

Thu. Nov 4, 2021

Room F

Surface Science(SS1) Physical Property

[2Fa03-07] SS1

Chair: Kazuyuki Sakamoto (Osaka University)

9:00 AM - 10:15 AM Room F (Marugame)

[2Fa03] Electronic properties of ultrathin Bi_2Te_3 films grown on $\text{CaF}_2(111)$

*shinichiro hatta¹, shinpei higaki¹, hiroshi okuyama¹, tetsuya aruga¹ (1. Kyoto university)

9:00 AM - 9:15 AM

[2Fa04] Thickness-dependence of van Hove singularity in Li-intercalated graphene

*Satoru Ichinokura¹, Masayuki Toyoda¹, Mizuki Hashizume¹, Kentaro Horii¹, Syotaro Kusaka¹, Shin-ichiro Ideta², Kiyohisa Tanaka², Ryota Shimizu³, Taro Hitosugi³, Susumu Saito¹, Toru Hirahara¹ (1. Department of Physics, Tokyo Institute of Technology, 2. UVSOR Facility, Institute for Molecular Science, 3. Department of Applied Chemistry, Tokyo Institute of Technology)

9:15 AM - 9:30 AM

[2Fa05] Study of layer-dependent dynamics of Dirac Fermions in quasi-crystalline bilayer graphene by *concerting* usages of positron diffraction and time-resolved photoemission spectroscopy

*iwao matsuda¹, Yuhao Zhao¹, Yuki Fukaya² (1. the University of Tokyo, 2. Japan Atomic Energy Agency)

9:30 AM - 9:45 AM

[2Fa06] Evolution of atomic and electronic structure of double-layer In by Mg deposition

*Shigemi Terakawa¹, Shinichiro Hatta¹, Hiroshi Okuyama¹, Tetsuya Aruga¹ (1. Graduate School of Science, Kyoto University)

9:45 AM - 10:00 AM

[2Fa07] The electronic structure of PdCu surface alloy

*Kei Nagatomo¹, Nanao Morii¹, Takushi Iimori², Fumio Komori¹, Hiroyuki Hirayama³, Kan Nakatsuji¹ (1.

Department of Material Science and

Engineering, Tokyo Institute of Technology, 2.

Institute for Solid State Physics, University of

Tokyo, 3. Department of Physics, Tokyo Institute of Technology)

10:00 AM - 10:15 AM

Room C

Surface Science(SS1) Physical Property

[2Cp01-06] SS1

Chair: Shunsuke Yoshizawa (NIMS)

1:30 PM - 3:00 PM Room C (Takamatsu)

[2Cp01] Real-space studies of single-molecule reactions induced by localized surface plasmons

*emiko kazuma¹ (1. RIKEN)

1:30 PM - 2:00 PM

[2Cp03] Investigation of Low-dimensional Si Structures on Ag(111) by Scanning Probe Microscopy

*Lingyu Feng¹, Keisuke Yabuoshi¹, Jo Onoda³, Akitoshi Shiotari¹, Masahiro Fukuda², Taisuke Ozaki², Yoshiaki Sugimoto¹ (1. Graduate School of Frontier Sciences, The University of Tokyo, 2. Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo, 3.

University of Alberta)

2:00 PM - 2:30 PM

[2Cp05R] Observation of STM-luminescence induced by THz-field-driven tunneling electrons

*kensuke kimura¹, Yuta Morinaga², Hiroshi Imada¹, Ikufumi Katayama², Kanta Asakawa², Katsumasa Yoshioka², Yousoo Kim¹, Jun Takeda^{1,2} (1. Cluster for pioneering research, RIKEN, 2. Graduate school of engineering science, Yokohama National University)

2:30 PM - 2:45 PM

[2Cp06] Nano-scale imaging of optical property of pentacene thin-film by Photoinduced Force Microscopy

*Kanata Fukuzawa¹, Tatsuya Yamamoto¹, Kazuki Saito¹, Yasuhiro Sugawara¹ (1. Graduate School of Engineering, Osaka University)

2:45 PM - 3:00 PM

Room D

Surface Science(SS2) Chemical Property

[2Da03-14] SS2

座長: 寺澤 知潮(日本原子力研究開発機構)、山川 紘一郎(日本原子力研究開発機構)

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

[2Da03S] Hydrophobic effects of nitrogen doped graphene catalysts on oxygen reduction

reaction

*Kaito Homma¹, Yuuto Endou¹, Santosh Singh¹,
Koutarou Takeyasu¹, Junji Nakamura¹ (1. Graduate
school of Science and Technology, Tsukuba
University)

9:00 AM - 9:15 AM

[2Da04S] The change of reaction mechanism in pH of N-
doped carbon catalyst

*Kenji Hayashida¹, Yusuke Hikita, Kotaro
Takeyasu¹, Takahiro Kondo¹, Junji Nakamura¹ (1.
Graduate school of Science and Technology,
Tsukuba University)

9:15 AM - 9:30 AM

[2Da05] Interaction of water with nitrogen-doped
graphene

*Azim Fitri Bin Zainul Abidin¹ (1. Graduate School
of Engineering, Osaka University)

9:30 AM - 9:45 AM

[2Da06] Surface reactions of 2D materials controlled
by field-effect transistors

*Ryo Nouchi^{1,2} (1. Osaka Prefecture University, 2.
Japan Science and Technology Agency)

9:45 AM - 10:15 AM

[その他] Break time

10:15 AM - 10:30 AM

[2Da09] Elucidation of surface molecular processes by
in situ core-level spectroscopy

*Hiroshi Kondoh¹ (1. Keio University)

10:30 AM - 11:00 AM

[2Da11] *In situ* electron microscopy of laser heating
formation dynamics of carbon nanotubes
supporting molybdenum carbide particles

*Tomoya Egoshi¹, Naoki Uemura¹, Tokushi Kizuka¹
(1. University of Tsukuba)

11:00 AM - 11:15 AM

[2Da12S] Structural analysis of reduced molybdenum
oxide catalyst for light-assisted reverse
water-gas shift reaction.

*Shintaro Naito¹, Yasutaka Kuwahara^{1,2,3}, Kazuki
Kusu¹, Hiromi Yamashita^{1,2} (1. Osaka University, 2.
Elements Strategy Initiative for Catalysts and
Batteries, Kyoto University, 3. JST PRESTO)

11:15 AM - 11:30 AM

[2Da13S] Preparation of Reduced Titanium Dioxide
Assisted by Hydrogen Spillover

*Tetsuya Toyonaga¹, Yukari Yamazaki¹, Kohsuke

Mori^{1,2}, Yasutaka Kuwahara^{1,2,3}, Hiromi Yamashita^{1,2}

(1. Graduate School of Engineering, Osaka
University, 2. Elements Strategy Initiative for
Catalysts and Batteries Kyoto University, 3. JST
PRSTO)

11:30 AM - 11:45 AM

[2Da14] Synthesis of hetero-dipeptides using a dry-wet
cycle on a mineral

*Daichi Uchida¹, Daisuke Ishikawa¹, Masahiko Hara¹
(1. School of Materials and Chemical Technology,
Tokyo Institute of Technology)

11:45 AM - 12:00 PM

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

[2Dp01-05] ASS

Chair: Satoka Aoyagi (Seikei University)

1:30 PM - 3:00 PM Room D (Kotohira)

[2Dp01S] 3D atomic arrangement analysis of 2H-MoS₂
and Na intercalation by photoelectron
holography

*Shunjo Koga¹, Yusuke Hashimoto¹, Soichiro
Takeuchi¹, Masaki Tanaka¹, Zexu Sun¹, Tomohiro
Matsushita¹ (1. Nara Institute of Science and
Technology)

1:30 PM - 1:45 PM

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

*ryo murakami¹, Hayaru Shouno¹, Kenji Nagata²,
Hiroshi Shinotsuka², Hideki Yoshikawa² (1. The
University of Electro-Communications, 2. National
Institute for Materials Science)

1:45 PM - 2:00 PM

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

*Asako Yoshinari^{1,2}, Yasunobu Ando³, Tarojiro
Matsumura³, Masato Kotsugi¹, Naoka Nagamura^{1,2,4}
(1. Graduate School of Advanced Engineering,
Tokyo University of Science, 2. National Institute
for Materials Science, 3. National Institute of
Advanced Industrial Science and Technology, 4.
Japan Science and Technology Agency PRESTO)

2:00 PM - 2:15 PM

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

*Tomoya Shimizu¹, Yuki Ida¹, Shunta Takahashi¹,
Liliany N Pamasi¹, Azusa N Hattori², Hidekazu
Tanaka², Hiroki Momono³, Ken Hattori¹ (1. Nara
Institute of Science and Technology, 2. SANKEN
Osaka University, 3. Yonago College)

2:15 PM - 2:30 PM

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

*Azusa N. Hattori¹ (1. SANKEN, Osaka University)

2:30 PM - 3:00 PM

Room E

Vacuum Science Technology(VST)

[2Ep01-04] VST

Chair:Hajime Yoshida(AIST)

1:30 PM - 2:30 PM Room E (Naoshima)

[2Ep01] Evaluation of the vacuum firing effect by the
buildup test

*Junichiro kamiya¹, Kazuhiro Takano¹, Kaoru Wada²

(1. Japan Atomic Energy Agency, 2. Tokyo

Electronics Co.,Ltd.)

1:30 PM - 1:45 PM

[2Ep02] Characterization of small vacuum process
vessels made of 0.2% Be-Cu material

*Takao Nakamura¹, Masahide Kuroiwa², Shinsuke
Kishikawa², Shuichi Hemmi², Ryuichiro Kamei³ (1.

Institute of Industrial Science, The University of
Tokyo, 2. Tokyo Electronics, CO. LTD, 3. Seinan

Industry. LTD)

1:45 PM - 2:00 PM

[2Ep03] Surface analysis of surface finished aluminum
alloys with low outgassing property

naoki ogawa^{2,1}, *hiroki kurisu², setsuo yamamoto²

(1. RORZE Corporation, 2. Graduate School Science
and Technology for Innovation Yamaguchi

University)

2:00 PM - 2:15 PM

[2Ep04S] Characterization of Zr and Ti NEG films
deposited by UHV sputtering

*Ryosuke Tsuchida¹, Md. Suruz Mian¹, Takeo

Nakano¹, Takashi Kikuchi², Kazuhiko Mase^{2,3} (1.

Graduate School of Science and Technology, Seikei
University, 2. KEK, 3. SOKENDAI)

2:15 PM - 2:30 PM

Room C

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

[2Ca07-13] TF/SE/EMP/MI/MS

Chair:

10:00 AM - 12:00 PM Room C (Takamatsu)

[2Ca07R] Analysis of vibrational states of H in Pd
nanofilm by inelastic neutron scattering

*Takahiro Ozawa¹, Maiko Kofu², Mitsutaka

Nakamura², Kazuki Iida³, Toshiya Otomo⁴, Osamu

Yamamuro⁵, Ryota Shimizu⁶, Taro Hitosugi⁶,

Katsuyuki Fukutani^{1,7} (1. Institute of Industrial

Science, The University of Tokyo, 2. J-PARC

Center, Japan Atomic Energy Agency, 3. Neutron

Science and Technology Center, Comprehensive

Research Organization for Science and Society, 4.

Institute of Materials Structure Science, High

Energy Accelerator Research Organization (KEK), 5.

Institute for Solid State Physics, The University of

Tokyo, 6. School of Materials and Chemical

Technology, Tokyo Institute of Technology, 7.

Advanced Science Research center, Japan Atomic

Energy Agency)

10:00 AM - 10:15 AM

[2Ca08] Low damage Radical oxidation of Gold
Nanoparticle Plasmon

*Kazuyasu Watanabe¹, Takeshi Kitajima¹, Toshiki

Nakano¹ (1. National Defense Academy)

10:15 AM - 10:30 AM

[2Ca09Y] Low temperature deposition of c-axis
oriented gallium nitride films using high-
density convergent plasma sputtering device

*Taisei Motomura¹, Tatsuo Tabaru¹, Masato

Uehara¹ (1. Sensing System Research Center,

National Institute of Advanced Industrial Science
and Technology)

10:30 AM - 10:45 AM

[2Ca10S] Characterization of mist chemical vapor
deposited Al₂O₃ thin films and its
applications in GaN-based MIS-HEMTs

*Tomohiro Motoyama¹, Ali Baratov², Rui Shan Low²,

Shun Urano², Yusui Nakamura³, Masaaki Kuzuhara⁴,

Joel T. Asubar², Zenji Yatabe³ (1. Graduate School

of Science and Technology, Kumamoto University,

2. Graduate School of Engineering, University of

Fukui, 3. Faculty of Advanced Science and Technology, Kumamoto University, 4. School of Engineering, Kwansai Gakuin University)
10:45 AM - 11:00 AM

[その他] Break time

11:00 AM - 11:15 AM

[2Ca12] Modulation of Metal-Insulator Transition Properties in the strain-controlled VO₂ micro sample

*Ai I. Osaka¹, Rui Li¹, Liliyany N. Pamasi², Ken Hattori², Hidekazu Tanaka¹, Azusa N. Hattori¹ (1. SANKEN, Osaka University, 2. Graduate School of Science and Technology, NAIST)

11:15 AM - 11:30 AM

[2Ca13] Creation of single photon source/spin defect in SiC toward quantum applications

*Takeshi Ohshima¹ (1. National Institutes for Quantum Science and Technology)

11:30 AM - 12:00 PM

Room E

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

[2Ea03-14] LD/NS/NM

Chair:(Tokyo Institute of Technology), (Waseda University)
9:00 AM - 12:00 PM Room E (Naoshima)

[2Ea03] Cu doping into TiO₂ nanoparticles via liquid phase deposition and their photocatalytic application

*Mitsuhiro Honda¹, Listitani Popy¹, Yo Ichikawa¹ (1. Nagoya Institute of Technology)

9:00 AM - 9:15 AM

[2Ea04] Electron irradiation dependence in C₆₀ Pyrrolidine Tris Acid (CPTA)Thin Film

*Mihiro Takeuchi^{1,2}, Hiroshi Suga^{1,2}, Ying-Chiao WANG², Takatsugu Wakahara³, Kazuhito Tsukagoshi^{2,1} (1. Chiba Institute of Technology, 2. WPI-MANA NIMS, 3. Research Center for Functional Materials NIMS)

9:15 AM - 9:30 AM

[2Ea05] Edge-edge interactions of bilayer zigzag SiC nanoribbons

*Rongyao Sun¹, Jun Nakamura¹ (1. Graduate School of information and Communication Engineering, The University of Electro-Communications)

9:30 AM - 9:45 AM

[2Ea06] Charge transfer Mechanism in N719/6-AHT/Au by frequency modulated AFM

*Masahiro Nakayama¹, Ming-Chi Cheng^{1,2}, Kentaro Kajimoto¹, Takashi Yamada¹, Hiroshi Ohoyama¹, Takuya Matsumoto¹ (1. Graduate School of Science, Osaka University, 2. National Taiwan University)

9:45 AM - 10:00 AM

[2Ea07] Elucidation of molecular switch mechanism on Au surface by mixed self-assembled monolayers

*Naoya Mishima¹, Hiroshi Ohyama¹, Takashi Yamada¹, Naoki Ando², Yutaka Ie², Takuya Matsumoto¹ (1. Graduate School of Science, Osaka University, 2. The institute of Scientific and Industrial Research, Osaka university)

10:00 AM - 10:15 AM

[その他] Break time

10:15 AM - 10:30 AM

[2Ea09S] Manipulation of nitric oxide molecule by attractive force using scanning probe microscopy

*Runnan Zhang¹, Masahiro Fukuda², Taisuke Ozaki², Yoshiaki Sugimoto¹ (1. Graduate School of Frontier Sciences, University of Tokyo, 2. Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo)

10:30 AM - 10:45 AM

[2Ea10S] High density phase of oxygen layer on Ag(111) observed by atomic force microscopy

*Mitsuo Kimura¹, Yoshiaki Sugimoto¹ (1. Graduate School of Frontier Sciences, The University of Tokyo)

10:45 AM - 11:00 AM

[2Ea11] Theoretical study on transport phenomena in nanostructures

*satoshi watanabe¹ (1. Graduate School of Engineering, The University of Tokyo)

11:00 AM - 11:30 AM

[2Ea13S] Understanding binding strength and electric conductivity of single-molecule junctions

*yuji ishshiki¹, tomoaki nishino¹, shintaro fujii¹ (1. Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology)

11:30 AM - 11:45 AM

[2Ea14S] Molecular dynamic simulations of the dynamics of the water adsorbed on the graphene surface

*Yusei Kioka¹, Yuki Maekawa², Kenji Sasaoka³,

Takahiro Yamamoto^{1,3} (1. Graduate School of Science, Tokyo University of Science, 2. Graduate School of Engineering, Tokyo University of Science, 3. Water Frontier Research Center, RIST, Tokyo University of Science)
11:45 AM - 12:00 PM

Room A

Division

[2Aa01-14] データ駆動表面科学研究部会「データ駆動アプローチ研究の最近の動向」

Chair: Masato Kotsugi (Tokyo University of Science), Yasunobu Ando (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology)

8:15 AM - 11:45 AM Room A (Udon)

[2Aa01] Quantification of structural information of electrolyte based on topological data analysis
*kazuto akagi¹ (1. Tohoku University)
8:15 AM - 8:45 AM

[2Aa03] Machine learning applications in multi-dimensional spectromicroscopy
*Naoka Nagamura^{1,2,3} (1. National Institute for Materials Science, 2. PRESTO, Japan Science and Technology Agency, 3. Faculty of Advanced Engineering, Tokyo University of Science)
8:45 AM - 9:15 AM

[2Aa05] **Multi-frame image super resolution for microscopic spectroscopic images**
*Yasuhiko Igarashi¹, Naoka Nagamura^{2,3}, Hideitsu Hino⁴, Masato Okada⁵ (1. University of Tsukuba, 2. National Institute for Materials Science, 3. Japan Science and Technology Agency, PRESTO, 4. The Institute of Statistical Mathematics, 5. The University of Tokyo)
9:15 AM - 9:45 AM

[その他] Break time
9:45 AM - 10:00 AM

[2Aa08] Machine learning molecular dynamics simulations of silicate minerals
*Masahiko Okumura¹ (1. Center for Computational Science and e-Systems, Japan Atomic Energy Agency)
10:00 AM - 10:30 AM

[2Aa10] Data-driven diagnosis for compressed sensing
*Yoshinori Nakanishi-Ohno¹ (1. Faculty of Culture and Information Science, Doshisha University)

10:30 AM - 11:00 AM

[2Aa12S] Evaluation of TOF-SIMS data of organic electro luminescence samples using information entropy
*keisuke mizomichi¹, Aki Miisho², Satoka Aoyagi¹
(1. Faculty of Science and Technology, Seikei University, 2. Kobelco Research Institute Inc.)
11:00 AM - 11:15 AM

[2Aa13S] Parameter evaluation of autoencoder for analyzing TOF-SIMS data of three polymers
*Masaru Ito¹, Kazuhiro Matsuda^{1,2}, Satoka Aoyagi¹
(1. Seikei University, 2. Toray Research Center Inc.)
11:15 AM - 11:30 AM

[2Aa14S] Development of prediction system on TOF-SIMS spectra of organic and polymer materials by machine learning
*keisuke kamochi¹, kei hasegawa², satoka aoyagi^{1,2}
(1. Faculty of Science and Technology, Seikei University, 2. Materials and Life Science, Seikei University)
11:30 AM - 11:45 AM

Room B

Division

[2Ba02-13] SPM Division's Session
Chair: Yukio Hasegawa (The University of Tokyo), Yoshiaki Sugimoto (The University of Tokyo)
8:45 AM - 12:00 PM Room B (Olive)

[2Ba02] 3D Time-Resolved Electrostatic Force Microscopy
*takuya matsumoto¹ (1. Graduate School of Science, Osaka University)
8:45 AM - 9:15 AM

[2Ba04] Imaging and spectroscopy by dissipation signal in frequency modulation atomic force microscopy
*Yoichi Miyahara¹ (1. Department of Physics, Texas State University)
9:15 AM - 9:45 AM

[2Ba06] Development of a scanning nanopipette probe microscope capable of irradiating atmospheric pressure plasma jets
*futoshi iwata¹ (1. Shizuoka University)
9:45 AM - 10:15 AM

[その他] Break time

10:15 AM - 10:30 AM

[2Ba09] Aperiodic electronic superstructure in a misfit layered chalcogenide

*Yuhki Kohsaka¹, Masaharu Shirata², Teppei Ueno², Tadashi Machida¹, Tetsuo Hanaguri¹, Kaya Kobayashi^{2,3} (1. RIKEN Center for Emergent Matter Science, 2. Department of Physics, Okayama University, 3. Research Institute for Interdisciplinary Science, Okayama University)

10:30 AM - 11:00 AM

[2Ba11] Single-molecule precise nanospectroscopy with a photon-STM

*hiroshi imada^{1,2} (1. RIKEN, 2. JST PRESTO)

11:00 AM - 11:30 AM

[2Ba13] Development of scanning diamond NV center probe microscopy

*Toshu An¹ (1. Japan Advanced Institute of Science and Technology)

11:30 AM - 12:00 PM

Division

[2Bp02-12] マイクロビームアナリシス技術部会

Chair:Yoshikazu Honma(Tokyo University of Science), Susumu Shiraki(Nippon Institute of Technology)

1:30 PM - 4:30 PM Room B (Olive)

[その他] 表彰式

1:30 PM - 1:45 PM

[2Bp02] Surface modification technologies for implantable medical devices conducted by "medical-engineering partnerships"

*Terumitsu Hasebe^{1,2}, Kenta Bito^{1,3}, Shunto Maegawa^{1,3}, Shunsuke Kamei¹, Tomohiro Matsumoto^{1,3}, Atsushi Hotta³ (1. Tokai University Hachioji Hospital, Tokai University School of Medicine, 2. Clinical & Translational Research Center, Keio University Hospital, 3. Faculty of Science and Technology, Keio University)

1:45 PM - 2:15 PM

[2Bp04] Study on field emission from nanocarbon materials

*Yahachi Saito¹ (1. Toyota Physical and Chemical Research Institute)

2:15 PM - 2:45 PM

[その他] Break time

2:45 PM - 3:00 PM

[2Bp07] My activities of developments and

international standardizations of EDX

*kenichi obori¹ (1. Formally Horiba, Ltd.)

3:00 PM - 3:30 PM

[2Bp09] In-situ formation of micro- and nanobubbles in a scanning electron microscope

Koji Takahara¹, *satoru suzuki¹ (1. LASTI, University of Hyogo)

3:30 PM - 3:45 PM

[2Bp10] Elimination of the charging effect in NAP-HAXPES by gas introduction

Kento Takenaka¹, Kenta Adachi¹, Koji Takahara², Hirotsuke Sumida³, *satoru suzuki² (1. School of Science, University of Hyogo, 2. LASTI, University of Hyogo, 3. Mazda Corporation)

3:45 PM - 4:00 PM

[2Bp11] Analysis of energy per atom dependent mass spectra in cluster TOF-SIMS

*Ken Mizuhata¹, Kousuke Moritani¹, Tetsuro Masumoto¹, Tomomichi Nakamura², Norio Inui¹ (1. Graduate School of Engineering, University of Hyogo, 2. Graduate School of Information Science, University of Hyogo)

4:00 PM - 4:15 PM

[2Bp12] Evaluation of multimodal data of hydrogen distribution and crystal structures in steel sample

*Daisuke Hayashi¹, Naoya Miyauchi², Yoshiharu Murase², Akiko N Itakura², Satoka Aoyagi¹ (1. Seikei University, 2. National Institute for Materials Science)

4:15 PM - 4:30 PM

Room A

Symposium

[2Ap01-12] Symposium

Chair:Yuki Araki(Ritsumeikan University)

1:30 PM - 4:45 PM Room A (Udon)

[2Ap01] The optical measurement of planetary atmosphere and plasmas

*Kazuo Yoshioka¹ (1. Graduate School of Frontier Sciences, The University of Tokyo)

1:30 PM - 2:00 PM

[2Ap03] Development of high precision wolter mirror for X-ray telescopes

*Hidekazu Mimura¹ (1. School of Engineering, The

University of Tokyo)

2:00 PM - 2:30 PM

[2Ap05] Lunar science based on radiation spectroscopy

*Masayuki Naito¹, Nobuyuki Hasebe² (1. National Institutes for Quantum and Radiological Science and Technology, 2. Waseda University)

2:30 PM - 3:00 PM

[その他] Break time

3:00 PM - 3:15 PM

[2Ap08] Visualizing Crystal Growth Process in Microgravity

*Katsuo Tsukamoto¹ (1. Graduate School of Science, Tohoku University)

3:15 PM - 3:45 PM

[2Ap10] Crystal growth mechanism revealed by space experiments

*Hitoshi Miura¹, Yoshinori Furukawa², Yoshihisa Suzuki³ (1. Graduate School of Science, Nagoya City University, 2. Institute of Low Temperature Science, Hokkaido University, 3. Graduate School of Technology, Industrial and Social Sciences, Tokushima University)

3:45 PM - 4:15 PM

[2Ap12] Graviresponses of unicellular protists

*Azusa Kage¹, Yoshihiro Mogami² (1. Department of Physics, Gakushuin University, 2. Graduate School of Humanities and Sciences, Ochanomizu University)

4:15 PM - 4:45 PM

Room F

Luncheon Seminar

[2FI01] Lunch-on-Seminar

Chair:(Tokyo University of Science)

12:15 PM - 1:15 PM Room F (Marugame)

[2FI01] English

*Mareki Honma¹ (1. National Astronomical Observatory of Japan)

12:15 PM - 1:15 PM

P会場

Poster (core time)

[2P01-37] Poster

座長

15:30-16:30 吉田靖雄 (金沢大)

16:30-17:30 勝部大樹 (長岡技術科学大)

3:30 PM - 5:30 PM P会場 (P会場)

[2P01] Study of Large Barkhausen Jump at

Ferromagnetic Wire

*Miyuki Ninomiya¹, Norimichi Watanabe¹, Susumu Abe¹, Akiyoshi Nakayama¹ (1. Kanagawa University, Graduate School of Engineering)

[2P02S] Electronic structure of Cu(001)c(4x2)-Bi surface

*Nanao Morii¹, Kei Nagatomo¹, Koichi Takemura¹, Takumi Ouchi¹, Hitomi Uryu¹, Shunsuke Nagao¹, Rio Kawazoe¹, Takushi Iimori², Fumio Komori¹, Hiroyuki Hirayama³, Kan Nakatsuji¹ (1. Department of Materials Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, 2. Institute for Solid State Physics, University of Tokyo, 3. Department of Physics, Tokyo Institute of Technology)

[2P03] Electronic structure of Bi(110) ultra-thin films grown on Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -B substrates

*Takumi Ouchi¹ (1. Department of Materials science and Engineering, Tokyo Institute of Technology)

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

*Masaki Murakami¹, Keisuke Fukutani², Daijiro Okau³, Ken-ichi Fukui^{2,3}, Hiroyuki Ishii⁴, Satoshi Kera^{1,2} (1. Graduate School of Science and Engineering, Chiba University., 2. Institute for Molecular Science., 3. Osaka University., 4. Tsukuba University.)

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

*Kohei Suzuki¹, Takahiro Yamamoto² (1. Department of Electrical Engineering, Tokyo University of Science, 2. Department of Physics, Tokyo University of Science)

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

*noriko akutsu¹ (1. Osaka Electro-Communication University)

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

*noriko akutsu¹ (1. Osaka Electro-Communication University)

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

- *Yoshitaka Nakayama¹, Takano Ichiro² (1. Graduate School of Engineering Kogakuin University, 2. Faculty of Engineering Kogakuin University)
- [2P09] STM study of one-dimensional polymerization using crown ether ordered array
*Ayano Yoshida¹, Fumi Nishino¹, Toyo Kazu Yamada¹ (1. Chiba Univ.)
- [2P10S] Atom switch by STM current on SrTiO₃(100)-√13×√13 surfaces
*Kyungmin Kim¹, Shiro Yamazaki², Daiki Katsube³, Hayato Yamashita¹, Masayuki Abe¹ (1. Graduate School of Engineering Science, Osaka University, 2. Department of Physics, School of Science, Tokyo Institute of Technology, 3. Department of Electrical, Electronics and Information Engineering, Nagaoka University of Technology)
- [2P11] Development of atomic-resolution holography microscope (II)
*Hiroshi Daimon¹, Hiroki Momono², Hiroyuki Matsuda³, Laszlo Toth⁴, Yu Masuda⁵, Kouichi Moriguchi⁵, Keiko Ogai⁵, Soichiro Takeuchi⁶, Yusuke Hashimoto⁶, Tomohiro Matsushita⁶ (1. Toyota Physical and Chemical Research Institute, 2. NIT, Yonago College, 3. Institute for Molecular Science, 4. Univ. Debrecen, 5. APCO Ltd., 6. Nara Institute of Science and Technology (NAIST))
- [2P12] High spatial resolution imaging of water clusters on Cu(110) by atomic force microscopy
*Akitoshi Shiotari^{1,2}, Yoshiaki Sugimoto¹ (1. Department of Advanced Materials Science, The University of Tokyo, 2. Fritz-Haber Institute of the Max-Planck Society)
- [2P13S] Study of large Barkhausen jump in laminated magnetic thin films
*Atsushi Matsuo¹, Norimichi Watanabe¹, Susumu Abe¹, Akiyoshi Nakayama¹ (1. Graduate School of Engineering, Kanagawa University)
- [2P14S] Relationship of substrate surface roughness to photocatalytic effect of titanium dioxide thin film
*Takeda Katsuyuki¹, Takano Ichiro² (1. Department of Electrical and Electronic Engineering, Graduate School of Engineering, Kogakuin University, 2. Department of Electrical and Electronic Engineering, Kogakuin University)
- [2P15] Characterization of deep interface states in SiO₂/B-doped CVD diamond using the transient photocapacitance method
*osamu maida¹, Taishi Kodama¹, Daisuke Kanemoto¹, Tetsuya Hirose¹ (1. Graduate School of Engineering, Osaka University)
- [2P16S] Extraction of spinodal decomposition regulators in Shirasu porous glass thin film formation
*Nachi Chaya¹, Daisuke Noguchi¹, Kyosuke Teramura², Tomoyasu Yano², Michiko Kurihara³, Chieko Kondo³ (1. National Institute of Technology, Miyakonojo College, 2. MITSUI MINING & SMELTING CO.,LTD., 3. Takachiho Shirasu)
- [2P17S] Development of phase separation sputtering technology using the kinetic energy of sputtered particles
*Ayumu Tanaka¹, Daisuke Noguchi¹, Kyosuke Teramura², Tomoyasu Yano², Michiko Kurihara³, Chieko Kondo³ (1. National Institute of Technology, Miyakonojo College, 2. MITSUI MINING & SMELTING CO.,LTD., 3. Takachiho Shirasu)
- [2P18] Properties of TiO₂ Films fabricated by reactive sputtering with CO gas
*Mamiko Kobayashi¹, Ozu Ikeda¹, Eight Utsugi¹, Kyota Noma¹, Takahisa Ichinohe¹, Hideki Ohno¹ (1. National Institute of Technology, Tokyo College)
- [2P19S] Decoloration voltage dependence of electrochromic properties of tungsten oxide films prepared by reactive sputtering
*kosuke Hosaka¹, Reiko Miyoshi¹, Mian Md Shurz¹, Nakano Takeo¹ (1. seikei university)
- [2P20] Electronic states of thin films of π-conjugated molecule DBP oriented on Ag(110) substrate
*shunya otaki¹, keisuke fukutani², satoshi kera^{1,2} (1. Graduate School of Science and Engineering, Chiba Univ, 2. Institute for Molecular Science)
- [2P21] Low-temperature synthesis of epitaxial LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ thin films
*Kaishu Soeda¹, Masnori Owari¹, Susumu Shiraki¹ (1. Nippon Institute of Technology)
- [2P22] Deformation Analysis of graphene using Scanning Kelvin Probe technique
Kikuo Mori¹, Miyuki Tanaka², Sumiko Kawabata², Mitsuhiro Okada², Toshitaka Kubo², *tetsuo shimizu² (1. Yazaki Research Laboratory, 2. AIST)
- [2P23S] Development of analysis method for

thermoelectric performance of CNT thin films and its application to semiconductor purity and alignment dependence

*Junei Kobayashi¹, Takahiro Yamamoto² (1. Graduate School of Engineering, Tokyo University of Science, 2. Faculty of Science, Tokyo University of Science)

[2P24] Evaluation of local exciton dynamics of single-layer WS₂ using time-resolved multi-probe STM

*Ryosuke Mizuno¹, Hiroyuki Mogi¹, Naoki Wada², Yasumitsu Miyata², Yusuke Arashida¹, Shoji Yoshida¹, Osamu Takeuchi¹, Hidemi shigekawa¹ (1. School of Science and Engineering, University of Tsukuba, 2. Graduate School of Science, Tokyo Metropolitan University)

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

*Mako Yamamoto¹, Miu Hurusawa¹, Mikiya Kaneda¹, Yoshikazu Homma¹, Takahiro Yamamoto¹ (1. Tokyo University of Science)

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

*Shuji Kobayashi¹, Satoshi Kaneko^{1,2}, Tomoaki Nishino¹ (1. Tokyo Institute of Technology, 2. JST PRESTO)

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

*Moka Miyabe¹, Nakamura Kengo¹, Yamamoto Takahiro¹ (1. Tokyo University of Science)

[2P28S] Fabrication of copper oxide nanowires by thermal oxidation method and observation of Cu₂O/CuO heterostructure

*Hiroki Morishita¹, Shunjiro Fujii¹, Shin-ichi Honda¹, Toshitaka Kubo², Tetsuo Shimizu² (1. University of Hyogo, 2. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology)

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

*manaho matsubara¹, Kenji Sasaoka¹, Takahiro Yamamoto¹, Hidetoshi Fukuyama¹ (1. Tokyo University of Science)

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

*satoko kuwano¹, hayato sato¹, naoki saito¹,

shinnosuke sasaki¹, hitoshi suzuki¹, akiko nomura², kazuyo omura², yotoshi noriharu^{2,3} (1. Tohoku Gakuin University, 2. Tohoku University, 3. Kyushu University)

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

*kenji sasaoka¹, Takahiro Yamamoto^{1,2} (1. Water Frontier Research Center, Tokyo University of Science, 2. Graduate School of Science, Osaka University)

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

*Yuto Fujita¹, Kanae Yamanami¹, Ryu Asari¹, Kazuma Matsui¹, Tomoko K. Shimizu¹ (1. Keio University)

[2P33S] Influence of a nitrogen dope in a TiO₂ layer on Cu₂O/TiO₂ thin-film solar cells

*Masaki Yanagisawa¹, Takano Ichiro² (1. Graduate School of Engineering, Kogakuin University, 2. Kogakuin University)

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

*Yuka Yasuda¹, Daisuke Noguchi¹, Michiko Kurihara², Chieko Kondo² (1. National Institute of Technology, Miyakonojo College, 2. Takachiho Shirasu)

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

*Ayase Nomura¹, Naoki Matamoto¹, Kazuhiro Tada¹ (1. National Institute of Technology, Toyama College)

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

*Hironori Kageyama^{1,3}, Daiki Ando^{2,3}, Madoka Sato^{1,3}, Maki Komiya³, Teng Ma⁴, Kensaku Kanomata⁵, Fumihiko Hirose⁵, Ayumi Hirano-Iwata^{3,4} (1. Graduate School of Biomedical Engineering, Tohoku University, 2. Graduate School of Engineering, Tohoku University, 3. Research Institute of Electrical Communication (RIEC), Tohoku University, 4. Advanced Institute for Material Research (WPI-AIMR), Tohoku University, 5. Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University)

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

*akane iida¹, Hideki Nabika² (1. Graduate School of
Science and Engineering, Yamagata University, 2.
Faculty of Science, Yamagata University)

[/] 企業展示 (コアタイム)

株式会社アールデック

入江工研株式会社

株式会社荏原製作所

株式会社大阪真空機器製作所

サエス・ゲッターズ・エス・ピー・エー 日本支店

産業技術総合研究所

シエンタ オミクロン株式会社

株式会社島津製作所

ツジ電子株式会社

株式会社テクノポート

株式会社東京インスツルメンツ

東京電子株式会社

株式会社トヤマ

ブルカージャパン株式会社

株式会社ユニソク

ライボルト株式会社

Poster (over time)

[2P-0900] Poster

9:00 AM - 12:00 PM P会場 (P会場)

[/] Poster (overtime)

Poster (over time)

[2P-1330] Poster

1:30 PM - 3:30 PM P会場 (P会場)

[/] Poster (overtime)

Room Z

Help desk

[2Z-0800] Help desk

8:00 AM - 2:30 PM Room Z (Zoom)

[+] Help desk

8:00 AM - 2:30 PM

Help desk

[2Z-1430] Help desk

2:30 PM - 5:30 PM Room Z (Zoom)

[+] Help desk

2:30 PM - 5:30 PM

[2Fa03-07] SS1

Chair:Kazuyuki Sakamoto(Osaka University)

Thu. Nov 4, 2021 9:00 AM - 10:15 AM Room F (Marugame)

[2Fa03] Electronic properties of ultrathin Bi_2Te_3 films grown on $\text{CaF}_2(111)$ *shinichiro hatta¹, shinpei higaki¹, hiroschi okuyama¹, tetsuya aruga¹ (1. Kyoto university)

9:00 AM - 9:15 AM

[2Fa04] Thickness-dependence of van Hove singularity in Li-intercalated graphene*Satoru Ichinokura¹, Masayuki Toyoda¹, Mizuki Hashizume¹, Kentaro Horii¹, Syotaro Kusaka¹, Shin-ichiro Ideta², Kiyohisa Tanaka², Ryota Shimizu³, Taro Hitosugi³, Susumu Saito¹, Toru Hirahara¹ (1. Department of Physics, Tokyo Institute of Technology, 2. UVSOR Facility, Institute for Molecular Science, 3. Department of Applied Chemistry, Tokyo Institute of Technology)

9:15 AM - 9:30 AM

[2Fa05] Study of layer-dependent dynamics of Dirac Fermions in quasi-crystalline bilayer graphene by *concerting* usages of positron diffraction and time-resolved photoemission spectroscopy*iwao matsuda¹, Yuhao Zhao¹, Yuki Fukaya² (1. the University of Tokyo, 2. Japan Atomic Energy Agency)

9:30 AM - 9:45 AM

[2Fa06] Evolution of atomic and electronic structure of double-layer In by Mg deposition*Shigemi Terakawa¹, Shinichiro Hatta¹, Hiroshi Okuyama¹, Tetsuya Aruga¹ (1. Graduate School of Science, Kyoto University)

9:45 AM - 10:00 AM

[2Fa07] The electronic structure of PdCu surface alloy*Kei Nagatomo¹, Nanao Morii¹, Takushi Iimori², Fumio Komori¹, Hiroyuki Hirayama³, Kan Nakatsuji¹ (1. Department of Material Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, 2. Institute for Solid State Physics, University of Tokyo, 3. Department of Physics, Tokyo Institute of Technology)

10:00 AM - 10:15 AM

Annual Meeting of the Japan Society of Vacuum and Surface Science 2020

CaF₂(111)表面上に成長させた Bi₂Te₃ 超薄膜の電子物性

○八田 振一郎, 檜垣 慎平, 奥山 弘, 有賀 哲也

京都大学大学院理学研究科

Electronic properties of ultrathin Bi₂Te₃ films grown on CaF₂(111)

○Shinichiro Hatta, Shinpei Higaki, Hiroshi Okuyama and Tetsuya Aruga

Graduate school of Science, Kyoto University

Bi₂Te₃ は三次元トポロジカル絶縁体の一種であり、結晶構造が Te と Te の二次元三角格子が相対するファンデルワールス (vdW) 界面をもつことから層状物質でもある。そのため、様々な薄膜作製手法によって薄膜化やヘテロ構造の作製が高い結晶性で得られている。薄膜化は、表面間相互作用によってトポロジカル表面状態 (TSS) が壊れる限界膜厚の調査[1]やバルク伝導の寄与を抑制し、TSS による伝導が支配的とする[2]目的で行われている。最近、我々のグループでは、Bi₂Te₃ を Si(111)基板上で Te-Bi-Te-Bi-Te で構成される最小単位、1 quintuple layer (QL) から layer-by-layer で成長させることに成功した[3]。さらに、1 QL と 2 QL の超薄膜の電子状態および電気伝導度を測定し、vdW 界面に局在する 2 次元電子状態が非常に高い移動度を示すことを見出した。一方 TSS による伝導はそれより小さいことが示唆された。その要因の一つとして、作製した膜が逆向きのスタッキングが共存するダブルドメイン構造を有していることが挙げられる。そこで、シングルドメインで Bi₂Te₃ を成長させることができる基板として、ダングリッドボンドをもたない CaF₂(111)表面を用いることにし、Bi₂Te₃ の成長および物性を調べた。

CaF₂(111)表面は Si(111)上に約 1 nm (3 層分)、エピタキシャル成長させることにより得た。400 K 程度に保持した CaF₂(111)表面に Bi₂Te₃ 蒸着し、低速電子回折 (LEED)、角度分解光電子分光法 (ARPES)、4 端子電気伝導測定をすべて in situ で行った。作製された Bi₂Te₃ 超薄膜の LEED パターンは 3 QL 以上で明確に 3 回対称を示した。LEED *I-V* 測定も行い、(10)と(01)スポットの強度比から少数ドメインの割合は高々9%と見積もられた。また ARPES による価電子帯バンドの *k* 空間マップも三回対称のパターンを示した。これらのことから、Bi₂Te₃ はシングルドメイン成長することが確認できた。ARPES では、5 QL までの Bi₂Te₃ 薄膜についてバンド構造の変化を測定し、バンド計算と比較した。また、同じく膜厚 5 QL までの範囲で電気伝導度の温度依存性を測定した。2 QL 以下では金属状態が存在しているにもかかわらず、金属伝導が観測されなかった。この原因は、膜厚にばらつきがあり、ドメイン間のギャップによって伝導パスがマクロにつながっていないことが挙げられる。一方、3 QL 以上では Si 基板上の Bi₂Te₃ よりも高い伝導度が測定された。講演では、伝導度と電子状態の関係についてくわしく考察する。

参考文献

- 1) Y.-Y. Li *et al.*, Adv. Mater. **22**, 4002 (2010).
- 2) K. Hofer *et al.*, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **111**, 14979 (2014).
- 3) S. Hatta, *et al.*, Sci. Rep. **11**, 5742 (2021).

*E-mail: hatta@kuchem.kyoto-u.ac.jp

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

Li インターカレートしたグラフェンにおける van Hove 特異性の層数依存性

○一ノ倉聖^{1,*}, 豊田雅之¹, 橋爪瑞葵¹, 堀井健太郎¹, 日下翔太郎¹, 出田真一郎²,
田中清尚², 清水亮太³, 一杉太郎³, 斎藤晋¹, 平原徹¹

¹東京工業大学理学院, ²分子科学研究所 UVSOR, ³東京工業大学物質理工学院

Thickness-dependence of van Hove singularity in Li-intercalated graphene

○S. Ichinokura^{1,*}, M. Toyoda¹, M. Hashizume¹, K. Horii¹, S. Kusaka¹, S. Ideta²,
K. Tanaka², R. Shimizu³, T. Hitosugi³, S. Saito¹, and T. Hirahara¹

¹ Department of Physics, Tokyo Institute of Technology, ² UVSOR Facility, Institute for Molecular Science,

³Department of Applied Chemistry, Tokyo Institute of Technology

最近、2次元物質中でフラットバンドによる多体効果の増強が精力的に研究されている¹⁾。フラットバンドがフェルミ面上に現れたとき、van Hove 特異性 (VHS) と呼ばれる状態密度の発散が起こる。グラフェンには約 2eV 非占有側にフラットバンドが存在する。電子供与性物質からの過剰なキャリアドーピングにより、それを占有状態とすることができる。多体効果による多彩な電子相図を調べるには、さらに電界効果などにより VHS 条件の近傍でフェルミ準位を細かく制御する必要がある。Li は電気化学的インターカレーションが可能であり、制御性が高い。Li 侵入グラフェンの電子状態は真空蒸着と角度分解光電子分光法により調べられてきたが、VHS に着目してフェルミ面近傍を解析した例はこれまでなかった。また、Li が侵入した多層グラフェンの電子状態も調べられていなかった。そこで、本研究では層数制御したグラフェンに Li をインターカレートさせ、VHS に着目してバンド構造測定を行い、さらに第一原理計算と比較した。

SiC 基板上的の単層グラフェンに Li を蒸着すると、グラフェン下のバッファ層が遊離し、2層グラフェンとなる。Li は更にその間に $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 周期で侵入する (Fig. 1a)。すると Γ 点を中心とした 2 重のディラックコーン π_1^* , π_2^* が生じる²⁾。Li 侵入 2 層グラフェンのフェルミ面近傍のバンド構造を Fig. 1b に示す。 π_2^* は $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ ブリルアンゾーンの M 点において VHS 条件を満たしている。同様に n 層グラフェンからは $n+1$ 層の Li 侵入グラフェンができる。そこで単層から多層のグラフェンに Li を侵入させ、バンド構造を系統的に調べた。すると、層数増加に伴いフラットバンドは高束縛エネルギー側に単調にシフトしたが、変化は最大でも 60 meV にとどまった。しかし第一原理計算を行うと、層数変化に

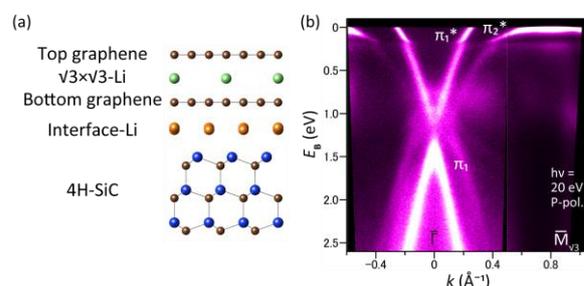


Fig. 1. SiC 基板上的の Li 侵入 2 層グラフェンの (a) 結晶構造と (b) Γ 点近傍の電子状態。

よりフラットバンドのエネルギーは不規則に変化した。これは主にグラフェン層間の相互作用の変化を反映している。実験で見られたシフトも層間相互作用の変化が要因であると考えられる。しかし、計算ではフラットバンドが最大 0.4 eV 動いていたため、何らかの機構によりシフトが抑制されていると考えられる。SiC 基板を含んだモデルで計算を行うと、基板の表面状態がディラックバンドと混成し、フェルミ面近傍の電子状態に変化を与え、バンドシフトを抑制し得ることが明らかとなった。また、グラフェンと SiC の界面にはショットキー接合が生じており、SiC 基板はバックゲートとして用いることができる。従って、Li 侵入グラフェンにおいては層数および電界効果によって VHS 点近傍でのフェルミ面制御が可能であることがわかった。

文 献

- 1) Y. Cao *et al.*, Nature **556**, 43-50 (2018).
- 2) C. Bao *et al.*, Phys. Rev. Lett. **126**, 206804 (2021).

*E-mail: ichinokura@phys.titech.ac.jp

**Study of layer-dependent dynamics of Dirac Fermions
in quasi-crystalline bilayer graphene by *concerting* usages of positron diffraction and
time-resolved photoemission spectroscopy**

Yuhao Zhao¹, Yuki Fukaya², and ○Iwao Matsuda^{1*}

¹*Institute for Solid State Physics (ISSP), The University of Tokyo, Kashiwa, Chiba 277-8581, Japan*

²*Advanced Science Research Center, Japan Atomic Energy Agency, Tokai, Ibaraki 319-1195, Japan*

Dynamical behavior of carriers in graphene has attracted academic interests to investigate temporal evolutions of the massless Dirac Fermions and also technical needs to develop the next-generation optoelectronic devices. The comprehensive understanding has been conducted by direct observations of the electronic states by time- and angle-resolved photoemission spectroscopy (ARPES) [1-3]. Using optical pulses, photo-excited carriers in graphene layers were traced in real time and the dynamics was described by various elementary processes. Recently, twisted bilayer graphene was synthesized and showed intriguing properties, such as quasi-crystallinity at twisted angle of 30° [4]. The novel material has further opened a research field of "Twistronics". ARPES measurements on the epitaxial quasi-crystalline bilayer graphene (QCBG) observed the transient voltage between the two layers that were not expected theoretically. The experimental reasoning has required contributions from the substrate or the interface but the detailed scenario has remained unknown. Compared to a free-standing layer of graphene, the epitaxial graphene layer is complicated with various external factors, *i.e.* interface, substrate, and doping. Thus, it is required to investigate the environmental effect to reveal dynamics of the Dirac Fermions in reality.

In the present research, we performed ARPES measurements on various systems of single and bilayer graphene on the Si-face SiC substrates to extensively study the carrier dynamics. In QCBG, we confirmed temporal evolutions of photo-excited carriers in Dirac

cones that were asymmetric between the upper and lower layers, which should be described by the transient doping from the interface. The quantitative discussion was made with the structural parameters, interlayer distance, determined by positron diffraction (PD) experiments [5]. The *concerting* usages of ARPES and PD quantitatively revealed the transport mechanism that was induced by the optical pumping. Furthermore, our systematic results of graphene layers on various types of the SiC substrate [1-3] have led to assign a reasonable source of the doping carrier. The details will be described in the presentation.

Reference

- [1] T. Suzuki, T. Iimori, S. J. Ahn, Y. Zhao, M. Watanabe, J. Xu, M. Fujisawa, T. Kanai, N. Ishii, J. Itatani, K. Suwa, H. Fukidome, S. Tanaka, J. R. Ahn, K. Okazaki, S. Shin, F. Komori, and I. Matsuda, *ACS Nano*, **13**, 11981(2019).
- [2] T. Someya, H. Fukidome, H. Watanabe, T. Yamamoto, M. Okada, H. Suzuki, Y. Ogawa, T. Iimori, N. Ishii, T. Kanai, K. Tashima, B. Feng, S. Yamamoto, J. Itatani, F. Komori, K. Okazaki, S. Shin, and I. Matsuda, *Phys. Rev. B* **95**, 165303 (2017).
- [3] T. Someya, H. Fukidome, Y. Ishida, R. Yoshida, T. Iimori, R. Yukawa, K. Akikubo, Sh. Yamamoto, S. Yamamoto, T. Yamamoto, T. Kanai, K. Funakubo, M. Suemitsu, J. Itatani, F. Komori, S. Shin, and I. Matsuda, *Appl. Phys. Lett.* **104**, 161103 (2014).
- [4] S. J. Ahn, P. Moon, T. H. Kim, H. W. Kim, H. C. Shin, E. H. Kim, H. W. Cha, S. J. Kahng, P. Kim, M. Koshino, Y. W. Son, C. W. Yang, J. R. Ahn, *Science* **361**, 782 (2018).
- [5] Y. Fukaya, I. Matsuda, B. Feng, I. Mochizuki, T. Hyodo, and S. Shamoto, *2D Materials* **3**, 035019 (2016).

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

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

Mg 蒸着による In 2 原子層金属の構造と電子状態の変化

○寺川 成海, 八田 振一郎, 奥山 弘, 有賀 哲也*

京都大学大学院理学研究科

Evolution of atomic and electronic structure of double-layer In by Mg deposition

○Shigemi Terakawa, Shinichiro Hatta, Hiroshi Okuyama and Tetsuya Aruga*

Graduate School of Science, Kyoto University

Si や Ge などの半導体基板上的金属超薄膜は、低次元金属の物性研究を行う理想的な系であり盛んに研究されてきた。近年では、2 種類以上の金属元素からなる表面合金の研究も進められ、Rashba 効果によるスピン分裂と超伝導の両方を示す(Tl, Pb)/Si(111) [1] など、興味深い物性を示す表面合金相が報告されている。最近、我々は、Si(111)表面上の Pb 単原子層金属に Mg を蒸着することで、金属的な電子構造をもつ表面合金相の作製に成功した [2]。本研究では、さらなる表面合金相の探索を目的として、In/Si(111)表面への Mg 蒸着による構造と電子状態の変化を調べた。

In/Si(111)表面には In 被覆率 0.3 ~ 2.4 ML の複数の相が知られており [3]、各相への Mg 蒸着による構造変化を低速電子回折(LEED)および走査トンネル顕微鏡(STM)を用いて調べた。2 原子層構造をもつ In/Si(111) ($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$)相 (In 被覆率 2.4 ML, Fig. 1(a)) [4, 5]に、Mg を室温以下の温度で蒸着することで、($2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$) (Mg 被覆率 0.2 ML, Fig. 1(b)) および($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) (Mg 被覆率 1 ML, Fig. 1(c)) の 2 つの新たな超構造ができることがわかった。

作製した 2 つの相の電子構造を角度分解光電子分光(ARPES) で調べた。($2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$)相と($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)相のそれぞれにおいて、各相の周期を反映し、かつフェルミ準位を横切る表面バンドが観察された。($2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$)相は、2 次元自由電子的な円形のフェルミ面を持ち、そのフェルミ波数は 1.41 \AA^{-1} であり、In/Si(111) ($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$)相 (1.40 \AA^{-1})よりわずかに増加した。一方、($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)相はより複雑な電子構造を示し、フェルミ面は波数 $1.30, 1.46 \text{ \AA}^{-1}$ の 2 つの円で構成される。第一原理計算により、($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)相のバンド構造の特徴は In 2 層と Mg 1 層が積層した 3 原子層構造モデルで再現されることがわかった。

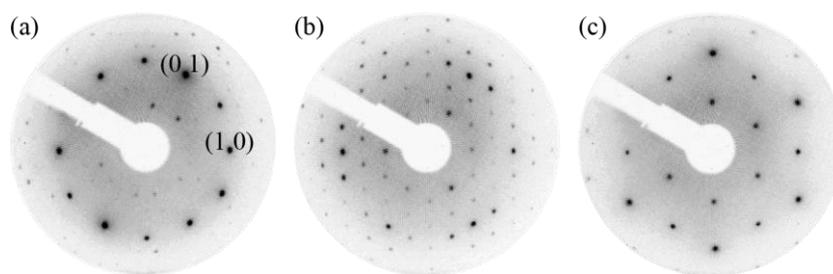


Fig. 1. (a) In/Si(111) ($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$), (b) (Mg, In)/Si(111) ($2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$), (c) ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)の LEED パターン($E_p = 85 \text{ eV}$).

文 献

- 1) A. V. Matetskiy *et al.*: Phys. Rev. Lett. **115**, 147003 (2015).
- 2) 寺川成海 他: 2020 年日本表面真空学会学術講演会 2Ba04S (2020).
- 3) J. Kraft *et al.*: Phys. Rev. B **55**, 5384 (1997).
- 4) J. W. Park and M. H. Kang: Phys. Rev. Lett. **109**, 166102 (2012).
- 5) T. Shirasawa *et al.*: Phys. Rev. B **99**, 100502(R) (2019).

*E-mail: aruga@kuchem.kyoto-u.ac.jp

PdCu 表面合金層の電子構造

○永友 慶¹, 森井 七生¹, 飯盛 拓嗣², 小森 文夫¹, 平山 博之³, 中辻 寛^{1*}¹東京工業大学物質理工学院, ²東京大学物性研究所, ³東京工業大学理学院

The electronic structure of PdCu surface alloy

○Kei Nagatomo¹, Nanao Morii¹, Takushi Iimori², Fumio Komori¹, Hiroyuki Hirayama³, Kan Nakatsuji^{1*}¹Department of Materials Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology,²Institute for Solid State Physics, University of Tokyo, ¹Department of Physics, Tokyo Institute of Technology

安全な水素化社会実現のためには、水素の貯蔵・輸送・ガス検知などあらゆる場面で安全に管理することが必要である。パラジウム(Pd)は代表的な水素吸蔵金属であり、水素反応において優れた触媒作用を持つことが知られている。特に Pd は銅(Cu)と合金化させることで水素吸蔵量を制御することができ、さらなる水素特性の向上に期待ができる。しかし、PdCu 合金への水素吸着・吸蔵のメカニズムについて電子状態の観点からは必ずしも明らかになっていない。そこで、本研究では Cu(001)単結晶基板を用いて PdCu 表面合金層を作製し、低速電子回折(LEED), X線光電子分光(XPS), 角度分解光電子分光(ARPES)から電子状態を調べることを目的とした。

Cu(001)清浄表面上に Pd を 0.5~7 ML 室温蒸着したのち、LEED を用いて表面構造を確認した(Fig. 1)。以前の報告にもあるように、0.5 ML では c(2×2)構造、1.0 ML では p(2×2)p4g 構造が得られた。[1] 一方で、7 ML 蒸着後に 600K 熱処理を行うと、新たな c(2×2)構造が観察された。0.5 ML の c(2×2)構造は最表面の Cu 原子の半分が Pd と置き換わることによって表面合金層を形成している。[2] Figure 2 は Cu(001)1×1 表面のブリルアンゾーンの Γ -M 方向に沿って測定された c(2×2)構造の電子状態である。結合エネルギー 2 eV 以下の領域で、0.5 eV, M 点付近の放物線バンドや 1.3 eV 付近に広がるフラットバンドなど c(2×2)構造に由来する表面状態が観察された。これらは第一原理計算によるバンド構造とよく一致しており、Pd 4d 状態と Cu 3d 状態の混成に由来するものである。[3] さらにこれらの表面状態は p(2×2)p4g の電子構造にも観察された。この結果は p(2x2)p4g の構造モデルとして第 2 層に c(2×2)表面合金層が存在することを裏付ける。[4]

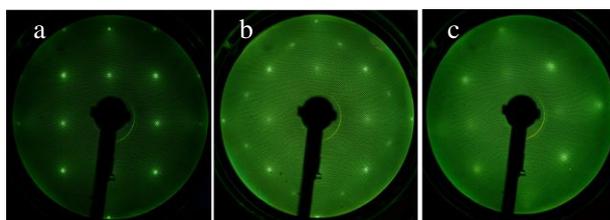


Fig. 1. Pd/Cu(001)表面の LEED 像. (a) c(2×2), (b) p(2×2)p4g, (c) 600 K 熱処理後 c(2×2)

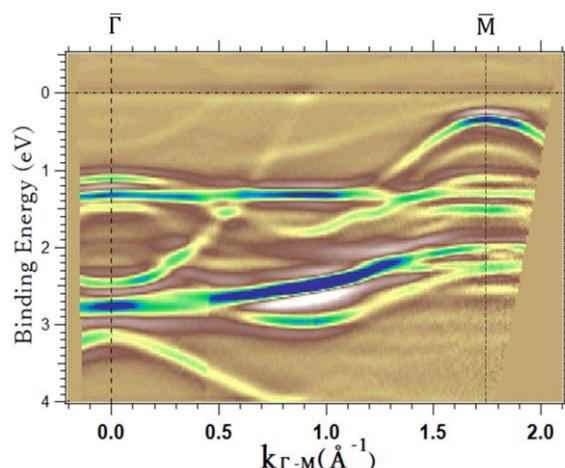


Fig. 2. 0.5 ML の c(2×2)-Pd 表面の電子構造

一方、7 ML 蒸着時に現れる c(2×2)構造は異なる電子構造を示した。詳細な原子構造については未だ明らかではないが、XPS の結果は、熱処理によって PdCu 合金超薄膜が形成されたことを示唆している。

文 献

- 1) T. D. Pope et al., Surf. Sci. 337 (1995) 79-91.
- 2) P. W. Murray et al., Surf. Sci. 365 (1996) 591-601.
- 3) L. Li et al., Phys. Rev. B 71 (2005) 075406.
- 4) T. Wadayama et al., Surf. Sci. 592 (2005) 72-82.

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

Surface Science(SS1) Physical Property

[2Cp01-06] SS1

Chair:Shunsuke Yoshizawa(NIMS)

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

[2Cp01] Real-space studies of single-molecule reactions induced by localized surface plasmons

*emiko kazuma¹ (1. RIKEN)

1:30 PM - 2:00 PM

[2Cp03] Investigation of Low-dimensional Si Structures on Ag(111) by Scanning Probe Microscopy

*Lingyu Feng¹, Keisuke Yabuoshi¹, Jo Onoda³, Akitoshi Shiotari¹, Masahiro Fukuda², Taisuke Ozaki², Yoshiaki Sugimoto¹ (1. Graduate School of Frontier Sciences, The University of Tokyo, 2. Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo, 3. University of Alberta)

2:00 PM - 2:30 PM

[2Cp05R] Observation of STM-luminescence induced by THz-field-driven tunneling electrons

*kensuke kimura¹, Yuta Morinaga², Hiroshi Imada¹, Ikufumi Katayama², Kanta Asakawa², Katsumasa Yoshioka², Yousoo Kim¹, Jun Takeda^{1,2} (1. Cluster for pioneering research, RIKEN, 2. Graduate school of engineering science, Yokohama National University)

2:30 PM - 2:45 PM

[2Cp06] Nano-scale imaging of optical property of pentacene thin-film by Photoinduced Force Microscopy

*Kanata Fukuzawa¹, Tatsuya Yamamoto¹, Kazuki Saito¹, Yasuhiro Sugawara¹ (1. Graduate School of Engineering, Osaka University)

2:45 PM - 3:00 PM

プラズモンが誘起する単一分子反応の実空間研究

○数間 恵弥子*

理化学研究所 Kim 表面界面科学研究室, JST PRESTO

Real-space studies of single-molecule reactions induced by localized surface plasmons

○Emiko Kazuma*

RIKEN, JST PRESTO

金や銀などの金属ナノ構造に光を照射することで励起できる局在表面プラズモンは、太陽光エネルギーを高効率に利用する手段として、局所分光分析法から光機能デバイスまで幅広い応用が期待されている。プラズモンが分子に直接作用することで起こるプラズモン誘起化学反応は、2010年頃から応用研究が盛んに進められている^[1-3]。プラズモンは生成から緩和過程において、増強電場、ホットキャリア、熱を生成し (Fig. 1)、そのいずれもが分子の励起源となり得ることから、主に4つの分子の励起機構が提案されている^[3]。しかし、プラズモンの近接場は金属表面近傍のナノメートル領域に局在することから、従来のマクロスコピックな手法では反応を直接観察することは困難であり、反応機構は未解明な部分が多くある。さらに、多くの金属ナノ粒子の表面は様々な結晶面から構成されており、表面に吸着した分子の電子状態は不明であるため、分子の電子状態を絡めた反応機構の議論は困難であった。

走査型トンネル顕微鏡に光照射を組み合わせた光STMは、プラズモン誘起化学反応を実空間観測・解析する上で非常に強力な手法である (Fig. 2a)。形状制御した銀や金製のSTM探針と基板との間に光照射することで生成するギャッププラズモンを利用すれば、プラズモン誘起化学反応の単一分子レベル観測・解析も可能である。さらに、精密に規定された表面および分子を解析対象とすることで、吸着分子の電子状態が反応にどのように関わるのかといった基礎的知見を得ることができる。

本発表では、光STMを用いたプラズモン誘起化学反応の単一分子レベル研究の成果 (Fig. 2b, c)^[4,5]について紹介する。ジメチルジスルフィドおよび酸素分子のプラズモン誘起解離反応を単一分子レベルで解析した結果から、金属表面と分子の相互作用の強さによって反応機構が異なることが示唆された。

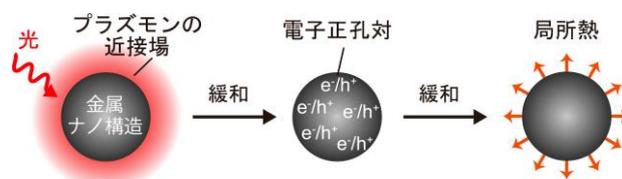


Fig. 1. プラズモンは生成から緩和過程で強電場、ホットキャリア、熱を生成する。

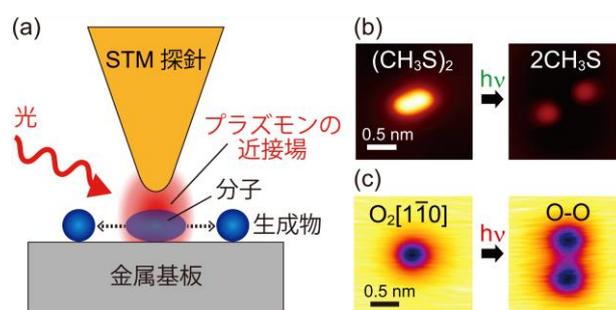


Fig. 2. (a) STM 探針と試料間への光照射により生成するプラズモンが分子の解離反応を誘起。(b) ジメチルジスルフィド分子、(c) 酸素分子のプラズモン誘起解離反応を単一分子レベルで観測。

文 献

- [1] S. Linic, U. Aslam, C. Boerigter, and M. Morabito: *Nature Mater.* **14**, 567 (2015).
- [2] M. L. Brongersma, N. J. Halas and P. Nordlander: *Nature Nano.* **10**, 25 (2015).
- [3] E. Kazuma and Y. Kim: *Angew. Chem. Int. Ed.* **58**, 4800 (2019).
- [4] E. Kazuma, J. Jung, H. Ueba, M. Trenary and Y. Kim: *Science* **360**, 521 (2018).
- [5] E. Kazuma, M. Lee, J. Jung, M. Trenary and Y. Kim: *Angew. Chem. Int. Ed.* **59**, 7960 (2020).

*E-mail: emiko.kazuma@riken.jp

Investigation of Low-dimensional Si Structures on Ag(111) by Scanning Probe Microscopy

○Lingyu Feng^{1*}, Keisuke Yabuoshi¹, Onoda Jo², Akitoshi Shiotari¹, Masahiro Fukuda³,
Taisuke Ozaki³, and Yoshiaki Sugimoto¹

¹GSFS, The University of Tokyo, ²University of Alberta, ³ISSP, The University of Tokyo

Recent years, the progress of miniaturization of electronic devices stimulates a growing interest in low-dimensional materials. Among them, silicene, the allotrope of silicon equivalent of graphene, has attracted increasing attention owing to its superior electronic properties. Silicene has a honeycomb structure similar with graphene. The band structure of silicene, which forms ‘Dirac cone’ at the symmetric point K in the reciprocal space, indicates that the charge carriers in silicene sheet behave like massless Dirac fermions [1].

In contrast with the totally planar graphene, silicene has a buckled structure, which makes it difficult to determine the detailed structures of silicene. So far, scanning tunneling microscopy (STM) and low-energy electron diffraction (LEED) have been mainly used as characterization method for analysis of silicene structures.

Recently, it was reported that non-contact atomic force microscopy (nc-AFM) has a higher spatial resolution for (4×4) phase of silicene on Ag(111) than STM [2]. The high-resolution AFM imaging can even resolve all the constituent Si atoms, while STM resolves only the upper-buckled ones. Moreover, nc-AFM also for the first time identified the detailed atomic structures of ($\sqrt{13}\times\sqrt{13}$)R13.9° phase of silicene on Ag(111) [3].

In this research, we carried out the AFM observation for T phase of silicene on Ag(111). All the constituent Si atoms including the lower-buckled ones are successfully resolved by high-resolution AFM imaging (Fig.1). The observation results also identified that there are two different types of ordering pattern of T phase [4].

During the synthesis of silicene of Ag(111), a new low-dimensional Si structure, silicon nano-ribbons (SiNRs) on Ag(111) (Fig.2), was also found. Under STM observation, SiNRs appear as two rows of bright protrusions. Based on the STM observation, DFT calculation was carried out to investigate its atomic structure. In the proposed structural model, SiNRs are composed of hexagonal and tetragonal Si rings.

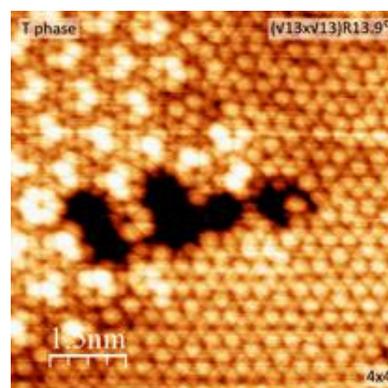


Fig. 1. High-resolution AFM imaging of silicene on Ag(111), on which T phase, ($\sqrt{13}\times\sqrt{13}$)R13.9° and (4×4) phase coexist.

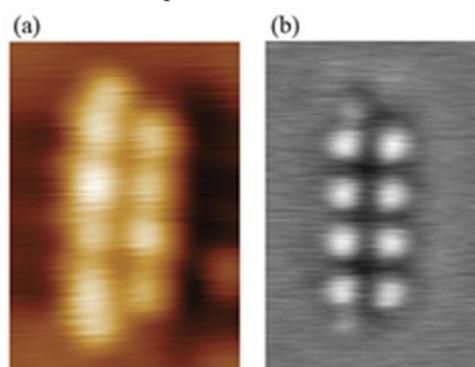


Fig. 2: STM image (a) and AFM image (b) of a SiNR on Ag(111).

References

- 1) C.-C. Liu et al., Physical review letters **107**, 076802 (2011).
- 2) J. Onoda, K. Yabuoshi, H. Miyazaki, and Y. Sugimoto, Physical Review B **96**, 241302 (2017).
- 3) L. Feng, K. Yabuoshi, Y. Sugimoto, J. Onoda, M. Fukuda, and T. Ozaki, Physical Review B **98**, 195311 (2018).
- 4) J. Onoda, L. Feng, K. Yabuoshi, and Y. Sugimoto, Physical Review Materials **3**, 104002 (2019).
- 5) L. Feng, A. Shiotari, K. Yabuoshi, M. Fukuda, T. Ozaki and Y. Sugimoto, Physical Review Materials **5**, 034002 (2021).

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

テラヘルツ電場駆動トンネル電子により誘起される STM 発光の観測

○木村 謙介¹, 森永 悠太², 今田 裕^{1*}, 片山 郁文^{2*}, 浅川 寛太², 吉岡 克将²,
金 有洙^{1*}, 武田 淳^{1,2*}

¹理化学研究所開拓研究本部, ²横浜国立大学大学院理工学府

Observation of STM-luminescence induced by THz-field-driven tunneling electrons

○Kensuke Kimura¹, Yuta Morinaga², Hiroshi Imada^{1*}, Ikufumi Katayama^{2*},
Kanta Asakawa², Katsumasa Yoshioka², Yousoo Kim^{1*}, Jun Takeda^{1,2*}

¹Cluster for pioneering research, RIKEN, ²Graduate school of engineering science, Yokohama National University

シングルサイクルなテラヘルツ(THz)光パルスが有する高強度な光電場を用いることで、走査トンネル顕微鏡(STM)を超高速に駆動することが可能である¹⁾。THz-STMと呼ばれるこの手法により、サブピコ秒の高い時間分解能で、局所領域における様々な物性ダイナミクスが調べられてきた¹⁻⁴⁾。しかしながら、従来のTHz-STMで測定される物理量はTHz光電場によって駆動されたトンネル電流のみであることから、超高速駆動された電子が物質中でどのようなエネルギー変換過程を辿るのかを調べることは難しい。そこで本研究では、局所領域で生じるエネルギー変換過程を調べる事を得意とするSTM発光分光技術^{5,6)}を、THz-STM技術に組み合わせることでTHz-STM発光分光法を開発⁷⁾し、STM探針と金属基板間に形成される局在プラズモンからの発光現象の観測に成功した(Fig.1a)。

本研究で用いたTHz光は、Ybファイバーレーザー(1030 nm、700 mW、100 kHz)を用いて、パルス面傾斜法によりLiNbO₃結晶から発生させた。このTHz光を極低温超高真空STMに導き、STM内部に備え付けられたレンズを用いて探針に集光した(Fig. 1a)。そして、THz光により駆動されたトンネル電子により誘起される発光を反対側のレンズでコレレートしてSTMチャンバー外に導き、グレーティング方式の分光器を通過したのち高感度電荷結合素子(Charge Coupled Device: CCD)で検出した。Fig. 1bは清浄なAg(111)基板上で測定したトンネル電流の時間変化を示している。THzをSTMに照射しているとき(赤の網掛け)、2.6 pAのTHz誘起トンネル電流が観測された。トンネル接合における伝導を記述するSimmonsモデル¹⁻²⁾に基づきシミュレーションを行った結果、THzパルスにより6.5 Vの

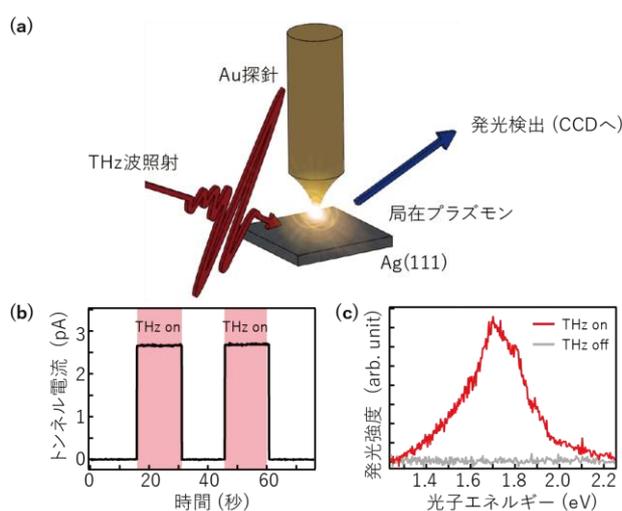


Fig. 1. (a) THz-STM 発光分光法の模式図. (b) トンネル電流の時間変化計測. 赤の網掛け部でTHzを照射した. (c) THz-STM 発光スペクトル.

電圧が印加され、瞬間的に250 μ Aの電流が流れていることが明らかになった。Fig. 1cはFig. 1bでTHz光を照射しているときに取得したSTM発光スペクトルである。THz照射下では、エネルギー幅が広い発光ピークが観測され、局在プラズモンからの発光と結論付けた。本講演では、THz誘起トンネル電子によるプラズモン励起機構について詳細に議論する。

文 献

- 1) T. L. Cocker *et al.*, *Nat. Photon.* 7, 620 (2013).
- 2) K. Yoshioka *et al.*, *Nat. Photon.* 10, 762 (2016).
- 3) S. Yoshida *et al.*, *ACS photon.* 8, 315 (2021).
- 4) D. Peller *et al.*, *Nature* 585, 58 (2020).
- 5) H. Imada *et al.*, *Nature* 538, 364 (2016).
- 6) K. Kimura *et al.*, *Nature* 570, 210 (2019).
- 7) K. Kimura *et al.*, *ACS photon.* 8, 982 (2021).

*E-mail: himada@riken.jp; katayama-ikufumi-bm@ynu.ac.jp;

ykim@riken.jp; jun@ynu.ac.jp

光誘起力顕微鏡による有機薄膜光学特性のナノスケール観測

○福澤 哉太¹, 山本 達也¹, 斎藤 一貴¹, 菅原康弘¹¹大阪大学大学院工学研究科

Nano-scale imaging of optical property of pentacene thin-film by Photoinduced Force Microscopy

○Kanata Fukuzawa¹, Tatsuya Yamamoto¹, Kazuki Saito¹, Yasuhiro Sugawara¹ Graduate School of Engineering, Osaka University

1. 背景

有機薄膜は、太陽電池や OLED に代表される有機薄膜エレクトロニクス of 主要な構成要素であり、その光学特性を知ることは非常に重要である。有機薄膜の光学特性は分子の局所配列構造に依存しており、ナノスケールで不均一である。したがって、有機薄膜の局所配列構造と光学特性を結びつけることのできる高分解能観測法が求められている。光誘起力顕微鏡 (PiFM) は、原子間力顕微鏡 (AFM) をベースとしており、試料表面の光学特性をナノスケール分解能で観測することのできる顕微鏡である。光誘起力顕微鏡では試料に光を入射しており、試料が光を吸収したときの分極の大きさを力として検出している (図 1)。本研究では、光誘起力顕微鏡を用いて、典型的な有機薄膜材料であるペンタセン薄膜のナノスケールでの光学特性の観察を試みた。

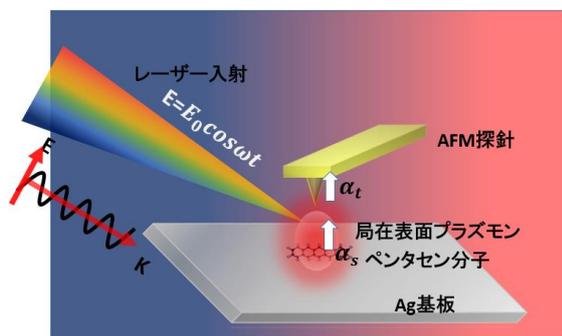


図 1: 光誘起力顕微鏡の概念図

Ag(001)表面にペンタセン分子を蒸着した後、120°Cで10分加熱することでペンタセン2層膜を作製した。照射する光の波長は690nm、探針としては金コートしたSiカンチレバーを用いた。また光誘起力の測定に際して、探針試料間の接触電位差(CPD)や表面光起電力(SPV)によるアーティファクトを除去するためにKPFMフィードバックによるCPD補償も同時に行った。また、光照射によるカンチレバーの光熱励振の影響を除去するためヘテロダインFM方式[1, 2]を導入し、光誘起力をより高感度に検出できるようにした。光誘起力顕微鏡によるペンタセン薄膜表面の光誘起力像は図2のようになった。光誘起力は1層膜上よりも2層膜上の方が大きかった。これは、探針と基板間のギャップモードプラズモンによる増強電場の方向が面直方向であるため、遷移双極子の方向が面直方向である2層膜ペンタセンのみで光の吸収が起きていたからであると考えられる (図 2(a)、(b))。

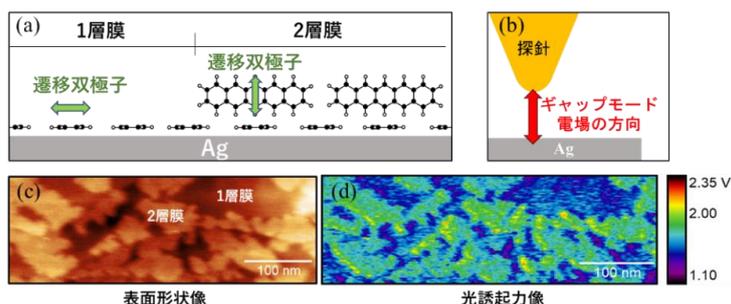


図 2: 光誘起力顕微鏡によるペンタセン薄膜の光誘起力イメージング

2. 実験方法および結果

試料作製の手順としては、まず、基板温度 78K の

文 献

- [1] J. Yamanishi, Y. Naitoh, Y. J. Li and Y. Sugawara: Phys. Rev. Appl. 9, 024031 (2018).
 [2] J. Yamanishi *et al.* Nature Communications, 12, 3865 (2021).

*E-mail: kanaty@ap.eng.osaka-u.ac.jp

[2Da03-14] SS2

座長:寺澤 知潮(日本原子力研究開発機構)、山川 紘一郎(日本原子力研究開発機構)

Thu. Nov 4, 2021 9:00 AM - 12:00 PM Room D (Kotohira)

[2Da03S] Hydrophobic effects of nitrogen doped graphene catalysts on oxygen reduction reaction*Kaito Homma¹, Yuuto Endou¹, Santosh Singh¹, Koutarou Takeyasu¹, Junji Nakamura¹ (1. Graduate school of Science and Technology, Tsukuba University)

9:00 AM - 9:15 AM

[2Da04S] The change of reaction mechanism in pH of N-doped carbon catalyst*Kenji Hayashida¹, Yusuke Hikita, Kotaro Takeyasu¹, Takahiro Kondo¹, Junji Nakamura¹ (1. Graduate school of Science and Technology, Tsukuba University)

9:15 AM - 9:30 AM

[2Da05] Interaction of water with nitrogen-doped graphene*Azim Fitri Bin Zainul Abidin¹ (1. Graduate School of Engineering, Osaka University)

9:30 AM - 9:45 AM

[2Da06] Surface reactions of 2D materials controlled by field-effect transistors*Ryo Nouchi^{1,2} (1. Osaka Prefecture University, 2. Japan Science and Technology Agency)

9:45 AM - 10:15 AM

[その他] Break time

10:15 AM - 10:30 AM

[2Da09] Elucidation of surface molecular processes by *in situ* core-level spectroscopy*Hiroshi Kondoh¹ (1. Keio University)

10:30 AM - 11:00 AM

[2Da11] *In situ* electron microscopy of laser heating formation dynamics of carbon nanotubes supporting molybdenum carbide particles*Tomoya Egoshi¹, Naoki Uemura¹, Tokushi Kizuka¹ (1. University of Tsukuba)

11:00 AM - 11:15 AM

[2Da12S] Structural analysis of reduced molybdenum oxide catalyst for light-assisted reverse water-gas shift reaction.*Shintaro Naito¹, Yasutaka Kuwahara^{1,2,3}, Kazuki Kusu¹, Hiromi Yamashita^{1,2} (1. Osaka University, 2. Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries, Kyoto University, 3. JST PRESTO)

11:15 AM - 11:30 AM

[2Da13S] Preparation of Reduced Titanium Dioxide Assisted by Hydrogen Spillover*Tetsuya Toyonaga¹, Yukari Yamazaki¹, Kohsuke Mori^{1,2}, Yasutaka Kuwahara^{1,2,3}, Hiromi Yamashita^{1,2} (1. Graduate School of Engineering, Osaka University, 2. Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries Kyoto University, 3. JST PRSTO)

11:30 AM - 11:45 AM

[2Da14] Synthesis of hetero-dipeptides using a dry-wet cycle on a mineral*Daichi Uchida¹, Daisuke Ishikawa¹, Masahiko Hara¹ (1. School of Materials and Chemical

Technology, Tokyo Institute of Technology)

11:45 AM - 12:00 PM

窒素ドーピンググラフェン触媒の酸素還元反応に対する疎水性効果

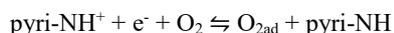
○本間 海斗¹, 遠藤 悠人¹, Santosh Singh¹, 武安 光太郎¹, 中村 潤児^{1*}¹筑波大学

Hydrophobic effects of nitrogen doped graphene catalysts on oxygen reduction reaction

○Kaito Homma¹, Yuuto Endou¹, Santosh Singh¹, Koutarou Takeyasu¹, Junji Nakamura^{1*}¹Tsukuba University

1. はじめに

高効率エネルギー変換デバイスである固体高分子形燃料電池(PEFCs)では、希少金属の白金が酸素還元反応(ORR)触媒として使用されており、より広範な普及のために白金代替触媒が求められている。その候補として窒素ドーピンググラフェン(NrGO)があるが、酸性環境下での活性向上が課題である。その指針を得るために、我々はこれまでモデル触媒を用いて酸性環境下での反応素過程を調べてきており、最近、活性点のピリジン型窒素(pyri-N)で熱的な酸素分子吸着と還元反応が同時に進行することを明らかにしたり。



この反応において、疎水性環境下ではpyri-NH⁺が想的に不安定化し、平衡電極電位が高くなって反応が進行しやすくなることが第一原理計算から分かっている。そこで本研究では、活性点の疎水性の向上を狙い、籠状構造を持つ窒素ドーピンググラフェン(Caged-NrGO)の合成を行った。実際に籠状構造を持たない窒素ドーピンググラフェンと比較して約0.2 V立ち上がり電位が高くなることが分かった。この原因を微視的な原子構造および官能基の観点から明らかにするために、XPS測定、酸塩基中和滴定、表面積測定の比較を行った。

2. 実験

Hummer's法によって作製した酸化グラフェン(GO)をアンモニアフロー中で750℃で加熱し、NrGOを合成した。Caged-NrGOは、GO水溶液にNaCl水溶液を混合し、乾燥させることでNaCl結晶を析出させた。この状態で、アンモニアフロー中で加熱し、最後にNaClを水溶させて除去した。NrGOまたは、Caged-NrGOを0.1 M-NaOHに溶解し、0.1 M-HClで滴定することで酸塩基中和滴定を行った。

3. 結果と考察

Fig.1にNrGOおよびCaged-NrGOにおいて、XPSを用いて窒素と酸素原子量を評価した結果、中和滴定によって官能基のpK_aと量を評価した結果を示す。まず窒素と酸素の元素組成比は、NrGOでは6.52 mol%、6.92 mol%であり、Caged-NrGOの5.61 mol%、7.01 mol%と近い値を示した。一方、水溶液中の酸塩基中和滴定による測定では、pK_a=9, 6, 4を持つ酸塩基官能基が見られ、NrGOでは合計量が8.60 mol%であるのに対し、Caged-NrGOでは1.58 mol%と少ないことが分かった。まずXPSの結果からNrGOとcaged-NrGOでは官能基の量自体は同程度であるのに対し、水溶液中の酸塩基中和滴定ではNrGOの滴定された官能基量が多かったことから、NrGOでは水溶液が官能基にアクセスしやすいのに対し、caged-NrGOではアクセスしにくくなっていると考えられる。特にpK_a=4の官能基は活性点のピリジン型窒素であると考えられ、caged-NrGOでは活性点の疎水性が向上し、これによって触媒活性が向上したと考える。

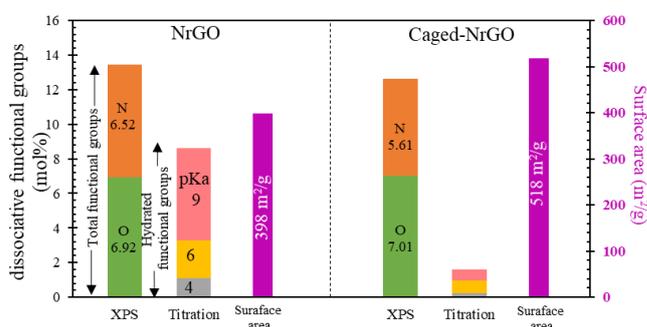


Fig. 1. NrGO, Caged-NrGO の XPS による官能基の定量結果と中和滴定による水和官能基量の定量結果

文 献

- 1) K. Takeyasu, J. Nakamura et al., Angew. Chem. Int. Ed. 60, 5121 (2021)

*s2120359@s.tsukuba.ac.jp

窒素ドーパカーボン触媒の pH に対する反応メカニズムの変化

○林田 健志¹・引田 悠介・武安 光太郎¹・近藤 剛弘¹・中村 潤児^{1*}

¹筑波大学数理物質科学研究科

The change of reaction mechanism in pH of N-doped carbon catalyst

○Kenji Hayashida¹・Yusuke Hikita・Kotaro Takeyasu¹・Takahiro Kondo¹・Junji Nakamura^{1*}

¹Tsukuba University

1. はじめに

固体高分子型燃料電池は低炭素社会のキーデバイスであるが、現行の燃料電池では白金が酸素還元反応 (ORR) 触媒に使用されており、普及のためには白金代替触媒が求められている。ピリジン型窒素 (pyri-N) を活性点に持つ窒素ドーパカーボンは白金に代わる ORR 触媒の 1 つであるが¹⁾、実用化に向けた課題である酸電解質中で活性が低下する原因については未だ明らかになっていない。我々はモデル触媒を用いて、酸性環境下で $\text{pyri-NH}^+ + \text{O}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{O}_2\text{ad} + \text{pyri-NH}$ が進行することを報告してきた²⁾。この反応過程を踏まえ、酸電解質中での窒素ドーパカーボンの活性低下メカニズムを明らかにすることを目的に研究を行った。

2. 実験

ピリジン型窒素含有分子である 1,10-フェナントリン分子をカーボンブラック (CB) に含浸法を用いて吸着させ、モデル分子触媒を調整した。各 pH の電解質溶液中において活性を測定し、さらに XPS により反応に伴う電子状態変化を調べた。

3. 結果と考察

各 pH の電解質溶液中でリニアスイープボルタモグラムを測定し、その立ち上がり電圧 (-100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 到達時の電圧) を pH に対してプロットしたものを fig. 1 に示す。pH 13 から pH 5 付近までは pH の低下に伴い、59 mV/pH-decade で立ち上がり電圧が低下し、pH 5 以下ではほとんど変化がなかった。まず pH < 5 以下の領域では、RHE に対する立ち上がり電圧が変化しないことから、pH に依存する反応過程が立ち上がり電圧を決めていることを意味する。pH 1 では、ピリジン型窒

素がプロトン化したピリジニウム (pyri-NH⁺) を起点として、 $\text{pyri-NH}^+ + \text{O}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{O}_2\text{ad} + \text{pyri-NH}$ が進行し、この反応の平衡電極電位に立ち上がり電圧が依存していると考えられる。一方 pH > 5 の領域では、RHE に対する立ち上がり電圧が変化していることから、pH に依存しない反応過程が立ち上がり電圧を決めていることを意味する。また、pH 13 での電位印加した触媒の XPS では、pyri-NH 種の生成が観測された。このことから、ピリジン型窒素を起点として、 $\text{pyri-N} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{O}_2\text{ad} + \text{pyri-NH} + \text{OH}^-$ が進行し、立ち上がり電圧に pH が依存しなかったと考えられる。したがって、ピリジン型窒素の酸塩基平衡のシフトに伴うプロトン化の有無が反応機構をスイッチしており、触媒の pKa が重要なパラメータになっていると考えられる。

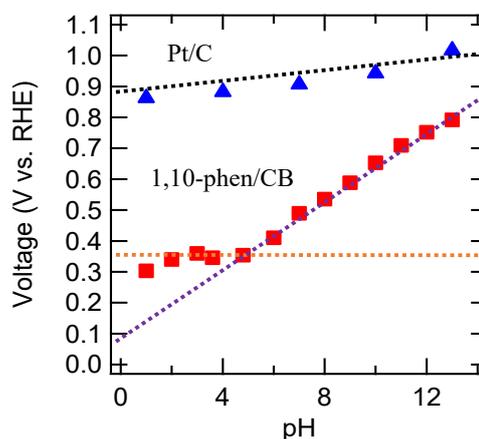


Fig.1 RHE 基準での各 pH における立ち上がり電圧

文 献

- 1) D. Guo, T. Kondo, J. Nakamura, et al., Science, 351, 361-365 (2016).
- 2) K. Takeyasu, J. Nakamura et al., Angew. Chem. Int. Ed. 60, 5121 (2021)

*E-mail: s2120355@s.tsukuba.ac.jp

Interaction of water with nitrogen-doped graphene

○Azim Fitri Zainul Abidin and Ikutaro Hamada*

Department of Precision Engineering, Graduate School of Engineering, Osaka University,
2-1 Yamadaoka, Suita, 565-0871, Japan

Graphene has been one of the most attractive materials since its discovery, due to the unique structural properties and usefulness in a broad class of applications. Doping graphene with foreign elements has also been investigated to tailor its electronic properties, for instance, opening up its zero-band gap to provide new possibilities for more application^{1,2}. Among them, Nitrogen (N) is one of the most frequently studied dopants especially for modifying the electronic, transport, and magnetic properties of graphene, in particular, for improving the catalytic activity of electrocatalytic oxygen reduction reaction (ORR) in the fuel cell application³. It was reported that the intrinsic physico-chemical properties and catalytic reactivity of N-doped graphene are governed by the N-concentration and its local structures (e.g., graphitic and pyridinic-N). However, the role of the N-doping of graphene in catalytic reaction has not been fully understood. As a first step to fully understand the origin of the electrochemical ORR, we investigated the interaction of water with N-doped graphene by employing density functional theory calculations, as water is essential in electrochemistry and electrochemical ORR.

In this work, we used rev-vdW-DF2⁴, a variant of van der Waals density functional, which is shown⁵ to be accurate in describing the interactions between water and graphitic materials.

We found that in contrast to pristine graphene, where the stabilities of different water orientations do not differ much, stable water configurations differ significantly on N-doped graphene, depending on the doped N configurations (Fig. 1). In the case of graphitic-N, water with oxygen pointing towards the surface is more stable, whereas in the case of pyridinic-N, water with hydrogen pointing towards the surface is more stable. Based on the electronic structure analyses, we concluded that the graphitic-N is positively charged, whereas pyridinic-N is negatively charged, and that the charge state of doped N is determining factor of the stable water configurations. We anticipate that our results have great implication to the interaction between water and doped graphitic materials, such as graphene, carbon nanotube, and also to the electrochemical reactions on the graphene-based catalyst, and will be useful in the modeling of the interface between water and N-doped graphitic materials, in particular, by classical force fields. In this talk, interaction curves and electronic structures of water in

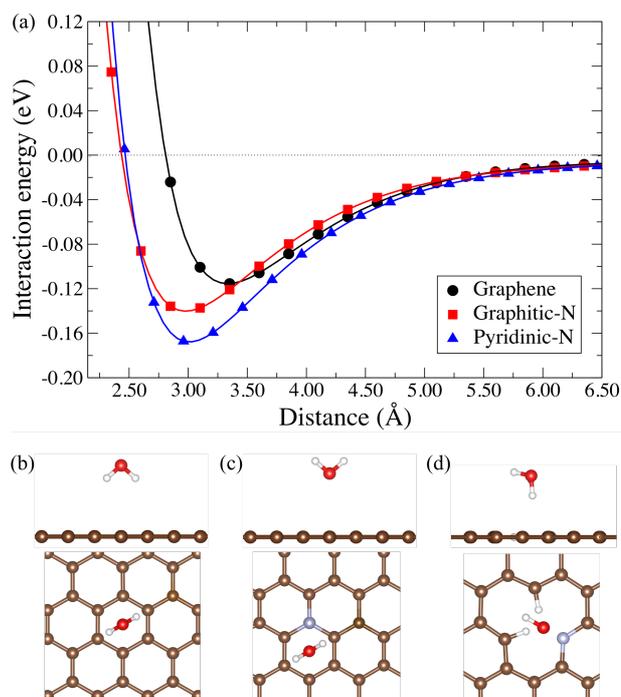


Fig. 1. Interaction energies of water on graphene, graphitic-N, and pyridinic-N structures as functions of water-surface distance. The most stable water orientations for the pristine graphene (left), graphene with graphitic-N (center), and graphene with pyridinic-N (right) are shown in the lower panels. H, C, N, and O atoms are represented by white, brown, silver and red spheres, respectively.

different configurations on different graphene structures will be discussed in great detail.

References

- 1) P. Błoński, *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **139**, 3171 (2017).
- 2) D. Nachtugallová, *et al.*, Nat. Commun. **9**, 1 (2018).
- 3) T. Marshall-Roth, *et al.*, Nat. Commun. **11**, 1 (2020).
- 4) I. Hamada, Phys. Rev. B, **89**, 121103 (2014).
- 5) J. G. Brandenburg, *et al.*, J. Chem. Phys. **151**, 164702 (2019).

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

電界効果トランジスタによる二次元物質表面反応の制御

○野内 亮^{1,2*}¹大阪府立大学大学院工学研究科, ²科学技術振興機構さきがけ

Surface reactions of 2D materials controlled by field-effect transistors

○Ryo Nouchi^{1,2*}¹Osaka Prefecture University, ²Japan Science and Technology Agency

層状物質の剥離から得られる二次元物質は、原子レベルで薄いという構造的特徴を有している。究極的な表面对体積比の高さから、表面における諸現象は構造全体にわたって影響を及ぼすため、外来分子吸着に伴う特性変調を利用したセンサー応用や、表面化学修飾による物性制御などといった研究が盛んに行われてきた。究極的な薄さはまた、シリコンエレクトロニクスにおいて微細化を妨げている要因（短チャネル効果）を回避するための方策に合致する。そのため、二次元物質はポストシリコン材料としても期待されており、エレクトロニクスと親和性の高い材料だといえる。

代表的なエレクトロニクス素子である電界効果トランジスタ（FET）は、ゲートと呼ばれる電極から絶縁体を介して電界を活性層（多くは半導体）に作用させることで、活性層の伝導度を変調するスイッチング素子である。ゲート電界は活性層の下面（絶縁体界面）近傍で遮蔽されてしまうが、二次元物質は外部電界を十分に遮蔽するだけの厚みがなく、ゲート電界が構造全体に侵入し得ることになる。従って、二次元物質の究極的な薄さから帰結する特徴である、表面現象への敏感さとゲート電界の可侵入性という2点を組み合わせることで、FET構造を利用した表面現象の制御が可能になる（図1）。

FETは平行平板コンデンサと同様の構造を有しており、平行平板を成す活性層／ゲート電極間に印加するゲート電圧 V_G により、静電的に、活性層の電荷キャリア密度（や電子・正孔といった伝導キャリア型）を制御できる。キャリア密度の制御は Fermi 準位の制御と同義であり、外来の吸着子（反応物）との間における電荷移動の様相を変えることにつながる。また、 V_G 印加で生じる電界は活性層端近傍では上方から回り込む成分が存在するため、吸着子へ直接外部電界を作用させることも可能である。面内サイズの小さいことが多

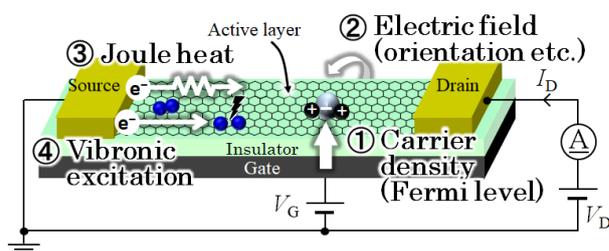


Fig. 1. FET の構造と表面反応制御の模式図。

い二次元物質活性層では、侮れず大きい効果を及ぼし得る。加えて、 V_G により蓄積したキャリアを電流として取り出すために、面内方向に印加するドレイン電圧 V_D がある。電流を流す作用があるわけなので、Joule 熱発生に伴う局所加熱が可能になると共に、場合によっては伝導電子の運動エネルギーが吸着子へ移行することで反応促進が期待されるケースも考え得る。

本講演では、FET 構造を用いた二次元物質表面における化学反応の制御に関して、代表的な二次元物質であるグラフェンの表面修飾反応を例にとって概説する。具体的には、大気中の酸素分子を用いた光酸化反応や^{2,3)}、電圧印加不要で FET 同様のゲーティング効果を及ぼし得る極性分子の自己組織化単分子膜を用いた制御^{4,5)}についても紹介する。本講演により、電子の動きにより引き起こされることの多い化学反応は、電子を活用するエレクトロニクスと親和性が高いということを感じ取っていただければ幸いである。

文 献

- 1) R. Nouchi: Nano Express, to be published.
- 2) N. Mitoma and R. Nouchi: Appl. Phys. Lett. **103**, 201605 (2013).
- 3) R. Nouchi, M. Matsumoto, and N. Mitoma: J. Mater. Chem. C **7**, 1904 (2019).
- 4) R. Nouchi and K. Ikeda: Phys. Chem. Chem. Phys. **22**, 1268 (2020).
- 5) R. Nouchi and K. Ikeda: Appl. Phys. Express **13**, 015005 (2020).

*E-mail: r-nouchi@pe.osakafu-u.ac.jp

10:15 AM - 10:30 AM (Thu. Nov 4, 2021 9:00 AM - 12:00 PM Room D)

[その他] Break time

その場観測内殻分光法による表面分子プロセスの解明

○近藤 寛^{1*}¹慶應義塾大学Elucidation of surface molecular processes by *in situ* core-level spectroscopy○Hiroshi Kondoh^{1*}¹Keio University

1. はじめに

表面は物質が出会う場であり、そこでは吸着、脱離、拡散、反応といった表面過程が起こる。これらを素過程とする表面プロセスを理解するためには、それらが進行する表面を直接その場観測するアプローチが有効である。我々はこのような視点に立って、主に内殻分光法を用い、新しい手法も立ち上げながら表面のその場観測に取り組んできた。特に注目して取り組んできた表面プロセスは、表面での分子の自己組織化や触媒反応であり、その場観測を通して、その興味深い姿の一端が見えてきた。ここでは、その中の幾つかの例を紹介する。

2. 自己組織化膜の形成プロセス

自己組織化膜は表面のぬれ制御やセンサー、分子電子デバイスなどへの応用が 1990 年代から活発に行われている。我々は自己組織化そのものの基礎的理解を目指して、STM や内殻電子分光などの顕微鏡や分光法によるその場観測を多くの自己組織化膜に対して行い、そのメカニズムを分子レベルで明らかにした。ここでは、アルカンチオール系自己組織化膜の構造とその形成プロセスについて述べる。^{1,2)}

3. 超高真空下の触媒反応追跡

超高真空下の触媒表面で化学反応が進行する場にある表面分子の振る舞いに注目した。時間を追って直接観測できる波長分散型 NEAXFS 法を共同で開発し、CO 酸化反応、NO 還元反応、水生成反応のような代表的な触媒表面反応のその場観測を行った。それによって詳細なキネティクス解析が可能になり、それまでに考えられていない表面プロセスが反応に重要な役割を果たしていることを見出した。ここでは、表面プロトン移動が寄与する水の生成反応について述べる。^{3,4)}

4. 作動条件下の触媒反応追跡

触媒反応の多くは大気圧近傍で進行するので、準大気圧下で XPS を測定できるシステムを立ち上げ、触媒反応のオペランド計測を行った。これにより、反応が活性になるときにできる触媒の活性構造や表面活性種を捉えることができるようになり、実作動環境下に近い触媒反応の理解に大きく寄与することができるようになった。ここでは、自動車触媒のモデル反応を準大気圧条件下で追跡した例について述べる。⁵⁻⁷⁾

5. 今後の期待

その場観測による表面過程へのアプローチは、近年、急速に発展している。多くの先端的手法が、共同利用機関や機器メーカーの支援でバリアーなく使えるようになってきていることがその一因だと思われるが、色々な工夫で新しいものが観えるようになることの喜びが研究者を強く後押ししているように見える。新たに観えたものの中に、機能発現の本質があったりすればなお更である。観えるようにするために色々な工夫をするところで、これまで、本当に多くの皆様にご協力をいただいた。一人より二人、二人より三人で考えた方がアイデアは広がる。この分野へ増々多くの人が参画して下さることを期待している。

文 献

- 1) H. Kondoh et al.: J. Chem. Phys. **111**, 1175 (1999).
- 2) H. Kondoh et al.: Phys. Rev. Lett. **90**, 066102 (2003).
- 3) M. Nagasaka et al.: J. Chem. Phys. **122**, 204704 (2005).
- 4) M. Nagasaka et al.: Phys. Rev. Lett. **100**, 106101 (2008).
- 5) R. Toyoshima et al.: J. Phys. Chem. Lett. **3**, 3182 (2012).
- 6) J. Kim et al.: Sci. Adv. **4**, eaat3151 (2018).
- 7) K. Ueda et al.: ACS Catal. **8**, 11663 (2018).

*E-mail: kondoh@chem.keio.ac.jp

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

炭化モリブデン粒子を担持したカーボンナノチューブのレーザ加熱形成 ダイナミックスのその場電子顕微鏡観察

○江越 友哉*, 上村 尚暉, 木塚 徳志

筑波大学大学院数理工学物質科学研究群

In situ electron microscopy of laser heating formation dynamics of carbon nanotubes supporting molybdenum carbide particles

○Tomoya Egoshi*, Naoki Uemura, and Tokushi Kizuka

University of Tsukuba

水の電気分解による水素の生成反応に用いる白金に代わる効率的な触媒が求められている[1-2]。炭化モリブデン (Mo) は、白金と同等の触媒作用をする低コストの触媒になると期待されている[2]。炭化 Mo は、Mo が 2000 K 以上の高温で炭素と反応して形成される[3]。こうした電気分解に用いられる触媒は、ナノ粒子の形態で電極に担持されている。この電極には、比表面積と熱安定性が高いカーボンナノチューブが使用されている[4,5]。本研究では、ナノチューブと Mo を同時にレーザ加熱し、炭化 Mo ナノ粒子が担持されたナノチューブを作製し、形成時の微細構造ダイナミックスをその場で観察した。

多層ナノチューブをエタノール中で超音波分散させた混合分散液を、Mo 多孔支持板を使用したマイクログリッド膜上に滴下し、エタノールを蒸発させた。この検鏡試料を、超高温レーザ加熱機能を備えた透過電子顕微鏡 (TEM) に挿入した。試料の観察領域を決めた後、TEM に取り付けられたレーザ光学系のゴニオメーターを調整して、この観察領域にレーザを照射した。レーザの波長は 1064 nm、照射径は 50 μm であった。レーザ照射したときの検鏡試料の構造変化をその場で観察し、電子顕微鏡像をビデオに記録した。観察時の TEM の電子線加速電圧は 200 kV、試料室の圧力は 10^{-5} Pa であった。

レーザの照射強度を上げていくと、支持板の Mo が蒸発した。これによりレーザ加熱温度が、Mo の融点 (2895 K [5]) 以上に上がったことが示された。このとき、ナノチューブの表面に、粒径 5 nm 程度の粒子が形成された。このナノ粒子は炭化モリブデン (MoC) 粒子と同定された。つまり、ナノチューブの表面に付着した Mo が炭素と高温反応したことが示された。本研究によって、超高温反応によって、炭化 Mo ナノ粒子を担持したナノチューブが作製される微細構造ダイナミックスが明らかにされた。

文 献

- 1) W. Chen *et al*, Chem. Commun. **49**, 8896 (2013).
- 2) M.D. Scanlon *et al*, Phys. Chem. Chem. Phys. **15**, 2847 (2013).
- 3) R.B Matthews *et al*, J. Mater. Sci. **10**, 1976 (1975).
- 4) W. Chen *et al*, Energy Environ. Sci. **6**, 943 (2013).
- 5) P. Serp *et al*, Appl. Catal. A: Gen. **253**, 337 (2003).
- 6) A.G. Worthing *et al*, Phys. Rev. **25**, 846 (1925).

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

光アシスト逆シフト反応における還元型モリブデン酸化物触媒の構造解析

○内藤 眞太郎¹, 桑原 泰隆^{1,2,3*}, 楠 和樹¹, 山下 弘巳^{1,2}¹大阪大学大学院工学研究科, ²京都大学触媒電池元素戦略研究拠点, ³JST さきがけ

Structural analysis of reduced molybdenum oxide catalyst for light-assisted reverse water-gas shift reaction

○Shintaro Naito¹, Yasutaka Kuwahara^{1,2,3*}, Kazuki Kusu¹ and Hiromi Yamashita^{1,2}¹Graduate School of Engineering, Osaka University,²Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries, Kyoto University, ³JST PRESTO

1. 緒言

モリブデン酸化物に白金を担持させた触媒に所定の温度で H₂ 還元すると白金上で H₂ 分子が開裂後、格子酸素と反応することで豊富な酸素欠陥を生成し、表面プラズモン共鳴 (SPR) に基づく可視光~近赤外光領域の強い光吸収を示すようになる。この二つの特徴を利用した触媒反応への応用が検討されている¹⁾。当研究室では、還元型モリブデン酸化物が 140 °C、常圧下での逆水性ガスシフト反応に対して高い触媒活性を示し、可視光を照射した際には活性が向上することを見出している²⁾。本研究では上で述べた還元型モリブデン酸化物の二つの特徴が反応にどのように寄与するかについての調査を行った。

2. 実験

MoO₃ を所定量の K₂PtCl₄ を含む水溶液に分散後、尿素を加え 95 °C で 6 時間攪拌後、遠心分離により洗浄し、乾燥させることで Pt(3 wt%) を担持した。得られた粉末を各温度 (T °C) で H₂ 還元処理を行うことにより Pt 担持還元型モリブデン酸化物 (Pt/H_xMoO_{3-y}(T)) を調製した。触媒反応は固定床式流通反応装置を用い、所定の温度で水素還元を行った後、H₂+CO₂ を導入し、140 °C で行った。可視光照射時は反応容器上部の石英ガラス窓から Xe ランプを用いて光 (λ > 450 nm) を照射しながら反応を行った。

3. 結果と考察

各温度で水素還元処理を行った Pt/H_xMoO_{3-y}(T) を用いた逆水性ガスシフト反応は、還元温度の上昇に伴って触媒活性が向上した。TG 測定から見積もられた導入酸素欠陥量は還元温度の上昇に伴い増加したことか

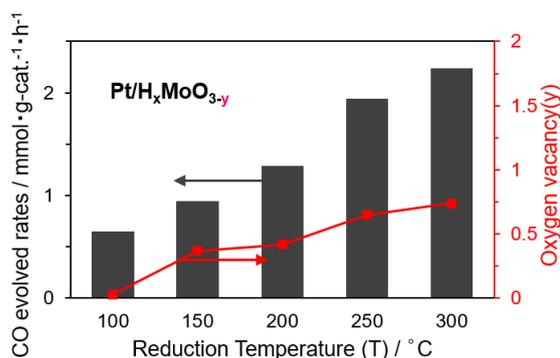


Fig. 1. The relationship between the CO evolution rates in the reverse water gas shift reaction over Pt/H_xMoO_{3-y}(T) and the stoichiometry of the oxygen vacancy (y) determined by TG analysis.

ら、触媒活性と導入酸素欠陥量に相関があることが示された (Fig. 1)。Pt/H_xMoO_{3-y}(200) の in-situ Mo K-edge XAFS 測定を行ったところ、H₂, CO₂ それぞれの流通により XANES スペクトルのシフトが確認された。これらの測定によって見積もられた Mo 価数の変化から、本反応は酸素欠陥を介したサイクル的酸化還元により進行していることが示された³⁾。Pt/H_xMoO_{3-y}(200) の in-situ UV-vis 測定を行なったところ、100~200 °C での H₂ 還元により SPR に基づく 570 nm 付近を中心とした吸収ピークが発現し、吸光度が徐々に増加した。可視光照射下での反応結果から、SPR 由来光吸収が活性向上に寄与していることを確認した。

文 献

- 1) H. Cheng, M. Wen, X. Ma, Y. Kuwahara, K. Mori, Y. Dai, B. Huang, H. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 9316 (2016)
- 2) H. Ge, Y. Kuwahara, K. Kusu, H. Yamashita, *J. Mater. Chem. A*, **9**, 13898 (2021)
- 3) Y. Kuwahara, T. Mihogi, K. Hamahara, K. Kusu, H. Kobayashi, H. Yamashita, *Chem. Sci.*, **12**, 9902, (2021)

*E-mail: kuwahara@mat.eng.osaka-u.ac.jp

水素スピルオーバーを利用した還元型酸化チタン光触媒の調製

○豊永 哲也¹, 山崎 友香理¹, 森 浩亮^{1,2}, 桑原 泰隆^{1,2,3}, 山下 弘巳^{1,2*}¹大阪大学大学院工学研究科, ²京都大学触媒電池元素戦略研究拠点, ³JST さきがけ

Preparation of Reduced Titanium Dioxide Assisted by Hydrogen Spillover

○Tetsuya Toyonaga¹, Yukari Yamazaki¹, Kohsuke Mori^{1,2},
Yasutaka Kuwahara^{1,2,3}, and Hiromi Yamashita^{1,2*}¹Graduate School of Engineering, Osaka University,²Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries Kyoto University, ³JST PRSTO

1. 緒言

水素スピルオーバーは、担持金属粒子上で水素が結合開裂し、担体金属の表面を流れていく現象であり、還元性担体上で進行する¹⁾。その過程で、メタルカチオンが還元され、酸素欠陥を導入することが可能である。還元性担体の一つである酸化チタン(TiO₂)は Ti³⁺や酸素欠陥の形成によってバンドギャップ内準位が形成され、電荷移動効率の向上や可視光応答性の発現といった特徴を示す。本研究では、水素スピルオーバーを用いて、比較的温和な条件で酸化チタンを還元し、可視光照射下で高い活性を示す還元型酸化チタンナノロッド光触媒を開発した。

2. 実験

本研究では、既報に従ってナノロッド型酸化チタン(TNR)を調製した²⁾。合成したTNRに、含浸法によってPt前駆体を担持し、200~600°Cで2h水素還元して、Pt/TNR-x (H₂還元温度(°C) x = 200, 400, 600)を調製した。調製した触媒の物性評価は H₂-TPR, TEM, ESRなどを用いて行った。光触媒活性は、メタノール水溶液に所定量の光触媒を入れ、可視光(λ > 420 nm)照射下で水素生成反応を行うことで評価した。

3. 結果と考察

調製したTNRのH₂-TPR測定の結果から、Ptを担持して水素還元することで、103°CにPtⁿ⁺の還元由来のピークが確認され、126°C、350°Cに水素スピルオーバーによるTNRの還元由来のピークが確認された(Fig. 1)。またESR測定の結果から、Pt/TNR-200でTi³⁺が形

成されていることが確認された。したがって、水素スピルオーバーを用いることによって、比較的温和な条件でTNRを還元することが可能であることが確認された。Pt/TNR-400ではTi³⁺に加えて酸素欠陥が形成され、さらにPt/TNR-600では欠陥量の増加が確認された。また、可視光照射下でメタノール水溶液からの水素生成反応を行った結果、Pt/TNR-200が最も高い活性を示した。以上の結果から、表面Ti³⁺はTNRの表面再結合を抑制し、光触媒活性の向上をもたらすことが示唆された。

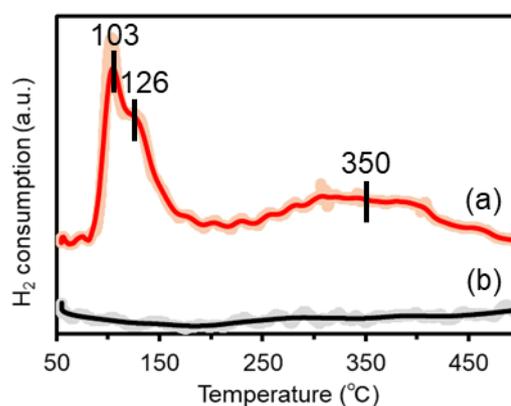


Fig. 1. H₂-TPR profiles of (a) Ptⁿ⁺/TNR, (b) TNR. Fitting curve spectra overlap the obtained spectra displayed with plots.

文 献

- 1) R. Prins, *Chem. Rev.*, **112**, 2714 (2012).
- 2) Y. Yamazaki, M. Fujitsuka, S. Yamazaki, *ACS Appl. Nano Mater.*, **2**, 5890 (2019).

*E-mail: yamashita@mat.eng.osaka-u.ac.jp

鉱物表面における乾湿サイクルを用いたヘテロジペプチドの合成

○内田 大地¹, 石川 大輔¹, 原 正彦^{1*}

¹東京工業大学物質理工学院

Synthesis of hetero-dipeptides using a dry-wet cycle on a mineral

○Daichi Uchida¹, Daisuke Ishikawa¹ and Masahiko Hara^{1*}

¹School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology

1. 背景

生命を介さずにアミノ酸がペプチド、そしてタンパク質へと複雑化する過程の解明は、生命誕生以前の地球における生体分子の起源を探る上で重要である。特に、異なる種類のアミノ酸の重合過程の探究は、原始地球上に複雑な構造を有するペプチドの存在を示唆する意義をもつ。非生物的にアミノ酸が脱水反応を伴って重合し得る環境として、鉱物表面における乾湿サイクルという、間欠泉のような乾燥と湿潤が絶えず繰り返される場所が注目されている^{1,2)} (Fig. 1)。本研究では複数種のアミノ酸からペプチドが生成する過程の最初期段階であるヘテロジペプチド(異種アミノ酸2量体)に注目し、乾湿サイクルを用いたヘテロジペプチドの合成、およびその合成メカニズムの解明を目的とする。

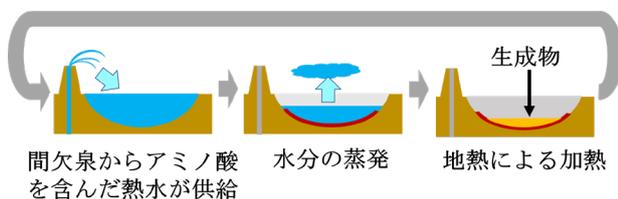


Fig. 1. 乾湿サイクル模式図

2. 実験

アミノ酸の乾湿サイクル重合を行う鉱物として、グリシン単体の重合において高いペプチド収率が報告されている酸化チタン¹⁾に着目し、アナターゼ型酸化チタン表面上におけるグリシンとアラニンの混合物からのヘテロジペプチドの合成を試みた。ペレット状に固めた酸化チタンを180 °Cに加熱し、ここにグリシンとアラニンの混合溶液を1分間隔で滴下することで乾湿サイクルを行った。乾湿サイクル後の酸化チタンを超純水に浸漬することで、生成物を水相に溶出させ、そ

の上清をマトリックス支援レーザー脱離イオン化飛行時間型質量分析計(MALDI-TOF-MS)で解析した。

3. 結果

乾湿サイクル後の酸化チタンを超純水に浸漬して得た上清のMALDI-TOF-MSの質量スペクトルをFig. 2に示す。プロトン化したグリシルグリシン($m/z = 133.13$)およびアラニルアラニン($m/z = 161.18$)に加え、グリシンとアラニンのヘテロジペプチドであるグリシルアラニン($m/z = 147.15$)、あるいはアラニルグリシン($m/z = 147.15$)に相当する質量スペクトルが得られた。

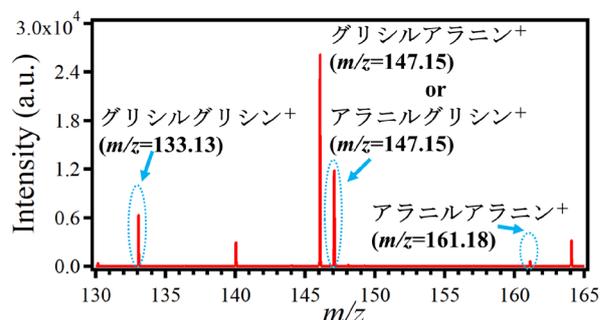


Fig. 2. 酸化チタン上でグリシンとアラニンをを用いて乾湿サイクルを行った際のMALDI-TOF-MS測定結果

4. 謝辞

MALDI-TOF-MS測定に関して、東京工業大学オープンファシリティセンター分析部門小泉公人氏に技術支援を頂いた。

文 献

- 1) N. Kitadai, et al.: Orig. Life Evol. Biosph. **47**, 123 (2017).
- 2) S. Maruyama, et. al.: J. Geog. **128**, 513 (2019).

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

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

[2Dp01-05] ASS

Chair: Satoka Aoyagi (Seikei University)

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

[2Dp01S] 3D atomic arrangement analysis of 2H-MoS₂ and Na intercalation by photoelectron holography

*Shunjo Koga¹, Yusuke Hashimoto¹, Soichiro Takeuchi¹, Masaki Tanaka¹, Zexu Sun¹, Tomohiro Matsushita¹ (1. Nara Institute of Science and Technology)

1:30 PM - 1:45 PM

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

*ryo murakami¹, Hayaru Shouno¹, Kenji Nagata², Hiroshi Shinotsuka², Hideki Yoshikawa² (1. The University of Electro-Communications, 2. National Institute for Materials Science)

1:45 PM - 2:00 PM

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

*Asako Yoshinari^{1,2}, Yasunobu Ando³, Tarojiro Matsumura³, Masato Kotsugi¹, Naoka Nagamura^{1,2,4} (1. Graduate School of Advanced Engineering, Tokyo University of Science, 2. National Institute for Materials Science, 3. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 4. Japan Science and Technology Agency PRESTO)

2:00 PM - 2:15 PM

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

*Tomoya Shimizu¹, Yuki Ida¹, Shunta Takahashi¹, Liliy N Pamas¹, Azusa N Hattori², Hidekazu Tanaka², Hiroki Momono³, Ken Hattori¹ (1. Nara Institute of Science and Technology, 2. SANKEN Osaka University, 3. Yonago College)

2:15 PM - 2:30 PM

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

*Azusa N. Hattori¹ (1. SANKEN, Osaka University)

2:30 PM - 3:00 PM

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

光電子ホログラフィーによる 2H-MoS₂ および Na インターカレーションに関する立体原子配列解析

○古賀 峻丞, 橋本 由介, 竹内 走一郎, 田中 晶貴, 孫 澤旭, 松下 智裕*

奈良先端科学技術大学院大学

3D atomic arrangement analysis of 2H-MoS₂ and Na intercalation by photoelectron holography

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

Nara Institute of Science and Technology

積層構造を持つ層状物質はその構造から得られる物性により半導体だけでなく、イオン電池の電極材料など応用は多岐にわたる。特に MoS₂ (硫化モリブデン) は Si やグラファイトに替わる次世代デバイス材料として注目されている。一方で、層状物質特有の現象であるインターカレーション反応は原子層間に他原子が入り込むことで層構造の変化に起因する可能性が報告されている。応用研究をする上で、欠陥や格子緩和の制御は重要な要素である。

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

本研究では、光電子ホログラフィー法を用いて Na インターカレーションを行った単結晶 MoS₂ を測定し、立体原子配列の解析を試みた。測定装置には、大型放射光施設 SPring-8 のビームライン BL25SU にて ±49° の広い取り込み角と高分解能を両立した阻止電場型電子アナライザ (RFA) を使用した。²⁾本手法は、表面敏感なため、測定には清浄表面が必要となる。そのため、RFA に一時的に接続可能な真空蒸着チャンバーを開発し、実験では MoS₂ 試料をチャンバー内にてスコッチテープで劈開したのち Na を蒸着した。

図 1, 2 に Mo 3d と Na 2p の光電子ホログラムを示す。観測する光電子の運動エネルギー E_k が 800 eV になる

ように軟 X 線を照射し、Mo 原子の 3d 軌道 ($E_B = 229$ eV) と Na 原子の 2p 軌道 ($E_B = 31$ eV) を励起して RFA で測定した。これにより、表面から 1, 2 層分の光電子ホログラムの観測に成功した。

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

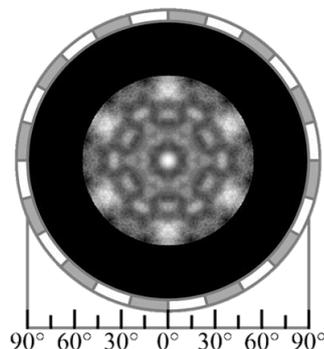


図 1 Mo 3d の光電子ホログラム

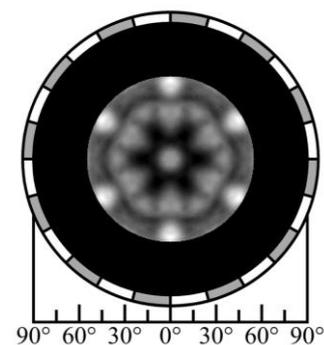


図 2 Na 2p の光電子ホログラム

参考文献

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

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

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

多数スペクトルデータを利用した共通ピーク構造の逆推定

○村上 諒^{1*}, 庄野 逸¹, 永田 賢二², 篠塚 寛志², 吉川 英樹²¹電気通信大学 大学院情報理工学研究科, ²物質材料研究機構

Inverse Estimation of Common Peak Structure from Multiple Spectral Data

○Ryo Murakami^{1*}, Hayaru Shouno¹, Kenji Nagata², Hiroshi Shinotsuka², Hideki Yoshikawa²¹The University of Electro-Communications, ²National Institute for Materials Science

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

本研究では、計測によって揺らいだ多数の観測スペクトルからその揺らぎを排除した共通ピーク構造を推定することを目的とする。図1に、本手法の概要図を示す。具体的には、データベースや文献などから単一の化合物に対する複数のスペクトルデータが与えられた状況において、それら全てのデータを統一的に表現することができる共通ピーク構造を求める手法を開発する。化合物由来の共通ピーク構造はVoigt関数の重ね合わせで表現し、計測に由来したスペクトルデータ間での揺らぎを表現するために、強度・位置・幅の三つのパラメータで補正することを考える。特に、バイズ情報量規準を用いることで、Voigt関数のパラメータだけでなく、ピークの個数もスペクトルデータから推定する。本発表では、開発した手法の有効性を検証するために、文献から取得したTiO₂のスペクトルデータ15個を対象に、TiO₂の共通ピーク構造を抽出した結果を紹介する。個別データそれぞれに文献[1]で開発されたピーク分離手法を適用した場合と結果を比較し、本手法で抽出された共通ピーク構造の抽出が安定していること、および抽出されたピーク構造が解釈しやすい形になることを示す。これにより、多相化合物から成る実試料のスペクトルデータから化合物同定や組成比を求める際にも、抽出された共通ピーク構造が重要な役割を果たすことを合わせて紹介する[2]。

文 献

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

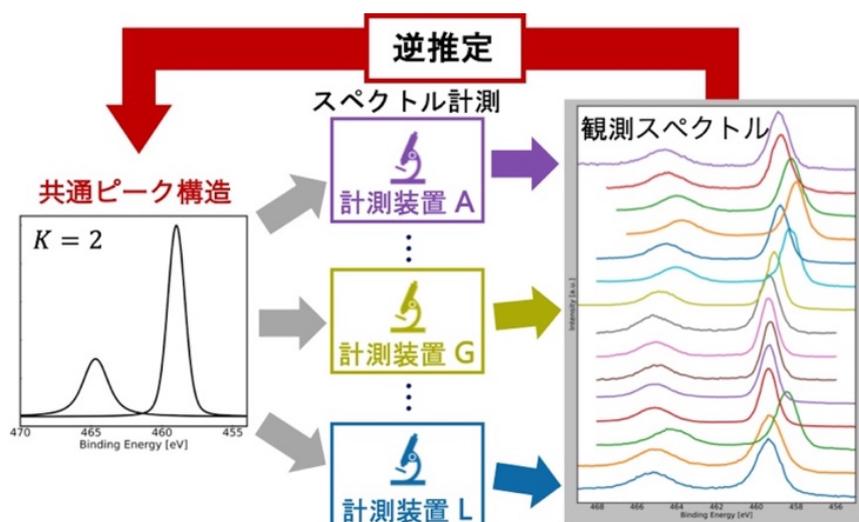


図1. 共通ピーク構造推定の概要図

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

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

EM アルゴリズムを用いた RHEED 画像の機械学習自動解析

○吉成 朝子^{1,2}, 安藤 康伸³, 松村 太郎次郎³, 小嗣 真人¹, 永村 直佳^{1,2,4}¹東京理科大学大学院先進工学研究科, ²物質・材料研究機構, ³産業技術総合研究所, ⁴科学技術振興機構さきがけ

Machine learning analysis for RHEED images using EM algorithm

○Asako Yoshinari^{1,2}, Yasunobu Ando³, Tarojiro Matsumura³, Masato Kotsugi¹ and Naoka Nagamura^{1,2,4*}¹Tokyo University of Science, ²National Institute for Materials Science,³National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, ⁴Japan Science and Technology Agency PRESTO

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

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

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

文献

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

*E-mail: NAGAMURA.Naoka@nims.go.jp

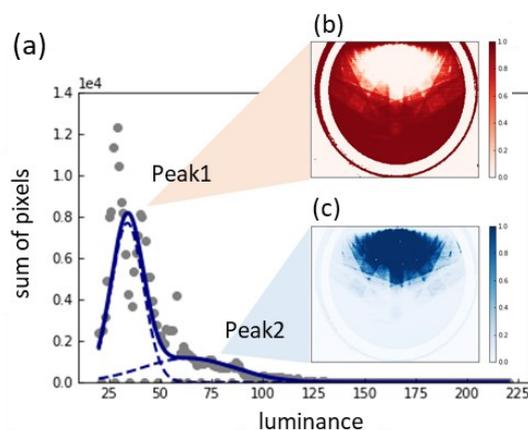


Fig.1. Fitting Result

(a) Example of Histogram with fitting curve

(b,c) Intensity mapping of Peak1 / 2

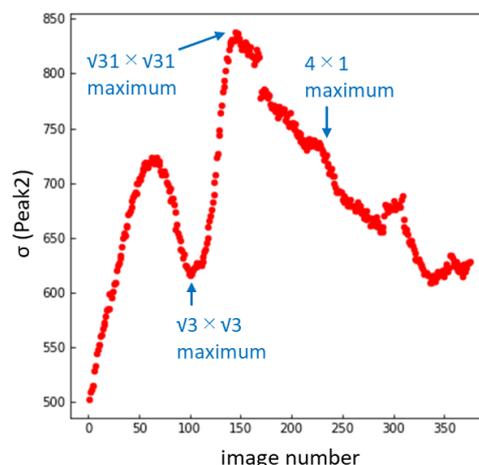


Fig.2. Dispersion of Peak2

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

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

○清水智也¹, 井田有妃¹, 高橋駿太¹, Lilianny N. Pamasi¹, 服部 梓²,
田中秀和², 桃野浩樹³, 服部 賢^{1*}

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

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

○Tomoya Shimizu¹, Yuki Ida¹, Shunta Takahashi¹, Lily N Pamasi¹, Azusa. N. Hattori²,
Hidekazu Tanaka², Hiroki Momono³, and Ken Hattori^{1*}

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

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

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

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

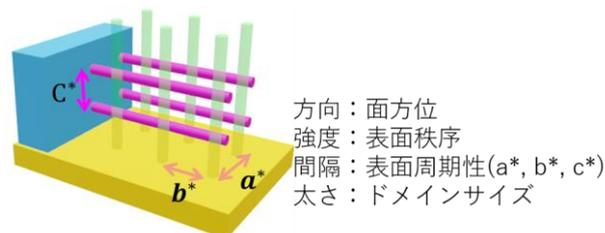


図 1. 立体表面の逆格子ロッド

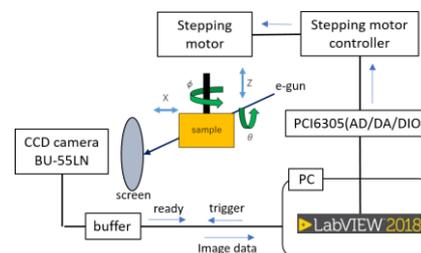


図 2. 新しい統一プログラム図

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

図 3..測定結果シーケンス図

文 献

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

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

立体表面造形技術を駆使した 3次元ナノ超構造・物性の先導的研究

○服部 梓^{1*}¹大阪大学産業科学研究所

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

○Azusa N. Hattori^{1*}¹Osaka Univ., SANKEN

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

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

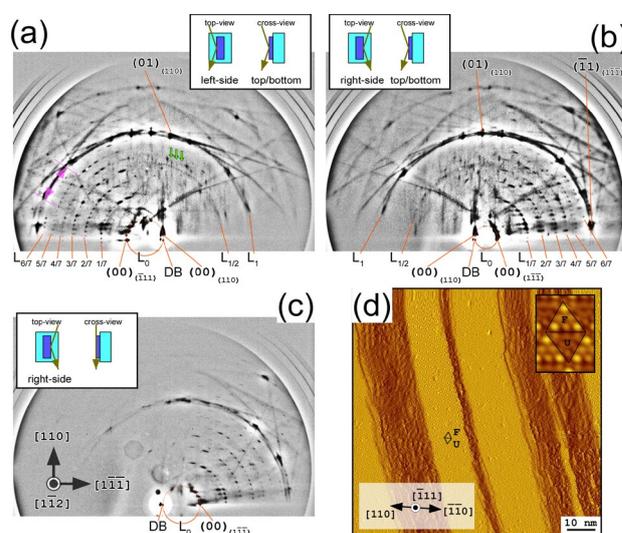


Fig. 1. Si{111}側面の(a)-(c)RHEED 像、(d) STM 像

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

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

文 献

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

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

Vacuum Science Technology(VST)

[2Ep01-04] VST

Chair:Hajime Yoshida(AIST)

Thu. Nov 4, 2021 1:30 PM - 2:30 PM Room E (Naoshima)

[2Ep01] Evaluation of the vacuum firing effect by the buildup test

*Junichiro kamiya¹, Kazuhiro Takano¹, Kaoru Wada² (1. Japan Atomic Energy Agency, 2. Tokyo Electronics Co.,Ltd.)

1:30 PM - 1:45 PM

[2Ep02] Characterization of small vacuum process vessels made of 0.2% Be-Cu material

*Takao Nakamura¹, Masahide Kuroiwa², Shinsuke Kishikawa², Shuichi Hemmi², Ryuichiro Kamei³ (1. Institute of Industrial Science, The University of Tokyo, 2. Tokyo Electronics, CO. LTD, 3. Seinan Industry. LTD)

1:45 PM - 2:00 PM

[2Ep03] Surface analysis of surface finished aluminum alloys with low outgassing property

naoki ogawa^{2,1}, *hiroki kurisu², setsuo yamamoto² (1. RORZE Corporation, 2. Graduate School Science and Technology for Innovation Yamaguchi University)

2:00 PM - 2:15 PM

[2Ep04S] Characterization of Zr and Ti NEG films deposited by UHV sputtering

*Ryosuke Tsuchida¹, Md. Suruz Mian¹, Takeo Nakano¹, Takashi Kikuchi², Kazuhiko Mase^{2,3} (1. Graduate School of Science and Technology, Seikei University, 2. KEK, 3. SOKENDAI)

2:15 PM - 2:30 PM

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

ビルドアップによる Vacuum firing の効果の検証

○神谷 潤一郎¹, 高野 一弘¹, 和田 薫²¹ 日本原子力研究開発機構, ² 東京電子株式会社

1. はじめに

真空容器の圧力は、真空排気時間 t の逆数 t^{-1} に比例して減少していく表面気体分子の脱離が十分に小さくなった後は、 $t^{1/2}$ に比例して減少する材料内部の気体分子成分の表面への拡散、放出が支配的になるといわれている。後者の真空材料内部からの放出ガスを低減するための手法として vacuum firing とよばれる高真空下での高温熱処理がある。Vacuum firing の条件は欧州原子核研究機構(CERN)ではステンレス鋼に対して 900°C で 2 時間、大強度陽子加速器施設(J-PARC)ではチタン材に対して 850°C で 10 時間、等である。これらの条件は、バルク中の水素濃度の低減量、拡散距離、機械強度、ステンレスの場合は鋭敏化の影響などを考慮して総合的に決められている。Vacuum firing により材料の水素濃度や昇温脱離測定時の放出ガスが低減されることは、vacuum firing をしていない材料との比較から示されている[1,2]。放出ガス速度については vacuum firing したステンレス鋼の単位面積当たりの放出ガス速度はベーキング後に $10^{-11} \sim 10^{-10} \text{ Pa m}^3 \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ 台と非常に低いという報告はあるものの、vacuum firing をせずに通常のベーキングのみをした場合と比較して明らかに低いという報告は見当たらない。今回 vacuum firing 実施、未実施の真空容器について、ビルドアップ試験により放出ガス特性に有意な差がでることがわかったので報告する。

2. ビルドアップ試験

試験対象には事前に 850°C で 10 時間 vacuum firing した真空容器と vacuum firing していない真空容器を用いた。図 1 にビルドアップ試験装置を示す。真空容器はメタルアングルバルブ(MV)を介してターボ分子ポンプで排気する。真空容器を 200°C から 400°C の各温度でベーキングして室温に戻った後、MV を閉にしてビルドアップを行う。真空容器材料がステンレス鋼 SUS316L の場合の代表的な結果を図 2 に示す。同じベーキング温度であってもビルドアップした際の圧力上昇が vacuum firing 実施の真空容器では大きく低減できているのがわかる。講演では質量分析の結果、チタ

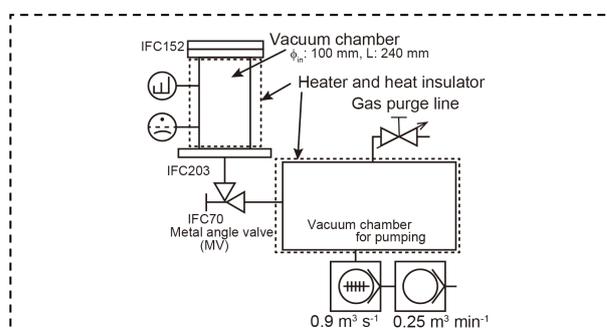


Fig. 1. Experimenta setup for the buildup test of the vacuum chamber with and without vacuum firing.

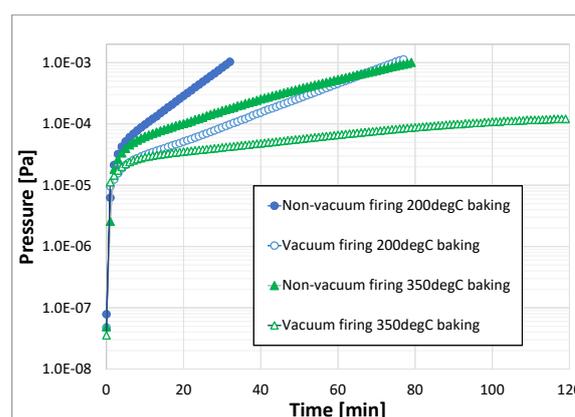


Fig. 1. Pressure during the buildup test for the vacuum chamber without and with vacuum firing. Experimenta setup for the buildup test of the vacuum chamber.

ン製真空容器の結果も報告する。さらに表面分析結果と合わせて、vacuum firing の効果を議論する予定である。

References

- 1) S. R. Serej and R. A. Outlaw, Thermal desorption of CO and H₂ from degassed 304 and 347 stainless steel, J. Vac. Sci. Technol. A12, 2814(1994).
- 2) Ogiwara *et al.*, Reduction of hydrogen content in pure Ti, J. of Phys.: Conf. Ser. 100, 092024(2008).

*E-mail: junichiro.kamiya@j-parc.jp

0.2%Be-Cu 材料で作製した小型真空プロセス容器の特性評価

○中村 孝夫¹, 黒岩 雅英², 岸川 信介², 辺見 修一², 亀井 龍一郎³

¹ 東京大学 生産技術研究所, ² 東京電子(株), ³ 誠南工業(株)

Characterization of small vacuum process vessels made of 0.2% Be-Cu material

○Takao Nakamura¹, Masahide Kuroiwa², Shinsuke Kishikawa², Shuichi Hemmi² and Ryuichiro Kamei³

¹ Institute of Industrial Science University of Tokyo, ² Tokyo Electronics, CO. LTD, ³ Seinan Industry. LTD.

1. はじめに

0.2%Be-Cu 材料 (以下 BeCu) は、SUS 対比で 13 倍の高熱伝導、1/7 以下の低熱輻射、低脱ガスという優れた特性があり超高真空システムにおける真空計などに適用されている¹⁻²⁾。また近年半導体多品種少量生産スキームとして産業技術総合研究所が主導して 1/2" ウエハを用いたミニマルファブシステムの実用化が加速している³⁾。ミニマルファブシステムでは小型真空容器を使用することになるが、ウエハ表面積と真空容器の表面積の比率が大型装置に比較して増大し、より真空容器表面品質がプロセスへの影響が必然的に大きくなる (約 30 倍)。今回 SUS 材料で作製されてきたミニマル装置の真空プロセス容器と同等の真空容器を BeCu で作製し、そのプロセス容器として要求される特性比較を行った。

2. 実験方法

比較対象とした SUS 真空容器はミニマル装置で実際に使用されている内部表面積 1382cm² (14x14cm x 6 面に各種フランジ付き、Oリングシール/Cu ガasket 併用、冷却機能付き)である。BeCu 真空容器では、すべてを BeCu で作製するのは実用上に難しく BeCu 容器に SUS 製の各種フランジを取り付けたものを作製した。BeCu と SUS の表面積はそれぞれ 860.5cm²、523.5cm² で SUS の比率は 38%とした。なおこの比率を変更した実験も行った。真空プロセス容器に使用する特性評価としては、1) ベーキングによる到達真空度とガス分圧、2) ゲートバルブ開閉による圧力上昇時間評価、3) 冷却水による真空容器の冷却効率、4) 容器内部に設置したフィラメントに電流を印加した場合の真空容器温度と真空品質、などである。なお排気系はターボポンプ/スクロールポンプ、ガス分析は QMS にて行った。

3. 実験結果と考察

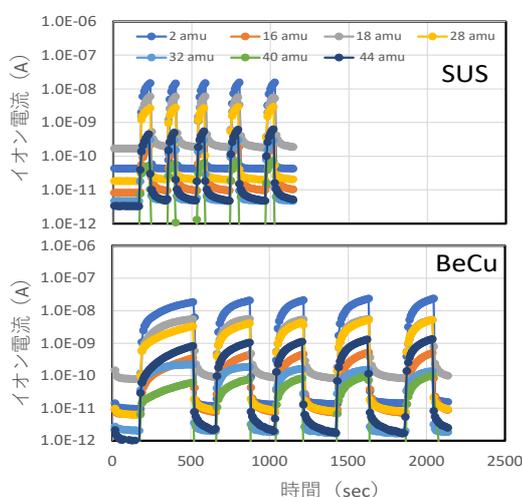


Fig.1. ゲートバルブ開閉による分圧変化

- 1) ベーキングによる到達真空度とガス分圧：120°C/4h ベーキング後の到達真空度は SUS：4.4E-5Pa、BeCu:2.0E-5Pa、各ガス種の分圧も BeCu が低くなった。H₂について大きな傾向の違いは認められなかった。
- 2) ゲートバルブ開閉による圧力上昇：Fig. 1 はベーキング後にゲートバルブを 5 回開閉したときの各ガス種のイオン電流変化である (2E-3Pa 到達で開)。SUS 対比 BeCu の上昇時間は 4.1 倍となり脱ガス量が低下している。さらに BeCu 表面積比率を変化させると 11 倍となった。さらに 3)、4) の評価からも SUS 対比で BeCu の小型真空プロセス容器としての優位性が確認された。

文 献

- 1) 渡辺文夫：J. Vac. Soc. Jpn, **56**, 230 (2013).
- 2) <https://toel.co.jp> (最終アクセス 2021 年 7 月 30 日).
- 3) 原史郎他：電子情報通信学会誌, **96**, 649 (2013).

*E-mail: nakamtko@iis.u-tokyo.ac.jp

低ガス放出な表面処理したアルミニウム合金の表面分析

○小川 直樹^{1,2*}, 栗巢 普揮¹, 山本 節夫¹¹ 山口大学院創成科学研究科, ² ローゼ株式会社

Surface analysis of surface finished aluminum alloys with low outgassing property

○Naoki Ogawa^{1,2*}, Hiroki Kurisu¹ and Setsuo Yamamoto¹¹ Graduate School Science and Technology for Innovation Yamaguchi University, ² Rorze Corporation

1. はじめに

我々は、半導体デバイス製造装置の材料として多用されているアルミニウム合金 (A5052) の低ガス放出となる実用的な表面処理として工程を最適化した機械研削を開発してきた。通常の機械研削 MG, 工程を最適化した機械研削 OMG, さらに化学研磨と組み合わせた MG+CP, OMG+CP, 4 種類の試料のガス放出速度を調べた結果、ベーキング無しでは、 $10^{-7} \sim 10^{-8} \text{ Pa m}^3 \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ が得られ、 $\text{MG} \gg \text{OMG} \approx \text{MG+CP} \geq \text{OMG+CP}$ の結果が得られた。またベーキング有りでは、全ての試料が $10^{-12} \text{ Pa m}^3 \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ を示し、 $\text{MG} \gg \text{MG+CP} \approx \text{OMG} \approx \text{OMG+CP}$ の結果が得られた¹⁾。本研究では、OMGおよびCP処理したアルミニウム合金の低ガス放出特性の起源について調査することを目的とし、これら試料の表面形態観察と深さ方向分析を行った。

2. 実験

試料として MG, MG+CP, OMG, OMG+CP 処理したアルミにニウム合金を準備した。原子間力顕微鏡 (AFM) により表面形態および表面粗さを調べた。走査型 X 線光電子分光装置 (XPS) によりアルミにニウム (Al), 酸素 (O), 炭素 (C) の深さ方向プロファイル調べた。

3. 結果と考察

MG 試料の中心線平均粗さ R_a は約 80 nm, MG+CP の R_a は約 30 nm, OMG の R_a は約 3 nm, OMG+CP の R_a は約 7 nm であった。

Fig. 1. に示すように、MG 試料においてアルミニウム (Al) 濃度の上昇および酸素 (O) 濃度の減少が緩やかであった。一方、OMG, MG+CP, OMG+CP のそれらは急峻に変化した。酸素 (O) 濃度が最大値の 1/2 となる深さは MG 試料で 64 nm, OMG, MG+CP, OMG+CP

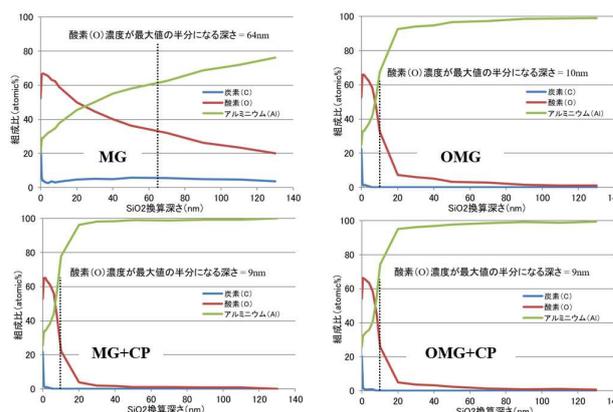


Fig. 1. 走査型 X 光電子分光装置 (XPS) によるアルミニウム合金試料の深さ方向プロファイル

試料では 9~10 nm と推定された。また、MG 試料では深い領域まで炭素 (C) 濃度が数%残留した。一方、OMG, MG+CP, OMG+CP 試料では深さ 10 nm 以上において炭素 (C) 濃度は 0% であった。

以上より、MG 試料の表面は研削の加工変質により粗い表面と欠陥の多い厚い酸化層を持ち、これが高いガス放出特性をもたらすと考えられる。一方、OMG, MG+CP, OMG+CP 試料は、平滑な表面を持ち加工変質していないことから低ガス放出特性を示すと考えられる。

4. 結論

工程を最適化した機械研削および化学研磨処理したアルミニウム合金は平滑な表面であり加工変質していない薄い表面酸化層を有することから低ガス放出特性を持つことがわかった。

文 献

- 1) N. Ogawa, K. Yokoyama, H. Teraoka, T. Ishii, K. Harima, M. Goto and R. Kittaka: J. Vac. Soc. Jpn. **60**, 450 (2017).

*E-mail: ogawa.naoki@rorze.com

超高真空スパッタ法で作製した Zr および Ti 非蒸発型ゲッタ薄膜の評価

○土田 遼介¹, モハメッド シュルズ ミヤ¹, 中野 武雄^{1*}, 菊地 貴司², 間瀬 一彦^{2,3}

¹成蹊大学大学院理工学研究科, ²高エネルギー加速器研究機構, ³総研大

Characterization of Zr and Ti NEG films deposited by UHV sputtering

○Ryosuke Tsuchida¹, Md. Suruz Mian¹, Takeo Nakano^{1*}, Takashi Kikuchi², and Kazuhiko Mase^{2,3}

¹Graduate School of Science and Technology, Seikei University, ²KEK, ³SOKENDAI

1. 緒言

非蒸発型ゲッタ (NEG) は清浄な超高真空 (UHV) 条件下で加熱したあと室温に戻すと、活性な残留ガスを排気する材料である。真空容器の内面に NEG を蒸着する技術 (NEG コーティング) は、ベーキング後に真空容器からの脱ガスを低減するとともに、活性な残留ガスを排気できることから 1997 年ごろより研究されている¹⁾。従来の NEG コーティングでは TiZr, TiZrV など合金のスパッタ膜が利用されていたが、最近 10^{-8} Pa 台の UHV 下で真空蒸着法により Ti 薄膜を作製し、大気リークの前に高純度 N_2 を導入することにより、良好な排気性能が得られることがわかった²⁾。しかし産業応用を考えると、蒸着速度が速く、大量蒸着が可能なスパッタ法の開発が望まれる。そこで今回の研究では、典型的な NEG 材料の一つである Zr あるいは Ti をスパッタ法で製膜し、排気性能を評価したので報告する。

2. 実験方法

Fig. 1 のような、到達圧力が 4×10^{-6} Pa のスパッタ装置に Ar ガス流量 10 sccm を導入して圧力 3.0 Pa とし、ふたつのカソードそれぞれに DC 電源を接続して、30 W で放電を行った。製膜時間は 70 min とし、膜厚 $1 \mu\text{m}$ の Zr 薄膜を得た。基板ホルダは 2 rpm で回転させ、傾斜角が約 13° の鋸歯形状基板へ Zr をスパッタ製膜した。また、Fig. 1 とは別の、 10^{-7} Pa 台まで到達可能なスパッタ装置を用いて Ti をスパッタ製膜した。各基板は UHV 装置で、150~200°C でそれぞれ 12~24 h 加熱し、 H_2 に対する排気速度を測定した。

3. 結果と考察

走査型電子顕微鏡 (SEM) で製膜した Zr 薄膜を観察した結果、柱状構造の断面が観察された。Fig. 2 は大気暴露した Zr を製膜した鋸歯形状基板を、各温度でベー

キングした際の容器内の圧力推移である。ベーキングの際にはタンデム TMP を用いて排気した。ベーキング後に Zr 薄膜の H_2 に対する排気速度を測定したところ、基板サイズの小ささもあり、検出限界以下であった。しかし、ベーキング後の圧力値が 10^{-8} Pa 台であったことから H_2O や CO に対する排気性能が示唆された。

発表では、Ti をスパッタ製膜した NEG 膜の H_2 に対する排気性能についても報告する。

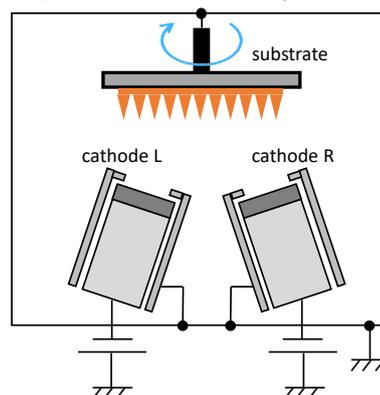


Fig. 1. スパッタ装置概要図

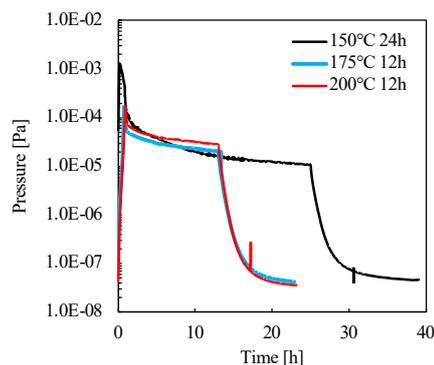


Fig. 2. Zr 鋸歯形状基板ベーキング時の圧力推移

文 献

- 1) C. Benvenuti *et al.*, JVSTA **16**, 148 (1998).
- 2) 小野, 他: PASJ2020 プロシーディングス, WEPP42 (2020).

*E-mail: nakano@st.seikei.ac.jp

[2Ca07-13] TF/SE/EMP/MI/MS

Chair:

Thu. Nov 4, 2021 10:00 AM - 12:00 PM Room C (Takamatsu)

[2Ca07R] Analysis of vibrational states of H in Pd nanofilm by inelastic neutron scattering

*Takahiro Ozawa¹, Maiko Kofu², Mitsutaka Nakamura², Kazuki Iida³, Toshiya Otomo⁴, Osamu Yamamuro⁵, Ryota Shimizu⁶, Taro Hitosugi⁶, Katsuyuki Fukutani^{1,7} (1. Institute of Industrial Science, The University of Tokyo, 2. J-PARC Center, Japan Atomic Energy Agency, 3. Neutron Science and Technology Center, Comprehensive Research Organization for Science and Society, 4. Institute of Materials Structure Science, High Energy Accelerator Research Organization (KEK), 5. Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo, 6. School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology, 7. Advanced Science Research center, Japan Atomic Energy Agency)

10:00 AM - 10:15 AM

[2Ca08] Low damage Radical oxidation of Gold Nanoparticle Plasmon

*Kazuyasu Watanabe¹, Takeshi Kitajima¹, Toshiki Nakano¹ (1. National Defense Academy)

10:15 AM - 10:30 AM

[2Ca09Y] Low temperature deposition of *c*-axis oriented gallium nitride films using high-density convergent plasma sputtering device

*Taisei Motomura¹, Tatsuo Tabaru¹, Masato Uehara¹ (1. Sensing System Research Center, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology)

10:30 AM - 10:45 AM

[2Ca10S] Characterization of mist chemical vapor deposited Al₂O₃ thin films and its applications in GaN-based MIS-HEMTs

*Tomohiro Motoyama¹, Ali Baratov², Rui Shan Low², Shun Urano², Yusui Nakamura³, Masaaki Kuzuhara⁴, Joel T. Asubar², Zenji Yatabe³ (1. Graduate School of Science and Technology, Kumamoto University, 2. Graduate School of Engineering, University of Fukui, 3. Faculty of Advanced Science and Technology, Kumamoto University, 4. School of Engineering, Kwansai Gakuin University)

10:45 AM - 11:00 AM

[その他] Break time

11:00 AM - 11:15 AM

[2Ca12] Modulation of Metal-Insulator Transition Properties in the strain-controlled VO₂ micro sample

*Ai I. Osaka¹, Rui Li¹, Liliy N. Pamasi², Ken Hattori², Hidekazu Tanaka¹, Azusa N. Hattori¹ (1. SANKEN, Osaka University, 2. Graduate School of Science and Technology, NAIST)

11:15 AM - 11:30 AM

[2Ca13] Creation of single photon source/spin defect in SiC toward quantum applications

*Takeshi Ohshima¹ (1. National Institutes for Quantum Science and Technology)

11:30 AM - 12:00 PM

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

中性子非弾性散乱による Pd ナノ薄膜中水素の振動状態の解析

○小澤 孝拓^{1*}, 古府 麻衣子², 中村 充孝², 飯田 一樹³, 大友 季哉⁴, 山室 修⁵,
清水 亮太⁶, 一杉 太郎⁶, 福谷 克之^{1,7}¹東大生研,²原子力機構 J-PARC セ,³総合科学研究機構,⁴高エネ研,⁵東大物性研,⁶東工大物質理工学院,⁷原子力機構先端研

Analysis of vibrational states of H in Pd nanofilm by inelastic neutron scattering

○Takahiro Ozawa^{1*}, Maiko Kofu², Mitsutaka Nakamura², Kazuki Iida³, Toshiya Otomo⁴, Osamu Yamamuro⁵, Ryota Shimizu⁶, Taro Hitosugi⁶ and Katsuyuki Fukutani^{1,6}¹Institute of Industrial Science, The University of Tokyo, ²J-PARC Center, Japan Atomic Energy Agency, ³Neutron Science and Technology Center, Comprehensive Research Organization for Science and Society, ⁴Institute of Materials Structure Science, High Energy Accelerator Research Organization (KEK), ⁵Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo, ⁶School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology, ⁷Advanced Science Research center, Japan Atomic Energy Agency

水素化物の電子物性は水素原子の振動状態や電子状態と密接に関わっており、それらは水素の格子位置や濃度に依存する。特に表面近傍では、バルクと異なる電荷分布や格子歪みに起因してバルク中とは異なるサイトに水素が吸蔵される可能性があり[1]、また次元性や空間反転対称性に関連して表面やナノ薄膜それ自体が特有な物性を示し得ることから、表面近傍やナノ薄膜水素化物では新奇な物性が期待されている。これまで我々は、Pd ナノ薄膜において水素吸蔵に伴う近藤効果の発現を示唆する電気抵抗極小現象を発見した[2]。バルク Pd では八面体(O)サイトに水素が吸蔵されることで知られるが、ナノ粒子では一部の水素が四面体(T)サイトを占有することが中性子回折や非弾性散乱実験により報告されている[3,4]。しかし基板とナノ薄膜の散乱強度の問題からナノ薄膜の中性子散乱実験はほとんど行われおらず、二次元表面近傍の水素サイトや振動状態に関する知見は依然として乏しい。本研究では、非干渉性散乱断面積の小さいAl箔を基板として用い、J-PARCの大強度中性子ビームを用いることでPdナノ薄膜中水素の振動準位の観測に成功したので報告する。

試料は10~12 μm のアルミ箔両面にマグネトロンスパッタによって成膜した8 nmの多結晶Pdナノ薄膜を用いた。AlとPdの総量はそれぞれ約10 g, 65 mgである。中性子非弾性散乱実験はJ-PARCのBL-01(4SEASONS)で行った。試料の水素化はその場での水素ガス曝露によって行った。Fig. 1にPdH_{0.19}とPdH_{0.73}の非弾性散乱スペクトルを□と○で示す。入射エネルギーE_iはそれぞれ(a)168 meV, (b)332 meVである。水素濃度によらず60meVと135 meVあたりに明瞭な散乱ピークが観測された。これらはOサイトにおける水素の第一および第二振動励起に対応し、Oサイト占有の水素が存在することを示している。特に100 meV以下の振動ピークの形状はナノ粒子とよく似ていることがわかった。一方、ナノ粒子において160 meVあたりに見られたTサイト水素の存在を示す振動ピークは観測されず、高エネルギー領域の振動状態はバルクと似ていることがわかった。本講演では格子緩和やポテンシャル形状の観点からPdの二次元表面近傍の水素の振動状態について議論する。

- [1] T. Ishimoto *et al.*, J. Phys. Chem. Lett. 7 (2016) 736.
 [2] T. Ozawa *et al.*, 2019年日本表面真空学会学術講演会 (2019).
 [3] H. Akiba *et al.*, J. Am. Chem. Soc. 138 (2016) 10238.
 [4] M. Kofu *et al.*, Phys. Rev. B 96 (2017) 054304.

*E-mail: t-ozawa@iis.u-tokyo.ac.jp

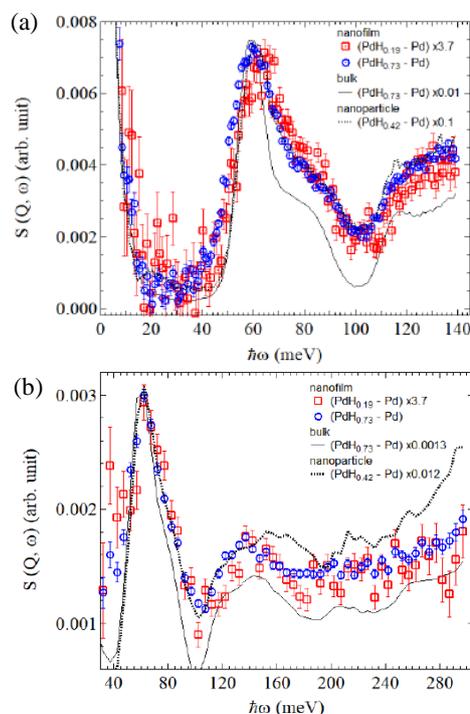


Fig. 1. PdH_{0.19}およびPdH_{0.73}ナノ薄膜の非弾性散乱スペクトル。(a) E_i = 168 meV, (b) E_i = 332 meV. 点線はバルクとナノ粒子を用いた先行研究の結果[4].

金ナノ粒子プラズモンによるシリコンの低ダメージラジカル酸化

○渡邊 一葉*, 北嶋 武, 中野俊樹

防衛大学校

Low damage Radical oxidation of Gold Nanoparticle Plasmon

○Kazuyasu Watanabe*, Takeshi Kitajima and Toshiki Nakano

National Defense Academy

1. はじめに

金ナノ粒子のプラズモンが近年注目されている¹。我々は金ナノ粒子のプラズモンを応用し、イオン衝撃によるプラズマ照射表面へのダメージの低減と良質な極薄膜形成への活用を図ってきた²。今回は、シリコンの室温でのラジカル酸化に対する効果を調べた。

2. 実験結果

超高真空チャンバー内で SiO₂/Si(100)基板上に電子ビーム蒸着によって Au (C) を 2 分蒸着する。次に酸化用チャンバー内で 1Pa の酸素プラズマを生成、30line/inch の SUS304 製シングルメッシュを通過したラジカル(R)、プラズマ光 (L) を 10 分間試料へ照射する。イオン照射 (I) を加える際にはメッシュを外す。プラズマ光に代えて、白色 LED とフィルターで構成する緑色または青色光を照射する場合は試料面を 90° 回転した。図 1 に各処理条件での XPS のスペクトルを示す。図 2 にその強度比(SiO₂/Si)と SiO₂のケミカルシフトをプロットした。強度面積比(SiO₂/Si)は RLC(緑色光)<RLC(青色光)<RL<RLC(プラズマ光+緑色光)<RLC(プラズマ光)<RIL の順で増加した。ケミカルシフトは RLC(緑色光)、RLC(プラズマ光+緑色光)、RLC(青色光)、RLC(プラズマ光)、RL、RIL の順番で熱酸化膜に近く、RIL 条件では乖離が見られる。この結果から金ナノ粒子のプラズモンによって低ダメージ酸化が進行していると考えられる。今後、膜質の向上を静電容量及び漏れ電流の測定によって確認する。

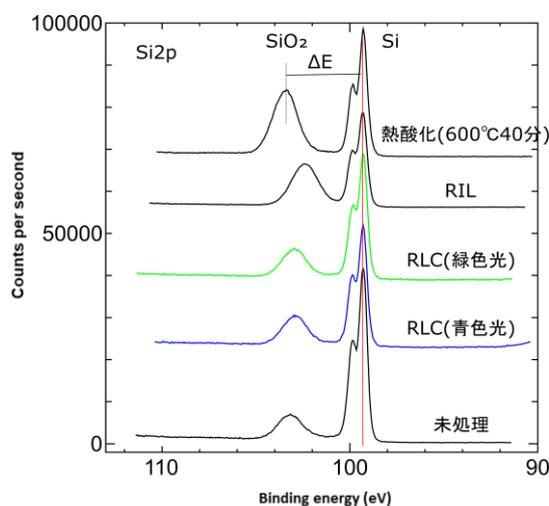


Fig. 1. 各条件での Si2p XPS スペクトル

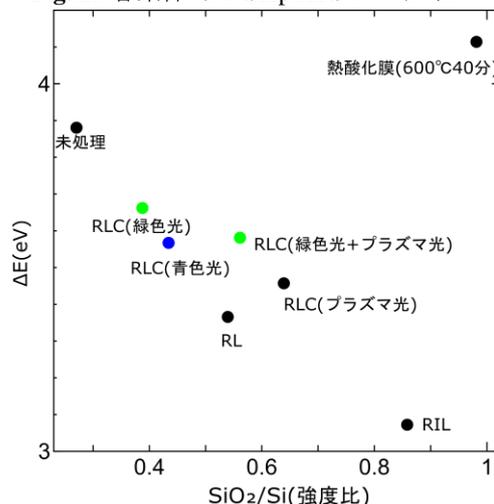


Fig. 2. SiO₂のケミカルシフトと SiO₂と Si の強度比

文 献

- 1 Aihui Liang, Qingye Liu, Guiqing Wen, Zhiliang Jiang. Trends in Analytical Chemistry, Vol 37, 2012.
- 2 Takeshi Kitajima, Machiko Miyake, Kohei Honda, and Toshiki Nakano, J.Appl. Phys. 127, 2020.

*E-mail: em59026@nda.ac.jp

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

高密度収束プラズマスパッタリング装置を用いた c 軸配向窒化ガリウム薄膜の低温成膜

○本村 大成^{1*}, 田原 竜夫¹, 上原 雅人¹¹ 国立研究開発法人産業技術総合研究所 センシングシステム研究センター

Low temperature deposition of *c*-axis oriented gallium nitride films using high-density convergent plasma sputtering device

○Taisei Motomura^{1*}, Tatsuo Tabaru¹ and Masato Uehara¹¹ Sensing System Research Center, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

III-V 族窒化物の窒化ガリウム (GaN) は光学素子やパワー半導体などの応用に適していることから、化学気相反応を主とした成膜法において、現在も結晶成長に関する様々な研究が行われている。そのような中、我々は物理気相成長法の一つであるスパッタ成膜法による低温成膜の特長を活かしつつ薄膜の品質を向上させるために、外部コイルと永久磁石によって発生させた収束磁場を用いて高密度プラズマをターゲットに収束照射可能なスパッタリング装置 (Convergent Plasma Sputtering Device: CPSD) を提案してきた¹⁾。CPSD では基板を収束磁場外に設置するため、収束磁場を横切る荷電粒子の拡散が抑制され、プラズマ中のイオン束やターゲットからの二次電子束の基板への流入が抑えられ基板のイオンダメージや温度上昇を抑制する効果が期待される。本発表では CPSD を用いて GaN 薄膜の低温成膜を行った実験について、基板温度依存性の結果をもとに報告する。

CPSD を用いて、液体 Ga ターゲット、窒素ガス圧力 0.2 Pa、ターゲット-基板間距離 50 mm とし、基板ヒーター温度を非加熱 (~80°C) から 800°C まで変化させ、サファイア(0001)基板上にスパッタ成膜を実施した。Fig.1 にヒーター温度を(a) 非加熱、(b) 200°C、(c) 600°C にして得られた GaN 薄膜の 2θ - χ plane における X 線回折パターンを示す。ヒーター温度の上昇とともに、GaN(0002)回折ピークが鋭くなり、(b) 200°C において GaN(0002)の明瞭な回折ピークが得られた。(c) 600°C においては、GaN(0002)および GaN(10-11)の回折ピークが得られた。発表では、得られた GaN 薄膜の ϕ スキャンや極点図などの X 線回折測定結果および表面

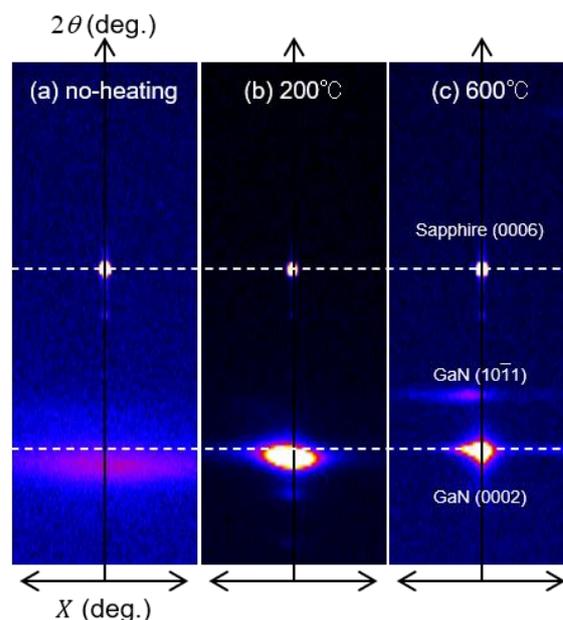


Fig. 1. XRD scans on 2θ - χ plane of the deposited films at various T_s : (a) no-heating (b) 200 °C, (c) 600 °C. The drawing range of χ axis is ± 11 degrees. The 2θ axis corresponds to the out-of-plane scan ranging from 30 to 50 degrees.

AFM 像をもとに、窒化ガリウム薄膜の *c* 軸配向性の基板温度依存性について述べ、スパッタ GaN 薄膜の低温成膜の可能性について議論する。

文 献

- 1) T. Motomura and T. Tabaru, Rev. Sci. Instrum. **89**, 63501 (2018).

*E-mail: t.motomura@aist.go.jp

ミス CVD 法により作製した Al_2O_3 薄膜と GaN 系 MIS-HEMT への応用

○ 本山 智洋¹, Ali Baratov², Rui Shan Low², 浦野 駿²,
中村 有水³, 葛原 正明⁴, Joel T. Asubar^{2*}, 谷田部 然治^{3*}

¹熊本大学大学院自然科学教育部, ²福井大学大学院工学研究科
³熊本大学大学院先端科学研究部, ⁴関西学院大学工学部

Characterization of mist chemical vapor deposited Al_2O_3 thin films and its applications in GaN-based MIS-HEMTs

○ Tomohiro Motoyama¹, Ali Baratov², Rui Shan Low², Shun Urano²,
Yusui Nakamura¹, Masaaki Kuzuhara³, Joel T. Asubar^{2*}, Zenji Yatabe^{1*}

¹Kumamoto University, ²University of Fukui, ³Kwansei Gakuin University

1. はじめに

AlGaIn/GaN ヘテロ構造は低損失で高速動作が可能な次世代高出力/高周波・パワーデバイスとして注目されている。順バイアス印可時の障壁を形成するためには、金属-ゲート絶縁膜-半導体(MIS)構造が重要である。このゲート絶縁膜には比較的高い比誘電率(〜9)、広いバンドギャップ(〜7 eV)を有する Al_2O_3 薄膜が頻繁に用いられている¹⁾。また原子層堆積(ALD)法により Al_2O_3 ゲート絶縁膜を堆積することが多い。本研究では低コスト・エコフレンドリーな酸化物薄膜形成として知られるミス化学気相成長(mist-CVD)法²⁾により作製した Al_2O_3 ゲート絶縁膜を有する mist- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlGaIn}/\text{GaN}$ ダイオードの作製、評価・解析を行った。

2. 実験方法

ミス CVD 法により Al_2O_3 薄膜を作製した。原料溶液には Al 供給源としてアルミニウムアセチルアセトナート[$\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$]、溶媒にはメタノールを用いた。堆積温度は 400 °C でキャリアガスには窒素を用いた。MIS ダイオードの作製には SiC 基板上の AlGaIn/GaN ヘテロ構造を使用した。 AlGaIn 層厚は 24 nm、Al 組成比は 25 %である。 Al_2O_3 薄膜の評価のため、Si 基板上にもミス CVD 法により Al_2O_3 を堆積した。

3. 結果と考察

Fig. 1 に Si 基板上に堆積した mist- Al_2O_3 膜厚の堆積時間依存性を示す。Mist- Al_2O_3 膜厚と堆積時間には線型関係があり良好な膜厚制御性を有している。本実験条件では堆積速度は約 30 nm/min であり、一般的な ALD よりも高速であった。X 線回折測定より mist-

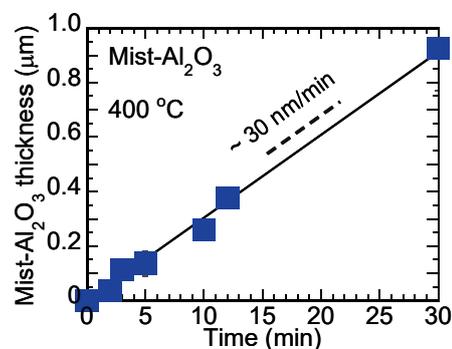


Fig. 1. Mist- Al_2O_3 堆積速度

Al_2O_3 薄膜はアモルファス構造であることが確認され、加えて X 線光電子分光法による測定から禁制帯幅は 6.5 eV、X 線反射率測定より密度は 2.78 g/cm^3 、分光エリプソメトリー測定から屈折率は 1.64 となり、ALD 法で作製したアモルファス Al_2O_3 と同等の値となった³⁾。すなわち低コストかつエコフレンドリーなミス CVD 法で ALD 法と同等の膜質を有する Al_2O_3 薄膜が速い堆積速度で得られたことを示唆している。

作製した mist- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlGaIn}/\text{GaN}$ ダイオードの容量-電圧($C-V$)測定結果より、順バイアス領域において急峻な容量の立ち上がり確認でき、良好な $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlGaIn}$ 界面が形成されたことが示唆された。 $C-V$ 特性の数値計算結果と実験値とのフィッティングにより界面準位密度 D_{it} を算出した結果、 $E_c - 0.8$ eV 付近で約 2×10^{11} $\text{eV}^{-1}\text{cm}^{-2}$ となり ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlGaIn}$ で報告されている D_{it} よりも良好な値が得られた⁴⁾。

文 献

- 1) J. Asubar et al.: J. Appl. Phys. **129**, 121102 (2021).
- 2) Kawaharamura et al: AIP Adv. **3**, 032135 (2013).
- 3) Z. Yatabe et al.: Jpn. J. Appl. Phys. **58**, 070905 (2019).
- 4) R. S. Low et al.: Appl. Phys. Express **14**, 031004 (2021).

*E-mail: joel@u-fukui.ac.jp, yatabe@cs.kumamoto-u.ac.jp

11:00 AM - 11:15 AM (Thu. Nov 4, 2021 10:00 AM - 12:00 PM Room C)

[その他] Break time

マイクロ空間でのひずみ制御による VO₂ の相転移特性変調

○大坂 藍^{1*}、李 瑞¹、Liliany N. Pamasi²、服部 賢²、田中 秀和¹、服部 梓¹

¹大阪大学産業科学研究所, ²奈良先端科学技術大学院大学 先端科学技術研究科

Modulation of Metal-Insulator Transition Properties in the strain-controlled VO₂ micro sample

○A. I. Osaka^{1*}, R. Li¹, L. N. Pamasi², K. Hattori², H. Tanaka¹ and A. N. Hattori¹

¹Osaka Univ., SANKEN, ²NAIST, Graduate School of Science and Technology

1. はじめに

代表的な強相関金属酸化物であり室温付近で MIT を示す VO₂ は、10¹-10⁴ 倍に及ぶ巨大な抵抗変化から、スイッチングデバイスやボロメーターなどの応用が期待されている。VO₂ では、熱や光、ひずみなどの外部刺激によって絶縁体から金属に敏感に変化することが知られており、デバイス化にあたっては、温度変化に対する抵抗の上昇度など応答性の増大、任意の転移温度の選択などが求められる。VO₂ では MIT 過程で絶縁体と金属相ドメインが共存する相分離現象が観察され、MIT の最小単位は、数百 nm-数μm サイズの電子相ドメインである^{1,2)}。これまでの主な研究対象となっているバルク・薄膜試料では、多数の電子相の平均化された MIT を特性として観察しているため、特性制御が困難である。そこで我々は、精密にサイズ制御された VO₂ 試料を作り出し、マイクロ空間内に電子相を閉じ込め、マイクロ空間サイズに依存して発生するひずみを用いることで MIT 特性変調を試みた。

膜厚 15 nm の VO₂ 薄膜を Pulsed Laser Deposition 法を用いて TiO₂(001)単結晶基板上にエピタキシャル成長させ、フォトリソグラフィとドライエッチングで線幅 (w)、電極間距離 (l)を 2-10 μm とした試料を作製し、2 端子配置で抵抗の温度依存性(R-T)特性を評価した。VO₂ のマイクロサイズ細線試料(w=l=2-10 μm)の R-T 曲線を Fig. 1 に示す。全ての試料が金属-絶縁体転移に伴って 1 桁以上の抵抗変化を示すが、その MIT 挙動(抵抗変化率、転移温度)に違いが見られた。2 μm 試料では cooling、heating 過程の両方でステップ抵抗変化が観察された。一方、試料サイズが 10 μm になるとんだらかな抵抗変化で、かつ転移点が上昇していることがわかる。転移点の上昇は、VO₂ の強相関性をつかさ

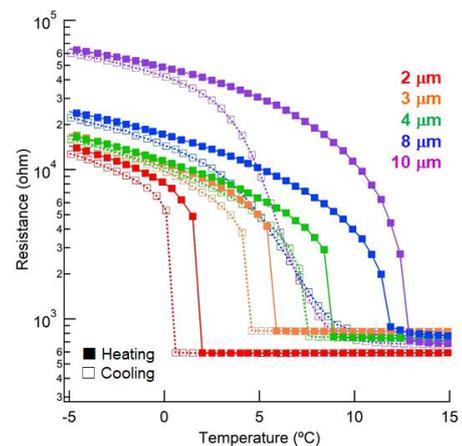


Fig. 1. VO₂ マイクロ試料(w=l=2-10 μm)の R-T 曲線。

どる V 原子の d 電子の軌道重なり度合いが歪み負荷に応答して起こることが知られており、空間閉じ込め効果によって発生するひずみによって転移温度が変調できることを示唆している。また、試料サイズの増加に伴い、ヒステリシスの幅が大きくなっている。ヒステリシスの幅は転移点の分布を反映しており^{1,2)}、ヒステリシス幅の増加は試料中に閉じ込められた電子総数の増加と転移点の分布の広がりによるものと考えられる。

発表では、サイズに依存したひずみ構造と電気伝導特性の相関、空間内の電子相の相転移点の分布特性などを示し、巨視的、微視的な視点から MIT 特性の変調法について議論する。

文 献

- 1) S. Tsubota *et al.*, Appl. Phys. Express, **10** (2017) 115001.
- 2) A. N. Hattori *et al.*, Crystals, **10** (2020) 631.

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

炭化ケイ素中への単一光子源・スピン欠陥の形成と量子科学技術への応用

○大島 武^{1*}¹量子科学技術研究開発機構

Creation of single photon source/spin defect in SiC toward quantum applications

○Takeshi Ohshima^{1*}¹National Institutes for Quantum Science and Technology

1. はじめに

半導体のバンドギャップ中に孤立した準位を持つ欠陥の発光やスピンを単一光子源、量子ビット、量子センサといった量子技術に応用する研究が盛んに行われている。バンドギャップ中の孤立した欠陥ということで、母材としてはワイドバンドギャップ半導体が有利であり、例えば、ダイヤモンドでは負に帯電した窒素-空孔 (NV) 中心が有名である¹⁾。本講演で着目する炭化ケイ素 (SiC) もワイドバンドギャップ半導体のひとつであり、超低損失パワーエレクトロニクス応用などの研究開発が進んでおり、高品質な大型基板が入手可能、デバイス作製プロセスが発達しているなど母材として有利な点がある²⁾。

2. SiC 中の単一光子源

これまでに、SiC 中で単一光子源として振る舞う欠陥は、負に帯電したシリコン空孔 (V_{Si})、中性の複空孔 ($V_{Si}V_C$)、炭素アンチサイト-炭素空孔 ($C_{Si}V_C$)、負に帯電した窒素-空孔 ($N_C V_{Si}$)、更には、構造は未同定であるが酸素が関与すると考えられる表面欠陥 (本稿では「表面 SPS」と呼ぶ) が発見されている³⁾ (Fig. 1)。 V_{Si} は室温でのスピン・発光制御が達成されており量子センシング応用が、 $V_{Si}V_C$ は数 K といった低温ではあるが高度なスピン・発光制御が報告されており量子情報通信への応用が期待される。 $C_{Si}V_C$ や表面 SPS は、スピン操作は未報告であるが、高輝度であることから単一光子源として期待される。 $N_C V_{Si}$ は、ダイヤモンド NV と同様にスピン欠陥としての応用が多いに期待されるが、物性、スピン制御が未発達であり、今後の研究の進展が望まれる。

3. 単一光子源・スピン欠陥形成技術

単一光子源の形成には、一般的には結晶成長中に導

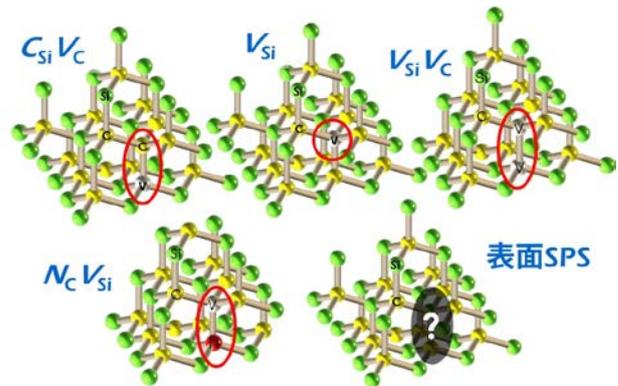


Fig. 1. SiC 中の単一光子源の模式図

入、または結晶成長後の各種プロセスで導入があるが、後者では、放射線照射が良く用いられる。SiC の場合も同様であり、表面 SPS 以外は放射線照射及び照射後の熱処理条件を工夫することで形成できる。放射線照射に関しては、その種類、エネルギーや照射量、更には照射方法を選択することで、形成位置 (深さ) や濃度を制御することができる。例えば、ミリメートルレベルの厚さの試料に深さ方向も含め均一にこれら欠陥を導入といった場合は、MeV 級のエネルギーに加速した電子線が有効であるし、狙った位置や深さという場合は集束イオンビームが有効となる。表面 SPS は酸化により形成できるため、特に放射線照射は必要としないが、形成後にガンマ線照射をすることで酸化膜と SiC の界面を改質させて生成量などを制御するといったことが試みられている。

文 献

- 1) 水落憲和: 応用物理 **87**, 251 (2018).
- 2) T. Kimoto, H. Watanabe: Appl. Phys. Express **13**, 120101 (2020).
- 3) 大島武: 応用物理 **90**, 352 (2021).

*E-mail: ohshima.takeshi@qst.go.jp

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

[2Ea03-14] LD/NS/NM

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

Thu. Nov 4, 2021 9:00 AM - 12:00 PM Room E (Naoshima)

[2Ea03] Cu doping into TiO₂ nanoparticles via liquid phase deposition and their photocatalytic application

*Mitsuhiro Honda¹, Listitani Popy¹, Yo Ichikawa¹ (1. Nagoya Institute of Technology)

9:00 AM - 9:15 AM

[2Ea04] Electron irradiation dependence in C₆₀ Pyrrolidine Tris Acid (CPTA)Thin Film

*Mihiro Takeuchi^{1,2}, Hiroshi Suga^{1,2}, Ying-Chiao WANG², Takatsugu Wakahara³, Kazuhito

Tsukagoshi^{2,1} (1. Chiba Institute of Technology, 2. WPI-MANA NIMS, 3. Research Center for Functional Materials NIMS)

9:15 AM - 9:30 AM

[2Ea05] Edge-edge interactions of bilayer zigzag SiC nanoribbons

*Rongyao Sun¹, Jun Nakamura¹ (1. Graduate School of information and Communication Engineering, The University of Electro-Communications)

9:30 AM - 9:45 AM

[2Ea06] Charge transfer Mechanism in N719/6-AHT/Au by frequency modulated AFM

*Masahiro Nakayama¹, Ming-Chi Cheng^{1,2}, Kentaro Kajimoto¹, Takashi Yamada¹, Hiroshi

Ohoyama¹, Takuya Matsumoto¹ (1. Graduate School of Science, Osaka University, 2. National Taiwan University)

9:45 AM - 10:00 AM

[2Ea07] Elucidation of molecular switch mechanism on Au surface by mixed self-assembled monolayers

*Naoya Mishima¹, Hiroshi Ohyama¹, Takashi Yamada¹, Naoki Ando², Yutaka Ie², Takuya

Matsumoto¹ (1. Graduate School of Science, Osaka University, 2. The institute of Scientific and Industrial Research, Osaka university)

10:00 AM - 10:15 AM

[その他] Break time

10:15 AM - 10:30 AM

[2Ea09S] Manipulation of nitric oxide molecule by attractive force using scanning probe microscopy

*Runnan Zhang¹, Masahiro Fukuda², Taisuke Ozaki², Yoshiaki Sugimoto¹ (1. Graduate School of Frontier Sciences, University of Tokyo, 2. Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo)

10:30 AM - 10:45 AM

[2Ea10S] High density phase of oxygen layer on Ag(111) observed by atomic force microscopy

*Mitsuo Kimura¹, Yoshiaki Sugimoto¹ (1. Graduate School of Frontier Sciences, The University of Tokyo)

10:45 AM - 11:00 AM

- [2Ea11] Theoretical study on transport phenomena in nanostructures
*satoshi watanabe¹ (1. Graduate School of Engineering, The University of Tokyo)
11:00 AM - 11:30 AM
- [2Ea13S] Understanding binding strength and electric conductivity of single-molecule junctions
*yuji ishiki¹, tomoaki nishino¹, shintaro fujii¹ (1. Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology)
11:30 AM - 11:45 AM
- [2Ea14S] Molecular dynamic simulations of the dynamics of the water adsorbed on the graphene surface
*Yusei Kioka¹, Yuki Maekawa², Kenji Sasaoka³, Takahiro Yamamoto^{1,3} (1. Graduate School of Science, Tokyo University of Science, 2. Graduate School of Engineering, Tokyo University of Science, 3. Water Frontier Research Center, RIST, Tokyo University of Science)
11:45 AM - 12:00 PM

銅添加酸化チタンナノ粒子の低温合成及び光触媒応用

○本田 光裕¹, Popy Listani¹, 市川 洋¹¹名古屋工業大学 物理工学専攻Cu doping into TiO₂ nanoparticles via liquid phase deposition and their photocatalytic application○Mitsuhiro Honda¹, Popy Listani¹, Yo Ichikawa¹ Nagoya Institute of Technology

1. 緒言

酸化チタン(TiO₂)光触媒は、紫外光吸収により空気や水の浄化・脱臭・抗菌や殺菌効果を示す固体材料である。^{1,2)}これらの効果は、光吸収により生じる励起電子と正孔に起因する。光触媒が吸収できる光子数を増加させる、または励起電子・正孔のエネルギー失活を低減することができれば、光触媒効果の高効率化に繋がる他、日中の屋外から屋内というような応用範囲の拡大が見込まれる。³⁾本研究では、低エネルギーかつ環境負荷が少ないプロセスである液相析出法⁴⁾により、銅添加酸化チタンナノ粒子を形成し、その可視光応答性と光触媒活性を検討した。

2. 実験

チタン酸フッ化アンモニウム(0.1 M)とホウ酸(0.3 M)水溶液をそれぞれ125mlずつ混合し、硝酸銅を加え攪拌した。硝酸銅の濃度は0.1~10 mMまで変化した。石英基板を表面が下向きとなるように溶液中に固定し、恒温器を用いて70℃で3時間、合成反応を進行させた。基板は取り出した後、水中で超音波洗浄を行った。また、粒子の分散液に対しては遠心分離と水中での超音波を繰り返して洗浄を行った後、60℃で乾燥させ粉体を得た。得られた材料の構造や組成を、走査型電子顕微鏡、ラマン分光法、紫外可視光吸収分光法、光電子分光法によって観察した。また、メチレンブルーの退色により光触媒活性を評価した。

3. 結果

図1は、得られた粉体をシリコン基板上に分散させた試料の走査型電子顕微鏡像である。得られた粉体は、サイズが1ミクロン程度の粒子であり、その表面には数十ナノメートルの突起がある『ヤマモモ』のような

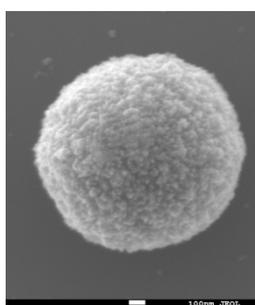


Fig. 1 SEM image of Cu-doped TiO₂ nanoparticle (scale bar: 100 nm)

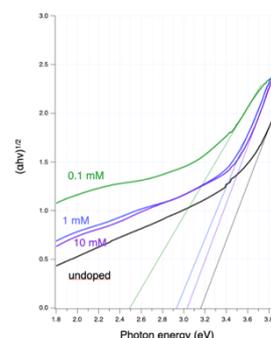


Fig. 2 Tauc plots of undoped and Cu-doped TiO₂ nanoparticles

構造(waxberry-like structure)であることが分かった。硝酸銅の濃度を変化させても特に目立った形状やサイズの変化は見られなかった。また、ラマン分光法により、得られた酸化チタンは、銅の添加の有無に関わらず、一般的に高い光触媒活性を示すアナターゼ型であることも分かった。図2は紫外可視光吸収スペクトルから得たTauc plotである。銅の添加により吸収端が低エネルギー側へシフトすることが分かった。また、銅の添加濃度によって吸収端が、2.25 eV(約550 nm)の可視領域にシフトすることも分かった。銅の添加濃度と吸収端及び光触媒活性との関連性については、講演にて詳しく述べる。

なお、本研究は、2021年度 公益財団法人日比科学技術振興財団の助成金により研究が遂行されたものです。この場を借りて深く御礼申し上げます。

文 献

- 1) K. Hashimoto et al., Jpn. J. Appl. Phys., 44, 8269 (2005)
- 2) A. Linsebigler et al., Chem. Rev., 95, 735 (1995)
- 3) A. M. Alotaibi et al., ACS Appl. Matter. Interfaces, 12, 15348 (2020)
- 4) 出来成人、水畑穰、日本結晶成長学会誌、Vol. 33, No.3. (2006)

*E-mail:honda.mitsuhiro@nitech.ac.jp

フラーレン誘導体を用いた電子線照射領域依存性

○竹内美洋^{1,2}, 菅洋志^{1,2*}, 王映樵², 若原孝次³, 塚越一仁^{2,1}

¹千葉工業大学, ²物材機構 ナノアーキテクトニクス拠点, ³物材機構 機能性材料研究拠点

Electron irradiation dependence in C₆₀ Pyrrolidine Tris Acid (CPTA) Thin Film

○Mihiro Takeuchi^{1,2}, Hiroshi Suga^{1,2*}, Ying-Chiao WANG²,
Takatsugu Wakahara³, and Kazuhito Tsukagoshi^{2,1}

¹Chiba-Tech, ²WPI-MANA NIMS, ³Research Center for Functional Materials NIMS,

1. 背景

近年, 走査型トンネル顕微鏡を使用した電圧印加実験において, フラーレン同士の重合・解重を制御した抵抗スイッチ効果が報告されており, 記憶素子などへの応用も示唆されている.¹ 我々は, 自己組織化 C₆₀ ナノワイヤ (以下, C₆₀NW) を用いてソース・ドレイン電極を備えた二端子素子を作製し, この素子の安定した抵抗スイッチ効果を確認した.² しかし, 自己組織化によって形成される C₆₀NW は, 形状制御が難しく, 微細化 (集積化) に適さない. そこで今回, C₆₀ ピロリジントリス酸 (以下, CPTA) 薄膜と電子線リソグラフィを用いることで素子構造を設計できる平面型 2 端子構造を作製し, その電子線照射領域依存性の電気特性評価を行った.

1. 実験方法

Figure 1 に試料概略図を示す. 厚さ 250 nm の SiO₂ 層を備えた Si 基板上に原子層堆積装置 (以下, ALD) を用いて AlO_x を 2 nm 堆積させ, その上に Au-Pd (8:2) を 15 nm を蒸着し, ギャップ幅 200nm の電極を作製した. さらに ALD を用いて, Au-Pd 電極を覆うように InO_x を 1 nm 堆積させた. チップ全面に厚さ 20~30 nm の CPTA 膜をスピコート法で成膜した. InO_x の酸素欠損に CPTA が結合し, 基板との密着性が向上したことで, 密な膜が形成されたと考えられる.³ その後, フラーレンの重合化を促すために, 電極間を架橋するように電子線を照射した (Fig. 1 の赤矢印部). 素子の電流-電圧 (*I-V* 特性) 並びに抵抗スイッチング特性は, 真空圧力 1.0×10⁻² Pa 以下で評価した.

2. 結果

Figure 2 に作製素子の電子線照射領域依存性を示す. CPTA 膜を用いた素子において, 電極間に照射した電

子線の照射長さ, 幅により流れる電流量の変化が確認された. 講演では, 電子線照射依存性に対するスイッチング特性について議論する.

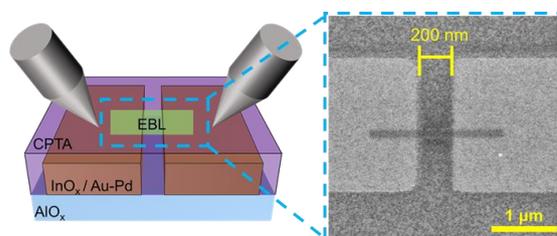


Fig. 1 作製試料概略図

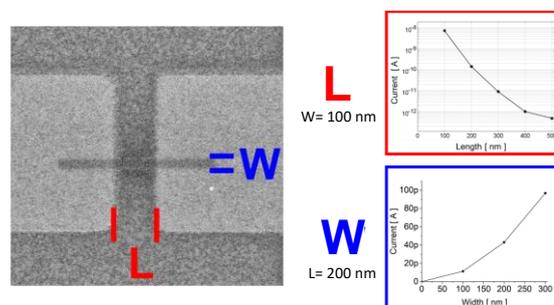


Fig. 2 電子線照射領域依存性

文 献

- 1) M. Nakaya *et al.* : *Adv. Mater.* **22**, 1622 (2010).
- 2) Y. Umeta *et al.* : *ACS Applied Nano Materials.* **4**, 820 (2021).
- 3) S.-K.Huang *et al.* : *J.Mater.Chem.A.* **8**,23607 (2020).

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

Edge-edge interactions of bilayer zigzag SiC nanoribbons

○Rongyao Sun, Jun Nakamura*

The University of Electro-Communications (UEC Tokyo), Tokyo, Japan

1. Introduction

Graphene nanoribbons (GNRs) have been studied intensively because its extraordinary electronic properties can be modified by the geometrical structure. As one kind of GNRs, zigzag graphene nanoribbons (ZGNRs) are confirmed to have peculiar localized state near the zigzag edge, the so-called edge state with spin polarization, consisting of non-bonding p_z orbitals [1]. Considering the van der Waals (vdW) interaction, recent study has indicated that the AA-stacked bilayer ZGNRs exhibit nonmagnetic ground state because the spin polarized unbounding p_z orbitals form the pseudo-chemical bonds [2]. Although SiC-based nanoribbons have the similar structure with GNRs, the electronic states are quite different: it has been reported that monolayer zigzag SiC nanoribbon (ZSiCNR) exhibits a half-metallic state because the edges are terminated by two different atoms [3]. In this study, we explore the stacking effects of ZSiCNRs and discuss differences from bilayer GNRs.

2. Calculation

First-principles calculations based on the density functional theory were used to evaluate the electronic structure and structural stability of bilayer ZSiCNR. In order to evaluate the stabilization of this bilayer structure, the stacking energy is defined as the following formula:

$$E_{\text{stack}} = \frac{E_{\text{mono}} - (2 \times E_{\text{bi}})}{n_{\text{C}} + n_{\text{Si}}}$$

where E_{mono} and E_{bi} represent the total energies of monolayer and bilayer SiCNRs, n_{C} and n_{Si} are the number of C and Si atoms in a unit cell, respectively.

3. Results and discussion

Figure 1 shows the optimized structure of (a) homo-AA and (b) hetero-AA stacked bilayer ZSiCNRs. For the homo-AA stacked ZSiCNR, the layer distance at the Si-Si edge and C-C edge is 2.75 Å and 3.41 Å, respectively.

There is a distinct bond angle at the Si-Si edge while the structure remains almost flat at the C-C edge, which suggests the Si-Si edge forms the sp^3 bond and the C-C edge forms the pseudo-chemical bond as in the case of GNR. The stacking energy of the homo-AA stacked ZSiCNR is 53.5 meV/atom which is twice as large as that of the homo-AA stacked bilayer SiC sheet (23.3 meV/atom) showing that edge-edge interactions play an important role in the stabilization of this bilayer ZSiCNR. On the other hand, for the hetero-AA stacked one, the edge distance is only 1.93 Å, showing that the edge Si and C atoms have very strong interactions. Indeed, the stacking energy of this bilayer ZSiCNR is 177.7 meV/atom, much larger than the homo-AA stacked one. Such a short edge distance and a large stacking energy indicate that both Si-C edges form the sp^3 bonds.

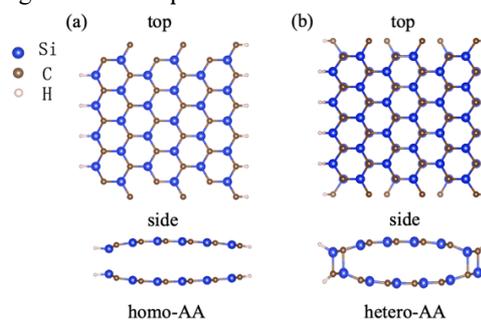


Fig. 1. Optimized structures of (a) homo- and (b) hetero-AA stacked bilayer SiCNRs

4. Conclusion

The hetero-AA stacked SiCNR is much more stable than the homo-AA stacked one ($\Delta E_{\text{stack}} = 124$ meV/atom). Such a large stacking energy difference is mainly attributed to the formation of covalent sp^3 bonds at the Si-C edges. The electronic properties are strongly dependent on the stacking patterns: the homo-AA stacked ZSiCNR is a metal, whereas the hetero-AA stacked one becomes semiconducting.

References

- [1] M. Fujita, et al. *J. Phys. Soc. Jpn.* **65**, 1920 (1996)
- [2] T. Asano, J. Nakamura., *ACS omega*, **4**, 22035 (2019)
- [3] L. Sun, et al. *J. Chem. Phys.* **129**, 174114 (2008)

*E-mail: junj@ee.uec.ac.jp

周波数変調 AFM による N719/6-AHT/Au の電荷移動機構の考察

○中山 優弘^{1*}, 鄭名期^{1,2}, 梶本 健太郎¹, 山田 剛司¹, 大山 浩¹, 松本 卓也¹

¹大阪大学大学院理学研究科, ²国立台湾大学

Charge Transfer Mechanism in N719/6-AHT/Au by Frequency Modulated AFM

○Masahiro Nakayama^{1*}, Ming-Chi Cheng^{1,2}, Kentaro Kajimoto¹, Takashi Yamada¹, Hiroshi Ohoyama¹, and Takuya Matsumoto¹

¹Osaka University, ²National Taiwan University

1. はじめに

Ru 錯体分子 N719 は、色素増感太陽電池に用いられる材料として知られている。分子エレクトロニクス分野における電荷移動過程を伴う分子として興味もたれる。これまで我々は、金電極に自己組織化単分子膜 (SAM) と N719 を修飾させ、金微粒子で架橋させることで共鳴トンネリングによって電流-電圧特性に非線形性を見出してきた¹⁾。しかし、共鳴トンネリング機構の詳細については解明されていない。そのためトンネル障壁である SAM を介した N719 と Au との間の電荷移動について詳細なメカニズムの解明を目的とした実験を行った。

2. 実験

試料作製について、真空蒸着法によりマイカ表面に蒸着した Au (111) 基板を塩酸酸性の 6-アミノ-1-ヘキサチオール (6-AHT) のエタノール溶液 (1 mM) に 1 日浸漬した。さらに N719 のエタノール溶液 (1 mM) に 1 日浸漬させ測定試料とした (Fig. 1)。また 10 mM の 6-AHT 溶液を用いて上記と同様に試料作製を行い、6-AHT の配向が異なる試料を用意した。これらの試料を周波数変調モード原子間力顕微鏡 (FM-AFM) により観測した。

3. 結果と考察

FM-AFM を用いてバイアス電圧を掃引し周波数シフト測定を行った。6-AHT のみの試料では電圧に対する周波数変化は 2 次曲線でフィットでき、過去の報告を再現した²⁾。また、6-AHT の濃度を 10 mM とし試料を作製したものは N719 存在下でも 2 次曲線でフィットできた (Fig. 2a)。一方、Au 基板上に 1 mM で作製された 6-AHT 上の N719 では ±6 V からカオス振動が観測された (Fig. 2b)。N719/6-AHT/Au において周

波数シフトに違いが生じた要因として、N719 への電荷の注入と散逸が関わっている可能性が考えられる。また 6-AHT の濃度の違いで N719/6-AHT/Au においてカオス振動の有無が現れた要因として、濃度によって 6-AHT の配向が異なることが考えられる。過去の報告では³⁾ SAM の濃度 1 mM では分子長軸が基板に対して平行に近い配置を取り、10 mM では分子が立つことが知られている。今回、SAM 調整時の溶液濃度によって N719 と金基板の実効距離が異なり、この影響が周波数シフトの違いに現れたと考えられる。本講演ではこれらの要因について議論を行う。

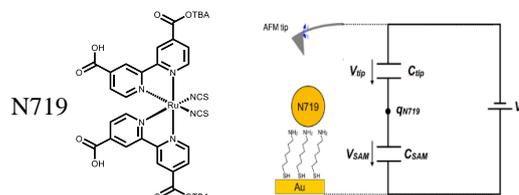


Fig. 1. FM-AFM による測定概略図

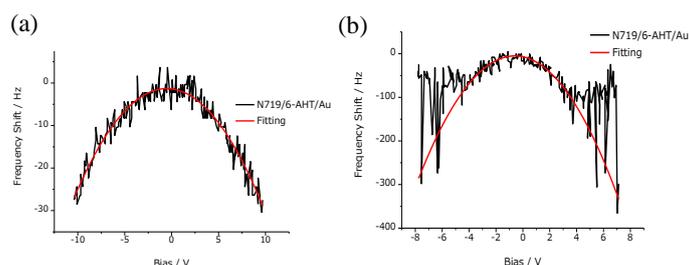


Fig. 2. (a) 10 mM (b) 1 mM で作製した SAM 上の N719 の周波数シフト

文 献

- 1) Y. Otsuka *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11**, 24331-24338 (2019).
- 2) R. Stomp *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 056802 (2005).
- 3) M. Shibuta *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 22945-22953 (2015).

*E-mail: nakayamam21@chem.sci.osaka-u.ac.jp

混合自己組織化膜による分子スイッチ機構の解明

○三島 直也^{1*}, 大山 浩¹, 山田 剛司¹, 安藤 直紀², 家 裕隆² 松本 卓也¹

¹大阪大学大学院理学研究科, ²産業総合科学研究所

Elucidation of molecular switch mechanism by mixed self-assembled monolayers

○Naoya Mishima^{1*}, Hiroshi Ohyama¹, Takashi Yamada¹, Naoki Ando², Yutaka Ie², Takuya Matsumoto¹

¹Department of Chemistry, Graduate School of Science, Osaka University,

²The institute of Scientific and Industrial Research, Osaka university

1. はじめに

有機エレクトロニクスの分野では、単一種の分子で構成された自己組織化膜(SAM)に関する研究が多く報告されてきた。しかし最近では複数成分から構成される分子膜の中で電荷がどのように移動するかが注目されている⁽¹⁾。本研究では、多成分からなる分子膜でのスイッチ機構⁽²⁾⁽³⁾に着目した。分子スイッチとは、光や電場などの外部刺激に対応して、物性値が可逆に変化する。応答する分子は、広義の分子スイッチとみなすことができる。これらでは、分子が二つの状態間を行き来することで、ON/OFF 現象を引き起こす。本研究ではアルキル鎖に電子吸引基をもつ分子に着目し、原子間力顕微鏡(AFM)を用いて電流-電圧(I-V)測定を行った。さらに、ケルビンプローブフォース顕微鏡(KPFM)を用いて Contact Potential Difference(CPD)測定により金表面上に吸着させた混合 SAM 膜の表面電位を評価した。

2. 実験

真空蒸着法によりマイカ表面に蒸着した Au 基板を使用した。1-オクタチオール(1-OT)(Fig.1(右)), 6-アミノヘキサチオール(6-AHT)(Fig.1(左))をエタノールに溶解させ調整した。Poly Au を基板(a)、1-OT のみをエタノール溶液(1 mM)に吸着させた基板(b)、1-OT と 6-AHT の混合 SAM をエタノール溶液(1 mM)に 1 日浸漬させた基板(c)を作製した。

3. 結果・考察

I-V 測定の結果より、基板(b)(c)はオーミックに電流が流れた。このことから、金基板に均一に SAM が吸着していると考えられる。また、AFM 像より基板にピット(黒い斑点)が確認できたことから、SAM が十分量吸着していることを確認した⁽³⁾。表面形状像より

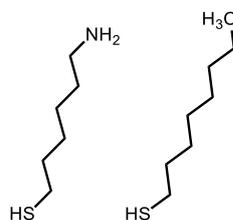


Fig.1. 1-OT(左), 6-AHT(右)

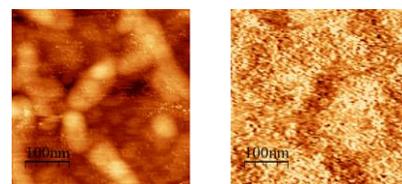


Fig.2. (c) 6-AHT+1-OT / Au の表面形状像(左)と CPD 像(右)

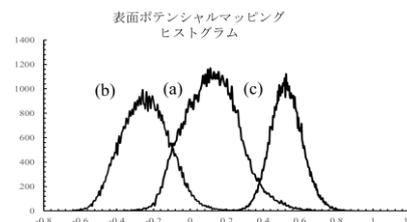


Fig.3 (a) poly Au (b) 1-OT / poly Au (c) 6-AHT+1-OT / Au の表面ポテンシャルマッピングヒストグラム

(Fig.2(左)), Au に吸着した SAM 分子が同じ分子同士で凝集していると考えられる。また、CPD 測定を行い(Fig.2(右)), 電荷マッピングヒストグラムを作製したところ(Fig.3)、基板(b)と基板(c)で基板(a)に対して電位が逆シフトした。このような電荷マッピングの違いは、目的分子の双極子モーメントを反映しているものだと考えられる。また、表面構造の違いによる I-V 特性よりスイッチ機構を解明できることが期待される。本講演では Au(111)に吸着した混合 SAM の電流値変化を中心に分子スイッチについて考察を行う。

文 献

- (1) G.D.Kong *et al.*, *Advanced Electron Materials*, 6 (2020) 1901157
- (2) A.A.YU *et al.*, *Journal of Experimental Nanoscience*, 1(2006) 63-73.
- (3) Y. M. Kim *et al.*, *Applied Microscopy*, 51 (2021) 7.

*E-mail: mishiman21@chem.sci.osaka-u.ac.jp

10:15 AM - 10:30 AM (Thu. Nov 4, 2021 9:00 AM - 12:00 PM Room E)

[その他] Break time

Manipulation of nitric oxide molecule by attractive force using scanning probe microscopy

○Runnan Zhang^{1*}, Masahiro Fukuda², Taisuke Ozaki², and Yoshiaki Sugimoto¹

¹The University of Tokyo, 5-1-5 Kashiwanoha, Kashiwa-city, Chiba 277-0882, Japan

²Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo, 5-1-5 Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba 277-8581, Japan

1. Introduction

Two states of upright and flat-lying NO were found on Cu(110), and the repulsive force between the NO-tip and the surface NO were successfully used to switch upright NO to flat-lying NO [1]. However, due to the large mutual attraction between flat-lying NO and substrate, it is difficult to use the attractive force to switch it to upright NO. So in order to reduce the interaction between NO and substrate, we used copper nitride (Cu_2N) as the new substrate and used the direct attractive force between the metal tip and NO and successfully switched bent NO to upright NO.

2. Sample and method

Nitrogen atoms insert into the outermost surface of Cu(001), resulting in a surface reconstruction, which form the copper nitride (Cu_2N). The adsorption and insertion of nitrogen atoms will also cause the outermost Cu layer to expand by 2-3%, which results in the accumulation of tension in plane [2]. Therefore, line defects are formed approximately every 6-7 nm to release these stresses, and the defects with the smallest width are called monoatomic lines. On the monoatomic line, NO in upright and bent states was also found. Similarly, switching NO was also studied. We found that the attractive force or repulsive force can be selected by modifying the tip. Metal tip provides the attractive force to switch bent NO to upright NO, and the NO-decorated tip gives a possibility to switch upright NO to bent NO.

3. Manipulation

In Fig. 1(a), there are two upright NOs and one bent NO on the monoatomic line in the STM image. In Fig. 1(b), the upright NO looks dark in the AFM image, which represents the attractive force between the metal tip and NO. When tip scanning on the bent NO, the attractive force between the tip and the NO molecule switched the bent NO to upright NO. There is no difference between the upright NO after switching and the original upright NO under AFM and STM scanning. Fig. 1(d) and (g) show the height profiles on the lobes at the green dash line in (a) and (c) respectively. Fig. 1(e) and (f) magnified AFM and STM image of the black frame in (b) and the switching point is indicated by the arrows.

In Fig. 2, the tip-surface distance sweep is used to switch bent NO to upright by attractive force contributed by metal tip. Tip approached on the blue spot in Fig. 2 (a), and the force and potential curves could be converted by the measured frequency shift, as shown in

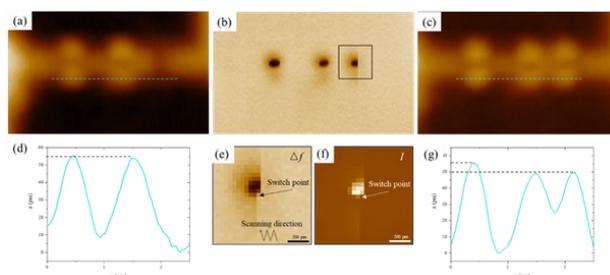


Fig. 1. (a) STM image before switching. (b) AFM image during switching. (c) STM image after switching. (d) and (g) Height profiles on the lobes at the green dash line in (a) and (c) respectively. (e) and (f) the magnified AFM and STM image of the black frame in (b).

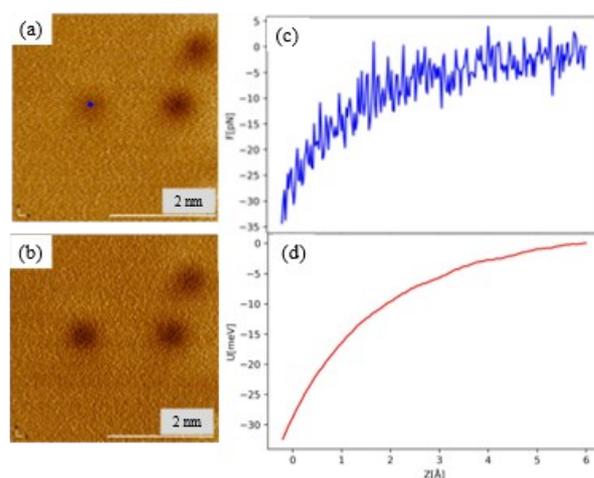


Fig. 2. AFM images (a) before switching and (b) after switching. (c) and (d) Force curve and potential curve on the blue spot in (a).

Fig. 2(c) and (d). The bent NO is switched to the upright NO when the attractive force rises up to 35 pN and the energy provided to 32 meV. Fig. 2(b) shows the AFM image after switching.

References

- 1) A. Shiotari, T. Odani, and Y. Sugimoto, *Phys Rev Lett* **121**, 116101 (2018).
- 2) M. Yamada, S.-y. Ohno, Y. Iwasaki, K. Yagyu, K. Nakatsuji, and F. Komori, *Surface Science* **604**, 1961 (2010).

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

Ag(111)上の高密度 O₂ 単分子層の原子間力顕微鏡観察

○木村 光男^{1*}, 杉本 宜昭¹

¹ 東京大学大学院新領域創成科学研究科

High density phase of oxygen layer on Ag(111) observed by atomic force microscopy

○Mitsuo Kimura^{1*} and Yoshiaki Sugimoto¹

¹The University of Tokyo

1. はじめに

酸素分子(O₂)は大きさ1のスピンの持つ最小の分子で、基板に物理吸着した低次元系について長年スピンと関連した物性に興味を持たれている。O₂単分子層は分子間力でアイランドを形成し、その格子が容易に変形するため、スピンと格子形状の相関が期待される。グラファイトやAg(111)基板上に物理吸着したO₂単分子層で、低速電子線回折(LEED)によって吸着量に応じて低密度相と高密度相が形成されることが確認されている^{1,2)}。低密度相はO₂の分子軸が基板に対してほぼ平行になっており、高密度相は分子軸が基板に対して垂直である。高密度相は三角格子を形成するため、スピンフラストレーション系と考えられる。グラファイト基板上的高密度相は磁化率測定と中性子線回折によって、11.9 Kにおいて常磁性-反強磁性の磁気相転移が見られた³⁾。常磁性では正三角形の格子を、反強磁性では二等辺三角形の格子を持っていた。20 KにおけるAg(111)上での高密度相のLEEDでは、O₂単分子層はAg(111)とほぼ同じ方位を持つことが示されたが、Ag(111)のスポットに比べてO₂単分子層のスポットが広がっていることから、O₂単分子層の方位のばらつきがあることが示唆された²⁾。より低温ではグラファイト上の高密度相と同じように相転移することが期待される。そこで本研究では、5 Kと15 KでAg(111)上のO₂単分子層の高密度相の走査トンネル顕微鏡(STM)と原子間力顕微鏡(AFM)で観察を行い、ドメインごとの観測から方位の不一致の原因と相転移の有無を明らかにすることを目的とした。

2. 結果

冷却されたAg(111)基板をO₂でばく露して、O₂分子層の高密度相を作成した。STMでは非破壊に観察する

ことが難しかったものの、AFMでは分子分解能を達成した。Fig. 1のAFM像のように高密度相は、方位がわずかに異なるドメインが接しているドメイン構造を持っていた。得られたAFM像をドメインごとに2次元高速フーリエ変換を行った。ドメインごとに異なる格子歪みを持つことが示されたが、いくつかのドメインを平均化すると、LEEDの結果²⁾と一致する結果が得られた。

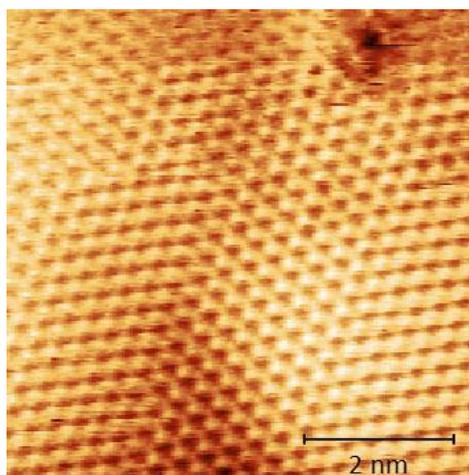


Fig. 1. Ag(111)上の酸素分子層高密度相のAFM像

文 献

- 1) M. F. Toney and S. C. Fain, Jr.: Phys. Rev. B **36**, 1248 (1987).
- 2) Y. Kazama, M. Matsumoto, T. Sugimoto, T. Okano, and K. Fukutani: Phys. Rev. B **84**, 064128 (2011).
- 3) Y. Murakami: J. Phys. Chem. Solids **59**, 467 (1998).

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

ナノ構造における伝導現象に関する理論的研究

○渡邊 聡*

東京大学工学系研究科

Theoretical study on transport phenomena in nanostructures

○Satoshi Watanabe*

The University of Tokyo

1. はじめに

ナノ構造では、量子力学的な振舞いが現れやすく、また原子構造の違いによる局所物性の違いも現れやすい。これらを検出・解析するための実験計測手法は進歩し続けているが、同時に予測精度の高い理論計算への期待も、実験計測を補完する強力な研究手法として常に高い。そこで講演者は、主に第一原理計算を用い、伝導現象を中心にナノ構造の物性とそこに現れる諸現象の研究を進めてきた。

この度、光栄にも日本表面真空学会学会賞をいただいた。本講演では、講演者が多くの共同研究者と進めてきたナノ構造における伝導現象に関するこれまでの理論計算の研究を紹介する。

2. 電子伝導

水素終端シリコン表面上の原子細線の研究を端緒としてナノ構造の電子伝導特性の研究に取り組んだ。表面ナノ構造からの電界電子放出特性、2 電極間のナノ構造の伝導特性、さらには多電極間の伝導特性を計算する独自の方法論を開発し、これを用いて金属表面上の微小突起構造からの電界放出電流のエネルギースペクトルの特異な振る舞いの解析、ナノ構造における負の4端子抵抗の振舞いの解析等を行った¹⁾。

その後、多くの研究者が定常電流のみに注目する中で交流応答特性等のより動的な過程を中心に研究を進めた。カーボンナノチューブの直径による交流応答特性の変化や溶液中の分子架橋における溶媒水分子の伝導度への影響を明らかにした²⁾。

3. 原子移動が鍵となる記憶素子

新規情報素子の探索のための基礎研究として上記の研究を進めている間に、金属電極間への電圧印加によりその間の絶縁層中に導電性のフィラメントが成長・

破断することで電気抵抗値をスイッチする「原子スイッチ」の研究に足を踏み入れることになった。導電性フィラメントの構造の特徴の解明を進めるとともに、スイッチングの素過程への興味からイオン移動挙動の研究にも着手した³⁾。

この後、固体中のイオン移動挙動と共に金属-絶縁体-金属積層構造における界面近傍の局所物性へも研究の幅を広げた。これらについては、主にアモルファスリン酸リチウムを絶縁層とし、開回路電圧値をスイッチングする新規素子の研究を例に講演中で紹介する。

4. 機械学習ポテンシャル

上記3.の研究では、実際に即したモデルで解析するには第一原理計算の計算量が多すぎるという問題にぶつかった。そこで、(電子は陽に考慮しない)原子レベルで第一原理計算と同等の予測精度と軽い計算負荷の両立が期待できる機械学習ポテンシャルに注目し、イオン伝導や熱伝導の解析に適用可能な機械学習ポテンシャルの開発を進めた。アモルファスリン酸リチウム中のリチウムイオン拡散の活性化エネルギーや窒化ガリウム結晶の熱伝導率について、開発したポテンシャルが期待通りの予測性能を有することを確認した⁴⁾。

講演では、上記2.~4.の研究を踏まえ、今後の展望についても述べたい。

文 献

紙面の都合上、総説を少数挙げるにとどめる。

- 1) 渡邊聡 他、応用物理 **74**, 1075 (2005).
- 2) 渡邊聡 他、ナノ学会誌 **8**, 21 (2009).
- 3) S. Watanabe and B. Xiao, in M. Aono (ed.), "Atomic Switch" (Springer Nature, 2020), p. 95.
- 4) S. Watanabe et al., J. Phys. Energy **3**, 012003 (2021).

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

単分子接合の結合力と電気伝導性

○一色 裕次¹, 藤井 慎太郎^{1*}, 西野 智昭¹

¹東京工業大学理学院化学系

Understanding binding strength and electric conductivity of single-molecule junctions

○Yuji Isshiki¹, Shintaro Fujii¹, Tomoaki Nishino¹

¹Department of Chemistry, School of Science, Tokyo Institute of Technology

単分子電子デバイスの開発に向けて、金属-分子界面における構造安定性と電気伝導性を同時に向上させることが求められている。安定性と伝導性はそれぞれ金属-分子間の結合力と電子構造によって決定するが、これらのパラメータは互いに影響を与えるが、その関係性は未解明である。本研究では、金属-単分子間の結合力と単分子の電気伝導性の関係性を明らかにし、金属-分子界面における構造安定性と電気伝導性を同時に向上させる指針を得ることを目的とした。

Au 電極と結合する異なるアンカー基を持つ分子として、*p*-benzenediamine (BDA), *p*-benzenedithiol (BDT), *p*-benzenedicyanide (BCN), 4,4'-bipyridine (BPY)を用い (Fig. 1a)、大気中、Break junction 法により、Au 電極間に単分子接合を作製した¹⁾。単分子接合のポテンシャルエネルギー計算はクラスターモデルと密度汎関数法を用いて行った。Fig. 1b に BDA 単分子接合の伸長距離に対する伝導度変化の 2 次元ヒストグラムを示す。数千回以上の計測を繰り返すことで、伝導度 ($G = 10^{-2.1} G_0$, $G_0 = 77.5 \mu\Omega$) と距離に対する伝導度の変化率²⁾ ($|\text{dlog}G/\text{dz}| = 0.6 \text{ nm}^{-1}$) を統計的に決定した。また、単分子接合を破断する過程における接合の全電子エネルギー変化を計算し、伸長距離で微分することで単分子接合の結合力を算出した (Fig. 1c)。BDT, BCN, BPY についても同様の伝導度計測とエネルギー計算を行った。Fig. 1d に伝導度変化率と結合力 (F_{max}) の相関関係を示す。1 つの Au 原子が結合に関与した A-top 型の結合(A)²⁾を示す分子群では、結合力が大きいほど伝導度の変化率が小さく、BDA→BCN→BPY→BDT の順に、分子のアンカー基が変わることで、より高い構造的・電気的安定性を示した。一方、2, 3 つの Au 原子が結合に関与した Bridge (B), Hollow (H)型の異なる結合²⁾では、BDT(A)→BDT(B)→BDT(H)の順に構造安定性が増加する一方、電気的安定性が低下した。今後、電流電圧特性の解析に基づき電子構造を決定し、本研究で見

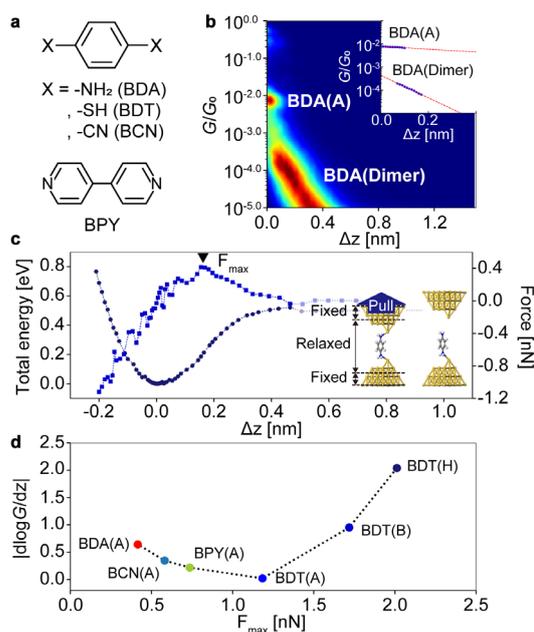


Fig. 1. (a) 化学構造式 (b) BDA 単分子接合の伝導度-距離曲線の 2 次元ヒストグラム、挿入図は各距離における平均伝導度をプロットしたグラフ¹⁾、 $10^{-2.1} G_0$ と $10^{-4.1} G_0$ の分布はそれぞれ、BDA(A) と BDA 二量体の形成に対応する。詳細は本文参照 (c) BDA 単分子接合のポテンシャルエネルギー曲線と力曲線、 F_{max} は力の極大値を示す。挿入図は計算に使用したモデル (d) 伝導度変化率と電極-分子間の結合力の関係

出した各分子に特有の伝導度変化率の起源の解明を目指す。本研究では、単分子接合の電気伝導性と結合力の関係性を調査し、より高い構造的・電気的安定性を得るためには、単分子接合のアンカー基だけでなくその吸着サイトまで含めた分子設計が必要であることを見いだした。

- 1) Y. Isshiki *et al.*: J. Am. Chem. Soc. **140**, 3760 (2018) and Y. Isshiki *et al.*: Phys. Chem. Chem. Phys. **22**, 4544 (2020).
- 2) Y. Komoto *et al.*: Sci. Rep. **6**, 26606 (2016).

*E-mail: fujii.s.af@m.titech.ac.jp

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

グラフェン表面に凝集した水のダイナミクスに関する 分子動力学シミュレーション

○木岡 夕星¹, 前川 侑毅², 笹岡 健二³, 山本 貴博^{1,3*}¹東京理科大学理学研究科, ²東京理科大学工学研究科, ³東京理科大学ウォーターフロンティア研究センター

Molecular dynamic simulations of the dynamics of the water adsorbed on the graphene surface

○Yusei Kioka¹, Yuki Maekawa², Kenji Sasaoka³ and Takahiro Yamamoto^{1,3*}¹ Graduate School of Science, Tokyo University of Science. ² Graduate School of Engineering, Tokyo University of Science.³ Water Frontier Research Center, RIST, Tokyo University of Science.

1. 研究背景

疎水性物質であるグラフェンやカーボンナノチューブ (CNT) の表面には、水が凝集しないと考えられてきた。しかし近年の研究によって、これらの表面には大気圧雰囲気下において水分子が層状に凝集していることが明らかとなった¹⁻³。この水分子の層はバルク水と比べ3倍以上の密度を示す特異な水であることが報告されている^{4,5}。また、この界面水は特異的な安定構造 (運動の自由度が凍結した正四面体構造) をもつことが我々の先行研究 (分子動力学 (MD) 法+パーシステントホモロジー法) によって予測された。この界面水の厚さは水分子3層程度 (約1nm) であり、グラフェンから3層以上離れた領域ではバルク水のように振る舞うことが分かっている⁵。

しかしながら、界面水での水分子のダイナミクスの定量的な評価には至っておらず、今後、界面水の物性を定量評価するためには、その評価が不可欠である。そこで本研究では、MDシミュレーションにより、グラフェン表面での界面水の水の回転自己相関関数を計算し、バルク水と比較することで、界面水のダイナミクスの定量評価を行う。

2. 研究手法及び結果

MDシミュレーションを用いてグラフェン表面に水分子を凝集させ、水分子の電気双極子モーメントから層ごとの回転自己相関関数を算出し、回転運動を解析した。結果をFig.1に示す。縦軸は回転自己相関関数、横軸はシミュレーション時間であり、黒色の丸が界面

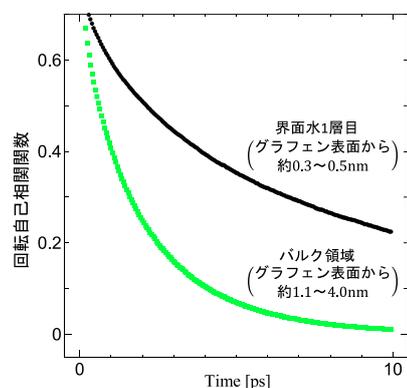


Fig. 1. 回転自己相関関数の算出結果

水1層目、緑色の四角がバルク領域の結果である。この結果から、バルク領域では収束値が0となり完全にランダムな回転運動を示すのに対し、界面水1層目では有限値に収束し回転自由度が制限された状態であることが明らかとなり、これまでの先行研究で解析された構造の回転運動を定量的に示す結果となった。

文 献

- 1) T. A. Ho and A. Striolo: J. Chem. Phys. **138**, 054117 (2013).
- 2) Y. Maekawa, K. Sasaoka, T. Yamamoto: Jpn. J. Appl. Phys. **57**, 035102 (2018).
- 3) Y. Homma, S. Chiashi, T. Yamamoto, *et al.*: Phys Rev Lett, **110**, 157402 (2013)
- 4) Y. Maekawa, K. Sasaoka, T. Yamamoto: Applied Physics Express **12**, 115001 (2019).
- 5) K. Kato, Y. Maekawa, N. Watanabe, *et al.*: Jpn. J. Appl. Phys. **59**, 025001 (2020).

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

Division

[2Aa01-14] データ駆動表面科学研究部会「データ駆動アプローチ研究の最近の動向」

Chair: Masato Kotsugi (Tokyo University of Science), Yasunobu Ando (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology)

Thu. Nov 4, 2021 8:15 AM - 11:45 AM Room A (Udon)

データ駆動アプローチ研究の最近の動向

- [2Aa01] Quantification of structural information of electrolyte based on topological data analysis
*kazuto akagi¹ (1. Tohoku University)
8:15 AM - 8:45 AM
- [2Aa03] Machine learning applications in multi-dimensional spectromicroscopy
*Naoka Nagamura^{1,2,3} (1. National Institute for Materials Science, 2. PRESTO, Japan Science and Technology Agency, 3. Faculty of Advanced Engineering, Tokyo University of Science)
8:45 AM - 9:15 AM
- [2Aa05] **Multi-frame image super resolution for microscopic spectroscopic images**
*Yasuhiko Igarashi¹, Naoka Nagamura^{2,3}, Hideitsu Hino⁴, Masato Okada⁵ (1. University of Tsukuba, 2. National Institute for Materials Science, 3. Japan Science and Technology Agency, PRESTO, 4. The Institute of Statistical Mathematics, 5. The University of Tokyo)
9:15 AM - 9:45 AM
- [その他] Break time
9:45 AM - 10:00 AM
- [2Aa08] Machine learning molecular dynamics simulations of silicate minerals
*Masahiko Okumura¹ (1. Center for Computational Science and e-Systems, Japan Atomic Energy Agency)
10:00 AM - 10:30 AM
- [2Aa10] Data-driven diagnosis for compressed sensing
*Yoshinori Nakanishi-Ohno¹ (1. Faculty of Culture and Information Science, Doshisha University)
10:30 AM - 11:00 AM
- [2Aa12S] Evaluation of TOF-SIMS data of organic electro luminescence samples using information entropy
*keisuke mizomichi¹, Ako Miisho², Satoka Aoyagi¹ (1. Faculty of Science and Technology, Seikei University, 2. Kobelco Research Institute Inc.)
11:00 AM - 11:15 AM
- [2Aa13S] Parameter evaluation of autoencoder for analyzing TOF-SIMS data of three polymers
*Masaru Ito¹, Kazuhiro Matsuda^{1,2}, Satoka Aoyagi¹ (1. Seikei University, 2. Toray Research Center Inc.)
11:15 AM - 11:30 AM
- [2Aa14S] Development of prediction system on TOF-SIMS spectra of organic and polymer materials by machine learning

*keisuke kamochi¹, kei hasegawa², satoka aoyagi^{1,2} (1. Faculty of Science and Technology, Seikei University, 2. Materials and Life Science, Seikei University)

11:30 AM - 11:45 AM

トポロジカルデータ解析を用いた電池材料の構造情報の定量化

○赤木 和人^{1*}¹東北大学 材料科学高等研究所 (AIMR)

Quantification of structural information of electrolyte based on topological data analysis

○Kazuto Akagi^{1*}¹Tohoku University

1. はじめに

物質材料の構造と物性の相関を調べるにあたって、構造情報の定量化は避けることのできない課題である。本講演では、パーシステント・ホモロジーという数学の枠組みを活用したトポロジカルデータ解析 (TDA) の手法を用いた原子配列や画像情報の定量化と機械学習と組み合わせたデータ科学的なアプローチについて、その枠組と実施例を報告する。

2. 手法について

パーシステント・ホモロジーは原子配置やピクセル画像のような離散点の集まりを入力データとし、そこに含まれる n 次元の「穴」の形や大きさといった幾何学的特徴に基づいて構造情報を定量化できる。各「穴」が生成するタイミングと消滅するタイミングを記録した 2 次元ヒストグラムをパーシステント図 (PD) と呼び、それ自体が大規模で複雑な系を持つ秩序構造を視覚的かつ直観的に捉えることを容易にするだけでなく、適切なベクトルデータに変換することで機械学習と組み合わせた特徴抽出が可能になる¹⁾。一連の計算には、物質材料系への TDA の適用を念頭に開発・公開されているソフトウェア基盤「HomCloud」を用いた²⁾。

3. 具体系への適用例

まず、主鎖/側鎖/親水基で構成された Nafion および水クラスターからなる粗視化ビーズモデル (約 800 万粒子) の分子動力学 (MD) 計算の結果を対象に、高分子の骨格や水相の連結構造の特徴を TDA により抽出し、含有率に依存した相分離構造の違いがどのように捉えられるのかを見る (図 1)。また、バルクモデルと基板に成長したスラブモデルとの比較により、「表面」の存在が及ぼす影響を調べる。

続いて、 LiBF_4 塩を溶解した ethylene carbonate (EC)

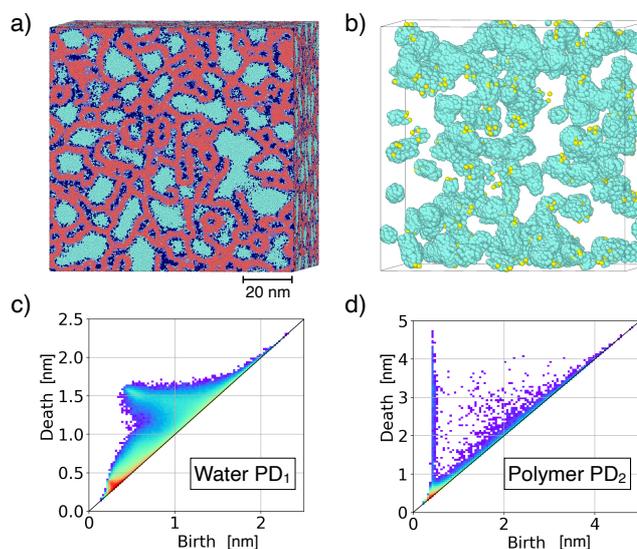


Fig. 1. (a)含水した Nafion の粗視化バルクモデル (赤が主鎖) (b)与えられた要件を満たす連結水相の可視化 (c)水についての 1 次の PD (d)Nafion についての 2 次の PD

電解液についての古典 MD 計算 (第一原理計算を参照して最適化した AMOEBA 力場を使用) の結果に TDA を適用し、0.5–3.0M の塩濃度に応じた溶液構造のダイナミクスの違いを見る。さらに、イオン種の拡散速度に影響を与える因子を溶液構造の観点から調べる。

本講演で紹介する具体例の一部は、文部科学省「富岳」成果創出加速プログラム「次世代二次電池・燃料電池開発による ET 革命に向けた計算・データ材料科学研究」(JPMXP1020200301)として実施した。

文 献

- 1) 平岡裕章, 大林一平, 赤木和人: 人工知能 **34**, 330 (2019).
- 2) 大林, 他: <https://homcloud.dev/> (最終アクセス 2021年8月31日)

*E-mail: kazuto.akagi.b5@tohoku.ac.jp

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

多次元分光イメージング分析における機械学習活用

○永村 直佳^{1,2,3*}¹物質・材料研究機構 先端材料解析研究拠点, ²JST さきがけ, ³東京理科大学 先進工学部

Machine learning applications in multi-dimensional spectromicroscopy

○Naoka Nagamura^{1,2,3*}¹National Institute for Materials Science, ²JST PRESTO, ³Tokyo University of Science

1. はじめに

元素・軌道選択的な電子物性情報が得られ、非破壊で埋もれた界面の状態分析も可能なX線光電子分光法(XPS)は汎用的な分析手段であるが、プローブ光として高輝度放射光を利用することで、従来のラボ分析では信号強度が足りずに難しいリアルタイム計測やイメージング測定が可能になる。

我々は放射光軟X線走査型光電子顕微鏡(SPEM)¹⁾を用いて、デバイス微細構造のオペランド(実動作下)時空間分解測定に取り組んできた。これは時間、空間、外場をパラメータとする多次元計測に他ならず、排出されるスペクトルデータセットは膨大なものになる。

そこで、多次元分光イメージング分析におけるデータ取得と解析作業の超効率化を目的として、計測インフォマティクスの観点から様々な手法開発を行っている。

2. EM アルゴリズムによる高速自動ピークフィッティング解析

XPSでは欠かせない内殻光電子スペクトルのピークフィッティング解析、つまりピーク成分推定に関して、機械学習を活用し、ハイスループット自動解析用途に特化した低計算コスト重視の解析手法を開発した²⁻⁵⁾。

スペクトルを、従来の解析でも汎用される Gauss 関数や Voigt 関数、Doniach-Šunjić 関数などの複数成分の混合で構成された確率密度関数と解釈し、ピークフィッティングをパラメータ(各成分の平均・標準偏差・混合率)の最尤推定とみなす。繰り返し計算で収束性が良い最尤推定アルゴリズムとして EM アルゴリズムがよく知られているが、そのまま適用すると計算が煩雑になり計算コストも大きい。そこで、スペクトル強度を重みとして考慮し、パラメータの制限付き最適

化を導入した、変形 ECM アルゴリズムを提案した^{3,5)}。

これにより、解析作業が大幅に効率化され、多次元分光イメージング分析が現実的に可能になった。本講演では、実際に空間的に不均一な系に対する SPEM マッピング測定で得られた結果を例示する。

3. スパースモデリングによる超解像分析

多次元計測では解析のみならずデータ取得にも時間がかかるが、長時間計測を続けると、チャージングや試料の劣化、熱ドリフトなどの影響が顕著になってしまう。そこで、短時間で scan で計測された低解像度の画像データから、スパースモデリング⁶⁾を活用して高解像度の画像を推定する取り組みも行っている。

4. おわりに

機械学習の技術は何ら特別なものではなく、我々が既の実験データの解析に利用している回帰分析のように、統計ツールとして一般化していくであろう。ただし、個々のケースで適切なアルゴリズムの選択が重要となる。本講演が各種スペクトル分析などへの機械学習活用検討の一助となれば幸いである。

文 献

- 1) K. Horiba, *et al.* Rev. Sci. Instrum. **82**, 113701 (2011).
- 2) T. Matsumura *et al.* Sci. Technol. Adv. Mater. **20**, 734 (2019).
- 3) T. Matsumura *et al.* Sci. Technol. Adv. Mater. Method. **1**, 45 (2021).
- 4) 永村直佳 他 : 表面と真空, **64**, 32 (2021).
- 5) 本講演で紹介する手法のダウンロードサイト : <https://pypi.org/project/EMPeaks/>
チュートリアルサイト : https://staff.aist.go.jp/yasunobu.ando/post/empeaks/emp_eaks2.0.0/
- 6) T. Kato *et al.* Neurocomputing. **240**, 115 (2017).

*E-mail: NAGAMURA.Naoka@nims.go.jp

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

スパースモデリングを用いた超解像による マルチフレーム顕微分光画像への展開

○五十嵐康彦^{1*}、永村直佳^{2,3}、日野英逸⁴、岡田真人⁵¹筑波大学, ²物質・材料研究機構, ³JST さきがけ, ⁴統計数理研究所, ⁵東京大学

Multi-frame image super resolution for microscopic spectroscopic images

○Yasuhiko Igarashi^{1*}, Naoka Nagamura^{2,3}, Hideitsu Hino⁴ and Masato Okada⁵¹Univ. Tsukuba, ²NIMS, ³JST PRESTO, ⁴ISM, ⁵Univ. Tokyo

近年、放射光計測による顕微分光によって材料開発への展開が行われている[1]。しかし、顕微分光によって長時間の計測を行うことにより、帯電効果などの影響で試料への劣化や熱ドリフトによる計測画像へのアーティファクトをもたらすため、短時間での計測が重要になってきている。そこで我々は短時間で計測された低解像度の画像を複数枚用い、スパースモデリングによる超解像解析を行った。

Fig. 1の結果は、標準試料のAuの微細パターンを顕微分光により計測したデータを超解像解析した結果である。9枚の低解像度画像を用いた超解像解析した結果(b)は、長時間計測して得られた高解像度画像をノイズ除去した画像(d)と同等の結果が得られた。このことから顕微分光画像におけるスパースモデリングによる超解像解析の有用性を示唆され、本発表では結果の妥当性や今後の展開について議論する。

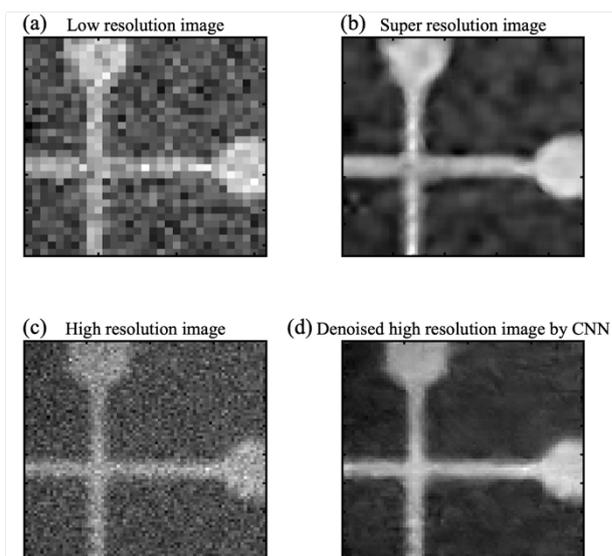


Fig 1. (a)低解像度画像(b)9枚の低解像度画像からの超解像画像(c)高解像度画像(d)ノイズ除去した高解像度画像

文 献

- [1]Akada, K., Sudayama, T., Asakura, D., Kitaura, H., Nagamura, N., Horiba, K., ... & Harada, Y. (2019). Microscopic photoelectron analysis of single crystalline LiCoO₂ particles during the charge-discharge in an all solid-state lithium ion battery. *Scientific reports*, 9(1), 1-7.
- [2]Kato, T., Hino, H., & Murata, N. (2017). Double sparsity for multi-frame super resolution. *Neurocomputing*, 240, 115-126.

*E-mail: igayasu1219@cs.tsukuba.ac.jp

9:45 AM - 10:00 AM (Thu. Nov 4, 2021 8:15 AM - 11:45 AM Room A)

[その他] Break time

珪酸塩鉱物の機械学習分子動力学シミュレーション

○奥村 雅彦^{1*}

¹日本原子力研究開発機構システム計算科学センター

Machine learning molecular dynamics simulations of silicate minerals

○Masahiko Okumura^{1*}

¹Japan Atomic Energy Agency

1. はじめに

珪酸塩鉱物は地球上に多量に存在し、非常に身近な環境物質の一つである。しかし、その物性は完全に理解されたとはいえない。分子動力学法シミュレーションは強力な物性解析手法であり、珪酸塩鉱物についても多くの研究が実施されている。多くの研究はイオンを質点に近似する古典分子動力学法と原子核を質点に近似して電子を量子力学的に扱う第一原理分子動力学法が用いられている。しかし、前者は計算コストが低いことが特徴であるが実験値の再現精度が低い場合があり、後者は多くの場合実験値の再現精度は高いが計算コストが高く大きな系のシミュレーションは難しい。近年、これらの手法の弱点を克服する「機械学習分子動力学法」が提案された¹。これは第一原理計算の結果を人工ニューラルネットワーク等で学習し、低い計算コストで第一原理計算に匹敵する精度の分子動力学シミュレーションを可能にする手法である。また、古典分子動力学法で扱うことが難しい化学結合の切断/生成を伴う化学反応も扱うことが可能であることも特徴の一つである。

機械学習分子動力学法は近年急速に様々な物質に適用され始めているが、その定式化の問題から、多原子種への適用が難しいとされている。珪酸塩鉱物の多くは珪素と酸素の他に、水素やその他のカチオンなど、4種類以上の原子が含まれる物質が多いため、機械学習分子動力学法の適用可能性は不明であった。本講演では、比較的多い4原子種から成る珪酸カルシウム水和物（トベモライト：構成元素 Ca, Si, H, O）と層状珪酸塩鉱物（カオリナイト：構成元素 Si, Al, O, H）に機械学習分子動力学法を適用した結果を報告する。

2. 珪酸カルシウム水和物

珪酸カルシウム水和物はセメントの構成物として知

られており、我々はその中でも構造が比較的単純なトベモライト (tobermorite, $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) について機械学習分子動力学シミュレーションを実施した²。3種類存在するトベモライトの固体構造の格子定数や機械特性を評価した結果、第一原理計算の結果や実験結果と良く一致する結果が得られた。さらに、固液界面モデルを構築して水分子の拡散を評価し、実験結果と整合する結果が得られた。そして、固液界面においてヒドロキシ基の脱プロトン反応を伴うカルシウムイオン吸着反応を捉えることに成功した。

3. 層状珪酸塩鉱物

続いて、最も単純な層状珪酸塩鉱物の一つであるカオリナイト (kaolinite, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) の機械学習分子動力学シミュレーションを実施し、粘土鉱物のシミュレーションでよく用いられている古典分子動力学力場 ClayFF³を用いた計算結果と比較を行った。格子定数などについては大きな差が見られなかったが、層状珪酸塩鉱物の特徴的原子スケール構造やヒドロキシ基の振動モードなど、ClayFFでは再現できない実験結果について、機械学習分子動力学法による再現に成功した。

4. まとめ

本講演では、珪酸塩鉱物の機械学習分子動力学シミュレーション結果について、特に、古典分子動力学法や第一原理分子動力学法では評価が難しい化学反応過程や物理量評価の結果を報告する。

文 献

- 1) J. Behler and M. Parrinello: Phys. Rev. Lett. **98**, 146401 (2007).
- 2) K. Kobayashi, H. Nakamura, A. Yamaguchi, M. Itakura, M. Machida, and M. Okumura: Comput. Mater. Sci. **188**, 110173 (2021).
- 3) R.T. Cygan, J.-J. Liang, and A.G. Kalinichev, J. Phys. Chem. B **108**, 1255 (2004).

*E-mail: okumura.masahiko@jaea.go.jp

圧縮センシングのデータ駆動診断

○中西（大野） 義典^{1*}

¹同志社大学文化情報学部

Data-driven diagnosis for compressed sensing

○Yoshinori Nakanishi-Ohno^{1*}

¹Faculty of Culture and Information Science, Doshisha University

表面真空科学においても、計測に要する時間を省くことにより効率よく実験を実施することは重要である。そのようなことを可能にするために議論されるのが圧縮センシングである。圧縮センシングでは、間引かれた計測により得られるデータに対して、情報学的手法を用いて解析することにより、物性を解明するのに必要なデータ量を減らし、結果として実験時間を短縮することができると考えられている。圧縮センシングはこれまでも様々な分野の計測法に対して適用されてきた。医工学における磁気共鳴撮像法、生化学における核磁気共鳴法、天文学における電波干渉法はその代表例である。表面真空科学においても走査トンネル分光法（STS）による準粒子干渉実験に対してその適用が議論されている[1,2]。

STS を例に圧縮センシングの原理について説明する。本来 STS は物質表面上の計測点を等間隔にとり、1 枚の画像としてデータを取得する。その画像データをフーリエ変換することにより分散関係を明らかにすることが準粒子干渉実験の目的である。圧縮センシングでは、計測点を間引いて虫食い画像のようなデータを取得する。不十分に思えるデータからでも分散関係を抽出するために重要なのは、物性に関する事前知識を活用することである。分散関係をもつということを改めて考えると、それはあるエネルギー（バイアス電圧）を与えたときにとりうる運動量（波数）の値が少数に限られるということである（値が小さいということではない）。ところで情報学では、運動量に限らず、適切な基底で展開したとき零でない係数が少ないことをスパースであるという。対象がスパースであるときに、データから対象についての情報をどのように明らかにするかということはスパースモデリングといわれて盛んに議論されている。実際、対象がスパースであれば推定すべき係数の数が実質的に少なくなるので必要なデータ数も少なく抑えられると考えられる。

本講演では、圧縮センシングの結果をどのように信用するかということについて議論する。どれだけ優れた情報学的手法を用いても、必要なデータを少なくするには限度がある。ここで重要なのは、その限度というのが、今まさに計測しようとしている対象のスパース性の程度に依存しており、あらかじめ知ることはできないということである。標準試料や人工データを用いるようなシミュレーションの場合はさておき、正解を知らないという現実的な状況では、圧縮センシングが成功しているのか失敗しているのかということを実有データのみに基づいて診断しなければならない。

講演者は、交差検証と呼ばれる伝統的な統計学的手法に着目してデータ駆動診断法を開発している[3-5]。交差検証の考え方では、これから取得する未来のデータを説明できることを良しとする。しかしながら、未来のデータを取得することはできない。そこで、現有データを訓練データと検証データとに分けて、訓練データのみを解析した結果を用いて検証データを説明できるかを調べる。解析に用いない検証データを敢えてとっておくことにより、未来のデータを仮想的に用意できるのである。このとき訓練データと検証データとに分ける比率を変えた時の振る舞いが、データが十分であるときとそうでないときとで定性的に異なることを発見した。この事実に基づいて圧縮センシングの成否をデータ駆動的に診断する。

文 献

- 1) Y. Nakanishi-Ohno, M. Haze, Y. Yoshida, K. Hukushima, Y. Hasegawa, M. Okada: Journal of the Physical Society of Japan, **85**, 093702 (2016).
- 2) J. Oppliger and F. D. Natterer: Physical Review Research, **2**, 023117 (2020).
- 3) Y. Nakanishi-Ohno and K. Hukushima: Journal of Physics: Conference Series, **1036**, 012014 (2018).
- 4) Y. Nakanishi-Ohno and K. Hukushima: Physical Review E, **98**, 052120 (2018).
- 5) 中西（大野）義典, 福島孝治: 固体物理, **54**, 343 (2019).

*E-mail: ynakanis@mail.doshisha.ac.jp

有機 EL 材料の TOF-SIMS データにおける 情報エントロピーを用いた解析

○溝道 桂介¹, 三井所 亜子², 青柳 里果^{1*}

¹成蹊大学理工学部, ²株式会社コベルコ科研

Evaluation of TOF-SIMS data of organic electro luminescence samples using information entropy

○Keisuke Mizomichi¹, Ako Miisho² and Satoka Aoyagi^{1*}

¹Faculty of Science and Technology, Seikei University, ²Kobelco Research Institute Inc.

1. はじめに

飛行時間形二次イオン質量分析法 (TOF-SIMS) は、生体試料など様々な試料の最表面を高感度・高空間分解能で測定が可能であり、幅広い分野での応用が期待されているが、様々な課題がある。TOF-SIMS で得られるスペクトルが複雑で解釈が困難であることは、未知試料の解析の難易度を高めている。また、干渉ピークやマトリックス効果の影響により、二次イオン強度が実際の物質の濃度と正しく対応しておらず、混合状態の評価が難しいという課題もある。そこで、本研究では、注目すべき二次イオンが不明な場合でもスペクトルの状態を評価する指標として、情報論における曖昧さの指標である情報エントロピーに着目した。TOF-SIMS スペクトルの各二次イオンピーク強度を総二次イオン強度で割った相対強度を用いて、スペクトルの情報エントロピーを求めることにより、特定の二次イオンを選ばずに試料データを評価した。また、スペクトルの情報エントロピーを新たな変数として TOF-SIMS データに加えた上で、主成分分析を適用し、試料に関連が深い二次イオンの抽出を試みた。

2. 実験方法

モデル試料データとして、2種類の有機物混合試料いくつか解析対象とした。Irganox1010 と Irganox1098 などの混合試料データ^{1,2)} および有機 EL 材料である Tris(2-phenylpyridinato)iridium(III) (Ir(ppy)₃, C₃₃H₂₄IrN₃, M.W. 654.79)と 3,3'-Di(9H-carbazol-9-yl)-1,1'-biphenyl (metaCBP, C₃₆H₂₄N₂, M.W. 484.60)の混合試料データを用いた。これらの試料を一次イオン源に Bi₃⁺⁺、スパッ

タリングイオン源に Ar クラスターイオンを用いて TOF-SIMS (TOF.SIMS. 5, ION-TOF GmbH, Münster)でデプスプロファイルを測定した。

情報エントロピーは、一般に次式で計算される。

$$S = - \sum p \log_2 p$$

本研究での TOF-SIMS データの場合、TOF-SIMS スペクトル上で自動検索した全二次イオンについて、ピーク強度を総二次イオン強度で割った相対強度を各二次イオンが検出される確率 p として、スペクトルの全二次イオンについての情報エントロピーを算出した。

各深さのスペクトルの二次イオン強度を読み出して数値化した TOF-SIMS データに情報エントロピーを新たな変数として加えた上で、主成分分析を実施し、各物質に関連が深い二次イオンを選択した。

3. 結果と考察

各混合比の試料を比較しそれらの情報エントロピーの値に注目した。濃度変化に対応した情報エントロピー値の変化が見られた。これにより、情報エントロピーを用いることで、特定の二次イオンに注目せずに、総二次イオン強度とは異なる観点で試料の概要の把握ができる可能性が示唆された。

文 献

- 1) A.G. Shard, R. Havelund, S.J. Spencer, et al., J. Phys. Chem. B, **119**(33)
- 2) K. Takahashi, S. Aoyagi and T. Kawashima: Surf. Interface Anal., **49**, 721-727 (2017).

*E-mail: aoyagi@st.seikei.ac.jp

3 種高分子試料 TOF-SIMS データの自己符号化器による解析におけるハイパーパラメータ評価

○伊藤 克¹, 松田和太^{1,2}, 青柳 里果¹,

¹成蹊大学大学院理工学部, ²株式会社東レリサーチセンター

Parameter evaluation of autoencoder for analyzing TOF-SIMS data of three polymers

○Masaru Ito¹, Kazuhiro Matsuda^{1,2} and Satoka Aoyagi^{1*}

¹Seikei University, ²Toray Research Center Inc.

1. はじめに

飛行時間形二次イオン質量分析 (TOF-SIMS) は分子の3次元イメージングや化学構造情報を得ることができる強力な表面分析手法であることから、様々な分野に幅広く利用されている[1]。スペクトルとイメージからなる TOF-SIMS データの解析には多変量解析が用いられてきた[2]が、様々な分子由来のスペクトル情報が重なってデータの解釈が困難な場合も多く、新たな解析手法を組み合わせることでデータを解釈することが非常に重要である。近年では、人工ニューラルネットワーク (ANN) を使用した教師なし学習手法の一つである自己符号化器 (autoencoder) を用いた TOF-SIMS データ解析も報告されている[3-5]。Autoencoder は多変量解析よりも詳細に情報を引き出せると期待される手法[3]であるが、正則化などのハイパーパラメータが多く存在し、TOF-SIMS データにおける最適な学習方法は確立されていない。本研究では、autoencoder を用いて、比較的単純な3種高分子4層試料の TOF-SIMS データ[2]解析を適切に行うことで、autoencoder の基本モデルを示すことを目指す。

2. 実験方法

3 種類の高分子 polyethylene terephthalate (PET), polystyrene (PS), polycarbonate (PC) を4層に重ねた試料の TOF-SIMS データ[2]をモデル試料データとした。自動検索した 1089 個の質量ピークの各ピクセルでの二次イオン強度を 1089×16384 行列データとして数値化した。データ前処理として、各ピクセルでの総二次イオン強度による規格化の後、min-max scaling, auto scaling で規格化したものを用意した。TOF-SIMS デー

タは、Deep Learning Toolbox, (MATLAB, Mathworks Inc.) の自己符号化器 sparse autoencoder で解析した。MATLAB の sparse autoencoder には、デフォルト設定で KL divergence を用いたスパース正則化と L2 正則化が含まれている。

3. 結果と考察

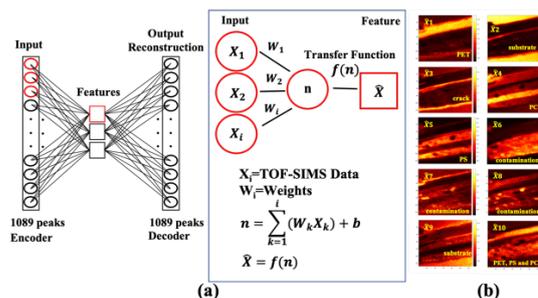


Fig.1. (a) Schematic model of autoencoder, (b) The features extracted by autoencoder

Fig. 1 に autoencoder の概略図と、autoencoder で分類された高分子試料の特徴の例を示す。主成分分析や多変量スペクトル分解などの多変量解析[2]と同等の情報だけではなく、条件設定によっては、多変量解析では抽出されなかった情報も抽出した。

文 献

- 1) I. S. Gilmore, J. Vac. Sci. Technol. A 31, 050819 (2013)
- 2) Y. Yokoyama et al., Surf. Interface Anal., 47(4) 439-446 (2015)
- 3) K. Matsuda, S. Aoyagi. Biointerphases 15, 021013 (2020)
- 4) T. Kawashima, T. Aoki, Y. Taniike, and S. Aoyagi, Biointerphases 15, 031013 (2020).
- 5) T. Akiyama, N. Miyauchi, A. N. Itakura, T. Yamagishi, and S. Aoyagi, J. Vac. Sci. Technol. B, 38, 034007 (2020)

*E-mail: aoyagi@st.seikei.ac.jp

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

有機物・高分子材料 TOF-SIMS スペクトルの 機械学習による予測システム開発

○家持 圭佑¹, 長谷川 慶², 青柳 里果^{1,2*}¹成蹊大学大学院理工学研究科, ²成蹊大学理工学部

Development of prediction system on TOF-SIMS spectra of organic and polymer materials by machine learning

○Keisuke Kamochi¹, Kei Hasegawa¹, Satoka Aoyagi^{1*}¹Facility of Science and Technology, Seikei University, ²Materials and Life Science, Seikei University

1. はじめに

飛行時間形二次イオン質量分析 (TOF-SIMS) は、高い分解能で2次元および3次元分子分布が得られることから、様々分野への応用が期待されているが、二次イオンの発生機構およびフラグメント化が複雑であることから、スペクトルの解釈が難しいという課題がある。多くの分光法や質量分析分野ではスペクトルのデータベースの活用が進んでいるが、TOF-SIMS では測定条件によるスペクトルの変化が大きいため、特定のピークに注目した同定が難しく、データベース化が難しい。そこで、本研究ではデータベースに変わるシステムとして、機械学習による未知試料スペクトルの予測システムの構築 [1, 2] を目指している。あらゆる試料に関する TOF-SIMS データの予測が可能な学習システムは実現が難しいため、予測対象試料範囲を絞る必要があるが、本研究では有機物・高分子試料を対象とし、試料範囲は絞らずに本研究室で所蔵するデータを用いて、基礎検討を実施した。機械学習手法としては、予測結果を得る過程で重要視された特徴量 (二次イオンピーク) に関する情報が得られる Random Forest を用いた。

2. 実験方法

TOF-SIMS データの機械学習による予測に関する国際ラウンドロビン (VAMAS TW2 A26) [2] 用に作成したピークリストを用いて、本研究室で所蔵する TOF-SIMS スペクトルについて、各二次イオン強度を数値化した。二次イオンピーク 4230 個について、各スペクトルの総二次イオン強度で規格化した強度を特徴

量とし、有機物の化学構造 33 種類を試料ラベルとして、機械学習用のデータフォーマットを作成した。TOF-SIMS スペクトル 297 個をデータセットとして、Python, Scikit-learn の Random Forest を用いて5回交差検定を実施した。Table.1 にラベルの例を示す。設定した構造が含まれる場合は 1、含まれない場合は 0 とした。

Table.1. Result of Random Forest on TOF-SIMS spectra of high-molecular and organic materials

Sample	C(=O)OH	COH	...	C ₆ H ₆
Material A	0	1	...	1
Material B	0	1	...	0
...	0	1	...	1
Material X	0	1	...	0

3. 結果と考察

高分子・有機物材料試料データ 297 個について、33 種の化学構造を試料ラベルとして Random Forest による予測を実施した結果、単純な構造によるラベルは誤予測が多かった。未知試料の予測により、効果的な試料ラベルに必要な条件および各試料データの測定条件に基づいた記述子や試料ラベル設定に関する知見が得られた。

文 献

- 1) 石倉航, 高橋一真, 山岸崇之, 青木弾, 福島和彦, 志賀元紀, 青柳里果, J. Surf. Anal. 25(2) 103-114 (2018).
- 2) Satoka Aoyagi, Yukio Fujiwara, Akio Takano, et al., Anal. Chem. 93(9), 4191-4197, 2021

*E-mail: aoyagi@st.seikei.ac.jp

Division

[2Ba02-13] SPM Division's Session

Chair: Yukio Hasegawa(The University of Tokyo), Yoshiaki Sugimoto(The University of Tokyo)

Thu. Nov 4, 2021 8:45 AM - 12:00 PM Room B (Olive)

[2Ba02] 3D Time-Resolved Electrostatic Force Microscopy

*takuya matsumoto¹ (1. Graduate School of Science, Osaka University)

8:45 AM - 9:15 AM

[2Ba04] Imaging and spectroscopy by dissipation signal in frequency modulation atomic force microscopy

*Yoichi Miyahara¹ (1. Department of Physics, Texas State University)

9:15 AM - 9:45 AM

[2Ba06] Development of a scanning nanopipette probe microscope capable of irradiating atmospheric pressure plasma jets

*futoshi iwata¹ (1. Shizuoka University)

9:45 AM - 10:15 AM

[その他] Break time

10:15 AM - 10:30 AM

[2Ba09] Aperiodic electronic superstructure in a misfit layered chalcogenide

*Yuhki Kohsaka¹, Masaharu Shirata², Teppei Ueno², Tadashi Machida¹, Tetsuo Hanaguri¹, Kaya Kobayashi^{2,3} (1. RIKEN Center for Emergent Matter Science, 2. Department of Physics, Okayama University, 3. Research Institute for Interdisciplinary Science, Okayama University)

10:30 AM - 11:00 AM

[2Ba11] Single-molecule precise nanospectroscopy with a photon-STM

*hiroshi imada^{1,2} (1. RIKEN, 2. JST PRESTO)

11:00 AM - 11:30 AM

[2Ba13] Development of scanning diamond NV center probe microscopy

*Toshu An¹ (1. Japan Advanced Institute of Science and Technology)

11:30 AM - 12:00 PM

時間分解静電気力プローブ顕微鏡の3次元展開

○松本卓也

大阪大学大学院理学研究科化学専攻

3D Time-Resolved Electrostatic Force Microscopy

○Takuya Matsumoto

Department of Chemistry, Graduate School of Science, Osaka University

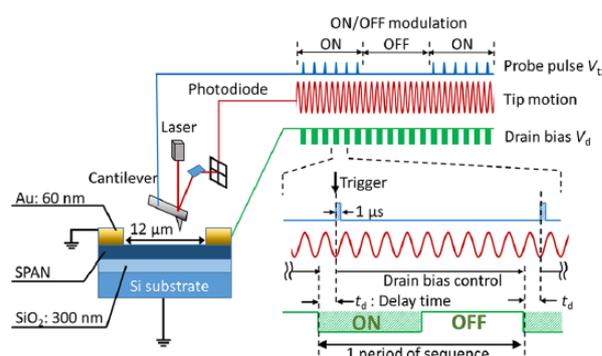
1. はじめに

表面の静電分布を画像化する静電気力顕微鏡（ケルビンプローブ顕微鏡を含む）は、原子分子分解能で表面の電荷や電気分極を知ることでできる方法として、広く用いられてきた。特に周波数シフト法の普及による感度、分解能の向上は著しく、様々な系への応用が報告されてきた。しかし、多くの研究は、静的な表面ポテンシャルの計測にとどまり、有機太陽電池、触媒、光合成、有機デバイスなどナノスケールの電荷ダイナミクスが重要な物質・デバイスの核心に迫るためには、時間分解測定を実現することが極めて重要である。

走査プローブ顕微鏡は高い感度と分解能を得るため、ハイインピーダンスの検出系が必要であり、本質的に遅い応答特性を持つ計測手法である。一般に、このようなシステムで時間分解計測を実現するためには、2パルス法が用いられるが、2回の励起パルスの時間間隔と観測対象の緩和過程の時間スケールが同程度であること、および現象の強度が励起強度に対して非線形性をもつことが必要である。2パルス法による時間分解走査プローブ顕微鏡研究の対象の多くが半導体であるのは、バンドの曲がりや電荷量の変化を、キャリアの光励起により容易に飽和に近い状態に持ち込むことができるので、非線形応答を得やすいからである。ところが、電荷移動が重要な役割を果たす材料の多くは電気伝導性が低いので、生成した電荷が試料の電子状態に影響を与えた結果を見るのではなく、孤立的な電荷のホッピングやマイグレーションそのものを観測する必要がある。

2. 探針同期型時間分解静電気力顕微鏡

このような電荷の動きをとらえる方法として、探針同期型静電気力顕微鏡の開発してきた。光励起電荷生成とカンチレバー振動の同期を利用すれば、電気回路

Fig. 1. 探針同期型時間分解静電気力顕微鏡²⁾

的な時定数の影響を受けない100ナノ秒レベルの時間分解能を持つ計測が可能である。有機薄膜太陽電池に適用した例について紹介する¹⁾。

一方、カンチレバー振動より長い減衰時間を持つ系では、カンチレバー振動を利用した時間窓だけでは遅延時間依存性が弱く、高抵抗の電気伝導性高分子薄膜のような電荷密度の薄い系では、十分なS/N比で時間分解測定を行うことが困難である。このような場合、カンチレバー振動に同期して電荷注入を行うだけでなく、遅延時間後にカンチレバー運動と同期して探針にプローブパルス電位を与えることで、S/N比を著しく改善できる²⁾。

このような探針同期型の時間分解手法を用いれば、電極電位とプローブ電位を自在に制御できるので、複数電極を用いた面内異方性の時間分解計測や、垂直方向の電荷移動の時間分解計測が可能となる。3次元方向への展開に関する試みについて報告する。

文 献

- 1) K. Araki, Y. Ie, Y. Aso, H. Ohyama and T. Matsumoto: Communications Physics **2**, 10-1-8 (2019).
- 2) K. Kajimoto, K. Araki, Y. Usami, H. Ohoyama, T. Matsumoto: J. Phys. Chem. A **124**, 5063–5070 (2020).

*E-mail: Matsumoto-t@chem.sci.osaka-u.ac.jp

Imaging and spectroscopy by dissipation signal in frequency modulation atomic force microscopy

○Yoichi Miyahara*

Department of Physics, Texas State University

A notable advantage of frequency modulation atomic force microscopy (FM-AFM) is an ability to measure the conservative and dissipative tip-sample interactions in two separate signals, resonance frequency shift and excitation signal amplitude (often called “dissipation signal”), independently. The dissipation signal can be used as a resource for acquiring an additional information, particularly electric force. We have shown that the exploitation of dissipation signal enables quantitative electronic level spectroscopy of individual quantum dots¹⁻³) and vibronic excitation of single molecules⁴). We have also used the dissipation signal for realizing Kelvin probe force microscopy that requires much smaller ac modulation amplitude than the conventional implementations⁵⁻⁶). In this presentation, I will discuss the signal generation mechanism of dissipation signal and several technical requirements for the measurements based on the dissipation signal⁷⁻⁸). I will then present the overview of the applications listed above.

References

- 1) A. Roy-Gobeil, Y. Miyahara and P. Grutter, *Nano Lett.*, **15**, 2324 (2015).
- 2) Y. Miyahara, A. Roy-Gobeil and P. Grutter, *Nanotechnology* **28**, 064001 (2017).
- 3) L. Cockins, Y. Miyahara, S. D. Bennett, A. A. Clerk and P. Grutter, *Nano Lett.*, **12**, 709 (2012).
- 4) A. Roy-Gobeil, Y. Miyahara, K. H. Bevan and P. Grutter: *Nano Lett.*, **19**, 6104 (2019).
- 5) Y. Miyahara, J. Topple, Z. Schumacher and P. Grutter, *Phys. Rev. Applied*, **4**, 054011 (2015).
- 6) Y. Miyahara and P. Grutter, *Appl. Phys. Lett.* **110**, 163103 (2017).
- 7) A. Labuda, Y. Miyahara, L. Cockins and P. Grutter: *Phys. Rev. B*, **84**, 125433 (2011).
- 8) Y. Miyahara et al.: *EPJ Tech. Instrum.*, **7**, 2 (2020).

*E-mail: yoichi.miyahara@txstate.edu

大気圧プラズマジェット照射可能なナノピペットプローブ顕微鏡の開発

○岩田 太*

† 静岡大学 電子工学研究所

Development of a scanning nanopipette probe microscope capable of irradiating atmospheric pressure plasma jets

○Futosi Iwata*

Research Institute of Electronics, Shizuoka University

1. はじめに

大気圧プラズマジェット (Atmospheric pressure plasma jet: APPJ) は表面改質や加工技術、殺菌処理や治療など多岐にわたる用途があり、近年、盛んに研究されている。APPJは大気圧環境下で容易に生成することが可能である。さらに、APPJは照射範囲を局在化することで微細な照射をマスクレスで実現できる可能性を有することから、MEMSなどマイクロデバイスの作製技術としての応用が期待される。

我々のグループでは走査型プローブ顕微鏡 (Scanning probe microscope: SPM) を採用した大気圧プラズマジェット微細加工装置を開発している。本発表では、この SPM 装置の紹介とそれを用いた様々な加工法について説明させていただく。

開発した SPM は微細開口を先端に有するガラスナノピペットをプローブとして用いる。ナノピペットは位置決めおよび表面形状計測としてのみでなく、APPJ を局在化するノズルとして用いられる。これまで、ヘリウムソースガスを用いた APPJ を照射することでフォトリソ膜へのサブマイクロメートル加工を実現している [1]。さらにポリマー表面における加工効率向上のために、APPJ のヘリウムソースガスに反応性ガスとして酸素を添加することで加工効率を向上させた。これにより polymethylmethacrylate (PMMA) 膜に対してエッチング効率を向上させた。 [2]。

本手法は添加ガスを変更することで、堆積加工も実現できる。前駆体としてヘキサメチルジシロキサン (hexamethyldisiloxane: HMDSO) を大気圧プラズマジェットに添加することで Si 化合物の局所堆積加工を可能にした。すなわち、サブマイクロスケールでのプラズマ励起化学気相成膜法を実現した。

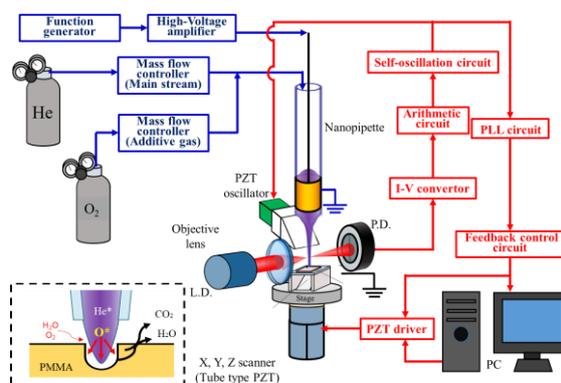


図1 APPJ照射可能なナノピペット SPM 微細加工装置

ナノピペットを用いたこれらのプラズマ微細加工は主に低周波 (Low frequency: LF) プラズマを用いた加工であり、プラズマ密度は低い。我々は本装置の応用可能性を広げるために高周波プラズマを照射可能な装置も開発している [3]。発表では大気圧誘導結合型プラズマ (Inductively coupled plasma: ICP) を局所照射可能なナノピペット SPM の開発とそれを用いた高効率微細加工についても紹介する。

文 献

- 1) D. Morimatsu, H. Sugimoto, A. Nakamura, A. Ogino, M. Nagatsu, and F. Iwata, Jpn. J. Appl. Phys., 55 (2016) 08NB15(6page)
- 2) K. Nakazawa, S. Yamamoto, E. Nakagawa, A. Ogino, M. Shimomura, and F. Iwata, AIP Advances, 10 (2020) 095103 (1-7) Editor's Pick
- 3) S. Toda, K. Nakazawa, A. Ogino, M. Shimomura and F. Iwata, J. Micromech. Microeng. 31 (2021) 065008

*E-mail: iwata.futoshi@shizuoka.ac.jp

10:15 AM - 10:30 AM (Thu. Nov 4, 2021 8:45 AM - 12:00 PM Room B)

[その他] Break time

ミスフィット層状カルコゲナイドにおける非周期電子超構造

○幸坂 祐生^{1*}, 白田 雅治², 上野 哲平², 町田 理¹, 花栗 哲郎¹, 小林 夏野^{2,3}¹理研創発物性科学研究センター, ²岡山大学理学部物理学科, ³岡山大異分野基礎科学研究所

Aperiodic electronic superstructure in a misfit layered chalcogenide

○Yuhki Kohsaka^{1*}, Masaharu Shirata², Tepei Ueno², Tadashi Machida¹, Tetsuo Hanaguri¹, Kaya Kobayashi^{2,3}¹RIKEN Center for Emergent Matter Science, ²Department of Physics, Okayama University, ³Research Institute for Interdisciplinary Science, Okayama University

ミスフィット層状化合物は $(MX)_{1+\delta}(TX_2)_n$ という一般式で表される複合化合物である [M (Sn, Pb, Sb, Bi, 希土類), T (遷移金属), X (カルコゲン)]. 岩塩型構造を持つ MX 層と、プリズム型あるいは八面体型構造を持つ TX_2 層という、周期と対称性が異なるユニットが積層した構造を持つ (図 1a)。格子定数は面内の一方に整合し、他方向で非整合となる (図 1b, 1c)。化学式中の $1+\delta$ は非整合比に由来する。一般に、この構造は非周期的であり、面内 Bragg ピークは 3 整数で指数付けされる (図 1d)。電子的には、MX 層から TX_2 層への電荷移動が存在し、低エネルギー状態は TX_2 層からの寄与が支配的であることが知られている [1]。

我々は $(PbSe)_{1.16}(TiSe_2)_2$ および $(SnSe)_{1.18}(TiSe_2)_2$ について走査トンネル分光イメージング測定を行った。STM 像には、各物質について 3 種類ずつ異なる終端面が観測され

た。PbSe/SnSe 終端面では四角格子が観測された。TiSe₂ 層が 2 枚の終端面では、1T-TiSe₂ で観測される $2a_0$ 電荷密度波 ($3Q-2a_0$) が三角格子に重畳して観測された。TiSe₂ 層が 1 枚の終端面での結果は物質によって異なる。 $(SnSe)_{1.18}(TiSe_2)_2$ では $2a_0$ 電荷密度波が整合方向にのみ ($1Q-2a_0$) 弱く観測されたのに対し、 $(PbSe)_{1.16}(TiSe_2)_2$ では b 別の新しい電子超構造が観測された。その電子超構造は 3 整数で指数付けされる非周期的な特徴を持つ。詳細な分光測定から、非周期電子超構造が出現するのは層間結合が強く、層間電荷移動が大きいときである傾向がわかった。これらの結果は、個々の構成要素とは異なる対称性を持つ秩序が、独特な積層構造により引き起こされたことを示す [2]。

- 1) G. A. Wiegers, Prog. Solid State Chem. 24, 1 (1996).
- 2) Y. Kohsaka et al., submitted.

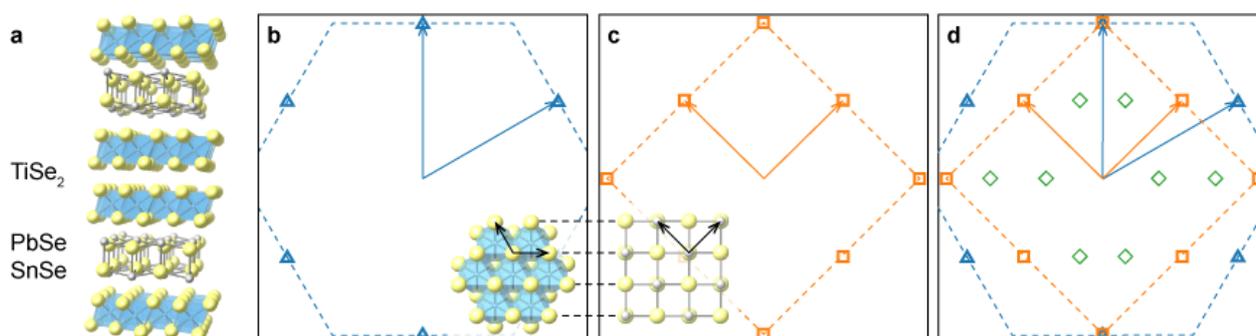


図 1: a, $(PbSe)_{1.16}(TiSe_2)_2$ および $(SnSe)_{1.18}(TiSe_2)_2$ の結晶構造。b, c, それぞれ TiSe₂ 層と PbSe/SnSe 層からの面内 Bragg ピーク。マーカーと矢印は Bragg ピークの位置と逆格子単位ベクトルを表す。インセットは (001) 面から見た各層の実空間図。黒矢印は六方晶と正方晶での単位ベクトルを示す。d, b と c を組み合わせたもの。緑ダイヤはサテライトピークの位置を示す。サテライトピーク位置は、逆格子単位ベクトル (青矢印、オレンジ矢印) の整数線形結合で与えられる。

*E-mail: kohsaka@riken.jp

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

光 STM を用いた単一分子の精密ナノ分光

○今田 裕^{1,2*}¹理化学研究所、開拓研究本部, ²JST さきがけ

Single-molecule precise nanospectroscopy with a photon-STM

○Hiroshi Imada^{1,2*}¹RIKEN, CPR, ²JST PRESTO

1. はじめに

走査トンネル顕微鏡 (STM) と光学技術を組み合わせた光 STM では、近年、エレクトロルミネッセンス分光 [1] やラマン分光 [2] など、高い空間分解能と単一分子の感度を両立する分光法が実現され注目を集めている。しかしながら、これまでの多くの光 STM 分光法では励起源となる STM のトンネル電子や外部照射光のエネルギーが揃っていないあるいは精密に制御されておらず、狙った量子状態の性質を正確に評価することが困難であった。最近我々は、狭線幅の波長可変レーザーを励起源として光 STM に導入し、単一分子フォトルミネッセンス (PL) 分光を開発した [3]。これまでよりも 1 桁以上高い μeV レベルのエネルギー分解能での精密分光が実現され、分子の性質や分子と電磁場との相互作用の詳細が解明可能になった。

2. 結果

実験は、低温 (4.5 K) 超高真空中で動作する STM に光照射・検出用の光学レンズ 2 枚導入した、光 STM 装置を用いて行った。分子としては、可視光域に強い共鳴を示すフタロシアニン分子を選択し、それを Ag(111) 単結晶表面上に成長させた NaCl 薄膜に蒸着させ試料に用いた。探針は電解研磨で作製した Au 探針を用いた。Au 探針と Ag(111) の間のナノギャップに形成される局在プラズモン場を、外部照射のレーザーで励振させ、その局在電磁場を分子に近づけることで相互作用させることができる (Fig. 1)。

STM 探針を試料分子に近づけた状態でレーザーエネルギーを掃引すると、レーザーのエネルギーがフタロシアニン分子の励起エネルギーに一致するとき、非常に強い分子発光が生じる。PL 強度を励起レーザーエネルギーの関数としてプロットした、PL 励起スペクトルには、1.817 eV に幅 0.5 meV 程度の大きなピークと、

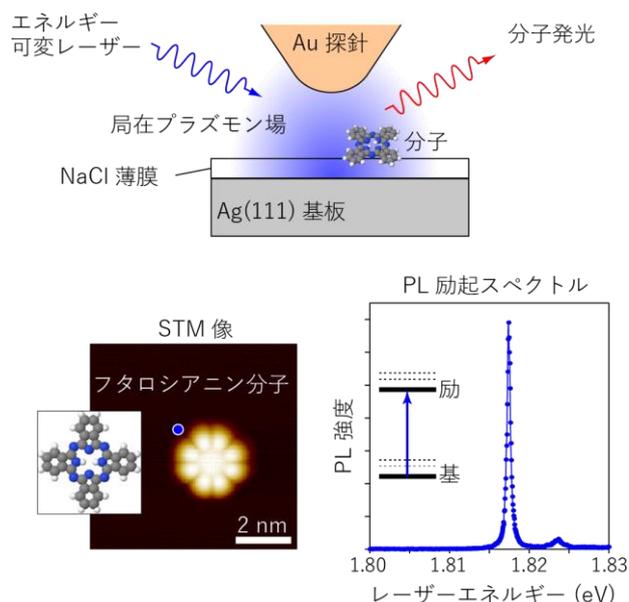


Fig. 1. STM-PL 測定概要。(上)実験セットアップの概念図。(下左)試料分子の STM 像と分子構造。PL 励起スペクトル測定時の探針位置を青丸で示す。(下右)フタロシアニン単分子の STM-PL 励起スペクトル。

高エネルギー側に小さなピークが観測された。大きなピークは基底状態から励起状態へ振動励起を伴わずに遷移する電子遷移、小さなピークは電子遷移に伴い系の振動励起を伴う振電遷移に帰属される。講演では、このような精密分光で初めて可能になった、振動モード解析や静電場による Stark 効果についても議論を行う。

文 献

- 1) H. Imada, et al.: Nature, **538**, 364 (2016).
- 2) R. B. Jaculbia, et al.: Nat. Nanotechnol., **15**, 105 (2020).
- 3) H. Imada, et al.: Science, **373**, 95 (2021).

*E-mail: himada@riken.jp

走査ダイヤモンド NV 中心プローブ顕微鏡の開発

○安 東秀^{1*}¹北陸先端科学技術大学院大学先端科学技術研究科

Development of scanning diamond NV center probe microscopy

○Toshu An¹¹Japan Advanced Institute of Science and Technology

1. はじめに

ダイヤモンド中の不純物窒素と炭素欠陥のペア構造である窒素-空孔複合体中心(NV 中心)は、2電子系が誘起する三重項(スピン 1)量子状態を有する。室温・大気中においてこの三重項量子状態を光学的磁気共鳴法(ODMR)により単一 NV 中心の感度で計測可能なことが示されて以来¹⁾、NV 中心を用いた量子計測・センシングの研究が注目を集めている^{2,3)}。

その中でも NV 中心を含有するダイヤモンドを原子間力顕微鏡(AFM)の走査プローブ顕微鏡先端に取り付けて走査することにより、量子状態をナノスケールで計測・イメージング可能な走査プローブ顕微鏡を実現できる⁴⁾。この走査 NV 中心顕微鏡の開発は、複数、或いは単一の NV 中心を含有するダイヤモンドプローブを作成することが鍵であり、これまでに、ナノダイヤモンド、バルクダイヤモンドへのフォトリソグラフィと電子線リソグラフィ等を用いて開発されてきた⁵⁾。最近では、市販の走査ダイヤモンド NV 中心プローブの購入が可能であり⁶⁾、一般のユーザーでも研究を始められる状況になりつつある。

我々は、レーザーによるダイヤモンドカッティングと集束イオンビーム(FIB)を用いた方法でダイヤモンド NV 中心プローブを作製した。今回、これを用いた磁性体上の磁気ドメインからの漏洩磁場イメージング⁷⁾、と今後の量子計測・イメージングの展望について紹介する⁸⁻⁹⁾。

2. 実験結果

Fig.1(a)に示すように複数の NV 中心を含有するダイヤモンド NV 中心プローブを水晶振動子型の原子間力顕微鏡先端に取り付けた。この際に、ダイヤモンドプローブ先端は FIB により先鋭化されている(Fig.1(b))。NV 中心プローブを共焦点光学系と複合化することに

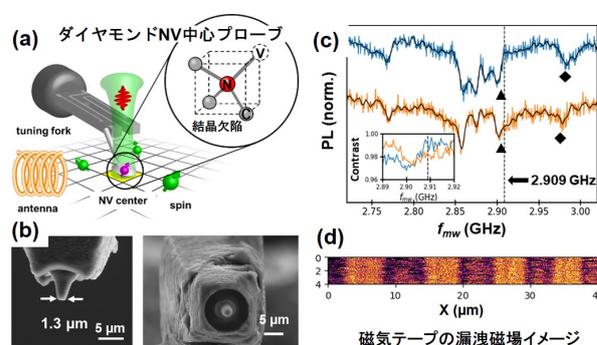


Fig. 1. (a)走査ダイヤモンド NV 中心プローブ, (b)SEM 像、磁気テープ上の異なる 2 点での ODMR スペクトル (c)と磁気ドメイン像

より NV 中心からの蛍光計測とプローブの走査を同期して ODMR 信号(Fig.1(c))の 2 次元マッピングを取得した。これらの ODMR 信号の固定マイクロ波印加周波数の蛍光強度をイメージングしたものが Fig.1(d)である。この結果は、磁性体試料(周期的信号が録音された磁気テープ)からの磁気構造の周期構造を反映している。

文 献

- 1) Gruber A, et al., Science, 276, 2012 (1997).
- 2) R. Schirhagl, et al., Annu. Rev. Phys. Chem., 65, 83 (2014).
- 3) 水落憲和「NV 中心の物理と応用への魅力」応用物理, 87, 251(2018).
- 4) F. Casola, et al., Nature Reviews Materials, 3, 17088 (2018).
- 5) T. X. Zhou, et al., Appl. Phys. Lett. 111, 163103 (2017).
- 6) <https://qnamichi.com/>, <https://qzabre.com/> (最終アクセス 2021 年 9 月 2 日)
- 7) 貝沼雄太、他、第 82 回応用物理学会秋季学術講演会, 12a-S301-9 (2021).
- 8) D. Kikuchi, et al., Applied Physics Express, 10, 103004 (2017).
- 9) D. Prananto, et al., arXiv:2007.13433

*E-mail: toshuan@jaist.ac.jp

Division

[2Bp02-12] マイクロビームアナリシス技術部会

Chair:Yoshikazu Honma(Tokyo University of Science), Susumu Shiraki(Nippon Institute of Technology)

Thu. Nov 4, 2021 1:30 PM - 4:30 PM Room B (Olive)

[その他] 表彰式

1:30 PM - 1:45 PM

[2Bp02] Surface modification technologies for implantable medical devices conducted by "medical-engineering partnerships"

*Terumitsu Hasebe^{1,2}, Kenta Bito^{1,3}, Shunto Maegawa^{1,3}, Shunsuke Kamei¹, Tomohiro Matsumoto^{1,3}, Atsushi Hotta³ (1. Tokai University Hachioji Hospital, Tokai University School of Medicine, 2. Clinical &Translational Research Center, Keio University Hospital, 3. Faculty of Science and Technology, Keio University)

1:45 PM - 2:15 PM

[2Bp04] Study on field emission from nanocarbon materials

*Yahachi Saito¹ (1. Toyota Physical and Chemical Research Institute)

2:15 PM - 2:45 PM

[その他] Break time

2:45 PM - 3:00 PM

[2Bp07] My activities of developments and international standardizations of EDX

*kenichi obori¹ (1. Formaly Horiba, Ltd.)

3:00 PM - 3:30 PM

[2Bp09] In-situ formation of micro- and nanobubbles in a scanning electron microscope

Koji Takahara¹, *satoru suzuki¹ (1. LASTI, University of Hyogo)

3:30 PM - 3:45 PM

[2Bp10] Elimination of the charging effect in NAP-HAXPES by gas introduction

Kento Takenaka¹, Kenta Adachi¹, Koji Takahara², Hirosuke Sumida³, *satoru suzuki² (1. School of Science, University of Hyogo, 2. LASTI, University of Hyogo, 3. Mazda Corporation)

3:45 PM - 4:00 PM

[2Bp11] Analysis of energy per atom dependent mass spectra in cluster TOF-SIMS

*Ken Mizuhata¹, Kousuke Moritani¹, Tetsuro Masumoto¹, Tomomichi Nakamura², Norio Inui¹ (1. Graduate School of Engineering, University of Hyogo, 2. Graduate School of Information Science, University of Hyogo)

4:00 PM - 4:15 PM

[2Bp12] Evaluation of multimodal data of hydrogen distribution and crystal structures in steel sample

*Daisuke Hayashi¹, Naoya Miyauchi², Yoshiharu Murase², Akiko N Itakura², Satoka Aoyagi¹ (1. Seikei University, 2. National Institute for Materials Science)

4:15 PM - 4:30 PM

1:30 PM - 1:45 PM (Thu. Nov 4, 2021 1:30 PM - 4:30 PM Room B)

[その他] 表彰式

医工連携による表面改質医療デバイスの開発研究

○長谷部 光泉^{1,2*}, 尾藤 健太^{1,3}, 前川 駿人^{1,3}, 亀井 俊佑¹, 松本 知博^{1,3},
堀田 篤³

¹東海大学医学部専門診療学系 画像診断学/付属八王子病院 画像診断科・血管内治療センター,

²慶應義塾大学病院 臨床研究推進センター, ³慶應義塾大学 理工学部

Surface modification technologies for implantable medical devices conducted by "medical-engineering partnerships"

○Terumitsu Hasebe^{1,2*}, Kenta Bito^{1,3}, Shunto Maegawa^{1,3}, Shunsuke Kamei¹, Atsushi Hotta³

¹Tokai University Hachioji Hospital, ²Keio University Hospital, ³Faculty of Science & Technology, Keio University

1. はじめに

近年、医療の進歩はめざましく、その中でも、次世代を担う医療機器の開発、再生医療の推進は、現在は国家戦略として認識されている。政府は、2015年にAMED(日本医療研究開発機構)を発足し、日本が医療福祉先進国として世界をリードすることを目標に掲げている。特に医療機器開発に関する重点は強調されており、基礎研究を強化し、画期的なシーズを常に生み出し、その基礎研究を産業の力によって臨床現場へとつなぐ事が重要となってくる。また、その臨床現場で見いだした課題を基礎研究に戻す、循環型研究開発にも重点が置かれてくる。

医療機器開発については、筆者らの臨床の専門分野である放射線医学の分野においては、近年、身体の中を可視化し病気の診断を行うために一般的となっているCTやMRIといった診断機器については、国外への輸出は好調であるが、カテーテル手術などに使う体内埋込型デバイスなどについては、多くが輸入に頼っているのが現状であり多くの貿易赤字を抱えている。実際に、約6000億円程度の赤字がでていた年度も散見する。このような事態を解消するためにも、医療現場と基礎研究者、開発企業、新規参入企業、それを支える官公庁の密な連携、つまり「医工産官学連携」¹⁾における国家戦略としての成功は危急の課題である。

医療機器開発特に、体内埋込型のデバイスの歴史は比較的新しく、初期の開発においては医療機器の構造デザインやデリバリーシステムの開発が主流に行われてきた。まずは、臓器の代替として機能するかどうかということにフォーカスが置かれてきて、長期成績は度外視されていた。しかしながら、現代の長寿社会に

対応できる長期成績の優れたデバイス開発には、身体や人体の細胞と直接接触する「医療材料(バイオマテリアル)」の開発が重要であると認識されてきている。つまり、材料のナノ・マイクロレベルでの表面改質技術によって様々な機能や生体適合性を付与し、「身体にとって優しい」医療デバイスを開発することが、医療現場で患者の長期的臨床成績を大きく左右することが解ってきている。

我々医工連携チーム¹⁾は、特に炭素系素材(ダイヤモンド、Diamond-like carbon (DLC)、ナノダイヤモンド)およびその複合素材に注目し^{2),3),4)}、ボトムアップアプローチにより表面改質医療デバイスを開発してきた。生体適合性が高い素材が多く、表面改質技術を含む表面コーティングの他、センサーデバイス、埋め込み型デバイス、ドラッグデリバリーシステムなどへの応用など、多くの可能性が秘められている。

2. 医療機器に実用化されている表面改質技術

特にプラズマCVDコーティング技術を応用したステントなどの血管内治療デバイス、補助人工心臓の摺動部品などの実用化は既に応用されているデバイスを含め、現在進行形で発展中であり、今後の大きな広がりへの期待が注目されている¹⁾。本口演では、医療応用の現状と将来的な展開について概説する。

文 献

- 1) <https://hasebe.med.u-tokai.ac.jp>
- 2) T. Saito, T. Hasebe, et. al.: Diam Relat Mater **14**:1116-1119 (2005)
- 3) T. Hasebe, et. al.: J Biomed Mater Res A **76**, 86-94 (2006)
- 4) K. Bito, T. Hasebe, S. Maegawa, et. al.: Acta Biomater **87**, 187-196 (2019)

*E-mail: hasebe@tokai-u.jp

ナノカーボン材料からの電界放出に関する研究

齋藤 弥八

豊田理化学研究所

Study on field emission from nanocarbon materials

Yahachi Saito

Toyota Physical and Chemical Research Institute

C₆₀ フラーレンの発見と大量合成の後、カーボンナノチューブ (CNT) やグラフェンが作製され、これらナノカーボンが注目を集めた。筆者は、C₆₀ の大量合成法に関する 1990 年の Krättschmer の発表を聴講した直後から、フラーレンと CNT などの関連物質の作製とその構造物性の研究を始めた。CNT は、その形状と物理化学的性質が電界放出エミッタとして、打って付けであることに着目して、CNT 電界エミッタの特性評価と実用化を目指して、これまで研究を行ってきた。ここでは、CNT とグラフェンの電界放出に関するトピックの数例を紹介する。

1. CNT 先端ならびにグラフェン端の電界放出顕微鏡 (FEM) と電界イオン顕微鏡 (FIM) 像の観察

CNT やグラフェンでは、金属におけるような自由電子ではなく、 π 電子軌道が電界放出を支配する。Fig.1 に、先端の閉じた CNT からの FEM 像と対応する FIM 像を示す。FEM では炭素五員環の周囲の π 電子軌道を反映した五員環パターン、FIM では五員環を形成する 5 個の炭素原子が観察される。他方、グラフェン端からは、Fig.2(a) に示すように、“lip” パターンと呼ぶ独特の FEM 像が観察される。これは、グラフェン面に垂直方向に伸びた π 軌道の対称性と空間分布を反映していると考えられる。また、FIM (Fig.2(b)) では、面直方向に伸びたストリーク以外に、2 つに分裂した dipole spots が観察され、 σ^* および π^* 由来の空軌道を映しているものと推測される。

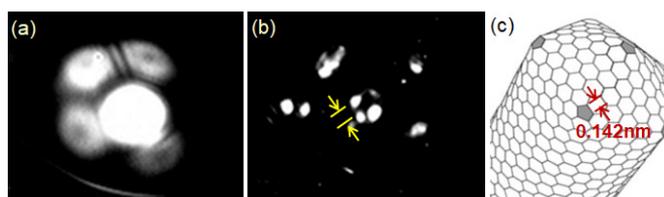


Fig. 1 CNT の(a) FEM と(b) FIM 像, (c) CNT 先端の構造モデル

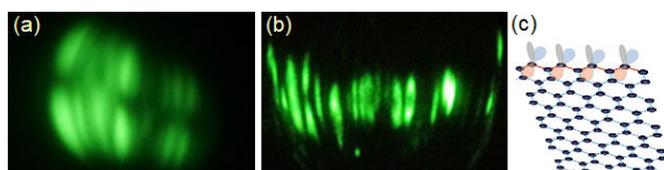


Fig. 2 グラフェンの(a) FEM と(b) FIM 像, (c) グラフェン端の構造と電子軌道の模式図

2. in situ TEM による CNT およびグラフェンエミッタの動的挙動の観察

ピエゾ駆動/電流導入端子付きの試料ステージを用いて、CNT およびグラフェンの電界下での振舞い、構造変化を TEM その場観察を行うことにより、ナノカーボン電子エミッタの駆動時における挙動、劣化過程などを詳細に知ることが出来た。Fig.3 に CNT エミッタの観察例を示す。

3. CNT 電子源の表示管, SEM, PEM への展開

CNT 電界エミッタは、真空に対する要求があまり厳しくなく、また非常に頑健であることから、電界放出ディスプレイなどの電子源として着目され、CNT を電子源とする蛍光表示管の開発を企業と共同で行なった。また、CNT を電界エミッタとする走査電子顕微鏡 (SEM) や投射電子顕微鏡 (PEM)、X 線顕微鏡 (XRM) の試作研究を行なった。

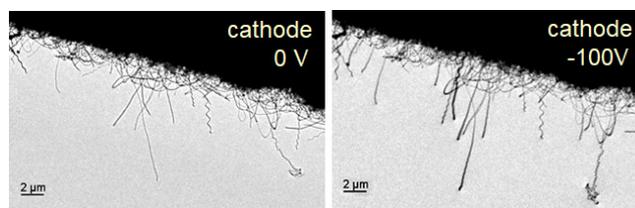


Fig. 3 CNTs 陰極の TEM 像. 印可電圧 0V (左), -100V (右).

*E-mail: ysaito@toyotariken.jp

2:45 PM - 3:00 PM (Thu. Nov 4, 2021 1:30 PM - 4:30 PM Room B)

[その他] Break time

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

エネルギー分散型 X 線マイクロアナライザーの開発と国際標準化活動

○大堀 謙一*

元 (株) 堀場製作所 開発本部

My activities of developments and international standardizations of EDX

○Kenichi Obori*

Formaly R&D Segment, Horiba, Ltd.

この度はマイクロアナリシス技術部会の榊功績賞を頂戴することになり大変感謝しております。受賞記念講演の機会を利用させていただいて、私が取り組んで来ましたエネルギー分散型 X 線マイクロアナライザー (EDX) の研究開発開発と ISO/TC202-マイクロビーム分析での国際標準化活動について紹介させていただこうと思います。

私が EDX の開発に関わることになったのは 1980 年に堀場製作所へ入社したからであるが、更に遡って、同社への入社を考えるようになったのは、学生時代に同社の Ge(Li)- γ 線検出器や Si(Li)-X 線検出器を実験に使用していたからである。

私が入社する時には、既に、EDX の開発チームに配属させる事が決まっていたようで、研修期間終了直後の 6 月末には大阪大学工学部の応用物理第三講座におられた志水隆一助教授 (当時) の元へ連れて行かれ、毎日、研究室に通って固体中での電子線のシミュレーションを行うこととなった。また、学振の 141 委員会の委員も先輩から引き継ぐことになった。

併行して会社では、NBS (現 NIST) が発行していた EDX 用の定量分析ソフトウェア、FRAME C のテクニカルノート勉強し、そのソフトウェアを試作機に実装する作業も与えられた。更に 12 月には、製品のソフトウェアを担当していた先輩技術者が会社を辞めることになり、製品に使用しているインテルの 8 ビットマイコン 2 個と、DEC 社のミニコンのソフトウェアを担当することになり、1982 年の 5 月頃に一号機の出荷に漕ぎ着けた。

入社 5 年目頃から、ようやく自分でソフトウェアのコーディングを行う必要がなくなり、自社製品に欠けていた元素マッピング機能の開発、X 線画像への多変量解析の応用、XPP 法と呼ばれる軽元素 (B、C、N、O、F) の定量分析アルゴリズムの導入などを始めることが

でき、10 年目頃からは検出器を除く製品全体の企画も始めているが、ソフトウェア全体の管理の仕事も引き受けることになり、学振 141 委員会への参加や大阪大学訪問の回数も少なくなったが、志水先生や越川先生からの広州での日中セミナーやマウイ島での ALC などへの参加指示には従っていた。

1994 年に志水先生から ISO/TC202-マイクロビーム分析の活動に参加するようにとの依頼があり、まずは、新日鐵第一技研の小林尚部長が日本代表、住友金属テクノロジーの村山順一郎部長が ISO/TC202/SC2-EPMA 対応の取り纏めをされていた WG 会議に参加するようになった。他の WG メンバーはコベルコ科研の源内規夫元部長の他、島津製作所と日本電子の EPMA 担当の技術者の方々と、総会には 1995 年に広州で開催された第 3 回総会から 2002 年にベルリンで開催された第 9 回まで参加した。この間の私の活動の中心は、国内では、規格開発の大半を担っておられた村山氏の補佐と、国際会議においては、日本人には聞き取り不可能な中国人議長の内容の推定を小林氏に伝える事と現地での移動手段の確保であった。当時の公費の用途への規制は比較的緩やかで、総会後には色々な研究施設を訪問するとともに、各地の文化の一端に触れる機会も頂いた。

一端この活動に直接関与する事はなくなったが、2012 年に東京へ転勤となった事をきっかけに、学振 141 委員会や ISO/TC202 の活動に復帰し、2015 年には日鉄住金テクノロジーの日野谷氏から ISO/TC202 日本代表の立場を引き継ぎ、10 月につくば市で第 22 回総会を主催することができた。来年度からは日本代表の立場を他の方に引き継ぎたいと考えているが、国際標準化の意義が必ずしも分析機器産業界に浸透しているとはいえ、まずは継続することが重要と考えている。

*E-mail: clement_janequin@v102.vaio.ne.jp

マイクロバブル・ナノバブルの SEM 中その場生成

高原 光司¹, ○鈴木 哲¹¹ 兵庫県立大学高度産業科学研究所

In-situ formation of micro- and nanobubbles in a scanning electron microscope

Koji Takahara¹ and ○Satoru Suzuki¹¹ Laboratory of Advanced Science and Technology for Industry, University of Hyogo

1. はじめに

マイクロバブル、ナノバブルは農業・水産業、清掃、排水処理、シャワー、洗濯機など様々な分野で利用されるようになってきている。しかし、これら水中に存在する微細なバブルを分析することは困難であるため、その存在は未だ多くの謎に包まれている。

電子照射によるナノバブルの生成・観察例として透過電子顕微鏡 (TEM) 中の大照射線量を用いた研究が幾つか報告されている[1,2]が走査電子顕微鏡 (SEM) 中での報告例はない。今回我々は、SEM 中の低線量の照射によりサーフェスマイクロバブル、ナノバブルをその場生成し、成長過程や断面形状を観察することができた[3]。

2. 実験

Si および SiN 膜を電子透過窓とし、純水を封止した液体セルを作製した。典型的な膜の厚さは 15 nm、膜の面積は 100 $\mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ である。電子照射および観察は走査電子顕微鏡 (JEOL, JSM-6700F) を用いて、真空中、室温で行った。

3. 結果

Fig.1 にマイクロバブル形成過程の SEM 像を示す。(a)では、先だって照射された右上の部分にのみナノバブルが見られている。(b)-(d)では、新たに多くのナノバブルが発生し、時間の経過とともにマイクロバブルに成長する様子が観察されている。更に照射を続けると(e)のように成長したバブルが重合し、約 20 μm の大きなマイクロバブルが形成された。本研究で観測しているバブルは電子透過窓と水の界面に形成されたサーフェスバブルである。本研究でバブル生成が観測された最小の照射線量率は $1.3 \times 10^{11} \text{ e}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ であり、この値は TEM 研究で報告されている値に比べ 5-7 桁も小さい。小さい線量でのバブル生成には液体セル内の圧力が低いことが重要であることが示唆された。

サーフェスバブルの断面構造はこれまで主に AFM を用いて観測されており、非常に接触角の小さい (概ね $2 \sim 30^\circ$) 扁平な形状が報告されてきた[4]。このためサーフェスバブルはマイクロ (ナノ) パンケーキとも呼ばれている。しかしながら本研究では、Fig.2 に示すようにバブルの大きさに関わらず、ほぼ半球状の形状が観測され、パンケーキ形状は一例も見られなかった。観測された接触角は $50^\circ \sim 90^\circ$ の範囲にあり、その平均値は 69° であった。大きな接触角は曲率半径を小さくし、バブルの内圧を増大させる[4]。これはバブル中のガス分子の水中への溶出を促進する方向に作用すると考えられるが、本研究では3日の間に消失したバブルは観測されなかった。

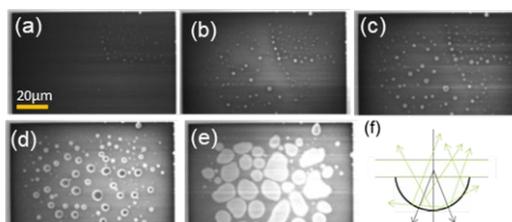


Fig. 1. マイクロバブル形成過程の SEM 像。加速電圧 5 kV、照射線量率： $9.6 \times 10^{11} \text{ e}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ 。照射時間：(a) 0 s、(b) 118 s、(c) 203 s、(d) 370 s、(e) 1067 s。

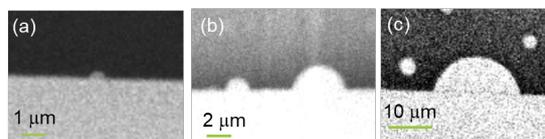


Fig. 2. (a)-(c) 電子透過窓の端に形成された様々なサイズのナノバブル、マイクロバブルの断面 SEM 像。

文 献

- 1) J. M. Grogan et al., *Nano Lett.* **14**, 359 (2014).
- 2) Q. Kim et al, *Appl. Nanosci.* **11**, 1 (2021).
- 3) K. Takahara et al., *J. Appl. Phys.* **130**, 025302 (2021)
- 4) D. Lohse et al., *Rev. Mod. Phys.* **87** (2015).

*E-mail: ssuzuki@lasti.u-hyogo.ac.jp

ガス導入による準大気圧硬 X 線光電子分光の帯電解消

竹中 研人¹, 足立 健太¹, 高原 光司², 住田 弘祐³, ○鈴木 哲^{2*}

¹兵庫県立大学理学部, ²兵庫県立大学高度産業科学技術研究所, ³マツダ株式会社

Elimination of the charging effect in NAP-HAXPES by gas introduction

Kento Takenaka¹, Kenta Adachi¹, Koji Takahara², and Hirosuke Sumida³, ○Satoru Suzuki^{2*}

¹School of Science, University of Hyogo, ²LASTI, University of Hyogo, ³Mazda Corporation

1. はじめに

光電子分光は、試料の電子状態や化学結合状態の分析に広く用いられている。しかし、光電子分光による絶縁体試料の測定では、不均一帯電が発生することでスペクトル形状が歪み、電子状態を反映したスペクトルが得られないという問題がある。また、近年感度の向上のために光源が高輝度化しており、帯電の解消が難しくなっている。一方、環境制御 X 線光電子分光装置に 500 Pa のガスを導入すると、絶縁体試料の帯電がある程度緩和されることが報告されている [1]。今回我々は準大気圧硬 X 線光電子分光 (NAP-HAXPES) によって絶縁体試料の帯電をほぼ完全に解消することを試みた。更に、帯電解消に必要な圧力が試料とアナライザーのフロントコーン間の距離 d (Fig.2 挿入図参照) に強く依存することを明らかにした。

2. 実験

絶縁体試料として LiNbO_3 ウェハ (厚さ 0.5 mm) とスライドガラス (1 mm) を用いた。測定は SPring-8 BL24XU に設置された HiPP-2 アナライザーを備えた NAP-HAXPES 装置で行った。励起光エネルギーは 8 keV である。

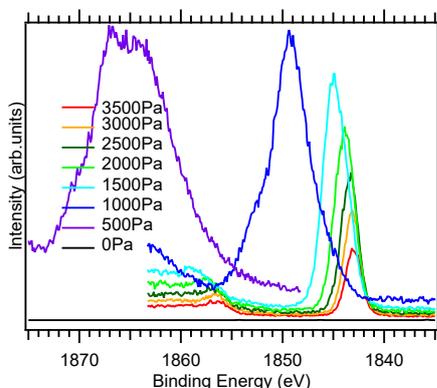


Fig. 1. 様々な窒素ガス圧でのガラス試料の Si 1s HAXPES ($d=0.3$ mm)。

3. 結果

Fig.1 に通常の距離 $d = 0.3$ mm で得られた様々な N_2 ガス圧下におけるガラス試料の Si 1s スペクトル (結合エネルギー: ~ 1844 eV [2]) を示す。 N_2 ガス圧の上昇とともにスペクトルがシャープになり、結合エネルギーが本来の値に近づいている。 N_2 ガス圧が 2500 Pa 以上で結合エネルギーは文献値に収束しており、帯電が解消されたことを示している。帯電の解消は、ガス中での電子の散乱によって形成される二次電子が試料表面の帯電を中和するためであると考えられる。興味深いことに、帯電解消に必要な圧力は d に強く依存する。 d とガラスの帯電解消に必要な窒素ガス圧の関係を図 2 に示す。帯電解消に必要な圧力は d が大きくなるほど小さくて済み、 $d=2.1$ mm では僅か 250 Pa で良いことが明らかとなった。

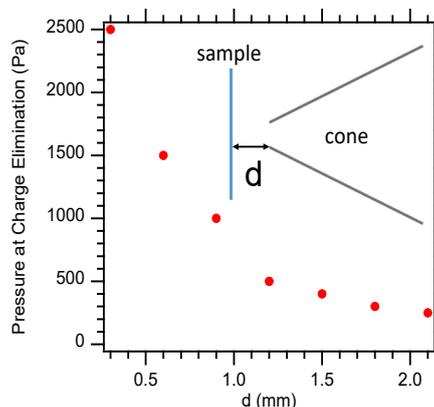


Fig. 2. ガラス試料の帯電解消に必要な圧力の d 依存性。(挿入図: 距離 d の模式図)。

文献

- 1) <https://www.specs-group.com/nc/enviro/> (最終アクセス 2021年8月25日)
- 2) M. Yoshiki, K. Fujii. SPring-8/SACLA Research Report. **8**, 2 (2020).

*E-mail: ssuzuki@lasti.u-hyogo.ac.jp

クラスターTOF-SIMSの1原子当りエネルギーに依存して変化する 質量スペクトルの解析

○水畑 健^{1*}, 盛谷 浩右¹, 梶本 哲朗¹, 中村 知道², 乾 徳夫¹

¹兵庫県立大学大学院工学研究科, ²兵庫県立大学大学院情報科学研究科

Analysis of energy per atom dependent mass spectra in cluster TOF-SIMS

○Ken Mizuhata¹, Kousuke Moritani^{1*}, Masumoto Tetsuro¹, Tomomichi Nakamura², Norio Inui¹

¹Graduate School of Engineering, University of Hyogo, ²Graduate School of Information Science, University of Hyogo

1. はじめに

現在, クラスターを一次イオンビームとした飛行時間型二次イオン質量分析法(クラスターTOF-SIMS)により, SIMSの利用範囲は有機・生体高分子分野にまで広がってきている。ただし, 有機試料ではイオンビーム照射による分子の解離が起き, その過程が解明されていないため, 特に高分子などでは質量スペクトルの解釈が難しくなる。これまで我々は, Ar クラスターを一次イオンとしたTOF-SIMSにおいて, スペクトル中に現れる有機分子のフラグメントイオンの強度が一次イオンのエネルギー(1原子当たり; E/n)に依存して変化することを報告してきた。ポリスチレン試料から発生したフラグメントイオンでは, 環構造の有無など類似した構造を持つイオンが似た傾向の E/n 依存性を示しており, このことから我々は, 二次イオン強度の E/n 依存曲線には分子の分解過程に関する情報が含まれていると考えている。[1]

本研究では, 一次イオンビームのクラスターサイズを選別できるアルゴン (Ar) クラスターTOF-SIMS装置を用いて, 分子の分解過程が比較的単純で解離エネルギーが既知であるニトロベンジルピリジニウム塩(NBP)のSIMSスペクトルを測定し, フラグメントイオン強度の E/n 依存性についてその物理化学的な意味とデータ解析方法について検討した。

2. 実験方法

NBP試料は1-(4-Nitrobenzyl)Pyridinium chloride(Sigma-Aldrich社製)を超純水を溶媒として1.0 g/Lの濃度に調整しSi基板上に滴下した後, 凍結乾燥

により薄膜化した。

3. 結果考察

Fig. 1は, NBPの主なフラグメントイオン($m/z=169, 136, 106, 90, 78, 51, 39$)強度の E/n 依存性をプロットしたものである。 $m/z=169, 136, 106$ と $90, 78$ と $51, 39$ がそれぞれ類似した傾向を持つ E/n 依存性を示していることが分かる。これら傾向の違いは, それぞれのフラグメントイオンが生成した解離反応経路の違いに由来すると考えられる。講演では, E/n 依存曲線の示す物理化学的意味と, 曲線の類似性を相関係数に基づいて整理・分類する手法について検討する。

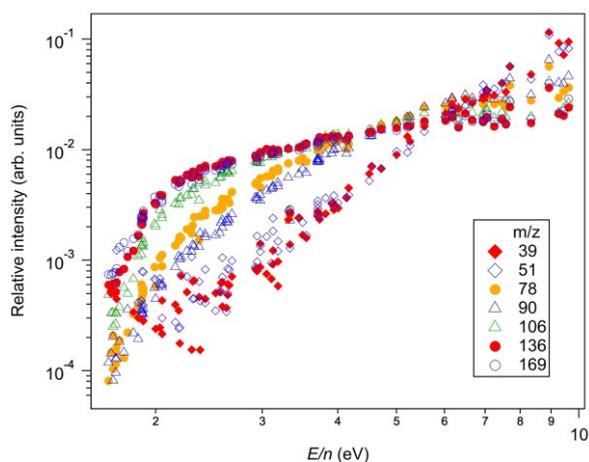


Fig. 1. NBP フラグメントイオン強度の E/n 依存性

文 献

[1] K.Moritani, G.Mukai, M.Hashinokuchi, K.Mochiji., Appl. Phys. Express 2, 046001 (2009).

*E-mail: ej21g017@steng.u-hyogo.ac.jp

鉄鋼試料における水素分布と結晶構造に関するマルチモーダルデータの評価

○林 大介¹, 宮内 直弥², 村瀬 義治², 板倉(中村) 明子², 青柳 里果^{1*}

¹成蹊大学 理工学部 物質生命理工学科, ²物質・材料研究機構

Evaluation of multimodal data of hydrogen distribution and crystal structures in steel sample

○Daisuke Hayashi¹, Naoya Miyauchi², Yoshiharu Murase², Akiko N. Itakura², and Satoka Aoyagi^{1*}

¹Seikei University, ²National Institute for Materials Science

1. はじめに

鉄鋼材料の水素脆化は測定が容易ではなく未解明の部分も多い。走査型電子顕微鏡(SEM)と電子衝撃脱離法(ESD)を組み合わせたオペランド水素顕微鏡[1]は、水素を試料に供給しながら水素分布の経時変化を得ることができる。さらに、電子後方散乱回折(EBSD)像も合わせて解析することで、鉄鋼の結晶構造と水素透過の関連が評価できると期待できる。しかし、これまでの検討[2]では、明確な水素分布像を得ることを優先し、ESD による水素分布像の解像度を低く抑えていた。高解像度の ESD 像は、1 ピクセルあたりのカウント値が低いため単独のデータとしては解析が難しいが、SEM 像や EBSD 像と融合させたマルチモーダルデータ化することにより、十分な数値解析が実施できる可能性がある。本研究では、これまでの報告よりも高い解像度 ESD 像を用いたマルチモーダルデータの解析を検討した。

2. 解析方法

冷間加工で転位を入れたステンレス SUS304 鋼を厚さ 100 μm の薄板状とした試料に背面から水素を供給し、表面に透過した水素分布を 330 μm \times 520 μm の範囲で測定した ESD 像[2]と同一試料の SEM 像と EBSD 像を Matlab (Mathworks 社) のイメージレジストレーション (imregister)で融合した(Fig. 1)。融合したデータを主成分分析(PCA)および自己符号化器(autoencoder, AE)で解析した。ESD 像については、測定領域を 128 \times 128 pixels とし、水素分布強度は 1 時間ごとに積算した値を用いた。EBSD については fcc(オーステナイト)の 3 方位に bcc(マルテンサイト)を加えた

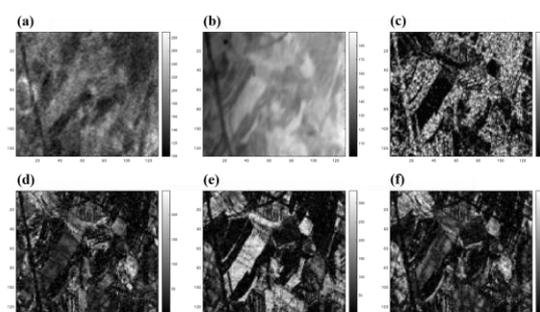


Fig.1. Image fusion results of measurement for steel sample. (a)ESD image (65 hours), (b) SEM image, (c) EBSD image of bcc, EBSD images of fcc: (d) [001], (e) [101], (f) [111].

4 種類の像を用いた。

3. 結果と考察

これまでの検討[2]でも鉄鋼の結晶構造と水素分布の関連についての知見は得られているが、ESD 像の空間および時間分解能を高めたイメージデータを用いてイメージフュージョンしたデータに対する PCA の結果でも同様の知見を得られた。AE での解析では、これまでの検討や今回の PCA でも確認された Ring 状の領域に関する特徴が抽出できた。以前の解析では、ESD 像は 330 μm \times 520 μm に対して 64 \times 64 pixels であり、1 pixel あたり 5 μm 程度であったが、128 \times 128 pixels では 1 pixel あたり 2 μm 程度であり、より詳細な観察が可能になったと考えられる。

文 献

- 1) N. Miyauchi *et al.*: Appl. Surf. Sci., **527**, 146710 (2020).
- 2) T. Akiyama *et al.*: JVSTA, B **38**, 034007 (2020).

*E-mail: aoyagi@st.seikei.ac.jp

Symposium

[2Ap01-12] Symposium

Chair: Yuki Araki (Ritsumeikan University)

Thu. Nov 4, 2021 1:30 PM - 4:45 PM Room A (Udon)

[2Ap01] The optical measurement of planetary atmosphere and plasmas

*Kazuo Yoshioka¹ (1. Graduate School of Frontier Sciences, The University of Tokyo)

1:30 PM - 2:00 PM

[2Ap03] Development of high precision wolter mirror for X-ray telescopes

*Hidekazu Mimura¹ (1. School of Engineering, The University of Tokyo)

2:00 PM - 2:30 PM

[2Ap05] Lunar science based on radiation spectroscopy

*Masayuki Naito¹, Nobuyuki Hasebe² (1. National Institutes for Quantum and Radiological Science and Technology, 2. Waseda University)

2:30 PM - 3:00 PM

[その他] Break time

3:00 PM - 3:15 PM

[2Ap08] Visualizing Crystal Growth Process in Microgravity

*Katsuo Tsukamoto¹ (1. Graduate School of Science, Tohoku University)

3:15 PM - 3:45 PM

[2Ap10] Crystal growth mechanism revealed by space experiments

*Hitoshi Miura¹, Yoshinori Furukawa², Yoshihisa Suzuki³ (1. Graduate School of Science, Nagoya City University, 2. Institute of Low Temperature Science, Hokkaido University, 3. Graduate School of Technology, Industrial and Social Sciences, Tokushima University)

3:45 PM - 4:15 PM

[2Ap12] Graviresponses of unicellular protists

*Azusa Kage¹, Yoshihiro Mogami² (1. Department of Physics, Gakushuin University, 2. Graduate School of Humanities and Sciences, Ochanomizu University)

4:15 PM - 4:45 PM

惑星大気・プラズマの光学観測

○吉岡 和夫¹¹東京大学大学院新領域創成科学研究科

The optical measurement of planetary atmosphere and plasmas

○Kazuo Yoshioka¹¹The University of Tokyo, Graduate School of Frontier Sciences

1. 宇宙機を用いた大気・プラズマの観測

惑星を取り巻く大気や、そのさらに上空に分布するプラズマは様々な波長の光を発している。例えば地球大気に含まれる酸素分子や OH 分子は、高度約 100km の上空において振動・回転準位の遷移に伴う光を紫外から赤外にかけて発している（大気光）。さらに、高度 1000km を超えるとヘリウム原子や水素原子の密度が上昇し、またそれらの一部は電離してプラズマ化し、特に紫外領域において複数の輝線を発している。

これらの輝線を撮像もしくは分光観測することで、大気密度分布や動的描像、さらにエネルギー構造などを遠隔的に把握できる。しかし天体を観測する際に地上からアプローチできる光は、いわゆる“大気の窓”と呼ばれる波長域に限られてしまう。一方、宇宙空間に出れば大気吸収やゆらぎの影響を気にすることなく、天体から発せられる様々な波長（もしくはエネルギー）の光を観測できるという大きなメリットがある。

2. 宇宙機搭載の光学観測装置

宇宙機に搭載する観測装置は本質的に小型・軽量化が求められる。しかし遠方の天体から到来する光は大抵の場合は微弱であり、良質な (S/N の高い) データを取得するために装置開発の工夫が不可欠である。

その例として、光検出器の感度向上や鏡の反射率向上が挙げられる。通常、波長 30-150nm の極端紫外と呼ばれる波長域の光の観測には、微小な光電子増倍管を集約した二次元検出器 (Micro Channel Plate) を用いる。この素子の表面に仕事関数の高い物質を蒸着して量子効率を向上させる手法があり、経時変化や耐環境性の有無という観点も含めた開発課題になっている [1]。また、可視光領域とは異なり、極端紫外光に用いる鏡の反射率は 10%を下回ることも多く、その表面加工技術を駆使した高効率化が進められている。



Fig. 1. 打ち上げ前のひさき衛星

3. 惑星分光観測衛星「ひさき」

2013年9月にJAXAは惑星分光観測衛星「ひさき」を打ち上げた (Fig.1)。この衛星は、地球周回軌道 (高度約 1000km) から、木星周辺のプラズマや、金星や火星の大気など、様々な天体を極端紫外波長で分光観測している [2-4]。「ひさき」に搭載されている分光装置には、先述の量子効率向上技術や鏡の表面加工技術が用いられている。また、観測装置の劣化を防ぐために、装置の完成から打ち上げの直前 (約3時間前) まで排気装置を接続して真空環境を維持するなどの運用上の工夫が施されている。

本発表では、「ひさき」を始めとするいくつかの宇宙機ミッションの装置開発を例にとり、宇宙機を用いた惑星観測の科学的な意義に加えて、様々な制約の下での装置の最適化に関して、設計から開発、運用、および成果創出に至る一連の過程を追いながら紹介する。

文 献

- 1) K. Yoshioka et al., *Rev. Sci. Instr.* 83, 083117 (2012).
- 2) K. Yoshioka et al., *Planet. Space Sci.* 85, 250 (2013).
- 3) K. Yoshioka et al., *Science* 345(6204), 1581 (2014).
- 4) K. Yoshioka et al., *Space Weather* 19, 002611 (2021)

*E-mail: kazuo.yoshioka@edu.k.u-tokyo.ac.jp

X線望遠鏡用高精度ウォルターミラーの開発

○三村秀和

東京大学大学院工学系研究科

Development of high precision wolter mirror for x-ray telescopes

○Hidekazu Mimura

School of Engineering, The University of Tokyo

蛍光X線分析などと同様、X線により天体観察を行うと様々な元素などの情報が得られる。X線により天体観察を行うためには宇宙空間に望遠鏡を打ち上げる必要がある。可視光と比べるとX線はミラー表面に対してすれすれの角度でしか反射せず、さらに結像条件を満足するために、図1に示すように双曲面と楕円面から構成されるミラーとなる。Wolterが1952年に提案したことから、このタイプのミラーをウォルターミラーと呼ぶ。高い分解能のX線望遠鏡で用いられる高精度なウォルターミラーは日本では実現されておらず、これまでヨーロッパもしくは米国で製造されていた。

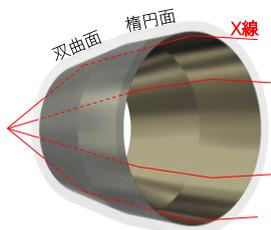


Fig. 1. X線望遠鏡用ウォルターミラー

東京大学の当研究室では、放射光施設などで用いられるX線顕微鏡用のφ10mm、長さ40mm程度の小型のウォルターミラーを開発してきた。精密電鍍法に基づく製造プロセスにより高精度化を実現し、世界で初めて、ミラー光学素子により、波長1nmの軟X線を100nmレベルまで集光することに成功するなど、実用化レベルのウォルターミラーを開発した¹⁾。本研究ではX線顕微鏡用に開発した製造プロセスを大型化しX線望遠鏡へ展開することで、わが国ではじめて高空間分解能を持つウォルターミラーの実現を目指した研究である。

当面の対象は、FOXSI (Focusing Optics X-ray Solar Imager) と呼ばれるX線による太陽観察を目的とした

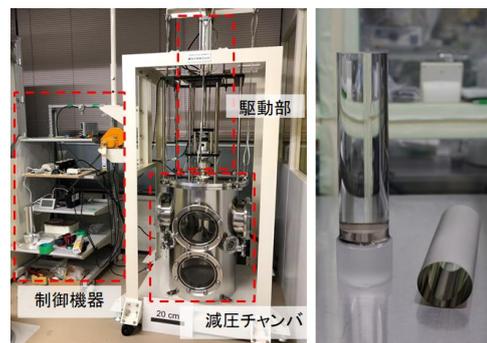


Fig. 2. 大型室温電析装置およびマンドレルと電鍍ミラー

ロケット型のX線望遠鏡である²⁾。これまで3回の実験がすでに行われており、太陽の軟X線分光イメージングに成功している。搭載されるウォルターミラーのサイズはφ60mm、長さ200mmであり、小型X線ミラーに比べて大幅にサイズが大きくなる。

図2の左の写真は大型ウォルターミラーの作製のため開発した電析装置であり、右の写真は、作製したウォルターミラーと電鍍で使用したマンドレルである。この2年で、6枚のウォルターミラーを作製しており、徐々にミラーの形状精度を向上してきた。また、SPRING-8などでのX線による評価も同時に進めている。

ウォルターミラーの形状精度からの性能予測やX線による評価結果は、作製したウォルターミラーが高い性能を持つことを示しており、すでに海外製のミラー性能に到達したと考えている。

本発表では、FOXSI4プロジェクトの概要、X線顕微鏡から、X線望遠鏡への開発に至った経緯、本プロジェクトの現状について発表する予定である。

文 献

- 1) H. Mimura et al., Rev. Sci. Instrum. 89, 093104 (2018).
- 2) <https://phoenix-project.science/foxsi-4>

*E-mail: mimura@edm.t.u-tokyo.ac.jp

放射線計測に基づく月科学

○内藤 雅之^{1*}, 長谷部 信行²¹量子科学技術研究開発機構, ²早稲田大学

Lunar science based on radiation spectroscopy

○Masayuki Naito^{1*} and Nobuyuki Hasebe²¹National Institutes for Quantum and Radiological Science and Technology, ²Waseda University

宇宙空間は水素核・ヘリウム核を主成分とした銀河宇宙線や太陽粒子線が飛び交う放射線環境である。これらの粒子が月や火星などの大気の薄い天体に入射すると、核破砕反応によって中性子を生成する。中性子と原子核の相互作用によって放出されるガンマ線は天体の元素情報を反映する。従って、ガンマ線スペクトルを計測することで天体表面約1 km以内の元素濃度を取得できる。また、中性子を熱・熱外・高速エネルギー領域に弁別して計測することで、地中の水素濃度が測定可能である。これらの放射線計測は米国月探査 Lunar Prospector や日本月探査「かぐや」でも行われ、元素組成の観点から月地殻進化が議論されてきた。^{1,2)}

例えば、鉄は溶岩の結晶化過程で存在量を大きく変化させ、終期に結晶化する深成岩ほど存在量が多い。カリウム、トリウムは天然放射性元素であり、熱源として溶岩の最終残留液に残る。最終残留液中に濃集する元素は KREEP と呼ばれ、カリウム(K)、希土類元素(REE)、リン(P)に富んだ岩石として表出する。これらの月表層での濃集は隕石衝突による地殻の掘削や火成活動による深層物質の噴出の痕跡と考えられる。局所的な元素濃度と地形・鉱物分布の比較から、月表面での火成活動は南極エイトケン盆地(SPA)を形成した隕石衝突を一因とすることが示唆されている(Fig. 1)。²⁾

近年では、月は惑星科学としての側面だけでなく宇宙資源として再び注目を集めている。特に重要視されているのは水素である。水素は月周辺での有人活動に必要な水源としてだけでなく、深宇宙探査用の燃料としての利用も期待される元素である。月面水素は極域での濃集が計測によって示唆されている³⁾。これは主に太陽粒子起源の水素核が月表層のレゴリス中に捉えられ、月面上で熱的な輸送を繰り返すことで低温環境な永久影領域に集積したためと考えられている。月面水素を資源として利用するためには、その存在量と形

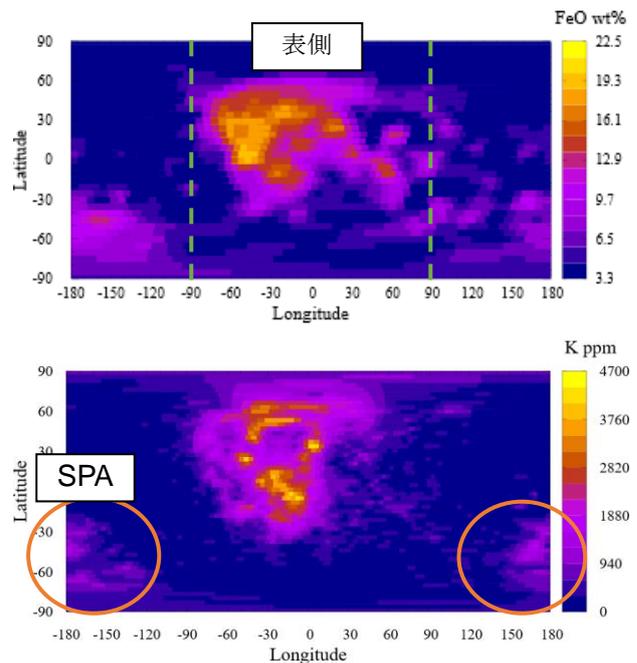


Fig. 1. かぐやによって計測された FeO(上, 空間分解能 150 km)と K(下, 100 km)の濃度分布。

態(-OH, H₂O など)を知ることが不可欠である。日本でも月極域の水素探査を目的とした国際共同計画が進められている。また、欧州では深成岩中の REE やイルメナイト(FeTiO₃)中に保持されるヘリウム-3を月資源として期待する動きも見られる。

本講演では、これまでの月面放射線計測によって明らかになった月科学と、将来の月・惑星探査向けの開発について発表する。

文 献

- 1) T.H. Prettyman et al.: J. Geophys. Res. **111**, E12007 (2006).
- 2) M. Naito et al.: J. Geophys. Res. **124**, 2347 (2019).
- 3) W.C. Feldman et al.: J. Geophys. Res. **106**, 23231 (2001).

*E-mail: naito.masayuki@qst.go.jp

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

[その他] Break time

無重力での結晶成長を観る

○塚本勝男

東北大学大学院・理学研究科/大阪大学大学院・工学研究科

Visualizing Crystal Growth Process in Microgravity

○Katsuo Tsukamoto

Tohoku Univ./Osaka Univ.

1. はじめに

無重量で結晶をつくと高品質の結晶ができると言われて久しい。その真偽はもとより、なぜ、そうなるかの研究が皆無であった1980年ころのことである。その当時、私たちは結晶の、特に、溶液から成長する結晶の成長メカニズムに興味をもっていた。結晶の成長は環境相である溶液と接する表面が最前線である。そのため、結晶表面の観察は成長メカニズムを明らかにする上で不可欠であり光学的な方法で、結晶表面だけでなくその近傍の温度濃度分布も併せて“その場”観察をしていた。光学観察といっても、専用に開発した位相シフト干渉計や微分干渉顕微鏡など、位相に敏感な方法を使ったために、一分子の高さの成長ステップが明瞭に“その場”観察できていた¹⁾、Fig. 1。これはAFMで結晶表面の“その場”観察がされ始める以前のことである。

一方、宇宙環境をつかった結晶成長の研究は、当時はデモ的な実験が主流であった。つまり、スペースシャトル内で結晶をつくって地上に持ち帰り、主にX線回折による研究で無重力での結晶品質が素晴らしいというような結果を得ていた。ただ、例外のほうが多くて、なぜ、そうなるのかに関しての研究はほとんどなかった。

そこで、私たちが考えたことは、“宇宙で結晶をつくるなら、その過程を観たい”、しかも、“地上の実験室のレベルと同等の測定をしたい”。レーザー干渉計を使った研究は、重い光学ベンチの上に設置するのが常である。それを、1グラム1万円の費用がかかる宇宙実験に使用するのとは不可能であった。そのため、宇宙で結晶成長の“その場”観察を実現させるには、斬新な装置開発も必要であった。その時のスローガンは、“より小さく、より速く短時間に”であった。

これまで、小型ロケット、航空機、落下実験施設、

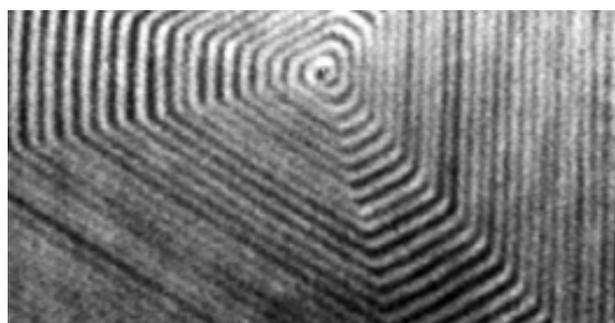


Fig. 1. 溶液中で成長しているCdI₂結晶のらせんステップ。このらせんステップがグルグル回転しながら結晶は厚みを増やして大きくなる。ステップの高さは1.4nm。ロシアの回収衛星、スペースステーション (ISS) を利用して、結晶の核形成速度、成長速度、成長メカニズム、結晶の完全性などを調べた。使用した結晶はLiNb₃、CdI₂、Ba(NO₃)₂、リゾチーム (タンパク質結晶) など様々である。

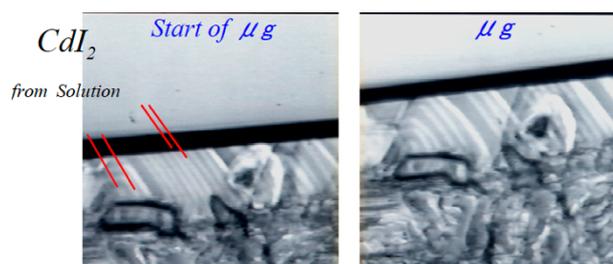


Fig. 2. 重力下ではらせんステップは等間隔に移動するが、無重力になった途端、間隔が広くなり乱れる。

一例としてFig. 2に、Fig. 1に示した単分子ステップの挙動が重力下と無重力下でどう違うかを示した。講演ではこれらの例のなかで、タンパク質結晶の無重力での結晶成長メカニズムの研究を簡単に紹介する。

1) Katsuo Tsukamoto, In-situ observation of crystal growth and the mechanism,
DOI: 10.1016/j.pcrysgrow.2016.04.005

*E-mail: katsuo.tsukamoto.d6@tohoku.ac.jp

宇宙実験によって明かされる結晶成長の仕組み

○三浦 均^{1*}, 古川 義純², 鈴木 良尚³

¹名古屋市立大学大学院理学研究科, ²北海道大学低温科学研究所, ³徳島大学大学院社会産業理工学研究部

Crystal growth mechanism revealed by space experiments

○Hitoshi Miura^{1*}, Yoshinori Furukawa², and Yoshihisa Suzuki³

¹Graduate School of Science, Nagoya City University, ²Institute of Low Temperature Science, Hokkaido University, ³Graduate School of Technology, Industrial and Social Sciences, Tokushima University

1. 結晶成長の仕組みを調べるには

例えば力学は、ニュートンの運動方程式が表すように、物体に与えた作用（外力）に対して、物体の運動（加速度）がどのように決まるのかを論じる学問である。一方、結晶成長学は、結晶化を促す作用（過飽和度など）に対して、結晶成長の速さ（成長速度）がどのように決まるのかを論じる学問である。従って、結晶成長の仕組みを解明するためには、成長条件と成長速度の関係を精密に求めることが必要である。

2. なぜ宇宙実験か？

結晶の成長は、周囲の温度や組成の変化、すなわち、密度の変化を伴う。そのため、重力の作用が無視できない地上では密度差による対流が発生し、結晶の成長環境が乱されてしまう。一方で、宇宙では重力の作用がほぼ無視できるため、成長環境の乱れの影響を抑えることができる。近年、国際宇宙ステーションにおける結晶成長“その場”観察実験により、地上と宇宙では結晶の成長速度が異なることが明らかとなった。例えば、不純物を含む溶液から成長したタンパク質結晶の成長は、同条件において、宇宙のほうが地上よりも速かった¹⁾。また、不純物を含む過冷却水からの氷結晶の成長実験では、地上では確認されていなかった、成長速度が周期的に変動する現象が観察された²⁾。このように、宇宙での結晶成長実験では、地上実験では成長環境の乱れに覆い隠されていた現象が白日の下に晒されることがある。

3. 結晶成長の数理モデル

宇宙実験で得られた結果は、結晶の成長速度というマクロな物理量である。一方で、結晶成長の本質は、結晶の成長単位である原子や分子が結晶表面においてどのように振る舞い、結晶格子に組み込まれていくか

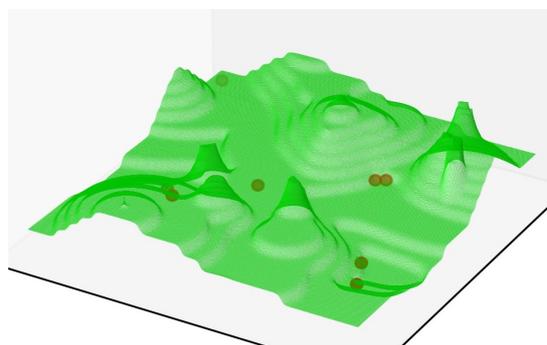


Fig. 1. 成長する結晶表面の数値計算の一例。緑の面が結晶表面の原子スケールの構造を、赤点が結晶表面に吸着した不純物を表す。

という、ミクロな素過程である。従って、宇宙実験の結果から結晶成長の仕組みを解明するには、ミクロな原子・分子取り込み過程を理論的に扱い、実験結果と比較する必要がある。

我々は、成長する結晶表面のダイナミクスを理論的にモデル化し、ミクロな素過程が結晶の成長速度に及ぼす影響を調べている³⁾。特に、結晶の表面に吸着する不純物分子の影響に着目し、結晶成長において観察されるヒステリシスを世界で初めて数値的に再現するといった成果を挙げている⁴⁾。

本講演では、宇宙ステーションでの氷結晶成長実験²⁾ (Ice Crystal 2 project) の成果を中心に、宇宙と地上での結晶成長の違いや、その理論的解釈について紹介する。

文 献

- 1) Y. Suzuki, et al.: Cryst. Growth Des. 15, 4787 (2015).
- 2) Y. Furukawa, et al.: Sci. Rep. 7, 43157 (2017).
- 3) H. Miura and R. Kobayashi: Cryst. Growth Des. 15, 2165 (2015).
- 4) H. Miura: Cryst. Growth Des. 20, 245 (2020).

*E-mail: miurah@nsc.nagoya-cu.ac.jp

単細胞原生生物の重力応答

○鹿毛 あずさ^{1*}, 最上 善広²

¹学習院大学理学部物理学科, ²お茶の水女子大学大学院人間文化創成科学研究科

Graviresponses of unicellular protists

○Azusa Kage^{1*} and Yoshihiro Mogami²

¹Gakushuin University, ²Ochanomizu University

1. 序論

生物は重力に応答する。低レイノルズ数環境に生きる体長 10-100 μm オーダーの単細胞の原生生物も例外ではなく、多くの原生生物には負の重力走性¹⁾といて重力の反対方向、すなわち上に向かって泳ぐ性質がある。さらに、負の重力走性と重力そのものに駆動される自己組織化現象として生物対流²⁾がある。原生生物が液中に高密度で存在する時、負の重力走性と重力

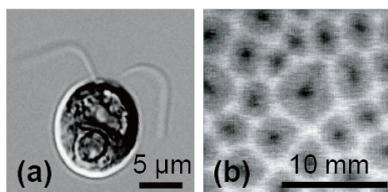


Fig. 1. Protists and bioconvection.

(a) A cell of *Chlamydomonas reinhardtii*,
(b) bioconvection of *C. reinhardtii*, top view.

の作用によって原生生物 1 個体の体長より 100 倍以上大きい規則的な濃淡のパターンが生じる。これが生物対流であり、自然界では赤潮の中で起こっていると考えられる (Fig. 1)。

本講演では、単細胞緑藻クラミドモナスの負の重力走性メカニズム³⁾と生物対流の微小重力実験⁴⁾⁵⁾について論じる。

2. クラミドモナスの負の重力走性

鞭毛運動のモデル生物である単細胞緑藻クラミドモナスの負の重力走性の力学的メカニズムとして、密度非対称性⁶⁾と形態非対称性⁷⁾が理論的に提唱されていた。密度非対称性モデルはクラミドモナス (Fig. 1a) を球体近似し、重心が後ろに偏っていて上に回転すると考える。形態非対称性モデルでは遊泳のための突起である鞭毛の形態を考える。これらのメカニズムの寄与を実験的に直接比較するため、脱鞭毛した細胞と、鞭毛があるが動きを止めた細胞の回転落下を比較し

た。鞭毛のある細胞は脱鞭毛した細胞より数倍速く回転するため、クラミドモナスの負の重力走性において形態非対称性が優勢であることがわかった。

3. 生物対流現象とその重力応答

それぞれの原生生物は異なる泳ぎの特性を持っているが、生物対流パターンが維持されるメカニズムは種を超えて共通なのだろうか？ 航空機微小重力実験を行い、単細胞緑藻クラミドモナスと繊毛虫テトラヒメナのどちらにおいても、生物対流パターンは微小重力下で消失することを実証した。さらに、細胞の重力応答には重力の大きさの閾値がある⁸⁾。集団になった時にこの閾値は変わるのだろうか？ 繊毛虫テトラヒメナの生物対流において、同じく航空機を用いて低重力実験を行い、重力応答の閾値を調べた。集団になることで個体の重力応答の閾値が明確に変わっている証拠は見出せなかったが、0.6 g までの低重力領域で生物対流パターンの消失が起こることがわかった。

4. 結論

単細胞原生生物の重力走性と生物対流現象について、地上実験と航空機実験を行ってきた。これらの実験を通して、重力生物学の一分野としての原生生物の重力応答の重要性を明らかにできたと考えている。

文 献

- 1) D.-P. Häder et al.: "Gravity and the behavior of unicellular organisms" (Cambridge University Press, 2005).
- 2) J. R. Platt: *Science* **133**, 1766-7 (1961).
- 3) A. Kage et al.: *J. Exp. Biol.* **223**(Pt 5), jeb205989 (2020).
- 4) A. Kage et al.: *Zool. Sci.* **28**, 206-14 (2011).
- 5) M. Yokoyama, M. Senoo, A. Kage, Y. Mogami: *Zool. Sci.* **36**: 159-166 (2019).
- 6) J. O. Kessler: *Nature* **313**, 218-220 (1985).
- 7) A. M. Roberts: *Biol. Bull.* **210**, 78-80 (2006).
- 8) M. Krause et al.: *Protoplasma* **229**, 109-116 (2006).

*E-mail: azusa.kage@gakushuin.ac.jp

Luncheon Seminar

[2FI01] Lunch-on-Seminar

Chair:(Tokyo University of Science)

Thu. Nov 4, 2021 12:15 PM - 1:15 PM Room F (Marugame)

[2FI01] English

*Mareki Honma¹ (1. National Astronomical Observatory of Japan)

12:15 PM - 1:15 PM

12:15 PM - 1:15 PM (Thu. Nov 4, 2021 12:15 PM - 1:15 PM Room F)

[2FI01] English

*Mareki Honma¹ (1. National Astronomical Observatory of Japan)

English

Poster (core time)

[2P01-37] Poster

座長

15:30-16:30 吉田靖雄 (金沢大)

16:30-17:30 勝部大樹 (長岡技術科学大)

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

- [2P01] Study of Large Barkhausen Jump at Ferromagnetic Wire
*Miyuki Ninomiya¹, Norimichi Watanabe¹, Susumu Abe¹, Akiyoshi Nakayama¹ (1. Kanagawa University, Graduate School of Engineering)
- [2P02S] Electronic structure of Cu(001)c(4×2)-Bi surface
*Nanao Morii¹, Kei Nagatomo¹, Koichi Takemura¹, Takumi Ouchi¹, Hitomi Uryu¹, Shunsuke Nagao¹, Rio Kawazoe¹, Takushi Iimori², Fumio Komori¹, Hiroyuki Hirayama³, Kan Nakatsuji¹ (1. Department of Materials Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, 2. Institute for Solid State Physics, University of Tokyo, 3. Department of Physics, Tokyo Institute of Technology)
- [2P03] Electronic structure of Bi(110) ultra-thin films grown on Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -B substrates
*Takumi Ouchi¹ (1. Department of Materials science and Engineering, Tokyo Institute of Technology)
- [2P04] Band dispersion measurements of rubrene single crystals by ARUPS and comparison with theoretical calculations
*Masaki Murakami¹, Keisuke Fukutani², Daijiro Okaue³, Ken-ichi Fukui^{2,3}, Hiroyuki Ishii⁴, Satoshi Kera^{1,2} (1. Graduate School of Science and Engineering, Chiba University., 2. Institute for Molecular Science., 3. Osaka University., 4. Tsukuba University.)
- [2P05] **MD Simulation on Exfoliation of Carbon Fiber-Resin Interface in Carbon Fiber Reinforced Plastics**
*Kohei Suzuki¹, Takahiro Yamamoto² (1. Department of Electrical Engineering, Tokyo University of Science, 2. Department of Physics, Tokyo University of Science)
- [2P06] Roughness of a vicinal surface with faceted macrosteps
*noriko akutsu¹ (1. Osaka Electro-Communication University)
- [2P07] Roughness exponent and a scaling function for the assembling/disassembling of faceted macrosteps
*noriko akutsu¹ (1. Osaka Electro-Communication University)
- [2P08S] Thermal effects for surface chemical state of PTFE irradiated by N⁺ ion beam
*Yoshitaka Nakayama¹, Takano Ichiro² (1. Graduate School of Engineering Kogakuin University, 2. Faculty of Engineering Kogakuin University)
- [2P09] STM study of one-dimensional polymerization using crown ether ordered array
*Ayano Yoshida¹, Fumi Nishino¹, Toyo Kazu Yamada¹ (1. Chiba Univ.)
- [2P10S] Atom switch by STM current on SrTiO₃(100)- $\sqrt{13}\times\sqrt{13}$ surfaces
*Kyungmin Kim¹, Shiro Yamazaki², Daiki Katsube³, Hayato Yamashita¹, Masayuki Abe¹ (1. Graduate School of Engineering Science, Osaka University, 2. Department of Physics, School of Science, Tokyo Institute of Technology, 3. Department of Electrical, Electronics and

- Information Engineering, Nagaoka University of Technology)
- [2P11] Development of atomic-resolution holography microscope (II)
*Hiroshi Daimon¹, Hiroki Momono², Hiroyuki Matsuda³, Laszlo Toth⁴, Yu Masuda⁵, Kouichi Moriguchi⁵, Keiko Ogai⁵, Soichiro Takeuchi⁶, Yusuke Hashimoto⁶, Tomohiro Matsushita⁶ (1. Toyota Physical and Chemical Research Institute, 2. NIT, Yonago College, 3. Institute for Molecular Science, 4. Univ. Debrecen, 5. APCO Ltd., 6. Nara Institute of Science and Technology (NAIST))
- [2P12] High spatial resolution imaging of water clusters on Cu(110) by atomic force microscopy
*Akitoshi Shiotari^{1,2}, Yoshiaki Sugimoto¹ (1. Department of Advanced Materials Science, The University of Tokyo, 2. Fritz-Haber Institute of the Max-Planck Society)
- [2P13S] Study of large Barkhausen jump in laminated magnetic thin films
*Atsushi Matsuo¹, Norimichi Watanabe¹, Susumu Abe¹, Akiyoshi Nakayama¹ (1. Graduate School of Engineering, Kanagawa University)
- [2P14S] Relationship of substrate surface roughness to photocatalytic effect of titanium dioxide thin film
*Takeda Katsuyuki¹, Takano Ichiro² (1. Department of Electrical and Electronic Engineering, Graduate School of Engineering, Kogakuin University, 2. Department of Electrical and Electronic Engineering, Kogakuin University)
- [2P15] Characterization of deep interface states in SiO₂/B-doped CVD diamond using the transient phot capacitance method
*osamu maida¹, Taishi Kodama¹, Daisuke Kanemoto¹, Tetsuya Hirose¹ (1. Graduate School of Engineering, Osaka University)
- [2P16S] Extraction of spinodal decomposition regulators in Shirasu porous glass thin film formation
*Nachi Chaya¹, Daisuke Noguchi¹, Kyosuke Teramura², Tomoyasu Yano², Michiko Kurihara³, Chieko Kondo³ (1. National Institute of Technology, Miyakonojo College, 2. MITSUI MINING & SMELTING CO.,LTD., 3. Takachiho Shirasu)
- [2P17S] Development of phase separation sputtering technology using the kinetic energy of sputtered particles
*Ayumu Tanaka¹, Daisuke Noguchi¹, Kyosuke Teramura², Tomoyasu Yano², Michiko Kurihara³, Chieko Kondo³ (1. National Institute of Technology, Miyakonojo College, 2. MITSUI MINING & SMELTING CO.,LTD., 3. Takachiho Shirasu)
- [2P18] Properties of TiO₂ Films fabricated by reactive sputtering with CO gas
*Mamiko Kobayashi¹, Ozu Ikeda¹, Eigo Utsugi¹, Kyota Noma¹, Takahisa Ichinohe¹, Hideki Ohno¹ (1. National Institute of Technology, Tokyo College)
- [2P19S] Decoloration voltage dependence of electrochromic properties of tungsten oxide films prepared by reactive sputtering
*kosuke Hosaka¹, Reiko Miyoshi¹, Mian Md Shurz¹, Nakano Takeo¹ (1. seikei university)
- [2P20] Electronic states of thin films of π -conjugated molecule DBP oriented on Ag(110) substrate
*shunya otaki¹, keisuke fukutani², satoshi kera^{1,2} (1. Graduate School of Science and Engineering, Chiba Univ, 2. Institute for Molecular Science)
- [2P21] Low-temperature synthesis of epitaxial LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ thin films
*Kaishu Soeda¹, Masnori Owari¹, Susumu Shiraki¹ (1. Nippon Institute of Technology)

- [2P22] Deformation Analysis of graphene using Scanning Kelvin Probe technique
Kikuo Mori¹, Miyuki Tanaka², Sumiko Kawabata², Mitsuhiro Okada², Toshitaka Kubo², *tetsuo shimizu² (1. Yazaki Research Laboratory, 2. AIST)
- [2P23S] Development of analysis method for thermoelectric performance of CNT thin films and its application to semiconductor purity and alignment dependence
*Junei Kobayashi¹, Takahiro Yamamoto² (1. Graduate School of Engineering, Tokyo University of Science, 2. Faculty of Science, Tokyo University of Science)
- [2P24] Evaluation of local exciton dynamics of single-layer WS₂ using time-resolved multi-probe STM
*Ryosuke Mizuno¹, Hiroyuki Mogi¹, Naoki Wada², Yasumitsu Miyata², Yusuke Arashida¹, Shoji Yoshida¹, Osamu Takeuchi¹, Hidemi shigekawa¹ (1. School of Science and Engineering, University of Tsukuba, 2. Graduate School of Science, Tokyo Metropolitan University)
- [2P25S] Particle size effect on photothermal conversion of black carbon particles
*Mako Yamamoto¹, Miu Hurusawa¹, Mikiya Kaneda¹, Yoshikazu Homma¹, Takahiro Yamamoto¹ (1. Tokyo University of Science)
- [2P26S] Structural identification of α -terthiophene single molecule junction by surface-enhanced Raman scattering
*Shuji Kobayashi¹, Satoshi Kaneko^{1,2}, Tomoaki Nishino¹ (1. Tokyo Institute of Technology, 2. JST PRESTO)
- [2P27] Improvement of thermoelectric power of carbon nanotubes by Pd adsorption
*Moka Miyabe¹, Nakamura Kengo¹, Yamamoto Takahiro¹ (1. Tokyo University of Science)
- [2P28S] Fabrication of copper oxide nanowires by thermal oxidation method and observation of Cu₂O/CuO heterostructure
*Hiroki Morishita¹, Shunjiro Fujii¹, Shin-ichi Honda¹, Toshitaka Kubo², Tetsuo Shimizu² (1. University of Hyogo, 2. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology)
- [2P29Y] Theoretical study on optimization of thermoelectric properties of nitrogen-doped carbon nanotubes
*manaho matsubara¹, Kenji Sasaoka¹, Takahiro Yamamoto¹, Hidetoshi Fukuyama¹ (1. Tokyo University of Science)
- [2P30] Growth process and morphology of Titanium oxide nanowire
*satoko kuwano¹, hayato sato¹, naoki saito¹, shinnosuke sasaki¹, hitoshi suzuki¹, akiko nomura², kazuyo omura², yotoshi noriharu^{2,3} (1. Tohoku Gakuin University, 2. Tohoku University, 3. Kyushu University)
- [2P31] Molecular dynamics analysis for rotational motions of water molecules encapsulated in a carbon nanotube
*kenji sasaoka¹, Takahiro Yamamoto^{1,2} (1. Water Frontier Research Center, Tokyo University of Science, 2. Graduate School of Science, Osaka University)
- [2P32] Film thickness evaluation of porous organic thin films fabricated at the air/liquid interface
*Yuto Fujita¹, Kanae Yamanami¹, Ryu Asari¹, Kazuma Matsui¹, Tomoko K. Shimizu¹ (1. Keio University)

- [2P33S] Influence of a nitrogen dope in a TiO₂ layer on Cu₂O/TiO₂ thin-film solar cells
*Masaki Yanagisawa¹, Takano Ichiro² (1. Graduate School of Engineering, Kogakuin University, 2. Kogakuin University)
- [2P34S] Extraction of antibacterial regulators of Shirasu thin film and elucidation of antibacterial mechanisms
*Yuka Yasuda¹, Daisuke Noguchi¹, Michiko Kurihara², Chieko Kondo² (1. National Institute of Technology, Miyakonojo College, 2. Takachiho Shirasu)
- [2P35] Molecular dynamics analysis of shearing behavior in nano-scale thin-film
*Ayase Nomura¹, Naoki Matamoto¹, Kazuhiro Tada¹ (1. National Institute of Technology, Toyama College)
- [2P36S] Construction of a novel imaging platform for electric fields in artificial cell membranes
*Hironori Kageyama^{1,3}, Daiki Ando^{2,3}, Madoka Sato^{1,3}, Maki Komiya³, Teng Ma⁴, Kensaku Kanomata⁵, Fumihiko Hirose⁵, Ayumi Hirano-Iwata^{3,4} (1. Graduate School of Biomedical Engineering, Tohoku University, 2. Graduate School of Engineering, Tohoku University, 3. Research Institute of Electrical Communication (RIEC), Tohoku University, 4. Advanced Institute for Material Research (WPI-AIMR), Tohoku University, 5. Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University)
- [2P37] Effect of non-equilibrium space on initial aggregation of amyloid β at lipid membrane interface
*akane iida¹, Hideki Nabika² (1. Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University, 2. Faculty of Science, Yamagata University)
- [/] 企業展示 (コアタイム)
株式会社アールデック
入江工研株式会社
株式会社荏原製作所
株式会社大阪真空機器製作所
サエス・ゲッターズ・エス・ピー・エー 日本支店
産業技術総合研究所
シエンタ オミクロン株式会社
株式会社島津製作所
ツジ電子株式会社
株式会社テクノポート
株式会社東京インスツルメンツ
東京電子株式会社
株式会社トヤマ
ブルカージャパン株式会社
株式会社ユニソク
ライボルト株式会社

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

強磁性線における大バルクハウゼンジャンプに関する研究

○二宮 美勇氣, 渡邊 騎通*, 阿部 晋, 中山 明芳

神奈川県立大学大学院 工学研究科

Study of Large Barkhausen Jump at Ferromagnetic Wire

○Miyuki Ninomiya, Norimichi Watanabe*, Susumu Abe and Akiyoshi Nakayama

Kanagawa University, Graduate School of Engineering

1. はじめに

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

2. 実験

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

3. まとめ

Fe-Co-V 強磁性線にひねり処理を施し、大バルクハ

ウゼンジャンプによる励磁周波数に依存しない出力電圧を観測した。

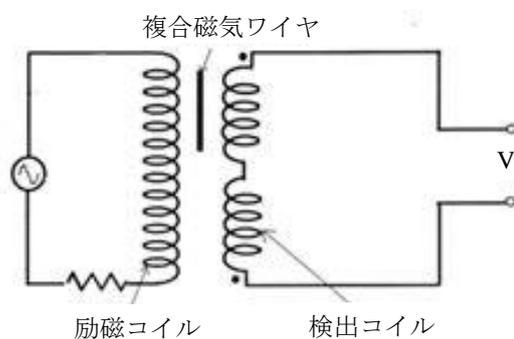


図1 測定回路

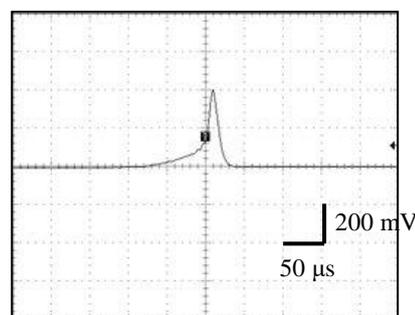


図2 出力電圧波形

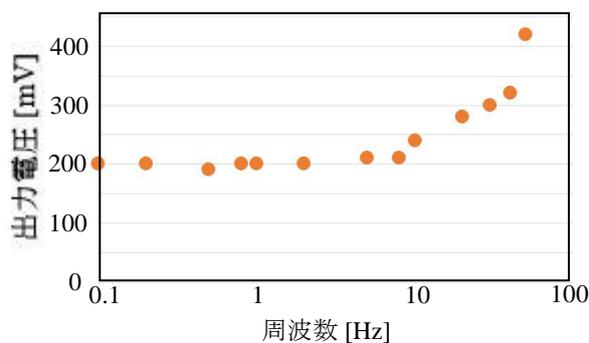


図3 出力電圧の周波数特性

参考文献

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

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

Cu(001)c(4×2)-Bi 表面の電子状態

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

¹東京工業大学物質理工学院, ²東京大学物性研究所, ³東京工業大学理学院

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

○Nanao Morii¹, Kei Nagatomo¹, Koichi Takemura¹, Takumi Ouchi¹, Hitomi Uryu¹, Shunsuke Nagao¹,
Rio Kawazoe¹, Takushi Iimori², Fumio Komori¹, Hiroyuki Hirayama³ and Kan Nakatsuji^{1*}

¹Department of Materials Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology

²Institute for Solid State Physics, University of Tokyo ³Department of Physics, Tokyo Institute of Technology

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

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

Figure 1(b)は、1×1-Cu の表面ブリルアンゾーンにおける $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ 方向に沿って測定した c(4×2)-Bi 表面のバンド分散である。清浄 Cu 表面の表面状態については \bar{M} 点付近に存在していたタム状態が Bi 蒸着により完全に消滅し、 $\bar{\Gamma}$ 点付近の S₇ バンドに結合エネルギーの小さい方へ 0.2 eV、エネルギーシフトが見られた。その他の表面状態にはほとんど変化が見られなかった。また、A₁-A₃ で示している新たな表面状態が確認された。

このうち、A₃ は先行研究で報告された c(2×2)-Bi 表面の I₁ バンドと結合エネルギー、波数共に類似することから、Bi sp と Cu 3d の混成に由来する状態であると考えられる³。A₁, A₂ については c(4×2)-Bi に特有の状態で、他の Bi/Cu(001)再構成表面には類似するものは見られない。また、今回は $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ 、 $\bar{\Gamma} - \bar{X}$ の 2 方向を測定したが、ラッシュバ効果によるスピン分裂バンドの徴候はいずれも見られなかった。

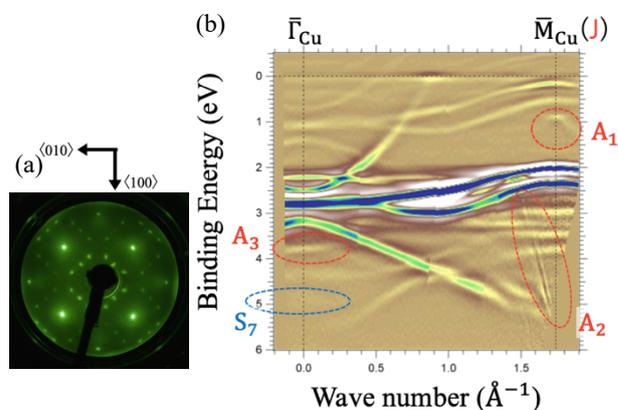


Fig. 1 Cu(001)c(4×2)-Bi表面のLEEDパターン(a)、および $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ 方向のバンド分散(b)

文 献

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

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

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

Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -B 表面上の Bi(110)超薄膜の電子状態○大内 拓実¹, 中村 玲雄¹, 竹村 晃一¹, 志村 舞望², 潮田 亮太²,
飯盛 拓嗣³, 小森 文夫¹, 平山 博之², 中辻 寛^{1*}¹東京工業大学物質理工学院, ²東京工業大学理学院, ³東京大学物性研究所Electronic structure of Bi(110) ultra-thin films grown on Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -B substrates○Takumi Ouchi¹, Leo Nakamura¹, Koichi Takemura¹, Maimi Shimura², Ryota Ushioda²,
Takushi Iimori³, Fumio Komori¹, Hiroyuki Hirayama² and Kan Nakatsuji^{1*}¹Department of Materials Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology,²Department of Physics, Tokyo Institute of Technology,³Institute for Solid State Physics, University of Tokyo

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

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

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

Figure 1 に ARPES で測定した heavily As-doped Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -B表面上におけるBi(110)超薄膜のバ

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

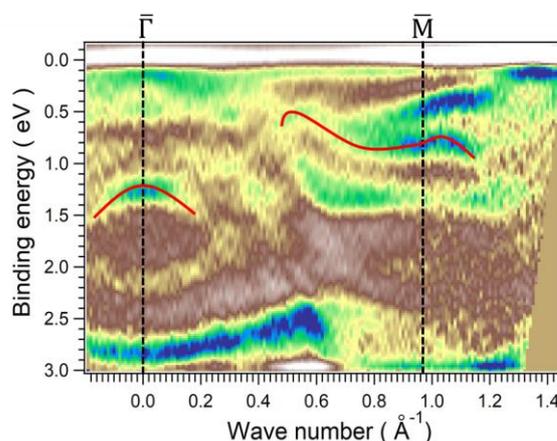


Fig. 1. heavily As-doped Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -B 表面上の Bi(110)超薄膜(4 ML)のバンド分散

文 献

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

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

ARUPS によるルブレ単結晶のバンド分散測定と理論計算との比較

○村上 雅紀¹, 福谷 圭祐², 岡上 大二郎³, 福井 賢一^{2,3}, 石井 宏幸⁴, 解良 聡^{1,2*}

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

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

○Masaki Murakami¹, Keisuke Fukutani², Daijiro Okaue³, Ken-ichi Fukui^{2,3}, Hiroyuki Ishii⁴
and Satoshi Kera^{1,2*}

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

1. はじめに

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

このような有機半導体の中でもルブレ単結晶は、分子性有機半導体の中で高い正孔移動度 (~40cm²/Vs) が報告されており [1]、デバイス応用におけるその重要性から理論・実験両面においてバンド構造解明に向けた精力的な研究が行われてきた [2]。しかしながら、理論計算 [3] と ARUPS の結果の整合性の乏しさなどから、そのバンド構造の詳細について未だに統一見解が得られていない。

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

2. 実験方法

使用したルブレ単結晶は物理気層輸送法により作製し、数 μm 程度以下の薄い結晶 (-2mm² 片) を金基板上に転写することで試料を作製した。

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

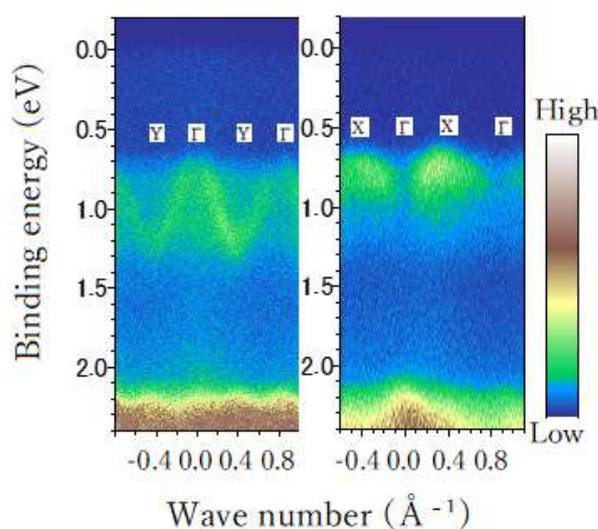


Fig.1. ルブレ単結晶 Γ -Y 方向 (左) と Γ -X 方向 (右) の ARUPS の E-k マップ

3. 結果と考察

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

文 献

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

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

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

炭素繊維強化プラスチックの炭素繊維-樹脂界面の剥離に関する MD 計算

○鈴木 康平¹, 山本 貴博²¹東京理科大学大学院工学研究科電気工学専攻, ²東京理科大学理学部物理学科MD Simulation on Exfoliation of Carbon Fiber-Resin Interface
in Carbon Fiber Reinforced Plastics○Kohei Suzuki¹, Takahiro Yamamoto²¹ Department of Electrical Engineering, Tokyo University of Science,² Department of Physics, Tokyo University of Science

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

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

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

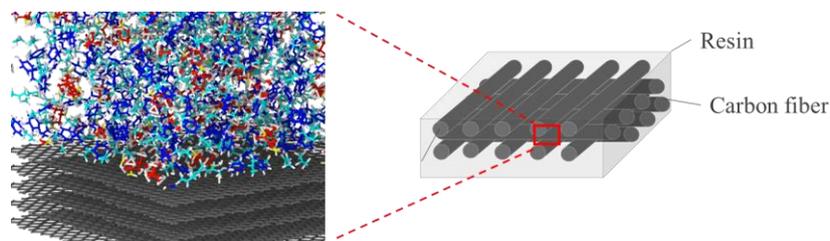


図1. CFRPs 界面

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

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

ファセット化マクロステップがある微斜面の表面荒さ

○阿久津 典子*

大阪電気通信大学工学部

Roughness of a vicinal surface with faceted macrosteps

○Noriko Akutsu*

Faculty of Engineering, Osaka Electro-Communication University

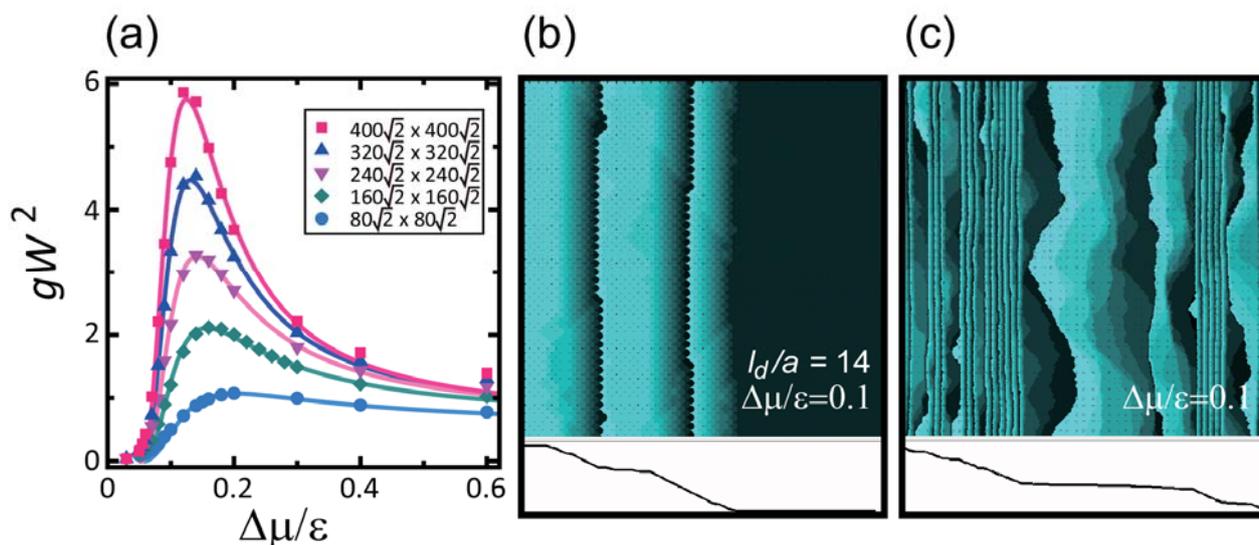


Fig. 1. (a) 微斜面の表面ゆらぎ幅の二乗の結晶成長駆動力($\Delta\mu$)依存性。(b) (c) 微斜面のスナップショット(4×10^8 MCS/site)。上図は上から表面を見た図、下図は横から表面を見た図。(b) 表面サイズ $40\sqrt{2} \times 40\sqrt{2}$ (c) 表面サイズ $320\sqrt{2} \times 320\sqrt{2}$ 。 $k_B T/\varepsilon = 0.4$ 。 $\varepsilon_{in}/\varepsilon = -0.9$ 。 表面傾斜 $p = 0.530$ 。

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

平衡状態に近い非平衡定常状態ではマクロステップ端の凹角部からの 2 次元核形成律速成長する [2]。このような微斜面について、表面荒さをモンテカルロ法で計算したのが Fig.1(a)である。平衡状態($\Delta\mu=0$)ではゆらぎ幅はゼロであった。しかし予期せぬことに、非平衡定常状態ではゆ

らぎ幅が表面のサイズが増大すると増大することが得られた (Fig.1 (a))。これは定義から微斜面がラフであることを示す。また、表面の幅はマクロステップの形成・解消点 $\Delta\mu_R$ (表面サイズに依存する) で最大になった。実際、モンテカルロ法によるスナップショットを見ると、小さいサイズではファセット化の様子がよく解るが (Fig.1 (b))、大きいサイズでは、ステップ端から離脱した素ステップ列の空間的ゆらぎの有るパターンが見える (Fig.1 (c))。

文 献

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

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

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

○阿久津 典子*

大阪電気通信大学工学部

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

○Noriko Akutsu*

Faculty of Engineering, Osaka Electro-Communication University

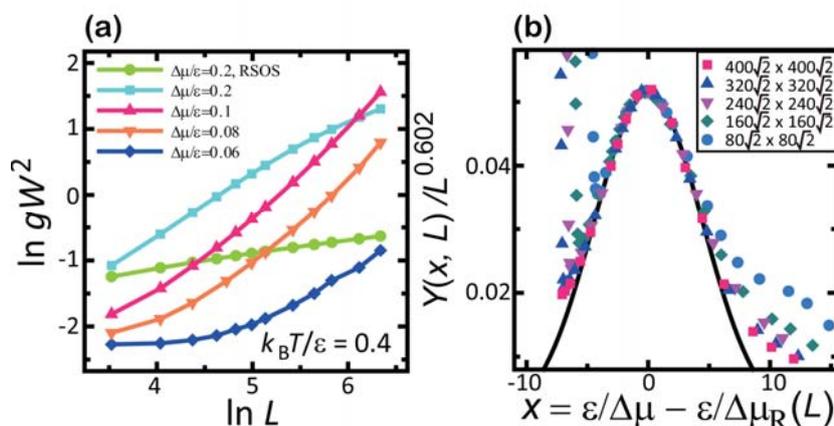


Fig. 1. (a) 表面の幅の二乗のサイズ依存性[1]。見かけのラフネス指数は0.6~0.85。Lは系のサイズ。(b) スケーリング関数 [1]。サイズ ∞ におけるラフネス指数は0.60。 $k_B T/\varepsilon = 0.4$ 。 $\varepsilon_{int}/\varepsilon = -0.9$ 。 表面傾斜 $p = 0.530$ 。

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

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

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

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

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

文 献

- 1) A. L. Barabasi and H. E. Stanley, *Fractal Concepts in Surface Growth* (Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1995).
- 2) J. Krim, G. Palasantzas, *Int. J. Mod. Phys. B*, **9**, 599-632 (1995).
- 3) N. Akutsu, *Sci. Rep.*, **11**, 3711 (2021).

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

N⁺イオンビーム照射が PTFE の表面化学状態に及ぼす熱の影響○中山 芳隆¹, 鷹野 一郎^{2*}¹工学院大学大学院工学研究科, ²工学院大学工学部Thermal effects for surface chemical state of PTFE irradiated by N⁺ ion beam○Yoshitaka Nakayama¹ and Ichiro Takano^{2*}¹Graduate School of Engineering, Kogakuin University, ²Faculty of Engineering, Kogakuin University

1. はじめに

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

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

2. 実験方法

実験はマルチプロセスコーティング装置 (ULVAC Corp.) を使用し、磁場質量分析器により N⁺イオンに分析した直径 20mm のイオンビームを加速電圧 10kV、イオン電流密度 7 μ A/cm² で照射した。PTFE には、フッ素樹脂粘着テープ (日東電工(株)No.903UL) を用い、熱伝導率において約 10 倍の差となるガラス基板とステンレス基板に貼付した。照射時間は 0~700s で変化させ、連続照射した試料と 10%のデューティサイクルで間欠照射した試料を製作した。表面改質した PTFE の表面化学状態は、X 線光電子分光装置 (Kratos Ultra, Shimadzu Corp.) により測定し、主として C 1s 軌道のスペクトルを波形分離し評価した。²⁾

3. 実験結果と考察

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

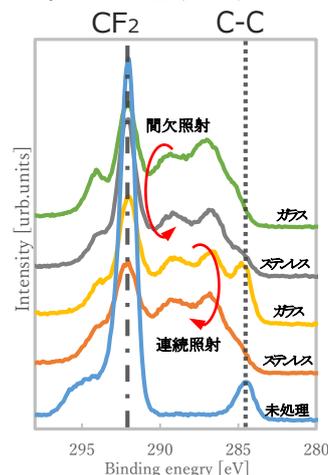


Fig. 1. N⁺イオンビーム照射した PTFE の表面化学状態

4. まとめ

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

文 献

- 1) 家坂昂希, 鷹野一郎: 電気学会論文誌 A, Vol.141, No.1, pp34-39(2021)
- 2) 筏義人: 高分子表面の基礎と応用 (上), 化学同人, p76,80(1986)

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

規則配列クラウンエーテル環状分子膜の一次元ポリマー化の STM 研究

○吉田 彩乃¹, 西野 史², 山田 豊和^{1,2*}¹千葉大学工学部, ²千葉大学大学院工学研究院

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

○Ayano Yoshida¹, Fumi Nishino¹, Toyo Kazu Yamada^{1*}¹Faculty of Engineering in Chiba Univ., ²Graduate School of Engineering in Chiba Univ.

1. はじめに

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

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

2. 実験結果

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

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

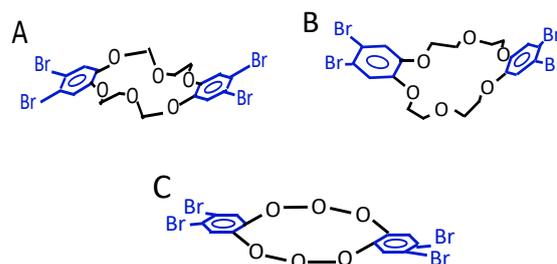


Fig. 1. クラウンエーテル環状分子のモデル構造。(A, B) 気相と (C) Cu(111)表面上での環が開いた構造。

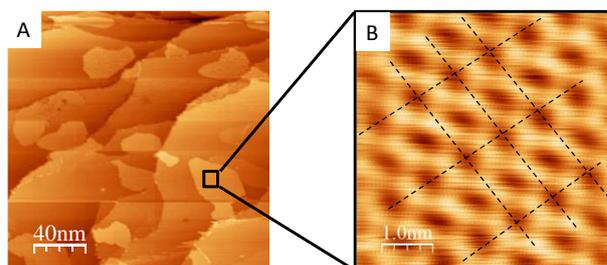


Fig. 2. Cu(111)上のクラウンエーテル島。(A) 200 nm × 200 nm, 試料バイアス -2.5 V, 電流 10 pA。(B) 5.0 nm × 5.0 nm, 試料バイアス -0.8 V, 電流 20 pA。

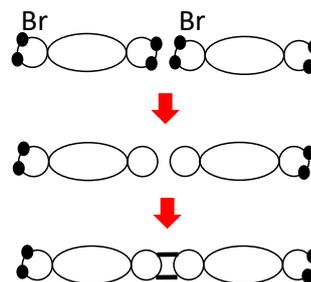


Fig. 3. ポリマー化のモデル図。

文 献

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

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

STM の電流による SrTiO₃(100)- $\sqrt{13} \times \sqrt{13}$ 表面上の原子スイッチ

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

Atom switch by STM current on SrTiO₃(100)- $\sqrt{13} \times \sqrt{13}$ surfaces

○Kyungmin Kim^{1*}, Shiro Yamazaki², Daiki Katsube³, Hayato Yamashita¹, and Masayuki Abe¹

¹Graduate School of Engineering Science, Osaka University, ²Department of Physics, School of Science, Tokyo Institute of Technology, ³Department of Electrical, Electronics and Information Engineering, Nagaoka University of Technology

1. はじめに

遷移金属酸化物は、電荷・スピン・軌道の自由度が密接に絡み合うことで様々な興味深い物性を示す。特に、絶縁体であるペロブスカイト型酸化物薄膜の SrTiO₃ と LaAlO₃ の界面に生じる金属的界面状態は、次世代の酸化物薄膜デバイスとして注目されている¹⁾。

しかしながら、これらの特異な物性は界面の原子スケールでの原子構造や電子状態に非常に敏感であるにもかかわらず、それらを精密に対応付けた研究は困難であった。そこで我々は、まず基板となる SrTiO₃ に対して原子スケールで原子構造と電子状態を評価することを出発点とした。その過程で、遷移金属酸化物基板としては稀な SrTiO₃ 基板上的原子スイッチ²⁾を発見したので報告する。原子スイッチをプローブとして用い、SrTiO₃ の知られざるダイナミックな側面に迫る。

2. 実験方法

試料には信光社製の Nb ドープ (0.05 wt%) の SrTiO₃(100) 基板を用いた。まず O₂ 分圧 1×10^{-4} Pa において 500°C で 2 時間デガスし、次に O₂ 分圧 1×10^{-3} Pa において 850°C で 1 時間アニールした。反射高速電子線回折 (RHEED) により ($\sqrt{13} \times \sqrt{13}$)-R33.7° (以後 $\sqrt{13}$) 表面再構成を確認した。実験はオミクロン社製の走査トンネル顕微鏡 (STM) / 原子間力顕微鏡 (AFM) 複合装置を用い、 1×10^{-9} Pa の超高真空中において 78 K の液体窒素温度下で行った。探針は qPlus センサーを用い、加振させた状態で STM 画像を取得した。

3. 結果

まず、単位ユニットセルステップと $\sqrt{13}$ 周期の特徴的な格子状構造を示す原子スケールで清浄な SrTiO₃(100)- $\sqrt{13}$ 表面を確認した。また、格子線上や格子点上などに数種類の欠陥が輝点として見られた。

一部の輝点は STM スキャン中に構造が数状態間で不

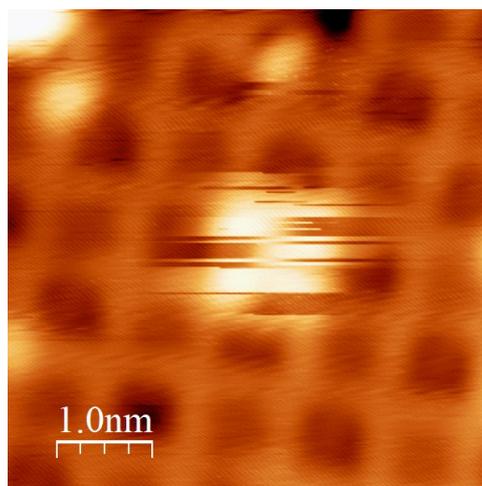


Fig. 1. SrTiO₃(100)- $\sqrt{13}$ 表面の STM 像。中央のノイズは約 15 回の原子スイッチを示す (V=1.9 V, I=0.01 nA)。

連続に変化する原子スイッチと考えられる (Fig. 1)。

原子スイッチの頻度の電流依存性を調べたところ、電流に大まかに比例して上昇する傾向があり、このことは原子スイッチの機構が電流による一電子過程であることを示唆している。また、原子スイッチの頻度の電圧依存性を調べたところ、およそ 1.8 V から指数関数的に上昇した。これは、およそ 2 V に存在する SrTiO₃ の DOS に近く、原子スイッチの機構が電子励起であることを示唆している。

当日は、STM の電流による SrTiO₃(100)- $\sqrt{13}$ 表面上の原子スイッチに関して、画像から判断できる範囲で定性的な議論を行う。将来的には、電流の時間変化を詳細に測定し、電流/電圧/場所依存性を定量的に評価し、理論計算による原子構造、電子状態と比較することで、電流による原子スイッチの機構を確定する。

文 献

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

*E-mail: u764704g@ecs.osaka-u.ac.jp

原子分解能ホログラフィー顕微鏡の開発(II)

○大門 寛^{1*}, 桃野浩樹², 松田博之³, László Tóth⁴, 益田 有⁵, 森口幸一⁵,
小粥啓子⁵, 竹内走一郎⁶, 橋本由介⁶, 松下智裕⁶

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

Development of atomic-resolution holography microscope (II)

○Hiroshi Daimon^{1*}, Hiroki Momono², Hiroyuki Matsuda³, László Tóth⁴, Yu Masuda⁵, Kouichi Moriguchi⁵,
Keiko Ogai⁵, Soichiro Takeuchi⁶, Yusuke Hashimoto⁶, Tomohiro Matsushita⁶

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

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

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

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

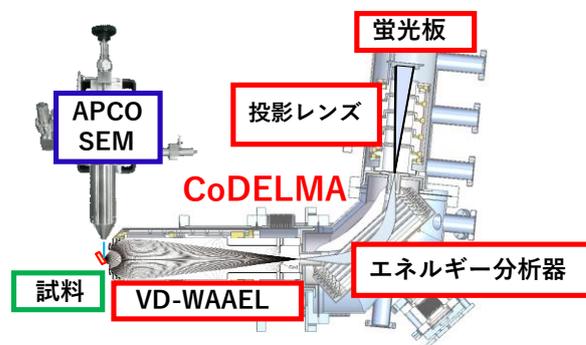


Fig. 1. 原子分解能ホログラフィー顕微鏡

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

文 献

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

*E-mail: daimon@toyotariken.jp

原子間力顕微鏡による Cu(110)表面上の水分子クラスターの高分解能観察

○塩足 亮隼^{1,2*}, 杉本 宜昭¹¹東大新領域, ²フリッツハーバー研究所

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

○Akitoshi Shiotari^{1,2*} and Yoshiaki Sugimoto¹¹University of Tokyo, ²Fritz-Haber Institute of the Max-Planck Society

1. はじめに

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

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

2. 実験および結果・考察

清浄な Cu(110)表面を 40-65 K に冷却し、水を少量吸着させたときの構造を、5 K での STM および AFM 観察によって確かめた。いずれの温度においても水分子は凝集し、クラスターを形成した。探針先端に一酸化炭素(CO)分子を修飾させることにより^{4,5)}、各クラスターに対して高空間分解能 AFM イメージングを行った。それにより、水分子が水素結合によって環状構造となることが示された。その1例として、5員環構造のクラスターの像を Fig. 1 に示す。様々な種類のクラ

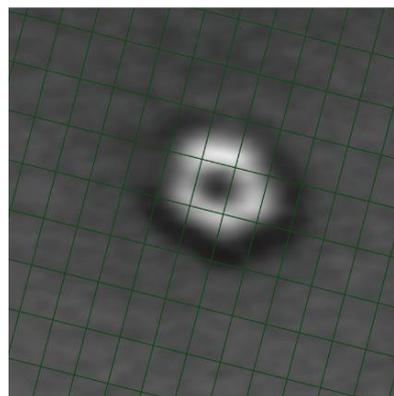


Fig. 1. 40 K において形成した水5量体の AFM 像。メッシュは表面の Cu 原子位置を表す。

スターの構造解明によって、水素結合していない余りの水素原子が環の外側に配置した構造が安定であるという規則性を見出した。

3. おわりに

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

文 献

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

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

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

磁性積層薄膜における大バルクハウゼンジャンプに関する研究

○松尾 惇史, 渡邊 騎通*, 阿部 晋, 中山 明芳

神奈川県大学大学院 工学研究科

Study of large Barkhausen jump in laminated magnetic thin films

○Atsushi Matsuo, Norimichi Watanabe*, Susumu Abe and Akiyoshi Nakayama

Kanagawa University, Graduate School of Engineering

1. はじめに

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

2. 実験

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

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

3. まとめ

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

文 献

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

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

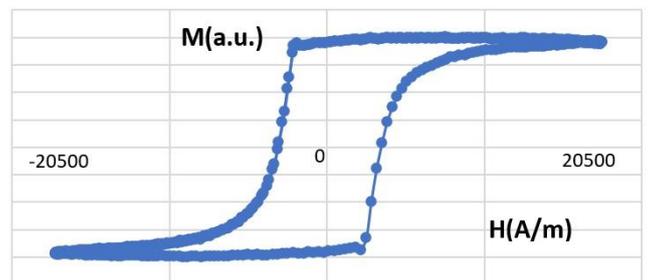


図 1 Fe/Co 積層膜の磁化特性

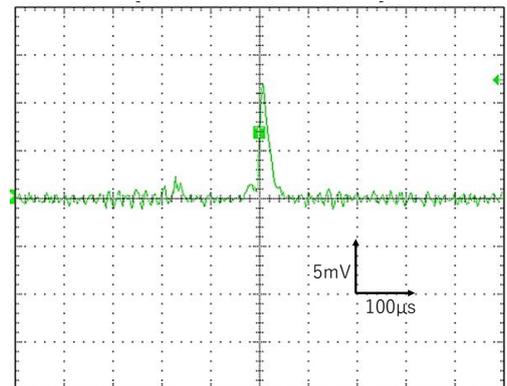


図 2 大バルクハウゼンジャンプによるパルス電圧
(励磁磁界 9700A/m, 1 Hz)

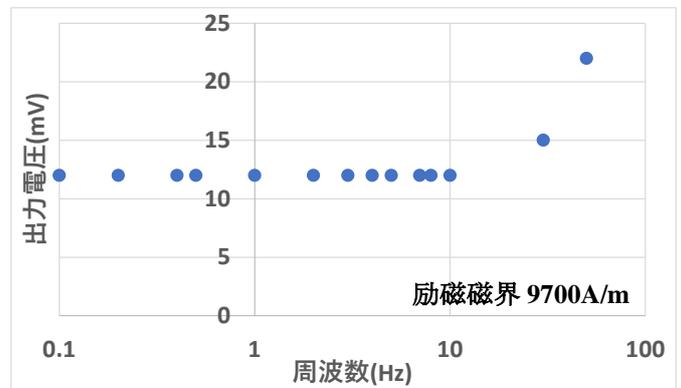


図 3 大バルクハウゼンジャンプによる
パルス電圧の最大値の周波数特性

酸化チタン薄膜の光触媒特性に対する表面粗さの影響

○武田 克行¹, 鷹野 一郎^{2*}¹工学院大学大学院電気・電子工学研究科, ²工学院大学

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

○Katsuyuki Takeda¹ and Ichiro Takano^{2*}¹Graduate School of Electrical and Electronic Engineering, Kogakuin University, Kogakuin University²

1. はじめに

近年, 人工光合成に関連した研究が盛んに行われており, 有機物生成を目的とした前段階として水素発生などの報告がなされている. その中でも研究報告が多い材料の一つに二酸化チタン (TiO₂) がある. 我々の先行研究ではその光吸収領域を拡大するため, ガラス基板上に TiO₂/Cu₂O 多層薄膜を作製し光触媒効果の向上を確認した¹⁾. 一方, 太陽電池などでは表面にテクスチャ構造をつくることで, 光吸収の効率化を図っている. そこで, 本研究ではガラス基板表面を研磨する簡便な方法で, 光反応面積の拡大効果を確認する.

2. 実験方法

成膜にはマルチプロセスコーティング装置を用いた. 試料基板には, 15mm×10mm に加工した MICRO SLIDE GLASS を用い, 粗さ P100 の紙やすりで研磨したものを使用した. それぞれの基板は, アルコールにより 10 分間超音波洗浄を行い, さらに真空チャンバーに導入後 Ar ガス雰囲気中で 10 分間スパッタクリーニングを行った. その後, 反応性スパッタリング法により, TiO₂ は O₂ 流量 1.5sccm, スパッタガス Ar 流量 20sccm, RF スパッタ入力電力 100W, Cu₂O は O₂ 流量 10sccm, スパッタガス Ar 流量 15sccm, DC スパッタ入力電力 25W, Cu はスパッタガス Ar 流量 15sccm, DC スパッタ入力電力 30W とし, それぞれ膜厚が 200nm になるように成膜した.

基板の表面組成は X 線光電子分光装置 (JPS-9030, JEOL Corp.) により測定した. ガラス基板の光学特性は紫外可視分光光度計 (UV-2550, Shimadzu Corp.) を用いて吸光度を測定した. 基板の表面粗さはナノサーチ顕微鏡 (SFT-4500, Shimadzu Corp.) を用いて表面粗

さを測定した. メチレンブルー浸漬試験は, 石英セルを 10ppm のメチレンブルー溶液 3ml で満たし, その中に試料を浸漬し人工太陽照明灯を 200W/m² で 6 時間照射した. 所定の時間ごとに, メチレンブルー溶液の色度変化を分光光度計で測定し光触媒特性として評価した.

3. 実験結果

ガラス基板上に TiO₂, Cu₂O, Cu からなる多層膜を作製し, それぞれ TiO₂/Cu₂O/Glass plate, TiO₂/Cu/Glass plate, TiO₂/Glass plate とした. 研磨ガラス基板上のものは, 同様に TiO₂/Cu₂O/R-glass plate, TiO₂/Cu/R-glass plate, TiO₂/R-glass plate とする. ここでは Fig.1 に TiO₂/Cu₂O/R-glass plate と TiO₂/Cu₂O/Glass plate また TiO₂/R-glass plate と TiO₂/Glass plate のメチレンブルー透過率を示す. この透過率には光照射のみによる脱色作用も含まれている. 研磨ガラスと未処理ガラスを比較すると研磨ガラスの方が高効率であった. 研磨ガラス表面の粗さは未処理ガラスの約 40 倍であり, その表面積拡大による上昇が推察できる. また, 研磨ガラスでも Cu₂O を下層に配置することで, TiO₂ 単層を上回ることが確認できた.

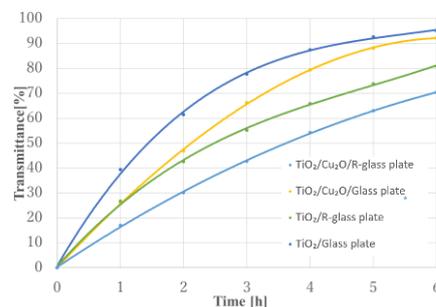


Fig. 1. 光触媒特性

文 献

- 1) 城市晃宏, 鷹野一郎: 2018年日本表面真空学会学術講演会 (2018) 1P51S

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

SiO₂/ホウ素添加 CVD ダイヤモンド界面の過渡光容量法を用いた 界面準位評価

○毎田 修^{1*}, 児玉 大志¹, 兼本 大輔¹, 廣瀬 哲也¹

¹大阪大学大学院工学研究科

Characterization of deep interface states in SiO₂/B-doped CVD diamond using the transient photocapacitance method

○Osamu Maida^{1*}, Taishi Kodama¹, Daisuke Kanemoto¹ and Tetsuya Hirose¹

¹ Graduate School of Engineering, Osaka University

1. はじめに

ダイヤモンド薄膜は高いキャリア移動度, 高い絶縁破壊電界強度, 高熱伝導率などの優れた物性をもつことから次世代のパワーデバイス, 高周波デバイス用材料として期待されている。ダイヤモンド FET デバイスの実現には安定な MIS 構造の構築が必要不可欠であるが, 絶縁膜/ダイヤモンド薄膜界面は一般に界面準位密度が高い。また, 約 5.5 eV というバンドギャップをもつダイヤモンド薄膜と絶縁膜の深い界面準位の詳細は未だ明らかになっていない。そこで本研究では光容量分光法を用いた非輻射欠陥評価系¹⁾を構築し, SiO₂/ホウ素ドーパダイヤモンド薄膜界面の界面準位評価を行った。

2. 実験

基板洗浄を施した高温高圧合成 Ib ダイヤモンド (001) 結晶基板 (3.0×3.0×0.3 mm³) 上に投入マイクロ波パワー 3200 W, 成長温度 1015°C, メタン濃度 4%, 成長圧力 96 Torr を成長条件として膜厚 ≈ 10 μm の B ドープダイヤモンド薄膜をトリメチルボロンをドーパントガスとして B/C 比 5 ppm でホモエピタキシャル成長した。その上に電子ビーム蒸着により膜厚 3 nm の Si 膜を形成し, 処理温度 600°C, 処理時間 10 時間の熱酸化を行い, Al 半透明電極を形成することで SiO₂/ホウ素ドーパダイヤモンド薄膜 MIS 構造を作製した。

3. 結果と考察

作製した SiO₂/ホウ素ドーパダイヤモンド MIS 構造に 2 V の順方向バイアスを印可した結果, リーク電流は 1×10⁻¹² A 以下であり, 良好な絶縁特性が得られた。

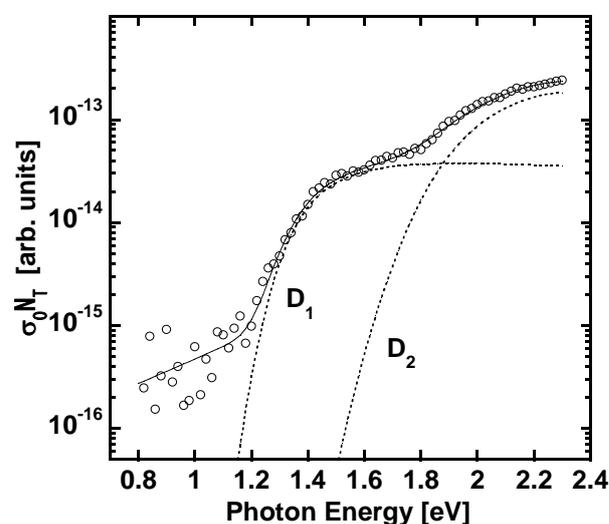


Fig. 1. ダイヤモンド MIS 構造の光容量スペクトル

SiO₂/ホウ素ドーパダイヤモンド薄膜 MIS 構造の励起光エネルギー 0.75 ~ 2.3 eV における光容量スペクトルを図 1 に示す。光エネルギー 1.2 eV 以上の励起光照射にともない顕著な信号強度の増加が見られ, ホウ素ドーパダイヤモンド結晶中のアクセプタ型欠陥に起因する信号と考えられる。一方, 光エネルギー 1.5 eV 以上の励起光照射にともなう信号強度の増加はこれまで報告されておらず, SiO₂/ホウ素ドーパダイヤモンド薄膜界面の界面準位に起因するものと考えられる。

4. 謝辞

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

文 献

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

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

シラス多孔質ガラス薄膜形成におけるスピノーダル分解制御因子の抽出

○茶谷 那知¹, 野口 大輔^{1*}, 寺村 享祐², 矢野 智泰², 栗原 路子³, 近藤 千恵子³¹都城工業高等専門学校物質工学科, ²三井金属鉱業株式会社機能材料事業本部, ³高千穂シラス株式会社R&DセンターExtraction of spinodal decomposition regulators
in Shirasu porous glass thin film formation○Nachi Chaya¹, Daisuke Noguchi^{1*}, Kyosuke Teramura², Tomoyasu Yano², Michiko Kurihara³ and
Chieko Kondo³¹National Institute of Technology, Miyakonojo College, ²MITSUI MINING & SMELTING CO.,LTD., ³Takachiho Shirasu.

1. はじめに

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

2. 実験方法

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

SPM(日立製作所, Nanocute) 及び SEM(日立製作所, S-4800)を用いて行った。

3. 結果及び考察

Fig.1 に作製した薄膜(スピノーダル分解前)の成分化学組成を示す。Ar ガス圧力の増加に伴い、SiO₂は単調減少、Na₂O 及び MgO は単調増加、CaO 及び Al₂O₃は U 字型、Fe₂O₃は逆 U 字型の変化が確認され、薄膜組成が相分離現象の発現に関与することが確認された。また、同一の熱処理条件においてはガス圧力が低い程スピノーダル分解が進行しやすい傾向が確認された。

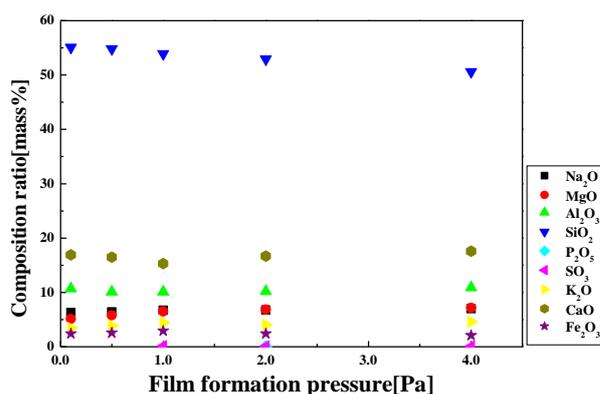


Fig. 1. 成膜後における成分化学組成評価

4. 結論

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

文 献

1)特許番号 : 6103642

2 作花 濟夫 : 材料, 34, 382 (1985).

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

スパッタ粒子の運動エネルギーを利用した相分離スパッタ技術の開発

○田中 愛夢¹, 野口 大輔^{1*}, 寺村 享祐², 矢野 智泰², 栗原 路子³, 近藤 千恵子³

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

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

○Ayumu Tanaka¹, Daisuke Noguchi^{1*}, Kyosuke Teramura², Tomoyasu Yano², Michiko Kurihara³ and
Chieko Kondo³

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

1. はじめに

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

2. 実験方法

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

て算出した³⁾。また、薄膜の成分化学組成比は XRF、表面構造は SPM 及び SEM を用いて評価した。

3. 結果および考察

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

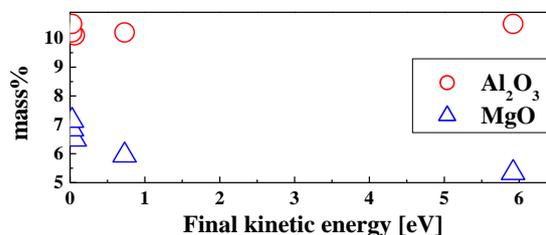


Fig. 1. Al_2O_3 と MgO の成分化学組成比の変化

4. 結論

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

参考文献

- 1) https://shingi.jst.go.jp/past_abst/abst/p/14/1406/m905.pdf (参照 2021年8月23日).
- 2) <https://shingi.jst.go.jp/var/rev/0/0001/2145/miyakonojo01.pdf> (参照 2021年8月23日).
- 3) K.Meyer. et.al, J. Appl. Phys. **52**, 5803 (1981).

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

CO ガスを用いた反応性スパッタリングによる TiO₂ 薄膜の形成と評価

○小林 真美子, 池田 雄皇, 宇都木 瑛人, 野間 恭太, 一戸 隆久*, 大野 秀樹

東京工業高等専門学校

Properties of TiO₂ films fabricated by reactive sputtering with CO gas

○M. Kobayashi, O. Ikeda, E. Utsugi, K. Noma, T. Ichinohe and H. Ohno

National Institute of Technology, Tokyo College

1. はじめに

インジウムスズ酸化物薄膜に代表される透明導電膜(TCO 膜)は、構成元素の希少性により代替材料が必要である¹⁾。透明導電膜の候補として、二酸化チタン(TiO₂)系材料が注目されている²⁾。

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

2. 実験方法

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

3. 結果

CO 濃度 6%のときの最大透過率は約 25%、CO 濃度 40%のときは約 75%であった。CO 濃度が高くなるにつれて透過率が上昇する一方、抵抗率は高くなった。600℃の熱処理後は、いずれも 80%以上の高透過率を示した。各熱処理温度における CO 濃度と抵抗率の関係を Fig. 1 に示す。CO 濃度が高くなるにつれて抵抗率が高くなり、比較的低温の熱処理で絶縁性を示すことが分かった。比較的低い抵抗率を示した CO 濃度 6%の膜では 400℃までほぼ一定の抵抗率を保ち、600℃で絶縁性を示した。一方 CO 濃度 40%では、400℃以上の熱処理で絶縁性を示した。XRD 法による分析結果で

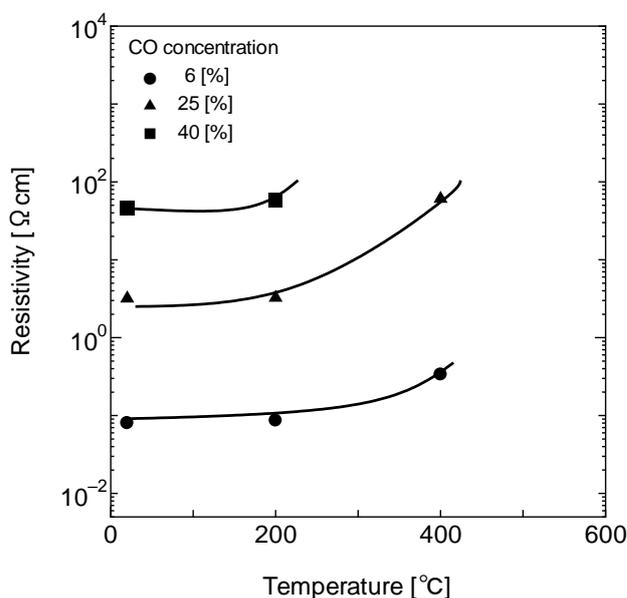


Fig. 1 各熱処理温度における抵抗率

は、いずれも 400℃以下ではアモルファス構造を示したが、600℃では結晶化が見られた。このとき CO 濃度 6%ではルチル型である一方、40%ではアナターゼ型であった。アモルファス薄膜を結晶化すると低抵抗の多結晶薄膜を得られるとの報告³⁾もあるが、本結果はアモルファス構造において低抵抗化が得られる膜の知見が示唆されたものと思われる。

文 献

- 1) T. Ishida, M. Okada, T. Tsuchiya, T. Murakami, M. Nakano: *Thin Solid Films*, **519**, 1934 (2001).
- 2) 一杉太郎, 古林寛, 長谷川哲也: *J. Vac. Soc. Jpn.*, **50**, 111 (2007).
- 3) 大島浩一, 新妻清純, 移川欣男: “TiO₂ 薄膜の電気的性質に及ぼす熱処理の影響”, 電気学会基礎・材料・共通部門大会講演論文集VII-3 (2007).

*E-mail: ichi@tokyo-ct.ac.jp

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

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

¹成蹊大学大学院理工学研究科

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

○Kosuke Hosaka¹, Reiko Miyoshi¹, Md. Suruz Mian¹, Takeo Nakano

¹Dept. of Science and Technology, Seikei University

1. 緒言

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

2. 実験方法

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

3. 結果

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

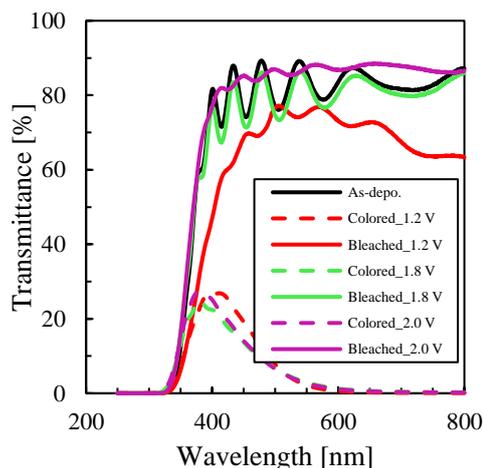


Fig.1 消色電圧に対する透過スペクトルの変化

文 献

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

*E-mail: nakano@st.seikei.ac.jp

【ここには印刷段階で著者名が入ります。】

XXX

Ag(110)基板上に配向した π 共役系分子薄膜(DBP)の電子状態○大瀧 峻也¹, 福谷 圭祐², 解良 聡^{1,2*}¹千葉大院融合理工学府, ²分子科学研究所Electronic states of thin films of π -conjugated molecule DBP oriented on Ag(110) substrate○Shunya Otaki¹, Keisuke Fukutani², and Satoshi Kera^{1,2*}¹Graduate school of Science and Engineering, Chiba Univ., ²Institute for Molecular Science

1. 序論

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

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

2. 実験方法

Ag(110)基板は、スパッタアニールサイクルにより清浄面を得た。DBP粉末の入った坩堝を加熱し、真空蒸着により、単層膜を作製した。最表面の電子状態が観測可能なMAES(He²⁺23S)とUPS(HeI)の膜厚依存性を同

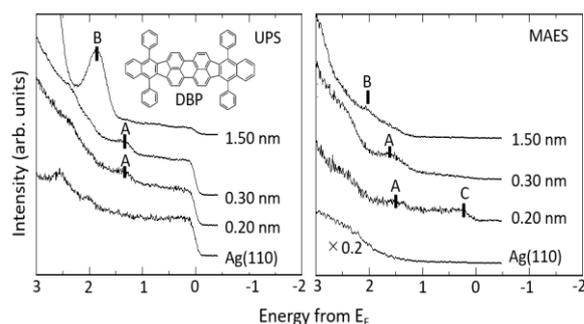


Fig. 1 UPS、MAES スペクトル (単層膜付近、多層膜) 一試料について評価した。蒸着、測定は全て室温にて行った。

3. 実験結果

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

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

参照

[1]白石龍 ほか、第64回応用物理学会春季学術講演会

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

LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ エピタキシャル薄膜の低温合成

○副田海周^{1*}, 尾張 眞則², 白木 将^{1,2}

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

Low-temperature synthesis of epitaxial LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ thin films

○Kaishu Soeda^{1*}, Masanori Owari², and Susumu Shiraki^{1,2}

¹Environmental Symbiotic System Major, Nippon Institute of Technology,

²Department of Applied Chemistry, Nippon Institute of Technology

1. はじめに

リチウムイオン二次電池は、過去 20 年にわたって、携帯電話、ノートパソコンなどの携帯用電子機器に広く使用されてきた。最近では、電気自動車、定置型エネルギー貯蔵などの大規模用途でも有望な技術と見なされている。これらの要件を満たすため大容量、高電圧、および低コストの正極材料の開発が急務となっている。スピネル構造を持つ LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ (以下、LNMO)^{1,2} は、3 次元的なリチウムイオン拡散経路を有し、5V 級の高電位を発生する正極材料である。現在普及している Li イオン電池は、正極に充放電電圧が 4V 程度の LiCoO₂ を使用しているため、その充放電電圧を現在の LiCoO₂ の 4V から LNMO の 5V にすることが出来れば、エネルギー密度の向上にもつながる。一般に、LNMO のような遷移金属酸化物の合成では、1000 度前後での焼結プロセスが必要であり、新規電池材料の実用化には焼結温度の低温化による低コスト化も重要なポイントである。本研究では、LNMO のエピタキシャル薄膜の低温合成を目指し実験を行なった。

2. 実験方法

キャノンアネルバ製 EB1000 を用いて、RF スパッタリング法により LNMO の薄膜作製を行った。基板には、SrTiO₃ (111) 単結晶基板 (STO) を用いた。成膜時の全圧は 3.0 Pa、Ar ガス導入流量は 3.0 mL/min、O₂ ガス導入流量は 5.0 mL/min、RF 出力は 50 W、ターゲットと基板間の距離は 50 mm、基板温度は室温 (21°C)、成膜時間は 30 分であった。作製した薄膜は、ホットプレートを用いて大気中 100°C、200°C、300°C、400°C、500°C のいずれかで 15 時間の加熱処理を行い、X 線回折 (XRD) 測定を行った。測定には、リガク製 Ultima IV ならびに Smart Lab を用いた。

3. 結果

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

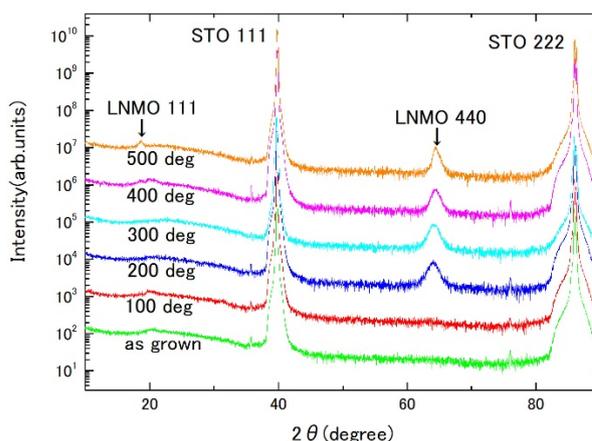


Fig. 1. 加熱温度による回折パターンの変化

文 献

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

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

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

ケルビンプローブ法を用いたグラフェンの変形解析

森喜久雄^{1*}、田中深幸²、川端澄子²、岡田光博²、久保利隆²、○清水哲夫^{2*}¹矢崎総業株式会社、²国立研究開発法人産業技術総合研究所

Deformation Analysis of graphene using Scanning Kelvin Probe technique

Kikuo Mori^{1*}, Miyuki Tanaka², Sumiko Kawabata², Mitsuhiro Okada²,
Toshitaka Kubo² and ○Tetsuo Shimizu²¹Yazaki Research Laboratory, ²National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

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

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

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

に暗いコントラストが伸びているのが観察された。このことは、変形に伴いグラフェンが引っ張られてグラフェンが割れた結果を反映していると考えている。

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

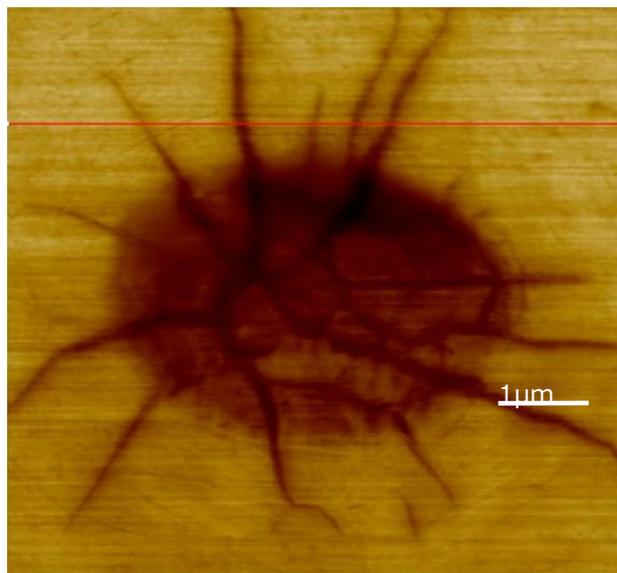


Fig. 1. サファイア基板上に 1 μm の厚さで銅 (111 面) を成膜した試料に、CVD 法でグラフェンを成膜した。そのグラフェン表面にタングステン探針を用いてインデンテーションを行った表面の仕事関数像である。明るいコントラストほど仕事関数が高い。凹凸像では、検出が難しいグラフェンの割れを高分解能で検出できた。

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

CNT 薄膜の熱電性能解析手法の開発 及び半導体純度・配向性依存性への応用

○小林 遵栄¹, 山本 貴博^{1,2*}

¹東京理科大学大学院工学研究科, ²東京理科大学理学部

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

○Junei Kobayashi¹ and Takahiro Yamamoto^{1,2*}

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

1. はじめに

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

2. シミュレーション方法

CNTを模した直線をランダムな角度と位置に配置することでCNT薄膜をランダムスティックネットワーク(RSN)モデルに変換する[6]. CNT同士の接触点に接触電気抵抗または接触熱抵抗を、接触間のCNTに電気抵抗または熱抵抗を与えることで、RSNモデルを電気・熱回路網とみなすことができる。この電気回路網を解くことでCNT薄膜の電気伝導率 σ を求めることができる。また熱回路網を解くことで、すべての

接点間にかかる温度差を計算でき、その温度差とCNTのゼーベック係数または接触ゼーベック係数の積である熱起電力を加えた新たな電気回路網の開放電圧 V_{oc} を計算することでCNT薄膜のゼーベック係数 S を $S = V_{oc}/\Delta T$ から求めることができる。

3. 結果と考察

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

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

文 献

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

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

時間分解多探針 STM を用いた単層 WS₂ の局所励起子ダイナミクス評価

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

¹筑波大学理工学群, ²東京都立大学理学部

Evaluation of local exciton dynamics of single-layer WS₂ using time-resolved multi-probe STM

○Ryosuke Mizuno¹, Hiroyuki Mogi¹, Naoki Wada², Yasumitsu Miyata²,
Yusuke Arashida¹, Shoji Yoshida¹, Osamu Takeuchi¹, Hidemi Shigekawa^{1*}

¹ Univ. of Tsukuba, ² Tokyo Metropolitan Univ.

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

本研究では、当研究グループが開発した多探針走査トンネル顕微鏡にポンプ-プローブ光学系を組み合わせることで探針直下の局所的な励起子ダイナミクスが測定できることを明らかにした。Fig 1に試料の光学顕微鏡像を示す。試料はSiO₂/Si基板上に化学気相成長(CVD)法により作成したWS₂/WSe₂面内ヘテロ構造を使用した。図中矢印で示したヘテロ界面付近では、WSe₂領域は比較的平坦であったのに対し、WS₂領域ではグレインバウンダリにより誘起される波状の構造が確認できた*。この波状構造をSTMにより形状観察すると同時に、2 nm毎に遅延時間スキャンを行い各探針位置毎の時間分解スペクトルを取得した。それぞれ単一成分の指数関数によりフィッティングして得られた時定数をFig 2に示す。得られた時定数は波状構造の頂上部と底部で異なり、頂上部の方が底部よりも大きな値となった。この理由のひとつとして、WS₂と基板間の界面の粗さによるポテンシャルの揺らぎによって、底部では局所的に光生成励起子のEEA(exciton-exciton annihilation)過程が活発化していることが考えられる。本研究結果は単分子層の光電子デバイスの理解と将来の応用に必要不可欠な知見をもたらすものである。

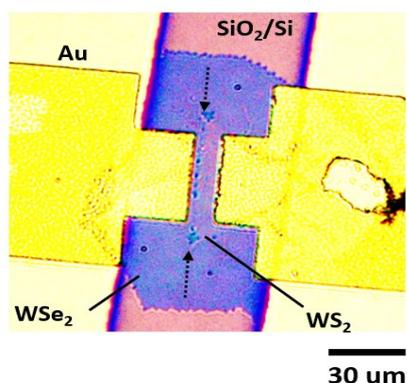


Fig 1 試料光学顕微鏡像

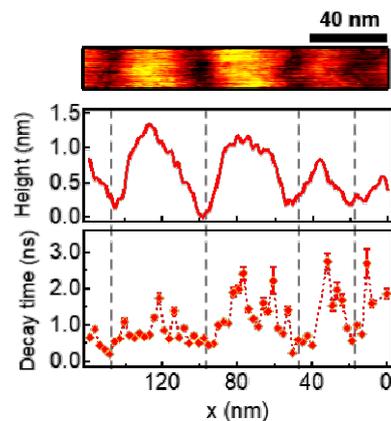


Fig 2 上から STM 形状像,
高さラインプロファイル, 時定数

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

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

ブラックカーボン粒子の光熱変換に対する粒径効果

○山本 真子¹, 古澤 美卯¹, 金田 実希也¹, 本間 芳和¹, 山本 貴博^{1*}

¹東京理科大学理学部

Particle size effect on photothermal conversion of black carbon particles

○Mako Yamamoto¹, Miu Hurusawa¹, Mikiya Kaneda¹, Yoshikazu Homma¹ and Takahiro Yamamoto^{1*}

¹Tokyo University of Science

1. はじめに

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

2. BC の粒径

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

3. 光熱変換

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

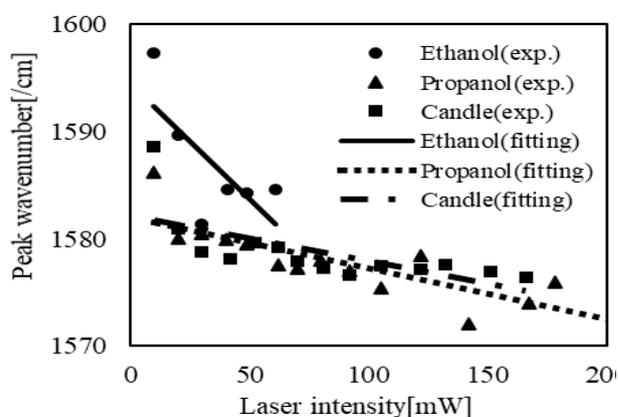


Fig. 1. G-バンドピーク強度とレーザー強度の関係

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

4. おわりに

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

文 献

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

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

α -テルチオフェン単分子接合の表面増強ラマン散乱による構造解析○小林 柊司¹, 金子 哲^{1,2*}, 西野 智昭^{1*}¹東京工業大学理学院, ²JST さきがけStructural identification of α -terthiophene single molecule junction by surface-enhanced Raman scattering○Shuji Kobayashi¹, Satoshi Kaneko^{1,2*}, Tomoaki Nishino^{1*}¹Tokyo Institute of Technology, ²JST PRESTO

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

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

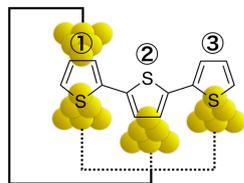
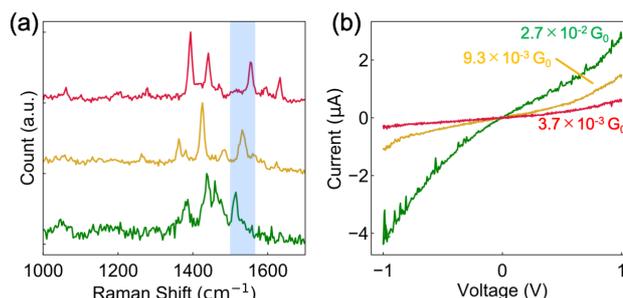


Fig. 1. 計算に用いた架橋部位の概念図

[結果・考察] Fig. 2 には、3T 単分子接合の SERS スペクトルおよび I - V 曲線の例を示した。SERS スペクトルでは、チオフェン環の C-C 伸縮に由来する振動が 1520 cm^{-1} 付近(図中青色部)に観測された。また、 I - V 曲線から算出される電気伝導度は、 $10^{-3}\text{ G}_0 \sim 0.1\text{ G}_0$

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

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

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

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

文 献

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

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

パラジウム吸着によるカーボンナノチューブの熱電出力の向上

○宮部 萌果¹, 中村 健吾², 山本貴博^{3*}

¹東京理科大学理学研究科

○Moka Miyabe¹ and Kengo Nakamura², Takahiro Yamamoto^{3*}

¹Tokyo University of Science

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

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

まず、2 つの炭素原子が取り除かれた空孔欠陥を有する CNT に対する Pd 吸着エネルギーを計算した。Pd 原子が欠陥に吸着したときのエネルギー利得は 4.74eV である。この値は、室温の熱エネルギーよりもはるかに大きい。これは、室温において Pd 原子が欠陥

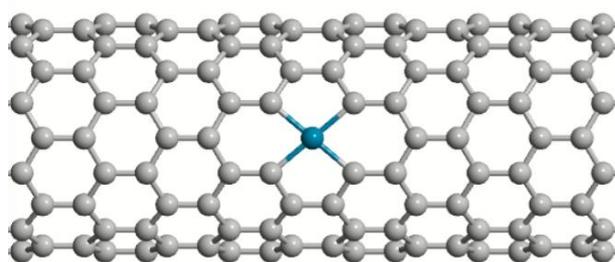


Fig. 1. Pd adsorbed CNT

に吸着されると、Pd 原子は欠陥から抜け出せないことを意味する。こうして、Pd 原子が欠陥サイトに選択的に吸着することが明らかになった。

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

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

参考文献

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

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

熱酸化法により作製した酸化銅ナノワイヤーにおける Cu₂O/CuO ヘテロ接合の観測

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

¹兵庫県立大, ²産業技術総合研究所

Fabrication of copper oxide nanowires by thermal oxidation method and observation of Cu₂O/CuO heterostructure

○H. Morishita¹, S. Fujii¹, S. Honda¹, T. Kubo², T. Shimizu²

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

1. はじめに

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

2. 実験方法と実験結果

CuO NWs は、厚さ 20 μm でサイズ 1 cm² の銅箔を電気炉で大気アニールすることにより作製した。大気アニールは、昇温時間 1 h、加熱温度 500°C、加熱時間 2 h の条件で行った。大気アニール後の試料を走査型電子顕微鏡により観察した結果、CuO NWs の形成が確認された。また、ナノワイヤー先端部が細く、基板付近は先端よりも太い傾向が見られ、基板付近の平均直径は 136 nm であった。次に、CuO NWs 基板をエタノールに浸し、超音波分散機により剥離した。得られた懸濁液を基板に滴下して、単一ナノワイヤーの観察試料を作製した。Fig.1 に、顕微ラマン分光法により測定した基板上の単一ナノワイヤーのラマンスペクトルおよび対応する光学顕微鏡像を示す。

ナノワイヤーの直径が小さい領域①では、CuO に由来するピーク (296cm⁻¹、334cm⁻¹) が見られたのに対し、直径の大きい領域③では Cu₂O に由来するピーク (211cm⁻¹) が見られた。この結果から、直径の小さい領域と大きい領域で組成が異なることが分かった。一方、ナノワイヤー中央部の領域②では、CuO と Cu₂O のピークが見られた。次に、単一ナノワイヤーの構造を調べるため、電子線後方散乱回折法 (EBSD) により観察を行った。その結果、直径の大きいナノワイヤーの同一領域から、立方晶構造の Cu₂O 相と単斜晶構造の CuO 相の 2 つの構造が検出された。顕微ラマン分光と EBSD の両方の結果から、ナノワイヤーの先端部の領域は CuO から形成され、基板付近の領域には Cu₂O/CuO ヘテロ接合が形成されていることが新たに分かった。詳細は当日報告する。

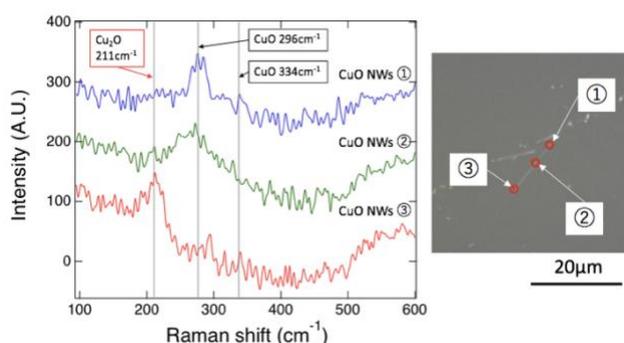


Fig. 1 CuO NWs のラマンスペクトルと光学顕微鏡像

文 献

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

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

窒素ドーピングカーボンナノチューブの熱電特性の最適化

○松原愛帆^{1*}, 笹岡健二², 山本貴博^{1,2}, 福山秀敏³¹東京理科大学理学部, ²東京理科大学総合研究院, ³東京理科大学

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

○Manaho Matsubara^{1*}, Kenji Sasaoka¹, Takahiro Yamamoto¹, and Hidetoshi Fukuyama¹¹Tokyo University of Science

1. はじめに

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

2. 計算手法

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

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

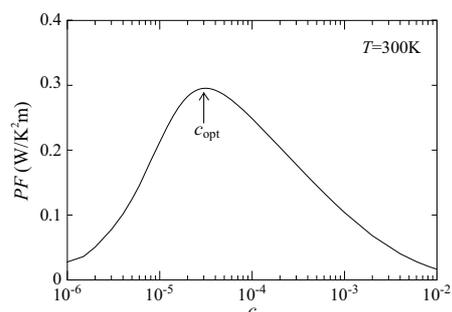
と記述した。

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

3. 結果と考察

本研究では、様々な環境温度に対するCNTのPFを最大化する最適な窒素ドーピング量 c (=単位胞あたりの窒素原子量)を理論的に明らかにした。例えば Fig.1 に示すように、(20,0)半導体CNT(直径約16Å)のPFは、300Kにおいて $c_{opt} = 3.1 \times 10^{-5}$ で最大となる。

このPF(= $L_{11}S^2$)の振る舞いは、化学ポテンシャル(μ)と電気伝導率(L_{11})、そしてゼーベック係数(S)の c 依存性から理解することができる。例えば、 $c = 10^{-2}$ では、 μ は不純物バンドの下に位置し c の減少に伴い下降す

Fig. 1. 300KにおけるのPFの c 依存性。

る。これは、 c の減少により正味のキャリア数が減少したためであり、この μ の減少により S は増加する。また、 c の減少により散乱が抑制されるため L_{11} も増加し、その結果PFは増加する。さらに c が減少すると、 μ はバンドギャップ中央へと漸近する。この領域では価電子帯内のホールの熱励起が顕著となり L_{11} は増加する。一方で S は、熱励起したホールと電子の寄与が互いに相殺するため急激に減少する。その結果PFは減少に転じる。以上より、我々は使用する温度に応じてPFを最大化する最適な不純物ドーピング量(c_{opt})が存在することを定量的かつ定性的に明らかにした。また、様々な温度に対して、 c_{opt} とPFの最大値を示した[4]。

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

文 献

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

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

酸化チタンナノワイヤーの形状と形成過程について

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

¹東北学院大学, ²東北大学, ³九州大学

Growth process and morphology of Titanium oxide nanowire

○Satoko Kuwano^{1*}, Hayato Sato¹, Naoki Saito¹, Shinnosuke Sasaki¹, Hitoshi Suzuki¹, Akiko Nomura², Kazuyo Omura² and Noriharu Yotoshi^{2,3}

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

1. はじめに

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

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

2. 実験方法

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

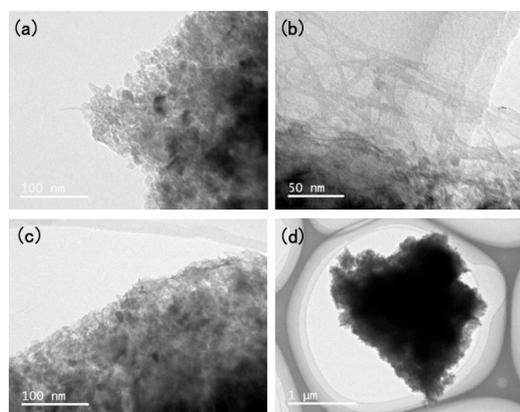


Fig. 1. 腐食した試料の TEM 像。原料の Ti 組成が (a) 4.3 at.%, (b) 9.2 at.%, (c) 11.5 at.%, (d) 14.7 at.%

3. 実験結果

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

4. まとめ

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

文 献

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

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

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

カーボンナノチューブに内包された水分子の 回転運動の分子動力学解析

○笹岡 健二¹, 山本 貴博^{1,2*}¹東京理科大学ウォーターフロンティア研究センター, ²東京理科大学理学部

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

○Kenji Sasaoka¹ and Takahiro Yamamoto^{2*}¹Water Frontier Research Center, RIST, Tokyo University of Science ²Graduate School of Science Tokyo University of Science

1. はじめに

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

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

することが目的である。

2. 方法

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

3. シミュレーション結果

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

文 献

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

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

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

気液界面上で自己組織化した多孔性有機薄膜の膜厚評価

○藤田 優人¹, 山波 加苗¹, 浅里 隆¹, 松井 一真¹, 清水 智子^{1*}¹慶應義塾大学理工学部

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

○Yuto Fujita¹, Kanae Yamanami¹, Ryu Asari¹, Kazuma Matsui¹ and Tomoko K. Shimizu^{1*}¹Keio University

1. 研究背景

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

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

2. 薄膜の作製方法

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

3. AFMを用いた多孔性有機薄膜の解析

作製したBTE薄膜は先行研究で報告されている

BTB薄膜と同様に密集したアイランドとして形成されることを確認した。その様子をFig. 1. (b)に示す。

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

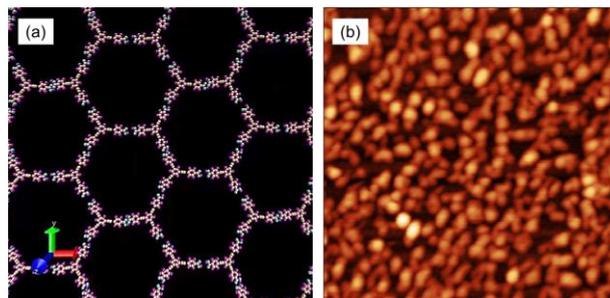


Fig. 1. (a) Expected honeycomb structure of BTE thin films (b) AFM image (2 μ m \times 2 μ m) of the BTE thin film.

4. 結論

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

謝辞

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

文 献

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

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

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

Cu₂O/TiO₂ 薄膜太陽電池における TiO₂ 層への窒素添加○柳澤 将希¹, 鷹野 一朗^{2*}¹工学院大学大学院工学研究科, ²工学院大学Influence of a nitrogen dope in a TiO₂ layer on Cu₂O/TiO₂ thin-film solar cells○Masaki Yanagisawa¹ and Ichiro Takano^{2*}¹Graduate School of Engineering, Kogakuin University, ²Kogakuin University

1. はじめに

再生可能エネルギーの中核である太陽電池は、技術的に変換効率が飽和状態であるものの利用拡大の方向性に変わりはない。Si系太陽電池は光変換効率及び信頼性が高いという特徴があるが、原料となるSiの不足や製造コストの観点から、新たな太陽電池が求められている。その候補として酸化物太陽電池の実用化が期待されている。酸化物太陽電池では、半導体電極(TiO₂)、ルテニウム増感色素および電解液からなる湿式色素増感太陽電池と、これらを金属酸化物に置換した固体型色素増感太陽電池が研究されている。著者らは、長期安定性の面から固体型に注目し、p型半導体をCu₂O薄膜、n型半導体をTiO₂薄膜とした酸化物太陽電池を作製した¹⁾。Cu₂O/TiO₂薄膜太陽電池はSi系太陽電池と比較すると、著しく効率は下がるが、Si系太陽電池より安価であり、大電力を必要としないIoT分野の個別電源として期待が持てる。本研究では、TiO₂層に着目し、窒素添加による吸光端の拡張を目的として、N添加した際の変換効率を調査した²⁾。

2. 実験方法

成膜にはマルチプロセスコーティング装置を用いた。試料基板には、15mm×9mmに加工した無アルカリガラス(イーグルXG)及びFTO成膜ガラスを10分間アルコールにより超音波洗浄をしたものを使用した。試料基板は表面残留物の除去を目的として、真空中で逆スパッタ処理を10分間行い、その後反応性スパッタリング法により、O₂ガス雰囲気中でArをスパッタガスとして成膜を行った。ターゲットにはCu(99.99%)、Ti(99.9%)をそれぞれ用い、積層膜は下層をTiO₂、上層をCu₂Oとし、Cu₂O成膜ではAr流量15sccm、入力電力30W、O₂流量8.5sccm、膜厚300nm

とした。TiO₂は、全てAr流量20sccm、入力電力100W、O₂流量1.5sccmのもとで、N₂流量を0-0.2sccmまで変化させ膜厚300nmとした。

I-V特性はソーラーシミュレータ(HAL-250, 朝日分光株)を用いた。測定条件は、100mW/cm²の人工太陽光を照射し、電子負荷のもとで電圧と電流を測定した。

3. 実験結果および考察

I-V特性を図1に示す。開放電圧はほぼ同じ0.2Vであるものの、短絡電流密度はN未添加のTiO₂-0に対して、N₂ガスとして0.2sccmとしたTiO₂-2は約4倍に増加した。また、光変換効率は、TiO₂-0が0.971×10⁻³%、TiO₂-2が3.45×10⁻³%となり、窒素

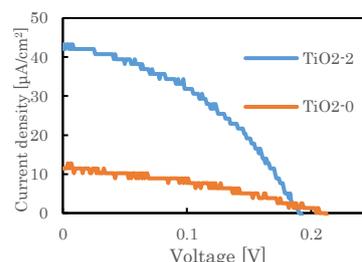


Fig. 1 I-V 特性

添加した試料が未添加の試料より3倍以上高い変換効率を示したことが確認された。これは、Nを添加したことによって光吸光領域が拡大し、キャリアが増加したと推測される。一方、過剰なN添加はTiNの形成につながり、変換効率が低下すると考えられるため、最適条件の調査が必要である。N添加層の詳細な調査委については当日言及する。

文 献

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

*E-mail: cm21054@g.kogakuin.jp

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

シラス薄膜の抗菌性制御因子の抽出と抗菌メカニズムの解明

○安田 優花¹, 野口 大輔^{1*}, 栗原 路子², 近藤 千恵子²¹都城工業高等専門学校物質工学科, ²高千穂シラス株式会社 R&D センター

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

○Yuka Yasuda¹, Daisuke Noguchi^{1*}, Michiko Kurihara² and Chieko Kondo²¹National Institute of Technology, Miyakonojo College, ²Takachiho Shirasu

1. はじめに

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

2. 実験方法

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

3. 結果および考察

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

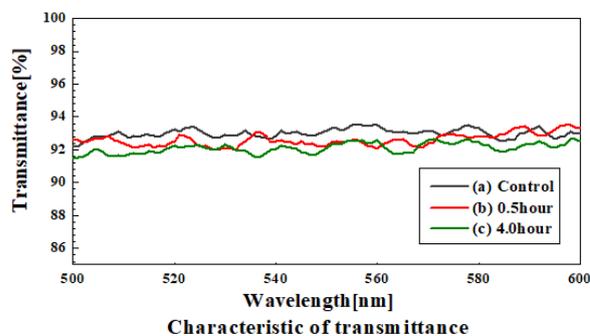


Fig. 1. 500~600nm 領域におけるエッチング時間による透過率の変化(a)Control (b)0.5hours (c)4.0hours

4. 結論

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

参考文献

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

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

有機ナノ薄膜のせん断挙動に関する分子動力学解析

○野村 紋世¹, 俣本 尚輝¹, 多田 和広^{1*}

¹ 富山高等専門学校

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

○Ayase Nomura¹, Naoki Matamoto¹ and Kazuhiro Tada^{1*}

¹ National Institute of Technology, Toyama College

1. はじめに

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

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

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

2. 計算条件

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

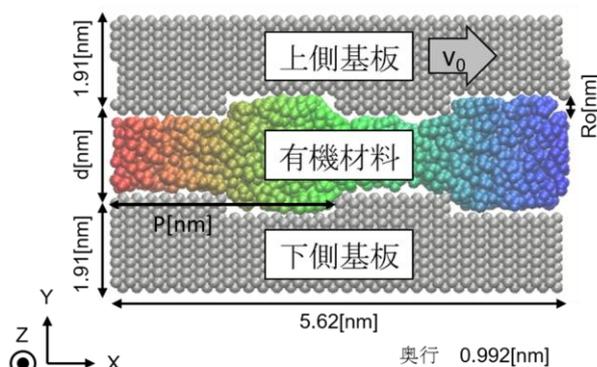


Fig.1. Schematic diagram of friction system for Polyethylene.

3. 解析結果

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

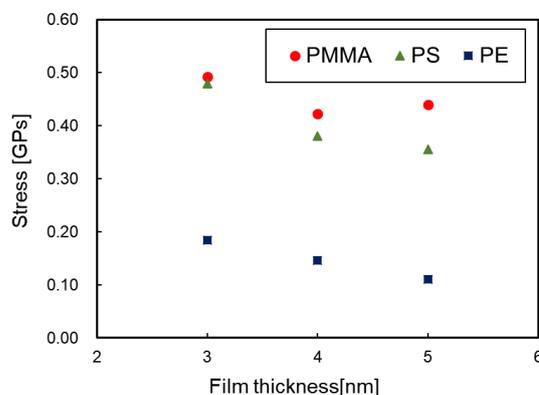


Fig.2. Shear stress-film thickness characteristics (DP=10, P=5.632[nm])

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

人工細胞膜内電界のイメージングプラットフォームの構築

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

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

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

○Hironori Kageyama^{1,3}, Daiki Ando^{2,3}, Madoka Sato^{1,3}, Maki Komiya³, Teng Ma⁴,
Kensaku Kanomata⁵, Fumihiko Hirose⁵, Ayumi Hirano-Iwata^{3,4}.

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

1. 緒言

我々の身体を構成する全ての細胞は細胞膜によって覆われており、細胞膜中に包埋されている膜タンパク質は生命活動の根幹を担う主要な物質のひとつである。我々は生体内の細胞膜を模倣した人工細胞膜を安定形成する技術を開発し、以前から様々な膜タンパク質の反応機構を評価するための人工細胞膜プラットフォームを構築してきた。最近では、従来の膜貫通方向の電圧に加えて、膜に平行な方向に電圧を印加できる膜系を構築し、膜中に包埋された電位依存性 Na⁺チャネル (Nav. 1.5) の活性が膜平行電圧によって変調されることを見出した[1]。しかし、この現象を説明するメカニズムは未解明であるため、本研究ではその作用原理の解明を目指し、人工細胞膜中の電界を可視化するための実験系を構築したので、ここに報告する。

2. 方法

テフロンフィルム (厚さ 12.5 μm) 中に微細孔 (φ: 80-150 μm) を形成し、その孔周りに Ti 電極および SiO₂ 絶縁層を蒸着した。これを支持体として形成した人工

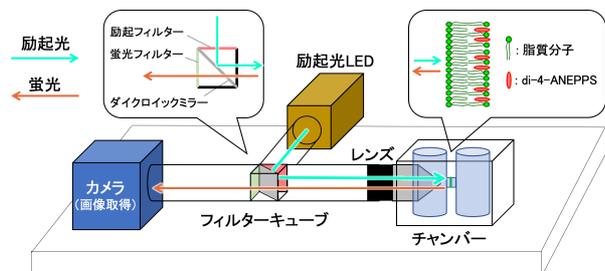


Fig. 1. 人工細胞膜の蛍光イメージング系

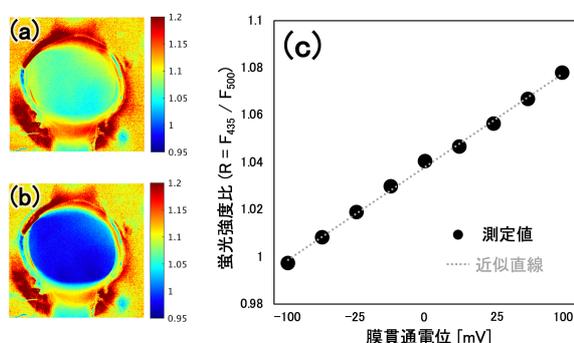


Fig. 2. 蛍光強度比の膜貫通電位依存性

(a: 膜電位+100 mV, b: 膜電位-100 mV, c: 線形性)

細胞膜に対して膜電界プローブの Di-4-ANEPPS を導入し、Fig. 1 のような蛍光観察系を構築した。なお、測定・解析には二波長比イメージング法[2]を用いた。

3. 結果

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

文 献

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

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

脂質膜界面でのアミロイドβの初期凝集に対する非平衡空間の効果

○飯田 茜¹, 並河 英紀^{2*}¹山形大学大学院理工学研究科, ²山形大学理学部

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

○Akane Iida¹ and Hideki Nabika^{2*}¹Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University, ²Faculty of Science, Yamagata University

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

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

はじめに、Aβ 単分子の蛍光強度を特定するために、個々の輝点の蛍光強度の経時変化を追跡した。単量体では脱離または蛍光退色により蛍光消滅を確認し、二量体以上では量子化された蛍光退色が確認された。この結果から、1 分子の Aβ の蛍光強度を特定し、蛍光強度分布より単量体から五量体までの Aβ の個数の定量化を可能とした。そこで次に、平衡閉鎖系と非平衡開放系にて、Aβ 添加後 0.5 時間後と 5 時間後の各会合数の個数を比較した。平衡閉鎖系では、0.5 時間後

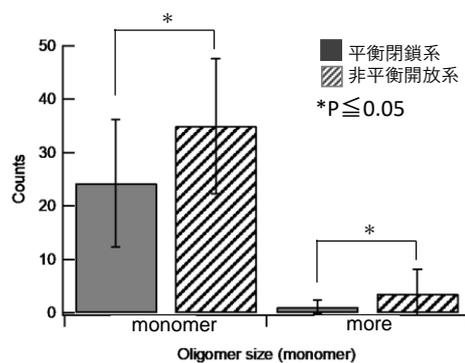


Fig. 1. 平衡閉鎖系および非平衡開放系における5時間後の単量体および六量体以上 (more) の個数比較. 標準偏差は $P \leq 0.05$ 、平衡閉鎖系の $n=43$ 、非平衡開放系の $n=56$.

て吸着が進行したが、その後凝集が進行するに伴い 5 時間後までに単量体の吸着量が減少した。これは、Aβ の脂質膜吸着による溶液濃度の減少により、膜界面での会合にて減少した吸着量を溶液から補填できないためだと考えられる。一方非平衡開放系では、はじめ吸着が進行し、その後会合化が進行しても単量体の吸着量が増加し続けた。これは、溶液の供給・排斥により溶液濃度が保持されているため、膜界面での Aβ の会合化に伴い溶液から単量体が補填されたと考えられる。また、平衡閉鎖系と非平衡開放系を比較すると、0.5 時間後には有意差はなかったが、5 時間後には平衡閉鎖系の単量体が減少し非平衡開放系の六量体以上のオリゴマーが増加した (Fig. 1.)。以上の結果から、非平衡開放系では Aβ の吸着量を維持し凝集を促進することが明らかとなり、平衡閉鎖系では吸着・凝集ともに平衡定常状態へ、非平衡開放系では非平衡定常状態へと収束する機構が提案される。

文 献

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

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

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

[/] 企業展示（コアタイム）

株式会社アールデック

入江工研株式会社

株式会社荏原製作所

株式会社大阪真空機器製作所

サエス・ゲッターズ・エス・ピー・エー 日本支店

産業技術総合研究所

シエンタ オミクロン株式会社

株式会社島津製作所

ツジ電子株式会社

株式会社テクノポート

株式会社東京インスツルメンツ

東京電子株式会社

株式会社トヤマ

ブルカージャパン株式会社

株式会社ユニソク

ライボルト株式会社

<企業展示見学者へ>

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

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

Poster (over time)

[2P-0900] Poster

Thu. Nov 4, 2021 9:00 AM - 12:00 PM P会場 (P会場)

[/] Poster (overtime)

(Thu. Nov 4, 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)

[2P-1330] Poster

Thu. Nov 4, 2021 1:30 PM - 3:30 PM P会場 (P会場)

[/] Poster (overtime)

(Thu. Nov 4, 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。

Help desk

[2Z-0800] Help desk

Thu. Nov 4, 2021 8:00 AM - 2:30 PM Room Z (Zoom)

[+] Help desk

8:00 AM - 2:30 PM

8:00 AM - 2:30 PM (Thu. Nov 4, 2021 8:00 AM - 2:30 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

Help desk

[2Z-1430] Help desk

Thu. Nov 4, 2021 2:30 PM - 5:30 PM Room Z (Zoom)

[+] Help desk

2:30 PM - 5:30 PM

2:30 PM - 5:30 PM (Thu. Nov 4, 2021 2:30 PM - 5:30 PM Room Z)

[+] Help desk

11月5日 12:30~15:30にも 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明日もご利用いただけます。