

1. 背景・目的

“固溶炭素原子の表面析出現象”による低次元ナノカーボン創製法は、外部炭素源を必要としない新しいナノカーボン創製法である[1]。メカニズム解明に基づく形状多様性の制御が課題とされている。これまでに我々は表面析出法により主として“ナノワイヤ”の生成を調べてきたが、最近、特定の熱処理によってはグラフェン（単原子層グラファイト）形成が可能であることを見出した。単層～二層グラフェンは特異な物性発現により次世代デバイス材料として期待されている。本研究では固溶炭素表面析出法によるナノカーボン創製機構を理解し、層数制御されたグラフェン生成のための要素技術開発を目指す。

2. 研究成果

透明石英管と管状電気炉を組み合わせたUHV加熱炉を試作し、真空固相拡散法により炭素を固溶させた。二元系としては炭素溶解度の大きな系であるC-Ni, C-Pd, C-Co, C-Ptなどを選択し、多結晶シート試料（厚さ0.1 mm t）を作成した。C-Ni試料の場合、徐冷型熱処理により、ナノワイヤ、ナノドットなどの多様なカーボン層が出現した。一方、HOPG表面のAFM観察から熱分解黒鉛基底表面のステップ端においてもナノワイヤ成長が見出された[2]。これは黒鉛基底面欠陥部分からのグラフェン核形成+成長によるナノワイヤ生成モデルを支持している。一方、急冷型熱処理を試みた結果、走査型オージェ顕微鏡観測により単層～多層グラフェンの出現が明らかになった（図1）。図中の灰色部分に単層グラフェンが生成している。C-Ni系では単層～数層のドメインが混在するが、機能探索には単層グラフェンの単相生成が求められる。

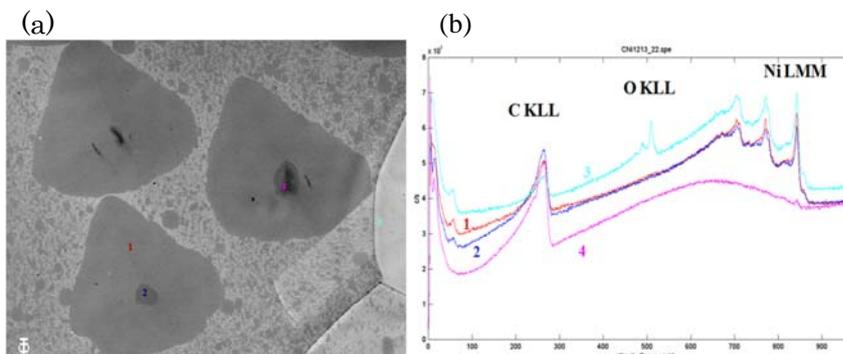


図1(a) C-Ni多結晶試料の急冷型熱処理により生成されたグラフェンのSEM像. (b)無(#3)～単(#1)～二(#2)～多(#4)層のグラフェンからのオージェスペクトル.

我々はC-Pt系において熱処理条件を制御することにより単層グラフェンのみから構成される大型ドメインの生成に成功した（図2）。単層グラフェンドメインが100ミクロン超のサイズで存在することが分かる。中央部分は清浄なPtドメインが残存している。

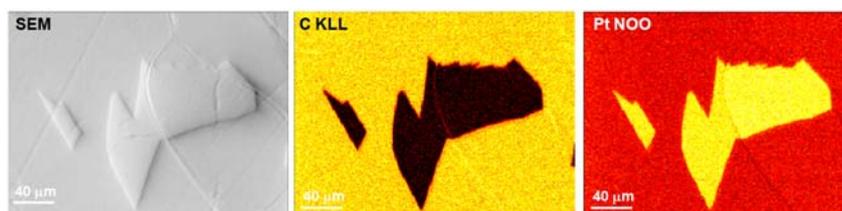


図2. C-Pt多結晶試料の急冷型熱処理により生成された単層グラフェンのSEM像とオージェマップ（CとPtの存在領域を示す）.

3. 今後の方針

本研究により固溶炭素の表面析出法による単層グラフェンシート生成への道筋が明らかになった。さらに単層～二層グラフェン生成技術を開発するとともにグラフェン固有の新規な物性と機能の探索を行いたい。独創的な機能性グラフェンシートの創製技術により新たな応用展開の拡がり期待できる。

参考文献

[1]D. Fujita, T. Kumakura, K. Onishi and M. Harada, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**, 1391 (2003).  
 [2] X. L. Guo and D. Fujita, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46**, 5568 (2007).

1. 背景・目的

物質表面に分子が吸着すると、その表面構造の変化を反映して表面応力が発生する。マイクロカンチレバーの表面に反応性膜を成膜して表面応力を精密に検出することによって、分子の吸着量がわかるが、その感度に関しては、膜質やよって違ってくるため、実用化には膜の機械特性の違いによる測定感度の難しさなどを回避、解決してなければならない。センシングの感度と確度に直結する、超薄膜(カンチレバーに成膜した反応性の薄膜)のヤング率を正確に決めることを目的とし、薄膜ヤング率測定法を開発した。また、水やアルコールを吸蔵して膨潤するプラズマ重合アリルアミン膜（以下PPAA膜）について、分子の重合度を変えてヤング率と対応させたので、報告する。

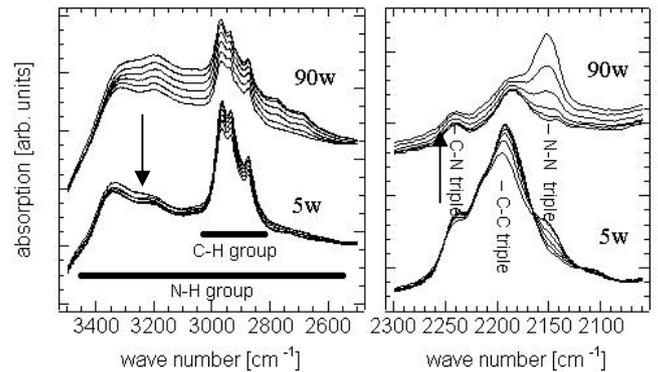
2. 研究成果

ヤング率計算について説明する。薄膜の縦方向の膨張を偏光解析法によって求め、横方向の膨張は薄膜の基板となるシリコン単結晶製のマイクロカンチレバーの歪の値として測定した[1]。薄膜が等方的だと仮定すると、縦方向の膨張と横方向の膨張は等しくなるが、縦方向が自由に膨張するのに対し、横方向は基板のシリコンを曲げながら膨張するので、シリコンと膜の硬さの項がかかってくる。バイメタルの式を変形[2]して、下記の式から膜のヤング率を見積もれる。また、カンチレバーの厚みを薄くすることによって、10nm以下の膜でも測定可能である。

$$\delta = \frac{3 l^2 E_{film} E_{Si} h t (h+t) \alpha H}{(E_{Si} h^2)^2 + (E_{film} t^2)^2 + 2 E_{Si} E_{film} h t (2h^2 + 3ht + 2t^2)}$$

*E<sub>Si</sub>*: Young's modulus of MCS (165 GPa for Si), *E<sub>film</sub>*: Young's modulus of film, *t*: film thickness, *h*: cantilever thickness, *l*: cantilever length,  $\alpha$ : expansion coefficient,  $\delta$  cantilever bending, *H*: humidity

PPAAの堆積条件(プラズマパワー)を変えて、成膜すると、堆積時間が長いほど、また、高出力ほど重合度が大きくなる傾向にある。これは、プラズマ中からの紫外線によって、重合が促進されているためと考えられる。右図は90Wと5Wでそれぞれ堆積した膜に、紫外線照射を行ったときのFTIRの結果である。濃い色から薄い色にかけて、紫外線照射時間が延びており、30分間の紫外線照射によって、多重結合が促進されていることがわかる。ヤング率は、5WのPPAA膜では99MPa、90WのPPAA膜では150MPaとなった。なお、膜の構造解析も行い、また表面弾性波法によるヤング率測定値とも比較した。



3. 今後の方針

薄膜の膨張率を、膜厚方向、平面方向独立に測定することにより、薄く、柔らかいPPAA膜のヤング率測定に成功した。今後は膜質をコントロールすることによる再現性の向上と、他の環境応答性膜についての測定も行う。

参考文献

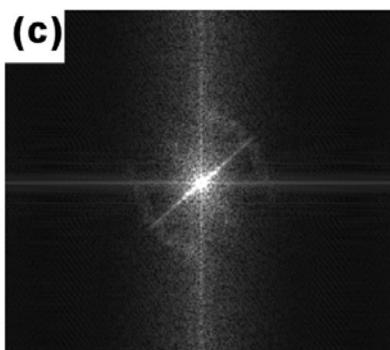
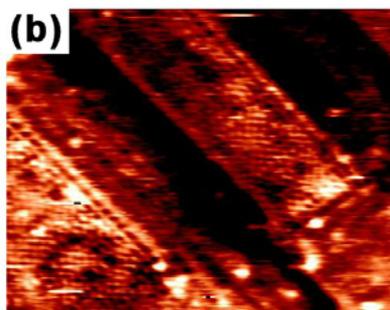
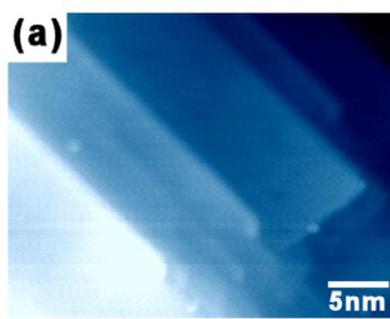
[1] M. T. v. Os, B. Menges, R. Foerch, G. J. Vancso, and W. Knoll, Chem. Mater. **11**, 3252 (1999).  
 [2] S. Igarashi, A.N. Itakura, M. Toda, M. Kitajima, L. Chu, A.N. Chifen, R. Förch, and R. Berger, Sensors and Actuators B-Chemical **117**, 43 (2006)

## 1. 背景・目的

走査トンネル顕微鏡(STM)は固体表面の構造や物理・化学現象を原子スケールで計測することができる方法である。これまで固体表面に局在した電子状態の計測を高精度で行うために、トンネル分光法を中心としたSTM技術の高性能化を進めてきた。本研究では、外部から与えた電場や磁場に対する表面電子状態の応答やスピン検出を目指して、磁場STMおよび新たに導入したスピン偏極STMによる局所状態密度計測技術の高度化を行っていく。

## 2. 研究成果

平成19年度の主な研究成果は、(1) Si(100)表面に作製した一次元量子井戸の解析、(2)電界放射共鳴を用いた原子分解能イメージング、(3)Cr(100)表面のスピン偏極計測が挙げられる。(1)は平成17年度～18年度の成果であるSi(100)表面に作製した一次元量子井戸のSTMデータの考察を再度行い、シリコンダイマール列の量子井戸が調和振動子型のポテンシャルでモデル化できることおよびシリコンダイマール列上を運動する電子の有効質量が $0.52m_0$  ( $m_0$ は自由電子の質量)であることを突きとめた[1]。(2)はSTM探針から電界放射によって放出された電子を用いて、原子分解能イメージングを行おうという新しい計測法の試みである。この方法を用いると表面の局所的な仕事関数の変化の検出や、鏡像準位に閉じこめられた電子の振る舞いを調べることができる。この電界放射イメージングをSi(111)表面に応用した結果、ユニットセル内のアダトムごとに表面ポテンシャルが異なることが明らかとなった[2]。(3)は平成19年度より開始したスピン偏極STMによる単一原子スピン検出を目指した研究の一環で、Cr(100)表面のスピン偏極した電子定在波の計測に成功した例である。図(a)は清浄なCr(100)表面のトポ像であり、図(b)は同領域におけるスピン偏極像である。Cr(100)表面は原子ステップによって隔てられたテラスごとにスピンの向きが異なる反強磁性を示すが、図(b)の明暗はテラスごとにスピンの向きが異なることに対応している。



## 3. 今後の方針

Si(100)表面の一次元量子井戸に磁場を印加することによって、量子準位の変化を計測し、理論との比較を行う。また、シリコン表面に分散した磁性原子を磁場STMとスピン偏極STMを用いて計測することで、シリコン表面の磁性発現を模索していく。

## 参考文献

- [1] K. Sagisaka and D. Fujita, J. Phys. Conf. Ser., **100**, 052002 (2008).  
 [2] K. Sagisaka and D. Fujita, Phys. Rev. B **77**, 205301 (2008).

図(a) Cr(100)表面のSTM像, (b)Cr(100)表面のスピン偏極状態密度像, (c)図(b)のフーリエ変換像.  $V=-0.1V$ ,  $I=0.5nA$ ,  $T=79K$ .

## 1. 背景・目的

ナノテクノロジーの産業技術への応用上でも、昨今関心が高まってきているナノ構造体の持つリスクの客観的評価に際しても、ナノ構造を正確に計測できる基盤技術の開発とその標準化は不可欠である。

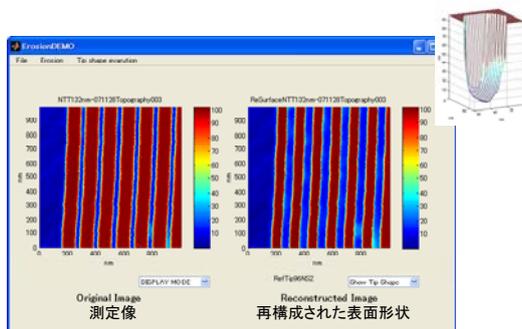
絶縁体を含めた一般的なナノ形状計測では、原子間力顕微鏡（AFM）が主に用いられるが、AFM装置を用いて得られるナノ構造体の観察像では、通常AFM探針の先端形状等の影響を受けて、二次元方向分解能、深さ方向分解能が劣化した像しか得られない。しかも、探針の先端形状等が未知であるため、分解能劣化像を補正して真の像を推定するアルゴリズムも確定できていない。

本研究では、AFM計測において不可欠である、探針形状効果を測定画像から取り除く画像補正プログラムを開発することを目的とする。

## 2. 研究成果

プログラミングソフトウェアMATLABにより、あらかじめ各種方法により求めた探針形状を用いて、AFM測定像から探針形状効果を取り除く画像補正プログラムのプロトタイプを開発した。このプログラムは、テキスト形式によるAFM測定データと探針形状データにより、元の画像と補正した画像を比較表示することができるプログラムである。テキスト形式であるので、装置に依存せず探針形状効果を補正することができる。

また、標準ナノ粒子をシリコン基板に分散させた試料を実際のAFM計測の前後に測定することにより、探針形状を推定する方法を開発した[1]。この方法では、通常用いられる楕型のチップアナライザーが走査方向の断面形状しか測定できないのに対して、3次元形状を測定できることが特徴である。さまざまな大きさの標準ナノ粒子を、ひとつの探針で測定することにより、探針先端の形状を広い範囲で推測することができると考えられる。



ピッチ:132nm、凸部:66nm、深さ:100nmの  
ライン&スペースパターン

図1. 探針先端形状補正の例

## 3. 今後の方針

今回開発したプログラムはプロトタイプであり、自動化されていない部分が多い。実用化のためには、標準ナノ粒子を測定したデータをインプットすることにより自動的に探針先端形状関数を求め形状補正できる必要がある。誰でも簡単にAFM像の探針先端形状効果が補正でき、異なる探針で測定したAFM像であっても補正像において相互に比較できるような実用的なソフトウェアを開発することが、今後の目標である。

上記の目的のために、プログラムの改良だけでなく、探針先端形状を求めるために計測するナノ粒子を利用した試料の作成法の最適化、手順書化、もあわせて行いたい。

## 参考文献

- [1] 大西桂子,藤田大介,真空**51**, 165 (2008)

## 1. 背景・目的

XPSは種々の材料の表面評価に広く用いられており、表面分析法としての地位も確立し、実用的な表面定量分析に広く用いられている。しかし材料表面評価の精度が上がるにつれて、定量に用いられる感度係数に疑問が投げかけられるようになってきた。現状では感度係数にはマトリックス補正を完全に含んだいわゆるマトリックス感度係数が使われる。ところが、これを用いても異常な分析値が現れることがある。同時に、薄膜の厚さ測定でも同様な現象が観察されている。表面電子励起に由来する光電子強度減少の効果を導入すると、異常な表面定量値や薄膜の厚さ測定は解釈できることを見いだした。そこで、測定する光電子ピークのエネルギーを変えながら、角度分解測定をすることにより、この表面励起現象および非対称性パラメータのエネルギー依存性と物質依存性を解明し、データベース化することを意図するものである。

## 2. 研究成果

SOR光源を用いてGe 1s (11,103 eV)、NiO 1s (8,328 eV)を観測する光電子の運動エネルギーが150 eVから30,00 eVになるようにX線エネルギーを変えながら角度分解測定を行った。試料法線に対して-50から+50まで、10° 間隔で測定した。結果を図1、2に示す。図から、Ge 1sでは最大ピーク位置は全エネルギー範囲でほぼ10° にあった。この試料法線から10度ずれる原因は、非対称性パラメータの効果であると推定された。一方、NiOでは低運動エネルギーの光電子ピークではピーク位置が0° 近傍にあるが、エネルギーの上昇とともに高いemission angleへ変化している。この現象は非対称性パラメータだけでは説明することができない。高次の非対称性パラメータの効果を検討したMonte Carlo法による精密なシミュレーションが必要である。表面励起効果については今回の実験では直接的な確認はできなかったが、金属と酸化物の表面励起効果は大きく異なるので、NiOの大きなピーク位置の変化に関連することは考えられる。

## 3. 今後の方針

厳密な角度分解測定ができる特殊なホルダーを開発し、対象試料にはGaAs, InSb などの化合物半導体を用いて、精密角度分解測定可能な弾性散乱計測法の開発を行う。同時に、表面電子励起効果の解明に不可欠なIMFPの計測法の検討も行う。この計測法が実用化すれば、表面励起効果の表面定量に与える効果の精密な見積もりが可能となり、実用的な表面分析精度を大幅に向上させると期待される。

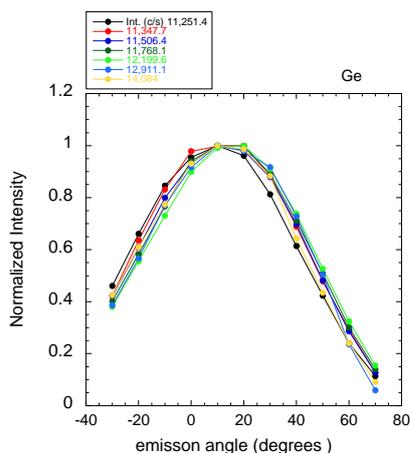


図1. Ge 1sピークの光電子エネルギーを変えて測定した検出角度依存性

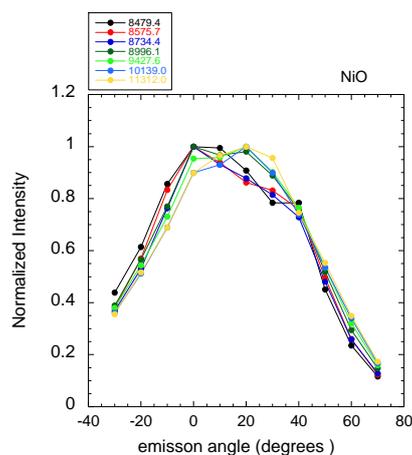


図2. NiOの Ni 1sピークの光電子エネルギーを変えて測定した検出角度依存性

### 1. 背景・目的

スペクトルの様な情報量の豊富な分光データは、多くの場合分解能関数をはじめとした装置関数等の影響やノイズ、あるいは他のスペクトルの重複・重畳などの原因で、測定直後のデータからは必要とする情報を取り出すことが難しい場合が多い。本研究は、ナノ計測の基盤となる要素技術の一つとしての位置づけから、実測された分光データから有為な情報を確実に取り出すための技法について検討を行う。

本年度は昨年度に引き続き、分解能関数の形状が計測エネルギーの関数となっている場合の分解能向上処理に関するルーチンを検討し、ソフトウェアの開発を行う。理論解析に関しては、研究グループの共通研究資産としてのGAUSSIAN07のインストゥールと立ち上げを行い、Hartree-Fockポテンシャルを用いたより厳密な計算が可能な環境を整える。

### 2. 研究成果

京大・化研での精密測定により昨年度得られたTi管球励起プロファイル(Ti K $\alpha$ )を用いたJansson法によるXPSスペクトルの処理については、Ti管球励起の場合にTi K $\alpha$ 励起と並行して計測できるTi K $\beta$ (強度はTi K $\alpha$ の約13%)を処理の初期値として用いると、正確かつ実用的な処理データが得られることがわかった(図1)。これにより、Ti管球励起でも実用的な感度で従来法と同様の要領で状態分析が可能と出来た。この処理用ソフトウェアはパッケージングして公開予定である。またこの成果は、12<sup>th</sup> European Conference on Application of Surface and Interface Analysis(2007年9月、於Brussels)他で発表した。

一方、クラスター計算によるスペクトル解析については、軌道緩和をある程度取り入れた双極子輻射強度計算ルーチンをX $\alpha$ 法と組み合わせることで、金属Si及びSiO<sub>2</sub>のL<sub>II,III</sub>超軟X線スペクトルの形状の再現を試みた。その結果、少なくとも第二近接原子までクラスターモデルに取り込むことで、実測スペクトルに近い計算結果が得られることがわかった。一例を図2に示す。この成果は、Microscopy & Microanalysis 2007 Meeting(2007年8月、於Ft. Lauderdale)で発表した。

### 3. 今後の方針

実空間畳み込み演算の問題点及びJansson法の拡張について、引き続き考察と検討を進める。また、理論解析では、超軟X線スペクトルとXPSを中心に基礎的な現象を取り上げて進める。Hartree-Fockポテンシャルを用いた計算ソフトについては、ハードウェアの導入が年明けに終了したため計画より遅れている。本年度中には稼働が可能な状態にすべく、作業を進める。

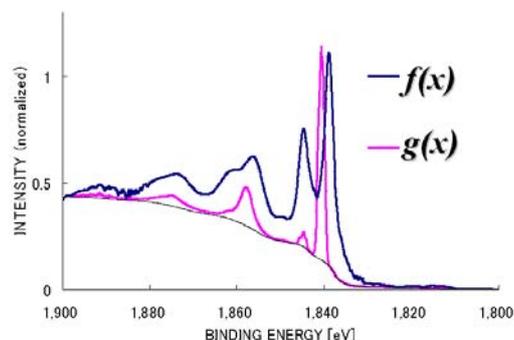


図1. Ti K $\alpha$ 励起Si 1s光電子スペクトル ( $f(x)$ ) から励起プロファイルを除去した結果 ( $g(x)$ )

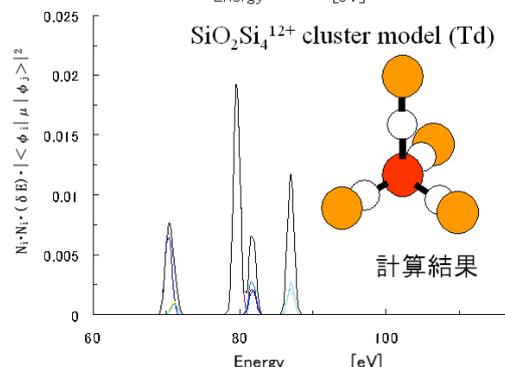
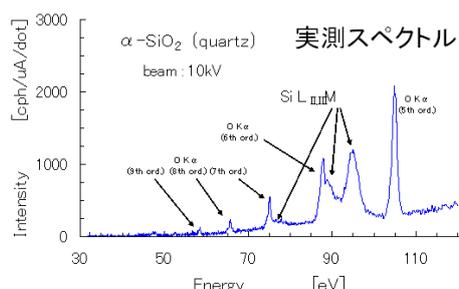


図2. SiO<sub>2</sub> L<sub>II,III</sub>Mの実測スペクトル(上)とX $\alpha$ 法による計算結果。3本のピークが再現されている。

1. 背景・目的

EPMAで材料組織を直接観察する方法として面分析法があり、この方法で収集した元素マッピング像や電子線像は材料組織を広範囲に観察できることから、元素の偏析や化合物の分布状態などが統計的な指標でもって評価できる特徴がある。しかし、元素マッピング像から複雑な化合物を正確に同定することは困難な場合が多い。それは、面分析が試料面を二次元的に分析するため分析点あたりの特性X線の信号量やS/N比が不足ことが主な要因である。このような場合でも、各信号間の相関を解析（散布図分析）することで分析精度の向上が期待できる。そこで、散布図分析を応用して複雑な化合物を同定する可能性について検討した。

2. 研究成果

鉛フリーはんだの代表であるSn-3.5-Ag-0.75Cu(mass%)はんだとNi-P無電解メッキ層の接合界面に生成した金属間化合物の解析に散布図分析を応用した。EPMAでNi, P, Cu, SnおよびAgのX線画像データを収集した。この画像データを散布図上に展開し解析した結果、接合界面には(Cu, Ni)<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>およびCu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>金属間化合物が生成し、さらにNiがはんだ中に拡散することによってNiPメッキ膜のはんだ側にPリッチ相が生成することを明らかにした。図1に散布図を示す。図2に散布図の解析結果から各金属間化合物およびPリッチ層が分布する様子を画像として再構築した結果を示す。 [1]

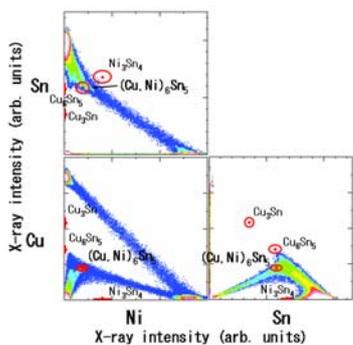


図1. 成分元素間の相関を示す散布図解析結果

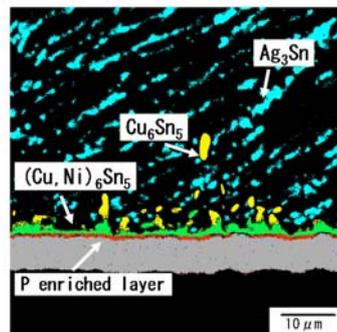


図2. 散布図解析の結果同定した化合物の分布を示す

3. 今後の方針

加速電圧やビーム電流などの分析条件が散布図解析におよぼす影響を詳細に検討し、試料内部で不均一な分布する化合物の解析を目的としたソフトウェアの開発を目指す。この手法は、分析ステーションで開発したFE-EPMAの元素マッピング像による微細材料組織の高精度迅速解析に有効な手法となることが期待できる

参考文献

[1] 木村隆, 西田憲二, 田沼繁夫, 山田浩之, まてりあ, 46, 2, 90-92(2007)

## 1. 背景・目的

金属ナノ微粒子の周期構造を有するナノアレイの作成は、化学・バイオセンサーや光デバイス開発において重要な技術要素であり、ナノサイズ金属微粒子から配列構造を作る手法の開拓と局所プラズモンの評価が重要である。基板上に配列した金ナノ微粒子膜構造を作成し、その構造の同定に併せ、基本的な光学的性質を理解する目的で、修飾分子の表面増強ラマン効果などの分光学的評価を行う。

## 2. 研究成果

金ナノ微粒子基板の作成は、脱イオン水による超音波洗浄で清浄化したスライドガラスに、市販の金コロイド溶液を滴下し行った。試料作成において界面活性剤や基板表面修飾剤は使用していないのが特徴である。作成された金ナノ微粒子膜は単層で最密構造をとる(図1)。問題となる隣り合う粒子同士はほとんど接触しない。AFMプロファイルの統計的解析によると、平均的粒子間隙のサイズは6nm程度と見積もられた。SERS効果の評価はラマン活性な色素分子クリスタルバイオレット (CV) およびローダミン6G (R6G) の溶液に浸潤させた試料について行った。通常の顕微ラマン測定によると、本試料の平均的なラマン増強度は $\sim 10^9$ であったが、近接場分光による局在ラマンの評価では $\sim 10^{10-12}$ に達することが分かった。これは理論計算による見積もり ( $\sim 10^{14}$ 図) にかかなり接近する値である。さらに近接場分光を用いた可視化によると、ラマン増強が金ナノ微粒子単層膜のエッジ部に集中していることが明らかとなった(可視化の詳細は本報告書「超高速現象計測技術の開発とナノ物質・材料への応用」を参考にされたい)。

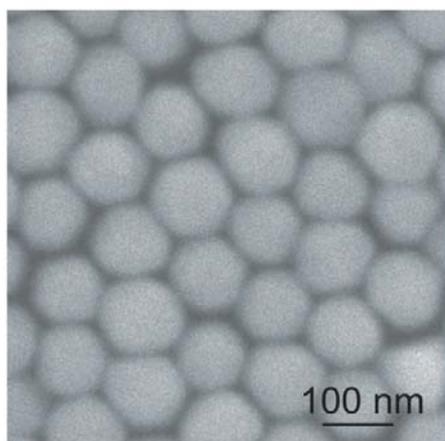


図1 金ナノ微粒子単層膜 (径100nm) 基板のSEM像

## 3. 今後の方針

より詳細な作成基板の膜成長機構の流体力学的モデル化を進める。また、粒子間隙サイズとラマン増強との定量的関係を捉えたい。

1. 背景・目的

最近の物質科学やナノテクノロジーの発展とともに、カーボンナノチューブや超伝導ダイヤモンドなど新たなカーボン材料が注目を集めている。これらの材料を電子デバイスや光デバイスとして応用するためには、カーボン系物質における電子格子の基本的な特性、なかんずく超高速光応答を明らかにすることが不可欠である。本研究ではグラファイト、ダイヤモンド等のカーボン系材料の電子・フォノン相互作用の超高速ダイナミクスを実験的に検証することを目的として、フェムト秒パルスレーザーを光源とした高精度ポンプ・プローブ測定装置の開発を行う。

2. 研究成果

平成19年度は熱配向性グラファイト(HOPG)についてポンプ・プローブ測定を行い、47 THzという高振動数(周期21 fs)の面内振動の時間分解観測に成功した(図1)。さらにこの面内振動の振動数が、光照射によって瞬間的に高振動数シフトし、サブピコ秒の時間スケールで光励起前の値に戻ることを見いだした(図2)。理論家グループとの共同研究により、この過渡振動数シフトは擬2次元系に特有な、非断熱的效果による電子格子作用の弱体化によるものであることを解明した。

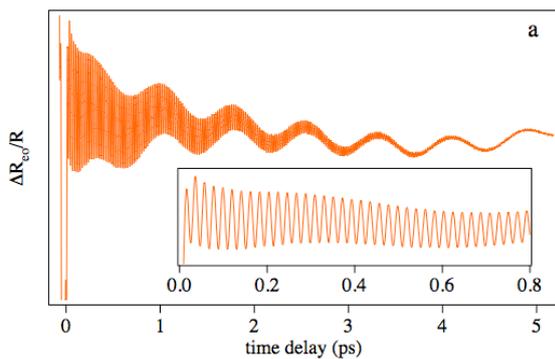


図1. グラファイトの過渡反射率。周期21と770フェムト秒の振動はそれぞれグラファイトの面内振動および面間ずれ振動に起因する。

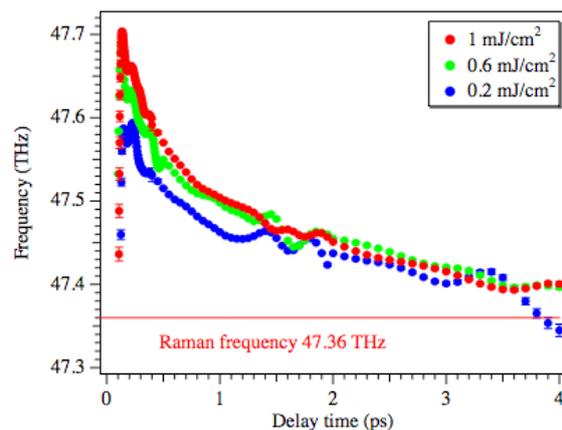


図2. グラファイトの面内振動の振動数の時間変化。時間ゼロにおける瞬間的な高振動数シフトは非断熱的な電子格子相互作用の弱体化を、続く振動数のゆるやかな回復は電子正孔プラズマの緩和とともに電子格子相互作用の回復を反映する。

3. 今後の方針

平成20年度はカーボンナノチューブおよび窒化ガリウムについてフェムト秒パルスレーザーを光源とした高精度ポンプ・プローブ反射率測定を行う。

参考文献

[1] K. Ishioka, M. Hase, M. Kitajima, L. Wirtz, A. Rubio and H. Petek, Phys. Rev. B 77, 121402 (R) (2008).

## 1. 背景・目的

透過型電子顕微鏡 (TEM) は、様々の先端材料のナノ構造を直接的に原子レベル観察できる、強力な解析手法であるが、解析において最大の障害となるのが電子線照射により誘起される「損傷」の問題である[1,2]。しかし、電子線照射損傷を「新規構造の創製手段」として積極的に利用する研究も盛んにおこなわれている。前年 (平成18年) 度、筆者は銀系 $\beta$ -アルミナに電子線を照射すると、結晶の表面と内部に銀のナノ微粒子が生成する現象を報告した[3]。これは、電子線の照射により酸化銀(AgO)が還元されて、銀(Ag)がナノ微粒子として生成したと考えられた。

## 2. 研究成果

平成19年度は酸化鉛(PbO)を含むガラスから、電子線照射によって金属鉛微粒子が発生、成長することを見出したので報告する。試料は一般の透過型電子顕微鏡の観察室窓材として使用されている特殊ガラス (日立提供) で、漏れいエックス線を遮蔽するために約70wt%の酸化鉛(PbO)が含まれている。TEM観察は超高圧電子顕微鏡にて800kVの加速電圧で行い、ビデオ記録された動画像からキャプチャーされた連続写真の一例を図1 (1から12) に示す。銀微粒子が液滴状に生成しはじめ、合体をくり返しながらか結晶性の微粒子に成長する様子が捉えられた。この現象も電子照射による還元作用によるものと考えられる。

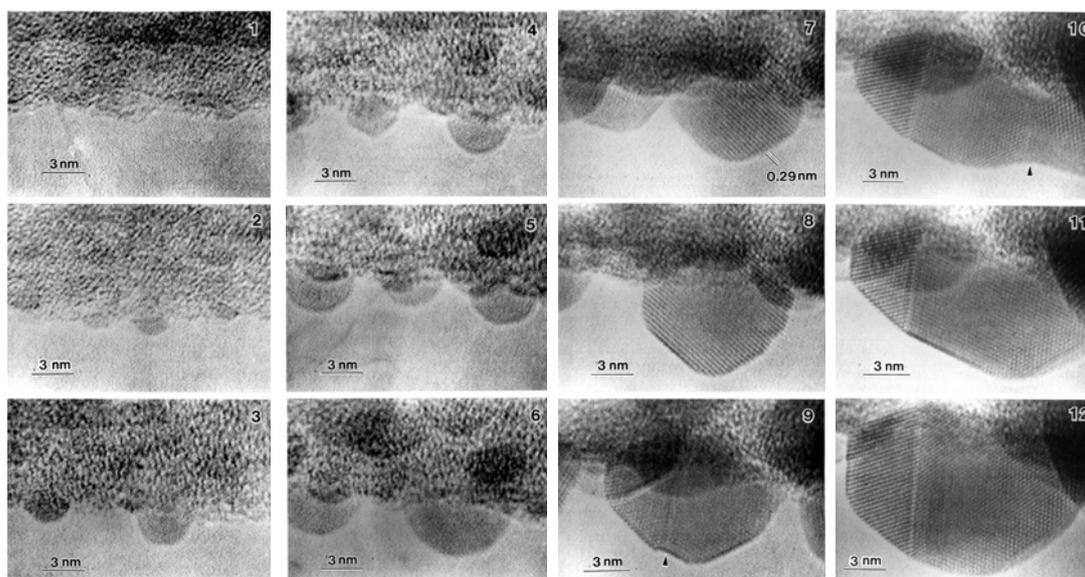


図1. 電子線照射による鉛ナノ微粒子の生成・成長過程 (ビデオからキャプチャー)

## 3. 今後の方針

従来の照射研究は主に「ノックオン (叩き出し)」や「加熱効果」で議論されてきたが、今回見出した金属ナノ微粒子の生成現象には「電子による還元効果」が重要と考えられる。今後は加速電圧や試料温度 (特に極低温)、ビーム強度やビーム径等を、系統的に変えることにより、照射によるナノ構造生成過程を制御して、新規構造の創製を目指す。

## 参考文献

- [1] Y. Matsui and S. Horiuchi, *Acta Cryst. A* 37, 51-61 (1981)
- [2] Y. Matsui and K. Yanagisawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* 31, L29-L32 (1992)
- [3] 松井良夫, NIMSナノ計測センター・平成18年度成果報告書 p.52 (2007)

## 1. 背景・目的

AlGaIn/GaN系は圧電電界によってAlGaIn層の直下に二次元電子ガス(2DEG)を形成し、HEMT(高電子移動度トランジスタ)材料として利用されている。GaN系材料のヘテロナノ構造は、材料の設計や特性向上における圧電分極による電界の制御が非常に重要である。本研究では、電子線ホログラフィー技術によってGaN系材料のヘテロナノ構造における電界を評価する手法・技術開発に関する研究を行った。

## 2. 研究成果

AlGaIn/GaNは、Al濃度を増すことにより両分極が大きくなり2DEG濃度は増大するが、ある濃度以上では歪を含んだ擬整合界面を形成するよりもむしろ欠陥などを導入してしまうためデバイス性能は劣化してしまう。そこでInを混合させたAlInGaInによって格子整合させて膜の品質を高め、かつ自発分極によってより高濃度な2DEGを得る試みが研究されている。Fig.1はAlInGaIn/GaN界面付近のHAADF-STEM像であり、左がAlInGaIn、右がGaNである。界面はよく整合しており、界面幅はおよそ1nmである。HAADF-STEM像強度は原子カラムの平均原子番号Zの1.7乗に比例し、InがAlに1%置き換わったと仮定するとその強度揺らぎは2.45%となる。Fig.1のZコントラスト強度解析より、Inの濃度ばらつきは0.89%以内と、均一に分布していることがわかった[1]。

Fig.2はAlGaIn/GaN断面試料を電子線ホログラフィー観察して得られた位相分布から求めたポテンシャル分布とそれを2回微分して求めた電荷分布のラインプロファイル(■で表示)である。この結果から2DEGのシート濃度はおよそ $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ であり、この値はHall測定から得た値と良い一致を示した。精度良い定量測定のためはAl(In)GaInとGaNの平均内部電位(MIP)のわずかな違いを考慮する必要があり、HAADF-STEM像から得られた界面組成変化を用いてMIP分布を求めて電荷分布を補正した結果を□のプロットで示している。その結果、AlInGaInではMIPの差が1%程度であるため大きな違いは見られなかった。AlGaInの場合はMIPの差が10%近くになる時もあり、その時は電荷分布には違いがあわれることもわかった。

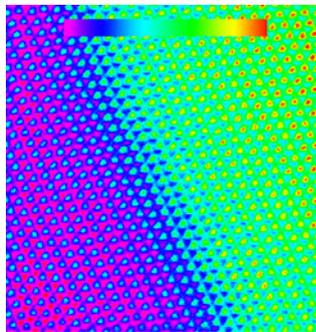


Fig.1 接触させたナノワイヤー部分のTEM像(a)と電界分布像(b).

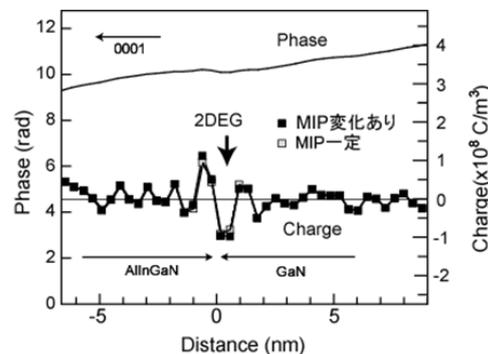


Fig.2 EBID によって作製したナノロッド(a)とそれらの磁界分布像(b).

## 3. 今後の方針

試料ホルダー先端部に3端子電圧導入機構を組み込み、デバイス動作条件のON/OFFにおける内部電界および二次元電子ガスの変化を電子線ホログラフィー観察する。そしてAl(In)GaIn/GaNヘテロ界面における二次元電子ガスと内部電界との関係を明らかにし、絶縁膜/ゲート電極を通じた外部からの電界操作による最適な特性を実現するデバイス開発のための新しい評価技術の確立を目指す。

## 参考文献

- [1] H. Okuno, et al., Surf. Interf. Analysis (2008) accepted.
- [2] M. Takeguchi et al., The Activity Report of the JSPS 141st Committee (2007) in press.

## 1. 背景・目的

物質材料を研究開発する上で、ナノメートル領域の構造解析の重要性は近年高まっている。最先端の透過電子顕微鏡により結晶構造を直接観察することは可能であるが、従来技術では原子コラム毎に元素分析して識別することは困難であった。先端材料開発を進める上では、結晶構造や電子構造など物性に直接結びつく知見を、原子コラムオーダーの分解能で得ることが求められている。ナノメートル領域の、電子構造あるいは電気的特性を測る有効な手段の一つが、走査透過電子顕微鏡における電子エネルギー損失分光法 (STEM-EELS) である。

本年度は、STEM-EELSによるサブナノメートル分解能の計測手法を検討した。特に空間分解能を制限している(1)電子光学上の問題と(2)結晶内部の高速電子の伝搬をシミュレーションに基づいて検討した。さらに、これまでに開発したSTEM装置と消耗品(電子顕微鏡用試料等)を用いて、世界初のSTEM-EELSによる2Å以下の超高空間分解能2次元計測に挑戦した。

## 2. 研究成果

原子列毎に元素分析するためには、原子間距離以下まで収束した電子を試料に照射すると共に、電子の入射位置が一つの原子の上からずれない極めて高い安定性が必要である。本研究では、走査透過電子顕微鏡の安定度を向上させ外乱を防止した。特に装置の周辺の温度変化を出来るだけ押さえるため、手作りで装置に保温用のラバーをまくなどの地道な改良を行った(図1中の茶色の部分は、著者による手製の保温カバーである)。そのほかにも、入射電子が試料中の原子列に沿って伝搬する条件で観察するとともに、できるだけ内殻の電子と散乱した透過電子を捕らえるようにした。その結果、セラミックス  $(\text{La,Sr})_2\text{Mn}_3\text{O}_7$  中の酸素原子や、ランタンやマンガンなどの金属原子を原子コラム毎に可視化することに成功した。また、非弾性散乱の非局在性に関する理論的な検討を行い、エネルギー損失量依存性と明らかにするとともに、原子コラム分解能を実現するための条件について検討した。

成果は、安定度の高いSTEM装置の開発[1]、STEM-EELSを用いて原子コラムの可視化[2](Nature, 2007年11月29日号)等として公開された。



図1 走査透過電子顕微鏡の外観図

安定度を向上させるため、例えば保温用ラバーを巻くなど、地道な改良を施した。

## 3. 今後の方針

装置の安定度は改善したものの、まだ一分間に水素原子直径の2倍程度のドリフトが発生している。また夕方以降の方が良い実験結果を出しやすいという課題も残されている。今後さらに装置を安定させて、分析精度の向上を目指す。

## 参考文献

- [1] Kimoto, K., Nakamura, K., Aizawa, S., Isakozawa, S., Matsui, Y., 2007. Development of dedicated STEM with high stability. *J. Electron Microsc.* 56, 17-20.
- [2] Kimoto, K., Asaka, T., Nagai, T., Saito, M., Matsui, Y., Ishizuka, K., 2007. Element-selective imaging of atomic columns in a crystal using STEM and EELS. *Nature* 450, 702-704.

1. 背景・目的

不純物元素と結晶粒界との相互作用は材料の機械的、化学的な性質に影響する主要な要素の一つである。特に酸化物や、セラミックス等材料において不純物と粒界の相互作用について基礎研究がまた不十分である。例えば、SrTiO<sub>3</sub>は電子デバイス工業などに重要な材料だけではなく、原子炉関係材料としてもactinidesと核分裂廃棄物の非活性化母材の候補として提案され、研究されている。その場合、母材に核分裂による材料の照射損傷及びその分裂物の粒界などへの偏析が起こる。本研究はNIMSに設置されているイオン照射損傷その場評価装置を用いて、SrTiO<sub>3</sub>試料にイオン照射及び注入をし、生成された欠陥集合体及び注入された不純物の粒界近傍の挙動、特に粒界近傍の分布・構造・粒界構造への影響を調べた。

2. 研究成果

100 keV Xeイオンを試料に673 K、或いは1073 Kで $2.0 \times 10^{20}$  ions m<sup>-2</sup>まで照射した。照射前後の試料を透過電子顕微鏡法、X線エネルギー分散分光法(EDS)、電子エネルギー損失分光法、エネルギーフィルター元素マッピング法などで解析を行った。

イオン照射後の試料にnmサイズの欠陥集合体が観察された。粒界近傍約8 nmの領域には集合体は著しく少ないことが観察された。集合体は{100}及び{110}にfaceteされていることが分かった(Fig. 1)。エネルギーフィルター元素マッピング法により集合体に主にXeが含まれていることが確認できた(Fig.2)。これらの結果は原子炉材料応用において材料の安定性、安全性を評価する基礎データを提供する。成果の一部が学術誌、学会で発表された[1-2]。

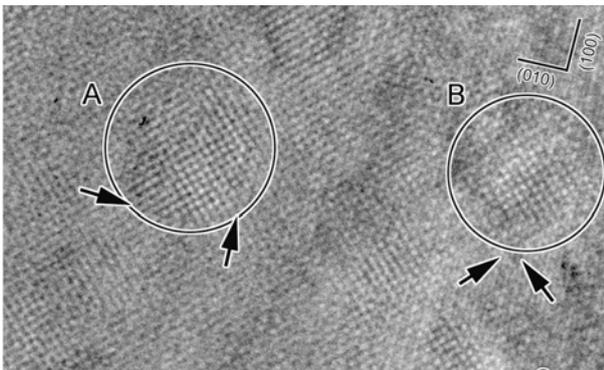


Fig. 1: HRTEM image of an STO bi-crystal implanted with 100 keV Xe ions to  $2 \times 10^{20}$  ions m<sup>-2</sup>.

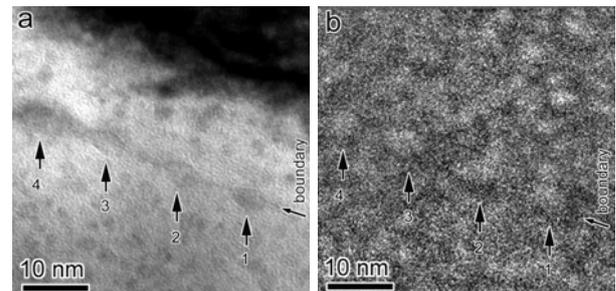


Fig. 2: Electron energy-filtered mapping of an STO bi-crystal implanted with 100 keV Xe ions to  $2 \times 10^{20}$  ions m<sup>-2</sup>. (a) zero-loss and (b) Xe-M<sub>4,5</sub> core-loss mapping.

3. 今後の方針

SrTiO<sub>3</sub>において析出物の粒界近傍の生成及び分布はイオン照射温度・アニーリング温度への依存、粒界の両側結晶方位への依存などが更に調べる必要があると考えている。また、他異なる典型的な材料、例えば、ZrO<sub>2</sub>, MgO, Al等においても比べ研究すると考えている。

参考文献

[1] M. Song, X. Guo, N. Ishikawa, M. Takeguchi, K. Mitsuishi and K. Furuya, Mater. Sci. Forum, 561-565, 1757 (2007).  
 [2] 宋明暉, Xingjian Guo, 石川信博, 竹口雅樹, 三石和貴, 田中美代子, 古屋一夫, 日本顕微鏡学会第63回学術講演会, 5.20-22, (2007)、新潟、日本；発表要旨集、p.154.

## 1. 背景・目的

固体同士の反応をTEM内で解析しようとするすると複数の物質が接触する界面を作らなければならない。この接触がネックとなり、試料が簡単に用意できないものが多かった。筆者らは昨年までこれを可能にする方法の開発を進め、その1例として炭素蒸着を利用して炭素と酸化鉄の接触界面を作り、この両者の界面における高温下での反応をTEM内でその場観察することを可能にした<sup>1)</sup>。これは高炉製鉄法と同じ反応をTEM内で再現することにもつながり、これらの反応のナノメートルオーダーでの解明することに寄与する技術である。19年度はより複雑な多相構造を作り、これらの反応の解析に必要な要素技術を開発することを目的とした。このため、実際の鉄鋼石中にも脈石成分をして含まれることの多いカルシウムとアルミニウムを含有した酸化鉄試料を作り、前年同様炭素との反応課程の解明を試みた。

## 2. 研究成果

実験にはヘマタイトと鉄粉からウスタイトを精製して使用した。また、カルシウムとアルミニウムはそれぞれ天然鉱石に含まれる状態に近づけるため酸化物の形で精製前に混入させた。少量であればカルシウムはウスタイト中に固溶するが、アルミニウムは大半が組成が一定ではないもののハーシェナイトというアルミナとウスタイトが一緒になったような複合酸化物としてウスタイト中に偏析する。このためウスタイト中の反応位置を調節することにより、一度に複数の相が炭素と反応するように試料を作製した。その結果CaOを3%以上含む場合は800度以下ではほとんど反応しないことが確認された。またAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を3%含む試料では前述の通り、ごくわずかにアルミニウムを含む母相と、ハーシェナイトと呼ばれる析出物の2相に分かれるが、母相と炭素は純ウスタイトの場合と差違が明確に出ず、ほぼ600度以上の温度で活発に反応して炭素側への鉄の進入が起こった。一方アルミ偏析部と炭素では図に示すように、両者とも内部の構造は変化したものの界面では全く反応せず、どちらの元素が添加されても反応を抑制する結果が出た。

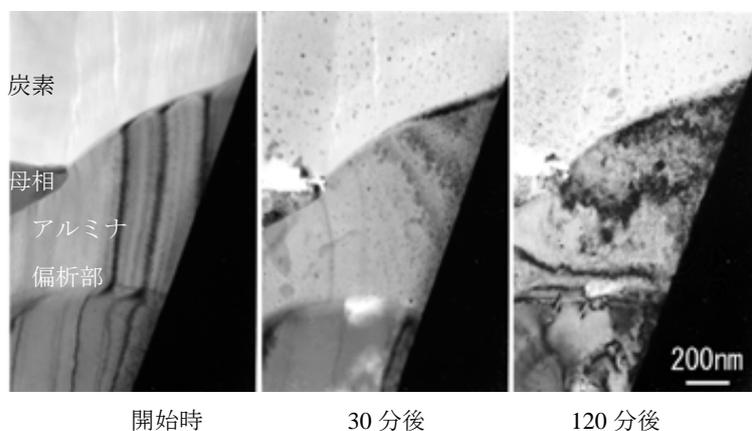


図1. アルミナ偏析部と炭素の界面を800度で120分まで保持した経時変化。

## 3. 今後の方針

今回の実験でバルク試料の報告とは異なる結果も出ているため、得られたデータの有効性を確認する方法および、バルク実験により近い条件での検証を行う。

## 参考文献

[1] N.Ishikawa, K.Furuya, N.Mitsuoka and T.Inami, ISIJ International **46**, 1106(2006)

## 1. 背景・目的

材料の組織の微細化・ナノ構造化が進むなか、ナノ領域の結晶構造や界面構造の高精度定量解析の要求が高まっている。透過型電子顕微鏡は、組織・格子像といった実空間観察と電子回折での逆空間観察を組み合わせることでナノ領域の構造解析を実現してきたが、もう一つの機能である分析は構造解析に有効に使われるまで至っていない。組成や元素の位置情報が正確に得られればさらに精度の高い構造解析を容易に行うことができる。それを実現するためには、より高い空間分解能での組成情報を得ることが必須である。長周期積層構造あるいは長周期の変調構造を持つ金属材料をモデルとして、その周期構造を定量的に解析する手段をこれまで検討してきた。電子顕微鏡の側からのそのためのアプローチとして、電子顕微鏡の分析機能やHAADF-STEM像などを活用して元素を原子カラムごとに識別した像から直接構造モデル(周期構造および局所構造)を構築することを試みた。本研究では、電子顕微鏡の種々の手法を主体としたナノ領域の構造解析の定量化を目的とする。

## 2. 研究成果

Ti-Pt系およびTi-Pd系合金のマルテンサイト相の構造について電子回折、HAADF-STEMによる観察を行った。Ti-Pt系合金は組成によって異なる長周期積層構造を持つことを明らかにし、種々の組成についてその周期構造の逆空間観察(電子回折)と、HAADF-STEMを用いた局所的な実空間観察を行い、両方のデータを用いて周期構造モデルを作成した(1)。Ti-Pd系合金については、TiとPdの原子カラムを区別した逆位相境界などの局所構造の直接観察に成功し、構造解析を行った(2)。これらのことにより、HAADF-STEMと電子回折を併用した長周期積層構造の積層順序の解析などには一定の目処が立った。

一方、電顕における分析機能の活用については、鉄鋼材料中のナノサイズの析出物の種類を分別して定量分析が可能な元素分布マッピングシステムを構築した。とくに、炭素や窒素といった鉄鋼材料で重要な軽元素の分布を直接マップとして観察可能になったことで電子回折や高分解能電顕によって構造モデルを構築する際の参考とすることが可能となった。

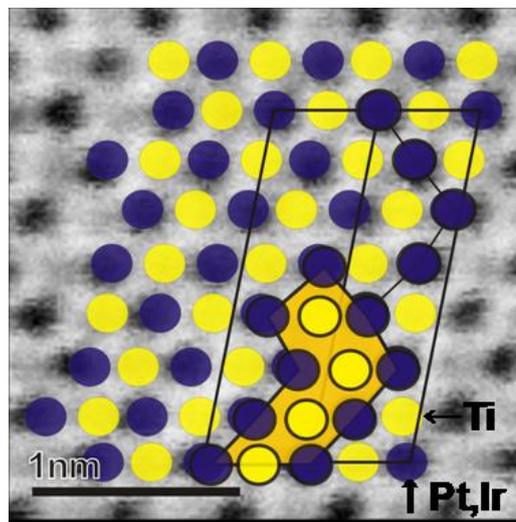


図1. Ti<sub>50</sub>Pt<sub>25</sub>Ir<sub>25</sub>の積層構造を示すHAADF像とTiと(Pt,Ir)の原子カラムの配列

## 3. 今後の方針

これまで分析機能が構造解析に活用されてこなかったのは、空間分解能の不足だけでなく分析そのものの精度が低いたためでもある。EDSの分析精度の向上については、エネルギー分解能を現行のものより一桁向上させる新方式EDS開発が平成18年度に文科省リーディングプロジェクトとして採択され実施している。その成果も取り込みながら元素を識別したより高精度な構造モデルの構築を試みる。

## 参考文献

- [1] T.Hara, Y.Yamabe-Mitarai and M.Nishida; submitted.  
 [2] M.Matsuda, T.Hara and M.Nishida, Mater. Trans.,49(2008),461-465

## 1. 背景・目的

核磁気共鳴 (NMR) 測定の感度や分解能は磁場の大きさに依存するので、より強い磁場へ対応が常に要求されてきている。ハイブリット磁石 (40T級) は、超伝導磁石と比べて強い磁場を発生できるが、試料空間の大きさが限られることや磁場の均一度・安定度に難点があり、それらへの対応が課題となっている。高分解能固体NMRでは、試料を磁場に対して一定の傾きをもった軸上で高速回転 (MAS) させる必要があるが、既存のMAS装置では小口径ハイブリット磁石の試料空間 ( $\phi 32\text{mm}$ ) には収まらない。さらに、強磁場化に伴い、高周波磁場の強度が必要になるが、そのためには高周波磁場発生用のコイルを小型化し、エネルギーを投入する空間を小さくして効率を高めることが有効である。また、装置の小型化は、水冷銅磁石やハイブリット磁石といった、磁場の不均一度が大きい磁石を用いて高分解能を得るための有効な方法の一つである。本研究では、上述の課題の解決へ向けて、ハイブリット磁石で使用できる固体NMR用小型高性能MAS装置を開発・試作することを目標としている。

## 2. 研究成果

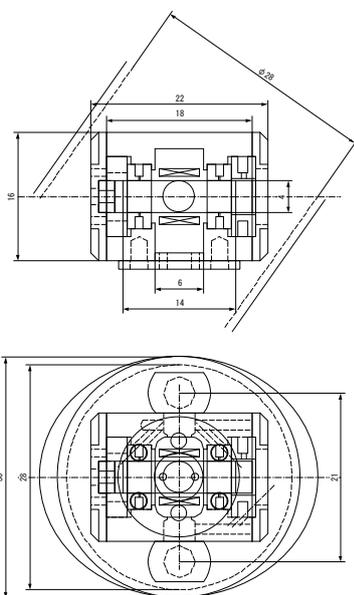


図1. 開発したMAS装置の概略

昨年度開発した小型MAS装置に対して、駆動用空気の流路の設計を改善し、18kHzの最高回転数を達成するとともに、ハイブリット磁石への機械的な適合について確認した。さらに、MAS装置の軸精度の機械的安定度を向上させるべく、樹脂部品を廃して、全てセラミック製のMAS装置を試作した (図1-2)。試料管および軸受にはジルコニアを用い、その他の部品はマシナブルセラミクスを用いて作成した。開発した回転翼の特性により最高回転数は現状では約15kHzに制限されている。今回開発したセラミック製MAS装置は、各部品の熱膨張係数が小さいため、機械的特性としては極低温から高温まで非常に広い温度範囲で使用できることが予想される[1]。



図2. セラミック製MAS装置

## 3. 今後の方針

開発したセラミック製MAS装置は、小型で断熱空間を広く取れることから、その特徴を生かして、従来型の超伝導磁石との組合せにおいて、広範囲の温度可変MASプローブへの応用が可能であるので、その対応について検討中である。また、回転翼の設計および加工精度の改善により、回転効率の改善を図る予定である。

## 参考文献

[1] H. Shinagawa, T. Fujito, S. Ohki and T. Shimizu, Abstracts book of 49th ENC, W-Th 136, (2008)

1. 背景・目的

固体中の原子核スピン系は熱平衡状態では常磁性ですが、非平衡超偏極状態では特徴的な核スピン間相互作用により秩序状態が発生する可能性があります。例えば、代表的な化合物半導体であるインジウムリン (InP) の超偏極状態では、通常二重共鳴で起こる異種核間の偏極移動が単一周波数共鳴で起こることが報告されており[1]、超偏極核スピン系に特徴的な核スピン間相互作用、及びそれに起因する秩序状態の存在を示唆していると考えられています。本研究では、超偏極状態における核スピン間相互作用を光ポンピング二重共鳴法により研究することで、この秩序状態の本質に迫ります。

2. 研究成果

化合物半導体中に光ポンピング法によって生成された偏極核スピン系における核スピン間相互作用を調べるため、鉄をドーパしたインジウムリンを対象に核スピン間の偏極移動のダイナミクスを調べました。その結果、偏極核スピン系における相互作用の詳細が明らかとなりました。

測定には本研究のために開発した光ポンピング二重共鳴システムを用いました[2]。磁場6.3 T、温度10 Kの環境下に置かれた試料に対し、円偏光近赤外光を照射しつつX-Y交差分極測定を行い、Y核 ( $^{115}\text{In}$ ) の偏極度の接触時間依存性から交差緩和時間を求めました (図1)。さらに、それを交差分極スペクトル密度解析の結果と比較することで、偏極核スピン間に働く相互作用を調べました[3]。その結果、観測された交差緩和時間は極めて短く、双極子相互作用のみでは説明できないことが分かりました。そこで、電子スピンを介した間接型相互作用を導入して解析したところ (図2)、kHzオーダーの大きさをもつ間接相互作用の存在で説明できることが明らかとなりました。また、この結果から間接相互作用の異方性についての知見も得られました。

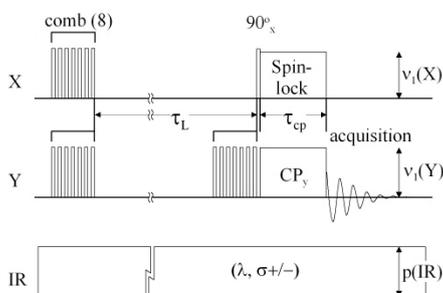


図1. 光ポンピング条件下での偏極移動 (交差分極) 測定のパルスシーケンス。

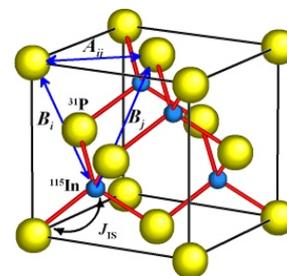


図2. InPの結晶構造と核スピン間相互作用のネットワーク。 $A_{ij}$ と $B_i$ はそれぞれ同種および異種核間双極子相互作用、 $J_{IS}$ は最近接異種核スピン間の間接相互作用を示す。

3. 今後の方針

InPにおける研究をさらに進めるとともに、今後の展開に向けて、InP以外の核種をターゲットとしたプローブの製作に取り組みます。

参考文献

[1] C. A. Michal and R. Tycko, Phys. Rev. Lett., **81**, 3988 (1998).  
 [2] A. Goto, S. Ohki, K. Hashi and T. Shimizu, Rev. Sci. Instrum., **77**, 093904 (2006).  
 [3] A. Goto, K. Hashi, T. Shimizu and S. Ohki, Phys. Rev. B, **77**, 115203 (2008).

## 1. 背景・目的

NMRは本来、広い分野の物質に適用することが出来るはずであるが、実際には感度・分解能の制約から主に核スピン $I = 1/2$ の双極子核に対してのみ適用されることが多い。 $I > 1$ の四極子核に対しては核ゼーマン相互作用に対する四極子相互作用の2次摂動に由来する共鳴線幅が広く、従来の磁場では十分な感度と分解能を得ることが困難となっている。しかし、強磁場化によって線幅は先鋭化することができることが知られており、従来より高い磁場でのNMRが実現すれば、これまで困難であった四極子核からなる無機固体物質の構造解析が可能となると期待されている。25T以上の定常磁場を発生することができる磁石は限られており、NIMSが所有するハイブリッド磁石は世界的にみても数少ないうちの1つである。強磁場NMRによって無機系の非晶質又はナノ物質のNMR分析が可能になり、他の分析技術では分析困難な領域を開拓できる。ハイブリッド磁石の磁場安定度を改善するために電源等インフラ設備の改造が実施されたので、ハイブリッド磁石のNMR測定に必要な装置の試作機を開発し、それを用いて電源改造の結果をNMRによって評価し、最終的にはNMRによる材料分析に応用することを目標とする研究を行っている。本研究ではハイブリッド磁石を用いたNMRに係わる開発のうち、磁場均一度・安定度をハードウェア（シムによる磁場補正）あるいはソフトウェア（データ処理上の工夫）によって向上させるための手法の模索を行う。

## 2. 研究成果

ハードウェアによる補正では、補正コイルとシールド管との間にスペーサーを入れることによって従来問題となっていた相互干渉の影響を受けないシステムを作ることができ、磁場揺らぎのうち速い成分に関しては従来の1/10程度まで低減することに成功した。また、ソフトウェア開発ではスペクトルのピーク位置を自動的に感知し、磁場の揺らぎによるピーク位置のズレを自動補正するプログラムの開発に成功し、遅い磁場揺らぎの影響を低減することが出来るようになった。これらの手法を組み合わせることによって、標準試料の高分解能NMRスペクトルを30Tにおいて測定し、2ppm程度以下の分解能を持つNMRスペクトルを得ることが出来た。また、実用材料である耐火物の測定も行い、従来と同程度のスペクトルを得ることが出来ることを示した。[1,2]

## 3. 今後の方針

これまでの開発によって感度の良い試料においては実用的な測定が出来るようになった。しかし、ソフトウェアによる補正では感度の弱い試料に対応することは困難であるため、今後、低周波の揺らぎに対応したアクティブシールドの開発によって、感度の弱い試料に対しても測定できるようにする。

## 参考文献

[1] 端健二郎、清水禎、後藤敦：特願2008-35374

[2] K.Hashi, T.Shimizu, T.Fujito, A.Goto, S.Ohki, K.Shimoda, Y.Tobu and K.Saito: Chem. Lett. 36 (2007) 884.