

研究タイトル：

ナノ粒子の3次元立体形状の解明



氏名： 松村 晶 / MATSUMURA Syo E-mail: matsumura_118@kurume-nct.ac.jp

職名： 校長 学位： 博士（工学）

所属学会・協会： 日本顕微鏡学会, 日本金属学会, 日本結晶学会, 日本原子力学会

キーワード： 走査透過電子顕微鏡, トモグラフィー, 3次元再構築

技術相談： 走査透過電子顕微鏡法とそのための試料作成法

提供可能技術： シンクロトン放射光を用いた物質状態解析

・画像ノイズ成分除去解析

研究内容： 電子線トモグラフィーにおける情報欠落の補完の試み

X線透視のコンピューター断層撮影（CT）と同じ原理で、様々な方向から観察した透過電子顕微鏡像あるいは走査透過電子顕微鏡像から観察試料の立体構造を再構築する手法が電子線トモグラフィー（ET）である。ETでは観察試料を細かな角度ステップで傾斜させながら連続的に投影像を取得して、それらの視野位置と傾斜軸を揃えて一旦フーリエ変換して重ねた後に逆フーリエ変換することで立体に再構築する。確かな結果を得るためには180度全方向からの投影像の取得が必須であるが、一般的なTEM試料は平板状であるために試料傾斜角度の範囲が制限されるため、情報欠落（Missing wedge: MW）を生じてしまう。図1に、正方形断面の再構築における傾斜角度範囲と角度ステップ依存性を検討した例を示す。汎用性が高いFBP（上段）やSIRT（中段）では、傾斜角度範囲の制限による情報欠落によって上下方向にボケと延びが生じ、傾斜範囲の拡大によって実際の断面形状に近づいていく様子がわかる。FBPやSIRTは密度勾配（階調）がある場合でも適用できる一般性を有しているが、純金属のナノ粒子のように均質な単相あるいは少数の相のみで構成されている場合は、その条件を考慮することによってMWの影響を抑制あるいは解決することができる。図1の下段に、そのような手法であるDiscrete Algebraic Reconstruction Technique（DART）で再構築した結果を示す。DARTにより傾斜角度に制限があっても、少ない枚数の傾斜像から断面形状がよく再現されている。多くの傾斜像を得るには試料は一般に長時間の電子照射を受けるため、その間の照射損傷や変形が再構築を妨げる要因になりかねない。DARTはMWの問題と同時に、照射時間の短縮にも効果的である。実際のPdナノ粒子の形態をDARTによって再構築した結果を図2に示す。14枚の傾斜像のみを用いているが、それぞれの粒子の表面と形態が全方位にわたって明瞭に再構築されている。

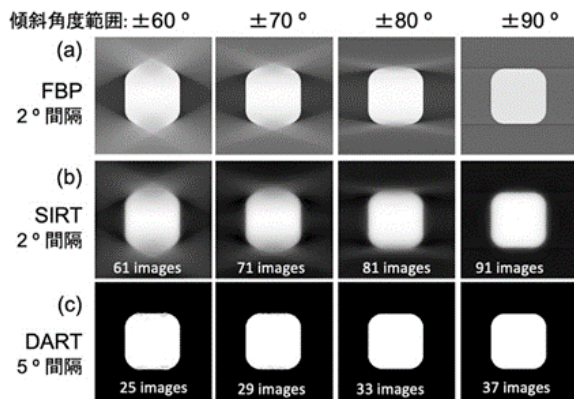
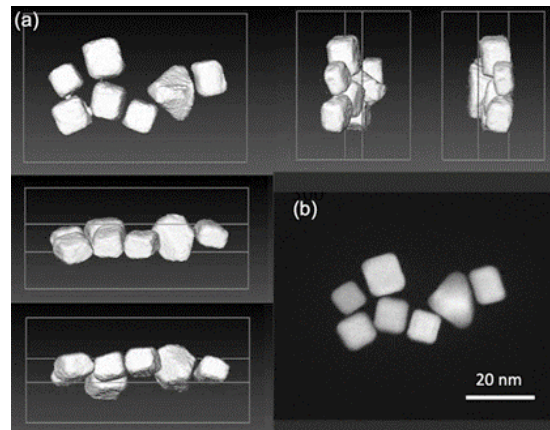

 図1: ナノ粒子の正方形断面の再構築シミュレーション。
 記したイメージ数は再構築に用いた投影像の枚数


図2: DART法で再構築したPdナノ粒子の立体形態(a)とHAADF-STEM像(b)。わずか14枚の傾斜像から再構築。

提供可能な設備・機器：
名称・型番（メーカー）

走査透過電子顕微鏡 JEM-ARM200F（日本電子）@九州大学	直交 FIB-SEM MI4000L（日立ハイテック）@九州大学
超高压電子顕微鏡 JEM-T300NEF（日本電子）@九州大学	FIB-SEM Quanta 3D 200i（FEI）@九州大学
低電圧走査電子顕微鏡 Ultra55（Zeiss）@九州大学	透過電子顕微鏡 JEM-2100HC（日本電子）@九州大学
電子分光透過電子顕微鏡 JEM-3200FSK（日本電子）@九州大学	ローレンツ分析電子顕微鏡 Tecnai-F20（FEI）@九州大学

研究タイトル：

化合物結晶中の添加元素サイトの決定



氏名： 松村 晶 / MATSUMURA Syo E-mail: matsumura_118@kurume-nct.ac.jp

職名： 校長 学位： 博士（工学）

所属学会・協会： 日本顕微鏡学会, 日本金属学会, 日本結晶学会, 日本原子力学会

キーワード： 走査透過電子顕微鏡, 原子分解能元素マッピング, 画像ノイズ処理

技術相談： 走査透過電子顕微鏡法とそのための試料作成法

提供可能技術： シンクロトン放射光を用いた物質状態解析

・画像ノイズ成分除去解析

 研究内容： 原子分解能 XEDS マップによる η - Cu_6Sn_5 化合物相中の微量添加元素位置の決定

有害な Pb の使用が世界的に制限されて、電子デバイスの実装に Pb を含まない Sn を主成分とする合金が新たな接合材料として普及してきている。接合部では接合材が Cu 基板と融解合金化して Cu_6Sn_5 化合物相が形成される。この相は 460 K において高温の六方晶 η 相と低温で安定な単斜晶 η' 相の間で結晶構造相転移を生じて体積が変化するため、デバイスの動作による加熱冷却によって接合部に局所応力が発生して破断に至る。最近の研究で、Ni や Zn などを微量に添加するとこの結晶相転移が消失して、室温以下まで六方晶 η 相が安定化することが明らかになった。 Cu_6Sn_5 化合物の構造安定性の支配因子の理解は材料応用の信頼性を高める上で重要であり、そのためには化合物中の添加元素位置の解明が不可欠である。図 1 に約 5 at% の Ni を含む η - $(\text{Cu}_{0.91}\text{Ni}_{0.09})_6\text{Sn}_5$ の電子顕微鏡 (HAADF-STEM) 像を示す。 η 構造は $\text{Cu}1$, $\text{Cu}2$, Sn の 3 つの副格子からなり、図 1 ではこれらが分離されて観察できているが、成分元素の Cu, Ni, Sn がこれらの副格子をどのように占有しているかは不明である。そこで、電子照射によって発生する元素固有のエネルギーを有する X 線の強度マップを得た。その結果の図 2(a) では全体が信号ノイズで覆われており、かろうじて主成分の Cu-K と Sn-L のマップでそれぞれ $\text{Cu}1$ と Sn 副格子を示す長方形とジグザグのパターンが確認できるが、Ni-K のそれでは構造は全く現れていない。画像を小領域に分割して、それらの類似性によってある枚数ごとのクラスターに分類し、各クラスターで主成分解析処理を行なって画像を再構成する非局所主成分解析 (NLPCA) [1] を利用してノイズ成分の除去を試みた。その結果の図 2(b) では各元素に特徴的な格子パターンが鮮明に現れている。ここから、添加元素である Ni は $\text{Cu}2$ サイトを占有していることが明らかとなった [2]。

[1] J. Salmon, et al.: *J. Math. Imag. Vis.*, **48**, 279-294 (2014). [2] W. Yang, et al.: *Scripta Mater.*, **158**, 1-5 (2019).

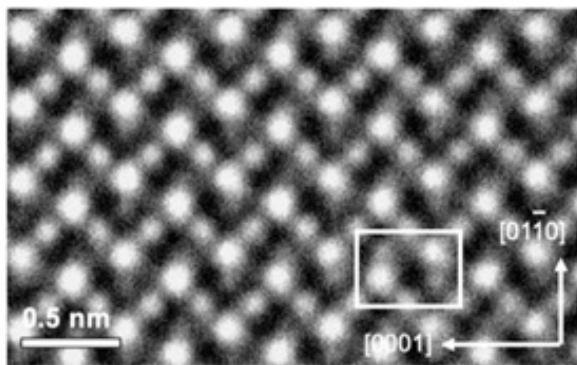


図 1: η - $(\text{Cu}_{0.91}\text{Ni}_{0.09})_6\text{Sn}_5$ 相の HAADF-STEM 像
 $[2\bar{1}\bar{1}0]$ 方向から観察。図中の四角形枠が単位格子。

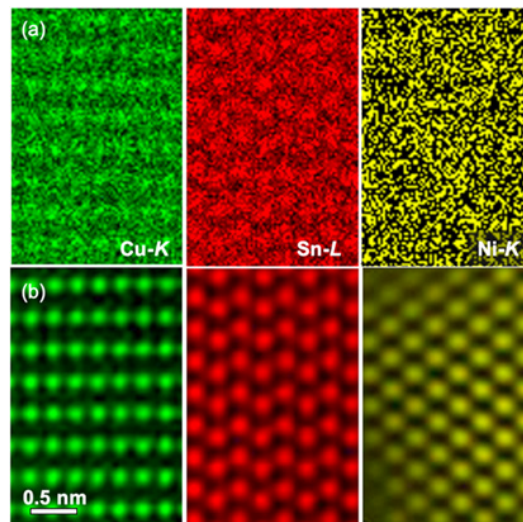


図 2: η - $(\text{Cu}_{0.91}\text{Ni}_{0.09})_6\text{Sn}_5$ 相の $[2\bar{1}\bar{1}0]$ 元素マッピング。(a) 原画, (b) ノイズ除去処理画像。

提供可能な設備・機器：

名称・型番 (メーカー)

走査透過電子顕微鏡 JEM-ARM200F (日本電子) @ 九州大学	直交 FIB-SEM MI4000L (日立ハイテック) @ 九州大学
超高压電子顕微鏡 JEM-T300NEF (日本電子) @ 九州大学	FIB-SEM Quanta 3D 200i (FEI) @ 九州大学
低電圧走査電子顕微鏡 Ultra55 (Zeiss) @ 九州大学	透過電子顕微鏡 JEM-2100HC (日本電子) @ 九州大学
電子分光透過電子顕微鏡 JEM-3200FSK (日本電子) @ 九州大学	ローレンツ分析電子顕微鏡 Tecnai-F20 (FEI) @ 九州大学

研究タイトル：

大正期における福岡での洋楽黎明

氏名： 松村 晶 / MATSUMURA Syo	E-mail: matsumura_118@kurume-nct.ac.jp
職名： 校長	学位： 博士（工学）



所属学会・協会： 日本音楽学会

キーワード： 我が国の管弦楽演奏史，福岡と久留米での音楽活動，ベートヴェン交響曲第9番

技術相談

提供可能技術：

研究内容： 榊保三郎と九大フィルハーモニー会による「第九」の日本人初演

九州大学の学生オーケストラである九大フィルハーモニー・オーケストラ(九大フィル)は既に1世紀を超える歴史がある。その中で、1924(大正13)年1月26日に時の皇太子(後の昭和天皇)の結婚を祝う「摂政宮殿下御成婚奉祝音楽会」を催し、そこで「ベートーヴェン作曲第九交響楽最終楽章中の快速調及び荘厳なる緩徐調に文部省撰奉祝歌詞を榊保三郎が適應せるものなり」と説明が付けられた「新編奉祝歌(管弦楽附混声合唱)」を演奏している。すなわち、ベートーヴェンの第九交響曲の第4楽章を、原曲のシラーの詞ではなく文部省がこの日のために選定した「皇太子殿下御結婚奉祝歌」の歌詞に替えて演奏した。指揮は医学部精神病学教室初代教授で九大フィルを創設した榊保三郎。オーケストラは32名、独唱者4名(全て女声)、合唱に福岡市内の各学校から生徒や教師約170名が参加した。

「第九」のわが国に於ける最も古い演奏記録は、1918(大正7)年6月1日に徳島の板東俘虜収容所においてドイツ兵捕虜が行ったものである。閉ざされた収容所内であった。日本人社会では、久留米にあった俘虜収容所の同じくドイツ兵オーケストラが、1919(大正8)年12月3日に久留米高等女学校(現・福岡県立明善高等学校)に出張して、その第2と第3楽章を女学生達に聞かせている。これが一般の日本人が部分的でも「第九」の演奏に触れた最初である。一方、日本人による初の全曲演奏は、1924(大正13)年11月29,30日に、東京音楽学校(現在の東京芸大音楽学部)の管弦楽団が上野の奏楽堂でドイツ人教師グスタフ・クローンの指揮の下で行っている。この年はウイーンでの「第九」初演から100周年であり、同曲のSPレコードが初めて作られて日本にも渡来した。九大フィルの「奉祝音楽会」はレコードの出現や上野での全曲演奏より前のでき事であり、歌詞が原曲とは異なるが「第九」の第4楽章「歓喜の歌」を一般の日本人が初めて演奏しかつ聴いた記録となる。九大の大学文書館と東京芸大図書館に所蔵されている榊と九大フィルが使用した多数の楽譜を精査したところ、この時の演奏に使用したものが見つかった。それらによると、上記の説明文中の「快速調」と「荘厳なる緩徐調」とは、それぞれ331~594小節のトルコ風マーチの部分と595~654小節の部分であり、演奏時間が約10分であったことが判明した[1]。

[1] 松村 晶：西日本文化，No. 491, 18-21 (2019)．



図：摂政宮殿下御成婚奉祝音楽会(1924年1月26日福岡市記念館)中央で立っているのが榊保三郎教授

提供可能な設備・機器：

名称・型番(メーカー)