とぴっくす

複合量子ビーム超高圧電子顕微鏡を用いた複合照射（イオンビーム，電子線，レーザー）による無機ナノ構造の形成とその場観察

北海道大学大学院工学研究院附属エネルギー・マテリアル融合領域研究センター
柴山 環樹*, 渡辺 精一

Just after the Second World War, electron microscope was first introduced to Hokkaido University and the metal physics research has been started using the electron microscope. Now days, electron microscopes are widely used from material science to life science as an important research tool for atomic scale analysis.

Many efforts have been done to develop higher spatial resolution by increasing the acceleration voltage due to shortening the wavelength of the electrons during the 20th century. In the 1990s, the highest point resolution of high voltage electron microscopes (HVEMs) with top entry type specimen stage with an acceleration voltage of 1250 kV introduced in the Max Planck Institute in Germany and the University of Tokyo reached 0.1 nm. Recently, Cs corrected scanning transmission electron microscope (STEM) has been successfully developed and it's point to point resolution is reached less than 0.1 nm easily.

However, HVEM has advantages that high energy electron can penetrate even a thick specimen, has high potential for in-situ observation and operand observation. In this review, we would like to introduce our multi-quantum beam high voltage electron microscope in Hokkaido University and demonstrate inorganic nanostructures formation by the combined irradiation (ion beam, electron beam, laser light).

Keywords: high voltage electron microscope (HVEM), ion beam, laser, *in-situ* observation, nanostructure

In-situ observation of inorganic nanostructures by combined irradiation (ion beam, electron beam, laser) using multi quantum beam high voltage electron microscope
Tamaki Shibayama and Seiichi Watanabe (*Center for Advance Research of Energy and Materials, Faculty of Engineering, Hokkaido University*),
〒060–8628 北海道札幌市北区北 13 条西 8 丁目
TEL: 011–706–6774, E-mail: shiba@qe.eng.hokudai.ac.jp

1　はじめに

可視光とレンズで物体を拡大して観察する光学顕微鏡は，レンズの収差を極限まで小さくしてはいるが，2 つの点を拡大しても 2 つの点として区別できる点分解能は，対物レンズの開口角だけでなく，可視光の波長も関係する．そのため，近接場光を利用した顕微鏡や共焦点レーザー顕微鏡，2014 年にノーベル化学賞を受賞した回折限界を超えた超高解像度の蛍光顕微鏡などさまざまな取組がなされているが，ナノレベルの形態だけでなく原子配列のナノ構造も解析することができる電子顕微鏡は今後も非常に有効な手段であると考えられる．

北海道大学では，第二次大戦後電子顕微鏡が国内に導入された当時から電子顕微鏡を用いた金属物理研究に取り組み，現在では全ての理系部局で電子顕微鏡を導入し物質科学から生命科学にいたるまで広範囲の研究に重要な研究ツールとして用いられている．また，先端的な電子顕微鏡は，文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業[1] にて国内外の研究者に開放されており，汎用電子顕微鏡や特徴のある電子顕微鏡は，同先端研究基盤共用促進事業（新たな共用システム導入支援プログラム）[2] にて採択されて，ナノ物質科学とバイオサイエンスの融合研究に取り組んでいる．光学顕微鏡は，凹レンズ凸レンズの組み合わせでレンズが有する球面収差を補正することができるが，電子顕微鏡は磁場凹レンズを実現することが出来なかったため，対物レンズの球面収差を低減させて点分解能を向上させる取り組みに加えて，加速電圧を高くし，電子の波長を短くすることで点分解能を向上させる取り組みが 20 世紀中は取り組まれてきた．1990 年代には，ドイツのマックスプランク研究所と東京大学に導入された 1250 kV の加速電圧を有するトップエントリー型の試料ステージを有する超高圧電子顕微鏡の点分解能

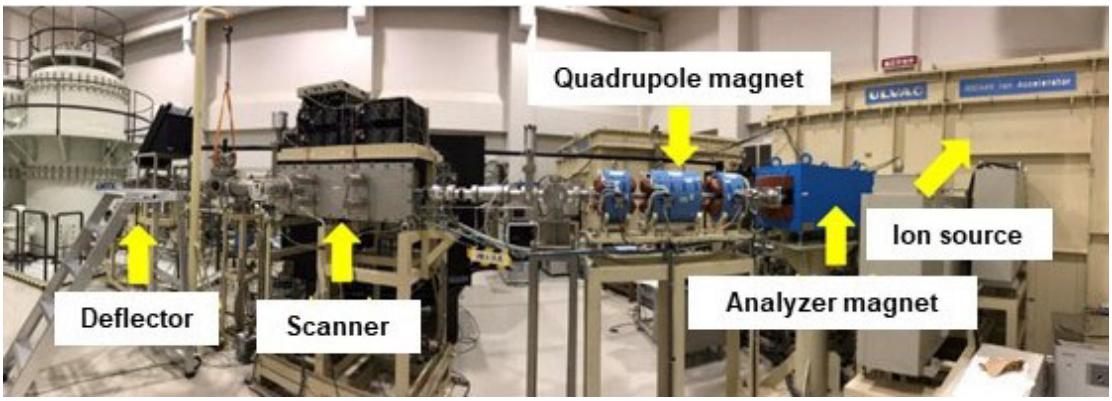

Figure 1.　Multi-Quantum Beam High Voltage Electron Microscope

が 0.1 nm にいたるまでになった[3–5]．

しかしながら，超高圧電子顕微鏡は，コックロフトの昇圧回路や電子銃，加速管などの心臓部だけでなく，試料微動の安定度や電磁石レンズの安定度，さらには超高圧電子顕微鏡を支える土台の制振性能，室温の安定度に加え，空気の振動により超高圧電子顕微鏡本体を揺らすことになる音などの環境にも注意を払う必要が有り，大変大掛かりな上に高価で維持にもコストがかかる大型研究機器である．一方，電子顕微鏡開発の創成期から研究開発に取り組んできた電子顕微鏡の収差補正レンズの開発が，多極子レンズの実用化により，200 kV–300 kV の medium 領域の加速電圧でも 0.1 nm を切る点分解能が実現できるようになった．誌面の関係から，収差補正装置の研究開発については，個々の論文を参考にするとよいが，専門的な内容のため，日本語の科学技術・学術政策研究所のレビューが国内外における研究開発の歴史や今後の動向についてわかりやすくまとめてあるので是非一読されたい[6]．

収差補正装置を備え付けた電子顕微鏡が実用化されてから，超高圧電子顕微鏡がそれらに全ておきかわるとは考えていない．なぜなら，収差補正装置は，主として走査透過型電子顕微鏡の照射系に適用し，観察対象の原子サイズ以下に極限まで電子ビームを絞るプローブコレクターとしての性格が強く，厚い試料でも透過する高い加速電圧を有し，試料室周りの自由度が高く原子レベルの分解能を有する超高圧電子顕微鏡は，今後もその場観察やオペランド観察が行える顕微鏡として重要な役割を担うと考えられる．そこで，本誌に執筆する機会をいただいたことから，本学の複合量子ビーム超高圧電子顕微鏡について紹介するとともに複合量子ビーム超高圧電子顕微鏡を用いた複合照射（イオンビーム，電子線，レーザー）による無機ナノ構造の形成とその場観察について紹介する．

2　複合量子ビーム超高圧電子顕微鏡

北海道大学では 3 基目となる超高圧電子顕微鏡が，それまでの金属材料の格子欠陥に関する基礎研究から社会的ニーズを受けて，物質の原子・分子レベルでの構造解析と未知機能の材料創製プロセスとして電子顕微鏡を活用し基礎・萌芽研究を目的とした COE 形成のための研究環境高度化支援プログラムの一環として，95 年度から 3 年間の歳月を経て，1998 年 3 月に 300 kV（Southern line）と 400 kV（Northern line）の 2 台のイオン加速器を連結した 1300 kV の超高分解能超高圧電子顕微鏡（日本電子株式会社製 JEM-ARM1300）が世界で初めて設置された．その後，2007 年にナノ秒パルスレーザーを敷設したレーザー超高圧電子顕微鏡（Laser-HVEM）の研究開発を行った後，それらの経験をもとに平成 24 年度の補正予算にてマルチビーム高時空間デジタル画像処理システムを導入し，複合量子ビーム超高圧電子顕微鏡としてリノベーションし現在にいたっている．Figure 1 は，複合量子ビーム超高圧電子顕微鏡のイオン加速器イオン源，分析マグネット，四重極マグネット，スキャナーを含むビームライン，スキャナー奥の黒い箱の中にレーザー照射装置，スリットを通過したイオンビームを複合量子ビーム超高圧電子顕微鏡に向かって曲げるための静電レンズ製のデフレクター，コックロフトの昇圧回路と加速管の高圧タンクが確認できるパノラマ写真である．

まず，複合量子ビーム超高圧電子顕微鏡の電子顕微鏡の特徴について述べる．常用で 1.25 MV の加速電圧において約 0.12 nm の点分解能を有し，高い透過能か

ら 200 kV の汎用電子顕微鏡では難しい厚い試料の観察も可能である．また，1 種類あるいは 2 種類のイオンを同時に照射しながら，レーザーも照射して，通常の透過電子顕微鏡（TEM）と同様な観察が可能である．汎用電子顕微鏡と比較して電子の波長が短いことから分解能が高く，対物レンズのポールピースのギャップを大きくとってもそれほど分解能は低減しないことから，TEM 試料周りの空間大きくとることができる．北海道大学では，中谷宇吉郎博士が人工的に雪の結晶を製作し，その結晶成長の様子を光学顕微鏡でその場観察し，現在の雪氷学の礎となった Nakaya's diagram をまとめた．その時，光学顕微鏡に取り付けて雪の結晶を観察する附属装置の開発（うさぎの毛の先端に雪の結晶が形成するように考案した低温槽）[7] から始めたことからわかるように，現在もその場観察のフィロソフィーがさまざまな研究に受け継がれている．そのため，汎用電子顕微鏡と比較して，さまざまな附属機器が必要となる電子顕微鏡を利用したその場観察には超高圧電子顕微鏡の対物レンズのポールピース周りの大きな空間は有利である．現在，2 軸傾斜が可能な加熱ホルダーと液体窒素で冷却するホルダーと共に，ピエゾ素子を利用して圧縮あるいは引張下で観察できるナノメカニクス接合解析ホルダー[8] が整備されている．また，0.1 MPa までガスを流すことができるガス雰囲気ホルダー[9] が整備されている．

続いて，イオン加速器について述べる．本学のイオン加速器は，W 以下のほぼ全ての元素をイオン化することが可能であるが，元々半導体製造において用いられるイオンプランターとしての用途のイオン加速器をベースに開発されていることから，得られる電流値はイオン種にかなり依存する．イオン加速器のイオン源は，Freeman タイプで直径 2 mm の W 棒のフィラメントを使用しているため，安定して定格のイオン電流値が得られる時間は，連続して運転した場合は約 6 時間である．複合量子ビーム超高圧電子顕微鏡の加速管は，メタルシール以外に O リングが使用されているため，おおよそ数時間に 1 度の頻度でアウトガスが生じることがあるが，1 日のマシンタイム内で TEM 試料を挿入し，定常の真空度に到達後，目的の温度に設定し，観察視野を定めて各種量子ビームを照射下でその場観察を遂行できるように設計してある．現在は，水素や He，Ar などの希ガスを主として利用し，これまでに Si，Fe，Cu，Au，W などの半金属イオンや金属ターゲットをスパッタしてイオン化する実績がある．複合量子ビーム超高圧電子顕微鏡内でのイオン照射だけでなく，スキャナーの後段に試料照射チャンバーを備え付けてあるので，直径 3 mm の TEM 試料に加えてバルク形状の試料に対しても，液体窒素温度から約 300 °C までイオン照射（注入）だけの実験も可能である．四重極マグネット後の試料照射チャンバーにおけるビーム直径は，約 10 mm でイオン電流値はガウシアン分布である．その後，固定スリットを通過して静電レンズのデフレクターで偏向して鏡筒内へ導かれる．スキャナーで床面に対して水平，垂直方向にイオンビームに掃引することにより単位面積内のイオン電流値を均一化することができるが，最大電流値のおおよそ半分程度になる．代表的なイオン種と各位置でのイオン電流値を Table 1 にまとめた．鏡筒内へ導く途中に静電レンズタイプの四重極レンズが 2 系等備え付けて有り，電流値の微調整ができるようになっている．

最後に，レーザー照射装置について述べる．レーザーは，連続発振の He-Cd レーザー（金門光波製，IK3301R-G-SO），ナノ秒パルスレーザー（Amplitude 社製，Inlite-II），フェムト秒パルスレーザー（Quantronix 社製，Integra-C）が備え付けられており，3 種類の内 1 台がイオンビームと共に利用することができる．鏡筒内でその場実験（*in-situ*）する前に，同等な光路長で *ex-situ* 実験が可能である．静電レンズのデフレクター上部に備え付けられた広範囲の波長の光を透過することが可能なブロードバンドのゼロロスウインドウを通じてレーザー光が複合量子ビーム超高圧電子顕微鏡のポールピース上部のコリメーターを通過し TEM 試料に照射される．コリメーターの内径は ϕ1.2 mm で，TEM 試料に対しては 44° の角度で照射されるので，TEM 試料の傾斜がない場合，照射領域は楕円に広がる．レーザーの強度は，偏光レンズを組み合わせたアッテネーターかレーザーの発振回路で調整可能である．

高い分解能を安定して得るために複合量子ビーム超高圧電子顕微鏡自身は，コンクリート製の逆凸型の土台に載っており，地下に中心がくり貫かれた土台が設置され，くり貫かれた中心部に逆向きになった凸型の土台の上部が複合量子ビーム超高圧電子顕微鏡本体のカウンターウエイトとしてちょうどその中に挿入され，凸部の土台の底部を四隅に設置したオイルダンパーとその間を複数の空気バネで振動を減衰させる機構の除振台が備え付けられている．建物の数 Hz の共振周波数以外の振動を減衰することが可能である．平成 30 年 9 月 6 日の北海道胆振東部地震では，その除振台が破損したが，それにより地震のエネルギーが消費されたことで複合量子ビーム超高圧電子顕微鏡上部の高圧タンク内のコックロフト昇圧回路や加速管の倒

Table 1. Specifications of multi-quantum beam high voltage electron microscope.

Properties	Multi-Quantum Veam High Voltage Electron Microscope
Accelerating voltage	Up to 1250 kV
Resolution	0.0118 nm (Point to point resolution)
Maximum magnification	1 Million
Specimen holder	Double tilt holder, Double tilt cooling holder (Liquid nitrogen), Double tilt heating holder (Up to about 1000 K), Single tilt holder, Nano mechanics joining analysis holder (Piezo driven equipment)
Image acquisition and processing equipment	Digital imaging: CCD camera (Gatan ORIUS), Analog imaging: Electron microscopy film
Properties	**Ion accelerator**
Accelerating voltage	Up to 300 kV (Southern line), up to 400 kV (Northern line)
Ion source	Freeman type
Typical beam current	H_2^+, He^+, Ar^+@100 keV: 10 μA, Fe^+@100 keV: 1 μA
Speciman temperature	From 100 K (Liquid nitrogen) to 600 K (Ohmic heater)

Laser system	CW He-Cd laser	Nanosecond pulsed laser	Femtosecond pulsed laser
Model	IK3301R-G-SO	Inlite-II	Integra-C
Manufacturing company	KIMMON KOHA	Amplitude	Quantronix
Wavelength and repetition rate	325 nm, CW	266, 355, 532, 1064 nm, 2–10 Hz	about 800 nm, 1 kHz
Power and pulse width	35 mW, CW	20 mJ, about 5 ns–7 ns	3.5 mJ, about 100 fs

壊を免れ，大きな被害を受けずにすんだと思われる．現在，政府の震災復旧予算の手当てを受けて，実験が再開できるように鋭意点検修理を進めている．Table 1 に，複合量子ビーム超高圧電子顕微鏡の各機器の性能について簡単にまとめたので，今後利用を希望あるいは計画する時の参考にされたい．

3 複合照射（イオンビーム，電子線，レーザー）による無機ナノ構造の形成とその場観察

超高圧電子顕微鏡は，1 MeV 程度の高い電子のエネルギーにより生じる原子の弾き出しが観察対象の試料に損傷を生じさせることから，短時間で観察するあるいは試料を冷却して損傷を低減するなど注意が必要である．一方，高い透過能から低加速電圧の電子顕微鏡と比較して生体試料に付与する非弾性散乱によるエネルギーが小さいため，むしろ損傷を低減して観察することが可能である．また，数 100 keV の電子は透過することが出来ない厚い試料や粒子を丸ごと観察することが可能であることから，触媒ナノ粒子のコアシェル構造や内部の複雑な形態について断面試料作製に起因する artifact を避けて観察することが可能である[10]．超高圧電子顕微鏡の創成期には，差動排気を利用して含水した生物試料を直接観察[11] することも検討されたが，現在は適切に脱水処理して固定した試料を観察することが一般的である．最近，SiO_2 膜や SiN 膜を利用した液体封入セル[12] が研究室規模の state of the art の段階から初期の商用段階に移行し，これまでと比較すると安価に入手することが可能となった[13]．しかしながら，まだ統計精度を上げるような実験には向かない価格帯である．同じく SiN 膜を利用して液体を循環させるポンプや流路を持つ専用に設計された液体封入セルを有するホルダーも市販され始めたが非常に高価で一研究室で整備することは難しい状況である[14,15]．そこで，比較的安価で手軽に液中観察に取り組める方法として，現在市販されている SiN 支持膜付 Si グリッドを重ね合わせて液体を挟み周りをエポキシ系 2 液硬化型樹脂で封止した簡易型の液中セルによる試みが多

くなされている．我々も，この簡易型の液中セルに純水と ZnO ナノ粒子を封入して，複合量子ビーム超高圧電子顕微鏡を用いて 325 nm の連続発振紫外線レーザーを SiN 膜を通して照射し，その光腐食の様子を原子レベルで観察することに成功した（Fig. 2）[16]．酸化物半導体である TiO_2 は，光触媒としての特性を有するのに対して，ZnO は，自己腐食するため，光触媒としては用途に制限があったが，逆にこれを利用することにより，表面の形態を制御して，先端を鋭利にすることによって電界放出特性を向上させディスプレイなどへ応用する研究も進められている[17]．

それでは，本題の複合照射（イオンビーム，電子線，レーザー）による無機ナノ構造の形成とその場観察について述べることにする．無機ナノ構造とは，細胞レベルの生体分子モーターの様な機能を有するナノ構造を有機物（高分子）ではなく，金属や酸化物などの無機物質で形作ったものをさす．生物試料にとっては，高エネルギー電子は，非弾性散乱による試料の温度上昇等のダメージが少ないため，120 kV–200 kV の汎用電子顕微鏡と比較して有利であるが，金属等の無機試料に対しては，高エネルギー電子による原子の弾き出しが生じ，格子間原子と空孔の離合集散により形成する空孔集合体（void，ボイド）や格子間原子により転位が形成する．この現象をむしろ積極的に利用して，原子力材料や宇宙で放射線にさらされる材料の機械的特性や電気的特性の変化をシミュレーションする実験が 1960 年代に提唱され，国内では 1970 年代に始まった．1980 年代には，イオン加速器を連結して高エネルギー電子による弾き出し損傷だけでなく，（n, α）反応による核変換で生じる He が欠陥形成や成長に及ぼす効果が徐々に明らかになってきた．これは，固体中の固溶度がほとんど無い He を固体にイオン注入することにより形成する He キャビティ（cavity）が空孔集合体のボイド形成を促す核となり，He が存在しない場合と比較して，同条件の弾き出し損傷が生じている場合では，He キャビティの数密度が高くそのサイズが小さいことが明らかになった[18]．キャビティや空孔集合体のボイドが形成すると材料の特性や物性が変化するだけでなく，材料の体積が膨らむため，非常に寸法精度が高い原子炉の制御棒にとっては運転停止時や緊急時停止時に挿入できなくなることから，耐ボイドスウェリングについて対策がなされている．

このように，高エネルギー電子とイオン注入により格子間原子と核変換原子のふるまいについてはシミュレーションすることが可能であるが，空孔を主体としたふるまいについては長い間研究手法が無く課題であった．渡辺らによってナノ秒パルスレーザーを敷設したレーザー超高圧電子顕微鏡が開発[19]されたことから，ナノ秒パルスレーザー照射によって金属が急速

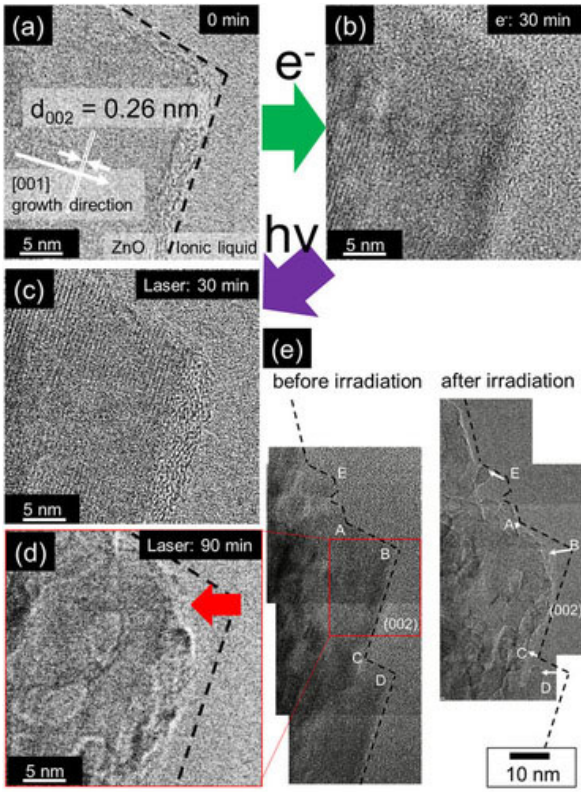

Figure 2. *In-situ* high-resolution TEM images showing the fabricated ZnO specimen in TMPA-TFSI ionic liquid, revealing photocorrosion at the atomic scale.[16] (a), (b) High-resolution image from the [1-10] axis at the tip of a ZnO nanorod irradiated by an electron beam at 2 A/cm^2 for (a) 0 min and (b) 30 min. (c), (d) High-resolution image of the tip of a ZnO nanorod irradiated by an electron beam at 2 A/cm^2 and by a 325 nm continuous-wave laser for (c) 30 min and (d) 90 min. (e) TEM images of a ZnO tip before and after irradiation. The broken line indicates the initial shape of the ZnO crystal, dividing the image into ZnO (with lattice fringes along the [001] direction) and TMPA-TFSI (with an amorphous pattern). "J. Ishioka, K. Kogure, K. Ofuji, K. Kawaguchi, M. Jeem, T. Kato, T. Shibayama, S. Watanabe, AIP Advances, 7, 035220, (2017); licensed under a Creative Commons Attribution (CC BY) license."

加熱急速冷却されて，過飽和空孔が金属中に凍結されることが可能となった[20]．Figure 3 は，炭素含有量が低いオーステナイト系ステンレス鋼（SUS316L）に，電子線，レーザーの複合照射によるナノ構造形成の過程をその場観察した結果である．電子線だけで形成する空孔集合体であるボイドの数密度とサイズに対して，まずナノ秒パルスレーザーを SUS316L に照射し過飽和空孔を凍結した状態で電子線を同量照射するとボイドの数密度とサイズは大きい傾向になることが明らかになった．さらに，ナノ秒パルスレーザーと電子線を同時に照射すると，電子線照射によって形成した格子間原子がナノ秒パルスレーザーで形成した空孔と再結合する確率が上昇し，その結果ボイドの数密度とサイズも低く抑制される傾向にあることが初めて明らかになった．これらの結果は，固体物理における格子欠陥の基礎研究に留まらず，原子力圧力容器や炉内構造物の照射損傷をこの様な方法でアニールすることによって格子間原子と空孔が再結合し消滅させることにより照射硬化した材料の健全性を回復する試みへもつながるのではないかと考えている．

最後に，誘電体表面に貴金属薄膜を蒸着し，複合照射（イオンビーム，電子線，レーザー）することによって無機ナノ構造を形成し，表面プラズモン共鳴を利用した光学デバイスの開発基礎研究について述べる．入射した可視光の電場によって物質を構成する原子の電子は振動するのでその集団運動の状態をプラズモンと呼び，金属の場合は可視光が表面を構成する原子の電子のみに作用するので，表面プラズモンと呼ばれさまざまな研究が取り組まれている．その中でも，誘電体基板上に数 10 nm サイズの貴金属ナノ粒子を分散し，可視光を照射すると，その貴金属ナノ粒子のサイズに依存してある可視光の波長の光が電子と共鳴してその光のエネルギーが貴金属ナノ粒子に吸収される．この局在表面プラズモン共鳴を利用して，マイクロ流路に貴金属ナノ粒子を分散して固定し，微量の有機物や化学物質を含む液体を流し，レーザー光を照射して，微弱なラマン散乱光をそのプラズモン共鳴により増強して検出する表面ラマン増強（surface-enhanced Raman scattering，SERS）による顕微分光が発明され検査用のマイクロチップが実用化されつつある．

これ以外にもさまざまな分野で応用研究やデバイスの開発が進められている．一般に，貴金属ナノ粒子を誘電体基板に分散する場合は，ナノ粒子に分子を修飾してバインダーとして基板表面に吸着あるいは固定する．しかしながら，そのバインダーが可視光の吸光度や吸収波長に影響を及ぼすことが有り誘電体基板との接合強度も課題となることがある．そこで，半導体素子作製プロセスを応用し MEMS デバイス作製の様なプロセスを適用することも可能であるが，汎用性に富む手法の開発はこれまで見出されてこなかった．我々は，イオン照射やレーザー照射を利用して材料表面に導入される格子欠陥を積極的に活用して，材料の物性や強度の向上に取り組む中で，石英ガラスの様な誘電体基板表面に，金や銀などの貴金属薄膜を蒸着し，ちょうど貴金属薄膜の厚さと照射する Ar^+ イオンの飛程が同等になるようにして，イオンの照射量が約 10^{15} ions/cm^2 のオーダーになると Fig. 4 に示すように，金薄膜がナノ粒子化することを見出した[21]．従来，この手法はイオンミキシングと呼ばれ，異なる物質を重ねてイオン照射することにより弾き出しやイオン注入により原子位置の変位が強制的に生じ，溶製では相分離して固溶しない材料の開発に用いられてきた．イオン照射中は，弾き出しにより薄膜中の原子の拡散が促進されて物質の移動が盛んになる．本研究の場合は，

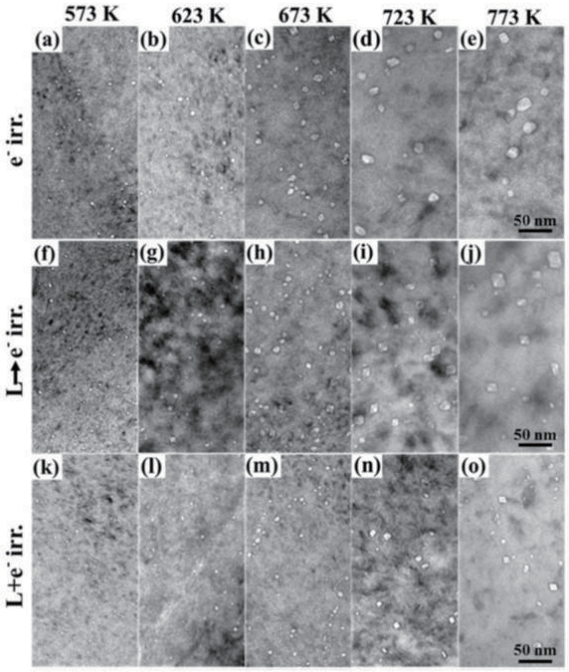

Figure 3. Void micrographs under different irradiation conditions. (a)–(e) electron irradiation; (f)–(j) electron irradiation after nanosecond pulsed laser irradiation; (k)–(o) Nanosecond pulsed laser and electron simultaneous irradiation.

照射量が増加するに従い，基板上での原子の移動が盛んになることにより粘性流動するため，その結果として粒界やスパッタにより薄膜化した領域で基板が露出し，次第に濡れ性が非濡れ性に遷移する solid-state での dewetting 現象が生じて金薄膜が金ナノ粒子になる．さらに照射量が増加すると，スパッタ効果も加わりナノ粒子の径は小さくなり，可視光の吸収ピーク波長は短波長側になる典型的な量子効果のブルーシフトを呈する．最近は，計算機資源の発展により，卓上のパソコンでも離散双極子近似（discrete dipole approximation, DDA）を用いることにより任意の形状の物体による可視光の散乱について計算することが可能になったことから，FE-SEM で観察したナノ粒子の径から吸収波長を計算すると照射量が増加すると吸収波長が一致しないことが明らかになった．そこで，集束イオンビーム加工装置を利用して断面 TEM 試料を作製し TEM 観察すると，Fig. 4 に示すように，照射量が増加するに従い石英ガラス基板に埋め込まれていくことが明らかになった[21]．この理由について，さまざまな検討がなされているが，我々は同様な実験をサファイア単結晶基板で行ったところ，サファイア単結晶基板がイオン照射により非晶質化するまでナノ粒子が基板に埋め込まれる現象が出現しないことを見出し，結晶が非晶質化することにより個々の原子がイオン照射下で粘性流動するため，埋め込まれているのではないかと結論づけた．ナノ粒子がほぼ基板に埋め込まれると，ナノ粒子下部の基板の原子は照射の影響を受けなくなり粘性流動しなくなる．その後，ナノ粒子自身の原子がイオン照射によって弾き出されることにより衛星のようにさらに小さなナノ粒子が基板中に分散し，吸収波長に影響を与えること[22,23]やイオン照射による基板自身の誘電率の変化[22]も明らかになった．一方，ナノ秒パルスレーザー照射を単体で行った場合は，イオン照射による埋め込みは生じないが，レーザーの波長に依存した周期的なナノ構造である laser induce periodic surface structures（LIPSS）が形成し[24,25]，均一に分散した場合とは異なる光学特性を示すことが明らかになった[26,27]．LIPSS の形勢機構についてはいくつかのモデルが提案されており，可干渉性の高いレーザーの入射光は表面にほぼ沿って散乱し，この散乱した光と入射光との干渉は，光学干渉縞を生じさせ入射光の波長と相関のある LIPSS が表面に形成すると考えられている．LIPSS の形成の結果，隣接する貴金属ナノ粒子の分布が，入射光の偏向面によって異なることによって貴金属ナノ粒子の電荷分布が異なりプラズモン増強に影響を与えると考えられる[28]．

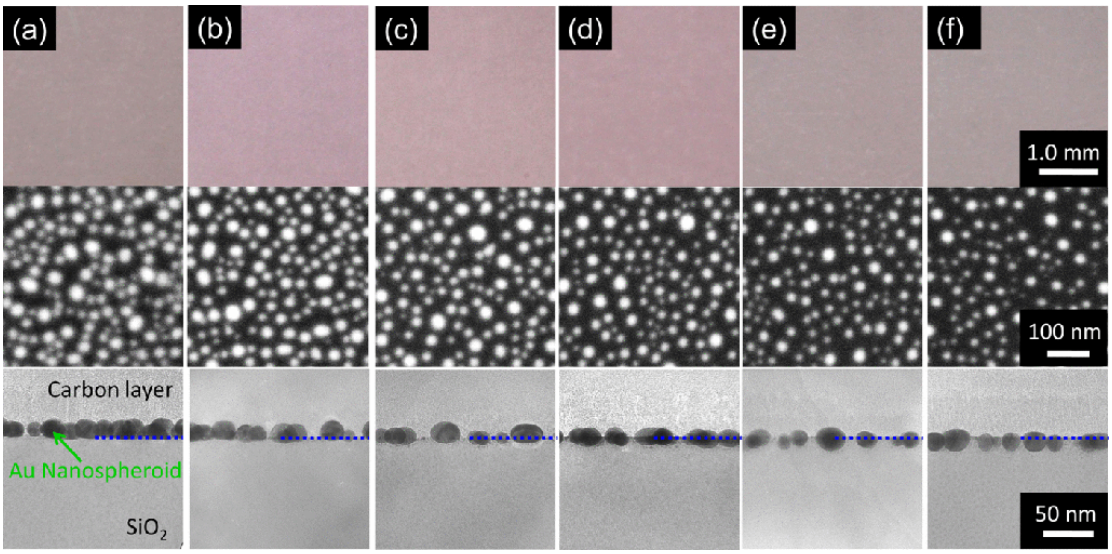

Figure 4. Optical micrographs (upper sections of each panel), planar SEM micrographs (middle sections of each panel), and typical bright field cross-sectional TEM micrographs (lower sections of each panel) of (a) thermally annealed sample, and 100 keV Ar^+ ion irradiation of post-annealed samples to fluencies of (b) 9.5×10^{14} cm^{-2}, (c) 1.9×10^{15} cm^{-2},(d) 3.0×10^{15} cm^{-2}, (e) 4.5×10^{15} cm^{-2}, and (f) 6.0×10^{15} cm^{-2}.[21] "X. Meng, T. Shibayama, R. Yu, J. Ishioka, and S. Watanabe, AIP Advances, 5, 027112 (2015); licensed under a Creative Commons Attribution (CC BY) license."

そこで，複合照射（イオンビーム，電子線，レーザー）すると，LIPSS の形成と基板への埋め込みにより貴金属ナノ粒子の粒径が小さくなるにつれて吸収波長が短波長となるブルーシフトと呼ばれる一般的な量子効果とは異なる傾向を示すことが初めて明らかになった[29]．紙面の関係で国外の動向については，英文のレビューを参考にされたい[30]．可視光の波長に対して同等あるいは短い周期的なナノ構造による特異な光学応答については，収差補正装置を備え STEM を用いた電子エネルギー損失分光によりナノ粒子と誘電体基板近傍のプラズモン増強について実験的に評価することが可能となり，理論計算も含めて多くの現在も進行中で有り，次の機会としたい．

4　今後の展望

これまで，セラミックスや金属の無機化合物を主たる観察・研究対象としてきたが，研究領域をまたいだ学際研究が，ブロードなレベルからそれぞれの領域の最先端を束ねるような連携研究の機運が高まり，無機物質だけ出なく生命科学においてもそのプロセスを原子レベルで可視化することが求められるのではないかと考えている．本稿を読んで刺激を受けた若い学生や大学院生が将来実現してくれるのではないかと期待してペンを置く．

5　まとめ

ここ数年の複合量子ビーム超高圧電子顕微鏡を用いた複合照射（イオンビーム，電子線，レーザー）による無機ナノ構造の形成とその場観察について我々独自の取り組みと共同研究を介した取り組みについて大学院生や学部生の方々にもわかりやすいように平易に解説することを心がけたので，現在取り組んでいる研究に対して超高圧電子顕微鏡を取り入れることによってより一層研究を発展させ，未解決だった課題を解くツールとなれば幸いです．また，“とぴっくす” として紹介する機会をいただいたことに，編集委員の岡本一将氏，熊谷純氏の両博士に感謝いたします．ここで取り上げた全ての研究は，研究室に在籍した学部生，大学院生に加え博士研究員の石岡準也博士，Meng Xuan 博士（現：中国蘭州大学），Yu Ruixuan 博士（現：中国南京大学），Yang Zhangbing 博士（現：北京科技大学）の協力が無ければ成し遂げられなかったことを記し感謝いたします．電子顕微鏡の維持管理や運転についても技術職員の献身的な努力による賜物で，大久保賢二，谷岡隆志，大多亮の各氏に感謝します．また，文部科学省のナノテクノロジープラットフォーム事業と先端研究基盤共用促進事業（新たな共用システム導入支援プログラム，ナノ物質科学・バイオサイエンス顕微解析ユニット，MANBOU）の支援に感謝いたします．

〈参 考 文 献〉

1) 北海道大学ナノテクノロジープラットフォーム. http://www.cris.hokudai.ac.jp/cris/nanoplat/
2) 北海道大学次世代研究基盤戦略 先端研究基盤共用促進事業 ナノ物質科学・バイオサイエンス顕微解析ユニット (MANBOU). https://aces.gfc.hokudai.ac.jp/future/sky/manbou/
3) H. Ichinose, H. Sawada, A. Takuma, M. Osaki, J. Electron Microsc., 48 (1999) 887.
4) A. Seeger, J. Electron Microsc., 48 (1999) 301.
5) F. Phillipp, Mater. Trans., 39 (1998) 888.
6) 阿部英司, 科学技術動向, 11 (2011) 9.
7) U. Nakaya, Quart. J. Royal Meteorol. Soc., 64 (1938) 619.
8) 柴山環樹，岸本弘立，香山晃，矢野康秀, まてりあ 日本金属学会会報, 47 (2008) 628.
9) T. Wakasugi, S. Isobe, A. Umeda, Y. Wang, N. Hashimoto, S. Ohnuki, J. Alloy. Compd., 580 (2013) S127.
10) H. Hori, M. Takase, M. Takashima, F. Amano, T. Shibayama, B. Ohtani, Catal. Today, 300 (2018) 99.
11) D. F. Parsons, V. R. Matricardi, J. Subjeck, I. Uydess, G. Wray, Biochim. Biophys. Acta, Biomembr., 290 (1972) 110.
12) K. L. Liu, C. C. Wu, Y. J. Huang, H. L. Peng, H. Y. Chang, P. Chang, L. Hsu, T. R. Yew, Lab. Chip, 8 (2008) 1915.
13) 日本マーテック株式会社 K-Kit. http://www.ma-tek.jp/service/bio/bio03.html
14) Protochips. https://www.protochips.com/
15) DENSsolutions. http://www.ma-tek.jp/service/bio/bio03.html https://denssolutions.com/
16) J. Ishioka, K. Kogure, K. Ofuji, K. Kawaguchi, M. Jeem, T. Kato, T. Shibayama, S. Watanabe, AIP Adv., 7 (2017) 035220.
17) M. Jeem, L. Zhang, J. Ishioka, T. Shibayama, T. Iwasaki, T. Kato, S. Watanabe, Nano Lett., 17 (2017) 2088.

18) T. Takeyama, S. Ohnuki, H. Takahashi, J. Nucl. Mater., 133 (1985) 571.
19) S. Watanabe, Y. Yoshida, S. Kayashima, S. Yatsu, M. Kawai, T. Kato, J. Appl. Phys., 108 (2010) 103510.
20) Z. Yang, N. Sakaguchi, S. Watanabe, M. Kawai, Sci. Rep., 1 (2011) 190.
21) X. Meng, T. Shibayama, R. Yu, J. Ishioka, S. Watanabe, AIP Adv., 5 (2015) 027112.
22) X. Meng, T. Shibayama, R. Yu, S. Takayanagi, J. Ishioka, S. Watanabe, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B, 314 (2013) 112.
23) G. Pellegrini, V. Bello, G. Mattei, P. Mazzoldi, Opt. Express, 15 (2007) 10097.
24) Zhou Guosheng, P. M. Fauchet, A. E. Siegman, Phys. Rev. B, 26 (1982) 5366.
25) J. E. Sipe, J. F. Young, J. F. Preston, H. M. van Driel, Phys. Rev. B, 27 (1983) 1141.
26) R. Yu, T. Shibayama, X. Meng, S. Takayanagi, Y. Yoshida, S. Yatsu, S. Watanabe, Appl. Surf. Sci., 289 (2014) 274.
27) R. Yu, T. Shibayama, X. Meng, S. Takayanagi, Y. Yoshida, S. Yatsu, S. Watanabe, J. Appl. Phys., 115 (2014) 143104.
28) W. Rechberger, A. Hohenau, A. Leitner, J. R. Krenn, B. Lamprecht, F. R. Aussenegg, Opt. Commun., 220 (2003) 137.
29) R. Yu, X. Meng, J. Ishioka, Y. Lei, T. Shibayama, S. Watanabe, Nanotechnology, 28 (2017) 275701.
30) X. Meng, T. Shibayama, R. Yu, J. Ishioka, S. Watanabe, Curr. Opin. Solid State Mater. Sci., 21 (2017) 177.

〈著 者 略 歴〉

柴山 環樹： 平成 4 年北海道大学大学院工学研究科金属工学専攻博士後期課程修了，博士（工学）取得，平成 4 年東北大学金属材料研究所助手，平成 14 年北海道大学工学部助教授，平成 27 年北海道大学大学院工学研究院教授（現在にいたる），専門：超高圧電子顕微鏡，量子ビームと材料の相互作用，ナノ構造解析，趣味：米国大衆音楽.

渡辺 精一： ニューヨーク州立大学バッファロー校大学院博士課程修了（Ph.D.），1992 年北海道大学工学部助手，1997 年北海道大学大学院工学研究科助教授，2005 年北海道大学エネルギー変換マテリアル研究センター教授，2019 年北海道大学大学院工学研究院エネルギー変換マテリアル研究センター長（現在にいたる）．専門：水中結晶光合成法，ナノ材料，光化学.