

物質・材料研究機構 物質研究所 主幹研究員

安藤 寿浩

「ダイヤモンドー有機分子の化学結合状態と制御」

1. 研究実施の概要

ダイヤモンド半導体はそのバンドギャップの広さゆえ表面伝導性、表面の負性電子親和性等の特異な性質を発現する。CVD法による不純物のドーピング、ホモ/ヘテロエピタキシー、表面伝導、電子親和性の制御、すべてダイヤモンド表面の関わる重要な研究課題である。また最近では電気化学分野での電極応用、DNAの固定などの生体関連材料との融合、触媒担体への応用、カーボンナノチューブとの複合化といった新たな分野で材料としてダイヤモンドを用いる場合のダイヤモンド表面の重要性が増している。ダイヤモンドは言うまでもなく炭素単体の典型的な結晶であり、炭素原子を中心とする有機化合物の延長でもある。共有結合性結晶の典型であるダイヤモンド結晶の末端（表面）がどのようになっているのか？ どのような反応性を示し、有機化合物分子とどの程度の共通性を持つのか？ 末端の化学構造の変化がどの程度、材料としての物性を支配しているのか？ ダイヤモンド表面を新しい反応の場の足がかりとできないか？ という比較的単純な問題から、我々の研究は出発している。本研究チームでは、ダイヤモンド、特にその表面を無機結晶固体と有機化学物のインターフェースであるとの考えから、ダイヤモンドの結晶成長およびダイヤモンド表面の化学修飾、ダイヤモンド表面の反応性の研究を行ってきた。

ダイヤモンド表面炭素と異種原子、特に水素、酸素、ハロゲン族との化学結合とその反応性について研究を進め、ダイヤモンド表面の化学吸着構造を調べ、表面炭素原子の化学的反応性を研究することによって、熱力学的に安定相ではないダイヤモンドの気相合成の成長メカニズムが理解されることとなる。さらにその表面状態を積極的に制御できれば、新しい合成法、新しい物質系への手がかりを与えるものと期待される。たとえば、ダイヤモンドと他の炭素材料との複合化、ダイヤモンド類似構造を持つ立方晶窒化硼素結晶の合成、物性制御等への応用が考えられる。

これらの解明のため、本研究プロジェクトは大きく三つの段階、目的に分け研究を進めることとした。まず第一にダイヤモンド表面炭素原子の様々な反応性について調べ、安定なダイヤモンド-有機分子結合体を形成する手法を確立する。次に、原子レベルで整ったダイヤモンド単結晶表面を調整し、ダイヤモンド表面で起きる化学反応の詳細を理解する。そして第三としてはこれらの基礎知識を現実の物性制御、新物質合成に結びつけることである。

2. 研究構想

本プロジェクトは大きく三つの段階、目的に分け研究を進めることとした。まず第一にダイヤモンド表面炭素原子の様々な反応性について調べ、ダイヤモンド結晶表面に化学結合を介して有機分子を配置した、安定なダイヤモンド-有機分子結合体を形成する手法を確立することである。第二は、原子レベルで整ったダイヤモンド単結晶表面を調整し、単結晶ダイヤモンド表面の原子レベルでの化学状態と表面物性との関連を理解し、単結晶ダイヤモンド表面で起きる化学反応の詳細を理解することである。第三としては、これらの

基礎知識を現実の物性制御や新物質合成に結びつけることである。

これらの研究を進めるために、無機材質研究所を中心に得意な分野を異にする7つの研究グループを形成した。(1) ダイヤモンド試料の合成、単結晶表面の解析、新規材料開発を行う無機材質研究所の安藤寿浩を中心としたグループ、(2) ダイヤモンド表面での各種反応を探索する3つのグループ(関西大学・鈴木俊光教授のグループ、信州大学・沖野不二雄助教授のグループ、静岡理工大・古知政勝教授のグループ)および(3) 単結晶ダイヤモンド表面の構造、物性解析、表面反応解析を行う3つのグループ(東北大・科学計測研・楠勲教授のグループ、九州工業大・並木章教授のグループ、東工大・資源化学研・廣瀬千秋教授のグループ)がそれぞれテーマを分担した。具体的なテーマ、概要は以下のとおりである。

無機材質研究所(現:物質・材料研究機構物質研究所)安藤寿浩主任研究官のグループでは、半導体ダイヤモンド単結晶の合成を中心に、ダイヤモンド表面の化学吸着種の状態変化および構造変化が表面電子物性に及ぼす影響を調べた。また、類似化合物結晶である立方晶窒化珪素単結晶の表面についても同じ考え方を適応し、立方晶窒化珪素単結晶表面とダイヤモンド表面の類似性、相違点を明らかにした。また、ダイヤモンド表面での金属元素の吸着構造、ダイヤモンド(特に酸化ダイヤモンド)表面での金属元素の吸着による触媒作用に注目し、カーボンナノチューブなど新炭素系ナノマテリアルの合成を試みた。

関西大学・鈴木俊光教授を中心とするグループは、ダイヤモンド表面の官能基化および官能基を付与したダイヤモンドの触媒担体への応用を試みた。ダイヤモンド表面の官能基化によって、表面電気伝導、表面電位(仕事関数)等が制御可能であることなどを明らかにしてきている。また、表面に含酸素基を導入したダイヤモンドが、酸化炭素物の疑似固体相として働くことを予想し、金属触媒の担体として新しい触媒反応の場としての機能を探索している。

静岡理工大・古知政勝教授を中心とするグループでは、機能性を持つ一本の高分子鎖を作ることを目標に、ダイヤモンド表面の官能基を利用して、ダイヤモンド表面を足場として、固体表面に一本の高分子鎖を固定することを検討した。

信州大学・沖野不二雄助教授を中心とするグループでは、ダイヤモンド表面とハロゲンとの相互作用、特にフッ素化関連の表面反応を追求した。含フッ素化合物であるフッ化珪素によるダイヤモンドの半導体化研究を進め、さらにダイヤモンドのフッ化表面が安定であることを利用して、半導体ダイヤモンドを電極として用いた電気化学反応を検討し、フッ素電解、電解フッ素化の陽極材料として半導体ダイヤモンド電極を用いる有効性を示した。

東工大・資源化学研の廣瀬千秋教授を中心とするグループは、単結晶ダイヤモンド表面に化学吸着する水素原子の化学結合状態の解析のため、非線形分光による和周波発生分光法(SFG)の開発を進めた。表面和周波発生分光法により、単結晶ダイヤモンド(100)、(111)表面での吸着構造を明らかにした。

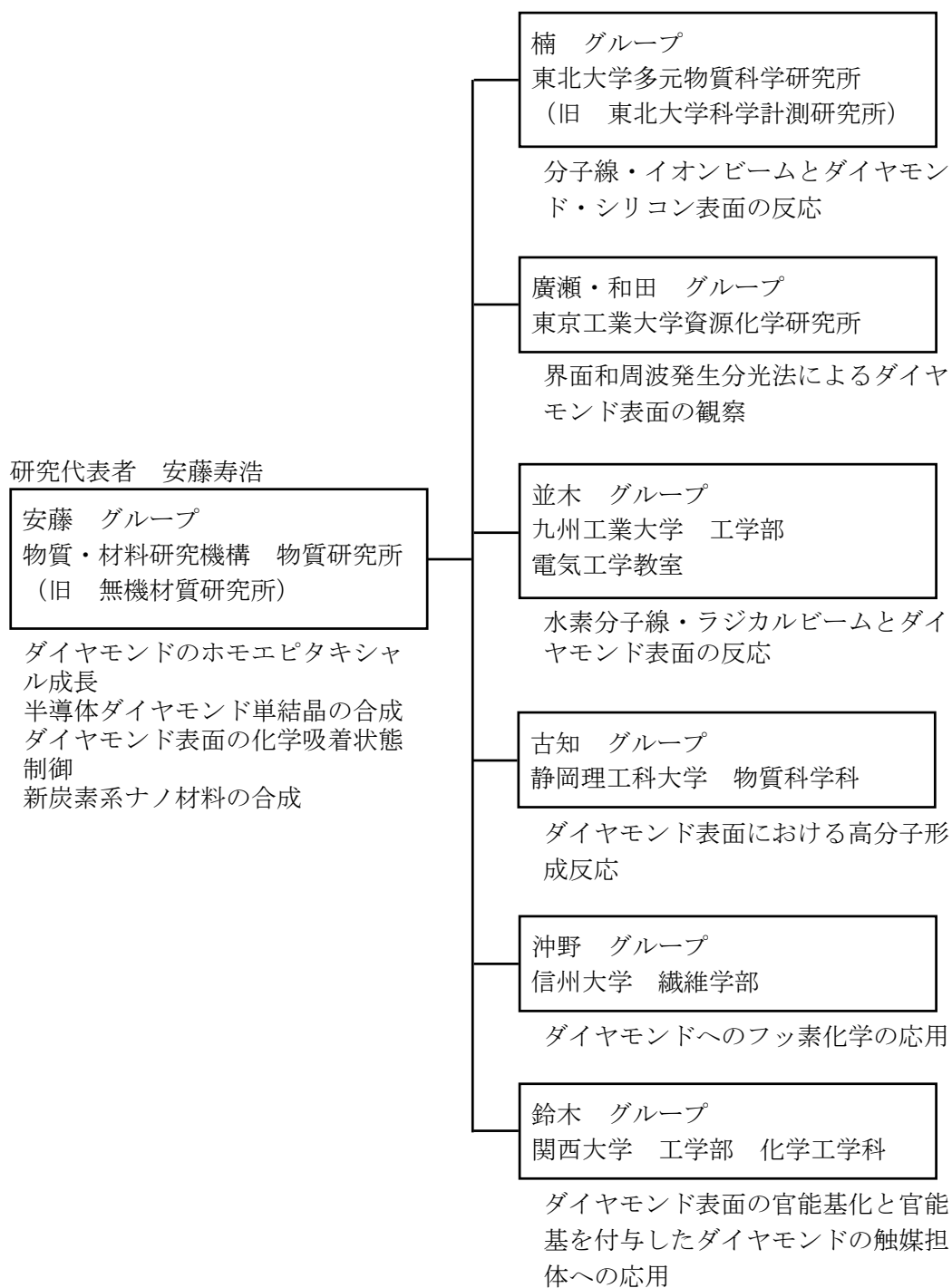
九州工大・並木章教授を中心とするグループでは、原子レベルで整った単結晶ダイヤモンド(100)表面上での表面炭素原子および化学吸着水素原子と水素分子、水素ラジカルとの反応性について詳細に調べ、同族のシリコンゲルマニウム単結晶を含めた元素半導体表面の表面化学反応性および結晶成長メカニズムとの対応を検討した。

東北大・科学計測研では、原子レベルで整った単結晶ダイヤモンド表面の表面原子配列を解析し、さらに、ダイヤモンド表面と窒素分子線による新物質相探索を行った。

本プロジェクトでは、有機化学、触媒化学から材料科学、表面物理にいたる多様な研究グループがダイヤモンド表面という特異な反応場を共通項として、有機的に基礎研究を進めた。材料科学的には、良質の半導体結晶、不純物制御、表面物性の制御などダイヤモンドの電子デバイス材料への発展に貢献した。化学の分野に対しては、有機化合物、高分子固体への固定、新しい触媒担体への応用、カーボンナノチューブの有機化合物液相からの直接合成など新しい展開の可能性を示唆した。表面物理の分野においては、表面第一層による表面電子物性の積極制御、表面反応機構の提案などで貢献した。

各グループでの研究成果を総合し、現在、物質・材料研究機構物質研究所では、良質な単結晶ダイヤモンド半導体の合成へ結びつけている。ダイヤモンド表面の官能基化の応用として、ダイヤモンド表面に DNA の固定化を行った。また、ダイヤモンド-高分子複合材料、ダイヤモンド-カーボンナノチューブ結合体の開発を進めている。プラズマ CVD 法による炭化珪素 (SiC) ウィスカー結晶の成長、フリルドカーボンナノチューブの成長を見出し、有機化合物液相中におけるナノクリスタルダイヤモンドおよびカーボンナノチューブ合成法を開発し、さらに多種にわたる新炭素系ナノマテリアルの合成とダイヤモンドとの複合化を進めている。

3. 研究体制



4. ワークショップ・シンポジウム等

なし

5. 主な研究成果

(1) 原著論文等

- 1) M.N.-Gamo, T. Ando, K. Yamamoto, K. Watanabe, P.A. Dennig, Y. Sato, and M. Sekita, “*A Nondiamond Phase at the Interface between Oriented Diamond and Si(100) Observed by Confocal Raman Spectroscopy*”, *Applied Physics Letters*, **70**, 1530-1532 (1997).
- 2) M.N.-Gamo, T. Ando, K. Yamamoto, P.A. Denning, and Y. Sato, “*Nucleation and Growth of Oriented Diamond on Si(100) by Bias-assisted Chemical Vapor Deposition*”, *Journal of Materials Research*, **12**, 1351-1355 (1997).
- 3) M.N.-Gamo, T. Ando, K. Watanabe, M. Sekita, P.A. Dennig, K. Yamamoto, and Y. Sato, “*Interfacial Structures of Oriented Diamond on Si(100) Characterized by Confocal Raman Spectroscopy*”, *Diamond and Related Materials*, **6**, 1036-1040 (1997).
- 4) I. Sakaguchi, M.N.-Gamo, K.P. Loh, H. Haneda, S. Hishita, and T. Ando, “*Silicon Incorporation into CVD Diamond: A Role of Oxygen*”, *Applied Physics Letters*, **71**, 629-631 (1997).
- 5) K.P. Loh, I. Sakaguchi, M.N.-Gamo, T. Taniguchi, and T. Ando, “*Surface Structure of Single-crystal Cubic Boron Nitride (111) Studied by LEED, EELS, and AES*”, *Physical Review*, **B 56**, 12791R-12794R (1997).
- 6) H. Kiyota, E. Matsushima, K. Sato, H. Okushi, T. Ando, J. Tanaka, M. Kamo, and Y. Sato, “*Electrical Properties of B-doped Homoepitaxial Diamond (001) Film*”, *Diamond and Related Materials*, **6**, 1753-1758 (1997).
- 7) I. Sakaguchi, M.N.-Gamo, K.P. Loh, S. Hishita, H. Haneda, and T. Ando, “*Suppression of Surface Cracks on (111) Homoepitaxial Diamond through Impurity Limitation by Oxygen Addition*”, *Applied Physics Letters*, **73**, 2675-2677 (1998).
- 8) M.N.-Gamo, I. Sakaguchi, K.P. Loh, H. Kanda, and T. Ando, “*Confocal Raman Spectroscopic Observation of Hexagonal Diamond Formation from Dissolved Carbon in Nickel under Chemical Vapor Deposition Condition*”, *Applied Physics Letters*, **73**, 765-767 (1998).
- 9) M.N.-Gamo, T. Tachibana, K. Kobashi, I. Sakaguchi, K.P. Loh, K. Yamamoto, and T. Ando, “*Confocal Raman Spectroscopic Study of the Heteroepitaxial Diamond Growth on Pt(111)*”, *Diamond and Related Materials*, **7**, 783-788 (1998).
- 10) H. Sato, H. Tomokage, H. Kiyota, and T. Ando, “*Transient Current Measurement after Applying the Electron-beam Pulse on Boron-doped Homoepitaxial Diamond Films*”, *Diamond and Related Materials*, **7**, 1167-1171 (1998).
- 11) I. Sakaguchi, M.N.-Gamo, K.P. Loh, K. Yamamoto, H. Haneda, and T. Ando, “*Effect of Oxygen Addition on Boron Incorporation on Semiconductive Diamond CVD*”, *Diamond and Related Materials*, **7**, 1144-1147 (1998).
- 12) K. Yamamoto, K. Kobayashi, T. Ando, M.N.-Gamo, R. Souda, and I. Sakaguchi, “*Electronic Structures of the Diamond-boron-nitride Interface*”, *Diamond and Related Materials*, **7**, 1021-1024 (1998).
- 13) K.P. Loh, M.N.-Gamo, I. Sakaguchi, T. Taniguchi, and T. Ando, “*Thermal Stability of the Negative Electron Affinity Condition on Cubic Boron Nitride*”, *Applied Physics Letters*, **72**, 3023-3025 (1998).
- 14) M.N.-Gamo, T. Tachibana, K. Kobashi, I. Sakaguchi, and T. Ando, “*In-depth Variations of Diamond Structures on Pt(111) Investigated by Confocal Raman Spectroscopy*”, *Journal of*

- Materials Research, *13*, 774-777 (1998).
- 15) K.P. Loh, I. Sakaguchi, M.N.-Gamo, T. Taniguchi, and T. Ando, “*Hydrogen-induced Surface Structuring of a Cubic Boron Nitride (100) face Studied by Low-energy electron Diffraction and Electron Spectroscopic Techniques*”, Physical Review, *B57*, 7266-7274 (1998).
 - 16) S. Matsumoto, K.K. Chattopadhyay, M. Mieno, and T. Ando, “*An Attempt to Prepare Carbon Nitride by Thermal Plasma Chemical Vapor Deposition from Graphite and Nitrogen*”, Journal of Materials Research, *13*, 180-186 (1998).
 - 17) K. Ushizawa, K. Watanabe, T. Ando, I. Sakaguchi, M.N.-Gamo, Y. Sato, and H. Kanda, “*Boron concentration dependence of Raman spectra on (100) and (111) facets of b-doped CVD diamond*”, Diamond and Related Materials, *7*, 1719-1722 (1998).
 - 18) T. Takami, I. Kusunoki, K. Suzuki, K.P. Loh, M.N.-Gamo, I. Sakaguchi, T. Taniguchi, and T. Ando, “*Two Different Domains in Cubic Boron Nitride (111) Surfaces Observed by Friction Force Microscopy*”, Applied Physics Letters, *73*, 2733-2735 (1998).
 - 19) M.N.-Gamo, I. Sakaguchi, T. Takami, K. Suzuki, I. Kusunoki, and T. Ando, “*Homoepitaxial (111) Diamond Grown by Temperature-controlled Chemical Vapor Deposition*”, Journal of Materials Research, *14*, 3518-3524 (1999).
 - 20) M.N.-Gamo, K.P. Loh, I. Sakaguchi, T. Takami, I. Kusunoki, and T. Ando, “*Surface Morphology of Homoepitaxially Grown (111), (001), and (110) Diamond by Low Energy Electron Diffraction and Reflection High-energy Electron Diffraction*”, Journal of Vac. Sci. Technol. *A17*, 2991-3002 (1999).
 - 21) K. Ushizawa, M.N.-Gamo, Y. Kikuchi, I. Sakaguchi, Y. Sato and T. Ando, “*Surface-enhanced Raman Spectroscopic Study of Hydrogen and Deuterium Chemisorption on Diamond (111) and (100) Surfaces*”, Physical Review, *B60*, R5165-R5168 (1999).
 - 22) I. Sakaguchi, M.N.-Gamo, Y. Kikuchi, E. Yasu, H. Haneda, T. Suzuki, and T. Ando, “*Sulfur: A Donor Dopant for N-type Diamond Semiconductors*”, Physical Review, *B60*, R2139-R2141 (1999).
 - 23) Y.M. Wang, K.W. Wong, S.T. Lee, M.N.-Gamo, I. Sakaguchi, K.P. Loh, and T. Ando, “*Surface Structure of C(100)-(2x1)-H Studied by Quantitative LEED Analysis*”, Physical Review *B59*, 10347-10350 (1999).
 - 24) K.P. Loh, I. Sakaguchi, M.N.-Gamo, S. Tagawa, T. Sugino, and T. Ando, “*Surface Conditioning of Chemical Vapor Deposited Hexagonal Boron Nitride Film for Negative Electron Affinity*”, Applied Physics Letters, *74*, 28-30 (1999).
 - 25) I. Sakaguchi, M.N.-Gamo, K.P. Loh, H. Haneda, and T. Ando, “*Homoepitaxial Growth and Hydrogen Incorporation on the (111) Diamond CVD*”, Journal of Applied Physics, *86*, 1306-1310 (1999).
 - 26) F. Okino, H. Shibata, S. Kawasaki, H. Touhara, K. Momota, I. Sakaguchi, M.N.-Gamo, and T. Ando, “*Electrochemical Fluorination of 1,4-Difluorobenzene Using Boron-Doped Diamond Thin Film Electrode*”, Electrochemical and Solid-State Letters, *2*, 382-384 (1999).
 - 27) M.N.-Gamo, K.P. Loh, I. Sakaguchi, T. Takami, I. Kusunoki, and T. Ando, “*RHEED and LEED Studies of the Homoepitaxially Grown Diamond (111) and (001) Surfaces*”, Diamond and Related Materials, *8*, 693-700 (1999).
 - 28) T. Takami, K. Suzuki, I. Kusunoki, I. Sakaguchi, M.N.-Gamo, and T. Ando, “*RHEED and AFM Studies of Homoepitaxial Diamond Thin Film on C(001) Substrate Produced by*

- Microwave Plasma CVD*", *Diamond and Related Materials*, 8, 701-704 (1999).
- 29) K.P. Loh, I. Sakaguchi, M.N.-Gamo, T. Taniguchi, and T. Ando, "*Negative Electron Affinity Properties of Cubic Boron Nitride*", *Diamond and Related Materials*, 8, 781-784 (1999).
 - 30) H. Tomokage, H. Sato, S. Usami, Y. Kim, H. Kiyota, and T. Ando, "*Analysis of Transient Currents due to the Electron Beam Irradiation to Boron-doped Homoepitaxial Diamond Films*", *Diamond and Related Materials*, 8, 892-896 (1999).
 - 31) I. Sakaguchi, M.N.-Gamo, K.P. Loh, H. Haneda, and T. Ando, "*Hydrogen Incorporation Control in the High Quality Homoepitaxial Diamond (111) Growth*", *Diamond and Related Materials*, 8, 1291-1295 (1999).
 - 32) K.P. Loh, I. Sakaguchi, M.N.-Gamo, T. Taniguchi, and T. Ando, "*Hydrogen Desorption and Etching on Cubic Boron Nitride*", *Diamond and Related Materials*, 8, 1296-1300 (1999).
 - 33) H. Kiyota, H. Araki, H. Kobayashi, T. Shiga, K. Kitaguchi, M. Iida, H. Wang, T. Miyo, T. Takida, T. Kurosu, K. Inoue, I. Saito, M.N.-Gamo, and T. Ando, "*Electron Field Emission from Diamond-like Carbon Films Deposited by Electrolysis of Methanol Liquid*", *Applied Physics Letters*, 75, 2331-2333 (1999).
 - 34) Y.D. Kim, W. Choi, H. Wakimoto, S. Usami, H. Tomokage, and T. Ando, "*Direct Observation of Electron Emission Site on Boron-doped Polycrystalline Diamond Thin Films using an Ultra-high-vacuum Scanning Tunneling Microscope*", *Applied Physics Letters*, 75, 3219-3221 (1999).
 - 35) T. Takami, K. Suzuki, I. Kusunoki, I. Sakaguchi, M.N.-Gamo, and T. Ando, "*Diamond Thin Film Grown Homoepitaxially on Diamond (001) Substrate by Microwave Plasma CVD Method Studied by Reflection High-energy Electron Diffraction and Atomic Force Microscopy*", *Surface Science*, 440, 103-115 (1999).
 - 36) M.Z. Hossain, T. Aruga, N. Takagi, T. Tsuno, N. Fujimori, T. Ando, and M. Nishijima, "*Diels-Alder Reaction on the Clean Diamond (100) 2x1 Surface*", *Japanese Journal of Applied Physics*, 38, L1496-L1498 (1999).
 - 37) K.K. Chattopadhyay, S. Matsumoto, Y.-F. Zhang, I. Sakaguchi, M.N.-Gamo, and T. Ando, "*Cubic Boron Nitride Thin Film Synthesis on Silica Substrates by Low-pressure Inductively-coupled R.F. Plasma Chemical Vapor Deposition*", *Thin Solid Films*, 354, 24-28 (1999).
 - 38) F. Okino, H. Shibata, S. Kawasaki, H. Touhara, K. Momota, M.N.-Gamo, and T. Ando, "*Electrochemical Fluorination of 1,4-Difluorobenzene Using Semiconducting Diamond Thin-Film Electrodes*", *New Diamond and Frontier Carbon Technology*, 9, 357-363 (1999).
 - 39) K. Ushizawa, M.N. -Gamo, K. Watanabe, Y. Sato, and T. Ando, "*Raman Spectroscopic Study on {100} Facet of Boron-doped Chemical-vapour-deposited Diamond Crystals with Fano Line Fitting*", *Journal of Raman Spectroscopy*, 30, 957-961 (1999).
 - 40) S. Shimokawa, A. Namiki, T. Ando, Y. Sato, and J. Lee, "*Kinetics Study on the Hydrogen Atom-induced Abstraction and Associative Desorption of Deuterium Adatoms from the Si(100) Surface at 573K*", *Journal of Chemical Physics*, 112, 356-365 (2000).
 - 41) C. Xiao, M.N.-Gamo, Y. Zhang, H. Tamura, H. Zhou, S. Takami, M. Kubo, A. Miyamoto, and T. Ando, "*Nonlinear Susceptibility of Second Harmonic Generation Corresponded to the Diamond (100) Surface Structures*", *Japanese Journal of Applied Physics*, 39, 1845-1848 (2000).
 - 42) T. Sugino, Y. Etou, S. Tagawa, M.N.-Gamo, and T. Ando, "*Field Emission Characteristics of*

- Boron Nitride Films*”, Journal of Vacuum Science and Technology, B18, 1089-1092 (2000).
- 43) H. Tamura, H. Zhou, K. Sugisato, Y. Yokoi, S. Takami, M. Kubo, K. Teraishi, A. Miyamoto, A. Imamura, M.N.-Gamo, and T. Ando, “*Periodic Density-functional Study on Oxidation of Diamond (100) Surfaces*”, Physical Review, B61, 11025-11033 (2000).
 - 44) H. Tomokage, N. Nomura, T. Taniguchi, and T. Ando, “*Electron-beam-induced Currents on Beryllium-doped Cubic Boron Nitride Single Crystal*”, Diamond and Related Materials, 9, 605-608 (2000).
 - 45) I. Kusunoki, M. Sakai, Y. Igari, S. Ishizuka, T. Takami, T. Takaoka, M.N.-Gamo, and T. Ando, “*Nitridation of a Diamond Film using 300-700 eV N⁺ Ion Beams*”, Diamond and Related Materials, 9, 698-702 (2000).
 - 46) M.N.-Gamo, E. Yasu, C. Xiao, Y. Kikuchi, K. Ushizawa, I. Sakaguchi, T. Suzuki, and T. Ando, “*Sulfur-doped Homoepitaxial (001) Diamond with N-type Semiconductive Properties*”, Diamond and Related Materials, 9, 941-947 (2000).
 - 47) Y.D. Kim, W. Choi, H. Wakimoto, S. Usami, H. Tomokage, and T. Ando, “*Characterization of Boron Doped Polycrystalline CVD Diamond by Ultra High Vacuum Scanning Tunneling Microscopy*”, Diamond and Related Materials, 9, 1096-1099 (2000).
 - 48) T. Takami, I. Kusunoki, M.N.-Gamo and T. Ando, “*Homoepitaxial Diamond (001) Thin Film Studied by Reflection High-energy Electron Diffraction, Contact Atomic Force Microscopy, and Scanning Tunneling Microscopy*” Journal of Vacuum Science and Technology, B18, 1198-1202 (2000).
 - 49) K. Nakagawa, C. Kajita, N. Ikenaga, T. Kobayashi, M.N.-Gamo, T. Ando, and Toshimitsu Suzuki, “*Oxidized Diamond: A Novel Support for Catalytic Dehydrogenation*”, Chemistry Letters, 2000, 1100-1101 (2000).
 - 50) Y.M. Wang, K.W. Wong, S.T. Lee, M.N.-Gamo, I. Sakaguchi, K.P. Loh, and T. Ando, “*Recent Studies on Diamond Surfaces*”, Diamond and Related Materials, 9, 1582-1590 (2000).
 - 51) F. Khanom, S. Shimokawa, S. Inanaga, A. Namiki, M.N.-Gamo, and T. Ando, “*Rate Equations for Collision-induced Desorption and Abstraction in the Reaction System H(g) + D/Si(100) --> D2, HD at 573K*”, Journal of Chemical Physics, 113, 3792-3801 (2000).
 - 52) S. Shimokawa, F. Khanom, T. Fujimoto, S. Inanaga, A. Namiki, and T. Ando, “*Atomic Oxygen-induced Surface Processes: D2O Formation and D2 Desorption on the D/Si(100) Surface*”, Applied Surface Science, 167, 94-98 (2000).
 - 53) S. Simokawa, A. Namiki, M.N.-Gamo, and T. Ando, “*Temperature Dependence of Atomic Hydrogen-induced Surface Processes on Ge(100): Thermal Desorption, Abstraction, and Collision-induced Desorption*”, Journal of Chemical Physics, 113, 6916-6925 (2000).
 - 54) H. Tamura, H. Zhou, Y. Hirano, S. Takami, M. Kubo, R.V. Belosludov, A. Miyamoto, A. Imamura, M. N.-Gamo, and T. Ando, “*First-principle Study on Reactions of Diamond (100) Surfaces with Hydrogen and Methyl Radicals*”, Physical Review B62, 16995-17003 (2000).
 - 55) T. Takami, K. Suzuki, T. Mine, I. Kusunoki, M.N.-Gamo, and T. Ando, “*RHEED and STM Study of a Homoepitaxial Diamond (001) Thin Film Produced by Microwave Plasma CVD*”, New Diamond and Frontier Carbon Technology, 10, 329-337 (2000).
 - 56) M.N.-Gamo, C. Xiao, Y. Zhang, E. Yasu, Y. Kikuchi, I. Sakaguchi, T. Suzuki, and T. Ando, “*Homoepitaxial Diamond Growth with Sulfur-doping by Microwave Plasma-assisted Chemical Vapor Deposition*”, Thin Solid Films, 382, 113-123 (2001).

- 57) K. Nakagawa, H. Nishimoto, Y. Enoki, S. Egashira, N. Ikenaga, T. Kobayashi, M.N.-Gamo, T. Ando, and T. Suzuki, “*Oxidized Diamond Supported Ni Catalyst for Synthesis Gas Formation from Methane*”, Chem. Lett., 2001, 460-461 (2001).
- 58) H. Zhou, Y. Yokoi, H. Tamura, S. Takami, M. Kubo, A. Miyamoto, M.N.-Gamo, and T. Ando, “*Quantum Chemical Calculations of Sulfur Doping Reactions in Diamond CVD*”, Japanese Journal of Applied Physics, 40, 2830-2832 (2001).
- 59) H. Wakimoto, H. Tomokage, Y.D. Kim, W. Choi, Y. Iseri, and T. Ando, “*Scanning Probe Field Emission Current Measurements on Polycrystalline Diamond Films*”, Solid State Phenomena, 78-79, 177-182 (2001).
- 60) W. Choi, E.R. Hwang, N. Nomura, S. Itose, Y. Iseri, T. Ando, Y.D. Kim, and H. Tomokage, “*Field Emission Characteristics of Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposited Diamond-like Carbon Films Using Scanning Probe Measurements*”, Solid State Phenomena, 78-79, 191-196 (2001).
- 61) H. Takaba, K. Kusafuka, M.N.-Gamo, Y. Sato, T. Ando, J. Kubota, A. Wada, and C. Hirose, “*Vibrational Sum-frequency Observation of Synthetic Diamonds*”, Diamond and Related Materials, 10, 1643-1646 (2001).
- 62) T. Takami, T. Mine, I. Kusunoki, M.N.-Gamo, and T. Ando, “*Unusual RHEED Patterns of a Homoepitaxial Diamond (001) Surface Explained by Surface Tilt*”, Diamond and Related Materials, 10, 1655-1658 (2001).
- 63) S. Shimokawa, A. Namiki, M.N.-Gamo, and T. Ando, “*Atomic Hydrogen-induced Abstraction of Adsorbed Deuterium Atoms on the Covalent Solid Surfaces*”, Diamond and Related Materials, 10, 1659-1664 (2001).
- 64) I. Kusunoki, Y. Igari, S. Ishidzuka, T. Takami, T. Takaoka, M.N.-Gamo, and T. Ando, “*AFM and XPS Studies of a Homoepitaxial Diamond (001) Surface Nitrided using 500-eV N²⁺ Ion Beam*”, Diamond and Related Materials, 10, 1676-1680 (2001).
- 65) K. Nakagawa, C. Kajita, K. Okumura, N. Ikenaga, M.N.-Gamo, T. Ando, T. Kobayashi, and T. Suzuki, “*Role of Carbon Dioxide in the Dehydrogenation of Ethane over Gallium-loaded Catalysts*”, Journal of Catalysis, 203, 87-93 (2001).
- 66) M.Z. Hossain, T. Miki, H. Okuyama, T. Aruga, T. Tsuno, N. Fujimori, T. Ando, and M. Nishijima, “*Chemisorption of O₂ and CO on K-modified C(100)2x1 surface*”, Diamond and Related Materials, 10, 2048 (2001).
- 67) I. Kusunoki, M. Sakai, Y. Igari, S. Ishidzuka, T. Takami, T. Takaoka, M.N.-Gamo, and T. Ando, “*XPS Study of Nitridation of Diamond and Graphite with a Nitrogen Ion Beam.*” Surface Science, 492, 315-328 (2001).
- 68) H. Tamura, H. Zhou, S. Takami, M. Kubo, A. Miyamoto, M.N.-Gamo, and T. Ando, “*Effect of S and O on the Growth of Chemical-vapor Deposition Diamond(100) Surfaces*”, Journal of Chemical Physics, 115, 5284-5291 (2001).
- 69) E. Hayakawa, F. Khanom, T. Yoshifuku, S. Shimokawa, A. Namiki, and T. Ando, “*Hot-complex-mediated Abstraction and Desorption of D Adatoms by H on Si(100)*”, Physical Review B, 65, 033405-1-4 (2002).
- 70) K. Ushizawa, Y. Sato, T. Mitsumori, T. Machinami, T. Ueda, and T. Ando, “*Covalent Immobilization of DNA on Diamond and Its Verification by Diffuse Reflectance Infrared Spectroscopy*”, Chemical Physics Letters, 351, 105-108 (2002).

- 71) K.P. Loh, X.N. Xie, Y.H. Lim, E.J. Teo, J.C. Zheng, and T. Ando, “*Surface Oxygenation Studies on (100)-oriented Diamond using an Atom Beam Source and Local Anodic Oxidation*”, *Surface Science*, in press.
- 72) Y.F. Zhang, M.N.-Gamo, C.Y. Xiao, and T. Ando, “*A Novel Synthesis Method of Aligned Carbon Nanotubes in Organic Liquids*”, *Japanese Journal of Applied Physics*, in press.
- 73) Y.F. Zhang, M.N.-Gamo, C.Y. Xiao, and T. Ando, “*Synthesis of 3C-SiC Nanowhiskers and Emission of Visible Photoluminescence*”, *Journal of Applied Physics*, in press
- 74) Y.F. Zhang, M.N.-Gamo, K. Nakagawa, and T. Ando “*Synthesis of Aligned Carbon Nanotubes in Organic Liquids*”, *Journal of Materials Research*, in press.
- 75) K. Nakagawa, T. Hashida, C. Kajita, N. Ikenaga, T. Kobayashi, M.N.-Gamo, T. Ando, and T. Suzuki, “*Diamond-supported Metal Catalyst: A Noble Medium for Hydrogen Production from Methanol Decomposition*”, *Catalysis Letters*, in press.
- 76) Y.F. Zhang, M.N.-Gamo, C.Y. Xiao, and T. Ando, “*Liquid Phase Synthesis of Carbon Nanotubes*”, *Physica B*, in press.

(2) 出願特許

- 1) 鈴木俊光、中川清晴、梶田千晶
“ダイヤモンドを担体とする炭化水素の脱水素触媒およびその触媒を用いたアルケンの製造方法” (特開 2001-198460)
- 2) 鈴木俊光、中川清晴
“二酸化炭素を酸化剤に用いる低級炭化水素よりのアルデヒド製造触媒およびアルデヒド製造方法” (特願 2000-378246)
- 3) 鈴木俊光、中川清晴
“合成ガス製造法触媒および合成ガス製造方法” (特願 2000-378247)
- 4) 鈴木俊光、中川清晴、梶田千晶、池永直樹、蒲生西谷美香、安藤寿浩
“Ni 担体酸化ダイヤモンドを触媒担体に用いるメタノールの分解による合成ガス製造法” (特願 2001-354034)
- 5) 鈴木俊光、中川清晴
“炭化水素の分解による接触的カーボンナノファイバーの製造方法およびその触媒” (特願 2001-309638)
- 6) 渡邊賢司、牛澤浩一、安藤寿浩、神田久生、佐藤洋一郎、坂口 勲、蒲生美香
“ホウ素を添加したダイヤモンドのホウ素濃度簡易測定法” (特許 3,030,311)
- 7) 久保田 純
“回転偏光子を用いた赤外反射スペクトルの測定方法” (特開 H11-83737)
- 8) 沖野不二雄、東原秀和、百田邦堯
“ダイヤモンド電極を用いる電解フッ素化法” (特開 2000-204492)
- 9) 楠 勲、高見知秀、阿部 積
“結晶性窒化珪素のエピタキシャル成長” (特開 2001-328898)

- 10) 大吉啓司、安藤寿浩
“電子放出薄膜の製造方法” (特開 2001-283722)
- 11) 安藤寿浩、蒲生美香
“n 型半導体ダイヤモンド及びその製造方法” (特開 2001-7011835; PCT/JP00/01863, 04064)
- 12) 安藤寿浩、蒲生美香
“n 型ダイヤモンド電子放出素子および電子デバイス” (特開 2001-068011)
- 13) 安藤寿浩、蒲生美香
“紫外線発光デバイス” (特開 2001-007385)
- 14) 安藤寿浩、蒲生美香、張亜非
“3C-SiC ナノウイスカーの合成方法” (特願 2001-191226)
- 15) 安藤寿浩、蒲生美香、張亜非
“有機液体による高配向整列カーボンナノチューブの合成方法およびその合成装置” (特願 2001-193629)
- 16) 安藤寿浩、牛澤浩一、佐藤洋一郎
“核酸とダイヤモンドの結合方法およびダイヤモンド・モノヌクレオチド結合体並びにダイヤモンド・核酸結合体” (特願 2000-393331)
- 17) 三井 正、関口隆史、蒲生美香、張亜非、安藤寿浩
“吸熱性反応を利用した機能性ナノ材料の製造方法” (特願 2001-346418)
- 18) 鈴木俊光、中川清晴、本庄孝夫
“酸化ダイヤモンド担持コバルト触媒を用いるフィッシャートロプッシュ合成” (特願 2002-)