

NIMS 先端計測シンポジウム 2021

オペランド・先端計測のデジタルトランスフォーメーション (DX)

Advanced Measurement and Characterization Symposium 2021

March 5th (Fri) 2021

Online

2021年3月5日(金)

オンライン

http://www.nims.go.jp/research/materials-analysis/events/amcp_sympto2021.html



NIMS 先端計測シンポジウム 2021

オペランド・先端計測のデジタルトランスフォーメーション (DX)

Advanced Measurement and Characterization Symposium 2021
“Digital Transformation (DX) of Operando-Advanced Measurement and Characterization”
March 5th (Fri) 2021, Online

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

主催

国立研究開発法人 物質・材料研究機構

先端材料解析研究拠点

先進材料イノベーションを加速する最先端計測基盤技術の開発
プロジェクト

2021年3月5日(金)

オンライン

http://www.nims.go.jp/research/materials-analysis/events/amcp_sympo2020.html

プログラム Program

Opening

ページ

10:00-10:05	開会挨拶	木本浩司 副拠点長・プロジェクトリーダー	
10:05-10:40	基調講演 K1	DXに向けたオペラント表面ナノプローブ計測技術 Operando surface nanocharacterization technologies towards digital transformation 藤田大介 NIMS	

Session1

先端量子ビーム

10:40-11:15	特別講演 S1	SPring-8の現状と展望 Status and Perspective of SPring-8 矢橋牧名 理化学研究所	
11:15-11:35	招待講演 O1	高圧力下偏極・非偏極中性子回折実験による マルチフェロイクスの研究 Study of multiferroic materials by polarized and unpolarized neutron diffraction experiments 寺田典樹 NIMS	

Poster Session 1

11:35-12:50		ポスターセッション1	
-------------	--	------------	--

Session 2

オペラント・先端計測

12:50-13:25	特別講演 S2	ソフト/ハードナノコンポジットの延伸下における応力の直接可視化 Observation of Nanoscale Stress Distribution in Nanoparticle-filled Rubber Under Tensile Deformation by Transmission Electron Microscopy 陣内浩司 東北大学	
13:25-13:45	招待講演 O2	オペラント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 、村瀬義治 ¹ 、青柳里果 ² 、宮内直也 ¹ ¹ NIMS、 ² 成蹊大学	

ページ

13:45-14:05	招待講演 O3	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
14:05-14:25	招待講演 O4	量子状態選別分子ビームによる表面ステップでの配向依存O2 吸着過程の解析 Alignment-dependent O2 adsorption on stepped Pt surfaces studied with a quantum-state selected O2 beam 倉橋光紀 NIMS

Poster Session 2

14:25-15:40		ポスターセッション2
-------------	--	------------

Session 3

先端電子顕微鏡と計測インフォマティクス

15:40-16:15	特別講演 S3	機械学習を用いたEELSスペクトルの解析 Analysis of EELS spectrum using machine learning 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
16:15-16:35	招待講演 O5	ミリeV分解能 (S)TEM-EELS Milli-eV resolution (S)TEM-EELS 吉川純 NIMS, JSTさきがけ
16:35-16:55	招待講演 O6	ピクセル型検出器による4DSTEM計測 4DSTEM 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

Closing

16:55-17:00	閉会挨拶	木本浩司 副拠点長・プロジェクトリーダー
-------------	------	----------------------

ポスター Posters

時間: 11:35-12:50 14:25-15:40

- P1**
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
- P2**
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
後藤 敦
- P3**
高感度高精度電子顕微鏡法の開発とナノ領域その場物性計測
Advanced Electron Microscopy for High-Sensitivity/Precision
and In-Situ Material Characterization
木本浩司
- P4**
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
増田卓也
- 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
Development of operando surface nano-characterization techniques
for their application to the study of advanced materials
倉橋光紀
- P6**
中性子回折を用いた量子スピン系の研究
Studies of quantum spin systems using neutron diffraction
長谷正司
- P7**
中性子 3 次元偏極解析実験用ハイブリッドアンビルセルの開発
Development of Hybrid-Anvil-Cell for spherical neutron polarimetry analysis
寺田典樹
- P8**
スピン再配列転移における強磁性共鳴
Ferromagnetic resonance in spin-reorientation transitions
西野正理
- P9**
InSn 超伝導易融合金の室温以下における相変態
Phase transformation of InSn superconducting low-melting point alloy
below room temperature
茂筑高士
- P10**
磁場中小角散乱計測による磁性流体のマルチスケール構造評価
Multi-scale Structural Analysis of Magnetic Fluids under External Magnetic Fields
間宮広明
- P11**
カルコパイライト CuFeS₂ 系における Cu と Fe の価数状態
Valence state of Cu and Fe in chalcopyrite CuFeS₂
辻井直人、山岡人志、古江優作、大村彩子石井啓文、平岡望

P12

スピン角度分解光電子分光・光電子顕微鏡の開発

Development of spin-resolved ARPES and PEEM apparatus

矢治 光一郎、津田 俊輔

P13

C60 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

Shape elongation of embedded nanoparticles induced by C60 cluster ion irradiation

雨倉 宏

P14

乳酸菌産生細胞外多糖の可視化

Visualization of exopolysaccharides produced by lactic acid bacteria

中尾秀信

P15

Lasing action controlled by plasmonic-induced cavitation

Rodrigo Sato, Joel Henzie, Boyi Zhang, Satoshi Ishii, Ken Takazawa, Yoshihiko Takeda

P16

Investigation of third-order susceptibility of Au nanostructures

Boyi ZHANG, Rodrigo SATO, Yoshihiko TAKEDA

P17

Characterization of a high resistivity deposited overlay on SOI grating coupler for lateral transmission & exciting Dirac Cone in Photonic Crystal arrays

B.Afshan, Y.Yao, Y.Takeda, K.Sakoda

P18

Nanostructure design and spectral assignment to enhance the third order optical nonlinearity of plasmonic materials

J.S.Pradana, R.Sato, B.Zhang, Y.Takeda

P19

Dependence of the plasmonic random laser behavior on the scatterers concentration and size

Rui SONG

P20

二次元電子系の強磁場サイクロトロン共鳴

Cyclotron resonance in two-dimensional electron systems at high magnetic fields

今中康貴

P21

単結晶 Bi に関する反射型強磁場テラヘルツ分光

Magnetoreflexion study in single-crystalline bismuth

竹端寛治

P22

h-GaN 微結晶における $^{71,69}\text{Ga}$ NMR シフトの分布 $^{71,69}\text{Ga}$ NMR shift distribution analysis on nanocrystalline h-GaN

丹所正孝、末廣隆之、後藤敦、清水禎

P23

高温拡散 NMR プローブの開発

Development of high-temperature pulsed-field-gradient NMR probe

端健二郎、大木忍、最上祐貴、後藤敦、清水禎

P24

液体中 Pt ナノ粒子の振る舞いの高分解能(S)TEM 観察

High Resolution (S)TEM observation of dynamics of Pt nanoparticles in liquid phase Li

Xiaoguang、竹口雅樹、三石和貴

P25

低濃度グリセロール水溶液ガラス内の氷 Ic の核形成過程
Nucleation process of cubic ice in a dilute glassy glycerol aqueous solution
鈴木芳治、竹谷敏

P26

FeGe における準安定スキルミオンのローレンツ電顕観察
Lorentz microscopy observation of metastable skyrmion in FeGe
長井拓郎、于秀珍、金澤直也、十倉好紀

P27

月面製鉄 - 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

P28

磁性微粒子の耐水素バリアコーティングの断面観察
Cross sectional observation of barrier coated magnetic particles for hydrogen resistance
田中美代子、大吉啓司

P29

h-BN 欠陥近傍の原子スケール電場マッピング
Atomic-scale electrical field mapping of hexagonal boron nitride defects
Ovidiu Cretu、Akimitsu Ishizuka、Keiichi Yanagisawa、Kazuo Ishizuka、Koji Kimoto

P30

LaB6 ナノワイヤー電子銃による卓上電界放出型 SEM の実現
The NIMS LaB6-nano CFEF for low-cost workhorse electron microscopes
Han Zhang、Yasushi Yamauchi、Koji Kimoto、Bo Da、Daisuke Fujita

P31

窒化ホウ素(BN)と混合した酸化鉄からの鉄生成
The iron-making from iron oxide with boron nitride
石川信博、三井正、木村隆、竹口正樹、三石和貴

P32

次世代蓄電池用の operando 発生ガス分析
Operando exhaust gas analysis for next-generation batteries
伊藤 仁彦

P33

埋もれた界面物性評価のための超高速分光技術 4
Ultrafast Spectroscopy on Buried Interfaces IV
石岡 邦江

P34

Data-driven spectral analysis method in electron-beam based techniques
Bo Da、Jiangwei Liu、Hideki Yoshikawa、Shigeo Tanuma

P35

原子層微細デバイスの放射光スペクトルイメージング
~インフォマティクスを活用したデータ解析~
Spectral imaging of atomic layer micro-devices using synchrotron soft X-rays
~high-throughput data analysis using informatics technique~
永村 直佳

P36

共鳴 X 線散乱によるトポロジカル磁性体の研究
Resonant x-ray scattering study of topological magnets
山崎 裕一

P37

信頼区間推定付きの XPS スペクトルの自動解析手法の開発
Development of automated XPS spectral decomposition with estimation of confidence interval
篠塚寛志、永田賢二、吉川英樹、本武陽一、庄野逸、岡田真人

P38

超高分解能走査型プローブ顕微鏡を用いた表面化学の研究
On-surface chemistry studied with high-resolution scanning probe microscopy
Kewei Sun、Yujing Ma、川井茂樹

P39

歪み場による Si(001)表面の電子状態変化
Strain induced energy shift of the Si(100) dangling bond states
鷺坂恵介

P40

インジウム原子層における電子定在波の極低温走査トンネル顕微鏡観測
Low-temperature scanning tunneling microscopy observation of electron standing waves
on atomic-layer indium
吉澤俊介、鷺坂恵介

P41

Effect of Molecule-Substrate Interactions on the Adsorption of meso-Dibenzoporphycene
Tautomers Studied by Scanning Probe Microscopy and First-Principles Calculations
Oscar Custance

P42

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
横田健太、吉澤俊介、内橋隆

P43

走査 SQUID 顕微鏡を利用した材料開発と物性
Materials Development and Physical Property Study using Scanning SQUID Microscopy
有沢俊一、田中康資、山森弘毅、柳澤孝、西尾太一郎、立木実、大井修一、小森和範、林忠之、遠藤和弘、Petre Badica

P44

人工知能によるスペクトル認識 材料のハッシュ化と分析化学への利用
Spectrum recognition by AI: Material hashing and its application to analytical chemistry
石井真史

P45

水素センサーの開発と表面吸着を経た水素吸蔵現象理論モデル
Development of hydrogen sensor and theoretical model of hydrogen absorption via adsorption
矢ヶ部太郎、今村岳、吉川元起、北島正弘、板倉明子

P46

Fe₃O₄(100)表面での散乱準安定 He 原子のスピン計測
Spin polarization measurements of metastable He atoms scattered from Fe₃O₄(100)
丸山遥香、倉橋光紀、浅川寛太、畠山温

P47

細胞膜構造の力学的制御による界面反応操作
Mechanochemical regulation of interfacial interactions of cells by incorporation
of synthetic polymers to plasma membranes
貝塚 芳久

P48

Medical AFM: cancer diagnosis through nano-mechanics of cell
Hongxin Wang、Han Zhang、Bo Da、Dabao Lu、Ryo Tamura、Kenta Goto、Ikumu Watanabe、
Daisuke Fujita1、Nobutaka Hanagata、Junko Kano、Tomoki Nakagawa、Masayuki Noguchi

P49

Organic gel based optical vortex computing: Solving benchmark problems
Pathik Sahoo、Anirban Bandyopadhyay

P50

ヘリウムイオン顕微鏡による表面化学分析用標準試料の経年劣化の解析.....
Aging analysis of reference sample surface using helium ion microscopy
大西桂子、永野聖子、藤田大介、矢ヶ部太郎、板倉明子

P51

マルチモーダルデータのイメージフュージョンと自己符号化器による
化学イメージングデータ解析.....
Image data fusion of multimodal data and chemical imaging data analysis by autoencoder
伊藤 克、山嵜 崇之、青柳 里果

P52

情報エントロピーによる有機物多層試料の混合および界面評価.....
Evaluation of mixing and interfaces of multi layers of organic materials
溝道 桂介、山嵜 崇之、青柳 里果

P53

スピン偏極低エネルギー電子顕微鏡による Fe/NiO 多結晶薄膜の磁区観察.....
Observation of magnetic domain structure of Fe/NiO polycrystalline thin films
with spin-polarized low energy electron microscopy
鈴木 雅彦、崎村 広人、史 蹟、山内 泰

P54

固体 NMR 装置の遠隔利用.....
Remote control (monitoring/operation) of solid-state NMR systems
後藤 敦、最上祐貴、大木 忍

P55

Digital Micrograph script を用いた TEM データの自動取得方法について.....
Auto TEM data acquisition using Digital Micrograph scripts
上杉 文彦

P56

ガス雰囲気下加熱試料ホルダーシステムの開発Ⅲ.....
Development of a gas environmental heating TEM specimen holder Ⅲ
橋本綾子、韓雨田、穂積遼、竹口雅樹

P57

メタン酸化カップリング条件下での MgO ナノ粒子触媒のその場 TEM 観察.....
In-situ TEM observation of MgO catalytic nanoparticles
on oxidative coupling of methane condition
穂積遼、橋本綾子

P58

メタンドライリフォーミング反応のための Ni 系触媒のその場 TEM 観察.....
In-situ TEM study on Ni-based catalysts for dry reforming of methane
韓雨田、橋本綾子

はじめに

NIMS 先端計測シンポジウム 2021

～オペランド・先端計測のデジタルトランスフォーメーション (DX) ～

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 2021」を開催します。

2021 年の NIMS 先端計測シンポジウムは「オペランド・先端計測のデジタルトランスフォーメーション (DX)」をメインテーマとしました。近年、IoT 社会の急速な進展と指数関数的なビッグデータ化に伴い、人工知能 (AI) や機械学習 (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化されるなど、情報技術の浸透が社会をあらゆる面で良い方向へ変革させる、デジタルトランスフォーメーション (DX) が始まっています。一方、先端計測分野では、材料やデバイスが実際に動作する環境場での計測、すなわちオペランド・先端計測における多次元的な分光イメージング計測のニーズが高まっており、その結果としてテラバイト級のビッグデータが単一の計測から発生されつつあります。私たちはオペランド・先端計測と情報技術を融合させることにより、ハードウェアの測定限界を超越し、IoT とロボットを活用した自動遠隔計測 (デジタルラボラトリー) 環境で、ビッグデータに埋もれた計測情報を全抽出可能とする「先端計測インフォマティクス」の開発を推進しています。今回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・先端計測と情報技術に携わる研究者と技術者の交流の場として、デジタルトランスフォーメーション (DX) への新たな連携と協働の関係を構築する機会を提供します。

今回は初めての試みとして、デジタルトランスフォーメーションの時代にふさわしく、全面的なオンライン形式でのシンポジウムといたしました。対面開催の場合におけるリアルタイムかつインタラクティブな意見交換の長所を十分に取り入れ、ニューノーマルに対応したオンラインシンポジウムとなるようにする所存です。最先端の材料計測解析技術の研究開発の先駆けの場としての NIMS 先端計測シンポジウム 2021 に是非ご参加いただき、活発なディスカッションと意見交換、さらに産学官の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。

口頭発表

Oral Presentation

K1

S1 ~ S3

01 ~ 06

DX に向けたオペランド表面ナノプローブ計測技術

Operando Surface Nanocharacterization Technologies Towards Digital Transformation

藤田大介¹¹ 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

Fujita.daisuke@nims.go.jp

1. はじめに

材料やデバイスの実働状態における“オペランド計測”の先駆である“アクティブナノ計測”を2001年に提唱した[1]。アクティブ操作と呼ばれる「場の制御」を与えながら動的なナノ計測を行い、材料の多元的情報を時間分解で収集する手法として定義される。オペランドはラテン語で実動中を意味する。概念は2002年に触媒分野にて提案された[2]。我々は材料・素子の表界面におけるナノ創製や機能発現を原子レベルで解析するため、ナノスケールの多元的計測技術、特に走査型プローブ顕微鏡（SPM）を用いたオペランドナノ計測技術の開発と応用に取り組んできた。20年にわたるオペランドナノ計測の概要を紹介し、DXに向けて今後を展望する。

2. ナノ創製制御とナノ計測の融合

SPMのコアコンピタンスとして、ナノ創製、単原子操作、クラスター操作などのナノ創製加工と原子分解能計測の融合が挙げられる[3]。原子レベル操作の実現例としてプローブからのキャリア注入によるSi(100)表面超構造の可逆操作を紹介する(図1)。原子幅レベルのSiダイマー列により形成される一次元量子井戸状態を創製し、かつ井戸内の量子化準位を局所状態密度イメージングにより可視化する技術へ発展した[4]。

3. エネルギーデバイスのオペランドナノ計測

照射下において励起中心近傍の電位、電子状態、キャリア分布などをオペランドナノ計測することで太陽電池の光電変換過程を理解できる。全固体型LIBの場合、Li分布のみならず動作中の電位分布を理解することがデバイスとしての性能向上に資する。我々は、光照射場での次世代太陽電池の内部界面、充放電時の全固体リチウムイオン電池の内部界面における電位分布を計測するために、不活性雰囲気ケルビンプローブフォース顕微鏡（KPFM）による断面オペランドナノ電位計測技術を開発してきた[5,6]。電池応用の詳細ならびにDXに対応したオペランドナノ計測を展望する。

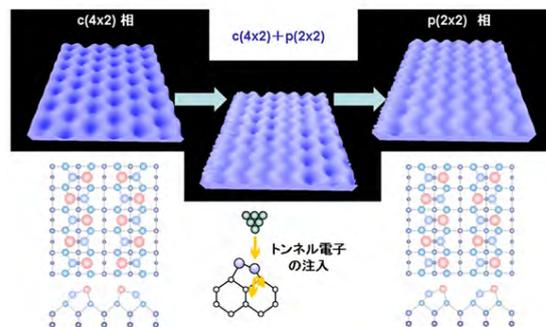


図1 極低温超高真空 STM を用いたエネルギー制御トンネル電子によるSi(100)清浄表面における1次元周期構造（表面相）操

参考文献

- 1) 藤田大介：まてりあ, 41, 623 (2002).
- 2) M. A. Bañares: *Catalysis Today*, **100**, 71 (2005).
- 3) K. Sagisaka, *et al*: *Phys. Rev. Lett.*, **91**, 146103 (2003).
- 4) K. Sagisaka, D. Fujita: *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 203118 (2006).
- 5) M.L. Cai, *et al*: *Joule*, **2**, 296 (2018).
- 6) H. Masuda, *et al*: *Comm. Chemistry*, **2**, 140 (2019).

SPring-8 の現状と展望

Status and Perspective of SPring-8

矢橋 牧名¹

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 年の共用開始以来 20 年以上にわたって、大型研究基盤施設として我が国の広範な科学技術・イノベーションを支えてきた。引き続き安定な共用運転を着実に実施するとともに、今後さらに高まる社会のニーズに応えていくために、様々な観点から高度化を行なっている。

2020 年度は、新型コロナウイルスの影響により、4 月～6 月にかけて一般の利用が停止された。この間も、施設自体の運転は問題なく継続できており、コロナ関連の緊急課題が実施され重要な成果もあがっている。一方で、遠隔・自動運転への要望が高まっており、PRISM 等の施策を通して DX 化を推進している。

また、この期間を利用して、SACLA 線形加速器から SPring-8 蓄積リングに電子ビームを入射する「SACLA 入射」の R&D が大きく進展した。SACLA 入射は、既存の入射器システムの運転費・設備更新費を削減するとともに、後述の SPring-8-II に必要な極低エミッタンスの電子ビーム入射を実現するものである。初期にみられたいくつかの問題も解決され、2021 年度からは SACLA 入射に完全移行する予定である。

共用開始から 20 年を経て、近年、ビームラインの固定化・蛸壺化が問題となっている。これは、2018 年度の国の中間評価でも指摘されており、ハード面・ソフト面ともに最新の利用ニーズに応えていく必要がある。「ハード」の観点からは、ビームラインを大きく「プロダクション(汎用・自動化)」「専門利用」「開発」に分類した上で、SPring-8 全体としての最適化を図りながら再編・高度化を進めている。目下、HAXPES、IXS/NRS、大面積イメージング、高エネルギー利用のビームライン再編・高度化に取り組んでおり、さらに 2022 年度には、回折・散乱関連について大幅な強化を図る。

「ソフト」の観点からは、ヘビーユーザーに関して、従来は、専用ビームラインを建設・保有し専有的に用いる「ストック型」の利用が主流であったが、最近、利用料を払って理研ビームライン・共用ビームラインを大口利用する「フロー型」の利用形態が可能となり、活用が広まってきた。後者は、ヘビーユーザーにとっては様々なビームラインの横断的な活用が可能となり、施設者にとっては効率的に維持管理・高度化ができるため、総合的なメリットが大きいと考えている。また、ビームラインの再編に伴い、共用ビームラインの利用制度も見直しを進めており、2022 年度から新制度への移行を計画している。

さらに、SPring-8 では、老朽化した蓄積リングを一新して大幅な省エネを達成しながら、輝度・強度を飛躍的に向上させる SPring-8-II 計画を策定している。これは、第 4 世代大型放射光源(4G-LSR)と呼ばれるもので、欧州・米国に加えてドイツ・中国・韓国との激しい国際競争になっており、2020 年代半ばの実現を目指している。日本国内では、軟 X 線領域の輝度に強みを持つ東北 3GeV 施設の整備が進められているが、SPring-8-II は、硬 X 線(4 keV 以上、特に 30keV 以上の高エネルギー領域)で世界一の輝度・分析能力を有し、我が国のイノベーションを 2050 年まで強固に支え続けることを目標とする。

高圧力下偏極・非偏極中性子回折実験による

マルチフェロイクスの研究

Study of multiferroic materials by polarized and unpolarized neutron diffraction experiments

寺田典樹¹

¹ NIMS

e-mail address: terada.noriki@nims.go.jp

1. はじめに

結晶中のスピン周期構造を知る強力な手段である中性子回折では、通常数ミリメートル角の試料体積が必要であり、試料空間を極小領域に制限する高圧力環境下での実験は容易ではない。さらに、極低温、強磁場を加えた複合極限環境下での中性子回折実験の実施例は数少ない。我々は、英国のパルス中性子施設 ISIS において非偏極中性子回折による高圧力、高磁場、低温の複合極限環境下実験を、フランスの原子炉中性子施設ラウエランジェバン研究所において高圧力下での中性子 3 次元偏極解析実験のためのハイブリッドアンビルセル(図 1(a))の開発を行っている。[1-4]これまでの研究において、8.0 GPa までの高圧力下偏極、非偏極中性子回折実験が行えるようになっている。

2. 研究成果

最近我々は、圧力印加によって $1.0 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ オーダーの巨大な電気分極が出現する DyMnO_3 に対して、8.0 GPa までの高圧力下において偏極、非偏極中性子回折実験を行った。圧力を印加すると 4.0 GPa 以上の圧力によって、磁気伝播波数が非整合から整合となり(図 1(b))、Mn スピンの磁気構造がサイクロイド螺旋構造からコリニア構造となることを見出した。この実験により、圧力誘起巨大電気分極がコリニア構造による交換磁歪が主要因であることが明らかとなった。[5]

本講演では、装置の仕様や、中性子実験の原理を含めて紹介する。

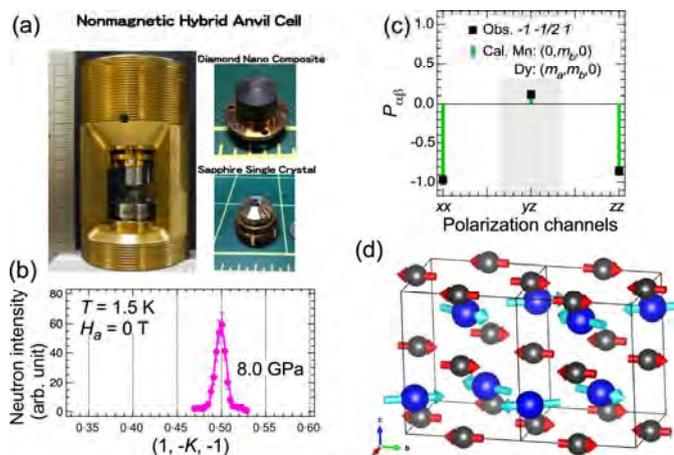


図 1 : (a) 中性子回折実験用ハイブリッドアンビルセル. (b) DyMnO_3 の 8.0 GPa における中性子回折像. (c) DyMnO_3 の中性子偏極率の実験と計算の比較と(d)決定された高圧力相の磁気構造。

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, Trans. Mater. Res. Soc. Jpn. **44** 1-5, (2019).
- [4] N. Terada, N. Qureshi, L. C. Chapon, and T. Osakabe, Nat. Commun. **9** 4368 (2018).
- [5] N. Terada, N. Qureshi, A. Stunault, M. Enderle, et. al. Phys. Rev. B **102** 085131 (2020).

ソフト/ハードナノコンポジットの延伸下における応力の直接可視化

Observation of Nanoscale Stress Distribution in Nanoparticle-filled Rubber Under Tensile Deformation by Transmission Electron Microscopy

陣内浩司¹¹ 東北大学 多元物質科学研究所

e-mail: hiroshi.jinnai.d4@tohoku.ac.jp

我が国の輸出品目の上位は、自動車およびその部品、半導体などの電子部品、鉄鋼、プラスチック、有機化合物などの材料デバイスや製品であり、これらの素材産業および機械産業が我が国を支えています。素材産業は我が国が伝統的に強い分野であり、様々な材料の複合化により多種多様の先端材料が開発されてきました。特に高分子に代表されるソフトマテリアルとナノスケールの無機材料(ハードマテリアル)の複合化は新機能性材料の創成の鍵となる組み合わせであり、このような“**ナノコンポジット**”における構造と機能の相関関係の解明は、新素材開発に極めて重要と言えます。現在、航空産業で圧倒的なシェアを確保している「炭素繊維強化プラスチック」などは複合化材料の最も成功した例と言えます。

ナノコンポジットの構造において検討すべき項目は多岐にわたりますが、無機材料のソフトマテリアル中での分散状態が諸物性の制御重要であること、は産業界でも古くから認識されてきました。無機物質の3次元分散構造については、X線散乱による解析が見られる一方、やはり透過型電子顕微鏡(TEM)や走査型電子顕微鏡(SEM)による実像観察が直感的であります。今世紀初頭の電子線トモグラフィ法(3D TEM) [1]の登場は、ナノコンポジットの構造解析に大きな進歩をもたらしました。この手法によると、ソフトマテリアル中での無機材料の3次元構造の直接可視化が実現可能となるばかりでなく、3次元像を有限要素法と共に用いることで、ナノコンポジットの力学物性の予測が可能となりました[2]。このような実験(3D TEM)と計算科学(有限要素法、FEM)の融合研究は、低燃費タイヤの基礎確立に貢献し [3]、その技術は実用タイヤにすでに応用されています。

しかし、この融合研究には一つ問題点があります。3D TEMの実験結果はFEMの入力データとして使われるだけで、(延伸や圧縮などの)変形時のナノコンポジットの内部構造は、FEMにより予測されたもので実験的な確認がなされていないため、材料内の延伸下での構造が予想された構造と同一かどうかは保証の限りではありません。したがって、変形下の構造を確認することは、FEMの妥当性を検証するためにも重要となります。そこで、私たちは、試料延伸ホルダーを新規開発し[4]、延伸下のナノコンポジットの構造を実際に観察することを試みました[5]。また、このような実験を行うことで、材料内の(歪みと)応力分布を実験的に可視化することも可能となります。講演では、ナノコンポジットのオペランド計測とその結果について議論したいと思います。

参考文献

- [1] H. Jinnai, R. J. Spontak, T. Nishi, *Macromolecules*, 43(4), 1675-1688 (2010).
- [2] K. Akutagawa, K. Yamaguchi, A. Yamamoto et al., *Rubber Chem. Technol.*, 81(2), 182-189 (2008).
- [3] NEDO ナノテク・先端部材実用化研究開発「三次元ナノ階層構造制御による超低燃費タイヤ用ゴム材料の研究開発」、2009-2011、研究代表者：芥川恵造 ((株)ブリヂストン)
- [4] T. Higuchi, T. Gondo, H. Miyazaki et al., *Microscopy*, 67(5), 296-300 (2018).
- [5] T. Miyata, T. Nagao, D. Watanabe et al., submitted.

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, 矢ヶ部太郎¹, 村瀬義治², 青柳里果³, 宮内直也¹

¹ NIMS 表界面物理計測 G, ² NIMS 腐食特性評価 G, ³ 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する装置である。試料は、SUS304 鋼の母相のオーステナイト構造に加工転位を入れ、熱処理することで平均 50-150 μ 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)²⁾。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 $2.5 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$, $4.6 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ となり過去の文献値と矛盾のない値だった。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透過量が少くなる²⁾。また、EBSD 測定から、構造と水素透過の関連性の不明な領域には $\Sigma 3$ の対応粒界があることがわかった。

1) N. Miyauchi et al., Scripta Materialia **144**, 69-73 (2018). 2) N. Miyauchi et al., Appl. Surf. Sci. **527** (2020) 146710.

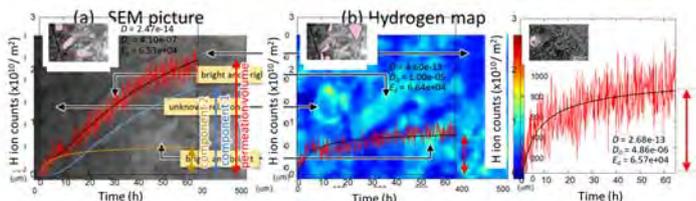


Fig.2 Hydrogen counts from austenitic grains (left), dislocation included grains (middle) and unknown relation area (left). The curve was fitted by the equation of Fick's law.

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 (ABX_3) 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¹、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^{2,3}、シリコン系太陽電池に迫る勢いである (現在最高値は 25.5%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⁵。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。

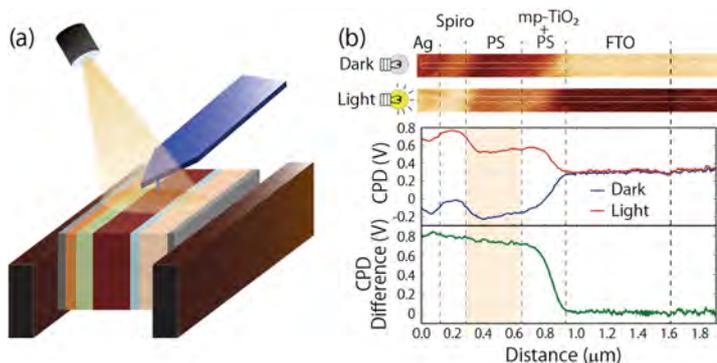


図 1 : (a) KPFM 計測の模式図。 (b) 暗状態および光照射下で得られた KPFM 像とそのラインプロファイル。

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).

量子状態選別分子ビームによる表面ステップでの 配向依存 O₂ 吸着過程の解析

Alignment-dependent O₂ adsorption on stepped Pt surfaces studied with a quantum-state
selected O₂ beam

倉橋光紀¹⁾

¹⁾物質・材料研究機構 先端材料解析研究拠点

*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、キック、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により生成した単一回転状態選別 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)ステップは三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 分子ビームでは、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、C_y、C_z 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。C_y 配置での吸着確率が C_z 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。講演では、六極磁子法によるオルト水素分子の回転状態選別ビーム開発についても紹介予定である。

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).

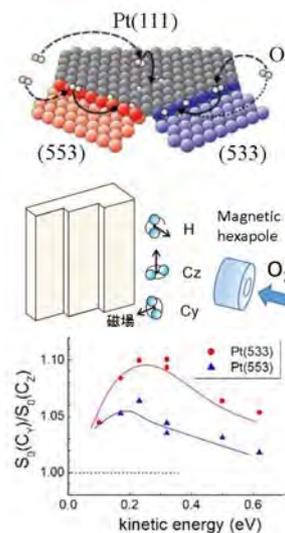


図.Pt ステップ表面における O₂ 吸着の配向依存性 [3]

機械学習を用いた EELS スペクトルの解析

Analysis of EELS spectrum using machine learning

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

e-mail: 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、近年では文部科学省・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った。また、計測機器のハードウェア開発が進み、これまで以上に複雑で膨大な量のデータを取得することが可能になりつつある。一方で、それら計測データに含まれる「有益」なシグナルは相変わらず微弱である。さらに、その微弱なシグナルを拾うことができる研究者の能力（体力？）と数は限られている。

そのような中で、近年材料科学の分野では新しい研究手法として情報科学が注目を集めている。機械学習と計測を組み合わせた研究は 30 年ほど前から行われており、すでに EELS/XAFS に応用した研究も報告されている¹⁾⁻⁵⁾。

発表者らのグループにおいても、機械学習を利用した様々な研究をここ数年行ってきた。これまでに、仮想スクリーニングやベイズ最適化、転移学習などを利用することで、材料中の結晶界面構造を数百倍から数万倍高速に決定する手法の開発や⁶⁾⁻¹¹⁾、界面構造と界面物性との相関性¹²⁾、界面構造決定を伴わずに界面の物性を予測する手法の開発¹³⁾に成功している。最近では、機械学習を EELS/XAFS スペクトル解析に活用している。

本発表では主に、機械学習を用いたスペクトルの解釈¹⁴⁾、ELNES/XANES 計算の高速化¹⁵⁾、ELNES/XANES から動径分布関数予測¹⁶⁾、および ELNES/XANES を用いた機能の定量化^{17) 18)}について紹介し、最新の研究成果についても触れる予定である。

参考文献

- 1) V. Kvasnička, *J Math Chem*, **6**,63, (1991) .
- 2) J. Timoshenko, D. Lu, Y. Lin, A. I. Frenkel, *J Phys Chem Lett*, **8**,5091, (2017) .
- 3) J. Timoshenko, A. Anspoks, A. Cintins, A. Kuzmin, J. Purans, A. I. Frenkel, *Phys Rev Lett*, **120**,225502, (2018) .
- 4) K. Mathew, C. Zheng, D. Winston, C. Chen, A. Dozier, J. J. Rehr, et al., *Sci Data*, **5**,1, (2018) .
- 5) C. Zheng, K. Mathew, C. Chen, Y. Chen, H. Tang, A. Dozier, et al., *npj Comput Mater*, **4**,1, (2018) .
- 6) S. Kiyohara, H. Oda, K. Tsuda, T. Mizoguchi, *Jpn J Appl Phys*, **55**,045502, (2016) .
- 7) H. Oda, S. Kiyohara, K. Tsuda, T. Mizoguchi, *J Phys Soc Japan*, **86**,123601, (2017) .
- 8) S. Kiyohara, T. Mizoguchi, *Phys B Condens Matter*, **532**,9, (2018) .
- 9) S. Kiyohara, H. Oda, T. Miyata, T. Mizoguchi, *Sci Adv*, **2**,e1600746, (2016) .
- 10) S. Kiyohara, T. Mizoguchi, *J Chem Phys*, **148**,241741, (2018) .
- 11) S. Kikuchi, H. Oda, S. Kiyohara, T. Mizoguchi, *Phys B Condens Matter*, **532**,24, (2018) .
- 12) H. Oda, S. Kiyohara, T. Mizoguchi, *J Phys Mater*, **2**,034005, (2019) .
- 13) R. Otani, S. Kiyohara, K. Shibata, T. Mizoguchi, *Appl Phys Express*, **13**, (2020) .
- 14) S. Kiyohara, T. Miyata, K. Tsuda, T. Mizoguchi, *Sci Rep*, **8**,13548, (2018) .
- 15) S. Kiyohara, M. Tsubaki, T. Mizoguchi, *npj Comput Mater*, **6**,68, (2020) .
- 16) S. Kiyohara, T. Mizoguchi, *J Phys Soc Japan*, **89**,103001, (2020) .
- 17) S. Kiyohara, M. Tsubaki, K. Liao, T. Mizoguchi, *J Phys Mater*, **2**,024003, (2019) .
- 18) K. Kikumasa et al, submitted.

ミリ eV 分解能 (S)TEM-EELS

Milli-eV resolution (S)TEM-EELS

吉川 純^{1,2}¹物質・材料研究機構 先端材料解析研究拠点、²JST 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。位置 $r(x,y)$ 、運動量 $p(\hbar k_x, \hbar k_y)$ 、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 1 eV 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 0.7 eV、冷陰極電界放出型で約 0.3 eV 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。モノクロメータは、使い勝手が良くなったこともあり、普及し始めている。エネルギー分解能が 0.05 eV 以下になると、0.2 eV (= 48.36 THz=1613 cm⁻¹) 以下の励起、例えば格子振動 (フォノン) や分子振動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、高い位置分解能で、運動量情報も含めて、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、14meV (最高 12meV)、80kV の場合 16meV (最高 14meV) である。これくらいの分解能があれば、音響フォノンも検出できるようになってくる。実際にいくつかの半導体材料で光学フォノン、音響フォノンを計測している。固体材料に限らず、有機材料の分子振動計測へも応用したいと考えている。有機材料は電子線ダメージが大きな問題となるが、Themis Z@NIMS の検出器構成は、30kV~300kV の広域加速電圧域において、少ない入射電子数で散乱電子を高感度で検出できるものとなっている。本講演では、装置紹介を交えながら、ミリ eV 分解能 (S)TEM-EELS について述べる。

ピクセル型検出器による 4DSTEM 計測

4DSTEM 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

¹ 物質・材料研究機構 先端材料解析研究拠点、² 東京大学 生産技術研究所

Mitsuishi.Kazutaka@nims.go.jp

1. はじめに

近年、広く用いられている走査透過電子顕微鏡法 (STEM) は、細く収束した電子線で試料を走査した際に得られる回折面の信号を、円盤状もしくは円環状の検出器で検出して像を得る手法である。これらの検出器を用いた場合、散乱された電子は検出器上で積分されてしまっているが、収束電子線を入射した際には回折面には収束電子線回折図形 (CBED) に対応する複雑なパターンが形作られており、本来より豊かな情報が含まれている。2 次元の走査点それぞれからの 2 次元の回折図形からなる計 4 次元のデータセットを取得し、そのデータセットから様々な情報を引き出す 4DSTEM¹⁾は、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。NIMS においても高速ピクセル型 STEM 検出器を導入し、タイコグラフィ (Ptychography)²⁾や微分位相コントラスト法 (DPC)³⁾など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. 高速ピクセル型 STEM 検出器による GaN 中の pn 接合界面の計測

DPC は試料中の電場や磁場による入射電子線の偏向を、透過ディスクのずれとして検出する手法で、通常、扇型に分割された検出器のセグメント間での強度差として検出されるが、ピクセル型検出器を用いることで透過ディスクの重心のずれを精度よく計測することができる。

図 1 は GaN の pn 接合界面の観察例である。(a)は環状暗視野法 (ADF) による通常の STEM 像、(b)と(c)は 4DSTEM データから各プローブ位置での透過ディスクの紙面の上下方向(b)と左右方向(c)の重心位置のずれを示したものであり、矢印の位置に pn 接合が存在する。通常の STEM では観察されていないが、(b)にのみ pn 接合界面の位置に線が見えており、上下方向の電場が存在していることが明瞭に観察されている。講演ではその場観察への適用なども含め報告を行う。

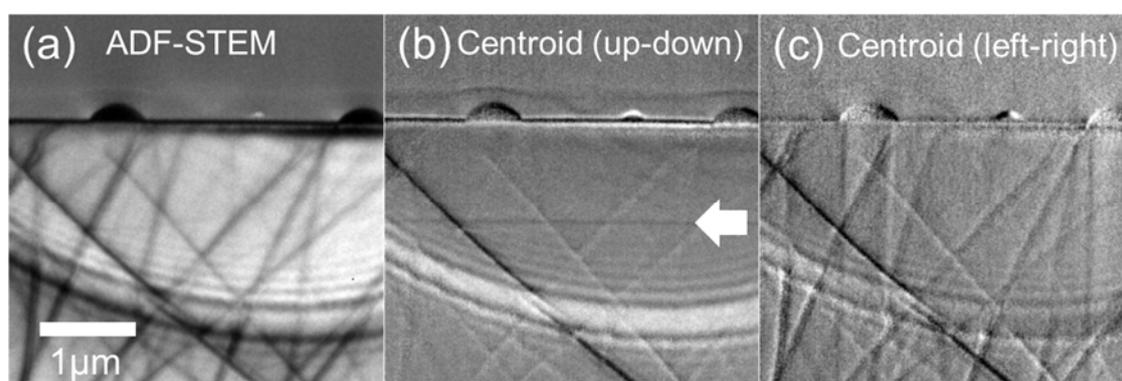


図 1 GaN pn 接合界面の 4DSTEM 観察例. (a)ADF-STEM, (b) 上下および(c)左右方向の重心像.

参考文献

- 1) C. Ophus, *Microscopy Microanal.* **25** 563-582 (2019).
- 2) J. Rodenburg and A. Maiden, in Hawkes P.W. and Spence J.C. (Ed.), *Springer Handbook of Microscopy*, 822-904 (2019).
- 3) N. Shibata et. al., *Sci Rep.* **5** 10040 (2015).

ポスター発表
Poster Presentation

P1～P58

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) ¹¹ 物質・材料研究機構 エネルギー・環境材料研究拠点

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並びに実材料への展開のため、今年度は、中性子計測では完全非磁性高压セルの世界最高圧 (7 GPa) の達成を目指した。X 線計測ではトポロジカル解析法を宇宙実験との連携による超高温融体に適用し、これまでの開発手法を多元合金ナノ粒子、半導体の評価に適用した。レーザー計測ではこれまで開発した分光手法をエネルギー・環境材料等への材料展開を推進した。

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 8.0 GPa までの圧力下で成功させた (図 1)。X 線計測ではトポロジカル解析技術を超高温融体、ナノ粒子、半導体の評価に適用した。特に、世界一構造秩序のあるガラスのトポロジーの解明、ISS きぼうと放射光施設の連携による超高温液体に潜む特異なトポロジーの抽出という成果をあげた (図 2)。レーザー計測では、エネルギー・環境材料応用に発展させ、マイクロレーザー評価、生体材料評価へと展開をした。

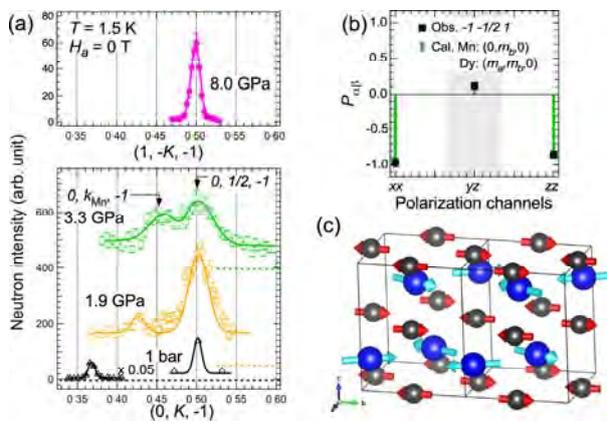


図 1 (a) マルチフェロイクス DyMnO_3 の 8.0 GPa までの偏極中性子回折パターン. (b) 中性子偏極率と (c) 決定された磁気構造

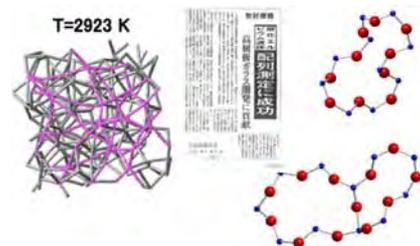


図 2 (左) Er_2O_3 液体の直線状にリンクしたクラスター構造 (右) 世界一構造秩序のある SiO_2 ガラスの歪んだリング構造

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

後藤 敦

物質・材料研究機構 先端材料解析研究拠点

GOTO.Atsushi@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て、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、各種材料の課題解決に資することを目的とする。特に、材料の使用状況に近い環境において構造や分子・イオンのダイナミクスに関する情報を得るための NMR 技術や、多様な物質に対応できる広帯域光物性計測技術の開発に重点的に取り組んでいる。以下に、本年度実施した研究・開発の概要を記す。

2. 本年度の研究・開発

固体 NMR 技術開発では、電池内部の状況を直接観測できるオペランド NMR 装置により、Li/Na イオン電池の過充電時における負極の金属析出現象を実時間で観測し、電池の発火事故の原因となる過充電の機構を解明した (岡山大等との共同研究) [1]。また、NMR 分析応用では、NIMS 連携拠点推進制度、化学 MOP、企業連携等の枠組みにより、多糖の構造解析 (京都大学) [2]のほか、高分子、セメント、電池材料、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、NIMS で開発した絶対反射率測定によりパイロクロア構造(CsW_2O_6)における特殊な量子状態の解明に貢献した (名大等の共同研究) [3]。



図1 桜地区に設置されている NMR 及び強磁場発生装置。

3. まとめ

固体 NMR 測定を実働環境に近い状態で行う技術の開発により、電池材料などの分析への応用が進んだ。また、固体 NMR が強みを持つ「非晶質物質」を含む様々な実用材料の分析や、光物性計測による物性評価でも大学、企業との連携による成果が出てきている。

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。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。

[1] K. Gotoh, T. Yamakami, I. Nishimura, H. Kometani, H. Ando, K. Hashi, T. Shimizu and H. Ishida, *Journal of Materials Chemistry A* **8** (2020) 14472, Hot Papers 選出、表紙絵に採択。

[2] Q. He, R. Kusumi, S. Kimura, U. Kim, K. Deguchi, S. Ohki, A. Goto, T. Shimizu and M. Wada, *Carbohydrate Polymers* **237** (2020) 116189.

[3] Y. Okamoto, H. Amano, N. Katayama, H. Sawa, K. Niki, R. Mitoka, H. Harima, T. Hasegawa, N. Ogita, Y. Tanaka, M. Takigawa, Y. Yokoyama, K. Takehana, Y. Imanaka, Y. Nakamura, H. Kishida and K. Takenaka, *Nature Communications* **11** (2020) 3144.

高感度高精度電子顕微鏡法の開発とナノ領域その場物性計測

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

木本浩司¹

¹ 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と各種材料への展開

走査透過電子顕微鏡(STEM)を用いて、回折図形などの多次元データを解析する試みは近年急速に実用化が進んでおり、本プロジェクトでは高度なデータ解析[1]や材料展開[2]を進めている(上杉[1], CRETU[3])。液中 TEM(Li・竹口)や NIMS 開発の環境ホルダーは触媒機能の解明等に結びついており(橋本綾子)、EELS の高エネルギー分解能は企業との共同研究に展開されている(吉川純)。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(鈴木芳治)あるいは磁気冷凍材料(田中美代子)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

STEM 像を高速時分割計測し、材料が壊れる直前まで観察する技術を、様々な材料に展開している。アニオン欠陥が規則配列した酸窒化合物[4](図 1)、光触媒 $K_2Ca_2Ta_3O_9N \cdot 2H_2O$ [5]、有機結晶 $FePd(CN)_2$ [6](図 2)などで結果が得られている。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 および他拠点(DPFC)と連携し、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[7]、Research Data Express として NIMS 内公開を始めている。本プロジェクトメンバーを主として 5 名の NIMS 職員(木本・三石・三留・原・長井)として、電子顕微鏡法(概論・装置・電子回折・CTEM・HRTEM・STEM・EDS・EELS・ローレンツ顕微鏡・試料作製の 10 章)を網羅した専門書[8]を 4 年をかけて出版した。

参考文献

- 1) F. Uesugi, *et al.*, *Ultramicroscopy* **221** (2021) 113168.
- 2) Y. Shibasaki, *et al.* *Comm. Mater.* **1** (2020) 53.
- 3) O. Cretu, *et al.* submitted (2020).
- 4) T. Yamamoto, *et al.* *Nat. Comm.* **11** (2020) 5923.
- 5) Y. Tang, *et al.* *Inorg. Chem.* **59** (2020) 11122.
- 6) R. Ohtani, *et al.* *Ange. Chem.* **59** (2020) 19254.
- 7) M. Suzuki *et al.* *JVAST A*, **38** (2020) 023204.
- 8) 物質・材料研究のための透過電子顕微鏡 (講談社) ISBN 978-4-06-520386-6 (400 頁) 2020.7.29 出版。

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): 鈴木芳治、吉川純、ZHANG HAN、CRETU Ovidiu、長井拓郎、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、池内恵津子、上杉文彦、鈴木峰晴、吉川英樹、長尾浩子、櫻井璃保、桑島功、原田善之、松波成行。林克郎・前田和彦(新学術領域)、大橋直樹(元素戦略)。

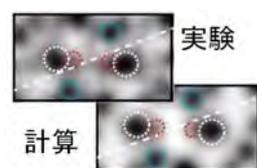


図 1 アニオン欠陥配列構造を STEM 観察[4]。原子位置を p m オーダーで解析。画像の幅は 1.7 nm。

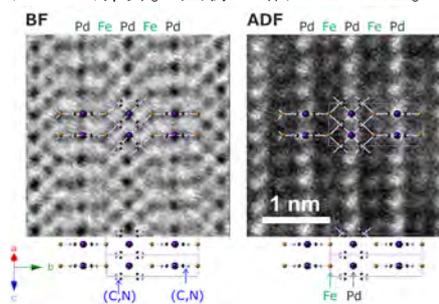


図 2 $FePd(CN)_4$ の構造解析[6]。XRD とは異なる構造モデルを提案。

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

増田卓也¹

¹ 物質・材料研究機構 先端材料解析研究拠点 表面化学分析グループ
masuda.takuya@nims.go.jp

1. 目的

表層領域は原子層から数十 μm までの5桁のレンジ差がある物質空間であるため、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. 2020年度目標および達成状況

in situ・オペランド計測のための環境場制御システムとデータ収集・解析アルゴリズムの融合基盤開発をさらに推進しつつ、二次電池・磁性材料・半導体材料などを対象として、計測・データ科学が先導する材料開発の実証に着手するとの目標を掲げ、研究を推進した。

エネルギー関連材料への応用を重点化して、充放電環境における全固体電池の電極反応を解析するためのオペランドX線光電子分光技術を開発し、シリコン系負極材料へのリチウム脱挿入過程を動的に観察して、サイクル特性の影響因子である相転移現象や副反応により生じる不可逆相の生成を見出した。このほか、反応の空間的不均一性を観察するためのオペランド顕微X線光電子分光技術に加え、当該技術により得られる多量のスペクトルを自動解析するためのプログラムの開発にも成功しており、これらを統合的に活用した表層化学状態計測における情報分離技術の体系的への見通しを得た。

また、超高速分光計測による半導体材料のキャリアダイナミクス計測・共鳴X線散乱法による磁気スキルミオンの観測といった1. 新たな物性計測技術の開発にも、顕著な成果が得られている。

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。

伊藤 仁彦 (Kimihiko ITO) 「次世代蓄電池用の operando 発生ガス分析」

石岡 邦江 (Kunie ISHIOKA) 「埋もれた界面物性評価のための超高速分光技術4」

ダ ボ(Bo DA) "Data-driven spectral analysis method in electron-beam based techniques"

永村 直佳(Naoka NAGAMURA) 「原子層微細デバイスの放射光スペクトルイメージング～インフォマティクスを活用したデータ解析～」

山崎 裕一 (Yuichi YAMASAKI) 「共鳴X線散乱によるトポロジカル磁性体の研究」

篠塚 寛志(Hiroshi SHINOTSUKA) 「信頼区間推定付きのXPSスペクトルの自動解析手法の開発」

表面敏感オペランドナノ計測法の開発と先進材料応用

Development of operando surface nano-characterization techniques for their application to the study of advanced materials

倉橋光紀

物質・材料研究機構 先端材料解析研究拠点

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。令和3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、探針による原子レベル表面反応制御、低温強磁場下における原子層超伝導体評価、量子状態選別分子ビーム技術による表面反応・スピン偏極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の開発を進めた。成果の詳細は口頭講演(O2-O4)、ポスター講演(P38-50)に示されるが、概要は以下の通りである。

2. 令和3年度研究成果

(1)電池材料、水素透過オペランド計測

ケルビンプローブフォース顕微鏡(KPFM)によるオペランド電位分布技術を全固体リチウムイオン電池、太陽電池評価に応用し、充放電操作中における電位分布変化や量子井戸ポテンシャルの曲がり等を明らかにした[O3]。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、SEMで特定した局所位置での水素拡散係数決定と構造解析を実現した[O2]。

(2)プローブ顕微鏡技術の高度化と応用

表面反応場と探針による単分子操作により溶液法では困難な分子合成を実現した[P38]。原子分解能 AFM による吸着分子の分子内化学結合の評価[P41]、局所歪みが表面電子状態に与える影響の STM 観察[P39]、応力印加した複合材料のストレス分布計測および AFM によるガン細胞診断技術の開発を進めた[P48]。

(3)超伝導体評価技術の開発と応用

原子層超伝導体の臨界磁場を評価するための高精度磁場方向制御技術や磁場強度増強などの装置開発を進めた[P42]。また、スピン分解光電子分光により In 原子層超伝導体のスピン分極メカニズムを解明した。走査 SQUID 顕微鏡による非整数磁束量子の直接観察を進めた[P43]。

(4)量子状態選別ビーム技術開発と応用

単一回転状態選別 O₂ 分子ビームと白金高指数面を用い、表面ステップにおける O₂ 吸着確率がステップの局所構造に対する O₂ 分子配向に依存することを示した[O4]。磁場選別法により単一核スピン・回転状態選別オルト H₂ 分子ビーム生成に成功した。

(5)データ科学を活用した解析技術の開発

人工知能によるスペクトル認識法の開発と分析化学への応用[P44]、AFM 測定における短距離力の自動抽出法開発を行った。

中性子回折を用いた量子スピンの研究

Studies of quantum spin systems using neutron diffraction

長谷正司¹

¹ 物質・材料研究機構

HASE.Masashi@nims.go.jp

1. イントロダクション

中性子回折と低次元量子スピン系は親和性が良いとは言えない。磁気秩序が起こっても、磁気モーメントが小さいことが多く、磁気構造を決められないからである。しかしながら、中性子回折が有用な場合もある。それらの実例を紹介する。

2. $\text{Cu}_3(\text{P}_2\text{O}_6\text{OD})_2$

磁化と中性子非弾性散乱の結果から、この物質のスピン系は $J_1 - J_2 - J_2$ という 3 倍周期鎖 ($J_1 = 111 \text{ K}$, $J_2 = 30 \text{ K}$) であることが分かっている。磁場中の中性子回折測定で、磁場誘起モーメントが作る磁気反射を観測した (図 1)¹⁾。2 種類の Cu サイトでのモーメントの値は $M_1 = 0.43(2)$ と $M_2 = 0.013(10) \mu_B/\text{Cu}$ で、この比 0.03(2) は理論予測と一致する。磁場誘起モーメントの値は、スピン系の決定に有用であると考えられる。

3. $\text{K}_2\text{Cu}_3\text{O}(\text{SO}_4)_3$

新しいタイプの Haldane 物質であると報告された。その場合、基底状態は非磁性となるはずであるが、実際は、磁気秩序を意味する磁気反射が数本観測された。ただし、それらはとても弱く、3 種類の Cu サイトがあるため、磁気構造を決めるのは難しい。他の実験結果も考慮することで、可能性のある磁気構造モデルを提案できた (図 2)。

4. FeVMoO_7

スピン 5/2 の反強磁性ダイマーから成るスピン系である³⁾。 $T_N = 10.8 \text{ K}$ 以下で磁気秩序が現れるが、4 K での磁気モーメントの値は $4.00(7) \mu_B/\text{Fe}$ で、古典値 $4.95 \mu_B/\text{Fe}$ ($g = 1.98$) よりも小さい。大きなスピンの系でも、量子ゆらぎによる磁気モーメントの短縮が観測された。

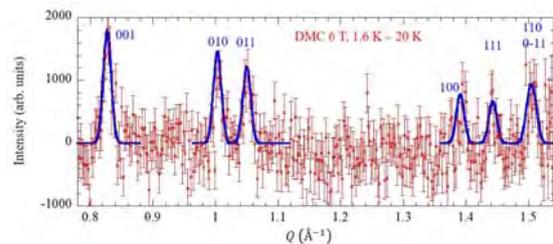


図 1 6 T での 1.6 と 20 K の回折パターンの差 (赤)。青線は $M_1 = 0.43$ と $M_2 = 0.013 \mu_B/\text{Cu}$ の場合の計算結果。

参考文献

- 1) M. Hase et al., Phys. Rev. B 102, 014403 (2020).
- 2) M. Hase et al., J. Phys. Soc. Jpn. 88, 094708 (2019).
- 3) M. Hase et al., J. Phys. Soc. Jpn. 88, 034711 (2019).

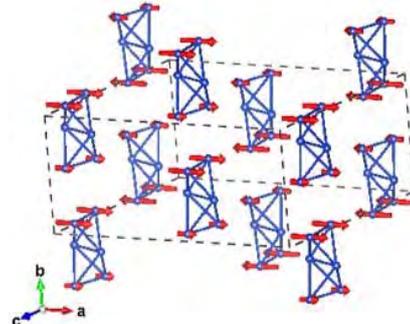


図 2 $\text{K}_2\text{Cu}_3\text{O}(\text{SO}_4)_3$ の磁気構造モデル。

中性子 3 次元偏極解析実験用ハイブリッドアンビルセルの開発

Development of Hybrid-Anvil-Cell for spherical neutron polarimetry analysis

寺田典樹¹¹ 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、物質内でスピンの秩序化するとスピン軌道相互作用等を通じて結晶の対称性が低下し、スピン秩序が空間反転対称性を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。[1-3]

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。[4]

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 CuFeO_2 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。[4] また、最近、圧力誘起巨大電気分極を示す DyMnO_3 に対しても同様の実験を行い、磁気構造解析に成功した。[5]

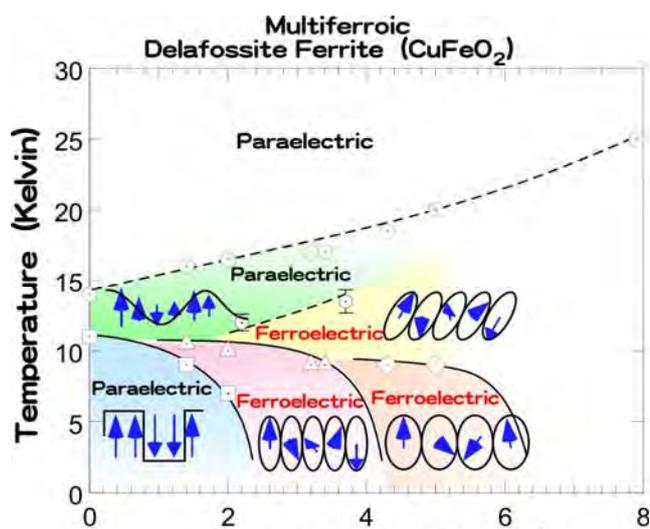


図 1 高圧力下中性子 3 次元偏極解析実験によって決定した、マルチフェロイクス CuFeO_2 の圧力温度相図。[4]

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, Trans. Mater. Res. Soc. Jpn. **44** 1-5, (2019)
- [4] N. Terada, N. Qureshi, L. C. Chapon, and T. Osakabe, Nat. Commun. **9** 4368 (2018).
- [5] N. Terada, N. Qureshi, A. Stunault, M. Enderle, et. al. Phys. Rev. B **102** 085131 (2020)

スピン再配列転移における強磁性共鳴

Ferromagnetic resonance in spin-reorientation transitions

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温度効果を考慮した微視的スケールからの保磁力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（ $T=150$ K 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。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 $T=150$ K 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. Hirose, M. Nishino and S. Miyashita, Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol. **8**, 013002 (2017).
- 2) M. Nishino and S. Miyashita, Phys. Rev. B **91**, 134411 (2015).
- 3) M. Nishino and S. Miyashita, Phys. Rev. B **100**, 020403(R) (2019).

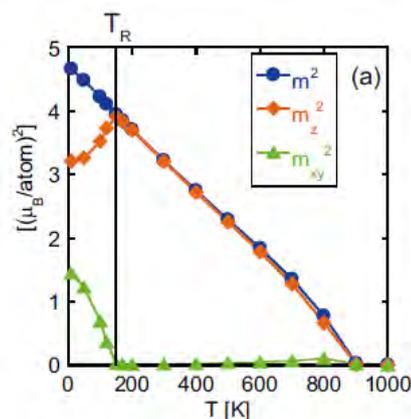


図1 Nd 磁石の磁化過程。150 K 付近で磁気再配列転移が起こる。

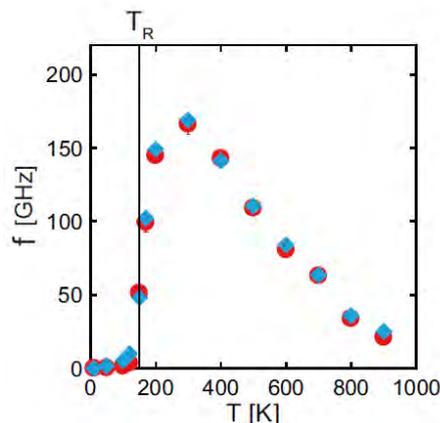


図2 強磁性共鳴周波数の温度依存性。

InSn 超伝導易融合金の室温以下における相変態

Phase Transformation of InSn Superconducting Low-Melting Point Alloy
below Room Temperature茂筑高士¹¹ 物質・材料研究機構

mochiku.takashi@nims.go.jp

In-Sn 系は 120°C から 230°C 程度の融点を持つ易融合金であり、全域で超伝導を示す。これに Ga を加えると特定の組成領域において室温以下で共晶反応が起こり、室温以下で凝固するので、超伝導になる液体合金として利用できる¹⁾。具体的には、原料を室温で混合するだけで試料が熔融し、特別な器具を使わずに簡単に超伝導膜を形成し、2 つの超伝導体の間に室温でこれを挟むだけで超伝導接続が作成できる。一般的な材料と異なり、室温から冷却することで目的の超伝導相 (In₃Sn, InSn₄) を析出させるが、冷却速度の違いにより超伝導転移温度 T_c が変化する現象が見られた。また、Ga-In-Sn 系の室温以下での結晶成長を X 線及び中性子の低温回折実験によって観察すると、指数付けできない反射が見られた。これらの要因について検討した結果を報告する。

Ga-In-Sn 系における超伝導転移は、In-Sn 系における最も高い T_c を示しているため、In₃Sn によるものである。図 1a に示すように、In₃Sn の電気抵抗の温度変化には 150 K から室温の間で履歴が見られ、室温以下で起こる In₃Sn 相から In 相と InSn₄ 相への相分離に対応している²⁾。この相分離は冷却速度に依存していて、急冷しない場合は上記の相分離が起こるが、急冷した場合は In₃Sn 相が低温でそのまま残り、In₃Sn 相、In 相及び InSn₄ 相の 3 相に分離する。図 2 に急冷しない場合と急冷した場合の 100 K における X 線回折パターンを示す。In₃Sn 相は急冷した場合には析出するが、急冷しない場合には析出せず、冷却速度により T_c の違いが発生する。また、図 1b には急冷しない場合と急冷した場合の T_c 近傍の電気抵抗の温度変化を示すが、急冷した場合の T_c の方が約 1 K 高くなっており、In₃Sn の T_c に対応している。

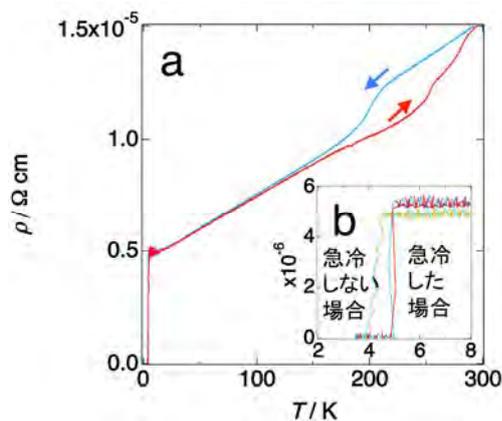


図 1 In₃Sn の電気抵抗の温度変化(a)と T_c 近傍での電気抵抗の温度変化(b)。

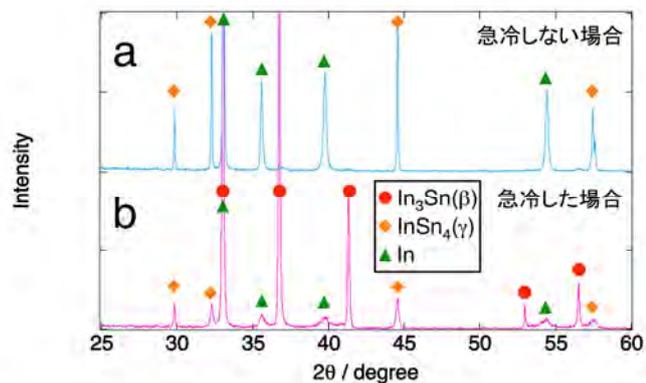


図 2 In₃Sn の急冷しない場合(a)と急冷した場合(b) X 線回折パターン。

参考文献

- 1) T. Mochiku et al., Physica C 563 (2019) 33.
- 2) S. F. Bartram et al., J. Less-Common Met. 62 (1978) 9.

磁場中小角散乱計測による磁性流体のマルチスケール構造評価

Muti-scale Structural Analysis of Magnetic Fluids under External Magnetic Fields

間宮 広明

物質・材料研究機構

MAMIYA.Hiroaki@nims.go.jp

Hierarchical structures in magnetic fluids have been studied to ensure the optimal utilization of these fluids, which exhibit both magnetism and fluidity, in various engineering devices and biomedical applications. In this study, magnetic fluids were prepared by dispersing monodispersed magnetite particles with sizes of 10.0, 11.7, and 17.4 nm in kerosene. Dark-field optical microscopy and small-angle X-ray scattering (SAXS) experiments showed no results indicating destabilization of colloidal dispersion in the absence of magnetic fields. Under magnetic fields, the formation of needle-shaped micrometer-scale condensed phase was observed on the macroscopic level, irrespective of the differences in the average diameter of the particles. Analyses of SAXS profiles under magnetic fields revealed that loosely bundled chains of nanoparticles were formed in the magnetic fluid containing particles with a size of 17.4 nm, whereas other magnetic fluids lacked local spatial ordering of nanoparticles. Thus, the results indicate that the microscopic arrangements of nanoparticles inside a macroscopic structure vary with size, despite the similarity exhibited in their outward form. The results are discussed based on magneto-static energy and interparticle dipolar interactions. These different hierarchal structuring conditions are key to fully exploiting the properties for each application, for instance, an excellent design for magnetic fluid hyperthermia treatments involves both the individual delivery of well-dispersed nanoparticles as thermal seeds and cooperative magnetic heat generation of chained nanoparticles under exposed magnetic fields.

REFERENCE

- 1) H. Mamiya et al, J. Phys. Chem. C 125 (2021) 740–748.

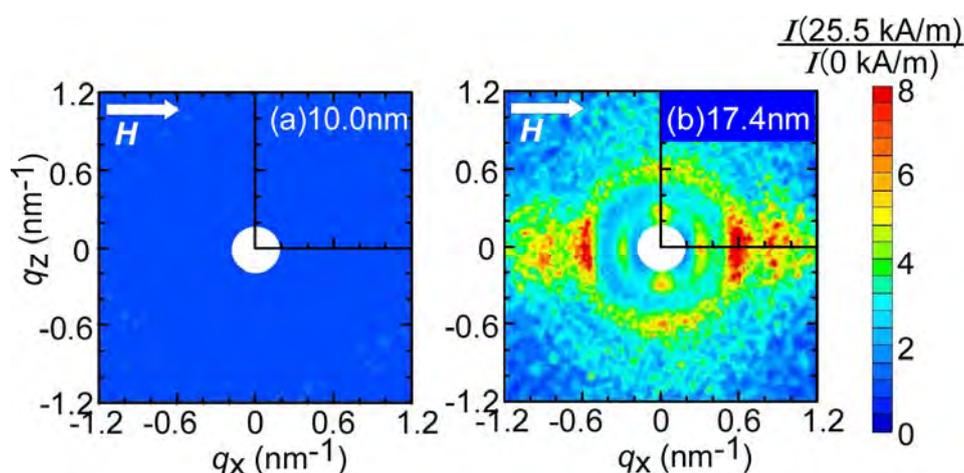


Figure Two-dimensional contour maps of interparticle structure factor for magnetic fluids containing magnetite nanoparticles with sizes of 10.0 nm (a) and 17.4 nm (b), respectively, where a magnetic field of 25.5 kA/m is applied horizontally.

カルコパイライト CuFeS₂ 系における Cu と Fe の価数状態Valence states of Cu and Fe in chalcopyrite CuFeS₂辻井直人¹、山岡人志²、古江優作³、大村彩子³、石井啓文⁴、平岡望⁴¹NIMS、²理研 SPring-8、³新潟大理、⁴台湾放射光 NSRRC

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

1. 序論

カルコパイライト（黄銅鉱，CuFeS₂）は独特の金色の光沢を放つことで知られ¹⁾、バンド計算により 0.3 eV のギャップを持つ半導体であることが報告されている²⁾。最近、キャリアドーピングによって 1 mW/K²m を超える大きな熱電出力因子が得られることがわかり³⁾、この物質の電子状態に改めて注目が集まっている⁴⁾。

磁気的には、Fe イオンが 3.85 μ_B 程度の磁気モーメントを持った反強磁性体であることが中性子回折により調べられている⁵⁾。磁気モーメントが Fe³⁺ (S = 5/2) で期待される 5 μ_B よりも著しく小さいことから、Cu²⁺Fe²⁺S₂ と Cu⁺Fe³⁺S₂ の中間価数や、Fe の 3d 電子が S の 2p 電子と強く混成したことによる非局在効果など、様々な解釈がなされた。しかし中性子回折で Cu サイトに磁気モーメントが観測されなかったことや、XPS の結果などから、Cu は 1 価であると考えられてきた。しかし最近我々が行った X 線発光分光では、Cu²⁺ の可能性が高いと考えられる結果が観測された。そこで CuFeS₂ に関するこれまでの実験結果と合わせて、電荷状態を総合的に検討する。

2. 実験結果と考察

実験で用いた試料は Cu、Fe、S の高純度粉末原料を石英管に真空封入し、700°C で反応させた後、グラファイトダイに充填して放電プラズマ焼結法により作成した。図 1 のように金色の焼結体を作成された。粉末 X 線回折の結果、カルコパイライト型であることを確認した。X 線発光分光は SPring-8 BL12XU において行った。

測定の結果、Cu K 端の吸収スペクトルを、Cu₂O (Cu⁺) や CuO (Cu²⁺) のスペクトルと比較すると、Cu²⁺ の寄与のほうが強いことが示唆された。また Fe K 端の吸収スペクトルは、Fe³⁺ で期待される位置よりも低エネルギー側に大きくシフトしており、Fe²⁺ の寄与が強いことが示唆された。中性子回折で観測された Fe の磁気モーメントは 3.85 μ_B と小さいことが問題となっていたが、Fe²⁺ だとすれば高スピン状態で 4 μ_B (S = 2) となるため、ほぼ期待値通りということになる。Cu²⁺ の磁気モーメント 1 μ_B (S = 1/2) が観測されなかったのは、強い p-d 混成の影響と解釈できる。また、このような強い混成が大きな熱電出力因子に反映されたと考えられる。

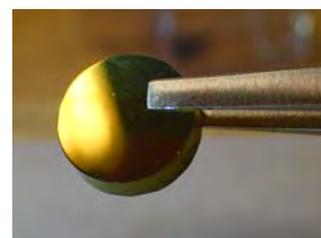


図 1 作製されたカルコパイライト試料

参考文献

- 1) 佐藤勝昭 著「金色の石に魅せられて -新素材探求の旅-」裳華房
- 2) T. Hamajima et al., Phys. Rev. B **24**, 3349 (1981).
- 3) 森孝雄、辻井直人、応用物理 **88**, 252 (2019).
- 4) H. Takaki et al., Mater. Today Phys. **3**, 85 (2017).
- 5) G. Donnay et al., Phys. Rev. **112**, 1917 (1958).

スピン角度分解光電子分光・光電子顕微鏡の開発

Development of spin-resolved ARPES and PEEM apparatus

矢治光一郎、津田俊輔

物質・材料研究機構 先端材料解析研究拠点

e-mail address: YAJI.Koichiro@nims.go.jp

近年、電子の電荷としての性質に加えて磁氣的性質であるスピンも制御するという概念が登場し、スピントロニクスという新しい技術体系として発展させるべく基礎と応用の両方から活発に研究が行われている。スピン偏極電子が物質中をどのように流れるか、スピンの電圧や光に対してどのように応答するかはその物質固有のスピンの依存したバンド構造によって決まる。スピンを利用したデバイス設計やその性能向上を図るためには、系がもつ微視的な電子状態を理解することが強く求められる。

スピン・角度分解光電子分光 (spin- and angle-resolved photoelectron spectroscopy: SARPES) は電子のエネルギー、運動量、スピンを分離して直接観測できる強力な実験手法である。しかしながら、従来の SARPES はデータ収集効率が極端に悪く、波数空間全域のスピン情報を分析するには膨大な時間を必要としていた。そのため広範な物質群においてスピンまで分解して電子状態を調べることができなかった。

従来の装置の弱点を格段に克服できる装置が、2020 年度 NIMS に導入された [図 1 (a)]。この装置はマルチチャンネルスピン検出器と呼ばれるスピン分析装置を搭載しており、試料表面から 2π ステラジアン の範囲に放出された光電子のエネルギー・運動量・スピンを一度に分析できる。そのデータ収集効率は従来型の装置よりも 4 桁以上向上している。したがって、本装置を用いれば、多様な物資の電子状態をハイスループットで評価できる。

現在、我々のグループではこの装置の立ち上げを行なっている。最近、光エネルギー 5.2 eV の水銀ランプを励起光源として、格子間隔 $10\mu\text{m}$ のパターン試料の光電子顕微鏡像の取得に成功した [図 1 (b)]。講演では装置開発の現状について紹介する。

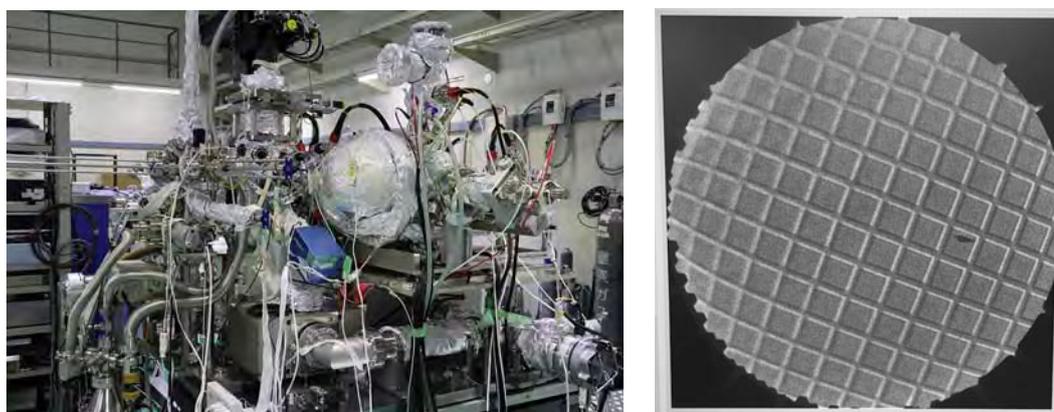


図 1 (a) NIMS 桜地区ビーム実験棟に設置されたスピン角度分解光電子分光・光電子顕微鏡の写真。(b) 格子間隔 $10\mu\text{m}$ のパターン試料の光電子顕微鏡像。

C₆₀ クラスタイオン照射による埋め込まれたナノ粒子の楕円変形

Shape Elongation of Embedded Nanoparticles Induced by 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

イオンビームを固体に照射した場合、低エネルギーイオンの場合はもっぱら固体の構成原子と衝突するが、エネルギーが上がると固体構成原子との衝突があまり起こらなくなり、代わりに固体の電子系を強力に励起する。このようなイオンは「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イオンによる代替可能性

しかしながら高速重イオン（数十 MeV 以上）を発生させる加速器施設は国内に数ヶ所以下と非常に限定されてしまう。我々の着眼点は、C₆₀ クラスタイオンを用いればわずかに数 MeV で数百 MeV の高速重イオンとほぼ同じ値の電子的エネルギー付与が得られる点である[1]。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。数 MeV であれば利用できる加速器の数は国内でも大幅に増え、汎用技術と成り得る。

我々は、果たして高速重イオン照射で誘起されるナノ粒子の楕円変形が数 MeV の C₆₀ イオン照射で引き起こせるかどうかを、SiO₂ 中に金属ナノ粒子を形成し、実験により検証した[1]。その結果、楕円変形は誘起されたものの、同時に強力な Sputtering が誘起されてしまった。

3. 実験結果

SiO₂ 膜の強力な Sputtering はナノ粒子の高アスペクト比の楕円変形を阻害する。そのため、SiO₂ 膜の代わりとなる材料が必要となる。ナノ粒子を被覆する物質を変えて、ナノ粒子の楕円変形と Sputtering を評価した。SiO₂ 基板上に Au ナノ薄膜の蒸着と熱処理によりナノ粒子を形成した後、3 種類の異なる材料（CaF₂、非晶質カーボン a-C、透明伝導膜 ITO）で被覆し、4 MeV C₆₀ イオンで照射した[2]。CaF₂ は SiO₂ 以上に Sputtering が強く、本目的には向かないようであった。a-C では Sputtering 耐性はあるが、同時にナノ粒子の楕円化もほとんど起こらなかった。ITO では Sputtering 率は SiO₂ と同程度か若干低かった。ナノ粒子の楕円変形も同程度かそれ以上が誘起された[2]。

参考文献

- 1) H. Amekura, et al., Scientific Reports **9**, 14980 (2019).
- 2) R. Li, et al., Nanotechnology **31**, 265606 (2020).

乳酸菌産生細胞外多糖の可視化

Visualization of exopolysaccharides produced by lactic acid bacteria

中尾秀信¹

¹ 物質・材料研究機構

nakao.hideobu@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・精製する必要がある、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。

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 (図 1a)。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 1b)。この事により原子間力顕微鏡や走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いなくとも、形態学的な EPS 産生を計測できる。

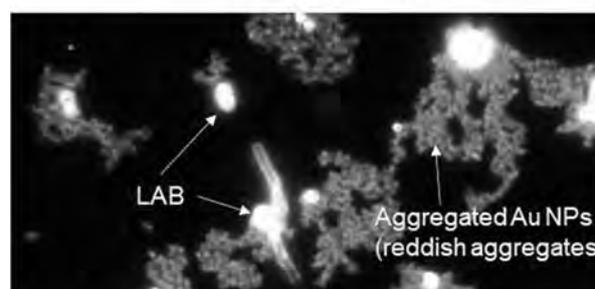
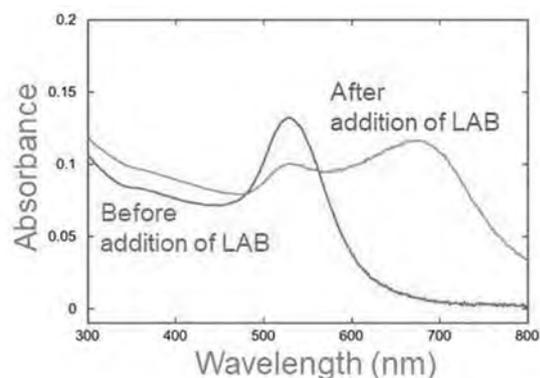


図 1(a) EPS 産生乳酸菌添加後の金ナノ粒子溶液の UV-Vis スペクトル変化 (b) 乳酸菌より排出された EPS に結合した金ナノ粒子凝集体の暗視野顕微鏡像

Lasing action controlled by plasmonic-induced cavitation

Rodrigo Sato,¹ Joel Henzie,¹ Boyi Zhang,¹ Satoshi Ishii,¹ Ken Takazawa,¹ and Yoshihiko Takeda^{1,2}

¹ National Institute for Materials Science, ² University of Tsukuba

sato.rodrigo@nims.go.jp

The use of plasmonic metal nanostructures into optical gain media has introduced laser designs that do not require precise fabrication and alignment of resonant cavities [1]. Plasmonic nanoparticle (NP) provide near-field optical confinement that modulates the brightness and photostability of fluorophores. Numerous research groups have observed how suspensions of plasmonic NPs in solutions of organic dye can generate coherent random lasing. The underlying mechanism is typically attributed to the large local-field and scattering enhancements in the vicinity of plasmonic NPs. Here, we propose an alternative mechanism that does not directly require the plasmon resonance.

Using a high-speed camera coupled to a microspectroscopy setup we observe the formation of microbubbles in solutions containing molecular dye molecules and plasmonic NPs. Results show a correlation between the lasing emission and the detection of microbubbles. Controlling the quantity and size of the microbubbles, whispering gallery mode (WGM) and random lasing actions were observed. Figure 1a shows the random lasing emission of rhodamine b in ethanol with and without TiN NPs under 552-nm excitation (193 mJ/cm^2). When the NPs are added to the gain medium, spikes are observed in the PL emission. The dominant peak exhibits a full-width at half-maximum (FWHM) of 0.83 nm. Figure 1b shows WGM emission spectra of a $\sim 4.8 \mu\text{m}$ diameter droplet of ethanol with C500 containing a single plasmonic NP [2].

These results suggest that the lasing modes are not directly associated with the plasmon cavity but can arise from its photophysical processes, which provides a new insight into the nature of random lasing with plasmonic nanoparticles.

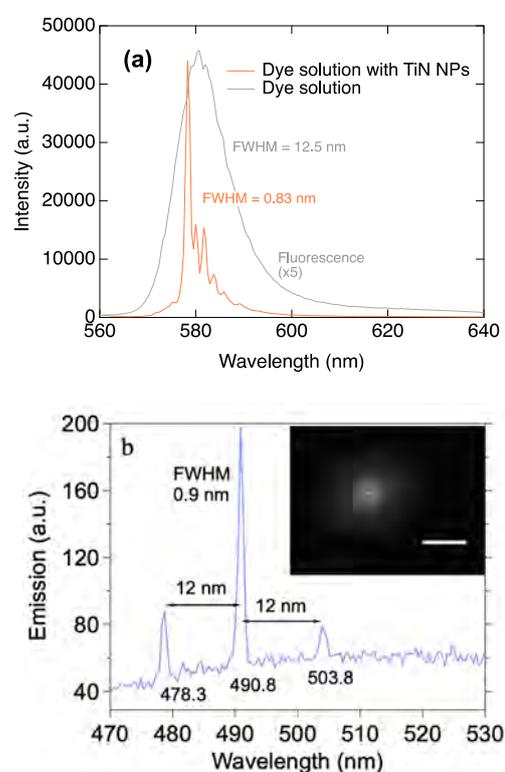


Figure 1. (a) Random lasing emission of rhodamine b in ethanol with and without TiN NPs. (b) WGM lasing emission of a droplet with C500 in ethanol with a single Au NP.

References

- 1) F. Luan *et al.*, *Nano Today* 10, 2 (2015).
- 2) R. Sato *et al.*, *Opt. Exp.* 29, 21 (2020).

Investigation of third-order susceptibility of Au nanostructures

Boyi ZHANG^{1,2}, Rodrigo SATO¹, Yoshihiko TAKEDA^{1,2}
¹National Institute for Materials Science, ²University 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.

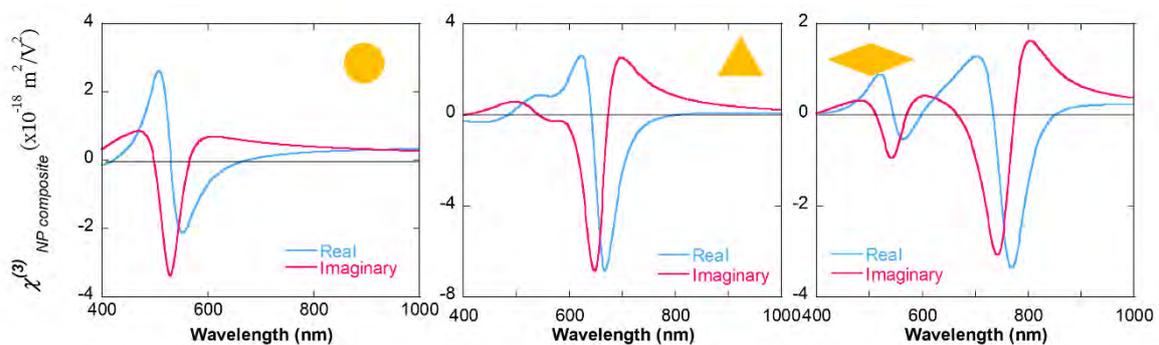


Figure 1. Spectral dependence of third-order susceptibility of Au nanoparticles with different geometries.

Characterization of a high resistivity deposited overlay on SOI grating coupler for lateral transmission & exciting Dirac Cone in Photonic Crystal arrays

B. Afshan^{1,2}, Y. Yao³, Y. Takeda^{1,2}, K. Sakoda³

¹ 3-1-3 Sakura, Hydrogen Materials Engineering Group, NIMS Japan

² 1-1-1 Tennodai, Graduate School of Pure & Applied Sciences, University of Tsukuba

³ 1-1 Namiki, Research Center for Functional Materials, NIMS Japan

SAKODA.Kazuaki@nims.go.jp

We characterize Silicon dioxide overlay, that will be deposited covering entire device footprint in SOI, over a grating coupler & Photonic Crystal array. Gratings in SOI are well known for coupling optical frequencies to & from waveguides [1], which will now be used to excite Dirac Cone frequencies in PhC [2]. We propose to characterize a coupler that has enhanced efficiency due to deposited oxide overlay. The large-scale deposition of oxide layer, is required to be stoichiometric, without formation of metal-like-Silicon pockets arising due to oxide poisoning. Avoiding Silicon pockets, is key to small conductivity of layer, ensuring a large propagation constant for light. Given the insulating nature of Silicon dioxide, the conductivity is already very small, thus, a requiring a challenging characterization. We begin by probe measurement on a high resistivity Silicon wafer & modify thereon. This characterization can be confirmed at last, by propagating light over a few cm distance.

We expect to obtain a least conductive layer with high propagation constant, to excite Dirac Cone frequencies in PhC arrays.

References

1) D. Taillert et al, "Compact efficient broadband grating coupler for silicon-on-insulator waveguides", *Optics Letters*, 29(23), 2004.

2) Y. Yao et al., "Mid-IR Dirac-cone dispersion relation materialized in SOI photonic crystal slabs", *Optics Express*, 28(3/3), 2020.

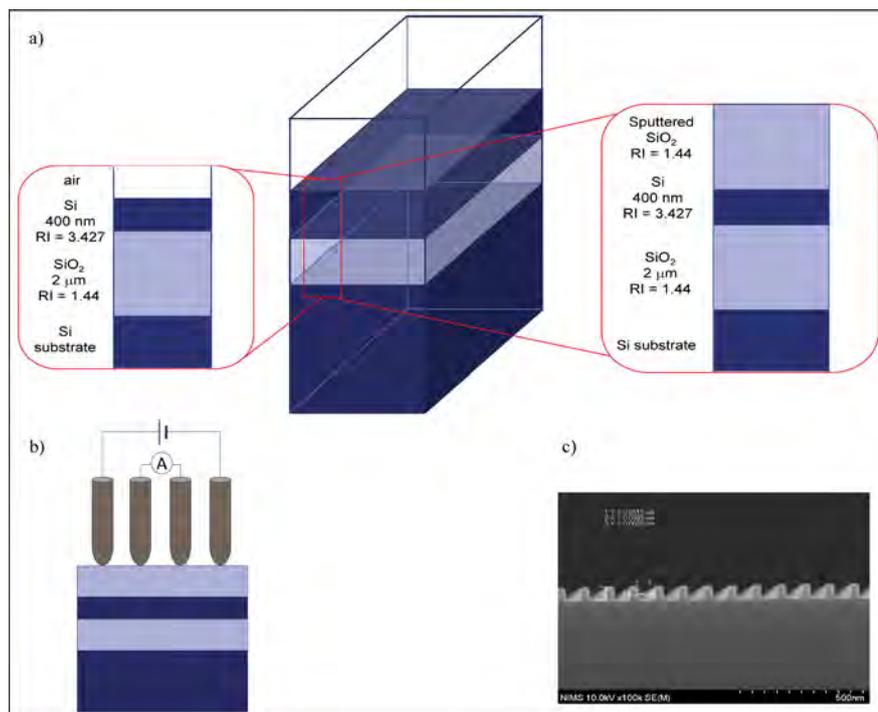


Figure 1. Schematic of proposed design for grating system. (a) A comparison of conventional system with the new system; (b) I-V characteristic measurement for the sputtered layer; (c) fabricated Silicon grating, over which the characterized layer would be deposited, inset aspect ratio - 60 nm/60 nm.

Nanostructure design and spectral assignment to enhance the third-order optical nonlinearity of plasmonic materials

J. S. Pradana^{1,2}, R. Sato¹, B. Zhang^{1,2}, Y. Takeda^{1,2}

¹ 3-1-3 Sakura, Hydrogen Materials Engineering Group, NIMS Japan,

² 1-1-1 Tennodai, Graduate School of Pure & Applied Sciences, University of Tsukuba

TAKEDA.Yoshihiko@nims.go.jp

The enhancement field from localized surface plasmon resonance (LSPR) phenomenon in metal nanoparticles when resonance conditions are achieved, is proven in increasing the effective nonlinear susceptibility of composite materials up to 10,000 times higher. In this study, investigations on the dependence of resonance phenomena on silver nanoparticles on the particle's shape and size and the nonlinear response generated by the LSPR phenomena were examined experimentally and computationally.

The measurement of optical linearity and nonlinearity of bulk and silver nanoparticles were evaluated by using UV-Vis, ellipsometry, and pump-and-probe spectroscopy. Also, a numerical calculation by using a finite-difference time domain (FDTD) method was performed to assign resonance modes from silver nanoparticles. In this simulation, the linear and nonlinear permittivity from silver thin films were used.

The results of this study indicate that there is a red shift in the resonance frequency of silver nanoparticles by reducing the symmetry in the particle shape, which results in a higher order-pole resonant such as quadrupole resonant occurs in the visible light regions. Furthermore, the type of resonance generated to a different optical nonlinearity response. The transient transmission spectra from the dipole resonance of the highly symmetrical spherical silver nanoparticles have a very high positive enhancement at the resonant frequency and the two negative wings, whereas dipole resonances from lower symmetrical triangular silver nanoparticles generated one positive and one negative gain in the transient transmission spectra. Also, a strong negative gain at resonant frequency with two positive wings in transient transmission data was produced by quadrupole resonance from triangular silver nanoparticles.

References

- [1] Sato, R. et al., Phys. Rev. B 90 (2014): 125417
 [2] Cobley C. M. et al., Plasmonics 4 (2009): 171-179

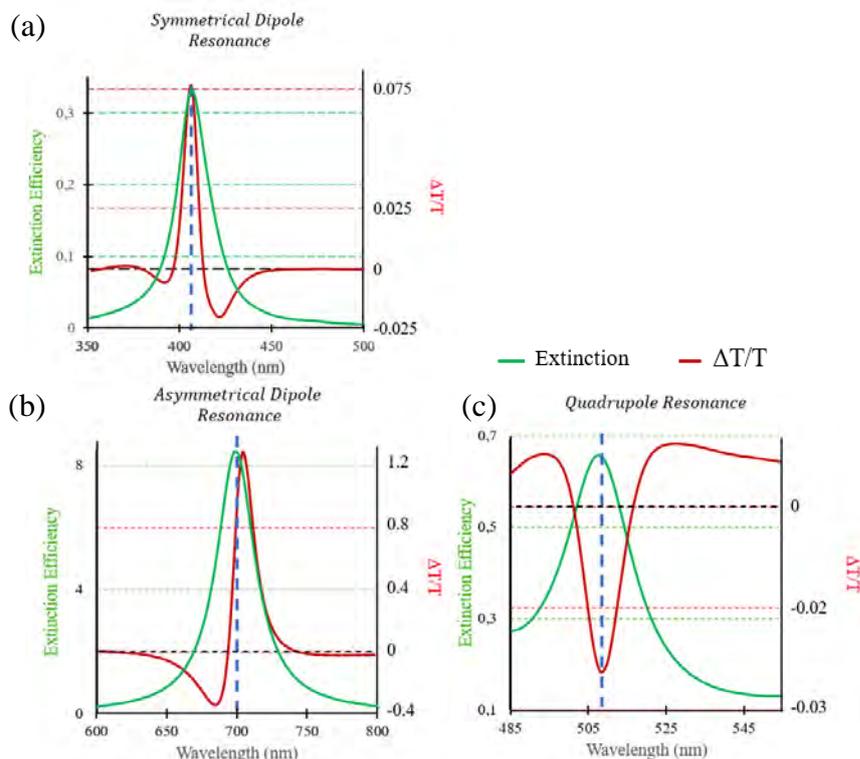


Figure 1. Spectrum comparison of the extraction efficiency and the transient transmission for symmetrical dipole (a), asymmetrical dipoles (b), and quadrupole resonances (c).

Dependence of the plasmonic random laser behavior on the scatterers concentration and size

Rui SONG¹, Boyi ZHANG^{1,2}, Rodrigo SATO², Yoshihiko TAKEDA^{1,2}

¹ University of Tsukuba, ² National Institute for Materials Science

S2020315@s.tsukuba.ac.jp

1. Introduction

Random lasers, whose lasing emissions occurs as the result of a coherent optical feedback from multiple scattering inside a disordered structure in a gain medium, have attracted widespread attentions due to their unique physical mechanisms and potential applications [1]. However, recent research has demonstrated that optical feedback provided by plasmonic-induced nano/microbubbles [2]. To clarify the size effect of plasmonic-induced nano/microbubbles, different sizes and concentrations of Au nanoparticles have been introduced.

2. Experimental details

Plasmonic random laser were fabricated by Au nanoparticles with diameter in 20 and 25 nm mixed with gain medium solution (IR-140 in methanol). These samples were triggered with laser excitation at 1 kHz with pulse width 130 fs at 800 nm. A high-speed camera helps to observe the photophysical process of nanoparticles while lasing. Figure 1 shows a schematic view of experimental setup.

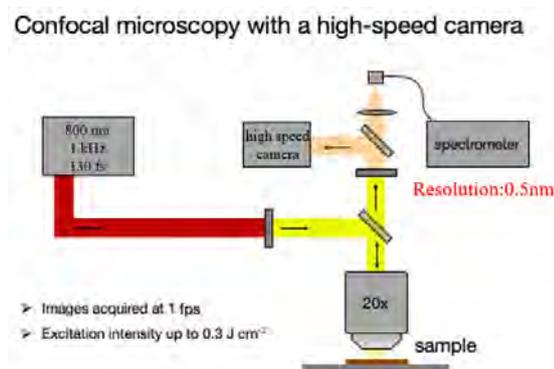


Figure 1. Schematic view of confocal microscopy with a high-speed camera

3. Results and discussion

Figure 2 shows the emission spectrum of 25 nm Au NPs in the gain medium. With these nano/microbubbles generation and growth, lasing emissions were observed with Q-factor about 838 and the full width of half maximum in 1.0 nm, despite the SPR of 25 Au NPs is far away from the absorption and emission spectra of the gain medium.

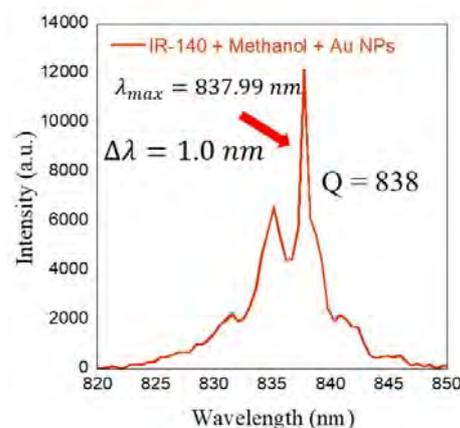


Figure 2. Emission spectrum of IR-140 solution with 25 nm Au NPs.

References

- 1) Y. Wan, and L. Deng, Applied Sciences 10, 199 (2019).
- 2) R. Sato, J. Henzie, S. Ishii, K. Takazawa, and Y. Takeda, Opt. Express 28, 31923 (2020).

二次元電子系のサイクロトロン共鳴

Cyclotron Resonance in two-dimensional electron systems at high magnetic fields

今中康貴¹

¹ 物質・材料研究機構

IMANAKA.Yasutaka@nims.go.jp

1. 背景

半導体接合界面に形成される二次元電子系は、特に強磁場極低温下で量子ホール効果を始めとする多彩な量子現象の観測の場として研究が進められてきたが、半導体薄膜成長技術の高度化がさらに進んだことで、これまで研究が難しかった半導体材料における高移動度二次元電子系試料が近年作製可能となっており、特徴的な量子物性が明らかになっている。

そこで近年注目を集めているナローギャップ半導体 InGaAs とワイドギャップ半導体 InGaN における強磁場輸送やサイクロトロン共鳴測定を行い、それぞれの二次元電子系の有効質量の評価から興味深い知見を得たので、その結果について報告を行う。

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 $\mu=20\text{m}^2/\text{Vs}$ と $n=6\times 10^{11}\text{cm}^{-2}$ 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。

また測定した試料は、サファイア基板上 AlN のテンプレートに MOCVD 法で成長した AlGaN (8 nm)/In_xGa_{1-x}N (90 nm)/GaN(0.84 μm) である。In 組成は、 $x=0, 4, 5, 7\%$ と変えた 4 種類の試料を作製し¹⁾、キャリア濃度は全ての試料で $n=7\sim 8\times 10^{12}\text{cm}^{-2}$ とほぼ同程度である。

サイクロトロン共鳴の実験はフーリエ分光器と 15T 超伝導磁石を使い、1.7K の極低温にて行った。試料は真ちゅう製のライトパイプを使ったプローブ内にセッティングし、超伝導磁石に挿入した。共鳴信号の検出はヘリウム温度下で動作するボロメーターを使用した。

3. 結果

右図は AlGaN/InGaN の In 組成が約 4% の試料におけるサイクロトロン共鳴の測定結果で、世界で初めての結果である。60 cm^{-1} 付近に高い電子濃度を反映した明瞭なサイクロトロン共鳴吸収が観測されており、共鳴幅から求められる移動度は 4,000 cm^2/Vs 程度である。また共鳴位置から求められる電子の有効質量は $m^*=0.228m_0$ であった。

InGaAs/AlGaAs ヘテロ構造試料では、強磁場領域で非常に複雑な共鳴分裂を観測したが、その起源は電子とプラズモン-フォノンモードとの結合に関連しているものと考えている。

参考文献

- 1) M. Sumiya, K. Takehana, Y. Imanaka *et. al.*, Phys. Stat. Sol. B (2019).

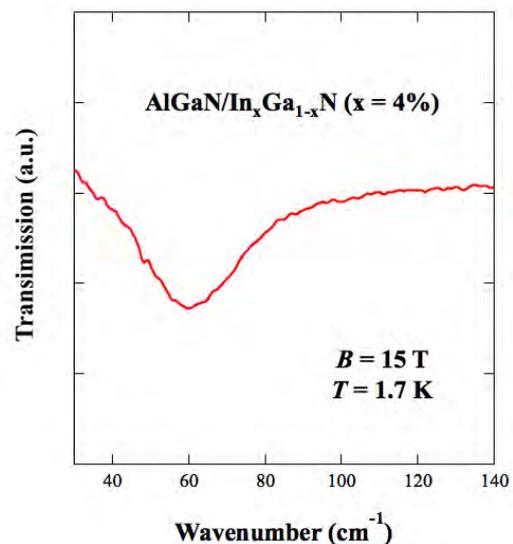


図1 In_{1-x}Ga_xN 二次元電子系 (x = 4%) のサイクロトロン共鳴スペクトル

単結晶 Bi に関する反射型強磁場テラヘルツ分光

Magnetoreflexion study in single-crystalline bismuth

竹端寛治¹、今中康貴¹、山田暉馨²、伏屋雄紀²、木下雄斗³、徳永将史³

¹物質・材料研究機構、²電気通信大学、³東京大学物性研究所

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

ビスマスは強い反磁性など特徴的な物理現象を示す重要な物質であり最近では様々なトポロジカル物質の重要元素であることから注目を集めている。その電子状態は代表的な半金属であり、特に L 点電子ポケットがディラック電子的な振る舞いを示すため古くから盛んに研究されてきた。サイクロトロン共鳴測定は有効質量などの電子状態について知見を得るだけでなくランダウ準位分裂に関して直接的に計測できる強力な研究手段であることから、ビスマスにおいても当初よりは精力的に研究が行われてきた¹⁻³⁾。その結果、異方的な電子ポケットにおける主に軽い有効質量に対応するサイクロトロン共鳴およびバンド間遷移が観測され、その特徴的な磁場依存性は Extended Dirac モデル¹⁾で良く記述される。しかしながら、重い有効質量に対応するサイクロトロン共鳴や量子極限における低エネルギー領域などの振る舞いが詳細に調べられていない。

今回、我々はビスマスなど金属的な試料の強磁場中におけるサイクロトロン共鳴計測を目的として、新たに右図に示す反射型強磁場中テラヘルツ分光測定装置を開発した。検出光はライトパイプにより磁場中心まで導かれ、放物面集光ミラーを用いて試料面に照射される。今回開発した測定装置を用いて、単結晶 Bi に関して 3 結晶軸方向に磁場を印加し $B = 15$ T までの磁気光学効果を測定した。その結果、複数のサイクロトロン共鳴およびバンド間遷移のブランチが観測された。各ブランチのサイクロトロンエネルギーは磁場中 Drude-Lorentz モデル⁴⁾によるフィッティングにより精密に見積もられ、Extended Dirac モデル¹⁾と比較することにより、それぞれに対応するランダウ準位間遷移の同定を行った。ブランチのいくつかは本研究により初めて観測されたものであることが分かった。詳細に関しては講演で議論する予定である。

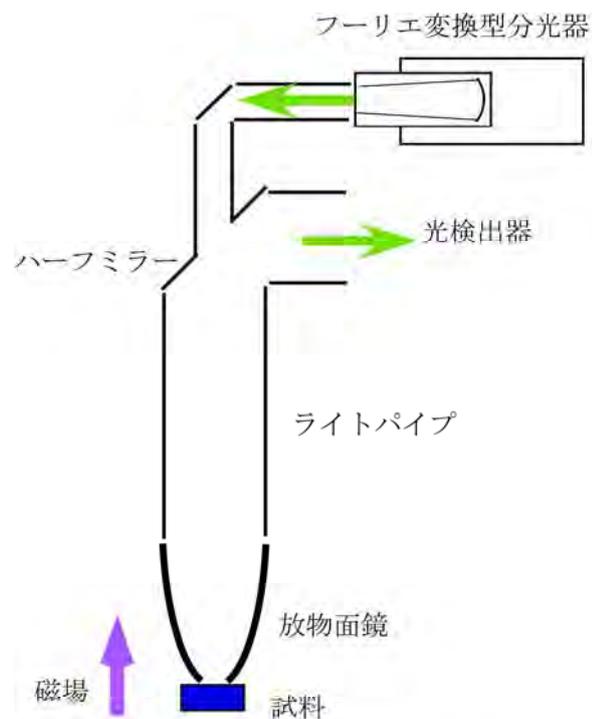


図 反射型強磁場テラヘルツ分光測定装置概略図

参考文献

- 1) M.P. Vecchi et al., Phys. Rev. B **14**, 298(1976).
- 2) K. Hiruma et al., J. Phys. Soc. Jpn. **52**, 2550 (1983).
- 3) P. J. de Visser et al., Phys. Rev. Lett. **117**, 017402(2016).
- 4) B. Lax, and J. G. Mavroides, Semiconductors & Semimetals. **3**, 321(1967).

h-GaN 微結晶における $^{71,69}\text{Ga}$ NMR シフトの分布 $^{71,69}\text{Ga}$ NMR shift distribution analysis on nanocrystalline h-GaN丹所正孝¹、末廣隆之²、後藤敦¹、清水禎¹¹ NIMS 固体 NMR グループ、² NIMS サイアロングループ

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

1. Introduction

The broad lines in the F1 axis (longitudinal axis) of the $^{71,69}\text{Ga}$ ($I = 3/2$) multi quantum magic angle spinning nuclear magnetic resonance (MQMASNMR) spectrum of nanocrystalline h-GaN 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].

Here, the sample dependence and nuclear dependence have been checked

2. Experimental

The sample was prepared by the different way reported former; using reduction–nitridation of Ga_2O_3 in the same atmosphere at 900 °C by a 5-h heating, yellow powders of compositions of $\text{Ga}_1\text{N}_{0.992(6)}\text{O}_{0.069(5)}$ was obtained [2].

Three-pulse MQMAS sequence with a zero-quantum filter proposed by Amoureux et al. [4] was employed for $^{71,69}\text{Ga}$ MQMAS NMR measurements.

3. Results and Discussion

Explicit sample difference (Fig. 1) have not been observed. Although ^{69}Ga nuclear is more sensitive than ^{71}Ga , the clear shift dependence has not been observed (Fig.2).

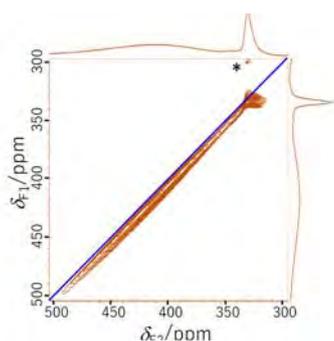


Fig. 1 ^{71}Ga MQMAS NMR spectrum of nanocrystalline h-GaN sample (asterisks denoting spinning sidebands).

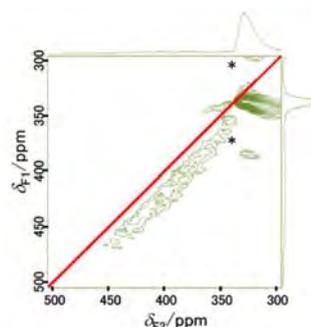


Fig. 2. ^{69}Ga MQMAS NMR spectrum of nanocrystalline h-GaN sample (asterisks denoting spinning sidebands).

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] J.P. Amoureux, C. Fernandez, S. Steuernagel, *J. Magn. Reson. A* 123 (1996) 116.

高温拡散NMRプローブの開発

Development of High-temperature Pulsed-field-gradient NMR probe

端 健二郎、大木 忍、最上 祐貴、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 固体NMRグループ

HASHI.Kenjiro@nims.go.jp

1. はじめに

核磁気共鳴法 (NMR) は、スペクトルを測定することで物質の構造に関する微視的な情報を、また、スピン格子緩和時間を測定することで物質内部の動的な情報を得ることができることから、物質の材料特性を微視的な状態と結びつけることができる有力な分析手段となっている。特にリチウムイオン電池に関連した材料では正極・負極・電解質のそれぞれにおいて Li 原子がどのような状態にあるか区別して観測することができることから電池材料の NMR 測定が多く行われている。一方、リチウム電池では Li イオンが移動することによって電気が流れることから Li イオンの移動しやすさが電池の特性に影響を与えるため、Li イオンの拡散現象にも興味を持たれている。イオンの拡散もパルス磁場勾配法を用いると NMR によっても評価することができる。ただし、室温で観測できる測定対象は拡散速度が速い電解質に限定されており、拡散が遅い正極材などは測定することができなかった。しかし、拡散が遅い物質においても温度を上げることで拡散を早くすることができることから、高温で拡散が測定できるプローブを開発した。¹⁾

2. 高温拡散プローブ

今回の開発では、なるべく高温で測定できることに重点を置いた。似たような高温で拡散を測定できる NMR プローブはすでに報告されているが、高温・高圧の超臨界水の拡散測定に対応するため、標準の NMR 試料管は使用することができなかった。²⁾ 今回開発したプローブは標準の試料管を使用することができるようにしたため、測定準備の容易さと測定感度の向上が図られた。図に外観の写真を示す。通常のプローブの構成に加えて、拡散測定のための勾配磁場印加コイルや加熱用ヒータ、断熱石英ガラス 2 重管などを備えたため、ワイドボア磁石でなくては実現することができない大きさのプローブとなった。

3. 測定

開発したプローブの温度校正は熱電対と KBr の ^{79}Br の化学シフトの変化を測定することで行った。また拡散係数は LiCl 水溶液の既知の値を用いて校正を行った。これらの調整をすることでリチウムイオン電池中に副生成物として生成される Li_2CO_3 の Li の拡散を 400°C まで測定することができた。

参考文献

- 1) K. Hashi *et al.*, submitted.
- 2) K. Yoshida *et al.*, J. Chem. Phys. 123 (2005) 164506.



図 開発した高温拡散NMR
プローブの外観

High Resolution (S)TEM Observation of Dynamics of Pt Nanoparticles in Liquid Phase

Xiaoguang Li^{1*}, Masaki Takeguchi¹, Kazutaka Mitsuishi¹

¹ In-situ characterization technique development group, National Institute for Materials Science

*LI.Xiaoguang@nims.go.jp

Liquid cell (scanning) transmission electron microscopy (LC(S)TEM) enables researchers to in situ observe the dynamic processes in liquid phase. The liquid cell (LC) isolates the liquid sample from the high vacuum environment of the transmission electron microscope (TEM). The sample is sandwiched between two thin electron transparent membranes, which allow the electron beam to pass through the sample. Comparing with other characterization methods, the important advantage of the LC(S)TEM is that the technique can give images in high temporal and spatial resolutions (1).

Recently, we have successfully developed a static LC (Fig.1a) which is compatible with JEOL TEMs' single tilt holder (2). We have in situ studied the aggregation and fusion processes of Pt nanoparticles in subnanometer scale with the LC. The rotation and orientation attachment of the nanoparticles were found to play a key role in the processes. Fig.1b shows TEM images with a time interval of 10 s extracted from a recorded video. Fig. 1c depicts bright field STEM (BF-STEM) images with a time interval of about 1 s. The orientation realignment of the crystal lattice before and after the nanoparticles' attachment can be clearly seen. The LC can be used to in situ observe other material and gets more functional by incorporating electrodes or heaters into the LC.

References

- 1) de Jonge N, Houben L, Dunin-Borkowski R E, Ross F M, Nature Review Materials, 2019, 4, 61-78. <https://doi.org/10.1038/s41578-018-0071-2>.
- 2) Li X, Mitsuishi T, Takeguchi M, Microscopy, 2020, dfaa076. <https://doi.org/10.1093/jmicro/dfaa076>.

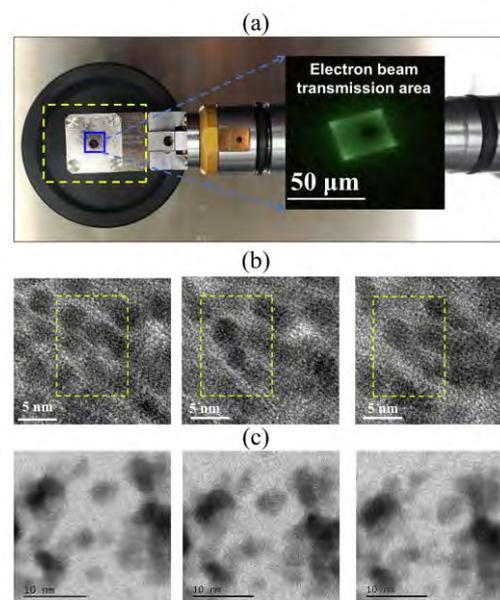


Figure 1. (a) A home-made liquid cell loaded on a JEOL's single tilt holder and electron beam transmission area, (b) TEM images of the Pt nanoparticles' evolution with a time interval of 10 s, (c) BF-STEM images of the Pt nanoparticles' evolution with a time interval of about 1 s.

低濃度グリセロール水溶液ガラス内の氷 Ic の核形成過程

Nucleation process of cubic ice in a glassy dilute glycerol aqueous solution

鈴木 芳治¹、竹谷 敏²

¹ NIMS、² AIST

SUZUKI.yoshiharu@nims.go.jp

1. はじめに。

塩やアルコールのような物質は液体の水に容易に溶けるが、氷の中には分散しにくい。そのため、低濃度水溶液を 1 気圧で冷却した時、水溶液は水リッチな結晶氷 Ih と溶質リッチな水溶液（ガラス）に偏析する。同様の偏析現象は均質な水溶液ガラスの昇温による結晶化過程でも観測される。水溶液ガラスの結晶化及び偏析過程を理解することは、凍結された細胞や食品の解凍技術の向上だけでなく、宇宙空間や大気中での氷形成の理解、水のアモルファス→アモルファス転移の基本的な理解にとって重要である。しかし、ガラス状態の水の核形成や結晶成長に溶質が及ぼす影響や、結晶から溶質が排出される偏析過程は明らかになっていない。本研究では、高压液体冷却ガラス化法 (PLCV 法) を用いて均質な低濃度グリセロール (GL) 水溶液ガラスを作成し、1 気圧での昇温による結晶成長過程とその結晶構造を粉末 X 線回折 (PXRD) 法で調べた。

2. サンプル及び実験方法

GL 水溶液 ($x=0.07$ モル分率) が室温でインジウム容器に密閉され、ピストン・シリンダー内で 0.3GPa に加圧された後、液体窒素で 77K に冷却 (~ 40 K/min) された。(PLCV 法) ガラス化された試料は 77K、1 気圧で回収された。試料の PXRD 測定は 93K から 223K へ 5K 間隔 (結晶化付近は 2.5K 間隔) で行われた。比較のため、同条件下で純水の高密度アモルファス氷 (HDA) とエマルジョン化した GL 水溶液ガラス ($x=0.02$) の PXRD 測定を行った。

3. 結果と考察

PXRD パターンの温度依存性 (図) の解析[1]と過去の高圧実験結果[2,3]から以下のことが明らかになった。回収したガラス試料の溶媒状態は HAD に関係した高密度ガラス (HDG) であり、128K 付近で低密度ガラス (LDG) にポリアモルフィック転移する。[2] LDG は 148K 付近でナノサイズの氷 Ic に結晶化し、158K まで比較的安定に存在する。この結晶状態は偏析していない。[3] 158K 付近から氷 Ic は積層欠陥を持った氷 Isd へ成長を始める。この氷 Ic から氷 Isd への成長速度は純水に比べてかなり遅い。さらに、氷 Isd は 200K 付近で急速な偏析を伴いながら氷 Ih へ移行する。純水と低濃度 GL 水溶液ガラスとの間にみられる結晶化過程の違いは、GL 分子の存在の影響かもしれない。本研究結果は、溶質組成を制御することで溶媒水の結晶化過程と偏析過程が制御できる可能性を示唆している。[1, 3]

参考文献

- [1] Y. Suzuki, S. Takeya: J. Chem. Phys Chem. Lett, **11**, 9432 (2020).
 [2] Y. Suzuki, O. Mishima: J. Chem. Phys., **141**, 094505 (2014).
 [3] Y. Suzuki: J. Chem. Phys., **152**, 144501 (2020).

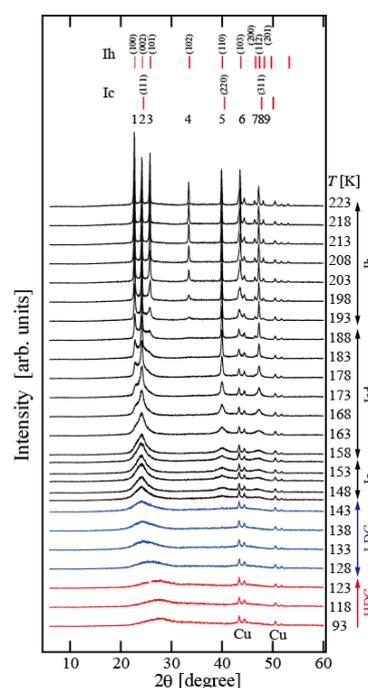


図 GL 水溶液ガラスの昇温による PXRD パターンの変化。

FeGe における準安定スキルミオンのローレンツ電顕観察

Lorentz microscopy observation of metastable skyrmion in FeGe

長井拓郎¹、于秀珍²、金澤直也³、十倉好紀³¹ 物質・材料研究機構、² 理化学研究所、³ 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ト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近年大きな注目を集めている。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・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¹⁾。さらに最近、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た²⁾。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スピントクスチャーが出現した。このスキルミオン鎖の構造は、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すことができる (図 1(b))。

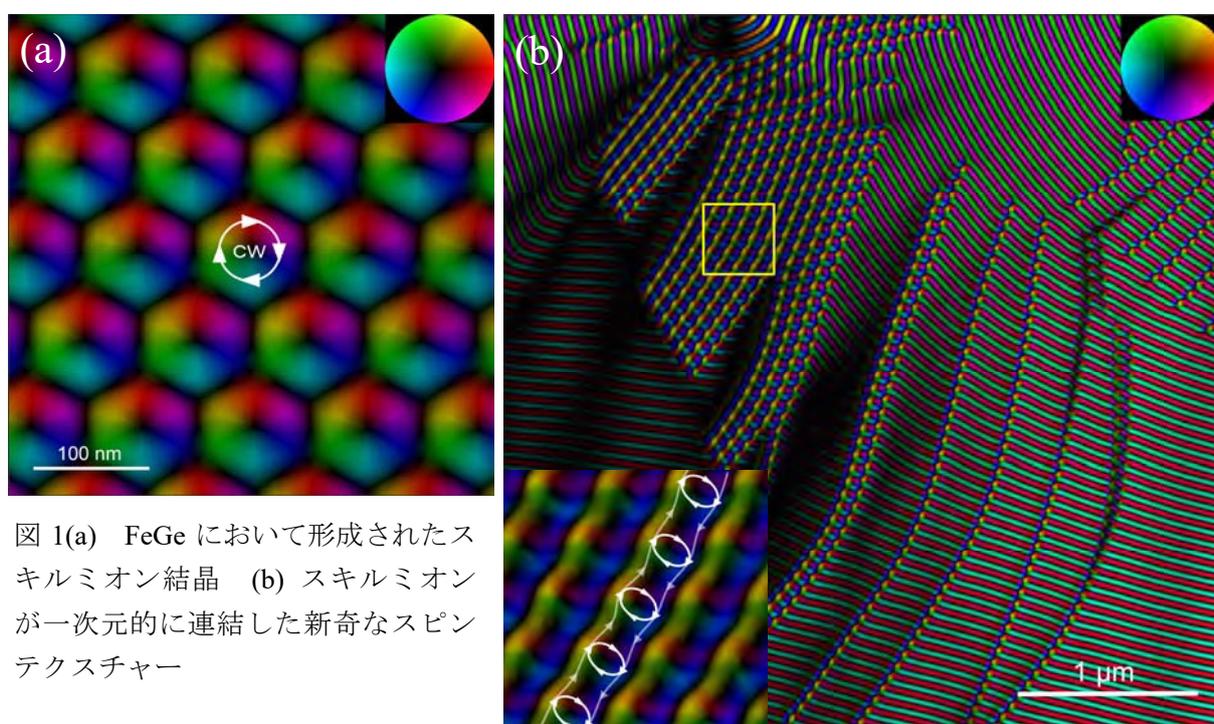


図 1(a) FeGe において形成されたスキルミオン結晶 (b) スキルミオンが一次元的に連結した新奇なスピントクスチャー

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－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_2 が、その近傍に配置した鉄鉱石の主成分である Fe_2O_3 を還元・分解する効果があることを発見した¹⁾。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_2 」（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 SiO_{2-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熔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 SiO_2 を粉碎し、小型プレス機でペレット状にして作製する。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).

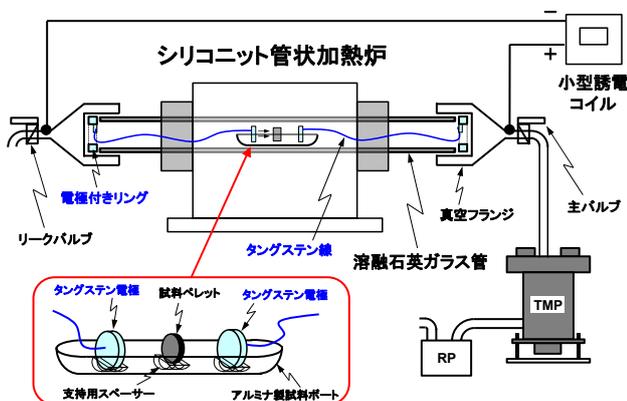


図 1 電子線励起アシスト製鉄 実験装置概念図

磁性微粒子の耐水素バリアコーティングの断面観察

Cross sectional observation of hydrogen resistant coated layers on magnetic particles

田中美代子¹、大吉啓司¹

¹ 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¹⁾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や摩耗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²⁾の開発に取り組んでおり、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、特性測定、及びコーティング膜及び界面の断面観察を行ったので報告する。

2. 実験方法

試料はガスアトマイズ法等により作成された GdNi₂、HoAl₂ 等の磁性粒子で、直径 1mm 以下である。表面コーティングはコート材を Cu や Co 等とし、バレルスパッタ、バレル CVD、湿式めっき等を用いて行った。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、イオン研磨により断面を得た。また TEM 観察用には FIB を用いて切り出し支持メッシュ貼り付けとした。SEM 観察及び EDS 分析は 15、20kV、TEM 観察および分析は 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

断面観察から、コーティング膜は厚さ 10 μ m 程度で形成されており、膜作製前の微粒子の表面処理方法により密着度に差異があった。右図には Cu 膜でコーティングされた GdNi₂ 微粒子の界面付近の TEM 像及び EDS 線分析結果を示す。EDS 分析は TEM 像中の矢印に沿って行った。微粒子表面に Ni が析出しており、その上に多結晶の Cu コーティング膜が形成されていること、微粒子と膜との界面は急峻であり膜の密着性が高いことが分かる。

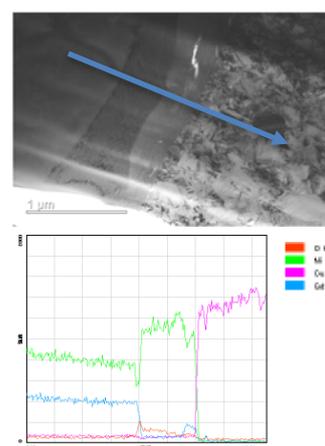


図 GdNi₂ 微粒子/Cu コーティング膜界面付近の TEM 像及び EDS 線分析

参考文献

- 1) T. Numazawa, K. Kamiya, T. Utaki, and K. Matsumoto, *Cryogenics*, 62(2014) 185-192
- 2) J. Yamabe, S. Matsuoka and Y. Murakami, *Int. J. Hydrogen Energy*, 38(2013) 10141-10154

Atomic-scale electrical field mapping of hexagonal boron nitride defects

Ovidiu Cretu¹, Akimitsu Ishizuka², Keiichi Yanagisawa¹, Kazuo Ishizuka², Koji Kimoto¹¹ Electron Microscopy Group, NIMS, Namiki 1-1, Tsukuba, Ibaraki 305-0044, ² HREM Research Inc.,
14-48 Matsukazedai, Higashimatsuyama, Saitama 355-0055

cretu.ovidiu@nims.go.jp

Atomic-scale defects determine properties of current materials. Determining the local structure and properties of defects is therefore critical. Two-dimensional, monolayered materials hold great promise for practical applications – as components of future devices – as well as from a fundamental point of view – opening the way to the observation of new physical phenomena or as textbook materials for directly visualizing the creation and evolution of defects. Electron microscopy has played a central part in this work, providing excellent data over the last few years.

In this work, the distribution of electric fields in hexagonal boron nitride (h-BN) is mapped down to the atomic level inside a scanning transmission electron microscope (STEM), by using the recently-introduced technique of differential phase contrast imaging (DPC). The maps are calculated and displayed in real-time, along with conventional annular dark-field images (ADF), through the use of custom-developed hardware and software.

An increased electric field is observed around boron monovacancies, and subsequently mapped and measured relative to the perfect lattice (Figure 1). The edges of extended defects feature enhanced electric fields, which can be used to trap diffusing adatoms. The magnitude of the electric field produced by the different types of edges is compared to monolayer areas, confirming previous predictions regarding their stability.

These observations provide new insight into the properties of this interesting material, serving as a suitable platform on which to test the limits of this technique, and open the way for further work, such as dynamic experiments coupled with in-situ techniques.

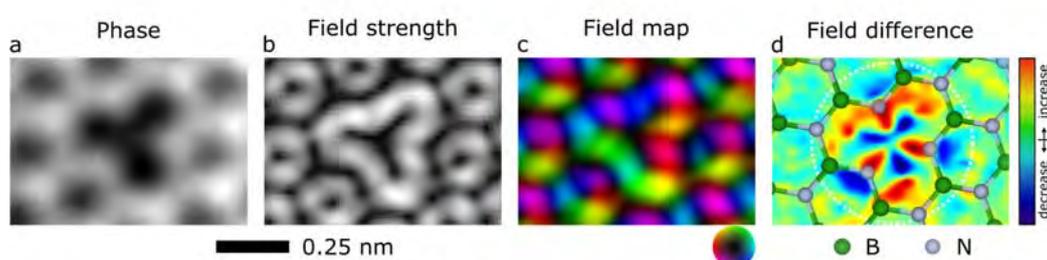


Figure 1. (a)-(c) Phase and electric field maps of a point defect (B vacancy) in a multi-layer h-BN region. (d) Difference between the field strength of the defect area and an identical nearby region with perfect lattice.

The NIMS LaB6-nano CFEG for low-cost workhorse electron microscopes

Han Zhang¹, Yasushi Yamauchi¹, Koji Kimoto¹, Bo Da¹, Daisuke Fujita¹

¹ National Institute for Materials Science

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

Abstract

The resolution of electron microscope (EM) depends on the brightness of its electron gun. Cold field emission gun (CFEG) is the brightest type and thereby makes electron microscope with the highest resolution. However, conventional CFEG based on W single crystal emitter could work stably only under extremely high vacuum condition ($\sim 10^{-10}$ Pa). Therefore, only top-class expensive EMs could use CFEG. For example, SU-8000 SEM produced by Hitachi Hitech company costs over 1 million USD; GrandArm TEM produced by JEOL company costs over 5 million USD. 90% of electron microscopes in the market can not use CFEG and can only use W filament thermal emission gun (TEG), therefore suffers from low image resolution and long data acquisition time (low beam current).

For the past 15 years, we matured an original LaB6 nanowire emitter technology, which can produce cold field emission stably with a much lower vacuum requirement ($\sim 10^{-7}$ Pa). (1,2) From 2019 to 2020, under an industrial promotion program from MEXT, we succeeded in developing a general-purpose CFEG which can even be used by the cheapest tabletop SEM (~ 60 thousand USD). Great improvement in image resolution and beam current are evident.

References

- 1) Han Zhang, etc.. An ultrabright and monochromatic electron point source made of a LaB6 nanowire. *Nature Nanotechnology*. 11 [3] (2016) 273-279;
- 2) Han Zhang, etc.. Ultrabright and monochromatic nanowire electron sources. *MRS Bulletin*. 42 [07] (2017) 511-517.

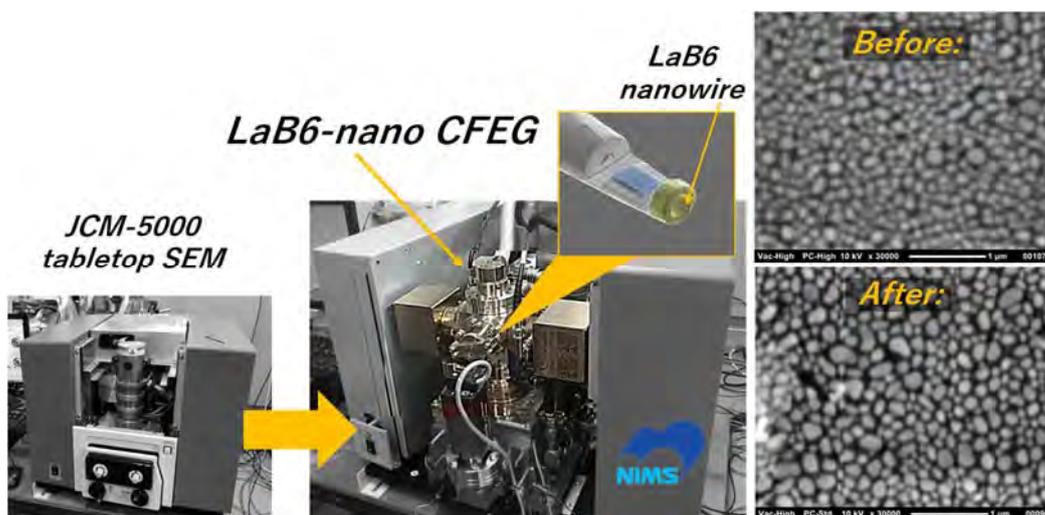


Figure 1. The original W filament electron gun in a tabletop SEM was replaced by the LaB6-nano CFEG and all other components remained. Pronounced resolution improvement was demonstrated.

窒化ホウ素 (BN) と混合した酸化鉄からの鉄生成

The iron-making from iron oxide with boron nitride

石川信博、三井正、木村隆、竹口正樹、三石和貴

国立研究開発法人 物質・材料研究機構

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

1. 背景

鉄鋼業界の二酸化炭素排出量は国内総量の 15% 近くを占めているが、その主な排出源は高炉による製鉄工程である。これは酸化鉄を主成分とする鉄鉱石を炭素を主成分とする石炭で還元しているためである。当然排出削減を目的とした研究も多数行われているが、大幅な削減にはまだ時間が必要な状況にある。本研究では TEM 内その場観察をきっかけにして炭素を含まないセラミックスのいくつかは酸化鉄と反応して鉄を析出させることを見いだした。この反応では二酸化炭素は発生せず、特に窒化ホウ素 (BN) は高速で鉄を析出させたのでその結果について報告する。

2. 実験方法

鉄鉱石の模擬試料としては鉄鉱石の主成分である酸化鉄中最も安定なヘマタイト (Fe_2O_3) を模擬試料として使用した。また実験はアルゴン雰囲気中で行いヘマタイトと窒化ホウ素を何らかの形で接触する条件を確保して加熱した。

3. 結果

図 1 は直径 10mm のヘマタイトのロッドを窒化ホウ素の板に乗せてアルゴン雰囲気、1250°C で 3 時間保持した試料でありそれぞれ a) 加熱前、b) 加熱後、c) EPMA による断面マッピング像である。b) が示すように加熱後の表面は金属光沢を持つ膜で覆われたが、この断面を切り出して EPMA でマッピングを取ったところ、表面の膜は鉄でその下側はほぼ空洞であり、ヘマタイトはほぼ全量鉄となって酸素は抜け出てしまい、窒化ホウ素も反応に消費されくぼんだことが判明した。これは一例であり、概ね 1150°C 以上で鉄が生成することが判明している。しかしこのようなバルクでの加熱だけでは鉄が生成する過程を見ることができないため、TEM 試料も作製してその場観察も行ったのでその詳細についても報告する。

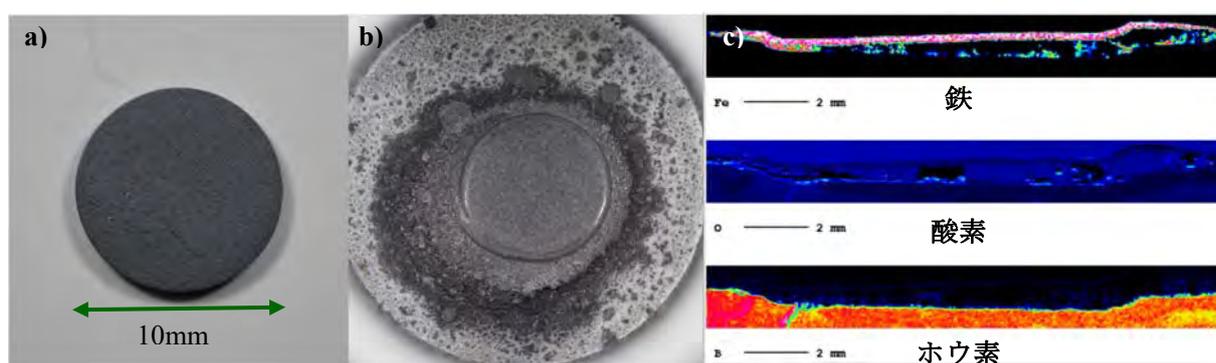


図 1 ヘマタイトのロッドを窒化ホウ素板に乗せて 1250 で 3 時間保持した写真 a) 加熱前、b) 加熱後、c) EPMA による断面マッピング像 (上から鉄、酸素、ホウ素)

4. 謝辞

本研究に使用した試料の作製は国立研究開発法人物質・材料研究機構 技術開発・共用部門に依頼し、本研究の一部は科学研究費補助金 (課題番号 19K12409)、JFE21 世紀財団、鉄鋼環境基金の助成により行った。

次世代蓄電池用の *operando* 発生ガス分析*Operando* exhaust gas analysis for next-generation batteries伊藤仁彦¹¹ 物質・材料研究機構

ITO.Kimihiko@nims.go.jp

1. 概要

蓄電池の充放電操作の繰り返しのに伴い、電極材・電解液の材料劣化により気体が発生する。次世代蓄電技術の中には、リチウム空気電池のように外部とのガスの出入れが原理的に必要な技術もある。当方が構築した放出ガス分析システムでは、充放電に伴う発生ガスをリアルタイムに検知分析することが可能である。リチウム空気電池を例に、得られた結果について紹介する。

2. 実験と結果の一例

測定システムのポイントは、電池セル内の圧力を 1 気圧に維持し、発生したガスを真空装置である質量分析器 (MS) に導くことである。そのためセルに一定量のヘッドスペースを設け、上流から He ガスを供給、セル下流は内径 0.2mm、長さ 5m のキャピラリーチューブで MS と接続した。単純な工夫により、極めて安定な発生ガス分析を 10 時間以上継続することが可能となった。その結果の一部として、図 1 に Li 空気電池充電時のガス放出分析結果の一例を示す。電解液の溶媒は G4(テトラグライム)である。放電に同位体酸素 $^{18}\text{O}_2$ を用いた。充電により $\text{Li}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Li}^+ + \text{O}_2 + 2\text{e}^-$ の反応により主として $^{18}\text{O}_2$ が放出されることが図 1(a)からわかる。 $m/z=34$ のプロファイルは $^{18}\text{O}_2$ と相似形であり、同位体間でスクランブルした $^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ と推定される。一方、 $m/z=32$ のプロファイルは上述 2 つとは明らかに異なる。この原因を調べるため、図 1(b)に充電量に対する質量スペクトルの変化を示した。充電末期に $m/z=32$ 周辺の質量が検知されている。四角で囲った部分の $m/z=29, 31$, および 32 のクロマトグラムを図 1(c)に表示した。これらの相対強度、つまり MS のイオン化室におけるフラグメントパターンから、 $m/z=32$ はメタノールであると推定され、特に充電末期に G4 はかなり小さな分子まで分解されてしまうことがわかった。

3. 今後の展開

以上述べたように、蓄電池から放出されるガス分析により電解液等の分解メカニズムに迫ることが可能である。各 SOC における MS スペクトル全体をフラグメンテーションも考慮してフィッティングできれば、さらに多くの情報が得られる。また、質量分解能の高い MS を用いれば、同じ整数質量数のイオンをきちんと分離でき、さらなる精密化をはかれると期待される。

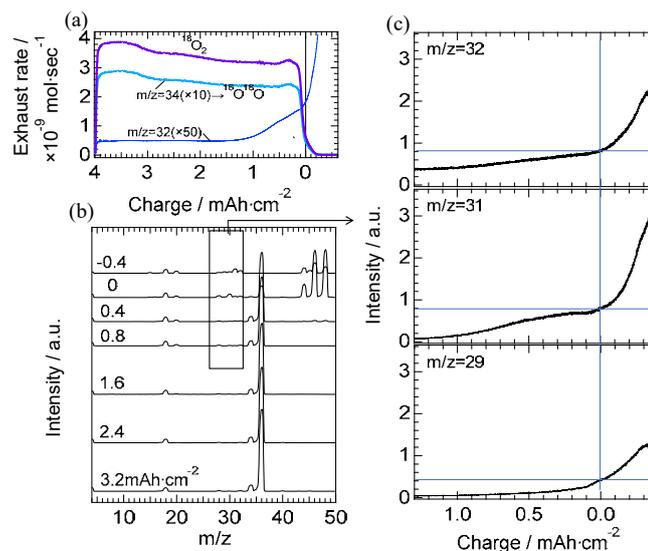


図 1 酸素放出プロファイル(a)、充電に伴う MS スペクトルの変化(b)、およびメタノール放出を示すフラグメントイオンのクロマトグラム(c)

埋もれた界面物性評価のための超高速分光技術 4

Ultrafast Spectroscopy on Buried Interfaces IV

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

次世代太陽電池材料として期待される無機/有機ハイブリッド鉛ハライドペロブスカイトは、柔らかい鉛ハライド八面体の枠組みの中に有機分子カチオンが埋め込まれた構造を有する(図1)。これまでの理論研究により、無機・有機いずれの構成要素も室温では強い振動非調和性と動的無秩序をもつことが予言され、これが室温における結晶構造の安定性、ひいては電子格子相互作用を介してキャリア輸送特性をも左右する可能性が指摘されている。本発表では、代表的なハイブリッド鉛ハライドペロブスカイトである $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 薄膜の格子振動ダイナミクスの過渡吸収測定による研究を報告する。 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ は可視域に強い光吸収を有し(図2黒点線) 照射により容易に劣化するため、本研究では吸収が比較的弱い近赤外光(図2赤実線)を光源として用い、さらに励起光密度を $< 60 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ と低く抑えた。S/N比向上のためにポンプ・プローブパルス間の時間遅延を 20 Hz で連続高速掃引し、過渡吸収信号をデジタルオシロスコープで 1~4 万回の積算した(図3)。得られた過渡吸収信号には、 PbI_6 八面体および CH_3NH_3^+ カチオンの振動に由来する振動数 1, 4, 8 THz の周期的変調が見られた。励起光強度の増大とともにこれらの振動数には高波数シフトが観測された。この結果は理論計算で予測された振動ポテンシャルの強い非調和性を実験的に観測したものと解釈できる [1]。

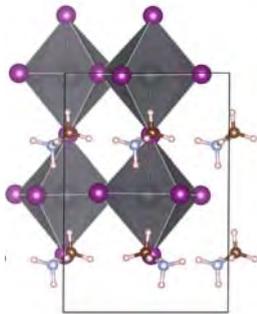
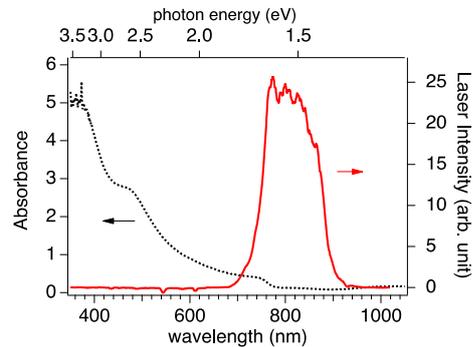
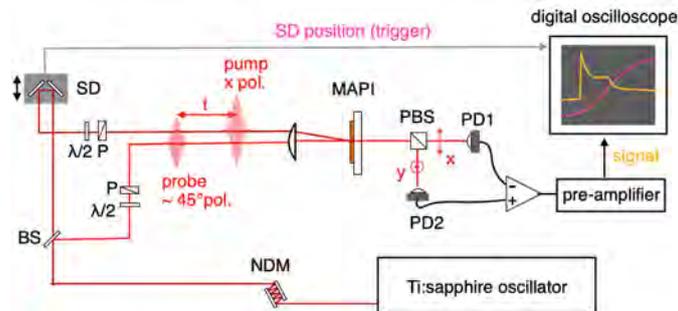
図1 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ の結晶構造。図2 レーザーのスペクトル(赤実線)および $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ の光吸収スペクトル(黒点線)。

図3 時間遅延高速掃引方式を用いた過渡吸収測定の模式図。

参考文献 1) Ishioka et al., arXiv: 1911.10711 [cond-mat.matr-science].

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

Bo Da^{1*}, Jiangwei Liu², Hideki Yoshikawa¹ and Shigeo Tanuma¹

¹Research and Services Division of Materials Data and Integrated System, NIMS ²Research Center for Functional Materials, NIMS

*DA.Bo@nims.go.jp

1. Introduction

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 analyzed 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. Abstract

Surface analysis techniques such as x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Auger electron spectroscopy (AES) are widely used for a broad range of materials, and provide quantitative elemental and chemical state information from the surface of the material being studied. Nowadays, these techniques are intensively employed to study nanomaterials and focus on a sole target, mapping the surface elemental composition of nanomaterial. However, the capabilities of these techniques to play a greater role in nanomaterial studies are limited owing to the lack of analysis approach that could make the full use of SE signals obtained from the nanomaterial samples.

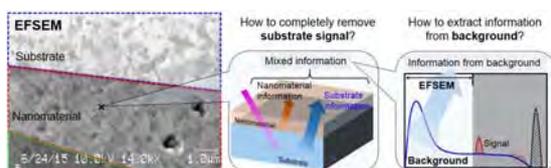


Figure 1. The main question when studying substrate-supported nanomaterial by electron-beam based techniques.

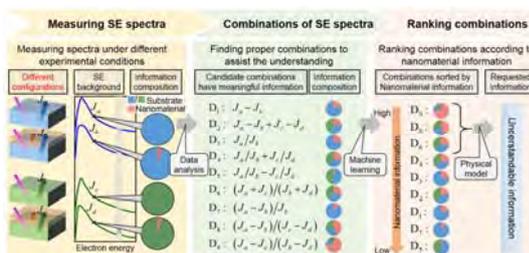


Figure 2. The process of heuristic data-driven method.

In this work, we propose a new heuristic data-driven spectral analysis technique [1,2] to overcome current limitations. Instead of interpreting individual measurements in terms of only physically defined (PD) descriptors, analytically defined (AD) descriptors obtained through the data analysis of many slightly different conditions, are used to describe the background data. These AD descriptors are ranked according to specified scores so that those with high scores may be effective for describing the measurements under slightly different experimental conditions.

3. Conclusions

In summary, the Data-driven method represents a benchmark to provide ‘free-standing’ nanomaterial information from measurements of substrate-supported samples, which does not demand extra investment in equipment.

References

- 1) B. Da, et al. Phys. Rev. Appl. 13, 044055 (2020).
- 2) B. Da, et al. Nature Commun. 8, 15629 (2017).

原子層微細デバイスの放射光スペクトルイメージング ～インフォマティクスを活用したデータ解析～

Spectral imaging of atomic layer micro-devices using synchrotron soft X-rays high--
throughput data analysis using informatics technique

永村直佳¹

¹ 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

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。特にオペランド SPEM[1]では、Fermi 準位や仕事関数、局所電位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が得られる。内殻スペクトルのピーク位置が連続的に変化する膨大なスペクトルデータセットの成分検出にあたり、我々は機械学習を使った光電子スペクトルの低計算コスト自動高速ピーク検知の手法開発に取り組んでいる。

昨年までのシンポジウムで、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した変形 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と、過去の実験データへの応用例について紹介してきた[2]。

今回は、SPEM 計測と機械学習解析を組み合わせ、遷移金属ダイカルコゲナイド原子層ナノシートのヘテロ構造で構成された 2 次元トンネル電界効果トランジスタ(2D-TFET)素子(図 1)の分析を行ったので、その成果について報告する[3]。チャンネル部位において、 p^+ -WSe₂層と MoS₂層の間に電荷移動が発生するが、層数や欠陥による局所の変化が大きく、デバイス特性に影響する。従来の解析手法であればピンポイント分析やラインスキャン分析しか行ってい

なかったが、今回は層間電荷移動の空間分布を 2 次元マッピングで得ることに成功し、キャリアドープ量が空間的に不均一であることを可視化できた(図 2)。

また機械学習解析手法に関しても、Python パッケージ化や、フィッティング関数の多様化、二次電子バックグラウンドの処理などの改良を続けている。

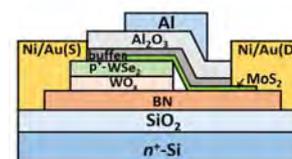


図 1 2D-TFET の模式図。SPEM 測定の際にはトップゲートを除く。

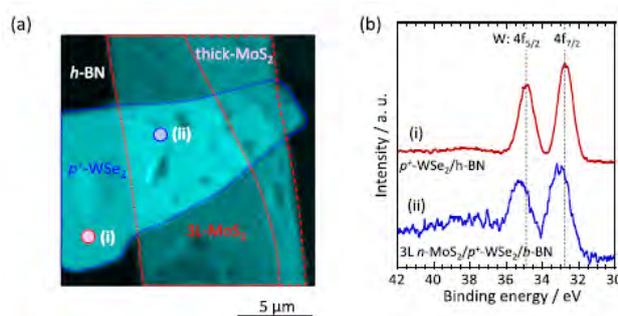


図 2 2D-TFET のピンポイント分析結果 [3]。当日はマッピングの結果を示す。

参考文献

- 1) 永村直佳, 他, 表面科学 第 37 巻第 1 号 p25 (2016).
- 2) T. Matsumura, N. Nagamura, S. Akaho, K. Nagata, Y. Ando, Sci. Technol. Adv. Mat. 20, 734 (2019).
- 3) K. Nakamura, N. Nagamura, K. Ueno, T. Taniguchi, K. Watanabe, and K. Nagashio, ACS Appl. Mat. Int. 12, 51598 (2020).

共鳴 X 線散乱によるトポロジカル磁性体の研究

Resonant x-ray scattering study of topological magnets

山崎裕一

¹ 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

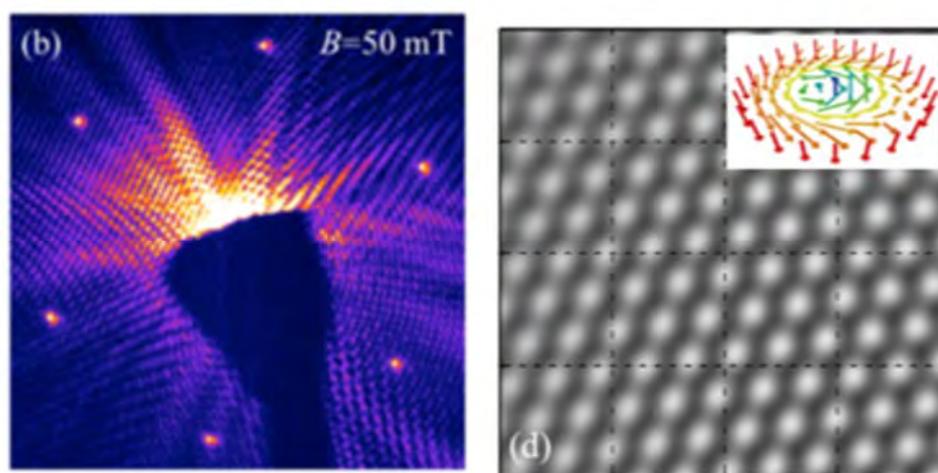
軟 X 線の光は多くの磁性体材料に構成元素として含まれる 3d 遷移金属元素の吸収端に対応するエネルギー領域にあり、磁気状態を高感度に検出できることから磁性体材料の磁気特性を解明する強力なプローブとなっている。特に、放射光から発生する軟 X 線のコヒーレント性、短パルス性を活用すると、磁気構造を高い時間と空間の分解能で実空間計測することが可能となる。

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。本研究では、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)



信頼区間推定付きの XPS スペクトルの自動解析手法の開発

Development of automated XPS spectral decomposition with estimation of confidence interval

篠塚 寛志¹, 永田 賢二¹, 吉川 英樹¹, 本武 陽一², 庄野 逸³, 岡田 真人^{4,1}

¹NIMS DPFC, ²統計数理研究所, ³電気通信大学, ⁴東京大学

SHINOTSUKA.Hiroshi@nims.go.jp

近年は分析装置の高感度化・高分解能化に伴い測定がハイスループット化され、大量のスペクトルデータが蓄積される時代にある。我々はこれまでに、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ベイズ情報量規準を介して自動で抽出する、解析者依存性のない低コストで実用的なスペクトル分解手法(BIC-fitting)を開発した¹⁾。BIC-fitting は擬似的に大域解探索を行うことができるだけでなく、与えられたスペクトルを表現するのに適切なピーク本数を推定することもできる。本手法は DPFC の Research Data Express において実装・運用されており、NIMS 内外でも利活用されている。

一方、スペクトルのフィッティングはノイズの影響を受けやすいため、フィッティングパラメータがどれだけ揺らぎ得るかを表す信頼区間もまた重要なファクターである。しかしながら、BIC-fitting を含む勾配法計算ではこの信頼区間を得ることは難しい。

こうした背景をもとに、我々は信頼区間推定付き BIC-fitting 手法を開発した²⁾。まず、様々な人工スペクトルデータに対してベイズ的交換モンテカルロ法によりスペクトル分解を行い、ベイズ事後確率分布の可視化によるフィッティングパラメータの信頼区間を評価した。その結果から、パラメータの信頼区間とピーク間距離や S/N 比との関係を表す一般的なモデル式を導出した。次に実用性を確かめるべく、実スペクトルデータに対して、ベイズ的交換モンテカルロ法で得られた各ピークパラメータの信頼区間と、BIC-fitting の結果と提案する一般式から得られる信頼区間との比較を行った。その結果、両手法で得られるパラメータ信頼区間が良く一致することを確認した。このことから、BIC-fitting により簡便に適切なピーク本数を推定するだけでなく、フィッティングパラメータの信頼区間も求めることができるようになった (Fig. 1)。さらなる活用方法として、求めたいパラメータを所望の信頼区間で得るために必要な S/N 比を推定することができるため、実験計画に利用することが可能である。

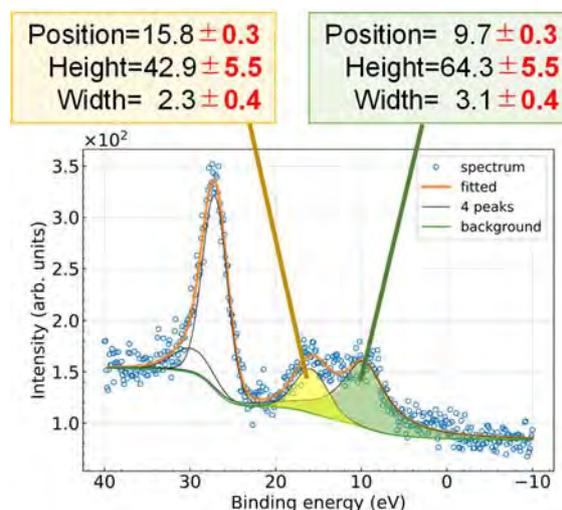


Fig. 1. Fitted result of a valence spectrum of SiO₂, and confidence intervals of peak parameters

参考文献

- 1) H. Shinotsuka et al., J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 239, 146903 (2020).
- 2) H. Shinotsuka et al., Science and Technology of Advanced Materials, 21, 402 (2020).

超高分解能走査型プローブ顕微鏡を用いた表面化学の研究

On-surface chemistry studied with high-resolution scanning probe microscopy

Kewei Sun¹, Yujing Ma¹, 川井茂樹¹¹ 物質・材料研究機構

KAWAI.Shigeki@nims.go.jp

原子間力顕微鏡や走査型トンネル顕微鏡の探針先端を一酸化炭素や希ガスなどで終端することで分子の内部構造を直接的に観察できるようになった[1]。このプローブ顕微鏡技術のパラダイムシフトにより、過去10年にわたり表面分子化学に大幅な進展が起きた。

我々はこのプローブ計測技術を用いて、単分子や自己組織化膜などの構造同定、表面の触媒や探針でおこす化学反応の開発、また、その生成物の評価を行った。

例えば、有機化学で合成した小分子を超高真空中の金属基板上に蒸着したのち、加熱することで、規則的な位置にホウ素原子をドーピングしたグラフェンナノリボン(GNR)を合成した(図1)[2]。さらに、用いた前駆体分子の構造を考慮することで、窒素も導入したGNRの合成に成功した[3]。これらヘテロ原子を含むGNRとは異なり、炭素原子のみからなるGNRでは、基板とGNRの格子間距離が一致しないこと(非整合性: incommensurability)に起因して、超潤滑が発現することが分かった[4]。この非整合性と摩擦には一般性があり、高分子鎖を基板から引っ張り上げるときにもその現象が観察された[5]。

さらに、これら平坦なGNR以外にも、三次元構造のGNRも実現した。この三次元構造の中にあるBrは、基板から垂直方向へ飛び出ている(図2)。そのC-Br結合はトンネル電流で切断することができ、生成したラジカル部位に異なるBr原子やC₆₀分子などを結合することもできた[6]。

本発表では、原子や小分子、さらに高分子鎖で終端した原子間力顕微鏡と走査型トンネル顕微鏡を用いた単分子レベルの表面化学の研究を報告する。

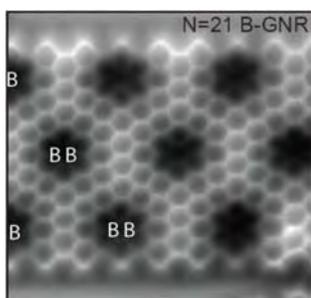


図1. 原子レベルで制御したホウ素原子の導入例

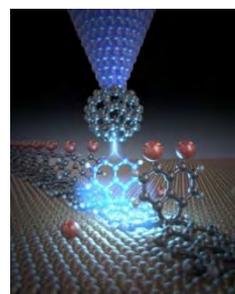


図2. 探針を用いた反応によるC60と3D-GNRの複合体合成

参考文献

- 1) L. Gross *et al.*, *Science* **325**, 1110 (2009).
- 2) S. Kawai *et al.* *Nat. Commun.* **6**, 8098 (2015)
- 3) S. Kawai *et al.*, *Sci. Adv.* **4**, eaar7181 (2018).
- 4) S. Kawai *et al.*, *Science* **351**, 957 (2016).
- 5) S. Kawai *et al.*, *PNAS*, **111**, 3968 (2014).
- 6) S. Kawai *et al.*, *Sci. Adv.* **6**, eaay8913 (2020).

歪み場による Si(001)表面の電子状態変化

Strain induced energy shift of the Si(100) dangling bond states

鷲坂恵介

物質・材料研究機構

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。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¹⁾。しかし、試料変形によって導入可能な歪み量はシリコンウェハーでは 0.1%程度が限界で、それ以上は材料の破断が起こることがわかった。Si(001)表面に 2%の引っ張り歪みが導入されると表面バンドギャップが減少する報告や²⁾、表面歪みの空間分布が一様でない報告³⁾などがあることから、1%を超える歪みの導入法およびナノサイズの空間分解で歪み量と物性計測を可能にする技術の検討が必要である。シリコンウェハーに圧痕を形成するとその周辺で圧縮歪みが導入されることが報告されている⁴⁾。本研究では、超高真空(UHV)中で清浄な Si(001)表面に圧痕を形成し、その周辺で電子状態変化の検出が可能か、走査型トンネル顕微鏡 (STM) を用いて調査を行った。

2. 実験と結果

図 1(a)は UHV 中で試料表面に圧痕形成を行うために製作したインデンテーション装置の写真である。炭化タングステン製の圧子は電流導入端子を通じて、大気中から電気的信号を検出できるようになっている。試料と圧子間に流れる微小な電流をモニターすることで、両者の接触点の検出や押し込み量の制御が可能である。押し込み量を調整することにより、寸法が 10 ~ 60 μm の圧痕を Si(001)ウェハー上に形成することができた。このような小さな圧痕への探針アプローチには、これまで開発してきた顕微 STM 装置を用いた(図 1(b))。Si(001)表面の清浄化後に形成した圧痕から距離の関数としてトンネル分光を行った結果(図 1(c))、ダングリングボンド状態(π および π^*)のエネルギー位置にシフトが見られた。

3. 今後の計画

歪み誘起の電子状態変化の機構を明らかにするために、圧痕周辺で導入される歪み量の定量が不可欠である。今後、探針誘起増強ラマン散乱分光装置を立ち上げて、ラマン分光により圧痕周囲の歪みの定量化に取り組む。

参考文献

- 1) Fujita et al., Nanotechnology 19, 025705 (2008).
- 2) Zhou et al., Phys. Rev. Lett. 111, 246801 (2013).
- 3) 武田ら、表面科学 36, 474 (2015).
- 4) Wang et al., J. Phys. Chem. C 122, 7187 (2018).

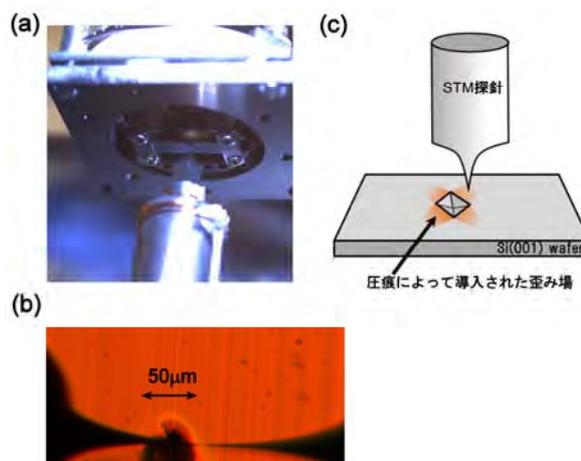


図 1 (a) UHV インデンテーション装置, (b) STM 探針直下の圧痕, (c) STM を用いた歪み誘起の電子状態計測.

インジウム原子層における電子定在波の

極低温走査トンネル顕微鏡観測

Low-temperature scanning tunneling microscopy observation
of electron standing waves on atomic-layer indium

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、トンネル電流の電圧微分 (微分コンダクタンス) から電子状態密度を得る分光手法でもある。このような分光測定を試料表面の各点で行うことで、電子状態密度の空間分布を分光イメージとして可視化できる。

このように STM は基本的には実空間のプロブだが、電子定在波の観測を通じて運動量空間にアクセスすることができる。結晶中の電子が欠陥や不純物による散乱・干渉で生じる電子定在波は、STM で得られる分光イメージに周期変調として観測される¹⁾。この変調の波数は電子の散乱前後の運動量の差 (散乱ベクトル) と対応するので、フーリエ変換を使って解析することで、運動量空間における電子構造、すなわちバンド分散を反映した情報が得られる²⁾。

今回われわれは Si(111)-($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$)-In 表面において極低温 STM 実験を行い、この系の電子定在波を初めて観測した。この物質は Si(111) 表面に吸着した 2 層分の In が、Si(111) 1×1 周期に対して $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ 周期の超構造を形成したものである。約 3 K 以下で超伝導転移を示す「原子層超伝導体」でもあるが³⁾、本研究では 4.5 K の常伝導状態でゼロ磁場のもと測定している。表面欠陥の特に少ない領域をえらんで微分コンダクタンス像を測定し、フーリエ変換したところ、ゼロエネルギー付近で明瞭な弧状のパターンが得られた。このパターンは弱いエネルギー依存性をもっており、電子定在波に由来するものと判断できる。この系の電子定在波に特有の性質とその解釈について、密度汎関数理論計算によるシミュレーションと合わせて議論する。

参考文献

- 1) Y. Hasegawa and Ph. Avouris, Phys. Rev. Lett. **71** 1071 (1993).
- 2) S. Yoshizawa, F. Nakamura, A. A. Taskin, T. Iimori, K. Nakatsuji, I. Matsuda, Y. Ando, and F. Komori, Phys. Rev. B **91**, 045423 (2015).
- 3) T. Uchihashi, P. Mishra, M. Aono, and T. Nakayama, Phys. Rev. Lett. **107**, 207001 (2011).

Effect of Molecule–Substrate Interactions on the Adsorption of meso-Dibenzoporphycene Tautomers Studied by Scanning Probe Microscopy and First-Principles Calculations

T. K. Shimizu¹, C. Romero-Muñiz², O. Stetsovych¹, J. Carracedo-Cosme², M. Ellner², P. Pou², K. Oohora³, T. Hayashi³, R. Perez² and O. Custance¹

¹ National Institute for Materials Science (NIMS), ² Universidad Autónoma de Madrid (Spain),

³ Osaka University

e-mail: custance.oscar@nims.go.jp

meso-Dibenzoporphycene molecules adsorbed on the Ag(111) surface and on 2-monolayer-thick NaCl films were studied using submolecular resolution atomic force microscopy (AFM), scanning tunneling microscopy (STM), and first-principles calculations to clarify their stability and tautomerization behavior. We have found that the bonding of the molecules with the surface is determined by the interplay of different contributions, including the interaction of the π -aromatic orbitals of the benzene rings and the metal-coordination bond of the lone-pair electrons of the imine nitrogen atoms with the metal atoms (Ag, Na) on each substrate. The strength of the latter ultimately governs the molecular adsorption configuration and determines the nature and energy barriers for tautomerization. On Ag(111), the interaction of the imine nitrogen atoms with the Ag atoms deforms the macrocycle of porphycene, leading to a distinct AFM contrast that allows a clear identification of the molecule in its *cis* tautomeric form. In contrast, on NaCl films, the weaker interaction with the Na atoms leads to a flatter geometry and very similar adsorption configurations for the *cis*- and *trans*-forms, which cannot be distinguished in AFM experiments. Although weak, the dominant role of this local N–Na interaction, compared to the essentially non-directional dispersive interactions, results in a new type of tautomerization process. In this case, the transfer of hydrogen atoms within the porphycene cavity is accompanied by a significant displacement of the whole molecule to a new site to reach a new minimum energy adsorption configuration. Our theoretical calculations indicate that this lateral translation, rather than the intramolecular H transfer, dominates the activation energy on NaCl. This novel tautomerization behavior, which we have identified on a rather inert ionic surface, might also be present on other weakly interacting substrates.

References

- 1) T. K. Shimizu et al., *J. Phys. Chem. C* 2020, **124**, 26759–26768

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

横田健太^{1,2}、吉澤俊介³、内橋隆^{1,2}

¹ 物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクトニクス研究拠点、² 北海道大学院理学院、

³ 物質・材料研究機構 先端材料解析研究拠点

e-mail address: YOKOTA.Kenta@nims.go.jp

近年、グラフェンや遷移金属ダイカルコゲナイドに代表される原子層物質の研究が盛んに行われている。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 400 mK・最高印加磁場 9 T・真空度 10^{10} Torr を達成しており、これは世界トップクラスの性能を誇る。

今回、われわれが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に関する結果を報告する。Si(111)-($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$)-In は Si 基板上にエピタキシャル成長した In 2 原子層による表面超構造をもつ原子層物質であり、およそ 3 K で超伝導転移する¹⁾。明確な金属電子バンドが存在し磁性物質を含まない表面構造であることから、複雑な相関効果を無視して議論することが可能である。さらに、Si 基板の存在によって破れた空間反転対称性を反映して非対称な電荷勾配が存在する。我々は第一原理計算とレーザー光を用いたスピン角度分解光電子分光法から、インジウム原子層結晶のフェルミ面が軌道角運動量の影響によって分裂し、表面平行方向にスピン偏極ベクトルを有することを明らかにした²⁾。

本研究では多元極限環境下（超高真空： $\sim 1.0 \times 10^{10}$ Torr・極低温： ~ 400 mK・強磁場： ~ 9 T）におけるシリコン基板表面上のインジウム原子層超伝導体の電子輸送測定を行った。実験結果から面内方向の臨界磁場 $B_{c2||}$ が T=0 において、パウリ限界の約 3 倍にまで増強されていることを見出した。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、臨界磁場の増強はパウリ限界の $\sqrt{2}$ 倍程度であることから、この非常に大きな増強の説明ができない。我々は定量的な解析から、一般的な系における見積りと比較して、スピン散乱時間が 60-1000 倍程度まで増強され、スピン散乱時間が電子弾性散乱時間にほぼ等しくなっていることを見出した。これは面内方向の臨界磁場増大において、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。つまり、動的なロッキング効果を利用することで、強磁場・磁性金属原子などによるパウリ常磁性対破壊効果の抑制が期待できる。

参考文献

- 1) T. Uchihashi. et al., Phys. Rev. Lett. 107, 207001 (2011)
- 2) T. Kobayashi. et al., Phys.Rev.Lett. 125, 176401 (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¹、林忠之⁵、遠藤和弘²、Petre Badica⁶

¹ 物材機構、² 産総研、³ 東京理科大、⁴ 仙台高専、⁵ 金沢工大、⁶ 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 $h/2e = \phi_0$ の単位に量子化される。多バンド超伝導体中では位相差ソリトンの生成により非整数の磁束量子が存在し得ることが理論的に予測されている。Nb の 2 層膜を用いた人工多バンド超伝導薄膜を作製し、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³⁾ (図 1)。

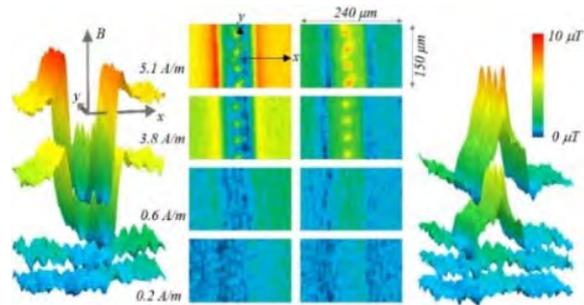


図 1 穴のある 2 層膜の SSM。左が磁場中冷却後の磁気像、右がその後外部磁場を除去した場合。磁場除去で通常と異なる磁場の差を観測²⁾。

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³⁾。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 Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ} Thin Films for future THz devices," K. Endo, S. Arisawa, P. Badica, *Materials*, **12(7)** (2019) 1124-1134.

人工知能によるスペクトル認識 材料のハッシュ化と分析化学への利用

Spectrum recognition by AI: Material hashing and its application to analytical chemistry

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

最近のインフォマティクスに対する取り組みの活発化は、計測分野に関しても例外ではなく、「計測インフォマティクス」として一分野を形成しつつある。ニューラルネットワークなどの機械学習を用いてスペクトルから物性を直接予測するなど¹、これまでの解析にかかる時間を大幅に削減し、高速かつ大量に実験データを処理できる可能性を示す結果が得られている。一方これらの機械学習では、教師データを特定の材料に絞るケースが多く、誰でも、いつでも、どの材料にでも使える、という手法の汎化に向けて、何らかのブレークスルーが必要である。本研究では、人工知能がどの材料でも理解できるよう、汎用の分析スペクトルと人工知能の組み合わせで材料をハッシュ化し、分析化学における材料同定等や特性予測に応用することを検討する。

2. 人工知能による材料のハッシュ化

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。これまでの機械学習では、スペクトル全体を学習していたのに対し（図 1(a)）、ここで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。様々な形状の局所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、その基準で各スペクトルに含まれるピークを数値化する（図 1(b)）。これらの学習結果は、極端にはピーク位置を予測する従来のピークファインダと同じことになるが、学習済みの人工知能は、ピークの広がりや非対称な形状、重なりなどの情報をベクトル化して提供する。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ハッシュ値が得られる。この技術は①局所的なピークのハッシュ化により、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、リファレンスとのスペクトル照合が精度よく自動化できること、④ハッシュ値からマトリクスを作成する過程を線形にすれば、混合試料の照合にも使えること、⑤汎化したマトリクスから物性を学習すれば、材料が共通してもつ本質的な物理をモデル化できる可能性がある、など多くの新展開に繋がる可能性がある。

3. まとめ

人工知能の予測能力の汎化は、対象が無限にある材料研究では特に問題になる。赤外吸収、X 線回折など汎用のスペクトルは材料の特徴量を抽出しているが、それを人以上に理解して初めて人工知能は計測を高度化する。講演ではスペクトルの概念化と具体的な分析化学への活用を紹介する。

参考文献

- 1) Janis Timoshenko, *et al.*, Phys. Rev. Lett., **120**, 225502 (2018).など

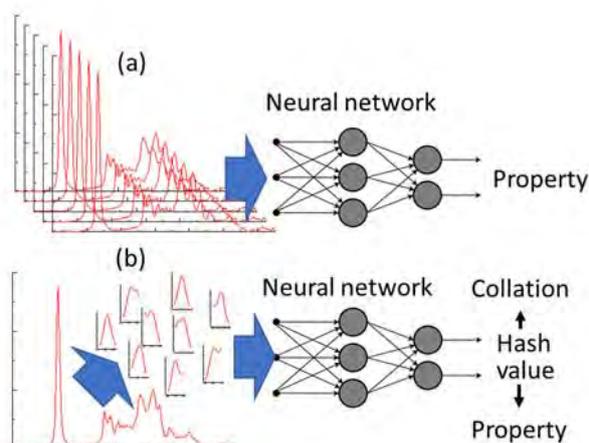


図 1 (a)従来法と(b)本研究の教師データの違い

水素センサーの開発と表面吸着を経た水素吸蔵現象理論モデル

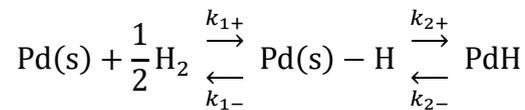
Development of hydrogen sensor and theoretical model of hydrogen absorption via adsorption

矢ヶ部太郎¹、今村岳²、吉川元起³、北島正弘¹、板倉明子¹¹ 物質材料研究機構 先端材料解析研究拠点² 物質材料研究機構 国際ナノアーキテクトニクス研究拠点³ 物質材料研究機構 センサ・アクチュエータ研究開発センター

e-mail address yakabe.taro@nims.go.jp

水素はこれからのエネルギーキャリアとして最も有望なものである。水素原子は自然界に存在する最も小さな元素であり、固体中にも容易に入り込むことができる。この性質の正の側面は水素吸蔵合金など水素貯蔵に役に立つことであり、負の側面は材料中に入り込むことにより脆化を引き起こし、時に大きな事故につながることもある。我々は NIMS において発明されたナノメカニカルセンサーである膜型表面応力センサー (MSS) [1] を水素センサーとして応用するとともに Pd 薄膜の水素吸蔵過程を調べた。

MSS に Pd 薄膜を感応膜として蒸着する。Pd が水素を吸蔵することにより膨張すると応力が働きそれを MSS が検知する仕組みである。Pd は水素をよく吸蔵する金属だが、水素吸蔵放出する際にヒステリシスがあるため、応力値をそのまま濃度と対応することができなかつた。ところが水素吸蔵初期の吸蔵速度に着目すると濃度に対応することが分かった。さらにその濃度と吸蔵速度の関係がラングミュア型(双曲線型)関数でよくフィッティングできることがわかった(図1)。図2のような表面解離吸着を経た吸蔵反応として考えると以下のような反応式となる。



これを特定の条件の元で解くと吸蔵速度に対して水素濃度の平方根についてラングミュア型関数として理論的に説明できることが分かった[2]。

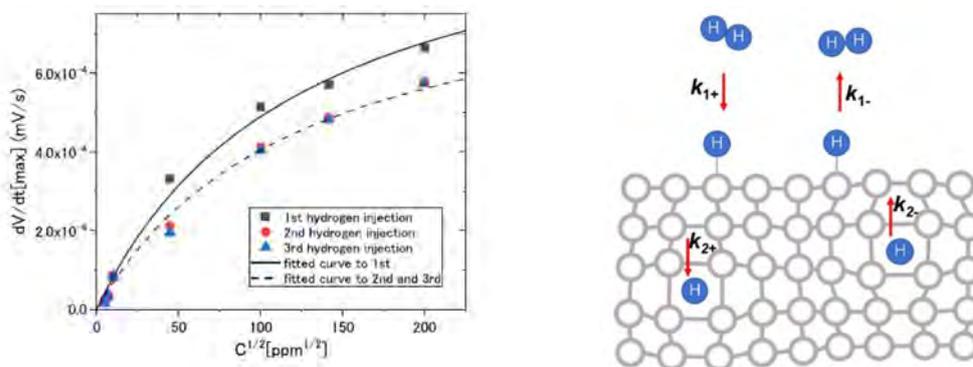


図 2 吸着過程を経た吸蔵現象

参考文献

- [1] G. Yoshikawa et al., Nano Lett. 11(2011) 1044.
 [2] T. Yakabe et al., J. Phys. Comm. 4 (2020) 025005.

Fe₃O₄(100)表面での散乱準安定 He 原子のスピンの計測

Spin polarization measurements of metastable He atoms scattered from Fe₃O₄(100)

丸山遥香¹、倉橋光紀²、浅川寛太¹、畠山温¹

¹ 農工大工、² NIMS

h-maruyama@st.go.tuat.ac.jp

スピン偏極した気体原子は、原子磁力計や固体最表面の電子状態のプロブ、中性子スピフィルター、生体 MRI など様々な研究に利用されている。現在、原子のスピン偏極の手段として Stern-Gerlach 実験によるスピン状態の選別や、光ポンピング法が広く用いられている。これらの手法では、精密な原子ビームや原子分光の実験系の作製が必要である。我々は新たな気体の偏極源として固体のスピンに着目した。固体表面のスピンを気体に移行することで、固体を利用した偏極気体の生成が可能になると期待される。

本研究では、Fe₃O₄ 表面で散乱した準安定ヘリウム(He*)原子のスピン偏極を計測することで、固体から気体原子へのスピン移行の実証を試みた。本実験で用いた Fe₃O₄ はハーフメタルであることが知られている。ハーフメタルはフェルミレベルで上向きスピンあるいは下向きスピンのどちらかの電子のみが存在しており、つまり分極率が 1 である。He*原子が Fe₃O₄ のスピン偏極した固体表面に衝突すると、パウリの排他原理により、固体表面と反平行なスピンを持つ原子は脱励起し、平行なスピンを持つ原子は準安定状態のまま生き残って散乱する確率が高い。このように He*原子の生存確率が、入射 He*と固体表面スピンの相対関係に依存する点については、先行研究により示されている[1]。ただし、表面に原子が衝突する際、一般にスピンは緩和されるため、固体スピンによる He*偏極ガス生成の可能性を実証するには、散乱 He*のスピン状態を測定する必要がある。しかし、そのような実験例は過去にない。

Fe₃O₄ 表面第一層の伝導電子のスピン偏極度は結晶内部より遥かに小さいが、(100)面では表面に水素原子を吸着することにより、スピン偏極度が大きくなることが明らかにされている[2]。本実験では、Fe₃O₄(100)清浄表面または水素終端面に偏極 He*ビームを照射し、散乱 He*原子のスピン偏極度の計測を行った (図 1)。偏極 He*ビームの生成および散乱 He*原子の偏極検出には、六極磁子法によるスピン選別を用いた。本講演では、この実験結果について議論する。

参考文献

[1]Kurahashi, M., et al. "Spin Dependence in the Survival Probability of Metastable He (2 S 3) Atoms during the Scattering from Ferromagnetic Surfaces." Physical review letters 91.26 (2003): 267203.

[2] Kurahashi, M., X. Sun, and Y. Yamauchi. "Recovery of the half-metallicity of an Fe₃O₄ (100) surface by atomic hydrogen adsorption." Physical Review B 81.19 (2010): 193402.

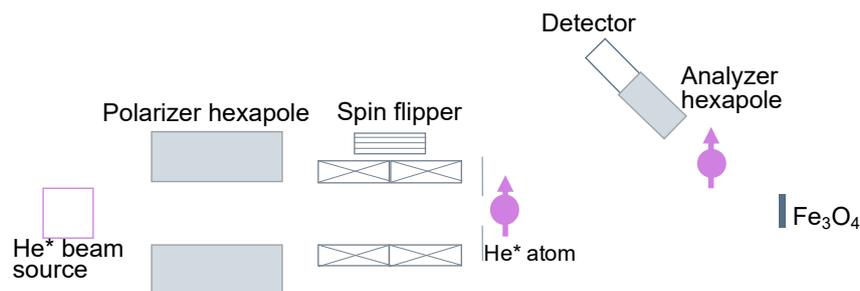


図 1 実験概要

細胞膜構造の力学的制御による界面反応操作

Mechanochemical regulation of interfacial interactions of cells by incorporation of synthetic polymers to plasma membranes

貝塚 芳久¹

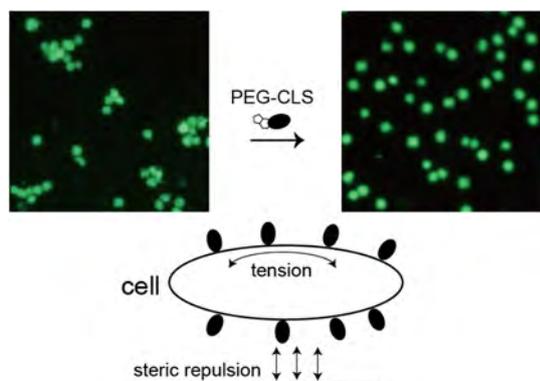
¹ 物質・材料研究機構 機能性材料研究拠点

KAIZUKA.Yoshihisa@nims.go.jp

細胞の表面を覆う細胞膜における分子反応は、細胞間の相互作用や細胞外物質からのシグナルを細胞内に伝達する役割を担う。この分子反応の解析には、多くの場合精製された分子（主としてタンパク質）を溶液中に溶解した状態で行われる。しかしながら細胞において、これら分子は脂質二重膜の基本構造を持つ細胞膜に結合・リンクしており、溶液中での解析結果と細胞での実際の反応が異なる場合も多い。したがって、ネイティブ、またはそれに近い環境での、*In situ*, *In vivo*, オペランドな反応計測とその計測を可能にする実験システムの構築は重要である。

関連する課題として、まず細胞膜の力学特性の変化について研究を進めている。これまでに細胞膜をコーティングする材料として細胞膜結合性の両親媒性の合成高分子を用いて細胞の接着・分散・遊走の制御する手法を開発し、この制御機構の原理は細胞表面張力と結合分子のトポグラフィ由来の立体斥力による界面相互作用の変化によるものであることを明らかにした。一方でコーティング分子のサイズ・結合密度とも細胞膜にネイティブに存在するタンパク質と同等であり、この研究結果はネイティブな細胞のトポグラフィ変化が細胞間界面の相互作用を制御しうることも示唆している。現在、多様な細胞上の界面反応について、細胞のネイティブな分子による制御と合成分子による制御とを比較しながら解析を進めている。

別の課題として、細胞膜上分子結合の計測を行っている。細胞膜にネイティブな状態で発現させた分子の結合を細胞の結合を通じて計測する *In situ* のアッセイ系を構築し、細胞間結合を誘導する細胞上分子密度のしきい値など、新しい情報を取得している。加えて同一細胞膜上に存在する分子間の結合(*cis*-結合)のキネティクスについても、その *cis*-結合による細胞間分子結合(*trans*-結合)の阻害から間接的に計測する他、*cis* 結合と細胞膜上分子の液液相分離の発生と関連付ける新しい解析手法の開発に取り組んでいる。



細胞表面のコーティングによる細胞接着制御：細胞膜結合性の両親媒性高分子(PEG-CLS)により、細胞（緑色蛍光色素により全体を標識）が凝集状態と分散状態を可逆的に変化する。この変化は、表面分子結合により生じる細胞形態変化に伴う表面張力と表面上に提示される分子の排除体積により生じる立体斥力（エントロピー斥力）の両者による。

参考文献

- 1) Kaizuka et al. 2021 Langmuir 37, 366–375

Medical AFM: cancer diagnosis through nano-mechanics of cell

Hongxin Wang¹, Han Zhang¹, Bo Da¹, Dabao Lu¹, Ryo Tamura¹, Kenta Goto¹, Ikumu Watanabe¹,
Daisuke Fujita¹, Nobutaka Hanagata¹, Junko Kano², Tomoki Nakagawa², Masayuki Noguchi²

¹ National Institute for Materials Science, ² Department of Diagnostic Pathology, University of Tsukuba
e-mail address: ZHANG.han@nims.go.jp

Abstract

Cellular mechanical properties are potential cancer biomarkers used for objective cytology to replace current subjective method relying on cytomorphology. (1) However, heterogeneity among intra/inter cellular mechanics and the interplay between cytoskeletal prestress and elastic modulus obscured the difference detectable between malignant and benign cells. (2) In this work, we collected high density nanoscale prestress and elastic modulus data from a single cell by AFM indentation to generate a cellular mechanome. Such high dimensional mechanome data was used to train a malignancy classifier through machine learning. The classifier was tested on 340 single cells of various origins, malignancy, and degrees of similarity in morphology and elastic modulus. The classifier showed instrument-independent robustness and classification accuracy of 89% with AUC-ROC value of 93%. Signal-to-noise ratio 8 times that of human cytologist-based morphological method was also demonstrated, in differentiating precancerous hyperplasia cells from normal cells derived from the same lung cancer patient. (3)

References

- 1) Guo, M., etc. Probing the stochastic, motor-driven properties of the cytoplasm using force spectrum microscopy, *Cell*, 158, 822 (2014);
- 2) Mandriota, N., etc. Cellular nanoscale stiffness patterns governed by intracellular forces, *Nature Materials*, 18, 1071-1077 (2019);
- 3) Wang, H., etc. Mechanomics Biomarker for Cancer Cells Unidentifiable through Morphology and Elastic Modulus, *Nano Letters*, <http://dx.doi.org/10.1021/acs.nanolett.1c00003>

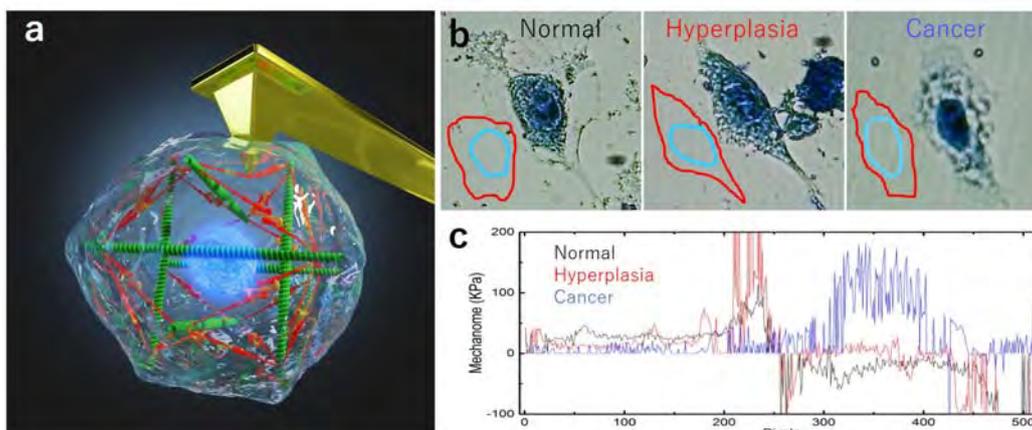


Figure 1. (a) AFM tip pressing on a tension-bearing actomyosin fiber which composes the cytoskeleton tensegrity that governs the shape of a living cell; (b) Stained microscopic images of a normal cell, a hyperplasia cell and a cancer cell; (c) Mechanome data measured by the AFM for the cells in (b).

Organic gel based optical vortex computing: Solving benchmark problems

Pathik Sahoo, Anirban Bandyopadhyay*.

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

Text: A programmer ignores undefined events and uses argument to link facts side-by-side, develops artificial intelligence. It is a time consuming process. People tried to develop computers¹ beyond algorithms, but yet to make a versatile and commercialize. We built here a computer that consists of a supramolecular gel² column, which acquires intelligence by naturally extracting and suitably arranging the hidden periodic events from a rapidly changing big data. Here no one needs to understand or interpret the input data as nearly all periodic characters inside the unknown event create 3D helices of electromagnetic fields inside the gellation tube, wherein gel gets 3D printed according to the field-map. We designed and synthesized the supramolecular gel, namely (S)-phenyl-tetradecanoylamino-acetic acid methyl ester by molecular engineering approach which acts as a printing material inside the gel tube. The 3D printed intertwined helices seize intricate relationships between the events even better than an algorithm and solve the associated problems without learning further. The information is now memorized in gel, which can be read as 3D hologram of optical vortices. A gentle heating can erase gel memory for rewriting other events as many times as we require. We calibrated our computer by using previously explored big-data for diabetes and observed the same 4th subclass of diabetes as observed before. Thereafter we have solved a series of problems like 1) recognizing an animal from its' running dynamics, 2) predicting the protein structure evolution of COVID-19 for future, 3) understanding the swarm intelligence in starling and employing the dynamics under falcon attack, 4) classifying music based on Indian Ragas, and finally 5) an open big data problem of recognizing and interpreting events on pouring water.

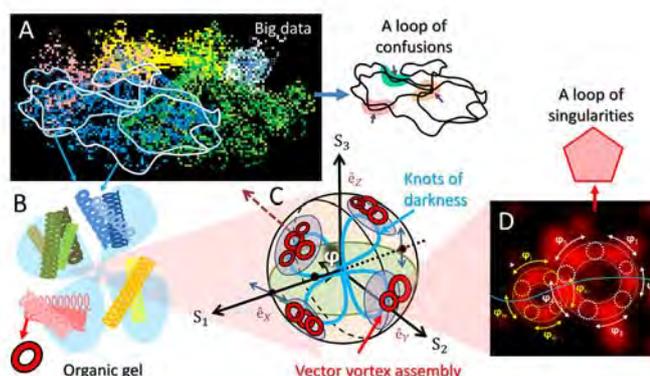


Figure 1 Re-writing big data as composition of optical knots and vortices: **A.** Rapidly changing big data. **B.** Each helix form an optical vortex (follow red arrow). **C.** The cluster of helices act as units and interact building scalar interference loops of dark 3D lines (knots of darkness). Both vector and scalar vortices assemble on a Poincaré sphere. **D.** Arc differences between dark regions on light rings are phase gaps

References

- 1) S. Ghosh, K. Aswani, S. Singh, S. Sahu, D. Fujita, A. Bandyopadhyay. Design and Construction of a Brain-Like Computer: A New Class of Frequency-Fractal Computing Using Wireless Communication in a Supramolecular Organic, Inorganic System. *Information* **2014**, *5*, 28-100
- 2) P. Sahoo, R Sankolli, HY Lee, SR Raghavan, P Dastidar. Gel sculpture: Moldable, load - bearing and self - healing non - polymeric supramolecular gel derived from a simple organic salt. *Chemistry A European Journal*, **2012**, *18*, 8057.

ヘリウムイオン顕微鏡による表面化学分析用標準試料の経年劣化解析

Aging analysis of reference sample surface using helium ion microscopy

大西桂子¹、永野聖子²、藤田大介³、矢ヶ部太郎¹、板倉明子¹¹ 物質・材料研究機構 先端材料解析研究拠点 表界面物理計測グループ

ONISHI.Keiko@nims.go.jp

1. はじめに

ヘリウムイオン顕微鏡(HIM)は走査電子顕微鏡(SEM)とよく似ているが、電子線の代わりにヘリウムイオンビームを用いる顕微鏡である。作動距離を大きく取っても高倍率像を得ることができる、被写界深度が深い、低いイオン照射量で観察できる、低損傷である、などの利点をもつ^{1,2)}。

HIM 二次電子像、HIM 後方散乱イオン像、SEM 像のコントラストは同一ではない。我々は様々な材料を同一条件で観察し比較することにより、像コントラストの違いの原因を検討してきた。2012年に計測したデータと2019年のものを比較したところ、一部の元素のデータに経年劣化と見られる差が生じていた。各元素の表面反応性の高さと計測信号の由来を関連付けて報告する。

2. 実験

試料は GELLER 社の標準試料で、ステンレス製の試料台に直径 3mm の 38 種類の試料が埋め込まれたものである。2011 年 8 月に真空封入されたもの購入、2012 年に開封観察後、大気圧のデシケータ内で保管した。38 種類の物質の二次電子像および後方散乱イオン像を、2012 年 3 月と 2019 年 6 月に HIM で観察し、それぞれの画像コントラストから信号強度を比較した。画像ファイルの該当位置で 50 ピクセル四方のピクセル強度の平均値を求め、試料台のステンレス部分の強度で規格化して用いた。

3. 結果および考察

2012 年と 2019 年に、同じ元素の同じ位置を HIM により測定した二次電子強度の相関を図 1 に、後方散乱イオン強度の相関を図 2 に示す。二次電子像は、もともとのばらつきが大きいものの、特別に強度が低下した元素は見られなかった。一方、後方散乱イオン像では、鉛や亜鉛など一部の元素で強度の低下があった。これは、各元素の最表面の変化および、それを観測する二次電子と後方散乱イオンの脱出深さの違いによるものと考えられる。

参考文献

- 1) 大西桂子：顕微鏡, **48**, 154 (2013).
- 2) K. Onishi and D. Fujita: “Compendium of Surface and Interface Analysis”, ed. by The Surface Science Society of Japan (Springer, 2018) p. 571.

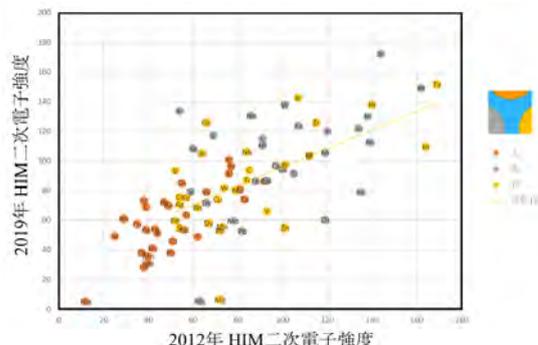


図1 多元素標準試料の HIM 二次電子像の 2012 年測定強度と 2019 年測定強度の相関

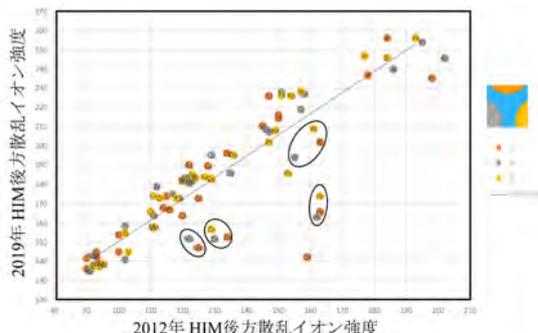


図2 多元素標準試料の HIM 後方散乱イオン像の 2012 年測定強度と 2019 年測定強度の相関

マルチモーダルデータのイメージフュージョンと自己符号化器による 化学イメージングデータ解析

Image data fusion of multimodal data and chemical imaging data analysis by autoencoder

伊藤 克¹、山岬 崇之¹、青柳 里果^{1*}

¹ 成蹊大学理工学部

[*aoyagi@st.seikei.ac.jp](mailto:aoyagi@st.seikei.ac.jp)

1. はじめに

飛行時間形二次イオン質量分析法 (TOF-SIMS) は分子の 3 次元イメージングや化学構造情報を得ることができる強力な表面分析手法であるため、生体試料を含めた複雑な試料の分析が可能である。ただし、得られる化学情報が極めて豊富である反面、TOF-SIMS から得られるスペクトルの計測結果の解釈が難しい場合も多い。TOF-SIMS データの解釈には主成分分析 (PCA) や多変量スペクトル分解 (MCR) などの多変量解析が有効な場合が多いが、複雑な試料の場合、多変量解析の結果の解釈が難しい場合もある。そこで、非線形的な手法である自己符号化器 (autoencoder) などのデータ解析法を応用して解析することにより、これまで以上に柔軟な結果が期待できる。さらに、TOF-SIMS データに加えて、試料の染色・ラベリングによって特定の物質の分布を示し、TOF-SIMS よりも高い面分解能で測定された光学顕微鏡データをイメージフュージョンした上で、マルチモーダルなデータとして一括して解析することにより、単体の測定手法からでは得られなかった情報が得られると期待される。

本研究では、最初に基礎検討として、TOF-SIMS で測定された比較的単純な 3 種類の高分子データを教師なし学習である自己符号化器と自己組織化マップ (SOM : Self-Organizing Map) を用いて解析し、それぞれの有用性を評価した。さらに、菌根菌と共生する植物の根を TOF-SIMS、光学顕微鏡を用いて測定し、イメージフュージョンしたマルチモーダルデータと TOF-SIMS データのみでの解析結果を比較検討した。

2. 実験方法

モデル試料データには、3 種類の高分子 polyethylene terephthalate (PET), polystyrene (PS), polycarbonate (PC) の 4 層試料を TOF-SIMS で測定したデータ [1] を用いた。

植物試料は、TOF-SIMS および蛍光顕微鏡データを用いた [2]。解析には、PCA、自己符号化器、自己組織化マップ、スパースモデリングの代表的な手法である LASSO (Least Absolute Shrinkage and Selection Operator) などを用いて結果を比較した。

3. 結果と考察

モデル試料データに関しては、自己符号化器、自己組織化マップによって 3 種類の高分子が適切に分類できることが示された。植物試料のマルチモーダルデータについては、TOF-SIMS データのみの場合と比較して、注目する組織に関する情報が得やすいことが示唆された。

参考文献

- 1) Y. Yokoyama, T. Kawashima, M. Ohkawa, H. Iwai and S. Aoyagi, Surf. Interface Anal., 47(4) 439-446 (2015). (DOI: 10.1002/sia.5731)
- 2) M. Ito, Y. Kuga, T. Yamagishi, M. Fujita, and S. Aoyagi, Biointerphases, 15, 021010 (2020). (DOI: 10.1116/6.0000010)

情報エントロピーによる有機物多層試料の混合および界面評価

Evaluation of mixing and interfaces of multi layers of organic materials

溝道 桂介¹、山岬 崇之¹、青柳 里果^{1*}

¹ 成蹊大学理工学部

* aoyagi@st.seikei.ac.jp

1. はじめに

生体試料を含む多くの試料で化学情報に基づく三次元測定が可能な飛行時間形二次イオン質量分析法 (TOF-SIMS) は多くの分野で様々な試料評価への応用が期待されている。しかし、共存物質によるマトリックス効果[1-4]により、二次イオン強度が由来する物質の濃度によらず増大されたり抑制されることがあるため、定量や界面評価が困難になる課題もある。マトリックス効果に関しては、相対感度因子に基づく補正も可能であるが、補正には標準試料が必要である。本研究では、有機物の混合状態や界面評価について、TOF-SIMS スペクトルの情報エントロピーによる解析によって、測定データから情報を得る可能性を検討した。

2. 実験方法

モデル試料データとして、図 1 に示すような構造の Irganox1010 ($C_{73}H_{108}O_{12}$, M.W. 1177.63)と Irganox1098 ($C_{40}H_{64}N_2O_4$, M.W. 636.95)、および Irganox1010 と Fmoc-pentafluoro-L-phenylalanine ($C_{24}H_{16}F_5NO_4$, M.W. 477.10)の二種類の有機物積層試料の TOF-SIMS データ[1,2]を用いた。これらの試料を一次イオン源に Bi_3^{++} 、スパッターリングイオン源に Ar_{1000}^+ を用いて TOF-SIMS で正・負二次イオンのデプスプロファイル測定[2]した。

情報エントロピーは、下記式に示すように、確率に基づいて計算される。

$$S = - \sum p \log_2 p$$

TOF-SIMS スペクトル上のピークに関しては、総ピーク強度で規格化した相対強度を各二次イオンピークのスペクトル上での確率として情報エントロピーの値を算出した。

3. 結果と考察

各深さでの TOF-SIMS スペクトルの情報エントロピーの値が、界面および混合状態変化に応じて変化することが示唆された。スペクトルの情報エントロピーの変化で示唆される界面は、マトリックス効果補正した二次イオンによる深さプロファイルで示される界面とも相関することが示された。さらに、各ピクセルでのスペクトルの情報エントロピーの値を用いてイメージングすることにより、物質状態の変化を分布図に反映させられることが示唆された。

参考文献

- 1) A.G. Shard, R. Havelund, S.J. Spencer, et al., J. Phys. Chem. B, 119(33), 10784-10797 (2015).
- 2) K. Takahashi, S. Aoyagi and T. Kawashima: Surf. Interface Anal., 49, 721-727 (2017).
- 3) S. Nakano, T. Yamagishi, A. Porty, M. Dürr, H. Iwai, T. Kawashima, and Satoka Aoyagi, Biointerphases, 13, 03B403 (2018).
- 4) K. Mizomichi, T. Yamagishi, T. Kawashima, M. Dürr, and S. Aoyagi, Biointerphases, 15, 021008 (2020).

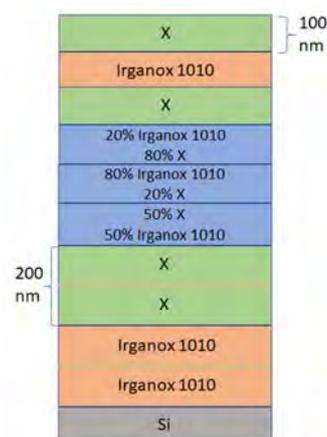


図 1 有機物多層試料の構造

スピン偏極低エネルギー電子顕微鏡による Fe/NiO 多結晶薄膜の磁区観察

Observation of magnetic domain structure of Fe/NiO polycrystalline thinfilms

with spin-polarized low energy electron microscopy

鈴木 雅彦¹、崎村 広人²、史 蹟²、山内 泰¹

¹ 物質・材料研究機構、² 東京工業大学

SUZUKI.Masahiko@nims.go.jp

反強磁性 (AFM)絶縁体がスピントロニクスへの応用の観点から注目されている。AFM 絶縁体は、漏れ磁界を生じない事や外部磁界に影響され難いといった特長に加え、強磁性 (FM)層との積層構造において、高効率のスピン輸送を実現する可能性が示唆されている。その為、スピン輸送特性の詳細を明らかにする為の研究が強力に推し進められている。また、FM/AFM 積層構造における磁区構造の研究も行なわれ、スピン偏極低エネルギー電子顕微鏡 (SPLEEM)による Fe/NiO 単結晶薄膜の観察から、FM/AFM 界面における交換相互作用によって、FM 層の磁区が異常に小さくなる結果が報告されている¹⁾。しかし、試料が単結晶でない場合に関しては明らかでなく、また、AFM 層の厚みとの関係も明らかでなかった。そこで、SPLEEM により Fe/NiO 多結晶薄膜を様々な Fe 及び NiO 膜厚 (d_{Fe} , d_{NiO})に対して観察し、膜厚と磁区のサイズとの関係を調べた。

膜厚 2、5、10、20 nm の NiO 多結晶層を熱酸化 Si 基板上に室温で RF マグネトロンスパッタによって予め作製し、一旦大気を経由して SPLEEM の装置内に導入した。その後、200 °C でのアウトガスと Ar スパッタによる表面清浄化を行ない、室温で Fe を膜厚 5 nm まで蒸着しながら、SPLEEM によるその場観察を行なった。 d_{Fe} が 1 nm までの間は磁区コントラストは観察されなかったが、1 nm を越えると面内に一軸磁気異方性のある磁区が表われ、 d_{Fe} と共に成長していく様子が観察された。NiO 層は大気中から導入され、簡単な表面清浄化を行なったただけだが、この様な基板上の Fe 層でも、図 1 に示す様に磁区構造がはっきりと観察できている。磁区のサイズは、試料が多結晶であっても、 $d_{\text{NiO}} = 10$ 及び 20 nm の場合は非常に小さくなる事が分かった。これに対し、 $d_{\text{NiO}} = 2$ 及び 5 nm の場合は一般的な FM 薄膜で観察される程度の大きさがあったが、 $d_{\text{NiO}} \leq 5$ nm の場合、室温では常磁性を示す事を反映した結果といえる。また、 $d_{\text{NiO}} = 10$ nm と 20 nm の結果を比較すると、 d_{Fe} に対する磁区の成長速度に違いがあり、 $d_{\text{NiO}} = 20$ nm の場合の方が 10 nm の場合よりも約 40%小さくなる事が分かった。これは、Fe と NiO との間の交換相互作用が d_{NiO} と共に増大する事を示唆する²⁾。 $d_{\text{NiO}} = 20$ nm、 $d_{\text{Fe}} = 5$ nm。

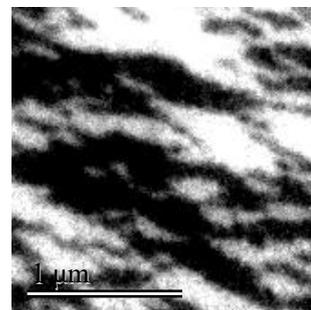


図 1 Fe/NiO 多結晶薄膜の磁区画像 (面内磁化)。

謝辞

本研究は、文部科学省委託事業ナノテクノロジープラットフォーム課題として物質・材料研究機構微細構造解析プラットフォームの支援 (課題番号 JPMXP09A19NM0074)、JSPS 科研費 (Nos. 19H00864, 26220604, and 26103004)、キャンパ財団、旭硝子財団、日揮・実吉奨学会、日本スピントロニクス研究ネットワーク (Spin-RNJ)、JSPS 特別研究員奨励費 (No. JP17J03624)の助成を受けて実施された。

参考文献

1) N. Rougemaille *et al.*, Phys. Rev. B **76**, 214425 (2007). 2) H. Sakimura *et al.*, Appl. Surf. Sci. **526**, 146515 (2020).

固体 NMR 装置の遠隔利用

Remote control (monitoring/operation) of solid-state NMR systems

後藤 敦^{1,2}、最上祐貴²、大木 忍²

¹ 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 固体 NMR グループ

² 国立研究開発法人物質・材料研究機構 技術開発・共用部門 NMR ステーション

GOTO.Atsushi@nims.go.jp

1. はじめに

固体 NMR では測定に長時間を要することが多く、一試料あたりの測定に数時間から長いときには数週間を要することも少なくない。その要因は、測定前の綿密な条件調整とその後の（積算や多次元 NMR のための）長期連続測定にあるが、現状では連続測定中の監視も含め、その多くに現場での作業を要しており、結果として長時間装置に縛られることになり測定者への負担が大きい。このような場合、装置を外部のネットワークに繋げて遠隔監視、さらには遠隔制御までを実現する「遠隔化」が有効である。これにより、測定者の負担軽減が図れるほか、装置の有効活用が進みスループットの向上も期待される。こうした取り組みはラボのスマート化、DX 化の一環として近年大きな潮流となりつつあったが、昨年来、新型コロナウイルスのパンデミックが発生したことにより、現実的な問題として測定室での密状態を回避する必要が生じ、移動制限のために測定室に赴かずに測定を行う需要も高まった。このような状況を受け、内閣府 PRISM*において、コロナパンデミック下での測定機会の確保を目的とした測定装置の遠隔化・自動化プログラムが開始された。我々もその一環として 500 MHz 固体 NMR 装置（図 1）の遠隔化を進めている。

2. 固体 NMR 装置の遠隔化対応

NMR 装置の遠隔化で鍵となるのは、分光計システムのネットワーク対応と適切なファイアウォールの構築である。従来 NIMS に設置されていた固体 NMR 装置は、管理上の要請からネットワークから切り離された状態で稼働しており、同様の理由から Linux 上にシステムを構築していた。そこで、分光計システムを Windows 上で稼働する最新システムに更新するとともに、IT 室監修の下、分光計システムから NIMS 内へのアクセスを制限するファイアウォールを構築し、セキュリティを確保した。その上で、制御用ワークステーション（WS）を直接制御用の第 1WS と外部アクセス用の第 2WS に二重化し、後者に対して前者の優位性を確保することで、外部からの不正使用時にアクセスを遮断するシステムを構築した。なお、装置への外部アクセスには、市販の Web 会議システムを活用している。



図 1 遠隔化を進めている 500 MHz 高分解能固体 NMR 装置

3. まとめ

NMR の遠隔化については溶液 NMR での利用が先行しているが、固体 NMR ではパルス強度が文字通り桁違いであるほか、試料のスピニング制御も必要となるため難易度が高い。今後、固体 NMR 装置における遠隔化の課題や改善点などを洗い出しながらか、運用を進めていく予定である。

謝辞：PRISM 遠隔化対応では、NIMS 技術開発・共用部門の川田・今中両副部門長及び事務統括室の中村氏のご協力を賜りました。

*PRISM: 内閣府官民研究開発投資拡大プログラム

DigitalMicrograph script を用いた TEM データの自動取得方法について

Auto TEM data acquisition using DigitalMicrograph scripts

上杉 文彦

NIMS, 電子顕微鏡解析ステーション

UESUGI.Fumihiko@nims.go.jp

最近の測定装置の多くはほぼ全て電子制御によって操作，データの取得が行えるようになってきている．透過型電子顕微鏡（TEM）も最近では，フォーカスや電子線の収束だけでなく，絞りの抜き差しや微調整なども人がねじを締めたり緩めたりして移動させるのではなく，コンソールにあるボタンの操作することで，モータを介して調整できるようになっている．ステージも昔は機械式のノブを人力で操作して移動を行っていたが，近年はトラックボールなどを用いてモータードライブでサンプルの移動を行っている．さらに微小な移動はピエゾ駆動によってモータードライブより微細な移動が可能になっている．

また TEM 像の取得においてもフィルムから CCD や CMOS カメラなどの電子式検出器を用いることが多くなってきている．それらを制御するソフトウェアとしては Gatan 社の DigitalMicrograph（以下 DM）しかないといってよい状況である．DM には以前よりスクリプト機能（以下 DM スクリプト）が備わっており，カメラや EELS などの測定器の制御を行うことは 1990 年代から備わっていた．DM から TEM の制御も多少はできたが，非常に限られた命令しかもっていなかった．しかし，現在最新の DM3.x ではスクリプトコマンドが以前よりも増えてきており，ステージの操作や電子顕微鏡のビームを傾けたりビームを移動させたりもできるようになっている．DM スクリプトを有効に使うことで人の手では面倒なデータ取りも効率よく行うことができるようになるが，現状ではまだまだ DM スクリプトを活用している例は少ないように思われる．

LACBED では実像と HOLZ 線を同時に取得することができる手法である．そこに現れる HOLZ 線は現れている場所の格子定数などの情報を持っている．そのため，HOLZ 線とサンプルの相対位置を変化させながら LACBED 像を取得することができればサンプルの格子定数の変化＝歪の情報などを取得することができる．LACBED でビームをスキャンさせる場合，光学条件が変わってしまうので，サンプルを自動で動かすことができると都合がよい．DM スクリプトを用いることで TEM のステージの操作を行いながら LACBED 像を取得することを考えた．

本発表では，本手法の取得概要と自動で取得できた大量のデータの解析例について紹介する．

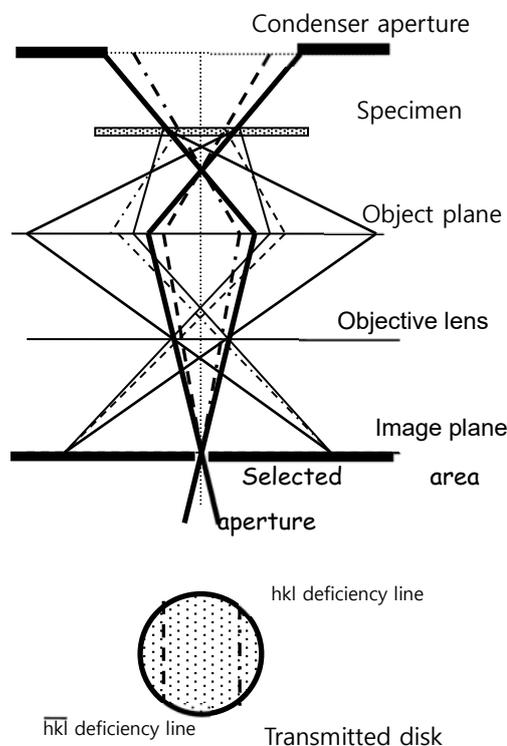


Fig.1 Ray diagram of LACBED

ガス雰囲気下加熱試料ホルダーシステムの開発Ⅲ

Development of a gas environmental heating TEM specimen holder III

橋本綾子^{1,2,3}、韓雨田^{1,2}、穂積遼^{1,2}、竹口雅樹^{1,3}

¹物質・材料研究機構(NIMS)実働環境計測技術開発グループ, ²筑波大連係大学院 数理物質科学研究科, ³NIMS電子顕微鏡ステーション, ⁴科学技術振興機構さきがけ

HASHIMOTO.Ayako@nims.go.jp

1. はじめに

透過型電子顕微鏡 (TEM) は、原子レベルで材料の構造や挙動を観察・分析できる計測手法である。しかしながら、電子を用いるため、顕微鏡内は真空に維持しなければならないが、実際の材料が使用されている環境とは乖離している。例えば、一般的なナノ粒子触媒であれば、気相雰囲気中で中温・高温で使用されることが多い。我々のグループでは、触媒が使用される環境でのTEM観察—その場観察に向け、ガス雰囲気下で加熱ができる試料ホルダーシステムを開発してきた。各種雰囲気下で、グラフェン上の白金ナノ粒子やメタン転換触媒¹⁾を観察・分析することに成功したが、試料近傍圧力が約1 Paまでと形成できるガス圧力に大きな制限があった。本研究では、試料ホルダー先端部を大幅に改造し、Oリングを設けることで、試料近傍のガス雰囲気の圧力を向上させることを目的とした。

2. ガス雰囲気加熱試料ホルダーの改良

本研究で用いたガス雰囲気加熱試料ホルダーシステムでは、ガス雰囲気の形成には差動排気効果を利用している。試料の上下にオリフィスプレートを設置し、試料近傍の空間に少量のガスを流し入れ、試料近傍部分だけの圧力を高くするように設計している。また、試料近傍のガス圧力は、微小センサを設置して測定できるようにしている。一方、試料の加熱は、MEMS技術を利用してSiウエハから作られたヒーターチップ (Protochips, USA) を用いた。本研究では、ヒーターチップおよび上部オリフィスプレートのそれぞれ下面にOリングを設置し、試料近傍の空間の気密性を高めた。差動排気効果の確認にはTMP付き真空チャンバーを用いた。また、実際の観察には、収差補正機構付きTEM (JEM-ARM200F, JEOL Ltd., Japan) を使用した。

真空チャンバーでの予備実験により、真空チャンバーと試料近傍の圧力差が今まで大きくなり、差動排気効果が向上したことを確認した。さらに、試料ホルダー先端部のコンダクタンスを計算した結果、2桁小さくなった。その後、試料ホルダーをTEMに挿入したところ、コンダクタンスからの見積もり通り、TEM内で約17 Paのガス雰囲気を形成できることを確認した。また、実際に、10~15 Paの酸素ガス雰囲気で白金ナノ粒子を観察した (この時のTEM鏡筒圧力は $\times 10^{-5}$ 台を維持)。白金の格子も明確に観察され、ガス雰囲気での高分解観察も可能であることを確認した。

3. おわりに

本研究では、今まで開発を行っていたガス雰囲気加熱試料ホルダーの先端部にOリングを設けることにより、試料近傍のガス圧力を約17 Paまで上げることができた。収差補正機構付きTEMに組み込むことで、ガス雰囲気での触媒の高分解能な観察、電子エネルギー損失分光法による化学分析が行えるようになり、観察対象範囲が広がることを期待できる。

参考文献

- 1) S. Shoji et al., Chemical Science 10 (2019) 3701.

メタン酸化カップリング条件下での MgO ナノ粒子触媒のその場 TEM 観察

In-situ TEM observation of MgO catalytic nanoparticles in oxidative coupling of methane condition

穂積遼¹、橋本綾子^{1,2}¹ 筑波大学、² 物質・材料研究機構

HOZUMI.Ryo@nims.go.jp

1. Introduction

メタンは豊富で安価な資源として有効活用が期待されるが、現在は煩雑な工程を経ないと化学工業品として利用できない。そのため、革新的なメタン転換触媒の登場が求められる。また、詳細な微細構造や動作過程、劣化メカニズムなどにおいて、不明な点も多く、触媒反応下での観察が求められている。そこで、本研究は、独自に開発したその場観察用試料ホルダーを利用して、ガス雰囲気中、高温下で触媒を TEM 観察し、触媒反応下の構造を明らかにすることを目的とする。対象は MgO ナノ粒子であり、これは典型的なメタン転換反応である OCM(Oxidative Coupling of Methane)が見られる代表的な触媒である。その場(In-situ)観察結果、予備実験である TEM 外実験(Ex-situ)後の TEM 観察結果に関して報告する。

2. Experimental

MgO ナノ粒子は Mg リボン(純度 99.9%)をガスバーナーで焼いて発生した煙をスライドガラスで採取することで用意した。スライドガラスから MgO 粒子を取り、TEM 用高温加熱チップ (Protochips, Inc.)の観察窓膜上に付着させた。In-situ 実験では In-situ 用差動排気型 TEM ホルダーを用いて、TEM 内で混合ガス 1×10^1 Pa (混合比は $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{N}_2 = 3:1:1$) 雰囲気下にて 800°C で加熱しながら観察した。Ex-situ 実験では同ホルダーを用いて、真空チャンバー内で同様の混合ガス、また比較のために Ar ガス、 O_2 ガス、 CH_4 ガスそれぞれ 1×10^1 Pa 雰囲気下にて 800°C で 5 時間加熱した後、TEM 観察した。また真空中でも同様に 800°C で 5 時間加熱し、TEM 観察した。

3. Results and Discussion

Fig. 1 に異なる倍率で撮影した MgO ナノ粒子の TEM 像を示す。作製した粒子は立方晶であり、また FFT(fast Fourier transform)によって MgO の面間隔 $d_{200} = 0.21$ nm に対応するスポット(d)が出ていること確認した。Fig.2 に各ガス中反応後の MgO 粒子の TEM 像と FFT パターンを示す。混合ガス中(a)と Ar ガス中(c)にてそれぞれ 800°C で 5 時間加熱すると、立方晶から丸みを帯びた輪郭に変化した。混合ガスでの輪郭の変化は文献[1]の報告と一致したが、Ar 雰囲気でも触媒反応と同様な構造変化が生じることもわかった。反応後の FFT パターン(b,d)には MgO の(200)面や(111)面の面間隔に対応するスポットも見られるが、MgO の面間隔に対応しないスポットが多く、未だ反応の構造変化には不明な点が多い。

4. Conclusion

雰囲気下の MgO ナノ粒子を 800°C で 5 時間加熱した後に観察すると、OCM 反応が起きない Ar 雰囲気下でも OCM 条件下と似た構造の変化が見られた。発表当日は真空中、 O_2 、 CH_4 雰囲気下の Ex-situ 実験についても報告し、In-situ 実験によって触媒反応による構造の変化、加熱など他の効果による変化を考察していく予定である。

References

1.P. Schwach, W. Frandsen, M.G. Willinger, R. Schlögl, A. Trunschke, J. Catal. **329** (2015) 560-573.

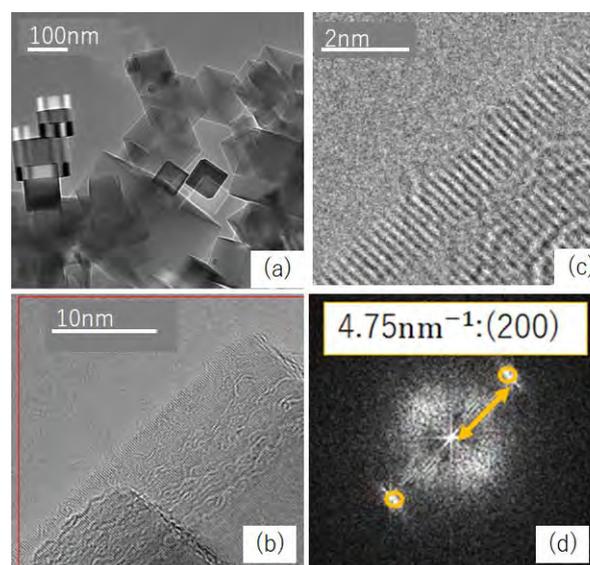


Fig. 1 TEM images(a,b,c) and FFT pattern(d) of cubic MgO as prepared.

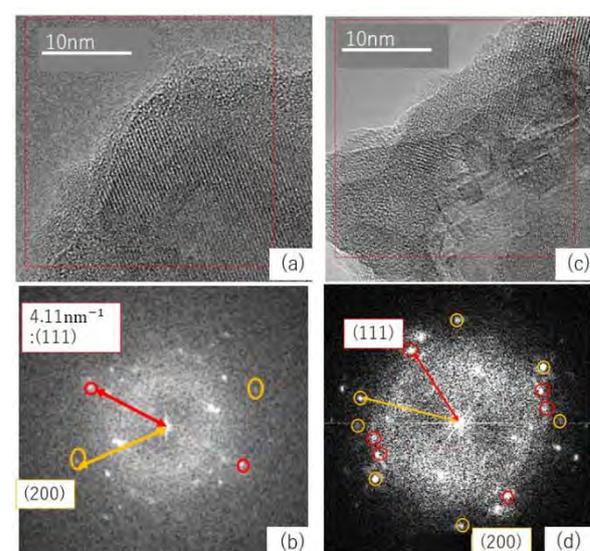


Fig. 2 TEM images (a,c) and FFT patterns (b,d) of MgO after ex-situ experiments in (a,b) OCM and (b,d) Ar gas.

メタンドライリフォーミングのための Ni 系触媒のその場 TEM 観察

In-situ TEM study on Ni-based catalysts for dry reforming of methane

HAN Yutian^{1,2}, Ayako HASHIMOTO^{1,2}¹Graduate School of pure and Applied Sciences, University of Tsukuba²In-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 (DRM, $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{H}_2 + 2\text{CO}$) because it's affordable compared with noble metals and has good catalytic activities. During dry reforming of methane, Ni-based catalysts are easily deactivated by coking which is generated from side-reactions. Although many researchers have reported improvements in catalytic activities and stabilities, and managements of coking, the developments of technologies to exactly reduce coking and deactivating of catalysts are still required. In this research, we aimed to evaluate how Ni particles change in the DRM process by using in-situ observations with transmission electron microscopy (TEM) and other analysis methods such as electron energy loss spectroscopy (EELS).

2. Instruments

For in-situ observations, a heater Si-based chip (E-chip, Protochips, USA) is arranged in a specimen room at the tip of the special specimen holder developed by our group, connecting with a heater controller outside of a TEM column (JEM-ARM200F, JEOL, Japan). Sample temperature control was achieved by using the specific instruments (Fusion, Protochips, USA) with the heater chip. The pressure in the sample room is monitored as a voltage from a multimeter by using a tiny vacuum gauge near the heater chip.

3. Experiments

In this study, two Ni/Al₂O₃ catalyst powders with different mass ratios (5 wt% and 10 wt%) were prepared by the impregnation method. 5 wt% Ni/Al₂O₃ was prepared with the processes below: 0.8 g Ni (NO₃)₂·6H₂O and 0.3 g Al₂O₃ (particle size < 50 nm, Sigma-Aldrich Co., Llc, Germany) were dissolved into 20 ml ethanol. After 8 hours of stirring, remained ethanol was evaporated at 80 °C. The powders were heated in 5% H₂ + 95% Ar at 600 °C for 6 hours to refine the particle size and reduce oxidized Ni. In this study, 5 wt% Ni/Al₂O₃ and 10 wt% Ni/Al₂O₃ were observed in gas conditions with pressure of approximately 0.3 Pa and 13 Pa, respectively. To avoid carbon contamination, every observation started with 150 °C before introducing the gases and kept the electron dose through the specimen lower than 10 pA/cm². Then, the specimens were gradually heated to 350 and 450 °C to make reactions with CH₄ or DRM (a mixing gas containing 50% CO₂ and 50% CH₄) gases.

4. Results and discussion

During in-situ observation in the CH₄ condition, the Ni nanoparticles had obvious change in their position and shapes. Some graphite-like structures were observed at the surface of Ni particle without crystallization in the case of both types Ni/Al₂O₃ specimens by in-situ TEM. A few small Ni particles were formed from the larger particle (10 wt% Ni/Al₂O₃) with the continuous graphite generated from coking. Furthermore, in CH₄ condition, pure Al was found near a NiO particle. In addition, Ni₃C-like structure, NiAl₂O₄ and small Ni particles were found in the DRM condition, but coking phenomena were not obvious. Ni valence changes in the observations were evaluated by a white line ratio (WLR) from in-situ EELS, as shown in Fig. 1. For each particle, the valence states increased overall leading to form oxidized Ni, but some Ni particles still remained, which might be considered as production from large reduced NiO particles or interaction with the support. From the EELS spectra, the Ni₃Al-like edge shape was found with the WLR lower than 2 in the DRM condition. During the DRM reaction, the lattice spacing close to Ni_xC phase (x can be close to 3) with hcp structure was also found in the TEM images.

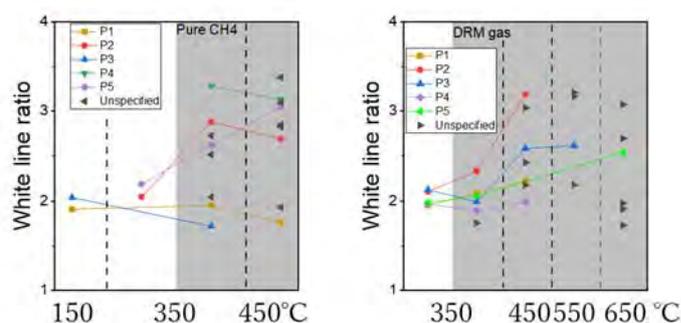


Fig.1 WLR changes in the 14 Pa CH₄ and DRM gas conditions (the ratios of the same particle were connected)

Symposium Secretariat

Administrative Office, Research Center for Advanced Measurement and Characterization
National Institute for Materials Science
1-2-1 Sengen Tsukuba 305-0047 Japan, +81-29-851-3354 ext.3861 amcp2021@nims.go.jp



シンポジウム事務局
国立研究開発法人 物質・材料研究機構
先端材料解析研究拠点運営室
〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1
TEL 029-851-3354 ext. 3861
FAX 029-859-2801
E-mail amcp2021@nims.go.jp

NIMS 先端計測シンポジウム 2021

国立研究開発法人 物質・材料研究機構