Research Center for Advanced Measurement and Characterization National Institute for Materials Science

# NIMS先端計測 シンポジウム2020 データ科学と融合したオペランド・先端計測

Advanced Measurement and Characterization Symposium 2020 March 6th (Fri) 2020, First Conference Room, Auditorium, NIMS Sengen Site, Tsukuba



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

https://www.nims.go.jp/research/materials-analysis/events/amcp\_sympo2020.html



# NIMS 先端計測シンポジウム 2020 データ科学と融合したオペランド・先端計測

Advanced Measurement and Characterization Symposium 2020 "Operando-Advanced Measurement and Characterization Incorporated with Data Science" March 6th (Fri) 2020, First Conference Room, Auditorium, NIMS Sengen Site, Tsukuba

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 Advanced Characterization Nanotechnology Platform Nanotechnology Platform Program

共催

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

文部科学省 ナノテクノロジープラットフォーム事業 微細構造解析プラットフォーム

2020年3月6日(金)

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\_sympo2020.html

- Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology

2020年3月6日

#### NIMS先端計測シンポジウム2020

Opening		プログラム Program	ページ	13:45-14:05	招待講演 04	オペランド電位計測による光電変換過程の評価: ペロブスカイト太陽電池への応用 Study of Photovoltaic Conversion Process in Perovskite Solar Cells by Operando Profiling of Electrical Potential Distribution 石田暢之 NIMS	6
10:00-10:05	開会挨拶	藤田大介 先端材料解析研究拠点長					調
Session1		計測インフォマティクス・先端電子顕微鏡		14:05-14:25	招待講演 05	日金ステッノ表面における配回制御したO2 吸着反応 Quantum-state controlled O2 Adsorption on Stepped Pt Surfaces 倉橋光紀 NIMS	57
10:05-10:40	特別講演	機械学習と先端電子顕微鏡によるナノ構造解析 Nano-structure analysis using machine learning and advanced electron microscopy	3* <sub>1</sub>	Poster Sessi	on 2	and L. S. R. Roman , Delayin Sec. Tanka Chen, Jernyang Mill, Sec. of the	ALA ALA
	51	溝口照康1, 清原慎1,2, 菊政翔1, 中澤克昭1, Kunyen Liao1, 柴田基洋1 1東京大学, 2東京工業大学		14:25-15:10		ポスターセッション2	高い
		Networkship and the second sec		Session 3		先端量子ビーム	
10:40-11:00	招待講演 01	最新モノクロメータと分光・検出系による電子顕微鏡計測 Electron microscopy measurements using new monochromator and spectroscopy-detection system 吉川純 NIMS	2	15:10-15:45	特別講演 S3	SPring-8/SACLAの現状と展望 Status and Perspective of SPring-8/SACLA 矢橋牧名 理研	8
11:00-11:20	招待講演 02	ピクセル型STEM検出器による電子線位相検出 Electron phase measurement using STEM pixelated detector 三石和貴1、中澤克昭2、溝口照康2、山崎裕一1 1NIMS、2東京大学	3	15:45-16:20	特別講演 S4	パルス中性子利用による先端的中性子偏極度解析と物質のダイナミクス Advanced Neutron Polarimetry Utilizing Pulsed Neutrons and Dynamics in Materials	9
Poster Sessio	on 1				C. Rendule.	横尾哲也 KEK・物構研、J-PARC	
11:20-12:50		ポスターセッション1		16:20-16:40	招待講演 06	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 Neutron diffraction experiments under high pressure condition for multiferroic materials	10
Session 2		オペランド・先端計測	Exclusion		对一个变用 resonation	寺田典樹 NIMS	
12:50-13:25	特別講演 S2	延伸下のソフトマテリアルにおける構造変化・破壊過程の ナノスケール観察 Visualization of tensile fracture behaviors of soft materials by transmission electron microscopy 陣内浩司 東北大学	4	16:40-17:00	招待講演 07	埋もれた薄膜界面の多面的な量子ビーム計測 桜井健次 NIMS	616 61 60 1 99 617
				Closing	田〇井平家	ᆂᆂᄮᆿᄮᄤᆋᅍᇦᇬᅸᆮᇧᇉᄻ	pia
13:25-13:45	招待講演 03	オペランド水素顕微鏡を用いた局所拡散係数の導出 Measurement of hydrogen diffusion in metal using time-resolved electron stimulated desorption 板倉明子1、岩澤智也1.2、村瀬義治1、青柳里果3、宮内直也1 1NIMS、2筑波大学、3成蹊大学	5	17.00-17.05	闭五氏抄	(小本)ロロ」 ノレッm 前 (水) ノ ロ ノ エ ノ ド ソ 一 ブ 一	Qua

i

2020年3月6日

ページ

10

ii

#### 2020年3月6日

ポスター Posters

S 時

時間: 11:20-12:50 14:25-15:10 会場:講堂

#### **P1**

#### P3

#### P4

表層化学状態計測における情報分離技術の開発	16
Development of Computer-aided Depth-resolved Surface Chemical Analysis Techniques	
增田卓也	

#### P5

表面敏感オペランドナノ計測法の開発と先進材料応用・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	17
Research and Development of Surface Sensitive Operand Nano-measurement Methodology	
and Application of Advanced Materials	
倉橋光紀	

#### P6

#### P7

中尾秀信

#### **P8**

Broadband Plasmon Resonance Enhanced Third-Order Optical Nonlinearity	
in Refractory TiN Nanostructures	20
Rodrigo SATO, S Ishii, T Nagao, M Naito, Y Takeda	

#### **P9**

Functionalize third-order nonlinearity in near-IR region	21
Boyi ZHNAG, Rodrigo SATO, Yoshihiko TAKEDA	

#### P10

Quality factor of Chiral waveguides in topological asymmetric photonic crystal slabs 22 Afshan Begum, Y. Yao, Y. Takeda, K. Sakoda

#### P11

The Nonlinear Response of Mulitipole Resonances from Ag Nanoplate 23 J. S. Pradana 1,2, Y. Takeda

NIMS 先端計測シンポジウム 2020 P12 ヘキサマーをベースにしたホールディン物質 K2Cu3O( A possible magnetic structure of the hexamer-based H Masashi Hase, Kirrily C. Rule, James R. Hester

#### P13

ネオジム磁石のスピンダイナミクス ······ Spin dynamics in Nd magnets 西野正理

#### P14

Advanced investigation of surface and interface proper by using hard X-ray photoemission spectroscopy ..... Ibrahima Gueye, Anli Yang, L. S. R. Kumara, Okkyun Se Hiroi, Kohei Kusada, Hiroshi Kitagawa, Osami Sakata

#### P15

In-situ XAFS study of the three-way catalytic reaction CZ supported PdRu solid-solution nanoparticles ...... Okkyun Seo, Akhil Tayal, Jaemyung Kim, Satoshi Hiroi, Kitagawa, Osami Sakata

#### P16

X 線全散乱を用いた結晶性材料の構造解析方法 …… Structural analysis of crystalline materials by x-ray to 廣井 慧, 坂田修身

#### P17

Understanding of anisotropic mosaicity and lattice-pla an m-plane GaN homoepitaxial layer J. Kim, O. Seo. A. Tanaka,1J. Chen, K.1Watanabe, Y. Ka O. Sakata

#### P18

InGaAs ラシュバニ次元電子系のサイクロトロン共鳴・・ Cyclotron Resonance in InGaAs Rashba two-dimension 今中康貴、D. Kindole、竹端寛治

#### P19

Terahertz cyclotron resonance in AlGaN/InGaN heter D. Kindole1,2, Y. Imanaka1,2, K. Takehana1, M. Sumiya

#### P20

イオンゲルゲートを用いフェルミ準位制御された二層グ Cyclotron resonance on the ion-gel-gated bilayer grap 竹端寛治、今中康貴、金子智昭、関根佳明、高村真琴

#### P21

小型 800-MHz LTS/HTS NMR マグネット ……… Compact 800-MHz LTS/HTS NMR Magnet 松本真治、濱田衛、斉藤一功、柳澤吉紀、朴任中、前日

#### P22

四極子核の NMR スペクトルのパルスシーケンス依存性 Experimental Comparison of Solid-state NMR Spectra Spin-echo Sequences 端健二郎、最上祐貴、出口健三、大木忍、後藤敦、清7

#### P23

窒化ガリウム微結晶の 71Ga NMR シフト分布の解析 : NMR shift distribution analysis on nanocrystalline h−G 丹所正孝、末廣隆之、清水禎

2020 年 3 〕	月6	日
SO4)3 の磁気構造・・・・・ Haldane compound K2Cu3O(SO4)3	24	
	25	
e <b>rties</b> eo, Yanna Chen, Jaemyung Kim, Satoshi	26	
n of Kazuo Kato, Kohei Kusada, Hiroshi	27	
tal scattering	28	
n <b>e twisting of</b> atsuya,T. Nabatame,Y. Irokawa, Y. Koide,	29	
nal	30	
ostructures	31	
<b>゙ラフェンのサイクロトロン共鳴</b> ・・・・・・・ ohene 、日比野浩樹	32	
田秀明、末松浩人	33	
生 for Quadrupolar Nuclei using Various 水禎	34	
71Ga ·····	35	

## 2020年3月6日

P24	
光照射 NMR 分光法の開発 NMR	36
Spectroscopy under light illumination 後藤 敦、端健二郎、大木 忍、清水 禎	
P25	

**リチウムイオン電池材料のナノカ学特性マッピング**······37 Nano-mechanical mapping of nanocomposite electrodes for Lithium Ion Batteries 増田卓也

#### P26

#### P27

・ 埋もれた界面物性評価のための超高速分光技術3 ·······39 Ultrafast Spectroscopy on Buried Interfaces III 石岡邦江

#### P28

#### P29

与えられた実験データの材料パラメータ依存の実験式を決定する普遍的な方法・・・・・・・・ 41 X. Liu, K. Nagata, H. Yoshikawa, S. Tanuma, B. Da

#### P30

オージェ電子スペクトルの背景領域から電子非弾性平均自由行程の抽出・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	42
L. H. Yang1,, H. Yoshikawa, S. Tanuma, B. Da	

#### P31

共鳴 X 線散乱によるトポロジカル磁気構造の観測 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	43
Topological Magnetic Textures Observed via Resonant X-ray Scattering	
山崎裕一	

#### P32

#### P33

応力印加 SPM の開発(III) ·······	45
Development of scanning probe microscopy for characterizing surfaces	
under the application of tensile/compressive stress (III)	
鷺坂恵介、Oscar Custance、藤田大介	

#### P34

極低温走査トンネル分光データの多変量解析・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	46
Multivariate analysis on low-temperature scanning tunneling spectroscopy data	
吉澤俊介、鷺坂恵介	

#### P35

**ラシュバ型原子層超伝導体における動的スピン軌道運動量ロッキング効果の解明**・・・・・・・47 Atomic-layer Rashba-type superconductor protected by dynamic spin-momentum locking 内橋 隆、吉澤 俊介

#### NIMS 先端計測シンポジウム 2020 P36 走査 SQUID 顕微鏡を利用した材料開発と物性……… Materials Development and Physical Property Study up

Materials Development and Physical Property Study u 有沢俊一、田中康資、山森弘毅、柳澤孝、西尾太一郎 之、遠藤和弘、Petre Badica

#### P37

人工知能を使った材料 Finger Print の作成 ………… Materials Fingerprint Formation by using Artificial Intell 石井真史

#### P38

PdCuSi/膜型応力センサを用いた水素検出 ……… Hydrogen detection with PdCuSi/Membrane-type Surf 矢ヶ部太郎、今村岳、吉川元起、北島正弘、板倉明子

#### P39

#### P40

Inhomogeneous stress distribution in a living cell and in Han Zhang, Hongxin Wang, Ryo Tamura, Bo Da,, Kenta Hanagata

#### P41

Synthesis of organic gel for constructing an artificial c Pathik Sahoo, Pushpendra Singh, Dhayalini B, Anirban I

#### P42

ヘリウムイオン顕微鏡像の走査電子顕微鏡像との比較 Image comparison with helium ion microscopy and sca 大西桂子、永野聖子

#### P43

表面偏析法によって成長した Ni(110)上のグラフェンの スピン偏極低エネルギー電子顕微鏡による観察 ······ Observation of graphene grown by surface segregation with spin-polarized low energy electron microscopy 鈴木 雅彦、Ernst Bauer、石田 暢之、倉橋 光紀、山内 越川 孝範

#### P44

ローレンツ電顕法による FeGe における準安定スキルミ Direct observation of metastable skyrmion in FeGe by 長井拓郎、于秀珍、金澤直也、十倉好紀

#### P45

月面製鉄一月鉱物資源の利用を目的とした電子線励表 Iron Manufacture on Moon Surface - Development of D Assisted by Electron-Beam Excitation to Exploit Moor 三井正、石川信博、竹口雅樹

#### P46

低濃度グリセロール水溶液ガラスの結晶化と偏析過程 Crystallization and segregation processes of glassy dilu 鈴木芳治

#### P47

磁気冷凍材料金属微粒子の断面観察 Cross sectional observation of metal nanoparticles for magnetic refrigeration 田中美代子、大吉啓司

2020年3月	月 6	日
sing Scanning SQUID Microscopy 、立木実、大井修一、小森和範、林忠	48	
ligence	49	
face Stress Sensor (MSS)	50	
ynthetic molecules	51	
<b>ts implication for cancer diagnosis ···</b> Goto, Ikumu Watanabe, Nobutaka	52	
c <b>ortical column</b> Bandyopadhyay	53	
र्ष nning electron microscopy	54	
n on Ni (1 1 0) 內 泰、藤田 大介、安江 常夫、	55	
オンの観察・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	56	
起アシスト製鉄技術の開発 Iron Manufacture Process n Mineral Resources	57	
te glycerol aqueous solution	58	
magnetia refrigeration	59	

NIMS 先端計測シンポジウム 2020	2020年3月6日
P48 水溶液ガラスの高圧力下誘電測定とそのプローブ開発 Development of electrodes for dielectric measurements of aqueous sol 佐々木海渡、鈴木芳治	lutions under pressure
P49 Nanophase-separated structure of metal/oxide material characterize by TEM and persistent homology Yu Wen, Ayako Hashimoto, Abdillah Sani BinMohd Najib, Akihiko Hirata,	d , Hideki Abe
P50 ガス雰囲気加熱試料ホルダーを用いた Ni 系触媒のその場透過型電子 In-situ Observation of Ni-based Catalysts by a Gas Environmental Heating TEM Specimen Holder 橋本綾子、Xiaobo Peng、阿部英樹	<b>顕微鏡観察62</b>
P51 メタン転換反応のための Ni 系触媒のその場 TEM 観察 In-situ TEM study of Ni-based catalyst for methane conversion Yutian Han、Ayako Hashimoto	
P52 主な製鉄原料からコークスを除いた成分の相互作用のその場観察 ・・ In-situ observation of reaction among the raw-materials for iron-makir N. Ishikawa, M. Mitsui, M.Takeguchi、K.Mitsuishi	ng except for coke
P53 電子顕微鏡による原子スケールの電界と電荷マッピング	у у Сојі КІМОТО
P54 LACBED と NBD を用いた歪計測技術の提案 ······	

A proposal for strain analysis using LACBED and NBD 上杉文彦、古川晃士、杉山直之、竹口雅樹

NIMS 先端計測シンポジウム 2020

はじめに

# NIMS 先端計測シンポジウム 2020

~データ科学と融合したオペランド・先端計測~

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

最先端計測基盤技術の開発と応用展開により"先進材料イノベーション"を加速することを目 的として、NIMS 中長期計画プロジェクト「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」ならびに先端材料解析研究拠点は、「NIMS 先端計測シンポジウム 2020」を開催し ます。

2020年の NIMS 先端計測シンポジウムは「データ科学と融合したオペランド・先端計測」を メインテーマとしました。近年、IoT 技術を活用したスマート社会の急速な進展と指数関数的な データの増大に伴い、情報爆発 (Information Explosion) の時代が到来したと言えます。地球上で 一年間に生成されるデータの総量 (Digital Universe) は 2020 年には 40 ゼタバイト (zetta = $10^{21}$ )、 2025年には163ゼタバイトにも達すると試算されています。この情報爆発の時代では、益々巨大 化するビッグデータから有用な情報を漏れなく抽出するため、人工知能(Artificial Intelligence, AI) や機械学習(Machine Learning, ML)などのデータ科学やインフォマティクスの手法がインダスト リー、ビジネス、アカデミアの分野で実用に供されています。

一方、先端的な計測分析分野では、材料やデバイスが実際に動作する環境場での先端計測、 すなわち"オペランド・先端計測"が注目されており、実働環境でのマルチモーダルなイメージン グ計測のニーズが高まっています。その結果としてテラバイト (tera =10<sup>12</sup>)級のビッグデータが単 一の計測システムから発生されつつあります。この先端計測分野における情報爆発のトレンドに 対し、私たちはオペランド・先端計測とデータ科学を融合させることにより解決しようと考えて います。それによりハードウエアの測定限界や分解能を超越し、ビッグデータに埋もれた情報を 全て抽出可能とする「先端計測インフォマティクス」の構築が期待されています。今回のシンポ ジウムでは、先端材料計測分野を切り拓く第一線の研究者による招待講演を交えつつ、オペラン ド・先端計測とデータ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 を構築する機会を提供します。

最先端の材料計測解析技術を先駆ける NIMS 先端計測シンポジウム 2020 に是非ご参加いた だき、活発な意見交換と産学官連携の場となることを期待します。皆様方、多数ご参加下さいま すようご案内申し上げます。



# 機械学習と先端電子顕微鏡によるナノ構造解析

Nano-structure analysis using machine learning and advanced electron microscopy

溝口照康<sup>1</sup>,清原慎<sup>1,2</sup>,菊政翔<sup>1</sup>,中澤克昭<sup>1</sup>,Kunyen Liao<sup>1</sup>,柴田基洋<sup>1</sup>

1 東京大学生産技術研究所, 2 東京工業大学フロンティア材料研究所

#### teru@iis.u-tokyo.ac.jp

球面収差補正技術の確立により,透過型電子顕微鏡の空間分解能は飛躍的に向上し,近年では ナノテクノロジープラットフォームの共同利用制度が充実したことにより,比較的手軽に原子レ ベル解析を行うことが可能になりつつある.また,機器技術の進歩により,従来得ることができ なかった新しい情報を取得することが可能になっている.たとえば,最新のモノクロメーター装 置を利用することで,赤外領域(約 leV 以下)のスペクトルを電子顕微鏡で観察可能になる.発 表者らは EELS を使って赤外領域の吸収スペクトルを測定できることを報告した[1].同様な研究 は欧米で主に進められ[2],最近は<sup>2</sup>H や <sup>13</sup>C, <sup>12</sup>C などのアイソトープマッピングも報告されてい る[3,4].また,像においても分割型検出器やピクセル型検出器を用いた「原子内」分解能を達成 することが可能になっている[5,6].

発表者らはこれまでに、走査透過型電子顕微鏡(STEM)と電子分光(EELS)を用いた原子分 解能計測を行っており、結晶材料に加えてアモルファス[7,8]や液体[9–11]の中の単一原子動的観察 に加え、気体の振動解析[12]も行ってきた.さらに、量子化学計算を用いた EELS スペクトルの理 論計算や、機械学習を活用した EELS スペクトル解析法の開発を行っている[13,14].

本発表では,発表者らが行ってきた先端電子顕微鏡を用いた研究成果と,EELS 解析において機 械学習を利用した研究成果を報告する.

#### 参考文献

T. Miyata et al., Microscopy 63, 377 (2014).
 O. L. Krivanek et al., Nature 514, 209 (2014).
 J. A. Hachtel et al., Science 363, 525 (2019).
 J. R. Jokisaari et al., Adv. Mater. 30, 1 (2018).
 Y. Jiang et al., Nature 559, 343 (2018).
 N. Shibata et al., Nat. Commun. 8, 2 (2017).
 T. Mizoguchi et al., ACS Nano 7, 5058 (2013).
 G. A. Rosales-Sosa et al., Sci. Rep. 5, 15233 (2015).
 T. Miyata et al., Ultramicroscopy 178, 81 (2017).
 T. Miyata et al., Sci. Adv. 3, e1701546 (2017).
 Y. Sugimori et al., Sci. Rep. 7, 16434 (2017).
 S. Kiyohara et al., Sci. Rep. 8, 13548 (2018).
 S. Kiyohara et al., J. Phys. Mater. 2, 024003 (2019).

S1

# 最新モノクロメータと分光・検出系による電子顕微鏡計測

Electron microscopy measurements using new monochromator and spectroscopy-detection system 吉川 純<sup>1,2</sup> <sup>1</sup>物質・材料研究機構 先端材料解析研究拠点、<sup>2</sup> JST さきがけ KIKKAWA.Jun@nims.go.jp

透過電子顕微鏡で行う電子エネルギー損失分光(EELS)は、物質を構成する原子の内殻電子や 価電子の励起、プラズモン(電荷密度の振動)に代表される素励起などを、高い位置分解能でエ ネルギー分光・イメージングできる手法である。また、各種励起の方位依存性を調べることで、 励起状態の運動量(波数ベクトル)とエネルギーの関係、例えばプラズモン分散関係などを計測 できる。すなわち、位置 r(x,y)、運動量 p(hks, hky)、エネルギーEを変数として計測できるが、エ ネルギー分解能の制約もあり、ほとんどの場合が1eV以上の励起が計測対象になっている。近年、 この状況が変わりつつある。エネルギー分解能は電子源のエネルギー広がりや安定性と分光・検 出器の性能で決まる。電子銃のエネルギー広がり(半値幅)は、ショットキー型で約0.7eV、冷陰 極電界放出型で約0.3eVであるが、電子銃下にモノクロメータを組み込むことで1/10以下に向上 できる。エネルギー分解能が0.05eV以下になると、0.2eV(=48.36THz=1613cm<sup>-1</sup>)以下の励起、 例えば格子振動(フォノン)や分子振動などの素励起が検出できるようになってくる。透過電子 顕微鏡内でこれらの低エネルギー励起が検出できる利点は、やはり、高い位置分解能で運動量情 報を含めた計測ができる点にある。フォノンに関していえば、半導体や絶縁体における熱伝導の 主な担い手は音響フォノンであることから、ナノスケール熱伝導特性の計測応用としての可能性 を秘めている。

当機構では 2019 年に、高エネルギー分解能 EELS が可能な透過電子顕微鏡 Themis Z (Thermo Fisher Scientific)を導入した。最新モノクロメータを搭載し、検出器は低加速電圧 (30kV~80kV) 仕様のシンチレータ式 CCD カメラと高加速電圧 (120kV (80kV)~300kV) 仕様の非シンチレータ 式 CMOS カメラの 2 台構成とし、アプリケーションソフトウェア上でどちらかの検出器を選択し て利用できる。エネルギー分解能は、例えば 30kV の場合、12meV を確認している。実際に、窒 化ホウ素などで光学フォノン、音響フォノンが計測できている。今後、上述のように位置分解と 運動量分解を合わせた計測と解析を進めたいと考えている。この Themis Z@NIMS の検出器構成 は、エネルギー分解能以外にも、電子線に弱い材料の電子顕微鏡像観察や EELS 計測に応用でき るのも特徴である。電子線ダメージを抑えるには、少ない入射電子数で散乱電子を高感度で検出 することが重要であり、検出器の使い分けにより 30kV~300kV の広域加速電圧で高感度計測がで きる構成となっている。最先端材料には電子線に弱い材料も多く、計測応用を進めたいと考えて いる。

2

# ピクセル型 STEM 検出器による電子線位相検出

Electron phase measurement using STEM pixelated detector 三石和貴1、中澤克昭2、溝口照康2、山崎裕一1 <sup>1</sup>物質·材料研究機構 先端材料解析研究拠点、<sup>2</sup>東京大学 生産技術研究所 Mitsuishi.Kazutaka@nims.go.jp

## 1. はじめに

電子顕微鏡観察に於いて試料を透過した電子の位相は試料の電場や磁場の情報を保持している が、通常観察される像や回折図形はその強度のみを観測するため位相の情報は失われている。回 折波同士を干渉させることで回折波の位相差を強度として記録し、位相を再構成する試みは古く から行われており<sup>1</sup>、収束した電子線を試料上を走査してこれを行う手法を特に Ptychography<sup>2</sup>と 呼ぶ。この手法の提案自体は古く、研究は継続的に行われてきたものの、最近まであまり注目さ れることはなかった。しかしながら、最近の検出器の高速化・高感度化、PCの処理能力の向上な どによって近年、急速に実用となりつつある<sup>3</sup>。NIMSにおいても昨年、高速ピクセル型 STEM 検 出器を導入し、Ptychography を始めとした位相回復法の検討を行っている。本講演ではこれらの 取り組みの例を紹介する。

#### 2. Ptychography と高速ピクセル型 STEM 検出器

Ptychographyの実験は走査透過電子顕微鏡法 (STEM) にて行 われ、各スキャン位置での回折パターンを取得する。STEM では 電子線を収束しているため、回折図形は点状ではなく収束電子 線に含まれる様々な入射方向に対応した円盤状に広がった回 折図形となる(図1)。透過波と回折波の位相差による干渉によ って、円盤が重なった領域の強度が変化する。すなわち、位相 の情報はこの領域にエンコードされている。高速ピクセル型 STEM 検出器によって、ドリフトや外乱の影響を抑えつつ、スキ ャン点毎の回折図形を取得することで、位相の再生が可能とな る。図2は再構成された GaN[11-20]の位相像の例である。

#### 3. 今後の展開

ピクセル型 STEM 検出器によって各点から計測された円盤の重 なり部分の強度は本来一様な強度を示すはずであるが、現実に は収差の影響により強度変化を示す。これらはスキャン点毎で 共通であるため、ピクセルごとのデータを比較することでデー



02

回折図形. (GaN[11-20])



図2. GaN [11-20]の位相像

タの取得後に収差を計測、補正することができる<sup>3</sup>。講演ではこれらの現状についても報告する。

#### 参考文献

- 1) W. Hoppe, Acta Crystallogr. A 25, 495-501 (1969).
- 2) J.M. Rodenberg, ADVANCES IN IMAGING AND ELECTRON PHYSICS, VOL. 150, 87 (2008).
- 3) H. Yang, et. al., Nat. Commun. 7, 12532 (2016).

NIMS 先端計測シンポジウム 2020

# 延伸下のソフトマテリアルにおける構造変化・破壊過程の

Visualization of tensile fracture behaviors of soft materials by transmission electron microscopy 陣内浩司1 1 東北大学 多元物質科学研究所 e-mail address: hiroshi.jinnai.d4@tohoku.ac.jp

The interfacial region between inorganic nano-fillers and polymer matrix in hybrid materials (or nano-composite materials) is one of the key morphological elements to govern their mechanical properties. The morphological characterization of such interfacial region around fillers, i.e., "interphase region" for short, and its dynamical behavior under deformation has been a subject for many decades. Transmission electron microtomography (TEMT) [1] was used together with the finite element analysis to estimate the mechanical properties of a rubber-based nano-composite material [2]. The simulated stress behaviors agreed semi-quantitatively with the experimental data. The discrepancy between the experimental and simulated stress behaviors could be probably due to the validity of the constituent equations used in FEA. In order to establish the relationship between the morphology and mechanical properties with higher accuracy, it is essential to examine the nanoscale morphologies in the stretched state, preferably in 3D.

We have developed a three-dimensional (3D) tomography holder for in-situ tensile deformation for polymeric materials in transmission electron microscope (TEM) [3]. With this new holder, we can stretch both ends of (microtomed) thin sections simultaneously at the same stretching rate, and thus the drifting of field of view for TEM observations becomes minimum. This feature is particularly important especially when the specimen is highly strained. The largest strain achievable with this tensile deformation holder is, in principle, about 50 (when the initial specimen length is 20 µm). Moreover, the tensile holder allows us to tile the specimen up to 75° for tomographic reconstruction. Thus, the present holder is capable of taking 3D images of polymeric specimens under tensile deformation.

The tensile deformation tomographic holder was used to observe deformation processes of rubber composite, in which nano-scale fillers dispersed in polymeric matrix. The morphological changes in rubber composites under stretching, especially the nano-voids formation, as well as the fracture processes were directly observed at nanometer scale. The local strain distribution during the tensile experiments has been analyzed, from which the formation of nano-scale voids is discussed.

#### **ACKNOWLEDGEMENTS**

We are grateful to Dr. T. Gondo and Mr. H. Miyazaki (Mel-Build Corporation), Dr. K. Akutagawa (Bridgestone Corporation), Mr. H. Nishioka and Mr. Y. Okura (JEOL Ltd.) for help and advice for the development of tensile holder.

#### REFERENCES

- H. Jinnai et al., Macromolecules, 43(4), 1675-1688 (2010). 1.
- K. Akutagawa et al., Rubber Chem. Technol., 81(2), 182-189 (2008). 2.
- 3. T. Higuchi et al., Microscopy, 67(5), 296-300 (2018).

# ナノスケール観察

# オペランド水素顕微鏡を用いた局所拡散係数の導出

Measurement of hydrogen diffusion in metal using time-resolved electron stimulated desorption. 板倉明子<sup>1</sup>、岩澤智也<sup>1,2</sup>、村瀬義治<sup>3</sup>、青柳里果<sup>4</sup>、宮内直也<sup>1</sup>  $^{1}$ NIMS 表界面物理計測 G、 $^{2}$  筑波大学、 $^{3}$ NIMS 腐食特性評価 G、 $^{4}$  成蹊大学 e-mail itakura.akiko@nims.go.jp

#### 1. Introduction

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.我々は独自開発したオペランド水素顕微鏡 1)で水素を可視化し、構 造材料中の局所的な構造(結晶構造・結晶粒界・結晶方位など)と水素挙動の関係を解明する研究を 行っている. 顕微構造解析(Electron Backscattering Diffraction; EBSD)および主成分分析(Principal Component Analysis; PCA)により拡散挙動を分類し、拡散係数を算出したので報告する.

#### 2. Experimental set up

オペランド水素顕微鏡は、金属試料背面より水素または重水素を暴露し、試料を透過した水素 を電子遷移誘起脱離法(DIET 法)によって二次元可視化した. 試料は SUS304 鋼の母相であるオー ステナイト構造に加工転位を入れ、また熱処理することで平均 50-150μ程度の結晶粒サイズに調 整した薄板(100 µ)を用いた.以下の実験では試料温度 475 K で重水素を供給し, SEM 画像およ び同じ位置での時間ごとの水素画像を PCA 処理し、結晶粒ごとの水素拡散挙動を計測した.

#### 3. Result and Discussion

SEM 像と水素像(65 時間(520 枚)積算)を示す. SEM 像で暗く観察される転位の入った結晶粒に 比べ、明るく観察される Austenite (FCC-like)構造の結晶粒から水素が多く放出されることがわか った(Fig.1)<sup>2)</sup>. 結晶粒界や転位の主な構造である Martensite (BCC-like)構造のほうが,水素の拡散が 速いことが知られているが、65時間積算では Austenite からの放出が多くなった.

結晶毎の水素量の時間変化から、この現象を説明できる. EBSD と PCA により Austenite 結晶粒, 転位を含む結晶粒を分離し、各領域での脱離水素数をカウントしたのが Fig.2 である. Fick の法則 で fitting した結果, それぞれ 2.5×10<sup>-14</sup> m<sup>2</sup>/s, 4.6×10<sup>-13</sup> m<sup>2</sup>/s となり過去の文献値と矛盾のない値 だった<sup>2)</sup>. Austenite と思われる結晶粒では、Austenite 中の水素拡散係数と Martensite の水素拡散 係数を持つ2成分が抽出され、一方、転位を含んだ結晶粒では Martensite 中の水素拡散係数が算 出された.また、透過量(Flux)の違いは各結晶構造中の水素の溶解度を反映しており、BCC構造 は FCC 構造に比べ水素の溶解度が小さいことを、反映している. その結果、Austenite 中の水素拡 散は遅いが透過量が大きく、Martensite 中の水素拡散は早いが透過量が少さくなる<sup>3)</sup>.

1) N. Miyauchi et al., Scripta Materialia 144, 69-73 (2018). 2) T. Iwasawa et al., Vac. Surf. Sci.62, 635-640 (2019) 3) N. Miyauchi et al., Appl. Surf. Sci. (2020) 投稿中.



Fig.1 SEM picture and hydrogen map at the same position.



Fig.2 Hydrogen counts from austenitic grains (left) and dislocation included grains (right). The curve was fitted by the equation of Fick's low.

# オペランド電位計測による光電変換過程の評価: ペロブスカイト太陽電池への応用

Study of Photovoltaic Conversion Process in Perovskite Solar Cells by Operando Profiling of Electrical Potential Distribution 石田 暢之1 1 物質·材料研究機構 e-mail: ishida.nobuyuki@nims.go.jp

ペロブスカイト太陽電池は、ペロブスカイト結晶構造(ABX3)のAサイトに有機物カチオン、 Bサイトに金属カチオン(主に鉛), Xサイトにハロゲン化物アニオンを有する,いわゆる有機-無機ハイブリッド半導体材料を光吸収層として利用する新しいタイプの太陽電池である。2009年 に初めて報告がなされ<sup>1</sup>, その後, わずか数年で急速にエネルギー変換効率が向上し<sup>2,3</sup>, シリコ ン系太陽電池に迫る勢いである(現在最高値は 25.2% 4)。しかし、急速な性能向上が図られる一 方で、光電エネルギー変換過程の詳細(電子-正孔対の生成,電荷分離,電荷輸送)など,基本的 な動作原理の理解はあまり進んでいない。今後さらなる性能向上を図るには、エネルギー変換効 率の限界を決定している要因を明らかにし、物理的知見に根ざしたデバイス設計・構造制御を行 うことが重要である。太陽電池の性能は種々の電気計測により評価されることが多い。マクロな 物性評価からデバイス動作に関する多くの知見を得ることができるが、電荷分離や電荷輸送など、 光照射下での詳細なキャリアの振る舞いを考察するには不十分である。この課題を解決するため には、デバイス内部のミクロな物性情報を取得し、マクロなデバイス特性と合わせて考察するこ とが重要である。

本研究では表面電位を高い空間分解能で計測することができるケルビンプローブフォース顕微 鏡 (Kelvin probe force microscopy: KPFM)を用いて、ペロブスカイト太陽電池の評価を行った<sup>5</sup>。

光照射によって生じる内部電位の 変化を計測することで、 p-n 接合が 形成される位置や電荷分離に関す る考察を行った。解析結果から、ペ ロブスカイト太陽電池は,デバイス 構造や材料の組成によって電荷分 離位置が大きく変化することが分 かった。また、ミクロな物性情報(電 位分布) とマクロなデバイス特性 (エネルギー変換効率)を比較する ことで、今後のデバイス開発に有用 な知見が得られることを実証した。



#### 参考文献

- 1) A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, and T. Miyasaka: J. Am. Chem. Soc. 131, 6050 (2009).
- 2) M. M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T. N. Murakami, and H. J. Snaith, Science 338, 643 (2012).
- 3) M. A. Green, A. Ho-Baillie and H. J. Snaith, Nat. Photonics. 8, 506 (2014).
- 4) NREL. Efficiency chart. https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html.
- 5) M. Cai, N. Ishida et al., Joule 2, 296 (2018).



図1: (a) KPFM 計測の模式図。 (b) 暗状態および光照射下で 得られた KPFM 像とそのラインプロファイル。

04

# 白金ステップ表面における配向制御した O2 吸着反応

Quantum-state controlled O2 Adsorption on Stepped Pt Surfaces

倉橋光紀1) い物質・材料研究機構 表面物性計測グループ \* kurahashi.mitsunori@nims.go.jp

白金表面への O2 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ため、 特に平坦表面上での O2 吸着挙動は詳しく研究されてきた。一方、実触媒として使用されるナノ粒 子表面には、ステップ、キンク、欠陥等が存在し、これらの非平坦構造は通常平坦表面より高い 反応性を示す。白金平坦面でのO2吸着確率は、(111)面では0.05-0.3と低いため、非平坦構造はナ ノ粒子表面における触媒酸化反応に大きく寄与している可能性がある。しかし、白金非平坦表面 の反応特性は、関連する実験研究が平坦表面に比べて非常に少ないため、良く理解されていない。 O2分子は直線分子であるため、O2吸着確率は表面に対する入射 O2分子の配向に強く依存するが [1,2]、その実験観測を可能にする単一回転状態選別 O2分子ビームを我々は独自に開発した[1]。今 回、本技術と白金高指数面を用い、O2 吸着確率がステップ局所構造に対する O2 分子配向に依存 することを初めて見いだしたので紹介する[3]。

六極磁子と超音速分子線を組み合わせて生成した回転状態選 別 O2分子ビームを用い、Pt(533)、(553)における O2吸着確率を 測定した。(533)面、(553)面は、(111)テラスとステップが4原子 おきに周期的に並んだ構造をもつ (右図)。両者でステップにお ける原子配列が異なり、(533)ステップは正方格子、(553)ステッ プは3角格子の原子配列をとる。一方、吸着実験に用いた回転 状態選別 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。従って ステップ列に対して2通りの非等価な配置が存在し、Cy、Cz 配 置では、O2分子回転面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(右図)。本結果 は、O2分子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、吸着立体効果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。ステップ面では前駆体を経由した吸 着過程が効率的に起こる点も本実験により明らかにした。

#### 参考文献

- 1) M. Kurahashi, Prog. Surf. Sci., 91, 29 (2016).
- 2) H. Ueta and M. Kurahashi, Angew. Chem. Int. Ed., 56, 4174 (2017)
- 3) Kun Cao, Richard van Lent, Aart W. Kleyn, Mitsunori Kurahashi, and Ludo B. F. Juurlink, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 116, 13862 (2019).



図.Ptステップ表面におけ る 02吸着の配向依存性[2]

Status and Perspective of SPring-8/SACLA 矢橋 牧名<sup>1</sup> 1 理化学研究所 放射光科学研究センター yabashi@spring8.or.jp

SPring-8 は、1997 年 10 月の供用開始以来、20 年以上にわたって安定な利用運転を実施してき た。我が国を代表する大型の研究基盤施設として、利用者は延べ 20 万人を超え、57 本のビームラ インによって多様な解析基盤を提供しながら、社会のニーズに応え続けている。最近では、光源 の高輝度特性を活かした先端解析が大きく進展している。高橋幸生教授 (東北大・理研)、唯実津木 教授 (名大·理研) らのグループは、超解像顕微手法であるX線タイコグラフィと、コンベンショ ナルな XAFS 法とを組み合わせることにより、ナノ分解能で3次元の XAFS イメージングを取得 する手法を確立した。酸素吸蔵・放出ナノ粒子に適用することにより、粒子内における空間的に 不均一な酸化・還元反応の可視化に成功した<sup>1)</sup>。林雄二郎博士 (豊田中研) らのグループは、高エ ネルギーの放射光を用いた走査型3次元X線回折顕微鏡法(3DXRD)を開発した。鉄鋼材料を引 っ張り変形させながら粒内の3次元応力分布を非破壊で計測したところ、局所的に極めて高い応 力が発生していることをはじめて解明した<sup>2)</sup>。

X線自由電子レーザー施設 SACLA は、2012年3月に共用運転を開始し、最先端のサイエンス の開拓に貢献している。沈建仁教授(岡山大)らのグループは、光合成の初期反応過程をつかさど る光化学系Ⅱ複合体が、光を受けて水分子を分解する動的過程を、原子分解能で解明してきた<sup>3)</sup>。 一方で、産業への展開に関しては、施設側で「SACLA 産業利用推進プログラム」を立ち上げて 産業界のニーズを把握しながら利用環境整備を行なってきた。最近では、米村光治博士(日本製 鉄) らのグループが、超急速加熱過程下 (加熱レート: 10000K/秒) における鉄鋼材料(マルテンサ イト組織)の転位の動きの定量的な観測に成功した4。

以下、今後の展望をまとめる。2018 年度に、文部科学省による SPring-8/SACLA の中間評価 (5 年毎)が実施された。特に、成熟期を迎えた SPring-8 が、国内外の動向を踏まえながら次の 20 年 に向かってどのような取り組みを行なうべきか議論がなされた。諸外国では、マルチベンドアク ロマット(MBA)技術に基づいた超低エミッタンスリングが、2020 年の ESRF のアップグレード (ESRF-EBS)を皮切りに続々と実現されていく。また、我が国では、仙台にて 3GeV 放射光施設 の建設がはじまり、2023 年から運用が開始される。このような中で、SPring-8 は、施設全体の高 度化計画 -SPring-8-II 計画- を見据えながら、具体的なステップを踏んでいく必要がある。施 設側の重点項目として、(1) 高輝度硬 X 線の先端利用。特に、30 keV 以上の高エネルギーX 線を利 用し、工業製品においても外部の「殻」を剥かないそのままの状態で内部をナノ観察(2)ビームラ インの再編・高度化 (3)大規模データの活用 (4)サステナブルな大型基盤施設の実現、に取り組ん でいる。利用のニーズを見据えながら、大型研究基盤施設のモデルを構築していきたい。

#### 参考文献

- 1) M. Hirose et al, Commun. Chem. 2, 50 (2019) and references therein.
- 2) Y. Hayashi et al., Science 366, 1492 (2019)
- 3) M. Suga et al., Science 366, 334 (2019) and references therein.
- 4) K. Yonemura et al., Scientific Reports 9, 11241 (2019)

# SPring-8/SACLA の現状と展望

**S4** 

#### NIMS 先端計測シンポジウム 2020

# 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

Neutron diffraction experiments under high pressure condition for multiferroic materials 寺田曲樹 <sup>1</sup> NIMS 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では、物質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 開発を行ない、フランス ILL において 5.1 GPa までの中性子3次元偏極解析実験に、 初めて成功した。

# この実験により、図1に示したように、 マルチフェロイクス物質 CuFeO2は、コリニ アスピン状態では、強誘電性を示さないが、 圧力によって初めて螺旋磁気構造が誘起さ れ、同時に強誘電性を示す複数の磁気相 が現れることが明らかになった。[3] また、図1 高圧力下中性子3次元偏極解析実験によって 最近、圧力誘起巨大電気分極を示す DyMnO3 に対しても同様の実験を行い、 磁気構造解析に成功した。

#### 参考文献

[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).

パルス中性子利用による先端的中性子偏極度解析と

物質のダイナミクス

Advanced Neutron Polarimetry Utilizing Pulsed Neutrons and Dynamics in Materials 横尾折也 1,2 1 高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 <sup>2</sup> J-PARC センター 物質生命科学ディビジョン tetsuva.vokoo@kek.jp

Neutron polarimetry is known as a unique technique to observe the different scattering processes separately. Indeed, the interests of neutron spin polarization have been raised in the early 1940's right after the discovery of neutrons in 1932 by Chadwick. In 1950, the magnetic form factors of metallic cobalt (face centered cubic) in addition to iron and nickel using polarized neutron beam were reported. These kinds of studies are essentially crucial for the knowledge of an angular dependence or anisotropic feature of the magnetic scattering in the transition elements. After 1960's polarized neutron technique has been applied to the field of material science to observe the neutron signals from magnetic and non-magnetic scattering separately. Thus, the polarization technique on neutron scattering has been established for a reactor-based neutron source. On the other hand, the other neutron source, namely, accelerator-based neutron source became main stream in recent high power (high flux) neutron beam age. The accelerator-based neutron can be used absolutely different way comparing to the reactor-based. In the pulse neutron experiments, it utilizes Time-of-Flight (TOF) method, and energy dispersive diffraction technique. Polarization analysis with the TOF method is also quite different manner from the reactor experiment. Now, the state-of-the-art instruments (particularly the spectrometers for inelastic scattering measurements) are about to be built in the world neutron leading facilities.

POLANO is one of such spectrometers with a polarization analysis capability in the Materials and Life Science Experimental Facility (MLF), J-PARC. After several years spending for designing, manufacturing and construction of the spectrometer, we finally commenced the beam commissioning and a part of user program with unpolarized neutron beam condition [1-3]. The principal concept of POLANO is to achieve higher energy polarization analysis of inelastic scattering beyond a reactor-based neutron source. We target the energy range (transfer energy) over  $\Delta E = 40$  meV with using a spin exchange optical pumping (SEOP) technique for a polarizer and bender supermirror as an analyzer (phase I). In the second phase, we focus on much higher energy experiments (0 meV  $\leq \Delta E \leq 100$  meV) with a wide solid angle SEOP/MEOP analyzer. In the field of recent material science, the degrees of freedom are intricately entangled to show the complex phenomena in functional materials and strongly correlated electron systems. It is, therefore, indispensable for investigating each degree of freedom separately to deeply understand the nature of physics.

#### 参考文献

- 1) T. Yokoo et. al., EPJ Web of Conferences, 83, 03018 (2015).
- 2) T. Yokoo et. al., Journal of Physics Conf. Series, 502, 012046 (2014).
- 3) H. Seto et. al., Biochimica et Biophysica Acta, 1861, 3651 (2017).



決定した、マルチフェロイクス CuFeO2の圧力温度 相図。[3]

埋もれた薄膜界面の多面的な量子ビーム計測

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@yuhgiri.nims.go.jp

薄膜・多層膜の機能は、その層構造、界面構造に左右されることが多く、そのため薄膜の構 造を調べるための技術開発は活発に行われてきている。表面に露出していない、埋もれた構 造ゆえの困難さはあるが、限られたスケールでの静的な構造をとらえることはできるように なってきた。今後は、部分と全体、さらにその時間的な変化をひとまとめにして理解しよう とするような計測技術が求められるのではないだろうか。本講演では、X線・中性子反射率 法とその周辺技術を中心として、これまでの進歩を振り返りつつ、今後の展望を述べる。



図 埋もれた薄膜界面の構造計測手法の多面的な展開

機能をよりよく理解するために、部分と全体、さらにその時間的な変化をひとまとめにして理 解しようとするような構造研究が求められるのではないだろうか

#### 参考

[1] 桜井健次編、「新版 X線反射率法入門」(講談社 2018). https://www.amazon.co.jp/gp/product/4061532960/ [2] K. Sakurai et al., Scientific Reports, 9, 571 (2019). https://www.nature.com/articles/s41598-018-37094-52) [3] Y. Liu and K. Sakurai, Langmuir, 34, 11272-11280 (2018). [4] J. Jiang, K. Hirano, and K. Sakurai, J. Appl. Crystallogr. 50 (2017). https://doi.org/10.1107/S160057671700509X [5] J. Jiang, K. Hirano, and K. Sakurai, J. Appl. Phys. 120, 115301 (2016). http://dx.doi.org/10.1063/1.4962311 [6] 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

# ポスター発表 Poster Presentation

# P1~P54

07

# 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

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

<sup>1</sup>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

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

量子ビームによる世界最先端のオペランド計測方位と時空間マルチスケール解析法の確立を目 指し、今年度は、中性子計測では偏極中性子高圧環境のナノ構造計測法の達成を目指した。X 線 計測ではこれまでの解析法を超高温融体等に材料展開するとともに高速時分割時回折測定や動的 状態での電子状態と構造の同時計測を開発すること。 蛍光 X 線イメージングでは微量成分検出、 薄膜内部可視化の機能拡張を開発すること。レーザー計測ではエネルギー・環境関連材料等に展 開すること。を目標に実施してきた。

これらの目標に対し、中性子計測では3次元偏極解析実験を完全非磁性ハイブリッドアンビル セルで 5.1 GPa までの圧力下で成功させた (図 1)。X 線計測では、超高温融体等に材料展開でき、 時分割時回折測定も構築し、合金ナノ粒子、ナノ構造体の構造や電子状態、GaN 半導体の局所格 子面の形状を明らかにした(図2)。蛍光X線イメージングでは、微量物質を画像化するイメージ ング、また多層膜内の特定層および特定界面に局在する元素を選択的に画像化するイメージング に成功した。レーザー計測では、エネルギー・環境材料研究拠点における実材料に発展させ、有 機材料評価に展開し性能向上に成功した。



図1 (左)マルチフェロイクス材料 DyMnO3 の中性子偏極 率の実験値と計算値の比較。(右) 高圧力相の磁 気構诰。



Mg ドープによる格子面の局所 形状変化の可視化

NIMS 先端計測シンポジウム 2020

# 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 magnetic 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 **顧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。** 

#### 2. 本年度の研究・開発

NMR 技術開発では、NIMS-JEOL 計測技 術ラボ等との連携により、電池等各種材料 の高温環境での構造解析を実現するための ワイドボア用高温 NMR プローブの開発を 進め、プロトタイプにおいて高温での動作 を確認した。現在、実際の測定試料を用いた 計測を進めている。また、NMR 分析応用で は、昨年に引き続き、化学 MOP や企業連携 等の枠組みにより、セメント、電池材料、高 分子材料、半導体材料などの分析を行い、各 材料の課題解決に貢献した。



強磁場光物性では、今年度の達成目標で あった計測周波数域の拡張を行うととも に、窒化ガリウムデバイスなど先端半導体 材料に展開し、キャリアの輸送特性や散乱 特性に関する評価を行った。

生装置。

#### 3. まとめ

今年度予定していた強磁場光物性計測に必要な測定範囲の拡張が順調に進み、先端半導体材料 などの評価への適用が着実に進んでいる。また、高温用を含む各種固体 NMR プローブ開発も順 調に進捗している。

#### 謝辞

本研究は、技術開発・共用部門低温応用ステーション及び NMR ステーションの協力のもとに 実施した。また、成果の一部はNIMS-JEOL 計測技術ラボとの連携によって得られたものである。

図1桜地区に設置されている NMR 及び強磁場発

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

木本浩司1

<sup>1</sup> 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。先端計測手法群のうち電子顕微鏡サブテーマでは、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。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

走
査透過電子顕微鏡(STEM)を用いて、回折図形あるいは多分割検出器を使って多次元データを 解析する試みは著者らが最初に原子分解能観察の報告を行ったが [1],近年急速に実用化が進ん でおり、より高度なデータ解析が求められている(三石, CRETU)。環境制御できる NIMS オリジナ ルの試料ホルダーは触媒の安定性評価の解明に結びついている (橋本)。EELS のエネルギー分解 能はモノクロメーターによりフォノンを計測する 12meV まで向上した(吉川)。スピントロニクス 分野で研究が進む磁気スキルミオンの解析にはローレンツ顕微鏡法が非常に有効である(長井)。 そのほか、電子線励起過程を材料創生に利用する試み(三井、石川)や非晶質(鈴木)あるいは 磁気冷凍材料(田中)の構造解析を進めている。

3. 先端的電子顕微鏡手法の材料展開および計測インフォマティクスとの連携

NIMS が開発してきた定量 STEM 像による結晶構造解析[2]や原子位置同定[3]は、本年度も様々 な材料に展開した。新材料(BaIrSi<sub>2</sub>[4](図 1), CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>[5])や触媒関連材料(CdS/CuS[6], Rb<sub>2</sub>NdNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>N[7])に適用した。Ta ドープした TiO<sub>2</sub> 微粒子の計測[8]では、Ta 単原子の検出と結晶サ イトの同定を試みた[8] (図2)。TEM における計測インフォマティクスの研究では、サブテーマ 2およびデータプラットフォームセンターと連携しており、XRDや XPS, AES 等と共通システム上 に電子顕微鏡法の計測結果 (STEM, TEM, EELS, TED) をデータベース化できる準備を整えた[9]。 参考文献

1) Kimoto and Ishizuka, Ultramicroscopy 111 (2011) 1111.

2) 木本浩司,日本結晶学会誌 61 (2019)15-22.

3) 木本浩司, 顕微鏡, 54 (2019) 3-7.

4) Isobe et al. PRB 99 (2019) 054514.

5) Ishida et al. NPJ Quant.Mat.4 (2019) 27.

6) Lian et al. JACS 141(2019) 2446.

7) Wakayama et al. Inorg. Chem. 58 (2019) 6161.

8) Nishioka et al. Sustainable Energy Fuels 9 (2019) 2337.

9) M. Suzuki et al. JVAST A, accepted (2020).

謝辞 ご協力頂いた次の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, 益子剛明, 鈴木統子, 平野香織,石塚和夫,倉嶋敬次,長井拓郎, CRETU Ovidiu, 吉川純, 鈴木芳治, 林克郎·前田和彦·(新学術領域), 鈴木 峰晴,大橋直樹(元素戦略)。



図1 BaIrSi2の構造解析[4]。



図2 Ta dopeTiO2観察結果[8]。 Ti サイトにあると考えられる Ta 原子列を ADF 像で可視化。

NIMS 先端計測シンポジウム 2020

# 表層化学状態計測における情報分離技術の開発

Development of Computer-aided Depth-resolved Surface Chemical Analysis Techniques 增田卓也<sup>1</sup> <sup>1</sup>物質・材料研究機構 先端材料解析研究拠点 表面化学分析グループ

masuda.takuya@nims.go.jp

#### 1. 目的

P3

表層領域は原子層から数十umまでの5桁のレンジ差がある物質空間であるため、X線・電子・ イオンをプローブとした表層領域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・材料の機能発現機構を解明するには、それら重畳した計測情報のための高度な 分離解析技術が必要である。深さレンジ毎に静的ならびに動的な化学状態情報に対し、データ科 学あるいはインフォマティクスを利用した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、計測・解析の高速化を行う。

2. 実施体制

先端材料解析研究拠点 表面化学分析グループ: 増田卓也、石岡邦江、永村直佳 統合型材料開発・情報基盤部門材料データ解析グループ:吉川英樹、Da Bo 統合型材料開発・情報基盤部門 材料データ科学グループ:山崎裕一

#### 3. 2019 年度の目標および達成状況

エネルギー関連材料に共通の in situ・オペランド計測のための環境場制御システムを構築し、独 in situ・オペランド計測のための環境場制御システムの構築に重点化し、計測システムの構築を

自に開発した計測技術およびデータ収集・解析アルゴリズムと組み合わせて、実材料を対象とし た表層計測情報の分離技術を確立し、マテリアルズ・インフォマティクスとの融合を目標とした。 前倒して行った結果、実験室で利用される汎用装置に独自の改造を施し、X 線光電子分光法によ る薄膜型の全固体電池材料へのリチウム脱挿入過程の観察に成功したほか、マテリアルズ・イン フォマティクスとの融合について着実な成果を上げている。こうした計測・データ科学技術を基 盤に電池材料に関する新しい企業共同研究を開始するなど、企業との積極的な連携を図っている。

詳細な成果については、それぞれのポスターにおいて報告する。

- ▶ 増田卓也「リチウムイオン電池材料のナノ力学特性マッピング」
- ▶ 永村直佳「機械学習による光電子スペクトルのハイスループットピークシフト検出」
- 石岡邦江「埋もれた界面物性評価のための超高速分光技術3) A
- > B. Da, et al., "Data-driven spectral analysis method in electron-beam based techniques"
- B. Da, et al., "A universal method to determine the material-parameter-dependent empirical formula 2 for a given experimental data"
- spectrum"
- 4 山崎裕一「共鳴X線散乱によるトポロジカル磁気構造の観測」
- 4

B. Da, et al., "Extract electron inelastic mean free path from the background region of Auger electron

吉川英樹「X線光電子分光におけるスパースモデリングの自動化と化学分析への応用」

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

#### 1. はじめに

先端計測プロジェクトサブテーマ1では、先進材料の機能発現の鍵を握る最表面物理化学現象 を多様な環境下、原子レベル空間分解能で評価するためのオペランド表面敏感計測技術を開発し、 材料研究に応用展開することを目指している。平成31年度は、電池材料の電位分布および構造材 料中での水素透過等に関するオペランド計測、状態選別分子ビームによる触媒材料表面の反応特 性評価、低温強磁場下における原子層超伝導体評価などのコア技術の高度化と利用、データ科学 を活用した解析技術、応力印加 STM の開発を進めた。成果の詳細は口頭講演(O3-O5)、ポスター 講演(P33-43)に示されるが、概要は以下の通りである。

#### 2. 平成31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全固体リチウムイオン電池評 価に応用し、充放電操作中における複合正極中の電位分布変化のオペランド観察を実現した[1,04]。 水素ガス供給下、透過水素をマッピングするオペランド水素顕微鏡により、単一結晶粒の水素拡 散係数の決定に成功した[2,O3]。

#### (2)状態選別分子ビームによる触媒表面評価

白金高指数面と NIMS 独自技術である単一回転状態選別 O2 分子ビームを用い、Pt 触媒表面ステ ップにおける O2 吸着確率の分子配向依存性を初めて観測した[3,O5]。また3軸配向分解した O2 吸着確率決定方法を確立した[4]。

#### (3)低温強磁場下における原子層超伝導体評価

磁性フタロシアニン分子吸着がインジウム原子層の超伝導特性に与える影響を計測し、分子磁 性が超伝導に与える影響を明らかにした[5]。

#### (4)データ科学の計測への応用

データベースの全データを客観・高速解析する技術を開発し、X線回折データ解析に応用した。 スペクトルライブラリを用いた非負線形回帰により、成分比を決定する方法を確立した[6]。機械 学習を援用した AFM によるガン細胞診断技術の開発を進めた[P40]。

#### 参考文献

- 1) Masuda, Ishida et al. Comm. Chem., 2, 140 (2019).
- 2) Iwasawa et al., 表面と真空, 62, 635 (2019).
- 3) Cao, Kurahashi, Juurlink et al.,
- Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 116, 13862 (2019).
- 4) M. Kurahashi, J. Chem. Phys., 151, 084702 (2019).
- 5) Uchihashi, Yoshizawa et al., Mol. Syst. Des. Eng. 4, 511 (2019).
- 6) 石井他、日本結晶学会誌 (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 2020

Elongation of Embedded Nanoparticles Induced by MeV C60 Cluster Ion Irradiation 雨倉宏 物質·材料研究機構

amekura.hiroshi@nims.go.jp

#### 1. はじめに

P5

イオンビーム照射により固体中に打ち込まれた高エネルギーイオンは、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。この過程は核的損失と電子的損失の2つが知られており、 イオンのエネルギーを1MeVを超えて上げていくと、核的損失の断面積は減少に転じ、代わりに 電子的損失が支配的となる。固体に打ち込まれたイオンは固体の構成原子とはあまり衝突しなく なり、むしろ専ら固体の電子系を励起する。このように核的損失が電子的損失に比べて無視でき る高エネルギー重イオンは「高速重イオン」と呼ばれ、通常数十 MeV 以上のエネルギーを持つ。 つまり「高速重イオン」は低エネルギーの重イオンとは"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。

我々が注目している現象は、酸化物絶縁体中などに分散させた球形の金属ナノ粒子に対して高 速重イオン照射を行うと、ビームと同方向にナノ粒子が伸び、楕円形そして最終的にはナノロッ ドに変形する現象である。全てのナノ粒子は同じ方向に伸びるため、マクロに非等方的な応答が 期待できる。

#### 2. 高速重イオンの問題点とクラスターイオンによる代替可能性

以上のように従来の低エネルギーイオン照射とは質的に異なる新たなる材料処理が期待できる 高速重イオン照射ではあるが、数十 MeV を超える加速エネルギーが必要であり、実現できる加速 器施設が国内でも数ヶ所以下と非常に限定されてしまう点が問題である。我々が今回注目したの は、数 MeV の C60 クラスターイオンを用いれば、数百 MeV の高速重イオンとほぼ同じ値の電子 的エネルギー損失が得られるという計算結果である。つまり 1/100 の加速エネルギーで高速重イ オンと同じ効果が得られる可能性がある。また、数 MeV であれば利用できる加速器の数は大幅に 増え、汎用技術と成り得る。

#### 3. 実験的実証

電子的エネルギー損失に関しては、数百 MeV の高速重イオンと数 MeV の C60 イオ ンでほぼ同じ値が得られるが、その他のパラメータはだいぶ異なるので、果たして C60 イオン照射でナノ粒子の楕円化が起こるかどうかは自明ではない。そこで我々は、量 研機構高崎の大電流 C60イオン源と3 MV タンデム加速器を用いて、シリカガラス中 に分散させた Au および Zn ナノ粒子に対して、エネルギー2~6 MeV の C60 イオン照射 を実施し、透過電子顕微鏡観察と偏光直線二色性分光によりナノ粒子の楕円化を確認 した[1]。C60イオン照射でもナノ粒子の楕円化が起こることを実証した。

#### 参考文献

1) H. Amekura, et al., Scientific Reports 9, 14980 (2019).

## MeV C<sub>60</sub>クラスターイオン照射による

## 埋め込まれたナノ粒子の楕円変形

Broadband Plasmon Resonance Enhanced Third-Order Optical Nonlinearity in Refractory TiN Nanostructures R Sato<sup>1</sup>, S Ishii<sup>1</sup>, T Nagao<sup>1</sup>, M Naito<sup>1</sup> and Y Takeda<sup>1,2</sup> <sup>1</sup> National Institute for Materials Science, <sup>2</sup> University of Tsukuba SATO.Rodrigo@nims.go.jp

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

The nonlinear optical properties of the TiN nanoparticles [3,4] 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) Complex permittivity and b) third-order susceptibility of the TiN nanoparticles embedded in PVA.

#### 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).

Nakao.hidenobu@nims.go.jp 乳酸菌は食品の発酵に利用されており、長期保存、食感、栄養価の向上などの付加価値を食品 に与えている。それらの付加価値には、乳酸菌が菌体外に産生する細胞外多糖 (exopolysaccharide; EPS) が大きな役割をはたしている。また近年は、EPS が免疫系を活性化する効果が報告されてお り、このような EPS を産生する乳酸菌を用いて作られたヨーグルトを食べる事で、インフルエン ザウィルスへの抵抗力が強まる事が明らかとなっている。長い食の歴史の中で安全性が保証され ている乳酸菌の産生する EPS は危惧される副作用も少なく、EPS の生理活性の解明や利用は今後 ますます重要となる。一般的に EPS の検出や同定はクロマトグラフィや質量分析などにより行わ れるが、サンプル中より菌体と夾雑物を除去し、様々な化学処理により EPS を分離・精製する必 要があり、煩雑さと多くの時間を必要とする。もし乳酸菌を除去せずに、乳酸菌1菌体から EPS が排出している様子を直接可視化し、その化学情報をリアルタイムに得る事ができれば、迅速な EPS 検出とその同定はもちろんの事、形態学的な観点との関連性も明らかにできる。

ヨーグルト中の乳酸菌が産生する細胞外多糖の直接可視化

Direct imaging of expolysaccharides produced by lactic acid bacteria in commercially

中尾秀信1

<sup>1</sup> 物質·材料研究機構

prepared yogurt

本研究は EPS と選択的に結合する金属ナ ノ粒子を調製し、その局在プラズモン共鳴を 利用することで、1 菌体レベルで乳酸菌が産 生する EPS をコントラスト良く観察できる ようにする。表面をクエン酸(負電荷)で保 護された金ナノ粒子は、セルロースなど多糖 の鎖上に沿った多点水素結合を介して結合 できる。したがってこの金ナノ粒子は EPS 鎖 にも結合でき、EPS 鎖に沿った金ナノ粒子の 凝集が起こり、金ナノ粒子の局在プラズモン 共鳴ピークは長波長側にシフトする。乳酸菌 をはじめとする一般的な微生物はマイナス チャージに帯電しているため、負電荷を持っ た金ナノ粒子は菌自体に結合せず、乳酸菌が 共存する状態で、EPS への金ナノ粒子の選択 的結合は可能である。また金属ナノ粒子凝集 による強い散乱光は暗視野顕微鏡による乳 酸菌産生 EPS を直接可視化する事を可能に する (図1)。この事により原子間力顕微鏡や



図1乳酸菌より排出された EPS に結合した金ナノ粒子 凝集体の暗視野顕微鏡像

走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いなくとも、形態学的な EPS 産生を計測できる。

19

#### NIMS 先端計測シンポジウム 2020

Functionalize third-order nonlinearity in visible region Boyi ZHANG<sup>1,2</sup>, Rodrigo SATO<sup>1</sup>, Yoshihiko TAKEDA<sup>1,2</sup> <sup>1</sup>National Institute for Materials Science, <sup>2</sup>University of Tsukuba ZHANG.Boyi@nims.go.jp

Abstract: Complex shaped plasmonic nanoparticles provide a promising route to achieve control of their optical properties at the nanoscale. However, little is known about the effects of geometrical parameters to the optical nonlinearities and underlying mechanisms of the plasmon modes. Here, we obtained the  $\chi^{(3)}$  of Au with different shapes featuring a narrow plasmon resonance that is tunable in the visible and near-IR regions.

#### 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. Results and discussion

Au nanoparticles (spherical particles, plates, bipyramids) were embedded in PVA matrix by spin coating. 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.

Figure. 1 shows the obtained  $\chi^{(3)}$  of the PVA composite embedded with different Au nanoparticles (spheres, triangular nanoplates and nanobipyramids, respectively). Shown in the figure, the complex dispersion of  $\chi^{(3)}$  is crucially influenced by the geometry. Compared with spherical nanoparticles, by manipulating shapes,  $\chi^{(3)}$  can be tuned to near-IR region while keeping a sharp dispersion at LSPR. Real and imaginary components of  $\chi^{(3)}$  exhibit a strong wavelength-dependence resulting from the interaction of interband transitions and LSPR. For nanobipyramids, two polarization modes were observed, corresponding to the transvers mode and longitudinal mode, respectively. In particular, the maximum amplitude of real (imaginary) component shows a significant shift towards longer (shorter) wavelength compared with linear LSPR. This result indicates the importance of the dispersion of the quantity  $\chi^{(3)}$  to optimize the nonlinear absorption or refraction properties at a desired wavelength.



Figure 1. Spectral dependence of third-order susceptibility of Au nanoparticles with different geometries.

crystal slabs

A. Begum<sup>1,2</sup>, Y. Yao<sup>3</sup>, Y. Takeda<sup>1,2</sup>, K. Sakoda<sup>3</sup> <sup>1</sup>Center for Green Research on Energy and Environmental Materials, NIMS, <sup>2</sup>University of Tsukuba, <sup>3</sup>Research Center for Functional Materials, NIMS Japan AFSHAN.Begum@nims.go.jp

For application of the spatial separation of high-fidelity entangled photon pairs generated by the cascade emission from bi-excitons of symmetric quantum dots, the air-bridge structure is not available. We look for non-air-bridge structures with large quality factors by numerically examining them using the finite element method. Chiral waveguides in topological photonic crystals were proposed recently [1], for other purposes in air-bridge structures, which were fabricated and the one-way propagation of chiral waves were successfully demonstrated [2].

The non-airbridge structure had been studied and disregarded for low quality factors owing to high diffraction losses. We first confine the wave to device laver by reducing effective index of secondary layer, then  $1.28 \times 10^{1}$ work on achieving topologically protected waveguide  $1.26 \times 10^{1}$ modes. Figure 1 shows achieving the topological behavior (HZ)  $1.24 \times 10^{1}$ by inversion of dipole E<sub>1</sub>(p-like field distribution, orange  $1.22 \times 10^{1}$ line) & quadrupole E2 (d-like, blue line) symmetry modes,  $1.2 \times 10^{1}$ upon varying the position of air-holes in a hexad of photonic crystals. The waveguide is created at the edge of 1.18 x 10 combination of two types of Photonic crystals 1.16 x 1 2.9 3.2 2.8 3 3.1 33 27 (differentiated by a/R ratio), selected to have maximum possible bandgap (a is lattice constant of Photonic crystal Figure 1. Inversion of E1 & E2 symmetry upon R is position of air hole from center of the hexad). varying the air-hole distance.

Waveguide modes in non-airbridge structures are seen to attain a quality factor of about 1000. Upon comparison with fabricated air-bridge structures in GaAs by other groups [2], it is possible to realize the topological edge modes in non-airbridge structures as well. With this, a new window opens to remove the dependence on sensitive air-bridge structures.

#### **References:**

- 1. L.-H. Wu & X. Hu, PRL 114, 223901 (2015).
- 2. S. Barik et al., Science 359, 666 (2018).
- 3. T. Kuroda et al., PRB 88, 041306 (2013).

# The Quality factor of Chiral waveguides in topological asymmetric photonic



J. S. Pradana<sup>1,2</sup>, Y. Takeda<sup>1,2</sup> <sup>1</sup>Center for Green Research on Energy and Environmental Materials, NIMS, <sup>2</sup>Garduate School of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba PRADANA.JaluSetiya@nims.go.jp

Nonlinear optical (NLO) material provides ultrafast switching which becomes promising material for replacing electronic switches. However, the nonlinearity of material is extremely low, hence the enhancement is necessary. Local field enhancement from nano-photonics material has been proven to be able to increase the nonlinearity 1,000 times higher at the resonant frequency.[1] All-optical switching (AOS) requires low linear absorption and high nonlinear susceptibility [2] while symmetric resonance from spherical nanoparticles cannot fulfill this condition due to its high linear absorption at the resonant frequency. In this study, the asymmetric resonances from silver triangle nanoplates (Ag TNPs) is evaluated in order to control the nonlinearity of material.

The optical linearity of the samples is characterized by UV-visible spectroscopy. Then numerical calculation by using a discrete dipole approximation (DDA) method was performed to analyze the experimental spectra of silver nanoplates and examine the distribution of the near electric field of silver nanoplates at the multipole resonant frequencies.

The optical nonlinearity of the sample was evaluated by using pump-and-probe spectroscopy as shown in Figure 1. The beam source (800 nm,





1 kHz) was split into two beams namely probe and pump light. The transient transmission spectra of the sample were collected by varying the delay time.



Figure 2. (a) UV-visible extinction spectrum of Ag TNPs and (b) Transient transmission spectrum of Ag TNPs

enhances positive nonlinearities while the quadrupole enhances the negative nonlinearities of the material. Moreover, the peak of nonlinearity from dipole resonance is shifted from the resonance wavelength which probably caused by retardation effect and asymmetrical dipole resonance.

#### References

[1] Sato, R. et al., Phys. Rev. B 90 (2014): 125417 [2] Mateos, L. et. al., Optics express 28 (2012): 29940-29948 Figure 2 (a) shows the extinction spectra of the sample which indicates that Ag TNPs have four resonant peaks that correspond to out-of-plane quadrupole, out-of-plane dipole, inplane quadrupole, and in-plane dipole.

P11

This is proven by analyzing the distribution of near electric field at the multipole resonant frequencies. The optical nonlinearity of Ag TNPs is

exhibited by transient transmission spectra in Figure 2 (b). The spectra show that the dipole resonance

#### NIMS 先端計測シンポジウム 2020

# 6量体をベースにしたホールデン物質 K<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>の磁気構造

A possible magnetic structure of the hexamer-based Haldane compound K<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> Masashi Hase<sup>1</sup>, Kirrily C. Rule<sup>2</sup>, James R. Hester<sup>2</sup>, Jaime A. Fernandez-Baca<sup>3</sup>, Takatsugu Masuda<sup>4</sup>, Yukari Matsuo<sup>5</sup> <sup>1</sup> NIMS, <sup>2</sup> ANSTO, <sup>3</sup> ORNL, <sup>4</sup> ISSP, Univ. Tokyo, <sup>5</sup> Hosei Univ. HASE.Masashi@nims.go.jp

#### 1. イントロダクション

K<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>では、Cu<sup>2+</sup>イオンがスピン 1/2 を持ち、6 個のスピンが6 量体を形成し、6 量体が 1次元的に並んだスピン系が形成されていると考えられた<sup>1)</sup>。中性子非弾性散乱実験の結果から、 各6量体は実効的にスピン1を持つことが確認された<sup>2)</sup>。よって、新しいタイプのホールデン系 が実現し、全体の基底状態が非磁性になっていると報告された<sup>1)</sup>。しかしながら、磁気励起、比 熱、磁化の温度依存性から、我々は低温で磁気秩序が発現している可能性があると考えた。そこ で、低温での粉末中性子回折実験を行った。

#### 2. 実験方法

豪 ANSTO の冷中性子分光器 SIKA と米 ORNL の冷中性子分光器 CTAX を用いて、K2Cu3O(SO4)3 の粉末中性子回折実験を行った。FullProfを使って、リートベルド解析を行い、磁気構造を決めた。

#### 3. 結果と考察

磁化の温度依存性から、反強磁性転移温度 TNを 3.1 K と決めた。図 1(a)に 1.7 と 5 K の粉末中 性子回折パターンの差を示す 3)。幾つかの磁気反射を観測した。磁気フラストレーションと自発 磁化が無いことと、6 量体内の交換相互作用の符号が分かっているので、これらも参考にして、 結晶構造(空間群は単斜晶 C2/c (No. 15))と磁気構造の単位胞は同じで、磁気空間群は C2/c であ ると決めた。図 1(b)に磁気構造を示す。3 種類ある Cu サイトの内、Cu1 と Cu2 が磁気モーメント を持ち、その向きはa方向にほぼ平行である。

#### 参考文献

1) M. Fujihala et al., Phys. Rev. Lett. 120, 077201 (2018).

2) A. Furrer et al., Phys. Rev. B 98, 180410(R) (2018).

3) M. Hase et al., J. Phys. Soc. Jpn. 88, 094708 (2019).



果。(b) K<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.の磁気構造。青線は6量体内の短いCu-Cu対。

図1(a) 1.7 と5Kの粉末中性子回折パターンの差(赤丸)。青線はリートベルド解析の結

# ネオジム磁石のスピンダイナミクス

# Spin dynamics in Nd 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

ネオジム磁石は高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範囲で商用に利用さ れている[1]。しかし、この保磁力機構は依然として 未解明の部分が多く、機構解明が急がれている。こ れまで永久磁石の理論、計算による研究は連続体の 粗視化モデル (マイクロマグネティクス計算) で行 われてきた。我々は、原子論に基づくモデル化と統 計物理的手法を用いることにより、従来の方法論で は困難な保磁力の微視的機構の解明をめざしている。 その一連の研究において、Nd 磁石 (Nd2Fe14B)の 強磁性共鳴周波数に非自明な温度依存性を発見した。

#### 2. 原子論的モデル化および方法論

主として第一原理計から得たミクロな磁性パラメ ータを用いて原子論的モデル化を行った。図1はネ オジム磁石の磁化過程であり、この系に特徴的なス ピン再配列転移(T=150K付近)が理論計算で再現 されている。ここで磁化ダイナミクスの基礎方程式 (LLG 方程式)に温度効果を取り込んだ方法論 (Stochastic LLG 法) [2]を用いた。ちなみに、この ような熱揺らぎの取り込みによる解析はマイクロマ グネティクス計算ではできない。スピンの power spectrum を計算することで強磁性共鳴周波数を求 めた。

#### 3. 強磁性共鳴周波数の非自明な温度依存性

高温からの温度降下で強磁性共鳴周波数が増加する。通常の一軸異方性のある磁性体では、そ のまま低温に向かって更に増加していく。ところが、ネオジム磁石ではT=150K付近、すなわち 磁気再配列転移温度付近で急激な強磁性共鳴周波数の減少が起こり、転移温度以下では極めて小 さな値になる。我々は、この劇的な変化の機構を理論的に明らかにし、この現象がネオジム磁石 のみの現象ではなく、磁気異方性項が原因で磁気再配列転移が起こる系に普遍的に起こる現象で あることも明らかにした[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 and S. Miyashita, Phys. Rev. B 100, 020403(R) (2019).



P13

図1 Nd磁石の磁化過程。150K付近で磁 気再配列転移が起こる。



図2 強磁性共鳴周波数の温度依存性。

#### NIMS 先端計測シンポジウム 2020 P14 Advanced investigation of surface and interface properties by using hard Xray photoemission spectroscopy

Ibrahima Gueye<sup>1,2</sup>, Anli Yang<sup>1</sup>, L. S. R. Kumara<sup>1</sup>, Okkyun Seo<sup>1,2</sup>, Yanna Chen<sup>1,2</sup>, Jaemyung Kim<sup>1,2</sup>, Satoshi Hiroi<sup>1,2</sup>, Kohei Kusada<sup>3</sup>, Hiroshi Kitagawa<sup>3</sup>, Osami Sakata<sup>1,2,4</sup>

Synchrotron X-ray Group, Research Center for Advanced Measurement and Characterization, National Institute for Materials Science (NIMS), 1-1-1 Kouto, Sayo, Hyogo 679-5148, Japan.

<sup>2</sup>Synchrotron X-ray Station at SPring-8, Research Network and Facility Services Division, NIMS, 1-1-1 Kouto, Sayo, Hyogo 679-5148, Japan. <sup>3</sup>Division of Chemistry, Graduate School of Science, Kyoto University, Kitashirakawa Oiwake-cho, Sakyo-ku, Kyoto 606-8502, Japan. <sup>4</sup>Department of Materials Science and Engineering, School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology, 4259-J3-16, Nagatsuta, Midori, Yokohama 226-8502, Japan. Corresponding: SAKATA.Osami@nims.go.jp

The development of high catalytic activities has become drastically important as the demand for automobiles rises sharply and vehicle emissions regulations become more stringent. Because of these outstanding catalytic properties as well as the strategic point of view, Palladium (Pd) and Ruthenium (Ru) nanoparticles (NPs) are gradually emerging as important metallic NPs. However, one of the main challenges of NPs based on Ru and Pd such as PdxRu<sub>1-x</sub> NPs resides in the diversity of electronic, chemical, structural, and catalytic properties depending on the composition. Recently, Kusada and co-workers [1] have reported that the  $Pd_{0.5}Ru_{0.5}$  NP show higher CO oxidation activity than Pd, Ru or  $Pd_xRu_{1,x}$  (with  $x \neq 0.5$ ) nanoparticles. However, the fundamental origin of the outstanding catalytic performance of Pd0.5Ru0.5 NP is not understood well enough up to now. Therefore, finding relations between the intrinsic chemical and electronic structure information and the chemisorption processes is important.

In this contribution,  $Pd_xRu_{1-x}$  (X=1, 0.9, 0.7, 0.5, 0.3, 0.1, 0) nanoparticles covered with a polyvinylpyrrolidone (PVP) wrapping layer (~2 nm) was analysed through the synchrotron radiation hard X-ray photoelectron spectroscopy (HAXPES) as seen in the schematic measurement setup in figure 1. Core levels (chemical states) and valence band (electronic structures) results provide a valuable information about the selective surface interaction of the Pd<sub>x</sub>Ru<sub>1-x</sub>. From our research, different types of surface interactions have been highlighted between fcc and hcp Ru-NPs. Overcrowding effects were introduced to explain surface adsorption depending to the sizes. As reported in figure 2, binding energy at Valence-Band Maximum (VBM) and the shapes show a composition dependent when the Ru amount increase. The current work provides a new step towards a complete understanding on the catalytic behaviour of the surface Ru-NPs and the adsorbents.



Figure 1 : Schematic sample preparation and HAXPES measurement

References

1) Kusada et al., J. Am. Chem. Soc. 2014, 136, 1864-1871



Figure 2 : Pd<sub>x</sub>Ru<sub>1-x</sub> valence band dependence

26

In-situ XAFS study of the three-way catalytic reaction of CZ supported PdRu solid-solution nanoparticle

Okkvun Seo<sup>1</sup>, Akhil Tayal<sup>2</sup>, Jaemyung Kim<sup>1</sup>, Satoshi Hiroi<sup>1</sup>, Kazuo Kato<sup>3</sup>, Kohei Kusada<sup>4</sup>, Hiroshi Kitagawa<sup>4</sup>, Osami Sakata<sup>1</sup>

> <sup>1</sup> NIMS, <sup>2</sup> DESY, <sup>3</sup> JASRI, <sup>4</sup> Kyoto Univ. e-mail address: SEO.Okkyun@nims.go.jp

Understanding the catalytic reaction behaviors of noble metal catalysts is a key point of catalysts research to reduce environmental pollution caused by the increase of automobiles. The atomic-behaviors of Ru and Pd atoms in PdRu solid-solution nanoparticles (NPs) on the CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> support for Rh-free catalysts under the modeled three-way catalytic reaction (TWCR) were investigated by a combination of gas conversion measurement and energy dispersive X-ray absorption fine structure (DXAFS) spectroscopy. We found that the surface area to volume ratio is increased due to the redispersion of PdRu NPs during the stoichiometric condition at 400 °C. The increment of the active sites for redox reaction was promoted the catalytic performance. In addition, the most redox reaction took place on the Ru atoms. This study demonstrated that the PdRu NPs was a potential candidate for Rh-free three-way catalysts and observed the atomic-behavior under the modeled TWCR.



Figure1. Schematic view of energy-dispersive X-ray absorption fine structure measurement of the PdRu NPs on the CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> support under the modeled automotive exhausted gas.

NIMS 先端計測シンポジウム 2020

# X線全散乱を用いた結晶性材料の構造解析方法

Structural analysis of crystalline materials by x-ray total scattering 廣井慧1、坂田修身2 <sup>1,2</sup> NIMS HIROI.Satoshi@nims.go.jp

#### 1. 序論

■全散乱測定とは、並進対称性に由来する Bragg ピークのみならず、測定試料からの全ての干渉 性散乱を測定する手法であり、そのフーリエ変換は原子対相関関数 (Pair distribution function, PDF) に相当する。X 線・中性子線を利用した全散乱測定は、構造不規則系の局所構造解析のために実 施されてきたが、近年結晶性材料に対しても実施されるようになってきた。結晶性材料の PDF 解 析には、S. Billinge らにより開発された PDFgui[1]が広く利用されている。PDFgui は、基本式

$$G_{\text{calc}}(r) = \frac{1}{Nr} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \frac{b_{\alpha} b_{\beta}^{*}}{\langle b \rangle^{2}} \delta(r - r_{\alpha\beta}),$$

によって PDF の導出が行われる。ここで、Nは計算セル中の原子数、α、βは対象とする原子、ba は原子  $\alpha$  の散乱能力、 $r_{\alpha\beta}$ は原子間距離を示す。ここで、 $\delta(r-r_{\alpha\beta})$ は Dirac のデルタ関数である。PDFgui には、実空間情報である PDF を結晶モデルから直接的に導出する手法であるが故に生ずる既知の 諸問題が存在する。例えば波数に依存する関数(装置由来の分解能関数,原子形状因子など)の厳 密な取り扱いや、複数の結晶相から構成される試料の解析が難しいことである。我々は、これら の問題を克服する結晶性材料の PDF を使用した構造パラメータ精密化手法を開発した。

#### 2. 手法

この手法では、RMCPOW[2]で用いられている計算手順を用い、原子対相関関数 G(r)の導出を行 う。まず、結晶構造からの散乱強度を

# $I(Q) = \frac{2\pi^2}{NV} \sum_{\tau} \frac{|F(\tau)|^2}{|\tau|^2} R(Q - |\tau|),$

を用いて計算する。ここで、Vは計算セルの体積、rは逆格子点の位置ベクトル、F(r)は結晶構造 因子であり、R(Q-|T))は装置由来の分解能関数等に相当する Q-broadening 関数である。得られた散 乱強度 I(Q)を原子形状因子で規格化することにより、構造因子 S(Q)を得ることができる。S(Q)の フーリエ変換を行うことで、全散乱測定と同様の手順で PDF を導出することができる。

## 3. 結果

図1は、CeO2粉末に対するX線全散乱測定から得られたPDFと、上記の手順に従って結晶構 造から計算を行った PDF の比較を示す。この方法により、PDF の測定値に対し、短距離領域の一 致だけでなく長距離領域に至る原子対相関の減衰の正しい評価が可能となった。また、式(1)によ る方法では計算時間が PDF の範囲に強く依存するため、100 Å を超える長距離に渡る PDF を計算 する場合には、上記の手続きを採用することにより、計算時間を短縮できることを確認した。 参考文献

- 1) C. L. Farrow et al., J. Phys.: Condens. Matter, 19 (2007), 335219.
- 2) A. Mellergård & R. L. McGreevy, Chem, Phys. 261(1-2) (2000), 267-274.

#### (1)

#### (2)



P17

#### NIMS 先端計測シンポジウム 2020

Understanding of anisotropic mosaicity and lattice-plane twisting of an m-plane GaN homoepitaxial layer

> <sup>1</sup>J. Kim, O. Seo. <sup>2</sup>A. Tanaka, <sup>1</sup>J. Chen, K. <sup>1</sup>Watanabe, <sup>1</sup>Y. Katsuya, <sup>1</sup>T. Nabatame, <sup>1</sup>Y. Irokawa, <sup>1</sup>Y. Koide, and <sup>1</sup>O. Sakata <sup>1</sup> NIMS, <sup>2</sup> Nagoya University KIM.Jaemyung@nims.go.jp

We have observed anisotropic mosaicity of an *m*-plane GaN homoepitaxial layer by x-ray diffraction topography imaging over a wafer and x-ray rocking curves measured at various wafer points. Crystal domains were well aligned along the [0001] directions, but showed higher mosaicity along the [-1 2 -1 0] direction. Images reconstructed from the full-width at half maximum showed stripe patterns along the [0001] direction. From the bending-angle images at two different azimuthal angles, we found that GaN (10-10) planes were twisted along the [-1 2 -1 0] direction, which generated anisotropic features. High-resolution x-ray rocking curves revealed the multi-domain structure of GaN (1 0 -1 0) along the [-1 2 -1 0] direction. The evaluated bending-angle distribution of  $0.030 \pm 0.013^{\circ}$  mainly originated from the epitaxial layer twisting. We propose two possible mechanisms for this anisotropic feature and the stripe patterns correlated with epitaxial layer twisting.





#### References

[1] J. Kim et al., CrystEngComm, 21, 4036-4041 (2019)

Cyclotron Resonance in InGaAs Rashba two-dimensional electron systems 今中康貴<sup>1</sup>、D. Kindole<sup>1</sup>、竹端寬治<sup>1</sup> <sup>1</sup>物質·材料研究機構 IMANAKA.Yasutaka@nims.go.jp

#### 1. 背景

狭ギャップ半導体 InGaAs においては、ヘテロ界面の非対称性に起因した Rashba 効果を利用し たスピンデバイスへの応用が期待されており、これまでも精力的に物性研究が行われてきた。我々 はこの Rashba 効果を特徴とする InGaAs 二次元電子系に対し、スピン軌道相互作用や有効質量の 定量的な評価を目指し、強磁場輸送やサイクロトロン共鳴(CR)による研究を進めてきた。

これまで CR 測定により有効質量を精密に決定しただけでなく、Rashba 効果に付随した非常に 複雑な CR スペクトルの磁場依存性を観測するなど、興味深い結果を得ている[1]。

ただしこうした複雑な CR スペクトルの磁場依存性は主に共鳴磁場が1T 程度の弱磁場領域で 観測されるが、より定量的な議論を行うためには強磁場領域の測定が必要となっていた。

#### 2. 試料と実験方法

今回測定を行った InGaAs/AlGaAs ヘテロ構造試料は MBE により成長された。強磁場輸送測定 により、試料の移動度とキャリア濃度がそれぞれ約u=20m<sup>2</sup>/Vs と n=6x10<sup>11</sup>cm<sup>-2</sup> と得られており、 シュブニコフドハース振動や整数量子ホール効果が明瞭に観測された。 サイクロトロン共鳴の測定は、フーリエ分光装置(Bruker-Vertex 80v)と15T超伝導磁石を組み 合わせたシステムを使い、ヘリウムポンピング温度(T~1.7K)にて測定を行った。

#### 3. 結果

今回さらに高いエネルギー領域(強磁場領域) でのCR測定を詳細に行ったところ、図1に示す ように磁場が大きくなるに従って共鳴吸収が非 対称となり、CR スペクトルが2つの共鳴吸収で 構成されていることが明らかとなった。

またさらに磁場を印加すると、高周波数側に別 の共鳴吸収が現れ、サイクロトロン共鳴が分裂し ていく様子を観測することができた。

通常こうした分裂は縦光学フォノンエネルギ 一前後での共鳴ポーラロン効果によると理解さ れているが、実験データを詳細に解析すると異な るエネルギー位置で分裂が起きており、今回の実 験により InGaAs 系における CR 分裂の起源につ いては再検討を要することが明らかとなった。

#### 参考文献

1) Y. Imanaka, T. Takamasu, S. Nitta and S. Yamada, J. Phys. 334, 012061-1-4 (2012).

# InGaAs ラシュバニ次元電子系のサイクロトロン共鳴



図1 InGaAs/AlGaAs ヘテロ構造試料にお ける強磁場領域でのサイクロトロン共鳴

# 二層グラフェンのサイクロトロン共鳴

Cyclotron resonance on the ion-gel-gated bilayer graphene 竹端寬治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、<sup>2</sup>NTT 物性基礎研、<sup>3</sup>関西学院大学 e-mail address : TAKEHANA.Kanji@nims.go.jp

イオン液体にゲート電圧を加えることで試料との界面近傍に電気二重層が形成され、それによ り近接する試料界面に極めて高い電界が生じ高濃度の電荷誘起が可能になる。イオン液体をゲル 化したイオンゲルは、ゲル状であるためイオン液体に比べ扱い易くスピンコートにより試料表面 に均質に薄く塗布しても機能することから光学測定にも適しているなどの利点がある。我々はイ オンゲルゲートを用い試料表面に対し高濃度電荷制御を行いながら強磁場中で遠赤外線領域分光 を行いサイクロトロン共鳴(CR)を測定する技術を初めて開発した。CR 測定はフェルミ準位近傍に おける近接ランダウ準備間の光学遷移を観測することで有効質量や移動度などの電子状態に関す る知見を得る測定手段である。今回、SiC 上成長二層グラフェンに関して開発したイオンゲルゲ ートを用い図1に示すようにフェルミ準位を幅広い範囲で制御しながら CR 測定を行った。その 結果、図2に示すように価電子帯に対応する CR 吸収がゲート電圧印加によりフェルミ準位が変 化するに伴い系統的に変化すること観測された。二層グラフェンのランダウ準位は磁場およびラ ンダウ指数に線形ではないが高濃度電荷状態でフェルミ準位一定の条件下ではサイクロトロン共 鳴条件は近似的に古典的な共鳴条件 ħωc ≈ eB/m\*に近づく[1]ことから有効質量が得られる。見積 もられた有効質量のフェルミ準位に対する依存性は理論計算[2]と良く合った。また、負のゲート 電圧を印加しフェルミ準位を大きく低エネルギー側に移動させると価電子帯の CR 吸収に加え、 電荷中性点より約

0.4 eV離れた上部バ ントの CR 吸収が高 エネルギー側に新 たに観測された。解 析の結果、その CR 吸収は上部バンド の最低次ランダウ 準位間遷移に依る ものと同定され、CR エネルギーの磁場 依存性は理論計算 [3]と定量的にもよ く合った。



# 参考文献

[1] E. McCann et al., Phys. Rev. Lett. 96, 086805 (2006). [2] T. Ando and M. Koshino, JPSJ 78, 034709 (2009). [3] M. Koshino and T. Ando, Phys. Rev. B 81, 195431 (2010).

Terahertz cyclotron resonance in AlGaN/InGaN heterostructures

D. Kindole<sup>1,2</sup>, Y. Imanaka<sup>1,2</sup>, K. Takehana<sup>1</sup>, M. Sumiya<sup>1</sup>, <sup>1</sup> National Institute for Materials Science, <sup>2</sup> Hokkaido University. KINDOLE.DicksonZakaria@nims.go.jp

#### 1. Introduction

Indium Gallium Nitride (InGaN) alloys have attracted significant attention for their potential application to photovoltaic devices. This is because their band-gap energy can be varied continuously from 0.7 to 3.5 eV, providing a full-solar-spectrum system for multijunction solar cells [1,2]. However, the band parameters such as the effective mass were not studied in detail because high quality samples were not realized in InGaN.

In this study, we carried out cyclotron resonance (CR) experiments in AlGaN/In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N heterostructures  $(x = 0 \sim 7\%)$  in order to determine the effective mass of the two-dimensional electron system (2DES).

#### 2. Sample and Experimental details

InGaN samples were grown on AlN templates-on-sapphire substrates by the metal-organic chemical vapor deposition method. Magneto-transport measurements were performed to check the sample quality at low temperatures using a superconducting magnet up to B = 15T. In the magneto-transport results, the Shubnikov-de Haas oscillation and quantum Hall plateaus were clearly observed, indicating to realize high electron mobility in InGaN 2DES. Consequently, it is possible to study CR in these samples because the CR conditions,  $\omega_c \tau \ge 1$ , can be satisfied. The CR experiments were carried out by using a Fourier transform spectrometer (Bruker-Vertex 80v) in combination with the superconducting magnet.

#### 3. Results and Discussion

Figure 1 shows a typical CR transmission spectrum of AlGaN/In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N heterostructures (x = 5.0%) at B = 13T. The CR absorption was observed clearly at each magnetic field up to B = 15T, and this is the first observation of the CR in InGaN 2DES. We succeeded to fit the resonant absorption using theoretical

magneto-transmission curve. The obtained effective mass decreases gradually with increasing the indium concentration, x. Moreover, the CR mass were found to be in good agreement with one from the temperature dependence of the Shubnikov-de Haas oscillation.

We will discuss the indium composition dependence of the effective mass of InGaN 2DES in more detail.

#### References

- 1) L. Sang et al., J. Appl. Phys. 117, 105706 (2015).
- 2) O. Jani et al., Appl. Phys. Lett. 91, 132117 (2007).



Figure 1. CR transmission spectrum for Al<sub>0.25</sub>Ga<sub>0.75</sub>N/In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N heterostructures

# イオンゲルゲートを用いフェルミ準位制御された

# 小型 800-MHz LTS/HTS NMR マグネット

Compact 800-MHz LTS/HTS NMR Magnet 松本真治<sup>1</sup>、濱田衛<sup>2</sup>、斉藤一功<sup>2</sup>、柳澤吉紀<sup>3</sup>、朴任中<sup>3</sup>、前田秀明<sup>3</sup>、末松浩人<sup>4</sup> <sup>1</sup>物材機構、<sup>2</sup> JASTEC、<sup>3</sup> 理研、<sup>4</sup> JEOL RESONANCE e-mail address:MATSUMOTO.Shinji@nims.go.jp

高い臨界電流密度と耐電磁力特性をもつ高温超伝 導(HTS)線材は、NMRマグネットの小型化につな がると期待されている.科学技術振興機構の研究成 果展開事業「戦略的イノベーション創出推進プログ ラム」(S-イノベ)「高温超伝導材料を利用した次世代 NMR 技術の開発」において、HTS 材料を、超伝導マ グネットおよび NMR プローブに応用した、次世代 HTS NMR システム開発を行ってきた<sup>1)</sup>.本研究課題 では、HTS コイルを利用することで、従来の低温超 伝導(LTS:Nb-Ti, Nb3Sn) NMRマグネットに比べ、マ グネットを小型化することを目的とした.また、HTS



P21

小型 800-MHz LTS/HTS NMR マグネット

材料より製作した NMR 検出コイルを組込んだ, HTS-NMR 低温プローブを開発し, 測定感度の向 上も目指してきた. LTS/HTS マグネットと HTS-NMR 低温プローブを組み合わせた NMR システ ムを開発し,マグネットの小型化と測定感度向上の両立を図ることで,研究・開発現場での,強 磁場 NMR システムの導入が加速されると期待されている. Ni 合金補強の Bi-2223 HTS 線材によ り, 600 MHz 級 LTS マグネットサイズの, 800 MHz 級 LTS/HTS マグネットを製作した<sup>2)</sup>.

テープ形状の HTS 線材により製作されたコイルで顕著となる課題,遮蔽電流起因磁場による磁場均一度および安定度への影響は,磁性シムの活用,電流掃引逆転法等により対応できると考えている<sup>3,4)</sup>.マグネットには,2台の1-W4-Kパルスチューブ冷凍機が設置され,蒸発ヘリウムを再凝縮することで,液体ヘリウムの補充なしで運転できる設計となっている.高安定化電源駆動により,800 MHz (18.8 T)まで励磁が実施され,現在,試験中である.

#### 謝辞

本研究は、科学技術振興機構(JST)の研究成果展開事業「戦略的イノベーション創出推進プロ グラム」(S-イノベ)の支援によって行われた.

#### 参考文献

- 1) 末松浩人他,「高温超伝導材料を利用した次世代 NMR 技術の開発」, *低温工学*, Vol.48, No.1 p.31-38, 2013.
- 2) R. Piao et al., "Design and Development of a Compact 1 GHz (23.5 T)-Class NMR Magnet With Bi-2223 Inner Coils", *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, 29, 4300407, 2019.
- 3) S. Iguchi et al. "Advanced field shimming technology to reduce the influence of a screening current in a REBCO coil for a high-resolution NMR magnet", *Supercond. Sci. Technol.* 29, 045013, 2016.
- 4) Y. Yanagisawa et al., "Effect of current sweep reversal on the magnetic field stability for a Bi-2223 superconducting solenoid", *Physica C*, 469, pp. 1996–1999, 2009.

### NIMS 先端計測シンポジウム 2020

# 四極子核のNMRスペクトルのパルスシーケンス依存性

Experimental Comparison of Solid-state NMR Spectra for Quadrupolar Nuclei using Various Spin-echo Sequences 端健二郎、最上祐貴、出口健三、大木忍、後藤敦、清水禎(国研)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 HASHI.Kenjiro@nims.go.jp

#### 1. はじめに

核磁気共鳴法 (NMR) は物質の構造に関する微視的な情報を与える有力な分析手段である。特 に水素(<sup>1</sup>H)や炭素(<sup>13</sup>C)をプローブとした溶液 NMR 測定は有機・生体系の分野では重要な手段とな っている。一方、NMR 測定は溶液試料だけではなく固体の試料についても行うことができ、測定 する核種も<sup>7</sup>Li や<sup>27</sup>Al をはじめとする多様な核種を利用することができる。固体試料では観測に 用いられる核は核スピンIの大きさが 1/2 より大きな四極子核であることが多い。このとき四極子 相互作用によりスペクトルの線幅が広がり、NMR 信号が装置の不感時間(dead time)に埋もれて しまい通常のシングルパルスシーケンスでの測定が困難になることもある。Dead time を避ける方 法として 2 つの RF パルスを利用した echo 法が知られているが、シーケンスの違いが NMR スペ クトルに与える影響については調べられてこなかった。そこで代表的な四極子核の試料について NMR スペクトルのパルスシーケンス依存性を測定した。

#### 2. 実験

四極子核はスピンの大きさが整数の核種と、半整数の核種に大きく分けることができる。そこで整数スピン核として重水素化したポリメチルメタクリレート(PMMA)の重水素  $^{2}D(I=1)$ 、半整数スピン核として酸化チタン TiO<sub>2</sub>の  $^{47}$ Ti(I=5/2)と  $^{49}$ Ti(I=5/2)を観測することとした。NMR 測定は通常のシングルパルス法に加えて、3つ (quadrupole echo, Oldfield echo, Amoureux echo)の echo法による測定をおこなった。

#### 3. 測定結果

図に PMMA-d8 の<sup>2</sup>D-NMR スペクトルのパルス シーケンス依存性を示す。シングルパルス法でも スペクトルは得られているが dead-time の影響に よりベースラインが歪んでいる。Quadrupole echo 法および Oldfield echo 法では歪みのないスペクト ルが得られているが、Amoureux echo 法ではスペ クトルは大きく歪んだ。一方、TiO2 では quadrupole echo 法のスペクトルが大きく歪んだ。 これらのことから、核種に応じたシーケンスの選 択の重要性が明らかとなった。

#### 参考文献

1) K. Hashi *et al.* Chem. Lett. **49** (2020) 68.

34



# 光照射 NMR 分光法の開発

NMR Spectroscopy under light illumination

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/技術開発・共用部門 NMR ステーション GOTO.Atsushi@nims.go.jp

#### 1. 概要

光照射によって生じる材料の状態変化は、光誘起相転移、光キャリア生成など応用上重要なプ ロセスを含んでおり、その理解には光照射下での状態変化を調べるその場観測が有効である。我々 は、材料の構造や電子状態の分析法として知られる核磁気共鳴法(NMR)をこれらのプロセスの 解明に活かすべく、光照射下での NMR 分光技術を開発した。特に、半導体材料では適切な波長の 円偏光照射により核スピンの非平衡偏極状態である「超偏極」を生成することができるため、こ の2つの手法を組み合わせることで、超高感度局所 NMR による半導体ナノ構造内の光励起状態 の直接観測が可能となると期待される。

#### 2. 光照射 NMR システム

本システムは、外部光源(LED、半導体レーザー、チタンサファイアレーザー等)を真空・低温 下の NMR プローブに光ファイバーで導光し、試料に光照射しつつ NMR 検出するもので、励起光 照射とNMR パルスをNMR 分光計により同期させることで、光照射前後の変化をNMR で分析す ることができる。用いる光源やファイバーの種類を光の波長に応じて取り替えることで紫外から 赤外までの様々な波長域に対応するほか、ファイバー・ビームコンバイナーの活用により複数波 長の光の同時照射も可能である。本システムは、半導体ヘテロ構造に適用され、埋もれた界面近 傍の歪み検出に適用された。1)現在、本システムを活用して、半導体ナノ構造の局所電子状態の 測定を進めている。



#### 参考文献

1) A. Goto, K. Hashi, S. Ohki and T. Shimizu: Phys. Rev. Mater. 1 (2017) 074601.

# 窒化ガリウム微結晶の<sup>71</sup>Ga NMR シフト分布の解析

<sup>71</sup>Ga NMR shift distribution analysis on nanocrystalline h-GaN 丹所正孝1、末廣隆之2、清水禎1 <sup>1</sup>NIM 強磁場 NMR グループ、<sup>2</sup>NIMS サイアロングループ

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

#### 1. Intruduction

The broad lines in the F1 axis (longitudinal axis) of the <sup>71</sup>Ga (I = 3/2) multi quantum magic angle spinning nuclear magnetic resonance (MQMASNMR) spectrum of nanocrystalline h-GaN (Fig. 1) was thought to reflect chemical shift distribution at first glance [1].

However, the NMR shift distribution of the broad signal of was almost unrelated to the chemical shift but was rather related to the Knight shift due to metallic properties [2], supporting NMR analysis by Yesinowski et al., which electronic disorders were shown to be spatially correlated on the subnanometer scale [3].

This may mean that there must be two parts; the broad and sharp one are related to the domains with much and few donors, respectively. Then, we additionally have done another two-dimensional experiment.

#### 2. Experimental

Commercial yellow GaN powder was heat-treated in a flowing NH<sub>3</sub>-1.5 vol% CH<sub>4</sub> atmosphere at 1100 °C using a heat treatment time of 1 h which produced gray powders,  $Ga_1N_{1.000(6)}O_{0.0116(5)}$  [2].

<sup>71</sup>Ga-<sup>71</sup>Ga exchange MASNMR experiment has been performed as similar way in our previous work on a JEOL ECA 500-MHz NMR spectrometer (<sup>71</sup>Ga resonance frequency=152 MHz) at mixing time of 50 ms [4].

#### 3. Results and Discussion

Figure 2 shows the parts with rich and poor donor are isolated each other, because of without any cross peak [4].



Fig. 1 <sup>71</sup>Ga MQMAS NMR spectrum of nanocrystalline h-GaN (asterisks denoting spinning sidebands).

Figure 2. <sup>71</sup>Ga-<sup>71</sup>Ga exchange MASNMR spectrum of nanocrystalline h-GaN. Any cross peak has not been observed.

Sty/ppm

#### 参考文献

[1] B. Schwenzer, J. Hu, D.E. Morse, Adv. Mater. 23 (2011) 2278-2283.

- [2] M. Tansho, T. Suehiro, T. Shimizu, Solid State Nuclear Magnetic Resonance 97 (2019) 25.
- [3] J.P. Yesinowski, Z.J. Berkson, S. Cadars, A.P. Purdy, B.F. Chmelka, Phys. Rev. B 95 (2017) 235201.
- [4] M. Murakami, T. Shimizu, M. Tansho, et al., Solid State Nuclear Magnetic Resonance 31 (2007) 193.

(IR Viewer による観察)

# リチウムイオン電池材料のナノカ学特性マッピング

Nano-mechanical mapping of nanocomposite electrodes for Lithium Ion Batteries 增田卓也<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 物質・材料研究機構 先端材料解析研究拠点 表面化学分析グループ

masuda.takuya@nims.go.jp

リチウムイオン電池の合材電極には活物質粒子、導電助剤、結着剤および電解液といった物質が高 密度で充填されている。充放電時には、リチウムの脱挿入に伴って活物質粒子の体積が膨張・収縮する ため、これに起因する応力集中によって活物質粒子の界面構造や粒子間の電気的接触が破壊され、電 池性能低下の一因となる。したがって、合材電極における各物質の力学特性のナノスケール分布を理 解し、充填率/空隙率、組成、粒子径といった設計パラメーターを最適化することは、特性に優れた電 池を設計するために重要である。本研究では、イオンミリング法によって露出させた合材電極の断面 をバイモーダル AFM 観察して、ナノ構造・力学特性分布のマッピングを行った。

グラファイト (負極) あるいはコバルト酸リチウム粉末 (正極) をアセチレンブラック (導電助剤) およびポリフッ化ビニリデン(結着剤)と混合し、それぞれ集電体である銅箔およびアルミニウム箔に 途布・乾燥・プレスして合材電極を作製した。これらを負極および正極として、セパレータ、電解液と ともにコインセルを作製した。作製直後および充放電サイクル後における合材電極を取り出し、イオ ンミリング法によって断面を露出させ、バイモーダル AFM 観察を行った。以上の一連の操作はドライ ルーム内において行った。

コインセルから取り出したコバルト酸リチウム正 極合材電極の断面 SEM 像では、右端に集電体として 利用したアルミニウム箔の一部が観察され、この左 側に形状・サイズがさまざまな数 µm オーダーの粒 子が観察された。SEM 像の白枠領域を拡大した EDX 像では、コバルトおよび酸素由来の特性 X 線が観察 されていることから、この粒子はコバルト酸リチウ ムであることが示された。また、その周辺の物質か らは炭素およびフッ素由来の特性X線が観察されて いることから、周辺には電解液、結着剤、導電助剤 の集合体が形成されていることが示された。

図2のように同一視野をバイモーダル AFM 測定した結果、い ずれにおいても、Topography像ではコバルト酸リチウム粒子およ び電解液・結着剤・導電助剤の集合体が平滑に観察されているが、 Young 率分布では粒子と集合体に明確な違いが観察された。この ようにバイモーダル AFM によって電池内部に充填された物質を 機械特性ごとに判別することが可能である。興味深いことに、作 製直後の Young 率は粒子間によらずほぼ均一であるのに対し、 100% SOC においては他に比べて Young 率の低い粒子が観察され ており、充放電反応によるリチウムの脱挿入による変化あるいは 劣化による変化の両面から解析を進めている。

## 参考文献

1) K. Sakai, Y. Taniguchi, K. Uosaki, and T. Masuda, J. Power Sources. 413, 29 (2019).



図1 (a) 作製直後、(b) 100% SOC のコバル ト酸リチウム正極合材電極の断面 SEM お よび EDX 像.



図 2 (a, c) 作製直後、(b) 100% SOC のコバルト酸リチウム正 極合材電極. (a, b) Topography 像および(c, d)Young 率分布.

NIMS 先端計測シンポジウム 2020

# 機械学習を活用したハイスループット光電子スペクトル解析 の顕微分光への応用展開

Application of high-throughput peak detection method in XPS spectra using machine learning technique for spectromicroscopy 永村直佳 <sup>1</sup>NIMS 先端材料解析研究拠点 極限計測分野 表面化学分析グループ NAGAMURA.Naoka@nims.go.jp

P25

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。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。特にオペランド SPEM (図 1)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空間分布からポテンシャルマッピングが得られるため、微細デバイスや 機能性ナノ構造内部の局所電位計測が可能である[1]。内殻スペクトルのピーク位置が連続的に変 化する大量のスペクトルデータセットの成分検出には、計算コストが小さく、ダイナミクスを扱 える手法が望ましい。

昨年のシンポジウムでは、光電子スペクトルの各成分を Gauss 関数でフィッティングすること に相当する混合ガウスモデル(GMM)を適用し、スペクトル強度を重みとして考慮する変形 EM (Expectation-Maximization)アルゴリズムを使った最尤推定によってピークを検出する手法につい て紹介した[2]。

今回は、この GMM+変形 EM アルゴリズム法 を使ったデータ解析の実例をいくつか紹介し、多 次元スペクトルイメージングによる欠陥エンジ ニアリングの可能性を提示する。また、本来光電 子スペクトルの各成分には Lorentz 関数も含まれ ており、Voigt 関数でフィッティングすることが 一般的である。フィッティング関数の多様化とピ 一ク数の推定も可能にするための自動微分変分 ベイズを利用した最尤推定や、ロバスト性を向上 させる距離尺度などについても検討しており、こ れらの新たな取り組みについて紹介する。

#### 参考文献

- 1) K. Horiba, K. Nakamura, N. Nagamura, et al., Rev. Sci. Instrum. 82(11), 113701 (2011).



図1 オペランド SPEM 観測と機械学習 スペクトル解析の概念図。

2) T. Matsumura, N. Nagamura, S. Akaho, K. Nagata, Y. Ando, Sci. Technol. Adv. Mat. 20, 734 (2019).

# 埋もれた界面物性評価のための超高速分光技術3

Ultrafast Spectroscopy on Buried Interfaces III 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

GaP 薄膜は Si(001) 基板上にほぼ格子整合の条件で成長させることができる。本研究ではポンプ・ プローブ光反射測定の技法を用いて、埋もれた GaP/Si 界面の超高速電子・格子相互作用を調べた。 近紫外光パルスを用いた共鳴励起条件では、GaP 膜および Si 基板内の両方にコヒーレント縦光学 (LO)フォノンが励起される。GaP 膜厚の減少とともに GaP の LO フォノンと光励起プラズマとの 結合に著しい減少が見られ (図1)、これはプラズマの擬二次元的閉じ込めによるものと解釈でき る。同じ近紫外光パルスによって、歪みパルスであるコヒーレント縦音響(LA)フォノンも励起さ れる。半導体内を伝播する歪みパルスは反射率に周期的変調(Brillouin 振動)を引き起こす(図 2) だけでなく、GaP 膜の境界に到達した時に鋭いスパイクを出現させる。GaP/Si 界面で光誘起 された音響パルスは、GaP 膜なし Si 基板に誘起されるものよりも格段に強く、光音響トランスデ ューサーとしての応用の可能性を示唆している。反射率の周期的変調の GaP 膜厚依存性から、 GaP/Siの埋もれた界面と GaP 表面で同程度の強さの音響パルスが発生していることが明らかにな った。



Fig. 1 FT spectra of transient reflectivity of GaP/Si with different GaP thickness d pumped and probed at 3.1eV.



Fig. 2 (a) Oscillatory part of transient reflectivity of GaP/Si with different d, together with those of bulk Si and GaP, pumped at 3.1 eV and probed at E. (b) Initial amplitude of the reflectivity modulation as a function of d.

1) Ishioka et al., J. Phys.: Cond. Matter, 31, 094003 (2019).

P27

#### NIMS 先端計測シンポジウム 2020

Bo Da<sup>1,2</sup>, Jiangwei Liu<sup>3</sup>, Hideki Yoshikawa<sup>1</sup>, Shigeo Tanuma<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Research and Services Division of Materials Data and Integrated System, NIMS, Japan, <sup>2</sup> Research Center for Advanced Measurement and Characterization, NIMS, Japan, <sup>3</sup> Research Center for Functional Materials, NIMS, Japan

DA.Bo@nims.go.jp

#### 1. Background

Popular surface analysis techniques and operating procedures have seen little improvement in recent decades. These techniques take measurements on the surface of a material and then data are analysed by identifying weak features in core-level signals against strong secondary electron (SE) background with the naked eye. Is there any method that is able to obtain information about nanomaterials from SE background signals?

#### 2. Methods

The virtual substrate method was first investigated using monolayer graphene [1]. The elastic transmission of monolayer graphene over the entire energy range is presented in Figure 1. To confirm the effectiveness of the virtual substrate method, we compared the elastic transmission obtained using different theoretical approaches, including extended Mermin (EM) [2], Monte Carlo (MC) and TDDFT methods. It is obvious that the results obtained by these theoretical method agree well with those obtained from the virtual substrate measurements. Such agreements is a clear evidence that the proposed virtual substrate method is able to completely remove information from substrate even when the nanomaterial is supported by a substrate. 3. Conclusions

In summary, the virtual substrate method represents a benchmark to provide 'free-standing' nanomaterial information from measurements of substrate-supported samples, which, in principle, can be easily implemented in many more reflection configuration techniques than surface analysis techniques and does not demand extra investment in equipment.

the

#### References

1) B. Da, et al. Nature Commun. 8 (2017) 15629. 2) B. Da, et al. Phys. Rev. Lett. 113 (2014) 063201.

# Data-driven spectral analysis method in electron-beam based techniques



Fig. 1 Elastic transmission of monolayer graphene measured by the virtual substrate method for primary electron energies of 10 and 15 keV. The elastic transmission was calculated by the extended Mermin (EM), Monte Carlo (MC) and time-dependent density functional theory (TDDFT) methods. The inset shows virtual substrate method using graphene/polycrystalline gold. Four experimental configurations, S(A), S(B), N(A) and N(B), represent the bright and dark regions on the bare substrate and bright and dark regions covered by graphene sheets, respectively.

# Extraction of Electron Inelastic Mean Free Paths from the Background

#### L. H. Yang<sup>1,2</sup>, H. Yoshikawa<sup>2</sup>, S. Tanuma<sup>3</sup>, B. Da<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> Department of Physics, University of Science and Technology of China, P.R. China, <sup>2</sup> Research and Services Division of Materials Data and Integrated System, National Institute for Materials Science, Japan, <sup>3</sup> Research Center for Advanced Measurement and Characterization, National Institute for Materials Science, Japan

DA.Bo@nims.go.jp

The inelastic mean free path (IMFP) of an electron in a solid is the average distance that an electron with given energy travels between successive inelastic collisions. It is an important parameter in quantitative analyses of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Auger electron spectroscopy (AES), reflection electron energy loss spectroscopy (REELS) and so on. The experimental determinations of IMFP are usually based on the electron spectroscopy. Different experimental methods for obtaining IMFP are actually the process of analyzing the signal electrons from different energy ranges in the electron spectroscopy s spectra. The elastic-peak electron spectroscopy (EPES) method [1] is the most widely-used method for determining IMFP. This method can extract the IMFP from the experimental elastic-peak intensity. Another approach is to determine IMFP from the REELS spectra [2], i.e. the energy loss range up to hundred electron volts. The specific solution is that a) extract the optical constant or energy loss function (ELF) in the low energy loss range from the REELS spectra; b) calculate the IMFP theoretically based on the obtained ELF. Recently, Ridzel et al. [3] proposed a new method to extract IMFP from secondary electron vield (SEY).

The detected electrons for all the energy range except backscattered electron (BSE) background have been used to perform the quantitative analysis for obtaining the IMFP. In this work, we would like to do some attempts about extracting the IMFP from BSE background. Figure 1 shows an example of graphite. The IMFPs of graphite have been extracted from backgrounds of 14 AES spectra, which are shown as circle points in figure 1. The 14 different colors are used to distinguish the results extracted from different spectra. Figure 1 also shows a comparison with the 800 theoretical calculation and experimental results by other Graphite methods.

Usually, people will only pay attention to the signal of Auger peak in an AES spectrum and ignore the background. In this work, we focus on the quantitative analysis of the background. Our method will be a useful tool to extract useful information, i.e. IMFP, from the background that people think is useless.

#### References

- 1) S. Tanuma et al., Surf. Interface Anal. 37 (2005) 833-45.
- 2) L.H. Yang et al., Eur. Phys. J. D 73 (2019) 21.
- 3) O.Y. Ridzel et al., J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 2019 (in press).
- 4) H. Shinotsuka et al., Surf. Interface Anal. 47 (2015) 871-888.

# 与えられた実験データの材料パラメータ依存の実験式を決定する普遍 的な方法

Xun Liu<sup>1,2,3</sup>, Kenji Nagata<sup>2</sup>, Hideki Yoshikawa<sup>2</sup>, Shigeo Tanuma<sup>3</sup>, Bo Da<sup>2,3\*</sup>

<sup>1</sup>Hefei National Laboratory for Physical Sciences at Microscale and Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei, Anhui 230026, People's Republic of China

<sup>2</sup>Research and Services Division of Materials Data and Integrated System, National Institute for Materials Science, 1-1 Namiki, Tsukuba, Ibaraki 305-0044, Japan

<sup>3</sup>Research Center for Advanced Measurement and Characterization, National Institute for Materials Science, 1-2-1 Sengen, Tsukuba, Ibaraki 305-0047, Japan

#### \*DA.Bo@nims.go.jp

The robust TPP-2M formula is the most popular empirical formula for the prediction of electron inelastic mean free paths from simple material parameters. However, the TPP-2M formula poorly describes several materials because it adopts traditional least-squares analysis. Herein, we propose a new framework based on machine learning. This framework allows a selection from an enormous number of combined terms (descriptors) to build a new formula. The number of terms in the new formula can be automatically adjusted according to the importance of the terms in the particular application scenario. The obtained framework not only provides higher average accuracy and stability but also reveals the physical meanings of several newly found descriptors, and by the principle descriptors found, a complete physical picture of IMFP is summarized. Our findings suggest that machine learning is powerful and efficient and has great potential in building a regression framework for data-driven problems.



Figure 1. The flowchart of the framework.



Figure 1. Fano plots of the IMFP of graphite as a function of energy.

P31

# NIMS 先端計測シンポジウム 2020

応用

Automatic sparse modelling of XPS spectra and application to chemical analysis 篠塚寛志<sup>1</sup>,村上諒<sup>2</sup>,永田賢二<sup>1</sup>,田中博美<sup>2</sup>,吉川英樹<sup>1</sup> <sup>1</sup>NIMS, <sup>2</sup>米子高専 SHINOTSUKA.Hiroshi@nims.go.jp

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.大量のスペクトルデータを人の手で解析することは困難であり、 しかも解析者によって答えがばらつくという課題がある.また,X線光電子分光(XPS)の解析にお いては、既知の単相化合物試料の参照スペクトルと照合し、化合物種の成分比率を推定する場面 が多いが、ここにもやはり解析者の恣意性が含まれる.このような課題を解決するため、機械的・ 自動的なスペクトル解析手法が必要とされている. 我々はこれまで、ノイズが大きく複雑な XPS スペクトルにおいても、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[1]. 最急降下法に基づくピークフィッテ ィングは一般に初期値依存性が強い. そこで我々は、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ことで多様な初期モデルを設定し、active Shirley 法に基づいてバックグラ ウンドならびにピークを最適化したモデルを多数得た.得られた多数のモデルに対してベイズ情 報量基準(BIC)を適用し、各モデルをランク付けした.ランク上位のモデルは手作業でスペクトル 解析した結果と遜色なく、本手法は XPS スペクトルの全自動解析ツールとして有用であることが 確かめられた.

次に、多相化合物のスペクトルを参照スペクトルにより解析し、化合物種の成分比率を全自動 推定する手法を開発した.参照スペクトルは過去の文献や、上記の手法を使って単層化合物の実 測スペクトルをスパース化するなどして得られる. XPS 測定では、未知の多相試料に含まれる、 例えば Ols, Sr3d, Ti2p など複数の軌道のナロースペクトルを同時に測定することが一般的に行わ れる. そのような多元素のスペクトルを Fig.1 に示すように同時に解析することによって、多相試 料の定量分析を効果的に行えることが分かった.なお、参照スペクトルの元となる実スペクトル は、たとえ同じ物質を測定したとしても、測定装置・測定条件や試料の状態により、チャージア ップしたりピーク幅が拡縮したりするのが普通である。本手法ではそういった影響を自動的に補 正することが可能である.

#### 参考文献

[1] H. Shinotsuka et al., Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 239, 146903 (2020).



measured in multiple energy bands

共鳴 X 線散乱によるトポロジカル磁気構造の観測

Topological Magnetic Textures Observed via Resonant X-ray Scattering 山崎裕一 <sup>1</sup>物質·材料研究機構統合型材料開発·情報基盤部門 YAMASAKI.Yuichi@nims.go.jp

軟 X 線の光は多くの磁性体材料に構成元素として含まれる 3d 遷移金属元素の吸収端に対 応するエネルギー領域にあり、磁気状態を高感度に検出できることから磁性体材料の磁気特 性を解明する強力なプローブとなっている。特に、放射光から発生する軟 X 線のコヒーレン ト性、短パルス性を活用すると、磁気構造を高い時間と空間の分解能で実空間計測すること が可能となる。

近年、メゾスコピックスケールの磁気構造体である磁気スキルミオンが磁性体分野で注目 されている。磁気スキルミオンはトポロジカルに安定な磁気構造であるため、外乱要因に対 して強く、電流や光など様々な外場によって制御できることからスピントロニクスデバイス への応用が期待されている。我々は、磁気スキルミオンのダイナミクスを放射光軟 X 線で観 測することを目指し、マイクロスケールに加工した試料に軟 X 線を透過させ、小角領域に現 れる共鳴軟 X 線散乱を観測できる装置の開発を行ってきた。この実験手法により、カイラル 磁性体鉄ゲルマニウム(FeGe)において、磁気スキルミオンが三角格子を形成する様子を観測 することに成功し、磁気相転移に伴う磁気構造のダイナミクスを明らかにした[1]。また、放 射光から発生する波面の揃ったコヒーレントな軟 X 線を活用することにより、その回折図形 から位相回復アルゴリズムを用いて磁気スキルミオンの実空間像をイメージング観測するこ とにも成功している(下図)[2]。講演では、共鳴軟X線小角散乱を利用した磁性体研究の現況 と将来展望について紹介する。

参考文献

[1] Y. Yamasaki et al., Phys. Rev. B 92, 220421(R) (2015)

[2] V. Ukleev, Y. Yamasaki et al., Quantum Beam Science 2, 3 (2018)



P32

# X線光電子分光におけるスパースモデリングの自動化と化学分析への

Fig.1. Simultaneous analysis model of multi-element XPS spectra

# 応力印加 SPM の開発(III)

Development of scanning probe microscopy for characterizing surfaces under the application of tensile/compressive stress (III) 鷺坂恵介、Oscar Custance、藤田大介 物質·材料研究機構 先端材料解析研究拠点 SAGISAKA.Keisuke@nims.go.jp

### 1. はじめに

材料に歪みを導入すると、その物質に固有な格子定数の変化が引き金となり、表面構造、電子 状態、表面吸着・脱離・化学反応特性など、様々な物性の変化が生じる<sup>1)</sup>。これまで、我々の研 究グループでは、試料裏面からくさび形の石英製圧子を押し当てることにより、試料表面に引っ 張り応力を発生させ、走査型プローブ顕微鏡(SPM)で表面計測を行うことに成功している<sup>1,2)</sup>。こ の応力印加 SPM を発展させ、本プロジェクトでは引っ張り応力に加え、圧縮応力を表面に発生さ せる機構を備えた、超高真空・原子分解能 SPM 装置を新たに開発している。

#### 2. 応力印加 SPM の開発

本装置は図 1(a)に示すように可動式ステージによって、試料を弾性または塑性変形させること により、表面に応力を印加しながら、SPM 測定が可能であることが特徴である。組み立て作業の 完了した応力印加 SPM 装置の写真を図 1(b)(c)に示す。同装置の本格的な稼働を目指して、グラフ ァイト表面と Si(111)表面を利用し、顕微鏡の空間分解能とノイズレベルの確認を行う。さらに、 Au(111)/Mica 試料を用いて、応力印加機構の試験を行う予定である。



図1 応力印加機構付き走査型プローブ顕微鏡 (a) CAD 図, (b) (c) ヘッドの写真.

### 参考文献

1) Fujita et al., Nanotechnology 19, 025705 (2008).

2) Guo and Fujita, Rev. Sci. Instrum. 82, 123706 (2011).

NIMS 先端計測シンポジウム 2020

P33

# 極低温走査トンネル分光データの多変量解析

Multivariate analysis on low-temperature scanning tunneling spectroscopy data 吉澤俊介1、鷺坂恵介1 1 物質·材料研究機構 YOSHIZAWA.Shunsuke@nims.go.jp

走査トンネル顕微鏡 (STM) は、試料表面の構造を原子空間分解能で可視化する手法であると 同時に、トンネル電流の微分伝導度(トンネルスペクトル)から電子状態(局所状態密度)を計 測できる分光測定手法でもある。分光測定のモードには幾つかあるが、STM のハードウェア技術 が成熟し長時間安定して測定できるようになった事情を反映して、STM イメージの各ピクセルで トンネルスペクトルを測定するモードが採用されることが多くなった。STM イメージが縦 Nx ピ クセル、横 Ny ピクセルであり、1本のスペクトルが Ny 個の数値で表されるとすると、ひとつのデ ータセットは N<sub>x</sub>×N<sub>y</sub>×N<sub>y</sub>の3次元配列となる。 典型的には N<sub>x</sub>=N<sub>y</sub>=256、N<sub>y</sub>=10-100の程度であ る。座標とエネルギーの関数として電子状態を知ることができるので非常に多くの情報が得られ る可能性がある反面、配列が大きくなるほど中身を隅々まで見渡すのに困難が伴う。事前の知識 が無くとも、どこに着目して解析すべきかを簡便に知ることができれば、大変有用である。この ような背景から Si(111)-7×7 表面の STM 分光データに対する主成分分析の例が報告されている<sup>1)</sup>。 しかし、依然として STM ユーザーの間で日常的に利用される状況には無いようである。

本発表では、いくつか物 質の分光データに対して主 成分分析を初めとする多変 量解析を適用し特徴量を抽 出する試みを行った結果を 紹介する。図1は、Si(111)表 面の (√7×√3)-In 構造で得ら れた分光データを主成分分 析により解析した例で、スコ アの空間分布として不純物 状態が可視化されている。



なお、ここでのデータ解析 および可視化は Python 言語 を用いて行っている。基本的な行列演算を初め、主成分分析や非負値行列因子分解といった典型 目的でコードも一部載せる予定である。

#### 参考文献

# 1) J. Yamanishi, S. Iwase, N. Ishida, D. Fujita, Appl. Surf. Sci. 428 186 (2018).

図1: Si(111)-(√7×√3)-In の分光データに対する主成分分析で得ら れた第2主成分のスコア空間分布(左)と負荷量(左)。

的な多変量解析を行う関数がライブラリとして容易に利用可能なことに加え、分光データの読み 込みからデータの整形、解析結果のグラフ表示までを一貫して行える利点がある。簡便さを示す

#### 講演/ポスター番号 P35

# ラシュバ型原子層超伝導体における動的スピン軌道運動量 ロッキング効果の解明

Atomic-layer Rashba-type superconductor protected by dynamic spin-momentum locking 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 <sup>2</sup>物質•材料研究機構 先端材料解析研究拠点

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

近年、グラフェンを代表とする二次元原子層物質が大きな注目を集めており、グラフェンの関 連物質であるシリセン、ゲルマネン、スタネンや原子層遷移金属ダイカルコゲナイドなどが盛ん に研究されている。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<sup>-10</sup> 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、われわれが研究を行ってきたシリコン基板表面上のインジウム原子層超伝導体に関する 結果を報告する。基板表面上にエピタキシャル成長する原子層結晶では、基板の存在のため必然 的に空間反転対称性が破れるため、ラシュバ型スピン軌道相互作用が存在する。我々はインジウ ム原子層結晶のフェルミ面がラシュバ効果によって分裂し、運動量空間内でスピン分極している ことを最先端のレーザー光電子分光装置と第一原理計算によって発見した。また、多元極限環境 (超高真空・極低温・強磁場)における電子輸送測定により、面内方向の臨界磁場 B<sub>c2||</sub>がパウリ 限界を超えて大きく増大することを見出した(図1)。定量的な解析から、スピン散乱時間が電子 弾性散乱時間にほぼ等しく、一般的な系における見積りと比較して 60 倍程度も増強されているこ とがわかった。このことは、臨界磁場の増強に関してこれまで考えられてきたような静的なスピ ン運動量ロッキング機構ではなく、スピン・電子散乱を伴う動的なロッキング効果が重要な働き をしていることを示すものである 1)。



の温度依存性

#### 参考文献

1) S. Yoshizawa, TU et al., in preparation.

# NIMS 先端計測シンポジウム 2020

# 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、田中康資2、山森弘毅2、柳澤孝2、西尾太一郎3、立木実1、大井修一1、 小森和範<sup>1</sup>、林忠之<sup>5</sup>、遠藤和弘<sup>2</sup> Petre Badica<sup>6</sup> <sup>1</sup>物材機構、<sup>2</sup> 産総研、<sup>3</sup> 東京理科大、<sup>4</sup> 仙台高専、<sup>5</sup> 金沢工大、<sup>6</sup> National Institute for Materials Physics 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. 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= ø o 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、SSM による観測を行ってきた 1)。今回新たに特異なマイスナー効果の発 現とその観測に成功した<sup>3)</sup>(図1)。



# 3. 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 極めて有利であり、膜質の向上を進めている<sup>3)</sup>。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。

#### 4. 装置開発

液体ヘリウムフリーの走査磁気顕微鏡の構築を進めている。

謝辞:科研費 19K05021、産総研 CRAVITY の支援に感謝いたします。 参考文献

- 1) "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.
- 2) "Flattened remnant-field distribution in superconducting bilayer," Y.Tanaka, H.Yamamori, T.Yanagisawa, S.Ooi, M.Tachiki, S.Arisawa, Physica C, 567 (2019) 1253489. "
- 3) "Epitaxial Non c-axis Twin-free Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8+8</sub> Thin Films for future THz devices," K. Endo, S. Arisawa, P Badica, Materials, 12(7) (2019) 1124-1134.

図1 穴のある2層膜のSSM。左が磁場中冷却後の 磁気像、右がその後外部磁場を除去した場合。磁場 除去で通常と異なる磁場の差を観測2)。

# 人工知能を使った材料 Fingerprint の作成

P37

Materials Fingerprint Formation by using Artificial Intelligence 石井真史 国立研究開発法人物質・材料研究機構 統合型材料・情報基盤部門 ISHII.Masashi@nims.go.jp

#### 1. はじめに

各種計測により得られるスペクトルは、同種の材料であっても、試料の作成条件や測定条件の 揺らぎなどに起因して形状が異なることは珍しくない。例えばうねりを伴うバックグラウンドの 重畳やピークのブロードニングはその典型であろう。通常、測定スペクトルはライブラリやデー タベースにあるリファレンスと比較して物質同定がなされることは多いが、この不可避的な揺ら ぎに阻まれ、機械的による自動同定は極めて困難である。今回、人工知能にスペクトルの局所形 状(尖度)を学習させ、その学習済み人工知能を使うことで、スペクトルから特徴量を短く表現 できるハッシュを作り、その組み合わせで Fingerprint(本稿では FP と表示)を作成する技術を考案 した。この FP を使うことで、測定結果とリファレンスの機械的な比較・照合が可能になる。

#### 2. FP の作成技術

スペクトルの機械学習の先行事例は少なくない<sup>1-2)</sup>。しかしそこでの議論はスペクトル全体の形 状を学ばせることを前提にしており、その場合は世の中にあるすべての材料のスペクトルを学習 させるまで汎化性は実現できないことになる。そこで本研究では機械学習の汎化性を担保するた めに局所的なスペクトルの特徴量抽出を行う。具体的にはスペクトルの本質として「ピーク」の 概念を人工知能に学習させる。様々な形状のピークを学習することで、「ピークらしさ」を人工知 能が覚え、これに照らすことで、各スペクトルに含まれるピークのハッシュ値が得られる。この ハッシュ値をまとめてマトリクス化する事で、機械可読な材料固有の指標、すなわち FP が得られ る。この技術のカギは①局所的なピークのハッシュは、うねりなどのバックグラウンドに依存し ないなどロバスト性が高まること、②遍く材料に単一のピーク概念を使えるため汎化性が得られ ること、③このロバスト性と汎化性を使えば、リファレンスとの機械的スペクトル照合が可能に なること、④ハッシュから FP を作成する過程を線形にすれば、混合試料にも使えること、である。

#### 3. FTIR スペクトル照合への適用

スペクトル照合のためのフロー図を図1に示す。測定されたスペクトルあるいは標準スペクト ルは、二次元画像化処理されたのち、人工知能によって FP 変換される。標準スペクトルは高速化 のためにあらかじめ FP をライブラリとして保持しておく。このライブラリと測定スペクトルの FP が一致度診断にかけられ、一致度の高いものから順に確からしい照合結果としてリストが作成 される。実際本手法は、FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)のスペクトル照合に適用さ れ、人手を介することなく混合試料に含まれる成分の同定に成功した。

#### 参考文献

- 1) Janis Timoshenko, et al., Phys. Rev. Lett., 120, 225502 (2018).
- 2) Janis Timoshenko, et al., J. Phys. Chem. Lett., 8, 5091 (2017).



NIMS 先端計測シンポジウム 2020

# PdCuSi/膜型応力センサを用いた水素検出

Hydrogen detection with PdCuSi/Membrane-type Surface Stress Sensor (MSS) 矢ヶ部太郎<sup>1</sup>、今村岳<sup>2</sup>、吉川元起<sup>3</sup>、北島正弘<sup>1</sup>、板倉明子<sup>1</sup>、 1物質材料研究機構 先端材料解析研究拠点、 <sup>2</sup> 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 yakabe.taro@nims.go.jp

近年、温暖化に起因すると考えられる異常気象が地球各地のことが報道されている。最近、先 進的な企業はカーボンニュートラルからカーボンネガティブを目指すところも出てきている。非 カーボンのエネルギーキャリアとして水素利用が望まれており、原子力の後退とともに以前にも まして大きな期待がもたれている。しかしながら水素は金属材料に対して脆化させる要因である ことから、水素センサは安心安全な利用のために必要不可欠な技術である。膜型応力センサ(MSS) は小型で高感度なセンサとして NIMS において開発されたデバイスである[1]。我々は MSS を水 素検出に応用することを目指している。初めに、水素吸蔵合金としてよく知られた Pd を感応膜と して利用し、水素検出を試みた[2]。しかし、Pd は水素吸蔵反応が完了するまでの時間が長く、セ ンサとしての飽和値を得る時間が長いという欠点があった。そこで PdCuSi を感応膜として利用 し、高感度、高速応答な水素センサを開発することに成功した(図1)[3]。この材料は飽和までの 時間が Pd に比べて圧倒的に短く、ヒステリシスが小さい特徴がある。

[1] G. Yoshikawa et al., Nano Letters, 11(2011)1044

- [1] 矢ヶ部他、特開 2019-035613
- [2] 矢ヶ部他、特願 2019-040136



図 1 水素濃度に対する水素センサの応答

49



# P39

## NIMS 先端計測シンポジウム 2020

cancer diagnosis

Han Zhang<sup>1</sup>, Hongxin Wang<sup>1</sup>, Ryo Tamura<sup>1</sup>, Bo Da<sup>1</sup>, Kenta Goto<sup>1</sup>, Ikumu Watanabe<sup>1</sup>, Nobutaka Hanagata<sup>1</sup> <sup>1</sup>NIMS

#### 1. Introduction

Cytology test serves as an indispensable clinical practice in the procedure of screening, diagnosis and prognosis for cancer. (1) Most cytology tests judge malignancy on cell/nucleus shape and size. However, there are cases where cancer cells and normal cells resemble each other in morphology. Under this context, mechano-biomarker has been developed to utilize mechanical material properties of a cell to realize type-independent cancer detection. In recent years, an important mechanical property considered promising for this purpose is intracellular force/stress. (2) However, these studies assigned single values to each measured cell without sub-cellular level spatial details. It is known that both stress and stiffness inside a cell are highly inhomogeneous. It is therefore difficult to rely on a single mechanical property value to represent a whole cell and expect to reach accurate disease diagnosis based on statistics of such single values.

#### 2. Experiment

In this work, we first introduce a method to map, with high spatial resolution, the intracellular stress distribution on a living cell using sharp-tip AFM indentation: then demonstrate how such multi-dimensional stress distribution could be used for automatic cancer cytology diagnosis with accuracy higher than 95%, using cancer cell test group with morphology very close to normal cell control group..

#### References

1) M. Abbadi, Avicenna Journal of Medicine, 1, 18, 2011; 2) M. Guo, etc., Cell, 158, 822, 2014;



Figure 1. Stress map of a living cancer cell cortex (a, b) and nucleus envelope (c, d) before (a, c) and after (b, d) applying molecular motor inhibitor.

# 細胞表面の特性制御と反応計測

Reversible nano-coating of live cell membranes with synthetic molecules for surface

reaction controls 貝塚 芳久1 <sup>1</sup>国立研究開発法人 物質·材料研究機構 KAIZUKA. Yoshihisa@nims.go.jp

細胞の表面を覆う細胞膜は脂質二重膜の基本構造を持ち、脂質二重膜に由来する二次元的な分 子流動性・親水性分子への不透過性・三次元的な柔軟性などの巨視的な性質を示す。一方で細胞 膜内あるいは細胞内外と相互作用するタンパク質等の高分子によるミクロな多様性が存在する。 これらの高分子は極少数の反応が細胞全体の分裂増殖などの巨視的変化を誘導するような例も多 数あるほか、高分子による細胞膜の物理的な裏打ちや脂質分子の供給反応は、細胞膜のマクロ構 造を物理的・化学的に安定化させている効果もある。

このようなマクロとミクロの細胞膜の物性を利用し制御する手法の一つとして、合成高分子を 利用した細胞膜表面のコーティングを行っている。ここでは、脂質二重膜に可逆的に結合できる 両親媒性のポリマー、脂質膜に親和性を持つコレステロール等の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。この分子反応は結合・乖離の両反応速度が非常に大きい、 すなわち混合後は直ちに結合が進み洗浄により容易に乖離が起こる。その結果、可逆的に細胞表 面をコーティングできることになる(下図:コーティング前後の細胞表面の SEM 像)。細胞膜へ の結合速度は親水性ポリマー部位の物性には大きく依存せず、同部位のサイズを変えることでコ ーティングの厚みをナノスケールで容易に制御できる。このコーティングの効果について細胞分 散・剥離等など、細胞-細胞間、細胞-外部表面間の界面反応の制御を伴う応用の可能性について、 これまでに開発したフローサイトメトリーを利用した細胞結合計測法などを利用して評価してい る。その結果、主としてコーティングにより誘導されるエントロピー斥力による界面反応の制御 を観察しているが、膜の粘弾性変化の影響を示唆する結果も得ている。

細胞-細胞結合、細胞-基板表面結合はいずれも細胞全体サイズと同スケールの界面反応である。 一方、このコーティングはエントロピー斥力を介して、細胞膜へ結合しうる比較的小さな物体と の間に形成される小さな界面の制御にも効果があることを示唆するデータを得ている。今後はこ の現象を利用することで、細胞膜表面構造の解析手法の開発にも繋げたいと考えている。



細胞表面のコーティング:生細胞の表面に結合したポリマー(蛍光顕微鏡写真、左)と細胞表面 構造への影響(SEM像、中・右)。コーティング前(中)と比較して高密度コーティング後(右) では細胞の膨張が見られるがマクロな凹凸形成等の構造変化は観察されない。この膨張は結合ポ リマーのサイズによらず (3~15nm の範囲で) 共通に観察されるが、一方で斥力による界面結合の 阻害は、ポリマーサイズに大きく依存する。またコーティングによる細胞の生存や遺伝子発現へ の影響は殆ど観察されない。

# Inhomogeneous stress distribution in a living cell and its implication for

e-mail address: Zhang.han@nims.go.jp

## P41

Synthesis of organic gel for constructing an artificial cortical column

Pathik Sahoo<sup>1</sup>, Pushpendra Singh<sup>1,2</sup>, Dhayalini B<sup>1</sup> and Anirban Bandyopadhyay<sup>1,\*</sup>.

<sup>1</sup> Advanced Key Technologies Division, National Institute for Materials Science (NIMS), 1-2-1 Sengen, Tsukuba 305-0047, Japan.

<sup>2</sup> Amity University Rajasthan, Kant Kalwar, NH-11C, Jaipur-Delhi Highway, Jaipur, Rajasthan 303007, India

e-mail address: anirban.bandyo@gmail.com

While solving the complex mathematical problems, several attempts were made to trigger a cascade chemical reaction in a beaker, but symmetry and pattern of primes was never used as a tool to regulate synthesis. Events may be infinity, but only 15 prime numbers could cover 99.99% of integers, and integers could be related to the geometric shapes, finally geometric shapes could be coded as a set of resonance frequencies of a material. In this quest, a normally developing supramolecular system with a helical morphology can be tuned by the symmetry of events represented as geometric shapes. Writing symmetry of events in a supramolecular gel by pumping external electromagnetic waves creates new symmetries while propagating the supramolecular packing to the next gel layer. These electromagnetic waves can be represented as a time crystal (architecture of clocks or periodic resonant oscillations), which get imprinted over the twisting patterns of the helical gel fibers.

A time crystal can be generated by breaking the translational symmetry and structural units get reaped against both time and space to create a clocking topology. All the events are happening in some singularity points over the time circle, where the clock becomes undefined for a while. Often several sub events are integrated in a circular fashion to form a smaller clocking topology inside a singularity point and form secondary architecture.

While pumping a series of electromagnetic frequencies to a sol (comprised of gelator and gelling solvent at room temperature), the information can be imprinted over helices and can easily be read as optical vortex

through polarized laser light. These self-assembled fibriller networks entangle with each other by obeying Hess's law while pumping the electromagnetic waves and make the gel a novel mathematical operator. This visco-elastic semisolid transforms the pumped time crystal through a 3D generic prime pattern and keeps on modifying it while growing layer by layers. A cortical column, comprised of seven layers was imitated for the first time in this synthesized seven layers of gel system and transformation of information was recorded. Here the gelator cyclohexyl ethylammonium p-methyl cinnamate is used in the gel column.



**Fig.1**. He ion microscopy of the dichlorobenzene gel

#### 1) J. F. Nye, Proc. R. Soc. Lond. 1983, A387, 105-132.

2) P. Sahoo, R. Sankolli, H.-Y. Lee, S. R. Raghavan, P. Dastidar, Chem. Euro. J., 2012, 18, 8057.

#### NIMS 先端計測シンポジウム 2020

# ヘリウムイオン顕微鏡像の走査電子顕微鏡像との比較

Image comparison with helium ion microscopy and scanning electron microscopy 大西桂子、永野聖子 物質・材料研究機構 先端材料解析研究拠点 表面物性計測グループ ONISHI.Keiko@nims.go.jp

#### 1. はじめに

ヘリウムイオン顕微鏡(HIM)は走査型電子顕微鏡(SEM)とよく似た顕微鏡であるが、電子線の代わりにヘリウムイオンビームを用いる。作動距離を大きく取っても高倍率像を得ることができ、被写界深度が深い、低いイオン照射量で観察でき低損傷である、などの利点を有するため、SEMではうまく観察できない試料を観察するために利用されている。しかし、SEMで観察可能な試料においても HIM と SEM の像コントラストは同一ではない。今回我々は、様々な材料を観察し比較することにより、像コントラストの原因の違いを検討した。

#### 2. 実験

様々な試料を、HIM 及び SEM で観察し、コントラストを比較した。二次電子像のみではなく、 後方散乱イオン像、後方散乱電子像、エネルギー分散型 X 線分析像なども取得した。用いた試料 は GELLER 社の標準試料(ステンレス製の試料台に直径 3mm の 38 種類の異なる元素(一部化合 物)が埋め込まれた構造)、SEM の分解能・グレーレベル評価用試料であるアルミニウムータング ステン樹枝状結晶などである。

#### 3. 結果及び考察

#### 参考文献

 大西桂子: 顕微鏡, 48, 154 (2013).
 G. Hlawacek et al., "Helium Ion Microscopy", Springer (2014)



図1 標準試料の光学顕微鏡像 (a)、SEM 像(b)、HIM 後方散乱イオン像(c)及び HIM 二次電子像(d)

# P43

# 表面偏析法によって成長した Ni(110)上のグラフェンの

# スピン偏極低エネルギー電子顕微鏡による観察

Observation of graphene grown by surface segregation on Ni (110) with spin-polarized low energy electron microscopy 鈴木 雅彦<sup>1</sup>、Ernst Bauer<sup>2</sup>、石田 暢之<sup>1</sup>、倉橋 光紀<sup>1</sup>、 山内 泰<sup>1</sup>、藤田 大介<sup>1</sup>、安江 常夫<sup>3</sup>、越川 孝範<sup>3</sup>
<sup>1</sup>物質・材料研究機構、<sup>2</sup>アリゾナ州立大学、<sup>3</sup>大阪電気通信大学 SUZUKI.Masahiko@nims.go.jp

炭素をドープした Ni 等の金属の基板を加熱・冷却すると、炭素溶解度の温度依存性の結果、炭 素が表面偏析して表面上にグラフェンが成長する。グラフェンの成長の様式は基板の面方位によ って大きく異なり、例えば、Ni(111)上では、Ni(111)とグラフェンとの格子整合性が良い為、Ni(111) の格子をテンプレートとして結晶性の良いグラフェンが成長するが [1,2]、Ni(110)上では四角形の 島状に成長する事が知られている [3]。しかし、Ni(110)上のグラフェンの成長に関する研究は、 Ni(111)上の場合と比べると非常に少なく、基板に対するグラフェンの結晶方位や層数については、 走査型トンネル顕微鏡 (STM)や低速電子線回折 (LEED) [4--6]、光電子顕微鏡 (PEEM) [3]等によ る研究は行なわれていたものの、これらを同時に調べた例が殆んどなく、詳細は明らかでなかっ た。我々はこれまでに低エネルギー電子顕微鏡 (LEEM)を用い、Ni(110)上に成長したグラフェン の結晶方位と層数を同一視野で調べてきた。LEEM を用いる事で局所領域毎の回折パターンや電 子の反射率のエネルギー依存性の解析から層数を調べる事ができる。その結果、島の内部に結晶 方位の異なるドメインが存在する事や、層数に1 ML から10 ML 以上までの幅広い分布がある事 が分かった。今回は、さらに、グラフェンの結晶方位が成長過程でどの様に決まっていくのかを 探る事を目的に、成長の初期段階における結晶方位を調べた。基板を1000 ℃ 程度に加熱すると、 炭素は基板の内部に完全に溶解し、表面上にグラフェンは存在しないが、850 ℃ 程度まで下げて いくと、炭素の表面偏析によりグラフェンの核形成が始まり、所々に島が表われる。この段階で 回折パターンを調べると、既に島によって結晶方位に違いが見られた。グラフェンからの回折パ ターンは、基本的に蜂の巣格子を反映した六角形のパターンであるが、島によって付加的なスポ ットが観察される場合もあった。また、各々の島は単一の核から成長し、各々はまだ完全に独立 している為、島の内部に結晶方位の異なるドメインは存在しないと考えられるが、島のエッヂ付 近と中心部とで僅かに回折パターンの回転角が変化する事が分かった。層数については、多層成 長が始まる前の段階であり、何れも1 ML であると考えられるが、電子の反射率のエネルギー依 存性を調べると、島によって違いが見られた。通常、電子の反射率は、エネルギーに対し、グラ フェンの層数によって異なる周期で振動的に変化するが [7]、振動的な変化を示さない場合があり、 層数以外の要因によって違いが生じていると考えられる。詳細については講演にて報告する。

## 参考文献

[1] M. Xu et al., ACS Nano 5, 1522 (2011). [2] G. Odahara et al., Surf. Sci. 605, 1095 (2011). [3] R. Kadowaki et al., e-J. Surf. Sci. Nanotech. 13, 347 (2015). [4] D. Usachov et al., Phys. Rev. B 78, 085403 (2008). [5] A. V. Fedorov et al., Phys. Solid State 53, 195 (2011). [6] N. Ligato et al., Surf. Sci. 626, 40 (2014). [7] H. Hibino et al., Phys. Rev. B 77, 075413 (2008).

# NIMS 先端計測シンポジウム 2020

# ローレンツ電顕法による FeGe における準安定スキルミオンの観察

Direct observation of metastable skyrmion in FeGe by Lorentz microscopy 長井拓郎<sup>1</sup>、于秀珍<sup>2</sup>、金澤直也<sup>3</sup>、十倉好紀<sup>3</sup> <sup>1</sup>物質・材料研究機構、<sup>2</sup>理化学研究所、<sup>3</sup>東京大学 NAGAI.Takuro@nims.go.jp

ナノスケールのトポロジカルスピンテクスチャーである磁気スキルミオンは、次世代エレクト ロニクスを担うものとして注目を集めている。結晶の反転対称性が無く、Dzyaloshinskii-Moriya (DM)相互作用を有する磁性体の薄膜試料においては、比較的広い温度および磁場領域において、 磁気スキルミオンが安定に存在することがローレンツ電顕法により実空間観察されている<sup>1)</sup>。ま た、最近、試料を急冷することにより、絶対零度まで準安定的にスキルミオンを保持できること が報告されている<sup>2)</sup>。本研究では、FeGeにおける準安定状態のスキルミオンに対して、逆方向の 磁場を印加した場合の磁気構造の変化を明らかにすることを試みた。

透過型電子顕微鏡 FEI Titan Cubed (加速電圧 300 kV)を用い、液体窒素冷却二軸ホルダーを用 いて垂直磁場印加ローレンツ観察を行った。室温で 0.93 kOe の磁場を印加して 98 K まで Field cooling した(急冷した)場合、スキルミオン結晶が試料全体に形成されることが明らかになった (図 1(a))。この状態で、印加磁場をゼロにし、さらに逆向きの磁場を印加していくと、一方向に つぶれたスキルミオンが一次元的に連結した新奇な磁気構造が出現した。この磁気構造は、スキ ルミオン鎖またはスキルミオン結晶とヘリカル磁性の中間状態の構造と見なせることができる (図 1(b))。



図 1(a) FeGe におけるスキルミオン結晶の面内磁化分布 (b) スキルミオンが一次元的 に連結した新奇な磁気構造

### 参考文献

1) X. Z. Yu, Y. Onose, N. Kanazawa, J. H. Park, J. H. Han, Y. Matsui, N. Nagaosa, and Y. Tokura, *Nature* 465, 901-904 (2010).

2) K. Karube, J. S. White, N. Reynolds, J. L. Gavilano, H. Oike, A. Kikkawa, F. Kagawa, Y. Tokunaga, H. M. Rønnow, Y. Tokura, and Y. Taguchi, *Nat. Mater.* 15, 1237-1242 (2016).

# 月面製鉄一月鉱物資源の利用を目的とした 電子線励起アシスト製鉄技術の開発

Iron Manufacture on Moon Surface - Development of Iron Manufacture Process Assisted by Electron-Beam Excitation to Exploit Moon Mineral Resources 三井 正、石川信博、竹口雅樹 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、世界各国で月の資源への注目が再び高まっており、多くの探査計画が進められている。 その月面は「太陽光による熱エネルギー」「真空」「岩石」は、ほぼ無尽蔵に存在するのに対し、 石炭等の炭化水素資源は全く存在しない、という特異な環境でもある。さらに、現在の技術では、 地球から月へ物資を運ぶ、ということがもっともコストがかかっており、「物資を現地調達する」 ということが月面開発を進める上で、非常に効果的であることが明らかになっている。

石川は2014年に透過型電子顕微鏡(TEM)中での「その場観察」において、電子線照射により活 性化した SiO<sub>2</sub>が、その近傍に配置した鉄鉱石の主成分である Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を還元・分解する効果がある ことを発見した<sup>1)</sup>。この「電子線励起アシスト製鉄技術」は最初の段階では、「二酸化炭素を排 出しない製鉄法」として基礎研究を行っていたものである。しかしながら、この反応は「高温状 態」(熱エネルギー)と「無酸素状態」(真空)を必要とし、さらに「SiO<sub>2</sub>」(岩石)を電子線で励 起して一部の酸素を脱離・分解して生成した SiO2-x を酸化鉄に作用させる必要がある。そのため、 大気が存在する地球上では石炭を使う製鉄法に比べて、コスト面でなかなか優位に立てなかった。

一方で、この技術は月面という特異な環境であれば優位性を発揮できると考えられる。そこで 我々は、酸化鉄を15%含有するとされる月面を覆う砂(レゴリス)から電子線励起アシスト製鉄 技術を用いて構造材料を3Dプリンタで作るための純鉄粉を得る、という構想に思い至った。

#### 2. 真空加熱炉内での電子線照射実験

図1に実験装置の模式図を示す。本実験装置では、月面での太陽炉を模した管状加熱炉内に溶 融石英ガラス管を設置し、ターボ分子ポンプ(TMP)を用いて内部を真空にする。そして、対向さ せたタングステン電極間に試料ペレットを配置し、電極間に高電圧を印加することで陰極側より 電子線を放射させ、人工的に作製した模擬月面レゴリスを還元し、純鉄を得る。模擬月面レゴリ スとして使用する試料は、酸化鉄及び SiO2を粉砕し、少量の水を加えて混合した後、ペレット状

にして焼き固めて作製する。還元反応 等により、試料から落下した粉末につ いても分析できるように、アルミナ製 の試料ボート上で放電ができるように してある。当日は、完成した装置の詳 細について説明し、予備実験の結果と 今後の実験方法について報告する。 参考文献

1) N. Ishikawa, etc., Proceedings of 18th International Microscopy Congress, Vol. 18, pp. 2957 (2014).



図1 電子線励起アシスト製鉄 実験装置概念図

# 低濃度グリセロール水溶液ガラスの結晶化と偏析過程

Crystallization and segregation processes of glassy dilute glycerol aqueous solution 鈴木 芳治 (Yoshiharu SUZUKI) <sup>1</sup>物質·材料研究機構(NIMS) SUZUKI.yoshiharu@nims.go.jp

#### 1. はじめに

P45

塩、糖、アルコールなどの水溶液を1気圧で凍らせた時、濃度が低い場合は溶質を含まない結 晶氷(氷 Ih)と濃縮された水溶液(FCS)に相分離(偏析)する。これは、溶質分子が氷 Ih 内に 分散できないことを意味する。一方、eutectic 濃度(xe)以上の濃い水溶液の場合は、溶質が均一 に分散した均質なガラス状態を形成する。しかし、xe 付近の均質な水溶液ガラスも、ガラス転移 温度以上に昇温すると偏析する。このガラスの結晶化と偏析は、冷凍保存された細胞や冷凍食品 の解凍時に細胞へのダメージを引き起こす原因となり、結晶化の制御が大きな課題となっている。 しかし、xe 以下の低濃度水溶液の均質なガラス化が困難だったため、ガラスの結晶化と偏析過程 はほとんど理解されていない。本研究は、高圧液体急冷法(HPLC)を用いて均質な低濃度グリセ ロール(GL)水溶液ガラスを作り、減圧及び昇温による水溶液ガラスの結晶化を調べた。結晶化 直後の偏析を起こしていない結晶状態の存在とその結晶状態と氷 Ih の物性について議論する。

# 2. 実験方法

試料は 0.07 モル分率の GL 水溶液(GL-D<sub>2</sub>O 系)を用いた。低濃度水溶液を均質な高密度ガラ スにするために、試料を室温でピストン・シリンダー圧力発生装置を用いて 0.3GPa に加圧し、77K に急冷(冷却速度~40 K/min) した。[1,2] 高密度ガラス化した試料は 0.01~0.8 GPa の圧力領域 で温度一定で加圧・減圧され、圧力変化に対する相対的な体積変化と試料の温度変化の同時測定 と試料の精密な比体積測定が独立に行われた。試料の溶媒状態は OD 伸縮振動ラマンスペクトル の解析によって同定された。

#### 3. 結果と考察

HPLC によって作られた高密度ガラス試料を 160K で 0.8GPa から減圧すると、0.1GPa 以下で低 密度ガラスを経て結晶化した。(図)この結晶状態の試料を160K で 加圧すると、約0.7GPaで高密度ガラス状態にアモルファス化した。 この高密度ガラス状態は HPCL で作られた高密度ガラスと同じポ リアモルフィック転移を示し、溶媒状態のラマンスペクトルも同じ であった。この結果は、結晶化した試料内の溶質は均一に分散して いることを示している。何故なら、ポリアモルフィック転移は濃度 に依存し、もし結晶化時に偏析していたら、異なるポリアモルフィ ック転移を示すはずである。この偏析していない結晶状態は1気圧 でさらに昇温すると偏析した。偏析していない結晶試料と偏析した 結晶試料の物性値を比較すると、偏析していない結晶試料の比体積 は約3%小さく、160K付近の等温圧縮率は大きく、圧力誘起アモ ルファス化圧力は約0.1GPa低い。これらの比較は、偏析していな い結晶状態は氷 Ih より不安定な構造であることを示唆している。 参考文献 [1] Y. Suzuki, O. Mishima: J. Chem. Phys., 141, 094505 (2014). [2] Y. Suzuki: J. Chem. Phys., 149, 204501 (2018).



図:低濃度 GL 水溶液ガラスの ポリアモルフィック転移、結 晶化とアモルファス化。実線 (1回目): HPLC の試料。破線 (2回目): 圧力誘起アモルフ アス化の試料。

# P47

# 磁気冷凍材料金属微粒子の断面観察

Cross sectional observation of metal nanoparticles for magnetic refrigeration 田中美代子<sup>1</sup>、大吉啓司<sup>1</sup> <sup>1</sup> エネルギー・環境材料研究拠点 液体水素材料研究センター e-mail address: TANAKA.Miyoko@nims.go.jp

## 1. はじめに

温室効果ガスの排出削減、及びエネルギーの安全保障という課題解決に向け、再生可能エネル ギー等を貯め、運び、利用することができる水素活用のための技術開発が進められている。この うちのキー技術の一つに、水素を低容量化して輸送・貯蔵するための水素液化の低コスト化があ げられ、磁気熱量効果を利用した磁気冷凍技術<sup>1)</sup>はこれに貢献するものとして期待を集めている。 我々は、液体水素輸送・貯蔵材料や、磁気冷凍に用いる材料を水素脆化から守る技術として、表 面改質や機能性コーティング材料<sup>2)</sup>の開発に取り組んでおり、今回磁気冷凍材料として有望な磁 性金属微粒子に表面コーティングを施し、コーティング前後の断面観察を行ったので報告する。

### 2. 実験方法

試料はアトマイズ法等により作成された DyAl<sub>2</sub>、GdNi<sub>2</sub>等の磁性微粒子で、サイズは 0.1-0.2mm である。表面コーティングはバレルスパッタ、バレル CVD、湿式めっきを用いて行い、コート材 は TiN、ダイアモンドライクカーボン (DLC)等である。微粒子は、SEM 観察用には樹脂包埋後 機械研磨により薄片化し、クロスセクションポリッシャーで断面を得た。また TEM 観察用には FIB により切り出しメ支持板貼り付けとした。SEM 観察は 15kV、TEM 観察は 200kV の加速電圧 で、共に FE 銃搭載の汎用型の機器で行った。

#### 3. 実験結果

磁性微粒子は 10µm 程度の微結晶と粒界から構成されており、また 粒界に隙間がある場合も散見された。各微結晶の組成・結晶構造はほ ぼ均一であったが、粒界や析出物では特異なものが見られた。右図に は DyAl2 微粒子の表面付近の STEM 像及びその EDS 分析結果を示す。 左側のマトリックスでは Dy と AI の組成日はほぼ一定であるが、右側 の表面近傍では AI が欠損し Dy が多く存在しており、また酸化が進ん でいるらしいことが分かる。

表面コーティングは、コーティング剤により密着度、はがれやすさ に違いがあり、今後最適なコート材を精査する予定である。

#### 参考文献

- 1) 沼澤健則、水素エネルギーシステム,31(2006) 2-7
- J. Yamabe, S. Matsuoka and Y. Murakami, Int. J. Hydrogen Energy, 38(2013) 10141-10154



図 DyAl<sub>2</sub>微粒子表面付近の STEM 像及び EDS 分析

### NIMS 先端計測シンポジウム 2020

# 水溶液ガラスの高圧力下誘電測定とそのプローブ開発

Development of electrodes for dielectric measurements of aqueous solutions under pressure 佐々木海渡、鈴木芳治 物質・材料研究機構 SASAKI.Kaito@nims.go.jp

### 1. 背景·目的

純粋な水は氷点以下で容易に結晶化する。そのため、過冷却状態の水の物性、例えばガラス転移と分子運動の関係<sup>1)</sup>など理解されていないことも多い。過冷却状態の水の物性を理解するため に、水溶液中の水や、シリカゲルなどのナノ空間に閉じ込められた水の物性が調べられてきた。 <sup>2)</sup>しかし、多量の溶質や壁と相互作用した水の物性はバルクな水の物性とは大きく異なる。鈴木ら は水溶液に圧力(0.3 GPa)を加えることで、比較的低い溶質濃度の水溶液でも結晶化させない手 法(High Pressure Liquid Cooling: HPLC)を開発した。<sup>3)</sup>一方、誘電測定は有極性分子の分子運動を 観測する手法の一つで、ガラス形成物質の分子運動を調べるためにしばしば用いられる。本研究 では、高圧力下での誘電測定システムとそのプローブを開発し、モル分率(x)が0~1のグリセ ロール水溶液の高圧下(0.6 GPa)での分子運動を幅広い時間域で観測した。得られた結果から低 溶質濃度の水溶液におけるガラス転移と分子運動の関係を議論した。 2.実験

試料には x が 0.07~1 のグリセロール水溶液と純水を用いた。1 気圧で冷却すると結晶化する x<0.2 の水溶液は HPLC によりガラス化させた。つまり、水溶液を室温で 0.3 GPa まで加圧し、77 K まで冷却 (−40 K/min) した。純粋な高密度アモルファス氷 (x=0) は氷 Ih を 77 K で 1.1 GPa 以上に加圧しアモルファス化させて調製した。

誘電測定は周波数範囲 10 mHz から 10 MHz の範囲で実施した。プローブには平行平板型、同軸 円筒型の自作電極を用いた。HPLC により得られた x<0.2 の水溶液ガラスは 77 K で 0.6 GPa に加 圧した後、ガラス転移温度 ( $T_g$ ) 直上まで昇温し、その温度から冷却過程を測定した。再度  $T_g$  直 上まで昇温し、その温度から昇温過程を測定した。x>0.2 の水溶液は、0.6 GPa での  $T_g$ より 30 K ほど高い温度で 0.6 GPa まで加圧した後、冷却過程を測定した。高密度アモルファス氷は 77 K で 0.6 GPa まで減圧し、昇温過程を測定した。

#### 3. 結果と考察

図には x=0.07 のグリセロール水溶液の 180 K、0.6 GPa での誘電緩和スペクトルの虚数部を示す。2 つの 誘電緩和過程が 10 kHz と 100 Hz 付近に観測された。 スペクトルの温度、濃度依存性から、2 つの誘電緩和 過程のうち高周波数側は水の局所的な運動、低周波数 側はガラス転移の原因である水和グリセロールの運 動を反映していると結論づけた。発表では開発したプ ローブの詳細や、2 つの分子運動の温度依存性につい て議論する。

#### 参考文献

1) K. A. Winkel, et al. Rev. Mod. Phys. **88**, 011002, (2016), 2) S. Cerveny, et al. Chem. Rev. **116**, 7608 (2016), 3) Y. Suzuki and O. Mishima, J. Chem. Phys. **141**, 094505 (2014)



# Nanophase-separated structure of metal/oxide material characterized by TEM and persistent homology

Yu Wen<sup>1,2</sup>, Ayako Hashimoto<sup>1,2</sup>, Abdillah Sani BinMohd Najib<sup>1,3</sup>, Akihiko Hirata<sup>4</sup>, Hideki Abe<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>National Institute for Materials Science, Japan, <sup>2</sup>Tsukuba University, Japan, <sup>3</sup>Saitama University, Japan,

<sup>4</sup>Waseda University, Japan

#### Yu.WEN@nims.go.jp

[Introduction] Nanostructured metal and metal oxides (MMO) have been extended to electrode materials of solid oxide fuel cells due to the high durability and increased area of reaction sites [1, 2]. Studies on relationship between nanostructure and property of MMO are significant to design the most ideal material. However, it is not easy to classify such structures, especially those that can't be distinguished based on our intuition. Recently, topological methods based on the homology theory, are proved to efficiently identify the microstructures [3]. In this study, we prepared nanophase separated MMO materials [4] by various conditions and analyzed the obtained different MMO structures by scanning transmission electron microscopy (STEM) and topological method.

[Experiment] Precursor Pt<sub>5</sub>Ce alloy was synthesized following the procedures as described in the previous work [4, 5]. Keeping the total pressure of reaction gas constant, oxygen partial pressure changed to make the different ratio of CO and O<sub>2</sub> (1:1, 2:1 and 3:1, respectively). Both precursor and heat-treated powders were measured by X-ray diffraction for phase identification. TEM specimens were prepared by picking up a micro-particle on a Cu grid and milling via a focused ion beam method. Annular dark-field (ADF) STEM observation and EDS analysis were carried out using JEM-2100F (JEOL, Japan). Binarized data with Gaussian value were obtained from STEM images using Python coupled with OpenCV library. Betti numbers were finally calculated as a topological method from the binary images using Chomp software [6].

[Results] Figure 1(a) and (b) show the ADF STEM image and corresponding binary image of Pt/CeO<sub>2</sub>

heated under the syngas ratio CO:O<sub>2</sub>=2:1, respectively. They show that the contrast of binary image is consistent well with the STEM image. EDS mapping of the selected area indicated by the yellow box, in Figure 1(c), was conducted to understand the element distribution. According to the results (Fig. 1(d)), the bright and dark phases are identified to Pt and CeO<sub>2</sub>, respectively. Similar lamellae structures with about 10 nm periodicity were observed from the specimens heated under different syngas ratio. The Betti number B0 represents the numbers of connected black CeO2 domains and B1 means the numbers of white Pt holes. As O<sub>2</sub> partial pressure in the syngas decreased, B0 increased.

[1] A Lawrence et al., ACS Catalysis 3 (2013): 1801-1809.

[2] M Neelima et al., Progress in Materials Science 72 (2015): 141-337.

[3] G Marcio et al., Acta Materialia 53 (2005): 693-704. [4] T Iida et al., J. Mater. Chem. A. Submitted.

[5] A S B M Najib et al. Chem. Asian J 14 (2019): 2802-2805.

[6] W Kalies, et al., Computational homology program. Available from: http://www.math.gatech.edu/~chom/ (2003).



P49

Figure 1. (a) ADF STEM images of Pt/CeO2 in the syngas ratio of 2:1. (b) Corresponding binary image. (c, d) EDS mapping of selected region indicated by the yellow box. Green color represents Ce and red color represents Pt.

NIMS 先端計測シンポジウム 2020

ガス雰囲気加熱試料ホルダーを用いた Ni系触媒のその場透過型電子顕微鏡観察

In-situ Observation of Ni-based Catalysts by a Gas Environmental Heating TEM Specimen Holder 橋本綾子<sup>1,2,3</sup>、Xiaobo Peng<sup>1</sup>、阿部英樹<sup>1,3</sup> <sup>1</sup>物質•材料研究機構,<sup>2</sup>筑波大学,<sup>3</sup>科学技術振興機構

HASHIMOTO.Ayako@nims.go.jp

#### 1. はじめに

昨今の環境・エネルギー問題の解決策の一つとして、触媒が盛んに研究され、触媒のその場透 過型電子顕微鏡(TEM)観察も多く報告されている。触媒が使用される環境は、気相/液相、高温 下であることが多い。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。窓材ではなくオリフィスを用いる差動排気効果を利用し たTEM試料ホルダーで、1 Pa程度のガス雰囲気を形成できる。加熱はMEMSヒータチップを利用し、 約1200℃まで加熱ができる。本研究では、この試料ホルダーシステムを用いて、メタン転換反応 の一つであるドライリフォーミング反応(CH<sub>4</sub>とCO<sub>2</sub>→2CO+2H<sub>2</sub>)中のNi系触媒を観察した。TEMによ る構造観察だけでなく、電子エネルギー損失分光法(EELS)も併用し、元素や化学結合状態の分 析も行い、反応素過程について考察した。

#### 2. 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は、差動排気効果を利用して独自に開発 したものである。試料ホルダー先端部の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の圧力に維持させた。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(Protochips)を用いた。観察に用いたTEMは、収差補正 機構付きJEM-ARM200F(JEOL Ltd.)で、STEM、EELSも装備されている。

Ni系触媒として、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などの担体にNi粒子を分散させた従来型の触媒(Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)と新規に創製 したナノ相分離触媒(Ni#YOx)<sup>1)</sup>を準備した。ドライリフォーミング反応のその場観察のために、 CH4とCO2の混合ガスを試料近傍に導入し、450、550、650 ℃と温度を変えて加熱しながら、高分解 能TEM観察、STEM観察、EELS分析を行った。

#### 3. 実験結果および考察

ドライリフォーミング反応条件下で、Ni粒子、担体、ナノ相分離領域それぞれの構造変化や化 学結合状態を調べた。ナノ相分離触媒において、反応前に分析したところ、Ni粒子は酸化し、ナ ノ相分離領域中のNiは金属的であることが確認できた。そこに、ガス導入し、温度を上げていく と、どちらのNi領域も還元されていくことが分かった。また、550℃まで温度を上げると、ナノ相 分離領域は変化しないものも、Ni粒子は形状変化を起こすことも分かった。単体のY203は、温度に よる形状の著しい変化は見られなかった。これらの観察結果や触媒反応評価から、ドライリフォ ーミング素過程を考察する。

#### 参考文献

1) S. Shoji, X. Peng, S. Ueda, Y. Yamamoto, T. Tokunaga, S. Arai, A. Hashimoto, N. Tsubaki, M. Miyauchi, T. Fujita, H. Abe, Chemical Science 10 (2019) 3701.

# メタン転換反応のための Ni 系触媒のその場 TEM 観察

In-situ TEM study of Ni-based catalysts for methane conversion HAN Yutian, Ayako HASHIMOTO

Graduate School of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba

In-situ Characterization Technique Development Group, National Institute for Materials Science HAN.Yutian@nims.go.jp

#### 1. Introduction

Ni catalyst is useful for dry reforming of methane because it's affordable compare with noble metals and has a good catalytic activity. But it also has some disadvantages, such as a high activity temperature, and a high possibility of reaction with a support. During methane dry reforming, a phenomenon called coking obstructs the process, because the catalyst is covered and deactivated by carbon components, which are generated from side-reactions, or already exist in TEM columns. Without using water and steam to inhibit the formation of carbon, how to keep the activity would become a challenge. In this research, to elucidate the coking mechanism, the coking phenomenon of Ni-based catalysts will be studied by using smaller Ni particles in order to reduce the number of the active sites, and by using in-situ observations with a transmission electron microscope (TEM).

#### 2. Instruments

For in-situ observations, a heater Si-based chips (E-chip, Protochips) is arranged in a specific room at the tip of the specimen holder, connecting with a heater controller outside of the TEM (JEM ARM-200F, JEOL). Because of differential pumping, a higher pressure of the sample room can be kept in a TEM without breaking a column vacuum. Sample temperature control was achieved by using the specific instruments (Fusion, Protochips) with the heater chip. The pressure of the sample room is monitored as a voltage from a multimeter by using a tiny vacuum gauge near the heater chip.

#### 3. Sample preparation

Commercial 20wt% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders diluted in isopropanol were deposited on a holey carbon film of the heater chip. Ni nanoparticles were deposited on the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder by ultra-high vacuum (UHV) sputter (EG-260, Biemtron), for 5 s with the direct current power of 5 W, and chamber pressure of 0.3 Pa. The structural change of the Ni nanoparticles was observed in CH<sub>4</sub> condition with temperature from 150°C to 550°C. The CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub> mixing gas was used to demonstrate a dry reforming condition, and the sample was analyzed by electron energy lose spectroscopy (EELS).

#### 4. Results

From in-situ TEM observation, the Ni nanoparticles had an obvious change in their positions and shapes, because of the effect of CH4, and electron beam. The graphitic layers were observed at the edge of some Ni particles after the reaction. Ni valences change during observation had been found by in-situ EELS, indicating that the NiO particles were reduced. The different O-K edge EELS spectra from NiO and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was obtained over 450°C. This may be caused by reaction of the Ni particles with the support  $Al_2O_3$ . We are doing further experiments to identify the structure and compounds produced under the catalytic condition.

In-situ observation of reaction among the raw-materials for iron-making except for coke N. Ishikawa<sup>1</sup>, M. Mitsui<sup>1</sup>, M. Takeguchi<sup>1</sup> and K. Mitsuishi<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Nationaol Institute for Materials Science e-mail:ISHIKAWA.Nobuhiro@nims.go.jp

#### 1. Introduction

P51

The modern ironmaking process is mainly done in blast furnace and carbon is used as the reductant. Actually about 15% of Japan total carbon dioxide product is occupied by the iron and steel industry. But most of researches to reduce CO<sub>2</sub> emission are still depend on carbon as reductant and it is difficult to reduce much amount of CO<sub>2</sub>.

Recently we found that a few kinds of ceramics which do not include carbon reduced iron oxides with in-situ transmission electron microscopy (TEM). Only common and harmless elements were used and simple manufacturing process was utilized and no carbon dioxide was emitted during the ironprecipitation, too.

#### 2. Result

Figure 1 shows the observation result of stacked specimens of silica coated hematite and lime kept at 923K-1023K. Temperature was elevated step by step. The photographs were taken at room temperature of the interval of heating. The electrons were blocked during the heat treatment. The calcium ferrite was formed at first in b) and finally iron was precipitated as showed in c). The specimen was curled up like liquid in spite of keeping much lower temperature than melting point.

#### 3. Aknowledgement

We appreciate Ms.Nishimiya in TEM-Station of NIMS for specimen preparation.

This work was supported by JSPS KAKENHI Grant Number JP19K12409, Steel Foundation for Environmental Protection Technology and JFE 21st Century Foundation.



Figure.1 Successive photographs of stacking silica coated hematite and lime. a) is before heating, b) after 30min kept at 923K and c) adding 30min at 1023K Precipitated Fe was pointed by arrows in c).

# P53

Atomic-scale electric field and charge mapping by electron microscopy Ovidiu CRETU<sup>1</sup>, Shisheng LI<sup>2</sup>, Keiichi YANAGISAWA<sup>1</sup>, Kazuo ISHIZUKA<sup>3</sup>, Koji KIMOTO<sup>1</sup> <sup>1</sup> Electron Microscopy Group (NIMS), <sup>2</sup> ICYS (NIMS), <sup>3</sup> HREM Research Inc. cretu.ovidiu@nims.go.jp

The recent introduction of Differential Phase-Contrast (DPC) imaging has made it possible to observe electric fields with atomic resolution inside a Transmission Electron Microscope (TEM) [1]. The main point behind this method is the proportionality between the projected potential of the sample and the phase change incurred by the wavefunction of the electron beam [2].

The goal of this research is to map the distribution of electrical fields and electrical charges at the atomic scale, inside a TEM. This method allows us to obtain previously unavailable information and use this information in order to answer some of the remaining questions. In non-conducting materials, the effects of local electrical fields cannot be mitigated due to the absence of charge re-distribution. The intrinsic electric fields created by defects hold the key to fully understanding the degradation processes in these materials, which is significant in terms of their reliability.

The measurements were performed a custom system recently developed by us which allows the real-time observation of electrical fields and charge density distributions together with the atomic structure of the sample. This system significantly improves measurement sensitivity when compared to existing solutions by implementing real-time drift-correction and averaging. An example of the data collected with this system is shown below in Figure 1; the data is collected simultaneously, in real time.



Figure 1. Application of the DPC technique to GaN, using our recently-developed system.

#### References

1) Nature Communications 8, 15631 (2017)

2) Ultramicroscopy 160, 265 (2016)

### NIMS 先端計測シンポジウム 2020

# LACBED と NBD を用いた歪計測技術の提案

A proposal for strain analysis using LACBED and NBD 上杉文彦<sup>1</sup>,古川晃士<sup>1</sup>,杉山直之<sup>1,2</sup>,竹口雅樹<sup>1</sup> <sup>1</sup>NIMS 電子顕微鏡ステーション、<sup>2</sup>東レリサーチセンター UESUGI.Fumihiko@nims.go.jp

半導体デバイスの分野では、歪が「どこ」に「どのくらいの大きさ」で存在するか を知ることは、デバイスを作製するうえで非常に重要である.NBD (Nano Beam electron Diffraction) や CBED (Convergent Beam Electron Diffraction) を用いた歪み解 析は、定量的に歪み量を把握するのには有効な手段であるが、取得できるのはビーム の照射されている非常に限られた点からの情報である.そのためデバイス周辺の広い 範囲の歪み情報を取得・解析しようとすると、多くの時間と労力が必要である. LACBED (Large Angle Convergent Beam Electron Diffraction) では、実像と回折図形を 一緒に観察することができる手法である.透過ディスクに現れる回折線は、実像と重 なっている場所の情報を含んでいる.歪みが存在する領域では、回折線は湾曲したり、 分裂してぼやけたりする.そのため、ここに現れる回折線を興味のある範囲を走査す ることによって、定性的な歪情報を比較 的短時間に取得することが可能である.

そこで我々は、両者を組み合わせて、 歪の情報をできるだけ詳細に取得できる ようなシステムを考案した.LACBEDに おける回折線の走査は、光学系の変更が 難しいのでステージの移動機構を利用し た.外部からスクリプトを用いて、ステ ージの移動と像の取得を交互に繰りかえ し、回折線を試料に対して走査するよう に像を取得した.大まかに歪の情報が取 得できた後、NBDを用いて詳細な計測を 行う.デバイスに対して垂直方向と水平 方向を測定するための入射条件などにつ いての検討も行った.今回は市販の45nm ノードのデバイスに本手法を適用したの でその効果について報告する.

#### 参考文献

1) F. Uesugi et. al., Ultramicroscopy 111 (2011)995



Fig.1 Ray diagram of LACBED