

Fri. Nov 5, 2021

P会場

Poster (core time)

[3P01-27] Poster

座長

13:30-14:30 一ノ倉聖 (東工大)

14:30-15:30 土師将裕 (東大)

1:30 PM - 3:30 PM P会場 (P会場)

[3P01] Potential barrier for oxidation of $\text{HfSi}_2/\text{Si}(111)$ surface studied with super sonic O_2 molecular beam

*takuhiko kakiuchi¹, Akira Shiraishi¹, Ryotaro Yamane¹, Takahiro Yano¹, Yasutaka Tsuda², Akitaka Yoshigoe²
(1. Faculty of Science, Ehime University, 2. Japan Atomic Energy Agency)

[3P02] Analysis of the formation process of gold nanoparticles by the electric current application in electrolyte solution

*Shinichiro Ozawa¹, Moe Hokugo¹, Naoto Kudo¹, Hisashi Miyazaki¹, Yoichi Okamoto¹ (1. Department of Materials Science and Engineering, National Defense Academy)

[3P03] Challenge of CO oxidation induced by hot carrier on $\text{Pd}/\text{Si}/\text{SiO}_2$ MOS structure

*Haobang Yang¹, Mio Nishida¹, Aydar Irmikimov¹, Ken Hattori¹ (1. Nara institute of science and technology)

[3P04] Interaction analysis of amino acids on defects of the pyrite surface by atomic force microscopy

*Kaito Katayama¹, Daisuke Ishikawa¹, Masahiko Hara¹
(1. School of Material and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology)

[3P05] Effect of YDC nanoparticles loading for photocatalytic activity on CeO_2

*Mayu Kondo¹, Nobuo Saito¹ (1. Graduate School of Engineering, Nagaoka University of Technology)

[3P06] Photocatalytic acetaldehyde degradation on CeO_2 nanoparticles synthesized by crystallized glass method

*Miki Machida¹, Nobuo Saito¹, Atsumi Nitta² (1. Graduate School of Engineering, Nagaoka University of Technology, 2. Department of Environmental Materials Engineering, National Institute of Technology, Niihama College)

[3P07] Photocatalytic water splitting on Sm^{3+} doped

CeO_2 with heterogeneous doping structure

*Remi Ishizuka¹, Nobuo Saito¹ (1. Graduate School of Engineering, Nagaoka University of Technology)

[3P08] Photocatalytic acetaldehyde decomposition on SrTiO_3 nanoparticles synthesized by crystallized glass method

*Takato Ishikawa¹, Nobuo Saito¹, Atsumi Nitta² (1. Graduate School of Engineering, Nagaoka University of Technology, 2. Department of Environmental Materials Engineering, National Institute of Technology, Niihama College)

[3P09S] Redox reaction of a single Ferrocene derivative observed by electrochemical scanning tunneling microscope

*Yuzu Kobayashi^{1,2}, Misun Hong¹, Raymond Wong¹, Yasuyuki Yokota^{1,3}, Jun Takeya², Yousoo Kim¹ (1. RIKEN, 2. Department of Advanced Materials Science, School of Frontier Sciences, The University of Tokyo,, 3. JST PRESTO)

[3P10] Field emission from carbon nanofilament grown on carbon fiber paper by thermal CVD

*Ramu nakano¹, tomomi yoshimoto¹, tatsuo iwata², mikka nishitani-gamo¹ (1. Toyo University, 2. Mie University)

[3P11] Measurements of Mn valence in BaTiO_3 by using Secondary Ion Mass Spectrometry

*Shigeki Yoshida¹, Hisato Yabuta¹ (1. CANON INC.)

[3P12] Machine learning based determination of crystal orientation in field ion micrograph

*Mizuki Yamada¹, Tadasuke Okazawa¹, Shigekazu Nagai¹, Koichi Hata¹ (1. Graduate School of Engineering, Mie University)

[3P13S] Surface structure analysis of black phosphorus by photoelectron holography

*Hiroto Tomita¹, Kenta Kuroda², Yusuke Hashimoto¹, Masaki Tanaka¹, Soichiro takeuchi¹, Shunjo Koga¹, Zexu Sun¹, Hiroaki Tanaka², Takeshi Kondo², Takanari Takahashi³, Takao Sasagawa³, Tomohiro Matsushita¹
(1. Nara Institute of Science and Technology, 2. Institute for Solid State Physics, 3. Laboratory for Materials and Structures Tokyo Institute of Technology)

[3P14] In situ X-ray diffraction study on structural changes of neutron-irradiated highly oriented pyrolytic graphite under high-temperature compression and decompression

*Wataru Nakamura¹, Syusaku Nakamura¹, Syunjiro Fujii¹, Shin-ichi Honda¹, Masahito Niibe¹, Michitaka Terasawa¹, Yuji Higo², Keisuke Niwase³, Yohei Sato⁴
(1. Univ. of Hyogo, 2. Japan Synchrotron Radiation Research Institute, 3. Hyogo Univ. of Teacher Education, 4. IMRAM, Tohoku Univ.)

[3P15] Intensification of the electric field of high repetition terahertz excitation pulses for time-resolved STM

*Naoki Umeda¹, Yusuke Arashida¹, Masashi Ishikawa¹, Akira Haranaka¹, Hiroyuki Mogi¹, Shouji Yoshida¹, Osamu Takeuchi¹, Hidemi Shigekawa¹ (1. University of Tsukuba, Department of Mathematical and Physical Sciences)

[3P16] Changes in electron-stimulated desorption yields from KBr surface via two types of defects

*yuuko fukazawa¹, Yasufumi Susuki¹ (1. Division of Math, Sciences, and Information Technology in Education, Osaka-Kyoiku University)

[3P17S] Local structure analysis of Sr₂IrO₄ around oxygen using photoelectron holography

*Sota Kawamura¹, Rie Horie², Kazumasa Horigane², Yusuke Hashimoto¹, Masaki Tanaka¹, Soichiro Takeuchi¹, Hiroto Tomita¹, Hiroshi Daimon³, Jun Akimitsu², Tomohiro Matsushita¹ (1. Nara Institute of Science and Technology (NAIST), 2. Okayama University Research Institute for Interdisciplinary science, 3. Toyota Physical and Chemical Research Institute)

[3P18] Multi-atom resonance effect in X-ray fluorescence spectroscopy for solid surface

*Yuji Baba¹, Iwao Shimoyama¹ (1. Japan Atomic Energy Agency)

[3P19S] Transition of tribological characteristics of sumanene self-assembled monolayer by AFM tip indentation

*Reona Minowa¹, Rintaro Matsuyama¹, Hidehiro Sakurai², Naruo Sasaki¹ (1. Graduate School of Informatics and Engineering, The University of Electro-Communications, 2. Graduate School of Engineering, Osaka University)

[3P20] Measurement of electromagnetic field using scanning electron microscope with gratings

*Ken Harada¹, Keiko Sihmada¹, Yoshio Takahashi² (1. RIKEN, 2. Hitachi, Ltd.)

[3P21] Dynamic operation of field ion microscopy observation and Poschlenrieder-atom probe mass analysis using ion deflector

*masahiro taniguchi¹ (1. Kanazawa Institute of Technology)

[3P22] Properties of Mg-CF₄ and Mg-O₂ direct current reactive sputtering discharges

*Takayuki Takizawa¹, Eiji Kusano¹ (1. Kanazawa Institute of Technology)

[3P23] Pumping performance and synchrotron radiation-stimulated desorption from Pd or Pd/TiZrV coated copper tubes

*Xiuguang Jin¹, Takashi Uchiyama¹, Yasunori Tanimoto¹, Tohru Honda¹ (1. High Energy Accelerator Research Organization)

[3P24] Study of sensitivity factor of Bayard-Alpert gauge with discrete electrode simulation model

*Shigemi Suginuma¹ (1. National Institute of Industrial Science and Technology)

[3P25] Characteristic of outgassing for 0.2 percent Be-Cu

*kaoru wada¹, Junichiro Kamiya², Katsuya Kuramoto³
(1. TOKYO ELECTRONICS CO., LTD., 2. JAPAN ATOMIC ENERGY AGENCY, 3. TOTAL SUPPORT SYSTEMS CORPORATION)

[3P26S] Development of the hemispherical-cavity-type cobalt electrocatalysts for water splitting and its functional elucidation by operando XAFS

*Yusaku Araki¹, Masaaki Yoshida¹ (1. Yamaguchi University Graduate School of Sciences and Technology for Innovation)

[3P27S] Observation of carrier transfer in Pt nanoparticle modified GaN-photocatalyst for water splitting by in-situ ATR-SEIRAS

*Shu Ashimura¹, Masaaki Yoshida¹ (1. Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi University)

[/] 企業展示 (コアタイム)

株式会社アールデック

入江工研株式会社

株式会社荏原製作所

株式会社大阪真空機器製作所

サエス・ゲッターズ・エス・ピー・エー 日本支店

産業技術総合研究所

シエンタ オミクロン株式会社

株式会社島津製作所

ツジ電子株式会社
株式会社テクノポート
株式会社東京インスツルメンツ
東京電子株式会社
株式会社トヤマ
ブルカージャパン株式会社
株式会社ユニソク
ライボルト株式会社

 Poster (core time)

[3P01-27] Poster

座長

13:30-14:30 一ノ倉聖 (東工大)

14:30-15:30 土師将裕 (東大)

Fri. Nov 5, 2021 1:30 PM - 3:30 PM P会場 (P会場)

-
- [3P01] Potential barrier for oxidation of $\text{HfSi}_2/\text{Si}(111)$ surface studied with super sonic O_2 molecular beam
 *takuhiko kakiuchi¹, Akira Shiraishi¹, Ryotaro Yamane¹, Takahiro Yano¹, Yasutaka Tsuda², Akitaka Yoshigoe² (1. Faculty of Science, Ehime University, 2. Japan Atomic Energy Agency)
- [3P02] Analysis of the formation process of gold nanoparticles by the electric current application in electrolyte solution
 *Shinichiro Ozawa¹, Moe Hokugo¹, Naoto Kudo¹, Hisashi Miyazaki¹, Yoichi Okamoto¹ (1. Department of Materials Science and Engineering, National Defense Academy)
- [3P03] Challenge of CO oxidation induced by hot carrier on $\text{Pd}/\text{Si}/\text{SiO}_2$ MOS structure
 *Haobang Yang¹, Mio Nishida¹, Aydar Irmikimov¹, Ken Hattori¹ (1. Nara institute of science and technology)
- [3P04] Interaction analysis of amino acids on defects of the pyrite surface by atomic force microscopy
 *Kaito Katayama¹, Daisuke Ishikawa¹, Masahiko Hara¹ (1. School of Material and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology)
- [3P05] Effect of YDC nanoparticles loading for photocatalytic activity on CeO_2
 *Mayu Kondo¹, Nobuo Saito¹ (1. Graduate School of Engineering, Nagaoka University of Technology)
- [3P06] Photocatalytic acetaldehyde degradation on CeO_2 nanoparticles synthesized by crystallized glass method
 *Miki Machida¹, Nobuo Saito¹, Atsumi Nitta² (1. Graduate School of Engineering, Nagaoka University of Technology, 2. Department of Environmental Materials Engineering, National Institute of Technology, Niihama College)
- [3P07] Photocatalytic water splitting on Sm^{3+} doped CeO_2 with heterogeneous doping structure
 *Remi Ishizuka¹, Nobuo Saito¹ (1. Graduate School of Engineering, Nagaoka University of Technology)
- [3P08] Photocatalytic acetaldehyde decomposition on SrTiO_3 nanoparticles synthesized by crystallized glass method
 *Takato Ishikawa¹, Nobuo Saito¹, Atsumi Nitta² (1. Graduate School of Engineering, Nagaoka University of Technology, 2. Department of Environmental Materials Engineering, National Institute of Technology, Niihama College)
- [3P09S] Redox reaction of a single Ferrocene derivative observed by electrochemical scanning tunneling microscope
 *Yuzu Kobayashi^{1,2}, Misun Hong¹, Raymond Wong¹, Yasuyuki Yokota^{1,3}, Jun Takeya², Yousoo Kim¹ (1. RIKEN, 2. Department of Advanced Materials Science, School of Frontier Sciences,

The University of Tokyo,, 3. JST PRESTO)

[3P10] **Field emission from carbon nanofilament grown on carbon fiber paper by thermal CVD**

*Ramu nakano¹, tomomi yoshimoto¹, tatsuo iwata², mikka nishitani-gamo¹ (1. Toyo University, 2. Mie University)

[3P11] **Measurements of Mn valence in BaTiO₃ by using Secondary Ion Mass Spectrometry**

*Shigeki Yoshida¹, Hisato Yabuta¹ (1. CANON INC.)

[3P12] **Machine learning based determination of crystal orientation in field ion micrograph**

*Mizuki Yamada¹, Tadasuke Okazawa¹, Shigekazu Nagai¹, Koichi Hata¹ (1. Graduate School of Engineering, Mie University)

[3P13S] **Surface structure analysis of black phosphorus by photoelectron holography**

*Hiroto Tomita¹, Kenta Kuroda², Yusuke Hashimoto¹, Masaki Tanaka¹, Soichiro takeuchi¹, Shunjo Koga¹, Zexu Sun¹, Hiroaki Tanaka², Takeshi Kondo², Takanari Takahashi³, Takao Sasagawa³, Tomohiro Matsushita¹ (1. Nara Institute of Science and Technology, 2. Institute for Solid State Physics, 3. Laboratory for Materials and Structures Tokyo Institute of Technology)

[3P14] **In situ X-ray diffraction study on structural changes of neutron-irradiated highly oriented pyrolytic graphite under high-temperature compression and decompression**

*Wataru Nakamura¹, Syusaku Nakamura¹, Syunjiro Fujii¹, Shin-ichi Honda¹, Masahito Niibe¹, Michitaka Terasawa¹, Yuji Higo², Keisuke Niwase³, Yohei Sato⁴ (1. Univ. of Hyogo, 2. Japan Synchrotron Radiation Research Institute, 3. Hyogo Univ. of Teacher Education, 4. IMRAM, Tohoku Univ.)

[3P15] **Intensification of the electric field of high repetition terahertz excitation pulses for time-resolved STM**

*Naoki Umeda¹, Yusuke Arashida¹, Masashi Ishikawa¹, Akira Haranaka¹, Hiroyuki Mogi¹, Shouji Yoshida¹, Osamu Takeuchi¹, Hidemi Shigekawa¹ (1. University of Tsukuba, Department of Mathematical and Physical Sciences)

[3P16] **Changes in electron-stimulated desorption yields from KBr surface via two types of defects**

*yuuko fukazawa¹, Yasufumi Susuki¹ (1. Division of Math, Sciences, and Information Technology in Education, Osaka-Kyoiku University)

[3P17S] **Local structure analysis of Sr₂IrO₄ around oxygen using photoelectron holography**

*Sota Kawamura¹, Rie Horie², Kazumasa Horigane², Yusuke Hashimoto¹, Masaki Tanaka¹, Soichiro Takeuchi¹, Hiroto Tomita¹, Hiroshi Daimon³, Jun Akimitsu², Tomohiro Matsushita¹ (1. Nara Institute of Science and Technology (NAIST), 2. Okayama University Research Institute for Interdisciplinary science, 3. Toyota Physical and Chemical Research Institute)

[3P18] **Multi-atom resonance effect in X-ray fluorescence spectroscopy for solid surface**

*Yuji Baba¹, Iwao Shimoyama¹ (1. Japan Atomic Energy Agency)

- [3P19S] Transition of tribological characteristics of sumanene self-assembled monolayer by AFM tip indentation
 *Reona Minowa¹, Rintaro Matsuyama¹, Hidehiro Sakurai², Naruo Sasaki¹ (1. Graduate School of Informatics and Engineering, The University of Electro-Communications, 2. Graduate School of Engineering, Osaka University)
- [3P20] Measurement of electromagnetic field using scanning electron microscope with gratings
 *Ken Harada¹, Keiko Sihmada¹, Yoshio Takahashi² (1. RIKEN, 2. Hitachi, Ltd.)
- [3P21] Dynamic operation of field ion microscopy observation and Poschlenrieder-atom probe mass analysis using ion deflector
 *Masahiro Taniguchi¹ (1. Kanazawa Institute of Technology)
- [3P22] Properties of Mg-CF₄ and Mg-O₂ direct current reactive sputtering discharges
 *Takayuki Takizawa¹, Eiji Kusano¹ (1. Kanazawa Institute of Technology)
- [3P23] Pumping performance and synchrotron radiation-stimulated desorption from Pd or Pd/TiZrV coated copper tubes
 *Xiuguang Jin¹, Takashi Uchiyama¹, Yasunori Tanimoto¹, Tohru Honda¹ (1. High Energy Accelerator Research Organization)
- [3P24] Study of sensitivity factor of Bayard-Alpert gauge with discrete electrode simulation model
 *Shigemi Suginuma¹ (1. National Institute of Industrial Science and Technology)
- [3P25] Characteristic of outgassing for 0.2 percent Be-Cu
 *Kaoru Wada¹, Junichiro Kamiya², Katsuya Kuramoti³ (1. TOKYO ELECTRONICS CO., LTD., 2. JAPAN ATOMIC ENERGY AGENCY, 3. TOTAL SUPPORT SYSTEMS CORPORATION)
- [3P26S] Development of the hemispherical-cavity-type cobalt electrocatalysts for water splitting and its functional elucidation by operando XAFS
 *Yusaku Araki¹, Masaaki Yoshida¹ (1. Yamaguchi University Graduate School of Sciences and Technology for Innovation)
- [3P27S] Observation of carrier transfer in Pt nanoparticle modified GaN-photocatalyst for water splitting by in-situ ATR-SEIRAS
 *Shu Ashimura¹, Masaaki Yoshida¹ (1. Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi University)
- [/] 企業展示（コアタイム）
 株式会社アールデック
 入江工研株式会社
 株式会社荏原製作所
 株式会社大阪真空機器製作所
 サエス・ゲッターズ・エス・ピー・エー 日本支店
 産業技術総合研究所
 シエンタ オミクロン株式会社
 株式会社島津製作所
 ツジ電子株式会社
 株式会社テクノポート
 株式会社東京インスツルメンツ
 東京電子株式会社

株式会社トヤマ
ブルカージャパン株式会社
株式会社ユニソク
ライボルト株式会社

超音速酸素分子線照射による HfSi₂/Si(111)表面の酸化と反応障壁高さ○垣内 拓大^{1*}, 白石 朗¹, 山根 亮太郎¹, 矢野 貴大¹, 津田泰孝², 吉越章隆²¹愛媛大学理学部化学科, ²日本原子力研究開発機構Potential barrier for oxidation of HfSi₂/Si(111) surface studied with super sonic O₂ molecular beam○T. Kakiuchi^{1*}, A. Shiraishi¹, R. Yamane¹, T. Yano¹, Y. Tsuda² and A. Yoshigoe²¹Faculty of Science, Ehime University, ²Japan Atomic Energy Agency

1. 緒言

二酸化ハフニウム (HfO₂) の薄膜は、①十分なバンドギャップ、②高い誘電定数 (high- κ)、③シリコン (Si) 基板上での熱安定性などから、半導体素子の次世代ゲート絶縁膜材料として注目されている。¹⁾ これまでの研究によると、Si 基板の指数面、膜厚、高温加熱処理等によって、表面界面にある Hf は異なる化学状態を形成し、酸素に対して固有の反応性を持つことが分かった。^{2,3)} 特に、高温加熱で形成した Hf ジシリサイド (HfSi₂) は酸素曝露に対して反応性が低く、表面界面に塊状 (島) となって残留することが示された。²⁾ ³⁾ 本研究では、Si(111)上に作製した表面 HfSi₂ に異なる並進運動エネルギー (KE : Kinetic Energy) を持った超音速酸素分子線 (SOMB) を照射し、酸化の進行とその反応障壁高さの研究を行った。

2. 実験

実験は、大型放射光施設 SPring-8 の表面化学実験ステーション BL23SU にて行った。Si(111)清浄表面は、化学洗浄後、輻射加熱 (1130°C、5 分間) によって作製した。電子線加熱法を用いて Hf 蒸気を発生させ、2 原子層 (ML、4.8 ± 0.2 Å) 相当の Hf 超薄膜を準備した。これを 800°C で 10 分間昇温保持 (アニール) することで表面 HfSi₂ を作製した。この試料に KE = 0.15 ~ 1.50 eV の SOMB を 1 × 10¹⁹ molecules/cm² 照射して酸化した表面界面の状態を放射光軟 X 線光電子分光法 (SR-XPS) により測定し、Hf 4f、Si 2p、O 1s の内殻光電子スペクトルを得た。結果は、Voigt 関数にてフィットすることで評価した。

3. 結果と考察

図は、SOMB の異なる KE に対して測定で得られた

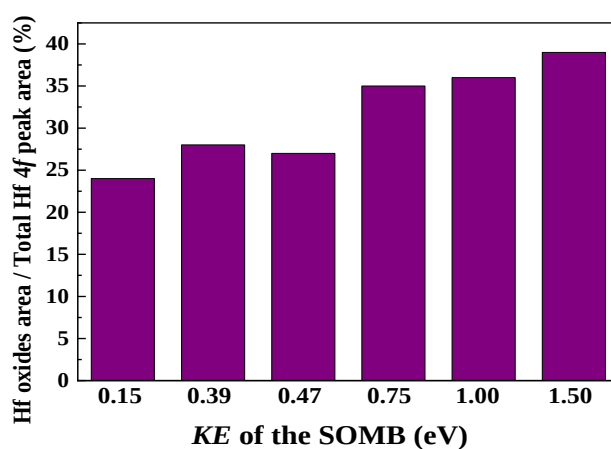


Fig. Plots of the KEs of the SOMB (eV) vs the area ratios of Hf oxides to total Hf 4f_{5/2, 7/2} peaks. There was no Hf oxide species before SOMB irradiation.

Hf 4f 光電子スペクトルのピークに対する全 Hf 酸化物 (Hfⁿ⁺, n: the number of O atom(s) bonding to a Hf atom) の割合をプロットした図である。SOMB の KE 増加と共に酸化物の割合は増大したが、HfSi₂ を完全酸化するには至らなかった。これは、HfSi₂ の一部の酸化は直接解離吸着に由来すると考えられる。一方で、KE = 0.75 eV のところで急激な増加が観測された。この増加は、低酸化数成分 (Hfⁿ⁺, n = 1, 2) の成長に由来しており、Si(111)基板上での HfSi₂ の構造によって KE = 0.75 eV 付近で酸化活性が異なることが示唆された。

文 献

- 1) A. I. Kington et al.: Nature **406**, 1032 (2000).
- 2) T. Kakiuchi et al.: Surf. Sci. **693**, 121551 (2020).
- 3) T. Kakiuchi et al.: Surf. Sci. **701**, 121691 (2020).

謝辞：放射光実験は、JASRI の承認のもと、SPring-8 の JAEA ビームライン BL23SU で行われました。[課題番号：2020A3832 (JASRI)、2020A-E17 (JAEA)] BL23SU で技術支援して頂いた坂本徹哉さんに感謝致します。

*E-mail: kakiuchi.takuhiko.mc@ehime-u.ac.jp

液中通電法による Au 微粒子生成過程の解析

○小澤 真一郎*, 北郷 萌, 工藤 直人, 宮崎 尚, 岡本 庸一

防衛大学校 機能材料工学科

Analysis of the formation process of gold nanoparticles by the electric current application in electrolyte solution

○Shinichiro Ozawa*, Moe Hokugo, Naoto Kudo, Hisashi Miyazaki and Yoichi Okamoto

Department of Materials Science and Engineering, National Defense Academy

1. 序論

陽極、陰極に同じ材料の電極(Au, Ag, Si など)を設置したビーカーに、電解質として無機塩(Na_2SiO_3 , Na_2CO_3 , Na_2SO_4 など)を溶解した電解質溶液を満たし、2 A, 10 ~ 30 Vの条件で数時間、液中通電法を実施することにより、電極材料由来の微粒子生成を確認したことを報告している¹⁾。これら微粒子の生成過程では、 H_2O の電気分解、電極材料のイオン化、さらに生成したイオンの再還元による微粒子成長過程の主に3つの反応が同時(もしくはある反応が律速)に進行すると考えられる。その中でも生成する Au 微粒子は、粒子径制御が可能になれば、さまざまな分野で有用な材料となり得る。今回、Au 微粒子の生成過程の詳細を検討するために、3 電極セルを用いた電気化学測定を行い、得られた結果について考察する。

2. 実験方法

液中通電法は、2 電極による通電実験のため、陽極、陰極それぞれで生じる電極反応を個々に解析することができない。したがって、本実験では、参照電極を加えた 3 電極とした電気化学測定(サイクリックボルタンメトリー、クロノアンペロメトリー)により作用電極で生じる電極反応について解析を行なった。セルは、参照電極(Ag/AgCl sat. KCl)、作用極(Au ディスク: $\phi 2$ mm)、対極(Pt ワイヤ)により構成した。電解質 NaCl を所定濃度 (0.1, 0.5, 1.0 mole / l)に超純水に溶解し、電解質溶液を調整した。サイクリックボルタンメトリーは、電位走査範囲 0 ~ +1.6 V、走査は酸化方向、電位走査速度 0.05 V / s の条件で実施した。

3. 結果と考察

図 1 に NaCl 電解質溶液のサイクリックボルタングラムを示す。NaCl 濃度の減少に伴い、酸化ピーク電流

の減少及びピーク電位の貴電位シフトを確認した。測定後の電解質溶液は、薄い黄色に変化していたため、測定前後の NaCl 溶液の UV-vis スペクトルを測定した。差スペクトルには新

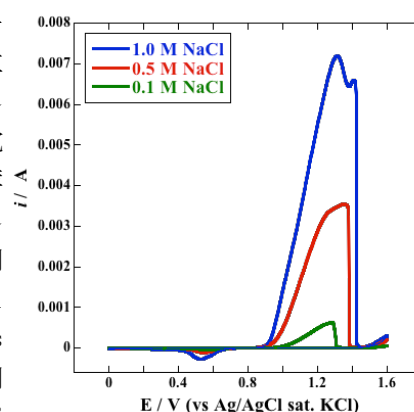


Fig.1 Typical cyclic voltammograms of NaCl electrolyte solutions.

なピーク、ショルダーが現れたが、Au イオン生成に起因するものは同定できなかった。そこで測定後の NaCl 溶液に還元剤(アスコルビン酸)を添加したところ、溶液が赤 → 紫 → 黒 と変色し、微粒子生成を目視により確認した。この微粒子を回収し、XRD により解析を行なった結果、Au であった(Fig. 2)。

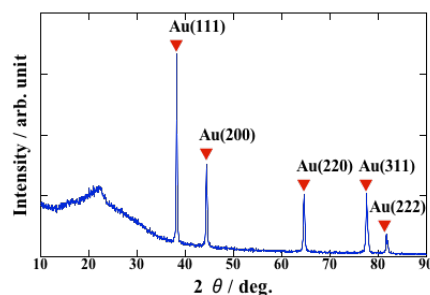


Fig.2 The XRD pattern of collected precipitate from 1.0 M NaCl electrolyte solutions.

液中通電法における Au 微粒子の生成過程を理解するために、3 電極電気化学測定により追跡した。今回使用した NaCl 溶液中では、Au のイオン化と生成した Au イオンの液中安定性が確認された。

文 献

- 1) Y. Okamoto, K. Kimura, H. Nkatsugawa, H. Miyazaki: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **65**, 548 (2018).

*E-mail: ozawa@nda.ac.jp

Challenge of CO oxidation induced by hot carrier on Pd/Si/SiO₂ MOS structure

○Haobang Yang, Mio Nishida, Aydar Irmikimov, and Ken Hattori*

Nara Institute of Science and Technology

In recent research, there have been some attempts to use semiconductors to control catalytic reactions. Photocatalysts could accelerate chemical reactions using the recombination of excited electrons and holes, however, available energy is restricted in semiconductor band gap energy. To achieve chemical reactions with much higher activation energy, we propose another type of electronic excitation: hot carriers leading to chemical reactions.

This idea has been demonstrated as desorption by hot carriers from a metal-oxide-semiconductor (MOS) structure in electronic circuits. When a gate voltage V_G is applied to the metal electrode in MOS, hot carriers tunnel or ballistically move from the substrate through the insulating thin oxide layer and injected into the surface metal layer, which would induce dissociation, association, and desorption reactions of adsorbed molecules on the metal surface. New functionality based on fabrication techniques has a chance to open up a new semiconductor market for catalytic products.

So far only the desorption process was demonstrated (CO, CO₂ and CH₄ from Si-MOS (Fe/SiO₂/Si) [1]) but not the other processes, such as association for a gas adsorbed system inducing chemical reactions. Thus, we are challenging the other dissociation and association processes using a Pd thin film on Si-MOS (Pd/SiO₂/Si) [2], like $\text{CO} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 \uparrow$ reaction by applying gate voltages. In order to distinguish the introduced gas and residual gas adsorbed on the surface, we dosed isotope ¹⁸O₂ and C¹⁶O into the sample surface and confirmed the gas dose system and desorption detection system in V_G applying on Pd-MOS structure. We will report the detailed results in this presentation.

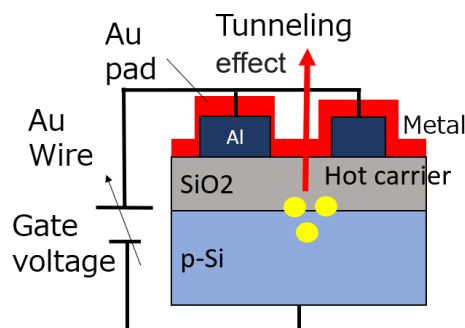


Fig. 1. MOS device structure.

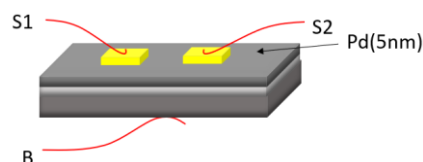


Fig. 2. Pd/Si/SiO₂ MOS structure

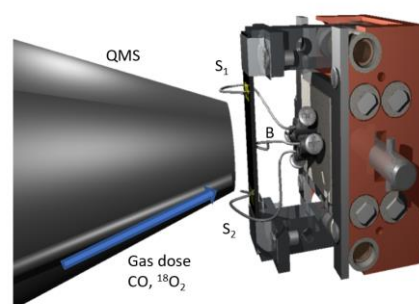


Fig. 3. QMS sensing system.

References

- 1) N. Hirota, K. Hattori, et al., Appl. Phys. Express 9 (2016) 047002.
- 2) 楊浩邦, 服部賢ら. 日本物理学会第 76 回年次大会. PSJ-22 (2020).

*E-mail: khattori@ms.naist.jp

原子間力顕微鏡によるアミノ酸と黄鉄鉱表面欠陥の相互作用解析

○片山 海渡¹, 石川 大輔¹, 原 正彦^{1*}¹東京工業大学物質理工学院応用化学系Interaction analysis of amino acids on defects of the pyrite surface
by atomic force microscopy○Kaito Katayama¹, Daisuke Ishikawa¹ and Masahiko Hara^{1*}¹Tokyo Institute of Technology

1. 研究背景

原子地球の環境において、低分子の合成と重合を経て生命が誕生したとする化学進化説では、鉱物表面がアミノ酸の重合反応の場として機能したと考えられている¹⁾。黄鉄鉱(FeS_2)は、生命誕生場として有望な海底熱水噴出孔に豊富に存在する鉱物であり、表面上の硫黄欠陥にアミノ酸が強く吸着する。そのため、アミノ酸の表面での滞留時間が長くなるため、アミノ酸が重合反応した可能性がある²⁾。しかし、詳しい吸着状態などについては未解明であり、単一分子レベルでの解明が求められている。本研究では、原子間力顕微鏡の探針を化学修飾し、アミノ酸1分子と黄鉄鉱表面との吸着相互作用力の測定を行う。さらに、探針を表面上で任意の時間止める滞留時間によって、吸着相互作用力の変化から、吸着状態の解明を目的とした。

2. 実験

金で被膜された探針の表面を、チオール基を介してアミノ酸で化学修飾した。黄鉄鉱表面における欠陥構造の分布は、ラマンイメージングから明らかにした。(Fig. 1)。アミノ酸修飾した探針を所定の滞留時間で黄鉄鉱表面に接触させた。黄鉄鉱表面の欠陥構造とアミノ酸1分子との吸着相互作用力の測定を行った。

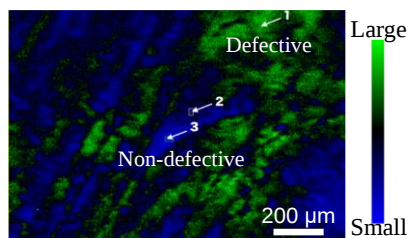


Fig. 1. 黄鉄鉱表面のラマンマッピング像。スケールバーは、欠陥構造に特徴的な 383 cm^{-1} の強度値を示す。矢印部 1, 2 および 3 は、欠陥構造が多い領域の順を示す。

*E-mail: masahara@echem.titech.ac.jp

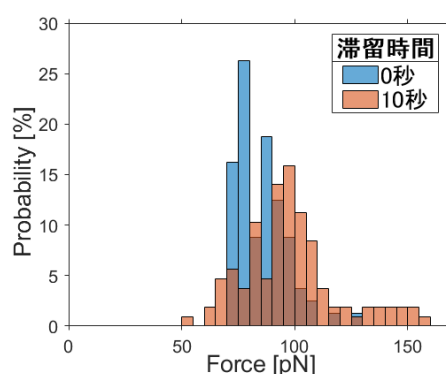


Fig. 2. 黄鉄鉱表面-アスパラギン酸間の相互作用力のヒストグラム。

3. 実験結果及び考察

アスパラギン酸と黄鉄鉱表面との吸着相互作用力の測定結果から、滞留時間が 10 秒の場合、相互作用力が増加した (Fig. 2)。これは、硫黄欠陥部分における鉄原子の孤立電子対にカルボキシル基が強く配位したため、カルボキシル基を 2 つ持つアスパラギン酸が欠陥構造部分で滞留時間 0 秒の場合より熱力学的に安定な吸着状態になったと考えられる。発表では、吸着部位が異なるシステインなどのアミノ酸と欠陥部分との相互作用力の比較から、欠陥部分とアミノ酸の吸着状態について議論する。

4. 謝辞

徳島大学ポスト LED フォトニクス研究所の矢野隆章准教授にラマンイメージングをご協力頂きました。

文 献

- 1) K. Marshall-Bowman, et al.: *Geochim. Cosmochim. Acta.* **74**, 5852 (2010).
- 2) N. N. Nair, et al.: *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 13815 (2006)

CeO₂ の光触媒活性に及ぼす YDC ナノ粒子担持効果

○近藤 真由¹, 齊藤 信雄^{1*}

¹長岡技術科学大学大学院工学研究科

Effect of YDC nanoparticles loading for photocatalytic activity on CeO₂

○Mayu Kondo¹ and Nobuo Saito^{1*}

¹Nagaoka University of Technology Graduate School of Engineering

1. 緒言

近年、化石燃料に代わるクリーンなエネルギーの開発が求められている。その一つとして水素が注目されており、環境負荷の少ない水素の製造方法として光触媒による水分解が挙げられる。

近年、本研究室では CeO₂ 単体および均一にドーパント(Sm や Y)をドーブした CeO₂ は水分解反応に活性を示さず、表面に不均一なドーブ構造を持つ CeO₂ が水分解に対して顕著な活性を示すことが見出されている^{1,2)}。従来の研究では、不均一なドーブ構造を持つ CeO₂ の作製においては、CeO₂ とドーパントを混合あるいは担持にて接合し、熱処理によってドーピングが行われてきた。しかしながら、この手法では熱処理によってドーパントが CeO₂ に拡散し、ドーブ領域やドーブ濃度を制御することが困難であり、これらの因子と光触媒活性の関係を明らかにできていない。

そこで本研究では、CeO₂ 表面上に Y をドーブした CeO₂(YDC)ナノ粒子を担持し、熱処理によって未ドーブ相とドーブ相の界面を作製することを目的とした。

2. 実験

YDC ナノ粒子は水熱合成法を用いて作製した。Ce(NO₃)₃・6H₂O と Y(NO₃)₃・6H₂O を蒸留水に溶解させ NaOH 水溶液に滴下した後にオートクレーブに入れ加熱した。その後、洗浄し濾過することで 10 mol%YDC ナノ粒子を得た。また、母体の CeO₂ はフラックス法で作製した。市販の CeO₂ と NaCl を乳鉢で混合したものを焼成し洗浄することで、大きく平滑な Flux-CeO₂ を得た。次に、2.5 %酢酸水溶液を用いて 10 mol%YDC を CeO₂ 上に 1 wt%分散させ濾過した後、任意の温度・時間で熱処理することで YDC/CeO₂ 光触媒を得た。

試料の特性評価として XRD、FE-SEM を行った。

また、助触媒として RuO₂ を修飾し、水分解活性試験には外部照射閉鎖循環型反応装置を用いた。

3. 結果と考察

Fig.1 に作製した YDC/CeO₂ の FE-SEM 像を示す。Fig.1(a)では CeO₂ 上に YDC ナノ粒子が分散担持されていることを確認した。1273 K で 1 時間熱処理を行った試料(Fig.1(b))では、Fig.1(a)で観察された YDC ナノ粒子が殆ど観察されず、1273 K の熱処理により殆どの YDC ナノ粒子が CeO₂ と固溶して、目的の YDC-CeO₂ 界面が殆ど得られないことがわかった。

水分解活性試験の結果、1273 K で熱処理した試料は水分解に対して僅かな活性を示すが、従来のものに比べ低い活性であった。この原因として、熱処理時に Y の拡散が起こり表面の YDC-CeO₂ 界面における Y 濃度が低下したため、低い活性を示したと考えた。

当日は YDC の完全な固溶を防ぐためにより低温で熱処理した試料についても報告し、YDC-CeO₂ 界面と活性との関係を考察する。

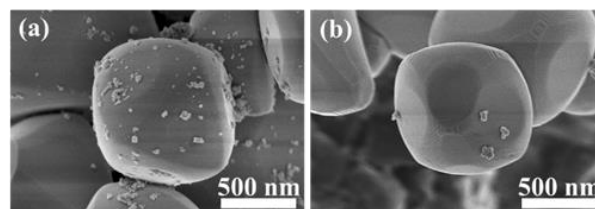


Fig. 1. (a)YDC/CeO₂ 担持後 (b) YDC/CeO₂ 1273 K 1 h

文 献

- 1) H.Hou, K.Watanabe, H.Furuno, M.Nishikawa, N. Saito, Chemistry Letters, 48, 200 (2019)
- 2) H.Hou, H.Yamada, A.Nitta, Y.Murakami, N.Saito, Materials, 14, 350 (2021)

*E-mail: saito@analysis.nagaokaut.ac.jp

結晶化ガラス法により合成した CeO₂ 光触媒ナノ粒子の アセトアルデヒド分解活性

○町田 樹¹, 齊藤 信雄^{1*}, 新田 敦己²

¹長岡技術科学大学大学院工学研究科, ²新居浜工業高等専門学校 環境材料工学科

Photocatalytic acetaldehyde degradation on CeO₂ nanoparticles synthesized by crystallized glass method

○Miki Machida¹, Nobuo Saito^{1*} and Atsumi Nitta²

¹Graduate School of Engineering, Nagaoka University of Technology,

²Department of Environmental Materials Engineering, National Institute of Technology, Niihama College

1. はじめに

光触媒活性の向上には反応面積の増加が有効であるため、粒子の微粒子化が重要と言える。微粒子化には液相法や気相法があるが、本研究は固体を反応場とした結晶化ガラス法に注目した。酸化セリウム(CeO₂)¹⁾は有害物質である有機物の分解に対して高活性を示すことから有望な光触媒材料として期待される。本研究では、結晶化ガラス法による CeO₂ ナノ粒子の合成を試み、得られた CeO₂ 光触媒のアセトアルデヒド分解活性を明らかにすることを目的とした。また、結晶化ガラス法により得られた CeO₂ ナノ粒子の粒径や比表面積、形態が光触媒活性に及ぼす効果について考察した。

2. 実験方法

ガラスは 60B₂O₃-20CeO₂-20SrO(mol%)の組成となるように、混合した原料を熔融し、プレス急冷により作製した。作製したガラス試料を各条件(923-973 K, 1-8 h)で熱処理することで結晶化ガラスを得た。得られた結晶化ガラスを硝酸によるエッチングでガラス成分を溶解し、CeO₂ ナノ粒子を得た。分析は XRD、FE-SEM、BET、UV-vis 測定を用いて行った。また、合成した CeO₂ ナノ粒子の光触媒活性評価としてアセトアルデヒド分解反応における CO₂ 生成量を調べた。

3. 結果と考察

XRD パターンから、得られた粉末は CeO₂ の単相であることを確認した。Fig.1 に熱処理した試料の FE-SEM 像の結果を示す。これらの像より合成した CeO₂ は 50-200nm 程度のナノ粒子であった。熱処理温度・

時間の増加に伴う、CeO₂ ナノ粒子の粒径の増大だけでなく、粒子同士の接触による焼結体の生成を確認した。Fig.2 に比表面積と光触媒活性を示す。CeO₂ 粒子の粒径が小さくなるほど比表面積は増加し、アセトアルデヒド分解量は増加した。単位面積あたりでは、953 K 1 h が最も高いアセトアルデヒド分解活性を示した。これは CeO₂ ナノ粒子表面の面やエッジの存在により電荷分離が促進されたことに起因すると考察した²⁾。

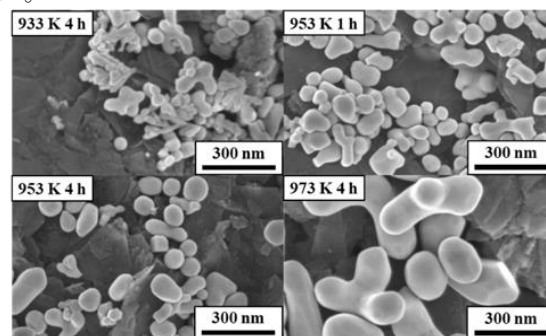


Fig.1 作製した CeO₂ ナノ粒子の SEM 像

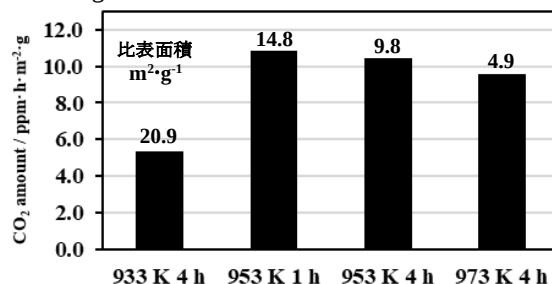


Fig.2 各熱処理条件における比表面積と光触媒活性

文 献

- 1) M.D.Hernandez-Alonso *et al.*, *appl. Catal. B.*, **50**, 167-175(2004)
- 2) Hideki Kato *et al.*, *JACS.*, **125**, 3082-3089(2003)

*E-mail: saito@analysis.nagaokaut.ac.jp

不均ドーブ構造を有する Sm^{3+} ドープ CeO_2 光触媒による水分解○石塚 祈美¹, 齊藤 信雄^{1*}¹長岡技術科学大学 工学研究科 物質材料工学専攻Photocatalytic water splitting on Sm^{3+} doped CeO_2 with heterogeneous doping structure○Remi Ishizuka¹ and Nobuo Saito^{1*}¹Nagaoka University of Technology, Department of Materials Science and Technology

1. 緒言

再生可能エネルギーとして注目される水素の製造法の一つとして光触媒による水分解が挙げられる。光触媒活性向上の方法として励起電荷分離の促進が重要であり、電荷分離を促進する方法として相接合や助触媒の担持が報告されている。これまで本研究室では、不均ドーブ構造を有する Sm^{3+} ドープ CeO_2 (以下 SDC と記載) が水分解に対して高活性を示すこと、触媒表面の CeO_2 相と SDC 相との界面が電荷分離および光触媒活性発現に対して重要な役割を持つことを明らかにしている^{1,2)}。本研究では、Flux 法を用いて結晶成長させた CeO_2 表面上に Sm_2O_3 ナノ粒子を担持、加熱処理を行うことにより不均ドーブ構造を作製し、ドーブ構造と水分解反応に対する光触媒活性について調べた。

2. 実験方法

CeO_2 と NaCl を混合し、Flux 法を用いて Flux- CeO_2 粒子を作製した。次に Flux- CeO_2 を Sm_2O_3 ナノ粒子懸濁液に $\text{Sm}/(\text{Sm}+\text{Ce}) \times 100 = 1.0$ mol% のモル比で分散させ、1073~1773 K (x K-SDC (x=1073~1773 K)) で熱処理を行った。その後、未反応の Sm_2O_3 を除去するため pH 1 の硝酸により酸処理を行い、不均構造を持つ SDC を得た。特性評価として XRD、FE-SEM、EDS 分析を行った。助触媒として RuO_2 を担持した後、水分解活性を調べた。

3. 結果と考察

Fig.1 に作製した試料表面の FE-SEM 像を示す。1273 K 以上の温度で焼成した試料表面は平滑ではなく、凹凸のあるクレーターのような表面構造が確認され、EDS 元素分析からそれらの領域には Sm が存在するこ

とがわかった。このクレーター構造は、(1)焼成によって Flux- CeO_2 どうしの表面が焼結、(2)焼結した領域において表面に担持した Sm_2O_3 ナノ粒子が固溶、(3)酸処理により未反応の Sm_2O_3 が溶解して Flux- CeO_2 粒子が分離、することによって形成するものと考えられる。また、Flux- CeO_2 は結晶性が高いため表面に担持した Sm_2O_3 ナノ粒子は簡単に CeO_2 にドーブされず、Flux- CeO_2 どうしの焼結時に Sm_2O_3 がドーブされ、クレーター状の不均 Sm^{3+} ドープ構造をもたらすものと考察した。このクレーターの大きさは焼成温度の増加に伴い拡大する傾向が見られ、Flux- CeO_2 どうしの焼結の度合いがクレーター構造と関連することがわかった。水分解反応では CeO_2 および 1273 K 以下の低温で焼成された SDC はほとんど光触媒活性を示さず、1573 K-SDC が最も高い活性を示した。発表ではクレーター状の不均 Sm^{3+} ドープ構造が水分解に対する活性について考察する。

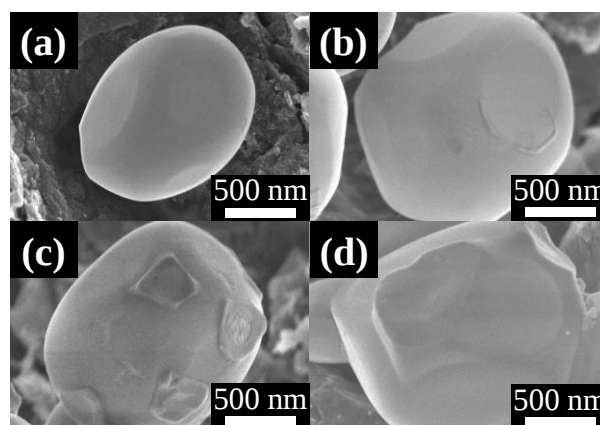


Fig.1 作製した試料表面の FE-SEM 像 (a) CeO_2 , (b)1273 K-SDC, (c)1573 K-SDC, (d)1773 K-SDC

文 献

- 1) H. Hou *et al*, Chemistry Letters, 2019, 48(3), 200-203
- 2) H. Hou *et al*, Materials, 2021, 14, 350

*E-mail: saito@analysis.nagaokaut.ac.jp

結晶化ガラス法により合成した SrTiO₃ ナノ粒子の アセトアルデヒド分解に対する光触媒活性

○石川 喬登¹, 齊藤 信雄^{1*}, 新田 敦己²

¹長岡技術科学大学 工学研究科 物質材料工学専攻, ²新居浜工業高等専門学校 環境材料工学科

Photocatalytic acetaldehyde decomposition on SrTiO₃ nanoparticles synthesized by crystallized glass method

○Takato Ishikawa¹, Nobuo Saito^{1*} and Atsumi Nitta²

¹Nagaoka University of Technology, Department of Materials Science and Technology,

²National Institute of Technology, Niihama College, Department of Environmental Materials Engineering

1. はじめに

近年、水質・土壌・大気汚染などの環境問題の解決が課題とされ、解決策として環境浄化材料の一つである光触媒の利用が注目されている。光触媒活性の向上には反応面積の増加が有効であるため、粒子の微粒子化が重要と言える。微粒子合成には液相法や気相法があるが、本研究は固体を反応場とした結晶化ガラス法に注目した。チタン酸ストロンチウム(SrTiO₃)は有害物質である有機物の分解に対して高活性を示すことから有望な光触媒材料として期待される¹。本研究では、結晶化ガラス法による SrTiO₃ ナノ粒子の合成を試み、得られた SrTiO₃ 光触媒のアセトアルデヒド分解活性を明らかにすることを目的とした。また、結晶化ガラス法により得られた SrTiO₃ ナノ粒子の粒径や比表面積、形態が光触媒活性に及ぼす効果について考察した。

2. 実験方法

ガラスは 40B₂O₃-10TiO₂-50SrO(mol%)の組成となるように原料を混合し、1523 K で熔融したものをプレス急冷することで作製した。作製したガラス試料を 923 K-1023 K で1時間熱処理することで結晶化ガラスを得た。得られた結晶化ガラスを硝酸によるエッチングでガラス成分を溶解し、SrTiO₃ ナノ粒子を得た。キャラクタリゼーションは XRD、UV-vis、BET、FE-SEM、TEM を用いて行った。また、光触媒活性評価としてアセトアルデヒド分解における CO₂ 生成量を調べた。

3. 結果と考察

XRD パターンから得られた粉末が SrTiO₃ 単相であることを確認した。Fig.1 に各条件で熱処理した試料の

FE-SEM 像を示す。合成した SrTiO₃ は粒径が 10-300 nm 程度のナノ粒子であった。熱処理温度の増加に伴い、SrTiO₃ ナノ粒子の粒径が増加し、973 K および 1073 K で熱処理した試料ではポーラス構造が見られた。ポーラス構造は、結晶化のプロセスにおいて SrTiO₃ 以外に析出した結晶が、酸エッチングにより除去されたことにより生成したと考察した。Fig.2 に試料の比表面積と光触媒活性を示す。BET 測定による比表面積は熱処理温度の増加に伴い減少したが、すべての温度試料が固相法で作製した SrTiO₃ より高い比表面積を有していた。これは、得られた試料が微粒子であり、ポーラス構造を有していることに由来していると考察した。結晶化ガラス法で作製した試料は固相法に比べて高い光触媒活性を示した。これは光触媒の比表面積の増大化によって、反応場が増加したためであると考えられる。

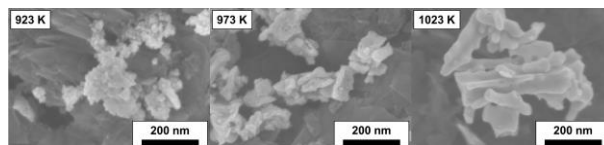


Fig.1 作製した SrTiO₃ ナノ粒子の FE-SEM 像

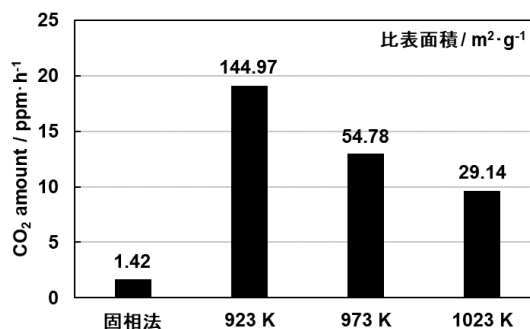


Fig.2 各熱処理温度での比表面積と光触媒活性

文 献

1) T. Tanaka et al, Nature, 581, 411-414(2020)

*E-mail: saito@analysis.nagaokaut.ac.jp

電気化学走査トンネル顕微鏡を用いた フェロセン誘導体単分子の酸化還元反応観測

○小林柚子^{*1,2}, Misun Hong¹, Raymond Wong¹, 横田泰之^{1,3}, 竹谷純一², 金有洙¹

¹理研, ²東大院新領域, ³JST さきがけ

Redox reaction of a single Ferrocene derivative observed by electrochemical scanning tunneling microscope

○Yuzu Kobayashi^{1,2}, Misun Hong¹, Raymond Wong¹, Yasuyuki Yokota^{1,3}, Jun Takeya², Yousoo Kim¹

¹RIKEN, Japan, ²School of Frontier Sciences, The University of Tokyo, Japan, ³JST PRESTO, Japan

電極表面で起こる酸化還元反応は、エネルギー変換や貯蔵、金属の精錬やエレクトロニクスなどの基盤技術に広く応用されている。近年、単原子・単分子レベル(以下、単分子レベル)の局所的な構造が酸化還元反応の効率や選択性に寄与することがわかってきており[1]、単分子レベルでの酸化還元反応の観測が求められている。走査トンネル顕微鏡(STM)と電気化学(EC)測定を組み合わせた EC-STM は、電気化学界面の直接観察が可能であり[2]、本研究ではこの手法による単分子の酸化還元反応の観測を目的とした。金基板上に秩序的な膜を形成する三脚型分子[3]にフェロセン(Fc)を結合させ、孤立分散させることで単分子レベルの測定を行った。

Au(111)電極上に、8,13-trimercaptotriptycene (以下、Trip)と、その Fc 誘導体(以下、Fc-Trip)の混合膜を作製した(分子は東工大・化生研 福島研および北大院・理鈴木研からの提供)。これを作用電極とし、Au 線を対極(CE)、擬参照電極(RE)とした三電極系電気化学セルを作製し、ポテンショスタット(HZ-7000, 北斗電工)を用いて 0.1 M HClO₄ 水溶液中で掃引速度 100 mV/s でサイクリックボルタンメトリー(CV)測定を行った。EC-STM 測定には、ともに NanoScope V (Bruker)で制御した MS-10 STM (Bruker)を用いた。上記と同様の電気化学セルを用い、アピエゾンワックスでコーティングした Pt/Ir 線を探針として用いた。探針-試料間の電位差を 0.3 V に保持したまま試料電位を 0.2 V (以下、vs Ag/AgCl) から 0.4 V に変化させた。

CV の結果を Fig. 1 (a)に示す。Fc の酸化還元に由来するピークが観測され(点線は Trip のみ)、Fc-Trip の酸化還元電位が 0.3 V であることがわかった。ピークの半値全幅が約 0.1 V であることから、Fc-Trip 同士は互いに相互作用せず、孤立分散していると考えられる[4]。

EC-STM 測定の結果を Fig. 1 (c)-(e)に示す。試料電位を 0.2 V (探針電位は 0.5 V)に設定すると輝点が観測され((c)白丸)、試料電位を 0.4 V にすると輝点は消失した((d)白丸)。0.2 V に戻すと、再び輝点が現れた((e)白丸)。

EC-STM における輝点の高さは、基板-探針間の分子

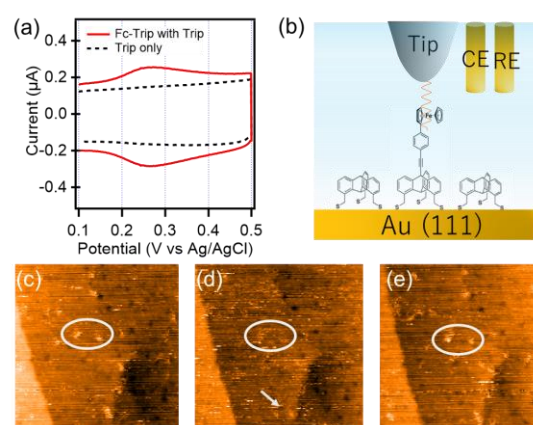


Fig. 1 (a) Cyclic voltammogram of Trip and Fc-Trip mixed monolayers on Au(111) (b) Schematics of the EC-STM measurement (c)-(e) EC-STM images (90×90 nm²) obtained at (b) $E_{\text{sample}} = 0.2$ V, (c) 0.4 V, and (d) 0.2 V.

を介した電子移動を反映する。Fc-Trip の酸化還元電位よりも還元側に基板の電位を設定した場合、分子は還元体である。このとき分子は、高電位側の探針に電子を受け渡すことが可能である。一方、基板電位を酸化側に設定した場合、分子は酸化体であり、探針に電子を受け渡すことができない。このため基板-探針間の電流が酸化還元不活性な Trip と同等になり輝点が消失したと考えられる。また、試料電位 0.4 V で消失しない輝点があったことから((d)矢印)、酸化還元反応の起こりやすさに不均一性があることが示唆された。今後は、EC-STM に分光手法を導入することで、酸化還元反応の不均一性についてより詳細に調べていく予定である。

文 献

- [1] J. H. K. Pfisterer *et al.* *Nature*, **74**, 549 (2017)
- [2] Y. Yokota *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 7561 (2007)
- [3] F. Ishiwari *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, **141**, 5995 (2019)
- [4] C. E. D. Chidsey *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 4301 (1990).

*E-mail: yuzu.kobayashi@riken.jp

カーボンペーパー基板上に熱 CVD 成長したナノカーボン繊維からの電界放射

○仲野羅武¹, 吉本智巳², 岩田達夫³, 蒲生西谷美香²

¹東洋大院理工, ²東洋大理工, ³三重大工

Field emission from carbon nanofilaments grown on carbon fiber paper by thermal CVD

Ramu Nakano¹, Tomomi Yoshimoto², Tatsuo Iwata³, Mikka Nishitani-Gamo²

¹Toyo Univ. Graduate School, ²Toyo Univ., ³Mie Univ.

1. はじめに

近年, カーボンペーパー (Toray TGP-H-060) 上に Ni 触媒を用いた熱 CVD でナノカーボン繊維を成長させることにより複合材料化する試みが行われている¹⁾. この材料表面のナノカーボン繊維は電界放射電子源として機能することが期待できる.

今回我々は, カーボンペーパー上に成長したナノカーボン繊維からの電界放射特性を調べたので報告する.

2. 実験

カーボンペーパー上に熱 CVD でナノカーボン繊維を成長させた SEM 像を Fig. 1 に示す. 成長条件は文献 1) を参照されたい. 直径ナノメートルオーダーのカーボン繊維が絡み合って成長し, ナノ突起構造が形成されていることが分かる.

電界放射特性は 10^{-5} Pa の真空下で測定された. 電極間距離は 2.0 mm で, 正電圧を陽極に印加し, 放射電流は電子源側で測定した. Fig. 2 にカーボンペーパー表面および CVD でナノカーボン繊維を成長した表面からの電流電圧特性を示す. CVD 成長後の表面では, およそ 2300 V より放射電流が観測され, CVD 成長前に比較して低い印加電圧で放射電流が流れ出すことがわかった. CVD 成長後の放射電流が流れ出す閾値電界はおおよそ $1.15 \text{ V}/\mu\text{m}$ である. 通常の電子源との閾値電界は $1\text{--}20/\mu\text{V}$ 程度であるから²⁾, 成長したナノカーボン繊維は有効な電子源として機能することがわかる.

3. まとめ

カーボンペーパー上に Ni 触媒を用いた熱 CVD で成長したナノカーボン繊維からの電界放射特性を調べた. 閾値電界は $1.15 \text{ V}/\mu\text{m}$ と小さく, 電界放射電子源として有効に機能することがわかった.

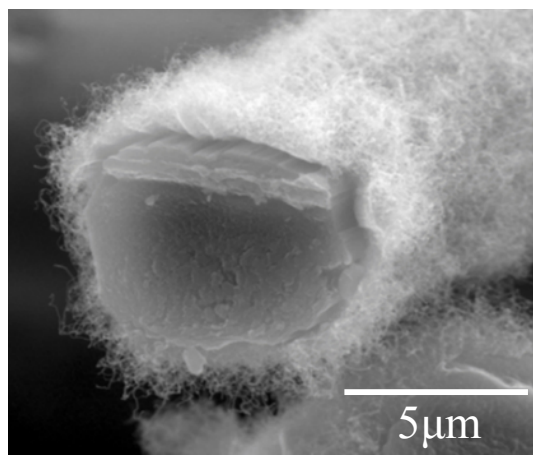


Fig.1 SEM image of Filamentous Carbon fibers grown on carbon paper by thermal CVD.

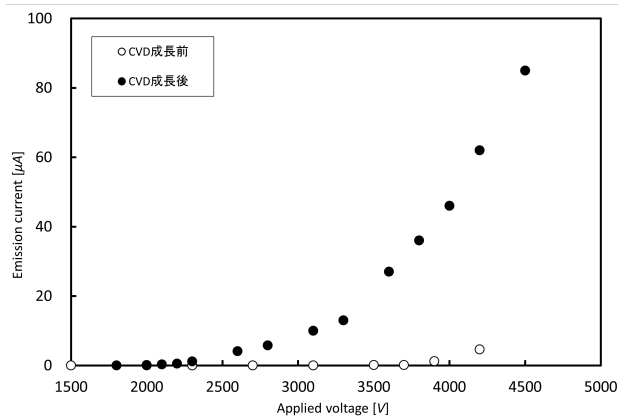


Fig.2 Current-voltage characteristics.

文 献

- 1) 片岡, 相沢, 松本, 白石, 中川, 安藤, 蒲生西谷, 第 45 回炭素材料学会, P26 (2018).
- 2) R. G. Forbes and J. P. Xanthakis, *Surf. Interface Anal.* 39, p.139-145 (2007)

*E-mail: tyoshimoto@toyo.jp

2 次イオン質量分析による BaTiO₃ 中の添加 Mn の価数計測

○吉田 茂樹, 薮田 久人

キヤノン株式会社 R&D 本部 製品技術第一開発センター

Measurements of Mn valence in BaTiO₃ by using Secondary Ion Mass Spectrometry

○Shigeki Yoshida and Hisato Yabuta

Products Technology Development center1, R&D Headquarters, Canon Inc.

1. はじめに

価数計測の汎用的手法には、X 線光電子分光 (XPS:X-ray Photoelectron Spectroscopy)、蛍光 X 線分析 (XRF:X-ray Fluorescence analysis)、X 線吸収微細構造 (XAFS:X-ray Absorption Fine Structure) などがある。

しかし、元素によってはこれらの方法では価数の識別が困難であったり、また、注目元素が低濃度である場合は検出そのものが容易でないなど、信頼性高く計測できない場合がある。

例えば、Mn の酸化物の価数は XPS では判別が難しく、XRF では特殊な二結晶型装置を用いることで価数評価した報告¹⁾がある。XAFS では価数の相対変化の報告²⁾が散見される程度である。さらに、本報告のような注目元素が添加成分である場合は、さらに価数の評価が困難になることは想像に難くない。

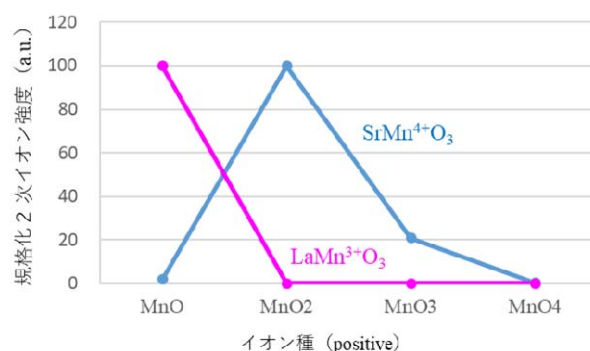
本報告では 2 次イオン質量分析を用い、BaTiO₃ の B サイトに 1 atomic% 以下の濃度で一部置換した Mn の価数を計測した結果を報告する。

2. 実験

標準試料として、Mn 価数既知の LaMn³⁺O₃、SrMn⁴⁺O₃ を用い、2 次イオン質量分析によって Mn に係る複数の MnOx 質量スペクトル情報を取得し、価数の違いと質量スペクトルの対応付けを行った。それに基づき、BaTiO₃ に添加された Mn (1atomic% 以下) の価数を算出した。分析装置はダイナミック 2 次イオン質量分析装置 (Adept1010、ULVAC PHI) で、1 次イオン O₂⁺ を用いた。

3. 実験結果

標準試料における MnOx 質量スペクトルの中で Mn 価数の違いを大きく反映する分子イオンを複数選択し、これを中心にパターン化した (Fig.1)。BaTiO₃ 中の Mn

Fig. 1. LaMn³⁺O₃ と SrMn⁴⁺O₃ の MnOx 強度パターン

においても同様な分子イオンの情報を取得し、同様な要領でパターン化した。これを標準試料の 2 つのパターンで合成し、その比を 3 価と 4 価に割り振り、BaTiO₃ 中の Mn 価数とした。得られた値は SQUID を用いて計測した BaTiO₃ 中の Mn 価数³⁾と良い一致を示した。

4. まとめ

BaTiO₃ 中の 1 atomic% 以下の Mn の価数を、2 つの標準試料 LaMn³⁺O₃、SrMn⁴⁺O₃ を用い、2 次イオン質量分析によって得た複数の MnOx 質量スペクトルから成るパターンから計測できた。

文 献

- 1) 小西徳三、西川文茂、野口英行、TODOROV Y、芳尾真幸、二結晶型高分解能蛍光 X 線分析装置 (HRXRF) による 5V 級 Mn 正極活物質の価数評価、電池討論会講演要旨集, 39th, 277-278 (1998)
- 2) http://www.saga-ls.jp/site_files/file/Publication/Experiment%20Report/H22/T/100541GT_matsuo.pdf (最終アクセス 2021 年 6 月 8 日)
- 3) Yabuta et al., Scientific Reports 7, 45842 (2017)

*E-mail: yoshida.shigeki@mail.canon

機械学習による電界イオン顕微鏡像の結晶方位の同定

○山田 瑞貴, 岡澤 正将, 永井 滋一*, 畑 浩一

三重大学大学院工学研究科

Machine learning based determination of crystal orientation in field ion micrograph

○Mizuki Yamada , Tadasuke Okazawa, Shigekazu Nagai*, Koichi Hata

Graduate School of Engineering, Mie University

電界イオン顕微鏡(FIM)は、先端を数 10~100 nm に先鋭化させた試料表面の原子配列を観察できる顕微鏡である。そのため、FIM 像には原子分解能での表面原子配列、結晶構造、格子欠陥などの情報が含まれる。さらに、電界蒸発させながら連続で撮影した FIM 像を用いて、試料の原子配列の 3 次元再構成を行うことで、内部構造まで観察可能である。しかし、FIM 像は湾曲した試料表面の原子配列がスクリーン上に投影されるため、3 次元再構成時に放射投影に対する圧縮率で補正する必要がある。さらに、試料毎に先端形状は同一でなく、圧縮率が異なるため、試料の結晶方位、観察された結晶面を同定し、圧縮率の算出が必要である。そこで本研究では、種々のタングステン FIM 像の結晶方位を自動的に同定するため、機械学習を用いた手法について検討した。

FIM 像で観察される各結晶面の配置は、垂直投影図と対応するため、試料の結晶方位のもつ対称性と一致する。しかし、各結晶面は原子分解能で観察されるので、同一の像が観察されることは無い。そこで、以下の手順で同定する手法を提案した。まず、FIM 像中の{110}面および{112}面を物体検出モデル(YOLOv3)によって抽出し(図 1)、これらの幾何学的配置を垂直投影図の対称性と比較して結晶方位を同定した。結晶方位同定のプログラム開発環境には Colaboratory(Python3.7.11)を使用し、193 枚の FIM 像に対して、結晶方位同定の精度を評価した。

提案した手法を用いて結晶方位の同定に十分な数の{110}面および{112}面を検出できたデータ数は、全データの 90%に達した(表 1)。また、<001>方位の検出率が 83%と最も低く、<111>方位が 95%と最も高い結果となった。さらに、これらの結晶方位を同定した結果、全データ数の 88%に対して正しい結晶方位を出力できたことから、本手法が有効であることが示された。講演当日は{110}面および{112}面以外の結晶面を個々に同定する手法についても述べる予定である。

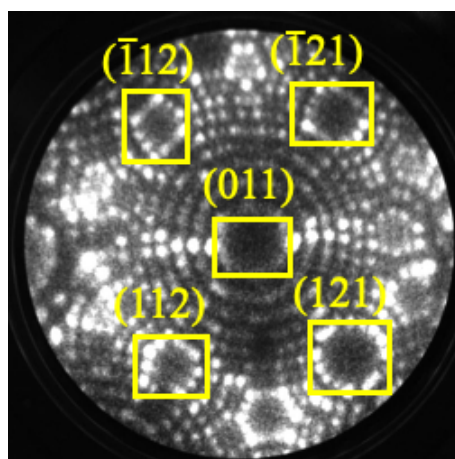


図 1. W tip<011>の FIM 像に対する {110}面と{112}面の検出結果

表 1. {110}面と{112}面の検出率と結晶方位同定の精度

結晶方位	<001>	<011>	<111>	平均
検出率 [%]	83	93	95	90
同定の精度 [%]	83	93	88	88

【謝辞】本研究は JSPS 科学技術研究費 基盤研究(C) (課題番号:20K05325) の補助を受けたものである。

*E-mail: nagai@elec.mie-u.ac.jp

光電子ホログラフィーによる黒リンの表面構造解析

○富田 広人¹, 黒田 健太², 橋本 由介¹, 田中 晶貴¹, 竹内 走一郎¹, 古賀 峻丞¹,
孫 澤旭¹, 田中 宏明², 近藤 猛², 高橋 敬成³, 笹川 崇男³, 松下 智裕^{1*}

¹奈良先端科学技術大学院大学, ²東京大学物性研究所, ³東京工業大学フロンティア材料研究所

Surface structure analysis of black phosphorus by photoelectron holography

○Hiroto Tomita¹, Kenta Kuroda², Yusuke Hashimoto¹, Masaki Tanaka¹, Soichiro Takeuchi¹, Shunjo Koga¹,
Zexu Sun¹, Hiroaki Tanaka², Takeshi Kondo², Takanari Takahashi³, Takao Sasagawa³
and Tomohiro Matsushita^{1*}

¹Nara Institute of Science and Technology, ²Institute for Solid State Physics, University of Tokyo,

³Laboratory for Materials and Structures Tokyo Institute of Technology

電子・光学デバイスの微細化に伴い、グラフェンをはじめとした二次元層状物質が次世代のナノデバイス材料として注目されている。黒リン(BP)は、リンの同素体で最も化学的に安定であり、フォスフォレン構造をとる二次元層状物質である。積層構造由来の良好な劈開性を持ち、常圧下において約 0.3 eV のバンドギャップを持つ半導体となるため、薄膜 FET や光通信デバイスなどへの応用が期待される。室温条件下で黒リン最表面の構造はバルクと同じであるが、密度汎関数理論(DFT)計算によって、面直方向へのわずかな緩和の可能性が報告されている¹⁾。2008 年に、超高压を必要としない合成手法²⁾が開発され、黒リンのバルク特性に関する研究が加速したが、表面構造に関する報告は少ない。BP のさらなる表面構造解析が、新機能材料の設計に寄与すると考えられる。

光電子ホログラフィーは、光電子放出強度分布が特定元素を中心とした周囲の原子配置のホログラムとなることを利用した、原子分解能ホログラフィーの一種である。本手法は、結晶構造をホログラムとして立体的に得ることで、物質の表面・界面の原子配置や電子状態、微量ドーパントの周辺構造の解析などに利用されている³⁾。先行研究では、この手法を用いた、層状物質 TiSe₂ の表面緩和⁴⁾が報告されている。

本研究では高角度分解能の光電子ホログラフィー測定装置を用いて二次元層状物質の BP を測定し、表面構造の観測を試みた。測定装置には、±49° の広い立体角と高い分解能を両立した阻止電位型電子アナライザー(RFA)を使用した。ホログラムは、SPring-8 の軟 X 線ビームライン BL25SU にて、化学気相輸送法を用いて作成した試料 P(010)表面に軟 X 線(635 eV)を照射し、P 原子の 2p 軌道電子を励起して、放出された球面波と新たに生じた散乱波の干渉による回折模様を RFA で測定した。

右図は、測定によって得られた BP のホログラムと、

シミュレーションで作成したホログラムを比較したものである。図中に示すように、実験像とシミュレーションのホログラムパターンが良好な一致を示していることがわかる。緩和によるバルクと表面近傍の層間距離の変化を推定するには、さらに精度の良いシミュレーションが必要となる。講演では詳細な解析結果について報告する。

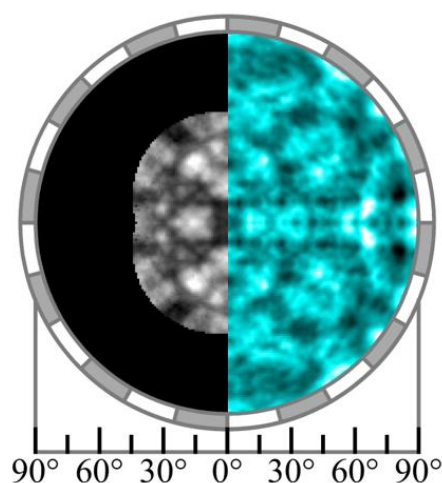


図 (左) 得られた BP の光電子ホログラム
(右) シミュレーションによる光電子ホログラム

文 献

- 1) C. D. Zhang: J. Phys. Chem. C 113, 18823-18826 (2009)
- 2) T. Nilges: J. Solid State Chem. 181, 1707-1711 (2008)
- 3) T. Matsushita: J. Phys. Soc. Jpn. 62, 17-25(2020)
- 4) M. V. Kuznetsov: Surf. Sci 606, 1760-1770 (2012)

*E-mail: t-matusita@ms.naist.jp

中性子照射した高配向性熱分解グラファイトの 高圧・高温下における構造変化のその場 X 線回折

○中村 航^{1*}, 中村 周作¹, 藤井 俊治郎¹, 本多 信一¹, 新部 正人¹, 寺澤 倫孝¹,
肥後 祐司², 庭瀬 敬右³, 佐藤 庸平⁴

¹兵庫県立大, ²高輝度光科学研究センター, ³兵庫教育大学, ⁴東北大多元研

In situ X-ray diffraction study on structural changes of neutron-irradiated highly oriented pyrolytic graphite under high-temperature compression and decompression

○W. Nakamura¹, S. Nakamura¹, S. Fujii¹, S. Honda¹, M. Niibe¹, M. Terasawa¹, Y. Higo², K. Niwase³,
Y. K. Sato⁴

¹Univ. of Hyogo, ²Japan Synchrotron Radiation Research Institute, ³Hyogo Univ. of Teacher Education,

⁴IMRAM, Tohoku Univ.

1. はじめに

中性子を照射したグラファイトは、新しい炭素相を生み出すのに有用な材料として注目されている。近年では、グラファイトに中性子照射し、衝撃圧縮、急冷の重畳するプロセスによって、透明なアモルファスダイヤモンドの破片に変換されることが報告されている[1]。また我々は、中性子を照射したグラファイトは、高圧高温処理によりナノ多結晶ダイヤモンドに変換されることを報告した[2]。また、中性子照射グラファイトの高圧高温処理によるダイヤモンドへの相変態のその場観察を実施し、照射欠陥がダイヤモンド化に及ぼす影響について報告した[3]。本研究では変態メカニズムの詳細を理解するため、その場 X 線回折法 (in situ XRD) を用いて、高圧下での昇温に伴う中性子照射高配向性熱分解グラファイト (n-HOPG) の構造変化について、グラファイトの c 面に着目し調査した。

2. 実験方法と結果

試料は中性子を照射 ($1.4 \times 10^{20} \text{ n/cm}^2$, $E > 1 \text{ MeV}$, 60°C) した HOPG と、比較のための未照射 HOPG である。高圧下における昇温に伴う構造変化を調べるため、SPring-8 の BL04B1 に設置された川井型マルチアンビル装置を用いて高圧高温を発生し、その場 XRD を行った。2 試料を同一セルに入れ、圧力を 14 GPa で一定とし、温度を室温から最大 1010°C まで上昇させた。

XRD スペクトルのメインピークであるグラファイト G(002)に着目すると、未照射試料と比較して、照射試料で線幅がブロードになっていた。これは、中性子照射による欠陥の導入等の、構造の乱れに起因していると考えられる。また、照射、未照射試料の G(002)ピークに対して形状解析を行った結果、照射試料では室温から約 600°C までは 2 成分、それよりも高温では 1 成分、未照射試料では 1 成分でフィッティングできることが分かった (図 1)。照射試料のフィッティング成分が減少することについては、照射に伴う構造の乱れの回復を示唆するものと考えている。

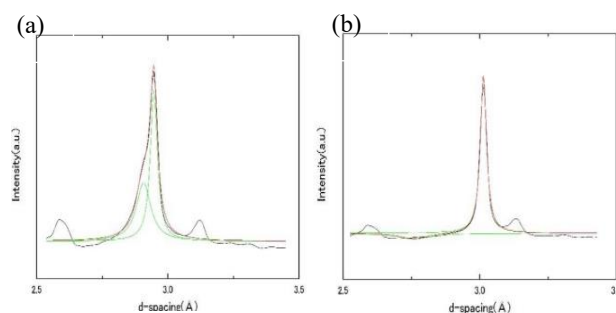


Fig. 1. G(002)ピークの解析例

(a) 照射試料 200°C (b) 照射試料 811°C

参考文献

- [1] K. Niwase et al., Phys. Rev. Lett. **102**, 116803 (2009).
- [2] M. Terasawa et al., Diam. Relat. Mater. **82**, 132 (2018).
- [3] S. Honda et al., Jpn. J. Appl. Phys. **60** 095002 (2021).

*E-mail: cr21t014@steng.u-hyogo.ac.jp

時間分解 STM のための高繰返しテラヘルツ励起パルス強電場化

○梅田 直輝¹, 嵐田 雄介¹, 石川 雅士¹, 畑中 陽¹, 茂木 裕幸¹, 吉田 昭二¹,
武内 修¹, 重川 秀実^{1*}

¹筑波大学 数理物質系

Intensification of the electric field of high repetition terahertz excitation pulses for time-resolved STM

○Naoki Umeda¹, Yusuke Arashida¹, Masashi Ishikawa¹, Akira Hatanaka¹, Hiroyuki Mogi¹,
Shoji Yoshida¹, Osamu Takeuchi¹ and Hidemi Shigekawa^{1*}.

¹University of Tsukuba, Department of Mathematical and Physical Sciences

近年のテラヘルツ(THz)パルス高強度化の技術革新により, THz 電場を用いた結晶構造や分子構造の超高速制御の試みが行われている[1]. このときの THz パルスは格子間のクーロン場と同程度の大きな電場を持つ必要がある. このような超高速ダイナミクスを実空間でイメージングするために我々は時間分解 STM の開発を行っている. この計測手法では, 励起光を担う THz パルスには MHz 以上の高い繰返し周波数が要求される. 今回, 繰返し 4 MHz の THz パルスの強電場化に取り組んだ.

本研究で使用する非線形光学結晶として, 近赤外光を吸収しにくく熱耐久性に優れた BNA 結晶を用いることで THz パルス発生の高効率化を狙った[2]. 使用している光源は中心波長 1030 nm, パルス幅 300 fs, 繰返し周波数 4 MHz, 最大パワー20 W の近赤外パルスレーザーである. それぞれ厚さ 200, 260, 560, 630, 750 μm の BNA 結晶に対してこのレーザーを入射し, 発生した THz パルスの瞬時電場の最大値の結晶厚依存性を測定した.

Figure 1 で示しているのは厚さ 260 μm の BNA 結晶の電場-時間波形とフーリエスペクトルである. 測定結果から, 使用しているレーザーに対する BNA 結晶の最適な厚さを 260 μm に決定し, THz パルスの強電場化に成功した. 入射光強度と発生した THz 電場の関係について講演会当日発表を行う.

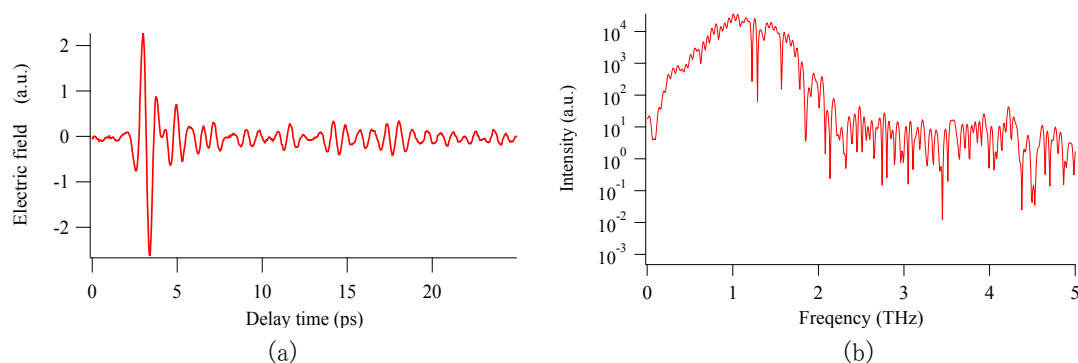


Fig. 1 発生した THz パルスの (a)EO サンプルングによる電場-時間波形と (b) フーリエスペクトル

[1] T. L. Cocker, Nat. Photon. 7, 620(2013). [2] Zachary B. Zaccardi, arXiv:2010.02380(2020)

KBr 表面に電子刺激脱離を誘起する欠陥種による脱離収量変化

○深澤 優子, 鈴木 康文

大阪教育大学 理数情報教育系

Changes in electron-stimulated desorption yields from KBr surface via two types of defects

○Yuuko Fukazawa and Yasufumi Susuki

Division of Math, Sciences, and Information Technology in Education, Osaka-Kyoku University

1. はじめに

高速斜入射陽子の表面散乱を用いて、電子刺激脱離した KBr 結晶表面の形状変化と、表面の形状変化を引き起こす欠陥について調べている。アルカリハライド結晶表面に電子が入射すると、結晶内部で数種の欠陥が生じる。このうち励起した F センターは固体内を拡散し、表面付近で X センターと呼ばれる欠陥の集合体となる。この欠陥集合体が原子を刺激脱離させ、表面に矩形ピットが形成され、電子線照射量を増やしていくと矩形ピットの数が増える。一方で、励起した F センターが表面に到達すると、配位数の少ないエッジ部から優先的な脱離を起こす。ピットの形成と拡大によって、一原子毎の層状脱離となる。脱離原子数は表面の形状に依存して変化するため、一層脱離に必要な電子線量を周期とした振動構造を持つ。一方、斜入射した高速陽子の表面散乱強度は、表面のピットの数やサイズに応じて結晶表面で大きな角度に散乱される割合が変化するため、脱離原子の振動周期と同じ周期で振動する。

2. 実験および陽子散乱軌道計算

奈良女子大学理学部静電加速装置からの 0.55MeV の陽子を UHV 散乱槽内に設置した KBr (001) 表面に入射角 $4 \pm 1 \text{ mrad}$ で入射し、散乱した陽子の強度を調べた。刺激脱離に用いた電子線のエネルギーは 1.0 ~ 2.75keV である。電子線は表面全体を走査し、表面に対し 45° の角度で照射した。一定の照射量で電子線照射を行った後に陽子を入射し、散乱強度分布を測定するという操作を繰り返し、散乱強度と電子線照射量の関係を調べた。また、脱離が進行していく際の散乱強度の振動構造の詳細を、陽子散乱軌道計算結果と比較した。一層脱離するまでの陽子散乱強度の計算結果と実験結果と比較することで、電子線照射量とその間に

積算された脱離量とを対応させる曲線を求めた。この曲線によって、各電子線照射量での 1 電子あたりの脱離原子収量をに対応するスペクトルを求めた。

3. 結果

陽子を入射して得られた散乱強度振動と、計算との比較によって得られた各電子線照射量での 1 電子あたりの脱離原子収量に対応するスペクトルの例を Fig.1 にそれぞれ黒と赤の実線で示す。脱離原子収量 (赤の実線) は 2 つのピークを持ち、左のピークは X センターに由来した脱離、右のなだらかなピークはエッジ原子の脱離に対応する。今回の手法の詳細および得られた結果について議論する。

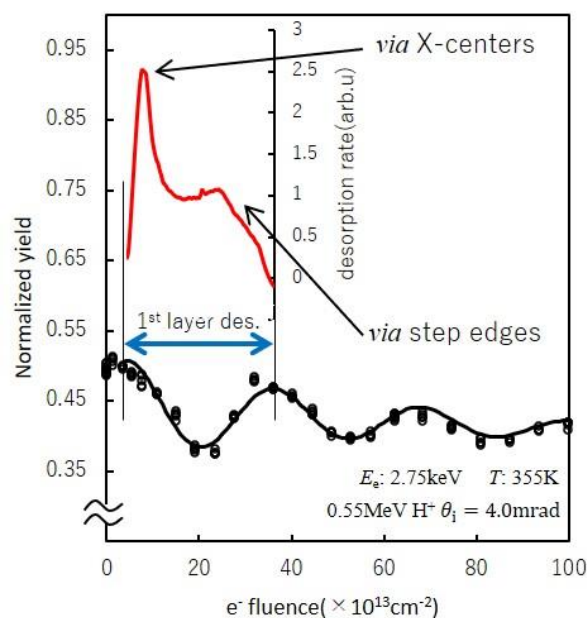


Fig. 1. Specular intensity oscillation of 0.55MeV protons and atomic desorption rate derived.

*E-mail: yukofu@cc.osaka-kyoiku.ac.jp

光電子ホログラフィーによる Sr_2IrO_4 の酸素周りの局所構造解析

○川村 聡太¹, 堀江 理恵², 堀金 和正², 橋本 由介¹, 田中 晶貴¹, 竹内 走一郎¹,
富田 広人¹, 大門 寛³, 秋光 純², 松下 智裕^{1*}

¹奈良先端科学技術大学院大学, ²岡山大学異分野基礎科学研究所, ³豊田理化学研究所

Local structure analysis of Sr_2IrO_4 around oxygen using photoelectron holography

○Sota Kawamura¹, Rie Horie², Kazumasa Horigane², Yusuke Hashimoto¹, Masaki Tanaka¹,
Soichiro Takeuchi¹, Hiroto Tomita¹, Hiroshi Daimon³, Jun Akimitsu², Tomohiro Matsushita^{1*}

¹Nara Institute of Science and Technology (NAIST), ²Okayama University Research Institute for Interdisciplinary Science,
³Toyota Physical and Chemical Research Institute

近年,光電子ホログラフィーをはじめとする原子分解能ホログラフィーを利用することで,結晶中のドーパント構造や界面の構造が立体的な原子配列として解けるようになってきた¹⁾。光電子ホログラフィーの原理は,物質に X 線を照射して励起された内殻光電子の波(直接波)が周囲の原子で散乱されて生じる散乱波と干渉して生じる干渉縞は,励起原子周辺の構造の情報を持つホログラムになっているというものである。内殻光電子の放出角度分布を広い立体角で測定することで光電子ホログラムが得られ,それをホログラフィー変換することで直接,着目原子周りの立体原子配列を再生することができる。

Sr_2IrO_4 は銅酸化物超伝導体の母物質の一つである La_2CuO_4 と類似した結晶構造を有し,電子構造や磁気構造など数多くの類似点を持つ。特に, Sr_2IrO_4 は Ir の t_{2g} 軌道が強いスピン軌道相互作用によって分裂することにより全角運動量 $J = 1/2$ を基底状態とする新規なモット反強磁性絶縁体を実現している²⁾。この銅酸化物超伝導体との類似点からキャリアドーピングにより,高温超伝導体になる事が理論計算により指摘されている³⁾。本研究では,光電子ホログラフィーを用いてイリジウム酸化物 Sr_2IrO_4 (Fig. 1)におけるキャリアドーピング前の局所構造を明らかにすることを目的として測定を行った。

光電子ホログラフィーの測定には放射光施設 SPring-8 の BL25SU に設置されている阻止電場型電子アナライザ(RFA)を使用した⁴⁾。RFA は一度に $\pm 49^\circ$ の取り込み角でパターンを取ることができ,エネルギー分解能が高いという特徴がある。Fig. 2 に Sr_2IrO_4 単結晶に X 線を照射し得られた O 1s の XPS スペクトルとホログラムを示す。このスペクトルには 2 つの成分 $\alpha(E_k = 550 \text{ eV})$ と $\beta(E_k = 551 \text{ eV})$ がみられ,2 つの異なる化学状態があることがわかった。Fig. 2 に測定した α と β の光電子ホログラムを示す。この 2 つのホログラムはパターンが異なり,これは IrO_6 面体の頂点の酸素(SrO 層)と IrO_2 面内の酸素(IrO_2 層)に起因したものであ

ると推定している。発表では,これらに関する詳細な解析と結果を報告する予定である。

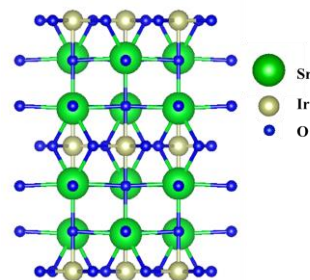


Fig. 1. Sr_2IrO_4 の層状ペロブスカイト型構造の一部

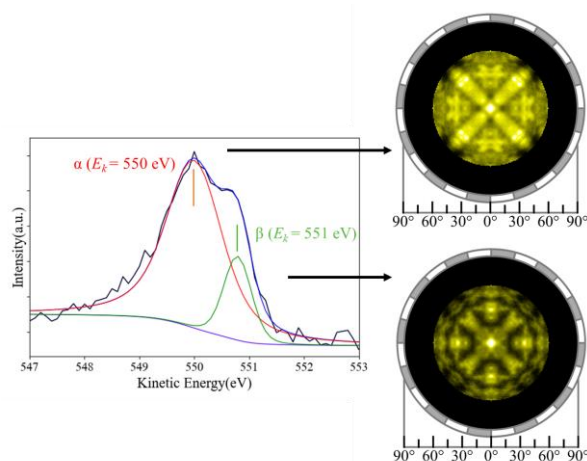


Fig. 2. O 1s の XPS スペクトルとホログラム

文 献

- 1) 松下智裕 : 日本結晶学会誌, **62**, 17-25 (2020).
- 2) Y. K. Kim *et al.*: Nature. Physics. **12**, 37 (2016).
- 3) H. Watanabe *et al.*: Phys. Rev. Lett. **110**, 027002 (2013).
- 4) T. Muro *et al.*: Rev. Sci. Instrum. **88**, 123106 (2017).

*E-mail: t-matsushita@ms.naist.jp

固体表面の蛍光 X 線分析における多原子共鳴効果

○馬場 祐治, 下山 巖

日本原子力研究開発機構 先端基礎研究センター

Multi-atom resonance effect in X-ray fluorescence spectroscopy for solid surface

○Yuji Baba and Iwao Shimoyama

Advanced Science Research Center, Japan Atomic Energy Agency

1. はじめに

固体表面の蛍光 X 線分析では、蛍光 X 線は、各元素の励起 X 線に対するイオン化断面積に応じて放出される。エネルギー可変の放射光を励起 X 線に用い、特定元素の内殻軌道電子を共鳴励起すると、その元素からの特性 X 線強度は大きく変化する。これを利用して電子構造解析を行う手法が共鳴 X 線発光分光法（あるいは、共鳴 X 線非弾性散乱）である。共鳴 X 線発光分光では、内殻共鳴励起する元素から放出される特性 X 線を測定する。ところが今回、隣接する元素から放出される特性 X 線の強度も変化するを見出したので報告する。

2. 実験

試料には板状の人造マイカ（phlogopite、クリスタルベース社製、組成は $\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$ ）を用いた。高エネルギー加速器研究機構放射光実験施設の BL-27A において、放射光を試料下面から 5° の入射角で照射し、下方垂直に放出される蛍光 X 線を Si ドリフト検出器で測定した。測定はすべて He 雰囲気下で行った。

3. 結果と考察

Fig. 1(a)は、カリウム K-吸収端付近のエネルギーで

カリウム $K\alpha$ X 線の強度をプロットしたものであり、通常の XAFS (X-ray absorption fine structure) スペクトルが得られた。Fig. 1(b)は、カリウム K-吸収端付近のエネルギーで Si $K\alpha$ X 線の強度をプロットしたものである。カリウムの $1s \rightarrow 3p^*$ 共鳴吸収付近（矢印）で強度の減少が認められた。一方、Fig.1 (c)は Al $K\alpha$ X 線の強度をプロットしたものであるが、強度に変化は認められなかった。この人造マイカは、カリウム原子を SiO_4 四面体層がサンドイッチする構造をしており、K と Si は隣接しているが、Al はその外側にあるので隣接していない。従って Fig.1(b)に認められた強度変化は、カリウムに隣接する元素に特有の現象と考えられる。この現象を使うと、測定対象元素に隣接する（あるいは、直接結合する）元素を特定できるので、共鳴 X 線発光分光や XAFS による構造解析を補完するデータになりうる。

文 献

測定系や手法は異なるが、同様の現象については下記の報告がある。

- 1) A. Kay, et al.: Science **281**, 679 (1998).
- 2) R. Guillemin, et al.: Phys. Rev. Lett. **92**, 223002 (2004).
- 3) S. Deinert, et al.: J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **53**, 224003 (2020).

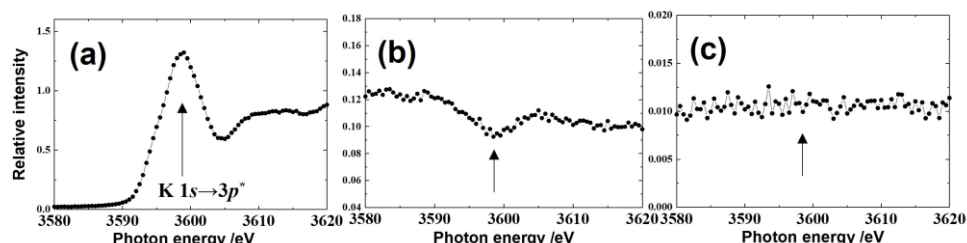


Fig. 1. 人造マイカ ($\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$) にカリウム K-吸収端付近のエネルギーの X 線を照射した時の蛍光 X 線強度。(a) カリウム $K\alpha$ X 線強度、(b) Si $K\alpha$ X 線強度、(c) Al $K\alpha$ X 線強度。

*E-mail: ybaba_2001@yahoo.co.jp

AFM 探針押し込みによるスマネン自己組織化膜のトライボ特性の転移

○ 菱和 怜央¹, 松山 倫太郎¹, 櫻井 英博², 佐々木 成朗^{1*}¹電気通信大学大学院情報理工学系研究科, ²大阪大学大学院工学研究科

Transition of tribological characteristics of sumanene self-assembled monolayer by AFM tip indentation

○ Reona Minowa¹, Rintaro Matsuyama¹, Hidehiro Sakurai² and Naruo Sasaki^{1*}¹The University of Electro-Communications, ²Osaka University

1. はじめに

スマネン $C_{21}H_{12}$ は C_{60} の部分構造を有する π 共役化合物で, 2003 年に合成法が報告された¹⁾。スマネンはボウル型構造を持ち, ボウルが反転する特性を持つ物質である。また, 金基板上で自己組織化単層薄膜を形成するという報告がある²⁾。一方, 我々はカーボン材料表面・界面の原子間力顕微鏡(AFM)シミュレーションに関する研究を進めてきた。本研究では, 金(111)基板上に形成した自己組織化スマネン単層薄膜上での AFM 探針による滑り摩擦を, 分子動力学(MD)シミュレーションで調べたところ, 顕著なトライボ特性の転移を見出したので報告する。

2. モデル・計算手法

計算モデルは水素終端ダイヤモンド探針, スマネン単層薄膜, 金(111)基板から構成され, 水平方向に周期的境界条件を課したユニットセルで記述する(Fig. 1)。ポテンシャルには ReaxFF ポテンシャルを用いた。熱浴温度は $T=0.1$ K, 時間刻みは $\Delta t=0.1$ fs, 探針速度は $v_{tip}=50$ m/s と設定し, 速度 verlet 法を適用する。まず, 共役勾配法(CG 法)を用いて構造最適化した系に熱平衡化処理をした。次に, z 方向への探針の押し込み操作を行った。その後, 押し込み高さ z_s を一定に保ちながら荷重が正の領域で探針の水平走査を行った。

3. 計算結果・考察

まず低荷重下 ($z_s = 24.0$ Å, $\langle F_z \rangle = 4.33 \times 10^{-2}$ nN) で探針を水平走査させたところ, 水平力曲線に周期性が現れた。この水平力曲線の周期性を解析するため FFT 解析を行ったところ, スマネン分子の配列構造, およびスマネン先端の原子構造を反映していることが分かつ

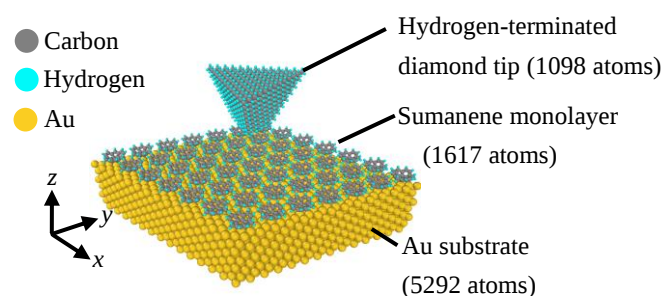


Fig. 1. 計算モデル

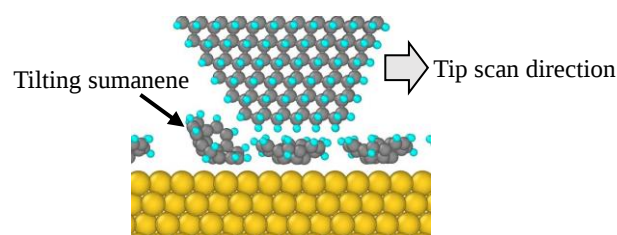


Fig. 2. 探針走査中に発生する, 走査方向へのスマネンの傾き

た。次に少し荷重を増加させたところ ($z_s = 23.7$ Å, $\langle F_z \rangle = 6.20 \times 10^{-1}$ nN), 探針直下のスマネンが往路で走査方向に傾き, 復路では元に戻る現象が見られた(Fig. 2)。特に, 傾き時も含めて, 水平走査時に探針とスマネン, 金基板間での電荷移動が発生することが判明した。さらに荷重を増加させると ($z_s = 23.5$ Å, $\langle F_z \rangle = 1.09$ nN), 探針走査によりスマネン薄膜構造が崩れて, セン断回数の増加に伴う破壊の特徴が FFT 波形に現れた。

文 献

- 1) H.Sakurai, T. Daiko and T. Hirao: Science **301**, 1878 (2003).
- 2) S. Fujii, M. Ziatdinov, S. Higashibayashi, H.Sakurai, and M. Kiguchi: J. Am. Chem. Soc. **138**, 12142 (2016).

*E-mail: naruo.sasaki@uec.ac.jp

回折格子を用いた走査電子顕微鏡による電磁場計測

○原田 研^{1*}, 畠田 恵子¹, 高橋 由夫²

¹理化学研究所, ²日立製作所

Measurement of electromagnetic field using scanning electron microscope with gratings

○Ken Harada^{1*}, Keiko Shimada¹ and Yoshio Takahashi²

¹Institute of physical and chemical research (RIKEN), ²Hitachi, Ltd.

走査電子顕微鏡 (SEM) を用いて空間電磁場の計測を実施した。試料と回折格子 (直交クロス格子) を光軸方向に Δf だけずらして配置し、試料をインフォーカス像、格子をデフォーカス像として重畳観察した。空間電磁場が入射電子線に偏向を与え、格子像のゆがみとして記録された。先例[1]のある手法であるが、我々は電子線ホログラフィーの技術をもとに、格子歪みを縞解析の手法にて定量解析し、電磁場分布と試料像を合成観察した。

図1 (a) は絶縁体の電荷と格子像が重畳された SEM 像、(b) は再生された試料位置での電位分布像、(c) は電位分布像 (等電位線描画) である。SEM の加速電圧は 2 kV、再生時の位相差増幅は 6 倍、等電位線間電位は 0.85 V と計測した。

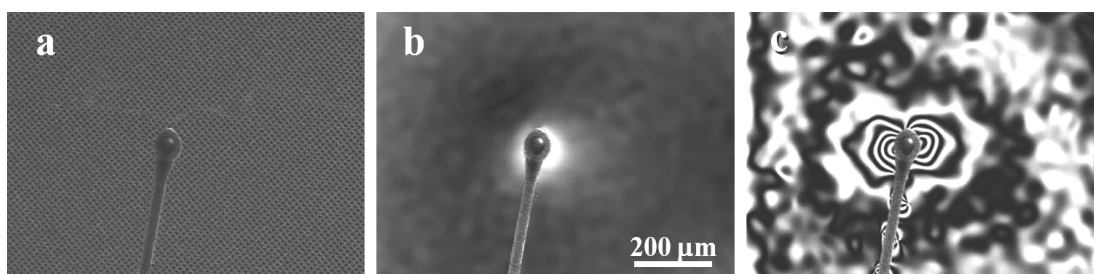


図1 (a) 格子重畳 SEM 像、(b) 再生電位分布像、(c) 再生電位分布像 (等電位線描画)

電磁気学に基づく簡単な考察により、試料位置での電位分布 $V(x, y)$ が、それぞれの方位の格子パターンの変位量 $\Delta x, \Delta y$ から、縞解析の手法にて位相分布 $\eta(x, y)$ として求められる。格子の縞間隔 d と加速電圧 V_0 を用いて、試料位置での電位分布 $V(x, y)$ を式(1)として表すことができる。ただし、 $\Delta r(x, y) = \sqrt{(\Delta x^2 + \Delta y^2)}$ である。

$$V(x, y) = \frac{V_0}{\Delta f} \Delta r(x, y) = \frac{V_0 d}{2\pi \Delta f} \eta(x, y) \quad (1)$$

なお、上記は電場の計測を紹介したが、本手法は試料と格子像を重畳して記録できれば、電場だけでなく磁場についても、また、走査イオン顕微鏡でも実施可能であることを確認している。

謝 辞

試料の選定には大阪府立大学の森茂生先生、中島宏先生、格子の開発には (株) オプトニクス精密の市野沢義行氏、(株) 日立製作所の守谷騰氏の協力を得ました。本研究は、科研費 (20K20555) の助成を受けて実施しました。

参考文献

- [1] T. Ishiba and H. Suzuki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **13** (1974) 457.

*E-mail: kharada@riken.jp

偏向電極による FIM-Poschenrieder-Atom Probe での FIM-AP 交互測定

○谷口 昌宏¹

¹ 金沢工業大学 応用化学科

Dynamic operation of field ion microscopy observation and Poschenrieder-atom probe mass analysis using ion deflector

○Masahiro Taniguchi¹ *

¹Department. of Applied Chemistry., Kanazawa Institute of Technology

1. はじめに

アトムプローブ(Atom Probe) は先鋭な針状試料に電界を生じさせ、先端近傍の非常に強い電界によってイオン化し脱離(電界蒸発)したイオンを質量分析する手法である。発表者は電界イオン顕微鏡(FIM)にトロイダル電極を用いた AP と組み合わせた FIM-AP 装置を使用しているが、この装置に偏向電極を組み込み、AP 分析領域の正味の FIM 像を得られるようにしたので報告する。

AP は FIM が元になって生まれた手法であるが、表面の二次元構造観察に限れば、AP よりも FIM の方が優位である。ただし、AP と違い FIM では元素情報は得られないので AP と FIM は補完的であるとみなされ、2D-PSD による 3D-AP が一般的になるまでは FIM-AP という形で用いられてきた。FIM-AP では FIM 観察用の蛍光スクリーンの中央に ToF 質量分析器への通路(プローブホール)が開けられており、そこを通過する電界蒸発イオンが質量分析される。

従来は AP 分析の前後で試料の方位を機械的に振って FIM 像を観察することにより観察領域と分析領域の一致を図っていたが、この方法はそれぞれの手法の特性を活かしきっていないことが問題である。今回の試みは FIM を観察しながら AP 分析を行ない、電界蒸発イオンが試料から検出されるとその直後に分析領域の FIM 像を得ることを目的としている。

2. 装置、方法と結果

AP でイオンが検出されると、試料の方位を機構的に操作するのではなく、試料-スクリーン間に設置した偏向電極により、FIM 像を一定量偏向(シフト)させて撮像する。像の取得後、シフトを解除し再び AP

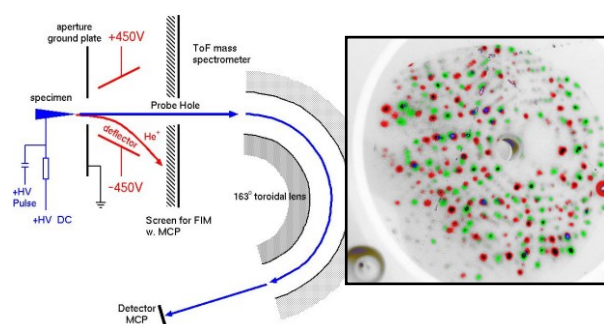


Fig. 1. 偏向電極を組み込んだ FIM-Poschenrieder-AP の概略(左)と偏向電極による FIM 像のシフト(右)。

AP で試料由来のイオンが検出されると偏向電極(左図中の赤)で FIM 像を偏向させ、プローブホールの部分の FIM 像を撮像する。

右図はシフト前後の FIM 像の比較を示す。緑はシフトせず、赤はシフトさせたものである。(明暗を反転し、色を変換した二枚の像を重ねている)

分析に戻る、という方法を実装する (Figure 1)。

FIM 像観察と AP 分析を並行して実行しようとする、映像ガスのイオンが ToF 検出器に入射しないようにする必要がある。Figure 1 の FIM-AP では試料-検出器間の間に設置した、トロイダル静電偏向レンズ(Poschenrieder-lens) がエネルギー選別を行い、試料から連続的に放出される映像ガスのイオン(He⁺)を ToF 検出器に入射させないように働く。^{1,2)}

現状では He の導入量 10⁻³ Pa 台で 100ms の露出時間で像を取得し、AP 分析と並行して記録できる。

文 献

- 1) W. P. Poschenrieder, *Int. J. Mass Spectrom. Ion. Phys.*, **9**, 83, 357 (1976).
- 2) O. Nishikawa, E. Nomura, H. Kawada and K. Oida, *J. de Phys. (paris)*, **47**, C2-297 (1986).

*E-mail: taniguchi@neptune.kanazawa-it.ac.jp

Annual Meeting of the Japan Society of Vacuum and Surface Science 2021

Mg-CF₄ および Mg-O₂ 直流反応性スパッタリング放電の特性

○滝澤 貴之, 草野 英二*

金沢工業大学高信頼理工学研究センター

Properties of Mg-CF₄ and Mg-O₂ direct current reactive sputtering discharges

○Takayuki Takizawa and Eiji Kusano*

Co-creative Research Center of Industrial Science and Technology, Kanazawa Institute of Technology

1. はじめに

MgF₂ 薄膜は可視域において低い屈折率を持ち、かつ吸収を示さないために広く光学薄膜として応用されている。大面積基板への応用においては、Mg 金属をターゲットとする反応性スパッタリング法が有利であるが、負イオン入射による薄膜物性の低下により MgF₂ 薄膜の反応性スパッタリング法による堆積は実用化されていない。我々は、Mg-CF₄ 反応性スパッタリング放電が電気陰性な放電であり、高いエネルギーを持つ負イオン束が基板に入射することを明らかにしてきた²⁾。本研究においては、Mg-CF₄ 放電の特性を Mg-O₂ 放電の特性と比較することにより、Mg-CF₄ 放電の特性を議論し、Mg-CF₄ 反応性スパッタリング法の実用化への指針を得る。

2. 実験方法

陰極(ターゲット)は φ75.2 mm の Mg であり、陰極には直流電力を定電流制御(電流:0.4 A)により印加した。放電ガスは Ar-CF₄ あるいは Ar-O₂ 混合ガス、放電圧力は 0.4 Pa とし、CF₄ あるいは O₂ 濃度を 0-50% まで変化させた。プローブは直径 0.5 mm、長さ 10 mm の円筒型の W 線である。プラズマ電位はプローブ電流-電圧曲線の 2 次微分曲線を得ることにより決定し、浮遊電位はプローブ電流がゼロとなるプローブ電圧の値より得た。

3. 結果と考察

Fig.1 および 2 に、Mg-CF₄ および Mg-O₂ 放電におけるプラズマ電位および浮遊電位を示す。Mg-CF₄ 放電においては、CF₄ 濃度が高くなるとともにプラズマ電位および浮遊電位ともに低くなった。CF₄ 濃度が 25% 以上においてプラズマ電位は接地電位に対して -20 ~ -30V 程度となり、浮遊電位はプラズマ電位より 20 V 程度低い値を示した。

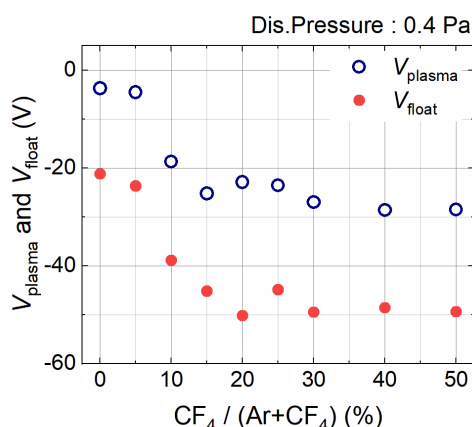


Fig.1 Plasma potential V_{plasma} and floating potential V_{float} as a function of $\text{CF}_4/(\text{Ar}+\text{CF}_4)$ ratio for Mg-CF₄ dc magnetron sputtering discharge.

Mg-O₂ 放電においては O₂ 濃度が高くなるとともに、プラズマ電位は高くなり、浮遊電位は低くなった。O₂ 濃度が 15% 以上においてはプラズマ電位はほぼ接地電位と等しくなり、浮遊電位はプラズマ電位より 30 V 程度低い値を示した。Mg-CF₄ および Mg-O₂ の両放電において、プラズマ電位および浮遊電位の変化はスパッタリング放電が反応性ガス流量により変化することに対応する。

Mg-CF₄ 放電においては F⁻ 等の負イオンが形成されることにより、移動度が高い負電荷担体である電子の濃度が低下し、負電荷担体は移動度が低い負イオンとなる。したがって、プラズマから接地電極への放電電流を維持するためにプラズマ電位が接地電位より低くなる。一方、Mg-O₂ 放電においては、負イオン形成が抑制されており、電子によるプラズマから接地電極への放電電流を維持するためにプラズマ電位が接地電位より低くならない。負イオンプラズマにおいては、正負の電流担体の温度と質量が同程度となり浮遊電位はプラズマ電位と等しくなるべきである。ここで観察された浮遊電位とプラズマ電位との差は、バイアス負イオン電流の発生により説明される²⁾。

4. おわりに

プローブ測定により Mg-CF₄ および Mg-O₂ 反応性スパッタリング直流放電の特性を比較し、電気陰性な Mg-CF₄ 直流スパッタリング放電の特性を正イオン放電である Mg-O₂ 放電と比較することにより議論した。

文 献

- 1 E. Kusano, Thin Film 3, *The 9th Vac. Surf. Sciences Conf. Asia and Australia (VASSCAA-9)*, (Sydney, Australia, 2018).
- 2 E. Kusano, Discharge characteristics of electronegative Mg-CF₄ direct current magnetron sputtering by probe measurements, *J. Appl. Phys.* **129**, 233305 (2021).

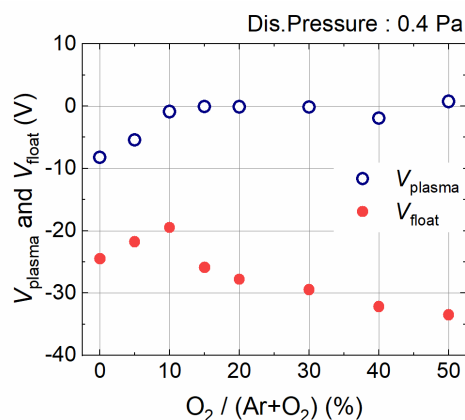


Fig.2 Plasma potential V_{plasma} and floating potential V_{float} as a function of $\text{O}_2/(\text{Ar}+\text{O}_2)$ ratio for Mg-O₂ dc magnetron sputtering discharge.

*E-mail: kusano@neptune.kanazawa-it.ac.jp

Pd、Pd/TiZrV コーティングした銅チューブの排気性能と放射光刺激脱離の評価

○金 秀光、内山隆司、谷本育律、本田 融

高エネルギー加速器研究機構

Pumping performance and synchrotron radiation-stimulated desorption from Pd or Pd/TiZrV coated copper tubes

○Xiuguang Jin, Takashi Uchiyama, Yasunori Tanimoto, Tohru Honda

High Energy Accelerator Research Organization (KEK)

1. はじめに

非蒸発ゲッター (NEG) コーティングは NEG 材をチューブの内壁に成膜することで、従来のガス源である内壁をポンプに変える技術であり、低温で再活性化できる TiZrV 合金が広く使われている[1]。

活性化中で、NEG 膜は吸着したガス (H_2 は除く) を内部に拡散することで表面をリフレッシュする。吸着ガス中に O_2 と H_2O の吸着量は数 ML と多く[2]、大気開放と再活性化を繰り返すと、表面付近が酸素リッチになり、排気性能が低下し、使用寿命が制限される。

解決方法として、Pd 層を NEG 材の上に導入することが提案された[3]。Pd/NEG (e.g. TiZr, TiZrV) 膜の排気速度、電子刺激脱離、2 次電子放出などが報告されたものの、Pd 膜の排気性能への影響に関する報告は少なく、放射光刺激脱離の報告は今だない。本研究では、TiZrV、Pd、Pd/TiZrV 膜を作製し、排気速度と放射光刺激脱離を測定し、その比較から Pd 膜の真空性能への影響を調べた。

2. 実験

マグネトロンスパッタリング装置を用い、Ti、Zr、V、Pd 線材を使って、Ag 入り無酸素銅チューブの内壁に成膜を行った。コーティングしたチューブの吸着確率測定には通過法を用い、放射光刺激脱離評価は PF BL21 で行った[4]。

3. 結果と考察

H_2 圧力が $\sim 5 \times 10^{-6}$ Pa では、Pd 表面を持つ膜が TiZrV 膜より 3 倍程度大きい H_2 の吸着確率を示す。一方で、 H_2 圧力が 1×10^{-6} Pa 以下になると、Pd 膜は H_2 をほと

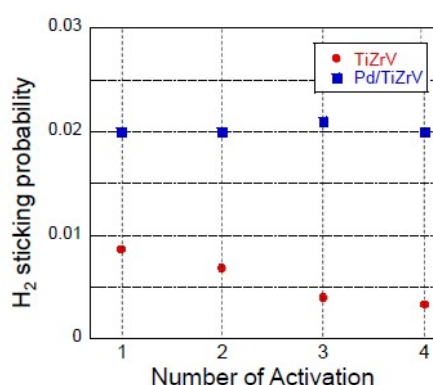


Fig. 1. Changes in H_2 sticking probability for TiZrV and Pd/TiZrV films with repeated activation–air venting cycles.

んど排気せず、Pd/TiZrV 膜も TiZrV より低い排気を示す。Pd は他の遷移金属に比べ、表面吸着した H を内部に拡散しやすいため、Pd 表面を持つほうが高い吸着確率を示す。また、Pd の H_2 平衡圧は高いため、 H_2 の圧力が低くなると、解離した H が Pd 内部に拡散しにくくなり、排気性能も低下すると考えられる。

大気開放と再活性化を繰り返す実験で、Pd/TiZrV 膜は一定の H_2 吸着確率を保ち、Pd 膜の保護が有効で、使用寿命も延びることを実験的に確認した (Fig. 1)。

放射光照射実験において、Pd/TiZrV 膜は TiZrV 膜に比べ、 H_2 の脱離係数が 1/20、CO が 1/5、 CO_2 が 1/10 と低くなる。Pd は TiZrV に比べ、水素吸着確率が大きく、また加熱中に H_2 とカーボンの関連ガスを排出しやすいため、刺激脱離の低下をもたらす[4]。

文 献

- 1) C. Benvenuti *et al.*, Vacuum **53**, 219 (1999).
- 2) 金 秀光ほか、表面と真空 **64**, 301 (2021).
- 3) C. Benvenuti *et al.*, Vacuum **73**, 139 (2004).
- 4) X.G. Jin *et al.*, Vacuum **192**, 110445 (2021).

*E-mail: jinxg@post.kek.jp

離散的シミュレーションモデルによる B-A 真空計の感度係数の検討

○杉沼 茂実*

産業技術総合研究所

Study of sensitivity factor of Bayard-Alpert gauge with discrete electrode simulation model

Shigemi Suginuma

AIST

1. はじめに

B-A 真空計の感度係数は取り付け管径に依存する。その一方、その感度係数は収集効率の違いからイオンコレクタ径によることも知られている。これまで、円周上に離散的にグリッド電極を備えたシミュレーションモデルを使用して、He、H₂、および Ar の B-A ゲージの比感度係数に対する電極の電位の影響を明らかにした¹⁾。今回は、同様のシミュレーションモデルを使用して、電子とイオンの動きを計算し、感度係数に対する取り付け管径とイオンコレクタ径の影響を有限要素法 (FEM) によって調べた。

2. シミュレーション

有限要素法による計算のためにシミュレーション領域を 0.05mm 刻みのメッシュに分割し、グリッド電極として円周上の複数のメッシュを割り当て、イオンコレクタとして、125 μ m 径の場合は中心の 5 メッシュを、50 μ m 径の場合は中心の 1 メッシュを割り当てた。電極電位を境界条件として、グリッド間隔及びグリッドフィラメント間距離をパラメータとした。フィラメントから放出される電子の軌道、及び、その軌道に沿って変化する電子エネルギーに対応する窒素のイオン化電離断面積を逐次掛け合わせて、グリッド内に生成するイオン量を算出した。また、その生成イオンの軌道を計算し、イオンコレクタに到達する割合を収集効率として掛け合わせ、感度係数を算出した。

3. 文献とシミュレーションの比較

今回は、35 mm、38 mm、54 mm、70mm の異なる内径の管に取り付けられた 4 つのゲージ (#1、#2、#3、#4) の 10⁻⁴Pa で測定された窒素ガス雰囲気での感度係数が掲載されている参考文献²⁾の結果を引用した。

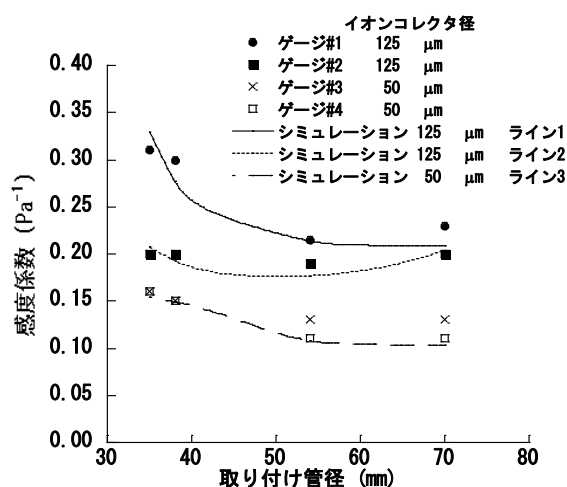


Fig. 1. 文献値とシミュレーション結果の比較

Fig. 1 に実験結果とシミュレーション結果を示す。イオンコレクタ径は、シミュレーションのライン 1 とライン 2 では 125 μ m、ライン 3 では 50 μ m である。離散的なグリッド電極に割り当てたメッシュの数は、シミュレーションのライン 1 では 30 個、ライン 2 では 60 個、ライン 3 では 18 個である。グリッドフィラメント間距離は、シミュレーションのライン 1 では 2.5mm、ライン 2 では 0.85mm、ライン 3 では 1.65mm である。ゲージ#1 の実験結果はシミュレーションのライン 1 に、ゲージ#2 はライン 2 に、ゲージ#3、#4 はライン 3 に類似している。

4. まとめ

二次元のモデルでのシミュレーションであるが、B-A 真空計の感度係数の取り付け管径依存性の個々の管球ごとの違いをある程度説明できた。

文 献

- 1) S. Suginuma: Vacuum **179**, 109525 1-7 (2020).
- 2) S. Suginuma, M. Hirata: Vacuum **53**, 177-180 (1999).

*E-mail: s.suginuma@aist.go.jp

0.2%Be-Cu 材の放出ガス特性

○和田 薫¹, 神谷 潤一郎² 倉持 勝也³

¹東京電子株式会社, ²日本原子力研究開発機構, ³株式会社トータルサポートシステム

Characteristic of outgassing for 0.2%Be-Cu

○Kaoru Wada¹, Junichiro Kamiya², Katsuya Kuramochi³

¹Tokyo Electronics Co., Ltd. ²Japan Atomic Energy Agency, ³Total Support Systems Corporation

1. はじめに

0.2%Be-Cu 材 (以下 BeCu) は、高熱伝導率、低熱輻射、低ガス放出量などの特性により、極高真空計、高性能質量分析計や超高真空材料として使用されている。

ビルドアップ法による BeCu の放出ガス量の測定¹⁾がされており、非常に少ないことが分かっている。

一般的な真空チャンバーのベーキング方法による放出ガス速度を測定し、BeCu と SUS304 の特性比較を行った。

2. 測定方法

放出ガス量は、オリフィス法により測定した。

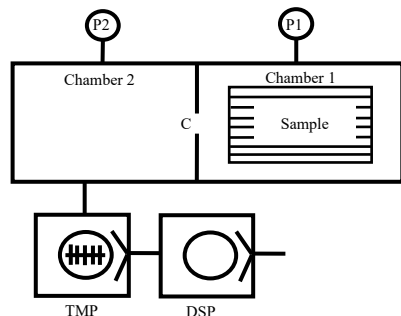


Fig. 1. 測定装置

オリフィスのコンダクタンスは、一般式で計算し、モンテカルロシミュレーションソフト Molflow による結果により確認も行った。

測定用試料は 70mm×150mm×t5mm 16 枚とした。

BeCu 試料は、電解研磨→脱ガス処理→酸化処理がされている市販の真空用部材を使用した。SUS304 試料は、電解研磨→精密洗浄処理を行った物を使用した。

試料の加熱は、ベーキングされたチャンバーからの伝熱・輻射熱によりものとした。測定条件は、チャン

バー温度 200℃、10 時間のベーキングを 2 日間隔で 5 回行った。

3. 測定結果

ベーキング前は、放出ガス量の差はなかった。1 回目のベーキング後、BeCu は急激に低下したのに対して、SUS304 の低下は少なくなっている。2 回目以降のベーキングでは、BeCu は低下し続けているが、SUS304 はほとんど変化していない。ベーキング効率が大きく違うことが分かった。

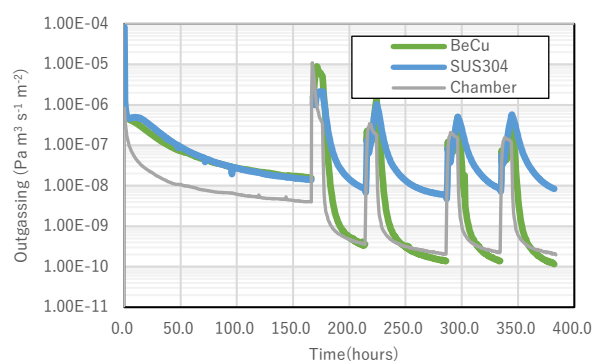


Fig. 2. 放出ガス量

4. 結論

ベーキング中を含めて連続して放出ガス量の測定を行った。同じベーキング条件でも、BeCu は効果があつたが、SUS304 は効果がなかった。BeCu は熱特性により効率よくベーキングできることが確認できた。

発表では、放出ガス測定の結果を、温度測定結果と合わせて議論する。

文 献

- 1) 渡辺文夫 : Vacuum Vol. 49, No.6 2006

*E-mail: k.wada@toel.co.jp

半球空洞型コバルト水分解触媒の開発と オペランド XAFS 測定を用いた機能解明

○荒木優作¹, 吉田真明^{1*}

¹ 山口大学大学院創成科学研究科

Development of the hemispherical-cavity-type cobalt electrocatalysts for water splitting and its functional elucidation by operando XAFS

○Yusaku Araki¹ and Masaaki Yoshida^{1*}

¹Yamaguchi University Graduate School of Sciences and Technology for Innovation

1. はじめに

近年、エネルギー問題を解決するため、水素エネルギーの利用が注目されている。しかし、現在の水素製造法は化石燃料を用いたものが主流となっており、将来的には再生可能エネルギーを用いた水の電気分解による水素製造法の確立が望まれている。この水の電気分解では、水素生成反応に比べて酸素生成の反応効率が比較的良好くないため、高効率な酸素生成触媒の開発が幅広く進められている。その一例として最近、Coイオンを含む炭酸溶液中で電析した炭酸コバルト(Co-C_i)触媒が優れた水分解触媒として機能することが報告されている^[1]。そこで本研究では、ポリスチレン粒子膜を鋳型にしてサブナノ空孔を形成する粒子膜転写法^[2]に着目し、これまでの平坦な触媒とは異なる半球空洞型の Co-C_i 触媒の開発を目的に実験を行った。さらに、オペランド X 線吸収微細構造(XAFS)観測によって Co の局所構造を調べることで、水分解反応の機能解明を行った。

2. 実験方法

ポリスチレン粒子膜転写法を用いて、ITO 基板上に半球型空洞状 Co-C_i 触媒を電析した。続いて、SEM,EDX,XPS などのキャラクタリゼーションを行い、3 電極式の電気学セルを用いて触媒の活性試験を行った。さらに、高エネルギー加速器研究機構のフोटンファクトリー(KEK/PF)の BL9A において、オペランド Co-K 端 XAFS スペクトルを測定した。

3. 結果と考察

最初に、SEM 観察を行い、作製した触媒は表面に数百 nm の均一な空孔を持つことを確認した。続いて、

EDX や XPS で Co-C_i 触媒を形成できていることを確認した。次に、触媒活性を調べるため、薄膜状と半球空洞型の Co-C_i 触媒の酸素発生電流を観測した。すると、薄膜状の触媒に比べ、半球空洞型触媒は高い酸素発生電流を示し、触媒の形状を変化させることで触媒活性を向上できることが示された(Fig.1)。

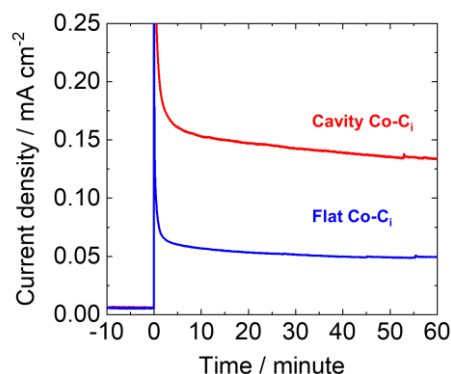


Fig.1 半球空洞型触媒の酸素発生電流

続いて、触媒の電子状態や局所構造を調べるため、触媒活性電位(1.7V)における半球空洞型 Co-C_i 触媒の Co-K 端 XAFS 測定を行った。その結果、調製した触媒に電極電位を印加すると、XAFS スペクトルの吸収端が高エネルギー側にシフトし、触媒内の Co が酸化されることが示された。また、広域 X 線吸収微細構造(EXAFS)解析を行うと、CoOOH の Co-O と Co-Co ピークと一致することが分かり、触媒内の Co は CoOOH 構造をとっていることが示唆された。以上のことから、半球空洞型 Co-C_i 触媒は CoOOH 構造を取っており、活性電位で生成された高酸化数 Co が活性サイトとして機能することで、優れた水分解触媒として働くことが明らかになった。

1) K. S. Joya et al., Adv. Energy Mater., 2014, 4, 1400252

2) K. Wang et al., Anal. sci., 2020, 36, 27-34

In-situ ATR-SEIRAS 法を利用した Pt ナノ粒子を修飾させた GaN 水分解光触媒上でのキャリア移動観測

○芦村秀¹, 吉田真明^{1*}

¹ 山口大学大学院創成科学研究科

Observation of carrier transfer in Pt nanoparticle modified GaN-photocatalyst for water splitting by in-situ ATR-SEIRAS

○Shu Ashimura¹ and Masaaki Yoshida^{1*}

¹Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi University

1. はじめに

近年、水素製造法の一つとして水分解光触媒が注目されている。この触媒は、光を吸収して励起電子・正孔を生成し、励起電子が光触媒表面に移動してプロトン還元し水素を、励起正孔が光触媒表面上で水を酸化し酸素を発生させる。このとき、光触媒表面上に水素生成助触媒を修飾すると、光触媒から助触媒へ励起電子が移動し、効率的に水素生成を行うことができる。そのため、助触媒への励起キャリア移動は光触媒反応において重要な役割を持つことが知られている。

しかし、光触媒から助触媒への励起キャリア移動に関する知見は乏しく、その観測が望まれている。そこで本研究では、全反射型の表面増強赤外分光(ATR-SEIRAS)法を用いて、紫外光照射下における GaN 光触媒上の Pt 助触媒の CO 伸縮振動を測定し、Pt 助触媒の電着量が励起キャリアの移動に与える影響を調べた。

2. 実験方法

n 型 GaN 基板上に、光電着法により Pt 粒子を電着し、Pt の電着量が異なる Pt/GaN 光触媒を作製した。続いて、CO 飽和下の 0.1M Na₂SO₄ 水溶液中で SEIRAS 測定を行い、紫外光照射下における変化を追跡した。そして、光触媒反応によって発生したガスを質量分析計に通し、Pt/GaN 光触媒の活性を見積もった。

3. 結果と考察

紫外光照射下における Pt 電着量がもたらす励起キャリア移動の変化を Fig.1 に示す。紫外線を照射すると、Pt 電着量の少ない Pt/GaN 光触媒では吸着 CO の

振動数が低波数側にシフトした。これは、GaN 光触媒から Pt 助触媒に励起電子が移動したためで、移動した励起電子が Pt 上での還元反応に関与していることを示唆している。一方で、電着量の多い Pt/GaN 光触媒では、紫外線照射によって CO の振動数が高波数側に移動しており、励起電子だけでなく正孔(ホール)も Pt 助触媒に移動したことを示唆している。助触媒に移動した正孔は励起電子と再結合反応を起こしていると考えられ、この反応は光触媒の機能低下につながっている。

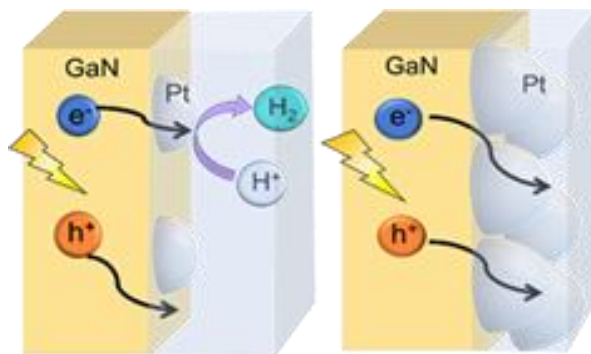


Fig.1. Pt 電着量とキャリア移動との関係

以上の結果から、Pt を密に電着すると励起電子だけでなく正孔も移動することが示唆された。ゆえに、適切な Pt 電着量が電荷分離において重要であり、優れた水分解反応を起こすことが明らかとなった。本講演では、ATR-SEIRAS 測定に加え、質量分析計による光触媒活性試験も詳細に述べる。

文 献

1) M. Yoshida et al.: J. Am. Chem. Soc. **131**, 13218 (2009).

*E-mail: yoshida3@yamaguchi-u.ac.jp

(Fri. Nov 5, 2021 1:30 PM - 3:30 PM P会場)

[/] 企業展示（コアタイム）

株式会社アールデック

入江工研株式会社

株式会社荏原製作所

株式会社大阪真空機器製作所

サエス・ゲッターズ・エス・ピー・エー 日本支店

産業技術総合研究所

シエンタ オミクロン株式会社

株式会社島津製作所

ツジ電子株式会社

株式会社テクノポート

株式会社東京インスツルメンツ

東京電子株式会社

株式会社トヤマ

ブルカージャパン株式会社

株式会社ユニソク

ライボルト株式会社

<企業展示見学者へ>

ポスター・企業展示会場に入室いただき、上方向に進むと**左右両脇**に各企業展示がご覧になれます。床の色が変わった部分では外側の音が聞こえないので、集中して説明を聞くことができます。

また、外部の方が立ち入れない**個別商談スペース**も用意しておりますので、ご活用ください。商談スペースの詳細な使用法は各企業担当者へお問い合わせください。