

内殻電子励起による界面固相反応の制御

佐藤和久^{1)*,**} 保田英洋^{2)*,**} 森 博太郎^{3)*,***}

1. はじめに

固体材料改質に有効な手法の1つとして、メガ電子ボルト (MeV) の高エネルギーイオン照射や電子照射が広く利用されている。照射による点欠陥の生成・消滅や移動に関する研究は、固体内で生じる各種プロセスのメカニズム解明や材料の高機能化の観点から重要である。非金属無機材料に限定すると、この分野の研究例として、電子・イオン同時照射環境下での Si の構造変化⁽¹⁾、電子照射による半導体への異種原子注入⁽²⁾、電子照射による Si の非晶質化⁽³⁾、イオン注入による半導体への不純物原子のドーピング⁽⁴⁾、イオン照射による CeO₂ への格子欠陥導入⁽⁵⁾⁽⁶⁾などが挙げられる。

一般に、高エネルギー粒子照射による材料改質は、構成原子の弾き出しによる原子移動、ならびに、電子励起により生じる固体内プロセスによって行われる。固体の照射損傷は弾き出しに起因し、上記の非金属無機材料の例に見るように、これまで多くの研究成果が蓄積されている。一方、電子励起は、価電子励起と内殻電子励起とに区別され、前者に関しては主にレーザー光照射を用いて、化合物結晶のアモルファス化⁽⁷⁾、半導体表面からの構成原子の脱離⁽⁸⁾⁽⁹⁾、準安定な表面ナノ構造の生成⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾、酸化物薄膜の相転移⁽¹²⁾などが報告されている。これに対して、内殻電子励起を利用した固相反応は研究例が極めて少ない。

我々のグループでは、これまでに内殻電子励起に着目して、熱処理では生じない固相反応(すなわち、ギブス自由エネルギー変化 ΔG が正の固相反応)が、原子弾き出しを伴わない低エネルギー電子照射により進行する場合があることを見出している⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾。すなわち、(1)GaSb 化合物半導体ナノ粒子が Ga と Sb の混合物に分解する⁽¹³⁾、(2)Pt/a-SiO_x 界面 (a-はアモルファスの意) で正方晶の α -Pt₂Si が生成す

る⁽¹⁴⁾、の2例である。後者では、電子励起により a-SiO_x が解離し、生成した Si が Pt と反応して Pt₂Si が形成されるものと推察される。光化学分野では、分子の光誘起解離反応により生成した化学種(主に構成原子)が、引き続いて起こる次の合成反応の出発物質の1つとなる場合があることはよく知られている⁽¹⁵⁾。しかしながら、無機固相反応ではそのような例は報告されていない。電子励起により無機固相反応を制御できるかどうかは、興味深い課題である。

上記のような背景のもと、著者らは上述した Pt/a-SiO_x 系において、電子励起による解離生成物である Si 原子が Pt₂Si 形成に寄与することを実験的に明らかにすることにした。このとき、エネルギー可変な放射光を励起源として用いることにより、軌道選択的な電子励起が可能となるため、Pt₂Si 形成反応の支配因子およびメカニズムの解明に有用な知見が得られるものと期待される。本稿では、電子励起を利用した新しい固相反応について、著者らの最近の研究成果を中心に紹介する⁽¹⁶⁾。

2. 実験方法

(1) 試料作製

大気中劈開した単結晶 NaCl(001) 基板を用いて、SiO (一酸化ケイ素) の真空蒸着と Pt の直流スパッタリングにより、Pt/SiO_x 薄膜を作製した。成膜時の基板温度と成膜順序を変化させることにより、a-SiO_x 薄膜上で Pt スパッタ膜の結晶配向を調整した。まず、真空チャンバー内で 573 K に保持した NaCl 基板に Pt をスパッタし、その表面を a-SiO_x 薄膜で覆うことにより、方位配向膜(以下、Pt_(epi)/SiO_x と表記)を作製した。次に、室温に保持した NaCl 基板上にまず SiO_x を蒸着し、続いて同じく室温で Pt をスパッタすることにより、多結晶膜(以下、Pt_(poly)/SiO_x と表記)を作製した。SiO_x

* 大阪大学超高压電子顕微鏡センター 1) 准教授 2) 教授 3) 特任教授(〒567-0047 茨木市美穂ヶ丘 7-1)

** 大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻 1) 准教授 2) 教授

*** 大阪大学名誉教授

A Novel Interfacial Solid Phase Reaction and Its Control by Core Excitation; Kazuhisa Sato^{***}, Hidehiro Yasuda^{***}, Hirotao Mori^{***} (*Research Center for Ultra-High Voltage Electron Microscopy, Osaka University, Ibaraki. **Department of Materials and Manufacturing Science, Graduate School of Engineering, Osaka University, Suita. ***Emeritus Professor, Osaka University, Suita)

Keywords: transition metal silicide, electronic excitation, synchrotron radiation, transmission electron microscopy, electronic band structure

2018年8月24日受理[doi:10.2320/materia.57.545]

膜中の酸素含有量 x は約1.5である⁽¹⁴⁾。作製した試料薄膜を精製水に浸してNaCl基板を除去し、 ϕ 3 mm Cu単孔グリッド(孔径 ϕ 0.3 mm)にすくい取り、フォトン照射および透過電子顕微鏡(TEM)観察用試料とした。

(2) フォトン照射および電子顕微鏡観察

佐賀大学シンクロトン光応用研究センターのビームライン(BL13)を用いて、Pt/SiO_x薄膜にエネルギー 680 eV, 140 eV, 80 eVの紫外光を室温でそれぞれ14.4 ks照射した。フォトンビームは直径約0.1 mmであり、フラックスは約 1.8×10^{20} photons/m²s (680 eV), 5.1×10^{21} photons/m²s (140 eV), 3.7×10^{21} photons/m²s (80 eV)である。フォトン照射に際して、Cu単孔メッシュの中心付近にフォトンビームが収束するようにビーム位置を調整した。さらに、Pt_(epi)/SiO_xとPt_(poly)/SiO_x薄膜ともに、フォトンビームが常にPt側に入射するように試料を配置した。照射前後での試料の微細組織観察には、200 kV電界放射型TEM(JEOL JEM-ARM200F)を用いた。電子照射実験は75 kV-TEM(Hitachi H-7000)を用いて行い、いずれの場合もCCDカメラを用いて画像を記録した。マルチスライス法による高分解能TEM(HREM)像シミュレーションにはMACTEMPAS(Total Resolution LLC)を用いた。

3. 実験結果

(1) フォトン照射(680 eV)によるPt₂Si形成

図1にPt_(epi)/SiO_x薄膜におけるPt₂Si形成の例を示す。図1(a), (b)はそれぞれフォトン照射前の明視野(BF)TEM像および制限視野電子回折(SAED)図形を示す。不連続な

Pt薄膜が形成されていること、Pt薄膜が(001)配向していることがわかる。a-SiO_xによるハローパターンは強度が非常に弱い。フォトン照射後のBF-TEM像と対応したSAED図形を図1(c), (d)に示す。図1(d)の矢印位置に新たな反射が現れている。この反射は正方晶 α -Pt₂Si(ThH₂型構造⁽¹⁷⁾)の110反射であることが判明した。よって、680 eVのフォトン照射により、Pt_(epi)/SiO_x薄膜中に α -Pt₂Siが形成されることが明らかとなった。図1(e)にSAED図形上で[2 $\bar{2}$ 0]*方向に測定した回折強度プロファイルを示す。 α -Pt₂Siの110反射によるピークが確認できる。図1(f)は図1(d)に示したSAED図形のキーダイヤグラムを示す。

図2(a)に680 eVフォトン照射領域で観察したHREM像を示す。観察に用いた試料は図1に示した試料と同一である。明るいコントラストで観察される領域は主にa-SiO_xであり、暗いコントラストで観察される領域に格子縞が観察される。領域Aでは直交した0.28 nm間隔の格子縞が、Bでは直交した0.20 nm間隔の格子縞、Cでは一方方向に0.20 nm間隔の格子縞が観察される。解析の結果、領域Aが α -Pt₂Siの(110)面に対応することが判明した。面間隔0.20 nmの格子縞は(112)Pt₂Siまたは(200)Ptに対応し、HREM像では直ちには判別できない。図2(b)に領域Aの拡大像とシミュレーション像(右下)を示す。シミュレーションは、加速電圧200 kV, 球面収差係数C_s=0.5 mm, ビーム発散角 β =0.5 mrad, 試料厚さt=8 nmの条件で行った。同様に、Pt_(poly)/SiO_x薄膜においても、680 eVにて14.4 ksのフォトン照射により α -Pt₂Siが形成されることを確認した。なお、HREM観察中の電子線量は、電子照射によるPt₂Si形成に必要な値よりも2桁低いことから、観察時の電子照射の影響は無い。さらに、フォトン照射による温度上昇も無視し得

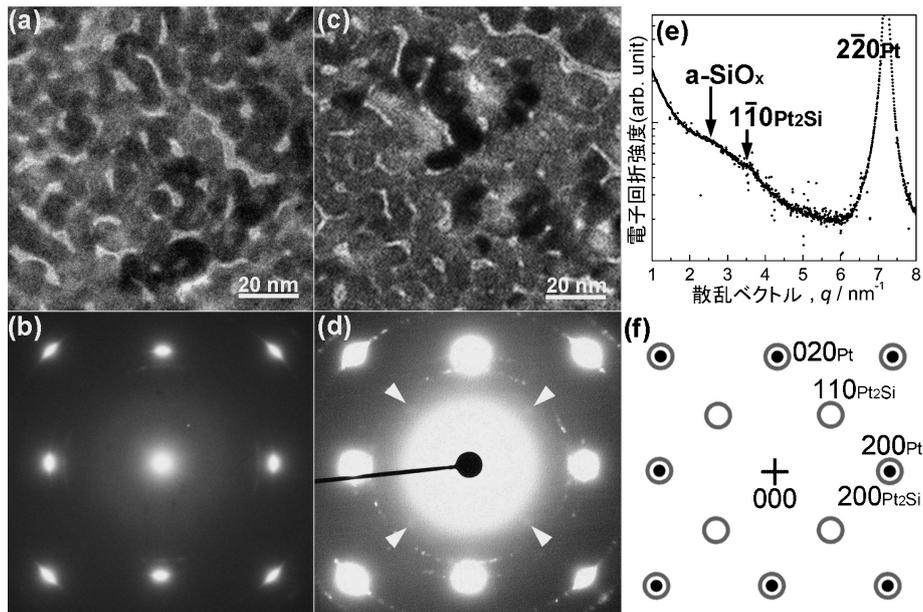


図1 Pt_(epi)/SiO_x薄膜へのフォトン照射(680 eV)によるPt₂Si形成。(a) BF-TEM像(照射前), (b) SAED図形(照射前), (c) BF-TEM像(照射後), (d) SAED図形(照射後), (e) [2 $\bar{2}$ 0]*方向に測定した電子回折強度プロファイル, (f) SAED図形のキーダイヤグラム(照射後)。

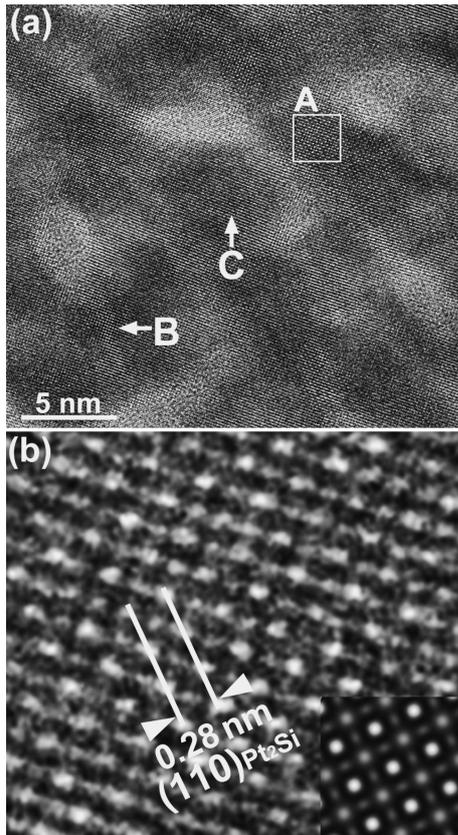


図2 フォトン照射後(680 eV-14.4 ks)のPt_(epi)/SiO_x薄膜のHREM観察結果. (a) HREM像, (b) 図2(a)領域Aの拡大像とシミュレーション像(右下). 面間隔0.28 nmの格子縞はα-Pt₂Siの(110)に対応する.

る程度である. これら電子照射の影響や温度上昇の評価, 多結晶膜での実験結果等は原著論文のSupplementary Material⁽¹⁸⁾を参照されたい.

(2) フォトン照射(140 eV)によるPt₂Si形成

図3(a), (b)はそれぞれフォトン照射前のBF-TEM像と対応したSAED図形を示す. 図1(a)と同様に, (001)配向した不連続なPt薄膜が形成されている. フォトン照射後のBF-TEM像と対応したSAED図形を図3(c), (d)に示す. 図3(d)の矢印位置に, 非常に弱いα-Pt₂Siの110反射が現れており, 140 eVのフォトン照射によりPt_(epi)/SiO_x薄膜中にPt₂Siが形成されたことがわかる. 図3(e)にSAED図形上で[220]*方向に測定した回折強度プロファイル, 図3(f)にSAED図形のキーダイアグラムを示す.

図4に140 eVフォトン照射領域で観察したHREM像を示す. 観察に用いた試料は図3に示した試料と同一である. 丸印で囲んだ領域内に面間隔0.28 nmの(110)格子縞が観察され, α-Pt₂Siが形成されていることがわかる. Pt_(poly)/SiO_x薄膜においても, 140 eVにて14.4 ksのフォトン照射によりα-Pt₂Siが形成されることを確認した.

(3) フォトン照射(80 eV)の効果

図5に照射前後でのBF-TEM像とSAED図形を示す. 解析の結果, α-Pt₂Siに起因する反射は検出されなかった. さらに, Pt₂Si以外の白金シリサイド(Pt₅Si₂, PtSi)も形成されなかった. Pt_(poly)/SiO_x薄膜の場合も同様であり, したがって, 80 eVフォトン照射ではPt/a-SiO_x界面にPt₂Siは形成されないと結論した. これは, 4(1)で考察するように, Pt₂Si形成にはSi 2p準位(100 eV)の励起が必要であること

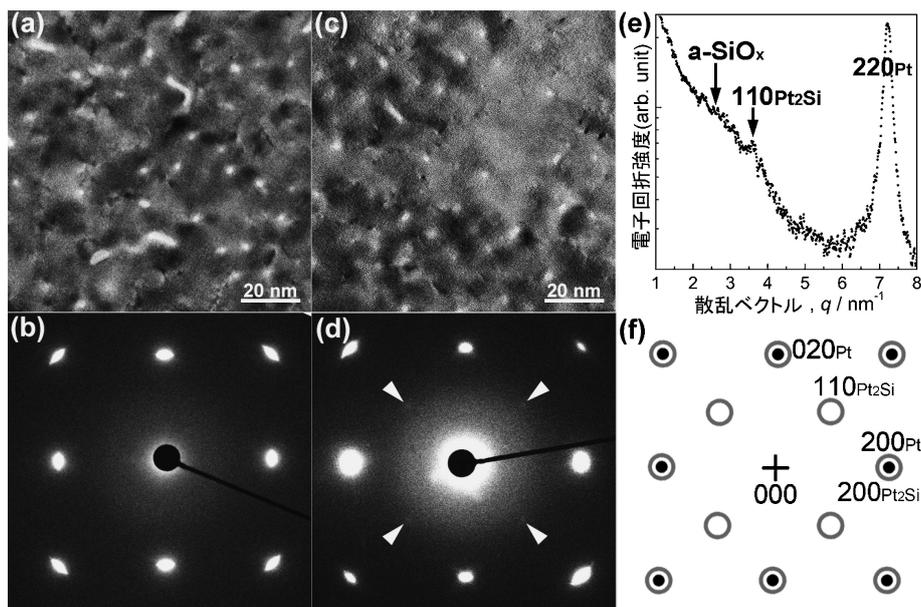


図3 Pt_(epi)/SiO_x薄膜への140 eVフォトン照射によるPt₂Si形成. (a) BF-TEM像(照射前), (b) SAED図形(照射前), (c) BF-TEM像(照射後), (d) SAED図形(照射後), (e) [220]*方向に測定した電子回折強度プロファイル, (f) SAED図形のキーダイアグラム(照射後).

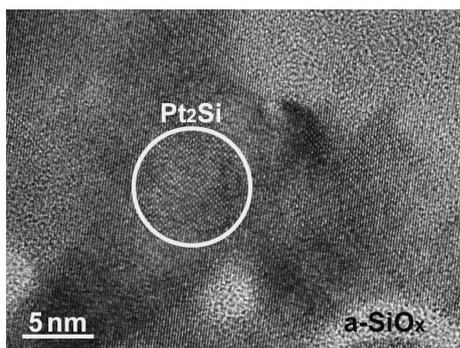


図4 フォトン照射後(140 eV-14.4 ks)のPt_(epi)/SiO_x薄膜のHREM観察結果. ○印で囲んだ領域内に α -Pt₂Siの(110)格子縞が観察される.

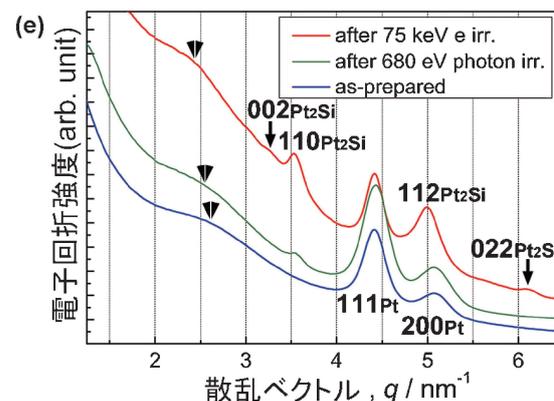
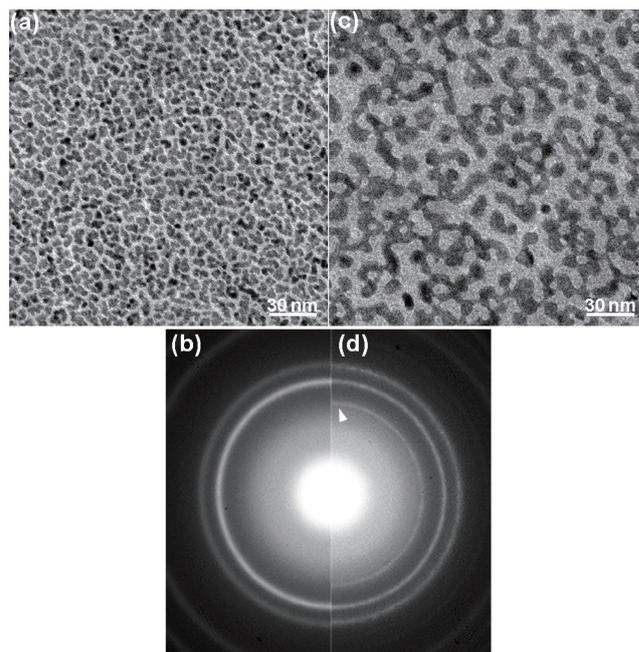


図6 Pt_(poly)/SiO_x薄膜への75 keV電子照射によるPt₂Si形成. (a) BF-TEM像(照射前), (b) SAED図形(照射前), (c) BF-TEM像(照射後), (d) SAED図形(照射後), (e) SAED図形から測定した電子回折強度プロファイル. 二重矢印はa-SiO_xの第1ハローリングのピーク位置を示す. (オンラインカラー)

と関係する.

(4) 電子照射(75 keV)によるPt₂Si形成

図6に75 keV電子照射によるPt_(poly)/SiO_x薄膜におけるPt₂Si形成の例を示す. フラックスは $6.93 \times 10^{22} \text{e/m}^2\text{s}$, 照射温度は室温, 照射時間は3.6 ksである. 図6(a), (b)はそれぞれ電子照射前のBF-TEM像と対応したSAED図形を示す. 約10 nmサイズのPtナノ粒子がa-SiO_x上でランダム配向している. 図6(c), (d)は電子照射後のBF-TEM像とSAED図形を示す. Pt粒子の凝集・粒成長が進んでいることと, SAED図形上でPtの111反射の内側に矢印で示す新たな回折リングが現れていることがわかる. この回折リングは α -Pt₂Siの110反射であり, 75 keV電子照射により

Pt₂Siが形成されていることを示している. 図6(e)にPt_(poly)/SiO_x薄膜について得られた電子回折強度プロファイルを示す. 青, 緑, 赤色で表示したプロファイルはそれぞれ, 照射前試料, 680 eVフォトン照射⁽¹⁸⁾, 75 keV電子照射試料での結果を表す. フォトンあるいは電子照射により, Ptの反射に加えて α -Pt₂Siからの反射が観察される. 特に電子照射試料では, フォトン照射試料の場合と比較して110Pt₂Si反射の強度が強く, さらに002Pt₂Si, 022Pt₂Si反射も観察されることから, Pt₂Siがより多量に形成されていると考えられる. Pt_(epi)/SiO_x薄膜における電子照射によるPt₂Si形成の詳細は, 文献⁽¹⁴⁾⁽¹⁸⁾を参照されたい.

図6(e)の強度プロファイル上の二重矢印は, a-SiO_xからの第1ハローリングのピーク位置を示すが, Pt₂Si形成に伴

い低散乱角側にシフトしていることがわかる。照射前試料ではピークは散乱ベクトル $q=2.60 \text{ nm}^{-1}$ の位置にあったが、電子照射後には $q=2.43 \text{ nm}^{-1}$ へと大きくシフトしていることがわかる。ここで $q=2 \sin \theta/\lambda$ である (2θ , λ はそれぞれ散乱角, 電子線波長)。a-SiO および a-SiO₂ における第1ハローリングのピーク位置はそれぞれ 2.73 nm^{-1} (19), 2.44 nm^{-1} (20) と報告されている。照射前試料(a-SiO_x, $x\sim 1.5$)での値は、これら a-SiO と a-SiO₂ での値の中間に位置し、Pt₂Si 形成に伴って a-SiO₂ での値に近づいている。これは、Pt₂Si 形成に伴い、Pt と接触している a-SiO_x 中の Si 含有量が低下し、平均的に組成が SiO₂ に近づいたためと考えられる。比較のため、Pt を含まない a-SiO_x 試料への 75 keV 電子照射実験を行ったが、7.2 ks 照射後試料においても a-SiO_x の第1ハローリングのピーク位置に変化は見られなかった。これは、ピーク位置のシフトには Pt が関与していること、すなわち、Pt₂Si 形成に伴う a-SiO_x 中の Si 濃度低下に起因することを示している。フォトン照射の場合には、図 6(e) に示すようにピーク位置は $q=2.55 \text{ nm}^{-1}$ であり、電子照射の場合と比較してそのシフト量は小さいことから、Pt₂Si 形成反応の進行度は低いと言える。これは上述の推論とも一致する。

4. 考 察

本研究で得られた実験結果は以下のように要約できる。

(i) Pt_(epi)/SiO_x 薄膜ならびに Pt_(poly)/SiO_x 薄膜にフォトン照射を行うと、フォトンエネルギー 680 eV および 140 eV の場合には薄膜中に α-Pt₂Si が生成したが、80 eV では α-Pt₂Si を含め白金シリサイドは生成しなかった。α-Pt₂Si は 75 keV 電子照射によっても生成する。

(ii) Pt₂Si 形成に伴い、a-SiO_x 中の Si 濃度が減少する。

(1) Pt₂Si 形成メカニズム

図 7 は Si-O 二元系のエネルギー準位を表す模式図である。Pt/SiO_x 界面において、Si-O 原子間距離と比較して、Si 原子と Pt 原子とは物理的に距離が離れていることから、Pt と Si との軌道混成は無視し得る程度と考えられる。そこで、Pt/SiO_x 界面での価電子帯は Si-O 二元系の価電子帯⁽²¹⁾を用いて表すことができると仮定する。図 7 と実験結果の要約 (i) から、Pt₂Si 形成には価電子の励起では不十分であり、少なくとも Si2p 準位 (2p_{1/2}: 100 eV, 2p_{3/2}: 99 eV) の電子を励起する必要があることが判明した。同様の理由で、Pt4f 電子 (4f_{5/2}: 74 eV, 4f_{7/2}: 70 eV) の励起も Pt₂Si 形成には寄与しない。Si2p 電子の励起は、遷移金属酸化物表面からの酸素脱離に関する Knotek-Feibleman (K-F) モデル⁽²²⁾ の場合と類似している。このモデルでは、内殻正孔のオージェ崩壊 (注: 内殻電子励起がオージェ電子放射により緩和する過程) が正に帯電した酸素イオン (O⁺) 生成の起源となる (本研究では、Si2p 準位に形成された正孔のオージェ崩壊)。一方、Tanaka ら⁽²³⁾ は、遷移金属酸化物において金属の内殻電子励

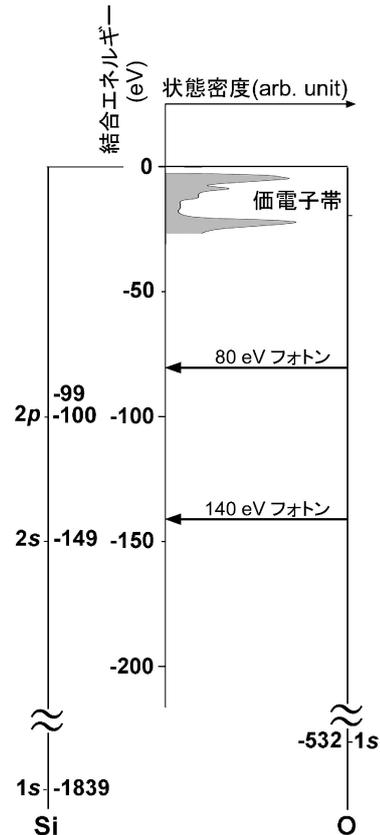


図 7 Si-O 二元系のエネルギー準位を表す模式図。

起による酸化物表面からの酸素の脱離は、K-F モデルと同様のメカニズムでは完全には説明できず、イオン脱離のための電荷移動は Kotani-Toyozawa (K-T) モデル⁽²⁴⁾⁽²⁵⁾ によってより適切に記述されると報告している。しかし、遷移金属とは異なり Si には d 電子は存在しないことから、K-T モデルは Pt/SiO_x 系には適用できない。そこで K-F モデルに準拠して考える。Pt/SiO_x 界面で Si2p 準位の電子を励起すると、まず酸素イオンの価数変化を生じると考えられる (注: オージェ遷移の終状態において 2 正孔が生成する)。その結果、Si-O 結合が切断され、フリーになった Si が Pt/SiO_x 界面で Pt-Si 結合を形成する。Chen らは a-SiO₂ 内部での電荷の符号変化による酸素変位を報告している⁽²⁶⁾。このようにして、a-SiO_x 中で短時間ではあるが O との結合が切れた Si は Pt と結合し、この過程を繰り返すことにより、Pt/SiO_x 界面での Pt₂Si 形成と、a-SiO_x 中での Si 濃度の減少をもたらす。自由エネルギー変化の観点からは、通常の熱処理ではこのような SiO_x の解離に伴う Pt₂Si 形成反応は進行しないことに注意したい (SiO₂ (s) + 2Pt (s) → Pt₂Si (s) + O₂ (g), ΔG > 0)⁽¹⁸⁾。なお、上述の K-F モデルでは、O⁺ 生成の起源としてダブルオージェ (DA) 過程による 3 正孔生成を挙げているが、従来報告されている DA の確率は 5% 程度であり (希ガスネオンの場合)⁽²⁷⁾、固相反応における DA 過程の寄与には不明な点が残されている。

(2) フォトン照射と電子照射の比較

本研究では、フォトン照射ならびに電子照射により、Pt/SiO_x 界面に α -Pt₂Si が形成されることを明らかにした。これは励起源が異なる場合にも、内殻電子励起により同一の固相反応が生じることを示している。しかしながら、生成した α -Pt₂Si からの回折強度には励起源による相違が見られた。すなわち、図 6(e) に示すように、フォトン照射の場合と比較して電子照射の場合の方が α -Pt₂Si からの回折強度が強い。これは、電子照射による Pt₂Si 形成がフォトン照射の場合よりも著しいことを示している。Si2p 電子のみに着目し、フォトンおよび電子による励起断面積 (m²) と照射時のフラックス (フォトン, 電子についてそれぞれ photons/m² s, e/m² s) をもとに、単位時間あたりの励起の頻度 (photons/s あるいは e/s。ここでは、励起断面積とフラックスの積を便宜上、励起の頻度と定義) と励起される電子の総数 (上記の励起の頻度 × 照射時間で定義) を見積もった⁽¹⁸⁾。その結果、本研究で用いた照射条件下では、フォトン照射下での Si2p 電子の励起の頻度は電子照射時よりも若干高く、フォトン照射により励起された Si2p 電子の総数は電子照射の場合の約 6 倍であることが判明した。Si2p 電子の励起の頻度や励起電子数の増加によって Pt₂Si 形成が促進されると仮定すると、フォトン照射による Pt₂Si 形成は電子照射の場合よりも多量でなければならないが、実験結果は逆であった。この相違の原因は、励起される電子のエネルギー準位の違いにあると考えられる。すなわち、電子照射では、フォトン照射の場合よりもはるかに深いエネルギー準位の電子が励起され、それが Pt₂Si 形成に寄与している可能性がある。例えば 140 eV のフォトン照射では、Si の内殻電子励起のみを考慮した場合、140 eV よりも浅いエネルギー準位の電子 (すなわち、Si2p 準位のみ) が励起されることになる。電子照射 (75 keV) の場合、Si2p だけでなく、Si2s, Si1s, および O1s のような深いエネルギー準位の電子も励起されることになり、上記のフォトン照射の場合と比較して、Pt と Si との結合形成頻度が高くなり、Pt₂Si 形成が多量になるものと推察される。以上の結果、Pt₂Si 形成には少なくとも Si2p 電子の励起が必要であるが、その形成反応は深い準位の電子励起により律速されると結論できる。

5. おわりに

本稿では、電子励起による新しい無機固相反応に関する著者らの最近の研究について、Pt/SiO_x 界面での Pt₂Si 形成反応に焦点を絞り、その一端を紹介した。現在、Pt/SiO_x 界面に形成された薄い Pt₂Si 層を介しての物質移動の詳細はまだ明らかではなく、今後の研究が待たれる。一般に、固相反応の平衡は、温度や構成成分の活量などの状態変数により決定され、反応が進行する方向は反応の ΔG の符号により厳密に決定される⁽²⁸⁾。本研究では、熱処理では進行しない固相反応である Pt/SiO_x 界面での Pt₂Si 形成が、電子励起環境下で

は室温で進行することを見出した。金属や半導体などの無機物質において、内殻電子励起を起源とする固相反応が見つかったのは初めてである。本稿で紹介したような電子状態の直接操作が、将来的に、実現可能な無機固相反応の対象を拡大し、新材料創製を実現する一手法となることを期待している。

本稿で紹介した研究は、文部科学省「超顕微科学研究拠点事業」による佐賀大学シンクロトロン光応用研究センターと九州大学超顕微解析研究センターとの連携ネットワークを活用した共同研究の成果である。ご尽力頂いた高橋 和敏 准教授 (佐賀大学), 今村 真幸 助教 (佐賀大学), 波多 聡 教授 (九州大学), 松村 晶 教授 (九州大学) に深く感謝致します。また、種々ご協力頂いた市川 修平 助教 (大阪大学), 穴田 智史 博士 (ファインセラミックスセンター), 李 正九 博士 (Korea Institute of Materials Science), ならびに卒研究生として本研究に参画した谷立樹, 今田紳一郎, 古川大希の諸氏にお礼申し上げます。

文 献

- (1) D. N. Seidman, R. S. Averback, P. R. Okamoto and A. C. Baily: Phys. Rev. Lett., **58** (1987), 900–903.
- (2) H. Mori, H. Yasuda, T. Sakata and H. Fujita: Radiat. Effect. Defec. Solid., **124** (1992), 51–59.
- (3) S. Takeda and J. Yamasaki: Phys. Rev. Lett., **83** (1999), 320–323.
- (4) M. T. Winkler, D. Recht, M.-J. Sher, A. J. Said, E. Mazur and M. J. Aziz: Phys. Rev. Lett., **106** (2011), 178701.
- (5) K. Yasuda, M. Etoh, K. Sawada, T. Yamamoto, K. Yasunaga, S. Matsumura and N. Ishikawa: Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B, **314** (2013), 185–190.
- (6) S. Takaki, K. Yasuda, T. Yamamoto, S. Matsumura and N. Ishikawa: Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B, **326** (2014), 140–144.
- (7) X. B. Li, X. Q. Liu, X. Liu, D. Han, Z. Zhang, X. D. Han, H. B. Sun and S. B. Zhang: Phys. Rev. Lett., **107** (2011), 015501.
- (8) J. Kanasaki, A. Okano, K. Ichikawa, Y. Nakai and N. Itoh: Phys. Rev. Lett., **70** (1993), 2495–2498.
- (9) K. Hattori, A. Okano, Y. Nakai and N. Itoh: Phys. Rev. B **45** (1992), 8424–8436.
- (10) R. K. Raman, Y. Murooka, C.-Y. Ruan, T. Yang, S. Berber and D. Tománek: Phys. Rev. Lett. **101** (2008), 077401.
- (11) J. Kanasaki, E. Inami, K. Tanimura, H. Ohmishi and K. Nasu: Phys. Rev. Lett., **102** (2009), 087402.
- (12) H. Ichikawa, S. Nozawa, T. Sato, A. Tomita, K. Ichianagi, M. Chollet, L. Guerin, N. Dean, A. Cavalleri, S. Adachi, T. Arima, H. Sawa, Y. Ogimoto, M. Nakamura, R. Tamaki, K. Miyano and S. Koshihara: Nature Mater., **10** (2011), 101–105.
- (13) H. Yasuda, A. Tanaka, K. Matsumoto, N. Nitta and H. Mori: Phys. Rev. Lett., **100** (2008), 105506.
- (14) J.-G. Lee, T. Nagase, H. Yasuda and H. Mori: J. Appl. Phys., **117** (2015), 194307.
- (15) G. W. Castellan: Physical Chemistry, 2nd ed., Addison-Wesley Publishing Company, London, (1971).
- (16) K. Sato, H. Yasuda, S. Ichikawa, M. Imamura, K. Takahashi, S. Hata, S. Matsumura, S. Anada, J.-G. Lee and H. Mori: Acta Mater., **154** (2018), 284–294.
- (17) P. Villars and L. D. Calvert: Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases, 2nd ed., ASM International, Ohio, (1991).
- (18) Supplementary Material of ref.16 [<https://dx.doi.org/>

- 10.1016/j.actamat.2018.05.045].
- (19) J. A. Yasaitis and R. Kaplow: J. Appl. Phys., **43**(1972), 995–1000.
- (20) C. Meade, R. J. Hemley and H. K. Mao: Phys. Rev. Lett., **69**(1992), 1387–1390.
- (21) T. H. DiStefano and D. E. Eastman: Phys. Rev. Lett., **27**(1971), 1560–1562.
- (22) M. L. Knotek and P. J. Feibelman: Phys. Rev. Lett., **40**(1978), 964–967.
- (23) S. Tanaka, K. Mase and S. Nagaoka: Surf. Sci., **572**(2004), 43–58.
- (24) A. Kotani and Y. Toyozawa: J. Phys. Soc. Jpn., **37**(1974), 912–919.
- (25) S. Hüfner: Photoelectron Spectroscopy, third ed., Springer, Berlin, (2003).
- (26) G. S. Chen, C. B. Boothroyd and C. J. Humphreys: Philos. Mag. A, **78**(1998), 491–506.
- (27) Y. Hikosaka, T. Kaneyasu, P. Lablanquie, F. Penent, E. Shigemasa and K. Ito: Phys. Rev. A, **92**(2015), 033413.
- (28) D. R. Gaskell: Introduction to Metallurgical Thermodynamics, 2nd ed., Hemisphere Publishing Corporation, New York, (1981).

★★

佐藤和久
 1999年3月 大阪大学大学院工学研究科博士前期課程修了
 2005年9月 博士(工学)取得(大阪大学)
 大阪大学産業科学研究所, イリノイ大学材料科学科(併任),
 東北大学金属材料研究所勤務を経て,
 2015年10月 現職
 専門分野: 材料科学, 電子顕微鏡
 ◎ナノ構造物質・材料の電子線構造解析に従事。原子的構造・微細組織と機能発現メカニズムとの関わりとともに, 新しい構造物性評価法の開拓に関心を持つ。

★★



佐藤和久



保田英洋