクト¹⁾に参画し、航空機用構造材料の繊維強化 複合材料 (CFRP)、耐環境性セラミックスコーティング(EBC)の研究を進めている²⁾。特に、CFRP のき裂、および EBC の劣化、の起点を明らかにするため、X 線顕微分光、X-CT、高温 or 応力下 でのその場観察(顕微法, XAFS/XRD 同視野観察)等を総合的に活用して、マルチスケール(図 1)で の観察、さらには応力印加下でのオペランド計測に取り組んでいる。

2. き裂及び劣化の起点観察

CFRP では 視野:数 10µm~数 mm のマルチスケールで、応力印加下でき裂の発生と進展の非 破壊観察に成功した。X線吸収分光顕微鏡(XAFS-CT)による高空間分解能(<100nm)での計測によ って炭素繊維とマトリクス樹脂の界面でのき裂挙動³⁾を初めて明らかにすることができた。その 結果 CFRP のマクロ特性を支配するき裂起点についての基本挙動を解明できた。

EBC として Yb-Si-O 系酸化物コーティングを取り上げ、例えば高温/酸素分圧勾配下で処理した 試料中の Yb 化学状態の XAFS-CTによる三次元マッピング 4や 1500℃の高温での XAFS/XRD 同 視野観察⁵⁾に成功した。その結果、高温でも基本的な結晶構造は維持されるものの、Ybの拡散に よる第二相の微細析出が進行する等の耐環境性の劣化メカニズムに関する基本現象が確認できた。

3. 今後の展開

こうした取り組みの中で、ナノ(XAFS-CT)~ CFRP ミクロ (Lab. X-CT) の X 線顕微鏡⁶⁾ や,高温 XAFS/XRD 等の計測技術等の基盤整備を進め ることができ、今後、地球惑星科学やエネルギ 一関連分野の様々な材料系でのマルチスケー ル計測を展開予定である。

さらに、X 線顕微鏡を用いて得られる多次元 の(ビッグ)データから本質的な情報を抽出する ためにはその解析法の検討が非常に重要であ り、応用数学⁷⁾や情報科学の活用にも取り組ん でいる。今後、これらの分野の研究者との更な る連携を進めて行きたいと考えている。



図1 CFRP、EBC のマルチスケール計測のイナジ

参考文献

1) htt p://www.js.go.jp/sip/k03/sm4i/index.html, 2) http://sip-sm4i.kek.jp/, M. Kimura, Synch. Rad. News 30, 23(2017), 3) T. Watanabe et al., Microsc. Microanal. 24, 432 (2018), 4) Y. Takeichi et al., Microsc. Microanal. 24, 484 (2018), 5) K. Kimijima et al., Radiat. Phys. Chem. (2019) (submitted), 6) Y. Niwa et al., AIP Conf. Proc., 2054, 050003 (2019) 7) 例えば M. Kimura et al, Sci. Rep. 8, 3553 (2018).

埋もれた界面を見る新しい計測技術

桜井健次

物質·材料研究機構 先端材料解析研究拠点

E-mail sakurai@vuhgiri.nims.go.jp

わが国が、新しい物質・材料の開発において高い競争力を今後も維持するためには、単なる経験 主義の制約を越えた合理的な戦略が求められる。その際、ツールとなる計測・解析の技術や計算 科学技術の開発の意義に関連して、特定の性能の一点突破的な先端性、例えば空間分解能のよう な指標の水準の高度化のみがとりたてて強調されることが多い。物質・材料の開発が成功したの ちの後出しの evidence として利用する場合はともかく、未知物質・材料を対象とする場合にお ける有用性は、技術として幅広く奥行きもあるという前提があった上での先端性を必要とする。

X線・中性子の計測技術は、化学組成や構造解析において、安定で変化しないこと、試料内が均 一であることなどを当然の条件として解析の対象とし、非破壊性や定量性を主な優位点としてき たが、実際には、時間軸を備え、かつ画像情報も得られる計測技術が求められている。

本講演では、薄膜・多層膜の埋もれた層・界面の解析において、物質・材料の開発に対してこれ までよりも幅広く奥行きもある先端技術をどのように開発しようとしているか、最近開発された 元素の動画イメージング、3次元的な界面構造可視化等を例にとり、その現状と今後の課題を報 告する。

元素の動画イメージング:

[1] W. Zhao and K. Sakurai, "Multi-element X-ray movie imaging with a visible-light CMOS camera". Journal of Synchrotron Radiation, 26, 230-233 (2019). https://doi.org/10.1107/S1600577518014273 [2] W. Zhao and K. Sakurai, "Realtime Observation of Diffusing Elements in Chemical Garden", ACS Omega, 2 (8), 4363-4369 (2017). http://dx.doi.org/10.1021/acsomega.7b00930 [3] W. Zhao and K. Sakurai, "CCD camera as feasible large-area-size X-ray detector for X-ray fluorescence spectroscopy and imaging", Rev. Sci. Instrum. 88, 063703 (2017). http://dx.doi.org/10.1063/1.4985149 [4] W. Zhao and K. Sakurai, "Seeing elements by visible-light digital camera", Scientific Reports. 7, 45472 (2017). http://dx.doi.org/10.1038/srep45472

3次元的な界面構造可視化:

- [1] K. Sakurai, J. Jiang, M. Mizusawa, T. Ito, K. Akutsu and N. Miyata, "Neutron visualization of inhomogeneous buried interfaces in thin films", Scientific Reports, 9, 571 (2019). https://www.nature.com/articles/s41598-018-37094-5
- [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
- [3] J.Jiang, K. Hirano, and K. Sakurai, "Interface sensitive imaging by image-reconstruction aided X-
- ray reflectivity technique", J. Appl. Crystallogr. 50 (2017). https://doi.org/10.1107/S160057671700509X [4] J. Jiang, K. Hirano, and K. Sakurai, "Micro-imaging of buried layers and interfaces in ultrathin films
- by X-ray reflectivity", J. Appl. Phys. 120, 115301 (2016). http://dx.doi.org/10.1063/1.4962311

08

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圧・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その場で評価・解明するための実験の大 きな制約となっていた。また回折法では、角度分散がそのまま分解能となるため、入射ビームを 集光することが難しく、結果として、大規模施設を訪れない限り実験できないという点も材料開 発の大きな律速要因となっていた。

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 イップ状に、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 定に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めることがわかった。 一方、「磁気ブラッグエッジ」を用いた解析の精度は中性子の飛行距離とパルス幅だけで決まるの で、中性子発生強度が極めて弱いラボに置けるような発生源でも、中性子ミラーで集光し透過ス ペクトルを測定することでスピン配列が議論できるようになるであろうことがわかった。これは、 将来、実験室に普及したコンパクトな装置が材料の開発サイクルの短縮に大きく貢献する時代を 期待させる大きな一歩と考えられる[2]。

参考文献

- 1) H. Mamiya et al. Scientific Reports 7 (2017)15516.
- 2) 間宮広明 日本中性子科学会誌 波紋 28 (2018) 123.

透過中性子分光分析法を用いた先進磁性材料その場評価法の開発

In-situ transmission neutron spectroscopy for advanced magnetic materials innovation



表面敏感オペランドナノ計測法の開発と先進材料応用

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

1. はじめに

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性能を持つオペランド表 面敏感計測技術の開発と材料への応用展開を目指している。電池材料の電位分布や構造材料中で の水素透過等に関するオペランド計測技術(NIMS NOW, vol.18, No.3 にて紹介)、データ科学を活用 した計測技術、および強磁場、極低温、高分解能プローブ顕微鏡、電気伝導測定、状態選別分子 ビーム、ナノワイヤ電子源等などのコア技術の高度化と利用に関して顕著な成果が得られている。 成果の詳細はポスター発表(P2-14)に示されるが、平成30年度成果の概要は以下の通りである。

2. 平成30年度研究成果

(1)電池材料、水素透過のオペランド計測

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, O6]。TOF-SIMS マッピングにより、 充放電前後の電池内 Li イオン空間分布変化を明らかにした[2]。試料背面から水素ガスを供給し、 透過水素を SEM による電子刺激イオン脱離でマッピングする顕微鏡の空間分解能向上と、欠陥部 位からの水素湧出の観測に成功した[3,P9]。

(2)データ科学の計測への応用

FPGA および多変量解析により KPFM 測定ノイズ低減化、高速化、高空間分解能化(10nm 以下) を達成した。また、機械学習を AFM を用いたガン細胞同定に応用することに成功した[4, P7]。人 工知能を用いた X 線計測データ解析等の研究を進めた[P6]。

(3)最表面計測技術の開発

高周波フィルタリング性能改良により極低温・高磁場 STM 装置のエネルギー分解能向上を達成 し(0.1meV以下)[P3]、In原子層超伝導体の原子像分析に応用した[P2]。O2散乱分子配向依存性[5]、 白金ステップ面での O2吸着配向依存性観測[P11]に成功した。

参考文献

- 1) M. Cai, N.Ishida, X. Li, X. Yang, T. Noda, Y. Wu, F. Xie, H. Naito, D.Fujita, L.Han, Joule 2, 1 (2018).
- 2) H. Masuda, N. Ishida, Y. Ogata, D. Ito, D. Fujita, J. Power Sources, 400, 527 (2018).
- 3) A.N.Itakura, et al., Vac. and Surf.Sci. 61, 675 (2018).
- 4) H.X. Wang, H. Zhang, B. Da, M. Shiga, H. Kitazawa, D. Fujita, J. Phys. Chem. C, 122, 7187 (2018)
- 5) M. Kurahashi et al., Phys. Rev. B (印刷中).



図、サブテーマ1の実施体制

NIMS 先端計測シンポジウム 2019

P1

原子層超伝導体 Si(111)-(√7×√3)-In の極低温高分解能 STM 測定

High-resolution STM on the atomic-layer superconductor Si(111)- $(\sqrt{7}\times\sqrt{3})$ -In 吉澤俊介¹、鷺坂恵介¹、藤田大介¹、内橋隆² ¹物質·材料研究機構先端材料解析研究拠点、 ² 物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクトニクス研究拠点 YOSHIZAWA.Shunsuke@nims.go.jp

S(111)-(√7×√3)-In は半導体表面に成長する原子層超伝導体の一種であり、約3K で超伝導転移を示す1)。表面では空間反転対称性が破れる結果、電子のエネルギーバ ンドがスピン分裂することが知られており(ラシュバ効果)、これに起因して特異な 招伝導現象の実現が期待される²⁾。このような現象を理解するには、正確な結晶構造 の把握が不可欠である。

本研究では、極低温走査トンネル顕微鏡(STM)による表面構造の原子分解能観察 と、密度汎関数理論 (DFT) 計算、フーリエ変換をベースとした変位分布解析により、 Si(111)-(√7×√3)-In の結晶構造を調べた。この物質に対しては、Si(111)-1×1 上に In 四 角格子の二重層を置いた格好の構造モデルが提案されていたが³⁾、我々の STM 像と DFT シミュレーションを比較したところ、この構造モデルと比較して In 二重層が Si 格子に対して [1-10] 方向に 32 pm ほど変位している領域があることがわかっ た。この起源を明らかにするため、STM 像 [図 1(a)] を数値的に処理することによ り、In 二重層の相対変位の空間分布を実空間で可視化した [図 1(b)]。得られた変位 分布の勾配から In 格子に生じている歪みを算出したところ、In 格子が正確な √7×√3 周期から 0.4% 伸びており、空間的にゆらいだ一軸性の格子不整合構造をとっ ていることが分かった。



図1 (a) Si(111)-(√7×√3)-In 表面の 50 nm×50 nm 領域の STM 像。 (b) STM 像から得られた変位分布像。

参考文献

- 2) S. Fujimoto, J. Phys. Soc. Jpn. 76, 051008 (2007).
- Rev. B 87, 165433 (2013).

1) T. Zhang et al. Nat. Phys. 6, 104 (2010); T. Uchihashi et al. Phys. Rev. Lett. 107, 207001 (2011).

3) J. W. Park and M. H. Kang, Phys. Rev. Lett. 109, 166102 (2012); K. Uchida and A. Oshiyama, Phys.

極低温・高磁場走査型トンネル顕微鏡のエネルギー分解能改善

Improvement of the energy resolution on a LT-STM with a magnet 鷺坂恵介、吉澤俊介 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

STM 装置自身のエネルギー分解能は、温度、ロックイン検出のために試料電圧に重畳するモジ ュレーション電圧振幅、機械的・電気的ノイズなどに依存する。特に、トンネルギャップに侵入 する高周波(RF)ノイズの除去は数十µeVからmeVオーダーの高分解能達成には不可欠である。過 去の中期計画プロジェクトでは、極低温・高磁場 STM 装置の製作を経て、低周波・高周波ノイズ の削減によりエネルギー分解能の改善を行ってきた。具体的には、STM ヘッドの³He ポットへの 固定化による機械振動ノイズの除去や、制御系信号線に RF フィルターを設置することにより、 エネルギー分解能0.5 meVを達成してきた。今回、さらに温度センサー用のRFフィルターの製作、 トンネル電流用プリアンプにおける RF 遮断特性の改善、試料電圧用シールド線のアース強化な どを施し、さらなるエネルギー分解能の改善を行った。

2. エネルギー分解能評価用の試料

これまで、装置のエネルギー分解能評価には、改善の過程に合わせ、Sb 表面のランダウ準位間 のエネルギー差(10 meV @ 9 T)や Pb 超伝導ギャップ(Δ~1.3 meV)などを使用してきた。今回はさ らに高精度で評価を行いたいため、シリコン基板上に成長させたインジウム原子層超伝導体 Si(111)-($\sqrt{7}\times\sqrt{3}$)-In を用いた。Si(111)-($\sqrt{7}\times\sqrt{3}$)-In は Tc = 3.2 K 以下の低温で超伝導特性($\Delta \sim 0.4$ meV)¹⁾を示すため、1 meV 以下の精密なエネルギー分解能評価に有効である。

3. 結果

STM 装置のエネルギー分解能評価に先駆け、試料温度を正確に知る必要がある。そこで試料ホ ルダーに装着したサファイヤ基板上の ReO2温度センサーを利用して、最低温度における STM へ ッドの温度を測定したところ 0.52 К (電子のエネルギーの熱ぼけ量: 3.3k_BT = 149 µeV)であった。 図1に0.52Kで測定されたSi(111)-(√7×√3)-Inのトンネルスペクトルを示す。改善前のスペクトル (a)では、ブロードな超伝導ギャップが確認できたが、BCS 理論フィッティングから求められたエ

ネルギーぼけは 475 µeV 程度 であった。一方、上述した改 善策を施した結果、スペクト ルはより明瞭なコヒーレンス ピークとギャップを示し、エ ネルギーぼけは 244 µeV まで 減少できた。

参考文献

1) Yoshizawa et al. Phy. Rev. Lett.. 113, 247004 (2014).



図1 極低温・高磁場走査型トンネル顕微鏡において、エネル ギー分解能改善策を施す前(a)と後(b)における Si(111)-(√7×√3)-In のトンネルスペクトル. 測定温度は 0.52 K.

NIMS 先端計測シンポジウム 2019

多元極限環境における雷気伝導計測: 原子層/磁性分子二次元ヘテロ構造への応用

Superconductivity of Atomic Layer/Magnetic Molecule 2D Heterostructures

内橋 隆1、吉澤 俊介2 1物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクトニクス研究拠点 ² 物質·材料研究機構 先端材料解析研究拠点 ¹e-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。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。本プロジェクトでは、1)原子 層物質の作製から物性評価までを一貫して行うことのできる、汎用性の高い極低温・強磁場・超高 真空対応の新しい電気伝導計測システムを世界に先駆けて開発すること、2)代表的な物質系に 対してその有用性を実証しつつ、スピン量子ホール効果や、超伝導特性などの興味ある機能的物 性を明らかにすること、の二つを目的とした研究を行っている。これまでに電気伝導計測用の超 高真空対応クライオスタットの開発に成功した。すでに最低到達温度 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。 今回、われわれが提唱し研究を行ってきた超伝導原子層/磁性有機分子層からなる二次元ヘテ ロ構造に関する結果を報告する。超伝導原子層としてはシリコン表面上に成長したインジウム原 子層を、有機分子としてはフタロシアニン分子を用いた。フタロシアニンは遷移金属イオンが中 央に配位することで、多様な磁性を発現することが知られており、その超伝導に及ぼす影響が興 味深い。3 種類の遷移金属(銅、鉄、マンガン)イオンが配位したフタロシアニン分子は、構成 要素であるインジウム原子層の超伝導転移温度(Tc)を変調するが、Tcの変化はそれぞれ明確に 異なる。本プロジェクトで開発した電気伝導計測システムを用いてマンガンフタロシアニンとの 二次元ヘテロ構造を400 mKの極低温領域まで測定したところ、電気抵抗値は約10K での極小値 を取った後に低温側で上昇することを発見した(図1)。 これは、マンガンフタロシアニンがもつ局在スピンによっ 325 466 MnPc て、近藤効果が発現していることを示している。マンガン 324 464 フタロシアニンでは近藤効果の発現によって超伝導が強 2 323 $R_{2D}(\Omega)$ 462 く抑制され、一方、鉄フタロシアニンではこの効果が存在 322 460 321 しないために超伝導とスピンが共存できると解釈できる。 458

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).

P3

Electron Transport Measurement under Multi-extreme Environment:



走査 SQUID 顕微鏡を利用した材料開発と物性評価

Materials Development and Physical Property Study using Scanning SQUID Microscopy 有沢俊一¹、立木実¹、大井修一¹、小森和範¹、遠藤和弘²、田中康資³、山森弘毅³、柳澤孝³、 西尾太一郎⁴、林忠之⁵ ¹物材機構、²金沢工大、³産総研、⁴東京理科大、⁵仙台高専 arisawa.shunichi@nims.go.jp

1. 概要

走査 SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) 顕微鏡 (SSM) は高感度磁気センサ ーである SQUID を利用した走査プローブ顕微鏡である。磁気情報の可視化は極めて有効であるこ とはもちろんであるが、SSM はその高い感度のため定量性が極めて良好である。本研究では SSM を用いた材料開発と物性評価および次世代の SSM 開発を行っており、現状を示す。

2. 材料開発

Bi 系超伝導体は固有ジョセフソン効果を発現するが、非 c 軸配向の Bi 系酸化物はデバイス化に 極めて有利である¹⁾。この薄膜中の磁束の評価には SSM を用いた可視化が強力な手段となる。

3. 分数磁束量子

超伝導体中では磁束が量子化され、通常は h/2e= φ 0 の単位に量子化される。多バンド超伝導体中では位相差ソリトンの生成により非整数の磁束量子が存在し得ることが理論的に予測されてい

る。Nbの2層膜を用いた人工多 バンド超伝導薄膜を作製し、こ の試料をSSMにより観測を行っ た(図1)。分数磁束量子の観測 に成功した²⁾。左は分数磁束量 子が生成しているケース、右は 通常の整数磁束量子である。

4. 装置開発

液体ヘリウムフリーのSSMの 構築を進めている。



図1 非整数磁束量子(左)と整数磁束量子(右)²⁾ 中ほどの丸が磁束量子で、薄い黄色が非整数、オレンジ色が通 常の整数のものである。

Part of this work was supported by JSPS Kakenhi Grant 15K06449, 15K05997 and 16K06275 and TIA collaborative research program 'Kakehashi'. Nanofabrication Platform of NIMS and CRAVITY of AIST are also acknowledged.

参考文献

- "Epitaxial Non *c*-axis Twin-free Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ} Thin Films for future THz devices" K. Endo, S. Arisawa, P Badica, Submitted to Materials.
- 2) "Experimental formation of a fractional vortex in a superconducting bi-layer" Y. Tanaka a, H. Yamamori a, T. Yanagisawa, T. Nishio, S. Arisawa, Physica C, 548 (2018) 44–49.

NIMS 先端計測シンポジウム 2019

人工知能を使った計測インフォマティクス:

測定しながら解析する多次元・客観・高速解析への応用

Measurement informatics using artificial intelligence: Application to multidimensional, objective, and rapid analysis on measurements 石井真史¹、小澤哲也² ¹物質・材料研究機構、²株式会社リガク ISHII.Masashi@nims.go.jp

1. 序

P5

二次元X線検出器は2000年以降、低雑音化、高集積化、高速化、広ダイナミックレンジ化が進み、時間軸と空間軸を含めた多次元のX線分析への適用が広まった。しかし、こうした大量情報の解析にかかる手間は膨大であり、現状では検出器の能力を十分に活かしているとは言い難い。 一方で昨今の人工知能による画像認識は、人の能力を超えた処理速度と正確さが多くの分野で確認され、応用されている。本研究では、人工知能に2次元X線回折パターンを学習させ、結晶構造情報を予測する能力を検証する。

2. 実験

新たに開発した二次元 X 線回折高速シミュレータにより作成した Mg₂O₆Si₂(001)について、結晶 方位のゆらぎ(配向度τ)を 0°から 90°まで 0.1°ステップで変化させた二次元 X 線回折パターン 901 画像を、図 1 に示す畳込ニューラルネットワーク CNN に学習させた後、学習に使用しなかった画 像からτを推測させ、その精度を評価した。

3. 結果と考察

テスト画像(0.05°から 89.95°まで 0.1°ステップ)について、学習済みの CNN で配向度τの値を 予測したところ、93.3%が 0.1°以内の精度で推定することができた。特に単結晶に近い 0 から 30° の配向度に対しては、全てが 0.1°以内であった。図 2 に示す通り、全体として、配向度が低下し て多結晶に近づくに伴い、予測精度が低下する傾向が見られた。この結果は、スポットライクな 回折パターンのほうが、リング状で特徴の少ないパターンより情報量が多いために予測しやすい ことを示していると考えられる。すなわち二次元 X 線回折パターンのようなスパースな画像の分 析で CNN の予測精度を高めるには、より多くの付加情報であることを示唆している。この結果は 一見ネガティブに思えるが、人工知能の処理能力を考えれば、人がすぐには理解できないような 複雑な相関を含んだ、複数種の計測の統合分析への応用でより力を発揮すると考えられる。

X線回折に絞って考えても、学習後の人工知能の推定速度は極めて高速であり、計測中に得られる時分割測定結果の "その場"解析に有用であると期待される。





P7

NIMS 先端計測シンポジウム 2019

Source Size and Work Function Determination of a Nanowire Emitter Han Zhang¹, Ang Li², Stefan Meier², Peter Hommelhoff², Akira Niwata³, Yu Jimbo³, Shinichi Kitamura³, Hironobu Manabe³ ¹ NIMS, ² University of Erlangen, ³ JEOL Ltd. e-mail address: Zhang.han@nims.go.jp

1. Introduction

Electron beam instrument uses electromagnetic lens to de-magnify the virtual source of the electron emitter into a fine-focused electron probe. To avoid chromatic aberration-induced probe size broadening, the energy spread of the electron beam is expected to be as small as possible. For this purpose, the work function of the electron emitter is expected to be as low as possible. Another expectation is the small virtual source size of the electron emitter. The small virtual source size requires less de-magnification action of the lens so that more probe current could be achieved. Therefore, virtual source size and work function are the two critical parameters for an electron source. However, in the case of nanostructured field emitters, electron emission site is expected to be around 1nm in size. It is a challenge to characterize the exact dimension and work function of such a small emission site.

2. Result

In this work, we carried out two experiments to address these issues. In the first experiment, Van Cittert-Zernike theorem was utilized where an electron bi-prism was used to cause interference between electron beams from different regions on the emission site. The coherent length was characterized and used to estimate the virtual source size. In the second experiment, femto-second laser was used to illuminate the tip of nanowire emitter. The multi-photon absorption phenomenon induced by the high energy laser pulse was used to calculate the exact work function of emission site.



showing high spatial coherence.

Application of machine-learning AFM in cancer cell identification

Hongxin Wang¹, Han Zhang¹, Ryo Tamura², Daisuke Fujita¹

¹ Research Center for Advanced Measurement and Characterization, National Institute for Materials Science (NIMS)

² International Center for Materials Nanoarchitectonics, National Institute for Materials Science (NIMS) WANG.Hongxin@nims.go.jp

1. Introduction

Mechanical stress analysis is a common engineering practice in designing and evaluating structural components, such as buildings, bridges and airplane bodies. Mechanical stress analysis is also very important for understanding nanoscale objects, which are key functioning units in material or biological systems. One example of nanoscale stress is the traction stress produced by the nano-sized actin filament in a cancer cell in order to migrate on a substrate tissue surface. If such nano-stress induced migration continues, the cancer cell could eventually enter blood vessel and metastasize. Malignant tumors will then spread to various organs in the body and cause unpreventable death of the cancer patients. If the distribution and magnitude of these stresses could be measured and understood, new anti-cancer medicine could be designed, for example, to reduce the maximum stress between the substrate tissue surface and the cancer cell actin filaments so that there is not enough pulling force to migrate the cancer cells. Metastasis could then be stopped.

2. Experimental

Atomic force microscopy (AFM) utilizes a very sensitive cantilever to directly measure force itself, which is independent of specimen material properties. Pico-newton level force can be accurately measured with sub-nanometer spatial resolution. It is therefore in principle feasible to use AFM to measure nanoscale stress distribution in a material system, for which, microstructure or chemical composition is completely unknown. We are the first in the world to apply AFM-based force spectra-microscopy method to characterize nanoscale stress distribution. (1,2) When the AFM tip is pressed into the specimen surface, the force sensed by the cantilever is the sum of forces induced by both underneath material elastic deformation and lateral preexisting stress. These two forces are not separable without the detailed knowledge of the exact radius of the AFM probe during force loading. We use sparse modeling-based machine learning method to reveal the hidden shape of probe radius function.

3. Results

Topography, stress and modulus maps of a single living cancer cell were obtained by machinelearning technique (Figure 1). Stress map shows the highest stress concentration at the locations of nucleus and filopodia, low stress at the intercellular bridge. Modulus map shows the stiffest region being the peripherals and the softest being the nucleus.



Figure 1. Topography, stress and modulus maps of a single living cancer cell obtained by machine-learning technique.

References

1) H. Wang, Modulus hardening of carbon fiber and its application in non-destructive stress sensing for fiber reinforced polymer composite, STAM, under review, 2018.

2) H. Wang, Nanometric In-situ Stress Mapping Reveals Why Brittle Fiber Becomes Tough in a Polymer Composite, Scientific Reports, under review, 2018.

a. Model of LaB6 nanowire emitter tip and field emission pattern; b. Field emission interference fringes

ステンレス鋼隔板を透過する重水素の局所拡散係数の導出

Local diffusion coefficient of deuterium permeating stainless steel 宮内直弥¹, 岩澤智也^{1, 2}, 村瀬義治¹, 高木祥示³, 板倉明子¹ 1物質·材料研究機構,2筑波大学大学院数物,3東邦大学理学部 MIYAUCHI.Naoya@nims.go.jp

1. Introduction

水素は金属中を拡散し劣化を引き起こす水素脆化と呼ばれる現象を引き起こす. そのため金属 中での水素の拡散・透過現象を知ることは水素の製造・貯蔵・輸送などの構造材料開発のため大 変重要な知見となる.耐水素構造材料の研究開発のためには水素脆化や遅れ破壊の起点、構造材 料中の局所的な構造解析(結晶構造・結晶粒界・結晶方位など)を反映した各種の粒界拡散やトラッ プサイトでの水素挙動がわかれば、水素に強い材料設計が行える.

2. Experimental set up

実験は、金属を透過する水素を可視化するオペランド水素顕微鏡 ¹⁾を用いて行った.オペラン ド水素顕微鏡は、試料背面より水素または重水素を暴露し、金属中を透過し表面に湧出した水素 を電子遷移誘起脱離法(DIET 法)によって二次元的に計測し可視化する.二次元マップ(DIET イメ ージ)は、試料表面の水素分布に対応する.実験に用いた試料は20%の圧延と冷間加工によりオ ーステナイト相(FCC)にマルテンサイト相(BCC)の転位を含んでいるステンレス鋼(SUS 304)を用 いた. 試料中央部を薄膜化し、結晶粒の大きさ(100-150 µm)と同程度の 100 µm とした. DIET 測定 室の到達圧力は1x10⁻⁷ Pa, 試料温度475 Kとし,二次電子像(図1(a))から結晶粒などの表面情報を 得た.

3. Result

試料背面より重水素 p=2.5x10⁵ Pa)を曝露し、試料表面に湧出した重水素を観察した. 図 1(b)~ (d)は、重水素暴露後それぞれ 20 時間、40 時間、60 時間までの積算 DIET イメージである.時間 経過と共に試料表面に湧出する重水素が増加し、重水素暴露後20時間では濃淡は少ないが、40時 間で結晶粒の形に依存するように透過量に違いが現れた. 重水素透過量の異なるそれぞれの領域 に注目し、局所拡散係数の導出を試みたところ、有意な差が得られたので報告する.



図 1. (a)試料表面構造(明暗がそれぞれオーステナイト相,マルテンサイト相に対応), (b)-(d)重水素暴露後の積算 DIET image(それぞれ 20, 40, 60 時間)

参考文献

1) N.Miyauchi et al., Scripta Materia, 144, (2018) p.69

P9

非晶質金属を用いた水素センサの開発

Development of hydrogen sensor using amorphous metal 矢ヶ部 太郎1、今村 岳2、吉川 元起3、板倉 明子1 1物質材料研究機構先端材料解析研究拠点、2物質材料研究機構国際ナノアーキテクトニクス 研究拠点、3物質材料研究機構センサ・アクチュエータ研究開発センター e-mail address yakabe.taro@nims.go.jp

水素は温暖化ガスを放出しないクリーンなエネルギーキャリアであり、今後の利用拡大が期 待されている。水素は天然ガスなどの炭化水素からの製造だけではなく、太陽光などの再生可能 エネルギーを用いて水を電気分解することからも製造可能である。今後も燃料電池、水素自動車 たどの分野を中心に需要は増えていくと予想されている。一方、安心安全な利用のため様々なセ ンサの開発も行われている。我々は膜型表面応力センサ(MSS)を用いた水素センサの開発を行 っている[1]。MSS はカンチレバー型センサを最適化したものであり、カンチレバー型センサと比 較して100倍程度の感度を持つ[2]。MSSの表面に感応膜を蒸着または塗布することにより、ガ スの吸着による応力変位を読み取ることが可能であり、様々なガスセンサとして応用可能である。 まず、我々はパラジウムを用いることにより水素濃度変化による応答を調べた。例として図1に、 水素濃度 0.2%~4%に対して応答を示す。ただし、パラジウム単体を感応膜に用いると水素吸蔵放 出の際にヒステリシスを持つため応力値そのものを用いる代わりに、時間微分すなわち水素吸蔵 速度に対応する評価値を用いることで水素センサとして機能することを見出した。この方法は小 さな変化を見つけるには非常に良い方法であるが、水素のない状態から特定の濃度への変化をみ るため、濃度が途中で変化する様子を評価することは難しい。そこで今回、感応膜をヒステリシ スの小さな非晶質金属を用いた研究を行い、応力値そのものを用いて水素検出可能であることを 示すことができた。

参考文献

[1] 特願 2017-155808 膜型表面応力センサを用いた水素センサ及び水素検出方法 [2] G. Yoshikawa et al., Nano Letters, 11(2011)1044.



Measurement of cell adhesion and dispersion tuned by multisized polymers 貝塚 芳久1 1 国立研究開発法人 物質·材料研究機構 KAIZUKA. Yoshihisa@nims.go.jp

細胞は、その表面を覆う脂質二重膜である細胞膜と細胞膜上の分子を介して、周囲の他の細胞 や細胞間に存在する構造体との相互作用や結合を行うことで臓器などの組織の構造を構築し、生 命の機能を発現する。近年では単一細胞の内部情報(主に遺伝子発現量)の計測が可能になった ことで、組織の全体像をその基礎単位である細胞レベルから理解しようとする試みが広がってい る。しかし組織を構築する細胞の種類は多様で数が極めて多く、また個々の細胞の状態は常に変 化するがその変化を捉える事も一般に困難であり、各細胞の状態から組織構造の全体像を理解す る状況からは依然程遠い。そこで新たな計測手法の考案や、物質科学を活用した実験法の開発な ども当該分野発展に貢献できるのではないかと考えている。このような技術開発は、現状では基 礎的ではあるが将来的に腫瘍や脳の構造の理解などへと繋がることが期待される。

我々は細胞間の結合を、細胞膜間における分子の結合を指標として計測する手法を開発してい る。この方法では、蛍光ラベルした分子を掲示する細胞を混合してフローサイトメトリーにて細 胞と分子について蛍光を指標として同時に検出することによりリアルタイムの細胞結合を計測で きる。この手法を用いて複数の分子結合が共存する系において、優先される分子結合を検出する ことを行った。

また、これまでに脂質二重膜に可逆的に結合できる両親媒性のポリマー(疎水性基と親水性ポ リマーからなる)を細胞膜表面上に結合させることにより、細胞の基板上への結合に対する斥力 が生じることを見出している。顕微鏡による結合面積測定と開発したフローサイトメトリーによ る細胞間結合計測法においてポリマーのサイズをパラメータとした測定を行い、結合ポリマーの 親水性部位が細胞外でブラシ様の構造を形成することにより細胞間における表面間の結合におい て立体的な斥力が生じていることを示唆する結果を得た。

今後は、(1)細胞間結合の計測において、細胞膜表面上の結合分子(タンパク質)の状態を同 時に計測できる手法への改良、(2)細胞膜結合性のポリマーを細胞分散剤として開発、(3)細 胞膜上に存在する高分子(タンパク質)の立体斥力が生命機能に及ぼす影響についての解析、を 進めたいと考えている。

配向制御した白金ステップ表面への酸素吸着反応

Alignment-controlled O2 Adsorption on Stepped Pt Surfaces

倉橋光紀¹⁾、Ludo F. Juurlink²⁾ 1)物質・材料研究機構 表面物性計測グループ ²⁾Leiden Institute of Chemistry, Leiden University *kurahashi.mitsunori@nims.go.jp

白金表面への O,吸着は排ガス浄化、燃料電池酸素還元反応の初期過程として重要である。(111) 面など平坦面での吸着挙動は分子ビーム実験等により詳しく研究され、我々は回転状態を選別し た酸素分子ビームを用いた実験により、有利な立体配置を持つ一部の分子しか白金表面に吸着で きない事実等を示してきた[1]。一方、実触媒では平坦面での反応のみならず、ステップ、キンク、 欠陥等が活性点として重要であるため、これらの構造での吸着特性理解も同様に重要となる。白 金高指数面と状態選別 O2分子ビームを用いた実験によりステップにおける O2吸着特性を今回調 ベ、O2吸着確率がステップとO2分子の立体配置に依存することを見いだしたので報告する。

実験には Pt(533), (553), (111)単結晶表面を用いた。(533)面、(553)面は、(111)表面に存在する2 種類のステップが4原子おきに周期的に並んだ構造をもつ(図)。両者でステップにおける原子構 造が異なり、(533)ステップでは正方格子、(553)では3角格子の原子配列をとる。一方、吸着実験 に用いた O2 分子ビームにおいては、図中に示したように、O2 分子回転面の向きが定義磁場に対 して垂直方向を向くため、面内原子配列に対して2通りの非等価な配置が存在し、Cy、Cz配置で

は、O2分子軸はステップに対してそれぞれ平行、 垂直となる。Cy 配置での吸着確率が Cz 配置より も高く、(533)表面の方が(553)表面に比べて両配置 の差異が大きいことを示す(右図)。本結果は、 O2軸がステップに対して平行の場合に吸着確率 が高いこと、O2吸着分子軸方位依存性はステップ における局所的原子配列の影響を受けることを 意味する。(111)平坦面に比べてステップ面では前 駆体経由吸着の確率が高いことも見いだした。



図、Pt(553),(533)ステップ面に対して観測 した O2 吸着立体配置依存性。

参考文献

[1] H. Ueta and M. Kurahashi, Angew. Chem. Int. Ed., 56, 4174 (2017)

23

細胞結合計測技術による材料評価

DNA and microtubule as meta material

Pushpendra Singh^{1,2}, Kanad Ray², Jhimli Manna¹, Daisuke Fujita¹, Anirban Bandyopadhyay¹

¹National Institute for Materials Science, Advanced Key Technologies Division, 1-2-1 Sengen, Tsukuba, Ibaraki-3050047, Japan

²Amity University Rajasthan, Kant Kalwar, NH-11C, Jaipur, Rajasthan- 303002, India.

singhpushpendra548@gmail.com

Abstract: Proteins are extremely complex molecules. Although, the dielectric properties exhibit the key role in evaluating the functions of the protein. The dielectric resonance properties of the protein are mixed with the radio frequency, induced dielectric heating of water, the ionic resonance is corrupted in KHz band, no pure protein data exists or actual properties of the biomaterials is masked. In GHz frequency range, water molecule starts the resonating and blocks the reading then infrared emission, surrounding of biometrical take place. Most of the biomaterials in the nm dimension show the resonance in GHz but can't present the real data. To measure the real data, we have introduced the water layer with the biomaterial and theoretically study the exact role of water in and around of microtubule and DNA. Microtubule is the nanowire composed the tubulin proteins with the core diameter 25nm, and 25-30 micrometer in length found in every living cell. Here, we have estimated the resonance curves in term of permittivity, permeability, refractive index, and impendence for microtubule with and without water using a mimicked model in CST. The authors proposed the idea that water molecules within and out of microtubule cylinder have the characteristic of metamaterial with a negative value of refractive index, impendence, permittivity, and permeability. When we consider the water with microtubule, it possesses showing the property of matematerial, therefore, water channel plays the important role in converting the biomaterial into metamaterial. In future, using this idea we can study modulating the core of the cylinder with non-magnetic conducting elements mimicking the water crystal located at the core of a microtubular structure.



Figure 1: Simulated permittivity, permeability, refractive index, and impendence curves for (a) Single water crystal (b) Microtubule without water (c) Water inside the microtubule (d) Water inside and outside of microtubule.

References:

- S. Sahu, S. Ghosh, B. Ghosh, K. Aswani, K. Hirata, D. Fujita, A. Bandyopadhyay Atomic water channel controlling remarkable properties of a single brain microtubule: Correlating single protein to its supramolecular assembly Biosensors and Bioelectronics 47(2013)141-148.
- Venkatesh & Raghavan, An overview of dielectric property measurement techniques, Canadian Biosystems Eng, 47, 7, 15 (2005).

NIMS 先端計測シンポジウム 2019

P13

Time crystal measurements of microtubule

Komal Saxena^{1,3}, Pushpendra Singh^{2,3}, K. S. Daya¹, Anirban Bandyopadhyay³, Kanad Ray², Daisuke Fujita³

¹Microwave Physics Laboratory, Department of Physics & Computer Science, Faculty of Science, Dayalbagh Educational Institute, Dayalbagh, Agra-282005, Uttar Pradesh, India. ²Amity University Rajasthan, Kant Kalwar, NH-11C, Jaipur-303002, Rajasthan, India.

³National Institute for Materials Science, Advance Key Technologies Divisions, 1-2-1 Sengen, Tsukuba, Ibaraki-3050047, Japan.

Circadian rhythm of life forms called the time crystal, which can be understood as the behaviour of any system, where the events occur at regular interval of time in 3D space. It may be possible that while measuring, the events remain active for some time and then disappear and then follow the procedure, but they never reaches to the thermal equilibrium and remains restless. Events could be anything but in our measurement it is resonant frequencies, which repeats over time. Based on this concept, we developed the method of measuring the time crystal architecture of microtubule, which is the basic sub-cellular structure of biological system. Here, we triggered the microtubule and applied the signal from signal generator to cover the frequency range 0.1 GHz to 178 GHz at the gap of 100-200 MHz in every three minute. Responses of the output signals were observed via spectrum analyzer in the frequency span of 0.1 MHz to 50 MHz. From the study, we found that the resonant frequencies of microtubule have triplet of triplet architecture that repeats over time. Observation of time crystal measurements opens the door and gives deep insight into the process of spontaneous evolution under non-equilibrium conditions.

References

1) Reddy, Shruthi, Dheeraj Sonker, Pushpendra Singh, Komal Saxena, Surabhi Singh, Rutuja Chhajed, Samanyu Tiwari et al. "A Brain-like Computer Made of Time Crystal: Could a Metric of Prime Alone Replace a User and Alleviate Programming Forever?." In Soft Computing Applications, pp. 1-43. Springer, Singapore, 2018.

2) Winfree, Arthur T. "Biological rhythms and the behavior of populations of coupled oscillators." Journal theoretical of biology 16, no. 1 (1967): 15-42.

t=t7

komal03oct@gmail.com



Figure 1. Basic concept to create time crystal

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µm 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。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。本サ ブテーマの目的である"化学状態分析"を行う場合、情報深さの違いがスペクトルの単純な強度 変化だけでなくスペクトル形状や時間応答の変化も生じるため、分析データの精密解析には多次 元(エネルギー,時間,空間など)でのスペクトル分解技術が不可欠となる。超高速の光応答や X線光電子分光法等での実際の計測手法における最近のスペクトル分解法の進捗について紹介す 3.



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

NIMS 先端計測シンポジウム 2019

P15

埋もれた界面物性評価のための超高速分光技術2

Ultrafast Spectroscopic Techniques for Buried Interface Evaluations 石岡邦江 物質·材料研究機構 先端材料科学解析研究拠点 ISHIOKA.Kunie@nims.go.jp

ペロブスカイト太陽電池の変換効率を左右する要因のひとつに、鉛ハライドペロブスカイト薄 **じと電荷輸送層との界面における電荷分離の速度が挙げられる。これまでに時間分解蛍光分光や** 可視~赤外域の過渡吸収分光を用いて、さまざまな無機および有機物の電子輸送層、正孔輸送層 について電荷分離速度が評価されているが、その結果は研究グループや測定条件によって大きく ばらついている。本研究では MAPbI3 ペロブスカイト薄膜と三種類の正孔輸送物質 PEDOT: PSS、 PTAA およびNiO,の界面における電荷分離ダイナミクスを、差分過渡透過分光法を用いて系統的に 調べた。分光用試料はガラス基板に正孔輸送層をスピンコーティング(PEDOT: PSS、PTAA)または スパッタ(Ni0x)で作製し、その上にペロブスカイト膜をスピンコートして、最上部を PMMA 保護 膜で覆った。ポンプ光にはペロブスカイトが大きな吸収を持つ 400nm 光を用いて、ペロブスカイ ト/正孔輸送層界面近傍またはペロブスカイト膜裏面近傍のみを光励起した。図 la に模式的に示 した二つの光励起配置で測定した過渡透過率の差分を取ることにより、界面の正孔移動に関する ダイナミクスだけを抽出した。ペロブスカイトのバンドギャップ近傍にあたるプローブ光波長720 nmにおける差分信号(図1b)から、ペロブスカイトから PTAA および PEDOT: PSS への正孔注入は 光励起後 1~2 ピコ秒以内に起こるが、NiOx への注入は 40 ピコ秒程度と一桁以上遅いことが分か った。同様の界面を含む太陽電池を作製してデバイス特性を調べたところ、正孔輸送層にNiO_xを 用いた場合に Fill Factor が最も低いことが分かった。このことから NiO_x/ペロブスカイト界面に おける欠陥による捕捉が、この界面での正孔注入速度を減少させていると推測される。



(MAPI) side and from the hole transport material (HTM) side. (b) Differential transient transmission $\Delta T_{diff} = \Delta T_{MAPI} - \Delta T_{HTM}$ at the interfaces of MAPbI₃ with different HTMs.

参考文献

Ishioka, Barker, Yanagida, Shirai and Miyano, J. Phys. Chem. Lett. 8, 3902-3907 (2017).

Fig. 1 (a) Schematic configurations of the transient transmission measurements: from the MAPbI₃ perovskite

P17

NIMS 先端計測シンポジウム 2019

ミドルウェアシステムによる計測データ収集システムの構築

Development of Data Collection System using Middleware System 今村 栄司¹、横山 雅彦¹、長尾 浩子¹、鈴木 秀一¹、鈴木 峰晴¹、吉川 英樹¹ ¹物質・材料研究機構 材料データプラットフォームセンター 材料データ解析グループ IMAMURA.Eitsuka@nims.go.jp

1. 概要

材料データバンクを利用した材料研究を加速するため、実験データや計算データの相互運用・再利用を推進することを目的として、データを効率的に収集し、ID やメタ情報を付与して、データのヒト・機械による可読化、さらにデータの利活用を促すデータ処理等の高付加価値化を行う計測データ収集システム(Data Collection System)の開発をミドルウェアシステムを用いて進めている。



図1 システム構成概要

図1に示すように、本システムは、実験、測定によって得られたデータを WEB インタフェー スにより登録を行うと、変換ツールによるデータの可読化、データの高付加価値化(グラフ作成 など)、メタ情報の抽出およびデータ蓄積まで一連の自動処理として行うものである。

3. ミドルウェアシステムを用いるメリット

多様な機器を対象とする材料研究のデータ収集では、特定のフォーマットに限定する Schema on Write 型のデータ記録方式は困難であり、Schema on Read 型が適している。Schema on Read 型の登録では、機器や計測手法の各々に対応した登録手順が必要となり、システムの大幅なカスタマイズが必要となる。データバンクを駆動するような大規模システムのカスタマイズは、コストが掛かりすぎるため、継続的なシステム運用が困難となる。ミドルウェアおよびミドルウェアシステムを採用することにより、新たな計測手法のデータに対して、変換ツールの作成と登録のみを行えばよく、開発コスト、期間を大幅に削減することが可能となる。また、変換ツールは将来的には研究者自身が望むデータ処理方法を研究者自身が開発できるよう Python でプログラミングし、NIMS ホームページより公開を開始している。

4. 今後の予定

現時点では、WEB インタフェースからの登録のみであるが、ネットワーク環境下にない装置から無線機能付 SD カードを用いて自動転送された測定データや電子ラボノートからのデータも自動的に登録できるシステムを開発中である。また、変換ツールの拡充により対応できる計測手法を増やしていく予定である。

 Publication of Conversion Tools in Analysis Data Collection

 長尾 浩子¹、松波 成行¹、矢藤 幸治²、渡邉 勝己²、佐々木 明登³、小澤 哲也³、

 鈴木 峰晴¹、吉川 英樹¹

 ¹物質・材料研究機構 DPFC、² アルバック・ファイ株式会社、³株式会社リガク

計測データ可読化変換ツールの公開

NAGAO.Hiroko@nims.go.jp

1. 概要

実験で得られるデータ形式はさまざまであり、実験装置やそのバージョンによっても異なって いる。また計測メーカー間で使用している語彙が異なるため、そのままではデータを相互運用/再 利用することは難しい。同一プラットフォーム上でデータを扱うためには、語彙や数値データの 形式が共通化していることが必要となる。我々はメーカー依存の語彙から一般の人がわかる語彙 へのマッピング、バイナリ化されている数値データのテキスト化を進めている。独自の取り組み としては、データの機械可読形式への変換、可視化、XML形式のメタ情報付与などを行うツール の開発を行っている。XMLメタ情報は「データを統合的に扱う」基盤となり、機械学習などへの 「再利用」を可能とする。今回は、これらのツールを無償公開し、誰もが自由に使えるようにす る取り組みを紹介する。

2. 公開ツールについて

今回公開したツールは、アルバック・ファイ社 のQuantera SXM のスペクトル、深さ方向プロファ イル、リガク社の粉末 X 線回折パターンに対応し ており、Web上で公開している¹⁾。図1のように、 ツール群は、生データを可読化するプログラム、可 読化した数値データを可視化するために最低限の メタ情報をつけた「情報付き数値データ」に変換す るプログ XML 形式の「装置出力パラメータ」とし



-- XPS & XRD --

図1 公開ツールを使用したデータ変換イメージ

て抽出するプログラム、「装置出力パラメータ」から再測定・繰り返し測定に必要な語彙を選び、 一般用語に変換した XML 形式の「主要パラメータ」に変換するプログラムからなる。

3. 公開ツールの利用について

公開しているツール・サンプルデータなどは、その種類によって利用ルール、ライセンスをそ れぞれ定めている。NIMS が独自に開発したツールについては Python で提供しており、MIT ライ センスのもとでカスタマイズしたり、組み合わせて使うことが可能である。これらのツールは Jupyter Notebook上でも実行することができ、計測データの解析や、複数データの比較分析にも容 易に使用することができる。使用方法については WEB上のチュートリアル¹⁾を参考にされたい。 今後は対応する計測手法を拡充し、異なったデータでも同一プラットフォーム上で扱えるように ツールを増やしていく予定である。

公開サイト

1) https://www.nims.go.jp/MaDIS/about/M-DaC.html

情報量基準による XPS スペクトルの自動情報圧縮

Automatic information compression of XPS spectrum by means of information criteria 篠塚寛志¹,吉川英樹¹,村上諒²,仲村和貴²,田中博美²,吉原一紘³ ¹NIMS, ² 米子高専, ³ シエンタオミクロン SHINOTSUKA.Hiroshi@nims.go.jp

近年は分析装置の高感度化・高分解能化に伴い測定がハイスループット化され、大量のスペク トルデータが蓄積される時代にある。それらの大量のスペクトルの解析を手動で行うことは困難 であるため自動的・機械的に解析を行う必要がある。

我々はX線光電子分光(XPS)において active Shirley 法[2]を進展させ、スペクトルの自動解析を 図り, データ解析ソフトウェア COMPRO12 [1]に組み込んだ。しかしながら、現状のソフトウェ アでは、XPS スペクトルの形状によって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。

一般的にパラメータフィッティングは初期値依存性が大きい。特に XPS スペクトルの形状が複 雑な肩構造やサテライト構造を持つ場合および統計ノイズが大きい場合に、局所解が多数存在し 得るため、ピークの初期値の違いでピークフィッティングの結果が大きくばらつく現象があるこ とが分かった。本研究では、Active Shirley 法を複雑な形状を持ち統計ノイズが大きい XPS スペク トルに対しても適用可能なものとするため、多様なピークの初期値を系統的に設定し、各初期値 に依存して得られる局所解の内で従来経験的に得てきた解と整合する解を自動で抽出するアルゴ リズムを開発した。ピークの初期値を系統的に設定する具体的な方法として、スペクトルに適用 するスムージングの程度を系統的に変化させる方法を今回採用した。このようにして生成した初 期値毎に active Shirley 法を適用して, バックグラウンドならびにピークを推定した解を得る。得 られた多数のフィッティング結果に対して赤池情報量基準(AIC)またはベイズ情報量基準(BIC)を 適用し、解の候補を絞り込んだ。絞り込んだ解が、人が手動でスペクトル解析した際の解と、ど のように異なるかを議論する。

参考文献

[1] 吉原一紘, J. Surf. Anal. 23, 138 (2017).

[2] R. Matsumoto et al., J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 207, 55 (2016).

NIMS 先端計測シンポジウム 2019

Virtual substrate method for nanomaterials characterization Bo Da^{1,2}, Hideki Yoshikawa², Shigeo Tanuma³ ¹Data Science Group, CMI2, NIMS, ²Surface Chemical Analysis Group, Nano Characterization Unit, Advanced Key Technologies Division, NIMS DA.Bo@nims.go.jp

Electron beam techniques such as SEM, XPS, and AES are nowadays intensively employed to study the nanostructured STIE material. In these techniques, when a sufficiently energetic electron strike the specimen, it may transfer part of its energy to the solid state electrons, this lead to the production of secondary electrons (SE). This electron-induced SE emission phenomenon is inevitable but highly relevant in these techniques and plays totally opposite roles in electron microscope or in electron spectroscopy. In electron microscope, high yielding emitted SE signal is the major source to form image in electron microscope, Figure 1: Virtual substrate method for graphene/gold system. but just noise in electron spectroscopy measurement. Without exception, these emitted SEs in measured spectra are treated as rubbish and corresponding energy region is defaulted to "forbidden zone". Relying on existing experiment configuration, we have no opportunity to understand the low energy electron-specimen interaction properties, especially for nanostructured material with substrate. Here we propose a so-called, virtual substrate method, to study the nanostructured material with an exclusive tailor-made substrate by common AES technique. Based on this virtual substrate method, we can identify and drive part of SEs excited in substrate as probe to investigate the electronic transport properties or SEs excitation and emission behavior of supported nanostructured material. Precisely because of the employment of excited SEs, this method can work in the whole energy range, even down to work function energy, thereby "forbidden zone" in SEs energy become a history. Due to this virtual substrate method, the scope of electron spectroscopy techniques are greatly expanded, especially for nanostructured material. We believe that this virtual substrate method will provide a new benchmark method for nanostructured material studying. Furthermore, we anticipate this virtual substrate method to be a starting point for developing other combination measuring technique for special target.

P20



無線 LAN 搭載 SD カードを用いた 測定データ自動転送・変換システムの構築

Development of an automatic measurement data transfer/conversion system using

wireless LAN-capable SD cards

松田朝彦、吉川英樹、鈴木峰晴、知京豊裕

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 MATSUDA.Asahiko@nims.go.jp

ビッグデータ解析などを活用した材料研究開発のためには、各種実験装置から効率的に計測デ ータを収集して大量に蓄積するシステムを構築することが求められる。しかし、装置に接続され てその制御やデータ記録を行う PC は、セキュリティ・安定性・互換性の観点から、ネットワーク には接続されずにスタンドアロンで運用される場合が多い。データの取り出しは USB メモリなど を用いて人の手で行うことが一般的であり(図1(b))、大量収集・登録には適さない。そこで我々 は昨年、無線 LAN 接続機能を備える市販 SD カード(東芝メモリ FlashAir W-04)を IoT デバイス として活用し、計測データを転送する実証実験を行った¹⁾。無線 SD カードのストレージはカード 内のマイコンからのアクセスおよび PC へのマウントが可能である一方で、カードからは PC スト レージへのアクセスはできないという特徴により、データは構造上一方向にしか流れず、PC 自体 をネットワークに接続することなくデータのみの収集が可能となった。これをシステムとして展 開し、収集した計測データを蓄積するシステムとして実装している。

上述無線 SD カードはデータの書き込みイベントをきっかけとして任意の Lua スクリプトを実 行できる機能を有している²⁾。これを用いて、新たにカードに追加された実験データを検出し、指 定したサーバに送信する機能を設けた(図 1(a))。カードは実験室内の無線 LAN に接続し、計測 日時や実験者を示すメタデータとともにクラウドサーバに送信される。クラウドサーバに一旦保 存されたデータは、その後データ蓄積用のデータベース(DB)に転送され、ブラウザでのデータダ ウンロードや、他のデータ処理・解析システムへの出力が可能となる。また、本システムの利用 により USB メモリ経由のマルウェア感染や、USB メモリの紛失などといった事態を防げること もメリットであり、データ収集の基盤技術として展開していきたい。



図 1: 装置から取り出される計測データの流れ (a) 本システム (b) 従来方法

参考文献

1) 松田朝彦,吉川英樹,知京豊裕.2018年第79回応用物理学会秋季学術講演会.

2) FlashAir Developers - Lua 機能. https://flashair-developers.com/ja/documents/api/lua/ 謝辞 本システムは(株)東芝および東芝情報システム(株)のご協力のもと構築された。

NIMS 先端計測シンポジウム 2019

P21

Evaluation of dielectric function between visible ray and ultra-soft X-ray band by using high energy resolution REELS apparatus 原田善之¹、達博¹、篠塚寛志¹、田沼繁夫¹、吉川英樹¹、柳原英人² ¹NIMS、² 筑波大学 e-mail address HARADA.Yoshitomo@nims.go.jp

物性を理解する上で誘電関数は、将来の MI への適応も含め重要な物性値の一つで ある。その評価は、一般には光学的な方法で行われる。しかしながら、真空紫外域か らX線領域では、光源が放射光に限られるため、大部分の化合物では6-100 eVのエ ネルギー領域のデータが欠けている。そこで我々は、このエネルギー領域の誘電関数 をデータ点に欠けが無く精度よく測定するために、高エネルギー分解能の反射電子エ ネルギー損失分光 (REELS) 装置を作製し、可視から超軟 X 線のエネルギー領域での 誘電関数の評価を試みた。

測定は、約0.2 eVのエネルギー幅を持つ3 keVの入射電子ビームを使い、角度30° **傾斜したサンプルホルダーを用いて、面内角度を0から180°まで変化させて行った。** これにより、入射電子角度を一定に保ったまま、検出角度を 75° から 15° までの 角度分解 REELS スペクトルを測定することができる。弾性散乱のピークを除去した 後、因子分析法を用いて表面及びバルクのエネ ルギー損失成分(ロス成分)の分離を行った[1]。 Calculation サンプルは、反応性スパッタ法を用いて作製さ Target transfo 0.8 れたα-Fe2O3 及び Fe3O4 薄膜を用いた^[2]。

旧来、弾性散乱ピークの除去及びロス成分を 求めるプロセスは OUASES^[3]を使ったが、装置 の高エネルギー分解能化により弾性散乱ピーク 除去に問題が生じたので、新たにプログラムを 作成した。その後の解析についても、解析プロ グラムを作成したので報告する。 図1は本法に より得られた、α-Fe2O3 膜のバルクロス成分であ る。このバルクロス成分から誘電関数を導出す る。本講演においては、Fe3O4についても報告す る予定である。

参考文献

- [1] H. Jin, et. al., J. Appl. Phys. 107, 083709 (2010).
- [2] H. Yanagihara et. al., J. Phys. D: Appl. Phys. 46, 175004 (2013)
- [3] S. Tougaard and J. Kraaer, Phys. Rev. B 43, 1651 (1991).

Fe 系酸化物の誘電関数評価



収差補正ローレンツ顕微鏡法による磁場誘起磁気相分離の可視化

Visualization of field-induced magnetic phase separation by aberration-corrected Lorentz microscopy 長井拓郎1、木本浩司1、竹口雅樹1 ¹物質·材料研究機構 NAGAI.Takuro@nims.go.jp

ローレンツ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。この手法では弱励磁のローレンツレンズを用いるため、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。これにより、希土類金属ジスプロシウム(Dy) に おける磁場誘起磁気相分離を実空間観察することに成功した¹⁾。 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に本方法により可視化された Dyの磁場誘起ナノス ケール磁気相分離を示す。8.2 kOeの大きさの磁場印加により、ナノスケールの歪んだヘリカル磁 性相とファン磁性相が共存した磁気相分離状態となり、10.4 kOeの磁場印加ではファン磁性相が さらに成長していることが観察された。



図1 142Kにおいて観察されたジスプロシウムの磁場誘起ナノスケール磁気相分離

参考文献

高精度高感度電子顕微鏡法とその場計測法の開発と材料展開

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

木本浩司

物質·材料研究機構

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、社会ニーズの高い材料群 への展開を進めている。先端計測手法のなかで、電子顕微鏡は物性発現解明のための微小領域の 構造解析を目指している。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. 先端的電子顕微鏡手法の開発・改良

材料展開を進めていく上で、新たな電子顕微鏡手法の開発が求められている。走査透過電子顕 微鏡(STEM)を用い多くの回折図形を取得して統計処理から有効な知見を得るいわゆる 4D-STEM は NIMS が原子分解能観察の先鞭を付け[1]、非晶質材料への展開を進めてきたが、データ処理に ついて現在さらに研究を進めている(上杉)。また、広く構造観察に用いられている STEM の環状 暗視野(ADF)像は、従来経験則として「べき乗則」のもと解釈されていたが、ナノ材料の定量解析 から「べき乗則」が破られる実例とシミュレーション解析を示した(木本,図1参照)[2]。そのほ か、透過電子の位相回復法(三石)、角度分解 EELS(吉川)、単色化した収差補正ローレンツ顕微鏡 法(長井)、非晶質の構造解析(鈴木)、近接場光学顕微鏡の解能評価 (三井)、多次元データ取得 STEM の開発(竹口、Cretu)などの成果が得られている。環境制御できる NIMS オリジナルの試料ホルダ ーは新規ナノ構造を有する触媒の開発に結びついた(橋本)。

3. 先端的電子顕微鏡手法の材料展開

NIMS 独自の計測手法として開発してきた定量 STEM 像観察による高精度高感度結晶構造解析 や上述のその場観察技術は、本年度も様々な材料に展開した。金属ナノ粒子とセシウムとの表面 反応の解析(田中)、高温その場還元反応の観察(石川)、Li 電池関連材料の評価(吉川)、GaN 界面の 評価(三石)をはじめ、様々な材料系(吉川・長谷川・三留・倉嶋ほか)に展開している。開発技術 は NIMS 内外の開発材料に展開し成果が得られている。F ドープ Cu₃N 半導体では、主成分分析に よるノイズ低減などによりFのマッピングに成功した[3]。そのほかCO2還元用光触媒Li2LaTa2O6N

の微細構造解析などにも展開している[4]。

参考文献

- 1) Kimoto & Ishizuka, Ultramicroscopy 111 (2011)1111.
- 2) Yamashita, Kimoto, et al., Sci. Rep. 8 (2018) 12325.
- 3) Matsuzaki, Kimoto, et al., Adv. Mat. 30 (2018) 1801968.
- 4) Oshima, Kimoto, et al., Angew. Chem. Int. Ed. 57 (2018) 8154.

謝辞 研究を進めるにあたりご協力頂いた方々に感 謝申し上げます(順不同敬称略):柳澤圭一、高橋綾子、 諸永友美、小林由河、鈴木統子、石塚和夫、倉嶋敬 次、長井拓郎、張偉珠、CRETU Ovidiu、吉川純、鈴 木芳治、山下俊介、越谷翔悟、吉田昌司、林克郎(新 学術領域複合アニオン)、大橋直樹(元素戦略・東工大)。



図 1 シミュレーションによる単原子 ADF 像強度(水素原子比)。加速電圧が 低いと重原子の計算結果はべき乗則 (直線)から有意にずれる[2]。

P24

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

Cs₂PtI₆系デンドライトの構造評価

Structural characterization of Cs2PtI6 type dendrite 田中美代子1、立岡浩一2、露無慎二3 ¹ 先端材料解析研究拠点、² 静岡大学、³ Eu-BS e-mail address: TANAKA.Miyoko@nims.go.jp

1. はじめに

一般に金属ナノ粒子は不織布等の担体に容易に担持される事が知られている。このため、土壌 などからセシウムを可溶化した後、この可溶化セシウムと反応してこれを捕捉するマスクや拭き 取り用布が開発されている¹⁾。白金ナノ粒子は、酸性条件中にて可溶化セシウム及びヨウ素と反 応して、大きさ数 um の CsoPtI6 デンドライトを形成する²⁾。さらにアルカリ条件下では、この結 晶や土壌に吸着したセシウムを可溶化できる事が見出され、Cs除去技術として期待されている¹⁾。 本研究では、可溶化セシウムとH2PtCl6・H2Oを反応させ、それに続くエタノール処理により生 成された Cs₂PtI₆デンドライト構造を評価した。

2. 実験方法

0.025MのH2PtCl6・6H2O水溶液中に等量の30%CsCl2、さらに等量のI2、KIを加えた。これに エタノールを添加、乾燥後に白金化合物粉末を得た。得られた粉末の構造は X 線回折法(XRD)で 評価を行った後、透過電子顕微鏡(JEM-2000VF)を用いて評価した。

3. 実験結果

XRD の結果から、生成したデンドライトは単相 Cs2PtI6 であることが確認された。Cs2PtI6 は立 方晶系、空間群 Fm3m(225)、格子定数 a=11.1580 Å の結晶構造を有し、Pt-I 間のボンドは<100>方 向を向いている。TEM 観察の結果、生成したデンドライトは、多少大きさの分布はあるものの概 して大きさ 2×5um で、成長方向にそって四回対称性をもつデンドライド構造であることが分か った。図に CsoPtI6 デンドライトの TEM 像、デンドライト構造の枝部(図(a)に示す(b)領域)及び 幹部の先端部(図(a)に示す(c)領域)における制限視野子回折(SAD)パタン、及び図(a)に示す(b)領

37

域における HRTEM 像を示す。これらよりこのデンド ライトの成長方向は幹部、枝部ともに<100>である事 がわかる。また樹枝状結晶の枝の先端では {110} 面が 優先的に現れる傾向にあった。また、幹部は単独では 存在せず、枝部が集結することで形成されていること も明らかとなった。

参考文献

- 1) 露無慎二,本谷憲朗, RANDEC ニュース 104. 13 (2016).
- 2) 白橋侑弥, 中根海斗, 立岡浩一, 露無慎二, 平 成 25 年度雷気関係学会東海支部連合大会 Po2-38, (2013)



(a)Cs₂PtI₆デンドライトの TEM 像、 义 (b)枝、及び(c)幹先端の SAD パタ ン、(d) bの部分の HRTEM 像。



ポリオール水溶液の液液転移への OH 基の影響

Effect of OH-groups on the polyamorphic transition of polyol aqueous solutions 鈴木 芳治 (Yoshiharu Suzuki) ¹物質·材料研究機構(NIMS) SUZUKI.yoshiharu@nims.go.jp

1. はじめに

P25

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 highdensity 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。低温で起こる水の奇妙な振る舞いは LLCP 近傍で生じる 2 っの状態揺らぎが一因と考えられ、この LLCP 付近の揺らぎの影響は水溶液の振る舞いにも及ぼ すことがわかってきた。例えば、ポリオール分子の存在は溶媒水の液液転移に影響し、溶質濃度 の揺らぎが溶媒状態のポリアモルフィックな揺らぎを誘発することが示されている。しかし、ポ リオール分子のどの部位が溶媒水のポリアモルフィックな振る舞いに影響を与えるか?について は理解されていない。本研究では、OH 基の位置と数が異なる数種のポリオール(エチレングリコ ール (EG)、グリセロール (GL)、1,2 プロパンジオール (PD₁₂)、1,3 プロパンジオール (PD₁₃)) の低濃度水溶液の液液転移を測定し、溶媒水のポリアモルフィックな振る舞いの違いから OH 基 の影響について議論する。

2. 実験方法

試料としてエマルション化されたポリオール水溶液(溶質濃度 x=0.02~0.15 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、77K に急冷(冷却速度~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(0.01~0.60 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 135~155K の温度領域で行われた。 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値ΔV₀(P)を求めた。ΔV₀(P)の濃度・ 温度依存性の解析から液液転移線(LLT線)の平衡転移圧力に相当する値 Pymax を求め、LLCPの 位置を見積もった。OH 基の数で補正した濃度 xoH に対する PD12 水溶液の Pymax の変化は、ER 水 溶液や GL 水溶液の変化と同じであ

る。(図 1(a)) しかし、炭素数で規格化 した濃度 xc に対する PD12 水溶液の Pvmaxの変化は大きく異なる。(図1(b)) これは、溶媒水の液液絵転移に与える 影響はOH基からの影響が大きいこと を意味する。一方、xoH の変化に対す る PD₁₃ 水溶液の Pvmax の変化は他のポ リオール水溶液と異なる。これは PD13 曲線 分子内の CH3 基の存在が影響してい るのかもしれない。



参考文献: Y. Suzuki, O. Mishima: J. Chem. Phys., 141, 094505 (2014). Y. Suzuki: J. Chem. Phys., 147, 064511 (2017). Y. Suzuki: J. Chem. Phys., 149, 204501 (2018).

NSOM の空間分解能における国際標準試料としての

ナノスケール光学ピンホールの開発

Development of Nano-scale Optical Pinhole for ISO Standard Sample in NSOM Spatial

Resolution 三井 正

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

1. 背景

近年のナノテクノロジーの発展は、ナノスケール領域の『形状観察』だけでなく、蛍光スペク トルやラマン散乱スペクトル等の『光物性分析』をも要請するようになってきている。そして、 実際にそれを可能とする分析装置(超解像度顕微鏡、近接場光学顕微鏡(NSOM: Near-field Scanning) Optical Microscopy、等)が開発され、急速に普及してきている。

NSOM の空間分解能に関しては、2011年に国際標準化機構(ISO)において ISO27911 として国際 標準が定められている。ISO27911では、ポリビニールアルコール超薄膜に包埋された半導体量子 ドット(~10 nm)を『標準光源』として使用している。これは、試料形状の影響を排除し、『光物 性そのもの』を分析するためで、表面が数nmスケールで平坦であり、原子間力顕微鏡(AFM)で観 察しても半導体量子ドットの位置を特定できないほどである。しかしながら、半導体量子ドット 自体は自ら発光しないため、その蛍光の強度を精密に制御することが難しいという問題があった。 そこで本研究では、その光物性を正確に制御することができるナノスケールのピンホールを、電 子線リソグラフィ法を用いて作製し、『標準光源』として確立することを目指した。

2. 実験結果

本研究では、NIMS 微細加工プラットフォームの協力を得て、標準光源試料の開発を行った。 図1にその一例を示す。本試料は電子線リソグラフィ法を用いて、50 nm、75nm、100nm、200nm の直径を持つ、孤立したピンホールを有するフォトマスクを作製し、さらにその開口を有機光学 透明材料(Hydrogen silsesquioxane: HSQ)を用いて包埋し、ナノスケールで平坦な標準光源試料を作 製した。なお、本試料では通常の電子線リソグラフィ法に加えてダブルレジスト法を用いること で、高アスペクト比のピンホールの作製に成功した。図2に、開口径100nmの開口型NSOMを用 いて直径 200 nm のピンホール試料を観察した結果を示す。AFM 像には、±10nm のノイズレベル の凹凸が観察されるだけで、ほぼ平坦であることがわかる。一方、同時走査で測定した NSOM 像 では、透過した光の強度分布が見えており、強度が検出される領域の半値幅は約 300nm である。

これはピンホールの直径 200nm と、光ファイバー プローブの開口径 100nm の合計であり、設計通り の標準試料ができていることが明らかになった。



図1 ナノスケール光学ピンホール試料 (a) 位相差光学顕微鏡像、(b) 断面 SEM 像



図2 直径 200 nm のピンホールを、開口径 100 nmの NSOM プローブで観察した結果

NIMS 先端計測シンポジウム 2019

EELS measurements of topological insulators 吉川 純 物質·材料研究機構 先端材料解析研究拠点 KIKKAWA.Jun@nims.go.jp

1. はじめに

P27

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 け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(ディラック電子)に由 来する物性が注目を集めている。1)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 (Bi2Sea) やテルル化ビスマス (Bi2Tea) などがある。ディラック電子のプラズマ振動は表面に スピン流を生成することから、プラズモニクスまたはスピントロニクス素子への応用が期待され ている。2,3) しかし、3次元トポロジカル絶縁体の形態や表面平坦性などが、ディラック電子に よるプラズモン特性に与える影響など、詳細はわかっていない。4,5) 透過電子顕微鏡を用いて行 う電子エネルギー損失分光(EELS)は、局所領域のプラズモン特性を計測できる利点がある。し かし、ディラック電子によるプラズモンは~0.1eV領域にあると予測されることから、3) EELSの 超高エネルギー分解能化が必要である。本研究では、前準備として、プラズモンの分散関係(E-q 関係)を調べることが可能な散乱ベクトル(q)依存(=運動量移送依存)EELS を用いて、バル クの価電子が関与するプラズモン分散を計測した。

2. 実験方法

計測には単結晶 Bi2Se3の薄片化試料を用いた。g依存 EELS の計測には、モノクロメータを搭載 した透過電子顕微鏡 Titan Cubed (Thermo Fisher Scientific) を用いた。加速電圧は 80kV とした。 電子分光器 GIF Quantum ERS (Gatan)の入口に装備したスリットを用いて散乱ベクトル水平成分 の範囲を指定することで、E-gマップを取得した。

3. 結果

Γ 点から L 点方向への E-q マップにおいて、最も大きな EELS 強度が 16.8eV (q=0) 付近に現れ た。この EELS 強度の *E-q* 関係は $E \propto q^2$ で良くフィッティングできることから、3 次元的に広が るプラズモンの特徴を示しており、バルクの体積プラズモン励起であるといえる。一方で、6eV 付近に比較的大きな EELS 強度が現れた。当日は、この E-q 関係も含め、試料形状や q 方位との 関係性を考慮した解析について報告する予定である。

参考文献

- 1) Y. Ando, J. Phys. Soc. Jpn. 82, 102001 (2013).
- 2) X. Yao et al., Phys. Rev. Lett. 112, 055501 (2014).
- 3) F. H. L. Koppens et al., Nat. Nanotechnol. 9, 780 (2014).
- 4) A. Kogar et al., Phys. Rev. Lett. 115, 257402 (2015).
- 5) A. Politano et al., Phys. Rev. Lett. 115, 216802 (2015).

トポロジカル絶縁体の EELS 計測

P29

NIMS 先端計測シンポジウム 2019

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、800 MHz ワイドボア固体高分解能 NMR システムを立ち上げるとともに、同システム の広い室温空間を活かした特殊プローブとして、 「オペランド NMR プローブ」の試作を行った。図 1に同システムの外観を示す。

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、ハイブリッド磁石運転休 止に伴い、各種強磁場計測の基盤となるパルス磁場 発生システムの開発を重点化し、発生磁場強度を高 くすると共に、磁場波形を任意に制御できるテスト システムを作成し、強磁場計測の多様性、高度化の 実現に寄与した。

3. まとめ

NMR の技術開発については、NIMS-JEOL 連携ラボ(連携センターから改組)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。



Ovidiu CRETU¹, Keiichi YANAGISAWA¹, Kazuo ISHIZUKA², Koji KIMOTO¹ ¹ Electron Microscopy Group, NIMS, ² HREM Research Inc. cretu.ovidiu@nims.go.jp

Imaging by scanning a focused electron beam (STEM) is an established technique to produce atomicresolution images. This typically uses one or two detectors with different contrast mechanisms. The availability of new multi-segment detectors, accessible acquisition hardware, as well as powerful computers which can process and store large amounts of data, calls for an improved way to do STEM imaging.

This work shows the development of a fully custom system that acquires and processes in real-time data from several STEM detectors simultaneously. Traditionally, this type of system has consisted of proprietary hardware and software. While the performance of such systems is very good, their closed nature limits the possibilities for expansion and customization. The key issue is the synchronized input and output of signals in the MHz range, which has to be performed by dedicated hardware. This problem is overcome by using a field-programmable gate array (FPGA) system. The non-trivial matter of programming this hardware is made possible by using a development environment (LabVIEW) which abstracts many of the difficult concepts behind this process.

In addition to data collection, the system can be programmed to process and save information according to the requirements of each experiment. One such case uses signals acquired form each quadrant of a segmented detector. This data is processed in real-time in order to produce phase images and color maps, which provide additional information about the imaged area.

This system is expected to improve sample characterization by allowing data to be collected and stored with increased efficiency. Additionally, its open nature makes it easy to introduce additional hardware, for more advanced experiments in the future.



Figure 1. Experimental set-up showing the FPGA hardware used (left) and the application developed for signal acquisition and processing (right).



図1800 MHz ワイドボア固体高分解能 NMR システム

クライオコイル MAS プローブにおけるリンギング対策

The technique against the ringing for the cryo-coil MAS probe 最上祐貴¹、清水禎¹、水野敬²、戸田充²、根本貴宏²、竹腰清乃理³ ¹物質・材料研究機構、²(株)JEOL RESONANCE、³京都大学 MOGAMI.YUUKI@nims.go.jp

JEOL RESONANCE 水野らによって開発されたクライオコイル MAS プローブはコイルなど 検出系を極低温まで冷却することで固体高分解能 NMR の感度を従来機より~4倍向上する装置 である 1-3。 クライオコイル MAS プローブは低 y 核を測定対象核としていることやコイルを冷 却しプローブの Q 値が高くなるという特性上、一般的な市販プローブに比べてリンギングによる デッドタイムが長くなってしまう。たとえば Single pulse 法で出力 200 W 程度での測定でのデッ ドタイム長は観測周波数 100 MHz で 100 us、80 MHz で 300 us、40 MHz で 700 us 程度となっ ている(@9.8T)。リンギングの存在下ではスペクトルがリンギングに埋まってしまうため影響が ある程度なくなるまでデッドタイムをとらないといけない。しかしデッドタイムを長くするとシ グナル強度が弱くなってしまう。クライオコイル MAS プローブの利点を十分に生かすためにも リンギング対策が必要である。

リンギング対策用のパルスシークエンスの一つとしてEASY法と呼ばれる方法がある⁴。 これは緩和時間 Tiが Taに比べて十分に長い系に使える方法である。まず、90°パルスを照射し、 acalでリンギングとサンプル由来が重なったFIDが観測される。次にT2の数倍程度の待ち時間 (τ)で90°パルスを照射する。その後の観測 (acq2) ではTiがτに比べて十分に長い場合、リンギ ング信号のみが得られる。acq1とacq2で得られたスペクトルについて差スペクトルを取ることで リンギング成分は相殺されサンプル由来の成分のみが得られる。しかし、EASY法は90°パルス幅

に誤差がある場合acq2に信号が含まれてS/Nが低下してしまうこ とやacq2でサンプル由来の信号以外のノイズ及びリンギング成分 を取り込むためS/Nが1/√2倍になってしまうことなどという欠点 がある。そのため90°パルス幅にサンプル依存性がある四極子核(I > 1/2)ではS/Nが低下してしまう。本研究ではこの二点について EASYの改良を行った。

リンギングはサンプル由来の信号に比べて緩和が早いものもあ る。その場合、EASYにおいてはacq1とacq2を同一測定で行ってい たためこれらは同じ長さ取り込む必要があった。しかしEASY^Rで はacq1とacq2を別々の測定として取り込んでいるため測定後取り 込み時間をacq1ではサンプル由来のスペクトルに、acq2ではリンギ ングに最適化しゼロフルをして2つの取り込み時間を同じにし、差 スペクトルを取ることでEASYと比較して取り込むノイズを落と しS/Nをあげる方法を考えた(EASY^{R0})。

Single Pulse法、EASY^R法、EASY^{R0}法を用いてカルサイトを測定 した⁴³Ca NMRスペクトルをFig. 3に示す。EASY^Rを用いることでカル Fig.3 上から Single Pulse, サイト(CaCO₃)のスペクトルが得られた。S/Nは理論値通り1/√2倍程 EASY^R EASY^{R0}を用いて 度になったもののリンギングは軽減されていることがわかる。さらに 測定をしたカルサイトの EASY^{R0}を用いることでS/NがSingle Pulseと同程度でリンギングを軽 43CaNMR スペクトル 減させることができていることがわかる。

P31

S/N = 2.9

S/N = 1.9

S/N = 3.2

-10000

Single Pulse

EASYR

EASYRO

10000

Offset/Hz

NIMS 先端計測シンポジウム 2019

⁷¹Ga MAS NMR 信号の分布における窒化ガリウム微結晶の四極子結合 の一定性

Constancy of the quadrupolar interaction product in nanocrystalline gallium nitride revealed by ⁷¹Ga MAS NMR shift distribution 丹所正孝1、末廣隆之2、清水禎1 ¹NIM 強磁場 NMR グループ、²NIMS サイアロングループ e-mail address : TANSHO.Masataka@nims.go.jp

1. Introduction

The question of whether the broad ^{71,69}Ga nuclear magnetic resonance (NMR) signal of hexagonal gallium nitride (h-GaN) at 530-330 ppm is related to the Knight shift (caused by the presence of carriers in semiconductors) is the subject of intense debate.

2. Experimental

We carried out ⁷¹Ga MAS NMR analysis on polycrystalline h-GaN samples prepared under a flow of ammonia under different conditions to clarify the nature of the abovementioned broad signal. All NMR measurements were performed on a JEOL ECA 500-MHz NMR spectrometer (⁷¹Ga resonance frequency= 152 MHz) using 3.2-mm double resonance MAS probes (Chemagnetics Inc.).

3. Results&Discussion

⁷¹Ga utilized We multi-quantum (MQ) MAS NMR spectroscopy to reveal the quadrupolar that interaction products (P_0) for the broad signal of nanocrystalline h-GaN are almost constant in the entire shift range that we investigated, equaling 1.7 ± 0.1 MHz or similar values. Since the above parameter is sensitive to the local chemical

symmetry around the Ga atom, the NMR shift distribution is considered not to be related to that of the chemical environment. Consistent with the most recent reports, including those on double-resonance ¹⁵N{⁷¹Ga} measurements, the Knight shift may be ascribed to defects serving as shallow donors and populating the conduction band. Thus, MQMAS measurements are expected to provide important information for each Knight shift value and for analyzing the nature of semiconductors other than GaN.

Reference

1) Tansho, M.; Suehiro, T.; Shimizu, T. Solid State NMR, 97 (2019) 25-30.



Figure 1. Crystalline structure of h-GaN, and ⁷¹Ga MQMAS NMR spectra of Gallium Nitride powder with chemical shift axis shown in diagonal line, and asterisks denoting spinning sidebands.

P32

P33

NIMS 先端計測シンポジウム 2019

核四重極相互作用による半導体格子歪みの検出

Detection of strain in semiconductors with nuclear quadrupole interactions 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 NMR グループ GOTO.Atsushi@nims.go.jp

1. 概要

半導体ウエハにおける格子歪みはデバイス化における課題であり、これを原子レベルで検出す る測定手法の開発が望まれています。我々は、単結晶核磁気共鳴測定により半導体ウエハの内部 およびヘテロ界面における歪みを測定する手法を開発しました。

2. NMR 用ゴニオ装置の開発

窒化ガリウムなどのウルツ鉱型結晶では、結晶の対称性を反映して、原子核位置に電場勾配が

発生するため、核四重極相互作用により、69Gaや71Gaなどの四 極子核(スピン量子数: I=3/2)のNMR 共鳴線が中心遷移と2 本のサテライト遷移に分裂します(核四重極分裂)。このうち、 サテライト共鳴線の線幅は格子歪みの状態を反映しており、そ の異方性(結晶軸を磁場に対して回転させたときの変化)を測 定すれば、歪みの状態を知ることができます。我々は、NMR 測 定用のゴニオメーター(図1)を開発しました。本装置を自作の 広幅 NMR 用プローブ¹⁾ に設置し、⁶⁹Ga や⁷¹Ga の NMR スペク トルの異方性を測定することで、窒化ガリウムにおける歪みの 検出が可能となりました。



図1 単結晶半導体基板の角 度依存 NMR 測定のためのゴ ニオプローブの先端部。

3. 半導体ヘテロ界面の界面敏感 NMR 技術の開発

ガリウム砒素などの閃亜鉛鉱型結晶では、各原子核位置での対称性が高く、バルクの結晶では NMR 共鳴線に核四重極分裂は観測されません。一方、格子不整合のあるヘテロ界面では界面近傍 に歪みが生じ、このとき ⁶⁹Ga, ⁷¹Ga, ⁷⁵As などの四極子核の NMR 共鳴線に核四重極分裂が生じる ため、この分裂幅を測定することで界面での歪みの特性を知ることができます。しかし、界面近 傍に関与する原子核数は極端に少ないため、通常の NMR では感度が大幅に不足しており、観測 は困難でした。そこで、我々は、光ポンピング法により半導体ヘテロ界面に超偏極(原子核スピ ンの非平衡偏極状態)を牛成することで、ヘテロ界面における NMR スペクトルを測定する手法 を開発しました。また、本手法を GaAs 系のヘテロ界面に適用することで、界面における歪みの絶 対値の評価に成功しました²⁾。

謝辞

本研究は、NIMS 技術開発・共用部門強磁場ステーションの支援により実施したものです。

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.

核磁気共鳴用磁石への実装を目的として開発された REBCO 超伝導接続の抵抗値の評価

Estimation of electrical resistance of REBCO superconducting joint for NMR magnets 松本 真治1、西島 元1、中井 昭暢2、坂本 久樹2、向山 晋一2、 三好 康之3、斉藤 一功3、濱田 衛3 ¹NIMS、²古河電工、³JASTEC MATSUMOTO.Shinji@nims.go.jp

1. はじめに

磁気共鳴画像法 (Magnetic Resonance Imaging, MRI) 検査をはじめ、核磁気共鳴用磁石に必要な 安定高磁場生成のためには、磁石を、高安定化電源駆動モードまたは永久電流モードで運転する 必要がある。永久電流モード運転を行う場合、超伝導線材間の超伝導接続技術が不可欠である。 RE(Rare Earth)Ba2Cu3O7-8(REBCO) MRI 用磁石の実現を目指した、超伝導接続を含む技術開発を実 施している¹⁾。REBCO線材間の超伝導接続の成功例はすでに報告²⁾されているが、本研究では、 古河電工および東北大学が開発・検証^{3,4)}した接続方法により、MRI 磁石への実装を想定し、超伝 導接続技術の向上を図っている。永久電流モード運転を実現するため、超伝導接続の抵抗値を1 ×10⁻¹² Ω未満に抑えることを目指している。REBCO 線材を超伝導接続したシングルターンルー プに磁場を捕捉させ、その減衰を測定する方法5)で、接続抵抗値を評価した。

2. 実験·結果

捕捉させた磁場の減衰の測定のは、励磁コイル(常電導銅コイル)で常電導状態のシングルタ ーンループに磁場を印加したのち冷却し、超電導状態となったところで、励磁コイルを減磁して 磁場を捕捉させ、その減衰をホール素子により測定した。捕捉磁場の減衰測定は、接続部の温度 (35-K, 50-K)および印加磁場(自己磁場, 0.5 T, 1.0 T)を変えて実施した。接続への印加磁場 の大きさと方向は、MRI 磁石への実装を想定したものとした。REBCO 超伝導接続の抵抗値が、1 ×10-12 Ω未満であることを確認した。また、励磁コイルを消磁した時点での捕捉磁場より、シン グルターンループ内に誘起された電流は、円電流により発生した磁場と仮定して、100A程度と見 積もられた。

謝辞

本研究は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の「高温超電導 実用化促進技術開発/高磁場マグネットシステム開発/高温超電導高安定磁場マグネットシステ ム技術開発」により委託・支援を受け実施したものである。

参考文献

- 1) http://www.nedo.go.jp/activities/ZZJP 100120.html
- 2) Y. J. Park, et al.: Supercond. Sci. Technol., Vol. 27 (2014) 085008
- 3) https://www.furukawa.co.jp/en/release/2016/kenkai 160427.html
- 5) M.J. Leupold and Y. Iwasa: Cryogenics 16 (1976) p.215
- 6) S. Mukoyama, et al.: J. Phys. Conf. Series, 1054 (2018) 012038

P34

4) K. Takahashi, et al.: IEEE Trans. Appl. Supercond., Vol. 28 (2018) 4600104

イオンゲルゲートにより電荷制御された二層グラフェンの

サイクロトロン共鳴

Cyclotron resonance study on the ion-gel-gated bilayer graphene 竹端寬治¹、今中康貴¹、金子智昭¹、関根佳明²、高村真琴²、日比野浩樹^{2,3} ¹物質·材料研究機構、²NTT 物性基礎研、³関西学院大学 e-mail address : TAKEHANA.Kanji@nims.go.jp

二層グラフェンは massive Dirac フェルミオンと位置づけられ層間に電位差を加えるなどでバン ドギャップを制御できるなど、その基本的特性や応用に注目を集めている。サイクロトロン共鳴 (CR)測定は有効質量が得られるだけでなく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]。また電 荷中性点から約 0.4 eV 離れた上部バンドに関しては高濃度の電荷誘起が必要であり測定が困難な ため、これまで詳細な研究はほとんど行われていない[2,3]。

我々はイオンゲルゲートを用いて試料に高濃度の電荷誘起を行いながら強磁場中遠赤外線領域 分光測定をする技術開発を行い、その測定技術を用いて SiC 上成長二層グラフェンに関して電荷 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レベルを制御しながら CR 測定

および輸送現象測定の同時測定を行った。右図に Vg = 0 V、および Vg = -2.0 V における CR スペク トルを示す。Vg = 0 V では1 成分の CR 吸収が観 測される一方、Vg = -2.0 V では更に新たな CR 吸 ○ 収が高エネルギー側に現れた。同時測定している 輸送現象測定において、Vg=0Vでは1種類のキ ャリアに起因する Shubnikov-de Haas(S-dH)振動 SdH 振動のみであるのに対し、Vg=-2.0V では異な 🙆 る周期の S-dH 振動が新たに現れたことから、ゲー ト電圧印可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唆している。以上の結果 から、ゲート電圧印可により新規に出現する CR 吸 収は上部バンドに誘起されたキャリアに起因して いると考えられる。また、CR 吸収および S-dH 振 動を解析することにより有効質量などの物性情報 が得られ、キャリア濃度に対し系統的な依存性が 観測された。講演では理論計算[4]との差異につい 共鳴スペクトル。 ても議論を行う予定である。

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).
- 4) T. Ando and M. Koshino, JPSJ 78, 034709 (2009).



図1 二層グラフェンにおける Vg = 0 V、 および Vg = -2.0 V 印可時のサイクロトロン

NIMS 先端計測シンポジウム 2019

半導体二次元電子系の強磁場分光計測

Magneto-luminescence in quantum Hall systems at high magnetic field 今中 康貴1 ¹ 物質·材料研究機構 IMANAKA. Yasutaka@nims.go.jp

1. 背景

P35

近年、半導体成長技術の進展に伴い、様々な半導体において高移動度の二次元電子系試料が 実現しており、強磁場輸送測定において整数、分数量子ホール効果の研究¹⁾が様々な材料系で進 展している。またトポロジカル絶縁体といった新たなクラスの絶縁体の表面において形成される 二次元電子系の研究についても注目を集め、ミラー対称性が起源のトポロジカル結晶絶縁体にお いても精力的に研究が行われている2)。

2. 強磁場分光計測

こうした「強磁場中二次元電子系」の研究において、「光」を使った計測は、極限環境下で物性 を調べる上でノイズが少なく、試料に非接触に測定を行うことができるほか、電気抵抗の測定か らは得られない物理現象を観測することができるなどのメリットがある。 我々はこれまでミリ波やテラヘルツ波を使ったサイクロトロン共鳴や、可視光を使ったエキシ トン発光などの測定を強磁場、極低温下で行えるように各種強磁場分光システムの開発を行って きており、磁場、周波数、温度範囲などの拡張を通して、様々な物質への適用を目指している。 3. 測定結果

今回、トポロジカル結晶絶縁体である SnTe のサイクロトロン共鳴(テラヘルツ領域)と CdTe 高移動度二次元電子系の磁気発光測定(赤外)について強磁場測定を行った。 図は SnTe 薄膜において得られたヘリウム温度でのサイクロトロン共鳴のスペクトルである。バ ルク部に残留するキャリアによる非常にブロードな共鳴吸収が見られており、キャリア濃度があ る程度高い縮退半導体的な場合の理論吸収曲線と良い一致を示す。簡単な見積もりでは有効質量 は約 0.1mo 程度と得られており、過去のデータとも良い一致を示すことが分かった。ただし目的 とするトポロジカル表面由来のキャリアによる吸収信号についてはバルク部の吸収がかなり大き いため観測することはできなかった。今後バルク部に残留するキャリアが少ない試料を使って引 き続き測定を行う予定である。

また CdTe 系の二次元電子系においては、量子 井戸幅を調整することで電子とホールのゼーマン エネルギーがほぼキャンセルするような試料を用 意し、磁場を掃印させながら発光データを連続的 に取得することで、理論的に予測されていたシン グレット荷電励起子とトリプレット荷電励起子の 発光ピークの交差について初めて明確に観測する ことに成功した。

参考文献

- 1) B. A. Piot et.al., PRB 82, 081307(R) (2010).
- 2) T.H. Hsieh et al. Nat. Commun. 3, 982 (2012).



スペクトルと理論吸収曲線

Cyclotron Resonance in Quantum Hall Systems

D. Kindole^{1,2}, Y. Imanaka^{1,2}, K. Takehana¹, L. Sang¹ and M. Sumiya¹, ¹ National Institute for Materials Science, ² Hokkaido University KINDOLE.DicksonZakaria@nims.go.jp

1. Introduction

The quantum Hall effect can be observed in various compound semiconductors recently because of the progress of the epitaxial growth techniques. High-quality epitaxial samples were realized even in wide-gap semiconductors, such as GaN. Fundamental parameters such as the effective mass in GaN two-dimensional electron system (2DES) was previously studied. However, this value is still unclear because it was reported widely between $0.18m_0$ to $0.26m_0^{11}$.

In our previous study²⁾, cyclotron resonance (CR) measurements in AlGaN/GaN 2DES was carried out under the carrier concentration up to 8.5×10^{12} cm⁻² in order to determine the effective mass of the 2DES accurately. The magnetic field dependence of the CR energy was discussed from the viewpoint of electron-phonon interaction. However, in the high carrier concentration regime, the band non-parabolic effect could be judged as another factor for understanding the effective mass of GaN 2DES.

In the present study, we carried out CR measurements in AlGaN/GaN 2DES at higher carrier concentration up to 1×10^{13} cm⁻² to understand the carrier concentration dependence of the effective mass.

2. Experiment and Sample

An AlGaN/GaN samples with different carrier concentration were grown by the metal organic chemical vapour deposition on c-sapphire substrate with AlN as a buffer layer. The samples size was $5 \times 5 \times 0.5 \text{ mm}^3$. The CR experiments were carried out using a FT-IR spectrometer in combination with superconducting magnet up to 15T, 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 for the AlGaN/GaN heterostructures at B=10T and 15T. The resonant absorption was clearly observed. We succeeded to fit the resonant absorption using theoretical magneto-transmission fitting curve of the 2DES. The observed effective mass (not shown here) was found to increase with increasing the carrier concentration. This indicates that the band non-parabolic effect is

another factor for explaining the effective mass enhancement. I will discuss in detail the origin of the effective mass enhancement in AlGaN/GaN 2DES.

In addition, I will also introduce and discuss recent CR results in the 2DES of other semiconductors such as InGaN/GaN and InGaAs/InAlAs heterostructures.

References

1) A. Kurakin et al. J. Appl. Phys. 103, 073703 (2009)

2) D. Kindole *et al.* AMCP Symposium 2018 - P58



Figure 1. A typical cyclotron resonance transmission spectra for GaN 2DES.

NIMS 先端計測シンポジウム 2019

Light/Quantum beam technology for dramatic progress of R & D in advanced materials 武田良彦(サブテーマ 5 リーダー)¹ ¹物質・材料研究機構 先端材料解析研究拠点 TAKEDA.Yoshihiko@nims.go.jp

1. はじめに

P37

本シンポジウムプロジェクト「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」 においてサブテーマ5では、「量子ビーム計測応用技術の開発による先進材料イノベーションの加 速」を実施している。

従来の材料研究は要素毎に単純化され実施されることが多いが、実材料では個々の特異な動作 環境で不均一・不安定な構造を形成し、創発的に特性が発現する。高度化する社会の要請に応じ るため、NIMS が培った中性子線や放射光、イオン、フォトン等の量子ビーム技術を用いた材料 評価技術群をさらに発展させ、オペランド環境下での計測法や時空間・エネルギーマルチスケー ル解析法を開発し、実材料の特性の高度化に資することを目的としている。 本発表では、今年度の成果を中心に報告する。

2. 今年度目標と達成度

今年度は、中性子計測では、世界発の完全非磁性ハイブリッドアンビルセルの開発と中性子回 折、実用強磁性材料のパルス偏極中性子によるブラッグエッジイメージング、蓄電池用中性子回 折オペランド計測法の基盤構築を行うこと。X線計測では、超高温無容器液体の構造・熱物性計 測、界面電子状態の解析、ナノ粒子の構造抽出法の開発、機能界面の経時変化を定量評価するた めの新技術を開発すること。レーザー計測では、近赤外領域の非線形光学分散評価を材料展開す ることを目標に実施してきた。

その目標に対し、開発した新手法の材料展開に重点化をし、中性子計測では、4GPa での偏極回 析実験(図1)、透過スペクトルからの磁気構造の決定、オペランド計測用セルの試作に成功した。 X線計測では、液体の構造モデルの構築や界面電子状態の解析(図2)、ナノ粒子の構造の抽出に 成功した。クイック X線反射率法・装置によるオペランド計測で負の熱膨張メカニズムを解明し た。レーザー計測では、紫外から近赤外まで包括的な非線形光学分散評価に成功した。



スピン配列の決定

量子ビーム計測応用技術の開発による先進材料イノベーションの加速



図 2 Pd-MOF ハイブリッド材料の界面電荷 移動

3 倍周期鎖物質 Cu₃(P₂O₆OD),の磁場中の中性子回折

Neutron diffraction measurements in magnetic fields on the trimer chain compound Cu₃(P₂O₆OD)₂ 長谷正司¹, Vladimir Yu. Pomiakushin², Lukas Keller², Uwe Hans-Arnim Stuhr², Andreas Doenni¹ ¹ 物質·材料研究機構、² Paul Scherrer Institut (PSI)

HASE.Masashi@nims.go.jp

1. イントロダクション

磁気秩序の無い状態では、磁場中の中性子回折を用いて、磁性イオンサイト毎の磁化を調べる ことができる。磁場によって磁気モーメントが誘起され、それらが磁気反射を作るので、磁気反 射の強度を解析すれば、サイト毎の磁気モーメント(磁化)を得ることができるのである。サイ ト毎の磁化が分かれば、他の測定結果とも合わせて、磁気相互作用の値を、より正確に決めるこ とができる。今回は、反強磁性相互作用の値が分かっている(図1の $J_1 = 111$ K、 $J_2 = 30$ K) Cu₃(P₂O₆OD)^{1,2)}で実証実験を行った。J₁が支配的なので、Cu₂の磁化は小さく、Cu₁の磁化は大き いと予想される。

2. 実験方法

スイス PSI の DMC 回折計、HRPT 回折計、EIGER 分光器を用いて、Cu₃(P₂O₆OD)₂の磁場中の 中性子回折実験を行った。

3. 結果と考察

DMC 回折計を用いて、6T、1.6と20K で測定した回折パターンの差を図1に示す。弱い磁気 反射が観測され、青字で示した指数を付けることができる。Cul のみが磁化を持つ場合の計算結 果では、磁気反射の強度比が、0.8 (001), 0.5 (010), 0.5 (011), 0.3 (100), 0.3 (111), 0.5 (110 と 0-11 の和) となり、実験結果と合う。予想通りの結果である。今後は、磁気相互作用の値が分かっていない 磁性体へ応用していく。

参考文献

1) M. Hase et al., Phys. Rev. B 73, 104419 (2006).

2) M. Hase et al., Phys. Rev. B 76, 064431 (2007).





NIMS 先端計測シンポジウム 2019

Crystal Growth of InSn Alloy at below Room Temperature 茂筑高士 物質·材料研究機構 mochiku.takashi@nims.go.jp

1. はじめに

P39

Ga を含む合金には室温付近に共晶点を持つものがある。それらの合金は室温付近では液体で、 室温から温度を下げると結晶化する。したがって、Gaと超伝導体(合金)との系が室温付近に共晶 点を持てば、熱処理をせずに室温以下で超伝導体を合成できる可能性があり、室温付近で液体で あるため基板上に塗布して、超伝導転移温度(T_o)以下に冷却すれば超伝導体として利用できるこ とになる。そこで我々は InSn 合金に着目し、Ga をフラックスとして利用することにより、室温 以下において InSn 合金超伝導体が合成できることを見出した。 2. 実験

試料は、Ga、In 及び Sn の特定の組成の混合物を Ga の融点(29.8℃)以上で混合することにより 合成された。室温及び低温 X 線粉末回折測定により結晶化された相の同定、電気抵抗及び磁化の 測定により超伝導性の評価を行った。

3. 結果と考察

X線回折測定によると、260K以下で固相となり、In₃Sn 及び InSn₄ が析出する(図 1)。偏光顕微 鏡で観察すると、Ga と InSn 合金によるラメラ状組織が形成されていることがわかる。In3Sn 及び InSn₄とも超伝導体として知られているが、磁化の温度依存性の測定(図 2)から求めた T_cは 5.8 K であり、バルクの In₃Sn の T_c¹⁾に相当する。また、3 K における下部及び上部臨界磁場はそれぞれ 148 Oe、2574 Oe で、バルクの In₃Sn (200 Oe、1700 Oe)²⁾と同程度であった。したがって、バル クと同程度の特性を持つ超伝導体が、熱処理をすることなく室温以下で合成できることになる。





参考文献

1) M. F. Merriam, M. Herzen, Phys. Rev. 131 (1963) 637. 2) R. Kubiak, et al., J. Less-Common Met. 65 (1979) 263.

室温以下における InSn 合金の結晶成長

図2磁化の温度変化

P41

MI・計測 合同シンポジウム

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¹、Navid Qureshi²、Laurent C. Chapon²、Dmitry D. Khalyavin³、Pascal Manuel³、長壁豊 隆4 ¹NIMS, ²ILL, ³ISIS, ⁴JAEA 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が秩序化するとスピン軌道相互作用等を 通じて結晶の対称性が低下し、スピン秩序が空間反転対称性破ると物質にマクロな誘電分極が生 じる場合がある。これまでの研究では、通常の強誘電体に比べてマルチフェロイクスが示す強誘 電分極の大きさは2桁以上小さく、実材料(マルチエレメントメモリなど)へ応用は困難であっ たため、大きな電気分極を示すマルチフェロイクス物質の発見が求められている。 我々は、これまで多く行われてきた磁場や電場による磁気誘電性の制御ではなく、圧力によっ てマルチフェロイクス性を誘起、制御し、圧力下でのスピン構造を中性子回折実験によって決定 する試みを行っている。[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アモンド複合材(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 CuFeO2 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]

[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, Nat. Commun. 9 4368 (2018).

Microscopic analysis of dynamical properties of Nd permanent magnets

西野 正理 先端材料解析研究拠点 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。ネオジム磁石 Nd₂Fe₁₄B 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]。この磁石の磁気転移温度は約 600K で、低温(約 150 K) で磁気再配列転移を示すことが知られている。新規磁石材料設計には保磁力の機構解明が重要で あるが、依然として未解明の部分が多い。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、磁石の分野でよく用いられてきた マイクロマグネティクスの粗視化モデルによる磁化反転解析とは異なる微視的モデルからの磁石 の動的特性の理解をめざしている。

2. 方法論

本研究ではNdyFe14B磁石の原子論的モデルの磁化反転挙 動について調べた。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 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。マイクロマグネティクスにおいては、熱 揺らぎの効果を扱うのが難しいが、この方法論では熱揺ら ぎの効果を正しく扱うことが出来る。原子論的モデルのミ クロなパラメータは、主として第一原理計から見積もられ た値を用い、磁気再配列転移を含む磁化曲線が得られるこ とを確認している。400Kにおいて、一辺約10nmのナノ結 晶における磁化反転時間の磁場依存性について調べた。

3. 磁化緩和

逆磁場中での磁化反転過のスナップショットを図1に示 す。逆磁化の核生成が系の角から発生し、ドメイン壁の移 動によって成長していく様子を見ることができる。印加磁 場の大きさが小さくなってくると、緩和はポテンシャル障 壁を越える過程になり、決定論的な磁化緩和から確率的な 緩和に性質が変わり、図2のようにサンプルにより緩和曲 線が広範囲に分布する。これを統計的に処理することで緩

和時間を見積もり、緩和時間の磁場依存性を得た。磁場が 4[T]以下になると急激に緩和時間が延 び確率的領域に入る事やこれまで知られていなかった緩和時間におけるダンピング定数依存性な どが明らかになった[3]。

参考文献

- 1) S. Hirosawa, 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).
- 3) M. Nishino et al., in preparation.







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

高速重イオン照射で形成される シリカ中のコア/シェル型のイオントラック

Core/Shell Ion Tracks in silica glass formed by Swift Heavy Ion Irradiation

雨倉 宏1

¹物質·材料研究機構 先端材料解析研究拠点 amekura.hiroshi@nims.go.jp

1. はじめに - 高速重イオンとはなにか-

イオンビーム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つが知られて いる。イオンのエネルギーを MeV 程度に上げると、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. 非晶質シリカ中のコア/シェル型イオントラック

シリカ(SiO₂)などを高速重イオンで照射すると、イオンはほぼ直進し、その進路に沿って半径数 nm、長さ数十µm にも及ぶ円筒状のダメージ領域が形成され、イオントラックと呼ばれる。これ はイオンの進路に沿って局在した高密度電子励起の結果である。さらにシリカのトラックは中心 部が低密度、その周りが未照射状態よりも高密度なコア/シェル(C/S)型であることも知られてい る[1]。 この C/S トラックは電子励起に起因する熱スパイク効果によって説明されてきた[2]。イ オンが通過した中心部はまず電子系が強烈に励起され、それが格子系に伝播し数千度の高温が非 常に短時間だけ実現される。結果として中心部の SiO2 は蒸発し、その周りの 2-3 nm の領域は融解 し、さらに外側は固体のままである。蒸気部分は膨張し、その影響で融解部分が押されて高密度 になり、この状態が急冷されたものが C/S トラックであるという説である[2]。

3. モデルの検証と予期せぬ挙動

確かに 200 MeV Xe イオンなどのように大きな電子阻止能 Seをもつイオンで照射をすればトラ ック中心部での蒸発は起こるであろう。しかしイオンのエネルギー・質量を下げると Seが小さく なり、ついには融解は起こるものの蒸発が起こらない状況が実現できるはずである。モデルが正 しければ、この状態では C/S 構造は形成されないで、一様なトラックが形成されるはずである。

Seを色々変化させ、トラックが C/S 型であるかどうかを X 線小角散乱で評価したところ、常に C/S型のトラックが観測された[3]。さらに分子動力学計算と比較した結果も紹介する[3]。

参考文献

- 1) P. Kluth, et al., Phys. Rev. Lett. 101, 175503 (2008).
- 2) C. Dufour and M. Toulemonde, in Ion Beam Modification of Solids, edited by W. Wesch and E. Wendler (Springer, 2016), Chap. 2.
- 3) H. Amekura, et al., Physical Review Materials 2, 096001 (2018).

NIMS 先端計測シンポジウム 2019

P43

カーボンナノドットワイヤによるヨーグルト中の乳酸菌回収

Recovery of lactic acid bacteria in yoghurt by carbon nanodot wires 中尾秀信1 ¹物質·材料研究機構 nakao.hidenobu@nims.go.jp

ヨーグルトなどの発酵乳製品は、乳酸菌、ビフィズス菌、酵母等の各種微生物を利用しており、 弊腸作用などの効果を期待して広く飲食されている。その評価においては、有用微生物の「生菌 数」が指標とされることが多いため、発酵乳製品から微生物を高収率かつ生きたままの状態で回 収することが必要となっている。最近では、飲食品中の有用微生物の状態や有効成分を調べるこ とにより、微生物等の生理効果のメカニズムを探る研究も進展しており、生菌ばかりでなく死菌 も各種の生理効果を奏することが判明している。本研究では酸性発酵乳を含む検体から乳酸菌を 簡易、低コスト、高収率かつ精製度高く回収する方法を述べる。また本開発手法は検体中の微生 物の生死に関わらず、検体中の状態を反映したまま回収できること、当該微生物が生きた微生物 を含む場合には、その生存率、コロニー形成能等の活性を維持したまま回収できる。 一般的にヨーグルト中では乳蛋白質がカゼインミセルとして乳酸菌に接着し、遠心分離等にお ける対象微生物の回収を妨げている(図 1a)。本研究は乳酸菌回収にカーボンナノドットワイヤ を利用する。カーボンナノドットワイヤはアモルファスカーボンナノ粒子が1次元状に凝集 した直径数十から数百 nm、長さ数µm から数十µm のナノ構造である。カーボンナノドットは 生体適合性に優れ、水溶性であり、その表面にはカルボニル基や水酸基を有している。これ ら官能基は水素結合を介し、セルロースなどの天然高分子や糖鎖構造を有する細胞表面へ結 合する。カーボンナノドットワイヤは、その表面に多点水素結合部位を有するため、同様に 多点水素結合部位を有するカゼインミセルのような大きな生体分子との相互作用を強めると 考える。カーボンナノドットはクエン酸とエチレンジアミンの熱分解反応により調製し、こ の水溶液をアルミナポーラス膜に含浸させ、加熱し、ナノワイヤ状に成型した調製した。 調製したカーボンナノドットワイヤは市販のヨーグルト中のカゼインミセルと選択的に結

合し、より大きな凝集体を形成する事、この結果遊離した乳酸菌が増加することを顕微鏡観 察により明らかとなった(図1b)。また遠心分離を行い、乳酸菌(上澄み液)とカーボンナノ ドットワイヤ/カゼインミセル凝集体(沈殿物)を分けることができた。



図1 (a) 市販ヨーグルト中のカゼインミセル凝集体に結合した乳酸菌の顕微鏡写真。(b) カゼイ ンミセルとカーボンナノドットワイヤの凝集体と遊離した乳酸菌の蛍光顕微鏡像

P44

P45

Broadband Plasmon Resonance Enhanced Third-Order Optical Nonlinearity in Refractory Titanium Nitride Nanostructures R Sato¹, S Ishii¹, T Nagao¹, M Naito¹ and Y Takeda^{1,2} ¹ National Institute for Materials Science, ² 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 [3,4] 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., "Broadband Plasmon Resonance Enhanced Third-Order Optical Nonlinearity in Refractory Titanium Nitride Nanostructures," ACS Photonics 5, 3452 (2018).

NIMS 先端計測シンポジウム 2019

Optical Nonlinear Response of Semiconductor Nanowires for Photonic Applications

Elghool Kholoud^{1, 2}, Sato Rodrigo², Wipakorn Jevasuwan², Naoki Fukata², Takeda Yoshihiko^{1, 2}

1 School of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba, Tsukuba, Japan, 2 National Institute for Materials Science (NIMS), Japan

Abstract

Germanium nanowire (Ge NWs) metamaterials are expected to exhibit novel linear and nonlinear optical properties which do not appear in bulk Ge; highlighting the considerable tendency for photonic application. As a result, deep understanding of ultrafast photoexcitation and relaxation dynamic in such structures becomes an urgent. Previous researches have two main shortage; (i) Studying photodynamic behavior of GeNWs on Si (111) substrate through transient reflection changes which mainly arise from silicon substrate and metal nanoparticles at the tip of the nanowires. (ii) Observing the nonlinear optical properties at only single wavelength. Consequently, the ultrafast optical nonlinear mechanisms remained unclear. Herein, we present, for the first time regarding to our literature survey, a comprehensive ultrafast nonlinear photodynamic investigation derived from transient transmission changes collected from pump and probe spectroscopy using 400 nm pump and white continuum Vis-NIR probe (400-1100 nm) with sub picosecond resolution.

Ge NWs were grown via chemical vapor deposition technique under 320 °C and 10 sccm GeH4 flow rate using Au nanoparticles as growth seeds (fig.1(a)). The X-ray diffraction pattern beside scanning electron microscope image (fig.1(c)) illustrate the formation of cross linked network of highly crystalline Ge nanowires with diameter <10 nm and length of around 1µm. The spectral transient transmission changes could scan electron and hole photodynamic on a sub picosecond scale separately through the usage of white light continuum probe. We reported ground state bleaching and excited state absorption at 450 and 700 nm with fast (<20 ps) and slow (>0.5 ns) relaxation regimes respectively. Further detailed discussion of nonlinear optical properties will be introduced.



Spectral characterization of the third-order optical susceptibility of Au nanostructures

Boyi ZHANG^{1,2}, Rodrigo SATO¹, Hiroaki MAMIYA¹, Keiji OYOSHI¹, Mykhailo CHUNDAK¹, Michiko Yoshitake¹, Masato OHNUMA³, Yoshihiko TAKEDA^{1,2} ¹National Institute for Materials Science, ²University of Tsukuba, ³Hokkaido 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/PVA composite and thin film samples are evaluated. The contribution of electron transitions to nonlinear response are discussed. The influence of the shape factor was discussed from the comparison of Au nanoplates and nanopyramids.

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 nonlinear optical response for Au nanomaterials.

2. Experimental

Au nanoparticles (spherical particles, plates, bipyramids) were embedded in PVA matrix by spin coating. Au thin films were fabricated by Magnetron sputtering. Spectroscopic ellipsometry was applied to analyze the linear optical structure. Femtosecond Pump and probe spectroscopy was used to obtain the nonlinear response. From these combined analyses, we evaluate the spectra of third-order optical susceptibility for various Au nanomaterials.

3. Results and discussion

P47

The transient transmission changes $\Delta T/T$ and $\chi^{(3)}$ for both Au thin film and Au/PVA (see figure 1) composite were measured. For thin film, a quantum calculation based on two-temperature model was carried out. The calculation results agree with the measurements and declare that the thin film nonlinearity is contributed from interband transitions. For Au/PVA composite, the effective medium approximation (EMA)

was applied to describe the relationship between effective $\chi^{(3)}$ and intrinsic one as the following equation:

$$\chi_{effective}^{(3)} = pf_l^2 |f_l|^2 \chi_{intrinsic}^{(3)}, \ f_l = \frac{3\varepsilon_d}{\varepsilon_m + 2\varepsilon_d}.$$

$$\chi^{(3)} \text{ for different sizes Au nanoparticles are shown in figure 1. The intensity and peak position of $\chi^{(3)}$ for interband transitions' contribution behaves similarly with Au thin film. For lower photon$$

(2)

region, the free electrons give one extra contribution. Through the results, also the strong size dependence dispersion was observed. Previous reports concluded that gold owns large imaginary nonlinearity and negligible real components based on single wavelength measurements. However, the real components show a similar intensity with a blue shift.

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

Fig.1 The intrinsic third order susceptibility for different size Au nanoparticles: Blue and red curves denote the real and imaginary components, respectively.

NIMS 先端計測シンポジウム 2019

Waveguide laser properties based on end-face coupling measurement

Rang Li^{1,2}, Hiroshi Amekura¹, Feng Chen² sdurangli@163.com

¹ National Institute for Materials Science, Tsukuba, Ibaraki 305-0003, Japan, ² School of Physics, State Key Laboratory of Crystal Materials and Key Laboratory of Particle Physics and Particle Irradiation (MOE), Shandong University, Jinan 250100, China

As the basic components in integrated photonics, waveguides offer platforms for light propagation in the past few decades¹. With the advantage of light confinement in small volumes, waveguides can confine light in a micrometer scale region, which leads to a rather high light intensity density inside. Based on the high intracavity intensity, the nonlinear optical properties, such as frequency doubling and laser generation, can be achieved and improved in the waveguide configuration. In a consequence, a number of applications based on optical waveguides have been realized including signal processing and ring resonators. There are many advanced technologies developed to fabricate optical waveguide, for example, ion implantation, epitaxial layer deposition and femtosecond laser writing. As one of the most efficient methods to construct waveguide structures on crystal, femtosecond laser writing has the advantage of the convenience to manufacture twodimensional waveguides with desired shapes. Compared with the one-dimensional waveguides, twodimensional waveguides show superior optical properties due to the compact spatial confinement of light. In the recent years, lanthanide-doped CaF2 crystals have received much attention in the research field due to the wide optical transparency from 125 nm to 9 µm.

In this paper, we reported the fabrication of superficial cladding waveguides in Nd:CaF2 crystal by femtosecond laser writing. The waveguide properties changed regularly with the fabrication parameters. The near fundamental modes are studied experimentally and numerically. It has been proved that the larger size waveguide with lower depth by femtosecond laser with lower pulsed energy owns the lowest loss ~ 0.9 dB. Besides, the polarization independence and the well-preserved photoluminescence features are experimentally confirmed, which demonstrates the superior waveguide properties².



Figure 1. (a) A schematic plot of superficial cladding waveguide in Nd:CaF2 formed by femtosecond laserwriting (b) the end face coupling arrangement used to investigate the guiding properties.

References

1) F. Chen, J. R. Vázquez, de Aldana, Laser Photonics Rev. 8 (2014) 251-275. 2) R. Li, W. Nie, Q. Lu, C. Cheng, Z. Shang, J. R. Vázquez de Aldana, F. Chen, Optics & Laser Technology 92 (2017) 163-167.



59

60

共役系有機・高分子-無機・金属ハイブリッド系のナノ構造制御と光学応答

Nano-structural control and optical response of π -conjugated organic material/inorganic material hybrid system

小野寺恒信¹、千葉理絵¹、眞木晴季¹、和田康佑¹、伊藤稚菜¹、國久夏久¹、柳田拓也¹、Sato Rodrigo²、 武田良彦²、及川英俊¹、

> 1 東北大多元研、2 物材機構 tsunenobu.onodera.a4@tohoku.ac.jp

1. 緒言

超高速・大容量の情報処理には光演算が有望であるものの、光子どうしの相互作用が極めて乏 しいことから、優れた三次非線形光学材料の介在が不可欠である。これまで、ポリジアセチレン (PDA)結晶における高い三次非線形光学感受率χ⁽³⁾とサブピコ秒オーダーの超高速緩和の発見を きっかけとして、数々の分子合成がなされてきた。しかし、性能指数の向上と引き替えに分子構 造は複雑化したことから、バルク単結晶の育成しやすさと安定性が失われる傾向にあった。加え て、結晶構造相転移を伴う単結晶-単結晶トポケミカル重合によって得られる PDA 結晶には、潜 在的に結晶格子歪みや格子欠損が残留することが問題視されてきた。そこで、実用化に望まれる 物性値(特にχ⁽³⁾)を実現するには、χ⁽³⁾を桁上げするマテリアルデザインを見直す必要がある。本 研究では、PDAナノ結晶の構造やハイブリッド化の設計指針を見直し、χ⁽³⁾の向上を目指した。

2. 実験·結果·考察

再沈法を用いて界面活性剤共存下で生成する PDA ナノ結晶ファイバー (PDA-NFs) は、対応す るバルク結晶やナノ結晶と比較して、固相重合前後の結晶格子歪みが効率良く蓄積・解放される ことから、励起子吸収ピークが最も先鋭化し、長波長シフトした。そのため、有効 π 共役長の伸 長と光学密度の増大、加えて PDA-NFs の形状に由来する配向効果によってχ⁽³⁾(ω)の向上が期待さ れる。一方、局在型表面プラズモン共鳴 (LSPR) による $\chi^{(3)}$ の増強も有効な手段であり、 $\chi^{(3)}(\omega)$ の向上には PDA の吸収増強が不可欠である。しかし、LSPR の発現には金属ナノ粒子自身の光吸 収(PDA に対する遮光効果)を伴わなければならず、PDA の吸収増強には金属ナノ粒子の量比の 最適化が必要である。そこで、PDA-NFs 薄膜と Ag ナノ粒子層から構成される Metal-Insulator-Metal (M-I-M)型ハイブリッド薄膜を Ag ナノ粒子の量比を変えて作製することとした。 χ⁽³⁾の波長分散の 評価にはポンプープローブ法による高速過渡分光法(λ_{pump} = 400 nm)を用い、透過スペクトルの 過渡成分から誘電関数の過渡成分を見積もり、\chi⁽³⁾の波長分散に変換した(図 1)。その結果、 PDA-NFs は、対応するナノ結晶だけでなくバルク結晶よりも、大きなx⁽³⁾を有することが明らかと なった。さらに、<u>無配向 NFs 薄膜</u> < <u>配向 NFs 薄膜</u> < <u>Ag ナノ粒子の量を最適化したハイブリ</u>

ッド NFs 薄膜の順番に χ⁽³⁾(ω)が増大したことか ら、「NFs の配向効果」お よび「LSPRの増強光電場 を用いた吸収増強効果」 により、PDA の三次非線 形光学特性を向上するこ とに成功した。



NIMS 先端計測シンポジウム 2019

Time-resolved X-ray diffraction set-up in BL15XU beamline and piezoresponse of PZT films

Okkyun Seo¹, Jaemyung Kim¹, Chulho Song¹, Yoshio Katsuya¹, Osami Sakata¹ ¹ Synchrotron X-ray Group, Research Network and Facility Services Division, NIMS e-mail address: SEO.Okkyun@nims.go.jp

We demonstrate the time resolved X-ray diffraction system for the purpose of study on the piezoelectric material under temporal electric field at BL15XU NIMS beamline, SPring-8. By synchronizing focused Xrays, applied electric field and 2-dimensional detector with respect to the synchrotron clock signal, we successfully observe the shifts of 222 Bragg peak of 750 nm-thick Pb(Zr_{0.35}, Ti_{0.65})O₃ films near the time zero under unipolar rectangular wave at 12 V. It is expected that this system could be used for the understanding the domain switching dynamics.



Figure 1. Schematic presentation of the time resolved X-ray diffraction system in BL15XU NIMS resolved X-ray diffraction signal.

beamline at SPring-8 in Japan. The spot X-ray beam was achieved by compound refractive lens. The X-ray beam is synchronized with electric pumping source. Pilatus detector record the time

Snap shots for elements: color X-ray imaging based on CCD/CMOS camera

Wenyang Zhao^{2,1}, Kenji Sakurai^{1,2} ¹ NIMS, ² Tsukuba Univ. Sakurai@yuhgiri.nims.go.jp

Researchers frequently need to study the spatial distribution of various elements in a sample or in a chemical reaction without destroying the sample or stopping the reaction. With this aim, full-field X-ray fluorescence (XRF) imaging is an efficient technique as it acquires color X-ray images and finds the corresponding element maps. The technique requires a pixel-type X-ray energy-dispersive detector which can resolve the position and the energy (i.e., color) of fluorescence X-ray photons. Conventionally, such a detector is costly, and it has become a bottleneck for promoting the technique to schools, factories and hospitals. In recent years, our lab has developed a cost-effective but competent alternative based on visible-light CCD/CMOS cameras without modifying any on-chip electronics. The improvement is only the operational procedures: exposing the camera sensor directly in X-rays, taking many snap shots very quickly, and processing the snapshot images to retrieve color X-ray images. In detail, when the exposure time of every snap short is short, the X-ray photon events recorded in every image are sparse and therefore, the photoelectrons of every X-ray photon event can be independently counted. This operation is named as single photon counting. On the other hand, as the photoelectrons of one event are frequently shared by several adjacent pixels, known as charge sharing, we proposed a filtering method in image processing to reject unsuccessful charge-sharing events and to ensure the accuracy of X-ray photon energy reconstruction. So far, we have applied the overall operational procedures to a CCD camera¹ and a CMOS camera². The achieved specifications for X-ray color imaging are listed in Table 1. It is noted that the same strategy could be applied to other CCD/CMOS cameras as well.

The present paper gives a brief review on our technical achievements of full-field XRF imaging with using a CCD/CMOS camera as the detector: The spatial resolution of element mapping has reached better than 20 µm with using appropriate optical components such as a micro pinhole or a collimator plate. The chemical diffusion in chemical reactions can be realtime visualized by recording a series of color X-ray images, either in our lab³ or in a synchrotron facility⁴. Furthermore, it is also possible to extend present full-field XRF imaging to other more powerful techniques, such as X-ray standing wave (XSW) imaging to investigate the 3D distribution of impurity elements and X-ray absorption edge fine structure (XAFS) imaging for the purpose of chemical state mapping.

	Tab	le 1. Specifica	tions of the	CCD/CMOS	S camera	
Sensor	Pixel size	Pixel amount	Sensor thickness	Max. frame rate	Sensor cooling	Energy resolution (at 5.9 keV)
CCD	$13 \times 13 \ \mu m$	1024×1024	10 µm	0.25 Hz	-30 °C	150 eV
CMOS	6.5 × 6.5 μm	2560 × 2160	$< 10 \ \mu m$	33 Hz	5 °C	220 eV

References

1) W. Zhao and K. Sakurai, Rev. Sci. Instrum. 88, 063703 (2017).

2) W. Zhao and K. Sakurai, Sci. Rep. 7, 45472 (2017).

3) W. Zhao and K. Sakurai, ACS Omega 2, 4363 (2017).

4) W. Zhao and K. Sakurai, J. Synchrotron Radiat. 26, 230 (2019).



¹National Institute for Materials Science, ²NISSAN ARC, LTD., ³Northwestern University, USA KIM.Jaemyung@nims.go.jp

We have investigated the crystal quality of a 4-inch GaN wafer by X-ray diffraction topography. GaN $(11\overline{2}4)$ diffraction images at various incident angles were obtained to determine the image of maximum intensity and full-width at half-maximum (FWHM). The images reconstructed from the maximum intensity at each detector pixel position indicated that the inhomogeneous crystal quality of the wafer originated from seed crystals during wafer manufacturing. The evaluated FWHM distribution tended to increase and become broader from the center to the edge of the wafer. The q-vector components evaluated from the two rockingcurve images at different azimuthal angles combined with the rotation matrix revealed that the overall lattice planes bowed towards the diagonal direction. A histogram on the tilting angle of the wafer showed that the most frequently observed angle was about 0.03° . We expect that our findings could be applied to wafer quality estimation.



Figure 1. Schematic view of the experimental configuration. The monochromatic X-rays were selected using a Si (111) monochromator, and then the GaN (0001) surface was exposed with an incident angle of 0.58° (left top). The $2\theta_{\rm B}$ angle was adjusted to 79.3°, which satisfied the GaN 1124 diffraction. Partially diffracted wafer images at various incident angles θ_0 were obtained due to the wafer curvature (left bottom). The evaluated (q_x, q_y) vector components of the 4-inch GaN; the arrows are directed towards the wafer center implying that the lattice planes have a concave shape (right).

References

- 1. J. Kim et al, CrystEngComm, 20, 7761-7765 (2018)
- 2. J. Kim et al, Appl. Phys. Express, 11, 081002, (2018)
- 3. O. Seo et al, AIP Adv., 8, 075318. (2018)
- 4. Y. Lou et al, CrystEngComm, 20, 2861–2867 (2018)

P52

P53

NIMS 先端計測シンポジウム 2019

Wenyang Zhao^{2,1}, Kenji Sakurai^{1,2} ¹ NIMS, ² Tsukuba Univ. Sakurai@yuhgiri.nims.go.jp

Langmuir-Blodgett (LB) films assemble individual molecules into highly-ordered layer-by-layer depositions for various optical, electrical, and biological properties. The properties are determined by the deposited layer structure and the functional groups / impurities in LB films. Frequently, the layer structure and the impurities are inhomogeneous in the film plane and such inhomogeneity can alter the property of LB films even though the average layer structure or the average impurity concentration does not change. Therefore, to establish the relation between the film property and the film structure, the in-plane inhomogeneity of deposited layer structure and the impurity distribution patterns in LB films should be carefully investigated.

To study buried layers and interfaces in solid thin films, the most direct way is cross-section observation by an electron microscope. In this work, we propose that similar achievements can be efficiently obtained by non-destructive X-ray interface imaging, which does not destroy the sample but only probes the solid thin films with a wide X-ray beam at glancing incidence. In detail, the interface imaging technique has two parts. Firstly, as X-ray reflectivity is greatly sensitive to the deposited layer structure of ultra-thin films, the inhomogeneity of layer structure and interfaces can be visualized by reconstructing X-ray reflectivity projection images at specific reflection angles. This part is known as X-ray reflectivity imaging (XRI)¹⁻³. On the other hand, to study the distribution of impurities, an X-ray standing wave (XSW) field is created in ultra-thin films and depth-sensitive X-ray fluorescence images of the impurities are acquired. This part is known as XSW imaging and it can visualize the distribution pattern of impurities at specific interfaces⁴.

In this work, cobalt stearate (CoSt₂) LB films were prepared as a model material. During the preparation, the transfer ratio was less than 1. Clearly the LB films are unperfect and have some defect regions. Applying the X-ray technique of interface imaging, the distribution of regions of various defects and the in-plane inhomogeneity can be visualized. The imaging resolution is 10 μ m ~ 200 μ m, which is sufficient for characterizing wide LB films of several square centimeters. In this paper, preliminary experimental results are shown and future extensions are discussed.

References

1) V. A. Innis-Samson, M. Mizusawa, and K. Sakurai, Anal. Chem. 83, 7600 (2011). 2) J. Jiang, K. Hirano, and K. Sakurai, J. Appl. Phys. 120, 115301, (2016). 3) J. Jiang, K. Hirano, and K. Sakurai, J. Appl. Crystallogr. 50, 712 (2017). 4) W. Zhao, K. Sakurai, X-ray standing wave technique with spatial resolution: In-plane characterization of surfaces and interfaces by full-field X-ray fluorescence imaging, Phys. Rev. Mater. (accepted, 2019).

The conventional X-ray standing wave (XSW) technique probes the atomic-scale position of impurity elements contained in crystal lattices or in periodic multilayer thin films. It has extremely high spatial resolution in the depth direction and also excellent precision. Nevertheless, the technique has suffered clear limitations so far. While its measured atomic-scale position is the overall average depth of the impurity elements in a wide area such as a few square millimeters which is illuminated by X-rays, the distribution of impurity elements in this area is frequently inhomogeneous. For this reason, it is important to endow the technique with an imaging capability in the surface plane to capture the inhomogeneity. As crystal lattices and periodic multilayers generally have a large size along their surface plane, an imaging resolution of hundreds of microns to sub-micron would be adequate to visualize the macroscopic inhomogeneity and sometimes even sketch the distribution patterns. In this way, the correlation between the sample's function and its impurity structure can be clearly studied.

Development of X-ray standing wave imaging technique

Wenyang Zhao^{2,1}, Kenji Sakurai^{1,2}

¹ NIMS, ² Tsukuba Univ.

Sakurai@yuhgiri.nims.go.jp

The present paper reports the first successful application of the developed XSW imaging technique¹. The experiments were conducted using a lab-based X-ray source and a multi-element X-ray fluorescence imager based on a visible-light sCMOS camera. The sample is a nickel/carbon periodic multilayer (150 layer pairs, long spacing d = 50 Å). It was found that the sample includes iron as a contaminant. Therefore, the nanoscale depth distribution of the iron impurity as well as the simultaneous in-plane distribution was studied by the XSW imaging technique. In the final, we found that the iron impurity is always correlated with the nickel layers of the sample at every point, and therefore, we inferred that the iron impurity was possibly introduced as the original contaminants in the nickel sputtering target for coating this nickel/carbon multilayer sample. In this work, the in-plane imaging resolution was 160 µm. The present XSW imaging technique may also have many other applications such as probing the depth profile and in-plane uniformity of functional groups in Langmuir-Blodgett films.

References

1) W. Zhao, K. Sakurai, X-ray standing wave technique with spatial resolution: In-plane characterization of surfaces and interfaces by full-field X-ray fluorescence imaging, Phys. Rev. Mater. (accepted, 2019).

P54

Interface imaging of cobalt stearate LB films

P55

NIMS 先端計測シンポジウム 2019

Full-field X-ray fluorescence imaging with size-expanded polarized synchrotron beam

> Wenyang Zhao^{2,1}, Kenji Sakurai^{1,2} ¹ NIMS, ² Tsukuba Univ. Sakurai@yuhgiri.nims.go.jp

Full-field X-ray fluorescence (XRF) imaging using synchrotron radiation can efficiently identify the element composition in a sample and show the corresponding spatial distribution. In order to visualize diluted small amount of elements, it is essential to reduce the scattering background in the observed XRF images by utilizing the linear polarization of a synchrotron beam¹. In the experiment, as the scattering intensity has a minimum in the direction of polarization, the sample surface and the X-ray camera sensor plane should be placed perpendicular to the polarization. However, because the synchrotron beam is inherently narrow in the perpendicular direction, in this case only a thin strip of the sample can be illuminated and imaged. In this study, we expanded the synchrotron beam in the perpendicular direction by asymmetric Bragg reflection. In the final, wide full-field XRF images have been obtained under perfect polarization condition while the scattering background has been reduced significantly.

The experiments were conducted at BL-14B, Photon Factory, KEK. The synchrotron beam (X-ray energy 9.537 keV) was linearly polarized and narrow (~ 2 mm max.) in the direction perpendicular to the polarization. An asymmetric-cut silicon crystal ($\alpha = 18^{\circ}$) expanded the beam by about 19.6 times. The X-ray camera is a cooled CCD camera (1024×1024 pixels, pixel size 13 μ m \times 13 μ m). In the experiment the camera worked in single-photon-counting mode² so that it could resolve X-ray photon energy (energy resolution 150 eV @ Mn Kα). A 1-mm-thick collimator plate³ was inserted in the 3-mm-wide gap between the sample surface and the CCD sensor. The collimator plate assembled many parallel capillaries of which the diameter was 6 μ m. In this case, the spatial resolution was around 15 μ m ~ 30 μ m.

References

1) K. Sakurai, A. Lida, and Y. Gohshi, Anal. Sci. 4, 3 (1988). 2) W. Zhao and K. Sakurai, Rev. Sci. Instrum. 88, 063703 (2017). 3) K. Sakurai and H. Eba, Anal. Chem. 75, 355 (2003).

Use of CCD camera and expanded polarized beam

Wenyang Zhao^{2,1}, Kenji Sakurai^{1,2} ¹ NIMS, ² Tsukuba Univ. Sakurai@yuhgiri.nims.go.jp

Synchrotron radiation strengthens X-ray fluorescence (XRF) analysis not only by its high photon flux with excellent collimation and energy tunability but also by its linear polarization. For many years, in order to reduce the contribution of scattering background in the observed spectra, the XRF detector has been placed in the same 90 deg direction as the polarization vector due to minimization of scattering intensity¹. However, because of the size of the detector itself, quite strong X-ray scattering is still observed in the spectra. In addition, the probe area on the sample is inherently limited even when some large area size analysis is demanded. In the present research, the combined use of size-expanded polarized synchrotron beam and CCD camera coupled with a collimator plate has been examined to enhance the signal-to-background (S/B) ratio in XRF analysis.

As the synchrotron beam is inherently narrow ($\sim 2 \text{ mm max.}$) in the perpendicular direction to the polarization, an asymmetric-cut silicon crystal ($\alpha = 18^{\circ}$) has been employed to expand the beam (X-ray energy 9,537 eV) for 19.6 times so that a large area on the sample can be illuminated. To make full use of such condition, it is extremely important to restrict the observation direction as close as 90 deg even for large area size. The used XRF detector is a cooled CCD camera (1024×1024 pixels, pixel size 13 µm ×13 μ m), which is 6~10 times larger than conventional semiconductor detector such as Si(Li) and Si-drift detectors. In the CCD camera, a collimator plate², which assembles many parallel 6-µm-dia capillaries as a single 1-mm-thick plate, has been stored to accept X-rays from the sample with very limited angle range of 90 deg \pm 6 mrad. The CCD camera worked in single-photon-counting mode³ so that it could resolve XRF spectra (energy resolution 150 eV (α) Mn K α). It has been found that the S/B ratio has been significantly improved by the reduction of scattering. The improvement was estimated as more than 30 times. The present method also enables the measurement of the large size samples, which have been extremely difficult to measure by conventional synchrotron experiments. Other advantage would be imaging capability of the present system, though this time CCD camera is just used as a large-area-size detector.

References

1) K. Sakurai, A. Lida, and Y. Gohshi, Anal. Sci. 4, 3 (1988). 2) W. Zhao and K. Sakurai, Rev. Sci. Instrum. 88, 063703 (2017). 3) K. Sakurai and H. Eba, Anal. Chem. 75, 355 (2003).

Enhancement of S/B ratio in X-ray fluorescence spectra for large area size:

P56

Reproducible uniaxial negative thermal expansion in polyvinyl acetate thin film (1) X-ray reflectivity observation

Yuwei Liu¹, Kenji Sakurai ^{1, 2*}

¹ University of Tsukuba, 1-1-1 Tennodai, Tsukuba, Ibaraki, 305-0006, Japan ² National Institute for Materials Science, 1-2-1 Sengen, Tsukuba, Ibaraki, 305-0047 Japan * e-mail: sakurai@yuhgiri.nims.go.jp

Different to recent discoveries of negative thermal expansion (NTE) in crystal or other topological materials, we have observed the reproducible uniaxial NTE (uNTE) in amorphous polyvinyl acetate (PVAc) thin film [1]. In this work, commercial PVAc thin films with different thickness (13 nm and 120 nm) are prepared on silicon wafer, and thickness change with temperature are studied by our customized real-time X-ray reflectometer in free model Fourier transform analysis. In the repeated experiments, thickness increasing of PVAc thin film with temperature cooling can be easily confirmed in its glassy state, and another isothermal thickness decreasing can be observed at the resting stage in its rubber sate. Furthermore, the primary feature of uNTE exhibits different dynamics and kinetics in glassy and rubber state respectively.



Figure. 1 Observation of uNTE in PVAc thin film with 120 nm in temperature cycle.[1]

[1] Y. Liu, K. Sakura, Langmuir, 34, 11272 (2018).

Reproducible uniaxial negative thermal expansion in polyvinyl acetate thin film (2) Modelling

Yuwei Liu¹, Kenji Sakurai ^{1, 2*}

¹ University of Tsukuba, 1-1-1 Tennodai, Tsukuba, Ibaraki, 305-0006, Japan ² National Institute for Materials Science, 1-2-1 Sengen, Tsukuba, Ibaraki, 305-0047 Japan * e-mail: sakurai@yuhgiri.nims.go.jp

Different to the generally accepted negative thermal expansion (NTE) in rigid crystal structure or some special topological system, the reproducible uniaxial NTE (uNTE) has been found in polyvinyl acetate (PVAc) thin film system. Trilayer model is first proposed for the unusual phenomenon in this work [1].

In the postulated model, PVAc thin films is considered consisted of three different layers, called interface layer, transition layer and normal layer. The interface layer is proposed that it can form in rubber state and then be frozen in glassy state with larger coefficient of area thermal expansion, and finally contribute the additional deformation to the up-side laver/transition laver by the buried entanglement with temperature. The observation of thermal expansion of PVAc thin film system can be various with the competition between normal thermal expansion and uNTE from each layer.



[1] Y. Liu, K. Sakura, Langmuir, 34, 11272 (2018).

P57

Physically deposited Nylon 6 thin film and the temperature

response

Yuwei Liu¹, Kenji Sakurai ^{1, 2*}

¹ University of Tsukuba, 1-1-1 Tennodai, Tsukuba, Ibaraki, 305-0006, Japan ² National Institute for Materials Science, 1-2-1 Sengen, Tsukuba, Ibaraki, 305-0047 Japan * e-mail: sakurai@yuhgiri.nims.go.jp

In this work, conventional nylon 6 ultra-thin film has been successfully prepared by molecular beam epitaxy (MBE) mothed with thickness from 20 nm to 100 nm. The preliminary characterization has been conducted by XRD and Raman spectra, and similar structure as the bulk has been confirmed in the physically deposited nylon 6 thin film. However, an unusual thermal responsive behavior has been found during temperature cycle by the in-operando X-ray reflectivity measurement in room conditions.[1] In the temperature cycle between 10 °C to 70 °C, a monotonous thickness change can be confirmed in the temperature range from 25 °C to 70 °C with coefficient of thermal expansion around 200 ppm, while the glass transition temperature (Tg) of nylon 6 bulk is reported around 47 °C. The shift of Tg of nylon 6 ultrathin film was proposed in the room conditions. Meanwhile, another abnormal thickness change can be observed as the temperature below 25 °C. A great thickness increase/decrease can be confirmed with temperature decrease/increase. With the extended experiments, it is showed that this abnormal thickness change is caused by the moisture absorption. It is proposed that the hydrophilic property of nylon 6 was greatly increased in the physically deposited ultra-thin film. But, as the solvent concentration increases, the T_g of polymer may gradually decrease. [2] In order to further investigate this anomaly, we systematically discuss the effects of moisture on the thermal response behaviors of the physically deposited nylon 6 thin film.



Figure 1. Different thermal responsive behaviors of Nylon 6 thin film with thickness change in temperature cycle.

[1] Y. Liu, K. Sakura, Langmuir, 34, 11272 (2018).

[2] K. Van Durme, G. Van Assche, B. Van Mele, Macromolecules, 37, 9596 (2004).

NIMS 先端計測シンポジウム 2019

Mechanism of repeatable absorption and desorption of water molecules during temperature-responsive hydrophobic/hydrophilic switching

¹ University of Tsukuba, 1-1-1 Tennodai, Tsukuba, Ibaraki, 305-0006, Japan ² National Institute for Materials Science, 1-2-1 Sengen, Tsukuba, Ibaraki, 305-0047 Japan e-mail: sakurai@yuhgiri.nims.go.jp

In the room conditions, the unusual thickness change of Poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAM) ultra-thin film is observed with temperature. [1] With the repeated thermal treatments, an increase of capability of thickness change has been observed in the PNIPAM ultra-thin film, which indicates the memory effect of glassy state. Meanwhile, an asymmetric thickness change has been confirmed in the temperature cycle between 15 to 60 °C. The LCST type thickness increasing and the monotonous thickness decreasing have been observed in the cooling and heating process respectively. It is proposed that the PNIPAM ultra-thin film can be quite sensitive to the moisture and swelling with temperature. The asymmetric transition property of PNIPAM ultra-thin film has been discussed with limited water in this work. In the PNIPAM ultra-thin film system, it is assumed that the surface layer and interface layer dominate absorption and desorption of water in the temperature cycle respectively.



Figure 1. Different thermal responsive behaviors of PNIPAM ultra thin film with thickness change in temperature cycle.

[1] Y. Liu, K. Sakura, Chem. Lett., 46, 495 (2017).

P59

Yuwei Liu¹, Kenji Sakurai ^{1, 2*}

W(110)上の Co 薄膜における磁化方向の膜厚依存性

―スピン偏極低エネルギー電子顕微鏡による層数・磁化方向解析―

Thickness Dependence of Magnetization Direction in Co Thin films on W(110) -Analysis of Layer Number and Magnetization Direction with Spin-Polarized LEEM-鈴木 雅彦¹、Ernst Bauer²、安江 常夫³、越川 孝範³、山内 泰¹、藤田 大介¹ ¹物質・材料研究機構、²アリゾナ州立大学、³大阪電気通信大学 SUZUKI.Masahiko@nims.go.jp

Co 薄膜は、代表的な磁性薄膜の1つであり、構造や物性等についての詳細な研究が行なわれて きた。磁区構造の詳細については、これまでに、スピン偏極低エネルギー電子顕微鏡 (スピン偏 極 LEEM)による研究が行なわれ、W(110)上の Co 薄膜の場合、Co の厚みが 10 ML 以上ではほぼ 完全に面内磁化だが、それ以下では磁化ベクトルが面外に上向き或いは下向きに斜めに傾き、空 間的に波打った様な構造となる事が明らかとなった (Magnetization wrinkle)¹⁾。また、磁化ベクト ルの傾き角は、Coの厚みに対して、特徴的な依存性を示す結果が得られている。しかし、作製さ れた薄膜における Coの層数は均一ではなく、平均化された Coの厚みとの関係しか分かっていた かった。Coの層数と磁化ベクトルの傾き角との間の具体的な関係を明らかにする為には、細かい 領域毎に磁化ベクトルの傾き角を調べる必要があったが、従来のスピン偏極 LEEM では十分な磁 気シグナルが得られず、難しかった。そこで、我々は、非常に強い磁気シグナルが得られる高輝 度・高スピン偏極 LEEM により、領域毎に Coの層数と磁化ベクトルの傾き角を調べる事とした。

W(110)上に基板温度約200℃で平均膜厚4MLのCoを蒸着した表面のLEEM画像の例を図1 aに示す。コントラストの違いは Coの層数の違いを反映している。このコントラストは、電子の 照射エネルギーに対し、Coの層数毎に異なる依存性で変化する為、電子の照射エネルギーとコン トラストとの関係から領域毎の Coの層数を知る事ができる。図1の例では、1--7 MLの領域が 存在していた。図 1b--d は直交する3つのスピン偏極方向で得られた磁区画像である。領域によ ってコントラストの表われ方が違っている。図 1b--dのコントラストをベクトルの3成分として 足し合わせる事で領域毎の磁化方向を知る事ができる。様々な平均膜厚で Coを蒸着し、Coの層 数と磁化ベクトルの傾き角との関係を調べると、Coの層数が同じであっても磁化ベクトルの傾き 角が異なる領域が存在する事が分かった。この結果は、磁化ベクトルの傾き角は Coの層数だけで は決まらず、他の要因が存在する事を示唆している。詳細については講演にて報告する。









P61

図1W(110)上に基板温度約200°Cで平均膜厚4MLのCoを蒸着した表面の(a) LEEM画像と、(b) -(d) 各々、スピン偏極方向 P // [1-10]、[001]、[110]で得られた磁区画像。視野径:6 um。

参考文献

1) T. Duden and E. Bauer, Phys. Rev. Lett. 77, 2308 (1996).

NIMS 先端計測シンポジウム 2019

crystal

Nguyen Duy Quang^{1,2}, Hiromi Eba³ and Kenji Sakurai¹ ¹National Institute for Materials Science, ²Vietnam Atomic Energy Institute, Nuclear Research Institute, Da Lat, Vietnam, ³Graduate School of Engineering, Tokyo City University. sakurai@yuhgiri.nims.go.jp

After critical nuclear accidents in the recent past, radioactive ¹³⁷Cs - one of the most problematic fission products, has been released into the environment, causing significant concerns in terms of the public health risks in the contaminated areas. Therefore, many efficient methods suitable for absorption/ adsorption of ¹³⁷Cs have been proposed. Hydrothermal procedure was first introduced to confine Cs as stable inorganic crystal, pollucite (CsAlSi₂O₆), in the pioneering work¹ by Yokomori et al. Using clay sources such as clinoptilolite and mordenite for Al and Si, they also needed other additives such as AlCl₃ to adjust the mole ratio as Cs:Al:Si = 1:1:2. The present solvothermal method proposes the use of montmorillonite (MMLT, (Na, Ca)_{0.33}(Al, Mg)₂ Si₄O₁₀(OH)₂-nH₂O), mixed with ethylene glycol (EG) as a solvent, rather than water. It has been found that the reduction of the amount of water helps to achieve very high confinement rate in a reasonable time of few~20 h.2

Pure CsCl powder containing only nonradioactive Cs was used for the experiment. Crystalline pollucite was reproducibly obtained from the source material by heating up to 320~350 °C in a high-pressure container (~6-15 MPa). A small addition of NaOH (~8 wt% of CsCl) effectively stabilizes the synthesis. The present method is also promising for handling Cs waste in seawater². Crystal structure and chemical composition of final products were analysed by X-ray techniques, including XRD and XRF.

Fig. 1 Schematics of the prototype reactor for the solvothermal treatment of radioactive waste to immobilize Cs as a stable crystalline pollucite. (a) Heater, (b,c) Container (outer and inner parts), (d) Solvent (EG) and liquid waste with small addition of NaOH, (e) Mixture of MMLT and solid waste containing Cs, (f,g) Gas ports, (h) pressure gauge, (i) Stirrer.

References

1) Yoshinobu Yokomori et al., Scientific Reports, 2014, 4, 4195. https://doi.org/10.1038/srep04195 2) Nguyen Duy Quang, Hiromi Eba & Kenji Sakurai, Scientific Reports, 2018, 8, 15051. https://doi.org/10.1038/s41598-018-32943-9

Versatile chemical handling to confine radioactive cesium as stable inorganic



Visualization of inhomogeneous buried interfaces in thin films

by X-rays and neutrons

Kenji Sakurai National Institute for Materials Science sakurai@yuhgiri.nims.go.jp

When designing some functions in thin film systems, one of the key concepts is the structure of the constituent layers and interfaces. In an actual system, the layers and interfaces are often inhomogeneous in different scales, from hundreds of microns to several nanometers, causing differences in properties, despite very similar average structures. In this case, the choice of the observation point is critical to clarify the problem. Another critical aspect is the identification of these points by surveying the entire inhomogeneous thin film system. The present work is going to give a description of a novel promising solution that is suitable for nondestructive visualization of inhomogeneous buried layers and interfaces in thin films. Such observations have been impossible until now. In this investigation, a unique extension of X-rays and neutron reflectometry is proposed.

References:

[1] Kenji Sakurai, Jinxing Jiang, Mari Mizusawa, Takayoshi Ito, Kazuhiro Akutsu and Noboru Miyata, "Neutron visualization of inhomogeneous buried interfaces in thin films", Scientific Reports, 9, (2019) (in press). http://dx.doi.org/10.1038/s41598-018-37094-5 [2] Kenji Sakurai, Mari Mizusawa, Jinxing Jiang and Takayoshi Ito, "Hadamard coding of time-of-flight neutron reflectogram at grazing incidence", Physica B 551 426-430 (2018). http://dx.doi.org/10.1016/j.physb.2018.01.014 [3] 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 [4] Jinxing Jiang, Keiichi Hirano, and Kenji Sakurai, "Interface sensitive imaging by image-reconstruction aided X-ray reflectivity technique", J. Appl. Crystallogr. 50 (2017). https://doi.org/10.1107/S160057671700509X [5] Jinxing Jiang, Keiichi Hirano, and Kenji Sakurai, "Micro-imaging of buried layers and interfaces in ultrathin films by X-ray reflectivity", J. Appl. Phys. 120, 115301 (2016). http://dx.doi.org/10.1063/1.4962311 [6] Jinxing Jiang and Kenji Sakurai, "X-ray reflectivity imager with 15 W power X-ray source", Rev. Sci. Instrum. 87, 93709 (2016). http://dx.doi.org/10.1063/1.4962408 [7] Vallerie Ann Innis-Samson, Mari Mizusawa, and Kenji Sakurai, Anal. Chem. 83, 7600 (2011). http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ac201879v



2019年3月7日

NIMS先端計測シンポジウム2019

ogram	ページ	14:05-14:25	招待講演 05	透過電子線の位相回復 三石和貴,石塚顕在,石塚和夫 NIMS	7
MS)データの 手法とのデータ融合化の検討		14:25-14:45	招待講演 06	走査型プローブ顕微鏡による電位分布の動的観察: 全固体リチウムイオン電池の評価 Dynamic observation of electrical potential distribution using scanning probe microscopy: Characterization of all-solid-state lithium ion battery 石田暢之, 増田 秀樹,藤田 大介 NIMS	
on mass spectrometry ne learning and the data fusion	1	Poster Sessi	on 2	ポスターセッシュンク	
光スペクトルイメージングの 高速データ解析	0	Session 3	医进始性的	オペランド・マクロスケール計測	
ng Gaussian mixture model 一解析	2	15:30-16:05	特別講演 S3	X線顕微鏡による航空機用構造材料のマルチスケール計測 Multi-scale characterization of structural materials for airplanes using x-ray microscopes 木村正雄 KEK	制内 許9 時間
a NIMS	4	16:05-16:25	招待講演 07	酸素還元反応における中間体酸素種のその場観察 In Situ Observation of Intermediate Oxygen Species during Oxygen Reduction Reaction 増田卓也 NIMS	10
		16:25-16:45	招待講演 08	埋もれた界面を見る新しい計測技術 桜井健次 NIMS	iqon Hony
	4	16:45-17:05	招待講演 09	透過中性子分光分析法を用いた先進磁性材料その場評価法の開発 In-situ transmission neutron spectroscopy for advanced magnetic materials innovation 間宮広明 NIMS	12
ングを用いた 非具質構造の網羅的解析		Closing		のは、このに、「「「「「「」」」、「「」」、「「」」、「「」」、「「」」、「」、「」、「」、	
frindg構造の精維的解析 tructure Electron Diffraction Imaging 予寺陽平5,6 日大学, 5NIMS,6京都大学	5	17:05-17:10	閉会挨拶	木本浩司 先端計測プロジェクトリーダー	
電子顕微鏡観察 erials by using Specimen Holders	6	17:25-19:00	意見交換会	ポスター賞授賞式 Mixer, Award Ceremony	1四個
	12.5 State 12.5 State				

プ	ログラム	Program
		•

Opening		
10:00-10:05	開会挨拶	藤田大介 先端材料解析研究拠点長
Session1		計測インフォマティクス
10:05–10:40	特別講演 S1	飛行時間形二次イオン質量分析(TOF-SIMS)データの 機械学習による解釈および他手法とのデータ融合化の検討 Investigation of time-of-flight secondary ion mass spectrometry (TOF-SIMS) data interpretation by machine learning and the data fusion 青柳里香 成蹊大学
10:40-11:00	招待講演 01	混合ガウスモデルを用いた放射光顕微分光スペクトルイメージングの 高速データ解析 High-throughput data analysis of synchrotron X-ray spectromicroscopy using Gaussian mixture model 永村直佳 NIMS
11:00-11:20	招待講演 02	二体相関に潜んだガラス・液体のトポロジー解析 Topology in glass and liquid hidden in pairwise correlations 小原真司 NIMS
11:20-11:40	招待講演 03	4D-STEMデータへの多変量解析の適用 Multivariate analysis to the 4D-STEM data 上杉文彦 ,越谷省吾,三石和貴,木本浩司 NIMS
Poster Sessi	on 1	
11:40-13:10		ポスターセッション1
Session 2		オペランド・ミクロスケール計測
13:10-13:45	特別講演 S2	オングストロームビーム電子回折イメージングを用いた 非晶質構造の網羅的解析 Exhaustive Data Analysis of Amorphous Structure with Virtual Angstrom Beam Electron Diffraction Imaging 志賀元紀1.2,3,平田秋彦4,小原真司2,5,小野寺陽平5,6 1岐阜大学, 2JSTさきがけ, 3理研, 4早稲田大学, 5NIMS,6京都大学
13:45-14:05	招待講演	試料ホルダーを用いた触媒材料のその場電子顕微鏡観察 In-situ TEM Observation of Catalytic Materials

i

04

橋本綾子 NIMS

ページ

7

8

10

12

トリーダー