

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 amcs2023@nims.go.jp

NIMS先端計測 シンポジウム 2023

物質・材料研究を加速させる先端計測研究
～先端計測プロジェクト最終報告会～

2023年
2月24日 金

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 amcs2023@nims.go.jp

国立研究開発法人 物質・材料研究機構

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 2023

物質・材料研究を加速させる先端計測研究

Advanced Measurement and Characterization Symposium 2023

Advanced measurement and characterization to accelerate materials innovation

February 24th(Fri)2023

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

2023 年 2 月 24 日 (金)

【会場】

物質・材料研究機構（千現地区）、オンライン（Zoom）
ハイブリッド形式

【URL】

https://www.nims.go.jp/research/materials-analysis/events/amcp_sympo2023.html

プログラム Program

Opening

ページ

13:00–13:15	開会挨拶	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 Research of Advanced Characterization for Material Innovation 木本 浩司 拠点長・プロジェクトリーダー	1
-------------	------	---	---

特別講演

13:15–13:55	特別講演 S1	原子分解能磁場フリー電子顕微鏡 (MARS) の開発と材料応用 Development and material application of magnetic-field-free atomic-resolution STEM 東京大学大学院工学系研究科総合研究機構 機構長・教授 柴田直哉	2
-------------	---------	---	---

招待講演

13:55–14:15	招待講演 O1	超高分解能プローブ顕微鏡を用いた表面化学の研究 On-Surface Chemistry Studied with High-Resolution Scanning Probe Microscopy NIMS 川井 茂樹	3
14:15–14:35	招待講演 O2	高感度高精度電子顕微鏡法の開発とナノ領域での場物性計測 Advanced Electron Microscopy for High-Sensitivity/Precision and In-Situ Material Characterization NIMS 三石和貴	4

14:35–14:45

休憩

Poster Session

14:45–16:05	ポスターセッション P01 ~ P42	9 ~ 50
-------------	------------------------	-----------

招待講演

16:05-16:25	招待講演 O3	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 "High-field solid-state NMR and optical properties measurements for materials science" NIMS 後藤 敦	5
16:25-16:45	招待講演 O4	中性子散乱を活用した先端材料研究開発 Advanced Materials Research using Neutron Scattering NIMS 間宮 広明	6
16:45-17:05	招待講演 O5	顕微光電子分光による原子層材料の電子状態分析 Electronic properties of atomic layer materials investigated by photoemission microscopy NIMS 矢治光一郎	7
17:05-17:25	招待講演 O6	酸化物ガラス・液体の中距離構造 Intermediate-range ordering in oxide glasses and liquids NIMS 小原 真司	8

Closing

17:25-17:30	閉会挨拶	木本 浩司 拠点長・プロジェクトリーダー
-------------	------	----------------------

Poster Session (14:45–16:05)

ページ

P01	LaB ₆ Nanowire Emitter Enables High Resolution Electron Microscopy with Minimum Environmental Control Han Zhang	9
P02	水素センシングと吸着を経た吸蔵理論モデル Hydrogen sensing and absorption theoretical model 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	10
P03	極低温・高磁場走査型トンネル顕微鏡測定の自動化と地震対策 Automation and seismic countermeasures in low-temperature high-field scanning tunneling microscopy experiment 吉澤俊介 鶩坂恵介	11
P04	歪み場下における表面電子状態評価技術—歪み場 STM 法 Scanning tunneling spectroscopy on strained surfaces 鶩坂恵介	12
P05	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	13
P06	ケルビンプローブ力顕微鏡を応用した局所インピーダンス計測法の開発 Local impedance measurement by directly detecting oscillation of electrostatic potential using KPFM 石田暢之	14
P07	時間変化する画像の解析による水素拡散挙動評価 Evaluation of hydrogen diffusion behavior by time dependent image analysis 板倉明子 宮内直弥 矢ヶ部太郎 艸分倫子 村瀬義治 青柳里香	15
P08	曲面研磨表面を用いた Pt ステップ表面での O ₂ 吸着・CO 酸化反応の研究 Alignment-controlled O ₂ adsorption and catalytic CO oxidation on Pt(111) curved crystal 倉橋光紀	16
P09	オントロジーを使った材料データの知識化 Ontology application for the use of materials data as knowledge 石井真史 坂本浩一	17
P10	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	18

P11	RHEED 画像の機械学習を活用した輝度ヒストグラム解析 RHEED image analysis using luminance histogram and machine learning techniques 吉成朝子 安藤康伸 松村太郎次郎 小嗣真人 永村直佳	19
P12	顕微ラマンスペクトル解析手法開発における機械学習応用とグラフェンの層数同定 Development of a fast analysis method for microscopic Raman spectra using machine learning and identification of the number of layers in graphene 後藤陸 吉成朝子 鈴木誠也 安藤康伸 松村太郎次郎 小嗣真人 永村直佳	20
P13	ベイズ推定と XPS シミュレータ SESSA による試料構造の自動探索手法の開発 Development of Automatic Sample Structure Determination Technique using Bayesian Estimation and XPS Simulator SESSA 篠塚寛志 永田賢二 吉川英樹 庄野逸 岡田真人	21
P14	層状化合物 MAX 層の高収率合成に向けた固相合成反応の評価 Evaluation of solid-phase synthesis reaction for high-yield synthesis of layered compounds MAX phase 大畠陽香 竹澤伸吾 坂入正敏 鈴木啓太 吉田すずか 小嗣真人 永村直佳	22
P15	オペランド XAFS によるリチウム空気 2 次電池用レドックスメディエーターの動作解析 Operando Br K-edge dispersive X-ray absorption fine structure analysis for Br ⁻ /Br ₃ ⁻ redox mediator for Li-air batteries 伊藤仁彦	23
P16	ゲート電圧駆動グラフェンエッジ光酸化反応の顕微分光解析 Spectral imaging analysis of graphene edges under gate-controlled UV oxidization 永村直佳 今野隼 松本守広 張文雄 小嗣真人 尾嶋正治 野内亮	24
P17	LiNiO ₂ 正極材料の合成過程におけるオペランド X 線吸収分光測定 Operando X-ray Absorption Study of LiNiO ₂ Cathode Material during Synthesis 久保田圭 市原文彦 増田卓也	25
P18	電子顕微鏡による熱振動モードの観察 Observation of thermal vibration modes by electron microscopy CRETU Ovidiu ZHANG Han KIMOTO Koji	26
P19	環境セル内の液/ガス環境の材料の高分解能STEM観察 High-resolution liquid/gas phases STEM using environmental cells 竹口雅樹	27
P20	電子顕微鏡を用いたフォノン分光によるナノメートル分解能温度計測 Nanometer-resolution temperature measurement by phonon spectroscopy using an electron microscope 吉川純 木本浩司	28
P21	新規レーザー加熱方式超高温 In-situ TEM ホルダーの開発 Development of Advanced Holder of Transmission Electron Microscopy for Ultra High-Temperature In-situ Observation by Laser Heating 三井正 竹口雅樹	29

P22	ウェーブレット変換を用いた画像処理技術の提案 A new image processing technique using wavelet transform 上杉文彦	30
P23	メタン転換触媒のその場 TEM 觀察 In-situ TEM observation of methane conversion catalysts 橋本綾子	31
P24	低コントラスト材料の原子分解能透過電子顕微鏡観察手法の開発 Atomic-resolution transmission electron microscopy for low-contrast materials 原野幸治 齊藤里桜江 佐伯颯斗 田中直樹 藤ヶ谷剛彦 白木智丈	32
P25	逆位相境界を介したバルク磁区構造転移の実空間観察 Real-space observation of transformations of magnetic domain structure mediated by antiphase boundary 新津甲大	33
P26	低濃度水溶液ガラスの結晶化とその後の結晶成長過程 Crystallization and subsequent crystal growth process of dilute aqueous solution glass 鈴木芳治	34
P27	固体 NMR の元素識別能を活かした酸化物イオン伝導体 Ba ₃ MoNbO _{8.5} の局所構造解析 Different Local Structures of Mo and Nb Polyhedra in the Oxide-Ion-Conducting Ba ₃ MoNbO _{8.5} Revealed by solid-state NMR Measurements 丹所正孝 後藤敦 大木忍 最上祐貴 飯島隆広 作田祐一 安井雄太 村上泰斗 藤井孝太郎 八島正知	35
P28	高温NMRによる固体電解質の評価 High-temperature NMR study of solid electrolyte 端健二郎 大木忍 最上祐貴 後藤敦 清水禎	36
P29	先端強磁場計測技術の開発と物性研究への応用 Development of advanced high magnetic field experiments and the application to the solid-state physics 今中康貴 竹端寛治 松本真治	37
P30	強磁場反射型テラヘルツ分光によるビスマスの電子状態に関する研究 Terahertz magnetoreflection study on single-crystalline 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	38
P31	Bitter 型磁石による繰り返しパルス強磁場発生 Repetitive pulsed high magnetic field generation using Bitter magnet 松本真治 今中康貴	39
P32	Observation of topological bandgaps and edge modes in Silicon-on-Insulator photonic crystal slabs Afshan Begum Yuanzhao Yao Takashi Kuroda Yoshihiko Takeda Naoki Ikeda Yoshimasa Sugimoto Takaaki Mano Kazuaki Sakoda	40

P33	高温圧縮による高密度 SiO ₂ ガラスの合成と構造解析 Synthesis of permanently densified SiO ₂ glass by hot compression 佐藤 栄哉 木本 浩司 小原 真司	41
P34	元素選択量子ビーム計測によるケイ酸塩ガラス中のアルカリ配位環境の直接観測 Direct observation of coordination environment of alkali ions in silicate glasses via element-specific quantum beam measurements 小野寺 阳平 正井 博和 田尻 寛男 池田 一貴 小原 真司	42
P35	時間発展ダイナミクスシミュレーションによる永久磁石の保磁力の定量的評価 Quantitative estimation of coercive field in permanent magnets using time evolution dynamics simulation 西野 正理	43
P36	C ₆₀ イオン照射した半導体のイオントラック形成 Ion track formation in semiconductors by C ₆₀ ion irradiation 雨倉 宏	44
P37	ヨーグルト中の乳酸菌産生細胞外多糖のラマンおよび AFN イメージング Raman and AFN imaging of lactic acid bacteria-produced extracellular polysaccharides in yoghurt 中尾 秀信	45
P38	1/2 量子磁化プラトー物質 Ni ₂ V ₂ O ₇ の中性子回折研究 Neutron diffraction study of the 1/2 quantum magnetization plateau compound Ni ₂ V ₂ O ₇ M. Hase A. Dönni N. Terada V. Yu. Pomjakushin J. R. Hester K. C. Rule Y. Matsuo	46
P39	マルチフェロイクス CuO の高圧力下中性子回折 Neutron diffraction experiment under high pressure in multiferroic CuO Noriki Terada Dmitry D. Khalyavin Pascal Manuel Fabio Orlandi Christopher J. Ridley Craig L. Bull Ryota Ono Igor Solovyev Takashi Naka Dharmalingam Prabhakaran Andrew T. Boothroyd	47
P40	磁気冷凍材料の中性子非破壊検査法の構築 Development of non-destructive testing method by neutron diffraction for magnetocaloric materials 茂筑 高士	48
P41	光電子分光を用いた Fe-Al-Si 系熱電材料の電子状態評価 Evaluation of electronic structure of Fe-Al-Si thermoelectric materials using photoelectron spectroscopy 津田 俊輔 吉成 朝子 竹澤 伸吾 大石 健太 永村 直佳 Wenxiong Zhang 岩崎 祐昂 高際 良樹	49
P42	複合極限環境対応 STM-Transport 装置の開発 Combined STM-Transport system under a UHV-LT-9T environment 根本 誠平 吉澤 俊介 内橋 隆	50

はじめに

NIMS 先端計測シンポジウム 2023

物質・材料研究を加速させる先端計測研究
～先端計測プロジェクト最終報告会～

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

計測技術の開発と材料評価によりイノベーションを加速することを目的として、NIMS では「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[1]」プロジェクトを 2016 年より進めてきました。プロジェクト最終年度の本年度、「物質・材料研究を加速させる先端計測研究（先端計測プロジェクト最終報告会）」と題して先端計測シンポジウム 2023 を行います。

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材料イノベーションへつなげるためには、物質材料の最表面・表層・界面・微細構造・局所構造・スピinn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、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を取り組んでいます。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、先端材料計測分野で世界的に著名な柴田直哉先生(東京大学工学系研究科総合研究機構・機構長)に招待講演をお願いしました。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。今後のさらなる活躍が見込める NIMS の研究リーダーが、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。

社会状況を鑑み、今回は対面形式でかつオンライン参加可能な「ハイブリッド形式」でのシンポジウムとします。ポスター発表は現地開催といたしますが、口頭発表もポスター発表もオンラインでご覧いただけるように配慮いたします。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 2023 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

オープニング

S1

01～06

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

Research of Advanced Characterization for Material Innovation

木本浩司¹

¹ 物質・材料研究機構 先端材料解析研究拠点

kimoto.koji@nims.go.jp : <https://www.nims.go.jp/project/amcp/index.html>

1. プロジェクトの目的とサブテーマ構成

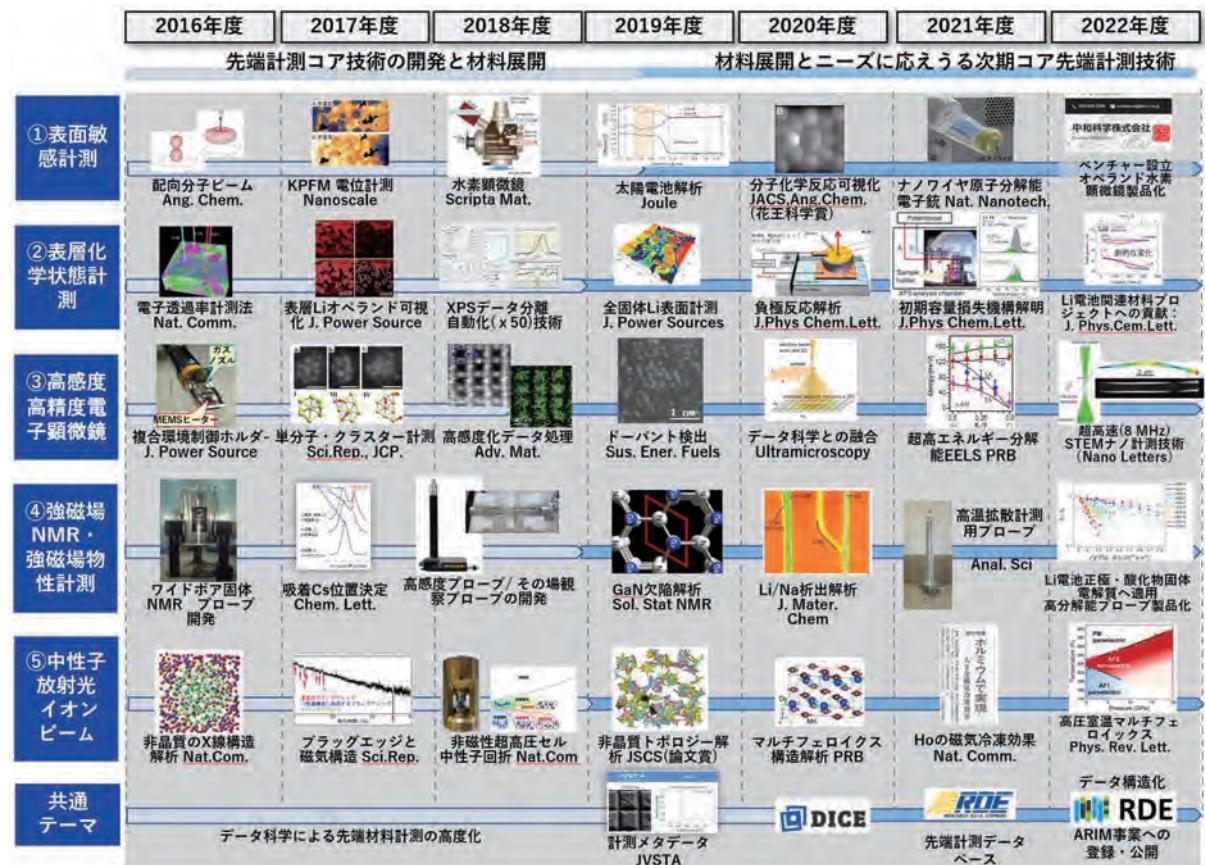
NIMS では「先進材料イノベーションを加速する最先端計測基盤技術の開発」を 2016 年より先端材料解析研究拠点などを中心として進めてきた。世界トップレベルの計測コアコンピタンスの研究、ニーズに対応したマルチスケール/オペラント計測の開発、先端計測インフォマティクスの先導を指針とし、①走査プローブ顕微鏡(SPM)、②光電子分光法(XPS)、③電子顕微鏡(TEM)、④核磁気共鳴(NMR)、⑤量子ビーム(中性子・放射光等)をサブテーマとして設け、研究を進めた。

2. 主たる成果

7 年間の主たる成果の一例を下図に示す。手法開発と材料展開を好循環サイクルとし、新規計測法の開発・材料課題の解決・新材料提案・計測機器実用化などの成果をあげて来た。個々の成果はウェブサイト(タイトル下 URL)や先端計測シンポジウム概要集(計 7 回)等を参照頂きたい。

3. 今後の発展

先端計測技術は装置のみならず解析技術としての NIMS のコアコンピタンスであり、今後はさらに、計測データベースなどデータ駆動材料研究のコア技術の一つとして重要性を増す。これまでご協力・ご指導頂いた NIMS 所内外の関係者にまずは感謝申し上げたい。2023 年度からの次期中長期計画では、「マテリアル革新力強化につながる計測技術の開発と展開」プロジェクトをマテリアル基盤研究として推進していく予定であり、引き続きご協力ご指導賜りたい。



原子分解能磁場フリー電子顕微鏡(MARS)の開発と材料応用

Development and material application of magnetic-field-free atomic-resolution STEM

柴田直哉^{1,2,3}

¹ 東京大学大学院工学系研究科総合研究機構、²JFCC ナノ構造研究所、

³ 東京大学大学院工学系量子相エレクトロニクス研究センター

shibata@sigma.t.u-tokyo.ac.jp

走査透過電子顕微鏡(STEM)は、材料やデバイス内部の原子構造を直接可視化できる強力な手法である。最先端のSTEMでは、直径0.5Å以下のプローブサイズが実現されており、このような微細な電子プローブを用いることで、原子を超えて何が観察できるようになるのか、という新たな問い合わせられた。この問い合わせに対する一つの答えは、STEM位相コントラストイメージングの可能性を探ることにある¹⁾。これまでの研究により、検出面上を精細に分割した検出器を用いれば、単一原子内部に発生している電場分布をも観察できることが示された²⁾。そうなると、磁性体中に存在していると思われる原子の磁場も直接観察したくなる。しかし、磁性材料の原子分解能観察は本質的に非常に困難である。それは、対物レンズ内に常に2T以上の高磁場が発生しており、試料をその中に入れて観察する必要があるからである。近年、我々の研究チームは、試料位置での無磁場環境を実現する新しい対物レンズシステムを開発した³⁾。この新しい対物レンズシステムと微分位相コントラスト法(DPC)を組み合わせることで、反強磁性体に内在する原子磁場の実空間観察を実現した⁴⁾。この新しい対物レンズを組み込んだ電子顕微鏡(Magnetic-field-free Atomic Resolution STEM: MARS)は、磁性材料やデバイスの研究開発への応用が期待されている。本講演では、MARSの開発と最近の材料応用研究例を紹介する。

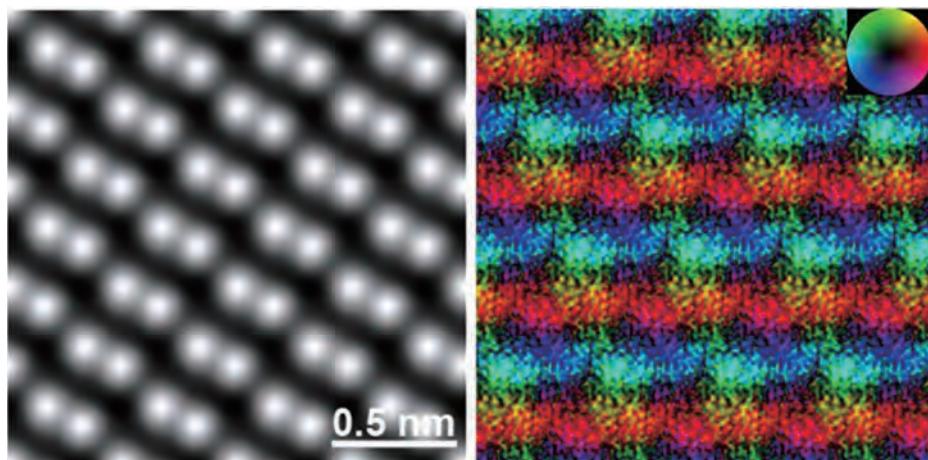


図1 (左) $[\bar{1}\bar{1}20]$ 方向から観察した $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の ADF STEM 像(ユニットセル平均した像を並べている)。(右) 投影磁場ベクトルカラーマップ。隣接する Fe 原子層上の反平行磁場成分が明瞭に観察できており、反強磁性秩序が可視化できている⁴⁾。

参考文献

- 1) N. Shibata *et al.*, *Nature Phys.* **8**, 611-615 (2012).
- 2) N. Shibata *et al.*, *Nature Comm.* **8**, 15631 (2017).
- 3) N. Shibata *et al.*, *Nature Comm.* **10**, 2380 (2019).
- 4) Y. Kohno *et al.*, *Nature* **602**, 234 (2022).

超高分解能プローブ顕微鏡を用いた表面化学の研究

On-Surface Chemistry Studied with High-Resolution Scanning Probe Microscopy

川井茂樹^{1,2}

¹ 物質・材料研究機構 先端材料解析研究拠点)、² 筑波大学大学院 NIMS 連係物質・材料工学
サブプログラム

e-mail address: KAWAI.Shigeki@nims.go.jp

ポルフィリンの脱臭素化を伴った基板表面上でのカップリングが実現されて以来¹⁾、表面での化学合成は注目を浴びている研究領域である²⁾。その反応では、有機化学で合成した前駆体分子を真空中で昇華させ、基板上に蒸着させる。その後、加熱により互いに結合させる。多様な炭素ナノ構造体の合成に向けた表面での反応開発は、最も重要なトピックスである。特に、一酸化炭素で探針を修飾させた超高分解能プローブ顕微鏡による構造解析技術と共に³⁾、本分野は急速に発展してきた。

本公司では、極低温で動作する超高真空走査型プローブ顕微鏡を用いて最近に行った表面化学に関する我々の研究を紹介する。例えば、Ag(111)やAu(111)表面上で6つの臭素原子を導入したプロペラ型の分子をカップリングさせて、三次元構造のグラフェンナノリボンや有機金属化合物を合成した。基板から離れているC-Br結合は触媒効果を受けないため、加熱反応後でもそのまま基板表面上から飛び出た形で構造体の中に残っている。その臭素原子の上に探針を位置させ電圧をかけることで、再現性良くC-Br結合を切断することに成功した。その脱離した部分に、探針で操作した臭素原子やフラーレン分子を接合させることにも成功した⁴⁾。臭素原子が脱離した分子ユニットの構造を詳細に解析したところ、ジラジカルとアズレンの構造異性化が電圧やトンネル電流の条件によって発生していることが分かった。ジラジカルでは、そのS=1に由来したスピノ相互作用をトンネルスペクトロスコピーで計測することにも成功した。

本研究以外にも、新奇の表面化学反応を開発することで、ジシラベンゼンをリンカーとした共有結合性有機構造体(COF)膜や⁵⁾、ブロックコオリゴマー⁶⁾、更に蘭頭反応による方向性を持ったオリゴマーなどの合成も実現した⁷⁾。

参考文献

- 1) L. Grill, *et al.*, Nat. Nanotechnol. **2**, 687. (2007).
- 2) S. Clair, D. G. de Oteyza, Chem. Rev. **119**, 4717 (2019).
- 3) L. Gross, *et al.*, Science **325**, 1110 (2009)
- 4) S. Kawai, *et al.*, Sci. Adv. **6**, eaay8913 (2020)
- 5) K. Sun, *et al.*, Nature Chem.
- 6) S. Kawai, *et al.*, Angew. Chem. Int. Ed **61**, e202114697 (2022)
- 7) K. Sun, *et al.*, Angew. Chem. Int. Ed. **60**, 19598 (2021)

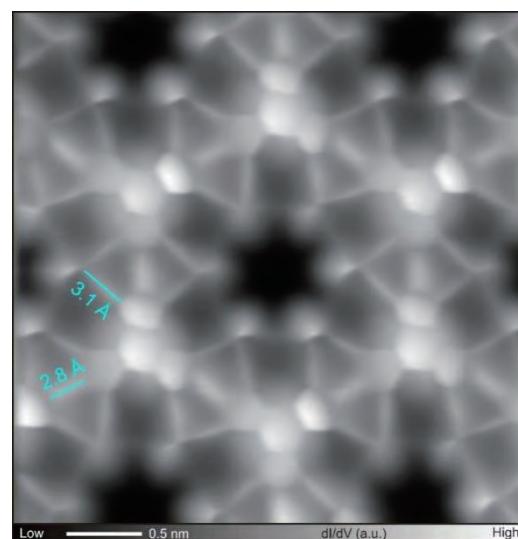


Fig. 1 Bond-resolved image of silabenzene incorporated covalent organic frameworks.

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

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た。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研究を行って来た。ここでは電子顕微鏡サブテーマに関する研究成果の概要を述べる。

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像コントラスト変化の自己相関関数から軽元素の短距離秩序を計測する手法を提案した（木本・小原・吉川・Cretu）[1]他、高エネルギー分解能電子線によるフォノンの計測の成果をさらに発展させ、ダイヤモンド・ナノワイヤでの温度勾配や熱流速を実測することに成功した（吉川・木本）[2]。また、プラズモン散乱ピークによるナノ領域温度計測ではカーボンナノチューブの温度分布のその場計測に成功した（Cretu・川本・三留・木本）[3]。更に超高速でSTEMデータ取得が可能なシステムを独自開発することで、熱振動の振動モードが解析可能なシステムを開発に成功した（Cretu・Zhang・木本）[4]他、高速TEM像撮影と画像処理から窒化ホウ素ナノチューブ表面の炭化水素鎖の観察に成功した（原野）[5]。

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を利用し、メタン転換触媒であるMgOの酸化カップリング反応のその場観察を行った（橋本）。また、独自開発の液体セルでは、隔膜のカーボン蒸着によりチャージの影響を低減し、Ptの高分解能観察を実現した（竹口・三石）[6]。

この他、Ni基強磁性ホイスラー合金における逆位相境界について電子線ホログラフィー法により磁区構造の温度依存性、およびマトリクスとの磁気的相互作用についての調査（新津）や、ホルダー内レーザー加熱方式の超高温 TEM 試料ホルダーについての基礎検討（三井）などを行った。また、水と氷の結晶成長に対する溶質の影響を理解するため、偏析のない低濃度水溶液ガラスの昇温による結晶化とその後の氷成長過程を調べ、溶質の影響を明らかにした（鈴木）[7]。

環境材料応用では、タイコグラフィーによるロードーズ観察により電子線照射に弱いゼオライトに微量に添加された金属粒子の直接観察に成功した（三石）[8]他、多くの環境材料の観察を実施した（長井・木本・三石・竹口・橋本）。

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）、ウェーブレット変換による特徴抽出などを試みた（上杉）。

参考文献

- 1) K. Kimoto, et. al., AIP Adv. 12 (2022) 095219.
- 2) J. Kikkawa et al., Phys. Rev. B 106 (2022) 195431.
- 3) O. Cretu, et. al., Carbon 201 (2023) 1025.
- 4) O. Cretu, H. Zhang, K. Kimoto. Nano Lett. 2022, in press. 10.1021/acs.nanolett.2c03762.
- 5) T. Shiraki et al, Chem. Lett. in press. DOI:10.1246/cl.220467
- 6) M. Takeguchi., X. Li, and K. Mitsuishi, Jpn. J. Appl. Phys., 61 (2022) SD1021.
- 7) Y. Suzuki & S. Takeya, Phys. Chem. Chem. Phys., 24, 26659 (2022).
- 8) K. Mitsuishi, et. al., Sci. Rep. accepted.

強磁場固体 NMR および強磁場光物性計測に関する技術開発と応用

High-field solid-state NMR and optical properties measurements for materials science

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

NIMS は、世界初の超 1GHz-NMR 磁石の開発など、強磁場発生・分光技術に関する豊富な開発実績を有し、関連する多くの技術を蓄積してきた。本研究は、これらの技術を基盤として、材料開発に役立つ高性能な固体 NMR や光物性計測技術を開発し、各種先進材料の課題解決に資することを目的として行われたもので、様々な制度（NIMS-JEOL 計測技術ラボ、化学 MOP、NIMS 連携拠点推進、TIA、Cupal、ナノテク PF、ARIM、NOF 等など）のご支援の下、多くの大学・企業との共同研究が進展した。その主な成果を以下に記す（カッコ内は共同研究機関・組織）。

2. 研究成果の概要

NMR 技術の開発では、高感度化、測定温度領域の拡張、オペランド測定などが実現した。高感度化では、クライオコイル NMR により従来比 4 倍超の測定感度を実現し、Mo, Ca, Rb など従来困難であった重要元素の計測実用化を実現した（NIMS-JEOL 計測技術ラボ）。温度領域の拡張では、高温用パルス磁場勾配 NMR により従来限界（400 K）を大きく超える超 700 K での拡散定数測定を実現[1]し、全固体電池材料の高温での Li 拡散機構の解明に貢献した（エネ・環拠点）[2]。オペランド測定では、通電状態での実時間 NMR 測定により Li/Na イオン電池の過充電時の金属析出現象を解明した（岡山大）[3]。また、強磁場 NMR による燃料電池材料の構造解析（東工大）[4]、粘土鉱物中の Cs 吸着機構の解明（機能性拠点）[5]にも寄与した。

強磁場分光技術の開発では、ミリ波から紫外領域までの強磁場分光計測を実現し、「反射計測技術」により測定対象を金属的試料にまで拡大した。また、開発した装置の活用により、グラフェン[6]、量子材料・負熱膨張材料（名大）[7]、新規半導体ナノ構造（機能性拠点）[8]等の電子構造及び物性解明に貢献した。強磁場発生技術では、ビッター型 30T 超パルス磁石、磁場の任意時間変化磁石などを開発（特許出願）し、水素液化に向けた磁気冷凍技術に展開した。

3. まとめ

本研究により、超高感度、高温拡散測定、オペランド等の NMR 技術や、反射計測技術、新規磁場発生技術などの開発が進み、電池材料、量子材料、磁気冷凍技術などへの展開が順調に進展した。なお、本研究は、技術開発・共用部門低温応用ステーション及び NMR ステーションの協力の下に実施したものである。最後に、共同研究にご参加いただいた多くの企業・大学や NIMS 内の共同研究者に感謝を申し上げたい。

- [1] K. Hashi, S. Ohki, Y. Mogami, A. Goto, and T. Shimizu, *Anal. Sci.* **37** (2021) 1477.
- [2] N. Kuwata, G. Hasegawa, and K. Hashi, 47th 固体イオニクス討論会 (2021).
- [3] K. Gotoh et al., *J. Mater. Chem. A* **8** (2020) 14472 [Hot paper & Cover picture, July 2020 press release].
- [4] M. Tansho et al., *J. Phys. Chem. C* **126** (2022) 13284.
- [5] M. Tansho et al., *Chem. Lett.* **45** (2016) 1385 [Editor's choice, Nov. 2016 press release].
- [6] K. Takehana, Y. Imanaka et al., *Current Appl. Phys.* **17** (2017) 474.
- [7] Y. Okamoto, Y. Imanaka et al., *Nat. Commun.* **11** (2020) 3144, K. Takenaka et al., *Sci. Rep.* **9** (2019) 122.
- [8] M. Sumiya, Y. Imanaka et al., *J. Cryst. Growth* **574** (2021) 126324.

中性子散乱を活用した先端材料研究開発

Advanced Materials Research using Neutron Scattering

間宮 広明, 長谷 正司, 茂筑 高士, 西野 正理, 寺田 典樹

物質・材料研究機構

MAMIYA.Hiroaki@nims.go.jp

1. はじめに

Society 4.0 やカーボンニュートラルなどの社会的ニーズに応えるには、情報素子やエネルギー変換・貯蔵システムなどのブレークスルーが必須であり、水素やリチウムのような軽元素、あるいは電子スピノンなどの特性を巧みに活用したマテリアル革新への期待は大きい。しかし、X 線回折はこうした軽元素やスピノンへの感度に乏しいため、それを補完するものとして CRDS は中性子回折を環境・エネルギー分野におけるエマージングテクノロジーに挙げた。こうした必要性に迫られ、2027 年の運用開始を目指して欧州諸国が 3000 億円の巨費を投じて建設を進める European Spallation Source ESS をはじめ各国で大型中性子源の整備が進められている。ただし、こうした投資に見合ったマテリアル革新力を引き出すには実際の材料開発のニーズに合わせた中性子散乱応用技術の開発とその機動的展開が必須であることは言うまでもない。そこで、我々は、この鍵となる分野で世界に先駆けるべく、中性子散乱材料応用・展開技術の開発を進めてきた。

2. 実験

開発は、J-PARC (日), JRR-3 (日), ILL (仏), ISIS (英), PSI (スイス), ANSTO (豪) などの中性子施設を利用して進めた。

3. 成果

我々は、様々な中性子散乱応用技術の開発とそれらの材料への展開で数多くの成果を挙げてきた。本講演では時間の許す限りそれらを紹介したい。その一部を以下に示す。

【中性子散乱を用いた高圧下での機能性解析】10 GPa 級までの高圧は結晶歪等を通して実用材料でも発現できる可能性を持つ極限場である。そこで、こうした高圧下での電子スピノンの配列を決定するため特殊セルを開発し、中性子の 3 次元偏極解析を可能とした¹⁾。さらに、こうした技術をもとに、光制御デバイスへの応用が期待される酸化銅の高圧下中性子実験を行い、磁性と強誘電性を併せ持つマルチフェロイクス相が現れる温度が 18.5 GPa で室温 295 K まで上昇することを見出す²⁾など、革新的機能発現に向けた多くの指針を得ることができた。

【小角散乱を用いたマルチスケール組織解析】析出強化機構の制御は構造材料のさらなる高度化に必須のものであるが、観察領域が限定される顕微的観察法ではマルチスケールで現れる析出物の平均密度や粒度分布を特定することは難しい。そこで中性子/X 線小角散乱強度比による Alloy Contrast Variation 解析法を用いて酸化物析出合金等の組織を評価しその高度化を図った³⁾。

【透過中性子分光を用いたオペランドイメージング】磁気デバイス内部の磁気的状態は組み込み方法や稼働状態で変化するため材料の最適化にはそのオペランド分析が不可欠である。そこで、我々は中性子透過スペクトルからも磁気構造が決定できることを示し⁴⁾、通電中のインダクタ内部の軟磁性コアなどのオペランドイメージングを行った。

参考文献

- 1) Terada et al., Nat. Comm. 9, (2018) 4368.
- 2) Terada et al., Phys. Rev. Lett. 129 (2022) 217601.
- 3) Mori and Mamiya et al., J. Nucl. Mater. 501 (2018) 72.
- 4) Mamiya et al., Sci. Rep. 7 (2017) 15516.

顕微光電子分光による原子層材料の電子状態分析

Electronic properties of atomic layer materials investigated by photoemission microscopy

矢治 光一郎、永村 直佳

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

1. 概要

新規材料開拓やデバイス設計およびその性能向上を目指す上で、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が重要である。我々のグループでは、原子層材料の電子状態評価を主要な研究テーマとしている。例えば、非磁性原子層材料であるグラフェンはスピントransportのための主要材料とみなされているが、スピントransportのさらなる向上のためにはスピントransportを阻害する要因やスピントransport偏極度を減衰させる原因を特定することが求められている。我々はこれらの原子層材料開発における課題解決に資する研究を推進するために、高輝度レーザーを用いた高空間分解能スピントransport光電子分光装置の開発を進めている。また、2024年度にはナノテラスの運用が開始され、この施設を利用することも計画している。そして、レーザーと放射光を駆使して高空間分解、高効率スピントransport分解、オペランド計測が可能なナノスケール顕微分光を実現することを目指す。次期中長期では、これらの先端計測手法を用いて非磁性原子層材料に誘起されるスピントransport偏極電子状態の評価を行う。非磁性原子層材料に誘起されるスピントransport偏極やスピントransportの原理や機能について理解を深め、原子層材料研究を展開する。

2. 高空間分解能スピントransport光電子分光装置の開発と今後の展開

我々が開発を進めている高空間分解能スピントransport光電子分光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角度分解光電子分光(ARPES)測定、およびこれらのスピントransport測定が可能である。2022年度には装置の除振機構の改良を行い、空間分解能を前年度の700nmから150nmまで大幅に向上させることに成功した。また、ヘリウム放電管を励起光源としたARPESを可能にし、グラフェン、二硫化モリブデン、金(111)単結晶表面の電子状態の評価を行い、明瞭なバンド構造の観測に成功した。今後は11eVレーザーを用いた光電子計測、超高効率スピントransport検出器の立ち上げ、電圧印加オペランド計測への展開を計画している。

3. 光電子スペクトル高速自動解析システムの構築

我々はSpectrum-adapted EMアルゴリズムという最尤推定手法を考案し、内殻光電子スペクトルを確率分布モデルと解釈して大量のスペクトルデータからピークや半値幅などの情報をハイスクープットに抽出する”EM Peaks”というパッケージを開発してきた。現在、ラマンスペクトルや反射高速電子回折スポット輝度ヒストグラム、X線吸収スペクトルなどに適用範囲の拡張を進めている。高空間分解能スピントransport光電子分光においても大量のスペクトルや輝度分布画像が得られる。そこでスピントransport偏極度や電子-格子相互作用結合定数といった物性パラメータ導出のために、EM Peaksを活用し、適用条件を最適化することで、高空間分解能スピントransport光電子分光データの高速自動解析システム構築を計画している。また、スペクトルデータのスパース性を利用して、PEEM画像データの振動ノイズ除去による空間分解能向上(現行の150nmからさらに100nm以下へ)がスパースモデリングによって可能かについても検討を行っている。

酸化物ガラス・液体の中距離構造

Intermediate-range ordering in oxide glasses and liquids

小原真司¹

¹ 物質・材料研究機構 先端材料解析研究拠点

KOHARA.Shinji@nims.go.jp

シリカ(SiO_2)は単成分ガラス形成酸化物であり SiO_4 四面体が O を頂点共有してネットワークを作ることが古くから知られている。この四面体頂点共有ネットワークは X 線回折、中性子回折パターンの散乱ベクトル Q の小さい領域に現れる First sharp diffraction peak (FSDP) として特徴付けられる。これまで、FSDP の温度や圧力に対する密度変化を伴った変化は幅広く研究されてきた^{1,2)}。一方、我々は最近、単成分ではガラスにならないと考えられていたアルミナ(Al_2O_3)ガラスの回折データを取得することに成功した³⁾。これらの回折データに現れる FSDP や他のピークとガラス・液体の中距離構造を考察する。

図 1 に Zeidler らにより報告されたシリカガラスの室温・高圧下のその場中性子回折から得られた構造因子 $S(Q)$ ¹⁾を示す。 $Q \sim 1.5 \text{ \AA}^{-1}$ に FSDP が、 $Q \sim 3 \text{ \AA}^{-1}$ に principal peak (PP) が観測される。PP は X 線回折の $S(Q)$ には観測されてないことから、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 は酸素原子の充填率の増大によりシャープになる。これが、室温圧縮における 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化シリカガラスの構造因子 $S(Q)$ ²⁾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。高密度化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 °C/7.7 GPa から回収された試料は FSDP が、もっともブロードになっているのに対し、1200 °C/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。

当日は、これらの結果とアルミナガラスの結果を比較しつつ、回折ピークとガラス・液体の中距離構造の相関を議論する。

参考文献

- 1) A. Zeidler *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **113**, 135501 (2014).
- 2) Y. Onodera *et al.*, *NPG Asia Mater.*, **12**, 85 (2020).
- 3) H. Hashimoto *et al.*, *Sci. Rep.*, **12**, 516 (2022).

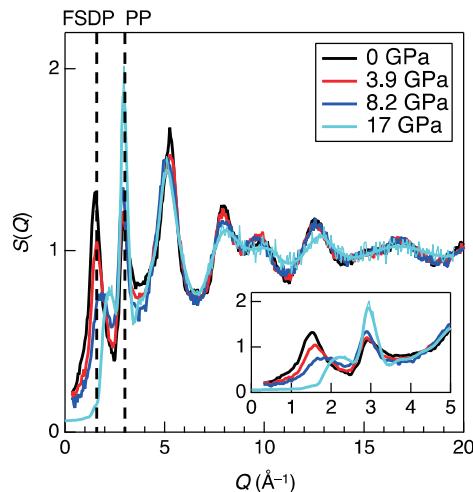


図 1 *In situ* 高圧中性子回折実験から得られたシリカガラスの構造因子 $S(Q)$ ¹⁾

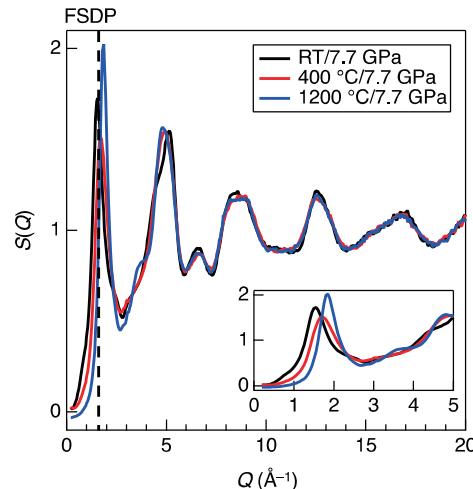


図 2 X 線回折実験から得られた高密度シリカガラスの構造因子 $S(Q)$ ²⁾

ポスター発表

Poster Presentation

P01～P42

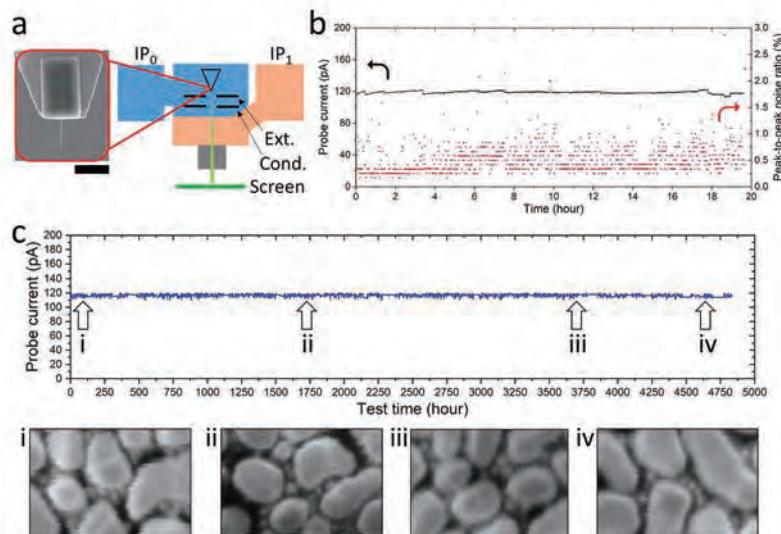
LaB₆ Nanowire Emitter Enables High Resolution Electron Microscopy with Minimum Environmental Control

Han Zhang

Electron Microscopy Group, Research Center for Advanced Material Characterization

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

Environmental factors, i.e., mechanical vibration, electromagnetic interference, dynamic vacuum condition, determine the practical resolution that an electron microscope could reliably achieve, besides theoretical limitations set by electron optical principles involving source brightness and beam energy spread.¹ Recently, high brightness and monochromatic LaB₆ nanowire emitter has proven superior to the state-of-the art W(310) cold field emitter both in spatial and energy resolution in the most environmentally optimized aberration-corrected transmission electron microscope (TEM).^{2, 3} It raised a subsequent question whether such advantage from a nano emitter could also extend to a ubiquitous electron microscopy platform where environmental control was only minimally implemented. In this work, through an in-situ TEM experiment, we first demonstrated resistance of a single LaB₆ nanowire against forced vibration even when it is with a long aspect ratio. LaB₆ nanowire electron emitter with such geometry was then installed in the smallest cold field emission gun designed to replace W filament thermal electron gun in the most compact tabletop scanning electron microscope (TT-SEM). Dramatic resolution improvement was evidenced over continuous operation for ~5000 hours where no vibration damping, electromagnetic cancellation or pumping enhancement was implemented over the original TT-SEM platform. This study paved way for wide application of cold field emission gun towards high resolution general electron microscopy, as enabled by LaB₆ nanowire technology.



(a) Structure of a compact cold field emission gun equipped with a LaB₆ nanowire emitter and two 5L/s ion pumps; (b) Constant extraction voltage electron emission of the nanowire electron gun showing low current noise; (c) Probe current profile showing ~5000 hours operation of the electron gun in a tabletop SEM, where high resolution performance was maintained.

References

- 1) Swanson, L., etc., A review of the cold field electron cathode, *Advanced Imaging & Electron Physics* 159, 63-98 (2009);
- 2) Zhang, H., etc., An ultrabright and monochromatic electron point source made of a LaB₆ nanowire, *Nature Nanotechnology* 11, 273-279 (2016);
- 3) Zhang, H., etc., High-endurance micro-engineered LaB₆ nanowire electron source for high-resolution electron microscopy, *Nature Nanotechnology* 17, 21-26 (2021).

水素センシングと吸着を経た吸蔵理論モデル

Hydrogen sensing and absorption theoretical model via adsorption

矢ヶ部太郎¹、今村岳^{2,3}、吉川元起^{4,5}、宮内直弥^{1,6}、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 大阪大学大学院情報科学研究科システム工学専攻

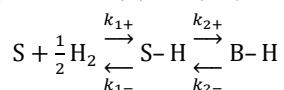
⁴ 物質・材料研究機構 機能性材料研究拠点

⁵ 筑波大学大学院理工情報生命学術院数理物質科学研究群

⁶ 物質・材料研究機構 材料分析ステーション

yakabe.taro@nims.go.jp

近年、カーボンニュートラルの一つとして水素の利用が進んでおり、同時に水素計測は非常に関心が高まっている。我々はそのような背景から膜型表面応力センサ(Membrane-type Surface stress Sensor, MSS)を用いた水素センサの研究を行っている。MSSは非常に微小な応力を観測できるデバイスであるため、貴金属を感応膜として利用する場合には省資源化にも有効である。図1は水素濃度を変化させたときのPdCuSi/MSSの応答例である。非常に応答が速い敏感な反応をする。また、センサとして水素濃度とセンサ応答について、水素が吸蔵する過程を次のような表面吸着を経た吸蔵となる2段階の反応速度論モデルを考える(図2)。水素は表面の吸着サイト(S)で解離吸着され、その後バルクの吸蔵サイト(B)に吸蔵される過程を考えると、



となる。この反応式は次のような微分方程式で表現でき、

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}[S-H] &= k_{1+}[S][H_2]^{\frac{1}{2}} - k_{1-}[S-H] - k_{2+}[S-H][B] + k_{2-}[S][B-H] \\ \frac{d}{dt}[B-H] &= k_{2+}[S-H][B] - k_{2-}[S][B-H]\end{aligned}$$

となる。これを平衡状態または特定の近似のもとで解くことにより、実験データを上手く説明することが可能である[1,2]。

[1] Yakabe et al., J. Phys. Comm. 4 025005(2020)

[2] Yakabe et al., Sci. Rep. 11 18836 (2021)

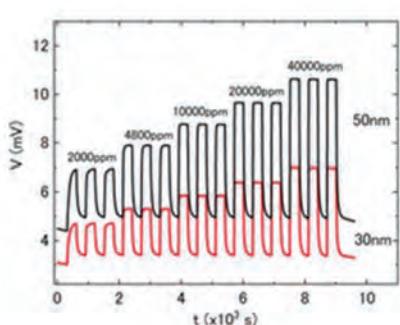


図 1 PdCuSi/MSS の水素応答

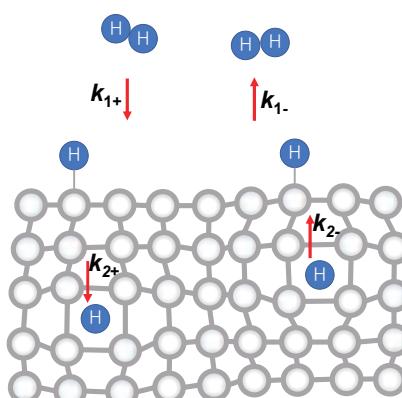


図 2 吸蔵反応モデル

極低温・高磁場走査型トンネル顕微鏡測定の自動化と地震対策

Automation and seismic countermeasures in low-temperature high-field
scanning tunneling microscopy experiment

吉澤俊介¹、鷺坂恵介¹

¹ 物質・材料研究機構

YOSHIZAWA.Shunsuke@nims.go.jp

走査型トンネル顕微鏡（STM）は、試料表面の電子状態密度を原子スケールで可視化できる顕微分光法である。われわれが使用する極低温・高磁場 STM は、ヘリウム 3 クライオスタットと超伝導マグネットにより、最低温度 0.5 K、最大磁場 16 T での測定が可能である。また、温度 1.6 K および 4.5 K であれば、5 日間の液体ヘリウム保持時間内で連続運転できる。この高い性能は、鉄系超伝導体や銅酸化物超伝導体の量子磁束、トポロジカル表面状態のランダウ量子化など、極低温・高磁場でしか見られないさまざまな量子現象の実空間観測で生かされる。

STM 測定は、光学顕微鏡のように瞬時に撮像できるわけではなく、一般に時間がかかる。たとえば、視野の各点で分光測定を行う分光イメージングモードにおいて、一箇所につき 2 秒の分光測定を 64×64 点で行えば 2 時間、 128×128 点で 9 時間、 256×256 点で 36 時間を要する。条件を変えながら繰り返し測定する場合、一連の操作を自動化し、夜間も利用して効率的に進めることができ。その取り組みの一例として、磁場依存性測定の自動化を紹介する。STM の制御は、既製品のコントローラシステムに対する TCP 通信により実現し、磁場制御は超伝導マグネット電源に対してシリアル通信で行っている。実際にかかっている磁場は、ホール素子によりモニタしている。また、磁場変化に起因する探針・試料間の相対位置の変化（ドリフト）は、STM 像同士の簡単な解析により自動で補正するようになっている。

また、STM の弱点として振動に弱いという問題があり、とくに日本では地震の影響が深刻である。STM 測定では、鋭く尖らせた金属性探針を試料表面から 1 nm 程度の距離まで近付け、探針・試料間を流れる量子力学的トンネル電流を検出している。トンネル電流は探針・試料間距離にきわめて敏感であり、外部から伝わる振動により pm オーダーの変化が生じてもノイズとなる。振動の影響は防振台などによりある程度防がれてはいるが、完全では無く、震度 3-4 程度以上の地震があれば探針が試料と衝突するクラッシュも発生しうる。そこでわれわれは、緊急地震速報を利用して、地震の主要動が到達するまえに測定を中断し、探針を試料表面から離した状態で地震波をやり過ごす仕組みを構築した¹⁾。緊急地震速報には、被害が想定される規模の地震に対して発表される「警報」と、より小さな地震から発表される「予報」がある。この「予報」の通知には震源およびマグニチュードの推定値が含まれる。これらの情報から、地震動の経験式に基づいて実験室付近における震度を推定することで、測定に影響を及ぼしうる場合にのみ探針退避の処理を行うことができる。

参考文献

- 1) 吉澤俊介, 表面と真空 66(1) 掲載予定 (2023).

歪み場下における表面電子状態評価技術—歪み場 STM 法

Scanning tunneling spectroscopy on strained surfaces

鷺坂恵介

物質・材料研究機構 先端材料解析研究拠点

SAGISAKA.Keisuke@nims.go.jp

1. はじめに

材料に歪みを導入すると、その物質に固有な格子定数の変化が引き金となり、表面構造、電子状態、表面吸着・脱離・化学反応特性など、様々な物性の変化が生じる。第4期中長期計画中のプロジェクト研究においては、1%以上の歪みを導入した材料表面の物性計測手法の開発を目指とした。これまで試料全体を弾性変形させ、表面に引張り応力を発生させる方法¹⁾を検討してきたが、この方法で得られる歪み量は0.1%程度である。一方、ビックアーズ硬さ試験で行われる圧痕形成を利用すると、その周辺では1%以上の歪みが得られる²⁾。そこで、超高真空中(UHV)で清浄な表面に圧痕形成を行い、走査型トンネル顕微鏡(STM)でその周辺の電子状態を測定する計測手法の確立を目指した。

2. 歪み場 STM 法

UHV 中で清浄な試料表面に圧痕を形成するためのインデンテーション機構を製作した(図 1(a))。圧子には十分な硬度と導電性が確保できる炭化タングステンを採用した。試料表面と圧子の接触点や押し込み量は、それらの間に流れる電流値で制御を行う。表面に形成される圧痕の寸法は約10μmであるが、通常のSTM装置ではこのような微小なターゲットを探して出して、探針のアプローチを行うことが難しい。そのため、STM探針の近傍に非球面レンズを設置することで、約4μmまでの微小な試料の探索が可能な顕微 STM 装置を構築した。この装置を用いて、探針直下の圧痕を観察した例を図 1(b)に示す。圧痕周辺の歪み場は、圧痕から離れるに従い減少していく。したがって、STMでトンネル分光を行うことで、電子状態と歪み量の関係を一回の実験で調べることができる(図 1(c))。今後、この歪み場 STM 法を用いて、トポロジカル結晶絶縁体におけるトポロジカル相転移の検出や、歪み場下における分子配向の研究へと応用していく。

参考文献

- 1) Fujita et al., Nanotechnology 19, 025705 (2008).
- 2) Wang et al. J. Phys. Chem. C 122, 7187–7193 (2018).

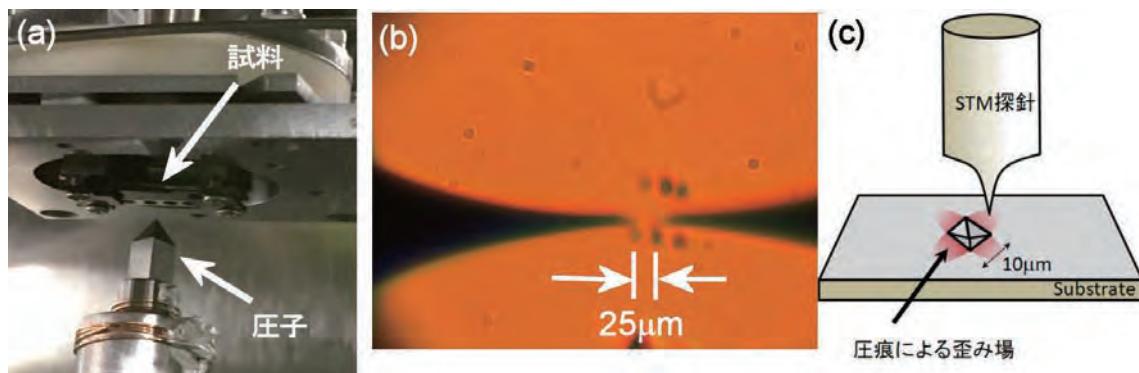


図 1 UHV インデンテーション機構と STM による圧痕周辺の歪み場における電子状態計測。

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

細胞の生命現象の多くは、その生命現象を担う特定の種類の分子による化学反応を中心に理解される。しかし実際には主反応を変数として細胞の変化を予測するようなことは多くの場合で困難である。その反応自体のばらつきに加え、異なる濃度で存在する数万種類の細胞内分子が様々な形でノイズとなるためと考えられる。

本研究ではウイルス-細胞界面の分子のサイズ・密度により立体的にウイルスと細胞の相互作用が阻害されるシンプルな過程をモデルとして、反応の過程における物性パラメータを詳細に解析して、その結果を基に細胞内に共存する多数分子の影響を幅広く調べる方法を開発することを試みる。まず、合成高分子、天然のタンパク質の双方を用いて、分子の物性と細胞膜上でウイルスの結合阻害との定量的な関係を計測・解析する。特にタンパクへの糖修飾が分子のかさ高さを大きく増すことに貢献することに着目し、糖修飾の有無による分子構造の差については各種の光学的な手法により計測を行う。その結果、細胞内分子という各パートについて分子構造に基づくウイルス感染制御の強度を調べることができる。次にこれらの少数のモデル分子による計測結果を元に、細胞膜上に発現し得るゲノム上の全ての分子について物性を網羅的に予測することを試みる。以上により得られた細胞膜上分子に関する網羅的な情報について、全遺伝子発現とウイルス感染との関係のデータに当てはめる。ここでは既に公開データベースから得られる1細胞の分子発現データもを利用して、各細胞における細胞膜上の全種類の分子の斥力の和がウイルス感染へ当てる影響について調べる。

まず、SARS-CoV2 の疑似粒子を含む多様なウイルスについて、ポリエチレングリコールのような単純な高分子を用いて細胞への感染を抑制できることがわかつており（投稿中）、その結果から細胞-ウイルス界面においては比較的疎な分布をもつ分子が両者の結合を抑制できることがわかった。糖タンパク質については、合成高分子と比較しても更に疎な表面密度で感染を阻害できることがわかつたが、そのような強い表面斥力にはタンパクへの糖修飾に起因する分子内・分子間斥力が関係することを示唆する結果が得られている。ゲノム上分子の統一的な取り扱いには、各種データベースや既存ソフトウェアを利用してアミノ酸数・予測糖鎖修飾サイト数予測・分子構造予測とモデル分子を用いた実験結果の比較を行っている。またモデル細胞組織、感染患者の実データからも、糖鎖修飾タンパクの総数とウイルス感染との関連性を示すデータが得られた。

Local impedance measurement by directly detecting oscillation of electrostatic potential using KPFM

Nobuyuki Ishida¹

¹ National Institute for Materials Science, Sengen 1-2-1, Tsukuba 305-0047, Japan

e-mail address: ishida.nobuyuki@nims.go.jp

Impedance spectroscopy (IS) is a powerful technique for characterizing the various properties of carrier motion in materials and devices in the presence of an oscillating electric field [1]. Measurements over a wide frequency range allowed us to discriminate between phenomena on different time scales. In general, various impedance components present between the electrodes were analyzed by fitting the simulated impedance using an equivalent circuit model to the experiment. One disadvantage of IS is the difficulty in evaluating the spatial location and length scale of these impedance components because spatial information cannot be obtained.

To overcome this issue, Kalinin et al. developed a method to measure local impedance distribution based on atomic force microscopy (AFM) in 2001, which they named scanning impedance microscopy (SIM) [2]. In the SIM measurements, an ac voltage is laterally applied to a sample and the resultant oscillation of the electrostatic potential between electrodes is detected via the electrostatic force between the AFM tip and sample. In 2015, Kimura et al. solved one drawback of the original SIM i.e., poor spatial resolution arising from the use of the lift mode operation by combining the SIM with frequency modulation (FM)-AFM [3]. Although the FM-SIM has largely improved the spatial resolution of local impedance measurements, there are still issues to be solved: (i) This technique is difficult to combine with the most widely used amplitude modulation (AM) mode of AFM working in air. (ii) Oscillation amplitude of the electrostatic potential cannot be quantitatively measured because this technique indirectly measures the oscillation of electrostatic potential through electrostatic force between AFM tip and sample.

In this study, we developed a method to realize SIM by directly detecting the amplitude and phase of electrostatic potential oscillation using Kelvin probe force microscopy (KPFM) [4], which can be incorporated into a standard AM-AFM operating in air. The direct detection of the potential allows for a more accurate and quantitative measurement of the SIM amplitude than in the previous SIM. In addition, there is no fundamental restriction on the lower limit of the measurement frequency, which enables the evaluation of phenomena on a slow time-scale. We conducted SIM experiments on a solid electrolyte (a Li-ion conductor) sample and confirmed the validity of the measurement by comparing the experimental results with numerical simulations and macroscopic IS data. Furthermore, we succeeded in identifying the spatial location of an impedance component and measuring its length scale with a high spatial resolution down to ~10 nm scale.

References

- [1] A. J. Bard, and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications* 2nd edn (Wiley, 2001).
- [2] S. V. Kalinin, and D. A. Bonnell, *Appl. Phys. Lett.* 78, (2001) 1306.
- [3] T. Kimura, K. Kobayashi, and H. Yamada, *J. Appl. Phys.* 118, (2015) 055501.
- [4] N. Ishida, *J. Phys. Chem. C* 126, (2022) 17627.

時間変化する画像の解析による水素拡散挙動評価

Evaluation of hydrogen diffusion behavior by time dependent image analysis

板倉明子¹, 宮内直弥², 矢ヶ部太郎¹, 脇分倫子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り、材料因子、水素因子、応力因子など原因となる複数の因子は複雑に相互作用を及ぼしあっており、容易に解明することはできない。また、水素のサプライチェーン全体を考えた時、高純度化のための金属フィルター内の拡散制御など、水素の挙動を調査しなければならないフェーズが多々ある。オペランド水素顕微鏡は、電子遷移誘起脱離(ESD)により、水素の存在位置を可視化する手法で、薄板材料の背面から水素を供給し、表面に湧き出してきた水素の時間応答性を解析することで、材料内部の水素透過を解釈することができる。金属組織の構造と、水素透過の関係を計測し、拡散のモデルを作つ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を共存させた。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。入射電子線エネルギーは 1 KeV、試料温度は 473K (200°C) で、65 時間にわたり 520 枚の水素画像を取得した。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積算透過量(65 時間)が高く、マルテンサイト構造割合の高い領域では積算透過量は小さかった。横軸時間を取り、縦軸に領域ごとのイオンカウント数を取り、Fick の拡散式でフィッティングすると、単一成分でフィッティングできる領域と、二成分を示す領域があった。オーステナイトとマルテンサイトの混合領域では、Component1 はオーステナイト構造起因、Component2 はマルテンサイト構造起因であると考えられる(図 1)¹⁾。

3. 解析

拡散係数と透過フラックスを構造割合で整理し、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)

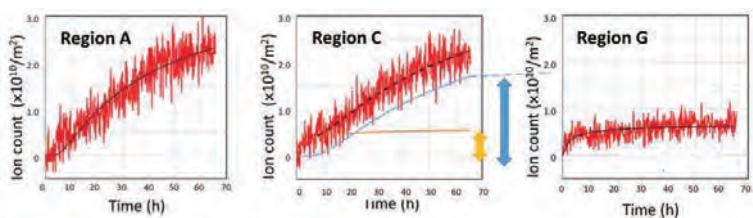


図 1 特定領域内の水素脱離量の時間変化と、拡散式によるフィッティング。

曲面研磨表面を用いた Pt ステップ表面での O₂吸着・CO 酸化反応の研究

Alignment-controlled O₂ adsorption and CO oxidation on Pt(111) curved crystal

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

白金表面への O₂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・反応特性に关心が持たれ続けている。白金ナノ粒子触媒におけるステップとテラスの触媒特性の優劣に関しては、未だ明瞭でなく、議論が続いている。ステップ面の反応研究には高指数面を利用する場合が多いが、高指数面はステップとテラス双方の寄与を含む上、異なる二つの吸着過程が両領域での触媒反応に寄与するため、観測結果には異なる領域における複数の反応成分の寄与が重なる問題があった。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[1]や反応特性[2]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 O₂吸着実験を行い、O₂配向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[3]、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)結晶とシート状配向 O₂分子ビームを用い、ステップ面での O₂吸着および CO 酸化特性の入射 O₂分子配向依存性を計測し、平坦面と高指数面テラスの吸着、触媒反応特性の差異に関する新しい知見を得た。

円筒状に曲面研磨された Pt(111)結晶(右図)を、加熱とイオン衝撃により清浄化し、微傾斜面由来の LEED スポットを基に結晶性を評価した。(111)テラスには構造の異なるステップが存在し、[112]側は(100)-like、[112]側は(111)-like の原子配列をもつ。六極磁子法で生成した單一回転状態選別 O₂ 分子ビームはスリット(2mm x 0.3mmW)を通してシート状とし、O₂ 吸着確率の分子回転面方位(3 方向)と運動エネルギー依存性を、照射位置の関数として計測した。O₂ 吸着に関しては、高指数面テラスへの O₂ 吸着活性化障壁は、平坦面への吸着と比較して高いことが分かった。CO 触媒酸化反応は、低温(150°C)ではテラスのみで起きステップでは起きない点、試料温度 250°C ではステップも反応に寄与する点、などの知見を得た。

参考文献

- 1) A.Walter et al., Nat.Comm, 6, 1 (2015).
- 2) S.Auras, L.Juurlink, Prog.Surf.Sci., 96, 100627 (2021).
- 3) K.Cao, M. Kurahashi, L. Juurlink et al., PNAS, 116, 13862 (2019).

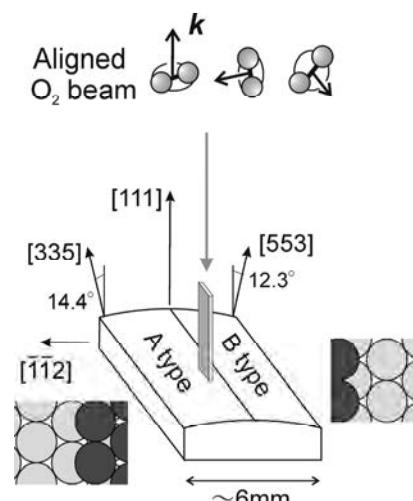


図. 曲面研磨 Pt(111)表面を用いた分子回転面制御した O₂吸着実験

オントロジーを使った材料データの知識化

Ontology application for the use of materials data as knowledge

石井真史、坂本浩一

国立研究開発法人物質・材料研究機構 統合型材料開発・情報基盤部門

ISHII.Masashi@nims.go.jp

1. 序

データ駆動型材料開発が進む中で、データの確保が課題の一つとなっている。歴史的には、データの公開は紙媒体による共有、電子媒体による発布から、web 検索システムに発展してきた。こうした流れの先にあるものとして、データの構造化がある。基本的にはマテリアルズインフォマティクス (MI) が必要とするデータセットは通常テーブルにまとめられており、データは三つ組み、すなわち、テーブルの列情報、行情報、その交点の値で一位に決めることができる。例えば、行にはサンプルの名前や ID が書かれ、列には様々な物性名が整理されている。しかし、統計的処理で作られたモデルの汎化、あるいはモデルを物理・化学的に説明可能にするためには、このテーブル内の列同士の関係や、列自身が持つ意味、行のタキソノミーなどが必要になる。ここで議論するオントロジーは、これらのデータセットの背後にある物理的概念を機械可読に書き下したものである。オントロジーにより、各材料・物性は物理的に定式化される。

2. オントロジー構築ポリシー

本研究では、2021 年に web の GUI サービスとしての提供が停止され、最近 MDR でデータシートとして公開された、超伝導データベース SuperCon¹⁾の 98%以上を占める Oxide and Metallic セクションをオントロジー化の対象とする。オントロジー化の方針として：

- データシートに現在約 200 項目ある列のうち、コメント列、重複する列など数列程度の列を除き、その列名をクラス、各行に記載されているデータをインスタンスとした完全な構造化を目指す
- 列名自体に物理的条件が織り込まれているものは分割し、厳密な定義を目指す
- 各列の上位概念および述語は、可能な限り、外部のよく知られたオントロジーで定義する。

3. オントロジーと Resource Description Framework (RDF) データ

作成したオントロジーに準拠する、典型的な物性 (ncohere : ab 結晶面に垂直方向に磁場 H を印加した場合の 0 K におけるコヒーレント長) のスキーマを図 1 に示す。ここでは、クラス名がオントロジー内で定義され、図 1 は、その相関を示す。ボックスとそれを結ぶ矢印は、グラフ理論のノードとエッジに相当し、有向グラフとして、知識を機械可読なネットワーク構造に変換している。このネットワーク構造は RDF 形式²⁾でデータベースとして公開する予定である。これにより、クエリ文で超伝導の知識が利活用可能になる。オントロジーはインフォマティクスが進む生物学で多く見られ、今後材料分野での活用が期待される。

参考文献

1) <https://doi.org/10.48505/nims.3837>

2) <https://www.w3.org/RDF/>

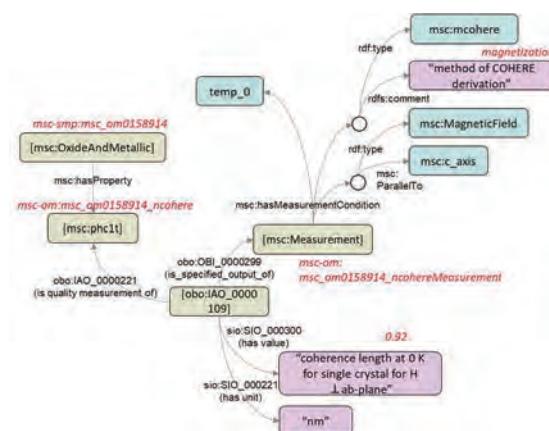


図 1 SuperCon コヒーレント長のスキーマ

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 Badica⁷

¹NIMS、² AIST、³ 東京理科大、⁴KEK、⁵ 仙台高専、⁶ 金沢工大、⁷Nat. Inst. for Mat. 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^{2,3)}。今後この原理を利用した位相シフター⁴⁾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。これによる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 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) “Observation of multiple fractional quanta in a superconducting bilayer disk with a pinhole,” H. Ishizu, H. Yamamori, S. Arisawa, T. Nishio, K. Tokiwa, Y. Tanaka. *Physica C*, **600** (2022) 1354103.
- 4) 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>

RHEED 画像の機械学習を活用した輝度ヒストグラム解析

RHEED image analysis using luminance histogram and machine learning techniques

吉成 朝子^{1,2}, 安藤 康伸³, 松村 太郎次郎³, 小嗣 真人¹, 永村 直佳^{1,2,4}

¹ 東理大, ² 物材機構, ³ 産総研, ⁴JST-さきがけ

8221557@ed.tus.ac.jp

薄膜材料を精密にコントロールして作製できる物理蒸着手法とともに、結晶表面の構造判定や薄膜成長の評価に RHEED(反射高速電子線回折)は広く用いられている。回折パターンには豊富な情報が含まれる一方で、回折スポット強度の定量的な解釈は難しい。そのため近年では、薄膜成長過程の RHEED 画像に機械学習解析を活用し、成長様式変化の情報を抽出するといった試みがなされている^[1]。我々は Si(111)清浄表面の RHEED 画像において、画像輝度の 1 次元配列を用いた機械学習による自動解析を行ってきた^[2]が、画像のずれやその場解析可能性といった課題が残る。そこで本研究では、Si 表面上に In を蒸着させる過程で得られた RHEED 画像において、輝度のヒストグラムに EM アルゴリズムという最尤推定法でピークフィッティング^[3]を行う、新たな機械学習を用いた解析手法の提案を試みた。

実験では、超高真空中において、450°C に通電加熱した Si(111)7×7 清浄表面上に分子線エピタキシー法で In の蒸着を行い、Si(111)4×1-In に至るまでに RHEED パターンの画像を 480 秒間で合計 375 枚得た。その間、In の蒸着量に伴う明確な回折パターンの変化が複数回観測された。得られた各画像の輝度に対するピクセル数をカウントし、ヒストグラムとした。

ヒストグラムの輝度 20-220 の範囲内にて、ピーク 3 本でのフィッティングによる解析^[3]を行い、各ピーク強度を元の RHEED 画像にマッピング(Fig.1)すると、高輝度側の Peak3 が回折パターンの主要要素を含むことが分かった。そこで Peak3 の偏差 σ の経時変化に注目し、挙動の変化点解釈を与えることで(Fig.2), 予測された各表面超構造^[2]($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$, $\sqrt{31} \times \sqrt{31}$, 4×1 構造)の In の最適蒸着時間の見積もりが行えた。また、視野のずれた画像において外れ値のような挙動が見られなかった。本手法によって、RHEED パターンにおけるバックグラウンド成分の分離のみならず、回折パターン主要成分を示すピークの偏差 σ の変化点を追うことで、回折パターン全体を捉えた変化の情報が得られ、未知の系における相転移についても活用が期待される。また、画像輝度の一次元配列の活用よりも、外れ値に対して頑強であると示唆された。本研究は、画像の一枚一枚に対して輝度ヒストグラム化とピークフィッティングを行うため, *in-situ* 解析への応用も期待できる。

文 献

- 1) R. K. Vasudevan *et.al.*, ACS NANO, **8**, 10(2014)
- 2) A. Yoshinari *et.al.*, Sci. Technol. Adv. Mater.: Methods, **2**, 162(2022)
- 3) T. Matsumura *et.al.*, Sci. Technol. Adv. Mater., **20**, 1(2019)

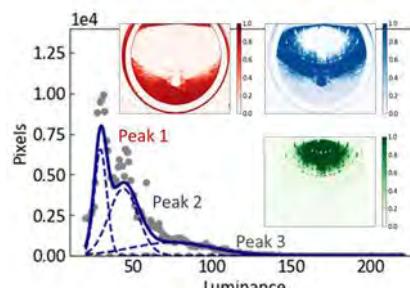


Fig.1. Fitting Result: An example of Histogram with fitting curve and intensity mapping of each peak

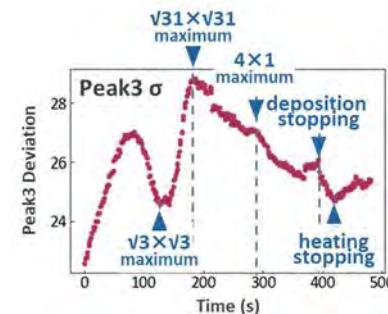


Fig.2. Deviation of Peak3

顕微ラマンスペクトル解析手法開発における機械学習応用と グラフェンの層数同定

Development of a fast analysis method for microscopic Raman spectra using machine learning and identification of the number of layers in graphene
(B)後藤陸^{1,2}、吉成朝子^{1,2}、鈴木誠也^{2,3,4}、安藤康伸⁵、松村太郎次郎⁵、

小嗣真人¹、永村直佳^{1,2,4}

¹東理大、²NIMS、³JAEA、⁴JST さきがけ、⁵AIST

E-mail: 8219045@ed.tus.ac.jp

近年、society5.0 の実現に向けて半導体デバイスの微細化の需要が益々高まっている。半導体デバイスはチャネルの微細化により集積度を高めることで、高速動作化と低消費電力化の実現が可能である。次世代超微細デバイスのチャネル材料として、高キャリア移動度かつ低抵抗な二次元材料であるグラフェンの研究に注目が集まっている。

グラフェンの電子状態は応力やキャリアドープ、層数等の影響を大きく受けるため、空間分布解析を行うことにより、局所電子状態に関する理解を深めることがデバイスの性能向上に必要不可欠である。これらの空間分布解析には分子の格子振動の情報が取得可能なラマン顕微分光測定が有用であるが、人力による大量の空間分布ラマンスペクトルのピークフィッティング解析には膨大な時間を要するため、現実的な作業量から考えると詳細な情報抽出は困難であることが問題視されている。

そこで我々は EM アルゴリズムという最尤推定の手法を用いた機械学習自動ピークフィッティングパッケージである”EMPeaks”^[1]をスペクトル解析に応用することにより、大量のラマンスペクトルを自動かつ高速にフィッティングすることに成功した。

実際に我々の解析手法を用いて、グラフェンシートについて、顕微ラマンデータからレファレンスフリーでの層数空間分布解析を行った。グラフェンが乗っている Si 基板のラマンスペクトル強度を取得し(図 1)、グラフェンの可視光の透過率が 97.7% である^[2]ことを利用することによって層数の同定を行った。結果として図.1 のコントラストおよび光学顕微鏡像のコントラストとよく一致した解析結果(図.2)を得られ、層数同定に成功した。

【参考文献】

- 1) Novoselov, K. S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science* 306, 666–669 (2004).
- 2) T. Matsumura, N. Nagamura, S. Akaho, K. Nagata, Y. Ando, *Sci. Tech. Adv. Mat.*, 20, 733 (2019).
- 3) A. Nakayama, S. Hoshino, Y. Yamada et.al., *Appl. Phys. Lett.*, 107, 231604 (2015)

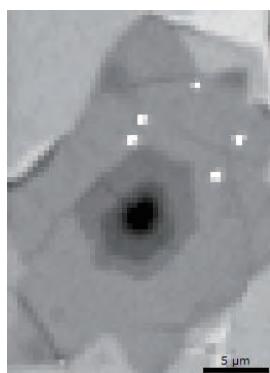


図 1 Si 基板のラマン
散乱光強度画像

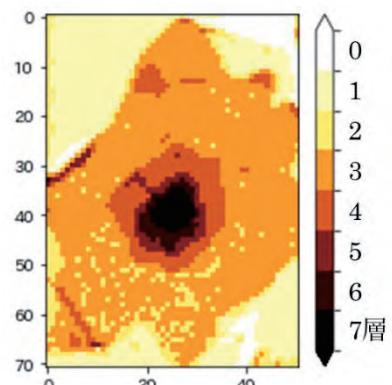


図 2 層数解析結果

ベイズ推定と XPS シミュレータ SESSA による 試料構造の自動探索手法の開発

Development of Automatic Sample Structure Determination Technique
using Bayesian Estimation and XPS Simulator SESSA

篠塚寛志¹、永田賢二¹、吉川英樹¹、庄野逸²、岡田真人³

¹ NIMS、²電気通信大学、³東京大学

SHINOTSUKA.Hiroshi@nims.go.jp

X 線光電子分光法(XPS)は試料に X 線を照射し放出される光電子のエネルギースペクトルを測定することで、試料に含まれる化合物種や内部構造を求めるための表面計測手法である。XPS スペクトル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 SESSA¹⁾などの XPS シミュレータの利用が挙げられる。SESSA は光電子の複雑な散乱過程を考慮に入れたシミュレートができるものの、人の手で試料構造パラメータの調整をする必要があるためたいへん煩雑な作業を要する。我々は、XPS の実測データの限られた情報量から尤もらしい試料構造のパラメータの分布の全体像を得ることを目的として、ベイズ推定に XPS シミュレータを組み込み、XPS の逆問題を全自動で解く枠組みを開発した。

具体例として $C_2O(10\text{\AA})/HfO_2(25\text{\AA})/SiON(16\text{\AA})/Si$ 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 $C_xO_yN_z/Hf_xO_yN_z/Si_{x''}O_{y''}N_{z''}/Si$ 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))。酸素原子は表面から第 1, 2, 3 層に存在しているが、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。2 つの角度の強度情報だけでは深層の試料構造の完全な特定が難しいということが知られており、この結果は確率モデルの観点からその事実を解き明かした。

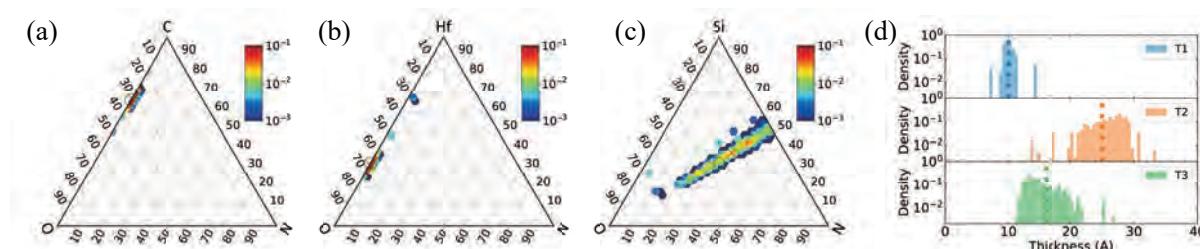


Figure 1. ベイズ推定の結果得られた試料構造パラメータの事後分布。(a), (b), (c)はそれぞれ第 1 層 $C_xO_yN_z$ 層の組成、第 2 層 $Hf_xO_yN_z$ 層の組成、第 3 層 $Si_{x''}O_{y''}N_{z''}$ 層の組成で、事後分布を三角ダイアグラム上に表現した。図中の円は真値を示す。(d)は第 1, 2, 3 層の膜厚 T_1, T_2, T_3 の事後分布であり、点線は真値を示す。

層状化合物 MAX 相の高収率合成に向けた固相合成反応の評価

Evaluation of solid-phase synthesis reaction
for high-yield synthesis of layered compounds MAX phase

大畠陽香^{1,2}、竹澤伸吾^{1,2}、坂入正敏³、鈴木啓太³、吉田すずか³、小嗣真人¹、永村直佳²

¹ 東京理科大学、² 国立研究開発法人物質・材料研究機構、³ 北海道大学、⁴JST さきがけ

e-mail address : 8219023@ed.tus.ac.jp

近年、触媒材料や電極材料として MXene という二次元材料が注目を集めている^[1,2]。MXene はバルク層状セラミックス化合物 MAX 相 (M : 遷移金属元素, A : 13-18 族元素, X : C や N) の剥離から作製できる。我々の研究グループでは超高真空チャンバーを転用した高温高真空炉での MAX 相合成に成功している。しかし、この合成手法による収率は 60~70% 程度であり、更なる改善を要する。そこで本研究では、MAX 相の高収率合成に向けた合成条件探索のために、合成条件を変えた際に生じる反応生成物の変化について評価を行った。

先述の高温高真空炉を用い、代表的な MAX 相である Ti₂AlC の合成を試みた。合成条件(焼成温度 T・昇温速度 V)が異なる 3 つの試料 1(T 低・V 遅), 2(T 高・V 遅), 3(T 高・V 遅)を作製し、XRD, XPS, AES, SEM-EDX 等によりそれぞれの反応生成物を評価した。

焼成温度が異なる試料 1, 2 では、XRD の結果から焼成温度の高い試料 2 の方が目的物質である Ti₂AlC の含有率が高く、試料 1 では反応中間体の存在が考えられる。また、試料からの蒸発物の XPS の分析結果から、焼成過程で Al が蒸散していることが確認された。

焼成速度が異なる試料 2, 3 の XRD 結果を図 1 に示す。Ti₂AlC は試料 2 にのみ確認でき、試料 3 では確認できなかった。試料 2, 3 の Al 2p XPS スペクトルを図 2 に示す。ピーク強度の比較から、昇温速度の早い試料 3 では、反応生成物における Al の含有量が顕著に減少しており、昇温速度が速いと Al が反応前に蒸散したと考えられる。以上より MAX 相の固相合成において、Al を十分に添加し、時間をかけて反応させる必要性が考えられる。

本研究では、独自開発の高温高真空炉で MAX 相 Ti₂AlC を合成した。合成条件を変えて反応生成物を評価したところ、焼成温度を高く、昇温速度を遅くすることで十分に Al が反応して高収率な条件を得られることが確認された。今後はこれらのパラメータを系統的に変化させることで最適な合成条件探索を進める。

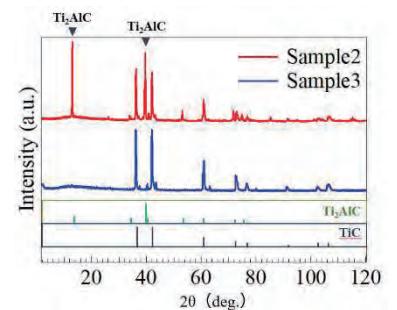


図 1 試料 2, 3 の XRD スペクトル
(試料 2:赤, 試料 3:青)

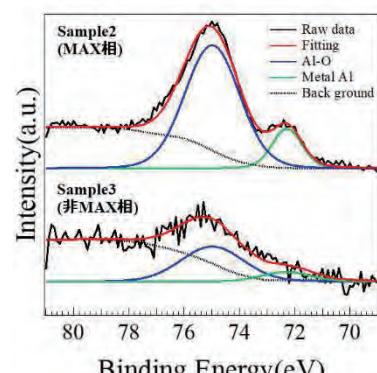


図 2 試料 2, 3 の Al 2p の XPS
スペクトル(試料 2:上, 試料 3:下)

参考文献

- 1) [1] M. Naguib et al. Adv. Mater., 23 37, 4248-4253, (2011).
- 2) [2] M. Khazaie et al, J. Mater. Chem. C, 5, 2488-2503, (2017).

オペランド XAFS によるリチウム空気 2 次電池用 レドックスメディエーターの動作解析

Operando Br K-edge dispersive X-ray absorption fine structure analysis for Br⁻/Br₃⁻ redox mediator for Li-air batteries

伊藤仁彦

物質・材料研究機構

e-mail address ITO.Kimihiko@nims.go.jp

1. 概要

リチウム空気 2 次電池 (LAB) は正極活物質を気体酸素とし、負極に金属 Li を用いることでセル重量を軽量化、重量エネルギー密度を大幅に高められる技術として、電動飛翔体などへの応用が期待される次世代蓄電技術の 1 つである。エーテル系溶媒により比較的安定な放電・充電が可能だが、高い充電過電圧を抑え、大容量放電した場合 20 回程度に留まる充放電寿命を改善することが課題である。充電過電圧に対しては、Br⁻/Br₃⁻ レドックスメディエーター (RM) が正極放電生成物である Li₂O₂ の酸化分解を助け、同時に RM 動作電圧 (~3.5 V) に充電電圧を抑えられることを示してきた。それでも、充電時の酸素放出効率による反応効率は 100 %にはならず、寿命はほとんど改善されていない。本報告では、オペランド XAFS 法を用いて、充放電時の Br⁻/Br₃⁻ RM の動作解析を行い、充電中 RM が部分的に機能不全に陥る様子を直接的に明らかにした¹⁾。

2. 実験

SPring-8 BL14B1 にて、Al 蒸着カプトン窓を有す LAB セルに、Br K-edge のエネルギーを含むピンクビームを Si 湾曲型分光器にて集光しながら照射、透過イメージ (透過 XAFS の反転イメージ) を 2 次元検出器にて測定する DXAFS 法にて (図 1)、放電・充電を停めることなく Br K-edge XANES を調べた。

3. 結果

図 1 に示すように、初回充電時の電位はほぼ 3.5 V でほぼ一定となっているが、Br K-edge XANES の吸収端付近に徐々にコブが成長してゆく。充電開始前の XANES は Br⁻ のそれであり、変化分のスペクトルから、RM の中間状態である Br₃⁻ が充電初期からセル内に蓄積してゆく様子が明らかになった。Br₃⁻ は電解液中にあり、拡散は速く Li₂O₂ 表面に到達すれば RM として機能し Br⁻ に戻るはずであるが、蓄積するという結果は、Li₂O₂ 表面に何らかのバリアが成長し、Br₃⁻ がそこにトラップされてゆくことを示している。バリアは副反応生成物と推定され、RM の状態を通して、間接的に Li₂O₂ 表面に副反応生成物が動作中に堆積する様子を実験的に示した初めての例となった。

参考文献

- 1) K. Ito, D. Matsumura, C. Song, Y. Kubo. *ACS Energy Lett.* 7, 2024, (2022).

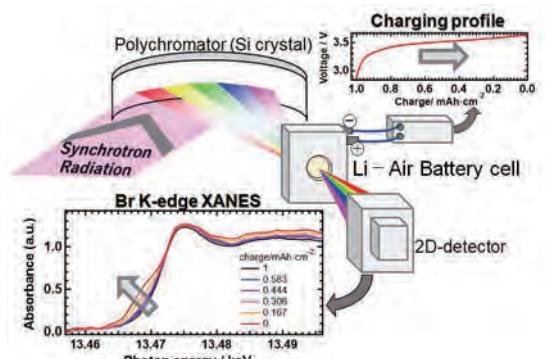


図 1 オペランド DXAFS の測定配置と充電に伴う Br K-edge XANES の変化

ゲート電圧駆動グラフェンエッジ光酸化反応の顕微分光解析

Spectral imaging analysis of graphene edges under gate-controlled UV oxidation

永村直佳^{1,2,3}、今野隼²、松本守広⁴、張文雄⁵、小嗣真人²、尾嶋正治⁵、野内亮^{3,4}

¹ 物材機構、² 東京理科大、³ JST さきがけ、⁴ 大阪公立大、⁵ 東大

NAGAMURA.Naoka@nims.go.jp

膜厚が原子層オーダーであるグラフェンは、表面や界面の結合状態によって電子物性が大きく変調される。デバイス材料として想定されるグラフェンシートにはエッジや欠陥、ドメイン境界などが含まれており、これらの空間的不均一性は表界面物性制御にも大きく影響する。グラフェンシートをチャネルとするグラフェン電界効果トランジスタ(GFET)において、大気中バイアス印加下で UV 光照射すると、負ゲートバイアス時のエッジ選択的にエッチングが生じることが報告されており[1,2]、表面における酸化反応過程の解明が求められている。そこで本研究では、高い空間分解能を持つ放射光顕微 XPS を用いて、ゲート電圧駆動光酸化された GFET 構造の化学状態・電子状態観測を行った。

$\text{SiO}_2(300 \text{ nm})/\text{p}^+ \text{-doped Si}$ 基板上に剥離グラフェンをのせ、Au/Cr 電極を蒸着した GFET 構造において、-60 V のゲート電圧印加下の室温大気中で UV 光を照射し、グラフェンを光酸化させた。弱く光酸化された試料と、さらに反応が進んでグラフェンのエッチングが光学顕微鏡で確認できる程度に強く光酸化された試料の 2 種類を準備し、SPring-8 BL07LSU に設置してある軟 X 線走査型光電子顕微分光装置(3 nano-ESCA)[3]にて、空間分解能 100 nm でグラフェンの内殻光電子スペクトルを取得し、比較を行った。

弱く光酸化されたグラフェンの C 1s スペクトルでは、図 1(a)のようにグラフェンのエッジ部と中央部で 0.12 eV の明確なピークシフトが検出された。光酸化初期過程では、グラフェンのエッジ部が選択的にホールドープされることが分かった。さらに光酸化が進行した領域では、図 1(b)のように、C 1s スペクトルの形状に変化が生じていた。はじめに欠陥由来の sp^3 結合、最終的には C-O 結合が増大していく様子が観測された。このように負ゲート電圧下 UV 光照射では、エッジ選択的なキャリアドープの後に欠陥導入、酸化を経てエッチングに到る光酸化反応過程が明らかになった[4]。

当日は、測定装置詳細を含め、定量的な評価を交えつつ議論する。

参考文献

- 1) N. Mitoma, *et al.* Appl. Phys. Lett. 103 201605 (2013).
- 2) R. Nouchi, *et al.* J. Mater. Chem. C 7 1904 (2019).
- 3) N. Nagamura, *et al.* Carbon 152 680 (2019).
- 4) N. Nagamura, *et al.* Nano Express accepted (2022) (DOI: 10.1088/2632-959X/aca0af).

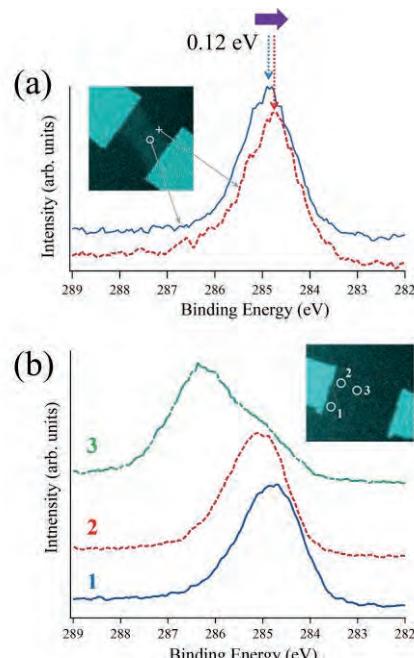


図 1 ゲート電圧駆動光酸化された GFET で測定したピンポイント C 1s 内殻光電子スペクトル。(a)弱い光酸化試料、(b)強い光酸化試料。

LiNiO₂ 正極材料の合成過程におけるオペラント X 線吸収分光測定

Operando X-ray Absorption Study of LiNiO₂ Cathode Material during Synthesis

久保田 圭¹、市原 文彦¹、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

KUBOTA.Kei@nims.go.jp

1. 緒言

近年、電気自動車用途のリチウムイオン電池において、より安価で高容量な正極材料が求められ、低 Co 量かつ高 Ni 量の層状酸化物が開発されている。最も高 Ni 量の組成である LiNiO₂ は 200 mAh g⁻¹ 以上の可逆容量を示すがサイクル寿命は短く、充電による Li 脱離後の不安定な構造と合成時点での結晶構造の両方に問題があるとされている¹⁾。前者の充放電中の反応機構は詳細に調べられているが²⁾、合成過程中の反応機構の理解は進んでいない。そこで本研究では、高 Ni 量正極材料の合成反応の更なる理解のため、オペラント硬 X 線吸収分光法を用いて、LiNiO₂ の合成過程における Ni 周囲の局所構造および電子状態の変化を調べた。さらに、異なる Li 量の前駆体を調製し、Li 量による反応の違いを明らかにした。

2. 実験

LiNiO₂ の出発物質として、LiOH·H₂O と β-Ni(OH)₂ を用いた。これらを Li/Ni モル比が 1.01 – 1.51 となるように秤量し、メノウ乳棒・乳鉢で混合後、不純物の生成を抑制するため空気中 480 °C で仮焼して前駆体とした³⁾。室温での X 線吸収分光測定用の試料は BN 粉末と混合して調製した。オペラント測定用の試料は、BN とは混合せず、約 20 mg の前駆体粉末を直径 13 mm のペレット状に成形することで調製し、石英試料ホルダーに入れ、100 mL min⁻¹ の酸素気流下で 5 °C min⁻¹ で昇温もしくは降温させながら、Ni K 吸収端のスペクトルを 2 分毎に連続して測定した。X 線吸収分光測定は、高エネルギー加速器研究機構フォトンファクトリーの BL9A 及び BL12C で行った。

3. 結果と考察

いずれの Li/Ni 比でも 480 °C で仮焼した Li_xNi_yO₂ 前駆体は、Li₂CO₃ および層状 LiNiO₂-不規則岩塙型 NiO 固溶体であることを X 線回折法により確認した。この前駆体を用いて室温から 800 °C までの昇温・降温過程におけるオペラント X 線吸収分光測定を行った。得られた広域 X 線吸収微細構造スペクトルをフーリエ変換し、フィッティングによって得られた Ni-O 距離の変化を図 1 に示す。Li/Ni 比 1.51 の試料を除いて、500 – 700 °C で Ni-O 距離が減少して酸化していること分かる。しかし、700 °C 以上ではいずれの試料でも Ni-O 距離が増大し、Li/Ni 比に依らず還元することが分かった。Li/Ni 比 1.51 の前駆体は 700 °C 以下では Ni-O 距離が最も短いことから、Li 過剰組成によって Ni の還元を抑制しやすいものの、700 °C 以上では不可逆的に Ni が還元することが示唆された。

参考文献

- 1) M. Bianchini, et al., *Angew. Chem., Int. Ed.*, **58**, 10434 (2019).
- 2) L. de Biasi, et al., *ChemSusChem*, **12**, 2240 (2019).
- 3) R. Weber, et al., *J. Electrochem. Soc.*, **167**, 100501 (2020).

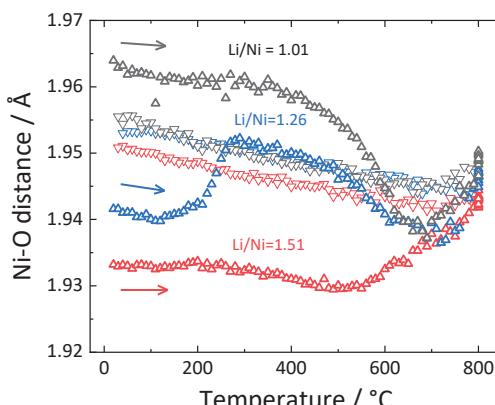


図 1 昇降温時の Ni-O 結合距離の変化

Observation of thermal vibration modes by electron microscopy

電子顕微鏡による熱振動モードの観察

CRETU Ovidiu, ZHANG Han, KIMOTO Koji

RCAMC/Electron Microscopy Group

cretu.ovidiu@nims.go.jp

Nanometer-sized structures with suitable vibration properties form the basis for nanomechanical resonators, which have numerous applications. In the absence of a driving force, these structures experience thermally driven vibration, solely due to their non-zero temperature. Spatially resolved measurements of these vibration properties are limited by the amplitude of the vibrations and by the resolution of the underlying imaging method.

We have developed a technique [1] which combines the extremely high spatial resolution of a scanning transmission electron microscope (STEM) and fast signal acquisition electronics, which can display the spatial distribution of several thermal vibration modes simultaneously, with nanometer resolution. A schematic of our method is shown in Figure 1. As the electron beam scans the sample, a time-dependent signal from the detector is acquired at high-speed, for each position of the beam. The signal is then converted to the frequency domain by a Fourier transform (FFT) and used to construct a datacube which covers the entire area of the sample. Horizontal slices of this datacube represent real-space amplitude distributions of the respective frequencies.

Our method is showcased by mapping the first three thermal vibration modes of a nanowire. The frequencies and amplitude profiles of the thermal vibration modes agree well with those of natural vibration modes obtained by classical vibration theory and FEM simulations. Our results open immediate work in characterizing a large variety of nanostructures where measuring vibration modes is important.

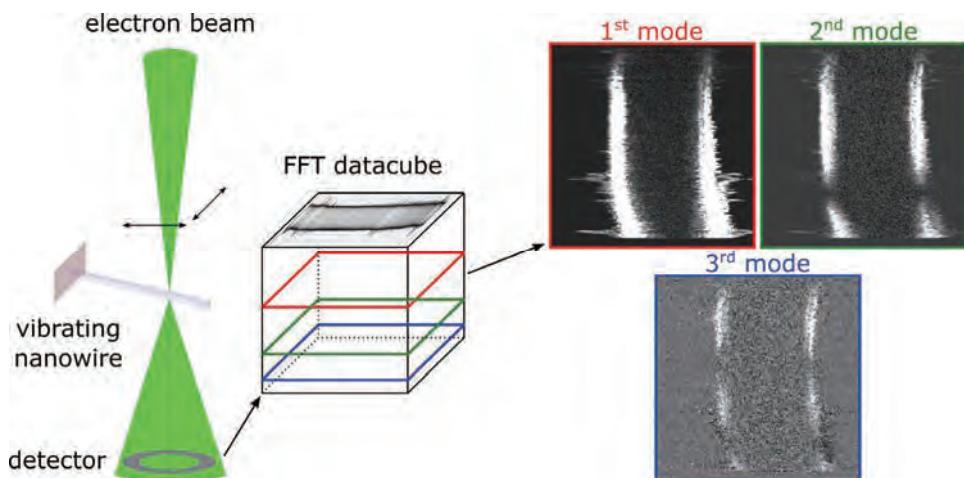


Figure 1. Outline of our experimental method.

[1] O. Cretu, H. Zhang, K. Kimoto. *Direct Observation of Thermal Vibration Modes Using Frequency-Selective Electron Microscopy*. Nano Lett. 2022, *in press*. 10.1021/acs.nanolett.2c03762.

環境セル内の液/ガス環境の材料の高分解能 STEM 観察

High-resolution liquid/gas phases STEM using environmental cells

竹口 雅樹

物質・材料研究機構 先端材料解析研究拠点 実働環境計測技術開発グループ

TAKEGUCHI.Masaki@nims.go.jp

1. はじめに

近年、MEMS 技術を用いた窒化シリコン膜の窓を持つ環境セルの高性能化が進み、透過型電子顕微鏡（TEM）内の真空にこの環境セルを用いて大気圧ガスや液体の導入が可能となり、さらには液体やガス雰囲気における加熱や電圧印可による電気化学反応の実験が可能なものも市販されるようになった。しかしながら窒化シリコン膜は内部の液/ガスの圧力と TEM 真空の圧力差に耐えるため頑強さが求められ、一般的には厚さは 50nm 程度となっている。このような試料前後の厚い膜は、像の SN 低下や色収差の増大をもたらし、TEM 分解能を劣化させてしまう¹⁾。セル内のガスや液体によりその劣化はさらに増大する。また窒化シリコンは絶縁体のため電子線によるチャージアップが生じ、セル内の試料のダイナミクスはチャージの影響を受けたものとなる。さらにチャージアップは膜の破壊を誘引するため高強度ビーム照射が必要な高倍率での観察は容易ではない。

本研究では自作した環境セルにおいてカーボン蒸着によってチャージアップの影響を低減し、高倍率での STEM 像を可能とした^{2,3)}。さらに収差補正 STEM の広収束角による深さ分解能の向上により、ある特定の Z 位置の試料を高 SN で観察可能とし、環境セル内の液/ガス雰囲気中の試料を高分解能その場観察できることを示した⁴⁾。

2. 結果

図 1 は大気中の Pt 薄膜の観察結果を示している。この試料はカーボン蒸着された窒化シリコン膜上に Pt をスパッタ蒸着して得られたネットワーク状薄膜であり、大気中の STEM 観察によってネットワーク構造が徐々に変形していく様子がとらえられている。撮影画素数は 1024×1024 である。図 2 は水中における同様のネットワーク状 Pt を観察した例である。水中は大気中に比べ Pt 構造は急速に変形していったため、画素数 512×512 で撮影した。なお真空中でこの試料を観察してもほとんど変形は生じなかつたことから、変形に対する電子ビームノックオン効果は小さいと言える。

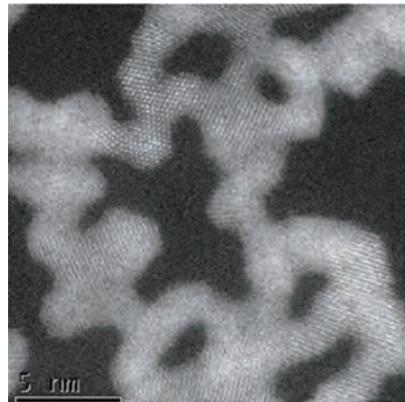


図1 大気中の Pt 薄膜の STEM 観察結果.

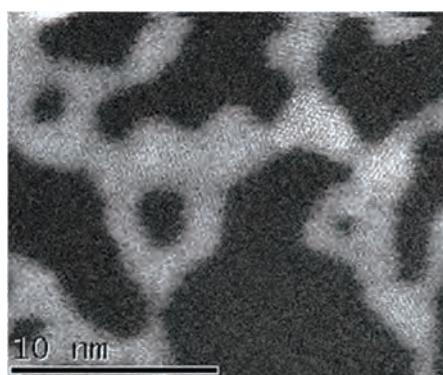


図2 水中の Pt 薄膜の STEM 観察結果.

参考文献

- 1) N. de Jonge et al., Nat. Rev. Mat. 4 (2019) 61-78.
- 2) X. Li et al., Microscopy 70 (2021) 327-332.
- 3) X. Li et al., Microscopy 71 (2022) 181-186.
- 4) M. Takeguchi., Jpn. J. Appl. Phys., 61 (2022) SD1021.

電子顕微鏡を用いたフォノン分光によるナノメートル分解能温度計測

Nanometer-resolution temperature measurement by phonon spectroscopy
using an electron microscope

吉川 純, 木本浩司

物質・材料研究機構 先端材料解析研究拠点

KIKKAWA.Jun@nims.go.jp

1. 背景・目的

近年, 走査型透過電子顕微鏡法 (STEM) と電子エネルギー損失分光法 (EELS) を用いて, 高い位置分解能でフォノンの計測が可能になってきた。入射電子とフォノンとのエネルギーと結晶運動量の保存則から, ナノメートル領域のフォノン分散関係の測定や, ヘテロ界面に局在する振動モードの検出が可能になっている[1]。本研究では, この STEM-EELS 法に基づくフォノン分光と, 熱平衡状態におけるフォノン生成・消滅の詳細釣り合いの原理を用いて, ナノメートル分解能での温度計測技術の確立を目指した。

2. 実験方法

温度計測の検証実験には, ダイヤモンド単結晶を用いた。収束イオンビームで薄膜化した試料を, 印加電圧に対して温度校正された MEMS chip (Thermal E-chip, Protochips, Inc.) の孔開きセラミック膜上に固定した(以下, この温度を公称温度と呼ぶ)。フォノン計測には, Themis Z (Thermo Fisher Scientific, Inc.) と Quantum 970+K2 (Gatan Inc.) からなる STEM-EELS 装置を用いた。200 keV と 80 keV の入射電子のエネルギー分解能は, 21.2 meV, 18.2 meV であった。

3. 結果

図 1 は公称温度 303K–1473K の範囲で得たダイヤモンド単結晶の EELS スペクトルである[2]。スペクトルは, loss 側(正側)に現れる光学フォノン生成強度で規格化した。公称温度が上がるにつれ, gain 側(負側)に現れる光学フォノン消滅強度が大きくなっていることがわかる。バックグラウンド強度を除去後, 生成・消滅の各強度を算出し, 詳細釣り合いの原理の式を用いて, フォノン温度を評価した。フォノン温度は, 500K–1400K の範囲において, 公称温度と良い一致を示した。500K 以下では温度精度が悪くなり, これは低温では熱励起フォノンの存在確率が小さく, フォノン消失強度の S/N が低いためである。そこで, 光学フォノンよりもエネルギーの低い音響フォノンを用いて, 同様な検証実験を公称温度 323K–523K で実施したところ, 高い精度で温度評価できた[2]。以上の検証実験で得た計測技術を用いて, ジュール加熱中のダイヤモンド・ナノワイヤの局部温度を測定し, ナノメートルスケールで温度勾配や熱流速を実測することに成功した[2]。

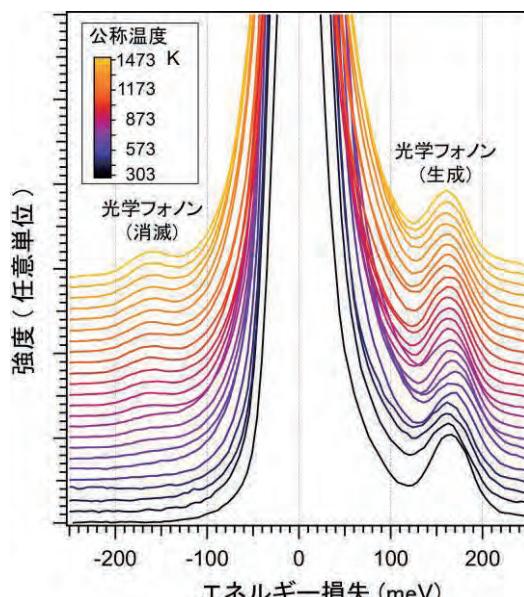


図 1 公称温度 303K–1473K のダイヤモンド単結晶の EELS スペクトル。フォノンの取り込み波数域の中心を Γ 点とした。

参考文献

- 1) J. Kikkawa et al., Phys. Rev. B 104, L201402 (2021).
- 2) J. Kikkawa et al., Phys. Rev. B 106, 195431 (2022).

新規レーザー加熱方式超高温 In-situ TEM ホルダーの開発

Development of Advanced Holder of Transmission Electron Microscopy for Ultra High-Temperature In-situ Observation by Laser Heating

三井 正、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

MITISUI.Tadashi@nims.go.jp

1. 背景

高高度旅客機（スペースプレーン）のスクラムジェットエンジンの内部は最大 2327°C (2600K) の『超高温』に達するとされ、革新的な耐熱素材や効率的な冷却法の考案・開発が必要とされている。一方で、材料の耐熱強度や機械的強度、化学的強度（耐腐食性）等の物理特性を明らかにし、劣化を抑制するための開発を行う上で、「その場（In-situ）観察」透過型電子顕微鏡（TEM）法を用いた材料組織の原子レベルの観察・分析は非常に有用である。しかしながら、現在の加熱実験用 TEM ホルダーでは通電加熱方式が主流であるため、電極の耐久性の限界から 1300°C 程度が上限となっている。さらに温度計測法についても制約があり 1700°C が上限である（白金-ロジウム熱電対）。そのため、2000°C 級の超高温耐熱材料のその場 TEM 観察ができない状態である。そこで本研究では、電極を必要としない『光による計測技術』を採用することでこの問題を克服する。具体的には、レーザー加熱方式、2 色式放射温度計、等を採用することで 2000°C の超高温環境下における再現性の高いその場 TEM 観察を実現し、超高温耐熱材料の開発に寄与することを目的とする。

2. レーザー加熱方式超高温 In-situ TEM ホルダー

レーザー加熱方式を用いた超高温 TEM ホルダーの開発の試みは、既に 25 年前に幾原により行われている^{1, 2)}。しかしながら当時の技術では、非常に使いにくく、TEM 本体へのダメージが危惧される装置であった。そこで本研究では、25 年間の技術革新（FIB 加工技術の発展、精密非球面レンズ作製技術 etc.）と光学設計ソフトウェアを用いた精密な計算機シミュレーションを用いて、TEM ホルダーの細いパイプ内部に複数の中間レンズを有する透過効率 100% のレンズ光学系のみで構成されるレーザー加熱装置の設計を行った（図 1、図 2）。さらに、2 色式放射温度計を同軸光学系に組み込むことで再現性の高い、正確な温度測定を行うための予備実験を行った。当日は同軸光学系において測定し、算出した温度校正曲線の結果についても報告する。

参考文献

- 1) 楠 美智子、齋藤智浩、幾原雄一、まりあ、第 36 卷、第 5 号, p.511(1997)。
- 2) 幾原雄一、楠美智子、特許 3040663 号、「電子顕微鏡用加熱装置」(2000)。

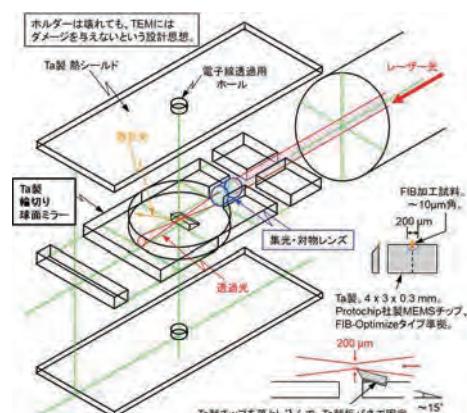


図1 試料ホルダー先端部分の概念図

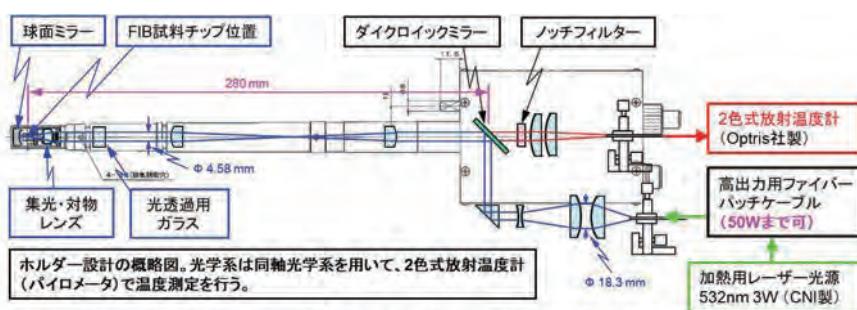


図2 レーザー加熱方式超高温 In-situ TEM ホルダーの光学系概略図

ウェーブレット変換を用いた画像処理技術の提案

A new image processing technique using wavelet transform

上杉 文彦

NIMS, 電子顕微鏡解析ステーション

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

透過型電子顕微鏡（TEM）に収差補正器が使われるようになってから、取得できる画像の質やEDS や EELS によって得られる元素分析の結果も格段に向上した。しかしながら、サンプルが電子線に脆弱であったりして、十分に電子線を充てることができず、得られる画像や元素マッピング結果がノイジーになったりすることが多い。そのような結果から情報を取得しようとする場合、画像処理は適用可能なオプションの一つだろう。

TEM の分野では、フーリエ変換がノイズ処理や特徴的な構造を際立たせたりすることによく用いられてきた。しかし、構造が込み入っていたり、周期が画像サイズに比べて大きい場合もしくは画像のピクセルサイズが小さい場合には困難な場合がある。ウェーブレット変換は局所化したマザーウェーブレットの周波数と位置を変化させて入力データに演算することでその周波数成分が含まれる領域を抽出する手法である。発表者は特徴抽出に用いようと試行錯誤していく過程で、特殊な形状のマザーウェーブレットを使うことでたウェーブレット変換がノイズ処理や画像強調、特徴抽出などの画像処理に使えることを見出した。

当日は本手法の詳細とその応用例について示す予定である。

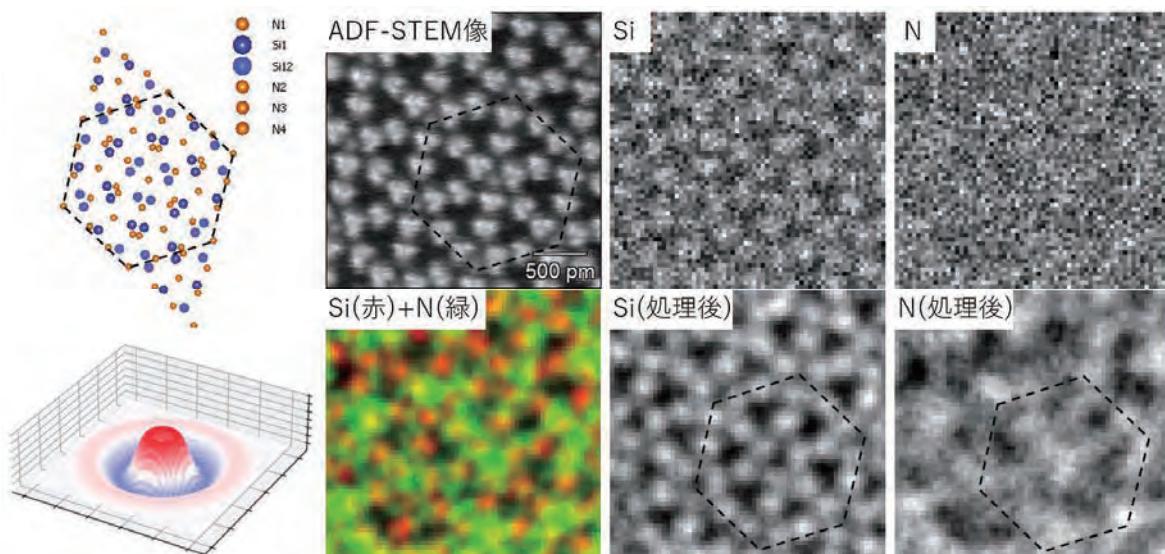


図 1 α -SiN から取得した EDS 結果への適用事例。一番左の列が α -SiN の構造（上）とマザーウェーブレット（下）。左から 2 番目の列は STEM 像（上）と EDS 結果の処理後の Si と N の合成、右側 2 列が生の EDS マップ（上）と本手法を適用したもの（した）

参考文献

- 1) A. Grossmann, J. Morlet, T. Paul, Transforms associated to square integrable group representations. I. General results, *J Math Phys.* 26 (1985) 2473–2479. <https://doi.org/10.1063/1.526761>.

メタン転換触媒のその場TEM観察

In-situ observation of methane conversion catalysts

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, ²NIMS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

昨今の環境・エネルギー問題の解決策の一つとして触媒は注目されている。触媒材料の実働環境下の挙動を調べるため、その場透過型電子顕微鏡（TEM）観察も報告されてきている。私達も、触媒材料のその場観察のために、ガス雰囲気下で加熱ができるTEM試料ホルダーシステムを独自に構築し[1]、メタン転換触媒を観察してきた。メタンは安価で、豊富な資源として期待されるが、反応性が非常に低く、分子変換を起こしにくいため、現在は煩雑な工程を経ないと化学工業品として利用できない。そのため、新たなメタン転換触媒の登場が求められ、研究・開発が進められている。また、詳細な微細構造や動作過程、劣化メカニズムなどにおいて、不明な点も多く、触媒反応下での観察が求められている。本研究では、ガス雰囲気加熱試料ホルダーを用いて、ガス雰囲気中、高温下でメタン転換触媒を観察・分析し、触媒反応下の構造を明らかにすること目的とした。本発表では、私達の最近の観察例を紹介する。

観察対象として選んだメタン転換触媒は、ドライリフォーミング反応 (DRM: $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$) に優れた活性を示すNi系触媒および酸化カップリング反応 (OCM: $\text{CH}_4 + 1/2\text{CO}_2 \rightarrow 1/2\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$) を起こすMgOである。Niナノ粒子をAl₂O₃粉末の上に含侵法により担持させた。MgOは、Mgリボンを燃焼酸化させて作製した。独自に開発したガス雰囲気加熱試料ホルダーは、隔膜ではなく、オリフィスを用いる差動排気効果を利用したもので、約20 Paのガス雰囲気を試料近傍に形成できる[1]。加熱はMEMS技術を利用してヒーターチップを利用し、1200°C（真空）まで加熱ができる。TEMは収差補正機構付きJEM-ARM200F (JEOL Ltd.) を用い、EELS装置(Enfinium, GATAN)によりその場の組成や化学結合状態の分析も行った。また、その場観察だけでなく、TEM外の真空チャンバーを用いて、ex-situ実験も合わせて行った。

DRM反応下でNi/Al₂O₃触媒を観察し、EELSにより酸化状態、価数の変化を調べた。その結果、DRM反応下で、Niナノ粒子は酸化・還元反応を起こし、価数が変化していることが分かった。また、それにより、一部の粒子は構造変化も起こした。一方、MgO触媒はOCM反応により、図1のように構造変化を起こすことが分かった（図1はex-situ実験結果）。OCMのその場観察を行い、構造解析やEELS分析を行ったところ、構造変化は反応生成物によるもので、さらに、表面にのみ中間体として新たな相が形成されることが明らかになった。ただし、MgOは電子線照射に敏感で、照射による影響も考慮する必要があることも分かった。

[1] A. Hashimoto et al., Microscopy 70 (2021) 545.

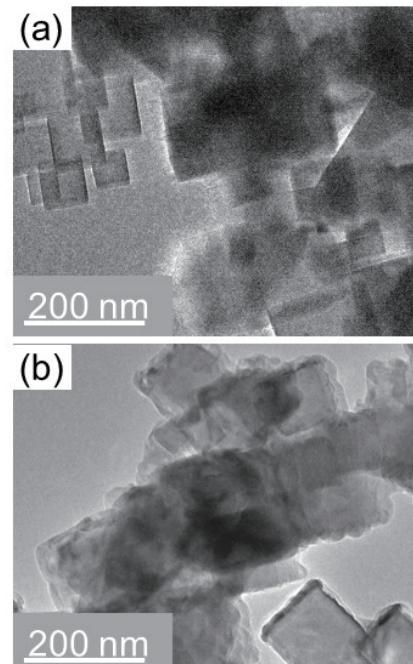


図1 OCMによるMgOの構造変化.
(a)反応前, (b)反応後.

低コントラスト材料の原子分解能透過電子顕微鏡観察手法の開発

Atomic-resolution transmission electron microscopy for low-contrast materials

原野幸治¹、齊藤里桜江²、佐伯颯斗²、田中直樹²、藤ヶ谷剛彦^{2,3,4}、白木智丈^{2,3}

¹ 物材機構、² 九大院工、³ WPI—I²CNER、⁴ 九大 CMS

HARANO.Koji@nims.go.jp

近年、有機分子をはじめとする軽元素からなる材料に対する透過電子顕微鏡(TEM)による構造解析の重要性が増してきている。特に、単一有機分子や数分子からなる分子集合体の精密構造解析およびその動的観察は、従来多数の分子の平均像としてしか理解できなかつた個別の有機分子の構造および動的挙動を個々の分子レベルで理解することを可能とし、材料としての性質を正しく理解することに繋がる。¹⁾しかし、単一分子の TEM 像におけるコントラストは極めて弱く、さらに動く分子を観察する場合には分子像のぶれにつながり、分子構造が同定可能なほどの明瞭な像を得るのがしばしば困難である。

本発表では、高速 TEM 像撮影および得られた動画像に対する画像処理を用いた、軽元素材料や単一分子などの低コントラスト材料に対する TEM 観察における高シグナル・ノイズ比化の手法について報告する。本手法を用いることで、細径单層カーボンナノチューブや窒化ホウ素ナノチューブ(BNNT)の観察における試料ぶれを解消し、高分解能像を取得することが可能となった。さらに、化学修飾 BNNT の表面に化学結合した炭化水素鎖のイメージングにも成功した(図 1)。²⁾

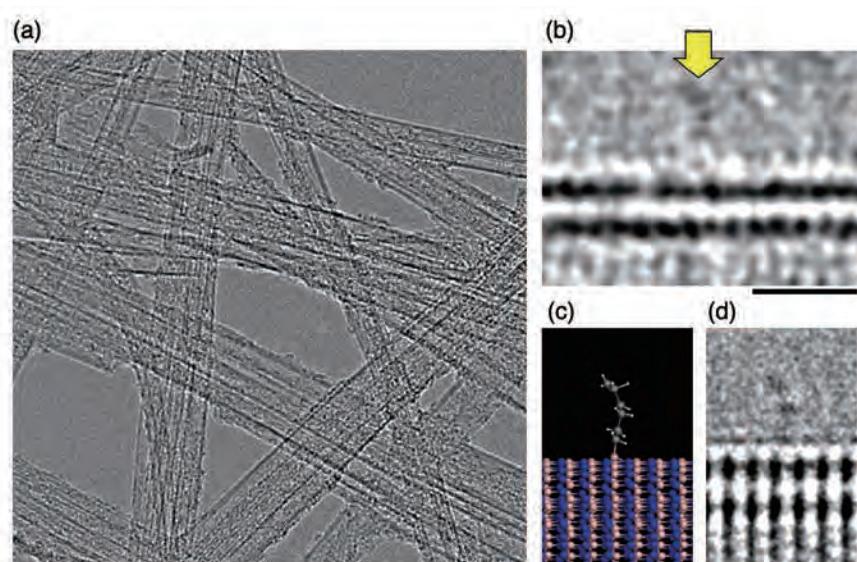


図 1 ヘキシル基(C_6H_{11})修飾窒化ホウ素ナノチューブ(h-BNNT)の TEM 観察. (a) h-BNNT の TEM 像。スケールバー : 20 nm。 (b) 二層 BNNT に結合した 1 本のヘキシル鎖 (黄矢印) の原子分解能 TEM 像。スケールバー : 1 nm。 (c) 原子番号相關原子半径³⁾で示した二層 BNNT 上のヘキシル基の分子モデル。 (d) 分子モデルに対応する TEM シミュレーション像。

参考文献

- 1) K. Harano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2021**, *94*, 463–472.
- 2) T. Shiraki et al, *Chem. Lett.* in press. DOI:10.1246/cl.220467 (Selected as Editor's choice, open-access)
- 3) J. Xing et al, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2022**, *119*, e2114432119. (open-access)

逆位相境界を介したバルク磁区構造転移の実空間観察

Real-space observation of transformations of magnetic domain structure mediated by antiphase boundary

新津甲大¹

¹ 物質・材料研究機構

e-mail address: NIITSU.Kodai@nims.go.jp

1. 緒言

一般に磁気秩序を有する材料中には磁区と呼ばれる秩序が揃ったドメイン組織が導入される。磁区とその境界である磁壁の組織形態や物性はホストする材料マトリクスの磁気物性に依存することが知られている。一方で、材料中に導入される格子欠陥はマトリクスと異なる磁気物性を持ちうことから、格子欠陥近傍のローカルな磁気物性が変調することで動的な磁化過程に影響を与えることが知られている。しかし格子欠陥の局在性ゆえに、それがバルク全体の磁区構造に影響を及ぼす例は少なく、またその理解も十分とは言えない。強磁性ホイスラー合金においては、格子欠陥の一一種である逆位相境界(APB: Antiphase boundary)が反強磁性的磁気秩序を好むために、APB と磁壁が重畠した特異な磁区ドメイン組織を呈することが知られている。しかし APB とマトリクス間の磁気的相互作用の本質については未解明である。本研究では Ni 基ホイスラー合金における APB に着目し、電子線ホログラフィー法により磁区構造の温度依存性と APB-マトリクス間の磁気的相互作用について調査した。

2. 実験

$\text{Ni}_2\text{Mn}_{0.8}\text{In}_{1.2}$ ホイスラー合金を溶製し、APB の密度を変化させるため種々の熱処理温度にて時効を施した。これらの試料について磁化特性を MPMS、比熱を PPMS によりそれぞれ調査した。また電子線ホログラフィー法により磁区組織の温度変化を実空間観察した。

3. 結果と考察

APB を高密度に導入した試料の電子線ホログラフィー観察結果を図 1 に示す。マトリクスの磁気秩序温度 T_c 以下において温度に応じて 3 種類の磁区構造を呈することが分かった。これは、APB を挟んだマトリクス間の磁気位相が温度低下に伴い 0° 、 180° 、 90° と変化していることを示している。この変化に対応し、不連続な磁化率の変化も観測された。APB-マトリクス間の磁気的相互作用は 0° と 180° にエネルギーの極小を示す Quadratic 関数を規定することが予想されていたが、その間に極小点を与える Biquadratic 関数を考えることで観察結果をエネルギー的に説明することが可能となった。

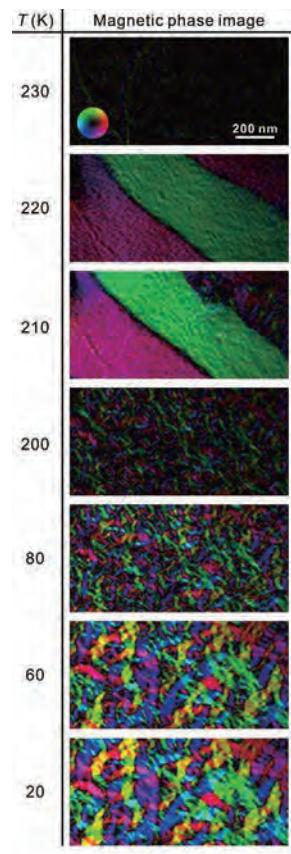


図 1 磁区構造の温度依存性

低濃度水溶液ガラスの結晶化とその後の結晶成長過程

Crystallization and subsequent crystal growth process of dilute aqueous solution glass

鈴木 芳治 (Yoshiharu Suzuki)

物質・材料研究機構 (NIMS)

e-mail: SUZUKI.yoshiharu@nims.go.jp

1. はじめに

細胞の凍結保存の際の凍結保護剤として、トレハロースやグリセロールなどが用いられている。氷の結晶成長による細胞への損傷を低減するために、水の結晶化と氷の結晶成長に対する溶質の影響を理解することは重要である。氷による細胞への損傷は、凍結時だけでなくガラス化した細胞の融解時にも起こる。しかし、ガラス状態の水の結晶化後の氷の成長に対する溶質の影響はほとんど研究されていない。本研究は、偏析していない低濃度水溶液ガラスを作成し、昇温による結晶化とその後の氷の成長過程を、粉末X線回折(PXRD)法を用いて調べた。^[1,2]

2. 実験方法

本実験では0.080モル分率のグリセロール(GL)水溶液と0.023モル分率のトレハロース(TR)水溶液を用いた。これらの低濃度水溶液は高圧液体急冷法が用いて偏析させずにガラス化された。水溶液ガラスは77K、1気圧で回収され、PXRD測定が103~278Kの温度範囲で5Kおきに昇温しながら行われた。今回得られたPXRDパターンは、純水の低密度非晶質氷の結果と比較された。

3. 結果と考察

水溶液ガラスは~145K付近で低密度水溶液ガラスにポリアモルフィック転移した後^[3]、GL水溶液は約152Kで、TR水溶液は約160Kで結晶化した。結晶化直後でも溶質は偏析せず均一に分散した状態であった。^[1,2]また、PRXDパターンは、結晶化直後に形成された氷がナノサイズの積層欠陥が少ない氷(氷Isd)であることを示している。この氷Isdの結晶成長過程は溶質の種類に依存した。(図) GL水溶液の場合、氷Isdの成長速度は純水より遅く、氷Isd→氷Ih転移の温度は、純水より10Kほど高い210Kであった。^[1]一方、TR水溶液内の氷Isdの成長はGL水溶液よりも遅く、240K付近まで氷Isdが生き残り、氷Ihに転移した。^[2]この結果は溶質の存在は氷Isdの成長を阻害し、その程度は溶質に依存していることを唆している。また、GL水溶液とTR水溶液はそれぞれの氷Isd→氷Ih転移温度付近で巨視的な偏析を起こすことがわかった。これは、巨視的な偏析は水分子の再配向によって引き起こされる可能性を示している。

参考文献

- [1] Y. Suzuki & S. Takeya, J. Phys. Chem. Lett., **11**, 9432-9438 (2020). [2] Y. Suzuki & S. Takeya, Phys. Chem. Chem. Phys., **24**, 26659 (2022). [3] Y. Suzuki, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., **119**, e2113411119 (2022).

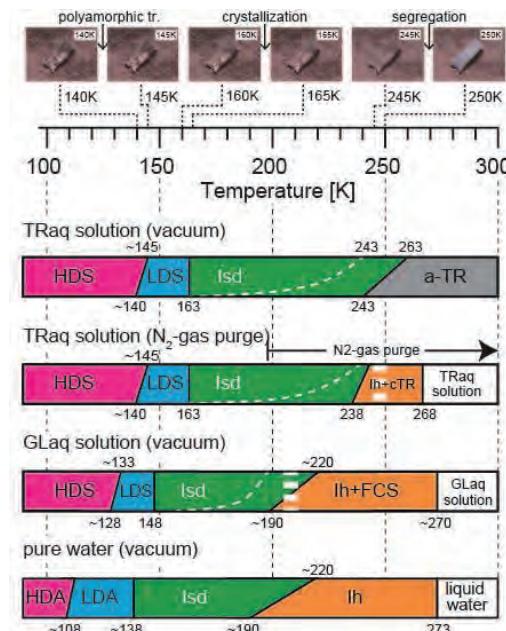


Fig. Appearances of the TR aqueous solution and the schematic transformation processes of ice in the TR aqueous solution, GL aqueous solution, and pure water.

固体 NMR の元素識別能を活かした酸化物イオン伝導体 $\text{Ba}_3\text{MoNbO}_{8.5}$ の局所構造解析

Different Local Structures of Mo and Nb Polyhedra in the Oxide-Ion-Conducting $\text{Ba}_3\text{MoNbO}_{8.5}$ Revealed by solid-state NMR Measurements

○丹所正孝¹、後藤敦¹、大木忍¹、最上祐貴¹、飯島隆広²、作田祐一³、安井雄太³、村上泰斗³、藤井孝太郎³、八島正知³

¹ 物質・材料研究機構、² 山形大学術研究院、³ 東工大理学院

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

1. 緒言

比較的低温でイットリア安定化ジルコニア以上に高いイオン伝導性を示す高酸化物イオン伝導体 $\text{Ba}_3\text{MoNbO}_{8.5}$ は構造が複雑かつ、散乱能の近い XRD などでは Mo と Nb の区別がつきにくいため、イオン伝導層の構造を明らかにするのは困難である。そこで、 $\text{Ba}_3\text{MoNbO}_{8.5}$ の Mo/Nb 配位を ^{95}Mo と ^{93}Nb 核磁気共鳴 (NMR) 測定により個別に検出した(1,2)。

2. 実験

$\text{Ba}_3\text{MoNbO}_{8.5}$ および ^{95}Mo エンリッチ試料の合成は固相反応法によりおこなった(2)。

固体 NMR の測定は、日本電子製 ECA800 及び ECZ800 を用いた。

^{93}Nb ($I=9/2$, 天然存在比 100%) 測定は Oldfield echo MAS 法と Z-filter 3QMAS 法により行い、 ^{95}Mo ($I=5/2$, 天然存在比 15.7%) 測定は single pulse MAS 及び Oldfield echo MAS 法により行った。

3. 結果及び考察

^{93}Nb NMR 測定の結果、2つのピークが観測された一方で、

^{95}Mo NMR 測定の結果、4つのピークが観測された (図 1)。

4. 考察

^{95}Mo NMR 測定の結果について、

+160 ppm と +10 ppm のピークについて、

- 異なる構造由来と考えた場合 4 種類のピークのいずれかが (Mo/Nb)1 サイトの 5 配位
- 同じ構造由来と考えた場合でも対称性の低い (Mo/Nb)1 サイトの 5 配位

に帰属でき、いずれの解釈にしろ、(Mo/Nb)1 サイトの MoO_5 構造なしには説明できないことが明らかになった(3)。

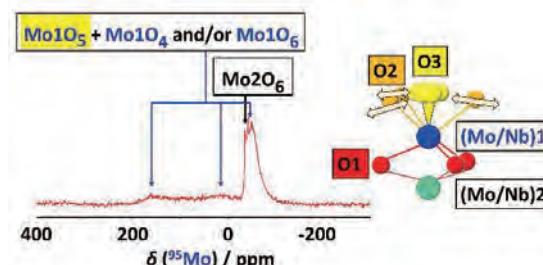


図 1 $\text{Ba}_3\text{MoNbO}_{8.5}$ の ^{95}Mo エンリッチ試料の Oldfield echo 法による ^{95}Mo MAS NMR 測定結果 (左) および酸素 (O^{2-}) の拡散経路 (右)。

参考文献

- 1) Fop, S. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 16764–16769 (2016).
- 2) Yashima, M. et al., *J. Mater. Chem. A*, **7**, 13910–13916 (2019).
- 3) Tansho, M* et al., *J. Phys. Chem. C*, **126**, 3284–3290 (2022).

高温 NMR による固体電解質の評価

High-temperature NMR study of solid electrolyte

端 健二郎、大木 忍、最上 祐貴、後藤 敦、清水 賢

(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、スピニ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。特に電解質については Li イオンの移動しやすさが電池の充放電特性などに影響を与えるため、運動性の評価をするために拡散係数の測定がなされている。拡散係数の評価はパルス磁場勾配法を用いることで測定できるが、固体電解質などイオンの動きが遅い場合には拡散係数を測定することが出来ないこともある。一方、緩和時間はイオンの運動性が低くても測定することが可能である。緩和時間の温度依存性を測定することでイオンの運動に関する活性化エネルギーを見積もることが出来る。そこで、これまでに開発してきた高温 NMR プローブ⁽¹⁾ を用いて固体電解質 LAGP を評価した事例を報告する。

2. 緩和時間 T1 による運動性の評価

NMR における緩和時間は、分子運動の相関時間と密接な関係があり BPP 理論⁽²⁾ によって説明がなされている。分子運動の相関時間を直接変化させることはできないが、温度によって変化するため、緩和時間の温度依存性から分子運動に関する情報、すなわち相関時間の活性化エネルギーを得ることが出来る。

3. LAGP の活性化エネルギー

LAGP の Li 核の緩和率 $1/T_1$ の温度依存性を図に示す。Li イオンの運動の相関時間が NMR の観測周波を横切るときに緩和率は最大値をとる。このような振る舞いは運動の相関時間にアレニウス型の温度依存性を仮定することで BPP 理論によってフィットすることができる。このようにして得られた活性化エネルギーは Li イオンの動きやすさの目安となり、拡散係数が測定できないときの固体電解質の評価の指標の一つとなっている。

参考文献

- 1) K. Hashi *et al.*, *Anly. Sci.* **37** (2021) 1477.
- 2) N. Bloembergen *et al.*, *Phys. Rev.* **37** (1948) 679.

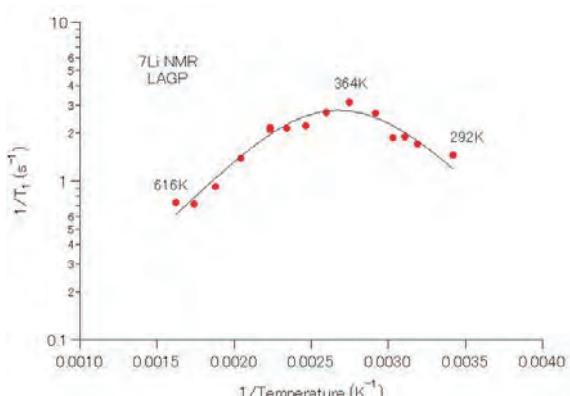


図 LAGP の緩和率 $1/T_1$ の温度変化と BPP 理論によるフィッティング曲線

先端強磁場計測技術の開発と物性研究への応用

Development of advanced high magnetic field experiments
and the application to the solid-state physics

今中 康貴¹, 竹端 寛治¹, 松本 真治¹

¹ 物質・材料研究機構

IMANAKA.Yasutaka@nims.go.jp

1. 研究・開発の背景

先進物質・先端材料の研究において、強磁場や極低温といった極限環境下での計測が、電気的、光学的、磁気的物性研究へと果たす役割は広く、新材料開発、新規物性探索において非常に強力なツールとなる。特に市販装置では到達できない磁場領域、周波数領域、温度領域における特殊計測技術との組み合わせにより実現する強磁場計測技術の開発は、現在問題となっている様々な物質・材料研究へ大きく波及するものである。

2. 中長期計画中の各種開発状況

中長期計画中には、我々がこれまで開発してきた強磁場下での各種物性測定の根本となる①磁場強度、磁場発生時間の拡張、また磁気光学測定においては、可視域だけでなく、ミリ波からテラヘルツ波、近赤外、紫外といった②測定周波数帯域の拡張、さらにはヘリウム温度から室温までの広い温度領域での測定対応などを目標に、各種開発および物質・材料研究への応用を行った。

①においては、独自性の高いビッター板を積層させたパルス磁石の最適化を狙い、30テスラを超えるパルス強磁場の発生に取り組み、光を使った強磁場磁歪測定を実現した。また磁場発生の繰り返し、自由な磁場波形の生成といったこれまで取り組まれなかった磁場発生法を可能にするための電源開発にも取り組み、磁気冷凍研究への応用などを行っている。

②においては、いわゆる可視領域とテラヘルツ波領域での磁気光学測定を周波数的につなげることを目的に、ミリ波サブミリ波領域、近赤外領域、紫外領域での磁気光学測定の拡張を行い、幅広い物質材料への適用を行った。さらにフーリエ分光、顕微分光を使い、遠赤外から紫外までの絶対反射率測定を立ち上げ、広い周波数帯域における連続的な光学測定を可能とした。

3. 物質・材料研究への応用と主たる成果

上記のそれぞれの開発により、①については磁気冷凍材料の磁気熱量効果の簡易測定、②については新規半導体材料、トポロジカル物質の磁気光学測定、磁性体の光磁歪測定を中心に適用を行った。

図1は新たに立ち上げたFBGファイバーを使ったFe₃PtNの強磁場磁歪の試験測定の結果を示す。この物質に特徴的な大きな磁歪が観測されており、従来の磁歪計測に比べても短い磁場発生時間でも低ノイズで精度良く測定が可能となった。その他の成果についても当日議論を行う。

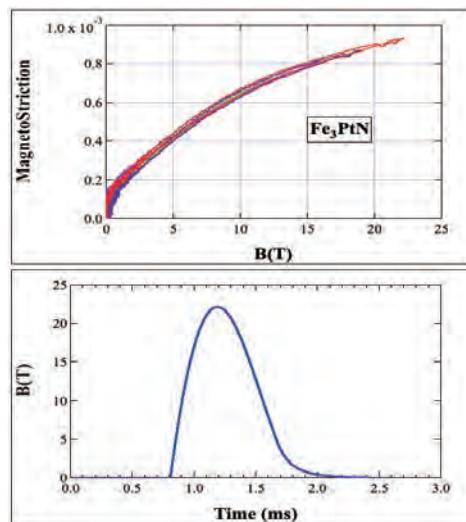


図1 FBG ファイバーを使った磁歪測定の結果とパルス磁場発生の時間プロファイル

強磁場反射型テラヘルツ分光によるビスマスの電子状態に関する研究

Terahertz magnetoreflection study on single-crystalline bismuth

竹端寛治¹、今中康貴¹、山田暉馨²、伏屋雄紀²、木下雄斗³、徳永将史³

¹物質・材料研究機構、²電気通信大学、³東京大学物性研究所

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

ビスマスは、代表的な半金属であり近年はトポロジカル関連物質として盛んに研究されている。特に、L点電子ポケットはディラック電子的な振る舞いを示すことが知られている。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L点電子のディラック電子的な振る舞いなどに関して研究されてきた¹⁻⁴⁾。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ので、我々は新たに低エネルギー領域を含む幅広いエネルギー範囲で測定可能な反射型強磁場中テラヘルツ分光測定装置を開発し、ビスマスのサイクロトロン共鳴計測に関する研究を行っている。

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 $B = 15\text{ T}$ 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 $B \parallel$

Bisectrix 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。ランダウ準位間遷移に依る複数のブランチ(A, B, C, D, E, F)が観測され、磁場と共に高エネルギー側にシフトを示す。各ランダウ準位間遷移の起源に関しては、光学遷移の選択則を考慮した上で Extended Dirac モデル²⁾を用いたランダウ準位計算との比較することでそれぞれの光学遷移の同定を行い、その磁場依存性は同モデルで良く記述できた。 $B \parallel$ Binary、および $B \parallel$ 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。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。これらランダウ準位間遷移の磁場依存性からバンドギャップおよびキャリアの有効質量などの求めることが出来た。詳細に関しては講演で議論する予定である。

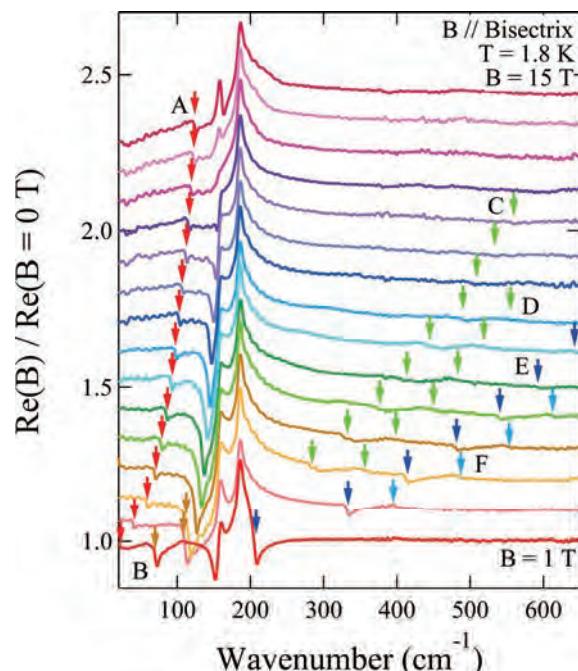


図1 Biの $B \parallel$ Bisectrix におけるゼロ磁場で規格化された強磁場反射スペクトル。

参考文献

- 1) R.N. Brown *et al.*, Phys. Rev. **129**, 2055(1963).
- 2) M.P. Vecchi *et al.*, Phys. Rev. B **14**, 298(1976).
- 3) K. Hiruma *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **52**, 2550 (1983).
- 4) P. J. de Visser *et al.*, Phys. Rev. Lett. **117**, 017402(2016).

Bitter 型磁石による繰り返しパルス強磁場発生

Repetitive pulsed high magnetic field generation using Bitter magnet

松本真治, 今中康貴

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、物質の特性を観察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・電子スピニ共鳴・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繋がる磁場発生技術開発を行っている。

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が許容できる、機械的な引張強度と電気伝導度の関係を図 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、高強度の Cu-Ag 系がおもに使用される（図 2, ①の場合）。しかし、5 T を目標とする場合、強度は劣るが、電気伝導度が高い Cu-Fe-P 系（KFC® 等）などが利用できる（図 2, ②の場合）。KFC® 材料の最大強度に達するコイルモデルで考えると、同じコイル消費電力を仮定し、Cu-Ag 系材料を使用した場合、電気伝導度が低下するため、発生磁場も低下する。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。



図 1 Bitter 盤

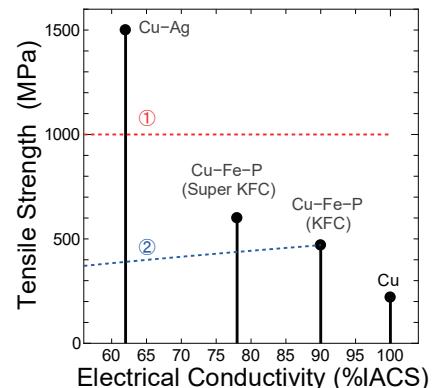


図 2 銅合金材料 Cu-Ag 系と Cu-Fe-P (KFC®) 系の比較。高い耐電磁力特性が求められるコイルでは、電気伝導度は劣るが高強度の Cu-Ag 系材料が必要（①）。コイルの求める電磁力特性を満たす材料であれば、消費電力に対する発生磁場は、より高電気伝導度の材料が有利（②）。

Observation of topological bandgaps and edge modes in Silicon-on-Insulator photonic crystal slabs

Afshan Begum, Yuanzhao Yao, Takashi Kuroda, Yoshihiko Takeda, Naoki Ikeda, Yoshimasa Sugimoto, Takaaki Mano, Kazuaki Sakoda
AFSHAN.Begum@nims.go.jp

Scheme for topological protection of edge modes promising back reflection less photonic modes was proposed by Wu and Hu.¹⁾ Topologically trivial and non-trivial photonic bandgaps are generated by distorting structural parameters of photonic crystals (PhC) while preserving C_{6v}-symmetry, and edge modes can be supported between their boundaries. Such waveguides were fabricated in membrane structures of high refractive index material, by etching away a sacrificial layer from under the PhCs,²⁾ which is cumbersome and requires selective etching. We investigate topologically protected edge states in mechanically resilient non-membrane structures with the PhCs in silicon-on-insulator (SOI). We fabricated PhCs of the C_{6v}-symmetry, by electron beam lithography and Reactive Ion Etching.³⁾ Figure 1(a) shows the specimen cross-section with vertically etched walls. The PhCs were designed to have trivial (Fig. 1(b)) and non-trivial bandgaps (Fig. 1(c)). We present the topological band inversion in these two PhCs by applying polarization selection rules derived by Yao *et al.*,^{4,5)} to the measured reflection. To validate the topological band inversion, normal incidence reflectance corresponding to the Γ point of the first Brillouin zone (FBZ) in the PhCs is crucial, made possible by using our home-made high angle-resolution (0.3°) optical set-up integrated inside FT-IR chamber, built by Kuroda *et al.*⁶⁾ We also confirmed a common complete bandgap in the FBZ. To detect edge states between these PhCs, we made samples of multiple boundaries together (Fig. 1(c)), and observed their trace using focused reflectance measurement. Furthermore, we present the increase in intensity of edge states by increasing the number of boundaries per unit area in the sample.

We materialized common complete topologically trivial and non-trivial bandgap in SOI, without removing sacrificial layer. We present the technique to show the topological band inversion in a purely experimental manner by applying polarization selection rules at normal incidence to reflectance taken at a high angle resolution.

References:

- 1) L. Wu and X. Hu, Phys. Rev. Lett., **114**, 223901 (2015).
- 2) S. Barik *et al.*, Science **359**, 666 (2018).
- 3) A. Begum *et al.*, Journal of the Physical Society of Japan, in review.
- 4) Kazuaki Sakoda, *Optical Properties of Photonic Crystals*, 2nd Ed. (Springer, 2004).
- 5) Y. Yao *et al.*, Opt. Express **28**, 21601 (2020).
- 6) Takashi Kuroda *et al.*, Appl. Spectrosc. **75**, 259 (2021).

Acknowledgement:

This work was supported by the Innovative Science and Technology Initiative for Security, Grant Number JPJ004596, ATLA, Japan.

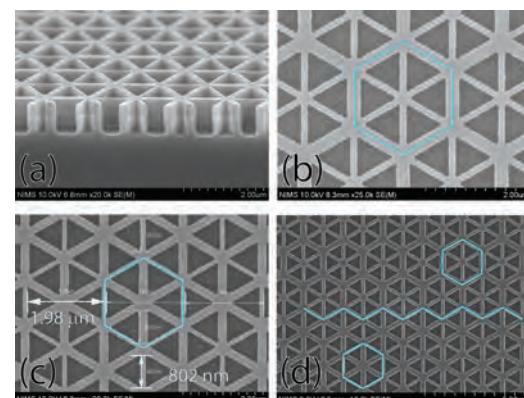


Figure 1. SEM of specimens. (a) Cross-section after etching. Top-view of (b) PhC-t and (c) PhC-n. (d) Top view of the edge-mode specimen. Blue lines show unit cells and boundary between PhC-t and PhC-n.

高温圧縮による高密度 SiO_2 ガラスの合成と構造解析

Synthesis of permanently densified SiO_2 glass by hot compression

佐藤 栄哉^{1,2}、木本 浩司²、小原 真司^{1,2}

¹ 東京理科大学、² 物質・材料研究機構

e-mail address: 7222703@ed.tus.ac.jp

1. 背景

光ファイバーやカメラ等に広く利用される光学ガラスは、高屈折率・低分散などの高機能化が期待されている。高機能化には様々な手法があるが、本研究では SiO_2 ガラスの高温圧縮に着目した。高屈折率化・低分散化のためには、高密度かつ原子レベルでの高い構造秩序性が求められる。世界で最も高密度な SiO_2 ガラス¹⁾と最も高い構造秩序を持つ SiO_2 ガラス²⁾はそれぞれ報告があるが、両方で世界一な SiO_2 ガラスは報告されていない。本研究ではこれまでに唯一、永久高密度化が確認されている高温圧縮を用いることで、世界一の密度と構造秩序を持ち、材料としての利用価値が高い SiO_2 ガラスの合成を試みた。平均構造は X 線回折によって評価した。局所構造は 4 次元走査透過電子顕微鏡 (4D-STEM)により解析し、各温度で合成した試料の均一性を評価した。

2. 実験方法

合成石英ガラスを出発原料とし、ベルト型高圧装置 (NIMS, FB30H)による高温圧縮を行った。条件は圧力を 7.7 GPa で一定に保ち、最高温度をそれぞれ 400 °C から 1300 °C で 100 °C 間隔に設定し、30 分間保持することで試料を合成した。X 線回折はデスクトップ X 線回折装置 (リガク, MiniFlex) を用い、4D-STEM は収差補正電子顕微鏡 (Thermo Fisher Scientific, Titan) を用いた。

3. 結果及び考察

図 1 には高圧処理前の試料と 7.7 GPa で温度条件を 400 °C から 1300 °C まで変えて合成した試料の X 線回折パターンを示す。 $Q=1.5 \text{ \AA}^{-1}$ 付近に現れる第一ピークは First Sharp Diffraction Peak (FSDP) と呼ばれ、位置は密度を反映し、鋭さは構造秩序性を反映する。このとき 600 °C 以上では低温圧縮で見られない FSDP の鋭化が確認された。また、1300 °C で FSDP が最も鋭く、ピーク位置も最も high Q 側へシフトしていることから、1300 °C, 7.7 GPa の条件で最も高密度かつ高い構造秩序を持つ SiO_2 ガラスが合成されることがわかった。

4D-STEM で各試料を $\Phi 2 \text{ nm}$ のプローブで走査し、多点 (>500) から得られた回折図形の FSDP のばらつきをヒストグラム化した (図 2)。高温になるにつれて、FSDP のピーク値が高くなり X 線回折の結果と一致する。ヒストグラムでは Pristine と 1200 °C では比較的鋭いピークを示し、400 °C ではブロードなピークが得られた。このことから Pristine と 1200 °C の構造はナノオーダーで高い均一性を持つ一方、400 °C では不均一であることがわかった。

1) M. Guerette *et al.*, *Sci. Rep.*, **5**, 15343 (2015).

2) Y. Onodera *et al.*, *NPG Asia Mater.*, **12**, 85 (2020).

ご指導いただいた宮川・谷口博士に感謝申し上げます。

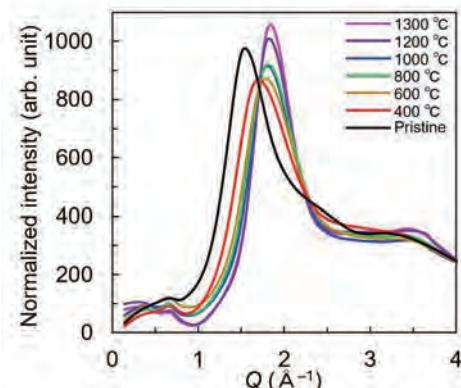


図 1 各試料の X 線回折パターン

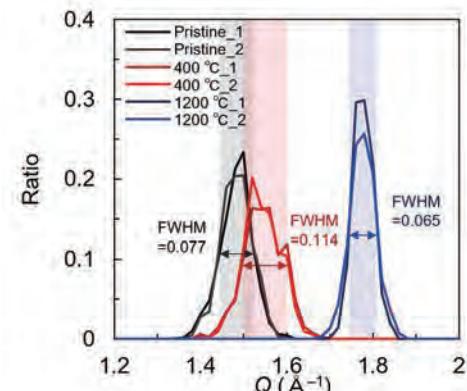


図 2 各試料の FSDP ピーク値のヒストグラム

元素選択量子ビーム計測によるケイ酸塩ガラス中の アルカリ配位環境の直接観測

Direct observation of coordination environment of alkali ions in silicate glasses via
element-specific quantum beam measurements

小野寺 陽平^{1,2}、正井 博和²、田尻 寛男³、池田 一貴⁴、小原 真司²

¹京都大学、²物質・材料研究機構、³高輝度光科学研究センター、⁴高エネルギー加速器研究機構
y-onodera@rri.kyoto-u.ac.jp

量子ビームを用いた構造計測は様々な非晶質物質の研究に幅広く利用されている有効な手法であるが、通常の量子ビーム回析に加えて、同位体置換中性子回折（Neutron Diffraction with Isotopic Substitution, NDIS）^{1,2)}法、X線異常散乱（Anomalous X-ray Scattering, AXS）³⁾法を利用するによって、特定の元素周囲の選択的な構造計測が可能となる。本研究では、リチウム（Li）およびルビジウム（Rb）を添加したケイ酸塩ガラスを対象とし、NDIS法によってLiに、AXS法によってRbに選択的な構造データの測定を試みた。さらに、アルカリイオンの配位環境を明らかにすることによって、2種類以上のアルカリを添加したガラスに非線形な物性変化として観測される混合アルカリ効果⁴⁾の起源となる構造を直接的に観測することを目的とした。

溶融急冷法によって3種類の組成の $22.7\text{R}_2\text{O}-77.3\text{SiO}_2$ ガラスを作製した。アルカリイオン成分 R としては、Li のみを添加したガラス（Li100 ガラス）、Rb のみを添加したガラス（Rb100 ガラス）、Li と Rb を 1:1 の比率で混合したガラス（Li50Rb50 ガラス）を選択した。ここで、Li100 および Li50Rb50 ガラスについては Li の安定同位体である ^6Li と ^7Li の干渉性中性子散乱長 b が異なる ($b(^6\text{Li}) = 2.00 \text{ fm}$, $b(^7\text{Li}) = -2.22 \text{ fm}$)⁵⁾ことを NDISにおいて利用するため、それぞれの存在比を調整して試料合成を行い、 ^6Li と ^7Li の同位体をそれぞれ濃縮したガラス（ $^6\text{Li}100$, $^7\text{Li}100$, $^6\text{Li}50\text{Rb}50$, $^7\text{Li}50\text{Rb}50$ ）、Li の中性子散乱能をゼロ（null）にしたガラス（ $^{\text{null}}\text{Li}100$, $^{\text{null}}\text{Li}50\text{Rb}50$ ）を合成した。NDIS 実験を大強度陽子加速器施設 J-PARC の物質生命科学実験施設 MLF の NOVA 分光器⁶⁾において実施し、一方で、Rb に関する AXS 実験を SPring-8 の BL13XU において AXS 用回折計⁷⁾を用いて、Rb の K 吸収端から 20 eV および 200 eV 低いエネルギーの入射 X 線を利用して実施した。さらに、高エネルギーX線回折実験を SPring-8 の BL04B2⁷⁾において実施した。

図 1 に元素選択量子ビーム測定によって得られた差分構造因子を示す。NDIS 測定によって $\Delta_{\text{Li}}S(Q)$ が、AXS 測定によって $\Delta_{\text{Rb}}S(Q)$ が得られた。それぞれ Li に関連する構造データ（Li-Li, Li-Rb, Li-Si, Li-O）と Rb に関連する構造データ（Rb-Rb, Rb-Li, Rb-Si, Rb-O）が抽出されており、 $\Delta_{\text{Li}}S(Q)$ および $\Delta_{\text{Rb}}S(Q)$ の変化からアルカリの混合添加による構造変化が示唆されている。当日は、差分構造因子に加えて通常の中性子・X線回折で得られた構造因子 $S(Q)$ についても報告し、ガラス中のネットワーク構造とアルカリイオンの配位環境の変化について議論する。

参考文献

- 1) S. Biggin and J. E. Enderby. *J. Phys. C* **14**, 3129 (1981).
- 2) I. Petri *et al.* *Phys. Rev. Lett.* **84**, 2413 (2000).
- 3) Y. Waseda. Springer-Verlag, Heidelberg (1984).
- 4) J. O. Isard. *J. Non-Cryst. Solids*, **1**, 235 (1969).
- 5) V. F. Sears. *Neutron News*, **3**, 26 (1992).
- 6) T. Otomo *et al.* *KENS Rep.*, **17**, 27 (2011).
- 7) K. Ohara *et al.* *J. Phys. Condens. Matter*, **33**, 383001 (2021).

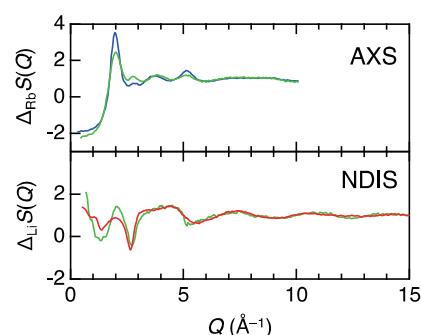


図 1 NDIS および AXS 測定によって得られた差分構造因子 $\Delta_{\text{Li},\text{Rb}}S(Q)$ (赤: Li100, 緑: Li50Rb50, 青: Rb100)

時間発展ダイナミクスシミュレーションによる永久磁石の保磁力の定量的評価

Quantitative estimation of coercive field in permanent magnets using time evolution dynamics simulation

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 Nd-Fe-B は重要な永久磁石であり、その高い保磁力のため、モーターや電子部品などに使用されている。しかし、保磁力機構は依然として未解明な部分が多く、新規磁石材料設計にはその微視的機構の解明が必要である。そのため、理論計算による保磁力の評価方法の開発も重要になる。保磁力は逆磁場により準安定状態が崩壊する閾値磁場であり、磁化反転はエネルギー・バリアを超える非平衡過程である。緩和は熱ゆらぎによって引き起こされ、ポアソン過程の一種として確率的に起こる。保磁力は、実験では 1 秒の緩和現象として定義されるのに対して、計算機シミュレーションにおける磁化の時間発展ダイナミクス計算はせいぜいナノ秒(ns)オーダーが限界である。したがって、保磁力を理論計算の実時間解析により行うには工夫が必要である。本研究ではそれを可能にする方法について示す。

2. 原子論的モデル

本研究では、マイクロマグネティクス計算で用いられている粗視化した連続体モデルによる計算の方法とは異なり、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ニンモデルを用いた方法論[1, 2]により、ナノグレインの保磁力解析を行う。この方法論のメリットは、微視的機構の解析に適していることに加え、熱揺らぎの効果、温度効果を正しく扱えることである。

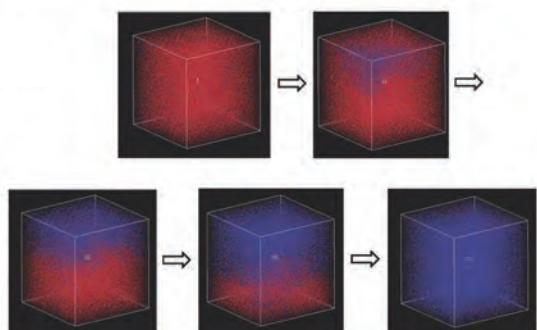


Fig. 1 Snapshots of the magnetization reversal in a single grain of Nd₂Fe₁₄B.

3. ナノグレインの保磁力評価

Landau-Lifshitz-Gilbert 方程式に熱揺らぎの効果を取り込んだ方法論(Stochastic LLG 法[1, 2])を用いて、室温におけるナノグレインの磁化反転シミュレーションを行った(Fig. 1)。そして、以下の 2 つ方法で保磁力の評価を行った。第一の方法は、様々な値の逆磁場に対して、緩和時間を評価して、統計的方法と外挿を組合せる方法から評価する方法であり[1]、第二の方法は、磁場掃引に対する反転確率を評価して保磁力を見積もる方法である[2]。両方法でほぼ等しい保磁力(約 3T)が得られ、Wang-Landau モンテカルロ法による研究[3]で得られたエネルギー・バリアから見積もられた保磁力の値とも一致し、方法論の有効性が示された[1, 2]。

参考文献

- 1) M. Nishino, I. E. Uysal, T. Hinokihara, and S. Miyashita, Phys. Rev. B 102, 020413(R) (2020)
- 2) M. Nishino and S. Miyashita, submitted.
- 3) Y. Toga et al., npj Comput. Mater. 6, 67 (2020).

C₆₀ イオン照射した半導体のイオントラック形成

Ion Track Formation in Semiconductors with C₆₀ Ion Irradiation

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（電子的エネルギー付与 S_e が支配的で、核的エネルギー付与 S_n がほぼ無視できるような極めて高エネルギーの重イオン、例えば 200 MeV Xe イオンなど）の通過に対して、ほぼ直線状のイオン飛程に沿って円筒形の損傷領域（イオントラック）が形成されることが知られている。C₆₀ フラーレンをイオンとして固体へ照射すると、60 個の炭素原子がほぼ同時に C₆₀ 分子のサイズ（直径～0.7 nm）ほどの極めて狭い領域に打ち込まれるため、高い電子的及び核的エネルギー付与（同速度の炭素単原子イオンの場合の約 60 倍）が得られる。つまり単原子イオン照射に比べ極めて大きなエネルギー付与を実現することができる。

一方、例外はあるもののトラックの形成は絶縁体では比較的容易で金属では難しくなる。半導体はその中間に位置するが、Si などでは予想以上にトラックが形成されにくく、単原子イオンではトラックを形成することがほぼ不可能である。実際、3.6 GeV のウランイオン ($S_e = 26 \text{ keV/nm}$) で照射してもトラックは形成されなかった。しかしフランス Orsay 加速器施設では 30 MeV の C₆₀ イオン照射 ($S_e = 43 \text{ keV/nm}$) により Si のトラック形成が確認された[1]。Orsay グループは C₆₀ イオンを単に高い“電子的”エネルギー付与 S_e を実現するための道具として考え、30 MeV という高い加速エネルギーを選択した。我々は使用した加速器の制限から 6 MeV で C₆₀ イオン照射 ($S_e = 18 \text{ keV/nm}$) を行った。この S_e 値は 3.6 GeV ウランイオンでの値に遠く及ばなかったが、トラックは形成された[2]。C₆₀ 照射は高い S_e 以外にもトラック形成に有利な点があるようだ。昨年に引き続きこの点を明らかにするため実験的研究を継続中である。

2. 実験方法

C₆₀ イオンは量研機構高崎研が開発した C₆₀ 負イオン源と 3 MV タンデム加速器を用いて、エネルギー 1～9 MeV の範囲で照射した。試料は主に市販の p 型 Si ウェハーから切り出し、FIB により薄片化した。比較のため、購入した AlAs や ZnO 結晶から作製した試料も試みた。トラックの評価は透過電子顕微鏡(TEM) JEM-2100 を用いて加速電圧 200 kV で行った。

3. 結果

AlAs や ZnO 試料から平面 TEM 試料を作製し観察すると、これまでの Si とは異なり、結晶の不完全性に起因すると思われる構造がいたる所で観測され、どれがイオントラックなのか判別が難しい。半導体ではないが石英結晶では断面配置でトラックが観測できた[3]ため、今後は AlAs や ZnO に対して断面試料の作製と照射を検討している。Si 試料については 9 MeV で照射を行い、トラックの微細構造（入口と本体）を明瞭に観測することができた。

参考文献

- 1) A. Dunlop, et al., Nucl. Instr. Meth. **B146**, 302 (1998).
- 2) H. Amekura, et al., Scientific Reports **11**, 185 (2021).
- 3) H. Amekura, et al. Quantum Beam Sci. **6**, 4 (2022).

ヨーグルト中の乳酸菌産生細胞外多糖のラマンおよびAFMイメージング

Raman and AFM imaging of lactic acid bacteria-produced extracellular polysaccharides in yoghurt

中尾秀信¹

¹ 物質・材料研究機構

nakao.hidenobu@nims.go.jp

微生物が細胞外に産生する細胞外多糖 (extracellular polysaccharides; EPS) は、微生物が自らを外的ストレスから保護するため、あるいは宿主などに接着するための因子として分泌される多糖体である。EPS を産生する微生物の中でも乳酸菌は、ヨーグルトなどの発酵食品の製造に長年用いられ、世界的に安全な食品素材として認識されている。乳酸菌が分泌する EPS は食品添加物としてのニーズが高く、またヒトへの免疫賦活作用など有用な機能性が報告されており、このような機能を積極的に利用した新しいヨーグルトの開発が近年盛んである。乳酸菌 1 菌体レベルで EPS 産生の様子を可視・定量化できれば、日常的なヨーグルトの品質検査はもちろん、より有用な EPS を産生する乳酸菌のスクリーニングを簡単かつ迅速に行える。本発表では市販のヨーグルト中の乳酸菌が産生する EPS を直接可視化する方法を紹介し、ラマンおよびAFM による乳酸菌産生 EPS の高分解能観察の結果を報告する。

既報に従い、市販ヨーグルトから夾雑物を取り除いた乳酸菌回収溶液を用意した^{1), 2)}。80 μl 回収溶液に 1-5mM になるようにスペルミジンを加え、60°C、15 分保温した。その 2 μl をカバーガラス上に滴下し、乾燥させた後、80%エタノールで滴下表面を優しく洗浄した。光学顕微鏡観察により、スペルミジンを加えたサンプルは乳酸菌から排出した凝集体の存在が確認された (Fig.1A)。一方でスペルミジ

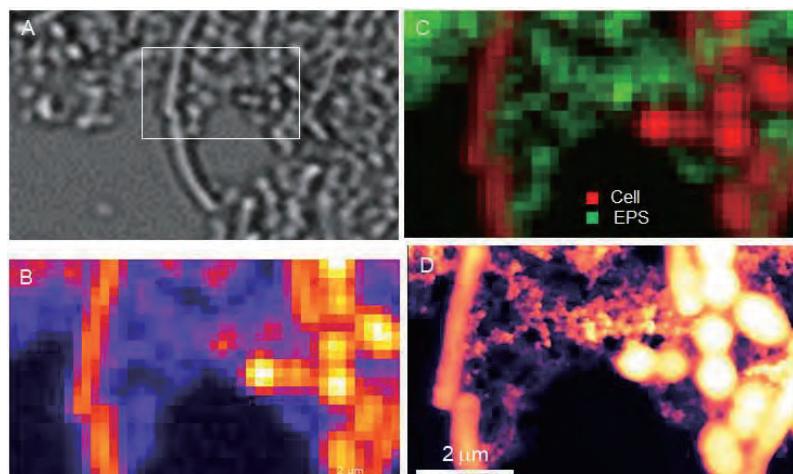


Fig.1 LAB-produced EPS aggregated by addition of spermidine. (A) Optical microscopic image. (B) Raman image based on the C-H stretching intensities. (C) CLS fitting result. (D) AFM image.

ンを加えない乳酸菌サンプルに明確な凝集体は確認できなかった。乳酸菌およびその近傍の凝集体は、ラマンイメージングに明確なスペクトルを得ることができ (Fig.1B)、また画像解析により DNA とタンパク質を多く含む細胞 (乳酸菌、赤色部) とグリコシド結合を持つ多糖 (EPS、緑色部) にラマン画像を分布できた (Fig.1C)。この結果から乳酸菌近傍の凝集体は EPS であり、スペルミジンと相互作用し凝集・局在化することでそれら可視化とラマン感度の向上が可能となった。さらに同一箇所を AFM 観察することで、乳酸菌表面から産生した EPS の様子と EPS 凝集体のモルフォロジーがより詳細になった (Fig.1D)。

1) H. Nakao et al., Analytical Sciences, 35(10), pp. 1065-1067.

2) H. Nakao et al., Analytical Sciences, 38(1), pp. 191-197.

1/2 量子磁化プラトー物質 $\text{Ni}_2\text{V}_2\text{O}_7$ の中性子回折研究

Neutron diffraction study of the 1/2 quantum magnetization plateau compound $\text{Ni}_2\text{V}_2\text{O}_7$

M. Hase¹, A. Dönni¹, N. Terada¹, V. Yu. Pomjakushin², J. R. Hester³, K. C. Rule³, and Y. Matsuo⁴

¹ NIMS、² PSI、³ ANSTO、⁴ Hosei Univ.

HASE.Masashi@nims.go.jp

1. イントロダクション

我々は磁場中の中性子回折を用いて、サイト毎の磁化を調べ、スピン系をより正確に決定する方法を開発している[1]。今回はスピン 1 の $\text{Ni}_2\text{V}_2\text{O}_7$ を研究した。磁性の特徴の 1 つが低温の 8 T 以上で 1/2 量子磁化プラトー状態（1 種の常磁性状態）が現れることである。図 1 に示すように、2 つの Ni サイトと 3 つの主要な相互作用がある。相互作用の値について 4 組の報告例がある。これは、磁化曲線や理論計算からでは、スピン系を正確に決定できないことを意味している。

2. 実験方法

$\text{Ni}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 粉末は固相反応法を用いて合成した。中性子回折実験は PSI の HRPT 回折計と ANSTO の WOMBAT 回折計を用いて行った。

3. 結果と考察

図 2 に今回決定した $\text{Ni}_2\text{V}_2\text{O}_7$ のゼロ磁場、2.3 K での磁気構造を示す。伝搬ベクトルは(0.447(1), 0, 0)、磁気モーメントは ab 面内で、サイクロイダル・インコメンチュレイト磁気構造である。なお、2 つの磁気構造はスピン・カイラリティを除けば、同じ磁気構造である。Ni1 と Ni2 の磁気モーメントの値は、それぞれ、0.17(5) と 1.82(5) μ_{B} である。

1/2 量子磁化プラトーが現れる 10 T、1.9 K で磁場誘起モーメントが作る磁気反射を観測した。モーメントの値は Ni1 と Ni2 において、それぞれ、 $m_1 = 0.2$ と $m_2 = 2.0 \mu_{\text{B}}$ である。これらの値は上記のゼロ磁場での磁気モーメントの値と近い。 $m_1 = 0.2 \mu_{\text{B}}$ から Ni1 スピンがほぼ非磁性であることが分かる。なお、ゼロ磁場での値 0.17(5) μ_{B} からだけでは、ほぼ非磁性か常磁性かは判別できない。 $m_2 = 2.0 \mu_{\text{B}}$ は飽和値 2.2 μ_{B} (g 値が 2.2) に近いので、Ni2 スピンに働く相互作用が弱いことが分かる。

我々の結果は、 $\text{Ni}_2\text{V}_2\text{O}_7$ について最近提唱されているダイマー・モノマー模型[2]と一致する。

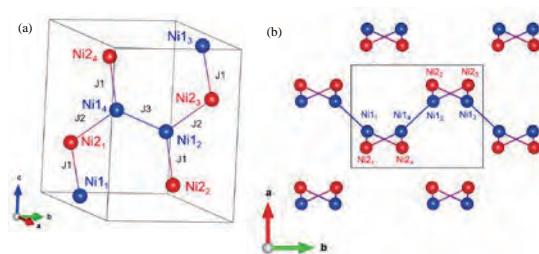


図 1 $\text{Ni}_2\text{V}_2\text{O}_7$ のスピン系。

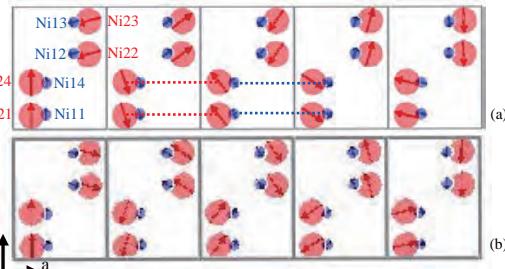


図 2 $\text{Ni}_2\text{V}_2\text{O}_7$ の磁気構造。見易さのため Ni1 モーメントは実際よりも大きく表示している。長方形はユニットセルを表す。

参考文献

- 1) M. Hase et al., Phys. Rev. B 102, 014403 (2020).
- 2) J. J. Cao et al., Phys. Rev. B 106, 184409 (2022).

Neutron diffraction experiment under high pressure in multiferroic CuO

Noriki Terada¹, Dmitry D. Khalyavin², Pascal Manuel², Fabio Orlandi², Christopher J. Ridley², Craig L. Bull², Ryota Ono³, Igor Solovyev¹, Takashi Naka¹, Dharmalingam Prabhakaran⁴ and Andrew T. Boothroyd⁴

¹National Institute for Materials Science, ²ISIS Facility, STFC Rutherford Appleton Laboratory, ³Italian Institute of Technology, ⁴University of Oxford

terada.noriki@nims.go.jp

Magnetoelectric (ME) multiferroic materials exhibit both magnetic and ferroelectric properties simultaneously and have garnered significant attention owing to their remarkable physics of cross-correlated phenomena. In particular, they can be used in the development of multi-state memory devices with ME reading-writing operations and low-power consumption optical devices. However, with rare exceptions, the critical temperatures in type-II multiferroics, which shows spin-order-driven ferroelectricity, are far below room temperature, typically below ~ 100 K.

According to previous theoretical work,[1,2,3] the binary oxide CuO can become a room-temperature multiferroic via tuning of the superexchange interactions by application of pressure. Thus far, however, there has been no experimental evidence for the predicted room-temperature multiferroicity. In this study, using the single crystal neutron diffraction experiment with Paris-Edinburgh press, we showed that the multiferroic phase in CuO reaches 295 K with the application of 18.5 GPa pressure.[4] We also develop a spin Hamiltonian based on density functional theory and employing superexchange theory for the magnetic interactions, which can reproduce the experimental results. The present study provides a stimulus to develop room-temperature multiferroic materials by alternative methods based on existing low temperature compounds, such as epitaxial strain, for tunable multifunctional devices and memory applications.

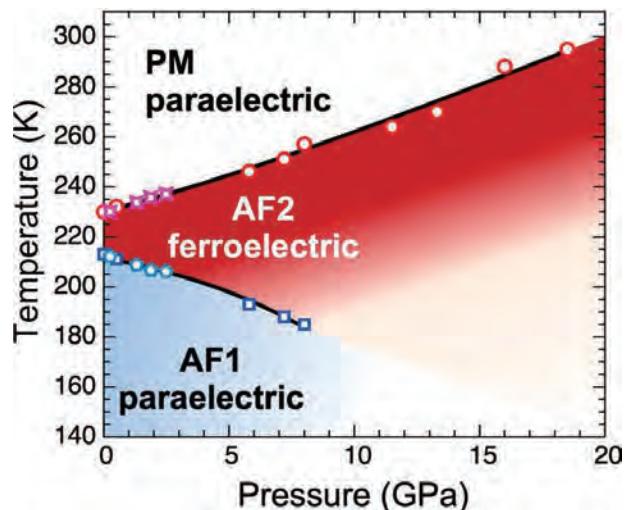


Figure 1. Temperature versus pressure magnetic phase diagram of type-II multiferroic CuO. Square (circle) and pentagon (star) symbols denote phase transition temperature points of $T_{NI}(T_{N2})$ determined by neutron diffraction and dielectric permittivity experiments, respectively.[4]

References

- [1] X. Rocquefelte, K. Schwarz, and P. Blaha, Sci. Rep. 2, 759 (2012).
- [2] X. Rocquefelte, K. Schwarz, P. Blaha, S. Kumar, and J. van den Brink, Nat. Commun. 4, 2511 (2013).
- [3] W. Lafargue-Dit-Hauret, D. Braithwaite, A. D. Huxley, T. Kimura, A. Saúl, and X. Rocquefelte, Phys. Rev. B 103, 214432 (2021).
- [4] N. Terada, D. D. Khalyavin, P. Manuel, F. Orlandi, C. J. Ridley, C. L. Bull, R. Ono, I. Solovyev, T. Naka, D. Prabhakaran, and A. T. Boothroyd, Phys. Rev. Lett. 129, 217601 (2022).

磁気冷凍材料の中性子非破壊検査法の構築

Development of non-destructive testing method by neutron diffraction
for magnetocaloric materials

茂筑高士

物質・材料研究機構

mochiku.takashi@nims.go.jp

1. はじめに

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。水素液化機用の磁気冷凍材料は HoAl₂、ErCo₂ 等の金属間化合物を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、SEM、TEM 等で通常の評価方法で検査をすると、切断、研磨等により劣化や歪みが入り、検査結果に影響を及ぼす可能性がある。したがって、加工せずに非破壊で検査が可能で、産業応用を念頭に置くと可能な限り簡単な方法が好ましい。本講演では、中性子回折を利用して磁気冷凍材料の非破壊検査法の構築を試みた結果を報告する。

2. 実験

材料の非破壊検査として X 線回折がよく知られているが、X 線は材料の表面までしか侵入しないため、材料内部の検査ができないだけでなく、磁気冷凍材料の形状が球状で表面が平坦でないため、通常の Bragg-Brentano 集中光学系を利用すると解析に耐えるプロファイルを収集することができない。一方、中性子回折を利用すると、中性子が材料を透過するため、粉末回折に近い状態で測定し、簡単に精密構造解析ができる。また、中性子実験を行うには従来実際の実験までに施設利用等の手続きに時間を要したが、Fast Track Proposal を利用することで大幅にその時間を短縮できる。X 線回折においても、材料表面のみの検査に限れば、平行ビーム光学系を用いると平坦でない材料形状の影響が軽減できるため、必要に応じて実験室で利用できる平行ビーム光学系 X 線回折を予備検査として取り入れた。

3. 結果及び考察

中性子回折データは、J-PARC の高分解能粉末中性子回折装置 SuperHRPD¹⁾により収集され、結晶構造解析プログラム Z-Rietveld²⁾を使って Rietveld 法及び Pawley 法により解析された。装置の分解能が高いため、通常の結晶構造解析(結晶系、格子定数、席占有率、原子座標及び原子変位パラメーター)だけでなく、プロファイル形状から歪み及び結晶子サイズを求めることができる。プロファイル形状は物質の種類や製造方法により変化するが、磁気冷凍材料一般にローレンツ関数的な傾向がある。また、定量相組成分析も可能で、材料内部を含めた各相の平均質量比は、例えば HoAl₂ では HoAl₂:Ho₂O₃:HoAl₃ = 97.1:0.6:2.3、ErCo₂ では ErCo₂:ErCo₃ = 78.1:21.9 であった。平行ビーム光学系 X 線回折データに関しては、材料表面の選択配向の影響を受けるため、Rietveld 法及び Pawley 法を組み合わせて解析することで、表面部分の検査が可能であった。以上のように、加工を施すことなく、磁気冷凍材料の非破壊検査が可能であることが明らかになった。中性子回折及び X 線回折データは、メタデータを付加した上で、機械学習等による解析の自動化を目指して、NIMS の Research Data Express に蓄積されている。

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.

光電子分光を用いた Fe-Al-Si 系熱電材料の電子状態評価

Evaluation of electronic structure of Fe-Al-Si thermoelectric materials using photoelectron spectroscopy

津田俊輔¹、吉成朝子^{1,2}、竹澤伸吾^{1,2}、大石健太^{1,2}、永村直佳^{1,2,3}、

Wenxiong Zhang⁴、岩崎祐昂¹、高際良樹¹

¹ (国) 物質・材料研究機構、²東京理科大学、³JST さきがけ、⁴東京大学

TSUDA.Shunsuke@nims.go.jp

実用材料を目指す際には容易に入手できる元素が有用である。その点、Fe-Al-Si 系合金はとても適している。一部の Fe-Al-Si 系合金は高い熱電性能を示し、FAST 材¹⁾と呼ばれている。FAST 材は約 0.2eV のバンドギャップを持つ半導体であり、Al/Si 比を調整することで p 型と n 型を作り分けられる¹⁾。いずれのキャリアでも 400K で 100 $\mu\text{V}/\text{K}$ という高い性能を出すことが報告されている¹⁾。本研究では p 型 FAST 材(p-FAST)および n 型 FAST 材(n-FAST)の電子状態を光電子分光により直接評価した。実験には SPring-8 BL07LSU に建設された 3D-nanoESCA³⁾ を用いた。

図 1 に(a) Al 2p (b) Al 2s (c) Si 2p and (d) Fe 3p 各内殻スペクトルを示す。Al 2p, Al 2s, および Si 2p 各内殻スペクトルは明瞭な 2 ピーク構造を示した。低(高)結合エネルギー側のピークは Al⁰/Si⁰ (Al³⁺/Si⁴⁺) に対応するものであると考えられる。また、Al³⁺/Si⁴⁺ 由来のピークについては場所依存性が認められる。一方で Fe 3p は高結合エネルギー側に裾を引く 1 ピーク構造であることが分かった。メインピークは Fe⁰ であるが、裾は Fe²⁺/Fe³⁺ によるものである可能性がある。図中青破線で示したように、キャリアの符号を変えることで全てのピーク位置が約 0.15eV シフトしたことが分かった。このことから、内殻スペクトルのシフトはほぼ化学ポテンシャルのシフトで説明できる。すなわち当初の予想通りバンドに適切にキャリアが注入されていることが分かった。

本研究は科研費(21H04696, 21H01638, 21K04633, 20H02469), JST さきがけ(JPMJPR20T7, JPMJPR17NB)によって補助していただいたものである。

参考文献

- 1) Y. Takagiwa *et al.*, ACS Appl. Mater. Interfaces **12**, 48804 (2020).
- 2) Z. Hou *et al.*, J. Phys.: Condens. Matter **33**, 195501 (2021).
- 3) K. Horiba *et al.*, Rev. Sci. Instrum. **82** 113701 (2011).

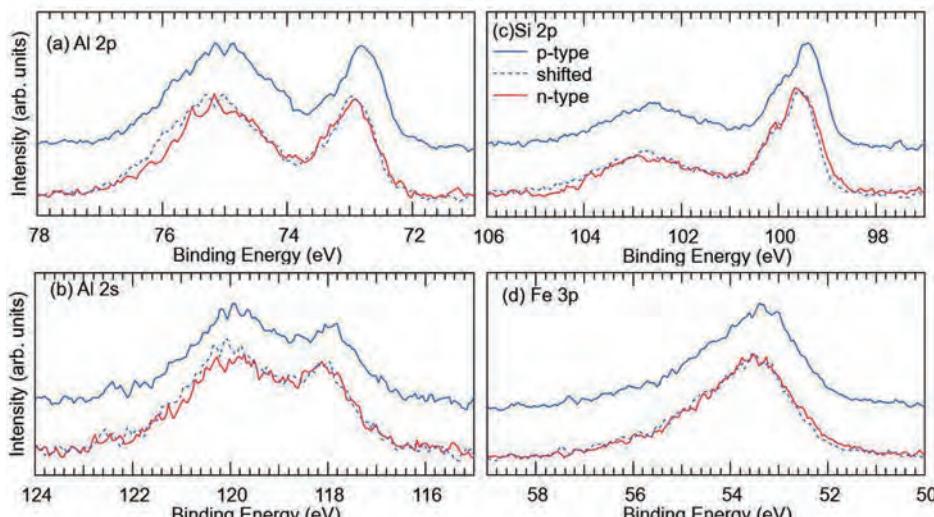


図 1 FAST 材の (a)Al 2p (b)Si 2p (c)Al 2s (d)Fe 3p 各内殻における光電子スペクトル。赤線(青線)は n-FAST(p-FAST)、青破線は高結合エネルギー側に 0.15eV シフトさせた p-FAST のスペクトル。

複合極限環境対応 STM-Transport 装置の開発

Combined STM-Transport system under a UHV-LT-9T environment

根本諒平¹、吉澤俊介²、内橋隆¹

¹ 物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクtonix研究拠点、

² 物質・材料研究機構 先端材料解析研究拠点

NEMOTO.Ryohei@nims.go.jp

Recently, two-dimensional materials made of atomic layers have great attentions in terms of quantum materials that may exhibit superconductivity and topological phenomena. So far in our group, we have investigated superconducting properties of two-dimensional superconductor (Si(111)-($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$)-In) by means of scanning tunneling microscopy (STM) and four-terminal electron transport (Transport) measurements [1,2]. To have unambiguous results, it is highly desirable to perform both measurements using identical samples without breaking ultrahigh-vacuum (UHV). This is because the characters of two-dimensional superconductors strongly depend on the surface conditions (defects, step edges, etc.). The purpose of this research is to build a new STM-Transport system to realize such a concept. Our new combined system will be applicable to wide range of studies that have been impossible thus far.

We have constructed a home-built STM unit compatible with the existing UHV-LT-9T-Transport equipment (see Figure 1). With careful design and implementation of wiring, we have successfully achieved the lowest temperature of 350 mK, which can be maintained for about 16 hours during a STM measurement. With a superconducting magnet, it is possible to apply a magnetic field up to 9 T. An exchange chamber located at the top of the cryostat allows one to transfer a sample from STM to Transport unit without breaking UHV. In this presentation, we will show the detail about UHV-LT-9T-STM/Transport system and results of some of the first experiments.

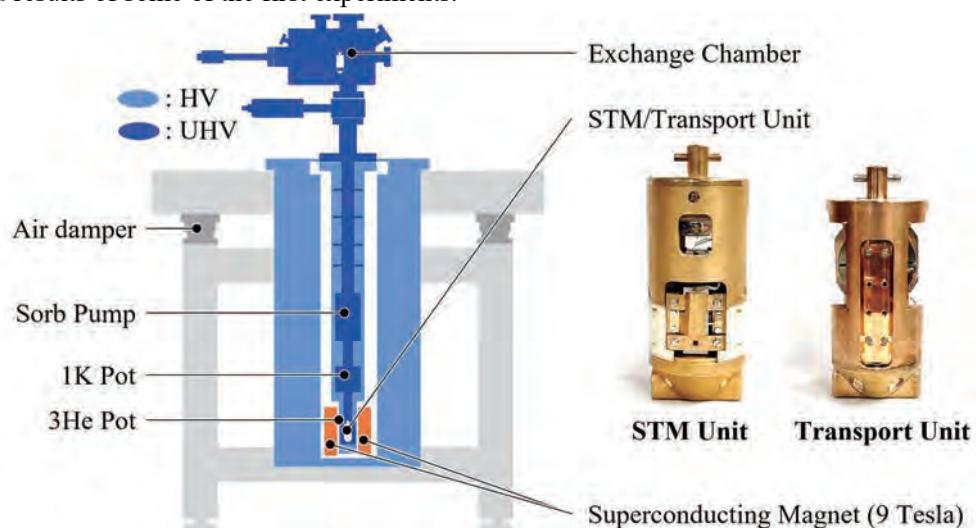


Figure1 The schematic image of STM/Transport system and pictures of STM/Transport units.

References

- 1) T. Uchihashi, P. Mishra, M. Aono, and T. Nakayama, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 207001 (2011)
- 2) S. Yoshizawa, H. Kim, T. Kawakami, Y. Nagai, T. Nakayama, X. Hu, Y. Hasegawa, and T. Uchihashi, *Phys. Rev. Lett.* **113**, 247004 (2014)