

Wed. Nov 3, 2021

Room C

Surface Science(SS1) Physical Property

[1Ca02-12] SS1

Chair:(Waseda University), Shinichiro Hatta(Kyoto University)
9:15 AM - 12:00 PM Room C (Takamatsu)

- [1Ca02R] Magnetism of epitaxial Fe nanofilms on three-dimensionally structuralized Si {111} facet surfaces
*Liliany Noviyanty Pamasi¹, Aydar Irmikimov¹, Yuya Sakai¹, Tomoya Shimizu¹, Haobang Yang¹, Nobuyoshi Hosoito¹, Azusa Hattori², Ai Osaka², Hidekazu Tanaka², Ken Hattori¹ (1. Nara Institute of Science and Technology, 2. Institute of Scientific and Industrial Research Osaka University)
9:15 AM - 9:30 AM
- [1Ca03S] Electronic structure and magnetic properties of magnetic topological sandwich structures
*Ryushiro Fukushima¹, Kazuki Sumida², Yukiharu Takeda², Satoru Ichinokura¹, Toru Hirahara¹ (1. Tokyo Institute of Technology, 2. JAEA-SPring-8)
9:30 AM - 9:45 AM
- [1Ca04Y] Observation of structure and electronic states of a single-layer Kondo lattice CePt₆/Pt(111)
*koichiro ienaga^{1,2}, Sunghun Kim^{1,3}, Toshio Miyamachi^{1,4}, Fumio Komori^{1,5} (1. ISSP, the Univ. of Tokyo, 2. Dept. of Phys., Tokyo Tech., 3. KAIST, 4. ImaSS, Nagoya Univ., 5. IIS, the Univ. of Tokyo)
9:45 AM - 10:00 AM
- [1Ca05] Visualization of charge density wave domains in 2H-NbSe₂ by STM
*Shunsuke Yoshizawa¹, Keisuke Sagisaka¹ (1. National Institute for Materials Science)
10:00 AM - 10:15 AM
- [1Ca06] Superconducting state of nodal line semimetal NaAlSi studied by STM
*masahiro haze¹, Yudai Sato¹, Takahiro Yamada², Hisanori Yamane², Daigorou Hirai¹, Zenji Hiroi¹, Yukio Hasegawa¹ (1. University of Tokyo, 2. Tohoku University)
10:15 AM - 10:30 AM
- [その他] Break time
10:30 AM - 10:45 AM
- [1Ca08] Role of steps on superconductor-insulator

- transition in mono-atomic-layer metal films grown on semiconducting substrates
*Yudai Sato¹, Masahiro Haze¹, Shunsuke Yoshizawa², Takashi Uchihashi², Yukio Hasegawa¹ (1. The Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo, 2. National Institute for Materials Science)
10:45 AM - 11:00 AM
- [1Ca09S] Transport properties of monolayer FeSe on Nb-doped SrTiO₃ substrate
*Koshiro Ide¹, Toshihiro Kobayashi¹, Tomoaki Tanaka¹, Satoru Ichinokura¹, Ryota Shimizu², Taro Hitosugi², Toru Hirahara¹ (1. School of Science, Tokyo Institute of Technology, 2. School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology)
11:00 AM - 11:15 AM
- [1Ca10S] Tuning the transition temperature of atomic-layer superconductor
*Kenta Yokota^{1,2}, Takahiro Kobayashi³, Wenxuan Qian¹, Shunsuke Inagaki³, Kazuyuki Sakamoto³, Takashi Uchihashi^{1,2} (1. Graduate School of Science, Hokkaido University, 2. National Institute for Materials Science, 3. Graduate School of Engineering, Osaka University)
11:15 AM - 11:30 AM
- [1Ca11R] Can we enhance diradical character using surface interactions?— A theoretical investigation using chemical indices
*Kohei Tada¹, Hiroyuki Ozaki¹, Koji Fujimaru^{1,2}, Yasutaka Kitagawa³, Takashi Kawakami², Mitsutaka Okumura² (1. Research Institute of Electrochemical Energy, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 2. Graduate School of Science, Osaka University, 3. Graduate School of Engineering Science, Osaka University)
11:30 AM - 11:45 AM
- [1Ca12S] How do viscoelastic objects begin to slide? - relation between precursor slip and friction coefficient-
*Wataru Iwashita¹, Hiroshi Matsukawa², Michio Otsuki¹ (1. Graduate School of Engineering Science, Osaka University, 2. College of Science and Engineering, Aoyama Gakuin University)
11:45 AM - 12:00 PM

Room F

Surface Science(SS2) Chemical Property

[1Fp08-11] SS2

Chair:Hiromi Yamashita(Osaka University)

3:15 PM - 4:15 PM Room F (Marugame)

[1Fp08] Influence of domain structure of ionic liquid on diffusion behavior of metal ions close to electrode

Shodai Koyama¹, Kosei Yoshimoto¹, Ken-ichi Fukui^{1,2},*Akihito Imanishi¹ (1. Graduate School of Engineering Science, Osaka University, 2. Institute of Molecular Science)

3:15 PM - 3:30 PM

[1Fp09] Interaction between Diamond Surface and Molten Alkali Metals

*toshihiro shimada¹, Hiroki Takehana¹, Ichiro Yamane², Taro Nagahama¹ (1. Hokkaido University, 2. Toho University)

3:30 PM - 3:45 PM

[1Fp10S] Element identification based on the Z-contrast principle and visualization of hetero-metallic bonding

*Minoru Inazu¹, Takane Imaoka¹, Kimihisa Yamamoto¹ (1. Laboratory for chemistry and life science institute of innovative research, Tokyo Institute of Technology)

3:45 PM - 4:00 PM

[1Fp11R] Identification of chirality of helicene molecules by STM

*Takuma Hattori¹, Masaki Okada¹, Hideji Osuga², Akira Saito¹, Yuji Kuwahara¹ (1. Graduate School of Engineering, Osaka University, 2. Graduate School of Systems Engineering, Wakayama University)

4:00 PM - 4:15 PM

Room C

Surface Science(SS3) Structure

[1Cp01-13] SS3

Chair:Yoichi Yamada(University of Tsukuba), Noriyuki Tsukahara(National Institute of Technology, Gunma College)
1:30 PM - 5:00 PM Room C (Takamatsu)

[1Cp01] Observation of the growth and surface structure of ice on ionic crystal by atomic force microscopy

*kota iwata¹, Yoshiaki Sugimoto¹ (1. University of Tokyo)

1:30 PM - 1:45 PM

[1Cp02] First-principles study for monolayer ice structure on Pt(111) surface

*jun haruyama¹, Toshiki Sugimoto^{2,3}, Osamu Sugino¹ (1. Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo, 2. Department of Materials Molecular Science, Institute for Molecular Science, 3. Precursory Research for Embryonic Science and Technology, Japan Science and Technology Agency)

1:45 PM - 2:00 PM

[1Cp03] Competition between adsorbate-adsorbate coupling and adsorbate-substrate coupling in the superstructure formation of molecule layers

*Noriyuki Tsukahara¹, Jun Yoshinobu² (1. National Institute of Technology, Gunma College, 2. Institute for Solid State Physics, the university of Tokyo)

2:00 PM - 2:15 PM

[1Cp04] Molecular nanowire growth using large dipole interaction

*toyokazu yamada^{1,2}, Kenta Yokota¹, Yoshihiro Nakazawa¹, Kaho Aramoto¹, Ryohei Nemoto¹, Peter Krueger^{1,2}, Takashi Karatsu^{1,2} (1. Chiba Univ., 2. Chiral Research Center in Chiba University)

2:15 PM - 2:30 PM

[1Cp05] On-surface synthesis of two-dimensional molecular film and transition metal adsorption

*Shingo Kanazawa¹, Yasunari Kimoto¹, Keisuke Fukutani², Satoshi Kera², Toyokazu Yamada¹ (1. Chiba Univ., 2. Institute for Molecular Science)

2:30 PM - 2:45 PM

[1Cp06S] STM and UPS study of on-surface constructed host-guest complexes

*Fumi Nishino¹, Ryohei Nemoto¹, Chi-Hsien Wang², Masaki Horie², Takuya Hosokai³, Yuri Hasegawa⁴, Satoshi Kera⁴, Toyokazu Yamada¹ (1. Chiba Univ., 2. Taiwan Tsing Hua Univ., 3. AIST, 4. IMS)

2:45 PM - 3:00 PM

[その他] Break time

3:00 PM - 3:15 PM

[1Cp08S] Direct observation of alloy cluster by STEM

*Yuji Akada¹, Takane Imaoka¹, Kimihisa Yamamoto¹ (1. Laboratory for Chemistry and Life Science, Tokyo Institute of Technology)

3:15 PM - 3:30 PM

[1Cp09] Structural analysis of defect structure in rutile TiO₂ by μ SR method

*hiroko miwa¹, Koichiro Shimomura², Amba Datt Pant², Eiko Torikai³, Kanetada Nagamine^{2,4}, Kiyotaka Asakura⁵ (1. The University of Electro-Communications, 2. High Energy Accelerator Research Organization, 3. University of Yamanashi, 4. University of California, 5. Institute for Catalysis, Hokkaido University)

3:30 PM - 3:45 PM

[1Cp10R] Analyses of defects behavior near the interfaces of Au/Li₃PO₄ using neural network potential

*Koji Shimizu¹, Yasunobu Ando², Emi Minamitani³, Satoshi Watanabe¹ (1. The University of Tokyo, 2. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 3. Institute for Molecular Science)

3:45 PM - 4:00 PM

[1Cp11S] STM observation of rectangular-like lattices on cleaved graphene and its origin

*Junhuan Li¹, Shaoxian Li¹, Kentaro Kawai¹, Kouji Inagaki¹, Kazuya Yamamura¹, Kenta Arima¹ (1. Graduate school of Engineering, Osaka University)

4:00 PM - 4:15 PM

[1Cp12S] Local effect of sqrt13xsqrt13 reconstruction on single-layer FeSe/SrTiO₃

*WEN SI¹, TOMOAKI TANAKA¹, SATORU ICHINOKURA¹, TORU HIRAHARA¹ (1. School of Science, Tokyo Institute of Technology)

4:15 PM - 4:30 PM

[1Cp13] Creation and function of new two-dimensional materials of boron

*takahiro kondo¹ (1. University of Tsukuba)

4:30 PM - 5:00 PM

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 carboxylic acid matrix in Bi-cluster SIMS

*Rie Shishido¹, Hideyuki Magara¹, Tomoyuki Akutagawa¹ (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 Yabuchi¹, Masashi Oguri¹, Dan Aoki², Kazuhiko Fukushima² (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 Teramae¹, Keisuke Miyazawa^{1,2}, Ryohei Kojima¹, Kaori Hirahara³, Shin-Ichi Horike⁴, 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 Maeda¹, Mitsunori Kitta¹, Kentaro Kuratani¹ (1. AIST)

9:45 AM - 10:00 AM

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

*Yasufumi Takahashi¹ (1. Nano Life Science Institute, Kanazawa University)

10:00 AM - 10:30 AM

Room E

Vacuum Science Technology(VST)

[1Ea01-05] VST

Chair:Junichiro Kamiya(Japan Atomic Energy Agency)

9:00 AM - 10:15 AM Room E (Naoshima)

[1Ea01] Pressure measurements of argon gas at the entrance and the exit of micropipettes with various diameters

*Tomohide Takami¹, Naoki Kaneko¹, Kyo Shibuya¹, Kazuho Miyashita¹, Mizuki Ohta¹, Shiro Seki¹ (1. Kogakuin University)

9:00 AM - 9:15 AM

[1Ea02] Flow in the transition range and Knudsen minimum

*namio matsuda¹ (1. Tokyo Denki University)

9:15 AM - 9:30 AM

[1Ea03] Development of optical pressure standard -evaluating pressure from refractive index and temperature-

*Yoshinori Takei¹, Hajime Yoshida¹, Souichi Telada¹, Youichi Bitou¹, Tokihiko Kobata¹ (1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST))

9:30 AM - 10:00 AM

[1Ea05] Multiphysics simulations of rarefied gas flows using DSMC with quasi-Nanbu scheme

*Kazuki Denpoh¹ (1. Tokyo Electron Technology Solutions Ltd.)

10:00 AM - 10:15 AM

 Vacuum Science Technology(VST)

[1Ep08-13] VST

Chair:Tomohide Takami(Kogakuin University)

3:15 PM - 4:45 PM Room E (Naoshima)

[1Ep08] Simple Method for Calculating the Flow Rate in a Cylindrical Tube of Arbitrary Length over a Whole Flow Regime

*Hajime Yoshida¹, Yoshinori Takei¹, Kenta Arai¹ (1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology)

3:15 PM - 3:45 PM

[1Ep10] Quantification of ESD measurements using standard conductance elements

*Naoya Miyauchi¹, Taro Yakabe¹, Masahiro Kitajima¹, Hajime Yoshida², Akiko N Itakura¹ (1. National Institute for Materials Science, 2. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology)

3:45 PM - 4:00 PM

[1Ep11] Gas flow rate measurements of leak artefact for various gas species at its downstream side

*kenta arai¹ (1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST))

4:00 PM - 4:15 PM

[1Ep12S] Non-destructive beam profile diagnostic based on beam-induced fluorescence using a gas sheet

*ippey yamada^{1,2}, Motoi Wada¹, Junichiro Kamiya²,

Michikazu Kinsho² (1. Doshisha University, 2. J-PARC center, JAEA)

4:15 PM - 4:30 PM

[1Ep13] Amendment to JIS Z 8126-1 Vacuum technology– Vocabulary– Part 1 : General terms

*Hajime Yoshida¹ (1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology)

4:30 PM - 4:45 PM

Room D

Surface Engineering/Thin Film/Semiconductor/Magnetic, Electronic, and Photonic devices/Electronic Material Processing(SE/TF/EMP/MI/MS)

[1Dp01-13] TF/SE/EMP/MI/MS

Chair:

1:30 PM - 4:45 PM Room D (Kotohira)

[1Dp01S] Effects of a SrO buffer layer and in-situ post-annealing on the quality of EuO epitaxial thin films on SrTiO₃ substrates

*Yoshihito Sano¹, Kenichi Kaminaga¹, Shingo Maruyama¹, Yuji Matsumoto¹ (1. Tohoku Univ.)

1:30 PM - 1:45 PM

[1Dp02] Metal-insulator transition in hydrogenated NdNiO₃

*Ikuya Matsuzawa¹, Takahiro Ozawa¹, Yusuke Nishiya¹, Umar Sidik², Azusa Hattori², Hidekazu Tanaka², Katsuyuki Fukutani^{1,3} (1. The University of Tokyo, 2. Osaka University, 3. Japan Atomic Energy Agency)

1:45 PM - 2:00 PM

[1Dp03] Synthesis and Characterization of Metal Oxide Thin Films

towards Novel Device Functionality

*Kohei Fujiwara¹ (1. IMR, Tohoku University)

2:00 PM - 2:30 PM

[1Dp05] Spin-orbit interaction engineering in nanowire

*keiko takase¹ (1. NTT Basic Research Laboratories, NTT Corporation)

2:30 PM - 3:00 PM

[その他] Break time

3:00 PM - 3:15 PM

[1Dp08] VO₂ thin film growth on polyimide sheet and electrical properties after peeling

*kunio okimura¹, Yuta Miyatake², Toshihiro Nakanishi³ (1. Faculty of Engineering, Tokai

University, 2. Graduate School of Engineering, Tokai University, 3. Graduate School of Engineering, Kyoto University)

3:15 PM - 3:30 PM

[1Dp09S] Growth of Oxygen vacancy stabilized zirconia thin films by reactive HiPIMS

*Naoto Saito¹, Adriano Panepinto², Stephanos Konstantinidis², Ming Yang¹, Tetsuhide Shimizu¹
(1. Tokyo metropolitan university, 2. University of Mons)

3:30 PM - 3:45 PM

[1Dp10] Mass production technology of PbZrTiO₃ by sputtering method for piezoelectric MEMS devices

*Hiroki Kobayashi¹, Kouhei Matsuoka¹, Tatsuro Tsuyuki¹, Isao Kimura¹, Takehito Jimbo¹ (1. ULVAC Inc.)

3:45 PM - 4:15 PM

[1Dp12] Dependence of crystal orientation of hafnium nitride thin film on substrate position in rf magnetron sputter deposition

*Tomoaki Osumi¹, Yasuhito Gotoh¹ (1. Graduate School of Engineering, Kyoto University)

4:15 PM - 4:30 PM

[1Dp13] Formation of a mound-shaped structure in Ag thin films deposited by direct current sputtering

*Eiji Kusano¹ (1. Kanazawa Institute of Technology)

4:30 PM - 4:45 PM

Room E

Low-dimensional Material/Nanostructure/Nanomaterial (LD/NS/NM)

[1Ep01-06] LD/NS/NM

Chair:(Tokyo University of Science), (Tokyo Institute of Technology)

1:30 PM - 3:00 PM Room E (Naoshima)

[1Ep01] Design of multi-functional single-molecule devices based on molecular orbital theory

*Tatsuhiko Ohto¹, Ryo Yamada¹, Hirokazu Tada¹ (1. Graduate School of Engineering Science, Osaka University)

1:30 PM - 2:00 PM

[1Ep03] Effect of carrier gas on single-walled carbon nanotube growth from Co catalyst: in situ XAFS analysis

*Takahiro Maruyama¹, Shusaku Karasawa¹, Daiki Yamamoto¹, Kamal Prasad Sharma¹, Takahiro Maruyama¹, Shigeya Naritsuka¹ (1. Meijo University)

2:00 PM - 2:15 PM

[1Ep04] Single-walled carbon nanotube growth by alcohol catalytic CVD with Os catalyst

*Takahiro Maruyama¹, Masaya Kobayashi¹, Daiki Yamamoto¹, Kamal Sharma¹, Takahiro Saida¹, Shigeya Naritsuka¹ (1. Meijo University)

2:15 PM - 2:30 PM

[1Ep05] Near-infrared photoluminescence stability of single-walled carbon nanotubes dispersed with coconut detergent

*Kota Hirayama¹, Masaki Kitamura¹, Ryo Hamano¹, Kazuo Umemura¹ (1. Tokyo University of Science)

2:30 PM - 2:45 PM

[1Ep06] Thermal conductivity measurement of single-walled carbon nanotubes in the high temperature region

*Masaru Irita¹, Kazuki Yoshino¹, Makoto Horiguchi¹, Kazuma Nagano¹, Shintaro Momose¹, Homma Yoshikazu¹, Yamamoto Takahiro¹ (1. Tokyo university of science)

2:45 PM - 3:00 PM

Room D

Plasma Science and Technology(PST)

[1Da09-12] PST

Chair:Keiichiro Urabe(Kyoto University)

11:00 AM - 12:00 PM Room D (Kotohira)

[1Da09] Damage to nucleic acids and cellular response induced by cold atmospheric pressure plasma irradiation

*Hirofumi Kurita¹ (1. Toyohashi University of Technology)

11:00 AM - 11:30 AM

[1Da11] Rapid degradation of protein using gas-liquid interface plasma

*tatsuru shirafuji¹, jun-seok oh¹, hiroki nakatani¹, shiori maezawa², motoko takaoka² (1. Osaka City University, 2. Kobe College)

11:30 AM - 11:45 AM

[1Da12] Localization of Inward Plasma Method Using Permanent Magnetic Lens

*Hayato Nagasawa¹, Ken Ogitani², Reo Watanabe²,
Hiroshi Suga^{1,2} (1. Graduate School of Chiba
Institute of Technology, 2. Chiba Institute of
Technology)
11:45 AM - 12:00 PM

Room E

Environmental Material/Energy Material(SU/EN)

[1Ea07-12] SU/EN

Chair:Hiromi Yamashita(Osaka University)

10:30 AM - 12:00 PM Room E (Naoshima)

[1Ea07] Surface science of clay sorbent and
radionuclide waste disposal

*Hisao Satoh¹, Yuki Araki² (1. Japan Nuclear Fuel
Limited, 2. Ritsumeikan University)

10:30 AM - 11:00 AM

[1Ea09] Water Distributions inside Ionomer Thin Films
for Fuel Cells Analyzed by in-situ Neutron
Reflectometry

*tepei kawamoto¹, Makoto Aoki², Shinji Nohara^{1,3},
Junji Inukai^{1,3,4} (1. Fuel Cell Nanomaterials Center,
University of Yamanashi, 2. Organization for
Advanced and Integrated Research, Kobe University,
3. Clean Energy Research Center, University of
Yamanashi, 4. Institut SEL FUEL, Universiti
Kebangsaan Malaysia)

11:00 AM - 11:15 AM

[1Ea10Y] *Operando* time-resolved CARS spectroscopy
of water distribution and its chemical state
inside the proton exchange membranes under
transient conditions during power generation
*hiromichi nishiyama¹, junji inukai^{1,2,3} (1. Fuel Cell
Nanomaterials Center, Univ. of Yamanashi, 2. Clean
Energy Research Center, Univ. of Yamanashi, 3. Fuel
Cell Institute, National Univ. of Malaysia)

11:15 AM - 11:30 AM

[1Ea11S] Investigation of MnO_x OER electrocatalyst
including alkali metal ions by operando XAS
observation

*Shun Tsunekawa¹, Masaaki Yoshida¹ (1.
Yamaguchi University)

11:30 AM - 11:45 AM

[1Ea12] Derivatization effect of cobalt phthalocyanine
on the catalytic activity for carbon monoxide
reduction reaction

*Yutaro Umejima¹, Jun Nakamura¹ (1. The University
of Electro-Communications (UEC-Tokyo))

11:45 AM - 12:00 PM

Room A

Division

[1Aa01-11] 放射光表面科学部会「放射光による表面
界面の先端的解析：基礎から応用まで」

Chair:Jun Yoshinobu(The University of Tokyo), Fumihiko

Matsui(Institute for Molecular Science)

9:00 AM - 11:45 AM Room A (Udon)

[1Aa01] Retarding field electron energy analyzer and
photoelectron holography

*tomohiro matsushita¹ (1. Nara institute of science
and technology)

9:00 AM - 9:30 AM

[1Aa03] Surface electronic state characterized by
photoelectron momentum microscope

*Fumihiko Matsui¹ (1. National Institutes of Natural
Science, Institute for Molecular Science)

9:30 AM - 10:00 AM

[その他] Break time

10:00 AM - 10:15 AM

[1Aa06] Physical and chemical imaging of adhesive
interfaces by soft X-ray spectromicroscopy

*Hiroyuki Yamane^{1,2} (1. Photon Science Innovation
Center, 2. RIKEN SPring-8 Center)

10:15 AM - 10:45 AM

[1Aa08] Evaluation of cocrystalline silicon photovoltaic
by HAXPES

Tappei Nishihara¹, Hyunju Lee², Tomohiko Hara³,
Taiga Tsukushi¹, *Atsushi Ogura^{1,2} (1. Meiji
University, 2. MREL, Meiji Univ., 3. Toyota
Technological Institute)

10:45 AM - 11:15 AM

[1Aa10Y] Real-time observation of hydrogen

absorption in palladium-gold alloys by
ambient-pressure X-ray photoelectron
spectroscopy

*takanori koitaya^{1,2}, Susumu Yamamoto³, Iwao
Matsuda⁴, Jun Yoshinobu⁴, Toshihiko Yokoyama¹
(1. Institute for Molecular Science, National

Institutes of Natural Sciences, 2. JST PRESTO, 3.
International Center for Synchrotron Radiation
Innovation Smart, Tohoku University, 4. The

Institute for Solid State Physics, The University of

Tokyo)

11:15 AM - 11:30 AM

[1Aa11S] Development of MnCO₃ mineral catalyst and the function elucidation by XAFS

*Arisu Sakai¹, Masaaki Yoshida¹ (1. Yamaguchi University)

11:30 AM - 11:45 AM

Room B

Division

[1Ba01-10] 摩擦の科学研究部会「SDGsの実現に向けた摩擦観測と制御」

Chair:Naruo Sasaki(The University of Electro-Communications), Koji Miyake(National Institute of Advanced Industrial Science and Technology)

9:00 AM - 11:45 AM Room B (Olive)

[1Ba01] Friction Measurement and Control for the Realization of SDGs

*koji miyake¹, Kengo Manabe¹ (1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology)

9:00 AM - 9:30 AM

[1Ba03] The dynamic stiction mode as a different description of macroscopic static friction

*Ken Nakano¹ (1. Yokohama National University)

9:30 AM - 10:00 AM

[その他] Break time

10:00 AM - 10:15 AM

[1Ba06] Water adsorption on hydrophilic surfaces: Chemical homogeneity "before" friction

*Shu-hei Urashima^{1,2}, Taku Uchida¹, Yoshikazu Homma², Hiroharu Yui^{1,2} (1. Department of Chemistry, Faculty of Science, Tokyo University of Science, 2. Water Frontier Research Center in TUS)

10:15 AM - 10:45 AM

[1Ba08] Challenge to construct new lubrication system focusing on frictional interface structure of ionic liquids

*shouhei kawada¹, Shunsuke Tanji², Masaaki Miyatake², Shinya Sasaki² (1. Kansai University, 2. Tokyo University of Science)

10:45 AM - 11:15 AM

[1Ba10] Low-friction surfaces prepared using a water-soluble amphiphilic polymer

*Shinji Yamada¹ (1. Kao Corporation)

11:15 AM - 11:45 AM

Room A

Division

[1Ap01-15] 表面分析研究部会「最近の表面分析いろいろ」

Chair:Mineharu Suzuki, Hideki Yoshikawa(National Institute for Materials Science)

1:30 PM - 5:30 PM Room A (Udon)

[1Ap01] Issues in Reliability of Measurement Data

*MINEHARU SUZUKI¹ (1. SA Consulting)

1:30 PM - 1:45 PM

[1Ap02] Development of laboratory-based hard X-ray photoelectron spectroscopy

Tappei Nishihara¹, Masatake Machida², Satoshi Yasuno³, *Atsushi Ogura^{1,4} (1. Meiji University, 2. Scienta Omicron, 3. JASRI, 4. MREL, Meiji Univ.)

1:45 PM - 2:15 PM

[1Ap04] In Situ/Operando XPS Measurements

*Takuya Masuda¹ (1. National Institute for Materials Science)

2:15 PM - 2:45 PM

[1Ap06] Development and application of EnviroESCA, environmentally controlled X-ray photoelectron spectroscopy system

*Takashi Yamamoto¹, Paul M Dietrich², Mirko Weidner², Andreas Thissen² (1. Tokyo Instruments, Inc., 2. SPECS Surface Nano Analysis GmbH)

2:45 PM - 3:15 PM

[その他] Break time

3:15 PM - 3:30 PM

[1Ap09] Current status and issues of peak separation and analysis in XPS Datasets

*yoshitomo harada¹, masatomo sumiya¹, hiroshi shinotsuka¹, hiroaki tosaka¹, hideki yoshikawa¹, shigeo tanuma¹ (1. National Institute for Materials Science)

3:30 PM - 4:00 PM

[1Ap11] Spectrum adapted EM algorithm for high-throughput peak fitting analysis of spectral data

*Tarojiro Matsumura¹ (1. Advanced Industrial Science and Technology (AIST))

4:00 PM - 4:30 PM

[1Ap13] Trends of standardization of surface chemical analysis in ISO/TC 201

-Activities in ISO/TC 201/SC 4 and SC 7-

*Takaharu Nagatomi¹ (1. Asahi Kasei Corporation)

4:30 PM - 5:00 PM

[1Ap15] Standardization of Surface Characterization
of Biological Materials

*Yoshishige Kimura¹ (1. Kanagawa University of
Human Services)

5:00 PM - 5:30 PM

P会場

Poster (over time)

[1P-0900] Poster

9:00 AM - 12:00 PM P会場 (P会場)

[/] Poster (overtime)

Poster (over time)

[1P-1330] Poster

1:30 PM - 3:30 PM P会場 (P会場)

[/] Poster (overtime)

Poster (over time)

[1P-1530] Poster

3:30 PM - 5:30 PM P会場 (P会場)

[/] Poster (overtime)

Room Z

Help desk

[1Z-0900] Help desk

9:00 AM - 12:00 PM Room Z (Zoom)

[+] Help desk

9:00 AM - 12:00 PM

Help desk

[1Z-1200] Help desk

12:00 PM - 1:30 PM Room Z (Zoom)

[+] Help desk

12:00 PM - 1:30 PM

Help desk

[1Z-1330] Help desk

1:30 PM - 5:00 PM Room Z (Zoom)

[+] Help desk

1:30 PM - 5:00 PM

[1Ca02-12] SS1

Chair:(Waseda University), Shinichiro Hatta(Kyoto University)

Wed. Nov 3, 2021 9:15 AM - 12:00 PM Room C (Takamatsu)

[1Ca02R] Magnetism of epitaxial Fe nanofilms on three-dimensionally structuralized Si {111} facet surfaces*Liliany Noviyanty Pamas¹, Aydar Irmikimov¹, Yuya Sakai¹, Tomoya Shimizu¹, Haobang Yang¹, Nobuyoshi Hosoi¹, Azusa Hattori², Ai Osaka², Hidekazu Tanaka², Ken Hattori¹ (1. Nara Institute of Science and Technology, 2. Institute of Scientific and Industrial Research Osaka University)

9:15 AM - 9:30 AM

[1Ca03S] Electronic structure and magnetic properties of magnetic topological sandwich structures*Ryushiro Fukushima¹, Kazuki Sumida², Yukiharu Takeda², Satoru Ichinokura¹, Toru Hirahara¹ (1. Tokyo Institute of Technology, 2. JAEA-SPring-8)

9:30 AM - 9:45 AM

[1Ca04Y] Observation of structure and electronic states of a single-layer Kondo lattice CePt₆/Pt(111)*koichiro ienaga^{1,2}, Sunghun Kim^{1,3}, Toshio Miyamachi^{1,4}, Fumio Komori^{1,5} (1. ISSP, the Univ. of Tokyo, 2. Dept. of Phys., Tokyo Tech., 3. KAIST, 4. ImaSS, Nagoya Univ., 5. IIS, the Univ. of Tokyo)

9:45 AM - 10:00 AM

[1Ca05] Visualization of charge density wave domains in 2H-NbSe₂ by STM*Shunsuke Yoshizawa¹, Keisuke Sagisaka¹ (1. National Institute for Materials Science)

10:00 AM - 10:15 AM

[1Ca06] Superconducting state of nodal line semimetal NaAlSi studied by STM*masahiro haze¹, Yudai Sato¹, Takahiro Yamada², Hisanori Yamane², Daigorou Hirai¹, Zenji Hiroi¹, Yukio Hasegawa¹ (1. University of Tokyo, 2. Tohoku University)

10:15 AM - 10:30 AM

[その他] Break time

10:30 AM - 10:45 AM

[1Ca08] Role of steps on superconductor-insulator transition in mono-atomic-layer metal films grown on semiconducting substrates*Yudai Sato¹, Masahiro Haze¹, Shunsuke Yoshizawa², Takashi Uchihashi², Yukio Hasegawa¹ (1. The Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo, 2. National Institute for Materials Science)

10:45 AM - 11:00 AM

[1Ca09S] Transport properties of monolayer FeSe on Nb-doped SrTiO₃ substrate*Koshiro Ide¹, Toshihiro Kobayashi¹, Tomoaki Tanaka¹, Satoru Ichinokura¹, Ryota Shimizu², Taro Hitosugi², Toru Hirahara¹ (1. School of Science, Tokyo Institute of Technology, 2. School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology)

11:00 AM - 11:15 AM

[1Ca10S] Tuning the transition temperature of atomic-layer superconductor*Kenta Yokota^{1,2}, Takahiro Kobayashi³, Wenxuan Qian¹, Shunsuke Inagaki³, Kazuyuki

Sakamoto³, Takashi Uchihashi^{1,2} (1. Graduate School of Science, Hokkaido University, 2. National Institute for Materials Science, 3. Graduate School of Engineering, Osaka University)

11:15 AM - 11:30 AM

[1Ca11R] Can we enhance diradical character using surface interactions?— A theoretical investigation using chemical indices

*Kohei Tada¹, Hiroyuki Ozaki¹, Koji Fujimaru^{1,2}, Yasutaka Kitagawa³, Takashi Kawakami², Mitsutaka Okumura² (1. Research Institute of Electrochemical Energy, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 2. Graduate School of Science, Osaka University, 3. Graduate School of Engineering Science, Osaka University)

11:30 AM - 11:45 AM

[1Ca12S] How do viscoelastic objects begin to slide? -relation between precursor slip and friction coefficient-

*Wataru Iwashita¹, Hiroshi Matsukawa², Michio Otsuki¹ (1. Graduate School of Engineering Science, Osaka University, 2. College of Science and Engineering, Aoyama Gakuin University)

11:45 AM - 12:00 PM

Magnetism of epitaxial Fe nanofilms on three-dimensionally structuralized Si{111} facet surfaces

○L. N. Pamasi¹, A. Irmikimov¹, Y. Sakai¹, T. Shimizu¹, H. Yang¹, N. Hosoito¹,
A. N. Hattori², A. I. Osaka², H. Tanaka², and K. Hattori^{1*}

¹Nara Institute of Science and Technology, ²Institute of Scientific and Industrial Research Osaka University

In nanostructured magnetic materials, such as ferromagnetic nanofilms, the magnetic behavior is widely determined by the interaction of the magnetization with its shape, by fabricating thin-film patterns with controlled boundaries between ferromagnetic regions, such as disks and squares, characteristic in-plane magnetic moment distributions such as magnetic vortices can be created [1,2]. In this case, the magnetic interaction is restricted to the flat surface. On the other hand, in ferromagnetic nanofilms on three-dimensional structures such as pyramids, the creation of various magnetically stable structures such as symmetric and asymmetric magnetic vortices depending on the three-dimensional pyramid's size and thickness of the film is predicted from Landau-Lifshitz-Gilbert (LLG) simulations have been predicted [2]. However, so far, there is no successful experimental demonstration have been obtained due to the difficulty in fabricating micro- and nano-sized 3D nanofilms with high accuracy [2].

Our group has successfully fabricated pyramidal structures with Si{111} clean faceted surfaces (edge width W 16 μm) on Si(001) substrate by combining Si substrate processing technology and ultra-high vacuum surface technology, and performed Fe deposition (film thickness θ_{Fe} 30 nm). The magnetization field ($M-H$) curve of the pyramid-shaped Fe nanofilm controlled with atomic precision was measured by vibrating sample magnetometer, and the characteristic of the $M-H$ curve (bending point due to stable magnetic vortex formation) predicted by LLG was observed (Fig. 1) [3].

In the present study, in order to further understand the magnetic behavior of three-dimensional magnetic nanofilms, we have investigated 1) the thickness dependence of Fe film ($\theta_{\text{Fe}} = 30\text{-}150$ nm) in the pyramidal structure (W 16 μm), 2) the aspect ratio dependence of the pyramidal structure with different length (L) and fixed width (W), that is, the facet line structure (Fig. 2, W 16 μm , $L/W = 1\text{-}10$, θ_{Fe} 150 nm) were measured. In this talk, we will report the details.

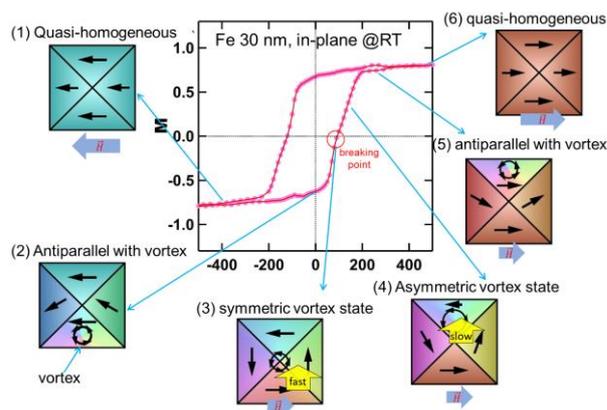


Fig. 1. $M-H$ curves of pyramidal Fe nanofilms.

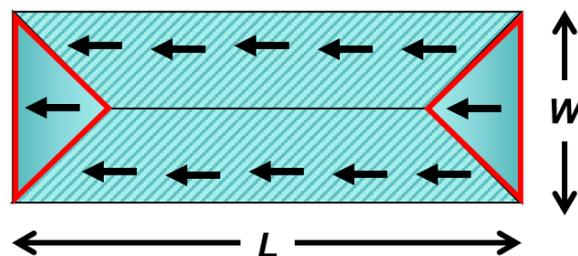


Fig. 2. Facet line structure with different aspect ratio (L/W).

References

- 1) A. Knittel et al., New. J. Phys. **12**, 113048 (2010).
- 2) R. P. Cowburn et al., Phys. Rev. Lett. **83**, 1042 (1999).
- 3) A. Irmikimov, L. N. Pamasi, K. Hattori, et al., ACS Cryst. Growth Des. **21**, 946 (2021).

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

磁性トポロジカル絶縁体サンドウィッチ構造の 電子状態と磁化特性

○福嶋隆司朗¹, 角田一樹², 竹田幸治², 一ノ倉聖¹, 平原徹¹

¹東工大理, ²JAEA-SPring-8

Electronic structure and magnetic properties of magnetic topological sandwich structures

○R. Fukushima¹, K. Sumida², Y. Takeda², S. Ichinokura¹, T. Hirahara^{1*},

¹Dept. Phys., Tokyo Tech., ²JAEA-SPring-8

トポロジカル絶縁体 (TI) に磁性を導入し時間反転対称性(TRS)を破ると表面ディラックコーンにギャップが開き、フェルミ準位がギャップ内にあれば、量子異常ホール効果(QAHE)などの現象が発現する[1]。我々は、このような磁性トポロジカル絶縁体で QAHE を高温で実現させることを目指している。

これまでの研究でトポロジカル絶縁体 Bi_2Se_3 に Mn と Se を同時蒸着すると表面最上位層が磁性絶縁体 MnBi_2Se_4 になることがわかり、 $\text{MnBi}_2\text{Se}_4/\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ヘテロ構造が開拓された[2](図左)。この系では Mn 原子層挿入による TI の磁気拡張によって TRS が破られており、ディラックコーンのギャップが確かに TRS 由来であることが明らかになっている。ただ、ヘテロ構造では Bi_2Se_3 の下面に強磁性が到達しないため、基板との界面でギャップレスな状態が残り、QAHE の発現の妨げになる。

そこで本研究では、通常のヘテロ構造から、TI を磁性層で挟んだサンドウィッチ構造(ダブルヘテロ構造)へ発展させ、下面にも強磁性層を作ることを試みた(図右)。さらに二次元磁性体という観点からは、二つの磁性層の磁気的相互作用については未解明であり、それを調べることも興味深い。 Bi_2Se_3 の上下に MnBi_2Se_4 を接合させた $\text{MnBi}_2\text{Se}_4/n\text{-QL Bi}_2\text{Se}_3/\text{MnBi}_2\text{Se}_4$ サンドウィッチ構造を作製し、層数 n が異なるサンプルを用意した。角度分解光電子分光により、層数 n が 0-3 のサンドウィッチ構造ではヘテロ構造に比べて大きなギャップが観測され、 n が大きくなるとヘテロ構造の場合のギャップサイズに近づいていった。また X 線磁気円二色性測定により、層数 n が 0,1,2,3,6 のサンドウィッチ構造ではキュリー温度がヘテロ構造より高くなり、Mn 層間の磁気相互作用が強磁性状態を安定化させていることが明らかになった。

[1]C. Z. Chang *et al.*, Science **340**, 167 (2013).

[2]T. Hirahara *et al.*, Nano Lett. **17**, 3493 (2017).



図：磁性トポロジカル絶縁体ヘテロ構造（左）とサンドウィッチ構造（右）の模式図

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

単層近藤格子 CePt₆/Pt(111)の構造評価と電子状態観測○家永紘一郎^{1,2*}, 金聖憲^{1,3}, 宮町俊生^{1,4}, 小森文夫^{1,5}¹東京大学物性研究所, ²東京工業大学理学院, ³韓国科学技術院, ⁴名古屋大学未来材料・システム研究所, ⁵東京大学生産技術研究所Observation of structure and electronic states of a single-layer Kondo lattice CePt₆/Pt(111)○Koichiro Ienaga^{1,2*}, Sunghun Kim^{1,3}, Toshio Miyamachi^{1,4}, and Fumio Komori^{1,5}¹ISSP, the Univ. of Tokyo, ²Dept. of Phys., Tokyo Tech., ³KAIST, ⁴ImaSS, Nagoya Univ., ⁵IIS, the Univ. of Tokyo

表面構造パラメータに依存した電子磁気特性を解明することは表面物理の重要なテーマである。Ce系、U系化合物に代表される近藤格子系では、外部圧力や元素置換により格子定数を変化させることで、*f*電子軌道と伝導電子の混成の強さに応じた多彩な電子相関現象が報告されている。これらの物質群に対してエピタキシャル成長を用いることで、膜厚制御によって電子状態が劇的に変わることが近年明らかにされてきた[1].

そこで我々は、Ce系合金であるCePt₅に着目した。バルクCePt₅結晶はPt₃カゴメ格子層とCePt₂六角格子層の積層からなり、1.0 K以下で反強磁性秩序を示す。一方でPt(111)基板上へ成長した多層膜CePt₅/Pt(111)では、20 K以下でコヒーレント近藤状態を形成することが角度分解光電子分光によって示唆されている[2]。多層膜では膜厚に依存して様々な超構造を形成することが報告されているが[3]、特に単層膜の成長可能性や構造に関してはコンセンサスが得られておらず、詳細な電子状態観測の報告もない。単層膜による2次元近藤格子が実現すれば、Au(111)基板上に自己集積したFe(II)フタロシアニン分子による2次元近藤格子[4]のように、*f*電子磁性イオンの配置制御が可能な新たな実験舞台となると期待される。

本研究では単層膜をエピタキシャル成長させ、走査トンネル顕微鏡/分光を用いて構造と電子状態の観測を行なった[5]。試料はPt(111)清浄表面へのCe室温蒸着とアニールにより作製された。原子分解能での構造観察の結果、Pt(111)基板と整合する(2×2)構造が観測され、

最表面にはPt₅層に余剰なPt原子が付加されたPt₄層の存在が確認された。(2×2)の構造変調は、Pt(111)基板の上にバッファ層としてPt₃カゴメ格子層があり、その上にCePt₂層、最表面にPt₄層があるという積層モデルによって再現され、第一原理計算で予想されたものと一致した[6]。5Kでトンネル分光による準粒子干渉測定を実施したところ、Pt(111)の非占有表面状態と同様の分散を持ち、低エネルギー側へシフトした電子状態が観測された。これは、Pt(111)と同じ原子密度を持つ最表面Pt₄層が、下地のCePt₂層からの電荷移動を受けたものと解釈される。さらに、フェルミエネルギー付近で実施したトンネル分光測定では、近藤共鳴と混成ギャップとして解釈可能なゼロバイアス異常が観測され、単層膜でもコヒーレント近藤状態の形成が示唆された。

文 献

- 1) H. Shishido, T. Shibauchi, K. Yasu, T. Kato, H. Kontani, T. Terashima, Y. Matsuda, *Science* **327**, 980 (2010).
- 2) M. Klein A. Nuber, H. Schwab, C. Albers, N. Tobita, M. Higashiguchi, J. Jiang, S. Fukuda, K. Tanaka, K. Shimada, M. Mulazzi, F. F. Assaad, and F. Reinert, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 186407 (2011)
- 3) J. Kemmer, C. Praetorius, A. Krönlein, P.-J. Hsu, K. Fauth, and M. Bode, *Phys. Rev. B* **90**, 195401 (2014).
- 4) N. Tsukahara, S. Shiraki, S. Itou, N. Ohta, N. Takagi, and M. Kawai, *PRL* **106**, 187201 (2011).
- 5) K. Ienaga, S. Kim, T. Miyamachi, and F. Komori, submitted to *Phys. Rev. B*
- 6) P. Tereshchuk, M. J. Piotrowski, and J. L. F. Da Silva, *RSC Adv.* **5**, 521 (2015).

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

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

STM による 2H-NbSe₂ の電荷密度波ドメインの可視化○吉澤 俊介^{1*}, 鷲坂 恵介¹¹物質・材料研究機構Visualization of charge density wave domains in 2H-NbSe₂ using STM○Shunsuke Yoshizawa^{1*} and Keisuke Sagisaka¹¹National Institute for Materials Science

遷移金属ダイカルコゲナイド 2H-NbSe₂ は、33 K で格子不整合な電荷密度波 (CDW) 転移を示し¹⁾、7.2 K で超伝導転移を示す。層状構造を有し、劈開により清浄表面が容易に得られるため、極低温 STM による CDW の観察もよく行われている。そのため、CDW の観察自体に真新しさはあまり無いが、今日でも新しい発見が報告されている。たとえば比較的最近の STM 研究²⁾によると、2H-NbSe₂ の CDW は局所的には hollow centered (HC) ドメインと anion centered (AC) ドメインとよばれる格子整合な 2 種類の 3×3 構造からなる。そして HC ドメインは変調の位相の違いによってさらに 9 種類に区別され、それらが AC ドメインのハニカム状ネットワークによって仕切られているという、興味深いドメイン構造をなしていることが報告されている。しかし、この描像が提示されるにあたって、HC ドメイン (9 種類) と AC ドメイン (1 種類) が非対称に取り扱われている点、ドメイン構造の抽出が (おそらく) 目視で行われている点で、解析の仕方に改善の余地がある。また、格子整合に近い不整合 CDW が discommensuration と呼ばれるドメイン境界を介して位相の異なる整合領域に分離することは以前から知られており³⁾、2次元 CDW に関してもランダウ理論の枠組みで理論研究が行われているが⁴⁾、それとの関係も明らかでない。

そこで 2H-NbSe₂ の CDW をより正確に理解するため、先に述べた問題を解消する研究を行った。極低温 STM により 2H-NbSe₂ の CDW 状態の観察を行い (Fig. 1)、得られた原子分解能イメージをフーリエ変換ないし畳み込み演算を利用する微小変位抽出の手法^{4,5)}を使って処理することで、CDW のドメイン構造について恣意性をできるだけ排除した解析を行った。その結果、先行研究²⁾で HC ドメインと AC ドメインと呼ばれていた領域が三角形タイリングを構成しており、さ

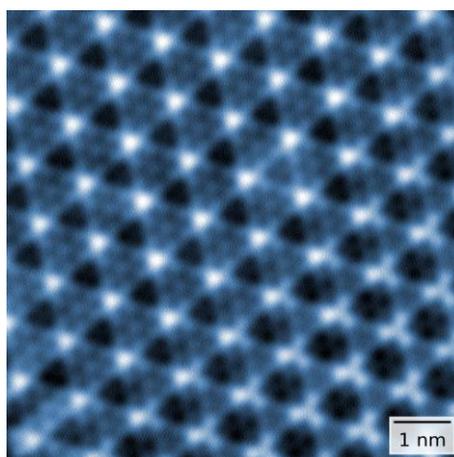


Fig. 1. 2H-NbSe₂ 劈開面の STM イメージ。温度 4.5 K、試料バイアス 100 mV、トンネル電流 100 pA で測定。

らに各ドメインを整数値の組により統一的に指数付けできることを明らかにした。この結果は、70~80年代の STM が発明される以前に主に行われた理論研究⁴⁾で予測されたタイリング構造をよく再現する。

文 献

- 1) D. E. Moncton, J. D. Axe, and F. J. DiSalvo, Phys. Rev. Lett. 34, 734 (1975).
- 2) G. Gye, E. Oh, and H. W. Yeom, Phys. Rev. Lett. 122, 016403 (2019).
- 3) W. L. McMillan, Phys. Rev. B 14, 1496 (1976).
- 4) H. Shiba and K. Nakanishi, In K. Motizuki (ed.), Structural Phase Transitions in Layered Transition-metal Compounds (Reidel, 1986).
- 5) M. J. Hÿtch, E. Snoeck, R. Kilaas, Ultramicroscopy 74, 131 (1998).
- 6) M. J. Lawler, K. Fujita, J. Lee, A. R. Schmidt, Y. Kohsaka, C. K. Kim, H. Eisaki, S. Uchida, J. C. Davis, J. P. Sethna, and E. -A. Kim, Nature 466, 347 (2010).

*E-mail: YOSHIKAWA.Shunsuke@nims.go.jp

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

STMによるラインノード半金属 NaAlSi の超伝導状態測定

○土師将裕^{1*}, 佐藤優大¹, 山田高広², 山根久典², 平井大悟郎¹,
広井善二¹, 長谷川幸雄¹¹ 東京大学物性研究所, ² 東北大学多元物質科学研究所

Superconducting state of nodal line semimetal NaAlSi studied by STM

○M. Haze^{1*}, Y. Sato¹, T. Yamada², H. Yamane², D. Hirai¹, Z. Hiroi¹,
and Y. Hasegawa¹¹Institute for solid state physics, University of Tokyo, ²Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials,
Tohoku University

1. はじめに

トポロジカル絶縁体の発見以降、ワイル半金属、ディラック半金属など、様々な種類のトポロジカルに非自明な物質が提案されてきた。これらのトポロジカルな状態は、超伝導と結びつくことにより、マヨラナ粒子を始めとした新奇な物理現象のプラットフォームとなりうる。

近年、NaAlSi は伝導帯と価電子帯がブリルアンゾーンの線上で交差するギャップレスな電子系を持つラインノード半金属であることが示され、比較的高い温度(7K)で超伝導転移を示すことが報告された[1, 2]。一方で、NaAlSi は走査トンネル顕微鏡(STM)を用いた表面研究が行われておらず、どのような電子状態が実現しているかは明らかではない。

2. 目的

本研究では、極低温走査トンネル顕微鏡測定によって NaAlSi で実現している電子状態を明らかにすることを目的としている。

3. 測定結果

NaAlSi 表面は、清浄表面を得るために、超高真空・極低温中でへき開することにより準備した。図(a)に示すように非常に広い平坦な表面がへき開によって得られ、原子分解能イメージングにより、Si 原子が可視化された。図(b)にフェルミ面近傍で取得した dI/dV スペクトルを示す。ここから、フェルミ面に対して対称なギャップが開いていることが確認され、Dynes 関数による解析から超伝導ギャップであるという結論を得た。さらに詳細な解析から、多バンド超伝導が実現し

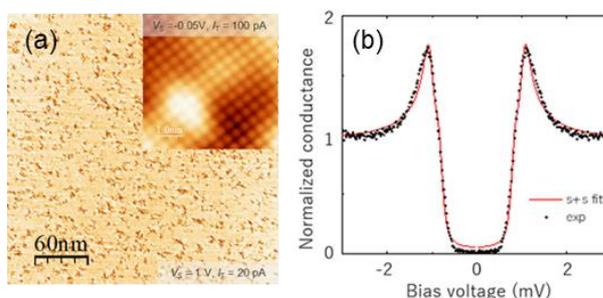


Fig. 1. 図 (a) STM トポグラフィ像
(b) フェルミ面付近での dI/dV スペクトル

ている可能性が示された。

講演では、波数空間とエネルギーの分散関係を測定する準粒子干渉測定を本試料に適用した結果や、超伝導ギャップの空間・磁場依存性を詳細に測定した結果を用いて、トポロジカルな状態と超伝導状態について詳しい議論を行う予定である。

文 献

- 1) L. Muechler et al., APL Materials 7, 121103 (2019).
- 2) T. Yamada et al., J. Phys. Soc. Jpn. 90, 034710 (2021).

*E-mail: haze@issp.u-tokyo.ac.jp

10:30 AM - 10:45 AM (Wed. Nov 3, 2021 9:15 AM - 12:00 PM Room C)

[その他] Break time

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

半導体基板上に形成された金属単原子層薄膜の 超伝導絶縁体転移におけるステップの影響

○佐藤 優大^{1*}, 土師 将裕¹, 吉澤 俊介², 内橋 隆², 長谷川 幸雄¹¹東京大学物性研究所, ²物質・材料研究機構

Role of steps on superconductor-insulator transition in mono-atomic-layer metal films grown on semiconducting substrates

○Yudai Sato^{1*}, Masahiro Haze¹, Shunsuke Yoshizawa², Takashi Uchihashi² and Yukio Hasegawa²¹The Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo, ²National Institute for Materials and Science

二次元超伝導体では、磁場印加により、超伝導絶縁体転移(superconductor-insulator transition; SIT)を示す。これは、絶対零度でも生じる量子相転移の一つであり、その多くは、量子位相揺らぎの結果として生じるボソンのシナリオで説明されている[1]。ボソンのシナリオでは、超伝導相では、クーパー対は凝縮し渦糸は局在する一方で、絶縁相では、クーパー対が局在し渦糸は凝縮する。また、転移温度や転移磁場が、不純物や欠陥などの乱れによって変化することが知られている。二次元超伝導体は乱れに極めて敏感なため、わずかな乱れの導入であっても、SITの振る舞いに変化が現れることが期待される。

近年、結晶性が高く乱れの少ない二次元超伝導体において、絶対零度近傍において、磁場印加により異常な金属状態の出現が報告されている[2]。異常金属状態は、絶対零度近傍での温度依存しない残留抵抗として検出される。しかしながら、SITのほとんどの先行研究は電気伝導測定をはじめとする巨視的手法が用いられており、クーパー対が局在した相や異常金属相の微視的視点の研究は不十分である。したがって、超伝導の微視的研究の強力な手法である走査トンネル顕微鏡(STM)による研究が不可欠である。一方で、磁場中でのSTMによる電子状態測定からSITを議論する研究[3]も報告されているものの、いずれも乱れの強い系に対するものであり、異常金属状態が起こるとされる乱れの弱い系および、その乱れを制御した系でのSITをSTMにより観測した報告はない。

我々はこれまで、Si(111)表面上のPb単原子層薄膜の超伝導特性を電気伝導測定およびSTM観察によって評価しており[4]、この系が異常金属状態が発現する結晶性の高い系であり、加えて、ステップが乱れとし

て機能することを明らかにしている。さらなる解析の結果、結晶性の高い系の特徴である異常金属状態を含む磁場誘起SITの振る舞いが、ステップ密度に依存することが判明した。興味深いことに、ステップ密度が大きい試料では、ステップ密度が小さい場合とは異なり、軌道対破壊臨界磁場よりも高い磁場で超伝導ギャップが残る。この結果から、ステップ密度の増大によって、クーパー対が局在したボソンのSITが実現していることが推測される。

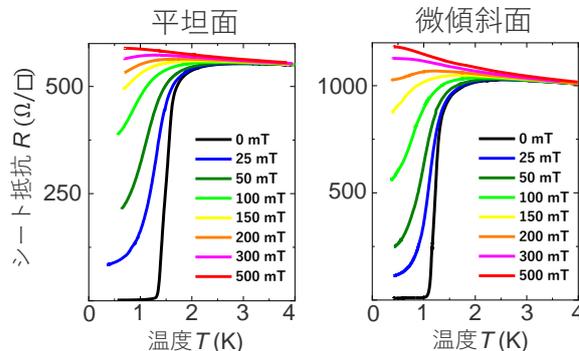


Fig. 1. Si(111)平坦面(左)および微傾斜面(右)上のPb単原子層薄膜の磁場中の電気抵抗の温度依存性

文 献

- 1) Matthew P. A. Fisher, *et al.*, Phys. Rev. B **40**, 546 (1989).
- 2) K. Ienaga, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **125**, 257001 (2020).
- 3) M. Žemlička, *et al.*, Phys. Rev. B **88**, 180508(R) (2020).
- 4) 佐藤優大, *et al.*, 2020年表面真空学会学術講演会, 2Ba05S (2020)

*E-mail: ysatoissp@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

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

Nb ドープ SrTiO₃ 上の単層 FeSe の電気伝導特性○出 高志朗¹, 小林 俊博¹, 田中 友晃¹, 一ノ倉 聖¹,
清水 亮太², 一杉 太郎², 平原 徹^{1*}¹東京工業大学理学院, ²東京工業大学物質理工学院Transport properties of monolayer FeSe on Nb-doped SrTiO₃ substrate○Koshiro Ide¹, Toshihiro Kobayashi¹, Tomoaki Tanaka¹, Satoru Ichinokura¹,
Ryota Shimizu², Taro Hitosugi², Toru Hirahara^{1*}¹Dept. of Phys., Tokyo Institute of Technology,²School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology

鉄系超伝導体の一つである FeSe はバルクでは超伝導転移温度(T_c)が 8 K である。単一ユニットセルの厚さの FeSe の薄膜(単層 FeSe)を Nb ドープされた SrTiO₃(Nb-STO)基板上に成長させると T_c が大幅に上昇することが知られている。超伝導体を薄膜化すると T_c は減少するのが普通なので、これは特異な振る舞いであるが、これまでに報告された T_c は 65 K~109 K とばらついている[1,2]。この T_c の上昇には FeSe と STO の界面が重要な役割を果たすと言われているが、その微視的起源に関する統一の見解は得られておらず、 T_c のバラツキの原因も明らかではない。我々はこれを解明するため、STO 基板の表面超構造依存性 [3]や STO 基板のドーピング量に着目して研究を行っている。以前、超高真空中での電気伝導測定により絶縁 STO 基板上の FeSe 単層膜において $T_c = 40$ K の超伝導を検出した[4]。この T_c の値は Nb-STO 基板上の FeSe 単層膜で報告されているものより低い[2]、本研究では Nb-STO 上 FeSe 単層膜について in situ 電気伝導測定を行った。

導電性基板への変更に伴い、超伝導転移を常伝導状態が mΩ オーダーの抵抗変化から検出する必要が生じた。そのため、まず測定回路とプログラムの改良を行い、抵抗測定の精度を 1mΩ まで向上させ、10 mK 以下の間隔で温度依存性が測定できるようにした。これを用いた測定例として図 1(a)に 10 nm の Nb 薄膜の抵抗の温度依存性を示す。超伝導転移に伴い、4.5 K から急激に抵抗が減少し、3.6 K にて検出限界以下まで抵抗が減少する様子を観測できた。さらに、Dual configuration 法[5]を自動で行うことのできる回路を作成し、Nb-STO 基板上単層 FeSe 薄膜の測定を行った結果を図 1(b)に示す。約 40 K 以下で急激に抵抗が減少した。講演では、この変化が超伝導転移であるか否か、電流-電圧測定や角度分解光電子分光の結果も用いて議論する。

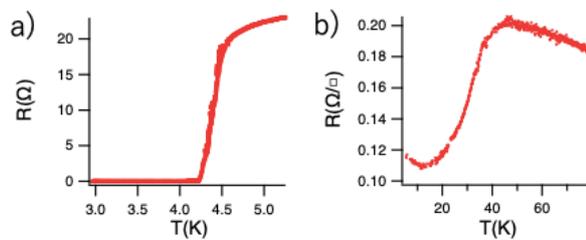


Fig. 1. (a) 10 nm の厚さの Nb 薄膜の抵抗-温度曲線。(b) 1 UC FeSe/Nb-STO の面抵抗-温度曲線。

文 献

- [1] W. Qing-Yan *et al.*, Chin. Phys. Lett. **29**, 037402 (2012).
 [2] J.-F. Ge *et al.*, Nat. Mat. **14**, 285 (2015).
 [3] T. Tanaka *et al.*, Phys. Rev. B **98**, 121410(R) (2018); Phys. Rev. B **101**, 205421 (2020).
 [4] A. Pedersen *et al.*, Phys. Rev. Lett. **124**, 227002 (2020).
 [5] M. Yamada *et al.*, e-J. Surf. Sci. Nanotechnol. **10**, 400–405 (2012).

*E-mail: ide@surfnano.titech.ac.jp

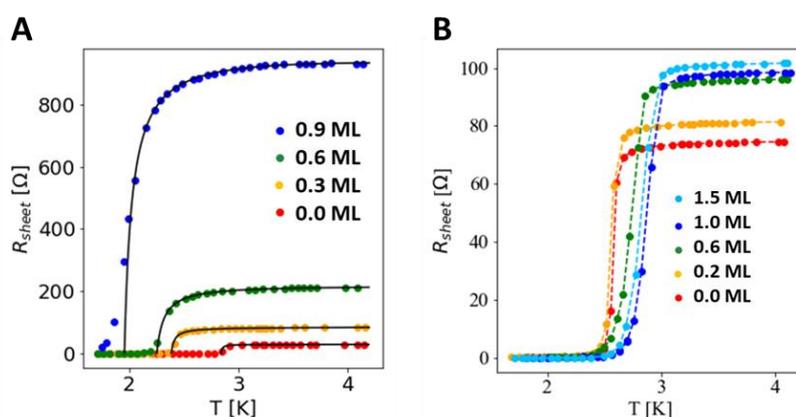
Annual Meeting of the Japan Society of Vacuum and Surface Science 2021

有機分子蒸着による Si(111)-($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$)-In 超伝導転移温度の変化○横田 健太^{1,2}, 小林宇宏³, Wenxuan Qian¹, 稲垣俊輔³, 坂本一之³, 内橋 隆^{1,2*}¹北海道大学大学院理学院, ²物質・材料研究機構, ³大阪大学大学院工学研究科

Tuning the transition temperature of atomic-layer superconductor

○Kenta Yokota¹, Takahiro Kobayashi³, Wenxuan Qian¹, Shunsuke Inagaki³, Kazuyuki Sakamoto³, and Takashi Uchihashi^{1,2*}¹ Hokkaido University, ² National Institute for Materials Science, ³ Osaka University

近年、グラフェンや SrTiO₃ 基板上的 FeSe などの原子層物質の研究が盛んに行われている[1]。このような低次元電子構造を有する系は表面・界面に対して非常に敏感であり、表面上に異種の物質を蒸着し、電荷移動や交換相互作用などの近接効果を利用することで物性を変化させることが可能である[2]。本研究ではシリコン基板表面上のインジウム原子層超伝導体上に PTCDA 分子を蒸着し、各蒸着量における超伝導転移温度(T_c)の変化を調べた。T_cは多元極限環境下(超高真空: ~ 2.0 × 10⁻¹¹ mbar・極低温: ~ 1.7 K)において、電子輸送測定を行うことで決定した。Si(111)-($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$)-In は Si 基板上にエピタキシャル成長した In 2 原子層による表面超構造をもつ原子層物質であり、およそ 3 K で超伝導転移する[3]。明確な金属的な電子バンドが存在し、複雑な相関効果を見逃して議論することができる。In 原子層上に PTCDA 分子を蒸着すると蒸着量に応じて T_c が減少した(Fig. 1A)。走査トンネル顕微鏡(STM)を用いて吸着構造を調べたところ、PTCDA 分子は In 層を壊して配列していた。これが T_c が減少した原因であると考えられる。また、我々は In 原子層上に ZnPc 分子を蒸着し、同様に T_c の変化を調べた。また、我々は In 原子層上に ZnPc 分子を蒸着し、同様に T_c の変化を調べた。ZnPc を蒸着すると PTCDA 分子の場合とは異なり、T_c は最大でおよそ 0.3 K 上昇した(Fig. 1B)。STM の結果から ZnPc は In 原子層を壊すことなく、規則的に配列していることがわかった。ZnPc の場合では In 原子層と弱いながらも有限の相互作用を示し、電荷移動効果によって転移温度が上昇したと考えられる。詳細は当日報告する。

Fig.1 分子蒸着による In 原子層の T_c 変化 (A) PTCDA 蒸着。(B) ZnPc 蒸着。

参考文献

- 1) T. Uchihashi, Supercond. Sci. Technol. **30**, 013002 (2017).
- 2) S. Yoshizawa et al., Nano Lett. **17**, 2287 (2017).
- 3) T. Uchihashi et al., Phys. Rev. Lett. **107**, 207001 (2011).

*E-mail: YOKOTA.Kenta@nims.go.jp

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

表面相互作用によるジラジカル性変調に関する理論研究

○多田 幸平^{1*}, 尾崎 弘幸^{1*}, 藤丸 航志^{1,2}, 北河 康隆³, 川上 貴資², 奥村 光隆²¹産業技術総合研究所電池技術研究部門, ²大阪大学大学院理学研究科, ³大阪大学大学院基礎工学研究科

Can we enhance diradical character using surface interactions?—A theoretical investigation using chemical indices

○Kohei Tada^{1*}, Hiroyuki Ozaki¹, Koji Fujimaru^{1,2}, Yasutaka Kitagawa³, Takashi Kawakami², and Mitsutaka Okumura²¹Research Institute of Electrochemical Energy, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, ²Department of Chemistry, Graduate School of Science, Osaka University, ³Department of Materials Engineering Science, Graduate School of Engineering Science, Osaka University

分子の分解過程において生じるジラジカル状態とよばれる電子状態の詳細検討は量子化学分野における重大な研究トピックの一つである^{1,2}。このジラジカル状態は開殻電子状態の一つであり、酵素の活性中心や単分子磁石、安定有機ラジカルや複核錯体など様々な材料にあらわれ、その物性の根源となっている²。近年、このジラジカル状態の特異性を分子デバイスとして確立すべく、ジラジカル分子の表面固定化が試みられている。しかしながら、実践例は未だ少なく理論計算に基づくデータ駆動型の設計が望まれている。一方で、固体表面の理論計算で一般的に用いられる密度汎関数平面波法 (DFT/plane-wave 法) によるバンド計算結果からジラジカル分子の特性を理解・解析する手段は未だ確立されておらず、データ駆動型のジラジカル修飾表面デバイス研究の実行を妨げている。本研究では、このような現状を打破すべく、DFT/plane-wave 法の標準出力から簡便にジラジカル分子の特徴量を計算する近似手法を提案する³。この近似精度は量子化学計算による定義に基づく算出値と比較することで確かめられた。そして、開発手法を用いてジラジカル分子の性質が表面で変調する可能性を理論的に検討した。

ジラジカル状態の特徴量として最も広く利用されているのが、ジラジカル性である。ジラジカル性は2電子励起配置の寄与として定義されており、量子化学計算で求める軌道占有数を用いて解析的に求まる (理論値)²。他方、我々は DFT/plane-wave 法の標準出力でもある電荷密度分布より近似的に算出する方法を見出した (近似値)³。Fig. 1(a)は開発手法で計算したジラジカル性の近似値を理論値に対してプロットした結果であり、それらは非常に良い一致を示す。Fig. 1(b)

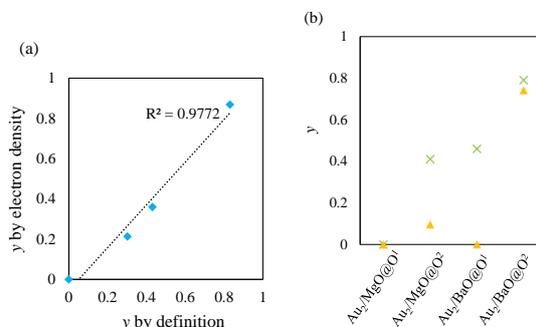


Fig. 1. (a) ジラジカル性 (y) の理論値と近似値 (開発手法) の比較。最小二乗による傾きは 1.062, R^2 は 0.9772 であった。(b) 表面 (MgO (001), BaO (001)) 吸着前後のモデルジラジカル (金二量体) のジラジカル性。@O¹, @O² は吸着サイトの違いを示すインデックス。×が吸着後の値で、△が吸着前の値。

はモデルジラジカル分子のジラジカル性を表面吸着の有無で比較した結果である。採用したジラジカル分子は金二量体、吸着表面は MgO (001) と BaO (001) である。表面相互作用によりジラジカル性が増幅されている。金二量体と表面の間に電荷移動は確認されず、この増幅効果は酸化物アニオンによる磁性軌道に対する分極誘起であることが確認された。当日では、具体的な計算式とともに他の特徴量の結果も発表する。

文 献

- 1) A. Szabo and N.S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry*, (Dover Publications, 1996).
- 2) T. Stuyver, B. Chen, T. Zeng, P. Geerlings, F. De Proft, R. Hoffmann, *Chem. Rev.*, **119**, 11291 (2019).
- 3) K. Tada, Y. Kitagawa, T. Kawakami, M. Okumura, S. Tanaka, *Chem. Lett.*, **50**, 392 (2021).

*E-mail: k-tada@aist.go.jp

粘弾性体はどうやって滑りだすか —前駆滑りと摩擦係数の挙動—

○岩下 航^{1*}, 松川 宏², 大槻 道夫¹¹大阪大学大学院基礎工学研究科, ²青山学院大学理工学部

How do viscoelastic objects begin to slide? –relation between precursor slip and friction coefficient–

○Wataru Iwashita^{1*}, Hiroshi Matsukawa², and Michio Otsuki¹¹Osaka University, ²Aoyama Gakuin University

せん断力が最大静摩擦力を超えたとき、固体は滑りだす。アモントン則によると、最大静摩擦力は荷重に比例し、見かけの接触面積には依存しない。すなわちアモントン則は、摩擦力と荷重の比である摩擦係数が圧力や物体のサイズによらないことを示している。しかし、近年の研究では、弾性変形をする物体の場合、系全体の滑りの前に発生する前駆滑りによってアモントン則が破れることが明らかになっている^{1,2)}。ただし、先行研究の解析は2次元系に限定されており、より現実的な3次元系に適用できるかは明らかではない。そこで、本研究では、より一般的な粘弾性体での滑りの発生を調べるために、有限要素法(FEM)を用いた数値計算により、基板上的3次元物体の滑り運動を調べた。

本研究では、Fig. 1 に示したような基板上的粘弾性体ブロックの有限要素法による数値計算を行った。ブロックの長さを L 、幅を W 、高さを H 、ヤング率を E とする。上面には一様圧力 P_{ext} を加える。そして、底面から高さ h の側面の中心を、剛体棒によって y 方向に十分ゆっくり一定速度で押す。底面には、局所的にアモントン則に従うと仮定して摩擦力を与える。局所的な静摩擦係数と動摩擦係数はそれぞれ μ_S と μ_K とする。

物体は巨視的に Stick-Slip 運動をし、その摩擦力の時間変化から巨視的な静摩擦係数 μ_M が決まる。 μ_M の P_{ext} と W に対する変化を Fig. 2 に示した。 P_{ext} と W が増加すると、 μ_M は減少しており、アモントン則の破れが見られる。また、物体と基板間の2次元界面では前駆滑りの発生が確認され、前駆滑りが臨界サイズに達したときにバルク滑りが起こることが分かった。

これらの結果を理論的に理解するために1次元有効モデルの解析を行った。このモデルでは z 方向と x 方向の変位を無視し、 x 方向に依存する y 方向の変位のみを考慮する。このモデルは定性的に3次元FEM計算で

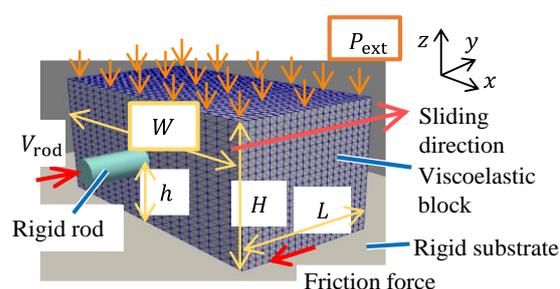


Fig. 1. 3次元FEMの概要図

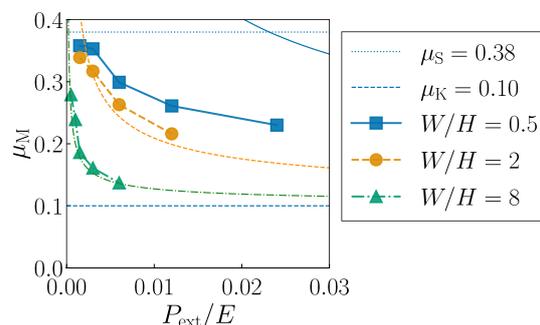


Fig. 2. 巨視的な静摩擦係数 μ_M の P_{ext} と W に対する依存性。塗りつぶしたシンボルが有限要素法の結果、細線が1次元有効モデルの解析結果を示す。

の結果を再現する。解析の結果、速度弱化的摩擦と粘性力の競合で決まる安定性により、前駆滑りの臨界サイズが求められることが分かった。さらに、その臨界サイズによって、 μ_M が求められることができ、それをFig. 2に線で示した。解析結果はFEMの結果と定性的に一致しており、 μ_M の P_{ext} と W に対する依存性が説明されることを示している。

文 献

- 1) M. Otsuki and H. Matsukawa: Sci. Rep. **3**, 1586 (2013).
- 2) Y. Katano, K. Nakano, M. Otsuki, and H. Matsukawa: Sci. Rep. **4**, 6324 (2014).

*E-mail: w_iwashita@fm.me.es.osaka-u.ac.jp

Surface Science(SS2) Chemical Property

[1Fp08-11] SS2

Chair:Hiromi Yamashita(Osaka University)

Wed. Nov 3, 2021 3:15 PM - 4:15 PM Room F (Marugame)

- [1Fp08] Influence of domain structure of ionic liquid on diffusion behavior of metal ions close to electrode
Shodai Koyama¹, Kosei Yoshimoto¹, Ken-ichi Fukui^{1,2}, *Akihito Imanishi¹ (1. Graduate School of Engineering Science, Osaka University, 2. Institute of Molecular Science)
3:15 PM - 3:30 PM
- [1Fp09] Interaction between Diamond Surface and Molten Alkali Metals
*toshihiro shimada¹, Hiroki Takehana¹, Ichiro Yamane², Taro Nagahama¹ (1. Hokkaido University, 2. Toho University)
3:30 PM - 3:45 PM
- [1Fp10S] Element identification based on the Z-contrast principle and visualization of hetero-metallic bonding
*Minoru Inazu¹, Takane Imaoka¹, Kimihisa Yamamoto¹ (1. Laboratory for chemistry and life science institute of innovative research, Tokyo Institute of Technology)
3:45 PM - 4:00 PM
- [1Fp11R] Identification of chirality of helicene molecules by STM
*Takuma Hattori¹, Masaki Okada¹, Hideji Osuga², Akira Saito¹, Yuji Kuwahara¹ (1. Graduate School of Engineering, Osaka University, 2. Graduate School of Systems Engineering, Wakayama University)
4:00 PM - 4:15 PM

イオン液体のドメイン構造が電極近傍の金属イオン拡散挙動へ与える影響

小山翔大¹, 吉本 浩正¹, 福井賢一^{1,2}, ○今西哲士^{1*}¹大阪大学大学院基礎工学研究科, ²分子科学研究所

Influence of domain structure of ionic liquid on diffusion behavior of metal ions close to electrode

Shodai Koyama¹, Kosei Yoshimoto¹, Ken-ichi Fukui^{1,2} and ○Akihito Imanishi^{1*}¹Osaka University, ²Institute of Molecular Science

1. 背景

イオン液体は、近年その特異な性質から電気化学デバイスの新たな電解質として注目を集めているが、デバイスの性能向上のために不可欠である電気二重層、拡散層における溶質金属イオンの拡散挙動には未解明な点も多い。我々は、独自開発した走査型電気化学 X線光電子分光装置(Scanning EC-XPS)¹⁾とクロノアンペロメトリー法を用いて溶質金属イオンの拡散過程について検討を行い、イオン液体中では Stokes-Einstein の式に従う通常の拡散メカニズムと通常と異なる特徴的な Hopping 様の拡散が共存していることを示してきた。今回は、金属イオンのこうした拡散挙動が、イオン液体の分子密度やドメイン構造²⁾からどのような影響を受けるか詳しく調べた。

2. 実験

イオン液体 BMI-TFSA に Ag-TFSI を 200 mM となるように溶かした溶液を電解液とした。また、これらに添加物として種々の濃度の Li⁺イオン (Li-TFSI) を加えたものを調製し、それらの影響を調べた。作用極、対極、参照極にはそれぞれ Pt を用いた。電析中の金属イオン濃度分布を EC-XPS によって観察し、クロノアンペロメトリー測定と我々の拡散モデルに基づく解析により、拡散係数を見積もった。

3. 結果および考察

カソード印加電位下(拡散律速条件下)において 200 mM Ag⁺/BMI-TFSA 電解液中の Ag⁺イオンの拡散挙動を観察したところ、拡散律速によって濃度が薄くなった電極近辺で、Hopping 様の非常に早い拡散挙動が観察された。同じ溶液に 100 mM Li⁺を添加した電解液を用いて実験を行ったところ、Li⁺イオンがホッピングサイトであるホールを占有することによって、Ag⁺イオンの Hopping 拡散が抑制されることがわかった。次に、200 mM Ag⁺/BMI-TFSA 電解液に大過剰の 500 mM Li⁺を加えた溶液を用いて、同様の実験を行ったところ、100 mM Li⁺を加えた 200 mM Ag⁺/BMI-TFSA 溶液中よりも Ag⁺イオンの Hopping 拡散が促進されることがわかった。これまでの我々の研究では、添加した Li⁺は、ホッピングサイトであるホールを占有することによって、ホー

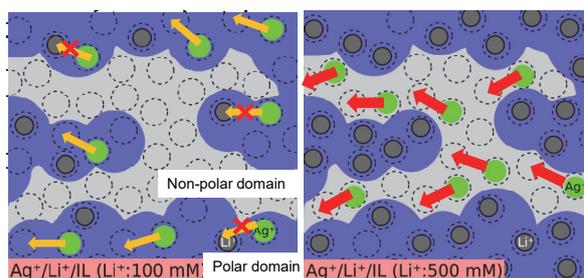


Fig.1 Li⁺を 100 mM (左) および 500 mM (右) 添加したイオン液体中における Ag⁺イオンの拡散の様子。

ル濃度を下げ、速い Hopping 拡散を抑制する効果を持つとしていたが、この結果はこれまでのモデルと矛盾することになる。そこで、500 mM Li⁺添加溶液のホール濃度を観察したところ、100 mM Li⁺添加溶液よりも少し少ないか、ほとんど同じであることが分かった。このことは、500 mM Li⁺添加溶液での Hopping 拡散の促進は、そもそもホール濃度の変化によるものではないことを示している。次に、温度依存性の実験を行い、Hopping 拡散の障壁エネルギーを見積もったところ、100 mM Li⁺添加液と比較して、500 mM Li⁺添加液では、障壁が小さくなっていることが分かり、これが Hopping 拡散促進の主原因であることが分かった。更なる詳しい実験によって、この障壁の変化は、過剰に添加した Li⁺イオンによって、Ag⁺イオンの拡散パスが、極性ドメインから非極性ドメインに移ったことによるものであることが分かった (Fig. 1)。一方、異なるドメイン構造を持つ複数種のイオン液体を用いて実験を行い、イオン液体特有のドメイン構造と金属イオンの拡散挙動との関連性を調べたところ、極性ドメイン/非極性ドメインの体積比と Li⁺イオンを添加した溶液中における Ag⁺イオンの拡散挙動に強い相関があることが分かった。

- 1) 今西哲士, 2019 年度日本表面真空学会学術講演会招待講演
- 2) J. N. A. C. Lopes et. al., *J. Phys. Chem. B* **110**, 3330 (2006).

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

ダイヤモンド表面と溶融アルカリ金属の相互作用

○島田敏宏^{1*}, 竹鼻大貴¹, 山根伊知郎¹, 長浜太郎¹¹北海道大学大学院工学研究院・総合化学院

Interaction between Diamond Surface and Molten Alkali Metals

○Toshihiro Shimada¹, Hiroki Takehana¹, Ichiro Yamane¹, Taro Nagahama¹¹Faculty of Engineering and Graduate School of Chemical Science and Engineering, Hokkaido University

1. 背景

ダイヤモンド表面と液体アルカリ金属の相互作用についてはほとんど調べられていない。我々は、高温高圧法で造られた0.3mm程度のダイヤモンド単結晶とアルカリ金属をアルゴン雰囲気下でNbカプセルに封入して加熱することによりその相互作用を調べた。特に、加熱によりエッチングが起こる様子を観察し、またダイヤモンドに含まれる窒素不純物(NV⁻中心)の蛍光により電子的な相互作用についても調べた。また、DFT計算により電子状態について検討した。

2. 結果と考察

溶融Liとダイヤモンドは600°C付近から反応してダイヤモンドがエッチングされることが分かった。安定なLi₂C₂が生じるものと考えられる。レーザー顕微鏡で観察したところ、Fig.1のように結晶面を反映していると思われる120°をなす規則的な模様が現れ、平坦面の角度を測定すると35°と70°が多く見られた。

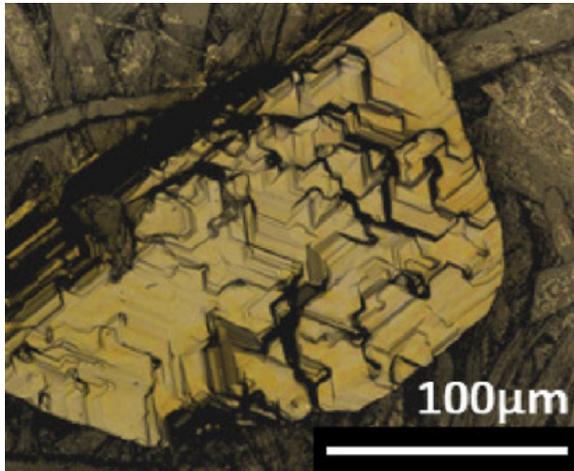


Fig. 1. 650°C20分液体Liに接触したダイヤモンド表面

これは{111}面と{110}面のなす角(35.26°), および{111}と{111}のなす角(70.52°)であると考えられる一方、他の低指数面に対応する角度すなわち90°({100}と{010}), 54.73°({111}と{100}), 45°({110}と{100})は見られなかった。これは{100}面がLiによってエッチングされる速度が速いためであると考えられる。溶融Naとの接触では800°C24時間でnmオーダーのエッチングが起こり、溶融Kとの接触では変化が観察されなかった。

NV中心の蛍光は、溶融Kとの接触でのみ顕著に減少した。これは蛍光を発する負に帯電したNV⁻の電荷が上向きのバンドベンディングにより失われたと考えられると理解できる。DFT計算(VASP²)によりバンドベンディングを見積もると、Fig.2の表面のDOSでわかるように、Kとの接触で最もバンドベンディングが大きいことが分かった。

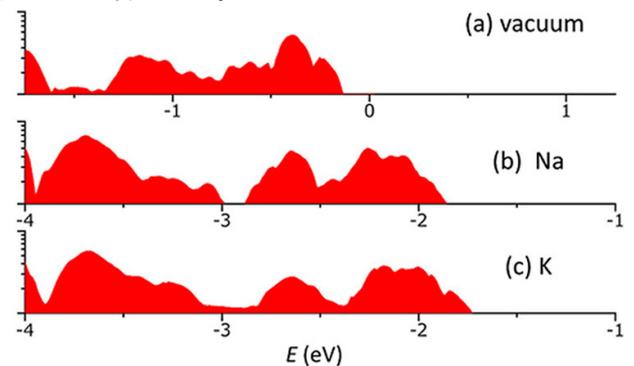


Fig. 1. DFT 計算による界面の炭素の状態密度

謝辞: DFT 計算には東大物性研の大型計算機を利用しました。

文 献

- 1) H. Takehana et al., Carbon 182, 585 (2021).
- 2) G.Kresse et al., Phys. Rev. B 47, 558 (1993).

*E-mail: shimadat@eng.hokudai.ac.jp

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

Z-コントラストに基づく元素識別とヘテロ金属結合の直接観察

○稲津 美紀¹, 今岡 享稔¹, 山元 公寿^{1*}¹東京工業大学化学生命科学研究所

Element identification based on the Z-contrast principle and visualization of hetero-metallic bonding

○Minori Inazu¹, Takane Imaoka¹, Kimihisa Yamamoto¹¹Laboratory for chemistry and life science institute of innovative research, Tokyo Institute of Technology

1. はじめに

化学結合は物質の最も根幹をなすものであるにも関わらず、特に金属原子間結合の振る舞いについての多くは計算化学による予測に留まり実験的には未解明である。中でも最もシンプルな異種金属2量体に関するデータでさえ、熱力学的に安定で単離可能な金属種に限定されている。本研究では原子分解能 ADF-STEM を用いた金属2量体の直接観察と解析を通じてその元素依存性を明らかにすることを目的としている。本手法はX線回折やEXAFSなどで得られる全結合の平均ではなく、一つ一つの結合の直接観察による統計的な解析を可能にする新しい試みである。今回、原子分解能のSTEMイメージングを用いて、金属二量体の形成と解離のダイナミクスをSTEMのZコントラストの原理に基づいて元素を識別しながら直接観察することに成功したことを報告する。本成果は通常合成や単離ができない安定性に乏しい物質を直接捉えることができたという点及び、結合生成や解離の瞬間を観測したという点で興味深く、原子スケールで異種元素の混合を必要とする合金クラスターやハイエントロピー合金の設計において原子間相互作用に関する重要な情報を提供できる可能性を秘めている。

2. 結果及び考察

STEM観察により得られる像は原子番号Zに応じた散乱強度を示すため(STEMのZコントラストの原理)、理論的には輝度の差を利用した元素の識別が可能である。周期の異なる2種類の元素を蒸着させた試料より得られたSTEM像からは確かに明るさの異なる2種類の原子が確認できたことから、各原子の輝度を抽出しヒストグラムを作成したところ2つの独立したピークが得られた(Fig. 1D)。

次に実験より得られた強度比の妥当性を評価するためにSTEMシミュレーションを行った。その結果、 α 値($\alpha: I=Z^\alpha$ におけるZの指数)が良い一致を示したことから、輝度の差を用いた高精度な元素識別が可能であると判断した。さらに本手法は金属2量体を捉えた動画中では各フレーム間の原子の軌跡を記録する原子トラッキングと組み合わせることにより動く単原子に対しても適用可能である。

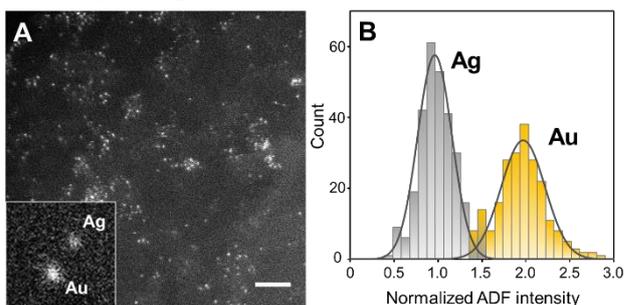


Fig. 1 (A-B) ADF-STEM images of Au (A), Au/Ag bimetallic (B). Scale bar is 2 nm. (C, D) Histogram of the ADF intensity in Au (C), Au/Ag bimetallic (D).

また金属2量体を捉えた動画からは元素の同定を行うと同時に、各原子の座標抽出に基づく原子間距離に関する情報を得ることが可能である。実際に動画を通じた直接観察により原子間距離が伸縮を繰り返す様子や、結合の解離や生成の瞬間を捉えることにも成功した。こうしたSTEM動画観察は、多角的な情報が同時に取得可能である点やEDSやEELSと比較して低線量、低加速電圧条件下で適用できる点で原子レベルの構造解析に向けた非常に強力なツールといえる。

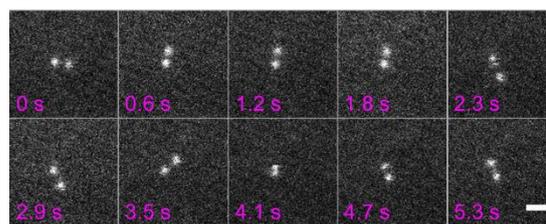


Fig. 2 Snapshot images of the Au-Au dimer.

*E-mail: yamamoto@res.titech.ac.jp

STM によるヘリセン誘導体のキラリティーの評価

○服部 卓磨^{1*} 岡田将希¹ 大須賀 秀次² 齋藤 彰¹ 桑原 裕司¹¹大阪大学大学院工学研究科, ²和歌山大学大学院システム工学研究科

Identification of chirality of helicene molecules by STM

○Takuma Hattori¹, Masaki Okada¹, Hideji Osuga², Akira Saito¹, and Yuji Kuwahara¹¹Osaka Univ, ²Wakayama Univ

生体中の分子は、タンパク質や DNA をはじめとしてキラリティーを有する分子が多数存在する。そのため、生体内での生化学反応を解明するうえで、キラル分子同士の認識機構を単一分子レベルで理解することが必要不可欠である。そこで、単純ならせん構造を有するヘリセン分子をモデル分子にすることで、キラル認識の基本的な機構を調べる研究が数多く報告されている¹⁾。ヘリセン分子は芳香族間がオルト位で結合して連なった分子であり、立体障害によってらせん構造が形成している。

分子のキラリティーを評価するうえで、単一分子レベルで直接観察できる走査トンネル顕微鏡(STM)は、有力な手法である。しかし、STM 測定では、電子状態を観察しているため、立体的な分子の吸着構造の詳細を観察することは難しく、原子間力顕微鏡に比べて、キラリティーを STM から識別するのは難しい^{2),3)}。一方で、STM では、試料電圧を変えることで、STM で見られる分子の形状が変化し、キラリティーを識別できるようになることが期待される。しかし、ヘリセン分子において試料電圧依存性を詳細に調べた例はこれまでにほとんどなかった。

本研究では、ヘリセン分子の STM 形状像の試料電圧依存性並びに走査トンネル分光(STS)を用いることで、単一分子レベルでエナンチオマーを識別した。実験には、チオフェン間とベンゼン環が交互に結合した [7] thiaheterohelicene ([7]TH, Fig. 1a) に加えて、この分子の末端にフェニル基がついた [7] thiaheterohelicene-diphenyl ([7]TH-Ph, Fig. 1b) を用いることで、ヘリセン分子のキラル認識機構を比較した。

まず、清浄化した Ag(111) 基板に、[7]TH 分子を吸着させると、2 つの輝点がジグザグに並んだ構造が観察された。STS 測定を行うことで、非占有最低軌道準位(LUMO)が+1.6 V に、占有最高軌道準位(HOMO)が-2.8 V にあることがわかった。これをもとに STM 形状像の試

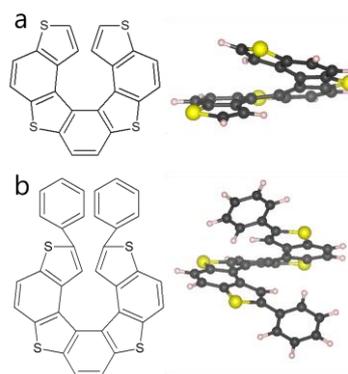


Fig. 1. a TH 分子 b TH-Ph 分子の構造式とモデル

料電圧依存性を調べると、LUMO より上の電圧では、個々の分子が円形に見えたのに対して、LUMO より下の電圧では楕円型を示した。この楕円型の形状像から各分子のキラリティーを識別し、ジグザグに並んだ構造が、2 つの異なるエナンチオマーが交互に配列して形成していることを示した。

[7]TH-Ph 分子も同様に Ag(111) 基板に吸着させると 6 つの分子の輝点からなる六角形の構造が観察された。STS を行うと、LUMO が+1.3 V 程度にあることがわかったが、[7]TH 分子とは異なり、LUMO 付近で STM の形状像は変化しなかった。一方で、+2 V 以下では丸型に分子が見えたが、+3 V 以上で測定すると、輝点が勾玉型に変化した。この結果より、キラリティーを識別したところ、六角形の 6 つの分子は、同一のエナンチオマーで構成されることがわかった。

以上のように、STM の試料電圧依存性を測定することで、個々の分子のキラリティーを識別した。[7]TH 分子では、異なるエナンチオマーが交互に配列しているが、[7]TH-Ph では、同一のエナンチオマー同士の相互作用を好むことがわかった。これは、フェニル基による立体障害によって、エナンチオマー同士の相互作用が大きく変化したためだと考えられる。

- 1) K. H. Ernst Acc. Chem. Res. 49, 1182 (2016).
- 2) O. Stetsovych, *et al.*, Nature Chem. 9, 213(2017).
- 3) H. Zhang *et al.*, Int. J. Mol. Sci. 20 2018, (2019).

*E-mail: hattori@prec.eng.osaka-u.ac.jp

Surface Science(SS3) Structure

[1Cp01-13] SS3

Chair:Yoichi Yamada(University of Tsukuba), Noriyuki Tsukahara(National Institute of Technology, Gunma College)

Wed. Nov 3, 2021 1:30 PM - 5:00 PM Room C (Takamatsu)

- [1Cp01] Observation of the growth and surface structure of ice on ionic crystal by atomic force microscopy
*kota iwata¹, Yoshiaki Sugimoto¹ (1. University of Tokyo)
1:30 PM - 1:45 PM
- [1Cp02] First-principles study for monolayer ice structure on Pt(111) surface
*jun haruyama¹, Toshiki Sugimoto^{2,3}, Osamu Sugino¹ (1. Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo, 2. Department of Materials Molecular Science, Institute for Molecular Science, 3. Precursory Research for Embryonic Science and Technology, Japan Science and Technology Agency)
1:45 PM - 2:00 PM
- [1Cp03] Competition between adsorbate-adsorbate coupling and adsorbate-substrate coupling in the superstructure formation of molecule layers
*Noriyuki Tsukahara¹, Jun Yoshinobu² (1. National Institute of Technology, Gunma College, 2. Institute for Solid State Physics, the university of Tokyo)
2:00 PM - 2:15 PM
- [1Cp04] Molecular nanowire growth using large dipole interaction
*toyokazu yamada^{1,2}, Kenta Yokota¹, Yoshihiro Nakazawa¹, Kaho Aramoto¹, Ryohei Nemoto¹, Peter Krueger^{1,2}, Takashi Karatsu^{1,2} (1. Chiba Univ., 2. Chiral Research Center in Chiba University)
2:15 PM - 2:30 PM
- [1Cp05] On-surface synthesis of two-dimensional molecular film and transition metal adsorption
*Shingo Kanazawa¹, Yasunari Kimoto¹, Keisuke Fukutani², Satoshi Kera², Toyokazu Yamada¹ (1. Chiba Univ., 2. Institute for Molecular Science)
2:30 PM - 2:45 PM
- [1Cp06S] STM and UPS study of on-surface constructed host-guest complexes
*Fumi Nishino¹, Ryohei Nemoto¹, Chi-Hsien Wang², Masaki Horie², Takuya Hosokai³, Yuri Hasegawa⁴, Satoshi Kera⁴, Toyokazu Yamada¹ (1. Chiba Univ., 2. Taiwan Tsing Hua Univ., 3. AIST, 4. IMS)
2:45 PM - 3:00 PM
- [その他] Break time
3:00 PM - 3:15 PM
- [1Cp08S] Direct observation of alloy cluster by STEM
*Yuji Akada¹, Takane Imaoka¹, Kimihisa Yamamoto¹ (1. Laboratory for Chemistry and Life Science, Tokyo Institute of Technology)
3:15 PM - 3:30 PM
- [1Cp09] Structural analysis of defect structure in rutile TiO₂ by μ SR method
*hiroko miwa¹, Koichiro Shimomura², Amba Datt Pant², Eiko Torikai³, Kanetada Nagamine^{2,4},

Kiyotaka Asakura⁵ (1. The University of Electro-Communications, 2. High Energy Accelerator Research Organization, 3. University of Yamanashi, 4. University of California, 5. Institute for Catalysis, Hokkaido University)

3:30 PM - 3:45 PM

[1Cp10R] Analyses of defects behavior near the interfaces of Au/Li₃PO₄ using neural network potential

*Koji Shimizu¹, Yasunobu Ando², Emi Minamitani³, Satoshi Watanabe¹ (1. The University of Tokyo, 2. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 3. Institute for Molecular Science)

3:45 PM - 4:00 PM

[1Cp11S] STM observation of rectangular-like lattices on cleaved graphene and its origin

*Junhuan Li¹, Shaoxian Li¹, Kentaro Kawai¹, Kouji Inagaki¹, Kazuya Yamamura¹, Kenta Arima¹ (1. Graduate school of Engineering, Osaka University)

4:00 PM - 4:15 PM

[1Cp12S] Local effect of sqrt13xsqrt13 reconstruction on single-layer FeSe/SrTiO₃

*WEN SI¹, TOMOAKI TANAKA¹, SATORU ICHINOKURA¹, TORU HIRAHARA¹ (1. School of Science, Tokyo Institute of Technology)

4:15 PM - 4:30 PM

[1Cp13] Creation and function of new two-dimensional materials of boron

*takahiro kondo¹ (1. University of Tsukuba)

4:30 PM - 5:00 PM

原子間力顕微鏡によるイオン結晶上における氷の成長と表面構造の観察

○岩田 孝太^{1*}, 杉本 宜昭¹¹ 東京大学大学院新領域創成科学研究科

Observation of the growth and the surface structure of ice on ionic crystal by atomic force microscopy

○Kota Iwata^{1*} and Yoshiaki Sugimoto¹¹The University of Tokyo

氷の表面は、様々な物理・化学現象と密接にかかわっていることが明らかになってきている¹⁾。それらの現象を正確に理解するためには、氷表面の構造を原子レベルで正確に知ることが重要である。そのため、過去には、低速電子線回折²⁾や He 原子線散乱³⁾など、様々な手法によって氷の表面構造が調べられてきた。しかし、明確な構造の同定には至っておらず、特に原子スケールでの局所的な構造はわかっていなかった。最近、我々のグループでは、原子間力顕微鏡 (AFM) を用いることで、金属基板上に成長させた氷 I の basal 面の高分解能観察に成功し、basal 面では局所的な 2×2 の周期性が、基板の金属種や結晶中の構造などの影響を受けることなく常に現れることを明らかにした⁴⁾。これまでの研究では、氷の成長のための基板として Pt(111) や Ru(0001) といった、氷 I と同様の対称性かつ格子不整合の小さな金属基板が主に使われてきており、それらが異なる基板でも同一の構造ができるかは自明ではない。そこで、本研究では、対称性の異なるイオン結晶である KCl(001) 面を基板として用いて、氷の成長と表面構造の AFM 観察を行った。

KCl(001) 基板は単結晶を空気中でへき開し、超高真空中でアニールすることで清浄表面を得た。140 K 程度に保った清浄表面に任意の量の H₂O を曝露することで氷の作成を行った。すべての測定は 90 K の超高真空において AFM を用いて行った。

まず、数 ML 程度の少量の H₂O を曝露したところ、少数の氷のアイランドとともに Fig. 1(a) に示す構造が観察された。この構造は 1.9 nm の長い周期性を持ち、氷アイランド以外の基板の全部分を覆っていた。この周期構造は、対称性の異なる結晶氷と KCl(001) 表面との間を結ぶ界面の構造であると予想される。

H₂O の曝露量を増やすと、3 次元的な氷が形成され

始める。曝露量が比較的少ない状態でも氷は基板表面全体を覆い、最終的には表面全体が平坦な氷で覆われた。この氷上に存在するステップは 0.37 nm 程度であり、氷 I の basal 面でのステップの高さ (=0.366 nm) と一致することから、氷 I が形成されていることが確認できた。この氷の表面を高分解能 AFM 観察した結果を Fig. 1(b) に示す。ここでは、氷を形成する一部の水分子中の水素原子が表面から突き出して輝点として画像化されている。輝点は、一見すると無秩序に分布しているが、自己相関解析により局所的に 2×2 の周期性を示すことが分かった。これは、金属基板上の氷と同様の構造であり⁴⁾、性質の大きく異なる KCl(001) 表面上でも結晶氷 I が成長し、上述の固有の表面構造を形成することが確認された。発表では、薄膜、結晶氷表面の構造の詳細について議論する。

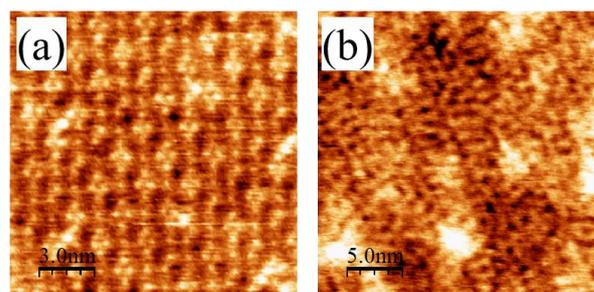


Fig. 1. KCl(001) 上に形成された (a) H₂O 薄膜と (b) 結晶氷 I basal 面の AFM 凹凸像。

文 献

- 1) E. L. Gibb et al., *Astrophys. J. Supp. Ser.* 151, 35 (2004).
- 2) N. Materer et al., *J. Phys. Chem.* 99, 6267 (1995).
- 3) A. Glebov et al., *J. Phys. Chem.*, 112, 11011 (2000).
- 4) N. Kawakami et al., *Sci. Adv.* 6, eabb7686 (2000).

*E-mail: kiwata@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

第一原理計算を用いた Pt(111)表面の単層氷構造の研究

○春山 潤^{1*}, 杉本 敏樹^{2,3}, 杉野 修¹

¹ 東京大学物性研究所, ² 分子科学研究所物質分子科学研究領域, ³ 科学技術振興機構さきがけ

First-principles study for monolayer ice structure on Pt(111) surface

○Jun Haruyama^{1*}, Toshiki Sugimoto^{2,3}, and Osamu Sugino¹

¹Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo, ²Department of Materials Molecular Science, Institute for Molecular Science, ³Precursory Research for Embryonic Science and Technology, Japan Science and Technology Agency

1. はじめに

金属表面は様々な電気化学反応の起こる舞台であり、表面上の水分子の振る舞いを理解・予測することは、蓄電池に代表される電気化学デバイスの性能向上の指針となり得る。これまでに電子線・X線・走査型トンネル顕微鏡(STM)等の実験手法によって、固体表面における水分子の研究が盛んに行われてきた。近年非線形感受率虚部の正/負符号が表面水分子の H-up/H-down 構造と相関を持つことを利用したヘテロダイン検出和周波発生分光法により、金属表面上の吸着水や氷の配向構造が明らかにされた^{1,2)}。我々は第一原理計算を用いて、この金属表面上の水の配向構造の振る舞いの理解を目指している。今回の発表ではその着手点として、Pt(111)表面の単層氷の構造を推定し、これまでに報告されている実験結果との整合性の比較・検討を行う。

2. 構造モデル・計算方法

単層氷の構造として Pt(111)上に規則配列した $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ モデル(Fig.1 a), STM 画像の解析により提案された 5・7 員環で構成される $\sqrt{39}\times\sqrt{39}$ モデル(Fig.1 b)³⁾, さらに

第一原理計算から提案された 6 員環と少量の H₃O, OH を含む $\sqrt{39}\times\sqrt{39}$ モデル(Fig.1 c)⁴⁾を基本構造とし、そこから H₂O の配向などを变化させた複数の初期構造を第一原理計算で最適化し、それぞれの吸着エネルギーを比較して Pt(111)/単層氷の最安定構造を求めた。

3. 結果

吸着エネルギーは $\sqrt{3}$, $\sqrt{39}$ 5・7 員環, $\sqrt{39}$ 6 員環モデルでそれぞれ 486, 556, 511 meV/H₂O と求められた。発表ではこの計算科学的に最安定と予想された $\sqrt{39}$ 5・7 員環構造の吸着エネルギー, 振動スペクトル, 仕事関数, 水分子の配向等に関して実験^{1,2)}と比較して詳細に議論する。

文 献

- 1) T. Sugimoto, N. Aiga, Y. Otsuki, K. Watanabe, and Y. Matsumoto, *Nature Phys.* **12**, 1063 (2016);
- 2) T. Sugimoto and Y. Matsumoto, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22**, 16453 (2020).
- 3) S. Nie, P. J. Feibelman, N. C. Bartelt, and K. Thumer, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 026102, (2010).
- 4) S. Meng, E. G. Wang, and S. Gao, *Phys. Rev. B* **69**, 195404 (2004).

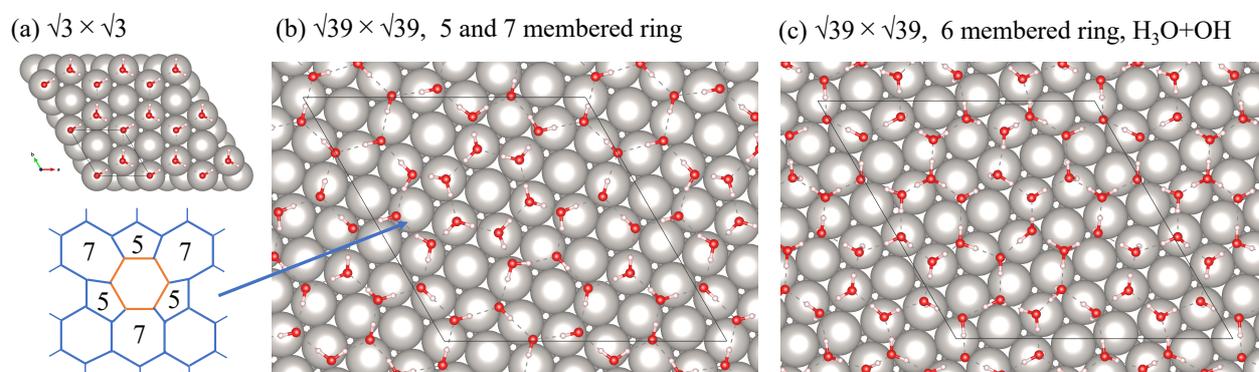


Fig. 1. Pt(111)表面の単層氷構造モデル

*E-mail: haruyama@issp.u-tokyo.ac.jp

有機分子膜の超構造形成における分子間結合と分子-基板間結合の競合

○塚原 規志^{1*}, 吉信 淳²

¹群馬高専, ²東大物性研

Competition between adsorbate-adsorbate coupling and adsorbate-substrate coupling in the superstructure formation of molecule layers

○Noriyuki Tsukahara^{1*} and Jun Yoshinobu²

¹National Institute of Technology, Gunma College, ²Institute for Solid State Physics (ISSP), the university of Tokyo

1. 背景

有機ハロゲン化合物が凝集して結晶や薄膜を形成する際、ハロゲン原子は他分子のH原子との水素結合、あるいは他分子のルイス塩基とのハロゲン結合によって凝集する。この水素結合やハロゲン結合は、分子内にてハロゲンと結合した部分に電子求引性がある場合、ハロゲン位置に σ ホールと呼ばれる正の静電ポテンシャルを持つ領域が局所的に生じることが起源で、結合に指向性が生じる[1]。

σ ホールの形成メカニズムと、それに伴って生じる水素結合やハロゲン結合は、ハロゲンの種類および分子の化学的環境に依存する。しかし、水素結合やハロゲン結合による分子の凝集について、分子の化学的環境が超構造形成にどのような影響を与えているのか、分子レベルでのボトムアップ的議論は未だ少ない。

2. 目的

本研究では、固体表面での有機ハロゲン分子の分子膜形成に着目する。基板の構造に応じて有機ハロゲン分子はどのような有機薄膜を形成するか、どのようなメカニズムで分子は凝集しているかを、STMによる単分子観測によって明らかにすることが目的である。具体的には、Si(111) ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)-Ag および Ag 多層膜の表面にて、1,3,5-トリス(4-ブロモフェニル)ベンゼン(TBB)分子が基板表面の構造に応じてどのように凝集し始めるのか、さらにどのように超構造を形成するのかを研究した。

3. 結果

Fig. 1 は、Si(111) ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)-Ag 表面、および Ag 多層膜表面に吸着させた TBB 分子の STM 像である。

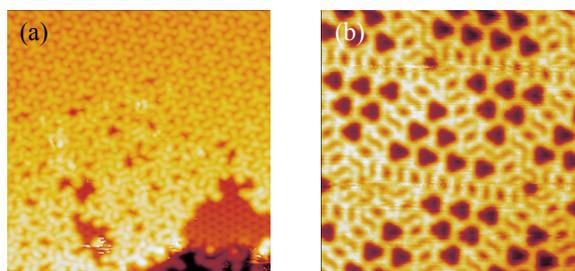


Fig. 1. Si(111) ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)-Ag, および Ag 多層膜表面に吸着した TBB 分子の STM 像。(a) ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)-Ag, 20 nm x 20 nm, (b) Ag 多層膜, 15 nm x 15 nm。

($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)-Ag 表面では 2 種類の分子配列が観測され、片方は基板と Commensurate ((a) 右上の領域)、もう片方はほぼランダム ((a) 左下の領域) な構造が得られた。Ag 多層膜では、三角形のドメイン内に分子が規則正しく配列する構造をとる。

($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)-Ag 表面での Commensurate な配列は分子-基板間結合と分子間水素結合によって決まる構造である。ランダムな配列は、2 分子間の水素・ハロゲン結合が基板との結合より優先される構造である。Ag 多層膜では、ドメイン内で 3 分子の triple halogen bond で凝集し、ハロゲン結合が優勢となる。このように、基板に応じて分子間結合メカニズムが異なるが、薄膜の構造は水素結合、ハロゲン結合、および分子-基板間結合の 3 種の結合のバランスで決まることがわかった。講演では、それぞれの薄膜構造と分子間結合に関する詳細を紹介する。

文献

[1] P. Politzer et al., Phys. Chem. Chem. Phys., **15**, 11178 (2013).

*E-mail: ntsukahara@gunma-ct.ac.jp

有機分子のもつ巨大ダイポールを用いた分子ナノワイヤー成長

○山田 豊和^{1,2*}, 横田 健太¹, 中澤 芳洋¹, 荒本 夏帆¹, 根本 諒平¹,
ピーター クリュージャー^{1,2}, 唐津 孝^{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

Molecular nanowire growth using large dipole interaction

○Toyo Kazu Yamada^{1,2*}, Kenta Yokota¹, Yoshihiro Nakazawa¹, Kaho Aramoto¹, Ryohei Nemoto¹,
Peter Krüger^{1,2} and Takashi Karatsu^{1,2}

¹Chiba University, ²Chiral Research Center in Chiba University

1. はじめに

金属原子を有機分子に取り込ませると、分子内の配位子場により磁性金属の電子スピン状態は変化する。新たな磁気スピン特性や発光特性を創り出すことができる。我々は近年、分子磁石、一酸化炭素、環状分子など、様々な貴金属基板上での規則配列分子と電子構造の解明を行ってきた。¹⁻⁴⁾

本研究では、巨大ダイポールを有する有機分子を用いた場合、どのような成長過程が生じるかを検証する。巨大ダイポール 17.84 Debye を有する有機分子として、Ir(III) 錯体 : *fac*-tris[2-(4-trifluoromethylphenyl)-3-butyl-[1,3]-imidazolynato-C², N¹] iridium(III) [*fac*-(CF₃pim)₃]を使用した(右図)。⁵⁾

2. 実験と結果

本研究は全て、自作・超高真空・低温 (78 K)・走査トンネル顕微鏡 (STM)装置を用いて実施した。W 探針を使用した。近年、炎エッチングによる新たな探針作製法を確認したので文献^{6,7)}をご覧ください。

Ir(III) 錯体の真空昇華レートは、水晶振動子による個数制御から導出し⁸⁾、基板表面に室温で吸着した。その後、試料を、真空を破らずに低温 STM 槽に移動し、STM 計測を実施した。基板として、原子レベルで平坦 (原子テラス幅 >50 nm)・清浄にした Au(111)と Cu(111)表面を使用した。Au(111)表面上では、Ir(III) 錯体は自己組織化し規則配列二次元単層膜を形成した (1.4 nm×1.4 nm 周期)。ところが、Cu(111)表面では、特徴的な、一次元ナノワイヤーを形成した。一本のワイヤー内では、単分子が二列で 1.3 nm×1.3 nm 周期で配列していた。Cu(111)上に吸着した単分子は、図のよう

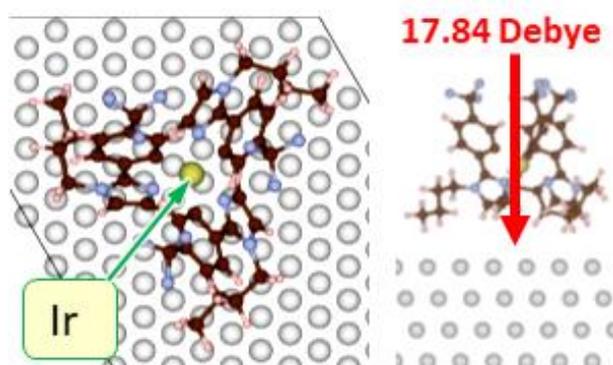


Fig. 1. 清浄・平坦な貴金属基板上に吸着した Ir(III)錯体の単分子計算モデル図。17.84 Debye の巨大ダイポールを有する。

な下向き面直ダイポールを有する。しかし、分子が熱拡散で2個以上吸着した際、面内ダイポールが発生した考えられる。これが核となり、面内ダイポールに引き寄せられるようにして、ナノワイヤーが成長したと考える。詳細を報告する。

文 献

- 1) H. Chen, T. K. Yamada, W. Wulfhekel, *et al.*: Phys. Rev. B **103**, 085423 (2021).
- 2) E. Inami, T. K. Yamada, *et al.*: J. Phys. Chem. C **124**,3621 (2020).
- 3) N. K. M. Nazriq, P. Krueger, and T. K. Yamada: J. Phys. Chem. Lett. **11**, 1753 (2020).
- 4) R. Nemoto, T. K. Yamada, *et al.*: J. Phys. Chem. C **123**,18939 (2019).
- 5) Karatsu *et al.*: Inorg. Chem. **52**, 12338 (2013).
- 6) Y. Goto, T. K. Yamada, *et al.*: Appl. Surf. Sci. **542**, 148642 (2021).
- 7) T. Yamaguchi, T. K. Yamada, *et al.*: Rev. Sci. Instrum. **90**, 063701 (2019).
- 8) T. K. Yamada, *et al.*: Anal. Chem. **90**, 8954 (2018).

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

前駆体分子による表面合成二次元膜の作製と遷移金属吸着

○金沢 真伍¹, 木元 康成¹, 福谷 圭祐², 解良 聡², 山田 豊和^{1*}¹千葉大学大学院工学研究院, ²分子科学研究所

On-surface synthesis of two-dimensional molecular film and transition metal adsorption

○Shingo Kanazawa¹, Yasunari Kimoto¹, Keisuke Fukutani², Satoshi Kera², Toyo Kazu Yamada^{1*}¹Chiba University, ²Institute for Molecular Science

表面合成法による新たな高分子作製例として、貴金属基板表面上でのグラフェンナノリボンがある。利点として、高品質で不純物の少ない単分子膜が作製できる。

本研究で我々は、超高真空環境の貴金属表面上において、TBB 分子 (1,3,5-tris(4-bromofenyl)benzene) を Ullmann Coupling させ、二次元格子を作製することを目指す。さらに、分子格子に遷移金属コバルト Co を吸着し、分子格子との結合を確認したい。

Ullmann 反応を Fig.1 で説明する。ハロゲンを終端とする有機分子を前駆体として用いる (始状態)。貴金属表面上での加熱によりハロゲン元素が脱離し、有機分子同士が C-C 結合を形成し、ポリマー化される (終状態)。Ullmann 反応では、始状態と終状態の間で C-metal-C 結合の中間状態が存在する。^{1,2)}

表面形状および分子・原子構造は、原子分解能を有する走査トンネル顕微鏡 (STM) を用いて測定した。電子構造は、紫外光電子分光法 (UPS) と走査トンネル分光法 (STS) を用いて測定した。

基板として、Au(001), Au(111), Cu(111) 基板を用いた。基板は、超高真空中で Ar⁺ sputter (0.8 kV) と anneal (880 K) サイクルにより清浄化し、原子レベルで平坦

な表面 (テラス幅 100 nm 以上) を得た。基板温度を室温に保持しつつ、TBB 分子を真空昇華 (1×10^{-6} Pa, るつぼ温度 約 400 K) し基板表面に吸着した。

Au 表面では追加加熱 (~420 K) で終状態となった分子格子を確認した。構成する格子の割合は、五角形 (46%)、六角形 (51%)、七角形 (3%) であった。一方、Cu(111) 上では追加加熱無しでも、中間状態と考えられる分子格子を確認した。構成する格子の割合は、五角形 (36%)、六角形 (39%)、その他多角形 (25%) であった。

Cu 基板に TBB を吸着した表面での UPS/XPS 測定は、電子状態変化を示した。しかし、電子線回折スポットは確認されず、格子の不規則性を示した。現在、基板加熱しながら TBB 分子昇華実験を行い、格子の規則性向上を行っている。詳細報告する。

また、遷移金属 Co を、格子分子へ電子衝撃法 (870 V, flux 4 nA, 120 s) で約 0.2 ML 蒸着した際、クラスターは確認できたが、格子との結合は不鮮明であった。

文 献

- 1) Björk et al., Am. Chem. Soc. 135 (2013) 5768-5775.
- 2) Chen et al., J. Phys. Chem. C. 118 (2014) 6820-6830.

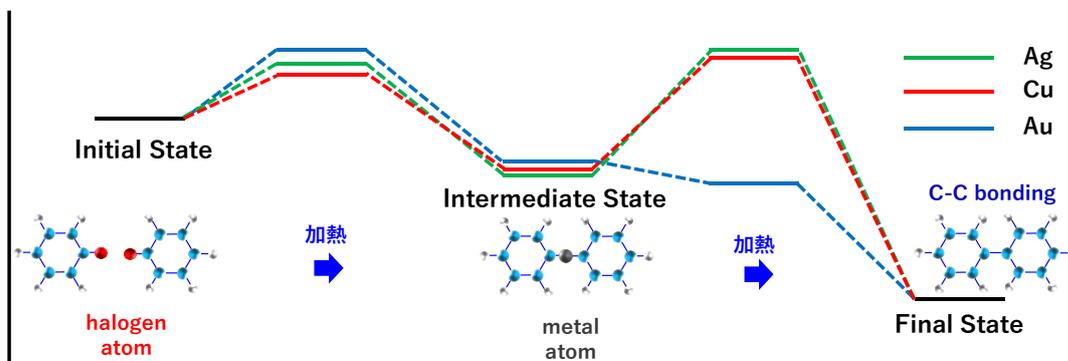


Fig. 1. 金、銅、銀の fcc 上 TBB 分子のそれぞれの状態のエネルギーダイアグラム。

*E-mail: toyo Yamada@faculty.chiba-u.jp

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

STM と光電子分光による超高真空貴金属表面上での包接化合物の作製

○西野 史¹, 根本 諒平¹, 王 祺嫻², 堀江 正樹², 細貝 拓也³, 長谷川 友里⁴,
解良 聡⁴, 山田 豊和^{1*}¹千葉大学, ²台湾清華大学, ³産業技術総合研究所, ⁴分子科学研究所

STM and UPS study of on-surface constructed host-guest complexes

○Fumi Nishino¹, Ryohei Nemoto¹, Chi-Hsien Wang², Masaki Horie², Takuya Hosokai³, Yuri Hasegawa⁴,
Satoshi Kera⁴, and Toyoyama^{1*}¹Chiba Univ., ²Taiwan Tsing Hua Univ., ³AIST, ⁴IMS

自動車のタイヤと車軸を合体させるように、有機分子のホスト分子とゲスト分子を合体させることで、分子マシンを作製できる。分子マシンは、溶液中やバルク結晶での実用化検証が進められてきた。バルク結晶では、[ferrocenylmethyl(methyl)-ammonium]⁺ (PF₆)⁻ (Fc-ammonium 塩)をゲスト分子、dibenzo[18] crown-6 ether をホスト分子とした包接化合物で、光と熱による外部刺激応答が確認され、分子マシン材料になりうることが実証されてきた。¹⁾

本研究で我々は、包接化合物を、超高真空環境にて貴金属基板表面上で合成した。特徴的な点は、①表面特有の対称性により新たな分子マシン特性が期待できる事、②基板原子配列を利用することで規則配列分子マシン膜が実現できる事、の2点が挙げられる。超高真空・低温・走査トンネル顕微鏡(STM)による実空間高分解能観察と、超高真空・室温・光電子分光(UPS)による電子状態計測より、Cu(111)上に製膜した 4,4', 5,5'-tetrabromodibenzo[18] crown-6 ether (Br-CR) (7×4) 配列への、^{2,3)} Fc-ammonium 塩吸着構造と電子状態変化を探った。

本研究で使用した Fc-ammonium 塩は、一般的なフェロセン分子とは異なる。⁴⁾ フェロセンは室温で真空にただけで昇華する。しかし、Fc-ammonium 塩とすることで、約 380 K で昇華制御できた。Fc-ammonium 塩を Cu(111)に吸着した際、フェロセン分子とは明らかに異なることを STM 像観察より確認した。

Br-CR 膜に、基板温度室温で 0.1 monolayer (ML) Fc-ammonium 塩を蒸着したところ(1×10⁻⁶ Pa)、3つの輝点からなる s 字型構造体(大きさ 1.5×2.0 nm)を確認した。先行のフェロセンの一般的な STM 観察との比較から、1つの輝点が 1分子である可能性が示唆され

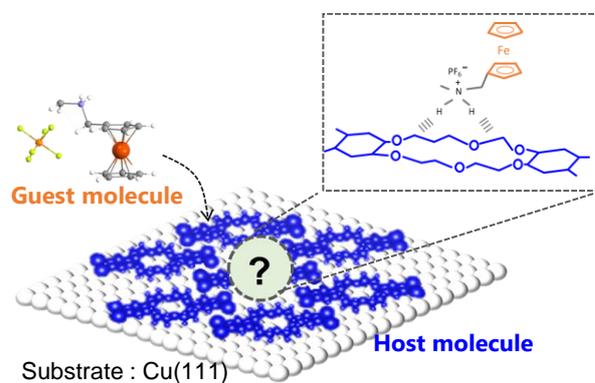


Fig. 1. 基板上でのホスト-ゲスト分子からなる包接化合物のモデル図

る。大事な点は、s 字型構造体が Br-CR 格子に従って吸着していたことである。つまり、s 字型をなす Fc-ammonium 塩は Br-CR にトラップされており、包接化合物を形成している可能性が確認できた。

一方、0.3 monolayer (ML) Fc-ammonium 塩を蒸着したところ、5つの輝点からなる x 字型構造体(大きさ 0.9×1.4 nm)を確認した。

Fc-ammonium 塩が密の場所では x 字型、疎の場所では s 字型が確認できることから、Fc-ammonium 塩単分子間の相互作用により、s 字および逆 s 字型分子は、x 字型形状に変化したことが考えられる。

今後 STM 研究では、STM 探針を用いて単分子への電界および力印加による吸着構造変化を検証する。

文 献

- 1) C.-H. Wang, *et al.*, Chem. Sci., **12**, 3871 (2021).
- 2) R. Nemoto *et al.*, J. Phys. Chem. C. **123**, 18939 (2019).
- 3) R. Nemoto *et al.*, 表面と真空 **63**, 465 (2020).
- 4) M. Ormaza *et al.*, J. Phys. Chem. Lett. **6**, 395 (2015).

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

3:00 PM - 3:15 PM (Wed. Nov 3, 2021 1:30 PM - 5:00 PM Room C)

[その他] Break time

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

走査型透過電子顕微鏡による合金クラスターの直接観察

○赤田 雄治, 今岡 享稔, 山元 公寿*

†東京工業大学 化学生命科学研究所

Direct observation of alloy cluster by STEM

○Yuji Akada, Takane Imaoka and Kimihisa Yamamoto*

Laboratory for Chemistry and Life Science, Tokyo Institute of Technology

1. はじめに

金属クラスターは、バルク金属や金属ナノ粒子と異なる性質を発現し、高機能性材料としての応用が期待されている。金属クラスターの中でも、複数の金属種を混ぜ合わせた合金クラスターは、特異的な性質を発現することが期待されるものの、その合成・分析の難しさや組み合わせの多さから、十分な実験的調査が為されているとは言えない。そのため、合金クラスターの性質を明らかにするための新たな実験手法が必要である。

我々は原子分解能の走査型透過電子顕微鏡 (Scanning Transmission Electron Microscope, STEM) を用いた白金クラスターPt₄のリアルタイム動態観察に成功している¹⁾。本研究では、原子分解能STEM観察を合金クラスターに対して実施し、その画像解析から合金クラスターの性質を見出すことを目的としている。

2. 実験手法

アークプラズマ蒸着法 (Arc Plasma Deposition method, APD 法) を用いて、グラフェンナノパウダー (Graphene Nano Powder, GNP) 担体上に目的の金属原子を蒸着させた。APD 法による試料作製では、複数の金属種を同時に蒸着させることが可能であり、あらゆる組成の合金クラスターを担体上にランダムに生成することができる。

APD 法により作製した試料に対して、原子分解能STEM観察を実施し、合金クラスターの動画を撮影した。撮影したSTEM像は、画像処理ソフトImageJ等を用いて解析し、合金クラスターのSTEM像の解析手法を構築した。

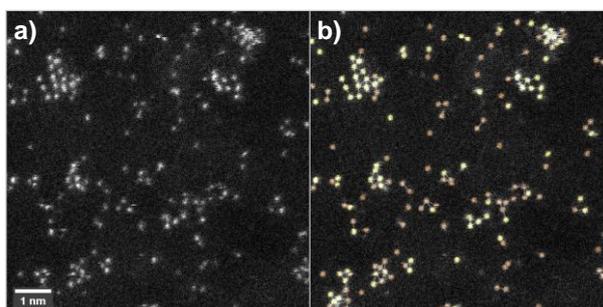


Fig. 1. a) ADF-STEM image of Au-Ru alloy cluster deposited on GNP. b) Analyzed ADF-STEM image. Yellow circles show Au atoms and Orange circles show Ru atoms.

3. 結果・考察

一例として、AuとRuを同時に蒸着させた試料に対して、原子分解能STEM観察の結果を示す(**Fig. 1. a**)。ADF-STEM像では、原子番号Zの大きな元素ほど輝度が高くなるため、Au原子(Z=79)はRu原子(Z=44)に比べて輝度が高くなる。この2元素の輝度の違いを利用した画像解析手法を構築することで、自動で2元素の識別をすることに成功した。

輝度の違いを利用した画像解析により、Au原子とRu原子の元素マッピングに成功した(**Fig. 2. b**)。マッピング像からAu原子とRu原子が混ざり合っている様子が観察された。

以上より、APD法による試料作製と原子分解能STEMによる直接観察が、合金クラスターに対する新たな実験手法として有効であることが示された。

文 献

1) T. Imaoka *et al.*: Chem. Commun. **55**, 4753 (2019).

*E-mail: yamamoto.k.at@m.titech.ac.jp

ミュオンスピン回転・緩和法を用いたルチル型 TiO₂ 欠陥構造解析

○三輪寛子^{1,*}, 下村浩一郎², Amba Datt Pant², 鳥養映子³, 永嶺兼忠^{2,4}, 朝倉清高⁵

¹電気通信大学燃料電池イノベーション研究センター, ²高エネルギー加速器研究機構,
³山梨大学大学院医学工学総合研究部, ⁴カリフォルニア大学リバーサイド校, ⁵北海道大学触媒科学研究所

Structural analysis of defect structure in rutile TiO₂ by μ SR method

○Hiroko Ariga-Miwa^{1,*}, Koichiro Shimomura², Amba Datt Pant², Eiko Torikai³, Kanetada Nagamine^{2,4},
and Kiyotaka Asakura⁵

¹The University of Electro-Communications, ²High Energy Accelerator Research Organization, ³University of Yamanashi,
⁴University of California, ⁵Institute for Catalysis, Hokkaido University

金属酸化物内部の欠陥構造は、その化学特性や物性を大きく変えることが知られているが、欠陥は周期性を持たないため構造を明らかにすることが容易ではない。TiO₂は光触媒として広く用いられており、欠陥の導入により吸収波長を変化させられることが知られているが、やはりその欠陥構造はわかっていない部分が多い。一方、ミュオンをプローブとして用いたミュオンスピン回転/緩和/共鳴(μ SR)法は、物質中の磁場分布や水素の存在状態を調べる有力な手法である。本講演では、還元した単結晶 rutile 型 TiO₂ について、 μ SR 測定から酸素欠陥内に安定化した水素の構造と電子状態に関する知見が得られた。

素粒子(レプトン)であるミュオンには、正ミュオン(μ^+)と負ミュオン(μ^-)がある。今回用いた μ^+ には重要な特徴が二点ある。第一点は、 μ^+ が水素の軽い同位体とみなせることである。 μ^+ は水素原子核(プロトン)と同じ電荷を持ち、また、質量はその 1/9 であることに由来する。もう一点は、 μ^+ が物質内部の磁気環境のプローブとして振る舞う点である。これは μ^+ のスピンの磁気モーメントを持つためである。これらの特徴を生かした測定手法が、今回用いた μ SR 法である。

我々は μ SR 法を用いて還元した rutile 型 TiO₂ の bulk の欠陥が、どのように観測されるか検討した。これまでに、横磁場と縦磁場内とゼロ磁場の条件下での μ SR 測定から興味深い結果が得られた。ここではゼロ磁場での μ SR 測定から得られた結果を報告する。Fig. 1 に還元雰囲気下で加熱する前とした後の rutile 型 TiO₂ から得られた μ SR スペクトルを示す。TiO₂ を還元することで、酸素欠陥が結晶内に生じることが知られている。

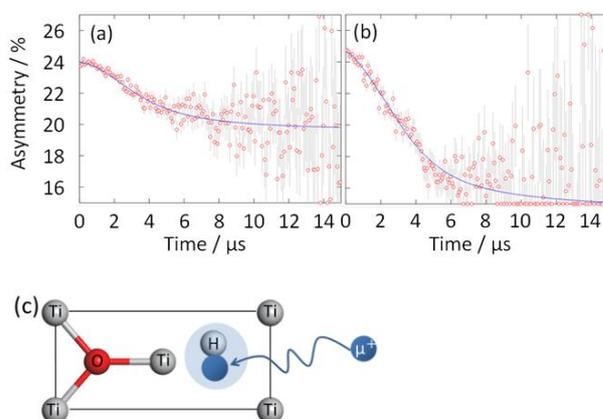


Fig. 1. Zero field μ SR spectrum of (a) stoichiometric and (b) reduced rutile TiO₂ at 15 K with error bar. Blue lines are fitting curve. (c) Structure model of muon stabilized site.

還元することで、より早い緩和、また、振動成分が観測された。還元前のスペクトルを久保鳥谷部関数でフィッティングしたところ、ミュオンの安定化サイトには 0.22 mT の内部磁場が存在することがわかった。これはその大きさから不純物として存在する水素の核スピン由来であると考えられる。振動成分が観測された還元後のスペクトルからは、水素の核スピンとミュオンのスピンの相互作用を考慮したフィッティングにより、ミュオンは水素から 1.7 Å の距離のサイトで安定化していることがわかった。つまり、ミュオンは水素の同位体と考えられることから、Fig. 1(c)に示したような酸素欠陥に水素が 2 つ安定化する構造が存在していることを見出した。

*E-mail: h-miwa@uec.ac.jp

ニューラルネットワークポテンシャルによる Au/Li₃PO₄ 界面近傍での 欠陥挙動解析

○清水 康司^{1*}, 安藤 康伸², 南谷 英美³, 渡邊 聡¹

¹ 東京大学工学系研究科, ² 産業技術総合研究所, ³ 分子科学研究所

Analyses of defects behavior near the interfaces of Au/Li₃PO₄ using neural network potential

○Koji Shimizu^{1*}, Yasunobu Ando², Emi Minamitani³, and Satoshi Watanabe¹

¹The University of Tokyo, ²National Institute of Advanced Industrial Science and Technology,
³Institute for Molecular Science

1. はじめに

固体電解質である Li₃PO₄ を Au (または Ni) と Li で挟んだ積層構造は新規不揮発性メモリ[1]としての応用が検討されており、電極-固体電解質界面の構造や Li イオン分布がその動作機構の理解に重要である。我々はこれまで、密度汎関数法 (DFT) による欠陥生成エネルギーと連続体モデルの連成計算を用いて界面近傍での Li イオン分布の解析[2]を行なってきた。より詳細な解析には DFT 計算による界面モデルの直接的な取り扱いが必要となるが、計算コストの高さから妥当なモデルを用いることはきわめて困難であった。近年、計算の精度と速度の両立が期待できる手法として、ニューラルネットワークを用いた原子間ポテンシャル (NNP) が考案され[3]、Li₃PO₄ のイオン伝導度やアモルファス構造を精度よく計算できることが示されている[4, 5]。以上を念頭に、本研究では NNP を用いて Au/Li₃PO₄ 界面系に対する原子間ポテンシャルを作成し、界面近傍や Li₃PO₄ 中における欠陥挙動の解析を行った。

2. 計算方法

4 元素系 (Au-Li-P-O) の NNP 作成には、Au と Li₃PO₄ のバルク構造および Au(111)/Li₃PO₄ 界面構造を用いた。また、Li₃PO₄ 中の欠陥として、Li 空孔・Li₂O 空孔・格子間 Li をそれぞれ含むデータを作成した。そして、分子動力学計算で作成した様々な構造から多様な構造を抽出し[6]、それらに対して DFT 計算を行った。ここで得られたエネルギーと力の情報をもとに NNP を作成した。NNP の入力には、各原子の周囲の原子環境

を記述する対称性関数[3]を使用し、カットオフ距離は 9 Å とした。

3. 結果と考察

計 24164 構造に対して DFT 計算を行い、これらの構造データをもとに 4 元素系の NNP を作成した。その結果、テストデータ (10%) のエネルギーと力の予測に対する二乗平均平方根誤差は 5.78 meV/atom および 114 meV/Å となった。

次に、作成した NNP を用いて、5520 原子 (Au: 1200 原子、Li₃PO₄: 4320 原子、格子不整合 < 1.6%) を含む Au(111)/Li₃PO₄ 界面モデルで欠陥挙動を解析した。ここではまず、Li₃PO₄ 中の様々な位置での Li 欠陥 (Li 空孔・格子間 Li) を調査したところ、いずれの欠陥においても界面近傍における生成エネルギーがスーパーセル中央に比べて低くなる傾向が得られた。次に、欠陥密度依存性について調査したところ、欠陥密度の増加とともに欠陥あたりの生成エネルギーの増加がみられた。一方で、欠陥密度が高い場合でも欠陥は界面直上に存在しやすい傾向が得られた。本講演では、上記の結果に対する DFT 計算による検証結果についても報告する予定である。

本研究は JST-CREST と JSPS 科研費 (20H05285, 20K15013, 19H02544) の支援を受けたものである。

文 献

- 1) I. Sugiyama et al.: APL Mater **5**, 046105 (2017).
- 2) K. Shimizu et al.: Phys. Rev. Mater. **4**, 015402 (2020).
- 3) J. Behler and M. Parrinello: Phys. Rev. Lett. **98**, 146401 (2007).
- 4) W. Li et al.: J. Chem. Phys. **147**, 214106 (2017).
- 5) S. Watanabe et al.: J. Phys. Energy **3**, 012003 (2021).
- 6) K. Shimizu et al.: Phys. Rev. B **103**, 094112 (2021).

*E-mail: shimizu@cello.t.u-tokyo.ac.jp

剥離グラフェンシートにおける長形状格子の STM 観察とその起源

○李 君寰*, 李 韶賢, 川合 健太郎, 稲垣 耕司, 山村 和也, 有馬 健太

大阪大学大学院工学研究科物理学系専攻

STM observation of rectangular-like lattices on cleaved graphene and its origin

○Junhuan Li*, Shaoxian Li, Kentaro Kawai, Kouji Inagaki, Kazuya Yamamura, and Kenta Arima

Department of Precision Engineering, Graduate school of Engineering, Osaka University

グラフェン中の局所欠陥に由来する特異な電子状態は、工学分野において重要な役割を持つ。我々は、走査型トンネル顕微鏡(Scanning tunneling microscopy: STM)により、グラファイト(Highly Oriented Pyrolytic Graphite: HOPG)上に形成した剥離グラフェンシートを観察し、長形状の周期を持つ電子分布を可視化した (Fig. 1)。

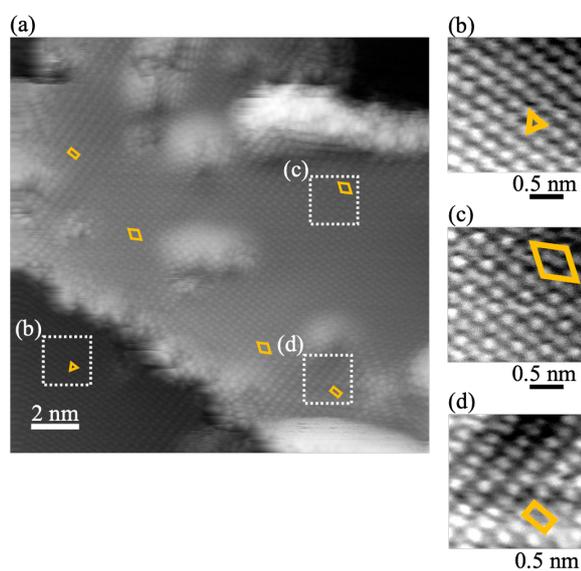


Fig. 1. (a) STM image of cleaved graphene sheet on HOPG. (b) Triangular lattice. (c) Rhombus lattice. (d) Rectangular lattice. All images were taken at a sample bias of -50 mV.

Fig. 1(a)において、三種類の特徴的な輝点配列が存在することが分かる。まず、下地の HOPG 表面上には、“Bernal stacking”としてよく知られる、三角形の輝点配列を確認した (Fig. 1(b)参照)。次に、単層グラフェンシート内の複数エリアにおいて、 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ の周期を持つ、菱形の輝点配列が見られた (Fig. 1(c)参照)。これらに加えて、Fig. 1(d)で示す長形状の輝点配列が存在することを見出した[1]。過去に D. Pandey ら[2]は、相似な形状を持つ輝点配列を酸化グラフェン上で報告しているが、長方形格子の大きさが Fig. 1(d)とは異なる。そこで、Fig. 1(d)で示す超構造の起源について、第一原理計算を用いた考察を試みた。そして、アームチェア型のエッジが対向したグラフェンナノリボンが特定のリボン幅を持つ場合に、Fig. 1(d)と類似の価電子分布が形成され得ることを見出した (Fig. 2) [1]。

文 献

- 1) **J. Li** et al.: *Phys. Rev. B* **103** 245433 (2021).
- 2) D. Pandey et al.: *Surf. Sci.* **602** 1607 (2008).

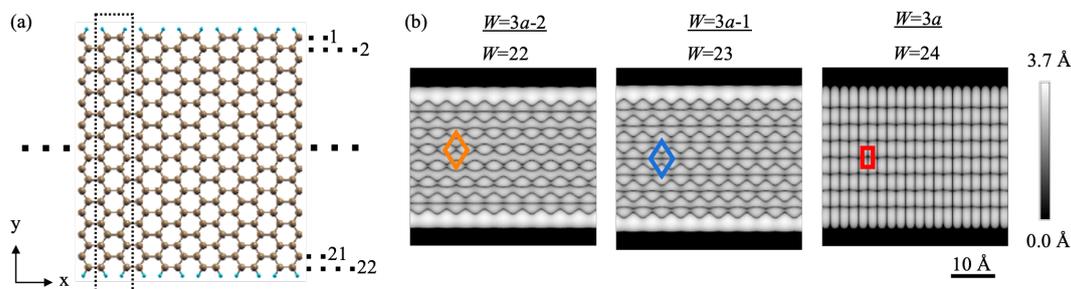


Fig. 2. (a) Schematic of a graphene nanoribbon for simulations. (b) Simulated STM images at different widths.

*E-mail: j-li@pm.prec.eng.osaka-u.ac.jp

Local Effect of $\sqrt{13} \times \sqrt{13}$ Reconstruction on Single-layer FeSe/ SrTiO₃

W. Si, T. Tanaka, S. Ichinokura, and T. Hirahara

Dept. of Phys., Tokyo Tech

Monolayer iron selenide (ML FeSe) on strontium titanate (SrTiO₃, STO) is a superconductor with T_c over 60K [1], in which the STO substrate is said to play an important role in the high- T_c superconductivity. According to our previous research, the superconducting gap size as well as the doping level of ML FeSe changed by employing different STO surface superstructures [2]. However, it is still unclear how the electronic structure of ML FeSe is affected locally within the same STO surface reconstruction. Since the reported STO surface periodicity is relatively large compared to FeSe, it can be imagined that the STO atomic structure may locally influence the grown FeSe.

Thus, in the present study, we use low-temperature (5K) scanning tunneling microscopy/spectroscopy (STM/STS) to measure the correlation between the surface structure and the electronic state as well as the superconductivity of ML FeSe/ STO - $\sqrt{13} \times \sqrt{13}$.

In the atomically resolved STM image such as the one shown in Fig. 1, we observed some local characteristics that can be classified into the following three features:

- 1) 1×1 only area that shows that the ML FeSe lying on the 1×1 STO. The lattice constant of ML FeSe is stretched from the bulk value of 3.76Å to 3.9Å.
- 2) The ‘z’ patterns that arrange in $\sqrt{13} \times \sqrt{13}$ periods possibly induced by the surface reconstruction of STO - $\sqrt{13} \times \sqrt{13}$.
- 3) The dumbbell-like patterns. They should correspond to Se or Fe vacancies at the surface [3,4].

We will discuss the details of each feature as well as the corresponding STS spectra in the presentation.

References:

- [1] Wang Qing-Yan *et al.*, Chinese Phys. Lett. **29**, 037402 (2012).
- [2] Tomoaki Tanaka *et al.*, Phys. Rev. B **101**, 205421 (2020).
- [3] Chong Liu *et al.*, Phys. Rev. B **97**, 024502 (2018).
- [4] Huimin Zhang *et al.*, Comm. Phys. **3**, 75 (2020).

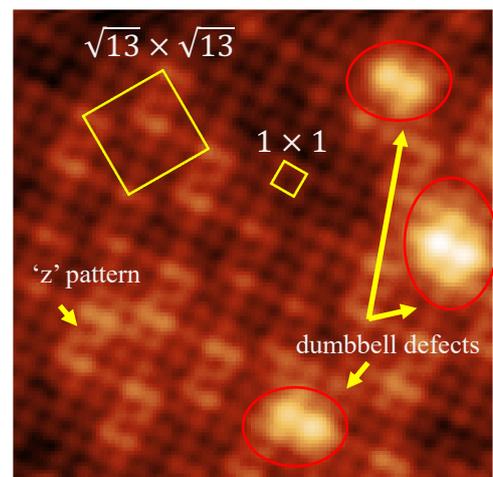


Fig. 1 STM image of ML FeSe/STO - $\sqrt{13} \times \sqrt{13}$.
7.5 × 7.5 nm², set point: 50mV, 100pA.

新規ホウ素含有二次元物質の創出と機能

○近藤 剛弘^{1,2*}¹筑波大学数理物質系物質工学域およびエネルギー物質科学研究センター,²東京工業大学元素戦略センター

Creation and function of new two-dimensional materials of boron

○Takahiro Kondo^{1,2*}¹University of Tsukuba, ²Materials Research Center for Element Strategy, Tokyo Institute of Technology

1. はじめに

ホウ素を構成元素に含む二次元物質は様々な安定構造(多形)を示すことが知られている。このため応用に向けて扱いにくいという見方ができる一方で、多くの異なる物性発現の可能性のある魅力的な材料という見方もできる。これまでに理論計算を基にして、ホウ素のみの二次元物質(ボロフェン)、水素化物(ボロファン)、硫化ホウ素、酸化ホウ素、リン化ホウ素などが全て多形を示すことが報告されている¹⁾。我々はこれらのうちボロファン的一种であるホウ化水素シート²⁾と硫化ホウ素シート³⁾を創出させ、特性を調べてきた。本講演では、これまでの成果と最近の進展を報告する。

2. ホウ化水素シートと硫化ホウ素シート

ホウ化水素シートの局所構造を図1aに示す。ホウ化水素はホウ素が負に、水素が正に帯電しており、特異な還元剤機能⁴⁾、紫外線照射で水素放出する機能^{5,6)}、高感度センサーの性質⁷⁾、優れた固体酸触媒機能^{8,9)}、水に安定なこと¹⁰⁾が我々の実験による解析を中心として明らかとなっている。最近、商用白金触媒を凌駕する優れた酸素還元反応活性と耐久性を示す触媒合成材料として有効であること¹¹⁾、酸素生成反応に対する有効性¹²⁾も報告されている。理論計算ではNaやLiやKイオン電池の優れたアノード極材料であること^{13,14)}、Liデコレートで高性能水素貯蔵材料となること¹⁵⁾、電流リミッターとなること¹⁶⁾、アミノ酸識別のセンサーとなること¹⁷⁾などが予想されている。さらに、5-7員環ホウ素ネットワークの水素化でトポロジカルノーダルライン物質が形成できるという理論予測¹⁸⁾やその実験的実証¹⁹⁾、新しいボトムアップホウ化水素合成経路の理論的提案²⁰⁾がなされている。

硫化ホウ素シートの結晶構造を図1bに示す。理論研

究では超伝導²¹⁾や、高い熱電性能²²⁾や高い水素貯蔵特性²³⁾を持つ可能性があるとして予測されている材料である。我々は高压合成法で合成した菱面体硫化ホウ素を剥離することで生成に成功した³⁾。層数の違いでバンドギャップが異なる性質などの詳細を報告する。

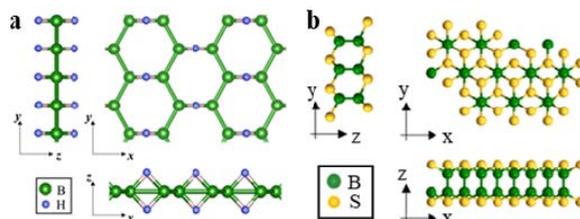


図1 ホウ化水素シート (a) と硫化ホウ素シート (b)

文 献

- 1) T. Kondo: Sci. Technol. Adv. Mater. **18**, 780 (2017).
- 2) H. Nishino, et al.: J. Am. Chem. Soc. **139**, 13761 (2017).
- 3) H. Kusaka, et al.: submitted.
- 4) S. Ito, et al.: Chem. Lett. **49**, 789 (2020).
- 5) R. Kawamura, et al.: Nat. Commun. **10**, 4880 (2019).
- 6) 近藤剛弘, 宮内雅浩: 表面と真空 **63**, 352 (2020).
- 7) S. Tominaka, et al.: Chem **6**, 406 (2020).
- 8) A. Fujino, et al.: ACS Omega **4**, 14100 (2019).
- 9) A. Fujino, et al.: PCCP **23**, 7724 (2021).
- 10) K. I. M. Rojas, et al.: Commun. Mater. **2**, 81 (2021).
- 11) S. Gao, et al.: J. Mate. Chem. A **8**, 18856 (2020).
- 12) A. Saad, et al.: Appl. Catal. B **298**, 120529 (2021).
- 13) M. Makaremi, et al.: Mate. Ene. **8**, 22 (2018).
- 14) P. Xiang, et al.: ACS Appl. Mater. Int. **11**, 8115 (2019).
- 15) L. Chen, et al.: PCCP. **20**, 30304 (2018).
- 16) Y. An, et al.: Phys. Rev. Appl. **11**, 064031 (2019).
- 17) R. L. Kumawat, et al.: JPC C **124**, 27194 (2020).
- 18) N. T. Cuong, et al.: Phys. Rev. B **101**, 195412 (2020).
- 19) M. Niibe, et al.: Phys. Rev. Materials **5**, 084007 (2021).
- 20) J. O-Enrich, et al.: ChemPhysChem **21**, 2460 (2020).
- 21) D. Fan, et al.: Appl. Phys. Lett. **117**, 013103 (2020).
- 22) P. Mishra, et al.: Sustain. Energy Fuels **4**, 2363 (2020).
- 23) P. Mishra, et al.: Appl. Phys. **127**, 184305 (2020).

*E-mail: takahiro@ims.tsukuba.ac.jp

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 Shishido¹, Hideyuki Magara¹, Tomoyuki Akutagawa¹ (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 Yabuchi¹, Masashi Oguri¹, Dan Aoki², Kazuhiko Fukushima² (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 Teramae¹, Keisuke Miyazawa^{1,2}, Ryohei Kojima¹, Kaori Hirahara³, Shin-Ichi Horike⁴, 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 Maeda¹, Mitsunori Kitta¹, Kentaro Kuratani¹ (1. AIST)
9:45 AM - 10:00 AM
- [1Da05] Development of Nanoscale Electrochemical Imaging tool using Nanopipette
*Yasufumi Takahashi¹ (1. Nano Life Science Institute, 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¹¹ 東北大学多元物質科学研究所

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

○Rie Shishido¹, Hideyuki Magara¹ and Tomoyuki Akutagawa¹¹ 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 (C₄₀H₈₀NO₈P, 734.0 g/mol) および DSPC (C₄₄H₈₈NO₈P, 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 (C₆H₈O₇, 192.1 g/mol) およびアコニット酸 (C₆H₆O₆, 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 (C₇H₆O₄, 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、スピコート法により成膜した。

TOF-SIMS 分析では、加速電圧 25 kV の Bi₃⁺ を一次イオン種として選択し、そのドーズ量は、5.1 × 10¹¹ ions/cm² 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。

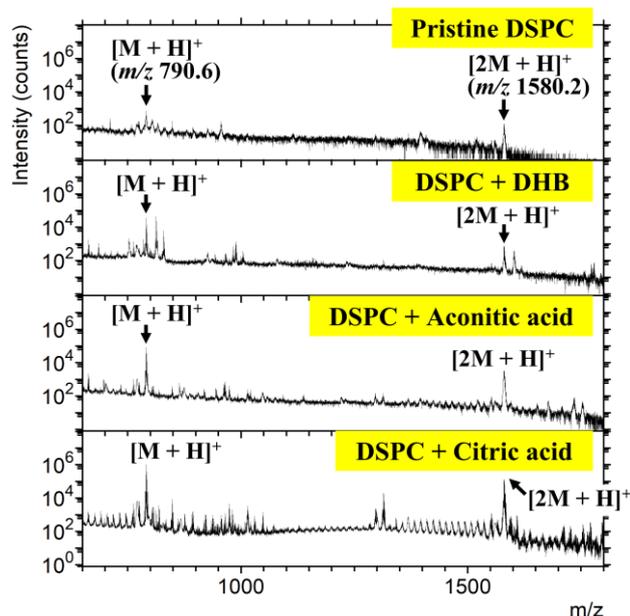


Fig.1 マトリックス未添加 DSPC、DSPC + DHB、DSPC + アコニット酸および DSPC + クエン酸試料表面の質量スペクトル

文献

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

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

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²¹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 Oguri¹, Dan Aoki² and Kazuhiko Fukushima²¹R&D - Analytical Science Research, Kao Corporation, ²Graduate 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°C で測定し、

Cryo-SEM は -80°C で 20 分昇華後に -120°C 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。

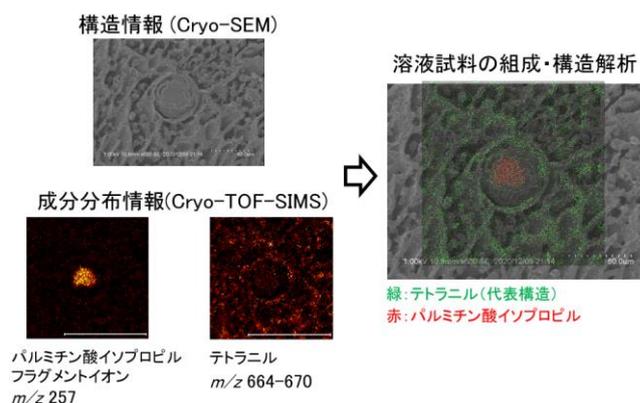


Fig. 1. Cryo-TOF-SIMS/SEM によるモデル柔軟剤の組成・構造解析の結果

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

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 Kojima¹, Kaori Hirahara³,
Shin-Ichi Horike⁴ and Takeshi Fukuma^{1,2}

Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University¹,
WPI-NanoLSI, Kanazawa University², Graduate School of Engineering, Osaka University³,
Research Center for Experimental Modeling of Human Disease, Kanazawa University⁴

3次元原子間力顕微鏡(3D-AFM)は、AFM探針を固液界面で3次的に走査し、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30nm程度のクロマチン繊維が3次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500nm、直径約20nm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500nmまでの深さの範囲で振動的な挙動を示した。この500nm深さはCNT探針の長さと同様で、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。

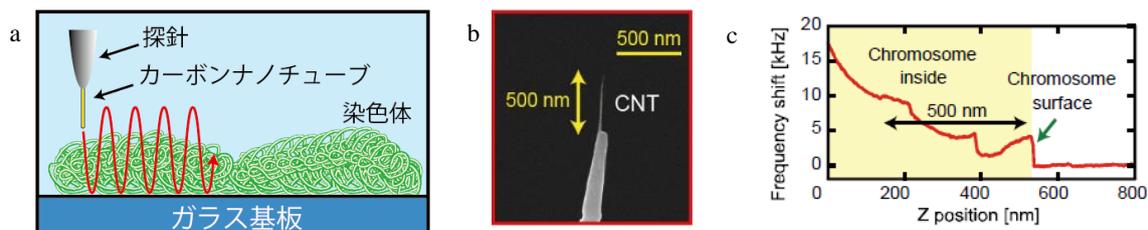


図1: (a)染色体の3D-AFM計測の概要図。(b)本研究で作製したCNT探針の走査型電子顕微鏡像。(c)(b)を用いて染色体の直上で取得した周波数シフト曲線。

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

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¹¹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 Maeda¹, Mitsunori Kitta¹ and Kentaro Kuratani¹¹National 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きている。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。

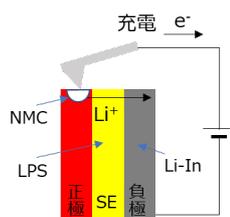


図1 局所電気化学測定概念図

2. 実験方法

試料は正極活物質として $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ (以下 NMC)、固体電解質として $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ (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。

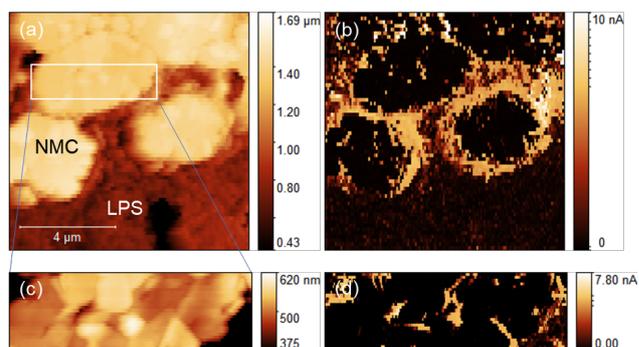


図2 NMC 全固体電池試料の(a, c)AFM 像、(b, d)電流像。印加電圧 5V (vs. Li-In)、荷重 300nN。

文 献

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

*E-mail: y-maeda@aist.go.jp

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, ²JST さきがけ

Development of Nanoscale Electrochemical Imaging tool using Nanopipette

○Yasufumi Takahashi^{1,2*}¹Kanazawa University, ²JST 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、電気化学イメージングを取得する。

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 LiCoO₂ (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 ZrO₂ 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 ZrO₂ 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 ZrO₂ コートのサンプルでは、島状に ZrO₂ が修飾されており、

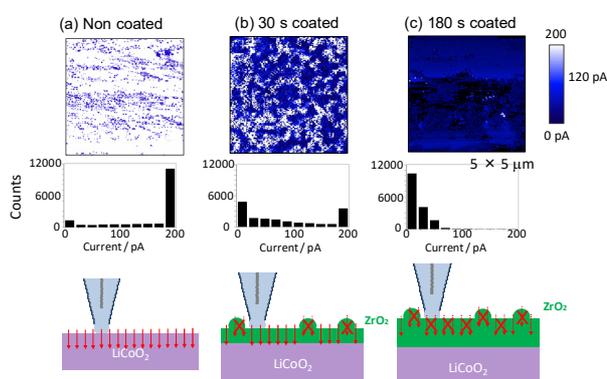


Fig. 1. SECCM を用いた ZrO₂ 被覆 LCO の電気化学イメージング

ZrO₂ 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のため、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

Vacuum Science Technology(VST)

[1Ea01-05] VST

Chair:Junichiro Kamiya(Japan Atomic Energy Agency)

Wed. Nov 3, 2021 9:00 AM - 10:15 AM Room E (Naoshima)

[1Ea01] Pressure measurements of argon gas at the entrance and the exit of micropipettes with various diameters

*Tomohide Takami¹, Naoki Kaneko¹, Kyo Shibuya¹, Kazuho Miyashita¹, Mizuki Ohta¹, Shiro Seki¹
(1. Kogakuin University)

9:00 AM - 9:15 AM

[1Ea02] Flow in the transition range and Knudsen minimum

*namio matsuda¹ (1. Tokyo Denki University)

9:15 AM - 9:30 AM

[1Ea03] Development of optical pressure standard

-evaluating pressure from refractive index and temperature-

*Yoshinori Takei¹, Hajime Yoshida¹, Souichi Telada¹, Youichi Bitou¹, Tokihiko Kobata¹ (1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST))

9:30 AM - 10:00 AM

[1Ea05] Multiphysics simulations of rarefied gas flows using DSMC with quasi-Nanbu scheme

*Kazuki Denpoh¹ (1. Tokyo Electron Technology Solutions Ltd.)

10:00 AM - 10:15 AM

様々な径のマイクロピペット出入口でのアルゴンガスの圧力計測

○高見 知秀^{1*}, 金子 直暉², 澁谷 興², 宮下 一帆², 太田 望月², 関 志朗²

¹工学院大学基礎・教養科, ²工学院大学先進工学部

Pressure measurements of argon gas at the entrance and the exit of micropipettes with various diameters

○Tomohide Takami^{1*}, Naoki Kaneko², Kyo Shibuya², Kazuho Miyashita², Mizuki Ohta², and Shiro Seki²

¹Division of Liberal Arts, Kogakuin University, ²School of Advanced Engineering, Kogakuin University

1. はじめに

ガラス製マイクロピペットは、細胞への化学物質の注入やイオン伝導顕微鏡のプロブなど様々な用途で用いられている。¹⁾ このマイクロピペットの非破壊検査法として、光学顕微鏡では先端内径が 1 μm 未満では観察が困難になり、電子顕微鏡では先端近傍のみの評価となる。一方、マイクロピペットの先端をメタノールなどの液体に浸した状態でピペット内に空気圧をかけて、先端から出る気泡の数や大きさによって検査する方法²⁾もあるが、この手法は先端内径が 1 μm 未満になるとガラスピペット内部に大気圧以上の高圧をかけることになり危険を伴う。

そこで我々は、ピペットの先端から気体を導入して、ピペットのガス導入の入口側と出口側の圧力を計測することで、先端や内部の状態を非破壊検査する手法の開発を行ってきた。³⁾ しかし通常の真空計では全圧測定となるため、真空槽内壁からの放出ガスの圧力測定への影響が無視できない。そこで本発表では、アルゴンガスを用いて出口側を質量分析器でアルゴンの分圧を測定することで、真空槽内壁からの放出ガスに影響されない分析法を開発したので報告する。

2. 実験

ホウ珪酸ガラス管(Narishige GD-1)をプラー(Sutter P-92IVF)で引っ張ってピペットを作製し、研磨機(Narishige EG-402)で先端径を調整した。SUS304製のNW25円盤板の中心に直径 1 mm の穴を開けて、そこにガラスピペットを突き通してアラルダイトで接着した。この円盤板をNW25パイプに取り付けて、ピペット先端側からアルゴンガスを導入して、入口側の圧力(1 Pa~0.1 MPa)に対する出口側の圧力を計測した。圧力は、入口側はバートロン(MKS, 626C13TQE), 出口側

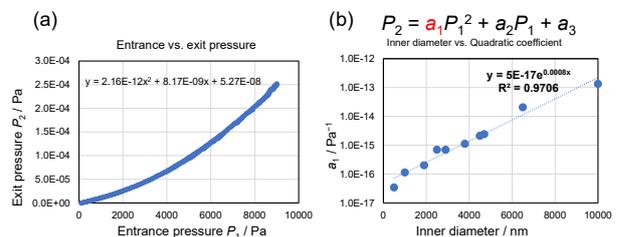


Fig. 1. ピペット入口側圧力 P_1 に対する出口側圧力 P_2 の変化(a)と、(a)のプロットの外挿から得られた二次関数の二次の係数 a_1 のピペット内径に対する変化(b)

は質量分析器(CANON ANELVA, M-101QA-TDM)でアルゴン分圧を測定した。

3. 結果と考察

図 1(a)に入口側圧力 P_1 に対する出口側のアルゴン分圧 P_2 の変化を示す。得られたプロットは二次関数で外挿できたが、指数関数では外挿できなかった。図 1(b)に様々なピペット内径に対して、その外挿で得られた二次関数の二次の係数 a_1 の値の変化を示した。このグラフを用いることで、本装置を用いて得られる P_2 の P_1 に対する圧力変化の二次の係数値からピペットの内径が求められるようになる。またこの圧力変化からピペット内部の清浄度が示唆される。

4. 謝辞

本研究について工学院大学教育支援機構の関口敦先生に貴重なご意見をいただきましたので感謝します。本研究は科研費(課題番号 19K05275)の補助のもとで行われました。

文 献

- 1) T. Takami, B. H. Park, and T. Kawai: Nano Convergence, **1**, 17 (2014).
- 2) S. Mittman *et al.*: J. Neurosci. Methods, **22**, 161 (1987).
- 3) T. Takami *et al.*: Jpn. J. Appl. Phys., **55**, 125202 (2016).

*E-mail: takami@cc.kogakuin.ac.jp

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

遷移流領域の流れとクヌーセンミニマム

○松田七美男¹東京電機大学システムデザイン工¹

Flow in the transition range and Knudsen minimum

○Namio Matuda¹School of System Design and Technology, Tokyo Denki Univ.¹

はじめに

長い円形導管（半径 a 、長さ L ）のコンダクタンスの値を全ての圧力範囲に渡って算出できる式として、Knudsen の式

$$C = \underbrace{\frac{\pi a^4 \bar{p}}{8\eta L}}_{C_v} + \underbrace{\sqrt{\frac{2\pi kT}{m}} \frac{4a^3}{3L}}_{C_m} \underbrace{\frac{1 + 2\sqrt{\frac{m}{kT}} \frac{a\bar{p}}{\eta}}{1 + 2.48\sqrt{\frac{m}{kT}} \frac{a\bar{p}}{\eta}}}_{Z_K} \quad (1)$$

は、よく知られている。ここに η は気体の粘性、 \bar{p} は管の両側の圧力の平均値、 C_v は粘性流領域のコンダクタンス、 C_m は分子流領域のコンダクタンスである。この式は、遷移流領域の流れを内壁でのすべりを考慮した粘性流として扱い、分子流コンダクタンスへの補正係数関数 Z_K を導入して得ることができる。しかし、この補正係数関数がどのように定まったかは Knudsen の原著を読んでもあまり明かではない。本報告では、この補正係数をパラメータを含む関数として一般化し、その調整によって結果が得られることを確認する。また、時間が許せば有理式以外の補正関数の可能性について言及する。

実験式の考案

すべり係数を考慮した粘性流コンダクタンス 遷移流領域では、流速分布が壁付近で急激に変化することが判っている。これを壁のすべり現象として定式化し、粘性流コンダクタンスに反映して遷移流コンダクタンスを計算することができる。すると詳細は省くが、遷移流領域の

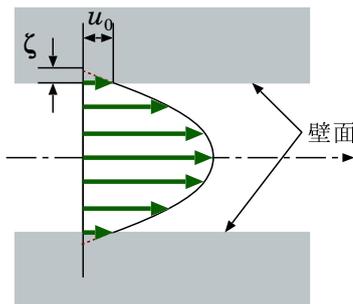


図1 すべり係数を考慮したポアズイユ流の流速分布

コンダクタンスは

$$C_t = C_v + \frac{3\zeta^*}{5} C_m \quad (2)$$

で与えられることになる。ここに ζ^* は、すべり係数が平均自由行程に比例するとした場合の比例係数である。すなわち、遷移流領域でも

$$\zeta = \zeta^* \lambda = \zeta^* \frac{\beta}{p} \quad (3)$$

が一般的に成立していると仮定している。(3)の右辺は平均自由行程が圧力に反比例することよりその係数を粘性係数を含めて $\beta = \frac{\pi \eta \bar{v}}{4} = \frac{\pi \eta}{4} \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$ と置いている。

実験式の性質と関数形 さて、(2)は $a\bar{p}$ の関数としてみた場合には一次関数であり、単調増加となって「ミニマム」がないことは明らかである。また、(2)の第2項の定数 $3\zeta^*/5$ が1以外ではユニバーサル曲線とはならない。Knudsenはこの定数の代わりに Z_K を考案したのであるが、これは $\bar{\delta} = 2a\bar{p}/\beta$ を変数に選んだ関数

$$Z(\bar{\delta}) = \frac{3\zeta^*}{5} + \left(1 - \frac{3\zeta^*}{5}\right) \frac{1}{1 + \Omega \bar{\delta}} = \frac{1 + \frac{3\zeta^*}{5} \Omega \bar{\delta}}{1 + \Omega \bar{\delta}} \quad (4)$$

として一般化することができる。ここに Ω は調整パラメータである。この一般化補正関数は、 $a\bar{p} \gg 1$ では元々の $3\zeta^*/5$ に近づき、 $a\bar{p} \ll 1$ (分子流) では1に漸近するよう意図されたものである。最後に、係数 ζ^* と調整パラメータ Ω を定めれば(1)が得られる。具体的には

$$\frac{5}{3\zeta^*} = 1.24 \approx \frac{5}{4} \rightarrow \zeta^* \approx \frac{4}{3}, \quad \Omega = \frac{5}{4} \cdot \sqrt{\frac{\pi}{2}} \quad (5)$$

となっている。定められた係数 ζ^* の値は1よりも大きく、すべり効果をやや大きく繰り入れたことになる。またこの値を用いた式には「ミニマム」も出現する。

まとめ

全ての圧力領域における一様円形断面導管のコンダクタンスを表す式としてよく知られた Knudsen の式(1)の中の補正関数 Z_K の導出方法に関する一つの考え方を示した。

光学式圧力標準の開発 ～圧力を屈折率と温度から求める～

○武井 良憲^{1*}, 吉田 肇¹, 寺田 聡一¹, 尾藤 洋一¹, 小島 時彦¹

¹産業技術総合研究所 計量標準総合センター

Development of optical pressure standard -evaluating pressure from refractive index and temperature-

○Yoshinori Takei^{1*}, Hajime Yoshida¹, Souichi Telada¹, Youichi Bitou¹, and Tokihiko Kobata¹

¹National Institute of Advance Industrial Science and Technology (AIST)
National Metrology Institute of Japan (NMIJ)

1. はじめに

圧力計や真空計を校正するための国の基準(国家標準)として、液柱差真空計、重錘形圧力天びん、膨張法装置、オリフイス法装置が、各国の計量研究所で採用されている。近年、将来の圧力の国家標準の一つとするために、光学式圧力標準の開発が進められている^[1-4]。光学式圧力標準では、式(1)に示すように、圧力 p を気体の屈折率 n_p と熱力学温度 T から求める。

$$p = \frac{2R}{3A_R} (n_p - 1)T \quad (1)$$

ここで、 A_R と R はそれぞれ気体の分極率と気体定数である。なお、式(1)では簡単のために補正項は省略している。光学式圧力標準は、圧力以外の物理量(n_p , T , A_R)から圧力の絶対値を計測可能という利点に加えて、一台で幅広い範囲の任意の圧力を小さな不確かさで計測可能という利点もある。本研究では、1 Pa ~ 100 kPa の範囲の圧力の一次標準とすることを目標に、光学式圧力計測標準を開発している。

2. 光学式圧力標準の実験系と実験結果

開発した光学式圧力標準の実験系の概略を Fig. 1 に示す。気体には高純度ガス(6N ヘリウムと 6N アルゴン)を利用した。気体の屈折率 n_p はファブリ・ペロ共振器とレーザーを用いて精密計測した。温度は恒温水を用いて安定させてサーミスタを用いて精密計測した。

光学式圧力標準を、従来の圧力標準(重錘形圧力天びんと膨張法装置^[5])で校正された高精度デジタル圧力計(RSG)やサファイア隔膜真空計(SCDG)と、10 Pa ~ 120 kPa の範囲で比較した結果を Fig. 2 に示す。赤の点線が光学式圧力標準の計測の不確かさを、青のエラーバーが SCDG の計測の不確かさを表している。光学式圧力標準の計測結果が従来の圧力標準と不確かさ

の範囲内で一致した。今後、光学式圧力標準の計測精度をさらに向上させ、圧力標準として確立させる。

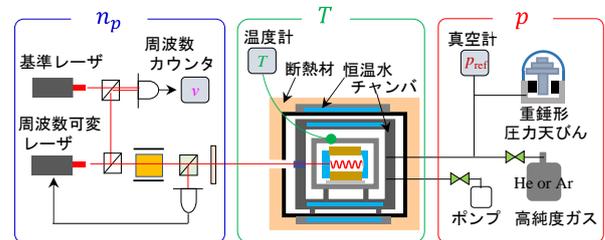


Fig. 1. 光学式圧力標準の実験系の概略

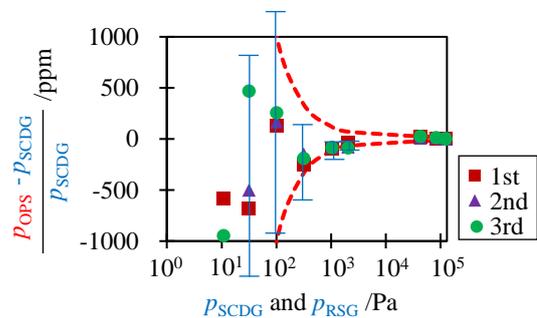


Fig. 2. 光学式圧力標準と従来の圧力標準の比較

謝 辞

本研究は JSPS 科研費 JP20K14758, JP18K13771 の助成を受けたものです。

文 献

- 1) P. Egan et al., Rev. Sci. Instrum., 87, (2016).
- 2) K. Jousten et al., Metrologia, 54, S146-S161, (2017).
- 3) Y. Takei et al., Measurement, 151, 107090, (2020).
- 4) Y. Takei et al., Measurement, 173, 108496, (2021).
- 5) Y. Takei et al., Vacuum, 187, 110034, (2021).

*E-mail: takei.yoshinori@aist.go.jp

疑似南部法を用いた DSMC による希薄流のマルチフィジックス解析

○伝宝 一樹^{1*}

¹東京エレクトロン テクノロジーソリューションズ(株)

Multiphysics simulations of rarefied gas flows using DSMC with quasi-Nanbu scheme

○Kazuki Denpoh^{1*}

¹Tokyo Electron Technology Solutions Ltd.

1. はじめに

前報^{1,2)}では、新しい分子間衝突手法である疑似南部法¹⁾を開発し、COMSOL Multiphysics^{®3)}上に初の Direct Simulation Monte Carlo (DSMC)を創成。単原子分子に加え、その後、二原子分子や混合気体に拡張²⁾した。

本報では、この DSMC を用いた共役伝熱解析や、Test-particle(TP)法⁴⁾との連成解析を紹介する。

2. 共役伝熱解析

エッチング装置では、伝熱効率向上のため、Si 基板(ウェーハ)とサセプタの隙間を He ガスで満たす。Figure 1 は、プラズマから基板へ流入する熱流束(2000 W/m²)に対し、基板温度を求めるマルチフィジックス解析の一例である。基板の厚さ(775 μm)方向は熱流束バランスと熱伝導方程式を、また、隙間($h = 1 \mu\text{m}$)に 150 Pa で満たされた He 温度は DSMC で解き、両者を連成している。温度制御されているサセプタ温度(T_{sc})を 293 K とすると、基板表面温度($T_{wf,s}$)および裏面温度($T_{wf,b}$)、He 温度分布は Fig. 1 に示す結果となった。

3. DSMC-TP 連成解析

CVD 装置において基板端面～裏面の成膜を抑制するため、リングと基板端の隙間にパージガスを供給し、プロセスガスの侵入防止効果を検討した結果を Fig. 2 に示す。パージガスは DSMC で、また、その流れを遡って拡散するプロセスガスは TP で解析している。

文 献

- 1) 伝宝一樹：表面と真空 **62**, 318 (2019).
- 2) 伝宝一樹：表面と真空 **64**, 294 (2021).
- 3) <https://www.comsol.com> (referenced 2021-08-20).
- 4) 日本機械学会編，“原子・分子モデルを用いる数値シミュレーション”(コロナ社, 1996).

*E-mail: kazuki.denpoh@tel.com

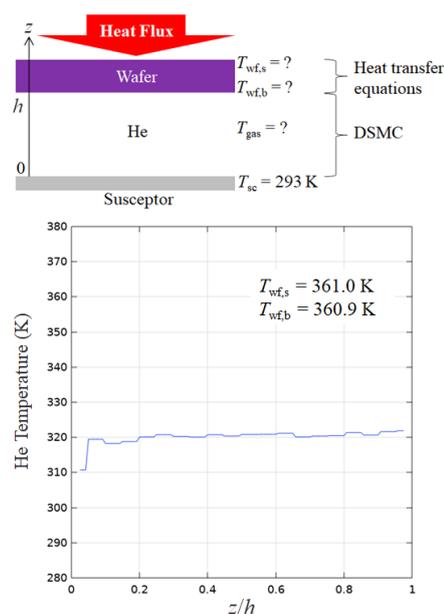


Fig. 1. ウェーハ温度の解析例

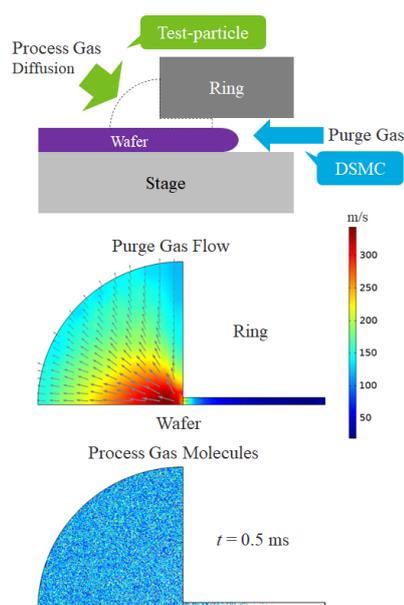


Fig. 2. パージ効果の検討例

Vacuum Science Technology(VST)

[1Ep08-13] VST

Chair:Tomohide Takami(Kogakuin University)

Wed. Nov 3, 2021 3:15 PM - 4:45 PM Room E (Naoshima)

- [1Ep08] Simple Method for Calculating the Flow Rate in a Cylindrical Tube of Arbitrary Length over a Whole Flow Regime
*Hajime Yoshida¹, Yoshinori Takei¹, Kenta Arai¹ (1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology)
3:15 PM - 3:45 PM
- [1Ep10] Quantification of ESD measurements using standard conductance elements
*Naoya Miyachi¹, Taro Yakabe¹, Masahiro Kitajima¹, Hajime Yoshida², Akiko N Itakura¹ (1. National Institute for Materials Science, 2. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology)
3:45 PM - 4:00 PM
- [1Ep11] Gas flow rate measurements of leak artefact for various gas species at its downstream side
*kenta arai¹ (1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST))
4:00 PM - 4:15 PM
- [1Ep12S] Non-destructive beam profile diagnostic based on beam-induced fluorescence using a gas sheet
*ippeiyamada^{1,2}, Motoi Wada¹, Junichiro Kamiya², Michikazu Kinsho² (1. Doshisha University, 2. J-PARC center, JAEA)
4:15 PM - 4:30 PM
- [1Ep13] Amendment to JIS Z 8126-1 Vacuum technology– Vocabulary– Part 1 : General terms
*Hajime Yoshida¹ (1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology)
4:30 PM - 4:45 PM

全流れ領域・任意長さの円筒導管を通過する気体流量の簡易計算方法

○吉田 肇^{1*}, 武井 良憲¹, 新井 健太¹¹国立研究開発法人産業技術総合研究所 計量標準総合センター

Simple Method for Calculating the Flow Rate in a Cylindrical Tube of Arbitrary Length over a Whole Flow Regime

○Hajime Yoshida^{1*}, Yoshinori Takei¹ and Kenta Arai¹¹National Institute of Advance Industrial Science and Technology (AIST)

1. はじめに

配管内を通過する気体の流れは、圧力や配管径などに依存して、分子流（自由分子流）、中間流（遷移流、すべり流）、層流、乱流、臨界流（音速流、チョーク流れ）、亜臨界流（亜音速流）などの少なくとも6種類の特性の異なる流れ領域(flow regime)に変化する。したがって、配管内を通過する気体流量を計算する際には、計算の前に、流れ領域の判定が必要となる。しかし、この判定が容易でないことや、流れ領域の境界部では、計算結果が不連続になることが課題であった。

本研究では、分子流・層流・乱流・臨界流・亜臨界流を含む全流れ領域に適用可能で、且つ、オリフィスから長管まで、どのような形状(長さや直径の比, l/d)の円筒導管に対しても適用可能である気体流量の簡易計算式を提案する。“修正クヌーゼンの式”と名付けたこの式を用いると、クヌーゼン数、レイノルズ数、マッハ数という特性パラメータを計算することなく、円筒導管の直径 d と長さ l 、上流圧力 p_u と下流圧力 p_d 、温度 T 、およびガス種から、通過する気体流量 Q を求めることができる。

2. 修正クヌーゼンの式

任意の l/d 比を持つ円筒導管を流れる気体流量 Q は、以下の式で表される。

$$Q = \frac{Q'_{VL} \cdot Q'_{TB} \cdot \left(Q_{CF} - \frac{Q_M}{1.235}\right)}{\sqrt{Q'_{VL}{}^2 Q'_{TB}{}^2 + Q'_{TB}{}^2 \left(Q_{CF} - \frac{Q_M}{1.235}\right)^2 + \left(Q_{CF} - \frac{Q_M}{1.235}\right)^2 Q'_{VL}{}^2}} + Q_M \frac{1 + \sqrt{\frac{M}{RT} \frac{d\bar{p}}{\eta}}}{1 + 1.235 \sqrt{\frac{M}{RT} \frac{d\bar{p}}{\eta}}}$$

ここで、 M は分子量[kg/mol]、 R は気体定数[J/mol K]、 T は温度[K]、 \bar{p} は p_u と p_d の平均値[Pa]、 η は粘性係数[Pa s]である。

Q'_{VL} は、層流を仮定して計算した流量で、

$$Q'_{VL} = \frac{\pi d^4}{128\eta(l + 0.41d)} \bar{p}(p_u - p_d)$$

Q'_{TB} は、乱流を仮定して計算した流量で、

$$Q'_{TB} = 1.015 d^{19/7} \left(\frac{\bar{v}^6}{\eta}\right)^{1/7} \left(\frac{p_u^2 - p_d^2}{l + 0.41d}\right)^{4/7}$$

Q_M は、分子流を仮定して計算した流量で、

$$Q_M = \frac{\pi d^2}{16} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \cdot \frac{4(l/d) + 14}{3(l/d)^2 + 18(l/d) + 14} (p_u - p_d)$$

Q_{CF} は、圧縮流を仮定して計算した流量で、 p_d/p_u 比が臨界圧力比（空気の場合は 0.528）より小さい時は、臨界流となり、

$$Q_{CF} = Q_{CR} = C_d p_u A \sqrt{\frac{RT}{M} \gamma \left(\frac{2}{\gamma + 1}\right)^{\frac{\gamma+1}{\gamma-1}}}$$

p_d/p_u 比が臨界圧力比より大きい時は、臨界流となり、

$$Q_{CF} = Q_{SC} = C_d p_u A \sqrt{\frac{RT}{M} \frac{2\gamma}{\gamma-1} \left[\left(\frac{p_d}{p_u}\right)^{\frac{2}{\gamma}} - \left(\frac{p_d}{p_u}\right)^{\frac{\gamma+1}{\gamma}}\right]}$$

となる。ここで γ は比熱比、 C_d は流出係数で、

$$C_d = 0.8623 - 0.2541 \left(\frac{p_d}{p_u}\right)$$

より、近似的に求めることができる。

修正クヌーゼンの式の計算結果は、過去の実験結果やシミュレーションの結果と比較して、およそ 20% 以下で一致した。

謝辞

(株)フクダの皆様に、計算結果についてご議論頂きました。厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) 吉田肇, 武井良憲, 新井健太: 表面と真空, **31**, 123 (2010).
- 2) 吉田肇, 武井良憲, 新井健太: 表面と真空, **31**, 123 (2010).
- 3) H. Yoshida, M Hirata, T. Hara, Y. Higuchi, Packag Technol Sci. 2021;34:557-566.

*E-mail: hajime-yoshida@aist.go.jp

標準コンダクタンスエレメントを用いた ESD 計測の定量化の試み

○宮内直弥^{1*}, 矢ヶ部太郎¹, 北島正弘¹, 吉田肇², 板倉明子¹

¹物質・材料研究機構, ²産業技術総合研究所

Quantification of ESD measurements using standard conductance elements

○Naoya Miyauchi^{1*}, Taro Yakabe¹, Masahiro Kitajima¹, Hajime Yoshida², and Akiko N. Itakura¹

¹National Institute for Materials Science, ²National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

1. はじめに

我々は金属材料を透過する水素の可視化法の開発を行ってきた¹⁻²⁾。オペランド水素顕微鏡は、試料を透過した水素を電子衝撃により試料表面でイオン化し脱離させることで(ESD 法)、存在位置を反映した画像化を行う。ここで計測した水素イオン信号から表面滞在水素密度や金属試料を透過した水素量を定量化するためには、試料表面と水素の相互作用やイオン化効率など様々な要因を検討する必要がある。標準コンダクタンスエレメント(SCE)は、各種ガスを粘性流から中間流を介さず直接分子流として定量導入できる焼結体からなる気体導入素子である³⁾。この SCE を用いて水素の導入流量と ESD による水素イオン信号の関係を調べた。

2. 実験条件

実験は、電解放出型高分解能オペランド水素顕微鏡を用いて行なった。到達真空度は 5.70×10^{-8} Pa, SCE 温度は、373 K, 供給水素圧力を 100~2000 Pa の範囲とした。積算像は、供給水素圧力 100 Pa, 1 画像を 200 秒で撮影し、168 時間の積算を行なった。また従来結果との比較のために四重極型質量分析器(QMS)での計測も行なった。

3. 結果

SCE を用い、QMS で水素イオンの計測を行い、本装置内での試料背面の供給水素圧力と QMS 信号の比例関係を確認した。ESD イオンも同様の比例関係を示した。しかし QMS で生じたイオンが ESD 検出器にも影響した。QMS を off し ESD のみの計測を行なった。励起源である電子ビームを off にしても ESD 検出器に信号が計測され、主排気を行っているイオンポンプが原因であることが判明した。これらを排除し供給水素圧力と ESD イオンの間に直線性を確認した。(図 1)

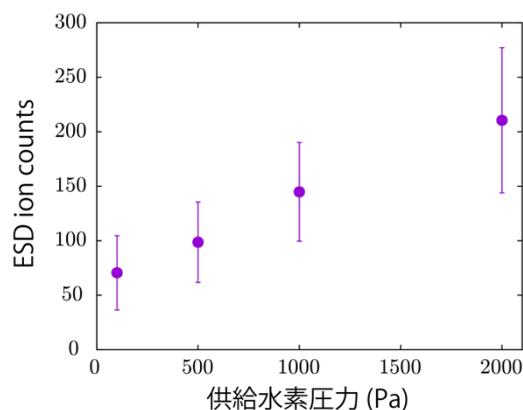


図 1 供給水素圧力に対する ESD イオン数

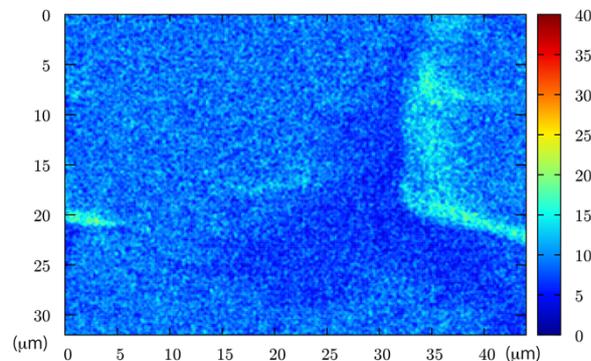


図 2 積算水素イオンマップ(168時間)

図 2 に積算 ESD 像を示す。ESD は表面吸着原子に敏感であり、SCE の空隙部分からは観測されず、焼結体構成粒の表面部分から信号が検出された。特に粒の外周部分の ESD 信号が強いことから、SCE を経由して導入される水素は分子状態で SCE を透過し、その後粒表面へ吸着が起こっている事が示唆された。

文 献

- 1) N. Miyauchi, et al., *Scr Mater.* **144**, 69 (2018).
- 2) N. Miyauchi, et al., *Appl.Surf.Sci.* **527**, 146710 (2020).
- 3) H. Yoshida, et al., *Vacuum* **86**, 838 (2012)

*E-mail: MIYAUCHI.Naoya@nims.go.jp

標準リークを通過する気体流量の下流側気体種に対する依存性

○新井健太^{1*}¹産業技術総合研究所 計量標準総合センター

Gas flow rate measurements of leak artefact for various gas species at its downstream side

○Kenta Arai^{1*}¹National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), NMIJ

1. はじめに

トレーサガスを用いた漏れ試験では、ヘリウムリークディテクタは良く用いられるが、冷凍空調機器に封入されている冷媒を用いた漏れ試験（スニファ法）も同様によく行われる。トレーサガス法では、校正された標準リークからの微小流量（リーク量）を基準にしてリークディテクタの感度を校正する。概ね 10^{-6} Pa m^3/s 以上のリーク量では、狭窄させた細管を用いて基準となるリーク量を発生させる。ここで狭窄部を円形導管と仮定し 10^{-6} Pa m^3/s のリーク量が流れた場合、狭窄部の寸法は最も狭い所を $10 \mu m$ とするとその長さは $10 mm$ 、最も狭い所を $1 \mu m$ とするとその長さは $10 \mu m$ と計算される。大気圧での平均自由行程は約 $0.1 \mu m$ であるので、スニファ法のような標準リーク下流側が大気圧の場合、狭窄部を通過する気体分子は分子流ではないが中間流で流れることが予想され、さらに分子流の影響が強い場合、下流側の気体種の影響が出ることが予想される。そこで、流量を狭窄させた標準リークの場合の標準リーク下流側の気体種による通過する気体流量の変化を詳細に調べた。

2. 実験方法

試験体を通過する流量の測定には、図1に示した装置を用いた。真空容器Aから容器Bに気体を流し、その間に試験体となる標準リークを設置した。標準リークとしては、狭窄細管（CL）と標準コンダクタンスエレメント（SCE）を用いた。図中、点線で囲まれた範囲が流量計¹⁾である。気体流量の測定は、容器Bの容積と時間あたりの圧力上昇率から求めた。気体流量の最高測定能力は、拡張不確かさで1.7%であった。容器Aの気体種は窒素として標準リークを通過する気体種も窒素とし、容器Bの気体種は窒素及びヘリウムとした。

3. 結果

下流側が窒素とヘリウムの場合について、SCEを通過する気体流量の印加圧力に対する依存性を図2に示す。下流が窒素の場合、印加圧力が $100 kPa$ とき 1.04×10^{-5} Pa m^3/s であり、印加圧力の増大に伴い $200 kPa$ では 2.31×10^{-5} Pa m^3/s へと増えた。下流をヘリウムとした場合、いずれの印加圧力でも窒素の場合と比べて測定される気体量が約10%減少した。CLの場合、下流側気体種による通過する気体流量の差は見られなかった。詳細は、当日報告する。

文 献

- 1) K. Arai et al., Metrologia 51 (2014) 522.

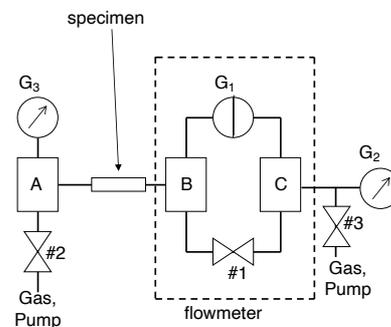


Fig. 1. 装置構成。

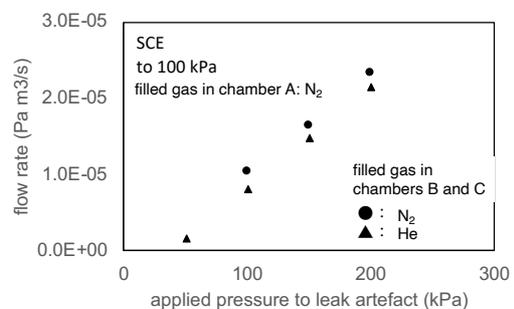


Fig. 2. SCEを通過する気体流量の印加圧力依存性。下流側の気体種は、窒素とヘリウムで変えた。

*E-mail: kenta-arai@aist.go.jp

シートガスを用いたビーム誘起蛍光に基づくビームプロファイルの非破壊診断

○山田 逸平^{1,2*}, 和田 元¹, 神谷 潤一郎², 金正 倫計²¹同志社大学, ²日本原子力研究開発機構 J-PARC センター

Non-destructive beam profile diagnostic based on beam-induced fluorescence using a gas sheet

○Ippei Yamada^{1,2}, Motoi Wada¹, Junichiro Kamiya², and Michikazu Kinsho²¹Doshisha University, ²J-PARC center, Japan Atomic Energy Agency

1. 研究背景

大強度陽子加速器 J-PARC のような大強度ビームの破壊型モニタによる診断は、ビームとの相互作用によるモニタの破損を引き起こす。そのため、非破壊型のモニタが要求される。本研究ではビーム断面形状（プロファイル）を非破壊で測定するために、Fig.1 のようなガスシートモニタの開発を行っている。このモニタはシート状に形成したガスとビームの相互作用により生じる光子を用いてビームプロファイルを得るものである。ガスシートに厚みがなく、シート部と周辺部に十分な密度差がある理想的な場合、ビームプロファイルは生成された光子の空間分布に一致する。しかし現実的な場合には、ガス密度空間分布を考慮したビームの再構成が必須である。本研究の目的は、ビームプロファイル再構成手法と、適切なガス密度分布測定手法を確立することである。

2. ガスシートモニタの原理

有限の厚みや分布の裾をもつ現実的なガスシートを考える場合、光子はビーム幅全域で生成され、検出器（CCD カメラ）方向に積算されて検出される。これ

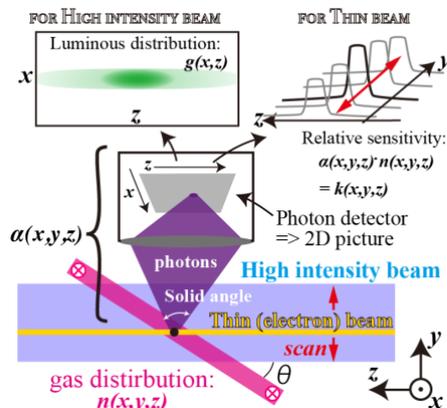


Fig. 1 The gas sheet monitor system.

を定式化すると、カメラで得られる写真の光子信号の分布 $g(x,z)$ とビームプロファイル $F(x,y)$ は、ガス密度分布やカメラ素子の効率分布などの効果を含めた感度空間分布 $k(x,y,z)$ を用いて以下で書ける。

$$g(x,z) = \int_D k(x,y,z) \cdot F(x,y) dy$$

ここで積分区間 D はビームパイプ直径である。つまり、感度分布 $k(x,y,z)$ を測定して上記積分方程式を解けば、原理的に正しいビームプロファイルを得ることができる。感度分布測定はガスシートモニタの原理を利用する手法を考案した。Figure 1 のように、ガスシートモニタに対して細いビームをスキャンして、得られる信号分布を並べることで感度分布が得られる。

3. ビームプロファイル再構成結果

Figure 2 に J-PARC の H-イオンビームの測定で得られた写真 $g(x,z)$ 、実測した感度分布 $k(x,y,z)$ 、および再構成されたビームプロファイル $F(x,y)$ の関係を示す。測定された感度分布はシート状のガス分布が形成されていることを示している。また、積分方程式を解き、空間分解能 1mm、解析の誤差 7% および測定の標準偏差 2% で二次元ビームプロファイルを得た。

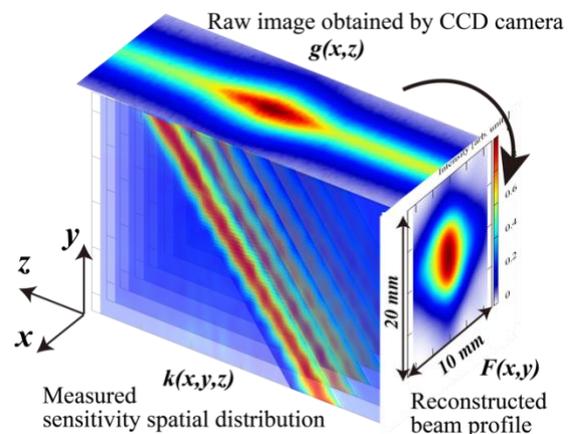


Fig. 2 Reconstruction of a beam profile

*E-mail: ip_yamada@icloud.com

JIS Z 8126-1 真空技術 一般用語の改正

○吉田 肇¹

¹ 国立研究開発法人産業技術総合研究所 計量標準総合センター

Amendment to JIS Z 8126-1 Vacuum technology–Vocabulary– Part 1 : General terms

○Hajime Yoshida¹

¹National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

1. はじめに

2019年に、真空技術に関する一般用語の定義を規定したISO規格が38年ぶりに改正された。(公社)日本表面真空学会規格標準化委員会と(一社)日本真空工業会規格標準委員会が組織する規格標準合同検討委員会では、このISO規格の改正に対応するため、JIS原案作成委員会を立ち上げ、JIS Z 8126-1の改正作業を行った。改正されたJISは、2021年9月に発行される。いくつか重要な改正点があるため紹介する。

2. 主な改正点

1) 気体の標準状態

旧JISでは、気体の標準状態を、「温度0℃、圧力101325Pa (=1 atm)の状態」と定義していた。しかし、新JISでは、この温度圧力条件を除き、気体の標準状態の定義を「気体論における気体の標準的な状態を与える温度及び圧力の状態」に改定した。そして注釈に、「標準状態を記載する場合には、温度及び圧力を明記することが望ましい」と記載するとともに、代表的な温度圧力条件を三つ例示した。例1は、アトキンス物理化学で採用されている条件で25℃、 1×10^5 Pa (=1 bar)、例2は、IUPAC Gold bookで採用されている条件で0℃、 1×10^5 Pa (=1 bar)、例3は真空分野で古くから利用されている標準状態で0℃、101325Paである。

2) 真空の領域

新JISでは、真空の領域とは、「真空の圧力範囲に応じて定義される領域」と定義し、注釈にて、「各真空領域の境界となる圧力は、おおよその値である」とした上で、Table 1のように定義改定した。

低真空の定義における大気圧の圧力範囲は、エベレスト山の山頂で気圧が低いときの気圧(31 kPa)から死海で気圧が高いときの気圧(110 kPa)の範囲とした。

Table 1. 真空の領域

	旧 JIS	新 JIS
低真空	圧力 100 kPa~100 Pa ($10^5 \sim 10^2$ Pa)の真空	大気圧 (31 kPa ~ 110 kPa) 未満、100 Pa 以上の真空
中真空	圧力 100 Pa~0.1 Pa ($10^2 \sim 10^{-1}$ Pa) の真空	圧力 100 Pa 未満、0.1 Pa 以上の真空
高真空	圧力 0.1 Pa~10 μ Pa ($10^{-1} \sim 10^{-5}$ Pa) の真空	圧力 0.1 Pa 未満、 1×10^{-6} Pa 以上の真空
超高真空	圧力 10 μ Pa (10^{-5} Pa) 以下の真空	圧力 1×10^{-6} Pa 未満、 1×10^{-9} Pa 以上の真空
極高真空	圧力 1×10^{-9} Pa 以下 の真空*	圧力 1×10^{-9} Pa 未満 の真空

*参考情報として示されている

新JISにおける高真空の圧力下限は、旧JISにより1桁下がった。これは、高真空とは、「真空用材料(ステンレス鋼、アルミニウム合金など)で作製された真空容器を用い、エラストマー(Oリング等)で締結部を真空封止し、高真空ポンプで真空排気することによって得られる真空」であるとしたためである。現在の真空技術では、この条件で 10^{-6} Pa台が得られる。

3) 超清浄真空

半導体製造のある分野(例えば、極端紫外光(EUV)を利用した半導体露光技術)においては、プロセス中の圧力は中真空~高真空であるものの、その中の不純物ガスの分圧は超高真空レベルまで低くすることが求められている。こうした真空の状態を、超清浄真空と定義した。

講演では、その他の改定点についても紹介する。

*E-mail: hajime-yoshida@aist.go.jp

Surface Engineering/Thin Film/Semiconductor/Magnetic, Electronic, and Photonic devices/Electronic Material Processing(SE/TF/EMP/MI/MS)

[1Dp01-13] TF/SE/EMP/MI/MS

Chair:

Wed. Nov 3, 2021 1:30 PM - 4:45 PM Room D (Kotohira)

- [1Dp01S] Effects of a SrO buffer layer and in-situ post-annealing on the quality of EuO epitaxial thin films on SrTiO₃ substrates
*Yoshihito Sano¹, Kenichi Kaminaga¹, Shingo Maruyama¹, Yuji Matsumoto¹ (1. Tohoku Univ.)
1:30 PM - 1:45 PM
- [1Dp02] Metal-insulator transition in hydrogenated NdNiO₃
*Ikuya Matsuzawa¹, Takahiro Ozawa¹, Yusuke Nishiya¹, Umar Sidik², Azusa Hattori², Hidekazu Tanaka², Katsuyuki Fukutani^{1,3} (1. The University of Tokyo, 2. Osaka University, 3. Japan Atomic Energy Agency)
1:45 PM - 2:00 PM
- [1Dp03] Synthesis and Characterization of Metal Oxide Thin Films towards Novel Device Functionality
*Kohei Fujiwara¹ (1. IMR, Tohoku University)
2:00 PM - 2:30 PM
- [1Dp05] Spin-orbit interaction engineering in nanowire
*keiko takase¹ (1. NTT Basic Research Laboratories, NTT Corporation)
2:30 PM - 3:00 PM
- [その他] Break time
3:00 PM - 3:15 PM
- [1Dp08] VO₂ thin film growth on polyimide sheet and electrical properties after peeling
*kunio okimura¹, Yuta Miyatake², Toshihiro Nakanishi³ (1. Faculty of Engineering, Tokai University, 2. Graduate School of Engineering, Tokai University, 3. Graduate School of Engineering, Kyoto University)
3:15 PM - 3:30 PM
- [1Dp09S] Growth of Oxygen vacancy stabilized zirconia thin films by reactive HiPIMS
*Naoto Saito¹, Adriano Panepinto², Stephanos Konstantinidis², Ming Yang¹, Tetsuhide Shimizu¹ (1. Tokyo metropolitan university, 2. University of Mons)
3:30 PM - 3:45 PM
- [1Dp10] Mass production technology of PbZrTiO₃ by sputtering method for piezoelectric MEMS devices
*Hiroki Kobayashi¹, Kouhei Matsuoka¹, Taturou Tsuyuki¹, Isao Kimura¹, Takehito Jimbo¹ (1. ULVAC Inc.)
3:45 PM - 4:15 PM
- [1Dp12] Dependence of crystal orientation of hafnium nitride thin film on substrate position in rf magnetron sputter deposition
*Tomoaki Osumi¹, Yasuhito Gotoh¹ (1. Graduate School of Engineering, Kyoto University)
4:15 PM - 4:30 PM

[1Dp13] Formation of a mound-shaped structure in Ag thin films deposited by direct current sputtering

*Eiji Kusano¹ (1. Kanazawa Institute of Technology)

4:30 PM - 4:45 PM

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

SrTiO₃ 基板上への EuO 薄膜作製における SrO バッファ層と真空ポストアニールの効果

○佐野 義人, 神永 健一, 丸山 伸伍, 松本 祐司

東北大学大学院工学研究科

Effects of a SrO buffer layer and *in-situ* post-annealing on the quality of EuO epitaxial thin films on SrTiO₃ substrates

○Yoshihito Sano, Kenichi Kaminaga, Shingo Maruyama, Yuji Matsumoto

Tohoku Univ.

1. 諸言

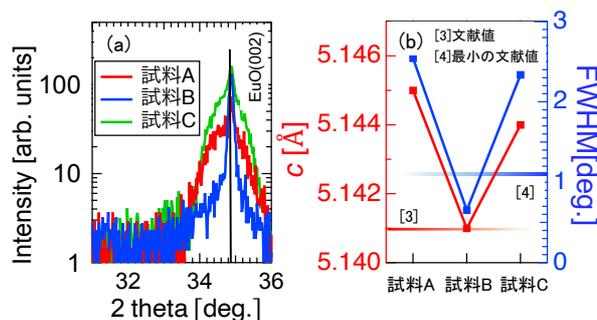
強磁性半導体の EuO は、次世代スピントロニクス材料として期待されるものの、酸素や水との反応性が高く、劣化しやすいという欠点を有する。そのため、大気暴露下での物性測定が困難であり、半導体特性については未解明な部分が多い。特に、EuO の電気化学測定による半導体特性の報告例はない。一方、当研究室が開発した、イオン液体を電解質とする薄膜試料の作製から電気化学測定までを真空一貫で行なうことが可能な装置[1]を用いることで、大気に暴露することなく EuO 薄膜の電気化学測定が可能となる。本研究では EuO 薄膜作製にあたり、導電性を有する Nb ドープ SrTiO₃(Nb:STO) 単結晶基板を採用している。しかし、これまでは、基板加熱に伴い STO 基板界面から膜中への酸素熱拡散が EuO 薄膜の高品質化を阻んでいた[2]。そこで本研究では、STO 基板上への EuO 薄膜作製における SrO バッファ層の導入および真空ポストアニールの効果について調査したので報告する。

2. 実験方法

表面清浄化処理を行なった 0.05 wt% Nb:STO(100)単結晶基板上に、パルスレーザー堆積法によって SrO バッファ層を 500°C、酸素分圧 5×10^{-6} Torr で堆積後、EuO 膜を 375°C、酸素分圧 5×10^{-8} Torr で堆積したものを試料 A とする。また、試料 A と同様の条件で EuO 膜を SrO バッファ層上および直接基板上に作製し、真空チャンバーのベース圧力 (2×10^{-8} Torr) において 375°C で 30 min のポストアニールを行ったものを、それぞれ試料 B、C とする。製膜後は試料表面にアルミナキャップ層を堆積し、真空チャンバーから試料を取り出し、X 線回折(XRD)による解析を行なった。

3. 結果と考察

各試料の XRD パターンを Fig.1(a)に示す。また、各試料の XRD ピークより算出した *c* 軸長と EuO 002 回折ピークのロッキングカーブの半値幅を Fig.1(b)に示す。試料 B は *c* 軸長が文献値(5.141 Å)[3]と一致し、ロッキングカーブの半値幅は STO 基板上の EuO 薄膜の最小の文献値(1.1°)[4]を大幅に下回る 0.6°であったことから、化学量論的組成の高品質な単結晶薄膜であることがわかる。この結果から、SrO バッファ層を導入することで、真空ポストアニールの際に Nb:STO 基板から EuO 層への酸素拡散が抑制され、良質な EuO 薄膜が得られたものと推察される。当日は、各試料の磁化測定や電気化学測定の結果についても報告する。



試料A : バッファ層あり,ポストアニールなし
試料B : バッファ層あり,ポストアニールあり
試料C : バッファ層なし,ポストアニールあり

Fig.1: (a)各試料の XRD パターン.

(b)各試料の *c* 軸長およびロッキングカーブの半値幅.

文 献

- [1] S. Takata, *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **110**, 103513 (2011).
[2] W. Guo, *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **124**, 235301 (2018).
[3] B. T. Matthias, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **7**, 160-161 (1961).
[4] P. Lomker, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **3**, 061401 (2019).

【謝辞】 本研究は、JSPS 科研費 19K15440, 20H02610 の助成を受けたものです。

*E-mail: yoshihito.sano.t1@dc.tohoku.ac.jp

NdNiO₃の水素化による金属絶縁体転移○松澤郁也^{1*}, 小澤孝拓¹, 西谷侑将¹, Umar Sidik², 服部梓², 田中秀和², 福谷克之^{1,3}¹東京大学生産技術研究所, ²大阪大学産業科学研究所, ³日本原子力研究開発機構Metal-insulator transition in hydrogenated NdNiO₃○Ikuya Matsuzawa^{1*}, Takahiro Ozawa¹, Yusuke Nishiya¹, Umar Sidik², Azusa Hattori², Hidekazu Tanaka² and Katsuyuki Fukutani^{1,3}¹The University of Tokyo, ²Osaka University, ³Japan Atomic Energy Agency

1. はじめに

希土類をRとして、ペロブスカイトRNiO₃は、温度変化により金属絶縁体転移を示します(1)。一方、最近の研究では、SmNiO₃ (SNO) の電気抵抗は、水素ドーピングにより室温で大幅に上昇することが示されています(2)。ただし、その水素誘発金属絶縁体転移のメカニズムはよく理解されていません。私達の研究の目的は、水素濃度と電子構造の関係を実験的に測定することにより、RNiO₃における水素誘起金属絶縁体転移のメカニズムを解明することです。

基板に厚さ100nm程度のNdNiO₃の薄膜を作製し水素化の前に、フィルムが温度の低下とともに金属絶縁体転移を示したことを確認しました。水素化によるサンプルの電気抵抗の変化を測定し、その後核反応分析(NRA)を使用して、サンプル中の水素濃度を測定しました。

Fig. 1に、NdNiO₃膜の電気抵抗と水素濃度(NdNiO₃H_x)の関係を示します。水素濃度が増加すると、電気抵抗はx = 0.4までは大幅に増加し、続いてx = 0.4~0.9で平坦になりました。この抵抗の増加は、水素化によってNdNiO₃膜の金属絶縁体転移を引き起こされたことを示しています。x=0.4までの抵抗の急激な増加は、サンプルの水素ドーピングによって引き起こされた絶縁体相のパーコレーションを示していると考えられます。xの関数としての抵抗の振る舞いから、金属絶縁体転移はx~0.5で一回完了すると考えられます。この時、Fig. 2に示すように水素化によってNiが電子ドーピングされてMott絶縁体となっていると予想されます。

- 1) J. B. Torrance et al., Phys. Rev. B (1992)
- 2) Jian Shi et al Nat Commun 5, 4860 (2014)

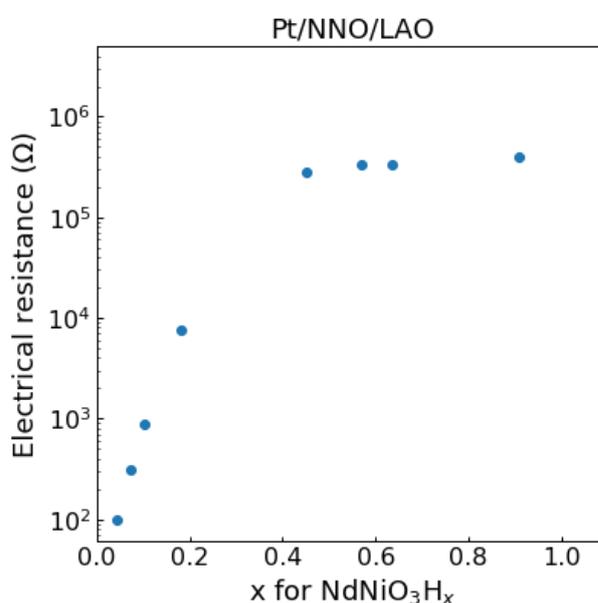


Fig. 1. NdNiO₃ 薄膜の電気抵抗と NRA によって得られた水素濃度の関係

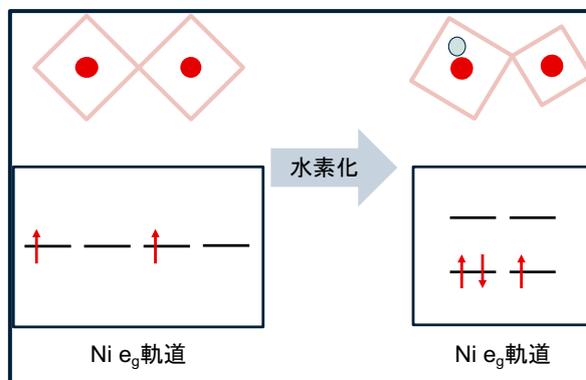


Fig. 2. 水素化前後での電子状態の変化

*E-mail: matsuzawa-ikuya447@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

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

新奇デバイス機能の実現に向けた金属酸化物の薄膜化研究

○藤原 宏平¹¹東北大学金属材料研究所Synthesis and Characterization of Metal Oxide Thin Films
towards Novel Device Functionality○Kohei Fujiwara¹¹IMR, Tohoku University

1. はじめに

次世代エレクトロニクスの担い手として、多彩な電子機能（半導体特性、磁性、誘電性、超伝導など）を示す金属酸化物が囑望されている。新奇デバイス機能の検証および素子化・応用展開に向けた試料作製技術の確立を目指す上で、結晶方位が良く規定・制御され、かつ、急峻な界面を有する高品質薄膜の合成は欠かせない。本講演では、各種真空成膜プロセス（パルスレーザー堆積法、スパッタリング法、分子線エピタキシー法）を用いた酸化物薄膜の合成例に加え、新奇デバイス機能現象を評価・検証した結果を紹介する。

2. 実験結果

電子・磁気・新奇デバイス機能に関する下記研究成果を中心に、放射光を用いた電子状態解析の結果についても紹介したい。

- A) スズ系ワイドギャップ酸化物半導体のトランジスタ機能
ペロブスカイト型 BaSnO_3 ^{1,2)}、 LiNbO_3 型 ZnSnO_3 ^{3,4)}
- B) 電荷秩序系酸化物の薄膜合成と電流スイッチング機能の検証
層状希土類鉄酸化物 RFe_2O_4 ^{5,6)}
- C) 電気化学デバイス構造を用いたフェライト磁性体の磁気特性制御
スピネル型 $(\text{Zn,Fe})_3\text{O}_4$ ^{7,8)}
- D) スピントロニクスデバイス候補物質の提唱と電荷・スピン変換機能の実証
ルチル型 IrO_2 ⁹⁾、 MoO_2 、 WO_2 ¹⁰⁾
- E) 真空成膜プロセスを駆使した薄膜新物質の合成と物性評価
コランダム型 $(\text{Cr,Ru})_2\text{O}_3$ ¹¹⁾、イルメナイト型超格子¹²⁾

文 献

- 1) K. Fujiwara *et al.*, *AIP Adv.* **6**, 085014 (2016).
- 2) K. Fujiwara *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **110**, 203503 (2017).
- 3) H. Minato, K. Fujiwara *et al.*, *AIP Adv.* **8**, 055327 (2018).
- 4) K. Fujiwara *et al.*, *APL Mater.* **7**, 022505 (2019).
- 5) K. Fujiwara *et al.*, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **46**, 155108 (2013).
- 6) K. Fujiwara *et al.*, *Appl. Phys. Express* **14**, 083001 (2021).
- 7) K. Fujiwara *et al.*, *Adv. Mater. Interfaces* **1**, 1300108 (2014).
- 8) T. Ichimura, K. Fujiwara *et al.*, *Sci. Rep.* **4**, 5818 (2014).
- 9) K. Fujiwara *et al.*, *Nat. Commun.* **4**, 2893 (2013).
- 10) K. Fujiwara *et al.*, *J. Appl. Phys.* **125**, 085301 (2019).
- 11) K. Fujiwara *et al.*, *Chem. Mater.* **32**, 5272 (2020).
- 12) K. Miura, K. Fujiwara *et al.*, *Commun. Mater.* **1**, 55 (2020).

*E-mail: kohei.fujiwara@tohoku.ac.jp

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

ナノワイヤを用いたスピン軌道相互作用エンジニアリング

○高瀬 恵子^{1*}¹NTT 物性科学基礎研究所 量子科学イノベーション研究部 量子固体物性研究グループ

Spin-orbit interaction engineering in nanowire

○Keiko Takase^{1*}¹ Quantum Solid State Physics Research Group, Physical Science Laboratory,
NTT Basic Research Laboratories, NTT Corporation

スピン軌道相互作用 (SOI) は電子スピンと電子の軌道角運動量を結合させる量子相対論的効果であり、III-V 属半導体ではその効果が大きいことが知られている。SOI を電氣的に制御してスピン回転やスピン反転を引き起こすことは、スピン FET やスピン量子ビット、さらに最近ではマヨラナ束縛状態を利用したトポロジカル量子コンピュータへの応用の点で注目されている。本講演では、III-V 属半導体ナノワイヤから作製した電界効果トランジスタにおいて、ラッシュバ型スピン軌道相互作用を低ゲート電圧で非常に大きく制御することに成功した我々の研究[1] - [4])について発表し、さらに新規構造素子についても紹介する。これらは、将来的には低消費電力スピン FET の実現に貢献すると期待される。また、関連して、量子ドット構造においても SOI が非常に重要な役割を果たすことがショットノイズ測定 (電流揺らぎ測定) からわかることも紹介する予定である。

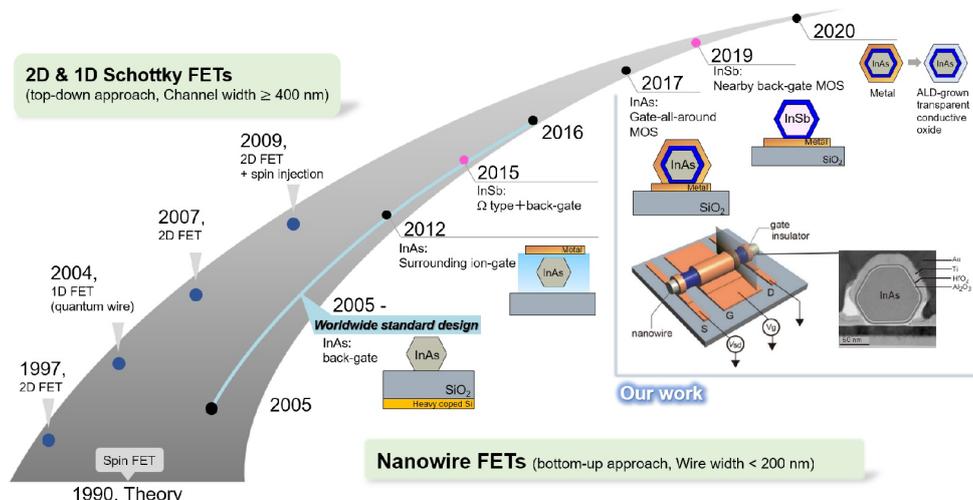


Fig. 1. スピン軌道相互作用の電界制御における研究の歴史。2017年以降は我々の研究成果である[4]参照。

文 献

- 1) K. Takase et al., Sci. Rep. **7**, 930 (2017)., 高瀬恵子、佐々木智 : 応用物理 **87**, 678 (2018).
- 2) K. Takase et al., Appl. Phys. Express **12**, 117002 (2019). (Open access)
- 3) K. Takase et al., Appl. Phys. Lett. **119** 013102 (2021). (Editor's Pick)
- 4) 高瀬恵子 et al., : 表面と真空 **64**, 118, (2021)、日本女性科学者の会学術誌, **21**, 30, (2021).
- 5) K. Takase et al., arXiv:2107.13928.

*E-mail: keiko.takase.wa@hco.ntt.co.jp

3:00 PM - 3:15 PM (Wed. Nov 3, 2021 1:30 PM - 4:45 PM Room D)

[その他] Break time

ポリイミド上への VO₂ 薄膜成長と剥離後の電気的特性評価

○沖村 邦雄^{1*}, 宮武 佑多², 中西 俊博³

¹東海大工, ²東海大院工, ³京大院工

VO₂ thin film growth on polyimide sheet and electrical properties after peeling

○Kunio Okimura¹, Yuta Miyatake² and Toshihiro Nakanishi³

¹ School of Engineering, Tokai Univ. ² Graduate School of Engineering, Tokai Univ.

³ Graduate School of Engineering, Kyoto Univ.

1. はじめに

フレキシブルな基板へ各種の機能性薄膜を堆積することは、柔軟なセンサー応用や膜への巨大な応力印加による物性研究などの可能性を有することから実現が期待される技術である。二酸化バナジウム(VO₂)は結晶構造転移に伴い比較的低温の 68°C 程度で数桁の電気抵抗変化、即ち絶縁体-金属転移(Insulator-Metal Transition: IMT)を示す。この抵抗変化は VO₂ 結晶の V-V 鎖(C_R 軸長)の格子長によって変化することから、単結晶基板へエピタキシャル成長した VO₂ の C_R 軸長の伸縮に伴う転移温度の大きな変化が知られている。[1] 本研究では石英及びガラス板上へ成長させたポリイミド膜(厚さ 10 μm 程度)上へ VO₂ 結晶薄膜を堆積し、ポリイミド膜の剥離前後における VO₂ の電気特性について調べた。VO₂ 結晶の成長促進のためにバッファ層として ZnO を導入した。[2]

2. 実験方法

実験は初めにポリイミド膜を合成石英及びガラス基板(20×20 mm²)上へスピンコート法で堆積した。ポリイミド原液をスピンコートした後、段階的な熱処理を行い 10 μm 厚程度のポリイミド膜を作製した。続いて反応性スパッタ法により ZnO バッファ層を堆積した。ZnO 膜は厚さ 500 nm 程度であり、X 線回折により c 軸配向していることを確認した。C 軸配向 ZnO の六方晶は 122° の β 角を有する VO₂ の a-c 面に整合するため b 軸配向成長し易い。[3] 最後に反応性スパッタ法を用いて VO₂ 薄膜作製を行った。尚、ZnO の熱拡散による組成変化を防ぐために、低温結晶成長に適する基板バイアス印加法を適用した。VO₂ 成膜は、基板温度 260°C、全圧 0.5 Pa、O₂ 流量 1.0 sccm、RF 電力 200 W、基板バイアス電力 25 W で実施した。40 分間の堆積時間では VO₂ 膜厚は 200 nm 程度であった。

3. 実験結果と検討

ZnO/polyimide/quartz 上に成膜した VO₂ 薄膜の XRD より、ZnO 上では VO₂ (020) ピークが見られ、ZnO バッファ効果により b 軸配向成長した。基板バイアス効果により 260°C の低温において VO₂ 配向成長が実現できた。

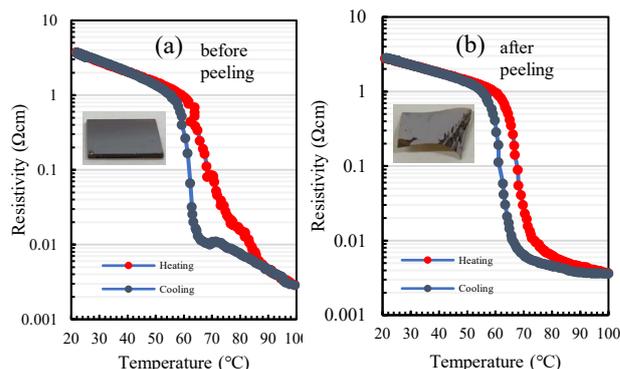


Fig. 1 Resistivity changes against temperature in VO₂/ZnO/polyimide/quartz (a), and VO₂/ZnO/polyimide (b). Inset pictures show appearance of samples.

VO₂/ZnO/polyimide/quartz に対して、石英基板から剥離前(a)と剥離後(b)の抵抗率-温度 (ρ-T) 特性を測定した結果を Fig. 1 に示す。剥離前(a)及び剥離後(b)ともに 2.5 桁程度の IMT を示した。剥離後の ρ-T 特性は滑らかであり、基板からのストレスが解放されたことに起因する可能性がある。本構造はフレキシブルな構造を生かしてセンサーやアクチュエータへの応用が期待できる。発表では、剥離後の本薄膜に対する曲げや引張に対する抵抗変化についても議論する。

文献

- [1] Y. Muraoka and Z. Hiroi, Appl. Phys. Lett. **80** (2002) 583.
- [2] K. Kato, *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **42** (2003) 6523.
- [3] H. Hoshino *et al.*, Sol. Energy Mater. Sol. Cells **191** (2019) 9.

*E-mail: okimura@tokai.ac.jp

反応性 HiPIMS 法による酸素空孔安定化ジルコニア薄膜の形成

○齋藤 直人¹, Adriano Panepinto², Stephanos Konstantinidis², 楊 明¹, 清水 徹英^{1*}

¹東京都立大学, ²モンス大学

Growth of oxygen vacancy stabilized zirconia thin films by reactive HiPIMS

○Naoto Saito¹, Adriano Panepinto², Stephanos Konstantinidis², Ming Yang¹ and Tetsuhide Shimizu^{1*}

¹Tokyo metropolitan university, ²University of Mons

1. はじめに

ジルコニアの立方晶を室温で安定させることは、優れた化学安定性や高硬度、卓越した光学特性など様々な特徴を持つジルコニア薄膜を実現させるための重要な研究課題となっている。一方でその室温安定化にジルコニア格子内の酸素欠損濃度が大きな役割を果たすことが明らかにされている^[1]。

これに対して本研究では、非化学両論的なジルコニア薄膜を形成するため、反応性大電力パルススパッタリング (R-HiPIMS) 法によるピーク電流値安定化技術を適用し、その実現可能性を検証した。同手法では、ターゲットに流れるパルス電流波形をモニタリングし、そのピーク電流値と酸素分圧の増減の関係性から反応性モードの制御を行うものである^[2]、これにより、高価な分圧モニタリング装置や流量制御装置を用いることなく、パルス電流波形をモニタリングするだけで反応性モード制御が実現されるため、実生産期への適用が期待されている。本研究は、同手法のさらなる汎用性の検証を目的として、ジルコニア膜への酸素空孔導入に対する実現可能性を明らかにすることを研究目的とした。

2. 実験方法

3 インチの Zr ターゲットを用いて、Ar および酸素の混合雰囲気下における反応性 HiPIMS 放電によりジルコニア薄膜を形成した。ピーク電流値制御における制御値として、設定電流 30, 40, 50 A の 3 条件でフィードバック制御を行い、30 min の成膜を実施した。形成したジルコニア薄膜の結晶相を評価するため、微小角入射 X 線回折 (GI-XRD) による評価を行った。

3. 結果および考察

Fig.1 に取得した X 線回折パターンを示す。

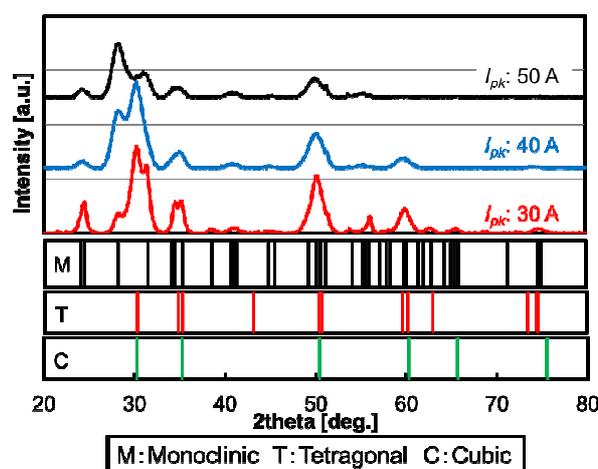


Fig. 1. GI-XRD による X 線回折パターン

化合物モードでの薄膜形成が想定されるピーク電流値 50 A の条件では、単斜晶単相膜が形成されているのに対して、遷移領域での薄膜成長が期待される 30, 40 A のピーク電流値制御下では、正方晶および立方晶由来の結晶ピークが確認された。ピーク電流値制御による遷移領域制御下での成膜の実現により、膜中の酸素欠損が導入されたことが、室温下における結晶相変態に寄与したものと推察できる。

4. 結言

本研究では、酸素空孔安定化立方晶ジルコニア膜の形成に向けた R-HiPIMS 法におけるピーク電流値制御技術の適用可能性を検証した。その結果、遷移領域下での成膜の実現により、室温安定相の単斜晶ではない結晶相が出現することを明らかにした。

文 献

- 1) Mohsin. R: Scripta Materialia, **124**, 26(2016)
- 2) Shimizu. T: J. Phys. D, **49** (2016) 065202

*E-mail: simizu-tetuhide@tmu.ac.jp

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

圧電 MEMS デバイス向け PbZrTiO₃ スパッタ量産化技術

○小林宏樹^{1*}, 松岡耕平¹, 露木達朗¹, 木村勲¹, 神保武人¹

¹株式会社アルバック

Mass production technology of PbZrTiO₃ by sputtering method for piezoelectric MEMS devices

○Hiroki Kobayashi^{1*}, Kouhei Matsuoka¹, Taturou Tsuyuki¹, Isao Kimura¹, Takehito Jimbo¹

¹ULVAC Inc.

MEMS (Micro Electro Mechanical System, 微小電気機械システム) 技術は、各種基板上に電子回路と微小機械構造を集積させたデバイスである。その組み合わせによって様々な機能を発現するものであり、スマートフォン、自動車、(産業用) ロボットなど、近年の社会インフラを支える必要不可欠な技術となっている。これら技術の進展に伴い、高性能・高付加価値デバイスとしての MEMS への期待がますます高まってきている。特に Si を基板、構造部材として、ドライエッチングなどの微細加工技術を用いて作製される Si-MEMS は CMOS との融合が可能となるため、高性能化、多機能化、低消費電力、小型・軽量化、低コスト化などの同時実現が可能となる。このような背景から、Si-MEMS 上へのジャイロセンサ、マイクロアクチュエータ、インクジェット等を 作りこむための圧電素子の適用を始めとして、その応用範囲は急速な拡がりを見せている。筆者らはこれまで MEMS 用に様々な機能性材料薄膜の形成プロセス開発を行ってきたが、本稿では、その中でも特に今後の応用展開が期待される圧電材料の Pb(Zr,Ti)O₃(PZT)について紹介する。

PZT 膜及び上下部電極は全てスパッタリング法で形成され、基板は φ200 mm Si 基板を用いている。スパッタリングターゲットには PbO が 30%過剰添加された PZT (Zr/Ti=52/48)セラミックターゲット(アルバック製)を用いた。また、PZT 膜の成膜速度は 3.8μm/h であった。

一般的に PZT 膜の結晶化温度はスパッタリング法で 600°C 程度であり、CMOS の耐熱性の観点から、MEMS-PZT と CMOS 混載の課題は PZT の成膜温度を下げることである。PZT 成膜温度として 500°C以下の低温プロセスが必要とされ、従来の PZT 成膜温度では CMOS への搭載は困難であった。筆者らは、下部電極と PZT 間にバッファ層を適用することで、PZT 成膜温度の低減を図れるのではないかと考え、実験を行っ

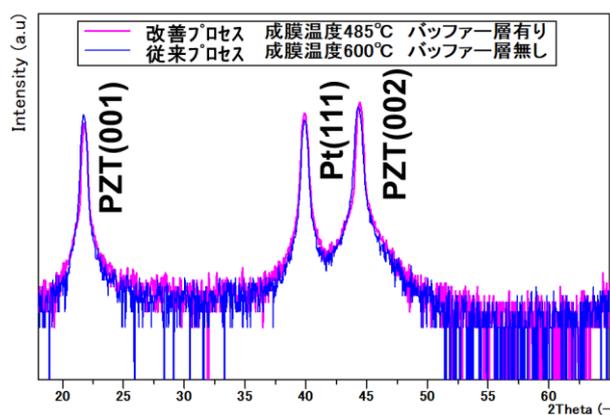


Fig. 1. PZT 膜の XRD 測定結果

た。

図 1 に、従来プロセスと改善プロセスとの結晶配向性の比較を示す。この結果から、成膜温度 485°Cにおいても、パイロクロア相の発生しない、ペロブスカイト単相の PZT 膜を形成できることを確認した。

PZT 膜の電気的特性、圧電特性および量産技術の詳細に関しては当日報告する。

文 献

- 1) 鄒 弘綱 : セラミックス **47**, 760 (2012).
- 2) K. Suu : 4th international workshop on Piezoelectric MEMS, Kobe (2014) I-1.
- 3) S. Fujii, I. Kanno, T. Kanda, and R. Takayama : Jpn. J. Appl. Phys., **36**, 6065 (1997).
- 4) I. Kanno, H. Kotera, and K. Wasa : Sensors and Actuators A, **107**, 68 (2003).
- 5) S. Hiboux, P. Muralt, and N. Setter : Proc. MRS Fall Meeting, **596**, 499 (1999).
- 6) K. Suu : 10th International Conference on Materials for Advanced Technologies, Singapore (2019).

*E-mail: hiroki2_kobayashi@ulvac.com

高周波マグネトロンスパッタにより成膜した 窒化ハフニウム薄膜の結晶配向性の成膜時の基板位置依存性

○大住 知暉¹, 後藤 康仁^{1*}

¹ 京都大学大学院工学研究科

Dependence of crystal orientation of hafnium nitride thin film on substrate position in rf magnetron sputter deposition

○Tomoaki Osumi¹ and Yasuhito Gotoh^{1*}

¹Graduate School of Engineering, Kyoto University

1. はじめに

フィールドエミッタアレイ (FEA) は高温や放射線環境下でも安定して動作する電子源として期待される。FEA の陰極材料として化学的な安定性から窒化ハフニウム (HfN) が適していると考えられる¹⁾。これまでに、池田らにより HfN を用いた FEA による能動素子の作製が行われた²⁾。特性をさらに向上させるために、陰極材料である HfN の最適化が必要であると考えられる。成膜条件の最適化を目的として、結晶配向性の異なる HfN 薄膜の成膜を試みた。タングステン薄膜では、基板ホルダ上の基板の位置を変えて、結晶配向性の異なる薄膜を作製できることが報告されている³⁾。HfN 薄膜についても、成膜時の基板位置と結晶配向性の関係を調べたので報告する。

2. 薄膜の作製と評価の方法

HfN ターゲットを用いて高周波マグネトロンスパッタにより HfN 薄膜を作製した。成膜にはアルバック機工 RFS-200 を用いた。成膜条件は高周波電力 80 W, 基板温度 500°C, アルゴン (Ar) 圧力 0.6 Pa ないし 1.2 Pa である。膜厚 400 nm の SiO₂ を表面に形成した Si ウエハを 1 cm 角に切り出したものを基板とした。基板は HfN ターゲットのエロージョンリングにほぼ対向する位置 (位置 b), 位置 b より内側の位置 (位置 a), 位置 b より外側の位置 (位置 c) の 3 箇所に配置した。結晶配向性の評価は京都大学ナノテクノロジーハブ拠点のリガク X 線回折装置 Smart-Lab 9K を用いて、 $\theta - 2\theta$ 測定, ロッキングカーブ測定を行った。

3. 結晶配向性の評価

$\theta - 2\theta$ 測定において, NaCl 構造の HfN の (111) 面,

(200) 面, (220) 面からの回折線が強く観測された。基板位置が外側になるにつれて, (200) 面の (111) 面に対する相対強度が小さくなり, (220) 面の (111) 面に対する相対強度が大きくなった。(111), (200), (220) 面からの回折線のロッキングカーブ測定を行った。Fig. 1 に Ar 圧力 1.2 Pa で成膜した HfN 薄膜の (200) の回折線のロッキングカーブを示す。基板位置 a では, 回折線の極大が中央にあるが, 基板位置 c では, 回折線の中央付近が窪んでいる。これから, 基板位置によって結晶配向性が異なることが示唆されている。今後, 異なる成膜条件についても, 結晶配向性と基板位置との依存性を評価する予定である。

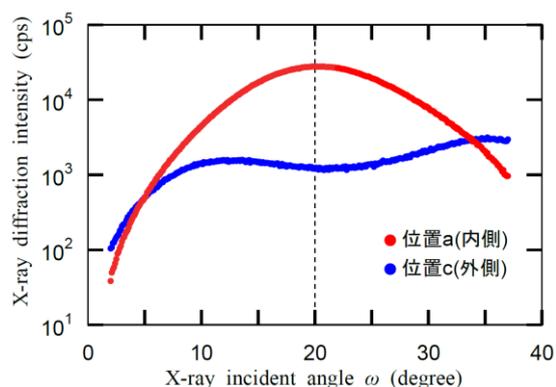


Fig. 1. Ar 圧力 1.2 Pa で成膜した HfN 薄膜の (200) 回折線のロッキングカーブ

謝辞

本研究は科研費 21H01860 の補助を受けた。

文 献

- 1) 後藤, J. Vac. Soc. Jpn., **60**, 55 (2017).
- 2) K. Ikeda et al., JVSTB, **29**, 02B116 (2011).
- 3) H. Fujiwara et al., Proc. ISSP2015, p. 387 (2015).

*E-mail: gotoh.yasuhito.5w@kyoto-u.ac.jp

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

直流スパッタリング法により堆積された銀薄膜におけるマウンド状構造の形成

○草野 英二*

金沢工業大学高信頼理工学研究センター

Formation of a mound-shaped structure in Ag thin films deposited by direct current sputtering

○Eiji Kusano

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

1. はじめに

スパッタリング法により堆積された薄膜の構造は Structure-Zone-Model(SZM)¹⁾ により説明される。発表者は 4 族金属である Ti, Zr, および Hf に着目し, その物質の融点により規格化された基板温度 (T_{sub}/T_m) により薄膜の構造と物性を整理できることを報告してきた²⁾。しかし, 例えば同じ遷移金属においても 4 族と 11 族金属ではその性質が大きく異なる。そこで, 異なる族においても, 金属薄膜の構造と物性が同様に整理されるかに着目し, 11 族金属である Ag について T_{sub}/T_m と堆積された薄膜の構造との関連を整理した。その結果, 高い基板温度で堆積された Ag 薄膜は, 粒間に空間を持つ表面が平らであるマウンド型構造をとることが明確に示された。この構造はスパッタリング薄膜の構造モデルにおいては示されていない¹⁾。本発表では, Ag 薄膜の構造と物性の関係を示すと同時に, 粒間に空間のあるマウンド構造が形成される機構を考察する。

2. 実験方法

薄膜堆積にはロードロック式の高真空マグネトロンスパッタリング装置を用いた。ターゲットは 75mmφ の Ag とした。放電ガスは Ar とし, 圧力を 0.4, 1.2, および 2.0 Pa とした。陰極に直流電力を定電流制御モード(電流: 0.40 A) で印加した。基板は無アルカリガラスとした。成膜中に基板はその背面より抵抗加熱式の Mo ヒータにより加熱された。基板温度は室温-500 °C とした。

膜厚は, 段差計および蛍光 X 線装置(XF)により測定された。薄膜構造は X 線回折(XRD), 表面粗さは走査型電子顕微鏡(SEM)および原子間力顕微鏡(AFM), 電気抵抗率は 4 探針法による表面抵抗測定により評価した。

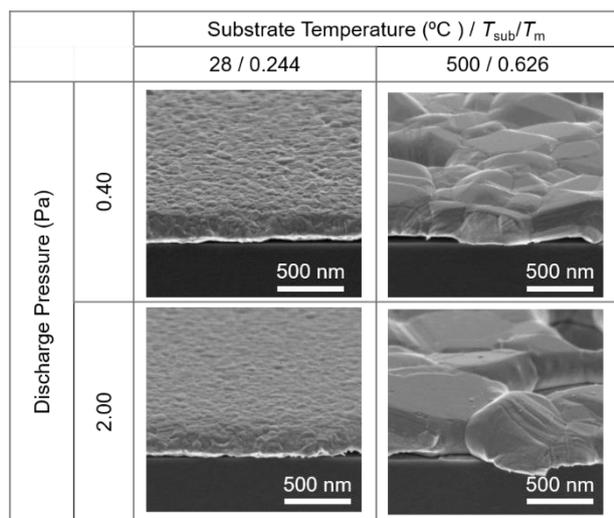


Fig.1 Cross-sectional SEM images of Ag thin films deposited at substrate temperatures of R.T. and 500 °C for discharge pressures of 0.40 and 2.00 Pa.

3. 結果と考察

Fig. 1 に堆積された Ag 薄膜の SEM 写真を示す。室温基板に堆積された薄膜においては微細な粒構造が得られるが, 温度 500 °C ($T_{\text{sub}}/T_m=0.626$) の基板に堆積された薄膜においては上面が平らで, それぞれの粒間に空間のあるマウンド形状の粒構造が得られた。Fig.2 に AFM 像より求められた Ag 薄膜粒の横方向の径を示す。基板温度が高くなるとともに粒径が大きくなり, SEM 結果と一致する。

空間のある粒構造が成長することにより, 相対物質質量/物理膜厚比として求められた相対膜密度が基板温度 500 °C で堆積された薄膜においては室温で堆積された薄膜の相対密度の 6 割程度に低下し, 同時に, 抵抗率が高くなった。また, 堆積された薄膜の応力は, 基板温度とともに圧縮から引張へと変化した。

空間のあるマウンド状構造の形成は Ag の高い表面拡散係数と膜堆積中に蓄積される応力の緩和に相関し, また, 平坦な上面を持つマウンドの発達はマウンド上面における粒拡散に対するエッジ拡散障壁により説明される。

4. おわりに

直流マグネトロンスパッタリング法により Ag 薄膜を堆積し, その微小構造形態を観察した。高い温度の基板に堆積された Ag 薄膜においては, スパッタリング薄膜構造モデル(SZM)においては説明されていない粒間に空間のあるマウンド状構造が形成されることを示し, その形成機構を議論した。

文 献

- 1) E. Kusano, Structure-zone modeling of sputter-deposited thin films: a brief review, Appl. Sci. Convergence Technol. **28**, 179-185 (2019).
- 2) E. Kusano, Revisitation of the structure zone model based on the investigation of the structure and properties of Ti, Zr, and Hf thin films deposited at 70–600 °C using DC magnetron sputtering, J. Vac. Sci. Technol. A, **36**, 041506 (2018).

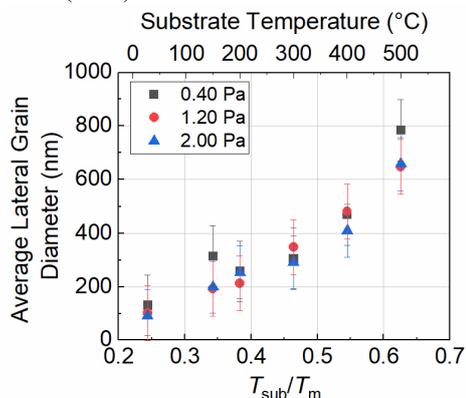


Fig.2 Average lateral grain diameter of the Ag thin films as a function of T_{sub}/T_m . The average lateral grain size was calculated from the number density of particle obtained by AFM measurements.

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

Low-dimensional Material/Nanostructure/Nanomaterial (LD/NS/NM)

[1Ep01-06] LD/NS/NM

Chair:(Tokyo University of Science), (Tokyo Institute of Technology)

Wed. Nov 3, 2021 1:30 PM - 3:00 PM Room E (Naoshima)

[1Ep01] Design of multi-functional single-molecule devices based on molecular orbital theory

*Tatsuhiko Ohto¹, Ryo Yamada¹, Hirokazu Tada¹ (1. Graduate School of Engineering Science, Osaka University)

1:30 PM - 2:00 PM

[1Ep03] Effect of carrier gas on single-walled carbon nanotube growth from Co catalyst: in situ XAFS analysis

*Takahiro Maruyama¹, Shusaku Karasawa¹, Daiki Yamamoto¹, Kamal Prasad Sharma¹, Takahiro Maruyama¹, Shigeya Naritsuka¹ (1. Meijo University)

2:00 PM - 2:15 PM

[1Ep04] Single-walled carbon nanotube growth by alcohol catalytic CVD with Os catalyst

*Takahiro Maruyama¹, Masaya Kobayashi¹, Daiki Yamamoto¹, Kamal Sharma¹, Takahiro Saida¹, Shigeya Naritsuka¹ (1. Meijo University)

2:15 PM - 2:30 PM

[1Ep05] Near-infrared photoluminescence stability of single-walled carbon nanotubes dispersed with coconut detergent

*Kota Hirayama¹, Masaki Kitamura¹, Ryo Hamano¹, Kazuo Umemura¹ (1. Tokyo University of Science)

2:30 PM - 2:45 PM

[1Ep06] Thermal conductivity measurement of single-walled carbon nanotubes in the high temperature region

*Masaru Irita¹, Kazuki Yoshino¹, Makoto Horiguchi¹, Kazuma Nagano¹, Shintaro Momose¹, Homma Yoshikazu¹, Yamamoto Takahiro¹ (1. Tokyo university of science)

2:45 PM - 3:00 PM

分子軌道論を活用した多機能単一分子素子の創製

○大戸 達彦^{1*}, 山田 亮¹, 冨田 博一¹¹大阪大学大学院基礎工学研究科

Design of multi-functional single-molecule devices based on molecular orbital theory

○Tatsuhiko Ohto^{1*}, Ryo Yamada¹ and Hirokazu Tada¹¹Graduate School of Engineering Science, Osaka University

1. はじめに

分子は、人工的に構造を設計し、量産することのできる最小の単位といえる。1つ1つの分子に電子回路としての機能を持たせようとする試みの中で、単一分子ダイオードの創製は、単一分子の電気伝導について理解を深めるための最適の例である。これまでに提案された単一分子ダイオードは、1974年、AviramとRatnerによるもの¹⁾を皮切りに、半導体のダイオード、つまりpn接合を模倣し、ホールと電子をそれぞれ流しやすいドナー部位とアクセプター部位を連結するという設計指針に基づいたものが多かった。

しかし近年、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と、金属細線を引っ張ることで分子を架橋させるブレイクジャンクション法を用いた単一分子の電流-電圧曲線の測定の進展によって、分子軌道準位を介したトンネル伝導モデルに立脚すれば、ドナー・アクセプターを連結される分子設計によって必ずしも高い整流比が低い電圧で得られるわけではないことが明らかになってきた。

孤立系では離散的なエネルギー準位を持つ分子軌道は、電極の電子状態とのカップリングによって、広がりを持った混成準位を形成する。トンネル伝導においては、対向する二つの電極のフェルミ準位に挟まれたバイアス窓に存在する混成準位の状態密度の大きさに電流が比例する。このようなモデルに立脚すると、分子軌道のエネルギー準位と電極とのカップリングのうちいずれかが電圧によって変化し、電圧の方向によってその変化が異なれば整流が起こることになる。

例えば、図1のようにバイアスのない状態で偏った分子軌道を持っており、電圧に従って電子分布が変化しただけの誘電率があれば、Aviram-Ratnerダイオードのようにドナー部位とアクセプター部位を連結させなくとも整流効果を引き起こすことができる²⁾。

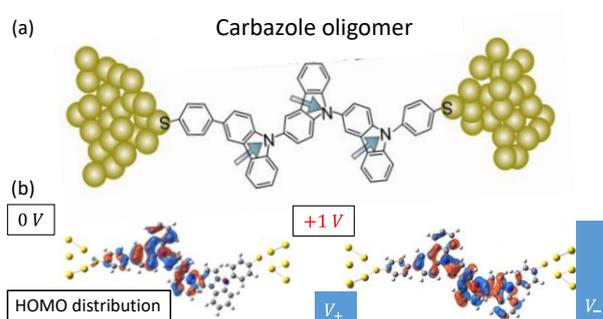


Fig. 1. 電圧によって分子軌道の偏りが変化することで整流作用を発現するカルバゾール単一分子ダイオードの(a)構造式と(b)電圧による分子軌道の変化。

また、分子内で π 共役が分断された分子を用いた場合、電圧によって分子軌道準位を上下させることで整流効果が発現する³⁾。この場合、バイアスのない状態での分子軌道準位が電極のフェルミ準位近傍にあれば、100を超える大きな整流比を生み出すことが可能となる。

いずれのケースも、整流効果と同時に、電圧の増加によって電流が低下する負性微分抵抗(NDR)の発現が、分子軌道論に基づいた理論モデルによって予測される。理論計算に基づく分子合成と単一分子伝導度計測の協奏によって、複数の機能を併せ持つ単一分子素子の創製が加速されると考えられる。

文 献

- 1) A. Aviram and M. A. Ratner, *Chem. Phys. Lett.* **29**, 277 (1974).
- 2) R. Yamada, K. Albrecht, T. Ohto et al., *Nanoscale* **10**, 19818 (2018).
- 3) M. Handayani, H. Tanaka, S. Katayose et al., *Nanoscale* **11**, 22724 (2019).

*E-mail: ohto@molelectronics.jp

Co 触媒からの単層カーボンナノチューブ生成における キャリアガスの影響：その場 XAFS 測定による分析

○丸山 隆浩^{1,2*}, 柄澤 周作¹, 山本大貴¹,
カマル プラサド サラマ², 才田 隆広^{1,2}, 成塚 重弥¹

¹名城大学理工学部, ²名城大学ナノマテリアル研究センター

Effect of carrier gas on single-walled carbon nanotube growth from Co catalyst: in situ XAFS analysis

○Takahiro Maruyama^{1,2*}, Shusaku Karasawa¹, Daiki Yamamoto¹, Kamal Prasad Sharma,
Takahiro Saida^{1,2} and Shigeya Naritsuka¹

¹Department of Applied Chemistry, Meijo University, ²Meijo University Nanomaterial Research Center

1. はじめに

単層カーボンナノチューブ (SWCNT) は次世代のエレクトロニクス材料として期待されているが、現在の作製法の主流である化学気相成長 (CVD) 法においても、触媒粒子からの SWCNT 生成過程については未だ不明な点が多く、その場分析の報告も少ない。本研究では、その場 X 線吸収分光 (XAFS) 測定により、Co 触媒からの SWCNT 成長過程を調べ、キャリアガスによる Co 触媒粒子の化学結合状態変化と成長量との関係について考察した。

2. 実験方法

酢酸コバルト四水和物と BN 粉末を混合後、焼成したのち、ペレット成型した。本試料に対しエタノールを用いた SWCNT 成長を行い、成長過程をその場 XAFS 測定により調べた。SWCNT 成長の際、成長温度を 800°C、成長時間を 10 分、エタノール流量を 25 sccm とし、昇温中と SWCNT 成長中のキャリアガスの組み合わせを表 1 に示すように変化させ、比較した。その場 XAFS 測定は、あいちシンクロトロン光センターのビームライン BL5S1 および BL11S2 にて行い、Co K 吸収端の測定を行った。その場 XAFS 測定後の試料を、ラマン分光、TEM、および SEM により評価した。

表 1

	昇温中	成長中
1	Ar (1000 sccm)	Ar
2	Ar (970 sccm)/H ₂ (30 sccm)	Ar/H ₂
3	Ar (1000 sccm)/O ₂ (1 sccm)	Ar

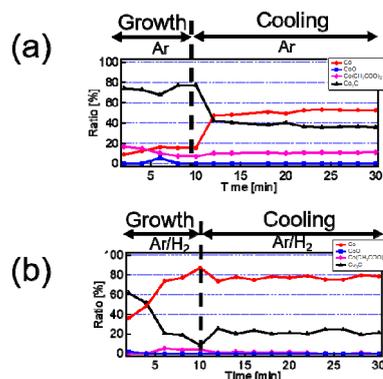


Fig. 1. Composition variation of Co catalysts during SWCNT growth with (a) Ar and (b) Ar/H₂ carrier gases.

3. 結果

Fig. 1 に、Ar および Ar/H₂ をキャリアガスに用いて SWCNT 成長を行った場合の、その場 XAFS スペクトルから算出した Co 触媒粒子の化学状態変化を示す。キャリアガスに Ar を用いた場合は、Co は炭化しているのに対し、Ar/H₂ の場合は、時間とともに金属 Co の成分が増加していることがわかる。ラマン分光測定からは、Ar を用いたほうが SWCNT の成長量が多かった。キャリアガスの成分が SWCNT 成長中の触媒の組成に影響を与え、その結果、SWCNT の成長量が変化したと考えられる。

謝辞

本研究の一部は私立大学研究ブランディング事業“新規ナノ材料の創製による名城大ブランド構築プログラム”、科研費基盤 (B)、および文科省ナノテクノロジープラットフォーム事業(分子・物質合成)の支援を受けて行なった。

*E-mail: takamaru@meijo-u.ac.jp

アルコール CVD 法による Os 触媒からの 単層カーボンナノチューブ

○丸山 隆浩^{1,2*}, 小林 将也¹, 山本大貴¹,
カマル プラサド サラマ², 才田 隆広^{1,2}, 成塚 重弥¹

¹名城大学理工学部, ²名城大学ナノマテリアル研究センター

Single-walled carbon nanotube growth by alcohol catalytic CVD with Os catalyst

○Takahiro Maruyama^{1,2*}, Masaya Kobayashi¹, Daiki Yamamoto¹, Kamal Prasad Sharma,
Takahiro Saida^{1,2} and Shigeya Naritsuka¹

¹Department of Applied Chemistry, Meijo University, ²Meijo University Nanomaterial Research Center

1. はじめに

直径 1 nm 以下の単層カーボンナノチューブ (SWCNT) はエレクトロニクス材料として有用である。我々はこれまで、Ir を触媒に用いることで、直径 1 nm 程度以下の細径の SWCNT が成長することを報告してきた[1, 2]。本研究では、Os を触媒に用いることで細径の SWCNT が垂直配向して成長することを見出したので報告する。

2. 実験方法

オスミウムコーターを用いて、粒径 1~2 nm の Os 粒子を SiO₂/Si 基板上に堆積させた。本基板を用いて、エタノールを原料にした CVD 法により SWCNT 成長を行った。作製した試料を、ラマン分光測定、SEM および TEM 観察により評価した。

3. 結果

図 1 (a) に 800°C、エタノール圧力 200 Pa 下で成長を行った試料の SEM 像を示す。TEM 観察結果も考慮すると、長さ 70 nm 程度の垂直配向した SWCNT が成長していることがわかった。生成した SWCNT に対して、4 つの励起波長を用いてラマン分光測定を行った結果を図 1 (b) に示す。SWCNT の Radial Breathing mode (RBM) ピークは共鳴条件を満たすとき、ピーク強度が増大するため、励起波長によるスペクトル形状が異なるが、いずれのスペクトルにおいても RBM ピークが観測された。また、G バンドピークも G⁺ と G⁻ ピークの分裂がみられたことから、SWCNT が成長していることが確認された。さらに、RBM ピークの波数から

SWCNT の直径を見積もったところ、SWCNT の大部分が直径 ~1 nm 以下であることがわかった。以上から、Ir と同様、Os も細径 SWCNT を高効率で生成させることができる触媒として働くことがわかった。

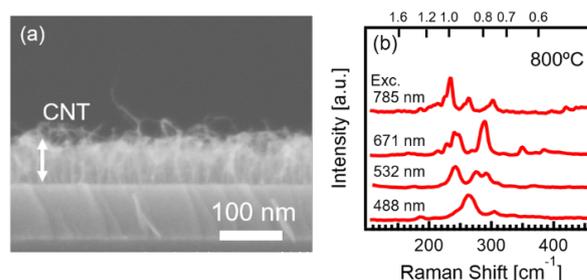


Fig. 1 (a) Cross-sectional FESEM image and (b) Raman spectra of SWCNT s grown from Os catalyst.

謝辞

本研究の一部は私立大学研究ブランディング事業“新規ナノ材料の創製による名城大ブランド構築プログラム”，科研費基盤研究 (B)，および文科省ナノテクノロジープラットフォーム事業 (分子・物質合成) の支援を受けて行なった。

文 献

- 1) T. Maruyama et al. Carbon 96 (2016) 6.
- 2) T. Maruyama et al. Appl. Surf. Sci. 509 (2020) 145340.

*E-mail: takamaru@meijo-u.ac.jp

ココナツ洗剤で分散した単層カーボンナノチューブの近赤外フォトルミネッセンス安定性

○平山 航太^{1*}, 北村 優樹¹, 濱野 凌¹, 梅村 和夫¹

¹東京理科大学

Near-infrared photoluminescence stability of single-walled carbon nanotubes dispersed with coconut detergent

○Kota Hirayama^{1*}, Masaki Kitamura¹, Ryo Hamano¹ and Kazuo Umemura¹

¹ Tokyo University of Science,

単層カーボンナノチューブ (SWNT) の水分散技術は特にバイオ応用において重要である。SWNT が単分散している場合は近赤外領域に特徴的な光学スペクトルが現れるが、一般に SWNT は水に不溶性であり水中でバンドルを形成してしまう。このため、SWNT の単分散水溶液を作製するために、SWNT 表面を水溶性のドデシル硫酸ナトリウム (SDS) などの合成界面活性剤や DNA などで被覆して可溶化する方法が多く提案されている。最近、我々は東南アジア由来の植物を原料とする天然洗剤を用いて環境に配慮した SWNT および多層カーボンナノチューブ (MWNT) の可溶化を報告したが、フォトルミネッセンス (PL) 測定による分散液の光学物性評価は行わなかった。1)

本研究ではリン酸緩衝液 20mM (pH7.0) を用い、HiPco SWNT 0.5mg/mL に対して SDS を最終濃度が 1.0%、またはココナツ洗剤に含まれる界面活性剤 (アルキルエーテル硫酸エステルナトリウム、アルキルベタイン) 濃度が 1.0% になるよう、それぞれ加えた。プローブ型超音波器で出力 120W、振幅 60%、周波数 25kHz またはバス型超音波器で出力 100W、周波数 45kHz で 90 分間の超音波処理をした後に 15000rpm、8°C、180 分間で遠心処理し、遠心後の上澄み 70% 分を SWNT 分散液とした。次に SWNT 分散液を、リン酸緩衝液または 1.0% 界面活性剤を含むリン酸緩衝液で吸光度が 0.1 になるよう希釈し高速近赤外 PL 測定装置で SWNT の発光スペクトルを測定した。

その結果、いずれの SWNT 分散液にも単分散状態の SWNT が含まれることが判明し、特に (9, 4), (7, 6) のキラリティをもつ SWNT の PL ピークが顕著であった。

図 1 に SWNT を SDS でプローブ型超音波分散 (①)、SDS でバス型超音波分散 (②)、ココナツ洗剤でプロー

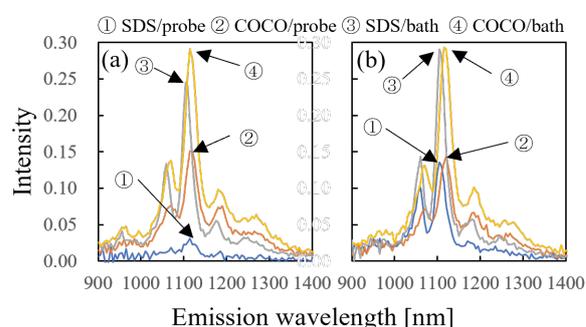


Fig. 1. (a)リン酸緩衝液、(b)1.0%界面活性剤を含むリン酸緩衝液で希釈した場合の励起波長 725 nm における PL スペクトル

ブ型超音波分散 (③)、ココナツ洗剤でバス型超音波分散 (④) した場合の PL スペクトル (励起波長) を示した。SDS またはココナツ洗剤を含むリン酸緩衝液で希釈した場合が図 1(a)、界面活性剤を含まないリン酸緩衝液で希釈した場合が図 1(b) である。(a)②と(b)②、(a)④と(b)④を比較すると PL 強度に大きな違いはなかったが、(a)①と(b)①、(a)③と(b)③を比較すると (a)①と(a)③の場合で PL ピークが小さかった。この結果は、SDS よりココナツ洗剤で分散した SWNT の PL ピークが安定していることを示唆している。またバス型超音波器を用いて作製した分散液の SWNT 濃度は、SDS・ココナツ洗剤ともにプローブ型を用いた場合より薄いですが、単分散比率はむしろバス型のほうが高いことも PL 測定より明らかになった。

文 献

- 1) K. Umemura, R. Hamano, H. Komatsu, T. Ikuno, and E. Siswoyo, *Molecules* 26, 2908 (2021).

*E-mail: mgtiffq0719@gmail.com

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

単層カーボンナノチューブの高温領域における熱伝導率測定

○入田 賢*, 吉野 数基, 堀口 真, 長野 和真, 百瀬 慎太郎, 本間 芳和, 山本 貴博

東京理科大学 理学部 物理学科

Thermal conductivity measurement of single-walled carbon nanotubes in the high temperature region

○Masaru Irita*, Kazuki Yoshino, Makoto Horiguchi, Kazuma Nagano, Shintaro Momose, Yoshikazu Homma, Takahiro Yamamoto

Tokyo University of Science

単層カーボンナノチューブ(SWCNT)は将来の配線材料として精力的に研究され, その熱伝導特性についても沢山の理論研究報告がある¹⁾. しかし, ナノスケールでの熱伝導を計測することは極めて難しく, また, 構造の明らかな単一SWCNTの熱伝導特性の報告は少ない. 単一SWCNTの熱伝導特性を計測することが, 熱ナノテクノロジーの進展に必要である. 室温で銅配線の熱伝導率 400 W/m·K であるのに対して, 単一SWCNTの熱伝導率 6600 W/m·K の値²⁾が予測されている. SWCNTの熱流は, 電子ではなく, フォノンによる寄与が支配的である³⁾. また, SWCNTの熱伝導率は, 試料の長さ L と温度 T に依存している. SWCNTのフォノン平均自由行程 Λ は, 低温(数 10 K)で数百 μm , 室温で数 μm であり, $L \ll \Lambda$ を満たす際に弾道的フォノン熱伝導を示す. 一方, $L \geq \Lambda$ の領域では, 準弾道的フォノン熱伝導から L が長くなると共に拡散的熱伝導に移り変わっていく. 拡散的熱伝導では, 一定の熱伝導率に収束するとの理論がある⁴⁾. 本研究では, 拡散的熱伝導 ($L \approx 10 \mu\text{m}$, $T \geq \text{室温}$) 領域における単一SWCNTの熱伝導率の計測に挑む.

本研究では, リソグラフィ技術により作製したピラー基板に, 化学気相堆積法で直接合成した単一架橋SWCNTについて, 熱伝導率を計測した. 計測には, 光ルミネセンス(PL)イメージング分光法を用い, SWCNTの温度分布を計測し, 1次元熱伝導方程式を解くことで熱伝導率を調べた⁵⁾. 図1(a)挿入図に, ピラーに架橋したSWCNT試料の温度分布を示す. ここでは, ピラーに架橋したSWCNT全体にレーザーを照射加熱することで, SWCNTの温度分布を計測した. 観察した温度分布では, ピラーの中央部分が 800 K で最も加熱されており, SWCNTが接触しているピラーから熱が逃げていることが観察できている. そして, 計測した温度分布より, SWCNTの熱伝導率の温度変化を得た. ピラー間隔

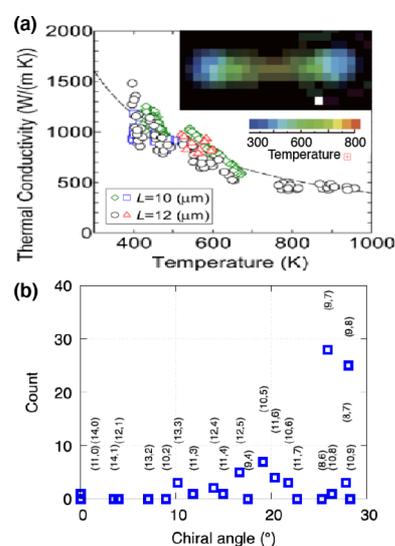


Fig. 1. ピラーに架橋した(9,8) SWCNTの(a) PLイメージングによる温度分布と熱伝導率計測結果⁵⁾. (b)ピラー間隔 10 μm におけるSWCNTカイラリティーの合成割合⁶⁾.

10 μm に合成できるSWCNTの割合は, 図1(b)に示す様にニアアームチェアSWCNTが支配的であり, (9,7), (9,8) SWCNTが合成されやすい⁶⁾. 熱伝導率を計測達成できたのは(9,8) SWCNTのみである. 本研究では他のカイラリティーについて計測を試み, その傾向を明らかにすることを目指す.

本研究は, JST, CREST, JPMJCR18I5の支援を受けたものである.

文 献

- 1) T Yamamoto et al., Nippon Kinzoku Gakkaishi/Journal Japan Inst. Met. 73, 583 (2009).
- 2) S. Berber et al., Phys. Rev. Lett., 84, 20, 4613, (2000).
- 3) J. Hone et al., Phys. Rev. B, 59, 4, R2514, (1999).
- 4) N. Mingo et al., Nano Lett., 5, 7, 1221, (2005).
- 5) K. Yoshino et al., ACS Omega, 3, 4, 4352, (2018).
- 6) M. Irita et al., Nanomaterials, 11, 9, (2021).

E-mail: irita@rs.tus.ac.jp

Plasma Science and Technology(PST)

[1Da09-12] PST

Chair:Keiichiro Urabe(Kyoto University)

Wed. Nov 3, 2021 11:00 AM - 12:00 PM Room D (Kotohira)

[1Da09] Damage to nucleic acids and cellular response induced by cold atmospheric pressure plasma irradiation

*Hirofumi Kurita¹ (1. Toyohashi University of Technology)

11:00 AM - 11:30 AM

[1Da11] Rapid degradation of protein using gas-liquid interface plasma

*tatsuru shirafuji¹, jun-seok oh¹, hiroki nakatani¹, shiori maezawa², motoko takaoka² (1. Osaka City University, 2. Kobe College)

11:30 AM - 11:45 AM

[1Da12] Localization of Inward Plasma Method Using Permanent Magnetic Lens

*Hayato Nagasawa¹, Ken Ogitani², Reo Watanabe², Hiroshi Suga^{1,2} (1. Graduate School of Chiba Institute of Technology , 2. Chiba Institute of Technology)

11:45 AM - 12:00 PM

大気圧プラズマ照射による核酸損傷と細胞応答

○栗田 弘史*

豊橋技術科学大学

Damage to nucleic acids and cellular response induced by cold atmospheric pressure plasma irradiation

○Hirofumi Kurita*

Toyohashi University of Technology

大気圧低温プラズマの生物応用が近年活発に研究されており、プラズマ照射による微生物の殺菌のほか、抗腫瘍効果や創傷治癒・低侵襲止血への有効性を示す結果が相次いで報告されている。これまでの研究の進展により、プラズマ照射は細胞に対して酸化ストレスとなり、様々な生命現象を惹起することが明らかになってきた。このとき直接的に影響を受けるのは核酸・タンパク質・脂質などの生体高分子であり、なかでも DNA は遺伝情報の伝達などを担う重要な生体分子である。細胞内の DNA は酸化ストレスなどによって損傷を受け、DNA 上に鎖切断や塩基修飾などが生じる。DNA 損傷は突然変異や細胞死を起こすことがあることから細胞の生死を分ける重大な現象であり、筆者らはその重要性を鑑みて、プラズマ照射によって生じる DNA 損傷に注目して研究を進めてきた。

プラズマ照射によって生じる DNA 損傷に関する研究は、初期に行われていた DNA 溶液にプラズマを照射して DNA を解析するものと、細胞に対してプラズマを照射した後、その内部の DNA を解析するものに大別できる。前者においてはゲル電気泳動による解析がほとんどであったが、筆者らは、5'末端を蛍光物質で、3'末端を消光物質で修飾した、ステムループ構造をとりうる Molecular beacon (MB) と呼ばれるオリゴヌクレオチドを DNA プロブとして利用する電気泳動に依らない迅速・簡便な手法を開発した¹⁾。DNA 鎖切断を反映した蛍光増大を測定することで迅速かつ定量的計測が可能となった。また、この手法と合成リン脂質を用いて作製した人工細胞モデル (ベシクル) を組み合わせ、ベシクルに MB を内封させてプラズマ照射した。その結果、人工細胞モデルを崩壊しないプラズマ照射でもその内部に DNA 切断因子が侵入していることが明らかになった²⁾。

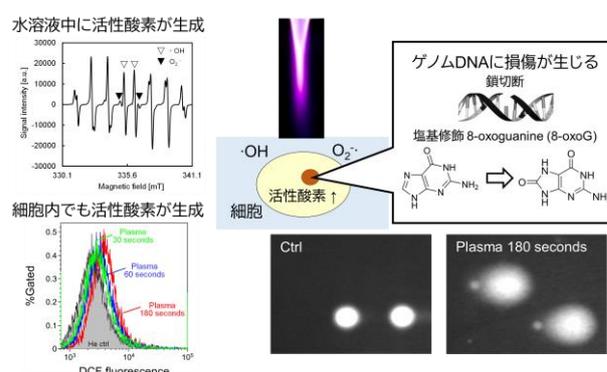


Fig. 1. 大気圧プラズマ照射によるゲノム DNA 損傷

また、培養細胞へのプラズマ照射でゲノム DNA に生じる DNA 損傷についても解析している。プラズマ照射によってゲノム DNA に鎖切断が生じることが多くの先行研究で明らかになっているが、筆者らは報告例の少ない塩基修飾に注目した。ヒト肺癌由来培養細胞株である A549 細胞にプラズマジェットを照射し、ゲノム DNA を解析したところ、細胞生存率を大きく低下させないプラズマ照射であっても鎖切断や塩基修飾が生じていることが示され、鎖切断よりも塩基修飾のほうが生じやすいことも明らかになった³⁾。また、修飾塩基を認識・除去する DNA 修復酵素の活性化も認められ、現在詳細な解析を進めている。

文 献

- 1) H. Kurita, *et al.*: Appl. Phys. Lett. **107**, 263702 (2015).
- 2) E. Szili, *et al.*: J. Phys. D: Appl. Phys. **50**, 274001 (2017).
- 3) H. Kurita, *et al.*: PLOS ONE **15**, e0232727 (2020).

*E-mail: kurita@chem.tut.ac.jp

気液界面プラズマを用いたタンパク質の高速分解

○白藤 立^{1*}, 呉 準席¹, 中谷大樹¹, 前澤詩織², 高岡素子²

¹大阪市立大学工学研究科, ²神戸女学院大学人間科学部

Rapid degradation of protein using gas-liquid interface plasma

○Tatsuru Shirafuji^{1*}, Jun-Seok Oh¹, Hiroki Nakatani¹, Shiori Maezawa², Motoko Takaoka²

¹Osaka City University, ²Kobe College

1. はじめに

海藻由来のアルギン酸やフコイダンなどの天然物由来高分子を低分子量化したものを食材として摂取することによって、抗ウイルス、抗アレルギー、抗血液凝固、アポトーシス誘導などの作用があることが知られている。栄養摂取能力が低下した高齢者が多数を占める高齢化社会においては、通常の食事とともに、上記のような作用を持つ食材を摂取することで、各人のQoL向上につながると期待される。しかし、従来の低分子量化は、エネルギーや時間を大量に消費する加水分解や酵素を用いており、それが製品コストに反映されている。超高齢化社会では、上記のような作用を持つ食材を、速く安価に提供する基盤技術が必要であると考えられる。我々は、天然物由来高分子の低分子量化の方法として、気液界面プラズマを用いたプロセスの可能性に関する研究を行っている¹⁾。

今回、我々は、高分子の分解に関する気液界面プラズマの分解レートの性能評価のために、難分解性高分子として知られているたんぱく質の分解を行い、他の手法との比較を行った。

2. 実験方法と実験装置

Fig. 1は気液界面プラズマ処理の原理図である。処理時間以外の処理条件は既報の通りとした¹⁾。脱イオン水に溶かした0.1 mg/mLの牛血清アルブミン(BSA)にこのプラズマ処理を施し、処理前後のBSAの濃度をブラッドフォード法で評価した。Fig. 2にその結果を示す。大嶋らによるマイクロバブルを援用した水中プラズマを用いた実施例では、同初期濃度のものが0.01 mg/L以下となるために60分を要する²⁾。一方、本方式では約3分で十分な濃度減少が確認され、プラズマと接する液体を薄くすることで、分解速度が大幅に向上した。今後は、大容量対応のために直並列化すると

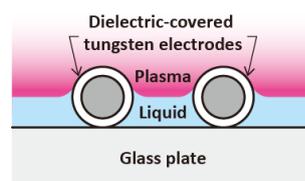


Fig. 1. 気液界面プラズマ処理の概念図.

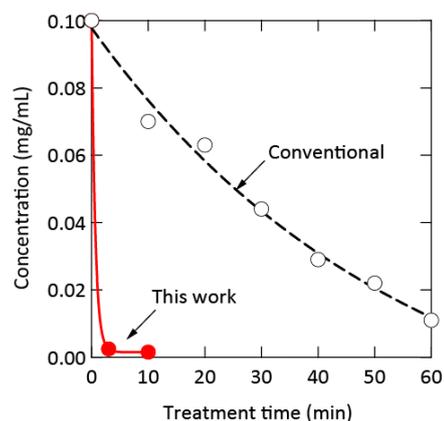


Fig. 2. BSA 濃度の処理時間依存性.

とともに、エネルギー効率の評価とその低減を図る予定である。

謝辞

本研究は、JST A-STEP (JPMJTR20UK), JST OPERA (JPMOP1843), 科研費 (19H01888) の助成を受けて行われた。

文 献

- 1) 河野隆大他：第 38 回プラズマプロセッシング研究会 / 第 33 回プラズマ材料科学シンポジウム, S027-A-05, p. 136 (2021).
- 2) 大嶋孝之他: 静電気学会誌 **33**, 1 (2009).

*E-mail: shirafuji@osaka-cu.ac.jp

永久磁石レンズを用いた吸引プラズマ法の局所加工について

○長澤 颯¹, 荻谷 拳², 渡邊 怜音², 菅 洋志^{1,2*}

¹千葉工業大学大学院, ²千葉工業大学

Localization of Inward Plasma Method Using Permanent Magnetic Lens

○Hayato Nagasawa¹, Ken Ogigami², Reo Watanabe², and Hiroshi Suga^{1*}

¹Chiba Institute of Technology Graduate School ²Chiba Institute of Technology

1. 緒言

近年、微小なプラズマを発生させて特定の箇所のみを加工する等の技術が、吸引プラズマ法として注目されており、リバースエンジニアリングや半導体の不良解析において、特定の箇所だけをエッチングすることに応用されている¹⁾。吸引プラズマ法は細管内にガスを導入、細管を囲む電極から高周波電力を与えてプラズマ化し、細管の上流のプラズマをガスの入り口まで導くことで、入り口近傍に置かれた材料をエッチングする手法である¹⁾。しかし、プラズマが発生する細管先端の口径を小さくすると、吸引プラズマ法は安定してプラズマが発生しないという問題点があり、次世代のより精度の高いエッチング加工のため、プラズマの更なる局所化が求められている²⁾。

本研究では、それらの問題を解決するために小型で強い磁場を発生する永久磁石を用いた磁場レンズに注目した。ネオジム磁石と鋼材 (SS400) を使用したが、鋼材の形状によりレンズの性能が大きく変わるため、有限要素法による磁場解析により磁気回路を計算しながら、鋼材の最適形状を設計することにより、磁場レンズを製作した。

2. 実験方法

Figure 1 に吸引プラズマエッチング装置、磁場レンズの概略図を示す。真空チャンバー内にガスを導入した後、内径 4 mm のアルミナ製の吸引管を通して真空排気しながら、吸引管の周りに配置した円筒形状の電極に高周波 (13.56 MHz) を印加し、ガスを吸引管内でプラズマ化させた。本実験では、吸引管の先端部付近に永久磁石と鋼材 (SS400) を用いて作製した磁場レンズを設置し、吸引プラズマエッチング加工を行った。

3. 実験結果

磁場レンズの有無による加工痕の光学写真結果を Fig.2 に示す。磁場レンズなしの場合、キャピラリ管内径 (4 mm) に対して、約 238.2%の加工痕が得られた。また、磁場レンズありの場合、キャピラリ管内径に対して、約 74.4%の加工痕が得られた。これらの結果から、製作した磁場レンズがプラズマ局所加工に有効であることを確認した。

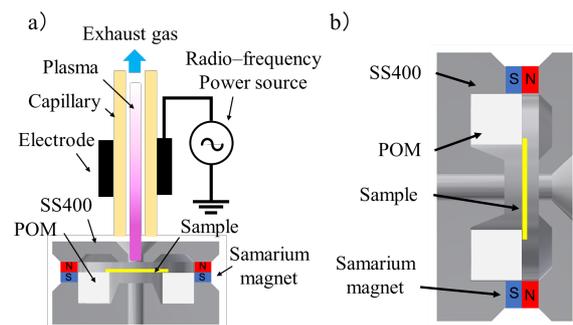


Fig. 1. 実験装置の概略図

a) 吸引プラズマエッチング装置 b) 磁場レンズ

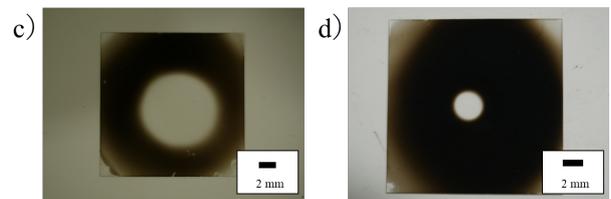


Fig. 2. 磁場レンズの有無による加工痕の光学写真

c) 磁場レンズなし d) 磁場レンズあり

文 献

- 1) S. Shimbori, et al. : J. Vac. Soc. Jpn. **53**, 234 (2010).
- 2) R. Kanou, et al. : J. Vac. Soc. Jpn. **60**, 148 (2017).

*E-mail: hiroshi.suga@it-chiba.ac.jp

Environmental Material/Energy Material(SU/EN)

[1Ea07-12] SU/EN

Chair:Hiromi Yamashita(Osaka University)

Wed. Nov 3, 2021 10:30 AM - 12:00 PM Room E (Naoshima)

- [1Ea07] Surface science of clay sorbent and radionuclide waste disposal
*Hisao Satoh¹, Yuki Araki² (1. Japan Nuclear Fuel Limited, 2. Ritsumeikan University)
10:30 AM - 11:00 AM
- [1Ea09] Water Distributions inside Ionomer Thin Films for Fuel Cells Analyzed by in-situ Neutron Reflectometry
*tepei kawamoto¹, Makoto Aoki², Shinji Nohara^{1,3}, Junji Inukai^{1,3,4} (1. Fuel Cell Nanomaterials Center, University of Yamanashi, 2. Organization for Advanced and Integrated Research, Kobe University, 3. Clean Energy Research Center, University of Yamanashi, 4. Institut SEL FUEL, Universiti Kebangsaan Malaysia)
11:00 AM - 11:15 AM
- [1Ea10Y] *Operando* time-resolved CARS spectroscopy of water distribution and its chemical state inside the proton exchange membranes under transient conditions during power generation
*hiromichi nishiyama¹, junji inukai^{1,2,3} (1. Fuel Cell Nanomaterials Center, Univ. of Yamanashi, 2. Clean Energy Research Center, Univ. of Yamanashi, 3. Fuel Cell Institute, National Univ. of Malaysia)
11:15 AM - 11:30 AM
- [1Ea11S] Investigation of MnO_x OER electrocatalyst including alkali metal ions by operando XAS observation
*Shun Tsunekawa¹, Masaaki Yoshida¹ (1. Yamaguchi University)
11:30 AM - 11:45 AM
- [1Ea12] Derivatization effect of cobalt phthalocyanine on the catalytic activity for carbon monoxide reduction reaction
*Yutaro Umejima¹, Jun Nakamura¹ (1. The University of Electro-Communications (UEC-Tokyo))
11:45 AM - 12:00 PM

収着性粘土材料の表面科学と放射性廃棄物処分

○佐藤 久夫¹, 荒木 優希²

¹日本原燃株, ²立命館大学

Surface science of clay sorbent and radionuclide waste disposal

○Hisao Satoh¹, Yuki Araki²

¹Japan Nuclear Fuel Limited, ²Ritsumeikan University

1. はじめに

国内で唯一操業中の低レベル放射性廃棄物埋設処分施設は、浅地中ピットに、ドラム缶にセメント固化された廃棄物を定置し、充填モルタルとコンクリートでモノリス化した建造物をベントナイト系粘土質で覆土するもので、現在六ヶ所村に3施設が建設中である。覆土に用いるベントナイトはモンモリロナイトと呼ばれるスメクタイト質粘土鉱物が主成分で、層状ケイ酸塩構造に由来する膨潤やイオン交換特性が核種移行遅延に寄与すると期待されており、この機能確認のための試験や原子スケールの観察が多く実施されてきた。

2. モンモリロナイトの膨潤性と収着性

モンモリロナイトは、六員環ケイ酸塩メッシュが、 Al^{3+} の八面体酸化層をバインドした2:1構造をとり、 Al^{3+} の Mg^{2+} 置換による正電荷不足分は(001)層に Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Cs^+ などの陽イオン交換性を付与し、同時に陽イオンの水和による膨潤性も生まれる。この特性は、CEC (陽イオン交換容量, meq/100g) として農学、土壌学分野での土質指標として古くから用いられている。膨潤性は土木工事などで目視できるマクロな現象であるが、分子レベルでは水和状態の異なる層間陽イオンの存在に起因している。計測上は in-situ XRD 測定で定量可能であるが、これは通常の AFM (原子間力顕微鏡)でも可視化、定量できるものである(Fig. 1)。

一方で、陽イオン交換特性は、従来、化学分析で確認される現象であるが、FM-AFM(周波数変調原子間力顕微鏡)などのその場観察技術により分子スケールで可視化できるようになっている。粘土の CEC による放射性核種の閉じ込め性能としては、ヘンリー型収着の場合、液相の平衡濃度 C_e に対する固相上の収着量 μ_s の比である収着分配係数 $K_d (= \mu_s/C_e = [g/g]/[g/mL] = [mL/g])$ に換算可能である。 K_d は、「固相単位質量当たり収着する核種が支配する溶媒の体積」と考えると、

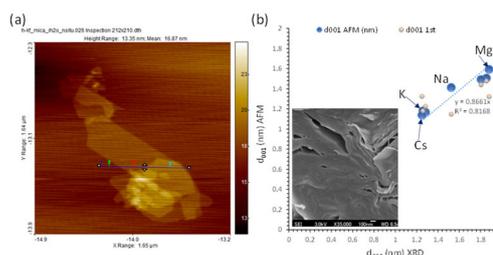


Fig. 1. Direct measurement of montmorillonite d_{001} in 1 M solutions (KCl, CsCl and etc.) by AFM (a) and XRD (b).

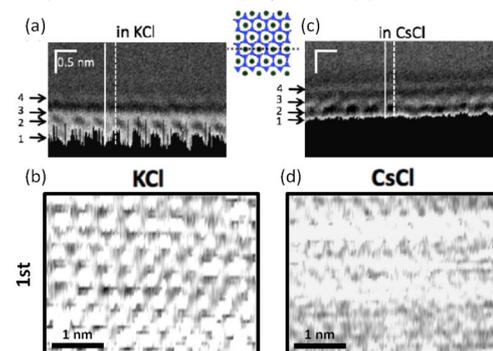


Fig. 2. Visualizations of K (a: XZ, b: XY) and Cs (c, d) adsorbed montmorillonite (001) in 0.1 M solution [1].

固相含水比[mL/g]に相当する値である。FM-AFM では、固相の水和の影響が、構造化した水分子による周波数シフトトモグラフィーとして可視化される。モンモリロナイト界面の溶媒和した収着陽イオン、K や Cs に伴う水分子は、多層分布しており(Fig. 2)、K 収着では結晶構造を強く反映したドットパターンを示す。これらの水和量が K_d (mL/g)を反映していることになる。

これまで化学分析でのみ定量可能であった核種の収着は、この新しい計測技術によって収着現象への微視的理解と可視化定量への可能性を広げた。これは安全性の可視化でもあり、発電所廃棄物処理事業の継続に貢献するものと期待される。

文 献

1) Y. Araki, K. Kobayashi and H. Yamada: ALC Proc. (2017).

*E-mail: hisao.satou@jnfl.co.jp

In-situ 中性子反射率法を用いた燃料電池用イオン導電性ポリマーの 水分分布構造解析

○川本 鉄平¹, 青木誠², 野原 慎士^{1,3}, 犬飼潤治^{1,3,4}

¹山梨大学燃料電池ナノ材料研究センター,²神戸大学大学院海事科学研究科,

³山梨大学クリーンエネルギー研究センター,⁵マレーシア国民大学

Water Distributions inside Ionomer Thin Films for Fuel Cells Analyzed by in-situ Neutron Reflectometry

○Teppey Kawamoto¹, Makoto Aoki², Shinji Nohara^{1,3}, Junji Inukai^{1,3,4}

¹Fuel Cell Nanomaterials Center, University of Yamanashi, ²Organization for Advanced and Integrated Research, Kobe University, ³Clean Energy Research Center, University of Yamanashi, ⁴Institut SEL FUEL, Universiti Kebangsaan Malaysia

1. 緒言

固体高分子形燃料電池の電解質膜や触媒層中のバインダーに使用されているイオン導電性ポリマー（イオノマー）は、ポリマー内部に共存する水分子と相互作用をし、燃料電池の発電性能および耐久性に大きな影響を及ぼす¹。この相互作用については、代表的なプロトン交換型イオノマーである Nafion[®]においても不明な点が多く、アニオン交換型イオノマーにおいては、研究が始まったばかりである。本研究では Nafion およびアニオン交換型イオノマーを Pt および C 基板上に構築し、燃料電池実作動温度における薄膜内部の含水構造のその場解析を、中性子反射率法(NR)を用いて行った^{2,3}。

2. 実験方法

市販燃料電池に用いられる Nafion (Fig. 1(a)) と合成したアルカリ交換型 BAF-QAF イオノマー (Fig. 1(b))³を、ナノメートルレベルで平坦な Pt および C 基板上に膜厚 100 nm 程度でスピコート製膜した。試料温度は一定とし、Nafion では H₂O, BAF-QAF では D₂O で加湿した N₂ をチャンバー内に流通させて、相対湿度を制御した。NR 測定は、J-PARC, MLF, BL16 で実施した。

3. 結果と考察

例として、Fig. 2 に Pt 基板上の Nafion (80 °C/80% RH) (a)と BAF-QAF (60 °C/90% RH) (b)薄膜の含水構造モデルを示す。Nafion, および BAF-QAF 密度, 水密度は NR 測定結果から Fitting 解析した, 中性子散乱長密度から同定した BAF-QAF 薄膜, Nafion 薄膜共に 3 層の各層

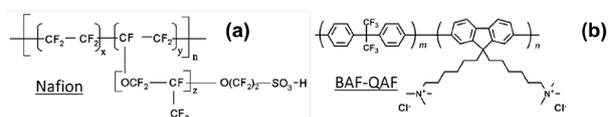


Fig. 1 Chemical structure of Nafion(a) and BAF-QAF(b)

ごとに含水率の異なるサブレイヤーが形成された。Pt 基板上において、Nafion では、厚さ 0.8 nm, H₂O 密度 0.60 g cm⁻³ サブレイヤーが形成され、Bulk 層の H₂O 密度 0.16 g cm⁻³ の 3.8 倍の含水量を持ち、親水的であった。BAF-QAF では、厚さは 4.3 nm, D₂O 密度 0.09 g cm⁻³ のサブレイヤーが形成され、Bulk 層の D₂O 密度 0.24 g cm⁻³ の 0.4 倍の含水量を持ち、疎水的であった。また Topmost layer において、Nafion では、厚さ 5.3 nm, H₂O 密度 0.22 g cm⁻³ と Bulk 層と比較して親水的であったが、BAF-QAF では厚さは 1.3 nm, D₂O 密度 0.15 g cm⁻³ と Bulk 層と比較して疎水的であった。このイオノマーによるサブレイヤーと含水量の違いは、発電および耐久性に違いをもたらす要因と考えられる。

文 献

- 1) H. Nishiyama et al. *J. Phys. Chem. C* **2020**, 9703.
- 2) T. Kawamoto et al. *Electrochemistry* **2019**, 87, 270.
- 3) T. Kimura et al. *Langmuir* **2020**, 36, 4955.

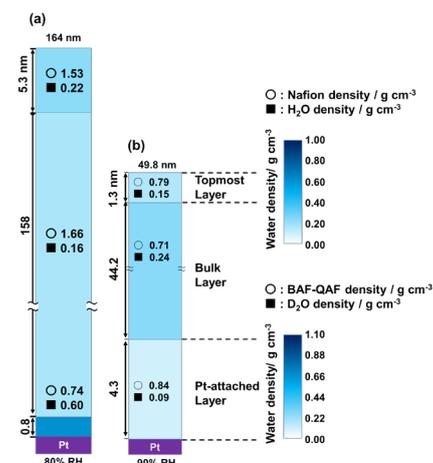


Fig 2 Models for humidified thin films (a): Nafion 80% RH on Pt/SiO₂/Si(100), (b): BAF-QAF 90% RH on Pt/SiO₂/Si(100).

*E-mail:jinukai@yamanashi.ac.jp

オペランド時間分解 CARS 分光法による発電時過渡状態における燃料電池電解質膜内の水分分布とその化学状態の解析

○西山 博通¹, 犬飼 潤治^{1,2,3*}

¹山梨大学 燃料電池ナノ材料研究センター, ²山梨大学 クリーンエネルギー研究センター,

³Fuel Cell Institute Universiti Kebangsaan Malaysia,

Operando time-resolved CARS spectroscopy of water distribution and its chemical state inside the proton exchange membranes under transient conditions during power generation

○Hiromichi Nishiyama¹ and Junji Inukai^{2*}

¹Fuel Cell Nanomaterials Center University of Yamanshi, ²Clean Energy Research Center University of Yamanshi,

³Fuel Cell Institute Universiti Kebangsaan Malaysia

1. 背景

燃料電池自動車の運転中、電力は刻一刻と変化する。プロトン交換膜 (PEM) 内部の水分布やその化学状態は、燃料電池の性能や耐久性に大きな影響を与える。そのため、PEM 内部の 3 次元的な反応分布を測定するためのオペランド分析法の開発が不可欠である。本研究では、CARS (Coherent Anti-Stokes Raman Scattering) 分光法を用いて、燃料電池運転中の電解質膜中の水の分布とその化学状態を、高い空間分解能 ($10\mu\text{m}\phi$ (面積) $\times 1\mu\text{m}$ (深さ)) と時間分解能 (0.5 秒) で測定した。

2. 実験

燃料電池単セル内部を安定させるため、電流密度を 0.1A cm^{-2} に設定し、1 時間以上保持した。強度 40mW のポンプ光 (532nm) とストークス光 (550-700nm) を同軸かつ同位相に配置し、燃料電池の Nafion 膜に照射した。光は、膜のカソード面からアノード面まで $5\mu\text{m}$ ごとに 5 つの位置に集光し、放出される CARS 光のスペクトルを 0.5 秒ごとに測定した。電流密度は、 0.1A cm^{-2} から $0.3\sim 1.0\text{A cm}^{-2}$ の間で段階的に変化させ、過渡状態のスペクトルを取得した。ナフィオン膜内の水分子の数は、ピーク面積比とあらかじめ作成しておいた検量線を用いて求めた¹⁾。また、O-H 伸縮振動ピークの波形分離により、膜内の水分子数の化学状態を解析した^{1, 2)}。

3. 結果と考察

Fig.1 に、ナフィオン表面のカソード側のスルホン酸

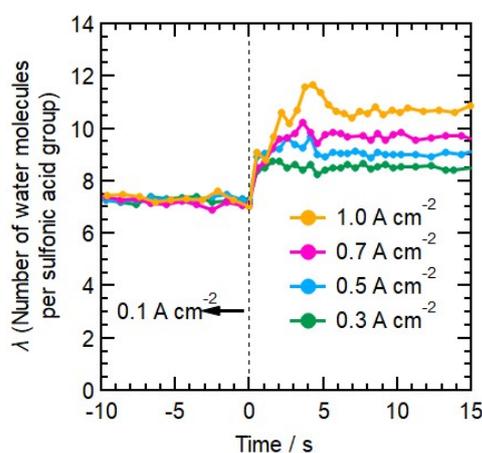


Fig. 1. Transient values of λ at the cathode-side surface of a Nafion membrane during the current density jump from 0.1 to 0.3 (yellow), 0.5 (blue), 0.7 (green), and 1.0 (red) A cm^{-2} .

あたりの水分子数 (λ) の時間変化を示す。 λ の値は電流密度切り替え後、速やかに増大し、数秒後にオーバーシュートを示したのちに一定の値まで減少した (Fig.1)。このオーバーシュートは、電流密度の変化の大きさ、すなわち、カソードでの水生成反応速度と、電気浸透によって輸送される水の量に応じて大きくなった。電流密度の増加に伴う λ 値の増加は、その大部分が互いに水素結合した水分子の数の増加によるもので、水素結合ネットワークの発達が示唆された²⁾。

文 献

- 1) H. Nishiyama, S. Takamuku, K. Oshikawa, S. Lacher, A. Iiyama, J. Inukai, J. Phys. Chem. C, 124, 9703 (2020).
- 2) H. Nishiyama, S. Takamuku, A. Iiyama, J. Inukai, J. Phys. Chem. C, 124, 19508 (2020).

*E-mail: jinukai@yamanashi.ac.jp

オペランド XAS 観測によるアルカリ金属含有マンガ触媒の機能解明

○恒川 舜¹, 吉田 真明^{1*}¹ 山口大学大学院創成科学研究科Investigation of MnO_x OER electrocatalyst including alkali metal ions by operando XAS observation○Shun Tsunekawa¹ and Masaaki Yoshida^{2*}¹Yamaguchi University

1. はじめに

化石燃料を使わないCO₂フリーで持続可能な水素社会が求められている。その実現のため、再生可能エネルギーや深夜電力などの余剰電力を利用した水の電気分解による水素製造プロセスが注目されている。しかし、水分解反応は水素生成と比べ、酸素生成側に大きな過電圧が必要なため、高活性な酸素生成触媒の開発が求められている。その中で近年、高い水分解活性を持つカリウムを層内に含んだMn酸化物触媒(K:MnO_x)が報告された¹。これまで、K:MnO_x触媒の機構解明を目指して数多くの研究が行われており、当研究室でも触媒作用中の状態を直に観測するオペランドX線吸収分光(XAS)法を駆使した分析を行ってきた²。そこで本研究では、層内に含むアルカリ金属イオンを変えたMn酸化物触媒(M:MnO_x; M=Na, K, Cs)を調製し、触媒活性への影響を調べた。さらに、硬X線、テングダーX線、軟X線という異なるエネルギーの放射光X線を用いたオペランドXAS法により、層内のMnとアルカリ金属イオンを観測し、触媒の機能解明を目指して研究を行った。

2. 実験

テフロン製の三電極式の電気化学セルにより電析法でMn酸化物触媒(M:MnO_x; M=Na, K, Cs)を調製した。続いて、SPring-8 BL01B1にてオペランドMn-KおよびCs-K端XAS、KEK-PF BL-9AにてオペランドK-K端XAS、UVSOR BL3UにてオペランドO-K端XAS測定を行った。

3. 結果と考察

まず、酸素発生電流による触媒の活性試験を行った。その結果、Na:MnO_xとK:MnO_xの酸素発生電流に比べ、

Cs:MnO_xは大きな電流値を示し、Cs:MnO_xは優れた触媒として機能することが分かった。

次に、各触媒のマンガンの化学状態や局所構造を調べるために、オペランドMn-K端XAS測定を行った(Fig. 1)。酸素発生電位をかけた各触媒のXASスペクトルを比較すると、Na:MnO_xとK:MnO_xに比べ、Cs:MnO_xの吸

収端は低エネルギー側に位置しており、酸素生成電位においてCs:MnO_xはMn³⁺を多く含んでいることが示唆された。また、局所構造の情報を含む広域X線吸収微細構造(EXAFS)解析を行うと、酸素発生電位印加によってマンガンの酸化数がMn³⁺からMn⁴⁺に酸化されることによるヤーンテラー効果の緩和が起きていることが確認され、各触媒の構造は層状のδ-MnO₂となっていることが分かった。

発表では、軟X線O-K端XAS測定やテングダーX線K-K端XAS測定等、様々な分光法で調べた結果と触媒活性との相関について詳細に議論することを予定している。

4. 文献

- 1) M. Huynh et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, 6002.
- 2) S. Tsunekawa and M. Yoshida*, et al., *J. Phys. Chem. C*, **2020**, 124, 23611.

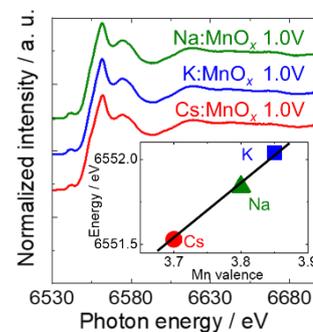


Fig. 1 Mn-K 端 XAS 測定

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

コバルトフタロシアニン分子の一酸化炭素還元触媒能: 誘導体化の影響

○梅島 裕太郎¹, 中村淳^{1*}

¹電気通信大学大学院情報理工学研究科

Derivatization effect of cobalt phthalocyanine on the catalytic activity for carbon monoxide reduction reaction

○Yutaro Umejima¹ and Jun Nakamura^{1*}

¹ The University of Electro-Communications (UEC-Tokyo)

一酸化炭素 (CO)に対する再生可能エネルギー源の生成サイクルの確立は、C1 化学の大きな目標の1つである。一酸化炭素還元 (COR) 反応に対する高活性な触媒として知られている貴金属触媒は高過電圧、高コストなどの多くの課題を有しているため、貴金属の使用量を減らした代替材料の開発が求められている。ごく最近、コバルトフタロシアニン (CoPc) が COR 反応の高活性な触媒であることが明らかになった [1]。一方で、典型的な電気化学反応である酸素還元反応において、フタロシアニンの誘導体化が触媒性を向上させることが明らかになった [2]。本研究では密度汎関数理論に基づく第一原理計算を用いて、CoPc の誘導体化が COR 反応の触媒性に与える影響を調べた。CoPc の誘導体として、我々は CoAzPc-4N と CoAzPc-8N を考慮した。Figs.1(a)-1(c) はそれぞれ、CoPc および CoPc の誘導体 (CoAzPc-4N, CoAzPc-8N) の分子構造を示す。COR 反応に対する触媒性は Nørskov らによって提案された Computational hydrogen electrode model [3] を用いて評価した。最終生成物はメタンとメタノールを仮定した。また、CO 分子の反応サイトはコバルト原子直上とした。

Fig. 1 (d) は CoPc, CoAzPc-4N, CoAzPc-8N の COR 反応における自由エネルギーダイアグラムを示す。COR 反応はいずれの分子においても $\text{CO} \rightarrow * \text{CHO} \rightarrow * \text{CHOH} \rightarrow * \text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$ と進行し、最終的にメタノールへと還元される過程がエネルギー的に安定であることが示唆された。CoPc, CoAzPc-4N, CoAzPc-8N の過電圧の大きさは、それぞれ 1.21V, 1.18V, 1.14V となり、電子吸引力の高い誘導体ほど、より低い過電圧を示すことが分かった。

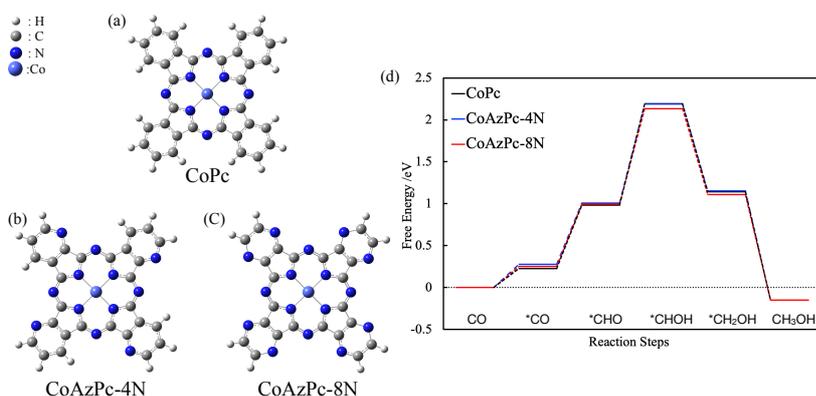


Fig. 1: Molecular structure of (a) CoPc, (b) CoAzPc-4N, (c) CoAzPc-8N, and (d) free energy diagrams of CoPc, CoAzPc-4N, and CoAzPc-8N for the COR reaction. “*” means that a reaction intermediate adsorbs on the reaction site of molecules.

[1] Y. Wu, Z. Jiang, X. Lu, Y. Liang, H. Wang, *Nature* **575**, 639 (2019)

[2] H. Abe, Y. Hirai, S. Ikeda, Y. Matsuo, H. Matsuyama, J. Nakamura, T. Matsue, H. Yabu, *NPG Asia Materials* **11**, 57 (2019)

[3] J. K. Nørskov, J. Rossmeisl, A. Logadottir, L. Lindqvist, *J. Phys. Chem. B* **108**, 17886 (2004)

*E-mail: umejima@natori.ee.uec.ac.jp

Division

[1Aa01-11] 放射光表面科学部会「放射光による表面界面の先端的解析：基礎から応用まで」

Chair: Jun Yoshinobu(The University of Tokyo), Fumihiko Matsui(Institute for Molecular Science)

Wed. Nov 3, 2021 9:00 AM - 11:45 AM Room A (Udon)

- [1Aa01] Retarding field electron energy analyzer and photoelectron holography
*tomohiro matsushita¹ (1. Nara institute of science and technology)
9:00 AM - 9:30 AM
- [1Aa03] Surface electronic state characterized by photoelectron momentum microscope
*Fumihiko Matsui¹ (1. National Institutes of Natural Science, Institute for Molecular Science)
9:30 AM - 10:00 AM
- [その他] Break time
10:00 AM - 10:15 AM
- [1Aa06] Physical and chemical imaging of adhesive interfaces by soft X-ray spectromicroscopy
*Hiroyuki Yamane^{1,2} (1. Photon Science Innovation Center, 2. RIKEN SPring-8 Center)
10:15 AM - 10:45 AM
- [1Aa08] Evaluation of cfrystalline silicon photovaltaic by HAXPES
Tappei Nishihara¹, Hyunju Lee², Tomohiko Hara³, Taiga Tsukushi¹, *Atsushi Ogura^{1,2} (1. Meiji University , 2. MREL, Meiji Univ., 3. Toyota Technnlogical Institute)
10:45 AM - 11:15 AM
- [1Aa10Y] Real-time observation of hydrogen absorption in palladium-gold alloys by ambient-pressure X-ray photoelectron spectroscopy
*takanori koitaya^{1,2}, Susumu Yamamoto³, Iwao Matsuda⁴, Jun Yoshinobu⁴, Toshihiko Yokoyama¹ (1. Institute for Molecular Science, National Institutes of Natural Sciences, 2. JST PRESTO, 3. International Center for Synchrotron Radiation Innovation Smart, Tohoku University, 4. The Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo)
11:15 AM - 11:30 AM
- [1Aa11S] Development of MnCO₃ mineral catalyst and the function elucidation by XAFS
*Arisu Sakai¹, Masaaki Yoshida¹ (1. Yamaguchi University)
11:30 AM - 11:45 AM

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

阻止電場型電子エネルギー分析器と光電子ホログラフィー

○松下 智裕^{1*}¹奈良先端科学技術大学院大学

Retarding field electron energy analyzer and photoelectron holography

○Tomohiro Matsushita¹¹Nara Institute of Science and Technology

光電子ホログラフィーは従来の光電子回折と同様の測定法である。物質に軟X線を照射し、内殻光電子の放出角度分布の測定を広い立体角に渡って行う。光電子が物質内を移動する際に、原子によって散乱されるため、その干渉縞が光電子角度分布に表れる。この干渉縞をホログラムとして扱い、光電子を放出した原子(エミッタ)の周囲の立体原子配列を再構成するのが光電子ホログラフィーである。内殻光電子分光では元素の種類の特定に加え、内殻準位の変化(ケミカルシフト)による化学状態(価数)も得られる。さらに、光電子ホログラフィーではそれぞれの化学状態の原子配列が得られる。ただし、測定では試料側に条件が必要である。例えば通常の電子線回折では測定試料に原子配列の周期性が要求される強い要請がある。光電子回折はその要請ではなく、軟X線を照射した範囲で、エミッタの周囲の構造が「配向」している必要がある。この要請の緩和から、新たに測定可能となる原子配列は、結晶中のドーパント(不純物)、周期配列していない結晶表面の吸着子、結晶上の薄膜の埋もれた界面構造などが挙げられる。今まで測定が難しかった原子構造情報にアクセスできるため、今後の応用が期待される。

光電子を広い立体角で測定するため、市販の電子エネルギー分析器を使用すると測定に時間がかかる。サンプルを回転走査しながら、光電子放出分布を測定する為である。この問題に対応するため、SPring-8の二次元表示型電子エネルギー分析器 DIANA を利用してきた。さらなる高性能化を求め、近年、室氏(元 JASRI 研究員)と共に発明をしたのが、阻止電場型電子エネルギー分析器¹である(Fig. 1a)。通常の LEED 装置と同様であるが、電極間配置を工夫することで、従来の LEED 装置の 5 倍以上の高いエネルギー分解を持ちつつ、約±50° の広い立体角を測定できる。この装置は SPpring-8 BL25SU にて共同利用可能である。

また、データの解析理論の研究も進めてきた。光電

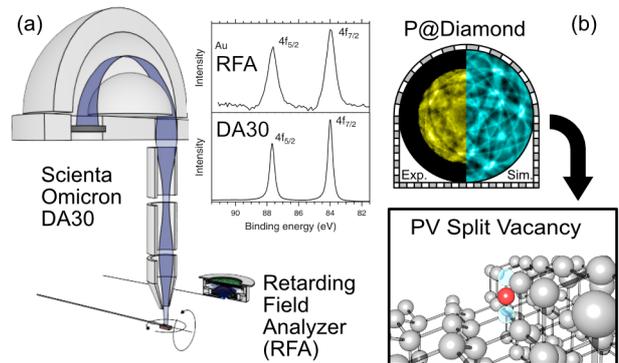


Fig. 1. (a) 通常の分析器と阻止電位型電子エネルギー分析器。 (b) ダイヤモンド不純物の原子配列。

子ホログラフィーの立体原子像再構成理論²をいくつか発表した。これは量子散乱理論と機械学習理論を応用したものである。この原子像再構成に加え、データ処理やシミュレーションが可能なソフトウェアパッケージ 3D-AIR-IMAGE を開発している。これはインターネットからダウンロードできる。

これらの装置と理論を用いて測定した例を挙げると、グラファイト層間化合物³、Si 半導体不純物⁴、ダイヤモンドの不純物⁵ (Fig. 1(b)) 等がある。現在も超伝導物質、表面薄膜などへ応用の研究が進んでいる。

文 献

- 1) T. Muro, T. Matsushita, et al.: J. Synchrotron Rad. **28**, 1669 (2021).
- 2) T. Matsushita, et al.: J. Phys. Soc. Jpn., **87**, 061002 (2018).
- 3) F. Matsui, T. Matsushita, et al.: Sci. Rep., **6**, 36258 (2016).
- 4) K. Tsutsui, T. Matsushita, et al.: Nano Lett., **17**, 7533 (2017).
- 5) T. Yokoya, T. Matsushita, et al.: Nano Lett., **19**, 5915 (2019).

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

光電子運動量顕微鏡による表面電子状態計測

○松井 文彦^{1*}¹自然科学研究機構分子科学研究所極端紫外光研究施設

Surface electronic state characterized by photoelectron momentum microscope

○Fumihiko Matsui^{1*}¹UVSOR Synchrotron Facility, Institute for Molecular Science, National Institutes of Natural Science

光電子運動量顕微鏡は電子エネルギー分析器と光電子顕微鏡(PEEM)を複合した多機能投影型光電子解析装置である。従来のエネルギー分析PEEMに対し、Fig.1に示すように、運動量空間での視野径を最大 $\phi 6.4 \text{ \AA}^{-1}$ まで広げられる特徴を活かし、顕微モードで選択した数 μm 大の微小領域からのバンド分散を計測することができる。分子研 UVSOR 軟 X 線ビームラインにて、欧州外で初となる光電子運動量顕微鏡専用実験ステーションを立ち上げた¹⁻³⁾。本講演では、以下に挙げたいくつかの測定例を紹介し、光電子運動量顕微鏡法による表面電子物性研究の展開について考えたい。

・Ir(111)双晶薄膜からのバンド分散分離計測

小視野径を活かし、片方のドメインのバンド分散を分離した。2次元スピフィルターに使うIr(001)薄膜表面の電子状態計測も進めている。

・貴金属の表面状態と内殻表面準位の $h\nu$ 依存性

表面状態と内殻準位の表面成分強度の励起光エネルギー依存性で奇妙な挙動を観測した。

・層状物質 TaS₂ の価電子帯と相転移

代表的な CDW 相転移の電子状態を再訪する。

他に、軽元素 K 吸収端の共鳴光電子分光、表面吸着分子種の軌道イメージング、2D/3D スピン分析器の研究が進んでいる。

本成果は UVSOR 協力研究ビームライン BL6U のプロジェクトに連携する共同研究に負うところが大きい。大阪大学菅正名誉教授、坂本一之教授、田中慎一郎准教授、青山学院大学黄晋二教授、筑波大学山田洋一准教授にこの場をお借りして感謝申し上げます。

文 献

- 1) F. Matsui, et al.: Jpn. J. Appl. Phys., **59**, 067001 (2020).
- 2) S. Makita, et al.: e-J. Surf. Sci. Nanotech. **19**, 42 (2021).
- 3) 松井他：表面と真空 **64**, 262 (2021).

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

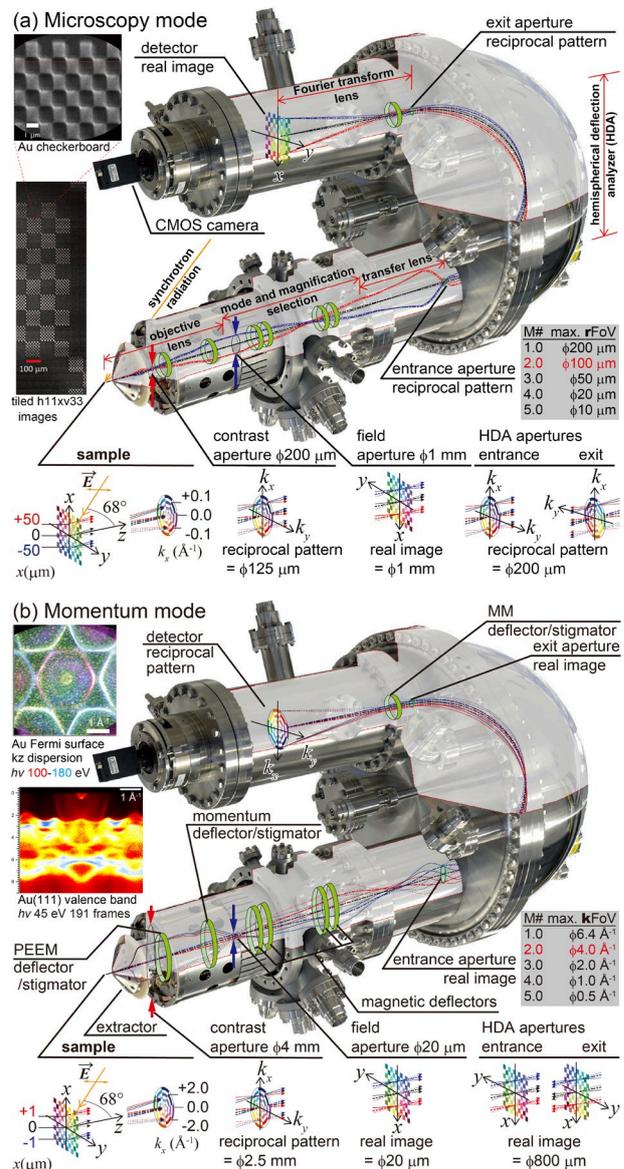


Fig. 1. 光電子運動量顕微鏡。(a) 顕微鏡モードおよび (b) 運動量モードの電子軌道の概略図。[文献3より]

10:00 AM - 10:15 AM (Wed. Nov 3, 2021 9:00 AM - 11:45 AM Room A)

[その他] Break time

軟X線顕微鏡による接着界面の物理的・化学的状態の可視化

○山根 宏之^{1,2*}¹光科学イノベーションセンター, ²理化学研究所 放射光科学研究センター

Physical and chemical imaging of adhesive interfaces by soft X-ray spectromicroscopy

○Hiroyuki Yamane^{1,2*}¹Photon Science Innovation Center, ²RIKEN SPring-8 Center

はじめに

「接着」は古来より用いられてきた接合方法で、分子レベルからマクロレベルに至るマルチスケールの現象が複合的に関与する。本講演では、次世代の航空機や自動車における接着技術の重要性と課題について概説し、その課題に放射光軟X線がどう貢献できるのか？という問いに取り組んだ研究を紹介する。

軟X線を用いた接着界面の観察

次世代の航空機や自動車では、運行性能の向上に加えて、低燃費化を通じた環境負荷の低減が求められている。そのためには機体・車体の軽量化が必須であり、炭素繊維複合材 (CFRP) や高強度ポリマーなどの軽量で高強度な構造材料の研究開発が進んでいる。軽量で高強度な構造材料の特性を活かしきる組み立て技術として、従来のボルト締結や溶接ではなく、接着接合が有望視されている。しかしながら、接着強度に大きく影響する分子レベルの接着メカニズムの理解は限定的で、その議論の多くは化学結合、物理吸着、機械結合といった機構の定性的な議論に留まっている。これが人命を預かる航空機・自動車産業における接着接合の実装のボトルネックとなっている。

接着界面の物理的・化学的情報を可視化できれば、接着メカニズムの定量的理解に大きく貢献できる。我々は、放射光軟X線計測を高分子系接着界面に適用するために、試料損傷しきい値の定量、軟X線吸収スペクトル (XAS) の帰属などの基礎的な知見を積み重ね、これらの知見に基づいた接着界面の軟X線顕微鏡観察スキームを確立した^{1,2}。

Fig. 1 はプラズマ前処理を行った熱可塑性樹脂母材とビスフェノールA型エポキシ系接着剤の接着界面に対し化学種イメージングを行った結果である³。接着界面近傍だけではなく、 μm スケールのバルク領域に

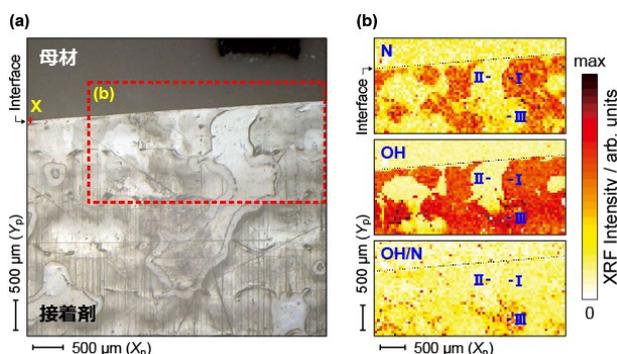


Fig. 1. SPring-8 の BL17SU で整備した軟X線顕微鏡²で取得したポキシ系接着剤と熱可塑性樹脂母材の界面の光学顕微鏡(a)と軟X線顕微鏡(b)によるイメージ。

おいてもプラズマ処理の効果が及んでいると解釈できる結果を得た。さらに、界面近傍の局所 XAS 測定より、母材-接着剤間での共有結合の形成を示す結果を得ることに成功した。その詳細は講演で解説する。

現状では、「軟X線顕微鏡で接着界面を可視化した。」というレベルに留まっており、「得られた化学状態分布が接着強度 (力学特性) にどのように影響しているのか？」という課題については明らかにできていない。様々な接着強度を示す接着接合試料の軟X線イメージングを行うことで、化学状態と接着強度の相関が見えてくるものと考えられる。

本研究は以下の方々 (敬称略) との共同研究で行われました。大浦正樹、石原知子、初井宇記、石川哲也 (理研 SPring-8)、高橋修 (広大院理)、下位幸弘、大久保雅隆 (産総研)、山崎紀子、長谷川剛一、高木清嘉 (三菱重工)。

文 献

- 1) H. Yamane *et al.*: J. Phys. Chem. C **124**, 9622 (2020).
- 2) M. Oura *et al.*: J. Synchrotron Rad. **27**, 664 (2020).
- 3) H. Yamane *et al.*: Commun. Mater. **2**, 63 (2021).

*E-mail: yamane@phosic.or.jp

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

HAXPES による結晶シリコン太陽電池の評価

西原 達平¹, Lee Hyunju¹, 原 知彦², 築紫 大河¹, 大下 祥雄², 〇小椋 厚志^{1, 3*}¹明治大学理工学部, ²豊田工業大学, ³明大 MREL

Investigation of problems in crystalline silicon heterojunction solar cells by HAXPES

Tappei Nishihara¹, Lee Hyunju¹, Tomohiko Hara²,
Taiga Tsukushi¹, Yoshio Ohshita², and 〇Atsushi Ogura^{1, 3*}¹Meiji University, ²Toyota Technological Institute, ³MREL

1. はじめに

近年、クリーンエネルギーへの期待は高く、コストパフォーマンスに優れた結晶シリコン太陽電池の高効率化のための様々な研究が行われている。その手段として、パッシベーション性能の向上や、キャリア選択構造(Carrier Selective Contact: CSC)の利用が提案され、ヘテロ接合を用いた太陽電池(Silicon Heterojunction: SHJ)が注目されている¹⁾。

ヘテロ接合界面の評価手法として、電気測定や断面透過型電子顕微鏡(Transmittance Electron Microscope: TEM)などによる電気、物理構造評価に加え、化学結合状態やバンド構造も性能向上にかかわる重要な要素であることが明らかになってきている。

本発表では、SHJ 太陽電池の高効率化のために、変換効率の劣化要因を硬 X 線光電子分光法(Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy: HAXPES)を用いて評価した。特に、SHJ 太陽電池に用いられる透明導電膜(Transparent Conductive Oxide film: TCO)に関連する特性劣化要因評価や、新規 CSC 材料として注目されている酸化チタン(TiO_x)および二次元層状物質である遷移金属ダイカルゴゲナイド(Transition Metal Dichalcogenide: TMD)について紹介する²⁾。

2. HAXPES を用いた課題解明

TCO の新材料として水素化酸化インジウム(Hydrogenated-Indium Oxide: IO:H)は、近赤外領域でのフリーキャリア吸収が抑制される高透過率を有するために SHJ 太陽電池への応用が期待されている³⁾。しかし、従来の TCO への単純な置換では、変換効率の主要な決定要因の1つである Fill Factor (FF)特性が著しく劣化する⁴⁾。我々は HAXPES を用いて IO:H に関連する界面の化学結合状態を評価し、FF 劣化要因となり得

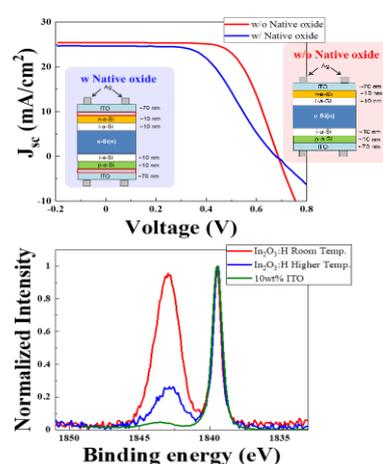


Fig. 1. 界面酸化物層と電気特性の相関および IO:H 成膜後の界面化学結合状態⁴⁾

る変化を観測した。さらに、この結果を基に代替案を提案し、FF 特性の改善に成功した(Fig. 1 参照)^{4, 5)}。

また、新規 CSC 材料として注目されている TMD や TiO_x と Si 基板におけるバンド構造を明らかにし、本実験で用いた TMD である MoS₂ は、電子選択層として働くことを明らかにした。

本研究の一部は NEDO の支援で行われた。

文 献

- 1) M. A. Green *et al.*: Prog. Photovolt. Res. Appl. **29**, 3 (2021).
- 2) T. Matsui *et al.*: Sol. Energy Mater. Sol. Cells **209**, 110461 (2020).
- 3) T. Koida *et al.*: Phys. Status Solidi A **215**, 1700506 (2018).
- 4) T. Nishihara *et al.*: Mater. Sci. Semicond. Process. **132**, 105887 (2021).
- 5) T. Nishihara *et al.*: ECS J. Solid. State Sci. Technol. **10**, 055013 (2021).

*E-mail: a_ogura@meiji.ac.jp

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

雰囲気光電子分光法によるパラジウム-金合金の水素吸蔵過程のリアルタイム観測

○小坂谷 貴典^{1,2*}, 山本 達³, 松田 巖⁴, 吉信 淳⁴, 横山 利彦¹¹分子科学研究所, ²JST さきがけ, ³東北大学国際放射光イノベーション・スマート研究センター, ⁴東京大学物性研究所

Real-time observation of hydrogen absorption in palladium-gold alloys by ambient-pressure X-ray photoelectron spectroscopy

○Takanori Koitaya^{1,2*}, Susumu Yamamoto³, Iwao Matsuda³, Jun Yoshinobu⁴ and Toshihiko Yokoyama¹¹Institute for Molecular Science, ²JST PRESTO, ³SRIS, Tohoku University, ⁴ISSP, The University of Tokyo

パラジウム系合金試料は水素吸蔵材料としてよく知られており、試料表面および内部への水素吸脱着過程は幅広く研究されている。その中でも、パラジウム-金(Pd-Au)合金は水素吸蔵材料としてのみならず、水素センサー¹⁾や不均一触媒²⁾など、様々な分野で応用が期待されている。また、パラジウムに金を添加すると純パラジウムよりも水素吸収が促進されることも知られている³⁾。水素が関わる現象に対する合金化の効果の起源を明らかにするには、その機能が発現している条件下でオペランド分光測定を行うことが非常に重要となる。そこで我々は雰囲気光電子分光法(AP-XPS)を用いて、Pd-Au 合金への水素吸脱着過程における電子状態変化をリアルタイムで測定し、パラジウム合金と水素間の相互作用など、水素吸脱着過程に関わる重要な知見を明らかにすることを目指した。

実験は SPring-8 高輝度軟 X 線ビームライン BL07LSU に設置してある軟 X 線 AP-XPS 装置を用いて行った。⁴⁾ 圧力変化に伴う水素吸脱着過程の追跡を可能にするために、まず軟 X 線雰囲気光電子分光装置の改良を行った。それにより従来は圧力上限が 20 mbar であったのが、100 mbar 程度の気相雰囲気中で十分なシグナル強度およびエネルギー分解能で AP-XPS 測定が可能となった。

装置改良後に Pd-Au 試料を用いて実験を実施した。Fig. 1(a), (b)には気相水素を線形昇圧制御 ($\beta = 0.01$ mbar/s) しながら測定した Pd 3d, Au 4f AP-XPS スペクトル、およびピーク位置の圧力依存性を示す。水素圧力が 20 mbar 程度まで上がると水素吸収が起こり、それに伴ってそれぞれの内殻ピークスペクトルも変化が起こることが分かった。また Fig. 1(b)を見ると、状態変化が起こる水素圧力は吸蔵 (昇圧) 過程と脱離 (降

圧) 過程で明確に異なっている (ヒステリシス)。この結果は水素雰囲気中で金属-水素化物相転移が起こり、それが各元素の化学状態変化を引き起こしていることを示唆している。

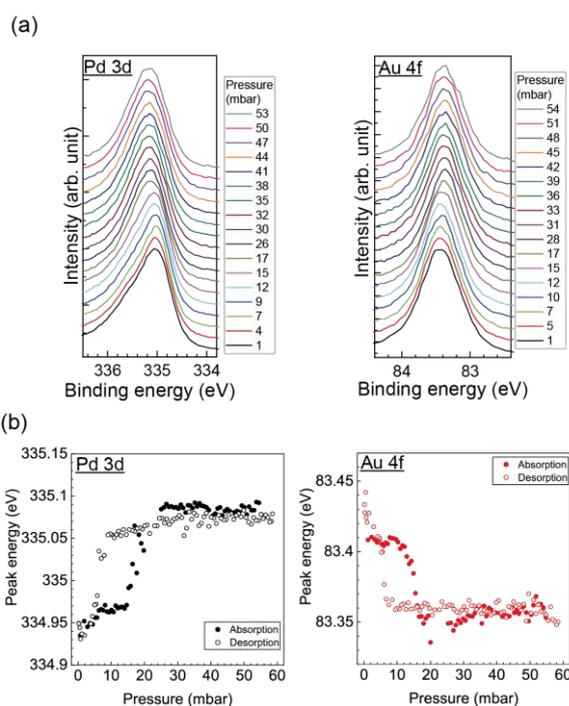


Fig. 1. (a) 昇圧過程の Pd-Au 合金試料(Au: 12 at%)の Pd 3d, Au 4f AP-XPS スペクトル ($h\nu = 1600$ eV, $\beta = 0.01$ mbar/s). (b) メインピーク位置の水素圧力依存性。

文 献

- 1) C. Wadell et al., *Nano Lett* **15**, 3563 (2015).
- 2) Y. He et al., *Catal. Today* **339**, 48 (2020).
- 3) K. Namba et al., *Proc. Natl. Acad. Sci.* **115**, 7896 (2018).
- 4) T. Koitaya et al., *Top. Catal.* **59**, 526 (2016).

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

炭酸マンガン鉱物水分解触媒の開発と X線吸収分光を利用した触媒機能の解明

○坂井 ありす¹, 吉田 真明^{1*}

¹ 山口大学大学院創成科学研究科

Development of MnCO₃ Mineral catalyst and the Function Elucidation by XAFS

○Arisu Sakai¹ and Masaaki Yoshida^{1*}

¹Yamaguchi University

1. はじめに

持続可能な社会の実現への糸口として、再生可能エネルギーを利用した水素製造プロセスが注目を浴びている。しかし水の電気分解で水素を製造する場合、過電圧の影響による酸素生成側の反応効率の低さが課題となっている。そのため様々な酸素生成触媒が提案されてきたが、なかでも近年、酸化マンガンが優れた酸素生成触媒として機能することが報告され、多くの研究グループによって開発が進められている^{1,2,3}。本研究では全く新しい手段として、菱マンガン鉱(主成分MnCO₃)を粉砕したものを触媒とした。さらに、開発した鉱物触媒の反応機構について電子状態や局所構造の観点から推測するため、X線吸収微細構造(XAFS)法により分析を行った。

2. 実験

MnCO₃ 鉱物をハンマーやメノウ乳鉢で砕き、さらに回転数 200 rpm で湿式ボールミル処理して触媒を作製した。次に作製した鉱物触媒について、SEMによる表面観察や電気化学測定による触媒活性試験を行った。また、放射光施設 SPring-8 で、透過法・He 転換電子収量法による Mn-K 端 XAFS 測定を行った。

3. 結果と考察

最初に、ボールミル処理後の鉱物が粒径数百 nm の均一な粒子となっていることを SEM で確認した。続いて電気化学活性試験により、鉱物をボールミル処理することで触媒活性を持たせられることが明らかとなった。さらに XAFS 測定の結果、鉱物触媒内の Mn の価数が 2 価であることが示された。また、透過法(バルク敏感)と電子収量法(表面敏感)の測定結果を比較すると、ピーク強度やデバイワラー因子に差異が見られることから、鉱物触媒の表面は内部と比べて構造に

歪みを持つことが示唆された。したがって本研究で開発した MnCO₃ 鉱物触媒は、ボールミル処理で表面構造に歪みが生じて反応サイトとして機能するため、優れた水分解活性を示すものと考察した。

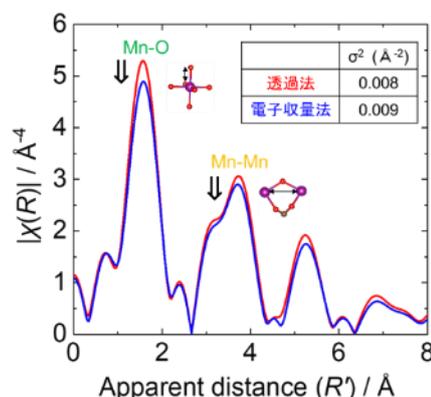


Fig. 1 MnCO₃ 鉱物 XAFS 解析

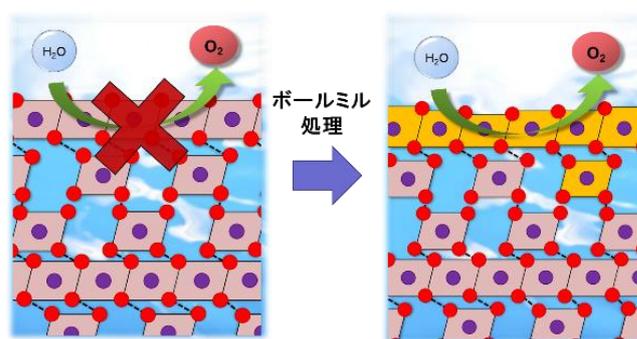


Fig. 2 水分解触媒活性の発生

文 献

- 1) A. Ramirez *et al.*, *J. Phys. Chem.*, **2014**, 118, 26
- 2) Y. Meng *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, 32
- 3) S. Tsunekawa *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **2020**, 124, 43

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

Division

[1Ba01-10] 摩擦の科学研究部会「SDGsの実現に向けた摩擦観測と制御」

Chair: Naruo Sasaki(The University of Electro-Communications), Koji Miyake(National Institute of Advanced Industrial Science and Technology)

Wed. Nov 3, 2021 9:00 AM - 11:45 AM Room B (Olive)

[1Ba01] Friction Measurement and Control for the Realization of SDGs

*koji miyake¹, Kengo Manabe¹ (1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology)

9:00 AM - 9:30 AM

[1Ba03] The dynamic stiction mode as a different description of macroscopic static friction

*Ken Nakano¹ (1. Yokohama National University)

9:30 AM - 10:00 AM

[その他] Break time

10:00 AM - 10:15 AM

[1Ba06] Water adsorption on hydrophilic surfaces: Chemical homogeneity “before” friction

*Shu-hei Urashima^{1,2}, Taku Uchida¹, Yoshikazu Homma², Hiroharu Yui^{1,2} (1. Department of Chemistry, Faculty of Science, Tokyo University of Science, 2. Water Frontier Research Center in TUS)

10:15 AM - 10:45 AM

[1Ba08] Challenge to construct new lubrication system focusing on frictional interface structure of ionic liquids

*shouhei kawada¹, Shunsuke Tanji², Masaaki Miyatake², Shinya Sasaki² (1. Kansai University, 2. Tokyo University of Science)

10:45 AM - 11:15 AM

[1Ba10] Low-friction surfaces prepared using a water-soluble amphiphilic polymer

*Shinji Yamada¹ (1. Kao Corporation)

11:15 AM - 11:45 AM

摩擦の科学を取り巻く最近の産業・社会動向

○三宅 晃司^{1*}, 真部 研吾¹

¹国立研究開発法人 産業技術総合研究所

Recent industrial and social trends surrounding the science of friction

○Koji Miyake^{1*} and Kengo Manabe¹

¹National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

新型コロナウイルス感染症の流行や世界各地での大規模災害等の前例のない非連続な変化により、世界的に気候変動対策の変化がみられるようになった。コロナ禍からの経済復興において、気候変動対策等の課題も考慮した復興を目指すグリーンリカバリーが強く意識されている。欧州では、欧州グリーンディールと呼ばれる気候変動対策を打ち出し、すべての政策に関し気候変動・環境課題に取り組むことを表明している。米国では、気候変動に関するパリ協定への復帰を表明し、気候変動に関する新方針を打ち出した。中国でも、2060年までに温室効果ガスの排出実質ゼロを目指すことを宣言した。我が国においても、2050年までに、温室効果ガスの排出を全体としてゼロにする、すなわち2050年カーボンニュートラル、脱炭素社会の実現を目指すことを表明している。これを受け、2021年6月に「2050年カーボンニュートラルに伴うグリーン成長戦略」が策定されている。

そのなかで、電力会社等による発電に関する電力部門については電源の脱炭素化を行いつつ、産業・民生・運輸等の非電力部門の電化を進めることで、温室効果ガス排出削減を行うとしている。非電力部門の電化の結果として電力需要が増加することが見込まれるため、省エネ関連産業のさらなる成長が期待されている。これまでトライボロジーは機器の省エネルギーや環境、安全に寄与してきたが、今後、その重要性が再認識されるだろう。このような状況下、今後のトライボロジー技術は、さらなる省エネルギーと低環境負荷への貢献が求められるといえる。本講演では、これらの社会情勢と近年のトライボロジー研究の動向について概説したい。あわせて、最近の我々の研究成果について簡単に紹介したい。

上記のような流れを受けて、我々は、生物が持つ優れた表面構造・機能を模倣するバイオミメティクスを

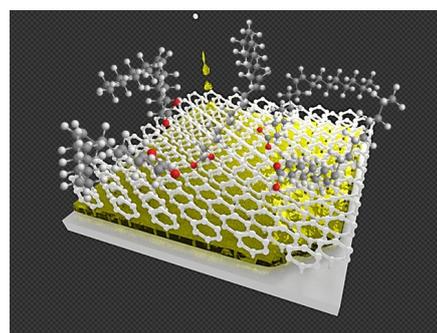


Fig. 1. FLOAT のイメージ図

活用し、多様な液体を滑らせることができる Liquid-Infused Surfaces (LIS)に着目し、液体だけではなく、固体に対する滑り性能（摩擦係数の低減）も示す表面の創生を試みている¹⁾。その結果 LIS の中でも、特に滑り性能の高い凹凸の無い LIS をトライボロジー表面へと展開し、FLOAT (Friction-reducing Liquidity Oil-Adsorbed Tribo-surface) として、多機能性を有する低摩擦表面を実現できる可能性を示した。さらに、生体模倣機能を活用し、高速に自己修復可能な持つ表面をトライボロジーに適応する可能性についても検討している²⁾。その結果、1秒で92%、10秒で100%の復元率を持つ表面を創生することができた。これらの結果が、今後のトライボロジーの展開に活用されることを期待している。

文 献

- 1) K. Manabe, M. Nakano, Y. Hibi, and K. Miyake: Adv. Mater. Interfaces **7**, 1901818 (2020).
- 2) K. Manabe, M. Nakano, K. Miyake, and Y. Norikane: Chem. Eng. J. **424**, 130568 (2021).

*E-mail: koji-miyake@aist.go.jp

マクロな静摩擦の異なる描像「動的固着モード」について

○中野 健¹¹横浜国立大学

The dynamic stiction mode as a different description of macroscopic static friction

○Ken Nakano¹¹Yokohama National University

フランスの物理学者 Charles-Augustin de Coulomb (1736~1806 年) が実験的に得た固体摩擦に関する法則は、二百年以上を経た現在もなお、「Coulomb の摩擦則」として知られている。そのひとつとして、静摩擦に関する有名な記述、すなわち「静摩擦力は動摩擦力よりも大きい」という法則が知られている。つまり、Coulomb の摩擦則は、「固体摩擦には静摩擦と動摩擦の二種類が存在する」ことが前提となっている。確かに、テーブルの上に物体を置き、テーブルを静かに傾けると、物体はしばらく静止しているが、テーブルがある角度に達すると、突然すべり始める。大学入試の頻出問題としても知られるこの現象は、動摩擦とは異なる静摩擦の存在を、我々に強く印象づける。

典型的な摩擦試験にも、静摩擦は少し異なる形で現れる。例えば、pin-on-plate 試験 (図 1 左) では、ばねの先端に pin を取り付けて、垂直荷重 W で plate に押し付け、駆動速度 V で plate を動かすと、摩擦力を受けたばねが変形する。ばねの剛性 k を既知として、ばねの変形量の時間変化 $x(t)$ を計測し、力の釣りが合いを仮定すれば、摩擦力の時間変化を $F(t)=kx(t)$ より得る。この手法で摩擦力を計測すると、一般に plate の起動後しばらくは、 $F(t)=kVt$ の関係に従い、摩擦力が線形的に時間変化する。この関係は、pin と plate が一体となり運動すること、すなわち両者の「固着」を示唆することから、そこに作用する摩擦力が静摩擦であることを、我々は信じて疑わない。

しかし近年、著者らの研究グループは、上記のように観測されるマクロな静摩擦について、Coulomb とは全く異なる描像があり得ることを発見した[1]。この描像の核をなすのは、図 1 右に青色で示した微小な偏角である。これは、異方的なばねの剛性主軸の向き (緑色の点線) と駆動速度の向き (青色の点線) がなす角で、現実の系では避けることができない非零の「面内

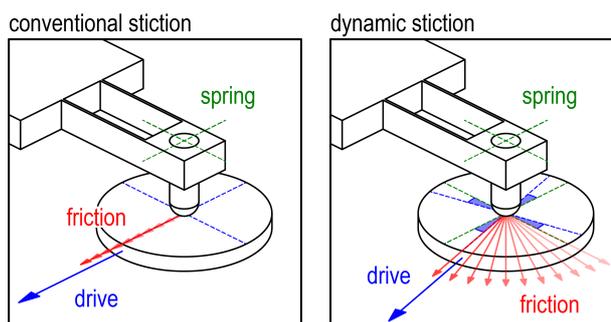


Fig. 1. The conventional stiction (left) and the dynamic stiction (right) appearing in typical friction testing. The inevitable non-zero blue angle, in-plane misalignment, causes the rotation of the kinetic friction vector.

ミスアライメント」である。剛性の異方性が十分に大きいことを仮定して、このシステムの時間発展を力学的に解くと、実は、自発的に生じる動摩擦力ベクトルの回転により、あたかも静摩擦力が作用しているかのような挙動が認められた[1]。さらに、見掛けの静摩擦力が作用する状況を詳しく調べると、過去に複数の実験系で観測されていた極低速すべり[2,3]を忠実に再現することも明らかになった[1]。

「動的固着モード」と呼ぶこの現象の本質は、非線形な力学系のダイナミクスが生む仮想的な減衰である。極論すれば、我々がしばしば目にする「固着-すべり遷移」は、固体の物性論にその理由を探さなくとも、純粋に力学的な言葉だけを用い、「過減衰-不足減衰遷移」として説明することもできる。従来とは全く異なるこの描像の守備範囲を明確にするために、今後も異なる視点から研究を深化させたい。マクロからマイクロまで、様々な研究者との連携の必要性を強く感じている。

文献

- [1] K. Nakano and V. L. Popov: *Phys. Rev. E* **102**, 063001 (2020).
- [2] F. Heslot et al.: *Phys. Rev. E* **49**, 4973 (1994).
- [3] V. L. Popov et al.: *Tectonophys.* **532**, 291 (2012).

*E-mail: nakano@ynu.ac.jp

10:00 AM - 10:15 AM (Wed. Nov 3, 2021 9:00 AM - 11:45 AM Room B)

[その他] Break time

親水性材料表面への水吸着：「摩擦前」の化学的表面的均一性

○浦島 周平^{1,2}, 内田 琢¹, 本間 芳和², 由井 宏治^{1,2*}¹東京理科大学・理, ²東京理科大学・ウォーターフロンティア研究センター

Water adsorption on hydrophilic surfaces: Chemical homogeneity “before” friction

○Shu-hei Urashima^{1,2}, Taku Uchida¹, Yoshikazu Homma², and Hiroharu Yui^{1,2*}¹Tokyo University of Science, ²Water frontier research center in TUS

1. はじめに

大気中の材料表面における摩擦力は、大気の湿度によって変化する。この湿度依存性は摩擦接触面への吸着水の凝集によって議論されることが多く、例えば凝集した水が摩擦面を毛細管架橋することで見かけの荷重圧力が上昇するモデルなどが提唱されている。^{1,2)} また、摺動速度（接触時間の逆数）と温度を変化させながら摩擦力を計測すると、吸着水が元あった状態から凝集状態に移るための遷移時間がアレニウスの式で良く説明される、といった結果も得られている。²⁾

しかし従来の研究では、吸着水がどのように凝集していくか、その過程の描像は得られておらず、また摩擦接触前の吸着水については暗黙のうちに均一な薄膜状態が仮定されている。これは、材料が親水性で水によく濡れる場合には一見妥当な仮定に思える。しかし、水分子が表面を埋め尽くしたとしても数分子層にしかならない程少数の場合、均一薄膜は表面自由エネルギーの大きな空気/水界面の面積を増大させてしまうことから、この仮定が吸着水に対して成り立つかは不明でない。また、凝集過程を分子レベルで捉えるためには、摩擦接触前の吸着水がどのような構造を取り、周囲とどのような相互作用をしているかを知ることが重要である。そこで我々は代表的な親水性材料であるシリカに対し、表面吸着水の構造を振動分光解析した。

2. 実験

ヘテロダイン検出振動和周波発生(HD-VSFG)分光法と呼ばれる、界面分子だけの振動スペクトルを選択的に計測できる分光法を用い、湿度可変セルに収めた赤外グレード合成石英表面のスペクトルを計測した。この分光法は検出厚み 1 nm 以下程度の高い表面選択性を持ち、また結果を赤外分光などと同様に解釈できるため、周囲との分子レベルでの相互作用を解析できる。

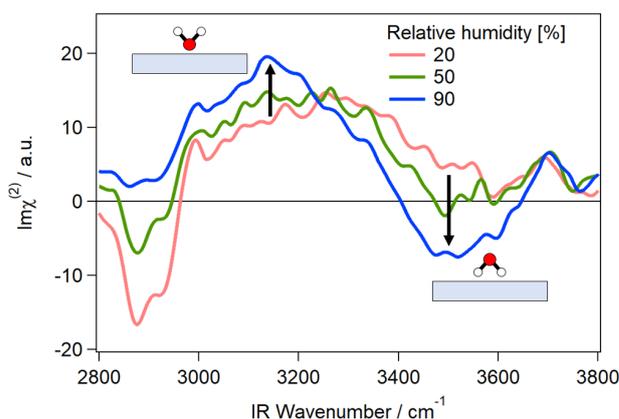


Fig. 1. シリカ表面吸着水のHD-VSFG スペクトル

3. 結果と考察

図1に得られたHD-VSFGスペクトルを示す。この分光法では信号が正にも負にも現れるが、この符号は水分子の配向を直接反映しており、湿度の増加とともに信号が両方向に成長していることは、この界面には少なくとも二種類の水が存在することを意味している。この分光法は界面分子しか測定にかからないため、湿度が増加して吸着水層が厚くなっても信号強度が増大することはない。しかし実験では湿度に応じて信号が成長する結果が得られた。このことから我々は、吸着水は低湿度においてシリカ表面を覆いつくさずに液滴状に分布しており、湿度の増加とともに表面を覆う面積が増大していくと結論した。³⁾ 今後は固体潤滑剤として用いられる炭素材料に対しても同様の計測を行い、吸着水が摩擦に影響を及ぼすメカニズムに対してより一般的な描像を得ることを目指している。

文 献

- 1) L. Chen *et al.*: *Langmuir* **33**, 9673 (2017).
- 2) R. Szożkiewicz and E. Riedo: *Phys. Rev. Lett.* **95**, 135502 (2005).
- 3) S. Urashima *et al.*: *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22**, 27031 (2020).

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

イオン液体の摩擦界面構造に着目した新たな潤滑システム構築への試み

○川田 将平^{1*}, 丹治 隼輔², 宮武 正明², 佐々木 信也²¹関西大学システム理工学部, ²東京理科大学工学部**Challenge to construct new lubrication system
focusing on frictional interface structure of ionic liquids**○Shouhei Kawada^{1*}, Shunsuke Tanji², Masaaki Miyatake² and Shinya Sasaki²¹Kansai University, ²Tokyo University of Science

1. はじめに

気候変動を始めとした地球環境問題を背景に、機械システムにおける摺動部の摩擦を極限まで低減する機械要素技術の開発が求められている。そのためには、既存の潤滑・摩擦システムにおける摩擦低減メカニズムの理解とそれを応用した新たなシステムの構築が必要である。潤滑油や低摩擦材料による摩擦低減メカニズムは、古くから議論されており、摩擦界面における潤滑油の吸着構造や摩擦材料の組成などが大きく寄与していることがわかっている。

2. 摩擦界面構造と潤滑システムへの応用

本研究においては、イオン液体を潤滑剤として着目した。イオン液体は、固液界面構造で安定な層構造を形成する¹⁾ことが知られており、摩擦界面においても摩擦低減をもたらす潤滑膜を形成することが期待されている。実際にイオン液体は、図1に示すように金属表面において、金属表面との電気的相互作用によりアニオンリッチな吸着膜を形成し、摩擦低減効果を発揮することが報告されている²⁾。以上の内容から、イオン液体は、摩擦界面で電気二重層を形成すると考えられ、それを能動的に制御することで新たな潤滑システムの構築ができると考えられる。実際に、摩擦材料表面に電位を与えることで、図2に示すように摩擦係数の能動的制御に成功している³⁾。本講演では、摩擦係数を制御する試みについての現状を説明する。

3. 謝辞

本研究は、JST 研究成果最適展開支援プログラム (A-STEP) トライアウト JPMJTM20MQ の助成を受けたものです。

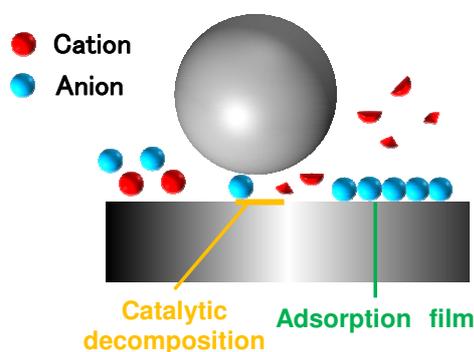


Fig. 1. イオン液体による摩擦低減メカニズム

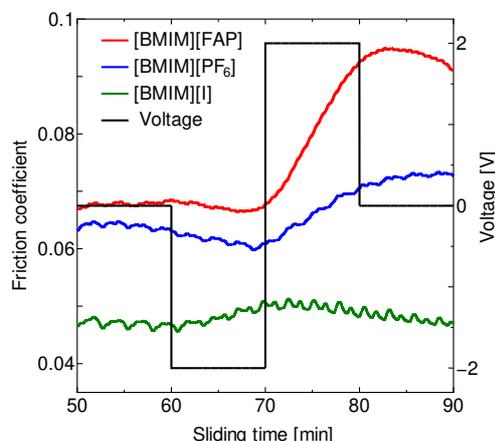


Fig. 2. イオン液体潤滑下における摩擦係数の制御

文 献

- 1) Y. Yokota, T. Harada and K. Fukui: Chem. Commun. **46**, 8627 (2010).
- 2) S. Kawada, S. Watanabe, C. Tadokoro, R. Tsuboi and S. Sasaki: Tribol. Int., **119**, 474 (2018).
- 3) S. Kawada, S. Ogawa, S. Sasaki and M. Miyatake: Tribol. Online, **14**, 71 (2019).

*E-mail: s-kawada@kansai-u.ac.jp

水溶性の両親媒性高分子を用いた超低摩擦界面の設計

○山田 真爾*

花王株式会社 解析科学研究所

Low-friction surfaces prepared using a water-soluble amphiphilic polymer

○Shinji Yamada*

R&D - Analytical Science Research, Kao Corporation

1. はじめに

水系潤滑は生体における低摩擦を司るすべり機構であり、人工関節やコンタクトレンズ等に代表される医療機器・材料を中心に幅広く応用されている。また、水潤滑はエネルギーの効率的利用はもちろん、低環境負荷など SDGs の観点からもメリットが大きく、摺動素材として相性の良いセラミックス系材料と組み合わせた機械分野への応用検討も進んできている。

水系潤滑の適用分野拡大に向けた課題の一つは、耐荷重能の向上である。水は油と異なり、固体/固体接触界面のナノレベルの隙間で分子が幾何学的に充填しても増粘や固化を生じず、液体としての高い流動性を維持できる。このことはもちろん、水潤滑が境界摩擦条件下で低摩擦を実現できる分子的な起源であるが、その高い流動性ゆえに水分子は高荷重下で接触界面から排出されやすい。そのため、界面に水分子を保持するための工夫が必要であり、それには大きく固体表面を改質する方法と、水に添加剤を加える方法がある。我々は後者に着目し、両親媒性の高分子添加剤を応用した水系潤滑技術を検討している。

2. 両親媒性高分子吸着層による超低摩擦^{1,2)}

水溶性の両親媒性高分子は分子内に親水的な構造(イオンや極性基)と疎水的な構造を有し、水中では自己会合して親水部が水和殻を形成することで溶解している。これを水系潤滑の添加剤として用い、固体表面に均一に吸着させて水和殻を界面に並べることが出来れば、水分子が生じる短距離斥力(水和斥力)によって荷重を支えることができる。水和殻を形成する水分子の運動性はバルク水と比較してせいぜい二桁程度低くだけであり、摩擦せん断と共に流動できる。これが水系潤滑による超低摩擦の分子的な機構である。

我々は、シリコン系両親媒性高分子 Bis-Isobutyl

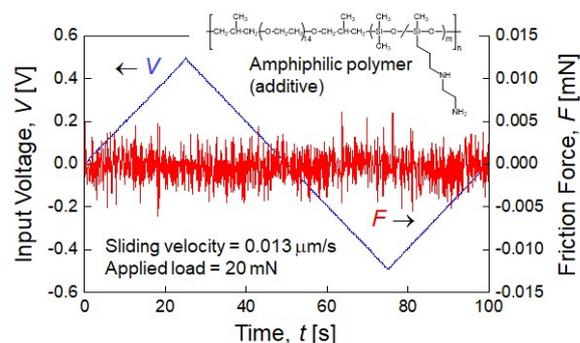


Fig. 1. Friction output between mica surfaces separated by the aqueous solution of an amphiphilic polymer additive.

PEG-14/Amodimethicone Copolymer (BIPA) の水溶液について検討を行った。表面力測定装置(Surface Forces Apparatus, SFA)を用いてその摩擦挙動とせん断中の膜厚を評価した。BIPA 水溶液を雲母基板間に挟み垂直荷重によって薄膜化すると、膜厚約 3 nm の界面膜が得られた。雲母表面間の摩擦力は、BIPA 濃度・調製条件によっては最大荷重(20mN)条件でも検出限界(約 0.0006 mN)以下であった(Fig.1)。この場合の摩擦係数を $\mu = F/L$ から見積もると 10^{-5} オーダーとなるが、これは水和潤滑として報告のある μ として世界最小レベルの値である。BIPAは対向する雲母基板上にそれぞれ一層ずつの吸着層を形成し、その界面には水和殻の形成に関与している1分子層程度の水が介在する。この水分子層が平滑で連続した滑り面として働くことで、極めて低い摩擦が実現したと考えられる。

文 献

- 1) T. Miyamoto, N. Yamazaki, S. Watanabe and S. Yamada: Langmuir **35**, 15784 (2019).
- 2) H. Kimura, T. Miyamoto, N. Yamazaki, S. Watanabe and S. Yamada: Polym. J. (2021).
<https://doi.org/10.1038/s41428-021-00515-w>

*E-mail: yamada.s@kao.com

Division

[1Ap01-15] 表面分析研究部会「最近の表面分析いろいろ」

Chair: Mineharu Suzuki, Hideki Yoshikawa (National Institute for Materials Science)

Wed. Nov 3, 2021 1:30 PM - 5:30 PM Room A (Udon)

[1Ap01] Issues in Reliability of Measurement Data

*MINEHARU SUZUKI¹ (1. SA Consulting)

1:30 PM - 1:45 PM

[1Ap02] Development of laboratory-based hard X-ray photoelectron spectroscopy

Tappei Nishihara¹, Masatake Machida², Satoshi Yasuno³, *Atsushi Ogura^{1,4} (1. Meiji University, 2. Scienta Omicron, 3. JASRI, 4. MREL, Meiji Univ.)

1:45 PM - 2:15 PM

[1Ap04] In Situ/Operando XPS Measurements

*Takuya Masuda¹ (1. National Institute for Materials Science)

2:15 PM - 2:45 PM

[1Ap06] Development and application of EnviroESCA, environmentally controlled X-ray photoelectron spectroscopy system

*Takashi Yamamoto¹, Paul M Dietrich², Mirko Weidner², Andreas Thissen² (1. Tokyo Instruments, Inc., 2. SPECS Surface Nano Analysis GmbH)

2:45 PM - 3:15 PM

[その他] Break time

3:15 PM - 3:30 PM

[1Ap09] Current status and issues of peak separation and analysis in XPS Datasets

*yoshitomo harada¹, masatomo sumiya¹, hiroshi shinotsuka¹, hiroaki tosaka¹, hideki yoshikawa¹, shigeo tanuma¹ (1. National Institute for Materials Science)

3:30 PM - 4:00 PM

[1Ap11] Spectrum adapted EM algorithm for high-throughput peak fitting analysis of spectral data

*Tarojiro Matsumura¹ (1. Advanced Industrial Science and Technology (AIST))

4:00 PM - 4:30 PM

[1Ap13] Trends of standardization of surface chemical analysis in ISO/TC 201 -Activities in ISO/TC 201/SC 4 and SC 7-

*Takaharu Nagatomi¹ (1. Asahi Kasei Corporation)

4:30 PM - 5:00 PM

[1Ap15] Standardization of Surface Characterization of Biological Materials

*Yoshishige Kimura¹ (1. Kanagawa University of Human Services)

5:00 PM - 5:30 PM

計測データの信頼性に関する課題提起

○鈴木 峰晴

SAコンサルティング

Issues in Reliability of Measurement Data

○Mineharu Suzuki

SA Consulting

1. はじめに

短期間での材料開発が進められている近年、多面的な信頼性が問題視されている¹⁾。表面分析の分野でも、計測装置、試料準備、計測、データ処理のフロー全てに渡る信頼性が問題となる。計測における信頼性の要素は、3R (repeatability, replicability, reproducibility) として整理されている²⁾。この概念は、実験系のみならず、計算科学にも拡張されている³⁾。

今回の学術講演会表面分析研究部会では、それを踏まえて、最新の装置を用いた計測、データ処理の進展を紹介していただき、さらには表面化学分析における標準化に関して議論する機会を企画した。

2. 3R について

文献 2, 3) では、計測に関する 3R を次のように定義している。

- **Repeatability** (繰返し精度) : 同一グループによる同一場所・計測系・計測条件での複数回計測から得られる精度。計算実験では、研究者が確実に計算を繰り返すことができることに相当する。
- **Replicability** (復元精度*) : 異なるグループによる同じ計測系・計測条件 (同一場所または異なる場所) での複数回計測から得られる精度。計算実験では、独立したグループが作成者の artifact を用いて同一の結果を得ることに相当する。 (*筆者の訳)
- **Reproducibility** (再現精度) : 異なるグループによる異なる場所・計測系・計測条件から得られる精度。計算実験では、独立したグループが完全に独立して開発した artifact を使用して同じ結果を得ることに相当する。

同様に JIS 規格⁴⁾でも repeatability (繰返し精度) は「同一と見なせるような測定試料について、同じ方法を

用い、同じ試験室で、同じオペレータが、同じ装置を用いて、短時間のうちに独立な測定結果を得る測定の条件による測定結果の精度」、また、reproducibility (再現精度) は「同一と見なせるような測定試料について、同じ方法を用い、異なる試験室で、異なるオペレータが、異なる装置を用いて、独立な測定結果を得る測定の条件による測定結果の精度」と定義されている。replicability に相当する JIS 規格は見当たらなかった。

3. 背景にあるもの

Bare 等⁵⁾は 3R が問題となる背景として、(a)近年の科学が学際的で多手法に渡ること、(b)システムや取り上げる課題・ツールの複雑さが増していること、(c)限られた資源での競争の激化を挙げている。筆者は、それに加えて、(d)研究・教育機関での分析化学の軽視や(e)分析研究者の長期的な育成不足や資産の継承不足があるのではないかと考えている。それらが、初歩的なミス、信頼性の問題を招いていると考えられる。

4. まとめに代えて

情報を公開するにあたっては繰返し精度の確認・公表は必須であり、復元精度・再現精度を高めるためには全てに渡り可能な限り多くの情報の開示が必要となる。再現精度向上のためには、異なる装置での計測条件の設定が大きな課題であり、高再現精度の実現は他 2 つの R を包含することになる。

文 献

- 1) M. Baker, Nature 533, 452 (2016).
- 2) S. L. McArthur, Biointerphases 14, 020201 (2019).
- 3) H. E. Plesser, Front. Neuroinf. 11, 1 (2018).
- 4) JIS Z8402-1「測定方法及び測定結果の精確さ (真度及び精度) - 第 1 部 : 一般的な原理及び定義」
- 5) D. Baer and I. Gilmore J. Vac. Sci. Technol. A 36, 068502 (2018).

*E-mail: suzuki.mineharu@SAconsul.com

実験室系硬 X 線光電子分光法の展開

西原 達平¹, 町田 雅武², 安野 聡³, ○小椋 厚志^{1, 4*}

¹明治大学理工学部, ²シエンタオミクロン(株), ³JASRI, ⁴明大 MREL

Development of laboratory-based hard X-ray photoelectron spectroscopy

Tappei Nishihara¹, Masatake Machida², Satoshi Yasuno³, and ○Atsushi Ogura^{1, 4*}

¹Meiji University, ²Scienta Omicron, ³JASRI, ⁴MREL

1. はじめに

デバイス性能を決定づける要因である埋もれた界面の評価手法の 1 つの手法として、従来の AlK α (1486.6 eV)や MgK α (1253.6 eV)を用いた光電子分光法(X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS)よりも高いエネルギーの X 線を使用した硬 X 線光電子分光法(Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy: HAXPES)が注目されている[1]。特に近年、実験室ベースの HAXPES(Lab. HAXPES)が開発され、放射光施設に加えて広く利用されつつある[2]。励起光源に液体 GaK α (9251.74 eV)を使用し、安定した高強度を確保している。本発表で、Lab. HAXPESを用いた様々な分野の実測例や今後の展望について述べる。

2. Lab. HAXPES を用いた実測例

我々は、これまで太陽電池や LSI デバイスの性能劣化の原因解明を Lab. HAXPES を用いて行ってきた。太陽電池デバイスでは、電極と透明導電膜の界面で酸化物が形成されていることを明らかにし、触媒反応の観点から形成メカニズムの解明を行った[3]。また、LSI デバイス構造の 1 つであるトレンチ構造に対し、原子堆積法(Atomic Layer Deposition: ALD)を用いて成膜を行ったシリコン窒化膜(SiN_x)がトレンチ上部、底部、側壁で組成が異なることが明らかになった[4]。

3. 今後の展望

Lab. HAXPES は今後、多種多様なアプリケーション応用に加えて、データベース構築、オペランド測定との 3 つの柱を中心とし広がると予想される(Fig. 1 参照)。LSI デバイスに電圧を印加しながら界面における電荷の挙動、準大気圧条件下で Li イオンバッテリーの電極と電解液の固液界面の解明、太陽電池デバイスにお

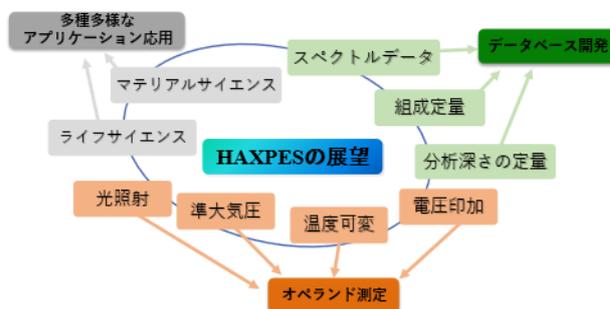


Fig. 1. Lab. HAXPES の今後の展望

る光照射時のバンド構造の変化など、多くのデバイスのオペランド測定が期待される[5, 6]。また、変性しやすい有機物などの新たなマテリアル応用への展開も予想される。加えて、放射光施設でも限定的な利用から解放されて、広範囲な利用が進むにつれ、これまで不足していた HAXPES 領域でしか測定ができないデータベース拡充の加速が望まれる。データベースの拡充により、従来の XPS 測定では一般的な元素濃度分析も角度分解と併用することで、非破壊での定量分析が可能になる[7]。

Lab. HAXPES の登場により、新たな分野での利用、埋もれた界面やデバイス動作時の評価など多くのことが明らかにされることが期待される。

文 献

- 1) S. Tanuma *et al.*: Surf. Interface Anal. **43**, 689 (2011).
- 2) A. Regoutz *et al.*: Rev. Sci. Instrum. **89**, 073105 (2018).
- 3) T. Nishihara *et al.*: ECS J. Solid State Sci. Technol. **10**, 055013 (2021).
- 4) T. Nishihara *et al.*: ECS Trans. **98**, 113 (2020).
- 5) T. Watanabe *et al.*: Jpn. J. Appl. Phys. **55**, 03DD12 (2016).
- 6) J. Maibach *et al.*: Rev. Sci. Instrum. **86**, 044101 (2015).
- 7) S. Yasuno *et al.*: Surf. Interface Anal. **50**, 1191 (2018).

*E-mail: a_ogura@meiji.ac.jp

実働環境下における XPS 計測

○増田 卓也^{1,2*}

¹物質・材料研究機構, ²北海道大学

In Situ/Operando XPS Measurements

○Takuya Masuda^{1,2*}

¹National Institute for Materials Science, ²Hokkaido University

1. はじめに

X線光電子分光法 (XPS) は、物質に X 線を照射し、光電効果によって発生する光電子のエネルギーを分析して、物質表面の元素組成や化学状態を非破壊的に知ることができる手法である。物質との相互作用が大きい電子を検出対象とするため、真空中において測定を行うことが不可欠であるが、入射光のエネルギーを変えずに多様な元素を高感度に検出できるという優れた特徴から、触媒・電気化学をはじめとした様々な界面反応への応用がなされてきた。

我々は、汎用的な Al-K α 線を装備した実験室型 XPS 装置を基盤として、液体はもとより、電圧印加状態における固液および固固界面観察を実現する計測システムを構築している。

具体的には Fig. 1 のように、厚さ 10 nm オーダーの薄膜を真空と液体を隔てる壁、X 線と光電子の透過窓として利用する「環境セル」を作製して、液体および液体/薄膜界面で発生する光電子を薄膜を透かして検出するという配置において、液体や固液界面を対象とした XPS 測定を実現している¹⁻⁴。

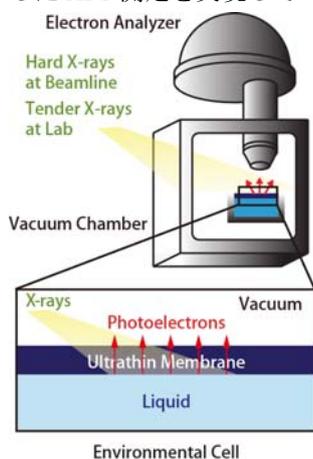


Fig. 1. 液体試料および固液界面反応を対象としたその場 XPS 測定の模式図。

また、固体電解質表面上に種々の電極層を気相析出させた薄膜型全固体電池を対象とした反応解析も行っている。Fig. 2 のように、全固体電池を大気非暴露で測定システムに導入して、外部から電圧を印加して充放電状態を制御しながら XPS 測定を行い、反応生成物および副生成物を動的に観察することによって、反応機構の解明を試みている^{5,6}。

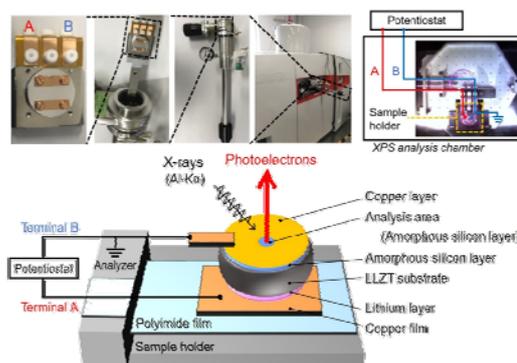


Fig. 2. 全固体電池のその場観察の模式図。

こうした実験室型装置を基盤とした計測システムの開発と応用事例について詳細に報告する。

文 献

- 1) T. Masuda, Top. Catal. 61, 2103 (2018).
- 2) T. Masuda, K. Uosaki, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 221, 88 (2017).
- 3) T. Masuda, H. Yoshikawa, H. Noguchi, T. Kawasaki, M. Kobata, K. Kobayashi, K. Uosaki, Appl. Phys. Lett. 103, 111605 (2013).
- 4) R. Endo, D. Watanabe, M. Shimomura, T. Masuda, Appl. Phys. Lett. 114, 173702 (2019).
- 5) R. Endo, T. Ohnishi, K. Takada, and T. Masuda, J. Phys. Chem. Lett. 2020, 11, 6649–6654.
- 6) R. Endo, T. Ohnishi, K. Takada, T. Masuda, Journal of Physics Communications, 2021, 5, 015001.

*E-mail: MASUDA.Takuya@nims.go.jp

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

環境制御 X 線光電子分光装置 EnviroESCA の開発とその応用

○山本 貴士^{1*}, Paul. M. Dietrich², Mirko Weidner, Andreas. Thissen²,

¹株式会社東京インスツルメンツ, ²SPECS Surface Nano Analysis GmbH

Development and application of EnviroESCA, environmentally controlled X-ray photoelectron spectroscopy system

○Takashi Yamamoto^{1*}, Paul. M. Dietrich², Mirko Weidner², Andreas. Thissen²,

¹Tokyo Instruments, Inc., ²SPECS Surface Nano Analysis GmbH

X線光電子分光 (XPS) は元素選択制があり非破壊で試料表面の化学状態を直接観測可能な手法としてこれまで様々な材料系に適用されてきた。従来 XPS は気体分子による光電子の散乱回避、及び高電圧を印加するディテクターの放電防止といった理由から超高真空下で行われる。近年燃料電池や触媒等の試料を実際の動作環境に近い状態で分析を行いたいという要望が急激に拡大している。これら要望に答える実験手法の一つとして Near Ambient Pressure XPS (NAP-XPS) が開発された。NAP-XPS ではアナライザーの電子取り込み口と観測室の間に差動排気機構とプリレンズを設けることにより、試料環境を準大気圧に保ちつつ光電子を効率的にアナライザーに導くことが可能となる。

しかし NAP-XPS は放射光を光源とし、また複雑な装置が必要になるなど汎用的な実験手法であるとは言い難い。このような状況を打破するために SPECS Surface Nano Analysis GmbH は大学や企業の分析室レベルで展開可能かつユーザーフレンドリーな装置として EnviroESCA を開発した (Fig.1 文献1, 文献2)。

装置としては全てのコンポーネントがワンボックスに収納され、X線源の立ち上げ、試料の搬送、測定環境のコントロール等のすべての操作をソフトウェア上から行う事が可能となっている。試料の測定環境としては各種ガスや水蒸気の導入、加熱機構(セラミックヒーター、レーザー加熱)を備えている。また光電子アナライザーが垂直に配置されているため、特別なセットアップを用いずとも液体試料の測定を行う事が可能となっている(文献3)。講演では装置の特色と実際の測定結果をより詳しく報告する。

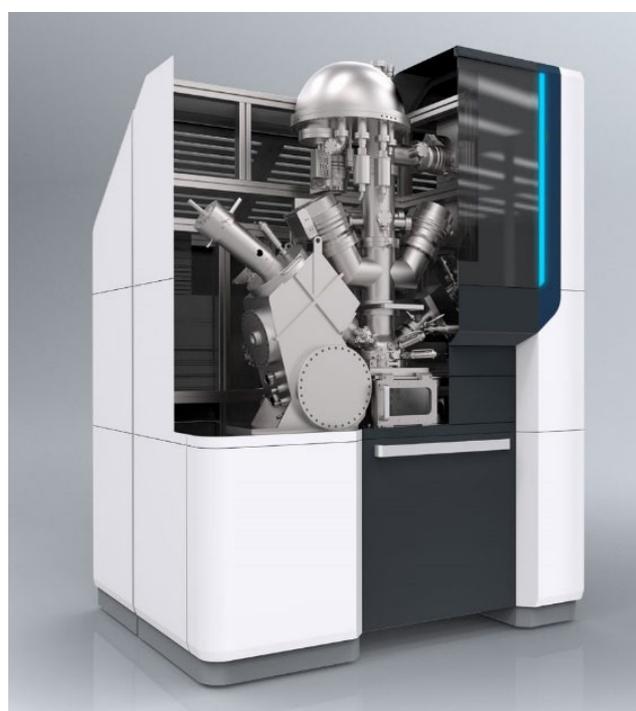


Fig.1 EnviroESCA 概要図

文献

- 1) <https://www.specs-group.com/nc/enviro/products/detail/enviroesca/>
- 2) P. M. Dietrich, S. Bahr, T. Yamamoto, M. Meyer, and A. Thissen, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 231, 118 (2019).
- 3) https://www.specsgroup.com/fileadmin/user_upload/products/applicationnotes/ANote_EnviroESCA__394_Aqueous_Solutions.pdf

*E-mail: t_yamamoto@tokyoinst.co.jp

3:15 PM - 3:30 PM (Wed. Nov 3, 2021 1:30 PM - 5:30 PM Room A)

[その他] Break time

XPS データセットにおけるピーク分離および解析の現状とその課題

○原田善之*、角谷正友、篠塚寛志、登坂弘明、吉川英樹、田沼繁夫

NIMS 材料データプラットフォームセンター

Current status and issues of peak separation and analysis in XPS Datasets

○Y. Harada*, M. Sumiya, H. Shinotsuka, H. Tosaka, H. Yoshikawa, S. Tanuma

NIMS Material Data Platform Center

従来の XPS によるスペクトル解析においては、バックグラウンドの端点の手動設定やピークの位置や半値幅などのピークパラメータの初期値の手動指定を初期作業として必要とするため、ピーク分離の解に解析者依存性が生じる問題がある。

さらに、XPS や AES などの表面分析装置においては、古くは Depth profile など、あるパラメータを変化させながら連続して多数のスペクトルを測定し、その変化を追いかけることが行われてきた。現在においては、さらに温度、圧力、反応性ガスなど多岐にわたるパラメータ下で測定が行われている。このような測定の場合、手作業で解析を行うには自ずと限界が生じる。そこで、多数のスペクトル解析について、スペクトル群をデータセット化し、そのデータセットに対して自動解析を試みた。

データセット化に関して、現在、NIMS 材料データプラットフォームセンター (NIMS-DPFC) において、一連の測定データからデータセットを構築する Research Data Express (RDE) というサービスが所内で展開されている¹⁾。昨年までの各種報告では、この RDE サーバに搭載されている GaN 各表面の初期酸化過程スペクトルデータセット (約 2000 本のスペクトルデータからなる)^{3),4)} に対し、BIC 自動ピーク分離法 (以降 BIC 法)²⁾ を用いたリアルタイム分析について報告してきた。

しかしながら、ある一連の意味を持つデータセットにおいては、その意味を考慮した、いわゆるバッチ処理的な解析を行うことが望ましい。そこで本研究では、データセット単位での XPS 分析手法の適用とその自動化について検討したのでこれを紹介する。これにより、複数のデータを含む、データセット単位でのハイスループット化、特徴量理解が可能となる。

スペクトル解析には、BIC 法とともに、主成分分析 (PCA) からターゲット変換 (TFA) を行う 2 種類の方法

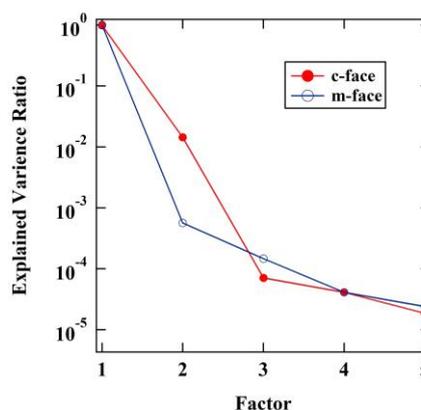


Fig. 1. GaN, c 面、m 面 O₂ ガス照射データセットにおける PCA 寄与率

で解析を試みている。Fig.1 は、c 面及び m 面 GaN 上に O₂ ガスを照射したセットにおける各成分の寄与率である。面により成分の寄与率が異なることから、酸化傾向も異なることがわかる。

さらに本講演では、これら解析手法および結果について紹介するとともに、解析から得られた各スペクトルのピーク分離結果、化学結合状態、各面および各ガスによる酸化傾向について報告する。さらに、第一原理計算結果^{3),4)} と本解析結果との比較とその物理的意味についても議論する。

文 献

- 1) <https://dpfc-dcs.nims.go.jp/Login.html> (最終アクセス 2021/0828)
- 2) H. Shinotsuka, et al., J. Elec.Spec. Vol239, 146903(2020). 10.1016/j.elspec.2019.146903
- 3) M. Sumiya et al., J. Phys. Chem. C 124 [46] (2020) 25282-25290, 10.1021/acs.jpcc.0c07151.
- 4) M. Sumiya et al., Appl. Phys. Lett. (to be submitted) .

*E-mail: HARADA.Yoshitomo@nims.go.jp

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

spectrum adapted EM アルゴリズムによるスペクトルデータの 高効率ピークフィッティング

○松村 太郎次郎^{1*}¹ 国立研究開発法人 産業技術総合研究所

Spectrum adapted EM algorithm for high-throughput peak fitting analysis of spectral data

○Tarojiro Matsumura^{1*}¹ National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

近年の分光分析装置の発展によって、高精度な分光分析を試料の広範囲にわたって精緻に実行することが可能になっている。

しかし、膨大なスペクトルデータが出力されるため、得られたスペクトルデータの解析作業が手に負えないという問題が無視できなくなっている。一般に、ピークフィッティングのようなスペクトルデータ解析では、フィッティングモデルのパラメータ探索などに煩雑な試行錯誤を要する。大量のスペクトルデータに対してこのような試行錯誤を行うには膨大な手間と時間が必要となるため、実際に取り扱えるデータの規模が制限されてしまう。

スペクトルデータの解析作業を効率化するために、発表者らは機械学習で利用される EM アルゴリズムを応用し、大量のスペクトルデータを効率良く解析する手法として spectrum adapted EM algorithm を提案した¹。この手法ではスペクトルデータの測定エネルギーステップに対応した強度をデータの重みとして取り扱う。これによって、スペクトルデータの一次元への変換を行うことなく、計算挙動が安定したピークフィッティングを高速で行えるようになった。さらに、最近では拡張手法として spectrum adapted ECM algorithm² を提案し、一般によく利用される Pseudo-Voigt 分布や非対称分布である Doniach-Šunjić 分布を用いたピークフィッティングが実行可能となった。

本発表では、まず、spectrum adapted EM algorithm の理論的な背景について説明する。続いて、スペクトルデータを模した人工データセットおよび、XPS によって採取された実スペクトルデータセットへの適用事例を紹介する。これに続いて、拡張手法である spectrum adapted ECM algorithm を紹介する。最後

に、実際の分析作業を想定した発展的なピークフィッティング課題として、バックグラウンド処理や分離ピーク数の最適化に関する最近の取り組みについて話題提供を行う。

文 献

- 1) T. Matsumura, N. Nagamura, S. Akaho, K. Nagata and Y. Ando: *Sci. Tech. Adv. Mater.*, **20**, 733-745 (2019).
- 2) T. Matsumura, N. Nagamura, S. Akaho, K. Nagata and Y. Ando: *Sci. Tech. Adv. Mater. Methods*, **1**, 45-55 (2021).

*E-mail: matsumura-tarojiro@aist.go.jp

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

ISO/TC 201 における表面化学分析の標準化動向 —ISO/TC 201/SC 4 および SC 7 での活動を中心に—

○永富 隆清^{1*}¹旭化成株式会社 基盤技術研究所

Trends of standardization of surface chemical analysis in ISO/TC 201 - Activities in ISO/TC 201/SC 4 and SC 7 -

○Takaharu Nagatomi^{1*}¹Platform Laboratory for Science and Technology, Asahi Kasei Corporation

表面化学分析に関する国際規格は、国際標準化機構 (ISO) に設置されている第 201 技術委員会 (TC 201) にて議論され、国際的な合意のもと現在では 73 件の ISO 規格が成立している。また、これら ISO 規格のうち 27 件は日本の国家標準である日本産業規格 (JIS, 以前は日本工業規格) として翻訳され出版されている。現在までに発行されている ISO 規格で取り扱われている事項は、表面科学分析装置のメンテナンスや試料の取り扱い、各種材料の分析法、計測データの処理、測定結果の報告など多岐にわたっている。

この表面化学分析に関する ISO 規格の出版には、欧米やアジアの国々が関わっており、その中でも日本は TC 201 設立前から深く関わっている。現在では、ISO/TC 201 の議長と事務局ならびに、TC の下に設置されている複数の SC (小委員会) において議長と事務局も務めている。さらに各委員会で推進されているプロジェクトに対して多くのエキスパートを登録し、特に活発に ISO 活動へ参画している国の一つとなっている。この ISO 活動はボランティア活動で成り立っており、アカデミカから産業界まで多くの委員のご協力のもと、進められている。

ISO/TC 201 の委員会構成は Fig. 1 の左側に示す通りである。ISO/TC 201 直下に 9 つの SC, 1 つの SG と 2 つの WG が設置されており、各 SC/SG/WG のスコープに沿って ISO 規格開発のプロジェクトが推進されている。この ISO の各 SC 等の活動に日本として対応すべく、一般社団法人表面分析技術国際標準化委員会 (JSCA) に WG が設置されている。JSCA の各 WG では、ISO/TC 201 で進められているプロジェクトについ

て国内審議を行い、プロジェクトに対する賛成/反対の投票やコメントを行う。その際は各分野の専門家としての視点に加えて、国内産業界にとってメリットとなる、あるいは不利にならない、などの産業界の視点でのコメントや投票行っている。

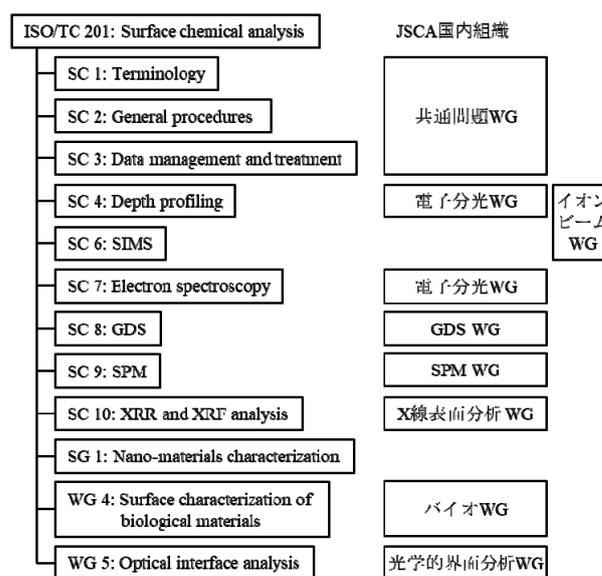


Fig. 1. ISO/TC 201 の委員会構成.

発表者はこの国際/国内組織において、国内では電子分光 WG, ISO/TC 201 では SC 4 と SC 7 の活動に主に参画している。そこで講演会では、ISO/TC 201 の最近の活動動向に関して、特に SC 4: Depth profiling と SC 7: Electron spectroscopy を中心に紹介する。

*E-mail: nagatomi.td@om.asahi-kasei.co.jp

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

生物試料の表面分析に関する国際標準化

○木村芳滋^{1*}¹神奈川県立保健福祉大学

Standardization of Surface Characterization of Biological Materials

○Yoshishige Kimura^{1*}¹Kanagawa University of Human Services

国内における ISO/TC201/WG4 は 2014 年度より活動を開始した比較的歴史の浅い作業グループ(WG)である。発足当初は WG の名称が Surface characterization of biomaterials であり、標準化の対象がバイオマテリアル(生体材料)であった。バイオマテリアルとは一般にヒトの生体に移植することを目的とした人工骨、人工血管などの素材を指すことが多いが、当初より本 WG ではバイオマテリアルを広く解釈し、培養細胞や生体組織などの生物試料(Biological Materials)を含んだ表面分析の標準化を考えていた。2019 年 TC201 つくば総会において、WG の名称を Surface characterization of biological materials に変更し、現在は細胞、組織など生物そのものの表面分析の基礎技術を標準化する方向に舵をきった。国内のアカデミアや分析機器企業より 14 人の委員(オブザーバー2人)を選任し、活動を続けている。

2018 年より本 WG の瀬藤委員が国際コンビナーを務め、2021 年より発表者が国際コンビナーに就任し、現在に至る。

本 WG の近年の主な活動内容は以下の通りである。

① ISO 20579-3 “Surface Chemical Analysis – Guidelines for sample handling, preparation and mounting - part 3 Issues specific to biomaterials”

欧州 WG4 提案の独立した規格であったが、後に SC2 提案の規格の一部となり、その後、日本の WG4 と SC2 の共同で修正を行った。当初はバイオマテリアルと生物試料を含んだ複合的な提案であったが、両者を明確に分け、本規格から生物試料に関する記載は除いて、大きく修正を加えた。2020 年の TC201 総会でタイトルを Issues specific to biomaterials として、その点を明確化した。2021 年 4 月 1 日に国際標準として発行された。

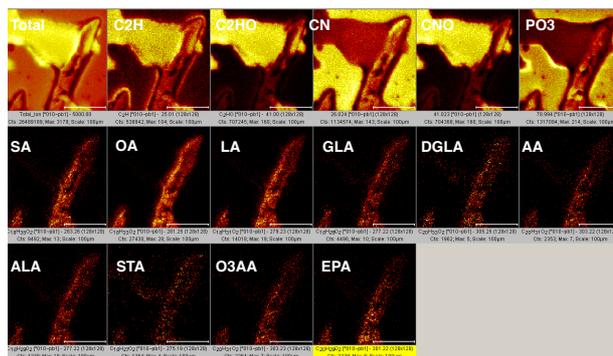


Fig. 1. TOF-SIMS 法を用いた線虫個体内の脂肪酸の分布分析. SA:ステアリン酸 (C18:0), OA:オレイン酸 (C18:1 n9), LA:リノール酸(C18:2 n6), GLA:γ リノレン酸 (C18:3 n6), DGLA:ジホモγ リノレン酸 (C20:3 n3), AA:アラキドン酸 (C20:4 n6), ALA:α リノレン酸 (C18:3 n3), STA:ステアリドン酸 (C18:4 n3), O3AA:ω3 アラキドン酸 (C20:4 n3), EPA:エイコサペンタエン酸 (C20:5 n3)

② ISO/NP 23760 “Specimen taking, storage and transport of biological materials”

本規格は我々が提案する最初の規格案である。近年著しい広がりを見せている生物試料の取り扱いについて、他分野の動向を把握し、より共通性の高い規格の新規標準化文書を目指している。特に表面分析に供される試料の採取、保存、輸送において管理、記録すべき項目について定める。つい最近 NP 投票を以て承認され、次の段階に進んだ。

また、2013 年より TC201 総会に参加し、世界の表面分析の標準化に関する現状に関する情報を収集している。これらを踏まえ、本発表では最近の生物試料の表面分析に関する動向を TOF-SIMS(Fig. 1), MALDI-TOF による質量分析イメージング法を中心に紹介し、合わせて標準化のニーズについて紹介する。

*E-mail: kimura-3yb@kuhs.ac.jp

Poster (over time)

[1P-0900] Poster

Wed. Nov 3, 2021 9:00 AM - 12:00 PM P会場 (P会場)

[/] Poster (overtime)

(Wed. Nov 3, 2021 9:00 AM - 12:00 PM P会場)

[/] Poster (overtime)

GatherTownの操作で質問がある方は、**11月3日12:00~13:30**にZoom試写室・GatherTown相談室にお越しください。係員がご説明します。

Poster (over time)

[1P-1330] Poster

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

[/] Poster (overtime)

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

[/] Poster (overtime)

GatherTownの操作で質問がある方は、**11月4日14:30~17:30**にZoom試写室・GatherTown相談室にお越しください。係員がご説明します。

Poster (over time)

[1P-1530] Poster

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

[/] Poster (overtime)

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

[/] Poster (overtime)

GatherTownの操作で質問がある方は、**11月4日14:30~17:30**にZoom試写室・GatherTown相談室にお越しください。係員がご説明します。

Help desk

[1Z-0900] Help desk

Wed. Nov 3, 2021 9:00 AM - 12:00 PM Room Z (Zoom)

[+] Help desk

9:00 AM - 12:00 PM

9:00 AM - 12:00 PM (Wed. Nov 3, 2021 9:00 AM - 12:00 PM Room Z)

[+] Help desk

11月3日 12:00~13:30には ZOOM室に係員が待機しています。ZOOMや GatherTownの操作で不明な点があればこの時間にお越しください。

Help desk

[1Z-1200] Help desk

Wed. Nov 3, 2021 12:00 PM - 1:30 PM Room Z (Zoom)

[+] Help desk

12:00 PM - 1:30 PM

12:00 PM - 1:30 PM (Wed. Nov 3, 2021 12:00 PM - 1:30 PM Room Z)

[+] Help desk

11月4日 14:30~17:30にも有人相談窓口を開設します。ZOOMや GatherTownの操作で不明な点があればご利用ください。

Help desk

[1Z-1330] Help desk

Wed. Nov 3, 2021 1:30 PM - 5:00 PM Room Z (Zoom)

[+] Help desk

1:30 PM - 5:00 PM

1:30 PM - 5:00 PM (Wed. Nov 3, 2021 1:30 PM - 5:00 PM Room Z)

[+] Help desk

11月4日 14:30~17:30には ZOOM室に係員が待機しています。ZOOMや GatherTownの操作で不明な点があればこの時間にお越しください。