

「高度微細構造解析に関する観察支援事業」 ~文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム微細構造解析事業体の紹介~

先端ナノ計測プラットフォーム拠点

(東京大学)

熊本明仁^{*}₁ 松畑洋文^{*}₂ 柴田直哉^{*}₃ 幾原雄一^{*}₃

1. はじめに

東京大学微細構造解析プラットフォームは、大学院工学系 総合研究機構内に設置されているナノ工学研究センターと先 端ナノ計測センターによって運営されている.組織内の共用 施設は、TEM/STEM 群(12台)、SEM 群(4台)、試料作製 装置群(19台)、X線回折施設群(8台)、SIMS(1台)、XPS (1台)、FIB-SEM(2台)、AFM(1台)、物性および電気特 性計測施設群(5台)に分類され、全部で53台の設備が共用化 されている.本組織は、総長を実施機関長として工学系が管 理運営し,無機材料原子構造計測部門,電子状態計測部門, 微量元素計測部門,有機材料・バイオ材料計測部門,低炭素 材料・デバイス物性構造計測部門の5部門から構成されて いる.図1に本組織図を示す.これより,本プラットフォー ム事業は,工学系のみならず,理学系,医学系,農学系が横 断的に連携し取り組んでいることが分かる.機構内共用設備 53台のうち,本事業で運営し提供している装置は35台であ るが,カメカ製のNanoSIMS(SIMS),アルバック・ファイ 製のVersaProbe(XPS),日本電子製のJEM-2800(TEM/ STEM),リガク製のSmartLab(X線回折装置),日本電子 製のJEM-ARM200F Cold dual SDD(STEM)等の装置は利



* 東京大学大学院工学系研究科総合研究機構;1)卓越研究員 2)コーディネート室室長 3)教授(〒113-8656 東京都文京区弥生 2-11-16) Advanced Characterization Nanotechnology Platform, the University of Tokyo; Akihito Kumamoto, Hirofumi Matsuhata, Naoya Shibata and Yuichi Ikuhara (Institute of Engineering Innovation, The University of Tokyo, Tokyo) Keywords: *aberration corrector, scanning transmission electron microscopy, energy dispersive x-ray spectroscopy, high resolution transmission electron microscopy, nanoparticle, metal/ceramics heterointerface, inorganic/organic hybrid.* 2019年8月8日受理[doi:10.2320/materia.58.727]



用者が多く、稼働率が100%に近い状態である.これら一連 の装置は,東京大学,他大学,公的研究機関,大企業,中小 企業の研究機関等からの数多くのユーザーが利用している. 図2は、共用設備の利用件数を年度ごとに示したグラフであ り、年々増加傾向にあることがわかる.2015年度以降は、 初年度に比べると増加の割合に変化がみられるが、これは事 業活動が国内で浸透し利用者数が飽和に近づいていることに よるものと見ている. また当機構内には, 日本電子, リガク など装置メーカーとの産学連携研究を推進するための産学連 携室を設置し、共同研究の推進や装置の保守管理・利用技術 に関する業務の推進、さらにはセミナー等による情報交換の 場を設けている.電子顕微鏡に関しては、2005年6月より 東京大学・日本電子産学連携室が設置されており、本プラッ トフォーム事業の技術の向上面で一翼を担っている.本稿で は、このように整備された高性能な TEM/STEM の共用設 備を通じて、最近実施された原子分解能構造解析について紹 介する.

2. 原子分解能 STEM 共用設備の概要

本機構で共用設備として運用している原子分解能電子顕微 鏡は,収差補正機を搭載したSTEM専用機が三台,TEM 専用機が一台稼働している.STEMはTEMに比べて像解 釈や局所元素分析で優位性があることから⁽¹⁾⁽²⁾,幅広い用途 でかつより多くの利用希望者を受け入れるために三台稼働し ている.これらの装置では,原子番号Zのおよそ二乗に比 例した像コントラストを得るHAADF(High-angle annular dark-field,高角散乱環状暗視野)法,軽元素原子の可視化に 有効なABF(Annular bright field,環状明視野)法を用いる ことができ,さらにEELS(Electron energy loss spectroscopy,電子エネルギー損失分光法)やEDS(Energy dispersive X-ray spectroscopy, エネルギー分散型X線分光法)を 併用した計測も可能である.特にEDSの検出器として検出 面積 100 mm²の高感度 SDD (Silicon drift detector,シリコ ンドリフト検出器)を搭載しており,高分解能・高効率な分 析を行っている.一方,収差補正 TEM は,HRTEM (High resolution transmission electron microscopy,高分解能透過 型電子顕微鏡法)による原子分解能観察が実施でき,広範な 視野を瞬時に捉える特徴を活かして,その場観察の用途に利 用できる.また,電子線照射に敏感な有機分子や有機・無機 複合材料界面の非周期構造の解析にも活用されている.本稿 ではまず,STEM と SDD により特性 X 線を検出・分析す る STEM-EDS マッピングを例に挙げ,イメージングと組 み合わせた原子分解能構造解析への応用,および HRTEM を用いたセラミックス粒界や有機・無機複合材料の構造解析 について述べる.

3. 複合金属ナノ粒子触媒の原子分解能構造解析

CVD (Chemical vapor deposition, 化学気相蒸着)法によって,石英ガラス基板上の金属ナノ粒子から,垂直に配向したSWCNT (Single-walled carbon nanotubes,単層カーボンナノチューブ)を成長させることができる⁽³⁾.SWCNTは,カイラル指数(n,m)で表現される幾何学構造(カイラリティ)の違いによって電気伝導性が変化することから,SWCNTの構造を制御する一次元結晶成長メカニズムに興味が持たれている.ここでは,SWCNTの触媒に着目し,SWCNTのカイラリティの構造制御が可能な触媒ナノ粒子の開発,SWCNTの構造制御のメカニズムに関する解析例について紹介する.

触媒として、Co-W系の合金ナノ粒子を用いると、合成した SWCNT のうち 92%のものがカイラルベクトル(12, 6)を持つように選択成長することが報告されている⁽⁴⁾.本報告では、CoとW金属を含む触媒ナノ粒子の構造と形成メカニズムを理解するため、TEM/STEM 解析に適した Co-W-C系の触媒ナノ粒子の合成と構造解析を実施した⁽⁵⁾⁽⁶⁾. Co-W-C系触媒ナノ粒子は、MEMS 加工により作製した SiO₂ 支持膜上に作製した.次に、CVD反応によって(12, 6) SWCNTを選択成長させ、同時に進行する触媒の構造変化についても調べた.電子回折により、CVD反応前の触媒は W(タングステン)および炭化物 Co₆W₆Cの二つの結晶相が存在すること、また、反応の進行とともに bcc(体心立方)構造の W が消失していくことが確認された⁽⁶⁾.

図3は,SWCNT 合成前の触媒ナノ粒子について,STEM-EDS マッピングで得られた Co(a;ピンク色),W(b;黄色)の元素分布を示している.図3(c)は,二つのマップを重ね合わせており,Co粒子が分布する位置には必ずWが存在している.したがって,SWCNT 合成前の触媒は,図3(c)中の四角で囲ったI型とII型の二種類のナノ粒子を形成していることが明らかとなった.図4(d)にI型とII型の模式図を示した.電子回折図形に現れた結晶相はWとCo₆W₆Cであったことから,I型はWナノ粒子であり,II型はWとCo₆W₆Cとが共存するナノ粒子であると考えられ

る.

図4は、SWCNTの高温合成中に生成した炭化物Co₆W₆ Cと金属Coのヘテロ界面構造を捉えたナノ粒子である.こ れより、Co₆W₆C/Coは[11<u>2</u>0]hcp-Co//[111]Co₆W₆Cおよび[0001]hcp-Co//[1<u>1</u>0]Co₆W₆Cのエピタキシャルな方位関係を形成していることがわかった.図4(b)-(d)の同一ナノ粒子から取得したSTEM-EDSマッピングより、単一ナノ粒子内の元素分布が分かる.図4(e)-(f)のHAADF-STEM像の平均像と[111]方向から見たCo₆W₆Cのシミュレーション像はよく一致しており、Co-W-C触媒ナノ粒子中には、W-Co超硬合金に含まれ 和 相としてよく知られたCo₆W₆C



 図3 (a) SWCNT 成長前の Co-W-C 触媒における Co 元素マップ(ピンク色), (b) W 元素マップ(黄 色),および(c) a と b の合成像. (d)「W 相のみ」 からなる I 型,および「W と Co₆W₆C 相が共存」 した II 型の二つのナノ粒子の模式図.



 図4 (a) CVD 開始から3分後,SWCNT 成長開始時 のCo-W-C 触媒ナノ粒子の原子分解能 HAADF-STEM 像.Co₆W₆C 相と Co 相が格子整合したへ テロ界面を形成している.(b-e)aと同一粒子で 実施した Co 元素(ピンク色)とW 元素(黄色)の STEM-EDS マップ.(e) HAADF-STEM 像の 平均像,(f) [111]晶帯軸入射の Co₆W₆C 結晶の シミュレーション像および(g)構造モデル. 構造を形成していることが確かめられた. Co_6W_6C 粒子中の 析出した Coと母相の Co_6W_6C との異相界面構造の形成は, 特異的なカイラリティを有する SWCNT の核形成の要因と 推察され,今度さらなる解析が望まれる.

金属/セラミックスヘテロ界面構造における STEM 観察

本節では、パワーモジュール用の絶縁基板における接合メ カニズムの研究を紹介する.パワーモジュールは電気自動車 のモーター駆動のための電力変換に用いられ、放熱性の高い 絶縁基板が組み込まれている.その絶縁基板では、添加元素 を含む金属 Al とセラミックス AlN を直接接合し、発熱に耐 える安定なヘテロ構造を形成している.ヘテロ構造の安定性 はこのモジュール材の信頼性と密接に関係しており、接合界 面の形成メカニズムの理解が望まれる.実用化されている材 料は、接合体作製時に添加元素や微量な不純物が含まれてい る.そこで本研究では、Mg や Si が微量添加されている Al 合金を AlN 上で溶融接合し、Al 合金/AlN 界面を作製しそ の原子レベルの構造解析を、STEM-EDS マッピング法によ って行った⁽⁷⁾.

図5はA1合金とAIN結晶との溶融接合界面構造の同時に 撮影されたHAADF-STEM像とABF-STEM像である. 界面を挟んで下方が[1120]晶帯軸入射のAINであり,AIN バルク領域のHAADF-STEM像とABF-STEM像より, コントラストの弱い斑点はN原子カラムに対応しており, 図5(b)中の構造モデルのように,上方がAI極性であるとわ かる.一方,界面を挟んで上方にはAI合金が存在している がfcc構造のAI合金は低指数の晶帯軸から外れており,原



図5 Al 合金/AlN 単結晶の HAADF-STEM 像および, ABF-STEM 像. AlN[1120]軸入射のシミュレー ション像をそれぞれ挿入している. AlN の構造 モデルは b 中に挿入されている.

子カラムが見られない.一方,Al 合金とAlN 単結晶の界面 では,AlN バルク結晶とは異なる第一,第二および第三層 の遷移構造が認められる.界面構造はSTEM 像から金属原 子カラムと軽元素の原子カラムの区別はできるが,元素種ま では識別が不可能である.

図6は原子分解能STEM-EDSマッピングによる解析結 果を示している.マッピングは ABF 像を用いて実施され, 像撮影中のドリフト補正や撮影後のスペクトルの重ね合わせ によりX線マップの像強度を向上させた⁽⁷⁾.図6(a)には Al, Si, Mg, N, Oの STEM-EDS マップを重ね合わせて表示 した. OとMgは, 界面構造第一層で最大強度を示すこと がわかった. 第一層はバルク結晶構造から推察でき, MgO 岩塩型構造のMgO₆の八面体に類似していることがわか る. 界面第二層については, Alの原子カラムに相当する極 大点が金属原子カラム位置に対応するが、軽元素原子カラム 位置では、OやNの区別ができていない. この第二層は AlN バルク結晶中の Al-N の極性を反転させた場合のコント ラストによく似ている. これら界面構造の検討に対し理論計 算を行ったところ、Al 金属は AlN の Al 極性に接合するよ りもN極性に接合した場合の方がエネルギー的に有利であ ること、MgO₆が導入されることでAlNの極性反転構造が 安定となることが確認された(7).この結果から,溶融接合さ れた Al 金属と AlN セラミックスとの強固な接合では、外来 元素種である Mg とO 原子によって、より安定な界面遷移 構造をもたらすことが明らかになった. STEM-EDS マッピ ングは、測定後のデータ解釈が他の分析手法と比較して容易 であり、想定していない不純物に対しても解析対象であるこ



図 6 Al 合金 / AlN 単結晶の(a) 原子分解能 STEM-EDS マッピング, (b) 構造モデル,および(c) 同 時取得した ABF-STEM の平均像.

とから,材料開発へのフィードバックが迅速に行え,共用設備で解析するユーザーにとっても利用しやすいツールである.

5. ジルコニアセラミックス結晶粒界偏析の構造解析

元素分析により明らかにされる界面偏析は、その形成プロ セスだけでなく、材料特性そのものにも影響を及ぼす. ここ では、ジルコニアセラミックスの結晶粒界偏析に関する TEM 及び STEM を用いた構造解析を紹介する.ジルコニ アセラミックスのうち, Y-TZP (Yittria-stabilized tetragonal zirconia polycrystal, イットリア安定化正方晶ジ ルコニア多結晶体)は高強度で強靭性なセラミックス材料と して産業利用されている.しかし,熱水中に長時間晒される と亀裂が発生・進展し、力学特性が低下するという LTD (Low temperature degradation, 低温劣化)のために, Y-TZP の活用の幅が制限されていた. LTD は,正方晶ジルコ ニアが水と反応することで単斜晶ジルコニアへと相変態する 現象であり、体積膨張と亀裂を伴うことで進行する. LTD を防ぐためには、熱水環境下での正方晶相の安定性を高める ことが解決方策の一つであると考えられており、その具体的 な方法として、3Y-TZP(イットリア濃度が3mol%のY-TZP)にアルミナを添加することでLTD 耐性を向上させた 報告がなされている⁽⁸⁾⁻⁽¹²⁾.これらの報告では,アルミナの 役割として、偏析自由エネルギーの上昇や焼結における粒成 長の抑制⁽⁸⁾,粒界における非晶質相の存在⁽⁹⁾,アルミナの溶 質によって生成した酸素空孔⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾,アルミナ結晶粒の水酸 化⁽¹²⁾に因るなどが検討されている.一方,アルミナ添加量 が1mol%以下においてもY-TZPの焼結速度,微細組織, 力学特性に影響を及ぼすことが確認されており、これまで多 結晶体の微細構造解析に関して 3Y-TZP に対するアルミナ 微量添加の効果が系統的に調べられてきた⁽¹³⁾.そのような 構造解析では、多結晶中のアルミナ析出物、非晶質などの第 二相の有無を明らかにするため, HRTEM 観察とSTEM-EDS 分析が併用されている⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾.

図7(a)と(b)は、アルミナが0.12 mol%添加され、 1500℃,2時間の焼結により得られた3Y-TZPの粒界付近 のHRTEM像を示している.像中には、粒界を挟んだ両側 の結晶に対応する NBD (Nano-beam electron diffraction, ナノビーム電子回折)図形を示した.二つの NBD 図形は, 左側と右側の結晶でそれぞれ正方晶ジルコニアの[111]と [100]方位であることがわかった.この条件では、粒界は観 察方向に対して傾いている.図7(b)は、粒界が観察方向と 平行(エッジオン)となるように試料を傾斜させ、かつ、二つ の結晶格子像が得られる条件で撮影した HRTEM 像であ る.対応する NBD 図形は、図7(a)の一部の回折斑点が残 存し,格子像の面方位や面間隔と一致する. また, HRTEM 像は、粒界を挟んで二種類の格子像しか現れていないことか ら, 粒界には非晶質や第二相が存在しないことが明らかにな った. これらの HRTEM 像は,図7(c)の明視野 TEM 像中 の矢印でに示す粒界から撮影された.この粒界近傍の組成を



図7 0.12 mol%のアルミナ添加された 3Y-TZP 粒界の構造解析. (a) 粒界が傾斜した HRTEM 像,
 (b) エッジオン粒界での HRTEM 像, (c) 明視野 TEM 像,および(d)(b)と同じ領域・傾斜条件で取得した粒界近傍のイットリアとアルミナの濃度プロファイル.

明らかにするために, EDS が可能な STEM 機に試料を搬送 し,同じ粒界をライン分析した.図7(d)には,ライン分析 の結果をジルコニア中のアルミナとイットリアの濃度として 表した.アルミナとイットリアの濃度は,粒界で急峻に上昇 していることが明らかになり,Al³⁺は非晶質や第二相を伴 わず,正方晶ジルコニア結晶粒界にY³⁺と共偏析している ことが明らかになった.

1500℃,2時間の焼結で得られた3Y-TZPは、一部で立 方晶ジルコニアが生成する(15). 同焼結条件でアルミナ添加 量を増加させると、焼結体中の立方晶相の割合が増加し た⁽¹⁴⁾. 立方晶相は,より高い Y³⁺ 濃度で形成するので,立 方晶相の増加は、アルミナ添加により Y³⁺の粒界拡散が促 進され、粒内 Y³⁺ の濃度ムラが発達したことを示唆してい る. Y-TZP においては、このような粒界拡散がもたらす相 変態は GBSIPT (Gain boundary segregation-induced phase transformation, 粒界偏析誘起相変態)と呼ばれ⁽¹⁵⁾, TEM による微細構造解析によってはじめて発見された. GBSIPT の現象に基づき、添加元素の粒界拡散促進効果で焼結密度を 上げ、かつ粒内Y分布の不均質化が進行しない焼結温度条 件も見つかっており、驚異的な水熱劣化耐性を示す新たな材 料開発もなされている⁽¹⁶⁾. このような TEM 及び STEM-EDS による解析結果が産業材料の開発の重要なヒントに繋 がっている.

6. 有機無機複合ナノ材料の高分解能観察

たんぱく質などの生体高分子により無機結晶の結晶成長が 制御される仕組みは、歯や骨の形成過程に見られ、バイオミ ネラリゼーションと呼ばれる自己組織的な現象として知られ ている.バイオミネラリゼーションに学び、環境負荷を低減



図8 HAp/PAA ナノロッドの(a) 明視野 TEM 像, (b) 電子回折図形,破線で囲んだ領域(c) c と(d) d からそれぞれ取得した暗視野 TEM 像,および (e) HRTEM 像.

できる新しい有機無機複合材料の開発が進められてい る⁽¹⁷⁾.ここでは、たんぱく質によく似た基本構造の酸性高 分子 PAA (poly (acrylic acid),ポリアクリル酸)を用いて HAp(Hydroxyapatite $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$, ヒドロキシアパ タイト)結晶の合成した有機無機複合材料の構造解析につい て紹介する⁽¹⁸⁾. PAA 存在下の水溶液中でカルシウムイオ ン、リン酸イオン、炭酸イオンを反応させると非晶質の HAp 前駆物質を含む分散液が生成する. この分散液の温度 や濃度を調整することで, HAp の結晶化したコロイドが生 成する. このコロイドは液晶のような偏光特性を示し, 応力 場や磁場に応答してその光学特性を変化させる.図8は、こ のコロイドを TEM 支持膜に滴下し乾燥させた試料であり, 観察された棒状のナノ粒子(以下,ナノロッド)の TEM 明視 野像,電子回折図形および,HAp結晶方向の異なる002反 射で結像した暗視野像である.暗視野像はナノロッドの長軸 方向が c 軸に沿っていることを示している. したがって, コ ロイドの偏光特性は、c軸配向した HAp ナノロッド結晶の 複屈折性に由来すると考えられる. このナノロッドが液晶中 の有機分子のような流動性を保つ理由については、以下のよ うに考察した.図8(e)は結像系収差補正器を搭載した透過 型電子顕微鏡により撮影された,ナノロッドの HRTEM 像 である.電子線照射による試料損傷等の影響を低減させるた め、加速電圧120kV、液体窒素で冷却されたクライオ TEM ホルダー(Gatan 社製 Model 636)にて観察された.図 8(e)のナノロッドは、HApの結晶粒同士が非晶質物質を介 して c 軸方向に連結しており、有機物を介して結晶化が進行 するバイオミネラリゼーションの様相を呈している⁽¹⁹⁾. HAp 結晶の周囲には、図8(e)の破線で示す非晶質物質等の 結晶とは異なる構造が見られ、多くは単原子ほどの大きさの 輝点が数珠状に並んでいる様子が見られる. また, このナノ ロッドの C-K 端に由来する EELS スペクトルは,形状やピ ーク位置ともに通常の非晶質カーボンとは異なっており、合 成時に添加されていた酸性高分子 PAA を構成する炭素に由 来することを示唆していた⁽²⁰⁾. HAp 結晶表面が PAA に覆 われているものとすると、ナノロッド表面で Ca と結合した PAA 高分子の双極子モーメントが有効に働き、ナノロッド 間での静電反発を誘起する. これにより、コロイド中のナノ ロッド同士の凝集を防ぐことができ,液晶性に不可欠な流動 性が有機分子ではなくナノロッド結晶で可能になった要因で あると考えられる.静電反発の誘起は、ナノロッド表面が負 に帯電していることを示したゼータ電位測定の結果とも一致 する⁽¹⁸⁾. この液晶性を有する HAp/PAA ナノロッドは,水 中に分散させることで機械的応力や磁場による外部からの刺 激に応答してその配列方向を可逆的に変化させることが可能 であることも明らかになり, 歯や骨に類似したナノ構造の形 成を人工的に制御する可能性が見出された. HApや PAA のような生体に調和した素材は、人工骨やインプラントとい った医療用途などの実用的材料として期待され、その材料設 計は,原子・分子レベルで起こる現象に基づいている. 最近 では STEM においても原子分解能レベルにて有機無機複合 材料が直接観察され(21)(22),電子顕微鏡技術の急速な発展と ともに有機・無機問わず原子・分子レベル構造解析の基盤が 強化されつつある.

7. おわりに

原子的な尺度で物質の構造を捉えることは、材料の機能や 現象を基本から理解するための極めて有効な手段である. 収 差補正技術が導入されてほぼ20年が経過しているが、その 間に高性能な周辺機器開発についても大きな進展が見られ、 原子レベルでの観察データの質は日々向上している. また, 本稿で紹介したように高精度な原子分解能イメージングや高 感度な元素分析により、データの解釈が容易になり、物質の 形成メカニズムに関する新たな発見や現象の理解にもつなが っている.こうしたハード面での向上は,装置の高度化・高 機能化によるところが大きいが、一方で新たな像解釈や解析 手法の開発も必要になり、支援に携わる研究者や技術スタッ フの果たす役割も依然重要である.本稿で紹介した研究課題 は、いずれも異なる分野の研究課題であるが、支援研究者と の共同研究により、綿密なディスカッションを交えながら遂 行されたものである. TEM/STEM での最新の分析技術を 異分野で活躍する研究者に提供するためには、支援側が提供 する電子顕微鏡の専門知識だけでなく、解析手法自体の開発 も必要であり、共用設備を運用する支援研究者がその役割の 多くを担っている.東京大学微細構造解析プラットフォーム は、こうした背景を鑑み、研究支援に資するソフト・ハー ド・人的技術の向上に努めている.

本稿で紹介した研究は,東京大学工学系の丸山茂夫教授, Rong XIANG 助教, Hua AN 博士, 加藤隆史教授, 梶山智 司助教、中山真成博士、三菱マテリアル株式会社中央研究所 の秋山和裕氏、黒光祥郎博士、東ソー株式会社の松井光二博 士および関連各位とのナノテクノロジープラットフォーム事 業を介した共同研究により遂行されたものです.

文 献

- (1) S. J. Pennycook and P. D. Nellist (Eds.): Scanning Transmission Electron Microscopy, Springer (2011).
- (2) 幾原雄一:まてりあ, 56(2017), 254-259.
- (3)Y. Murakami, S. Chiashi, Y. Miyauchi, M. H. Hu, M. Ogura, T. Okubo and S. Maruyama: Chem. Phys. Lett., 385(2004), 298 - 303.
- (4) F. Yang, X. Wang, D. Zhang, J. Yang, D. Luo, Z. Xu, J. Wei, J.-Q. Wang, Z. Xu, F. Peng, X. Li, R. Li, Y. Li, M. Li, X. Bai, F. Ding and T. Li: Nature, 510(2014), 522-524.
- (5) H. An, A. Kumamoto, R. Xiang, T. Inoue, K. Otsuka, S. Chiashi, C. Bichara, A. Loiseau, Y. Li, Y. Ikuhara and S. Maruyama: Sci. Adv., 5(2019), eaat9459.
- (6) H. An, A. Kumamoto, H. Takezaki, S. Ohyama, T. Qian, T. Inoue, Y. Ikuhara, S. Chiashi, R. Xiang and S. Maruyama: Nanoscale, 8(2016), 14523-14529.
- (7) A. Kumamoto, N. Shibata, K. Nayuki, T. Tohei, N. Terasaki, Y. Nagatomo, T. Nagase, K. Akiyama, T. Kuromitsu and Y. Ikuhara: Sci. Rep., 6(2016), 22936.
- T. Sato and M. Shimada: J. Mater. Sci., 20(1985), 3988-3992.
- (9) H. Tsubakino, R. Nozato and M. Hamamoto: J. Am. Ceram. Soc., 74(1991), 440–443.
 (10) A. A. Nogiwa–Valdez, W. M. Rainforth, P. Zeng and I. M.
- Ross: Acta Biomater., 9(2013), 6226-6235.
- (11) F. Zhang, K. Vanmeensel, M. Inokoshi, M. Batuk, Hadermann, M. Van Meerbeek, I. Naert and J. Vleugels: J. Eur. Ceram. Soc., 35(2015), 741-750.
- (12) J.-F. Li, R. Watanabe: J. Mater. Sci., 32(1997), 1149-1153.
- (13) K. Matsui, H. Yoshida and Y. Ikuhara: Int. Mater. Rev., 63 (2018), 375-406.
- (14) K. Matsui, K. Nakamura, A. Kumamoto, H. Yoshida and Y. Ikuhara: J. Eur. Ceram. Soc., 36(2016), 155–162.
- (15) K. Matsui, H. Horikoshi, N. Ohmichi, M. Ohgai, H. Yoshida and Y. Ikuhara: J. Am. Ceram. Soc., 86(2003), 1401-1408.
- (16) K. Matsui, H. Yoshida and Y. Ikuhara: Sci. Rep., 4(2014), 4758.
- (17) A. Arakaki, K. Shimizu, M. Oda, T. Sakamoto, T. Nishimura and T. Kato: Org. Biomol. Chem., 13(2015), 974-989.
- (18) M. Nakayama, S. Kajiyama, A. Kumamoto, T. Nishimura, Y. Ikuhara, M. Yamato and T. Kato: Nat. Commun., 9(2018), 568.
- (19) J. J. De Yoreo, P. U. P. A. Gilbert, N. A. J. M. Sommerdijk, R. L. Penn, S. Whitelam, D. Joester, H. Zhang, J. D. Rimer, A. Navrotsky, J.F. Banfield, A. F. Wallace, F. M. Michel, F. C. Meldrum, H. Cölfen and P. M. Dove: Science, 349(2015), aaa6760.
- (20) M. Nakayama, W. Q. Lim, S. Kajiyama, A. Kumamoto, Y. Ikuhara, T. Kato and Y. Zhao: ACS Appl. Mater. Interfaces, 11 (2019) 17759-17765.
- (21) X. Hao, C. Chen, M. Saito, D. Yin, K. Inoue, S. Takami, T. Adschiri and Y. Ikuhara: Small, 14(2018), 1801093.
- (22) X. Hao, A. Yoko, C. Chen, K. Inoue, M. Saito, G. Seong, S. Takami, T. Adschiri and Y. Ikuhara: Small, 14(2018), 1802915.

***** 熊本明仁

- 2011年 立命館大学大学院理工学研究科一貫制博士課程修了
- 東京大学大学院工学系研究科総合研究機構 特任研究員 2011年
- 2019年1月より現職 日本電子株式会社技術統括センター兼東京大学・日本 電子産学連携室
- 専門分野:材料電子顕微鏡
- ◎原子分解能分析による構造評価技術の開発と応用に従事.

収差補正 TEM/STEM を用いた構造解析技術や分析技術支援を中心に活動. *****

松畑洋文 柴田直哉 幾原雄 熊本明仁

集