

小型二次元電子分光器 CoDELMA を用いた 3D 原子配列 ホログラフィー顕微鏡の開発

大 門 寛*

Development of 3D Atomic Array Holography Microscope Using Small Two-dimensional Electron Energy Analyzer CoDELMA

Hiroshi DAIMON*



*大門 寛 フェロー

“Atomic-resolution holography” is a technique that for the first time enables the analysis of local stereoscopic atomic arrangements around specific atoms, such as dopants, which was previously impossible, and was promoted by the JSPS Grant-in-Aid for Scientific Research on Innovative Areas “3D Active-Site Science” (FY2014–2019). This atomic-resolution holography is a powerful new analytical technique, but its widespread use has been hindered by the need to conduct experiments at synchrotron radiation facilities. Therefore, the objective of this study is to combine a newly developed compact two-dimensional electron spectrometer (CoDELMA) with a compact scanning electron microscope to produce a “3D atomic array holography microscope” that can easily visualize 3D atomic arrays anywhere, thereby popularizing two-dimensional electron spectroscopy. The newly developed CoDELMA is the world’s only high-energy-resolution two-dimensional electron spectrometer capable of analyzing the angular distribution of emitted electron with a high-resolution energy width of less than $\Delta E = 0.5$ eV at a kinetic energy of 600 eV, which is optimal for holography, over a wide three-dimensional angle of $\pm 50^\circ$ at once. It measures the energy spectrum of electrons excited by the electron beam of the SEM and measures the two-dimensional angular distribution of only Auger electrons and energy-loss electrons emitted from the atom of interest. This angular distribution is a hologram, and the three-dimensional atomic arrangement around the target atom can be reconstructed. By FY2021, the assembly of CoDELMA was completed, and the energy spectrum of scattered electrons excited by SEM electrons was successfully measured, and the angular distribution was successfully measured using an angular jig. In FY2022, we succeeded in measuring the Kikuchi pattern hologram, which is the angular distribution of emitted elastically scattered electrons, and analyzing the 3D atomic arrangement of the sample crystal from its holographic transformation. We also succeeded in suppressing the magnetic field, which had been an obstacle to Auger electron measurements. In the future, we will obtain Auger electron holograms to enable stereoscopic observation of atomic arrangement around the target element.

「原子分解能ホログラフィー」は、従来は不可能であったドーパントなどの孤立した原子周りの局所立体原子配列の解析を初めて可能にする手法であり、JSPS 科研費新学術領域研究「3D 活性サイト科学」(2014–2019 年度)で推進してきた。この原子分解能ホログラフィーは強力な新規分析手法であるが、放射光施設で実験を行う必要があることが普及の障害になっていた。そこで、本研究では、新しく開発している小型二次元電子分光器 (CoDELMA) と小型走査電子顕微鏡とを組み合わせて、どこでも簡単に 3D 原子配列が見える「3D 原子配列ホログラフィー顕微鏡」を作製し、二次元電子分光を普及することを目的とした。新しく開発している CoDELMA は、ホログラフィーに最適な運動エネルギー 600 eV において、 $\Delta E = 0.5$ eV 以下という高分解能のエネルギー幅の電子の放出角度分布を、 $\pm 50^\circ$ という広い立体角に渡って一度に 2 次的に分析できる世界唯一の高エネルギー分解能二次元電子分光装置である。SEM の電子ビームで励起される電子のエネルギースペクトルを測定し、着目原子から放出されたオージェ電子やエネルギー損失電子だけの二次元放出角度分布を測定する。この角度分布がホログラムであり、着目原子周りの 3 次元原子配列を再構成することができる。SEM のナノビームで照射している個々のナノ領域の組成分析と元素ごとの立体原子配列構造解析が世界で初めて測定できるようになるため、どこでも簡単にナノ領域の組成と原子構造が解析できるようになる高性能の分析電子顕微鏡が提供され、材料開発ラインでの現場評価が可能になる。2021 年度までに CoDELMA の組み上げが完成し、SEM 電子で励起された散乱電子のエネルギースペクトルの測定に成功し、角度ジグを用いた角度分布の測定に成功していた。2022 年度には、弾性散乱電子の放出角度分布である菊池パターンホログラムの測定に成功し、そのホログラフィー変換から試料結晶の 3D 原子配列の解析に成功した。オージェ電子測定の際の障害になっていた磁場の抑制にも成功した。今後はオージェ電子ホログラムを取得し、着目元素周りの原子配列立体視を可能にする。

2023 年 3 月 8 日 受理

* 豊田理化学研究所フェロー

奈良先端科学技術大学院大学名誉教授、理学博士

専門分野：表面科学、放射光電子分光

1. 研究目的

日本の産業の持続的な発展のためには、得意分野である材料とデバイス作製における優位性を伸ばしていく必要がある。そのためには、その開発現場で日々が発生する問題点を解決したり、オリジナリティのある材料開発の指針を得られる分析手法を開発し、データ科学と融合することにより、他国ではできない材料とデバイス開発を可能にすることが必要である。本研究開発では、これまで不可能であった「ナノ微小領域の組成分析と立体的な原子配列構造を、非破壊で材料開発現場で短時間にマッピングできる3D原子配列ホログラフィー顕微鏡」を開発する。

2. 従来の分析の問題点と3D原子配列ホログラフィー顕微鏡のメリット

従来の分析の問題点と、「3D原子配列ホログラフィー顕微鏡」の開発によってもたらされるメリットを図1にまとめた。材料開発とデバイスにおける問題解決には、ナノ領域の物質の組成と原子配列を測定し、その領域の物質を特定する必要があるが、従来は一台で見たい領域の物質を特定できる装置は存在しなかった。従来の手法を図1の左側にまとめた。ナノ組織の形状はSEM（走査電子顕微鏡）で、組成分析はEDX（エネルギー分散型X線分析）で、結晶系はEBSD（電子後方散乱回折）で、原子配列は見たい領域をFIB（集束イオンビーム）で切り出してTEM（透過電子顕微鏡）で観測するというように、それぞれ別の装置で分析しているため、多大な時間と労力がかかっている。また、TEMで得られる原子像は一個の原子の像ではなく、奥行き方向に原子が10個程度重なった像であり、3次元の原子配列を2次元に投

影したものになっていて、3次元の原子配列は得られないことに注意する必要がある。一つのナノ領域の「相」（組成と原子配列構造）を特定するだけでも解析に一日以上かかるため、種々の組織が混在しているときには、それぞれのナノ領域ごとに「相」を特定して分布をみる（マッピングする）ことは不可能である。装置価格も合計数億円する高価なものである。

「3D原子配列ホログラフィー顕微鏡」は、図1の右上に描いたように、小さなSEMと小型二次元電子分光器（CoDELMA）を組み合わせたものである。SEMによりナノ組織の形状はそのまま見えるし、組成分析はAugerやEELS（電子エネルギー損失分光）スペクトルから得られ、結晶系は弾性散乱のパターンである菊池パターンから得られ、Auger電子などの角度分布をホログラフィー変換して3次元の原子配列を得ることができる。このように「3D原子配列ホログラフィー顕微鏡」では一台で「相」の特定に必要なすべての情報が得られるため、短い時間で個々のナノ領域の「相」を特定してマッピングすることが可能になる。装置価格も高性能機でも3千万円、ナノ分析をしない装置なら500万円程度で作ることができるため、一般市民にまで広く普及することが期待できる。

さらに、「3D原子配列ホログラフィー顕微鏡」では、従来は不可能だったドーパントなどの孤立原子の周りの原子配列を解析することができる。新機能材料のナノ領域の組織には、種々の元素が微量に溶け込んでいることが多く、それらの微量元素がナノ組織微結晶の格子のどこにどのように入っているかを知ることが性能向上にとって非常に重要である。ドーパントは周期性を持たないために通常の構造解析手法であるX線回折が使えず、

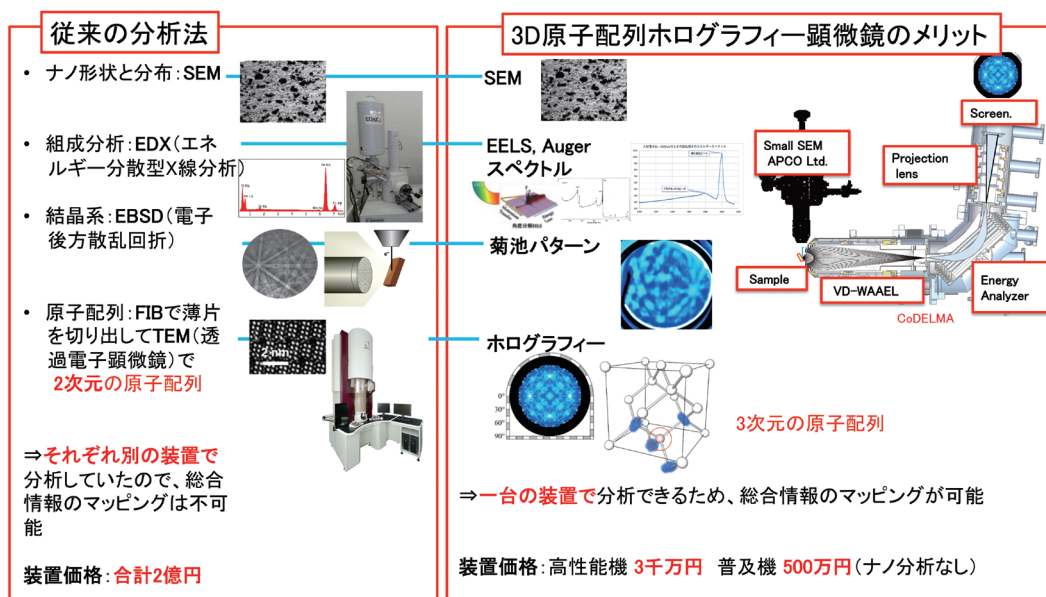


図1 ナノ組織分析における従来の問題点と3D原子配列ホログラフィー顕微鏡のメリット。

どのようなサイトに入っているかについてはこれまで知らずの方法が無かった。そのため、ドーパントのサイトについて統一的に理解する学理も存在していなかった。これらの局所構造を選択的に狙い、孤立元素周辺の三次元原子配列を正確に決定できる技術として「原子分解能ホログラフィー」^{1,2)}があり、科研費新学術領域研究「3D 活性サイト科学」³⁾を立ち上げて組織的に推進した⁴⁾。「原子分解能ホログラフィー」には数種類あるが、我々が開発してきたのは「光電子ホログラフィー」である。着目原子から放射される光電子を参照波、それが周りの原子によって散乱された波を物体波とし、それらの干渉パターンから、その原子周りの立体原子配列を直接導きだすことができる。原子分解能ホログラフィーについては、日本語の教科書⁵⁾と英語の教科書⁶⁾を出版し、光電子ホログラフィーおよびその測定に必要な二次元光電子分光について詳しく説明した「光電子分光詳論」⁷⁾を 2020 年に出版した。この原子分解能ホログラフィーを用いれば、上記の個々のナノ粒子を構成している元素および微量に含まれる元素のそれぞれの周りの原子配列を立体的に解析できるため、個々のナノ粒子の物質相だけでなく、その微結晶中に溶けている元素の周りの構造まで立体的に解析できる。

このように、「光電子ホログラフィー」は強力な解析手法であるが、放射光施設で実験を行う必要があるために利用が限られてしまい、広く一般に普及することができなかった。また、最近では放射光も微細なビームを作って微小領域の解析に用いられるようになってきたが、通常の細い放射光ビームは数ミクロン程度までが限界で、ナノビームを作ると強度が弱くなってしまい、ホログラムの測定はできないという問題がある。今回開発する「3D 原子配列ホログラフィー顕微鏡」では、ナノ領域の「3次元原子配列のマッピング」という他国では実現できない高度な情報のマッピングを開発現場で初めて可能にするため、この新規・高度な情報をデータ科学と融合することにより、我が国の新機能物質の開発が格段に優位に促進されることが期待できる。

SEMの空間分解能は、その電子ビームの太さで決まる。電子ビームの太さは、SEMの対物レンズと試料との距離(Working distance: WD)が小さいほど、また、加速電圧が高いほど細くなるが、現在は試料周りの空間を広くとっているためWDが7 mm程度と大きく、オージェ電子収量を高めるために加速電圧を2 keVくらいまで下げているため、現在のところ500 nm程度の太さとなっている。SEMの加速電圧を5 keVにあげると100 nmが得られていて、WDや配置を最適化すればカタログ値である10 nmのビーム径が得られるはずである。

3. ホログラム測定に必要な分析器の性能

実空間の原子配列像は、単純に言えば放出電子の2次元角度分布(ホログラム)のフーリエ変換になっている。したがって、実空間の原子配列構造 (x, y, z) を3次元的に精度よく再生するためには、逆空間 (k_x, k_y) の二次元的な放出角度分布だけでは不十分であり、ある程度の k_z の範囲を含む角度分布が必要である。例として、表面垂直方向から $\pm 30^\circ$ という広さの範囲のホログラムを考える。運動エネルギーが600 eVのとき、 (k_x, k_y) の最大値は 6.3 \AA^{-1} なので面内方向の原子像のボケ $2\pi/6.3 = 1.0 \text{ \AA}$ が原子間距離よりも小さいため、面内方向では隣の原子と区別できる。しかし、 k_z の範囲は 1.7 \AA^{-1} しかないので、面直方向の原子像のボケは 3.7 \AA にもなって隣の原子像とつながってしまい、原子像が得られないことになる。面直方向の原子像のボケを 1.0 \AA にするためには、表面垂直方向から $\pm 60^\circ$ という広さのホログラム測定が必要である。

また、ホログラムを測定するエネルギー分析器には、高いエネルギー分解能が望まれる。原子分解能ホログラフィーの中でも光電子ホログラフィーはエネルギー分解能が高いため、同じ元素でも環境が異なるときの化学シフトごとのホログラムを取得することができ、価数成分ごとに局所構造を立体的に解析できるというメリットがある。Si中のAsの解析例⁸⁾では、Asの内殻光電子スペクトルに見られる3つの異なる価数のAsについて、それぞれの光電子ホログラムを解析した結果、最も結合エネルギーの大きなAs成分は活性であり、置換サイトに入っていることが明らかになった。その他の成分は不活性サイトであり、その一つは空孔(V)周辺にAsが集まる As_nV 型と呼ぶクラスター構造を有していることが分かった。特筆すべきは、不活性Asサイトの構造が解明され、これを活性化させるための具体的な方策(Bとの共ドーピング)が第一原理計算を駆使して提案された⁹⁾ことである。このような高度な解析を行うためには、約1 eVくらいの化学シフトを選別できる高いエネルギー分解能が必要であり、600 eVの運動エネルギーの時に0.5 eVの分解能を得るには、1/1200の分解能が必要であることがわかる。

4. 他の分析器とCoDELMAの比較

ここで開発している新しい分析器CoDELMAは、エネルギー分解能が $\Delta E/E = 1/1200$ 程度と高く、この狭いエネルギー範囲の電子の放出角度分布を、 $\pm 50^\circ$ という広い立体角に渡って一度に2次元的に分析できる世界唯一の二次元電子分光装置である。広い立体角に渡って一度に測定できる二次元電子分光装置は、Display型分析器と呼ばれている。図2では、これまでホログラフィー測定に用いられていた二次元分析器および最近話題の二次元

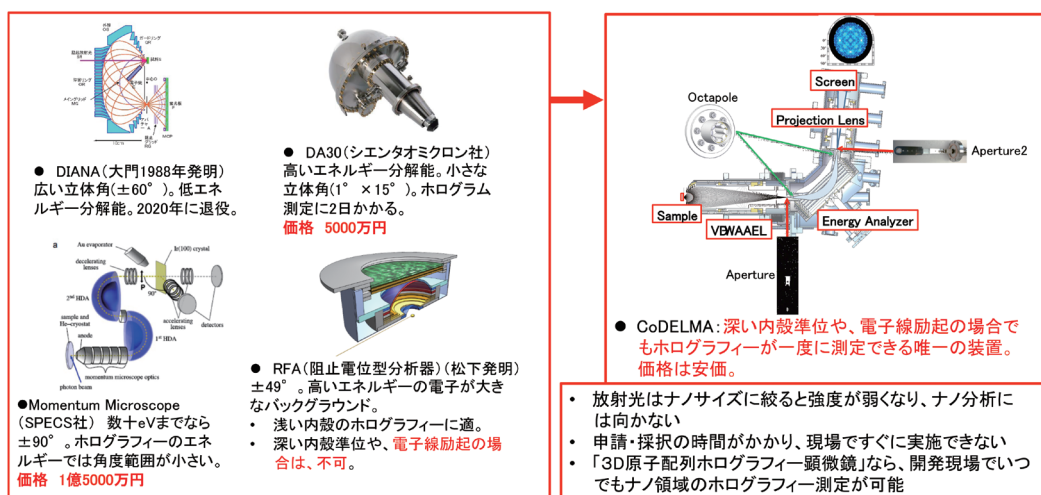


図2 これまでホログラフィー測定に用いられていた二次元分析器 (DIANA, DA30, RFA) および最近話題の二次元分析器 Momentum MicroscopeとCoDELMAの比較。

分析器Momentum MicroscopeとCoDELMAを比較した。

DIANA (Display-type Spherical Mirror Analyzer)¹⁰⁾は、最初に自ら発明した二次元表示型球面鏡分析器である。得られるパターンに歪が無く、 $\pm 60^\circ$ に渡る広い立体角の放出角度分布が一度に取れるため、大変効率が高く、これまで多数のホログラムの測定に活躍してきた¹¹⁾。しかしながら、エネルギー分解能が1%程度であるため、ホログラフィーに最適な運動エネルギー600 eV辺りでは6 eV程度となり、上記のような化学シフトごとの測定ができないという問題があった。

DA30 (Scienta Omicron Co.)¹²⁾は $1^\circ \times \pm 15^\circ$ という広い取り込み角を持つ市販の分析器であり、エネルギー分解能が高いのがメリットである。しかしながら、取り込み立体角が小さいため、 $\pm 60^\circ$ に渡る広い立体角のホログラムを得るには試料の角度を少しずつ変化させながら測定を繰り返すことになり、2日程度の長い時間が必要であるというデメリットがある。

RFA¹³⁾は最近発明されたもので、 $\pm 49^\circ$ に渡る広い立体角の放出角度分布が一度に取れ、エネルギー分解能も1/1100と高いものである。最近の光電子ホログラフィーの測定にはこの分析器が用いられている。ただし、エネルギー分析の原理が阻止グリッドによるハイパスフィルターであるため、着目電子よりも高い運動エネルギーを持つ電子がバックグラウンドになる。したがって、浅い内殻準位の光電子には適しているが、深い内殻準位は電子線励起のオージェ電子には用いられないというデメリットを持っている。

Momentum Microscope¹⁴⁾はSPECS社などから市販されており、数十eVまでなら $\pm 90^\circ$ という全立体角に渡る測定を一度に行えるということで話題の分析器である。試料と入口レンズの間に20 kVという高電圧をかけて、放

出電子を加速して細いビームにして分析している。ただし、ホログラフィーに適したエネルギーの600 eVでは加速が不十分となり、角度範囲が 14° 程度に小さくなってしまふので、ホログラフィー測定には向いていない。

CoDELMA¹⁵⁾は、図2右上に示すように、減速比可変広角対物レンズVD-WAAEL¹⁶⁾と投影レンズ(Projection Lens)の間にエネルギー分析器(Energy Analyzer)を入れたものである。VD-WAAELと投影レンズだけでもある程度のエネルギー分解能の分析器が実現する¹⁷⁾が、エネルギー分析器を入れたほうが全ての角度で一様に高エネルギー分解能のパターンが取れるというメリットがある。エネルギー分析器は、入り口の小さな穴のアパチャー1から入ってきた電子の中で、あるエネルギーの電子だけを出口の小さな穴のアパチャー2に集束する作用がある。VD-WAAELは、試料から $\pm 50^\circ$ の範囲に放出された電子の開き角を、1/7の $\pm 7^\circ$ に小さくする。このエネルギー分析器は、入り口のアパチャーから入ってきた電子の広がり角が $\pm 7^\circ$ であれば、全てを出口のアパチャーに集束することができるので、試料から $\pm 50^\circ$ の範囲に放出された電子を全て一度にエネルギー分析でき、その狭いエネルギー幅の電子だけの角度分布パターンを蛍光スクリーンに表示することが可能である。狭いエネルギー幅の電子だけのホログラムを、 $\pm 50^\circ$ という広い円錐立体角に渡って一度に表示できる大変効率の良いホログラフィー分析器になっている。エネルギー分解能は、エネルギー分析器の入り口と出口に挿入されるアパチャーのサイズで決まり、アパチャーが小さいほどエネルギー分解能が高いが、透過率は小さくなるので、最適なサイズを選ぶ必要がある。エネルギー分析器の入り口と出口付近にオクタポール電極があり、エネルギー分析器内の電子の軌道の補正を行えるようになっている。エネルギー分析器の入り口では、電子の運動エネルギーが

試料から出たときの 1/5 から 1/20 に減速できるため、このような一段の分析器で高いエネルギー分解能を得ることができる。

この分析器では、着目するエネルギーの電子だけのパターンが得られ、RFA のように高いエネルギーの電子がバックグラウンドとなってシグナル測定を邪魔することがない。したがって、電子線励起でのオージェ電子ホログラムを測定することが可能であり、放射光を用いずにホログラフィー測定が可能であるというメリットがある。放射光の実験では、申請して採択されて実験するまでに時間がかかり、現場ですぐに実施できないという問題があるが、「3D 原子配列ホログラフィー顕微鏡」なら、開発現場でいつでもホログラフィー測定が可能であるというメリットがある。また、放射光のビームは最近では数十 μm まで絞れてきているが、ナノサイズに絞ると強度が弱くなり、ホログラフィー測定には適さなくなる。電子線は強いままナノサイズまで絞れるので、「3D 原子配列ホログラフィー顕微鏡」なら、ナノ領域のホログラフィー測定が初めて可能になるというメリットがある。

5. 昨年度までの「3D 原子配列ホログラフィー顕微鏡」の成果

この装置は令和元年度に部品と格納真空槽の設計図を作成し、令和2年度に製作を行い、令和3年度に組み立てた。全部で37個の電極があるため、それらの配線、それらに電圧を供給する電源の整備、それらの電源をコンピュータで制御するプログラムの作成、などを行って測定ができるように準備した。令和3年度までに次の成果が得られている。

- SEM像の取得に成功した。
- SEMの電子銃を改造し、加速電圧 2 keV の時に 500 nm、5 keV の時に 100 nm の分解能の SEM 像が得られることを確認した。
- 電子の散乱スペクトルの取得に成功し、弾性散乱ピークのエネルギー幅が設計通りであることを確認した。
- 角度測定ジグを用いて、 $\pm 50^\circ$ の二次元放出角度分布が一度に測定できることを確認した。
- ホログラフィー解析については、1995年に測定してあった価数選択ホログラムについてホログラフィー解析を行い、結果を論文に発表した¹⁸⁾。0.1Åの精度で立体的な原子配列が精度よく再構成できることが確認されている。

6. 磁場の抑制

CoDELMA は電子のエネルギー分析器であり、エネルギー分解能を高くするために電子を減速して低いパスイエネギーで分析するため、磁場の影響を受けやすい。そのため、CoDELMA の電子の通り道における磁場の

強さは 1 mG (ミリガウス) 以下程度に抑制する必要がある。実験室の地磁気は数百 mG あり、鉄製品のラックや壁の中の鉄骨などの磁性体が色々な所にあり、実験装置にもイオンポンプなど磁場を出すものも付属しているため、実験室の磁場は場所によって大きさも向きも異なる複雑な分布をしている。そのため、エネルギー分析器付近では特に徹底した磁場抑制が必要になっている。

図3に昨年までの「3D 原子配列ホログラフィー顕微鏡」の写真を示す。 μ 金属で作製した真空槽と、その内外に設置した μ 金属シールドの二重のシールドで磁場を抑制し、さらに図3の円形ヘルムホルツコイルを併用して磁場を抑制している。

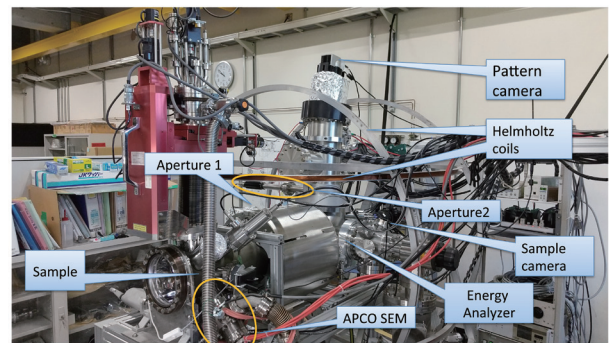


図3 「3D 原子配列ホログラフィー顕微鏡」の写真。

図4のグラフの緑丸は、二重の μ 金属シールドのみによる磁場の抑制結果であり、入り口と出口、およびVD-WAAELとエネルギー分析器の間、エネルギー分析器と投影レンズの間で 100 mG 程度の磁場が残っていることがわかる。

そこで、ピンク丸で示した磁場を作るヘルムホルツコイルを併用することにより、黒丸のように、入り口と出口以外の分析器領域全体に渡って磁場を 1 mG 程度に小さくすることに成功した。

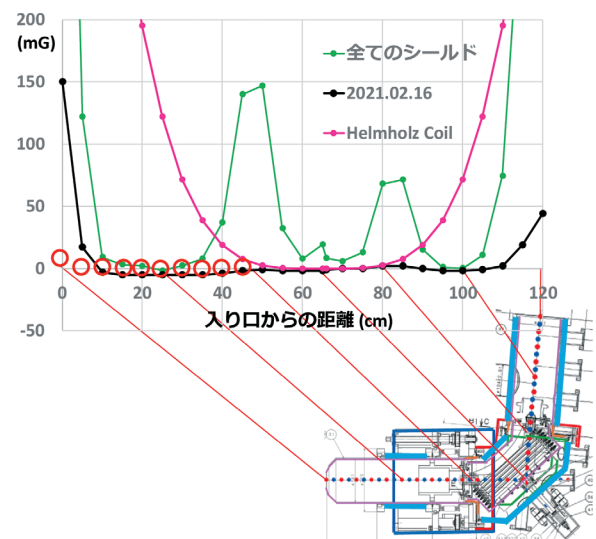


図4 分析器内の磁場。

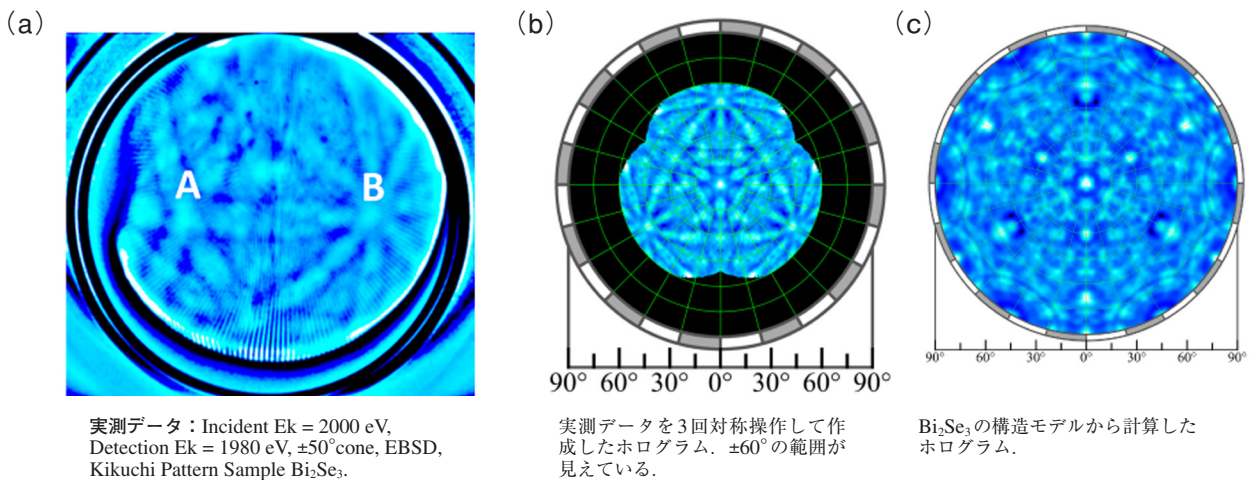


図5 Bi_2Se_3 試料からの菊池電子ホログラムの (a) 実測パターン, (b) 3回対称作成したホログラム, (c) シミュレーションで得られたホログラム。

しかしながら、試料のところに強い磁場が残っているために、弾性散乱ピークよりもエネルギーの低いオージェ電子が測定できないという問題があった。そこで、今年度に新しい大型のヘルムホルツコイルを追加して抑制した結果、図4の赤丸のように、試料のところの磁場も抑制することに成功した。

7. 菊池電子ホログラフィーの測定と解析

図5(a)に、 Bi_2Se_3 試料に2 keVの電子を照射して、エネルギー分析器で1980 eVの電子を選別してスクリーン上に投影して得られた菊池電子ホログラムの実測パターンを示す。帯状に見えるのが菊池バンドである。Aで示したところでは、3本の菊池バンドが60°ごとに交わっていて、3回対称の晶帯軸であることがわかる。この試料は分析器の軸に対して30°傾けて設置しており、このAの方向が試料表面垂直の方向である。Bで示したところでは、4本の菊池バンドが45°ごとに交わっていて、4回対称の晶帯軸であることがわかる。この試料では、Bi原子の周りに6個のSe原子が正八面体を作って取り囲んでおり、Biから一つのSeを見る方向がBの方向になっている。AとBの開き角は54.7°である。つまり、このパターンは、表面垂直から60°程度の領域までが一度に測定できていることを示している。

図5(b)は、(a)のパターンをAの位置を中心にして120°ずつ回転して足し合わせるという3回対称操作をして作成したホログラムである。表面垂直方向から±60°のホログラムが得られていることがわかる。図5(c)は、 Bi_2Se_3 の構造モデルからシミュレーションして得られたホログラムである。A, Bの晶帯軸や、それらを結ぶ菊池バンドが再現されている。

図5(b)のホログラムをホログラフィー変換して得られた実空間の原子配列を3D表示したものを図6(a)に示す。中心の赤丸の周りに3次元的に原子が並んでいる様子がわかる。ホログラムが菊池パターンであるため、中心の電子放出原子はBiの場合とSeの場合の両方があり、ここで得られた原子配列は、Biの周りの原子配列とSeの周りの原子配列を足したものになっている。ただし、この Bi_2Se_3 の結晶構造は、図6(b)に示したように、Bi原子の周りのSe原子の正八面体と同じようにSe原子の周りをBi原子が正八面体で取り囲んでいるため、どちらの原子の周りも同じような構造になっている。図6(a)で再生された原子位置は、それらの平均位置と非常に良い一致を示している、 Bi_2Se_3 の結晶構造を3次元的に解析することに成功した。詳しい定量的な解析結果は、論文にて発表を行う。

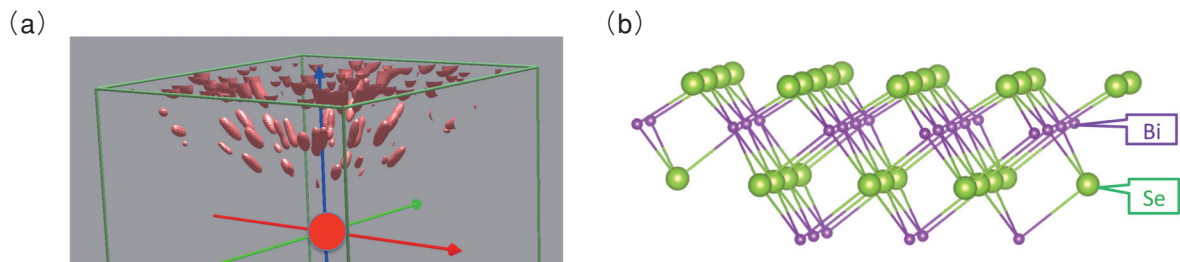


図6 (a) 図5(b)のホログラムをホログラフィー変換して得られた実空間の原子配列 (3D表示), (b) Bi_2Se_3 の結晶構造。

8. ま と め

上記のように、豊田理研で目的としていた「3D 原子配列ホログラフィー顕微鏡」は、装置としては完成し、必要な性能である (1) ナノサイズ分解能の SEM 像, (2) 電子スペクトルとエネルギー分解能, (3) 二次元放出角度分布, (4) ホログラフィー解析が、それぞれ可能であることを実証することができた。

しかしながら、現在までに得られているホログラムは菊池パターンホログラムであるため、結晶構造は3次元的に得られているが、着目元素の周りの3D原子配列という目的はまだ達成されていない。これまでは試料付近の磁場のために、エネルギーの低いオージェ電子の観測が難しかったためである。図4で示したように磁場の抑制に成功したので、今後はオージェ電子ホログラムの取得を進め、着目元素の周りの3D原子配列解析が可能であることを実証していく。

謝 辞

この装置の立ち上げと改良に当たっては、奈良先端大の時から一緒に開発に携わってきた松田博之氏（現在、分子科学研究所）と桃野浩樹氏（現在、米子高専）に大変お世話になっています。また、APCO社の小粥啓子社長、益田有氏、森口幸一氏には走査電子顕微鏡の提供・改良に多大な協力をいただいています。また、豊田理研では、玉尾皓平所長をはじめとして多くの方の手厚いサポートで理想的な研究環境を与えていただき、日々楽しく研究を進めさせていただいております。特にテクニカルスタッフの松島悟氏、鈴木教友氏、太田充彦氏、伊東一彦氏、宮下政則氏には、設計から実験装置や部品の製作、電気回路、など大変お世話になっております。また、ホログラフィー解析は、奈良先端大の竹内走一郎氏、橋本由介助教、松下智裕教授との共同研究です。これらの皆様に、この場を借りて心より感謝申し上げます。

文 献

- H. Daimon, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **87** (2018) 061001. DOI: 10.7566/JPSJ.87.061001
- H. Daimon, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **59** (2020) 010504.
- URL: <http://en.3d-activesite.jp/>, <https://kaken.nii.ac.jp/ja/grant/KAKENHI-AREA-2604/>.
- Selected Topics in Applied Physics “*Frontier of active site science: new insights on material functions*”, eds. H. Daimon, K. Hayashi, T. Kinoshita and K. Tsutsui, *Jpn. J. Appl. Phys.*, https://iopscience.iop.org/journal/1347-4065/page/Frontier_of_active_site_science.
- 「機能構造科学入門—3D 活性サイトと物質デザイン」大門 寛, 佐々木裕次 編, 丸善, 東京, 2016年7月.
- “*3D Local Structure and Functionality Design of Material*”, eds. H. Daimon and Y. Sasaki, World Scientific Pub Co Inc, Singapore, 2019.
- 「光電子分光詳論 基礎から学ぶ原子配列・電子構造イメージング」, 松井文彦, 松下智裕, 大門 寛 著, 丸善, 東京, 2020年8月.
- K. Tsutsui, T. Matsushita, K. Natori, T. Muro, Y. Morikawa, *et al.*, *Nano Lett.*, **17** (2017) 7533-7538.
- K. Tsutsui and Y. Morikawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **59** (2020) 010503, <https://doi.org/10.7567/1347-4065/ab603e>.
- H. Daimon, *Rev. Sci. Instrum.*, **59** (1988) 545.
- F. Matsui, T. Matsushita and H. Daimon, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **87** (2018) 061004, <https://doi.org/10.7566/JPSJ.87.061004>.
- <https://scientaomicron.com/en/Instruments/Electron-Analysers/DA30-L-8000>.
- T. Muro, T. Ohkochi, Y. Kato, Y. Izumi, S. Fukami, H. Fujiwara and T. Matsushita, *Rev. Sci. Instrum.*, **88** (2017) 123106.
- C. Tusche, A. Krasnyuk and J. Kirschner, *Ultramicroscopy*, **159** (2015) 520-529.
- H. Matsuda, H. Momono, L. Tóth, Y. Masuda, K. Moriguchi, K. Ogai and H. Daimon, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **264** (2023) 147313.
- H. Matsuda, L. Tóth and H. Daimon, *Review of Scientific Instruments*, **89** (2018) 123105, <https://doi.org/10.1063/1.5043317>.
- H. Momono, H. Matsuda, L. Tóth and H. Daimon, *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology*, **18** (2020) 1-5.
- S. Takeuchi, Y. Hashimoto, H. Daimon and T. Matsushita, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **256** (2022) 147177, <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2022.147177>.