

Fri. Nov 5, 2021

Room C

Surface Science(SS2) Chemical Property

[3Ca01-12] SS2

座長:小坂谷 貴典(自然科学研究機構分子科学研究所)、服部 卓磨(大阪大学)

9:00 AM - 12:00 PM Room C (Takamatsu)

[3Ca01] Investigation on the mechanism of LiOH hydration using near infrared spectroscopy
 *masato takeuchi¹, Ryo Kurosawa², Junichi Ryu², Masaya Matsuoka¹ (1. Osaka Prefecture University, 2. Chiba University)
 9:00 AM - 9:15 AM

[3Ca02] Nuclear spin conversion of polyatomic molecules isolated in rare-gas condensed layers
 *Hiroyuki Kawabe¹, Ichiro Arakawa¹, Koichiro Yamakawa² (1. Department of Physics, Gakushuin University, 2. Japan Atomic Energy Agency)
 9:15 AM - 9:30 AM

[3Ca03] Theoretical model of hydrogen absorption via adsorption using 2-step reaction kinetics
 *Taro Yakabe¹, Gaku Imamura¹, Genki Yoshikawa¹, Naoya Miyauchi¹, Masahiro Kitajima¹, Akiko N Itakura¹ (1. National Institute for Materials Science)
 9:30 AM - 9:45 AM

[3Ca04] Velocity dependence of spin polarization of spin-polarized atomic hydrogen beam
 *Hiroki Nakatsu¹, Kouta Shimazaki¹, Yuki Nagaya¹, Hirokazu Ueta², Shohei Ogura³, Katsuyuki Fukutani^{1,2} (1. IIS Univ. of Tokyo, 2. JAEA-ASRC, 3. Tokyo Denki Univ.)
 9:45 AM - 10:00 AM

[3Ca05] Development of low energy H⁺ ion gun toward evaluation of H⁺ permeability of graphene
 *tomoo terasawa^{1,2}, Katsuyuki Fukutani^{1,2}, Satoshi Yasuda¹, Hidehito Asaoka¹ (1. ASRC, JAEA, 2. IIS, The University of Tokyo)
 10:00 AM - 10:15 AM

[その他] Break time
 10:15 AM - 10:30 AM

[3Ca07] Surface chemistry of carbon dioxide on copper model catalysts studied by ambient-pressure X-ray photoelectron spectroscopy
 *takanori koitaya^{1,2}, Susumu Yamamoto^{3,4}, Iwao

Matsuda³, Jun Yoshinobu³ (1. Institute for Molecular Science, National Institutes of Natural Sciences, 2. JST PRESTO, 3. The Institute for Solid State Physics (ISSP), The University of Tokyo, 4. International Center for Synchrotron Radiation Innovation Smart (SRIS), Tohoku University)
 10:30 AM - 11:00 AM

[3Ca09] Unstable intermediate of methanol synthesis by CO₂ hydrogenation on Cu(111) surface
 *Ryusei Kojima¹, Yasutaka Sawaki¹, Kotaro Takeyasu¹, Takahiro Kondo¹, Tadahiro Fujitani², Junji Nakamura¹ (1. University of Tsukuba, 2. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology)
 11:00 AM - 11:15 AM

[3Ca10S] Formic acid synthesis by CO₂ hydrogenation using Pd nanocatalyst modified with GaO_x
 *Hiroto Hata¹, Kohsuke Mori^{1,2}, Hiromi Yamashita^{1,2} (1. Graduate School of Engineering, Osaka University, 2. Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries, Kyoto University)
 11:15 AM - 11:30 AM

[3Ca11S] Role of missing-linker sites in Zr-MOF for photocatalytic hydrogen peroxide production
 *Yoshifumi Kondo¹, Yasutaka Kuwahara^{1,2,3}, Kohsuke Mori^{1,2}, Hiromi Yamashita^{1,2} (1. Graduate School of Engineering, Osaka University, 2. Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries, Kyoto University, 3. JST PRESTO)
 11:30 AM - 11:45 AM

[3Ca12S] Nitrous oxide reduction at tin-modified platinum-palladium single crystalline electrodes
 *JINHANG ZHENG¹, MASARU KATO^{1,2}, ICHIZO YAGI^{1,2} (1. Graduate School of Environmental Science, Hokkaido University, 2. Faculty of Environmental Earth Science, Hokkaido University)
 11:45 AM - 12:00 PM

Room D

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

[3Da01-12] ASS

Chair:Naoka Nagamura(National Institute for Materials Science), Daisuke Fujita(National Institute for Materials Science)
 9:00 AM - 12:00 PM Room D (Kotohira)

- [3Da01] Atomic structure and Chemical State in Active Dopant Sites of Si-Dopant in GaN
*Yoshiyuki Yamashita^{1,2}, Jingmin Tang^{1,2} (1. National Institute for Materials Science, 2. Graduate School of Engineering, Kyushu University)
9:00 AM - 9:15 AM
- [3Da02] Thorough search analysis of extended x-ray absorption fine structure data for complex molecules and nanomaterials applications
*Daiki Kido¹, Yohei Uemura², Yuki Wakisaka¹, Hiroko Ariga-Miwa³, Satoru Takakusagi¹, Kiyotaka Asakura¹ (1. Hokkaido University, 2. Institute for Molecular Science, 3. The University of Electro-Communications)
9:15 AM - 9:45 AM
- [3Da04] Studies on energy-resolved distribution of electron trap as a macroscopic surface-structural analysis
*Bunsho Ohtani¹, Takashima Mai¹ (1. Hokkaido University)
9:45 AM - 10:00 AM
- [3Da05] Development of electrochemical ATR ultraviolet-visible spectroscopy and its application to ionic liquid/organic semiconductor interfaces
*ichiro tanabe¹, Iroha Imoto¹, Daijiro Okaue¹, Masaya Imai¹, Shohei Kumagai², Masato Mitani², Toshihiro Okamoto², Jun Takeya², Ken-ichi Fukui^{1,3} (1. Osaka University, 2. The University of Tokyo, 3. Institute for Molecular Science)
10:00 AM - 10:15 AM
- [その他] Break time
10:15 AM - 10:30 AM
- [3Da07S] SEM application of the graphene-oxide-semiconductor type planar electron source
*Yukino Kameda^{1,2}, Katsuhisa Murakami², Masayoshi Nagao², Hidenori Mimura¹, Yoichiro Neo¹ (1. Research Institute of Electronics Shizuoka University, 2. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology)
10:30 AM - 10:45 AM
- [3Da08S] Probing charge accumulation in OFETs during operation by electric-field induced sum-frequency generation spectroscopy
*Naoya Ohashi¹, Yuya Tanaka^{1,2}, Hisao Ishii^{1,2,3}, Takayuki Miyamae^{1,3} (1. Graduate school of

Science and Engineering, Chiba University, 2. Center for Frontier Science, Chiba University, 3. Molecular Chirality Research Center, Chiba University)
10:45 AM - 11:00 AM

- [3Da09R] Atomic force microscopy study of anatase TiO₂(001)-(1×4) surface adsorbed water molecule
*Daiki Katsube¹, Yuji Kunisada², Masayuki Abe³ (1. Department of Electrical, Electronics and Information Engineering, Nagaoka University of Technology, 2. Graduate School of Engineering, Hokkaido University, 3. Graduate School of Engineering Science, Osaka University)
11:00 AM - 11:15 AM
- [3Da10] Definition of nano-scale contact by Moiré corrugation of twisted bilayer graphene and its effect on nano-scale friction
*Kanae Hirao¹, Naruo Sasaki¹ (1. Graduate School of Informatics and Engineering, The University of Electro-communications)
11:15 AM - 11:30 AM
- [3Da11] Effect of probe's mass on dynamic spring constant of AFM force sensor
*Wataru Kurahashi¹, Yoshiaki Sugimoto¹ (1. Graduate School of Frontier Sciences, The University of Tokyo)
11:30 AM - 11:45 AM
- [3Da12] Development of home-built UHV LT STM combined with an optical fiber
*Yuji Nonaka¹, Toyo Kazu Yamada¹ (1. Graduate School of Engineering, Chiba University)
11:45 AM - 12:00 PM

Room E

Soft matter/Biomaterial(SO/BI)

[3Ea02-11] SO/BI

Chair:Matsumoto Takuya(Osaka Univ.), Ayumi Hirano(Tohoku Univ.)
9:15 AM - 12:00 PM Room E (Naoshima)

- [3Ea02] Interfacial structure and size distribution of nanobubbles
*michio niwano¹, Kazuki Iwata¹, Teng Ma², Taisuke Tadaki³, Ayumi Hirano-Iwata^{2,3} (1. Tohoku Fukushi University, 2. AIMR, Tohoku University, 3. RIEC, Tohoku University)

9:15 AM - 9:30 AM

[3Ea03] Introduction of lateral voltage as a new input for artificial lipid bilayer systems

*Takaya Watanabe^{1,2}, Madoka Sato^{1,2}, Maki Komiya², Kensaku Kanomata⁴, Teng Ma³, Daisuke Tadaki², Fumihiko Hirose⁴, Ayumi Hirano^{1,2,3} (1. Graduate School of Biomedical Engineering, Tohoku University, 2. Research Institute of Electrical Communication, Tohoku University, 3. Advanced Institute for Material Research, Tohoku University, 4. Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University)

9:30 AM - 9:45 AM

[3Ea04] Development of nano-endoscopy for visualizing inside of living cells

*Keisuke Miyazawa^{1,2}, Takeshi Fukuma^{1,2} (1. Kanazawa University, 2. WPI-NanoLSI)

9:45 AM - 10:15 AM

[その他] Break time

10:15 AM - 10:30 AM

[3Ea07S] *In Situ* Observation of Lipid Bilayer

Construction and Cytochrome c Binding on Cytochrome c Oxidase Modified Electrode

*Ryoya Sano¹, Narumi Yoshida¹, Masaru Kato^{1,2}, Ichizo Yagi^{1,2} (1. Graduate School of Environmental Science, Hokkaido University, 2. Faculty of Environmental Earth Science, Hokkaido University)

10:30 AM - 10:45 AM

[3Ea08S] Free-standing covalent organic framework films prepared via alternating deposition: structural analysis and CO₂ separation performances

*Masaki Kato¹, Takashi Yanase², Taro Nagahama³, Toshihiro Shimada³ (1. Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University, 2. Faculty of Science, Toho University, 3. Faculty of Engineering, Hokkaido University)

10:45 AM - 11:00 AM

[3Ea09] Research on Polymer Nanomechanics Using Atomic Force Microscopy

*ken nakajima^{1,2} (1. Tokyo Institute of Technology, 2. The University of Tokyo)

11:00 AM - 11:30 AM

[3Ea11] The molecular mechanism of amyloid β aggregation at lipid membrane interface under

a non-equilibrium open system

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

11:30 AM - 12:00 PM

Room B

Division

[3Ba01-12] スパッタリングおよびプラズマプロセス技術部会「スパッタ・プラズマで切り拓くナノ構造の世界」

Chair: Takeo Nakano (Seikei University), Masahide Kuroiwa

9:00 AM - 12:00 PM Room B (Olive)

[3Ba01] Nanocluster functional materials with pulsed magnetron sputtering method

*Atsushi Nakajima¹, Naoyuki Hirata², Masahide Tona², Keizo Tsukamoto² (1. Keio University, 2. Ayabo Corporation)

9:00 AM - 9:30 AM

[3Ba03] STM observation of carbon nanostructures formed by irradiation of carbon plasma on Ag(111) surface

Genki Yamashita¹, *shu kurokawa¹ (1. Kyoto University)

9:30 AM - 10:00 AM

[3Ba05] Magneto-dielectric properties of magnetic metal-ceramics nanogranular thin films prepared by sputtering

*Hiroshi Masumoto¹ (1. Frontier Research Institute for Interdisciplinary Sciences, Tohoku University)

10:00 AM - 10:30 AM

[3Ba07] Fabrication of nanocrystals of ferroelectric memory materials by improved sputtering

*Takashi Nishida¹, Kyomi Matsuzawa¹, Naoya Ohga¹, Junnosuke Ono¹, Hibiki Tanaka¹, Chikara Watanabe¹, Mizuki Inoue¹ (1. Faculty of Engineering, Fukuoka University)

10:30 AM - 11:00 AM

[その他] Break time

11:00 AM - 11:15 AM

[3Ba10] Low temperature growth of LiCoO₂ thin films by ion beam assisted deposition

*Iwao Kawayama¹, Kazuki Ohta¹, Riki Kataoka², Yasushi Maeda², Toshiya Doi¹ (1. Graduate School of Energy Science, Kyoto University, 2. National

Institute of Advanced Industrial Science and Technology)

11:15 AM - 11:30 AM

[3Ba11S] Time resolved optical emission spectroscopy of HiPIHCS discharge

*kata mori¹, Nikolay Britun², Ming Yang¹, tetsuhide shimizu¹ (1. Graduate School of Systems Design, Tokyo Metropolitan University, 2. Center for Low-temperature Plasma Sciences, Nagoya University)

11:30 AM - 11:45 AM

[3Ba12S] Fabrication and structural control of HfN Spindt-type emitters using triode reactive HPPMS

*Makoto Ozawa¹, Md. Suruz Mian¹, Takeo Nakano¹, Hiromasa Murakata², Katsuhisa Murakami², Masayoshi Nagao² (1. Seikei University, 2. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology)

11:45 AM - 12:00 PM

Room A

Symposium

[3Aa01-11] Symposium

Chair:Hirokazu Fukidome(Tohoku University)

9:00 AM - 12:00 PM Room A (Udon)

[3Aa01] Explanation of aim

*Hirokazu Fukidome¹ (1. RIEC, Tohoku University)

9:00 AM - 9:15 AM

[3Aa02] HEMTs for millimeter- and terahertz-wave wireless communications, and its applications in Beyond 5G

*Issei Watanabe¹ (1. National Institute of Information and Communications Technology)

9:15 AM - 9:45 AM

[3Aa04] Development trend of GaN-HEMT for post-5G application

*Yasunori Tateno¹ (1. Sumitomo Electric Industries, Ltd.)

9:45 AM - 10:15 AM

[その他] Break time

10:15 AM - 10:30 AM

[3Aa07] Resonant-tunneling-diode terahertz sources and applications

*Masahiro Asada¹, Safumi Suzuki² (1. Tokyo Institute of Technology, Institute of Innovative

Research, 2. Tokyo Institute of Technology, Dept. Electrical & Electronic Eng.)

10:30 AM - 11:00 AM

[3Aa09] Terahertz functional devices using semiconductor two-dimensional plasmons and their applications to the next-gen beyond 5G wireless communications

*Taiichi Otsuji¹ (1. Tohoku University)

11:00 AM - 11:30 AM

[3Aa11] Beyond 5G R&D Strategy of Japan for the next generation platform

*Yasushi Furukawa¹ (1. echnology Policy Division, Global Strategy Bureau, Ministry of Internal Affairs and Communications(MIC), Government of Japan)

11:30 AM - 12:00 PM

Room F

Luncheon Seminar

[3FI01] Lunch-on-Seminor

Chair:(Tokyo Institute of Technology)

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

[3FI01] English

*Hironori Sahara¹ (1. Tokyo Metropolitan University)

12:15 PM - 1:15 PM

P会場

Poster (core time)

[3P01-27] Poster

座長

13:30-14:30 一ノ倉聖(東工大)

14:30-15:30 土師将裕(東大)

1:30 PM - 3:30 PM P会場 (P会場)

[3P01] Potential barrier for oxidation of HfSi₂/Si(111) surface studied with super sonic O₂ molecular beam

*takuhiko kakiuchi¹, Akira Shiraishi¹, Ryotaro Yamane¹, Takahiro Yano¹, Yasutaka Tsuda², Akitaka Yoshigoe² (1. Faculty of Science, Ehime University, 2. Japan Atomic Energy Agency)

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

*Shinichiro Ozawa¹, Moe Hokugo¹, Naoto Kudo¹, Hisashi Miyazaki¹, Yoichi Okamoto¹ (1. Department

of Materials Science and Engineering, National Defense Academy)

[3P03] Challenge of CO oxidation induced by hot carrier on Pd/Si/SiO₂ MOS structure

*Haobang Yang¹, Mio Nishida¹, Aydar Irmikimov¹, Ken Hattori¹ (1. Nara institute of science and technology)

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

*Kaito Katayama¹, Daisuke Ishikawa¹, Masahiko Hara¹ (1. School of Material and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology)

[3P05] Effect of YDC nanoparticles loading for photocatalytic activity on CeO₂

*Mayu Kondo¹, Nobuo Saito¹ (1. Graduate School of Engineering, Nagaoka University of Technology)

[3P06] Photocatalytic acetaldehyde degradation on CeO₂ nanoparticles synthesized by crystallized glass method

*Miki Machida¹, Nobuo Saito¹, Atsumi Nitta² (1. Graduate School of Engineering, Nagaoka University of Technology, 2. Department of Environmental Materials Engineering, National Institute of Technology, Niihama College)

[3P07] Photocatalytic water splitting on Sm³⁺ doped CeO₂ with heterogeneous doping structure

*Remi Ishizuka¹, Nobuo Saito¹ (1. Graduate School of Engineering, Nagaoka University of Technology)

[3P08] Photocatalytic acetaldehyde decomposition on SrTiO₃ nanoparticles synthesized by crystallized glass method

*Takato Ishikawa¹, Nobuo Saito¹, Atsumi Nitta² (1. Graduate School of Engineering, Nagaoka University of Technology, 2. Department of Environmental Materials Engineering, National Institute of Technology, Niihama College)

[3P09S] Redox reaction of a single Ferrocene derivative observed by electrochemical scanning tunneling microscope

*Yuzu Kobayashi^{1,2}, Misun Hong¹, Raymond Wong¹, Yasuyuki Yokota^{1,3}, Jun Takeya², Yousoo Kim¹ (1. RIKEN, 2. Department of Advanced Materials Science, School of Frontier Sciences, The University of Tokyo,, 3. JST PRESTO)

[3P10] Field emission from carbon nanofilament grown

on carbon fiber paper by thermal CVD

*Ramu nakano¹, tomomi yoshimoto¹, tatsuo iwata², mikka nishitani-gamo¹ (1. Toyo University, 2. Mie University)

[3P11] Measurements of Mn valence in BaTiO₃ by using Secondary Ion Mass Spectrometry

*Shigeki Yoshida¹, Hisato Yabuta¹ (1. CANON INC.)

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

*Mizuki Yamada¹, Tadasuke Okazawa¹, Shigekazu Nagai¹, Koichi Hata¹ (1. Graduate School of Engineering, Mie University)

[3P13S] Surface structure analysis of black phosphorus by photoelectron holography

*Hiroto Tomita¹, Kenta Kuroda², Yusuke Hashimoto¹, Masaki Tanaka¹, Soichiro takeuchi¹, Shunjo Koga¹, Zexu Sun¹, Hiroaki Tanaka², Takeshi Kondo², Takanari Takahashi³, Takao Sasagawa³, Tomohiro Matsushita¹ (1. Nara Institute of Science and Technology, 2. Institute for Solid State Physics, 3. Laboratory for Materials and Structures Tokyo Institute of Technology)

[3P14] In situ X-ray diffraction study on structural changes of neutron-irradiated highly oriented pyrolytic graphite under high-temperature compression and decompression

*Wataru Nakamura¹, Syusaku Nakamura¹, Syunjiro Fujii¹, Shin-ichi Honda¹, Masahito Niibe¹, Michitaka Terasawa¹, Yuji Higo², Keisuke Niwase³, Yohei Sato⁴ (1. Univ. of Hyogo, 2. Japan Synchrotron Radiation Research Institute, 3. Hyogo Univ. of Teacher Education, 4. IMRAM, Tohoku Univ.)

[3P15] Intensification of the electric field of high repetition terahertz excitation pulses for time-resolved STM

*Naoki Umeda¹, Yusuke Arashida¹, Masashi Ishikawa¹, Akira Haranaka¹, Hiroyuki Mogi¹, Shouji Yoshida¹, Osamu Takeuchi¹, Hidemi Shigekawa¹ (1. University of Tsukuba, Department of Mathematical and Physical Sciences)

[3P16] Changes in electron-stimulated desorption yields from KBr surface via two types of defects

*yuuko fukazawa¹, Yasufumi Susuki¹ (1. Division of Math, Sciences, and Information Technology in Education, Osaka-Kyoiku University)

- [3P17S] Local structure analysis of Sr_2IrO_4 around oxygen using photoelectron holography
*Sota Kawamura¹, Rie Horie², Kazumasa Horigane², Yusuke Hashimoto¹, Masaki Tanaka¹, Soichiro Takeuchi¹, Hiroto Tomita¹, Hiroshi Daimon³, Jun Akimitsu², Tomohiro Matsushita¹ (1. Nara Institute of Science and Technology (NAIST), 2. Okayama University Research Institute for Interdisciplinary science, 3. Toyota Physical and Chemical Research Institute)
- [3P18] Multi-atom resonance effect in X-ray fluorescence spectroscopy for solid surface
*Yuji Baba¹, Iwao Shimoyama¹ (1. Japan Atomic Energy Agency)
- [3P19S] Transition of tribological characteristics of sumanene self-assembled monolayer by AFM tip indentation
*Reona Minowa¹, Rintaro Matsuyama¹, Hidehiro Sakurai², Naruo Sasaki¹ (1. Graduate School of Informatics and Engineering, The University of Electro-Communications, 2. Graduate School of Engineering, Osaka University)
- [3P20] Measurement of electromagnetic field using scanning electron microscope with gratings
*Ken Harada¹, Keiko Sihmada¹, Yoshio Takahashi² (1. RIKEN, 2. Hitachi, Ltd.)
- [3P21] Dynamic operation of field ion microscopy observation and Poschlenrieder-atom probe mass analysis using ion deflector
*masahiro taniguchi¹ (1. Kanazawa Institute of Technology)
- [3P22] Properties of Mg-CF_4 and Mg-O_2 direct current reactive sputtering discharges
*Takayuki Takizawa¹, Eiji Kusano¹ (1. Kanazawa Institute of Technology)
- [3P23] Pumping performance and synchrotron radiation-stimulated desorption from Pd or Pd/TiZrV coated copper tubes
*Xiuguang Jin¹, Takashi Uchiyama¹, Yasunori Tanimoto¹, Tohru Honda¹ (1. High Energy Accelerator Research Organization)
- [3P24] Study of sensitivity factor of Bayard-Alpert gauge with discrete electrode simulation model
*Shigemi Suginuma¹ (1. National Institute of Industrial Science and Technology)
- [3P25] Characteristic of outgassing for 0.2 percent Be-

Cu

*kaoru wada¹, Junichiro Kamiya², Katsuya Kuramoti³
(1. TOKYO ELECTRONICS CO., LTD., 2. JAPAN ATOMIC ENERGY AGENCY, 3. TOTAL SUPPORT SYSTEMS CORPORATION)

- [3P26S] Development of the hemispherical-cavity-type cobalt electrocatalysts for water splitting and its functional elucidation by operando XAFS
*Yusaku Araki¹, Masaaki Yoshida¹ (1. Yamaguchi University Graduate School of Sciences and Technology for Innovation)
- [3P27S] Observation of carrier transfer in Pt nanoparticle modified GaN-photocatalyst for water splitting by in-situ ATR-SEIRAS
*Shu Ashimura¹, Masaaki Yoshida¹ (1. Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi University)

[/] 企業展示 (コアタイム)

株式会社アールデック
入江工研株式会社
株式会社荏原製作所
株式会社大阪真空機器製作所
サエス・ゲッターズ・エス・ピー・エー 日本支店
産業技術総合研究所
シエンタ オミクロン株式会社
株式会社島津製作所
ツジ電子株式会社
株式会社テクノポート
株式会社東京インストルメンツ
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

Room A

Special lecture/Award ceremony/Closing session

[3Ap01-02] 特別講演・授賞式・閉会式

座長:山崎 詩郎(東京工業大学)、板倉 明子(物質・材料研究機構)、白木 将(日本工業大学)

3:30 PM - 6:00 PM Room A (Udon)

[3Ap01] Deep learning and physics

*Koji Hashimoto¹ (1. Department of physics, Kyoto University)

3:30 PM - 4:15 PM

[3Ap02] Aiming for equilibrium state with equity: How
scientific society should be for future

*kaoru tamada¹ (1. Kyushu University)

4:15 PM - 5:00 PM

[その他] 表彰式

5:00 PM - 5:45 PM

[その他] 閉会式

5:45 PM - 6:00 PM

P 会場

Poster (over time)

[3P-0900] Poster

9:00 AM - 12:00 PM P 会場 (P 会場)

[/] Poster (overtime)

Room Z

Help desk

[3Z-1230] Help desk

12:30 PM - 3:30 PM Room Z (Zoom)

[+] Help desk

12:30 PM - 3:30 PM

[3Ca01-12] SS2

座長:小坂谷 貴典(自然科学研究機構分子科学研究所)、服部 卓磨(大阪大学)

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

[3Ca01] Investigation on the mechanism of LiOH hydration using near infrared spectroscopy*masato takeuchi¹, Ryo Kurosawa², Junichi Ryu², Masaya Matsuoka¹ (1. Osaka Prefecture University, 2. Chiba University)

9:00 AM - 9:15 AM

[3Ca02] Nuclear spin conversion of polyatomic molecules isolated in rare-gas condensed layers*Hiroyuki Kawabe¹, Ichiro Arakawa¹, Koichiro Yamakawa² (1. Department of Physics, Gakushuin University, 2. Japan Atomic Energy Agency)

9:15 AM - 9:30 AM

[3Ca03] Theoretical model of hydrogen absorption via adsorption using 2-step reaction kinetics*Taro Yakabe¹, Gaku Imamura¹, Genki Yoshikawa¹, Naoya Miyauchi¹, Masahiro Kitajima¹, Akiko N Itakura¹ (1. National Institute for Materials Science)

9:30 AM - 9:45 AM

[3Ca04] Velocity dependence of spin polarization of spin-polarized atomic hydrogen beam*Hiroki Nakatsu¹, Kouta Shimazaki¹, Yuki Nagaya¹, Hirokazu Ueta², Shohei Ogura³, Katsuyuki Fukutani^{1,2} (1. IIS Univ. of Tokyo, 2. JAEA-ASRC, 3. Tokyo Denki Univ.)

9:45 AM - 10:00 AM

[3Ca05] Development of low energy H⁺ ion gun toward evaluation of H⁺ permeability of graphene*tomoo terasawa^{1,2}, Katsuyuki Fukutani^{1,2}, Satoshi Yasuda¹, Hidehito Asaoka¹ (1. ASRC, JAEA, 2. IIS, The University of Tokyo)

10:00 AM - 10:15 AM

[その他] Break time

10:15 AM - 10:30 AM

[3Ca07] Surface chemistry of carbon dioxide on copper model catalysts studied by ambient-pressure X-ray photoelectron spectroscopy*takanori koitaya^{1,2}, Susumu Yamamoto^{3,4}, Iwao Matsuda³, Jun Yoshinobu³ (1. Institute for Molecular Science, National Institutes of Natural Sciences, 2. JST PRESTO, 3. The Institute for Solid State Physics (ISSP), The University of Tokyo, 4. International Center for Synchrotron Radiation Innovation Smart (SRIS), Tohoku University)

10:30 AM - 11:00 AM

[3Ca09] Unstable intermediate of methanol synthesis by CO₂ hydrogenation on Cu(111) surface*Ryusei Kojima¹, Yasutaka Sawaki¹, Kotaro Takeyasu¹, Takahiro Kondo¹, Tadahiro Fujitani², Junji Nakamura¹ (1. University of Tsukuba, 2. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology)

11:00 AM - 11:15 AM

[3Ca10S] Formic acid synthesis by CO₂ hydrogenation using Pd nanocatalyst modified with GaO_x

*Hiroto Hata¹, Kohsuke Mori^{1,2}, Hiromi Yamashita^{1,2} (1. Graduate School of Engineering, Osaka University, 2. Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries, Kyoto University)

11:15 AM - 11:30 AM

[3Ca11S] Role of missing-linker sites in Zr-MOF for photocatalytic hydrogen peroxide production

*Yoshifumi Kondo¹, Yasutaka Kuwahara^{1,2,3}, Kohsuke Mori^{1,2}, Hiromi Yamashita^{1,2} (1. Graduate School of Engineering, Osaka University, 2. Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries, Kyoto University, 3. JST PRESTO)

11:30 AM - 11:45 AM

[3Ca12S] Nitrous oxide reduction at tin-modified platinum-palladium single crystalline electrodes

*JINHANG ZHENG¹, MASARU KATO^{1,2}, ICHIZO YAGI^{1,2} (1. Graduate School of Environmental Science, Hokkaido University, 2. Faculty of Environmental Earth Science, Hokkaido University)

11:45 AM - 12:00 PM

近赤外分光法による水酸化リチウム水和機構の検討

○竹内 雅人¹, 黒沢 涼², 劉 醇一², 松岡 雅也¹

¹大阪府立大学大学院 工学研究科, ²千葉大学大学院 工学研究院

Investigation on the mechanism of LiOH hydration using Near infrared spectroscopy

○Masato Takeuchi¹, Ryo Kurosawa², Junichi Ryu², and Masaya Matsuoka¹

¹Osaka Prefecture University, ²Chiba University

1. はじめに

Mg(OH)₂ の脱水および MgO の水和反応を利用した化学蓄熱材料が研究されている。Mg(OH)₂ は約 370℃で脱水反応が進行するが、Mg(OH)₂ に種々の Li 化合物を担持すると、脱水温度が 250~300℃まで低温化する^{1,2)}。筆者らはこれまで、中赤外および近赤外分光法を用いて、Mg(OH)₂ の脱水および MgO の水和機構および Li 化合物の添加効果について報告してきた^{3,4)}。本研究では、近赤外分光法を用いて、水酸化リチウムの水和状態の違いに基づく構造変化、水和機構について考察した。

2. 実験項

水酸化リチウム一水和物 (LiOH·H₂O) および無水物 (LiOH) は、それぞれナカライテスク、東京化成より購入した。水和水を含まない水酸化リチウムは、上記の LiOH を 150℃で 24 h 乾燥することで得た。この LiOH (無水物) を室温 (相対湿度 60%) で静置し、水和する過程の NIR スペクトルを測定した。測定には、近赤外測定用にカスタマイズした FT-NIR 分光光度計 (FT/IR-4700 日本分光) を用いた。

3. 結果と考察

Fig. 1 には、LiOH·H₂O および LiOH の NIR スペクトルを示す。(a) LiOH·H₂O (as-received) では、7137 cm⁻¹ と 6970 cm⁻¹ に吸収が観測され、前者は LiOH·H₂O 層間の OH⁻、後者は結晶水に帰属できる。(b) LiOH (as-received) では、LiOH 表面の OH⁻、および層間の OH⁻に基づく吸収がそれぞれ 7340 cm⁻¹ と 7171 cm⁻¹ に観測されたのに加え、一水和物に基づく吸収 (7137 cm⁻¹ と 6970 cm⁻¹) が観測された。この結果は、未開封の試薬を開封した直後でも、10~20%の一水和物が混入していることを示唆している。この LiOH (as-received) を 150℃で乾

燥させた試料のスペクトル(c)では、一水和物に基づく吸収が消失し、無水物に基づく吸収のみが観測された。これらの知見に基づき、LiOH (無水物) が水和する過程の NIR スペクトルを測定し、その水和機構を考察したところ、LiOH 層間の OH⁻の水和は二次反応に従うのに対し、表面 OH⁻の水和は二次反応では解析できなかった。これらの詳細について報告する。

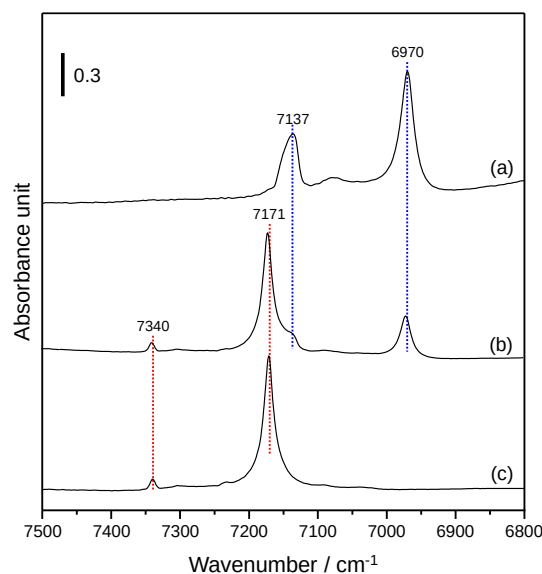


Fig. 1 NIR spectra of (a) LiOH·H₂O (as-received), (b) LiOH (as-received), and (c) LiOH after drying at 150 °C for 24 h.

文 献

- 1) H. Ishitobi, K. Uruma, M. Takeuchi, J. Ryu, Y. Kato, *Appl. Therm. Eng.*, **50**, 1639–1644 (2013).
- 2) R. Kurosawa, M. Takeuchi, J. Ryu, *ACS Omega*, **4**, 17752–17761 (2019).
- 3) R. Kurosawa, M. Takeuchi, J. Ryu, *J. Phys. Chem. C*, **125**, 5559–5571 (2021).
- 4) A. Kondo, R. Kurosawa, J. Ryu, M. Matsuoka, M. Takeuchi, *J. Phys. Chem. C*, **125**, 10937–10947 (2021).

*E-mail: masato-t@chem.osakafu-u.ac.jp

希ガス凝縮層中に分離した多原子分子の核スピン転換

○川邊 裕之^{1*}, 荒川 一郎¹, 山川 紘一郎²¹学習院大学理学部, ²日本原子力研究開発機構

Nuclear spin conversion of polyatomic molecules isolated in rare-gas condensed layers

○Hiroyuki Kawabe^{1*}, Ichiro Arakawa¹, and Koichiro Yamakawa²¹Department of Physics, Gakushuin University, ²Japan Atomic Energy Agency

1. はじめに

スピン 1/2 の水素原子核(陽子)を等価位置に有する分子には、合成スピン I の値によって分類される核スピン異性体が存在する。これら異性体間の変換は核スピン転換と呼ばれ、その機構に関心が持たれてきた。^{1,2} 各異性体は特定の回転状態と結びつくため、振動回転分光法を用いて核スピン転換が観測可能である。凝縮系における核スピン転換は、 H_2O , NH_3 , CH_4 など様々な分子を対象に研究されてきた。 NH_3 は、パラ ($I = 1/2$), オルソ ($I = 3/2$) の2種類の異性体を有し、反転運動が転換に及ぼす影響について興味を持たれている。⁴ 4つの水素原子核を持つ CH_4 には、パラ ($I = 0$), オルソ ($I = 1$), メタ ($I = 2$) の3種類の異性体が存在し、それらの転換過程は十分明らかになっていない。本研究では、希ガス凝縮層内に分離した CH_4 と NH_3 の核スピン転換速度を赤外吸収分光法で測定し、転換機構を調べた。

2. 実験方法

実験装置は真空容器、フーリエ変換赤外分光計、 HgCdTe 検出器、気体導入系からなる。真空容器内の到達圧力は 1×10^{-7} Pa である。測定気体 X ($= \text{CH}_4$ or NH_3) と希ガス RG ($= \text{Ar}$ or Kr) を分圧比 $\text{RG}/X = 1000$ で混合し、9.5 K に冷却した試料室内の Au 基板上に凝縮した。30 K の平衡分布から 9.5 K の分布への転換過程を見るため、試料を 30 K で3分間アニールした後に再冷却し、赤外吸収スペクトルの時間変化を測定した。

3. 実験結果

Kr 凝縮層中に分離した CH_4 の ν_4 振動領域における赤外吸収スペクトルの時間変化を Fig. 1 に示す。吸収バンドは振動回転構造を有しており、低波数側からそれぞれ P(1), Q(1), R(0), R(1) 遷移に対応している。³

時間経過と共に、R(0)の強度が増加する一方でP(1), Q(1), R(1)の強度が減少しており、これはオルソからメタへの核スピン転換に由来する。積分強度の時間変化を指数関数によりフィッティングしたところ、転換速度 $k = 2.1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ を得た。本発表では、 CH_4 と NH_3 の核スピン転換速度を議論すると共に、Ar と Kr を用いた場合の結果を比較する。

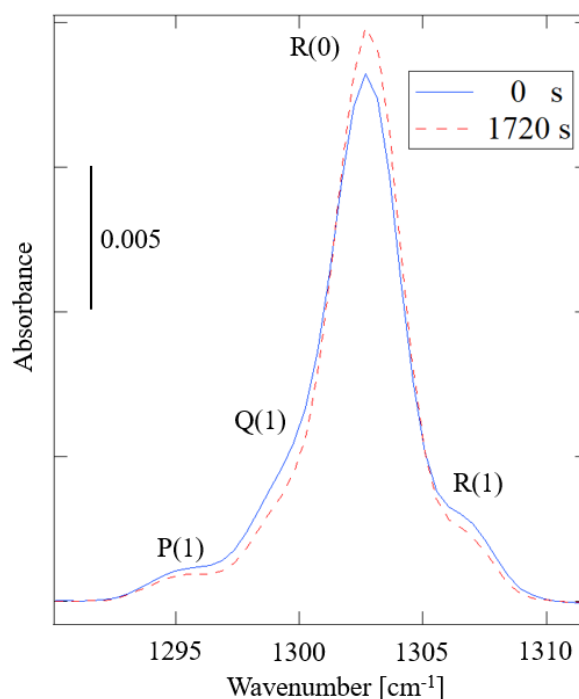


Fig. 1. Kr凝縮層中に分離した CH_4 の赤外吸収スペクトルの時間変化。基板温度は 9.5 K.

文 献

- 1) S. Buchman et al., Phys. Rev. B **26**, 1459 (1982).
- 2) S. Grieger et al., Z. Phys. B, **87** 203 (2015).
- 3) T. Sugimoto et al., Eur. Phys. J. D **72**, 42 (2018).

*E-mail: 20141004@gakushuin.ac.jp

水素の吸着・吸蔵現象の反応速度論を用いた理論モデル

○矢ヶ部太郎^{1*} 今村岳² 吉川元超³, 宮内直弥¹, 北島正弘¹, 板倉明子¹

¹ 先端材料解析研究拠点 物質材料研究機構,

² 国際ナノアーキテクニクス研究拠点 物質材料研究機構

³ センサ・アクチュエータ研究開発センター 物質材料研究機構

Theoretical model of hydrogen absorption via adsorption using 2-step reaction kinetics

○Taro Yakabe¹, Gaku Imamura², Genki Yoshikawa³, Naoya Miyauchi¹, Masahiro Kitajima¹,
and Akiko N. Itakura¹

¹Research Center for Advanced Measurement and Characterization, National Institute for Materials Science,

²International Center for Materials Nanoarchitectonics, National Institute for Materials Science,

³Center for Functional Sensor & Actuator, National Institute for Materials Science

1. はじめに

水素は最も小さな元素であり、金属などの固体中に容易に入り込むことが可能である。水素の吸蔵現象は主にジューベルト則により評価されるが、理論値に合わない場合も多くみられる。その理由の一つは、ジューベルト則が低濃度の場合に成り立つ近似式であるからである。ジューベルト則は Fowler and Smithells[1]と Lacher[2]によって発表された水素の溶解度理論の近似として導くことができる。しかしながら、この理論は熱統計力学の深い知識が必要で使われることが多くないのが現状である。

2. 実験および理論

今回、我々は膜型表面応力センサ (Membrane Surface Stress sensor, MSS) を用いて単体の Pd およびアモルファス Pd 合金の水素吸蔵過程を調べた。その際、水素濃度に対するモルファス Pd 合金への水素吸蔵量の関係 (Fig. 1)、そして水素濃度に対する単体 Pd の吸蔵速度について調べると、ジューベルト則に従わず、むしろラングミュア則となることを見出した。また、我々はこの吸着を経た吸蔵過程について反応速度論を用いた理論モデル作り、その理論によりこれらの関係が良く説明できることがわかった。また、この理論は①ジューベルト則および溶解度理論と同じ結果を導き出すことができること、②吸着反応が吸蔵反応に対して早い場合は吸蔵速度がラングミュア則に従うことを理論的に説明することが可能である。[3, 4]

3. まとめ

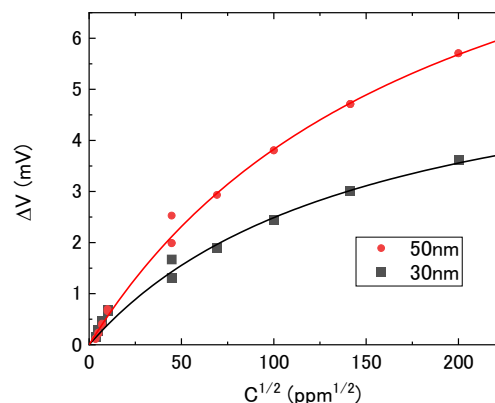


Fig. 1. 水素濃度の平方根と水素吸蔵量に対応する応力変化の関係

今回得られた理論的取り扱い、表面の効果の大きい微粒子や非常に薄い膜において有用だと考えられる。近年、二酸化炭素排出量規制などの環境問題の深刻化とともに水素研究への期待は高まってきている。この理論はナノテクノロジーを用いた水素研究などに役立つのではと期待している。

文 献

- [1] Fowler, R. H. & Smithells, C. J. A, Proc. R. Soc. Lond. Ser. A Math. Phys. Sci. 160, 37 (1937).
- [2] Lacher, J. R., Proc. R. Soc. Lond. Ser. A Math. Phys. Sci. 161, 525 (1937).
- [3] Yakabe, T., Imamura, G., Yoshikawa, G., Kitajima, M., Itakura, A. N., J. Phys. Commun. 4, 025005 (2020).
- [4] Yakabe T., Imamura G., Yoshikawa G., Miyauchi N., Kitajima M., Itakura A.N., Sci. Rep. (2021) accepted.

*E-mail: yakabe.taro@nims.go.jp

スピン偏極水素原子ビームにおける偏極度の速度依存性

○中津裕貴^{1*}, 島崎紘太¹, 長屋勇輝¹, 植田寛和², 小倉正平³, 福谷克之^{1,2}

¹東京大学生産研究所, ²原子力機構先端研, ³東京電機大学

Velocity dependence of spin polarization of spin-polarized atomic hydrogen beam

○Hiroki Nakatsu¹, Kouta Shimazaki¹, Yuki Nagaya¹,
Hirokazu Ueta², Shohei Ogura³, Katsuyuki Fukutani^{1,2}

¹IIS Univ. of Tokyo, ²JAEA-ASRC, ³Tokyo Denki Univ.

水素原子は1つの電子と1つの陽子から構成されており、ゼロ磁場下ではスピン三重項、及びスピン三重項の状態が存在するが、磁場の下ではその縮退が解ける。六極磁石を用いることで、水素原子の電子スピン状態のうちの1つを選択的に分離することができる。本研究の目的は、スピン偏極水素原子ビームを開発し、表面科学分野の研究に応用することである。

図1に実験装置の概略図を示す。マイクロ波放電により水素分子を原子へと解離し、チョッパーにより水素原子ビームのパルス化を行った。六極磁石によりアップスピン状態の水素原子のみ収束し、スピン偏極したビームを生成した。スピン偏極度は、水素原子ビームをスピンに応じて空間的に分離するシュテルン-ゲルラッハ(SG)磁石を用いて測定した。水素原子の検出には(2+1)過程の多光子共鳴イオン化法(REMPI)を用いる。六極磁石の焦点距離は水素原子の速度に依存するため、チョッパーとREMPIレーザーの遅延時間を制御することで水素原子の速度を選択して測定を行った。

図2にSG通過後の各速度におけるビームプロファイルを示す。速度に応じてアップスピン状態の収束度、ダウンスピンの発散度が異なるため形状の異なるビームプロファイルが得られた。図3にこの測定系における速度 $v = 2400$ m/s の水素原子ビームの軌道計算を示す[1]。軌道計算を各速度において行った結果、測定結果の傾向と一致した。また、軌道計算を行いアパチャーの大きさを最適化しセンターストップを取り付けることで、ビーム強度の低下を抑えた上でスピン偏極水素原子ビームのスピン偏極度を約100%にできることがわかった。

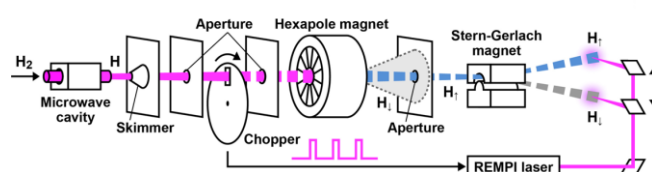


Fig. 1. 測定系の概略図

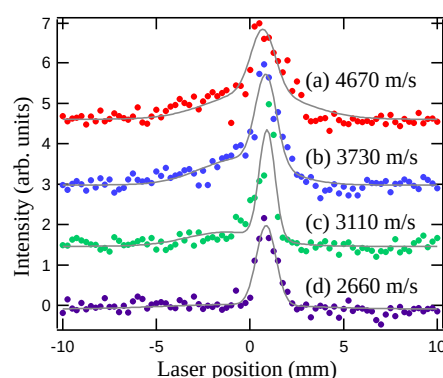


Fig. 2. SG通過後の各速度のビームプロファイル

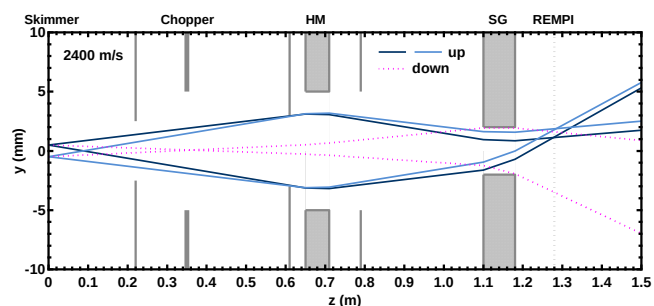


Fig. 3. 水素原子のスピン選別の軌道計算

文 献

[1] S. Ogura et al., J. Vac. Soc. Jpn 54, 192 (2011).

*E-mail: nakatsu8@iis.u-tokyo.ac.jp

グラフェンの H^+ 透過能評価に向けた低速 H^+ 照射装置の開発

○寺澤 知潮^{1,2*}, 福谷 克之^{1,2}, 保田 諭¹, 朝岡 秀人¹

¹日本原子力研究開発機構先端基礎研究センター, ²東京大学生産技術研究所

Development of Low Energy H^+ Ion Gun toward Evaluation of H^+ Permeability of Graphene

○Tomoo Terasawa^{1,2*}, Katsuyuki Fukutani^{1,2}, Satoshi Yasuda¹, and Hidehito Asaoka¹

¹ASRC, JAEA, ²IIS, The University of Tokyo

1. 序論

炭素原子のハニカム格子からなるグラフェンは気体分子やイオンに対して不透過性を示す¹⁾。一方で水素イオンであればグラフェンを透過できること、透過の際には H^+ が D^+ に比べて透過しやすいという同位体効果が報告されてきた²⁾。しかし、これまでの研究は主に水またはプロトン伝導膜中のグラフェンに対して水素イオンを電氣的にドリフトさせて透過させており、グラフェンのみの透過能を評価したとは言い難い。このため水素イオン透過の反応機構は未解明である。

真空中での水素イオン照射であればグラフェンの水素イオン透過能を直接計測し機構を解明できると期待できる。このとき、水素イオンの透過について 1 eV 程度のエネルギー障壁が報告されているため²⁾、 $<1\text{ eV}$ のエネルギー分解能 (ΔE) を持つイオン照射が必要とされる。水素イオンのエネルギー分解能 ΔE を小さくするためには、運動エネルギー E および装置によって決まる $\Delta E/E$ を小さくする必要がある。しかし、低速の水素原子 ($\sim 1\text{ eV}$) もしくは B や N のイオン ($\sim 20\text{ eV}$) の照射は前例があるものの^{3,4)}、低速そしてエネルギー分解した水素イオンを真空中でグラフェンに照射する研究は報告がなかった。

そこで本研究ではグラフェンの水素イオン透過能の評価のため、静電半球型のモノクロメータを用いた超低速の水素イオン照射装置を開発し、 $\Delta E < 1\text{ eV}$ の水素イオンをグラフェンに照射することを目的とした。

2. 結果と考察

電子衝撃型のイオン銃によって生じた水素イオンが静電半球型のモノクロメータ、イオンの質量分離を行う Wien 型のフィルタ、イオンレンズ、試料ステージを経てマイクロチャンネルプレート (MCP) へと到達する装置を作成した。

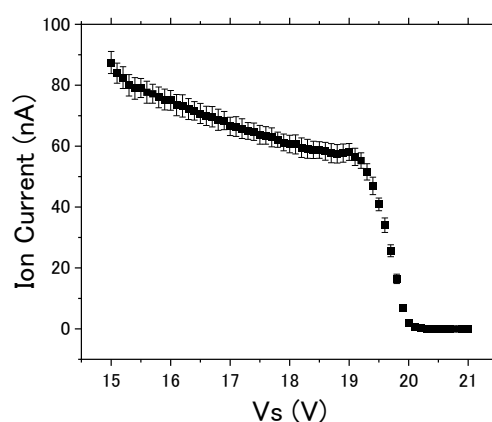


Fig. 1. 試料ステージ(電位 V_s)を通過して MCP に到達したイオンのイオン電流の V_s 依存性。

$5 \times 10^{-7}\text{ Pa}$ の真空槽に $2 \times 10^{-2}\text{ Pa}$ の水素ガスを供給して実験を行った。静電半球型のモノクロメータを通過するイオンの運動エネルギーを 20 eV とした時、試料ステージ電位 V_s を走査した際の MCP で取得したイオン電流 I を Fig. 1 に示す。試料ステージ電位 $= 19.7\text{ V}$ を中心に急峻にイオン電流が低下した。これにより $E \sim 20\text{ eV}$ のイオンの選別に成功したと言える。また、 dI/dV をガウス関数でフィットしイオンの運動エネルギーの半値幅は 0.5 eV 程度と見積もられた。これは、 $\Delta E < 1\text{ eV}$ のイオンビームが得られたことを示唆する。

Fig. 1 では H_2 分子の電子衝撃型のイオン化における主成分である H_2^+ を Wien フィルタによって選別した。Wien フィルタを用いた H^+ の分離および H^+ イオンビームのエネルギー分解能については当日議論する。

文 献

- 1) J. S. Bunch, et al., Nano Lett. **8**, 2458 (2008).
- 2) M. Lozada-Hidalgo, et al., Science **351**, 68 (2016).
- 3) H. Jiang, et al., Science **364**, 379 (2019).
- 4) P. Willke, et al., Nano Lett. **15**, 5110 (2015).

*E-mail: terasawa.tomoo@jaea.go.jp

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

[その他] Break time

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

雰囲気光電子分光法による銅モデル触媒における二酸化炭素の表面反応の観測

○小板谷 貴典^{1,2*}, 山本 達^{3,4}, 松田 巖³, 吉信 淳³¹分子科学研究所, ²JST さきがけ, ³東京大学物性研究所,
⁴東北大学国際放射光イノベーション・スマート研究センター

Surface Chemistry of Carbon Dioxide on Copper Model Catalysts Studied by Ambient-Pressure X-ray Photoelectron Spectroscopy¹⁾

○Takanori Koitaya^{1,2*}, Susumu Yamamoto^{3,4}, Iwao Matsuda³ and Jun Yoshinobu³¹Institute for Molecular Science, ²JST PRESTO, ³ISSP, The University of Tokyo, ⁴SRIS, Tohoku University

実際に反応が起こっている条件下で不均一触媒表面の分光測定（オペランド観測²⁾）を行うことにより、触媒反応機構の解明につながる直接的かつ重要な知見が得られると期待される。数あるオペランド観測手法の中で、気相雰囲気中で測定を行う雰囲気光電子分光（Ambient-pressure XPS; AP-XPS）は、触媒表面および表面吸着種の化学状態の検出や、元素選択的に定量評価が可能といった特徴を有し、近年世界各地の研究機関および高輝度放射光施設に導入されている。³⁾

我々は放射光施設 SPring-8 高輝度軟 X 線ビームライン BL07LSU において軟 X 線雰囲気光電子分光システムを立ち上げ、さまざまなモデル触媒や実用材料のオペランド観測を行っている。^{1), 4)-10)} 本講演では研究の一例として、単結晶銅表面をモデル触媒とした二酸化炭素の活性化および水素化の雰囲気光電子分光測定結果を紹介するとともに、^{1), 4), 5)} 雰囲気光電子分光法の特徴や装置の詳細、および今後の研究の展望についても議論する。

文 献

- 1) T. Koitaya, S. Yamamoto, I. Matsuda, and J. Yoshinobu, e-J. Surf. Sci. Nanotechnol. **17**, 169 (2019).
- 2) M. A. Bañares, Catal. Today. **100**, 71 (2005).
- 3) J. Schnadt, J. Knudsen and N. Johansson, J. Phys.: Condens. Matter. **32**, 413003 (2020).
- 4) T. Koitaya et al., Top. Catal. **59**, 526 (2016).
- 5) T. Koitaya et al., ACS Catal. **9**, 4539 (2019).
- 6) S. Yamamoto et al., Phys. Chem. Chem. Phys. **20**, 19532 (2018).
- 7) J. Tang et al., Appl. Surf. Sci. **463**, 1161 (2019).
- 8) J. Tang et al., Appl. Surf. Sci. **480**, 419 (2019).
- 9) M. Sato et al., J. Phys. Chem. C **124**, 12466 (2020).
- 10) Y. Imazeki et al., J. Phys. Chem. C **125**, 9011 (2021).

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

Cu(111)表面上での CO₂ 水素化によるメタノール合成の不安定中間体

○小島 隆聖¹, 澤樹 保隆¹, 武安 光太郎¹, 近藤 剛弘¹,
藤谷 忠博², 中村 潤児^{1*}

¹筑波大学, ²産業技術総合研究所

Unstable intermediate of methanol synthesis by CO₂ hydrogenation on Cu(111) surface

○Ryusei Kojima¹, Yasutaka Sawaki¹, Kotaro Takeyasu¹, Takahiro Kondo¹,
Tadahiro Fujitani², and Junji Nakamura^{1*}

¹University of Tsukuba, ²National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

1. はじめに

Cu 系触媒は CO₂ 水素化によるメタノール合成に対して高い触媒活性を示すことが知られているが、この反応における不安定中間体を実験的に検出することが困難であるため、触媒上の詳細な反応メカニズムは明らかにされていない。これまでの研究によって、CO₂ 水素化によって生成される最初の反応中間体が 400-450 K まで安定なフォルメート種(HCOO_a)であることは分かっている¹⁾。本研究の目的は、Cu(111)上に原子状水素を用いた低温下(200-300 K)でのフォルメート水素化を行い、そこで形成された不安定中間体のキネティクス測定に基づいてメタノール合成の反応メカニズムを解明することである。

2. 実験

まず、表面温度 313 K の清浄な Cu(111)表面にギ酸をフォルメートとして解離吸着させた。その後、表面温度を 200 K まで下げ、原子状水素を曝露した。清浄な Cu(111)表面及び各試料ガス曝露後の表面に対して赤外反射吸収分光(IRAS)測定を行い、波数ごとの反射強度の増減を観測することで、表面上の吸着種の生成や分解を解析した。また、原子状水素の曝露後、昇温脱離(TPD)測定によって脱離した分子を観測し、表面上での反応物を同定した。以上の結果と DFT 計算を使用し、Cu 表面での CO₂ 水素化によるメタノール合成のポテンシャルダイアグラムを作成した。

3. 結果と考察

表面温度 313 K の Cu(111)表面に酸素、ギ酸各 500 L を曝露してフォルメートを生成した後、表面温度を 200 K に低下させ、原子状水素 1000 L(1.0 × 10⁻⁶ Torr ×

1000 s)を曝露した(Fig. 1)。その結果、1345 cm⁻¹と 1650 cm⁻¹に、それぞれバイデンテートフォルメートとモノデンテートフォルメート由来のピークを観測した。続いて原子状水素を曝露すると、これらのピーク面積は減少した。一方で、1367 cm⁻¹に新たなピークが発現し、水素を曝露していくとその強度が増加した。このピークは表面温度 250 K における水素化では発現しておらず、フォルメートの水素化により生成したジオキシメチレン(H₂CO_{2a})によるピークと考えられる。また、原子状水素の曝露後に TPD 測定を行った結果、243 K 付近にホルムアルデヒド(HCHO)とみられるピークが現れた²⁾。

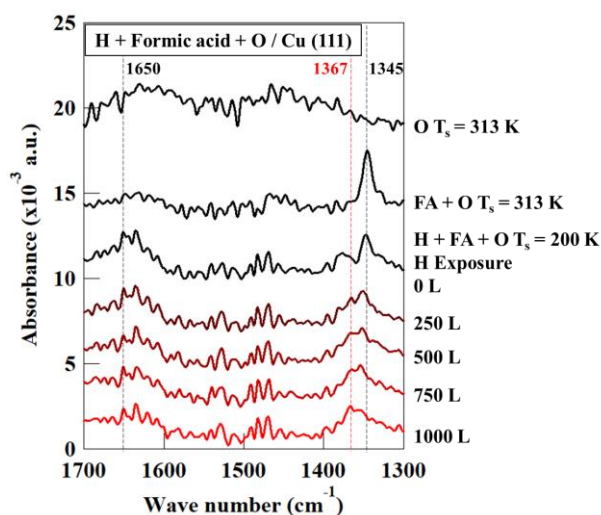


Fig. 1 Cu(111)表面上のフォルメートに原子状水素を曝露したときの IRAS スペクトル変化(表面温度 200 K)

文 献

- 1) J. Nakamura, T. Fujitani, et al. Topics in Catal. **22**, 277 (2003).
- 2) M. Bowker, & R. J. Madix, Surf. Sci, **102**, 542 (1981).

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

GaO_x 修飾 Pd ナノ粒子触媒を用いた CO₂ の水素化によるギ酸合成○畑 拓仁¹, 森 浩亮^{1,2*}, 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拠点Formic acid synthesis by CO₂ hydrogenation using Pd nanocatalyst modified with GaO_x○Hiroto Hata¹, Kohsuke Mori^{1,2*} and Hiromi Yamashita^{1,2}¹ Graduate School of Engineering, Osaka University, ² Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries Kyoto University

1. 緒言

ギ酸は常温常圧において液体であり、比較的水素含有量が多い(4.4wt%)ことから水素輸送キャリアとして注目されている。ギ酸を水素輸送キャリアとして用いるためには、CO₂ からのギ酸合成反応を高効率で進行させる手法の確立が必要である。本反応系においては、Pd 系合金ナノ粒子触媒が有効であり、PdAg/TiO₂ 触媒が高活性を示すことを報告している¹。本触媒ではPdとAgの電気陰性度の差に起因する電子リッチなPdと電子プアなAgの生成が活性向上の要因とされている。そこで、本研究ではPdとの電気陰性度の差がより大きな第13族元素(Ga, Al, B)に注目し、新規不均一系触媒の開発を試みた。

2. 実験

担体としてはMelamineを大気中、550℃で焼成することで合成したg-C₃N₄を用いた。合成したg-C₃N₄上にPd前駆体および各種第13族元素前駆体を含浸担持したのち、NaBH₄を用いた化学還元を行うことでPdM/g-C₃N₄(M=Ga, Al, B)を調製した。触媒のキャラクターゼーションとして、HAADF-STEM観察、XAFS測定等を行った。

ギ酸合成反応には、反応容器としてオートクレーブを用い、触媒 10mg、H₂およびCO₂ガス各 1MPa、1MのNaHCO₃水溶液を封入して100℃で攪拌することで行った。生成したギ酸の定量には高速液体クロマトグラフィーを用い、TONを用いて活性を比較した。

3. 結果と考察

PdGa/g-C₃N₄触媒のHAADF-STEM観察から高分散に担持されたPdナノ粒子を確認した。また、XAFS測定およびEDXマッピングからGaはPd粒子上にGa酸化物クラスター状態で存在することが確認された。Ga酸化物クラスターの存在により、Pd電荷の不均衡

が生じていることがDFT計算から示唆された。(Fig.1)

ギ酸合成反応においては第13族元素の添加により触媒活性の向上が確認され、最も活性が向上したPdGa/g-C₃N₄触媒では露出Pd当たりの活性が添加前と比べておよそ10倍に向上した。(Fig.2)

活性向上の要因として、電子リッチなPdにより水素開裂ステップが、電子プアなPdによりHCO₃⁻の吸着ステップが、両者の相互作用によりHCO₃⁻の水素化ステップがそれぞれ促進されていることがH₂-D₂交換反応等の実験的考察およびDFT計算から確かめられた。

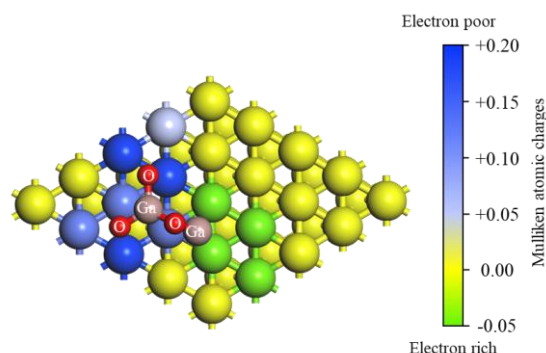


Fig.1 Pd 電荷密度解析

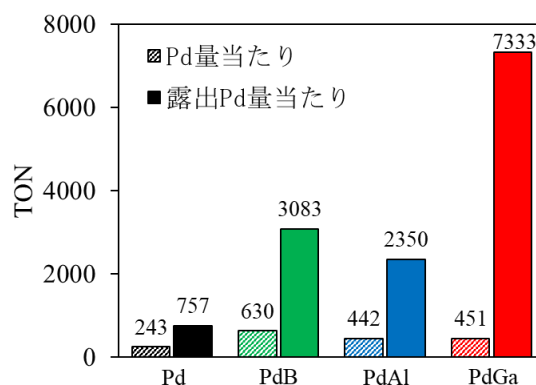


Fig.2 第13族元素添加の影響

文 献

- 1) K. Mori, T. Sano, and H. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, **140**, 8902

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

光触媒的過酸化水素生成反応における Zr-MOF のリンカー欠陥サイトの役割

○近藤 吉史¹, 桑原 泰隆^{1,2,3}, 森 浩亮^{1,2}, 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拠点, ³JST さきがけ

Role of missing-linker sites in Zr-MOF for photocatalytic hydrogen peroxide production

○Yoshifumi Kondo¹, Yasutaka Kuwahara^{1,2,3}, Kohsuke Mori^{1,2} 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

過酸化水素(H_2O_2)は環境にやさしい酸化剤であるだけでなく、1 室型燃料電池の燃料として利用できることから、近年注目を集めている。我々はこれまでに MOF を光触媒として用いた酸素還元による H_2O_2 生成系を報告している¹⁾。Zr-MOF(UiO-66-NH₂)は、既報の MOF よりも構造安定性に優れているが、リンカーからクラスターへの電子移動(LCCT)が生じにくいことため光触媒活性が低いことで知られている。そこで、LCCT が促進されることが報告されているリンカーが外れた欠陥サイトの missing-linker サイトに着目した²⁾。本研究では、missing-linker サイトを導入した UiO-66-NH₂ の調製と光触媒的 H_2O_2 生成反応への応用を試みた。

2. 実験

UiO-66-NH₂ は、塩化ジルコニウムと 2-アミノテレフタル酸を少量の水を添加した *N,N*-ジメチルホルムアミドに加え、120°C で 24 時間ソルボサーマル合成を行うことで調製した。また、ソルボサーマル合成時に既定量の酢酸を添加することにより、missing-linker サイトを導入した UiO-66-NH₂(UiO-66-NH₂-X)を調製した。得られた触媒の欠陥量は熱重量分析と ¹H-NMR 測定により算出した。光触媒反応はベンジルアルコールを電子源とした酸素飽和アセトニトリル溶液中、光($\lambda > 350$ nm)照射下での H_2O_2 生成反応により評価した。MOF の疎水性の評価として、室温での水吸着測定を行った。

3. 結果・考察

熱重量分析と ¹H-NMR 測定の結果より、酢酸添加量が増加するにつれて、Zr-MOF 内の欠陥量が増加していることが分かった。

各試料での H_2O_2 生成量の比較を行ったところ、

UiO-66-NH₂-1.0 において H_2O_2 生成量が最も高く、従来の UiO-66-NH₂ を用いた場合の約 4 倍に向上した(Fig. 1)。UiO-66-NH₂-1.0 を用いた場合、酸化生成物であるベンズアルデヒドの生成量も UiO-66-NH₂ と比較して大幅に増加していた。すなわち、missing-linker の導入により触媒系の反応速度が促進されたと考えられる。暗所下での H_2O_2 分解反応を行ったところ、欠陥量が増加するにつれて H_2O_2 の分解が抑制されていることが分かった。水吸着測定より、欠陥サイトの増加とともに MOF の疎水性が向上していることが示唆されていることを踏まえると、MOF の疎水性の向上により、 H_2O_2 と MOF が分離されやすくなったため、 H_2O_2 の分解が抑制されたと推察される。

以上の結果より、UiO-66-NH₂ への酢酸を用いた missing-linker サイトの導入によって、触媒系の反応速度の促進だけでなく、 H_2O_2 分解抑制により、 H_2O_2 生成量が増加することを見出した。

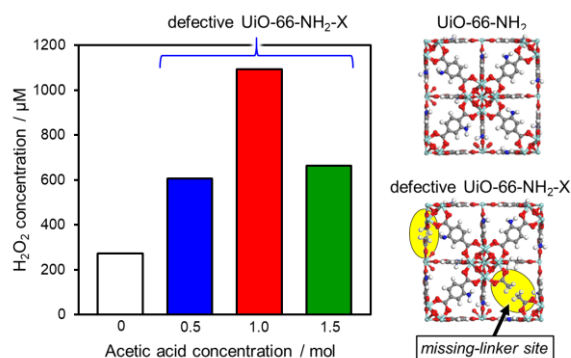


Fig. 1. H_2O_2 concentration after 3 h of light irradiation utilizing UiO-66-NH₂ and UiO-66-NH₂-X.

文 献

- 1) Y. Isaka, Y. Kondo, Y. Kawase, Y. Kuwahara, K. Mori, H. Yamashita, *Chem., Commun.*, **54**, 9270 (2018)
- 2) A. De Vos, K. Hendrickx, P. Van Der Voort, V. Van Speybroeck, K. Lejaeghere, *Chem. Mater.*, **29**, 3006 (2017)

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

Nitrous oxide reduction at tin-modified platinum-palladium single crystalline electrodes

○Jinhang Zheng¹ Masaru Kato^{1,2} and Ichizo Yagi^{1,2*}¹Graduate School of Environmental Science, Hokkaido University²Faculty of Environmental Earth Science, Hokkaido University

1. Introduction

As one of the important long-lived greenhouse gas, the increasing nitrous oxide (N₂O) gas emission by human activity has become an environmental problem in recent years.¹⁾ Among various removal methods, the electrochemical N₂O reduction reaction (N₂ORR) is an efficient method and can occur in mild conditions. It is proved that the N₂O reduction activity strongly depends on both electrode materials and surface structure.²⁾ In addition, electrochemical measurements at single crystalline electrodes, which can regulate the surface structure at the atomic level, are powerful to investigate the correlation between the surface structure and reaction activity. The electrocatalytic N₂ORR activity of noble metals such as Pt is widely studied, and polycrystalline Pd gives the smallest overpotential for the N₂ORR.²⁾ Tin modification is considered as a promoter that can improve the catalytic activity at Pt or Pd surfaces for electrochemical nitrate reduction.³⁾ However, there is a lack of studies on the effect of tin-coverage of noble metal electrodes on the electrochemical N₂ORR.

In this work, Pd-Pt alloy (111) and (100) single crystalline electrodes are modified with different surface coverages of Sn and then used for the N₂ORR to discuss the impact of Sn-coverage on the N₂ORR activity.

2. Experimental Details

All single crystalline electrodes were prepared by the Clavilier method.⁴⁾ For the preparation of Pd-Pt alloy single crystal electrodes, 3 at% of Pd was added into the corresponding Pt single crystalline electrodes.³⁾ To confirm the preparation of the single crystalline electrodes with a specific orientation, cyclic voltammograms (CVs) were recorded in a 0.5 M H₂SO₄ solution under Ar.⁵⁾ The catalytic activity of single crystalline electrodes for the N₂ORR was evaluated by recording CVs in a 0.1 M HClO₄ solution at pH=1.0 under N₂O. The electrodes were immersed in a 0.1 M HClO₄ solution containing 0.1 mM SnCl₂ to modify the surface of single crystalline electrodes with tin. The surface coverage of tin was controlled by controlling the immersion time from 5 to 30 s.

3. Results & Discussion

A CV of Pd-Pt(100) under Ar showed a pair of peaks at 0.37 V vs RHE (Fig. 1a), which is associated with the adsorption and desorption of the underpotentially

deposited hydrogen, H_{upd} on (1x1)-Pt(100).⁵⁾ This suggests that the (100) surface structure remains after the formation of 3 at%Pd-Pt(100) alloy. After tin modification, the current of the H_{upd} region decreased, which confirmed the tin modification at the electrode surface and the coverage of tin (θ_{Sn}) was calculated from H_{upd} charge densities before and after the tin-modification.

CVs of 3%Pd-Pt(100) with and without tin modification showed cathodic currents under N₂O (Fig. 1b), indicating the catalytic activity of N₂ORR. The tin-modified ($\theta_{\text{Sn}}=0.6$) 3%Pd-Pt(100) electrode exhibited the sharply increased cathodic currents, suggesting that the tin-modification activated the 3%Pd-Pt (100) surface for the N₂ORR.

More details on the correlation between the N₂ORR activity and the different θ_{Sn} at the Pd-Pt(100) and Pd-Pt(111) surfaces will be present in the presentation.

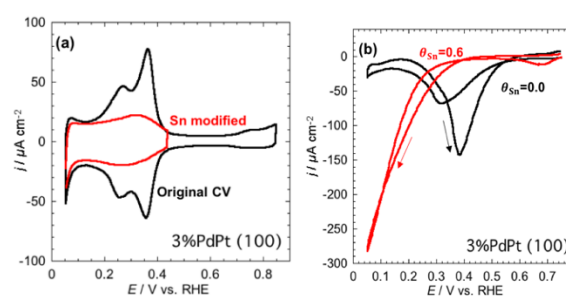


Fig. 1. CVs of unmodified (the black lines) and Sn-modified (the red lines) Pd-Pt (100) at (a) 50 mV s⁻¹ in an Ar-saturated 0.5 M H₂SO₄ aqueous solution and (b) 10 mV s⁻¹ in a N₂O-saturated 0.1 M HClO₄ aqueous solution.

References

- 1) H. Tian *et al.*, *Nature*, **586**, 248 (2020).
- 2) A. Kudo, A. Mine, *Appl. Surf. Sci.*, **121**, 538 (1997).
- 3) M. Kato *et al.*, *J. Electroanal. Chem.*, **800**, 46 (2017).
- 4) J. Clavilier, *J. Electroanal. Chem.*, **107**, 211 (1980).
- 5) D.J. Watson, G. Attard, *Surf. Sci.*, **515**, 87 (2002).

*E-mail: iyagi@ees.hokudai.ac.jp

[3Da01-12] ASS

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

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

- [3Da01] Atomic structure and Chemical State in Active Dopant Sites of Si-Dopant in GaN
 *Yoshiyuki Yamashita^{1,2}, Jingmin Tang^{1,2} (1. National Institute for Materials Science, 2. Graduate School of Engineering, Kyushu University)
 9:00 AM - 9:15 AM
- [3Da02] Thorough search analysis of extended x-ray absorption fine structure data for complex molecules and nanomaterials applications
 *Daiki Kido¹, Yohei Uemura², Yuki Wakisaka¹, Hiroko Ariga-Miwa³, Satoru Takakusagi¹, Kiyotaka Asakura¹ (1. Hokkaido University, 2. Institute for Molecular Science, 3. The University of Electro-Communications)
 9:15 AM - 9:45 AM
- [3Da04] Studies on energy-resolved distribution of electron trap as a macroscopic surface-structural analysis
 *Bunsho Ohtani¹, Takashima Mai¹ (1. Hokkaido University)
 9:45 AM - 10:00 AM
- [3Da05] Development of electrochemical ATR ultraviolet-visible spectroscopy and its application to ionic liquid/organic semiconductor interfaces
 *Ichiro Tanabe¹, Iroha Imoto¹, Daijiro Okaue¹, Masaya Imai¹, Shohei Kumagai², Masato Mitani², Toshihiro Okamoto², Jun Takeya², Ken-ichi Fukui^{1,3} (1. Osaka University, 2. The University of Tokyo, 3. Institute for Molecular Science)
 10:00 AM - 10:15 AM
- [その他] Break time
 10:15 AM - 10:30 AM
- [3Da07S] SEM application of the graphene-oxide-semiconductor type planar electron source
 *Yukino Kameda^{1,2}, Katsuhisa Murakami², Masayoshi Nagao², Hidenori Mimura¹, Yoichiro Neo¹ (1. Research Institute of Electronics Shizuoka University, 2. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology)
 10:30 AM - 10:45 AM
- [3Da08S] Probing charge accumulation in OFETs during operation by electric-field induced sum-frequency generation spectroscopy
 *Naoya Ohashi¹, Yuya Tanaka^{1,2}, Hisao Ishii^{1,2,3}, Takayuki Miyamae^{1,3} (1. Graduate school of Science and Engineering, Chiba University, 2. Center for Frontier Science, Chiba University, 3. Molecular Chirality Research Center, Chiba University)
 10:45 AM - 11:00 AM
- [3Da09R] Atomic force microscopy study of anatase TiO₂(001)-(1×4) surface adsorbed water molecule
 *Daiki Katsube¹, Yuji Kunisada², Masayuki Abe³ (1. Department of Electrical, Electronics and Information Engineering, Nagaoka University of Technology, 2. Graduate School of

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

11:00 AM - 11:15 AM

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

*Kanae Hirao¹, Naruo Sasaki¹ (1. Graduate School of Informatics and Engineering, The University of Electro-communications)

11:15 AM - 11:30 AM

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

*Wataru Kurahashi¹, Yoshiaki Sugimoto¹ (1. Graduate School of Frontier Sciences, The University of Tokyo)

11:30 AM - 11:45 AM

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

*Yuji Nonaka¹, Toyo Kazu Yamada¹ (1. Graduate School of Engineering, Chiba University)

11:45 AM - 12:00 PM

Si ドープ GaN 中ドーパント活性サイトの化学状態・原子構造

○山下 良之^{1,2*}, Tang Jingmin^{1,2}¹ (国) 物質・材料研究機構, ² 九州大学工学府

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

○Yoshiyuki Yamashita^{1,2*} and Jingmin Tang^{1,2}¹National Institute for Materials Science, ²Graduate School of Engineering, Kyushu University

1. はじめに

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

2. 実験

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

3. 結果および考察

Si KLL オージェ分光法によりドーパントの化学状態を測定したところ、運動エネルギー 1608.5 eV, 1611 eV を主成分とする二つの化学状態が観測された。過去の文献を参照することにより、1608.5 eV は SiN_x ($x > 1.33$), 1611 eV は Si_3N_4 と帰属した。¹⁾ Si KLL におけるオージェの 2 つの成分 (1608.5 eV, 1611 eV) にてオージェ収量

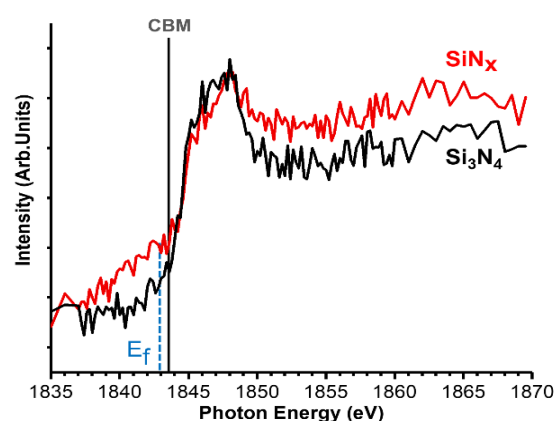


Fig. 1. Si K-edge XANES

XANES の測定を行ったスペクトルを Fig. 1 に示す。CBM および E_f はノンドープ GaN を用いた光電子分光法および XANES より求めた。図を見ると Si_3N_4 はバンドギャップ内に準位を持たないのに対し、 SiN_x はバンドギャップ内に準位を有する。以上のことから SiN_x がドーパントの活性サイトと結論した。ドーパントの原子構造を明らかにするため XANES スペクトルのシミュレーション²⁾を行ったところ Ga 原子が Si 原子に置き換わった置換サイトが実験スペクトルを再現した。よって Ga 原子が Si 原子に置き換わったサイト (SiN_x) が Si ドープ GaN の活性サイトであると結論した。

謝辞

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

文 献

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

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

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

○城戸 大貴^{1*}, 上村 洋平², 脇坂 祐輝¹, 三輪(有賀) 寛子³, 高草木 達¹, 朝倉 清高¹

¹北海道大学触媒科学研究所, ²分子科学研究所, ³電気通信大学

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

○Daiki Kido^{1*}, Yohei Uemura², Yuki Wakisaka¹, Hiroko Ariga-Miwa³,
Satoru Takakusagi¹, and Kiyotaka Asakura¹

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

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

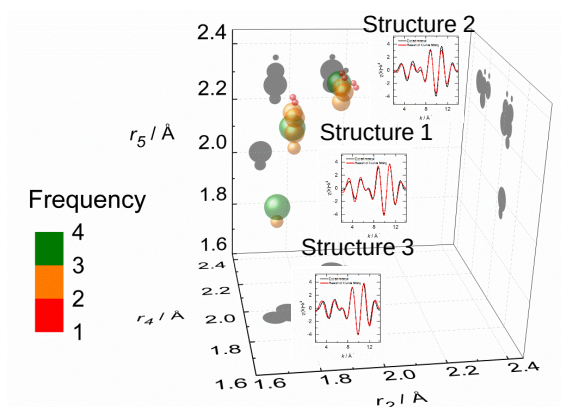


Fig. 1.酸化モリブデンの Mo K-edge EXAFS の解析を TS 法によって行った結果。Mo-O 結合の短い方から 2 番目(r_2)、4 番目(r_4)、5 番目(r_5)の組み合わせに注目し、条件を満たす度数をプロットした。

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

文 献

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

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

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

表面構造マクロ分析手法としての電子トラップ密度エネルギー分布解析

○大谷文章*, 高島舞

北海道大学触媒科学研究所

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

○Bunsho Ohtani* and Mai Takashima

Institute for Catalysis, Hokkaido University

1. 同定のための表面マクロ分析

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

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

2. 逆二重励起光音響分光法（RDB-PAS）

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

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

3. ERDT/CBBパターンによる同定

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

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

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

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

*ohtani@cat.hokudai.ac.jp

電気化学 ATR 紫外可視分光法の開発とイオン液体/有機半導体界面への応用

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

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

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

○Ichiro Tanabe^{1*}, Iroha Imoto¹, Daijiro Okaue¹, Masaya Imai¹, Shohei Kumagai², Tatsuyuki Makita², Masato Mitani², Toshihiro Okamoto², Jun Takeya², and Ken-ichi Fukui^{1,3}

¹Osaka University, ²The University of Tokyo, ³Institute for Molecular Science

無機半導体(Si など)に代わり有機半導体を、無機絶縁層(SiO₂ など)の代わりにイオン液体を利用した電気二重層有機電界効果トランジスタ(EDL-OFET)は、従来の10分の1以下の低電圧で動作する省電力デバイスとして注目されている。本研究では、我々が最近構築した電気化学環境下で測定可能な独自の減衰全反射型(Attenuated total reflectance; ATR)紫外分光システム¹⁾を用いて、トランジスタ動作中のイオン液体/有機半導体界面の電子状態解析を行った²⁾。

本研究で構築した ATR 分光測定系を Figure 1 に示す。サファイヤ製 ATR プリズム上に、2 分子層の単結晶性 p 型有機半導体(C₉-DNBDT-NW)を成膜し、ソース電極とドレイン電極を蒸着した。次に、イオン液体([EMIM][FSA]と[TMPA][TFSA]の2種類を比較)を滴下し、対極と参照極を差し込んだ三電極系を構築し、トランジスタとしての動作環境下における ATR スペクトル(波長 200-500 nm)を測定した。

その結果、C₉-DNBDT-NW の HOMO からの電子励起に由来する波長 450 nm 付近付近の吸収において、吸収強度の現象とピーク波長の短波長シフトが検出された(Figure 2a)。これは、有機半導体内へのキャリア(ホール)注入に伴う電子密度の現象と電子状態の変化を反映していると考えられる。イオン液体として[EMIM][FSA]と[TMPA][TFSA]を用いた場合を比較すると、両方でスペクトル減少量に有意な差が見られない一方で、[EMIM][FSA]の方が大きなピーク波長シフトが検出された。

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

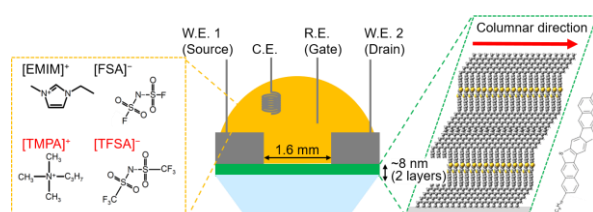


Fig. 1 Schematics of EDL-OFET fabricated on ATR prism

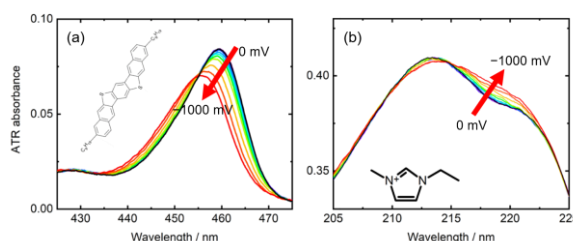


Fig. 2 ATR spectra in (a) 425-475 nm and (b) 205-225 nm.

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

文 献

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

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

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

[その他] Break time

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

○亀田 ゆきの^{1,2*}, 村上 勝久², 長尾 昌善², 三村 秀典¹, 根尾 陽一郎¹

¹ 静岡大学電子工学研究所, ² 産業技術総合研究所

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

○Yukino Kameda^{1,2}, Katsuhisa Murakami², Masayoshi Nagao², Hidenori Mimura¹ and Yoichiro Neo

¹ Research Institute of Electronics Shizuoka University, ² National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

1. はじめに

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

2. 方法

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

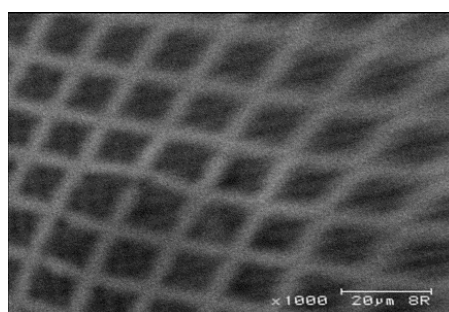


Fig. 1. GOS 電子源で撮影した SEM 像

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

3. 結果・考察

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

4. まとめ

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

文 献

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

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

電界誘起 SFG 分光法による駆動中 OFET の電荷蓄積の観測

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

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

○Naoya Ohashi¹, Yuya Tanaka^{1,2}, Hisao Ishii^{1,2,3} and Takayuki Miyamae^{1,3*}¹Graduate School of Science and Engineering, Chiba University, ²Center for Frontier Science, Chiba University,³Molecular Chirality Research Center, Chiba University

【序論】

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

【実験】

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

【結果】

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

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

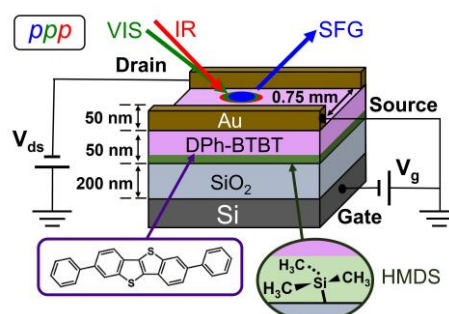
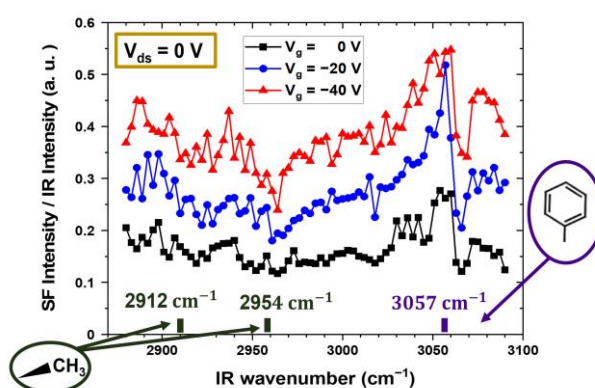


Fig. 1 OFET 断面図と電界誘起 SFG 光学配置模式図

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

文 献

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

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

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

○勝部 大樹^{1*}, 國貞 雄治², 阿部 真之³

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

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

○Daiki Katsube^{1*}, Yuji Kunisada² and Masayuki Abe³

¹Department of Electrical, Electronics and Information Engineering, Nagaoka University of Technology,

²Graduate School of Engineering, Hokkaido University, ³Graduate School of Engineering Science, Osaka University

1. はじめに

アナターゼ型 TiO_2 は高い光触媒活性を持つ物質として、コーティング材等に応用されている材料である。光触媒反応の基礎となる水との反応について、いくつかの研究報告があるものの、ほとんどが低温における実験であるとともに、室温では水の吸着反応は起こらないといった報告がなされている^{1),2)}。そのため、室温で水分子を吸着させた際の吸着サイトや吸着構造の実観測データに乏しい。本研究では、水分子の吸着サイトと吸着構造を調べるために、非接触原子間力顕微鏡(NC-AFM)を用いて、室温で水吸着させたアナターゼ型 $\text{TiO}_2(001)-(1 \times 4)$ 表面を観察した。

2. 実験方法

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

3. 結果

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

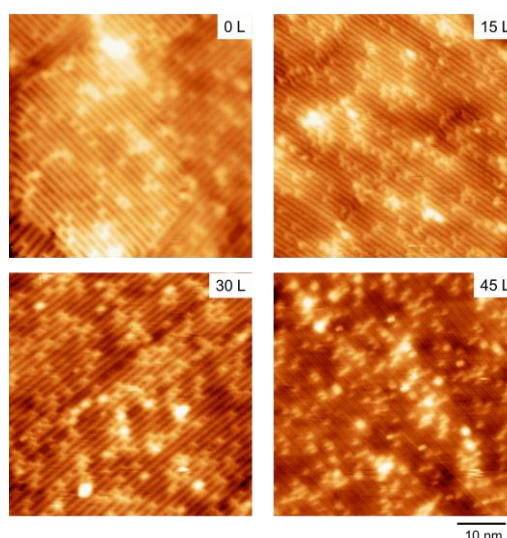


図 1 水の吸着量を変化させたアナターゼ型 $\text{TiO}_2(001)-(1 \times 4)$ 表面の NC-AFM 像。

では、OH 基となることが報告されている²⁾ことから、ここで見えている輝点は OH 基であると推測される。また、吸着サイトについては、NC-AFM 像のコントラストと表面構造の対応関係³⁾から考えると、アナターゼ型 $\text{TiO}_2(001)$ 表面の 4 倍周期ごとに存在する超構造である TiO_3 列に選択的に吸着していることがわかった。また、高分解能観察により、探針を表面に近づけることで、水分子吸着位置のコントラストが変化することがわかってきた。これは、室温における OH 基の構造を明らかにする手掛かりとなると考えられる。

文 献

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

*E-mail: d_katsube@vos.nagaokaut.ac.jp

ツイストグラフェンのモアレ変形によるナノスケール接触の定義と摩擦への影響

○平尾 佳那絵¹, 佐々木 成朗^{1*}¹電気通信大学大学院 基盤理工

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

○Kanae Hirao¹ and Naruo Sasaki^{1*}¹The University of Electro-Communications

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

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

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

文 献

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

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

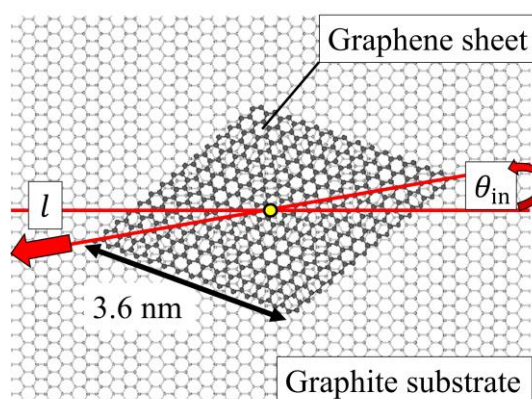


Fig. 1. Simulation model of twisted bilayer graphene.

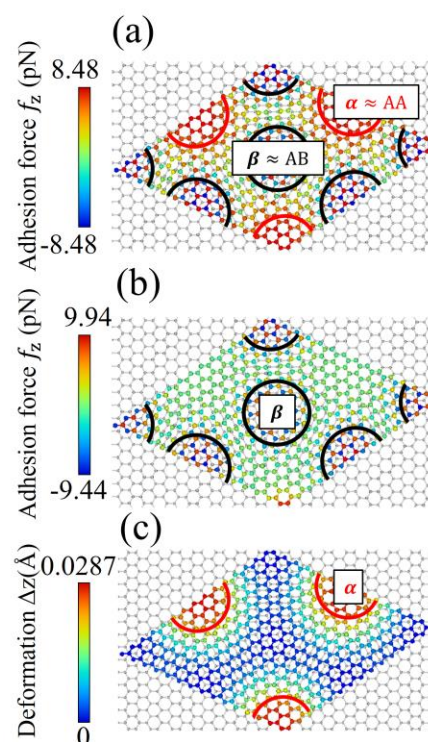


Fig. 2. Two-dimensional adhesion force map within (a) rigid- and (b) relaxed-graphene sheets. (c) Moiré corrugation for relaxed graphene sheet.

AFM 力センサーの動的ばね定数における探針質量効果

○倉橋 輝^{1*}, 杉本 宜昭¹¹ 東京大学大学院新領域創成科学研究科

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

○Wataru Kurahashi^{1*} and Yoshiaki Sugimoto¹¹ Graduate School of Frontier Sciences, The University of Tokyo

1. はじめに

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

2. 結果

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

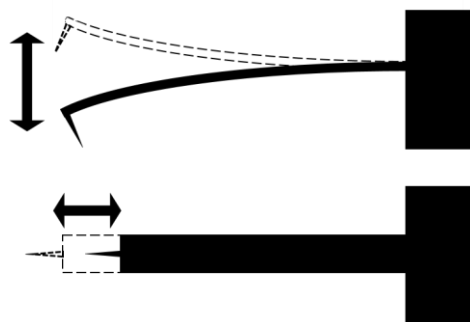


Fig. 1. 力センサーの曲げ振動（上）と伸縮振動（下）

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

文 献

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

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

自作超高真空極低温 STM への光ファイバー設置と検証

○野中 悠司¹, 山田 豊和^{1,2*}

¹千葉大学大学院工学研究院, ²千葉大学分子キラリティー研究センター

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

○Yuji Nonaka¹ and Toyo Kazu Yamada^{1,2*}

¹Chiba University, ²Molecular Chirality Research Center in Chiba University

1. はじめに

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

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

2. 開発と検証実験

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

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

我々の自作 STM 本体は無酸素銅三角柱からなる。中心に穴が開いており、四分割ピエゾチューブと探針設置部品を接着した(超高真空対応 Epoxy 使用)。三角柱の三面に、サファイア板(厚さ 0.45 mm)を接着した。120°配置したピエゾ板(5×5 mm², 計 12 枚)と板バネで三角柱を固定した。ピエゾ板に鋸波を印加し、スリッパスティックモーションで z 粗動を構築した。試料台も同様にして水平方向に稼働できる(x 粗動)。

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

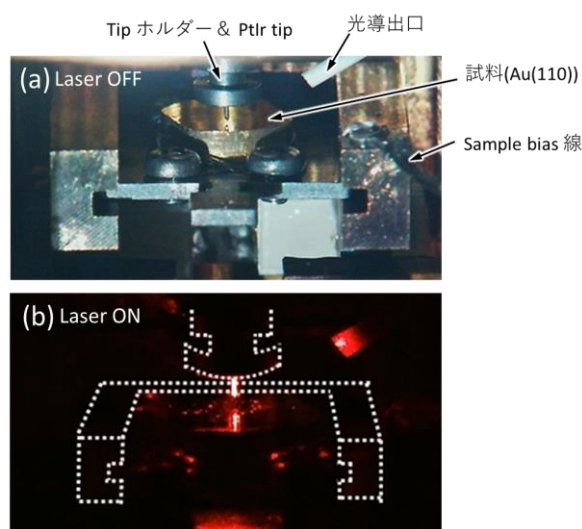


Fig. 1. 光ファイバー内蔵型 STM の内部写真。HeNe laser (波長 638nm)使用。(a) Laser OFF 時。(b) Laser ON 時。

直径 1 mm 穴に通し固定した。

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

文 献

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

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

Soft matter/Biomaterial(SO/BI)

[3Ea02-11] SO/BI

Chair:Matsumoto Takuya(Osaka Univ.), Ayumi Hirano(Tohoku Univ.)

Fri. Nov 5, 2021 9:15 AM - 12:00 PM Room E (Naoshima)

[3Ea02] Interfacial structure and size distribution of nanobubbles*michio niwano¹, Kazuki Iwata¹, Teng Ma², Taisuke Tadaki³, Ayumi Hirano-Iwata^{2,3} (1. Tohoku Fukushi University, 2. AIMR, Tohoku University, 3. RIEC, Tohoku University)

9:15 AM - 9:30 AM

[3Ea03] Introduction of lateral voltage as a new input for artificial lipid bilayer systems*Takaya Watanabe^{1,2}, Madoka Sato^{1,2}, Maki Komiya², Kensaku Kanomata⁴, Teng Ma³, Daisuke Tadaki², Fumihiko Hirose⁴, Ayumi Hirano^{1,2,3} (1. Graduate School of Biomedical Engineering, Tohoku University, 2. Research Institute of Electrical Communication, Tohoku University, 3. Advanced Institute for Material Research, Tohoku University, 4. Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University)

9:30 AM - 9:45 AM

[3Ea04] Development of nano-endoscopy for visualizing inside of living cells*Keisuke Miyazawa^{1,2}, Takeshi Fukuma^{1,2} (1. Kanazawa University, 2. WPI-NanoLSI)

9:45 AM - 10:15 AM

[その他] Break time

10:15 AM - 10:30 AM

[3Ea07S] *In Situ* Observation of Lipid Bilayer Construction and Cytochrome c Binding on Cytochrome c Oxidase Modified Electrode*Ryoya Sano¹, Narumi Yoshida¹, Masaru Kato^{1,2}, Ichizo Yagi^{1,2} (1. Graduate School of Environmental Science, Hokkaido University, 2. Faculty of Environmental Earth Science, Hokkaido University)

10:30 AM - 10:45 AM

[3Ea08S] Free-standing covalent organic framework films prepared via alternating deposition: structural analysis and CO₂ separation performances*Masaki Kato¹, Takashi Yanase², Taro Nagahama³, Toshihiro Shimada³ (1. Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University, 2. Faculty of Science, Toho University, 3. Faculty of Engineering, Hokkaido University)

10:45 AM - 11:00 AM

[3Ea09] Research on Polymer Nanomechanics Using Atomic Force Microscopy*ken nakajima^{1,2} (1. Tokyo Institute of Technology, 2. The University of Tokyo)

11:00 AM - 11:30 AM

[3Ea11] The molecular mechanism of amyloid β aggregation at lipid membrane interface under a non-equilibrium open system*akane iida¹, Hideki Nabika² (1. Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University, 2. Faculty of Science, Yamagata University)

11:30 AM - 12:00 PM

ナノバブルの界面構造と粒径分布

○庭野道夫¹, 岩田 一樹¹, 馬 騰², 但木 大介³, 平野 愛弓^{2,3}

¹東北福祉大, ²東北大 AIMR, ³東北大通研

Interfacial structure and size distribution of nanobubbles

○Michio Niwano¹, Kazuki Iwata¹, Teng Ma², Daisuke Tadaki³, Ayumi Hirano-Iwata^{2,3}

¹Tohoku Fukushi Univ., ²AIMR, Tohoku Univ., ³RIEC, Tohoku Univ.

ナノバブル (NB) は超微小サイズの気泡で、通常の気泡にはない様々な特異的な性質を有する。我々は陽極酸化法で形成した 100 nm 径の均一な細孔を有する多孔質アルミナ細孔薄膜に常圧程度で加圧する手法 (ナノ細孔加圧法) を用いてナノバブルを発生し、ナノ粒子トラッキング解析法などを用いてナノバブルの特性を研究している。この発泡法で生成される NB のサイズは 100 nm 程度であり、内包するガスも任意に選択できることから、我々は様々なガス種を内包した NB の基本的特性 (粒径分布やバブルの挙動) を系統的に調べている。

これまで内包ガス種を変えた場合の粒径分布をナノ粒子トラッキング解析法で調べた。その結果、粒径が離散的な値をとること、その離散的な粒径が $\sqrt{2}$ 倍ずつ大きくなっていることを明らかにした。Fig. 1 に典型例として CO₂、O₂ 内包 NB の粒径分布の測定結果を示す。様々な条件で O₂ 内包 NB 粒径分布を多数回測定し、隣同士の粒径の相関を調べた。その結果が Fig. 2 である。粒径比が $\sqrt{2}$ になっていることが分かる。この特異的な粒径分布は、同じ粒径のナノバブル同士が合体し易いことが原因していると解釈している [1]。

何故、ナノバブルが安定で長寿命であるかについて、その原因を探るために赤外吸収分光法と核磁気共鳴法でナノバブルの界面構造を調べた。その結果、界面には氷様 (Ice-like) の水の層が存在することが確認された。

何故同じ大きさの NB が合体し易いかについては、二つの NB が衝突する時の反発力が、粒径が同じ場合に最小になることが原因していると考えている。その効果を取り入れた粒径分布のシミュレーションを行い、実験結果を概ね再現できることが分かったので、

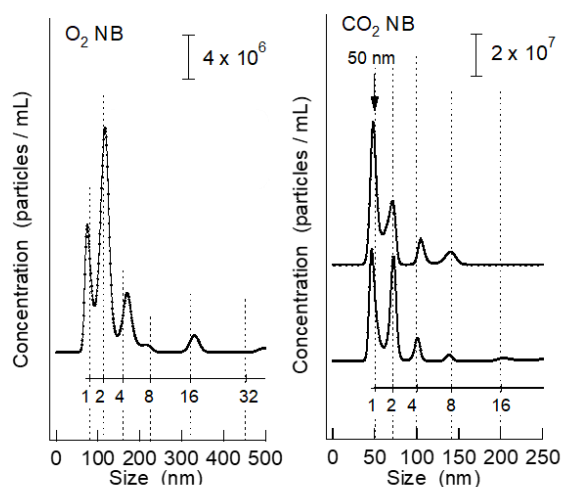


Fig. 1. CO₂、O₂ 内包 NB の粒径分布。NB 粒径が離散的である。

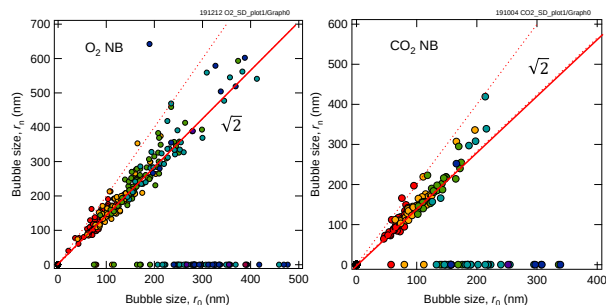


Fig. 2. 大きさが隣同士の NB 粒径の分布。 $\sqrt{2}$ 倍の直線に乗っている。

その結果についても報告する。

本研究は、JSPS 科研費 (18HO1874B、21H01815) の助成を受けたものです。

[1] Teng Ma, Y. Kimura, H. Yamamoto, X. Feng, A. Hirano-Iwata, M. Niwano: J. Phys. Chem. B 2020, 124, 24, 5067–5072.

*E-mail: michio.niwano.d3@tohoku.ac.jp

人工脂質二分子膜系の新入力としての膜平行電圧の導入

○渡辺 恭也^{1,2}, 佐藤 まどか^{1,2}, 小宮 麻希², 鹿又 健作⁴
馬 騰³, 但木 大介², 廣瀬 文彦⁴, *平野 愛弓^{1,2,3}

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

Introduction of lateral voltage as a new input for artificial lipid bilayer systems

○Takaya Watanabe^{1,2}, Madoka Sato^{1,2}, Maki Komiya², Kensaku Kanomata⁴
Teng Ma³, Daisuke Tadaki², Fumihiko Hirose⁴, *Ayumi Hirano-Iwata^{1,2,3}

¹ Graduate School of Biomedical Engineering, Tohoku Univ.

² Research Institute of Electrical Communication, Tohoku Univ., ³ Advanced Institute for Material Research, Tohoku Univ.

⁴ Graduate School of Science and Engineering, Yamagata Univ.

1. はじめに

細胞膜の基本構造である脂質二分子膜を人工的に形成した平面脂質二分子膜系は、様々な膜タンパク質の機能評価系として広く用いられている。しかし、その測定方法は数10年間変わらず、膜貫通方向の電圧を制御して電流を計測する1入力1出力システムであった。一方、我々は、この脂質二分子膜系に更なる入力を追加することにより、自然界には無い新しい脂質膜プラットフォームを創出できるのではないかと考え、従来の膜貫通電圧に加えて、膜に平行な方向の電圧を印加できる膜系の構築を試みた^[1,2]。膜平行電圧を印加可能な膜支持体の作製と脂質膜形成、さらにイオンチャネル電流に対する膜平行電圧の効果について検討したので、ここに報告する。

2. 実験方法

厚さ12.5 μm のテフロンフィルムに ϕ 約100 μm の微細孔を形成し、その孔周辺に膜平行電圧を印加するためのTi電極をEB蒸着した。さらに、溶液中へ導通を防ぐためのSiO₂絶縁層をEB蒸着し、これを人工脂質二分子膜の支持体とした (Fig.1)。作製した支持体の表面をシランカップリング剤で疎水化し、単分子膜張り合わせ法による脂質二分子膜の形成について検討した。さらに、この膜中にイオンチャネルを包埋してチャネル電流の計測を行い、膜平行電圧の効果について評価した。

3. 結果、まとめ

はじめに、テフロンフィルム支持体への膜平行電圧印加について検討した。その結果、電圧印加によりTi表面が酸化され、接触抵抗が数 Ω から50 M Ω 以上にまで数分で増大することが分かった。そこで接続部位にPtを被覆したところ、接触抵抗の増加が抑制されて長時間の電圧印加が可能になった。この支持体中で形成した脂質二分子膜の膜抵抗値は>200 G Ω であり、孔周りのTiやSiO₂層の影響を受けることなく脂質二分子膜を形成できることが分かった。次に、この膜中に電位依存性Na⁺チャネル(Na_v1.5)を包埋した結果、膜貫通電圧のみでは観測されなかったチャネル開閉が膜平行電圧によって誘起された(Fig.2)。一方、チャネルを含まない膜ではこのような変化は起こらなかった。これらの結果は、イオンチャネルの新制御因子として膜平行電圧が有用であることを示唆している。膜平行電圧系を様々なイオンチャネルへと展開することにより、チャネル開閉機構に関する新たな学理が創出されると期待される。

4. 文献

[1] T. Ma et al., *ACS Omega*, **4**, 18299 (2019).

[2] T. Ma et al., *Chem. Lett.*, **50**, 418 (2021).

*E-mail: ayumi.hirano.a5@tohoku.ac.jp

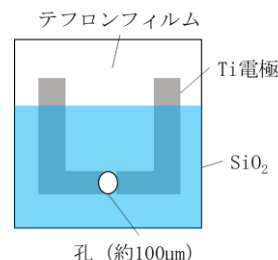


Fig.1 テフロンフィルム支持体。



Fig.2 Na_v1.5に対する膜平行電圧の効果。

生細胞内部を可視化するナノ内視鏡の開発

○宮澤 佳甫^{1,2}, 福岡 剛士^{1,2*}

¹金沢大学, ²WPI-NanoLSI

Development of nano-endoscopy for visualizing inside of living cells

○Keisuke Miyazawa^{1,2} and Takeshi Fukuma^{1,2*}

¹Kanazawa University, ²WPI-NanoLSI

人体を構成する基本単位である細胞の表面や内部において、たんぱく質や核酸等のナノ動態を理解することは生命現象を理解するために重要である。従来、電子顕微鏡や超解像顕微鏡で細胞表面や内部の観察が行われてきたが、それらの動作環境や空間分解能には制限があり、未解明のナノ動態は数多く残されている。そこで我々は、液中でナノスケールの3次元立体構造を計測できる三次元原子間力顕微鏡(3D-AFM)に着目し、従来の手法では困難であった非染色での細胞内部の三次元構造観察を実現する「ナノ内視鏡」の開発に取り組んでいる。

本研究で開発しているナノ内視鏡の概要図を図1aに示す。3D-AFMでは、探針を試料内部に挿入し、探針が受ける相互作用力の3次元分布を取得することにより試料内部の3次元立体構造を可視化する。本研究では、探針を細胞の内部に挿入する必要があるが、一般にAFMで使用される探針は長さ10 μm前後の円錐形の形状を有しており、探針を細胞内部にダメージを与えることなく挿入することは困難である。そのため、図1aのように、細長い形状の尖鋭プローブ(例:直径200 nm以下、長さ5 μm以上)を作製する必要がある。我々は、再現性良く細胞内に挿入できる探針の作製法として、Si探針をFIB-SEMで加工して先鋭化させる方法(I. obata et al., Nano Lett., 5(1) (2005) 27)を確立した(図1b)。図1cは、生きたHeLa細胞(ヒトのがん細胞)にプローブを挿入した時に得られたフォースカーブであり、プローブが細胞膜を貫く時にピークが表れていることが分かる。図1eは図1dのHeLa細胞の光学顕微鏡像の赤枠部分で取得した3次元力分布像であり、細胞内部の構造が3次元的に可視化されていることが分かる。また、3D-AFM計測後には蛍光顕微鏡観察により細胞が生きていることを確認した。現在、この計測以外にも、細胞内部のアクチンフィラメントや核膜内部のラミナ構造等の可視化に成功しており、本手法の技術基盤を確立しながら応用計測例を拡大させている。以上のように、本研究では、3D-AFMをベースにナノ内視鏡を開発し、細胞内部の構造を生きたまま可視化できることを実証した。本手法では、細胞内部を非染色かつナノレベルで可視化し、また、光学的手法では測定できない細胞内部の力学的な物性情報も直接測定できる可能性がある。さらに、細胞内に探針を再現性良く挿入できる手法の確立は、今後の細胞内における局所的な2次元・3次元AFM計測の実現につながるため、超解像顕微鏡では見ることのできない10 nm以下のナノ動態を可視化できる可能性が拓かれた。本手法で得られる新たな知見は、細胞の基礎機能や、疾患、薬剤効果などのナノレベルでの理解の改善と、それに基づく医学・薬学技術の発展につながるものと期待される。

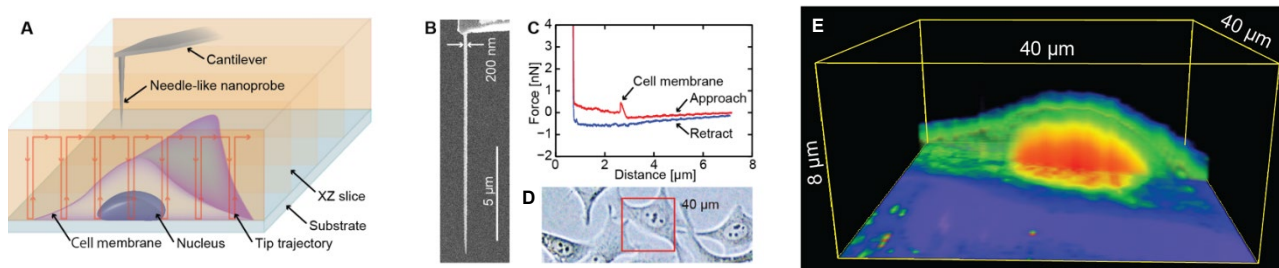


Fig. 1. (a) ナノ内視鏡の概要図。(b) Si製プローブのSEM像と(c) HeLa細胞内部にプローブを挿入した時に得られたフォースカーブ。(d) HeLa細胞の光学顕微鏡像とその赤枠部分で3D-AFMを用いて取得した(d) 3次元力分布像。

*E-mail: k.miyazawa@staff.kanazawa-u.ac.jp

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

[その他] Break time

シトクロム *c* 酸化酵素修飾電極における擬似生体膜の構築および シトクロム *c* 会合のその場観察

○佐野 綾哉¹, 吉田 生未¹, 加藤 優^{1,2}, 八木 一三^{1,2}

¹北海道大学大学院環境科学院, ²北海道大学大学院地球環境科学研究院

In Situ Observation of Lipid Bilayer Construction and Cytochrome *c* Binding on Cytochrome *c* Oxidase Modified Electrode

○Ryoya Sano¹, Narumi Yoshida¹, Masaru Kato^{1,2}, Ichizo Yagi^{1,2*}

¹Grad. School Environ. Sci., Hokkaido Univ., ²Fac. Environ. Earth Sci., Hokkaido Univ.,

1. 緒言

タンパク質は他のタンパク質や生体高分子との相互作用によってその機能を発揮するものも多く存在する。シトクロム *c* 酸化酵素 (CcO) もその一つであり、酸素呼吸生物の主なエネルギー生産過程である呼吸鎖の末端に位置し、シトクロム *c* (Cyt *c*) から電子を供給されることで酸素を還元して水に変換し、呼吸鎖電子伝達系を終結させる重要な役割を果たしている。しかしながら、タンパク質同士の相互作用は完全に解き明かされているわけではなく、新薬や生体模倣触媒開発などの観点からその原理解明が求められている。

表面増強赤外吸収 (SEIRA) 分光計測には表面選択律が存在し、電極表面と垂直な方向に振動する分子を選択的に捉えられる。CcO のような膜タンパク質の場合、膜貫通部位に見られる α -ヘリックス構造由来のアミド I/II バンドのピーク強度比から、表面配向の議論が可能である。そのため、固定化した CcO の配向が Cyt *c* との会合にどのような影響を与えるのか測定することができる。本研究では、自己組織化単分子膜 (SAM) を介して金電極表面に CcO を固定化し、脂質二分子膜 (BLM) 中における Cyt *c* との会合過程を SEIRA 分光計測によって追跡した。

2. 実験

無電解めっき法により Si prism 表面に作製した金薄膜に SAM を形成した。SAM は 3-mercaptopropionic acid (MPA) または 3-mercapto-1-propanol (MPL) のアルカンチオールを用いて、MPA と MPL の比率の異なる混合 SAM を調製した¹⁾。アミド結合形成試薬を用いてカルボキシ基末端に CcO を固定化し、1,2-dimyristoyl-sn-glycero-3-phosphocholine (DMPC) をリン脂質とした

BLM を構築した²⁾。BLM 構築した電極表面に対し、Cyt *c* をキャストし、CcO との会合過程を SEIRA 分光計測により追跡した。

3. 結果

Cyt *c* と CcO の会合過程を追跡した結果、Cyt *c* 由来の 1650 cm⁻¹ および 1450 cm⁻¹ に観測されるアミド I, II のバンド強度がそれぞれ正方向に増大した (Fig. 1)。このことから、BLM を構築した電極上に対する Cyt *c* の吸着が示唆された。しかしながら、最終的なアミド I, II のバンド強度は SAM の組成比に大きく依存した。カルボキシ基末端の多い MPA:MPL=3:1 の SAM を用いた際に CcO の Cyt *c* 吸着サイトが溶液側に露出していることが示唆された。また、BLM を構築した CcO 固定電極を用いて酸素雰囲気下において電気化学計測を行うと、酸素還元電流が観察され、Cyt *c* と会合させることで酸素還元電流が増加した。

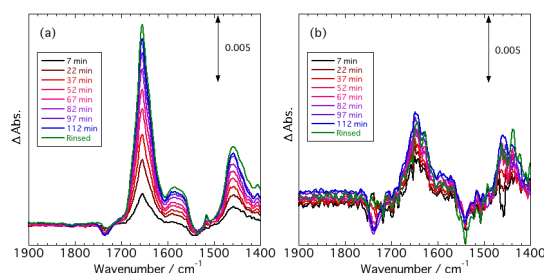


Fig. 1. (a) MPA:MPL=3:1 および(b) 3:1 の SAM に固定化された CcO に対する Cyt *c* 会合過程の SEIRA 差スペクトルの経時変化。Cyt *c* キャスト時刻を $t = 0$ min として測定、バックグラウンド : Cyt *c* キャスト前のスペクトル。

文 献

- 1) M. Kato *et al*, *J. Phys. Chem. Lett.*, **9**, 5196 (2018).
- 2) M. Kato *et al*, *Electrochim. Acta*, **373**, 137888 (2021).

*E-mail: iyagi@ees.hokudai.ac.jp

交互蒸着法により作製した共有結合性有機構造体自立膜: 構造評価と CO₂ 分離機能

○加藤 将貴¹, 柳瀬 隆², 長浜 太郎³, 島田 敏宏^{3*}

¹北海道大学大学院総合化学学院, ²東邦大学理学部, ³北海道大学工学研究院

Free-standing covalent organic framework films prepared via alternating deposition: structural analysis and CO₂ separation performances

○Masaki Kato¹, Takashi Yanase², Taro Nagahama³ and Toshihiro Shimada^{3*}

¹Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University, ²Faculty of science, Toho University and ³Faculty of Engineering, Hokkaido University

1. 緒言

2次元の周期的な細孔を有する有機材料である共有結合性有機構造体(Covalent Organic Frameworks, COF)は,原料分子の設計により細孔に目的の機能を付与できるため,吸着材,電極触媒,分離膜など様々な応用が期待されている.近年,このような応用を目指してCOFを切れ目のない1枚の自立膜として作製する手法の開発が進められている[1].しかし,これまで自立COF膜は全て液相合成により作製されているため,膜厚の精密な制御や有機溶媒の除去が困難という問題点がある.そこで我々は化学量論を制御した膜を作製できる交互蒸着法[2]を用いて,気相中からCOF膜を作製する新たな手法を開発した.また,COF膜の分離膜としての応用を指向して,CO₂/N₂分離性能の評価を行った.

2. 実験手法

KCl基板上に1,3,5-Tris(4-aminophenyl)benzeneと1,4,5,8-Naphthalenetetracarboxylic dianhydrideを交互に蒸着した後,真空加熱処理を行うことでFig.1に示すイミド結合を有するCOF膜を作製した.膜の構造評価はFourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Atomic Force Microscopy (AFM), High-Resolution Scanning Transmission Electron Microscopy (HR-STEM)を用いて行った.CO₂/N₂分離性能は,QMSとキャパシタンスゲージを取り付けた自作の装置を用いて,支持体上に乗せた自立COF膜にCO₂,N₂の純粋,ならびに混合気体(モル比=1:1)を透過することで評価した.

3. 結果と考察

原料の蒸着比率により最適なアニーリング条件が異なることが赤外分光の結果より明らかになった.特に,高温アニーリング試料ではランダムに配列した網

目構造が観察された(Fig.1.(a)).一方,低温アニーリング試料ではそのような構造は観察されなかった.これは,既報のCOF膜作製法と同様に,交互蒸着法においても,原料組成比とアニーリング条件が網目構造形成のパラメータとして重要であることを示している.さらに,細孔が気体透過経路として働くことで,高温アニーリングCOFは低温アニーリングCOFと比較して約30倍気体透過量が大きいとの結果が得られた.また,COF膜のCO₂とN₂の選択性能は膜間差圧が10⁵Paの時に4.6となった(Fig.1.(b)).

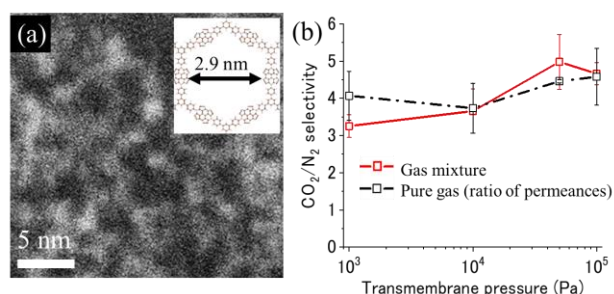


Fig 1. (a) 高温アニーリングしたCOF膜のHR-STEM像. 右上の挿入図は作製したCOFの構造. (b) COF膜のCO₂/N₂選択性能の供給圧力依存性.

文 献

- [1] H. Wang *et al.* *Chem. Soc. Rev.*, 48, 488-516 (2019)
- [2] T. Yanase *et al.* *Jpn. J. Appl. Phys.* 51 041603 (2012)
- [3] Y. Mo *et al.* *ACS Nano*, 11, 11, 11694–11700 (2017)
- [4] X. Liu *et al.* *JACS.*, 135, 28, 10470–10474 (2013)

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

原子間力顕微鏡による高分子ナノメカニクスの研究

○中嶋 健^{1, 2*}¹東京工業大学物質理工学院, ²東京大学大学院工学系研究科

Research on Polymer Nanomechanics Using Atomic Force Microscopy

○Ken Nakajima^{1, 2*}¹Tokyo Institute of Technology, ²The University of Tokyo

1. はじめに

本講演では演者がこれまで行ってきた原子間力顕微鏡 (AFM) をベースにしたナノメカニカル計測、特にその高分子材料表面への応用に関する研究について紹介する。AFM は究極的には原子分解能を有する走査プローブ顕微鏡 (SPM) の一種であるが、そこで用いられる探針を材料表面に押し込む過程で得られる力学応答から、材料表面の力学物性をナノからもう少し大きいスケールの分解能で調べることができる。演者は ISO 標準化のステージでも TC201/SC9 Scanning Probe Microscopy WG7 Mechanical Properties of Materials の主査として活動し、AFM ナノメカニクスとして知られるこの手法を SPM 業界に広めている。特に Johnson、Kendall、Roberts らによって構築された JKR 接触理論を AFM フォースカーブ測定に適用し、柔軟な材料の弾性率を決定する手続きについては ISO 21222 として国際標準化されるに至っている¹⁾。現在では多くの AFM ベンダーの解析ソフトにこの手法が採用されている。

講演では上記の AFM ナノメカニクスを「高分子材料科学」、「高分子物理学」に関するさまざまな課題に適用した事例について紹介する。例えば、Fig. 1 にカーボンブラック (CB) を 30 phr 配合した架橋イソブレンゴム (IR) の JKR 弾性率像を示す²⁾。走査範囲は 1.0 μm である。弾性率の高い CB 領域および弾性率 2 MPa 程度のゴムマトリックス領域に加え、中間的な弾性率をもつ界面領域が可視化されている。この界面の可視化は学術的興味に止まらず、その制御がゴムコンパウンドの物性を制御する鍵であるとして、工業的にも意義深い。ここに示した例以外にもいくつかの話題について限られた時間の中で紹介する予定である。

高分子は完全な弾性体ではない。いわゆる「粘弾性体」である。上記の接触理論は弾性体を仮定した理論

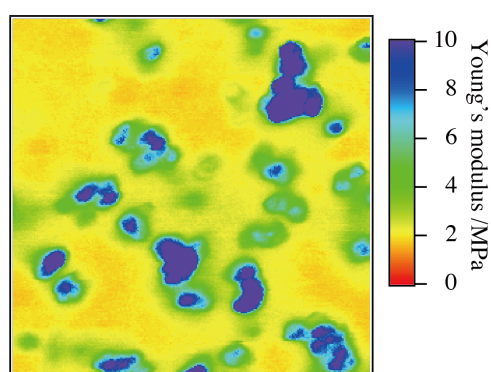


Fig. 1. CB 充填 (30 phr) 架橋 IR の JKR 弾性率像 (1.0 μm)

であるため、そのままでは活用できない。現時点で粘弾性体を対象にした接触理論で、AFM ナノメカニクスの標準となっているものは存在しない。ここではその現状といくつかの可能性も論じる予定である³⁾。また巨視的な粘弾性評価手法にヒントを得て、ナノレオロジー-AFM と呼ばれる新規の装置も開発し⁴⁾、いくつかの応用を行っている。そこでは 6 桁に及ぶ幅広い周波数で試料の貯蔵弾性率・損失弾性率などを画像として可視化し、材料の粘弾性をマッピングすることができる。その最新の話題についても紹介を行いたいと考えている⁵⁾。

文 献

- 1) <https://www.iso.org/standard/70110.html> (最終アクセス 2021 年 8 月 28 日)
- 2) 中嶋 健, 伊藤万喜子, 梁 曉斌: 接着の技術 **35**, 13 (2016).
- 3) 中嶋 健, 関根 慧, 茂木 楓, 伊藤万喜子, 梁 曉斌: 色材協会誌 **93**, 321 (2020).
- 4) T. Igarashi, S. Fujinami, T. Nishi, N. Asao, K. Nakajima: *Macromolecules* **46**, 1916 (2013).
- 5) E. Ueda, K. Nakajima: *J. Soc. Rheol., Jpn.* **48**, 91 (2020).

*E-mail: knakaji@mac.titech.ac.jp

非平衡開放系における脂質膜界面でのアミロイド β 凝集の分子機構解明○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The molecular mechanism of amyloid β aggregation
at lipid membrane interface under a non-equilibrium open system○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 (A β) 蛋白質の脳細胞表面への凝集・蓄積を特徴とした完治が困難な疾患であり、その分子機構は未解明な部分が多い。機構解明を困難にする理由の一つとして脳神経間を流動する間質液の存在が挙げられ、A β を供給・排斥することで高度な非平衡開放空間を維持している。間質液は、A β の供給・排斥により A β 凝集を促進する一方、老廃物除去機構により A β 凝集を抑制する作用も報告されている。従って、非平衡開放系を考慮した系にて A β と細胞膜との相互作用機構の解明が必要不可欠であるが、既報ではシャーレ等の A β の供給・排斥を無視した平衡閉鎖系にて実験が行われてきた。そこで本研究では、脂質膜上の A β 凝集の観察が可能な非平衡開放実験系を独自に構築し¹⁾、本系にて A β の微視的・巨視的凝集過程を追跡することで、系統的な凝集機構解明を目指した。

微視的な A β 観察ではセルホルダーとペリスタポンプを用いて実験系を構築し、基板上に DOPC 二重膜を製膜した。その後 A β を添加して終濃度を 5 nM とし、1 時間で全量循環する速度で A β 溶液を流通させ、全反射照明蛍光顕微鏡により DOPC 膜上の A β 挙動を観察した。また平衡閉鎖系では流通を止め静置することで同様の実験を行った。

はじめに、A β の単量体の蛍光強度を導出するために、個々の輝点の蛍光強度を追跡した。量子化された蛍光退色から単量体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定量化を可能とした。そこで、平衡閉鎖系と非平衡開放系にて A β 添加後 0.5 時間と 5 時間後の会合数変化を定量化した。その結果、平衡閉鎖系でははじめ A β の吸着が進行したが、5 時間経過時までに凝集の進行に伴い単量体の吸着量が減少した。一方、非平衡開放系では凝集が進行しても単量

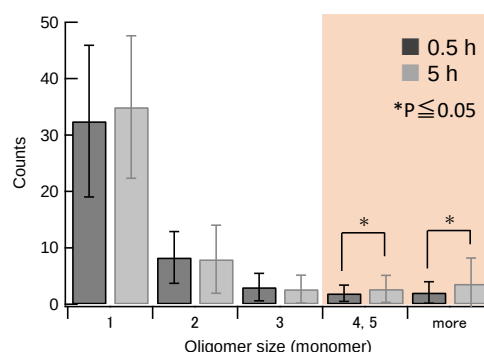


Fig. 1. 非平衡開放系における 0.5 h および 5 h 後の A β の会合数ごとの個数変化. 標準偏差は $P \leq 0.05$, 0.5 h 後の $n=40$, 5 h 後の $n=56$.

体の吸着量が維持されることが確認された (Fig. 1.)。以上の結果より、平衡閉鎖系では吸着・凝集反応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収束する機構が提案される。ただし非平衡定常状態も最終的には吸着量が飽和することが予想される。これらの結果はシミュレーションでも同様の結果を得ており、非平衡開放系が A β の吸着を維持し凝集を促進することが明らかとなった。

次に DMPC 膜上で 5 μ M の A β を供給・排斥し巨視的凝集挙動を観察した。その結果、24 時間後の平衡閉鎖系では 1 μ m の凝集体が観察されたのに対し、非平衡開放系では 30 μ m 程度の凝集体が確認された。従って、巨視的凝集過程においても非平衡開放系が凝集体の形成を促進していることが明らかとなった。

以上より、本研究では間質液による非平衡開放状態の維持が AD 病理の進行に関与していることを示唆し、非平衡開放条件下における実験的検証の重要性を提唱する。

文 献

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

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

Division

[3Ba01-12] スパッタリングおよびプラズマプロセス技術部会「スパッタ・プラズマで切り拓くナノ構造の世界」

Chair: Takeo Nakano (Seikei University), Masahide Kuroiwa

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

- [3Ba01] Nanocluster functional materials with pulsed magnetron sputtering method
*Atsushi Nakajima¹, Naoyuki Hirata², Masahide Tona², Keizo Tsukamoto² (1. Keio University, 2. Ayabo Corporation)
9:00 AM - 9:30 AM
- [3Ba03] STM observation of carbon nanostructures formed by irradiation of carbon plasma on Ag(111) surface
Genki Yamashita¹, *Shu Kurokawa¹ (1. Kyoto University)
9:30 AM - 10:00 AM
- [3Ba05] Magneto-dielectric properties of magnetic metal-ceramics nanogranular thin films prepared by sputtering
*Hiroshi Masumoto¹ (1. Frontier Research Institute for Interdisciplinary Sciences, Tohoku University)
10:00 AM - 10:30 AM
- [3Ba07] Fabrication of nanocrystals of ferroelectric memory materials by improved sputtering
*Takashi Nishida¹, Kyomi Matsuzawa¹, Naoya Ohga¹, Junnosuke Ono¹, Hibiki Tanaka¹, Chikara Watanabe¹, Mizuki Inoue¹ (1. Faculty of Engineering, Fukuoka University)
10:30 AM - 11:00 AM
- [その他] Break time
11:00 AM - 11:15 AM
- [3Ba10] Low temperature growth of LiCoO₂ thin films by ion beam assisted deposition
*Iwao Kawayama¹, Kazuki Ohta¹, Riki Kataoka², Yasushi Maeda², Toshiya Doi¹ (1. Graduate School of Energy Science, Kyoto University, 2. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology)
11:15 AM - 11:30 AM
- [3Ba11S] Time resolved optical emission spectroscopy of HiPIHCS discharge
*kata mori¹, Nikolay Britun², Ming Yang¹, tetsuhide shimizu¹ (1. Graduate School of Systems Design, Tokyo Metropolitan University, 2. Center for Low-temperature Plasma Sciences, Nagoya University)
11:30 AM - 11:45 AM
- [3Ba12S] Fabrication and structural control of HfN Spindt-type emitters using triode reactive HPPMS
*Makoto Ozawa¹, Md. Suruz Mian¹, Takeo Nakano¹, Hiromasa Murakata², Katsuhisa Murakami², Masayoshi Nagao² (1. Seikei University, 2. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology)
11:45 AM - 12:00 PM

パルスマグネトロンスパッタリング法によるナノクラスター担持機能材料

○中嶋 敦^{1*}, 平田直之², 戸名正英², 塚本 恵三²¹慶應義塾大学理工学部, ²株式会社アヤボ

Nanocluster functional materials with pulsed magnetron sputtering method

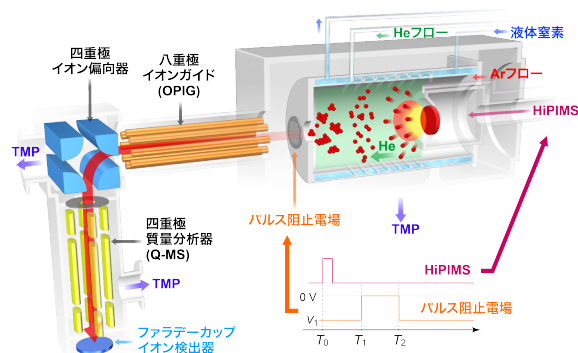
○Atsushi Nakajima^{1*}, Naoyuki Hirata², Masahide Tona², and Keizo Tsukamoto²¹Faculty of Science and Technology, Keio University, ²Ayabo Corporation

1. はじめに

原子が数個から数百個程度凝集したナノクラスター (NC) は機能材料の単位として注目され、1980 年以降、レーザー蒸発法や直流スパッタリング法などに質量分析手法を組み合わせることで、原子数 1 個を峻別した物性研究が進んだ。この研究によって電子殻形成、超常磁性、金属-絶縁体転移、などの NC 特有の物性が明らかにされ、新しいナノ構造材料の科学が注目されている。配位子や鋳型分子の助けを借りる化学合成法にも波及しているが、触媒や電磁気特性、光物性の上からは、NC 自体を精密に担持や集積して NC の物質科学を進展させる必要がある。従来技術で生成できる単一サイズのナノクラスターの量は、イオン電流でみると数 pA 程度と微量であり、この生成量の増大が課題であった。私たちは、スパッタリングをパルス的に行う高出力インパルス・マグネトロンスパッタリング (HiPIMS) 法が原子イオンや電子の荷電粒子の量を増大させる特徴に着目し、HiPIMS 法を用いて白金 (Pt) や銀 (Ag) の単成分や金属-シリコン (M-Si) の複合成分の NC を nA 程度の量で生成させ、機能材料へ展開してきた。

2. 生成手法

Fig. 1 に開発した装置 (nanojima[®]) の概略図を示す¹⁾。液体窒素で冷却したセル内に直径 2 インチのターゲットのマグネトロンスパッタリング源を設置し、パルス電圧を印加して金属原子やイオンを発生させ、ヘリウム気体で冷却することで原子が集合して NC が成長させる。この過程でイオンの割合を高めると、NC イオンが従来法に比べて効率よく生成される。生成した NC イオンは八重極イオンガイドによって差動排気された四重極イオン偏向器に導き、さらに、四重極質量分析器に導くことで原子数 (クラスターサイズ) が選別された NC イオンが得られ、基板に担持させる。

Fig. 1. ナノクラスター生成質量選別蒸着装置¹⁾

Reprinted figure with permission by copyright (2013) ACS.

3. 不均一触媒や電磁気特性、光物性の材料

Pt NC を基板に担持すると燃料電池触媒を²⁾、Ag NC ではプラズモンによる光応答表面を^{3,4)}、M-Si NC ではホッピング電気伝導体を生成できる⁵⁾。また、担持体を液体や粉体にすることも可能で、NC 分散体などの生成も可能で⁶⁾、新たなナノ材料科学の起点になる。

本研究は JST ERATO (2009-2015) の成果の一部で、下記文献に挙げた共著者の皆さんに心から感謝します。

文 献

- 1) C.-H. Zhang, H. Tsunoyama, H. Akatsuka, H. Sekiya, T. Nagase, and A. Nakajima: J. Phys. Chem. A **117**, 10211 (2013).
- 2) H. Tsunoyama, A. Ohnuma, K. Takahashi, A. Velloth, M. Ehara, N. Ichikuni, M. Tabuchi, and A. Nakajima: Chem. Comm. **55**, 12603 (2019).
- 3) K. Yamagiwa, M. Shibuta, and A. Nakajima: ACS Nano **14**, 2044 (2020).
- 4) M. Shibuta, K. Yamamoto, T. Ohta, T. Inoue, K. Mizoguchi, M. Nakaya, T. Eguchi, and A. Nakajima: ACS Nano **15**, 1199 (2021).
- 5) T. Yokoyama, T. Chiba, N. Hirata, M. Shibuta, and A. Nakajima: J. Phys. Chem. C, **125**, 18420 (2021).
- 6) N. Hirata, Y. Katsura, H. Gunji, M. Tona, K. Tsukamoto, M. Eguchi, T. Ando, A. Nakajima: 投稿中.

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

炭素プラズマ照射によって Ag(111)上に形成されるナノ構造の STM 観察

山下元気, ○黒川 修

京都大学工学研究科

STM observation of carbon nanostructures formed by irradiation of carbon plasma on Ag(111) surface

Genki Yamashita, ○Shu Kurokawa

Kyoto University

1. はじめに

我々は、アークプラズマガン（APG）と呼ばれる、カソードアークの1種を用いて炭素プラズマを Au や Ag の表面に入射させると、特異な構造が形成されることを見出している。そのサイズなどから我々はこれが C_{20} フラーレンの1次元重合体である可能性を提案し、研究を進めている。本発表では最近の研究に関して報告する。

C_{20} フラーレンは炭素数が最も少ない炭素からなるケージ構造であり、 C_{60} 等と比べると不安定な構造であると考えられ、その実験的な研究は限られている。確実な実験的研究の例としては、化学的に合成した $C_{20}H_{20}$ から電子線照射によって H をはぎ取る方法で C_{20} フラーレンを生成した例[1]、Co からの炭素析出によって生成していることを TEM で観察した例[2]などが報告されているのみである。

2. 実験方法

炭素プラズマ照射時の試料の電流を計測した結果、試料電位 0 V では電子電流が優勢であることが分かった。今回は試料電位を変化させ、電子電流がほぼ 0 になる電位 (-10 V) において炭素プラズマ入射を試みた他、100 °C 以下でのアニールによる構造変化、また形成された構造の局所電子状態密度計測を行った。

3. 実験結果

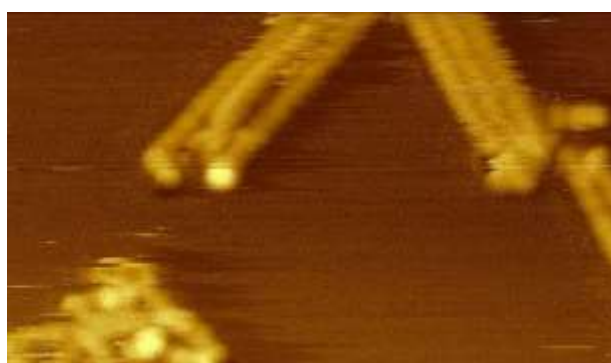


Fig. 1. 炭素ナノ構造のバンドルの STM 像の例. 画像の領域は $20 \times 15 \text{ nm}^2$, 室温, $V = 1.7 \text{ V}$, $I = 0.20 \text{ nA}$

試料電位を負にすることによって、Fig.1 に示すような 1 次元鎖が平行に並ぶバンドル構造が生成しやすいことが明らかになった。バンドル内の 1 次元鎖間の距離を計測したところ、必ずしも同一の距離で配列していないことが明らかになっており、この構造は 1 次元鎖が van der Waals 力で弱く配列した構造であると思われる。この構造上で行った STS (Scanning Tunneling Spectroscopy) の結果と第一原理計算の結果はおおよそ良い一致を示している。また弱いアニールの結果、これらの構造がアイランド構造に変化し、電子状態も変化する様子が確かめられたが、得られた電子状態密度は計算された 2 次元重合体の電子状態密度とは異なっており、アニール後の構造に関しては今後の検討が必要である。

文献

- [1] H. Prinzbach *et al.*, Nature, **407**, 60 (2000).
- [2] F. Romdhane *et al.*, Nanoscale, **8**, 2561 (2016).

*E-mail: kurokawa.shu.4m@kyoto-u.ac.jp

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

スパッタ法により作製した磁性金属-セラミックス ナノグラニューラー薄膜の磁気誘電特性

○増本 博¹¹ 東北大学 学際科学フロンティア研究所

Magneto-dielectric properties of magnetic metal-ceramic nanogranular thin films prepared by sputtering

○Hiroshi Masumoto¹¹ Frontier Research Institute for Interdisciplinary Sciences (FRIS), Tohoku University

ナノメートルサイズの磁性金属顆粒がセラミックスマトリックス中に分散する、磁性金属-セラミックスナノグラニューラー薄膜は、多くの魅力的な多機能性を備えている。例えば磁性金属組成含有率が多いとき（おおむね 0.6 以上）では、磁性ナノ粒子間是一部接触して磁氣的に結合するクラスター状態となり高周波磁気特性⁽¹⁾を発現する。磁性金属組成含有率が半分程度のとき（約 0.6~0.3）では、磁性ナノ粒子は磁氣的に孤立し、セラミックスを介した顆粒間にスピン依存の量子トンネル効果が生じることによるトンネル磁気抵抗 (TMR) 効果⁽²⁾などが発現する。これらの特性は数十年にわたって研究されており、現在幅広く電気磁氣的応用に用いられている。

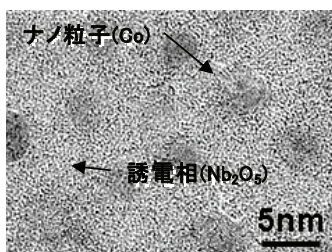


図 ナノグラニューラー薄膜

これまで、磁性金属組成含有率が少ないとき（おおむね 0.3 以下）は、磁性ナノ粒子の密度が疎のためセラミックスを介した磁性ナノ粒子間の距離が長くなることから連続的な量子トンネル現象は起こらなくなる。そのため目立った電磁氣的特性は見いだされていなかった。

最近、我々のグループでは、磁性金属組成含有率が少ないときに、室温での磁場の印加により誘電特性が

変化する現象を発見した⁽³⁾。この材料に交流電界を印加したときの誘電挙動は、セラミックスマトリックス自体の誘電挙動に加えて、薄いセラミックス障壁を介して隣り合う 2 つの磁性ナノ粒子間 (グラニューラー対) に量子トンネル効果により発生する電荷キャリア振動に起因する誘電挙動が加わったものである。この材料の特異な点は、磁場を印加すると電荷キャリア振動速度が増大すること、すなわちスピン依存量子振動が起こり、その結果、誘電性が増大することである。我々は、磁場の印加により誘電率が変化するこの新しい現象を「トンネル磁気誘電 (TMD: Tunneling Magneto Dielectric) 効果」と命名し、その TMD 特性の改善や新しい機能を発現する研究を行っている。

本発表では、磁性金属-セラミックスナノグラニューラー薄膜や磁気誘電特性などのこれまでの研究背景に触れるとともに、TMD 効果の原理、スパッタによる薄膜作製法、特性の改良の試み⁽⁴⁾や、さらに見いだした新しい現象などについて紹介する。

文 献

- 1) H. Kijima, S. Ohnuma and H. Masumoto: J. Magn. Soc. Jpn., **36**, 289 (2012).
- 2) H. Fujimori, S. Mitani, and S. Ohnuma: Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology **31** (1-2), 219 (1995).
- 3) N. Kobayashi, H. Masumoto, S. Takahashi, and S. Maekawa: Nature Communications **5**, 4417 (2014).
- 4) Y. Cao, N. Kobayashi, Y. W. Zhang, S. Ohnuma, and H. Masumoto: Appl. Phys. Lett. **110**, 072902 (2017).

*E-mail: hiromasu@fris.tohoku.ac.jp

改良型スパッタ法による強誘電体メモリ材料ナノ結晶の形成

○西田 貴司, 松澤 杏美, 大賀 直哉, 小野 淳之佑, 田中 響, 渡邊 力, 井上 瑞基

福岡大学 工学部

Fabrication of nanocrystals of ferroelectric memory materials by improved sputtering

○Takashi Nishida, Kyomi Matsuzawa, Naoya Ohga, Junnosuke Ono, Hibiki Tanaka, Chikara Watanabe, Mizuki Inoue

Faculty of Engineering, Fukuoka University

1. はじめに

急速な情報通信の発展と普及に伴い、各種電子機器の省電力化、特にネットワークやサーバー関連機器の消費電力低減が大きな課題となってきた。コンピュータのノーマリーオフ、インスタントオン化が解決策であるが、ここに必要なキープデバイスとして不揮発、高速で動作する次世代メモリに期待が集まり、強誘電体メモリ (FeRAM) はその候補の一つである。実現のためには強誘電体材料のナノサイズ化と一層の超高品質化が要求される。本研究ではスパッタ法を改良して強誘電体材料であるペロブスカイト材料 PbTiO_3 の高品質ナノ結晶の育成に取り組んだ。

2. 実験方法

本研究の改良スパッタ法¹⁾とは、rf マグネトロンスパッタにおいて、Fig.1 のように基板近傍にシールド板を配置することで、基板材料に入射するスパッタ粒子の量と入射角度を制限したものである。基板としてはサファイア(00・1)ウェハをアニールにて原子平坦表面を形成したものを用いた。基本的なスパッタ条件は 600°C , 100 W, $\text{Ar}:\text{O}_2=9:1$, 1 Pa, 60 min である。得られた試料は原子間力顕微鏡(AFM)に加え、ラマン分光分析やXRD(実験室、放射光)を用いて評価した。

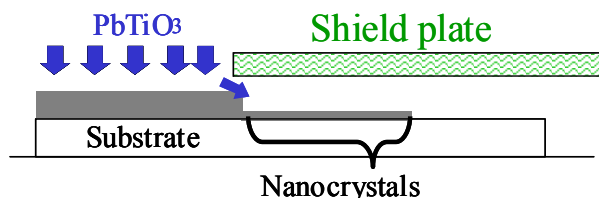


Fig. 1 改良スパッタ法(基板付近の配置)

3. 実験結果と考察

Fig.1 の左部分にてシールド板に覆われていない部分は通常の薄膜(膜厚 300 nm)が堆積する。この部分のAFM像を Fig.2(a)に示すが、結晶粒が大きく、形状・サイズは不均一である。一方、右側のシールド下では、シールド端から奥、つまり右に進むほど材料の供給量が減少する。端から 2 mm ほど奥の部分で、サイズ 20 nm ほどの均質な PbTiO_3 ナノ結晶が成長しており、結晶は直線状に並んでいることがわかった。(ナノ結晶アレイ) この部分のAFM像を Fig.2(b)に示す。並びの周期(70 nm)は基板のサファイア原子平坦のステップ間隔と一致しており、ステップ部分に結晶が成長していた。このナノ結晶は放射光 XRD により PbTiO_3 結晶で(111)が強く配向していることを確認した。これらのことから、この改良スパッタ手法により、ナノ結晶化に加えて結晶の均質化や高品質化、形成位置の制御もできることが示された。成膜条件の最適化、シールドの枚数を増やし、配置を工夫することで、より広い面積にナノ結晶アレイやナノシート形成が期待される。

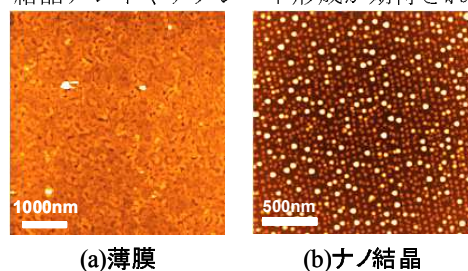


Fig. 2 改良スパッタ膜のAFM像

文 献

1) T. Nishida et al, "Nanoscale ferroelectric-multiferroic materials for energy harvesting applications 1st edition", Elsevier, pp. 95-108 (2019)

*E-mail: tnishida@fukuoka-u.ac.jp

11:00 AM - 11:15 AM (Fri. Nov 5, 2021 9:00 AM - 12:00 PM Room B)

[その他] Break time

イオンビームアシスト成膜法による LiCoO_2 薄膜の低温成長

○川山 巖^{1*}, 太田 和希¹, 片岡 理樹², 前田 泰², 土井 俊哉¹

¹ 京都大学大学院エネルギー科学研究科, ² 産業技術総合研究所

Low temperature growth of LiCoO_2 thin films by ion beam assisted deposition

○Iwao Kawayama^{1*}, Kazuki Ohta¹, Riki Kataoka², Yasushi Maeda² and Toshiya Doi¹

¹ Graduate School of Energy Science, Kyoto University, ² National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

1. はじめに

Li イオン電池は、モバイル機器から電気自動車まですでに多くの機器で用いられているが、薄膜型 Li イオン電池は超小型 IoT デバイス組み込み電源としてさらなる展開が期待できると我々は考えている。Li イオン電池の代表的な正極材料である LiCoO_2 (LCO) は、合成温度の違いにより、高温相 (HT-LCO) と低温相 (LT-LCO) が存在する [1]。正極材料として適するのは HT-LCO であるが、結晶化のためには 600°C 程度の加熱が必要である [2, 3]。しかし、このような高温での成膜プロセスは Si 電子デバイス等への集積の障害となるほか、基板、負極、および固体電解質などの材質・構造を制限する。

本研究では、イオンビームアシスト成膜法 (Ion Beam Assisted Deposition; IBAD) を用い室温での LCO 薄膜の結晶化を試み、結晶構造および電池正極としての特性を評価した。

2. 実験方法

LCO 薄膜は IBAD を利用したパルスレーザー蒸着法 (PLD) 法を用い、基板加熱は行わず室温で成膜した。レーザーの繰り返し周波数は 20 Hz、ターゲットとして $\text{Li}_{1.1}\text{CoO}_2$ 焼結体、基板として石英ガラス板もしくは Al 板を用い 30 分間成膜を行った。成膜前の背圧は約 5.0×10^{-4} Pa で、成膜中に IBAD 用イオン源およびニュートライザーに Ar ガスをそれぞれ 3.0 sccm および 2.5 sccm 流した。Ar イオン照射の加速電圧は 100~400V の範囲で行い、イオン照射の影響で基板温度が 20~60°C 程度上昇した。結晶構造の同定には X 線回折 (XRD) 法を用いた。また、充放電特性は、LCO 薄膜を正極、1M LiPF₆/EC-DEC を電解液、金属 Li を負極とするコインセルを組み、0.1C の C レートで評価した。

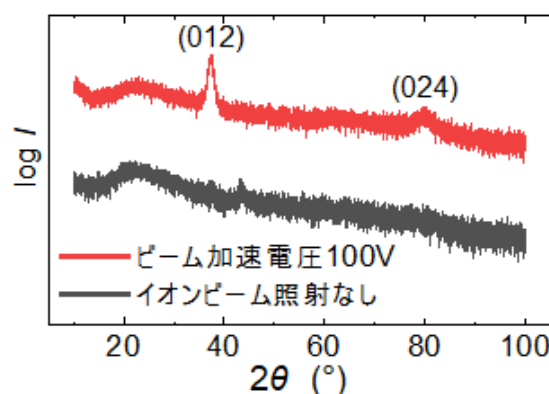


Fig. 1. 石英ガラス基板上に成膜した LCO 薄膜の XRD θ - 2θ 測定結果

3. 結果と考察

Fig. 1 に石英ガラス基板上にイオンビーム照射ありとなしで成膜した LCO 薄膜の XRD θ - 2θ 測定の結果を示す。照射ありの薄膜にのみ HT-LCO (012) 面の回折角とほぼ一致する $2\theta = 37.3^\circ$ の位置にピークが観測された。この結果は IBAD により基板加熱なしで HT-LCO が結晶化したことを強く示唆している。さらに、極点図測定の結果より、イオンビーム照射方向に (014) 面が向いていることが確認された。Al 基板上で成膜した LCO 薄膜においても同様に結晶化し 2 軸配向していることを確認した。また Al 基板上で作製した LCO を正極として充放電試験を行った結果、Li イオン電池特有の 3.6~3.8 V の電位プラトーが観測され、作製した LCO 薄膜が正極活物質として機能することが確認された。

文 献

- 1) E. Rossen, J.N. Reimers, and J.R. Dahn, Solid State Ionics, **62** (1993) 53-60
- 2) T. Ohnishi and K. Takada, Appl. Phys. Express **5** (2012) 055502
- 3) X. Zhu, Z. Guo, G. Du, P. Zhang, H. Liu, Surface & Coatings Technology, **204** (2010) 1710-1714

*E-mail: kawayama.iwao.3a@kyoto-u.ac.jp

ホローカソード型大電力パルス放電プラズマの時間分解発光分光分析

○森 幹太¹, Nikolay Britun², 楊 明¹, 清水 徹英^{1*}

¹東京都立大学, ²名古屋大学

Time resolved optical emission spectroscopy of HiPIHCS discharge

○Kanta Mori¹ Nikolay Britun, Ming Yang and Tetsuhide Shimizu^{1*}

¹Tokyo Metropolitan University, ²Nagoya University

1. はじめに

現在, ナノ粒子の生成手法として, 液体中でナノ粒子を成長させるウェットプロセスが一般的である。しかし, 産業廃棄物が出ることや複数の工程を要することなどから, 実用化に向けた課題が残されている。これに対し, 低環境負荷かつ高制御性を実現する手法としてホローカソード型大電力パルススパッタリング(HiPIHCS)¹がある。本プロセスは, 高密度パルスプラズマの形成による高いナノ粒子形成速度を特徴とし, 従来のドライプロセスにおける量産性の課題を解決する技術として注目され, その開発が進められている。先行研究では, パルス放電におけるピーク電流値やパルス周波数等の HiPIHCS 特有のパラメータによりナノ粒子形成の制御性が示されている²。しかし, HiPIHCS におけるプラズマ特性とナノ粒子成長挙動を結びつける物理現象に関する議論は少ない。

本研究では, ナノ粒子が成長する空間領域における HiPIHCS プラズマの基本特性として, スパッタガスおよびスパッタ粒子の空間分布とその時間変化を計測することを目的とし, ICCD カメラによるプラズマ発光分光分析(以下 OES)イメージング計測を行った。

2. 実験方法

実験装置の構成を Fig. 1 に示す。背圧 5×10^{-4} Pa の高真空容器内にスパッタガスとして 70sccm のアルゴン (Ar) ガスを導入し, 排気速度調整により容器内圧力を 110 Pa に設定した。HiPIHCS 放電には, Ionautics 社製 HiPSTER1 を用いて, 純チタン (Ti) 製の中空型カソードに周波数 1000 Hz, 幅 80 μ s のパルス電圧を印加し放電を行った。OES 分析では, Andor 社製 ICCD カメラ (DH334T-TI 型) を用いて, 入光口に紫外光レンズおよびバンドパスフィルタ (中心波長 337, 400, 766 nm) を取り付け, Ar, Ti それぞれの発光強度分布を取得した。

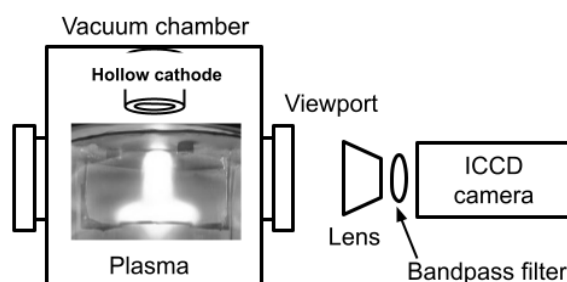


Fig. 1 真空装置および測定系の構成

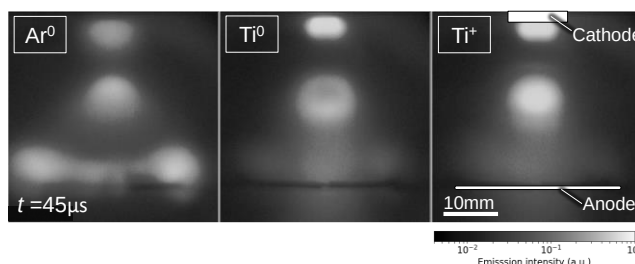


Fig. 2 パルス電圧印加後 45 μ s 後の Ar^0 , Ti^0 , Ti^+ の発光強度の空間分布

3. 実験結果および考察

Fig. 2 に, パルス電圧印加後 45 μ s 時における Ar^0 , Ti^0 , Ti^+ (0 は中性, $+$ は 1 価の陽イオン) の発光強度の空間分布を示す。Ar および Ti とともに電極間の中心部 (カソード出口より約 15mm 下) から強い発光が確認された。特に Ti^0 において, 円環状の発光が見られるのに対して, Ti^+ でその中心部に強い発光が確認されることから, 当該空間領域で Ti の電離が同時時間帯に急激に促進されている事が示唆された。当該発光分布の時間推移とプロセスパラメータの関係性を今後検証する事でナノ粒子成長挙動との関連性を解明していく。

文 献

- 1) I. Pilch *et al.* : Appl. Phys. Lett. **103**, 193108 (2013).
- 2) I. Pilch *et al.* : Appl. Phys. Lett. **102**, 033108 (2013).

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

三極型反応性 HPPMS を用いた HfN スピント型エミッタの試作と構造制御

○小沢 真¹, モハメッド シュルズ ミヤ¹, 中野 武雄^{1*}
村田 博雅², 村上 勝久², 長尾 昌善²

¹成蹊大学大学院理工学研究科, ²産業技術総合研究所

Fabrication and structural control of HfN Spindt-type emitters using triode reactive HPPMS

○Makoto Ozawa¹, Md. Suruz Mian¹, Takeo Nakano^{1*},

Hiromasa Murata², Katsuhisa Murakami², Masayoshi Nagao²

¹ Graduate School of Science and Technology, Seikei University

² National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

1. 緒言

Spindt 型エミッタは微小真空電子放出源の一種であり、高感度撮像素子などへの応用が期待されている。我々は三極型大電力パルススパッタ (t-HPPMS) による先鋭な Spindt 型エミッタの作製を試みている^{1,2)}。最近、Mo よりも HPPMS でイオン化しやすい材料と言われる Hf を用いることで、エミッタの半値高さ÷半値幅で定義したアスペクト比 (AR) が最大 2.3 の鋭い Hf および HfN 製エミッタを作製できた³⁾。ただし、得られたエミッタはゲート電極のホール穴から突出しており、電子放出にはエミッタの形状最適化が必要であった。本研究では、融点が 3305℃ と高く、エミッタとしての耐久性にも優れると言われる⁴⁾ HfN 製エミッタに注力し、反応性 t-HPPMS によってこれらの作製と最適化を試みた。キャビティの深さやホール径がエミッタの大きさに強く影響する事がわかっていた²⁾ため、キャビティの形状を変えて先端の突出を抑えた HfN 製エミッタの作製を試みた。

2. 実験方法

Al/Mo/SiO₂ 製のキャビティを形成した Si 基板の上に反応性 t-HPPMS によって HfN の薄膜を堆積させた。キャビティはホール径 850 nm / 深さ 300 nm の大口径のものと、ホール径 500 nm / 深さ 300 nm の小口径のものをを用いた。大口径キャビティでは印加電力 100 W、プラズマ電位制御用のキャップ電極電位 V_c を 10 V、堆積時間 300 min とし、小口径キャビティでは 200 W、10, 20 V、90 min とした。その他の条件は共通で、Ar 圧力・流量 0.6 Pa / 20 sccm、N₂ 流量 2.5 sccm、放電のパルス周波数 200 Hz、duty 比 5%、ターゲット-基板間

距離を 72.5 mm とした。作製後の基板断面を走査型電子顕微鏡により観察し、画像から AR を評価した。

3. 結果および考察

Fig. 1 に作製した HfN エミッタの断面画像を示す。Fig. 1(a) に示したホール径 850 nm のキャビティでの AR は 2.30 で、同じキャビティを用いた Mo エミッタでの値 (1.3) に比べて非常に大きくなった。これは Hf の HPPMS でのイオン化率が Mo よりも高いことから説明できる。Fig. 1(b) はゲート電極との位置合わせを目指して、キャビティのホール径を 500 nm とした HfN 製エミッタの断面画像である。ホール径を小さくすることでホール閉塞までの時間が早まり、エミッタ先端の突出を抑制できた。このときは $V_c = 20$ V で AR がより大きくなった。これは、膜厚が薄くなったことにより圧縮応力の影響を受けにくくなり、プラズマ電位の上昇によるイオンの入射直進性向上の効果が優先したためと考えられる。今後はエミッタ形状をさらに最適化し、実際に電子放出ができるかを確認する。

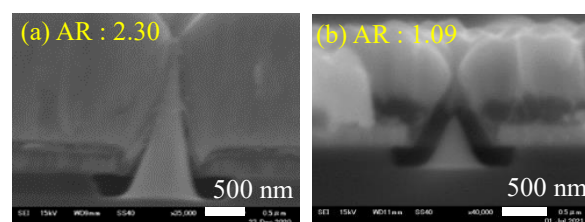


Fig.1 HfN 製エミッタの断面 SEM 画像

(a) ホール径: 850 nm, (b) ホール径: 500 nm.

文 献

- 1) Nakano, et al., JVSTB, 35, 022204 (2017).
- 2) 谷口 他, 信学技報, 118(263), pp.5-8 (2018).
- 3) 小沢 他, 応物学会 2021 秋季学術講演会, 22a-P07-2.
- 4) 後藤 他, JVSJ, 51(3), pp.162-164 (2008).

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

Symposium

[3Aa01-11] Symposium

Chair:Hirokazu Fukidome(Tohoku University)

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

本シンポジウムの趣旨（ダウンロード画面が開きます）

[3Aa01] Explanation of aim*Hirokazu Fukidome¹ (1. RIEC, Tohoku University)

9:00 AM - 9:15 AM

[3Aa02] HEMTs for millimeter- and terahertz-wave wireless communications, and its applications in Beyond 5G*Issei Watanabe¹ (1. National Institute of Information and Communications Technology)

9:15 AM - 9:45 AM

[3Aa04] Development trend of GaN-HEMT for post-5G application*Yasunori Tateno¹ (1. Sumitomo Electric Industries, Ltd.)

9:45 AM - 10:15 AM

[その他] Break time

10:15 AM - 10:30 AM

[3Aa07] Resonant-tunneling-diode terahertz sources and applications*Masahiro Asada¹, Safumi Suzuki² (1. Tokyo Institute of Technology, Institute of Innovative Research, 2. Tokyo Institute of Technology, Dept. Electrical & Electronic Eng.)

10:30 AM - 11:00 AM

[3Aa09] Terahertz functional devices using semiconductor two-dimensional plasmons and their applications to the next-gen beyond 5G wireless communications*Taiichi Otsuji¹ (1. Tohoku University)

11:00 AM - 11:30 AM

[3Aa11] Beyond 5G R&D Strategy of Japan for the next generation platform*Yasushi Furukawa¹ (1. echnology Policy Division, Global Strategy Bureau, Ministry of Internal Affairs and Communications(MIC), Government of Japan)

11:30 AM - 12:00 PM

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

趣旨説明

○吹留博一^{1*}¹東北大学電気通信研究所

Explanation of aim

○Hirokazu Fukidome^{1*}¹Research Institute of Electrical Communication, Tohoku University

表面真空科学は Needs-oriented な側面が強い学問であり、社会問題解決の過程において新分野を開拓してきた。例えば、真空管開発における「表面電子回折」¹⁾、食糧難を解決する研究過程における「触媒化学」²⁾、トランジスタ発明過程における「半導体表面界面科学」¹⁾、などの創始が挙げられる。高電子移動度トランジスタ (HEMT) は、三村・冷水らが分子線エピタキシー (MBE) などの表面真空技術を駆使して実現した。HEMT は当初より電波天文や衛星放送に応用され、最近では車載レーダや携帯電話基地局に使用されるなどマイクロ波・ミリ波無線通信の時代を切り拓くとともに、ナノテクノロジーのさきがけとなっている。

第五世代移動通信システム (5G) に続く次世代移動通信システム「Beyond 5G」は来るべき Society 5.0 の基盤インフラとなるものである。Society 5.0 は SDGs を下支えするものであるため、Beyond 5G は SDGs 達成に必要な不可欠であると言える。Beyond 5G デバイスは、IoT などネットワークを通じてサーバーやクラウドサービスに接続され、高信頼性・極低電力で大容量の情報を相互に超高速伝送することを可能にすることが求められている。しかも、Beyond 5G デバイスの総数は、近い将来全世界で一兆個程度にも達し得る。ゆえに、地球環境の持続可能性を担保しつつ、物質のポテンシャルを極限まで引き出す物質・デバイス科学の創成が希求される。

上述の歴史的背景や社会的要請を踏まえると、Beyond 5G は表面真空科学において新たな萌芽を生み出す土壌になると考えられる。しかし、コロナ禍に伴う社会変容にとって 5G は不可欠なものと認識されるようになっているが、Beyond 5G は未だ全容がはっきりしているわけではない。そのため、学会員の方々の多くは Beyond 5G の重要性を認識しているものの、具体的なイメージをもてないのが現状であると推察される。

本シンポジウムでは、Beyond 5G の総論および推進戦略をご紹介していただき、Beyond 5G 研究開発に大きく貢献している研究者や企業の方に講演していただく。本シンポジウムを契機として、Beyond 5G に対する理解が進み、表面真空科学の新分野が切り拓かれることを期待したい。

文 献

- 1) John Gartner : “The Idea Factory: Bell Labs and the Great Age of American Innovation” (Penguin books, 2013)
- 2) Daniel Charles : “Master Mind: The Rise and Fall of Fritz Haber, the Nobel Laureate Who Launched the Age of Chemical Warfare”(HarperCollins, 2009).

*E-mail: 責任著者のメールアドレスを記載してください

ミリ波・テラヘルツ波帯無線通信向け HEMT と Beyond 5G 応用

○渡邊 一世

国立研究開発法人情報通信研究機構

HEMTs for millimeter- and terahertz-wave wireless communications, and its applications in Beyond 5G

○Issei Watanabe

¹National Institute of Information and Communications Technology (NICT)

1. はじめに

2000 年代に入り, InGaAs 系高電子移動度トランジスタ (HEMT: High Electron Mobility Transistor) の電流利得遮断周波数 (f_T) は 400 GHz を超え, 2002 年にはゲート長 (L_g) 25 nm で $f_T = 562$ GHz が, 2007 年には 1 THz を超える最大発振周波数 (f_{max}) がそれぞれ報告されている^{1,2)}。一方, GaN 系 HEMT も 2000 年代後半から特性が向上し, 現在は約 600 GHz の f_{max} と 450 GHz を超える f_T が報告されている³⁾。これら報告は, InGaAs や GaN などの III-V 族化合物半導体電子デバイスが, ミリ波・テラヘルツ波帯 (30 GHz~3 THz) を用いた高速無線通信, 高感度なセンシングやイメージングを実現可能な電子デバイスであることを示している。今回, Beyond 5G 応用としてのミリ波・テラヘルツ波帯無線通信向け HEMT の高速・高周波化について報告する。

2. HEMT の高速・高周波化

HEMT の高速・高周波化には, 高い電子移動度や電子飽和速度をもつ半導体エピタキシャル結晶の設計・成長だけでなく, 作製プロセス・条件や HEMT 素子構造の最適化, 特にゲート電極の寸法 (L_g , ゲート幅 W_g) やソース・ドレイン電極間の距離 (L_{SD}) の短縮は必要不可欠である。我々は電子線(EB)リソグラフィにより素子全体を微細化(スケーリング)し, 1 μm 以下の L_{SD} (Fig. 1) や 50 nm 以下の L_g をそれぞれ実現している。また結晶表面の保護やショットキー界面の安定化のため三層絶縁膜 SiN/SiO₂/SiN 構造 (Fig. 2) を開発・導入した結果, $L_g = 45$ nm の GaN 基板上 MES 型 GaN-HEMT において国内最高の $f_{max} = 287$ GHz ($V_{ds} = 3.0$ V, $V_{gs} = 0.4$ V) を達成した^{4,5)}。また GaN 基板上 MIS 型 GaN-HEMT ($L_{SD} = 1$ μm , $L_g = 45$ nm, $W_g = 100$ μm) において, 出力電力密度 0.75 W/mm 以上を周波数 70 GHz で確認した。

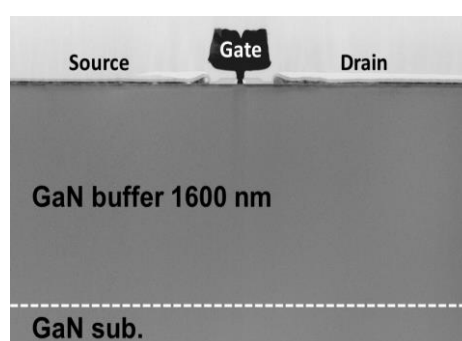
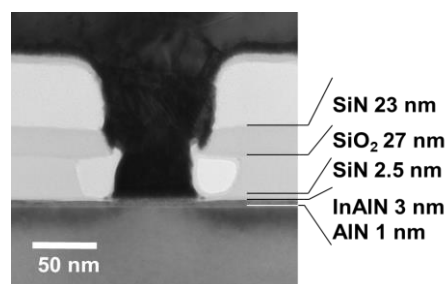


Fig. 1. GaN 基板上に作製された InAlN/AlN/GaN-HEMT

Fig. 2. T 型ゲート電極 ($L_g = 70$ nm) のフット部

謝辞

本研究開発の一部は総務省「電波資源拡大のための研究開発 (JPJ000254)」により実施された。

文 献

- 1) Y. Yamashita *et al.*, IEEE Electron Device Lett., vol. 23, no. 10, pp. 573-575 (2002).
- 2) R. Lai *et al.*, IEDM Tech. Dig., pp. 609-611 (2007).
- 3) K. Shinohara *et al.*, IEEE Trans. Electron Devices, vol. 60, no. 10, pp. 2982-2996 (2013).
- 4) A. Endoh *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 45, No. 4B, pp. 3364-3367 (2006).
- 5) 山下他, 第 63 回応用物理学会 春季学術講演会, no. 20p-P9-2 (2016).

*E-mail: issei@nict.go.jp

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

Post-5G に向けた高周波 GaN-HEMT の開発動向

○館野 泰範¹

¹住友電気工業株式会社

Development trend of GaN-HEMT for post-5G application

○Yasunori Tateno¹

¹Sumitomo Electric Industries, Ltd.

窒化ガリウム (GaN) が持っている優れた材料物性を利用した高周波 GaN-HEMT は、2005 年に実用化・製品化に成功し、その後、マイクロ波帯通信用途や携帯電話基地局用、各種レーダー用途など、着実に応用範囲を拡大している。

近年では、より高い周波数領域で高出力・高効率が要求されるアプリケーションを目指した研究開発が精力的に行われており、post-5G 用のデバイスとしても大いに期待されている。

本講演では、一層の高周波化を実現する上での課題を整理し、それらの課題への取り組み状況をまとめる。また、各研究機関における GaN-HEMT の研究動向についても紹介したい。

*E-mail: 責任著者のメールアドレスを記載してください

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

[その他] Break time

共鳴トンネルダイオードによるテラヘルツ光源とその応用

○浅田雅洋^{1*}, 鈴木左文²

¹東京工業大学 科学技術創成研究院 未来産業技術研究所, ²東京工業大学 工学院 電気電子系

Resonant-tunneling-diode terahertz sources and applications

○Masahiro Asada^{1*} and Safumi Suzuki²

¹Institute of Innovative Research, Tokyo Institute of Technology

²Department of Electrical and Electronic Engineering, Tokyo Institute of Technology

1. はじめに

周波数およそ 0.1~10THz のテラヘルツ (THz) 帯は様々な応用が期待され盛んに研究されている。通信においても 5G に続く次世代の通信システムでの活用が見込まれている。コンパクトな固体の THz 光源はそのための重要なデバイスである。ここでは、我々のグループが進めてきた共鳴トンネルダイオード (RTD) による光源¹⁾ について報告する。

2. RTD による THz 発振器

我々が THz 発振器に用いている RTD のポテンシャル構造を Fig. 1 に示す。主要部分は InGaAs/AlAs の二重障壁構造で、高電流密度化と電子の遅延時間短縮のために極薄の障壁と量子井戸を用いている。THz 発振は、印加電圧の増加とともに電流が減少する微分負性コンダクタンス領域を用いる。動作電圧低減のために深い量子井戸とステップエミッタ構造を導入している。

Fig. 2 にこの RTD を用いた THz 発振器の構造を示す。RTD には共振器と放射器を兼ねたスロットアンテナが集積され、出力は基板側から Si レンズを通して取り出される。発振は RTD の微分負性コンダクタンスが放射損失や導体損失を打ち消したときに起こり、発振周波数はスロットアンテナと RTD からなる共振回路の共振周波数で決まる。

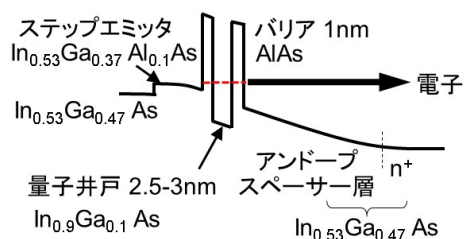


Fig.1 RTD のポテンシャル構造

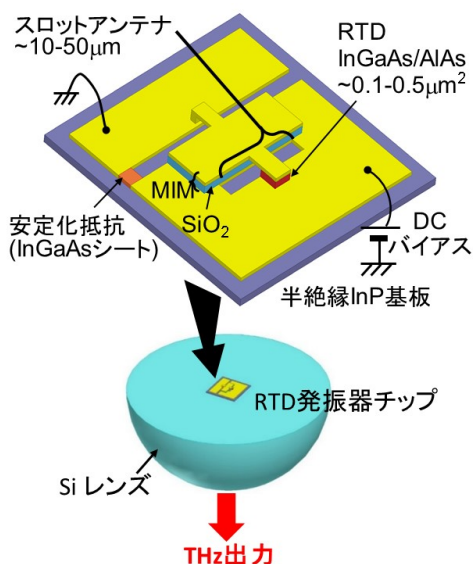


Fig.2 RTD を用いた THz 発振器の構造

高周波発振を行うために、RTD の高電流密度化、遅延時間の短縮、アンテナ損失の低減を行い、現在までに室温電子デバイスで最高の 1.98THz の発振が得られている。高出力化では 89 素子アレイの電力合成により、1THz において 0.73mW が得られている。より高い周波数や高出力の発振が可能な素子構造、および、簡略化した素子構造の作製も進められている¹⁾。

RTD 発振器の応用では、小型で簡易な構成が可能という特長を生かして、バイアス電圧に信号を重畳する直接変調を用いた大容量 THz 無線通信、同じく直接変調信号の位相や周波数を利用した THz レーダーや 3D イメージングなどの基礎実験が行われている¹⁾。

文 献

- 1) M. Asada and S. Suzuki, Sensors, **21**, 1384 (2021).

*E-mail: asada@pe.titech.ac.jp

半導体二次元プラズモンを利用したテラヘルツ機能デバイスとその 次世代 Beyond 5G 無線通信への応用

○尾辻 泰一*

東北大学電気通信研究所

Terahertz functional devices using semiconductor two-dimensional plasmons and their applications to the next-gen beyond 5G wireless communications

○Taiichi Otsuji *

Research Institute of Electrical Communication, Tohoku University

1980 年代初頭に自動車電話が世に登場して以来、半導体集積回路・量子エレクトロニクス技術の目覚ましい発展に支えられ、インターネット技術の普及・発展と足並みを揃えて移動体無線通信技術は長足の進歩を遂げている。昨年 2020 年にはいよいよ第 5 世代 5G サービスの商用化が開始された。5G のハイエンドサービスでは、搬送周波数として 28 GHz 帯が我が国では使用されている。従来よりも 1 桁高い周波数帯を利用することで、より高速・大容量・多接続の無線通信サービスが実現し、2020 東京オリンピックでもその臨場感あふれるダイナミックな映像配信が注目された。しかしながら、コロナ禍での困難な‘くらし’を経てニューノーマルな社会への変革が求められる中、スマホ利用のユースケースは従来の想像をはるかに超えるほどに多様化し、ひとびとの「より高速で、より大容量で、より多接続」を可能とする無線通信技術への要求は留まるところを知らない¹⁾。

そのような背景のもとに、移動体通信のトラフィック量増大に対応するため、次世代 Beyond 5G (B5G) の研究開発が盛んに行なわれている²⁾。5G に続く第 6 世代の 6G、さらにその先の第 7 世代の 7G が技術開発ロードマップの指標となる。B5G はそれらを総称した呼称である。B5G の無線周波数帯は、ミリ波テラヘルツ波帯が中核となる²⁾。周波数がミリ波からテラヘルツ波へと向上するにつれて電磁波の大気減衰が強くなる。遠距離の無線伝送にはより高出力な送信デバイスとより高感度な受信デバイスの実現が求められる。しかしながら、トランジスタをはじめとする電子デバイスもレーザーダイオードをはじめとするフォトニックデバイスも、本質的な物理限界によってテラヘルツ帯での動作は困難を極めている^{3,4)}。

かかる‘テラヘルツギャップ’を克服するブレークスルーとして、半導体二次元プラズモンを新たな動作原理とするテラヘルツ機能デバイスの研究動向が注目されている^{5,6)}。最近著者らのグループは、グラフェンを利得媒質とするレーザートランジスタを試作し、100K の低温下ながら単一モードレーザ発振の実証⁷⁾や、グラフェンプラズモンの不安定性に由来する室温下でのテラヘルツ波の誘導増幅の実証⁸⁾に成功するなどの成果を挙げている。本稿では、半導体二次元プラズモンを新たな動作原理とするテラヘルツ機能デバイスの最先端研究動向を紹介するとともに、その B5G 無線通信への応用の可能性について論ずる。

文 献

- 1) 寶迫, “6G に向けたテラヘルツ波通信技術の動向,” ITU ジャーナル, vol. 51, no. 5, pp. 22-25, May 2021.
<https://www.ituaj.jp/?download=24728>
- 2) 総務省, B5G 推進戦略懇談会 提言, June 2020.
https://www.soumu.go.jp/main_content/000696612.pdf
- 3) M. Tonouchi: Nat. Photon. **1**, 97-105 (2007).
- 4) K. Sengupta, T. Nagatsuma, and D.M. Mittleman, Nat. Electron. **1**, 622-635 (2018).
- 5) T. Otsuji, T. Watanabe, S. Boubanga Tombet, A. Satou, W. Knap, V. Popov, M. Ryzhii, and V. Ryzhii, IEEE Trans. Thz. Sci. Technol. **3**, 63-71 (2013).
- 6) V. Ryzhii, T. Otsuji, and M.S. Shur, Appl. Phys. Lett. **116**, 140501 (2020).
- 7) D. Yadav, G. Tamamushi, T. Watanabe, J. Mitsushio, Y. Tobah, K. Sugawara, A.A. Dubinov, A. Satou, M. Ryzhii, V. Ryzhii, and T. Otsuji, Nanophoton. **7**, 741-752 (2018).
- 8) S. Boubanga-Tombet, W. Knap, D. Yadav, A. Satou, D.B. But, V.V. Popov, I.V. Gorbenko, V. Kachorovskii, and T. Otsuji, Phys. Rev. X **10**, 031004 (2020).

(最終アクセス 2021 年 9 月 3 日)

*E-mail: otsuji@riec.tohoku.ac.jp

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

未来を拓く Beyond 5G 研究開発の戦略的推進について

○古川 易史¹¹総務省国際戦略局技術政策課**Beyond 5G R&D Strategy of Japan for the next generation platform**○Yasushi Furukawa^{1*}¹Technology Policy Division, Global Strategy Bureau, Ministry of Internal Affairs and Communications(MIC),
Government of Japan

2030年代のあらゆる産業・社会基盤として期待される5Gの次の無線通信技術 Beyond 5G(いわゆる 6G)について、我が国の国際競争力強化等の観点から戦略的な推進が必要である。総務省では、令和2年6月、Beyond 5G 推進戦略を発表し、特に研究開発戦略については、2025年頃から順次要素技術を確立するため、2020年から最初の5年間を「先行的取組フェーズ」として先端技術への集中投資を行うこととした。この一環として、令和2年度第3次補正予算により Beyond 5G 実現に資する公募研究開発のための基金を創設し、国内外・産学官の多様なプレイヤーの叡智を結集した戦略的な研究開発を推進するとともに、知財・標準化活動の加速化を進めている。令和4年度以降も引き続き我が国の国際競争力を強化し、激化するグローバル開発競争を勝ち抜くため、これらの取組を推進することとしている。本講演では、政府における科学技術戦略や ICT 戦略の概要とともに、Beyond 5G をとりまく現状と戦略の方向性について概説する。

*E-mail: y-furukawa@soumu.go.jp

Luncheon Seminar

[3FI01] Lunch-on-Seminor

Chair:(Tokyo Institute of Technology)

Fri. Nov 5, 2021 12:15 PM - 1:15 PM Room F (Marugame)

[3FI01] English

*Hironori Sahara¹ (1. Tokyo Metropolitan University)

12:15 PM - 1:15 PM

12:15 PM - 1:15 PM (Fri. Nov 5, 2021 12:15 PM - 1:15 PM Room F)

[3FI01] English

*Hironori Sahara¹ (1. Tokyo Metropolitan University)

English

 Poster (core time)

[3P01-27] Poster

座長

13:30-14:30 一ノ倉聖 (東工大)

14:30-15:30 土師将裕 (東大)

Fri. Nov 5, 2021 1:30 PM - 3:30 PM P会場 (P会場)

-
- [3P01] Potential barrier for oxidation of $\text{HfSi}_2/\text{Si}(111)$ surface studied with super sonic O_2 molecular beam
 *takuhiko kakiuchi¹, Akira Shiraishi¹, Ryotaro Yamane¹, Takahiro Yano¹, Yasutaka Tsuda², Akitaka Yoshigoe² (1. Faculty of Science, Ehime University, 2. Japan Atomic Energy Agency)
- [3P02] Analysis of the formation process of gold nanoparticles by the electric current application in electrolyte solution
 *Shinichiro Ozawa¹, Moe Hokugo¹, Naoto Kudo¹, Hisashi Miyazaki¹, Yoichi Okamoto¹ (1. Department of Materials Science and Engineering, National Defense Academy)
- [3P03] Challenge of CO oxidation induced by hot carrier on $\text{Pd}/\text{Si}/\text{SiO}_2$ MOS structure
 *Haobang Yang¹, Mio Nishida¹, Aydar Irmikimov¹, Ken Hattori¹ (1. Nara institute of science and technology)
- [3P04] Interaction analysis of amino acids on defects of the pyrite surface by atomic force microscopy
 *Kaito Katayama¹, Daisuke Ishikawa¹, Masahiko Hara¹ (1. School of Material and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology)
- [3P05] Effect of YDC nanoparticles loading for photocatalytic activity on CeO_2
 *Mayu Kondo¹, Nobuo Saito¹ (1. Graduate School of Engineering, Nagaoka University of Technology)
- [3P06] Photocatalytic acetaldehyde degradation on CeO_2 nanoparticles synthesized by crystallized glass method
 *Miki Machida¹, Nobuo Saito¹, Atsumi Nitta² (1. Graduate School of Engineering, Nagaoka University of Technology, 2. Department of Environmental Materials Engineering, National Institute of Technology, Niihama College)
- [3P07] Photocatalytic water splitting on Sm^{3+} doped CeO_2 with heterogeneous doping structure
 *Remi Ishizuka¹, Nobuo Saito¹ (1. Graduate School of Engineering, Nagaoka University of Technology)
- [3P08] Photocatalytic acetaldehyde decomposition on SrTiO_3 nanoparticles synthesized by crystallized glass method
 *Takato Ishikawa¹, Nobuo Saito¹, Atsumi Nitta² (1. Graduate School of Engineering, Nagaoka University of Technology, 2. Department of Environmental Materials Engineering, National Institute of Technology, Niihama College)
- [3P09S] Redox reaction of a single Ferrocene derivative observed by electrochemical scanning tunneling microscope
 *Yuzu Kobayashi^{1,2}, Misun Hong¹, Raymond Wong¹, Yasuyuki Yokota^{1,3}, Jun Takeya², Yousoo Kim¹ (1. RIKEN, 2. Department of Advanced Materials Science, School of Frontier Sciences,

The University of Tokyo,, 3. JST PRESTO)

[3P10] **Field emission from carbon nanofilament grown on carbon fiber paper by thermal CVD**

*Ramu nakano¹, tomomi yoshimoto¹, tatsuo iwata², mikka nishitani-gamo¹ (1. Toyo University, 2. Mie University)

[3P11] **Measurements of Mn valence in BaTiO₃ by using Secondary Ion Mass Spectrometry**

*Shigeki Yoshida¹, Hisato Yabuta¹ (1. CANON INC.)

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

*Mizuki Yamada¹, Tadasuke Okazawa¹, Shigekazu Nagai¹, Koichi Hata¹ (1. Graduate School of Engineering, Mie University)

[3P13S] **Surface structure analysis of black phosphorus by photoelectron holography**

*Hiroto Tomita¹, Kenta Kuroda², Yusuke Hashimoto¹, Masaki Tanaka¹, Soichiro takeuchi¹, Shunjo Koga¹, Zexu Sun¹, Hiroaki Tanaka², Takeshi Kondo², Takanari Takahashi³, Takao Sasagawa³, Tomohiro Matsushita¹ (1. Nara Institute of Science and Technology, 2. Institute for Solid State Physics, 3. Laboratory for Materials and Structures Tokyo Institute of Technology)

[3P14] **In situ X-ray diffraction study on structural changes of neutron-irradiated highly oriented pyrolytic graphite under high-temperature compression and decompression**

*Wataru Nakamura¹, Syusaku Nakamura¹, Syunjiro Fujii¹, Shin-ichi Honda¹, Masahito Niibe¹, Michitaka Terasawa¹, Yuji Higo², Keisuke Niwase³, Yohei Sato⁴ (1. Univ. of Hyogo, 2. Japan Synchrotron Radiation Research Institute, 3. Hyogo Univ. of Teacher Education, 4. IMRAM, Tohoku Univ.)

[3P15] **Intensification of the electric field of high repetition terahertz excitation pulses for time-resolved STM**

*Naoki Umeda¹, Yusuke Arashida¹, Masashi Ishikawa¹, Akira Haranaka¹, Hiroyuki Mogi¹, Shouji Yoshida¹, Osamu Takeuchi¹, Hidemi Shigekawa¹ (1. University of Tsukuba, Department of Mathematical and Physical Sciences)

[3P16] **Changes in electron-stimulated desorption yields from KBr surface via two types of defects**

*yuuko fukazawa¹, Yasufumi Susuki¹ (1. Division of Math, Sciences, and Information Technology in Education, Osaka-Kyoiku University)

[3P17S] **Local structure analysis of Sr₂IrO₄ around oxygen using photoelectron holography**

*Sota Kawamura¹, Rie Horie², Kazumasa Horigane², Yusuke Hashimoto¹, Masaki Tanaka¹, Soichiro Takeuchi¹, Hiroto Tomita¹, Hiroshi Daimon³, Jun Akimitsu², Tomohiro Matsushita¹ (1. Nara Institute of Science and Technology (NAIST), 2. Okayama University Research Institute for Interdisciplinary science, 3. Toyota Physical and Chemical Research Institute)

[3P18] **Multi-atom resonance effect in X-ray fluorescence spectroscopy for solid surface**

*Yuji Baba¹, Iwao Shimoyama¹ (1. Japan Atomic Energy Agency)

- [3P19S] Transition of tribological characteristics of sumanene self-assembled monolayer by AFM tip indentation
 *Reona Minowa¹, Rintaro Matsuyama¹, Hidehiro Sakurai², Naruo Sasaki¹ (1. Graduate School of Informatics and Engineering, The University of Electro-Communications, 2. Graduate School of Engineering, Osaka University)
- [3P20] Measurement of electromagnetic field using scanning electron microscope with gratings
 *Ken Harada¹, Keiko Sihmada¹, Yoshio Takahashi² (1. RIKEN, 2. Hitachi, Ltd.)
- [3P21] Dynamic operation of field ion microscopy observation and Poschlenrieder-atom probe mass analysis using ion deflector
 *masahiro taniguchi¹ (1. Kanazawa Institute of Technology)
- [3P22] Properties of Mg-CF₄ and Mg-O₂ direct current reactive sputtering discharges
 *Takayuki Takizawa¹, Eiji Kusano¹ (1. Kanazawa Institute of Technology)
- [3P23] Pumping performance and synchrotron radiation-stimulated desorption from Pd or Pd/TiZrV coated copper tubes
 *Xiuguang Jin¹, Takashi Uchiyama¹, Yasunori Tanimoto¹, Tohru Honda¹ (1. High Energy Accelerator Research Organization)
- [3P24] Study of sensitivity factor of Bayard-Alpert gauge with discrete electrode simulation model
 *Shigemi Suginuma¹ (1. National Institute of Industrial Science and Technology)
- [3P25] Characteristic of outgassing for 0.2 percent Be-Cu
 *kaoru wada¹, Junichiro Kamiya², Katsuya Kuramoti³ (1. TOKYO ELECTRONICS CO., LTD., 2. JAPAN ATOMIC ENERGY AGENCY, 3. TOTAL SUPPORT SYSTEMS CORPORATION)
- [3P26S] Development of the hemispherical-cavity-type cobalt electrocatalysts for water splitting and its functional elucidation by operando XAFS
 *Yusaku Araki¹, Masaaki Yoshida¹ (1. Yamaguchi University Graduate School of Sciences and Technology for Innovation)
- [3P27S] Observation of carrier transfer in Pt nanoparticle modified GaN-photocatalyst for water splitting by in-situ ATR-SEIRAS
 *Shu Ashimura¹, Masaaki Yoshida¹ (1. Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi University)
- [/] 企業展示（コアタイム）
 株式会社アールデック
 入江工研株式会社
 株式会社荏原製作所
 株式会社大阪真空機器製作所
 サエス・ゲッターズ・エス・ピー・エー 日本支店
 産業技術総合研究所
 シエンタ オミクロン株式会社
 株式会社島津製作所
 ツジ電子株式会社
 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

超音速酸素分子線照射による HfSi₂/Si(111)表面の酸化と反応障壁高さ○垣内 拓大^{1*}, 白石 朗¹, 山根 亮太郎¹, 矢野 貴大¹, 津田泰孝², 吉越章隆²¹愛媛大学理学部化学科, ²日本原子力研究開発機構Potential barrier for oxidation of HfSi₂/Si(111) surface studied with super sonic O₂ molecular beam○T. Kakiuchi^{1*}, A. Shiraishi¹, R. Yamane¹, T. Yano¹, Y. Tsuda² and A. Yoshigoe²¹Faculty of Science, Ehime University, ²Japan Atomic Energy Agency

1. 緒言

二酸化ハフニウム (HfO₂) の薄膜は、①十分なバンドギャップ、②高い誘電定数 (high- κ)、③シリコン (Si) 基板上での熱安定性などから、半導体素子の次世代ゲート絶縁膜材料として注目されている。¹⁾ これまでの研究によると、Si 基板の指数面、膜厚、高温加熱処理等によって、表面界面にある Hf は異なる化学状態を形成し、酸素に対して固有の反応性を持つことが分かった。^{2,3)} 特に、高温加熱で形成した Hf ジシリサイド (HfSi₂) は酸素曝露に対して反応性が低く、表面界面に塊状 (島) となって残留することが示された。²⁾ ³⁾ 本研究では、Si(111)上に作製した表面 HfSi₂ に異なる並進運動エネルギー (KE : Kinetic Energy) を持った超音速酸素分子線 (SOMB) を照射し、酸化の進行とその反応障壁高さの研究を行った。

2. 実験

実験は、大型放射光施設 SPring-8 の表面化学実験ステーション BL23SU にて行った。Si(111)清浄表面は、化学洗浄後、輻射加熱 (1130°C、5 分間) によって作製した。電子線加熱法を用いて Hf 蒸気を発生させ、2 原子層 (ML、4.8 ± 0.2 Å) 相当の Hf 超薄膜を準備した。これを 800°C で 10 分間昇温保持 (アニール) することで表面 HfSi₂ を作製した。この試料に KE = 0.15 ~ 1.50 eV の SOMB を 1 × 10¹⁹ molecules/cm² 照射して酸化した表面界面の状態を放射光軟 X 線光電子分光法 (SR-XPS) により測定し、Hf 4f、Si 2p、O 1s の内殻光電子スペクトルを得た。結果は、Voigt 関数にてフィットすることで評価した。

3. 結果と考察

図は、SOMB の異なる KE に対して測定で得られた

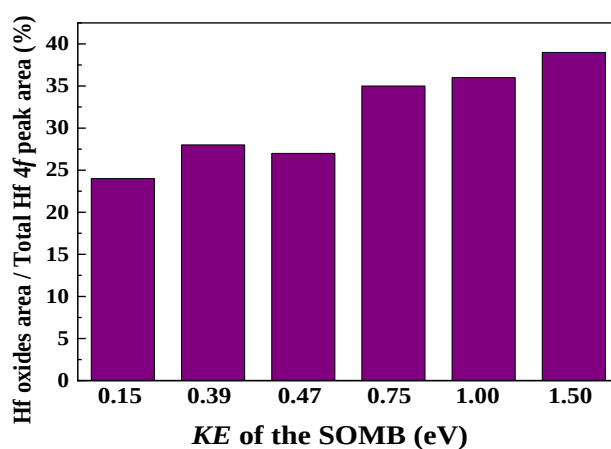


Fig. Plots of the KEs of the SOMB (eV) vs the area ratios of Hf oxides to total Hf 4f_{5/2, 7/2} peaks. There was no Hf oxide species before SOMB irradiation.

Hf 4f 光電子スペクトルのピークに対する全 Hf 酸化物 (Hfⁿ⁺, n: the number of O atom(s) bonding to a Hf atom) の割合をプロットした図である。SOMB の KE 増加と共に酸化物の割合は増大したが、HfSi₂ を完全酸化するには至らなかった。これは、HfSi₂ の一部の酸化は直接解離吸着に由来すると考えられる。一方で、KE = 0.75 eV のところで急激な増加が観測された。この増加は、低酸化数成分 (Hfⁿ⁺, n = 1, 2) の成長に由来しており、Si(111)基板上での HfSi₂ の構造によって KE = 0.75 eV 付近で酸化活性が異なることが示唆された。

文 献

- 1) A. I. Kington et al.: Nature **406**, 1032 (2000).
- 2) T. Kakiuchi et al.: Surf. Sci. **693**, 121551 (2020).
- 3) T. Kakiuchi et al.: Surf. Sci. **701**, 121691 (2020).

謝辞：放射光実験は、JASRI の承認のもと、SPring-8 の JAEA ビームライン BL23SU で行われました。[課題番号：2020A3832 (JASRI)、2020A-E17 (JAEA)] BL23SU で技術支援して頂いた坂本徹哉さんに感謝致します。

*E-mail: kakiuchi.takuhiko.mc@ehime-u.ac.jp

液中通電法による Au 微粒子生成過程の解析

○小澤 真一郎*, 北郷 萌, 工藤 直人, 宮崎 尚, 岡本 庸一

防衛大学校 機能材料工学科

Analysis of the formation process of gold nanoparticles by the electric current application in electrolyte solution

○Shinichiro Ozawa*, Moe Hokugo, Naoto Kudo, Hisashi Miyazaki and Yoichi Okamoto

Department of Materials Science and Engineering, National Defense Academy

1. 序論

陽極、陰極に同じ材料の電極(Au, Ag, Si など)を設置したビーカーに、電解質として無機塩(Na_2SiO_3 , Na_2CO_3 , Na_2SO_4 など)を溶解した電解質溶液を満たし、2 A, 10 ~ 30 Vの条件で数時間、液中通電法を実施することにより、電極材料由来の微粒子生成を確認したことを報告している¹⁾。これら微粒子の生成過程では、 H_2O の電気分解、電極材料のイオン化、さらに生成したイオンの再還元による微粒子成長過程の主に3つの反応が同時(もしくはある反応が律速)に進行すると考えられる。その中でも生成する Au 微粒子は、粒子径制御が可能になれば、さまざまな分野で有用な材料となり得る。今回、Au 微粒子の生成過程の詳細を検討するために、3 電極セルを用いた電気化学測定を行い、得られた結果について考察する。

2. 実験方法

液中通電法は、2 電極による通電実験のため、陽極、陰極それぞれで生じる電極反応を個々に解析することができない。したがって、本実験では、参照電極を加えた 3 電極とした電気化学測定(サイクリックボルタンメトリー、クロノアンペロメトリー)により作用電極で生じる電極反応について解析を行なった。セルは、参照電極(Ag/AgCl sat. KCl)、作用電極(Au ディスク: $\phi 2$ mm)、対極(Pt ワイヤ)により構成した。電解質 NaCl を所定濃度 (0.1, 0.5, 1.0 mole / l)に超純水に溶解し、電解質溶液を調整した。サイクリックボルタンメトリーは、電位走査範囲 0 ~ +1.6 V、走査は酸化方向、電位走査速度 0.05 V / s の条件で実施した。

3. 結果と考察

図 1 に NaCl 電解質溶液のサイクリックボルタングラムを示す。NaCl 濃度の減少に伴い、酸化ピーク電流

の減少及びピーク電位の貴電位シフトを確認した。測定後の電解質溶液は、薄い黄色に変化していたため、測定前後の NaCl 溶液の UV-vis スペクトルを測定した。差スペクトルには新

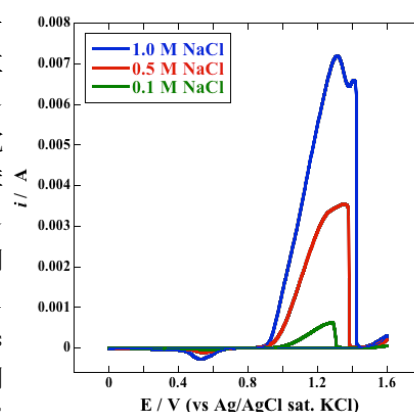


Fig.1 Typical cyclic voltammograms of NaCl electrolyte solutions.

なピーク、ショルダーが現れたが、Au イオン生成に起因するものは同定できなかった。そこで測定後の NaCl 溶液に還元剤(アスコルビン酸)を添加したところ、溶液が赤 → 紫 → 黒 と変色し、微粒子生成を目視により確認した。この微粒子を回収し、XRD により解析を行なった結果、Au であった(Fig. 2)。

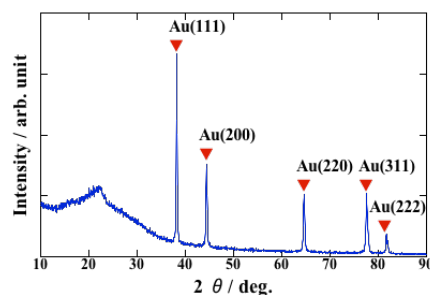


Fig.2 The XRD pattern of collected precipitate from 1.0 M NaCl electrolyte solutions.

液中通電法における Au 微粒子の生成過程を理解するために、3 電極電気化学測定により追跡した。今回使用した NaCl 溶液中では、Au のイオン化と生成した Au イオンの液中安定性が確認された。

文 献

- 1) Y. Okamoto, K. Kimura, H. Nkatsugawa, H. Miyazaki: J. Jpn. Soc. Powder Metallurgy, **65**, 548 (2018).

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

Challenge of CO oxidation induced by hot carrier on Pd/Si/SiO₂ MOS structure

○Haobang Yang, Mio Nishida, Aydar Irmikimov, and Ken Hattori*

Nara Institute of Science and Technology

In recent research, there have been some attempts to use semiconductors to control catalytic reactions. Photocatalysts could accelerate chemical reactions using the recombination of excited electrons and holes, however, available energy is restricted in semiconductor band gap energy. To achieve chemical reactions with much higher activation energy, we propose another type of electronic excitation: hot carriers leading to chemical reactions.

This idea has been demonstrated as desorption by hot carriers from a metal-oxide-semiconductor (MOS) structure in electronic circuits. When a gate voltage V_G is applied to the metal electrode in MOS, hot carriers tunnel or ballistically move from the substrate through the insulating thin oxide layer and injected into the surface metal layer, which would induce dissociation, association, and desorption reactions of adsorbed molecules on the metal surface. New functionality based on fabrication techniques has a chance to open up a new semiconductor market for catalytic products.

So far only the desorption process was demonstrated (CO, CO₂ and CH₄ from Si-MOS (Fe/SiO₂/Si) [1]) but not the other processes, such as association for a gas adsorbed system inducing chemical reactions. Thus, we are challenging the other dissociation and association processes using a Pd thin film on Si-MOS (Pd/SiO₂/Si) [2], like $\text{CO} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 \uparrow$ reaction by applying gate voltages. In order to distinguish the introduced gas and residual gas adsorbed on the surface, we dosed isotope ¹⁸O₂ and C¹⁶O into the sample surface and confirmed the gas dose system and desorption detection system in V_G applying on Pd-MOS structure. We will report the detailed results in this presentation.

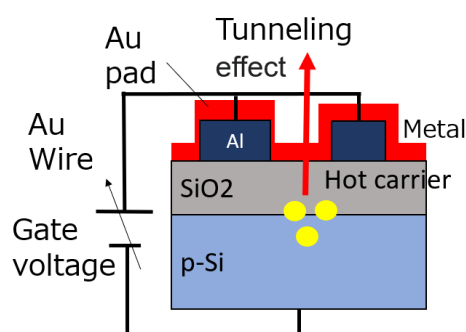


Fig. 1. MOS device structure.

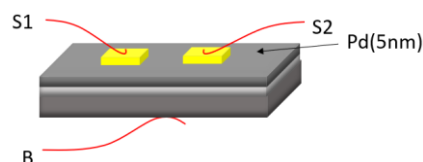


Fig. 2. Pd/Si/SiO₂ MOS structure

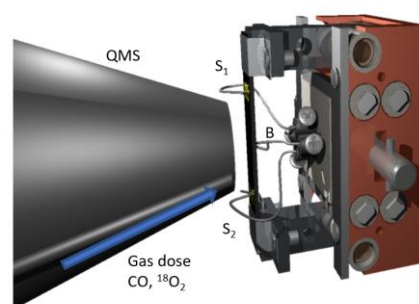


Fig. 3. QMS sensing system.

References

- 1) N. Hirota, K. Hattori, et al., Appl. Phys. Express 9 (2016) 047002.
- 2) 楊浩邦, 服部賢ら. 日本物理学会第 76 回年次大会. PSJ-22 (2020).

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

原子間力顕微鏡によるアミノ酸と黄鉄鉱表面欠陥の相互作用解析

○片山 海渡¹, 石川 大輔¹, 原 正彦^{1*}¹東京工業大学物質理工学院応用化学系Interaction analysis of amino acids on defects of the pyrite surface
by atomic force microscopy○Kaito Katayama¹, Daisuke Ishikawa¹ and Masahiko Hara^{1*}¹Tokyo Institute of Technology

1. 研究背景

原子地球の環境において、低分子の合成と重合を経て生命が誕生したとする化学進化説では、鉱物表面がアミノ酸の重合反応の場として機能したと考えられている¹⁾。黄鉄鉱(FeS_2)は、生命誕生場として有望な海底熱水噴出孔に豊富に存在する鉱物であり、表面上の硫黄欠陥にアミノ酸が強く吸着する。そのため、アミノ酸の表面での滞留時間が長くなるため、アミノ酸が重合反応した可能性がある²⁾。しかし、詳しい吸着状態などについては未解明であり、単一分子レベルでの解明が求められている。本研究では、原子間力顕微鏡の探針を化学修飾し、アミノ酸1分子と黄鉄鉱表面との吸着相互作用力の測定を行う。さらに、探針を表面上で任意の時間止める滞留時間によって、吸着相互作用力の変化から、吸着状態の解明を目的とした。

2. 実験

金で被膜された探針の表面を、チオール基を介してアミノ酸で化学修飾した。黄鉄鉱表面における欠陥構造の分布は、ラマンイメージングから明らかにした。(Fig. 1)。アミノ酸修飾した探針を所定の滞留時間で黄鉄鉱表面に接触させた。黄鉄鉱表面の欠陥構造とアミノ酸1分子との吸着相互作用力の測定を行った。

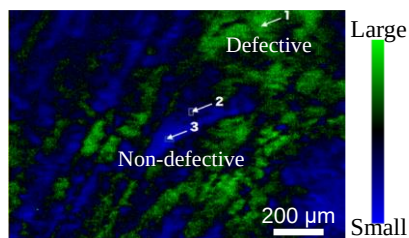


Fig. 1. 黄鉄鉱表面のラマンマッピング像。スケールバーは、欠陥構造に特徴的な 383 cm^{-1} の強度値を示す。矢印部 1, 2 および 3 は、欠陥構造が多い領域の順を示す。

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

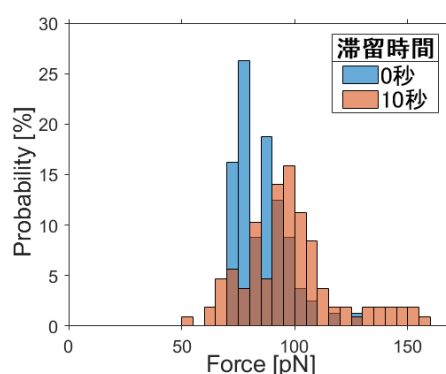


Fig. 2. 黄鉄鉱表面-アスパラギン酸間の相互作用力のヒストグラム。

3. 実験結果及び考察

アスパラギン酸と黄鉄鉱表面との吸着相互作用力の測定結果から、滞留時間が 10 秒の場合、相互作用力が増加した (Fig. 2)。これは、硫黄欠陥部分における鉄原子の孤立電子対にカルボキシル基が強く配位したため、カルボキシル基を 2 つ持つアスパラギン酸が欠陥構造部分で滞留時間 0 秒の場合より熱力学的に安定な吸着状態になったと考えられる。発表では、吸着部位が異なるシステインなどのアミノ酸と欠陥部分との相互作用力の比較から、欠陥部分とアミノ酸の吸着状態について議論する。

4. 謝辞

徳島大学ポスト LED フォトニクス研究所の矢野隆章准教授にラマンイメージングをご協力頂きました。

文 献

- 1) K. Marshall-Bowman, et al.: *Geochim. Cosmochim. Acta.* **74**, 5852 (2010).
- 2) N. N. Nair, et al.: *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 13815 (2006)

CeO₂ の光触媒活性に及ぼす YDC ナノ粒子担持効果

○近藤 真由¹, 齊藤 信雄^{1*}

¹長岡技術科学大学大学院工学研究科

Effect of YDC nanoparticles loading for photocatalytic activity on CeO₂

○Mayu Kondo¹ and Nobuo Saito^{1*}

¹Nagaoka University of Technology Graduate School of Engineering

1. 緒言

近年、化石燃料に代わるクリーンなエネルギーの開発が求められている。その一つとして水素が注目されており、環境負荷の少ない水素の製造方法として光触媒による水分解が挙げられる。

近年、本研究室では CeO₂ 単体および均一にドーパント(Sm や Y)をドーブした CeO₂ は水分解反応に活性を示さず、表面に不均一なドーブ構造を持つ CeO₂ が水分解に対して顕著な活性を示すことが見出されている^{1,2)}。従来の研究では、不均一なドーブ構造を持つ CeO₂ の作製においては、CeO₂ とドーパントを混合あるいは担持にて接合し、熱処理によってドーピングが行われてきた。しかしながら、この手法では熱処理によってドーパントが CeO₂ に拡散し、ドーブ領域やドーブ濃度を制御することが困難であり、これらの因子と光触媒活性の関係を明らかにできていない。

そこで本研究では、CeO₂ 表面上に Y をドーブした CeO₂(YDC)ナノ粒子を担持し、熱処理によって未ドーブ相とドーブ相の界面を作製することを目的とした。

2. 実験

YDC ナノ粒子は水熱合成法を用いて作製した。Ce(NO₃)₃・6H₂O と Y(NO₃)₃・6H₂O を蒸留水に溶解させ NaOH 水溶液に滴下した後にオートクレーブに入れ加熱した。その後、洗浄し濾過することで 10 mol%YDC ナノ粒子を得た。また、母体の CeO₂ はフラックス法で作製した。市販の CeO₂ と NaCl を乳鉢で混合したものを焼成し洗浄することで、大きく平滑な Flux-CeO₂ を得た。次に、2.5 %酢酸水溶液を用いて 10 mol%YDC を CeO₂ 上に 1 wt%分散させ濾過した後、任意の温度・時間で熱処理することで YDC/CeO₂ 光触媒を得た。

試料の特性評価として XRD、FE-SEM を行った。

また、助触媒として RuO₂ を修飾し、水分解活性試験には外部照射閉鎖循環型反応装置を用いた。

3. 結果と考察

Fig.1 に作製した YDC/CeO₂ の FE-SEM 像を示す。Fig.1(a)では CeO₂ 上に YDC ナノ粒子が分散担持されていることを確認した。1273 K で 1 時間熱処理を行った試料(Fig.1(b))では、Fig.1(a)で観察された YDC ナノ粒子が殆ど観察されず、1273 K の熱処理により殆どの YDC ナノ粒子が CeO₂ と固溶して、目的の YDC-CeO₂ 界面が殆ど得られないことがわかった。

水分解活性試験の結果、1273 K で熱処理した試料は水分解に対して僅かな活性を示すが、従来のものに比べ低い活性であった。この原因として、熱処理時に Y の拡散が起こり表面の YDC-CeO₂ 界面における Y 濃度が低下したため、低い活性を示したと考えた。

当日は YDC の完全な固溶を防ぐためにより低温で熱処理した試料についても報告し、YDC-CeO₂ 界面と活性との関係を考察する。

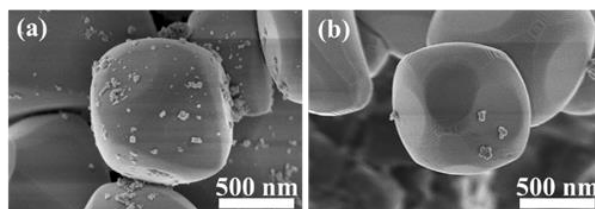


Fig. 1. (a)YDC/CeO₂ 担持後 (b) YDC/CeO₂ 1273 K 1 h

文 献

- 1) H.Hou, K.Watanabe, H.Furuno, M.Nishikawa, N. Saito, Chemistry Letters, 48, 200 (2019)
- 2) H.Hou, H.Yamada, A.Nitta, Y.Murakami, N.Saito, Materials, 14, 350 (2021)

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

結晶化ガラス法により合成した CeO₂ 光触媒ナノ粒子の アセトアルデヒド分解活性

○町田 樹¹, 齊藤 信雄^{1*}, 新田 敦己²

¹長岡技術科学大学大学院工学研究科, ²新居浜工業高等専門学校 環境材料工学科

Photocatalytic acetaldehyde degradation on CeO₂ nanoparticles synthesized by crystallized glass method

○Miki Machida¹, Nobuo Saito^{1*} and Atsumi Nitta²

¹Graduate School of Engineering, Nagaoka University of Technology,

²Department of Environmental Materials Engineering, National Institute of Technology, Niihama College

1. はじめに

光触媒活性の向上には反応面積の増加が有効であるため、粒子の微粒子化が重要と言える。微粒子化には液相法や気相法があるが、本研究は固体を反応場とした結晶化ガラス法に注目した。酸化セリウム(CeO₂)¹⁾は有害物質である有機物の分解に対して高活性を示すことから有望な光触媒材料として期待される。本研究では、結晶化ガラス法による CeO₂ ナノ粒子の合成を試み、得られた CeO₂ 光触媒のアセトアルデヒド分解活性を明らかにすることを目的とした。また、結晶化ガラス法により得られた CeO₂ ナノ粒子の粒径や比表面積、形態が光触媒活性に及ぼす効果について考察した。

2. 実験方法

ガラスは 60B₂O₃-20CeO₂-20SrO(mol%)の組成となるように、混合した原料を熔融し、プレス急冷により作製した。作製したガラス試料を各条件(923-973 K, 1-8 h)で熱処理することで結晶化ガラスを得た。得られた結晶化ガラスを硝酸によるエッチングでガラス成分を溶解し、CeO₂ ナノ粒子を得た。分析は XRD、FE-SEM、BET、UV-vis 測定を用いて行った。また、合成した CeO₂ ナノ粒子の光触媒活性評価としてアセトアルデヒド分解反応における CO₂ 生成量を調べた。

3. 結果と考察

XRD パターンから、得られた粉末は CeO₂ の単相であることを確認した。Fig.1 に熱処理した試料の FE-SEM 像の結果を示す。これらの像より合成した CeO₂ は 50-200nm 程度のナノ粒子であった。熱処理温度・

時間の増加に伴う、CeO₂ ナノ粒子の粒径の増大だけでなく、粒子同士の接触による焼結体の生成を確認した。Fig.2 に比表面積と光触媒活性を示す。CeO₂ 粒子の粒径が小さくなるほど比表面積は増加し、アセトアルデヒド分解量は増加した。単位面積あたりでは、953 K 1 h が最も高いアセトアルデヒド分解活性を示した。これは CeO₂ ナノ粒子表面の面やエッジの存在により電荷分離が促進されたことに起因すると考察した²⁾。

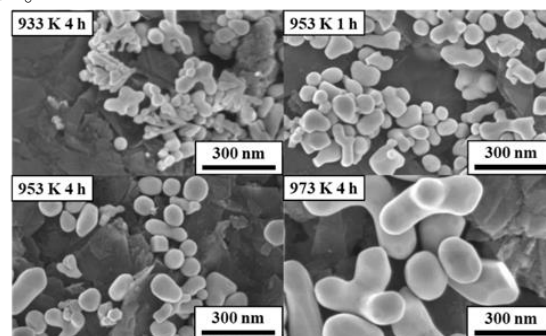


Fig.1 作製した CeO₂ ナノ粒子の SEM 像

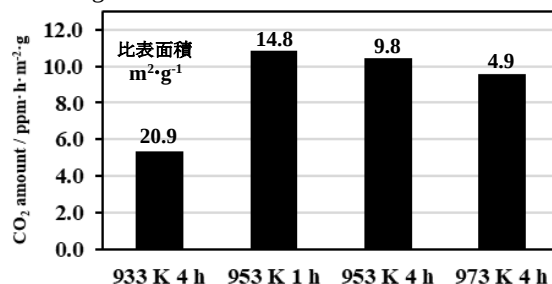


Fig.2 各熱処理条件における比表面積と光触媒活性

文 献

- 1) M.D.Hernandez-Alonso *et al.*, *appl. Catal. B.*, **50**, 167-175(2004)
- 2) Hideki Kato *et al.*, *JACS.*, **125**, 3082-3089(2003)

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

不均ドーピング構造を有する Sm^{3+} ドープ CeO_2 光触媒による水分解○石塚 祈美¹, 齊藤 信雄^{1*}¹長岡技術科学大学 工学研究科 物質材料工学専攻Photocatalytic water splitting on Sm^{3+} doped CeO_2 with heterogeneous doping structure○Remi Ishizuka¹ and Nobuo Saito^{1*}¹Nagaoka University of Technology, Department of Materials Science and Technology

1. 緒言

再生可能エネルギーとして注目される水素の製造法の一つとして光触媒による水分解が挙げられる。光触媒活性向上の方法として励起電荷分離の促進が重要であり、電荷分離を促進する方法として相接合や助触媒の担持が報告されている。これまで本研究室では、不均ドーピング構造を有する Sm^{3+} ドープ CeO_2 (以下 SDC と記載) が水分解に対して高活性を示すこと、触媒表面の CeO_2 相と SDC 相との界面が電荷分離および光触媒活性発現に対して重要な役割を持つことを明らかにしている^{1,2)}。本研究では、Flux 法を用いて結晶成長させた CeO_2 表面上に Sm_2O_3 ナノ粒子を担持、加熱処理を行うことにより不均ドーピング構造を作製し、ドーピング構造と水分解反応に対する光触媒活性について調べた。

2. 実験方法

CeO_2 と NaCl を混合し、Flux 法を用いて Flux- CeO_2 粒子を作製した。次に Flux- CeO_2 を Sm_2O_3 ナノ粒子懸濁液に $\text{Sm}/(\text{Sm}+\text{Ce}) \times 100 = 1.0$ mol% のモル比で分散させ、1073~1773 K (x K-SDC (x=1073~1773 K)) で熱処理を行った。その後、未反応の Sm_2O_3 を除去するため pH 1 の硝酸により酸処理を行い、不均構造を持つ SDC を得た。特性評価として XRD、FE-SEM、EDS 分析を行った。助触媒として RuO_2 を担持した後、水分解活性を調べた。

3. 結果と考察

Fig.1 に作製した試料表面の FE-SEM 像を示す。1273 K 以上の温度で焼成した試料表面は平滑ではなく、凹凸のあるクレーターのような表面構造が確認され、EDS 元素分析からそれらの領域には Sm が存在するこ

とがわかった。このクレーター構造は、(1)焼成によって Flux- CeO_2 どうしの表面が焼結、(2)焼結した領域において表面に担持した Sm_2O_3 ナノ粒子が固溶、(3)酸処理により未反応の Sm_2O_3 が溶解して Flux- CeO_2 粒子が分離、することによって形成するものと考えられる。また、Flux- CeO_2 は結晶性が高いため表面に担持した Sm_2O_3 ナノ粒子は簡単に CeO_2 にドーピングされず、Flux- CeO_2 どうしの焼結時に Sm_2O_3 がドーピングされ、クレーター状の不均 Sm^{3+} ドープ構造をもたらすものと考察した。このクレーターの大きさは焼成温度の増加に伴い拡大する傾向が見られ、Flux- CeO_2 どうしの焼結の度合いがクレーター構造と関連することがわかった。水分解反応では CeO_2 および 1273 K 以下の低温で焼成された SDC はほとんど光触媒活性を示さず、1573 K-SDC が最も高い活性を示した。発表ではクレーター状の不均 Sm^{3+} ドープ構造が水分解に対する活性について考察する。

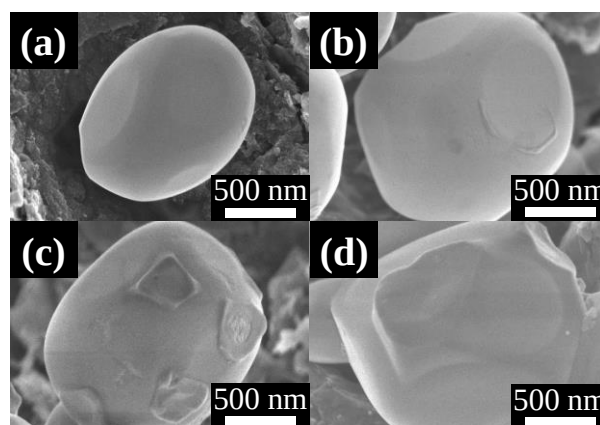


Fig.1 作製した試料表面の FE-SEM 像 (a) CeO_2 , (b)1273 K-SDC, (c)1573 K-SDC, (d)1773 K-SDC

文 献

- 1) H. Hou *et al*, Chemistry Letters, 2019, 48(3), 200-203
- 2) H. Hou *et al*, Materials, 2021, 14, 350

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

結晶化ガラス法により合成した SrTiO₃ ナノ粒子の アセトアルデヒド分解に対する光触媒活性

○石川 喬登¹, 齊藤 信雄^{1*}, 新田 敦己²

¹長岡技術科学大学 工学研究科 物質材料工学専攻, ²新居浜工業高等専門学校 環境材料工学科

Photocatalytic acetaldehyde decomposition on SrTiO₃ nanoparticles synthesized by crystallized glass method

○Takato Ishikawa¹, Nobuo Saito^{1*} and Atsumi Nitta²

¹Nagaoka University of Technology, Department of Materials Science and Technology,

²National Institute of Technology, Niihama College, Department of Environmental Materials Engineering

1. はじめに

近年、水質・土壌・大気汚染などの環境問題の解決が課題とされ、解決策として環境浄化材料の一つである光触媒の利用が注目されている。光触媒活性の向上には反応面積の増加が有効であるため、粒子の微粒子化が重要と言える。微粒子合成には液相法や気相法があるが、本研究は固体を反応場とした結晶化ガラス法に注目した。チタン酸ストロンチウム(SrTiO₃)は有害物質である有機物の分解に対して高活性を示すことから有望な光触媒材料として期待される¹。本研究では、結晶化ガラス法による SrTiO₃ ナノ粒子の合成を試み、得られた SrTiO₃ 光触媒のアセトアルデヒド分解活性を明らかにすることを目的とした。また、結晶化ガラス法により得られた SrTiO₃ ナノ粒子の粒径や比表面積、形態が光触媒活性に及ぼす効果について考察した。

2. 実験方法

ガラスは 40B₂O₃-10TiO₂-50SrO(mol%)の組成となるように原料を混合し、1523 K で熔融したものをプレス急冷することで作製した。作製したガラス試料を 923 K-1023 K で1時間熱処理することで結晶化ガラスを得た。得られた結晶化ガラスを硝酸によるエッチングでガラス成分を溶解し、SrTiO₃ ナノ粒子を得た。キャラクタリゼーションは XRD、UV-vis、BET、FE-SEM、TEM を用いて行った。また、光触媒活性評価としてアセトアルデヒド分解における CO₂ 生成量を調べた。

3. 結果と考察

XRD パターンから得られた粉末が SrTiO₃ 単相であることを確認した。Fig.1 に各条件で熱処理した試料の

FE-SEM 像を示す。合成した SrTiO₃ は粒径が 10-300 nm 程度のナノ粒子であった。熱処理温度の増加に伴い、SrTiO₃ ナノ粒子の粒径が増加し、973 K および 1073 K で熱処理した試料ではポーラス構造が見られた。ポーラス構造は、結晶化のプロセスにおいて SrTiO₃ 以外に析出した結晶が、酸エッチングにより除去されたことにより生成したと考察した。Fig.2 に試料の比表面積と光触媒活性を示す。BET 測定による比表面積は熱処理温度の増加に伴い減少したが、すべての温度試料が固相法で作製した SrTiO₃ より高い比表面積を有していた。これは、得られた試料が微粒子であり、ポーラス構造を有していることに由来していると考察した。結晶化ガラス法で作製した試料は固相法に比べて高い光触媒活性を示した。これは光触媒の比表面積の増大化によって、反応場が増加したためであると考えられる。

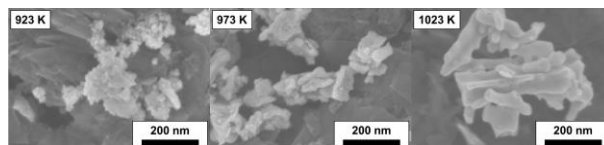


Fig.1 作製した SrTiO₃ ナノ粒子の FE-SEM 像

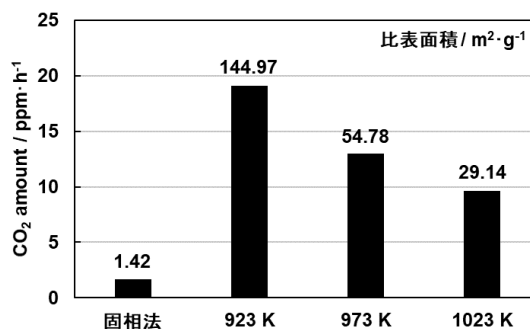


Fig.2 各熱処理温度での比表面積と光触媒活性

文 献

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

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

電気化学走査トンネル顕微鏡を用いた フェロセン誘導体単分子の酸化還元反応観測

○小林柚子^{*1,2}, Misun Hong¹, Raymond Wong¹, 横田泰之^{1,3}, 竹谷純一², 金有洙¹

¹理研, ²東大院新領域, ³JST さきがけ

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

○Yuzu Kobayashi^{1,2}, Misun Hong¹, Raymond Wong¹, Yasuyuki Yokota^{1,3}, Jun Takeya², Yousoo Kim¹

¹RIKEN, Japan, ²School of Frontier Sciences, The University of Tokyo, Japan, ³JST PRESTO, Japan

電極表面で起こる酸化還元反応は、エネルギー変換や貯蔵、金属の精錬やエレクトロニクスなどの基盤技術に広く応用されている。近年、単原子・単分子レベル(以下、単分子レベル)の局所的な構造が酸化還元反応の効率や選択性に寄与することがわかってきており[1]、単分子レベルでの酸化還元反応の観測が求められている。走査トンネル顕微鏡(STM)と電気化学(EC)測定を組み合わせた EC-STM は、電気化学界面の直接観察が可能であり[2]、本研究ではこの手法による単分子の酸化還元反応の観測を目的とした。金基板上に秩序的な膜を形成する三脚型分子[3]にフェロセン(Fc)を結合させ、孤立分散させることで単分子レベルの測定を行った。

Au(111)電極上に、8,13-trimercaptotriptycene (以下、Trip)と、その Fc 誘導体(以下、Fc-Trip)の混合膜を作製した(分子は東工大・化生研 福島研および北大院・理鈴木研からの提供)。これを作用電極とし、Au 線を対極(CE)、擬参照電極(RE)とした三電極系電気化学セルを作製し、ポテンショスタット(HZ-7000, 北斗電工)を用いて 0.1 M HClO₄ 水溶液中で掃引速度 100 mV/s でサイクリックボルタンメトリー(CV)測定を行った。EC-STM 測定には、ともに NanoScope V (Bruker)で制御した MS-10 STM (Bruker)を用いた。上記と同様の電気化学セルを用い、アピエゾンワックスでコーティングした Pt/Ir 線を探針として用いた。探針-試料間の電位差を 0.3 V に保持したまま試料電位を 0.2 V (以下、vs Ag/AgCl) から 0.4 V に変化させた。

CV の結果を Fig. 1 (a)に示す。Fc の酸化還元に由来するピークが観測され(点線は Trip のみ)、Fc-Trip の酸化還元電位が 0.3 V であることがわかった。ピークの半値全幅が約 0.1 V であることから、Fc-Trip 同士は互いに相互作用せず、孤立分散していると考えられる[4]。

EC-STM 測定の結果を Fig. 1 (c)-(e)に示す。試料電位を 0.2 V (探針電位は 0.5 V)に設定すると輝点が観測され((c)白丸)、試料電位を 0.4 V にすると輝点は消失した((d)白丸)。0.2 V に戻すと、再び輝点が現れた((e)白丸)。

EC-STM における輝点の高さは、基板-探針間の分子

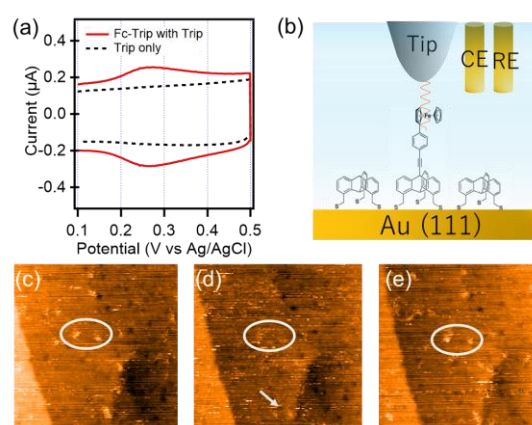


Fig. 1(a) Cyclic voltammogram of Trip and Fc-Trip mixed monolayers on Au(111) (b) Schematics of the EC-STM measurement (c)-(e) EC-STM images (90×90 nm²) obtained at (b) $E_{\text{sample}} = 0.2$ V, (c) 0.4 V, and (d) 0.2 V.

を介した電子移動を反映する。Fc-Trip の酸化還元電位よりも還元側に基板の電位を設定した場合、分子は還元体である。このとき分子は、高電位側の探針に電子を受け渡すことが可能である。一方、基板電位を酸化側に設定した場合、分子は酸化体であり、探針に電子を受け渡すことができない。このため基板-探針間の電流が酸化還元不活性な Trip と同等になり輝点が消失したと考えられる。また、試料電位 0.4 V で消失しない輝点があったことから((d)矢印)、酸化還元反応の起こりやすさに不均一性があることが示唆された。今後は、EC-STM に分光手法を導入することで、酸化還元反応の不均一性についてより詳細に調べていく予定である。

文 献

- [1] J. H. K. Pfisterer *et al.* *Nature*, **74**, 549 (2017)
- [2] Y. Yokota *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 7561 (2007)
- [3] F. Ishiwari *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, **141**, 5995 (2019)
- [4] C. E. D. Chidsey *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 4301 (1990).

*E-mail: yuzu.kobayashi@riken.jp

カーボンペーパー基板上に熱 CVD 成長したナノカーボン繊維からの電界放射

○仲野羅武¹, 吉本智巳², 岩田達夫³, 蒲生西谷美香²

¹東洋大院理工, ²東洋大理工, ³三重大工

Field emission from carbon nanofilaments grown on carbon fiber paper by thermal CVD

Ramu Nakano¹, Tomomi Yoshimoto², Tatsuo Iwata³, Mikka Nishitani-Gamo²

¹Toyo Univ. Graduate School, ²Toyo Univ., ³Mie Univ.

1. はじめに

近年, カーボンペーパー (Toray TGP-H-060) 上に Ni 触媒を用いた熱 CVD でナノカーボン繊維を成長させることにより複合材料化する試みが行われている¹⁾. この材料表面のナノカーボン繊維は電界放射電子源として機能することが期待できる.

今回我々は, カーボンペーパー上に成長したナノカーボン繊維からの電界放射特性を調べたので報告する.

2. 実験

カーボンペーパー上に熱 CVD でナノカーボン繊維を成長させた SEM 像を Fig. 1 に示す. 成長条件は文献 1) を参照されたい. 直径ナノメートルオーダーのカーボン繊維が絡み合って成長し, ナノ突起構造が形成されていることが分かる.

電界放射特性は 10^{-5} Pa の真空中で測定された. 電極間距離は 2.0 mm で, 正電圧を陽極に印加し, 放射電流は電子源側で測定した. Fig. 2 にカーボンペーパー表面および CVD でナノカーボン繊維を成長した表面からの電流電圧特性を示す. CVD 成長後の表面では, およそ 2300 V より放射電流が観測され, CVD 成長前に比較して低い印加電圧で放射電流が流れ出すことがわかった. CVD 成長後の放射電流が流れ出す閾値電界はおよそ $1.15 \text{ V}/\mu\text{m}$ である. 通常の電子源との閾値電界は $1\text{--}20/\mu\text{V}$ 程度であるから²⁾, 成長したナノカーボン繊維は有効な電子源として機能することがわかる.

3. まとめ

カーボンペーパー上に Ni 触媒を用いた熱 CVD で成長したナノカーボン繊維からの電界放射特性を調べた. 閾値電界は $1.15 \text{ V}/\mu\text{m}$ と小さく, 電界放射電子源として有効に機能することがわかった.

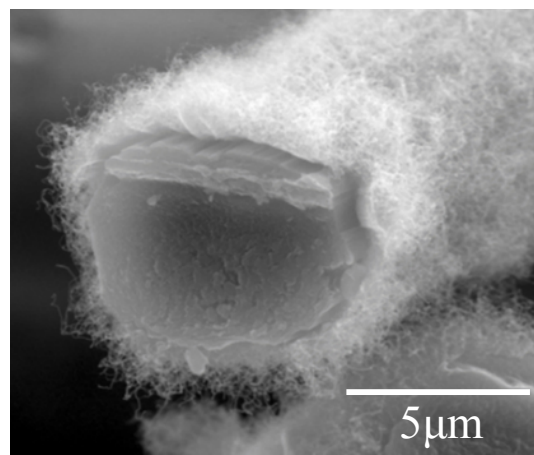


Fig.1 SEM image of Filamentous Carbon fibers grown on carbon paper by thermal CVD.

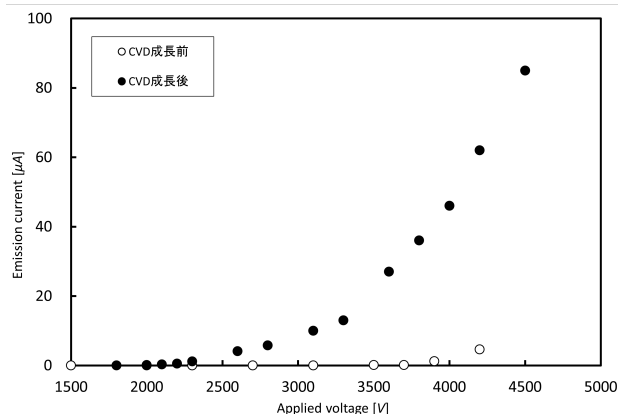


Fig.2 Current-voltage characteristics.

文 献

- 1) 片岡, 相沢, 松本, 白石, 中川, 安藤, 蒲生西谷, 第 45 回炭素材料学会, P26 (2018).
- 2) R. G. Forbes and J. P. Xanthakis, *Surf. Interface Anal.* 39, p.139-145 (2007)

*E-mail: tyoshimoto@toyo.jp

2 次イオン質量分析による BaTiO₃ 中の添加 Mn の価数計測

○吉田 茂樹, 薮田 久人

キヤノン株式会社 R&D 本部 製品技術第一開発センター

Measurements of Mn valence in BaTiO₃ by using Secondary Ion Mass Spectrometry

○Shigeki Yoshida and Hisato Yabuta

Products Technology Development center1, R&D Headquarters, Canon Inc.

1. はじめに

価数計測の汎用的手法には、X 線光電子分光 (XPS:X-ray Photoelectron Spectroscopy)、蛍光 X 線分析 (XRF:X-ray Fluorescence analysis)、X 線吸収微細構造 (XAFS:X-ray Absorption Fine Structure) などがある。

しかし、元素によってはこれらの方法では価数の識別が困難であったり、また、注目元素が低濃度である場合は検出そのものが容易でないなど、信頼性高く計測できない場合がある。

例えば、Mn の酸化物の価数は XPS では判別が難しく、XRF では特殊な二結晶型装置を用いることで価数評価した報告¹⁾がある。XAFS では価数の相対変化の報告²⁾が散見される程度である。さらに、本報告のような注目元素が添加成分である場合は、さらに価数の評価が困難になることは想像に難くない。

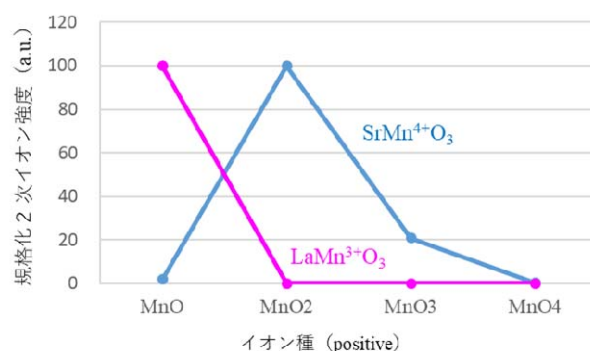
本報告では 2 次イオン質量分析を用い、BaTiO₃ の B サイトに 1 atomic% 以下の濃度で一部置換した Mn の価数を計測した結果を報告する。

2. 実験

標準試料として、Mn 価数既知の LaMn³⁺O₃、SrMn⁴⁺O₃ を用い、2 次イオン質量分析によって Mn に係る複数の MnOx 質量スペクトル情報を取得し、価数の違いと質量スペクトルの対応付けを行った。それに基づき、BaTiO₃ に添加された Mn (1atomic% 以下) の価数を算出した。分析装置はダイナミック 2 次イオン質量分析装置 (Adept1010、ULVAC PHI) で、1 次イオン O₂⁺ を用いた。

3. 実験結果

標準試料における MnOx 質量スペクトルの中で Mn 価数の違いを大きく反映する分子イオンを複数選択し、これを中心にパターン化した (Fig.1)。BaTiO₃ 中の Mn

Fig. 1. LaMn³⁺O₃ と SrMn⁴⁺O₃ の MnOx 強度パターン

においても同様な分子イオンの情報を取得し、同様な要領でパターン化した。これを標準試料の 2 つのパターンで合成し、その比を 3 価と 4 価に割り振り、BaTiO₃ 中の Mn 価数とした。得られた値は SQUID を用いて計測した BaTiO₃ 中の Mn 価数³⁾と良い一致を示した。

4. まとめ

BaTiO₃ 中の 1 atomic% 以下の Mn の価数を、2 つの標準試料 LaMn³⁺O₃、SrMn⁴⁺O₃ を用い、2 次イオン質量分析によって得た複数の MnOx 質量スペクトルから成るパターンから計測できた。

文 献

- 1) 小西徳三、西川文茂、野口英行、TODOROV Y、芳尾真幸、二結晶型高分解能蛍光 X 線分析装置 (HRXRF) による 5V 級 Mn 正極活物質の価数評価、電池討論会講演要旨集, 39th, 277-278 (1998)
- 2) http://www.saga-ls.jp/site_files/file/Publication/Experiment%20Report/H22/T/100541GT_matsuo.pdf (最終アクセス 2021 年 6 月 8 日)
- 3) Yabuta et al., Scientific Reports 7, 45842 (2017)

*E-mail: yoshida.shigeki@mail.canon

機械学習による電界イオン顕微鏡像の結晶方位の同定

○山田 瑞貴, 岡澤 正将, 永井 滋一*, 畑 浩一

三重大学大学院工学研究科

Machine learning based determination of crystal orientation in field ion micrograph

○Mizuki Yamada , Tadasuke Okazawa, Shigekazu Nagai*, Koichi Hata

Graduate School of Engineering, Mie University

電界イオン顕微鏡(FIM)は、先端を数 10~100 nm に先鋭化させた試料表面の原子配列を観察できる顕微鏡である。そのため、FIM 像には原子分解能での表面原子配列、結晶構造、格子欠陥などの情報が含まれる。さらに、電界蒸発させながら連続で撮影した FIM 像を用いて、試料の原子配列の 3 次元再構成を行うことで、内部構造まで観察可能である。しかし、FIM 像は湾曲した試料表面の原子配列がスクリーン上に投影されるため、3 次元再構成時に放射投影に対する圧縮率で補正する必要がある。さらに、試料毎に先端形状は同一でなく、圧縮率が異なるため、試料の結晶方位、観察された結晶面を同定し、圧縮率の算出が必要である。そこで本研究では、種々のタングステン FIM 像の結晶方位を自動的に同定するため、機械学習を用いた手法について検討した。

FIM 像で観察される各結晶面の配置は、垂直投影図と対応するため、試料の結晶方位のもつ対称性と一致する。しかし、各結晶面は原子分解能で観察されるので、同一の像が観察されることは無い。そこで、以下の手順で同定する手法を提案した。まず、FIM 像中の{110}面および{112}面を物体検出モデル(YOLOv3)によって抽出し(図 1)、これらの幾何学的配置を垂直投影図の対称性と比較して結晶方位を同定した。結晶方位同定のプログラム開発環境には Colaboratory(Python3.7.11)を使用し、193 枚の FIM 像に対して、結晶方位同定の精度を評価した。

提案した手法を用いて結晶方位の同定に十分な数の{110}面および{112}面を検出できたデータ数は、全データの 90%に達した(表 1)。また、<001>方位の検出率が 83%と最も低く、<111>方位が 95%と最も高い結果となった。さらに、これらの結晶方位を同定した結果、全データ数の 88%に対して正しい結晶方位を出力できたことから、本手法が有効であることが示された。講演当日は{110}面および{112}面以外の結晶面を個々に同定する手法についても述べる予定である。

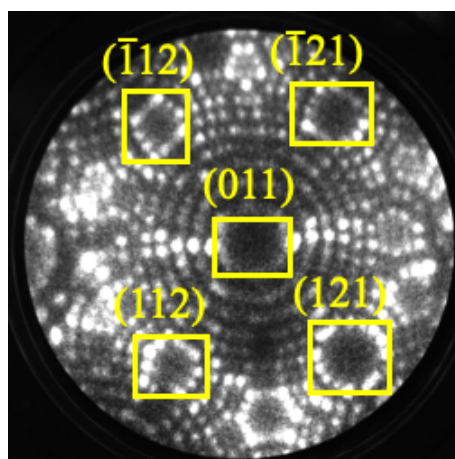


図 1. W tip<011>の FIM 像に対する {110}面と{112}面の検出結果

表 1. {110}面と{112}面の検出率と結晶方位同定の精度

結晶方位	<001>	<011>	<111>	平均
検出率 [%]	83	93	95	90
同定の精度 [%]	83	93	88	88

【謝辞】本研究は JSPS 科学技術研究費 基盤研究(C) (課題番号:20K05325) の補助を受けたものである。

*E-mail: nagai@elec.mie-u.ac.jp

光電子ホログラフィーによる黒リンの表面構造解析

○富田 広人¹, 黒田 健太², 橋本 由介¹, 田中 晶貴¹, 竹内 走一郎¹, 古賀 峻丞¹,
孫 澤旭¹, 田中 宏明², 近藤 猛², 高橋 敬成³, 笹川 崇男³, 松下 智裕^{1*}

¹奈良先端科学技術大学院大学, ²東京大学物性研究所, ³東京工業大学フロンティア材料研究所

Surface structure analysis of black phosphorus by photoelectron holography

○Hiroto Tomita¹, Kenta Kuroda², Yusuke Hashimoto¹, Masaki Tanaka¹, Soichiro Takeuchi¹, Shunjo Koga¹,
Zexu Sun¹, Hiroaki Tanaka², Takeshi Kondo², Takanari Takahashi³, Takao Sasagawa³
and Tomohiro Matsushita^{1*}

¹Nara Institute of Science and Technology, ²Institute for Solid State Physics, University of Tokyo,

³Laboratory for Materials and Structures Tokyo Institute of Technology

電子・光学デバイスの微細化に伴い、グラフェンをはじめとした二次元層状物質が次世代のナノデバイス材料として注目されている。黒リン(BP)は、リンの同素体で最も化学的に安定であり、フォスフォレン構造をとる二次元層状物質である。積層構造由来の良好な劈開性を持ち、常圧下において約 0.3 eV のバンドギャップを持つ半導体となるため、薄膜 FET や光通信デバイスなどへの応用が期待される。室温条件下で黒リン最表面の構造はバルクと同じであるが、密度汎関数理論(DFT)計算によって、面直方向へのわずかな緩和の可能性が報告されている¹⁾。2008 年に、超高压を必要としない合成手法²⁾が開発され、黒リンのバルク特性に関する研究が加速したが、表面構造に関する報告は少ない。BP のさらなる表面構造解析が、新機能材料の設計に寄与すると考えられる。

光電子ホログラフィーは、光電子放出強度分布が特定元素を中心とした周囲の原子配置のホログラムとなることを利用した、原子分解能ホログラフィーの一種である。本手法は、結晶構造をホログラムとして立体的に得ることで、物質の表面・界面の原子配置や電子状態、微量ドーパントの周辺構造の解析などに利用されている³⁾。先行研究では、この手法を用いた、層状物質 TiSe₂ の表面緩和⁴⁾が報告されている。

本研究では高角度分解能の光電子ホログラフィー測定装置を用いて二次元層状物質の BP を測定し、表面構造の観測を試みた。測定装置には、±49° の広い立体角と高い分解能を両立した阻止電位型電子アナライザー(RFA)を使用した。ホログラムは、SPring-8 の軟 X 線ビームライン BL25SU にて、化学気相輸送法を用いて作成した試料 P(010)表面に軟 X 線(635 eV)を照射し、P 原子の 2p 軌道電子を励起して、放出された球面波と新たに生じた散乱波の干渉による回折模様を RFA で測定した。

右図は、測定によって得られた BP のホログラムと、

シミュレーションで作成したホログラムを比較したものである。図中に示すように、実験像とシミュレーションのホログラムパターンが良好な一致を示していることがわかる。緩和によるバルクと表面近傍の層間距離の変化を推定するには、さらに精度の良いシミュレーションが必要となる。講演では詳細な解析結果について報告する。

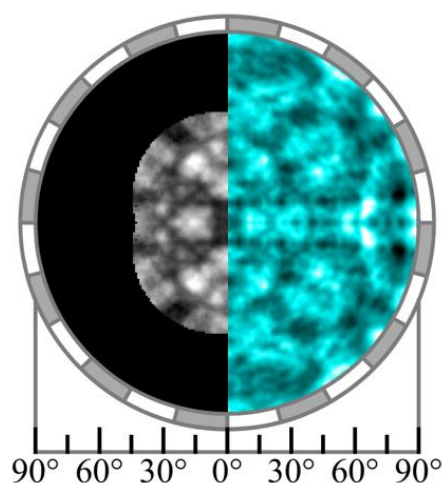


図 (左) 得られた BP の光電子ホログラム
(右) シミュレーションによる光電子ホログラム

文 献

- 1) C. D. Zhang: J. Phys. Chem. C 113, 18823-18826 (2009)
- 2) T. Nilges: J. Solid State Chem. 181, 1707-1711 (2008)
- 3) T. Matsushita: J. Phys. Soc. Jpn. 62, 17-25(2020)
- 4) M. V. Kuznetsov: Surf. Sci 606, 1760-1770 (2012)

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

中性子照射した高配向性熱分解グラファイトの 高圧・高温下における構造変化のその場 X 線回折

○中村 航^{1*}, 中村 周作¹, 藤井 俊治郎¹, 本多 信一¹, 新部 正人¹, 寺澤 倫孝¹,
肥後 祐司², 庭瀬 敬右³, 佐藤 庸平⁴

¹兵庫県立大, ²高輝度光科学研究センター, ³兵庫教育大学, ⁴東北大多元研

In situ X-ray diffraction study on structural changes of neutron-irradiated highly oriented pyrolytic graphite under high-temperature compression and decompression

○W. Nakamura¹, S. Nakamura¹, S. Fujii¹, S. Honda¹, M. Niibe¹, M. Terasawa¹, Y. Higo², K. Niwase³,
Y. K. Sato⁴

¹Univ. of Hyogo, ²Japan Synchrotron Radiation Research Institute, ³Hyogo Univ. of Teacher Education,

⁴IMRAM, Tohoku Univ.

1. はじめに

中性子を照射したグラファイトは、新しい炭素相を生み出すのに有用な材料として注目されている。近年では、グラファイトに中性子照射し、衝撃圧縮、急冷の重畳するプロセスによって、透明なアモルファスダイヤモンドの破片に変換されることが報告されている[1]。また我々は、中性子を照射したグラファイトは、高圧高温処理によりナノ多結晶ダイヤモンドに変換されることを報告した[2]。また、中性子照射グラファイトの高圧高温処理によるダイヤモンドへの相変態のその場観察を実施し、照射欠陥がダイヤモンド化に及ぼす影響について報告した[3]。本研究では変態メカニズムの詳細を理解するため、その場 X 線回折法 (in situ XRD) を用いて、高圧下での昇温に伴う中性子照射高配向性熱分解グラファイト (n-HOPG) の構造変化について、グラファイトの c 面に着目し調査した。

2. 実験方法と結果

試料は中性子を照射 ($1.4 \times 10^{20} \text{ n/cm}^2$, $E > 1 \text{ MeV}$, 60°C) した HOPG と、比較のための未照射 HOPG である。高圧下における昇温に伴う構造変化を調べるため、SPring-8 の BL04B1 に設置された川井型マルチアンビル装置を用いて高圧高温を発生し、その場 XRD を行った。2 試料を同一セルに入れ、圧力を 14 GPa で一定とし、温度を室温から最大 1010°C まで上昇させた。

XRD スペクトルのメインピークであるグラファイト G(002)に着目すると、未照射試料と比較して、照射試料で線幅がブロードになっていた。これは、中性子照射による欠陥の導入等の、構造の乱れに起因していると考えられる。また、照射、未照射試料の G(002)ピークに対して形状解析を行った結果、照射試料では室温から約 600°C までは 2 成分、それよりも高温では 1 成分、未照射試料では 1 成分でフィッティングできることが分かった (図 1)。照射試料のフィッティング成分が減少することについては、照射に伴う構造の乱れの回復を示唆するものと考えている。

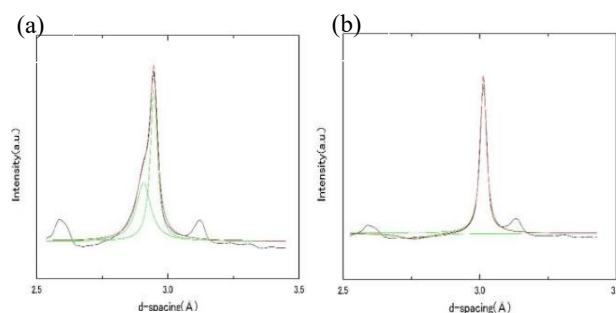


Fig. 1. G(002)ピークの解析例

(a) 照射試料 200°C (b) 照射試料 811°C

参考文献

- [1] K. Niwase et al., Phys. Rev. Lett. **102**, 116803 (2009).
- [2] M. Terasawa et al., Diam. Relat. Mater. **82**, 132 (2018).
- [3] S. Honda et al., Jpn. J. Appl. Phys. **60** 095002 (2021).

*E-mail: cr21t014@steng.u-hyogo.ac.jp

時間分解 STM のための高繰返しテラヘルツ励起パルス強電場化

○梅田 直輝¹, 嵐田 雄介¹, 石川 雅士¹, 畑中 陽¹, 茂木 裕幸¹, 吉田 昭二¹,
武内 修¹, 重川 秀実^{1*}

¹筑波大学 数理物質系

Intensification of the electric field of high repetition terahertz excitation pulses for time-resolved STM

○Naoki Umeda¹, Yusuke Arashida¹, Masashi Ishikawa¹, Akira Hatanaka¹, Hiroyuki Mogi¹,
Shoji Yoshida¹, Osamu Takeuchi¹ and Hidemi Shigekawa^{1*}.

¹University of Tsukuba, Department of Mathematical and Physical Sciences

近年のテラヘルツ(THz)パルス高強度化の技術革新により, THz 電場を用いた結晶構造や分子構造の超高速制御の試みが行われている[1]. このときの THz パルスは格子間のクーロン場と同程度の大きな電場を持つ必要がある. このような超高速ダイナミクスを実空間でイメージングするために我々は時間分解 STM の開発を行っている. この計測手法では, 励起光を担う THz パルスには MHz 以上の高い繰返し周波数が要求される. 今回, 繰返し 4 MHz の THz パルスの強電場化に取り組んだ.

本研究で使用する非線形光学結晶として, 近赤外光を吸収しにくく熱耐久性に優れた BNA 結晶を用いることで THz パルス発生の高効率化を狙った[2]. 使用している光源は中心波長 1030 nm, パルス幅 300 fs, 繰返し周波数 4 MHz, 最大パワー20 W の近赤外パルスレーザーである. それぞれ厚さ 200, 260, 560, 630, 750 μm の BNA 結晶に対してこのレーザーを入射し, 発生した THz パルスの瞬時電場の最大値の結晶厚依存性を測定した.

Figure 1 で示しているのは厚さ 260 μm の BNA 結晶の電場-時間波形とフーリエスペクトルである. 測定結果から, 使用しているレーザーに対する BNA 結晶の最適な厚さを 260 μm に決定し, THz パルスの強電場化に成功した. 入射光強度と発生した THz 電場の関係について講演会当日発表を行う.

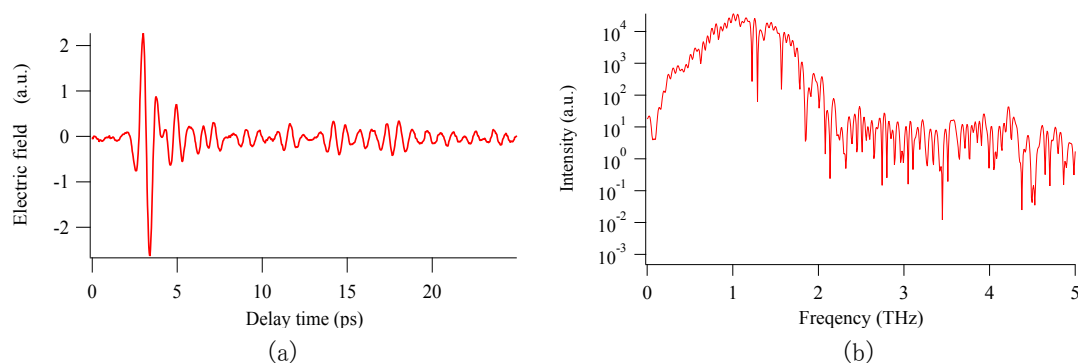


Fig. 1 発生した THz パルスの (a)EO サンプルングによる電場-時間波形と (b) フーリエスペクトル

[1] T. L. Cocker, Nat. Photon. 7, 620(2013). [2] Zachary B. Zaccardi, arXiv:2010.02380(2020)

KBr 表面に電子刺激脱離を誘起する欠陥種による脱離収量変化

○深澤 優子, 鈴木 康文

大阪教育大学 理数情報教育系

Changes in electron-stimulated desorption yields from KBr surface via two types of defects

○Yuuko Fukazawa and Yasufumi Susuki

Division of Math, Sciences, and Information Technology in Education, Osaka-Kyoku University

1. はじめに

高速斜入射陽子の表面散乱を用いて、電子刺激脱離した KBr 結晶表面の形状変化と、表面の形状変化を引き起こす欠陥について調べている。アルカリハライド結晶表面に電子が入射すると、結晶内部で数種の欠陥が生じる。このうち励起した F センターは固体内を拡散し、表面付近で X センターと呼ばれる欠陥の集合体となる。この欠陥集合体が原子を刺激脱離させ、表面に矩形ピットが形成され、電子線照射量を増やしていくと矩形ピットの数が増える。一方で、励起した F センターが表面に到達すると、配位数の少ないエッジ部から優先的な脱離を起こす。ピットの形成と拡大によって、一原子毎の層状脱離となる。脱離原子数は表面の形状に依存して変化するため、一層脱離に必要な電子線量を周期とした振動構造を持つ。一方、斜入射した高速陽子の表面散乱強度は、表面のピットの数やサイズに応じて結晶表面で大きな角度に散乱される割合が変化するため、脱離原子の振動周期と同じ周期で振動する。

2. 実験および陽子散乱軌道計算

奈良女子大学理学部静電加速装置からの 0.55MeV の陽子を UHV 散乱槽内に設置した KBr (001) 表面に入射角 $4 \pm 1 \text{ mrad}$ で入射し、散乱した陽子の強度を調べた。刺激脱離に用いた電子線のエネルギーは 1.0 ~ 2.75keV である。電子線は表面全体を走査し、表面に対し 45° の角度で照射した。一定の照射量で電子線照射を行った後に陽子を入射し、散乱強度分布を測定するという操作を繰り返し、散乱強度と電子線照射量の関係を調べた。また、脱離が進行していく際の散乱強度の振動構造の詳細を、陽子散乱軌道計算結果と比較した。一層脱離するまでの陽子散乱強度の計算結果と実験結果と比較することで、電子線照射量とその間に

積算された脱離量とを対応させる曲線を求めた。この曲線によって、各電子線照射量での 1 電子あたりの脱離原子収量をに対応するスペクトルを求めた。

3. 結果

陽子を入射して得られた散乱強度振動と、計算との比較によって得られた各電子線照射量での 1 電子あたりの脱離原子収量に対応するスペクトルの例を Fig.1 にそれぞれ黒と赤の実線で示す。脱離原子収量 (赤の実線) は 2 つのピークを持ち、左のピークは X センターに由来した脱離、右のなだらかなピークはエッジ原子の脱離に対応する。今回の手法の詳細および得られた結果について議論する。

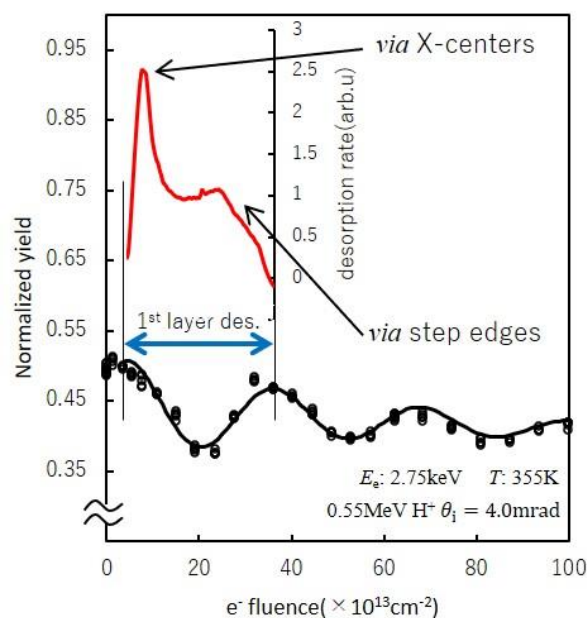


Fig. 1. Specular intensity oscillation of 0.55MeV protons and atomic desorption rate derived.

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

光電子ホログラフィーによる Sr_2IrO_4 の酸素周りの局所構造解析

○川村 聡太¹, 堀江 理恵², 堀金 和正², 橋本 由介¹, 田中 晶貴¹, 竹内 走一郎¹,
富田 広人¹, 大門 寛³, 秋光 純², 松下 智裕^{1*}

¹奈良先端科学技術大学院大学, ²岡山大学異分野基礎科学研究所, ³豊田理化学研究所

Local structure analysis of Sr_2IrO_4 around oxygen using photoelectron holography

○Sota Kawamura¹, Rie Horie², Kazumasa Horigane², Yusuke Hashimoto¹, Masaki Tanaka¹,
Soichiro Takeuchi¹, Hiroto Tomita¹, Hiroshi Daimon³, Jun Akimitsu², Tomohiro Matsushita^{1*}

¹Nara Institute of Science and Technology (NAIST), ²Okayama University Research Institute for Interdisciplinary Science,
³Toyota Physical and Chemical Research Institute

近年,光電子ホログラフィーをはじめとする原子分解能ホログラフィーを利用することで,結晶中のドーパント構造や界面の構造が立体的な原子配列として解けるようになってきた¹⁾。光電子ホログラフィーの原理は,物質に X 線を照射して励起された内殻光電子の波(直接波)が周囲の原子で散乱されて生じる散乱波と干渉して生じる干渉縞は,励起原子周辺の構造の情報を持つホログラムになっているというものである。内殻光電子の放出角度分布を広い立体角で測定することで光電子ホログラムが得られ,それをホログラフィー変換することで直接,着目原子周りの立体原子配列を再生することができる。

Sr_2IrO_4 は銅酸化物超伝導体の母物質の一つである La_2CuO_4 と類似した結晶構造を有し,電子構造や磁気構造など数多くの類似点を持つ。特に, Sr_2IrO_4 は Ir の t_{2g} 軌道が強いスピン軌道相互作用によって分裂することにより全角運動量 $J = 1/2$ を基底状態とする新規なモット反強磁性絶縁体を実現している²⁾。この銅酸化物超伝導体との類似点からキャリアドーピングにより,高温超伝導体になる事が理論計算により指摘されている³⁾。本研究では,光電子ホログラフィーを用いてイリジウム酸化物 Sr_2IrO_4 (Fig. 1)におけるキャリアドーピング前の局所構造を明らかにすることを目的として測定を行った。

光電子ホログラフィーの測定には放射光施設 SPring-8 の BL25SU に設置されている阻止電場型電子アナライザ(RFA)を使用した⁴⁾。RFA は一度に $\pm 49^\circ$ の取り込み角でパターンを取ることができ,エネルギー分解能が高いという特徴がある。Fig. 2 に Sr_2IrO_4 単結晶に X 線を照射し得られた O 1s の XPS スペクトルとホログラムを示す。このスペクトルには 2 つの成分 $\alpha(E_k = 550 \text{ eV})$ と $\beta(E_k = 551 \text{ eV})$ がみられ,2 つの異なる化学状態があることがわかった。Fig. 2 に測定した α と β の光電子ホログラムを示す。この 2 つのホログラムはパターンが異なり,これは IrO_6 面体の頂点の酸素(SrO 層)と IrO_2 面内の酸素(IrO_2 層)に起因したものであ

ると推定している。発表では,これらに関する詳細な解析と結果を報告する予定である。

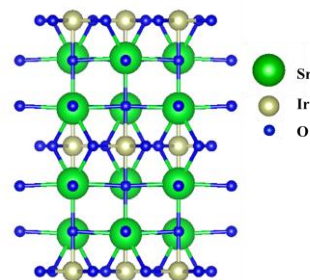


Fig. 1. Sr_2IrO_4 の層状ペロブスカイト型構造の一部

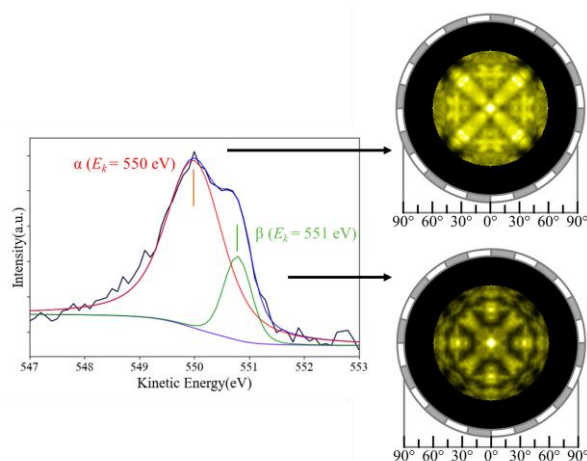


Fig. 2. O 1s の XPS スペクトルとホログラム

文 献

- 1) 松下智裕 : 日本結晶学会誌, **62**, 17-25 (2020).
- 2) Y. K. Kim *et al.*: Nature. Physics. **12**, 37 (2016).
- 3) H. Watanabe *et al.*: Phys. Rev. Lett. **110**, 027002 (2013).
- 4) T. Muro *et al.*: Rev. Sci. Instrum. **88**, 123106 (2017).

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

固体表面の蛍光 X 線分析における多原子共鳴効果

○馬場 祐治, 下山 巖

日本原子力研究開発機構 先端基礎研究センター

Multi-atom resonance effect in X-ray fluorescence spectroscopy for solid surface

○Yuji Baba and Iwao Shimoyama

Advanced Science Research Center, Japan Atomic Energy Agency

1. はじめに

固体表面の蛍光 X 線分析では、蛍光 X 線は、各元素の励起 X 線に対するイオン化断面積に応じて放出される。エネルギー可変の放射光を励起 X 線に用い、特定元素の内殻軌道電子を共鳴励起すると、その元素からの特性 X 線強度は大きく変化する。これを利用して電子構造解析を行う手法が共鳴 X 線発光分光法（あるいは、共鳴 X 線非弾性散乱）である。共鳴 X 線発光分光では、内殻共鳴励起する元素から放出される特性 X 線を測定する。ところが今回、隣接する元素から放出される特性 X 線の強度も変化するを見出したので報告する。

2. 実験

試料には板状の人造マイカ（phlogopite、クリスタルベース社製、組成は $\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$ ）を用いた。高エネルギー加速器研究機構放射光実験施設の BL-27A において、放射光を試料下面から 5° の入射角で照射し、下方垂直に放出される蛍光 X 線を Si ドリフト検出器で測定した。測定はすべて He 雰囲気下で行った。

3. 結果と考察

Fig. 1(a)は、カリウム K-吸収端付近のエネルギーで

カリウム $K\alpha$ X 線の強度をプロットしたものであり、通常の XAFS (X-ray absorption fine structure) スペクトルが得られた。Fig. 1(b)は、カリウム K-吸収端付近のエネルギーで Si $K\alpha$ X 線の強度をプロットしたものである。カリウムの $1s \rightarrow 3p^*$ 共鳴吸収付近（矢印）で強度の減少が認められた。一方、Fig.1 (c)は Al $K\alpha$ X 線の強度をプロットしたものであるが、強度に変化は認められなかった。この人造マイカは、カリウム原子を SiO_4 四面体層がサンドイッチする構造をしており、K と Si は隣接しているが、Al はその外側にあるので隣接していない。従って Fig.1(b)に認められた強度変化は、カリウムに隣接する元素に特有の現象と考えられる。この現象を使うと、測定対象元素に隣接する（あるいは、直接結合する）元素を特定できるので、共鳴 X 線発光分光や XAFS による構造解析を補完するデータになりうる。

文 献

測定系や手法は異なるが、同様の現象については下記の報告がある。

- 1) A. Kay, et al.: Science **281**, 679 (1998).
- 2) R. Guillemin, et al.: Phys. Rev. Lett. **92**, 223002 (2004).
- 3) S. Deinert, et al.: J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **53**, 224003 (2020).

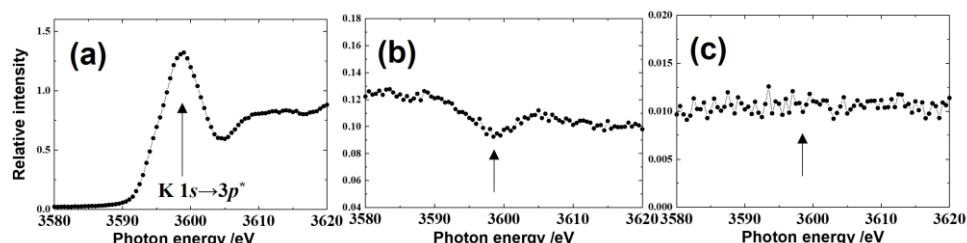


Fig. 1. 人造マイカ ($\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$) にカリウム K-吸収端付近のエネルギーの X 線を照射した時の蛍光 X 線強度。(a) カリウム $K\alpha$ X 線強度、(b) Si $K\alpha$ X 線強度、(c) Al $K\alpha$ X 線強度。

*E-mail: ybaba_2001@yahoo.co.jp

AFM 探針押し込みによるスマネン自己組織化膜のトライボ特性の転移

○ 菱和 怜央¹, 松山 倫太郎¹, 櫻井 英博², 佐々木 成朗^{1*}¹電気通信大学大学院情報理工学系研究科, ²大阪大学大学院工学研究科

Transition of tribological characteristics of sumanene self-assembled monolayer by AFM tip indentation

○ Reona Minowa¹, Rintaro Matsuyama¹, Hidehiro Sakurai² and Naruo Sasaki^{1*}¹The University of Electro-Communications, ²Osaka University

1. はじめに

スマネン $C_{21}H_{12}$ は C_{60} の部分構造を有する π 共役化合物で, 2003 年に合成法が報告された¹⁾。スマネンはボウル型構造を持ち, ボウルが反転する特性を持つ物質である。また, 金基板上で自己組織化単層薄膜を形成するという報告がある²⁾。一方, 我々はカーボン材料表面・界面の原子間力顕微鏡(AFM)シミュレーションに関する研究を進めてきた。本研究では, 金(111)基板上に形成した自己組織化スマネン単層薄膜上での AFM 探針による滑り摩擦を, 分子動力学(MD)シミュレーションで調べたところ, 顕著なトライボ特性の転移を見出したので報告する。

2. モデル・計算手法

計算モデルは水素終端ダイヤモンド探針, スマネン単層薄膜, 金(111)基板から構成され, 水平方向に周期的境界条件を課したユニットセルで記述する(Fig. 1)。ポテンシャルには ReaxFF ポテンシャルを用いた。熱浴温度は $T=0.1$ K, 時間刻みは $\Delta t=0.1$ fs, 探針速度は $v_{tip}=50$ m/s と設定し, 速度 verlet 法を適用する。まず, 共役勾配法(CG 法)を用いて構造最適化した系に熱平衡化処理をした。次に, z 方向への探針の押し込み操作を行った。その後, 押し込み高さ z_s を一定に保ちながら荷重が正の領域で探針の水平走査を行った。

3. 計算結果・考察

まず低荷重下 ($z_s = 24.0$ Å, $\langle F_z \rangle = 4.33 \times 10^{-2}$ nN) で探針を水平走査させたところ, 水平力曲線に周期性が現れた。この水平力曲線の周期性を解析するため FFT 解析を行ったところ, スマネン分子の配列構造, およびスマネン先端の原子構造を反映していることが分かつ

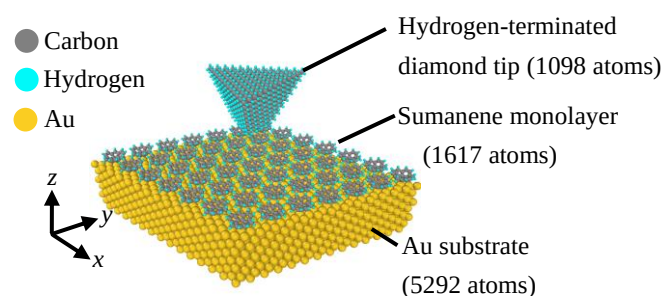


Fig. 1. 計算モデル

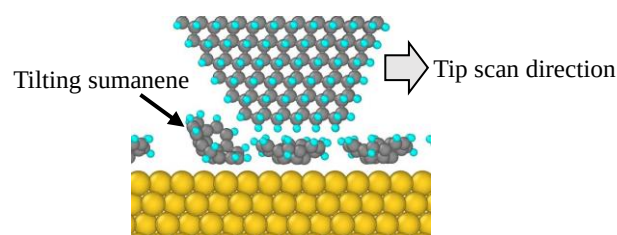


Fig. 2. 探針走査中に発生する, 走査方向へのスマネンの傾き

た。次に少し荷重を増加させたところ ($z_s = 23.7$ Å, $\langle F_z \rangle = 6.20 \times 10^{-1}$ nN), 探針直下のスマネンが往路で走査方向に傾き, 復路では元に戻る現象が見られた(Fig. 2)。特に, 傾き時も含めて, 水平走査時に探針とスマネン, 金基板間での電荷移動が発生することが判明した。さらに荷重を増加させると ($z_s = 23.5$ Å, $\langle F_z \rangle = 1.09$ nN), 探針走査によりスマネン薄膜構造が崩れて, セン断回数の増加に伴う破壊の特徴が FFT 波形に現れた。

文 献

- 1) H.Sakurai, T. Daiko and T. Hirao: Science **301**, 1878 (2003).
- 2) S. Fujii, M. Ziatdinov, S. Higashibayashi, H.Sakurai, and M. Kiguchi: J. Am. Chem. Soc. **138**, 12142 (2016).

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

回折格子を用いた走査電子顕微鏡による電磁場計測

○原田 研^{1*}, 畠田 恵子¹, 高橋 由夫²

¹理化学研究所, ²日立製作所

Measurement of electromagnetic field using scanning electron microscope with gratings

○Ken Harada^{1*}, Keiko Shimada¹ and Yoshio Takahashi²

¹Institute of physical and chemical research (RIKEN), ²Hitachi, Ltd.

走査電子顕微鏡 (SEM) を用いて空間電磁場の計測を実施した。試料と回折格子 (直交クロス格子) を光軸方向に Δf だけずらして配置し、試料をインフォーカス像、格子をデフォーカス像として重畳観察した。空間電磁場が入射電子線に偏向を与え、格子像のゆがみとして記録された。先例[1]のある手法であるが、我々は電子線ホログラフィーの技術をもとに、格子歪みを縞解析の手法にて定量解析し、電磁場分布と試料像を合成観察した。

図1 (a) は絶縁体の電荷と格子像が重畳された SEM 像、(b) は再生された試料位置での電位分布像、(c) は電位分布像 (等電位線描画) である。SEM の加速電圧は 2 kV、再生時の位相差増幅は 6 倍、等電位線間電位は 0.85 V と計測した。

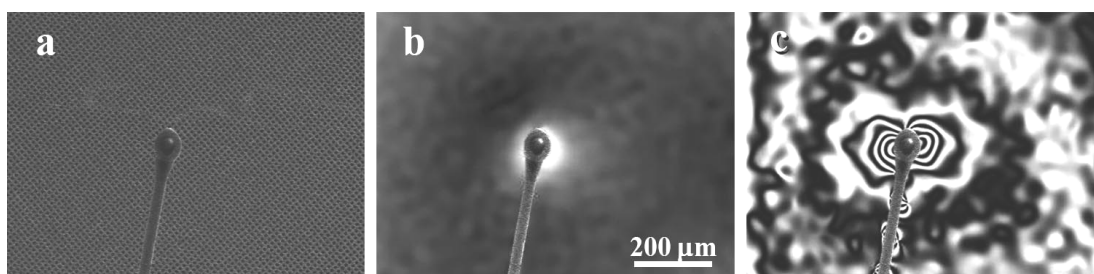


図1 (a) 格子重畳 SEM 像、(b) 再生電位分布像、(c) 再生電位分布像 (等電位線描画)

電磁気学に基づく簡単な考察により、試料位置での電位分布 $V(x, y)$ が、それぞれの方位の格子パターンの変位量 $\Delta x, \Delta y$ から、縞解析の手法にて位相分布 $\eta(x, y)$ として求められる。格子の縞間隔 d と加速電圧 V_0 を用いて、試料位置での電位分布 $V(x, y)$ を式(1)として表すことができる。ただし、 $\Delta r(x, y) = \sqrt{(\Delta x^2 + \Delta y^2)}$ である。

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

なお、上記は電場の計測を紹介したが、本手法は試料と格子像を重畳して記録できれば、電場だけでなく磁場についても、また、走査イオン顕微鏡でも実施可能であることを確認している。

謝 辞

試料の選定には大阪府立大学の森茂生先生、中島宏先生、格子の開発には (株) オプトニクス精密の市野沢義行氏、(株) 日立製作所の守谷騰氏の協力を得ました。本研究は、科研費 (20K20555) の助成を受けて実施しました。

参考文献

[1] T. Ishiba and H. Suzuki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **13** (1974) 457.

*E-mail: kharada@riken.jp

偏向電極による FIM-Poschenrieder-Atom Probe での FIM-AP 交互測定

○谷口 昌宏¹

¹ 金沢工業大学 応用化学科

Dynamic operation of field ion microscopy observation and Poschenrieder-atom probe mass analysis using ion deflector

○Masahiro Taniguchi¹ *

¹Department. of Applied Chemistry., Kanazawa Institute of Technology

1. はじめに

アトムプローブ(Atom Probe) は先鋭な針状試料に電界を生じさせ、先端近傍の非常に強い電界によってイオン化し脱離 (電界蒸発) したイオンを質量分析する手法である。発表者は電界イオン顕微鏡 (FIM) にトロイダル電極を用いた AP と組み合わせた FIM-AP 装置を使用しているが、この装置に偏向電極を組み込み、AP 分析領域の正味の FIM 像を得られるようにしたので報告する。

AP は FIM が元になって生まれた手法であるが、表面の二次元構造観察に限れば、AP よりも FIM の方が優位である。ただし、AP と違い FIM では元素情報は得られないので AP と FIM は補完的であるとみなされ、2D-PSD による 3D-AP が一般的になるまでは FIM-AP という形で用いられてきた。FIM-AP では FIM 観察用の蛍光スクリーンの中央に ToF 質量分析器への通路 (プローブホール) が開けられており、そこを通過する電界蒸発イオンが質量分析される。

従来は AP 分析の前後で試料の方位を機械的に振って FIM 像を観察することにより観察領域と分析領域の一致を図っていたが、この方法はそれぞれの手法の特性を活かしきっていないことが問題である。今回の試みは FIM を観察しながら AP 分析を行ない、電界蒸発イオンが試料から検出されるとその直後に分析領域の FIM 像を得ることを目的としている。

2. 装置、方法と結果

AP でイオンが検出されると、試料の方位を機構的に操作するのではなく、試料-スクリーン間に設置した偏向電極により、FIM 像を一定量偏向 (シフト) させて撮像する。像の取得後、シフトを解除し再び AP

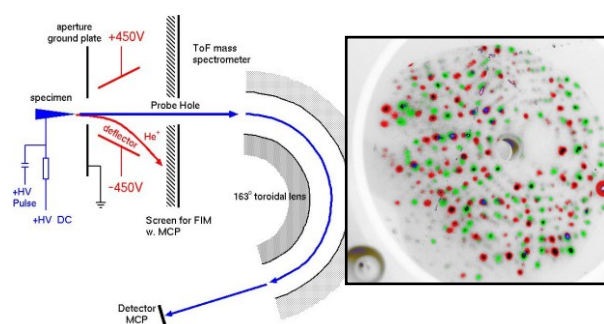


Fig. 1. 偏向電極を組み込んだ FIM-Poschenrieder-AP の概略(左)と偏向電極による FIM 像のシフト(右)。

AP で試料由来のイオンが検出されると偏向電極(左図中の赤)で FIM 像を偏向させ、プローブホールの部分の FIM 像を撮像する。

右図はシフト前後の FIM 像の比較を示す。緑はシフトせず、赤はシフトさせたものである。(明暗を反転し、色を変換した二枚の像を重ねている)

分析に戻る、という方法を実装する (Figure 1)。

FIM 像観察と AP 分析を並行して実行しようとする、映像ガスのイオンが ToF 検出器に入射しないようにする必要がある。Figure 1 の FIM-AP では試料-検出器間の間に設置した、トロイダル静電偏向レンズ(Poschenrieder-lens) がエネルギー選別を行い、試料から連続的に放出される映像ガスのイオン(He⁺) を ToF 検出器に入射させないように働く。^{1,2)}

現状では He の導入量 10⁻³ Pa 台で 100ms の露出時間で像を取得し、AP 分析と並行して記録できる。

文 献

- 1) W. P. Poschenrieder, *Int. J. Mass Spectrom. Ion. Phys.*, **9**, 83, 357 (1976).
- 2) O. Nishikawa, E. Nomura, H. Kawada and K. Oida, *J. de Phys. (paris)*, **47**, C2-297 (1986).

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

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

Mg-CF₄ および Mg-O₂ 直流反応性スパッタリング放電の特性

○滝澤 貴之, 草野 英二*

金沢工業大学高信頼理工学研究センター

Properties of Mg-CF₄ and Mg-O₂ direct current reactive sputtering discharges

○Takayuki Takizawa and Eiji Kusano*

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

1. はじめに

MgF₂ 薄膜は可視域において低い屈折率を持ち、かつ吸収を示さないために広く光学薄膜として応用されている。大面積基板への応用においては、Mg 金属をターゲットとする反応性スパッタリング法が有利であるが、負イオン入射による薄膜物性の低下により MgF₂ 薄膜の反応性スパッタリング法による堆積は実用化されていない。我々は、Mg-CF₄ 反応性スパッタリング放電が電気陰性な放電であり、高いエネルギーを持つ負イオン束が基板に入射することを明らかにしてきた²⁾。本研究においては、Mg-CF₄ 放電の特性を Mg-O₂ 放電の特性と比較することにより、Mg-CF₄ 放電の特性を議論し、Mg-CF₄ 反応性スパッタリング法の実用化への指針を得る。

2. 実験方法

陰極(ターゲット)は φ75.2 mm の Mg であり、陰極には直流電力を定電流制御(電流:0.4 A)により印加した。放電ガスは Ar-CF₄ あるいは Ar-O₂ 混合ガス、放電圧力は 0.4 Pa とし、CF₄ あるいは O₂ 濃度を 0-50% まで変化させた。プローブは直径 0.5 mm、長さ 10 mm の円筒型の W 線である。プラズマ電位はプローブ電流-電圧曲線の 2 次微分曲線を得ることにより決定し、浮遊電位はプローブ電流がゼロとなるプローブ電圧の値より得た。

3. 結果と考察

Fig.1 および 2 に、Mg-CF₄ および Mg-O₂ 放電におけるプラズマ電位および浮遊電位を示す。Mg-CF₄ 放電においては、CF₄ 濃度が高くなるとともにプラズマ電位および浮遊電位ともに低くなった。CF₄ 濃度が 25% 以上においてプラズマ電位は接地電位に対して -20 ~ -30V 程度となり、浮遊電位はプラズマ電位より 20 V 程度低い値を示した。

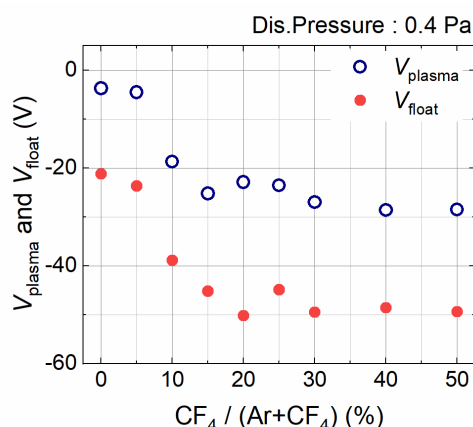


Fig.1 Plasma potential V_{plasma} and floating potential V_{float} as a function of $\text{CF}_4/(\text{Ar}+\text{CF}_4)$ ratio for Mg-CF₄ dc magnetron sputtering discharge.

Mg-O₂ 放電においては O₂ 濃度が高くなるとともに、プラズマ電位は高くなり、浮遊電位は低くなった。O₂ 濃度が 15% 以上においてはプラズマ電位はほぼ接地電位と等しくなり、浮遊電位はプラズマ電位より 30 V 程度低い値を示した。Mg-CF₄ および Mg-O₂ の両放電において、プラズマ電位および浮遊電位の変化はスパッタリング放電が反応性ガス流量により変化することに対応する。

Mg-CF₄ 放電においては F⁻ 等の負イオンが形成されることにより、移動度が高い負電荷担体である電子の濃度が低下し、負電荷担体は移動度が低い負イオンとなる。したがって、プラズマから接地電極への放電電流を維持するためにプラズマ電位が接地電位より低くなる。一方、Mg-O₂ 放電においては、負イオン形成が抑制されており、電子によるプラズマから接地電極への放電電流を維持するためにプラズマ電位が接地電位より低くならない。負イオンプラズマにおいては、正負の電流担体の温度と質量が同程度となり浮遊電位はプラズマ電位と等しくなるべきである。ここで観察された浮遊電位とプラズマ電位との差は、バイアス負イオン電流の発生により説明される²⁾。

4. おわりに

プローブ測定により Mg-CF₄ および Mg-O₂ 反応性スパッタリング直流放電の特性を比較し、電気陰性な Mg-CF₄ 直流スパッタリング放電の特性を正イオン放電である Mg-O₂ 放電と比較することにより議論した。

文 献

- 1 E. Kusano, Thin Film 3, *The 9th Vac. Surf. Sciences Conf. Asia and Australia (VASSCAA-9)*, (Sydney, Australia, 2018).
- 2 E. Kusano, Discharge characteristics of electronegative Mg-CF₄ direct current magnetron sputtering by probe measurements, *J. Appl. Phys.* **129**, 233305 (2021).

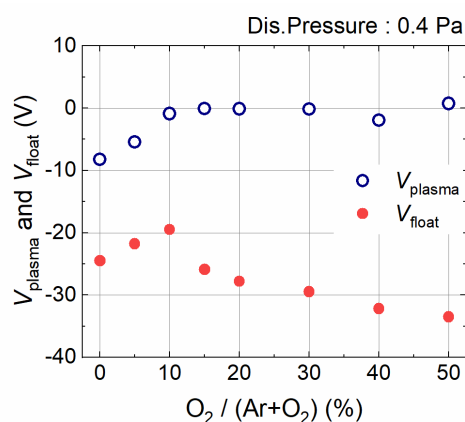


Fig.2 Plasma potential V_{plasma} and floating potential V_{float} as a function of $\text{O}_2/(\text{Ar}+\text{O}_2)$ ratio for Mg-O₂ dc magnetron sputtering discharge.

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

Pd、Pd/TiZrV コーティングした銅チューブの排気性能と放射光刺激脱離の評価

○金 秀光、内山隆司、谷本育律、本田 融

高エネルギー加速器研究機構

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

○Xiuguang Jin, Takashi Uchiyama, Yasunori Tanimoto, Tohru Honda

High Energy Accelerator Research Organization (KEK)

1. はじめに

非蒸発ゲッター (NEG) コーティングは NEG 材をチューブの内壁に成膜することで、従来のガス源である内壁をポンプに変える技術であり、低温で再活性化できる TiZrV 合金が広く使われている[1]。

活性化中で、NEG 膜は吸着したガス (H_2 は除く) を内部に拡散することで表面をリフレッシュする。吸着ガス中に O_2 と H_2O の吸着量は数 ML と多く[2]、大気開放と再活性化を繰り返すと、表面付近が酸素リッチになり、排気性能が低下し、使用寿命が制限される。

解決方法として、Pd 層を NEG 材の上に導入することが提案された[3]。Pd/NEG (e.g. TiZr, TiZrV) 膜の排気速度、電子刺激脱離、2 次電子放出などが報告されたものの、Pd 膜の排気性能への影響に関する報告は少なく、放射光刺激脱離の報告は今だない。本研究では、TiZrV、Pd、Pd/TiZrV 膜を作製し、排気速度と放射光刺激脱離を測定し、その比較から Pd 膜の真空性能への影響を調べた。

2. 実験

マグネトロンスパッタリング装置を用い、Ti、Zr、V、Pd 線材を使って、Ag 入り無酸素銅チューブの内壁に成膜を行った。コーティングしたチューブの吸着確率測定には通過法を用い、放射光刺激脱離評価は PF BL21 で行った[4]。

3. 結果と考察

H_2 圧力が $\sim 5 \times 10^{-6}$ Pa では、Pd 表面を持つ膜が TiZrV 膜より 3 倍程度大きい H_2 の吸着確率を示す。一方で、 H_2 圧力が 1×10^{-6} Pa 以下になると、Pd 膜は H_2 をほと

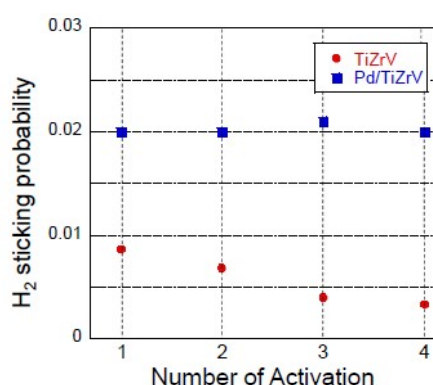


Fig. 1. Changes in H_2 sticking probability for TiZrV and Pd/TiZrV films with repeated activation–air venting cycles.

んど排気せず、Pd/TiZrV 膜も TiZrV より低い排気を示す。Pd は他の遷移金属に比べ、表面吸着した H を内部に拡散しやすいため、Pd 表面を持つほうが高い吸着確率を示す。また、Pd の H_2 平衡圧は高いため、 H_2 の圧力が低くなると、解離した H が Pd 内部に拡散しにくくなり、排気性能も低下すると考えられる。

大気開放と再活性化を繰り返す実験で、Pd/TiZrV 膜は一定の H_2 吸着確率を保ち、Pd 膜の保護が有効で、使用寿命も延びることを実験的に確認した (Fig. 1)。

放射光照射実験において、Pd/TiZrV 膜は TiZrV 膜に比べ、 H_2 の脱離係数が 1/20、CO が 1/5、 CO_2 が 1/10 と低くなる。Pd は TiZrV に比べ、水素吸着確率が大きく、また加熱中に H_2 とカーボンの関連ガスを排出しやすいため、刺激脱離の低下をもたらす[4]。

文 献

- 1) C. Benvenuti *et al.*, Vacuum **53**, 219 (1999).
- 2) 金 秀光ほか、表面と真空 **64**, 301 (2021).
- 3) C. Benvenuti *et al.*, Vacuum **73**, 139 (2004).
- 4) X.G. Jin *et al.*, Vacuum **192**, 110445 (2021).

*E-mail: jinxg@post.kek.jp

離散的シミュレーションモデルによる B-A 真空計の感度係数の検討

○杉沼 茂実*

産業技術総合研究所

Study of sensitivity factor of Bayard-Alpert gauge with discrete electrode simulation model

Shigemi Suginuma

AIST

1. はじめに

B-A 真空計の感度係数は取り付け管径に依存する。その一方、その感度係数は収集効率の違いからイオンコレクタ径によることも知られている。これまで、円周上に離散的にグリッド電極を備えたシミュレーションモデルを使用して、He、H₂、および Ar の B-A ゲージの比感度係数に対する電極の電位の影響を明らかにした¹⁾。今回は、同様のシミュレーションモデルを使用して、電子とイオンの動きを計算し、感度係数に対する取り付け管径とイオンコレクタ径の影響を有限要素法 (FEM) によって調べた。

2. シミュレーション

有限要素法による計算のためにシミュレーション領域を 0.05mm 刻みのメッシュに分割し、グリッド電極として円周上の複数のメッシュを割り当て、イオンコレクタとして、125 μ m 径の場合は中心の 5 メッシュを、50 μ m 径の場合は中心の 1 メッシュを割り当てた。電極電位を境界条件として、グリッド間隔及びグリッドフィラメント間距離をパラメータとした。フィラメントから放出される電子の軌道、及び、その軌道に沿って変化する電子エネルギーに対応する窒素のイオン化電離断面積を逐次掛け合わせて、グリッド内に生成するイオン量を算出した。また、その生成イオンの軌道を計算し、イオンコレクタに到達する割合を収集効率として掛け合わせ、感度係数を算出した。

3. 文献とシミュレーションの比較

今回は、35 mm、38 mm、54 mm、70mm の異なる内径の管に取り付けられた 4 つのゲージ (#1、#2、#3、#4) の 10⁻⁴Pa で測定された窒素ガス雰囲気での感度係数が掲載されている参考文献²⁾の結果を引用した。

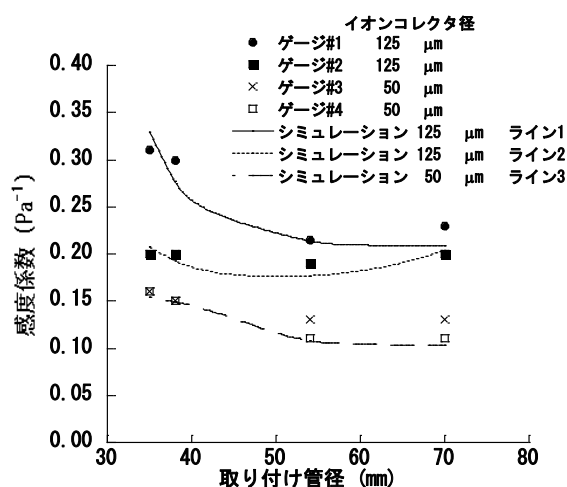


Fig. 1. 文献値とシミュレーション結果の比較

Fig. 1 に実験結果とシミュレーション結果を示す。イオンコレクタ径は、シミュレーションのライン 1 とライン 2 では 125 μ m、ライン 3 では 50 μ m である。離散的なグリッド電極に割り当てたメッシュの数は、シミュレーションのライン 1 では 30 個、ライン 2 では 60 個、ライン 3 では 18 個である。グリッドフィラメント間距離は、シミュレーションのライン 1 では 2.5mm、ライン 2 では 0.85mm、ライン 3 では 1.65mm である。ゲージ#1 の実験結果はシミュレーションのライン 1 に、ゲージ#2 はライン 2 に、ゲージ#3、#4 はライン 3 に類似している。

4. まとめ

二次元のモデルでのシミュレーションであるが、B-A 真空計の感度係数の取り付け管径依存性の個々の管球ごとの違いをある程度説明できた。

文 献

- 1) S. Suginuma: Vacuum **179**, 109525 1-7 (2020).
- 2) S. Suginuma, M. Hirata: Vacuum **53**, 177-180 (1999).

*E-mail: s.suginuma@aist.go.jp

0.2%Be-Cu 材の放出ガス特性

○和田 薫¹, 神谷 潤一郎² 倉持 勝也³

¹東京電子株式会社, ²日本原子力研究開発機構, ³株式会社トータルサポートシステム

Characteristic of outgassing for 0.2%Be-Cu

○Kaoru Wada¹, Junichiro Kamiya², Katsuya Kuramochi³

¹Tokyo Electronics Co., Ltd. ²Japan Atomic Energy Agency, ³Total Support Systems Corporation

1. はじめに

0.2%Be-Cu 材 (以下 BeCu) は、高熱伝導率、低熱輻射、低ガス放出量などの特性により、極高真空計、高性能質量分析計や超高真空材料として使用されている。

ビルドアップ法による BeCu の放出ガス量の測定¹⁾がされており、非常に少ないことが分かっている。

一般的な真空チャンバーのベーキング方法による放出ガス速度を測定し、BeCu と SUS304 の特性比較を行った。

2. 測定方法

放出ガス量は、オリフィス法により測定した。

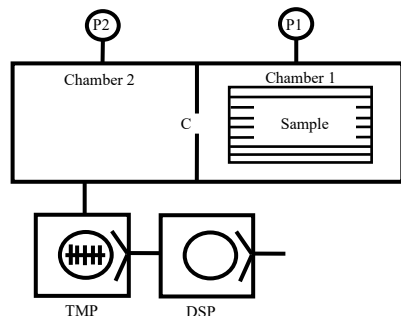


Fig. 1. 測定装置

オリフィスのコンダクタンスは、一般式で計算し、モンテカルロシミュレーションソフト Molflow による結果により確認も行った。

測定用試料は 70mm×150mm×t5mm 16 枚とした。

BeCu 試料は、電解研磨→脱ガス処理→酸化処理がされている市販の真空用部材を使用した。SUS304 試料は、電解研磨→精密洗浄処理を行った物を使用した。

試料の加熱は、ベーキングされたチャンバーからの伝熱・輻射熱によりものとした。測定条件は、チャン

バー温度 200℃、10 時間のベーキングを 2 日間隔で 5 回行った。

3. 測定結果

ベーキング前は、放出ガス量の差はなかった。1 回目のベーキング後、BeCu は急激に低下したのに対して、SUS304 の低下は少なくなっている。2 回目以降のベーキングでは、BeCu は低下し続けているが、SUS304 はほとんど変化していない。ベーキング効率が大きく違うことが分かった。

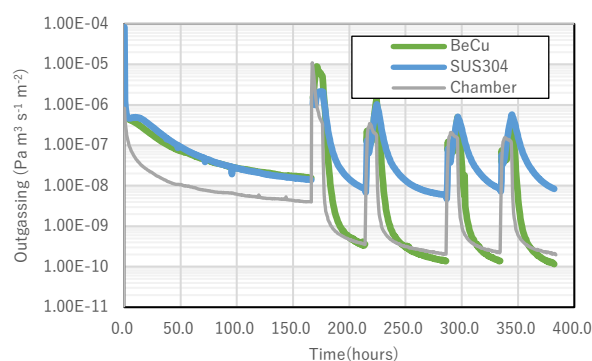


Fig. 2. 放出ガス量

4. 結論

ベーキング中を含めて連続して放出ガス量の測定を行った。同じベーキング条件でも、BeCu は効果があつたが、SUS304 は効果がなかった。BeCu は熱特性により効率よくベーキングできることが確認できた。

発表では、放出ガス測定の結果を、温度測定結果と合わせて議論する。

文 献

- 1) 渡辺文夫 : Vacuum Vol. 49, No.6 2006

*E-mail: k.wada@toel.co.jp

半球空洞型コバルト水分解触媒の開発と オペランド XAFS 測定を用いた機能解明

○荒木優作¹, 吉田真明^{1*}

¹ 山口大学大学院創成科学研究科

Development of the hemispherical-cavity-type cobalt electrocatalysts for water splitting and its functional elucidation by operando XAFS

○Yusaku Araki¹ and Masaaki Yoshida^{1*}

¹Yamaguchi University Graduate School of Sciences and Technology for Innovation

1. はじめに

近年、エネルギー問題を解決するため、水素エネルギーの利用が注目されている。しかし、現在の水素製造法は化石燃料を用いたものが主流となっており、将来的には再生可能エネルギーを用いた水の電気分解による水素製造法の確立が望まれている。この水の電気分解では、水素生成反応に比べて酸素生成の反応効率が比較的良好くないため、高効率な酸素生成触媒の開発が幅広く進められている。その一例として最近、Coイオンを含む炭酸溶液中で電析した炭酸コバルト(Co-C_i)触媒が優れた水分解触媒として機能することが報告されている^[1]。そこで本研究では、ポリスチレン粒子膜を鋳型にしてサブナノ空孔を形成する粒子膜転写法^[2]に着目し、これまでの平坦な触媒とは異なる半球空洞型の Co-C_i 触媒の開発を目的に実験を行った。さらに、オペランド X 線吸収微細構造(XAFS)観測によって Co の局所構造を調べることで、水分解反応の機能解明を行った。

2. 実験方法

ポリスチレン粒子膜転写法を用いて、ITO 基板上に半球型空洞状 Co-C_i 触媒を電析した。続いて、SEM,EDX,XPS などのキャラクタリゼーションを行い、3 電極式の電気学セルを用いて触媒の活性試験を行った。さらに、高エネルギー加速器研究機構のフोटンファクトリー(KEK/PF)の BL9A において、オペランド Co-K 端 XAFS スペクトルを測定した。

3. 結果と考察

最初に、SEM 観察を行い、作製した触媒は表面に数百 nm の均一な空孔を持つことを確認した。続いて、

EDX や XPS で Co-C_i 触媒を形成できていることを確認した。次に、触媒活性を調べるため、薄膜状と半球空洞型の Co-C_i 触媒の酸素発生電流を観測した。すると、薄膜状の触媒に比べ、半球空洞型触媒は高い酸素発生電流を示し、触媒の形状を変化させることで触媒活性を向上できることが示された(Fig.1)。

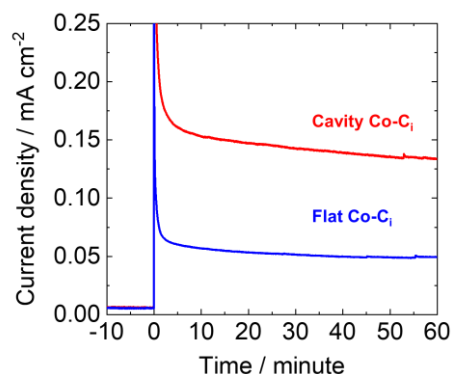


Fig.1 半球空洞型触媒の酸素発生電流

続いて、触媒の電子状態や局所構造を調べるため、触媒活性電位(1.7V)における半球空洞型 Co-C_i 触媒の Co-K 端 XAFS 測定を行った。その結果、調製した触媒に電極電位を印加すると、XAFS スペクトルの吸収端が高エネルギー側にシフトし、触媒内の Co が酸化されることが示された。また、広域 X 線吸収微細構造(EXAFS)解析を行うと、CoOOH の Co-O と Co-Co ピークと一致することが分かり、触媒内の Co は CoOOH 構造をとっていることが示唆された。以上のことから、半球空洞型 Co-C_i 触媒は CoOOH 構造を取っており、活性電位で生成された高酸化数 Co が活性サイトとして機能することで、優れた水分解触媒として働くことが明らかになった。

1) K. S. Joya et al., Adv. Energy Mater., 2014, 4, 1400252

2) K. Wang et al., Anal. sci., 2020, 36, 27-34

In-situ ATR-SEIRAS 法を利用した Pt ナノ粒子を修飾させた GaN 水分解光触媒上でのキャリア移動観測

○芦村秀¹, 吉田真明^{1*}

¹ 山口大学大学院創成科学研究科

Observation of carrier transfer in Pt nanoparticle modified GaN-photocatalyst for water splitting by in-situ ATR-SEIRAS

○Shu Ashimura¹ and Masaaki Yoshida^{1*}

¹Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi University

1. はじめに

近年、水素製造法の一つとして水分解光触媒が注目されている。この触媒は、光を吸収して励起電子・正孔を生成し、励起電子が光触媒表面に移動してプロトン還元し水素を、励起正孔が光触媒表面上で水を酸化し酸素を発生させる。このとき、光触媒表面上に水素生成助触媒を修飾すると、光触媒から助触媒へ励起電子が移動し、効率的に水素生成を行うことができる。そのため、助触媒への励起キャリア移動は光触媒反応において重要な役割を持つことが知られている。

しかし、光触媒から助触媒への励起キャリア移動に関する知見は乏しく、その観測が望まれている。そこで本研究では、全反射型の表面増強赤外分光(ATR-SEIRAS)法を用いて、紫外光照射下における GaN 光触媒上の Pt 助触媒の CO 伸縮振動を測定し、Pt 助触媒の電着量が励起キャリアの移動に与える影響を調べた。

2. 実験方法

n 型 GaN 基板上に、光電着法により Pt 粒子を電着し、Pt の電着量が異なる Pt/GaN 光触媒を作製した。続いて、CO 飽和下の 0.1M Na₂SO₄ 水溶液中で SEIRAS 測定を行い、紫外光照射下における変化を追跡した。そして、光触媒反応によって発生したガスを質量分析計に通し、Pt/GaN 光触媒の活性を見積もった。

3. 結果と考察

紫外光照射下における Pt 電着量がもたらす励起キャリア移動の変化を Fig.1 に示す。紫外線を照射すると、Pt 電着量の少ない Pt/GaN 光触媒では吸着 CO の

振動数が低波数側にシフトした。これは、GaN 光触媒から Pt 助触媒に励起電子が移動したためで、移動した励起電子が Pt 上での還元反応に関与していることを示唆している。一方で、電着量の多い Pt/GaN 光触媒では、紫外線照射によって CO の振動数が高波数側に移動しており、励起電子だけでなく正孔(ホール)も Pt 助触媒に移動したことを示唆している。助触媒に移動した正孔は励起電子と再結合反応を起こしていると考えられ、この反応は光触媒の機能低下につながっている。

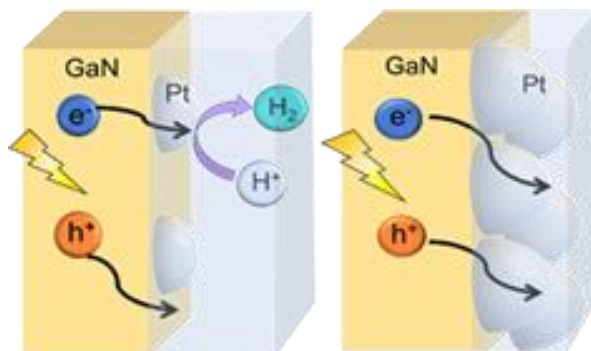


Fig.1. Pt 電着量とキャリア移動との関係

以上の結果から、Pt を密に電着すると励起電子だけでなく正孔も移動することが示唆された。ゆえに、適切な Pt 電着量が電荷分離において重要であり、優れた水分解反応を起こすことが明らかとなった。本講演では、ATR-SEIRAS 測定に加え、質量分析計による光触媒活性試験も詳細に述べる。

文 献

1) M. Yoshida et al.: J. Am. Chem. Soc. **131**, 13218 (2009).

*E-mail: yoshida3@yamaguchi-u.ac.jp

(Fri. Nov 5, 2021 1:30 PM - 3:30 PM P会場)

[/] 企業展示（コアタイム）

株式会社アールデック

入江工研株式会社

株式会社荏原製作所

株式会社大阪真空機器製作所

サエス・ゲッターズ・エス・ピー・エー 日本支店

産業技術総合研究所

シエンタ オミクロン株式会社

株式会社島津製作所

ツジ電子株式会社

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。

Special lecture/Award ceremony/Closing session

[3Ap01-02] 特別講演・授賞式・閉会式

座長:山崎 詩郎(東京工業大学)、板倉 明子(物質・材料研究機構)、白木 将(日本工業大学)

Fri. Nov 5, 2021 3:30 PM - 6:00 PM Room A (Udon)

[3Ap01] Deep learning and physics

*Koji Hashimoto¹ (1. Department of physics, Kyoto University)

3:30 PM - 4:15 PM

[3Ap02] Aiming for equilibrium state with equity: How scientific society should be for future

*kaoru tamada¹ (1. Kyushu University)

4:15 PM - 5:00 PM

[その他] 表彰式

5:00 PM - 5:45 PM

[その他] 閉会式

5:45 PM - 6:00 PM

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

ディープラーニングと物理学

○橋本 幸士^{1*}¹ 京都大学大学院理学研究科

Deep learning and physics

○Koji Hashimoto^{1*}¹Kyoto University

1. 深層学習と物理学

深層学習による機械学習技術の革新は社会のあらゆるところへ波及しつつあるが、理論物理学もその例外ではない。本講演では、深層学習とは何かを簡単にレビューしたのち、理論物理学分野での深層学習の利用について、その実例と意義について述べる。特に、物性物理学においての利用、量子重力理論においての利用がどのようにメリットを生んだかについて概説する。

文 献

- 1) 田中章詞，富谷昭夫，橋本幸士：「ディープラーニングと物理学」(講談社再演ティフィク, 2019).

*E-mail: koji@scphys.kyoto-u.ac.jp

差別均衡から平等均衡を目指す： これからの理工系学会のあるべき姿とは

○玉田 薫

九州大学 先端物質化学研究所

Aiming for equilibrium state with equity: How scientific society should be for future

○Kaoru Tamada

Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University

1. はじめに

国内の大学、特に理工系分野におけるジェンダーギャップ問題に注目が集まっている。これは女性研究者（教員）に限らず、理工系の大学生・大学院生についても同様で、女性比率がなかなか増えない。しかし果たして女性は理数系が苦手かというそのようなことはなく、例えば生命科学系（医歯薬系）では、男子学生を超える女子学生が集まる学部が少なくない。

第5期科学技術計画では、多様な視点や優れた発想を取り入れ、科学技術イノベーション活動を活性化していくためには、女性の能力を最大限に発揮できる環境を整備し、活躍を促進していくことが不可欠であると明記されている。経済発展と社会的課題の解決の両立を目指す Society5.0 においても、多様性が未来の価値創造の鍵であるとされている。しかし、日本の社会では未だに女性の社会進出が進まない。それはなぜか。

2. 差別均衡と平等均衡

図1は、上野千鶴子氏の講演で拝聴した「差別均衡」と「平等均衡」の話を図示したものである¹⁾。現在の日本社会は男性主導で形成され、長い年月をかけて最適されたものであり、差別はあるもののそれなりに完成度は高く、これを変える必要性を日常的に感じることはない。むしろ変えた場合、短期的にはマイナス面が目立つことは容易に想像がつく。よく仕上がった社会であるからこそ変えるのが困難と言える。

しかし現在の"Local minimum"に留まっていたのはこれまで以上の大きな発展は望めず、多少負荷がかかったとしても、そびえ立つエネルギー障壁を乗り越え、新たな"Global minimum"の世界へと一歩踏み出す時が

来ているのではないか。

講演では、ジェンダー平等、男女の意識改革のために近年九州大学が取り組んでいる男女別研究業績分析²⁾や SENTAN-Q³⁾などの様々な施策の紹介に加えて、海外の様々な先駆的事例についても紹介する。

3. 学会の役割とは

学会（本学会の場合、公益社団法人）は、大学や研究所、企業の「雇用」と切り離されて存在し、様々な挑戦的な取り組みができる環境にある。アカデミアと産業界が対等に議論できる場でもある。日本の科学技術を牽引する学会の一つとして、日本表面真空学会で何ができるか、今後我々が取り組むべき課題について、問題提起する場としたい。

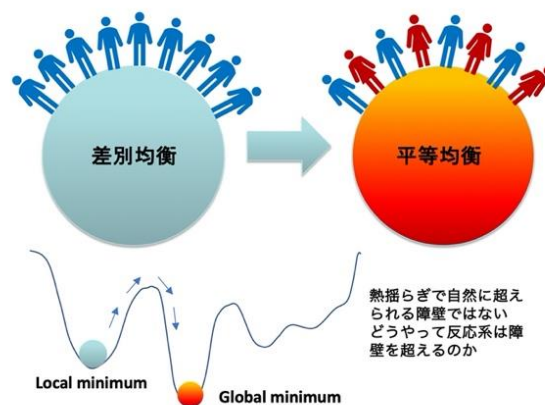


Fig.1. 差別均衡と平等均衡。如何に障壁を超えるか。

文 献

- 1) 玉田薫, 和賀三和子: 表面と真空, 63, 46(2020).
- 2) 玉田薫, World Social Science Forum 2018 発表報告, ポルモルフィア, Vol.4, P40 (2018).
- 3) <https://sentan-q.kyushu-u.ac.jp>

*E-mail: tamada@ms.ifoc.kyushu-u.ac.jp

5:00 PM - 5:45 PM (Fri. Nov 5, 2021 3:30 PM - 6:00 PM Room A)

[その他] 表彰式

5:45 PM - 6:00 PM (Fri. Nov 5, 2021 3:30 PM - 6:00 PM Room A)

[その他] 閉会式

Poster (over time)

[3P-0900] Poster

Fri. Nov 5, 2021 9:00 AM - 12:00 PM P会場 (P会場)

[/] Poster (overtime)

(Fri. Nov 5, 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5日12:30～15:30**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

[3Z-1230] Help desk

Fri. Nov 5, 2021 12:30 PM - 3:30 PM Room Z (Zoom)

[+] Help desk

12:30 PM - 3:30 PM

12:30 PM - 3:30 PM (Fri. Nov 5, 2021 12:30 PM - 3:30 PM Room Z)

[+] Help desk