

企画講演 2

電子線照射によるコンタミ付着とその抑制技術

JFE スチール株式会社 スチール研究所¹, ○田中裕二¹, 山下孝子¹, 名越正泰^{1,†}

[†]現所属 JFE テクノリサーチ株式会社 ナノ解析センター

電子顕微鏡観察・分析は基礎科学や材料開発において極めて重要な地位を占めている。電子顕微鏡分析の実用上の問題点として、試料表面の電子線照射領域が炭化水素物質で汚染されるコンタミネーション（コンタミ）がある。コンタミは真空中の残留ガスや試料表面に吸着した有機分子が電子線照射により反応を起こし、炭化水素として照射領域に堆積したものである。コンタミが付着すると試料の微細構造観察・分析が困難となることに加え、信頼できる炭素の顕微分析が困難となる。1mass%以下の微量の炭素が微細組織形成に大きな影響を及ぼす鉄鋼材料では、コンタミが電子線マイクロアナライザー（EPMA）による炭素定量分析の大きな障害となっていた。

そこで我々は電界放出型（FE）-EPMA に種々のコンタミ抑制機構を組み込み、純鉄表面に付着するコンタミ量を炭素特性 X 線の波長分散分光（WDS）により定量的に調べた。その結果、試料を低温加熱して測定することにより、極めて効果的にコンタミを抑制できることを見出した¹⁾。またコンタミ付着タイミングを調べた結果、コンタミは電子線照射中ではなく照射後に堆積することが分かった²⁾。これらの知見を活かしコンタミフリーの微量炭素定量分析が実現した。この分析技術により鉄鋼材料の相変態機構の理解が進み、複雑な微細組織の制御を通じた材料の機械特性向上につながると期待される。

本研究は国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）委託事業「革新的新構造材料等研究開発」の一環による成果である。

参考文献

- 1) T. Yamashita, Y. Tanaka, M. Nagoshi and K. Ishida: *Sci. Rep.*, 6(2016), srep29825.
- 2) Y. Tanaka, T. Yamashita and M. Nagoshi: *Microscopy*, 66(2017), 68.

招待講演1

エピタキシャル成長によるものづくりとその評価技術

東大院理

○長谷川哲也

エピタキシャル薄膜成長は準安定相を得るための強力な合成手法である。ここでは、複数のアニオンを含む複合アニオン化合物を例に、新奇機能の発現を目指した準安定相の合成について紹介する。

ペロブスカイト型酸窒化物 SrTaO_2N では、各 Ta 原子周囲の窒素の配置には cis 型と trans 型の 2 種類が存在する。cis 型が最安定であるが、準安定の trans 型を実現できれば強誘電性の発現が期待される。第一原理計算によると、数%程度の圧縮歪を加えることができれば trans 型が相対的に安定化する。実際に、圧縮歪を印加した $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{TaO}_2\text{N}$ を窒素プラズマ支援パルスレーザー蒸着法により気相合成した結果、酸窒化物で初めて強誘電性を観測した (Fig. 1)。

一方、エピタキシャル薄膜は基板により構造が安定化されているため、これを出発物質として挿入・置換反応を施せば新物質の合成が可能である。その例がフッ素樹脂を用いた NdNiO_3 へのフッ素導入であり、フッ素導入に伴い金属から絶縁体へと変化した。また、この変化は可逆的であり、フッ素化後に酸素中でアニールすると NdNiO_3 へ戻り金属的電導が回復した。

以上のようにエピタキシャル成長を利用することで新規物性の発現が期待できる反面、薄膜は体積が小さいため評価に困難を伴う場合がある。本講演では、アニオンの組成分析や窒素の配列決定などの評価技術についても触れる予定である。

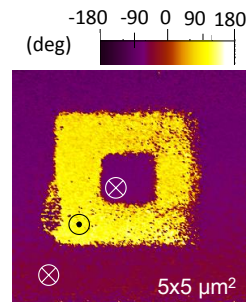


Fig.1 PFM phase image of SrTaO_2N

参考文献

- 1) D. Oka *et al.*, ACS Nano 11, 3860 (2017).
- 2) T. Onozuka *et al.*, ACS Appl. Mater. Interfaces 9, 10882 (2017).

招待講演 2

原子間力顕微鏡による高分子ナノメカニクスの現状と展望

東工大物質理工

○中嶋 健

原子間力顕微鏡（AFM）はいまや材料研究にとってかかせないツールである。高分解能性と測定環境の任意性にその優位性がある。さらにその原理上、画像取得の際に表面と接触して力を及ぼしあうという特徴をもつ。この特徴を積極的に利用して、医師や按摩師が指で体中を触診するのと同じように AFM 探針で試料表面のさまざまな力学物性測定を行い、マッピングすることを可能とする技術がナノ触診 AFM¹⁾であり、それによって高分子材料のナノスケール力学物性を研究することを高分子ナノメカニクスと名付けて研究を推進している。

本講演では、ナノ触診 AFM を用いた高分子ナノメカニクスの現状と展望について概観する。例えばゴム・エラストマーでは、充填されるフィラーとの界面相互作用が物性を支配的に決定するが、そのような界面に着目してナノ触診 AFM を行うとどのような知見が得られるのかを示す。その他にもポリマーアロイ、ブレンドの界面、マクロ物性との相関についても紹介する。さらに動的特性として、損失正接画像²⁾や粘度像などが取得できる粘弾性解析の新展開についても時間を割く予定である。

参考文献

1) K. Nakajima, *et al.*, *Microscopy*, **63**, 193-207 (2014).

2) K. Nakajima, *et al.*, *Rubber Chem. Technol.*, **90**, 272-284 (2017).

招待講演 3

光触媒シートを用いる水分解の現状と展望

東京大学¹, 信州大学² ○堂免一成^{1,2}

半導体光触媒を用いた太陽光水分解反応は、再生可能エネルギーとしての水素を大規模にかつ安価に製造する技術として広く研究されている^{1,2}。光触媒による水素製造を実用化するためには、少なくとも5%以上の太陽光水素エネルギー変換効率が必要であると見積もられている。そのような効率を達成するためには、可視光応答可能な光触媒材料を開発・応用していくことが必須である。また、水分解用光触媒系の拡張性も実用上重要な問題である³。粉末光触媒は塗布等のプロセスにより容易に大面積展開できるため、拡張性の面で有利と期待される。

最近、演者は水素生成光触媒と酸素生成光触媒の粉末が導電性材料に固定化された光触媒シート（図1）が太陽光照射下でZスキーム型水分解反応を高効率に進行させることを見出し、シート状に固定化された光触媒の活性を損なうことなく大面積展開可能なパネル型反応器を研究している。講演では、太陽光照射下で水を分解する粉末光触媒の開発、光触媒シートへの加工と今後の課題について述べる。

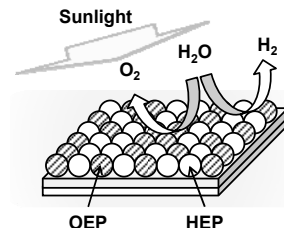


図1. 粉末光触媒シートによる水分解反応の模式図。文献2より許可を得て転載。HEP、OPE は水素生成光触媒、酸素生成光触媒を表す。Copyright © 2016, Royal Society of Chemistry.

参考文献

- 1) T. Hisatomi, J. Kubota, K. Domen, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 7520.
- 2) T. Hisatomi, K. Domen, *Faraday Discuss.* **2017**, *198*, 11.
- 3) K. Maeda, K. Domen, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 2655.
- 4) Q. Wang, T. Hisatomi, Q. Jia, H. Tokudome, M. Zhong *et al.*, *Nat Mater.*, **2016**, *15*, 611.

招待講演5 テラヘルツパルスによる超高速電子トンネリング制御とイメージング応用

横浜国立大学

○片山郁文

走査型トンネル顕微鏡 (STM) は原子分解能を持ち、電子状態を明らかにすることのできる強力な表面分光手法の一つである。しかしながら、極めて微弱な電流を増幅して測定するため、測定時間が長くなり時間分解能を向上させることが難しかった。一方で、この時間分解能を向上させることができれば、光励起状態のダイナミクスや化学反応等を制御し、観測できる新しい分光手法が確立できるものと考えられる。そこで本研究では、超短パルスレーザーベースで発生させたテラヘルツ波と STM とを組み合わせることによって、超高速、ナノスケールの分光手法を開発することを試みた。その結果、テラヘルツ電磁波の持つ位相制御性を利用することで、試料—探針間のトンネル電流の量、及び向きを自在に制御できることを明らかにした 1)。

実験ではフェムト秒の Ti:sapphire 再生増幅レーザー (パルス幅 100 fs、繰り返し 1 kHz、出力 2 mJ/pulse) を用い、MgO:LiNbO₃ 結晶におけるパルス波面傾斜励起法を利用してテラヘルツ波を発生させた。パルス波形はレンズ対における Guoy 位相シフト、及び積層フレネルロム 2)を利用して制御した。バイアス電圧 0 V 時にテラヘルツパルス照射してトンネル電流を測定したところ、レーザーの繰り返し周波数である 1 kHz でトンネル電流のスパイク構造が観測された。この結果は、テラヘルツ波によって電流が駆動されていることを示唆している。さらに、この電流の向きと量は、印加パルスの位相によって制御できることが分かった。また、ダブルパルスを用いたトンネル電流の相関測定により電流パルスの時間幅が 1 ps を切ることも示された。これらの結果は超高速電子ダイナミクスをナノスケールで観測、制御するための基盤となり、イメージングなどと組み合わせることによって、化学反応制御をはじめとした様々な分野への応用が期待される。

参考文献

- 1) K. Yoshioka et al., Nat. Photon. **10**, 762 (2016).
- 2) Y. Kawada et al., Opt. Lett. **41**, 986 (2016).

招待講演 6

原子間力顕微鏡を用いた超高分解能分子イメージングの現状

物質・材料研究機構¹

○川井茂樹¹

分子の構造を決定するために様々な測定が開発されてきた。しかし、従来の方法では、単分子の構造を直接的に同定することは困難であった。2009年に原子間力顕微鏡の探針先端を一酸化炭素分子などで終端させることで、分子の内部骨格が観察できることをGrossらによって示された¹⁾。これにより、単分子の研究が直接的に行えるようになった。この超高分解能な観察技術は固体表面上で行う化学にとって非常に有用である。我々は、単分子や^[2]自己組織化膜の構造を解明し^[3]、その凝集メカニズムの解明を行った。また、表面での反応で合成した化合物の構造評価^[4]を行うことで、加熱温度による生成物の選択ができることを示した。さらに、新たに設計した前駆体分子を表面で化学反応させることで、ヘテロ原子をグラフェンナノリボン(GNR)にドーブできることを示した^[5]。一方、何もドーブをしていないGNRを金の表面上で探針を用いて操作することで、その界面で発生する超潤滑現象のメカニズムを解明した^[6]。このような平坦な芳香族分子ではなく三次元芳香族分子を用いることで、探針の一酸化炭素と分子の外殻にある水素原子との間に発生する分子間力を直接的に測定することに成功した^[7]。このように、原子間力顕微鏡を用いた超高分解能分子イメージングは表面化学の分野で重要な測定手法である。

参考文献

- 1) L. Gross, et al., *Science* **325**, 1110 (2009).
- 2) S. Kawai, et al., *ACS Nano* **11**, 8122 (2017).
- 3) S. Kawai, et al., *ACS Nano* **7**, 9098 (2013), **9**, 2574 (2015), I. Piquero-Zulaica et al., *Nature Commun.* **8**, 787 (2017).
- 4) S. Kawai, et al., *Nature Commun.* **7**, 12711 (2016).
- 5) S. Kawai, et al., *Nature Commun.* **6**, 8098 (2015).
- 6) S. Kawai, et al., *Science* **351**, 957 (2016).
- 7) S. Kawai, et al., *Science Advances* **3**, e1603258 (2017).

招待講演 7

STM と AFM を同時に用いた原子スイッチの競合

東工大理

山崎詩郎

走査プローブ顕微鏡 (SPM) は鋭い探針を用いて対象を原子スケールで観察するのみならず、原子を1つ1つ動かす原子操作が可能な能動的な顕微鏡である。これまで走査トンネル顕微鏡 (STM) のトンネル電流を用いた原子操作は 100 例ほど報告されているが、原子間力顕微鏡 (AFM) の力を用いたものは数例である。

我々は、Si (111)-7x7 表面上に Si 原子 4 つから成る「Si₄ 原子スイッチ」を原子操作によって作成した。Si₄ 原子スイッチは STM と AFM の両方で正反対の原子スイッチが可能で、STM によるトンネル電流では下向きに、一方で AFM による引力的化学結合力で上向きにスイッチした。第一原理計算のサポートのより、原子スイッチのバリアーは 0.4 eV であり、原子スイッチの機構はそれぞれ LUMO に注入されたトンネル電流の一電子過程による電子励起、および探針と Si 原子間の約 1 nN の化学結合引力であることが分かった。STM と AFM の両方で逆向きに原子スイッチする特徴を活かし、STM のトンネル電流と AFM の化学結合力を同時に用いて、原子スイッチの向きを上から下まで連続的に調節することに成功した [1]。

引き続き、Si₄ 原子スイッチが隣り合った「双子 Si₄ 原子スイッチ」を利用し、Si₄ 原子スイッチ同士の相互作用を調べた。その結果、2 つの Si₄ 原子スイッチがお互いに近づいた状態が最も安定であることがわかった。また、隣の Si₄ が近い状態であるときに、Si₄ の原子スイッチの確率上がることが分かった。これらは隣り合う Si₄ 原子スイッチ間に相互作用があり、基底状態とスイッチのバリアーに影響を及ぼしていることを意味する。

参考文献

1) S. Yamazaki, et al., Nano Lett. 15, 4356 (2015).

招待講演 8

熱電変換材料としてのナノカーボン 東京理科大学工学部¹ ○山本貴博¹

IoT 社会やトリリオン・センサー社会の実現に向けて、フレキシビリティや環境調和性などの付加価値を備えた熱電変換材料（温度差によって起電力を生み出す材料）の創出が求められている。そのような中、ナノカーボン材料の1つであるカーボンナノチューブ（CNT）は、環境調和型のフレキシブル熱電変換材料として有望視されており、CNTの熱電性能を実用レベルまで向上できれば、機械的脆弱や有害性などの問題を抱える既存の熱電材料（Be-Te系材料など）の代替になり得るため、CNTの熱電研究の科学的価値と社会的インパクトは極めて大きい。

CNTの熱電物性はカルフォルニア大学バークレー校の Zettl グループによって最初に報告された¹。その際のゼーベック係数は室温で $60\mu\text{V/K}$ 程度であった。CNT 熱電研究はその後長らく黎明期を迎えるが、首都大学の真庭グループと著者らの共同研究により、超高純度半導体 CNT を用いて $170\mu\text{V/K}$ の大きなゼーベック係数を得ることに成功し²、CNT 熱電が再び脚光を浴びることとなった。一方、熱電素子には p 型と n 型の両方の熱電半導体が用いられるが、CNT は大気中で酸素が吸着して p 型極性を示すため、n 型 CNT の実現とその熱電特性の解明が課題である。また最近、著者らは窒素ドーピングした n 型 CNT の熱電特性を久保理論に基づいて解析した。その結果、低ドーピング領域において窒素ドーピング CNT が巨大な熱電出力（パワーファクター）を示すことが明らかとなった³。さらに著者らは、1次元ディラック電子模型を用いて、p 型と n 型の CNT の両極性熱電特性を理論的に明らかにした。講演では、これら最新の結果について紹介する。

参考文献

- 1) J. Hone *et al.*, Phys. Rev. Lett. **80**, 1042 (1998).
- 2) Y. Nakai *et al.*, Appl. Phys. Express **7**, 025103 (2014).
- 3) T. Yamamoto and H. Fukuyama, J. Phys. Soc. Jpn. **87**, 024707 (2018).