Thu. Nov 4, 2021

P会場

Poster (core time)

[2P01-37] Poster

座長
15:30-16:30　吉田靖雄（金沢大）
16:30-17:30　勝部大樹（長岡技術科学大）
3:30 PM - 5:30 PM　P会場 (P会場)

[2P01] Study of Large Barkhausen Jump at Ferromagnetic Wire
*Miyuki Ninomiya[1], Norimichi Watanabe[1], Susumu Abe[1], Akiyoshi Nakayama[1]（1. Kanagawa University, Graduate School of Engineering）

[2P02S] Electronic structure of Cu(001)c(4×2)-Bi surface
*Nanao Morii[1], Kei Nagatomo[1], Koichi Takemura[1], Takumi Ouchi[1], Hitomi Uryu[1], Shunsuke Nagao[1], Rio Kawazoe[1], Takushi Iimori[2], Fumio Komori[1], Hiroyuki Hirayama[3], Kan Nakatsuji[1]（1. Department of Materials Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, 2. Institute for Solid State Physics, University of Tokyo, 3. Department of Physics, Tokyo Institute of Technology）

[2P03] Electronic structure of Bi(110) ultra-thin films grown on Si(111)√3×√3-B substrates
*Takumi Ouchi[1]（1. Department of Materials science and Engineering, Tokyo Institute of Technology）

[2P04] Band dispersion measurements of rubrene single crystals by ARUPS and comparison with theoretical calculations
*Masaki Murakami[1], Keisuke Fukutani[2], Daijiro Okaue[3], Ken-ichi Fukui[2,3], Hiroyuki Ishii[4], Satoshi Kera[1,2]（1. Graduate School of Science and Engineering, Chiba University., 2. Institute for Molecular Science., 3. Osaka University., 4. Tsukuba University.）

[2P05] **MD Simulation on Exfoliation of Carbon Fiber-Resin Interface in Carbon Fiber Reinforced Plastics**
*Kohei Suzuki[1], Takahiro Yamamoto[2]（1. Department of Electrical Engineering, Tokyo University of Science, 2. Department of Physics, Tokyo University of Science）

[2P06] Roughness of a vicinal surface with faceted macrosteps
*noriko akutsu[1]（1. Osaka Electro-Communication University）

[2P07] Roughness exponent and a scaling function for the assembling/disassembling of faceted macrosteps
*noriko akutsu[1]（1. Osaka Electro-Communication University）

[2P08S] Thermal effects for surface chemical state of PTFE irradiated by N^+ ion beam
*Yoshitaka Nakayama[1], Takano Ichiro[2]（1. Graduate School of Engineering Kogakuin University, 2. Faculty of Engineering Kogakuin University）

[2P09] STM study of one-dimensional polymerization using crown ether ordered array
*Ayano Yoshida[1], Fumi Nishino[1], Toyo Kazu Yamada[1]（1. Chiba Univ.）

[2P10S] Atom switch by STM current on $SrTiO_3$(100)-√13×√13 surfaces
*Kyungmin Kim[1], Shiro Yamazaki[2], Daiki Katsube[3], Hayato Yamashita[1], Masayuki Abe[1]（1. Graduate School of Engineering Science, Osaka University, 2. Department of Physics, School of Science, Tokyo Institute of Technology, 3. Department of Electrical, Electronics and Information Engineering, Nagaoka University of Technology）

[2P11] Development of atomic-resolution holography microscope (II)
*Hiroshi Daimon[1], Hiroki Momono[2], Hiroyuki Matsuda[3], Laszlo Toth[4], Yu Masuda[5], Kouichi Moriguchi[5], Keiko Ogai[5], Soichiro Takeuchi[6], Yusuke Hashimoto[6], Tomohiro Matsushita[6]（1. Toyota Physical and Chemical Research Institute , 2. NIT, Yonago College, 3. Institute for Molecular Science, 4. Univ. Debrecen, 5. APCO Ltd., 6. Nara Institute of Science and Technology (NAIST)）

[2P12] High spatial resolution imaging of water clusters on Cu(110) by atomic force microscopy
*Akitoshi Shiotari[1,2], Yoshiaki Sugimoto[1]（1. Department of Advanced Materials Science, The University of Tokyo, 2. Fritz-Haber Institute of the Max-Planck Society）

[2P13S] Study of large Barkhausen jump in laminated magnetic thin films
*Atsushi Matsuo[1], Norimichi Watanabe[1], Susumu Abe[1], Akiyoshi Nakayama[1]（1. Graduate School of Engineering, Kanagawa University）

[2P14S] Relationship of substrate surface roughness to photocatalytic effect of titanium dioxide thin

film

*Takeda Katsuyuki[1], Takano Ichiro[2] （1. Department of Electrical and Electronic Engineering, Graduate School of Engineering, Kogakuin University, 2. Department of Electrical and Electronic Engineering, Kogakuin University）

[2P15] Characterization of deep interface states in SiO_2/B-doped CVD diamond using the transient photocapacitance method

*osamu maida[1], Taishi Kodama[1], Daisuke Kanemoto[1], Tetsuya Hirose[1] （1. Graduate School of Engineering, Osaka University）

[2P16S] Extraction of spinodal decomposition regulators in Shirasu porous glass thin film formation

*Nachi Chaya[1], Daisuke Noguchi[1], Kyosuke Teramura[2], Tomoyasu Yano[2], Michiko Kurihara[3], Chieko Kondo[3] （1. National Institute of Technology, Miyakonojo College, 2. MITSUI MINING &SMELTING CO.,LTD., 3. Takachiho Shirasu）

[2P17S] Development of phase separation sputtering technology using the kinetic energy of sputtered particles

*Ayumu Tanaka[1], Daisuke Noguchi[1], Kyosuke Teramura[2], Tomoyasu Yano[2], Michiko Kurihara[3], Chieko Kondo[3] （1. National Institute of Technology, Miyakonojo College, 2. MITSUI MINING &SMELTING CO.,LTD., 3. Takachiho Shirasu）

[2P18] Properties of TiO2 Films fabricated by reactive sputtering with CO gas

*Mamiko Kobayashi[1], Ozu Ikeda[1], Eight Utsugi[1], Kyota Noma[1], Takahisa Ichinohe[1], Hideki Ohno[1] （1. National Institute of Technology, Tokyo College）

[2P19S] Decolortion voltage dependence of electrochromic properties of tungsten oxide films prepared by reactive sputtering

*kosuke Hosaka[1], Reiko Miyoshi[1], Mian Md Shurz[1], Nakano Takeo[1] （1. seikei university）

[2P20] Electronic states of thin films of π-conjugated molecule DBP oriented on Ag(110) substrate

*shunya otaki[1], keisuke fukutani[2], satoshi kera[1,2] （1. Graduate School of Science and Engineering , Chiba Univ, 2. Institute for Molecular Science）

[2P21] Low-temperature synthesis of epitaxial $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ thin films

*Kaishu Soeda[1], Masnori Owari[1], Susumu Shiraki[1] （1. Nippon Institute of Technology）

[2P22] Deformation Analysis of graphene using Scanning Kelvin Probe technique

Kikuo Mori[1], Miyuki Tanaka[2], Sumiko Kawabata[2], Mitsuhiro Okada[2], Toshitaka Kubo[2], *tetsuo shimizu[2] （1. Yazaki Research Laboratory, 2. AIST）

[2P23S] Development of analysis method for thermoelectric performance of CNT thin films and its application to semiconductor purity and alignment dependence

*Junei Kobayashi[1], Takahiro Yamamoto[2] （1. Graduate School of Engineering, Tokyo University of Science , 2. Faculty of Science, Tokyo University of Science ）

[2P24] Evaluation of local exciton dynamics of single-layer WS_2 using time-resolved multi-probe STM

*Ryosuke Mizuno[1], Hiroyuki Mogi[1], Naoki Wada[2], Yasumitsu Miyata[2], Yusuke Arashida[1], Shoji Yoshida[1], Osamu Takeuchi[1], Hidemi shigekawa[1] （1. School of Science and Engineering, University of Tsukuba , 2. Graduate School of Science, Tokyo Metropolitan University）

[2P25S] Particle size effect on photothermal conversion of black carbon particles

*Mako Yamamoto[1], Miu Hurusawa[1], Mikiya Kaneda[1], Yoshikazu Homma[1], Takahiro Yamamoto[1] （1. Tokyo University of Science）

[2P26S] Structural identification of α-terthiophene single molecule junction by surface-enhanced Raman scattering

*Shuji Kobayashi[1], Satoshi Kaneko[1,2], Tomoaki Nishino[1] （1. Tokyo Institute of Technology, 2. JST PRESTO）

[2P27] Improvement of thermoelectric power of carbon nanotubes by Pd adsorption

*Moka Miyabe[1], Nakamura Kengo[1], Yamamoto Takahiro[1] （1. Tokyo University of Science）

[2P28S] Fabrication of copper oxide nanowires by thermal oxidation method and observation of Cu_2O/CuO heterostructure

*Hiroki Morishita[1], Shunjiro Fujii[1], Shin-ichi Honda[1], Toshitaka Kubo[2], Tetsuo Shimizu[2] （1. University of Hyogo, 2. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology）

[2P29Y] Theoretical study on optimization of thermoelectric properties of nitrogen-doped

carbon nanotubes

*manaho matsubara[1], Kenji Sasaoka[1], Takahiro Yamamoto[1], Hidetoshi Fukuyama[1] （1. Tokyo University of Science）

[2P30] Growth process and morphology of Titanium oxide nanowire

*satoko kuwano[1], hayato sato[1], naoki saito[1], shinnosuke sasaki[1], hitoshi suzuki[1], akiko nomura[2], kazuyo omura[2], yotoshi noriharu[2,3] （1. Tohoku Gakuin University, 2. Tohoku University, 3. Kyushu University）

[2P31] Molecular dynamics analysis for rotational motions of water molecules encapsulated in a carbon nanotube

*kenji sasaoka[1], Takahiro Yamamoto[1,2] （1. Water Frontier Research Center, Tokyo University of Science, 2. Graduate School of Science, Osaka University）

[2P32] Film thickness evaluation of porous organic thin films fabricated at the air/liquid interface

*Yuto Fujita[1], Kanae Yamanami[1], Ryu Asari[1], Kazuma Matsui[1], Tomoko K. Shimizu[1] （1. Keio University）

[2P33S] Influence of a nitrogen dope in a TiO_2 layer on Cu_2O/TiO_2 thin-film solar cells

*Masaki Yanagisawa[1], Takano Ichiro[2] （1. Graduate School of Engineering, Kogakuin Universit, 2. Kogakuin University）

[2P34S] Extraction of antibacterial regulators of Shirasu thin film and elucidation of antibacterial mechanisms

*Yuka Yasuda[1], Daisuke Noguchi[1], Michiko Kurihara[2], Chieko Kondo[2] （1. National Institute of Technology, Miyakonojo College, 2. Takachiho Shirasu）

[2P35] Molecular dynamics analysis of shearing behavior in nano-scale thin-film

*Ayase Nomura[1], Naoki Matamoto[1], Kazuhiro Tada[1] （1. National Institute of Technology, Toyama College）

[2P36S] Construction of a novel imaging platform for electric fields in artificial cell membranes

*Hironori Kageyama[1,3], Daiki Ando[2,3], Madoka Sato[1,3], Maki Komiya[3], Teng Ma[4], Kensaku Kanomata[5], Fumihiko Hirose[5], Ayumi Hirano-Iwata[3,4] （1. Graduate School of Biomedical Engineering, Tohoku University, 2. Graduate School of Engineering, Tohoku University, 3. Research Institute of Electrical Communication (RIEC), Tohoku University, 4. Advanced Institute for Material Research (WPI-AIMR), Tohoku University, 5. Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University）

[2P37] Effect of non-equilibrium space on initial aggregation of amyloid β at lipid membrane interface

*akane iida[1], Hideki Nabika[2] （1. Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University, 2. Faculty of Science, Yamagata 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

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 $HfSi_2$/Si(111) surface studied with super sonic O_2 molecular beam

*takuhiro kakiuchi[1], Akira Shiraishi[1], Ryotaro Yamane[1], Takahiro Yano[1], Yasutaka Tsuda[2], Akitaka Yoshigoe[2] （1. Faculty of Science, Ehime University, 2. Japan Atomic Energy Agency）

[3P02] Analysis of the formation process of gold nanoparticlesby the electric current application

in electrolyte solution

*Shinichiro Ozawa[1], Moe Hokugo[1], Naoto Kudo[1], Hisashi Miyazaki[1], Yoichi Okamoto[1] （1. Department of Materials Science and Engineering, National Defense Academy）

[3P03] Challenge of CO oxidation induced by hot carrier on Pd/Si/SiO_2 MOS structure

*Haobang Yang[1], Mio Nishida[1], Aydar Irmikimov[1], Ken Hattori[1] （1. Nara institute of science and technology）

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

*Kaito Katayama[1], Daisuke Ishikawa[1], Masahiko Hara[1] （1. School of Material and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology）

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

*Mayu Kondo[1], Nobuo Saito[1] （1. Graduate School of Engineering, Nagaoka University of Technology）

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

*Miki Machida[1], Nobuo Saito[1], Atsumi Nitta[2] （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 Ishizuka[1], Nobuo Saito[1] （1. Graduate School of Engineering, Nagaoka University of Technology）

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

*Takato Ishikawa[1], Nobuo Saito[1], Atsumi Nitta[2] （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 Hong[1], Raymond Wong[1], Yasuyuki Yokota[1,3], Jun Takeya[2], Yousoo Kim[1] （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 nakano[1], tomomi yoshimoto[1], tatsuo iwata[2], mikka nishitani-gamo[1] （1. Toyo University, 2. Mie University）

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

*Shigeki Yoshida[1], Hisato Yabuta[1] （1. CANON INC.）

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

*Mizuki Yamada[1], Tadasuke Okazawa[1], Shigekazu Nagai[1], Koichi Hata[1] （1. Graduate School of Engineering, Mie University）

[3P13S] Surface structure analysis of black phosphorusby photoelectron holography

*Hiroto Tomita[1], Kenta Kuroda[2], Yusuke Hashimoto[1], Masaki Tanaka[1], Soichiro takeuchi[1], Shunjo Koga[1], Zexu Sun[1], Hiroaki Tanaka[2], Takeshi Kondo[2], Takanari Takahashi[3], Takao Sasagawa[3], Tomohiro Matsushita[1] （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 Nakamura[1], Syusaku Nakamura[1], Syunjiro Fujii[1], Shin-ichi Honda[1], Masahito Niibe[1], Michitaka Terasawa[1], Yuji Higo[2], Keisuke Niwase[3], Yohei Sato[4] （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 Umeda[1], Yusuke Arashida[1], Masashi Ishikawa[1], Akira Haranaka[1], Hiroyuki Mogi[1], Shouji Yoshida[1], Osamu Takeuchi[1], Hidemi Shigekawa[1] （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 fukazawa[1], Yasufumi Susuki[1] （1. Division of Math, Sciences, and Information Technology in Education, Osaka-Kyoiku University）

[3P17S] Local structure analysis of Sr_2IrO_4 around oxygen using photoelectron holography

*Sota Kawamura[1], Rie Horie[2], Kazumasa Horigane[2], Yusuke Hashimoto[1], Masaki Tanaka[1], Soichiro Takeuchi[1], Hiroto Tomita[1], Hiroshi Daimon[3], Jun Akimitsu[2], Tomohiro Matsushita[1] （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 Baba[1], Iwao Shimoyama[1] （1. Japan Atomic Energy Agency）

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

*Reona Minowa[1], Rintaro Matsuyama[1], Hidehiro Sakurai[2], Naruo Sasaki[1] （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 Harada[1], Keiko Sihmada[1], Yoshio Takahashi[2] （1. RIKEN, 2. Hitachi, Ltd.）

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

*masahiro taniguchi[1] （1. Kanazawa Institute of Technology）

[3P22] Properties of Mg-CF_4 and Mg-O_2 direct current reactive sputtering discharges

*Takayuki Takizawa[1], Eiji Kusano[1] （1. Kanazawa Institute of Technology）

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

*Xiuguang Jin[1], Takashi Uchiyama[1], Yasunori Tanimoto[1], Tohru Honda[1] （1. High Energy Accelerator Research Organization）

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

*Shigemi Suginuma[1] （1. National Institute of Industrial Science and Technology ）

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

*kaoru wada[1], Junichiro Kamiya[2], Katsuya Kuramoti[3] （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 Araki[1], Masaaki Yoshida[1] （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 Ashimura[1], Masaaki Yoshida[1] （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)

[2P01-37] Poster

座長

15:30-16:30　吉田靖雄（金沢大）

16:30-17:30　勝部大樹（長岡技術科学大）

Thu. Nov 4, 2021 3:30 PM - 5:30 PM　P会場 (P会場)

[2P01] Study of Large Barkhausen Jump at Ferromagnetic Wire

*Miyuki Ninomiya[1], Norimichi Watanabe[1], Susumu Abe[1], Akiyoshi Nakayama[1] （1. Kanagawa University, Graduate School of Engineering）

[2P02S] Electronic structure of Cu(001)c(4×2)-Bi surface

*Nanao Morii[1], Kei Nagatomo[1], Koichi Takemura[1], Takumi Ouchi[1], Hitomi Uryu[1], Shunsuke Nagao[1], Rio Kawazoe[1], Takushi Iimori[2], Fumio Komori[1], Hiroyuki Hirayama[3], Kan Nakatsuji[1] （1. Department of Materials Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, 2. Institute for Solid State Physics, University of Tokyo, 3. Department of Physics, Tokyo Institute of Technology）

[2P03] Electronic structure of Bi(110) ultra-thin films grown on Si(111)√3×√3-B substrates

*Takumi Ouchi[1] （1. Department of Materials science and Engineering, Tokyo Institute of Technology）

[2P04] Band dispersion measurements of rubrene single crystals by ARUPS and comparison with theoretical calculations

*Masaki Murakami[1], Keisuke Fukutani[2], Daijiro Okaue[3], Ken-ichi Fukui[2,3], Hiroyuki Ishii[4], Satoshi Kera[1,2] （1. Graduate School of Science and Engineering, Chiba University., 2. Institute for Molecular Science., 3. Osaka University., 4. Tsukuba University.）

[2P05] **MD Simulation on Exfoliation of Carbon Fiber-Resin Interface in Carbon Fiber Reinforced Plastics**

*Kohei Suzuki[1], Takahiro Yamamoto[2] （1. Department of Electrical Engineering, Tokyo University of Science, 2. Department of Physics, Tokyo University of Science）

[2P06] Roughness of a vicinal surface with faceted macrosteps

*noriko akutsu[1] （1. Osaka Electro-Communication University）

[2P07] Roughness exponent and a scaling function for the assembling/disassembling of faceted macrosteps

*noriko akutsu[1] （1. Osaka Electro-Communication University）

[2P08S] Thermal effects for surface chemical state of PTFE irradiated by N^+ ion beam

*Yoshitaka Nakayama[1], Takano Ichiro[2] （1. Graduate School of Engineering Kogakuin University, 2. Faculty of Engineering Kogakuin University）

[2P09] STM study of one-dimensional polymerization using crown ether ordered array

*Ayano Yoshida[1], Fumi Nishino[1], Toyo Kazu Yamada[1] （1. Chiba Univ.）

[2P10S] Atom switch by STM current on $SrTiO_3$(100)-√13×√13 surfaces

*Kyungmin Kim[1], Shiro Yamazaki[2], Daiki Katsube[3], Hayato Yamashita[1], Masayuki Abe[1] （1. Graduate School of Engineering Science, Osaka University, 2. Department of Physics, School of Science, Tokyo Institute of Technology, 3. Department of Electrical, Electronics and

Information Engineering, Nagaoka University of Technology）

[2P11] Development of atomic-resolution holography microscope (II)

*Hiroshi Daimon[1], Hiroki Momono[2], Hiroyuki Matsuda[3], Laszlo Toth[4], Yu Masuda[5], Kouichi Moriguchi[5], Keiko Ogai[5], Soichiro Takeuchi[6], Yusuke Hashimoto[6], Tomohiro Matsushita[6] （1. Toyota Physical and Chemical Research Institute , 2. NIT, Yonago College, 3. Institute for Molecular Science, 4. Univ. Debrecen, 5. APCO Ltd., 6. Nara Institute of Science and Technology (NAIST)）

[2P12] High spatial resolution imaging of water clusters on Cu(110) by atomic force microscopy

*Akitoshi Shiotari[1,2], Yoshiaki Sugimoto[1] （1. Department of Advanced Materials Science, The University of Tokyo, 2. Fritz-Haber Institute of the Max-Planck Society）

[2P13S] Study of large Barkhausen jump in laminated magnetic thin films

*Atsushi Matsuo[1], Norimichi Watanabe[1], Susumu Abe[1], Akiyoshi Nakayama[1] （1. Graduate School of Engineering, Kanagawa University）

[2P14S] Relationship of substrate surface roughness to photocatalytic effect of titanium dioxide thin film

*Takeda Katsuyuki[1], Takano Ichiro[2] （1. Department of Electrical and Electronic Engineering, Graduate School of Engineering, Kogakuin University, 2. Department of Electrical and Electronic Engineering, Kogakuin University）

[2P15] Characterization of deep interface states in SiO_2/B-doped CVD diamond using the transient photocapacitance method

*osamu maida[1], Taishi Kodama[1], Daisuke Kanemoto[1], Tetsuya Hirose[1] （1. Graduate School of Engineering, Osaka University）

[2P16S] Extraction of spinodal decomposition regulators in Shirasu porous glass thin film formation

*Nachi Chaya[1], Daisuke Noguchi[1], Kyosuke Teramura[2], Tomoyasu Yano[2], Michiko Kurihara[3], Chieko Kondo[3] （1. National Institute of Technology, Miyakonojo College, 2. MITSUI MINING &SMELTING CO.,LTD., 3. Takachiho Shirasu）

[2P17S] Development of phase separation sputtering technology using the kinetic energy of sputtered particles

*Ayumu Tanaka[1], Daisuke Noguchi[1], Kyosuke Teramura[2], Tomoyasu Yano[2], Michiko Kurihara[3], Chieko Kondo[3] （1. National Institute of Technology, Miyakonojo College, 2. MITSUI MINING &SMELTING CO.,LTD., 3. Takachiho Shirasu）

[2P18] Properties of TiO2 Films fabricated by reactive sputtering with CO gas

*Mamiko Kobayashi[1], Ozu Ikeda[1], Eight Utsugi[1], Kyota Noma[1], Takahisa Ichinohe[1], Hideki Ohno[1] （1. National Institute of Technology, Tokyo College）

[2P19S] Decolortion voltage dependence of electrochromic properties of tungsten oxide films prepared by reactive sputtering

*kosuke Hosaka[1], Reiko Miyoshi[1], Mian Md Shurz[1], Nakano Takeo[1] （1. seikei university）

[2P20] Electronic states of thin films of π-conjugated molecule DBP oriented on Ag(110) substrate

*shunya otaki[1], keisuke fukutani[2], satoshi kera[1,2] （1. Graduate School of Science and Engineering , Chiba Univ, 2. Institute for Molecular Science）

[2P21] Low-temperature synthesis of epitaxial $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ thin films

*Kaishu Soeda[1], Masnori Owari[1], Susumu Shiraki[1] （1. Nippon Institute of Technology）

[2P22] Deformation Analysis of graphene using Scanning Kelvin Probe technique

Kikuo Mori[1], Miyuki Tanaka[2], Sumiko Kawabata[2], Mitsuhiro Okada[2], Toshitaka Kubo[2], *tetsuo shimizu[2] （1. Yazaki Research Laboratory, 2. AIST）

[2P23S] Development of analysis method for thermoelectric performance of CNT thin films and its application to semiconductor purity and alignment dependence

*Junei Kobayashi[1], Takahiro Yamamoto[2] （1. Graduate School of Engineering, Tokyo University of Science , 2. Faculty of Science, Tokyo University of Science ）

[2P24] Evaluation of local exciton dynamics of single-layer WS_2 using time-resolved multi-probe STM

*Ryosuke Mizuno[1], Hiroyuki Mogi[1], Naoki Wada[2], Yasumitsu Miyata[2], Yusuke Arashida[1], Shoji Yoshida[1], Osamu Takeuchi[1], Hidemi shigekawa[1] （1. School of Science and Engineering, University of Tsukuba , 2. Graduate School of Science, Tokyo Metropolitan University）

[2P25S] Particle size effect on photothermal conversion of black carbon particles

*Mako Yamamoto[1], Miu Hurusawa[1], Mikiya Kaneda[1], Yoshikazu Homma[1], Takahiro Yamamoto[1] （1. Tokyo University of Science）

[2P26S] Structural identification of α-terthiophene single molecule junction by surface-enhanced Raman scattering

*Shuji Kobayashi[1], Satoshi Kaneko[1,2], Tomoaki Nishino[1] （1. Tokyo Institute of Technology, 2. JST PRESTO）

[2P27] Improvement of thermoelectric power of carbon nanotubes by Pd adsorption

*Moka Miyabe[1], Nakamura Kengo[1], Yamamoto Takahiro[1] （1. Tokyo University of Science）

[2P28S] Fabrication of copper oxide nanowires by thermal oxidation method and observation of Cu_2O/CuO heterostructure

*Hiroki Morishita[1], Shunjiro Fujii[1], Shin-ichi Honda[1], Toshitaka Kubo[2], Tetsuo Shimizu[2] （1. University of Hyogo, 2. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology）

[2P29Y] Theoretical study on optimization of thermoelectric properties of nitrogen-doped carbon nanotubes

*manaho matsubara[1], Kenji Sasaoka[1], Takahiro Yamamoto[1], Hidetoshi Fukuyama[1] （1. Tokyo University of Science）

[2P30] Growth process and morphology of Titanium oxide nanowire

*satoko kuwano[1], hayato sato[1], naoki saito[1], shinnosuke sasaki[1], hitoshi suzuki[1], akiko nomura[2], kazuyo omura[2], yotoshi noriharu[2,3] （1. Tohoku Gakuin University, 2. Tohoku University, 3. Kyushu University）

[2P31] Molecular dynamics analysis for rotational motions of water molecules encapsulated in a carbon nanotube

*kenji sasaoka[1], Takahiro Yamamoto[1,2] （1. Water Frontier Research Center, Tokyo University of Science, 2. Graduate School of Science, Osaka University）

[2P32] Film thickness evaluation of porous organic thin films fabricated at the air/liquid interface

*Yuto Fujita[1], Kanae Yamanami[1], Ryu Asari[1], Kazuma Matsui[1], Tomoko K. Shimizu[1] （1. Keio University）

[2P33S] Influence of a nitrogen dope in a TiO_2 layer on Cu_2O/TiO_2 thin-film solar cells

*Masaki Yanagisawa[1], Takano Ichiro[2] （1. Graduate School of Engineering, Kogakuin Universit, 2. Kogakuin University）

[2P34S] Extraction of antibacterial regulators of Shirasu thin film and elucidation of antibacterial mechanisms

*Yuka Yasuda[1], Daisuke Noguchi[1], Michiko Kurihara[2], Chieko Kondo[2] （1. National Institute of Technology, Miyakonojo College, 2. Takachiho Shirasu）

[2P35] Molecular dynamics analysis of shearing behavior in nano-scale thin-film

*Ayase Nomura[1], Naoki Matamoto[1], Kazuhiro Tada[1] （1. National Institute of Technology, Toyama College）

[2P36S] Construction of a novel imaging platform for electric fields in artificial cell membranes

*Hironori Kageyama[1,3], Daiki Ando[2,3], Madoka Sato[1,3], Maki Komiya[3], Teng Ma[4], Kensaku Kanomata[5], Fumihiko Hirose[5], Ayumi Hirano-Iwata[3,4] （1. Graduate School of Biomedical Engineering, Tohoku University, 2. Graduate School of Engineering, Tohoku University, 3. Research Institute of Electrical Communication (RIEC), Tohoku University, 4. Advanced Institute for Material Research (WPI-AIMR), Tohoku University, 5. Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University）

[2P37] Effect of non-equilibrium space on initial aggregation of amyloid β at lipid membrane interface

*akane iida[1], Hideki Nabika[2] （1. Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University, 2. Faculty of Science, Yamagata 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

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

強磁性線における大バルクハウゼンジャンプに関する研究

○二宮 美勇気，渡邉 騎通*，阿部 晋, 中山 明芳
神奈川大学大学院 工学研究科

Study of Large Barkhausen Jump at Ferromagnetic Wire

○Miyuki Ninomiya, Norimichi Watanabe*, Susumu Abe and Akiyoshi Nakayama
Kanagawa University, Graduate School of Engineering

1. はじめに

強磁性線の線軸を中心に繰り返しひねり応力を加えると，強磁性線の芯部は弾性，外周部は塑性変形し，保磁力の異なる複合磁性層を形成する[1]。この強磁性線の線軸方向に外部磁界を印加し、外周部の磁化の向きを変化させることにより、極低周波においても確実に出力パルス電圧を発生させる事ができる。この出力パルス電圧の半値幅を 50μs 以上に広げることができれば，電源を必要としないセンサに応用することも可能になる。本研究の目的は、強磁性線のひねり加工の条件やひねり処理時の張力依存性などを調べ、出力パルス電圧の半値幅を広げることである。

2. 実験

測定系の回路を図 1 に示す。励磁コイル中に 2 本の検出コイルを逆極性で直列に接続し、その片側の検出コイルに長さ 25 mm の試料を挿入する。従って、励磁磁界はキャンセルされ、試料の磁束変化だけが観測される。本実験では、Fe-Co-V 系バイカロイ合金の強磁性線を直径 250 μm まで線引きし、試料の線軸を中心に繰り返しひねりを加えた。図 2 に、周波数 50 [Hz]、大きさ 1350 [A/m]の励磁磁界を印加したときのパルス電圧波形を示す。400 mV の出力電圧が観測されている。図 3 にパルス電圧の最大値の周波数特性を示す。励磁磁界の周波数が 10Hz 以下の低周波領域でも出力電圧が低下することなく、200 mV 一定の出力電圧が得られている。このことから、強磁性線に磁気的複合構造が形成され、大バルクハウゼンジャンプが発現していると考えられる。

3. まとめ

Fe-Co-V 強磁性線にひねり処理を施し、大バルクハウゼンジャンプによる励磁周波数に依存しない出力電圧を観測した。

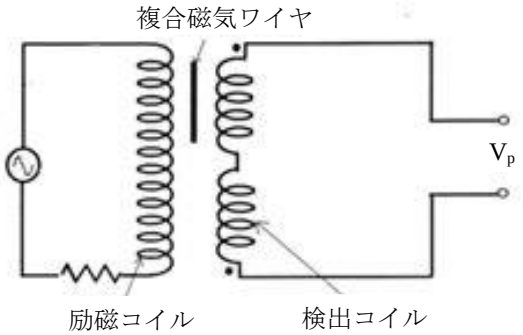

図 1　測定回路

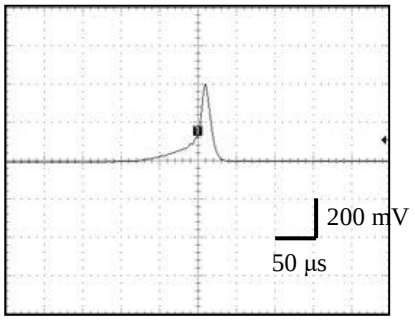

図 2　出力電圧波形

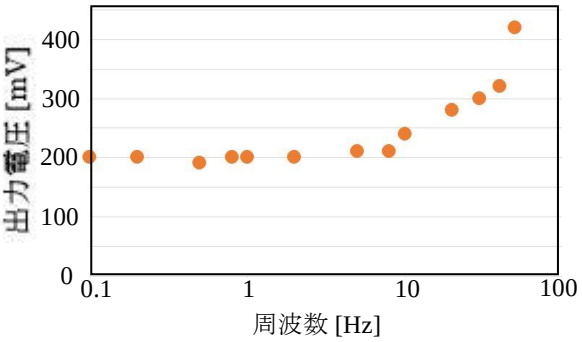

図 3 出力電圧の周波数特性

参考文献

[1] S. Abe, et al. IEEE Trans.Magn., 30, 4635 (1994).

*E-mail: ft102002ho@kanagawa-u.ac.jp

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

Cu(001)c(4×2)-Bi 表面の電子状態

○森井 七生 [1], 永友 慶 [1], 竹村 晃一 [1], 大内 拓実 [1], 瓜生 瞳美 [1], 長尾 俊佑 [1], 河添 理央 [1], 飯盛 拓嗣 [2], 小森 文夫 [1], 平山 博之 [3], 中辻 寛 [1*]

[1] 東京工業大学物質理工学院, [2] 東京大学物性研究所, [3] 東京工業大学理学院

Electronic structure of Cu(001)c(4×2)-Bi surface

○Nanao Morii[1], Kei Nagatomo[1], Koichi Takemura[1], Takumi Ouchi[1], Hitomi Uryu[1], Shunsuke Nagao[1], Rio Kawazoe[1], Takushi Iimori[2], Fumio Komori[1], Hiroyuki Hirayama[3] and Kan Nakatsuji[1*]

[1]Department of Materials Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology
[2]Institute for Solid State Physics, University of Tokyo [3]Department of Physics, Tokyo Institute of Technology

Bi が吸着した金属表面においては、スピン分裂バンドがしばしば報告される。これは、Bi の大きなスピン軌道相互作用に起因するラシュバ効果によるものと考えられている [1)]。本研究で扱う Bi/Cu(001)表面では、Bi の被覆率の変化によって 1×1 (低被覆率)、c(2×2) (0.5 ML)、$9(\sqrt{2}\times\sqrt{2})$R45° (0.56 ML)、p(10×10) (0.6 ML)と様々な再構成表面が確認されており、c(2×2)表面においてはラシュバ効果によるスピン分裂バンドが報告されている [2,3)]。また、0.25 ML 吸着させた 1×1 表面を 250 K 以下に冷却すると、Bi が最表面層の Cu と置換した c(4×2)構造に変化する [4)]。しかし電子状態については詳細に調べられていないため、本研究では角度分解光電子分光 (ARPES) を用いて c(4×2)-Bi 表面の電子状態を調べた。

試料は以下の手順で作製した。まず、Cu(001)単結晶基板を Ar^+イオンスパッタリング (1 keV) とアニール (~900 K) を繰り返して清浄化した。次に Bi を室温蒸着し、200 K 以下に保持した低温マニピュレーターに移すことで冷却した。この試料を低速電子回折 (LEED) で観察したところ、Fig. 1(a)に示す鮮明なダブルドメインの c(4×2)-Bi パターンを確認できた。

Figure 1(b)は、1×1-Cu の表面ブリルアンゾーンにおける$\bar{\Gamma}-\bar{M}$方向に沿って測定した c(4×2)-Bi 表面のバンド分散である。清浄 Cu 表面の表面状態については$\bar{M}$点付近に存在していたタム状態が Bi 蒸着により完全に消滅し、$\bar{\Gamma}$点付近の S_7 バンドに結合エネルギーの小さい方へ 0.2 eV、エネルギーシフトが見られた。その他の表面状態にはほとんど変化が見られなかった。また、A_1 - A_3 で示している新たな表面状態が確認された。このうち、A_3 は先行研究で報告された c(2×2)-Bi 表面の I_1 バンドと結合エネルギー、波数共に類似することから、Bi sp と Cu 3d の混成に由来する状態であると考えられる [3)]。A_1, A_2 については c(4×2)-Bi に特有の状態で、他の Bi/Cu(001)再構成表面には類似するものは見られない。また、今回は$\bar{\Gamma}-\bar{M}$、$\bar{\Gamma}-\bar{X}$の 2 方向を測定したが、ラシュバ効果によるスピン分裂バンドの徴候はいずれも見られなかった。

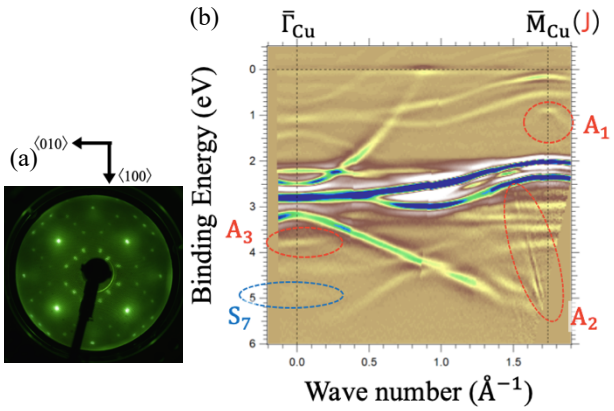

Fig. 1 Cu(001)c(4×2)-Bi表面のLEEDパターン(a)、および$\bar{\Gamma}-\bar{M}$方向のバンド分散(b)

文　献

1) L. Moreschini *et al.,* Phys. Rev. B 80 (2009) 035438.
2) P. Gargiani *et al.,* J. Chem. Phys. 139 (2013) 184707.
3) P. Gargiani *et al.,* J. Chem. Phys. 132 (2010) 174706.
4) S. Higashi *et al.*, Surf. Sci. 600 (2006) 591–597.

*E-mail : nakatsuji.k.aa@m.titech.ac.jp

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

Si(111)√3×√3-B 表面上の Bi(110)超薄膜の電子状態

○大内 拓実[1], 中村 玲雄[1], 竹村 晃一[1], 志村 舞望[2], 潮田 亮太[2],
飯盛 拓嗣[3], 小森 文夫[1], 平山 博之[2], 中辻 寛[1*]

[1] 東京工業大学物質理工学院, [2] 東京工業大学理学院, [3] 東京大学物性研究所

Electronic structure of Bi(110) ultra-thin films grown on Si(111)√3×√3-B substrates

○Takumi Ouchi[1], Leo Nakamura[1], Koichi Takemura[1], Maimi Shimura[2], Ryota Ushioda[2],
Takushi Iimori[3], Fumio Komori[1], Hiroyuki Hirayama[2] and Kan Nakatsuji[1*]

[1]Department of Materials Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology,
[2]Department of Physics, Tokyo Institute of Technology,
[3]Institute for Solid State Physics, University of Tokyo

Bi(ビスマス)は、巨大なスピン軌道相互作用を示すことからスピントロニクス分野の基盤材料として期待されている。この Bi を超薄膜化することで興味深い原子構造と電子状態を示すことが報告されている。例えば、Bi(110) 超薄膜は、膜厚が偶数原子層で black-phosphorus(BP)-like 構造をとり、奇数原子層では bulk-like 構造を示す[1]。そのため膜厚に依存した電子状態をもつ。なかでも BP-like 構造をもった 2 原子層と 4 原子層の Bi(110)超薄膜は、第一原理計算による電子状態の結果から二次元トポロジカル絶縁体であることが予測されている[2]。

我々はこれまでに、この基板上における Bi(110)超薄膜が 6 つの回転ドメインをもつことや偶数層で BP-like 構造をとることを解明してきた。電子状態に関しては、Γ-M 方向を角度分解光電子分光法(ARPES)で測定し、Γ点付近でいくつかの量子井戸状態、M 点付近でバンドギャップを確認した。この実験で得られたバンド分散は、計算によるフリースタンディングな Bi(110)超薄膜のバンド分散[1]と比較して 100 meV ほど低結合エネルギー側にシフトする結果となった。これは基板と Bi(110)超薄膜間による電荷移動が要因であると予測されている。[3]

本研究では lightly P-doped n-type Si(111)基板、heavily As-doped n-type Si(111) 基板、heavily B-doped p-type Si(111)基板の計 3 種類の Si 基板を用いて、Si(111)√3×√3-B 表面における Bi(110)超薄膜(4 ML)の電子状態を測定し、バンド分散のエネルギーシフトの要因を調べた。

Figure 1 に ARPES で測定した heavily As-doped Si(111)√3×√3-B 表面における Bi(110)超薄膜のバンド分散を示す。このバンド分散の形状は、heavily B-doped p-type Si(111)√3×√3-B 表面上の Bi(110)超薄膜のバンド分散とよく一致するが、Fig. 1 中に示した赤色でトレースされた 2 つのバンド分散は、Γ点と M 点付近でそれぞれ 120 meV 、80 meV ほど高結合エネルギー側にシフトすることが判明した。このエネルギーシフトが基板からの電荷移動が要因であるかは、他の基板上の Bi(110)超薄膜のバンド分散や X 線光電子分光法(XPS)で測定した Bi 4f と Si 2p スペクトルの結果を照らし合わせて議論する。

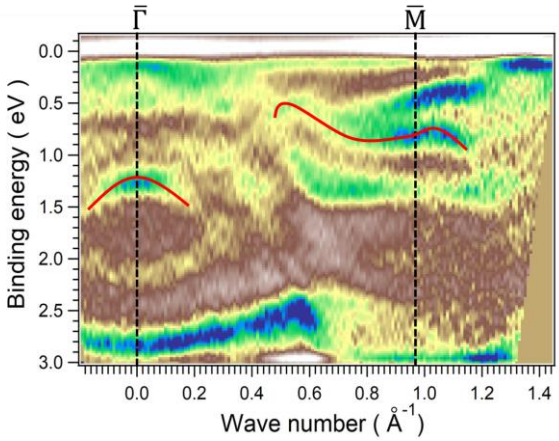

Fig. 1. heavily As-doped Si(111)√3×√3-B 表面上の Bi(110)超薄膜(4 ML)のバンド分散

文　献

1) G. Bian *et al.*, Phys. Rev. B **90**, 195409 (2014).
2) Y. Lu *et al.*, Nano Lett. **15**, 80 (2015).
3) K. Nagase *et al.*, Phys. Rev. B **97**, 195418 (2018).

*E-mail: nakatsuji.k.aa@m.titech.ac.jp

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

ARUPS によるルブレン単結晶のバンド分散測定と理論計算との比較

○村上 雅紀[1], 福谷 圭祐[2], 岡上 大二朗[3]、福井 賢一[2,3], 石井 宏幸[4], 解良 聡[1,2*]

[1] 千葉大院融合理工学府, [2] 分子科学研究所, [3] 大阪大院基礎工, [4] 筑波大数理物質系

Band dispersion measurements of rubrene single crystals by ARUPS and comparison with theoretical calculations

○Masaki Murakami[1] , Keisuke Fukutani[2] , Daijiro Okaue[3], Ken-ichi Fukui[2,3] , Hiroyuki Ishii[4] and Satoshi Kera[1,2*]

[1]Graduate School of Science and Engineering, Chiba Univ., [2]Institute for Molecular Science, [3]Osaka Univ., [4]Tsukuba Univ.

1. はじめに

近年、有機半導体を使用することで、有機 EL などの軽く、柔軟性のある低コストのデバイスが誕生した。しかしながら、このような技術的進歩の一方で、これらのデバイスの動作原理の根本を担う有機半導体の電荷輸送機構の詳細は未解明である。そのため、電荷輸送の一端を担うと考えられる物質のバンド構造を直接観測することができる角度分解紫外光電子分光(ARUPS)によるバンド分散の実測の研究が進められてきた。

このような有機半導体の中でもルブレン単結晶は、分子性有機半導体の中で高い正孔移動度(~40cm^2/Vs)が報告されており[1]、デバイス応用におけるその重要性から理論・実験両面においてバンド構造解明に向けた精力的な研究が行われてきた[2]。しかしながら、理論計算[3]と ARUPS の結果の整合性の乏しさなどから、そのバンド構造の詳細について未だに統一見解が得られていない。

本研究では、ルブレン単結晶のバンド構造をこれまでにない精度で測定・決定するため、高品質単結晶を用い、ARUPS によるバンド分散の包括的な測定を行った。

2. 実験方法

使用したルブレン単結晶は物理気層輸送法により作製し、数 μm 程度以下の薄い結晶(-2mm^{2}片)を金基板上に転写することで試料を作製した。

マイクロチャンネルプレート低速電子線回折(MCP-LEED)で回折像を測定し結晶方向を決定し、その場で HeII 光源により ARUPS 測定を行った。測定はすべて室温にて行った。

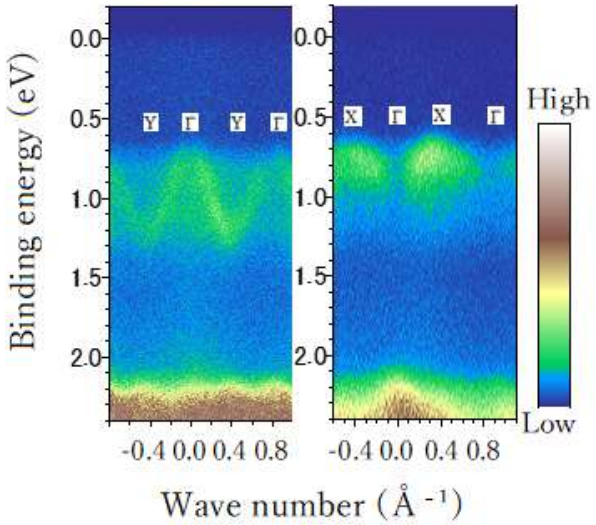

Fig.1.ルブレン単結晶 Γ-Y 方向（左）と Γ-X 方向（右）の ARUPS の E-k マップ

3. 結果と考察

Fig.1 は MCP-LEED で決定した結晶方向をもとにルブレン単結晶を ARUPS で測定した E-k マップである。先行研究で観測されていた Γ-Y 方向だけでなく Γ-X 方向でもバンド分散の観測に成功した。また、Γ-X 方向では Γ 点が最低ギャップエネルギーを決めないことが実証された。講演では理論計算との相違やバンド形状についての考察などについて詳細を報告する。

文　献

[1]J.Takeya, *et al.*, Appl. Phys. Lett. **90**,102120 (2007).
[2] F.Bussolotti, *et al.*, Nat Commun **8**, 173 (2017).
[3] X.Wang *et al.*, Cryst. Eng. Commn. **18**,7353 (2016).

*E-mail: kera@ims.ac.jp

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

炭素繊維強化プラスチックの炭素繊維-樹脂界面の剥離に関する MD 計算

○鈴木　康平 [1]，山本　貴博 [2]

[1] 東京理科大学大学院工学研究科電気工学専攻，[2] 東京理科大学理学部物理学科

MD Simulation on Exfoliation of Carbon Fiber-Resin Interface in Carbon Fiber Reinforced Plastics

○Kohei Suzuki[1], Takahiro Yamamoto[2]

[1] Department of Electrical Engineering, Tokyo University of Science,
[2] Department of Physics, Tokyo University of Science

近年、環境負荷の低減のために、排気ガスの少ない輸送システムへの需要が高まっており、軽くて丈夫な材料が求められている。このため、軽量で高い強度を持つ樹脂と炭素繊維を組み合わせた炭素繊維強化プラスチック (CFRPs) は大きな注目を集めており、既に航空機や自動車への応用が進んでいる。しかし、CFRPs は構造の不均一性により破壊プロセスが複雑となっており、寿命や強度の制御が難しく CFRPs の特性を十分に生かしきれていない [1]。

こうした中、有限要素法を用いた CFRPs の破壊に関する研究が進められており、CFRPs の樹脂-炭素繊維間の界面付近で亀裂が発生し始めることが報告されている[2]。また、実験では炭素繊維への界面処理の方法によって強度が変化することも報告されており、CFRPs の界面の特徴を理解することが重要となっている[3]。しかし、CFRPs の界面の樹脂は炭素繊維の影響を受けており、その構造や破壊メカニズムについては不明な点が多い。このため、CFRPs の界面の構造や詳細な破壊メカニズムを明らかにすることが求められている。このようなことを扱うために、従来の有限要素法などのシミュレーション手法だけでなく、材料科学の視点からこれらを理解することが必要となっている。こうした中で、分子動力学法は有効な手法であり、これを用いることでナノスケールから第一原理的に CFRPs の界面の樹脂の構造や破壊に関する特性を知ることができる。そして、これらの得られた知見を有限要素法などのマクロシミュレーションに組み込むことで CFRPs の寿命や強度の制御の実現に近付くことができる。

そこで本研究では、CFRPs の破壊の初期プロセスを原子スケールから理解するために、カーボンファイバー表面と樹脂の界面を下図のようにモデル化し、界面の引き剥がしに関する MD シミュレーションを行った。この際、炭素繊維としてグラファイを用いた。また、樹脂を構成するエポキシ分子に Bisphenol A diglycidyl ether (BADGE)，硬化剤に Isophoronediamine を用いた。シミュレーションを行った結果、実験値の引張り強度を再現し、樹脂内部から破壊が起こるという結果を得た[4]。また、界面付近の樹脂の密度計算を行い、界面付近で樹脂の密度がバルクの状態の密度に比べて高密度になるという先行研究と同様の結果を得た[4]。さらに、界面の樹脂の構造を解析することで、CFRPs 界面付近に存在する樹脂の特異な構造を明らかにした。

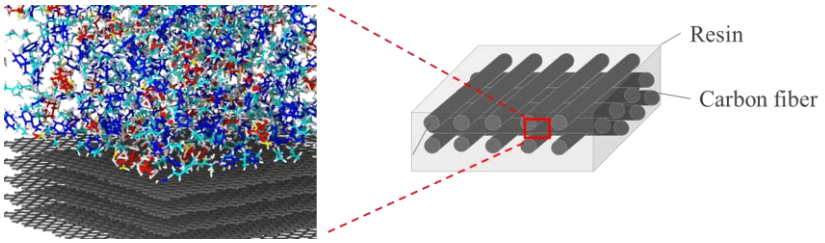

図 1.　CFRPs 界面

1) 下河利行，浜口泰正: 材料 **32**,360 (1982)
2) J. Koyanagi, Y. Sato, T. Sasayama, T. Okabe, S. Yoneyama: Composites. A **56**, 136 (2014).
3) M.Nakatani, F. nakao, Seni: Gakkaishi **44**, 61 (1988).
4) K. Mori, N. Matsumoto, M. Yabe, Y. Kohno: Composites **45**, 19 (2019).

*E-mail: takahiro@rs.tus.ac.jp

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

ファセット化マクロステップがある微斜面の表面荒さ

○阿久津 典子*
大阪電気通信大学工学部

Roughness of a vicinal surface with faceted macrosteps

○Noriko Akutsu*
Faculty of Engineering, Osaka Electro-Communication University

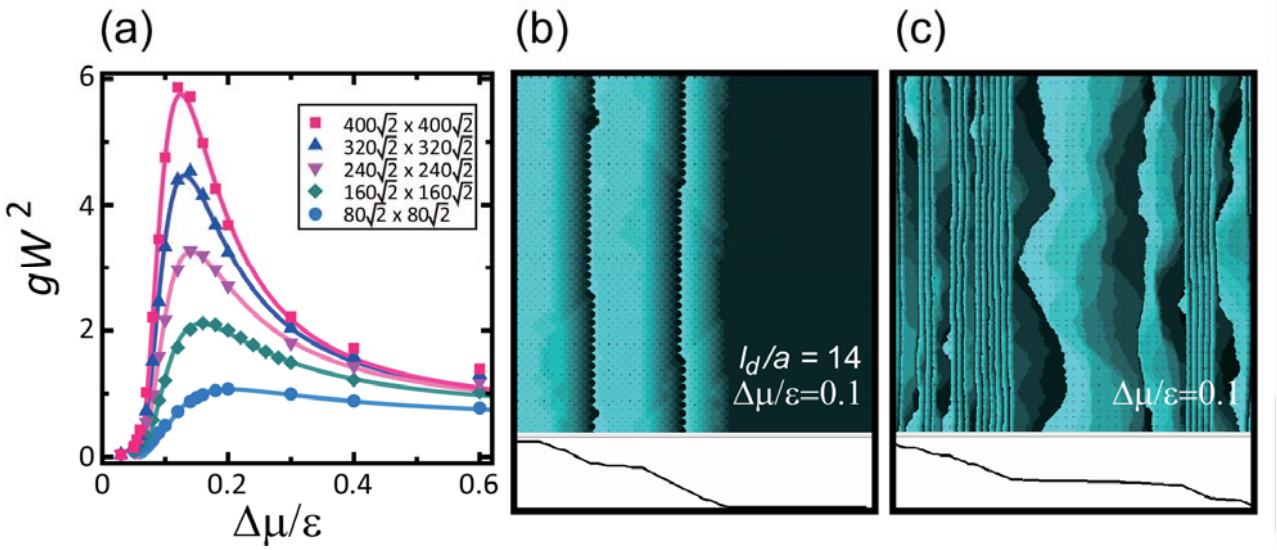

Fig. 1. (a) 微斜面の表面ゆらぎ幅の二乗の結晶成長駆動力(Δμ)依存性。(b) (c) 微斜面のスナップショット(4×10^8 MCS/site)。上図は上から表面を見た図、下図は横から表面を見た図。(b) 表面サイズ40 √2 × 40 √2 (c) 表面サイズ 320 √2 × 320 √2. $k_BT/\varepsilon = 0.4$. $\varepsilon_{int}/\varepsilon = -0.9$. 表面傾斜$p = 0.530$.

制限 solid-on-solid(RSOS)模型に点型のステップ間引力を導入しただけの模型(p-RSOS 模型)について異方的表面自由エネルギーを密度行列繰り込み群法で計算し、具体的に Wulff 図形及び結晶平衡形を描いた [1]。その結果表面張力が不連続になることを示し、その不連続性に対応して微斜面構造の分類が可能になった [1]。ステップ・ファセティング・ゾーンでは、平衡状態の微斜面において(001)面と(111)面だけから成る**ファセット化したマクロステップ**で形成され、その間の一様に傾いた面は熱力学的に不安定であることを示した。

平衡状態に近い非平衡定常状態ではマクロステップ端の凹角部からの 2 次元核形成律速成長する [2]。この様な微斜面について、表面荒さをモンテカルロ法で計算したのが Fig.1(a)である。平衡状態(Δμ=0)ではゆらぎ幅はゼロであった。しかし予期せぬことに、非平衡定常状態ではゆらぎ幅が表面のサイズが増大すると増大することが得られた (**Fig.1** (a))。これは定義から微斜面がラフであることを示す。また、表面の幅は**マクロステップの形成・解消点** $\Delta\mu_R$(表面サイズに依存する)で最大になった。実際、モンテカルロ法によるスナップショットを見ると、小さいサイズではファセット化の様子がよく解るが(**Fig.1** (b))、大きいサイズでは、ステップ端から離脱した素ステップ列の空間的ゆらぎの有るパターンが見える(**Fig.1** (c))。

文　献

1) N. Akutsu, Applied Surface Science, **256**, 1205--1209 (2009); J. Phys. Condens. Matter, **23**, 485004, (2011); AIP Adv.,**6** 035301 (2016); Adv. Condens. Matter Phys., 2021510 (2017).
2) N. Akutsu, Phys. Rev. Materials **2**, 023603 (2018).
3) N. Akutsu, Sci. Rep., **11**, 3711 (2021).

*E-mail: nori@phys.osakac.ac.jp

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

ファセット化マクロステップがある微斜面のラフネス指数とマクロステップ形成・解消スケーリング関数

○阿久津 典子*

大阪電気通信大学工学部

Roughness exponent and a scaling function for the assembling/disassembling of faceted macrosteps

○Noriko Akutsu*

Faculty of Engineering, Osaka Electro-Communication University

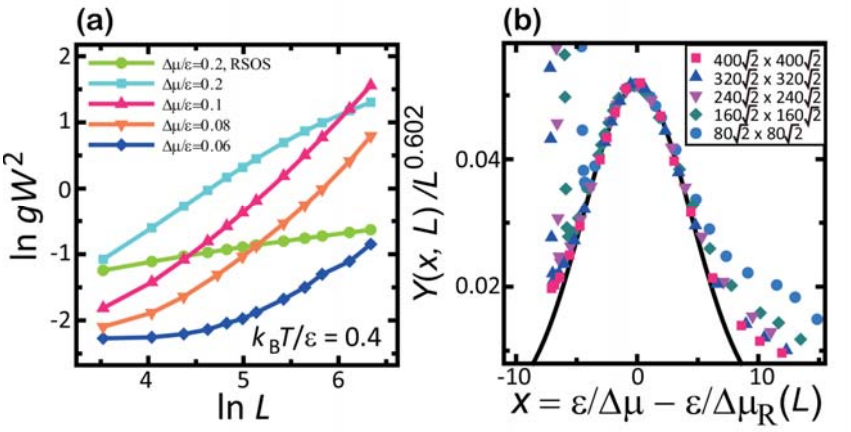

Fig. 1. (a) 表面の幅の二乗のサイズ依存性[1]。見かけのラフネス指数は 0.6～0.85。L は系のサイズ。 (b) スケーリング関数 [1]。サイズ∞におけるラフネス指数は 0.60. $k_BT/\varepsilon = 0.4$. $\varepsilon_{int}/\varepsilon = -0.9$. 表面傾斜 $p = 0.530$.

対称性原理による理論によれば表面の幅 W は Family-Vicsek スケーリング関数 $W(L,t)\sim L^{\alpha}f(L^{-zt})$, $z=\alpha/\beta$ に従う [1]。ここで α, β, z はそれぞれ、ラフネス指数、成長指数、動的指数である。十分時間が経つと $W = W(L,t)\sim L^{\alpha}$ となる。表面荒さの二乗は表面の高さ高さ相関関数と同様なので、散乱構造因子にも影響を与える [2]。

ファセット化マクロステップのダイナミクスを調べる目的で制限 solid-on-solid（RSOS）模型に点型のステップ間引力を導入しただけの模型(p-RSOS 模型)をモンテカルロ法で調べた。先の講演で、ステップ・ファセティング・ゾーンにおいて平衡状態では(001)面と(111)面だけで形成されスムースな面であるが、非平衡定常状態では 2D 核形成成長しているにも拘らず、ラフであることを示した [3]。この様な面をファセット化ラフ面と呼ぶ。

本講演では、ファセット化ラフ面、すなわちファセット化マクロステップを持つラフな微斜面について、モンテカルロ法により表面の幅を計算した結果を解析する [3]。

Fig.1 (a)に示したように、表面幅増大のベキ（見かけのラフネス指数）は駆動力に依存し、サイズが大きくなると少しではあるがより大きくなった。

しかし、さらにマクロステップの形成・解消点 $\Delta\mu_R$ 近傍を解析したところ、マクロステップの形成・解消に関するスケーリング関数を得た(Fig.1 (b))。この関数の性質から真のラフネス指数は 0.60 であることを明らかにした。また、真のラフネス指数がどの様に変調されて見かけのラフネス指数になるか導出した [3]。

文　献

1) A. L. Barabasi and H. E. Stanley, *Fractal Concepts in Surface Growth* (Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1995).

2) J. Krim, G. Palasantzas, Int. J. Mod. Phys. B, **9**, 599-632 (1995).

3) N. Akutsu, Sci. Rep., **11**, 3711 (2021).

*E-mail: nori@phys.osakac.ac.jp

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

N^+イオンビーム照射が PTFE の表面化学状態に及ぼす熱の影響

○中山 芳隆[1]，鷹野 一朗[2*]

[1] 工学院大学大学院工学研究科， [2] 工学院大学工学部

Thermal effects for surface chemical state of PTFE irradiated by N^+ ion beam

○Yoshitaka Nakayama[1] and Ichiro Takano[2*]

[1]Graduate School of Engineering, Kogakuin University, [2]Faculty of Engineering, Kogakuin University

1. はじめに

F と C の強力な結合により構成される PTFE は，安定した電気的特性を持つため，高周波電子プリント基板の有力候補である。しかしながら，プリント基板として使用するには配線材である銅との十分な接着が必要であり，PTFE の分子構造から生じる他物質との低い付着性が問題となる。そのため，PTFE を表面改質することにより銅薄膜の付着性を改善することが不可欠となる。

イオンビームは，プラズマと異なり高エネルギーイオンを照射することができ，高い指向性を有するため PTFE の表面形態を針状構造に改質するなど特徴的な効果をもたらすことが知られている。一方，プラズマ処理では，PTFE を貼付する際，熱伝導性の異なる基板を用いることで，表面化学状態が変化することがわかっている [1)]。本研究では，低角度イオンビーム照射のもとで，PTFE の貼付基板の種類を変え，PTFE の表面化学状態と熱の影響を調査した。

2. 実験方法

実験はマルチプロセスコーティング装置（ULVAC Corp.）を使用し，磁場質量分析器により N^+イオンに分析した直径 20mm のイオンビームを加速電圧 10kV，イオン電流密度 7μA/cm^2 で照射した。PTFE には，フッ素樹脂粘着テープ（日東電工(株)No.903UL）を用い，熱伝導率において約 10 倍の差となるガラス基板とステンレス基板に貼付した。照射時間は 0～700s で変化させ，連続照射した試料と 10%のデューティーサイクルで間欠照射した試料を製作した。表面改質した PTFE の表面化学状態は，X 線光電子分光装置（Kratos Ultra, Shimadzu Corp.）により測定し，主として C 1s 軌道のスペクトルを波形分離し評価した。[2)]

*E-mail: cm21038@ns.kogakuin.ac.jp

3. 実験結果と考察

ガラス基板とステンレス基板に PTFE を貼付し，N^+イオンビームを 320s 連続照射した試料と 10%のデューティーサイクルで 320s 間欠照射した試料の C1s スペクトルを Fig.1 に示した。ガラス基板に貼付した PTFE に N^+イオンビームを連続照射した試料は他の処理試料に比べ, C-C 結合が増加している。ガラスは熱伝導性が低く照射したイオンの熱が蓄積されたことが予想され，貼付した PTFE の温度上昇により, C-C が再結合したと考えられる。すなわち，イオンビームの表面改質では熱の影響を考慮する必要があることが示唆された。

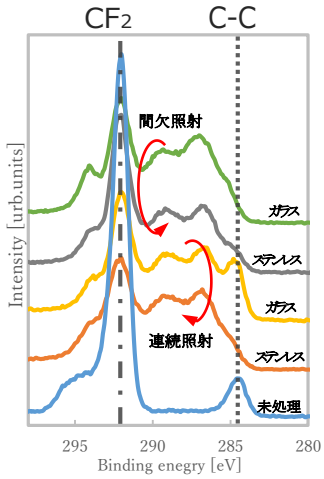

Fig. 1. N^+イオンビーム照射した PTFE の表面化学状態

4. まとめ

本研究では，低角度 N^+イオンビームを PTFE に照射し，貼付する基板や照射時間の条件を変えることで，照射熱が表面化学状態に影響することが明らかとなった。銅薄膜の付着性改善には F の脱離と C-C 結合が必要であり，適切な照射熱により再結合が可能となる。今後は，PTFE の温度変化による表面化学状態への影響について調査する。

文 献

1) 家坂昂希，鷹野一朗：電気学会論文誌 A，Vol.141, No.1, pp34-39(2021)
2) 筏義人：高分子表面の基礎と応用（上），化学同人，p76,80(1986)

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

規則配列クラウンエーテル環状分子膜の一次元ポリマー化の STM 研究

○吉田 彩乃 [1], 西野 史 [2], 山田 豊和 [1,2*]

[1] 千葉大学工学部, [2] 千葉大学大学院工学研究院

STM study of one-dimensional polymerization using crown ether ordered array

○Ayano Yoshida[1], Fumi Nishino[1], Toyo Kazu Yamada[1 *]

[1]Faculty of Engineering in Chiba Univ., [2]Graduate School of Engineering in Chiba Univ.

1. はじめに

前駆体分子を超高真空環境の貴金属表面で加熱することで、低次元ナノ構造体を作製できる。例えば、10,10′-dibromo-9,9’-bianthryl 前駆体を用いるとグラフェンナノリボンが作製できる。[1)]

本研究では、環状分子として広く知られている、クラウンエーテル分子：4,4’, 5,5’-tetrabromodibenzo[18] crown-6 ether (Br-CR)を使用した。[2)] Br 終端の場合、基板加熱により Br 脱離が生じ、新たな結合が真空基板上で実現できるか検証した。Fig. 1 に Br-CR 構造モデルを示す。

2. 実験結果

ポリマー化プロセスを、超高真空・低温(77.8 K)・走査トンネル顕微鏡（STM）を用いて研究した。基板として Cu(111)を用いた。Cu(111)基板の清浄化と平坦化は、Ar^+スパッタ（1.0 keV）とアニール（電子衝撃 500 V × 11 mA, 7 min.）を 8 回行い完了した。次に、Cu(111)基板を準備槽から導入槽まで真空を破らずに移動した。導入槽で Br-CR を約 0.25 ML 蒸着した（蒸着レート 0.1 nm/min）。Fig. 2 に STM 結果を示す。Cu(111)テラス上に Br-CR 島がある（高さ約 240 pm）。

この Br-CR 規則配列島を、再び準備槽へ移動し、追加アニール（輻射熱加熱：フィラメント電流 1.84 A (4.45 V), 8 min および 18 min）を行った。加熱後の表面を STM 観察した。すると、Br-CR 島のヘリを含む一部が、あたかも、服の端から糸がほぐれるようにして、新たな線状分子構造体が生じているのを確認した。Fig.3 に示すように、Br-CR は Br 終端しているため、加熱により Br 脱離、新たな結合が生じると考えられる。しかし、なぜ、島の形状を壊して一次元ポリマーを形成する必要があるのか。詳細を報告する。

*E-mail: toyoyamada@faculty.chiba-u.jp

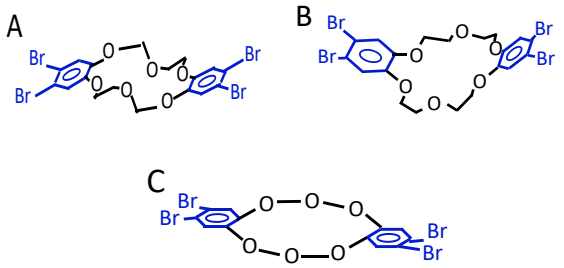

Fig. 1. クラウンエーテル環状分子のモデル構造。(A, B) 気相と (C) Cu(111)表面上での環が開いた構造。

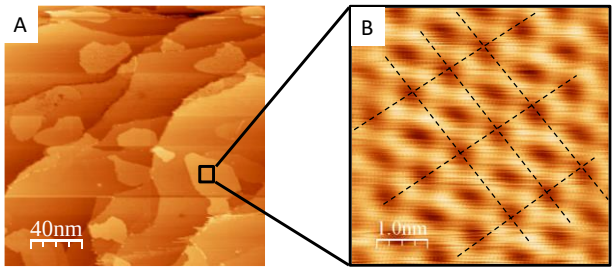

Fig. 2. Cu(111)上のクラウンエーテル島。(A) 200 nm×200 nm, 試料バイアス -2.5 V, 電流 10 pA。 (B) 5.0 nm ×5.0 nm, 試料バイアス -0.8 V, 電流 20 pA。

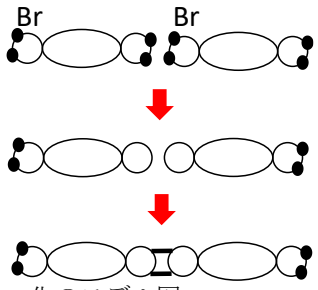

Fig. 3. ポリマー化のモデル図。

文 献

1) J. Cai *et al.*,: Nature **466**, 470 (2010).
2) R. Nemoto, T. K. Yamada, *et al.*: J. Phys. Chem. C **123**,18939 (2019).

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

STM の電流による $SrTiO_3$(100)-√13×√13 表面上の原子スイッチ

○金　庚民[1*]，山崎　詩郎[2]，勝部　大樹[3]，山下　隼人[1]，阿部　真之[1]
[1] 大阪大学大学院基礎工学研究科，[2] 東京工業大学理学院物理学系，[3] 長岡技術科学大学技学研究院

Atom switch by STM current on $SrTiO_3$(100)-√13×√13 surfaces

○Kyungmin Kim[1*], Shiro Yamazaki[2], Daiki Katsube[3], Hayato Yamashita[1], and Masayuki Abe[1]
[1]Graduate School of Engineering Science, Osaka University, [2]Department of Physics, School of Science, Tokyo Institute of Technology, [3]Department of Electrical, Electronics and Information Engineering, Nagaoka University of Technology

1.　はじめに

遷移金属酸化物は、電荷・スピン・軌道の自由度が密接に絡み合うことで様々な興味深い物性を示す。特に、絶縁体であるペロブスカイト型酸化物薄膜の $SrTiO_3$ と $LaAlO_3$ の界面に生じる金属的界面状態は、次世代の酸化物薄膜デバイスとして注目されている[1)]。

しかしながら、これらの特異な物性は界面の原子スケールでの原子構造や電子状態に非常に敏感であるにもかかわらず、それらを精密に対応付けた研究は困難であった。そこで我々は、まず基板となる $SrTiO_3$ に対して原子スケールで原子構造と電子状態を評価することを出発点とした。その過程で、遷移金属酸化物基板としては稀な $SrTiO_3$ 基板上の原子スイッチ[2)]を発見したので報告する。原子スイッチをプローブとして用い、$SrTiO_3$ の知られざるダイナミックな側面に迫る。

2.　実験方法

試料には信光社製の Nb ドープ(0.05 wt%)の $SrTiO_3$(100)基板を用いた。まず O_2 分圧 1×10^{-4} Pa において 500℃で 2 時間デガスし、次に O_2 分圧 1×10^{-3} Pa において 850℃で 1 時間アニールした。反射高速電子線回折(RHEED)により(√13×√13)-R33.7°（以後√13)表面再構成を確認した。実験はオミクロン社製の走査トンネル顕微鏡(STM)/原子間力顕微鏡(AFM)複合装置を用い、1×10^{-9} Pa の超高真空中において 78 K の液体窒素温度下で行った。探針は qPlus センサーを用い、加振させた状態で STM 画像を取得した。

3.　結果

まず、単位ユニットセルステップと√13 周期の特徴的な格子状構造を示す原子スケールで清浄な $SrTiO_3$(100)-√13 表面を確認した。また、格子線上や格子点上などに数種類の欠陥が輝点として見られた。

一部の輝点は STM スキャン中に構造が数状態間で不連続に変化する原子スイッチと考えらえる(Fig. 1）。

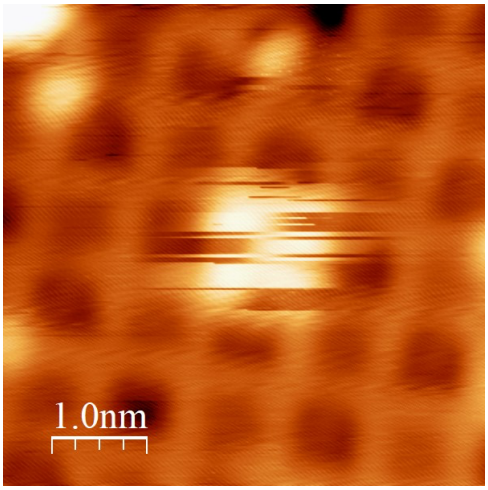

Fig. 1. $SrTiO_3$(100)-√13 表面の STM 像。中央のノイズは約 15 回の原子スイッチを示す(V=1.9 V, I=0.01 nA)。

原子スイッチの頻度の電流依存性を調べたところ、電流に大まかに比例して上昇する傾向があり、このことは原子スイッチの機構が電流による一電子過程であることを示唆している。また、原子スイッチの頻度の電圧依存性を調べたところ、およそ 1.8 V から指数関数的に上昇した。これは、およそ 2 V に存在する $SrTiO_3$ の DOS に近く、原子スイッチの機構が電子励起であることを示唆している。

当日は、STM の電流による $SrTiO_3$(100)-√13 表面上の原子スイッチに関して、画像から判断できる範囲で定性的な議論を行う。将来的には、電流の時間変化を詳細に測定し、電流/電圧/場所依存性を定量的に評価し、理論計算による原子構造、電子状態と比較することで、電流による原子スイッチの機構を確定する。

文　献

1) A. Ohtomo, et al., Nature, **427**, 423 (2004).
2) S. Yamazaki, et al., Nano Lett, **15**, 4356 (2015).

*E-mail:　u764704g@ecs.osaka-u.ac.jp

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

原子分解能ホログラフィー顕微鏡の開発(II)

○大門　寛 [1*]，桃野浩樹 [2]，松田博之 [3]，Låszló Tóth [4]，益田　有 [5]，森口幸一 [5]，小粥啓子 [5]，竹内走一郎 [6]，橋本由介 [6]，松下智裕 [6]

[1] 豊田理化学研究所，[2] 米子工業高等専門学校，[3] 分子科学研究所，[4] デブレツェン大学，[5](株)アプコ，[6] 奈良先端科学技術大学院大学

Development of atomic-resolution holography microscope (II)

○Hiroshi Daimon[1*], Hiroki Momono[2], Hiroyuki Matsuda[3], Låszló Tóth[4],Yu Masuda[5], Kouichi Moriguchi[5], Keiko Ogai[5], Soichiro Takeuchi[6], Yusuke Hashimoto[6], Tomohiro Matsushita[6]

[1]Toyota Physical and Chemical Research Institute, [2]NIT, Yonago College, [3]Institute for Molecular Science, [4]Univ. Debrecen, [5]APCO Ltd., [6]Nara Institute of Science and Technology (NAIST)

半導体中のドーパントのように機能材料中で孤立した原子の周りの 3 次元的な原子配列を知ることは、ドーパントの機能解明に基本的に重要であるが、周期性を持たないために通常の X 線回折の手法が使えず、構造が分からないまま試行錯誤で開発が進められていた。「原子分解能ホログラフィー」は、このような孤立原子周りの 3 次元原子配列が直接解析できる強力な手法である。科研費新学術領域研究「３D 活性サイト科学」で大きく進展した [1)]。特に、高いエネルギー分解能で測定した価数分解局所構造の知識は、活性ドーパントと不活性ドーパントの解明を可能にし、機能材料の開発に必須である。しかし、これまでのホログラフィー測定には放射光が必要であり、産業現場での解析は不可能であった。また、従来の二次元分析器では、価数分解した電子だけの二次元角度分布を表示できるだけのエネルギー分解能が無かった。

本研究において開発している「原子分解能ホログラフィー顕微鏡」を Fig. 1 に示す。高いエネルギー分解能を持つ二次元分析器 CoDELMA と、小型走査電子顕微鏡（APCO 社 MINI-EOC）とを組み合わせたものである。ナノ領域を走査電子顕微鏡で確認して、そのナノ領域の中の孤立原子の周りの原子配列構造をホログラフィーで直視することができる。

CoDELMA は、Fig.1 に示すように、減速比可変広角対物レンズ(VD-WAAEL)、エネルギー分析器、投影レンズ、蛍光板から構成されている。減速比可変広角対物レンズは今回新たに発明した [2)]ものであり、±50°の広い立体角に放出された電子を一度に取り込み、運動エネルギーを入射時の 1/5 から 1/100 に減速して、

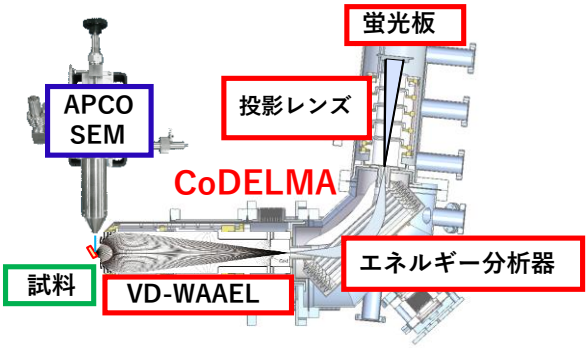

Fig. 1. 原子分解能ホログラフィー顕微鏡

エネルギー分析器に導入することができる。減速しているため、エネルギー分析器でのエネルギー分解能が高くなる。細いビームとしてエネルギー分析器に入射しているので、±50°の全ての電子を一度に分析でき、広い角度に渡る高エネルギー分解能のホログラムを一度に蛍光板上に表示できる。減速比可変広角対物レンズと投影レンズのテストは既に成功しており [3)]、講演では最近のデータについて発表する。

文　献

1) H. Daimon, Jpn. J. Appl. Phys. 59, 010504 (2020). STAP REVIEW: Frontier of active site science: new insights on material functions.
2) H. Matsuda, L. Tóth, and H. Daimon, Rev. of Scientific Instruments 89, 123105 (2018).（特許出願中）
3) H. Momono, H. Matsuda, L. Tóth, H. Daimon, e-Journal of Surface Science and Nanotechnology 18, 1−5 (2020).

*E-mail:　daimon@toyotariken.jp

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

原子間力顕微鏡による Cu(110)表面上の水分子クラスターの高分解能観察

○塩足 亮隼 [1,2*], 杉本 宜昭 [1]

[1] 東大新領域, [2] フリッツハーバー研究所

High spatial resolution imaging of water clusters on Cu(110) by atomic force microscopy

○Akitoshi Shiotari[1,2*] and Yoshiaki Sugimoto[1]

[1] University of Tokyo, [2] Fritz-Haber Institute of the Max-Planck Society

1. はじめに

金属基板に吸着した水分子は、基板温度や吸着量に依存して水素結合による様々なネットワーク構造を形成しうる。Cu(110) 表面上に 20 K で吸着した水分子は、孤立分子として、あるいは２～６量体程度の小さいクラスターとして存在し、その中でも特に環状の４量体（４員環構造）が安定であることが報告されている [1)]。一方で、78 K で吸着した水分子は、[001] 方向に沿った１次元鎖を形成し [2)]、それは５員環を構成単位とした水素結合ネットワークであることが報告されている [3,4)]。それらの中間温度領域における構造は未知であり、それを解明することは、この表面上における特徴的なネットワーク配列の起源を理解する上で不可欠である。

非接触式原子間力顕微鏡(AFM)を用いることで、金属表面上の分子やその凝集体を、走査トンネル顕微鏡(STM)を上回る空間分解能で画像化することができる。我々はこれまでに、水分子 [4,5)]やギ酸分子 [6)]による水素結合ネットワークの AFM 観察とそれによる構造解明を行った。本研究では、その未知の温度領域における水分子の構造を高空間分解能 AFM によって調べた。

2. 実験および結果・考察

清浄な Cu(110)表面を 40–65 K に冷却し、水を少量吸着させたときの構造を、5 K での STM および AFM 観察によって確かめた。いずれの温度においても水分子は凝集し、クラスターを形成した。探針先端に一酸化炭素(CO)分子を修飾させることにより [4,5)]、各クラスターに対して高空間分解能 AFM イメージングを行った。それにより、水分子が水素結合によって環状構造となすことが示された。その１例として、５員環構造のクラスターの像を Fig, 1 に示す。様々な種類のクラスターの構造解明によって、水素結合していない余りの水素原子が環の外側に配置した構造が安定であるという規則性を見出した。

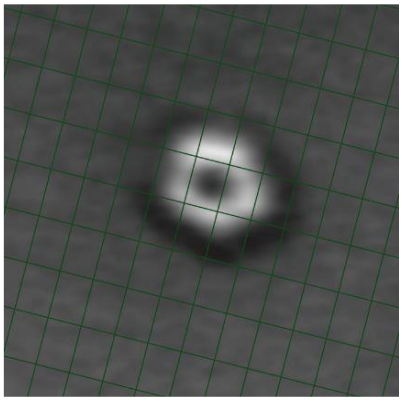

Fig. 1. 40 K において形成した水５量体の AFM 像。メッシュは表面の Cu 原子位置を表す。

3. おわりに

STM では特定困難な水素結合による水クラスターの構造を高空間分解能 AFM イメージングによって解明した。各クラスターの安定性や分子配向の規則性については、理論計算と組み合わせて今後さらなる考察を行う予定である。

文　献

1) T. Kumagai et al., J. Chem. Phys. **134**, 024703 (2011).
2) T. Yamada et al., Phys. Rev. Lett. **96**, 036105 (2006).
3) J. Carrasco et al., Nat. Mater. **8**, 427 (2009).
4) A. Shiotari and Y. Sugimoto, Nat. Commun. **8**, 14313 (2017).
5) A. Shiotari, Y. Sugimoto, and H. Kamio, Phys. Rev. Materials **3**, 093001R (2019).
6) A. Shiotari et al., Small **17**, 2008010 (2021).

*E-mail: shiotari@fhi-berlin.mpg.de

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

磁性積層薄膜における大バルクハウゼンジャンプに関する研究

○松尾 惇史，渡邉 騎通*，阿部 晋，中山 明芳
神奈川大学大学院 工学研究科

Study of large Barkhausen jump in laminated magnetic thin films

○Atsushi Matsuo, Norimichi Watanabe*, Susumu Abe and Akiyoshi Nakayama
Kanagawa University, Graduate School of Engineering

1. はじめに

強磁性線にひねり応力を加えると、磁性線の長さ方向に磁界を加えたときに、磁性線に巻いた検出コイルに大バルクハウゼンジャンプに伴うパルス電圧が発生する[1]。このパルス電圧は、外部磁界の変化率に関係なく、一定の大きさのパルス波形が得られるという特徴を有しており、セキュリティセンサなどへの応用が検討されている。本研究は、保磁力の異なる磁性積層薄膜を作製することにより、薄膜で大バルクハウゼンジャンプを発現させることを目的としている。

2. 実験

本実験では、成膜装置に DC マグネトロンスパッタリング装置を用いた。6mm×15mm の Si 基板上にソフト層となる Fe を 110nm 成膜し、その上にハード層となる Co を 160nm 成膜した。作製した試料の磁化特性とパルス電圧は、励磁コイル内に 4πI コイルを配置することにより測定した。

図 1 に、作製した Fe / Co 積層膜の磁化特性を示す。磁化特性には、磁化の立ち上がりが急峻なソフト層と、ゆるやかなハード層の特徴がそれぞれ現れており、2 段ループが観測された。図 2 に励磁磁界 1Hz におけるパルス電圧を、図 3 にパルス電圧の最大値の周波数特性を示す。10Hz 以下の低周波領域で、一定の出力電圧が得られており、大バルクハウゼンジャンプによるパルス電圧であると考えられる。

3. まとめ

保磁力の異なる Fe/Co 積層膜を作製し、大バルクハウゼンジャンプによるパルス電圧を観測した。

文　献

[1] S. Abe, et al. IEEE Trans.Magn., 30, 4635 (1994).

*E-mail: ft102002ho@kanagawa-u.ac.jp

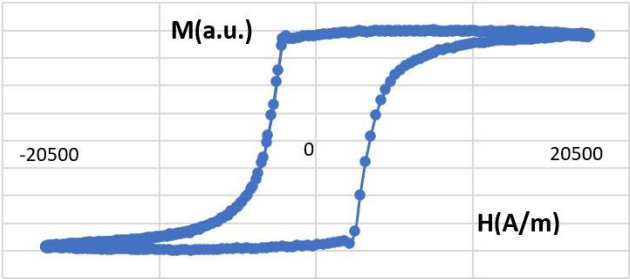

図 1　Fe / Co 積層膜の磁化特性

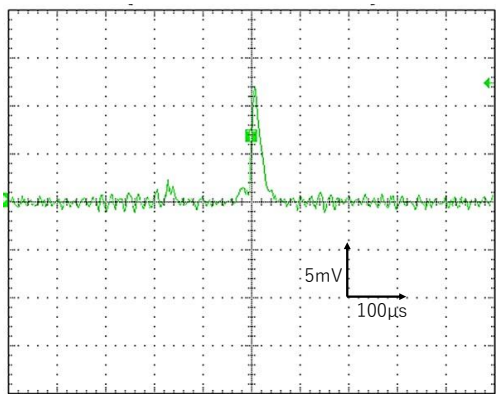

図 2　大バルクハウゼンジャンプによるパルス電圧
（励磁磁界 9700A/m, 1 Hz）

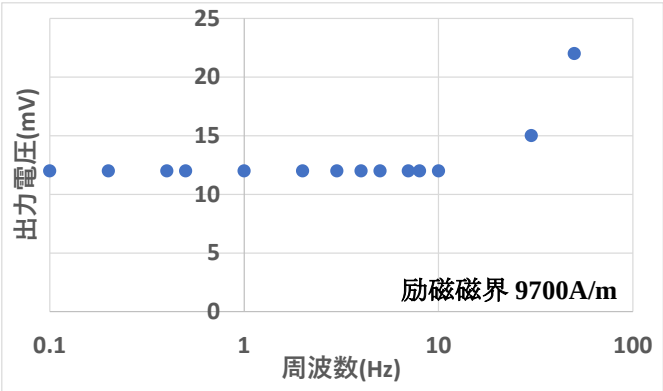

図 3　大バルクハウゼンジャンプによる
パルス電圧の最大値の周波数特性

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

酸化チタン薄膜の光触媒特性に対する表面粗さの影響

○武田 克行[1]，鷹野 一朗[2*]

[1] 工学院大学大学院電気・電子工学研究科， [2] 工学院大学

Influence of surface roughness for photocatalytic property of titanium dioxide thin films

○Katsuyuki Takeda[1] and Ichiro Takano[2*]

[1]Graduate School of Electrical and Electronic Engineering， Kogakuin University， Kogakuin University [2]

1. はじめに

近年，人工光合成に関連した研究が盛んに行われており，有機物生成を目的とした前段階として水素発生などの報告がなされている．その中でも研究報告が多い材料の一つに二酸化チタン（TiO_2）がある．我々の先行研究ではその光吸収領域を拡大するため，ガラス基板上に TiO_2/Cu_2O 多層薄膜を作製し光触媒効果の向上を確認した [1)]．一方，太陽電池などでは表面にテクスチャ構造をつくることで，光吸収の効率化を図っている。そこで，本研究ではガラス基板表面を研磨する簡便な方法で，光反応面積の拡大効果を確認する．

2. 実験方法

成膜にはマルチプロセスコーティング装置を用いた．試料基板には，15mm×10mm に加工した MICRO SLIDE GLASS を用い，粗さ P100 の紙やすりで研磨したものを使用した．それぞれの基板は，アルコールにより 10 分間超音波洗浄を行い, さらに真空チャンバーに導入後 Ar ガス雰囲気中で 10 分間スパッタクリーニングを行った．その後，反応性スパッタリング法により，TiO_2 は O_2 流量 1.5sccm，スパッタガス Ar 流量 20sccm，RF スパッタ入力電力 100W，Cu_2O は O_2 流量 10sccm，スパッタガス Ar 流量 15sccm，DC スパッタ入力電力 25W， Cu はスパッタガス Ar 流量 15sccm，DC スパッタ入力電力 30W とし，それぞれ膜厚が 200nm になるように成膜した．

基板の表面組成は X 線光電子分光装置（JPS-9030, JEOL Corp.）により測定した．ガラス基板の光学特性は紫外可視分光光度計（UV-2550, Shimadzu Corp.）を用いて吸光度を測定した．基板の表面粗さはナノサーチ顕微鏡（SFT-4500, Shimadzu Corp.）を用いて表面粗さを測定した．メチレンブルー浸漬試験は，石英セルを 10ppm のメチレンブルー溶液 3ml で満たし, その中に試料を浸漬し人工太陽照明灯を 200W/m^2 で 6 時間照射した．所定の時間ごとに，メチレンブルー溶液の色度変化を分光光度計で測定し光触媒特性として評価した．

3. 実験結果

ガラス基板上に TiO_2，Cu_2O，Cu からなる多層膜を作製し，それぞれ TiO_2/Cu_2O/Glass plate，TiO_2/Cu/Glass plate，TiO_2/Glass plate とした．研磨ガラス基板上のものは，同様に TiO_2/Cu_2O/R-glass plate，TiO_2/Cu/R-glass plate， TiO_2/R-glass plate とする．ここでは Fig.1 に TiO_2/Cu_2O/R-glass plate と TiO_2/Cu_2O/Glass plate また TiO_2/R-glass plate と TiO_2/Glass plate のメチレンブルー透過率を示す．この透過率には光照射のみによる脱色作用も含まれている．研磨ガラスと未処理ガラスを比較すると研磨ガラスの方が高効率であった．研磨ガラス表面の粗さは未処理ガラスの約 40 倍であり, その表面積拡大による上昇が推察できる．また，研磨ガラスでも Cu_2O を下層に配置することで，TiO_2 単層を上回ることが確認できた．

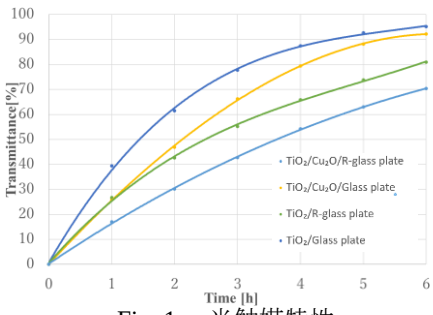

Fig. 1. 光触媒特性

文 献

1) 城市晃宏，鷹野一朗：2018 年日本表面真空学会学術講演会 (2018) 1P51S

*E-mail: cm21035@ns. kogakuin. ac. jp

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

SiO_2/ホウ素添加 CVD ダイヤモンド界面の過渡光容量法を用いた界面準位評価

○毎田 修[1*]，児玉 大志[1]，兼本 大輔[1]，廣瀬 哲也[1]

[1] 大阪大学大学院工学研究科

Characterization of deep interface states in SiO_2/B-doped CVD diamond using the transient photocapacitance method

○Osamu Maida[1*], Taishi Kodama[1], Daisuke Kanemoto[1] and Tetsuya Hirose[1]

[1] Graduate School of Engineering, Osaka University

1. はじめに

ダイヤモンド薄膜は高いキャリア移動度，高い絶縁破壊電界強度，高熱伝導率などの優れた物性をもつことから次世代のパワーデバイス，高周波デバイス用材料として期待されている。ダイヤモンド FET デバイスの実現には安定な MIS 構造の構築が必要不可欠であるが、絶縁膜/ダイヤモンド薄膜界面は一般に界面準位密度が高い。また、約 5.5 eV というバンドギャップをもつダイヤモンド薄膜と絶縁膜の深い界面準位の詳細は未だ明らかになっていない。そこで本研究では光容量分光法を用いた非輻射欠陥評価系 [1)] を構築し，SiO_2/ホウ素ドープダイヤモンド薄膜界面の界面準位評価を行った。

2. 実験

基板洗浄を施した高温高圧合成 Ib ダイヤモンド(001)結晶基板（3.0×3.0×0.3 mm^3）上に投入マイクロ波パワー3200 W，成長温度 1015°C，メタン濃度 4 %, 成長圧力 96 Torr を成長条件として膜厚≈10 μm の B ドープダイヤモンド薄膜をトリメチルボロンをドーパントガスとして B/C 比 5 ppm でホモエピタキシャル成長した。その上に電子ビーム蒸着により膜厚 3 nm の Si 膜を形成し、処理温度 600°C 、処理時間 10 時間の熱酸化を行い、Al 半透明電極を形成することで SiO_2/ホウ素ドープダイヤモンド薄膜 MIS 構造を作製した。

3. 結果と考察

作製した SiO_2/ホウ素ドープダイヤモンド MIS 構造に 2 V の順方向バイアスを印可した結果、リーク電流は 1×10^{-12} A 以下であり、良好な絶縁特性が得られた。

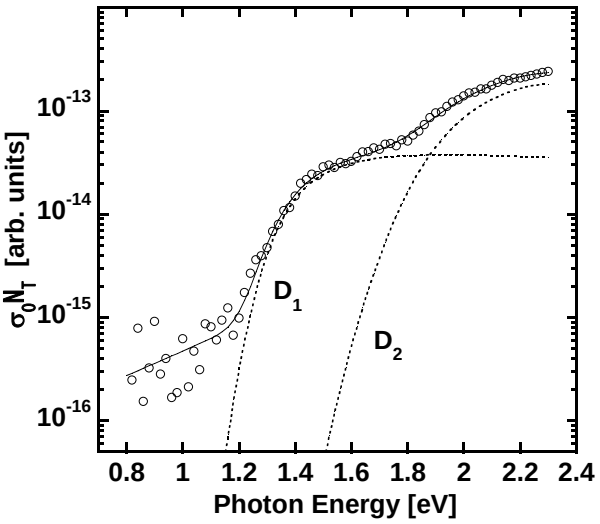

Fig. 1. ダイヤモンド MIS 構造の光容量スペクトル

SiO_2/ホウ素ドープダイヤモンド薄膜 MIS 構造の励起光エネルギー0.75 ~ 2.3 eV における光容量スペクトルを図 1 に示す。光エネルギー1.2 eV 以上の励起光照射にともない顕著な信号強度の増加が見られ、ホウ素ドープダイヤモンド結晶中のアクセプタ型欠陥に起因する信号と考えられる。一方、光エネルギー1.5 eV 以上の励起光照射にともなう信号強度の増加はこれまで報告されておらず、SiO_2/ホウ素ドープダイヤモンド薄膜界面の界面準位に起因するものと考えられる。

4. 謝辞

本研究の一部は JSPS 科研費「19K05293」および池谷科学技術振興財団の助成を受けたものです.

文　献

1) O. Maida, T. Hori, T. Kodama and T. Ito: Mater. Sci. Semicond. Process **70**, 203 (2017).

*E-mail: maida@eei.eng.osaka-u.ac.jp

シラス多孔質ガラス薄膜形成におけるスピノーダル分解制御因子の抽出

○茶谷 那知[1]，野口 大輔[1*]，寺村 享祐[2]，矢野 智泰[2]，栗原 路子[3]，近藤 千恵子[3]
[1]都城工業高等専門学校物質工学科，[2]三井金属鉱業株式会社機能材料事業本部，[3]高千穂シラス株式会社R&Dセンター

Extraction of spinodal decomposition regulators in Shirasu porous glass thin film formation

○Nachi Chaya[1], Daisuke Noguchi[1*], Kyosuke Teramura[2], Tomoyasu Yano[2], Michiko Kurihara[3] and Chieko Kondo[3]
[1]National Institute of Technology, Miyakonojo College, [2]MITSUI MINING & SMELTING CO.,LTD., [3]Takachiho Shirasu.

1. はじめに

本研究室では九州南部に広く分布する火山噴出物である「シラス」を原料とした機能性材料の研究開発を実施しており、現在までに様々な機能性を有することを明らかにした[1)]。その中で親水特性を応用した防曇特性に注目し、吸水性を付与する為にガラスの相分離現象を利用した多孔質薄膜の作製を試み、優れた防曇特性を長期間維持できることが示唆された薄膜構造の作製に成功している。本研究はスパッタ法で作製した薄膜のスピノーダル分解制御因子を明らかにすることを目的とする。具体的には、成膜時におけるガス圧力や投入電力等の条件による薄膜組成の変化とスピノーダル分解との相関関係及びそのメカニズムの解明を目指し、薄膜組成や薄膜構造を中心とした物性評価を行った。

2. 実験方法

本研究では、スパッタ法によって作製した薄膜を一般的なガラスの相分離プロセス[2)]を用いて多孔質化を試みた。薄膜の作製には、RFマグネトロンスパッタ装置(本研究室オリジナル)を用い、ターゲットはシラスを主原料とし、アルカリ及びアルカリ土類金属を添加して作製した分相母ガラス(φ3inch×4t)、スパッタガスはArガス(4N)を用いた。また、成膜条件としてガス圧力を主要なプロセスパラメータとし、膜厚は500nmとした。熱処理には卓上電気炉を用いてガラス転移点以上で規定時間以上加熱した。その後、酸(HCl)によるエッチングを施すことにより多孔質化を行った。成膜後の薄膜組成の評価はXRF(Rigaku,Supermini200)を用いて行い、一連の処理後における薄膜構造の評価はSPM(日立製作所,Nanocute)及びSEM(日立製作所, S-4800)を用いて行った。

*E-mail: noguchi@cc.miyakonojo-nct.ac.jp

3. 結果及び考察

Fig.1に作製した薄膜(スピノーダル分解前)の成分化学組成を示す。Arガス圧力の増加に伴い、SiO_2は単調減少、Na_2O及びMgOは単調増加、CaO及びAl_2O_3はU字型、Fe_2O_3は逆U字型の変化が確認され、薄膜組成が相分離現象の発現に関与することが確認された。また、同一の熱処理条件においてはガス圧力が低い程スピノーダル分解が進行しやすい傾向が確認された。

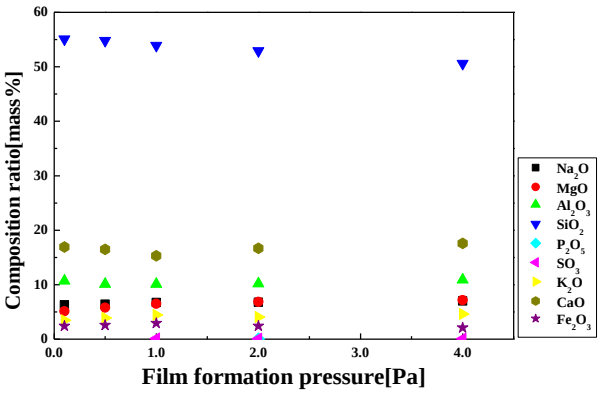

Fig. 1. 成膜後における成分化学組成評価

4. 結論

薄膜組成がスピノーダル分解に影響を与えることが確認され、多成分系がとる分相組織図がスパッタリングプロセスに適応できることが示唆された。

文 献

1)特許番号：6103642
2 作花済夫：材料,**34**,382(1985).

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

スパッタ粒子の運動エネルギーを利用した相分離スパッタ技術の開発

○田中 愛夢[1], 野口 大輔[1*], 寺村 享祐[2], 矢野 智泰[2], 栗原 路子[3], 近藤 千恵子[3]

[1]都城工業高等専門学校物質工学科, [2]三井金属鉱業株式会社機能材料事業本部, [3]高千穂シラス株式会社R&Dセンター

Development of phase separation sputtering technology using the kinetic energy of sputtered particles

○Ayumu Tanaka[1], Daisuke Noguchi[1*], Kyosuke Teramura[2], Tomoyasu Yano[2], Michiko Kurihara[3] and Chieko Kondo[3]

[1]National Institute of Technology, Miyakonojo College, [2]MITSUI MINING & SMELTING CO.,LTD., [3]Takachiho Shirasu.

1. はじめに

我々は、新たな防曇材料として南九州特有の火山噴出物であるシラスに着目し、現在までにスパッタ法により薄膜化することで超親水性を示すことを確認している [1)]。超親水性は防曇技術に応用できるが、防曇性の維持が課題となっていた。これまで、ガラスの相分離現象を利用した薄膜構造の多孔質化による吸水性の付与によって解決を試み、長期にわたって周囲の湿度変化によって水分の吸水、水膜の形成が繰り返し起こる薄膜構造を実現している [2)]。しかし、一般的に熱処理が必要な相分離現象では、需要が高まる耐熱性に乏しい基板に対応できない。よって本研究では、シラス薄膜の低温での相分離スパッタ技術開発を目的とし、熱エネルギーに代わり薄膜構造に影響を与えるスパッタ粒子の運動エネルギーの利用を試みた。具体的には、成膜条件がスパッタ粒子の運動エネルギーに与える影響とその運動エネルギーに対する薄膜の成分化学組成比の変化を調査した。また、薄膜の表面構造の評価では、現在、低温での相分離は確認できていない。

2. 実験方法

シラス薄膜の作製には RF マグネトロンスパッタリング装置(本研究室オリジナル)を用い、ターゲットはシラスを主原料とし、アルカリ及びアルカリ土類金属等を添加して作製した相分離性母ガラス(φ3inch×4t)、スッパッタガスは Ar ガス(4N)を用いた。また、成膜条件としてガス圧力をプロセスパラメータとし、膜厚は 500nm とした。薄膜の多孔質化を目的とした酸処理は 1×10^{-5}N-HCl により行った。スパッタ粒子の運動エネルギーは Thompson の式及び Kevin-Meyer の式を用いて算出した [3)]。また、薄膜の成分化学組成比は XRF、表面構造は SPM 及び SEM を用いて評価した。

3. 結果および考察

スパッタ粒子の運動エネルギーはガス圧力が小さくなると急激に増加した。Fig.1 にスパッタ粒子の運動エネルギーに対する薄膜の成分化学組成比の内、相分離に影響を与える Al_2O_3 と MgO の変化を示す。スパッタ粒子の運動エネルギーの増加に対して、Al_2O_3 は U 字型に変化し、MgO は単調減少している。これらは、スパッタ粒子の質量の違いが原因だと考えられる。他の成分化学組成比と薄膜構造の詳細は当日報告する。

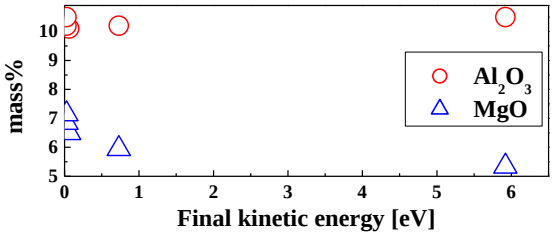

Fig. 1. Al_2O_3 と MgO の成分化学組成比の変化

4. 結論

成膜条件とスパッタ粒子の運動エネルギーとの関係とスパッタ粒子の運動エネルギーに対する薄膜の成分化学組成比の変化を確認した。得られた薄膜は熱処理による相分離を確認しているため、相分離する成分化学組成にあるといえ、低温での相分離はより大きいスパッタ粒子の運動エネルギーが必要だと考えている。

参 考 文 献

1)https://shingi.jst.go.jp/past_abst/abst/p/14/1406/m905.pdf（参照 2021年8月23日). 2)https://shingi.jst.go.jp/var/rev0/0001/2145/miyakonojo01.pdf（参照 2021年8月23日）. 3) K.Meyer. et.al, J. Appl. Phys. **52**, 5803 (1981).

*E-mail: noguchi@cc.miyakonojo-nct.ac.jp

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

CO ガスを用いた反応性スパッタリングによる TiO_2 薄膜の形成と評価

○小林　真美子，池田　雄皇、宇都木　瑛人、野間　恭太、一戸　隆久*，大野　秀樹
東京工業高等専門学校

Properties of TiO_2 films fabricated by reactive sputtering with CO gas

○M. Kobayashi, O. Ikeda, E. Utsugi, K. Noma, T. Ichinohe and H. Ohno
National Institute of Technology, Tokyo College

1.　はじめに

インジウムスズ酸化物薄膜に代表される透明導電膜(TCO 膜)は、構成元素の希少性により代替材料が必要である [1)]。透明導電膜の候補として、二酸化チタン(TiO_2)系材料が注目されている [2)]。

本研究では 反応性ガスとしてアルゴン(Ar)希釈一酸化炭素(CO)ガスを用いた反応性マグネトロンスパッタリング法によって薄膜形成し、CO 濃度をパラメータとした諸特性について評価することを目的とする。

2.　実験方法

高純度チタンターゲットを用いた直流マグネトロンスパッタリング法により成膜した。キャリアガスとして Ar ガス 0.3 Pa(一定)に対し、反応性ガスとして CO 濃度を 40%まで変化させた。形成した薄膜について、四探針法、紫外可視分光法及び薄膜 X 線回折(XRD)法によって評価した。さらに、形成した薄膜を窒素雰囲気下で熱処理(600℃以下)を 10 分間行い、その特性について調べた。

3.　結果

CO 濃度 6%のときの最大透過率は約 25%、CO 濃度 40%のときは約 75%であった。CO 濃度が高くなるにつれて透過率が上昇する一方、抵抗率は高くなった。600℃の熱処理後は、いずれも 80%以上の高透過率を示した。各熱処理温度における CO 濃度と抵抗率の関係を Fig. 1 に示す。CO 濃度が高くなるにつれて抵抗率が高くなり、比較的低温の熱処理で絶縁性を示すことが分かった。比較的低い抵抗率を示した CO 濃度 6%の膜では 400℃までほぼ一定の抵抗率を保ち、600℃で絶縁性を示した。一方 CO 濃度 40%では、400℃以上の熱処理で絶縁性を示した。XRD 法による分析結果では、いずれも 400℃以下ではアモルファス構造を示したが、600℃では結晶化が見られた。このとき CO 濃度 6%ではルチル型である一方、40%ではアナターゼ型であった。アモルファス薄膜を結晶化すると低抵抗の多結晶薄膜を得られるとの報告 [3)]もあるが、本結果はアモルファス構造において低抵抗化が得られる膜の知見が示唆されたものと思われる。

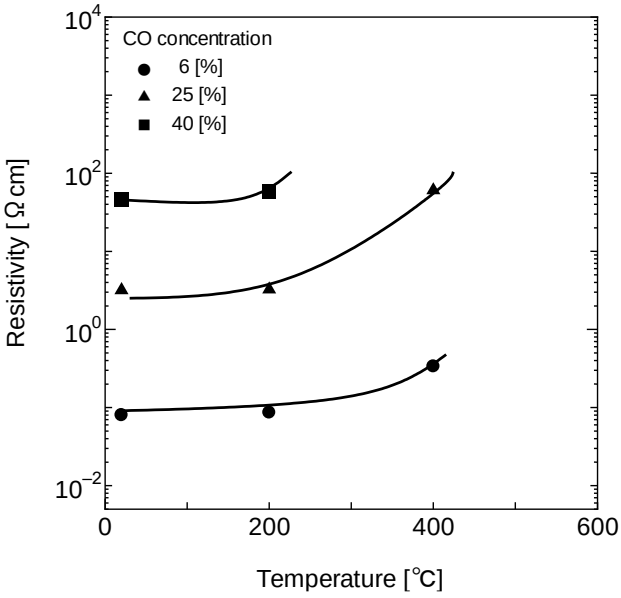

Fig. 1　各熱処理温度における抵抗率

文　献

1) T. Ishida, M. Okada, T. Tsuchiya, T. Murakami, M. Nakano: Thin Solid Films, **519**, 1934 (2001).
2)一杉太郎，古林寛，長谷川哲也: J. Vac. Soc. Jpn., **50**, 111 (2007).
3) 大島浩一，新妻清純，移川欣男: “TiO_2 薄膜の電気的性質に及ぼす熱処理の影響”，電気学会基礎・材料・共通部門大会講演論文集VII-3 (2007).

*E-mail:　ichi@tokyo-ct.ac.jp

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

応性スパッタで作製した酸化タングステン薄膜における エレクトロクロミック特性の消色電圧依存性

○穂坂 晃佑[1], 三好 礼子[1], モハメッド シュルズ ミヤ[1], 中野 武雄[1]

[1]成蹊大学大学院理工学研究科

Decolortion voltage dependence of electrochromic properties of tungsten oxide films prepared by reactive sputtering

○Kosuke Hosaka[1], Reiko Miyoshi[1], Md. Suruz Mian[1], Takeo Nakano

[1]Dept. of Science and Technology, Seikei University

1. 緒言

酸化タングステン (WO_3) は古くから盛んに研究されている代表的なエレクトロクロミズム材料であり、可逆的な色調変化を示すことから様々な応用が期待されている。我々は、反応性スパッタ法を用いて着色時に5%以下の透過率を示す厚いWO_3膜(膜厚1000 nm)を実現し、高遮光窓ガラスへの応用に向けて研究を進めてきた。ただし消色後透過率の低さが課題して残っていた。前回の報告[1)]では、消色電圧は固定のうえ、(1) 一定の電圧掃引速度で着色電圧を変更、(2) 着色電圧も固定して掃引速度を変更、という2種類の実験により膜に注入するLi^+カチオン量を制御して、着消色の最適化を試みた。結果として、消色後の透過率を成膜直後の透過率に近い値にまで回復させることに成功した。今回は、着色電圧を前回得られた最適値 (−1.2 V) に固定し、消色電圧を変化させることでLi^+の引き抜きを促進し、消色後透過率のさらなる向上を試みた。

2. 実験方法

DC反応性スパッタ法を用いて、ITO基板上にWO_3薄膜を作製した。製膜条件は前回[1)]と同様とした。三極型電解セルを用いて、作製した試料のサイクリックボルタンメトリー測定を行った。このときの電解液には1 Mの$LiClO_4$-炭酸プロピレン溶液50 mLを用いた。電圧掃引速度を10 mV/s、着色電圧を−1.2 V に固定し、消色電圧を+1.2 ~ +2.0 V の範囲で変化させた。各電圧範囲の条件で、成膜直後 (As-depo)、着色時 (Colored)、消色時 (Bleached) における試料の透過スペクトルをそれぞれ測定した。

*E-mail: nakano@st.seikei.acjp

3. 結果

Fig. 1 に得られた透過スペクトルを示す。以降に記す「透過率」は、450〜750 nm の可視光領域の範囲における平均値である。As-depo での透過率は約83%、着色時の透過率は5 %以下となり、バッチごとのスペクトルの再現性も良好であった。消色電圧を大きくするにつれて消色時の透過率は大きくなり、消色電圧が+1.8 V のときには80%と、As-depo での透過率の97%にまで回復した。消色電圧を+2.0 V とすると消色時の透過率は As-depo より高くなり、スペクトルの形状も極端に変化した。これは膜にクラックが発生したためと考えられる。講演では膜に注入されたLi^+の量や他の電圧での結果について詳細に報告する。

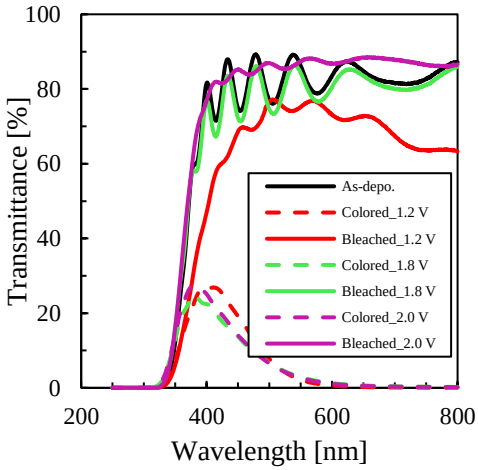

Fig.1 消色電圧に対する透過スペクトルの変化

文 献

1) 八木 他, 2020年日本表面真空学会学術講演会, 1Ea12S. DOI: 10.14886/jvss.2020.0_36

【ここには印刷段階で著者名が入ります。】 *XXX*

—2—

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

Ag(110)基板上に配向したπ共役系分子薄膜(DBP)の電子状態

○大瀧　峻也 [1]，福谷　圭祐 [2]，解良　聡 [1,2*]

[1] 千葉大院融合理工学府，[2] 分子科学研究所

Electronic states of thin films of π-conjugated molecule DBP oriented on Ag(110) substrate

○Shunya Otaki[1] , Keisuke Fukutani[2] , and Satoshi Kera[1,2*]

[1]Graduate school of Science and Engineering, Chiba Univ., [2]Institute for Molecular Science

1.　序論

有機デバイスにおいて、金属電極から分子への電荷注入機構はデバイスの電荷輸送や変換効率に大きな影響を及ぼす。しかし多くの場合、その界面構造が複雑であるため、電子状態の変化に対する構造との相関が整理されておらず、未解明の部分が多い。そのため有機デバイスの性能向上に向けて、有機分子薄膜と基板界面について、エネルギー的接合のみならず空間的な波動関数接続の微視的な理解は大変重要である。

Tetraphenyldibenzoperiflanthene(DBP)は、ホール伝導度の高い安定な p 型半導体として注目を集めている。加えてこの分子は、巨大なπ共役平面を持ちながらも側鎖フェニル基による立体阻害により、基板と主鎖間の距離が大きくなることが想定される。以上のことから、DBP と基板界面でどのような波動関数接続により電子状態が変化し、界面エネルギー準位接合を満たすのか興味深い。また先行研究により、この分子膜を Ag(111)基板上に成膜すると、界面由来と考えられる新たな準位が観測されることが分かっているが、この準位の起源について未だ詳しい議論はなされていない[1]。そこで本研究では、Ag(110)基板上に DBP 分子の単層膜を作製し、分子配向や表面および界面の電子状態について、準安定励起原子電子分光法(MAES)と角度分解紫外光電子分光(ARUPS)における光電子放出の角度分布に着目し詳細に研究を行った。

2.　実験方法

Ag(110)基板は、スパッタアニールサイクルにより清浄面を得た。DBP 粉末の入った坩堝を加熱し、真空蒸着により、単層膜を作製した。最表面の電子状態が観測可能な MAES(He^*2^3S)と UPS(HeI)の膜厚依存性を同一試料について評価した。蒸着、測定は全て室温にて行った。

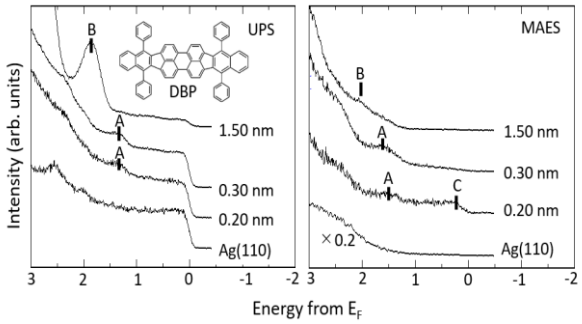

Fig .1 UPS、MAES スペクトル (単層膜付近、多層膜)

3.　実験結果

Fig. 1 に清浄基板と単層膜付近、多層膜における UPS、MAES の膜厚依存性を示す。仕事関数の飽和より、0.20 nm を一層とした。UPS では 0.20 nm、0.30 nm において(A)1.3 eV 付近に準位が観測された。多層膜(1.50 nm)の UPS では、界面由来でない分子の HOMO が(B)1.9 eV 付近に観測されたことから界面特有のギャップ準位であると言える。一方 MAES では、UPS(A)に対応する界面準位が 1.4eV に観測される。さらに単層 0.20 nm でのみ(C) 0.2 eV 付近に準位が観測された。一般的に金属表面における MAES では共鳴イオン化過程によりフェルミ端の構造は観測されない。実際に C 準位は清浄基板と 0.30 nm 以上の膜厚では観測されず、この準位は特定の膜厚での界面電子状態変化を敏感に反映していることが示唆される。つまり基板電子と分子軌道の弱い混成により、界面に局在化した電子状態が MAES で特徴的に検出されたと考えられる。

当日は ARUPS の結果も踏まえ、より詳細にこの界面準位の起源について議論を行う。

参照

[1]白石龍 ほか、第 64 回応用物理学会春季学術講演会

*E-mail:　kera@ims.ac.jp

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

$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ エピタキシャル薄膜の低温合成

○副田海周 [1*], 尾張 眞則 [2], 白木 将 [1,2]

[1] 日本工業大学　大学院工学研究科　環境共生システム学専攻, [2] 日本工業大学　基幹工学部　応用化学科

Low-temperature synthesis of epitaxial $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ thin films

○Kaishu Soeda[1*], Masanori Owari[2], and Susumu Shiraki[1,2]

[1]Environmental Symbiotic System Major, Nippon Institute of Technology,
[2]Department of Applied Chemistry, Nippon Institute of Technology

1. はじめに

リチウムイオン二次電池は、過去 20 年にわたって、携帯電話、ノートパソコンなどの携帯用電子機器に広く使用されてきた。最近では、電気自動車、定置型エネルギー貯蔵などの大規模用途でも有望な技術と見なされている。これらの要件を満たすため大容量、高電圧、および低コストの正極材料の開発が急務となっている。スピネル構造を持つ $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ (以下、LNMO)[1,2] は、3 次元的なリチウムイオン拡散経路を有し、5V 級の高電位を発生する正極材料である。現在普及している Li イオン電池は、正極に充放電電圧が 4V 程度の $LiCoO_2$ を使用しているため、その充放電電圧を現在の $LiCoO_2$ の 4V から LNMO の 5V にすることが出来れば、エネルギー密度の向上にもつながる。一般に、LNMO のような遷移金属酸化物の合成では、1000 度前後での焼結プロセスが必要であり、新規電池材料の実用化には焼結温度の低温化による低コスト化も重要なポイントである。本研究では、LNMO のエピタキシャル薄膜の低温合成を目指し実験を行なった。

2. 実験方法

キャノンアネルバ製 EB1000 を用いて、RF スパッタリング法により LNMO の薄膜作製を行った。基板には、$SrTiO_3$(111)単結晶基板(STO)を用いた。成膜時の全圧は 3.0 Pa、Ar ガス導入流量は 3.0 mL/min、O_2 ガス導入流量は 5.0 mL/min、RF 出力は 50 W、ターゲットと基板間の距離は 50 mm、基板温度は室温 (21℃)、成膜時間は 30 分であった。作製した薄膜は、ホットプレートを用いて大気中 100℃、200℃、300℃、400℃、500℃のいずれかで 15 時間の加熱処理を行い、X 線回折(XRD)測定を行った。測定には、リガク製 Ultima Ⅳならびに Smart Lab を用いた。

*E-mail: 2216002@stu.nit.ac.jp

3. 結果

Fig. 1 に XRD 測定の結果を示す。室温での成膜直後及び、100℃加熱後の試料では基板由来のピークのみが見られ LNMO の回折ピークは見られなかった。加熱温度 200℃以上では LNMO440 の回折ピークが明瞭に観察され、薄膜がエピタキシャル成長したことがわかる。結晶配向関係は LNMO(110)[1-10]//STO(111)[1-10]であった。さらに、加熱温度が高くなるに従い、ピークが鋭くなっていることから、結晶性が高くなっていることもわかる。以上のことから STO 上に室温で成膜した LNMO 薄膜が比較的低温の加熱により(110)配向でエピタキシャル成長することが分かった。また、500℃加熱後の試料からは LNMO111 回折ピークが見られ、より高温の加熱では、(110)配向と結晶配向の異なる(111)配向した成分も混在してエピタキシャル成長することが分かった。

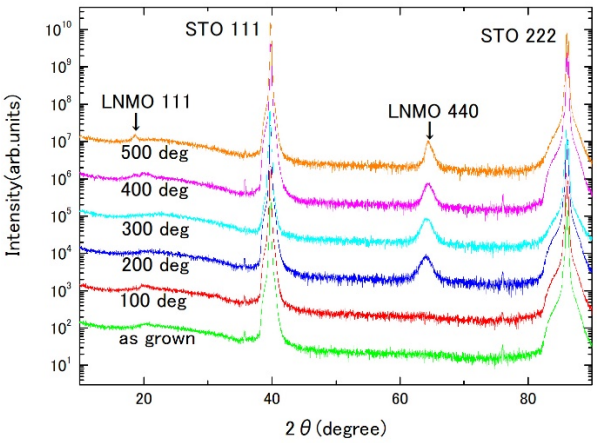

Fig. 1. 加熱温度による回折パターンの変化

文　献

1) H. Kawasoko *et al*., ACS Applied Materials and Interfaces 13 (2021) 5861.
2) H. Kawasoko *et al*., ACS Applied Energy Materials 3 (2020) 1358.

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

ケルビンプローブ法を用いたグラフェンの変形解析

森喜久雄 [1*]，田中深幸 [2]、川端澄子 [2]、岡田光博 [2]、久保利隆 [2]、〇清水哲夫 [2*]

[1] 矢崎総業株式会社，[2] 国立研究開発法人産業技術総合研究所

Deformation Analysis of graphene using Scanning Kelvin Probe technique

Kikuo Mori[1*], Miyuki Tanaka[2], Sumiko Kawabata[2], Mitsuhiro Okada[2],
Toshitaka Kubo[2] and 〇Tetsuo Shimizu[2]

[1]Yazaki Research Laboratory, [2]National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

ナノテクノロジーの技術革新に伴い電子デバイスの小型、高機能、高速動作やフレキシブル化が進んでいる。特に炭素のみからなるフラーレン、ナノチューブ、グラフェンなどのナノ材料は、新たな合成方法を実現することで研究を活発にしてきた。グラフェンは化学的に表面不活性であるため、酸化しやすい金属基板に表面被覆することで酸化抑制できる可能性がある。

銅表面には高品質なグラフェンが CVD により成膜できる。そこで銅上に成膜されたグラフェンに機械的変形を加えたときにどのような影響を受けるかを調べることにした。そのため、今回はケルビンプローブ法に着目して変形が仕事関数に及ぼす影響について調べることにした。試料は銅基板表面全体にグラフェンが被覆している試料である。用いた AFM は、パーク社製 NX10 である。

数マイクロメートルの押し込みによる変形にくべてグラフェンの膜の厚さは 1 nm 程度である。そのため、プローブ顕微鏡の凹凸情報から、グラフェン膜の変化を計測するのは困難である。そこでケルビンプローブ法を適応して仕事関数像を取得し微細な変化をとらえることを試みた。その像を Fig. 1. に示す。明るいコントラストは、仕事関数が大きく、暗いコントラストは、仕事関数が小さくなるように色付けした。変形を加えた楕円状の箇所は、暗いコントラストであった。したがって変形を加えたところは、グラフェンが剥離し、暗いコントストで観察されたされた考えられる。変形を加えた部分の外側に向かって放射状に暗いコントラストが伸びているのが観察された。このことは、変形に伴いグラフェンが引っ張られてグラフェンが割れた結果を反映していると考えている。

グラフェンを被覆した試料に変形を加え、変形による変化をケルビンプローブ法により高分解能で観察できた。グラフェンの剥離のみならず、放射状に延びた割れを高分解能で把握できた。

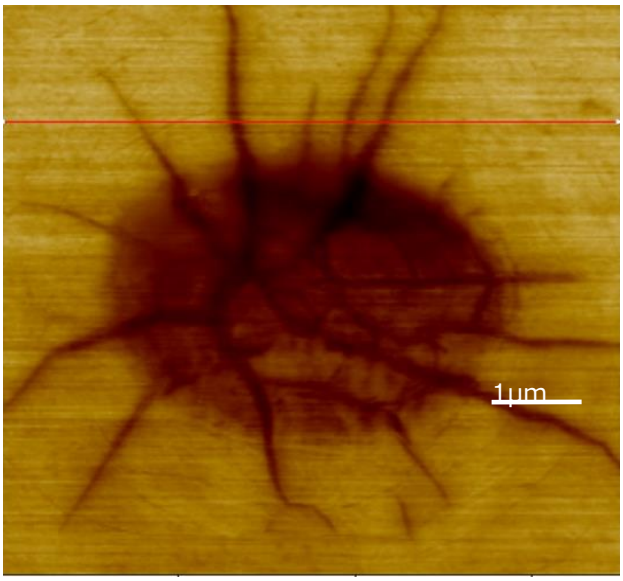

Fig. 1. サファイア基板上に１μmの厚さで銅（１１１面）を成膜した試料に、CVD 法でグラフェンを成膜した。そのグラフェン表面にタングステン探針を用いてインデンテーションを行った表面の仕事関数像である。明るいコントラストほど仕事関数が大きいい。凹凸像では、検出が難しいグラフェンの割れを高分解能で検出できた。

*E-mail: kikuo.mori@jp.yazaki.com,tetsuo-shimizu@aist.go.jp

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

CNT 薄膜の熱電性能解析手法の開発
及び半導体純度・配向性依存性への応用

○小林 遵栄[1]，山本 貴博[1,2*]

[1] 東京理科大学大学院工学研究科，[2] 東京理科大学理学部

Development of analysis method for thermoelectric performance of CNT thin films and its application to semiconductor purity and alignment dependence

○Junei Kobayashi[1] and Takahiro Yamamoto[1,2*]

[1] Graduate School of Engineering, Tokyo University of Science, [2] Faculty of Science, Tokyo University of Science

1. はじめに

カーボンナノチューブ(CNT)は，高い柔軟性と高い電気的特性を有することから，フレキシブルな熱電デバイスの材料に適している[1,2]．CNT の熱電性能に関する理論的研究の焦点は主にミクロな個々の CNT に向けられている[3]．CNT は生成過程で金属 CNT と半導体 CNT が 1:2 の割合で混合された状態で生成され，この比率を変えると熱電性能が大きく変わり、またゼーベック係数のゲート電圧依存性において、半金比率に限らず電荷中性点付近から大きく立ち上がることが実験で示されている[4]．さらに，配向した CNT 薄膜において、CNT の配向方向に平行な電気伝導率は垂直な電気伝導率よりも明らかに大きく異方的であることに対し，ゼーベック係数はほとんど変化せず当方的であることが実験で示された[5]。このような熱電性能の振る舞いは理論的に明らかにされておらず，個々の CNT から理解することは困難であるため，熱電性能のセミマクロなパラメータへの依存性を系統的に調べるための新しいシミュレーション手法の開発が必要である．

2. シミュレーション方法

CNT を模した直線をランダムな角度と位置に配置することで CNT 薄膜をランダムスティックネットワーク(RSN)モデルに変換する[6]．CNT 同士の接触点に接触電気抵抗または接触熱抵抗を，接触間の CNT に電気抵抗または熱抵抗を与えることで，RSN モデルを電気・熱回路網とみなすことができる．この電気回路網を解くことで CNT 薄膜の電気伝導率 σ を求めることができる．また熱回路網を解くことで，すべての接点間にかかる温度差を計算でき，その温度差と CNT のゼーベック係数または接触ゼーベック係数の積である熱起電力を加えた新たな電気回路網の開放電圧 V_{OC} を計算することで CNT 薄膜のゼーベック係数 S を $S = V_{OC}/\Delta T$ から求めることができる．

3. 結果と考察

本研究で新規開発した手法を用いて複数の半導体純度での熱電性能の化学ポテンシャル依存性を解析した結果，実験結果[4]の電気伝導率及びゼーベック係数の振る舞いを良く再現し，電荷中性点付近のゼーベックの振る舞いが CNT 同士の接触ゼーベックによる影響であることを理論的に明らかにした．

さらに配向性を制御した CNT 薄膜についても実験結果[5]と同様な電気伝導率の異方性，ゼーベック係数の等方性を再現し、電気伝導率は有効接点数の差から異方性の原因を、ゼーベック係数は電圧・温度勾配の一様性から等方性の原因を明かにした。

文　献

[1] A. Javey et al., Nature **424**, 654 (2003).
[2] J. Bahk, et al., J. Mater. Chem. C, **3**, 10362 (2015).
[3] T. Yamamoto and H. Fukuyama, Jpn. J. Phys. Soc. **87**, 114710 (2018).
[4] Y. Ichinose et al., Nano Lett. **19**, 7370 (2019).
[5] K. Fukuhara et al., Appl. Phys. Lett., **113**, 243105 (2018).
[6] M. Tsukuda et al., Appl. Phys. Express. **12**, 055006 (2019).

*E-mail: takahiro@rs.tus.ac.jp

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

時間分解多探針 STM を用いた単層 WS_2 の局所励起子ダイナミクス評価

○水野 良祐[1], 茂木 裕幸[1], 和田 尚樹[2], 宮田 耕充[2],
嵐田 雄介[1], 吉田 昭二[1], 武内 修[1], 重川 秀実[1*]

[1] 筑波大学理工学群, [2] 東京都立大学理学部

Evaluation of local exciton dynamics of single-layer WS_2 using time-resolved multi-probe STM

○Ryosuke Mizuno[1], Hiroyuki Mogi[1], Naoki Wada[2], Yasumitsu Miyata[2],
Yusuke Arashida[1], Shoji Yoshida[1], Osamu Takeuchi[1], Hidemi Shigekawa[1*]

[1] Univ. of Tsukuba, [2] Tokyo Metropolitan Univ.

遷移金属ダイカルコゲナイド系(TMDCs)二次元半導体は、Si に匹敵する高い移動度や可視光領域に対応するバンドギャップを持つこと、組成選択の自由度が高いことなどから高パフォーマンスかつ極薄膜の電子・光電子デバイス応用へ向けて盛んに研究されている。また、2 次元構造に由来する閉じ込め効果の存在や、弱いスクリーニング効果のために励起子が高い束縛エネルギーを持ち、室温でも安定に存在することが知られている。そのため、2 次元励起子を用いた新たな情報伝達デバイスへの応用も期待されており、実用化に向けて励起子の時間・空間的なダイナミクスをより詳細に計測することが重要である。励起子ダイナミクスに関する研究はこれまで、フォトルミネッセンス法等による光学的な計測によって進められてきたため、空間分解能はサブマイクロメートル程度に限られてしまい、グレインバウンダリ等の微細構造における特性の解明は困難だった。

本研究では、当研究グループが開発した多探針走査トンネル顕微鏡にポンプ-プローブ光学系を組み合わせることで探針直下の局所的な励起子ダイナミクスが測定できることを明らかにした。Fig 1 に試料の光学顕微鏡像を示す。試料は SiO_2/Si 基板上に化学気相成長(CVD)法により作成した WS_2/WSe_2 面内ヘテロ構造を使用した。図中矢印で示したヘテロ界面付近では、WSe_2 領域は比較的平坦であったのに対し、WS_2 領域ではグレインバウンダリにより誘起される波状の構造が確認できた*。この波状構造を STM により形状観察すると同時に、2 nm 毎に遅延時間スキャンを行い各探針位置毎の時間分解スペクトルを取得した。それぞれ単一成分の指数関数によりフィッティングして得られた時定数を Fig 2 に示す。得られた時定数は波状構造の頂上部と底部で異なり、頂上部の方が底部よりも大きな値となった。この理由のひとつとして、WS_2 と基板間の界面の粗さによるポテンシャルの揺らぎによって、底部では局所的に光生成励起子の EEA(exciton-exciton annihilation)過程が活発化していることが考えられる。本研究結果は単分子層の光電子デバイスの理解と将来の応用に必要不可欠な知見をもたらすものである。

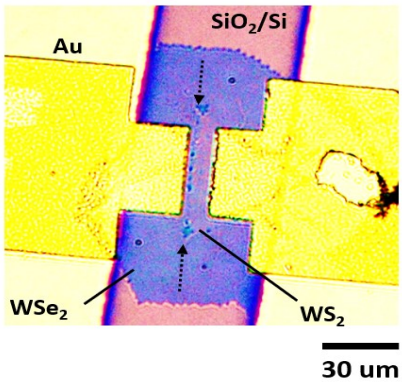

Fig 1 試料光学顕微鏡像

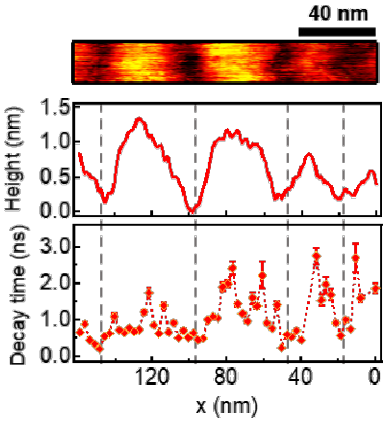

Fig 2 上から STM 形状像, 高さラインプロファイル, 時定数

* H. Liu, D.Chi, Scientific Reports 5, 11756 (2015)

*E-mail: hidemi@ims.tsukuba.ac.jp, https://dora.bk.tsukuba.ac.jp

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

ブラックカーボン粒子の光熱変換に対する粒径効果

○山本 真子[1]，古澤 美卯[1]，金田 実希也[1]，本間 芳和[1]，山本 貴博[1*]

[1] 東京理科大学理学部

Particle size effect on photothermal conversion of black carbon particles

○Mako Yamamoto[1] , Miu Hurusawa[1], Mikiya Kaneda[1], Yoshikazu Homma[1] and Takahiro Yamamoto[1*]

[1]Tokyo University of Science

1. はじめに

様々な有機物の不完全燃焼によって生成される炭素質粒子であるブラックカーボン（BC）は，視光領域での吸収率が高いことから，球温暖化の原因の一つと考えられている[1]。しかし，BC の構造的・物理的特性がどのように地球温暖化に寄与しているのかはまだ明らかになっていない。そこで，本研究では BC の粒子サイズに大きな差があることに着目し、光熱変換に対する粒径サイズ効果を評価することを目的とした。

2. BC の粒径

エタノールは炭素数 2，プロパノールは炭素数 3，ろうそくは炭素数 20 以上と，炭素数の異なる様々な種類の有機材料から BC を合成した。エタノール，プロパノール，ロウソクで製造した BC を SEM で観察し，粒径を測定した。平均粒径は，プロパノール生成 BC では 26.9 nm, キャンドル生成 BC では 40.9 nm であった。一方，エタノール生成 BC の粒径は，プロパノール生成やキャンドル生成の BC の粒径に比べてはるかに小さく，その粒径を測定することは困難であった。我々の実験では，炭素含有量が多い BC は粒径が大きく，炭素含有量が少ない BC は粒径が小さいと考えられる。

3. 光熱変換

次に，ラマンスペクトルの G バンドピークのレーザー強度依存性を，試料の温度（●エタノール、▲プロパノール、■キャンドル）に応じて測定した。このピークは, レーザー強度の増加とともに単調に減少し，Fig.1 に示すような直線でよく表された。エタノールで生成された BC の傾きは他 2 つの BC よりも大きくなっていた。ダウンシフト Δω の値から，

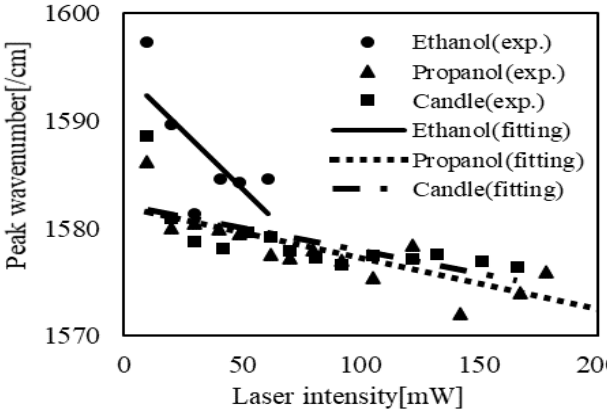

Fig. 1. G-バンドピーク強度とレーザー強度の関係

χ=-1.62×10^{-2} cm^{-1}/K [2]の $\Delta T=\Delta\omega/\chi$ の関係を用いて，BC の温度上昇を求めた。 エタノール，プロパノール，ロウソクで生成した BC に波長 532 nm のレーザーを照射したところ，それぞれ 20 K/mW，2.6 K/mW，1.7 K/mW の温度上昇が見られた。これらの結果から，炭素含有量の多い有機材料から製造した BC は, 波長 532 nm の照射光に対して低い光熱変換効率を示すことがわかった。

4. おわりに

BC の粒径測定とラマンによる光熱変換効率の計算結果は，炭素含有量が高い BC は，粒子径が大きい BC となり，波長 532 nm の照射光で光熱変換効率が低くなることを示唆している。

文　献

1) T. C. Bond, et al. : Res. Atmos., **118**, 5380-5552 (2013).
2) I.Calizo, et al. : Nano Lett., **7** , 2645- 2649 (2007).

*E-mail: takahiro@rs.tus.ac.jp

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

α-テルチオフェン単分子接合の表面増強ラマン散乱による構造解析

○小林 柊司[1],金子 哲[1,2*], 西野 智昭[1*]

[1] 東京工業大学理学院, [2]JST さきがけ

Structural identification of α-terthiophene single molecule junction by surface-enhanced Raman scattering

○Shuji Kobayashi[1], Satoshi Kaneko[1,2*], Tomoaki Nishino[1*]

[1]Tokyo Institute of Technology, [2]JST PRESTO

［緒言］金属間に単一分子を架橋した構造体である単分子接合は，分子を用いた微小電子デバイスの材料として期待されている．π共役系を用いた単分子接合は電極間距離に対する電気伝導度の減衰率が小さく，特に，長いπ共役系を持つオリゴチオフェンは分子ワイヤの材料として注目されている．しかし，これまでのオリゴチオフェンの研究は，架橋部位の規定のためにアンカー基を導入したものがほとんどである．したがって，π共役系と金属が直接接続されておらず，高い伝導性を保持したままの単分子接合が形成されていない．そこで本研究では，アンカー基を持たない α–テルチオフェン(3T)を架橋した単分子接合について，電流−電圧(*I-V*)特性と表面増強ラマン散乱(SERS)を同時に計測することにより，単分子接合の電気伝導度および対応する界面構造の解明を目標とした．

［実験手法］単分子接合は Mechanically-Controllable Break-Junction (MCBJ)法により室温・大気中で作製した．様々な電気伝導度の状態で単分子接合を保持し *I-V* と SERS を計測した．[1]得られた SERS スペクトルから架橋構造を推定するため，金原子のクラスタ間に 3T 分子を架橋させた構造について，Gaussian 16 を用いラマンスペクトルの計算を行った．基底関数として B3LYP/LanL2DZ を用い，計算の初期構造として，Fig.1 に示したように金電極に接続するチオフェン環の組み合わせを①から③まで系統的に変化させたものを用いた．

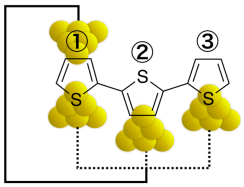

Fig. 1. 計算に用いた架橋部位の概念図

［結果・考察］Fig. 2 には，3T 単分子接合の SERS スペクトルおよび *I-V* 曲線の例を示した．SERS スペクトルでは，チオフェン環の C-C 伸縮に由来する振動が 1520 cm^{-1} 付近(図中青色部)に観測された．また，*I-V* 曲線から算出される電気伝導度は，10^{-3} G_0～0.1 G_0

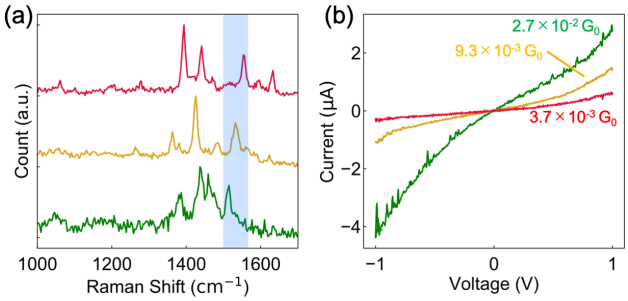

Fig. 2. 3T 単分子接合の(a) SERS と(b) *I-V* の例

(=$2e^2/h$)を中心とした幅広い範囲に分布した．C-C 伸縮振動の振動数は，電気伝導度が高いほど低くなる傾向が見られた．また，*I-V* 曲線から算出される金属-分子間の相互作用が大きいほど，C-C 伸縮の振動数が低くなる傾向も見られた．続いて，得られた結果を計算により求めたラマンスペクトルと比較することで，架橋構造を推定した．計算の結果，2 つの金電極の接合部位が近いほど，C-C 伸縮の振動数は低くなった．2 つの金電極の接合部位が近くなると，電極間の距離が短くなり，金属と分子のπ面の間の角度が垂直に近い配座が有利になる．金属と分子のπ面の間の角度が斜めの状態から垂直な状態に近づくことで，金属-分子間の相互作用の強度が増加し，C-C 伸縮の振動数が孤立分子の値から低下したものと考えられる．[1]それと同時に，電極間距離の減少と相互作用の増加により電気伝導度が上昇するものと考えられる．

以上，本研究では，アンカーを持たないα–テルチオフェン分子の単分子接合の電気伝導度および，対応する架橋構造を SERS 計測によって明らかにした．

［謝辞］MCBJ 基板の作製にあたり，物質・材料研究機構の塚越一仁博士にご協力を頂きました．御礼申し上げます．

文　献

[1] S. Kobayashi, *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.* **11**, 6712 (2020).

*E-mail: skaneko@chem.titech.ac.jp, tnishino@chem.titech.ac.jp

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

パラジウム吸着によるカーボンナノチューブの熱電出力の向上

○宮部 萌果[1]，中村　健吾[2]，山本貴博[3*]

[1] 東京理科大学理学研究科

○Moka Miyabe[1] and Kengo Nakamura[2], Takahiro Yamamoto[3*]

[1]Tokyo University of Science

IoT の早期実現に向けて、数兆個のセンサーを用いたネットワーク社会（トリリオンセンサー社会）を実現するための基礎技術開発が様々な分野で進められている。そのような中、IoT 用のセンサー電源として、これまでの化学電池のみに頼るのではなく、身の回りの自然エネルギーを高効率かつ高出力に電気エネルギーに変換する技術（エネルギーハーベスティング技術）に注目が集まっている。熱電発電の応用先として「ウェアラブルデバイス」を念頭におき、その候補物質として「カーボンナノチューブ（CNT)」に注目した。その理由は次の通りだ。ウェアラブルデバイスの電源として熱電発電を利用する場合には、材料の熱電変換効率や熱電出力の向上のみならず、人体表面のように形状変形（曲げや伸び縮み）する表面との熱接触を確保する必要があるため、これらのニーズに応えうる材料が CNT という訳である。ところが CNT（特に、産業用に量産されるスーパーグロース CNT（SG-CNT)）は、多くの欠陥を含むため、熱電性能が理想値よりも格段に低下していることが知られていた。最近、Pd 吸着法を行うことで、欠陥のある CNT の熱電性能が実験的に改善されることが報告されている[1]。しかし、その改善メカニズムはまだ解明されていない。

本シミュレーション研究では原子空孔を有する直径約 0.8nm の CNT に Pd を吸着させた系(Fig.1)を用いた。この系に対して，密度汎関数法と非平衡グリーン関数法を組み合わせた第一原理計算により，欠陥のある CNT の熱電特性に対する Pd 吸着の影響を理論的に調べた[1]。

まず、2 つの炭素原子が取り除かれた空孔欠陥を有する CNT に対する Pd 吸着エネルギーを計算した。Pd 原子が欠陥に吸着したときのエネルギー利得は 4.74eV である。この値は、室温の熱エネルギーよりもはるかに大きい。これは、室温において Pd 原子が欠陥に吸着されると、Pd 原子は欠陥から抜け出せないことを意味する。こうして、Pd 原子が欠陥サイトに選択的に吸着することが明らかになった。

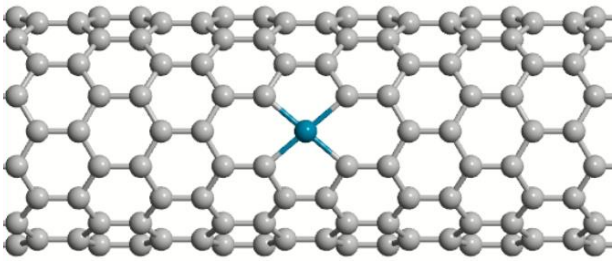

Fig. 1. Pd adsorbed CNT

次に,欠陥のある CNT に Pd 原子を吸着させた場合と吸着していない場合の室温における電気伝導度，ゼーベック係数，パワーファクタを計算した。化学ポテンシャルが価電子帯のバンドエッジ付近にあるとき（すなわち、p 型半導体 CNT)、Pd 原子が空孔に吸着することで電気伝導度が上昇し、ゼーベック係数はほぼ変化しなかった。その結果、空孔に Pd 原子を吸着させると、価電子帯のバンドエッジ付近でパワーファクタが上昇することが明らかとなり、実験結果を見事に再現した。同様の結果は、異なる直径の CNT でも得られた。

本シミュレーション研究により、欠陥のある CNT に Pd を吸着させる手法が、CNT の熱電性能の向上に有効であることを理論的に裏付けた。

参考文献

[1] K. Oshima, et al., Mater. Adv. 1, 2926 (2020).
[2] https://docs.quantumatk.com/

*Email: 1221546@ed.tus.ac.jp

熱酸化法により作製した酸化銅ナノワイヤーにおける Cu_2O/CuO ヘテロ接合の観測

○森下 裕貴 [1]， 藤井 俊治郎 [1]， 本多 信一 [1]，久保 利隆 [2]， 清水 哲夫 [2]

[1] 兵庫県立大， [2] 産業技術総合研究所

Fabrication of copper oxide nanowires by thermal oxidation method and observation of Cu_2O/CuO heterostructure

○H. Morishita [1], S. Fujii [1], S. Honda [1], T. Kubo [2], T. Shimizu [2]

[1]Univ. of Hyogo , [2] National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

1. はじめに

p 型半導体である酸化銅（CuO）から成る一次元酸化銅ナノワイヤー（CuO NWs）は、良好な結晶性と高アスペクト比を備えており、ガスセンサーや電子放出源、太陽電池などの電子・光デバイスへの応用が期待されている [1)]。この CuO NWs は、銅箔を熱酸化する簡便な手法で作製可能である [2)]。この手法では、アニール条件により、CuO NWs の直径をある程度制御可能であり、数十 nm～数百 nm の直径を持つ CuO NWs の形成が報告されている [1-4)]。これまで、直径が比較的小さい（100 nm 以下）CuO NWs の構造は詳細に調べられている [1-4)]。しかしながら、直径の大きい CuO NWs の構造について詳細に調べた報告はなく、その構造は明らかになっていない。そこで、本研究では直径の大きい CuO NWs に着目してその構造を調べた結果、新たな知見が得られたので報告する。

2. 実験方法と実験結果

CuO NWs は、厚さ 20 μm でサイズ 1 cm^2 の銅箔を電気炉で大気アニールすることにより作製した。大気アニールは、昇温時間 1 h、加熱温度 500℃、加熱時間 2 h の条件で行った。大気アニール後の試料を走査型電子顕微鏡により観察した結果、CuO NWs の形成が確認された。また、ナノワイヤー先端部が細く、基板付近は先端よりも太い傾向が見られ、基板付近の平均直径は 136 nm であった。次に、CuO NWs 基板をエタノールに浸し、超音波分散機により剥離した。得られた懸濁液を基板に滴下して、単一ナノワイヤーの観察試料を作製した。Fig.1 に、顕微ラマン分光法により測定した基板上の単一ナノワイヤーのラマンスペクトルおよび対応する光学顕微鏡像を示す。ナノワイヤーの直径が小さい領域①では、CuO に由来するピーク（296cm^{-1}、334cm^{-1}）が見られたのに対し、直径の大きい領域③では Cu_2O に由来するピーク（211cm^{-1}）が見られた。この結果から、直径の小さい領域と大きい領域で組成が異なることが分かった。一方、ナノワイヤー中央部の領域②では、CuO と Cu_2O のピークが見られた。次に、単一ナノワイヤーの構造を調べるため、電子線後方散乱回折法（EBSD）により観察を行った。その結果、直径の大きいナノワイヤーの同一領域から、立方晶構造の Cu_2O 相と単斜晶構造の CuO 相の 2 つの構造が検出された。顕微ラマン分光と EBSD の両方の結果から、ナノワイヤーの先端部の領域は CuO から形成され、基板付近の領域には Cu_2O/CuO ヘテロ接合が形成されていることが新たに分かった。詳細は当日報告する。

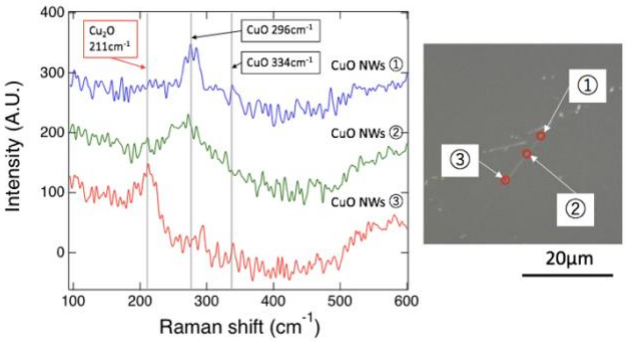

Fig. 1 CuO NWs のラマンスペクトルと光学顕微鏡像

文 献

（1）L. Feng et al.: AIP Advances **8** (2018) 045109.
（2）X. Jiang, et al.: Nano Lett., **2** (2002) 1333.
（3）M. Chen et al.: J. Appl. Phys. **111** (2012) 104305.
（4）C-L. Chen et al.: Nanotechnology **18** (2007) 245604.

*E-mail: er20d019@ steng.u-hyogo.ac.jp

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

窒素ドープカーボンナノチューブの熱電特性の最適化

○松原愛帆 [1*]，笹岡健二 [2]，山本貴博 [1,2]，福山秀敏 [3]

[1] 東京理科大学理学部，[2] 東京理科大学総合研究院，[3] 東京理科大学

Theoretical study on optimization of thermoelectric properties of nitrogen-doped carbon nanotubes

○Manaho Matsubara[1*], Kenji Sasaoka[1], Takahiro Yamamoto[1], and Hidetoshi Fukuyama[1]

[1]Tokyo University of Science

1. はじめに

カーボンナノチューブ(CNT)は，高い熱電出力が期待される 1 次元材料であり，さらに軽量かつフレキシブルな機械的特性を有することから，ウェアラブルな熱電デバイスへの応用が期待される．CNT のみからなる熱電素子を製作するためには，p 型と n 型の半導体 CNT が必要である．本研究では，n 型半導体 CNT の候補である窒素ドープ半導体 CNT に着目し，その熱電特性の温度依存性を明らかにするとともに，様々な直径の CNT の熱電特性，特にパワーファクター(*PF*)を最大化する窒素ドープ量を理論的に予測した．

2. 計算手法

半導体 CNT の伝導バンド(+)と価電子バンド(-)の頂点近傍のエネルギー分散関係($\epsilon^{\pm}$)は，有効質量(m^*)，波数(k)，バンドギャップ(E_g)を用いて

$$\epsilon^{\pm}(k) = \pm\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} + \frac{E_g}{2}\right)$$

と記述した．

また，不純物をドープした半導体 CNT という「乱れた系」の熱電特性を正確に予測するために，久保–ラッティンジャーの熱電線形応答理論と温度グリーン関数法を組み合わせた理論手法を用い [1-3]，ランダムにドープされた窒素原子による電子散乱の記述には自己無撞着 T 行列近似を用いた [4].

3. 結果と考察

本研究では，様々な環境温度に対する CNT の *PF* を最大化する最適な窒素ドープ量c（=単位胞あたりの窒素原子量）を理論的に明らかにした．例えば Fig. 1 に示すように，(20,0)半導体 CNT（直径約 16Å）の *PF* は，300K でにおいて$c_{\mathrm{opt}} = 3.1 \times 10^{-5}$で最大となる．この$PF(= L_{11}S^2)$の振る舞いは，化学ポテンシャル($\mu$)と電気伝導率($L_{11}$)，そしてゼーベック係数($S$)の$c$依存性から理解することができる．例えば，$c = 10^{-2}$では，$\mu$は不純物バンドの下に位置し$c$の減少に伴い下降する．これは，$c$の減少により正味のキャリア数が減少したためであり，このμの減少によりSは増加する．また，cの減少により散乱が抑制されるためL_{11}も増加し，その結果 *PF* は増加する．さらにcが減少すると，μはバンドギャップ中央へと漸近する．この領域では価電子帯内のホールの熱励起が顕著となりL_{11}は増加する．一方でSは，熱励起したホールと電子の寄与が互いに相殺するため急激に減少する．その結果 *PF* は減少に転じる．以上より，我々は使用する温度に応じて *PF* を最大化する最適な不純物ドープ量(c_{opt})が存在することを定量的かつ定性的に明らかにした．また，様々な温度に対して，c_{opt}と *PF* の最大値を示した[4].

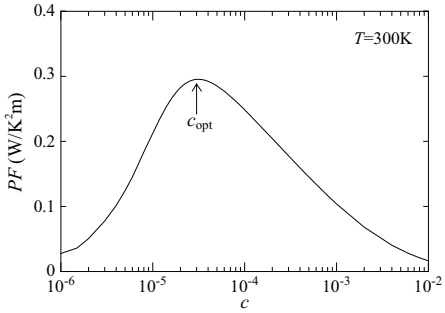

Fig. 1. 300K におけるの *PF* の c 依存性.

さらに，直径の異なる CNT についても網羅的な調査を行った．その結果，直径の減少に伴いc_{opt}は減少し，*PF* の最大値は指数関数的に増加することが明らかとなった．これは，直径の減少，すなわち E_g の増加に伴い，熱励起するホール数が抑制されるためである．

文　献

1) T. Yamamoto and H. Fukuyama, J. Phys. Soc. Jpn., 87, 024707 (2018).
2) T. Yamamoto and H. Fukuyama, J. Phys. Soc. Jpn., 87, 114710 (2018).
3) M. Ogata and H. Fukuyama, J. Phys. Soc. Jpn., 88, 074703 (2019).
4) M. Matsubara, K. Sasaoka, et al., J. Phys. Soc. Jpn., 90, 044702 (2021).

*E-mail: mmatsubara@rs.tus.ac.jp

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

酸化チタンナノワイヤーの形状と形成過程について

○桑野　聡子[1*]，佐藤　隼[1]，齋藤　直毅[1]，佐々木　新之介[1]，鈴木　仁志[1]，野村　明子[2]，大村　和世[2]，吉年 則治[2,3]

[1]東北学院大学，[2]東北大学，[3]九州大学

Growth process and morphology of Titanium oxide nanowire

○Satoko Kuwano[1*], Hayato Sato[1], Naoki Saito[1], Shinnosuke Sasaki[1], Hitoshi Suzuki[1] , Akiko Nomura[2], Kazuyo Omura[2] and Noriharu Yotoshi[2,3]

[1]Tohoku Gakuin University, [2]Tohoku University, [3]Kyushu University

1. はじめに

金属酸化物の微細構造は、様々な形状を持ち[1]、その材質と形状・構造の違いにより、センサー、バッテリー、触媒など、様々な機能を持つ事が可能である。これらのナノ構造の機能の更なる向上の為には、最適な形状・構造を得る為の作製条件を明確にする必要性がある。チタン系材料については様々な作製手法がある中で、チタン-アルミ合金を水酸化ナトリウム等のアルカリ水溶液と反応させた脱合金酸化法が、最も容易で安価に超微細ナノワイヤーが作製される手法として注目されている。この方法においては、酸化チタン層とナトリウム層からなる層状のレピドクロサイト構造を持つチタン酸ナトリウムの糸状のナノワイヤー[2]や、チューブ状のナノワイヤーの構造[3]がそれぞれ確認されている。更に本研究では、多孔質や膜形状などの微細構造も確認し、これらの微細構造が、作製時の条件の違いにより形状調整が可能である可能性を見出した。

よって本研究では、原料の組成やエッチング条件の違いにより、ナノワイヤーの成長メカニズムや原材料の組成および構造への依存性について調査し、解明することを目的とする。

2. 実験方法

脱合金酸化法[2]を用いて、異なる組成のチタン-アルミ合金を水酸化ナトリウム水溶液と反応させた。得られた試料を X 線回折（XRD）、走査型電子顕微鏡（SEM）、エネルギー分散型 X 線分析（EDS）、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて構造・形状や組成について観察、計測を行った。

*E-mail:　s_kuwano@mail.tohoku-gakuin.ac.jp

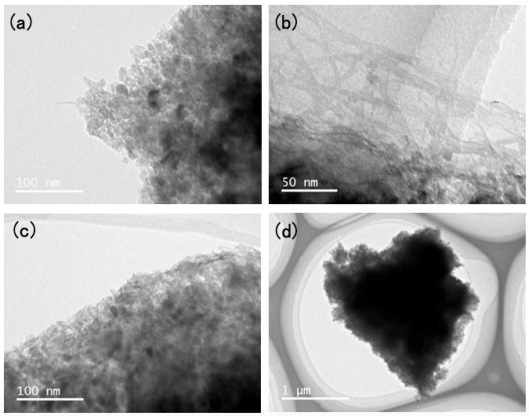

Fig. 1. 腐食した試料の TEM 像。原料の Ti 組成が (a) 4.3 at.%, (b) 9.2 at.%, (c) 11.5 at.%, (d) 14.7 at.%

3. 実験結果

原料合金を XRD で計測して、結晶構造が近いが、組成の異なる合金粉末を用いた。次にそれらを NaOH 水溶液を用いてエッチングした。その結果、Ti 含有量が 9.2at.%では糸状のナノワイヤーが確認できたが、その他の組成率では微粒子のみが観察され、ナノワイヤーは形成されていなかった。すなわち、構造が近くても、組成の違いにより、ワイヤーの形成の有無が異なることが TEM の観察により明らかになった。

4. まとめ

原料の組成および構造に対するワイヤー形成の依存性について検討した。その結果、構造の依存性は低く、組成への依存性が高いということが確認できた。

文　献

1) Scientific Reports 7 (2017) 7158.
2) Nano Lett. 15 (2015) 2980.
3) Appl. Phys. Lett. **79**, 3702 (2001).

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

カーボンナノチューブに内包された水分子の回転運動の分子動力学解析

○笹岡 健二[1]，山本 貴博[1,2*]

[1] 東京理科大学ウォーターフロンティア研究センター， [2] 東京理科大学理学部

Molecular dynamics analysis for rotational motion of water molecules encapsulated in a carbon nanotube

○Kenji Sasaoka[1] and Takahiro Yamamoto[2*]

[1]Water Frontier Research Center, RIST, Tokyo University of Science [2]Graduate School of Science Tokyo University of Science

1. はじめに

ナノ空間に閉じ込められた水の固相は，最もよく知られた六方晶系の氷と異なる結晶構造になり，カーボンナノチューブ(Carbon NanoTube, CNT)に内包された氷はその典型的な例である．この氷はアイスナノチューブ(ice-NanoTube, ice-NT)と呼ばれ，ice-NT の断面は CNT の直径に依存して様々な多角形構造になることが知られている[1]．ice-NT の存在はすでに X 線回折や核磁気共鳴(Nuclear Magnetic Resonance, NMR)の実験により確認され、現在でも CNT 内包水は理論的・実験的に研究され続けている[2,3]．それらの研究の中で，CNT 内包水の相図は学術的な観点から最も興味深い研究対象の１つである．通常，大気圧下で温度を上げれば、水は固相から液相へと一次相転移し，液相における水分子は完全にランダムな並進・回転運動をする．一方，CNT に内包された水分子は CNT の内壁によって自由に並進・回転運動することができない，すなわち，CNT に内包された水は ice-NT(固相)から不完全な液相に変化すると考えられる．したがって，CNT 内包水の相変化は一次相転移と異なると容易に推測でき、この相変化を解明すべく NMR 実験が試みられている．しかしながら、NMR は相転移・相変化近傍の水分子の運動の時間スケールを調べるのに適した実験手法であるものの，NMR の実験だけでは水分子の微視的運動を明らかにすることは難しい．

本研究では CNT 内包水の相変化を明らかにするために，分子動力学(Molecular Dynamics, MD)法を用いて，CNT 内部の水分子の微視的運動をシミュレートし，最終的に NMR の実験の観測量に関係する回転運動を解析することが目的である．

2. 方法

本 MD シミュレーションでは，CNT の直径を 10Å，長さを 2130Å(カイラリティーは(13,0)、炭素原子数 26000 個)，CNT に内包された水分子を 2000 個とした．また，水分子を SPC/E モデルとして取り扱い，CNT を固定，水分子と CNT 間の相互作用に UFF 力場（カットオフは 15Å、静電相互作用の計算手法はエバルト和）を使用した．境界条件は周期境界条件である．このシミュレーションモデルに対して,温度を能勢･フーバー法で制御した NTV アンサンブルを 100ps まで実行した．また，比較のため，同数の水分子のバルク水の計算も行い，回転自己相関関数の評価を行った．

3. シミュレーション結果

CNT 内包水の場合，時間が経つにつれて回転相関関数が減少して有限の値に収束しているのに対し，バルク水の場合，0 の値に収束していることが本数値計算によりわかった． これは，前述したとおり，バルク水では水分子がランダムな回転運動をしているのに対して，CNT 内包水の水分子が完全にランダムでない回転運動をすることを示している．

文　献

1) K. Koga et al., Nature **412**, 802 (2001).
2) H. Kyakunot, et al., J. Chem. Phys. **134**, 244501 (2011).
3) C. Calero, J. Martí, and E. Guàrdia, J. Phys. Chem. B, **119**, 1966 (2015).

*E-mail: sasaoka@rs.tus.ac.jp

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

気液界面上で自己組織化した多孔性有機薄膜の膜厚評価

○藤田 優人[1], 山波 加苗[1], 浅里 隆[1], 松井 一真[1], 清水 智子[1*]

[1] 慶應義塾大学理工学部

Film thickness evaluation of porous organic thin films fabricated at the air/liquid interface

○Yuto Fujita[1], Kanae Yamanami[1], Ryu Asari[1], Kazuma Matsui[1] and Tomoko K. Shimizu[1*]

[1]Keio University

1. 研究背景

多孔性有機薄膜は特定の分子や原子を取り込む吸着材や分離材，また触媒など様々な応用が期待される材料である。薄膜の作製方法として，我々は気液界面の自己組織化に着目した。この方法は，真空中での固体基板への蒸着[1]とは異なり，薄膜形成時に基板の影響を受けにくく，積層構造を容易に得ることができる。

1,3,5-Tris(4-carboxyphenyl)benzene (BTB)は気液界面で分子間水素結合によりハニカム構造の 2 次元単層膜を形成する。それがπ–π相互作用により積層するため垂直方向に 1 次元のチャネルが形成され，数ナノメートルの厚さで薄膜が作製されることが既に報告されている[2]。しかし，孔のサイズが異なる材料でも同様に薄膜を作製できるか，薄膜の厚さを制御する方法はあるのか等は未解明である。そこで本研究では BTB と形状が類似する有機分子を用いて，同様に Fig. 1. (a)に示すような薄膜を作製できるか調査した。併せて，展開液の溶媒混合比と薄膜転写時の表面張力を変化させ，膜厚への影響を調査した。

2. 薄膜の作製方法

薄膜作製には Langmuir-Trough 装置を用いた。1,3,5-Triscarboxyphenylethynyl (BTE)または BTB をメタノールとトルエンの混合溶媒に溶かし，濃度を 1 mM にしたものを展開液とし，トラフに満たした純水上に滴下した。溶媒が揮発するまでしばらくの間放置し，その後表面張力を一定に保持して Si 基板へ転写した。この一連の作業を溶媒の混合比と転写時の表面張力を変化させて繰り返し行い，得られた各薄膜を大気中原子間力顕微鏡(AFM)により評価した。

3. AFM を用いた多孔性有機薄膜の解析

作製した BTE 薄膜は先行研究で報告されている BTB 薄膜と同様に密集したアイランドとして形成されることを確認した。その様子を Fig. 1. (b)に示す。

表面張力の増加に伴いアイランドが密集するだけでなく，膜が重なる様子が見られた。また，混合溶媒のメタノール比を大きくすると BTE, BTB いずれの場合も膜厚が減少することが明らかとなった。加えて，50 nm 四方に拡大した AFM 像から，アイランド内部は構造モデルの通りハニカム構造を形成していることが明らかとなった。

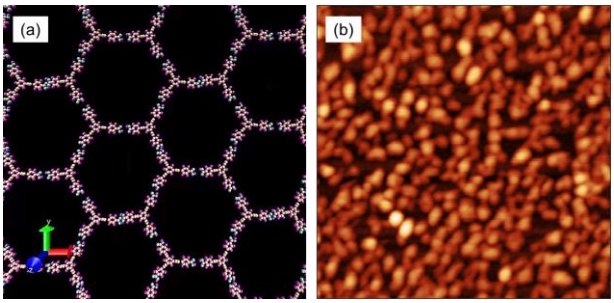

Fig. 1. (a) Expected honeycomb structure of BTE thin films (b) AFM image (2 μm×2 μm) of the BTE thin film.

4. 結論

BTB と同様に BTE 薄膜を気液界面で作製できること，溶媒の比により膜厚が変化すること，さらにハニカム構造が形成されている証拠を AFM 観察で得ることに成功した。今後，他の相互作用により形成される多孔性薄膜の作製条件と構造の関連についても研究を進める。

謝辞

本研究の一部は文部科学省委託事業ナノテクノロジープラットフォーム課題として物質・材料研究機構微細構造解析プラットフォームの支援（課題番号 JPMXP09A21NM0066）を受けて実施されました。

文　献

1) J. Li *et al.*: *J. Phys. Chem. C* **120**, 18093(2016).
2) R. Makiura *et al.*: *ACS Nano* **11**, 10875(2017).

*E-mail: tshimizu@appi.keio.ac.jp

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

Cu_2O/TiO_2 薄膜太陽電池における TiO_2 層への窒素添加

○柳澤　将希 [1]，鷹野　一朗 [2*]

[1] 工学院大学大学院工学研究科，[2] 工学院大学

Influence of a nitrogen dope in a TiO_2 layer on Cu_2O/TiO_2 thin-film solar cells

○Masaki Yanagisawa[1] and Ichiro Takano[2*]

[1]Graduate School of Engineering, Kogakuin University, [2]Kogakuin University

1.　はじめに

再生可能エネルギーの中核である太陽電池は，技術的に変換効率が飽和状態であるものの利用拡大の方向性に変わりはない．Si 系太陽電池は光変換効率及び信頼性が高いという特徴があるが，原料となる Si の不足や製造コストの観点から，新たな太陽電池が求められている．その候補として酸化物太陽電池の実用化が期待されている．酸化物太陽電池では，半導体電極（TiO_2），ルテニウム増感色素および電解液からなる湿式色素増感太陽電池と，これらを金属酸化物に置換した固体型色素増感太陽電池が研究されている．著者らは，長期安定性の面から固体型に注目し，p 型半導体を Cu_2O 薄膜，n 型半導体を TiO_2 薄膜とした酸化物太陽電池を作製した [1]．Cu_2O/TiO_2 薄膜太陽電池は Si 系太陽電池と比較すると，著しく効率は下がるが，Si 系太陽電池より安価であり，大電力を必要としない IoT 分野の個別電源として期待が持てる．本研究では，TiO_2 層に着目し，窒素添加による吸光端の拡張を目的として，N 添加した際の変換効率を調査した [2]．

2.　実験方法

成膜にはマルチプロセスコーティング装置を用いた．試料基板には，15mm×9mm に加工した無アルカリガラス（イーグル XG）及び FTO 成膜ガラスを 10 分間アルコールにより超音波洗浄をしたものを使用した．試料基板は表面残留物の除去を目的として，真空中で逆スパッタ処理を 10 分間行い，その後反応性スパッタリング法により，O_2 ガス雰囲気中で Ar をスパッタガスとして成膜を行った．ターゲットには Cu（99.99%），Ti（99.9%）をそれぞれ用い，積層膜は下層を TiO_2，上層を Cu_2O とし，Cu_2O 成膜では Ar 流量 15sccm，入力電力 30W，O_2 流量 8.5sccm，膜厚 300nm とした．TiO_2 は，全て Ar 流量 20sccm，入力電力 100W，O_2 流量 1.5sccm のもとで，N_2 流量を 0-0.2sccm まで変化させ膜厚 300nm とした．

I-V 特性はソーラーシミュレータ（HAL-250，朝日分光㈱）を用いた．測定条件は，100mW/cm^2 の人工太陽光を照射し，電子負荷のもとで電圧と電流を測定した．

3.　実験結果および考察

I-V 特性を図 1 に示す。開放電圧はほぼ同じ 0.2V であるものの，短絡電流密度は N 未添加の TiO_2-0 に対して，N_2 ガスを 0.2sccm とした TiO_2-2 は約 4 倍に増加した。また，光変換効率は，TiO_2-0 が 0.971×10^{-3}%，TiO_2-2 が 3.45×10^{-3}%となり，窒素添加した試料が未添加の試料より 3 倍以上高い変換効率を示したことが確認された．これは，N を添加したことによって光吸光領域が拡大し，キャリアが増加したと推測される．一方，過剰な N 添加は TiN の形成につながり，変換効率が低下すると考えられるため，最適条件の調査が必要である．N 添加層の詳細な調査委については当日言及する．

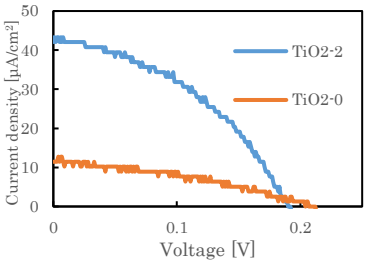

Fig. 1 I-V 特性

文　献

1) 石坂啓介, Anmar H. Shukor, 鷹野一朗：表面と真空, 63, 7(2020) pp348-351
2) 高山和紀，鷹野一朗，沢田芳夫：真空，46，5 (2003)pp457-461

*E-mail:　cm21054@g.kogakuin.jp

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

シラス薄膜の抗菌性制御因子の抽出と抗菌メカニズムの解明

○安田 優花[1], 野口 大輔[1*], 栗原 路子[2], 近藤 千恵子[2]

[1]都城工業高等専門学校物質工学科, [2]高千穂シラス株式会社 R&D センター

Extraction of antibacterial regulators of Shirasu thin film and elucidation of antibacterial mechanisms

○Yuka Yasuda[1], Daisuke Noguchi[1*], Michiko Kurihara[2] and Chieko Kondo[2]

[1]National Institute of Technology, Miyakonojo College, [2]Takachiho Shirasu

1. はじめに

我々の研究室では、南九州に広く分布するシラスを原料として作製した薄膜の工学的応用に関する研究を行っている。本研究では、シラス薄膜の機能性の１つとして抗菌性に着目した。現在までに抗菌試験法の改良とシラス薄膜の成分化学組成分布と抗菌性の再現性に注目してシラス薄膜の抗菌性を明らかにした[1)]一方で、抗菌性を示すメカニズムは解明されていない。そこで、薄膜表面に存在する酸素欠陥によるルイス酸点をもつ固体酸がその触媒作用により活性酸素を生み出すことで抗菌性を示すとモデルを立て、ドライエッチングプロセスを用いてシラス薄膜にルイス酸点を発現させ、その抗菌性に対する効果を明らかにすることで、シラス薄膜の抗菌性制御因子の特定を行うことを目的とした。

2. 実験方法

シラス薄膜の作製には、高周波(RF)マグネトロンスパッタリング装置(本研究室オリジナル)を使用し、ターゲットにシラス焼結体(φ3inch×5t)、スパッタガスに Ar(4n)ガスを用い、成膜時の条件は RF Power：100w、Ar ガス圧力：2.0Pa と同一条件に設定し 300nm の膜厚を持つサンプルを作製した。また、薄膜上の酸点の形成は、成膜後に薄膜表面に対してドライエッチングプロセスであるプラズマ処理(逆スパッタリング、RF Power:100w、Ar ガス圧力:1.0Pa)を行い酸素欠陥を発生させることで酸点を形成した。膜厚の評価に段差計(KLA-Tencor 社、D-100)を、酸点の評価に分光光度計(日立製作所、U-4000)による透過率測定を用い、抗菌試験には、JIS Z 2801「抗菌加工製品—抗菌性試験方法・抗菌効果」[2)]を参照とし、簡略化した本研究オリジナルの試験方法を用いた。

*E-mail: noguchi@miyakonojo.kosen-ac.jp

3. 結果および考察

エッチング時間の異なるサンプルの 500～600nm 領域における透過率の測定結果を Fig. 1 に示す。エッチングを施していないサンプル(図中(a))に比べ、エッチングを加えたサンプル(図中(b)、(c))は、どちらも透過率が低下していることが分かる。500～600nm 領域における透過率の減少は酸素欠損に由来することが知られていることから、エッチングによってルイス酸点が生成されたことが考えられる。また、図中の(b)に比べ(c)の方がより大きい透過率の低下を見せたため、エッチング時間の増加と共に酸点発現量も増加したと考えられる。

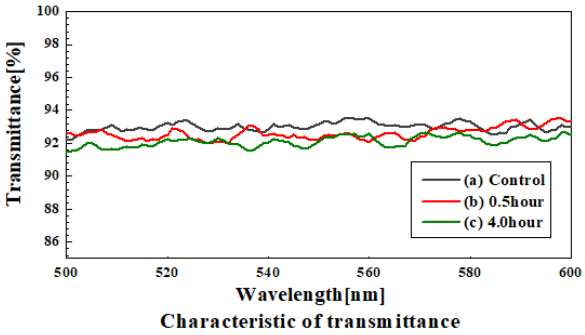

Fig. 1. 500～600nm 領域におけるエッチング時間による透過率の変化(a)Control (b)0.5hours (c)4.0hours

4. 結論

シラス薄膜は、ドライエッチングプロセスを用いることでルイス酸点を発現させることができ、またその発現量はエッチング時間に影響される。

参 考 文 献

1) 木原香澄：都城高専物質工学科卒業論文集 (2017).
2) JIS Z 2801 (2012).

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

有機ナノ薄膜のせん断挙動に関する分子動力学解析

○野村 紋世[1]，俣本 尚輝[1]，多田 和広[1*]

[1] 富山高等専門学校

Molecular Dynamics Analysis of Shearing Behavior in Nano-Scale Thin-Film

○Ayase Nomura[1] , Naoki Matamoto[1] and Kazuhiro Tada[1*]

[1] National Institute of Technology, Toyama College

1. はじめに

微細加工技術のひとつとして，ナノスケールでのパターン転写を行うナノインプリント法が広く用いられている．しかし，ナノインプリントにおいてはモールドの位置決め時や有機材料の充填時，離型時における有機材料-モールド間の摩擦特性など加工サイズの微細化に伴う物性や表面効果の急激な変化に伴うナノトライボロジー現象について経験的な予測が難しくなっている．

我々はこれまで，ナノトライボロジー現象に関する基礎的な知見獲得，及び本現象に起因する課題解決に向けて，分子動力学を用いてナノスケールの隙間を有する基板に挟まれた有機材料のせん断応力解析を行ってきた．

本研究では，有機材料の種類や基板ラフネス，押し付け圧力などのせん断条件が，せん断応力に及ぼす影響について原子レベルで考察を行った．

2. 計算条件

Fig.1 にシミュレーションモデルの概要図を示す．2 枚の基板に有機材料を挟み込み，下側基板を固定，上側基板を X 軸方向に滑らせた時のせん断応力分布と上側基板が受ける力を調べた．また，ラフネスのパターン周期 P[nm]，ラフネスの深さ Ro[nm]，有機材料の重合度 DP などを変化させ，せん断条件の違いがせん断応力にどのように関わってくるのかを調べた．使用する有機材料は，ポリエチレン(PE)，ポリメタクリル酸メチル(PMMA)，ポリスチレン(PS)とした．また，分子動力学ソフトには LAMMPS を用い，上側基板と下側基板は共にニッケルの結晶構造を持つ剛体とし，有機材料の温度は 300[K]で一定とした．

*E-mail: tada@nc-toyama.ac.jp

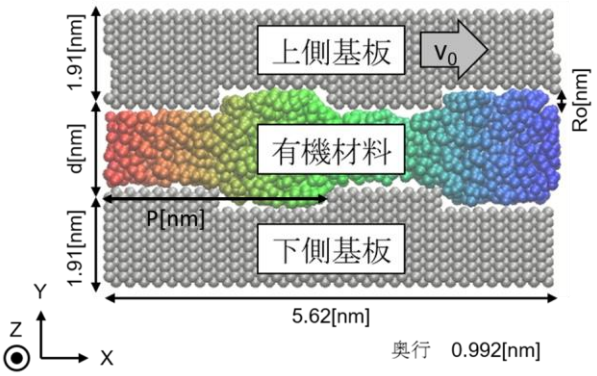

Fig.1. Schematic diagram of friction system for Polyethylene.

3. 解析結果

Fig.2 に有機材料の重合度 DP が 10，基板のパターン周期 P が 5.632[nm]のときのせん断応力-膜厚特性を示す．全体の傾向として膜厚が大きくなるにつれてせん断応力が低くなることが分かった．また，有機材料ごとに比較を行うと，PMMA と PS はおおよそ似た値をとっているが，PE は他の材料に比べてせん断応力が低いことが分かった．これは， PS は直鎖上の高分子であり，有機材料内での応力集中が起こりにくいことが原子応力分布から確認できた．

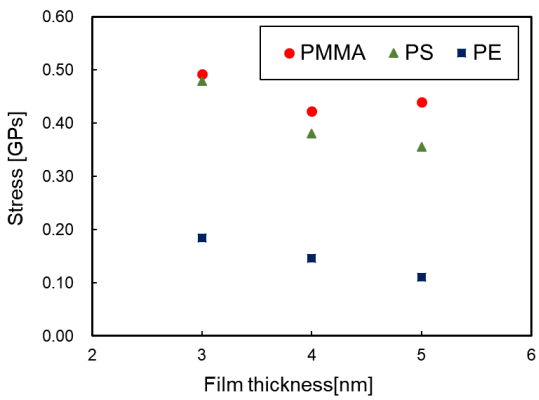

Fig.2. Shear stress-film thickness characteristics (DP=10, P=5.632[nm])

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

人工細胞膜内電界のイメージングプラットフォームの構築

○陰山 弘典[1,3]，安藤 大貴[2,3]，佐藤 まどか[1,3]，小宮 麻希[3]，馬 騰[4]，鹿又 健作[5]，廣瀬 文彦[5]，平野 愛弓[3,4].

[1] 東北大学大学院医工学研究科，[2] 東北大学大学院工学研究科，[3] 東北大学電気通信研究所，
[4] 東北大学材料科学高等研究所，[5] 山形大学大学院理工学研究科

Construction of a novel imaging platform for electric fields in artificial cell membranes

○Hironori Kageyama[1,3]，Daiki Ando[2,3]，Madoka Sato[1,3]，Maki Komiya[3]，Teng Ma[4]，Kensaku Kanomata[5]，Fumihiko Hirose[5]，Ayumi Hirano-Iwata[3,4].

[1]Graduate School of Biomedical Engineering, Tohoku Univ., [2]Graduate School of Engineering, Tohoku Univ., [3]RIEC, Tohoku Univ., [4]WPI-AIMR, Tohoku Univ., [5] Graduate School of Science and Engineering, Yamagata Univ.

1. 緒言

我々の身体を構成する全ての細胞は細胞膜によって覆われており、細胞膜中に包埋されている膜タンパク質は生命活動の根幹を担う主要な物質のひとつである。我々は生体内の細胞膜を模倣した人工細胞膜を安定形成する技術を開発し、以前から様々な膜タンパク質の反応機構を評価するための人工細胞膜プラットフォームを構築してきた。最近は、従来の膜貫通方向の電圧に加えて、膜に平行な方向に電圧を印加できる膜系を構築し、膜中に包埋された電位依存性 Na^+チャネル（Nav. 1. 5）の活性が膜平行電圧によって変調されることを見出した[1]。しかし、この現象を説明するメカニズムは未解明であるため、本研究ではその作用原理の解明を目指し、人工細胞膜中の電界を可視化するための実験系を構築したので、ここに報告する。

2. 方法

テフロンフィルム（厚さ 12.5μm）中に微細孔（φ：80-150μm）を形成し、その孔周りに Ti 電極および SiO_2 絶縁層を蒸着した。これを支持体として形成した人工細胞膜に対して膜電界プローブの Di-4-ANEPPS を導入し、Fig. 1 のような蛍光観察系を構築した。なお、測定・解析には二波長比イメージング法[2]を用いた。

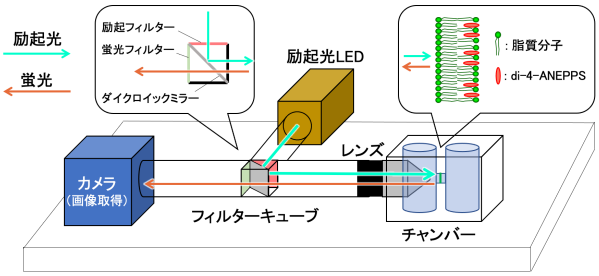

Fig. 1. 人工細胞膜の蛍光イメージング系

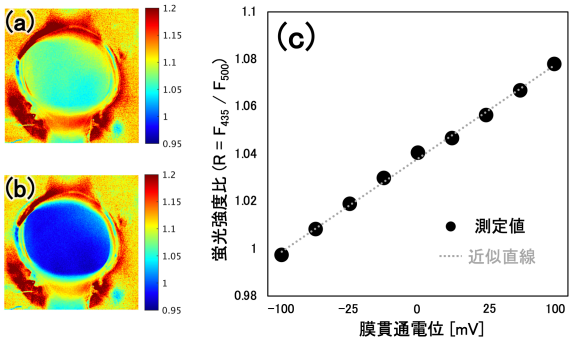

Fig. 2. 蛍光強度比の膜貫通電位依存性
(a: 膜電位+100 mV，b: 膜電位-100 mV，c: 線形性)

3. 結果

構築した測定系の有効性を評価するために、蛍光色素 Di-4-ANEPPS を用いて、膜電位依存性について検討した。Di-4-ANEPPS は細胞膜に対して垂直に挿入され、膜貫通電位や膜表面電位、双極子電位を感知することが知られている。この色素を導入した人工細胞膜に膜貫通電界を印加すると、膜全体の蛍光強度比が均一に変化した（Fig. 2）。この蛍光強度比は膜貫通電位に対して直線的に変化し、Di-4-ANEPPS の蛍光強度比によって膜貫通電位が評価できることが示された。本講演では、人工細胞膜に対して、膜平行電界を印加した際の結果についても議論したい。

文　献

1) T. Ma, et al., *Chem. Lett.*, **50**, 418 (2021).
2) V.Montana, et al., *Biochem.*, **28**, 4536-4539 (1989).

*E-mail: hironori.kageyama.p1@dc.tohoku.ac.jp

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

脂質膜界面でのアミロイドβの初期凝集に対する非平衡空間の効果

○飯田 茜 [1]，並河 英紀 [2*]

[1] 山形大学大学院理工学研究科， [2] 山形大学理学部

Effect of non-equilibrium space on initial aggregation of amyloid β at lipid membrane interface

○Akane Iida[1] and Hideki Nabika[2*]

[1]Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University, [2]Faculty of Science, Yamagata University

アルツハイマー病（AD）はアミロイドβ（Aβ）蛋白質の異常凝集により神経細胞死が進行する疾患であるが、その分子機構は未解明な部分が多い。機構解明が困難をきたす理由として、脳細胞表面で流動する間質液が常に物質を供給・排斥し、非平衡空間を維持していることが挙げられる。間質液による継続的な Aβ の供給・排斥が凝集を促進する一方、老廃物除去機構により凝集を抑制することも報告されており、これらの相反する効果の実験的検証が不可欠である。しかし既報では、生体内と本質的に異なる、シャーレ等を用いた供給・排斥のない平衡閉鎖系にて実験が行われてきた。また近年、Aβ のオリゴマー状態が最も高い細胞毒性であることが示されており、細胞膜上における初期の凝集機構解明が急がれる。そこで本研究では、脂質膜上の Aβ 凝集挙動の観察が可能な非平衡開放実験系を独自に構築し [1)]、非平衡開放系の分子科学的寄与ならびに初期の凝集挙動を解明することを目的とした。

セルホルダーとマイクロペリスタポンプを用いて非平衡開放実験系を構築し、はじめに基板上に DOPC 二重膜を製膜した。その後 Aβ を添加して 5 nM に調製し、平衡閉鎖系では静置、非平衡開放系では Aβ の供給・排斥を継続して、全反射照明蛍光顕微鏡にて脂質膜上の Aβ 単分子観察を行った。

はじめに、Aβ 単分子の蛍光強度を特定するために、個々の輝点の蛍光強度の経時変化を追跡した。単量体では脱離または蛍光退色により蛍光消滅を確認し、二量体以上では量子化された蛍光退色が確認された。この結果から、1 分子の Aβ の蛍光強度を特定し、蛍光強度分布より単量体から五量体までの Aβ の個数の定量化を可能とした。そこで次に、平衡閉鎖系と非平衡開放系にて、Aβ 添加後 0.5 時間後と 5 時間後の各会合数の個数を比較した。平衡閉鎖系では、0.5 時間後にかけて吸着が進行したが、その後凝集が進行するに伴い 5 時間後までに単量体の吸着量が減少した。これは、Aβ の脂質膜吸着による溶液濃度の減少により、膜界面での会合にて減少した吸着量を溶液から補填できないためだと考えられる。一方非平衡開放系では、はじめ吸着が進行し、その後会合化が進行しても単量体の吸着量が増加し続けた。これは、溶液の供給・排斥により溶液濃度が保持されているため、膜界面での Aβ の会合化に伴い溶液から単量体が補填されたと考えられる。また、平衡閉鎖系と非平衡開放系を比較すると、0.5 時間後には有意差はなかったが、5 時間後には平衡閉鎖系の単量体が減少し非平衡開放系の六量体以上のオリゴマーが増加した（Fig. 1.）。以上の結果から、非平衡開放系では Aβ の吸着量を維持し凝集を促進することが明らかとなり、平衡閉鎖系では吸着・凝集ともに平衡定常状態へ、非平衡開放系では非平衡定常状態へと収束する機構が提案される。

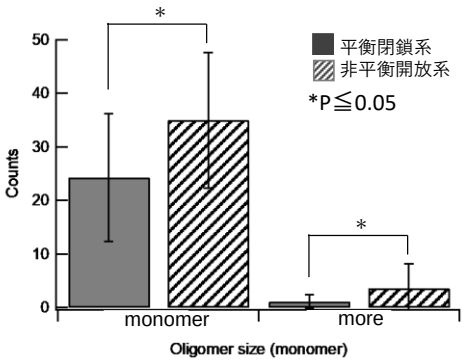

Fig. 1. 平衡閉鎖系および非平衡開放系における5時間後の単量体および六量体以上（more）の個数比較. 標準偏差は P≦0.05、平衡閉鎖系の *n*=43, 非平衡開放系の *n*=56.

文　献

1) A. Iida et al., *J. Phys. Chem. Lett.*, **12**, 4453-4460 (2021).

*E-mail: nabika@sci.kj.yamagata-u.ac.jp

(Thu. Nov 4, 2021 3:30 PM - 5:30 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。商談スペースの詳しい使用方法は各企業担当者へお問い合わせください。

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 $HfSi_2$/Si(111) surface studied with super sonic O_2 molecular beam

*takuhiro kakiuchi[1], Akira Shiraishi[1], Ryotaro Yamane[1], Takahiro Yano[1], Yasutaka Tsuda[2], Akitaka Yoshigoe[2] （1. Faculty of Science, Ehime University, 2. Japan Atomic Energy Agency）

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

*Shinichiro Ozawa[1], Moe Hokugo[1], Naoto Kudo[1], Hisashi Miyazaki[1], Yoichi Okamoto[1] （1. Department of Materials Science and Engineering, National Defense Academy）

[3P03] Challenge of CO oxidation induced by hot carrier on Pd/Si/SiO_2 MOS structure

*Haobang Yang[1], Mio Nishida[1], Aydar Irmikimov[1], Ken Hattori[1] （1. Nara institute of science and technology）

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

*Kaito Katayama[1], Daisuke Ishikawa[1], Masahiko Hara[1] （1. School of Material and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology）

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

*Mayu Kondo[1], Nobuo Saito[1] （1. Graduate School of Engineering, Nagaoka University of Technology）

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

*Miki Machida[1], Nobuo Saito[1], Atsumi Nitta[2] （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 Ishizuka[1], Nobuo Saito[1] （1. Graduate School of Engineering, Nagaoka University of Technology）

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

*Takato Ishikawa[1], Nobuo Saito[1], Atsumi Nitta[2] （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 Hong[1], Raymond Wong[1], Yasuyuki Yokota[1,3], Jun Takeya[2], Yousoo Kim[1] （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 nakano[1], tomomi yoshimoto[1], tatsuo iwata[2], mikka nishitani-gamo[1] （1. Toyo University, 2. Mie University）

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

*Shigeki Yoshida[1], Hisato Yabuta[1] （1. CANON INC.）

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

*Mizuki Yamada[1], Tadasuke Okazawa[1], Shigekazu Nagai[1], Koichi Hata[1] （1. Graduate School of Engineering, Mie University）

[3P13S] Surface structure analysis of black phosphorusby photoelectron holography

*Hiroto Tomita[1], Kenta Kuroda[2], Yusuke Hashimoto[1], Masaki Tanaka[1], Soichiro takeuchi[1], Shunjo Koga[1], Zexu Sun[1], Hiroaki Tanaka[2], Takeshi Kondo[2], Takanari Takahashi[3], Takao Sasagawa[3], Tomohiro Matsushita[1] （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 Nakamura[1], Syusaku Nakamura[1], Syunjiro Fujii[1], Shin-ichi Honda[1], Masahito Niibe[1], Michitaka Terasawa[1], Yuji Higo[2], Keisuke Niwase[3], Yohei Sato[4] （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 Umeda[1], Yusuke Arashida[1], Masashi Ishikawa[1], Akira Haranaka[1], Hiroyuki Mogi[1], Shouji Yoshida[1], Osamu Takeuchi[1], Hidemi Shigekawa[1] （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 fukazawa[1], Yasufumi Susuki[1] （1. Division of Math, Sciences, and Information Technology in Education, Osaka-Kyoiku University）

[3P17S] Local structure analysis of Sr_2IrO_4 around oxygen using photoelectron holography

*Sota Kawamura[1], Rie Horie[2], Kazumasa Horigane[2], Yusuke Hashimoto[1], Masaki Tanaka[1], Soichiro Takeuchi[1], Hiroto Tomita[1], Hiroshi Daimon[3], Jun Akimitsu[2], Tomohiro Matsushita[1] （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 Baba[1], Iwao Shimoyama[1] （1. Japan Atomic Energy Agency）

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

*Reona Minowa[1], Rintaro Matsuyama[1], Hidehiro Sakurai[2], Naruo Sasaki[1] （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 Harada[1], Keiko Sihmada[1], Yoshio Takahashi[2] （1. RIKEN, 2. Hitachi, Ltd.）

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

*masahiro taniguchi[1] （1. Kanazawa Institute of Technology）

[3P22] Properties of Mg-CF_4 and Mg-O_2 direct current reactive sputtering discharges

*Takayuki Takizawa[1], Eiji Kusano[1] （1. Kanazawa Institute of Technology）

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

*Xiuguang Jin[1], Takashi Uchiyama[1], Yasunori Tanimoto[1], Tohru Honda[1] （1. High Energy Accelerator Research Organization）

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

*Shigemi Suginuma[1] （1. National Institute of Industrial Science and Technology ）

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

*kaoru wada[1], Junichiro Kamiya[2], Katsuya Kuramoti[3] （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 Araki[1], Masaaki Yoshida[1] （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 Ashimura[1], Masaaki Yoshida[1] （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

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

超音速酸素分子線照射による $HfSi_2$/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[2]

[1]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 $HfSi_2$/Si(111) surface studied with super sonic O_2 molecular beam

○T. Kakiuchi[1*], A. Shiraishi[1], R. Yamane[1], T. Yano[1], Y. Tsuda[2] and A. Yoshigoe[2]

[1]Faculty of Science, Ehime University, [2]Japan Atomic Energy Agency

1. 緒言

二酸化ハフニウム（HfO_2）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（$HfSi_2$）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 $HfSi_2$ 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℃、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℃で 10 分間昇温保持（アニール）することで表面 $HfSi_2$ を作製した。この試料に *KE* = 0.15 ～ 1.50 eV の SOMB を 1×10^{19} molecules/cm^2 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 4*f*、Si 2*p*、O 1*s* 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

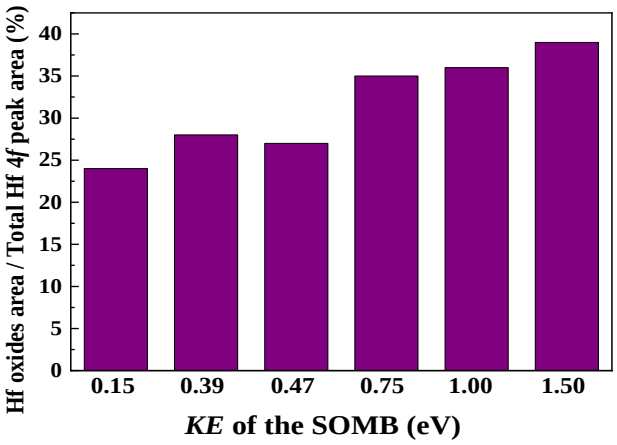

Fig. Plots of the *KEs* of the SOMB (eV) vs the area ratios of Hf oxides to total Hf $4f_{5/2,\ 7/2}$ peaks. There was no Hf oxide species before SOMB irradiation.

Hf 4*f* 光電子スペクトルのピークに対する全 Hf 酸化物（Hf^{n+}、*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、$HfSi_2$ を完全酸化するには至らなかった。これは、$HfSi_2$ 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（Hf^{n+}、*n* = 1, 2）の成長に由来しており、Si(111)基板上での $HfSi_2$ 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.takuhiro.mc@ehime-u.ac.jp

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

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, 宮﨑 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: φ2 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たなピーク、ショルダーが現れたが、Au イオン生成に起因するものか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)。

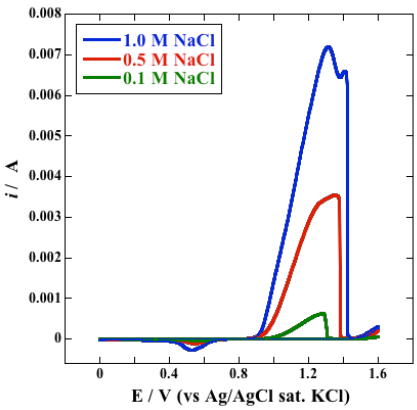

Fig.1 Typical cyclic voltammograms of NaCl electrolyte solutions.

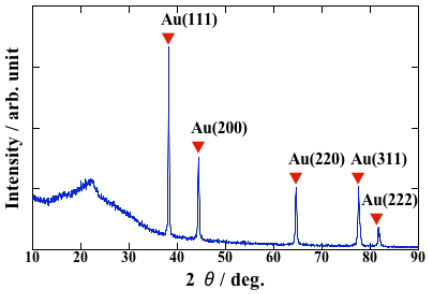

Fig.2 The XRD pattern of collected precipitaite from 1.0 M NaCl electrolyte solutions.

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

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

Challenge of CO oxidation induced by hot carrier on Pd/Si/SiO_2 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, CO_2 and CH_4 from Si-MOS (Fe/SiO_2/Si) [1]) but not the other processes, such as association for a gas absorbed system inducing chemical reactions. Thus, we are challenging the other dissociation and association processes using a Pd thin film on Si-MOS (Pd/SiO_2/Si) [2], like $CO + 1/2\ O_2 \rightarrow CO_2\uparrow$ reaction by applying gate voltages. In order to distinguish the introduced gas and residual gas adsorbed on the surface, we dosed isotope $^{18}O_2$ and $C^{16}O$ 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.

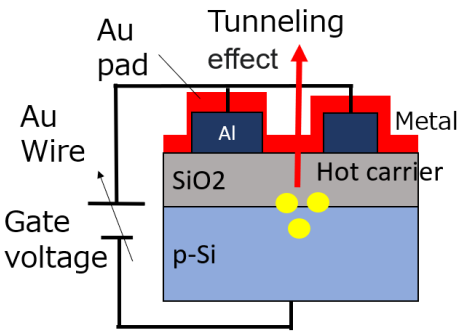

Fig. 1. MOS device structure.

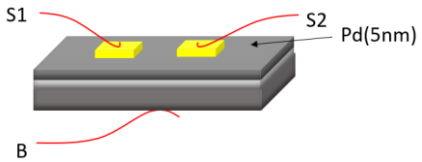

Fig. 2. Pd/Si/SiO2 MOS structure

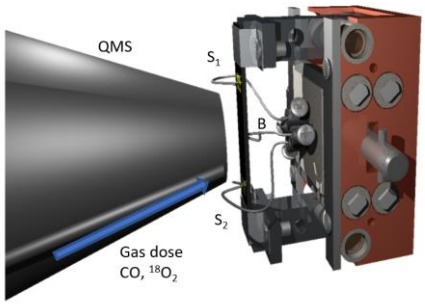

Fig. 3. QMS sensing system.

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

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

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 Katayama[1], Daisuke Ishikawa[1] and Masahiko Hara[1*]

[1]Tokyo 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．

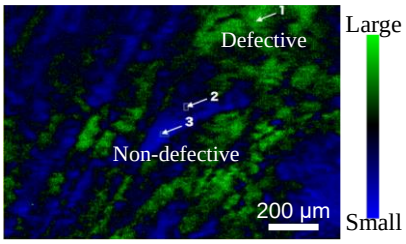

Fig. 1. 黄鉄鉱表面のラマンマッピング像. スケールバーは，欠陥構造に特徴的な 383 cm^{-1} の強度値を示す．矢印部 1，2 および 3 は，欠陥構造が多い領域の順を示す．

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

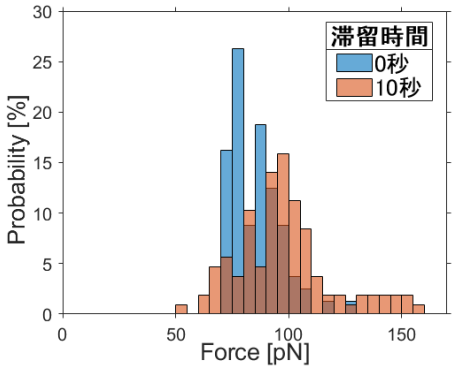

Fig. 2. 黄鉄鉱表面-アスパラギン酸間の相互作用力のヒストグラム．

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)

CeO_2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 CeO_2

○Mayu Kondo[1] and Nobuo Saito[1*]
[1]Nagaoka 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 CeO_2 単体および均一にドーパント(Sm や Y)をドープした CeO_2 は水分解反応に活性を示さず、表面に不均一なドープ構造を持つ CeO_2 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、不均一なドープ構造を持つ CeO_2 の作製においては、CeO_2 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 CeO_2 に拡散し、ドープ領域やドープ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、CeO_2 表面上に Y をドープした CeO_2(YDC)ナノ粒子を担持し、熱処理によって未ドープ相とドープ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。$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ と $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 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 CeO_2 はフラックス法で作製した。市販の CeO_2 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-CeO_2 を得た。次に、2.5 %酢酸水溶液を用いて 10 mol%YDC を CeO_2 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/CeO_2 光触媒を得た。

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

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 RuO_2 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/CeO_2 の FE-SEM 像を示す。Fig.1(a)では CeO_2 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 CeO_2 と固溶して、目的の YDC-CeO_2 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-CeO_2 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-CeO_2 界面と活性との関係を考察する。

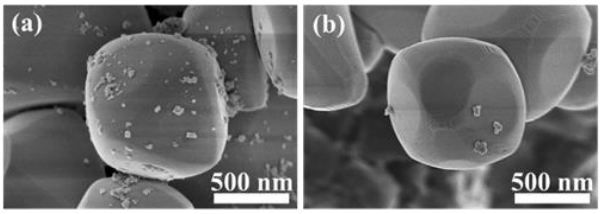

Fig. 1. (a)YDC/CeO_2 担持後　(b) YDC/CeO_2 1273 K 1 h

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)

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

結晶化ガラス法により合成した CeO_2 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 CeO_2 nanoparticles synthesized by crystallized glass method

○Miki Machida[1], Nobuo Saito[1*] and Atsumi Nitta[2]

[1]Graduate School of Engineering, Nagaoka University of Technology,
[2]Department 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(CeO_2)[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 CeO_2 ナノ粒子の合成を試み，得られた CeO_2 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 CeO_2 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 $60B_2O_3$-$20CeO_2$-20SrO(mol%)の組成となるように、混合した原料を溶融し、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、CeO_2 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 CeO_2 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 CO_2 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 CeO_2 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 CeO_2 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、CeO_2 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。CeO_2 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。単位面積当たりでは、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 CeO_2 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)]。

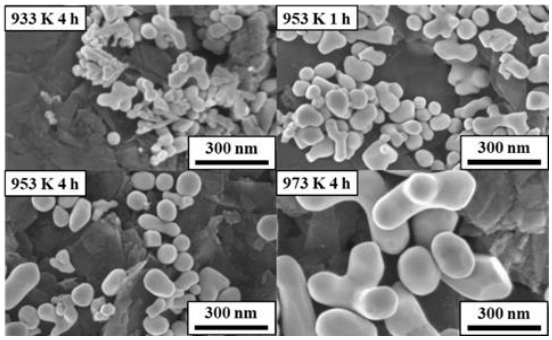

Fig.1 作製した CeO_2 ナノ粒子の SEM 像

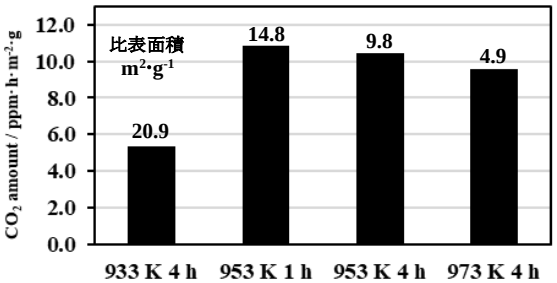

Fig.2 各熱処理条件における比表面積と光触媒活性

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

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

不均一ドープ構造を有する 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 Ishizuka[1] and Nobuo Saito[1*]

[1]Nagaoka 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、不均一ドープ構造を有する 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一ドープ構造を作製し、ドープ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 Sm/(Sm+Ce)×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、不均一構造を持つ 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 にドープされず、Flux-CeO_2 どうしの焼結時に Sm_2O_3 がドープされ、クレーター状の不均一 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一 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。

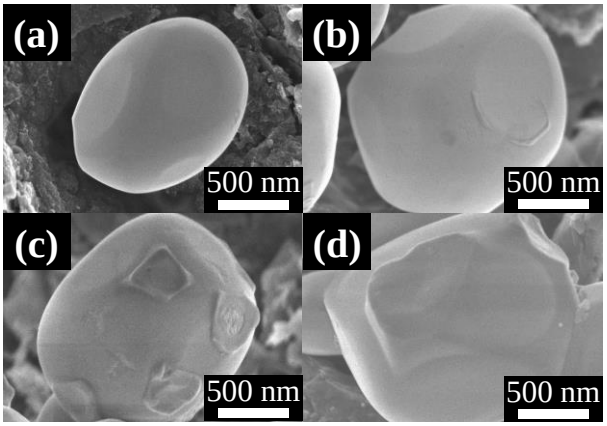

Fig.1 作製した試料表面の FE-SEM 像 (a)CeO_2, (b)1273 K-SDC, (c)1573 K-SDC, (d)1773 K-SDC

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

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

結晶化ガラス法により合成した $SrTiO_3$ 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 $SrTiO_3$ nanoparticles synthesized by crystallized glass method

○Takato Ishikawa[1], Nobuo Saito[1*] and Atsumi Nitta[2]

[1]Nagaoka University of Technology, Department of Materials Science and Technology,
[2]National 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($SrTiO_3$)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 $SrTiO_3$ ナノ粒子の合成を試み、得られた $SrTiO_3$ 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 $SrTiO_3$ 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 $40B_2O_3$-$10TiO_2$-50SrO(mol%)の組成となるように原料を混合し、1523 K で溶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、$SrTiO_3$ 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 CO_2 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 $SrTiO_3$ 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 $SrTiO_3$ 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、$SrTiO_3$ 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 $SrTiO_3$ 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 $SrTiO_3$ 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。

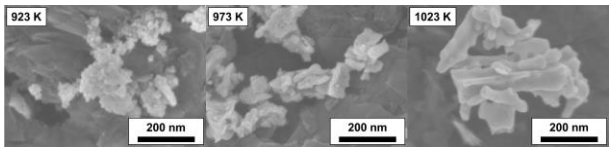

Fig.1 作製した $SrTiO_3$ ナノ粒子の FE-SEM 像

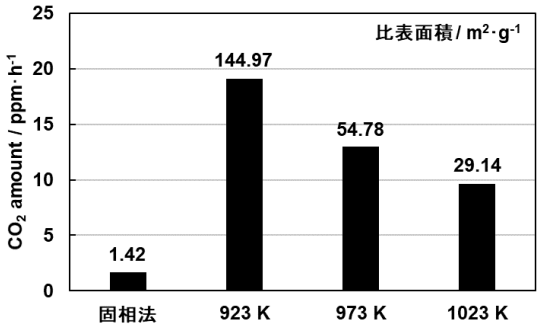

Fig.2 各熱処理温度での比表面積と光触媒活性

文　献

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

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

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

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 Hong[1], Raymond Wong[1], 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, [3]JST さきがけ

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

○Yuzu Kobayashi[1,2], Misun Hong[1], Raymond Wong[1], Yasuyuki Yokota[1,3], Jun Takeya[2], Yousoo Kim[1]

[1] RIKEN, Japan, [2] School of Frontier Sciences, The University of Tokyo, Japan, [3] JST 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 $HClO_4$ 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。

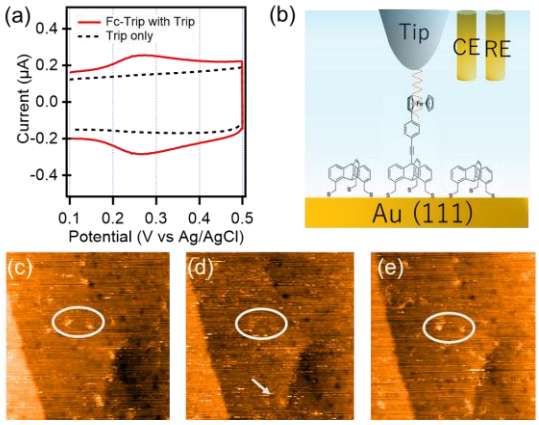

Fig. 1(a) Cyclic voltammogram of Trip and Fc-Trip mixed monolayers on Au(111) (b) Schematics of the EC-STM measurement **(c)-(e)** EC-STM images (90×90 nm^2) obtained at (b) E_{sample} = 0.2 V, (c) 0.4 V, and (d) 0.2 V.

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

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

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 Nakano[1], Tomomi Yoshimoto[2], Tatsuo Iwata[3], Mikka Nishitani-Gamo[2]

[1]Toyo Univ. Graduate School, [2]Toyo Univ., [3]Mie 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 2.0mm 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 2300V 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よそ 1.15V/μV である．通常の電子源との閾値電界は 1-20/μV 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 1.15V/μm 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．

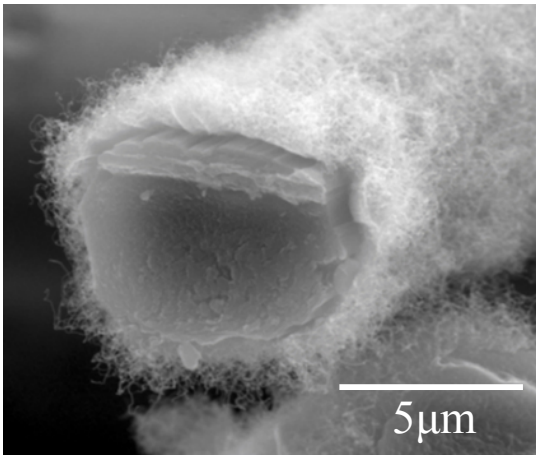

Fig.1 SEM image of Filamentous Carbon fibers grown on carbon paper by thermal CVD.

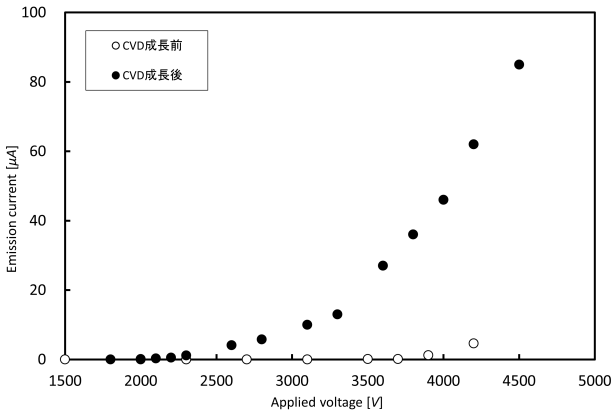

Fig.2 Current-voltage characteristics.

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

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

2 次イオン質量分析による $BaTiO_3$ 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 $BaTiO_3$ 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、$BaTiO_3$ 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 $LaMn^{3+}O_3$、$SrMn^{4+}O_3$ 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、$BaTiO_3$ 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 O_2^+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）。$BaTiO_3$ 中の Mn

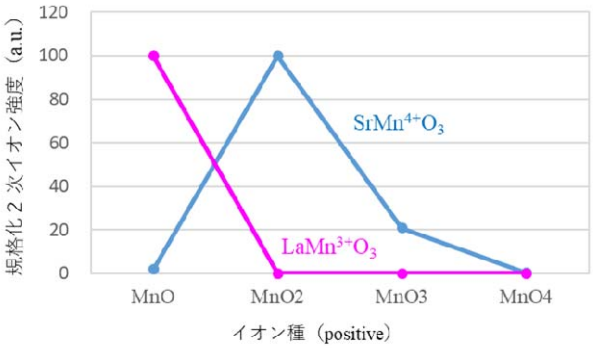

Fig. 1. $LaMn^{3+}O_3$ と $SrMn^{4+}O_3$ の MnOx 強度パターン

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、$BaTiO_3$ 中の Mn 価数とした。得られた値は SQUID を用いて計測した $BaTiO_3$ 中の Mn 価数 [3] と良い一致を示した。

4. まとめ

$BaTiO_3$ 中の 1 atomic%以下の Mn の価数を、2 つの標準試料 $LaMn^{3+}O_3$、$SrMn^{4+}O_3$ 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 Reports7, 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。

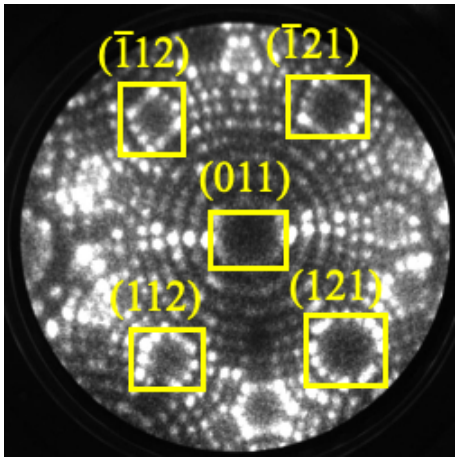

図 1. W tip<011>の FIM 像に対する{110}面と{112}面の検出結果

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

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

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 Tomita[1], Kenta Kuroda[2], Yusuke Hashimoto[1], Masaki Tanaka[1], Soichiro Takeuchi[1], Shunjo Koga[1], Zexu Sun[1], Hiroaki Tanaka[2], Takeshi Kondo[2], Takanari Takahashi[3], Takao Sasagawa[3] and Tomohiro Matsushita[1*]

[1]Nara Institute of Science and Technology, [2]Institute for Solid State Physics, University of Tokyo, [3]Laboratory 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、超高圧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、微小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 $TiSe_2$ 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。

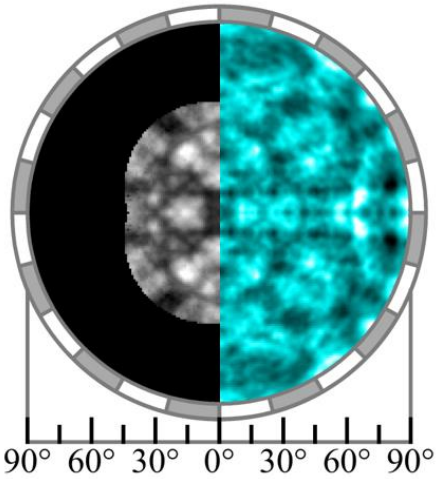

図 (左) 得られた BP の光電子ホログラム
(右) シミュレーションによる光電子ホログラム

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. Nakamura[1], S. Nakamura[1], S. Fujii[1], S. Honda[1], M. Niibe[1], M. Terasawa[1], Y. Higo[2], K. Niwase[3], Y. K. Sato[4]

[1]Univ. of Hyogo, [2]Japan Synchrotron Radiation Research Institute, [3]Hyogo Univ. of Teacher Education, [4] IMRAM, 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（1.4×10^{20}n/cm^2、E>1MeV、60℃）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 14GPa で一定とし、温度を室温から最大 1010℃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℃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。

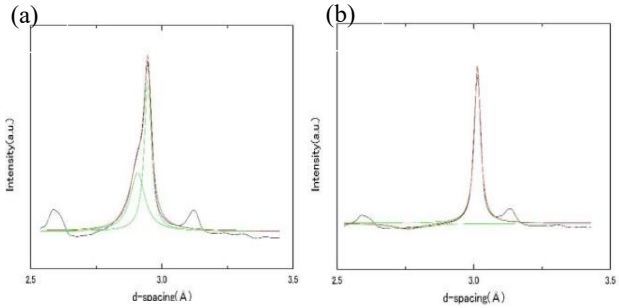

Fig. 1. G(002)ピークの解析例
(a) 照射試料　200℃　(b) 照射試料　811℃

*E-mail: er21t014@steng.u-hyogo.ac.jp

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).

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 Umeda[1], Yusuke Arashida[1] Masashi Ishikawa[1], Akira Hatanaka[1], Hiroyuki Mogi[1], Shoji Yoshida[1], Osamu Takeuchi[1] and Hidemi Shigekawa[1*].
[1]University 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 以上の高い繰り返し周波数が要求される．今回，繰り返し 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．

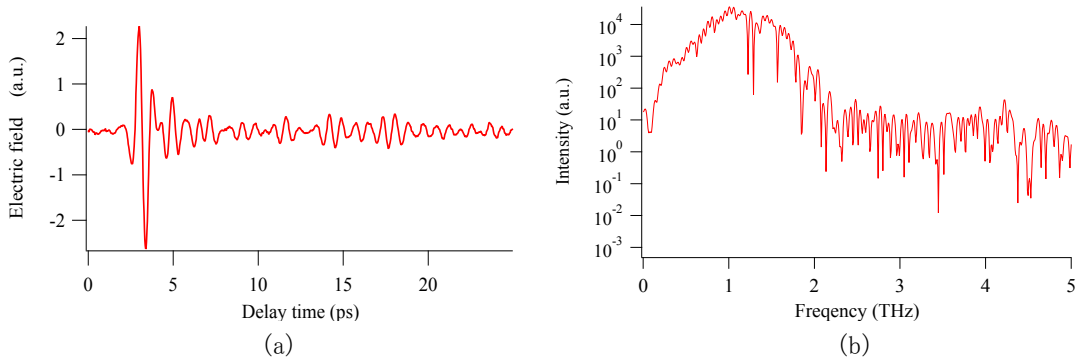

Fig. 1 発生した THz パルスの(a)EO サンプリングによる電場−時間波形と(b)フーリエスペクトル

[1] T. L. Cocker, Nat.Photon.7, 620(2013). [2] Zachary B. Zaccardi, arXiv:2010, 02380(2020)

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

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-Kyoiku 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±1mrad 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。

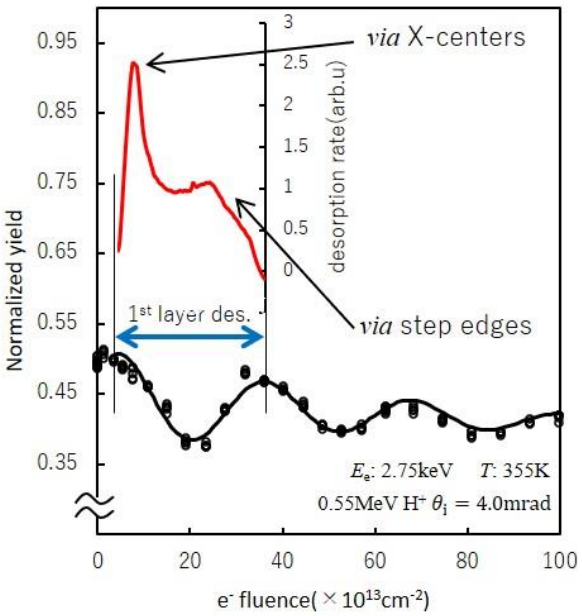

Fig. 1. Specular intensity oscillation of 0.55MeV protons and atomic desorption rate derived.

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

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

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 Kawamura[1], Rie Horie[2], Kazumasa Horigane[2], Yusuke Hashimoto[1], Masaki Tanaka[1], Soichiro Takeuchi[1], Hiroto Tomita[1], Hiroshi Daimon[3], Jun Akimitsu[2], Tomohiro Matsushita[1*]

[1]Nara Institute of Science and Technology (NAIST), [2]Okayama University Research Institute for Interdisciplinary Science, [3]Toyota 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が実現している [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±49° 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 α(E_k= 550 eV)と β(E_k= 551 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$8 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。

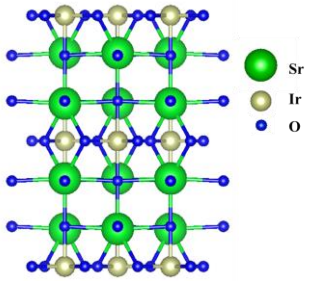

Fig. 1. Sr_2IrO_4 の層状ペロブスカイト型構造の一部

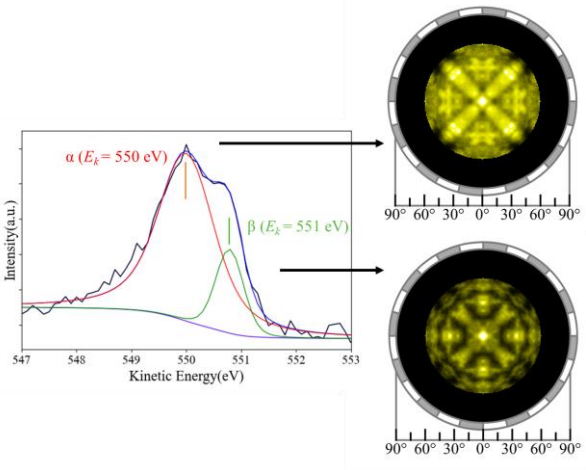

Fig. 2. O 1s の XPS スペクトルとホログラム

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-matusita@ms.naist.jp

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

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こと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 $KMg_3AlSi_3O_{10}F_2$）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^o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*α 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*α X 線の強度をプロットしたものである。カリウムの 1*s*→3*p**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*α 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).

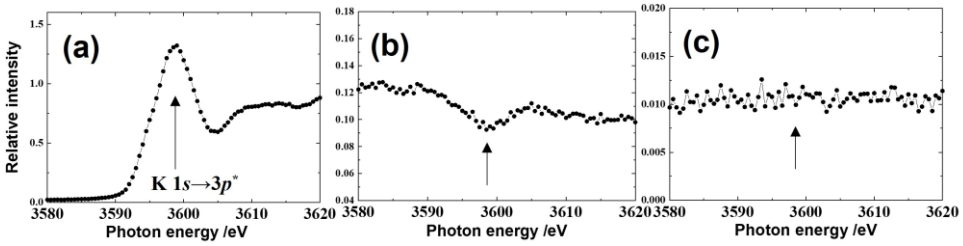

Fig. 1. 人造マイカ（$KMg_3AlSi_3O_{10}F_2$）にカリウム *K*-吸収端付近のエネルギーの X 線を照射した時の蛍光 X 線強度。(a) カリウム *K*α X 線強度、(b) Si *K*α X 線強度、(c) Al *K*α X 線強度。

*E-mail:　ybaba_2001@yahoo.co.jp

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

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

○蓑和 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 Minowa[1], Rintaro Matsuyama[1], Hidehiro Sakurai[2] and Naruo Sasaki[1*]

[1]The University of Electro-Communications, [2]Osaka 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 Δt=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, $\langle F_z \rangle$ = 4.33×10^{-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った．次に少し荷重を増加させたところ（z_s = 23.7 Å, $\langle F_z \rangle$ = 6.20×10^{-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，せん断回数の増加に伴う破壊の特徴が FFT 波形に現れた．

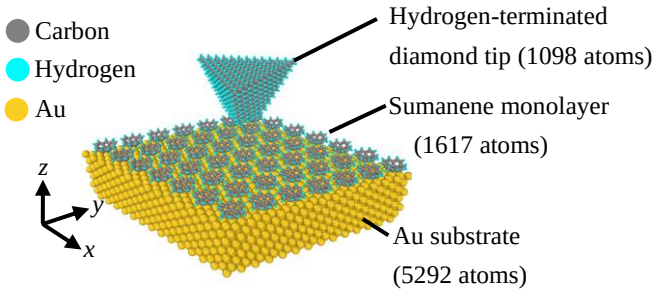

Fig. 1. 計算モデル

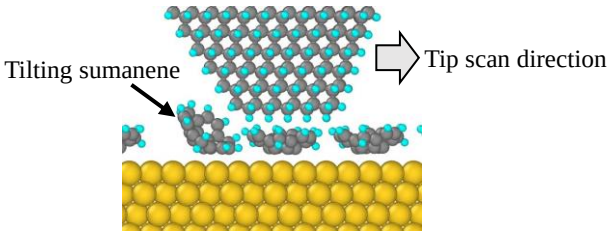

Fig. 2. 探針走査中に発生する，走査方向へのスマネンの傾き

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

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

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*], 嶌田 惠子[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 Shimada[1] and Yoshio Takahashi[2]

[1]Institute of physical and chemical research (RIKEN), [2]Hitachi, 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。

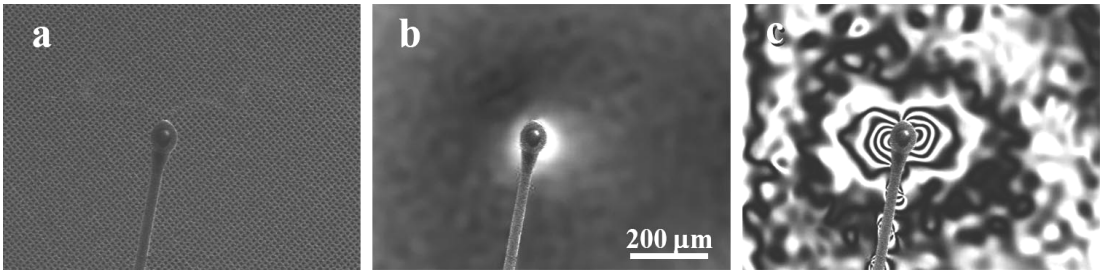

図１(a) 格子重畳 SEM 像、(b) 再生電位分布像、(b) 再生電位分布像（等電位線描画）

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 η（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。

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

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

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

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 Poschlenrieder-atom probe mass analysis using ion deflector

○Masahiro Taniguchi[1] *

[1]Department. 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、試料ー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 分析に戻る、という方法を実装する（Figurel 1）。

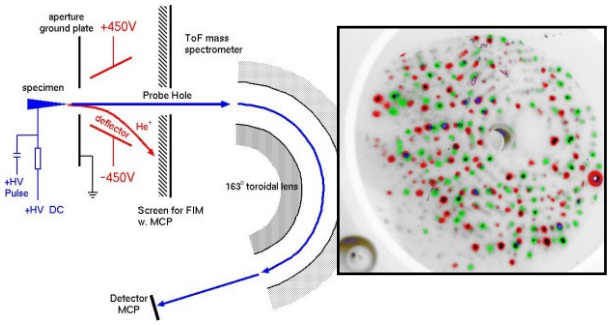

Fig. 1. 偏向電極を組み込んだ FIM-Poschenrieder-AP の概略(左)と偏向電極による FIM 像のシフト(右)。AP で試料由来のイオンが検出されると偏向電極(左図中の赤)で FIM 像を偏向させ、プローブホールの部分の FIM 像を撮像する。
右図はシフト前後の FIM 像の比較を示す。緑はシフトせず、赤はシフトさせたものである。(明暗を反転し、色を変換した二枚の像を重ねている)

FIM 像観察と AP 分析を並行して実行しようとすると、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 では試料ー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–CF_4 および Mg–O_2 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-CF_4 and Mg-O_2 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

MgF_2 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 [1]により MgF_2 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–CF_4 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としてきた [2]．本研究においては，Mg–CF_4 放電の特性を Mg–O_2 放電の特性と比較することにより，Mg–CF_4 放電の特性を議論し，Mg–CF_4 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-CF_4 あるいは Ar-O_2 混合ガス，放電圧力は 0.4 Pa とし，CF_4 あるいは O_2 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–CF_4 および Mg–O_2 放電におけるプラズマ電位および浮遊電位を示す．Mg–CF_4 放電においては，CF_4 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．CF_4 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．

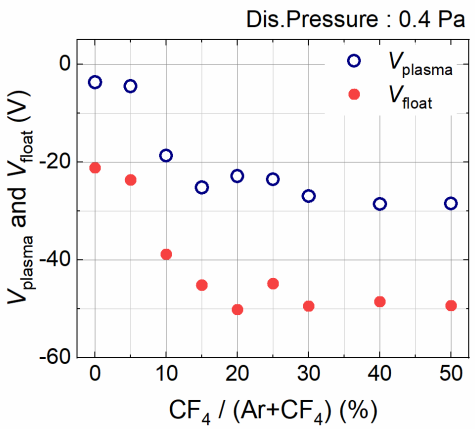

Fig.1 Plasma potential V_{plasma} and floating potential V_{float} as a function of CF_4/(Ar+CF_4) ratio for Mg–CF_4 dc magnetron sputtering discharge.

Mg–O_2 放電においては O_2 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．O_2 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–CF_4 および Mg–O_2 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–CF_4 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–O_2 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できるためにプラズマ電位が接地電位より低くなることがない．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–CF_4 および Mg–O_2 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–CF_4 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–O_2 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–CF_4 direct current magnetron sputtering by probe measurements, J. Appl. Phys. **129**, 233305 (2021).

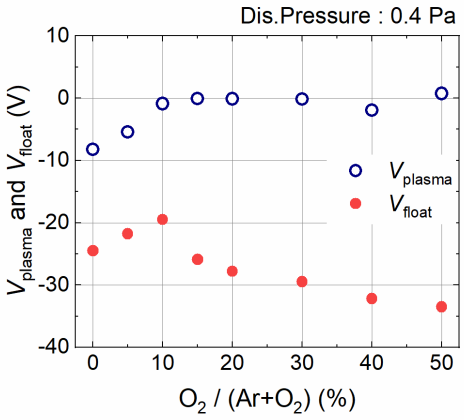

Fig.2 Plasma potential V_{plasma} and floating potential V_{float} as a function of O_2/(Ar+O_2) ratio for Mg–O_2 dc magnetron sputtering discharge.

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

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

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~5×10^{-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。

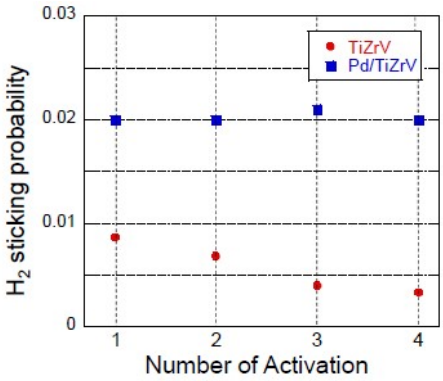

Fig. 1. Changes in H_2 sticking probability for TiZrV and Pd/TiZrV films with repeated activation–air venting cycles.

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

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

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、H_2、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､125μm 径の場合は中心の 5 メッシュを、50μm 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^{-4}Pa 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。

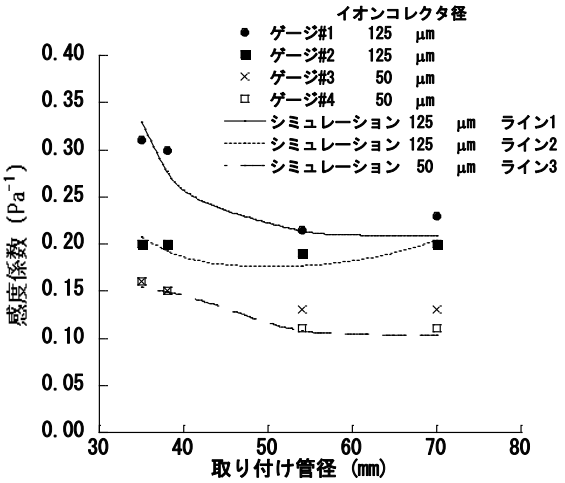

Fig. 1. 文献値とシミュレーション結果の比較

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 125μm、ライン 3 では 50μm 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

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

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 Wada[1], Junichiro Kamiya[2], Katsuya Kuramochi[3]

[1]Tokyo Electronics Co., Ltd. [2]Japan Atomic Energy Agency, [3]Total 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。

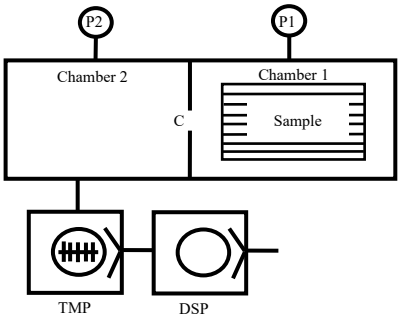

Fig. 1. 測定装置

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。

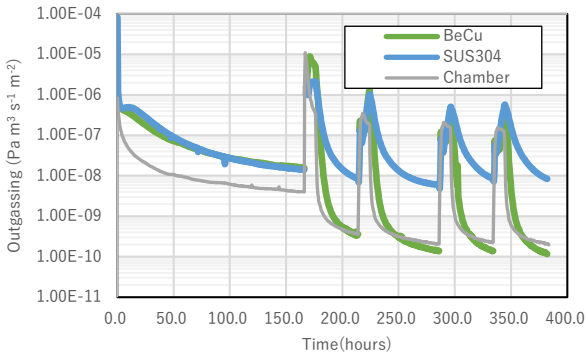

Fig. 2. 放出ガス量

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 は効果があったが、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

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

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 Araki[1] and Masaaki Yoshida[1*]

[1]Yamaguchi 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ォトンファクトリー(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)。

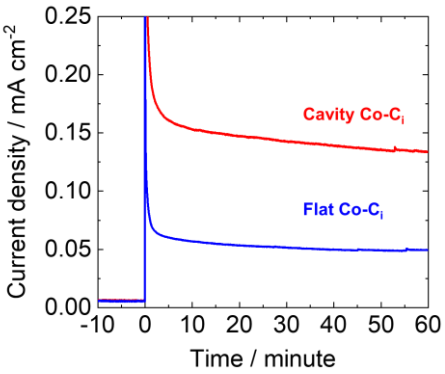

Fig.1 半球空洞型触媒の酸素発生電流

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

yoshida3@yamaguchi-u.ac.jp

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

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 Ashimura[1] and Masaaki Yoshida[1*]

[1]Graduate 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を還元し水素を、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 Na_2SO_4 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。

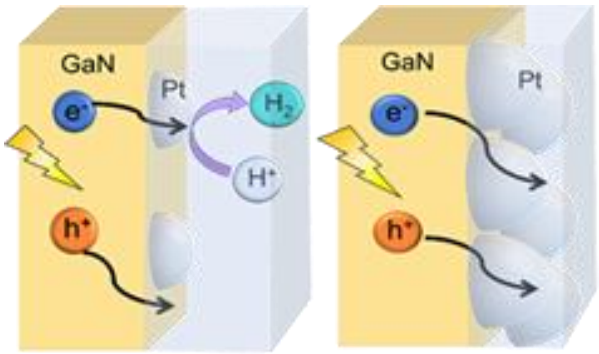

Fig.1. Pt 電着量とキャリア移動との関係

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。商談スペースの詳しい使用方法は各企業担当者へお問い合わせください。