

戦略的創造研究推進事業
チーム型研究(CREST)
追跡評価用資料

研究領域
「物質現象の解明と応用に資する
新しい計測・分析基盤技術」
(2004年度～2011年度)

研究総括： 田中 通義

2018年3月

目次

要旨	1
第 1 章 追跡調査概要	3
1.1 研究領域概要	3
1.1.1 戦略目標	3
1.1.2 研究領域概要	3
1.1.3 研究総括	4
1.1.4 領域アドバイザー	4
1.1.5 研究課題および研究代表者	4
1.2 研究領域終了後の進展と波及効果	6
1.2.1 研究成果の発展状況や活用状況	6
1.2.2 研究成果から生み出された科学技術や社会・経済への波及効果	6
1.3 研究領域の展開状況(系譜図)	7
第 2 章 追跡調査(研究領域全体動向)	9
2.1 追跡調査について	9
2.1.1 調査の目的	9
2.1.2 調査の対象	9
2.1.3 調査方法	9
2.2 研究成果概要	13
2.2.1 研究助成金	13
2.2.2 論文	18
2.2.3 特許	19
2.3 科学技術や社会・経済への波及効果	21
2.3.1 科学技術への波及効果	21
2.3.2 社会・経済への波及効果	22
第 3 章 各研究課題の主な研究成果および波及効果	23
3.1 2004 年度採択研究課題	23
3.1.1 低次元ナノマテリアルと単一分子の振動分光・ESR 検出装置開発 (米田 忠弘)	23
3.1.2 フェムト秒時間分解走査プローブ顕微鏡技術の開拓と極限計測 (重川 秀実)	27
3.1.3 多量子遷移 ESR による巨大分子の構造解析 (下山 雄平)	32
3.1.4 反応現象の X 線ピンポイント構造計測 (高田 昌樹)	35
3.1.5 0.5Å 分解能物質解析電子顕微鏡基盤技術の研究 (高柳 邦夫)	39
3.1.6 高いコヒーレンスをもつ軟 X 線レーザを利用した新固体分光法の構築 (並河 一 道)	43

3.2	2005 年度採択研究課題.....	46
3.2.1	物質科学のための放射光核共鳴散乱法の研究 (瀬戸 誠)	46
3.2.2	バルク敏感スピン分解超高分解能光電子分光装置の開発 (高橋 隆)	50
3.2.3	材料開発に資する高感度多核固体 NMR 法の開発 (竹腰 清乃理)	54
3.2.4	超高分解能高速イメージング質量分析技術 (質量顕微鏡) の構築 (内藤 康秀)	57
3.2.5	水素のナノスケール顕微鏡 (福谷 克之)	60
3.3	2006 年度採択研究課題.....	63
3.3.1	プラズモニック走査分析顕微鏡 (河田 聡)	63
3.3.2	半導体量子構造の探索とテラヘルツ波計測技術開拓 (小宮山 進)	66
3.3.3	ソフトマターの分子・原子レベルでの観察を可能にする低加速高感度電子顕微 鏡開発 (末永 和知)	69
3.3.4	レーザ補助広角 3 次元アトムプローブの開発とデバイス解析への応用 (宝野 和博)	72
3.3.5	高機能光和周波顕微鏡の開発 (水谷 五郎)	76
第 4 章	科学技術イノベーションの創出に資する研究成果	79
4.1	フェムト秒時間分解走査プローブ顕微鏡技術の開拓と極限計測 (重川 秀実) ..	79
4.1.1	研究の概要	79
4.1.2	研究成果の波及と展望	81
4.2	バルク敏感スピン分解超高分解能光電子分光装置の開発 (高橋 隆)	83
4.2.1	研究の概要	83
4.2.2	研究成果の波及と展望	85
4.3	ソフトマターの分子・原子レベルでの観察を可能にする低加速高感度電子顕微鏡開 発 (末永 和知)	88
4.3.1	研究の概要	88
4.3.2	研究成果の波及と展望	89

要旨

本資料は、戦略的創造研究推進事業 (CREST タイプ) 研究領域「物質現象の解明と応用に資する新しい計測・分析基盤技術」の現状と課題 (2004 年度～2011 年度) において、研究期間終了後一定期間を経過した後、副次的効果を含めて研究成果の発展状況や活用状況を明らかにし、国立研究開発法人科学技術振興機構 (JST) 事業および事業運営の改善に資するために実施する追跡評価に供する資料とすべく、追跡評価の前年度に実施した追跡調査の結果をまとめたものである。

第 1 章は、研究領域の戦略目標、領域概要、研究総括、領域アドバイザー、研究課題と研究代表者を記載し、プロジェクト終了後の進展と波及効果について概説した。

第 2 章は、追跡調査の目的、調査の対象、調査の方法 (研究助成金、論文、特許) を記載し、各研究代表者のアウトプットの概要と、受賞歴、報道等から見た科学技術的および社会・経済的アウトカムの概要を記述した。

第 3 章は、研究領域で各研究代表者が実施した研究の継続状況と発展状況について、科学技術の進歩の貢献、および社会・経済的な波及効果の観点から記述し、併せて研究成果に関連した主な成果論文リストを挙げた。

第 4 章は、研究領域の代表的事例となる研究代表者へのインタビューを通じて、科学技術イノベーション創出に資する研究成果の具体例を記載した。

本研究領域では、「新たな手法の開発等を通じた先端的な計測・分析機器の実現に向けた基盤技術の創出」の戦略目標のもと、全く新しい発想に基づく技術開発、新原理の探索をとおした新たな手法の開発等、多方面の先端科学技術分野における創造的な研究活動を支える新たな計測・分析機器の実現に向けた基盤技術の確立が指向された。

特に、細分化、多様化が進む先端科学技術分野の研究開発において、画期的な進展をもたらすため、あるいは全く新しい領域を切り開くため、従来技術では不可能であった現象や事象について、新たな方法論の開拓と多分野の技術の融合等を併行して進めることが意図された。

追跡調査の結果、本研究領域で得られた研究成果は、終了後も発展、深化しており、計測技術の高度化、多様化を通じ、物質科学分野の研究の進展に貢献していることがわかった。

研究領域の代表的な事例として、時間分解能と空間分解能をともに高めた技術である「フェムト秒時間分解走査プローブ顕微鏡技術の開拓と極限計測 (重川 秀実)」、完全計測とも称される ARPES 技術を大きく発展させた「バルク敏感スピン分解超高分解能光電子分光装置の開発 (高橋 隆)」、電子顕微鏡の球面収差、色収差をともに補正することで、低エネルギー電子線での高い分解能での観察を可能とする「ソフトマターの分子・原子レベルでの観察を可能にする低加速高感度電子顕微鏡開発 (末永 和知)」があげられる。これらの研究代表者にはインタビューを行い、得られた情報をもとに、科学技術イノベーション創出に資する研究成果の具体例を記載した。

第 1 章 追跡調査概要

1.1 研究領域概要

1.1.1 戦略目標

本研究領域は、戦略目標「新たな手法の開発等を通じた先端的な計測・分析機器の実現に向けた基盤技術の創出」のもとで発足した。

この戦略目標は、全く新しい発想に基づく技術開発、新原理の探索をとおした新たな手法の開発等、多方面の先端科学技術分野における創造的な研究活動を支える新たな計測・分析機器の実現に向けた基盤技術の確立を目指したものである。

我が国が科学技術分野で諸外国を先導する立場に立つためには、世界最先端の研究データ、独自の研究データを取得できる先端計測分析技術・機器を整備していくことが重要である。世界最先端の研究データ・独自の研究データは、具体的な研究ニーズに基づく創意工夫による技術開発や、新たな方法論の開拓や多分野の技術の融合を通じた新しい測定機器によって生み出されるものであるが、このような新しい手法の開発等を通じた測定機器の開発自体も、極めて新規性・独創性の高い研究である。

また、新しい手法の開発を通じた先端的な計測・分析技術基盤の確立は、次の開発段階である実用化・汎用化により、産業応用にもつながるものであり、社会経済上、大きな波及効果も期待できる。

これまでは、我が国においては、新しい測定機器に関する研究・技術開発を、各研究機関および個々の研究者・技術者が個別に進めてきたが、これらの基盤的研究を行うにあたっては、分野横断的、かつ体系的に基盤技術を確立していくことが重要であり、また、本基盤技術の確立のためには、全く新しい発想に基づく研究を、適切な規模で長期間実施していく必要がある。

以上のことから、我が国においても、本基盤技術の開発について早期に国家的に取り組む必要がある。

本戦略目標は、広範な先端科学技術分野において根本的、かつ普遍的な価値を有する基盤技術を確立するものであり、国家として戦略的・長期的に取り組む必要がある。また、技術動向に応じて、適宜新しい技術を確立していく必要もあるので、次世代を担うべき若手研究者の育成も重要な課題となっている。

以上のことから、複数の技術開発を同時並行的に競争的環境下で進めることにより、最も有用な計測・分析技術を抽出し、世界に先駆けて、世界標準となる基盤技術を確立することが重要である。さらに、20代、30代の若手研究者・技術者の育成にも重点を置く必要がある。

また、本戦略目標は、新しい手法の開発を通じて、新規性・独創性を有する計測・分析基盤技術を確立するものであるが、その開発の推進にあたっては、我が国において実施されている他の先端計測分析技術・機器を開発する事業と情報交換をしつつ、連携をとりながら推進していくことが重要である。

1.1.2 研究領域概要

本研究領域は、物質や材料に関する科学技術の発展の原動力である新原理の探索、新現象の発見と解明に資する新たな計測・分析に関する基盤的な技術の創出を目指す研究を対象とした。

具体的には、新材料や新規なデバイスの創出、新規な微細加工技術の創出等に資する計測・分析技術、環境中等に含まれる極微量物質の化学的存在形態に関する新規な計測・分析技術等を対象とした。また、ナノスケールでの物質の形態に応じた物性や、表面、界面の化学組成や物性に関する新規な計測・分析技術も対象とした。

さらに、既存の基本原理に基づく技術であっても、計測・分析の速度、感度、精度を飛躍的に向上させる技術、あるいはその限界に挑む技術等、新原理の探索や新現象の発見と解明に資する研究や物質科学技術にブレークスルーをもたらすことが期待できる研究も含まれた。

1.1.3 研究総括

田中 通義(東北大学 名誉教授)

1.1.4 領域アドバイザー

領域アドバイザーを表 1-1 に記す(市ノ川 竹男名誉教授、大島 忠平教授に関しては、健康上の理由から途中退任)。

表 1-1 領域アドバイザー

領域アドバイザー	所属	役職	任期
雨宮 慶幸	東京大学大学院新領域創成科学研究科	教授	2005年6月～2012年3月
市ノ川 竹男	早稲田大学	名誉教授	2004年7月～2010年3月
一宮 彪彦	名古屋大学	名誉教授	2005年6月～2012年3月
大島 忠平	早稲田大学理工学術院	教授	2006年4月～2008年3月
交久瀬 五雄	大阪大学	名誉教授	2004年7月～2012年3月
茅 幸二	(独)理化学研究所次世代スーパーコンピュータ開発実施本部	副本部長	2004年7月～2012年3月
黒田 孝二	大日本印刷(株)／研究開発センター	理事／主席研究員	2004年7月～2012年3月
巨瀬 勝美	筑波大学大学院数理物質科学研究科	教授	2004年7月～2012年3月
坂田 誠	名古屋大学／(財)高輝度光科学研究センター	名誉教授／客員主席研究員	2006年4月～2012年3月
末元 徹	東京大学 物性研究所	教授	2004年7月～2012年3月
田中 信夫	名古屋大学エコトピア科学研究所	教授	2009年6月～2012年3月
寺部 茂	兵庫県立大学 (JST「構造機能と計測分析」研究領域 研究総括)	名誉教授	2005年7月～2012年3月
入戸野 修	福島大学	学長	2004年7月～2012年3月
橋詰 富博	株式会社日立製作所基礎研究所	主任研究員	2004年7月～2012年3月
平山 祥郎	東北大学大学院理学研究科	教授	2004年7月～2012年3月
山内 淳	京都大学／(有)ミネルパライトラボマイクロ波応用計測部	名誉教授／部長	2004年7月～2012年3月

(注)所属と役職は CREST 終了時点

1.1.5 研究課題および研究代表者

研究課題(研究代表者)の公募は 2004 年度から 3 年間、3 期にわたり、総計 16 件の研究課題が採択された。表 1-2 に各期の研究課題、研究代表者、採択当時の所属と役職、終了時の所属と役職並びに追跡調査時点の所属と役職を示した。

表 1-2 研究課題と研究代表者(第 1 期、第 2 期、第 3 期)

期(採択年度)	研究課題	研究代表者	採択時の所属・役職	終了時の所属・役職	追跡調査時の所属・役職
第 1 期	低次元ナノマテリア	米田 忠弘	東北大学 多元	東北大学多元物質	東北大学多元物質科

期(採択年度)	研究課題	研究代表者	採択時の所属・役職	終了時の所属・役職	追跡調査時の所属・役職
(2004年度)	ルと単一分子の振動分光・ESR検出装置開発		物質科学研究所 教授	科学研究所 教授	学研究所走査プローブ計測技術研究分野 教授
	フェムト秒時間分解走査プローブ顕微鏡技術の開拓と極限計測	重川 秀実	筑波大学大学院数理物質科学研究科 教授	筑波大学大学院数理物質科学研究科 教授	筑波大学数理物質系電子物理工学専攻 教授
	多量子遷移 ESR による巨大分子の構造解析	下山 雄平	室蘭工業大学教育研究支援機構 教授	室蘭工業大学 教育研究支援機構 教授	逝去
	反応現象の X 線ピンポイント構造計測	高田 昌樹	(独)理化学研究所 研究員	(独)理化学研究所 主任研究員	東北大学多元物質科学研究所放射光ナノ構造可視化研究分野 教授
	0.5Å分解能物質解析電子顕微鏡基盤技術の研究	高柳 邦夫	東京工業大学大学院理工学研究科 教授	東京工業大学大学院理工学研究科 教授	東京工業大学 名誉教授
	高いコヒーレンスをもつ軟 X 線レーザーを利用した新固体分光法の構築	並河 一道	東京学芸大学教育学部 教授	東京学芸大学教育学部 教授	東京学芸大学基礎自然科学講座 名誉教授
第2期(2005年度)	物質科学のための放射光核共鳴散乱法の研究	瀬戸 誠	京都大学原子炉実験所 助教授	京都大学原子炉実験所 教授	京都大学原子炉実験所粒子線基礎物性研究部門核放射物理学研究分野 教授
	バルク敏感スピン分解超高分解能光電子分光装置の開発	高橋 隆	東北大学大学院理学研究科 教授	東北大学原子分子材料科学高等研究機構 / 大学院理学研究科 教授	東北大学大学院理学研究科物理学専攻光電子固体物性研究室 教授
	材料開発に資する高感度多核固体 NMR 法の開発	竹腰 清乃理	京都大学大学院理学研究科 助教授	国立大学法人京都大学大学院理学研究科 教授	京都大学大学院理学研究科化学教室 分子構造化学研究室
	超高分解能高速イメージング質量分析技術(質量顕微鏡)の構築	内藤 康秀	光産業創成大学院大学光医療・健康分野 准教授	光産業創成大学院大学光産業創成研究科 准教授	光産業創成大学院大学光産業創成研究科光医療・健康分野 准教授
	水素のナノスケール顕微鏡	福谷 克之	東京大学生産技術研究所 助教授	東京大学生産技術研究所 教授	東京大学生産技術研究所 教授
第3期(2006年度)	プラズモニク走査分析顕微鏡	河田 聡	大阪大学大学院工学研究科 教授	大阪大学大学院工学研究科 教授	大阪大学 特別教授
	半導体量子構造の探索とテラヘルツ波計測技術開拓	小宮山 進	東京大学 大学院総合文化研究科 教授	東京大学大学院総合文化研究科 教授	東京大学大学院総合文化研究科
	ソフトマターの分子・原子レベルでの観察を可能にする低加速高感度電子顕微鏡開発	末永 和知	(独)産業技術総合研究所 研究員	(独)産業技術総合研究所ナノチューブ応用研究センター 上席研究員	国立研究開発法人産業技術総合研究所材料・化学領域ナノ材料研究部門電子顕微鏡グループ 上席研究員
	レーザー補助広角 3次元アトムプローブの開発とデバイス解析への応用	宝野 和博	(独)物質・材料研究機構 磁性材料センター フェロー	(独)物質・材料研究機構磁性材料センター フェロー	国立研究開発法人 物質・材料研究機構 磁性・スピントロニクス材料研究拠点 拠点長
	高機能光和周波顕微鏡の開発	水谷 五郎	北陸先端科学技術大学院大学	北陸先端科学技術大学院大学 教授	北陸先端科学技術大学院大学マテリアルサ

期(採択 年度)	研究課題	研究代表者	採択時の所属・ 役職	終了時の所属・役職	追跡調査時の所属・役 職
			マテリアルサイエ ンス研究科 教 授		イエンス研究科 教授

1.2 研究領域終了後の進展と波及効果

1.2.1 研究成果の発展状況や活用状況

総計 16 研究課題の研究成果の多くは、国際的にもレベルが高く、多くの研究代表者は、本研究領域終了後も研究領域の成果を発展させている。幾つかの代表事例を以下に示す。

米田 忠弘らによる STM-ESR 関連の研究は、将来の単分子スピンドバイスへの応用が期待される成果である。米田 忠弘は、本研究領域終了後、単分子磁石関連で連続した 2 つの科研費を獲得し、研究を進めている。

重川 秀実らによる「フェムト秒時間分解走査プローブ顕微鏡技術」により、単一原子レベルでのフェムト秒レベルの時間分解測定が世界で初めて可能となった。また、局所スピンのダイナミクスを時間分解計測することも可能となった。本技術を契機として、時間分解 STM の開発が世界的に広がった。重川 秀実も、光 STM 関連テーマで 2010 年度以後、連続して科研費に採択されており、THz レーザの活用等、研究を発展させ続けている。

高橋 隆らは、完全計測とも称される ARPES 技術を大きく発展させた「バルク敏感スピン分解超高分解能光電子分光装置」の開発に成功し、以後、この技術の高度化に加え、トポロジカル絶縁体や鉄系超伝導体、2 層グラフェン層間化合物の合成と計測など、多くの研究成果を創出している。高橋 隆も、2011 年以後、連続して科研費を獲得し、当該研究分野の発展に寄与している。

末永 和知らは、高柳らの成果に引き続き、本研究課題の中で、電子顕微鏡の球面収差、色収差をとにも補正することに成功したが、本研究領域期間内では産業化に移行するまでの技術的成熟度には達しなかった。この後、末永 和知らは JST の研究加速課題に採択され、2012 年度～2016 年度にかけて「物質や生命の機能を原子レベルで解析する低加速電子顕微鏡の開発」の研究を実施し、産業化への移行を目指した研究開発を推進している。

1.2.2 研究成果から生み出された科学技術や社会・経済への波及効果

(1) 研究成果の科学技術の進歩への貢献

いずれの研究課題も、従来の計測・分析の限界を押し広げるものである。

米田 忠弘らによる ESR-STM 装置の開発、重川 秀実らのパルスピックアップ技術を応用した光 STM 装置の開発、高橋 隆らによる ARPES 技術の開発、河田 聡らによる先端増強ラマン顕微鏡、小宮山 進らによる THz 顕微計測技術などは、物質のスピンや電子状態、化学状態、光応答ダイナミクスなどの精密計測を可能とした技術群であり、これらの成果を起点として、開発された技術を活用した研究手法が広がった。

宝野 和博らによる「レーザ補助広角 3 次元アトムプローブ」は、その後、ネオジム磁石等のセラミックス研究に活用され、セラミックスの精密な元素分布情報取得に貢献した。

高柳 邦夫らにより実用化された電子顕微鏡の球面収差補正技術や、同技術を踏まえ、末永 和知ら

により進められた低加速電圧電子顕微鏡の球面収差補正、色収差補正技術により、世界最高レベルの電子顕微鏡像を得ることが可能となった。この技術により、Li 等の軽元素の原子レベルでの観察や、生体分子等のソフトマターの高解像度観察なども可能になると期待される。

大型加速器などの大規模研究施設に設置するタイプの計測装置についても、大きな進展が見られた。高田 昌樹らにより、極微量の試料での構造解析が可能になったほか、福谷 克之らによる水素の分布を捉える顕微鏡や、瀬戸 誠らによる RI 線源を必要としない放射光メスバウアー分光法などが実用化された。また、現時点では広がりを見せていないが、並河 一道らによる「スペckル強度相関法」は、X 線自由電子レーザ (SACLA) 利用課題に選定され、今後の活用が期待される。

(2) 研究成果の応用に向けた発展状況

本研究領域では様々な計測・分析技術が開発されたが、すでに計測・分析装置として市販されたり、大規模実験施設に設置されたりして、産業界も含めた多くの利用者を獲得し、先端的な物質材料・デバイス等の開発に貢献している。

前者の例としては、高柳 邦夫らにより開発された収差補正 TEM、河田 聡らによる先端増強ラマン顕微鏡、竹腰 清乃理らによる固体 NMR 用クライオコイル MAS プローブ等があげられる。後者の例としては、高田 昌樹らの開発した微小領域 X 線回折装置、福谷 克之らによる水素顕微鏡、瀬戸 誠らの放射光メスバウアー分光法などがあげられる。

1.3 研究領域の展開状況(系譜図)

図 1-1 に本研究領域の系譜図を示す。

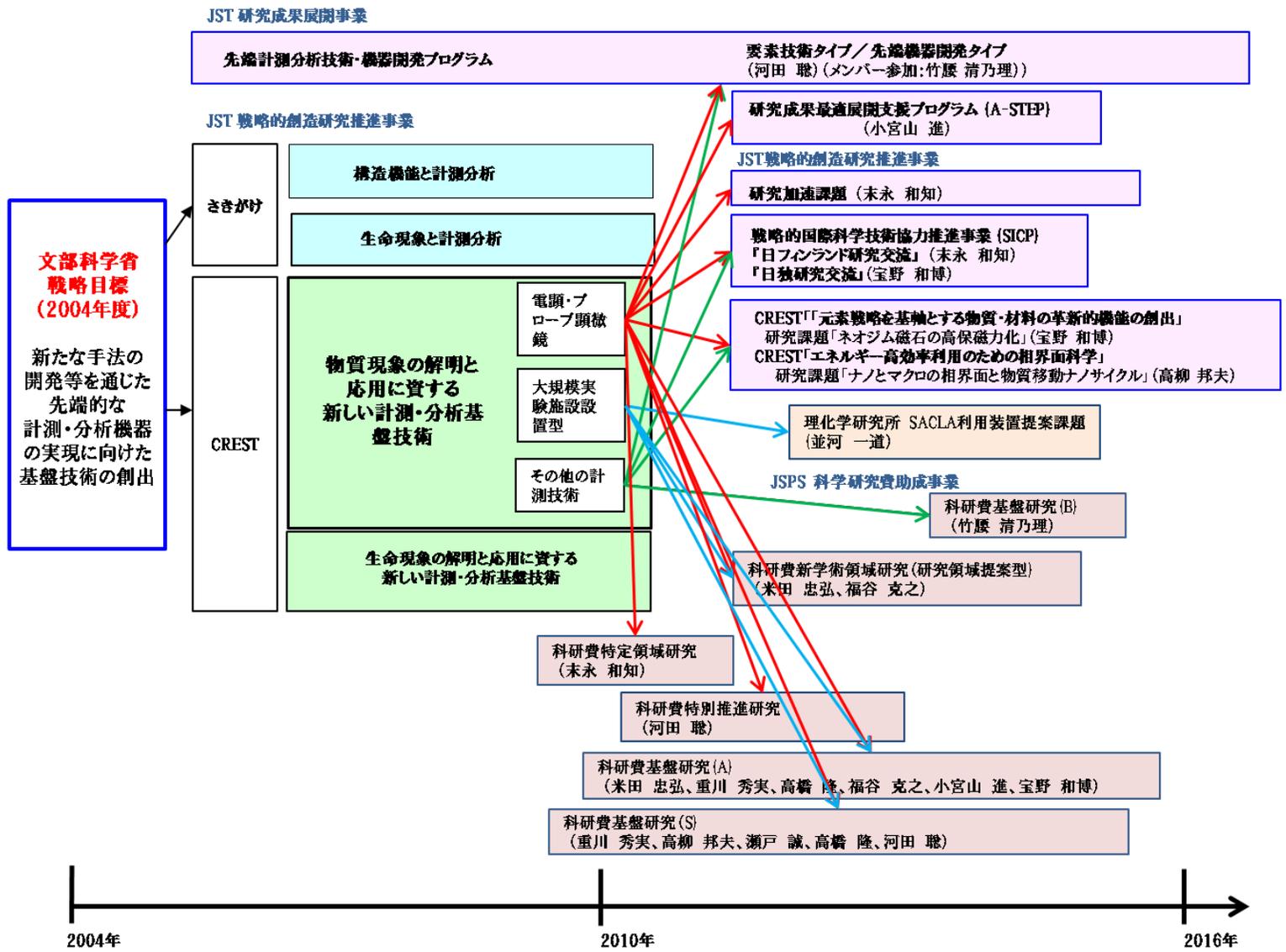


図 1-1 研究領域(CREST)の系譜図

第 2 章 追跡調査(研究領域全体動向)

2.1 追跡調査について

2.1.1 調査の目的

追跡評価は、研究期間終了後、一定期間を経過した後、副次的効果を含めて研究成果の発展状況や活用状況を明らかにし、JST の事業および事業運営の改善に資するために実施するもので、本調査では、評価用資料に供するために、研究領域終了後の研究代表者の研究課題の発展状況等を調査した。

2.1.2 調査の対象

本追跡調査は、CREST 研究領域「物質現象の解明と応用に資する新しい計測・分析基盤技術（2004年度～2011年度）」の研究代表者を対象とした。

採択された研究代表者は、2004年度採択6名、2005年度採択5名、2006年度採択5名であり、一部を除き研究期間は5年間であった。

表 2-1 に調査対象と調査対象期間を示す。

表 2-1 調査対象と調査対象期間

	CREST 調査対象期間	CREST 終了後の調査対象期間	研究課題数
第 1 期	2004 年 4 月～2010 年 12 月 (1 テーマ:2004 年 4 月～2007 年 12 月)	2011 年 1 月～2016 年調査終了月 (1 テーマ:2008 年 1 月～2016 年調査終了月)	6
第 2 期	2005 年 4 月～2011 年 12 月	2012 年 1 月～2016 年調査終了月	5
第 3 期	2006 年 4 月～2012 年 12 月 (1 テーマ:2006 年 4 月～2010 年 12 月 1 テーマ:2006 年 4 月～2011 年 12 月)	2013 年 1 月～2016 年調査終了月 (1 テーマ:2011 年 1 月～2016 年調査終了月 1 テーマ:2012 年 1 月～2016 年調査終了月)	5

2.1.3 調査方法

(1) 研究助成金

以下の手順で研究助成金の獲得状況を調査した。

手順 1: 各研究代表者について、JST 戦略的創造研究推進事業、JST 研究成果展開事業、科研費(特別推進研究、特定領域、新学術創成で 1 千万円/件以上)、最先端研究開発支援プログラム(FIRST)、最先端・次世代研究開発支援プログラム(NEXT)、革新的研究開発推進プログラム(ImPACT)、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)プロジェクトなど比較的大型の外部研究資金の獲得状況を調査した。

具体的には、研究課題や研究者についての国内最大級のデータベースサイト(日本の研究.com, <https://research-er.jp/>)から研究者名により検索を行い、研究資金の獲得状況をリスト化した。

手順 2: 上記リストから、研究代表者がプロジェクトの研究代表者となっているもののみを抽出した。

手順 3: データベース等で内容を確認した。

手順 4: 「研究助成金リスト」一覧表を作成した。

(2) 論文

発表論文の調査については、トムソン・ロイター社 Web of Science を用いて、「研究期間中の論文リスト」、「研究期間終了後の論文リスト」を作成した。

① 研究期間中の論文調査

研究期間中に発表された論文情報については、原則として JST より提供を受けた。提供された論文の情報に基づいて Web of Science 上での同定作業を実施し、以下の書誌情報を抽出した。

- ・著者全員の姓名(可能であればフルネームを抽出するが、情報がない場合には名はイニシャルのみとなる)

- ・論文タイトル

- ・掲載誌

- ・発行年

- ・被引用数(調査日時を明記)

- ・Web of Science 分野

(Web of Science が独自に付与している各論文の学術分野を指す)

次に、研究領域事後評価用資料の添付資料に記載された各研究代表者の「代表的な論文」について、上記リスト上での同定作業を行った。リスト上で「代表的な論文」と同定されたものについては、網掛け等により強調処理を施した。「代表的な論文」の中で上記リストに含まれないものについては、別途 Web of Science 上での同定作業を行い、上記書誌情報とともにリスト下部に追加した。

② 研究期間終了後の論文調査

研究期間終了後に発表された論文のうち、研究課題に関係すると考えられる論文については以下の手順でそれぞれ抽出を行った。

(i) 各研究代表者が主に成果論文を発表している Web of Science 分野の特定

前述のとおり作成した「研究期間中の論文リスト」の中で、Web of Science 分野を集計し、各研究代表者が主に自身の成果論文を発表している Web of Science 分野(3 分野程度を想定)を特定した。

(ii) 「研究期間終了後の論文」候補リストの作成

(i) で抽出した各研究代表者と関係の強い Web of Science 分野、研究代表者の氏名・所属、論文発表年(研究課題の採択年度によって、論文発表年の条件は適宜変更する)を条件として、そのすべてを満たす論文を検索した。

検索した論文は、「研究期間中の論文」リストと同様の書誌情報を Web of Science から抽出した。さらに論文発表年毎に区分した上で、被引用数の降順で整理し、「研究期間終了後の論文」候補リストとした。

(iii) 「研究期間終了後の論文」の絞り込み

(ii) で作成した「研究期間終了後の論文」候補リストについて、各論文発表年の被引用数が多い論文から順に、研究課題との関連性を評価した。具体的には、以下のいずれかの条件を満たした場合には、研究課題との関連性があると判断し、「研究期間終了後の論文」リストに加えた。

- ・「研究期間中の論文」を引用した論文である。
- ・論文の書誌情報(論文タイトル、掲載誌など)が、研究課題と関連している。

この結果として、「研究期間終了後の論文」リストを作成した。また、前述の「代表的な論文」の発表年が研究期間終了後の場合には、当該論文の書誌情報を本リストに追加し、網掛けなどによる強調処理を施した。

上記以外の論文については、明らかに本研究領域の研究課題と関連のない論文を排除し、その結果残った論文についてはグレーゾーンとして、可能な範囲で各研究代表者に草稿の確認を依頼する際に、論文の研究課題との関連性についても確認を依頼することとした。

③ 国際的な水準との比較

研究期間中の論文調査、および研究期間終了後の論文調査で作成した論文リストに含まれる論文の国際的な評価を測るため、関連分野における大まかな被引用数順位を Web of Science から抽出・整理した。具体的には、リスト上の各論文における、「同一分野、同一論文発表年」の論文集合での被引用数順位を、「上位 0.1%以内」、「上位 1%以内」、「上位 1~10%」、「10%圏外」のいずれかのグループに分類することとした。なお、トムソン・ロイター社の Base Line Percentile 表は、過去 10 年間までのデータのみを対象としているため、2004 年と 2005 年に発行された論文に関しては、被引用数は算出していない。

(i) リスト上の論文が少なくとも 1 件以上該当する Web of Science 分野リストの作成

「研究期間中の論文」リスト、および「研究期間終了後の論文」リストに含まれる論文について、各論文の該当する Web of Science 分野の和集合をとり、リストを作成した。

(ii) 各 Web of Science 分野の被引用数閾値による分類

上記で作成されたリストの各 Web of Science 分野について、各発表年の「上位 0.1%以内」、「上位 1%以内」、「上位 1~10%」、「10%圏外」の閾値を入手し、各論文に分類を付与することで、各論文の国際的な評価の状況を一覧できるようにした。

(3) 特許

特許については、日米欧の特許をカバーする Wisdomain 社の Ultra Patent データベース(以下「特許 DB」と記す)を用い、「研究期間中に出版された特許出願・公開特許リスト」、「研究期間終了後に出版された公開特許リスト」を作成した。

研究期間中の特許出願・公開特許・登録特許については、原則として研究期間終了報告書に記載されている特許情報(出願番号・公開番号など)に基づいて特許 DB 上での同定作業を実施し、公開、または登録されたものについて以下の情報を抽出した。

- ・出願番号
- ・公開番号
- ・審査請求状況(日本のみ)
- ・特許番号(あれば)
- ・発明者
- ・出願人/権利者

- ・発明の名称
- ・国際出願番号

研究期間終了後の、研究課題に関係した公開特許・登録特許については、まず候補リストとして特許DB上で研究代表者名が発明者名称と一致するものを抽出した。候補リストの中から、同姓同名の別人による公開特許・登録特許を除き、該当研究者による公開特許・登録特許であっても、研究課題との関連性が低いと判断されるものを除いた。公開特許・登録特許と研究課題との関連性については、概要および請求項などの情報から判断した。

抽出する情報は、研究期間中の特許出願・公開特許・登録特許リストと同様の項目とした。

2.2 研究成果概要

2.2.1 研究助成金

本研究領域の研究代表者の外部資金獲得状況を、表 2-2 に示す。

研究領域終了後、16 名中 11 名の研究代表者が、科研費を中心に競争的研究資金を獲得して、研究開発を継続的に行っている。

高柳 邦夫は本研究期間中の 2007 年度～2011 年度にかけ、科研費で収差補正 TEM の応用研究を進め、「ナノとマクロの相界面と物質移動ナノサイクル」の研究課題で CREST 研究領域「エネルギー高効率利用のための相界面科学」にも採択され、2011 年度～2015 年度に研究を実施した。

河田 聡は 2009 年度から切れ目なく科研費を継続的に獲得しているほか、2013 年度～2018 年度に JST 研究成果展開事業、先端計測分析技術・機器開発プログラム「深紫外プラズモニック・ナノ分析顕微鏡の開発」に採択され、実用化・普及に向けた開発を進めている。

小宮山 進は 2012 年度の JST 研究成果展開事業 A-STEP FS ステージ「テーブルトップ超高感度 THz 波検出装置の開発」に採択された。

末永 和知は JST の研究加速システムに採択され、2012 年度～2016 年度にかけて「物質や生命の機能を原子レベルで解析する低加速電子顕微鏡の開発」を実施している。また、末永は、2009 年度～2011 年度に、戦略的国際科学技術協力推進事業 (SICP) でフィンランド (ヘルシンキ大学 材料物理学部門講師 Arkady Krashennnikov) との間で「カーボンナノ材料の欠陥構造研究」も実施した。

宝野 和博は 2009 年度～2011 年度に、戦略的国際科学技術協力推進事業 (SICP) でドイツ (ヴェストファーレン・ヴィルヘルム大学材料物理研究所教授 Guido Schmitz、ビールフェルド大学 物理学部教授 Andreas Hütten) との間で「ホイスラー合金電極を用いたスピントロニクス素子の界面構造・組成」を実施したほか、2011 年度～2015 年度「ネオジム磁石の高保磁力化」の研究課題で CREST 研究領域「元素戦略を基軸とする物質・材料の革新的機能の創出」にも採択された。

科研費は多くの研究代表者が獲得しているが、特に、米田 忠弘、重川 秀実、高橋 隆、福谷 克之は、1000 万円以上の科研費を継続して獲得しており、それぞれ、分子磁石、光 STM、スピン ARPES、水素をテーマとした材料研究を推進している。

表 2-2 研究代表者の研究助成金獲得状況

科研費 ■ JST ■ 内閣府 ■ 文科省 ■ 厚労省 ■
 NEDO ■ AMED ■ その他 ■

研究代表者	研究期間(年度)	研究費種目	研究課題	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	金額(百万円)
米田 忠弘	2004～2009	科学技術振興機構(JST) 戦略的創造研究推進事業 CREST チーム型研究(CREST)	低次元ナノマテリアルと単一分子の振動分光・ESR 検出装置開発														334.0
	2005～2009	科研費 特定領域研究	局所プローブによるナリンク分子架橋系の分子物性の解明														111.6
	2010～2012	科研費 基盤研究(A)	単分子磁石に対する原子空間分解能を持つスピン状態測定と操作														46.8
	2013～2017	科研費 新学術領域研究(研究領域提案型)	単一分子磁石・基板の接合界面におけるスピンドイナミクス														67.6
	2016～2018	科研費 基盤研究(B)	単分子スピラベルと走査トンネルスピン分光を用いた酸化物表面欠陥の触媒機構解明														10.7
重川 秀実	2004～2009	科学技術振興機構(JST) 戦略的創造研究推進事業 CREST チーム型研究(CREST)	フェムト秒時間分解走査プローブ顕微鏡技術の開拓と極限計測														317.0
	2010	科研費 基盤研究(A)	ナノスケール量子ダイナミクスの光 STM 実空間イメージング														29.51
	2010～2014	科研費 基盤研究(S)	スピンドイナミクス可視化技術の開拓と新奇機能素子開発への展開														218.14
	2015～2019	科研費 基盤研究(S)	フェムト秒時間分解 STM による光誘起ダイナミクスのナノスケール分光														214.15
下山 雄平	2004～2007(12月まで)	科学技術振興機構(JST) 戦略的創造研究推進事業 CREST チーム型研究(CREST)	多量子遷移 ESR による巨大分子の構造解析														

研究代表者	研究期間(年度)	研究費種目	研究課題	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	金額(百万円)
高田昌樹	2004～2009	科学技術振興機構(JST)戦略的創造研究推進事業 CREST チーム型研究(CREST)	反応現象の X 線ピンポイント構造計測	■	■	■	■	■	■								438.0
	2004～2009	科学技術振興機構(JST)戦略的創造研究推進事業 CREST チーム型研究(CREST)	0.5Å 分解能物質解析電子顕微鏡基盤技術の研究	■	■	■	■	■	■								551.0
高柳邦夫	2007～2011	科研費 基盤研究(S)	低加速ナノプローブで電子励起したナノ構造からの放射光角度分解分光観察				■	■	■	■							105.2
	2011～2015	科学技術振興機構(JST)戦略的創造研究推進事業(CREST)	ナノとマクロの相界面と物質移動 ナノサイクル								■	■	■	■	■		150.0～500.0
並河一道	2004～2009	科学技術振興機構(JST)戦略的創造研究推進事業 CREST チーム型研究(CREST)	高いコヒーレンスをもつ軟 X 線レーザーを利用した新固体分光法の構築	■	■	■	■	■	■								261.0
	2005～2010	科学技術振興機構(JST)戦略的創造研究推進事業 CREST チーム型研究(CREST)	物質科学のための放射光核共鳴散乱法の研究		■	■	■	■	■	■							403.0
瀬戸誠	2012～2016	科研費 基盤研究(S)	同位体特定による局所状態解明のための先進的メスバウアー分光法開発									■	■	■	■		96.2
	2005～2010	科学技術振興機構(JST)戦略的創造研究推進事業 CREST チーム型研究(CREST)	バルク敏感スピ分解超高分解能光電子分光装置の開発		■	■	■	■	■	■							282.0
高橋隆	2011～2014	科研費 基盤研究(S)	超高分解能3次元スピン分解光電子分光による新機能物質の基盤電子状態解析								■	■	■	■			210.99
	2015～2017	科研費 基盤研究(A)	スピン分解 ARPES による機能性薄膜ハイブリッドの創出												■	■	29.90
竹腰清乃理	2005～2010	科学技術振興機構(JST)戦略的創造研究推進事業 CREST チーム型研究(CREST)	材料開発に資する高感度多核固体 NMR 法の開発	■	■	■	■	■	■	■							295.0

研究代表者	研究期間(年度)	研究費種目	研究課題	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	金額(百万円)
	2014 ～ 2016	科研費 基盤研究(B)	環境制御型固体 高分解能 NMR 法														15.1
内藤 康秀	2005 ～ 2010	科学技術振興機構 (JST) 戦略的創造研究推 進事業 CREST チーム型研 究(CREST)	超高分解能高速 イメージング質量 分析技術(質量 顕微鏡)の構築														296.0
	2005 ～ 2010	科学技術振興機構 (JST) 戦略的創造研究推 進事業 CREST チーム型研 究(CREST)	水素のナノスケ ール顕微鏡														283.0
福谷 克之	2008 ～ 2011	科研費 基盤研究(A)	ナノ空間におけ る水素のオルト パラ転換と分子 形成														49.7
	2012 ～ 2013	科研費 新学術領域研究 (研究領域提案型)	表面水素の分 極・荷電状態														10.4
	2012 ～ 2015	科研費 基盤研究(A)	水素分子形成に おけるスピン機構 の解明														45.8
河田 聡	2006 ～ 2011	科学技術振興機構 (JST) 戦略的創造研究推 進事業 CREST チーム型研 究(CREST)	プラズモニック走 査分析顕微鏡														322.0
	2009 ～ 2013	科研費 基盤研究(S)	紫外プラズモニク スの開拓														195.9
	2013 ～ 2018	科学技術振興機構 (JST) 研究成果展開事業 先端計測分析技 術・機器開発プロ グラム	深紫外プラズモ ニック・ナノ分析 顕微鏡の開発														300.0
	2014 ～ 2018	科研費 特別推進研究	金属ナノ粒子に よる細胞内分子 イメージング														282.6
小宮 山進	2006 ～ 2011	科学技術振興機構 (JST) 戦略的創造研究推 進事業 CREST チーム型研 究(CREST)	半導体量子構造 の探索とテラヘル ツ波計測技術 開拓													329	

研究代表者	研究期間(年度)	研究費種目	研究課題	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	金額(百万円)
	2012	科学技術振興機構(JST) 研究成果展開事業 A-STEP FS ステージ	テーブルトップ超高感度 THz 波検出装置の開発														8.0 ~ 10.0
	2012 ~ 2014	科研費 基盤研究(A)	熱励起エバネセント波による物質の研究														30.03
	2006 ~ 2011	科学技術振興機構(JST) 戦略的創造研究推進事業 CREST チーム型研究(CREST)	ソフトマターの分子・原子レベルでの観察を可能にする低加速高感度電子顕微鏡開発														410.0
末永和知	2007 ~ 2011	科研費 特定領域研究	機能性カーボンナノチューブの原子レベル構造解析														87.8
	2016 ~ 2020	科研費 基盤研究(S)	単原子分光顕微鏡の高度化研究														21.3 (総額)
	2012 ~ 2016	科学技術振興機構(JST) 研究加速課題 戦略的創造研究推進事業	物質や生命の機能を原子レベルで解析する低加速電子顕微鏡の開発														500.0 (総額)
	2009 ~ 2011	科学技術振興機構(JST) 戦略的国際科学技術協力推進事業(SICP) フィンランド	カーボンナノ材料の欠陥構造研究														15.0
宝野和博	2006 ~ 2010	科学技術振興機構(JST) 戦略的創造研究推進事業 CREST チーム型研究(CREST)	レーザー補助広角3次元アトムプローブの開発とデバイス解析への応用														272.0
	2009 ~ 2011	科学技術振興機構(JST) 戦略的国際科学技術協力推進事業(SICP) ドイツ	ホイスラー合金電極を用いたスピントロニクス素子の界面構造・組成														15.0
	2010 ~ 2013	科研費 基盤研究(A)	高スピン分極強磁性材料の探索とそのデバイス適合性の検討														49.9
	2016 ~ 2017	科学技術振興機構(JST) 産学共創基礎基盤研究プログラム	ネオジム磁石の超微結晶化による高温磁石特性の飛躍的改善														60.0 (総額)

研究代表者	研究期間(年度)	研究費種目	研究課題	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	金額(百万円)
	2011～2015	科学技術振興機構(JST) 戦略的創造研究推進事業(CREST)	ネオジム磁石の高保磁力化														150.0 500.0
水谷 五郎	2006～2010(10月まで)	科学技術振興機構(JST) 戦略的創造研究推進事業 CREST チーム型研究(CREST)	高機能光和周波顕微鏡の開発														205.0

2016年8月19日調査を元に加筆修正

(注) 本研究領域開始以降に開始されたプロジェクトで助成金総額が1千万円/件以上のもののみを抽出した。

2.2.2 論文

論文発表件数は研究者の研究活動を示す重要な指標であるため、研究代表者について研究期間中の論文数と、終了後の論文数を調査した(表 2-3)。研究期間終了後については、研究代表者が筆頭著者(First Author)、もしくは責任著者(Last Author)となっている論文をカウントした。検索はいずれも2016年9月に実施した。

研究期間中の発表論文数は本研究領域全体で490報、研究期間終了後の発表論文数は273報であった。また、終了後発表論文のうち、責任著者となっている論文は163報であった。

研究期間中の論文数では、高田 昌樹、高橋 隆、河田 聡、末永 和知が40報を超える論文を発表している。特に、高橋 隆(83報)、河田 聡(99報)の論文件数の多さが目立つ。

研究期間終了後を見ると、瀬戸 誠、高橋 隆、河田 聡、末永 和知の論文発表が30報を超えている。

研究期間中と研究期間終了後の論文数比較をすると、高柳 邦夫、瀬戸 誠、福谷 克之、水谷 五郎の論文発表活動が相対的に活発化していることがわかる。

また、研究期間終了後論文のうち、研究代表者自身が責任著者である論文の比率が7割を超えている研究者は米田 忠弘、重川 秀実、高柳 邦夫、竹腰 清乃理、福谷 克之、末永 和知、宝野 和博であり、研究活動における中核となっていることを示唆している。

表 2-3 研究代表者の論文(原著論文)数

期(採択年度)	研究課題	研究代表者	①研究期間中の論文数	②研究期間終了後の論文数	③研究期間終了後の責任著者論文数
第 1 期 (2004 年度)	低次元ナノマテリアルと単一分子の振動分光・ESR 検出装置開発	米田 忠弘	32	14	11
	フェムト秒時間分解走査プローブ顕微鏡技術の開拓と極限計測	重川 秀実	23	13	11
	多量子遷移 ESR による巨大分子の構造解析	下山 雄平	3	4	0
	反応現象の X 線ピンポイント構造計測	高田 昌樹	40	11	4
	0.5Å 分解能物質解析電子顕微鏡基盤技術の研究	高柳 邦夫	15	20	16
	高いコヒーレンスをもつ軟 X 線レーザを利用した新固体分光法の構築	並河 一道	7	5	2
第 2 期 (2005 年度)	物質科学のための放射光核共鳴散乱法の研究	瀬戸 誠	28	33	17
	バルク敏感スピン分解超高分解能光電子分光装置の開発	高橋 隆	83	49	27
	材料開発に資する高感度多核固体 NMR 法の開発	竹腰 清乃理	16	2	2
	超高分解能高速イメージング質量分析技術(質量顕微鏡)の構築	内藤 康秀	5	0	0
	水素のナノスケール顕微鏡	福谷 克之	11	14	10
第 3 期 (2006 年度)	ブラズモニック走査分析顕微鏡	河田 聡	99	41	19
	半導体量子構造の探索とテラヘルツ波計測技術開拓	小宮山 進	39	8	2
	ソフトマターの分子・原子レベルでの観察を可能にする低加速高感度電子顕微鏡開発	末永 和知	43	30	21
	レーザ補助広角 3 次元アトムプローブの開発とデバイス解析への応用	宝野 和博	37	15	13
	高機能光和周波顕微鏡の開発	水谷 五郎	9	14	8
	合計		490	273	163

2016 年 10 月 20 日調査を元に加筆修正

2.2.3 特許

特許出願件数・登録件数は、研究開発が応用に向けて進展していることを表す 1 つの指標であると考えられるため、研究期間中と研究期間終了後の状況について調査し、下表に示した。

研究期間中の研究代表者の特許出願は国内 31 件、海外 12 件であった。成立件数(研究期間中に出

願した特許のうち、現時点で特許登録されている件数)は、国内 25 件、海外 9 件であった。特許出願数が 0 件の研究代表者も多いが、研究代表者が発明者に入らず、メンバーである企業単独で出願された特許(高柳チームで国内 8 件・海外 4 件、末永チームで国内 3 件)も散見される。

なお研究期間中では、相対的に重川 秀実、竹腰 清乃理、福谷 克之、河田 聡、小宮山 進の特許出願件数が多い。

研究期間終了後の特許出願は、国内 6 件、海外 4 件であり、うち国内 3 件、海外 3 件が特許として成立している。研究期間終了後は、竹腰 清乃理の出願件数、登録件数が相対的に多い。竹腰 清乃理は研究期間中も、特許出願に対して本研究領域内では相対的に活発であり、登録特許件数も多い。

表 2-4 研究代表者の特許出願・登録状況

採択年度	研究代表者	研究期間中				研究期間終了以降			
		出願件数		登録件数		出願件数		登録件数	
		国内	海外(国際)	国内	海外(国際)	国内	海外(国際)	国内	海外(国際)
2004 年度	米田 忠弘	0	0	0	0	0	0	0	0
	重川 秀実	3	1	3	1	1	1	1	1
	下山 雄平	1	0	1	0	0	0	0	0
	高田 昌樹	2	0	2	0	1	0	0	0
	高柳 邦夫	0	0	0	0	0	0	0	0
	並河 一道	0	0	0	0	0	0	0	0
2005 年度	瀬戸 誠	0	0	0	0	0	0	0	0
	高橋 隆	0	0	0	0	0	0	0	0
	竹腰 清乃理	5	4	4	2	3	3	2	2
	内藤 康秀	1	0	0	0	0	0	0	0
2006 年度	福谷 克之	4	1	3	1	0	0	0	0
	河田 聡	12	3	10	0	0	0	0	0
	小宮山 進	4	4	3	3	1	0	0	0
	末永 和知	0	0	0	0	0	0	0	0
	宝野 和博	1	1	1	1	0	0	0	0
	水谷 五郎	1	0	0	0	0	0	0	0
領域全体		34	14	27	8	6	4	3	3

2016 年 10 月 20 日調査を元に加筆修正

2.3 科学技術や社会・経済への波及効果

2.3.1 科学技術への波及効果

(1) 受賞

学会賞、学術賞の受賞歴は、研究内容あるいは研究成果に対する評価を測る指標となりうる。表 2-5 に、本研究領域終了以後の研究代表者の受賞歴を示す。16 名の研究代表者のうち、何らかの受賞歴が確認されたのは 7 名であった。文部科学大臣表彰が 2 名(重川 秀実、高田 昌樹)、各種学会の優秀論文賞に相当する各賞(米田 忠弘ら、重川 秀美、高田 昌樹、末永 和知ら)、長年の学会活動への貢献を称する TMS Fellows Award(宝野 和博)などの他、島津賞(重川 秀実)、本多フロンティア賞(高橋 隆)、江崎 玲於奈賞(河田 聡)、櫻井 健二郎氏記念賞(河田 聡)等の財団からの表彰も多い。

表 2-5 受賞リスト

受賞者	賞名	受賞機関	受賞年
米田 忠弘	科研費審査委員表彰	日本科学技術振興財団	2012
重川 秀実	日本表面科学会学会賞	日本表面科学会	2010
	平成 26 年度(2014)島津賞	島津科学技術振興財団	2015
	第 37 回(2015 年度)応用物理学会論文賞	応用物理学会	2015
	平成 27 年度科学技術分野の文部科学大臣表彰「科学技術賞」	文部科学省	2015
高田 昌樹ら	第 34 回(2012 年度)応用物理学会論文賞「応用物理学会優秀論文賞」	応用物理学会	2012
高田 昌樹	科学技術分野の文部科学大臣表彰	文部科学省	2013
高橋 隆	第 11 回 本多フロンティア賞	公益財団法人本多記念会	2014
	Highly cited researchers 2014	トムソン・ロイター	2014
末永 和知	第 8 回日本学術振興会賞	日本学士院	2012
末永 和知ら	第 20 回 平成 26 年度(2014 年度)日本表面科学会技術賞	日本表面科学会	2014
宝野 和博	TMS Fellows Award	The Minerals, Metals & Materials Society (TMS)	2011

(2) 学会・研究会等への貢献

先にも挙げたとおり、宝野 和博は長年の The Minerals, Metals & Materials Society (TMS)への貢献により、2011 年に TMS Fellows Award を受賞している。重川 秀実は 2010 年に、末永 和知は 2014 年に、それぞれ表面科学会学会賞(日本表面化学会)を受賞している。高田 昌樹らは 2012 年に、重川 秀実らは 2015 年に、それぞれ応用物理学会優秀論文賞(応用物理学会)を受賞している。また、米田 忠弘らは、NANO SciTech2013 において“Best Poster Award”をダブル受賞している。

学会等への招待講演数も、学会・研究会等への貢献の指標となる。本研究領域終了後、多くの研究代表者が学会等での招待講演を行っているが、中でも重川 秀実(41 件)の件数は突出している。その他、河田 聡(13 件)、宝野 和博(9 件)、高橋 隆(8 件)、竹腰 清乃理(6 件)、高柳 邦夫(4 件)、並河 一道(3 件)、水谷 五郎(3 件)が、複数回の招待講演を行っている。

2.3.2 社会・経済への波及効果

(1)報道

高橋 隆らによるスピン ARPES を用いたトポロジカル絶縁体、鉄系超伝導体、2 層グラフェン等に関する研究成果は、日刊工業新聞、科学新聞、鉄鋼新聞、半導体産業新聞、日経産業新聞などの業界紙の他、福島民報のような地方紙でも取り上げられた。

河田 聡らの CNT の歪みを検知することに成功したという記事は、日刊工業新聞、日経産業新聞の他、読売新聞(大阪版)でも取り上げられた。

宝野 和博らについては、本研究領域で開発されたアトムプローブなどを活用した研究である、「ジスプロシウムフリーで高保持力のネオジム磁石の開発」に関する注目度が高く、日経産業新聞、日刊工業新聞、日経エレクトロニクス、化学工業日報などに関連記事が掲載された。

末永 和知らに関しては、研究加速課題採択後の軽元素の 1 原子レベル観察や、CNT 内に閉じ込めた原子の観察などの成果が、日刊工業新聞や科学新聞、日経産業新聞などに掲載された。

米田 忠弘らによる単分子磁石の磁性制御に関する成果は、将来の単分子メモリへの応用への期待から、鉄鋼新聞、科学新聞、半導体産業新聞等の業界紙で複数回取り上げられたほか、一般地方紙の河北新報でも取り上げられた(2011 年～2013 年)。

重川 秀実らの光 STM は、新顕微鏡の開発として、化学工業日報や日刊工業新聞で取り上げられた。また、この顕微鏡技術により、2014 年度の島津賞(島津科学技術振興財団)が授与された際には、日本経済新聞、京都新聞、読売新聞(大阪版)などの一般紙でも取り上げられた。

高田 昌樹らとパナソニックとの共同研究による DVD 記録色素関連研究も、科学新聞などで取り上げられた。

瀬戸 誠らの放射光利用メスバウアー分光に関する成果は、日経産業新聞、日刊工業新聞、科学新聞などで取り上げられた。

(2)ベンチャー化の動向

河田 聡は、本研究領域の立ち上げ以前の2003年にナノフoton株式会社を設立し、代表取締役会長として、ラマン顕微鏡の商品化・普及を進めている。同社は2016年に、ベンチャーキャピタル4社から1億円を超える資金調達に成功し、開発力を強化すると共に、海外展開も進めている。

第 3 章 各研究課題の主な研究成果および波及効果

3.1 2004 年度採択研究課題

3.1.1 低次元ナノマテリアルと単一分子の振動分光・ESR 検出装置開発 (米田 忠弘)

(1) 研究のねらいと研究期間中の達成状況

① 研究のねらい

走査トンネル顕微鏡 (STM) を主な手法とし、局在化したスピンの磁場中で歳差運動することを利用して、STM で計測するトンネル電流の周波数成分分析から、単一スピンを検出する電子スピン共鳴—走査トンネル顕微鏡法 (ESR-STM 法) の開発を目標とした。

② 期間中の研究成果

(i) 単一スピン検出装置の開発

走査トンネル顕微鏡の専用ヘッド、および計測電子回路、高周波検出回路などの要素技術開発を行い、スピンの磁場中で行うラーモア (Larmor) 歳差運動の周波数に同期したトンネル電流成分を観測することにより、スピン検出を行う装置を開発した。本装置を用い、原子空間分解能で単一スピン分光を行い、シリコン (111) 表面の極初期酸化膜において、酸素吸着状態に依存したラーモア周波数の違いを検出した。単一スピンを検出した例は、イスラエルの Manassen グループや、ケンブリッジ大学の Welland グループなどがあるが、真に原子空間分解能で捉えたとは認められておらず、米田らの結果が化学分析として最小単位でのスピン計測結果となった。

(ii) ゼーマンエネルギー検出装置の開発

非弾性トンネル分光により、トンネル電子が磁場中でスピン反転するときに損失するゼーマンエネルギー検出装置の開発を行った。信号処理、真空・低温などを総合的に高めた装置を構築し、400mK、磁場 11 テスラ、超高真空という複合極限環境下で、スピントリップ現象を捉えることができる装置を開発し、測定したエネルギー差がゼーマン分裂に等しいことを明らかにした。

(iii) 高エネルギー分解能極低温装置の開発

強相関電子系におけるスピン状態の解析手法として、高エネルギー分解能極低温装置の開発を行い、トンネル電流—電圧特性を、強磁場・希釈冷凍機温度で、空間的に高精度 (原子レベル、スピン由来の高周波交流成分 0.63nA の検出限界) で測定することに特化した STM 装置を開発した。本装置を用いて、 $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ などの強相関系物質における孤立不純物周辺や、界面における誘起スピン状態と巨視的物性との関連を明らかにした。

(iv) 要素技術の集約

要素技術を集約した装置として、低温における ESR-STM および分子振動モード検出装置を開発した。

(v) 単一分子からの分子振動スペクトルの観測

低温における非弾性トンネル分光により、単一分子からの分子振動スペクトルを観測して、分解能 2.5mV 程度のスペクトルを安定に取得した。このことは、単一分子の測定で 1 億個以上の分子の集合体で得られたのと同程度の分解能を達成したことに相当する。また、10 個以上の振動スペクトルピークを計測し、分子振動モードをほぼすべて検知できることを、世界に先駆けて示した。また、これらスペクトルに示される多様な振動モードの振る舞いを分析することで、化学分析が可能であることを示した。

(vi) 近藤効果の観測

分子磁石について、スピンと伝導電子の相互作用で得られる近藤効果を、明瞭に観測した。さらに、同じ系について ESR-STM による観察を行い、複数の手法でスピンの振る舞いを相補的に観察することに成功した。下図は ESR-STM 装置の原理（左上）、単一分子量子磁石のスピン応答の模式図（右上）、並びに近藤効果の計測例（左右下）である。

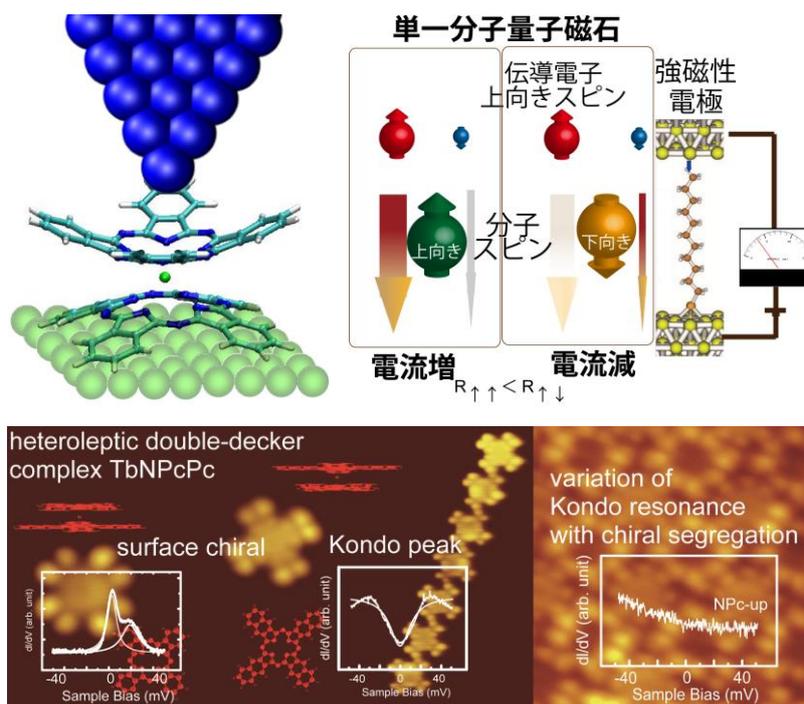


図 3-1 ESR-STM 装置の原理と近藤効果の観測例¹

③ 研究成果に関連した主な成果論文リスト 3 報以内(被引用数トップ 3 位)

[1] Katoh, K; Yoshida, Y; Yamashita, M; Miyasaka, H; Breedlove, B. K; Kajiwara, T; Takaishi, S; Ishikawa, N; Isshiki, H; Zhang, Y. F; Komeda, T; Yamagishi, M; Takeya, J.,

¹ <http://db.tagen.tohoku.ac.jp/php/forweb/outline.php?lang=ja&no=1020>

“Direct Observation of Lanthanide(III)-Phthalocyanine Molecules on Au(111) by Using Scanning Tunneling Microscopy and Scanning Tunneling Spectroscopy and Thin-Film Field-Effect Transistor Properties of Tb(III)- and Dy(III)-Phthalocyanine Molecules”, Journal of the American Chemical Society, 131, 29, 9967-9976, 2009.

[2] Sainoo, Y; Kim, Y; Okawa, T; Komeda, T; Shigekawa, H; Kawai, M., “Excitation of molecular vibrational modes with inelastic scanning tunneling microscopy processes: Examination through action spectra of cis-2-butene on Pd(110)”, Physical Review Letters, 95, 24, [246102], 2005.

[3] Komeda, T., “Chemical identification and manipulation of molecules by vibrational excitation via inelastic tunneling process with scanning tunneling microscopy”, Progress in Surface Science, 78, 2, 41-85, 2005.

(2) 研究領域終了後の継続と発展状況

米田らは、研究領域終了後も、2010 年度～2012 年度科研費基盤研究(A)で「単分子磁石に対する原子空間分解能をもつスピン状態測定と操作」、並びに 2013 年度～2017 年度科研費新学術領域研究(研究領域提案型)で「単一分子磁石・基板の接合界面におけるスピンドイナミクス」が採択され、関連研究を継続している。

① 科学技術の進歩への貢献

米田らは、本研究領域での研究内容に関連して、本研究期間終了後 14 報の論文を発表しており(2016 年 9 月 12 日現在)、研究期間中の論文を含めると 46 件となる。最も多い被引用数は 156 件(2016 年 9 月 12 日現在)であり、これは単一分子磁石のスピンを観察、並びに電流制御に関する論文である。注目度の高い論文であるといえる。

② 社会・経済への波及効果

米田らの STM-ESR 関連の研究成果は、科学新聞や鉄鋼新聞等の専門業界紙を中心に、単一分子磁石を利用したメモリ動作の可能性、などのタイトルでニュースとして取り上げられた。米田らの成果はあくまでも基礎研究であるが、単一分子のスピン状態の検出が可能であることを実証した成果は、将来の分子メモリ開発に貢献できる可能性がある。

③ 上記、継続と発展状況を示す研究成果に関連した主な成果論文リスト 4 報以内

[1] Komeda, T; Isshiki, H; Liu, J; Zhang, YF; Lorente, N; Katoh, K; Breedlove, BK; Yamashita, M., “Observation and electric current control of a local spin in a single-molecule magnet”, NATURE COMMUNICATIONS, 2, [217], 2011.

[2] Katoh, K; Isshiki, H; Komeda, T; Yamashita, M., “Multiple-decker phthalocyaninato Tb(III) single-molecule magnets and Y(III) complexes for next generation devices”, COORDINATION CHEMISTRY REVIEWS, 255, 17-18, 2124-2148, 2011.

[3] Liu, J; Isshiki, H; Katoh, K; Morita, T; Breedlove, BK; Yamashita, M; Komeda, T., “First Observation of a Kondo Resonance for a Stable Neutral Pure Organic Radical,

1,3,5-Triphenyl-6-oxoverdazyl, Adsorbed on the Au(111) Surface”, JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 135, 2, 651-658, 2013.

[4] Komeda, T; Katoh, K; Yamashita, M., “Double-decker phthalocyanine complex: Scanning tunneling microscopy study of film formation and spin properties”, PROGRESS IN SURFACE SCIENCE, 89, 2, 127-160, 2014.

④ その他

NANO SciTech2013において、Liu Jie、一色弘成、米田忠弘, “Kondo resonance observation of a stable neutral pure organic radical molecule, 1,3,5-triphenyl-6-oxoverdazyl, adsorbed on Au(111)”, および、Rahim Abdur、米田忠弘, “Noble metal-molecule-metal electrode formation using Xe buffer layer and characterization by inelastic electron tunneling spectroscopy” の2件が“Best Poster Award”を受賞している。

3.1.2 フェムト秒時間分解走査プローブ顕微鏡技術の開拓と極限計測（重川 秀実）

(1) 研究のねらいと研究期間中の達成状況

① 研究のねらい

走査トンネル顕微鏡は、原子レベルの空間分解能を持ち、ナノスケールの科学研究を遂行する上で欠かすことができないが、時間分解能はミリ秒より少し短い程度で、高速現象の測定は得意ではない。一方、光を用いた測定では、短パルス光による高速測定の手法が確立されているものの、一般に波長程度の空間的な分解能しか持たない。本研究では、この両技術を融合することにより、時間分解能、空間分解能ともに優れ、ナノスケールでの新たな物性研究を可能にする、新しい極限計測・制御技術を開発することを目標とした。

② 期間中の研究成果

(i) 光スポットトラッキングの開発

新しい STM では探針直下を光励起するが、光学的な手法と異なり、光照射のわずかな揺らぎがトンネル電流信号に大きな影響を与える。そこで、STM 探針直下にパルス光を当て続けるため、複数のダイオードで光軸の位置と角度を監視し、光路を決める 2 つの鏡の角度をフィードバック制御することで、数 μ ラジアン程度の高精度で光軸を安定化させるシステム（光スポットトラッキング）を開発した。

(ii) 新しい遅延時間変調方法の開発

光照射による STM 探針や、試料の熱膨張の影響を避けて微弱なトンネル電流信号を測定するため、遅延時間を変調して参照信号とし、ロックイン検出する方法を採用した。本研究では、高速ポッケルスセルを用い、パルス光列から選択的にパルスを透過させることで、デジタル的に遅延時間を変調する手法を開発した。図 3-2 は、新しい測定法の 1 例を示したもので、これにより短パルス光のパルス幅（本プロジェクトの場合 130 フェムト秒）からマイクロ秒を超えた（信号強度が十分であれば任意の値まで可能）、幅広い遅延時間制御（現象の寿命測定）が可能となった。さらに、デジタル変調の特徴を活かし、

(1) 遅延時間 t_d の変調範囲を現象の緩和時間より大きく（図中 t_{∞} に）することで、トンネル電流信号 I の絶対値測定 ($\Delta I = I(t_d) - I(t_{\infty})$) が可能となり、信号が 10 倍大きくなった。

(2) 変調の周期を 1kHz と速くすることで、トンネル電流のノイズが 1/10 程度になる領域での測定が可能となった。

これら両効果により、従来法に比して S/N 比が 100 倍程度改善し、測定時間は 1/10,000 に短縮された。非常に微弱な信号の測定が可能になるとともに、測定時間が短縮されたことで、安定した時間分解信号の画像化、すなわち、光応答の超高速ダイナミクスを、実空間で測定し、可視化することを初めて可能にした技術である。

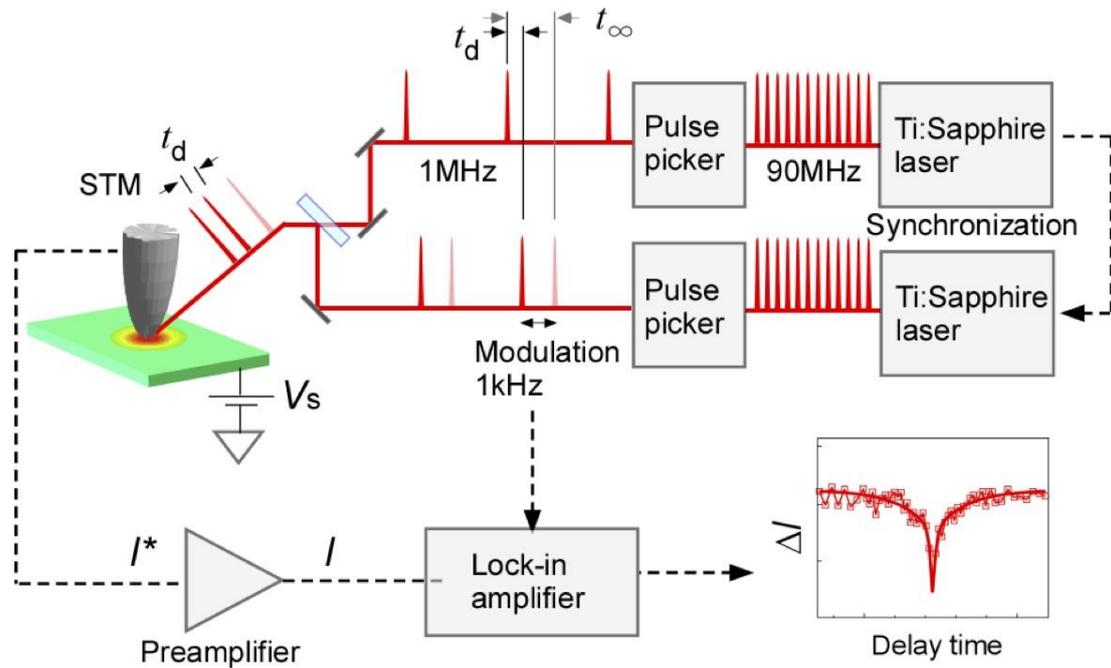


図 3-2 新型 STM の模式図。 I^* 、 I はプリアンプ前後の電流値。 $\Delta I = I(t_d) - I(t_\infty)$ の遅延時間 (delay time) 依存性 (図中のグラフ) が光励起キャリアのダイナミクス (再結合など) を表す。信号の正負の向きは扱う現象と表示の仕方による²。

(iii) 幅広い遅延時間測定の実証

GaAs、キャリア寿命の短い低温成長 (LT) GaAs、間接遷移で寿命の長い (拡散が測定にかかる) Si、等を用いることで、ピコ秒からマイクロ秒領域にわたる、広い範囲のキャリア寿命に対応した信号を測定できることを確認した。ピコ秒の寿命測定は、フェムト秒領域の時間分解能があって初めて可能になった。

(iv) pn 接合を流れるキャリアの可視化

時間分解測定と併せて開発した光変調トンネル分光法を用い、pn 接合に印加した順方向バイアスによる小数キャリアの流れを、ナノスケールで可視化した。これは、定常状態の計測であるが、電流-電圧特性の傾きから界面の構造等を評価するマクロな手法では得られない、局所的な揺らぎや欠陥による影響を、初めて可視化した結果で、Phys. Rev. Lett. に掲載、Phys. Rev. Focus で紹介された。

(v) 時空間分解計測の応用

GaAs 上に形成したナノ粒子によるホール捕獲ダイナミクスの実空間測定と、2次元マッピング (図 3-3)、遷移金属カルコゲナイド WSe_2 の光励起電流ダイナミクス計測、GaAs/AlGaAs/LT-GaAs 超構造の界面近傍でのキャリア寿命測定 (100 フェムト秒程度の時間分解能での 2次元マッピング)、GaAs-PIN 構造の局所ポテンシャルがキャリアダイナミクスに与える影響の可

²重川 秀実教授より提供

視化、GaAs 表面の単原子ステップを含む領域でのキャリア寿命の 2 次元マッピング等、各種時空間計測を行った。

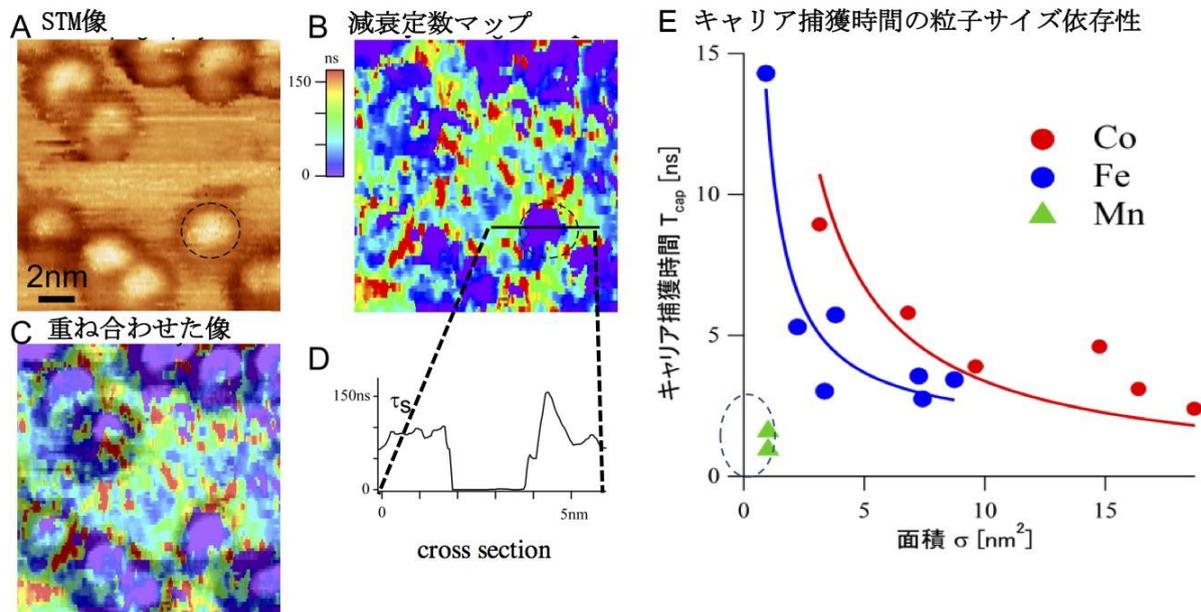


図 3-3 (A)Co ナノ粒子/GaAs の STM 像。(B) 図中の各場所で測定した減衰定数(寿命)のマッピング。(C)A と B を重ね合わせた像。(D)B 中の直線に沿った断面。ナノ粒子により形成されたギャップ内準位により再結合が促進される様子が 1nm 以下の空間分解能で得られている。(E)Co、Fe、Mn について測定した寿命の粒子サイズ依存性のまとめ³。

(vi) 時間分解 STM メカニズムの検討

新しい顕微鏡により、超高速現象の時間分解信号をトンネル電流として測定できるメカニズムを示した。

③ 研究成果に関連した主な成果論文リスト 3 報以内 (被引用数トップ 3 位)

[1] Sainoo, Y; Kim, Y; Okawa, T; Komeda, T; Shigekawa, H; Kawai, M., “Excitation of molecular vibrational modes with inelastic scanning tunneling microscopy processes: Examination through action spectra of cis-2-butene on Pd(110)”, PHYSICAL REVIEW LETTERS, 95, 24, [246102], 2005.

[2] Yasuda, S; Yoshida, S; Sasaki, J; Okutsu, Y; Nakamura, T; Taninaka, A; Takeuchi, O; Shigekawa, H., “Bond fluctuation of S/Se anchoring observed in single-molecule conductance measurements using the point contact method with scanning tunneling microscopy”, JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 128, 24, 7746-7747, 2006.

[3] Terada, Y; Yoshida, S; Takeuchi, O; Shigekawa, H., “Real-space imaging of transient carrier dynamics by nanoscale pump-probe microscopy”, NATURE PHOTONICS, 4, 12, 869-874, 2010.

³ 重川 秀実教授より提供

(2) 研究領域終了後の継続と発展状況

重川は、本研究領域終了後も、2010 年度科研費基盤研究 (A)「ナノスケール量子ダイナミクスの光 STM 実空間イメージング」、2010 年度～2014 年度科研費基盤研究 (S)「スピンドダイナミクス可視化技術の開拓と新奇機能素子開発への展開」、2015 年度～2019 年度科研費基盤研究 (S)「フェムト秒時間分解 STM による光誘起ダイナミクスのナノスケール分光」が採択され、光励起 STM 関連の研究を進展させている。

① 科学技術の進歩への貢献

本技術により、単一原子レベルの構造を対象とした、フェムト秒時間分解測定が可能となった。また、半導体素子内の電界の可視化や、単一量子井戸中の局所スピンのダイナミクスを、時間分解計測することも可能となった。本技術を契機として、時間分解 STM の開発が世界的に盛んになってきた。テラヘルツ (THz) 帯のレーザを光源にした探針電場増強による時間分解 THz-STM の開発にも成功し、分子を対象とした時間分解測定の可能性も開けた。

② 社会・経済への波及効果

レーザと STM を組み合わせ、半導体のキャリア寿命やホール捕獲レート等を単一原子レベルで計測、評価できるようになったことにより、半導体デバイスの動的な性能を、原子レベルで議論することが可能になった。本計測技術により得られる情報は、微細化の限界に近づきつつある今後の半導体の性能向上のための基礎データとして活用される可能性をもつ。

なお、本研究を契機として、ドイツ・オミクロン社 (現 Scienta Omicron 社) と極低温、磁場印加の下、光励起が可能な STM を共同開発し、製品化され、市販されている。

③ 上記、継続と発展状況を示す研究成果に関連した主な成果論文リスト 4 報以内

- [1] Yoshida, S; Terada, Y; Oshima, R; Takeuchi, O; Shigekawa, H., “Nanoscale probing of transient carrier dynamics modulated in a GaAs-PIN junction by laser-combined scanning tunneling microscopy”, *Nanoscale*, 4, 3, 757-761, 2012.
- [2] Yoshida, S; Yokota, M; Yokota, Takeuchi, O; Oigawa, H; Shigekawa, H., “Single-Atomic-Level Probe of Transient Carrier Dynamics by Laser-Combined Scanning Tunneling Microscopy”, *Applied Physics Express*, 6, 3, [32401], 2013.
- [3] Yoshida, S; Aizawa, Y; Wang, ZH; Oshima, R; Mera, Y; Matsuyama, E; Oigawa, H; Takeuchi, O; Shigekawa, H., “Probing ultrafast spin dynamics with optical pump-probe scanning tunneling microscopy”, *Nature Nanotechnology*, 9, 8, 588-593, 2014.
- [4] Yoshioka, K; Katayama, I; Minami, Y; Kitajima, M; Yoshida, S; Shigekawa, H; Takeda, J, “Real-space coherent manipulation of electrons in a single tunnel junction by single-cycle terahertz field”, *Nature Photonics*, 10, 12, 762-765, 2016.

④ その他

重川は、2010 年度日本表面科学会学会賞 (日本表面科学会)「走査プローブ顕微鏡と量子光学を融合した極限計測技術の開発」、2014 年度島津賞 (島津科学技術振興財団)「光励起フェムト秒時間分解走査トンネル顕微鏡技術の開拓」、2015 年度科学技術分野の文部科学大臣表彰「科学技術賞」(文部科

学省)「フェムト秒時間分解トンネル顕微鏡の開拓と応用に関する研究」、2015年度応用物理学会論文賞「Single-Atomic-Level Probe of Transient Carrier Dynamics by Laser-Combined Scanning Tunneling Microscopy」の各賞を受賞している。

3.1.3 多量子遷移 ESR による巨大分子の構造解析 (下山 雄平)

(1) 研究のねらいと研究期間中の達成状況

① 研究のねらい

巨大分子材料における無秩序状態の構造解析を行うことを目的とし、多量子遷移 (MQC) 電子スピン共鳴 (ESR) システムを開発した。従来の構造解析 (X 線回折や NMR) 法では、材料のナノスケールレベルの構造計測は極めて困難であることから、本研究では多量子遷移 ESR 法を用い、スピン間の距離情報を直接スピン双極子相互作用より検出する方法を開発することを目標とした。この方法は、電子スピンを利用するため、従来法より高感度・超微量の分析が可能であると期待できる。

② 期間中の研究成果

(i) 積算時間の短縮

ESR の使用マイクロ波周波数として、Ku バンド (17.5GHz) のパルス ESR 装置を開発した。この装置は、従来の X-バンド (9GHz) パルス ESR 装置との感度比較において、S/N 比 5.3 に達し、高速化により積算所要時間を半減できた。

(ii) 2 量子遷移法による精度確認

多量子遷移のうち 2 量子遷移 (DQC) 法において、27.5 Å の試料について変調振幅とスピン間距離誤差の改良がなされ、他のスピン間距離測定法である 2 重共鳴 (PELDOR あるいは DEER) よりも精度がよいことを示した。

(iii) 応用研究

トロポニン C でのスピン間距離計測の成果を発表できるところまでに至った。また、試料による緩和時間の問題のため、少し精度は悪いが、ATPase では 56 Å のスピン間距離観測を達成した。図 3-4 に、計測された多量子 (2 量子) 遷移信号 (左図)、並びにスピン間距離への変換結果 (右図) を示す。

多量子遷移信号

距離分布

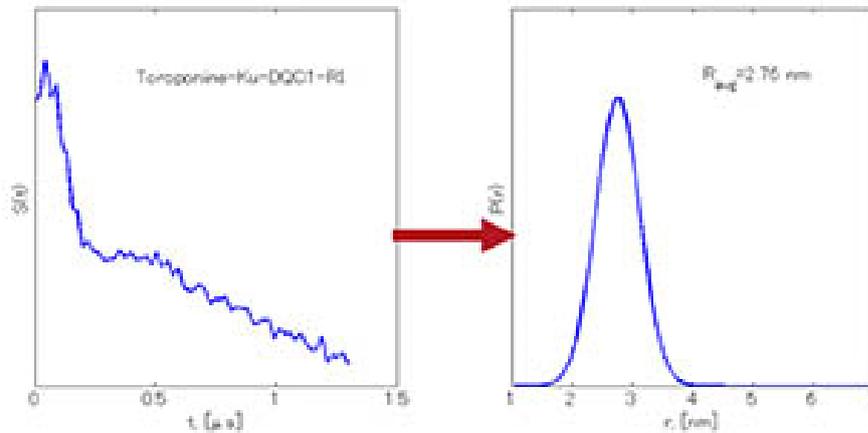


図 3-4 2 量子遷移 K バンド・パルス ESR による筋肉タンパク質トロポニン C 内の距離分布測定結果⁴

③ 研究成果に関連した主な成果論文リスト 3 報以内（被引用数トップ 3 位）

[1] Chiang, YW; Zhao, J; Wu, J; Shimoyama, YH; Freed, JH; Feigenson, GW., “New method for determining tie-lines in coexisting membrane phases using spin-label ESR”, *BIOCHIMICA ET BIOPHYSICA ACTA-BIOMEMBRANES*, 1668, 1, 99-105, 2005.

[2] Watanabe, Y; Inanami, O; Horiuchi, M; Hiraoka, W; Shimoyama, Y; Inagaki, F; Kuwabara, M., “Identification of pH-sensitive regions in the mouse prion by the cysteine-scanning spin-labeling ESR technique”, *BIOCHEMICAL AND BIOPHYSICAL RESEARCH COMMUNICATIONS*, 350, 3, 549-556, 2006.

[3] Inanami, O; Hashida, S; Iizuka, D; Horiuchi, M; Hiraoka, W; Shimoyama, Y; Nakamura, H; Inagaki, F; Kuwabara, M., “Conformational change in full-length mouse prion: A site-directed spin-labeling study”, *BIOCHEMICAL AND BIOPHYSICAL RESEARCH COMMUNICATIONS*, 335, 3, 785-792, 2005.

(2) 研究領域終了後の継続と発展状況

下山は、研究期間終了後は研究助成を得ておらず、2010 年に退職している。論文発表についても、2010 年の論文が最後となっている。

① 科学技術の進歩への貢献

ESR 法そのものは、生体高分子等の計測方法の 1 つとして位置づけられているが、DQC-ESR 技術に関しては、研究も活用も進展していない。

⁴ <http://www.jst.go.jp/kisoken/crest/ryoikiarchive/busshitu/kadai/year01/team03.html>

② 社会・経済への波及効果

ESR 法はフリーラジカルの同定・定量が可能な計測法であり、活性酸素などの非破壊計測が可能である。現在は、金属錯体等を対象に、X バンド、Ku バンドよりも高分解能の Q バンドの ESR が商品化されている(JEOL RESONANCE 社)。

③ 上記、継続と発展状況を示す研究成果に関連した主な成果論文リスト 4 報以内

[1] Watanabe, Y; Hiraoka, W; Shimoyama, Y; Horiuchi, M; Kuwabara, M; Inanami, O., “Instability of familial spongiform encephalopathy-related prion mutants”, BIOCHEMICAL AND BIOPHYSICAL RESEARCH COMMUNICATIONS, 366, 1, 244-249, 2008.

[2] Mizuta, Y; Kazama, S; Ohba, Y; Sakai, N; Yamamoto, Y; Shimoyama, Y., “Development of a control system for pulsed-electron spin resonance spectrometers”, REVIEW OF SCIENTIFIC INSTRUMENTS, 79, 4, [44705], 2008.

[3] Chiang, YW; Otoshima, Y; Watanabe, Y; Inanami, O; Shimoyama, Y., “Dynamics and Local Ordering of Spin-Labeled Prion Protein: An ESR Simulation Study of a Highly PH-Sensitive Site”, JOURNAL OF BIOMOLECULAR STRUCTURE & DYNAMICS, 26, 3, 355-365, 2008.

[4] Watanabe, Y; Hiraoka, W; Igarashi, M; Ito, K; Shimoyama, Y; Horiuchi, M; Yamamoria, T; Yasui, H; Kuwabara, M; Inagaki, F; Inanami, O., “A novel copper(II) coordination at His186 in full-length murine prion protein”, BIOCHEMICAL AND BIOPHYSICAL RESEARCH COMMUNICATIONS, 394, 3, 522-528, 2010.

④ その他

3.1.4 反応現象の X 線ピンポイント構造計測 (高田 昌樹)

(1) 研究のねらいと研究期間中の達成状況

① 研究のねらい

第 3 世代放射光 Spring-8 を用い、物質の反応現象に伴う動的な物質構造を

- 1) 極短時間(時間分解能 40ps)
- 2) 極小空間(空間分解能サブ 100nm)
- 3) 極限環境(強光励起下、電場下、デバイスの動作時等)

の 3 つの「ピンポイント」条件で計測する「X 線ピンポイント構造計測法」を開発し、これを用いて、光照射のような外場により誘起される反応現象を、100nm の空間分解能、40ps の時間分解能で測定して、反応現象と動的な物質構造変化との関係を解明することを目標とした。

② 期間中の研究成果

(i) ピンポイント構造計測装置の開発

ピンポイント構造計測装置を開発し、Spring-8 の BL40XU 専用実験ハッチに設置した。この装置は、空間分解能の実現のためのゾンプレートにより X 線ビームを 100nm に集光する集光光学系、その極小サイズ X 線ビームを測定試料に確実に照射するための、試料回転ブレ精度がサブミクロンの超精密回折計、時間幅 40ps の放射光パルスを 1 パルス毎に正確に取り出すためのパルスセレクタ、フェムト秒パルスレーザと放射光 X 線パルスの時間遅延を、突発的なパルスの時間変化にも対応して高精度 (20ps) に設定できる装置、を主要構成要素とした。図 3-5 (a) は「励起する光 (フェムト秒レーザ)」と、「電子を見る光 (X 線パルス)」の発生方法を示した図であり、同図 (b) はそれらの配置図を示したものである。

(ii) DVD 材料のアモルファス⇒結晶転移現象のナノ秒分解能での高速相変化過程の観測

DVD 光記録材料の、データ消去過程に対応するアモルファス相から結晶相への相変化を、時間分解 X 線回折法により計測した。ピンポイント構造計測装置の最適化を行った結果、X 線のビームサイズ $3\mu\text{m}$ 、時間分解能 40ps、繰り返し測定の周波数 1kHz での時分割 X 線回折測定に成功した。これより、時間・空間ともにピンポイントで、DVD 材料の高速相変化における結晶化過程を初めて明らかにすることができた。

(iii) 粉末結晶 1 粒からの結晶構造解析

安定した集光放射光ビーム形成と、回折計の高精度な軸制御を実現することにより、ナノメートルサイズの単結晶 1 粒から構造解析を行うことができる、極微小単結晶構造解析法を開発した。ミクロンスケールに集光された放射光 X 線ビーム中に完浴した状態で、サブミクロンスケールの粉末 1 粒からの回折を確実に測定することが可能となり、数 100nm 角の単結晶 1 粒からの構造解析に成功した。

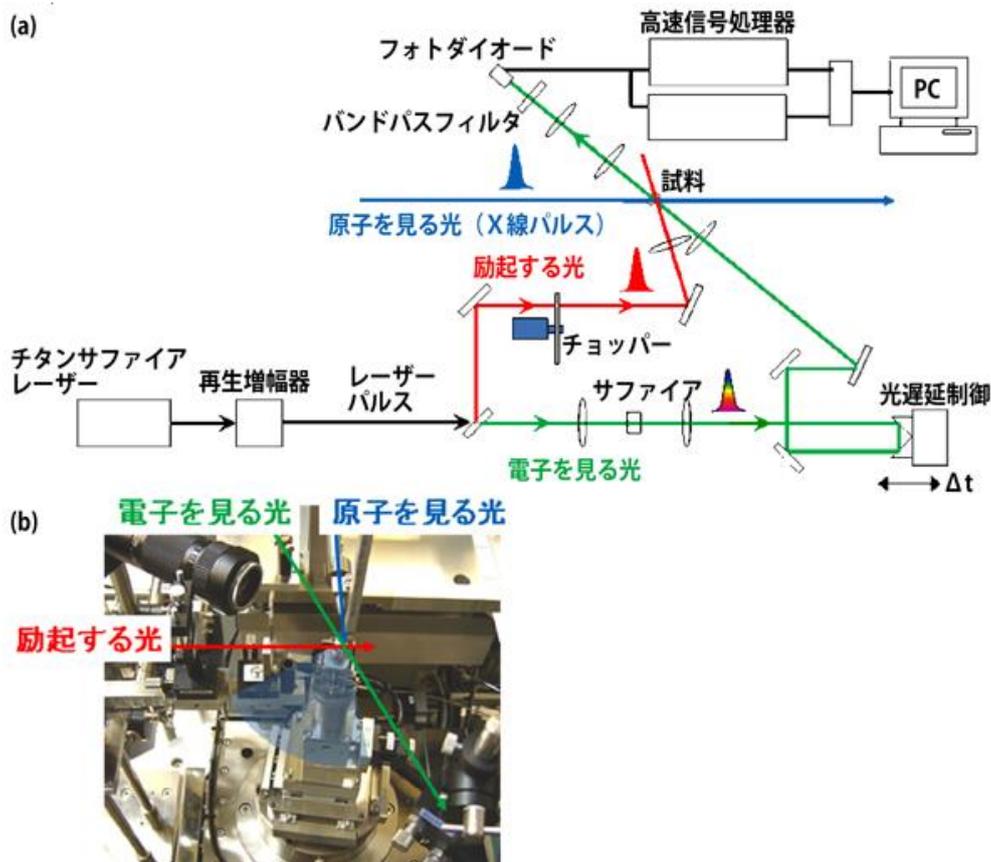


図 3-5 (a)「励起する光」と「電子を見る光」の発生方法。(b)「励起する光」、「電子を見る光」、「原子を見る光」の配置図⁵

(iv) ピコ秒領域における電荷ダイナミクスと格子ダイナミクスとの同時測定

価数制御された Co-Fe シアノ錯体薄膜において、ピコ秒時間領域における電荷ダイナミクスと、構造ダイナミクスの同時測定に成功した。具体的には、2 種類のシアノ錯体薄膜 $\text{Na}_{0.77}\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.90} \cdot 2.9\text{H}_2\text{O}$ (NCF90) 薄膜、および $\text{Na}_{0.16}\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.71} \cdot 3.8\text{H}_2\text{O}$ (NCF71) 薄膜で同時測定を行った結果、Co と Fe との間で起こる光誘起電荷移動が、100 ps 以内に体積膨張 (NCF90) と体積収縮 (NCF71) を引き起こすことを確認した。特に、NCF71 薄膜で観察された体積収縮は、 Co^{3+} の大きなイオン半径と整合するとともに、温度効果では説明することはできないため、隠れた准安定相への光誘起相転移であることを強く示唆する結果であった。

③ 研究成果に関連した主な成果論文リスト 3 報以内 (被引用数トップ 3 位)

[1] Kohara, S; Itou, M; Suzuya, K; Inamura, Y; Sakurai, Y; Ohishi, Y; Takata, M., “Structural studies of disordered materials using high-energy x-ray diffraction from ambient to extreme conditions”, JOURNAL OF PHYSICS-CONDENSED MATTER, 19, 50, [506101], 2007.

⁵ http://www.spring8.or.jp/ja/news_publications/press_release/2010/100106/

[2] Kubota, Y; Takata, M; Matsuda, R; Kitaura, R; Kitagawa, S; Kobayashi, TC, “Metastable sorption state of a metal-organic porous material determined by in situ synchrotron powder diffraction”, ANGEWANDTE CHEMIE-INTERNATIONAL EDITION, 45, 30, 4932-4936, 2006.

[3] Kubota, Y; Takata, M; Kobayashi, TC; Kitagawa, S., “Observation of gas molecules adsorbed in the nanochannels of porous coordination polymers by the in situ synchrotron powder diffraction experiment and the MEM/Rietveld charge density analysis”, COORDINATION CHEMISTRY REVIEWS, 251, 21-24, 2510-2521, 2007.

(2) 研究領域終了後の継続と発展状況

高田は、本研究領域終了後は1000万円以上の研究助成は得ていない。

① 科学技術の進歩への貢献

放射光の高輝度 X 線と短パルスレーザーの組み合わせにより、電子と原子の超高速運動の同時計測が可能となった。特に超高速パルスレーザーと放射光 X 線を精密に同期させて、レーザー励起相転移現象を高速・動的に計測する技術は、このプロジェクトを契機に発展した、といっても過言ではない。また、サブミクロンの粒子 1 粒から単結晶構造解析を可能とする計測系を開発・設置したことにより、大型単結晶が育成できない多くの材料系に対し、精密構造解析への道を開いた。さらに、本研究の成果は放射光のナノアプリケーションへの扉を開く契機となり、のちの X 線自由電子レーザー(SACLA)の計測系にも発展的に活かされている。

② 社会・経済への波及効果

高速の相転移現象が計測できるようになり、光ディスク等の光記録の高度化に際して必要なダイナミックな情報が得られている。この研究は、光ディスクメーカーとの共同研究として行われ、直接的に光ディスクの高度化に貢献している。

③ 上記、継続と発展状況を示す研究成果に関連した主な成果論文リスト 4 報以内

[1] Matsunaga, T; Akola, J; Kohara, S; Honma, T; Kobayashi, K; Ikenaga, E; Jones, RO; Yamada, N; Takata, M; Kojima, R., “From local structure to nanosecond recrystallization dynamics in AgInSbTe phase-change materials”, NATURE MATERIALS, 10, 2, 129-134, 2011.

[2] Sadakiyo, M; Kasai, H; Kato, K; Takata, M; Yamauchi, M., “Design and Synthesis of Hydroxide Ion-Conductive Metal-Organic Frameworks Based on Salt Inclusion”, JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 136, 5, 1702-1705, 2014.

[3] Moriyoshi, C; Hiramoto, S; Ohkubo, H; Kuroiwa, Y; Osawa, H; Sugimoto, K; Kimura, S; Takata, M; Kitanaka, Y; Noguchi, Y; Miyayama, M., “Synchrotron Radiation Study on Time-Resolved Tetragonal Lattice Strain of BaTiO₃ under Electric Field”, JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, 50, 9, [09NE05], 2011.

[4] Svendsen, H; Jorgensen, MRV; Overgaard, J; Chen, YS; Chastanet, G; Letard, JF; Kato, K; Takata, M; Iversen, BB., “Analysis of the Photomagnetic Properties of Cyano-Bridged

Heterobimetallic Complexes by X-Ray Diffraction”, INORGANIC CHEMISTRY, 50, 21, 10974-10984, 2011.

④ その他

高田は、2013 年度の科学技術分野の文部科学大臣表彰「科学技術省」(文部科学省)「微量粉末から物質の機能を可視化する放射光構造科学の研究」を受賞している。

3.1.5 0.5Å 分解能物質解析電子顕微鏡基盤技術の研究（高柳 邦夫）

(1) 研究のねらいと研究期間中の達成状況

① 研究のねらい

電子顕微鏡の分解能はレンズの収差により制限されていたが、本研究では、照射系と結像系の両方に収差補正レンズを搭載し、冷陰極電界放出型電子銃から出たエネルギーの揃った電子を利用して、水素原子半径に等しい 0.05nm の分解能をもつ電子顕微鏡を開発することを目的とした。達成目標として設定した分解能は、先行して開発された FEI 社の装置をしのぐ世界最高の分解能であり、炭素、窒素、酸素などの軽元素の位置や挙動を調べることが可能になる。

② 期間中の研究成果

(i) 0.05nm 分解能物質解析電子顕微鏡 (R005) の開発

独自の球面収差補正技術である、異なる強さと形状をもつ非対称型の 12 極子収差補正装置を考案し、300kV 電子顕微鏡装置の開発を進めた。この開発の一環として、分解能とその場観察を両立できる、高性能ワイドギャップの対物レンズを開発した。さらに、開発した電子顕微鏡 (R005 顕微鏡) の分解能が、0.047nm (世界最高分解能) であることを実証した。また、収差を空間周波数 0.05nm 相当までゼロに補正できる、非対称型 12 極子球面収差補正技術 (日本電子 (株) 特許) の開発に成功し、レンズ収差補正の基盤技術を確立した。

(ii) 安定な冷陰極電界放射電子銃の開発

0.05nm 分解能で物質解析・分析を行うために不可欠な、安定で明るい新型冷陰極電界放射電子銃 (CFEG) を開発した。具体的には、電子銃近傍の局所真空度の改善方法を考案し、1 日のワーキングアワーに相当する 8 時間程度の間、安定に一定電流を供給できる CFEG を開発した。この開発は、市販 CFEG の性能の大幅向上につながった (日本電子 (株) 特許⁶)。

(iii) 自動収差補正装置と収差計測、自動補正システムの開発

従来の走査型透過電子顕微鏡 (STEM) 装置の球面収差補正は外国特許であったが、新たな補正原理に基づいた SRAM (Segmental-Ronchigram-Autocorrelation-Function Matrix) を開発し、収差自動補正システムを構築した (日本電子 (株) 特許)。

(iv) ナノスペースラボ技術の構築

その場観察 (ガス導入や、加熱、冷却に伴う試料の状態変化のリアルタイム観察) を行うため、高感度、高解像度、高 S/N 比動画カメラ、並びに動画解析システムを開発した。カメラの仕様は、電子増倍型 CCD (EM-CCD) と、明るい Tb 添加 YAG シンチレータ (厚さ 50 μm) を、大口径レンズ (レンズ径 100mm、開口数 0.5) で光学結合したカメラシステムであり、1000

⁶研究代表者である高柳の名前は入っていないが、研究終了報告書には、本研究の成果として主たる研究参加者の所属する日本電子 (株) の特許が掲載されている。

×1000 画素、30～60 フレーム/秒、14bit 階調である。

(v) 0.05nm 分解能の検証と 0.05nm 分解能による物質現象の観察

半導体結晶の STEM 観察を行い、分解能の検証を行った。半導体ドーパント、グラフェン膜構造、金触媒などで物質解析を実施し、単原子やリチウム含物質の観察を実施した。具体的には半導体結晶の STEM 観察を行い、まずは GaN 結晶を用いて 0.063nm の分解能を得た。次に、Ge 結晶の 0.047nm 離れた原子列の分離が観察できたことから、開発目標に掲げた 0.05nm 分解能の達成を確認した。また、0.05nm 分解能の性能を活かして、軽元素単原子の観察で、Si 基板中のヒ素ドーパントを個別検出、グラフェン膜の欠陥構造、金チタニア触媒界面の酸素原子欠損の検出に成功した。また、バナジウム酸リチウムでのリチウム原子カラムの観察に成功した。

③ 研究成果に関連した主な成果論文リスト 3 報以内（被引用数トップ 3 位）

[1] Sawada, H; Tanishiro, Y; Ohashi, N; Tomita, T; Hosokawa, F; Kaneyama, T; Kondo, Y; Takayanagi, K., “STEM imaging of 47-pm-separated atomic columns by a spherical aberration-corrected electron microscope with a 300-kV cold field emission gun”, JOURNAL OF ELECTRON MICROSCOPY, 58, 6, 357-361, 2009.

[2] Oshima, Y; Sawada, H; Hosokawa, F; Okunishi, E; Kaneyama, T; Kondo, Y; Niitaka, S; Takagi, H; Tanishiro, Y; Takayanagi, K., “Direct imaging of lithium atoms in LiV2O4 by spherical aberration-corrected electron microscopy”, JOURNAL OF ELECTRON MICROSCOPY, 59, 6, 457-461, 2010.

[3] Sawada, H; Sannomiya, T; Hosokawa, F; Nakamichi, T; Kaneyama, T; Tomita, T; Kondo, Y; Tanaka, T; Oshima, Y; Tanishiro, Y; Takayanagi, K., “Measurement method of aberration from Ronchigram by autocorrelation function”, ULTRAMICROSCOPY, 108, 11, 1467-1475, 2008.

(2) 研究領域終了後の継続と発展状況

高柳は、2007 年度～2011 年度の科研費基盤研究(S)「低加速ナノプローブで電子励起したナノ構造からの放射光角度分解分光観察」、並びに 2011 年度～2015 年度の CREST 研究領域「エネルギー高効率利用のための相界面科学」の研究課題「ナノとマクロの相界面と物質移動ナノサイクル」が採択され、電子顕微鏡による動的な計測を中心に研究活動を継続している。

① 科学技術の進歩への貢献

収差補正 TEM として、先行した FEI 社の性能を凌駕する独自の収差補正（球面収差補正）を実現することで、従来は極めて困難であった軽元素含有系の高分解能 TEM 観察が可能となった。これにより、リチウムイオン電池の構成部材などの TEM 観察が可能となった。

② 社会・経済への波及効果

本研究成果は、主たる研究参加者の所属企業である日本電子(株)により商品化された。2009 年には、収差補正付き 200kVSTEM として JEM-ARM200F(80pm)が製品化され、2014 年には加速電圧 300kV の JEM-

ARM300F(保証分解能 63pm)が製品化された(図 3-6 参照)。本研究を通じて、TEM を活用する広範な研究分野において、従来は観察不可能であったレベルの観察が可能となり、多くの新たな知見がもたらされた。

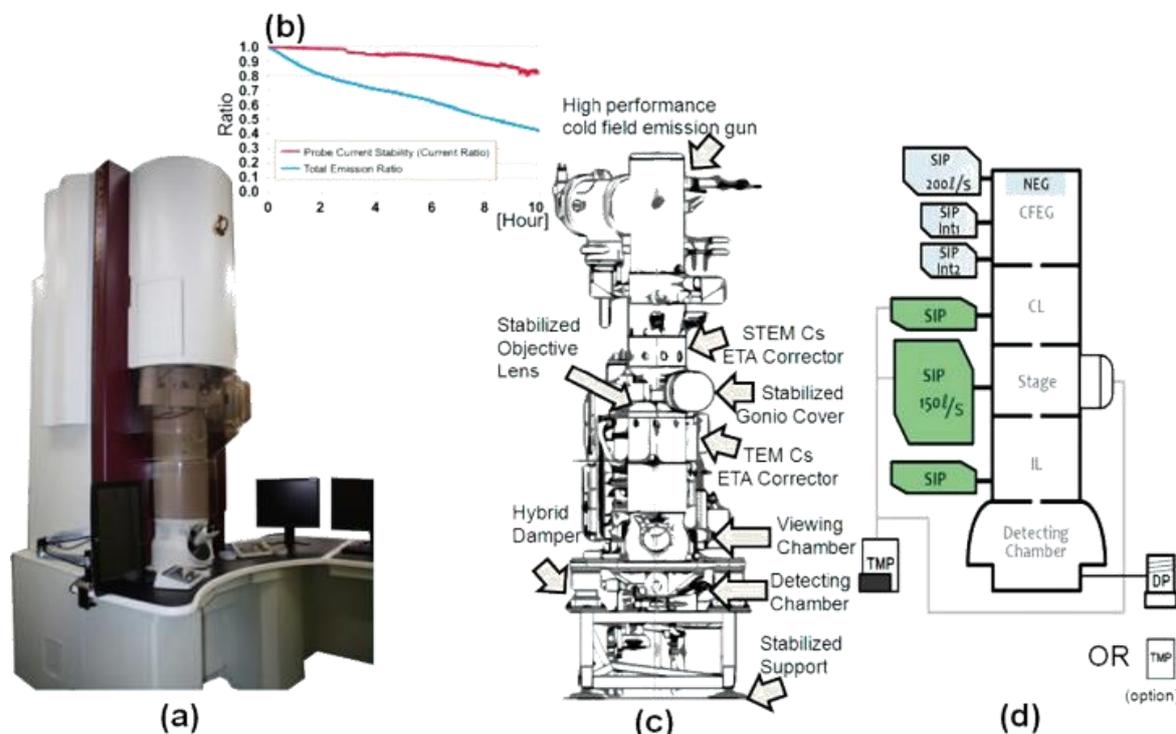


図 3-6 CREST 高柳プロジェクトの成果を活用して商品化された 300kV 収差補正 TEM⁷

③ 上記、継続と発展状況を示す研究成果に関連した主な成果論文リスト 4 報以内

[1] Lee, S; Oshima, Y; Sawada, H; Hosokawa, F; Okunishi, E; Kaneyama, T; Kondo, Y; Niitaka, S; Takagi, H; Tanishiro, Y; Takayanagi, K.,” Counting lithium ions in the diffusion channel of an LiV_2O_4 crystal”, JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, 109, 11, [113530], 2011.

[2] Takayanagi, K; Kim, S; Lee, S; Oshima, Y; Tanaka, T; Tanishiro, Y; Sawada, H; Hosokawa, F; Tomita, T; Kaneyama, T; Kondo, Y.,” Electron microscopy at a sub-50pm resolution”, JOURNAL OF ELECTRON MICROSCOPY, 60, s239-s244, 2011.

[3] Harumoto, T; Sannomiya, T; Matsukawa, Y; Muraishi, S; Shi, J; Nakamura, Y; Sawada, H; Tanaka, T; Tanishiro, Y; Takayanagi, K.,” Controlled polarity of sputter-deposited aluminum nitride on metals observed by aberration corrected scanning transmission electron microscopy”, JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, 113, 8, [84306], 2013.

[4] Lee, S; Oshima, Y; Hosono, E; Zhou, HS; Kim, K; Chang, HM; Kanno, R; Takayanagi, K.,” In Situ TEM Observation of Local Phase Transformation in a Rechargeable LiMn_2O_4 Nanowire Battery”, JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C, 117, 46, 24236-24241, 2013.

⁷ <http://www.jeol.co.jp/applications/detail/1056.html>

④ その他

本研究に関する収差補正関連特許は、主たる研究参加者の所属企業である日本電子(株)により出願され、登録されている。

3.1.6 高いコヒーレンスをもつ軟 X 線レーザを利用した新固体分光法の構築（並河 一道）

(1) 研究のねらいと研究期間中の達成状況

① 研究のねらい

極めて高い干渉性をもつプラズマ基盤の軟 X 線レーザを利用し、時間・空間相関法と非線形分光法による、新しい固体の分光法を構築することにより、リラクサなどの強誘電体や高温超伝導体などの、強相関係物質の分極緩和現象等、高速な現象解明に応用することを目的とした。

② 期間中の研究成果

(i) 時間相関測定法の考案

軟 X 線レーザを光源とし、散乱の時間相関をとることにより揺らぎを観測する手法（時間相関測定法）を提案し、強誘電体 BaTiO₃ に適用することで、相転移近傍のドメイン生成消滅に起因する分極揺らぎを検出することに成功した。また、相転移直上の常誘電相において、10ps 程度の時定数をもつ分極揺らぎがあることを明らかにした。さらに相転移温度より数度高い温度で揺らぎの時定数が最大の 100ps に達し、高温での振る舞いは、分極揺らぎの振幅の振る舞いとは明らかに異なることを示した。これにより、強誘電相転移のメカニズムを、ナノメートル領域での揺らぎという観点から解明する手がかりを得、手法の有効性を実験的に検証することができた。スペックルの時間相関測定では、当初計画のストリークカメラによる測定の外に、より簡便で感度がよく、2 次元波数依存性の測定も可能な、CCD による多重露光方式による測定も行った。

また、BaTiO₃ に続く 2 例目として、Pb、Mn、Nb の酸化物と Pb、Ti の酸化物の混晶であるリラクサ PMN-27%PT における、分極揺らぎの観測を行い、スペックル強度の時間相関において 10ps の時間領域で、温度に依存する緩和時間が見出された。また、この系の時定数は相転移温度にピークを持ち、BaTiO₃ とは明らかに異なることが明らかとなった。以上、2 種の強誘電性物質において、分極揺らぎの観測に成功した。

図 3-7 は、時間相関測定装置の原理を示したものである。X 線レーザより出射したパルス X 線を、マイケルソン型遅延光学系で 2 つのパルスに分割し、試料に入射する。この際のスペックルパターンの時間相関揺らぎを計測することで、試料の揺らぎに関する情報を得る原理である。

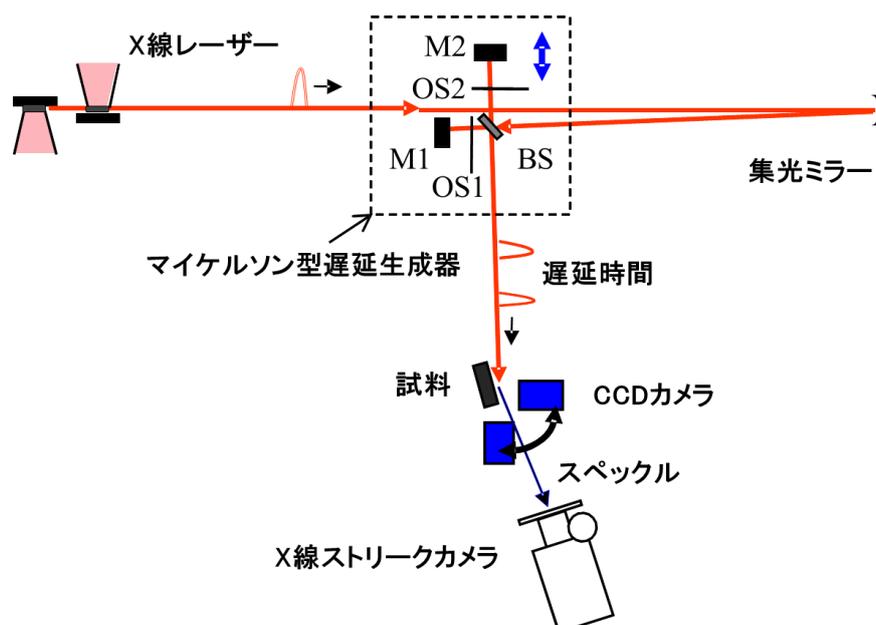


図 3-7 時間相関測定装置の原理⁸

(ii) 放射光利用による遅い揺らぎの検出法の開発

微小空間での揺らぎを観測するために、超高分解能 X 線顕微鏡を導入し、50nm の空間分解能を実現した。温度・位置制御、低周波振動の除去などが技術開発の中心課題であった。この装置を用いて、Pb、Zn、Nb の酸化物と Pb、Ti の酸化物の混晶であるリラクサ PZN-9%PT において、X 線回折散漫散乱強度の非常に遅い時間相関（ミリ秒から秒）を測定することに成功した。2次元相関スペクトルとその温度変化から、この系における 10nm~100nm の空間スケールでの揺らぎが 445K の相転移近傍で大きく変化することを示した。

③ 研究成果に関連した主な成果論文リスト 3 報以内（被引用数トップ 3 位）

[1] Namikawa, K; Kishimoto, M; Nasu, K; Matsushita, E; Tai, RZ; Sukegawa, K; Yamatani, H; Hasegawa, H; Nishikino, M; Tanaka, M; Nagashima, K., "Direct Observation of the Critical Relaxation of Polarization Clusters in BaTiO₃ Using a Pulsed X-Ray Laser Technique", PHYSICAL REVIEW LETTERS, 103, 19, [197401], 2009.

[2] Ji, K; Namikawa, K; Zheng, H; Nasu, K., "Quantum Monte Carlo study on speckle variation due to photorelaxation of ferroelectric clusters in paraelectric barium titanate", PHYSICAL REVIEW B, 79, 14, [144304], 2009.

[3] Guo, Z; Tai, RZ; Xu, HJ; Gao, C; Pan, GQ; Luo, HS; Namikawa, K., "X-ray probe of the polar nanoregions in the relaxor ferroelectric 0.72Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.28PbTiO₃", APPLIED PHYSICS LETTERS, 91, 8, [81904], 2007.

(2) 研究領域終了後の継続と発展状況

並河らは、本研究期間終了後も光子相関分光法に関する研究を継続しているが、1000 万円を超える

⁸ <http://www.jst.go.jp/pr/announce/20091102/index.html>

研究助成は得ていない。

① 科学技術の進歩への貢献

コヒーレンシーの高い軟 X 線レーザをマイケルソン型の遅延時間発生器に導入し、形成した 2 つの軟 X 線パルスを試料に照射し、スペックルパターンの時間相関から誘電体分極の極小の緩和時間を推定する、という新しいコンセプトの計測法が開発されたが、多くの研究者が積極的に活用するタイプの技術には至っていない。

② 社会・経済への波及効果

現時点では、具体的な材料設計につながるような段階には至っていないが、高速な揺らぎの検出法としての時間相関分光法は、誘電体による揺らぎの時間空間スケールの変化を計測できる可能性を秘めており、コンデンサや超伝導体の物性の詳細把握のためのツールとしての期待はある。

③ 上記、継続と発展状況を示す研究成果に関連した主な成果論文リスト 4 報以内

[1] Ohwada, K; Mizuki, J; Namikawa, K; Matsushita, M; Shimomura, S; Nakao, H; Hirota, K., “Contribution of intermediate submicrometer structures to physical properties near T_c in $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3-9\%PbTiO_3$ “, PHYSICAL REVIEW B, 83, 22, [224115], 2011.

[2] Zhang, MJ; Guo, Z; Tai, RZ; Luo, HS; Namikawa, K; Cao, JF., “Observation of dual relaxation dynamics of polarization clusters in barium titanate by photon correlation spectroscopy”, JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, 54, 4, [42401], 2015.

[3] Zhang, MJ; Guo, Z; Tai, RZ; Luo, HS; Namikawa, K; Cao, JF., “Observation of dual relaxation dynamics of polarization clusters in barium titanate by photon correlation spectroscopy, JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, 55, 1, [19203] 2016.

[4] Sakamoto, J; Ohwada, K; Ishino, M; Mizuki, J; Ando, M; Namikawa, K., “Design of a prototype split-and-delay unit for XFEL pulses, and their evaluation by synchrotron radiation X-rays”, J. Synchrotron Rad. 24, 95-102, 2017.

④ その他

並河らの提案による「スペックル強度相関法によるナノドメインダイナミクス測定装置」が、XFEL(SACLA)の利用装置提案課題の1つとして採択され、整備が進められている。

3.2 2005 年度採択研究課題

3.2.1 物質科学のための放射光核共鳴散乱法の研究（瀬戸 誠）

(1) 研究のねらいと研究期間中の達成状況

① 研究のねらい

Spring-8 等の大型放射光施設の整備により、高輝度 X 線の利用が可能になってきた。本研究では、優れた性質を有しながら十分に活用できなかった、原子核の共鳴励起過程と放射光とを最大限に活用した先進的分光法を開発し、これまで不可能であった、物質中における元素や、それぞれのサイトについての詳細な研究を、複合極限環境下、ナノ構造体、超微量物質において実現することを目標とした。

② 期間中の研究成果

(i) 高エネルギー核種における核共鳴散乱・吸収分光法の開発

RI 線源を必要としないエネルギー領域での放射光メスバウアー分光法を、世界で初めて実現した。この方法では、測定試料と同じメスバウアー核を含む基準試料を用い、基準試料（もしくは測定試料）を速度トランスデューサーにより振動させ、そのドップラー効果によるエネルギーシフトの関数として、基準試料からの散乱強度を観測することにより、吸収型のメスバウアースペクトルを測定する。図 3-8 は放射光メスバウアー分光法の原理を示したものである。

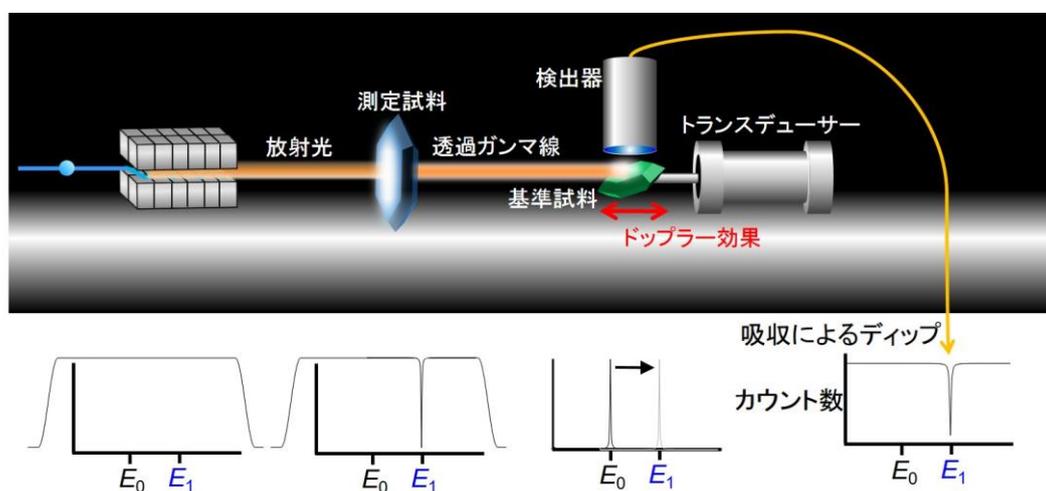


図 3-8 放射光メスバウアー分光法の原理⁹

(ii) neV 超高分解能 X 線分光法の開発

放射光の高輝度特性と、原子核準位の線幅（エネルギー分解能）が neV 程度であることを利用し、neV オーダーの極めて小さなエネルギー変化を測定する計測法を開発した。この分光

⁹ http://www.rrl.kyoto-u.ac.jp/NRP/research/nrs_process.htm

装置を用いることで、これまで困難であったオングストロームオーダーでのサイズを特定した準弾性散乱測定が可能となり、過冷却状態の液体におけるスローダイナミクス研究を実施した。

(iii) 放射光核共鳴散乱用光学系の開発

第1段目に使用されるモノクロメータを、ダイヤモンドから液体窒素冷却シリコンに変更することで、入射強度の増強、並びに強度分布の均一化を実現した。また、高いエネルギーの核共鳴励起核種の測定を実現するために、バックスキャタリングタイプ等の種々のモノクロメータシステムを開発・実用化した。

(iv) 先進的メスバウアー分光法の確立と材料科学への応用

$^{57}\text{FeBO}_3$ 単結晶核モノクロメータを用いることで、 ^{57}Fe メスバウアー分光に用いられる通常の ^{57}Co 線源に対して、10万倍の輝度を有するメスバウアーγ線を生成した。これを用いて、磁性薄膜表面・界面を原子層分解能で、磁気構造の解析が可能となる計測技術を開発した。開発した装置を使用して、高温腐食させた鉄試料の表面、並びにバルクの磁気構造の同定・分離・定量化を行った。

(v) 核共鳴散乱研究のための高速応答 X線検出器の開発

放射光核共鳴散乱法の研究を効率的かつ高精度で行うための、高速応答 X線検出器の開発を行った。具体的には、高速シンチレータとして、層状ペロブスカイト臭化鉛系結晶を用いた高エネルギー X線検出用の高速応答検出器を開発した。さらに、鉛を添加したプラスチック・シンチレータ検出器の開発も行い、これを用いた高エネルギー核種 ^{61}Ni (67.4keV) の核共鳴散乱測定により、従来用いられてきた 8 素子 APD 検出器に対して、4 素子のプラスチック・シンチレータ検出器で、6 倍以上の感度向上に成功した。

(vi) 複合極限環境下計測系の開発

高圧力 (20GPa)、低温度 1.5K、高磁場 80kOe の複合極限環境下での核共鳴散乱計測を実現した。この計測系を利用して、FeAs 系超伝導体の研究を実施した。特に FeAs 系超伝導体母物質 EuFe_2As_2 の 2.7GPa、3K の超伝導相において、超伝導状態を担っていると考えられる Fe 元素と、磁気モーメントをもつ Eu 元素に、核共鳴前方散乱に対する磁場依存性に大きな違いがあることを見出した。

(vii) ナノ構造体計測用共鳴散乱分光法の開発

ナノ構造体として原子層を積み重ねた積層膜を用い、3種類のアライメントでの測定が行えるようにした。これにより、 ^{57}Fe 単原子層膜を配した $^{56}\text{Fe}/^{57}\text{Fe}/\text{Cr}$ 膜のエネルギースペクトルの測定が、従来に比べて極めて短時間で可能となった。

③ 研究成果に関連した主な成果論文リスト 3 報以内 (被引用数トップ 3 位)

[1] Y. Kamihara, T. Nomura, M. Hirano, J. E. Kim, K. Kato, M. Takata, Y. Kobayashi, S.

Kitao, S. Higashitaniguchi, Y. Yoda, M. Seto, and H. Hosono, “Electronic and magnetic phase diagram of superconductors, $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ ”, NEW JOURNAL OF PHYSICS, 12, [33005], 2010.

[2] M. Seto, R. Masuda, S. Higashitaniguchi, S. Kitao, Y. Kobayashi, C. Inaba, T. Mitsui, and Y. Yoda, “Synchrotron-Radiation-Based Mössbauer Spectroscopy”, PHYSICAL REVIEW LETTERS, 102, 21, [217602], 2009.

[3] T. Mitsui, N. Hirao, Y. Ohishi, R. Masuda, Y. Nakamura, H. Enoki, K. Sakaki, and M. Seto, “Development of an energy-domain ^{57}Fe Mössbauer spectrometer using synchrotron radiation and its application to ultrahigh-pressure studies with a diamond anvil cell”, JOURNAL OF SYNCHROTRON RADIATION, 16, 723-729, 2009.

(2) 研究領域終了後の継続と発展状況

瀬戸らは、本研究領域終了後も研究を継続し、2012年度～2016年度の科研費基盤研究(S)「同位体特定による局所状態解明のための先進的メスバウアー分光法開発」が採択され、放射光吸収メスバウアー分光法、斜入射メスバウアー分光法、メスバウアーイメージング分光法等の先進的なメスバウアー分光法の開発研究を進めている。

① 科学技術の進歩への貢献

本研究では、メスバウアー分光法の測定手法の開発に加え、放射光核共鳴散乱法に適した検出器の開発、ビームラインの整備、極端条件が重なる場合での測定系の構築、ナノ構造体に対する測定手法の確立などに包括的に取り組み、放射光核共鳴散乱法が物質・生命科学研究に有効な手法として活用できることを示した。

② 社会・経済への波及効果

放射光を用いた核共鳴散乱分光法により、電子状態、化学状態およびダイナミクスを局所的に調べることが可能となる。この技術は、磁石材料などの機能性材料の研究に加え、生体酵素系などの生命科学研究にも有用なツールとして期待される。

③ 上記、継続と発展状況を示す研究成果に関連した主な成果論文リスト4報以内

[1] R. Masuda, Y. Kobayashi, S. Kitao, M. Kurokuzu, M. Saito, Y. Yoda, T. Mitsui, F. Iga, and M. Seto, “Synchrotron radiation-based Mössbauer spectra of ^{174}Yb measured with internal conversion electrons”, APPLIED PHYSICS LETTERS, 104, 8, [82411], 2014.

[2] S. D. Wong, M. Srnec, M. L. Matthews, L. V. Liu, Y. Kwak, K. Park, C. B. Bell III, E. E. Alp, J. Zhao, Y. Yoda, S. Kitao, M. Seto, C. Krebs, J. M. Bollinger, and E. I. Solomon, “Elucidation of the $\text{Fe(IV)}=\text{O}$ Intermediate in the Catalytic Cycle of the Halogenase SyrB2”, NATURE, 499, 7458, 320-, 2013.

[3] M. Saito, S. Kitao, Y. Kobayashi, M. Kurokuzu, Y. Yoda, and M. Seto, “Slow Processes in Supercooled o-Terphenyl: Relaxation and Decoupling”, PHYSICAL REVIEW LETTERS, 109, 11, [115705], 2012.

[4] R. Masuda, Y. Kobayashi, S. Kitao, M. Kurokuzu, M. Saito, Y. Yoda, T. Mitsui, K. Hosoi, H. Kobayashi, H. Kitagawa, and M. Seto, “ ^{61}Ni synchrotron radiation-based Mössbauer spectroscopy of nickel-based nanoparticles with hexagonal structure”, SCIENTIFIC REPORTS, 6, [20861], 2016.

④ その他

瀬戸らによる成果は、「分子の動きをナノ秒で捉える(放射光による γ 線活用)」、2012年1月20日、日経産業新聞、「過冷却液体中の固体的振る舞い」2012年10月5日、科学新聞、等で報道された。

3.2.2 バルク敏感スピン分解超高分解能光電子分光装置の開発（高橋 隆）

(1) 研究のねらいと研究期間中の達成状況

① 研究のねらい

光電子分光法は、外部光電効果を利用して物質の電子状態を直接測定できる実験手段であるが、ヘリウム放電管を用いるため、表面感受性や電子スピン測定の問題をもっている。本研究では、光電子の脱出深度が 50 Å と、ヘリウム放電管の 5 倍の深さをもつキセノンプラズマ放電管を新たに開発するとともに、計測系を改善し、物質固有のバルク電子状態を高分解能で、スピンまで分解して測定する技術を確立することを目的とした。

② 期間中の研究成果

(i) 「バルク敏感スピン分解超高分解能光電子分光装置」の開発

要素技術として、

- 1) バルク敏感測定を可能とする高輝度キセノンプラズマ放電管
- 2) 超高分解能測定のための電子エネルギー分析器
- 3) スピン分解測定を行うモット検出器
- 4) 極低温マニピュレータと試料準備・作製槽
- 5) パルスレーザ堆積薄膜作製装置

を開発した。高輝度キセノンプラズマ放電管は、超高分解能測定に十分耐えうる 1,000 時間以上の安定発光、従来型放電管に比べて 100 倍の高強度、スピン非分解時で $900 \mu\text{eV}$ という超高エネルギー分解能を達成した。また、新型電子エネルギー分析器を開発し、後段に電子偏向器を通してモット検出器を配置した、スピン分解測定システムを開発した。電子偏向器においては、数値シミュレーションや電子エネルギー分析器との幾何学的配置の調整などにより、100%のトランスミッタンスを達成した。モット検出器においては、ターゲット改良、ノイズ対策、漏洩磁場評価などを行い、電子散乱効率 $I/I_0=4.6 \times 10^{-2}$ を達成した。さらに電子分析器、電子偏向器、モット検出器、キセノン放電管、試料マニピュレータを含むシステム全体でマッチング調整を行い、スピン分解光電子分光装置として世界最高のエネルギー分解能 8meV を達成した。図 3-9 に、バルク敏感スピン分解超高分解能光電子分光装置 1 号機の外観図を示す。

(ii) 装置のスピン分解測定性能の評価

標準試料である Sb(111) と Au(111) のスピン分解光電子分光を行い、表面ラシュバ効果によりスピン分裂したバンドを、これまでにない精度で観測することに成功した。また、スピン分解測定用パルスレーザ堆積薄膜作製装置の製作と調整を行って、全システムに接続し、銅酸化物やマンガン酸化物の単結晶薄膜を育成して、その高分解能光電子分光測定を行った。

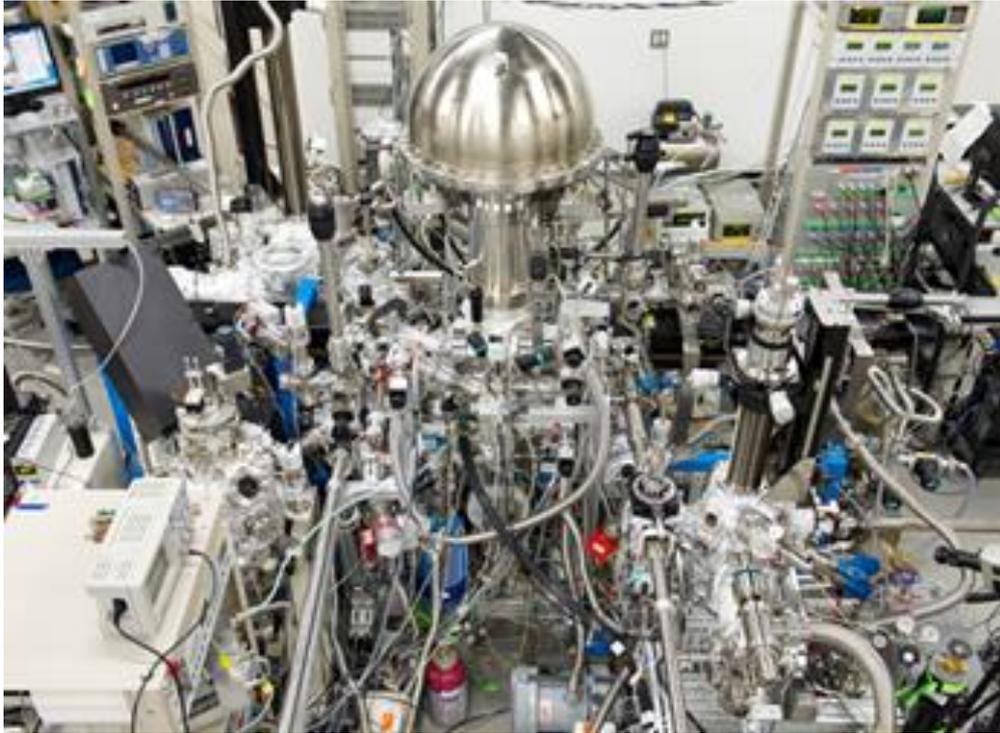


図 3-9 バルク敏感スピン分解超高分解能光電子分光装置1号機¹⁰

(iii) 応用計測

開発した装置を用いて、鉄系超伝導体や、グラファイト層間化合物などを中心とした新規超伝導体、グラフェン、表面ラッシュバ系、トポロジカル絶縁体などの新機能性物質や、スピントロニクス関連物質の高分解能角度分解光電子分光実験を行い、フェルミ準位近傍における微細電子構造を決定し、物性発現機構との関連を明らかにした。例えば、鉄系超伝導体においては、世界に先駆けて超伝導ギャップの波数依存性の直接観測に成功し、超伝導電子対の対称性が s 波であることを実証して、超伝導機構と反強磁性相互作用の密接な関連を明らかにした。また、トポロジカル絶縁体においては、世界に先駆けてタリウム系 3 元カルコゲナイド TlBiSe_2 が、これまで発見された物質中で最もバンドギャップの大きいトポロジカル絶縁体であることを明らかにした。

③ 研究成果に関連した主な成果論文リスト 3 報以内（被引用数トップ 3 位）

[1] Ding, H; Richard, P; Nakayama, K; Sugawara, K; Arakane, T; Sekiba, Y; Takayama, A; Souma, S; Sato, T; Takahashi, T; Wang, Z; Dai, X; Fang, Z; Chen, GF; Luo, JL; Wang, NL., “Observation of Fermi-surface-dependent nodeless superconducting gaps in $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ ”, EPL, 83, 4, [47001], 2008.

[2] Terashima, K; Sekiba, Y; Bowen, JH; Nakayama, K; Kawahara, T; Sato, T; Richard, P; Xu, YM; Li, LJ; Cao, GH; Xu, ZA; Ding, H; Takahashi, T., “Fermi surface nesting induced strong pairing in iron-based superconductors”, PROCEEDINGS OF THE NATIONAL ACADEMY OF

¹⁰ <http://arpes.phys.tohoku.ac.jp/contents/study/A1.html>

SCIENCES OF THE UNITED STATES OF AMERICA, 106, 18, 7330-7333, 2009.

[3] Nakayama, K; Sato, T; Richard, P; Xu, YM; Sekiba, Y; Souma, S; Chen, GF; Luo, JL; Wang, NL; Ding, H; Takahashi, T., “Superconducting gap symmetry of $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ studied by angle-resolved photoemission spectroscopy”, EPL, 85, 6, [67002], 2009.

(2) 研究領域終了後の継続と発展状況

高橋らは、2011年度～2014年度の科研費基盤研究(S)「超高分解能3次元スピン分解光電子分光による新機能物質の基盤電子状態解析」、2015年度～2017年度の科研費基盤研究(A)「スピン分解ARPESによる機能性薄膜ハイブリッドの創出」と、継続して研究助成金を獲得しており、角度分解光電子分光(ARPES)関連で、活発な研究を進めている。

① 科学技術の進歩への貢献

高橋らが開発したARPESは世界的に広く認知され、トポロジカル絶縁体や鉄系超伝導体、2層グラフェン層間化合物の合成と計測など、多くの成果を創出している。高橋らの論文の被引用数は、最多が680件超、2位は240件超と、注目度が極めて高いことがわかる。なお、スピンARPESでは、光電子のエネルギーと運動量、スピンをその場で計測できることから、観察しながら合成するという、ハイスループットの成果創出が可能である。この研究手法により、最近ではグラフェンの超伝導化等のメカニズムを明らかにしている。

② 社会・経済への波及効果

高橋らがスピンARPESで出した成果は、トポロジカル絶縁体や鉄系超伝導体、2層グラフェン層間化合物といった最先端の材料の機能発現メカニズムの理解に通じるもので、将来の先端材料・デバイスの開発の基盤となることが期待される。そのため、科学新聞、日経産業新聞、日刊工業新聞等で、多数報道されている。

③ 上記、継続と発展状況を示す研究成果に関連した主な成果論文リスト4報以内

[1] Tanaka, Y; Ren, Z; Sato, T; Nakayama, K; Souma, S; Takahashi, T; Segawa, K; Ando, Y., “Experimental realization of a topological crystalline insulator in SnTe ”, NATURE PHYSICS, 8, 11, 800-803, 2012.

[2] Umezawa, K; Li, Y; Miao, H; Nakayama, K; Liu, ZH; Richard, P; Sato, T; He, JB; Wang, DM; Chen, GF; Ding, H; Takahashi, T; Wang, SC., “Unconventional Anisotropic s-Wave Superconducting Gaps of the LiFeAs Iron-Pnictide Superconductor”, PHYSICAL REVIEW LETTERS, 108, 3, [37002], 2012.

[3] Arakane, T; Sato, T; Souma, S; Kosaka, K; Nakayama, K; Komatsu, M; Takahashi, T; Ren, Z; Segawa, K; Ando, Y., “Tunable Dirac cone in the topological insulator $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ ”, NATURE COMMUNICATIONS, 3, [636], 2012.

[4] Ichinokura, S; Sugawara, K; Takayama, A; Takahashi, T; Hasegawa, S., “Superconducting Calcium-Intercalated Bilayer Graphene”, ACS NANO, 10, 2, 2761-2765, 2016.

④ その他

高橋は、2014 年度に第 11 回本多フロンティア賞(公益財団法人本多記念会)を受賞している(光電子分光法による量子物質の電子構造と物性発現機構の解明)。

3.2.3 材料開発に資する高感度多核固体 NMR 法の開発（竹腰 清乃理）

(1) 研究のねらいと研究期間中の達成状況

① 研究のねらい

固体核磁気共鳴法(固体 NMR 法)は、原子レベルの局所構造と、そのダイナミクスに関する情報が得られ、材料の構造解析に有用な手段であるが、検出感度が低いことや、測定対象の核種が水素(¹H)や炭素の同位体(¹³C)など、双極子核にほぼ限定されているという問題があった。本研究では、検出系の冷却や、コイルの微小化によって高感度化を図るとともに、4 極子核に対する全く新しい発想に基づく高分解能測定法を開発することを目的とした。

② 期間中の研究成果

(i) 固体高分解能 NMR の感度向上のための検出系冷却法の開発

本研究では、検出コイルのみを冷却し、試料は室温領域に置くという、実用材料の計測に適した方法を採用し、検出コイル温度を 15K に保ち、室温の試料を高速マジック角試料回転(MAS 回転：試料回転速度約 8kHz)させながら固体高分解能 NMR 計測を行うことに、世界で初めて成功した。この方法により、市販のプロープに比べ 4 倍の S/N 比向上を達成した。

(ii) 4 極子核の固体高分解能 NMR を実現する手法の開発

²³Na や ²⁷Al に代表されるスピン量子数が半整数の核について、多重パルスを用いた新しい 4 極子相互作用の影響の除去法(ORIMAS 法)を考案した。また、この方法の実現には精度の高い多重 RF パルス照射が必要であるため、RF パルスの不完全性を考慮した数値シミュレーション(RF パルスの過渡現象を考慮した数値シミュレーション)を行い、その影響を評価した。また、RF パルスの不完全性を補償するための能動制御手法を開発した。

(iii) 微量試料の固体高分解能 NMR のためのマイクロコイル MAS プロープの開発

微量な試料に最適な極小のコイル(マイクロコイル)を用い、0.1mg の粉末アラニン試料での観測を可能にした(一般の固体 NMR の 1/100 レベル)。具体的には、試料管とマイクロコイルの両方を同時に回転し、信号検出は外部コイルとの電磁氣的(ワイヤレス)結合で行う MACS 法(Magic Angle Coil Spinning 法)を採用し、さらにマイクロコイルの同調回路を、2 重同調回路(商用の CPMAS プロープと MACS の 2 重共鳴プロープを同時に用いる)とすることにより、商用の CPMAS プロープのみを用いた場合の 7 倍の S/N 比を達成することに成功した。マイクロコイルとしては、世界初の 2 重共鳴を行うことに成功した。

③ 研究成果に関連した主な成果論文リスト 3 報以内(被引用数トップ 3 位)

[1] Fukuchi, M; Ramamoorthy, A; Takegoshi, K., “Efficient cross-polarization using a composite 0 degree pulse for NMR studies on static solids”, JOURNAL OF MAGNETIC RESONANCE, 196, 2, 105-109, 2009.

[2] Murakami, M; Shimizu, T; Tansho, M; Vinu, A; Ariga, K; Mori, T; Takegoshi, K.,

“Two-dimensional ^{11}B - ^{11}B exchange NMR study in mesoporous boron carbon nitride at 21.8T” ,
SOLID STATE NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE, 31, 4, 193-196, 2007.

[3] Mizuno, T; Hioka, K; Fujioka, K; Takegoshi, K., “Development of a magic-angle spinning nuclear magnetic resonance probe with a cryogenic detection system for sensitivity enhancement” , REVIEW OF SCIENTIFIC INSTRUMENTS, 79, 4, [44706], 2008.

(2) 研究領域終了後の継続と発展状況

竹腰は、2014年度～2016年度の科研費基盤研究(B)「環境制御型固体高分解能 NMR 法」が採択されている。

① 科学技術の進歩への貢献

LiCoO_2 の ^6Li の 2次元距離相関 NMR 測定での、充放電特性に重要な欠陥部位のリチウムサイトの局所構造解析の高速・高精度計測の成功、膜厚 200nm の LiCoO_2 の ^7Li 測定の成功等、固体 NMR の局所構造計測技術の高度化に貢献した。

② 社会・経済への波及効果

固体 NMR は、特に非晶質固体の局所構造の分析に有効であるが、本研究で開発された検出系冷却法(試料は冷却しない)は、その後、JST 先端計測分析技術・機器開発プログラムでの開発を通じて、2015年に日本電子(株)から発売された。図 3-10 は、発売中の固体 NMR 用クライオコイル MAS プローブの外観図である。このプローブにより、従来の 4.5 倍の感度向上が達成できる。



図 3-10 固体 NMR 用クライオコイル MAS プローブ¹¹

¹¹ <http://www.j-resonance.com/corporate/images/application/nmr/nm140018.pdf>

③ 上記、継続と発展状況を示す研究成果に関連した主な成果論文リスト4報以内

[1] Kamihara, T; Murakami, M; Noda, Y; Takeda, K; Takegoshi, K., “COMPOZER-based longitudinal cross-polarization via dipolar coupling under MAS”, JOURNAL OF MAGNETIC RESONANCE, 245, 94-97, 2014.

[2] Matsunaga, T; Mizuno, T; Takegoshi, K., “An X₀ shim coil for precise magic-angle adjustment”, JOURNAL OF MAGNETIC RESONANCE, 256, 1-8, 2015.

④ その他

竹腰は、JST 先端計測分析技術・機器開発プログラム(2010 年度～2012 年度:代表者 水野敬(日本電子(株))「検出系冷却型-固体高分解能 NMR プローブの実用化開発」の主たる共同研究者である。

3.2.4 超高分解能高速イメージング質量分析技術（質量顕微鏡）の構築（内藤 康秀）

(1) 研究のねらいと研究期間中の達成状況

① 研究のねらい

イメージング質量分析は、質量分析と空間分布の測定を組み合わせた技術である。一般的なイメージング質量分析は、マトリックス支援レーザー脱離イオン化(MALDI)と、飛行時間型質量分析法を用いる、走査型イメージング質量分析法が採用されている。この方法は、レーザービームの集光の関係上、空間分解能が $10\mu\text{m}$ を超えてしまう。また、走査型であるため、計測時間が長時間(～数 10 時間)になる。本研究では、試料全面へレーザーを照射してイオン化し、試料表面のイオンの空間分布を静電イオンレンズにより検出器に結像させる、という投影型イメージング質量分析法の実現を図った。この方法の実現により、空間分解能と計測時間が大幅に向上すると期待される。

② 期間中の研究成果

(i) 均質照射レーザー光学系の開発

試料全面に均質なレーザービームを照射し、ソフトなイオン化を行うための中赤外波長可変レーザー (Difference Frequency Generation laser: DFG laser) 光学系を開発し、可変形ミラーにより、約 $100\mu\text{m}$ 径の範囲で、均一な強度分布のレーザー照射を実現した。また、この DFG レーザーで使用する波長の一部を分岐し、その第 3 高調波 (355nm) の紫外レーザー光を発振させることで、中赤外+紫外の両領域での生体高分子イオン化源を実装した。下図に実験系の外観を示す。

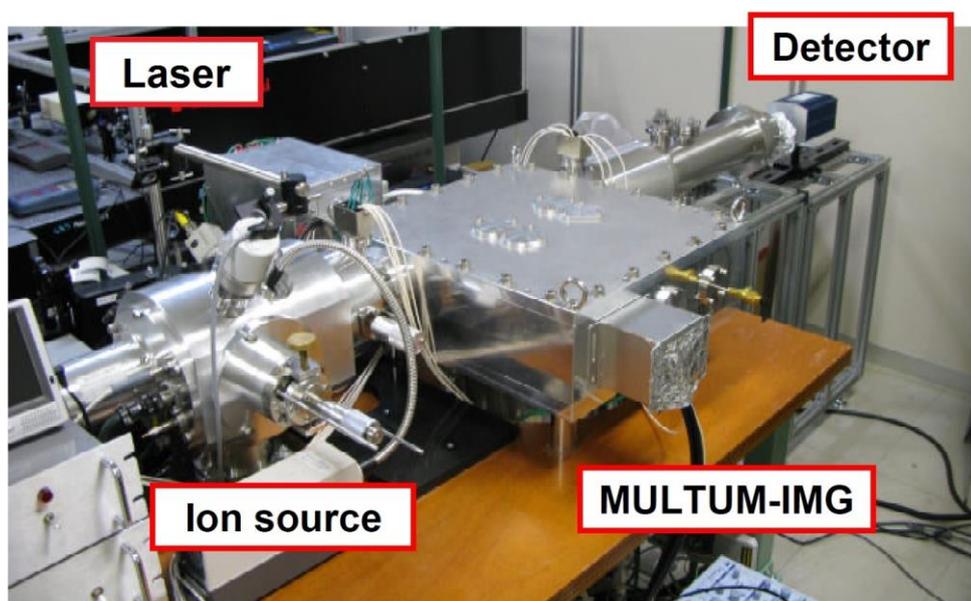


図 3-11 イメージング質量顕微鏡¹²

(ii) マルチターン飛行時間型質量分析計の開発

¹² 内藤康秀准教授提供。

マルチターン飛行時間型質量分析計 (MULTUM) について、直線部に像保持用の 4 重極トリプレットを組み込む等の改修を行った。また、イメージング質量分析に適したイオン引きだし法を考案し、実装した(引きだし後差動加速法、Post Extraction Differential Acceleration: PEDA)。これらの手法により、イメージング質量分析に耐えうるレベルまでイオン像の歪みを抑えることに成功した。

(iii) 試験計測の実施

標準試料を作成し、開発した装置の性能を確認した結果、面分解能は $1\mu\text{m}$ 、測定時間は数 10 分と、いずれも世界トップレベルの値であったが、測定イオン領域は、特定の色素を除き質量電荷比 $m/z=100$ 以下であった。生体中物質分布として有用な情報を得るために必要な m/z は 300 以上であることから、検出性能は十分なレベルには至らなかった。

(iv) マトリックスを使用しない生体高分子イオン化法の開発

表面に微細加工を施した半導体を試料プレートとして用いるレーザ脱離イオン化法を開発した。微細加工シリコンチップ上に、インスリンとチトクローム C の混合溶液を滴下し、紫外レーザパルスでイオン化し、質量分析できることを確認した (イメージングには至っていない)。

③ 研究成果に関連した主な成果論文リスト 3 報以内 (被引用数トップ 3 位)

[1] Hazama, H; Aoki, J; Nagao, H; Suzuki, R; Tashima, T; Fujii, K; Masuda, K; Awazu, K; Toyoda, M; Naito, Y., “Construction of a novel stigmatic MALDI imaging mass spectrometer”, APPLIED SURFACE SCIENCE, 255, 4, 1257-1263, 2008.

[2] Yoshimura, H; Hazama, H; Aoki, J; Toyoda, M; Naito, Y; Awazu, K., “Evaluation of a Delay-Line Detector Combined with Analog-to-Digital Converters as the Ion Detection System for Stigmatic Imaging Mass Spectrometry”, JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, 50, 5, [56701], 2011.

[3] Hazama, H; Yoshimura, H; Aoki, J; Nagao, H; Toyoda, M; Masuda, K; Fujii, K; Tashima, T; Naito, Y; Awazu, K., “Development of a stigmatic mass microscope using laser desorption/ionization and a multi-turn time-of-flight mass spectrometer”, JOURNAL OF BIOMEDICAL OPTICS, 16, 4, [46007], 2011.

(2) 研究領域終了後の継続と発展状況

内藤らは、現在も光技術と質量分析の融合による新産業創出を目指して、質量顕微鏡の開発等を推進しているが、本研究領域終了後、当該分野で論文を発表していない。また、1000 万円を超える研究助成も得ていない。

① 科学技術の進歩への貢献

本研究では面分解能は世界トップレベルの $1\mu\text{m}$ が達成され、独自のイオン光学系の優れた結像性能が実証されたが、生体中で有用な情報を得るための物質、例えば脂質や投与薬物の分布を見るには性

能が不足しており、実用には至っていない。

② 社会・経済への波及効果

未だ実用レベルに至っていないが、質量顕微鏡は、原子・分子の、物質中での存在位置や分布状態を観察できると期待される技術である。質量分析装置の顕微鏡版とも言える技術で、実現できれば製薬やライフサイエンス分野での貢献が期待される。

③ 上記、継続と発展状況を示す研究成果に関連した主な成果論文リスト 4 報以内

内藤らによる、本分野に関連した論文は、本研究領域終了後は発表されていない。

3.2.5 水素のナノスケール顕微鏡（福谷 克之）

(1) 研究のねらいと研究期間中の達成状況

① 研究のねらい

本研究では、固体中の水素の挙動を明らかにするために、新たにマイクロビーム共鳴核反応計測技術を開発し、実環境下において、ナノスケールで固体中水素の 3 次元分布測定を実現することを目標とした。また、核反応のドップラー効果を利用して、表面吸着水素の波動関数観察を実現することも試みた。

② 期間中の研究成果

(i) ビームラインと計測系の開発

水素の核反応計測のために、東京大学タンデム加速器施設に新たにマイクロビーム用ビームラインを建設し、排気系およびビーム光学系の開発を行った。さらに核反応計測のための真空槽、検出器の開発、信号処理系の構築、ソフトウェアの開発を行った。核反応の共鳴を利用し、入射 ^{15}N ビームのエネルギーを掃引することで、水素の深さ位置を 10nm 以下の分解能で測定可能にした。重水素については、新たに加速電圧 500kV のイオン源を導入し、反応に伴って放出される陽子のエネルギー分析をすることで、深さ方向の検出を実現した。図 3-12 は、核反応計測のために東京大学に設置されているタンデム加速器（Micro Analysis Laboratory, Tandem accelerator : MALT）の構成図である。

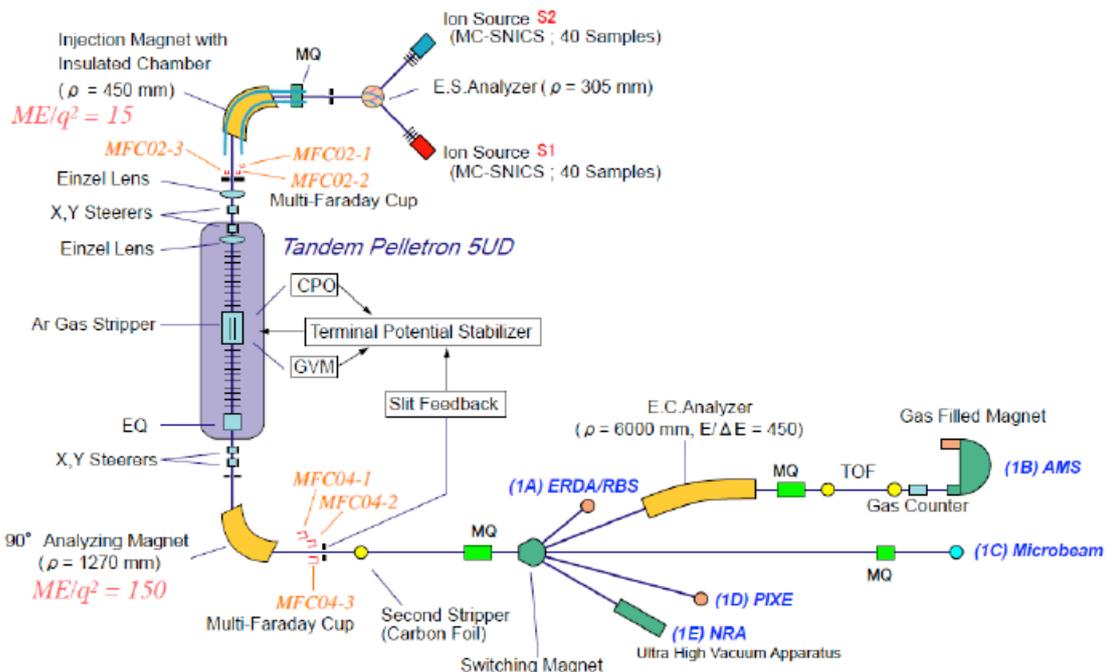


図 3-12 MALT タンデム加速器の概要¹³

(ii) ビーム収束とガス雰囲気下計測

¹³ http://malt.n.t.u-tokyo.ac.jp/MALTstatus/MALT_summary_2015a.pdf

荷電粒子の収束方法として、キャピラリーを利用する方法と、4重極レンズ系とSiN 隔膜を組み合わせて用いる方法の、2つの方法を試みた。キャピラリーを利用する方法では、6.4MeVの¹⁵Nイオンに対しビームの収束を行ったところ、ビームの収束因子が5.7となった。このビームを用いて、固体中に埋め込まれた金属細線中に吸収された水素の核反応計測を行い、試料中水素の3次元空間分布が観測できることを実証した。このときの面内分解能は25μmであった。4重極レンズとSiN 隔膜を組み合わせる方法では、角度制限瞳と像倍率1/11のトリプレット4重極レンズを導入することでビーム収束を行い、30μm以下のビームが得られることを確認した。このレンズの下流にAuコートSiN 隔膜(厚さ50nm~100nm)を設置し、ビームラインと試料環境を真真空的に分離することで、1000hPaのガス雰囲気下に置かれた試料について、核反応による水素の深さ分布計測に成功した。

(iii) 応用計測

開発した水素顕微法を用い、材料への水素吸収過程や、水素吸収が及ぼす物性変化との関係を探った。Pd膜試料では、水素量の少ないα相から水素化物β相へ相転移する様子の、その場観測に成功した。Pdナノクラスターについては、クラスター表面とクラスター内部の水素を分離して、それぞれの熱的安定性を調べることに成功し、ナノクラスター内部が、3次元バルクに比べて安定になっていることを見出した。MgNi合金については、水素吸放出に伴う劣化が問題となっていることから、MgNi薄膜の劣化前後の膜構造と水素吸蔵深さ分布を調べ、劣化がMg析出に伴うMgH₂層とMgO層形成に起因することを明らかにした。また、疲労破壊断面の水素3次元分布を測定し、破壊開始箇所極浅表面に水素が蓄積していることを明らかにした。また、Si半導体デバイスについては、Si₃N₄(8nm)/SiO₂(4nm)試料、および積層構造からなるダイオード検出器について、水素の空間分布とデバイス電気特性との関係を明らかにした。

③ 研究成果に関連した主な成果論文リスト3報以内(被引用数トップ3位)

- [1] Wilde, M; Fukutani, K; Naschitzki, M; Freund, HJ., "Hydrogen absorption in oxide-supported palladium nanocrystals", PHYSICAL REVIEW B, 77, 11, [113412], 2008.
- [2] Wilde, M; Fukutani, K., "Penetration mechanisms of surface-adsorbed hydrogen atoms into bulk metals: Experiment and model", PHYSICAL REVIEW B, 78, 11, [115411], 2008.
- [3] Sekiba, D; Yonemura, H; Nebiki, T; Wilde, M; Ogura, S; Yamashita, H; Matsumoto, M; Kasagi, J; Iwamura, Y; Itoh, T; Matsuzaki, H; Narusawa, T; Fukutani, K., "Development of micro-beam NRA for 3D-mapping of hydrogen distribution in solids: Application of tapered glass capillary to 6 MeV ¹⁵N ion", NUCLEAR INSTRUMENTS & METHODS IN PHYSICS RESEARCH SECTION B-BEAM INTERACTIONS WITH MATERIALS AND ATOMS, 266, 18, 4027-4036, 2008.

(2) 研究領域終了後の継続と発展状況

福谷らは2008年度~2011年度科研費基盤研究(A)「ナノ空間における水素のオルト-パラ転換と分子形成」、2012年度~2013年度科研費新学術領域研究(研究領域提案型)「表面水素の分極・荷電状態」、2012~2015年度科研費基盤研究(A)「水素分子形成におけるスピン機構の解明」が連続して採択

されている。

① 科学技術の進歩への貢献

本研究を通じ、Si 隔膜を用いた大気圧での動作、20 μ m の水平方向空間分解能、さらにビームエネルギーの選択による 10nm オーダーの深さ分解能を有する水素顕微鏡が、世界で初めて開発された。福谷らは、この技術を活用した研究を進めており、論文発表も継続して行っている。被引用数は最多の論文で 85 件と、一定の注目を集めていると考えられる。

② 社会・経済への波及効果

固体材料中の水素の定量計測は今後ますます重要となり、水素吸蔵合金などのエネルギー分野への貢献が期待される。

③ 上記、継続と発展状況を示す研究成果に関連した主な成果論文リスト 4 報以内

[1] Wilde, M; Fukutani, K., “Hydrogen detection near surfaces and shallow interfaces with resonant nuclear reaction analysis”, SURFACE SCIENCE REPORTS, 69, 4, 196-295, 2014.

[2] Ohno, S; Wilde, M; Fukutani, K., “Desorption Temperature Control of Palladium-Dissolved Hydrogen through Surface Structural Manipulation”, JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C, 119, 21, 11732-11738, 2015.

[3] Ohno, S; Wilde, M; Mukai, K; Yoshinobu, J; Fukutani, K., “Mechanism of Olefin Hydrogenation Catalysis Driven by Palladium-Dissolved Hydrogen”, JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C, 120, 21, 11481-11489, 2016.

[4] Takeyasu, K; Matsumoto, M; Fukutani, K., “Temperature dependence of hydrogen depth distribution in the near-surface region of stainless steel”, VACUUM, 109, 230-233, 2014.

3.3 2006 年度採択研究課題

3.3.1 プラズモニック走査分析顕微鏡（河田 聡）

(1) 研究のねらいと研究期間中の達成状況

① 研究のねらい

金属ナノ構造内で励起した電子の、量子的な集団振動「表面プラズモンポラリトン (SPP)」をプローブとして用いる、新しいナノスケール顕微鏡分析技術を創出する。具体的には、SPP が誘起するナノスケールの増強電場を試料に作用させ、さらにプローブから nN オーダーの力を加えることによって、試料分子に局所的に歪みを与え、それを光学応答の摂動として計測する、新規なナノ分析・イメージング法を開発することを目的とした。

② 期間中の研究成果

(i) 高い増強効果を与える SPP 探針の設計と作製

プラズモニック顕微鏡の高性能化、実用化を図るには、探針直下で SPP による近接場強度が大きく増強される探針を、再現性よく作ることが不可欠である。本研究では、探針構造と増強効果の関係を、有限差分時間領域法により解析し、探針先端の金属構造が 100nm 程度の有限長を有するときに、可視光領域で大きな増強効果が得られることを突きとめた。さらに、最適な構造を再現性よく作製するための加工法の確立に向けた研究を進め、真空蒸着法の条件を最適化することで、増強度が 10^6 の探針を、再現性よく作ることに成功した。

(ii) 2次元ナノスケール・カラー・イメージングの実現

本研究では、最適設計した探針と AFM マニピュレーションにより、意図的に変形させて局所的に歪を入れた単層カーボンナノチューブを用い、20nm の空間分解能で、歪を含んだ単層カーボンナノチューブの 2次元カラー・イメージングに成功した。この成果は、プラズモニック顕微鏡では、ナノスケールで光のもつ特徴であるカラー特性が利用できることを示したものである。

(iii) 摂動効果を利用した新しいナノスケール・イメージング法の開発

プラズモニック顕微鏡の空間分解能をさらに向上させることを目標に、探針による摂動効果に伴うラマンスペクトルの変化を利用して、振動数変化からイメージングを行う新しい手法を考案した。実証例では、探針から試料に局所的に圧力を加えることで構造を歪ませ、それによるスペクトル変化を、選択的に抽出してプロットすることで、空間分解能を向上させた。具体的には、単層カーボンナノチューブを横断するように探針を走査し、探針からの圧力印加による分子振動数の変化をプロットすることで、同時に測定した AFM 像よりも狭い 4nm の半値全幅でナノチューブを捉えることに成功した。印加する圧力を変えた実験と、理論的検討から、本手法により 1nm 以下の分解能が得られる可能性もあることがわかった。これらの成果は 10nm 以下の空間分解能は不可能と考えられていた、これまでのプラズモニック顕微

鏡分野の常識を覆すものである。

(iv) 生細胞の3次元イメージング法の確立

SPP 増強ラマンイメージングを生細胞に応用する、新しい手法を開発した。これまでの探針を用いる方法では細胞内に入り込めないため、生細胞に取り込まれやすいナノスケールの金粒子を用いた。生細胞に取り込まれた金粒子の SPP は、粒子近傍の電場強度を増強し、金粒子近傍のラマンスペクトルを測定できる。生細胞自体が有する機能で移動する金粒子を追尾しながらラマンスペクトルを測定することで、生細胞内の様々な位置におけるラマン分光イメージを、数 10 ミリ秒の時間分解能、数 10nm の位置計測精度で得ることに成功した。

③ 研究成果に関連した主な成果論文リスト 3 報以内（被引用数トップ 3 位）

[1] Kawata, S; Inouye, Y; Verma, P., “Plasmonics for near-field nano-imaging and superlensing”, NATURE PHOTONICS, 3, 7, 388-394, 2009.

[2] Kawata, S; Ono, A; Verma, P., “Subwavelength colour imaging with a metallic nanolens”, NATURE PHOTONICS, 2, 7, 438-442, 2008.

[3] Ozaki, M; Kato, J; Kawata, S., “Surface-Plasmon Holography with White-Light Illumination”, SCIENCE, 332, 6026, 218-220, 2011.

(2) 研究領域終了後の継続と発展状況

河田らは、2009 年度～2013 年度科研費基盤研究(S)「紫外プラズモニクスの開拓」、2013 年度～2018 年度 JST 研究成果展開事業の先端計測分析技術・機器開発プログラム「深紫外プラズモニク・ナノ分析顕微鏡の開発」、2014 年度～2018 年度科研費特別推進研究「金属ナノ粒子による細胞内分子イメージング」に採択され、プラズモニクス研究を進めている。

① 科学技術の進歩への貢献

河田らが本研究領域期間中に発表した論文の最多被引用数は 340 件で、他にも被引用数 100 件を超える論文を多数発表しており、プラズモニクス分野の研究をリードし続けている。

② 社会・経済への波及効果

河田は、2003 年にはナノフoton株式会社(代表取締役会長 河田 聡)を設立し、関連計測製品等の製造販売を進めている。本研究の成果である先端増強ラマン顕微鏡も同社から市販されており、先端増強ラマン顕微鏡を研究現場で簡便に活用できる環境を、自ら整備している。

先端増強ラマン顕微鏡は、回折限界を超える 10nm レベルの空間分解能を有し、ナノカーボンやソフトマターデバイスの研究に資すると期待されている。図 3-13 に先端増強ラマン散乱(Tip Enhanced Raman Scattering: TERS)顕微鏡の概念図を示す。原子間力顕微鏡のカンチレバー部の金属チップ先端で電場が増強し、回折限界よりもはるかに微細な空間分解能での観察が可能となる。

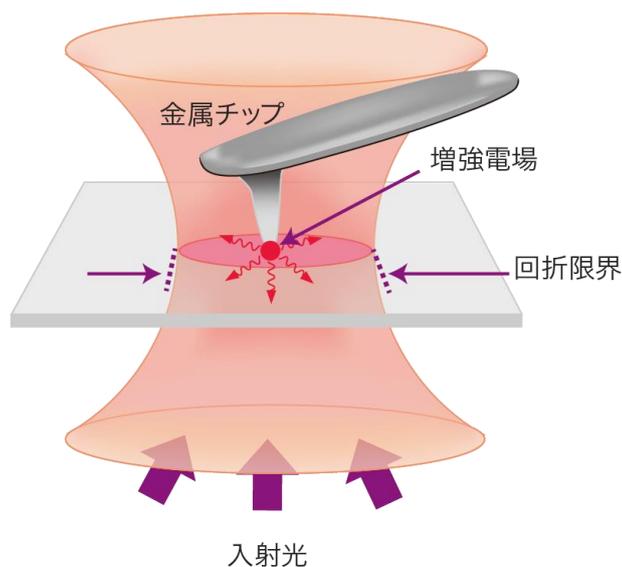


図 3-13 先端増強ラマン散乱 (TERS) 顕微鏡の概念図¹⁴

③ 上記、継続と発展状況を示す研究成果に関連した主な成果論文リスト 4 報以内

- [1] Palonpon, AF; Ando, J; Yamakoshi, H; Dodo, K; Sodeoka, M; Kawata, S; Fujita, K., “Raman and SERS microscopy for molecular imaging of live cells”, NATURE PROTOCOLS, 8, 4, 677-692, 2013.
- [2] Yamakoshi, H; Dodo, K; Palonpon, A; Ando, J; Fujita, K; Kawata, S; Sodeoka, M., “Alkyne-Tag Raman Imaging for Visualization of Mobile Small Molecules in Live Cells”, JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 134, 51, 20681-20689, 2012.
- [3] Okuno, Y; Saito, Y; Kawata, S; Verma, P., “Tip-Enhanced Raman Investigation of Extremely Localized Semiconductor-to-Metal Transition of a Carbon Nanotube”, PHYSICAL REVIEW LETTERS, 111, 21, [216101], 2013.
- [4] Ando, J; Yano, T; Fujita, K; Kawata, S., “Metal nanoparticles for nano-imaging and nano-analysis”, PHYSICAL CHEMISTRY CHEMICAL PHYSICS, 15, 33, 13713-13722, 2013.

④ その他

河田は、紫綬褒章(2007年度)、文部科学大臣表彰(2005年度)、江崎玲於奈賞(2011年度)、日本分光学会学術賞(2008年度)などを受賞している。また、大阪大学特別教授工学研究科(兼生命機能研究科)教授でもある。

¹⁴ <http://www.nanophoton.jp/products/terssense/index.html>

3.3.2 半導体量子構造の探索とテラヘルツ波計測技術開拓（小宮山 進）

(1) 研究のねらいと研究期間中の達成状況

① 研究のねらい

半導体量子構造の検討により超高感度テラヘルツ (THz) 検出器を開発し、測定対象自体が発する微弱な THz 波の計測技術を構築することで、物質の同定のみならず、測定系中の微小領域で起こる現象や、ダイナミクス of 情報を得る手法を創出することを目的とした。本計測技術は、物質の物性、小数分子の分析や化学反応、生体細胞の基礎研究だけでなく、医療・安全・環境等の広範な分野への応用の可能性も有する。

② 期間中の研究成果

(i) THz 波検出器の開発

高純度の GaAs/AlGaAs₂ 重量子井戸結晶を利用して、増幅作用を内包する新たな機構の電荷敏感型赤外検出器 (CSIP : Charge Sensitive Infrared Phototransistor) を開発した。量子井戸の結晶成長について、非常に高品質の基板を得ることができ、従来型の検知器に比較して、桁違いに感度の高い検知器を実現し、リセット信号の導入により、ダイナミックレンジの大幅な改善に成功した。さらに動作方法、入射光と電子との結合方法、素子構造、および励起光の入射方法の最適化を進めて、14 μm~16 μm の波長領域において、感度を約 20 倍改善した。完成した CSIP 検知器は、液体ヘリウム温度以下 (<23K) で動作し、従来の検出器に比べて 1000 倍程度の感度を有するのみならず、信号電流が大きいこと、検出器信号の取り扱いが簡便で、入射光強度のダイナミックレンジが広いなど、応用上、多くの利点を有する。研究では、さらに幾つかの方法によって波長帯域の拡大を試み、新たに考案した横脱出方式の採用により、45 μm においても実用的な感度を得た。CSIP は、信号電流が入射光の時間積分で出力される点で CMOS センサーの動作に類似していることから、アレー化に適している。2 層の配線を実現するリソグラフィ技術により、20x20 画素のアレー素子 (波長 14 μm~15 μm) を作成、動作確認を行い、原理実証に成功した。

(ii) パッシブ THz 顕微鏡の開発

開発した超高感度 CSIP 検出器 (12 μm~16 μm) を用いた共焦点顕微鏡と、AFM (原子間力顕微鏡) 技術を組み合わせることにより、外部光源による照射をいっさい行わず、試料自体が表面近傍に発する極めて微弱な THz 光のパッシブ計測が可能な、散乱型の高感度高分解能 THz 近接場顕微鏡 (scattering-type Scanning Near-Field Optical Microscope : s-SNOM) を、世界で初めて開発した。図 3-14 にパッシブテラヘルツ近接場顕微鏡の外観を示す。

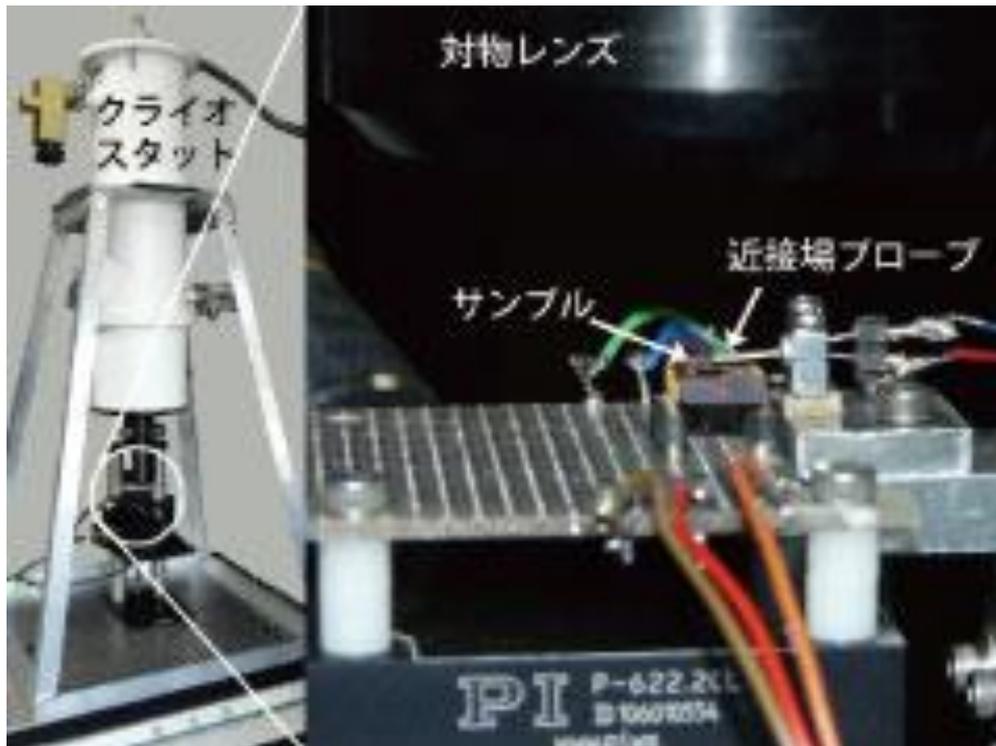


図 3-14 パッシブテラヘルツ近接場顕微鏡¹⁵

(iii) 物質現象の観測への応用

開発したパッシブ THz 近接場顕微鏡を用いて、常温の試料自身が発する微弱な THz 近接場を、はるかに強い背景輻射から分離観測することに成功した。この顕微鏡を用いて、各種の金属、誘電体、およびこれらの試料に形成された各種のパターンを観察し、有限温度の試料が、表面に強く局在した、強力な熱励起のエバネセント波を普遍的に有することを見出した。このエバネセント波は、伝播波であるプランク輻射と異なるだけでなく、物質表面の固有振動モードのプラズモンや、フォノンによる表面ポラリトンとも異なったものであった。この波は電子、またはイオンの熱運動に伴う電荷揺らぎに起因し、荷電粒子の局所密度の揺らぎの空間スケールより短い距離まで表面に接近することで初めて検出することができた。現象は理論では予測されていたが、検出の困難さから未だ実験的に観測されることがなかった。

③ 研究成果に関連した主な成果論文リスト 3 報以内（被引用数トップ 3 位）

[1] Ueda, T; An, ZH; Hirakawa, K; Komiyama, S., “Charge-sensitive infrared phototransistors: Characterization by an all-cryogenic spectrometer”, JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, 103, 9, [93109], 2008.

[2] Komiyama, S., “Single-Photon Detectors in the Terahertz Range”, IEEE JOURNAL OF SELECTED TOPICS IN QUANTUM ELECTRONICS, 17, 1, 54-66, 2011.

[3] Kajihara, Y; Kosaka, K; Komiyama, S., “A sensitive near-field microscope for thermal radiation”, Review of Scientific Instruments, 81, 3, [33706], 2010.

¹⁵ <http://www.pe.t.u-tokyo.ac.jp/ug/faculty/kajihara.html>

(2) 研究領域終了後の継続と発展状況

小宮山らは、本研究に関連して、2012年度のJST研究成果展開事業の研究成果最適展開支援プログラムA-STEP FSステージ「テーブルトップ超高感度THz波検出装置の開発」、2012年度～2014年度科研費基盤研究(A)「熱励起エバネセント波による物質の研究」の研究助成を得て、THz顕微計測領域の研究を継続している。

① 科学技術の進歩への貢献

本研究期間中に発表された小宮山らの論文のうち、電荷敏感赤外光トランジスタに関する論文は、被引用数が50件を超えており、注目されていることが窺える。他にもテラヘルツ領域の単一光子検出器に関する論文も多数の被引用数がある。

② 社会・経済への波及効果

THz顕微鏡(顕微分光技術)は、物質の物性計測、小数分子の分析や化学反応、生体細胞の基礎研究に有用であり、さらに医療・安全・環境等の広範な分野への応用の可能性も有する。

③ 上記、継続と発展状況を示す研究成果に関連した主な成果論文リスト4報以内

[1] Mao, FL; Xie, JJ; Xiao, SY; Komiyama, S; Lu, W; Zhou, L; An, ZH., “Plasmonic light harvesting for multicolor infrared thermal detection”, OPTICS EXPRESS, 21, 1, 295-304, 2013.

[2] Nihei, R; Komiyama, S; Kawada, M; Matsuura, S; Doi, Y; Satoh, T; Nakagawa, T., “Development of Charge Sensitive Infrared Phototransistors for the Far-Infrared Wavelength”, JOURNAL OF LOW TEMPERATURE PHYSICS, 176, 42798, 261-266, 2014.

[3] Kim, S; Komiyama, S; Ueda, T; Satoh, T; Kajihara, Y., “Two-color detection with charge sensitive infrared phototransistors”, Applied Physics Letters, 107, 18, [182106], 2015.

[4] Wang, ZH; Nakajima, T; Matsuda, S; Komiyama, S., “A new scheme for sensitive detection of terahertz photons”, NANOTECHNOLOGY, 24, 2, [25205], 2013.

④ その他

3.3.3 ソフトマターの分子・原子レベルでの観察を可能にする低加速高感度電子顕微鏡開発（末永 和知）

(1) 研究のねらいと研究期間中の達成状況

① 研究のねらい

電子顕微鏡を使って、有機・生体分子など「軽元素からなる非周期性物質(ソフトマター)」を観察することは極めて困難とされてきた。本研究は、電子顕微鏡の低加速電圧化と、レンズの球面収差補正技術を併用することによって、これまで深刻な問題であった電子線損傷の影響を低減すると同時に、単分子観察における検出感度と、時間分解能を飛躍的に向上させ、有機・生体分子の構造や振る舞いを、分子・原子レベルで直接観察できる電子顕微鏡を開発することを目的とした。

② 期間中の研究成果

(i) 新型球面収差補正装置と色収差装置の独自開発

3 段 12 極子を主要な構成要素とする「デルタ型」 C_s コレクタを開発し、球面収差に加えて、高次幾何収差である 6 回非点までの補正に成功し、60kV で 71mrad まで位相がフラットなレンズ特性を実現した。また電場・磁場重畳とコンビネーション凹レンズ効果に基づく新型 C_c コレクタを開発し、 C_s/C_c 同時補正に成功した。

(ii) 低加速専用 TEM/STEM 装置の実用化と世界最高の空間分解能（分解能/波長比）の実証

デルタ型 C_s コレクタ、および低加速用に新たに開発した冷陰極電界放出型電子銃 (CFEG) を搭載した透過電子顕微鏡/走査型透過電子顕微鏡 (TEM/STEM) 装置 (試作 1 号機) において、加速電圧 60kV、および 30kV のいずれにおいても、シリコン単結晶の<110>ダンベル像などを使って、世界最高の分解能/波長比=17 を実証した。

(iii) 新型低加速 STEM 装置による軽元素単原子の高感度検出

上記の試作 1 号機を応用した低加速 STEM による電子線エネルギー損失分光 (EELS) 実験において、フラレン中のカルシウム単原子の検出と、原子識別に世界で初めて成功した。またグラフェンの末端部の 1 層の炭素原子から EELS スペクトルを観測し、その特異な電子状態を明らかにすることにも成功した。

③ 研究成果に関連した主な成果論文リスト 3 報以内（被引用数トップ 3 位）

- [1] Jin, CH; Lin, F; Suenaga, K; Iijima, S., “Fabrication of a Freestanding Boron Nitride Single Layer and Its Defect Assignments”, PHYSICAL REVIEW LETTERS, 102, 19, [195505], 2009.
- [2] Jin, CH; Lan, HP; Peng, LM; Suenaga, K; Iijima, S., “Deriving Carbon Atomic Chains from Graphene”, PHYSICAL REVIEW LETTERS, 102, 20, [205501], 2009.
- [3] Suenaga, K; Koshino, M., “Atom-by-atom spectroscopy at graphene edge”, NATURE, 468, 7327, 1088-1090, 2010.

(2) 研究領域終了後の継続と発展状況

末永らは、本研究期間終了後、JSTの研究加速強化システムに採択され、2012年度～2016年度にかけて研究課題「物質や生命の機能を原子レベルで解析する低加速電子顕微鏡の開発」を推進している。また、末永らは、2007年度～2011年度科研費特定領域研究「機能性カーボンナノチューブの原子レベル構造解析」、2009年度～2011年度戦略的国際科学技術協力推進事業(SICP)フィンランド(ヘルシンキ大学)「カーボンナノ材料の欠陥構造研究」の研究助成を得て、低加速電子顕微鏡の成果アピールの対象としてのナノカーボンの研究に携わっている。図3-15は、「物質や生命の機能を原子レベルで解析する低加速電子顕微鏡の開発」において、EELSをナノピーポッド中のエルビウム原子の計測に用いた際の収差補正電子顕微鏡(左図)、並びに実験の概略図(右図)を示したものである。

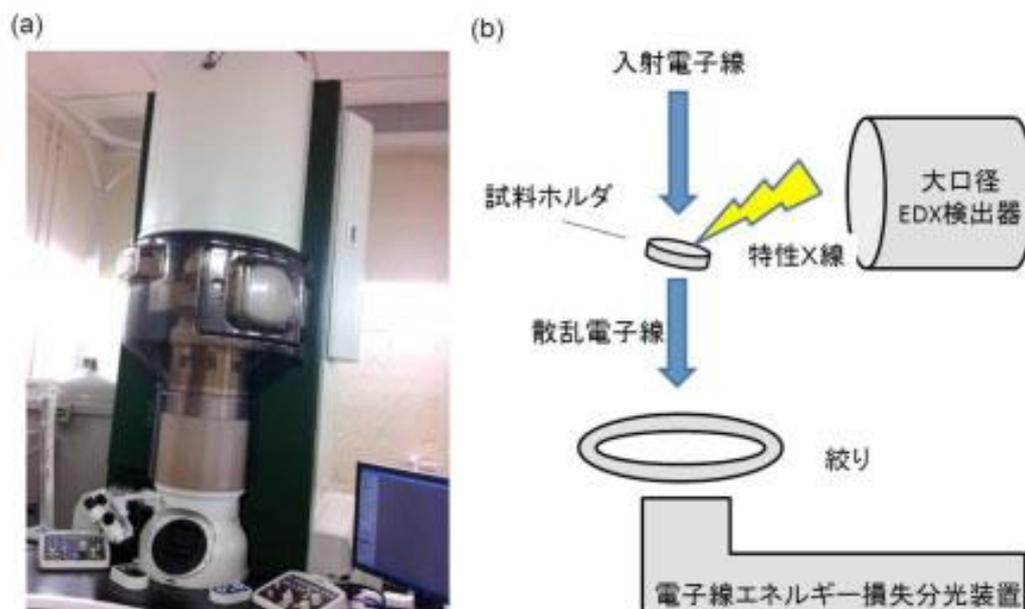


図3-15 (a)EELS 実験に用いた収差補正電子顕微鏡(九州大学に設置)と(b)実験の概略図¹⁶

① 科学技術の進歩への貢献

本研究の試作1号機に搭載したデルタ型 C_s コレクタは、一般商品ではないが、主たる研究参加者の所属先である日本電子(株)が、現在限られたユーザ(複雑な操作ができるヘビーユーザ)に提供を始めている。

低加速電顕に関して、現在、研究加速強化システムでの研究に加え、2つの競合プロジェクトがあり、ZEISS社、FEI社(フィリップス社)、CEOS社、Nion社などが関与している。低加速電顕が完成すれば、多くの研究領域、特にソフトマターや、軽元素の観察に貢献できると期待される。

② 社会・経済への波及効果

細胞やLiなど、従来電子顕微鏡では対応できない試料の詳細観察ができるようになれば、ライフサイエンスやリチウム2次電池の高度化など、社会や経済に大きな影響を与える様々な材料・デバイスの開発

¹⁶ http://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2012/pr20120709/pr20120709.html

に貢献できると期待される。

③ 上記、継続と発展状況を示す研究成果に関連した主な成果論文リスト 4 報以内

[1] Lu, CC; Lin, YC; Liu, Z; Yeh, CH; Suenaga, K; Chiu, PW., “Twisting Bilayer Graphene Superlattices”, ACS NANO, 7, 3, 2587–2594, 2013.

[2] Liu, Z; Lin, YC; Lu, CC; Yeh, CH; Chiu, PW; Iijima, S; Suenaga, K., “In situ observation of step-edge in-plane growth of graphene in a STEM”, NATURE COMMUNICATIONS, 5, [4055], 2014.

[3] Cretu, O; Komsa, HP; Lehtinen, O; Algara-Siller, G; Kaiser, U; Suenaga, K; Krasheninnikov, AV., “Experimental Observation of Boron Nitride Chains”, ACS NANO, 8, 12, 11950–11957, 2014.

[4] Sasaki, T; Sawada, H; Hosokawa, F; Sato, Y; Suenaga, K., “Aberration-corrected STEM/TEM imaging at 15 kV”, ULTRAMICROSCOPY, 145, 50–55, 2014.

④ その他

末永は、2012 年度に日本学士院の第 8 回日本学術振興会賞「電子顕微鏡による単分子・単原子の観察および分析」を受賞している。また、2014 年度には、日本電子(株)(本研究並びに研究加速システムの主たる研究参加者の所属企業)と共同で、2014 年度日本表面科学会の日本表面科学会技術賞「原子分解能収差補正 STEM と低加速への発展」を受賞している。

3.3.4 レーザ補助広角 3次元アトムプローブの開発とデバイス解析への応用（宝野 和博）

(1) 研究のねらいと研究期間中の達成状況

① 研究のねらい

磁気・半導体デバイスのナノ領域の原子分布を 3 次元的に可視化するために、フェムト秒レーザーにより、針状試料表面からイオン化する原子を広い角度で取り込むレーザー補助広角 3 次元アトムプローブを開発するとともに、あらゆる試料からアトムプローブ試料を作製する技術を構築し、これまで解析不可能であった、バルク絶縁体等の難分析試料や、半導体、磁気デバイスの広領域 3 次元原子分布解析技術を確立することを目的とした。

② 期間中の研究成果

(i) 高質量・高空間分解能、広領域測定可能 3 次元アトムプローブ (3DAP) の開発

超短パルスレーザーによるレーザー補助電界蒸発を利用することにより、従来導電性試料にしか応用できなかった 3DAP を、広範な無機材料に応用できる解析手法として発展させた。同時に集束イオンビーム法による任意箇所試料作製法の高度化を進め、粉体、マクロ組織中の異相界面、デバイス解析など、従来の 3DAP 法では試料形状の制約から困難であった用途への応用を進めた。特に、赤外光フェムト秒レーザーを 3 倍、4 倍波に波長変換した紫外光を用いることで、直線型飛行時間測定における質量分解能が著しく向上することを見出し、そのメリットを活かすことで飛行距離を 12cm と、従来の 4 分の 1 程度に短縮し、解析領域を従来の 20 倍程度 ($\phi 100\text{nm}$) に拡大した。さらに、イオン化効率の高い紫外光レーザーを用い、低い電界でイオン化を起こさせることにより、従来のアトムプローブ法の実用上の最大の欠点であった、試料破壊頻度の低減にも成功した。また、短波長レーザーを用いることにより、絶縁性バルクセラミックス材料の解析にも 3DAP 法が応用できることを示した。図 3-16 に、本研究で開発したレーザーアシスト 3 次元アトムプローブ (3DAP) の外観、および計測データ例 (左上図) を示す。

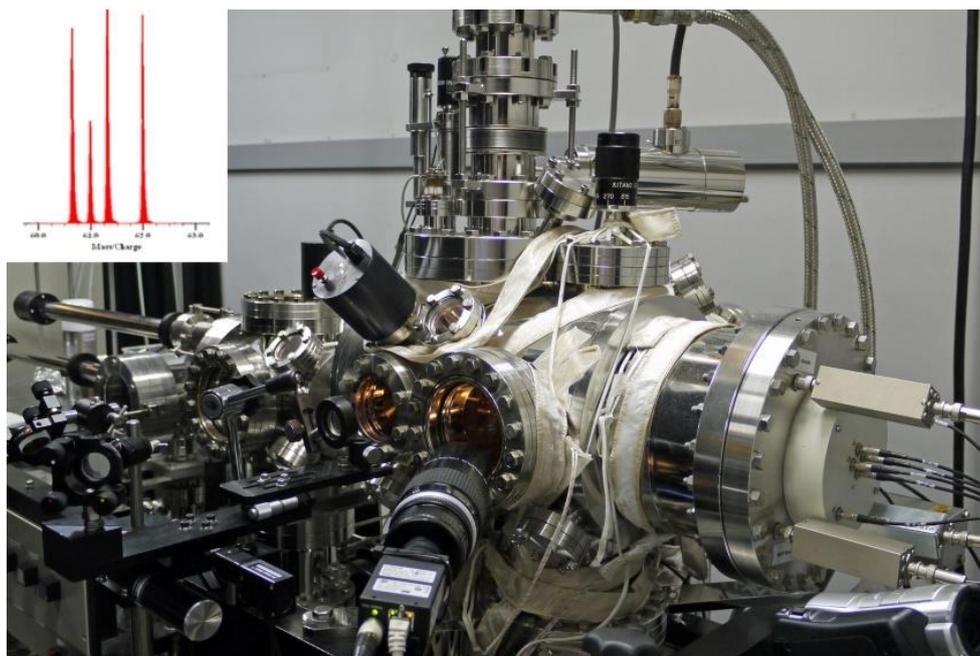


図 3-16 NIMS に設置されたレーザーアシスト 3DAP¹⁷

(ii) レーザアシスト電界蒸発条件の最適化

本研究と同時期に商用化されたレーザーアシスト局所電極アトムプローブ (LEAP) が、標準商用装置として急速に普及したが、レーザーアシストによる試料針先端からの原子の電界蒸発のメカニズムが十分に理解されていないために、様々な材料について定量的な 3DAP 分析を行うためのレーザー照射条件が未確立であった。本研究では、金属、半導体、セラミックスとそれらのデバイスについて、アトムプローブ分析に最適なレーザーアシスト条件を調査し、多様な材料をレーザーアトムプローブで定量的に解析できる条件を基礎データとして蓄積するとともに、そのメカニズムも検討した。

(iii) 任意箇所解析、デバイス解析のための試料作製法の確立

集束イオンビーム法による既存の針状試料作製法をさらに高度化し、薄膜、粉体、表層、界面など、あらゆる材料の任意箇所を解析するための試料作製技術を確立した。薄膜解析については、これまで導電性基板上に作製されたモデル薄膜のアトムプローブ解析に限定されていたが、本研究では、絶縁性基板上に作製された薄膜からの試料作製技術を確立し、基板を選ばず、薄膜のアトムプローブ解析が可能であることを示した。

(iv) レーザ補助 3 次元アトムプローブの応用

開発したレーザー補助広角 3 次元アトムプローブと試料作製法を活用し、従来アトムプローブ分析例のなかった、バルク絶縁体の精密 3 次元トモグラフィ観察を通じて、本手法が、電気伝導性のない無機材料一般にも応用可能であることを示した。また、半導体・磁気デバイス、金属試料の解析においても、試料破壊頻度の低下により、材料科学的に重要な数々の新

¹⁷ <http://www.nims.go.jp/mmu/facility/LaTAP.html>

しい知見を得ることに成功した。

(v) 絶縁性セラミックス電界蒸発現象の理解

酸化物に代表されるセラミックス材料は、多くの機能性材料として使用されているが、3DAP 解析事例が存在しなかったことから、絶縁性材料のレーザ補助電界蒸発メカニズムの理論的な解明を進めた。実験から、絶縁体試料特有の現象として、FIM 像の倍率変化と、アトムプローブにおけるマスピークシフトという異常が確認された。第一原理計算に基づき、これらの現象は試料先端部でのホールの蓄積が原因であると推定した。

③ 研究成果に関連した主な成果論文リスト 3 報以内 (被引用数トップ 3 位)

[1] Li, WF; Ohkubo, T; Hono, K., “Effect of post-sinter annealing on the coercivity and microstructure of Nd-Fe-B permanent magnets”, ACTA MATERIALIA, 57, 5, 1337-1346, 2009.

[2] Sepehri-Amin, H; Ohkubo, T; Nishiuchi, T; Hirosawa, S; Hono, K., “Coercivity enhancement of hydrogenation-disproportionation-desorption-recombination processed Nd-Fe-B powders by the diffusion of Nd-Cu eutectic alloys”, SCRIPTA MATERIALIA, 63, 11, 1124-1127, 2010.

[3] Chen, YM; Ohkubo, T; Kodzuka, M; Morita, K; Hono, K., “Laser-assisted atom probe analysis of zirconia/spinel nanocomposite ceramics”, SCRIPTA MATERIALIA, 61, 7, 693-696, 2009.

(2) 研究領域終了後の継続と発展状況

宝野らは、本研究期間終了後、2009 年度～2011 年度戦略的国際科学技術協力推進事業(SICP)ドイツ(ヴェストファーレン・ヴィルヘルム大学)の「ホイスラー合金電極を用いたスピントロニクス素子の界面構造・組成」、2010 年度～2013 年度科研費基盤研究(A)「高スピン分極強磁性材料の探索とそのデバイス適合性の検討」、2011 年度～2015 年度 CREST 研究領域「元素戦略を基軸とする物質・材料の革新的機能の創出」の研究課題「ネオジム磁石の高保磁力化」の研究助成を得ている。研究課題名からわかるように、基本的には応用(素材)指向の研究であり、3DAP の高度化というよりも、3DAP を分析ツールとして活用した研究を推進している。

① 科学技術の進歩への貢献

本研究を通じて、従来の 3DAP では分析できなかった難分析試料、特に絶縁性バルクセラミックス材料の解析が、短波長レーザを用いることにより実施可能となったことから、NdFeB 磁石などを含むセラミックスでの 3DAP 分析が以後、宝野らを中心にして多数実施された。なお、本研究中に発表された関連論文中、最多の被引用数のあった論文は NdFeB 系の焼結後の分析に関するものであるが、レーザアシスト 3DAP での分析報告も 50 件を超える被引用数となっており、一定の注目が集まっていることが窺える。

② 社会・経済への波及効果

絶縁セラミックスや半導体、磁気デバイス等の社会・経済的に価値の高い材料・デバイス系の精密基礎

情報として、3DAP により得られる精密な情報は有用である。

③ 上記、継続と発展状況を示す研究成果に関連した主な成果論文リスト 4 報以内

[1] Sepehri-Amin, H; Ohkubo, T; Shima, T; Hono, K., “Grain boundary and interface chemistry of an Nd-Fe-B-based sintered magnet”, ACTA MATERIALIA, 60, 3, 819-830, 2012.

[2] Hono, K; Sepehri-Amin, H., “Strategy for high-coercivity Nd-Fe-B magnets”, SCRIPTA MATERIALIA, 67, 6, 530-535, 2012.

[3] Kinno, T; Tomita, M; Ohkubo, T; Takeno, S; Hono, K., “Laser-assisted atom probe tomography of ^{18}O -enriched oxide thin film for quantitative analysis of oxygen”, APPLIED SURFACE SCIENCE, 290, 194-198, 2014.

[4] Jafari, S; Beitollahi, A; Yekta, BE; Ohkubo, T; Budinsky, V; Marsilius, M; Mollazadeh, S; Herzer, G; Hono, K., “Three-dimensional atom probe analysis and magnetic properties of $\text{Fe}_{85}\text{Cu}_1\text{Si}_2\text{B}_8\text{P}_4$ melt spun ribbons”, JOURNAL OF MAGNETISM AND MAGNETIC MATERIALS, 401, 1123-1129, 2016.

④ その他

3.3.5 高機能光和周波顕微鏡の開発（水谷 五郎）

(1) 研究のねらいと研究期間中の達成状況

① 研究のねらい

2 つの異なった周波数の光を生体試料などに照射し、そこから出る和の周波数の光を像化する顕微鏡を光和周波 (Sum Frequency: SF) 顕微鏡という。本研究では、この顕微鏡を、高い利便性、すなわち凝集体表面および内部でのダイナミクス研究、3 次元観察、表面界面電子準位などの観察の能力をもったツールとして発展させ、この顕微鏡で初めて観察できる物性を探ることをねらいとした。

② 期間中の研究成果

(i) 赤外照射光学系の開発

精密振動分光に力点を置くために、30ps と比較的パルス幅が広く、発振周波数幅の狭い赤外波長可変パルスレーザを採用した。早期にこの設備導入を行い、同時に、赤外照射光学系の収差除去や、ビーム位置の制御の精度向上に努めることで、従来実績の 200 倍を越える感度向上に成功した。

(ii) 超高真空対応 SF 顕微鏡と共焦点 SF 顕微鏡の開発

基本性能が向上した和周波発生 (Sum Frequency Generation: SFG) 測定装置を活用して、超高真空対応 SF 顕微鏡と、共焦点 SF 顕微鏡 (掃引方式) に集中して開発を行い、前者では 3 μm の空間分解能を初めて達成し、後者では理論限界の 0.45 μm の分解能を実証することができた。

③ 研究成果に関連した主な成果論文リスト 3 報以内（被引用数トップ 3 位）

- [1] Miyauchi, Y; Sano, H; Okada, J; Yamashita, H; Mizutani, G., “Simultaneous optical second harmonic and sum frequency intensity image observation of hydrogen deficiency on a H-Si(111) 1 x 1 surface after IR light pulse irradiation”, SURFACE SCIENCE, 603, 19, 2972-2977, 2009.
- [2] Locharoenrat, K; Sano, H; Mizutani, G., “Demonstration of confocal sum frequency microscopy”, PHYSICA STATUS SOLIDI C - CURRENT TOPICS IN SOLID STATE PHYSICS, 6, 1, 304-306, 2009.
- [3] Miyauchi, Y; Sano, H; Mizutani, G., “Numerical analysis of second harmonic intensity images of a H-Si(111) surface after UV light pulse irradiation”, APPLIED SURFACE SCIENCE, 255, 5, 3442-3446, 2008.

(2) 研究領域終了後の継続と発展状況

水谷らは、本研究期間終了後も、レーザの非線形光学効果の表面現象への応用を進めており、その中で第 2 高調波顕微鏡、光和周波 (SFG) 顕微鏡などの活用研究を継続して進めているが、本研究領域終了後、1000 万円を超える研究助成は得ていない。図 3-17 は水生植物 (シャジクモ) の水中での光学顕

微鏡像(a)、2次高調波顕微鏡像(b)、空中での光学顕微鏡像(c)、光和周波顕微鏡像(d)である。

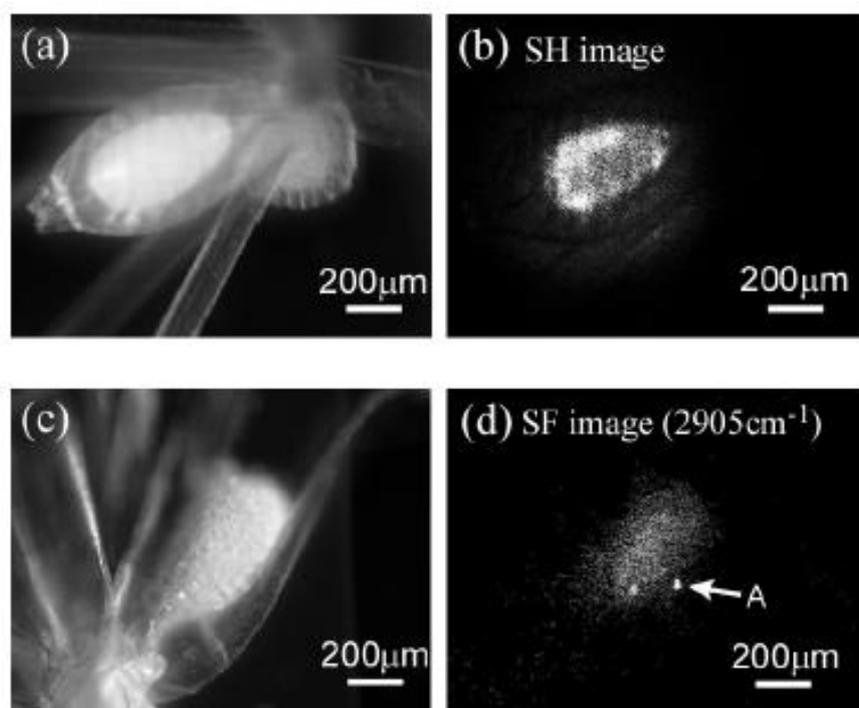


図 3-17 水生植物(シャジクモ)の2次高調波顕微鏡像(b)と光和周波顕微鏡像(d)¹⁸

① 科学技術の進歩への貢献

この分野は、表面観察や、生体試料の観察手法として活用できる可能性を秘めている。水谷は数少ない当該分野の研究者の一人として、研究活動を継続している。

② 社会・経済への波及効果

第2高調波や和周波等を活用した顕微イメージングは、

- 1) 基板や試料の導電性等の制約がない
- 2) 電子やイオンを使用する手法と異なり、真空を必要としない(勿論真空下での測定も可能)
- 3) 表面や界面の官能基の配向を評価できる
- 4) サブモノレイヤーの感度がある
- 5) SFG光は指向性があるため、試料から離れた場所で計測可能

といった特長があり、表面観察や生体試料の観察などに活用できると思われる。

③ 上記、継続と発展状況を示す研究成果に関連した主な成果論文リスト4報以内

- [1] Hieu, HC; Tuan, NA; Li, HY; Miyauchi, Y; Mizutani, G., “Sum Frequency Generation Microscopy Study of Cellulose Fibers”, APPLIED SPECTROSCOPY, 65, 11, 1254-1259, 2011.
- [2] Takahashi, H; Watanabe, R; Miyauchi, Y; Mizutani, G., “Discovery of deep and shallow trap states from step structures of rutile TiO₂ vicinal surfaces by second harmonic and

¹⁸ http://www.sasj.jp/JSA/CONTENTS/vol.15_1/Vol.15%20No.1/Vol.15%20No.1%202-15.pdf

sum frequency generation spectroscopy” , JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS, 134, 15, [154704], 2011.

[3] Hieu, HC; Li, HY; Miyauchi, Y; Mizutani, G; Fujita, N; Nakamura, Y., “Wetting effect on optical sum frequency generation (SFG) spectra of D-glucose, D-fructose, and sucrose” , SPECTROCHIMICA ACTA PART A-MOLECULAR AND BIOMOLECULAR SPECTROSCOPY, 138, 834-839, 2015.

[4] Tuan, NA; Miyauchi, Y; Mizutani, G., “Lateral Resolution of an Infrared Visible Optical Sum Frequency Generation Confocal Microscope” , JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, 51, 12, [122402], 2012.

第 4 章 科学技術イノベーションの創出に資する研究成果

4.1 フェムト秒時間分解走査プローブ顕微鏡技術の開拓と極限計測（重川 秀実）

4.1.1 研究の概要

(1) 研究テーマの状況 (国内)

走査型トンネル顕微鏡 (STM) が 1982 年に開発されて、空間的には原子レベルの分解能を得ることができるようになった。一方、フェムト秒領域の超高速現象を捉える手法としては、光学的ポンププローブ (OPP) 法があった。両先端技術を組み合わせることで、世界で初めて極限的な時間/空間分解能を併せもつ計測法 (光ポンププローブ STM: OPP-STM) を開発した。

通常の OPP 法では、最初のパルスで励起した材料の物性の時間変化を、ある遅延時間において照射する 2 つ目のパルスの反射光などの変化で計測する。時間分解能はパルス幅で得られるが、空間分解能は一般に光照射部の平均値となる。本研究では、探針と試料の間のトンネル電流をプローブとすることで、フェムト秒レベルの時間分解能と、原子レベルの空間分解能を両立させている。この基本的な考え方は、STM 発明直後から他の研究者も構想し、世界中で装置の開発が試みられたが、技術的難易度が高く、30 年間実現に至らなかった。

重川らは、主として、3 つの技術開発によりブレークスルーを達成した。

1 つめは、「光スポットトラッキング」技術である。これは、複数のダイオードで光軸の位置と角度を監視し、2 つの鏡の角度をフィードバック制御することで、数 μ ラジアン程度の高精度で光軸を制御し、常に探針直下の狭い領域を光励起する仕組みである。

2 つめは、通常の OPP 法とは異なり、光強度ではなく、2 つのパルス光の遅延時間を変調し、平均的な光量を一定にしてロックイン検出を行う仕組みである。この方法により、探針や試料の熱膨張の影響を避けることが可能となり、材料の光応答から緩和に至る動的プロセスのダイナミクスを、微弱なトンネル電流信号の変化として計測する技術が確立した。

3 つめは、遅延時間の制御法として、ミラーの位置を移動させて光路を機械的に変調し制御する従来の仕組みから、パルス列を選択的に透過し電氣的に制御するパルスピックアップ法に変更したことである。遅延時間を大振幅で高速に変調することが可能となった。大振幅の遅延時間制御により、信号の絶対値計測が可能となり、信号レベルが 10 倍になった。さらに高速変調が可能となったことで、トンネル電流のノイズレベルが 1/10 になり、あわせて 100 倍の S/N 比改善が実現でき、測定時間は 1/10,000 になる。これらの技術により、時間分解 STM 信号を 2 次元的に計測してマッピングし、局所高速ダイナミクスの可視化が実現した。未だ、このような測定を可能にしたグループはない。

装置全体の構成を図 4-1 に示す。新しい測定法であるため、測定や解析の回路、プログラムも自作である。重川らは、この装置を使って半導体の局所光応答を計測し、キャリアの光誘起ダイナミクスが、表面構造や原子欠陥等、ナノスケールの局所的な環境により大きな影響を受けることを示した。

OPP-STM では、STM 観察した任意の場所に探針を移動させて局所的なダイナミクスを計測し、その場所の STM 像と併せて解析できる。図 4-2 は、GaAs 表面の Ga 原子 1 個を Mn、Fe 原子と入れ替え、各不純物原子により形成される準位において、光励起により表面に蓄積されたホールが、STM 探針から注入される電子と再結合するダイナミクスを測定した結果である。両者の構造は似ているが、ホールの捕獲率が一桁異なることが示されている。こうして、単一原子レベルで光応答の特性を直接評価することが初めて可能になった[1]。

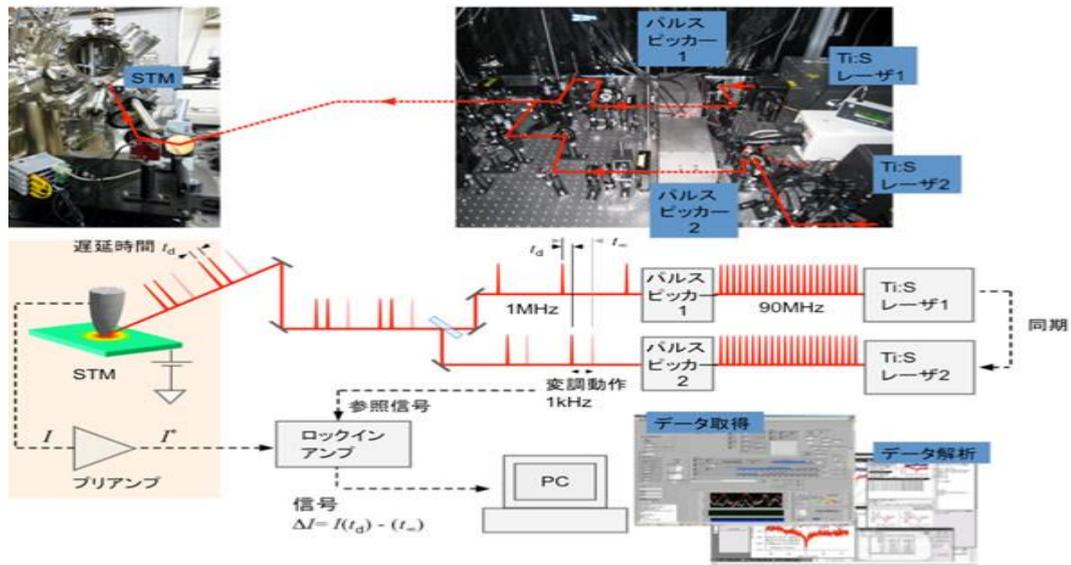


図 4-1 開発した光ポンププローブ STM (OPP-STM) システムの模式図と写真¹⁹。

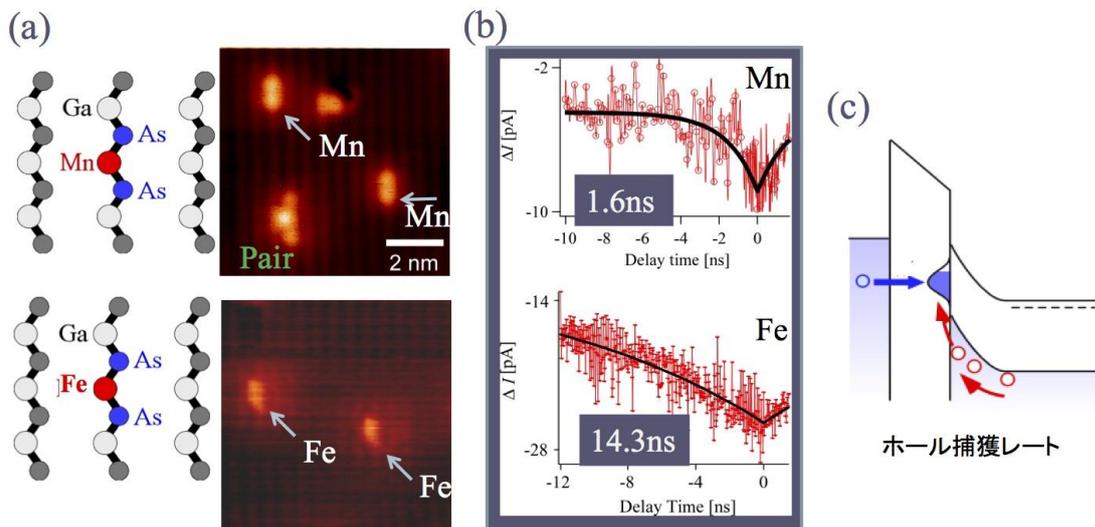


図 4-2 (a) GaAs 表面の Ga 原子一個を Mn 原子、Fe 原子で置き換えた構造のモデル図と STM 像。(b) STM 観察後、Mn 原子、Fe 原子の直上に STM 探針を置き時間分解測定して得られた OPP-STM の結果。(c) ダイナミクスモデル図。光励起により表面に蓄積されたホールが、Mn、Fe 原子により形成される準位において、STM 探針からの電子と再結合する²⁰。

¹⁹ 重川 秀実教授提供

²⁰ 重川 秀実教授提供

(2) 海外での共同研究の状況

本技術を契機として、時間分解 STM の開発が世界的に盛んになってきた。重川研究室では、時間分解計測技術をフランス(CNRS: 国立科学センター)に技術供与した。

また、ドイツ Scienta Omicron 社と極低温、磁場印加の下、時間分解測定が可能な STM を共同開発しており、TESLA として市販されている。

4.1.2 研究成果の波及と展望

(1) 科学技術への波及と展望

現在、半導体素子は 10nm の加工領域に達し、1, 2 個のドーパント位置や単一原子欠陥の存在が特性に影響を及ぼすだけでなく、それら構造を特性の制御に用いる段階に達している。こうした中、重川らが開発した技術は、半導体中の不純物原子 1 個が周囲のポテンシャルやキャリア(電子やホール)のダイナミクスに与える影響を評価することを可能にした。

本研究後、2010 年度～2014 年度科研費基盤研究(S)「スピンドイナミクス可視化技術の開拓と新奇機能素子開発への展開」で磁性(スピン計測)に拡張がなされ、局所スピンのダイナミクスを時間分解計測することも可能となり(図 4-3(a)-(d))、同技術をスピントロニクス解析に展開することも可能になった。同成果は Nature Nanotechnology で発表されたが、Max Planck 研究所の研究者により、同号に掲載された News & Lett. で次世代の顕微鏡が実現したと高く評価された。量子ドット太陽電池などを含めて、つくば内研究機関との共同研究も実施中である。近年、グラフェンや、遷移金属ダイカルコゲナイドなどの層状物質が注目を集め、盛んに研究が進められているが、ナノスケールでキャリアのダイナミクスを解析することが必要不可欠で、本手法と多探針 STM との融合が期待されている。また、光変調トンネル分光法では、太陽電池の発光効率をナノスケールで評価することに成功している。さらに、現在、テラヘルツ波を利用した新規システムを開発中であるが(図 4-3(e))、実現すれば、熱膨張の問題が緩和することに加えて、分子ダイナミクスに関する詳細な情報が得られる。現在、共同研究などを通じて適用領域の拡大が進められているが、今後急速に利用者が広がっていくと期待される。近年、多様なレーザー光源が入手可能となり、レーザー研究者側からも時間分解 STM の装置開発への参入が進んでいる。ドイツ(A. Huber, Loth)、カナダ(Hegmann)、フランス(CNRS)、IBM、韓国(10 年プロジェクトが発足)などが挙げられる。

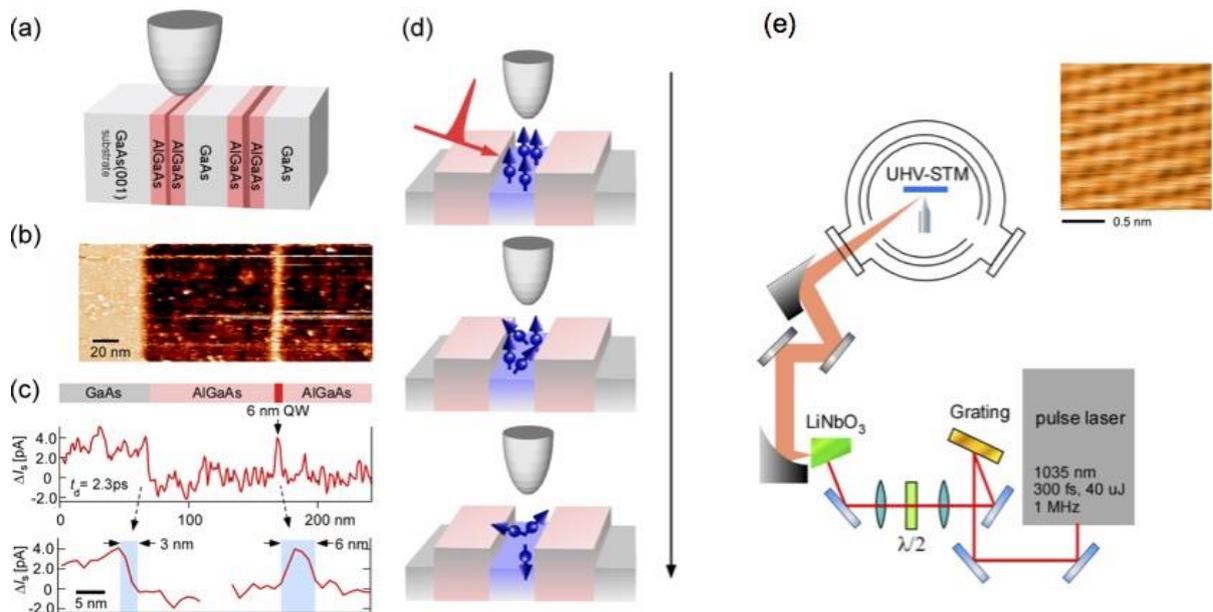


図 4-3 (a) 量子井戸構造 OPP-STM 測定の様式図。(b) 幅 6nm の量子井戸の STM 像。(c) OPP-STM 測定例。遅延時間を 2.3 ピコ秒に固定して量子井戸を横切って測定した結果。信号は、量子井戸中に光励起で配向させたスピンの乱れが(d)のように示すが、2.3 ピコ秒後にどの程度整列しているかを示す。(e) THz-STM の様式図と THz 電場で測定したグラファイト原子像²¹。

(2) 社会・経済への波及効果の視点

半導体の 10nm 級デバイスの開発において、2D 遷移構造の計測や、パワーエレクトロニクスへの欠陥影響の計測などに、この技術が役に立つ[2]。また有機薄膜太陽電池等については、界面での電子分布を見ることができるので、欠陥サイトでの電子-正孔再結合などを直接計測できる点にも産業的な魅力がある。

重川自身は、現在、光-STM 技術の医療応用(ライフサイエンス応用)なども進めており、細胞レベルのフォトセラピー現象の計測等をねらっている。

(3) その他特筆すべき事項

本研究グループでは、人材育成にも注力しており、若手研究者の育成も着実に進んでいる(准教授 2 名、助教 4 名)。

(4) 引用文献

[1] Terada, Y; Yoshida, S; Takeuchi, O; Shigekawa, H., “Real-space imaging of transient carrier dynamics by nanoscale pump-probe microscopy”, NATURE PHOTONICS, 4, 12, 869-874, 2010.

[2] Yoshida, S; Kobayashi, Y; Sakurada, R; Mori, S; Miyata, Y; Mogi, H; Koyama, T; Takeuchi, O; Shigekawa, H., “Microscopic basis for the band engineering of $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$ -based heterojunction”, SCIENTIFIC REPORTS, 5, [14808], 2015.

²¹ 重川 秀実教授提供

4.2 バルク敏感スピン分解超高分解能光電子分光装置の開発（高橋 隆）

4.2.1 研究の概要

(1) 研究テーマの状況(国内)

光電子分光、特に紫外線を励起光源に用いる光電子分光は、物質中の価電子帯の電子の占有状態のエネルギーや、状態密度を計測できることから、“完全計測”が可能な計測法として注目されていた。しかし、従来は、様々な実験条件の制約から、材料物性の精密な分析が可能なレベルの情報が計測できなかった。本研究では、2つの大きな技術的ブレークスルーにより、光電子分光を、物性の精密計測ツールとして開花させた。

1つめのブレークスルーは、Xe光源の開発である。従来、光源としてはHeが用いられていたが、Heで発生する深紫外光は、試料の極表面(~1nm)までしか侵入できず、試料のバルクの状態とは異なるとの批判があった。このため、新規にXeプラズマ放電管を開発した。これにより、表面から5nm程度まで光を侵入させることができ、バルク敏感(バルク物性を計測できている)といえるようになった。しかし、Xeは重い原子であるため、プラズマ化すると、急速に周囲の壁をエッチングしてしまう。そのため、初号機は短時間で破損に至った。材料面での問題解決のため、容器形状や材質、プラズマ条件などを工夫することにより、4号機では超高分解能測定に十分耐えうる、1,000時間以上の安定発光、従来型放電管に比べて100倍の高強度、スピン非分解時で $900\mu\text{eV}$ という超高エネルギー分解能を達成することができた。1,000時間以上の寿命実現には、アルミおよびアルミナの使用が有効であり、これは本研究領域の橋爪領域アドバイザーの助言に基づくものであった。Xe光源の開発には本研究期間の初期2年程度を要した。

2つめのブレークスルーは、Xe放電管による超高分解能測定と、スピン分解測定を両立できる、新型電子エネルギー分析器を開発する(角度分解型検出器)とともに、その後段に、電子偏向器を通して、モット検出器を配置したスピン分解測定システムを開発したことである[1]。

電子偏向器においては、数値シミュレーションや、電子エネルギー分析器との幾何学的配置の調整などにより、100%のトランスミッタンスを達成した。また、モット検出器においては、ターゲット改良、ノイズ対策、漏洩磁場評価などを行い、電子散乱効率 $I/I_0=4.6\times 10^{-2}$ を達成した。さらに電子分析器、電子偏向器、モット検出器、キセノン放電管、試料マニピュレータを含むシステム全体でマッチング調整を行い、スピン分解光電子分光装置として、世界最高のエネルギー分解能8meVを達成した。従来、スピン分解測定器は販売されていたが、これは、高エネルギー物理用の巨大なもので、利用できる電位範囲も10kV~100kVといったスペックであり、とても光電子分光装置の後段に載せるようなものではなかった。このため、コンパクトなものを新たに開発した。検出器を通過した電子を25kVに加速してモット検出器(金の120°後方散乱からスピンを検出するというもの)に導入するが、コンパクトな空間内で高電位差をつけるため、放電の問題に悩まされたが、最終的には解決した。本研究期間の後半はこちらを中心に技術開発をした。

なお、上記の計測装置の高度化と併せ、試料のハンドリング機構の実装についても工夫をした。第1に、極低温機構を装備することで、超伝導等の状態や、熱的揺らぎのない良好な状態での物性計測ができるようにした。この機構は、輻射の影響についても独自の工夫を施している。

第2に、その場で薄膜合成(Pulsed Laser Deposition法: PLD法)ができるユニットを追加し、いつさい大気中に暴露することなしに、薄膜単結晶の光電子分光ができるようにした。これにより、鉄系超伝導

体や、トポロジカル絶縁体、グラフェン、シリセン等の多様な系に対する応用研究を実施することが可能となった。

これらの統合システム(超高分解能スピン分解光電子分光装置)を、図 4-4 に示す。

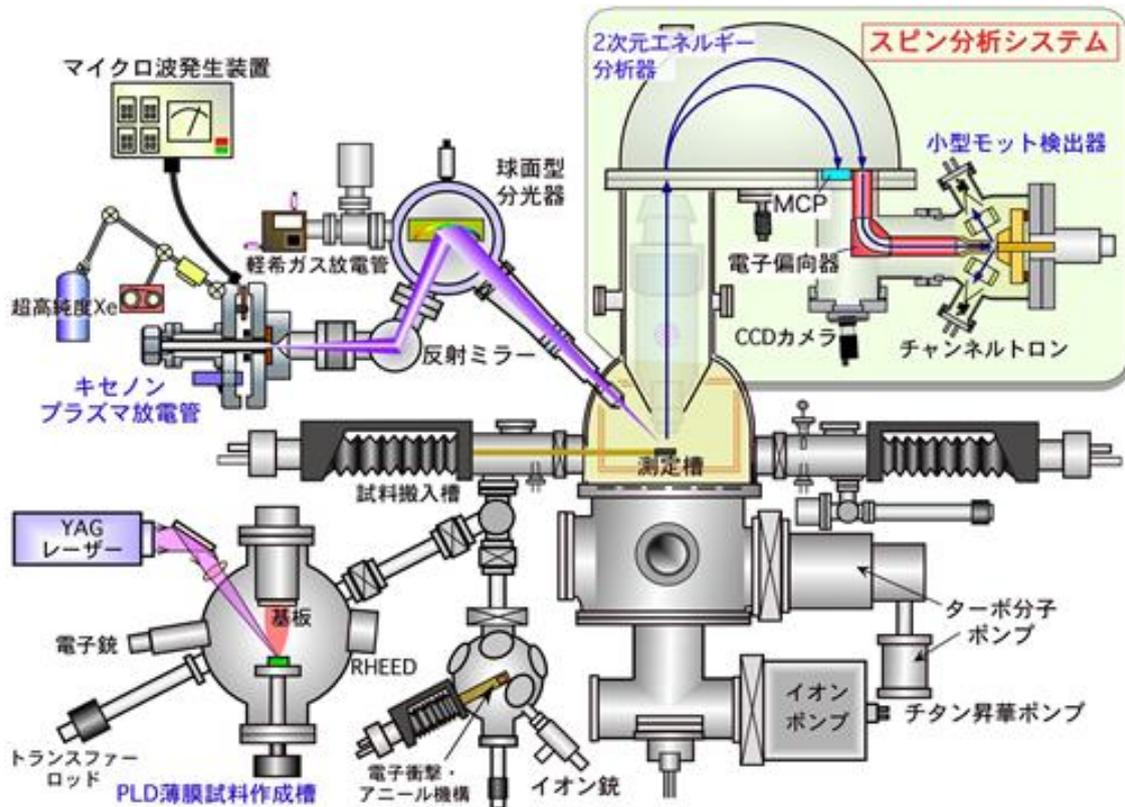


図 4-4 超高分解能スピン分解光電子分光装置の概略図²²

(2) 海外での共同研究の状況

本研究領域で開発された角度分解型光電子分光法は、現在、angle-resolved photoemission spectroscopy (ARPES)として世界的に研究者が増加しつつある。ARPESを保有する研究機関も、国内外を問わず、急激に増えている。高橋研究室の装置は、これに加え、さらにスピンの計測まで可能である(スピン ARPES)。この技術は海外からも注目されている(例えば、2016年ノーベル物理学賞受賞者の一人であるHaldane教授の2015年の訪問等)。

所定の性能が確保できていることの実証を中心に、実験を実施した。本研究期間以後は、2011年度～2014年度科研費基盤研究(S)「超高分解能3次元スピン分解光電子分光による新機能物質の基盤電子状態解析」、2015年度～2017年度科研費基盤研究(A)「スピン分解 ARPES による機能性薄膜ハイブリッドの創出」などの関連研究費を獲得しつつ、多様な物質系に対し、微細電子構造と、物性発現機構との関連を明らかにしている。

²²世界最高分解能のスピン分解光電子分光装置の開発に成功-磁石の素になる電子のスピンを直接観測-2010年9月6日 東北大/JST プレスリリース

4.2.2 研究成果の波及と展望

(1) 科学技術への波及と展望

高橋らは、本研究において、標準試料による Au(111)面等の表面ラッシュバ効果²³ 計測等を行い、例えば、トポロジカル絶縁体²⁴ においては、世界に先駆けてタリウム系 3 元カルコゲナイド TlBiSe₂ が、これまで発見された物質中で最もバンドギャップの大きいトポロジカル絶縁体であることを明らかにした。図 4-5 の左図は TlBiSe₂ の結晶構造を、右図は ARPES で計測した TlBiSe₂ のバンド分散を示す。右図ではバルク状態の間にディラック錐²⁵ 的なエネルギー分散を示す表面状態が表れていることがわかる[2]。

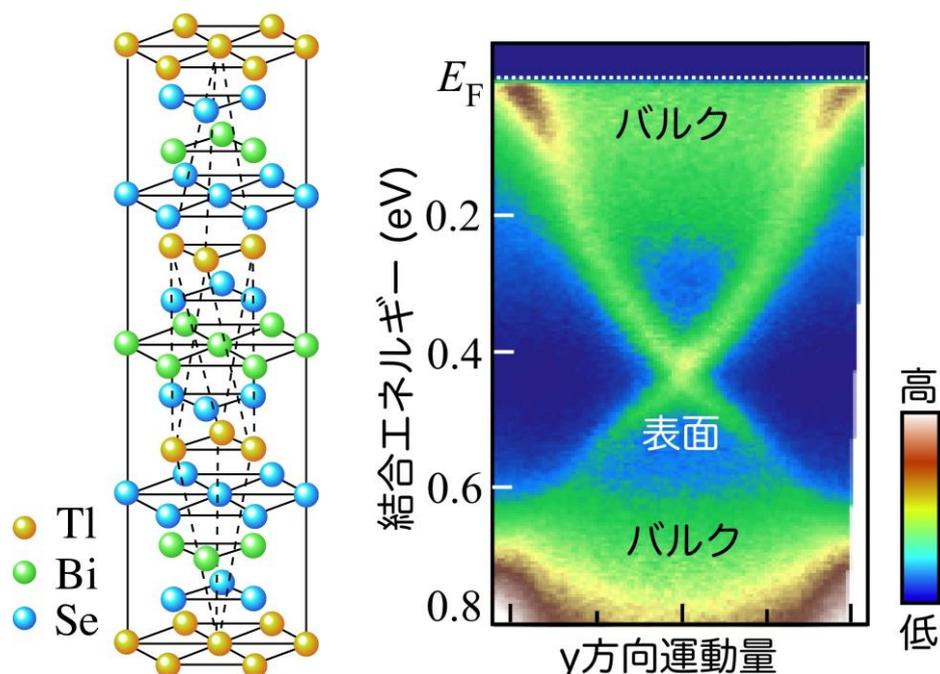


図 4-5 TlBiSe₂ の、結晶構造(左)と ARPES で計測したバンド分散(右)²⁶

研究プロセス改善という観点からは、単なる計測技術の進展に留まらず、合成／計測のサイクルを高速に繰り返すことが可能になったことが大きい。従来、合成された試料を測定し、物性や機構を推定する、という研究スタイルが一般的であったが、スピン ARPES 装置の開発成功により、計測しながら合成するとい

²³表面ラッシュバ効果:表面・界面等の2次元電子系において、面直方向(面に垂直な方向)に電位差を与えることによって非磁性体であってもスピン偏極電子が生じ、電子スピンについて縮退していた電子状態にスピン分裂が現れる現象。1960年にE. Rashbaによって提唱。

²⁴トポロジカル絶縁体:内部(バルク)は電流を流さない絶縁体状態であるのに対して、表面に特殊な金属状態が現われる。この表面状態の電子(ディラック電子)は格段に動きやすい上に不純物に邪魔されにくいいため、次世代の超低消費電力デバイスや超高速の量子コンピューターへの応用が期待されている。

²⁵ディラック錐状態になると電子の有効質量がゼロとなり、電子が極端に動きやすくなる。

²⁶新型のトポロジカル絶縁体を発見-次世代省エネデバイスの開発に向けて大きく前進-2010年9月17日、東北大/JSTプレスリリース

う研究スタイルが可能となり、大幅な研究期間短縮につながっている。

例えば、鉄系超伝導体(FeSe)は、バルクでは 8K で超伝導であるが、薄膜化すると超伝導特性が消えてしまうという現象が見られた。これをスピン ARPES で見ると、明らかに電子が不足していることがわかったので、超伝導が発現するようにアルカリ元素(Li, K)をドーブし、電子を供給したところ、60K で超伝導体となった[3]。図 4-6 の上図において、青と緑の丸はそれぞれ鉄とセレン原子を表す。カリウム原子(オレンジの丸)を表面に吸着させて、薄膜中の電子の量を調節することで、超伝導転移温度を制御できる。黄色の丸は、カリウムから供給された電子が超伝導電子[クーパー対]となって、薄膜中を抵抗ゼロで動き回る様子を示す。また下図のように超伝導ギャップは 60K 付近まで現れている。

なお、高橋らは、グラフェン層間物質でも超伝導を発現させるのに成功した。

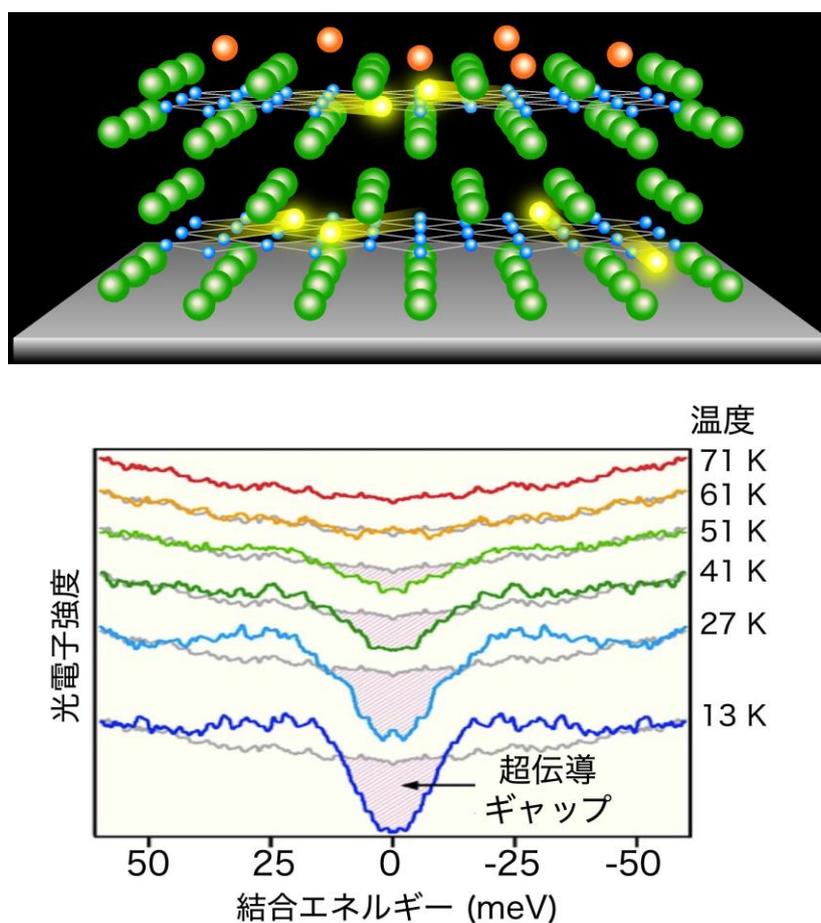


図 4-6 Fe-Se 原子層薄膜構造(上)と ARPES で計測された超伝導ギャップ(下)²⁷

(2) 社会・経済への波及と展望

高橋らの研究室で開発したスピン ARPES 装置は、薄膜合成用の PLD や、MBE 装置も含め、複雑・精妙な操作が必要であるため、市販品としては上市されていないが、様々な研究機関との共同研究が行われている。スピン ARPES 装置は、スピントロニクスデバイスや、トポロジカル絶縁体、超伝導薄膜デバイスなど

²⁷原子層高温超伝導体を開発 -2015年6月2日、東北大プレスリリース

の実用化に大きく貢献すると期待される。

なお、本プロジェクトで開発した Xe 光源は商品化され、世界中で売られている (MB サイエнтиフィック-ジャパン)。

(3) その他特筆すべき事項

これからの課題は、光源の改良による空間分解能の改善である。現在、レーザを利用して数 μm 程度まで絞れているが、もう少し狭い範囲が望ましい。そうすればデバイス動作中の位置の特定が可能になる。

引用文献

- [1] Souma, S; Takayama, A; Sugawara, K; Sato, T; Takahashi, T., “Ultrahigh-resolution spin-resolved photoemission spectrometer with a mini Mott detector”, REVIEW OF SCIENTIFIC INSTRUMENTS, 81, 9, [95101], 2010.
- [2] Sato, T; Segawa, K; Guo, H; Sugawara, K; Souma, S; Takahashi, T; Ando, Y., “Direct Evidence for the Dirac-Cone Topological Surface States in the Ternary Chalcogenide TlBiSe_2 ”, PHYSICAL REVIEW LETTERS, 105, 13, [136802], 2010.
- [3] Miyata, Y; Nakayama, K; Sugawara, K; Sato, T; Takahashi, T., “High-temperature superconductivity in potassium-coated multilayer FeSe thin films”, NATURE MATERIALS, 14, 8, 775-, 2015.

4.3 ソフトマターの分子・原子レベルでの観察を可能にする低加速高感度電子顕微鏡開発（末永和知）

4.3.1 研究の概要

(1) 研究テーマの状況（国内）

過去、電子顕微鏡は加速電圧を上げることにより高分解能化が図られてきたが、加速電圧増加は試料の破壊につながり、軽元素やソフトマテリアルの観察には至らなかった。

1996年にHaiderにより発表され、急速に世界に広がった球面収差補正技術(Csコレクタ)は、2段の磁場6極子により負の球面収差を発生させ、対物レンズの正の球面収差を補正する技術である。この技術により、加速電圧が100~300kV程度の電子顕微鏡でも、高倍率・高解像の観察が可能となった。この機構を搭載したFEI社の電子顕微鏡は、それまでの日本製の電子顕微鏡を駆逐する勢いでシェアを伸ばした。

この技術に対抗・凌駕すべく、高柳らにより12極子球面収差補正技術が開発され、製品化された。これにより、100kVを超えた領域での球面収差補正については、主たる電子顕微鏡メーカーがそれぞれ技術を保有することとなった。

しかしながら、軽元素の原子レベルでの観察や、いわゆるソフトマターの観察を行う上では、100~300kVの加速電圧では高すぎる。試料の安定的な維持の観点からは、30~60kVの加速電圧の電子顕微鏡が望まれるが、このような低加速電圧では、従来のCs補正技術では不十分である。

末永らは、このような低加速電圧でも十分なCs補正が可能な装置構成として、3段12極子型(デルタ型)の機構を、透過電子顕微鏡/走査型透過電子顕微鏡(TEM/STEM)用として考案した。従来の3次項まで補正できるCsコレクタでは、低加速電圧時に補正が不十分になるが、本研究で開発したCsコレクタは、低加速電圧で十分な補正ができるよう、5次の項まで補正できる。また、全く新たな概念として、野心的な色収差補正機構(Cc機構:2段12極子型)をTEM専用として考案した。

低加速用Cs補正機構に加え、低加速電圧用に最適化された電界放出型電子銃(FEG)を組み入れた試作1号機について、Si表面のSTEM観察を行い、加速電圧300kVで達成された世界最高の空間分解能を凌駕する分解能/波長比=17を達成した。またAu表面などについてTEMモードでの観察を行い、30kVという低加速電圧でも、120kV稼働の球面収差補正TEMと同等以上の性能となることを確認した。

図4-7は低加速電圧における球面収差補正装置の構成と、電子線軌道のシミュレーション結果を示したものである。転送レンズを通過した後の電子軌道の比較では、本研究(b)が他社製品(a)の方式よりも大幅に球面を低減していることがわかる。

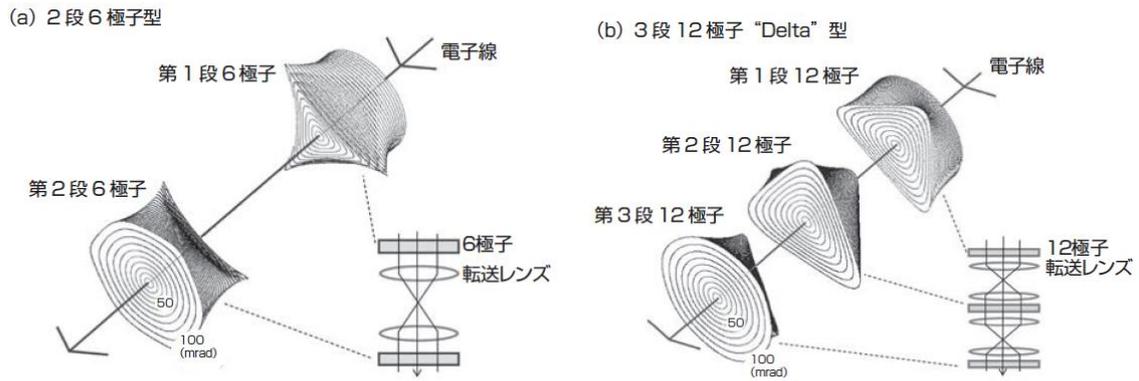


図 4-7 低加速電圧における球面収差補正装置の構成と電子線軌道のシミュレーション
 (a) 2 段 6 極子型 (他社製品) (b) デルタ型 (3 段 12 極子: 本研究)²⁸

色収差補正 (C_c コレクタ) 機構を搭載した TEM 専用器 (試作 2 号機) については、磁場のみならず、電場勾配を狭い空間内に形成する必要性など、技術的な難易度は高いが、電場・磁場重畳と、コンビネーション凹レンズ効果に基づく新型 C_c コレクタで、 C_s/C_c 同時補正に成功した。

低加速電圧の C_s コレクタ付き TEM/STEM は、カーボンナノチューブ内に内包したカルシウム内包フラーレンの元素分析や、グラフェンの末端部 1 層の元素分析など、多くの成果を挙げているが、調整が複雑で、利用に際して相当の高いスキルが必要なため、最近までは一般のユーザのアクセスは共同研究ベースに限られていた。最近になって、ようやく一部のヘビーユーザに対して、 C_s 補正低加速 TEM/STEM の提供が始まりつつある (現時点では、まだ市販には至っていない)。

C_c コレクタについては、調整の難易度が極めて高く、装置の安定性も不十分なため、本研究期間での研究では原理実証に留まった。

(2) 海外での共同研究の状況

本研究領域で開発した低加速電顕は、他の類似プロジェクトに対し刺激となった。本研究の後、海外でも数 10kV レベルの低加速電圧電子顕微鏡の開発プロジェクトや製品開発が立ち上がっている。代表例は Ulm 大学のものであり、低加速電顕の C_c コレクタ開発が進められている (サブ Å 低加速電圧電顕: SALVE)。このプロジェクトで、2016 年 8 月に論文が発表されたが、かなりよい画像が得られている。このプロジェクトには ZEISS 社、FEI 社 (フィリップス社)、CEOS 社が関与している。

また、米国のベンチャーである Nion 社の製品がある。この企業は 4 極/8 極子による C_s コレクタの低加速電顕を製造販売 (10 台程度) している。この電顕は 200V~60kV 程度であり、色収差補正はない。

4.3.2 研究成果の波及と展望

(1) 科学技術への波及と展望

末永らは、本研究期間終了後、JST の研究加速強化システムに採択された (2012 年度~2016 年度)。

²⁸佐藤 雄太ら、シンセオロジー-Vol14 No3 pp. 166-175(sep. 2011)

研究課題「物質や生命の機能を原子レベルで解析する低加速電子顕微鏡の開発」。このプロジェクトでは、実用に足るレベルのC₀コレクタを開発するとともに、さらなる加速電圧の低減(～15kV)、電子源(電子銃)の単色化による色収差の低減をねらっている。

末永らは、低加速電圧電子顕微鏡の主要な出口である軽元素の観察(リチウムイオン電池などへの応用)、ナノカーボン(ナノチューブ、フラーレン)の観察で、開発した電子顕微鏡の性能実証を行っている。また、物質・材料研究機構ではチタンナノシートを用いて同様の実証を行っている。

(2) 社会・経済への波及と展望

低加速で、収差の少ない高倍率画像が取得できるようになると、軽元素の観察や、反応過程の観察、ソフトマテリアルの観察などができるようになり、新型リチウム電池の高性能化や生体物質等の詳細な理解につながると期待される。

現時点で、同技術を活用してLi原子1個が見えるようになっている(図4-8参照)[1]。将来の新型リチウム電池の研究に有用な知見が与えられるとの期待が高まっている。

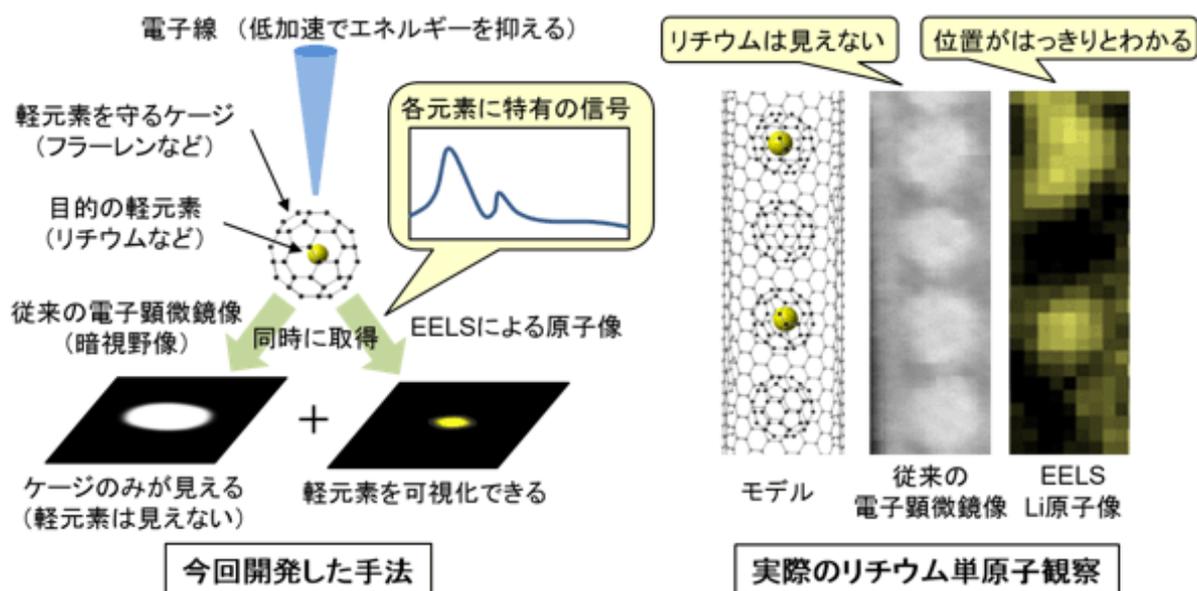


図4-8 今回開発した手法の模式図(左)と実際に撮影したリチウムの単原子像(右)²⁹

ソフトマテリアルについてはまだ難しいところが残っているが、例えば京都大学(今堀)のサンプル等で、単層ナノチューブ(SWNT)に修飾した有機分子の光重合などがTEM観察できている(図4-9参照)[2]。

²⁹ リチウムなどの軽元素を原子レベルで可視化 - 軽元素を一つ一つ直接「見る」技術を開発 - 2015年7月31日、産総研プレスリリース

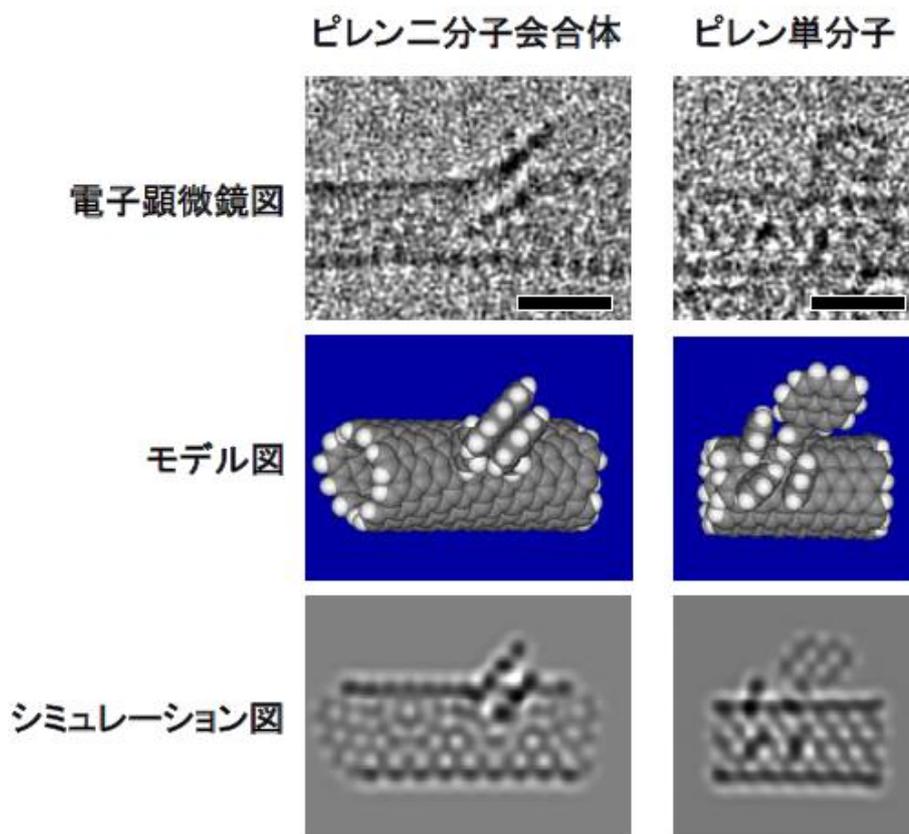


図 4-9 SWNT 上につなされたピレン 2 分子会合体とピレン単分子の電子顕微鏡像とモデル図およびシミュレーション図。バーの長さは 1 ナノメートル³⁰

将来は、CNT やフラーレン等の、ナノスペースで発現する特異な状態を活用するような空間設計などへの展開もあり得る。バイオ系(ウイルス、タンパク質)などでは、数 10nm レベルの氷に閉じ込めて観察することが可能になりつつある。

(3) その他特筆すべき事項

本研究の主たる研究参加者の所属先である日本電子(株)は、この収差補正技術に関連して特許を複数件出願している。

(4) 引用文献

- [1] Senga, R; Suenaga, K., “Single-atom electron energy loss spectroscopy of light elements”, NATURE COMMUNICATIONS, 6, [7943], 2015.
- [2] Umeyama, T; Baek, J; Sato, Y; Suenaga, K; Abou-Chahine, F; Tkachenko, NV; Lemmetyinen, H; Imahori, H., “Molecular interactions on single-walled carbon nanotubes revealed by high-resolution transmission microscopy”, Nature Communications, 6, [7732], 2015.

³⁰分子間相互作用を可視化して評価する手法を開発—さまざまな有機エレクトロニクスデバイスの性能の向上に期待—
2015年7月16日、京都大学プレスリリース