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

NIMS先端計測シンポジウム2022

マテリアル革新力強化を支えるマルチスケール先端計測

2022年
3月11日 金
オンライン

Advanced Measurement and
Characterization Symposium 2022
March 11th (Fri) 2022
Online

https://www.nims.go.jp/research/materials-analysis/events/amcp_sympo2022.html

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

NIMS 先端計測シンポジウム 2022

マテリアル革新力強化を支えるマルチスケール先端計測

Advanced Measurement and Characterization Symposium 2022

“Advanced multi-scale characterization for material innovation”

March 11th (Fri) 2022, 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

2022 年 3 月 11 日(金)

オンライン

https://www.nims.go.jp/research/materials-analysis/events/amcp_sympo2022.html

プログラム　Program

Opening

			ページ
10:00-10:05	開会挨拶	木本浩司　拠点長・プロジェクトリーダー	

Session 1　先端バルク材料解析

10:05-10:40	特別講演 S1	原子分解能ホログラフィーによる「超秩序構造」観測 Observation of hyper-ordered structures by atomic resolution holography 名古屋工業大学　林好一	1
10:40-11:00	招待講演 O1	高温NMRの無機材料への応用 Application of High-Temperature NMR NIMS 端健二郎	2
11:00-11:20	招待講演 O2	中性子回折を利用した材料の非破壊検査 Non-destructive materials testing by neutron powder diffraction NIMS 茂筑高士	3

Poster Session 1

11:20-11:50	ポスター1分講演/Poster short presentation	10～31
11:50-12:35	P1-1 ～ P1-22	

休憩

Session 2　表面敏感計測

13:00-13:35	特別講演 S2	ケルビンプローブ力顕微鏡と光誘起力顕微鏡の最近の展開 Recent Development of Kelvin Probe Force Microscopy and Photoinduced Force Microscopy 大阪大学 菅原康弘	4
13:35-13:55	招待講演 O3	プローブ顕微鏡を用いた表面反応開発と炭素ナノ構造体の合成 Development of on-surface reactions and syntheses of nanocarbon materials studied with high-resolution scanning probe microscopy NIMS 川井茂樹	5
13:55-14:15	招待講演 O4	極低温走査型トンネル顕微鏡を用いた超伝導体観察 Observation of superconductors using a low-temperature scanning tunneling microscope NIMS 吉澤俊介	6

Poster Session 2

14:15-15:45	ポスター1分講演/Poster short presentation	32～53
14:45-15:30	P2-1 ～ P2-22	

休憩

Session 3 界面微細構造計測

15:40-16:15	特別講演 S3	オングストロームビーム電子回折による非晶質材料の局所構造解析 Local structure analysis of amorphous materials using angstrom-beam electron diffraction 早稲田大学 平田秋彦	7
16:15-16:35	招待講演 O5	ガス雰囲気加熱試料ホルダーの開発と触媒のその場TEM観察 Development of s Gas Environmental Heating specimen holder system and in-situ observation of catalytic materials NIMS 橋本綾子	8
16:35-16:55	招待講演 O6	LaB_6 Nanowire Electron Microscopes: From Aberration-corrected TEM to Low-cost Tabletop SEM NIMS Zhang Han	9

Closing

16:55-17:00	閉会挨拶	木本浩司　拠点長・プロジェクトリーダー

Poster Session 1 （11:20-12:35）

		ページ
P1-1	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	10
P1-2	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	11
P1-3	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 三石和貴	12
P1-4	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	13
P1-5	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	14
P1-6	細胞膜表面分子物性とウイルス感染 Material properties of cell membrane molecules and virus infection 貝塚芳久、町田梨香	15
P1-7	走査SQUID顕微鏡を利用した物性評価と材料開発 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、常盤和靖、石津寛、西尾太一郎、立木実、大井修一、菊池章弘、許斐太郎、久保毅幸、井藤隼人、加古永治、阪井寛志、梅森健成、林忠之、遠藤和弘、 Petre Badica	16
P1-8	Invariant Gel Computing for Intractable Problems Pathik Sahoo, Pushpendra Singh, Komal Saxena, Subrata Ghosh, Anirban Bandyopadhyay	17
P1-9	有機分子蒸着によるSi(111)-(√7×√3)-In超伝導転移温度の変化 Tuning the transition temperature of atomic-layer superconductor 横田健太、小林宇宏、Wenxuan Qian、稲垣俊輔、 坂本一之、内橋隆	18
P1-10	機械学習を用いたSi表面超構造変化におけるRHEEDパターン解析 Machine learning analysis for RHEED pattern of Si surface superstructural transition 吉成朝子、岩崎悠真、小嗣真人、永村直佳	19

P1-11	放射光軟X線顕微光電子分光法による$Al_xGa_{1-x}N$系薄膜の非破壊電子状態分析 Non-destructive spectral analysis of $Al_xGa_{1-x}N$ films by synchrotron soft X-ray photoelectron spectromicroscopy 竹澤伸吾、小濱路生、張文雄、吹留博一、渡邊一世、井村将隆、津田俊輔、小嗣真人、永村直佳	20
P1-12	顕微分光データ解析へのインフォマティクス活用 Measurement informatics approach for data analysis in spectromicroscopy 永村直佳	21
P1-13	STEM-EELSによるフォノン励起のナノメートル分解能イメージング Nanometer resolution imaging of phonon excitation by STEM-EELS 吉川純、谷口尚、木本浩司	22
P1-14	低濃度トレハロース水溶液の可逆な液液転移 Reversible liquid-liquid transition in a dilute trehalose aqueous solution 鈴木芳治	23
P1-15	浮遊カーボンナノチューブのナノメートルスケールの温度測定 Nanometer-scale temperature measurements in suspended carbon nanotubes CRETU Ovidiu, TANG Dai-Ming, KAWAMOTO Naoyuki, KURASHIMA Keiji, MITOME Masanori, KIMOTO Koji	24
P1-16	高温拡散NMRプローブの開発と応用 Development and application 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	25
P1-17	半導体、半金属における超強磁場サイクロトロン共鳴 Ultra-high field Cyclotron Resonance in Semiconductors and Semimetal 今中康貴	26
P1-18	C_{60}イオン照射したSiの閾値以下でのイオントラック形成 Ion track formation in silicon by C_{60} ion irradiation with subthreshold energy deposition. 雨倉宏	27
P1-19	簡単・迅速なヨーグルト中の乳酸桿菌と球菌の選択的菌数計測 Simple and Rapid Method for Selective Enumeration of Lactic Acid Bacteria in Yogurt 中尾秀信	28
P1-20	高空間分解能スピン角度分解光電子分光装置の開発 Development of spin- and angle-resolved photoemission spectroscopy apparatus with high-spatial-resolution 矢治光一郎、津田俊輔	29
P1-21	Observation of photonic band dispersion with high angle-resolution reflection measurements Afshan Begum, Yuanzhao Yao, Takashi Kuroda, Eiichiro Watanabe, Yoshimasa Sugimoto, Yoshihiko Takeda, Kazuaki Sakoda	30
P1-22	非晶質物質の無秩序に潜む秩序の抽出 Probing order within disorder in disordered materials 小原真司	31

Poster Session 2 (14:15-15:30)

		ページ
P2-1	水素センシングと水素吸着・吸蔵の理論モデル Hydrogen sensing and theoretical model for hydrogen absorption via adsorption 矢ヶ部太郎、今村岳、吉川元起、宮内直弥、北島正弘、板倉明子	32
P2-2	パーシステントホモロジーによる短距離構造秩序の特徴量抽出：非結晶状態の体系化の試み Feature Extraction of Short-Range Order by Persistent Homology: A Trial to Systematize the Amorphous States 上杉文彦、石井真史	33
P2-3	KPFMによる定量電位ナノ計測手法に関する国際共同研究 International collaborative research for nanoscale quantitative measurement of contact potential difference by KPFM 大西桂子、北原昌代、藤田大介	34
P2-4	量子状態選別原子・分子ビームによる表面反応・吸着分子スピン計測 Surface reaction and spin polarization analysis by quantum state selected atomic/molecular beams 倉橋光紀	35
P2-5	オペランド水素顕微鏡の画像解析による水素拡散挙動の研究 Hydrogen diffusion behavior by image analysis of time depending operando hydrogen microscope. 板倉明子、宮内直弥、矢ヶ部太郎、村瀬義治、青柳里香	36
P2-6	STMによる高濃度SiドープGaAsの原子スケール解析 Atomic-scale characterization of highly doped Si impurities in GaAs using scanning tunneling microscopy Nobuyuki Ishida, Takaaki Mano, Takeshi Noda	37
P2-7	ハイブリッド鉛ハライドペロブスカイトの超高速振動ダイナミクス Ultrafast Vibrational Dynamics of Hybrid Lead Halide Perovskite 石岡邦江	38
P2-8	3D nano ESCA による 光触媒 微粒子 の電子状態解析 Electronic st ate analysis of photocatalytic micro particles using scanning photoelectron microscopy 大石健太、張文雄、久富隆史、堂免一成、小嗣真人、永村直佳	39
P2-9	2000本のXPSスペクトル群を使った自動ピーク分離法の比較検討 A Comparative Study of Automatic Peak Separation Methods Using a Group of 2000 XPS Spectra 原田善之、篠塚寛志、登坂弘明、吉川英樹、田沼繁夫	40
P2-10	白金単結晶電極表面における硫黄種の酸化脱離挙動 Oxidative desorption behavior of sulfur on Pt single crystal electrodes 諸岡哲朗、Ruttala Devivaraprasad、Elumalai Ganesan、近藤敏啓、増田卓也	41
P2-11	XPSシミュレータを包含したベイズ推定による試料構造探索 Sample Structure Determination by Bayesian Estimation with XPS Simulator 篠塚寛志、Malinda Siriwardana、永田賢二、吉川 英樹、庄野逸	42

P2-12	アモルファスSi太陽電池断面の弱励起条件における光起電力分布の光照射電気伝導プローブAFMを用いた観察 Photovoltaic distribution on an amorphous silicon solar cell in weak excitation condition observed by conductive-probe atomic force microscopy 三井正、石川信博、竹口雅樹	43
P2-13	CO_2低排出製鉄を目指した窒化物の利用可能性の検討 The study of nitride-application for low CO_2 emission iron-making 石川信博	44
P2-14	Pt/CeO_2複合体の構造評価のためのホモロジーによるTEM画像解析 Homology analysis of TEM images for structural classification of Pt/CeO_2 nanocomposites Yu Wen, Hideki Abe, Akihiko Hirata, Ayako Hashimoto	45
P2-15	不均一系4成分ウルツァイト構造窒化物：$ZnGeN_2$-GaNのNMR解析 NMR Characterization of Disorderd Quaternary Wurtzitic Nitrides in the System $ZnGeN_2$-GaN 丹所正孝、末廣隆之、清水禎	46
P2-16	強磁場発生技術の開発と計測応用 High magnetic fields: Generation and Measurement 松本真治、今中康貴、竹端寛治、高澤健	47
P2-17	Biのサイクロトロン共鳴 Cyclotron resonance on bismuth 竹端寛治、今中康貴、山田暉馨、伏屋雄紀、木下雄斗、徳永将史	48
P2-18	Laser-induced effects in lasing emissions Rui SONG, Rodrigo SATO, Yoshihiko TAKEDA	49
P2-19	結晶構造が似たTb_3RuO_7とNd_3RuO_7の磁気構造 Magnetic structures of nearly isostructural Tb_3RuO_7 and Nd_3RuO_7 長谷正司、Andreas Dönni、Vladimir Yu. Pomjakushin	50
P2-20	ネオジム磁石のジスプロシウム置換による保磁力増強に関する微視的研究 Microscopic study on the coercivity enhancement of Nd magnets by Dy substitution 西野正理	51
P2-21	高圧力下中性子回折実験によるマルチフェロイクスの研究 Neutron diffraction study for high pressure phases in multiferroics N. Terada, C. V. Colin, N. Qureshi, T. C. Hansen, K. Matsubayashi, Y. Uwatoko, and A. A. Belik	52
P2-22	フラストレート系Yb化合物の中性子回折 Neutron diffraction study of the frustrated Yb compounds 辻井直人、加藤健一、Lukas Keller、長谷正司	53

はじめに

NIMS 先端計測シンポジウム 2022

～マテリアル革新力強化を支えるマルチスケール先端計測～

木本　浩司
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
KIMOTO.Koji@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 2022」を開催いたします。

2022 年の NIMS 先端計測シンポジウムは「マテリアル革新力強化を支えるマルチスケール先端計測」をテーマとしました。最近の研究動向として、物質材料研究における革新力強化が求められています。新奇な物性や優れた材料特性を発現するメカニズムを解明しイノベーションへとつなげるためには、まず物質材料の最表面・表層・界面・微細構造・局所構造・スピン磁気構造・バンド構造などをマルチスケールで評価する必要があります。NIMS では上記プロジェクトおよび先端材料研究拠点が中心となって、走査プローブ顕微鏡・光電子分光法・透過電子顕微鏡・固体 NMR・中性子散乱・強磁場物性計測・放射光計測など様々な計測手法に取り組んでいます。開発した先端計測技術は、材料研究開発の国家プロジェクトをはじめ、他研究機関や企業との共同研究などに展開しています。

本シンポジウムでは、先端材料計測分野の 3 名の著名な先生方に招待講演をお願いしました。それぞれ、X 線を用いた高度構造解析技術、プローブ顕微鏡を用いた表面構造解析や原子操作、および電子顕微鏡や回折結晶学などを駆使した構造解析など、物質材料科学の第一線で活躍されている先生方です。加えて NIMS で行っている上記プロジェクトの最新の研究成果について、口頭発表やポスター発表を行います。先端材料計測分野の研究成果を皆様に提示し、新たな連携と協働の関係を構築する機会とさせていただきたいと存じます。

昨年に引き続き、本シンポジウムは全面的なオンライン形式でのシンポジウムといたします。ポスター発表者とオンライン上で個別に討論できる機会を設けるなど、対面開催と同等の意義ある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 2022 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

S1～S3

01～06

原子分解能ホログラフィーによる「超秩序構造」観測

Observation of hyper-ordered structures by atomic resolution holography

林　好一
名古屋工業大学
khayashi@nitech.ac.jp

１．はじめに

原子分解能ホログラフィーは、固体中の特定元素周辺の三次元像を再生できることから、不純物やドーパントの局所構造解析に有効である。我々はこれまでに、様々な先端材料にこの手法を適用し、多くの実績を残してきた。それらの研究の中で、単純な置換サイトや格子間サイトでは説明できないナノ構造体の発見をいくつか成し遂げてきた。このようなナノ構造体の中で、特に機能発現の源となっているものを、我々は「超秩序構造」と呼んでいる。1)

２．原子分解能ホログラフィーの原理

原子分解能ホログラフィーは、X 線や中性子線、電子線などを照射して、試料から放出される蛍光 X 線などの二次放射線を計測することによってホログラムを計測する。ノーマル法とインバース法と呼ばれる二種類のモードが存在し、X 線や中性子線を用いたホログラフィーではインバース法が主に用いられている。インバース法は入射ビームに対して試料方位を変化させ、蛍光 X 線や即発γ線の強度変化を測定する方法である。入射ビームの波長で記録できるために、複数の波長で多重にホログラムを記録できる多波長法が適用でき、原子像の精度を飛躍的に向上させることができる。また、ホログラムの信号は、全体の蛍光 X 線や即発γ線の僅か 0.1%程度と非常に微弱である。従って、ホログラムの統計精度を向上させることが最も重要であり、そのための装置開発が進められてきた。

３．「超秩序構造」の観測

これまでに、蛍光 X 線ホログラフィーを用いて、高温強磁性半導体である Co:TiO_2 においては亜酸化ナノ構造体 2)、そして、次世代軽金属材料として期待されている LPSO(Long-Period Stacking-Ordered)構造 Mg 合金においては、Y/Zn クラスター3)のイメージングに成功した。中性子ホログラフィーでは、パワーデバイス材料として有望視されている SiC の B 周辺の原子像再生に成功した。(図 1) この原子像を三次元的に詳細に解析することにより、転位もしくは積層欠陥に B が濃化していることが分かった。本講演では、このような最近の応用研究の事例について、いくつか紹介する。

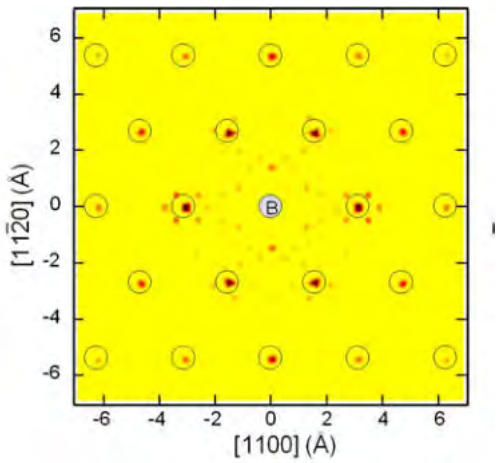


図１　中性子ホログラフィーによって得られた SiC における B 周辺の原子像。(001)面の原子像。

参考文献

1) https://sites.google.com/hyperordered.org/home
2) W. Hu, et a;l., *Appl. Phys. Lett.* **106**, 222403 (2015).
3) T. Nishioka, et al., *Materialia* **3** 256 (2018).

高温 NMR の無機材料への応用

Application of High-Temperature NMR

端　健二郎
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）は物質の局所的な構造や運動性に関する情報を得ることができる有力な分析手段であり、高分子などの有機材料においては広く一般的に用いられている。特に有機物などの測定対象を溶媒に溶かして測定する溶液 NMR は分子構造を主な目的とし、対象とする核種もほとんどの場合 1H,13C,15N に限られているため、測定は自動化されており、調整を要する測定条件の数も少ない。一方、溶媒を用いない固体 NMR は、測定対象とする核種が多岐にわたるため溶液 NMR と比べて調整を要する測定条件の数が多く、また感度が低いため測定には長い時間を要する。しかし、固体のまま測定することによって構造だけでなく材料本来の物性に関連づいた他の情報を得ることもできる。特に近年多くの研究がなされているリチウムイオン電池の材料ではリチウムイオンの動きが電池の性能に大きく寄与するため、イオンの動きに関する情報が重要となっている。イオンの運動は温度の上昇とともに早くなるが、その温度依存性などから運動のしやすさ、すなわち活性化エネルギーを得ることができる。このような測定を行うためには広範囲な温度での測定が必要となるため、最近、高温拡散プローブを開発した。[1] 開発したプローブでは室温から 400℃以上まで NMR スペクトルや拡散の測定を行うことができる。講演ではプローブの応用例としてリチウムイオン電池の固体電解質として研究が行われている $Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}P_3O_{12}$ (LAGP) [2]についてリチウムイオンの運動性の評価や結晶構造の変化について調べたのでその結果を紹介する。

２．測定結果

NMR 測定は 7Li 核をプローブとして日本電子製の分光計 ECA500（11.7T）を用いてスピン格子緩和時間 T_1 およびスペクトルの測定を 292K~616K の温度範囲で行った。サンプルとなる LAGP は市販の試薬を使用した。図 1 に LAGP のスピン格子緩和率 $1/T_1$ の温度依存性を示す。緩和率は室温から温度を上げるとともに大きくなり、364K 付近で最大値となり、さらに高温では減少へと転じた。このような振る舞いはイオンの運動に関する相関時間が温度の上昇に伴って NMR の観測周波数を横切ることで説明することができる。また、スペクトルの測定では温度の上昇に伴い、四重極相互作用によるサテライトピークの分裂幅が広くなることが観測された。このことは格子定数が a 軸と c 軸で温度変化が異なることを示している。

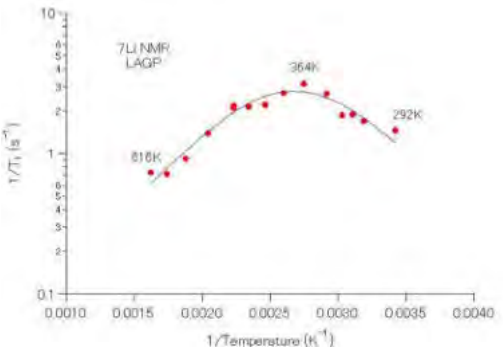


図 1　LAGP の 7Li のスピン格子緩和率 $1/T_1$ の温度依存性

参考文献

1) K. Hashi *et al.* Analy. Sci. **37** (2021) 1477.
2) J. S. Thokchom *et al.* J. Power Source. **195** (2010) 2807.

中性子回折を利用した材料の非破壊検査

Non-destructive materials testing by neutron powder diffraction

茂筑高士
物質・材料研究機構
mochiku.takashi@nims.go.jp

１．はじめに

SEM、TEM 等で材料を検査する場合、切断、研磨等材料を加工する必要がある。加工により劣化したり歪みが入ったりする金属、金属間化合物等の材料では検査結果に影響を及ぼす。加工せずに非破壊で検査する手段として、X 線回折が同定等に利用されるが、定性・定量分析、結晶構造解析、結晶性等の検査をしようとすると、粉末回折条件を満たすように材料を粉末にして測定する必要がある。可能であれば、材料を非破壊で(手を加えずにそのまま置くだけで)検査したい。透過力の強い中性子を使った回折測定でこのような非破壊検査が可能かどうか、磁気冷凍材料に対して検討した結果、定量分析、結晶構造解析、結晶性の評価等の検査が可能であることをわかった。

２．検査対象とした材料

磁気冷凍材料は磁気熱量効果を利用した熱媒体で、近年水素液化のために盛んに研究開発が行われている。今回検査対象とした材料は 30 K 付近に転移温度を持つ金属間化合物 $HoAl_2$ で、アトマイズ法により外径 100～200 μm 程度の球状に加工したものである。この材料を X 線回折で測定すると、X 線が内部まで侵入しないので表面の情報しか得られないだけでなく、X 線を照射する試料表面が平坦でないので、解析に耐えるプロファイルを収集することが不可能である。一方、中性子の場合、中性子が試料を透過できるため、粉末回折に近い状態で測定することが可能となり、精密な解析が期待される。

３．測定及び解析

測定には J-PARC の高分解能粉末中性子回折装置 SuperHRPD[1)]を利用した。装置の分解能が高いと強度が弱くなるが、J-PARC においては中性子線源の高強度化により高分解能のまま検査に要する十分な強度を短時間で得られるようになった。また、回折プロファイルには原子座標、原子変位パラメーター(温度因子)、歪み、結晶子サイズ等の情報が含まれ、装置が高分解能であればこれらの情報の精度も向上する。収集した中性子回折データは、Rietveld 解析プログラム Z-Rietveld[2)]により解析された。解析結果の R 因子は S (= R_{wp}/R_e) = 1.18、R_{wp} = 5.97%で、フィッティングは良好である。試料には主相の $HoAl_2$ の他に、Ho_2O_3 と X 線回折では検出できなかった $HoAl_3$ が不純物相として含まれており、それぞれの質量比は 97.1%、0.6%、2.3%であった。有効歪み及び有効結晶子サイズはそれぞれアトマイズ前の原料とほぼ同等の 0.0145%、248 nm で、アトマイズによる結晶性の低下は見られない。また、温度を変えて転移温度以下まで測定すると、一次相転移に伴う格子定数の変化が観測され、磁気構造解析も可能であった。

参考文献

1) S. Torii, *et al*., J. Phys. Soc. Jpn. 80 (2011) SB020.
2) R. Oishi-Tomiyasu *et al*., Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A 600 (2009) 94.

ケルビンプローブ力顕微鏡と光誘起力顕微鏡の最近の展開

Recent Development of Kelvin Probe Force Microscopy and Photoinduced Force Microscopy

菅原　康弘 [1]

[1] 大阪大学大学院工学研究科

sugawara@ap.eng.osaka-u.ac.jp

１．表面状態とバルク状態の表面電位を区別できるケルビンプローブ力顕微鏡について

ケルビンプローブ力顕微鏡（KPFM）は、表面の構造と表面電位を高分解能に測定する手法として広く使用されてきた。FM 検出方式の AFM を基本とする KPFM（FM-KPFM）では、低周波数の AC バイアス電圧を用い、表面準位とバルク準位の間で容易に電荷移動が生じるため、測定される表面電位は、表面状態とバルク状態の両方の情報の混じったものになってしまう。そのため、表面状態による表面電位とバルク状態による表面電位を区別できる KPFM の開発が望まれていた。本報告では、表面状態による表面電位とバルク状態による表面電位を区別すために、MHz 帯のバイアス電圧を印加可能な新しい FM-KPFM（ヘテロダイン FM-KPFM と呼ぶ）を開発したので紹介する[1]。この方法は、カンチレバーの機械的振動と AC バイアスによる静電気力振動との間のヘテロダイン効果（周波数変換）に基づいている。具体的には、カンチレバーの共振周波数の 2 倍の周波数からわずかにずれた周波数の AC バイアスを印加することにより、カンチレバーの周波数シフトに低周波数の変調成分を生じさせる。また、低周波数のバイアス電圧を印加する FM-KPFM と高周波数のバイアス電圧を印加するヘテロダイン FM-KPFM を用いることにより、表面状態による表面電位とバルク状態による表面電位を原子分解能で区別できることを示す。

２．分子スケールで分子の光学特性を測定できる光誘起力顕微鏡について

光の電界が物質に誘起する分極は、電子の励起状態の情報を含み、光と物質との相互作用において中心的役割を担う物理量である。しかし、これまで原子スケールでこれを直接観察した例はない。我々は、物質表面に局在する光（近接場光）の強度分布を力として検出するという新しい概念の光学顕微鏡（光誘起力顕微鏡：PiFM）について研究を行ってきた[2]。この顕微鏡では、物質表面への光照射により誘起される双極子と、AFM の金属探針に誘起される双極子との間の双極子・双極子相互作用を力として検出する。ここでは、この顕微鏡を用いてペンタセン分子に働く光誘起力を高感度・高分解能に測定した結果について報告する。図 1(a)および図 1(b)は、それぞれ、Ag(001)表面に形成された 2 層ペンタセン分子の AFM 像と光誘起力像である。入射光の波長は、690nm である。AFM 像では分子配列がわずかに画像化されるが、光誘起力の像では、輝点が周期的に並んでいることが明瞭に分かる。これらの輝点の最小間隔は約 0.6nm であり、分子スケールで光誘起力を測定することに成功した。また構造モデルとの比較より、光誘起力の像の輝点は、ペンタセン分子の長軸方向の端の領域に対応することが分かった。

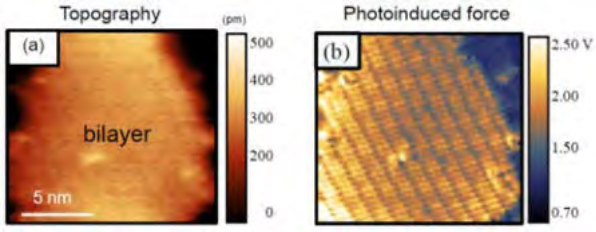


図 1　Ag(001)表面上の 2 層のペンタセン分子の(a)凹凸像と(b)光誘起力顕微鏡像.

参考文献

1) Y. Sugawara, M. Miyazaki, and Y. Li, ***J. Phys. Communications***, 4, 075015 (2020).
2) J. Yamanishi, Y. Sugawara et al., ***Nature Communications***, 12, 3865 (2021).

プローブ顕微鏡を用いた表面反応開発と炭素ナノ構造体の合成

Development of on-surface reactions and syntheses of nanocarbon materials studied with high-resolution scanning probe microscopy

川井茂樹 [1,2]
[1] 物質・材料研究機構、[2] 筑波大学
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計測の技術開発により、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プ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、窒素原子も導入した [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）に起因して、超潤滑が発現することが分かった[4]。これらの平坦な構造以外にも、三次元構造の前駆体分子を用いることで三次元構造の GNR も実現した[5]。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 Br 原子や C_{60} 分子などを原子・分子操作することで付加反応を実現した。一方で GNR の合成では、脱ハロン化を伴う C-C 結合を利用するのが一般的である。しかしながら、このウルマンタイプの反応では、反応方向の制御や逐次反応を行うことができない。そこで、head-to-tail 反応に繋がる薗頭反応[6]や、脱フッ素を伴う逐次反応[7]などを開発した。本発表では、これらの研究に加え、最新の研究を紹介する。

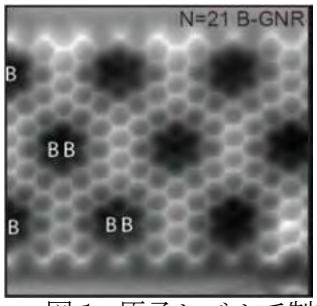


図１. 原子レベルで制御したホウ素原子の導入例

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*., Sci. Adv. **6**, eaay8913 (2020).
6) K. Sun *et al*., Angew. Chem. Int. Ed. **60**, 19598 (2021).
7) S. Kawai *et al*., Angew. Chem. Int. Ed. **61**, e202114697 (2022).

極低温走査型トンネル顕微鏡を用いた超伝導体観察

Observation of superconductors using a low-temperature scanning tunneling microscope

吉澤俊介 [1]、鷺坂恵介 [1]
[1] 物質・材料研究機構
YOSHIZAWA.Shunsuke@nims.go.jp

超伝導体は、極低温で電気抵抗がゼロになる物質である。大電流を損失無く流せることから高磁場を作る電磁石には欠かせない材料であり、医療や産業で重要な役割を担っている。また、超伝導は巨視的な量子現象の代表であり、このことは極低温で用いる検出器や量子ビットなどの用途に繋がっている。量子材料開発が重要課題のひとつとして認識されている今日、新しい超伝導体を開発することやその量子物性を明らかにすることは、従来からの学術的観点のみならず、材料研究としての重要性が高まっている。

走査型トンネル顕微鏡（STM）は、極低温・高磁場といった極限環境において物質表面で起こる量子現象を実空間観察できる手法である。STM では、鋭い金属性探針を試料表面に 1 nm 程度まで近接させ、表面を非接触で走査することで、物質表面の原子配列を実空間で可視化する。このとき探針を流れるトンネル電流が試料表面の電子状態密度を反映することを利用すると、表面構造観察と同時に分光測定を行うことができる。この手法により、たとえば超伝導特性の空間変化を計測したり [1)]、外部磁場印加によって超伝導体中に形成される量子磁束を可視化したり [1,2)]、準粒子（超伝導状態からの一粒子励起）の干渉効果を可視化したりでき、超伝導体の性質を理解する上で重要な知見となる。典型的な観察例として、図 1 に遷移金属ダイカルコゲナイド超伝導体 $NbSe_2$ の劈開表面において STM を用いて観察した単一量子磁束（芯）とトンネルスペクトルを示す。磁束芯の外で取得したスペクトルには超伝導ギャップが観測される一方、磁束中心では準粒子の束縛状態がピークを形成している。この束縛状態は空間的には星形の異方的な形状をとっており、超伝導ギャップの異方性が反映されたものとして理解される [3)]。講演では、いくつかの超伝導体に関して、極低温 STM を使った観察事例を紹介する。

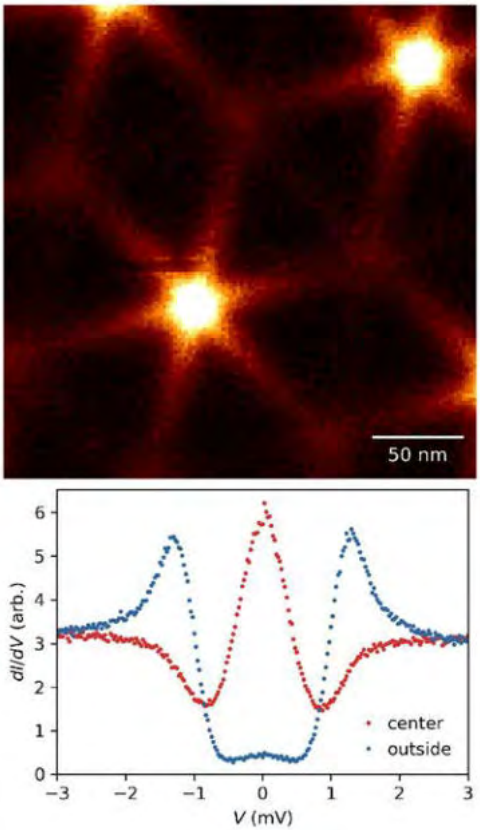


図 1： $NbSe_2$ で観察した磁束芯（バイアス電圧 $V = 0$ における微分コンダクタンス dI/dV 像）と、磁束中心（赤）と磁束芯の外（青）で測ったトンネルスペクトル。温度 ~0.5 K、磁場 0.1 T で測定。

参考文献

1) S. Yoshizawa, T. Koseki, K. Matsuba, T. Mochiku, K. Hirata, and N. Nishida, J. Phys. Soc. Jpn. **82**, 083706 (2013).
2) S. Yoshizawa, H. Kim, T, Kawakami, Y. Nagai, T. Nakayama, X. Hu, Y. Hasegawa, and T. Uchihashi, Phys. Rev. Lett. **113**, 247004 (2014).
3) N. Hayashi, M. Ichioka, and K. Machida, Phys. Rev. B **56**, 9052 (1997).

オングストロームビーム電子回折による非晶質材料の局所構造解析

Local structure analysis of amorphous materials using angstrom-beam electron diffraction

平田　秋彦 [1,2,3,4]

[1] 早稲田大学、[2] 東北大学、[3] 産総研、[4] 物材機構

ahirata@aoni.waseda.jp

非晶質物質の構造解析は一般的に結晶物質と比べて非常に困難である。非晶質構造には周期性が無いことから、X 線回折などの散乱曲線にはブロードなピークのみが観測され、結晶構造における明瞭なブラッグピークが多く見られる状況とは大きく異なっている。そのようなプロファイルからできる限り構造情報を引き出すため、これまでに多くの試みがなされてきている。一般的な手法としては散乱強度を測定することにより構造因子を導出し、それをフーリエ変換して精密な動径分布関数を得ることで実空間での原子の配位環境を調べる方法がある。これにより配位数や原子間距離の情報を得ることができ、例えば結晶構造と比較することで非晶質構造の特徴を把握することが可能である。しかし、この動径分布関数の情報は 3 次元構造を 1 次元に焼き直したものであり、さらに試料全体から得られる平均情報でもあるため、そこから 3 次元構造を再構築するのは本質的に難しい問題となる。

このような背景から、通常はいくつかの実験を組み合わせることでより確からしい 3 次元構造を推定することになる。非晶質の多くは多成分系であるが、X 線散乱、中性子散乱、EXAFS、NMR などを相補的に利用することにより、特定元素の周辺環境の情報を分離することが可能となっており、複雑な多成分系解析の見通しが非常に良くなる。一方で、これらの情報は依然として空間的には平均された情報であるため、例えば、構造が空間的に不均一である場合にはいくつかの異なる構造的特徴を持つ領域からの情報が重なって得られることになる。そこで、実験によって重なった情報を分離する必要が生じるが、我々は透過電子顕微鏡(TEM)、中でもビーム位置を自由に制御できる走査型透過電子顕微鏡(STEM)を使った局所電子回折法に注目して研究を行ってきている。通常はマイクロビームあるいはナノビーム電子回折法と呼ばれるが、ここでは非晶質の局所構造情報を分離して得るためにサブナノスケールまでビームを絞り込むことが大事な点であるため、我々はこの手法を特にオングストロームビーム電子回折法（図１）と呼び区別している。本講演では、この手法を用いた非晶質材料の構造解析例について紹介する(1-3)。

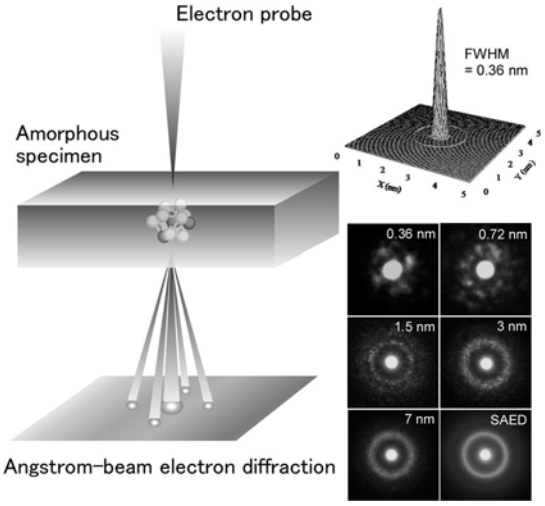


図１　オングストロームビーム電子回折法

参考文献

1) A. Hirata, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **120**, 205502 (2018).
2) A. Hirata, S. Kohara, *et al.*, *Nat. Commun.* **7**, 11591 (2016).
3) A. Hirata *et al.*, *Science* **341**, 376-379 (2013).

ガス雰囲気加熱試料ホルダーの開発と触媒のその場TEM観察

Development of s Gas Environmental Heating specimen holder system
and in-situ observation of catalytic materials

橋本　綾子[1,2,3,4]
[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]NIMS電子顕微鏡ステーション,
[3]筑波大連係大学院 物質・材料工学専攻, [4]科学技術振興機構さきがけ
e-mail address：HASHIMOTO.Ayako@nims.go.jp

１．はじめに

電子顕微鏡（TEM）は、高い空間分解能を有するだけでなく、近年のカメラや検出器の発達により時間分解能も著しく向上している。そのため、材料の静的な微細構造だけでなく、動的挙動を原子レベルで観察・分析するのに適した計測技術である。しかしながら、顕微鏡内を真空に保たったまま観察しなければならず、材料の実働環境とはかけ離れている。実働環境下でのその場観察に対するニーズが高まる中、私達も、触媒材料のその場観察のために、ガス雰囲気下で加熱ができるTEM試料ホルダーシステムを開発してきた。市販の隔膜式の試料ホルダーや差動排気方式の顕微鏡と違い、差動排気機構を試料ホルダーに取り付けたシステムで、現在、約20 Paのガス雰囲気下で、1000℃程度まで試料を加熱しながら観察できる[1]。また、TEM観察だけでなく、電子エネルギー損失分光法（EELS）を併用して、その場化学分析も行える、本講演では、開発したガス雰囲気加熱試料ホルダーシステムとそれを用いた最近のその場観察・分析について報告する。

２．ガス雰囲気加熱試料ホルダーの開発とその場観察

図1(a)に、開発したガス雰囲気加熱試料ホルダーシステムの概略を示す。試料ホルダーの先端において(図1(b))、試料はヒーターチップ（Protochips）の上に置き、それを上下のオリフィスで挟み込むような構造となっている。試料近傍に少量のガス(空気、O_2、N_2、CH_4など)を流入し、試料近傍の空間だけ0.1～20 Paの圧力を維持させた。ガス圧力は、微小圧力センサ(Tokyo Electronics Co)により測定した。TEMは収差補正機構付きJEM-ARM200F（JEOL Ltd.）を用いた。EELS装置(Enfinium, GATAN)によりその場の組成や化学結合状態の分析を行った。また、加熱中の試料ドリフトは専用システム（AXON, Protochips）により補正した。

その場観察の前には、電子線の影響を確認するため、真空チャンバーを使ってex-situ実験を行った。Ni粒子などのメタン転換触媒をCH_4ガス中でその場観察し、形状変化を調べた。また、EELSにより組成や酸化状態の変化も調べた[2]。

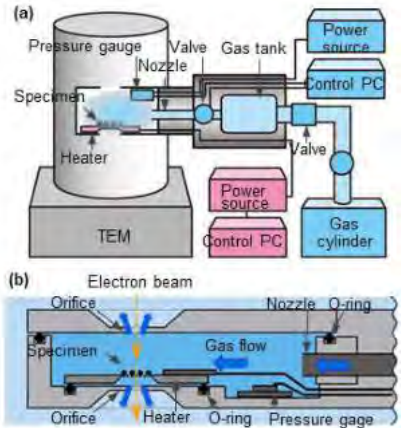


図 1(a)ガス雰囲気加熱ホルダーシステムの概略, (b)先端部分の詳細.

３．おわりに

今まで開発・改良を行っていたガス雰囲気加熱試料ホルダーを収差補正機構付きTEMに利用することで、ガス雰囲気での高分解能TEM観察、EELSによる化学分析が行えるようになった。そのため、転換できる触媒の種類や観察手法が広がり、メタン転換触媒などのその場観察へ展開した。

参考文献

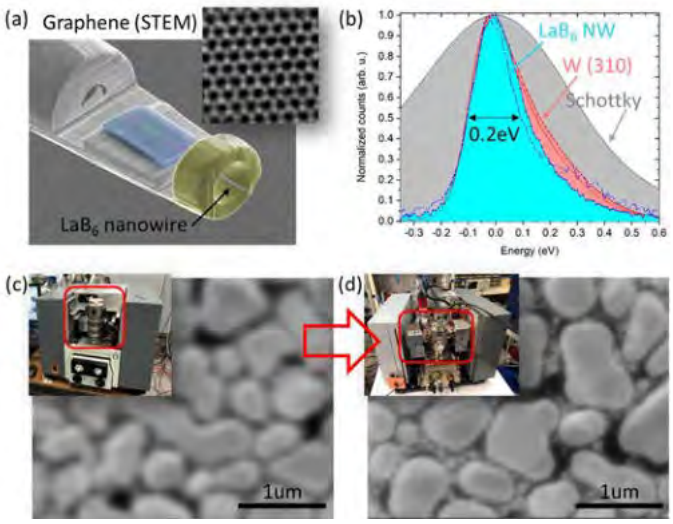
[1] A. Hashimoto et al., Microscopy 70 (2021) 545.
[2] A. Hashimoto et al., Microscopy and Microanalysis 27 (2021) 2416.

LaB_6 Nanowire Electron Microscopes: From Aberration-corrected TEM to Low-cost Tabletop SEM

Han Zhang
Electron Microscopy Group, Research Center for Advanced Material Characterization
e-mail: ZHANG.han@nims.go.jp

High brightness electron field emission could be induced from the tip of one-dimensional nanostructures by applying a low driving voltage. Pioneered by carbon nanotube research initiated 20 years ago, it has been a dream to apply these electron emitting nanostructures in electron microscopes to replace conventional electron sources based on Tungsten needles. The obstacle has been the emission surface stability of all the attempted chemical compositions, including carbon nanotube. The search for a nano-material with both high surface stability and low work function has found LaB_6 nanowire, the nanoscale version of LaB_6 single crystal which was a NIMS original contribution to electron source industry in the 1980s.

Unlike LaB_6 single crystal emitter which relies on high temperature heating to keep a clean surface, LaB_6 nanowire could maintain an inert surface at room temperature, possibly due to the ~1nm^2 sized La-B dipole formed on the nanowire apex. This unique feature enabled a ubiquitous cold field emission electron source, for the first time, that could be applied in all range of commercial electron microscopes: from a high-end aberration-corrected TEM where vacuum has been optimized to low-cost tabletop SEM where pumping was only minimally implemented. This talk will focus on a series of electron microscopy practice with LaB_6 nanowire emitter, showing the highest un-monochromated TEM energy resolution of 0.2eV, atomic resolution imaging of single layer graphene at 60kV, the most extended TEM contrast transfer, and 20 hours continuous noise-free SEM imaging at the minimal vacuum condition. These working examples evidenced advantage of using a LaB_6 nanowire electron source: low work function, small source size and a negligible gas adsorption cross-section.



(a) LaB_6 nanowire emitter and a STEM image of graphene taken at 60kV beam energy; (b) TEM-EELS zero-loss peak comparison; (c), (d) Images taken by the same tabletop SEM before and after LaB_6 nanowire electron gun replacement.

References

1) Zhang, H., etc., Field emission of electrons from single LaB_6 nanowires, ***Advanced Materials*** 18, 87-91 **(2006)**;

2) Zhang, H., etc., An ultrabright and monochromatic electron point source made of a LaB_6 nanowire, ***Nature Nanotechnology*** 11, 273-279 **(2016)**;

3) Zhang, H., etc., High-endurance micro-engineered LaB_6 nanowire electron source for high-resolution electron microscopy, ***Nature Nanotechnology*** 17, 21-26 **(2021)**.

ポスター発表
Poster Presentation

P1-1～P1-22

P2-1～P2-22

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。2021 年度は、LaB_6ナノワイヤ電子源を搭載した電子顕微鏡開発、探針による原子レベル表面反応制御、構造材料中での水素透過オペランド計測、低温強磁場下における原子層超伝導体評価に関して顕著な成果が得られ、また表面敏感計測のコア技術の高度化、データ科学を活用した解析技術の開発と材料展開を進めた。口頭・ポスター講演で詳細報告が行われるが、概要は以下の通りである。

２．2021 年度研究成果

(1)高エネルギー分解能 LaB_6ナノワイヤ電界放出電子銃の開発

NIMS 独自技術である LaB_6ナノワイヤ電子源を搭載した収差補正透過型電子顕微鏡を開発し、原子分解能での電子顕微鏡観察に成功した[日本電子（株）と共同]。本開発の電子顕微鏡は、電子源エネルギー巾、電流雑音比、要求真空圧力、引き出し電圧の点で従来型電界放出電子源と比較して大変優れた特性を示す。

(2)単分子レベル表面科学とプローブ顕微鏡技術の材料展開

分子膜/金属基板間への電子閉じ込め効果実現とスーパーアトム分子軌道の観測、方向性を持つ単分子表面反応で実現と構造体合成に成功した。固体電解質の粒界、空間電荷層でのイオン伝導特性評価のための局所インピーダンス法開発、低温強磁場 STM の超伝導体材料表面や有機配位子の化学結合解析への展開を進めた。また、原子超伝導体の面内方向の臨界磁場が極めて大きい事実を明らかにした。

(3)オペランド水素顕微鏡による水素拡散経路の解明

電界放出型電子源を搭載した高空間分解能オペランド水素顕微鏡の商品化を実現した。構造材料の局所位置における水素透過の時間依存性測定とモデルと比較により、複合材料中の水素拡散経路を明らかにした。

(4)量子状態選別ビーム技術開発と応用

白金触媒ステップにおける反応特性を明らかにするため、配向 O_2 分子ビームの微細化と曲面研磨面を用いた評価手法の開発を進めた。また磁性酸化物表面/分子界面にハーフメタル的界面電子状態を観測した。

(5)データ科学を活用した解析技術の開発

計測インフォマティクスをデータ解析に導入する手法開発を進め、TEM データにパーシステントホモロジー解析を加えることにより、アモルファスと液体の識別が可能であることを示した。

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 エネルギー・環境材料研究拠点 電池材料解析グループ
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桁のスケールにまたがる物質空間である。X線・電子・イオンをプローブとした表層領域化学計測で得られる分光・顕微・回折データには、スケールの異なる多様な情報が重畳している。そのため、物質・材料の特性やこれらが集積されたデバイスの機能発現機構を化学計測により解明するためには、計測データを時空間スケールごとに分離するための高度な解析技術が必要である。本サブテーマでは、蓄電池、燃料電池、太陽電池などに関わる多様な物質・材料およびデバイスを静的・動的に化学計測するための技術に加え、こうした技術により得られたマルチスケールな計測データを情報分離して解析するための技術を開発し、デバイスの高性能化に資する新しい物質・材料や構造指針の獲得を目指している。

２．実施体制

エネルギー・環境材料研究拠点 電池材料解析グループ：増田卓也、石岡邦江、伊藤仁彦
先端材料解析研究拠点 光電子分光グループ：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

３．2021 年度の目標および達成状況

昨年度に続き、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二本の柱としてさらに推進しつつ、蓄電池・燃料電池・太陽電池・磁性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、研究に取り組んだ。

特に、エネルギー関連材料への応用を重点化して、エネルギー・環境材料研究拠点が中心となって進める Materealize プロジェクトとの緊密な連携により、車載を見通した酸化物型全固体電池実現のカギとなる固体電解質／電極界面形成過程の観察に進展があった。固体電解質／電極界面は両者を高温で焼結することによって得られるが、副反応による分解、イオン輸送抵抗の起源となる界面異相の生成といったプロセス上の課題を抱えている。X 線吸収分光法および回折法を駆使して、バルク相あるいは界面に偏在した反応種の分析を行い、固相焼結過程の解明を試みた（ポスター発表：市原文彦「$LiCoO_2$ 正極と NASICON 型 $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ 固体電解質の共焼結過程での副生成物の XRD・XAFS による評価」）。

このほか、データベースを利用してスペクトルを自動解析するためのプログラムの開発や、機械学習による解析プログラムの高度化と実証にも成功しており、本プロジェクトの最終年度である 2022 年度での表層化学状態計測と情報分離技術の体系的利用に向けて研究を加速させている。

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

三石和貴 [1]

[1] 物質・材料研究機構

Mitsuishi.Kazutaka@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

高感度高精度電子顕微鏡法の開発では高エネルギー分解能電子線を用いることでフォノンの計測を可能とし、ナノメートル分解能で界面に局在する振動モードの存在を検出することに成功した（吉川）[1]。また、鉄系超伝導体の欠陥解析では、局在化したＣ面内の歪が臨界電流特性と関係していることを明らにした(木本)[2]。

ナノ領域その場物性計測ではその場計測法の高度化とその場計測のための電顕手法の開発を行った。ガス雰囲気環境では、これまで開発してきたホルダーの改良を進め、実現可能な温度と圧力範囲を拡大すると共に、実際の触媒観察に適用した（橋本）[3]。また、液体セルの高度化により液中での高分解能観察を実現した他、ペルチェ素子による温度可変液体セル試料ホルダーを開発しナノ粒子を含んだ水の凍結過程をその場観察した（竹口）[4]。電圧印加その場観察では、固体電解質界面に電圧印加し EELS 測定を行う事で電圧による界面元素の価数変化と電荷二重層抑制との関係を確認した（三石）。この他、ローレンツ顕微鏡法（長井）[5]や、強度輸送方程式による位相計測時のアーティファクトの検討（三留）[6]、欠陥近傍の歪場・電磁場のイメージングに向けての基礎検討（新津）、光照射 STM-AFM 法によりアモルファス Si 太陽電池の励起波長による起電力の空間分布の局在化の観察（三井）[7]などを行った。　また、アモルファス観察に向けた検討として、非晶質構造の安定性と結晶化過程を調べ、低温のトレハロースにおいて圧力変化による可逆な液体-液体転移の直接観測に成功した（鈴木）[8]。

環境材料応用では、ロードーズ観察により電子線照射に弱いゼオライトの観察を実施した（Cretu）[9]。また、水素液化のための磁気冷凍材料の前処理や被膜の評価を行い、対水素性能を示す被膜に中間層が形成されていることを確認した他（田中）、酸化鉄と窒化物との反応過程の観察を行った（石川）。この他、多くの環境材料の観察を実施した（吉川・木本・三石・橋本）。

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

TEM における計測インフォマティクスの研究では、ホモロジー解析などを応用した構造解析を進めている他（橋本・上杉）、サブテーマ２および DPFC と連携し電子顕微鏡法の計測結果を Research Data Express として NIMS 内公開を始めた（木本）。

参考文献

1) J. Kikkawa et al., Phys. Rev. B ***104*** (2021) L201402.
2) P.K.N. Sugali, *et al.*, Phys. Chem. Chem. Phys. ***23*** (2021) 19827.
3) *A. Hashimoto, et al.,* Microscopy ***70*** *(2021) 545.*
4) M.Takeguchi et al., submitted.
5) L. Peng, et al., Adv. Func. Mat. ***31***, 2103583.
6) M. Mitome, Microscopy ***70*** (2021) 69.
7) T. Mitsui, et al., Rev. Sci. Instrum., ***92*** (2021) art. 095103.
8) Y. Suzuki, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. (Accepted)
9) W. J. Roth, Cretu, et.al., J. Am. Chem. Soc. **143**, 29 (2021) 11052.

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している。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、電池等各種材料の高温環境での拡散係数測定を実現するため、高温で稼働するワイドボア用パルス磁場勾配（PFG）NMR プローブを開発した[1]。これにより、740 K までの拡散係数測定が可能となった。さらに、同プローブを用いて固体電解質多結晶 $Li_{0.29}La_{0.57}TiO_3$ (LLTO)の拡散係数の温度変化を測定し、400K 以上の高温域において拡散機構が変化する様子を捉えることに成功した（エネルギー・環境材料研究拠点との共同研究）[2]。

固体 NMR 材料分析では、触媒、多孔質材料、電池材料、半導体材料等の分析に貢献した[3,4]。

強磁場光物性では、NIMS で開発した反射型強磁場テラヘルツ分光装置を用いて量子マテリアルのサイクロトロン共鳴測定を行い、特異な量子状態の解明に貢献した。

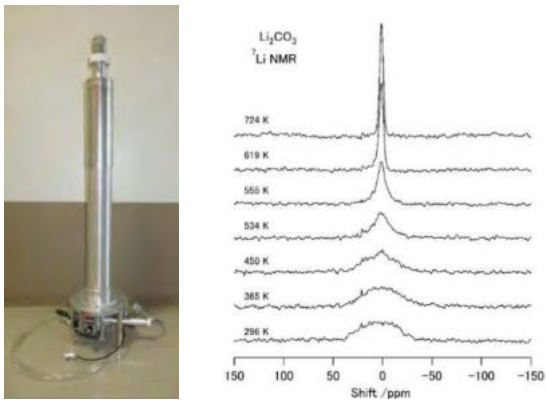


図 1 (左) 高温用パルス磁場勾配プローブ。
(右) Li の高温 NMR 測定例。

３．まとめ

高温用のパルス磁場勾配 NMR プローブの開発が進み、700 K を越える高温域までの拡散係数の測定が可能となった。高温での拡散係数は電池材料の開発に欠かせない情報であり、本装置の開発を契機に共同研究が機構内外の電池研究者との間で進展している。

謝辞: 本研究は、技術開発・共用部門 NMR ステーション及び低温応用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. Hashi, S. Ohki, Y. Mogami, A. Goto, and T. Shimizu, Anal. Sci. **37** (2021) 1447.
[2] N. Kuwata, G. Hasegawa, and K. Hashi, 47th 固体イオニクス討論会 (2021).
[3] T. Suehiro, M. Tansho, T. Ishigaki, and T. Shimizu, Inorg. Chem. **60** (2021) 1542.
[4] T. Umegaki, H. Ogawa, K. Watanabe, S. Ohki, M. Tansho, T. Shimizu, and Y. Kojima, Int. J. Hydrogen Energy **46** (2021) 6659.

量子ビーム計測応用技術の開発による先進材料イノベーションの加速

Light/Quantum beam technology for dramatic progress of R & D in advanced materials

武田良彦（サブテーマ 5 リーダー）[1]
[1] 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、中性子計測では世界最高圧での中性子３次元偏極解析実験によるナノ構造計測法の確立を目指した。X 線計測では、トポロジカル解析法と情報科学を用いて、ナノ・メゾスケールの元素選択的構想解析を推進した。レーザー計測では先端分光装置の開発、評価技術応用により、水素・エネルギー環境材料、量子マテリアル材料、磁性材料評価に展開した。

これらの目標に対し、中性子計測では、偏極中性子スピンの再偏極を防ぐ完全非磁性ハイブリッドアンビル高圧セルによる高圧力下中性子偏極解析実験技術（8GPa）を磁気誘電材料に応用した。また、中性子回折による水素液化のための磁気冷凍材料の非破壊検査を行った。X 線計測ではナノ・メゾスケールの元素選択的構造解析を SPring-8 で進めつつ、新型の回折計の開発を行った。また、結晶化ガラスの構造解析、アモルファスシリコンとシリカガラスのトポロジーの差の導出に成功した。レーザー計測では、桜地区ビーム実験棟に導入されたスピン角度分解光電子分光/光電子顕微鏡の立ち上げを行ない、ARPES 測定と PEEM 測定が可能になった。フィージビリティスタディとしてトポロジカル絶縁体とホイスラー合金の ARPES に成功した。イメージング・分光同期計測によりフェムト秒レーザーによるキャブテーションバブルランダムレーザー発振に成功した。画像処理と k -means 法を用いた選択的乳酸菌数計測法を開発した。水素のオルト・パラ状態のラマンスペクトル測定セルを開発した。半導体等でのイオントラック形成で新原理によるエネルギーダウンサイジングの可能性を観測した。

細胞膜表面分子物性とウイルス感染

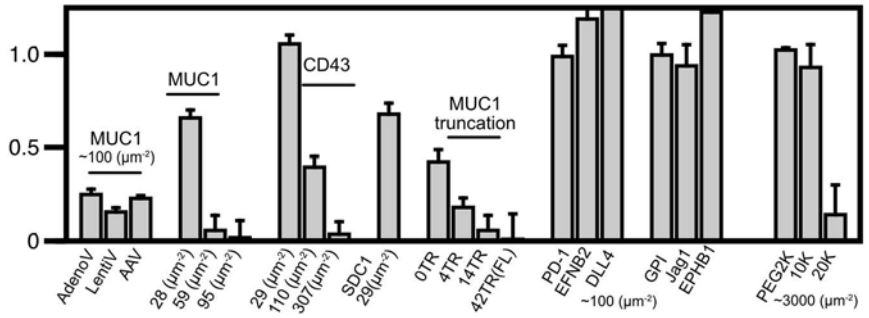
Material properties of cell membrane molecules and virus infection

貝塚　芳久[1]、町田　梨香[1]
[1] NIMS　機能性材料研究拠点
KAIZUKA.Yoshihisa@nims.go.jp

細胞を覆う細胞膜における表面反応は、生化学的に見た場合には特異的な分子結合を起こすタンパク質分子の相互作用によるものである。例えば細胞外から細胞間領域の水溶液中に拡散してきた希薄な分子（高分子・低分子とも）が細胞膜の特定のタンパク質分子（高分子）に結合するようなケースでは、分子分子の結合・構造変化を中心として理解される。一方で、細胞間の相互作用、または細胞とウイルスの相互作用（ウイルスが細胞に結合して感染する場合）では、前者では数マイクロメートル、後者でも 100 ナノメートル程度のスケールの界面が形成される。したがって反応に直接関与する結合分子の構造に加えて、界面科学的な細胞膜の物性も大きく影響すると考えられる。

細胞膜の物性として、基本的に重要なものとして知られる 2 次元的な分子の流動性、3 次元的な膜構造の弾性･張力等に加えて、細胞膜に共存する分子の鉛直方向への立体的な作用について、個別・あるいは各物性の相互的な関与について、検討を重ねている。これまでに細胞膜結合性の高分子材料を添加することで細胞膜の張力と鉛直方向への立体斥力を操作する手法を開発し、細胞と細胞の相互作用を界面反応の操作・解析を行った例を発表した。

ウイルスの細胞感染については、10nm 程度の分子長である高分子を 2 次元的な流動性保持したまま一定密度以上で細胞膜表面へ結合することにより 20~100nm の様々なサイズのウイルスの細胞への結合・感染を抑制できることがわかった。このような明敏な阻害反応が細胞にネイティブに存在するタンパク質分子によってどの程度制御されるのか検討するために、サンプル分子を活用した物性計測と、生命科学データベースを活用した分子網羅的な統計的解析の両者を進めている。前者においては細胞を用いた計測のほか人工的に形成した気液界面組織モデルや精製したタンパク質分子を利用した計測、後者では細胞膜に発現することが知られるヒト遺伝子上の 2500 程度の異なるアミノ酸配列を持つタンパク質分子について糖鎖修飾数・分子構造の予測を元に共通的に比較する手法の開発を進めている。



図：各ウイルス（Adeno, Lenti, Adeno-associated virus,表記なしは SARS-CoV-2 のシュードウイルス）の各タンパク質（または合成高分子 PEG）が表記の密度で細胞膜に存在する細胞への感染率。

走査 SQUID 顕微鏡を利用した物性評価と材料開発

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]、常盤和靖[3]、石津寛[2,3]、西尾太一郎[3]、立木実[1]、大井修一[1]、菊池章弘[1]、許斐太郎[4]、久保毅幸[4]、井藤隼人[4]、加古永治[4]、阪井寛志[4]、梅森健成[4]、林忠之[5]、遠藤和弘[6]、 Petre Badica[7]

[1] NIMS、[2] AIST、[3] 東京理科大、[4] KEK、[5] 仙台高専、[6] 金沢工大、[7] Nat. Inst. 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 は感度が高く定量性が極めて良好である。本研究では SSM をはじめとした磁気イメージングを用いた材料開発と物性評価および SSM 開発・改良の現状を示す。

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非整数の磁束量子が存在し得ることが予測されていたが、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 により直接観測された [1)]。その後、非整数磁束量子による位相のシフトも確認された [2)]。今後この原理を利用した位相シフター[3)] の超伝導デバイスへの応用が期待される。

３．材料開発

前述の位相シフターへの応用の他、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。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

走査 SQUID 顕微鏡の安定性向上のための改良および次世代の走査磁気顕微鏡の構築を進めている。また感度・分解能・空間領域の異なる磁気光学効果を用いた磁束観察と相補的活用を行い、マルチスケール計測を目指す。マルチスケール化による超伝導加速器用材料開発への適用が期待される。

謝辞：科研費 19K05021、21K04157、19H04402、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) “Effective method of forming and detecting a fractional magnetic flux quantum,” Y. Tanaka, H. Yamamori, S. Arisawa. *Physica C*, **589** (2021) 1353932.
3) 超伝導位相シフター、特開 2021-087004, https://www.j-platpat.inpit.go.jp/c1800/PU/JP-2021-087004/09C3D321FC5D8F161ECF3D50FF58DD94C8C58EA1DD548DEF607D5C3880569CDC/11/ja

Invariant Gel Computing for Intractable Problems

Pathik Sahoo[1], Pushpendra Singh[1], Komal Saxena[1], Subrata Ghosh[2], Anirban Bandyopadhyay [1, *]

[1] Research Center for Advanced Measurement and Characterization (RCAMC), NIMS, 1-2-1 Sengen, Tsukuba, Ibaraki-3050047, Japan.

[2] Chemical Science and Technology Division, CSIR-North East Institute of Science and Technology, NEIST, Jorhat, Assam, 785006, India.

*e-mail address: AB: anirban.bandyo@gmail.com; PS: 2c.pathik@gmail.com

Deep learning protocols models the multilayered artificial neural networks in machine learning methods to digitally demonstrate and performing advanced tasks on big data to outperform the human experts.[1] Computing speed could be achieved by the ~10^{15} second molecular recognition per seconds while building the supramolecular self-assembled fibrillar network, which could be spatially tuned by the external electromagnetic force, generated from the big data.[2] To demonstrate the concept, we developed organic nested deep learning network, ON2 for the first time in addressing several intractable computation problems like identifying an animal and classifying the dynamics after training a supramolecular gel[3] by running cheetah video. No computing system is operated by this molecular dynamics in optimizing the computational theories from the astronomical choices, appeared from the synthesizing supramolecules.[3] While pumping the big data in electromagnetic wave form for generating the supramolecular fiber, the periodicity in big data produces the periodic waves in developing the supramolecular helices. Tuning the geometric parameters of a supramolecular helix wirelessly with instantaneous read-out through laser hologram, we can manipulate the quantum superpositions of rotating photons. By changing the surface energy through tuning the boundary conditions of helix, the spherical phase-triplet closes and opens twelve holes or singularity domains and edits entangled photon's rotating state. The limitation of nanotechnology in controlling the surface energy is basically overruled here. As a result, the distribution of close and open holes in phase space for 3D gel network generates specific azimuthal and orbital rotation of incident photon in producing specific 3D photon condensate as the computing solution. Problem wise, the helix will be tuned with the periodic appearance of events in big data and each helix would be nested according to the allowed symmetry reducing condensation in forming the 3D supramolecular gel network with layers inside layer architecture in producing artificial deep neural network of a given problem. A little dissimilarity in 3D network while pumping a similar big-data in a partially melted gel column of a trained gel while testing period would be classified from the partially changed holographic output patterns. While reducing the entropy, the gelators get assembled and reduces the vibration from 3D to 0D in solution and produces the 3D to 0D invariant structure in corresponding photon condensate (**Figure 1**)

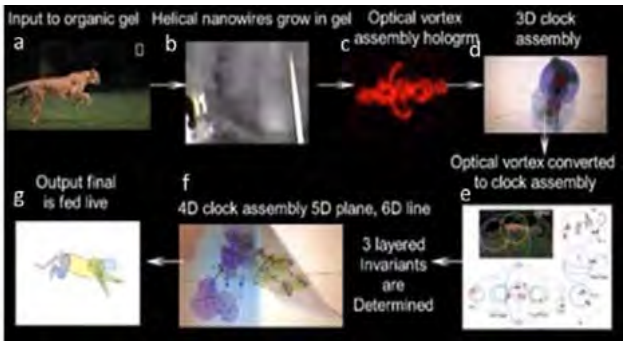


Figure 1. A running cheetah video is retrieved by Invariant gelcomputation.

Reference. 1) X. Lin et al., Science 361, 1004–1008 (2018)

2) A. Bandyopadhyay, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 105, 3668-3672 (2008).

3) P. Sahoo et al., Chem Eur J, 18, 8057-8063 (2012).

有機分子蒸着による Si(111)-(√7×√3)-In 超伝導転移温度の変化

Tuning the transition temperature of atomic-layer superconductor

横田健太 [1,2], 小林宇宏 [3], Wenxuan Qian[2], 稲垣俊輔 [3], 坂本一之 [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] 大阪大学院工学研究科
e-mail address: YOKOTA.Kenta@nims.go.jp

近年、グラフェンや SrTiO3 基板上の FeSe などの原子層物質の研究が盛んに行われている[1]。このような低次元電子構造を有する系は表面・界面に対して非常に敏感であり、表面上に他物質を蒸着し、電荷移動や交換相互作用などの近接効果を利用することで物性を変化させることが可能である[2]。

本研究ではシリコン基板表面上のインジウム原子層超伝導体上に有機分子を蒸着し、各蒸着量における超伝導転移温度(Tc)の変化を調べた。実験は多元極限環境下（超高真空 :~ 2.0 × 10-11 mbar・極低温 :~1.7 K）において、電子輸送測定を行った。Si(111)-(√7×√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[3]。 明確な金属的な電子バンドが存在し、複雑な相関効果を無視して議論することができる。

In 原子層上に PTCDA 分子を蒸着すると、蒸着量に応じて Tc が減少した(図 1.(A)参照)。超伝導転移する前の抵抗値が大きく増大していることから、PTCDA と In 原子層との強い結合が予測されるが、ARPES の結果から相互作用が非常に弱いことが分かった。この結果は PTCDA の有するカルボニル基による分極が原因であると考えることで妥当な解釈が得られる。つまり、分極によって PTCDA が散乱体として機能し、Tc を減少させている。また、ZnPc を蒸着し同様の実験を行うと、Tc の上昇が確認された。この結果は、他の Pc 系の分子を蒸着した Tc 変化と比べると明らかに大きく Tc が上昇していることが分かった(図 1 (B)参照)。これは他の Pc 系分子が磁気モーメントを有していることによって、交換相互作用による超伝導抑圧効果が有限であることが起因している。一方で ZnPc は磁気モーメントを有しておらず、抑圧効果のない理想的な電荷移動効果によって転移温度が大幅に上昇したと考えられる。

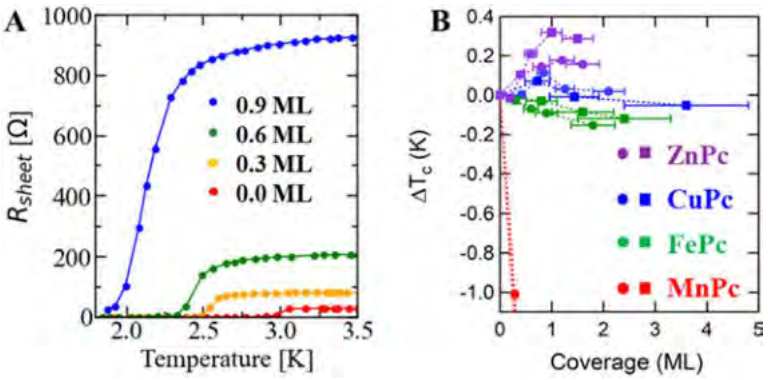


図 1. (A) PTCDA 蒸着による In 原子層の Tc 変化。(B) Pc 系蒸着による In 原子層の Tc 変化の比較。

参考文献

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

機械学習を用いた Si 表面超構造変化における RHEED パターン解析

Machine learning analysis for RHEED pattern of Si surface superstructural transition

吉成朝子 [1,2]、岩崎悠真 [2,3,4]、小嗣真人 [1]、永村直佳 [1,2,3]
[1] 東理大、[2] 物材機構、[3] JST-さきがけ、[4] 東大
e-mail address: 8221557@ed.tus.ac.jp

電子デバイスの微細化に伴い，低次元物性の重要性が高まっている。半導体材料である Si 単結晶の清浄表面も，1 原子層程度の異種原子吸着によって多彩な超構造を呈し、特異な電子物性を示す二次元系である。例えば，Si(111)上 In 吸着表面では、温度や吸着量の違いで擬一次元系金属状態を示す 4×1[1)]や超伝導転移を起こす√7×√3 などの様々な表面超構造が形成される。構造によって物性が変化するため，各表面構造を作り分ける成膜条件最適化が応用の鍵である。条件の探索には反射高速電子線回折(RHEED)による *in-situ* 観測が広く用いられるが、回折パターンの定量的な解釈は難しい。そのため，多くの場合は実験者の経験に基づいて限られた情報を利用するに留まっている。そこで本研究では、RHEED パターン画像の機械学習解析 [2)]を Si(111)表面に In を蒸着する成膜過程に適用することで、In の吸着量変化に伴う表面超構造の相転移の自動判定と、各表面超構造を作製するための最適成膜条件(蒸着時間)の探索を試みた。

実験では，分子線エピタキシー法によって，超高真空下，基板温度 450℃で Si(111)基板上に In の蒸着を行いながら，[11$\bar{2}$]方向の RHEED パターンの画像を 480 秒間で合計 375 枚得た。回折パターン範囲内の輝度を読み込み，1 次元配列化したものをデータセットとして, 階層的クラスタリング, 非負値行列因子分解(NMF)による解析を行った。

In 吸着量の増加に伴って回折パターンは，目視でも明白な数段階の変化を起こした。RHEED パターン画像の解析にウォード法で階層的クラスタリング(Fig.1)を実行したところ，5 つのクラスタに分けることが最適であるとの結果が得られ， 7×7，√3×√3，√31×√31，4×1(加熱中) ，4×1(室温) の計 5 つの超構造が得られるという経験的予測と一致した。本手法により，前提知識なく表面構造変化を把握できた。また，NMF の結果(Fig.2)より，各構造が現れた基底の重み係数から，各構造を作り分けるための最適蒸着時間条件の見積もりを自動的に行うことができた。例えば，Fig2.(a)で示される基底では加熱中の 4×1 構造のパターンが現れ，Fig.2(b)に示される係数の極大値から最適蒸着時間は 292 秒と見積もられた。これは超構造スポット 1 点のみの輝度変化を追う従来手法と一貫した結果であるが，本手法は画像全体から情報を取得するため、従来手法と比較して計測ノイズに強く、経験的予測では想定できなかった相の発見も可能であると期待される。

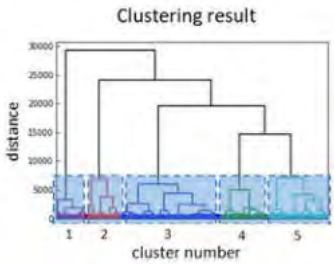


Fig.1 Clustering result
: Dendrogram of RHEED images

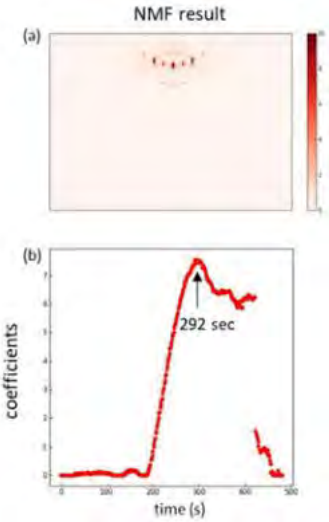


Fig.2 NMF result (a) component
(b) coefficient of component

参考文献

1) Takehide Shibasaki *et.al.*, PHYSICAL REVIEW B, 81,035314(2010)
2) Rama K.Vasudevan *et.al.*, ACS NANO, VOL.8, NO.10, 10899-10908(2014)

放射光軟 X 線顕微光電子分光法による $Al_xGa_{1-x}N$ 系薄膜の非破壊電子状態分析

Non-destructive spectral analysis of $Al_xGa_{1-x}N$ films by synchrotron soft X-ray photoelectron spectromicroscopy

東京理科大 [1]，東北大 [2]，東大 [3]，情通機構 [4]，物材機構 [5]，JST さきがけ [6]

竹澤伸吾 [1], 小濱路生 [2], 張文雄 [3], 吹留博一 [2], 渡邊一世 [4], 井村将隆 [5], 津田俊輔 [5], 小嗣真人 [1], 永村直佳 [1,5,6]

Tokyo Univ. of Science [1], Tohoku Univ. [2], The Univ. of Tokyo [3], NICT [4], NIMS [5], JST PRESTO [6]

°Shingo Takezawa[1], Roki Kohama[2], Zhang Wenxiong[3], Hirokazu Fukidome[2], Issei Watanabe[4], Masataka Imura[5], Shunsuke Tsuda[5], Masato Kotsugi[1], Naoka Nagamura[1,5,6]

E-mail: 8221536@ed.tus.ac.jp

GaN をはじめとする III-V 族半導体は、その高キャリア移動度や高耐圧性により、発光デバイスのみならずパワー半導体デバイスや高周波デバイスへの応用研究も急速に進展している。III-V 族半導体は組成比やドーピングによりバンド構造が大きく変調し、デバイス応用をする上では電子状態や化学結合状態の理解が極めて重要である。光電子分光はこれらの非破壊分析手法として有効であるが、$Al_xGa_{1-x}N$ のようなワイドギャップ半導体ではチャージングが避けられず、先行研究[1]では中和銃が用いられており、真に非破壊な分析とは言うことはできない。

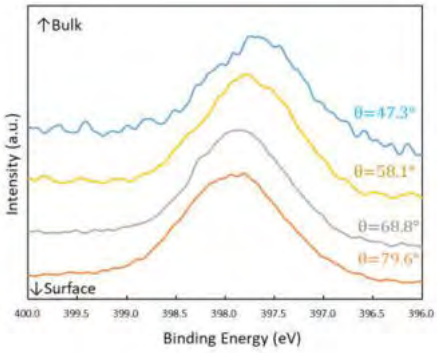


Fig.1 Emission angle dependence of N 1*s* spectra of $Al_{0.82}Ga_{0.18}N$ on Sapphire.

そこで本研究では集光した放射光 X 線を入射光とすることで、電子が供給されやすい領域を選択的に測定できる走査型顕微光電子分光装置(3Dnano-ESCA)を活用して[2,3]、$Al_xGa_{1-x}N$ 系薄膜構造の非破壊電子状態分析に取り組んだ。試料は NICT より提供された SiC 基板上 $Al_{0.3}Ga_{0.7}N$/AlN/GaN の MOCVD 成膜ヘテロ薄膜構造($Al_{0.3}Ga_{0.7}N$ 層の膜厚のみが異なる 2 種類)と、NIMS で MOCVD により作製した Sapphire 基板上 $Al_{0.82}Ga_{0.18}N$/AlN 薄膜を測定した。放射光実験は SPring-8 のビームライン BL07LSU で実施した。

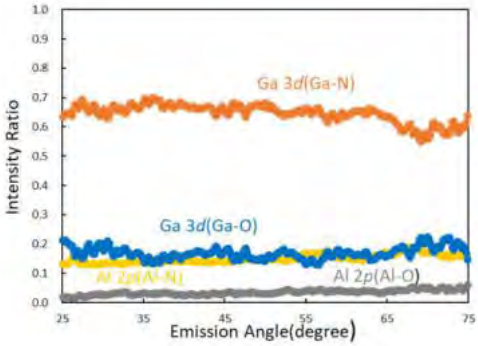


Fig.2 The relation between the emission angle and the intensity ratio of peak components of Ga 3*d*

$Al_{0.82}Ga_{0.18}N$/AlN 薄膜では、Al 組成の大きい試料におけるチャージングの影響の調査、valence band の測定、コアレベルの角度分解光電子分光(ARPES)測定を試みた。薄膜上にフォトリソグラフィーで作製した金パターンの近傍でスペクトルを取得し、チャージングの影響を受けず光電子スペクトルが得られることを確認できた。Fig.1 に N 1*s* コアレベルスペクトルの放出角依存性を示す。深い領域では先行研究[4]と同様に表面近傍よりも高い Binding Energy 側にシフトしていることが確認できた。$Al_{0.3}GaN_{0.7}N$/AlN/GaN ヘテロ構造では、ARPES を行い、Ga 3*d* と Al 2*p* のコアレベルスペクトルにおける各ピーク成分(Ga-N, Ga-O, Al-N, Al-O)光電子強度の光電子放出角依存性(Fig. 2)から、深さ方向の組成分析を行った。その結果、酸化膜の存在を加味して、ヘテロ構造の各膜厚を推定することに成功した。

謝辞 : $Al_xGaN_{1-x}N$/AlN/GaN ヘテロ構造試料の準備は情通機構 山下良美氏の協力によるものである。

[1] J. Dumont *et al*. J. Cryst. Growth **230** 558 (2001). [2] K. Horiba *et al*. Rev. Sci. Instrum. **82** 113701 (2011).
[3] K. Omika *et al*. Sci. Rep. **8** 13268 (2018). [4] M. Imura *et al*. J. Appl. Phys. **121** 095703 (2017).

顕微分光データ解析へのインフォマティクス活用

Measurement informatics approach for data analysis in spectromicroscopy

永村直佳 [1]
[1] NIMS 先端材料解研究拠点 光・量子ビーム応用分野 光電子分光グループ
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。広範囲のマッピングや時分割・オペランド測定に発展していくとデータ量が膨大になるため、機械学習を活用した解析技術は、研究のスピードアップのみならず解析精度を担保する観点でも強力なツールとなる。今回は、開発を進めている解析技術と、それを用いた原子層アイランドの分析例について紹介する。

１．機械学習を活用した光電子スペクトルのハイスループット自動ピークフィッティング

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分布モデル(GMM)を適用し、スペクトル強度を重みとして考慮した Spectrum-adapted EM (Expectation-Maximization)アルゴリズムによる最尤推定でピークを検出する手法を議論してきた。今回新たに、計算コストの低さを保ったままフィッティング関数として Lorentz 関数や Voigt 関数、Doniac-Šunjić 関数も使えるように、Spectrum-adapted ECM (Expectation-Constrained-Maximization)アルゴリズムを提案した[1]。本解析技術は EM Peaks という名称の Python パッケージとして、既に公開している[2]。

２．スパースモデリングを用いた超解像技術

顕微分光において計測に長時間かかると、radiation damage による試料劣化や帯電効果、熱ドリフトよる計測画像へのアーティファクトなど、測定結果の信頼性低下につながる。そこで我々は短時間で計測された低解像度の画像を複数枚用い、スパースモデリングによる超解像解析を行った。実際に SPring-8 の SPEM 装置で測定した標準試料の Au 微細パターンについて、少しずつ位置をずらして取得した 9 枚の低解像度画像から超解像解析で推定したイメージは、長時間計測して得られた高解像度画像をノイズ除去したイメージとほぼ同等であった。

３．原子層材料の分析への応用

上記の解析技術を SPring-8 の SPEM 装置での測定結果に適用して原子層材料分析を行った。CVD 成長によって得られた、単層 MoS_2 アイランドに Nb をドープした試料について、エッジ領域に選択的に Nb が存在していること、面内 pn ホモ接合が実現していることを実証した(図 1)[3]。

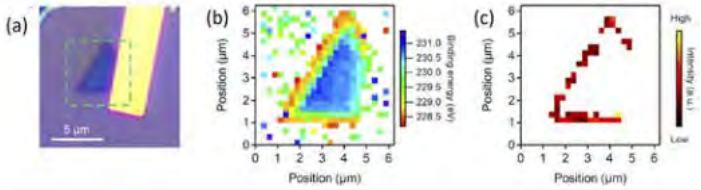


図 1 (a)MoS_2 アイランドの光学顕微鏡像 (b)Mo 3*d* 5/2 のピーク位置マッピング (c)Nb 3*d* 5/2 の強度マッピング

参考文献

[1] T. Matsumura, N. Nagamura, *et al*. Sci. Technol. Adv. Mat. (STAM) Methods 1, 45-55 (2021).
[2] ダウンロード：https://pypi.org/project/EMPeaks/
チュートリアル：https://staff.aist.go.jp/yasunobu.ando/post/empeaks/empeaks2.0.0/
[3] M. Okada, N. Nagamura *et al*. APL Materials 9, 121115(1-10) (2021).

STEM-EELS によるフォノン励起のナノメートル分解能イメージング

Nanometer resolution imaging of phonon excitation by STEM–EELS

吉川 純 [1,2]，谷口 尚 [1]，木本浩司 [1]
[1] 物質・材料研究機構，[2] JST さきがけ
e-mail address: KIKKAWA@nims.go.jp

１．背景・目的

ナノメートル・スケールでフォノン物性を理解して制御できれば，電界効果トランジスターの放熱や熱電材料のフォノン散乱増大など，各種デバイス性能を向上できる．そのためには，ナノメートル分解能でのフォノン物性計測が重要になる．最近，単色化電子源を用いた走査型透過電子顕微鏡法（STEM）による電子エネルギー損失分光（EELS）で，ナノメートル分解能のフォノン計測が可能になってきたが，何をどこまで計測できるか，発展段階にある．本研究では，波数分解した STEM–EELS によるフォノン励起の分光とイメージングを目指した．

２．実験方法

計測対象は，極性のある立方晶窒化ホウ素（以下，c-BN）と極性のないダイヤモンドによる単結晶どうしのヘテロ接合体とした．装置は，Themis Z (Thermo Fisher Scientific, Inc.)–Quantum 970 (Gatan Inc.)を用いた. 分光イメージングでは, 電子エネルギー80keV で, エネルギー分解能 21meV, 位置分解能 2nm，波数分解能±4.5 nm^{-1} を両立させた．

３．結果

はじめに，接合界面から離れた単結晶領域でフォノン励起を計測した．第一ブリルアンゾーン（BZ）の Γ 点（回折点 000）の EELS では，光学フォノン励起が c-BN で明確に観測されるが，ダイヤモンドでは観測されなかった．散乱角度ゼロでは双極子散乱が起き，極性をもつ c-BN で光学フォノンの励起確率が大きいためである．一方で散乱角度が大きい高次 BZ の Γ 点（回折点 222, 333 など）では，ダイヤモンドでも光学フォノン励起が観測された．弾性散乱強度が小さくなり，埋もれていた衝突散乱によるフォノン励起強度が相対的に大きくなったためである．高次 BZ を使い，c-BN 単結晶とダイヤモンド単結晶のフォノン分散関係を計測した．各フォノンモード成分に分解し，その分布をイメージングすることに成功した．さらに，c-BN/ダイヤモンド接合界面位置のフォノン分光から，界面に局在した振動モードを観測した（図 1）．

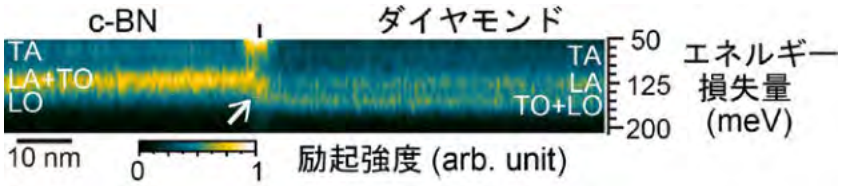


図 1：c-BN/ダイヤモンド接合界面の EELS マップ．音響・横波（TA），音響・縦波（LA），光学・横波（TO），光学・縦波（LO）モードのフォノンが単独または重複して観測されている．矢印は界面に局在した振動モードを示す．

参考文献

1) J. Kikkawa et al., Phys. Rev. B 104, L201402 (2021)

低濃度トレハロース水溶液の可逆な液液転移

Reversible liquid-liquid transition in a dilute trehalose aqueous solution.

鈴木芳治 [1]
[1] 物質・材料研究機構（NIMS）
Suzuki.yoshiharu@nims.go.jp

１．はじめに

水を冷却するとその体積変化は 4℃を境に収縮から膨潤に転ずる。4℃密度極大現象の様な水の特異性を説明するモデルや理論はこれまでなかった。最近の過冷却水と非晶質氷の研究は、水には低温に 2 つの液体が存在（水のポリアモルフィズム）すること、そして、この考え方で水の特異性を説明することができる可能性を示唆している。現在、水のポリアモルフィズムの実験的検証が進められている。

水は低温で 2 つのガラス状態、低密度ガラス（LDA）と高密度ガラス(HDA)、を形成する。LDA と HDA は圧力の変化などで互いに転移する。LDA と HDA を昇温すると、それぞれ異なる温度で低密度水（LDL）と高密度水(HDL)に転移する。LDA-HDA 転移と同様に、LDL-HDL 間の液-液転移（LLT）の存在が期待されるが、急速な結晶化のために実験による可逆な LLT の直接観測は難しい。特に、低密度から高密度状態への LLT はこれまで観測されていない。本研究は、低濃度トレハロース水溶液の圧力変化による可逆な LLT の観測結果につて報告する。

２．実験方法

溶質分子が均一に分散した低濃度水溶液のガラスを作るために、本研究では高圧液体急冷ガラス化法が用いられた。インジウム容器に密閉された低濃度のトレハロース（TR）水溶液（0.020 モル分率）が室温で 0.3GPa に加圧され、液体窒素で 77K に冷却（～40 K/min）され、高密度の TR 水溶液ガラスが調製された。ガラス化した試料の体積変化が低温・高圧下（77～165K 範囲、0.01～1.00 GPa 領域）で測定され、ポリアモルフィック転移とガラス-液体転移の関係が調べられた。

３．実験結果と考察

図に 159K の TR 水溶液の比体積の減圧・加圧曲線を示す。減圧曲線（青）の傾きの変化は、P_g で高密度 TR 水溶液（HDS）がガラスから液体へ転移し、さらに P_{HtoL} で低密度 TR 水溶液（LDS）にポリアモルフィック転移したことを示す。加圧曲線（赤）は LDS が P_{LtoH} で元の HDS に転移したことを示す。P_g と P_{LtoH} の温度依存性は、低温で P_g は低圧側に、P_{LtoH} は高圧側にそれぞれシフトし、～140K 以上のポリアモルフィック転移は HDS の液体領域内で起こっていることを示している。一方で、TR 水溶液の DSC 測定で常圧の HDS と LDS のガラス転移温度（HDS:117K と LDS:123-135K）が求められ、140K 以上の低圧領域で LDS が粘性のある液体であることが示された。これらの結果は、図の 159K の TR 水溶液のポリアモルフィック転移が HDS と LDS の両者の液体領域で起こっていること示す。つまり、159K のポリアモルフィック転移は可逆な LLT である可能性を示す。また、液体領域での圧力ヒステリシスの存在は、この LLT が 1 次の転移であることを強く示唆している。

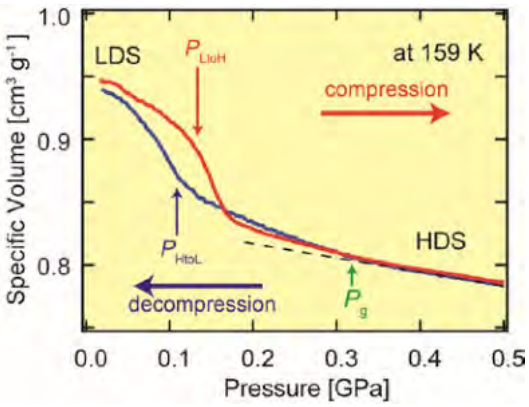


図　トレハロース水溶液の液 - 液転移

Nanometer-scale temperature measurements in suspended carbon nanotubes

CRETU Ovidiu[1], TANG Dai-Ming[2], KAWAMOTO Naoyuki[1], KURASHIMA Keiji[3], MITOME Masanori[3], KIMOTO Koji[1]

[1]RCAMC/Electron Microscopy Group, [2]MANA/Functional Nanomaterials Group,

[3]RNFS/Microstructural Characterization Platform

cretu.ovidiu@nims.go.jp

In the present work, we successfully mapped the absolute-scale temperature distribution of carbon nanotubes (CNTs) at the nanometer level, inside a transmission electron microscope (TEM). The CNTs were suspended from a thick metallic substrate and individually contacted at the other end by a sharp metallic probe attached to a piezoelectric tube, using a special *in-situ* sample holder. The two electrodes were connected to a source-meter, used to apply bias and measure the current flowing through the CNT.

The electrical power dissipated through the nanotube leads to Joule heating. This localized method allows for much higher temperatures than conventional (macroscopic) heating. However, the actual temperature is characterized by sharp gradients and is difficult to measure at such a small scale.

Our approach is based on the energy shift of the CNT plasmon peak, which can be measured using EELS. The energy of this peak has a very simple square-root dependency on the electron density. Under increasing temperature the lattice will expand, leading to a decrease in density. The main disadvantage is that this change is very small, requiring high S/N ratio data and careful post-processing steps.

Our experiments reveal that the CNT tips can reach temperatures close to 2000°C. Remarkably, the nanotubes remain stable under these extreme conditions, in spite of the added stress due to the large electron doses required in order to acquire the EELS data (albeit at low acceleration voltages). We successfully reproduced our experimental data using finite-element modeling (FEM), which allows us to determine several parameters that cannot be measured experimentally and helps provide a complete description of the observed phenomena.

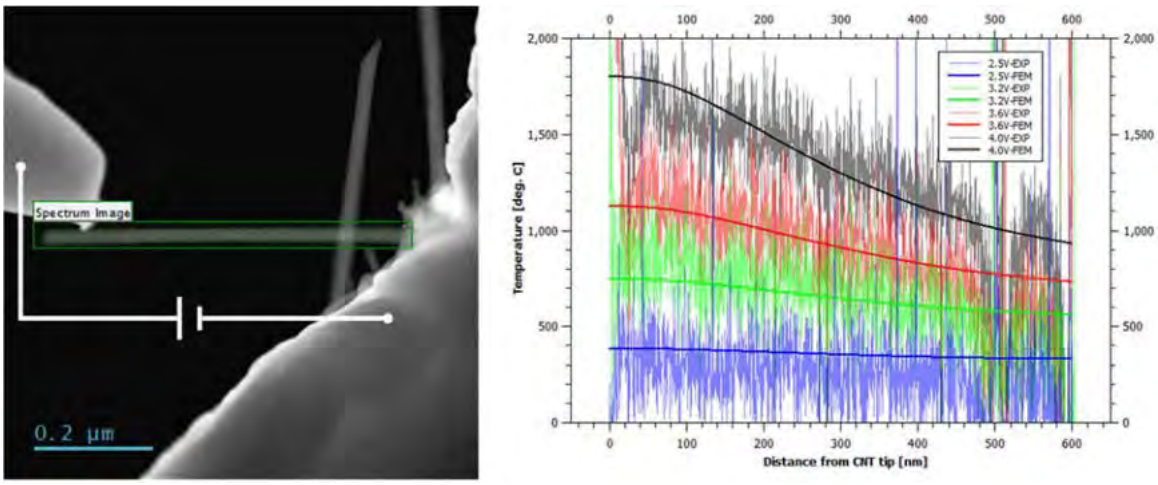


Figure 1. (left) ADF image of a CNT contacted by two metallic electrodes, with overlaid electrical diagram. (right) Temperature profiles along the length of the CNT, at different voltages; thin and thick lines represent experimental and FEM simulated data, respectively.

高温拡散ＮＭＲプローブの開発と応用

Development and application 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が持たれている。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

開発したプローブでは標準である直径５ｍｍの試料管を使ってできるだけ高温で拡散測定ができるように設計を行った。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重管などを備えてある。プローブの温度校正は熱電対と KBr の 79Br-NMR によって行なった。また拡散係数は LiCl 水溶液の既知の値を用いて校正した。

３．測定

開発したプローブを用いてリチウムイオン電池に関連する物質について室温から 400℃までの NMR 測定を行った。

固体電解質 LAGP は拡散の速度が比較的遅く温度を上げても拡散は本プローブでは計測できなかったが、スペクトルからは構造に関する情報、緩和時間の測定から Li イオンの運動に関する情報を得ることができた。一方、電池中に副生成物として生成される Li_2CO_3 については Li の拡散を 400℃まで測定することができた。

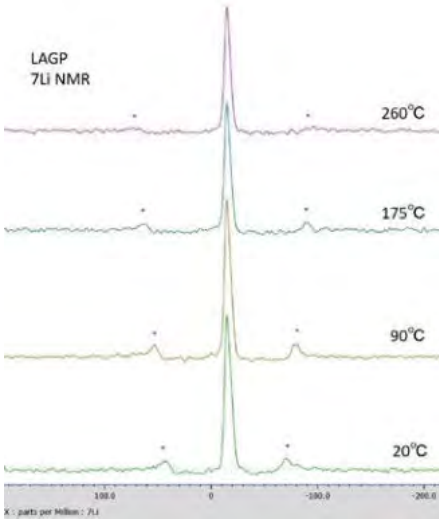


図　LAGP の 7Li スペクトルの温度変化

参考文献

1) K. Hashi *et al*., Anly. Sci. **37** (2021) 1477.
2) K. Yoshida *et al.*, J. Chem. Phys. 123 (2005) 164506.

半導体、半金属における超強磁場サイクロトロン共鳴

Ultra-high field Cyclotron Resonance in Semiconductors and Semimetal

今中 康貴 [1]

[1] 物質・材料研究機構

IMANAKA.Yasutaka@nims.go.jp

１．研究の背景

黎明期の半導体や半金属のバンド構造の研究で強磁場計測が果たした役割は大きく、特に薄膜成長技術により異種半導体の接合界面に形成された二次元電子系の強磁場研究においては、量子ホール効果を始めとする多彩な量子現象が発見され、様々な研究へと発展してきた。

近年では、これまで薄膜成長が難しかった半導体や半金属においても高品質試料の作製が可能となっており、PbSnTe といった狭ギャップ半導体や Bi 化合物といった半金属の高品質薄膜試料において、トポロジカルな金属的表面状態、「トポロジカル表面」の電子系の研究が進展している。

そこで近年注目を集めている狭ギャップ半導体やビスマス化合物において、界面や表面に形成される二次元電子系の光学的検出を目的とし、超強磁場下でサイクロトロン共鳴測定を行った。

２．試料と実験方法

今回測定を行った InGaAs/InAlAs および CdTe/CdMgTe 試料は高純度 GaAs 基板上に 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 μ=10~30m^2/Vs と n=3~8x10^{11}cm^{-2} と得られており、シュブニコフドハース振動や整数および分数量子ホール効果が明瞭に観測されている。また Bi については高純度シリコン基板上に MBE 法で成長しており、膜厚が 10~150nm の薄膜試料である。

試料の移動度の観点から、今回東京大学物性研究所にある一巻きコイルシステムと炭酸ガスレーザーを用いてサイクロトロン共鳴の実験を行った。また定常磁場下で我々が独自に開発している FT-IR による高精度テラヘルツサイクロトロン共鳴計測についても相補的に用いた。

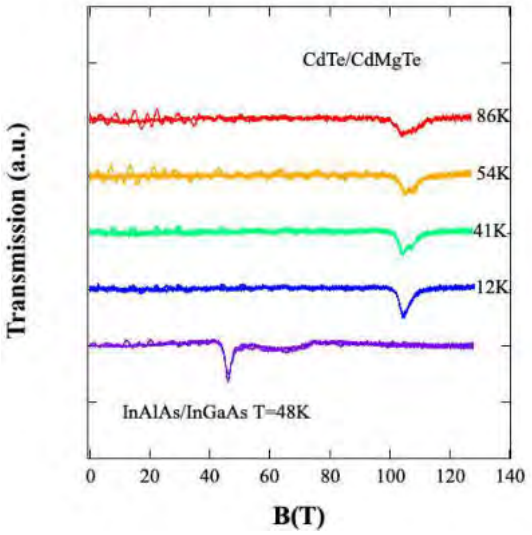


図１　CdTe および InGaAs 二次元電子系のサイクロトロン共鳴スペクトル

３．結果

InGaAs 系および CdTe 系二次元電子系試料については、有効質量の大きさに応じた共鳴磁場で、かつ移動度に応じた鋭い共鳴吸収を観測することができた。特に CdTe 系では温度によるスピンの占有率の変化に応じたサイクロトロン共鳴吸収の分裂が観測され、有効 g 因子に関する情報を得ることができた。一方、InGaAs についてはスピン分裂に関しては明確には観測されなかった。

Bi 薄膜においては、これまで半金属の高いプラズマ周波数のために反射測定による手法が用いられていたが、今回薄膜試料を使ったことで、世界で初めて透過法によるサイクロトロン共鳴を得ることに成功し、電子とホールの共鳴吸収とその膜厚依存に関する異常についての知見を得た。

C_{60} イオン照射した Si での閾値以下でのイオントラック形成

Ion Track Formation in Silicon by C_{60} Ion Irradiation with Subthreshold Energy Deposition

雨倉　宏
物質・材料研究機構
amekura.hiroshi@nims.go.jp

１．はじめに

多くの物質では、高速重イオン（核的阻止能が電子的阻止能に比べて無視できるような高エネルギー重イオン、例えば 200 MeV Xe イオンなど）が通過すると、ほぼ直線状の飛程に沿って円筒形の損傷領域（イオントラック）が形成される。今日の重要な材料のひとつであるシリコン結晶(Si)における高速重イオン照射によるイオントラックの形成は古くから試みられたが、単原子イオンでは未だ成功していない。しかし C_{60} のようなクラスターをイオンとして用いると、30 や 40 MeV の C_{60} イオン照射により、Si 中にイオントラックが形成された。トラック径とエネルギーの関係の外挿より、17 MeV 以下の C_{60} イオン照射では Si にイオントラックは形成されないと結論された。**しかし我々は Si をエネルギー1 MeV および 6 MeV の C_{60} イオンで照射したところ、どちらの場合でもイオントラックが形成されることを確認した**[1]。

２．実験方法

Si 試料は市販のウェハー（p 型伝導、抵抗率~1 Ωcm、面方位<1 1 1>）から切り出した。C_{60} イオン照射は高崎研が開発した C_{60} 負イオン源とタンデム加速器（端子電圧 3 MV）を組み合わせて実施した。チャネリングを避けるため、試料へのイオン入射は表面垂直から 7°傾けた。イオントラックの評価は透過電子顕微鏡(TEM) JEM-2100 を用いて、明視野像、加速電圧 200 kV で行った。TEM 試料の作製には 30 keV Ga イオンの集束イオンビーム研磨を用いた。

３．図表について

図 1(a)は最初に TEM 試料用に薄片化した試料に C_{60} イオン照射をしたもので、トラックの直径が観測される。図 1(b)は最初にバルク試料に C_{60} イオン照射し、そこから TEM 用の断面試料を作製したものである。断面像なのでトラックの長さ方向の情報が得られる。図 1(b)の太い黒線は表面の位置が分かるように蒸着した表面マーカーである。像が非常に薄いが表面マーカーからほぼ垂直に多数のイオントラックが伸びている様子が観察される。C_{60} イオンのエネルギーを 1 MeV に下げるとトラックの直径は小さく、長さは短くなるが、依然としてトラックは観測された[1]。

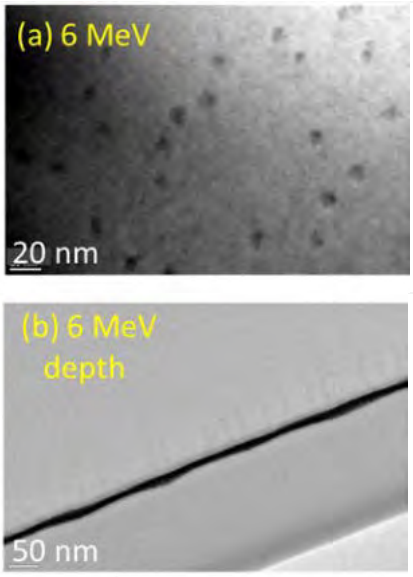


図 1.　6 MeV C_{60} イオン照射したシリコン結晶中のイオントラック像[1]。(a) C_{60} ビームに垂直な面、(b) C_{60} ビームと並行に切り出した断面像。(b)の太い黒線は蒸着した表面マーカー。

参考文献

[1] H. Amekura, et al., Scientific Reports, **11,** 185 (2021).

簡単・迅速なヨーグルト中の乳酸桿菌と球菌の選択的菌数計測

Simple and Rapid Method for Selective Enumeration of Lactic Acid Bacteria in Yogurt

中尾秀信 [1]
[1] 物質・材料研究機構
nakao.hidenobu@nims.go.jp

プロバイオティクスとして最も一般的な微生物である乳酸菌は、ヨーグルトや漬物などの製品に広く含まれ、腸の健康維持に有益な効果をもたらす。これら健康への有益な効果を保証するために、一部の国ではヨーグルト中に一定数の乳酸菌を含むことが要求される。一般的なヨーグルトは桿菌のブルガリア菌（ラクトバチルス・ブルガリカス）と球菌のサーモフィラス菌（ストレプトコッカス・サーモフィラス）の両方を含む。プロバイオティクスは主にラクトバチルス属とビフィドバクテリウム属に分類され、乳酸菌の中でも桿菌であるブルガリア菌がよく利用される。微生物学的および栄養学的品質と製品のコンプライアンスを確保するために、製造会社は各菌株を識別し、選択的に定量できるようにしなければならない。本発表では、市販のヨーグルトに含まれる乳酸菌の中から生死に関係なく球菌と桿菌を選択的に菌数計測する簡単かつ迅速な方法を報告する。

市販のヨーグルトから夾雑物を含まず乳酸菌のみを回収する方法として以前報告した方法 [1)] を用い、光学顕微鏡で撮影した乳酸菌の形状と輝度が球菌と桿菌を区別できる要因であることを見出した [2)]（**図 1**）。得られた乳酸菌の顕微鏡画像を 2 値化し、個々の乳酸菌をバックグラウンドより分割することで、各乳酸菌の平均輝度と形状（アスペクト比）が画像解析より求められた。147.43 × 110.57 μm^2 の観察範囲における各乳酸菌の平均輝度とアスペクト比を 2 次元プロットすると、桿菌（番号 8、34、36、44、45、49、54）はプロットの左上に、そして球菌は右下に局在し、乳酸桿菌と球菌は上手く分類できている（**図 2**）。観察された乳酸菌の中から桿菌と球菌を選択的に菌数計測することを自動化するために、図 2 のプロットデータセットに対して k-means クラスタリングを実行した。この結果、図 2 中の桿菌数は 7 個そして球菌数は 49 個であった。

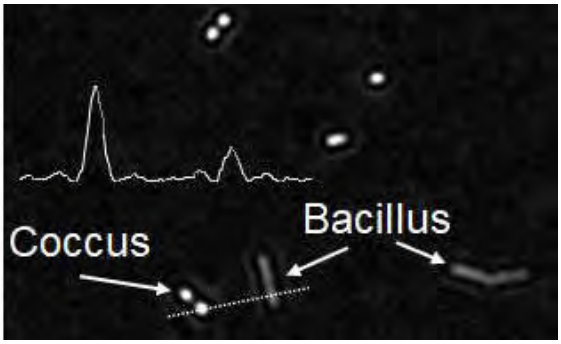


図 1 ヨーグルト中の乳酸桿菌と球菌の顕微鏡画像

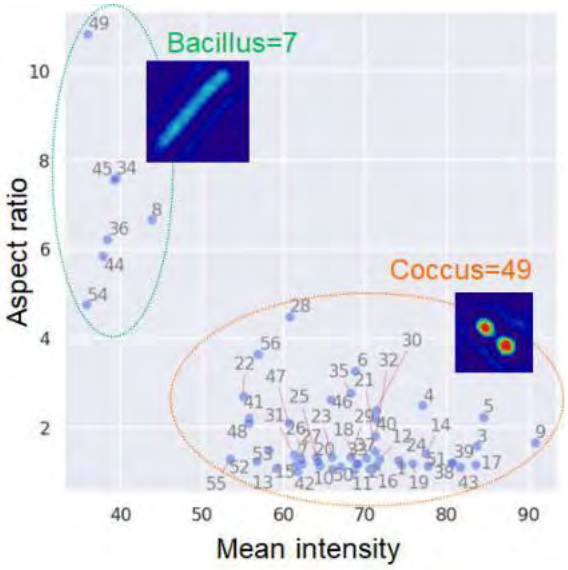


図 2 各乳酸菌の平均輝度とアスペクト比の 2 次元プロット

参考文献

1) H. Nakao, J. -D. Kim: Anal. Sci., *35*, 1065 (2019).
2) H. Nakao, Y. Magariyama: https://doi.org/10.2116/analsci.21P273.

高空間分解能スピン角度分解光電子分光装置の開発

Development of spin- and angle-resolved photoemission spectroscopy apparatus with high-spatial-resolution

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

新規材料開拓やデバイス設計を目指す上で、機能発現の鍵となるフェルミ準位近傍の電子状態を明らかにすることは重要である。スピン角度分解光電子分光（SARPES）はスピンも含めた電子状態を直接観測できる実験手法であり、スピンを利用した材料の研究に有用である。また、従来の光電子分光測定では大きく均一な試料を準備する必要があったため、微小材料の電子状態を解明することはできなかった。材料やデバイスの微細化に対応するために局所的な電子状態を計測する技術を確立することも求められる。

我々は様々な材料の局所的な電子状態を観測することを目的として高空間分解能スピン角度分解光電子分光（nano-SARPES）装置の開発を行なっている。この装置では実空間分解モードの光電子顕微鏡（PEEM）測定と波数空間分解モードの ARPES 測定、およびこれらのスピン分解測定が可能である。2021 年度はヘリウム放電管を励起光源として整備し、PEEM 測定と ARPES 測定を可能にした。

図 1(a)は格子状パターン試料の PEEM 像である。格子エッジのラインプロファイルをとることにより空間分解能を評価したところ、空間分解能は 700 nm であった。図 1(b)は Cu 板を試料として、そのフェルミエッジ測定により評価されたエネルギー分解能である。測定おける試料温度は 20 K に設定した。観測されたスペクトルをフェルミ分布関数でフィットすることでエネルギー分解能を評価し、エネルギー分解能は 50 meV と見積もられた。

ARPES のテスト測定として、トポロジカル絶縁体 Bi_2Se_3 の電子状態の評価を行なった。測定では結合エネルギー毎の等エネルギー面を取得した[図 1(c)]。Bi_2Se_3 のトポロジカル表面状態とバルクバンドが明瞭に観測されている。これは過去の報告とよく一致する。Bi_2Se_3 の他に磁性材料ホイスラー合金の ARPES 測定も行い、バンド構造の観測に成功した。これにより、本装置を用いて量子マテリアルや磁性材料の電子状態の評価が可能であることが示された。

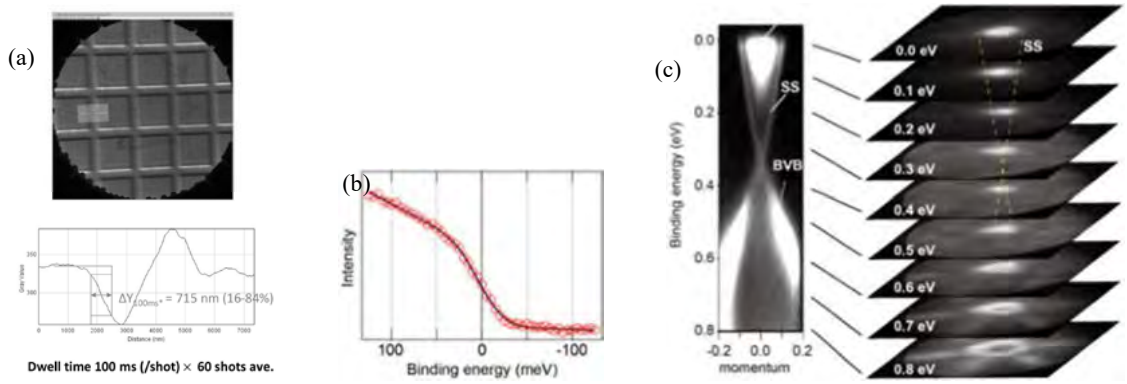


図 1 (a) 格子間隔 10μm のパターン試料の光電子顕微鏡像。格子エッジのラインプロファイルにより空間分解能を評価。(b) Cu 試料のフェルミ準位近傍の光電子分光測定。丸シンボルが実験データ、実線はフェルミ分布関数によるフィッティング結果。(c) Bi_2Se_3 の ARPES。文献[PRL 106, 257004]（左）と本研究で得られたデータ（右）を比較。

Observation of photonic band dispersion with high angle-resolution reflection measurements

Afshan Begum[1,2,3], Yuanzhao Yao[2], Takashi Kuroda[2], Eiichiro Watanabe[4], Yoshimasa Sugimoto[2], Yoshihiko Takeda[1,3], Kazuaki Sakoda[2,*]

[1]Centre for Green Research on Energy and Environmental Materials, NIMS, Japan

[2]Research Centre for Functional Materials, NIMS, Japan

[3]Doctoral Program in Materials Science and Engineering, University of Tsukuba, Japan

[4]Nanofabrication Platform, NIMS, Japan

＊ sakoda.kazuaki@nims.go.jp

We present the first observation of double Dirac cone on the Γ point realized by accidental degeneracy in triangle lattice photonic crystals (PC), fabricated in silicon-on-insulator (SOI) with electron beam lithography. We can materialize double Dirac cones in C_{6v} symmetry [1] by accidental degeneracy of E_1 & E_2 modes. Using the 7-hole design [2], we sufficiently isolated E_1 & E_2 modes from the neighbouring modes. We examined the dispersion relation, by measuring the reflection spectra in both Γ-to-M and Γ-to-K direction, using our home made high-precision 0.3° angle-resolution set-up [3]. With our 7-hole design, we overcame the difficulty of detecting closely-spaced overlapping modes [4], by keeping the quality factor of E_1 mode moderately high, which resulted in observation of individual E_1 & E_2 peaks at small incident angles. Figure 1(a) shows the cross-sectional SEM of the sample, and fig.1(b) shows the Dirac cone in Γ-to-K direction, with p-polarized incident beam. By using the 7-hole PC, we isolated E_1 & E_2 to observe distinguishable peaks in the reflection spectra, at a high angle-resolution of 0.3° with our home-made set-up and successfully achieved the double Dirac cone on the Γ point.

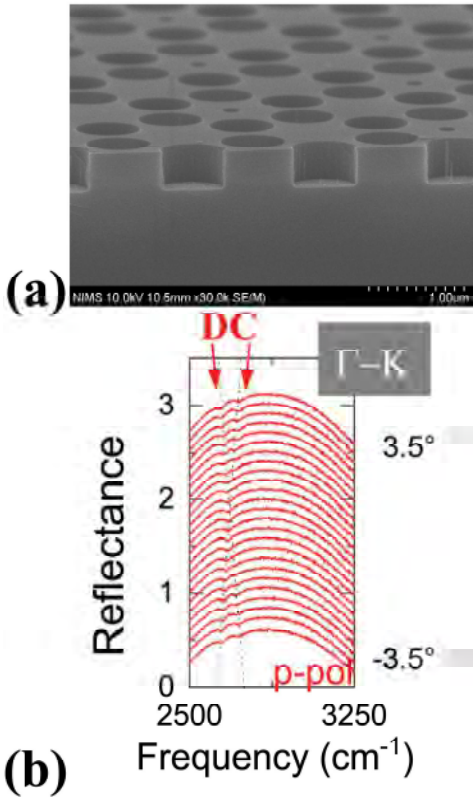


Figure 1. (a) SEM image of sample in SOI, (b) angle-resolved reflection spectra measured in Γ-to-K direction, p-polarization, with 0.3° angle-resolution. DC denotes Dirac cone in this direction.

Acknowledgements:

This work was supported by the Innovative Science and Technology Initiative for Security, Grant No. JPJ004596, Acquisition, Technology & Logistics Agency (ATLA), Japan. A.B. acknowledges the support of the NIMS-GRA program.

References:

1) Sakoda, Opt. Express 20, 9925 (2012).
2) Yao et al., Opt. Express 28, 21601 (2020).
3) Kuroda et al., Applied Spectroscopy 75(3), 259 (2021).
4) Chalimah et al., Opt. Express 29, 19486 (2021).

非晶質物質の無秩序に潜む秩序の抽出

Probing order within disorder in disordered materials

小原真司 [1]
[1] 物質・材料研究機構
KOHARA.Shinji@nims.go.jp

我々は、非晶質物質の無秩序に潜む秩序の抽出を X 線・中性子回折実験に基づき試みてきた。今回、シリカガラスの高圧中性子回折のデータ、高温・高圧下で合成された高密度シリカ(SiO_2)ガラスの X 線回折データ等を比較し、非晶質物質の無秩序に潜む秩序と回折ピークの関係について議論する。

図 1 に Zeidler らにより報告されたシリカガラスの室温・高圧下の中性子回折から得られた構造因子 $S(Q)$を示す。$Q \sim 1.5$ Å^{-1} に first sharp diffraction peak (FSDP) が、$Q \sim 3$ Å^{-1} に principal peak (PP)が観測される。PP は X 線回折の $S(Q)$には観測されないことから、本ピークは O-O 相関を反映していると考えられる。圧力をかけると FSDP は空隙の減少に伴い high Q 側にシフトしつつブロードになる。一方、PP は酸素原子の充填の増大によりシャープになる。これが、AX_2 型酸化物ガラスの頂点共有四面体ネットワークの中距離構造の変化である。

図 2 に X 線回折から得られた高密度シリカガラスの構造因子 $S(Q)$を示す。先に述べたとおり、PP は観測されていないことが分かる。高密度シリカガラスは高温・高圧下から回収されたものであるが、400 ℃/7.7 GPa から回収された試料は FSDP がブロードになっているのに対し、1200 ℃/7.7 GPa から回収された試料の FSDP はもっともシャープとなり、図 1 で示した中性子回折の FSDP のふるまいとは異なった。

これらの結果から、シリカガラスの無秩序に潜む秩序を議論し、他の非晶質物質の秩序との比較を試みる。

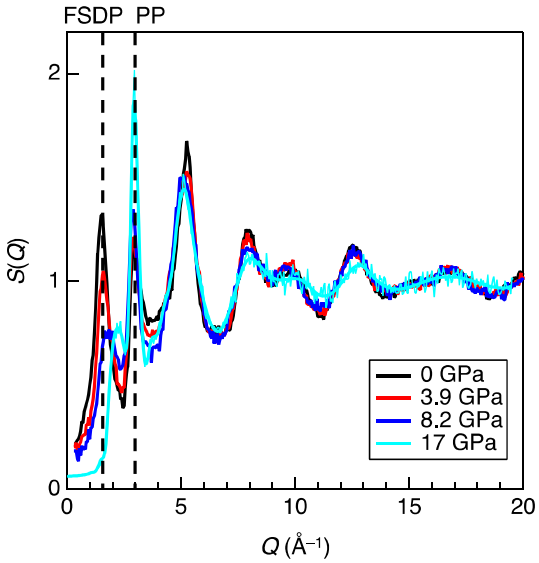


図 1　中性子回折から得られた高圧下におけるシリカガラスの構造因子 $S(Q)$

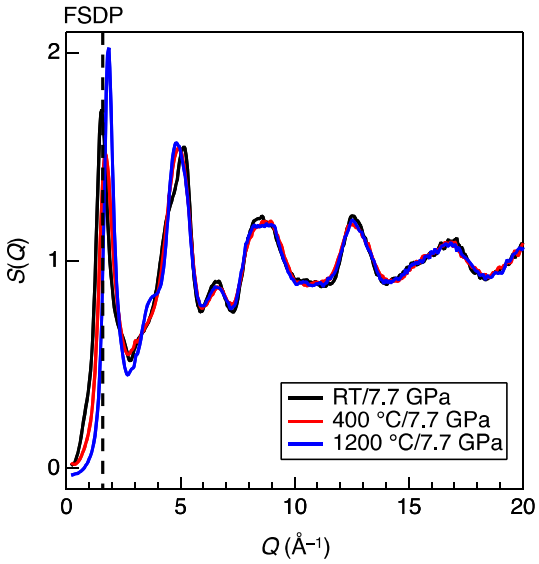


図 2　X 線回折から得られた高密度シリカガラスの構造因子 $S(Q)$

参考文献

1) A. Zeidler *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **113**, 135501 (2014).
2) Onodera *et al.*, *NPG Asia Mater.*, **12**, 85 (2020).

水素センシングと水素吸着・吸蔵の理論モデル

Hydrogen sensing and theoretical model for hydrogen absorption via adsorption

矢ヶ部太郎 [1]、今村岳 [2]、吉川元起 [3]、宮内直弥 [4]、北島正弘 [1]、板倉明子 [1]

[1] 物質材料研究機構先端材料解析研究拠点、[2] 物質材料研究機構国際ナノアーキテクトニクス研究拠点、[3] 物質材料研究機構機能性材料研究拠点、[4] 物質材料研究機構材料分析ステーション

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

水素は最も小さな元素であり、金属などの固体中に容易に入り込むことが可能です。水素の吸蔵現象は主にジーベルツ則（水素吸蔵量が水素分圧の平方根に比例）により評価されるが、理論値に合わない場合も多くみられます。その理由の一つは、ジーベルツ則が低濃度の場合に成り立つ近似式であるからです。ジーベルツ則は Fowler and Smithells [1]と Lacher [2]によって発表された水素の固体への溶解度理論の近似として導くことができます。

我々は非常に微小な応力測定が可能な膜型表面応力センサ（Membrane Surface Stress sensor, MSS）を用いて単体の Pd およびアモルファス Pd 合金の水素吸蔵過程を調べました。その際、水素濃度に対するモルファス Pd 合金への水素吸蔵量の関係（Fig. 1）、そして水素濃度に対する単体 Pd の吸蔵速度について調べると、ジーベルツ則に従わず、むしろ表面吸着現象によく現れるラングミュア則（分圧の平方根の双曲線型関数）となることを見出しました。この吸着を経た吸蔵過程について反応速度論を用いた理論モデル(2sRK モデル:2-step reaction kinetics model)で評価すると、その理論によりこれらの関係が統一的に説明できることがわかりました。また、この理論は①ジーベルツ則および溶解度理論と同じ結果を含むこと、②吸着反応が吸蔵反応に対して早い場合は吸蔵速度がラングミュア則に従うことを理論的に説明することが可能です[3,4]。溶解度理論では吸蔵量について議論できますが、吸蔵速度について議論することはできませんでした。

今回得られた理論的取り扱いは、表面の効果の大きい微粒子や非常に薄い膜において特に有用だと考えられます。近年、二酸化炭素排出などの環境問題の深刻化とともに水素研究への期待は高まってきています。この理論はナノテクノロジーを用いた水素研究などに役立つものと考えています。

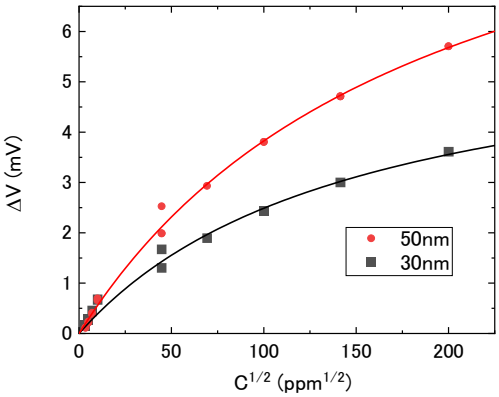


図 1　PdCuSi への水素吸蔵量(ΔV)と水素分圧の平方根の関係

参考文献

[1] Fowler, R. H. & Smithells, C. J. A, Proc. R. Soc. Lond. Ser. A Math. Phys. Sci. 160, 37 (1937).

[2] Lacher, J. R., Proc. R. Soc. Lond. Ser. A Math. Phys. Sci. 161, 525 (1937).

[3] Yakabe, T., Imamura, G., Yoshikawa, G., Kitajima, M., Itakura, A. N., J. Phys. Commun. 4, 025005 (2020).

[4] Yakabe T., Imamura G., Yoshikawa G., Miyauchi N., Kitajima M., Itakura A.N., Sci. Rep. 11, 18836(2021).

パーシステントホモロジーによる短距離構造秩序の特徴量抽出：非結晶状態の体系化の試み

Feature Extraction of Short-Range Order by Persistent Homology:
A Trial to Systematize the Amorphous States

上杉文彦、石井真史
国立研究開発法人物質・材料研究機構
ISHII.Masashi@nims.go.jp

１．はじめに

物質・材料研究機構では材料データベース MatNavi を構築・運用しており、多くのユーザーを抱えている。AtomWork や PoLyInfo のようなデータベースでは結晶構造や繰り返し単位など、対称性の高い原子構造を ID 化し材料管理をしている。一方で材料全般を見渡した時に非結晶状態の活用例は多くその体系化が望まれる。本研究では非結晶状態の体系化を目指し、パーシステントホモロジー（PH）[1]を使って、TEM 像からの短距離秩序情報の抽出を試みる。X 線回折から結晶状態の特徴量が引き出せるように、電子顕微鏡像から非結晶状態の特徴量導出を狙う。

PH では、空間に散らばる起点を仮想的に徐々に大きくしていくこと（フィルトレーション）で、その領域同士が接触して繋がり、一つの「環」ができる時を発生時刻（birth time）とする。そしてさらに領域を大きくしていくと「環」は塞がり消滅するが、その時刻を消滅時刻（death time）とする。こうして得られた発生時刻、消滅時刻を二次元図にしたものをパーシステントダイアグラム（PD）とよぶが、明らかに、そこには幾何学的特徴が織り込まれることが期待される。

２．実験と結果

本研究では PD 化した様々なデフォーカス（-10～10 nm）の TEM シミュレーション像を混合して機械学習することで干渉など電子線由来の要素を排除し、短距離秩序に固有の特徴量を精度よく引出す。更にこの学習モデルを使ってアモルファスの識別を行う。このアイディアは、TEM 像、すなわち三次元原子分布の二次元写像にも短距離秩序の特徴量が残っていることが前提となっており、最終的な識別精度は帰納的に前提の正しさを示すことになる。

初期状態の結晶（GaN）を、古典分子動力学ソフト LAMMPS を用いて 6,000K に加熱することで「液体」を作成し、そこから室温で構造緩和することで「アモルファス状態」を作成した。これらをマルチスライスシミュレーションソフト elbis により TEM 像に変換し、PD を描くことで幾何学的特徴量を強調した上で、サポートベクトルマシーンなどを使った機械学習により両者の違いをモデル化した。この学習モデルによる、「液体」と「アモルファス状態」の識別率は 80%を越え、デフォーカスを通常の技術で得られる範囲（-2.5～2.5 nm）に限ると、85%以上となった。このことは TEM 像（二次元写像）から特徴量が抽出できたことを意味している。各状態の特徴量分布を図 1 に示す。赤い色が「液体」、青い色が「アモルファス状態」の特徴量分布を表す。対角線に近い成分は、ランダムな状態を反映しており、液体の特徴と一致する。

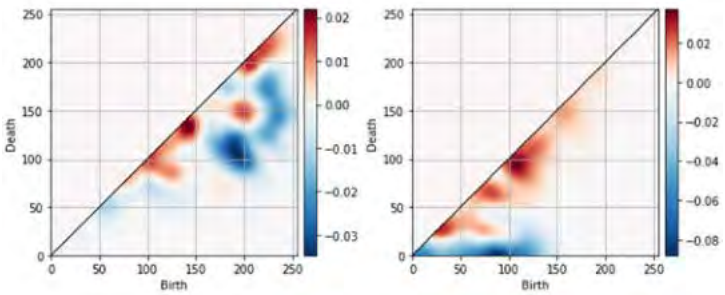


図 1 GaN の 0 次（左）、1 次（右）の PD からの特徴量抽出

[1] 平岡 裕章: タンパク質構造とトポロジー、(2013 年)

KPFM による定量電位ナノ計測手法に関する国際共同研究

International collaborative research for nanoscale quantitative measurement of contact potential difference by KPFM

大西桂子 [1]、北原昌代 [1]、藤田大介 [1]
[1] 物質・材料研究機構
ONISHI.Keiko@nims.go.jp

１．はじめに

ケルビンプローブ力顕微鏡(KPFM)は、走査型プローブ顕微鏡（SPM）の一種で、探針と試料表面の接触電位差（CPD）をナノメートルの分解能で直接測定することができる [1)]。探針先端の仕事関数が既知であれば、CPD 測定により試料の表面電位を定量的に評価可能である。本国際共同研究の目的は、適切な標準物質を見いだして KPFM による試料表面の定量的なナノスケール電位測定の実用的なプロトコルを確立し、標準化することである。

２．手順

新材料及び標準に関するベルサイユプロジェクト（VAMAS）の TWA2（表面化学分析）の国際共同研究スキームを利用して、KPFM による CPD の定量と空間分解能評価に関する 2 種類の国際ラウンドロビンテスト(RRT)を行った。とりまとめは NIMS が行った。CPD の定量に関する RRT では、測定の手順書と、標準試料として Au(111)/mica と高配向性熱分解グラファイト(HOPG)、使用する探針 5 本を参加者に配布した。各参加者は手順書に従って 2 つの標準試料の交互 CPD 測定やバイアス印加時の CPD 測定を行い、決められた報告様式に従って報告した。CPD 像の空間分解能の評価に関する RRT では、測定の手順書、標準試料として ACS Material 社製の Si(100)ウェハ上の SiO_2 薄膜（膜厚 90nm）上に機械的剥離法で作製したグラフェン、使用する探針 3 本を参加者に配布した。各参加者は、手順書に従って、グラフェンの層数が異なる部分の境界（boundary）を含む領域での CPD 像測定を行い、手順に従って空間分解能（lateral resolution）を計測し、決められた報告様式に従って報告した。

３．結果

国内及び韓国、中国、英国から 8 機関の参加があった。定量表面電位計測のための標準物質としては HOPG が適しており、探針先端の仕事関数を評価できること、それにより実試料表面電位を定量測定できることが明らかになった。ナノスケール空間分解能定量評価の標準物質としては SiO_2/Si ウェハ上のグラフェンが適していることが分かった。

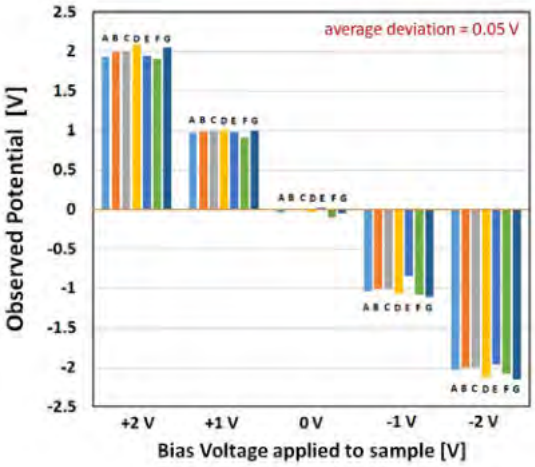


図　試料バイアス電圧を 1V 間隔で+2.0V から-2.0V まで変化させたときの Au(111)/mica の CPD

４．今後の展開

本国際共同研究で得られた結果に基づき、SPM の標準化を担当する ISO/TC 201/SC 9 に KPFM によるナノスケール表面電位定量測定のガイドラインの新規作業項目を提案した。日本が中心となり、国際規格の成立に向けて審議する。

参考文献

1) T. Noda, N. Ishida, T. Mano, D. Fujita, *Applied Physics Letters*, **116**, 163501 (2020).

量子状態選別原子・分子ビームによる表面反応・吸着分子スピン計測

Surface reaction and spin polarization analysis by quantum state selected atomic/molecular beams

倉橋光紀 [1)]

[1)]物質・材料研究機構　固体 NMR グループ

*kurahashi.mitsunori@nims.go.jp

スピン、回転状態などの内部量子状態を選別した原子・分子ビームは、気体―固体界面で起きる反応過程や最表面電子スピン状態の計測を可能にする。磁場選別法によるスピン・回転状態選別 O_2、H_2 ビームの開発・応用、スピン偏極原子による表面スピン研究を並行して進めているが、本ポスターでは本年度実施した配向 O_2 分子ビームのステップでの反応解析への応用と、吸着分子/磁性酸化物界面ハーフメタル的界面状態の観測について紹介する。

1. 曲面研磨 Pt(111)を用いた Pt ステップでの配向依存 O_2 吸着過程の観測

白金表面への O_2 吸着は燃料電池触媒など応用上重要な反応の素過程であり、ステップは実触媒として使用されるナノ粒子触媒活性点として重要であるため、その吸着・反応特性に関心が持たれ続けている。ステップの反応特性は、高指数面と平坦面に対する測定結果の比較を基に議論される場合が多いが、比較する二つの試料の表面清浄度、測定条件などの差異や、高指数面におけるテラスとステップの割合に関する仮定の影響を受ける。この問題を解消する方法論として、ステップ密度に面内分布のある曲面研磨結晶と微細プローブを組み合わせて、電子状態や反応特性の測定位置依存性からステップ密度依存性を抽出するアプローチに近年注目が集まっている。我々は最近、Pt 高指数面と(111)平坦面での配向制御 O_2 吸着実験を行い、O_2 軸がステップ列に平行/垂直の場合に吸着特性が異なる点などを示したが、実験誤差が大きく定量解析や触媒酸化反応特性の議論は困難であった。今回、曲面研磨 Pt(111)結晶と配向 O_2 分子ビームを用い、ステップでの配向依存 O_2 吸着特性を計測したので紹介する。

2. 水素終端 Fe_3O_4(100)上の吸着ピリジン分子に観測したハーフメタル的界面状態

Fe_3O_4 のハーフメタル性はスピントロニクス分野で長年注目を集め続けている。デバイス応用を考える際、薄膜表面・界面におけるフェルミ面スピン偏極度(P_{EF})が問題になるが、(i)Fe_3O_4 最表面 P_{EF} は結晶内部に比べて大変低いこと、(ii)(100)表面の P_{EF} は水素終端により大幅に回復し、理論計算は-100%の値を予測する。H/Fe_3O_4(100)表面のハーフメタル的伝導電子を、吸着分子のπ共役系に注入できれば、有機スピントロニクス応用の観点で有意義と予想される。これを目指した実験研究も過去に実施されているが、酸化物最表面 E_F 近傍の状態密度は低く、界面状態とそのスピン偏極の計測が困難である問題が有った。LSMO 等の酸化物ハーフメタル表面と吸着有機分子間に界面状態が生じることは過去の有機スピンバルブ系の研究で指摘されているが、ハーフメタル的界面状態を実際に観測した事例は過去に無い。

今回、スピン偏極準安定脱励起分光(SPMDS)を用い、ピリジン(C_5H_5N)/H/Fe_3O_4(100)に高スピン偏極界面状態を検出し、DFT 計算は-100%の偏極度を予測した。最表面 Fe^{2+}イオンにピリジン N 端が分子軸を垂直にして配位することにより、Fe^{2+}に偏在する高スピン偏極伝導電子/分子 LUMO 間に混成を生じ、ハーフメタリックな界面状態を形成したものと理解できる[1]。

参考文献

1) M. Kurahashi, X. Sun, J. Phys. Chem. Lett 12, 8489 (2021).

オペランド水素顕微鏡の画像解析による水素拡散挙動の研究

Hydrogen diffusion behavior by image analysis of time depending operando hydrogen microscope

板倉明子[1]，宮内直弥[2]，矢ヶ部太郎[1]，村瀬義治[3]，青柳里香[4]
[1] 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，
[2] 物質・材料研究機構材料分析ステーション 表面・微小領域分析グループ，
[3] 物質・材料研究機構構造材料研究拠点 腐食特性グループ，
[4] 成蹊大学 理工学部 物質生命理工学科
itakura.akiko@nims.go.jp

１．はじめに

水素脆化は，材料中に環境から侵入した水素が破壊を引き起こす現象である。影響因子としては金属組織，強度や塑性ひずみ，水素トラップ種やその密度，変態挙動を含む材料因子，水素因子および応力因子に大別することが出来，それぞれの因子は複雑に相互作用を及ぼしあっている。オペランド水素顕微鏡は，電子遷移誘起脱離(ESD)により，薄板材料の背面から表面に透過してくる水素を，時間応答性と共に可視化する装置である。金属組織の構造と，水素透過の関係を計測し，拡散のモデルを作って解釈したので報告する。

２．実験と結果

真空容器材として使われるステンレス(SUS304 鋼)を圧延して加工変態を導入し，母材のオーステナイト構造とマルテンサイト構造の共存する試料を用いた。試料背面に 0.1MPa の重水素を供給し，試料を介して計測室に湧き出す水素を画像化した。SEM の電子線エネルギーは 1 KeV，試料温度は 473K（200℃），測定領域は複数の結晶相を含むおよそ 300μm×500μm とし，一枚の水素画像は 400 秒（インターバル 50 秒）で撮影し，65 時間で 520 枚の水素画像を取得した。同位置の電子線後方散乱回折(Electron Back Scattered Diffraction, EBSD)の計測から，オーステナイト構造割合の高い領域では，水素透過の積算量が大きく，マルテンサイト構造割合の高い領域では水素の拡散速度は速いものの積算透過量は小さかった。水素脱離量の時間応答性を，Fick の拡散式でフィッティングし，オーステナイト構造起因であると考えられる Component1 と，マルテンサイト構造起因であると考えられる Component2 の二成分を抽出した（図 1(a)）[1]。

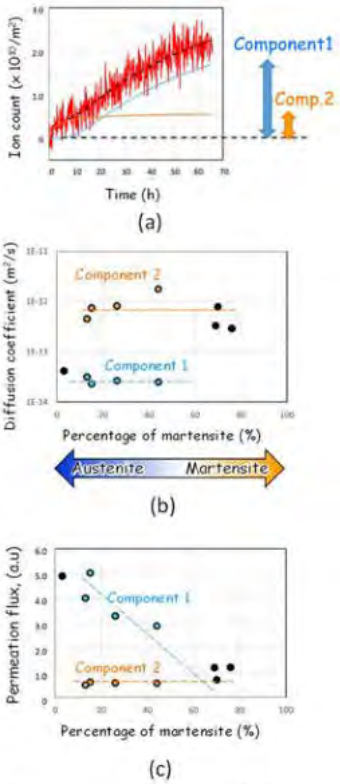


図 1 (a) 特定領域内の水素脱離量の時間変化と、拡散式によるフェィッティング。領域の構造割合(マルテンサイト比率)によって単一成分が出る場合と，複数成分が出る場合がある。(b)構造割合と局所拡散係数。(c) 構造割合と局所透過フラックス。

３．解析

拡散係数と透過フラックスを構造割合で整理し(図 1(b)(c))，構造の分布および，界面の数で説明した。拡散係数の成分に関しては，マルテンサイト構造が直線状に存在したことから説明可能で，また透過フラックスに関しては，構造割合のみではなく，オーステナイトとマルテンサイトの水素の溶解度を基準に，界面の透過確率を設定することで，シミュレーション結果と実測値が一致した[2]。

参考文献

1) N. Miyauchi, et al., Applied Surface Science 527, 146710 (2020)
2) A. N. Itakura, et al., Scientific Reports 11, 8553 (2021)

Atomic-scale characterization of highly doped Si impurities in GaAs using scanning tunneling microscopy

Nobuyuki Ishida[1], Takaaki Mano[1], and Takeshi Noda[1]
[1] National Institute for Materials Science, Sengen 1-2-1, Tsukuba, Ibaraki 305-0047, Japan
e-mail: ishida.nobuyuki@nims.go.jp

Impurity doping is an essential technique for controlling the optoelectronic properties of semiconductors. Si is one of the most important elements used for the n-type doping of GaAs. The active carrier concentration of Si-doped GaAs is known to saturate at approximately 5 x 10^{18} cm^{-3} [1]. One technological issue caused by limited carrier concentration is difficulty in forming ohmic contacts. However, because this issue can be overcome by using alloying techniques, studies to elucidate the saturation mechanism have not been actively performed in recent years. In the meantime, the demand for ohmic contacts at metal-n-GaAs interfaces formed only by controlled doping conditions without the use of alloying techniques has been increasing with the growing interest in new plasmonic devices. Recently, Mano *et al.* found that to achieve practically low contact resistance on the n-GaAs film, more precise control of the doping conditions than before was required [2]. Their findings highlight the fact that the detailed behaviors of Si impurities, especially in highly doped regions, are still not fully understood and a microscopic understanding of these behaviors is important to take full advantage of the properties of Si-doped GaAs for device applications.

In this work, we used scanning tunneling microscopy (STM) to study the characteristics of Si impurities heavily doped into epitaxially grown GaAs. Numerous Si-related features were observed at the GaAs(110) surface, as shown in Fig. 1. The extent of the broadening and symmetry of these features differed from each other, which provided a clear way to experimentally identify the Si species. The direct counting of the number of donors and acceptors in an extensive collection of STM images clarified that the saturation of the carrier concentration was mainly caused by the formation of Si complex structures, while autocompensation by the formation of Si acceptors played an insignificant role in epitaxially grown GaAs films. In addition, we found through a systematic characterization of the distribution of the Si species that film growth at a relatively low temperature allowed the formation of thermodynamically unstable Si donors, which were easily converted to other Si species by post-annealing at slightly higher temperatures than the growth temperature. The formation of unstable Si donors resulted in a substantial increase in the local donor concentration (reaching approximately 9 x 10^{18} cm^{-3}) in some regions of the film [3].

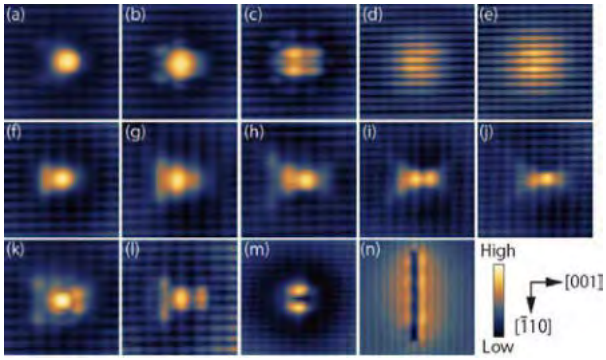


Fig. 1: STM images of Si species observed at GaAs(110) surface.

References

[1] Y. G. Chai, R. Chow, and C. E. C. Wood, Appl. Phys. Lett. 39, 800 (1981).
[2] T. Mano, H. T. Miyazaki, T. Kasaya, T. Noda, and Y. Sakuma, ACS Omega 4, 7300 (2019).
[3] N. Ishida, T. Mano, and T. Noda, Appl. Surf. Sci. (2022) (accepted).

ハイブリッド鉛ハライドペロブスカイトの超高速振動ダイナミクス

Ultrafast Vibrational Dynamics of Hybrid Lead Halide Perovskite

石岡邦江
物質・材料研究機構　エネルギー・環境材料研究拠点
ISHIOKA.Kunie@nims.go.jp

次世代の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 1a)。先行理論研究により、無機・有機いずれの要素も室温で動的無秩序をもつと予言され、これが結晶構造安定性やキャリア輸送を左右する可能性が指摘されてきた。本研究では Methylammonium lead iodide（$MAPbI_3$）薄膜の振動ダイナミクスを、時間幅 12 フェムト秒、中心エネルギー1.5 eV の光パルスを用いてバンド端励起の条件で調べた[1]。時間分解カー効果信号には、有機カチオンの捻り（MA^+ twisting）および秤動（MA^+ libration）にそれぞれ起因する振動数 4 および 8 THz の周期的変調が、1.2 THz の無機 PbI 格子の変角（bending）に加えて観測された（図 1b)。いずれの振動数も、一般的なレーザー照射による加熱の影響とは逆に、励起光強度の増強とともに高波数シフトを示した（図 1c)。このことは、ゾーン中心の光学フォノンモードの振動ポテンシャルが、無機格子、有機カチオンともに強い非調和性を有することを示している。

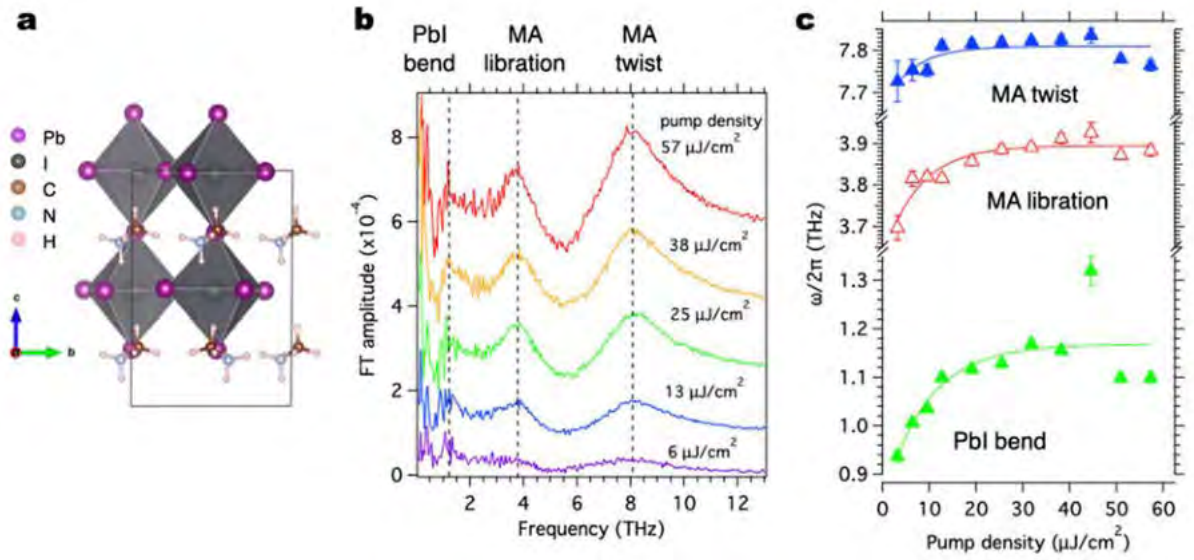


図 1 (a) $MAPbI_3$ の結晶構造。(b) 異なる強度で光励起した $MAPbI_3$ 薄膜の時間分解光カー効果信号の振動部分のフーリエ変換スペクトル。点線は無機偏角（PbI bending）、有機カチオンの秤動（MA^+ libration）および捻り（MA^+ twisting）振動ピークのおよその位置を表す。(c) 時間領域信号をフィッティングすることにより得られた、振動数の励起光強度依存性。

参考文献

[1] K. Ishioka *et al*., Phys. Rev. Mater. **5**, 105402 (2021).

3D nano-ESCA による光触媒微粒子の電子状態解析

Electronic state analysis of photocatalytic micro-particles using scanning photoelectron microscopy

東京理科大 [1]，東大 [2]，信州大 [3]，JST さきがけ [4]，物材機構 [5]
○(B)大石健太 [1]，張文雄 [2]，久富隆史 [3,4]，堂免一成 [2,3]，小嗣真人 [1]，永村直佳 [1,4,5]
Tokyo Univ. of Science [1], The Univ. of Tokyo [2], Shinshu Univ. [3], JST PRESTO [4], NIMS [5]
○Kenta Oishi[1], Zhang Wenxiong[2], Takashi Hisatomi[3,4], Kazunari Domen[2,3], Masato Kotsugi[1], Naoka Nagamura[1,4,5]
E-mail: 8218015@ed.tus.ac.jp

近年、枯渇も懸念される化石燃料使用による地球温暖化や自然災害が大きな問題となっており、再生可能でクリーンなエネルギーの導入が急務である。そこで太陽光エネルギーで水素製造が可能な水分解半導体光触媒材料への期待が高まっている。金属酸化物や酸窒化物を中心に様々な物質が提案され、ドープ量変調や新規合成法による水素発生量向上が報告されている[1-3]。高性能光触媒材料の設計指針構築には、水素生成効率と電子状態の関係性を理解することが不可欠である。しかし、従来の実験室分光分析手法では、物性に粒子依存性のある微結晶やデバイス構造内の機能粒子の情報を選択的に取得することは難しい。そこで、我々は放射光軟 X 線走査型電子顕微分光装置である”3D nano-ESCA”を用いて、水分解半導体光触媒デバイス構造内の単粒子分光分析を行い、電子状態が水素生成反応活性に与える影響を検討した。

実験では、RbCl フラックス存在下で調製した $BaTaO_2N$(RbCl-BTON)、窒素雰囲気化で加熱した $BaTaO_2N$(N_2-BTON)、ノンドープ $SrTiO_3$(i-STO)、Al ドープ $SrTiO_3$(Al-STO)の 4 種類の粉末試料を使用した。これらの試料を Au 薄膜基板上に固定化し、3D-nanoESCA 装置を用いて、試料の内殻準位、価電子バンドの光電子スペクトルを観測した。放射光実験は SPring-8 の BL07LSU で行い、条件は入射光 1200 eV、エネルギー分解能～100 meV、面内空間分解能～200 nm で測定した。

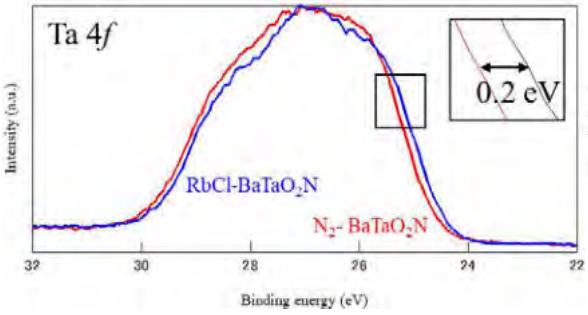


Fig.1 XPS spectra of Ta *4f*

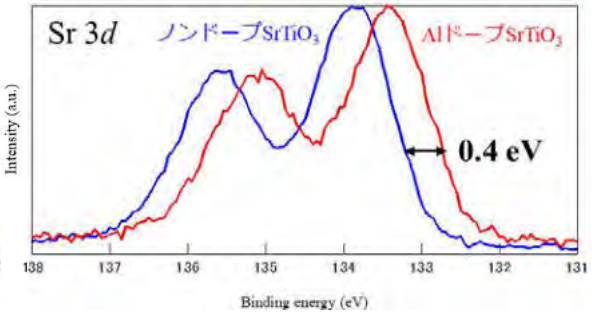


Fig.2 XPS spectra of Sr *3d*

Fig.1、Fig.2 に Ta *4f*、Sr *3d* の内殻光電子スペクトルをそれぞれ示す。Fig.1 より RbCl-BTON の Ta *4f* スペクトルは N_2-BTON の Ta *4f* スペクトルよりも低 Binding Energy にシフトしていた。また、Fig.2 より Al-STO の Sr *3d* スペクトルは i-STO の Sr *3d* スペクトルよりも低 Binding Energy にシフトしていた。BTON も STO も酸素欠損ができやすく n 型半導体特性を示すが、実験結果から、RbCl-BTON と Al-STO ではフェルミ準位がシフトして n 型性が低下していると示唆される。実際に RbCl-BTON、N_2-BTON の方がそれぞれ N_2- BTON、i-STO よりも活性が向上すると報告されている[1-3]。このことから、n 型性低下という電子状態変化が水素生成反応活性の向上に関係していることが明らかになった。講演では、測定システムの詳細や、観測された n 型性低下が具体的に触媒反応のどの段階に作用しているのかについて議論する。

[1] Z. Wang *et al.*, *Nature Comm.*, **12**,1005 (2021)
[2] S. Jadhav *et al.*, *J. Mater. Chem.A*,8,1127 (2020)
[3] T. Takata *et al.*, *Nature*, **581**, 411 (2020).

2000 本の XPS スペクトル群を使った自動ピーク分離法の比較検討

A Comparative Study of Automatic Peak Separation Methods Using a Group of 2000 XPS Spectra

原田善之、篠塚寛志、登坂弘明、吉川英樹、田沼繁夫
NIMS　Material Data Platform Center
HARADA.Yoshitomo@nims.go.jp

手動における XPS によるスペクトルのピーク分離においては、測定データのバックグラウンドの端点の設定、各分離ピークの位置や半値幅など、ピークパラメータの初期値を手動で指定する必要がある。これにより、解が解析者によりバラツキを生じてしまうことが知られている。

また XPS や AES などの表面分析装置においては Depth profile など、連続して多数のスペクトを測定し、その変化を追いかけることが行われてきた。このような測定の場合、結果によってはデータ数が非常に多くなる。そこで、多点データからサンプリングし、サンプリングデータについて解析し、その結果を追うことが行われてきた。しかしながら、解析者依存性が重なるため、解析者、解析時間によっては異なる結論が得られてしまう可能性を排除できない。そこで本研究では、あるパラメータを変化させながら XPS 計測を行ったデータ群（データセット）に対しピーク分離を行う方法の自動化、解析者依存性の排除を検討したのでこれを報告する。

用いたデータは、GaN 各表面の初期酸化過程スペクトル群（約 2000 本のスペクトルデータからなる）[3] である。このデータ群に対し、材料データプラットフォームセンター（DPFC）においてサービスインしている、一連の測定データからデータセットを構築する Research Data Express（RDE）を用い [1]データセットを構築し構造化した。この構造化された全スペクトルに対して解析を行うことで、GaN 各表面の酸化傾向について、詳細な情報を得ることを目的としている。

まずこのデータセットは、各面方位、酸化ガスなどラベリングされ、各データが格納されている。解析では、各面方位、酸化ガスの組み合わせについて、DPFC で開発された XPS 自動ピーク分離手法 BIC 自動ピーク分離法（以降 BIC 法）[2]、参照スペクトル型解析法 [4]を適応した。

図 1 は参照スペクトル型解析手法を用いた、+c GaN の酸素照射時の解析結果である。時間により主要コンポーネントが入れ替わる様子が確認できる。本講演では、コンポーネントの化学結合をアサインし、酸化傾向について議論する。また他の面についても同様の解析を行うことで、面方位における違いについても議論する。

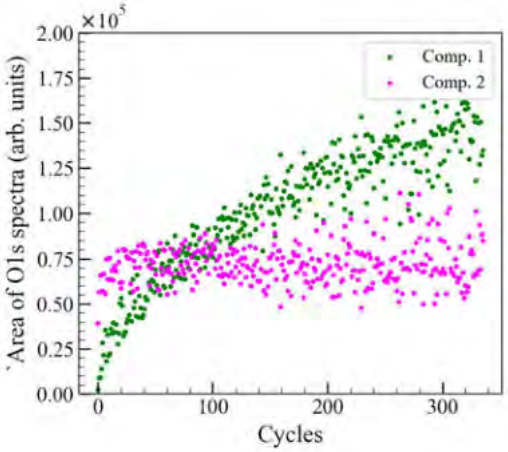


図 1　+c GaN 表面 O1s ピーク分離結果

参考文献

1) https://dpfc-dcs.nims.go.jp/Login.html　（最終アクセス　2021/01/11）
2) H. Shinotsuka, et al., J. Elec.Spec. Vol239, (2020) 146903.
3) M. Sumiya et al., J. Phys. Chem. C 124 [46] (2020)25282.
4) R. Murakami, et al., J. Elec. Spec. 245. (2020) 147003.

白金単結晶電極表面における硫黄種の酸化脱離挙動

Oxidative desorption behavior of sulfur on Pt single crystal electrodes

諸岡 哲朗[1]・Ruttala Devivaraprasad[1]・Elumalai Ganesan[1]・近藤 敏啓[2]・増田 卓也[1]
[1] 物質・材料研究機構、[2] お茶の水女子大学
MOROOKA.Tetsuro@nims.go.jp

燃料電池において、大気・燃料中に含まれる硫黄種が電極触媒である白金ナノ粒子に吸着すると、反応活性サイトが占有されることにより出力が大幅に低下する。こうした被毒を予防・回復するためには、ナノ粒子を構成する各面方位での硫黄種の吸着脱離挙動の解明が重要である。本研究では、白金単結晶(111)、(100)、(110)表面に硫黄種を吸着させ、吸着構造と被毒効果の相関を明らかにする目的で電気化学測定・表面分析を行った。

図 1 は硫黄が吸着した Pt(111)電極の 0.1 M $HClO_4$ 水溶液中における電流―電位曲線である。参照として示した清浄な Pt(111)電極では水素(-0.20～+0.15 V)および水酸化物イオン(+0.35～+0.65 V)の吸着脱離波が観察されるが、硫黄が吸着するとこうした電気化学挙動が阻害され、-0.2 ~0.7 V の電位サイクルではほとんど電流は観察されなかった。正電位限界を+0.8 V にすると硫黄種の酸化に由来する電流が観察され、サイクルを繰り返すごとにこの酸化電流は小さくなり水素の吸着脱離波（-0.20 V～+0.10 V）が次第に大きくなった。したがって、+0.8 V から立ち上がる酸化電流は、吸着した硫黄種の酸化脱離過程に対応すると考えられる。正電位限界がより正電位になるほど酸化電流が大きく現れ、より少ないサイクル数で水素の吸着脱離波が回復した。このとき、(110)サブステップへの水素の吸着脱離波が-0.15 V 付近に現れたため、硫黄の酸化脱離あるいは同時に進行する白金表面の酸化還元サイクルによって表面原子配列が変化したことが示唆される。

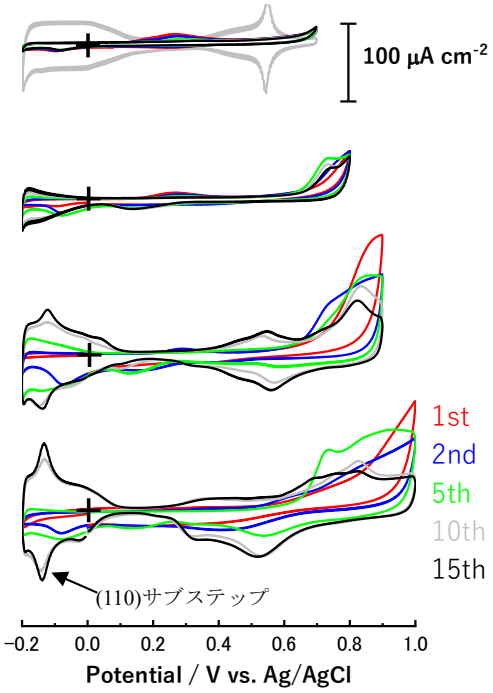


図 1　硫黄が吸着した Pt(111)電極の 0.1 M $HClO_4$ 水溶液中の電流―電位曲線（灰色:清浄な Pt(111)電極の電流―電位曲線）

Pt(100)電極および Pt(110)電極においても同様の計測を行い、電位サイクルにおける正電位限界に対して水素の吸着脱離波の回復度合いをプロットした結果、Pt(111)および Pt(110)電極より Pt(100)電極の方がより正電位側で硫黄が酸化脱離するということが見出された（図 2）。こうした硫黄の酸化脱離の起こりやすさの面方位依存性について表面 X 線散乱法により決定した硫黄の吸着構造の違いに基づいて議論した。

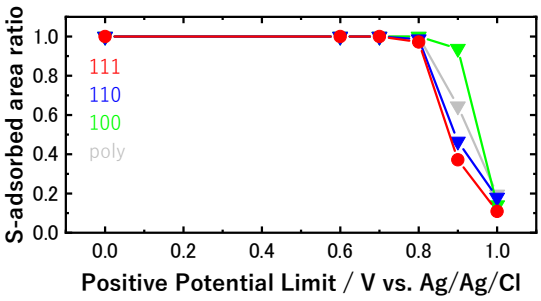


図 2　正電位限界に依存した Pt 電極における硫黄吸着面積の変化

XPS シミュレータを包含したベイズ推定による試料構造探索

Sample Structure Determination by Bayesian Estimation with XPS Simulator

篠塚寛志 [1]、Malinda Siriwardana[1]、永田賢二 [1]、吉川 英樹 [1]、庄野逸 [2]
[1] NIMS、[2] 電気通信大学
SHINOTSUKA.Hiroshi@nims.go.jp

内部構造を持つ試料の非破壊の断層解析のために，角度分解 X 線光電子分光法(ARXPS)がしばしば用いられる．この解析を定量的に実施するためには，光電子の弾性散乱効果を適切にモデリングすることが重要で，その一つの方策として SESSA[1)]などの XPS シミュレータの利用が挙げられる. 本研究では, ベイズ推定に基づく逆問題システムに SESSA シミュレータを組み込み, ARXPS データから未知試料構造を推定するための手法を開発した.

具体例として C_2O(10Å)/HfO_2(25Å)/SiON(16Å)/Si の 4 層構造の試料を真のモデルとして仮想実験を行い，Hf4f, Si2p, C1s, N1s, O1s 軌道からの光電子ピークの面積強度を 2 つの放出角度0°と54.7°で測定するという条件で光電子強度データを生成した．試料構造を $C_xO_yN_z$/$Hf_{x'}O_{y'}N_{z'}$/$Si_{x''}O_{y''}N_{z''}$/Si の 4 層構造であるとし，各層の組成と膜厚T_1, T_2, T_3を未知パラメータとして本手法を適用した．その結果, 真のモデルを含む試料構造の推定に成功した(Fig.1). 推定したパラメータのベイズ事後分布は広がりを持った形で得られる．化合物の組成のパラメータについては，表面に近い層では高い精度で推定できること(Fig.1(a))，深い層では Si と N の精度が高く，O の精度が低いことが分かる(Fig.1(c))．また，膜厚については表面に近い層で精度が高く，深い層で精度が低いことが分かる(Fig.1(d))．今回，酸素原子は表面から第 1, 2, 3 層に存在すると仮定しているが，第 1 層の酸素の成分量は高精度で同定できる一方，第 2，第 3 層と深くなるにつれて酸素の成分量のばらつきが大きくなる．これは O1s の強度の大部分が第 1 層に由来し，寄与の小さい第 2，第 3 層の酸素の成分量を同定しづらくなるためと考えられる．これは 2 つの放出角度だけでは深層の試料構造の完全な特定が難しいという従来の知見とも合致する. 以上のように, 本手法は ARXPS の測定結果から試料構造を逆推定するための有効な手法であることが確かめられた.

1) W.S.M. Werner, W. Smekal and C. J. Powell, Simulation of Electron Spectra for Surface Analysis (SESSA) - 2.2.0, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD (2021).

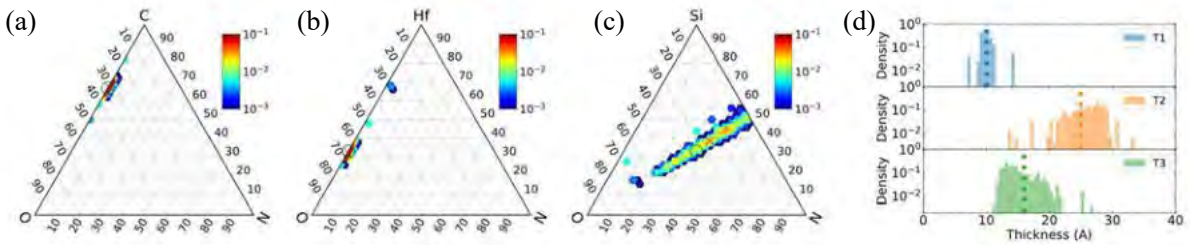


Figure 1. ベイズ推定の結果得られた試料構造パラメータの事後分布．(a), (b), (c)はそれぞれ第 1 層 $C_xO_yN_z$ 層の組成，第 2 層 $Hf_{x'}O_{y'}N_{z'}$層の組成，第 3 層 $Si_{x''}O_{y''}N_{z''}$層の組成で，事後分布を三角ダイアグラム上に表現した．図中の円は真値を示す．(d)は第 1, 2, 3 層の膜厚T_1, T_2, T_3の事後分布であり，点線は真値を示す.

アモルファス Si 太陽電池断面の弱励起条件における光起電力分布の光照射電気伝導プローブ AFM を用いた観察

Photovoltaic distribution on an amorphous silicon solar cell in weak excitation condition observed by conductive-probe atomic force microscopy

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

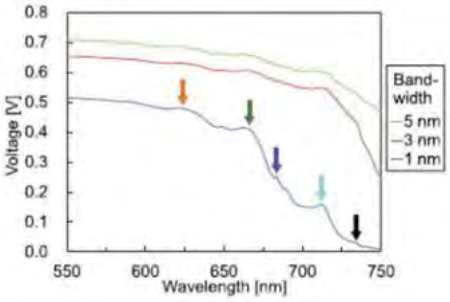
持続可能なエネルギー源として Si 系太陽電池は、現在も変換効率や耐久性を向上させるための研究開発が進められている。中でもアモルファス Si 太陽電池は、ガラス基板上に比較的低温で大面積を高速成膜することができるため、製造コストを低く抑えることが可能である。そのデバイス構造はガラス基板上に p 型側の電極となる透明導電膜(ITO)を成膜してから作製するが、ITO 層内部の欠陥や結晶粒界がアモルファス Si 層の成膜品質に影響を与える可能性がある。そこで本研究では、精密波長可変光源を有する光照射電気伝導プローブ AFM を用いて、アモルファス Si 太陽電池断面の光起電力分布を、他の研究グループの研究の方向性と逆に、十分弱い、かつ、精密に波長を制御した光を照射することで、弱励起条件での観察・研究を行った。

２．弱励起条件における光起電力分布の観察

図 1（左図）にアモルファス Si 太陽電池の、バンド端近傍における光起電力の励起波長スペクトルを示す。弱励起条件（Band-width: 1nm）において矢印で示した、長波長側から 734, 713, 684, 666, 624 nm の波長で励起した状態での断面試料の光起電力分布を、図 2（右図）の(b)-(f)に示す。この図から励起波長が短くなる（エネルギーが高くなる）に従って、光起電力の空間分布が局在化してゆくことがわかる。この原因として、ITO 中に電気的な欠陥（電気抵抗の高い部分）が隠れており、励起強度が上がるにつれて電荷が飽和し、電圧降下が無くなることで、欠陥の位置が明らかになるものと考えられる。そもそも ITO 等の酸化物半導体は内部に結晶粒界などを有した多結晶体であるため、物理的には妥当な結果である。これは光変換効率ではなく、電荷の収集効率や電気抵抗による抵抗熱損失の問題を反映しており、さらに、この観察手法は太陽電池のみならず、スマートフォンやタッチパネル等の透明導電膜全般に適用できる手法と考えられる。

参考文献

1) T. Mitsui, N. Ishikawa, and M. Takeguchi, Rev. Sci. Instrum., Vol. 92, art. 095103 (2021).



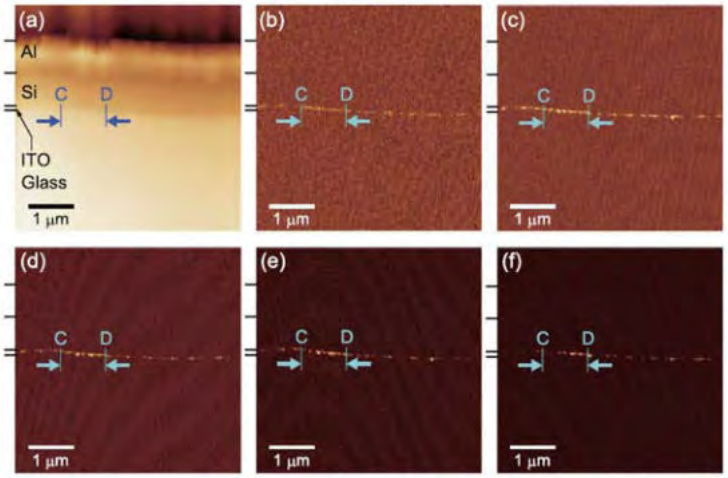


図 1：起電力の励起波長スペクトル
図 2：(a)AFM 像、(b)-(f)起電力分布像。 (b)734, (c)713, (d)684, (e)666, (f)624 nm.

CO_2 低排出製鉄を目指した窒化物の利用可能性の検討

”The study of nitride-application for low CO2 emission iron-making”

石川信博

[1] 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銑工程である。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り、当然排出削減を目的とした研究も多数行われているが、排出量実質ゼロの実現はまだ道半ばである。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が酸化鉄と反応して鉄を析出させることを見いだし、特に窒化物がバルクでも容易に鉄を生成させることが可能であることが判明したためそれらの進展状況について報告する。

２．実験方法

鉄鉱石の模擬試料としては鉄鉱石の主成分の一つで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。TEM 観察用には還元剤代わりに使用する物質をヘマタイト表面に蒸着してその断面を切り出して界面観察によって鉄の析出を捉えた。また類似の実験をバルクでも行い、その際はヘマタイトと還元剤用物質が接触する条件を確保して行った。

３．結果

図 1 は窒化ホウ素を蒸着したヘマタイトの断面試料を作って TEM 内で 750 度で保持し VTR からキャプチャーした物で経過時間は析出の始まる直前をゼロとしてある。析出は矢印で示したが、発生してから約 270 秒経過したところから成長速度が急に速まるとともに動き出し 360 秒後 BN 膜が折れ曲がり出したため観察を停止した。この析出粒子は冷却後の分析で鉄であることを確認した。なおバルクでも類似の実験を行っており、目視ではあるが、概ね 1150℃以上であれば、鉄が析出することを確認した。また他にも数種の窒化物で鉄の生成を確認するに至っている。

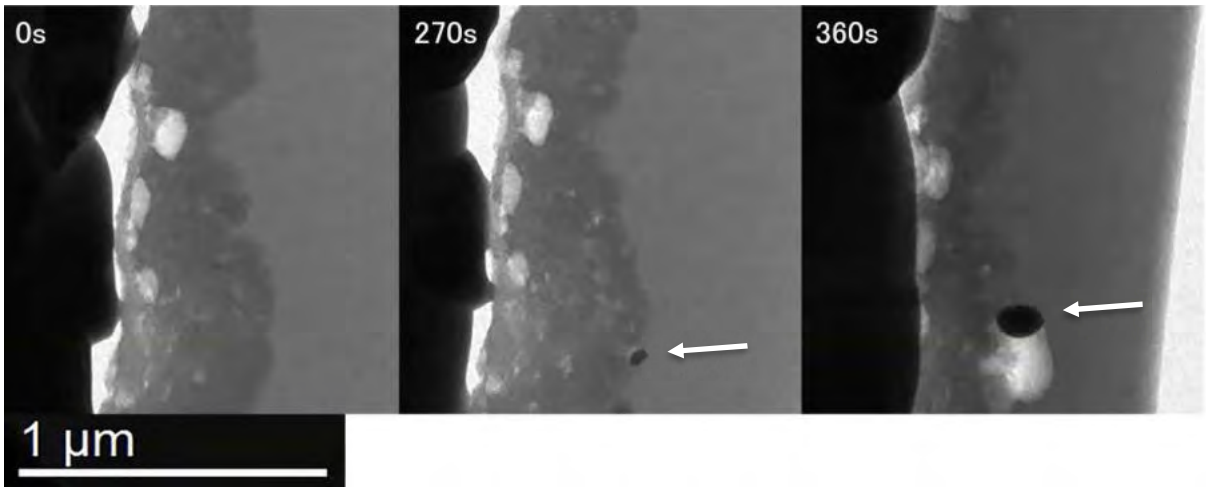


図 1 窒化ホウ素を蒸着したヘマタイトを TEM 内で 750 度に保持し鉄の析出を追跡した VTR からのキャプチャー写真、表示時間は析出開始直前を 0s、析出物は矢印で示した。

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 世紀財団の助成により行った。

Homology analysis of TEM images for structural classification of Pt/CeO_2 nanocomposites

Yu Wen[1,2], Hideki Abe[1,3,4], Akihiko Hirata[5], Ayako Hashimoto[1,2,4]
[1]National Institute for Materials Science, [2]University of Tsukuba, [3]Saitama University,
[4]Japan Science and Technology Agency, [5]Waseda University
WEN.Yu@nims.go.jp

1. Introduction

Homology is a method used in topological data analysis for studying the shape of data from an algebraic viewpoint. It concentrates on the quantitative topological features, that is, i-dimensional holes in spaces. The applications of homology analysis in materials science include quantitative structural evaluation and structural classification of materials. The types of data used for homology analysis are in a variety of forms, from optical micrograph images to simulated atomic models, but little analysis of experimental TEM/STEM images. We already applied Betti numbers, one of homology descriptors, to STEM images to quantitative describe Pt/CeO_2 structures [1-2]. In this study, STEM images of different Pt/CeO_2 structures were acquired for classification by another homology descriptor, i.e., persistence diagram (PD).

2. Experiment

Pt/CeO_2 nanocomposites were prepared by the annealing of Pt_5Ce alloy. Annealing temperature and syngas ratio were changed to generate different structures of Pt/CeO_2 nanocomposites. The structures were then characterized by HAADF-STEM imaging using JEM-2100F (JEOL, Japan). All the images were binarized for homology analysis. PD was used for structural description using the open-source software HomCloud [3]. The classification of various structures was conducted by the PD-based principal component analysis, one of the machine learning models.

3. Results

Figure 1 shows the binarized image of Pt/CeO_2 structure heated at 600 ºC with gas ratio $CO:O_2$ = 2:1 and the corresponding PD for 0-dimensional holes. 0-dimensional holes are the connected black phase (CeO_2) in Figure 1a. The birth and death for x and y-axis represent the appearance and disappearance time for connected black phase with the increasing value of Manhattan distance, respectively. The identification of Manhattan distance in the binary image follows that black CeO_2 pixels are negative values and white Pt pixels are positive. The location, number, and distribution of points in the PD enable us to get information about the shape and number of CeO_2 phases. As a result, PD-based principal component analysis successfully classified different structures of Pt/CeO_2 nanocomposites.

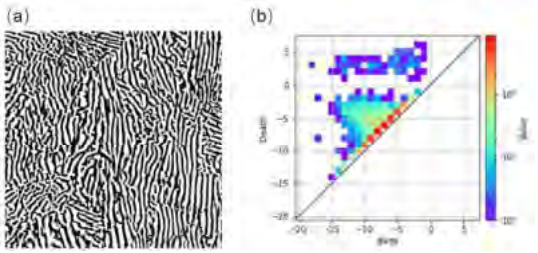


Figure 1. Binarized image of Pt/CeO_2 structure heated at heated at 600 ºC with gas ratio $CO:O_2$ = 2:1. (b) The computed PD of 0-dimensional holes from (a).

References

1) Y. Wen et al., Appl. Phys. Lett. 118, 054102 (2021).
2) Y. Wen et al., ACS Appl. Nano Mater. 4, 13602 (2021).
3) https://homcloud.dev/

不均一系４成分ウルツァイト構造窒化物：$ZnGeN_2$-GaN の NMR 構造解析

NMR Characterization of Disorderd Quaternary Wurtzitic Nitrides in the System $ZnGeN_2$-GaN

丹所正孝 [1]、末廣隆之 [2]、清水禎 [3]
[1] NIMS 固体 NMR グループ、[2] NIMS サイアロングループ、NIMS NMR ステーション
e-mail address：TANSHO.Masataka@nims.go.jp

１．Introduction

In our previous work, we reported, the formation of a solid-solution system between $ZnGeN_2$ and GaN, by synthesizing powder samples of $Zn_{1-x}Ge_{1-x}Ga_{2x}N_2$ (ZGGN), with the Ga concentration of x ranging from 0.10 to 0.50. We found from solid-state ^{71}Ga NMR experiments that the ordering of the cation sublattice observed for the end member $ZnGeN_2$ almost disappears even with the lowest Ga concentration of x = 0.10, and the structure transforms to a wurtzite disordered phase (P63mc) with x ≥ 0.33.

２．Experimental

The ^{71}Ga magic-angle spinning (MAS) NMR measurement was conducted at 18.8 T using a JEOL ECA 800 spectrometer equipped with a 3.2 mm house-made MAS probe spinning at ca. 20 kHz. The Larmor frequency was 244.12 MHz for ^{71}Ga. The spectra were acquired by 8200−12200 scans using the single-pulse sequence with a π/6 pulse of 1.1 μs and a relaxation delay of 20 s and were referenced to 0 ppm for a 1.0 M aqueous $Ga(NO_3)_3$ solution.

３．Results&Discussion

We examined the $(1-x)ZnGeN_2-2xGaN$ system with previously unexplored compositions of $x = 0.02$ and 0.05 to reveal the transitional structural and optical properties caused by the introduction of Ga. High-field solid-state NMR spectroscopy revealed that the narrowing of the band gap achieved in the current system results primarily from cation disorder (Fig. 1). [1)]

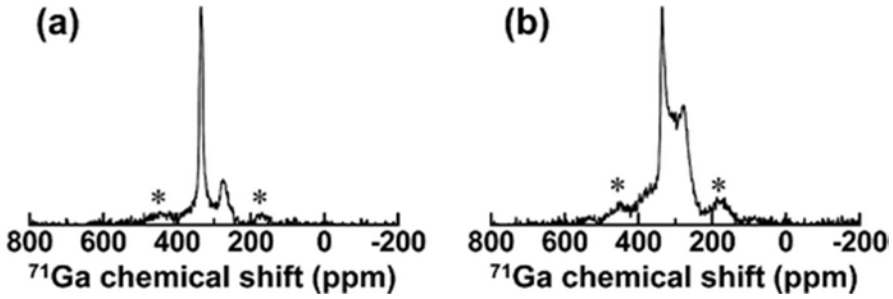


Figure 1. ^{71}Ga MAS NMR spectra of the ZGGN specimens: x = (a) 0.02 and (b) 0.05, acquired at 18.8 T. Spinning sidebands are indicated by asterisks.

参考文献

1) Suehiro, T; Tansho, M; Ishigaki, T; Shimizu, T, Quaternary Wurtzitic Nitrides (1-x)$ZnGeN_2$-2xGaN (x=0.02, 0.05): Disorder-Induced Band-Gap Narrowing and Potentiality as a Solar-Active Photocatalyst, Inorganic Chemistry, 60, 1542-1549 (2021).

強磁場発生技術の開発と計測応用

High magnetic fields: Generation and Measurement

松本真治、今中康貴、竹端寛治、高澤健
物質・材料研究機構
MATSUMOTO.Shinji@nims.go.jp

新規物質・新材料の研究においては、電気的、光学的、磁気的性質を明らかにすることが非常に重要であり、強磁場または極低温環境、およびそれら複合環境下での計測が、物質の特性を顕わにする上で不可欠な手段となっている。パルス磁場磁石を中心とし、超伝導磁石等の定常磁場磁石、パルス磁場磁石と定常磁場磁石との組み合わせ等、多様な磁場発生技術の研究・開発を行っている。また、磁性体の研究で必要となる磁化や磁歪・電子スピン共鳴・磁気熱量効果、また、機能性材料の研究で必要となる磁気抵抗・ホール効果・サイクロトロン共鳴・磁気分光等の強磁場環境下での各種物性計測技術についても磁場発生技術とともに開発を行っている。

現在行われている、磁性体の磁気熱量効果を利用した、磁気冷凍技術による水素液化装置の高効率化には、より有望な磁性材料の活用が求められている。水素液化装置用磁性材料評価には、5 T、0.5～1 Hz の高速繰り返し強磁場発生が必要となる。これを、Bitter 型パルス磁場磁石によって実現させることを目的として磁石開発を行っている。5 T を超える強磁場発生には、超伝導磁石またはパルス磁場磁石の利用が考えられる。超伝導磁石においても、5 T の定常磁場発生は容易であるが、励消磁時に発生する高電圧、冷媒の消費等のため、高速繰り返しには不向きである。超伝導磁石を備えた汎用的な PPMS 等では、5 T までの励消磁には数分かかり、0.5～1 Hz の磁場サイクルの実現は困難と考えられる。一方、パルス磁場磁石は、磁場発生時間は極めて短いが、繰り返し磁場の発生が可能である。Bitter 型コイルは、高強度・高電気伝導度の銅合金板から製作した Bitter 盤（図 1）を、絶縁シートと組み上げる。代表的な高強度・高電気伝導度銅合金材料の強度と電気伝導度および発生磁場の比較（Bitter 磁石を純銅で製作した場合の中心磁場を B_0 とし、材料のみを置き換えた場合、発生できる磁場の見積）を図 2 に示す。 大きな電磁力が内部に発生する Bitter 型コイルには、入手が容易ではない、高強度の Cu-Ag 系がおもに使用される。しかし、5 T を目標とする場合、強度は劣るが、電気伝導度が高く、材料の入手が比較的容易である Cu-Fe 系（KFC®等）などが利用できる。また、高速繰り返し強磁場発生を実現するためには、パルス磁場磁石励磁用電源の開発が必要となる。一般的にパルス磁場磁石に利用されている、コンデンサバンクによる高速繰り返し磁場発生を検討するとともに、蓄電池型電源についても検討を行っている。小容量蓄電池型電源による繰り返し磁場の発生例を図 3 に示す。

図 1 Bitter 盤

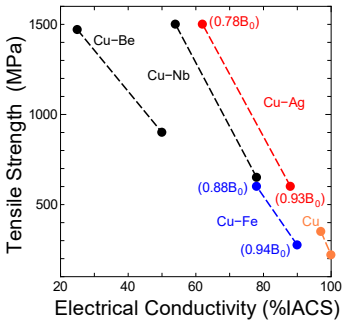


図 2 銅合金材料

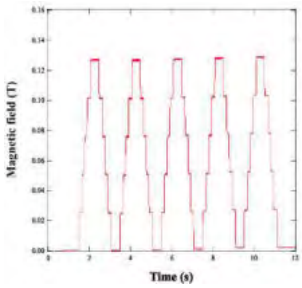


図 3 蓄電池型電源による繰り返しパルス磁場発生

Bi のサイクロトロン共鳴

Cyclotron resonance on 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

代表的な半金属であるビスマスは強い反磁性など特徴的な物理現象を示すため古くから盛んに研究が行われてきたが、近年はトポロジカル関連物質として再び注目を集めている。サイクロトロン共鳴測定は有効質量などの物性情報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り、ビスマスにおいても当初より数多くの研究がなされてきた[1-3]。特に、L 点電子ポケットのサイクロトロン共鳴に関して、ディラック電子に特徴的な磁場依存性などが観測されており、その振る舞いは Extended Dirac モデルで良く記述できることが知られている[1]。しかしながら、異方的な電子ポケットにおける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の振る舞いなどに関する研究が十分でなかった。

今回、我々は単結晶 Bi に関して 3 結晶軸方向に磁場を印加し B = 15 T までの強磁場中で反射型テラヘルツ分光測定を行った。下図に B // Binary におけるゼロ磁場で規格化された磁場中反射スペクトルを示す。磁場と共にエネルギーシフトする複数のブランチ(A, B, C, D)はランダウ準位間遷移に依るものである。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た。B // Bisectrix、および B // Trigonal においても同様に複数のランダウ準位間遷移が観測された。各ブランチの起源に関しては、光学遷移の選択則を考慮した上で Extended Dirac モデル[1] を用いたランダウ準位計算との比較することでほぼ全てブランチをそれぞれに対応するランダウ準位間遷移として同定することが出来、その磁場依存性は Extended Dirac モデルで良く記述できた。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。

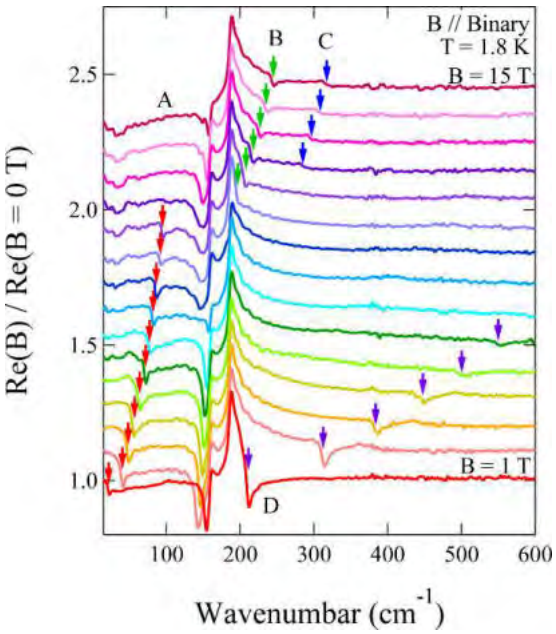


図 1　Bi の B // Binary におけるゼロ磁場で規格化された強磁場反射スペクトル。

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).

Laser-induced effects in lasing emissions

Rui SONG [1], Rodrigo SATO[1, 2], Yoshihiko TAKEDA[2]
[1]University of Tsukuba, [2] National Institute of Materials Science
S2020315@s.tsukuba.ac.jp

1. Abstract

Recently, *Sato et al* revealed that random lasing can be generate by a special arrangement of bubbles in a solution contains plasmonic nanoparticles [1]. With the help of plasmonic nanoparticles, the efficiency and number of laser-induced cavitation bubbles will be sharply increased [2]. However, no lasing emission has been observed in neat solution. In this research, we observed random lasing emissions and whispering gallery mode (WGM) lasing emissions in different neat solutions which consist of same dye material but different solvents. Besides, we fabricated solid-state laser based on laser drilling and observed random lasing.

2. Experimental Setup

We applied a confocal microscope system accompanied with a high-speed camera to test samples. Organic laser dye Coumarin 500 (C-500) was dissolved in ethanol and benzyl alcohol respectively. They were pumped by 400 nm laser beam. Photoluminescence emission spectrum data were acquired by CCD detector. Besides, for solid-state lasers, we mixed C-500 with UV-curing resin and solidified by an UV light source.

3. Results

Random lasing emission and WGM lasing emission were observed in different solutions, as shown in figure 1. Due to different viscosity affects bubble sizes, we suggest that in low viscosity solvents, bubble/droplet structure can be easily formed because small size bubbles with high surface energy are easily assembled into a single bubble. However, in high viscosity solvents, larger bubbles will be generated which supports random lasing. Besides, in solid-state sample, random lasing emissions were observed around drilling structures (figure 2), this may be due to these structures can provide positive optical feedback, or small size of bubbles were generated around these structures.

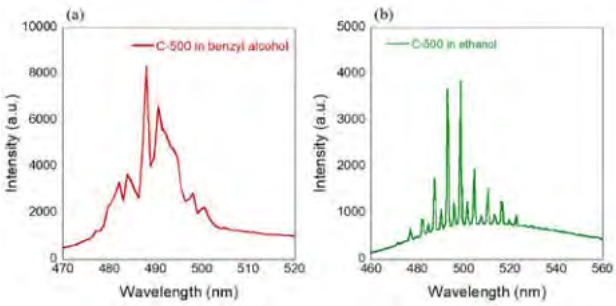


Figure 1. (a) Random lasing emission in neat C-500 + benzyl alcohol solvents. (b) WGM emission in neat C-500 + ethanol solvents

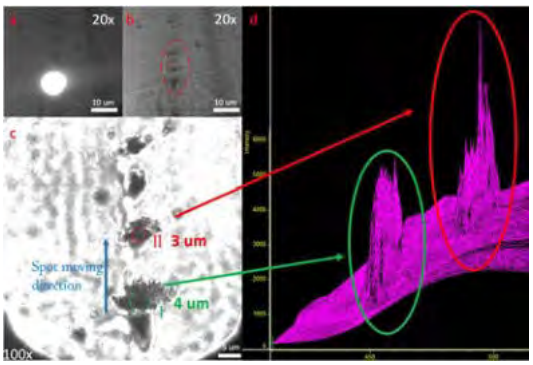


Figure 2. (a) Microscope images of laser spot under 20x objective lens. (b) Corresponding image of drilling structures. (c) Drilling structures under 100x objective lens. (d) Corresponding PL emissions collected by moving lasing spot form I to structure II.

References

1) Sato, R et al., *Nano Letters* vol. 21 6064–6070 (2021)
2) Dagallier, A et al., *Nanoscale* vol. 9 3023–3032 (2017)

結晶構造が似た Tb_3RuO_7 と Nd_3RuO_7 の磁気構造

Magnetic structures of nearly isostructural Tb_3RuO_7 and Nd_3RuO_7

長谷正司 [1]、Andreas Dönni [2]、Vladimir Yu. Pomjakushin [3]
[1] RCAMC, NIMS、[2] WPI-MANA, NIMS、[3] Paul Sherrer Insitut (PSI)
HASE.Masashi@nims.go.jp

１．イントロダクション

水素液化用の磁気冷凍材料の開発を目指し、重希土類イオンの濃度が高く（大きな磁気エントロピー変化を期待）、遷移金属イオンも含んで、かつ、両者の磁気モーメントの間に相互作用がある（磁気転移温度を上げるため）酸化物（化学的に安定）の研究を行っている。今回は、Tb_3RuO_7 と Nd_3RuO_7 に注目し、それらの磁気構造を決めたので報告する [1)]。

２．実験と解析方法

粉末試料は固相反応法で作製した。粉末中性子回折実験はスイス Paul Sherrer Insitut (PSI)の HRPT 回折計を用いて行った。磁気構造解析は FullProf を用いて行った。

３．結果と考察

図 1 上に Tb_3RuO_7 の磁気構造を示す。以下の 2 点が特異である。①Ru1 モーメントは秩序化するが、Ru2 モーメントは秩序化しない（partial disorder: PD）。②Tb3-Tb6 モーメントは非線形磁気構造を示す。これらは、結晶構造が良く似た Nd_3RuO_7 では見られない（図 1 下）。複数の交換相互作用が存在することによって生じる磁気フラストレーションが PD の主因だと考えられるが、以下の 2 つのことも影響しているかも知れない。①Tb_3RuO_7 では Ru 鎖内に 2 種類の Ru サイトがあること（Nd_3RuO_7 では 1 種類）。②Tb3-Tb6 モーメントの非線形磁気構造の影響。

参考文献

1) M. Hase, A. Dönni, and V. Yu. Pomjakushin, Phys. Rev. B 104, 214430 (2021).

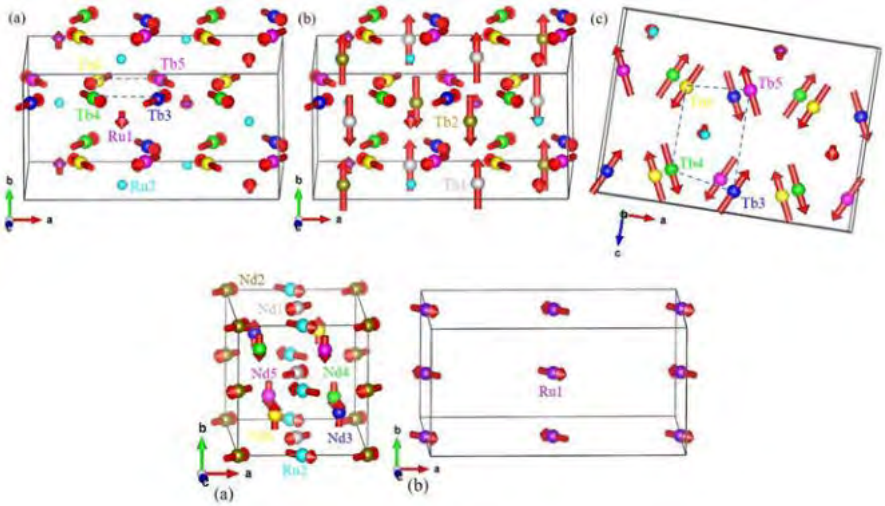


図 1　(上 3 図)Tb_3RuO_7 の 1.5 K の磁気構造。伝搬ベクトルは$k_1 = (0, 0, 0)$。直方体は磁気構造のユニットセルを示す。(下 2 図) Nd_3RuO_7 の 1.5 K の磁気構造。伝搬ベクトルは$k_1 = (0, 0, 0)$と$k_2 = (1/2, 0, 0)$。Ru1 モーメントのみk_2に属する（a 方向の周期が倍化する）。

ネオジム磁石のジスプロシウム置換による保磁力増強に関する微視的研究

Microscopic study on the coercivity enhancement of Nd magnets by Dy substitution

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 N-Fe-B は高い保磁力を持ち、モーターや発電機などに利用されている。このネオジム磁石はジスプロシウム（Dy）置換することで保磁力が増強されることが知られている。新規磁石材料設計には保磁力の機構解明が重要であるが、その機構は依然として未解明の部分が多く、Dy 置換による保磁力増強の微視的機構もよく分かっていない[1]。これら保磁力機構の微視的なスケールからの解明には、原子論に基づくモデル化とそのダイナミクスの解析が必要である。

２．原子論的モデルによる方法

本研究では、従来の連続体モデルによるマイクロマグネティクス計算とは異なる方法論、すなわち、原子論に立脚し、主として第一原理計算から求めたミクロな磁気相互作用を考慮した微視的スピンモデルを用いた方法論[2,3]による保磁力解析を行う。

３．保磁力における Dy 置換の効果

磁化ダイナミクスを記述する基礎方程式である Landau-Lifshitz-Gilbert(LLG)方程式に熱揺らぎの効果を取り込んだ方法論（Stochastic LLG 法[2]）をこの系に適用して解析を行った。原子論的モデルのミクロなパラメータは、主として第一原理計から見積もった値を用いている。図 1 のように(001)面の表面 Nd 層の n 層目までの Nd 原子を Dy 原子に置換した場合に保磁力に与える効果を調べた。真空表面の場合 (system A)とソフト磁性相と接触した界面が存在する場合（system B）について、Dy 置換した層の深さ(n)および温度の保磁力への効果を調べた。n の増加とともに保磁力は増加するが、室温付近では、表面第一層(n=1)の置換では、保磁力増加は僅かだが、数層の置換では数割の増加が見られた。また、n が小さい場合には表面（界面）核生成が起こるが、n が増加すると内部核生成に変化することで核生成が抑制され保磁力が増強されることを発見した。その詳細および System A と B の相違などについて発表する。

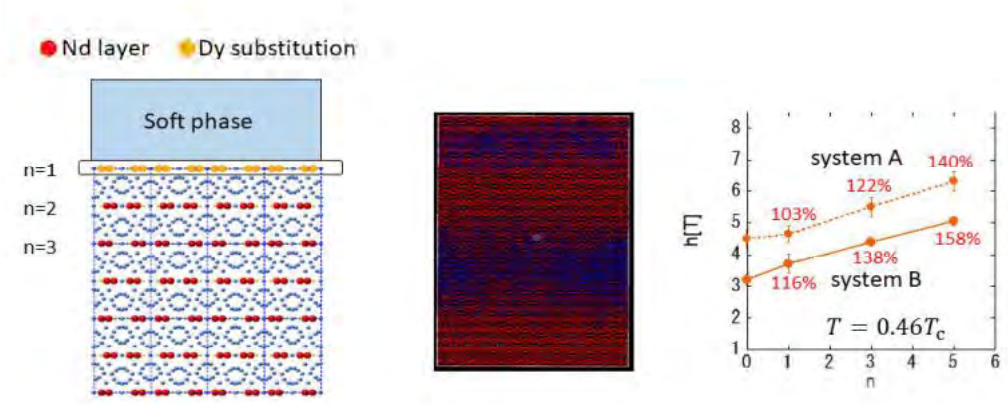


図 1（左）(001)面における n の定義、（中）磁化反転の様子、（右）室温付近での n に対する保磁力の変化。

参考文献
1) S. Hirosawa, M. Nishino and S. Miyashita, Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol. **8**, 013002 (2017).
2) M. Nishino, I. E. Uysal, T. Hinokihara, and S. Miyashita, Phys. Rev. B 102, 020413(R) (2020)
3) M. Nishino, I. E. Uysal, and S. Miyashita, Phys. Rev. B 103, 014418 (2021).

高圧力下中性子回折実験によるマルチフェロイクスの研究

Neutron diffraction study for high pressure phases in multiferroics

N. Terada[1], C. V. Colin[2], N. Qureshi[3], T. C. Hansen[3], K. Matsubayashi[4], Y. Uwatoko[5], and A. A. Belik[1]
[1]NIMS, [2]Institut Néel, [3]Institut Laue Langevin, [4]University of Electro-Communications, [5]University of Tokyo
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の開発を行っている。[1-3]また、ISIS や ILL で開発された大型の圧力装置 Paris-Edinburgh (PE) press を用いた実験も行っており、粉末試料による測定や、磁気モーメントの小さなマルチフェロイクス物質に対する研究も行っている。[4]

２．研究成果

本発表では、二重ペロブスカイトマルチフェロイクス Lu_2NiMnO_6 の高圧力下粉末中性子回折実験の結果について報告する。PE 圧力セルは約 50 mm^3 程度の試料空間が確保できる大型の圧力セルであり、専用のフライオスタットを用いることによって 4.2 K までの冷却が可能である。我々は PE セルによる高圧力下実験によって強磁性体（フェリ磁性）として知られている Lu_2NiMnO_6 が 4.5 GPa 以上の圧力では、強磁性から長周期の反強磁性秩序に変化することを見出した。（図１）分子場近似による理論計算によって、Ni-Ni (または Mn-Mn)間にはたらく第２次近接交換相互作用の競合によって、このような長周期反強磁性秩序が生じていることが示唆された。[4] 本発表では、実験の詳細も含めて紹介する。

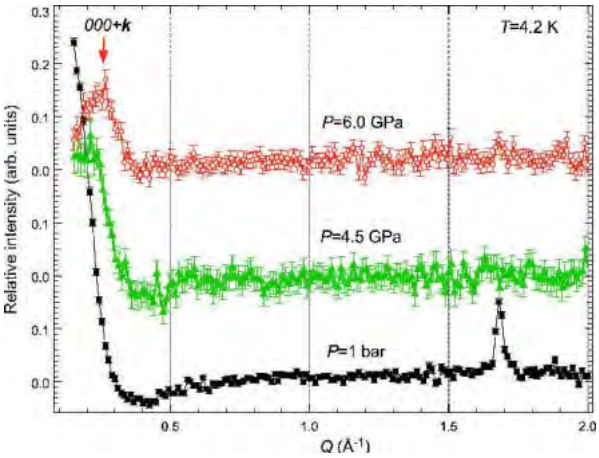


図１：Lu2NiMnO6 の粉末中性子回折プロファイルの 4.2 K における圧力依存性。[4]

参考文献

[1] N. Terada, N. Qureshi, L. C. Chapon, and T. Osakabe, Nature Commun. **9** 4368 (2018).
[2] N. Terada, Trans. Mater. Res. Soc. Jpn. **44** 1-5, (2019).
[3] N. Terada. N. Qureshi, A. Stunault, M. Enderle, et. al. Phys. Rev. B **102** 085131 (2020).
[4] N. Terada, C. V. Colin, N. Qureshi et. al. Phys. Rev. B **102**, 094412 (2020).

フラストレート系 Yb 化合物の中性子回折

Neutron Diffraction Study of the Frustrated Yb Compounds

辻井直人 [1]、加藤健一 [2]、Lukas Keller[3]、長谷正司 [1]
[1] 物質・材料研究機構、[2] 防衛大、[3] Paul Scherrer Institute
e-mail address : TSUJII.Naohito@nims.go.jp

1. Introduction

Geometrical frustration in magnetic systems has attracted attention as it does not allow the system to have a simple magnetic ordering and but can lead to an unusual ground state [1]. When the geometrical frustration coexists with the Kondo effect in Ce- or Yb-based compounds, the ground state can be further complicated, as was predicted for CePdAl [2]. In this study, we investigated the magnetic structure of YbCuGe, where both the geometrical frustration and the Kondo effect can be of similar importance. YbCuGe has the hexagonal LiGaGe-type structure, where the Yb atoms form a triangular lattice along the *ab*-plane. Magnetic measurements show an antiferromagnetic transition at 4.2 K [3]. Notably, the magnetic entropy corresponds to as small as 28% of $R\ln 2$ at T_N. This can be due to the effect of geometrical frustration and/or to Kondo screening. Powder neutron diffraction is a powerful tool for determining the magnetic structure and thereby for clarifying the origin of the unusual magnetic properties of those frustrated magnetic materials.

2. Experimental procedure and results

Single-crystalline samples of YbCuGe have been synthesized by the Bridgeman method [3]. Powder neutron diffraction (PND) experiments have been carried out at the cold neutron powder diffractometer (DMC) of the Paul Scherrer Institute (PSI). Crystal and magnetic structures were depicted using the VESTA software [4].

It was found that the magnetic-related diffractions are extremely weak. By subtracting the diffraction data taken above T_N, three magnetic-related peaks have been successfully detected. The analysis indicated that YbCuGe occurs a partially disordered state below T_N, where 2/3 of the Yb sites remain disordered. This is in good agreement with the magnetic entropy analysis. Details will be presented at the symposium.

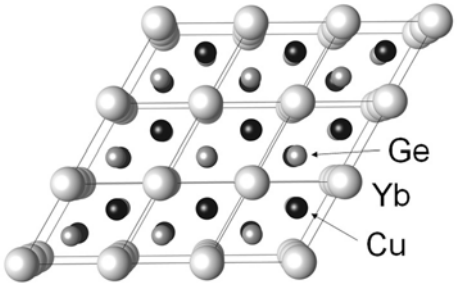


Fig.1 Crystal structure of YbCuGe viewed from the *c*-direction.

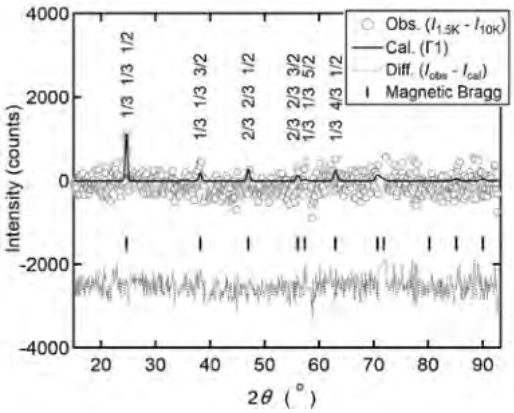


Fig.2 Magnetic diffraction pattern of YbCuGe.

References

[1] C. Lacroix, J. Phys. Soc. Japan **79**, 011008 (2010).
[2] M. Dolores *et al.*, Physica C **282-287**, 1885 (1997).
[3] K. Katoh *et al.*, J. Alloys Compds., **520**, 122 (2012).
[4] K. Momma *et al.*, J. Appl. Crystallogr. **44**, 1272 (2011).

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 amcp2022@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 amcp2022@nims.go.jp