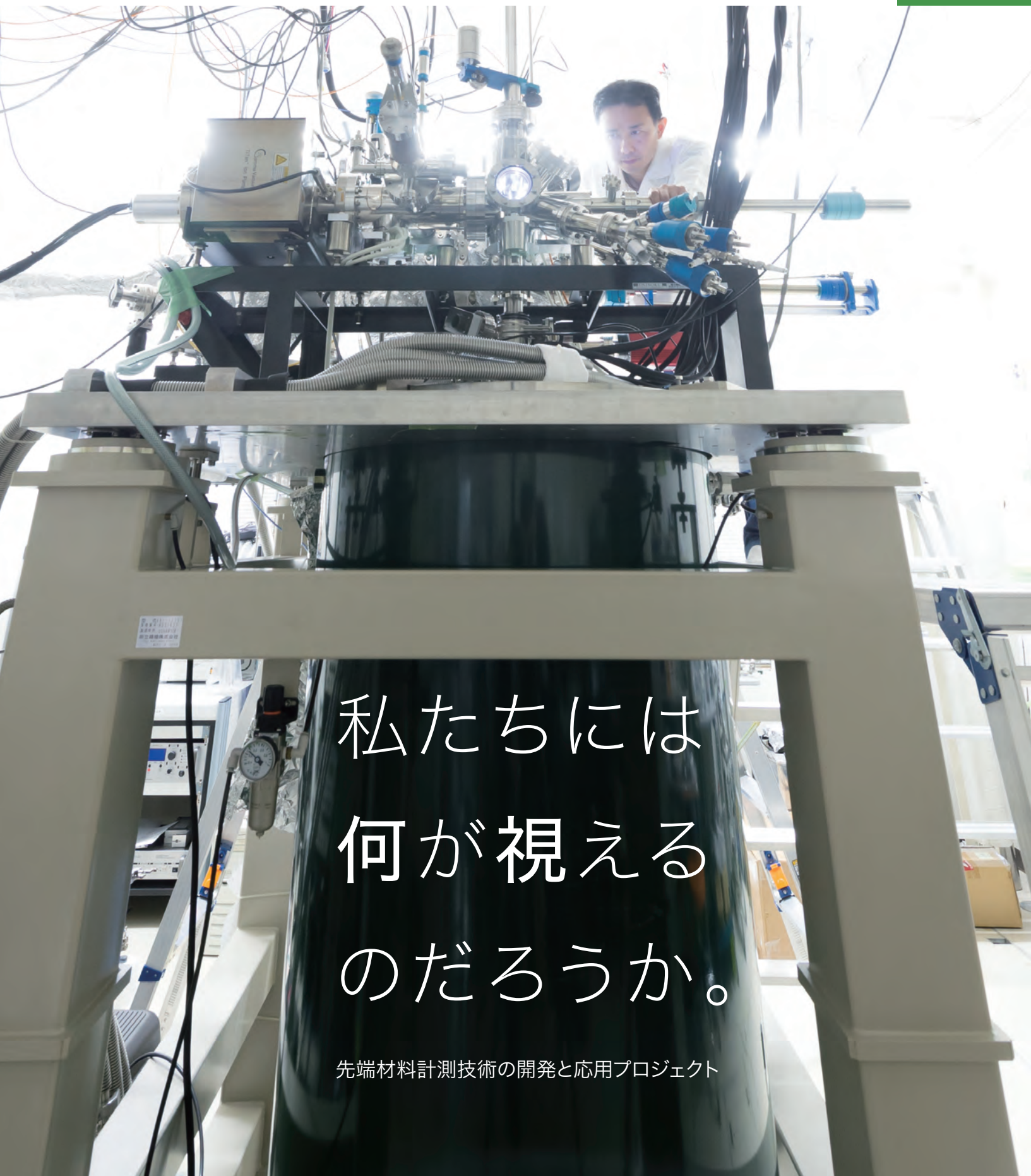


# NIMS NOW

2014

No. 3

April



私たちには  
何が視える  
のだろうか。

先端材料計測技術の開発と応用プロジェクト

# 私たちには 何が視える のだろうか。

## 先端材料計測技術の開発と応用プロジェクト

今では超高分解能の電子顕微鏡を使い、これまで「視る」ことができなかった原子の配列構造まで正確に「視る」ことができる。これは、基礎研究に欠かすことのできない重要プロセスだ。

そして、研究者は物質・材料を、もっと正確に、もっと微細に、特定の環境下で観察・計測し、その構造や特性を知りたいと欲し、このため計測技術の進化はやむことがない。それは、新しい計測技術により、まだ誰も視たことのない未知の情報を視ることができるからだ。

正確に視ること、誰も視たことのないものを視ること。NIMSの先端材料計測技術プロジェクトはより先進的な材料研究のため、計測技術を研ぎ澄ましていく。







私たちには  
何が見えるのだろうか。

先端材料計測技術の開発と応用プロジェクト

## 未知を視るための最先端計測：イノベーション加速のキーテクノロジー

先端的共通技術部門 部門長  
極限計測ユニット ユニット長  
藤田大介

### 材料を視る最先端計測の意義： Plan-Do-See サイクル

私たちはNIMS第三期中期計画（平成23年度～27年度）において、先端的共通技術部門に所属し、本部門（研究領域）に位置付けられた五つのプロジェクトの一つである「先端材料計測技術の開発と応用」を担当しています。

先端的共通技術領域（部門）では、NIMSの材料研究において横断的に必要となる最先端のコアテクノロジーの研究開発を行います。表面から内部に至る包括的な材料計測を行うための世界最先端の計測技術（視る：See）、材料の物性を解析し、予測・設計するためのシミュレーション技術（設計：Plan）、基本的な構成要素（粒子、有機分子など）から材料へと組み上げるための合成・ナノ加工・プロセス（創製：Do）の開拓など、材料研究に共通的に必要となる先端技術を開発しています。

私たちは、Plan-Do-Seeの役割を明確にし、ポジティブな連携の帰還回路を構築することにより、材料研究を効率化する先端的共通基盤の実現を目指しています（図1）。

私たちは、このPDSサイクルにおいて、See、

すなわち“視る”技術の果たす役割は大きいと考えています。たとえば、超高分解能の電子顕微鏡の開発により、これまで観察が困難であった材料を構成する原子の配列構造（未知）を正確に“視る”ことが可能になります。ここで得られた構造情報を基にして、計算科学者はその材料の電子状態や機能物性を予測することが可能になります。

一方、創製された材料の様々な構造や特性を実動環境において、ナノスケールで観察・計測すること（アクティブ・ナノ計測）により、材料研究者はナノ創製加工のプロセスを創造し、最適化することができます<sup>1)</sup>。「計測分析技術は誰も知らない未知の情報を獲得する」といわれています<sup>2)</sup>。まさに“Seeing is believing”であり、なおかつ“Seeing is creating”の役目も担うといえます。

### NIMS 先端計測のミッションとコンセプト

NIMS「先端材料計測技術の開発と応用」プロジェクトは、社会ニーズに応える先端材料計測基盤技術の開発と先進材料への応用をミッションとします。環境・エネルギー材料や次世代情報

通信材料など、社会からのニーズが大きな分野における競争力や基礎研究力を底支えする役割を果たします。

先進的な材料の新規機能を担うのは、表面やバルク内部における構造、組成、組織ならびに電子やスピンの状態です。この観点から、新規機能が発現する根源的メカニズムを原子レベルやマルチスケールで解明することが求められています。そのような先進材料研究からの計測に対する需要や期待に応えるためには、表面・表層感受性とバルク感受性、単結晶性と非晶質性、ナノスケールとマクロスケールなどの相補性を有する材料評価手法を組み合わせ、世界最高水準の包括的な先端材料計測基盤を構築し、研究者へ提供することが重要です。

以上の観点から、NIMS先端計測プロジェクトは、「包括的かつ相補的」(Comprehensive & Complementary)を基本コンセプトとして以下の6つのサブテーマを設定しました。

- ①先端表面敏感計測技術の開発と先進材料応用（藤田大介：極限計測ユニット 表面物性計測グループ）
- ②先端表層領域解析技術の開発と先進材料応用

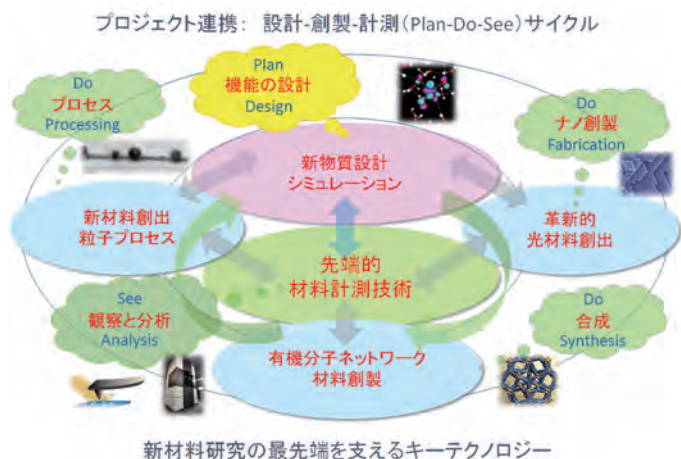


図1 NIMS先端的共通技術部門における中期計画プロジェクトのPDSサイクル連携

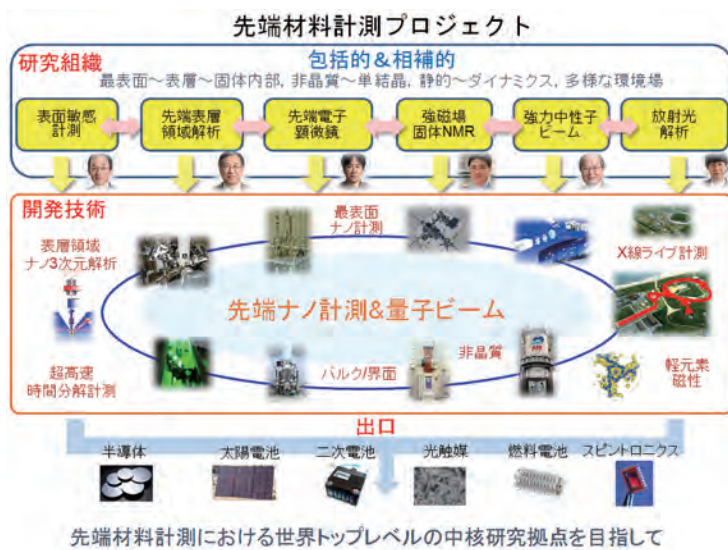


図2 NIMS中期計画「先端材料計測技術の開発と応用」プロジェクトの組織と目的



(田沼繁夫：極限計測ユニット 表面化学分析グループ)

③超先端電子顕微鏡技術の開発と先進材料応用  
(木本浩司：表界面構造・物性ユニット 電子顕微鏡グループ)

④強磁場NMR計測技術の開発と先進材料応用  
(清水 禎：極限計測ユニット 強磁場NMRグループ)

⑤強力中性子線計測技術の開発と先進材料応用  
(北澤英明：量子ビームユニット 中性子散乱グループ)

⑥放射光を利用した先端計測技術の開発と先進材料応用  
(櫻井健次：量子ビームユニット 高輝度光解析グループ)

私たちは多様なニーズに対応した最先端計測技術の開発と応用展開を推進し、世界トップレベルの中核的な拠点構築を目指しています(図2)。

### イノベーション加速のための先端計測

欧米先進国では技術革新における計測技術の重要性が強く認識されています。米国NIST (National Institute of Standards and Technology) は、米国における計測システムを包括的に評価し、様々な産業分野において、計測技術がイノベーションの障壁となっている事例を抽出し、計測技術の開発の重要性を強く指摘しています<sup>3)</sup>。一方、(独)産業技術総合研究所の行った分析機器産業の国際競争力強化に関する調査によれば、日本分析機器産業の世界市場シェアは米国(66%)に次いで14%と2位

ですが、3位(13%)ドイツからの急迫を受けています<sup>4)</sup>。米国やドイツでは国家が先端計測機器の開発を先導しており、さらに計測装置の普及においても尽力しています。

日本においても私たち研究開発型独立行政法人がリスクの高い先端計測技術の開発を先導すべきと考えます。先端材料計測プロジェクトの各サブテーマにおいて開発が進められている、世界最高水準のコアコンピタンス技術の一例を図3に示します。

複合極限場でトップレベルの走査型トンネル顕微鏡、空間分解能50pmを達成した単原子分析電子顕微鏡、世界を先導する強磁場固体NMR、デファクトスタンダードとなっている結晶・電子構造三次元可視化システムなどトップクラスの計測技術を開発しています。

### 共用化と標準化の推進、さらに社会への貢献

イノベーションに資する計測へ与えられた課題として、私たちの開発した最先端計測技術を広く活用できる基盤の整備が挙げられます。内外の研究者やエンジニア、学生が先端計測機器群を共用装置として利用できることにより、イノベーションの加速のみならず最先端計測機器の開発と普及、さらに人材育成を加速する効果が期待できます。NIMS先端材料計測プロジェクトのメンバーの多くは、文科省微細構造解析プラットフォーム事業に「最先端ナノマテリアル計測共用拠点」として参加し、オールジャパンで最先端計測の共用基盤構築を推進しています。さらに、

世界規模の普及促進には国際標準化がキーであり、ISO<sup>注1)</sup>やVAMAS<sup>注2)</sup>などのグローバルな体制での標準化を推進することが重要です。

一方、地域社会などからのニーズに応える活動に私たちは取り組んでいます。つくば市内にあるNIMSの3地区における空間放射線量の計測と公開を2011年以来継続して実施しています。また、市民や地方公共団体職員にも関心の高い放射線計測や除染に関するオープンセミナーを開催し、正確な情報の発信に努めています。一方、成果普及や人材育成の観点から、国内外の研究者と連携しながら先端計測に関する国内シンポジウムや国際会議の開催も推進しています(図4)。

このように、私たちは、先端計測技術開発を基本としつつ、共用基盤整備、国際標準化、社会貢献、さらに人材育成をミッションとする「先端材料計測における中核的な研究拠点」を構築し、広く活用していただきたいと考えています。

- 1) 藤田大介, アクティブ・ナノ計測的基盤, までりあ, 41, 623-627 (2002).
- 2) 二瓶好正, 計測分析技術は誰も知らない未知の情報を獲得する, NIMS NOW, Vol.11 No.1 (2011).
- 3) NIST Special Publication 1048, "An Assessment of the United States Measurement System: Addressing Measurement Barriers to Accelerate Innovation", (2007).
- 4) 調査報告書「日本分析機器産業の国際競争力強化について」, 産業技術総合研究所 (2011).

注1) ISO : 国際標準化機構、工業分野の国際的な標準である国際規格を策定する非政府組織

注2) VAMAS : Versailles Project on Advanced Materials and Standards (ブレ標準化のための国際的な共同研究スキーム)

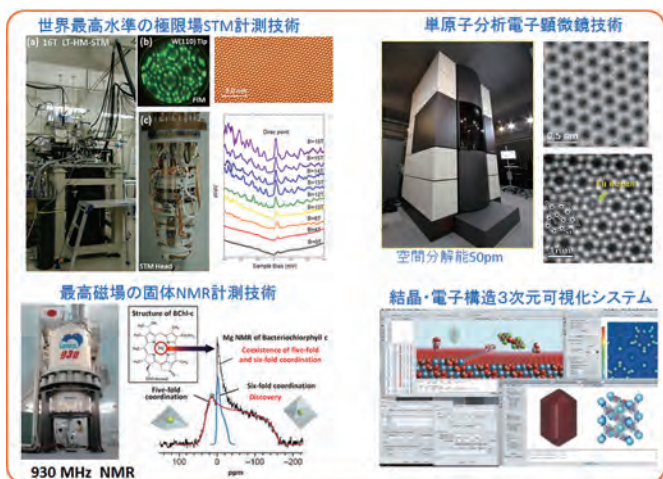


図3 先端材料計測プロジェクトにおける世界最高水準のコアコンピタンス技術の例



図4 社会ニーズに応える活動：NIMSの3地区における空間放射線量の定期的計測と公開、市民にも開放された放射線計測に関するオープンセミナーや先端計測に関する国内シンポジウムや国際会議の開催

### Profile

ふじた だいすけ 工学博士。1986年東京大学大学院工学系研究科修士課程修了後に東京大学生産技術研究所第一部助手採用、1991年科学技術庁金属材料技術研究所出向、1999年極高真空場ステーションユニットリーダー、2001年NIMSナノマテリアル研究所サブグループリーダー、2006年ナノ計測センター長、2010年ナノテクノロジー基盤領域コーディネータ、2011年より先端的共通技術部門長、現在に至る。



私たちには  
何が見えるのだろうか。

先端材料計測技術の開発と応用プロジェクト

## 表面の原子一層分のスピン状態を計測

先端的共通技術部門 極限計測ユニット  
スピン計測グループ グループリーダー  
山内 泰

先端的共通技術部門 極限計測ユニット  
スピン計測グループ  
倉橋光紀

先端的共通技術部門 極限計測ユニット  
スピン計測グループ  
張 晗

### 低速原子線だから可能な 究極の表面敏感計測

ヘリウム(He)原子が持つ2個の電子。この片方を高いエネルギー状態に励起した準安定原子を材料表面に当てると、励起エネルギー(約20電子ボルト(eV))をもらった電子が放出されます。また、He原子の運動エネルギーを低く、熱エネルギーレベルを0.1eV以下、風船の中のガスと同程度に抑えると、表面から数Å外側で反射され、表面層に侵入することがありません。

そのため、低速準安定He原子線の照射によって放出される電子は、表面第1層の情報のみを取り出すという究極の「表面敏感特性」を持っています。

### ニッケル最表面の電子スピン

さて、準安定He原子の中でも2個の電子スピンの向きが揃ったものを用いれば、これと逆向きスピンの表面電子しか相互作用しない(パウリの排他原理)ので、表面電子のスピンの向き(上

下の2方向)がわかります。

永久磁石の性質を持つニッケル(Ni)の清浄な表面にNi全体のスピンの向き(多数スピン)に平行、反平行の揃ったスピンをもつ準安定He原子を照射して放出された電子の量 $I_p$ 、 $I_a$ を測定してスピン非対称率 $(I_p - I_a) / (I_p + I_a)$ を求めると、図1上段のグラフになりました<sup>1)</sup>。

準安定He原子の電子と相互作用する表面電子のスピンの向きが逆向きであることから、フェルミ順位に相当する13.5eVの正のスピン非対称率は表面電子のスピンの向きが多数スピンとは逆向きに偏っていること(偏極)を意味します。この逆転は、強磁性遷移金属の傾向で、Niに通電して流れる電子は、多数スピンと逆向きに偏極します。

### グラフェン単原子層のスピン反転

さらに、Niの清浄表面をベンゼン蒸気に曝すことによって炭素原子が六角形の蜂の巣状に連なった「単層グラフェン」を成長させたところ、図1下段のスピン非対称率が測定されました<sup>1)</sup>。フェルミ準位近くの14~15eVで負になってお

り、原子1層のグラフェンで覆っただけで表面スピンの向きが反転し、Ni基板の多数スピンの向きに偏極していることを示しています。

この結果は、また、グラフェンがNiに接すると、電気伝導にかかわる元々無偏極の電子スピン状態が偏極することを始めて明らかにしたもので、図2に示す理論計算でも裏付けられました<sup>2)</sup>。

### 高精度状態制御技術の展開

プロジェクトでは、原子線と並行して量子状態を選別した分子線の開発も進めています。これまでに分子軸とスピンの向きを指定できる酸素分子ビームを開発し、長年謎であったアルミニウム酸化反応の動的過程に決着を着けました<sup>3)</sup>。さらに、低エネルギー微細電子線や、最表面スピンの空間分布観察にも取り組んでいます。

- 1) S. Entani, M. Kurahashi, X. Sun and Y. Yamauchi, CARBON 61. (2013). 134.
- 2) X. Sun, S. Entani, Y. Yamauchi, A. Pratt and M. Kurahashi, J Appl. Phys. 114. (2013). 143713.
- 3) M. Kurahashi and Y. Yamauchi, Phys. Rev. Lett. 110. (2013). 246102.

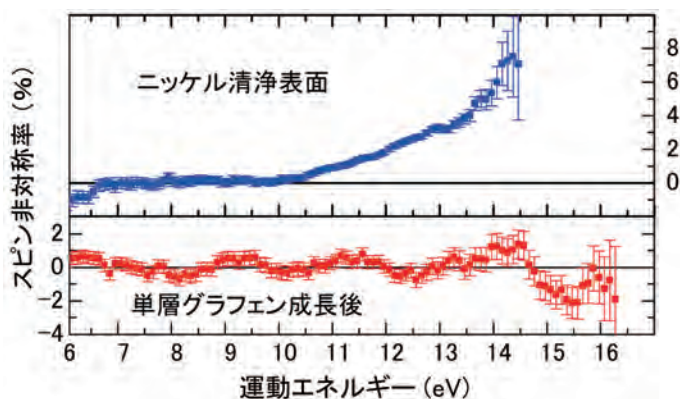


図1 Ni (上段)および単層グラフェン/Ni(下段)表面から放出された電子の運動エネルギー分布のスピン非対称率

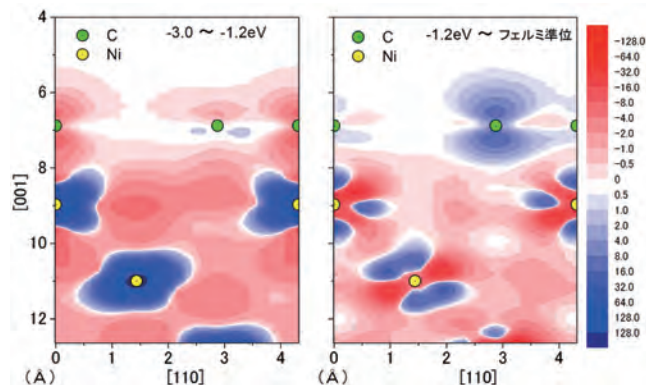


図2 第一原理計算によるスピン密度分布の断面図：青がNiの多数スピンへの偏り、赤がその逆を表す。フェルミ準位近傍(右)は、それに続く深い準位(左)とは対照的に、グラフェンの炭素(C)原子核の周りの電子がNiの多数スピンと同じ向きに偏極。Ni原子核の周りでは、清浄表面と同様に逆向きスピンのフェルミ準位近傍で支配的

### Profile

やまうち やすし 工学博士。1985年大阪大学大学院修了。同年よりNIMS。イオンビーム、核融合炉壁、X線CTを経て表面スピンを研究。 / くらし みつり 博士(工学)。主席研究員。1996年京都大学大学院修了。同年よりNIMS。専門は表面科学、磁性、状態選別分子ビームの開発と応用。 / ざん はん PhD。研究員。清華大学卒業後2006年ノースカロライナ大学大学院修了。JSPS、ICYS研究員を経て2013より現職。ナノワイヤと高輝度電子線源を研究。



# 光を使って物質中の電子のダイナミックな振る舞いを観察 —新しい化学状態分析技術の開発—

先端的共同技術部門 極限計測ユニット  
表面化学分析グループ グループリーダー  
吉川英樹

先端的共同技術部門 極限計測ユニット  
表面化学分析グループ  
福島 整

先端的共同技術部門 極限計測ユニット  
表面化学分析グループ  
田沼繁夫

先端的共同技術部門 極限計測ユニット  
表面物性計測グループ  
石岡邦江

## 物質中の化学結合を担う電子を 様々な波長の光で見る

物質を構成する多数の原子は、電子を仲立ちとして互いに化学結合をしています。この物質内にある電子のエネルギー準位や、ダイナミックな準位間遷移を観察することにより、物質ごとの化学結合の状態や起源を知ることができます。また、さまざまな物質の化学結合の状態を明らかにすることは、新しいデバイスの材料開発や性能向上に不可欠です。

物質内の電子の振る舞いを観察する入射プローブ（試料を観察するための探針）として、光照射がよく用いられます。これは、物質内の電子を励起するのに、他の入射プローブと比べて光が電子を最も直接的に励起でき、かつ特定のエネルギー状態にある電子に狙いを付けた選択性のある励起が可能だからです。

可視光よりもエネルギーの大きな短波長光（紫外線やX線）を物質に照射することによって物質内の電子を外部に取り出すことができ、それ以下のエネルギーの長波長光（可視光、赤外線、マイクロ波）を物質に照射することによって励起状態の電子を物質内につくりだします。

短波長光を使って物質中の電子を取り出して直接観察することによって、多種類の元素から構成される化合物について元素種毎の化学結

合構造を知ることができ、長波長光を使って励起状態の電子が原子の集団振動（フォノン）にエネルギーを伝達する様子を観察することによって、物質中の多様な化学結合の方向や強さを知ることができます。

## X線励起の光電子を使った ナノレベルでの断層解析

X線を物質に照射することによって物質中の電子を取り出して観察する手法は、X線光電子分光法という化学分析の主要技術として産業界でも幅広く利用されています。X線で励起された高速電子は物質中を走行する間に物質にエネルギーを伝達するため、発生したときのエネルギーを保ったまま物質外に脱出できるのは一部の高速電子だけです。そのため、この手法で観察できる試料の深さには限界があり、通常は数nm～数十nmが限界値となります。

これが、X線光電子分光法が、表面分析法といわれる理由です。この観察できる深さが浅いことを利用して、ナノメートルレベルの膜厚をもつ多層物質について化学状態の断層観察が行われています。高速電子の物質へのエネルギー伝達を詳しく調べデータベース化することによって観察深さの測定精度を飛躍的に高め、ナノレベルの内部構造をもつ種々のデバイスについてサ

ブナノレベルの深さ分解能で試料内部の化学結合状態を迅速に断層解析することを可能にします(図1)。

## 超高速光応答が光電子デバイスの 性能を決める

私たちの日常生活では光触媒、太陽電池、LED、レーザーなどの光電子デバイスが使われています。これらのデバイスの働きは、そこに用いられる半導体材料中に光によって励起された電子とそのエネルギー緩和、輸送、放射をともなう再結合などの複雑な過程に基づいています。これらの微視的過程の時間スケール(通常はフェムト秒～マイクロ秒)が、しばしば光電子デバイスの性能を左右します。

私たちはタイミングを計った励起と観測のプロセスを繰り返すポンプ&プローブ技術を用いて半導体材料の超高速光学応答を研究しています。フェムト( $10^{-15}$ )秒パルス光によって物質中に誘起される「コヒーレントフォノン」を観測することにより、原子の動きを実時間で知るだけでなく、他の手法では知ることのできない電子と原子集団振動の相互作用を明らかにすることができます(図2)。

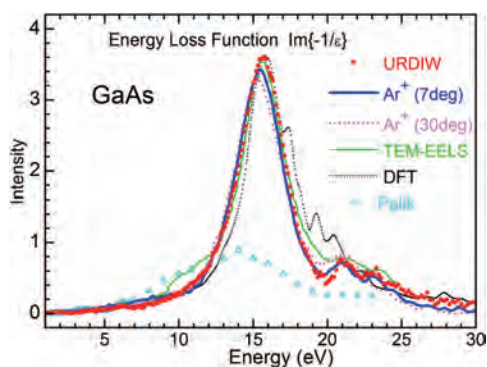


図1 電子反射の実験で求めたGaAs(ヒ化ガリウム)のエネルギー損失関数。高速電子が物質を走行する際に物質中の多数個の電子を協同的に励起するプラズモンと呼ばれる現象があります(図中のメインピークがGaAsのプラズモン)。この現象が高速電子を物質中で減速させる大きな要因となっており、この現象を定量的に理解することによってX線光電子分光技術の観察深さが精密に推定できる

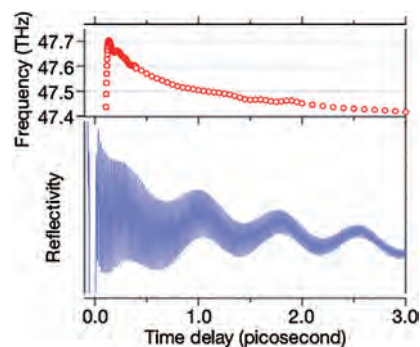


図2 グラファイトの反射率には「コヒーレントフォノン」による周期振動が見える(下)。その振動数(上)は光励起電子との相互作用によって時々刻々と変わり、擬2次元系の特異な電子格子相互作用を窺い知ることができる

## Profile

よしかわ ひでき 博士(工学)。平成4年大阪大学大学院修了。平成7年無機材料研究所入所。専門はX線光電子分光、電子散乱のシミュレーション。 / ふくしま せい 博士(工学)。昭和61年東大院修了。平成6年無機材料研究所入所。専門は内殻電子論に基づく状態分析、X線分光分析。 / たぬま しげお 博士(理学)。1982年筑波大学化学系博士課程終了。2001年NIMS入所。2014年3月まで、中核機能部門部門長、極限計測ユニット表面化学分析グループグループリーダー、材料分析ステーションステーション長。専門は表面分析、表面電子分光。 / いしおか くにえ 博士(理学)。1994年金属材料技術研究所研究員、2006年から主幹研究員。専門は半導体の超高速分光。



## 先端的な電子顕微鏡による極微小領域の材料評価

先端的共通技術部門  
表面構造・物性ユニット  
木本浩司

### 微細な構造や微量な元素が 材料の特性を左右する

優れた材料性能や新物質の性質は、微小領域の結晶構造や微量の添加元素によって決まっています。微細化が進む半導体素子や磁気ディスクなどの電子デバイスのみならず、例えばLEDに用いられる蛍光体などの機能性材料や建築物に用いられる鉄鋼などの構造材料も、それぞれ発光特性や機械的強度といったマクロな特性が添加元素により大きく変化します。材料機能を発揮する微細構造や微量元素を電子顕微鏡により特定することで、さらなる高性能材料の開発を進めることができます。NIMSでは、先端的な電子顕微鏡の測定手法を開発するとともに、研究機関や企業を含む内外の材料研究者と協力し、材料評価研究を進めています。

### 最先端の電子顕微鏡

電子顕微鏡でどれほど小さな構造が観察できるか(空間分解能)は、観察に用いる電子の波長(通常数ピコメートル)とレンズの収差により決まります。最近実用化された球面収差補正装置を用いれば、原子の直径以下(約0.1ナノメ

ル)まで電子を収束して材料を観察することができます。試料に入射した電子は、材料中の原子と様々な相互作用をして散乱するため、例えば散乱時に失った電子のエネルギーから、元素や化学結合状態を解析できます。また電子が波でもあり、荷電粒子でもある特徴を活かし、磁場や電場の計測が可能です。

### NIMSにおける電子顕微鏡研究

図1は現在私たちが用いている電子顕微鏡装置の外観です。原子分解能を実現するため、床振動や室温および気圧変動を抑える工夫をし、ユーザーは2重窓で隔てられた隣室から装置を操作します。球面収差補正装置を使って50ピコメートルの空間分解能を実現しており、結晶構造を直接観察できます。またモノクロメーターを使って70meVのエネルギー分解能を実現し、電子構造を解析して構成元素の価数や配位数を解析できます。

さらに、実験・解析のためのソフトウェアを開発するほか、わずかな水分でも変質してしまうような材料を取り扱うための技術開発も併せておこなっています。開発したこれらの技術は、NIMS微細構造プラットフォームなどのプロジェ

クトを通して、外部の研究者との連携にもいかされています。

### 先端計測の一例

NIMSでは様々な材料の開発と評価を進めていますが、ここで一例を紹介します。

図2に示したのはLED用蛍光体としてNIMSが開発したサイアロン(SiAlON)中のユーロピウム(Eu)を検出した例です。結晶構造中にある直径0.5ナノメートル程度のトンネルの中にEu単原子が含まれていることがわかります。独自の多重計測ソフトウェアなどを利用して、単原子で生じたわずかな信号を検出することに成功し、得られた成果です。また、図3はスキルミオンと呼ばれる渦巻き状の微細な磁区をローレンツ顕微鏡法\*で観察した結果です。ナノメートルオーダーの磁区の観察は、電子スピンを磁気情報として利用する磁気メモリ素子の解析に有効です。

このように、電子顕微鏡は単なる拡大鏡では無く、材料特性を解明するための総合的なツールとして、現在も研究開発が進められています。

\*ローレンツ顕微鏡法: 試料の磁場により電子がローレンツ力を受けて偏向されることを利用し、微細な磁区を観察する電子顕微鏡の計測法のひとつ。

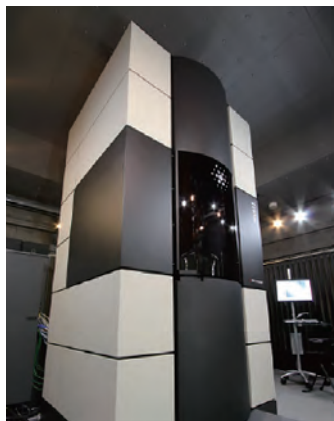


図1 電子顕微鏡装置の外観。装置を操作している様子はP.2-3を参照

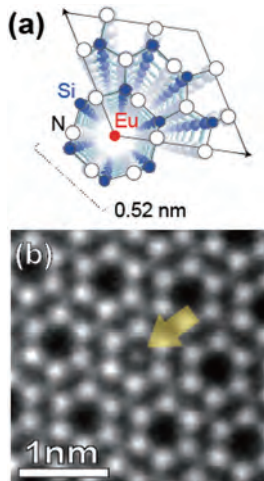


図2 (a) SiAlON蛍光体の結晶構造、(b)観察したEu単原子ドーパント(中央矢印部分)。加速電圧80kVで計測。試料提供、廣崎(NIMS)らによる

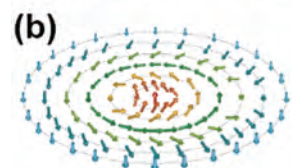
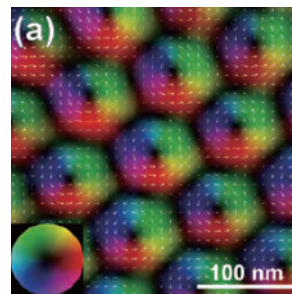


図3 (a) FeGe中に発生したスキルミオンの、ローレンツ顕微鏡法による観察例、(b)スキルミオンの模式図

### Profile

きもと こうじ 博士(理学、東北大学)。1989年名古屋大学大学院工学研究科修士課程修了、同年、日立製作所日立研究所。1999年無機材質研究所(現NIMS)主任研究官。現在に至る。2009年より九州大学-NIMS連係大学院教授を併任。



# 強磁場固体NMRの開発と材料分析への応用

先端的共同技術部門  
 極限計測ユニット 強磁場 NMR グループ  
 グループリーダー

清水 禎

## 無機材料にも NMR を普及させるために

NMR (nuclear magnetic resonance : 核磁気共鳴)は有機化学の分野や医療現場(MRI)では標準的分析装置として確立された技術となっていますが、材料分野では必ずしも普及している技術とはいえません。

有機化学でもMRIでも、観測しているのは水素核のNMRです。有機化学で用いられている磁場は10T(テスラ)前後で、MRIは1T(身体)~4T(脳)です。超伝導磁石としては比較的低い磁場ですが、それ以上に強い磁場を必要とするニーズはそれ程高くありません。その理由は、有機化学とMRIの場合には水素以外の元素を観測する必要性がほとんどないからです。

水素はあらゆる元素の中で最もNMR信号強度が強いので低い磁場でも観測できます。しかし、材料分野でのNMRの場合は状況異なります。特に無機物の場合には、水素が含まれていない材料がほとんどなので、信号強度の弱い元素を観測することが前提となってきます。NMRの感度と分解能は高磁場ほど有利になるので、信号強度の弱い元素を高精度に観測するには十分な強度の磁場が必要になります。

NMRは原理的には周期表の約8割の元素に対して適用可能ですが、従来は強磁場磁石の

開発が遅れていたために、水素などごく一部の元素だけに観測対象が限定されてきました。その結果、有機化学など一部の研究分野だけがNMRの利点を享受してきたのです。

NMRの適用範囲を拡大させるために最も効果的な技術は強磁場を用いることです。普及型NMRの磁場は10T級ですが、超20Tの磁場を用いれば、周期表(表1)の約6割を占める四極子核(核スピン量子数が「1」以上の原子核のこと)と呼ばれる最難関な元素に対してもNMRがはじめて可能になります。

従来、四極子核は分解能が極端に低いという課題を抱えていましたが、強磁場はこの課題を解決する原理的に唯一の方法です。強磁場固体NMRによって四極子核の精密測定が実現すれば、無機材料を含む幅広い材料分野においてNMRが貢献できるようになります。特にNMRは非晶質・ランダム構造の解析に比較的不利なため、X線や電子顕微鏡などの従来技術と相補的な役割を果たすと期待できます。

## Ca、Mg、Ti、Mo 等に対し、世界ではじめて実用材料での高分解能測定に成功

図2は四極子核の観測難易度を表すグラフで

図中の等高線は、難易度の高い元素(図中の右下)を分析するには、より強い磁場が必要になる様子を表しています。NIMSで稼働中の930MHz-NMR装置(磁場強度21.8T)を使ってこの5年間で観測に成功した四極子核を赤丸で記します。

特筆すべきは、最も高難度であるCa、Mg、Ti、Mo等に対して、世界ではじめて実用材料での高分解能測定に成功したことです。これらはいずれも10T級磁場の従来装置では信号がまったく見えなかった物質です。

もっとも、「信号が見えた」と言っても、最初から目に見える訳ではなくて、100時間以上の積算でやっと見えてくる程度です。実験の最初の数日間は約20種類のパラメーターからなる測定条件の絞り込み作業を根気よく続けます。この作業は、「仮想信号」を心眼で調整する熟練の技と高度な専門知識によって支えられています。

四極子核の固体NMRは、超20T磁石の実現によって可能になった技術なので、まだ緒に就いたばかりです。過去の資料や文献がほとんどないので、暗中模索の日々ですが、新分野の醍醐味を実感できます。NMRは有機化学の専用装置だと思われていた先入観を打破し、様々な物質・材料に固体NMRの観測範囲を広げていきたいと思っています。

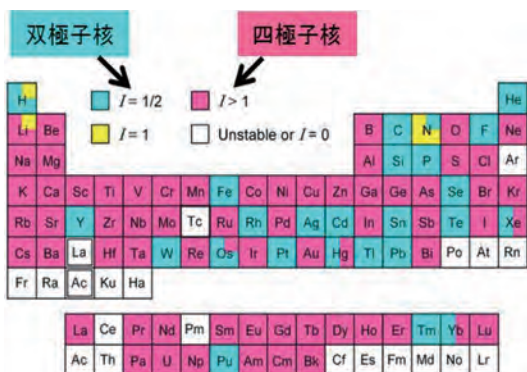


表1 双極子核(青色)の感度と分解能は磁場に比例します。四極子核(赤色と黄色)の感度と分解能は磁場の2~5乗で向上します。高分解能を得るには20T以上の磁場が必要なので、従来のNMR(磁場は10T前後)では分析対象になりませんでした(CheM.Lett.,33(2004)1502, T.Shimizu,et.al.)

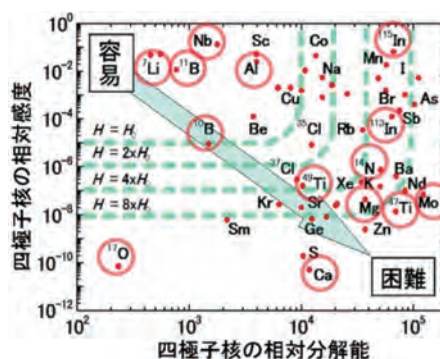


図2 四極子核に対するNMR測定の難易度を表すグラフ。等高線(青い点線)は高磁場ほど観測可能域が拡大する様子を表しています。赤丸は実際に930MHz-NMR装置を用いて実用材料での観測に成功した四極子核の実績例(CheM.Lett.,33(2004)1502, T.Shimizu,et.al.)

## Profile

しみず ただし 博士(理学)。1987年東京大学物性研究所助手、1990年金属材料技術研究所を経て、2001年から現職。



## 中性子散乱用高圧発生装置の開発とマルチフェロイック物質への応用

先端的共通技術部門 量子ビームユニット  
ユニットリーダー  
北澤英明

先端的共通技術部門 量子ビームユニット  
中性子散乱グループ  
寺田典樹

### 物質の特性を電子状態から解明するため

原子核の構成要素である中性子は、大きな透過力と軽元素・スピンに対する大きな応答性を持つ事から、先進材料への中性子ビームの照射によって、内部構造(組成、組織、電子、スピン、化学状態など)を非破壊で知ることができます。物質の特性発現に対して、非常に重要な電子状態を解明するため、これまで私たちは、様々な複合極限環境(高圧・低温・高磁場)を実現できる装置の開発を行ってきました。

### マルチフェロイック物質<sup>注1</sup>と磁気構造の関係

複数の強秩序状態(強磁性(反強磁性)、強誘電性、強弾性)を併せ持ったマルチフェロイック物質は、その特異な物理現象の面白さばかりでなく、「電場によって磁化」を、「磁場によって誘電分極<sup>注2</sup>」を制御できることを意味する事から、新しいタイプの大容量メモリデバイス等の応用展開に興味が持たれています。CuFeO<sub>2</sub>は層状三角格子構造を持つことから、初期の頃にはフラストレーション<sup>注3</sup>磁性体のモデル物質として、近年では磁場誘起強誘電分極が発見された<sup>1)</sup>こと

を契機にマルチフェロイック材料のモデル物質として盛んに研究されてきています。

このCuFeO<sub>2</sub>は、図1に示すように温度の低下とともに自発的に結晶格子が歪む(波数が温度変化することによってフラストレーションを解消し、整合<sup>注4</sup>(コメンシュレート)周期をもった磁気構造で、誘電分極が発生しない状態が実現しています。この状態は不純物置換等で容易に不整合(インコメンシュレート)周期磁性相をもった、強誘電性相に変化できることから<sup>2)</sup>、整合周期状態は非常に不安定な状態であり、磁気構造の整合-不整合相変化と強誘電特性は大きく関係している事が想像できます。

今回、私たちは、高圧力によって自発的な結晶格子歪みを抑制することによって、常圧とは異なった磁気秩序状態が発現することを期待し、ハイブリッド高圧発生装置を開発し、これを用いた中性子回折実験を行いました。

### 中性子回折実験用高圧発生装置と高圧下での磁気構造

私たちが、長壁豊隆博士(独)日本原子力研究開発機構長)とともに開発したパルス中性子回折用のハイブリッド高圧発生装置(図2)には、高い

圧力を発生させる事ができ、なおかつ中性子ビーム回折線を広く取れるようにSiC(炭化ケイ素)とWC(炭化タングステン)の対向アンビルを用いたハイブリッドアンビルセルを採用しました<sup>3)</sup>。これまで、圧力発生部での散乱中性子線によって、SN比が大きく取れないという問題がありましたが、BN(窒化ホウ素)シールド製マスクを挿入することで、SN比を大幅に改善することに成功しました。

図1に示す様に、7.9GPa(7.9万気圧)の高圧環境下では、1bar(1気圧)とは異なり、低温まで不整合周期を持った磁気構造を保っていることを明らかにしました<sup>4)</sup>。つまり、高圧環境ではフラストレーションした磁気秩序状態が低温まで解消されずに安定に存在することになります。

この結果は、圧力によっても磁場や元素置換同様、マルチフェロイック特性を制御できる可能性を秘めている事を意味します。今後は、高圧下での詳細な中性子実験を行い、高圧下でのマルチフェロイック特性発現の原因を解明したいと考えています。

- 1) T. Kimura et al., Phys. Rev. B 73, 220401(R) (2006).
- 2) N. Terada et al., Phys. Rev. B 78, 014101 (2008).
- 3) T. Osakabe et al., J. Phys. Soc. Jpn. 79, 034711 (2010).
- 4) N. Terada et al., Phys. Rev. B 83, 020403(R) (2011).

注1: マルチフェロイック物質: 単一の磁性体(誘電体)が、複数の強秩序状態((反)強磁性、強誘電性、強弾性)をもつ材料。主に近年の固体物理研究において、(反)強磁性秩序と強誘電性を同時に示す物質群を指す。

注2: 誘電分極: 電気分極ともよばれる。電場を誘電体に加えた場合に現れる電荷の偏り。外電場無しで生じる誘電分極を、自発分極(または強誘電分極)という。

注3: フラストレーション: 図Aの左図のように隣り合ったスピンを互いに反対を向かせる交換相互作用(反強磁性的交換相互作用)がはたらき、スピンをもつ磁性原子が三角格子を形成した場合を考えみると、スピン1とスピン2が反対を向いた場合に、スピン3はどちらにも向くことができない(フラストレーション)。右図の場合の様に、フラストレーションを解消するために各原子上のスピンの異なる方向を向くことがあり、これが強誘電分極の原因となる場合がある。

図A 三角格子の場合の磁気的フラストレーション

注4: 整合、不整合: ある秩序の単位が、格子定数の整数倍の周期を持っている場合が、整合(コメンシュレート)、非整数倍の周期を持つ場合が、不整合(インコメンシュレート)と呼ぶ。

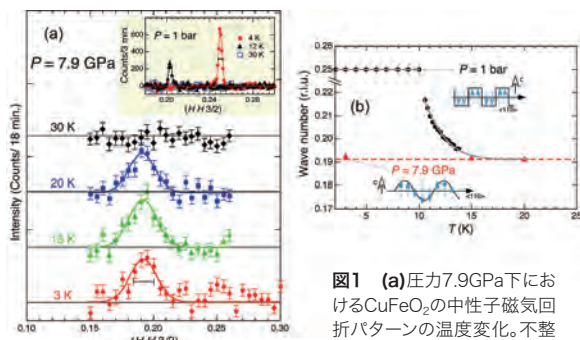


図1 (a) 圧力7.9GPa下におけるCuFeO<sub>2</sub>の中性子磁気回折パターンの温度変化。不整合相由来の磁気反射ピーク( $k_0 = (0.192, 0.192, 3/2)$ )が、3K ~ 20Kの広い温度範囲で観測されました。挿入図は1気圧下での中性子磁気回折パターンの温度変化を示します。波数は温度変化を示し、不整合磁気反射ピーク $k_0$ から4Kの低温では整合相由来の磁気反射ピーク( $k_0 = (1/4, 1/4, 3/2)$ )へシフトします。(b) 1気圧と7.9GPa下での波数の温度依存性と予想される磁気構造

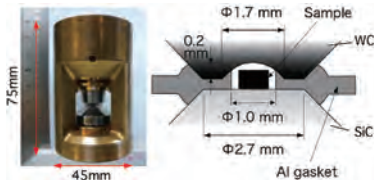


図2 中性子散乱用ハイブリッド高圧発生装置(直径45mm、高さ77mm)。(左)全体像、(右)高圧部分の拡大図。上下のアンビルは、それぞれWC、SiCで作製されています。実際の試料サイズは、0.5mm×0.6mm×0.25mm程度で、圧力媒体としてはグリセリンを用いています

### Profile

きたざわ ひであき 理学博士。1987年3月に東北大学大学院理学研究科物理学第2専攻を単位修得退学。1987年4月より理化学研究所研究員、1995年金属材料技術研究所主任研究員、2001年4月よりNIMSグループ長を経て、2011年4月より現職。 / てらだ のりき 博士(理学)。2006年3月に東京理科大学理学部物理学専攻にて博士号を取得後、理化学研究所基礎科学特別研究員を経て、2007年4月より現職。2011年8月より2014年2月まで、JSPSの制度にて英国Rutherford Appleton Laboratory ISIS に留学。



# 放射光計測で、埋もれた界面を見る

先端の共通技術部門  
量子ビームユニット 高輝度光解析グループ  
桜井健次

## 埋もれた界面を見る

ナノテクノロジーの研究開発においては、精密に制御して作成されたナノ構造を物理的・化学的な変質、損傷から守るためにその表面を被覆することが一般的です。また、多層構造を前提とする場合も多くあります。

最も関心ある部位が他の物質により被覆され、表面には露出していない状態で、その特性や機能が議論され、利用されています。半導体、磁性体デバイス、ソフトマテリアルの薄膜はもとより、さまざまなコーティングにおける界面、接着界面、さらには一般的に異種物質を接合させた際の界面、あるいは生態系・疑似生態系や電池材料等の固液界面なども、いわゆる「埋もれた界面」です。

先端計測・分析技術の多くは、表面に露出している場合には非常に強力で、原子配列や分子レベルの構造、電子状態を詳しく解明することができますようになってきていますが、残念ながら、埋もれた界面への適用は容易ではありませんでした。

## X線反射率法の高度化

NIMSでは、こうした埋もれた界面を見ることのできるようになるため、X線反射率法と呼ばれる技術の開発と装置、データ解析法の高度化に取り組んでいます。

その第1は、構造が複雑で詳細が必ずしもよくわからない場合や、界面反応によって新たな層が生成・消失する可能性がある場合など、解析の構造モデルを過信することが望ましくないケースにも有効なモデルフリー解析法の開拓です。構造パラメータへのフィッティングだけに頼らない、フーリエ変換やウェーブレット変換等を駆使した新たな解析法を考案し、実用化を進めてきています。

第2は、特定の深さの電子密度の面内分布を画像としてイメージングする技術の開発です(図1)。医療の分野ではX線コンピュータトモグラフィにより、脳や臓器の断面像を非破壊的に得る技術がよく用いられますが、薄膜・多層膜のような系で透過X線ではなく反射X線によって、埋もれた内部構造を解明しようとしています(特許

出願済)。また、高エネルギーの白色マイクロビーム放射光による検討も有効であることを示しました(図2)。

第3は、時々刻々変化する界面の変化を追跡する技術の開発です。界面における反応や、注目している機能の発現メカニズムを明らかにするためには、静的な測定に加え、このような変化をリアルタイムに計測することはきわめて重要です。

以上のような計測・分析技術を高度化させるための研究開発は、今後、続々登場する超低エミッタンスの新しい放射光源やX線自由電子レーザーなどにより、大きく進展することが期待されます。埋もれた界面で生じているさまざまな興味ある現象をありのままに詳細に解明できるようになる日は遠くありません。

参考文献:  
「X線反射率法入門」(桜井健次編、講談社サイエンティフィック)

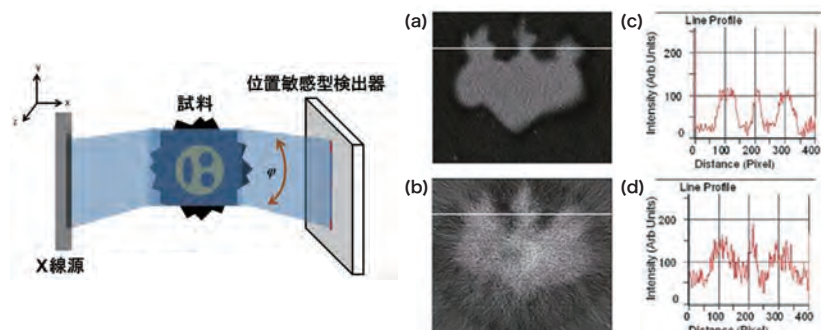


図1 上図はX線反射率法により表面や埋もれた界面のイメージングを行う方法の原理を示しています。これにより、反射X線の強度プロファイルを取得し、画像再構成の数学的処理によって、任意の深さに対応した面内方向の分布を画像化できることを明らかにしました。右図はシリコン表面上にコーティングされた金のパターンについての結果を示しています。(a)はパターンを光学顕微鏡で観察したイメージ、(b)は、そのラインプロファイル、(c)はX線反射率の投影データから画像再構成されたイメージ、(d)はそのラインプロファイルです

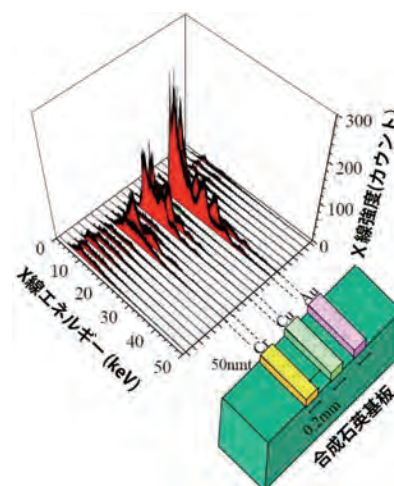


図2 Cr, Cu, Au のラインパターンをガラス基板上に作製した試料の1次元X線反射率スキャン。高エネルギー白色X線の平行・微小ビームを用い、試料を移動させながら、各点のX線反射スペクトルを連続取得することにより、それぞれのラインパターンを識別し、その場所の界面の解析ができます

## Profile

さくらい けんじ 博士(工学)。1983年東京大学工学部卒業、1988年同大学院博士課程修了、同年科学技術庁金属材料技術研究所入所。現在、NIMS量子ビームユニット高輝度光解析グループリーダー。

## NIMS NEWS

## 1 Workshop ENERGY TECHNOLOGY RESEARCH – ENERGY POLICIES 開催報告

平成26年3月9日～12日の4日間、日本・スイス国交樹立150周年を記念して“Workshop ENERGY TECHNOLOGY RESEARCH – ENERGY POLICIES”（共催 独立行政法人科学技術振興機構、スイス連邦環境省 エネルギー局、独立行政法人物質・材料研究機構）がスイス連邦 Gstaadにて開催されました。

本ワークショップでは、昨年10月にNIMSで開催されたナノサイエンスに関するワークショップに続き、両国のエネルギー分野の約20の第一線の

専門家、20名の若手研究者が集い、研究成果を発表・報告、活発な質疑応答、ディスカッションが行われました。



ワークショップ参加者一同

また、3月10日のパンケットでは、在スイス日本国大使館より前田大使がご挨拶をされ、両国の科学技術の更なる研究交流について期待の言葉をかけられました。

このワークショップを通じ、両国の環境分野の研究連携が一層活性化することが期待されます。

## 2 平成26年度文部科学大臣表彰、第55回科学技術映像祭文部科学大臣賞をNIMSが受賞

4月15日、平成26年度科学技術分野の文部科学大臣表彰の表彰式が行われ、NIMS職員9名が表彰されました。この表彰は、科学技術に関する研究開発、理解増進などにおいて顕著な成果をおさめた人々の功績をたたえることで、科学技術に携わる人々の意欲向上を図り、日本の科学技術水準の向上に寄与することを目的として文部科学省が定めたものです。受賞者は次の通りです。

### ■科学技術賞(開発部門)

業績名：ナノ組織を持つ高強度精密ねじの量産技術の開発

鳥塚史郎 兵庫県立大学（併）NIMS環境エネルギー材料部門

村松榮次郎 環境エネルギー材料部門

業績名：ジェットエンジンタービン翼用次世代単結晶超合金の開発

原田広史 環境エネルギー材料部門

川岸京子 環境エネルギー材料部門

小林敏治 環境エネルギー材料部門

横川忠晴 環境エネルギー材料部門

小泉 裕 環境エネルギー材料部門

### ■科学技術賞(理解部門)

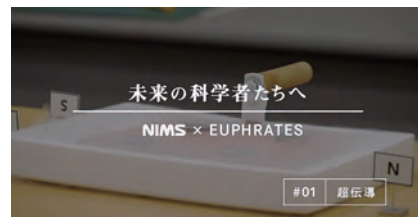
業績名：物質および材料研究のビジュアル化広報戦略による普及啓発

兵藤知明 つくばイノベーションアリーナ推進室 室長（前 企画部門広報室 室長）

小森和範 企画部門広報室

また、NIMSが映像集団「ユーフラテス」と共同で制作し、NIMSウェブサイト「材料のチカラ」などで好評配信中のビデオ「未来の科学者たちへ」が、第55回科学技術映像祭文部科学大臣賞（主催：日本科学技術振興財団、映像文化製作者連盟、つくば科学万博記念財団）を受賞しました。このビデオは、物質・材料研究をひろく一般に知ってもらおうとの思いから制作されたものです。ビデオは下記のウェブサイトから見ることができます。

<http://www.nims.go.jp/chikara/#euph>



ビデオ 未来の科学者たちへ

## 3 平成26年度NIMS一般公開「「超（スーパー）」のつく材料あります。」開催

4月16日(水)、20日(日)の2日間、NIMSでは施設の一般公開と青少年特別行事をおこないました。これは、文部科学省第55回科学技術週間にあわせてひらかれたものです。

今年は、新しい試みとして、企業の方々にもNIMSをより知ってほしいとの思いから、「超（スーパー）」のつく材料あります。— 社会を変える研究

現場、一挙公開」と題し、実演や実験を含む、全49タイトルを公開しました。来場者は両日あわせて1300名近くにもなりました。

17日には、千現・並木・桜の各地区において施設公開とともに、「飛行機エンジンの材料を見てみよう、触ってみよう」「ひとつぶの光をつくる・はかる」「表面に電気が流れるガラスって、すごい」など、

50件余りの研究紹介や実験の実演がおこなわれました。いつもご来場いただく近隣のご家族や小学生とともに、企業の方々も熱心に見学されていました。

20日には、千現地区で「ビュータークラブ(すずを使ったメダルづくり)」「オリジナルキーホルダー」など8つのイベントがおこなわれました。特にスマートポリマーを若手研究者らがスーパーヒーローに扮して紹介する「ナノ戦隊スマポレンジャー」には多くの子供たちが食い入るようにみていました。



20日千現地区にて、ナノ戦隊スマポレンジャー



20日千現地区にて、キーホルダーづくり



16日桜地区にて、超伝導体の浮遊実験公開のようす