

Materials Research Meeting (MRM) 2019 報告

公益財団法人高輝度光科学研究センター 利用推進部

放射光利用研究基盤センター 分光・イメージング推進室

木下 豊彦

公益財団法人高輝度光科学研究センター

放射光利用研究基盤センター

櫻井 吉晴

公益財団法人高輝度光科学研究センター

放射光利用研究基盤センター 産業利用推進室 廣沢 一郎

1. 会議全体について

12月10～14日に、横浜山下公園近くの産業貿易センターの横浜シンポジウムなど複数会場で Materials Research Meeting 2019 (MRM2019) が開催された。この会議は日本のMRS-J (Materials Research Society of Japan) の30周年記念行事として企画され、今回が第1回である。MRS-J会長の東工大細野秀雄教授が音頭をとり、同教授がこの国際会議のChairも務められた。

MRS-Jのホームページ(<https://www.mrs-j.org/info/index.php>)の会長挨拶でも触れているが、最近日本では、世界的な発展動向に反し材料系の学会が縮小しつつあることに危惧があり、分野横断的に関連の学会、研究者などに協力を仰ぎ、1,000名を超える規模の会議にしたいということ呼びかけられたものである。ゆくゆくはアメリカのMRSのような会議にしたいとの希望があり、この会議を起爆剤に日本の材料科学の発展を促したいという、組織委員会やアドバイザーに名を連ねておられる先生方の強い希望があったと伺っている。国内でJST、元素戦略、新学術領域などの大型資金プロジェクトの代表者、SPRING-8やJ-PARCなどの大型共用施設に呼びかけがあり、2018年9月頃から準備が始まった。

筆者の元には会議の国際アドバイザーである福山秀敏教授や細野教授からSPRING-8でシンポジウムを企画してくれないかとの依頼があり、財団内での議論の結果、以下に報告のある、F4: Synchrotron X-ray Probes for Nanoscale Materials Science および G5:

Synchrotron X-ray Characterization of Function Material Thin Films and Fine Particles の2つのシンポジウムを企画した。講演者の招待やシンポジウムの企画など、ほとんどが各提案者に運営が委ねられ、スポンサーを募るところから作業を始めた。

会議では、大型施設や計算化学に関するチュートリアルが開催され、初学者、学生、企業の参加者などを対象に、様々な紹介が行われた。筆者も放射光並びにSPRING-8の紹介を行った。当初の参加登録の段階では200名を超える参加者が期待されていたが、実際には数十名の参加にとどまった。チュートリアルの参加のために別途登録料が必要であったためではないかと推察されており、今後の会議での改善に期待したい。

本体会議では各シンポジウムがいくつか集まってクラスターを作り、共通セッション中でそれぞれのシンポジウムから推薦されたキーノートスピーカーの講演が企画され、分野を横断した情報交換に気が配られていた。また、会議全体では世界的に著名な7名のプレナリースピーカーが、触媒、半導体、デバイス、蓄電池、磁気材料、計算化学など、材料科学の重要な話題に関する講演を行った。35カ国から1,800名余りの参加者があり、講演数は1,600を超えた。ただ、日本からの講演者が84%余りを占めており、今後、アジアを中心とした諸国からの参加が期待されている。

2020年も同様の会議が企画されており、みなとみらい地区で、12月7日から開催予定とのことである。

以下にJASRIが中心として企画した2つのシンポジウムの様子を紹介する。

2. シンポジウム

“F-4: Synchrotron X-ray Probes for Nanoscale Materials Science”

シンポジウム“F-4: Synchrotron X-ray Probes for Nanoscale Materials Science”は2019年12月13日（金）に、国の重要文化財である横浜市開港記念会館の一室で開催された。F-4シンポジウムは、MRM2019のFクラスター（テーマ：Energy）の1つのシンポジウムとして開催された。

物質・材料の機能発現はメゾスケール（ナノからミクロンのスケール領域）の複雑性に大きく依存し、このスケール領域の構造とダイナミクスは物質・材料科学の共通研究テーマになっている。例えば、永久磁石の保持力は欠陥や粒界に依存し、蓄電池電極中のリチウムイオン伝導度は構成材料の混合状態に左右され、材料破壊の発生と進行はメゾスケール領域の組成と構造に左右される。一方で、放射光X線光学技術と計測方法の最近の進歩により、その場・オペランド条件下でメゾスケール領域の構造とダイナミクスの観察が可能になってきた。このような状況下で、本シンポジウムは材料科学と放射光科学のさらなる協調を目指して開催された。

オープニングセッションにおいて、MRM2019チェアパーソンの細野秀雄氏は、（メゾスケールの複雑性を有する）構造因子を通して材料機能と構成元素の新しい対応関係を確立することが重要であると指摘し、



写真1 横浜市開港記念会館

材料機能と構造因子は計算科学が重要な役割を果たし、構造因子と構成元素の間の橋渡しは先端評価技術が担うことを強調していた。F-4シンポジウムはこの先端評価技術の1つのテーマとして開催された。

本シンポジウムは、12日午後に開催されたFクラスター全体の合同シンポジウムのキーノート講演1件を含め、10件の招待講演、2件の口頭発表、13件のポスター発表の構成であった。

Fクラスター合同シンポジウムでは2件のキーノート講演があった。高橋幸生氏（東北大学）は、硬X線スペクトロ・タイコグラフィーの手法開発とPt/Ce₂Zr₂O₇触媒粒子への応用を発表した。特に、得られた3次元化学（価数）マップを機械学習を用いて解析することにより、酸素吸蔵時の不均質な酸素拡散状態およびその構造を明らかにした。また、今後の展望として、次世代3 GeV放射光源により、分解能と計測効率が大幅に向上できる可能性を示唆した。もう1つのキーノート講演はY. S. Meng氏で、次世代リチウムイオン電池の部材として注目されるリチウム金属に関連する材料科学の講演があった。エネルギーロスに繋がる不活性リチウム金属の定量化に関する技術として、クライオ電子顕微鏡などの活用例について発表があった。

F-4シンポジウムの招待講演と口頭発表は、3つのオーラル・セッションに分かれて行われた。

最初のオーラル・セッション（Oral Session 7）では、矢橋牧名氏（RIKEN）が回折限界光源の可能性と次世代放射光源において用いられるX線光学技術と周辺技術の高度化について講演した。世界の動向が回折限界光源に向かう中、硬X線のコヒーレントとナノ集光の活用がメゾスケール材料科学の発展において不可欠になってきている。続いて、P. Cloetens氏（ESRF, France）はESRFにおけるナノ・イメージングの現状について講演した。走査型顕微鏡と相補的な手法であるホログラフィック・ナノトモグラフィー技術と多種多様な3次元観察例を紹介した。ESRFのアップグレードが進められている中、本シンポジウムの1週間前に、新リングESRF-EBSの電流蓄積に成功したとのニュースがあった。N. Shirato氏（ANL, USA）は、APSで建設を進めている放射光X線走査型トンネル顕微鏡のXTIPビームラインについて講演した。

同顕微鏡は物質・材料表面の化学、磁気、電子状態をオングストロームの空間分解能でマッピングできる技術であり、デモンストレーションとして Ni クラスターのマッピング例が示された。J. Park 氏 (Institute for Basic Science, Korea) は、 Li_2RuO_3 において 550 K で転移するダイマー相の研究について報告した。Diamond Light Source における共鳴 X 線発光分光の実験により、ダイマー相における Ru L_{III} 、 L_{II} 端での角度依存性の異常を見出した。また、Korean XFEL を用いたポンプ・プローブ実験により、ダイマー相の異常に長い回復時間について研究を行っている。

Oral Session 8 では、材料科学からの講演が 4 件あった。内本喜晴氏 (京都大学) は時分割 X 線回折実験により正極材 LiFePO_4 の Li 挿入離脱過程を観察し、格子ミスマッチが少ない中間相が生成されることを見出した。このことから、Zr や Si で置換することで格子ミスマッチをより少なくすることにより、より充放電レート性能に優れるオリビン系正極材の開発に成功している。Yan-Gu Lin 氏 (NSRRC, Taiwan) は、電気化学コンデンサや関連電気化学デバイスの材料研究において、放射光 X 線を利用した時分割 X 線吸収分光が元素選択的時分割局所構造計測の手段として有用であることを示し、X 線吸収スペクトルに含まれる電気化学的情報について議論した。Shik Chi Edman Tsang 氏 (Univ. of Oxford, UK) は X 線回折と EXAFS を用いた構造解析により、ゼオライトにトラップされたタングステートの活性サイトについて議論し、高輝度放射光と X 線検出器の空間・時間分解能の向上により、触媒化学の未解明部分の解明に有用であることを示した。B. Berbiellini 氏 (LUT, Finland) は電荷コンプトン散乱と磁気コンプトン散乱による実験結果と第一原理計算の併用により、リチウムイオンバッテリー正極材料 ($\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$) の酸化・還元軌道の可視化を行い、O 2p 軌道の寄与が大きいことを報告した。

Oral Session 9 は放射光利用技術に関する 4 件の講演があった。H. Simons 氏 (TUD, Denmark) は暗視野 X 線顕微鏡を利用した結晶歪と構造の可視化について講演した。同手法を用いてシリコン中の転移のマッピングを行うと同時に、対物レンズの配置を変えることにより空間分解能を数 μm から 70 nm まで



写真 2 F-4 シンポジウムの様子

変えることができることを示した。また、最近の応用例として、強誘電結晶、セラミクス、薄膜中のドメイン壁、粒界、転移周辺の歪み場のマッピングを報告した。林雄二郎氏 (豊田中央研究所) は、高エネルギー X 線を利用した走査型 3DXRD 法の開発と同手法を用いた低炭素鋼の粒方位と粒内応力マッピングの例を報告した。冷間圧延低炭素鋼において、引張強度を超える粒内残留応力を観測した。高エネルギー X 線を用いた走査型 3DXRD は遠視野法やブラッグ・コヒーレント回折イメージングと組み合わせることによりバルク材料のマルチスケール 3D プローブとして活用できる。高山裕貴氏 (兵庫県立大学) は同視野の構造ダイナミクスを観察する Multi-shot CDI について報告した。10 keV の X 線を用いて 500 nm 厚タンタルテストチャートの測定を行い、1 画像 1 秒の露光時間で位相像の取得に成功している。竹内晃久氏 (JASRI) は全視野 X 線顕微鏡をベースとしたナノ CT について報告した。空間分解能として 200 nm を達成し、直接投影のマイクロ CT で得られた 3 次元像の関心領域を拡大して観察することができる。測定例として、Ti-6Al-4V 合金の内部クラックの観察が示された。

3. シンポジウム

“G-5: Synchrotron X-ray Characterization of Function Material Thin Films and Fine Particles”

産業化を目指した材料研究における最新の放射光利用成果について議論することを目的として、シンポジウム“G-5: Synchrotron X-ray Characterization of Function Material Thin Films and Fine Particles”を開催した。現在、SPRING-8 の産業利用の分野は、従来

から利用が盛んだった工業触媒に加えて食品やコンクリートなどの建設資材にまで拡大しているが、今回は表面・界面・薄膜と微粒子を対象とした放射光利用に焦点を当てた。薄膜や表面・界面を対象とした放射光利用研究は複数の薄膜を積層して形成される LED や LSI などの電子デバイスを筆頭に、燃料電池の電極触媒や金属腐食など多岐に渡っているが、研究対象が異なった分野間での技術や情報の交流が十分には行われていない。そこで、多様な研究分野で行われている薄膜や表面・界面を対象とした研究成果の発表を通じて研究分野間の交流促進を目指して本シンポジウムを企画した。

12月13日午後2時から6時まで途中20分の休憩をはさんで前半7件(座長 JASRI 佐野コーディネーター)、後半5件(座長 JASRI 渡辺研究員)の計12件の口頭発表が行われた。途中で聴講者の出入りはあったが、前半、後半ともにどの講演も聴講者は35名程度であった。なお、口頭講演のうち4件は民間企業による発表でシンポジウムの目的をある程度達成できたと考えている。

前半は散乱・回折技術を中心とした講演で4件の招待講演と3件の一般講演を行った。最初の招待講演では BL13XU で実施された新分野創生利用課題の成果例を東北大学の若林氏にご講演いただいた(写真3)。時分割反射率測定で測定試料の特徴を最大限に活用した 25 ms 間隔の時分割反射率測定の実現により液中での電圧印加時の表面反応過程が原子層単位で明らかにされた印象的なご講演であった。関西学院大学の藤原氏には非晶質半導体材料 In-Si-O を対象に「結晶性材料の高機能化では必須となる結晶性制御から解放」という非晶質材料の魅力と、非晶質物質の構造



写真3 シンポジウム G-5 での口頭発表の様子

評価手法としての X 線全散乱の特徴と有用性を分かり易くご紹介いただいた。機能性薄膜開発では、回折ピークのないブロードなハローパターンが観測された時点で測定データ検討を終了してしまう例が多いが、ハローパターンからも豊富な知見が得られることが示されたことは、非晶質薄膜分野の研究者のみならず結晶性薄膜を扱っている研究者にとっても示唆に富むものであった。岩手大学の吉本氏には BL19B2 での長期利用課題で開発した有機半導体薄膜の成長過程その場観察技術と測定例に加えて、有機分子の骨格に付加したアルキル鎖長による結晶構造への影響、および電荷移動度にもみられる規則性に関する最新の成果にも触れていただいた。本講演は G-5 のシンポジウムにおける有機物を対象とした唯一の講演であったが、会場から結晶構造と電気伝導の関係について質問が出るなど、分野外の研究者にも興味深かったと思われる。前半のセッション最後の招待講演は、名古屋大学の中塚氏に両側面が GeSn 膜に挟まれた幅 30 nm の Ge 層の格子歪を BL13XU でのマイクロビーム回折で定量的に測定した例をご紹介いただいた。材料開発においては微細構造を透過型電子顕微鏡 (TEM) で評価することが広く行われているが、TEM は測定のための試料加工が必要な上に格子面間隔の微妙な違いを評価することは難しいが、マイクロビーム X 線回折は微細な構造の格子歪を非破壊かつ高感度で検出できることを参加者に理解してもらえたと思う。

前半で行われた3件の一般講演の1つは BL35XU での X 線非弾性散乱による SiGe 単結晶の phonon の分散関係測定の報告であり、他の手法と比較して材料研究者への認知度が高くない X 線非弾性散乱の成果が SPring-8 利用者から紹介されたことをうれしく思った。この他、KEK-PF で行われた熱処理による PtCo 薄膜構造変化の X 線回折測定と、マテリアルインフォマティクスの構築を目指して兵庫県ビームラインで測定した 2 次元 XAFS データの多変量解析による組成分布検討の試みが紹介された。

後半のセッションは分光技術を中心に 4 件の招待講演と 1 件の一般講演が行われた。日産アークの今井氏に代わって同社の沓氏が講演したが、同氏は最近 BL14B2 で行った Ru ナノシートの結果も含めて同社の XAFS による貴金属触媒評価を報告した。引き続き

で行われた Ambient HAXPES の招待講演も Scienta-Omicron 社の Eriksson 氏に代わって同社の Lundwall 氏が行った。同氏は講演の中で数年前に BL36XU で成功した大気圧下 HAXPES 測定を引用していたが、PETRA-III に設置した HAXPES 装置は気体噴出ノズル付きレンズを備え、最高 2 bar での HAXPES 測定を実現していること、(大変驚いたことに) 精密な位置調整が必要なため HAXPES 装置全体が Hexapod に載せられていることが紹介された。山梨大学の犬飼氏には BL19B2 などでも実施した CTR により明らかになった PtCo 合金単結晶表面近傍の組成の深さ分布や X 線回折線幅に注目した燃料電池運転による Pt 触媒の粗粒化や溶出、開発中の HAXPES 用電気化学セルなど SPring-8 での多岐に渡る燃料電池触媒研究の取り組みを幅広くご講演いただいた。最後の招待講演は豊田中研の野中氏で第 15 回産業利用報告会において最優秀発表賞を受賞した X 線ラマン散乱による Li 電池炭素電極の化学状態その場観察をご紹介いただいた。ラマン散乱という名称が印象深いためか、会場から「格子振動も測定できるのか」との質問があった。セッションの最後は CNR-IOM の藤井氏の一般公演で、TiO₂ 表面の長周期構造に由来する金属的な電子状態が Elettra と Diamond で測定した ARPES スペクトルの励起 X 線エネルギー依存から Ti⁴⁺ の 2p 軌道と強く相関していることが美しい実験結果により見事に示されていた。

以上のように多種多様な材料、分野における放射光利用の有効性を示す 12 件の講演が 2 セッションで行われたが、どの講演も内容が濃く各講演の時間を長くにとって 3 セッションで構成することでより深い議論ができたのではないかと感じている。なお、後半のセッションでは藤井氏の他にもう 1 件の一般講演を予定していたが、発表者の希望によりポスター発表に変更となった。

ポスター発表は口頭講演終了後の 13 日午後 7 時より 8 時 30 分まで行われた。海外施設から投稿された 2 件がキャンセルとなり、口頭発表から変更になった 1 件を加えて合計 9 件の発表があった。このうち軟 X 線吸収分光が 2 件、HAXPES を含む電子分光が 4 件、回折・散乱が 2 件、XAFS が 1 件であった。SPring-8 産業利用報告会では XAFS の発表が最も多いが、電子

分光の発表が多かったことは KEK-PF やタイの SLRI を利用した成果が発表されたためと考えている。

シンポジウム G-5 は産業分野への応用を目指した材料科学の放射光利用を主体としていたことから、あいちシンクロトロン光センターや佐賀県立九州シンクロトロン光研究センターを利用した成果の発表も期待していたが、これらの施設の利用者への告知が不十分だったためか残念ながら発表がなかった。その一方で、海外施設の利用成果の発表が複数あり薄膜や表面・界面分野での放射光利用研究が幅広く行われていることを改めて認識することができた。

4. まとめ

以上のように第 1 回の MRM シンポジウムは無事終了した。終わってみると反省すべきことも多いように思われるが、今後国内外の材料研究者とともに大型施設が連携することを示すことの格好の機会となることに期待が持たれている。JASRI としても来年の企画にも積極的に関わっていきたいと考えている。

木下 豊彦 KINOSHITA Toyohiko

(公財) 高輝度光科学研究センター 利用推進部 (兼)
放射光利用研究基盤センター 分光・イメージング推進室
〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1
TEL : 0791-58-0961
e-mail : toyohiko@spring8.or.jp

櫻井 吉晴 SAKURAI Yoshiharu

(公財) 高輝度光科学研究センター 放射光利用研究基盤センター
〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1
TEL : 0791-58-2742
e-mail : sakurai@spring8.or.jp

廣沢 一郎 HIROSAWA Ichiro

(公財) 高輝度光科学研究センター
放射光利用研究基盤センター 産業利用推進室
〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1
TEL : 0791-58-2804
e-mail : hirosawa@spring8.or.jp