

Fri. Nov 5, 2021

Room D

Surface Analysis/Applied Surface Science/Evaluation Technique(ASS)

## [3Da01-12] ASS

Chair: Naoka Nagamura(National Institute for Materials Science), Daisuke Fujita(National Institute for Materials Science)

9:00 AM - 12:00 PM Room D (Kotohira)

## [3Da01] Atomic structure and Chemical State in Active Dopant Sites of Si-Dopant in GaN

\*Yoshiyuki Yamashita<sup>1,2</sup>, Jingmin Tang<sup>1,2</sup> (1. National Institute for Materials Science, 2. Graduate School of Engineering, Kyushu University)

9:00 AM - 9:15 AM

## [3Da02] Thorough search analysis of extended x-ray absorption fine structure data for complex molecules and nanomaterials applications

\*Daiki Kido<sup>1</sup>, Yohei Uemura<sup>2</sup>, Yuki Wakisaka<sup>1</sup>, Hiroko Ariga-Miwa<sup>3</sup>, Satoru Takakusagi<sup>1</sup>, Kiyotaka Asakura<sup>1</sup> (1. Hokkaido University, 2. Institute for Molecular Science, 3. The University of Electro-Communications)

9:15 AM - 9:45 AM

## [3Da04] Studies on energy-resolved distribution of electron trap as a macroscopic surface-structural analysis

\*Bunsho Ohtani<sup>1</sup>, Takashima Mai<sup>1</sup> (1. Hokkaido University)

9:45 AM - 10:00 AM

## [3Da05] Development of electrochemical ATR ultraviolet-visible spectroscopy and its application to ionic liquid/organic semiconductor interferences

\*ichiro tanabe<sup>1</sup>, Iroha Imoto<sup>1</sup>, Daijiro Okaue<sup>1</sup>, Masaya Imai<sup>1</sup>, Shohei Kumagai<sup>2</sup>, Masato Mitani<sup>2</sup>, Toshihiro Okamoto<sup>2</sup>, Jun Takeya<sup>2</sup>, Ken-ichi Fukui<sup>1,3</sup> (1. Osaka University, 2. The University of Tokyo, 3. Institute for Molecular Science)

10:00 AM - 10:15 AM

## [その他] Break time

10:15 AM - 10:30 AM

## [3Da07S] SEM application of the graphene-oxide-semiconductor type planar electron source

\*Yukino Kameda<sup>1,2</sup>, Katsuhisa Murakami<sup>2</sup>, Masayoshi Nagao<sup>2</sup>, Hidenori Mimura<sup>1</sup>, Yoichiro Neo<sup>1</sup> (1. Research Institute of Electronics Shizuoka

University, 2. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology)

10:30 AM - 10:45 AM

## [3Da08S] Probing charge accumulation in OFETs during operation by electric-field induced sum-frequency generation spectroscopy

\*Naoya Ohashi<sup>1</sup>, Yuya Tanaka<sup>1,2</sup>, Hisao Ishii<sup>1,2,3</sup>, Takayuki Miyamae<sup>1,3</sup> (1. Graduate school of Science and Engineering, Chiba University, 2. Center for Frontier Science, Chiba University, 3. Molecular Chirality Research Center, Chiba University)

10:45 AM - 11:00 AM

[3Da09R] Atomic force microscopy study of anatase TiO<sub>2</sub>(001)-(1×4) surface adsorbed water molecule

\*Daiki Katsube<sup>1</sup>, Yuji Kunisada<sup>2</sup>, Masayuki Abe<sup>3</sup> (1. Department of Electrical, Electronics and Information Engineering, Nagaoka University of Technology, 2. Graduate School of Engineering, Hokkaido University, 3. Graduate School of Engineering Science, Osaka University)

11:00 AM - 11:15 AM

## [3Da10] Definition of nano-scale contact by Moiré corrugation of twisted bilayer graphene and its effect on nano-scale friction

\*Kanae Hirao<sup>1</sup>, Naruo Sasaki<sup>1</sup> (1. Graduate School of Informatics and Engineering, The University of Electro-communications)

11:15 AM - 11:30 AM

## [3Da11] Effect of probe's mass on dynamic spring constant of AFM force sensor

\*Wataru Kurahashi<sup>1</sup>, Yoshiaki Sugimoto<sup>1</sup> (1. Graduate School of Frontier Sciences, The University of Tokyo)

11:30 AM - 11:45 AM

## [3Da12] Development of home-built UHV LT STM combined with an optical fiber

\*Yuji Nonaka<sup>1</sup>, Toyo Kazu Yamada<sup>1</sup> (1. Graduate School of Engineering, Chiba University)

11:45 AM - 12:00 PM

**[3Da01-12] ASS**

Chair: Naoka Nagamura(National Institute for Materials Science), Daisuke Fujita(National Institute for Materials Science)

Fri. Nov 5, 2021 9:00 AM - 12:00 PM Room D (Kotohira)

- [3Da01] Atomic structure and Chemical State in Active Dopant Sites of Si-Dopant in GaN  
 \*Yoshiyuki Yamashita<sup>1,2</sup>, Jingmin Tang<sup>1,2</sup> (1. National Institute for Materials Science, 2. Graduate School of Engineering, Kyushu University)  
 9:00 AM - 9:15 AM
- [3Da02] Thorough search analysis of extended x-ray absorption fine structure data for complex molecules and nanomaterials applications  
 \*Daiki Kido<sup>1</sup>, Yohei Uemura<sup>2</sup>, Yuki Wakisaka<sup>1</sup>, Hiroko Ariga-Miwa<sup>3</sup>, Satoru Takakusagi<sup>1</sup>, Kiyotaka Asakura<sup>1</sup> (1. Hokkaido University, 2. Institute for Molecular Science, 3. The University of Electro-Communications)  
 9:15 AM - 9:45 AM
- [3Da04] Studies on energy-resolved distribution of electron trap as a macroscopic surface-structural analysis  
 \*Bunsho Ohtani<sup>1</sup>, Takashima Mai<sup>1</sup> (1. Hokkaido University)  
 9:45 AM - 10:00 AM
- [3Da05] Development of electrochemical ATR ultraviolet-visible spectroscopy and its application to ionic liquid/organic semiconductor interfaces  
 \*Ichiro Tanabe<sup>1</sup>, Iroha Imoto<sup>1</sup>, Daijiro Okaue<sup>1</sup>, Masaya Imai<sup>1</sup>, Shohei Kumagai<sup>2</sup>, Masato Mitani<sup>2</sup>, Toshihiro Okamoto<sup>2</sup>, Jun Takeya<sup>2</sup>, Ken-ichi Fukui<sup>1,3</sup> (1. Osaka University, 2. The University of Tokyo, 3. Institute for Molecular Science)  
 10:00 AM - 10:15 AM
- [その他] Break time  
 10:15 AM - 10:30 AM
- [3Da07S] SEM application of the graphene-oxide-semiconductor type planar electron source  
 \*Yukino Kameda<sup>1,2</sup>, Katsuhisa Murakami<sup>2</sup>, Masayoshi Nagao<sup>2</sup>, Hidenori Mimura<sup>1</sup>, Yoichiro Neo<sup>1</sup> (1. Research Institute of Electronics Shizuoka University, 2. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology)  
 10:30 AM - 10:45 AM
- [3Da08S] Probing charge accumulation in OFETs during operation by electric-field induced sum-frequency generation spectroscopy  
 \*Naoya Ohashi<sup>1</sup>, Yuya Tanaka<sup>1,2</sup>, Hisao Ishii<sup>1,2,3</sup>, Takayuki Miyamae<sup>1,3</sup> (1. Graduate school of Science and Engineering, Chiba University, 2. Center for Frontier Science, Chiba University, 3. Molecular Chirality Research Center, Chiba University)  
 10:45 AM - 11:00 AM
- [3Da09R] Atomic force microscopy study of anatase TiO<sub>2</sub>(001)-(1×4) surface adsorbed water molecule  
 \*Daiki Katsube<sup>1</sup>, Yuji Kunisada<sup>2</sup>, Masayuki Abe<sup>3</sup> (1. Department of Electrical, Electronics and Information Engineering, Nagaoka University of Technology, 2. Graduate School of

Engineering, Hokkaido University, 3. Graduate School of Engineering Science, Osaka University)

11:00 AM - 11:15 AM

- [3Da10] Definition of nano-scale contact by Moiré corrugation of twisted bilayer graphene and its effect on nano-scale friction

\*Kanae Hirao<sup>1</sup>, Naruo Sasaki<sup>1</sup> (1. Graduate School of Informatics and Engineering, The University of Electro-communications)

11:15 AM - 11:30 AM

- [3Da11] Effect of probe's mass on dynamic spring constant of AFM force sensor

\*Wataru Kurahashi<sup>1</sup>, Yoshiaki Sugimoto<sup>1</sup> (1. Graduate School of Frontier Sciences, The University of Tokyo)

11:30 AM - 11:45 AM

- [3Da12] Development of home-built UHV LT STM combined with an optical fiber

\*Yuji Nonaka<sup>1</sup>, Toyo Kazu Yamada<sup>1</sup> (1. Graduate School of Engineering, Chiba University)

11:45 AM - 12:00 PM

## Si ドープ GaN 中ドーパント活性サイトの化学状態・原子構造

○山下 良之<sup>1,2\*</sup>, Tang Jingmin<sup>1,2</sup><sup>1</sup> (国) 物質・材料研究機構, <sup>2</sup> 九州大学工学府

## Atomic structure and Chemical State in Active Dopant Sites of Si-Dopant in GaN

○Yoshiyuki Yamashita<sup>1,2\*</sup> and Jingmin Tang<sup>1,2</sup><sup>1</sup>National Institute for Materials Science, <sup>2</sup>Graduate School of Engineering, Kyushu University

## 1. はじめに

GaN はパワーデバイスとして注目を集めており、Si をドープすることにより N 型半導体として働く。GaN は種々の高性能を有しているが、GaN の最大の問題点の 1 つはドープしたドーパント量と実行キャリア数の間に大きな相違があること、すなわち不活性なドーパントが GaN 基板中に多数存在することである。ドーパント量とキャリア量が制御できれば GaN が本来有する特性をより引き出す事が期待され、学術的のみならず工学的な波及効果も莫大であると考えられる。本研究では GaN 中の、Si ドープの活性サイトおよび不活性サイトの原子状態、原子構造を明らかにすることを目的とし化光電子分光および化学状態分離 XANES を行った。

## 2. 実験

実験で用いた試料は 0.5 mol %Si ドープ GaN(0001) である。GaN は濃塩酸処理を 1 分間行い、その後純粋で洗浄した。光電子分光測定および化学状態分離 XANES 測定はいちシンクロトロン光センタービームライン BL1N2 および BL6N1 を用いて測定を行った。光電子分光測定は入射光 1860 eV を用いて Si KLL のオージェ領域および Si1s 領域の測定を行った。XANES は Si K 端領域の測定を行った。XANES はオージェ収量により測定を行った。

## 3. 結果および考察

Si KLL オージェ分光法によりドーパントの化学状態を測定したところ、運動エネルギー 1608.5 eV, 1611 eV を主成分とする二つの化学状態が観測された。過去の文献を参照することにより、1608.5 eV は  $\text{SiN}_x$  ( $x > 1.33$ ), 1611 eV は  $\text{Si}_3\text{N}_4$  と帰属した。<sup>1)</sup> Si KLL におけるオージェの 2 つの成分 (1608.5 eV, 1611 eV) にてオージェ収量

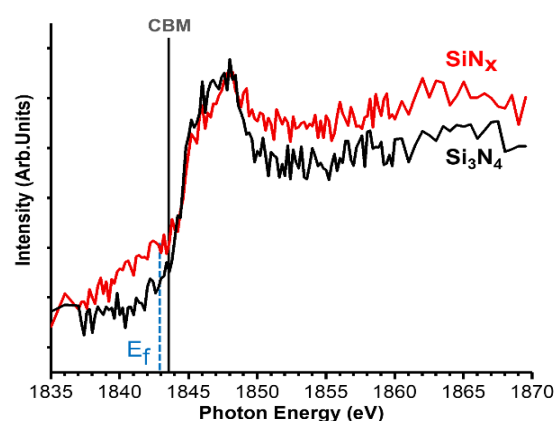


Fig. 1. Si K-edge XANES

XANES の測定を行ったスペクトルを Fig. 1 に示す。CBM および Ef はノンドープ GaN を用いた光電子分光法および XANES より求めた。図を見ると  $\text{Si}_3\text{N}_4$  はバンドギャップ内に準位を持たないのに対し、 $\text{SiN}_x$  はバンドギャップ内に準位を有する。以上のことから  $\text{SiN}_x$  がドーパントの活性サイトと結論した。ドーパントの原子構造を明らかにするため XANES スペクトルのシミュレーション<sup>2)</sup>を行ったところ Ga 原子が Si 原子に置き換わった置換サイトが実験スペクトルを再現した。よって Ga 原子が Si 原子に置き換わったサイト ( $\text{SiN}_x$ ) が Si ドープ GaN の活性サイトであると結論した。

## 謝辞

本研究を行うにあたり、実験を支援していただいたあいちシンクロトロン光センターの陰地 宏博士、杉山陽栄博士に感謝する。

## 文 献

- 1) J. L. Dupuie, et al., J. Elec. Soci., **139**, 1151(1992).
- 2) J.J. Rehr et al., Phys. Chem. Chem. Phys., **12**, 5503 (2010).

\*E-mail: YAMASHITA.Yoshiyuki@nims.go.jp

## Thorough Search 法による複雑な分子およびナノ材料における EXAFS 解析

○城戸 大貴<sup>1\*</sup>, 上村 洋平<sup>2</sup>, 脇坂 祐輝<sup>1</sup>, 三輪(有賀) 寛子<sup>3</sup>, 高草木 達<sup>1</sup>, 朝倉 清高<sup>1</sup>

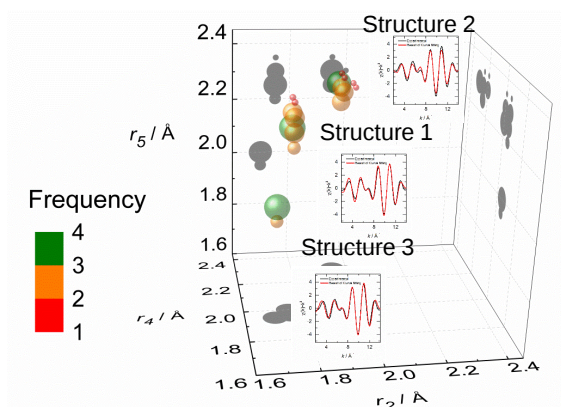
<sup>1</sup>北海道大学触媒科学研究所, <sup>2</sup>分子科学研究所, <sup>3</sup>電気通信大学

### Thorough search analysis of extended x-ray absorption fine structure data for complex molecules and nanomaterials applications

○Daiki Kido<sup>1\*</sup>, Yohei Uemura<sup>2</sup>, Yuki Wakisaka<sup>1</sup>, Hiroko Ariga-Miwa<sup>3</sup>,  
Satoru Takakusagi<sup>1</sup>, and Kiyotaka Asakura<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute for Catalysis, Hokkaido University, <sup>2</sup>Institute for Molecular Science, <sup>3</sup>The University of Electro-Communications

X-ray Absorption Fine Structure (XAFS) は、X 線吸収原子の価数およびその周辺の局所構造についての情報を与える。特に、吸収端から 50eV 以上の高エネルギー領域に現れる Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS) は、X 線吸収原子周辺の局所構造についての情報を与える。EXAFS の解析ではカーブフィッティング (CF) 法が広く使用されている。CF 法では EXAFS の理論式において、主に、配位数、エッジシフト、結合距離、Debye Waller 因子の 4 つをパラメータとし、計算値と実験値の一致度の指標である R-factor を最小とするようなパラメータを最小二乗法により探す。広く使用される CF 法だが、複雑な構造を持つ系の解析では、3 つの問題点が顕著となる<sup>1</sup>。1. パラメータ間に相関があるため、物理的に意味のない値に収束してしまう可能性がある。2. パラメータ空間に複数の局所的な極小値が存在する場合、CF 法を開始する初期値によって収束する値が異なり、パラメータ空間中での大域的な最小値に到達できない可能性がある。3. Nyquist の定理により規定される自由度によって、解析に用いることのできるパラメータ数が制限される。そこで、複雑な構造を持つ系の解析における問題点を解決するために、Thorough search (TS) 法を開発した。TS 法では、R-factor が最小となるものを探すのではなく、パラメータの組を網羅的に調べ、その中で実験値をよく再現する組をすべて拾い上げる。本手法により、複雑な構造を持つ系の例として、酸化モリブデンの Mo K-edge EXAFS の解析を行った。酸化モリブデンは 6 本の Mo-O 結合が 5 種類の結合距離をもつ。TS 法での解析の結果、Fig. 1 のように 3 本の結合の組み合わせに注目することで、実験値をよく再現する 3 つ



**Fig. 1.**酸化モリブデンの Mo K-edge EXAFS の解析を TS 法によって行った結果。Mo-O 結合の短い方から 2 番目( $r_2$ )、4 番目( $r_4$ )、5 番目( $r_5$ )の組み合わせに注目し、条件を満たす度数をプロットした。

の構造を得ることができた。EXAFS 解析という観点からは、これら 3 つの中から 1 つの構造に決定することはできない。一方で、パラメータ空間を網羅的に調べたことから、そのパラメータ空間中のその他の構造が、実験値をよく再現する可能性を排除することができる。CF 法では、初期値を変更していくつかの実験値を再現可能な構造を得ることができるが、パラメータ空間中の全ての可能な構造を拾い出していると確実に言うことは難しい。つまり、TS 法にはその他の可能性を排除できるという利点があり、他の実験結果と組み合わせた相補的な構造解析において重要な情報を与える。

## 文 献

- 1) D. Kido and K. Asakura, Acc. Mater. Surf. Res. 5, 148, (2020).

\*E-mail: d-kido@eis.hokudai.ac.jp

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

## 表面構造マクロ分析手法としての電子トラップ密度エネルギー分布解析

○大谷文章\*, 高島舞

北海道大学触媒科学研究所

## Studies on energy-resolved distribution of electron trap as a macroscopic surface-structural analysis

○Bunsho Ohtani\* and Mai Takashima

Institute for Catalysis, Hokkaido University

## 1. 同定のための表面マクロ分析

分子状の有機化合物は、元素分析結果やNMRパターンなどをつかって構造を特定して化合物名を決定、すなわち「同定」しないかぎり報告することができない。このような厳密さが問われるのは、かつて同定されないまま、まちがって報告された結果、混乱が生じたためであることは容易に想像できる。いっぽう、無機固体材料は同定をもとめられることはないから、すでに「混乱」があることを容認しているにすぎない。固体の構造を特定できる「なまえ」を記述するのがむずかしいのは、特定のために最低限必要と考えられるバルク構造、表面構造およびサイズのうち、とくに表面構造（バルク構造でもアモルファスは記述できない）を記述することが事実上不可能であるからである。

われわれは、金属酸化物などの半導体固体がもつ空の電子準位である「電子トラップ」のエネルギー分布（energy-resolved distribution of electron traps=ERDT）を計測できる逆二重励起光音響分光法（reversed double-beam photoacoustic spectroscopy=RDB-PAS）を開発し [1, 2], 各種金属酸化物試料について検討した結果、ERDTがアモルファス相をふくむ表面構造を反映すること、すなわちRDB-PASがあらたな表面マクロ分析手法であること、および、ERDTパターンを表面構造の「指紋」として利用できることを見いだした [3]。

## 2. 逆二重励起光音響分光法（RDB-PAS）

RDB-PASでは、波長走査した分光単色光（ポンプ光）を光音響（PAS）セル中に設置した粉末あるいは薄膜試料に照射し、試料の価電子帯（VB）の電子を電子トラップ（ET）に直接励起させる。このとき生じるVB中の正孔は雰囲気中のメタノールによって捕捉されるため、ETに電子が蓄積される。これによってあらたに生じる

光吸収を変調光（プローブ光）によって生じるPAS信号として検出する。ポンプ光の波長を長波長側すなわち低エネルギー側から走査すると、低エネルギーの（深い）ETから順に埋まる積分曲線が得られ、これを微分した相対的なERDTを、べつに光化学法でえられるETの総密度で補正することによって、VB上端（VBT）をエネルギーの基準とするERDTとなる。おなじ装置をつかってシングルビームで測定されるPASから吸収端波長（バンドギャップ）をもとめ、これをもちいて伝導帯下端（conduction-band bottom=CBB）をVBTを基準としてERDTパターンに追加したものがERDT/CBBパターンであり、これにET総密度（TD）をくわえたものが、試料ごとに測定され、「指紋」として利用できる。

## 3. ERDT/CBBパターンによる同定

金属酸化物試料のうちでERDTパターンが得られなかったのは比較的純度の高い絶縁体だけであり、窒化炭素も同様に測定できた。

多数の市販チタニア粉末について測定した結果、TDは試料の比表面積とともに増大する傾向をしめしたことから、RDB-PASで測定されるETのは試料表面に存在すること、および、点欠陥ではなく、表面再構成構造中に分布していることが示唆された。また、バルクがおなじ結晶構造（CBBがほぼ一致）で、比表面積がほぼひとしい（TDがほぼ一致）場合でも、異なる試料ではERDTパターンが異なっていることから、ERDTパターンが表面構造を反映していることがしめされた。

2種の試料について、ERDTパターン形状、TDおよびCBBのそれぞれの一致度（0～1）の積（ $\zeta$ ）がたかいほど、さまざまな光触媒に対する活性の一致度がたかいことから、ERDT/CBBパターンによって「同定」できることがしめされた。

1) *Chem. Commun.* **2016**, 52, 12096-12099.2) *Electrochim. Acta* **2018**, 264, 83-90.3) *Catal. Today* **2019**, 321-322, 2-8.

\*ohtani@cat.hokudai.ac.jp

## 電気化学 ATR 紫外可視分光法の開発とイオン液体/有機半導体界面への応用

○田邊一郎<sup>1\*</sup>, 井本彩葉<sup>1</sup>, 岡上大二郎<sup>1</sup>, 今井雅也<sup>1</sup>, 熊谷翔平<sup>2</sup>, 牧田龍幸<sup>2</sup>, 三谷真人<sup>2</sup>, 岡本敏宏<sup>2</sup>, 竹谷純一<sup>2</sup>, 福井賢一<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>大阪大学大学院基礎工学研究科, <sup>2</sup>東京大学大学院新領域創成科学研究科, <sup>3</sup>分子科学研究所

## Development of electrochemical ATR ultraviolet-visible spectroscopy and its application to ionic liquid/organic semiconductor interfaces

○Ichiro Tanabe<sup>1\*</sup>, Iroha Imoto<sup>1</sup>, Daijiro Okaue<sup>1</sup>, Masaya Imai<sup>1</sup>, Shohei Kumagai<sup>2</sup>, Tatsuyuki Makita<sup>2</sup>, Masato Mitani<sup>2</sup>, Toshihiro Okamoto<sup>2</sup>, Jun Takeya<sup>2</sup>, and Ken-ichi Fukui<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Osaka University, <sup>2</sup>The University of Tokyo, <sup>3</sup>Institute for Molecular Science

無機半導体(Si など)に代わり有機半導体を、無機絶縁層(SiO<sub>2</sub> など)の代わりにイオン液体を利用した電気二重層有機電界効果トランジスタ(EDL-OFET)は、従来の10分の1以下の低電圧で動作する省電力デバイスとして注目されている。本研究では、我々が最近構築した電気化学環境下で測定可能な独自の減衰全反射型(Attenuated total reflectance; ATR)紫外分光システム<sup>1)</sup>を用いて、トランジスタ動作中のイオン液体/有機半導体界面の電子状態解析を行った<sup>2)</sup>。

本研究で構築した ATR 分光測定系を Figure 1 に示す。サファイヤ製 ATR プリズム上に、2 分子層の単結晶性 p 型有機半導体(C<sub>9</sub>-DNBDT-NW)を成膜し、ソース電極とドレイン電極を蒸着した。次に、イオン液体([EMIM][FSA]と[TPMA][TFSA]の2種類を比較)を滴下し、対極と参照極を差し込んだ三電極系を構築し、トランジスタとしての動作環境下における ATR スペクトル(波長 200-500 nm)を測定した。

その結果、C<sub>9</sub>-DNBDT-NW の HOMO からの電子励起に由来する波長 450 nm 付近付近の吸収において、吸収強度の現象とピーク波長の短波長シフトが検出された(Figure 2a)。これは、有機半導体内へのキャリア(ホール)注入に伴う電子密度の現象と電子状態の変化を反映していると考えられる。イオン液体として[EMIM][FSA]と[TPMA][TFSA]を用いた場合を比較すると、両方でスペクトル減少量に有意な差が見られない一方で、[EMIM][FSA]の方が大きなピーク波長シフトが検出された。

また、波長 210 nm 付近では、イオン液体に由来する吸収の長波長シフトが確認された(Figure 2b)。これは、キャリア注入された有機半導体界面付近のイオン

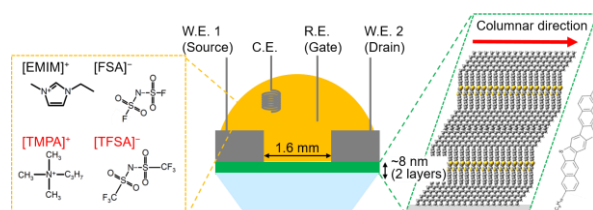


Fig. 1 Schematics of EDL-OFET fabricated on ATR prism

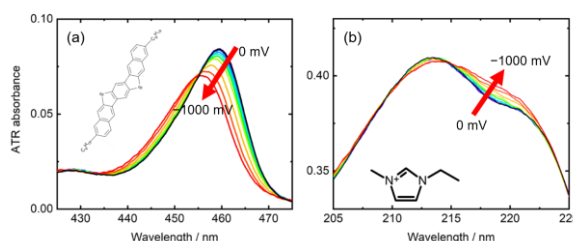


Fig. 2 ATR spectra in (a) 425-475 nm and (b) 205-225 nm.

液体の Stark シフトによるものだと考えられる。測定波長域(200-500 nm)におけるエバネッセント波の侵入深さは 50 nm 程度であり、電気化学環境下における有機半導体薄膜と界面イオン液体の同時測定に成功した。

## 文 献

- 1) I. Tanabe, A. Suyama, T. Sato and K. Fukui: Anal. Chem. **91**, 3436 (2019).
- 2) I. Tanabe, I. Imoto, D. Okaue, M. Imai, S. Kumagai, T. Makita, M. Mitani, T. Okamoto, J. Takeya and K. Fukui: Commun. Chem. **4**, 88 (2021).

\*E-mail: itanabe@chem.es.osaka-u.ac.jp

10:15 AM - 10:30 AM (Fri. Nov 5, 2021 9:00 AM - 12:00 PM Room D)

[その他] Break time

## Graphene-Oxide-Semiconductor 型平面電子源を搭載した SEM の開発

○亀田 ゆきの<sup>1,2\*</sup>, 村上 勝久<sup>2</sup>, 長尾 昌善<sup>2</sup>, 三村 秀典<sup>1</sup>, 根尾 陽一郎<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 静岡大学電子工学研究所, <sup>2</sup> 産業技術総合研究所

### SEM application of the graphene-oxide-semiconductor type planar electron source

○Yukino Kameda<sup>1,2</sup>, Katsuhisa Murakami<sup>2</sup>, Masayoshi Nagao<sup>2</sup>, Hidenori Mimura<sup>1</sup> and Yoichiro Neo

<sup>1</sup> Research Institute of Electronics Shizuoka University, <sup>2</sup> National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

#### 1. はじめに

現在電界放出型電子銃が高分解能な走査型電子顕微鏡[SEM]の電子源として広く用いられているが、その特性上、電子ビームを細く絞るための多くの電子光学系や、数キロVの引き出し電圧、 $10^{-8}$  Pa といった超高真空環境を必要とする。一方で Graphene-Oxide-Semiconductor (GOS) 型平面電子源は、10V 程度の低電圧および  $10^{-3}$  Pa から  $10^{-5}$  Pa の低真空環境下で動作し、放出角の小さい電子ビームを形成する。さらに基板からゲート電極に向かう電子のうち 30%以上という非常に高い効率で真空中への電子放出効率を達成している<sup>[1]</sup>。SEM の電子源に GOS 平面電子源を採用した場合、電子光学系や真空排気系を大幅に簡略化した低コストで小型、高分解能な SEM の構成が期待できる。本研究では、低コストでシンプルな構成の高分解能 SEM の開発を目的として、GOS 電子源を用いた SEM 像の観察および電子ビームの軌道評価を行った。

#### 2. 方法

タングステンフィラメント電子銃を搭載した従来型の卓上 SEM を改造し、GOS 電子源を搭載し画像計測を行った。使用した SEM はコンデンサーレンズを取り除いた対物レンズのみの 1/3 縮小系であり、アパーチャーの穴径は直径 0.1mm である。観察試料として透過型電顕用の銅製の 400 メッシュを用いた。本デバイスに -1kV を印可し、グラフェン電極とカソード電極の間に約 10V の電位差を与えることで、電子ビームが放射される。デバイスの電圧印加及び電流計測は高電圧ソースメジャーユニット (Keithley-237) を使用し、ゲート電流と基板電流の差から放出電子電流を算出した。また、画像を検出するステージ電流を微小電流計 (Advantest-R8240) により計測した。また、電子軌道シミュレーション SIMION を使用して GOS 電子源から放出される電子軌道のシミュレーションを行った。放

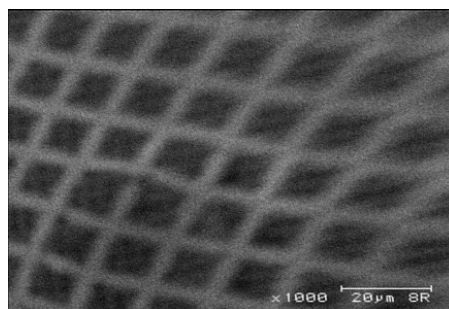


Fig. 1. GOS 電子源で撮影した SEM 像

出電子の広がりをもっと抑え、ビームが細く高電流密度となるような電極構造を検討した。

#### 3. 結果・考察

GOS 電子源を使用して加速電圧 1kV の電子ビームで得られた SEM 画像を図 1 に示す。ステージにて検出されたプローブ電流は 6.5pA であった。またシミュレーションにより、本実験の電子光学系では電子ビームが 7.4° の広がりをもって放出されていることがわかった。更に、GOS 電子源と引き出し電極の間に新たに集束電極を配置することで、電子ビームの広がりを抑制する条件を発見した。電子ビームの広がりを抑制することで、電子電流密度およびプローブ電流が増加し、コントラスト信号の増加が期待できる。

#### 4. まとめ

GOS 型平面電子源を搭載した SEM の性能評価を行い、プローブ電流 6.5pA の安定したノイズのない SEM 像の取得に成功した。GOS 電子源の SEM 応用の可能性が示された。また、GOS 電子源から放出されたビームの広がりを抑制し平行に近い電子軌道を形成する電子光学系を検討した。今後、本条件を模した電子光学系を新たに作製し、SEM 像の性能向上を目指す。

#### 文 献

1) K. Murakami et al., Appl.Phys.Lett. 114, 213501 (2019).

\*E-mail: kameda.yukino.16@shizuoka.ac.jp

## 電界誘起 SFG 分光法による駆動中 OFET の電荷蓄積の観測

○大橋 直弥<sup>1</sup>, 田中 有弥<sup>1,2</sup>, 石井 久夫<sup>1,2,3</sup>, 宮前 孝行<sup>1,3\*</sup><sup>1</sup>千葉大学大学院融合理工学府, <sup>2</sup>千葉大学先進科学センター, <sup>3</sup>千葉大学分子キラリティ研究センター

## Probing charge accumulation in OFETs during operation by electric-field induced sum-frequency generation spectroscopy

○Naoya Ohashi<sup>1</sup>, Yuya Tanaka<sup>1,2</sup>, Hisao Ishii<sup>1,2,3</sup> and Takayuki Miyamae<sup>1,3\*</sup><sup>1</sup>Graduate School of Science and Engineering, Chiba University, <sup>2</sup>Center for Frontier Science, Chiba University,<sup>3</sup>Molecular Chirality Research Center, Chiba University

## 【序論】

有機電界効果トランジスタ (OFET) の実用化に向け、デバイスの特性向上を目指した研究が盛んである。最近では、OFET の有機薄膜層と絶縁膜界面の分子配向がデバイスの特性と密接に関係することがわかってきた<sup>1</sup>。一方、デバイス駆動時における電荷蓄積と界面の分子配向との関係については詳細な報告がない<sup>2</sup>。そこで、我々は和周波発生 (SFG) 分光法を用い、更に素子に電圧を印加することで発生する電界誘起効果を利用し、駆動中の OFET 内部のその場観察を試みた。

## 【実験】

Si 基板酸化膜表面に HMDS (hexamethyldisilazane) 処理を施し、その上に真空蒸着法により厚さ 50 nm の 2,7-diphenyl[1]benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene (DPh-BTBT) 膜を生成し、最後に金電極を蒸着して OFET を作成した。SFG 測定は既報の SFG 分光装置<sup>1</sup>を用い、SFG 光、可視光 (VIS)、赤外光 (IR) 全て *p* 偏光 (*ppp*) で行った。Fig. 1 に OFET 断面図と光学配置の模式図を示す。電界誘起 SFG 測定では、ゲート電圧  $V_g$  を印加した。なお、講演では  $V_g$  に加えてソース・ドレイン間電圧  $V_{ds}$  を印加したデバイス駆動状態での SFG 測定結果も報告する予定である。

## 【結果】

異なる  $V_g$  印加時における OFET の SFG スペクトルを Fig. 2 に示す。縦軸は SFG 光強度 / IR 強度、横軸は IR の波数を表す。 $V_g = 0$  V での SFG 測定で、DPh-BTBT に由来するフェニル基の振動ピーク ( $3057\text{ cm}^{-1}$  付近) と HMDS に由来するメチル基の対称・逆対称伸縮振動 ( $2912\text{ cm}^{-1}$ ,  $2954\text{ cm}^{-1}$ ) のピークを確認した。メチル基

の確認により、有機薄膜層 / 絶縁膜界面からの信号を選択的に計測できることが示された。また、 $V_g \neq 0$  V の測定では、 $V_g$  の大きさに応じて SFG 光強度が増大する電界誘起効果を確認した。講演では、それぞれの分子種と電荷蓄積の相関について詳細を報告する。

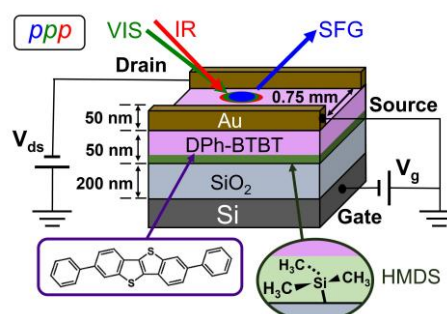
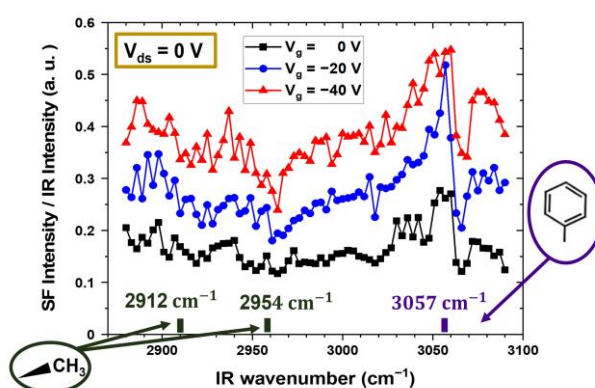


Fig. 1 OFET 断面図と電界誘起 SFG 光学配置模式図

Fig. 2  $V_g$  印加時の OFET の *ppp* 偏光 SFG スペクトル

## 文 献

- 1) C. Katagiri et al. Org. Electron. **86**, No. 105928(2020).
- 2) C. Katagiri et al. Phys. Chem. Chem. Phys. **23**, 4944-4950(2021).

\*E-mail: t-miyamae@chiba-u.jp

# 水を室温吸着したアナターゼ型 $\text{TiO}_2(001)-(1 \times 4)$ 表面の原子間力顕微鏡解析

○勝部 大樹<sup>1\*</sup>, 國貞 雄治<sup>2</sup>, 阿部 真之<sup>3</sup>

<sup>1</sup>長岡技術科学大学 技学研究院, <sup>2</sup>北海道大学 大学院工学研究院, <sup>3</sup>大阪大学 大学院基礎工学研究科

## Atomic force microscopy study of anatase $\text{TiO}_2(001)-(1 \times 4)$ surface adsorbed water molecule at room temperature

○Daiki Katsube<sup>1\*</sup>, Yuji Kunisada<sup>2</sup> and Masayuki Abe<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Department of Electrical, Electronics and Information Engineering, Nagaoka University of Technology,

<sup>2</sup>Graduate School of Engineering, Hokkaido University, <sup>3</sup>Graduate School of Engineering Science, Osaka University

### 1. はじめに

アナターゼ型  $\text{TiO}_2$  は高い光触媒活性を持つ物質として、コーティング材等に応用されている材料である。光触媒反応の基礎となる水との反応について、いくつかの研究報告があるものの、ほとんどが低温における実験であるとともに、室温では水の吸着反応は起こらないといった報告がなされている<sup>1),2)</sup>。そのため、室温で水分子を吸着させた際の吸着サイトや吸着構造の実観測データに乏しい。本研究では、水分子の吸着サイトと吸着構造を調べるために、非接触原子間力顕微鏡(NC-AFM)を用いて、室温で水吸着させたアナターゼ型  $\text{TiO}_2(001)-(1 \times 4)$  表面を観察した。

### 2. 実験方法

アナターゼ型  $\text{TiO}_2(001)$  薄膜は Nb ドープ  $\text{SrTiO}_3(100)$  基板(信光社製)上に作製した。薄膜は基板温度  $800^\circ\text{C}$ 、酸素分圧  $1.0 \times 10^{-6}$  Torr、レーザーパワー密度約  $0.8 \text{ J/cm}^2$ 、パルスレート  $2 \text{ Hz}$  の条件で作製した。NC-AFM 測定については、薄膜作製後、一度も大気曝露を行うことなく行った。アナターゼ型  $\text{TiO}_2(001)$  表面への水吸着は、ベース圧力  $\sim 2.0 \times 10^{-10}$  Torr のロードロック室にて、水分子を  $1.0 \times 10^{-7}$  Torr まで導入することで行った。

### 3. 結果

図 1 に水の吸着量を変化させた際のアナターゼ型  $\text{TiO}_2(001)-(1 \times 4)$  表面の NC-AFM 像を示す。水の吸着量が増えていくごとに、周期列間に見える輝点の数が増えていくことが確認できる。そのため、NC-AFM 像中で見えている輝点は、水吸着によるものと考えることができる。先行研究より、 $120 \text{ K}$  以上から水分子は物理吸着だけではなく、化学吸着が現れ始め、 $230 \text{ K}$

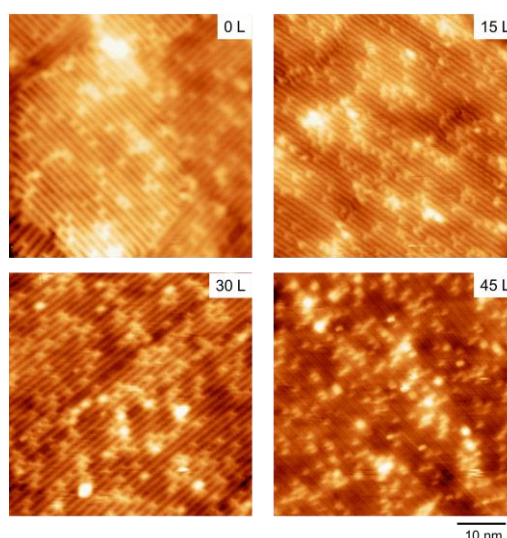


図 1 水の吸着量を変化させたアナターゼ型  $\text{TiO}_2(001)-(1 \times 4)$  表面の NC-AFM 像。

では、OH 基となることが報告されている<sup>2)</sup>ことから、ここで見えている輝点は OH 基であると推測される。また、吸着サイトについては、NC-AFM 像のコントラストと表面構造の対応関係<sup>3)</sup>から考えると、アナターゼ型  $\text{TiO}_2(001)$  表面の 4 倍周期ごとに存在する超構造である  $\text{TiO}_3$  列に選択的に吸着していることがわかった。また、高分解能観察により、探針を表面に近づけることで、水分子吸着位置のコントラストが変化することがわかってきた。これは、室温における OH 基の構造を明らかにする手掛かりとなると考えられる。

### 文 献

- 1) Y. Wang, et al., Nat. Commun. **4**, 2214 (2013).
- 2) I. Beinik, et al., Phys. Rev. Lett. **121**, 206003 (2018).
- 3) D. Katsube, et al., Nanotechnology **30**, 215704 (2019).

\*E-mail: d\_katsube@vos.nagaokaut.ac.jp

## ツイストグラフェンのモアレ変形によるナノスケール接触の定義と摩擦への影響

○平尾 佳那絵<sup>1</sup>, 佐々木 成朗<sup>1\*</sup><sup>1</sup>電気通信大学大学院 基盤理工

## Definition of nanoscale contact by Moiré corrugation of twisted bilayer graphene and its effect on nanoscale friction

○Kanae Hirao<sup>1</sup> and Naruo Sasaki<sup>1\*</sup><sup>1</sup>The University of Electro-Communications

凝着説では、マイクロメートルサイズの突起間に働く種々の相互作用力によって凝着した真実接触部をせん断することで摩擦が生じると説明されている。しかし原子スケールでは、凝着説で考慮されていない結晶方位の効果が摩擦の異方性として現れることが実験[1]と理論[2]の両方から報告されている。本研究では、積層構造を反映するモアレパターンの二次元分布を用いて、原子レベルで平坦なツイストグラフェン界面の接触を定義する。それにより、ナノスケール摩擦の異方性を、凝着説にもとづくナノスケール接触の観点から説明することを試みた。

まず、剛体グラファイト基板上に、グラフェンシートをエネルギー的に最安定な AB 積層構造となるように配置したときの配向角度を  $\theta_{in} = 0 \text{ deg.}$  と定義した (Fig. 1)。次に、グラフェンシートを  $0 \text{ deg.} \leq \theta_{in} \leq 10 \text{ deg.}$  の範囲で回転させてから、各ツイスト角度  $\theta_{in}$  の方向へ並進移動させた。本研究の分子力学シミュレーションでは、結晶の周期構造を記述するポテンシャル関数[3]を Van der Waals 相互作用に適用し、Tersoff ポテンシャル関数[4]で共有結合相互作用を記述して、各原子に働く力やエネルギーを計算した。

各ツイスト角  $\theta_{in}$  (Fig. 1)で、グラフェンシート内の各原子に働く垂直力(凝着力)  $f_z$  の 2 次元分布を可視化すると、モアレパターンの数値で記述される周期的な分布が現れた。Fig. 2(a)と 2(b)は、シートをそれぞれ剛体、弾性体にしたときの力分布に対応する。黒丸内部は擬似的に AB 積層構造である領域 ( $\beta$  領域), 赤丸内部は擬似的に AA 積層となる領域 ( $\alpha$  領域)である。シートが変形すると、 $\alpha$  領域は基板から跳ね返されて膨らみ、 $\beta$  領域は基板に引っ張られてへこむことが分かった (Fig. 2(c))。さらに本発表では、このモアレ変形が摩擦に与える影響についても議論する予定である。

## 文 献

- 1) N. Sasaki, T. Ando, and K. Miura et al., *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* **14**, 204 (2016).
- 2) M. Dienwiebel et al., *Phys. Rev. Lett.* **92**, 126101 (2004).
- 3) W. A. Steele, *Surf. Sci.* **36**, 317 (1973).
- 4) J. Tersoff, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2879 (1988).

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

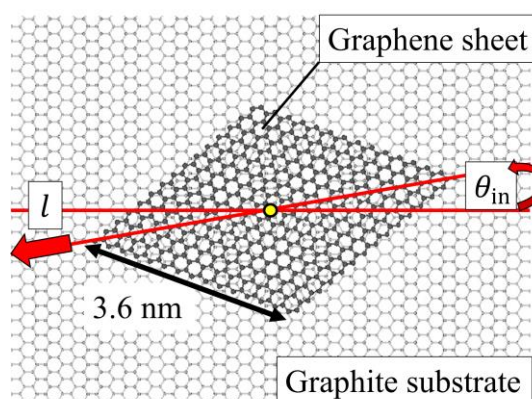


Fig. 1. Simulation model of twisted bilayer graphene.

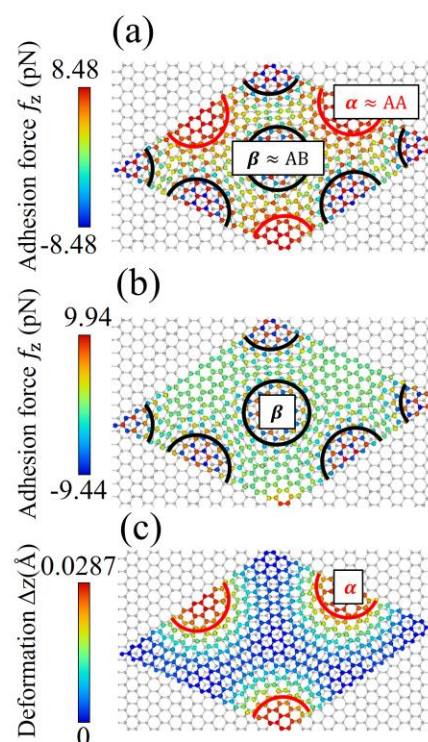


Fig. 2. Two-dimensional adhesion force map within (a) rigid- and (b) relaxed-graphene sheets. (c) Moiré corrugation for relaxed graphene sheet.

## AFM 力センサーの動的ばね定数における探針質量効果

○倉橋 輝<sup>1\*</sup>, 杉本 宜昭<sup>1</sup><sup>1</sup> 東京大学大学院新領域創成科学研究科

## Effect of probe's mass on dynamic spring constant of AFM force sensor

○Wataru Kurahashi<sup>1\*</sup> and Yoshiaki Sugimoto<sup>1</sup><sup>1</sup> Graduate School of Frontier Sciences, The University of Tokyo

## 1. はじめに

周波数変調原子間力顕微鏡(FM-AFM)は探針のついた振動子を試料に近づけ、探針—試料間の原子間力による振動子の共振周波数のずれを測定し、試料表面をイメージングする装置である<sup>1)</sup>。FM-AFMの力センサーには、片持ち梁を曲げ振動させるカンチレバーや、小振幅で伸縮振動させる長辺型水晶振動子(LER)<sup>2)</sup>、曲げ振動と伸縮振動を同時に行うこともできる音叉型水晶振動子(qPlus)<sup>3)</sup>など、多種多様なものが存在している。原子間力の定量的測定はAFMが掲げる目標の一つであり、各力センサーにおいてはばね定数を正確に見積もることは重要である。重りとばねの等価モデルを用いて、振動中のポテンシャルを担う動的ばね定数と静的ばね定数の間に成り立つ関係が求められている。カンチレバーの一次共振における動的ばね定数は静的ばね定数から3%増加する<sup>4)</sup>。同様に、LERの一次共振における動的ばね定数は23%増加する<sup>2)</sup>。しかし、それらは独立した理想的な振動子を仮定しており、探針の質量による振動子への影響は考慮されていない。そこで本研究では、曲げ振動、および伸縮振動において、探針の質量が振動に及ぼす影響について考察し、力センサーの動的ばね定数の校正を行うことで、原子間力の定量的測定をより正確なものとするを目的とした。

## 2. 結果

片側を固定した梁の曲げ振動、伸縮振動(Fig. 1)において探針を先端に付けた際の振動の変化を計算により求めた。本研究では探針を質点として捉え、振動子の先端に集中質量がついている系を探針付きの系として考えた。探針の質量は振動子の質量の0.1%から20%までのものを考慮した。最初に振動子の振動数を求めた。曲げ振動、伸縮振動の両方において、探針の

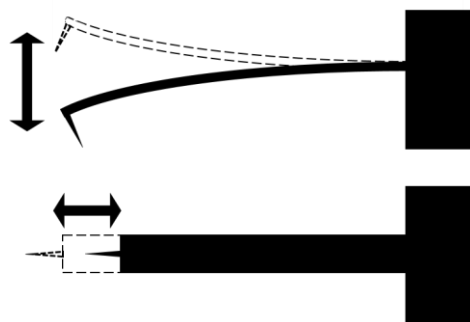


Fig. 1. 力センサーの曲げ振動（上）と伸縮振動（下）

質量が増加すると一次共振の振動数は減少した。次に動的ばね定数を求めた。曲げ振動の場合、探針の質量により動的ばね定数は最大で3%ほど減少した。一方、伸縮振動の場合、動的ばね定数の減少幅は最大で14%ほどであった。カンチレバーやqPlus等の曲げ振動を用いる力センサーの場合、振動が伝わる速さが有限であることによる動的ばね定数の増加割合と質量による動的ばね定数の減少割合がともに小さいため、静的ばね定数から周波数シフトを求めても有効数字2桁の精度では一致することが示唆された。一方で、LER等の伸縮振動を用いる力センサーの場合、動的ばね定数の増減幅が大きく、探針の質量を考慮に入れたモデルを用いて原子間力を求める必要があることが示唆された。

## 文 献

- 1) F. J. Giessibl: Rev. Mod. Phys. **75**, 949 (2003).
- 2) Y. Sugimoto and J. Onoda: Appl. Phys. Lett. **115**, 173104 (2019).
- 3) D. Kirpal, J. Qiu, K. Pürckhauer, A. J. Weymouth, M. Metz and F. J. Giessibl: Rev. Sci. Instrum. **92**, 043703 (2021).
- 4) J. Melcher, S. Hu, and A. Raman: Appl. Phys. Lett. **91**, 053101 (2007).

\*E-mail: kurahashi-wataru900@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

## 自作超高真空極低温 STM への光ファイバー設置と検証

○野中 悠司<sup>1</sup>, 山田 豊和<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>千葉大学大学院工学研究院, <sup>2</sup>千葉大学分子キラリティー研究センター

### Development of home-built UHV LT STM combined with an optical fiber

○Yuji Nonaka<sup>1</sup> and Toyo Kazu Yamada<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>Chiba University, <sup>2</sup>Molecular Chirality Research Center in Chiba University

#### 1. はじめに

走査トンネル顕微鏡(STM)と光を融合した研究が活発に行われている。光照射 STM を用いたプラズモン誘起反応を介した分子結合乖離の STM 直接観察や<sup>1)</sup>、光検出 STM による貴金属表面上の単一有機分子からの発光スペクトルの研究が報告されてきている<sup>2,3)</sup>。

本研究で我々は、光ファイバー内蔵型・超高真空極低温 STM 装置を開発した。光ファイバーを、試料探針近傍に設置することで、STM 測定時のダンパー ON/OFF 時の試料位置変化の影響を受けずに、試料探針間に再現よく光照射ができる設計とした。

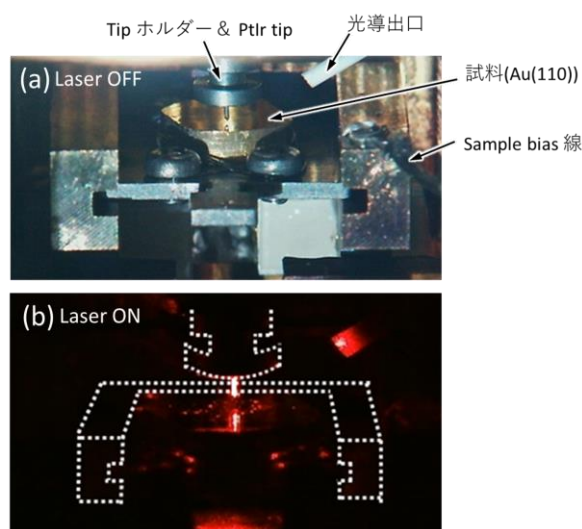
#### 2. 開発と検証実験

一般に、光を STM 試料に照射する際、大気中で作製した光を、真空チャンバーの窓から、冷却シールド等の穴を通して、STM 試料表面に照射する手法がある。我々の超高真空極低温 STM 機構では、STM 測定時に STM 本体をバネで吊るすため試料位置が変化することと、吊り下げた際に超伝導コイル内に入り外部から光を STM 試料に照射できないことがあった。

そこで、Fig.1 に示すように、試料探針間に中心軸を合わせて光照射口を設置した。内部に超高真空対応の光ファイバーが入っている。

我々の自作 STM 本体は無酸素銅三角柱からなる。中心に穴が開いており、四分割ピエゾチューブと探針設置部品を接着した(超高真空対応 Epoxy 使用)。三角柱の三面に、サファイア板(厚さ 0.45 mm)を接着した。120°配置したピエゾ板(5×5 mm<sup>2</sup>, 計 12 枚)と板バネで三角柱を固定した。ピエゾ板に鋸波を印加し、スリッパスティックモーションで z 粗動を構築した。試料台も同様にして水平方向に稼働できる(x 粗動)。

光ファイバー(コア径 200μm, UV-可視光対応)先端をアルミナ筒(Fig.1 光照射口)に入れ、STM 本体に開けた



**Fig. 1.** 光ファイバー内蔵型 STM の内部写真。HeNe laser (波長 638nm)使用。(a) Laser OFF 時。(b) Laser ON 時。

直径 1 mm 穴に通し固定した。

Fig.1 に STM 内部の実物写真を示す。Fig.1(a)はレーザー OFF 時の画像である。探針が試料 Au 表面にアプローチしている。Fig.1(b)はレーザー ON 時の画像である(暗状態)。STM ノイズ測定、STM 像観察、STM 分光測定から、レーザー照射による効果を検証した。さらに偏光板角度変化によるレーザー強度変化の効果を確認した。現在、光照射による基板表面上の分子への影響を確認している。

#### 文 献

- 1) Kazuma *et al.*: Bull. Chem. Soc. Jpn. **93**, 1552 (2020).
- 2) Qiu *et al.*: Science **299**, 542 (2003).
- 3) Yoshida *et al.*: Nature Nanotechnology **9**, 588 (2014).

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