

超微細構造解析技術の開発と利用に関する研究

2001

科学技術庁

無機材質研究所研究報告書第115号

目 次

要旨

1. 研究概要及び構成	1
1. 1 はじめに	1
1. 2 研究概要	1
1. 3 研究グループ構成員	1
1. 4 研究会	1
1. 5 執筆担当	2
2. 原子識別電子顕微鏡の開発と応用	3
2. 1 はじめに	3
2. 2 装置の主な特徴	3
2. 3 空間分解能	4
3. 収束電子線照射法による新しい高分解能観察法の開発と応用	7
3. 1 はじめに	7
3. 2 原理と特徴	7
3. 3 計算機シミュレーション	8
3. 4 応用	10
3. 5 まとめ	10
4. 新ナノスケール物質の創製と構造解析	12
4. 1 はじめに	12
4. 2 BN ナノチューブの創製と構造解析	12
4. 3 BN コーンの創製と構造解析	16
4. 4 BN ナノコーン	19
4. 5 B-C-N 系多元素フラレンの創製と構造解析	20
5. 新しい表面解析技術の開発と利用	25
5. 1 はじめに	25
5. 2 水素イオン中性化分光法	26
5. 3 共鳴イオン脱離分光法	32
6. 放射光解析技術の開発と利用	40
6. 1 専用ビームラインの建設	40
6. 2 高分解能光電子顕微鏡の開発	52

6. 3 データ処理技術の開発と利用	55
7. 残された問題点と将来展望	59
8. 研究成果	61
8. 1 発表論文（オリジナル）	61
8. 2 発表論文（プロシーディングス）	68
8. 3 発表論文（解説他）	70
8. 4 特許出願	71
8. 5 受賞・表彰	72

要

旨

超微細構造解析ステーション(Advanced Beam Analysis Station, ABS)は平成8年度に、電子線、イオン、放射光などのビーム技術を利用した超高精度な解析装置や新しい解析手法の開発を行い、先端材料の超微細構造解析技術の高度化及びその利用研究を推進することをミッションとして発足した。第1期5年間(平成8年度～平成12年度)では、電子ビームを用いた電子顕微鏡解析技術、イオン等の粒子ビームを用いた粒子ビーム表面解析技術、SPring-8の放射光を用いた放射光解析技術をABSの主要な3研究対象領域とし、互いに連携を取りながら最先端の解析装置の開発やその材料への利用研究を行ってきた。

電子顕微鏡解析技術に関する研究では、新しいタイプの電子顕微鏡である原子識別電子顕微鏡を日本電子(株)と共同で開発することに成功した。本装置は、従来の電子顕微鏡と異なり、試料を透過した非弾性散乱電子を高分解能で画像化する機能を有している。加速電圧を300kVの高電圧化することにより、エネルギーフィルター像の分解能を世界最高の0.5nmにまで大幅に向上させることに成功した。また、TEMの新しい観察手法として、収束電子線照射による格子像観察法を提案した。本手法は、従来の平行ビームの照射による高干渉性を利用するのではなく、逆に干渉性を押さえることにより、界面の原子配列を精密にとらえようとする新しい観察法である。本手法により、 SrTiO_3 の界面の原子配列を精密に解明することに成功した。ABSでは電子顕微鏡を用いた利用研究、特にナノチューブやフラーレンなどの新ナノスケール物質の探索とその構造解析を精力的に行った。BNナノチューブを合成する新規な合成方法として、置換反応法を開発した。本手法は、カーボンナノチューブを出発原料とし、高温での化学反応を利用して合成するものである。元のカーボンナノチューブの形態をほぼ残してBNに変換できる利点がある。その後、 MoO_3 の酸化物触媒を添加すると、生成するBNの収率が著しく向上することが分かった。また、置換反応法の副産物としてBNナノコーンを世界で最初に発見した。ナノコーンは240度の回位(disclination)によって形成されていることが明らかとなった。一方、電子線照射による方法でBNや BC_2N のフラーレンを創製することに成功し、その組成と構造

を解明した。 BC_2N フラーレンは $\text{B}_{15}\text{C}_{30}\text{N}_{15}$ の分子からなり、 C_{60} と同じようなサッカーボールの構造を取るのに対して、BN フラーレンは6員環と4員環の組み合わせからなる $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$ 分子が、巨大分子化することにより、籠状の八面体構造を取ることが明らかになった。また、ゾルゲル法を用いて、 SiO_2 や TiO_2 の酸化物ナノチューブを合成することに成功し、その構造を明らかにした。

一方、粒子ビーム解析技術研究では、表面フェムトケミストリーという新しい概念を導入し、これまで議論が混沌としていた固体表面からのイオン放出現象全般を統一的に説明することに成功した。水素や酸素等の反応性イオンは金属や半導体表面でほぼ完全な中性化を受けるが、これはイオンが表面から放出される際に化学吸着するため、表面の価電子帯との間で共鳴電子移行を起こすためである。これらの反応性イオンの中性化は、イオン結晶表面や希ガス吸着表面では抑えられる(バンド効果)。一方、希ガスイオンではAuger機構で中性化が起こるため、このようなバンド効果は観測されない。スパッタリングにおける二次イオン放出において、 O^+ や F^+ イオンは化学吸着する反応性イオン種であるにもかかわらずバンド効果を示さなかった。これは、バンド切断が長寿命の O_{2s} や F_{2s} コアホール状態から起こることと、イオン化が表面との化学結合を切断後のAuger脱励起によって起こるためである。一方、 H^+ イオンはOH基のコアホール状態におけるバンド切断中でのAuger脱励起で生成する。これらの発見に基づき、標的原子とそのまわりのローカルな電子状態(結合状態)を解析できうる水素イオン中性化分光法と、表面化学反応に重要な寄与をすると考えられる、表面の弱結合酸素原子種および水酸基を選択的に検出することが可能な共鳴イオン誘起脱離分光法を開発した。

また、放射光解析技術の研究では、西播磨にある第三世代光源であるSPring-8に0.5keV～60keV範囲の広帯域のエネルギーを持つ当所の専用のビームラインを建設した。また、専用ビームラインに付設する高分解能光電子顕微鏡、粉末X線回折装置、角度分解形標準光電子分光装置、高エネルギーX線照射改質装置などを試作することに成功した。

Abstract

The Advanced Beam Analysis station (ABS) has been established in 1996, which is intended to develop a new analytical method and instrument by using advanced beams such as electron, ion and synchrotron radiation and to apply such technologies for an accurate analysis of the local structure and surface structure of various inorganic materials. Among modern analytical methods, we have focussed on the development of transmission electron microscopy (TEM), ion scattering spectroscopy (ISS), scanning tunneling microscopy (STM), synchrotrons radiation (SR) and other related-methods. With respect to the development and the application of TEM, a new energy filtering TEM working at 300kV has been successfully developed in collaboration with JEOL. With the use of the omega-filter type analyzer, energy filtered images having about 0.5nm spatial resolution have been first observed in $\text{Al}_{11}\text{O}_3\text{N}_9$ crystal, where this spatial resolution represents a world record. A new observation technique for lattice imaging by convergent beam illumination has also been developed, where it enables us to observe a precise image of the boundary structure without the effect of Fresnel fringes. The interface structures of SrTiO_3 has also been precisely determined. New nanoscale structures such as nanotubes, cones and fullerenes in the B-C-N system have been successfully prepared and their structure were well characterized. Boron nitride nanotubes were first prepared by a substitution reaction method where carbon nanotubes were used as templates. The addition of oxide catalysts such as MoO_3 and PbO enhanced the yield of pure BN nanotubes. It was found that BN nanotubes has a preferential zig-zag type arrangement in contrast to non-preferential stacking in C nanotubes. Two different types of BN cones are observed and their structures are interpreted either with helical or non-helical arrangements. With the use of the electron beam irradiation under TEM, fullerene-like BN or

B-C-N onions were also prepared for the first time. It was shown that spheroidal BC_2N fullerenes consisting of $\text{B}_{15}\text{C}_{30}\text{N}_{15}$ molecules with a similar atomic arrangement as for C_{60} , while square-shaped BN fullerenes had octahedral cage structures.

The mechanism of ion emission during scattering and sputtering from solid surfaces has been investigated based on the concept of surface femto-chemistry. Reactive ions such as H^+ and O^+ experience transient chemisorption during scattering from solid surfaces. These ions are neutralized almost completely on metal and semiconductor surfaces due to the band effect on resonance neutralization. The neutralization probability of H^+ is suppressed considerably on ionic-compound and noble-gas-condensed surfaces. The noble-gas ions are neutralized via the Auger process so that the neutralization probability is basically independent of the band effect. The sputtered secondary O^+ and F^+ ions do not exhibit the band effect in spite of the fact that they are reactive ions. This is because the desorption is initiated by the F_{2s} or O_{2s} core hole state, which is followed by ionization via the intra-atomic Auger decay after breakage of the chemisorptive bond. The stimulated desorption of H^+ is caused by the interatomic Auger decay of the core-excited OH species during expansion of the chemisorptive bond. On the basis of these findings, new techniques for the analysis of local electronic structure around the specific target atoms (i.e. proton neutralization spectroscopy) and the specific surface species such as weakly-bound oxygen and hydroxyl group (i.e. resonant ion stimulated desorption) have been proposed.

The NIRIM beam line, which attached to SPring-8 facility at Nishi-harima, Kansai district, has been successfully developed. The characteristics of the NIRIM beam line is to produce an x-ray source for a wide energy range from 0.5keV to 60keV. In order to produce such a wide energy x-

ray source, two kinds of undulators such as the helical undulator and the planar undulator, were designed. We have designed four different apparatus which have been attached to our beam line : a high spatial resolution photoelectron microscope; an angular-dependent x-ray photoemission spectroscopy, a powder x-ray diffractometer; a speci-

men chamber for in-situ irradiation. A special objective lens has been developed to obtain a spatial resolution of about 10 nm for the new photoelectron microscope. Numerical treatment methods such as digital filtering and data restoration have also been proposed to carry out high precise analysis of the obtained spectra.

第1章 研究概要及び構成

1.1 はじめに

超微細構造解析ステーション(Advanced Beam Analysis Station, 以下 ABS と略す)は、電子線、イオンや放射光などのビーム技術を駆使した解析技術の開発と利用研究を推進するために、平成8年に発足した。

平成5年度から科学技術振興調整費による COE 育成プロジェクトが発足し、当研究所はその第1号の機関に選ばれた。COE 育成プロジェクトでは、「超高压」、「超高温」、「超微細」の3領域を COE 育成領域に指定し、10年計画で世界の指導的な研究機関にまで育成しようとするものである。このため、超微細領域研究を強力に推進する必要から、平成7年度から「超微細構造解析技術の研究」を当所の研究予算でスタートさせた。プロジェクトの発足から1年遅れた平成8年度に ABS を発足させ、主に COE プロジェクトの「超微細領域研究」の中核推進組織としての役割を担った。その後、平成10年度から第2期の COE 育成研究である「超常環境を利用した新半導体物質の創製・材料化に関する研究」がスタートし、ABS はその研究の一旦を継続して受け持っている。

また、西播磨に SPring-8 が建設されるに当たり、当所は専用のビームラインを建設することになり、ABS は SPring-8 の放射光研究の推進組織としての機能も受け持つこととなった。

1.2 研究概要

材料の機能や性質は、結晶内部、粒界(界面)、さらには表面の3つのパラメーターに依存している。例えば、強度は欠陥を含む結晶内部の構造に強く依存するが、あるレベルを超えると粒界(界面)が重要な役割を果たす。また、メゾスコピックな物質では表面の影響を無視できない。このように、材料の特性は3つのパラメーターが複雑に影響しあって機能を発現している。このため、上記の基本的なパラメーターをいかに精密に解析するかが、新材料研究に取り極めて重要であることは言うまでもない。ABS では、電子ビームを用いた電子顕微鏡解析技術、イオン等の粒子ビームを用いた粒子ビーム表面解析技術、SPring-8 の放射光を用いた放射光解析技術を3本柱とし、互いに連携を取

りながら新しい解析装置や解析手法の開発を進めてきた。

電子顕微鏡解析技術に関する研究では、これまでに新しいタイプの電子顕微鏡である原子識別電子顕微鏡を開発し、そのエネルギーフィルター像の分解能が世界最高であることを確認することに成功した。また、新しい TEM の観察手法として、収束電子線照射による格子像観察法を提案し、その界面構造解析への有効性を明らかにすることが出来た。また、窒化ホウ素のナノチューブ、ナノコーンやフラーレンと言った新ナノスケール物質を発見し、その構造を格子像や電子エネルギー損失分光等により精密に解析することが出来た。

一方、粒子ビーム解析技術研究では重水素イオン中性化分光法(DNS)や共鳴イオン誘起脱離分光法(RISD)の表面分析手法を提案し、これらの手法を用いて MgO 上の TiO のエピタキシャル膜の創製とその構造解析に成功した。一方、放射光解析技術研究では 0.5keV~60keV 範囲の広帯域のエネルギーを持つ当所の専用のビームラインを西播磨にある SPring-8 に建設し、これを稼働にこぎつけることが出来た。

1.3 研究グループの構成員

総合研究官

板東 義雄(平成8年5月~現在)

主任研究官

左右田龍太郎(平成8年5月~現在)

福島 整(平成8年5月~現在)

吉川 英樹(平成8年5月~現在)

三留 正則(平成10年4月~現在)

二澤 宏二(平成11年4月~現在)

北村 優(平成11年4月~現在)

客員研究官

市野瀬英樹(平成8年5月~現在)

古曳 重美(平成8年5月~現在)

加藤 正彦(平成8年5月~現在)

川野輪 仁(平成11年4月~現在)

1.4 超微細構造解析研究会

第1回 平成8年6月17日

「酸化物超伝導体の X 線光電子, オージェ電子スペクトルによる構造解析」

第2回 平成8年7月15日

「センサー用の新物質の開発」

第3回 平成8年9月13日

「分子軌道計算を用いた表面電子状態及び衝突過程の研究の現状について」

第4回 平成8年12月18日

「新炭素系材料の作製と軟 X 線スペクトルによる構造評価」

「イオン空孔を含むペロフスカイト型酸化物構造と電気性質」

第5回 平成8年1月24日

「イオンビーム・固体相互作用研究における計算機シミュレーション」

第6回 平成8年2月12日

「多結晶金属基盤上への単純な有機シラン分子の吸着」

第7回 平成8年2月21日

「電子エネルギー損失分光法の最近の進歩と応用」

第8回 平成9年8月19日

「電子顕微鏡による合金・無機材料の研究」

第9回 平成9年10月24日

「高分解能電顕と EELS によるダイヤモンドの界面構造解析」

第10回 平成10年3月10日

「金属酸化物の表面属性」

第11回 平成10年3月18日

「ナノチューブの EELS の研究」

第12回 平成10年7月10日

「電子ビームマイクロカラムと単原子チップからの電子放出」

第13回 平成10年11月9日

「CdS 薄膜のイオン注入の効果」

第14回 平成11年2月19日

「B や N を含んだフラーレンの構造の安定性の理論計算」

第15回 平成11年6月9日

「無機フラーレンとナノチューブ」

第16回 平成11年12月20日

「カーボンナノチューブの複合化とその特性」

第17回 平成11年12月27日

「AES と XPS による表面と界面の評価」

第18回 平成12年1月20日

「ナノスケール状層状物質の合成と物性」

第19回 平成12年1月25日

「絶縁体表面の分子吸着」

第20回 平成12年2月25日

「ナノ多面体構造に関する研究」

「カーボンナノチューブの合成と構造評価」

第21回 平成12年9月13日

「米国における電子ビームを用いた材料評価研究の現状」

第22回 平成13年2月16日

「単層カーボンナノチューブの構造」

1.5 執筆担当

第1章：板東 義雄

第2章：板東 義雄

第3章：三留 正則

第4章：板東 義雄

第5章：左右田龍太郎

第6章：福島 整, 吉川 英樹

第7章：板東 義雄

第2章 原子識別電子顕微鏡の開発と応用

2.1 はじめに

300から400kV の中高圧の加速電圧を有する、いわゆる Medium Voltage の分析電子顕微鏡は幾つかの観察上のメリットが有ることは既に良く知られている。

- 1) 加速電圧の増大により TEM の分解能が向上する。
- 2) エネルギー分散型X線分光 (EDS) や電子エネルギー損失分光 (EELS) のスペクトルにおける特定元素のピークとバックグラウンド比(P/B)が加速電圧の増大とともに向上する。この結果、分析感度が増大する。
- 3) 試料内での電子ビームの拡散が加速電圧とともに減少することから、EDS や EELS における分析領域、即ち空間分解能が向上する。
- 4) エネルギーフィルター像の空間分解能が向上すると予想される。

上記の1)から3)のメリットは板東らにより400kV の分析電子顕微鏡の開発により実験的に明らかにされたが¹⁾、4)についてはまだ良く分かっていない。

近年、EELS スペクトルのイメージング(スペクトルイメージング)の開発に高い関心がよせられている。これは、試料を透過した非弾性散乱電子をスペクトルとして観察するだけでなく、画像としてとらえ、その元素のマッピング像を行おうとする手法である。観察法として、

- 1) ポストコラム型
- 2) インコラム型

の2種類がある。ポストコラム型は電子顕微鏡のカメラ室下部にエネルギーアナライザーを装着し、特定のエネルギーを損失した電子をスリットにより選択し、レンズ系で結像する方式であり、GIF(Gatan Imaging Filter)として市販されている²⁾。一方、インコラム型はオメガやガンマーの形をしたエネルギーアナライザーを電子顕微鏡の内部の中間レンズと投影レンズの間に組み込んでいる。結像原理は基本的にはポストコラムと同じである(図2.1)。

オメガ型の実験器を搭載したオメガ型エネルギーフィルター TEM は既に200kV の装置が開発されているが、空間分解能が1~2 nm と悪く、原子レベルの解析には適さない³⁾。

当所では、オメガ型エネルギーフィルター TEM の加速電圧を既存の200kV から300kV へと高電圧化することにより、エネルギーフィルター像の高分解能を向上させようと計画し、日本電子と共同で約2年間で300kV オメガフィルター電界放射型 TEM(原子識別電子顕微鏡)を開発することに成功した。

以下に、新しく開発した装置の特徴とその応用例を紹介する。

2.2 装置の主な特徴

原子識別電子顕微鏡(300kV オメガフィルター電界放射型 TEM)の外観写真を示す(図2.2)。本装置は、300kV の加速電圧を持つ電界放射型 TEM の本体をベースに、オメガ形のエネルギーフィルターを付加した構成になっている。装置の高さは約3.6m である。

表1に装置の主な仕様を示す。本装置は高分解能用の対物レンズを使用し、TEM の理論分解能は0.17nm である。入射ビームは最小で0.2nm ϕ まで絞ることができる。オメガフィルターのエネルギースリット上での分散値は300kV で0.85ミクロン/eV(200kV では1.2ミクロン/eV)で、レンズによる拡大で最終像での分散は30-500ミクロン/eV である。フィルター像の倍率は最小で200倍から最大20万倍の範囲の観察が可能である。

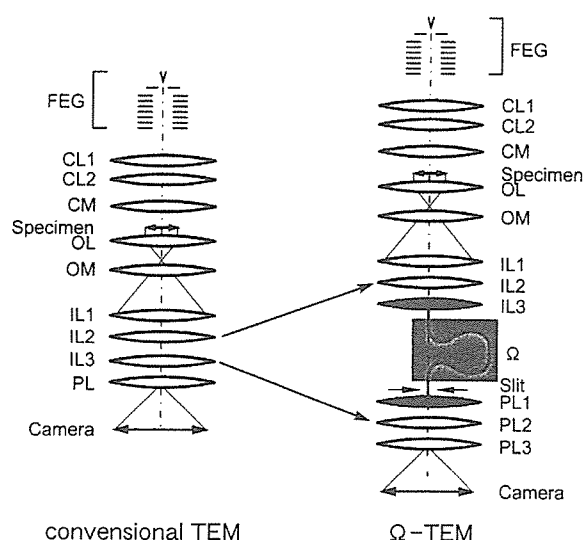


Fig. 2.1 Lens setting for conventional TEM (a) and the present omega-filter FE-TEM (b)

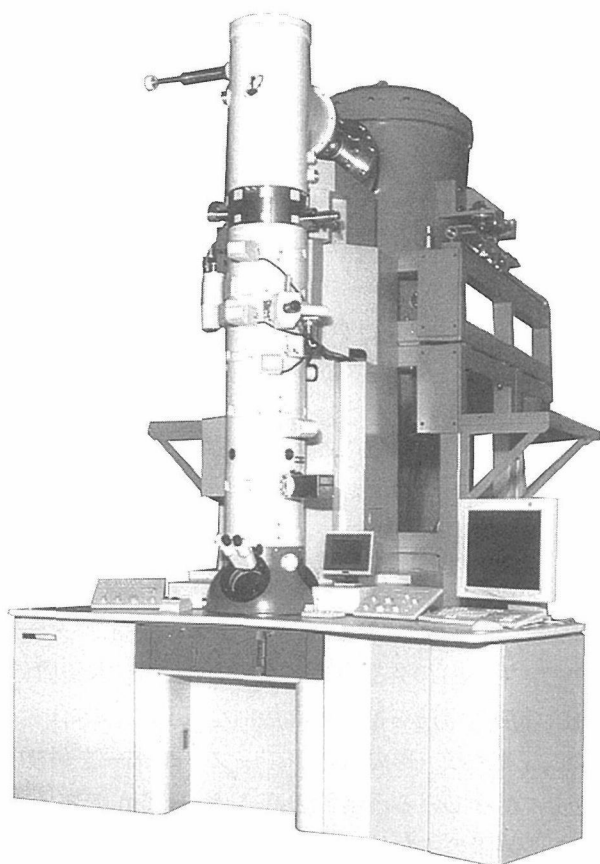


Fig. 2.2 A new 300kV omega-filter TEM with a field emission gun.

図2.3は本装置のコントラスト伝達関数を計算したものである。理論的な粒子分解能は0.17nmであり、情報分解能 (information limit) はさらに良く、0.1nmの格子像の観察も可能であることが示された。

2. 3 空間分解能

非弾性散乱電子による像の分解能 (d) は下記に示した Shuman ら⁴⁾による式で求めることが出来る。

Table 2.1 Some characteristic features of a new 300kV energy filter FE-TEM

accelerating voltage	300kV
electron gun	Schotkey type FEG (ZrO/W<100>)
brightness	$7 \times 10^8 \text{ A/cm}^2 \text{ sr}$
Cs, spherical aberration	0.6mm
Cc, chromatic aberration	1.1mm
resolution (zero-loss image)	0.17nm
minimum probe size	0.2nm
energy resolution	0.9eV
magnification (filtered image)	200-2,000,000
magnification (STEM)	10,000,000
camera length	200mm-1,500mm
dispersion of omega filter	$0.85 \mu \text{ m/eV}$ (at 300kV)

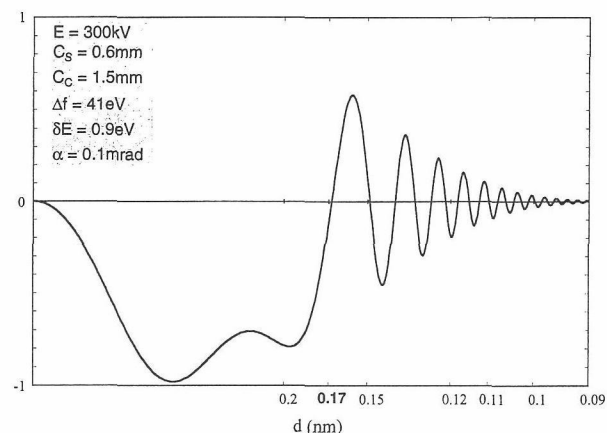


Fig. 2.3 Contrast transfer function for a new 300kV energy filter FE-TEM

$$d^2 = R^2 + \left[C_c \alpha \frac{\Delta E}{E} \right]^2 + (C_s \alpha^3)^2 \quad (1)$$

第1項のRは非弾性散乱電子の局在 (inelastic delocalization) による広がりである。第2項は色収差 (C_c) による非弾性散乱電子の広がり、第3項は対物レンズの球面収差 (C_s) による広がり起因する。

一方、入試電子のエネルギー (E) は、加速電圧 (E_0) と電子の制止質量 (m_0)、光速 (c) により、下記のように補正できる。

$$E = E_0 \frac{1 + E_0/2m_0c^2}{1 + E_0/m_0c^2} \quad (2)$$

ここで、散乱角 (α) は次式で計算できる。

$$\alpha = \sqrt{\theta_{\max}/\theta_E} \quad (3)$$

特性散乱角度 (Characteristic scattering angle) と呼ばれ、さらに次式で求まる。

$$\theta_E = \Delta E / 2E, \quad (4)$$

$$\theta_c = \sqrt{\Delta E / E} \quad (5)$$

ここで、 θ_E はエネルギー損失値、 θ_c は絞りによる遮断角度 (カットオフアングル) である。

一方、局在因子は Pennycook の式を用いて下記で求められる^{5,6)}。

$$R \approx b = \frac{h\nu\theta_{\max}}{\Delta E} \left[(\theta_{\max}^2 + \theta_E^2) \cdot \ln(1 + \theta_{\max}/\theta_E)^2 \right]^{-1/2} \quad (6)$$

ここで、b はインパクトファクター (root mean square

imapct parameter)とも呼ばれている。

図2.4はエネルギーロス値を横軸に、縦軸に空間分解能を示したものです。図からわかるように、エネルギーロス像の空間分解能は100eV以下の低エネルギー領域では、Rが支配的な因子である。一方、それ以上の損失エネルギー領域では色収差(D_{cc})と球面収差(D_{cs})が影響し、特に色収差が支配的であることが分かる。

図2.5はエネルギーロス像の空間分解能の加速電圧の効果を計算したものである。(a)ではエネルギースリッ

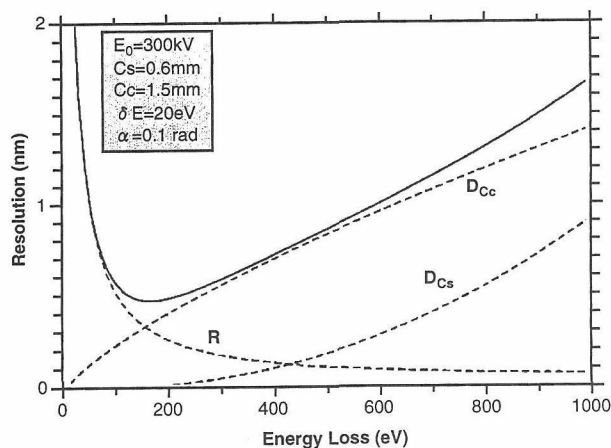


Fig. 2.4 Calculated spatial resolution of energy filtered images as a function of energy loss

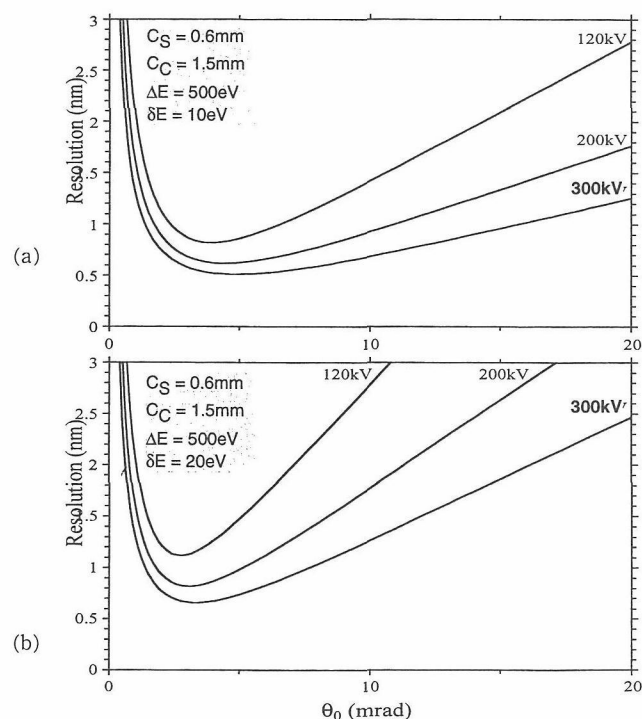


Fig. 2.5 Accelerating voltage dependence on spatial resolution of energy filtered images. (a) energy slit width at 10eV, (b) at 20eV

幅が10eV, (b)は20eVの場合である。加速電圧が120kV, 200kV, 300kVと増大するにつれて, (a), (b)共に空間分解能が向上していることが分かる。300kVの加速電圧において, 最高の空間分解能は(a)で0.5nm, (b)で0.7nmである。エネルギースリット幅が狭いほど, 分解能が良いことがわかる。この計算結果から, 300kVでのエネルギーフィルター像の最高の空間分解能は約0.5nmである。

図2.6に観察の実例を示す。観察した試料は $Al_{11}O_3N_9$ で, 33R形の多形を持つ。(a)は格子像, (b)は酸素のフィルター像, (c)は窒素のフィルター像である。(a)の格子像ではc軸方向に約3nmの間隔で繰り返し構造が観察される。格子像中の黒い点は金属のAl原子に対応し, Al原子が1ヶ1ヶ分離して観察できている。しかし, 酸素や窒素などの軽原子は像中には観察されていない。この結果, 不純物の酸素がどの原子列に配位しているかは良く分かっていない。(b)や(c)のエネルギーフィルター像は観察時間が約8秒, エネルギースリット幅が約10eVで測定し, 画像はthree window法と呼ばれる方法でバックグラウンドの除去を行った。(b)の酸素のマッピング像では, 白い線状のコントラストがc軸方向に垂直に約3nmの間隔で周期的に観察されているのが良く分かる。一方, (c)の窒素のマッピング像では試料全体がほぼ白いコントラストで観察され, (b)で白い線状に観察されて領域が, 逆に黒いコントラストで観察されていることが分かる。(b)と(c)の像から, 結晶中の酸素と窒素の原子配列が予想できる。即ち, 33R- $Al_{11}O_3N_9$ は10層の AlN_4 層と1層の Al_2O_3 層がc軸方向に交互に積層した構造であると結論できる。

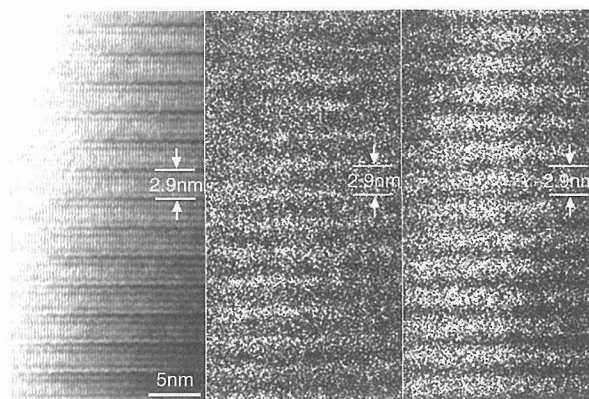


Fig. 2.6 Energy filtered images of 33R- $Al_{11}O_3N_9$. (a) zero-loss image, (b) O-K loss images, (c) N-K loss image. Note that oxygen images are clearly observed with separation of about 2.9 nm along the c axis

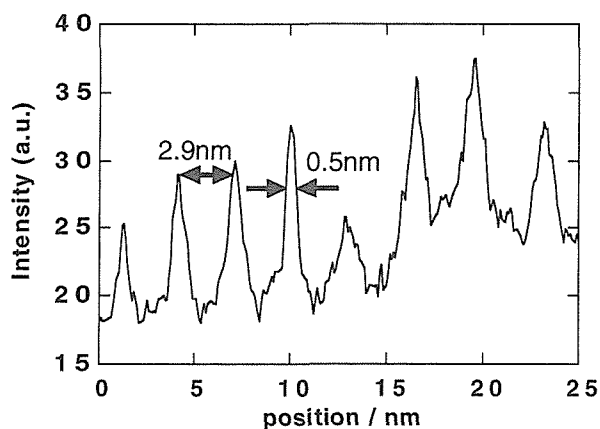


Fig. 2.7 Spatial resolution of oxygen images as observed in Fig. 2.6(b). The spatial resolution of oxygen images is assigned as about 0.5 nm.

図2.7は図2.6(b)の酸素のマッピング像の空間分解能を測定した結果である。酸素の原子配列に対応する白いコントラスト像の広がりとは約0.5nmである。観察されたエネルギーフィルター像の空間分解能の値は理論

的に予測した値とよい一致を示すことが明らかとなった。なお、今回観察されたエネルギーフィルター像の空間分解能の値 (0.5nm) は世界最高値である。

文献

- 1) Y.Bando et al., Ultramicroscopy, 18, 117-126 (1985)
- 2) OL.Krivanek, AJ.Gubbels, N.dellby, CE.Meyer, Microsc. Microanal.Microstrut., 3, 187-199 (1992)
- 3) M.Tanaka, K.Tsuda, M.Terauchi, K.Tsuno, K.Kanayama, T.Honda, M.Ishida, J. Microscopy, 194, 219-227 (1999)
- 4) H.Shuman, CF.Chang, AP.Somlyo, Ultramicroscopy, 19, 121-134 (1986)
- 5) SJ.Pennycook, Contenm, Phys.23, 371-400 (1982)
- 6) H.Kurata, S.Moriguchi, S.Isoda, T.Kobayashi, J. Electron Microsc., 45,79-84 (1996)

第3章 収束電子線照射法による新しい高分解能観察法の開発と応用

3.1 はじめに

透過電子顕微鏡法は、1970年代に理論的・実験的に急速に進歩し、高分解能電子顕微鏡法として確立されてきた。現在、広く用いられている加速電圧200kVのものでも分解能が0.2nmに達しており、超高压電子顕微鏡においては、0.1nmを切るにいたっている¹⁾。また、X線やイオンを用いた回折法と異なり、構造を直接実像として観察することができるため、高分解能透過電子顕微鏡法は、材料研究において、欠くことのできない手法となっている。

しかし、実空間で直接観察できる利点がある一方、高分解能像の結像過程には、試料中での動力的回折効果や、レンズのもつ収差などが複雑に関与しており、その解釈は必ずしも容易ではない。見えたものが、そのまま真の構造を反映しているとは限らないことが、いくつかの観察例において報告されている^{2),3),4)}。

特に、表面、界面、結晶欠陥など、結晶中に埋め込まれた局所構造を観察するとき、周期性の高い結晶を電子線が通過するときに発生する、Fresnel 干渉縞が、本来見たい構造と重なり、正しい構造を観察することができないことがある⁵⁾。

本研究で提案する新しい観察法(収束電子線照射法)は、試料に入射する電子線の干渉性を意図的に悪くし、本来の構造を観察するのに邪魔となる Fresnel 干渉縞を抑えることによって、局所構造をそのまま反映した構造像を得る方法である。

従来の結像理論では、入射電子線の干渉性が高いほど良い分解能が得られ、干渉性の低下は、高分解能観察に不利であると考えられていた。しかし、本研究で示すように、電子線の入射方位に分布を持たせることで、分解能を損なうことなく余分な Fresnel 干渉縞だけを抑えることができる。

3.2 原理と特徴

まず、部分干渉性を考慮した古典光学に基づいて、収束電子線照射法の原理を説明する。

電子線に限らず、光や音などの波は、二つが重なったとき干渉効果が現れる。たとえば、ある光源から出た光を、二本の細いスリットに通したとき、光源を挟んでスリットと反対側に置いたスクリーンには、

干渉縞が現れる。

この干渉縞の強度は、光源から出た光の干渉性によって変わってくるため、干渉性を現す尺度として、可干渉度が用いられる。この可干渉度は、干渉縞のビジビリティを用いて定義される⁶⁾。この可干渉度が1のとき、光は理想的な完全に可干渉(coherent)の状態にある。一方、可干渉度が0のとき、光は非可干渉(incoherent)となる。しかし、現実到我々が用いている光の多くは、これらの中間的な状態にある。この状態を、部分干渉性と呼んでいる。

一般に、スクリーンに映し出される像の強度分布を逆空間で表すと、次式の様になる。

$$I(\mathbf{k}) = \int T(\mathbf{k}' + \mathbf{k}, \mathbf{k}') F(\mathbf{k}' + \mathbf{k}) \tilde{F}(\mathbf{k}') d\mathbf{k}'. \quad (1)$$

ここで、 $I(\mathbf{k})$ は像強度を Fourier 変換した関数、 $F(\mathbf{k})$ は試料を透過したときの波動関数、 $\tilde{F}(\mathbf{k})$ は $F(\mathbf{k})$ の複素共役、 $T(\mathbf{k}' + \mathbf{k}, \mathbf{k}')$ は透過相互係数と呼ばれる関数である。このうち、 $F(\mathbf{k})$ は試料によって決定される関数であり、 $T(\mathbf{k}' + \mathbf{k}, \mathbf{k}')$ はレンズの収差や光源の可干渉度によって決まる関数である。

部分干渉性を考慮すると、この透過相互係数は次のように表される。

$$T(\mathbf{k}', \mathbf{k}'') = \int t(\mathbf{q} + \mathbf{k}') \tilde{t}(\mathbf{q} + \mathbf{k}'') s(\mathbf{q}) d\mathbf{q}. \quad (2)$$

ここで、 $s(\mathbf{q})$ は電子線の入射分布を表す関数で、coherent な光の場合は、Dirac の δ 関数になるが、実際には Gauss 分布関数に代表されるような関数である。 $t(\mathbf{k})$ は瞳関数と呼ばれ、収差関数 $\chi(\mathbf{k})$ を用いて次式のように表される。

$$t(\mathbf{k}) = \exp[-2\pi i \chi(\mathbf{k})], \quad (3)$$

$$\chi(\mathbf{k}) = \frac{1}{4} C_s \lambda^3 k^4 - \frac{1}{2} \Delta z \lambda k^2. \quad (4)$$

ここで、 C_s は対物レンズの球面収差、 λ は電子線の波長、 Δz はフォーカスのずれ量である。

ここで、試料を透過したときの波動関数 $F(\mathbf{k})$ について、簡単化のため、弱位相物体近似を導入する。す

なわち,

$$F(\mathbf{k}) = \delta(\mathbf{k}) + iO(\mathbf{k}) \quad (5)$$

と仮定する。ここで、第1項の δ 関数は透過波を表し、第2項は回折波を表している。回折波は透過波に対して位相が 90° ずれているため、複素数 i がついている。

ここで付け加えておくと、ここで述べる収束電子線照射法にとって、この弱位相物体近似は必須ではない。試料が位相物体であれば十分で、強位相物体でも成立する⁷⁾。ここでは、あくまでも式が簡単になるために、弱位相物体近似を仮定する。

式(5)を式(1)へ代入し、 $O(\mathbf{k})$ の2次項を無視すると、

$$I(\mathbf{k}) = T(\mathbf{k}, O)\delta(\mathbf{k}) + O(\mathbf{k})B(\mathbf{k}) \quad (6)$$

となる。ここで、 $B(\mathbf{k})$ はコントラスト伝達関数と呼ばれ、次式で定義される。

$$B(\mathbf{k}) = 2 \int \sin\{2\pi[\chi(\mathbf{q} + \mathbf{k}) - \chi(\mathbf{q})]\}s(\mathbf{q})d\mathbf{q}. \quad (7)$$

この関数は、顕微鏡による結像に、どの周波数成分がどれだけ寄与するかを示した関数であり、分解能などを評価するうえで重要な関数である。

通常、干渉性の良い光源を用いている場合、入射分布を表す分布関数 $s(\mathbf{q})$ は、分布幅の狭い、 δ 関数に似た鋭い関数となっている。この場合、1次近似が成立し、コントラスト伝達関数は次式のように簡単になる。

$$B(\mathbf{k}) = 2 \sin[2\pi\chi(\mathbf{k})]E(\mathbf{k}), \quad (8)$$

$$E(k) = \exp[-\pi^2 q_s^2 (C_s \lambda^3 k^3 - \Delta z \lambda k)^2]. \quad (9)$$

ここで、式(8)の $\sin$ 項は完全に coherent なときのコントラスト伝達関数で、 $E(\mathbf{k})$ は包絡関数と呼ばれる減衰項である。

この1次近似に基づくと、入射分布が大きくなり干渉性が低下すると、包絡関数による減衰が強くなり、高周波数成分が像に寄与できなくなる結果、分解能が低下することが導かれる。

しかしながら、1次近似が成り立たない程度に分布関数が広がった場合、事情が異なってくる。Fig. 3.1に、1次近似を用いた場合と用いない場合のコントラスト伝達関数を示した。ここで、横軸およびフォーカスズ

れ量は、次式のような変換により無次元化した変数を用いている。

ズ

$$\mathbf{k}^* = \mathbf{k} (C_s \lambda^3)^{1/4}, \quad (10)$$

$$\Delta z^* = \Delta z / (C_s \lambda)^{1/2}. \quad (11)$$

Fig. 3.1を見ると、入射分布が小さいときには、両方の曲線でほとんど違いがなく、近似が良く成り立っている。しかし、入射分布が大きくなるにしたがってずれが大きくなっており、近似が不十分であることがわかる。したがって、この程度(実際には、数 mrad の収束角)では、1次近似を用いず、式(7)に基づいて計算しなければならない。

このように1次近似が成り立たない領域を、収束電子線照射 (Convergent Beam Illumination: CBI) と呼び、近似の成り立つ領域を、平行電子線照射 (Parallel Beam Illumination: PBI) と呼ぶことにする。両者の境目は厳密なものではないが、入射電子線の収束角が数 mrad より大きい場合が収束電子線照射に相当する。

Fig. 3.1 で注意してもらいたい点は、この関数が最初に0を横切る点 (Fig. 3.1 中の矢印) である。(以下、この点を k_0^* と表す。)この k_0^* までの周波数成分は結像に寄与できるが、これより高周波の成分は結像に寄与できないため、この k_0^* が分解能の目安としてあつかわれる。Fig. 3.1(c)の k_0^* は、より干渉性の高い電子線を用いた場合の Fig. 3.1(a)の k_0^* より高周波数側に寄っている。このことは、すなわち、電子線の入射方位分布を大きくし干渉性を落とすことによって、分解能の向上が期待できることを示している。

この k_0^* の移動は、1次近似を用いた場合には現れない現象であるため、従来の式(8)による1次近似を用いた議論からは導かれない効果である。

3. 3 計算機シミュレーション

収束電子線照射法による分解能向上を確かめるために、計算機シミュレーションを行った結果について述べる。

古典光学を用いた結像理論の結果、高分解能電子顕微鏡像は、位相コントラストとして理解されている⁸⁾。この結像理論に基づいた計算機シミュレーションの方法が提案されており、マルチスライス法と呼ばれている⁹⁾。

この方法によるシミュレーションプログラムは多くの研究者によって開発されているほか、市販されてい

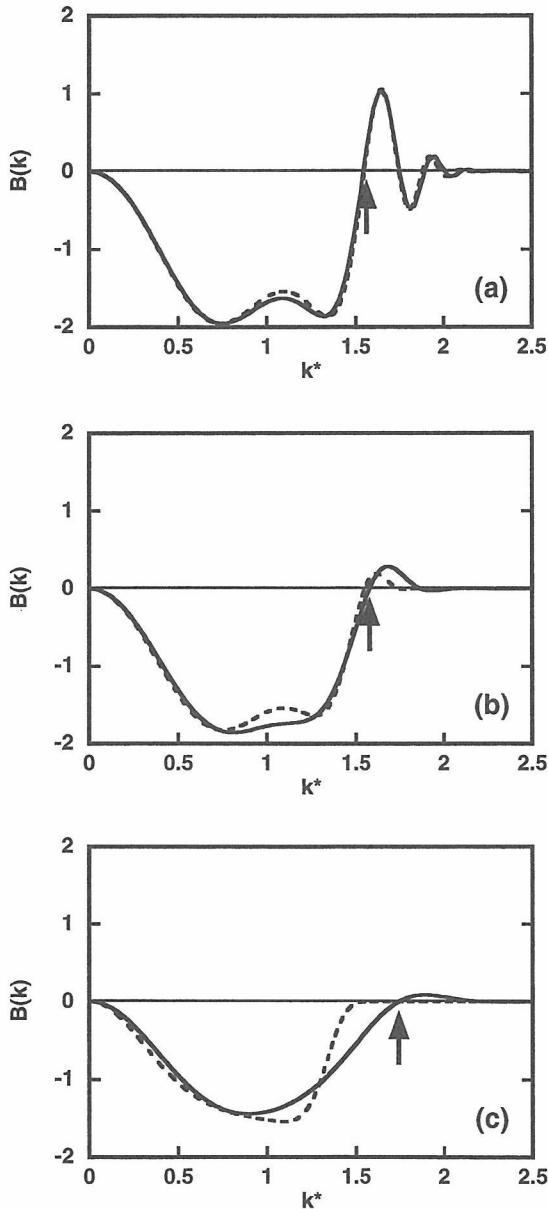


Fig. 3.1 The contrast transfer functions at a defocus of $\Delta z^* = 1.2$ for beam incidence spread of $q_s^* = 0.1$ (a), 0.2 (b) and 0.4 (c). Solid and broken curves are derived from equation (7) and (8) in the text, respectively.

るものもある。しかし、ほとんどのものは、電子線の入射方位分布について1次近似を用いていて、収束電子線照射法の効果を評価することができない。そこで、今研究において、収束電子線照射法を考慮したプログラムを自作した¹⁰⁾。

Fig. 3.2 は、金の(001)表面のプロファイル像をシミュレーションしたものである。金の清浄な(001)表面には、 5×1 再配列構造と呼ばれる構造が現れる¹¹⁾。この構造のモデルを仮定し、収束電子線照射の場合と平行電子線照射の場合で計算した結果がそれぞれ(a), (b)である。一見して、収束電子線照射法では各原子の像が丸く写っているのに対して、平行電子線照射の場合

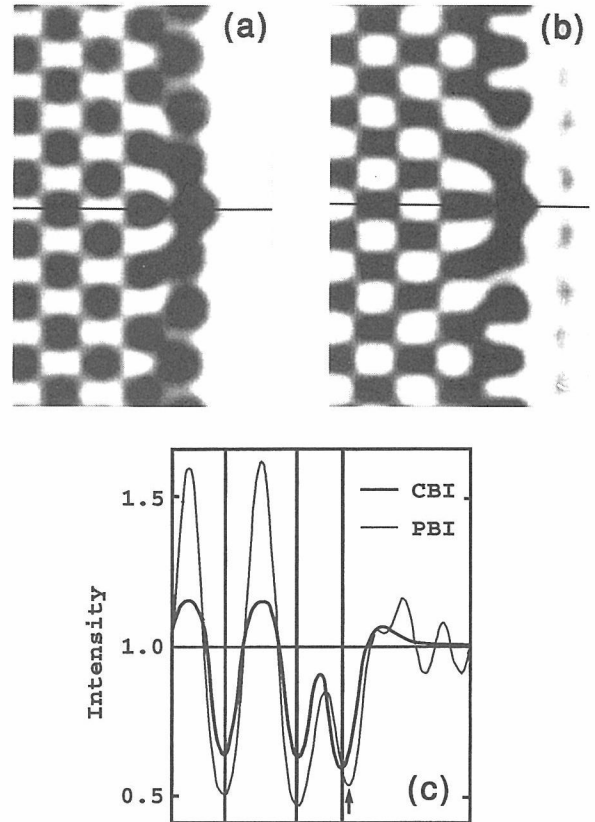


Fig. 3.2 Simulated images of Au (001) 5×1 reconstructed surface structure that are calculated with convergent beam illumination (a) and parallel beam illumination (b). (c) shows the intensity profile along the solid line in simulated images. Thick and thin curves are obtained from (a) and (b), respectively.

は原子像が歪んでいるように見える。

より詳しく見るために、Fig. 3.2(a), (b)の中央に示した実線に沿った電子線強度をグラフにしたものが(c)である。この図で、縦の線はモデルにおいて仮定した原子位置を示している。左側二つの原子に関しては、電子線強度がモデルで仮定した位置で極小となっており、シミュレーション像において、黒い原子像がモデルで仮定した通り投影されていることがわかる。

一方、最表面の原子位置を見てみると、収束電子線照射法の場合は、強度が極小となる位置がモデルと一致しており、正確に構造を反映した像になっている。しかし、平行電子線照射の場合は、矢印で示したように、本来の原子位置と異なる点で極小値をとっており、本来の構造を再現していないことがわかる。

これは、周期性が途切れる表面近傍に Fresnel 干渉縞が生じ、この干渉縞が最表面原子像と重なっているために起きている。収束電子線照射法の場合は、この Fresnel 干渉縞を低減することができるため、正確な原

子位置を観察することができる。

このように、収束電子線照射法は、単純に分解能が向上するだけではなく、表面、界面、結晶欠陥、超微粒子などの局所構造観察において、その原子配列を正確に映し出す方法として、大変重要な意味を持つ。

3. 4 応用

収束電子線照射法を用いて、実際に界面の構造観察を行った結果を述べる。

Fig. 3.3 は、SrTiO₃の(001)表面を張り合せて人工的に作った界面の電子顕微鏡像である。Fig. 3.3(a)は収束電子線照射法、Fig. 3.3(b)は平行電子線照射法で撮影されている¹²⁾。

この界面では、張り合せたときのわずかな方位ずれがあり、上と下の結晶で界面に垂直な軸の周りに4.7°回転している。このミスフィットによる歪のため、界面付近の原子位置は、通常の結晶とわずかにずれた場所に位置している。

この二枚の写真を比べると、収束電子線照射法を用いた場合の像では、矢印で示したところに、明瞭に界面を観察することができ、界面付近の原子位置を測定することができる。一方、平行電子線照射法による像では、Fresnel 干渉縞が界面と重なって現れ、界面の位置すら正確に観察することが難しい。

Fig. 3.3(a)の写真から、界面付近の原子位置を測定したところ、界面に平行な方向の原子位置には、特に

変化は見られなかったが、界面に垂直な方向の原子位置には、(100)面間隔の12倍に相当する周期でサイクロイド状の歪みがあることがわかった。

この周期は、上下の結晶の方位ずれ角と、 $\tan^{-1}(1/12)=4.7^\circ$ の関係がある。これは、このサイクロイド状の歪みが、方位ずれによるミスフィットに寄ることを意味している。

このような歪み構造は、通常の観察方法ではとらえることが難しく、収束電子線照射法によって初めて明らかにされたことである。

3. 5 まとめ

従来、高分解能透過電子顕微鏡法では、高い干渉性を持った電子線を使ったほうが有利であると考えられていた。しかし、干渉度の高次項を含んだ議論から、収束電子線照射法により干渉度を抑制することで分解能があがることを、理論およびシミュレーションで明らかにした。

また、表面、界面のシミュレーションと実験から、この方法によって、表面、界面、結晶欠陥などの局所構造の原子配列を、正確に観察できる利点を持つことを示した。これによって、高分解能透過電子顕微鏡法は今まで以上に、構造観察に重要な役割を持つことになる。

参考文献

- 1) Y. Matsui, S. Horiuchi, Y. Bando, Y. Kitami, M. Yokoyama, S. Suehara, I. Matsui and T. Katsuta, Jpn. J. Appl. Phys. **30**, L64 (1991).
- 2) L. D. Marks, Surf. Sci. **139**, 281 (1984).
- 3) J. M. Gibson, Phys. Rev. Lett. **53**, 1859 (1984).
- 4) N. Ikarashi, K. Watanabe and Y. Miyamoto, Phys. Rev. B **62**, 15985 (2000).
- 5) M. Mitome, K. Takayanagi and Y. Tanishiro, Ultramicroscopy **33**, 255 (1990).
- 6) M. Born and E. Wolf, "Principle of Optics" 5th ed., (Pergamon Press, Oxford, 1975).
- 7) M. Mitome and K. Takayanagi, Ultramicroscopy **62**, 123 (1996).
- 8) L. Reimer, "Transmission Electron Microscopy", (Springer-Verlag, New York, 1984).
- 9) J. M. Cowly and A. F. Moodie, Acta Cryst. **10**, 609 (1957).
- 10) 三留正則, 学位論文 "新しい高分解能透過電子顕微鏡法の

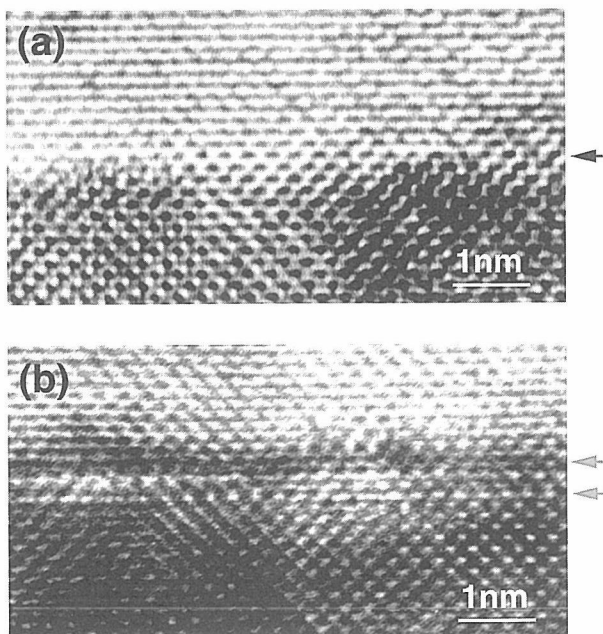


Fig. 3.3 High resolution images of SrTiO₃ interface structure. (a) was taken with convergent beam illumination and (b) with parallel beam illumination.

- 開発および超微粒子の構造と電子状態に関する研究”(東工大, 1997)
- 11) M. Mitome and K. Takayanagi, Phys. Rev. B **42**, 7238 (1990).
- 12) M. Mitome, Y. Bando, A. Watanabe, K. Kurashima and Y. Kitami, Jpn. J. Appl. Phys. **38**, 6138 (1999).

第4章 新ナノスケール物質の創製と構造解析

4.1 はじめに

炭素はダイヤモンドとグラファイトの2つの異なる構造を持つことは良く知られている。ダイヤモンドでは炭素原子が正四面体を形成し、3次元的に積層した巨大な分子をなすのに対して、グラファイトは炭素原子が六角形の網目状に並んで平面層を形成し、それが一方向に積層した巨大分子をなしている。最近、炭素の第3の構造を持つナノメートルスケール状の新炭素物質が発見され、大きな反響を呼んだ(図4.1)。1つはフラーレンで、1985年に英国サセックス大のクロトーらにより発見された¹⁾。フラーレンは化学式 C_{60} 分子で代表され、炭素原子が60個集まって球状に配置した構造をとり、その外形は丁度サッカーボールの外形をしている。2つは1991年に飯島によって見いだされたカーボンナノチューブで、炭素の網目がチューブ状(管状)に配列した構造をしている²⁾。3つは、ナノコーンと呼ばれ、ナノチューブ先端がコーン状に閉じた微粒子である³⁾。これら3つの構造はグラファイト状に配置した炭素原子の6員環に一部5員環欠陥が生じ、球状や管状あるいはコーン状に閉じて不思議なナノスケール状の形が作る点で互いに良く似ている。また、ナノスケール状の微細な形態になると、量子サイズ効果が起こり、バルクには見られない新しい機能が発現する。例えば、バルクのカーボンには導電体であるが、ナノチューブになると半導体や金属の性質を示す。さらに、電子を放出するエミッター特性をも発現する。このようにナノスケール物質は新機能材料として注目され、電

子放射材、触媒、半導体、高強度材などとして21世紀の科学技術を支えるナノテクノロジー用新物質としての利用に期待が掛けられている。

炭素の兄弟物質として、窒化ホウ素(BN)がある。BNは炭素と同じグラファイト構造(六方晶, h-BN)やダイヤモンド構造(立方晶, c-BN)を取る。従って、炭素において既に見出されているフラーレン、ナノチューブやコーンもBNにおいて存在すると予想される⁴⁻⁵⁾。無機材質研究所では1995年頃からBNにおいて、これらナノスケール物質の探索研究に着手し、これまでに、BNのナノチューブ、ナノコーンやフラーレンを合成することに成功した⁶⁻⁸⁾。また、ナノ構造物質を高性能電子顕微鏡により観察し、炭素とBNとの構造の差異や類似性を明らかにしてきた。

本章では、当所で見出したBNのナノチューブ、コーンやフラーレンの合成方法とその電子顕微鏡による構造解析の結果を示す。

4.2 BN ナノチューブの創製と構造解析

4.2.1 ダイヤモンドアンビルセルを用いた超高压下でのレーザービーム加熱法

ダイヤモンドアンビルセル(DAC)装置を用いて、c-BNやh-BNの単結晶平板(厚さが約10ミクロン)を種々の圧力下でレーザービーム加熱すると、BN試料は融解あるいは気化現象を起こす(図4.2)。反応生成物の中に、極く微量のBNナノチューブが生成していることを電子顕微鏡観察にて偶然に発見した⁹⁾。DAC中の圧力は約5-10ギガパスカル(GPa)で、圧力媒体と

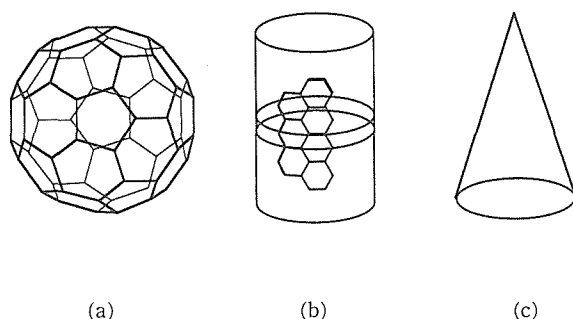


Fig. 4.1 Nanoscale materials of fullerenes (a), nanotubes (b), and nanocones (c)

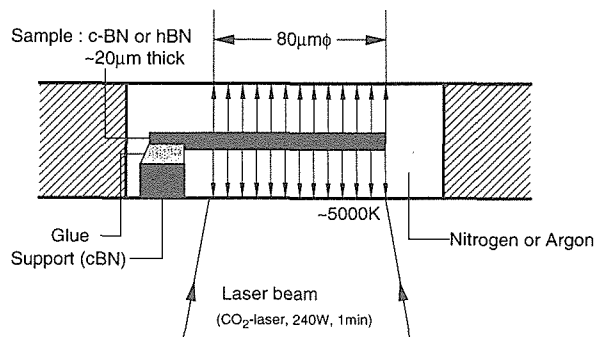


Fig. 4.2 Schematic diagram for laser heating of the crystal at high temperatures under a diamond anvil cell

しては窒素ガスを用いた。レーザー加熱は240ワットのパワーを持つCO₂ガスレーザーを用い、BN 試料を約3000 K以上にまで加熱した。

図4.3は約10ミクロン厚さのh-BN 試料を圧力10.1 GPa、窒素雰囲気中でレーザー加熱した反応生成物中に見いだしたBN ナノチューブの格子像である。チューブはグラファイト状の層面が6層の入れ子状の円筒からなり、直径が約8.0nm、チューブ長さが約50nmであった。チューブの先端は約115度に閉じており、チューブ先端には金属等の不純物は含まれていなかった。DACを用いたレーザー加熱によるBN ナノチューブの合成方法の特徴は、生成したBN ナノチューブが常に基板から成長していることであった。このため、基板

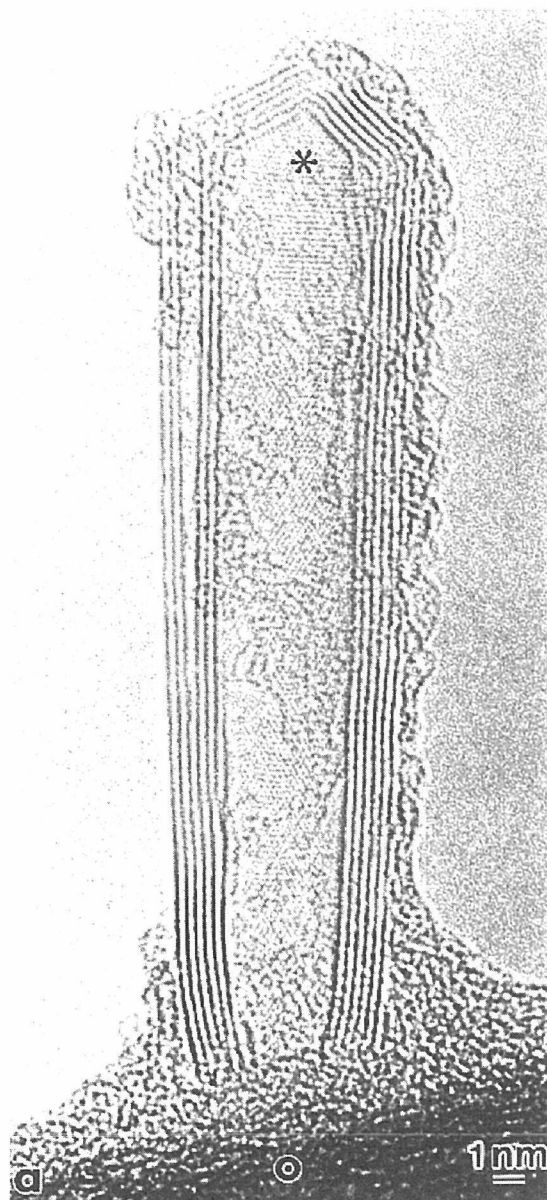


Fig. 4.3 Multi-walled BN nanotubes synthesized by laser heating in a DAC as in Fig. 4.2

の結晶相が加える圧力条件によって変化した。即ち、図4.3の様に、圧力が8 GPa以上と高いと基板結晶相はc-BNが、逆に圧力が5 GPa以下ではh-BNが生成した。これは、BNの高温・高圧の相平衡図と良く対応し、c-BN相が高圧下でより安定であるのに対して、低圧下ではh-BN相で安定に存在する事実と一致する。

4. 2. 2 置換反応法による合成

上記の方法ではBN ナノチューブの収率が極めて低かった。大量のBN ナノチューブを合成する方法として、我々は新しい合成方法を開発することに成功した¹⁰⁾。この合成方法は、カーボンナノチューブを出発原料(テンプレート)とし、これを酸化ホウ素(B₂O₃)と窒素ガス中で高温下で反応させることによりBN ナノチューブを合成する方法である。出発原料であるカーボンナノチューブの形態をほぼ保ったままで、組成がCからBNに変換できることから、我々はこの反応を置換反応(substitution reaction method)と命名した(図4.4)。置換反応法は次の様な化学反応を利用している。即ち、

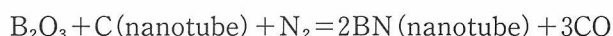


図4.5は上記の置換反応法(1775Kで30分間の反応)によりで生成した反応物質(BN ナノチューブ)と出発物質(カーボンナノチューブ)のX線回折図形である。出発物質のカーボンナノチューブはCVD法で合成したもので、そのX線ピークはややブロードで結晶性が良くないことがわかる。一方、生成物のピークはh-BNとして同定された。また、(002)のX線ピークは0.335nm

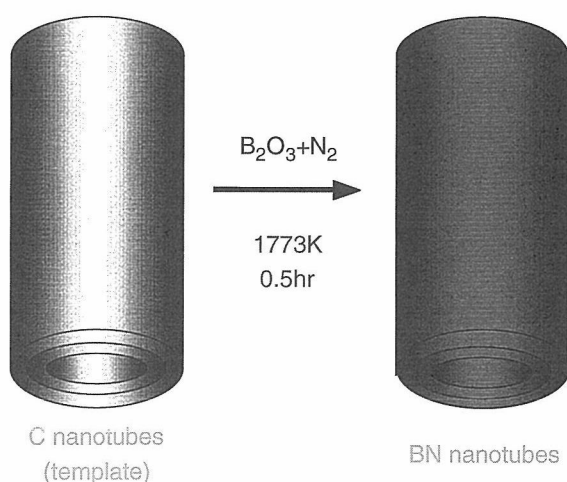


Fig. 4.4 Synthesis of BN nanotubes by a substitution reaction method

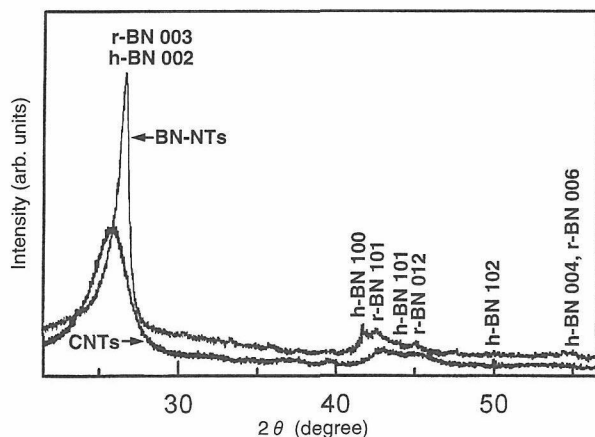


Fig. 4.5 X-ray diffraction patterns of BN nanotubes and starting C nanotubes

で、カーボンの0.345nmよりも小さく、高角度側にシフトし、そのピーク幅は出発物質よりもよりシャープであることが分かる。即ち、置換反応により生成したBNナノチューブは結晶性が良いことがわかる。実際、TEMによる観察では図4.6(a)のように、カーボンナノチューブの格子が波打って乱れているのに対して、図4.6(b)のようにBNナノチューブのそれは直線的である。また、チューブの直径は約10~20nmで、この径は反応前のカーボンナノチューブの径とほとんど同じであった。さらに、ほとんどのチューブの先端は直角に閉じていた。

上記の置換反応において、中間生成物としてB-C-N組成のナノチューブが生成する¹¹⁻¹³。これは、置換反応が十分に進まず、BN層とC層がサンドイッチ状に混じって出来たB-C-N系の多層ナノチューブが生成することに起因する。最近、酸化物触媒を用いると、置換反応が促進され、B-C-N系ナノチューブの生成が押さえられ、BNナノチューブの収率がより向上することが明らかとなった。図4.7(a)はMoO₃の触媒を用いない場合、(b)はMoO₃を用いて合成したナノチューブの組成の分布を示したものである。(a)では生成したナノチューブの中で純粋なBNナノチューブの生成割合は約30%程度で他はB-C-Nの3元素からなるナノチューブが生成していた。一方、酸化物触媒を添加した試料(b)では約90%以上のナノチューブの組成はBNで、BNナノチューブの収率が大幅に向上した。

図4.8はMoO₃を触媒として、同じ温度で処理して合成したBNナノチューブの格子像である¹⁴⁻¹⁵。酸化物触媒を添加して生成したBNナノチューブの先端は常に開放しているのが特徴的である。通常の合成方法で

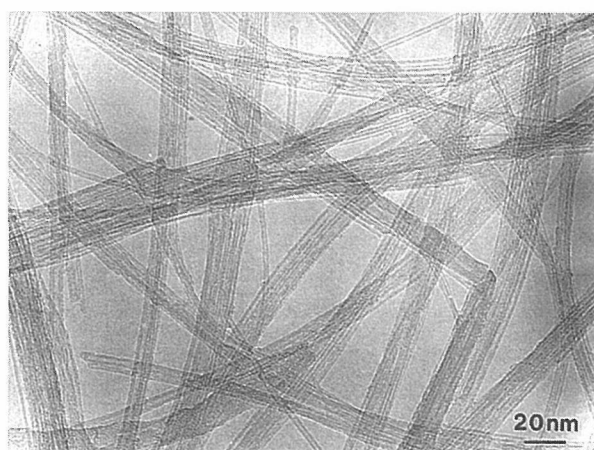
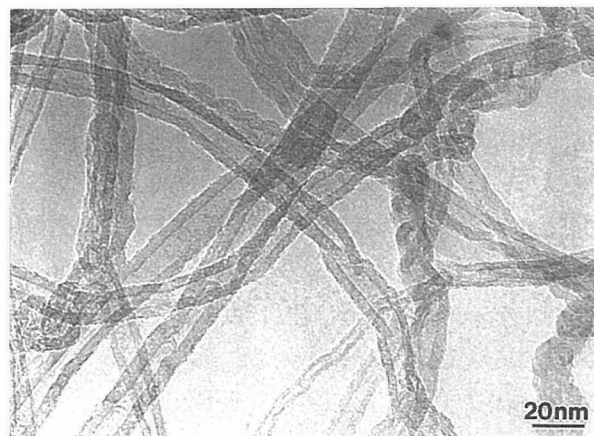


Fig. 4.6 TEM images of starting C nanotubes (a) and BN nanotubes (b). Diameters of about 10 nm of the nanotubes kept almost constant after the reaction.

はBNナノチューブの先端は常に閉じているが、チューブ先端が開放したBNナノチューブは最初の発見である。

図4.9(a)と(b)は酸化物触媒を用いた場合の置換反応の概念図である。化学反応は次のような2段階の反応で進行したと推測できる。(a)の模式図で示されたように、約1000°Cの低い温度では、MoO₃は熱分解してMoと酸素に分解する。生成した酸素はカーボンナノチューブの先端を酸化させ、優先的に開放(opening)する働きをすると考えられる。これまでの研究で、カーボンナノチューブ先端の存在する5員環の欠陥は不安定で、容易に酸化され、その結果チューブ先端が開放することは良く知られた事実である。従って、今回用いたMoO₃は酸化反応を促進させ、カーボンナノチューブの先端を開放させる働きをする。一方、温度を1500°Cにまで高めると、いわゆる置換反応が起こり、カーボンナノチューブがBNナノチューブに変換される。既に、カーボ

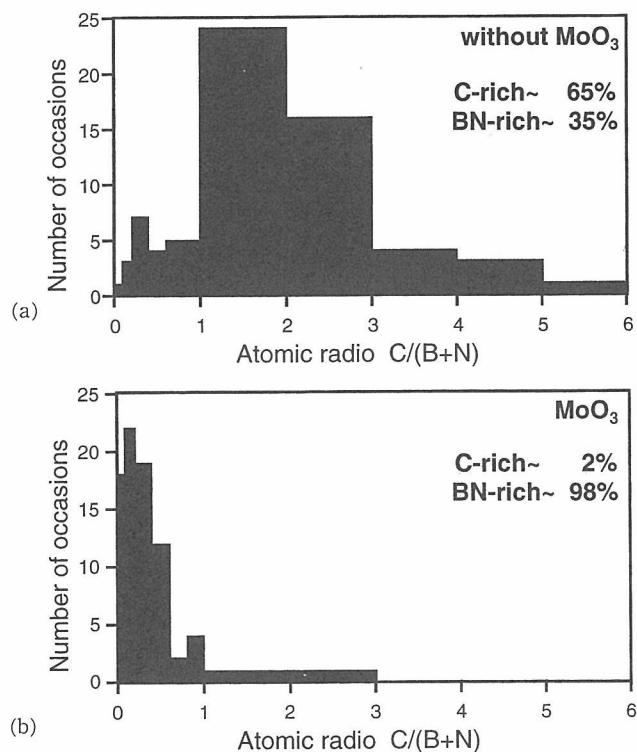


Fig. 4.7 Tube chemical compositions (a) without MoO_3 and (b) with MoO_3 additives. Note that the yield of BN nanotubes increased with the use of the catalytic additives.

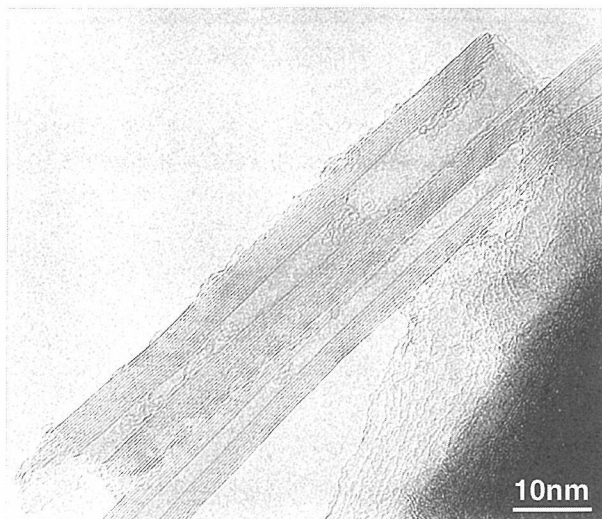
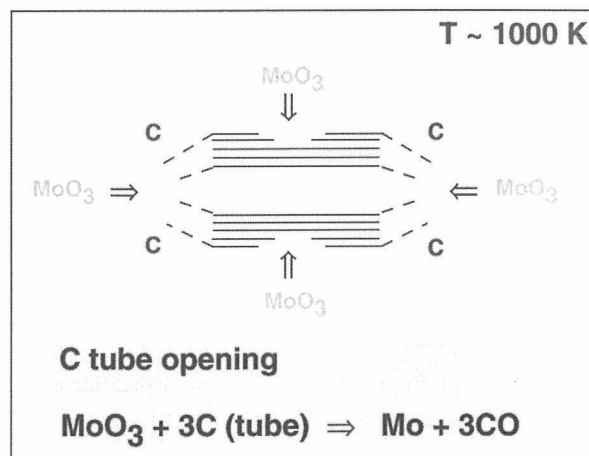


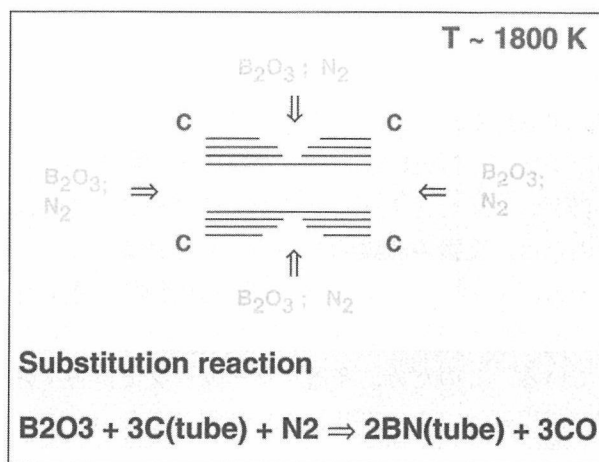
Fig. 4.8 BN nanotubes prepared with the use of MoO_3 additives. Note that the tip end of the nanotubes becomes open.

ンナノチューブの先端が開いてしまっているのを、置換反応後の BN ナノチューブの先端も開いたままの構造を取ると考えられる。置換反応を促進させる酸化物は MoO_3 の他 PbO などが有効であることが確認された。

同様の置換反応を用いて、単層の BN ナノチューブや B を含んだ単層及び多層のカーボンナノチューブの合成にも成功したが、紙数の関係で割愛する¹⁶⁻¹⁹⁾。



(a)



(b)

Fig. 4.9 Possible growth model of BN nanotubes with use of the catalysis. (a) Tip opening at low temperature of about 1000K and (b) substitution reaction at high temperature of 1500°C.

4. 2. 3 BN ナノチューブの構造

図4.10は BN ナノチューブのナノ電子回折像（電子ビーム径を約 $1 \text{ nm}\phi$ に絞って観察した回折像）である。3種類の電子回折像から、(a) はアームチェア型、(b) はジグザグ型、(c) はヘリカル型、であると結論できる。アームチェア型では B-N の結合軸方向がチューブの方向に垂直である場合、ジグザグ型では平行である場合の原子配列を意味する。ヘリカル型はらせん状に巻いた構造を取る。カーボンナノチューブではアームチェア型の原子配列を取ると金属の性質を、ジグザグ型では半導体の性質を示すことが知られている。また、カーボンナノチューブでは合成条件やチューブ径によ

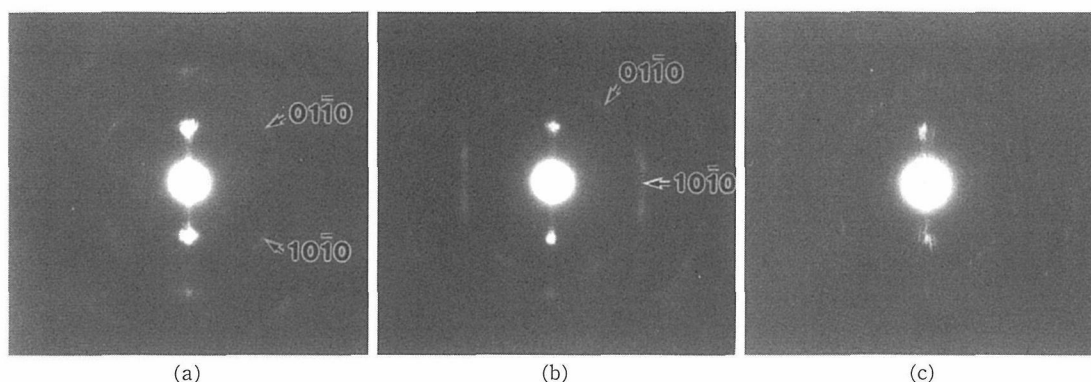


Fig. 4.10 Nano-electron diffraction patterns, indicating arm-chair type (a), zig-zag type (b) and multi-helix type (c). Diameters of the incident electron beam was about 1 nm.

り 3 種類の異なる構造を取り、特に優先的な構造は取らないと言われている。

それでは、BN ナノチューブの場合はどうであろうか？ 図4.11は45個の BN ナノチューブからナノ電子回折を観察した結果を示す。3 種類の原子配列が観察されたが、測定した約80%の BN ナノチューブがジグザグ型の原子配列を優先的にとっていることが明らかとなった。何故、BN ナノチューブでジグザグ型を優先的に取るのかは、今後の理論的な解明が待たれる。

一方、ナノチューブの原子層面は円筒状に巻いた 1 原子面が入れ子状になって多層のナノチューブを形成している。このため、多層ナノチューブでは各々の層間での規則性（オーダリング）は起こらない。これまでの研究では、カーボンナノチューブの場合は層間に規則性は見出されていない。しかし、BN ではどうだろうか？

図4.12は 2 種類の異なる規則性を示す BN ナノチューブの格子像とその計算像である。層間に規則性が無いと、(0002)面の格子間隔の0.34nmの縞しか観察されない。しかし、規則性が有ると、0.34nmの格子縞の他に、それに垂直に0.20nmの縞(100)が観察される。(a)と(b)、共に規則性が観察される。(a)では六方晶 BN に対応した規則的な原子配列（2 層周期）が、(b)では菱面体晶(r-BN)に対応した原子配列（3層周期）が明瞭に観察されている。図中は規則性を考慮した BN ナノチューブの構造モデルに基づきその像コントラストを計算した結果である。計算像と観察された像と良い一致を示す。このように、BN ナノチューブはカーボンと異なり、層間にファンデアワールス力だけでなく、B-N の強い結合が生じているため、層間に規則性が局所的に生じたと考えられる。

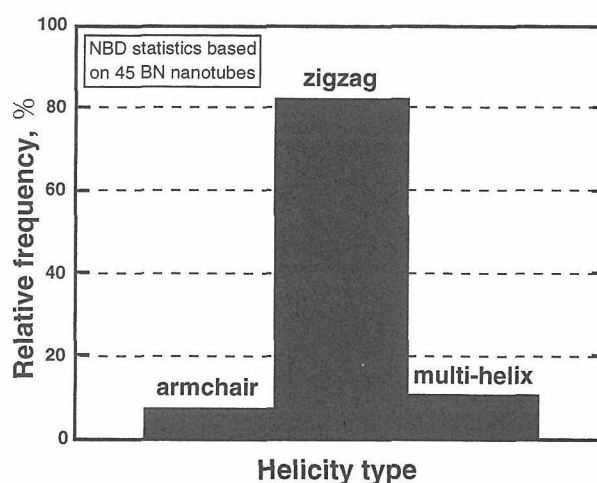


Fig. 4.11 Distribution of helicities for BN nanotubes. Note that about 80% of the nanotubes observed showed a preferential zig-zag types.

4. 3 BN コーンの創製と構造解析

4. 3. 1 ヘリカルマイクロコーン

2 種類の大きさと構造の異なる BN 組成のコーンを世界で最初に発見した。コーンの大きさが 1 ミクロン程度の大きさを持つものをヘリカルマイクロコーン、ナノスケールの大きさを持つものをナノコーンと区別した。後述のように、ヘリカルマイクロコーンがらせん状に巻き構造をしているのに対して、BN ナノコーンはらせん構造をしていない。以下に、2 種類の BN コーンの構造解析の結果を示す。

図4.13は BN のヘリカルマイクロコーンの SEM 像(a)と TEM 像(b)である。我々はコーン先端の角度を調べることにより、BN コーンの原子構造を解明しようとした。(b)の TEM 像は投影する方向によりコーン先端の角度が違って観察されるため、1 枚の TEM 像からコーンの先端の角度を直ちに求めるのは難しい。こ

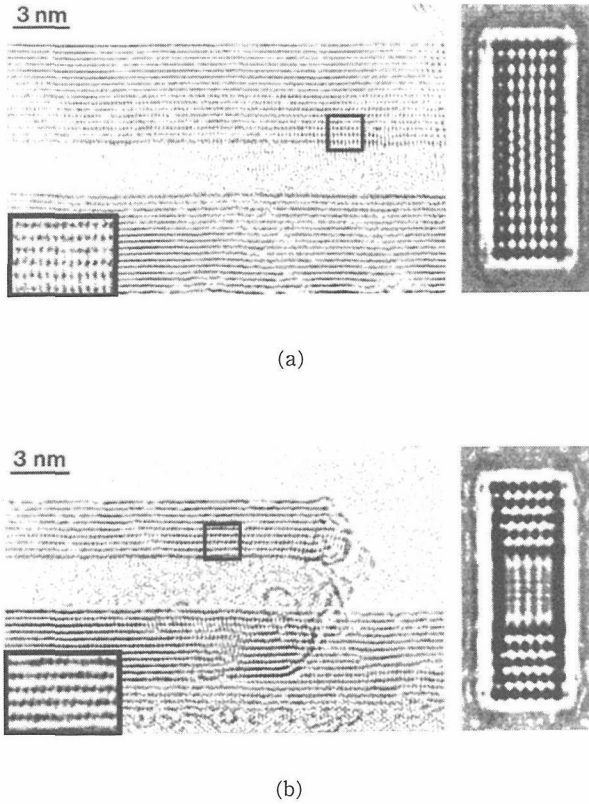


Fig. 4.12 Local ordering structures in BN nanotubes due to the correlation between two adjacent layers and their calculated images contrast. (a) hexagonal packing, (b) rhombohedral packing.

のため、電子回折像を撮影した(図4.14) (a)は電子線がコーン軸にほぼ垂直に入射した場合、(b)はほぼ平行に入射した場合である。

(a)と(b)の回折像から、下記の関係式から直ちにコーン先端角度を実測できる。

$$A = g(100), B = g_{100} / \cos(\theta_{\text{apex}}/2) \quad (1)$$

$$A = g(100), B_1 = g_{100} / \cos(\theta_{1/2}), B_2 = g_{100} / \cos(\theta_2/2) \quad (2)$$

上記の式を用いて、約50個のBNコーンについてその先端角度を求めた。また、カーボンのマイクロコーンも同様にして求めて、比較することにした(図4.15)。図中で θ_{apex} は先端角度、 D_0 は回位角度(disclination)を示す。BNやC、ともにコーン先端の角度は一定の値を持つのではなく、広い角度範囲で分布していることが分かる。BNでは約80度から約120度の範囲で、Cでは約100度から150度の範囲で分布している。BNの先端角度がCに比べて小さいことが特徴的である。

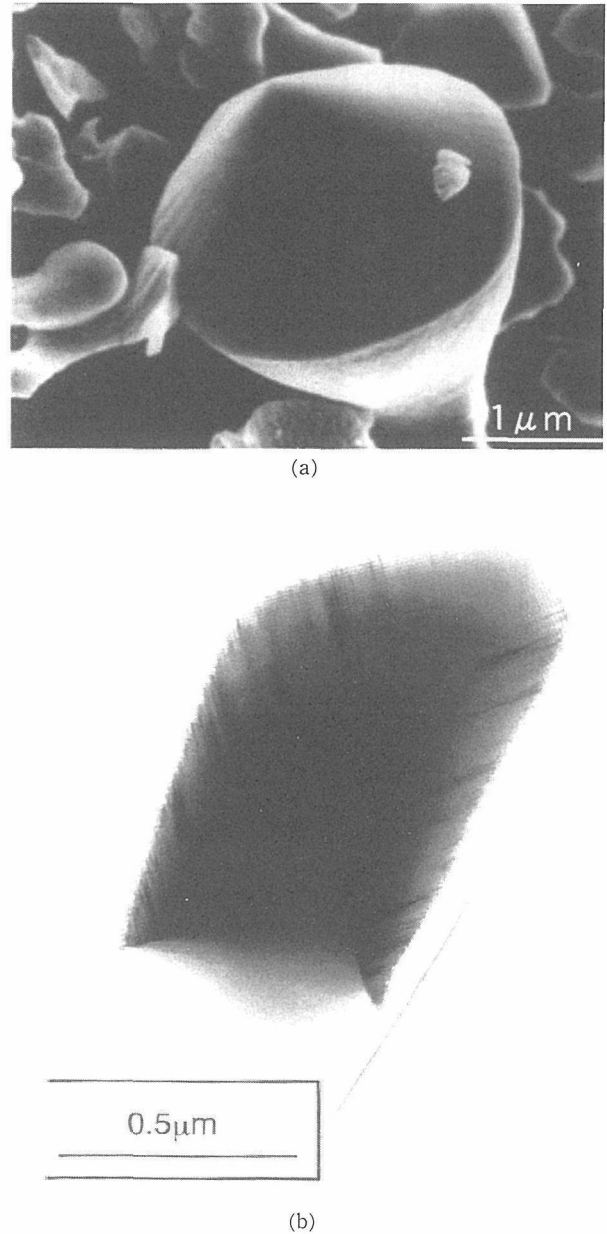


Fig. 4.13 Helical microcones of BN observed by SEM (a) and corresponding TEM images (b)

図4.16はコーンの2つの構造モデルを示したものである。(a)はコーンがヘリカル状に巻いたらせん構造を示している。(b)はコーンはらせん状に巻いた構造を取らず、各々のコーンが丁度、帽子が積み重なったようになって積層した構造をしている。

次に、回位(disclination)の概念を導入する。図4.17のようにグラファイト状の6員環の1枚の層の一部が抜き取られて、残りが互いに合わさる、コーンの形態ができて上がる。このとき、抜き取られる層内のセクターの角度を回位と定義される。回位角度が60度ではコーンの先端角度は約113度になる。一方、回位角度が120度では約84度のコーン先端を持つことになる。既に述べたように、Cでは5員環の欠陥(ペンタゴン)が生

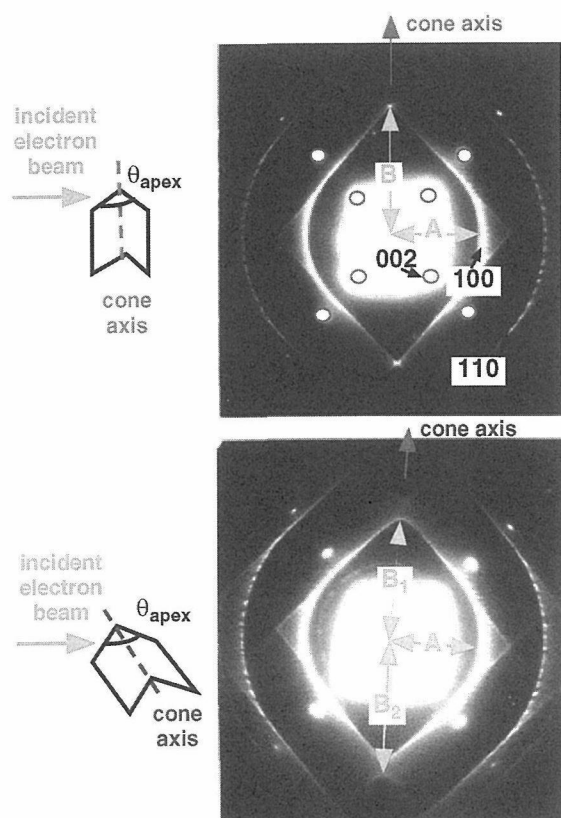


Fig. 4.14 Electron diffraction patterns obtained from the cones located almost perpendicular to the cone axis (a) and parallel to the cone axis (b)

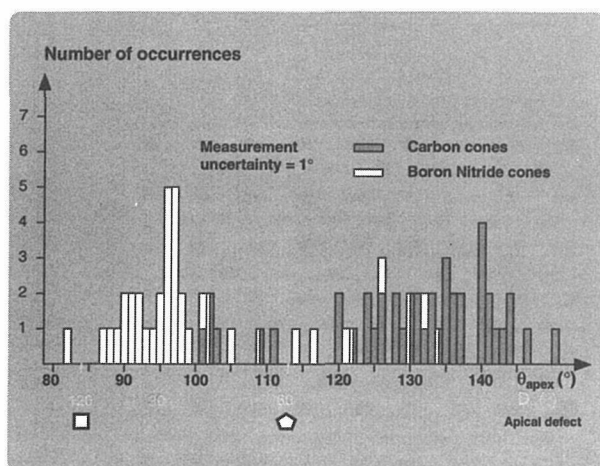


Fig. 4.15 Cone apex angles distribution for BN and C cones

成しやすいため、回位角度は60度を取りやすい。その結果、Cコーンの先端は約113度と大きい値を持つ。一方、BNでは4員環の欠陥(スクエア)が出来やすい為、BNコーンの先端はより小さい値の約84度になる。コーンが図4.16(b)のように、帽子状に重なって出来ていると、コーン先端の角度は常に一定の値を持つことになる。しかし、コーンがヘリカル状に巻いていると、

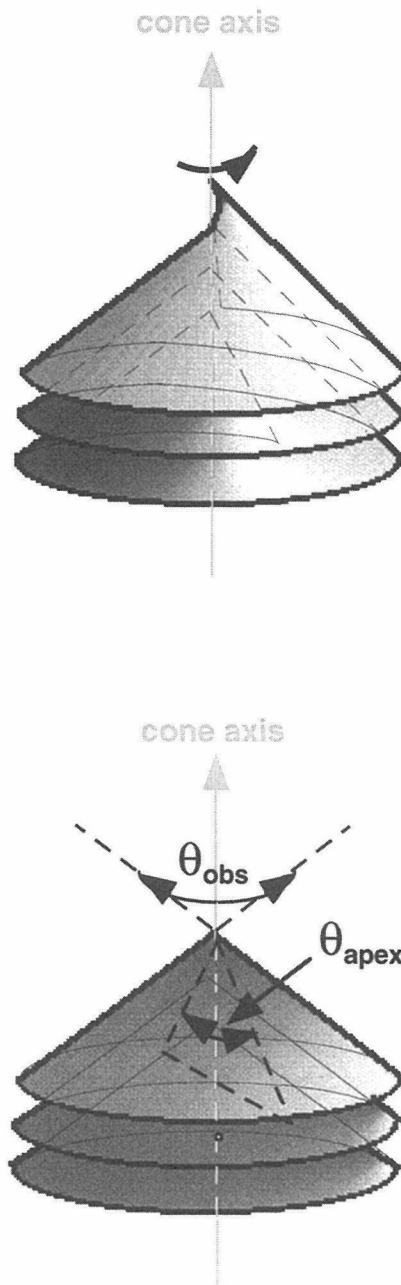


Fig. 4.16 Two possible models for the cone structures. (a) helical conemodel, and (b) non-helical cone model showing a single closed "hat".

その巻き方によりコーンの先端の角度は一定にならず、広い角度の範囲で分布することになる。即ち、図4.15のようにBNやCのコーンはともにヘリカル状に巻いた構造をし、しかもコーン先端欠陥がBNで4員環を、Cで5員環をとるため、BNとCコーンの先端角度が異なっていたと結論できる。実際、ヘリカルならせん構造は超周期縞の観察でも確認された。

図4.17はBNコーンに見られる超周期縞(P)である。BN層の0.34nmの格子縞の丁度が10倍周期が黒いコントラストとして観察されている。このような超周期は、

丁度らせん状に巻いた原子層間に規則性が生じたことによるもので、モアレ縞によく似た現象である。BN コーンでは10倍周期以外にも、4, 13倍周期などが観察された。図中では10倍の超周期形成による BN コーンの計算像のコントラストで、実測の像とよい一致を示している。

超周期の間隔から、らせん状に巻く原子層の厚み(層の高さ, Pitch)やコーンの先端角度が計算できる。その結果を表1にまとめた。ここで重要なことは、コーンがヘリカル状に巻く時、各々の層の厚みは単層(1層)ないしは2層で、多くの場合は単層の厚みでコーンがらせん状に巻いて成長していると結論できる。この事実は、BN も C も同様である。

4. 4 BN ナノコーン

図4.18に BN ナノコーンの TEM 像を示す。BN ナノコーンは上記の置換反応による BN ナノチューブの合成の副産物として発見された²⁰⁾。ナノコーンの直径は約20–30nm で、コーン中心部は約1 nm 幅で中空にな

っている。コーンの先端は約40度の角度で閉じている。既に述べて BN のマイクロコーンの先端が広い範囲で分布しているのに対して^{21–22)}, BN ナノコーンは常に先端角度が一定であることが特徴的である。この事実は BN ナノコーンがヘリカルな構造を持つのではなく、帽子状に積み重なって出来ていることを示唆している。

さて、BN ナノコーンの先端が何故約40度の値を持っているのか？ これは六方晶の BN 層面内で、240度の回位(disclination)によって説明できる。240度の回位とは、BN の6員環列を240度回転させ、重なった原子部分を取り除き、出来た構造を意味する。この結果、回転の中心部に2員環欠陥が生成し、しかも約39度の先端角度を持つナノコーンが形成される。図4.19は240度の回位により生成した BN ナノコーンの構造モデルである。(a)はジグザグ型の原子配列、(b)はアームチェア型の原子配列を持つ。(a)では B-N の結合方向がコーンの軸方向とほぼ平行、一方(b)では垂直である。(a)のジグザグ型をコーン軸方向に90度回転させると、(b)のアームチェア型構造となる。ナノコーンからの電子回折図形から、コーンはヘリカル(螺旋状)な原子配列を持たず、図4.19のようにジグザグ型またはアームチェア型の2回軸対称を持つ原子構造を取ることが確認された。

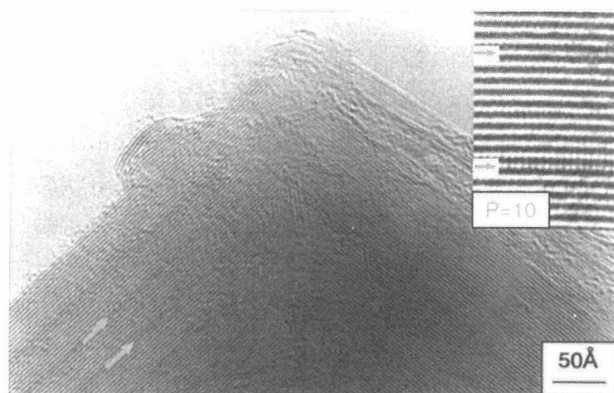


Fig. 4.17 Superperiodicities showing darker (0001) fringes, $p=4$, observed for the BN cone.

Table 4.1 Values of the helical pitch (P) obtained by fitting to the equation shown in the third column, using the observed periodicity and apexangle

	P (observed)	θ_{apex} (measured)	$\theta_{\text{over}} = n \cdot \text{pitch} \cdot 60^\circ / P$ (closest prediction)	θ_{apex} (predicted)
C	18	$137 \pm 2^\circ$	$7.1.60/18 = 23.3^\circ$	138.5°
C	8	$101 \pm 1^\circ$	$3.1.60/8 = 24^\circ$	100.8°
BN	4	$124 \pm 3^\circ$	$1.1.60/4 = 15^\circ$	122.1°
BN	10	$95 \pm 1^\circ$	$2.2.60/10 = 24^\circ$	94.3°
BN	13	$96 \pm 1^\circ$	$6.1.60/13 = 27.7^\circ$	96.1°

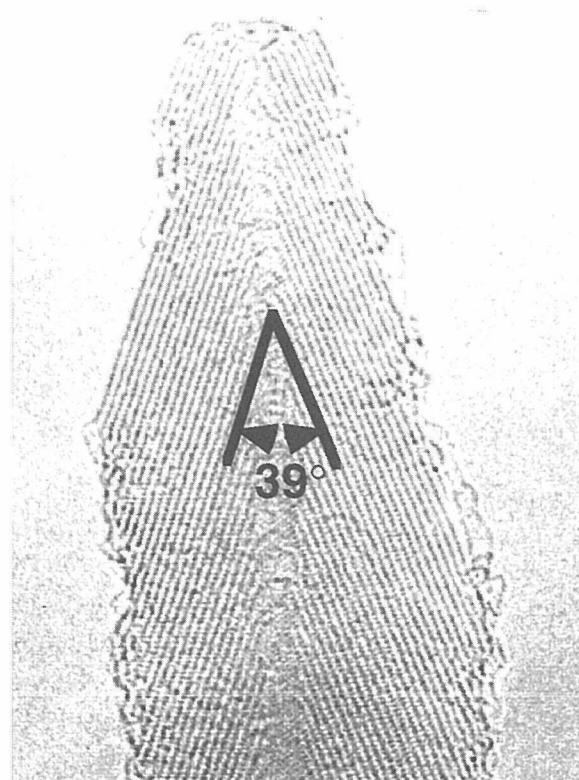


Fig. 4.18 BN nanocone with apex angle close to 39° .

一方、先端角度が20度のよりシャープな先端を持つナノコーンも観察された。図4.19(a)はそのTEM像、(b)は構造モデルである。このコーンは300度の回位により形成される。即ち、300度の回位が生成されると、(b)のようにコーンはB-Bの結合を持つ線欠陥が形成されることになる。このようなB-B結合は不安定であるため、形成されにくいと予想される。実際、観察されたBNナノコーンのほとんどが図4.18の様に約40度の先端角度を持ち、極わずか（全体の10%以下）のナノコーンが20度の角度を有していた。

4.5 B-C-N系多元素フラーレンの創製と構造解析

B-C-N系の多元素成分において、炭素と同じグラファイト構造を持つ物質として、窒化ホウ素(BN)、炭窒化ホウ素(BC_2N)や炭化ホウ素(BC_3)などの存在が知られてる。従って、炭素以外の物質においてもフラーレンが存在すると思われる。しかしながら、フラーレンの合成に用いられているアーク放電法やレーザー蒸発法等の気相からの合成方法では現在までの所、B-C-N系の多元素のフラーレンは発見されていない。最近、電子顕微鏡を用いて高密度の電子線をグラファイト試料に照射すると、層状構造を持つグラファイトが構造変化を起こし、球形の微粒子が生成することが報告された。この微粒子はバッキーオニオン(Bucky onion)と呼ばれ、グラファイト層が数層から数十層に渡って、

ちょうど玉葱の様な構造を取り、それらが入れ子状になり巨大分子フラーレンを形成している。

最近、我々は炭素以外の組成を持つB-C-N系の試料に高速の電子線を局所的に集中照射することにより、固相反応を誘引させ、炭素において見られたようなバッキーオニオンの合成を試みた。その結果、BN, BC_2N , B_xC_{1-x} の組成を持つ3種類の多元素成分のバッキーオニオンを創製することに成功した。バッキーオニオンはフラーレンの1つの形態であり、これを多元素フラーレンと呼ぶ。

BN, BC_2N と B_xC_{1-x} の組成の異なる3つの薄膜試料を出発試料とした。これらの物質はともにグラファイトと同じ六方晶の層状構造をしている。本実験では、電子線照射により構造変化を起こしやすくするため、乱層構造と呼ばれる欠陥構造を多く有した試料を用いた。乱層構造とは、グラファイト状の層間が互いに回転や並進をして、c軸方向に積層した結果、結晶性が悪く特に、層間での結合が弱い構造をしている特徴がある。電子線の照射は300kVの加速電圧を持つ電界放射型電子顕微鏡の中で行った。電子ビームの径は試料約1ナノメートルから約10ナノメートル程度に細く絞り、試料表面付近を約5-30分間程度の間集中的に照射した。照射する際の電子ビームの強度は単位平方センチメートル当たり約100アンペアと、通常の電子顕微鏡観察の約100倍程度の大電流を流した。集中的な電子ビームの照射により、結晶表面近傍のグラファイト状の網目が1層から数層の範囲で剝離してゆき、それらが照射時間と共に徐々に丸みをおびてゆき、ついには玉ねぎ状の形をした微粒子(バッキーオニオン)が生成した。

図4.20はこのようにして電子線照射により作製した多元素フラーレンの電子顕微鏡写真である。(a)の BC_2N フラーレン場合、生成した粒子の直径は約3nmで、球状の形をしている⁷⁾。このバッキーオニオンはグラファイト層面(層間の距離は約0.34nm)が5層まで玉ねぎ状に巻きあがってできている。同様に B_xC_{1-x} フラーレンではグラファイト面が7層まで巻いており、その外形はほぼ球状になっている⁸⁻⁹⁾。

図4.22は出発物質の BC_2N 薄膜(a)と電子線照射により作成した BC_2N フラーレン粒子(b)から観測した電子エネルギー損失スペクトル(EELS)です。生成したフラーレンがホウ素(B)、炭素(C)と窒素(N)の3元素からできていることが明らかである。また、EELSスペクトルの強度を定量的に解析すると、フラーレンの組成はほぼ BC_2N であり、照射により組成の変動が生

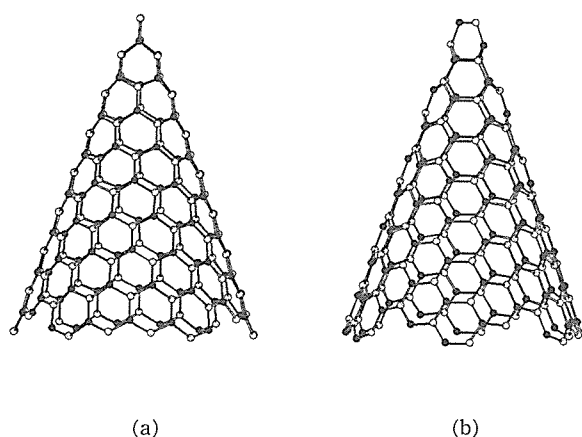
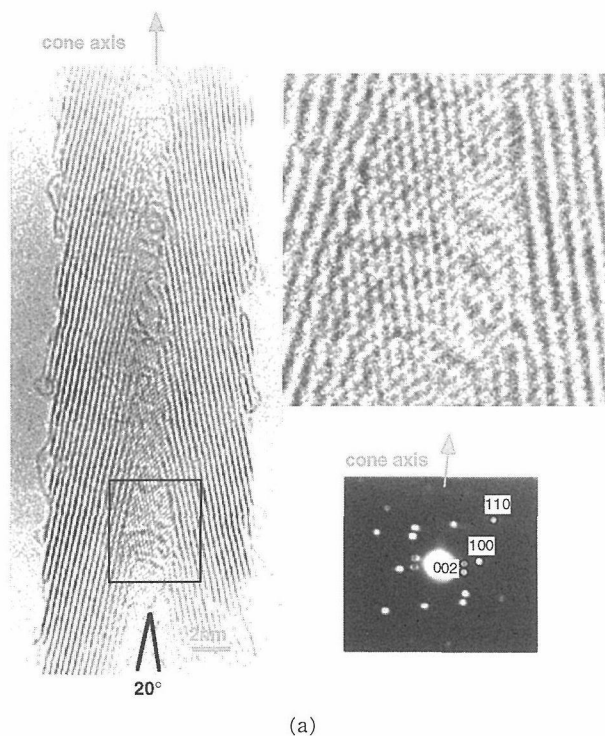
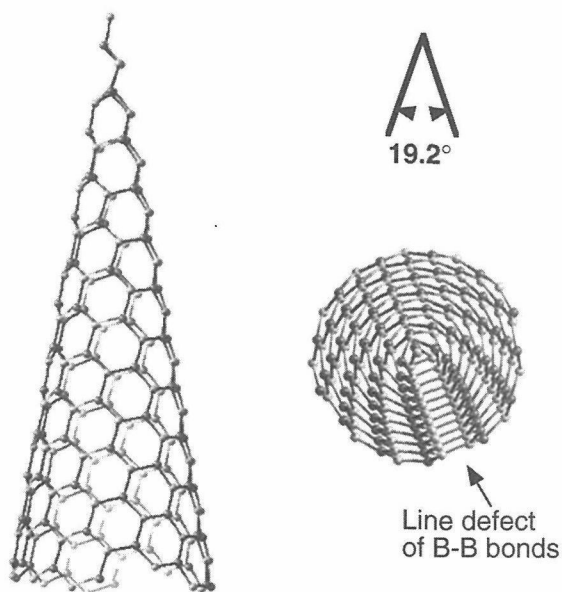


Fig. 4.19 A 240° disclination, a cone with apex angle of about 39°. Two orientation of the cone about its disclination axis are shown :so that the hexagonal of the surface element perpendicular to the viewing direction are in the zigzag (a) , and in the armchair configuration (b). The two models are separated by a 90° degree rotation about the cone axis.



(a)



(b)

Fig. 4.20 A BN nanocone showing a 19.2° apex angle and corresponding lattice image and nano-diffraction (a) are indicated. The present nanocones are formed by 300° disclination, which introduce a line defect consisting of like bonds (b).

じていないことが確認された。同様に、 B_xC_{1-x} フラーレンの EELS スペクトルから、カーボン中のホウ素の含有量 (x) が約 0.1 以下であることが判明した。

さて、図 4.21 (b) の BN フラーレン粒子は BC_2N や B_x



(a)

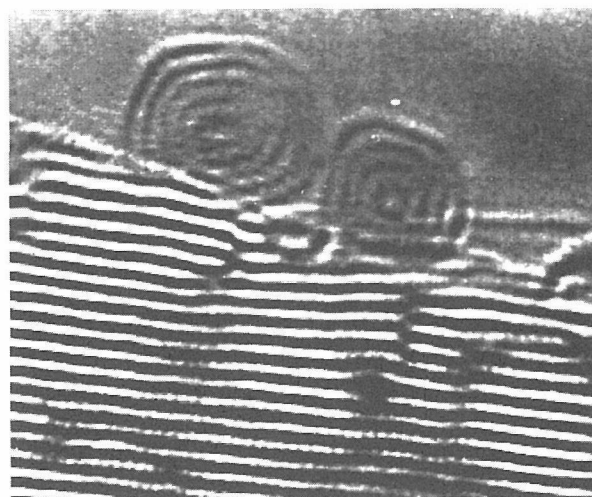


Fig. 4.21 Formation of onion-like fullerenes of BC_2N (a) and BN (b) by electron beam irradiation under a 300kV field emission TEM.

C_{1-x} フラーレンの場合と異なり、生成したバッキーオニオンの外形が球形ではなく、8面体状の四角い外形をしていることがわかる¹⁰⁾。即ち、図 4.21 (b) の左の大きい粒子(粒子の大きさは約 3.2nm)はグラファイト層面が 5 層まで、右の小さい粒子(約 2.5nm の大きさ)はグラファイト層面が 4 層まで巻いてできている。コアや外形はほぼ正方形に近い形をしている。コアの大きさは約 0.3nm-0.4nm 程度である。

以上のように、B-C-N系において生成した多元素フラーレン（バッキーオニオン粒子）の外形は球形と8面体形の2種類が観察され、この形態の違いは後で述べるように化学結合に起因した構造の差異によるものと思われる。

グラファイト構造を持つ炭素原子は図4.23(a)のように6員環が網目状に配置する。この1枚のグラファイト層が球状に閉じるには、6員環の一部に欠陥が生じ、5員環が生成する必要がある。 C_{60} は12個の5員環と20個の6員環が(b)の様に配置することにより、サッカーボールの形をしたフラーレンの構造が出来ている。

一方、B-C-N系の多元素物質においては、B-BやN-Nと言った同種元素同士の結合はエネルギー的に不安定で、実際にはそのような結合は存在しにくいと考えられている。この化学結合の制約が多元素フラーレンの構造を支配する大きな因子である。この結果、 BC_2N 、BN、 B_xC_{1-x} などの多元素フラーレンの構造は C_{60} の場合とは大きく異なることが予想される。

図4.23(b)に BC_2N フラーレンの構造モデルを示す。図4.21(a)で実際に観察された BC_2N フラーレン粒子の中心部（コア）の大きさ（単層）は約0.7nmで、この大きさは C_{60} のフラーレン分子の直径とほぼ同じ大きさである。この事実は、 BC_2N フラーレンが C_{60} と同じ分子数を有していることを示唆している。即ち、 C_{60} に対応して、 BC_2N フラーレンは $B_{15}C_{30}N_{15}$ の分子から構成されている。化学結合の制約から、B-BやN-Nの同種同士の結合を除外して、C-C、B-N、C-N、C-Bの4種類の化学結合の組み合わせを考慮すると、図4.23(b)のような構造を導くことができる。 BC_2N フラーレンは12個の5員環と20個の6員環の組み合わせで、

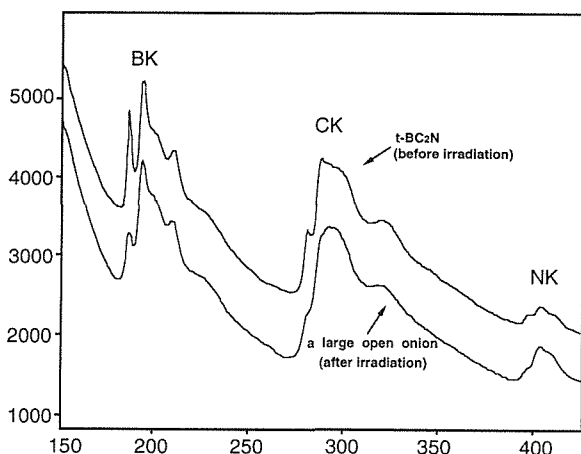


Fig. 4.22 EELS spectra from starting turbostratic BC_2N films (a) and that from onions (b). Note that after the irradiation, no chemical composition has changed.

結果として、 C_{60} と非常によく似た構造をしていることがわかる。

次に、図4.24にBNフラーレンの構造モデルを示す。(a)は $B_{12}N_{12}$ 分子、(b)は $B_{16}N_{16}$ 分子の構造です¹⁰⁾。 BC_2N では5員環の形成が可能だが、2元素からなるBNでは5員環は形成されず、4員環の構造欠陥が最も起こり易いと思われる。この結果、 $B_{12}N_{12}$ 分子では6個の4員環と8個の6員環から、 $B_{12}N_{12}$ 分子では6個の4員環と12個の6員環から構成されていると予想される。図4.21(b)に観察されたBNフラーレン粒子のコアの大きさは約0.3-0.4nmで、これはBNフラーレンの最小分子である $B_{12}N_{12}$ の大きさにほぼ一致する。

観察された玉ねぎ状のBNフラーレンはグラファイト面が1層、2層、3層、4層、5層と巻き込んで成長して大きくなり、バッキーオニオン構造を取っている。従って、グラファイト層面の巻数に比例してフラーレン分子は巨大化する。図4.25はBNフラーレンの巨大分子の構造を示す。グラファイト層面の数に対応して、BNフラーレンの分子数は $B_{12}N_{12}$ （単層）、 $B_{76}N_{76}$ （2層）、 $B_{208}N_{208}$ （3層）、 $B_{412}N_{412}$ （4層）、 $B_{676}N_{676}$ （5層）である。図に見られる様に、巨大分子の形態は筈状をした8面体をなし、その外形は正方形に近い

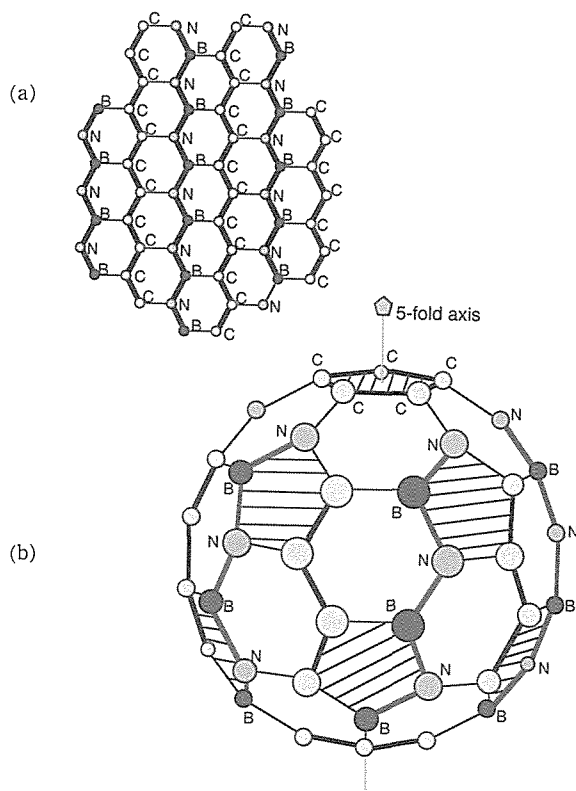
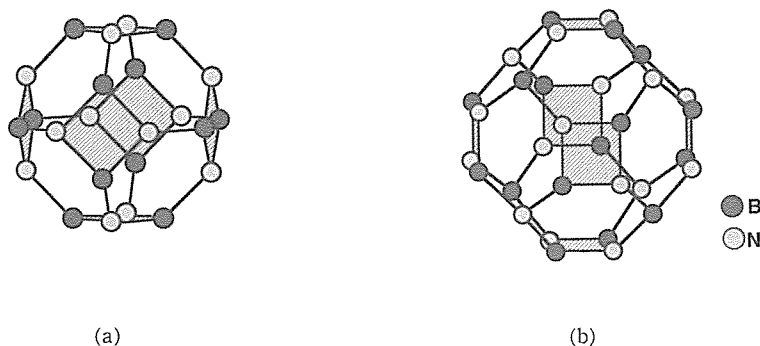
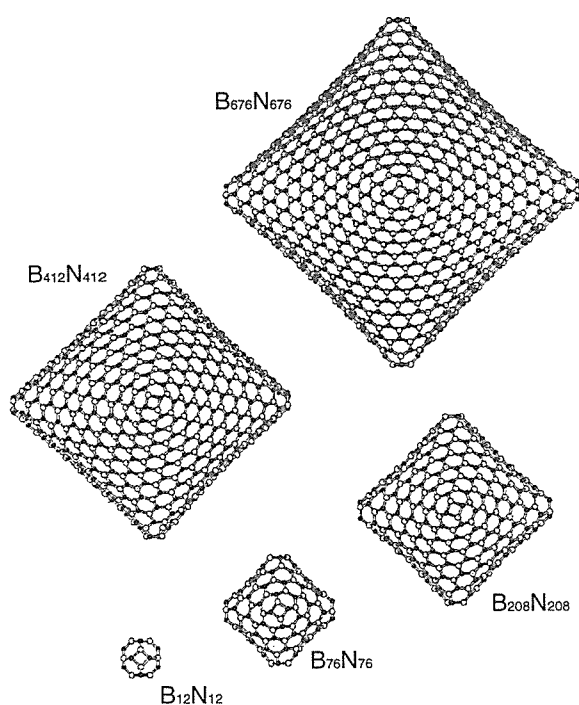


Fig. 4.23 A hexagonal sheet of BC_2N (a), and a $B_{15}C_{30}N_{15}$ fullerene. Note that no acceptable B-B and N-N bonds are not present in the model.

Fig. 4.24 Structure models of BN fullerenes. (a) $B_{12}N_{12}$, and (b) $B_{16}N_{16}$ moleculesFig. 4.25 Series of octahedral cages building a 5-layer onion: $B_{12}N_{12}$, $B_{76}N_{76}$, $B_{208}N_{208}$, $B_{412}N_{412}$, $B_{676}N_{676}$ after structural relaxation by atomistic calculations

形をしている。実際のバッキーオニオンでは図4.25の各のフラーレン分子が入れ子状になって詰まった構造をとる。バッキーオニオンの構造は丁度多層カーボンナノチューブが入れ子状に詰まって配置しているのと同じである。

以上、B-C-N系の多元素フラーレンにおいて、BNフラーレンは8面体の籠構造をとり、その外形は正方形であるのに対して、 BC_2N や B_xC_{1-x} のフラーレンでは C_{60} と同じような球形の外形を取ることが明らかとなった。多元素フラーレンの構造の違いはB-BやN-N結合が形成されにくいという化学結合の制約に起因し

ていることが明らかとなった。

参考文献

- 1) S.Iijima, Nature, 354, 56 (1991)
- 2) H.W.Kroto, J.R.Heath, S.C.O'Briene, R.F.Curl, R.E. Smalley, Nature, 318,162 (1985)
- 3) E.J.Hamilton, S.E.Dolan, C.M.Mann, H.O.Colijin, H.O. McDonald, S.G.Shore, Science, 260, 659 (1993)
- 4) N.G.Chopra, R.J.Lurkyen, K.Cherry, V.H.Crespi, M.L. Cohen, S.G.Louie, A.Zettl, Science, 269, 966 (1996)
- 5) A.Loiseau, F.Willaime, N.Demoncy, G.Hug, H.Pascard, Phys. Rev. Lett., B76, 4737, (1966)
- 6) 板東義雄, 化学, 54, 43-46 (1999)
- 7) 板東義雄, D. Golberg, ニューダイヤモンド, 55, 8-13 (1999)
- 8) 板東義雄, 工業材料, 47, 112-116 (1999)
- 9) D.Golberg & Y.Bando et.al., Appl. Phys. Lett, 14, 2045 (1996)
- 10) W.Han & Y.Bando et al., Appl. Phys. Lett.73, 3085 (1998)
- 11) W. Han, Y. Bando, K. Kurashima, T. Sato, Chem. Phys. Lett. 299,368-373 (1999)
- 12) W. Han, Y. Bando, T. Sato, K. Kurashima, Jpn. J. Appl. Phys., 38,755-757 (1999)
- 13) W.Han, L.Bourgeois, Y.Bando, K.Kurashima, T.Sato, Appl. Phys.A,71,83-85 2000
- 14) D. Golberg, Y. Bando, K. Kurashima, T. Sato, Chem. Phys. Lett. 323,185-191 (2000)
- 15) D. Golberg, Y. Bando, K. Kurashima, T. Sato, Sol. State. Comm, 116,1-6 (2000)
- 16) D. Golberg, Y. Bando, W. Han, K. Kurashima, T. Sato, J. Appl.Phys., 86, 2364-2366 (1999)

- 17) D. Golberg, Y. Bando, L. Bourgeois, K. Kurashima, Carbon, 37,1858-1860 (1999)
- 18) D. Golberg, Y. Bando, W. Han, K. Kurashima, T. Sato, Chem. Phys.Lett., 308, 337-342 (1999)
- 19) D. Golberg, Y. Bando, L. Bourgeois, K. Kurashima, T. Sato, Carbon, 38,201-2027 (2000)
- 20) L. Bourgeois, Y. Bando, W. Han, T. Sato, Phys. Rev., B61, 11, 7686-7691(2000)
- 21) L. Bourgeois, Y. Bando, S. Shinozuka, K. Kurashima, T. Sato, ActaCryst., A55, 168-177 (1999)
- 22) L. Bourgeois, Y. Bando, K. Kurashima, T. Sato, Phil. Mag., A, 80,129-142 (2000)
- 23) O. Stephan & Y.Bando et al., Appl. Phys. Lett. 70, 2383 (1997)
- 24) O. Stephan & Y.Bando et al., Appl. Phys A 67, 107 (1998)
- 25) D.Golberg & Y.Bando et al., J. Electron Micros., 46, 281 (1997)
- 26) D.Golberg & Y.Bando et al., Chem. Phys. Lett., 279, 191 (1997)
- 27) D. Golberg, Y. Bando, K. Kurashima, T. Sasaki, Carbon, 37, 293-299 (1999)
- 28) D. Golberg, Y. Bando, O. Stephan, L. Bourgeois, K. Kurashima, T.Sasaki, T. Sato, C. Goringe, J. Electron Micros., 48(6), 701-709 (1999)

第5章 新しい表面解析技術の開発と利用

5.1 はじめに

固体表面における原子・分子の動力学を解明する事は今日の表面科学の研究分野に残された最大の問題である。表面の動力学には、図5.1に示したように異なった時間スケールで進行する様々な素過程が存在する。最も速い時間スケールで進行する電子の動力学においては、運動する原子・分子の座標上で表面との電子の授受をフェムト秒の時間スケールで時時刻刻追跡する事が必要である。電子励起はおおむねピコ秒からサブピコ秒の時間スケールで表面の原子・分子の並進、振動、回転運動等に緩和する。このような電子励起・緩和機構により通常の熱過程では引き起こされない、新しい科学反応の経路が開かれる。これに関して、1999年度のノーベル化学賞が、気相における分子を対象にして、フェムト秒レーザーを用いたポンプ・プローブ分光による化学反応（フェムトケミストリー）の研究分野を開拓した Zewail 氏にあたえられたことは記憶に新しい¹⁾。フェムトケミストリーの研究では、50-100フェムト秒の時間分解能で、おもに電子励起が緩和する過程で生ずる原子・分子・ラジカルの実時間観測が行われる。一方、電子励起状態の研究にはフェムト秒の時間分解能が必要なため、ポンプ・プローブ分光では表面の電子励起状態そのものに関する詳細な知見を得ることは困難である。一方、我々はこれまでに、イオンビームの散乱過程から表面電子動力学の研究を展開してきた²⁻⁷⁾。図5.1に示したように、イオンの固体表面

における散乱は、イオンの表面におけるフェムト秒の吸着・脱離過程であるとみなす事ができる。このときの相互作用時間（吸着時間）はイオン種やエネルギーにもよるが、例えば100eVのH⁺イオンでは約5フェムト秒程度となる。また、イオン散乱の特徴として、個々の表面原子との衝突過程（吸着過程）を区別して測定することができるということと、よく定義された古典的な軌道に沿って粒子の荷電状態の変化を議論できるという特徴を挙げることができる。さらにポンプ・プローブ分光とのアナロジーで言えば、入射イオンの運動エネルギーあるいは内部ポテンシャルエネルギーにより特定の表面原子近傍の電子状態を狙い撃ちして励起し（ポンピング）、その励起・緩和過程を散乱イオンの内部状態あるいは運動エネルギーの変化から観測する（プロービング）。このように、固体表面からのイオンの放出現象を詳細に調べる事により、フェムト秒の表面電子励起状態とその緩和過程に関して他の手法では得られない、ユニークな知見が得られることが期待される。表面からのイオンの放出には入射する一次イオンの散乱のほかに、イオン、電子、光励起によって引き起こされる表面からの二次イオン放出があるが、後者は前者に比べて一般に低運動エネルギー（0-100 eV）イオンの放出現象であり、表面との相互作用時間は100フェムト秒程度と長くなる。従って、比較的高速の散乱イオンと低速の二次イオンを検出することにより1-100フェムト秒の表面電子動力学に関する情報が得られることになる。表面からのイオン放出現象をこのような新しい視点から研究することにより、新たな表面解析手法の開発を行おうというのが本研究の目的である。

実際、固体表面からのイオン放出現象は種々の表面解析手法、例えばイオン散乱分光法（LEISあるいはISS）、二次イオン質量分析法（SIMS）、電子および光誘起脱離分光（ESD、PSD）との関連で極めて重要である。ところが今日に至るもイオンと固体表面との電子相互作用、あるいは表面からのイオン放出過程に関する我々の理解は極めて不十分である。このようにやっかいなイオンの中性化の問題を回避すべく、最近ISSの分野では表面から放出される中性原子をイオンとともに飛行時間法によってすべて検出する手法がはやっ

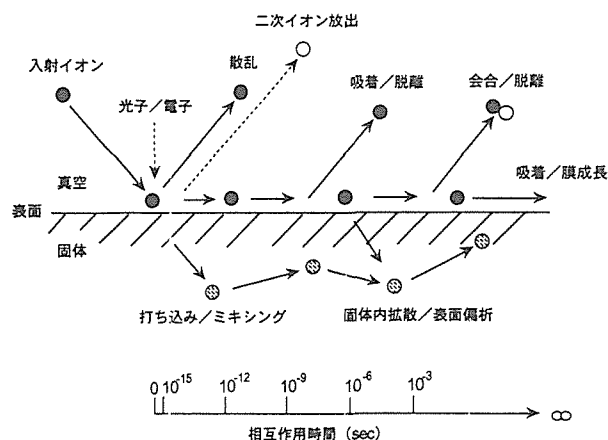


Fig. 5.1. A schematic view of the particle-surface interactions as a function of time and distance from the surface.

ている。この手法は同軸型直衝突イオン散乱分光法 (CAICISS) と呼ばれ⁸⁾、島津製作所から TALIS という商品名ですでに市販されている。CAICISS の物理は、古典粒子の二体衝突であり、結果が極めて単純に理解されるというメリットがある反面、本来イオン検出のメリットであった、高い表面敏感性が失われる。

イオン放出現象は古典力学的軌道を描く粒子と表面との電子の授受が中心問題であるため、厳密にこの現象を理解するためには時間に依存した Schrödinger 方程式を解く必要がある。また、電子交換の相手が多体系の固体表面であるため、その個々の構成原子の電子状態、あるいは少なくとも表面のバンド構造までは考慮に入れる必要がある。このようにイオン放出現象をまともに扱うということは今日でも極めて困難な問題である。我々は、イオン、電子、光励起による固体表面からのイオン放出現象の素過程を詳細に研究することにより、新しい表面解析手法の可能性を探索してきた。その結果、以下に述べる、水素イオン中性化・負イオン化分光法^{5,9,10)}および共鳴イオン脱離分光法^{6,11,12)}という新しい表面解析手法を開発した。

5.2 水素イオン中性化分光法

イオンの散乱はフェムト秒の吸着とみなされることを先に述べたが、 He^+ のような希ガスイオンはフェムト秒の物理吸着を、また H^+ のような反応性イオンはフェムト秒の化学吸着をするとみなすことができる。このとき中性化の確率は入射イオンのホールがフェムト秒の相互作用の時間生き残れるかどうか（あるいは局在化するかどうか）で決まる。図5.2に示したように、 H^+ イオンは基本的に1電子過程である共鳴機構により中性化される。このとき散乱の過程で H^+ 1s 軌道が表面の価電子帯と強く混成をおこし、ホールが表面の価電子帯に共有されるため、中性化の確率（あるいはホールの寿命： $\tau = \hbar/W$ ）はバンド幅 (W) に依存する。金属や Si のような共有結合性の半導体表面ではバンド幅が広く、ホールの寿命は1フェムト秒以下となるため、100eV の H^+ (相互作用時間5フェムト秒程度) ではほぼ完全な中性化が起こる¹⁰⁾。 H^+ イオンはアルカリハライドやアルカリ土類ハライドのようなバンド幅の狭いイオン結晶表面でのみホールが局在化し、中性化を免れて生き残ることが可能である。これに対し、 He^+ のイオン化エネルギーは大きく (24.6eV) 基本的に2電子過程である Auger 機構によりホールが消滅する。Auger 過程の寿命は表面のバンド構造にはあまり依存せず、10フェムト秒程度かそれ以上と見積もられ、

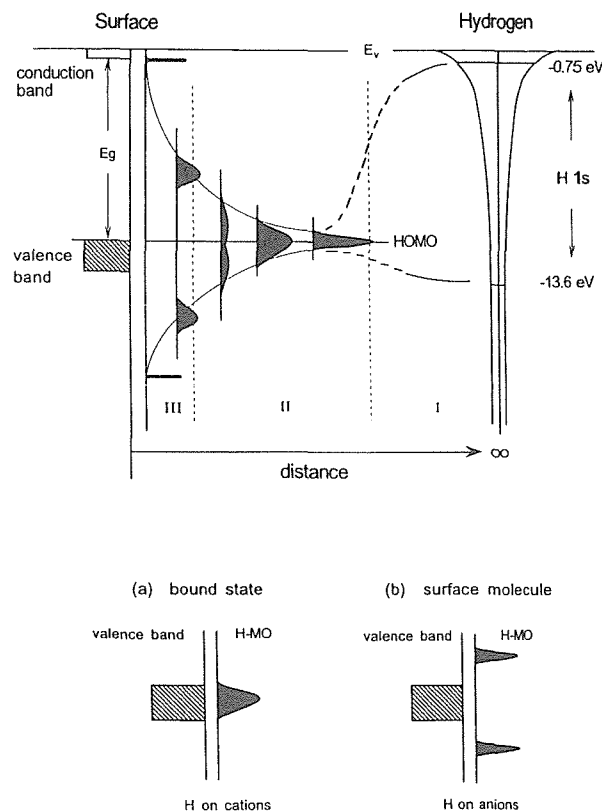


Fig. 5.2. A schematic view of the charge exchange between hydrogen and the ionic-compound surface. The interactions can be classified as three types which occur in specific regions, I, II, and III. In region I, the hydrogen accommodates valence electrons into the image shifted ionic (-13.6 eV) and affinity (-0.75 eV) levels. In region II ($2.0 \text{ a.u.} < d < 5.0 \text{ a.u.}$), the H 1s orbital merges into the MOs around the highest occupied molecular orbital (HOMO) position due to strong hybridization with the valence electronic state (referred to as H-MO). In a very close encounter with a target atom (the region III; $d < 2.0 \text{ a.u.}$), the H-MO is separated into bonding and antibonding character, where reionization or e-h pair excitation occurs if the electron is accommodated by the highly promoted antibonding H-MO. In region II, the position of the H-MO with respect to the valence-band position is dependent upon target species. The H-MO is hybridized with the band (formation of the bound state) if H is located on the cations while it tends to avoid hybridization with the band on the anionic site (formation of the surface molecule). The electron capture probability is determined by the competition between the collision time (5 fs) and the lifetime of the electrons given by $\tau = \hbar/W$, where W represents the band width (the band effect).

イオンの散乱時間と同程度かそれより長い場合、結果としてイオンの中性化確率は比較的低く抑えられる。このようなメカニズムは多くの異なる電子状態を有する固体表面におけるイオン散乱の実験結果をもとに導かれたものである¹³⁾。一方、表面のフェムトケミストリーの観点からは、固体表面に吸着した原子・分子に形成された電子やホールが時間的に緩和する過程を研究することが重要である。このため、低温に冷却した金属表面に種々のガスを凝縮し、その表面における H^+ イオン散乱の実験を行った。以下にその研究例を示す。

5. 2. 1 氷の水素結合に関する研究¹⁴⁾

水、あるいは氷は他の誘電物質と比較して分子量のわりに融点や沸点が高いが、これは水素結合のためであるとされる。水あるいは氷の水素結合に関してはこれまでに多くの議論がある。もっともポピュラーな説は水の分極に基づくとするものであるが¹⁵⁾、古く Pauling¹⁶⁾は水素結合が共有結合性を有している可能性を理論的に示唆している。しかし、共有結合性に関する指標が今日まであいまいであったため、水素結合の本質に関する突っ込んだ議論はおこなわれてこなかった。前節で述べたように、 H^+ イオンの中性化確率は価電子帯に形成されたホールの局在・非局在と関係している。一方、結合の共有性は価電子あるいは価電子帯ホールの非局在性とほぼ同義語であることから、 H^+ の中性化確率は共有結合性の直接的な指標を与えるものである。実際、我々はこれまでにアルカリ金属²⁾やアルカリハライド¹³⁾の吸着状態の解析にこの手法を適用し成功を収めてきた。

図5.3は、CO および H_2O を吸着した Pt(111) 表面 (20 K に冷却) に 100 eV の H^+ イオンビームを照射し、散乱された H^+ イオンの強度を被覆率の関数として測定したものである。Pt(111) 金属表面では、 H^+ 1s ホールがバンド内で非局在化するためほぼ完全な中性化が起こる。CO 吸着では散乱イオン収率が単調に増大するが、 H_2O 吸着では吸着のごく初期に強度の増大が見られるものの、三次元的な固相の水が成長するとともに強度が減少し、最終的には Pt 基板表面と同程度の H^+ 収率に落ち着く。CO は基本的に物理吸着するため、 H^+ の 1s ホールはフェムト秒の時間形成される $(HCO)^+$ 分子に局在化し、結果としてイオンの中性化確率に大きな被覆率依存性は見られない。一方、 H^+ 1s ホールは低被覆率では $(H_3O)^+$ 分子に局在するが、氷が成長するとともに非局在化がおり、配位している H_2O 分子へのホールの移動が起こりやすくなるため、強度の著しい減少

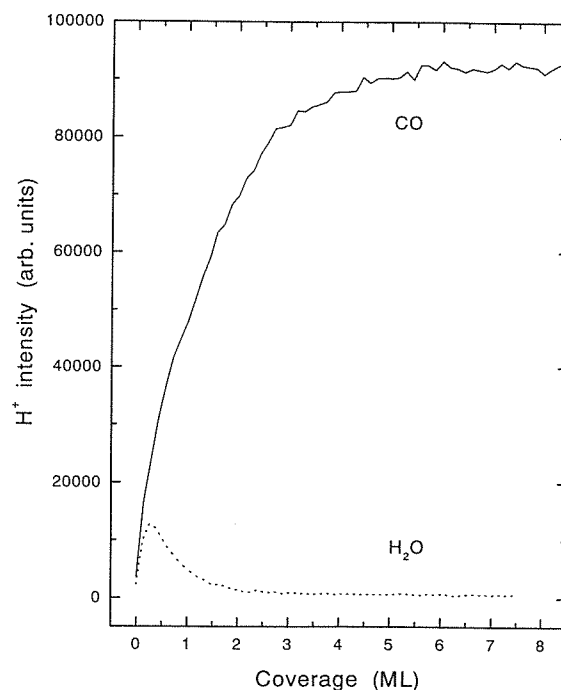


Fig. 5.3. The evolution of the H^+ intensity scattered from the CO and H_2O molecules condensed on Pt(111) as a function of coverage. The primary ion energy was 100 eV and the ions scattered normal to the surface was detected using an electrostatic analyzer.

が生ずると考えられる。氷表面は光電子分光による研究が過去に多くなされている^{15,17)}。氷の主な価電子帯は $1b_2$, $3a_1$, $1b_1$ 軌道であるが、このうち $3a_1$ 軌道は気相と比較して大きく変化していることが知られている。これは、配位している水分子の水素結合に関係するものと解釈されてきたが、水素結合は静電的な相互作用によるもので、その本質が共有結合性であるという解釈はされてこなかった。ごく最近、コンプトン散乱による電子分布の解析¹⁸⁾から、水素結合位置に電子雲の存在が示唆されており、共有結合性の可能性が示されている。本研究はこの結果を支持し、Pauling の予言を立証したものである。

5. 2. 2 希ガス吸着表面に関する研究⁷⁾

希ガスは基本的に固体表面で物理吸着するものと思われている。弱い吸着エネルギーは物理吸着、すなわち van der Waals 結合の証拠であると考えられる。しかし、希ガスのなかでも Xe は比較的高い吸着エネルギーを有する事が知られている。また、希ガス吸着により表面の仕事関数が一般に減少する事¹⁹⁻²¹⁾から、物理吸着以外の何らかの相互作用の存在が疑われてきた。この問題は1970年代に多くの議論がなされたが²²⁻²⁸⁾、

光電子分光等では気相と吸着相で希ガスの結合エネルギーに大きな違いが見出されず、希ガスの金属表面への吸着の研究はその後大きな進展のないまま残されてきた。我々は H^+ イオン中性化分光法を用いてこの問題を再検証した^{7,29)}。

図5.4は100L (1Lは 1×10^{-6} Torr s) のAr, Kr, Xeを吸着させた20KのPt(111)基板表面から散乱された、 H^+ イオン(100eV)のエネルギースペクトルである。1モノレイヤー(1ML)の被覆率はAr, Kr, Xeガスの各々8L, 15L, 20Lの露出で得られる。エネルギースペクトルには表面原子との1回衝突に基づく表面ピークが現れる。表面ピークはArに対しては1本であるが、Xeでは明瞭に3本のピークが観測される。ピークAは弾性散乱によるものであり、ピークBおよびCは1個および2個の電子・正孔対の励起によるエネルギーロスである。散乱 H^+ 収率はXeとArでは約50-100倍も異なることに注目すべきである。XeはArより散乱断面積が大きいにもかかわらず、散乱イオン収率が小さい。これは H^+ イオンの中性化によるものである。

図5.5に被覆率の関数として表面ピーク強度(ピーク

A)を測定した結果を示す。Arからの表面ピークは1ML以下の被覆率でも現れ、マルチレイヤーが形成されても増大しつづける。一方、Xeの表面ピークは1ML以下の被覆率では観測されず、マルチレイヤーの成長とともに増大し、最終的には飽和する。Xe吸着表面で1ML以下のとき表面ピークが現れないのは H^+ イオンがほぼ完全に中性化されているためである。これは $H^+ 1s$ ホールがXe 5p軌道のホール状態を介して基板のPt(111)表面に拡散する、すなわち非局在化しているためである。先にも述べたが、このようなホールの非局在化はXe 5p軌道とPt(111)の価電子帯の軌道が混成を起こして共有結合性を有するためであると解釈される。一方、Arは基本的にPt(111)基板上で物理吸着しているため $H^+ 1s$ ホールあるいは $Ar^+ 3p$ ホールが散乱時間(5フェムト秒)の間局在し、結果として顕著な表面ピークが観測される。

このメカニズムを確認するため、希ガス吸着表面で2-keVの He^+ 励起によるスパッタリングの実験を行った⁷⁾。被覆率の関数として二次イオン収率を測定した実験結果を図5.6に示す。 H^+ 散乱の結果と同様に、スパッタされた Ar^+ イオンはごく低被覆率から観測されるのに対し、 Xe^+ イオンは1ML以下ではほとんど観測されなかった。これらの結果から、確かに $Ar^+ 3p$ ホールはPt(111)基板上で局在化しているのに対し、 $Xe^+ 5p$ ホ

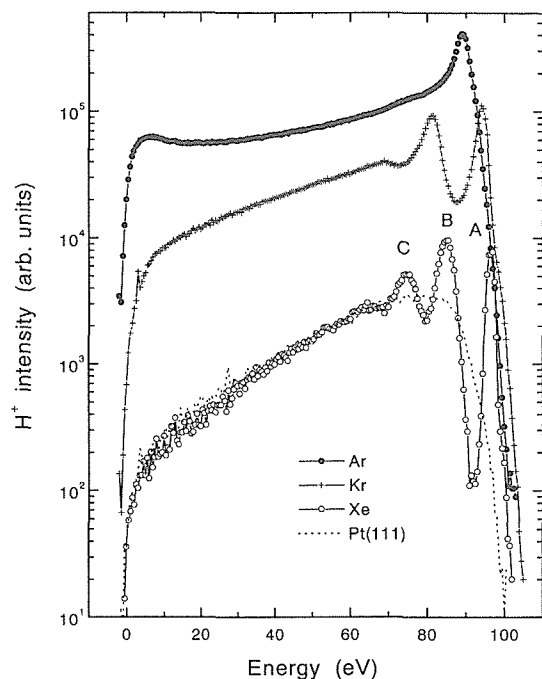


Fig. 5.4. Energy spectra of H^+ scattered from solid Ar, Kr, and Xe surfaces, together with the clean Pt(111) surface. The rare-gas solid was condensed on the Pt(111) substrate by exposure of 100 L. The surfaces were irradiated with a primary H^+ beam of 100 eV at the incidence angle of 20° and the ions scattered normal to the surface were analyzed. The intensities are normalized through the ion-beam current.

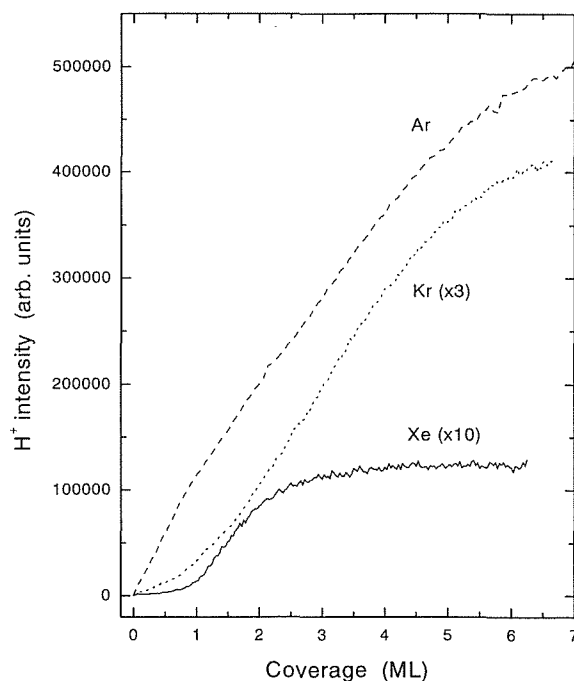


Fig. 5.5. The evolution of the surface peak (elastic peak A) intensities of H^+ from Ar, Kr and Xe as a function of coverage.

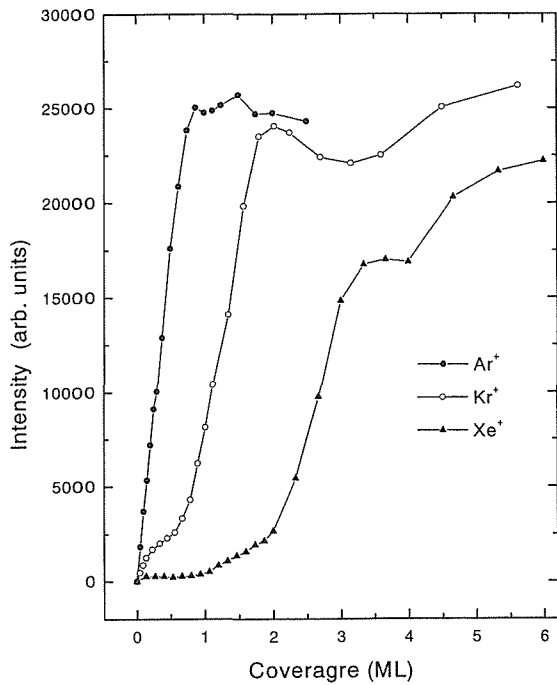


Fig. 5.6. The evolution of the sputtered Ar⁺, Kr⁺ and Xe⁺ yields as a function of coverage. The Ar, Kr and Xe atoms are adsorbed on the Pt(111) surface. The measurements were made by irradiation of the biased surface (+20 V) with E₀=2 keV He⁺ ions and the secondary ions with kinetic energy of 20 eV emitted normal to the surface were detected.

ールは非局在化していることが確かめられた。さらに、スパッタされた Xe⁺強度は 3 ML 程度まで徐々に増大しつつあるが、これは Xe⁺ 5p ホールが固体 Xe 表面上でも完全には局在化していないことを示唆している。図5.5の Xe からの H⁺散乱の実験では漸近的な増大が観測されなかった理由は相互作用時間によるものと考えられる。スパッタされた Xe⁺イオンの運動エネルギーは 1 eV 程度であり、これから見積もると Xe⁺と表面との相互作用時間は200-300フェムト秒となる。このように長い時間スケールでは、たとえ固相の Xe 表面上でもホールが完全には局在化していないものと思われる。

5. 2. 3 水素の負イオン化機構に関する研究

価電子ホールとともに表面のフェムトケミストリーにおいて重要な役割を演ずると考えられるのが、フェルミ準位以上に励起された電子が吸着原子・分子により捕獲されることにより起こる負イオンの生成である。実際、安定な分子の最低非占軌道は多くの場合反結合性であるため、このような軌道に基板表面の電子が遷移して負イオンが形成されると、分子結合が弱まり反応の起こりやすい活性化状態になると考えられている。

水素の負イオン化機構は主にアルカリ金属等で修飾した金属表面で多くの研究例がある³⁰⁾。水素の負イオンは親和準位 (0.75eV) に表面のフェルミ準位近傍の電子が共鳴機構によって遷移することにより形成される。実際、H⁻イオンの収率は表面の仕事関数と密接に関係しており、低仕事関数表面では50%以上の確率で負イオン化が起こることが知られている。この従来考えられてきたメカニズムでは、大きな電子束縛エネルギーを有するイオン結晶や希ガス固体のような誘電性固体表面では H⁻イオンはほとんど生成されないはずである。ところが、我々は LiCl のようなイオン結晶表面でも顕著な負イオン化が起こる事を1995年に世界で初めて見出した^{3,10)}。この際の負イオン化は従来知られていたメカニズムと異なり、入射 H⁺イオンと個々の標的原子との衝突の過程で形成される準分子状態を媒介とする電子の非断熱遷移により起こることを明らかにした。この発見に触発されて、その後多くの関連研究が行われた³¹⁻³⁶⁾が、特に、LiF(001)表面における O あるいは F の小角散乱では実に50-90%もの高い確率で負イオン化が起こっていることが示されている³¹⁾。しかし、負イオン化の機構に関してはいまだコンセンサスが得られていない。我々は分子軌道計算の結果から、本来価電子が存在しないカチオンのサイトで水素の負イオン化が選択的に起こることを示した^{3,10)}。一方、Borisov³⁵⁾らは従来のイメージポテンシャルによる親和準位の下方シフトが、イオン結晶のマーデルング場中のアニオンのサイトに形成されたホールとのクーロン引力により増大する結果、負イオン化が起こるものとして実験結果を説明している。ここで問題になるのがイオン結晶のマーデルング場の影響がどれほど重要であるかという点である。我々は、誘電性固体表面における負イオン化の機構を確立するため、電荷中性の希ガス固体表面を用いて研究を行った²⁹⁾。

図5.7は100L の Ar, Kr, Xe を吸着した Pt(111) 表面に100eV の H⁺イオンを入射し、散乱された H⁻イオンのエネルギースペクトルを測定したものである。図5.4に示した H⁺のエネルギースペクトルとは対照的に、H⁻収率は Xe, Kr, Ar の順に減少する。固体 Xe 表面では3本の表面ピーク (A', B', C') が明瞭に観測され、それぞれが図5.4のピーク A, B, C に対応する。図5.8は Xe の表面ピーク A'の強度を被覆率の関数として測定したものであるが、図5.5の H⁺散乱による結果とほぼ同様の結果が得られた。H⁻と H⁺でこのように極めて似通った結果が得られたのは興味深い。この結果はバンドギャップを有する固体 Xe の成長と負イオン

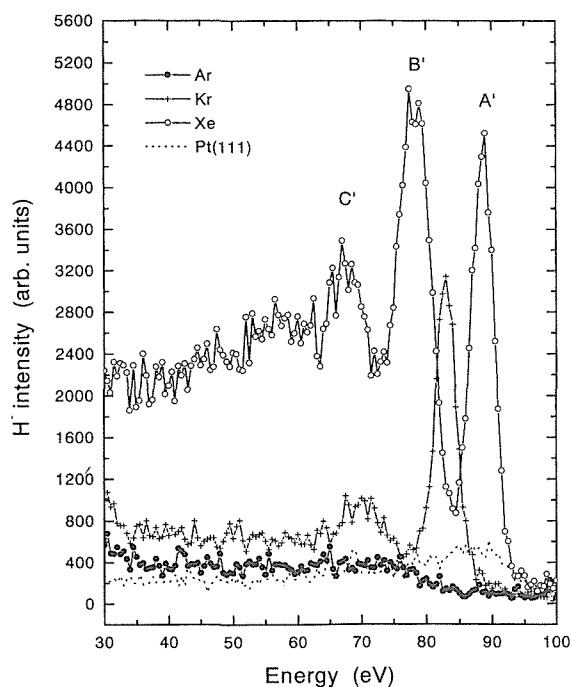


Fig. 5.7. Energy spectra of H^- scattered from solid Ar, Kr, and Xe surfaces adsorbed on the Pt(111) substrate. Also shown by a broken line is the H^- energy spectrum from the clean Pt(111) surface. The surfaces were irradiated with a primary H^+ beam of 100 eV at the incidence angle of 20° and the H^- ions scattered normal to the surface were detected. The intensities are normalized through the ion-beam current.

化が深くかかわっている事を示唆している。

図5.7の Xe および Kr ピークのエネルギー位置は図5.4のそれと比較して約 7 eV および 11 eV ほど低エネルギー側に現れているが、これは負イオン化に伴う価電子 (Xe 5p; 12.1 eV, Kr 4p; 14.0 eV) の親和準位 (0.75 eV) への励起に伴うエネルギーロスである。Xe 5p と Kr 4p 準位のエネルギー差からは Xe と Kr のロスエネルギーの差は 2 eV 程度であるはずであるが実際には 4 eV もある。これは H^+ ($H\ 1s$; 13.6 eV) の Xe による中性化が約 1.5 eV の発熱過程であるためであると考えられる。すなわちこの結果は、負イオン化があらかじめ中性化された H^0 への 1 電子捕獲によるものではなく、 H^+ への 2 電子捕獲が同一のサイトで同時に起こることによるものであることを示している。さらに注目すべき事は、ロスピーク B', C' の存在である。中性化および負イオン化は、結果として 2 個の荷電子ホールを標的 Xe 原子に残す事になるが、e-h ペアの励起でさらに 1-2 個のホールが形成されることにより Xe 原子には最大で 4 個ものホールが 5p 軌道に形成される。そのような多ホール状態から果たして H^- イオンが生成

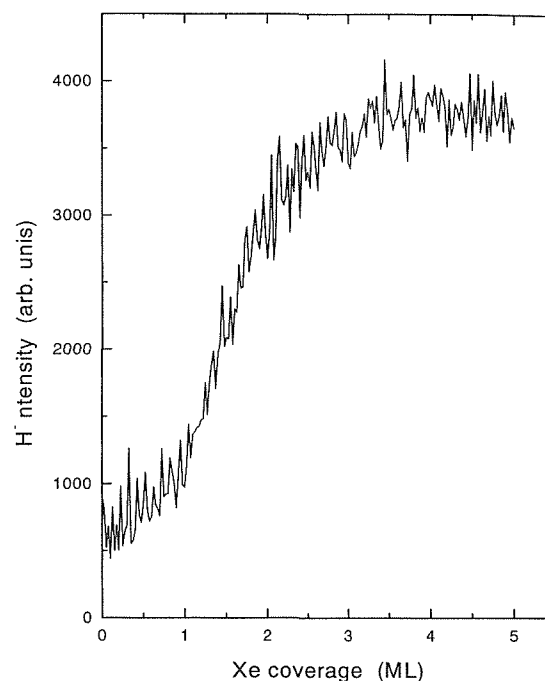


Fig. 5.8. The evolution of the surface peak (peak A') intensity of H^- scattered from Xe as a function of coverage.

されるのかという点は疑問である。

このことを議論するため分子軌道計算を行った。ArH, KrH, XeH 準分子に関する計算結果を図5.9-5.11に示す。計算は DV- $X\alpha$ 法を用い、原子間距離の関数として分子軌道エネルギーの計算を行った。いずれの準分子でも極めて似た結果が得られた。これらの系では、 $H\ 1s$ と希ガスの np ($n=3-5$) 軌道との間で混成 (あるいは反発) が起こり、特徴的な結合-反結合軌道のペア ($5-5\sigma$, $8-9\sigma$, $11-12\sigma$) が出現する。このような分子軌道からは H^+ と希ガスとの間で準共鳴電子交換が起こるものと思われる。ArH 分子では反結合性軌道はほとんどが $H\ 1s$ 軌道成分から構成されているのに対し、XeH 分子では反結合性軌道に約 30% の Xe 5p 軌道成分が含まれる。このような準分子中における水素の荷電状態を調べるため、中性の XeH, ArH 分子、および $(XeH)^+$, $(ArH)^+$ 分子イオンにおける $H\ 1s$ 軌道の電子占有数を原子間距離の関数として計算した結果を図5.12に示す。前者は入射 H^+ イオンの $1s$ ホールが非局在化し、配位子に逃げた場合に、また後者はホールが準分子に局在した場合に対応する。いずれの準分子においても 2 a.u. 以下の原子間距離において $H\ 1s$ 軌道の占有電子数が 1 を超えるが、これは $1s$ 軌道がエネルギー的に広がり、なおかつエネルギー位置が下方にシフトするためである。このような原子間距離での水素

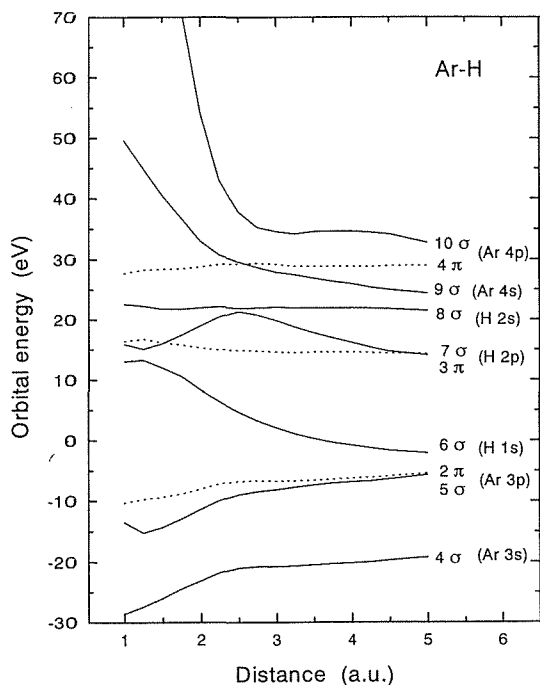


Fig. 5.9. Adiabatic molecular-orbital energies of the ArH quasimolecule as a function of the internuclear distance. The σ and π orbitals are plotted by solid and broken lines, respectively. The dominant atomic orbital character of each MO at $d=5.0$ a.u. is indicated on the right end with a parenthesis.

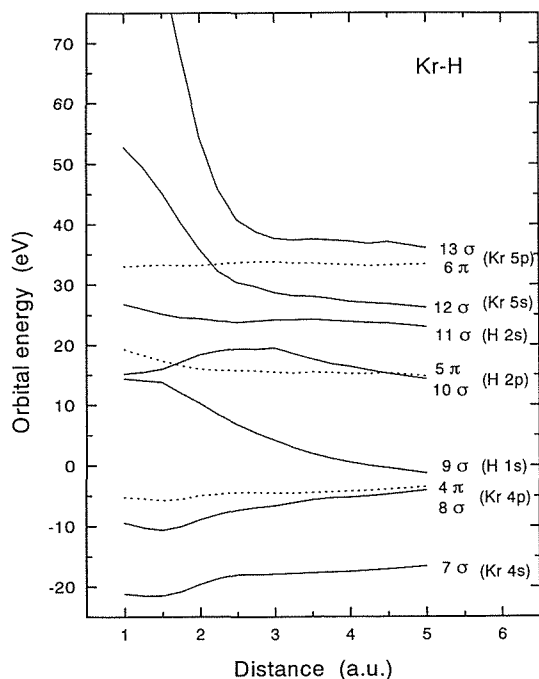


Fig. 5.10. Same as in Fig. 9, but for the KrH quasimolecule.

の荷電状態の議論はあまり意味がないと思われる。一方、3-5 a.u.の距離では H 1s と希ガス np 軌道は主に

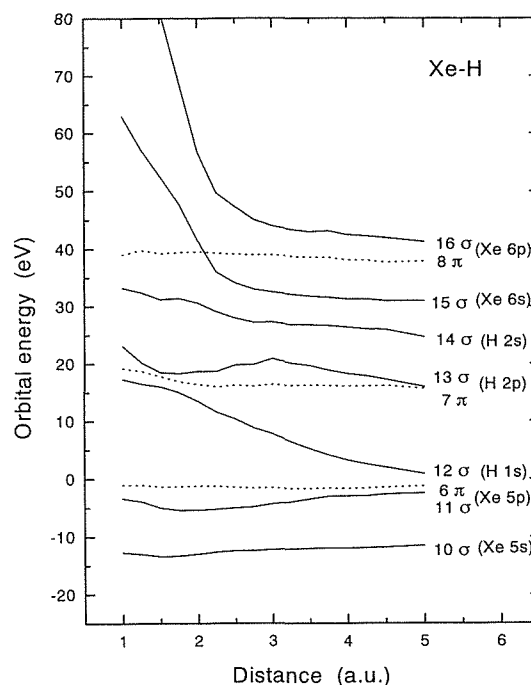


Fig. 5.11. Same as in Fig. 9, but for the XeH quasimolecule.

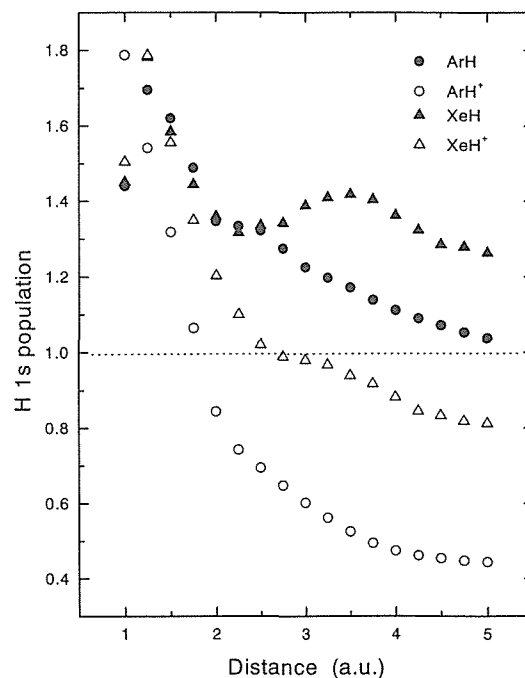


Fig. 5.12. The calculated population of the H 1s orbital in the ArH, XeH, ArH⁺, and XeH⁺ quasimolecules as a function of the internuclear distance.

結合-反結合軌道を構成し、そこでの水素の荷電状態はボンドブレイキングを起こした後の水素の荷電状態と対応するものと考えられる。すでに述べたように、H⁺の1sホールはArとの衝突の際に局在化するため(ArH)⁺準分子から水素の放出が起こると考える。この場合、H 1s軌道の占有率は低く、基本的にH⁺として

散乱が起こる。一方、 H^+ とXeとの衝突では1sホールは固相のXe表面でも非局在化するため、水素は中性のXeH準分子から放出され、一部負イオンとしての散乱が可能になると思われる。さらに、 H^- の表面ピークには電子-正孔対励起による2本のロスピークが現れたが、 H^- イオンが放出されるためには、価電子ホールが標的Xe原子に配位する他のXe原子に拡散し、常に中性のXeH準分子が存在することが必要である。電子-正孔対励起と負イオン化が同時に起こったという実験事実は、そのようなホールの非局在化が実際に起こっていることを示している。

5.3 共鳴イオン脱離分光法⁶⁾

図5.1に示したように、表面からの二次イオン放出は10-100フェムト秒の表面電子動力学に関する知見を与える。イオン照射ではイオン化はおもに原子衝突により引き起こされるが、入射一次イオンの内部ポテンシャルエネルギーの緩和過程においてもスパッタリングが起こることが知られている（ポテンシャルスパッタリング）。ポテンシャルスパッタリングは H^+ 、 O^+ 、 F^+ の放出の際に重要な寄与をすると考えられているが³⁷⁻⁴²⁾、そのメカニズムは電子および光刺激脱離(ESD,

PSD)と同じであり、1978年にKnotekとFeibelmanにより提唱されたメカニズム(K-F機構)⁴³⁾によりおけると信じられてきた。これはもともと TiO_2 等のイオン結晶からの O^+ および F^+ イオンのESD, PSDのメカニズムとして提唱されたものであるが、後に同様の過程が金属表面でも起こることがわかり、より一般化されてASD機構(Auger stimulated desorption)と呼ばれている^{44,45)}。ASDあるいはKF機構を模式的に図5.13(a)に示す。ASD機構は基本的に気相の分子で起こることがよく知られているクーロン爆発⁴⁶⁾のアイデアを表面に適用したものである。光や電子励起により表面最外層に存在する原子の内殻にホールができると(図5.13では He^+ イオンの1sホールの場合が示してある)、このホールがAuger脱励起を起こす事により表面原子の価電子軌道に複数個のホールが形成される。もしこのホールが結合性軌道に形成され、イオンの脱離に必要な時間(数十フェムト秒)そこに局在した場合にイオンの放出が起こるとするものである。価電子帯の多ホール状態は、図5.13(a)に示したように入射イオンの内核ホールがAuger機構でつぶれる場合にも生ずる事から、ADS機構はSIMSにおいても同様に起こり得ると考えられてきた。ADSあるいはKF機構はクーロン

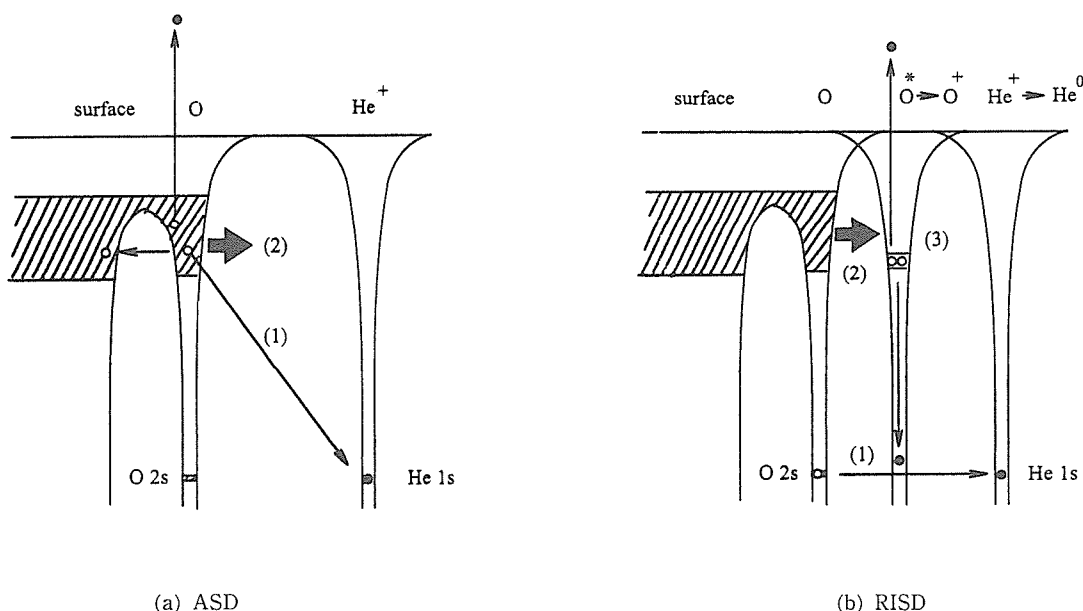


Fig. 5.13. Schematic views of (a) the Auger stimulated desorption (ASD) and (b) the resonant ion stimulated desorption (RISD). In RISD, the resonant hole exchange between He^+ 1s and $O\ 2s$ initiates the event and the desorption of the core-excited O atom (O^*) follows. Finally, the ionization of O^* occurs on the outgoing trajectory via the intra-atomic Auger decay of the $O\ 2s$ hole. The reneutralization of the resulting O^+ ion is avoided by the occurrence of ionization after breakage of the strong chemisorptive bond. In ASD, two valence holes due to Auger decay of the He^+ 1s hole might initiate the event. However, the valence holes are rather short lived due to the rapid diffusion into the band, so that the O^+ desorption may hardly result.

反発を仮定しているため素過程としては極めて単純でわかりやすいが、一方で放出されるイオンの中性化過程をまともには考慮していない点で不十分なモデルである。イオンの中性化を含めた正しいイオン放出機構を確立するために He^+ , Ne^+ , Ar^+ イオンを用いたイオン誘起脱離 (ポテンシャルスパッタリング) の研究を行った^{6,11,12)}。

図5.14は2-keVの He^+ イオンを酸素吸着したTiC(100)表面に照射し、スパッタされた二次イオンのエネルギー分布を測定したものである⁴⁷⁾。 O^+ イオンは Ti^+ および TiO^+ イオンと比較して狭いエネルギー分布を示す。挿入図に He^+ および He^0 ビーム入射による二次イオンの飛行時間スペクトルを示す。 Ti^+ および TiO^+ イオンは He^+ , He^0 励起いずれの場合にも観測され、原子衝突に基づくイオン化(キネティックスパッタリング)によることがわかる。一方、 O^+ イオンは He^+ 入射の場合のみに観測され、ポテンシャルスパッタリングによるものであると結論される。この O^+ イオンがはたしてASD機構で仮定している、価電子帯の多ホール状態から生じたものであるかどうかを確認するため、 O^+ および Ne^+ イオンビームを用いた散乱実験を同じTiC(100)表面を用いて行った。実験結果を図5.15 (O^+) および図5.16 (Ne^+) に示す。 O^+ 散乱ではいずれの運動エネ

ルギーにおいてもイオンはほぼ完全に中性化され、散乱 O^+ イオンは観測されなかった。一方、 Ne^+ 散乱では表面のTi原子からの散乱に基づく顕著な表面ピークが観測された。これらの結果は前節で述べた、希ガスイオンの物理吸着と反応性イオンの化学吸着の概念で説明される。すなわち、物理吸着する Ne^+ の2pホールは散乱時間の間局在化するのに対し、 O^+ の2pホールは金属であるTiC(100)表面の価電子軌道と混成し、非局在化していることを示している。従って、中性化の観点から、図5.14で観測された O^+ イオンは、酸素の2pホールを始状態とするものであるとは考えられない。一方、 Ne^+ イオンは10eV以下の超低エネルギーでも散乱される。 Ne^+ 2pのように20eV程度の結合エネルギーを有する準位に形成されたホールは長寿命である事に注目すべきである(Ar^+ の3pホール(15.8eV)も同様な理由で生き残るものと思われる; 図5.6参照)。これらの実験事実から、 O^+ イオンの脱離がO 2s準位のホール状態から起こると考えると中性化の問題をクリアできる。図5.13(b)に我々が提唱している、共鳴イオン誘起脱離過程(resonant ion stimulated desorption; RISD)を模式的に示す。RISDではASD機構と異なり、まず始めに He^+ 1sホールの準共鳴電子遷移によりO 2sあるいはF 2s等のセミコア準位にホールが形成される。このようなセミコアホールが突然形成されると、

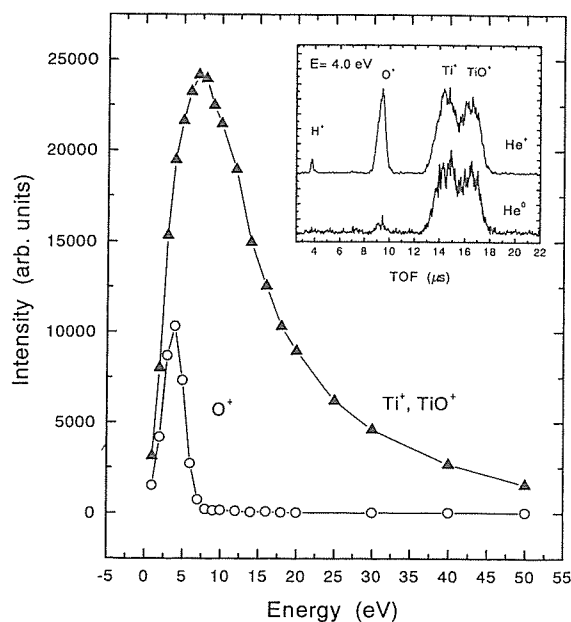


Fig. 5.14. Energy distributions of secondary ions ejected from the oxygenated (100 L) TiC(100) surface by excitation of 1 keV He^+ ions. Inset: the TOF-IM spectra of secondary ions at energy of 4 eV excited by He^+ and He^0 beams. The measurements were made by detecting the secondary ions emitted normal to the surface.

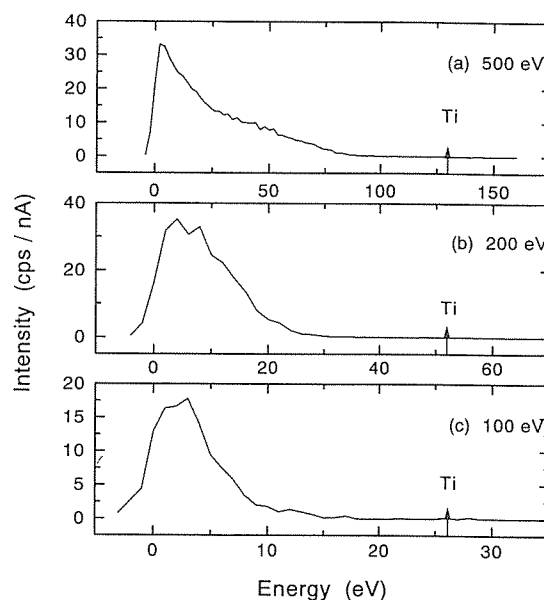


Fig. 5.15. Energy spectra of positive ions from the TiC(100) surface by incidence of O^+ ions at several primary energies. The arrows on the abscissa indicate the energy position corresponding to the ideal binary collision with Ti.

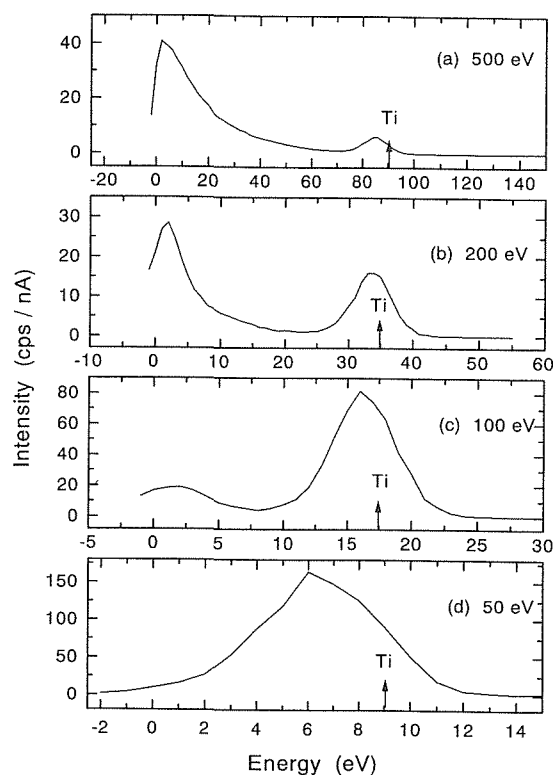


Fig. 5.16. Energy spectra of positive ions from the TiC(100) surface by incidence of Ne^+ ions at several primary energies. The arrows on the abscissa indicate the energy position corresponding to the ideal binary collision with Ti.

ホールを遮蔽すべく価電子の再配置が起こり、その過程で反結合状態が引き起こされるものと思われる。 O^+ および F^+ イオンのRISD, ESD, PSDは特にTi, V, W, Cr, Ta等の遷移金属表面から顕著に起こることがわかっているが、このような遷移金属表面では $\text{O} 2p$ あるいは $\text{F} 2p$ 軌道と d 軌道との混成が強く起こっており、それがスクリーニングに伴う反結合状態の出現と密接に関係しているものと考えられる。実際、光電子分光の終状態はRISDによる内核励起状態と基本的に同じ状態を与えるが、 TiO_2 の光電子分光ではコアホールの形成に伴い価電子帯が反結合状態に再配列し、サテライトピークが現れる事が知られている⁴⁸⁾。

5.3.1 RISDによる $\text{TiO}_2(110)$ 表面上の酸素アトム解析^{12,49)}

RISDでは表面に吸着した酸素、フッ素、水素が観測されるが、すべての原子ではなく特定の吸着状態にある原子種のみが検出されることに注意すべきである。実際、酸素でも分子状に吸着した O_2 や CO の酸素⁷⁾、 MgO , Al_2O_3 , SiO_2 等の単純酸化物の酸素⁶⁾はRISDで

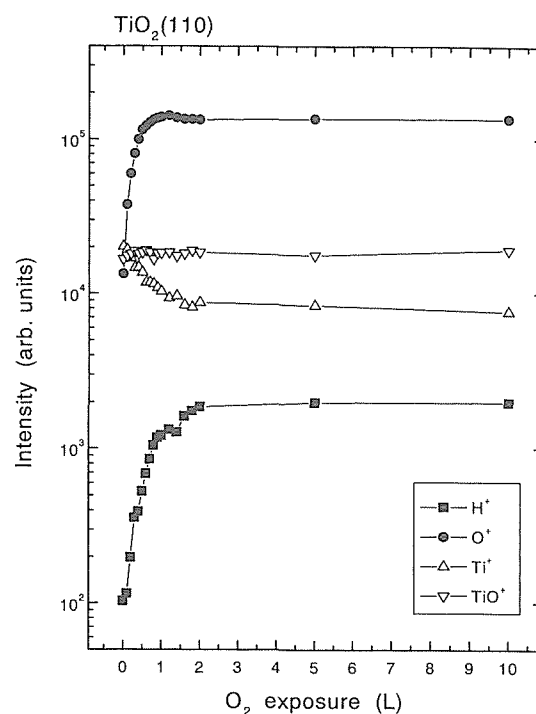


Fig. 5.17. Secondary ion yields from the $\text{TiO}_2(110)$ surface as a function of the O_2 exposure. The O_2 exposure was done at room temperature by applying a bias voltage to the sample (20 V) and the secondary ion yields at a kinetic energy of 24 eV were measured.

は O^+ イオンとして観測されにくい。また、 $\text{TiC}(111)$ のような遷移金属表面でも配位数の大きい吸着サイト(3 fold hollow site)にある酸素は O^+ として放出されにくい⁵⁰⁾。図5.17に $\text{TiO}_2(110)$ 表面からのRISDイオン放出強度を酸素露出量の関数として測定した実験結果を示す。 $\text{TiO}_2(110)$ 表面は2個のTi原子と結合したブリッジング酸素原子により終端している^{51,52)}。測定された $\text{TiO}_2(110)$ 基板は、清浄化のため超高真空中で1000Kの長時間加熱を行ったものであるが、その過程でバルクの酸素原子の一部が脱離し半導体化する。この表面は基本的に 1×1 構造であるが、ブリッジング酸素原子も加熱により一部が脱離し、表面に約6-7%程度の酸素欠陥が存在する事がSTMおよびISSの実験結果からわかっている^{52,53)}。この表面に酸素を露出するとRISDによる O^+ イオン強度が10倍以上に増大する。吸着酸素は基本的に表面の酸素欠陥によりできた Ti^{3+} イオンのサイトで解離し、単純に欠陥を埋めるものと考えられてきたが、もしそうだとすると酸素露出による O^+ イオン強度の増大はたがだ数%程度になるのに対し、実際には一桁以上も O^+ 強度は増大する。この結果は、ブリッジング酸素原子以外の酸素がRISDで顕著に観測されていることを示している。このような酸素の起源

として、我々は表面最外層の5配位の Ti^{4+} イオンのオントップサイトに酸素原子が吸着している可能性（アダトムモデル）を提案している¹²⁾。図5.18は酸素露出表面および加熱した還元表面におけるRISDによる O^+ イオンの収率を時間の関数として測定したものである。酸素露出した表面では、 O^+ 収率が時間とともに顕著に減少した。これは酸素のアダトムが熱力学的に準安定状態にあり、表面を拡散しつつ最終的に安定なサイトあるいはバルクの酸素欠陥サイトにとりこまれて安定化するためであると考えられる。このような酸素アダトムは、不安定である反面、 TiO_2 (110)表面に吸着した水分子の解離等、化学的に興味深い反応を引き起こす可能性が考えられる⁵¹⁾。

図5.19(a)に還元した TiO_2 (110)表面を2 keVの He^+ イオンで照射した際のイオン収率の時間変化を示す⁴⁹⁾。 O^+ 収率は He^+ イオン照射で欠陥を導入する事によっても顕著に増大することがわかる。イオン照射は TiO_2 (110)基板表面の酸素の選択スパッタリングを引き起こし、表面酸素原子濃度が減少する⁵³⁾にもかかわらず、 O^+ 収率は増大した。また、図5.19(b)に示すように He^+ 照射を終了すると O^+ 強度は時間とともに減少し、その減衰曲線は基本的に図5.18のそれと同じである。従って、 He^+ 照射で増大する O^+ はやはり表面の弱結合酸素原子種であると思われる。他の解析手法では、このように化学的に重要な弱結合酸素原子種を、基板に多く

存在する安定な酸素原子と区別して観測する事は基本的に不可能であり、RISDの応用上重要な特徴の一つである。

5.3.2 RISDによる表面水酸基の検出に関する研究^{11,54)}

図5.17において酸素露出により O^+ 収率以外に H^+ 収率も10倍ほど増大することに注目すべきである。このような表面からの H^+ イオンの放出過程に関する研究も行っている。図5.20は酸素および水素を共吸着させた $\text{Si}(100)$ および多結晶 Mg 表面を1 keVの He^+ イオンで照射した際に得られる二次イオンのエネルギー分布である⁵⁴⁾。 Mg 表面からは顕著な H^+ 放出が起こる。破線はこの表面を500eVの電子線で励起して得られる H^+ のエネルギー分布である。イオン励起と電子励起を比較すると、約20eV以下の幅の狭いエネルギー分布の H^+ イオンは電子励起で得られたものと基本的に同じであり、ポテンシャルスパッタリングによって放出された H^+ である。 He^+ 励起ではこの他、高エネルギーにテールを引く成分が現れるが、これは原子衝突によるキネティックスパッタリングによるものである。このように Mg 表面からの H^+ 放出にはポテンシャルスパッタリ

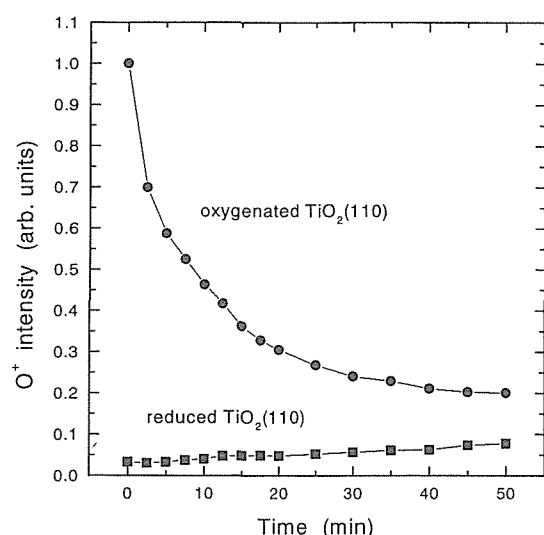


Fig. 5.18. The time evolution of the RISD O^+ yield from the reduced and oxygenated (10 L exposure at room temperature) TiO_2 (110) surfaces by 2-keV He^+ excitation.

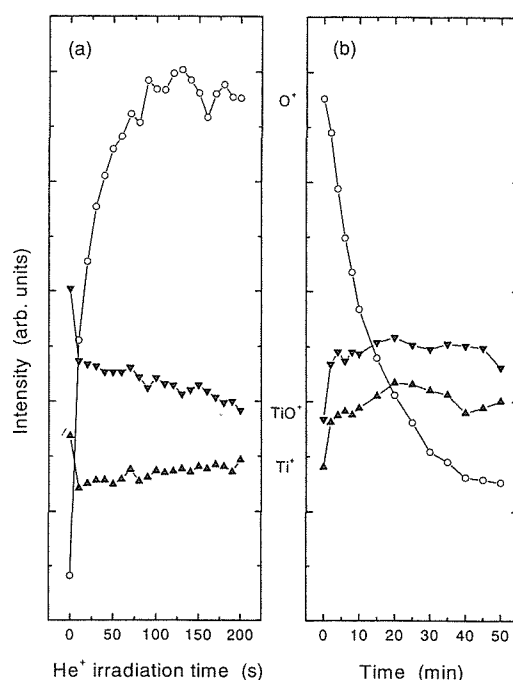


Fig. 5.19. (a) Secondary ion yields from the reduced TiO_2 (110) surface as a function of the 2-keV He^+ ($6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) bombardment time. (b) The time evolution of the secondary-ion yields after stopping the He^+ bombardment.

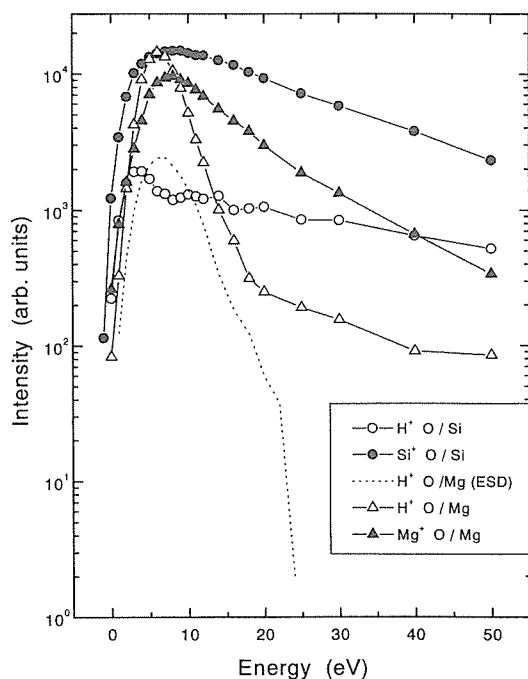


Fig. 5.20. Energy distributions of sputtered secondary ions by 2-keV He^+ irradiation of polycrystalline Mg and Si (100) surfaces after coadsorption of oxygen and hydrogen. Also shown by a broken line is the energy distribution of H^+ in electron stimulated desorption (ESD) from the O/Mg surface.

ングが大きな寄与をしている。一方、同様に処理した Si(100)表面を He^+ イオンで励起した場合にはポテンシャルスパッタリングによる H^+ イオンはほとんど観測されず、主にキネティックスパッタリングによって H^+ イオンの放出が起こることが幅広いエネルギー分布からわかる。

H^+ 放出機構を中性化の観点から検証するため、これらの酸化表面で H^+ 散乱の実験を行った。図5.21に100 eVの H^+ イオンを照射した際に散乱された H^+ イオンのエネルギースペクトルを示す。酸化した Mg 表面では酸素から散乱された H^+ は中性化を免れて表面ピークを形成するが、酸化した Si(100)表面では酸素の表面ピークは観測されなかった。この結果は、 H^+ イオンの1sホールは O/Mg 表面の酸素との衝突では局在化する傾向があるのに対し、O/Si(100)表面では非局在化することを示している。これらの実験結果は図5.20の実験においてポテンシャルスパッタリングが O/Mg 表面で起こったのに対し O/Si(100)表面では起こらなかった実験事実と対応している。このように、 H^+ のポテンシャルスパッタリングは表面の OH 基に起因すると考えられる。図5.2に示したように、 H^+ の1sホールは表面のアニオ

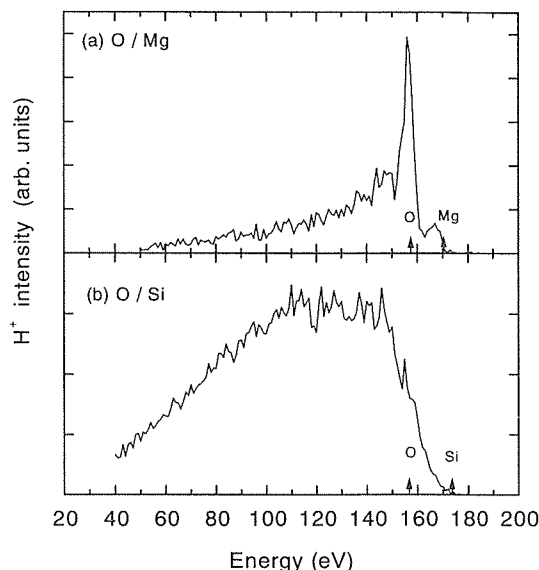


Fig. 5.21. Energy spectra of $E_0=100$ eV H^+ ions scattered from the oxygenated Mg and Si(100) surfaces. The energy positions of the ideal elastic scattering are indicated by arrows on the abscissa.

ンとの衝突の際、表面分子を形成してホールが局在化しやすい。O/Mg 表面での H^+ -O 衝突では実際にそのようなことが起こり、ホールが OH 基に局在化していると考えられる。一方、O/Si(100)表面では O の 2s, 2p 軌道は Si の sp^3 バンドと強く混成し、エネルギー的に広がっているため、 H^+ 1s ホールが非局在化するものと考えられる。

H^+ イオンのポテンシャルスパッタリングは表面の OH 基の結合性価電子軌道である 3σ 軌道にホールが形成されることによって起こる可能性が考えられる。しかし、主に O 2s 軌道成分を有する 2σ 軌道に形成されたホールのほうが寿命が長く、 H^+ 放出に寄与し得る可能性が考えられる。このことを確かめるため、 He^+ , Ne^+ , Ar^+ イオン励起による H^+ のポテンシャルスパッタリングの実験を行った。SrTiO₃(100)表面で得られた実験結果¹¹⁾を図5.22に示す。ポテンシャルスパッタリングにより放出される H^+ 収率は He^+ , Ne^+ と減少し、 Ar^+ 励起ではほとんど観測されなかった。 3σ (14eV) 軌道は 2σ (26eV) 軌道より束縛エネルギーが小さく、もし 3σ 軌道が H^+ 放出に関係しているならば Ar^+ の 3p ホール (15.8eV) と準共鳴条件を満たすため、 Ar^+ 励起でもポテンシャルスパッタリングによる H^+ 放出が観測されるはずである。実験結果は 2σ 軌道との共鳴条件をより満足する He^+ 励起 (1s; 24.6eV) で H^+ のポテンシャルスパッタリングが起こることを示している。このことから 2σ ホールの励起が H^+ 放出に関与していると結

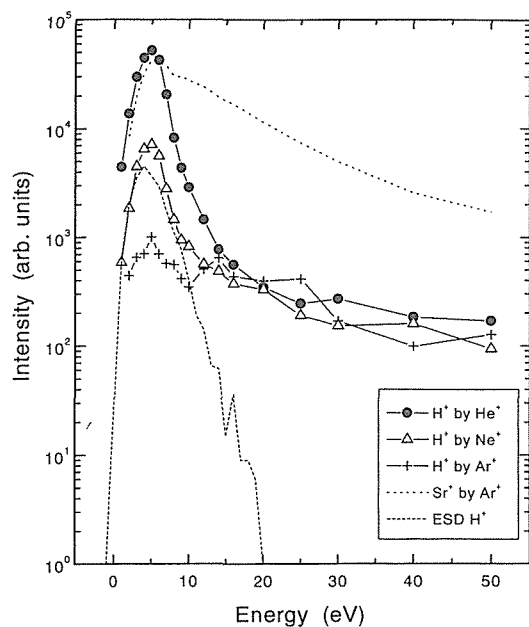


Fig. 5.22. The energy distribution of the secondary H^+ ion from the $SrTiO_3(00)$ surface obtained by 1-keV He^+ , Ne^+ , and Ar^+ beams. The H^+ yield by a 500-eV electron beam, together with the Sr^+ yield by the 1-keV Ar^+ bombardment, is also shown for comparison.

論される。この場合でも、 O^+ や F^+ 放出と異なり、 H にはセミアノードがないため、 $O-H$ 結合が完全に切断する前に Auger 脱励起が起こり、 H^+ の放出は最終的には価電子帯の2ホール状態から起こる。このため、 H^+ 収率は表面のバンド構造、あるいは OH 基と表面との結合のイオン性に依存するものと思われる。

このように、RISDは表面最外層に存在する OH 基の検出にも極めて有効である事が示された。図5.22の $SrTiO_3(100)$ 基板表面における水酸基は水素吸着等をわざわざしなくとも加熱後に真空中に放置するのみで観測される。このような OH 基の起源として、真空中に残留した水の吸着、あるいは $SrTiO_3$ 基板内にとりこまれた水素あるいは水酸基の表面拡散の可能性が考えられる。このことを確かめるために、 $SrTiO_3(100)$ 基板を超高真空中で重水素化した表面を用いてRISDの実験を行った。重水素吸着は、真空槽に 5×10^{-7} Torrの D_2 ガスを導入し、基板表面の前に置いたWフィラメントを2000Kに加熱し、熱解離によりD原子を生成し表面に吸着させた。重水素ガスを完全に排気後、基板を1100Kに加熱した後に測定を開始した。図5.23に実験結果を示す。 D^+ および H^+ 収率は時間とともにほぼ同じ曲線を描いて増大した。このとき、 O^+ イオンも観測されたが、その強度も時間とともに増大した。この結果は、水素はバルクからの拡散によって表面に現れる事、

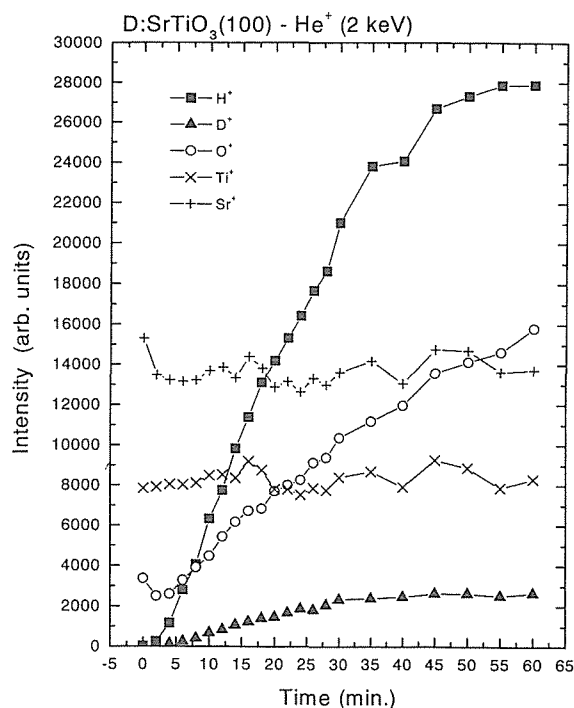


Fig. 5.23. The time evolution of the secondary-ion yields from the $SrTiO_3(100)$ surface obtained by bombardment of a $E_0=2$ keV He^+ beam after heating the surface at $800^\circ C$. The measurement was made by applying a bias voltage to the sample (20 V) and the ion yields with kinetic energy of 24 eV were measured for 10 sec. at each point.

および表面拡散は OH 基の形で起こることを示している。このような OH 基の表面拡散はバルクの酸素欠陥を介して起こっていると考えられる。実際、図に示したような顕著な H^+ 、 D^+ 収率の増大は真空中で加熱清浄化を繰り返えし、還元した $SrTiO_3$ 基板で顕著に観測されるものの、還元度の少ない基板ではほとんど観測されなかった。

5. 4 残された問題点と将来の展望

図5.24に粒子-表面間の相互作用を入射粒子のエネルギーの関数として示す。表面フェムトケミストリーで扱う粒子のエネルギー領域(1-100eV)は、より高エネルギーイオンの散乱(物理)からみると超低速であり、熱エネルギーによる粒子の動力学を対象とする化学からみると超熱エネルギー(hyperthermal energy)となり、まさに物理と化学の境界領域といえる。このエネルギー領域が決定的に重要な役割を演ずる分野として、光化学あるいは光触媒を挙げることができるであろう。表面科学のこれまでの研究対象は金属表面での熱化学が中心であり、この分野ではかなり多くのこ

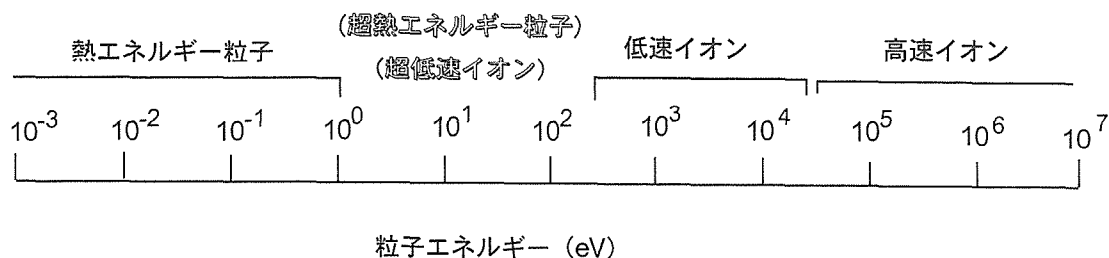


Fig. 5.24. The particle-surface interactions as a function of kinetic energy.

とが解明されて来つつある。これに対し、本文で述べたように、短寿命の電子励起状態が関与する表面の動力学に対する現状での我々の理解は極めて乏しい。今後、本研究で取り上げたような、表面電子励起状態における動力学（いわゆるフェムトケミストリー）が表面化学の重要な研究課題になることは疑いようのない事実である。このために、現在の研究を、より低エネルギー（図5.24）あるいは長時間（図5.1）領域にまで発展させ、電子励起状態とその後の緩和過程における原子・分子の動力学の全過程を研究することが重要である。また、酸化物表面は電子励起状態の寿命が長いと考えられることから、フェムトケミストリーの研究において重要であるが、金属やSi等の半導体表面と比較するとその原子構造や電子状態すらまだよくわかっていないのが現状である。今後、酸化物表面を対象にフェムトケミストリーの研究を進めることが重要であると思われる。

参考文献

- 1) A. H. Zewail, J. Phys. Chem. A **104**, 5660 (2000).
- 2) R. Souda, W. Hayami, T. Aizawa, S. Otani, and Y. Ishizawa, Phys. Rev. Lett. **69**, 192 (1992).
- 3) R. Souda, K. Yamamoto, B. Tilley, W. Hayami, T. Aizawa, and Y. Ishizawa, Surf. Sci. **324**, L349 (1995).
- 4) R. Souda, K. Yamamoto, W. Hayami, T. Aizawa, and Y. Ishizawa, Phys. Rev. Lett. **75**, 3552 (1995).
- 5) R. Souda, E. Asari, T. Suzuki, T. Tanaka, and T. Aizawa, Phys. Rev. Lett. **81**, 465 (1998).
- 6) R. Souda, Phys. Rev. Lett. **82**, 1570 (1999).
- 7) R. Souda, J. Chem. Phys. **114**, 1823 (2001).
- 8) M. Katayama, E. Nomura, K. Kanekama, H. Soejima, M. Aono, Nucl. Instrum. Methods B **33**, 857 (1988).
- 9) R. Souda, T. Suzuki, H. Kawanowa, and E. Asari, Phys. Rev. B **58**, 4143 (1998).
- 10) R. Souda, T. Suzuki, H. Kawanowa, and E. Asari, J. Chem. Phys. **110**, 2226 (1999).
- 11) R. Souda, Phys. Rev. B **60**, 6068 (1999).
- 12) R. Souda, J. Chem. Phys. **111**, 10652 (1999).
- 13) R. Souda, Int. J. Mod. Phys. B **11**, 685 (1997).
- 14) R. Souda, J. Phys. Chem. B **105**, 5 (2001).
- 15) M. J. Campbell, J. Linsegang, J. D. Riley, R. C. Reckey, J. G. Jenkin, R. T. Poole, J. Elect. Spectrosc. Rel. Phenom. **15**, 83 (1979).
- 16) L. Pauling, J. Am. Chem. Soc. **57**, 2680 (1935).
- 17) W. Ranke, Surf. Sci. **209**, 57 (1989).
- 18) E. D. Isaacs, A. Shukla, P. M. Platzman, D. R. Hamann, B. Barbiellini, and C. A. Tulk, Phys. Rev. Lett. **82**, 600 (1999).
- 19) G. Ehrlich and F. G. Hudda, J. Chem. Phys. **30**, 493 (1959).
- 20) T. Engel and R. Gomer, J. Chem. Phys. **52**, 5572 (1970).
- 21) B. E. Nieuwenhuys, O. G. van Aardenne, and W. M. H. Sachtler, Chem. Phys. **5**, 418 (1974).
- 22) R. Mulliken, J. Am. Chem. Soc. **74**, 811 (1952).
- 23) J. E. Cunningham, D. Greenlaw, C. P. Flynn, and J. L. Erskine, Phys. Rev. Lett. **42**, 328 (1979).
- 24) N. D. Lang, Phys. Rev. Lett. **46**, 842 (1981).
- 25) C. P. Flynn and Y. C. Chen, Phys. Rev. Lett. **46**, 447 (1981).
- 26) J. E. Demuth, Ph. Avouris, and S. Shmeisser, Phys. Rev. Lett. **50**, 600 (1983).
- 27) K. Wandelt and B. Gumhalter, Surf. Sci. **140**, 355 (1984).
- 28) R. Perez, F. J. Garcia-Vidal, P. L. de Andres, and F. Flores, Surf. Sci. **307-309**, 704 (1994).
- 29) R. Souda, to be published.
- 30) J. J. C. Geerlings, P. W. van Amersfoort, L. F. Tz. Kwakman, E. H. A. Granneman, J. Los, and J. P. Gauyacq, Surf. Sci. **157**, 151 (1985).
- 31) C. Auth, A. G. Borisov, and H. Winter, Phys. Rev. Lett.

- 75, 2292 (1995).
- 32) M. Maazouz, L. Guillemot, S. Lacombe, and V. A. Esaulov, Phys. Rev. Lett. **77**, 4265 (1996).
- 33) S. Ustaze, R. Verucchi, S. Lacombe, L. Guillemot, and V. A. Esaulov, Phys. Rev. Lett. **79**, 3526 (1997).
- 34) F. Mayer, Q. Yan, P. zeilmans van Emmichoven, I. G. Hughes, and G. Spierings, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **125**, 138 (1997).
- 35) A. Borisov, V. Sidis, and H. Winter, Phys. Rev. Lett. **77**, 1893 (1996).
- 36) P. Roncin, J. Villette, J. P. Atanas, and H. Khemliche, Phys. Rev. Lett. **83**, 864 (1999).
- 37) K. Wittmaak, Phys. Rev. Lett. **43**, 872 (1979).
- 38) P. Williams, Phys. Rev. B **23**, 6187 (1981).
- 39) P. Varga, U. Diebold, and D. Wutte, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **58**, 417 (1991).
- 40) M. Petravic and J. S. Williams, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **101**, 64 (1995).
- 41) J. Lorincik, Z. Sroubek, and H. Gnaser, Surf. Sci. **314**, 373 (1994).
- 42) Z. Sroubek and H. Oechsner, Surf. Sci. **311**, 263 (1994).
- 43) M. L. Knotek and P. Feibelman, Phys. Rev. Lett. **40**, 964 (1978).
- 44) R. L. Kurz, Surf. Sci. **177**, 526 (1986).
- 45) T. E. Madey, D. E. Ramaker, and R. Stockbauer, Annu. Rev. Phys. Chem. **35**, 215 (1984).
- 46) T. A. Carlson and M. O. Krause, J. Chem. Phys. **56**, 3206 (1972).
- 47) R. Souda, H. Kawanowa, S. Otani, and T. Aizawa, Phys. Rev. B **60**, 14412 (1999).
- 48) K. Okada, T. Uozumi and A. Kotani, J. Phys. Soc. Jpn. **63**, 3176 (1994).
- 49) R. Souda, Nucl. Instrum. Methods B **160**, 453 (2000).
- 50) R. Souda, H. Kawanowa, S. Otani, and T. Aizawa, J. Chem. Phys. **112**, 979 (2000).
- 51) W. S. Epling, C. H. F. Peden, M. A. Henderson, and U. Diebold, Surf. Sci. **412/413**, 333 (1998).
- 52) U. Diebold, J. Lehman, T. Mahmoud, M. Kuhn, G. Leonardelli, W. Hebenstreit, M. Schmid, and P. Varga, Surf. Sci. **411**, 137 (1998).
- 53) J. -M. Pan, B. L. Maschhoff, U. Diebold, and T. Madey, J. Vac. Sci. & Technol. A **10**, 2470 (1992).
- 54) R. Souda, Int. J. Mod. Phys. B **14**, 1139 (2000).

第6章 放射光解析技術の開発と利用

6.1 専用ビームラインの建設

6.1.1 専用ビームラインの位置づけ

高度な科学技術が支える現代社会や産業の基盤としての先端物質・材料の近年における急速な進展は、材料解析に対して今までにまして厳しくかつ迅速に対応せねばならない多くの要求をつきつけている。材料は、その長足な進歩とともに構造・物性ともに大変複雑となり、従来の常套的な構造解析の技術や方法では必要な情報を得られにくくなりつつある。このため多くの高度先端材料に対して、原子の並び方の精密な解析(以下「構造解析」と表す)及び化学結合の精密な解析を材料解析の大きな二つの柱として確実に並進させる必要が、無機材質研究所内に限らずますます強くなってきている。得られる情報が精密であればあるほど、材料の性質の完全な把握が可能となり、新しい先端的な材料を創出するための重要な情報と指針を得ることが出来る。

さらに、先端材料の実現においては、加熱や冷却、超高圧力、超高温、極超低温、超高真空等様々な極端条件の適用だけでなく、ナノ領域・構造で総称される超微細領域物性把握技術確立が迫られている。これらの急速に強まる一方であろうと考えらるナノ領域や極端条件下での材料解析に途を拓くもっとも確実なアプローチの一つが、第三世代光源光の利用解析技術の研究である。この研究を進めることにより、単に学术界のみならず急速に発展しつつある産業界を含めた高度現代社会がその構築基盤として要求している様々な高機能材料実現を、確実に加速する事を可能とできる。

このような社会状況に対応するためには、解析・評価技術をより精密かつ微細な方向へ発展させ、新規無機材質創出の指針となりうる高度に良質な解析情報の提供を可能にすることが必要である。また、この解析技術は物質材料の進展に常に一步先んずる事が理想であり、その為に継続的な研究をたゆみなく進める必要がある。

以上の背景及び社会的な要求に応えるために、無機材質研究所では平成9年度の航空・電子等技術審議会第23号答申に基づいた放射光利用による効果的な高度物質材料研究、特に SPring-8 の物質材料研究開発への応用を積極的に進めることとなった。このためのプ

ロジェクト「第3世代光源(SPring-8)を利用した材料の超精密解析に関する研究(SRを用いた研究及び施設整備の総合的推進)」をより効率よく推進する一つの要として、SPring-8における無機材質研究所専用ビームライン建設は位置づけられる。

これにより整備されたビームラインを物質材料研究分野全体の発展の先導拠点の一つとし、産官学を問わない専門家集団を組織するための中核の一つを形成しようとする事も、施策のねらいの重要な点であると言える。また、先端物質材料研究に十分時間をかけて放射光を利用できるだけでなく、必ずしも先端的ではないかもしれないが大変長時間の占有時間を必要とする学術的あるいは産業的に重要な課題(例えば高精密度物性値測定とそのデータベース作成など)の実行も可能となる。したがって、共用ラインでは実行の難しい部分を担当し、互い相補的な役割を果たすことができる。

しかし、ただ国立試験研究機関の専用施設であれば良いというのではなく、他の共用ラインや他機関の設置する専用ラインでは出来ない事のできるビームラインでなければならないことがもっとも重要である。無機材質研究所では、専用ビームラインのコンセプトの出発点を、当所の3つの重点分野である「超高圧力」「超高温」および「超微細構造解析」に対応した「極端条件下での総合的な物質解析を1本のビームラインで可能にする」点に置いた。

なお、本ビームライン建設計画は、平成9年度にプロジェクト開始が認められた時点で工期を4年間と設定していた。すなわち、平成10年度より2年間でフロントエンド、輸送光学系及びハッチ(光学ハッチ及び実験ハッチの一部)を設置、続く平成12年度からの2年間で挿入光源他を設置するという手順である。しかし、平成10年度第一次補正予算により平成12年度以降の工事の前倒し施工が決定された。そのため、平成9年度時点で公開されていた本ビームライン仕様を一部手直しし、実際の発注が行われた事を付記しておく。

6.1.2 専用ビームラインの基本コンセプト

Fig. 6.1 に、全体の概要を示す。無機材質研究所専用ビームラインは、正式には「広エネルギー帯域先端材料解析ビームライン」という名称が付けられており、

通称 WEBRAM (Wide Energy range Beamline for Research in Advanced Materials) と呼んでいる。その特徴は、軟 X 線領域から硬 X 線領域まで幅広いエネルギーを利用できる「広エネルギー帯域」仕様にあるが、これは次のような発想による。

材料の機能の基となる物性は、大変大づかみな表現をすると、基本的に原子の並び方（骨格構造）とそれぞれの原子が持つ電子状態が一緒になって決まる電子構造が支配していると考えられる。したがって、構造解析と電子構造解析それぞれに必要なエネルギー領域の光が利用できなければならない。

骨格構造の解析としては、例えば様々な回折 X 線の測定を高精度に行う事が重要であり、その為には比較的短波長の高輝度単色 X 線（例えば10～20keV の領域）が必要である。散乱 X 線を用いる電子密度分布やその他の精緻な解析には、さらに高いエネルギー領域での高輝度単色 X 線が必要となる。一方価電子帯の解析には、多くの場合、効率よく直接励起の可能な軟 X 線領域の光が必要となる。特に種々の光電子分光法を応用するときなどは、軟 X 線領域で高輝度の単色光が必要となる。さらに、内殻励起に関連する諸現象の応用が電子構造の精密解析に大変有用なことは言うまでもなく、幅広い物質に対して応用するためには比較的低エネルギーから硬 X 線領域にわたって出来るだけ輝度の高い単色 X 線が必要となる。

この事をふまえ、アンジュレータ 2 台に相当する挿入光源を用いる事を想定した検討から、下限は酸素の K 吸収端前後を直接励起出来るように500eV、高エネルギー側は高機能無機材質の研究上重要な希土類の K 吸収端まで直接励起できる事を考慮して60keV までは十分な強度が確保できる事とした。また、必要なエネルギーを持つ高輝度光が得られる事を第一とし、偏光条件その他を光源仕様に盛り込むことはしないこととした。

光源仕様が決定されれば、初段分光系等の下流の機器類の仕様も自ずから決まっていく。利用するアンジュレータの水平方向の発散が十分小さい事、用いるエネルギー領域すべてに有効なミラーシステムを設置することは高建設コストになりかつかなりの困難を伴うことから、輸送系におけるミラー系はなるべく用いないこととした。すなわち、ある単色光一つを取り出すときに用いられている機器を最小限の構成に抑えるようにし、なるべく単純な全体構成とすることを基本方針とした。

発注のためのビームラインの最終仕様は、平成10年6月までに総て決定された。これと並行して、まず前倒し分の挿入光源部を含む部分が入札にかけられ発注された。これは、後述するとおり前倒しにより挿入光源部の仕様が当初の想定と変わったため、ビームライン本体の仕様も再度点検する必要があったからである。本体部も平成10年秋までには発注され、施工業者による最終設計が開始された。

ビームライン設置作業は平成11年冬でほぼ終了し、挿入光源の発光確認、光学ハッチへの光導入と SPring-8 による遮蔽検査等を経て、平成12年3月にビームラインの終端に設置されたビームモニター用の蛍光スクリーンでビームスポットが確認され、設置工事が実質的に終了となった。

平成12年4月よりビームラインは立ち上げ調整のフェーズに入り、制御系の構築とともに完成に向けた作業が進められている。

6. 1. 3 専用ビームラインの各部概要

「広く」「明るく」「単純に」というのが、このビームラインの基本コンセプトである。以下に、完成し完全に動作すればすれば世界初となる単色光の利用できるミラーレス挿入光源ビームラインの各部分の概要と平成12年度の状況を以下に示す。

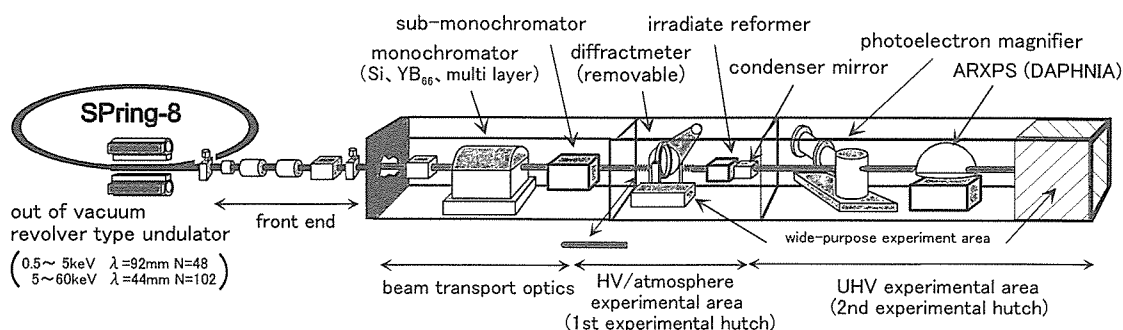


Fig. 6.1 Outline of WEBRAM (contract beamline BL15XU at SPring-8)

a. アンジュレータ

設置されたアンジュレータは、out-of-vacuum タイプリボルバー型アンジュレータである。このアンジュレータは、リニアアンジュレータ ($\lambda u=4.4\text{cm}$) とヘリカルアンジュレータ ($\lambda u=9.2\text{cm}$) の組み合わせとなる。光源スペクトル（理化学研究所北村英男主任研究員作成のソフトによる）を Fig. 6.2 に示す。カバーできるエネルギー範囲は500eV～60keV となる。このうち、ヘリカルアンジュレータで500eV～5 keV をカバーし、リニアアンジュレータの5次光までを用いることで5 keV～60keV をカバーすることになる。

当初、平成9年度までの時点では in-vacuum タイプリボルバー型アンジュレータの設置を想定していた。これは、当時蓄積リングのリングダクト外にアンジュレータの磁石列を設置した場合、そのギャップ（磁石列の間隔）を本ビームラインの想定仕様を満足する光を得るために必要な距離（20mm）まで近づけることが困難であったこと、磁石列を一組しか持たない通常型のアンジュレータにおいて、in-vacuum タイプが安定した実績を上げていたことによるものである。そのため、要素技術の検討と確定（超高真空中のリボルバーを真空容器外に設置された駆動源により駆動させるためのフィールドスルー技術、磁石列表面のイメージチャージ流接続切り替え機構）を平成10年度中に終了させ、平成11年に設計を終了させて、平成12年度からの

設置工事を行う予定であった。

しかし、平成10年度第一次補正予算により平成12年度以降の工事の前倒しが決定されたことから要素技術確定の時間的余裕が無くなったこと、平成10年初頭に SPring-8 側でギャップを20mm まで近づけることが可能となった旨の報告があったことから、運用が容易でかつビームライン想定仕様を満足する光を発生できる out-of-vacuum タイプリボルバー型の設置を決定したものである。発注のための詳細仕様には、共同研究先の一つである理化学研究所北村英男主任研究員の多大なご助力があったことを、ここに特記しておく。

アンジュレータは㈱神戸製鋼所の受注の下で、住友特殊金属㈱が担当した。SPring-8 蓄積リングへの設置は平成11年8月末で（Fig. 6.3）、その後様々な機械部の動作試験を経て12月には初発光を確認した（Fig. 6.4）。さらにステアリングマグネットの調整と蓄積リング軌道に対する影響の評価が繰り返し行われた結果、蓄積リングがフルカレントで動作中であっても、ギャップをフルオープンにすれば磁石列を切り替えること

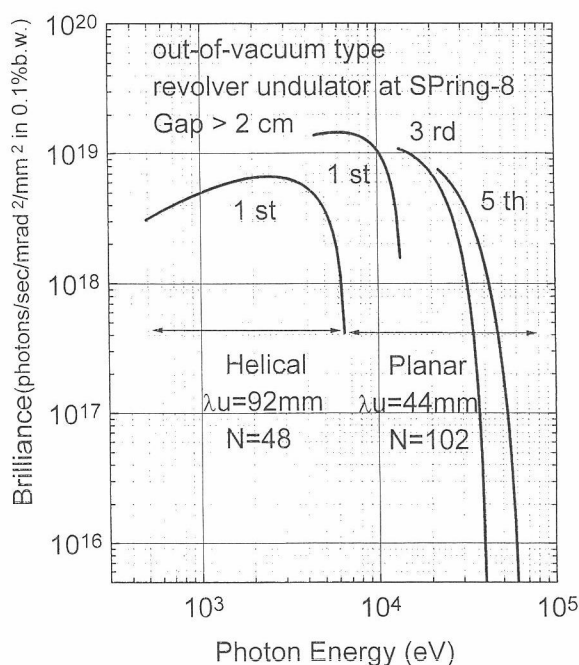
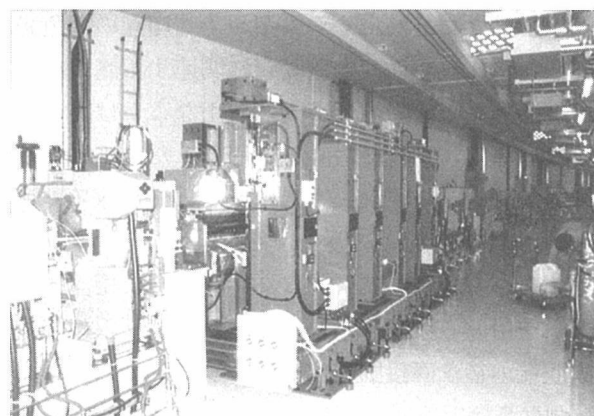
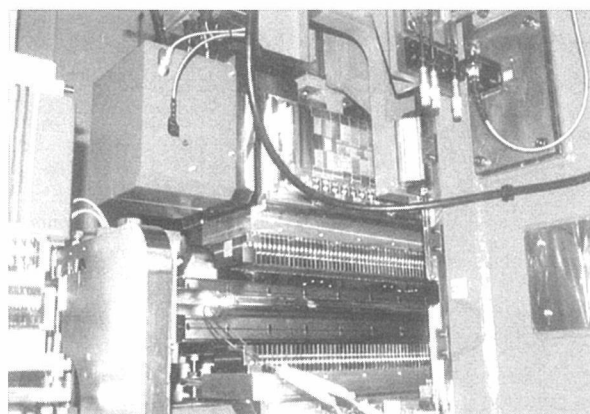


Fig. 6.2 Brilliance vs. photon energy plot of the undulator of WEBRAM (calculated with the software provided by Dr. Hideo Kitamura, RIKEN)

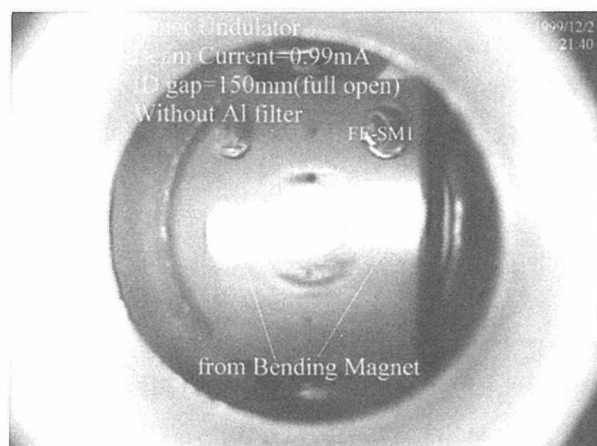


(a)

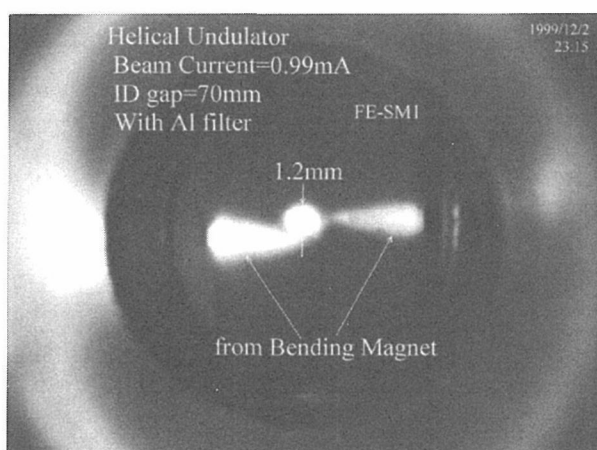


(b)

Fig. 6.3 (a) The appearance of the out-of-vacuum revolver type undulator of WEBRAM
(b) Close-up view of magnet column change system



(a)



(b)

Fig. 6.4 Beam spot of the first light of the undulator observed by the screen monitor at the top position of front end.
(a) from planer part (b) from helical part

が可能であることが確認された。これは in-vacuum タイプでは不可能な能力であり、運用上大変有利で実用的な挿入光源が実現したことになる。

Fig. 6.5 は、アンジュレータ（リニア部）のギャップ 24.762mm（基本波のエネルギーが 6 keV に相当）における、アンジュレータの強度スペクトルの直接測定結果と理論計算（Fig. 6.2 と同一ソフトウェアによる）との比較である。この図の縦軸は、蓄積電流 100mA あたりの光子数に規格化して示してある。フロントエンドスリットの開口サイズは 0.3mm×0.3mm で、イオンチェンバーで測定した X 線強度を窓材の吸収及び空気散乱等の補正を行うことで、実験ハッチ内での光子数を見積もった。電子ビームのエミッタンスを 7 nm・rad としたときの計算値と大変良い一致を見せており、初段分光器の正常動作だけでなく、アンジュレータ自体

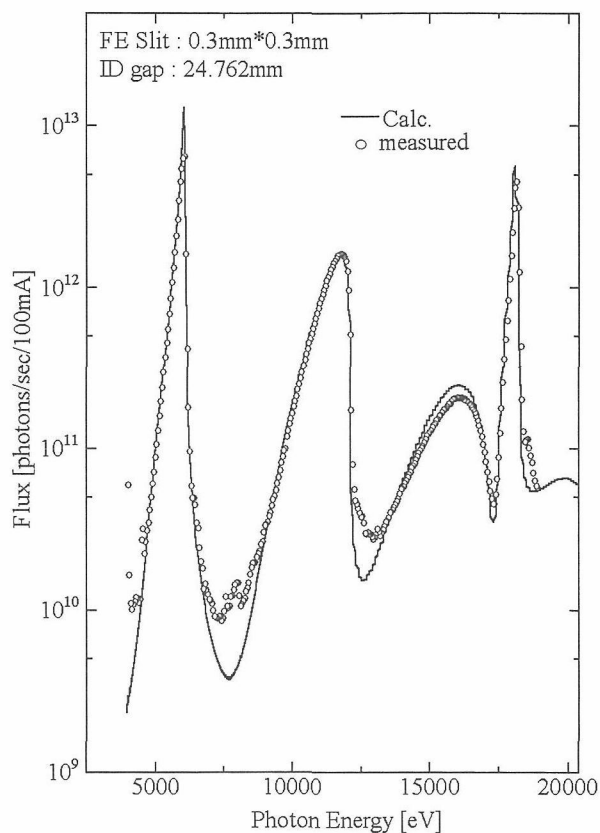


Fig. 6.5 The comparison between measured and theoretical spectra of undulator (planer part, beam size was 0.3mm×0.3mm, the gap of magnet columns was 24.762mm, corresponding to the condition that the basic oscillation of undulator was 6keV. Theoretical spectrum was calculated with the same software of Fig. 6.2)

が想定した性能をほぼ完全に満足している事を示すデータである。

b. フロントエンド（基幹チャンネル）

挿入光源が、リニアアンジュレータ部（軸外放射成分が小さい）とヘリカルアンジュレータ部（軸外放射成分が大きい）両方を併せ持つという過去に前例のない光を発生することから、これに対応するフロントエンドの仕様が SPring-8 フロントエンドグループ（理化学研究所櫻井吉晴研究員を中心とするビームライン系チーム）の多大な協力の下にすすめられた。もっとも大きな検討点は、X 線ビーム位置モニター（XBPM）とビーム整形のための主マスク仕様である。

XBPM については、軸外放射の大きなビームとそうでないビームの両方を計測できるように、主マスクより上流の XBPM は検出ブレード位置可変仕様とした。主マスクより下流側の XBPM は、マスクによる軸外放

射カットがなされたビームであるので、従来型の固定ブレード型を用いることとした。ブレード可変型は、平成9年夏の時点でフロントエンドグループが開発中の該当型 XBPM の技術確定の見通しが立っているとのことであったので、その形式をそのまま採用することとした。

主マスクは通常の基幹チャンネルでは、アブソーバ（シャッターの役割を持つ）の直前に1個挿入される。本ビームラインの想定仕様では、下流でのビーム径をヘリカル光とリニア光で同じ径とする（リニア光径に統一）事である。これに対し、従来型のリニア光マスクで大きな軸外放射に対応できる物が存在せず、また新たな設計及び試作試験の余裕が許されなかったため、挿入光源側からヘリカル光用主マスク、リニア光用主マスクの順にシリーズで設置することで対応することとした。

フロントエンド (Fig. 6.6) の設置は、挿入光源設置に先立って(株)東芝の受注の下、(株)アネルバ及び(株)トヤマが担当して行われた。2台の XBPM (Fig. 6.7 及び Fig. 6.8) は、真空光学(株)により製作され SPring-8 により調整された後に設置された。二つのスリット系と XBPM は、アンジュレータの発光確認後に SPring-8 フロントエンドグループの多大の支援の下に調整がすすめられ、平成11年12月末までにほぼ総ての作業が終了された。

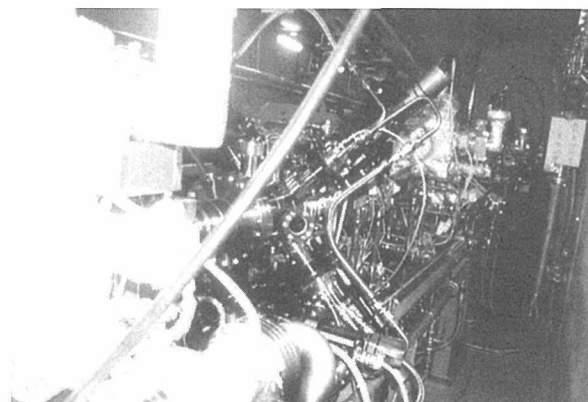
c. 初段分光系

初段分光系は、当初分光器を三連にしたタイプを計画していた。すなわち、1～2 keV は $\text{YB}_{66}(400)$ を用いる水冷タイプ、2～5 keV は $\text{Si}(111)$ を用いるカム式

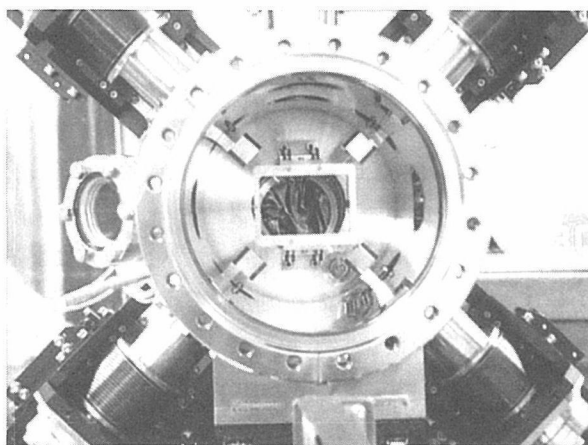
水冷タイプ、5 keV 以上は回転傾斜型（共同チームの標準タイプ）を用いる方式である。また、0.5～1 keV は、 $\text{YB}_{66}(400)$ を用いる分光系を多層膜ミラーに切り替え、実験ステーション間に待避可能な不等間隔平面回折格子を設置して分光する計画であった。

しかし、平成9年春の段階では、その時点で不等間隔平面回折格子分光器をシステムとして提供可能なメーカーが存在しなくなったため、低いエネルギー領域での分光システムの再構成を迫られていた。また、 $\text{Si}(111)$ を用いるカム式水冷タイプについても国内外で実績のある確実なシステムが見あたらず、暗中模索に近い状況であった。

これに対して、共同研究先の一つである理化学研究所の石川哲也主任研究員との共同研究で仕様の検討を進めた結果、2 keV 以上では SPring-8 で実績のある回転傾斜方式を動作原理として採用可能との結論に達した。ただし、従来の機械構造では2～5 keV での分光結晶のジオメトリーを得ることが出来ないため、機械部分はほぼ総てを再設計し直し、総ての軸を独立制



(a)



(a)

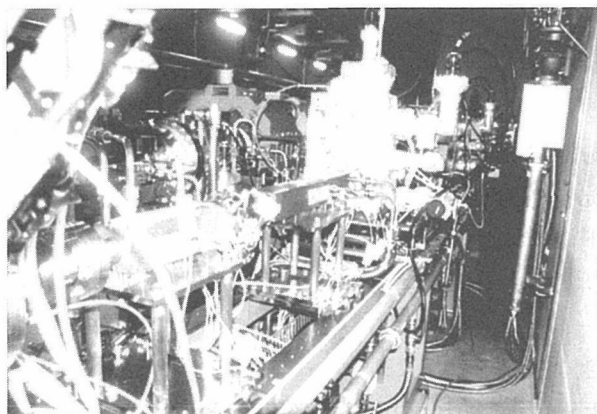


Fig. 6.6 The partial view of front end of WEBRAM. Two main masks can be shown, the left one is for the light beam from helical part of undulator, and the right one is for planer part.

Fig. 6.7 The movable blade type X-ray beam position monitor (XBPM). (a) is the appearance at the front end, (b) is the inside view.

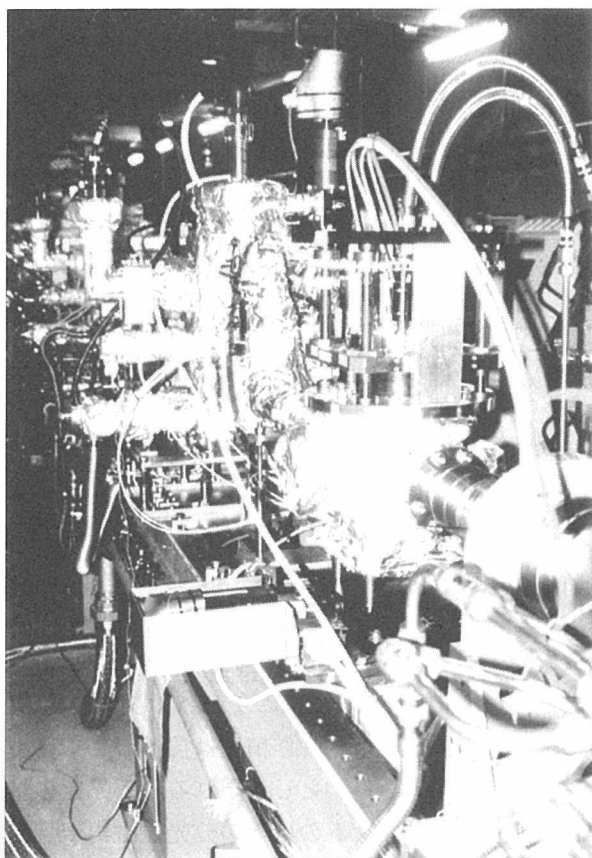


Fig. 6.8 The fixed blade type XBPM

御として制御関数により連動させる計算結合型とした。この設計により、ビームラインハッチにおさまる仕様を得ることが出来た。

Fig. 6.9 に、初段分光系の構成概念を示す。2 keV 以上では、回転傾斜分光系を直進型ゴニオメータに載せた形式の分光系としている。この系では、途中で分光結晶がすれ違う動作が必要となるため、従来の標準型分光系のオフセット(分光結晶の高さの差)が30mmでは不足する。したがって、オフセットを100mmとして構成されている。これにより、第一結晶と第二結晶の光路も従来型より長く取ることが出来るため、まだ開発途上である第一結晶での分光特性の検討にも有利であると考えられた。また、 YB_{66} (400)と多層膜ミラーは、通常の直入射型分光系を直進型ゴニオメータに載せた形式とした。この系では、ゴニオメータヘッドを水平かつ光軸と垂直方向に可動とすることで、ミラーと結晶を切り替えることが出来る機構とした。

この分光器を用いた場合、利用エネルギー範囲全体で試料位置での光の主な想定仕様は、エネルギー分解能が $\Delta E/E = 10^{-4}$ 程度、挿入光源光でかつミラーを用いないことから発散角自体は特に問題にしていない。また光子数は、ヘリカルアンジュレータ使用時で $10^{11} \sim 10^{12}$ photons/sec, リニアアンジュレータ使用時で $\sim 10^{13}$ photons/sec を見込んでいる。

基本仕様は平成9年夏までに決定され、その後受注者である(株)東芝の下で担当となった神津精機(株)との間で詳細設計、試作がすすめられた。設置は平成11年度夏で、制御ソフトウェア作製を担当していた理学電機

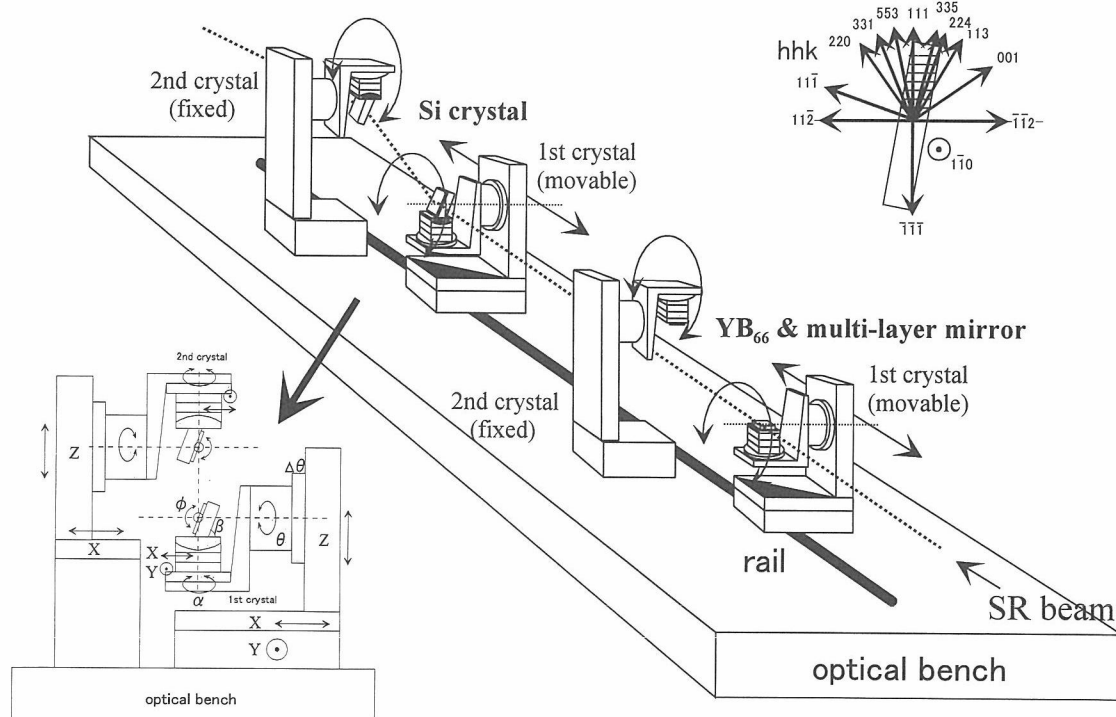


Fig. 6.9 The schematic view of the 1st stage monochromator

工業(株)担当者（二澤宏司・現超微細構造解析ステーション主任研究官）による制御系の入念な動作チェックが平成12年1月まで続いた。

初段分光系の外観及び内部の様子を、Fig. 6.10 に示す。平成13年1月現在で、実用ビームとして利用可能な分光可能領域は、Si(111)面により4 keV～20keV となっている。ロッキングカーブの測定から、この領域でほぼ $\Delta E/E=10^{-4}$ が確認できており、Fig. 6.5 に示すような試料上のビーム強度とあわせてほぼ目的仕様を達成したと判断できる。

Fig. 6.11 は、蓄積電流1 mA 運転時のビーム形状の写真である。ビームモニターを初段分光器から11.5m 下流の実験ハッチ内に設置し、フロントエンドスリットの開口サイズは1 mm×1 mm、エネルギーは18.9keV に設定されている。写真とするとどうしてもかぶるためサイズが大きく見えるが、肉眼による観察ではほぼ縦1 mm、横3 mm 程度のきれいな長方形が確認されており、ビームの平行度の良さが示されているとともに、初段分光器が精度良く動作している確認ともなってい

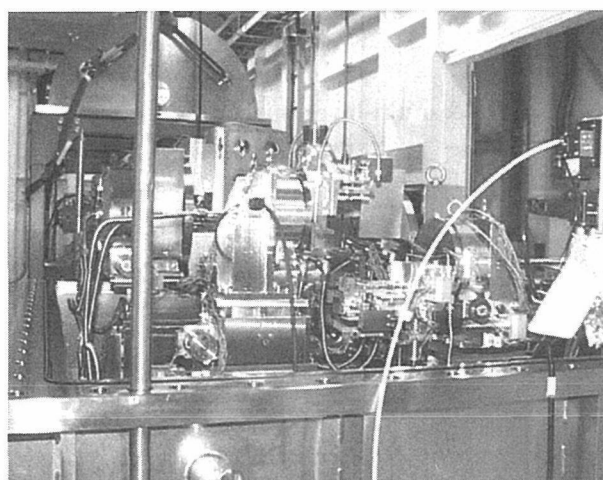
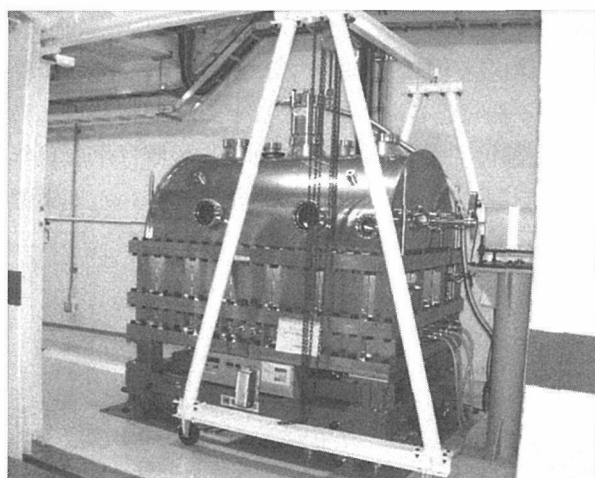


Fig. 6.10 The 1st stage monochromator, (a) appearance (b) inside

る。ビーム形状が横長であるのは、回転傾斜分光系に本質的な特徴であるが、従来型の SPring-8 標準分光器に比べてオフセットが3倍以上となっているため、その特徴が強調されているものと考えられる。

平成12年度秋からの実験期間に行った定位置出射調整の結果、5 keV～20keV の領域で高さのズレはほとんど無く、横方向のズレもほぼ1 mm 以内におさまっていることが確認されている。しかし、低エネルギー側では横方向のズレが急激に拡大され、4 keV ではおよそ2 mm 程度となっていることが確認された。これも、回転傾斜配置であること及びオフセット値が従来型より大きいのがゆえの特徴の一つであるものと考えられる。したがって、2 keV～5 keV の軟 X 線領域でのマシンスタディ及びビームスタディにおける宿題の存在を示したものと言える。

この分光器の重要な特徴は、先に述べた計算結合型であるということである。したがって、通常の歯車系等による分光器と違い、動作精度は角軸の動作精度の重ね合わせ（畳み込み）として現れる。分光器の精度としてもっとも重要なものはその分光位置再現性であることから、金属 Cu の K 吸収端の繰り返し測定により評価した。その結果を Table 6.1 に示すが、繰り返し精度は1秒以内におさまっており、動作精度として

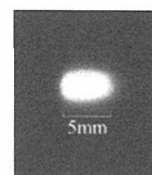


Fig. 6.11 The profile of the 18.9keV beam spot at the sample point in 1st experimental hutch under the condition that the storage current was 1mA.

Table 6.1 The evaluation of positioning repeatability of monochromator by the measurement of the energy position of Cu-K absorption edge

repeat No.	measured energy position of Cu-K edge [eV]	Bragg angle [degree]
1	8980.6	12.7180
2	8980.8	12.7177
3	8980.2	12.7186
4	8980.4	12.7183
5	8980.4	12.7183
6	8980.6	12.7180
7	8980.2	12.7186
8	8980.2	12.7186
9	8980.2	12.7186
10	8980.2	12.7186
mean	8980.4	12.7183
σ_{n-1}	0.2	0.0003 (~1 sec)
σ_n	0.2	0.0003 (~1 sec)

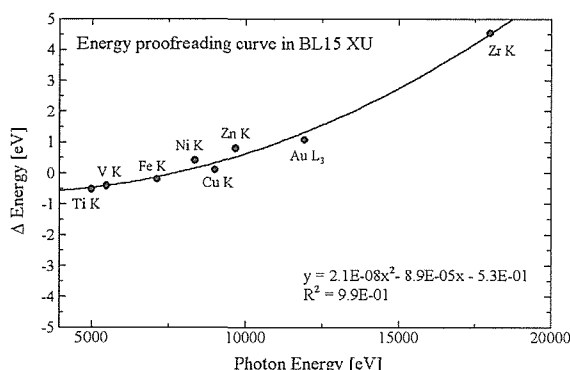


Fig. 6.12 The energy proofreading curve in WEBRAM, obtained by measurement of the X-ray absorption edge of several pure metal (foil).

申し分のない性能を持つことが確認された。

また Fig. 6.12 は、純金属薄膜の吸収端測定から求めた分光器の位置が示す吸収端のエネルギー位置と文献値¹⁾との差を、文献値に対してプロットしたものである。この曲線は、この分光器のエネルギー校正曲線に相当するが、差は位置再現性あるいはエネルギー分解能に対して十分小さい事が確認できる。

d. 輸送光学系

本ビームラインの想定仕様が0.5~60keV と広エネルギー領域使用であることから、輸送光学系は必然的に軟 X 線ビームライン仕様を中心とする、いわゆるウィンドウレスビームラインであることが必要である。しかし、軟 X 線仕様のビームラインであると、ほぼ全ての部分に超高真空仕様が必要となり、特に大がかりな初段分光器等で莫大なコストが必要となる。そのため、蓄積リングに最も近い基本的に超高真空仕様を必須とする基幹チャンネル直後に作動排気部を設けてそれ以降を高真空領域とし、初段分光器等の主要なビームラインコンポーネントが高真空仕様で設置可能であるようにした。また、ミラーレスビームラインとしての完成を目指すものの、ミラーの設置の可能性も考慮し、寸法的に余裕のある配置を心がけた。

作動排気系は、すでに SPring-8 の標準指定品があったため、それを採用した。また、その直後にも設計値で5桁程度の作動排気能力を持つ排気真空槽を設置した。さらに、そこから初段分光器まで約2.5m 程度の ICF70 フランジによるビームダクトをのばすことで、さらに3桁程度の作動排気能を持たせ、確実を期した。また、作動排気系直前の上流側（光源側）に高速遮断バルブと四重極質量分析計を設置した。高速遮断バル

ブの動作センサーを、作動排気系近傍に設置し（後に初段分光系にも設置）、水漏れや突発リークに備えることとした。また、ビームラインから発生するかもしれないガスに対しては、四重極質量分析計で真空中のガス成分を常にモニターすることで対策が必要になったときのための備えとした。

設置は平成11年8月中にほぼ総て完了し、真空系の立ち上げと検査は12月末に終了した。

e. 実験ステーション

本ビームラインの利用形態を、次のように想定した。すなわち、SPring-8 や他の放射光施設には、すでに共同利用施設として様々な常設実験設備が存在し、一般ユーザーに公開されている。したがって、他でも遂行可能な実験を本ビームラインでも行うことが出来るようにすることは、従来の研究の自由度を上げる以外の位置づけが困難となりかねない。むしろ、プロジェクトの中で予定されている利用研究以外に施設として公開する場合、他では実施の困難な実験を受け入れることが可能な仕様とする事が、本ビームラインを公開する場合の差別化の一つの有効な方針である。この考え方をもとに、ビームラインのプロジェクト外の利用に関しては、原則として装置を持ち込んだ実験を想定して実験ステーションの仕様を決定することとした。

最終的にステーションは、タンデムに並べた2つのハッチから構成されるものとした。

上流のハッチでは、低・高真空領域もしくは大気中で実施可能な実験を対象とした。ここでは、原則として固定据え付けの実験装置は設置しない（下流の照射改質装置は除く）。移動式動力定盤を設置し、バラックでの実験にも対応可能であるようにする。常設の実験装置としては、精密粉末 X 線回折装置測定を想定した。また、大気・低真空実験系をまとめる意味から、プロジェクトに含まれている利用研究の一つである高エネルギー領域 X 線照射薄膜改質実験の装置もここに設置した。下流のハッチは、最上流に作動排気系を設置してそれ以降を超高真空領域に戻し、プロジェクトに含まれている利用研究項目のうちの、光電子顕微鏡及び標準光電子分光用実験装置が設置出来るようにする。さらに、最下流に固定装置をおかないエリアを設け、特に超高真空領域での実験装置を持ち込んだ実験が可能な仕様とした。また、このハッチにおかれる常設装置はいずれも調整用補助励起源を備えているため、単独でもある程度の作業が可能である。そのため、上流のハッチで放射光を用いて実験している最中でも、下

流ハッチに立入が可能であるような仕様とした。

輸送光学系と実験ステーションの概要を、ハッチとの位置関係と併せて Fig. 6.13 に示す。

f. ハッチ

輸送光学系及び実験ステーションの仕様が決定される事で、ハッチの仕様もほぼ決定できる。Fig. 6.14 に、寸法と併せたハッチ全体の最終仕様及び外観を、Table 6.2 にハッチ壁面を構成する構成モジュールの仕様概略を示す。これらの仕様は、事前に SPring-8 側へ提出し、遮蔽能の事前検討を行って安全確認を行い承認を得たものである。

光学ハッチは、SPring-8 の標準仕様である鉄-鉛-鉄のサンドイッチモジュールを使用した。一方実験ハッチは、初めての試みとして、鋼板単独構成とした。これは、本ビームラインで想定している光源仕様であると、実験ハッチへ白色光が導入されることがないため実験ハッチ自体に大がかりな遮蔽を施す必要がないことによる。また、鋼板によるハッチ構成が十分実用であることを示すことが出来れば、コストのかかるサンドイッチモジュールを使用しなくても良いビームラインへ途を拓き、今後のビームライン建設コスト軽減にもつながる等の大きな意味も存在する。

ハッチの組立は、ビームライン設置工事の最も基本となるものであり、最も早い時期に行われた。施工は、受注者である(株)東芝のもとで東芝プラント工業(株)が担

当して行われた。平成11年春には総てのモジュール類が完成し工場出荷検査を行った。その後、5月初旬までに必要な測量と墨打ちが行われ、7月までにはほぼ組立が完了した。

ユーティリティの整備は組立の終了と同時に行われた。各ハッチへは、必要な冷却水及び圧空供給ヘッダが設置され、ビームラインコンポーネント及び実験機器に対して余裕を持った動作を可能にしている。一方、電力に関しては、利用実験機器に超高真空系が多くベ-キングに電力を多く必要とすること等から、当初 SPring-8 より割り当てられた電力では全く不足であったため、電源配電盤を増設し電力増強をはかった。しかし、特に100V の電源ラインは容量が不足気味であり、今後の運用に課題を残している。

g. 制御系・インターロック系

ビームライン制御系のハードウェア構成は、総て SPring-8 の他のビームラインのハードウェア構成にならった。これは、そうすることにより制御に必要なソフトウェア(ドライバ)について SPring-8 から提供を受け、また SPring-8 で行うバージョンアップ等にも対応可能と出来ることによる。また、制御系は基本的に SPring-8 の中央制御室から完全にコントロール可能でなければならず、その意味でもこの構成が有利である。特に、アンジュレータとフロントエンドは完全に中央制御室からの操作が可能でなければならぬため(ビ

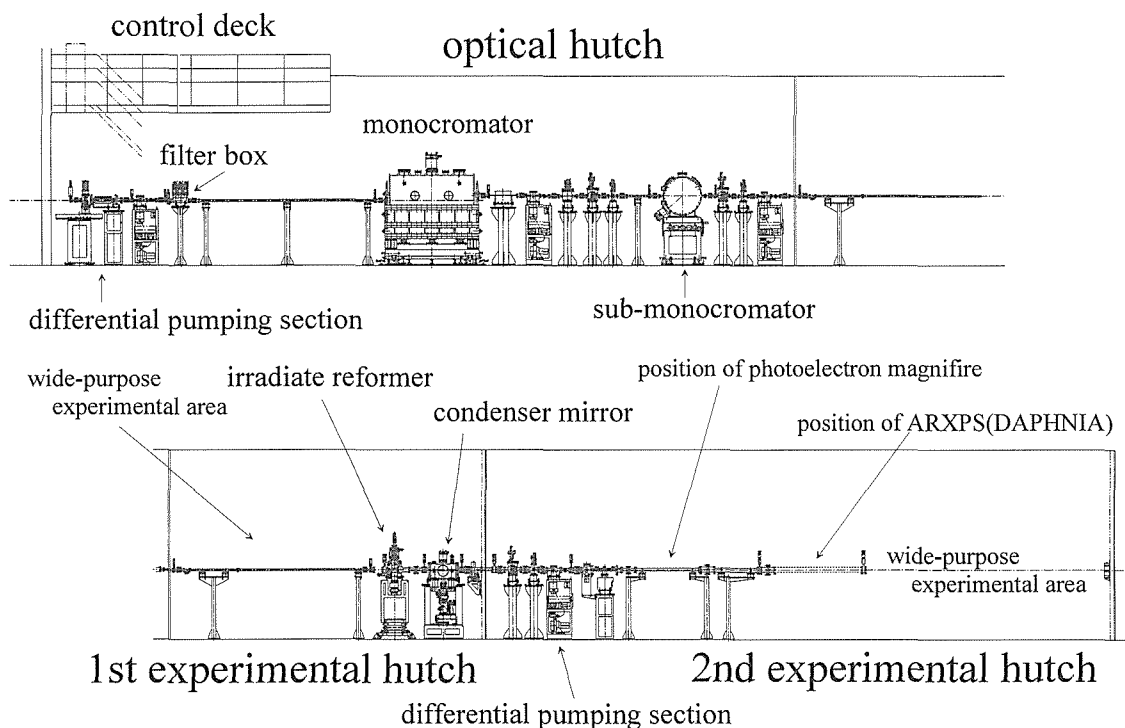
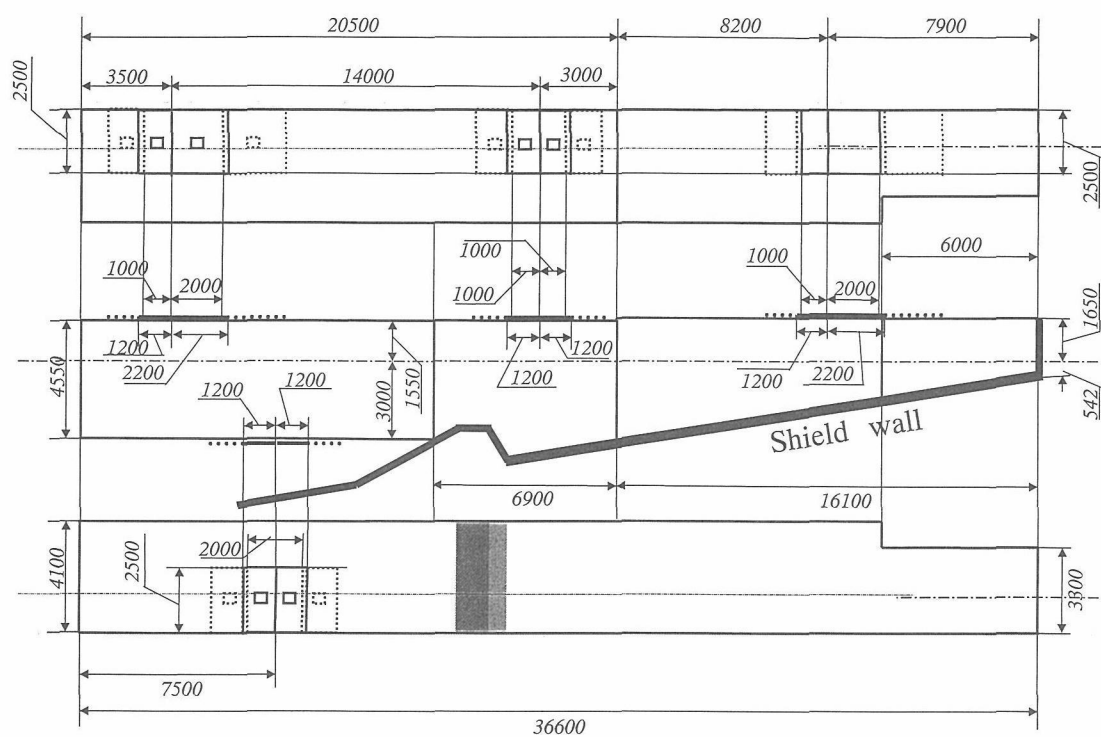


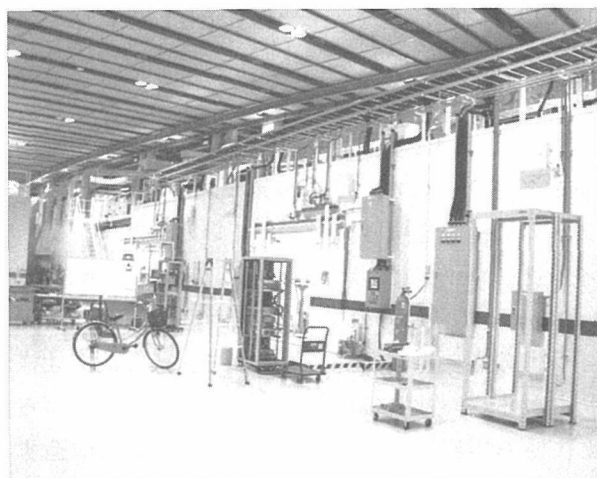
Fig. 6.13 The schematic view of the transport channel



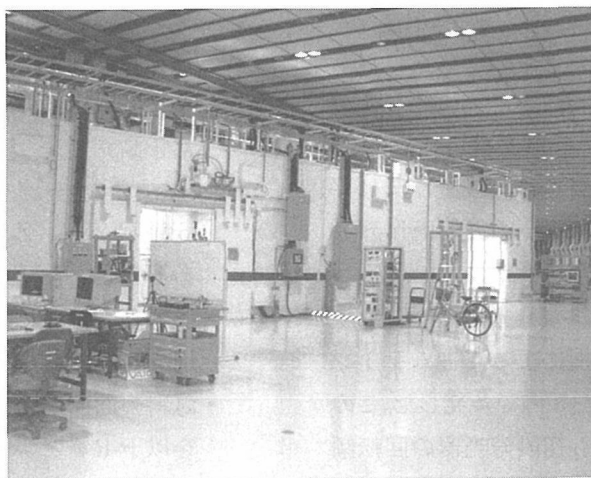
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 6.14 The hutch of WEBRAM, (a) the schematic view, (b) the end view, (c) & (d) the side view of the hutch.

Table 6.2 The thickness of the hutch modules of WEBRAM

Part	Thickness of Fe	Thickness of Pb
side wall (optical hutch)	0.935 cm	0.986 cm
back wall (optical hutch)	0.935 cm	1.988 cm
ceiling (optical hutch)	0.935 cm	0.986 cm
side wall (experimental hutch)	1.12 cm	-
back wall (experimental hutch)	1.12 cm	-
ceiling (experimental hutch)	1.12 cm	-

ームラインの動作がある程度のレベルに達していることが確認されるまでは、挿入光源及びフロントエンドの一部の機器の操作について、ビームライン側へ公開はなされず中央制御室経由の操作となる)、この部分の制御ソフトウェアは基本的に SPring-8 から提供されたものを利用することにならざるを得ない。

一方、輸送光学系、特に初段分光系においては、SPring-8 より提供を受けた制御用ドライバを用いて、ソフトウェアをビームライン側が構築していくことになる。これについては、建設作業と平行して作業を開始することとした。作業は、平成10年秋より理学電機工業㈱がビームライン設置工事とは別に請け負い、平成11年12月にはビームライン立ち上げ調整に必要な最低限のシステムが完成した。しかし、制御ソフトはビームラインの立ち上げ調整の進行とともにブラッシュアップされねばならず、平成12年度からは同社より出向者を1名受け入れて、ビームラインの立ち上げ調整とシステムの構築を引き続き続けている。

インターロックについては、細かいルールが SPring-8 側によって決められており、それらに対してビームライン側の必要操作と併せることで、最終的な仕様が決められる。建設時には、フレームを SPring-8 から提供してもらい施工業者が受注仕様に基づいて改造すること、ビームライン立ち上げ作業を遂行するために必要な SPring-8 による検査に合格する事を基本として作業をすすめた。

インターロック構築は、ハードウェア・ソフトウェアともにビームライン本体部を受注した㈱東芝がすでに SPring-8 において多大の納入実績を持っており、本ビームラインについても直接担当した。設置作業は平成11年秋に行われ、翌年1月初旬に行われた SPring-8 による検査に合格した。

しかし、平成11年中に回転傾斜型分光器の心臓部である直接水冷型の分光結晶の破損によるビームライン真空系内への漏水事故が SPring-8 内で多発した。このため、本ビームラインにおいても初段分光器の回転傾斜型分光部使用時はビームライン真空系をリング系からアイソレートさせる（ウィンドレスではなく、仕切

用の Be 窓を設置する)事を強く求められた。この作業を実現するためには、単に Be 窓を設置するだけではなく、分光部の切り替えに連動した Be 窓の出し入れを可能にしなければならず、またそれら総ての動作に確実に対応できる様にインターロック全体の再構築を行う必要がある。また、今後のビームラインの様々なマイナーチェンジに対応したインターロック変更に対応できるように、平成12年度からは同社より出向者を1名受け入れて、ビームラインの立ち上げ調整に伴うインターロック変更に対応できる体制を引き続き続けている。

6. 1. 4 利用実験系

利用研究課題としては、「高分解能光電子顕微鏡の研究」「高エネルギー X 線照射薄膜改質の研究」が実施を認められており、さらに平成10年度第一次補正予算による前倒しで設備費が認められたことから「標準光電子分光の研究」が開始された。いずれも、ビームラインの完成とともに開始されるべきものであり、ビームライン建設と並行して実験設備の整備が進められた。このうち、装置の開発要素の高い「高分解能光電子顕微鏡の研究」については次節にて詳述することとし、ここでは他2項目に対する実験装置の整備状況について報告する。

a. X 線照射改質装置

本装置で重要なことは、装置内にセットした試料に対するビーム照射の自由度をなるべく高くできること、照射時の試料雰囲気様々をコントロールできること、装置内で試料をアニールできることである。以上の点を考慮し、以下のような仕様を持つ装置を試作した。

a) チェンバー

サイズ (概要) : $\phi 200 \times H350\text{mm}$

到達真空速度 : $\leq 5 \times 10^{-9}\text{Torr}$ (無負荷、ベッキング後)

光軸高さ : $1500\text{mm} \pm 10\text{mm}$

b) マニピュレーター

- ・5軸(X, Y, Z, R1, R2) マニピュレータであること。
- ・試料の光軸に対するチルトが可能であること(軸回転可能。軸を以下 R1 とする)
- ・試料の面内回転が可能(面内回転可能。軸を以下 R2 とする)
- ・3軸(Z, R1, R2)用モーターコントロールユニットを有すること(外部信号入力制御可)

- ・集光ミラーによるビームの振れを考慮したマニピュレーターの取り付けを行うこと。
- ・試料装着部分が、本装置を使用しない場合に入射光を遮らない位置まで待避が可能であること。
- ・可動性能
 - X (入射光軸上) : $\pm 10\text{mm}$ (精度 $< 25\mu\text{m}$)
 - Y (入射光軸を含む水平面内, 入射光軸に垂直) : $-5 \sim +15\text{mm}$ (精度 $< 25\mu\text{m}$)
 - Z : 50mm ($< 127\mu\text{m}$)
 - 上・下限及び搬送位置リミットスイッチを有すること
 - R1 : $\pm 90^\circ$ (精度 $< 0.1^\circ$)
 - R2 : $0 \sim 360^\circ$ (精度 $< 1.0^\circ$)
 - R1 と R2 は独立駆動であること。
 - R1 は, $+90^\circ, 0^\circ, -90^\circ$ 位置検出用リミットスイッチを有すること
 - R2 は, 原点リミットスイッチを有すること

c) 基板ホルダーおよび付属品

- ・ $\phi 1$ インチ, インコネル製
 - 加熱性能 : 最大 800°C (ホルダー裏面中心部)
 - 制御 : PID 制御 (制御精度 $\pm 1^\circ\text{C}$ 以内)
 - ヒーター : SiC コートグラファイトヒーター (耐酸素性: $1 \times 10^{-2}\text{Torr}$)
 - シャッター : 圧空式リニアモーション W 製シャッター板
 - INT/EXT 制御切替可

d) ガス導入系

- ・ 4 インチ自動コンダクタンスゲートバルブ (コントローラを含む) を有すること
- ・ キャパシタンスマノメータ (コントローラを含む) を有すること
- 制御圧力 : $10 \sim 10^{-2}\text{Pa}$
- ・ マスフローコントローラ (O_2 , N_2 用) 2 式

Fig. 6.15 に、ビームラインに設置された装置の外観を示す。平成12年度秋より、放射光ビームを導入した装置評価が開始されており、鳥取大学工学部より提供を受けた高温超伝導ウィスカー²⁾を対象とした照射実験を開始できるまでになっている。

b. 大型角度分解光電子分光装置

本装置は、標準光電子分光法として検証しようとしているコインシデンス分光法の実験のための、角度分解光電子検出系を2系統備えた大型の光電子分光装置である。本装置で重要なことは、2つの光電子アナラ

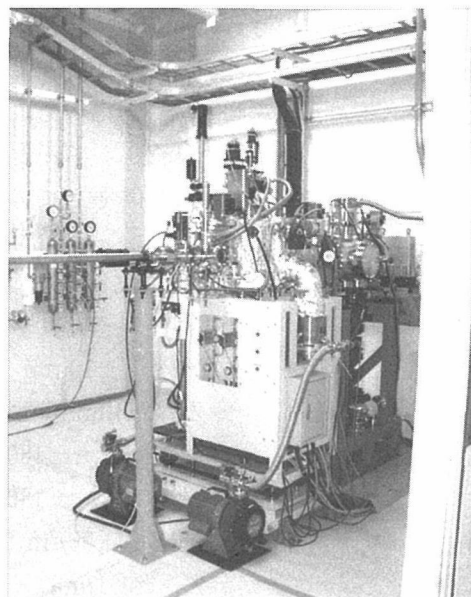


Fig. 6.15 The appearance of the irradiate reformer in the 1st experimental hutch.

イザーの性能がそろっておりダイナミックレンジが十分にあること (高計数率領域でも直線性を失わないこと), 十分なエネルギー分解能があること, 細い放射光ビームによる励起領域を正確に分析できる能力を持つこと, 角度分解測定に十分な機械精度を有することである。以上の点を考慮し, 以下のような主な仕様を持つ装置を試作した。

a) チェンバー

- ・ 内径 1 m 以上。μ-メタルシールドを内蔵すること。
- ・ 最終到達真空度は, $6.7 \times 10^{-8}\text{Pa}$ 以下であること。

b) 高精度静電半球型アナライザー

- ・ 直径: 279.4mm
- ・ 検出器: 16チャンネルマルチチャンネルデテクタ

- ・ 最大カウントレート: 80Mcps

- ・ 微小領域分析用レンズ

分析面積 5 段階可変 $-800 \times 2000, 800, 400, 150, 75\mu\text{m}$

取込角度 3 段階可変 $\pm 2^\circ, \pm 5^\circ, \pm 7^\circ$

c) アナライザー用電源

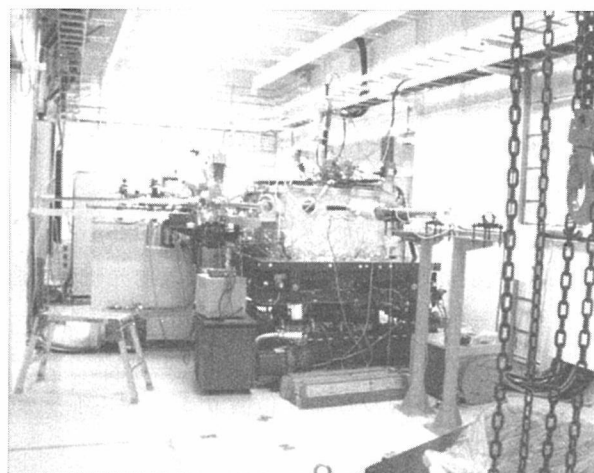
- ・ 走引範囲: $0 \sim 4800\text{eV}$ (最小ステップ 25meV)
- ・ パスエネルギー (FAT): $0 \sim 400\text{eV}$
- ・ エネルギー分解能 (FRR): $0.1 \sim 0.8\% (\Delta E/E)$
- ・ マルチプライヤー電源: $500 \sim 2400\text{V}$

d) 角度分解駆動機構

- ・駆動は、差動排気された回転導入機構を通して駆動軸を導入し、真空外部にてギアモジュールとパルスモーター系に接続されること。
- ・アナライザーの検出器およびレンズ系からのケーブル類は、この回転駆動軸を通して大気中に導かれること。
- ・回転角の精度は $\pm 1^\circ$ 以内であること。

e) 試料ステージ部

- ・可動軸（ストローク）：X/Y $\pm 10\text{mm}$
Z 200mm 以上
面内回転 $\pm 180^\circ$
軸回転 $\pm 180^\circ$
- ・精度：X/Y $\pm 50\mu\text{m}$
Z $\pm 0.1\text{mm}$
面内回転 $\pm 0.5^\circ$
軸回転 $\pm 0.5^\circ$
- ・モーター制御：面内回転、軸回転およびX, Y, Z
2相ステッピングモーターによる
- ・試料加熱：PBN ヒーター（試料ホルダーに内蔵）
最高加熱温度 1200°C
加熱方式—抵抗加熱（PG 通電）
温度制御—定電流手動制御
- ・試料の動きを遠隔操作より確認するために、CCDカメラおよびビデオモニターを備えること。



(a)



(b)

Fig. 6.16 The angle resolve X-ray photoelectron spectrometer (DAPHNIA), (a) the appearance in the 2nd experimental hut, (b) inside

Fig. 6.16 に、装置外観の内部の様子を示す。アナライザー系のトラブルの原因究明に時間がかかったことから、XPS としての装置の立ち上がりは平成13年1月末となった。現時点では、角度分解測定以外の XPS として稼動しており、ビームラインの軟 X 線領域が立ち上がり次第、放射光利用測定による装置評価が行われる予定である。

また角度分解機構は、調整用の補助 X 線源を用いた場合には十分な精度を持っているが、放射光ビームに対しては不完全であり、引き続き調整をすすめている。

6. 1. 5 参考文献

- 1) 虎屋秀穂：理学電機ジャーナル28 1 (1977)
- 2) S. Kishida, N. Sato, S. F. W. Rycroft, W. Y. Liang, S.-J. Kim and T. Yamashita, Singapore J. Physics 15, No.1,

101 (1999)

6. 2 高分解能光電子顕微鏡の開発

6. 2. 1 はじめに

光を照射した際に放出される光電子は、物質表面層の組成や化学状態や電子状態を知る上で重要なプローブであり、この光電子の2次元表面からの放出パターンを拡大して観察する手法が光電子顕微鏡 Photoemission Electron Microscopy (PEEM)である。光電子顕微鏡には装置構成の観点から、収束光を照射して試料ステージを走査することによって光電子像を得る走査型と、光を集光させずに照射し光電子像を電子レンズで拡大投影する結像型の2種類がある。本研究では、高い空間分解能を得るのに適しかつ動的観察にも適している結像型の光電子顕微鏡に焦点を絞った。

光電子顕微鏡は、光電子の励起源の種類によって、紫外光などの低エネルギー光で励起されたものと X 線で励起されたものとに大別される。従来は光電子顕微鏡と言えば紫外光などで励起されたものを指し、試料表面の仕事関数の違い等による光電子像が得られていた。近年、X 線で光電子を励起することによって原子の内殻準位の情報を得て、Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (ESCA) としての組成および化学状態分析を可能とする光電子顕微鏡の開発が進められ、実用面での応用が期待されている。この X 線励起の光電子顕微鏡は X-PEEM と略称される場合がある。

光電子顕微鏡は、重要性が早くから認識されていたにも関わらず実現が遅れているのは、X 線による光電子の励起断面積の小ささのため、S/N の良い光電子像を得るのが困難な為である。そこで本研究では、X 線領域で世界最高レベルの輝度の光を発生する大型放射光施設 SPring-8 のアンジュレーター光を使用することによって、世界最高の空間分解能の X-PEEM を実現することを目指している。

SPring-8 の無機材質研究所専用ビームラインでは、Si(111)面で分光された X 線として、 10^{12} photons/sec/mm²の光束密度を容易に実現できるが、それでも10nmの空間分解能を得るには測定時間が何十時間にもなり実用的ではない。従って、ビームラインの X 線光学系の面で X 線ミラーやキャピラリーを使って光束密度を上げると共に、光電子顕微鏡の電子光学系の面では取り込み角の大きな対物レンズであることが重要である。光電子は、散乱角が限られている透過電子顕微鏡での透過電子線とは異なり、広い角度範囲に放出されるため、良い S/N の像を得るには取り込み角の大きな対物レンズが必須である。取り込み角が大きな対物レンズは球面収差係数が小さいレンズであることを意味しており、本研究の出発点是如何に X-PEEM に適した球面収差係数の小さい対物レンズを実現するかということであった。

6.2.2 光電子顕微鏡の対物レンズ

紫外光励起の光電子顕微鏡に使用されている静電加速場を使った cathode lens は、試料面上に強電界を印加し光電子を試料面から対物レンズに引き込む形式で、数10eV 未満の低エネルギーの光電子に対しては球面収差係数が小さく有効であるが、光電子の運動エネルギーが高くなると電界による引き込みの効果が低減し球面収差係数が大きくなってしまいその有効性は薄れてしまう。また cathode lens は、試料と対物レンズの間

の数 mm 程度の間隙に10kV 以上の高電圧を印加するため、絶縁性試料の観察が原理的に困難である。

Fig. 6.17 にて光電子の初期エネルギー E_0 (eV) に対する各種対物レンズでの理論空間分解能を示した。なお対物レンズの電極及び磁極の形状や電圧電流値によって空間分解能の特性は異なるため、Fig. 6.17 は普遍的なものではなく一例を示したものである。図中の cathode lens は静電場によって10keV まで加速するとして計算したもので、特に cathode lens (electrostatic) と記されたものは電場のみで加速および収束を行う従来型の低エネルギー PEEM 用の対物レンズである。500eV あたりで従来型の cathode lens と磁界レンズとは分解能の点で差が無くなり、それよりも高いエネルギーでは磁界レンズの方が分解能が良い。軟 X 線を発生できる SPring-8 のアンジュレーター光を使った場合、光電子の初期エネルギーが数十 eV～数 keV の広い範囲に分布するため、従来型 cathode lens と磁界レンズの両方の特徴を併せ持つ対物レンズが必要と考えた。

そのため本研究では電場と磁場を併用する電場磁場重畳の対物用 cathode lens を開発した。電場磁場重畳の対物レンズの特性の一例が Fig. 6.17 にある Cathode lens (E+B; E-field on sample) のデータである。磁界レンズと電場レンズの両方の長所を併せ持っていることが分かる。電場磁場重畳型ではあるものの試料と対物レンズ先端との間に電界をかけず、電子を対物レンズ内に入ってから加速するタイプが Cathode lens (E+B; E-field shielded) で、電界をかけるモードに比べて空間分解能は悪化するが、試料面上に電界が無いため絶縁性試料の測定が容易になる。また試料の傾斜

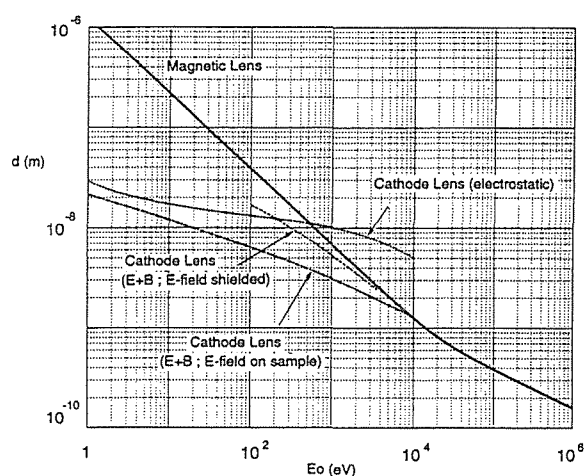


Fig. 6.17 The theoretical spatial resolution corresponding with the initial kinetic energy of photoelectron for the several type of objective lens with several mode.

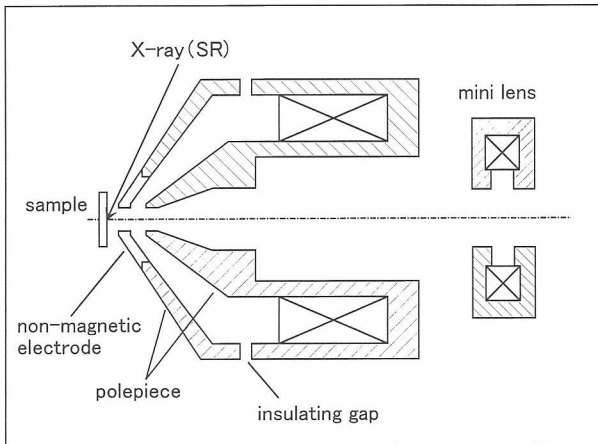


Fig. 6.18 The schematic view of the developed magnetic objective lens which can be operated both with and without electrostatic field at the same time.

や他の荷電粒子ビームの試料への照射が可能となる。

電場磁場重畳型の実際の対物レンズとして、電界を印加するモードと印加しないモードを使い分けることのできる Fig. 6.18 のようなレンズを開発した。磁界レンズとしては、球面収差と色収差の収差係数を良くするため磁束が試料側に生じる Snorkel 型のレンズとした。

本開発において最も腐心したのは、対物レンズ内で電子を10keV まで加速するにあたって、収差の面で有利になるように、試料に極力近い場所で如何に加速場を放電が起こらないように作るかということであった。その解決策として、磁界レンズの内側ポールピースと外側ポールピースを電氣的に絶縁し、この間で電子を加速することを新たに考案した。このことにより外側ポールピースに印加する電圧の値を変えることによって試料に電場を印加するモードと印加しないモードを使い分けることが容易になった。なお、内側ポールピースは常にアース電位で、試料と外側ポールピースの電位は自由に変えることが出来る。電氣的に絶縁するには外側ポールピースと内側ポールピースを切り離す必要があるが、不用意に切り離すと間隙で磁束が逃げて磁界レンズとしての磁気回路が途切れてしまうので、電界による放電の心配が無くかつ磁束の漏れを最小限にするため本研究では1 mm の間隙でポールピースを分離した。

6.2.3 光電子顕微鏡の対物レンズ評価システム

対物レンズの評価を行うための電子光学システムの外観写真を Fig. 6.19 に、その光学素子の構成を Fig. 6.20 に示す。

放射光による評価に先立ち電子線を使った評価を可能にするため、電子銃を組み込んでいる。電子銃からの電子線は、Wien フィルターの構造を持つビームスプリッター (Fig. 6.20 中の BSE) によって偏向され試料に照射される。試料より放出された光電子や反射電子は対物レンズによって結像される。低倍から高倍までの光電子像を得るために対物レンズの後段にミニレンズを組み込んでいる。以後は狭義の対物レンズ (図中 OL 1) とミニレンズ (図中 OL 2) を合わせて広義の対物レンズと呼称する。

試料より放射された電子は対物レンズで、ビームスプリッター近傍に実像を結び、中間レンズ IL 1 を経て回折絞りで角度制限をされる。電子像は、IL 2 で MCP 上に結像され、MCP で増幅された後、蛍光板で可視光に変換され冷却 CCD カメラによって観察される。

電子光学系の途中に差動排気用のアパーチャーが取り付けられており、試料室と鏡筒とが真空の面で差圧を保持できる構造となっている。その結果、鏡筒が高真空領域であっても試料室は超高真空を維持することが出来る。また逆に鏡筒の真空度をあまり悪化させずに試料室にガスを導入した実験をすることも可能となる。

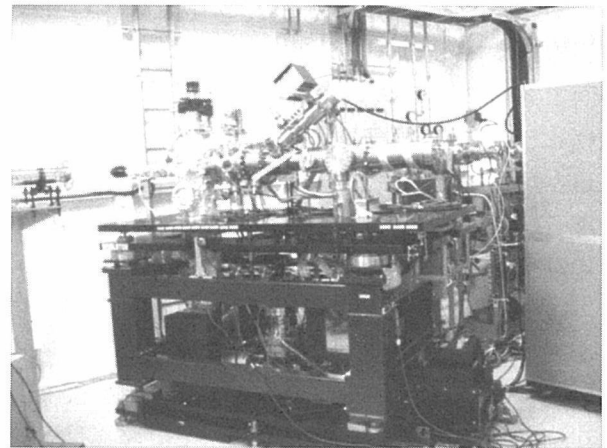


Fig. 6.19 The appearance of the electron optical system

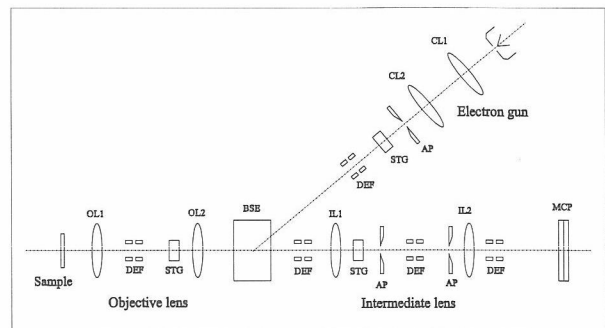


Fig. 6.20 The schematic view of the electron optical system

この電子系で得られる取り込み角に対する理論空間分解能の計算結果を Fig. 6.21 に示す。電場磁場重畳の対物レンズで、試料と対物レンズの外側ポールピースを同電位にして、試料面上の電界はゼロとしている。電子の初期エネルギーは 1 keV で、エネルギー広がり は 1 eV と仮定している。1 keV で放出された電子は、外側ポールピースと内側ポールピースの間で 10 keV ま で加速される。

図中、 d の曲線が理論空間分解能を表している。この内 d_b は回折収差によるもの、 d_c は色収差によるもの、 d_s は球面収差によるものである。上記の結果から回折絞 りを使って 3.8 mrad の取り込み角（最適開き角）に角 度制限すれば 8.7 nm の理論空間分解能が得られるこ とが分かる。この時の球面収差係数 C_s は 3.0 mm、色収差 係数 C_c は 1.6 mm であった。なお試料面上に電場を印加 するモードでは、球面収差係数 C_s は 1.5 mm、色収差係 数 C_c は 0.38 mm と向上し、4.5 nm（取り込み角 7.9 mrad）の理論空間分解能が得られる。

以上のことから、数十～10 keV の範囲のエネルギー を持つ光電子を試料面上に電界を生じないように結像 することを目的に、電場磁場重畳型の対物レンズを使 用することによって、10 nm を切る理論空間分解能が得 られることが分かった。

6.2.4 今後の課題

前述したように、光電子はその励起断面積が小さく、 かつ少ない光電子が広い角度に放出されてしまい、理 論空間分解能は最適開き角に角度制限をして始めて実 現できるのであるが、光電子の収量が少ないと実際問 題として像の S/N の点で空間分解能を少々犠牲にして 最適開き角よりも大きな角度で使用せざるを得ない可 能性がある。例えば、Fig. 6.21 において S/N の点で取 り込み角度を 1° （最適開き角は 0.22° ）で使用せざるを 得ないとすると、18 mrad で角度制限をするため空間分 解能は 29 nm となってしまう。

最適開き角を小さくしてしまう大きな要因が電子線 のエネルギー広がり、Fig. 6.21 中では色収差 d_c で表 されている。電子線のエネルギー広がりを低減すれば、 理論空間分解能の値が良くなるだけでなく、最適開き 角の値も大きくなるため、実際の空間分解能を上げる ことに大きな貢献をする。エネルギー広がりを低減す るには、後段の電子光学系にエネルギーフィルターを 配置する必要がある、今後の課題であるエネルギーフ ィルターによって対物レンズの特性が有効に発揮され るかどうか決定されると言える。

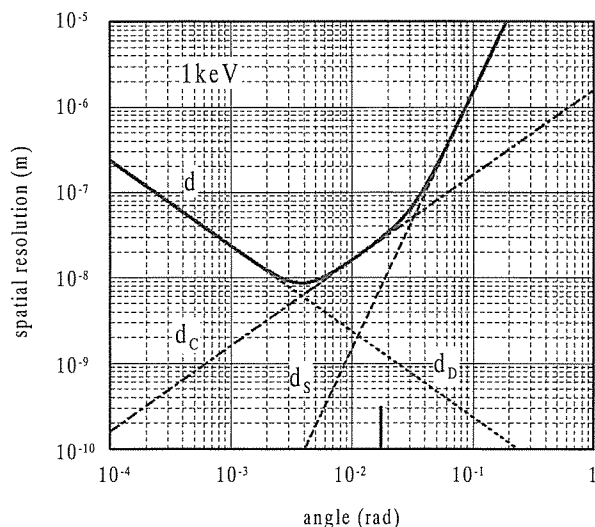


Fig. 6.21 The theoretical spatial resolution corresponding to the taking solid angle of the objective lens (curve d). The curve d_c is corresponding to the contribution by the chromatic aberration, d_s is the spherical one, and d_b is the diffraction limit.

6.3 データ処理技術の開発と利用

光を利用した実験を確実に遂行する上で、測定され たスペクトルの高分解能で精密な測定と、そのより微 細な変化まで精密にとらえ解析するための数値処理法 が基礎技術として必須である。特に放射光を用いた実 験の場合、放射光の持つ高輝度及び高単色度というブ ロープの特徴が、従来では観測されない極めて微弱な 現象をもとらえさせる可能性が十分あるため、様々な データ解析技術の研究が重要である。

6.3.1 分光データの分解能向上処理

放射光を利用した物質材料の研究には、分光デー タの高分解能で精密な測定が必要である。例えば X 線 スペクトルであると、現在実用化されている最も高分 解能である装置でもその能力はほぼ理論的な限界に達し ている。したがって、その様な装置で測定されたスペ クトルは、原子が示すスペクトル本来そのまの形を 観測できていると言ってよい。しかし、この様にして 測定されたスペクトルでも、原子が本質的に持つ性質 によって与えられるスペクトルの広がり（自然幅）を 除くことはできない。一方、ほとんどのスペクトルの 変化はその自然幅より小さいため、変化を明確かつ確 実にとらえるには測定されたスペクトルに数学的な処 理を加えて必要な情報を取り出す工夫を行う必要があ る。ここでは、特に一般的に用いられている微分処理

法の最適化, およびデコンボリューション法について検討した。

微分処理は, データを解析する上で不必要な情報を取り除くために有効な手段であることは良く知られているが, 最適な条件で用いられているケースは稀である。これに対し, 理論的なピーク形状とノイズ(測定にともなうゆらぎ)を仮定した計算機シミュレーションを用い, 代表的な微分処理法である Savitzky-Golay の平滑化微分法¹⁾の最適化を検討した。その結果, Lorentz 関数類似のピークであれば, 最適条件はデータの S/N にほとんど左右されずピークの幅と対応する事, ピークの幅が広ければ広いほど平滑化微分法の点数を小さくした方がよいことを示した。また, 実用指針として, 微分処理最適条件をテーブル化した (Table 6.3)。

また状態分析に重要なスペクトルの微細な形状変化は, スペクトルを形成しているさらに細かい成分個々の位置と強度の変化によるものと考えられるが, これらの成分それぞれに対してもやはり自然幅による広がりの影響は避けられない。この自然幅の影響を取り除く為に, スペクトルに対して数学的手法(デコンボリューション)により取り除く事を検討した。計算の為のアルゴリズムとしては, 計算結果の安定性と扱い安さから繰り返し法の一つである Jansson 法²⁾を採用し, また正確な結果を得るために3次のスプライン関数フィッティングによるデータ平滑化を前処理として採用した。十分なシミュレーションによる手法の評価を繰り返し, 手法の実用性を確認する事が出来た。実際に, 実測 X 線光電子スペクトルに応用した結果を Fig. 6.22 及び Fig. 6.23 に示す。Fig. 6.22 は金属 Ni (VAMAS-SCA 国内ラウンドロビンの為に配布された試料)の Ni 3s 及び 3p スペクトルの処理結果であるが, 単一ピークである 3s は処理後も1本, $j=1/2, 3/2$ の2本の成分を持つ 3p は2本に分かれ, なおかつ高エネルギー側の散乱等による構造が明瞭にわかる。Fig. 6.23 は同じ試料の Ni 2p スペクトルを処理した結果であるが, $j=1/2, 3/2$ それぞれのピークの高エネルギー側に出現しているブロードなピークが, それぞれ複雑な構造を持っていることが明瞭に確認できる。また, 以上の検討結果から手法の自動化が可能であることも示した。

6.3.2 ニューラルネットワークの応用

6.3.1で論じた方法はいずれも線形処理であり, 結果の取り扱いが極めて容易である。その反面, いずれも S/N の良い測定データに対する精密解析で初めてそ

Table 6.3 The optimum condition for Savitzky-Golay smoothing differential filter are presented here. The conditions about peak width (FWHM) are shown at left column. The conditions about degree of polynomial are shown at upper row. And, the values of residual sum of squares at each optimum condition are also shown with the number of optimum filtering points.

	quadratic	quartic	sextic
FWHM = 5 points	3 points 1.77×10^{-5}	5 points 3.60×10^{-6}	7 points 1.14×10^{-6}
FWHM = 10 points	5 points 3.99×10^{-6}	7 points 1.72×10^{-7}	9 points 2.52×10^{-8}
FWHM = 20 points	7 points 1.24×10^{-7}	9 points 4.98×10^{-9}	9 points 9.43×10^{-12}
FWHM=30points	9 points 1.38×10^{-7}	9 points 2.07×10^{-10}	11 points 1.52×10^{-12}

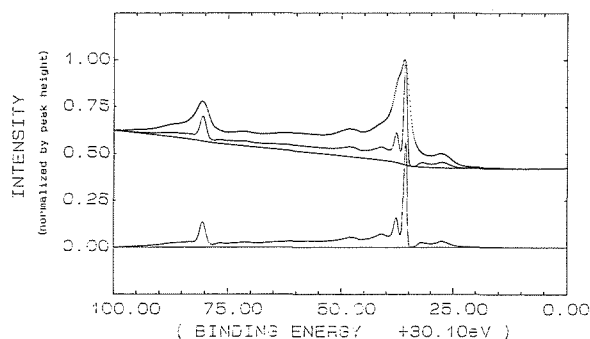


Fig. 6.22 The processed metal Ni 3s and 3p photoelectron spectrum (solid line, upper is with background, lower is without background by Shirley's method. The dotted line is the observed spectrum).

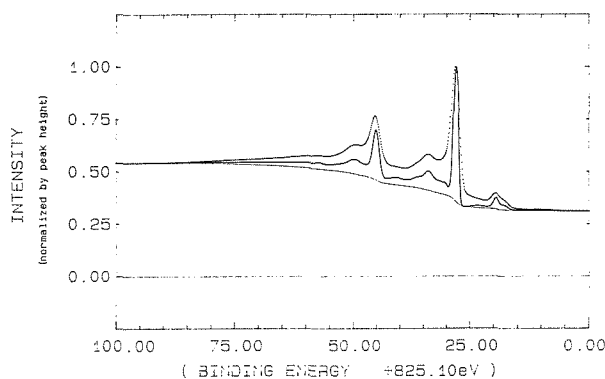


Fig. 6.23 The processed metal Ni 2p photoelectron spectrum (solid line, the background curve was decided by Shirley's method. The dotted line is the observed spectrum).

の威力を発揮するものであり、通常ではデータとして取り扱わないぐらいのきわめて悪い S/N 条件下でのデータ解析には適さない。しかし、未知の現象をとらえるには、極めて S/N の悪い条件のデータからでも有意な情報を引き出せる技術の確立が重要である。その一つの方法は、解析方法自体に学習能力を持たせ、一種のパターン認識的な解析を行えるようにすることが有効であると考えられる。このニューラルネットワークのデータ処理への応用の分野で先進的な研究を進めている鳥取大学と共同して研究をすすめた。

まず、自己組織化マップ法³⁾の応用によりスペクルをパターン認識的に解析する事を試みた。シミュレーションデータによる十分な検討から、その有効性を確認することができた。Fig. 6.24 は、大変 S/N の悪い Cu 2p_{3/2} スペクトルで、通常ではこのスペクトルから形状変化による化学状態の議論は困難である。しかし、本法により処理した結果を Fig. 6.25 に示すが、4 つのスペクトルがマップ上で明瞭に識別されており、人間の視覚やパターン認識能に近い動作をさせることに成功していることがわかる。さらに、別の検討からある程度の定量性も有していることを示し、従来利用されてきた線形的な解析法の直接の適用が困難であるようなスペクトル群の解析へ途を拓いた。この成果に対して、日本表面科学会より1999年度の技術賞を受賞した。

また、back-propagation 法⁴⁾を用いて、通常は取り扱われないほどの低 S/N 条件下でのデータの平滑化につ

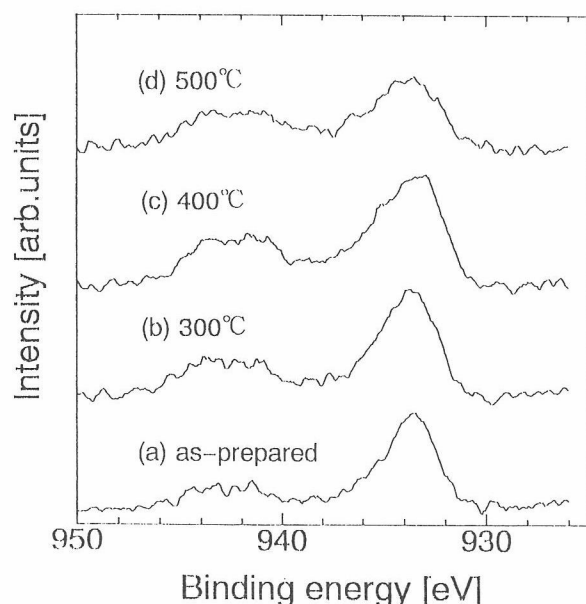


Fig. 6.24 The X-ray photoelectron spectra of Cu 2p_{3/2} from the surfaces of Bi₂Sr₂CaCu₂O_y single crystals heated in air at 300, 400 and 500°C, and as-prepared.

いて検討した。その結果の一部を Fig. 6.26 及び Fig. 6.27 に示す。いずれも、ノイズ変動による変動が本来の信号の平均出力に対して200%が仮定されており、通常の実験ではまず解析対象とはしない条件である。Fig. 6.26 はピーク 1 つ、Fig. 6.27 はピーク 2 つの場合の平滑

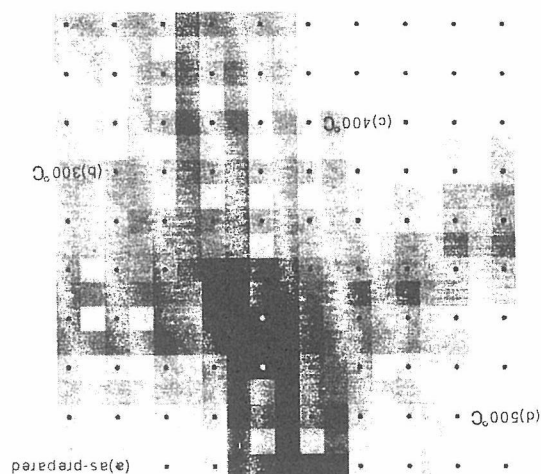


Fig. 6.25 The result of SOM, where XPS spectra in Fig. 6.24 were used as input patterns.

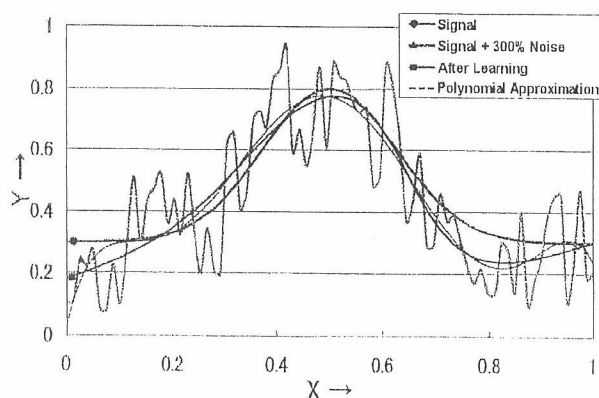


Fig. 6.26 The result of the simulation by back-propagation method (the case of one peak)

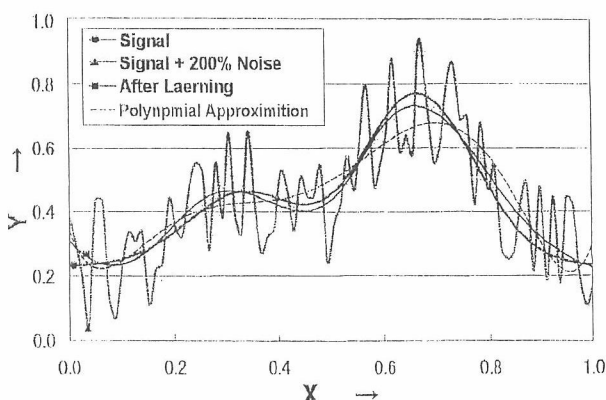


Fig. 6.27 The result of the simulation by back-propagation method (the case of two peaks)

化処理の結果で、3 次のスプライン関数処理結果とあわせて示してある。いずれも、十分実用に足るだけの平滑化結果を示しており、今までは放置していた様なデータにおいても、微弱な信号成分の検出が可能である事を示した。

1) A. Savitzky, M. J. E. Golay: Anal. Chem., **36** 1627 (1964)

- 2) P. A. Jansson : "Deconvolution with Application in Spectroscopy" Academic Press (1986)
- 3) T. Kohonen : "Self-Organizing Maps" Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, (1995)
- 4) Rmelhart, D. E. McClelland, J. C., and teh PDP Research Group, "Parallel Distributed Processing" The MIT Press (1986)

第7章 残された課題と将来展望

ABSにおいては当初の第1期の研究目的をほぼ達成したと考えている。しかし、細部において幾つかの残された課題がある。

電子顕微鏡を用いた装置開発では、原子識別電子顕微鏡の開発や新しい格子像観察手法の提案、さらには電子線照射を軽減する観察手法の考案をするなど、ハードやメソドロジーの開発において様々な研究成果を挙げたと自負している。ただ、原子識別電子顕微鏡は、開発に予定より時間がかかり、第1期の期間中に利用研究を十分に行うことが出来なかった。幸い、世界最高の性能を有する装置として完成したので、今後はその利用研究を精力的に行う必要がある。一方、当初計画した電子顕微鏡内でのその場観察技術については、十分な成果が得られなかった。このため、第2期においては高温での化学反応をその場観察しうる新しいTEM試料ホルダーを開発し、セラミックスでの高温での構造変化を原子レベルで解明してゆく必要がある。特に、当所で見出したBNナノチューブの合成の置換反応等のその場観察を行ってゆきたい。

電子顕微鏡を用いた構造解析に関する利用研究では極めて多くの研究成果を挙げることが出来た。特に、世界に先駆けてBNのフラーレンやナノコーンなどを発見し、電子顕微鏡によりその構造を解明することが出来た。紙数の関係で取り上げなかったが、 InFeO_3 (ZnO) $_m$ に代表されるホモロガス新物質において変調構造を見出し、変調構造の成因を明らかにすることが出来た。また、新ナノスケール物質の探索研究では、BNのナノチューブ、フラーレン、コーン以外にも TiO_2 や SiO_2 の酸化物ナノチューブの創製と構造解析、さらには SiC ナノワイヤーやサイアロンの構造解析など、様々な利用研究を行うことが出来た。BNナノチューブについては、今後物性研究が重要になり、そのためには大量合成法の開発や水素貯蔵など応用への展開のための研究も必要と思われる。特に、電子顕微鏡内でBNナノチューブの電気特性やヤング率等の物性測定の試みも必要である。そのため、電子顕微鏡内でのナノ物性測定を可能とする試料ホルダーの開発も進めてゆく必要がある。

表面研究では表面フェムトケミストリーが今後益々重要になってくる。この分野は物理と化学の境界領域

にあり、そのエネルギー領域(1-100eV)は、より高エネルギーのイオン散乱(物理)から見ると超低速であり、熱エネルギーによる粒子の動力学を対象とする化学からみると超熱エネルギー(hyperthermal energy)ということになる。このエネルギー領域が決定的で重要な役割を演ずる化学の分野として、光化学あるいは光触媒を挙げることができるであろう。表面科学のこれまでの研究対象は金属表面での熱化学が中心であり、本文で述べたように、短寿命の電子励起状態に関する我々の理解は現状では極めて乏しいものがある。今後、本研究で取り上げたような、短寿命の表面電子励起状態における動力学(いわゆるフェムトケミストリー)が表面化学の重要な研究分野になることは疑いのない事実である。このために、現在の研究を、より低エネルギーあるいは長時間領域に発展させることにより、電子励起状態そのものからその後の緩和過程における原子・分子の動力学までを研究対象として扱うことが重要である。また、酸化物表面は電子励起状態の寿命が長いと考えられることから、フェムトケミストリーの研究において重要であるが、金属やSi等の半導体表面と比較するとその原子構造や電子状態すらまだよくわかっていない事が多い。今後、酸化物表面の研究を進めることが重要であると思われる。

SPRING-8を用いた放射光利用研究では、当初のスケジュールに従い専用ビームライン等が順調に建設できた。しかし、利用実験においてまだ幾つかの技術的な課題が残されており、早急に解決する必要がある。1つは分光結晶として用いる YB_{66} の冷却方法を開発し、高熱負荷に耐えられるな設計する必要がある。また、高輝度光に対応したX線検出器の開発が必要である。高分解能光電子顕微鏡の開発においては、高性能な対物レンズや低歪度エネルギーフィルターを開発し、市販の光電子分光装置に匹敵する0.3eVのエネルギー分解能と10nmを切る空間分解能を実現したい。標準光電子分光の研究では、コインシデンス分光の原理検証とそのための実験装置を完成させる。さらに、高エネルギーX線照射薄膜改質実験では高温超伝導物質、特に1-2-3系の改質条件と輸送電流密度特性改善について研究を進める必要がある。

なお、専用ビームラインの利用研究では所内外の研

究者と連携し、積極的に共同研究を推進し、ビームラインの効率的な運用に留意してゆきたい。

第 8 章 研究成果

8. 1 発表論文 (オリジナル)

- Y. Bando, K. Kurashima and S. Nakano, "Modern applications of a new 300kV field emission transmission electron microscope to the study of advanced materials", J. European Ceramic. Soc. 16, 379-384 (1996)
- Y. Bando, S. Nakano and K. Kurashima, "A new cubic B-C-N compound revealed by high-resolution analytical electron microscopy", J. Electron Microscopy, 45, 135-142 (1996)
- D. Golberg, Y. Bando, M. Eremets, K. Takemura, H. Yusa, "Nanotubes in boron nitride laser heated at high pressure", Appl. Phys. Lett., 69, 2045 (1996)
- O. Stephan, Y. Bando, C. Dussarrat, K. Kurashima, T. Tamiya, K. Sasaki and M. Akaisi, "Onion-like structure and small nested fullerenes formation under electron irradiation of turbostratic BC₂N", Appl. Phys. Lett. 70, 2383-2385 (1997)
- C. Li, Y. Bando, M. Nakamura and N. Kimizuka, "A modulated structure of In₂O₃(ZnO)_m as revealed by high-resolution electron microscopy", J. Electron Microsc., 46, 119 (1997)
- C. Wang, M. Mitomo, T. Nisimura, Y. Bando, "Grain boundary film thicknesses in super-plastically deformed silicon nitride", J. Am Ceram. Soc., 80, 1213-21 (1997)
- D. Golberg, Y. Bando, M. Eremets, K. Kurashima, T. Tamiya, K. Takemura, Y. Yusa, "High-resolution analytical electron microscopy of boron nitride laser heated at high pressure", J. Electron Microsc., 46, 287-292 (1997)
- D. Golberg, Y. Bando, M. Eremets, K. Takemura, K. Kurashima, K. Tamiya, H. Yusa, "Boron nitride nanotube growth defects and their annealing-out under electron irradiation", Chem, Phys. Lett., 279, 191-196 (1997)
- T. Tamiya, Y. Bando, D. Golberg, M. Eremets, K. Takemura, H. Yusa, "Tip-end and bottom structures of BN nanotubes produced by laser heating under high pressure", Inst. Phys. Conf. Ser. No.153, 589 (1997)
- C. Li, Y. Bando, M. Nakamura, M. Onoda, N. Kimizuka, "A superspace group of the modulated structure in homologous compounds In(In_xM_{1-x})O₃(ZnO)_m", Inst. Phys. Conf. Ser. No.153, 475 (1997)
- O. Stephan, Y. Bando, C. Dussarrat, K. Kurashima, T. Tamiya, "In situ observation of small onion formation under electron irradiation of turbostratic BC₂N and turbostratic BN", Inst. Phys. Conf. Ser. No.153, 367 (1997)
- M. Eremets, L. Takemura, H. Yusa, D. Golberg, Y. Bando, V. Blank, Y. Sato and K. Watanabe, "Disordered state in first order phase transformations; Hexagonal to cubic and back transitions in boron nitride", Phys. Rev. B57, 10 (1997)
- Y. Bando, M. Mitomo and K. Kurashima, "An inhomogeneous grain boundary composition in silicon nitride ceramics as revealed by 300kV field emission analytical electron microscopy", J. Mater. Synth. and Process., 6, 359-365 (1998)
- T. Kogure and Y. Bando, "Formation of ZnO nanocrystallites on ZnS surface by electron beam irradiation", J. Electron Microsc., 47, 135-141 (1998)
- J. Qiu, R. Kanno, Y. Kawamoto, Y. Bando and K. Kurashima, "Microstructure of transparent SiO₂-PbF₂-ErF₃ glass ceramics with highly efficient Er³⁺ unconversion luminescence", J. Mater. Sci. Lett., 17, 653-655 (1998)
- D. Golberg, Y. Bando, K. Kurashima, and T. Sasaki, "Boron-doped carbon fullerenes and nanotubules formed through electron irradiation-induced solid-state phase transformation", Appl. Phys. Lett., 72 (14), 2108-2110, (1998)
- C. Li, Y. Bando, M. Nakamura, M. Onoda, N. Kimizuka, "Modulated structures of homologous compounds InMO₃(ZnO)_m (M=In and Ga, m=integer) described by four dimensional super-

- space group", *J. Solid. State. Chem.*, 139, 347-355 (1988)
- H. Suematsu, T. Ito, H. Sakata, K. Kurashima, Y. Bando, M. Karppien, H. Yamauchi, "Simultaneous EDS and EELS studies on carbon $\text{CuBa}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_x$ superconductors", *Mater. Sci. Eng. B54*, 117-122 (1998)
- O. Stephan, Y. Bando, A. Loiseau, F. Willaime, N. Shraamchenko, T. Tamiya, T. Sato, "Experimental evidence for the existence of BN analogs to carbon small-single-layer- and nested-fullerenes", *Appl. Phys. A* 67, 107-111 (1998)
- G. Y. Yang, Y. Bando, M. Sasaki, M. Onoda, "Structural characterization of 6H-barium niobium sulfide", *Acta Materialia*, 46, 5985-5992 (1998)
- H. Hirai, K. Kondo, M. Kim, H. Koinuma, K. Kurashima, Y. Bando, "Transparent nanocrystalline diamond ceramics fabricated from C_{60} fullerene by shock compression", *Appl. Phys. Lett.*, 71, 3016-3018 (1998)
- T. Onisuka, T. Maruyama, K. Akimoto, Y. Bando, "Interface structure of GaN on sapphire (0001) studied by transmission electron microscope", *J. Cryst. Growth*, 189, 295-300 (1998)
- T. Tamiya, D. Shindo, Y. Murakami, Y. Bando, K. Otsuka, "In-situ observation of the R- phase transformation in a $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{48}\text{Fe}_2$ alloy by electron microscopy", *Materials Transaction, JIM*, 39, 714-723 (1998)
- D. Golberg, Y. Bando, K. Kurashima, T. Sasaki, "Octahedral boron nitride fullerenes formed by electron beam irradiation", *Appl. Phys. Lett.*, 72, 2108-2110 (1998)
- W. Han, Y. Bando, K. Kurashima, T. Sato, "Synthesis of boron nitride nanotubes from carbon nanotubes by a substitution reaction", *Appl. Phys. Lett.*, 73, 3085-3087 (1998)
- C. Li, Y. Bando, M. Nakamura, N. Kimizuka, "Anti-phase modulated structure of $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{ZnO})$ studied by high-resolution electron microscopy", *J. Solid State Chem.*, 142, 174-179 (1999)
- D. Golberg, Y. Bando, K. Kurashima, T. Sasaki, "Fullerene and onion formation under electron irradiation of boron-doped graphite", *Carbon*, 37, 293-299 (1999)
- Y. Zhou, H. Tanaka, S. Otani and Y. Bando, "Low-temperature pressureless sintering of alpha-silicon carbide", *J. Amer. Ceram. Soc.*, 82, 1959-1964 (1999)
- L. Bourgeois, Y. Bando, S. Shinozuka, K. Kurashima, T. Sato, "Boron nitride cones: structure determination by transmission electron microscopy", *Acta Cryst.*, A55, 168-177 (1999)
- C. Li, Y. Bando, M. Nakamura, K. Kurashima, N. Kimizuka, "Structure analysis of new homologous compounds $\text{Ga}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ (m =integer) by high-resolution analytical transmission electron microscopy", *Act Cryst.*, B55, 355-362 (1999)
- C. Li, Y. Bando, M. Nakamura, N. Kimizuka, "High-resolution electron microscopy of a modulated structure in $\text{InMO}_3(\text{ZnO})_m$ ($M=\text{In, Fe, Ga, and Al}$; m =integer): effect of solid solution formation", *Z. Kristallogr.*, 214, 528-533 (1999)
- W. Han, Y. Bando, K. Kurashima, T. Sato, "Boron-doped carbon nanotubes prepared through a substitution reaction", *Chem. Phys. Lett.* 299, 368-373 (1999)
- D. Golberg, Y. Bando, "Electron irradiation-induced solid state phase transformations: Application to the study of fullerenes and nanotubes in the B-C-N system", in the Book "Recent Research Developments in Applied Physics", 2, 1, 1-14 (1999)
- W. Han, Y. Bando, T. Sato, K. Kurashima, "Formation of Boron Nitride (BN) fullerene-like nanoparticles and $(\text{BN})_x\text{C}_y$ nanotubes using carbon nanotubes as templates", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 38, 755-757 (1999)
- D. Golberg, Y. Bando, W. Han, K. Kurashima, T. Sato, "Fine structure of boron nitride nanotube produced from carbon nanotubes by a substitution reaction", *J. Appl. Phys.*, 86, 4, 2364-2366 (1999)
- D. Golberg, Y. Bando, W. Han, K. Kurashima, T. Sato, "Single-walled B-doped carbon, B/N-doped carbon and BN nanotubes synthesized from single-walled carbon nanotubes through a substitution reaction", *Chem. Phys. Lett.*, 308, 337-342 (1999)

- D. Golberg, Y. Bando, L. Bourgeois, K. Kurashima, "Atomic resolution of single-walled carbon nanotubes using a field emission high-resolution transmission electron microscope", *Carbon*, 37, 1858-1860 (1999)
- D. Golberg, Y. Bando, O. Stephan, L. Bourgeois, K. Kurashima, T. Sasaki, T. Sato, C. Goringe, "New fullerenes on the B-C-N system: synthesis and analysis by an electron beam", *J. Electron Microsc.*, 48(6), 701-709 (1999)
- G. Y. Yang, Y. Bando, M. Onoda, M. Saeki, "High-resolution transmission electron microscopy of the composite crystal $\text{Sr}_{1.145}\text{TiS}_3$ ", *J. Electron Microsc.*, 48(5), 605-607 (1999)
- L. Bourgeois, L. Bursill, Y. Bando, "The symmetry of polyedral cages made form crystals", *Forma14*, 293-302 (1999)
- M. Zhang, Y. Bando, K. Wada, K. Kurashima, "Synthesis of nanotubes and nanowires of silicon oxide", *J. Mater. Sci. Lett.* 18, 1911-1913 (1999)
- L. Bourgeois, Y. Bando, K. Kurashima, T. Sato, "Co-produced carbon and boron nitride helical cones and the nucleation of curved BN sheets", *Phil. Mag. A*, 80, 1, 129-142 (2000)
- L. Bourgeois, Y. Bando, W. Han, T. Sato, "Structure of boron nitride nanoscale cones: Ordered stacking of 240° and 300° disclinations", *Phys. Rev. B* 61, 11, 7686-7691 (2000)
- M. Zhang, Y. Bando, K. Wada, "Silicon dioxide nanotubes prepared by anodic alumina as templates", *J. Mater. Res.*, 15, 2, 387-392 (2000)
- D. Golberg, Y. Bando, K. Kurashima, T. Sato, "MoO₃-promoted synthesis of multi-walled BN nanotubes from C nanotube templates", *Chem. Phys. Lett.* 323, 185-191 (2000)
- D. Golberg, Y. Bando, K. Kurashima, T. Sato, "Ropes of BN multi-walled nanotubes", *Sol. St. Comm.*, 116, 1-6 (2000)
- C. Li, Y. Bando, M. Nakamura, N. Kimizuka, "Relation between In ion ordering and crystal structure variation in homologous compounds $\text{InMO}_3(\text{ZnO})_m$ (M=Al and In; m=integer)", *Micron* 31, 543-550 (2000)
- C. Li, Y. Bando, M. Nakamura, N. Kimizuka, Hijili Kito, "Precipitate within the spinel-type Zn_2TiO_4 matrix studied by high-resolution analytical transmission electron microscopy", *Mater. Res. Bull.* 35, 351-358 (2000)
- W. Han, L. Bourgeois, Y. Bando, K. Kurashima, T. Sato, "Formation and structure of boron nitride conical nanotubes", *Appl. Phys. A*, 71, 83-85 (2000)
- M. Zhang, H. He, F. Xu, T. Sekine, T. Kobayashi, Y. Bando, "High-resolution transmission electron microscopy of cubic Si_3N_4 ", *J. Appl. Phys.* 88, 1-3 (2000)
- D. Golberg, Y. Bando, L. Bourgeois, K. Kurashima, T. Sato, "Insights into the structure of BN nanotubes", *Appl. Phys. Lett.*, 77, 1979-1981 (2000)
- L. Bourgeois, Y. Bando, T. Sato, "Tubes of rhombohedral boron nitride", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 33, 1902-1908 (2000)
- Y. H. Gao, Y. Bando, K. Kurashima, T. Sato, "The microstructural analysis of SiC nanorods by high-resolution electron microscopy", *J. Electron Microsc.*, 49, 641-649 (2000)
- D. Golberg, Y. Bando, L. Bourgeois, K. Kurashima, T. Sato, "Large-scale synthesis and HRTEM analysis of single-walled B- and N-doped carbon nanotube bundles", *Carbon*, 38, 2017-2027 (2000)
- D. Golberg, Y. Bando, L. Bourgeois, K. Kurashima, T. Sato, "Insights into the structure of BN nanotubes", *Appl. Phys. Lett.*, 77, 1979-1981 (2000)
- O. Louchev, Y. Sato, H. Kanda, Y. Bando, "Coupling of kinetic and transport phenomena in self-organization of C-B-N nanotube growth into sandwich structures", *App. Phys. Lett.*, 77, 1446-1448 (2000)
- A. T. Matveev, D. Golberg, V. P. Novikov, L. L. Klimovich, Y. Bando, "Synthesis carbon nanotubes below room temperature", *Carbon*, 39, 155-158 (2001)
- T. Onda, S. J. Lloyd, H. Suematsu, H. Yamauchi, A. L. Greer, K. Kurashima, Y. Bando and M. Hayakawa, "Grain boundary structure and solute segregation in CuO Doped 3 mol% yttria stabilized zirconia", *Materials Transactions*, Vol. 42 No. 1 (2001) pp. 145-150
- D. Golberg, Y. Bando, L. Bourgeois, K. Kurashima, T. Sato, "Synthesis, HRTEM and electron dif-

- fraction studies of B/N-doped C and BN nanotubes", *Diamond and Related Matter.*, 10, 63-67 (2001)
- D. Golberg, Y. Bando, K. Kurashima, T. Sato, "Synthesis and characterization of ropes made of BN multi-walled nanotubes", *Scripta Materialia*, 2001 (in press)
- D. Golberg, Y. Bando, K. Kurashima, T. Sato, "Nanotube of boron nitride filled with Mo clusters", *J. Nanoscience and Nanotechnology*, 2001 (in press)
- M. Zhang, Y. Bando, K. Wada, "Sol-gel template preparation of TiO_2 nanotubes and nanorods" *Phys.* 87 (2000) 474.
- S. Kohiki, S. Takada, K. Yamada, Y. Adachi, A. Shimizu, M. Oku and M. Mitome, "Dilution effects on optical absorption and core-level photoelectron spectra of BaTiO_3 mesocrystals", *Physica E* 5 (2000) 161.
- M. Sato, S. Kohiki, Y. Hayakawa, Y. Sonda, T. Babasaki, H. Deguchi and M. Mitome, "Dilution effect on magnetic properties of Co_3O_4 nanocrystals", *J. Appl. Phys.* 88 (2000) 2771.
- M. Sato, S. Takada, S. Kohiki, T. Babasaki, H. Deguchi, M. Oku and M. Mitome, "Magnetic properties of CoII mesoclusters", *Appl. Phys. Lett.* 77 (2000) 1194.
- R. Souda, K. Yamamoto, W. Hayami, T. Aizawa, S. Otani, and Y. Ishizawa, "Capture and loss of valence electrons in low-energy proton scattering from $\text{TiC}(001)$ ", *Surface Science*, 345 (1996) p185-p196.
- R. Souda, K. Yamamoto, W. Hayami, T. Aizawa, and Y. Ishizawa, "Low-energy He and Ne scattering from $\text{Al}(111)$: reionization versus autoionization", *Surface Science*, 363 (1996) p139-p144
- R. Souda, W. Hayami, T. Aizawa, S. Otani, and Y. Ishizawa, "Auger-type electron emission from energetic He^+ ions interacting with the $\text{LaB}_6(001)$ surface", *Surface Science*, 363 (1996) p133-p138
- W. Hayami, R. Souda, T. Aizawa, S. Otani, and Y. Ishizawa, "Structure analysis of $\text{NbC}(111)\text{-O}$ and $\text{NbC}(111)\text{-D}$ surfaces", *Surface Science*, 346 (1996) p158-p164.
- T. Aizawa, W. Hayami, R. Souda, S. Otani, T. Tanaka, and Y. Ishizawa, "Molecular adsorption of oxygen on transition-metal carbide", *Surface Science*, 357-358 (1996) p645-p650.
- Q. B. Lu, R. Souda, D. J. O'Connor, and B. V. King, "Electronic-structure modification and the adsorption site of oxygen on alkali (Cs) covered surfaces studied by normal exit Li^- ion spectroscopy", *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) p3236-p3239.
- Q. B. Lu, R. Souda, D. J. O'Connor, B. V. King, and R. J. MacDonald, "Electronic-structure effect on core-level excitation and charge transfer in ions scattering from alkali-metal-covered surfaces", *Phys. Rev. B* 54 (1996) pR8389-pR8392
- M. Kato, D. J. O'Connor, K. Yamamoto, and R. Souda Neutralization of a proton at adsorbate-covered metal surfaces", *Surface Science*, 363 (1996) p150-p155.
- Q. B. Lu, R. Souda, D. J. O'Connor, and B. V. King, "Interaction of oxygen with a Cs-monolayer-covered $\text{Si}(100)$ surface", *Phys. Rev. B* 54 (1996) pR17347-pR17350.
- R. Souda and K. Yamamoto, "Band effect on resonance neutralization", *Nucl. Instrum. Methods B* 125 (1997) p256-p261
- Y. Hwang, R. Souda, T. Aizawa, W. Hayami, S. Otani, and Y. Ishizawa, "Structure of epitaxial MgO layers on $\text{TiC}(001)$ studied by time-of-flight impact-collision ion scattering spectroscopy", *Surface Science*, 380 (1997) p45-p51.
- B. Tilley, R. Souda, K. Yamamoto, W. Hayami, T. Aizawa, S. Otani, and Y. Ishizawa, "Dv-X calculations of charge exchange between D^+ and TiC , $\text{TiC}_x\text{O}_{(1-x)}$, and SrO surfaces during low energy D^+ scattering", *Jpn. J. Appl. Phys.* 36 (1997) p3681-p3687.
- M. Kato, V. Kempter, and R. Souda, "The spectrum line width observed in electron emission from the autodetachment of the $\text{He}^{-*}(1s2s^2;2S)$ formed in collisions of the He^+ projectiles with low work function metallic surfaces", *Nucl. Instrum. Methods, B* 125 (1997) p59-p62.
- T. Aizawa, W. Hayami, R. Souda, S. Otani, and Y. Ishizawa, "Hydrogen adsorption on transition-metal carbide (111) surfaces", *Surface Science*,

- 381 (1997) p157-p164.
- Y. Hwang, R. Souda, T. Aizawa, W. Hayami, S. Otani, and Y. Ishizawa, "Surface Phonons of MgO layers on TiC(100) surface", Jpn. J. Appl. Phys. 36 (1997) p5707-p5708
- R. Souda, Y. Hwang, T. Aizawa, W. Hayami, K. Oyoshi, and S. Hishita, "Ca segregation at the MgO(001) surface studied by ion scattering spectroscopy", Surf. Sci. 287 (1997) p136-p141.
- T. Suzuki, K. Oyoshi, S. Hishita, and R. Souda, "Segregation of Eu implanted at the MgO(100) surface", Surf. Sci. 391 (1997) L1243-L1248.
- J. Guenster, T. Tanaka, and R. Souda, "Surface reorganization observed on YB₄(001)", Phys. Rev. B 56 (1997) p15962-p15966.
- R. Souda, T. Suzuki, and K. Yamamoto, "Neutralization and electronic excitation during low-energy H and He scattering from LiF", Surf. Sci. 397 (1998) p63-p70.
- R. Souda, T. Suzuki, H. Kawanowa, and E. Asari, "Effect of surface defects on charge exchange of low-energy deuterium ions scattered from SrC₁₂ and BaF₂", Phys. Rev. B 58 (1998) p4143-p4148.
- R. Souda, E. Asari, T. Suzuki, T. Tanaka, and T. Aizawa, "In situ observation of charge exchange and surface segregation of hydrogen during low energy H⁺ and H²⁺ scattering from semiconductor surfaces", Phys. Rev. Lett. 81 (1998) p465-p468.
- R. Souda, K. Yamamoto, W. Hayami, and T. Aizawa, "Electronic excitation during low-energy Ne scattering from Mg and MgO(001)", Surf. Sci. 416 (1998) p320-p325.
- R. Souda, E. Asari, H. Kawanowa, T. Suzuki, and S. Otani, "Interactions of SrF₂ and PrF₃ with TiC (111) and Si(111) surfaces studied by low-energy D⁺ scattering spectroscopy", Phys. Rev. B 58 (1998) p10054-p10059.
- R. Souda, E. Asari, H. Kawanowa, S. Otani, and T. Tanaka, "Low energy He⁺ ion scattering from HfB₂(0001), TaB₂(0001), WB₂(0001), YB₄(001) and YB₆₆(001) surfaces", Surf. Sci. 414 (1998) p77-p84.
- W. Hayami, R. Souda, T. Aizawa, and T. Tanaka, "Structure analysis of the HfB₂(0001) surface by impact-collision ion scattering spectroscopy", Surf. Sci. 415 (1998) p433-p437.
- H. Kawanowa, R. Souda, S. Otani, and Y. Gotoh, "Structure analysis of a graphitic boron layer at the TaB₂(0001) surface", Phys. Rev. Lett. 81 (1998) p2264-p2267.
- K. Yamamoto, K. Kobayashi, T. Ando, M. Ni-shitani-Gamo, R. Souda, and I. Sakaguchi, "Electronic structures of the diamond/boron-nitride interface", Diamond and Related Materials 7 (1998) p1021-p1024.
- T. Suzuki, S. Hishita, K. Oyoshi, and R. Souda, "(100) Surface segregation of implanted ions: Bi, Eu, and Ti at the MgO(100) surface", Appl. Surf. Sci. 130-132 (1998) p534-p538.
- J. Gunster, H. Kawanowa, and R. Souda, "An investigation of the YB₆₆(100) surface", Surf. Sci. 419 (1998) p38-p47.
- J. Gunster, S. Dieckhoff, and R. Souda, "The adsorption of 2,4,6-triphenyl-1,3,5-triazine on Si(111) 7x7 studied by STM", Thin solid films, 325 (1998) 24.
- R. Souda, T. Suzuki, H. Kawanowa, and E. Asari, "Low-energy reactive ion scattering as a probe of surface femtochemical reaction: H⁺ and H⁻ formation on ionic compound surfaces", J. Chem. Phys. 110 (1999) p2226-p2239.
- R. Souda, "Ion stimulated desorption of secondary ions from ionic compound surfaces", Phys. Rev. Lett. 82 (1999) p1570-p1573.
- R. Souda, E. Asari, H. Kawanowa, T. Suzuki, and S. Otani, "Capture and loss of valence electrons during low energy H⁺ and H⁻ scattering from LaB₆(100), Cs/Si(100), graphite and LiCl", Surf. Sci. 421 (1999) p89-p99.
- H. Kawanowa, Y. Gotoh, S. Otani, and R. Souda, "Structure analysis of the WB₂(0001) surface", Surf. Sci. 433-435 (1999) p661-p665.
- E. Asari, S. Otani, T. Aizawa, H. Kawanowa, J. Ahn, and R. Souda, "Size effects of incident ions on electron transition between LaB₆(001) surface and metastable atoms", Surf. Sci. 426 (1999) p269-p276.
- Ryutaro Souda, "Resonant ion stimulated desorption and low energy proton scattering study of

- interactions of hydrogen and oxygen with the $\text{SrTiO}_3(100)$ surface”, *Phys. Rev. B* 60 (1999) p. 6068–p6073
- J. Ahn, H. Kawanowa, R. Souda, “STM study of oxygen-adsorbed $\text{TiC}(111)$ surface”, *Surf. Sci.* 429 (1999) p338–p344.
- T. Suzuki, R. Souda, “Interfacial reaction during thin film growth of Ti on the $\text{MgO}(001)$ surface”, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) p.5747–p5749
- H. Kawanowa, R. Souda, K. Yamamoto, S. Otani, Y. Gotoh, “Electronic structure of graphitic boron at a $\text{TaBe}(0001)$ surface”, *Phys. Rev. B* 60 (1999) p2855–p2859
- E. Asari, T. Aizawa, R. Souda, “Work-function dependence of Feshbach resonance between alkalated tungsten and excited helium”, *Surf. Sci.* 432 (1999) p171–p177
- T. Suzuki, S. Hishita, K. Oyoshi, R. Souda, “Structure of $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ surface and Ti deposited on $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ substrate: CAICISS and RHEED study”, *Surf. Sci.* 437 (1999) p289–p298
- E. Asari, R. Souda, “Atomic structure of $\text{TiO}_2(110)$ - $p(1 \times 2)$ and $p(1 \times 3)$ surfaces studied by impact collision ion-scattering spectroscopy”, *Phys. Rev. B* 60 (1999) p10719–p10722
- T. Suzuki, R. Souda, “Structure analysis of CsCl deposited on the $\text{MgO}(001)$ surface by coaxial impact collision atom scattering spectroscopy (CAICASS)”, *Surf. Sci.* 442 (1999) p283–p290
- T. Suzuki, S. Hishita, K. Oyoshi, R. Souda, “Initial stage growth mechanism of metal adsorbates—Ti, Zr, Fe, Ge, and Ag—on $\text{MgO}(001)$ surface”, *Surf. Sci.* 442 (1999) p291–p299
- K. Yamamoto, K. Kobayashi, H. Kawanowa, R. Souda, “Difference in the outermost layer between $\text{TaB}_2(0001)$ and $\text{HfB}_2(0001)$ ”, *Phys. Rev. B* 60 (1999) p15617–p15620
- R. Souda, T. Suzuki, E. Asari, H. Kawanowa, “Effects of potential energy on sputtering of F^+ from the $\text{CaF}_2(111)$ surface by noble-gas ion bombardment”, *Phys. Rev. B* 60 (1999) p13854–p13859
- R. Souda, H. Kawanowa, S. Otani, T. Aizawa, “Neutralization of O^+ during scattering and ion-stimulated desorption from the $\text{TiC}(100)$ surface”, *Phys. Rev. B* 60 (1999) p14412–p14416
- R. Souda, “Resonant ion stimulated desorption of O^+ and H^+ : a probe of interactions of oxygen and hydrogen with $\text{TiO}_2(110)$ ”, *J. Chem. Phys.* 111 (1999) p10652–p10658
- Y. Kido, T. Nishimura, Y. Hoshino, S. Otani, R. Souda, “Rumpled relaxation of $\text{TiC}(001)$ and $\text{TaC}(001)$ determined by high-resolution medium-energy ion scattering spectroscopy”, *Phys. Rev. B* 61 (2000) p.1748–p1751
- T. Suzuki, R. Souda, “ TiO epitaxial film growth on $\text{MgO}(001)$ and its surface structure analysis”, *Surf. Sci.* 445 (2000) p506–p511
- W. Hayami, T. Aizawa, E. Asari, R. Souda, “Three-dimensional N-atom model for computer simulation of impact-collision ion scattering spectroscopy”, *Surf. Sci.* 446 (2000) p267–p271
- H. Guo, H. Kawanowa, R. Souda, “Scanning tunneling microscopy of the $\text{Si}(111)$ surface interacting with LiF adsorbates”, *Surf. Sci.* 445 (2000) p394–p399
- E. Asari, T. Suzuki, H. Kawanowa, J. Ahn, W. Hayami, T. Aizawa, R. Souda, “ $\text{TiO}_2(110)$ - $p(1 \times 1)$ surface structure analyzed by impact-collision ion-scattering spectroscopy”, *Phys. Rev. B* 61 (2000) p5679–p5682
- T. Suzuki, R. Souda, “The excapsulation of Pd by the supporting $\text{TiO}_2(110)$ surface induced by strong metal-support interactions”, *Surf. Sci.* 448 (2000) p33–p39
- H. Guo, H. Kawanowa, R. Souda, “Adsorption of LiF on $\text{Si}(111)$ - 7×7 surface studied by scanning tunneling microscopy and low energy electron diffraction”, *Mater. Sci. & Engineer., B* 72 (2000) p160–p163
- R. Souda, T. Suzuki, H. Kawanowa, J. Ahn, E. Asari, D.-Y. Kim, “Resonant ion stimulated desorption of protons from cerium oxide”, *Nucl. Instrum. Meth. B* 160 (2000) p243–249
- R. Souda, H. Kawanowa, S. Otani, and T. Aizawa, “Ion-stimulated desorption of O^+ from the oxygenated $\text{TiC}(111)$ surface: The role of nonadiabatic electronic transitions and the band effect”, *J. Chem. Phys.* 112 (2000) p 979–p985
- R. Souda, “Resonant ion stimulated desorption of

- O⁺ from the TiO₂(110) surface: Effects of oxygenation and ion bombardment”, Nucl. Instrum. Methods B 160 (2000) p453-p459
- R. Souda, S. Otani, and H. Kawanowa, “Band effects on stimulated desorption of F⁺ from CaF₂ and fluorinated TiC(111) surfaces”, J. Phys. Chem. B 104 (2000) p5492-p5497
- H. Kawanowa, R. Souda, S. Otani, and Y. Gotoh, “Structure analysis of the TiC(001) surface with transition metal impurities (Zr, Nb, Mo)”, Surf. Sci. 449 (2000) p104-p110
- H. Guo, H. Kawanowa, and R. Souda, “Morphology of Si(100)-2x1 surface with submonolayers of LiF studied by UHV-STM”, Appl. Surf. Sci. 158 (2000) p159-p163.
- H. Kawanowa, Y. Gotoh, S. Otani, K. Yamamoto, and R. Souda, “Formation of monolayer graphite at the WB₂(0001) surface”, Surf. Sci. 454-456 (2000) p49-p54.
- T. Suzuki, R. Souda, W. Maus-Friedrichs, and V. Kemper, “TiO(001) single-crystal film formation by the incorporation of oxygen from MgO into the deposited Ti film”, Phys. Rev. B 62 (2000) p8306-8312
- E. Asari, W. Hayami, and R. Souda, “Transitional structures of the TiO₂(110) surface from p(1x1) to p(1x2) studied by impact collision ion scattering spectroscopy”, Appl. Surf. Sci. 167 (2000) p169-p176
- K. Oyoshi, N. Sumi, I. Umezu, R. Souda, A. Yamazaki, H. Haneda, and T. Mitsuhashi, “Structure, optical absorption and electronic states of Zn⁺ ion implanted and subsequently annealed sol-gel anatase TiO₂ films”, Nucl. Instrum. Methods B 168 (2000) p221-p228.
- J. Guenster, J. G. Heinrich, S. Dieckhoff, H. van Eys-Schaefer, S. Otani, and R. Souda, “Well-defined nanostructure nucleation sites provided by the faceted TiC(111) surface”, Appl. Phys. Lett. 77 (2000) p3173-3175
- Ryutaro Souda, “Femtosecond electron dynamics on solid surfaces probed by ion scattering and stimulated desorption of secondary ions”, Int. J. Mod. Phys. B 14 (2000) p1139-p1177
- Ryutaro Souda, “The mechanism of ion stimulated desorption of O⁺ from transition-metal surfaces”, Int. J. Mass Spectrom. 202 (2000) p199-p205
- Ryutaro Souda, “Bonding of molecular solids probed by low-energy H⁺ scattering. Water and oxygen on Pt(111)”, J. Phys. Chem. B 105 (2001) p5-p7
- Ryutaro Souda, “Secondary ion emission from Ar, Kr, Xe, N₂, O₂, CO, and SF₆ adsorbed on Pt(111): Relation between neutralization of sputtered ions and bond nature of adsorbates”, J. Chem. Phys. 114 (2001) p1823-p1830
- Guenster, R. Goerke, J. G. Heinrich, R. Souda, “Pulsed laser ablation of dense sintered AlN and AlN powder samples studied by time-of-flight mass spectroscopy”, Appl. Surf. Sci. 173/1-2 (2001) p76-p82
- Ryutaro Souda, “Electron and ion stimulated desorption of positive ions from SF₆ adsorbed on a Ta surface”, J. Chem. Phys. 114 (2001) p3293-p3298
- S. Fukushima, “Resolution Enhancement for Electron Spectrum by Deconvolution”, Journal of the Korean Vacuum Society, 5, No. S1 18 (1996)
- T. Maruyama, S. Fukushima, “XPS Data analysis using curve fitting technique for polymer powder”, Journal of the Korean Vacuum Society, 5, No. S1 113 (1996)
- K. Yoshihara, M. Yoshitake, S. Fukushima, Y. Furukawa, H. Kasamura, A. Nisawa, Y. Shichi, A. Tanaka, “Surface chemical analysis - information formats”: Journal of Surface Analysis, 2, No. 1 70 (1996)
- S. Kohiki, S. Fukushima, H. Yoshikawa and M. Arai, “Energy loss structure in x-ray photoemission spectra of single crystalline LiNbO₃, LiTaO₃, MgO”, Journal of Applied Physics, 36, Part.1, No. 5A 2856 (1997)
- S. Kohiki, M. Arai, H. Yoshikawa and S. Fukushima, “Electron-energy-loss function of LiTaO₃ and LiNbO₃ by x-ray photoemission spectroscopy: Theory and experiment”, Phys. Rev. B, 57, 14572 (1998)
- K. Fukusaki, S. Kohiki, H. Yoshikawa, S. Fukushima, T. Watanabe and I. Kojima, “Changes in the electronic structure of CuInS₂ thin films by Na incor-

- poration", Appl.Phys.Letters, **73**, 1835 (1998)
- T.Kaneyoshi, T.Ishihara, H.Yoshida, M. Motoyama, S.Fukushima, K.Hayashi, J.Kawai, K.Taniguchi, S.Hayakawa and Y.Gohshi, "Material analysis end-station of the Hyogo-ken beam-line at SPring-8", J.Synchrotron Rad. **5**, 509 (1998)
- 渡部 徹, 岸田 悟, 石原顕永, 河相宰昭, 徳高平蔵, 福島 整「ニューラルネットワークの化学分析への適用」: 表面科学, **19**, 6号, 398 (1998)
- H.Yoshikawa, S.Fukushima, "An evaluation of the differential inelastic mean free path from REELS spectrum using Monte Carlo simulation: application to TiC", Surface Science **431** 8 (1999)
- T.Watnabe, S.Kishida, T.Kawai, K.Ishihara, H. Tokutaka and S.Fukushima, "Smoothing of Chemical Analysis Data by Neural Networks", J. Surface Analysis, **5**, No.1, 94 (1999).
- 福崎浩一, 古曳重美, 山本哲也, 渡辺隆行, 吉川英樹, 福島整, 小島勇夫「カルコパイライト型 CuInS₂ 薄膜表面の X 線光電子分光と第一原理計算」X 線分析の進歩 **30**, 111 (1999)
- 早川優子, 古曳重美, 奥 正興, 新井正男, 吉川英樹, 福島 整, 生地文也「OsO₄ グロー放電堆積薄膜のキャラクタリゼーション」X 線分析の進歩 **30**, 123 (1999)
- Y. Hayakawa, S. Kohiki, M. Arai, H. Yoshikawa, S. Fukushima, K. Wagatsuma, M. Oku, and F. Shoji, "Electronic structure and electrical properties of amorphous OsO₂", Physical Review B **59**, No.17 11125 (1999)
- S. Kohiki, M. Arai, H. Yoshikawa, S. Fukushima. "Energy loss structure of x-ray photoelectron spectra of MgO and α -Al₂O₃", Journal of Physical Chemistry B **103**, No.25 5296 (1999)
- Shigemi Kohiki, Masao Arai, Hideki Yoshikawa, Sei Fukushima, Masaoki Oku, and Yoshio Waseda, "Energy-loss structure in core-level photoemission satellites of SrTiO₃, SrTiO₃:La, and SrTiO₃:Nb", Phys. Rev. B **62**, 7964 (2000)
8. 2 発表論文 (プロシーディングス)
- C. Li, Y. Bando, M. Nakamura and N. Kimizuka, "Vacancy ordering in Zn₂TiO₄ spinel as revealed by high-resolution analytical electron microscopy", Proc. Int. Workshop on Advanced Ceramics '96, p.127 (1996)
- T. Nakano, M. Akashi, T. Sasaki, N. Yamaoka, K. Kurashima and Y. Bando, "Diamond-like B-C-N crystallized from graphitic BC₂N and its phase stability under high pressure and high temperatures", Proc. 3rd NIRIM Int. Symp. on Adv. Materials '96, p.287 (1996)
- M. Eremets, K. Takemura, H. Yusa, D. Golberg, Y. Bando and K. Kurashima, "Melting of cubic and hexagonal BN", Proc. 3rd NIRIM Int. Symp. on Adv. Materials '96, p.169-174 (1996)
- Y. Bando, "Structural analysis of diamond-like B-C-N by high-revolution analytical electron microscopy", Proc. 6th Asia-Pacific Conf. on Electron Microscopy, Hong Kong, p.86 (1996)
- T. Oikawa, Y. Bando, "Elemental mapping by an FE-TEM with EDS and EELS", Proc. 6th Asia-Pacific Conf. on Electron Microscopy, Hong Kong, p.52 (1996)
- Y. Bando, "Modulated structure in BN as revealed by analytical electron microscopy", Proc. 11th European Conf. on Electron Microscopy, Dublin, p.120 (1996)
- Y. Bando, "Applications of field-emission analytical electron microscopy to advanced materials", Proc. the Asian Science Seminar on New Direction in Transmission Electron Microscopy and New-characterization of Materials, Kyushu Univ., p.68 (1997)
- O. Stephan, Y. Bando, K. Kurashima, "Small onions formation under electron irradiation of turbostratic BC₂N and turbostratic BN", Proc. Microscopy & Microanalysis '97, Cleveland, p.540 (1997)
- Y. Bando, C. Li, M. Nakamura, N. Kimizuka, "HRTEM study of a modulated structure in homologous compounds In₂O₃(ZnO)_m", Proc. Microscopy & Microanalysis '97, Cleveland, p.560 (1997)
- D. Golberg, Y. Bando, T. Sasaki, K. Kurashima, "Onion-like nanoscale structures and fullerenes type cages formed by electron irradiation of turbostratic B_xC_{1-x} (x<0.2)", Proc. Materials Research Society Symposium (1997)
- O. Stephan, Y. Bando, C. Dussarrat, K. Kurashima,

- T. Tamiya, "In situ observation of small onion formation under electron irradiation of turbostratic BC_2N and turbostratic BN", Proc. Electron Microscopy and Analysis Group Conf. EMAG '97 (1997)
- C. Li, Y. Bando, M. Nakamura, N. Kimizuka, "A superspace group of the modulated structure in homologous compounds $\text{In}(\text{In}_x\text{M}_{1-x})\text{O}_3$ (ZnO) $_m$ ", Proc. Electron Microscopy and Analysis Group Conf. EMAG '97 (1997)
- T. Tamiya, Y. Bando, D. Golberg, M. Eremets, K. Takemura, H. Yusa, "Tip-end and bottom structure of BN nanotubes produced by laser heating under high pressure", Proc. Electron Microscopy and Analysis Group Conf. EMAG '97 (1997)
- M. Eremets, K. Takemura, H. Yusa, D. Golberg, Y. Bando, Y. Sato, K. Watanabe, and V. Blank, "Laser heating of boron nitride in a diamond anvil cell", Proc. MRS 1997 Fall Meeting, Dec.1-5, 1997, Boston, MA, in press.
- Y. Bando, D. Golberg, O. Stephan, T. Tamiya, "High resolution analytical electron microscopy of BN nanotube and small nested fullerenes of BN and BN_2N ", Proc. 5th NIRIM International Symposium on Advanced Materials ISAM '98 (1998)
- C. Li, Y. Bando, M. Nakamura, N. Kimizuka, "Symmetry analysis to the modulated structure of $\text{RMO}_3(\text{ZnO})_m$ ($\text{R}=\text{In}$ and Fe ; $\text{M}=\text{In}$ and Fe ; $m=\text{integer}$) by superspace group approach", Proc. 5th NIRIM International Symposium on Advanced Materials ISAM '98 (1998)
- D. Golberg, Y. Bando, K. Kurashima and T. Sasaki, "Curled structure formed by electron irradiation of graphitic B_xC_{1-x} ($x < 0.2$)", Proc. 5th NIRIM International Symposium on Advanced Materials ISAM '98 (1998)
- D. Golberg, Y. Bando, O. Stephan, K. Kurashima, T. Sasaki, and T. Sato, "Nested fullerenes in boron-doped carbon and boron nitride formed through electron irradiation induced solid state phase transformation", Proc. MRS 1998 Fall Meeting, Nov. 30- Dec.4, 1998, Boston, MA, USA, submitted.
- C. Li, Y. Bando, M. Nakamura, N. Kimizuka, "Symmetry analysis to the modulated structure of $\text{RMO}_3(\text{ZnO})_m$ ($\text{R}=\text{In}$ and Fe ; $\text{M}=\text{In}$ and Fe ; $m=\text{integer}$) by superspace group approach", Proc. 5th NIRIM International Symposium on Advanced Materials ISAM '98 (1998)
- D. Golberg, Y. Bando, K. Kurashima, T. Sasaki, "Fullerene and nanotube formation in boron doped carbon by electron beam irradiation", Proc. Int. Symp. on New Carbon, Tokyo, 1998, pp. 120-121
- D. Golberg, Y. Bando, O. Stephan, K. Kurashima, T. Sasaki, T. Sato, "New fullerenes in the C-B-N system formed through electron irradiation induced solid state phase transformation", Proc. International Conference on Solid-Solid Phase Transformations '99, 1301-1304 (1999)
- Y. Bando, D. Golberg, W. Han, K. Kurashima, T. Sato, "Single- and multi-walled boron nitride nanotubes produced from carbon nanotubes by a substitution reaction", Proc. MRS '99 Fall meeting, Boston, (1999)
- Y. Bando, D. Golberg, O. Stephan, T. Sasaki, K. Kurashima, "Creation and structural modification of Advanced Materials by electron beam irradiation", Proc. 9th CIMTEC World Forum on New Materials, Techna, 1999, pp.157-164.
- D. Golberg, Y. Bando, K. Kurashima, T. Sasaki, M. Eremets, H. Kanda, "Electron beam-induced transformations: application to fullerene and nanotube technology", Proc. Int. Congress on Electron Microscopy, ISEM-14, Cancun, Mexico, 1998, pp. 85-86
- D. Golberg, Y. Bando, W. Han, L. Bourgeois, K. Kurashima, T. Sato, "Multi- and single-walled boron nitride nanotubes produced from carbon nanotubes by a substitution reaction", Proc. 12th European Congress on Electron Microscopy, Brno, 27-32 (2000)
- Y. Bando, F. F. Xu, C. M. Wang, M. Mitomo, "Interface analysis of Si-Al-O-N materials by a 300kV FE-TEM", Proc. 2nd Conf. International Union of Microbeam Analysis Societies, Hawaii, 324-325 (2000)
- Y. Bando, L. Bourgeois, W. Han, T. Sato, "HRTEM and EELS study of carbon and boron nitride

- cones", Proc. 2nd Conf. International Union of Microbeam Analysis Societies, Hawaii, 227-228 (2000)
- Y. Gao, Y. Bando, K. Kurashima, T. Sato, "The synthesis and microstructural analysis of SiC nanorods", Proc. 5th International Conference on Nanostructured Materials, Sendai, p222 (2000)
- D. Golberg, Y. Bando, K. Kurashima, T. Sato, "Boron nitride multiwalled nanotube ropes", Proc. 5th International Conference on Nanostructured Materials, Sendai, p61 (2000)
- Y. Bando, D. Golberg, L. Bourgeois, K. Kurashima, T. Sato, "Multi- and single-walled nanotubes in the C-B-N system studied by HRTEM and EELS", Proc. Microscopy & Microanalysis 2000, Philadelphia, p64 (2000)
- Y. Bando, M. Mitome, Y. Kitami, K. Kurashima, T. Kaneyama, Y. Okura, M. Naruse, "Development and application of a new 300kV omega-filter electron microscope", Proc. Microscopy & Microanalysis 2000, Philadelphia, p67 (2000)
- D. Golberg, Y. Bando, W. Han, L. Bourgeois, K. Kurashima, T. Sato, "Multi-walled and single-walled boron nitride nanotubes produced from carbon nanotubes by a substitution reaction", mat. res. soc. Symp. Proc. p.593, 27-32 (2000)
- D. Golberg, Y. Bando, L. Bourgeois, K. Kurashima, "Multi- and single-walled nanotubes in the B-C-N system" Proc. 7th Int. Symp. on Advanced Materials, ISAM-2000, p.5-6.
- D. Golberg, Y. Bando, K. Kurashima, T. Sato, "Nanotubes of insulating boron nitride" Proc. Inter. Symp. on Nanonetwork Materials-ISNM 2001, Kamakura, Japan, 2001, in press.
- H. Kawanowa, Y. Gotoh, S. Otani, and R. Souda, "Structure analysis of $WB_2(0001)$ surface", ISAM'98, 307-310 (1998)
- T. Suzuki, S. Hishita, K. Oyoshi, and R. Souda, "Implantation and surface segregation of Eu, Bi, and Ti at the $MgO(100)$ surface", ISAM'98, 311-314 (1998)
- W. Hayami, R. Souda, T. Aizawa, and S. Otani, "Structure and reactivity of transition-metal carbide surfaces", ISAM'98, 315-318 (1998)
- E. Asari, T. Aizawa, and R. Souda, "Electron emission from alkalated tungsten surface due to low energy He^+ incidence", ISAM'98, 319-322 (1998)
- S. Fukushima, "Chemical State Analysis by High Energy X-ray Fluorescence Spectra", Proceedings of German-Japanese Workshop on the Use of Ultra-short Wavelength Photons and γ -rays for High-Precision, High-Resolution Analysis of Electronic State of Solids, 8 (1996)
- S. Fukushima, "The outline of Spring-8 and the plan of the beamline of NIRIM", Proceedings of German-Japanese Workshop on the Use of Ultra-short Wavelength Photons and γ -rays for High-Precision, High-Resolution Analysis of Electronic State of Solids, 5 (1996)
- S. Fukushima, "The outline of Spring-8 and the plan of the beamline of NIRIM", Proceedings of German-Japanese Workshop on the Use of Ultra-short Wavelength Photons and γ -rays for High-Precision High-Resolution Analysis of Electronic State of Solids (1996) 5
- S. Fukushima, "Chemical state analysis by high energy x-ray fluorescence spectra", Proceedings of German-Japanese Workshop on the Use of Ultra-short Wavelength Photons and γ -rays for High-Precision, High-Resolution Analysis of Electronic State of Solids (1996) 8
- T. Watanabe, S. Kishida, T. Kawai, K. Ishihara, H. Tokutaka and S. Fukushima "Smoothing of chemical analysis data by neural networks", Proc. Int. Symposium of Practical Surface Analysis, 78 (1999)
- T. Watanabe, S. Kishida, T. Kawai, K. Ishihara, H. Tokutaka and S. Fukushima, "Smoothing of Chemical analysis data by neural networks", Proc. ICONIP/JNN'98 2 707 (1999)

8. 3 発表論文 (解説他)

- 板東義雄, "電子顕微鏡で元素を見る - 300KV 電界放射型分析電子顕微鏡の応用", セラミックス, 31, 89 (1996)
- 板東義雄, "透過型電子顕微鏡によるナノ領域の構造解析", ぶんせき, 9, 690-697 (1996)
- 板東義雄, 瀬口春道, "第6回アジア太平洋電子顕微鏡会議報告", 電子顕微鏡, 32, 58-60 (1997)
- 板東義雄, "評価法: (3) 分析顕微鏡", ニューダイヤ

- モンド, 13, 35 (1997)
- 板東義雄, “機器分析ガイドブックー分析電子顕微鏡” (単著, 分担), 丸善, (1997)
- 板東義雄, “電子照射線による BC_2N フラーレンの創製”, *Isotope News*, No. 528 (1998)
- D. Golberg and Y. Bando, “Electron irradiation-induced solid state phase transformations: application to fullerene/nanotube science and technology”, in the Book “Recent Research Developments in Applied Physics”, Transworld Research Network, p.1-p.14 (1998)
- Y. Bando, O. Stephan, T. Sasaki, K. Kurashima, “Formation of small nested fullerene under electron beam irradiation of turbostratic BC_2N ”, *Materials Japan*, 37, 1015 (1998) (in Japanese)
- Y. Bando, D. Golberg, O. Stephan, T. Sasaki, K. Kurashima, “Creation and structural modification of advanced materials by electron beam irradiation”, *Surface and Near-Surface Analysis of materials, Advances in Science and Technology* 19, 157-164 (1999)
- 板東義雄, “極微の世界を探索ー電子顕微鏡研究の最前線ー”, *SCAS NEWS* 1999- I, 3-6 (1999)
- 板東義雄, “新種のフラーレンを発見”, *Science & Technonews Tsukuba*, 50, 41-42 (1999)
- 板東義雄, “窒化ホウ素ナノチューブ”, *電子顕微鏡*, 34, 2, 117-118 (1999)
- 板東義雄, “電子線照射による多元素フラーレンの創製と構造解析”, *工業材料*
- 板東義雄, “多元素フラーレン: B-C-N 系に現れたバッキーオニオン”, *化学*, 54, 9, 43-46 (1999)
- 板東義雄, D. Golberg, “B-C-N に現れた多元素ナノチューブ, フラーレン”, *ニューダイヤモンド* 55, 8-13 (1999)
- C. Li, 板東義雄, 中村真佐樹, 君塚昇, “ホモロガス化合物 $\text{RMO}_3(\text{ZNO})_m$ [$\text{R}=\text{In, Fe}$; $\text{M}=\text{In, Fe, Ga, Al}$; $m=\text{自然数}$] の変調構造の電子顕微鏡観察”, *固体物理*, 35, 1, 23-22 (2000)
- 板東義雄, D. Golberg, “ナノスケール状新物質の構造の不思議ー窒化ホウ素のナノチューブ・フラーレン・コーン”, *マテリアルインテグレーション*, 13, 8, 55-61 (2000)
- 板東義雄, “セラミックス系新物質”, *電子顕微鏡*, 35, 2, 204-205 (2000)
- 板東義雄, “電子エネルギー損失分光法 (EELS)”, *セラミックス工学ハンドブック*, 技報堂 (印刷中)
- 板東義雄, “電子顕微鏡”, *界面ハンドブック*, エヌティエス出版 (印刷中)
- 福島 整, “分解能に関する問題点”, *Journal of Surface Analysis* 2 8月特別号 77 (1996年)
- 福島 整, 吉川英樹 (分担), “放射光施設の利用による先端的な物質・材料系研究開発に関する総合的な推進方策について” (諮問第23号) に対する答申」航空・電子等技術審議会 (1996)
- 福島 整, “ノイズ, S/N, そして平滑化”, *Journal of Surface Analysis* 2 3号 359 (1996年)
- 斉藤幸喜, 福島 整「量子化学計算による表面状態」: *Journal of Surface Analysis* 2 2号 164 (1996)
- 斉藤幸喜, 福島 整, “量子化学計算による取り扱いの理論的背景と問題点”, *Journal of Surface Analysis*, 2 8月特別号 53 (1996)
- 楠神久人, 福島 整, “ SiO_2 膜の AES 分析におけるチャージアップ問題”, *Journal of Surface Analysis* 2 3号 423 (1996)
- 吉川英樹, 福島 整, “シンクロトロン放射光を利用した材料解析”, *ぶんせき* No.9, 729 (1997)
- 福島 整, “微分フィルターってなんだ”, *Journal of Surface Analysis*, 3 No.1 11 (1997)
- 福島 整, 吉川英樹, “無機材研ビームライン (BL15IN) について”, *SPring-8利用者情報* 2 No.6 25 (1997)
- 嘉藤 誠, 境 悠治, 吉川英樹, 福島 整, “光電子顕微鏡における電子光学系の展望”, *日本學術振興会マイクロビームアナリシス第141委員会第93回研究会資料* pp.13-19 (1998)
- 吉川英樹, 二澤宏司, 福島 整, “無機材質研究所 BL15 XU の建設現状”, *SPring-8利用者情報* 5 No.1 pp. 33-36 (2000)

8. 4 特許出願

- 板東義雄, ウェイチン ハン, 佐藤忠夫, 倉嶋敬次: “窒化ホウ素ナノチューブの製造方法” 特願平10-292984号 (1998.9.30)
- 板東義雄, ウェイチン ハン, 佐藤忠夫, 倉嶋敬次: “ホウ素を含んだカーボンナノチューブの製造方法” 特願平11-87754号 (1999.3.30)
- 板東義雄, ウェイチン ハン, 佐藤忠夫, 倉嶋敬次: “フラーレン状 BN 微粒子の製造法” (特願2000-11620) (2000年4月13日)
- デミトリ・ゴルバーク, 板東義雄, 佐藤忠夫, 「酸化物触媒を用いた窒化ホウ素ナノチューブの製造方法」

(平成12年)

鈴木 拓, 左右田龍太郎, “TiO 単結晶薄膜の製造方法”, 特許番号: 特許第3116093号 (平成12年1月)
吉川英樹, 嘉藤 誠, 境 悠治, 福島 整, “PEEM 用対物レンズ” (出願中, 平成12年)

8. 5 受賞・表彰

日本セラミックス協会学術賞受賞(平成10年5月), 板東義雄, “電子顕微鏡によるセラミックスの構造解析に関する研究”
日本電子顕微鏡学会写真賞受賞 (平成10年5月), D. Golberg, 板東義雄他, “Sun flower in nanospace”
日本電子顕微鏡学会論文賞(1999年5月), D. Golberg, 板東義雄, M.Eremets, 倉嶋敬次, 多見谷隆, 竹村

謙一, 遊佐 齊, “High-resolution analytical electron microscopy of boron nitride laser heated at high pressure”, Journal of Electron Microscopy, 46, 281-292 (1997)

科学技術庁長官賞 (研究功績) (平成11年4月), 板東義雄, “高分解能分析電子顕微鏡によるセラミックス構造解析の研究”

日本セラミックス協会学術写真賞最優秀賞受賞 (平成12年3月), 板東義雄, L.Bourgeois, 佐藤忠夫, 倉嶋敬次, “BN ナノコーンの発見”

日本表面科学会技術賞(1998), 渡部 徹, 岸田 悟, 石原顕永, 河相幸昭, 徳高平蔵, 福島 整, “ニューラルネットワークの化学分析への適用”, 表面科学, 19, 398 (1999)

発 行 日 平成13年 3 月30日

無機材質研究所研究報告書第115号
超微細構造解析技術の開発と利用に関する研究

編集・発行 科学技術庁 無機材質研究所
〒305-0044 茨城県つくば市並木 1 丁目 1 番
電 話 0298-51-3351
F A X 0298-52-7449
