Wed. Nov 3, 2021

Room D

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

[1Da01-05] ASS

Chair:Toshihiro Kondo(Ochanomizu University)
9:00 AM - 10:30 AM Room D (Kotohira)

[1Da01] Evaluation of sensitivity enhancement of biological phospholipids using carbolic acid matrix in Bi-cluster SIMS
*Rie Shishido[1], Hideyuki Magara[1], Tomoyuki Akutagawa[1] (1. Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University)
9:00 AM - 9:15 AM

[1Da02R] Composition and structural analysis of solution samples by Cryo-TOF-SIMS/SEM
*Tsubasa Yabuchi[1], Masashi Oguri[1], Dan Aoki[2], Kazuhiko Fukushima[2] (1. R&D - Analytical Science Research, Kao Corporation, 2. Graduate School of Bioagricultural Sciences, Nagoya University)
9:15 AM - 9:30 AM

[1Da03] Development of a CNT tip for internal chromosome measurement by 3D-AFM
*Keigo Teramae[1], Keisuke Miyazawa[1,2], Ryohei Kojima[1], Kaori Hirahara[3], Shin-Ichi Horike[4], Takeshi Fukuma[1,2] (1. Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University, 2. WPI-NanoLSI, Kanazawa University, 3. Graduate School of Engineering, Osaka University, 4. Research Center for Experimental Modeling of Human Disease, Kanazawa University)
9:30 AM - 9:45 AM

[1Da04] Local electrochemical measurement of all-solid-state batteries using c-AFM
*Yasushi Maeda[1], Mitsunori Kitta [1], Kentaro Kuratani[1] (1. AIST)
9:45 AM - 10:00 AM

[1Da05] Development of Nanoscale Electrochemical Imaging tool using Nanopipette
*Yasufumi Takahashi[1] (1. Nano Life Science Institude, Kanazawa University)
10:00 AM - 10:30 AM

Thu. Nov 4, 2021

Room D

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

[2Dp01-05] ASS

Chair:Satoka Aoyagi(Seikei University)
1:30 PM - 3:00 PM Room D (Kotohira)

[2Dp01S] 3D atomic arrangement analysis of 2H-MoS_2 and Na intercalation by photoelectron holography
*Shunjo Koga[1], Yusuke Hashimoto[1], Soichiro Takeuchi[1], Masaki Tanaka[1], Zexu Sun[1], Tomohiro Matsushita[1] (1. Nara Institute of Science and Technology)
1:30 PM - 1:45 PM

[2Dp02S] Inverse Estimation of Common Peak Structure from Multiple Spectral Data
*ryo murakami[1], Hayaru Shouno[1], Kenji Nagata[2], Hiroshi Shinotsuka[2], Hideki Yoshikawa[2] (1. The University of Electro-Communications, 2. National Institute for Materials Science)
1:45 PM - 2:00 PM

[2Dp03S] Machine learning analysis for RHEED images using EM algorithm
*Asako Yoshinari[1,2], Yasunobu Ando[3], Tarojiro Matsumura[3], Masato Kotsugi[1], Naoka Nagamura[1,2,4] (1. Graduate School of Advanced Engineering, Tokyo University of Science, 2. National Institute for Materials Science, 3. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 4. Japan Science and Technology Agency PRESTO)
2:00 PM - 2:15 PM

[2Dp04] Development of reciprocal-space-map evaluation method for three-dimensional Si structure surface with construction of multi-axes controlled RHEED system
*Tomoya Shimizu[1], Yuki Ida[1], Shunta Takahashi[1], Liliany N Pamasi[1], Azusa N Hattori[2], Hidekazu Tanaka[2], Hiroki Momono[3], Ken Hattori[1] (1. Nara Institute of Science and Technology, 2. SANKEN Osaka University, 3. Yonago College)
2:15 PM - 2:30 PM

[2Dp05] Realization of three-dimensional architected surface creation and investigation of novel structural and physical properties
*Azusa N. Hattori[1] (1. SANKEN, Osaka University)
2:30 PM - 3:00 PM

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[1,2], Jingmin Tang[1,2] （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[1], Yohei Uemura[2], Yuki Wakisaka[1], Hiroko Ariga-Miwa[3], Satoru Takakusagi[1], Kiyotaka Asakura[1] （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[1], Takashima Mai[1] （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 interfances
*ichiro tanabe[1], Iroha Imoto[1], Daijiro Okaue[1], Masaya Imai[1], Shohei Kumagai[2], Masato Mitani[2], Toshihiro Okamoto[2], Jun Takeya[2], Ken-ichi Fukui[1,3] （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[1,2], Katsuhisa Murakami[2], Masayoshi Nagao[2], Hidenori Mimura[1], Yoichiro Neo[1] （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[1], Yuya Tanaka[1,2], Hisao Ishii[1,2,3], Takayuki Miyamae[1,3] （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_2(001)-(1×4) surface adsorved water molecule
*Daiki Katsube[1], Yuji Kunisada[2], Masayuki Abe[3] （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[1], Naruo Sasaki[1] （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[1], Yoshiaki Sugimoto[1] （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[1], Toyo Kazu Yamada[1] （1. Graduate School of Engineering, Chiba University）
11:45 AM - 12:00 PM

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

[1Da01-05] ASS

Chair:Toshihiro Kondo(Ochanomizu University)

Wed. Nov 3, 2021 9:00 AM - 10:30 AM Room D (Kotohira)

[1Da01] Evaluation of sensitivity enhancement of biological phospholipids using carbolic acid matrix in Bi-cluster SIMS

*Rie Shishido[1], Hideyuki Magara[1], Tomoyuki Akutagawa[1] （1. Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University）

9:00 AM - 9:15 AM

[1Da02R] Composition and structural analysis of solution samples by Cryo-TOF-SIMS/SEM

*Tsubasa Yabuchi[1], Masashi Oguri[1], Dan Aoki[2], Kazuhiko Fukushima[2] （1. R&D - Analytical Science Research, Kao Corporation, 2. Graduate School of Bioagricultural Sciences, Nagoya University）

9:15 AM - 9:30 AM

[1Da03] Development of a CNT tip for internal chromosome measurement by 3D-AFM

*Keigo Teramae[1], Keisuke Miyazawa[1,2], Ryohei Kojima[1], Kaori Hirahara[3], Shin-Ichi Horike[4], Takeshi Fukuma[1,2] （1. Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University, 2. WPI-NanoLSI, Kanazawa University, 3. Graduate School of Engineering, Osaka University, 4. Research Center for Experimental Modeling of Human Disease, Kanazawa University）

9:30 AM - 9:45 AM

[1Da04] Local electrochemical measurement of all-solid-state batteries using c-AFM

*Yasushi Maeda[1], Mitsunori Kitta [1], Kentaro Kuratani[1] （1. AIST）

9:45 AM - 10:00 AM

[1Da05] Development of Nanoscale Electrochemical Imaging tool using Nanopipette

*Yasufumi Takahashi[1] （1. Nano Life Science Institude, Kanazawa University）

10:00 AM - 10:30 AM

©-

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

Bi クラスターSIMS によるカルボン酸マトリックスを用いた生体リン脂質の感度向上に関する評価

○宍戸 理恵[1*], 真柄 英之[1], 芥川 智行[1]

[1] 東北大学多元物質科学研究所

Evaluation of sensitivity enhancement of biological phospholipids using carbolic acid matrix in Bi-cluster SIMS

○Rie Shishido[1], Hideyuki Magara[1] and Tomoyuki Akutagawa[1]

[1] Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University

1. はじめに

TOF-SIMS は、表面に存在する有機分子の化学構造のみならず、分布情報を高空間分解能に取得することのできる分析手法である。しかしながら、質量の大きい有機分子の検出感度は低下する傾向にあり、インタクトイオンの状態での検出は困難である場合が多い。Matrix enhanced SIMS 法は、目的分子にマトリックスを混合させることで、検出感度を向上させる前処理法である 1)。近年では、この手法に MALDI 用のマトリックスが用いられるのが一般的になってきている。本研究では、TOF-SIMS のための新しいマトリックスを探索することを目的として、脂肪族のカルボン酸マトリックスを用いた、リン脂質の検出感度に関する分析評価を行った。

2. 実験方法

リン脂質として DPPC ($C_{40}H_{80}NO_8P$, 734.0 g/mol) および DSPC ($C_{44}H_{88}NO_8P$, 790.1 g/mol)を選定し、カルボン酸マトリックスとしてクエン酸($C_6H_8O_7$, 192.1 g/mol)およびアコニット酸($C_6H_6O_6$, 174.1 g/mol)を用いた。さらに、一般的な MALDI マトリックスのひとつである DHB($C_7H_6O_4$, 154.1 g/mol)を参照物質とした。モル比が異なる混合溶液(1:10、1:100、1:1000)を調製し、Si 基板上に滴下、スピンコート法により成膜した。

TOF-SIMS 分析では、加速電圧 25 kV の Bi_3^+を一次イオン種として選択し、そのドーズ量は、5.1×10^{11} ions/cm^2 とした。

3. 実験結果

Fig. 1 は、マトリックス未添加 DSPC および、異なる 3 種類マトリックスを混合した試料の表面から得られた質量スペクトルである。*m/z* 790.6 および *m/z* 1580.2 のピークは、DSPC のインタクトイオンおよびその二量体がプロトン付加でイオン化した分子と判断できる。それぞれの分子イオンのシグナル強度を比較してみると、クエン酸添加試料で最も高い値が得られ、未添加試料と比較して、$[M + H]^+$で 400 倍、$[2M + H]^+$で 500 程度の感度向上効果が得られた。一方で、DHB 添加試料のシグナル強度は最も低くい結果となった。本発表では、インタクトイオンおよびフラグメントイオンの二次イオン収率とマトリックスの添加濃度との関係も交えて議論を行う。

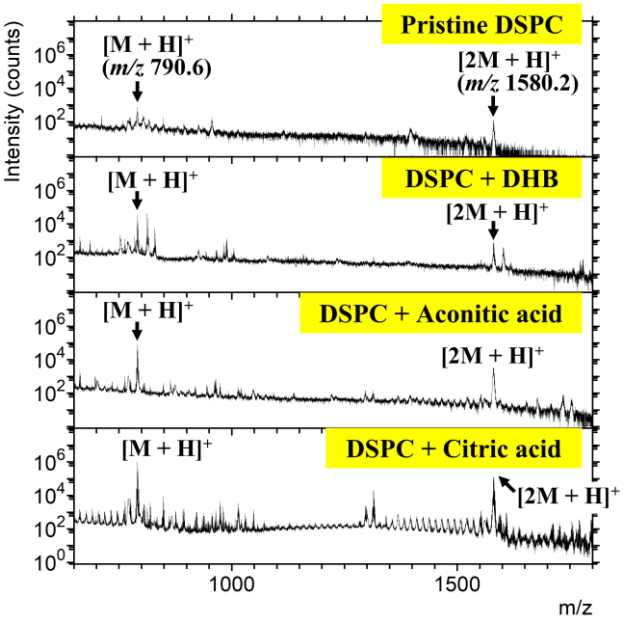

Fig.1 マトリックス未添加 DSPC、DSPC + DHB、DSCP + アコニット酸および DSPC + クエン酸試料表面の質量スペクトル

文 献

1) A. Delcorte, and B. J. Garrison. J. Phys. Chem. B. **107**, 2297 (2003).

*E-mail: rie.shishido.b7@tohoku.ac.jp

©公益社団法人 日本表面真空学会

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

Cryo-TOF-SIMS/SEM による溶液試料の組成・構造解析

○矢渕 翼 [1*], 小栗 雅史 [1], 青木 弾 [2], 福島 和彦 [2]

[1] 花王株式会社 解析科学研究所, [2] 名古屋大学大学院生命農学研究科

Composition and structural analysis of solution samples by Cryo-TOF-SIMS/SEM

○Tsubasa Yabuchi[1*], Masashi Oguri[1], Dan Aoki[2] and Kazuhiko Fukushima[2]

[1]R&D - Analytical Science Research, Kao Corporation, [2]Graduate School of Bioagricultural Sciences, Nagoya University

1. はじめに

スキンケア製品やファブリックケア製品などの日用品には、複数の成分が配合された溶液製品が数多くある。成分の組み合わせや配合方法により、溶液内に様々な微細構造が形成されており、この組成と構造は、製品の機能発現に関わっている。溶液構造を直接捉える技術としては、Cryo-SEM が有効である。一方で、溶液のような含水試料の成分分布を分析する技術として TOF-SIMS の冷却測定 [1]などがあるが、この技術単体では詳細な構造情報の取得は難しく、溶液微細構造に対して成分分布を分析した報告はない。そこで Cryo-SEM と Cryo-TOF-SIMS を組み合わせた Cryo-TOF-SIMS/SEM に着目した。この技術は、これまで木材等の研究に使用されており、構造と成分分布を照らし合わせた分析を実現している [2]。この技術を溶液試料に応用することができれば、溶液中の微細構造と組成の関係を明確にすることができ、溶液の機能発現機構の解明に繋がると期待できる。本研究では、Cryo-TOF-SIMS/SEM のモデル柔軟剤への応用を検討した。

2. 実験

モデル柔軟剤は、柔軟主基剤であるトリエタノールアミン脂肪酸エステル 4 級塩（以下テトラニルと略す)、テトラニルの加水分解を抑制するパルミチン酸イソプロピル、他数種類の副成分を配合し、配合方法の違いによりテトラニルの加水分解量が異なる 2 種類の試料を用意した。これらの試料は液体窒素で急速凍結した後、リトラトームで断面を作製した。

装置は名古屋大学大学院生命農学研究科にある Cryo-TOF-SIMS/SEM を用い、Cryo-TOF-SIMS、Cryo-SEM の順で測定した。Cryo-TOF-SIMS は加速電圧 22 kV の Au^+を一次イオンとして約−130℃で測定し、Cryo-SEM は-80℃で 20 分昇華後に-120℃で測定した。

3. 結果と考察

モデル柔軟剤を測定した結果、Cryo-SEM によって球状の構造が観察され、Cryo-TOF-SIMS によって、その構造に各成分の分布情報を直接照らし合わせることに成功した(Fig. 1)。さらに、詳細に解析すると、柔軟主基剤であるテトラニルのアルキル鎖の数や長さの違いで、空間分布が異なることが明らかとなり、テトラニルの種類によって構造形成への寄与が異なることを示唆した。また、テトラニルの加水分解量が異なるモデル柔軟剤と比較することで、加水分解が抑制された柔軟剤では、特定のテトラニルがパルミチン酸イソプロピルから成る油滴に含まれていることが分かり、加水分解抑制機構について新しい視点を獲得することができた。以上の結果より、Cryo-TOF-SIMS/SEM は溶液の組成・構造解析を行うのに非常に強力な手段となりえることが示された。

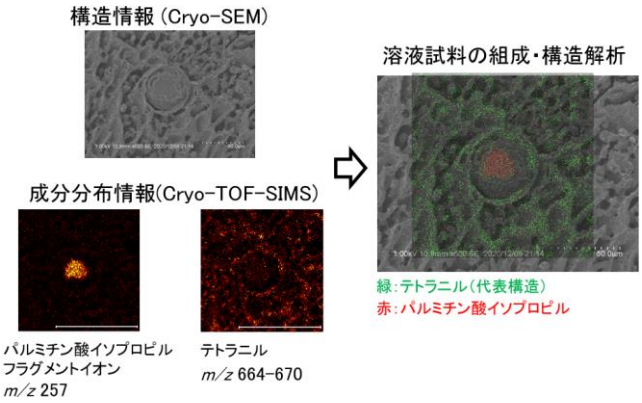

Fig. 1. Cryo-TOF-SIMS/SEM によるモデル柔軟剤の組成・構造解析の結果

文　献

1) T. L. Colliver *et al.*: Anal. Chem. **69**, 2225 (1997).
2) K. Kuroda *et al.*: Surf. Interface Anal. **45**, 215 (2013).

*E-mail: yabuchi.tsubasa@kao.com

©公益社団法人 日本表面真空学会

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

3D-AFM による染色体内部計測のためのカーボンナノチューブ探針の開発

○寺前 奎吾 [1*], 宮澤 佳甫 [1,2], 児島 亮平 [1], 平原 佳織 [3], 堀家 慎一 [4], 福間 剛士 [1,2]

[1] 金沢大学自然科学研究科, [2] 金沢大学 WPI-NanoLSI, [3] 大阪大学大学院工学研究科,
[4] 金沢大学疾患モデル総合研究センター

Development of a CNT tip for internal chromosome measurement by 3D-AFM

○Keigo Teramae[1*], Keisuke Miyazawa[1,2], Ryohei Kojima[1],Kaori Hirahara[3],
Shin-Ichi Horike[4] and Takeshi Fukuma[1,2]

Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University[1],
WPI-NanoLSI, Kanazawa University[2], Graduate School of Engineering, Osaka University[3],
Research Center for Experimental Modeling of Human Disease, Kanazawa University[4]

3 次元原子間力顕微鏡（3D-AFM）は、AFM 探針を固液界面で 3 次元的に走査し、探針が受ける相互作用力の 3 次元分布を取得することで、試料の表面・界面の 3 次元揺動分子構造をサブナノスケールで可視化できる手法である。これまでの先行研究で、3D-AFM を用いて、原子・分子レベルで平坦な基板表面の水和・揺動分子構造の観察が達成されており、今後は産業やバイオなど様々な分野に実用的に応用されることが検討されている。そのような背景の中で、生物・医学分野では、細胞・細胞核・染色体などの厚みのある立体的な生体試料の 3 次元内部構造の計測に応用されることが期待されている。これを実現するためには、生体試料内部に非侵襲的に侵入できる極限まで細長く尖らせた尖鋭プローブの開発が必要である。そのため、本研究では、現在様々な手法や材料を用いて、本手法の基盤となる尖鋭プローブの開発を行っている。染色体は、DNA とタンパク質によって形成される直径約 30 nm 程度のクロマチン繊維が 3 次元的に折り畳まれて構成されている。これまでに電子顕微鏡や走査型プローブ顕微鏡を用いて染色体の表面と内部の観察が行われてきたが、未だにクロマチン繊維の詳細な折り畳み構造やその形成メカニズムは明らかになっていない。そこで、本研究では、3D-AFM で染色体の 3 次元折り畳み構造を可視化するために、カーボンナノチューブ（CNT）を用いた尖鋭プローブの作製手法を確立した（図 1a）。本研究では、電子顕微鏡内部のマニピュレーター機能を使用し、AFM 探針先端に CNT を取り付け、CNT に電流を流して加熱することで先端を切断し、長さ約 500 nm、直径約 20 nm の尖鋭プローブを作製した（図 1b）。また、染色体は、ヒトのがん細胞である HeLa 細胞から抽出し、ガラス基板上に固定した。作製した尖鋭プローブを使用して、染色体の直上でフォースカーブ（周波数シフト曲線）を取得した（図 1c）。図 1c から、フォースカーブは、染色体表面から 500 nm までの深さの範囲で振動的な挙動を示した。この 500 nm 深さは CNT 探針の長さとほぼ等しく、このことから、少なくとも CNT 探針は染色体の内部に挿入され、その内部情報を反映した力分布が取得できた可能性が高いと考えられる。現在、我々は 3D-AFM 計測も行っており、染色体表面および内部の 3 次元像の取得にも成功している。一方で、空間分解能や計測手法には改善の余地が残されており、現在これらの課題に取り組んでいる。本手法で計測できる生体試料は、染色体だけではなく、細胞核・オルガネラ・細胞など応用範囲は多岐に渡り、実用性の高い計測手法となることが考えられる。今後、尖鋭プローブを用いた 3D-AFM 計測が生命科学分野に応用され、生体試料内部の様々な構造や動態をナノスケールで直接観察されることで、各分野の研究の進展に貢献されることが期待される。

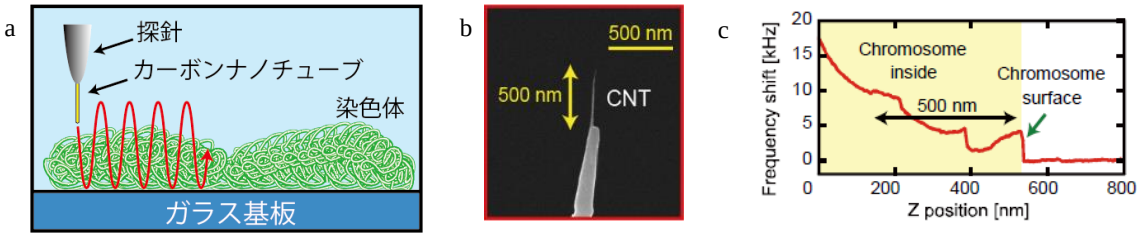

図 1：(a)染色体の 3D-AFM 計測の概要図。(b)本研究で作製した CNT 探針の走査型電子顕微鏡像。(c)(b)を用いて染色体の直上で取得した周波数シフト曲線。

*E-mail: keitera0831@stu.kanazawa-u.ac.jp

©公益社団法人 日本表面真空学会

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

コンダクティブ AFM による全固体電池の局所電気化学測定

○前田　泰 [1*]，橘田　晃宜 [1]，倉谷 健太郎 [1]

[1] 産業技術総合研究所電池技術研究部門

Local electrochemical measurement of all solid-state batteries using c-AFM

○Yasushi Maeda[1], Mitsunori Kitta[1] and Kentaro Kuratani[1]

[1]National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

1.　研究背景

Li イオン電池の解析ツールとして走査プローブ顕微鏡が活用されるようになっている。例えば、乙山らは走査型広がり抵抗顕微鏡を用いて全固体電池の解析を行い、充放電における正極活物質の不均一な反応を可視化した [1)]。彼らは、探針と正極集電体との間にバイアス電圧を印加することで電子伝導の解析を行った。我々は、バイアス電圧を探針-負極集電体間に印加すれば、局所的な電気化学反応の解析ができるのではないかと考えた（図１）。これが可能になれば、導電性探針による簡便な測定により、全固体電池の局所的な電気化学反応の解析が可能になると期待される。

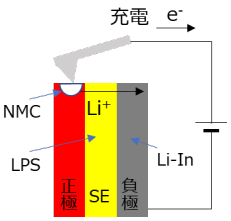

図１　局所電気化学測定の概念図

2.　実験方法

試料は正極活物質として $Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O_2$(以下 NMC)、固体電解質として Li_2S-P_2S_5（以下 LPS）、負極として Li-In を用い、プレス成型して作製した。この時正極に集電体は取り付けない。作製した電池試料を Ar イオンミリングにより断面加工を行った。

測定装置は、Park Systems 社製の NX10 を用いた。装置はグローブボックス内に設置されており、水分および酸素濃度はそれぞれ 0.1ppm 以下であった。測定には導電性ダイヤモンドコートカンチレバーを用い、PinPoint モード（Park Systems 社独自のサイクリックコンタクトモード）にて c-AFM 測定を行った。

3.　実験結果

試料への印加電圧を 2～2.5 V (vs. Li-In) 以上としたときに充電電流が観察された。図２に正極断面の AFM 像（凹凸像）と同時に測定した電流像とを示す。図２(b)では、主に NMC/LPS 界面で充電電流が観測されている。一方で NMC 粒子内部や LPS 上ではほとんど電流が検出されない。NMC は初期状態ではほぼ絶縁体なので、探針-NMC-LPS からなる三重点でのみ電気化学反応が生じたと考えられる。

また、NMC 内部ではほとんどの領域で電流は検出されないが、一部の粒子内粒界において充電電流が検出された（図１(d)）。この結果は、特定の条件では NMC 内部の粒界も電気化学的な活性サイトとなる可能性を示唆している。

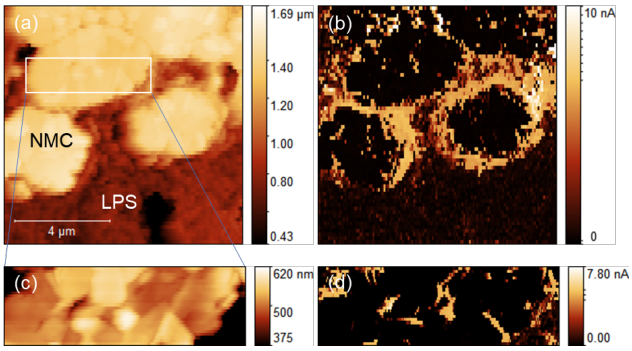

図２　NMC 全固体電池試料の(a, c)AFM 像、(b, d)電流像。印加電圧 5V (vs. Li-In)、荷重 300nN。

文　献

1) M. Otoyama et al., J. Phys. Chem. C 125 (2021) 2841.

*E-mail:　y-maeda@aist.go.jp

©公益社団法人 日本表面真空学会

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

ナノピペットを利用したナノスケールの電気化学イメージング技術の開発と応用

○高橋　康史 [1, 2*]

[1] 金沢大学ナノ生命科学研究所，[2]JST さきがけ

Development of Nanoscale Electrochemical Imaging tool using Nanopipette

○Yasufumi Takahashi[1,2*]

[1]Kanazawa University, [2]JST PRESTO

1. はじめに

触媒・蓄電材料の高機能化や腐食のメカニズムを理解するうえで、材料を使用した状態で計測を行う *operando* 計測技術の開発が切望されている。その中でも、空間分解能を有する電気化学計測は実際に生じる反応由来の電流応答を捉えることが可能であり、反応のメカニズムを理解するうえで重要である。

2. 走査型電気化学セル顕微鏡

サブマイクロスケールの空間分解能での電気化学イメージングを実現するため、走査型電気化学セル顕微鏡（SECCM）をプログラムからハードウェアに至るまで独自開発してきた [1-6]。SECCM では、電解液と参照極を含む開口半径 50 nm ほどのナノピペットをプローブに用いて、大気環境下に存在する試料表面にサブマイクロスケールのメニスカス状の電気化学セルを形成し、電気化学計測を行う。この際に、試料からの電流応答は、微小電流計測器を介して取得する。ピエゾステージにより試料とナノピペットの位置を制御し、電気化学イメージを取得する。

3. SECCM を用いた蓄電材料の評価

SECCM では、試料表面に電気化学セルを形成するため、取得される電気化学イメージは、表面由来の応答が支配的となる。そのため、正極材料 $LiCoO_2$（LCO）のサイクル特性向上のために表面にコートされる酸化物薄膜層 ZrO_2 と反応性の関係を SECCM によるイメージングにより調べた [2]。SECCM による定電位および定電流計測で計測し、サイクル特性は向上するがレート特性を低下させる比較的厚い ZrO_2 コートのサンプルでは、表面の反応性が全体として低下しており、レート特性とサイクル特性を比較的維持している比較的薄い ZrO_2 コートのサンプルでは、島状に ZrO_2 が修飾されており、

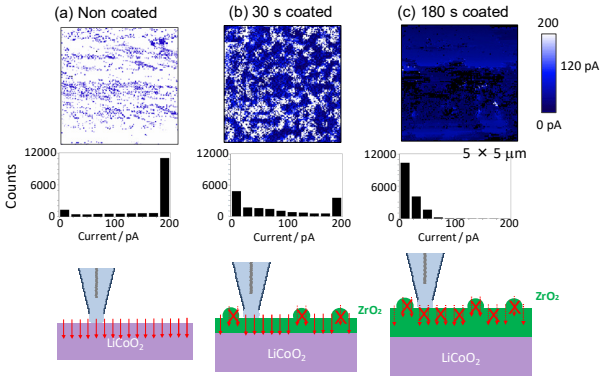

Fig. 1. SECCM を用いた ZrO_2 被覆 LCO の電気化学イメージング

ZrO_2 の厚さに起因した電流応答とサイクル特性に差異が見られた（図１）。さらに、SECCM では、高い電流密度での計測が可能なため、材料内での Li 拡散を律速とした材料ごとの反応性の違いを明確にとらえることが可能であり、さらに各計測点でサイクリックボルタンメトリーを計測することで拡散係数をイメージとして見積もることに成功した [5]。

4. おわりに

SECCM の開発により、試料表面の反応性の違いをサブマイクロスケールで観察することで、表面被覆や結晶方位に依存した反応性の違いを直接可視化できるようになった。現在、SECCM を用いた水素発生反応 [3-4] や二酸化炭素還元 [6] のための触媒材料の評価を進めており、これらについても当日報告する予定である。

1.Takahashi, Y., et al., *Nat Commun* **2014,** *5*, 5450.

2.Inomata, H, et al., *Chem Commun* **2019,** *55* (4), 545-548.

3.Kumatani, A., et al., *Advanced Science* **2019,** *6* (10), 1900119.

4. Takahashi, Y. , et al., *Angewandte Chemie International Edition* **2020,** *59* (9), 3601-3608.

5. Takahashi, Y. , et al., *Chem Commun* **2020,** *56* (65), 9324-9327.

6. Tsujiguchi, T. , et al., *Acs Catal* **2021,** *11* (6), 3310-3318.

*E-mail: yasufumi@se.kanazawa-u.ac.jp

©公益社団法人 日本表面真空学会

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

[2Dp01-05] ASS

Chair:Satoka Aoyagi(Seikei University)

Thu. Nov 4, 2021 1:30 PM - 3:00 PM Room D (Kotohira)

[2Dp01S] 3D atomic arrangement analysis of 2H-MoS_2 and Na intercalation by photoelectron holography

*Shunjo Koga[1], Yusuke Hashimoto[1], Soichiro Takeuchi[1], Masaki Tanaka[1], Zexu Sun[1], Tomohiro Matsushita[1] （1. Nara Institute of Science and Technology）

1:30 PM - 1:45 PM

[2Dp02S] Inverse Estimation of Common Peak Structure from Multiple Spectral Data

*ryo murakami[1], Hayaru Shouno[1], Kenji Nagata[2], Hiroshi Shinotsuka[2], Hideki Yoshikawa[2] （1. The University of Electro-Communications, 2. National Institute for Materials Science）

1:45 PM - 2:00 PM

[2Dp03S] Machine learning analysis for RHEED images using EM algorithm

*Asako Yoshinari[1,2], Yasunobu Ando[3], Tarojiro Matsumura[3], Masato Kotsugi[1], Naoka Nagamura[1,2,4] （1. Graduate School of Advanced Engineering, Tokyo University of Science, 2. National Institute for Materials Science, 3. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 4. Japan Science and Technology Agency PRESTO）

2:00 PM - 2:15 PM

[2Dp04] Development of reciprocal-space-map evaluation method for three-dimensional Si structure surface with construction of multi-axes controlled RHEED system

*Tomoya Shimizu[1], Yuki Ida[1], Shunta Takahashi[1], Liliany N Pamasi[1], Azusa N Hattori[2], Hidekazu Tanaka[2], Hiroki Momono[3], Ken Hattori[1] （1. Nara Institute of Science and Technology, 2. SANKEN Osaka University, 3. Yonago College）

2:15 PM - 2:30 PM

[2Dp05] Realization of three-dimensional architected surface creation and investigation of novel structural and physical properties

*Azusa N. Hattori[1] （1. SANKEN, Osaka University）

2:30 PM - 3:00 PM

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 2H-MoS_2 および Na インターカレーションに関する立体原子配列解析

○古賀　峻丞，橋本　由介，竹内　走一郎，田中　晶貴，孫　澤旭，松下　智裕*

奈良先端科学技術大学院大学

3D atomic arrangement analysis of 2H-MoS_2 and Na intercalation by photoelectron holography

○Shunjo Koga, Yusuke Hashimoto, Soichiro Takeuchi,
Masaki Tanaka, Zexu Sun, and Tomohiro Matsushita*

Nara Institute of Science and Technology

積層構造を持つ層状物質はその構造から得られる物性により半導体だけでなく、イオン電池の電極材料など応用は多岐にわたる。特に MoS_2（硫化モリブデン）は Si やグラファイトに替わる次世代デバイス材料として注目されている。一方で、層状物質特有の現象であるインターカレーション反応は原子層間に他原子が入り込むことで層構造の変化に起因する可能性が報告されている。応用研究をする上で、欠陥や格子緩和の制御は重要な要素である。

しかし、挿入原子の局所原子配列の解析は困難である。結晶の場合，原子配列は並進対称性を利用した観測手法で測定できる。一方で，層間内に非周期に存在する挿入原子は並進対称性をもたないために通常の回折法は適用できない。このようなインターカレーションによる層構造変化の観測には、光電子ホログラフィー[1)]が利用できる。本手法は特定の原子を中心とした周辺原子の局所原子配列を直接観測することが可能である。

本研究では、光電子ホログラフィー法を用いて Na インターカレーションを行った単結晶 MoS_2 を測定し、立体原子配列の解析を試みた。測定装置には、大型放射光施設 SPring-8 のビームライン BL25SU にて±49°の広い取り込み角と高分解能を両立した阻止電場型電子アナライザ（RFA）を使用した。[2)]本手法は、表面敏感なため、測定には清浄表面が必要となる。そのため、RFA に一時的に接続可能な真空蒸着チャンバーを開発し、実験では MoS_2 試料をチャンバー内にてスコッチテープで劈開したのち Na を蒸着した。

図 1, 2 に Mo 3d と Na 2p の光電子ホログラムを示す。観測する光電子の運動エネルギーE_kが 800 eV になるように軟X線を照射し、Mo 原子の 3d 軌道(E_B = 229 eV)と Na 原子の 2p 軌道(E_B = 31 eV)を励起して RFA で測定した。これにより、表面から 1, 2 層分の光電子ホログラムの観測に成功した。

本発表ではこれらの光電子ホログラムを基に立体原子配列の再構成を行い、インターカレーション後の層構造と挿入した Na の存在サイトに関する詳細な解析と結果を報告する予定である。

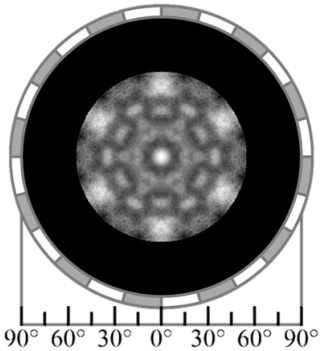

図 1　Mo 3d の光電子ホログラム

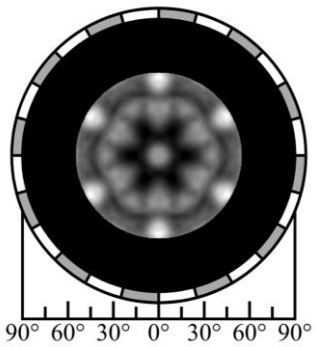

図 2　Na 2p の光電子ホログラム

参考文献

1) T. Matsushita: J. Phys. Soc. Jpn. 62, 17-25(2020)
2) T. Muro et al., Rev. Sci. Instrum. 88, 123106 (2017)

*E-mail:　t-matusita@ms.naist.jp

©公益社団法人 日本表面真空学会

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

多数スペクトルデータを利用した共通ピーク構造の逆推定

○村上 諒[1*]，庄野 逸[1]，永田 賢二[2]，篠塚 寛志[2]，吉川 英樹[2]

[1]電気通信大学 大学院情報理工学研究科，[2]物質材料研究機構

Inverse Estimation of Common Peak Structure from Multiple Spectral Data

○Ryo Murakami[1*], Hayaru Shouno[1], Kenji Nagata[2], Hiroshi Shinotsuka[2], Hideki Yoshikawa[2]

[1]The University of Electro-Communications, [2]National Institute for Materials Science

X 線光電子分光(XPS)において，図 1 に示すように同一の単相化合物試料を測定しても，計測装置の違いや実験条件により観測スペクトルの形状が異なる．そのため，XPS による未知試料の同定にあたって、異種装置で得られた XPS データベースにある単相化合物の観測スペクトルの参照方法が作業者に依存する問題がある．

本研究では，計測によって揺らいだ多数の観測スペクトルからその揺らぎを排除した共通ピーク構造を推定することを目的とする．図 1 に，本手法の概要図を示す．具体的には，データベースや文献などから単一の化合物に対する複数のスペクトルデータが与えられた状況において，それら全てのデータを統一的に表現することができる共通ピーク構造を求める手法を開発する．化合物由来の共通ピーク構造は Voigt 関数の重ね合わせで表現し，計測に由来したスペクトルデータ間での揺らぎを表現するために，強度・位置・幅の三つのパラメータで補正することを考える．特に，ベイズ情報量規準を用いることで，Voigt 関数のパラメータだけでなく，ピークの個数もスペクトルデータから推定する．本発表では，開発した手法の有効性を検証するために，文献から取得した TiO_2 のスペクトルデータ 15 個を対象に，TiO_2 の共通ピーク構造を抽出した結果を紹介する．個別データそれぞれに文献[1]で開発されたピーク分離手法を適用した場合と結果を比較し，本手法で抽出された共通ピーク構造の抽出が安定していること，および抽出されたピーク構造が解釈しやすい形になることを示す．これにより，多相化合物から成る実試料のスペクトルデータから化合物同定や組成比を求める際にも，抽出された共通ピーク構造が重要な役割を果たすことを合わせて紹介する[2].

文　献

1) H. Shinotsuka, R. Murakami, et al., *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **239** (2020) 146903.
2) R. Murakami et al., *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **245** (2020) 147003.

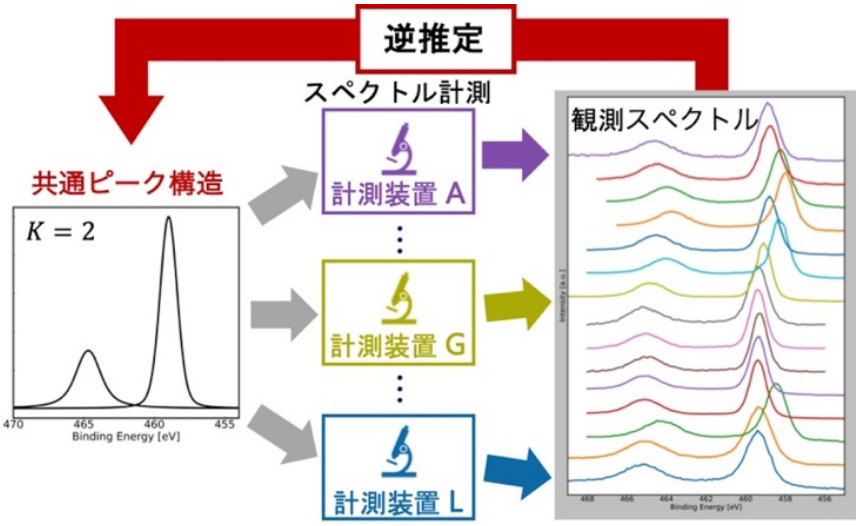

図 1．共通ピーク構造推定の概要図

*E-mail: shouno@uec.ac.jp

©公益社団法人 日本表面真空学会

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

EM アルゴリズムを用いた RHEED 画像の機械学習自動解析

○吉成 朝子 [1,2]，安藤 康伸 [3]，松村 太郎次郎 [3]，小嗣 真人 [1]，永村 直佳 [1,2,4]

[1] 東京理科大学大学院先進工学研究科，[2] 物質・材料研究機構，[3] 産業技術総合研究所，[4] 科学技術振興機構さきがけ

Machine learning analysis for RHEED images using EM algorithm

○Asako Yoshinari[1,2], Yasunobu Ando[3], Tarojiro Matsumura[3], Masato Kotsugi[1] and Naoka Nagamura[1,2,4*]

[1]Tokyo University of Science, [2]National Institute for Materials Science,
[3]National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, [4]Japan Science and Technology Agency PRESTO

RHEED(反射高速電子線回折)は結晶表面の構造判定や薄膜成長の評価に広く用いられている手法である。回折パターンには表面構造に関する豊富な情報が含まれる一方で，回折スポット強度の定量的な解釈は難しい。そのため多くの場合は，実験者の経験に基づいて一部の情報を使用し，強度振動による膜厚推定などの限られた情報を取得しているに過ぎない。近年では，薄膜成長過程の RHEED 画像に機械学習を活用し，成長様式の情報を抽出して薄膜成長のダイナミクスを議論する研究も試みられている[1]。我々は Si(111)清浄表面の RHEED 画像において，画像輝度の 1 次元配列を用いた機械学習自動分類解析を行ってきた[2]が，まだ特徴量の頑強さや次元の大きさに課題があった。そこで本研究では，Si 表面上に In を蒸着させる過程で得られた RHEED 画像において，輝度のヒストグラムに EM アルゴリズムを用いたピークフィッティング[3]を行い，より頑強で低次元な特徴量を用いた機械学習解析を試みた。

実験では，超高真空下において，450℃に通電加熱した Si(111)7×7 清浄表面上に分子線エピタキシー法で In の蒸着を行い，Si(111)4×1-In に至るまでに RHEED パターンの画像を 480 秒間で合計 375 枚得た。その間，In の蒸着量に伴う明確な回折パターンの変化が複数回観測された。得られた各画像の輝度に対するピクセル数をカウントし，ヒストグラムとした。

ヒストグラムの輝度 20-220 の範囲内にて，EM アルゴリズムを利用したピーク 2 本でのフィッティングによる解析[3]を行った結果，低輝度側に強度の大きい Peak1 と，高輝度側に強度の小さい Peak2 が得られた(Fig.1(a))。そこで，各輝度に対するそれぞれのピークの強度割合を算出し，元の RHEED 画像に割り当てた(Fig.1(b,c))。Peak1 はバックグラウンド成分，Peak2 は回折パターンの主成分を示しており，画像におけるバックグラウンドの分離が示された。また，Peak2 についての分散値 σ を画像番号ごとに追うと，その挙動の変化点にて，予測された各表面超構造[2](√3×√3，√31×√31，4×1 構造)の，In の最適蒸着時間の見積もりが行えた。また，視野のずれた画像における外れ値としての挙動が見られなかった。本手法によって，RHEED パターンにおけるバックグラウンド成分の分離のみならず，回折パターン主要成分を示すピークの分散 σ の変化点を追うことで，回折パターン全体を捉えた変化の情報が得られ，未知の系における相転移についても活用が期待される。また，画像輝度の一次元配列の活用よりも，外れ値に対して頑強であると示唆された。本研究は、*in-situ* 構造解析により試料の作製条件最適化を探索する観点でプロセスインフォマティクスへの応用も期待できる。

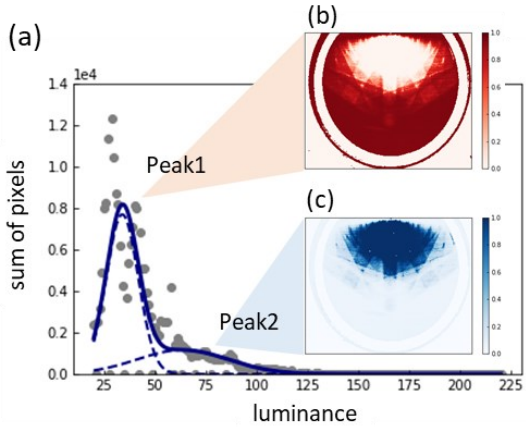

Fig.1. Fitting Result
(a) Example of Histogram with fitting curve
(b,c) Intensity mapping of Peak1 / 2

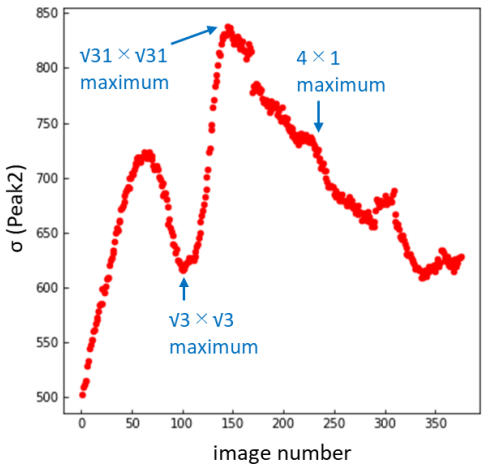

Fig.2. Dispersion of Peak2

文　献
1) Rama K.Vasudevan *et.al*., ACS NANO, **8**,10(2014)
2) 吉成　他，第 68 回応用物理学会春季学術講演会, 17p-P08-3
3) T.Matsumura *et.al*, STAM, **20**,1(2019)

*E-mail:　NAGAMURA.Naoka@nims.go.jp

©公益社団法人 日本表面真空学会

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

多軸制御 RHEED システムの構築と Si 立体構造表面の逆空間マップ評価法の開発

○清水智也 [1], 井田有妃 [1], 高橋駿太 [1], Liliany N. Pamasi[1], 服部 梓 [2], 田中秀和 [2], 桃野浩樹 [3], 服部 賢 [1*]

[1] 奈良先端科学技術大学院大学, [2] 大阪大学産業科学研究所, [3] 米子工業高等専門学校

Development of reciprocal-space-map evaluation method for three-dimensional Si structure surface with construction of multi-axes controlled RHEED system

○Tomoya Shimizu[1], Yuki Ida[1], Shunta Takahashi[1], Lily N Pamasi[1], Azusa. N. Hattori[2], Hidekazu Tanaka[2], Hiroki Momono[3], and Ken Hattori[1*]

[1]Nara Institute of Science and Technology, [2]SANKEN Osaka University, [3]Yonago College

MEMS や Fin FET 等の立体デバイスの性能向上のためには、外界との境界領域やキャリア輸送領域である立体構造の側壁表面やファセット表面の原子精度での制御が重要である。しかし、これら立体表面の評価、制御は困難であるため、研究は今まで進展していなかった。そこで、我々は立体加工、真空加熱処理、RHEED 観察の複合展開により Si 立体表面の評価に成功してきた 1)-5)。

我々は電子線入射方位角(φ)の異なる複数枚の RHEED パターンから、三次元逆空間マップ(3D-RSM)を作成する方位角スキャン RHEED 法を開発してきた 4)。この計測法では 3D-RSM 中に現れる、表面垂直方向の逆格子ロッドの観測が重要になる(図 1)。しかし、平坦基板表面では広範囲に明瞭なロッドが出現するものの、立体表面では特定範囲の方位角しか寄与しないため十分ではなかった。そこで、基板の方位角に加え、視射角(θ)回転も制御可能な多軸 RHEED システムを構築してきた 6)。

現在、測定装置・ソフトの改良を行い、3D-Si{111}試料のファセット表面の逆格子ロッドの視覚化に成功している 7)。また、これまでのシステムでは、多軸制御のプログラム(LabVIEW)とパターン撮影用 CCD カメラのプログラムが別々であるため、煩雑で撮影条件設定に問題点があった。 そこで、CCD カメラも制御する統一型プログラムを新たに開発した(図 2、図 3)。これにより、短時間で精度の良い 3D-Si 試料のファセット表面の測定に成功した。講演ではその詳細を報告する。

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

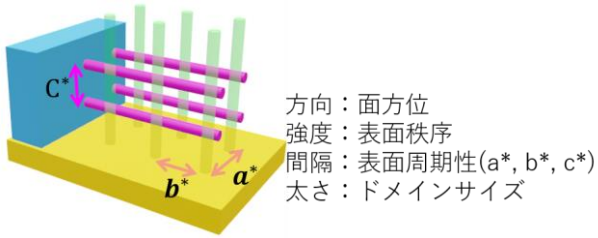

図 1.立体表面の逆格子ロッド

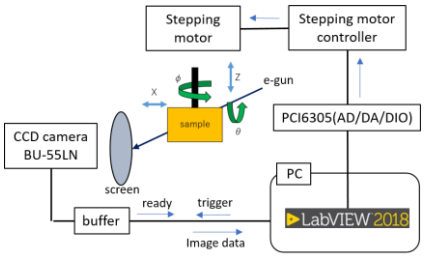

図 2.新しい統一プログラム図

番号	Φ	Θ	Z	X	exp	rep	範囲	TIME	
1	125.002	0.000	198.500	12.500	1500.000		3.000	1	2021/08/03/17:34:13
2	125.299	0.000	198.500	12.500	1500.000		3.000	1	2021/08/03/17:34:21
3	125.596	0.000	198.500	12.500	1500.000		3.000	1	2021/08/03/17:34:30

図 3..測定結果シーケンス図

文　献

[1] A. N. Hattori, K. Hattori, et al., Surf. Sci 644 (2016) 88.
[2] A. N. Hattori, K. Hattori, et al., Appl. Phys. Express 9, (2016) 085501.
[3]A.N.Hattori and. Hattori, DOI10.5772/intechopen.92860 (London, 2020), Chap. 6, pp. 91-111.
[4] Irmikimov, **Takahashi**, et al., ACS Crystal Growth & Design (in press).
[5] S. Takahashi et al., JPS annual meeting (2021) PSJ-2.
[6] K. Hattori et al., Jpn. J. Appl. Phys. 51, (2012) 055801.
[7] 高橋ら,日本物理学会 2021 年春季大会 PSJ-2.

©公益社団法人 日本表面真空学会

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

立体表面造形技術を駆使した 3 次元ナノ超構造・物性の先導的研究

○服部 梓 [1*]

[1] 大阪大学産業科学研究所

Realization of three-dimensional architected surface creation and investigation of novel structural and physical properties

○Azusa N. Hattori[1*]

[1]Osaka Univ., SANKEN

シリコン(Si)デバイスの 3 次元(3D)ナノ構造化が 10 nm オーダーまで進行する中、立体構造化試料の精密な作製、及びその表面制御は、IOT デバイス科学技術の革新に直結する重要な課題である。当然であるが、3D 構造体上には、研磨されたウェハの一般的な 2 次元(2D)平面表面だけでなく、製造された構造の垂直な側面(side-surface)および傾斜のある斜面(facet-surface)という異なる配向を有する多くの表面がある。3D 化しても材料成長は常に表面で始まるので、側面、斜面は構造的および物理的特性の決定において重要な役割を果たす。さらに、2D 表面には存在しない面と面が交差する稜線や点が存在する。2D 表面構造は、原子レベルで作製、修飾、構造評価ができる技術が確立している。一方、3D 構造になると評価方法が限られ、精度や汎用性が極端に低くなる。3D ナノ構造体の構造観察に一般的に使用される走査電子顕微鏡(SEM)は、ナノメートル程度の分解能しかないため精密な評価はできず、原子分解能をもつ透過電子顕微鏡(TEM)は、観察用の試料準備が必要で、また正面から側面表面を観察することは原理的にできない。

そこで、空間的にデザインした観察用試料を作製し、装置の干渉を回避することで 3 次元表面である「側面」や「ファセット斜面」の原子レベルでの構造評価を実現してきた [1-4]。原子精度で構造制御した立体形状を持つ Si 試料は、ドライ、ウェット異方性エッチングと超高真空(UHV)中での表面作製技術を組み合わせて作製した。Fig. 1 に最適化条件で 3D パターン化し，(110)平面上に{111}側面を持つ 3D-Si のフラッシング後の反射高速電子線回折(RHEED)像と走査型トンネル顕微鏡(STM)像の一例を示す。立体配置を反映して、視斜角と方位角の観察条件に依存して、90 度回転した 1/4 円状の{111}7×7 と半円状の(110)16×2 の重畳された

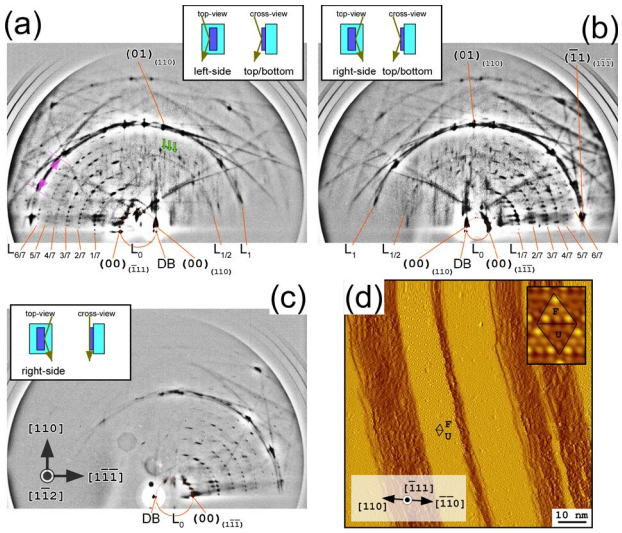

Fig. 1. Si{111}側面の(a)-(c)RHEED 像、(d) STM 像

RHEED パターンが観察され [1)]、また直接原子構造も STM で観察できている [2)]。乱れのない原子配列立体表面の実現により、立体接合面での電気伝導測定によりファセット端での位相不整合に由来する伝導電子の散乱に起因した抵抗上昇の発見 [3)]、ピラミッド構造での 4 つのファセット面をまたぐ非対称的な磁気渦の発生に由来した磁性変調の観察 [4)]を実現している。

発表では、原子精度でオーダーした表面を持つ自在な立体形状構造の実現に向けた取り組み、成果、今後の展望を示す。

文　献

1) A. N. Hattori *et al.*,. Surf. Sci., (2016) **644** 86
2) H. Yang *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys., (2017) **56** 111301
3) S. Takemoto *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys., (2018) **57** 085503
4) A. Irmikimov *et al.*, ACS Crystal Growth & Design, (2021) **21** 946

*E-mail: a-hattori@sanken.osaka-u.ac.jp

©公益社団法人 日本表面真空学会

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)

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[1,2], Jingmin Tang[1,2] （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[1], Yohei Uemura[2], Yuki Wakisaka[1], Hiroko Ariga-Miwa[3], Satoru Takakusagi[1], Kiyotaka Asakura[1] （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[1], Takashima Mai[1] （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 interfances

*ichiro tanabe[1], Iroha Imoto[1], Daijiro Okaue[1], Masaya Imai[1], Shohei Kumagai[2], Masato Mitani[2], Toshihiro Okamoto[2], Jun Takeya[2], Ken-ichi Fukui[1,3] （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[1,2], Katsuhisa Murakami[2], Masayoshi Nagao[2], Hidenori Mimura[1], Yoichiro Neo[1] （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[1], Yuya Tanaka[1,2], Hisao Ishii[1,2,3], Takayuki Miyamae[1,3] （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_2(001)-(1×4) surface adsorved water molecule

*Daiki Katsube[1], Yuji Kunisada[2], Masayuki Abe[3] （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[1], Naruo Sasaki[1] （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[1], Yoshiaki Sugimoto[1] （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[1], Toyo Kazu Yamada[1] （1. Graduate School of Engineering, Chiba University）

11:45 AM - 12:00 PM

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

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 [1,2*], Tang Jingmin[1,2]

[1]（国）物質・材料研究機構, [2]九州大学工学府

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

○Yoshiyuki Yamashita[1,2*] and Jingmin Tang[1,2]

[1]National Institute for Materials Science, [2]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されれば 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 ドーパント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 測定はあ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 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 SiN_X(X>1.33), 1611 eV は Si_3N_4 と帰属した。[1)] 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

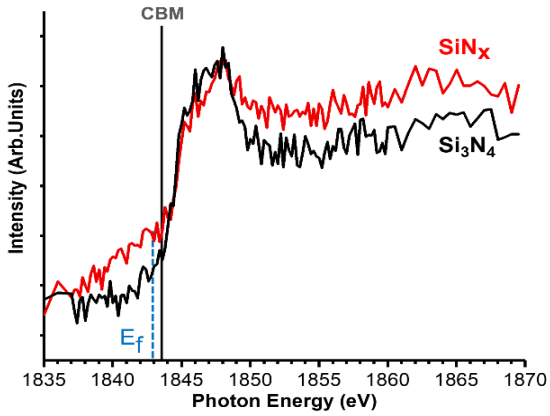

Fig. 1. Si K-edge XANES

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 Si_3N_4 はバンドギャップ内に準位を持たないのに対し、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 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 [2)] 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（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

©公益社団法人 日本表面真空学会

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

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[1*], 上村 洋平[2], 脇坂 祐輝[1], 三輪(有賀) 寛子[3], 高草木 達[1], 朝倉 清高[1]

[1]北海道大学触媒科学研究所, [2] 分子科学研究所, [3]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[1*], Yohei Uemura[2], Yuki Wakisaka[1], Hiroko Ariga-Miwa[3], Satoru Takakusagi[1], and Kiyotaka Asakura[1]

[1]Institute for Catalysis, Hokkaido University, [2] Institute for Molecular Science, [3]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[1]。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。

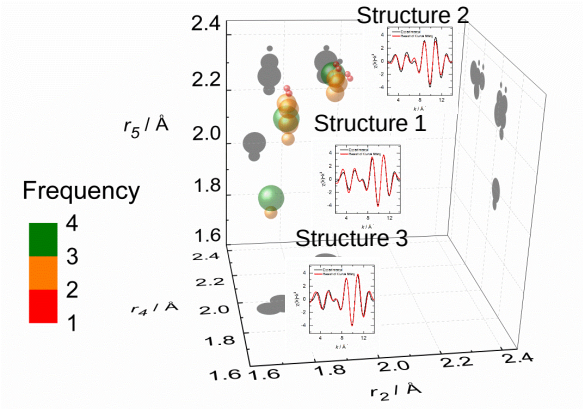

Fig. 1.酸化モリブデンの Mo K-edge EXAFS の解析を TS 法によって行った結果。Mo-O 結合の短い方から 2 番目(r_2)、4 番目(r_4)、5 番目(r_5)の組み合わせに注目し、条件を満たす度数をプロットした。

文　献

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

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

©公益社団法人 日本表面真空学会

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（ζ）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

©公益社団法人 日本表面真空学会

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

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

○田邉一郎 [1*], 井本彩葉 [1], 岡上大二朗 [1], 今井雅也 [1], 熊谷翔平 [2], 牧田龍幸 [2], 三谷真人 [2], 岡本敏宏 [2], 竹谷純一 [2], 福井賢一 [1,3]

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

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

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

[1]Osaka University, [2]The University of Tokyo, [3]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_2 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 [1)]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 [2)]。

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_9-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[TMPA][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_9-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[TMPA][TFSA]を用いた場合を比較すると、両者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。

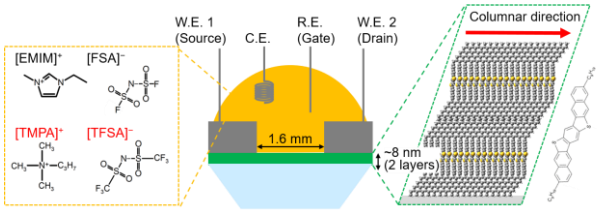

Fig. 1 Schematics of EDL-OFET fabricated on ATR prism

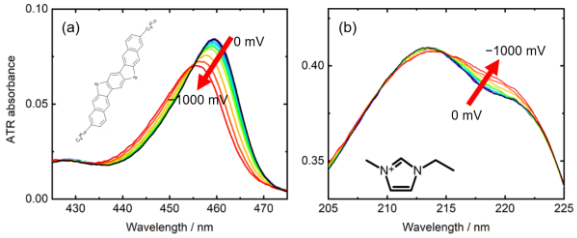

Fig. 2 ATR spectra in (a) 425-475 nm and (b) 205-225 nm.

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

©公益社団法人 日本表面真空学会

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

[その他] Break time

©-

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

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

○亀田 ゆきの [1,2*], 村上 勝久 [2], 長尾 昌善 [2], 三村 秀典 [1], 根尾 陽一郎 [1]

[1] 静岡大学電子工学研究所, [2] 産業技術総合研究所

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

○Yukino Kameda [1,2], Katsuhisa Murakami [2], Masayoshi Nagao [2], Hidenori Mimura[1] and Yoichiro Neo

[1] Research Institute of Electronics Shizuoka University, [2] 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 Pa から 10^{-3} 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[1]。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。放出電子の広がりを最小限に抑え、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。

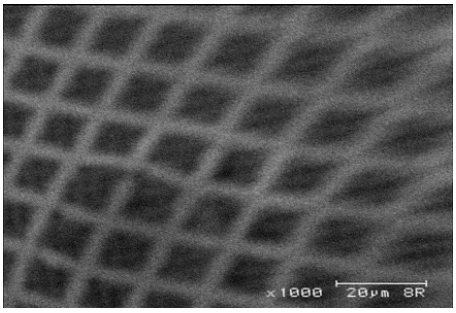

Fig. 1. GOS 電子源で撮影した SEM 像

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

©公益社団法人 日本表面真空学会

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

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 [1], 田中 有弥 [1, 2], 石井 久夫 [1, 2, 3], 宮前 孝行 [1, 3*]

[1] 千葉大学大学院融合理工学府, [2] 千葉大学先進科学センター, [3] 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[1], Yuya Tanaka[1, 2], Hisao Ishii[1, 2, 3] and Takayuki Miyamae[1, 3*]

[1]Graduate School of Science and Engineering, Chiba University, [2]Center for Frontier Science, Chiba University, [3]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 [1)]。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 [2)]。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 [1)]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 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 cm^{-1}, 2954 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。

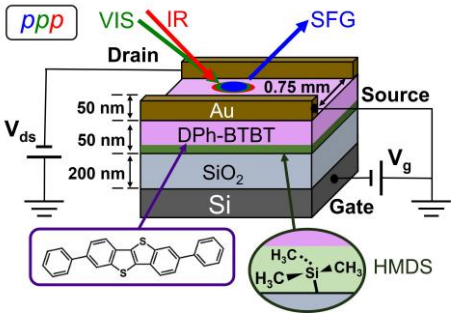

Fig. 1 OFET 断面図と電界誘起 SFG 光学配置模式図

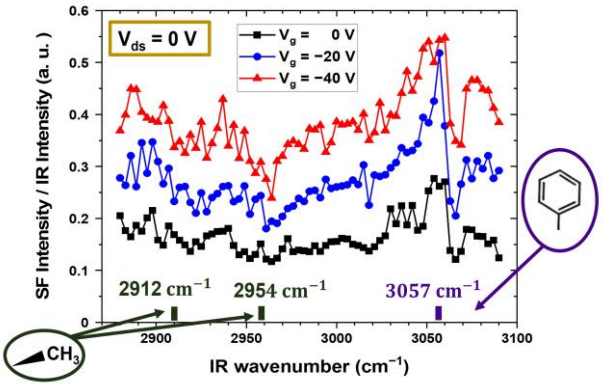

Fig. 2 V_g 印加時の OFET の *ppp* 偏光 SFG スペクトル

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

©公益社団法人 日本表面真空学会

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

水を室温吸着したアナターゼ型 TiO_2(001)-(1×4)表面の原子間力顕微鏡解析

○勝部 大樹[1*], 國貞 雄治[2], 阿部 真之[3]

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

Atomic force microscopy study of anatase TiO_2(001)-(1×4) surface adsorbed water molecule at room temperature

○Daiki Katsube[1*], Yuji Kunisada[2] and Masayuki Abe[3]

[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

1. はじめに

アナターゼ型 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 [1),2)]。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 TiO_2(001)-(1×4)表面を観察した。

2. 実験方法

アナターゼ型 TiO_2(001)薄膜は Nb ドープ $SrTiO_3$(100)基板(信光社製)上に作製した。薄膜は基板温度 800℃、酸素分圧 1.0×10^{-6} Torr、レーザーパワー密度約 0.8 J/cm^2、パルスレート 2 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 TiO_2(001)表面への水吸着は、ベース圧力~ 2.0×10^{-10} Torr のロードロック室にて、水分子を 1.0×10^{-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 TiO_2(001)-(1×4)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 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 K では、OH 基となることが報告されている [2)]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 [3)]から考えると、アナターゼ型 TiO_2(001)表面の 4 倍周期ごとに存在する超構造である 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。

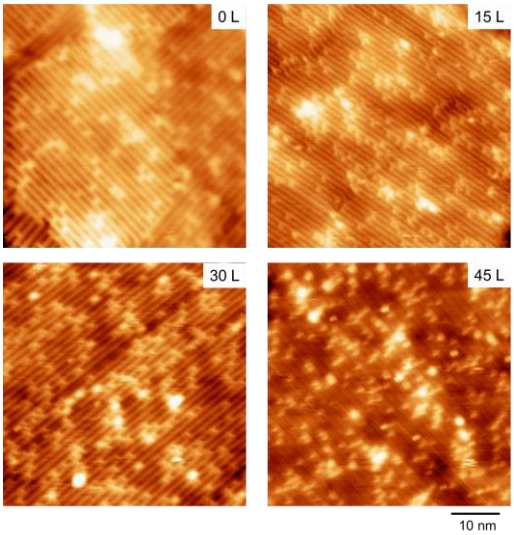

図 1 水の吸着量を変化させたアナターゼ型 TiO_2(001)-(1×4)表面の NC-AFM 像。

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

©公益社団法人 日本表面真空学会

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

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 [1]，佐々木 成朗 [1*]

[1] 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[1] and Naruo Sasaki[1*]

[1]The University of Electro-Comunications

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$\theta_{\mathrm{in}} = 0$ deg.と定義した(Fig. 1).次に,グラフェンシートを0 deg. $\leq \theta_{\mathrm{in}} \leq$ 10 deg.の範囲で回転させてから，各ツイスト角度θ_{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θ_{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理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(β領域),赤丸内部は擬似的に AA 積層となる領域(α領域)である.シートが変形すると,α領域は基板から跳ね返されて膨らみ,β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.

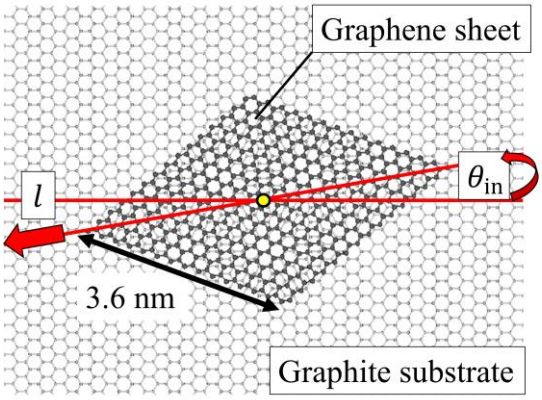

Fig. 1. Simulation model of twisted bilayer graphene.

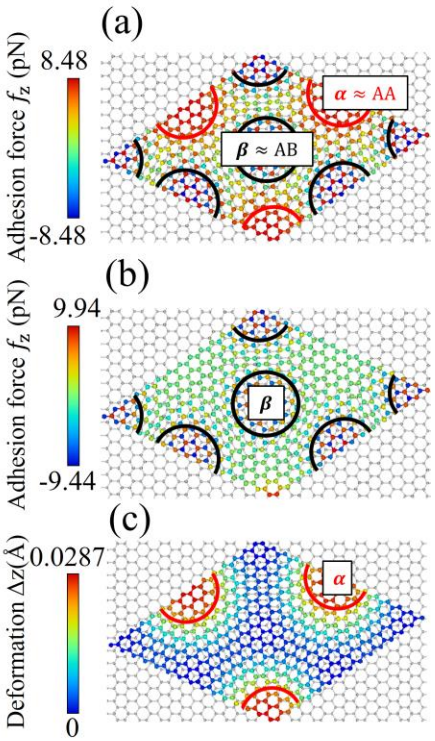

Fig. 2. Two-dimensional adhesion force map within (a) rigid- and (b) relaxed-graphene sheets. (c) Moiré corrugation for relaxed graphene sheet.

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

©公益社団法人 日本表面真空学会

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

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 [1*], 杉本 宜昭 [1]

[1] 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[1*] and Yoshiaki Sugimoto[1]

[1]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 [1)]。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) [2)]、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) [3)]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 [4)]。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 [2)]。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ことを目的とした。

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。

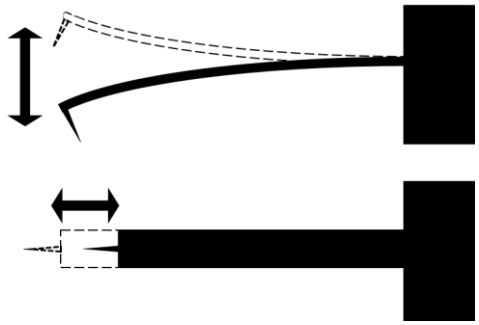

Fig. 1. 力センサーの曲げ振動（上）と伸縮振動（下）

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

©公益社団法人 日本表面真空学会

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

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[1]，山田 豊和[1,2*]

[1] 千葉大学大学院工学研究院， [2] 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[1] and Toyo Kazu Yamada[1,2*]

[1]Chiba University, [2]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[1)]、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[2,3)]。

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 ONOFF 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、真空チェンバーの窓から、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^2, 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、スリップ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 本体に開けた直径 1 mm 穴に通し固定した。

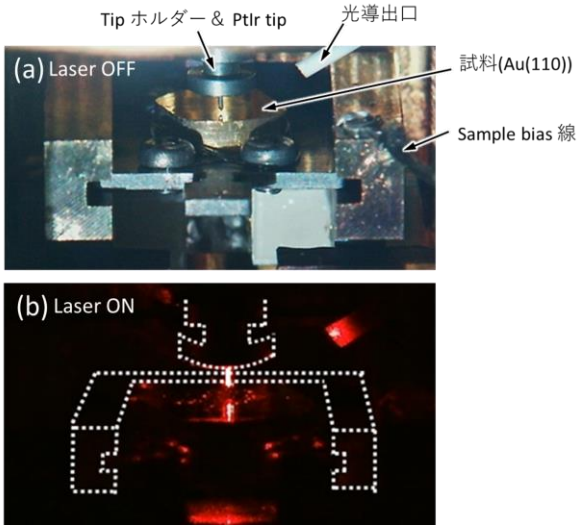

Fig. 1. 光ファイバー内蔵型 STM の内部写真。HeNe laser (波長 638nm)使用。(a) Laser OFF 時。(b) Laser ON 時。

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

©公益社団法人 日本表面真空学会